



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101981108 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 29

(21) 申请号 200880121778. 0

C08L 51/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 16

C08L 69/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102007061761. 7 2007. 12. 20 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/010696 2008. 12. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/080246 DE 2009. 07. 02

(73) 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 T·埃克尔 V·塔施纳 E·温兹

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 石克虎 李连涛

(51) Int. Cl.

C08K 5/52 (2006. 01)

(56) 对比文件

DE 19753542 A1, 1999. 06. 10, 说明书全文.

US 6063844 A, 2000. 05. 16, 说明书全文.

CN 1382189 A, 2002. 11. 27, 说明书全文.

CN 1878829 A, 2006. 12. 13, 说明书全文.

CN 1760270 A, 2006. 04. 19, 说明书第 25 页第 26 行至第 26 页第 13 行, 实施例 80-82.

US 6716899 B1, 2004. 04. 06, 说明书全文.

CN 1694922 A, 2005. 11. 09, 说明书全文.

CN 1612916 A, 2005. 05. 04, 说明书全文.

审查员 陈洁

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

抗冲击改性的阻燃性聚碳酸酯组合物

(57) 摘要

本发明涉及聚碳酸酯组合物, 含有 :A) 38 ~ 99.3 重量份芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯 (在每一情况下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和); B) 0.5 ~ 12 重量份橡胶改性接枝聚合物 (在每一情况下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和); C) 0.1 ~ 25 重量份的次膦酸盐 (在每一情况下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和); 和 D) 0.1 ~ 25 重量份的滑石 (在每一情况下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和), 所述聚碳酸酯组合物的特点在于下面性能的最优组合: 高的耐热变形性、好的阻燃性、优异的机械特性以及好的耐化学性和抗水解性, 本发明还涉及所述聚碳酸酯组合物用于制备成型体的用途, 并且涉及所述的成型体本身。

CN 101981108 B

1. 组合物,其包含

A) 38 ~ 99.3 重量份的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯,在每一情形下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和等于 100 重量份计,

B) 0.5 ~ 12 重量份的橡胶改性接枝聚合物,在每一情形下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和等于 100 重量份计,

C) 0.1 ~ 25 重量份的次磷酸盐,在每一情形下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和等于 100 重量份计,和

D) 0.1 ~ 25 重量份的滑石,在每一情形下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和等于 100 重量份计。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,含有 2 ~ 5 重量份的根据组分 B) 所述的橡胶改性接枝聚合物,在每一情形下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和等于 100 重量份计。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,含有 7 ~ 12 重量份的次磷酸盐,在每一情形下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和等于 100 重量份计。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物,含有 7 ~ 12 重量份的滑石,在每一情形下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和等于 100 重量份计。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物,含有 0 ~ 20 重量份的不含橡胶的乙烯基(共)聚合物和 / 或聚对苯二甲酸亚烷基酯作为组分 E),在每一情形下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和等于 100 重量份计。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物,不包括不含橡胶的乙烯基(共)聚合物和 / 或聚对苯二甲酸亚烷基酯。

7. 权利要求 1 所述的组合物,其包含 0 ~ 50 重量份的添加剂作为组分 F),每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和等于 100 重量份计。

8. 权利要求 1 所述的组合物,其包含作为组分 B) 的一种或多种其中 B. 1 在 B. 2 之上的接枝聚合物:

B. 1 5 ~ 95 重量%的至少一种乙烯基单体

B. 2 95 ~ 5 重量%的至少一种选自二烯橡胶、EP(D)M 橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅酮橡胶、硅酮 / 丙烯酸酯橡胶、氯丁二烯橡胶和乙烯 / 乙酸乙 烯酯橡胶中的接枝基底。

9. 权利要求 8 的组合物,其包含作为 B. 1 的下列成分的混合物:

B. 1.1 50 ~ 99 重量份的乙烯基芳族化合物和 / 或核上被取代的乙烯基芳族化合物和 / 或(甲基)丙烯酸 C₁-C₈-烷基酯,和

B. 1.2 1 ~ 50 重量份的乙烯基氰类化合物和 / 或(甲基)丙烯酸 C₁-C₈-烷基酯和 / 或不饱和羧酸的衍生物。

10. 根据权利要求 9 所述的组合物,含有以本体聚合法、溶液聚合法或本体 - 悬浮液聚合法制备的根据组分 B) 的接枝聚合物,所述接枝聚合物含有 16 ~ 25 重量%的橡胶,对应于组分 B. 2 在该接枝聚合物中所占的比例,以及接枝壳,该接枝壳在每一情形下基于所述接枝壳的单体含有 22 ~ 27 重量%的至少一种根据 B. 1.2 的单体,和 73 ~ 78 重量%的至少一种根据 B. 1.1 单体。

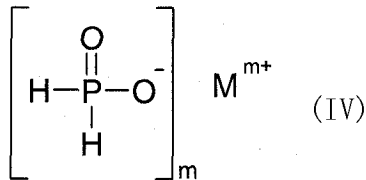
11. 根据权利要求 8 所述的组合物,所述接枝聚合物含有丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物橡

胶作为接枝基底 B. 2, 并且含有由苯乙烯 (B. 1. 1) 和丙烯腈 (B. 1. 2) 构成的壳。

12. 根据权利要求 1 所述的组合物, 含有利用 B. 1 甲基丙烯酸甲酯和 B. 2 硅酮 / 丙烯酸酯复合橡胶以乳液聚合制备的接枝聚合物作为组分 B)。

13. 权利要求 1 的组合物, 其包含作为组分 C) 的次磷酸盐或次磷酸盐混合物, 其中金属阳离子是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 / 或 Fe^{3+} 。

14. 权利要求 1 的组合物, 其含有作为组分 C) 的式 (IV) 的次磷酸盐或次磷酸盐混合物,



其中,

M^{m+} 是周期表第 1 主族的金属阳离子, 对于 $m=1$, 所述金属是碱金属; 第 2 主族的金属阳离子, 对于 $m=2$, 所述金属是碱土金属; 或者对于 $m=3$, 是第 3 主族的金属阳离子; 或者对于 m 表示 1 ~ 6 的整数, 是第 2、7 或 8 副族的金属阳离子。

15. 权利要求 14 的组合物, 其中 $\text{M}^{m+}=\text{Ca}^{2+}$ 且 $m=2$, 或者 $\text{M}^{m+}=\text{Al}^{3+}$ 且 $m=3$ 。

16. 权利要求 1 的组合物, 其中作为组分 C) 的次磷酸盐的中值粒度 d_{50} 小于 80 微米。

17. 权利要求 1 的组合物, 其中该组合物不含选自单体和低聚的磷酸酯和膦酸酯、膦酸酯胺和膦腈中的含磷阻燃剂。

18. 权利要求 7 的组合物, 其中根据组分 F) 的市售添加剂是阻燃增效剂、抗滴落剂、润滑剂和脱模剂、成核剂、稳定剂、抗静电剂、酸、填料和增强剂以及染料和颜料。

19. 权利要求 1 ~ 18 中任一项的组合物用于生产成型体的用途。

20. 包含依据权利要求 1 ~ 18 中任一项的组合物成型体。

21. 根据权利要求 20 所述的成型体, 其特征在于, 所述成型体是机动车辆、轨道车辆、飞机或者水上运输工具的部件。

抗冲击改性的阻燃性聚碳酸酯组合物

[0001] 本发明涉及含有次膦酸盐和滑石的抗冲击改性聚碳酸酯组合物、该抗冲击改性的聚碳酸酯组合物用于生产成型体(**Formkörper**)的用途以及成型体本身。

[0002] WO-A 2005/044906 公开了包含至少一种连二磷酸(**Hypophosphorsäure**)金属盐和至少一种芳族聚碳酸酯树脂及其混合物与橡胶含量为 5 ~ 15% 的含苯乙烯的接枝共聚物树脂的热塑性成型物料 (Pfröpfcopolymerharz)。该含苯乙烯的接枝共聚物的含量为 10 ~ 40 重量%。所获成型物料的特征在于好的阻燃性、加工条件下的高热稳定性以及好的耐候性。由于低的橡胶含量,其它性能、特别是机械性能处于低水平。

[0003] WO-A 1999/57192 描述了包含 5 ~ 96 重量%聚酯或聚碳酸酯、1 ~ 30 重量%次膦酸盐和 / 或连二次膦酸盐(**Diphosphinsäuresalz**)和 / 或其聚合物、1 ~ 30 重量%的至少一种有机含磷阻燃剂、和可能的其它添加剂的热塑性成型物料。

[0004] DE-A 102004049342 公开了包含 10 ~ 98 重量%热塑性聚合物、0.01 ~ 50 重量%高支化聚碳酸酯或高支化聚酯或其混合物、1 ~ 40 重量%无卤素阻燃剂 (选自含 P 或含 N 化合物或者 P-N 缩合物或其混合物)、和可能的其它添加剂的热塑性成型物料。

[0005] JP-A2001-335699 描述了包含两种或多种热塑性树脂 (选自苯乙烯树脂、芳族聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂和聚苯醚树脂) 和一种或多种 (无机) 有机次膦酸盐 / 酯、和可能的其它添加剂的阻燃树脂组合物。

[0006] JP-A 2001-261973 (Daicel Chemical Industries Ltd.) 描述了热塑性树脂和 (无机) 有机次膦酸盐的组合物。作为实例,给出了 PBT、次膦酸钙和 PTFE 的组合。

[0007] JP-A 2002-161211 公开了热塑性树脂和阻燃剂如次膦酸盐和磷酸盐及其衍生物的组合。作为实例,给出了 PBT、ABS、聚苯醚、次膦酸钙、有机磷酸盐和玻璃纤维的组合。

[0008] 依据现有技术通常用于聚碳酸酯 / ABS 共混物的阻燃剂是有机芳族磷酸盐 / 酯。这些化合物可以是低分子量形式,各种低聚物混合物的形式或者低聚物与低分子量化合物的混合物的形式 (例如 WO-A 99/16828 和 WO-A 00/31173)。阻燃剂的好的活性被这些化合物对聚合物组分的强塑化作用不利地抵消,使得这些成型物料的耐热变形性 (**Wärmeformbeständigkeit**) 对于许多应用而言是不令人满意的。

[0009] 本发明的任务在于,提供具有由高耐热变形性、好的阻燃性、优异机械特性以及好的耐化学性和抗水解性的最优组合的抗冲击改性聚碳酸酯模塑物料。

[0010] 令人惊奇的发现是:含有 A) 聚碳酸酯、B) 橡胶改性接枝聚合物、C) 次膦酸盐以及 D) 滑石的模塑物料或组合物具有所需的特性。

[0011] 令人惊奇的发现是,含有以下组分的组合物能够解决上述技术任务

[0012] A) 38 ~ 99.3 重量份、优选为 61 ~ 97 重量份、特别优选为 71 ~ 84 重量份 (在每一情形下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和) 的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯,

[0013] B) 0.5 ~ 12 重量份、优选为 1 ~ 9 重量份、特别优选为 2 ~ 5 重量份 (在每一情形下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和) 的橡胶改性接枝聚合物,

[0014] C) 0.1 ~ 25 重量份、优选为 1 ~ 15 重量份、特别优选为 7 ~ 12 重量份 (在每一情形下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和) 的次膦酸盐,

[0015] D) 0.1 ~ 25 重量份、优选为 1 ~ 15 重量份、特别优选为 7 ~ 12 重量份（在每一情形下基于组分 A+B+C+D 的重量份之和）的滑石，

[0016] E) 0 ~ 20 重量份（基于组分 A+B+C+D 重量份之和 = 100）不含橡胶的乙烯基（共）聚合物和 / 或聚对苯二甲酸亚烷基酯，优选该组合物不含橡胶的乙烯基（共）聚合物和 / 或聚对苯二甲酸亚烷基酯，

[0017] F) 0 ~ 50 重量份、优选为 0.5 ~ 25 重量份（在每一情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和 = 100）的添加剂，

[0018] 本申请中所述的所有重量份数据均经过归一化处理，使得组合物中组分 A+B+C+D 的重量份之和为 100。

[0019] 组分 B 的含量过高会使得燃烧行为和耐热变形性变差（维卡 (Vicat) B）。

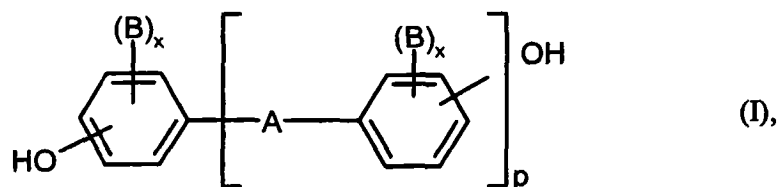
[0020] 组分 A

[0021] 合适本发明的组分 A 的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯是从文献中已知的或者可以通过从文献中已知的方法来制备（对于芳族聚碳酸酯的制备来说，参见例如，Schnell, " Chemistry and Physics of Polycarbonates ", Interscience Publishers, 1964 和 DE-AS 1 495 626、DE-A 2 232 877、DE-A 2 703 376、DE-A 2714 544、DE-A 3 000 610 和 DE-A 3 832 396 ; 对于芳族聚酯碳酸酯的制备来说，例如参见 DE-A 3 077 934）。

[0022] 芳族聚碳酸酯的制备例如经由相界面方法通过二酚与碳酰卤（优选地光气）和 / 或与芳族二羧酰卤（**Dicarbonsäuredihalogeniden**）（优选地苯二甲酰卤（**Benzoldicarbonsäuredihalogeniden**））的反应进行，任选地使用链终止剂，例如单酚，和任选地使用支化剂（其是三官能或高于三官能的），例如三酚或四酚。通过二酚与例如碳酸二苯酯的反应，经熔体聚合方法的制备也是可能的。

[0023] 用于制备芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选地是式 (I) 的那些：

[0024]

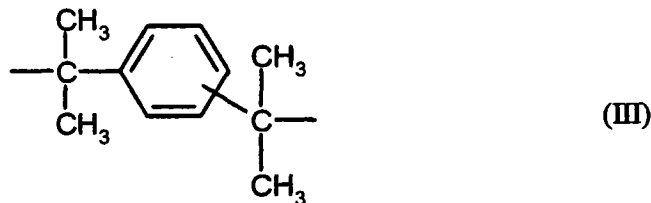


[0025] 其中

[0026] A 是单键、C₁-C₅ 亚烷基 (Alkylen)、C₂-C₅ 烷叉基 (Alkyliden)、C₅-C₆ 环烷叉基 (Cycloalkyliden)、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆-C₁₂ 亚芳基，任选地包含杂原子的其它芳族环可以稠合到所述亚芳基上，

[0027] 或式 (II) 或 (III) 的基团

[0028]



[0029] B 在各自情况下是 C_1 - C_{12} 烷基, 优选地甲基, 卤素, 优选地氯和 / 或溴,

[0030] x 在各自情况下彼此独立地是 0、1 或 2,

[0031] p 是 1 或 0, 和

[0032] R^5 和 R^6 可以对每一个 X^1 单独地选择并且彼此独立地表示氢或 C_1 - C_6 烷基, 优选地氢, 甲基或乙基,

[0033] X^1 表示碳, 和

[0034] m 表示整数 4-7, 优选地 4 或 5, 前提是在至少一个原子 X^1 上, R^5 和 R^6 同时是烷基。

[0035] 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基二酚、双-(羟苯基)- C_1 - C_5 -烷烃、双-(羟苯基)- C_5 - C_6 -环烷烃、双-(羟苯基)醚、双-(羟苯基)亚砷、双-(羟苯基)酮、双-(羟苯基)砷和 α , α -双-(羟苯基)-二异丙基-苯和其核上经溴代 (kernbromiert) 和 / 或核上经氯代 (kernchloriert) 的衍生物。

[0036] 特别优选的二酚是 4,4'-二羟基二苯基、双酚 A、2,4-双-(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双-(4-羟苯基)-环己烷、1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基二苯基硫醚、4,4'-二羟基二苯基砷和其二和四溴化或氯化的衍生物, 例如 2,2-双(3-氯-4-羟苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二氯-4-羟苯基)-丙烷或 2,2-双-(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷。2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷(双酚 A) 是特别优选的。二酚可以单独地或者以任意 (beliebig) 混合物的形式使用。所述二酚是从文献中已知的或者可通过从文献中已知的方法获得。

[0037] 适于制备热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂例如是苯酚, 对氯苯酚, 对-叔丁基苯酚或 2,4,6-三溴苯酚, 以及此外长链烷基酚, 如根据 DE-A 2 842 005 的 4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)]-苯酚, 4-(1,3-四甲基丁基)-苯酚, 或在烷基取代基中具有总共 8-20 个碳原子的单烷基酚或二烷基酚, 如 3,5-二叔丁基苯酚, 对异辛基苯酚, 对叔辛基苯酚, 对十二烷基苯酚和 2-(3,5-二甲基庚基)-苯酚和 4-(3,5-二甲基庚基)-苯酚。待使用的链终止剂的量一般为 0.5mol% -10mol%, 基于在每一情况下所使用的二酚的摩尔量总和。

[0038] 热塑性芳族聚碳酸酯具有 10,000-200,000g/mol, 优选地 15,000-80,000g/mol, 特别优选地 24,000-32,000g/mol 的平均重均分子量 (M_w , 例如通过 GPC、超离心或散射光测量来测量)。

[0039] 热塑性芳族聚碳酸酯可以以已知的方式支化, 并且特别优选地通过结合 0.05-2.0mol%, 基于所使用的二酚的总和, 的三官能或高于三官能的化合物 (例如, 具有

三个或更多个酚基的那些)支化。

[0040] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都是合适的。对于制备组分 A 的本发明的共聚碳酸酯来说,还可能使用 1-25 重量%,优选地 2.5-25 重量%的具有羟基芳氧基端基的聚二有机硅氧烷,基于待使用的二酚的总量。这些是已知的 (US 3419634) 并且可以通过从文献中已知的方法来制备。含聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备描述于 DE-A 3 334 782 中。

[0041] 除双酚 A 均聚碳酸酯之外,优选的聚碳酸酯是双酚 A 与至多 15mol%,基于二酚摩尔量的总和,的其它作为优选的或特别优选的而被提到的二酚的二酚(特别是 2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷)的共聚碳酸酯。

[0042] 用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酰卤优选地是间苯二甲酸,对苯二甲酸,二苯醚-4,4'-二羧酸和萘-2,6-二羧酸的二酰氯。

[0043] 比例为 1 : 20-20 : 1 的间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酰氯的混合物是特别优选的。

[0044] 碳酰卤,优选地光气,在制备聚酯碳酸酯中,另外一并用作双官能酸衍生物。

[0045] 用于制备芳族聚酯碳酸酯的可能的链终止剂是,除已经提及的单酚之外,还有其氯碳酸酯以及芳族单羧酸的酰基氯,其可能任选地被 C₁-C₂₂ 烷基或卤素原子取代,以及脂族 C₂-C₂₂-单羧酰氯。

[0046] 在各自情况中,链终止剂的量是 0.1-10mol%,在酚类链终止剂的情况下基于二酚的摩尔量,在单酰氯链终止剂的情况下基于二酰氯的摩尔量。

[0047] 芳族聚酯碳酸酯还可以包含被结合的芳族羟基羧酸。

[0048] 芳族聚酯碳酸酯能够是直链或以已知的方式支化的(在这方面,参见 DE-A2 940 024 和 DE-A 3 007 934)。

[0049] 可以使用的支化剂例如是三官能或高于三官能的羧酰氯,如苯均三酰氯、氰尿酸酰氯、3,3'-,4,4'-二苯甲酮-四酰氯、1,4,5,8-萘四酰氯或均苯四酰氯,其数量为 0.01-1.0mol(基于所使用的二酰氯),或三官能或高于三官能的酚,如间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)-庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)-庚烷、1,3,5-三(4-羟苯基)-苯、1,1,1-三(4-羟苯基)-乙烷、三(4-羟苯基)-苯基甲烷、2,2-双-[4,4-双-(4-羟苯基)-环己基]-丙烷、2,4-双-(4-羟苯基-异丙基)-苯酚、四(4-羟苯基)-甲烷、2,6-双(2-羟基-5-甲基-苄基)-4-甲基-苯酚、2-(4-羟苯基)-2-(2,4-二羟苯基)-丙烷、四(4-[4-羟苯基-异丙基]-苯氧基)-甲烷和 1,4-双-[4,4'-二羟基三苯基]-甲基]-苯,其量为 0.01-1.0mol%,基于所使用的二酚。酚类支化剂可以最初与所述二酚一起被预先置入反应容器,而酰基氯支化剂可以与酰二氯一起引入。

[0050] 在热塑性芳族聚酯碳酸酯中碳酸酯结构单元的含量可以根据期望变化。优选地,碳酸酯基团的含量至多 100mol%,特别地至多 80mol%,特别优选地至多 50mol%,基于酯基和碳酸酯基团的总和。芳族聚酯碳酸酯的酯和碳酸酯部分可以以嵌段或无规分布的形式存在于缩聚物中。

[0051] 芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的相对溶液粘度(η_{rel})为 1.18-1.4,优选地 1.20-1.32(在 25°C 对在 100ml 二氯甲烷溶液中的 0.5g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯的溶液进行测量)。

[0052] 热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以单独地或者以任意混合物的形式使用。

[0053] 组分 B

[0054] 组分 B 包括一种或多种其中 B. 1 在 B. 2 上的接枝聚合物

[0055] B. 1 5 ~ 95、优选 30 ~ 90 重量%的至少一种乙烯基单体，

[0056] B. 2 95 ~ 5、优选 70 ~ 10 重量%的至少一种选自二烯橡胶、EP(D)M 橡胶（即基于乙烯 / 丙烯和任选的二烯烃的那些）和丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅酮橡胶、硅酮 / 丙烯酸酯橡胶、氯丁二烯橡胶和乙烯 / 乙酸乙烯酯橡胶的接枝基底。

[0057] 接枝基底 B. 2 通常中值粒度 (mittlere Teilchengröße) (d_{50} 值) 为 0.05 ~ 10 微米，优选为 0.1 ~ 5 微米，特别优选为 0.2 ~ 1 微米。

[0058] 单体 B. 1 优选为下列成分的混合物：

[0059] B. 1.1 50 ~ 99 重量份的乙烯基芳族化合物和 / 或核上被取代的乙烯基芳族化合物（如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯和对氯苯乙烯）和 / 或（甲基）丙烯酸 (C_1-C_8)-烷基酯（如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯），和

[0060] B. 1.2 1 ~ 50 重量份的乙烯基氧类化合物（不饱和腈如丙烯腈和甲基丙烯腈）和 / 或（甲基）丙烯酸 (C_1-C_8)-烷基酯（如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯）和 / 或不饱和羧酸的衍生物（如酸酐和酰亚胺），例如马来酸酐和 N-苯基马来酰亚胺。

[0061] 优选的单体 B. 1.1 选自单体苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种，且优选的单体 B. 1.2 选自单体丙烯腈、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。特别优选的单体是 B. 1.1 苯乙烯和 B. 1.2 丙烯腈。

[0062] 优选的接枝基底 B. 2 是硅酮 / 丙烯酸酯橡胶、二烯橡胶（例如基于丁二烯和异戊二烯）或者二烯橡胶的混合物。本文中二烯橡胶也理解为表示二烯橡胶或其混合物与其它可共聚单体的共聚物（例如依据 B. 1.1 和 B. 1.2）。接枝基底 B. 2 通常具有小于 10°C、优选小于 0°C、特别优选小于 -10°C 的玻璃化转变温度。

[0063] 特别优选的聚合物 B 是，例如，ABS 聚合物（乳液、本体和悬浮 ABS），诸如描述于例如 DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) 或 DE-OS 2248242 (= GB-PS 1 409 275) 以及 Ullmanns, **Enzyklopädie** der Technischen Chemie, 第 19 卷 (1980), 第 280 页及其后的那些。接枝基底 B. 2 的凝胶含量为至少 20 重量%，在以乳液聚合制得的接枝基底 B. 2 的情形下优选为至少 40 重量%（在甲苯中测量）。

[0064] 优选地，组分 B. 1 和 B. 2 的接枝聚合物具有核壳结构，其中组分 B. 1 形成壳（也称为外壳），且组分 B. 2 形成核（例如参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH-Verlag, 第 A21 卷, 1992, 第 635 页和第 656 页）。

[0065] 接枝共聚物 B 通过自由基聚合来制备，例如通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合，优选通过乳液或本体聚合制备。

[0066] 特别适宜的接枝橡胶还可以是 ABS 聚合物，其依据 US-P 4937285 使用有机氢过氧化物和抗坏血酸的引发剂体系通过氧化还原引发在乳液聚合方法中制得。

[0067] 由于已知接枝单体在接枝反应期间并不必然完全接枝到接枝基底上，依据本发明接枝聚合物 B 也理解为表示通过在接枝基底的存在下接枝单体（共）聚合制得的以及在后处理期间获得的那些产物。

[0068] 依据聚合物 B 的 B. 2 的适宜的丙烯酸酯橡胶优选为丙烯酸烷基酯的聚合物，任选地具有至多 40 重量%（基于 B2）的其它可聚合的烯属不饱和单体。优选的可聚合丙烯酸

酯包括 $C_1 \sim C_8$ -烷基酯,例如甲基、乙基、丁基、正辛基和 2-乙基己基酯,卤代烷基酯、优选卤代 $-C_1-C_8$ 烷基酯,如丙烯酸氯代乙酯,以及这些单体的混合物。

[0069] 对于交联,可以使具有多于一个的可聚合双键的单体进行共聚。优选的交联单体实例是具有 3~8 个碳原子的不饱和单羧酸和具有 3~12 个碳原子的不饱和一元醇的酯,或者具有 2~4 个 OH 基团和 2~20 个碳原子的饱和多元醇的酯,如乙二醇二甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸烯丙酯;多不饱和的杂环化合物如三乙烯基和三烯丙基氰尿酸酯;多官能的乙烯基化合物,如二-和三乙烯基苯;以及磷酸三烯丙酯和邻苯二甲酸二烯丙酯。优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯以及含有至少三个烯属不饱和基团的杂环化合物。特别优选的交联单体是环状单体三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基异氰尿酸酯、三丙烯酰基六氢-均-三嗪和三烯丙基苯。交联单体的量优选为 0.02~5、特别是 0.05~2 重量%,基于接枝基底 B. 2。在具有至少三个烯属不饱和基团的环状交联单体的情形下,有利地限制用量为小于接枝基底 B. 2 的 1 重量%。

[0070] 除了丙烯酸酯之外,优选的“其它”可聚合的烯属不饱和单体(其可以任选地用于制备接枝基底 B. 2 是例如丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基 C_1-C_6 -烷基醚、甲基丙烯酸甲酯和丁二烯。作为接枝基底 B. 2 的优选的丙烯酸酯橡胶是凝胶含量为至少 60 重量%的乳液聚合物。

[0071] 依据 B. 2 适宜的硅酮橡胶可以通过乳液聚合来制备,例如如 US 2891920 和 US 3294725 中所述。依据 B. 2 其它适宜的接枝基底是具有接枝活性位点的硅酮橡胶,诸如 DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540 和 DE-OS 3631 539 中所述的那些。

[0072] 依据本发明,硅酮/丙烯酸酯橡胶也适合作为接枝基底 B. 2。这些硅酮/丙烯酸酯橡胶是具有接枝活性位点的复合橡胶,其硅酮橡胶含量为 10~90 重量%且聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶含量为 90~10 重量%。所述两种橡胶组分在该复合橡胶中彼此渗透,使得它们基本上不能彼此分离。如果该复合橡胶中硅酮橡胶组分含量过高,最终的树脂组合物具有不利的表面性能,且可着色性变差。另一方面,如果该复合橡胶中聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组分的含量过高,最终树脂组合物的抗冲强度受到不利影响。硅酮/丙烯酸酯橡胶是已知的且描述于例如 US 5,807,914、EP 430134 和 US 4888388。优选使用乳液聚合中使用 B. 1 甲基丙烯酸甲酯和 B. 2 硅酮/丙烯酸酯复合橡胶制得的接枝聚合物。

[0073] 在一个优选实施方案中,根据组分 B) 的接枝聚合物是以本体聚合、溶液聚合或者本体-悬浮液聚合方法制备的接枝聚合物,所述接枝聚合物含有 16~25 重量%、优选 17-19 重量%的橡胶(对应于组分 B. 2 在接枝聚合物中所占的比例)以及接枝壳,该接枝壳在每一情形下基于所述接枝壳的单体含有 22~27 重量%的至少一种根据 B. 1. 2 的单体,和 73~78 重量%的至少一种根据 B. 1. 1 单体。该接枝聚合物最优选含有丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶作为接枝基底 B. 2(核)和由苯乙烯(B. 1. 1)和丙烯腈(B. 1. 2)构成的壳。该接枝聚合物具有 20-30 重量%,优选 22-26 重量%的凝胶含量(在丙酮中测量)。如果本发明的接枝聚合物含有低于 16 重量%的橡胶含量,那么具有下面的缺点,也即机械性能、特别是缺口冲击性能和耐化学性在许多应用中达不到足够的水平。

[0074] 接枝基底 B. 2 的凝胶含量在适宜溶剂中在 25°C 下测量(M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I 和 II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

[0075] 中值粒度 d_{50} 是每种情形下 50 重量%的颗粒位于其之上和之下的直径。其可以通

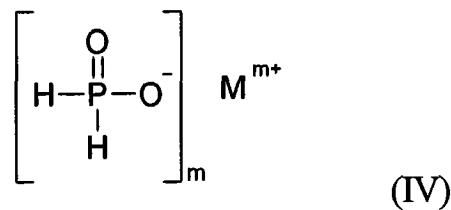
过超离心测量方式来测定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796)。

[0076] 组分 C

[0077] 本发明中的次膦酸盐 (组分 C) 理解为表示次膦酸与任意期望的金属阳离子的盐。也可以使用区别在于它们的金属阳离子的盐混合物。金属阳离子是周期表第 1 主族 (碱金属, 优选 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)、第 2 主族 (碱土金属, 优选 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} , 特别优选 Ca^{2+}) 或第 3 主族 (硼族元素, 优选 Al^{3+}) 或者第 2、7 或 8 副族 (优选 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) 的金属阳离子。

[0078] 优选使用式 (IV) 的次膦酸盐或次膦酸盐混合物,

[0079]



[0080] 其中,

[0081] M^{m+} 是周期表第 1 主族 (碱金属, $m = 1$)、第 2 主族 (碱土金属, $m = 2$) 或第 3 主族 ($m = 3$) 或者第 2、7 或 8 副族 (其中 m 表示 1 ~ 6 的整数, 优选为 1 ~ 3 且特别优选为 2 或 3) 的金属阳离子。

[0082] 特别优选地, 式 (IV) 中,

[0083] 对于 $m = 1$, 金属阳离子 $\text{M}^+ = \text{Li}^+$ 、 Na^+ 、 K^+ ,

[0084] 对于 $m = 2$, 金属阳离子 $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 和

[0085] 对于 $m = 3$, 金属阳离子 $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}$,

[0086] 非常优选 Ca^{2+} ($m = 2$) 和 Al^{3+} ($m = 3$)。

[0087] 优选实施方案中, 次膦酸盐 (组分 C) 的中值粒度 d_{50} 小于 80 微米, 优选地小于 60 微米, 且 d_{50} 特别优选为 10 微米 ~ 55 微米。中值粒度 d_{50} 是每种情形下 50 重量%的颗粒位于其之上和之下的直径。也可以使用区别在于它们的中值粒度 d_{50} 的盐混合物。

[0088] 次膦酸盐的这些粒径 d_{50} 要求在每种情形下与提高次膦酸盐阻燃效率的技术效果相关联。

[0089] 次膦酸盐可以单独地或者与其它含磷阻燃剂组合地使用。依据本发明的组合物优选地没有选自单体和低聚的磷酸酯和膦酸酯、膦酸酯胺和膦腈的含磷阻燃剂。这些其它含磷阻燃剂例如单体和低聚的磷酸酯和膦酸酯, 相对于次膦酸盐存在降低成型物料耐热变形性的缺陷。

[0090] 组分 D

[0091] 滑石理解为天然形成或合成制备的滑石。

[0092] 纯滑石的化学组成是 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其中 MgO 的含量为 31.9 重量%, SiO_2 的含量为 63.4 重量%, 化学结合水的含量为 4.8 重量%。滑石是具有层状结构的硅酸盐。

[0093] 天然形成滑石材料一般不具有上述针对纯滑石的组成, 因为部分镁可被其它元素置换, 部分硅可被例如铝置换, 和 / 或其它矿物如白云石、菱镁矿和绿泥石共生而掺有杂

质。

[0094] 优选使用特殊种类的滑石。本发明优选实施方案的特殊种类滑石具有特别高的纯度,特点在于 MgO 的含量为 28 ~ 35 重量%,优选为 30 ~ 33 重量%,特别优选为 30.5 ~ 32 重量%;且 SiO₂ 的含量为 55 ~ 65 重量%,优选为 58 ~ 64 重量%,特别优选为 60 ~ 62.5 重量%。此外优选的滑石的特征在于:Al₂O₃ 含量小于 5 重量%,优选小于 1 重量%,特别小于 0.7 重量%。市面上能够买到的这类滑石例如有 Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH(Graz, Österreich) 公司的产品 **Luzenac**[®] A3。不能满足本发明优选实施方案的纯度要求的滑石类型例如有 Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH 公司销售的产品 Luzenac SE-Standard、Luzenac SE-Super、Luzenac SE-Micro 以及 Luzenac ST 10、15、20、30 和 60。

[0095] 特别优选使用磨细形式的组分 D 所述的滑石,其中值粒度 d₅₀ 为 0.1 ~ 20 μm,优选为 0.2 ~ 10 μm,特别优选为 1.1 ~ 5 μm,非常尤其优选为 1.15 ~ 2.5 μm。中值粒度 d₅₀ 是各有 50 重量%的粒子高于及低于该值的直径,也可以使用中值粒度 d₅₀ 不同的滑石类型所组成的混合物。这些对滑石的中值粒度 d₅₀ 的要求在每一情形下伴随着这样的技术效果,也即改善模塑物料的机械特性。

[0096] 滑石可以经过表面处理,例如硅烷化处理,以保证与聚合物更好的相容性。还有利的是使用经过压实的滑石来加工和制备模塑物料。

[0097] 组分 E

[0098] 组分 E 包括一种或多种热塑性乙烯基(共)聚合物 E.1 和/或聚对苯二甲酸亚烷基酯 E.2。

[0099] 适宜的乙烯基(共)聚合物 E.1 是选自乙烯基芳族化合物、乙烯基氰类化合物(不饱和腈)、(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)烷基酯、不饱和羧酸及不饱和羧酸的衍生物(如酸酐或酰亚胺)的至少一种单体的聚合物。适宜的(共)聚合物特别地是由下列得到的那些

[0100] E.1.1 50 ~ 99、优选 60 ~ 80 重量份的乙烯基芳族化合物和/或核上被取代的乙烯基芳族化合物(如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯和对氯苯乙烯),和/或(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯),和

[0101] E.1.2 1 ~ 50、优选 20 ~ 40 重量份的乙烯基氰类化合物(不饱和腈如丙烯腈和甲基丙烯腈),和/或(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯),和/或不饱和羧酸如马来酸,和/或不饱和羧酸的衍生物(如酸酐和酰亚胺),例如马来酸酐和 N-苯基马来酰亚胺。

[0102] 乙烯基(共)聚合物 E.1 是树脂状、热塑性和无橡胶的。特别优选 E.1.1 苯乙烯和 E.1.2 丙烯腈的共聚物。

[0103] 依据 E.1 的(共)聚合物是已知的且通过自由基聚合来制备,特别是通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合来制备。该(共)聚合物优选地具有 15000 ~ 200000 的平均分子量 Mw(重均,通过光散射或沉降法测量)。

[0104] 组分 E.2 的聚对苯二甲酸亚烷基酯是芳族二羧酸或者其反应性衍生物(如二甲酯或酸酐)与脂族、脂环族或芳脂族二元醇的反应产物以及这些反应产物的混合物。

[0105] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯含有相对于二羧酸组分至少为 80 重量%、优选至少为 90 重量%的对苯二甲酸残基,并且含有相对于二元醇组分至少为 80 重量%、优选至少为 90 重量%的乙二醇残基和/或丁二醇 -1,4- 残基。

[0106] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯除了可以含有摩尔百分比至多 20%、优选至多 10%的对苯二甲酸残基之外,还可以含有其它具有 8~14 个碳原子的芳族或脂环族二羧酸的残基,或者含有 4~12 个碳原子的脂族二羧酸的残基,例如邻苯二甲酸、间邻苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸的残基。

[0107] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯除了可以含有摩尔百分比至多 20%、优选至多 10%的乙二醇残基或 1,4-丁二醇残基之外,还可以含有其它具有 3~12 个碳原子脂族二元醇或者具有 6~21 个碳原子的脂环族二元醇,例如 1,3-丙二醇、2-乙基 1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、环己烷-1,4-二甲醇、3-乙基 2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基 1,3-丙二醇、2,5-己二醇、1,4-二-(β -羟乙氧基)-苯、2,2-双-(4-羟环己基)-丙烷、2,4-二羟基 1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双-(4- β -羟乙氧基苯基)-丙烷以及 2,2-双-(4-羟丙氧基苯基)-丙烷(DE-A 2 407 674,2407 776,2 715 932)的残基。

[0108] 例如可以按照 DE-A 1 900 270 和 US-PS 3 692 744 所述,加入相对少量的三元或四元醇或者三元或四元羧酸使得聚对苯二甲酸亚烷基酯支化。优选的支化剂例如有均苯三酸、偏苯三酸、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷以及季戊四醇。

[0109] 特别优选单纯由对苯二甲酸及其反应性衍生物(例如二烷基酯)和乙二醇以及/或者 1,4-丁二醇制成的聚对苯二甲酸亚烷基酯,以及这些聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

[0110] 聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物含有 1~50 重量%、优选为 1~30 重量%的聚对苯二甲酸乙二醇酯,以及 50~99 重量%、优选为 70~99 重量%的聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0111] 优选使用的聚对苯二甲酸亚烷基酯的特性粘度通常为 0.4~1.5dl/g,优选为 0.5~1.2dl/g,在 25°C 温度条件下使用 Ubbelohde 粘度计在苯酚/邻二氯苯(1:1 重量份)中测定。

[0112] 可以按照已知方法制备聚对苯二甲酸亚烷基酯(参见例如慕尼黑 Carl-Hanser 出版社 1973 年出版的 Kunststoff-Handbuch, 第 VIII 卷,第 695 页起)。

[0113] 组分 F

[0114] 该组合物可以包含根据组分 F) 的其它市售添加剂,例如阻燃增效剂、抗滴落剂(例如氟化聚烯烃、硅酮和芳族聚酰胺纤维物质类别的化合物)、润滑剂和脱模剂(例如季戊四醇四硬脂酸酯)、成核剂、稳定剂、抗静电剂(例如导电炭黑、碳纤维、碳纳米管和有机抗静电剂如聚亚烷基醚、烷基磺酸盐或含聚酰胺的聚合物)、酸、填料和增强剂(例如玻璃纤维或碳纤维、云母、高岭土、滑石、CaCO₃ 和玻璃屑)以及染料和颜料。

[0115] 成型物料及成型体的制备

[0116] 依据本发明的热塑性成型物料通过已知方式将特定成分混合,并使混合物在 260°C~300°C 的温度下在常规设备如内捏合机、挤出机和双螺杆挤出机中进行熔融配混和熔融挤出来制备。

[0117] 各个成分的混合可以以已知方式相继地或同时地进行,且特别地在约 20°C(室温)或在更高温度下进行。

[0118] 本发明同样提供了制备该成型物料的方法,以及该成型物料用于制备成型体 (**Formkörper**) 的用途和成型制品 (Formteile) 本身。

[0119] 依据本发明的成型物料可以用于制备所有类型的成型体。这些可以通过注塑、挤出和吹塑方法来制备。另一种加工形式是通过由预先制得的板或膜深冲 (Tiefziehen) 生产成型体。

[0120] 这种成型体的实例是膜,型材,所有类型的外壳组件,例如用于家用电器如电视机、榨汁机、咖啡机和混合器;用于办公机器如监视器、平板屏幕、笔记本、打印机和复印机;板、管、电气安置导管、窗户、门以及用于建筑领域的其它型材(内部装潢和外部用途),以及电气和电子组件如开关、插头和插座,以及商用车辆车身或内部组件,特别是用于汽车领域。

[0121] 依据本发明的成型物料也可以特别地用于,例如,生产下列成型体或成型制品:用于轨道车辆、轮船、飞机、公共汽车和其它机动车辆的内部装饰组件,含有小型变压器的电子设备的外壳,用于处理和传输信息的设备的外壳,医疗设备的外壳和内衬,按摩设备及其外壳,儿童玩具车,平面墙元件,用于安全设备和用于电视机的外壳,绝热运输容器,用于卫生和浴室装配的成型制品,用于通风设备出口的覆盖栅格和用于园艺装置的外壳。

[0122] 如下实施例旨在进一步阐述本发明。

实施例

[0123] 组分 A-1

[0124] 基于双酚-A 的直链聚碳酸酯,重均分子量 M_w 为 27500g/mol (通过 GPC 法测定)。

[0125] 组分 A-2

[0126] 基于双酚-A 的直链聚碳酸酯,重均分子量 M_w 约为 17000 ~ 19000g/mol (通过 GPC 法测定)。

[0127] 组分 A-3

[0128] 基于双酚 A 的支化聚碳酸酯,在温度为 25°C 且浓度为 0.5g/100ml 的 CH₂Cl₂ 溶剂中测定的相对溶液粘度为 $\eta_{rel} = 1.34$,加入相对于双酚 A 和靛红联二甲酚摩尔总和的摩尔百分比为 0.3% 的靛红联二甲酚使其支化。

[0129] 组分 B-1

[0130] 在有相对于 ABS 聚合物的 18 重量%的聚丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶(苯乙烯含量为 26%) 存在的情况下,采用本体聚合法,使用相对于 ABS 聚合物为 82 重量%的混合物(由 24 重量%的丙烯腈和 76 重量%的苯乙烯所组成)制成的核-壳结构 ABS 聚合物。ABS 聚合物的凝胶含量为 24 重量%(在丙酮中测定)。

[0131] 组分 B-2

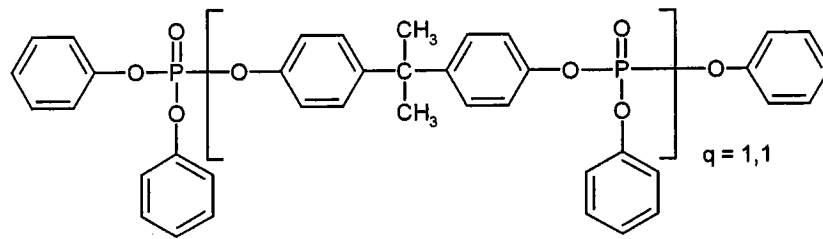
[0132] 抗冲击改性剂、甲基丙烯酸甲酯改性硅酮-丙烯酸酯橡胶、Mitsubishi RayonCo., Ltd. 公司的 **Metablen**[®] SX 005, CAS 143106-82-5。

[0133] 组分 C

[0134] 组分 C-1(对照)

[0135] 基于双酚-A 的低聚磷酸酯

[0136]



[0137] 组分 C-2

[0138] 次磷酸钙, 平均粒度 $d_{50} = 50 \mu\text{m}$ 。

[0139] 组分 D-1

[0140] 滑石, Imi Fabi 公司的 HTP **Ultra**[®], 其中 MgO 的含量为 31.0 重量%, SiO₂ 的含量为 61.5 重量%, Al₂O₃ 的含量为 0.4 重量%, 中值粒度为 $d_{50} = 0.5 \mu\text{m}$ 。

[0141] 组分 D-2

[0142] 滑石, Luzenac/Rio Tinto 公司的 **Jetfine**[®] 3CA, 其中 MgO 的含量为 32 重量%, SiO₂ 的含量为 61 重量%, Al₂O₃ 的含量为 0.3 重量%, 中值粒度为 $d_{50} = 1.0 \mu\text{m}$ 。

[0143] 组分 F

[0144] 组分 F-1 : 聚四氟乙烯 (PTFE)

[0145] 组分 F-2 : 四硬脂酸季戊四酯

[0146] 组分 F-3 : **Irganox**[®] B900 (制造商 : Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Schweiz)

[0147] 制备及检验模塑物料

[0148] 使用双螺杆挤出机 (ZSK-25) (Werner und Pfleiderer 公司), 在转速为 225 转/分钟、产量为 20kg/h、机器温度为 260°C 的条件下, 对表 1 所列的配料进行配混、造粒。在注塑机上将所制得的颗粒加工成相应的试样 (物料温度 240°C, 模具温度 80°C, 流体前缘速度 240mm/s)。

[0149] 表征根据 DIN EN ISO 180/1A (Izod- 缺口冲击强度 a_k)、DIN EN ISO 527 (拉伸弹性模量与断裂伸长率)、DIN ISO 306 (维卡 - 软化温度, 方法 B, 施加 50N 负荷, 加热速率 120K/h)、ISO 11443 (熔体粘度)、DIN EN ISO 1133 (熔体体积流动速率 MVR) 以及 UL 94V (使用尺寸为 127×12.7×1.5mm 的试棒测定) 进行。

[0150] 水解试验 : 将颗粒在 95°C 和 100% 相对空气湿度条件下存放一段时间 (1d = 1 天, 2d = 2 天, 5d = 5 天, 6d = 6 天, 7d = 7 天), 按照 ISO 1133 标准规定, 在 240°C 温度下, 施加 5kg 柱塞负荷, 测定 MVR 的变化作为上述方法制备的组合物的抗水解性衡量尺度。在表 1 中将存放之前的 MVR 值称作“初始试样的 MVR 值”。

[0151] 在耐化学性 (ESC 特性) 下所给出的是在室温下将试样在甲苯 / 异丙醇 (60/40 体积份) 中存放之后, 在 2.4% 的边缘纤维伸长率条件下直至断裂所需的时间。

[0152] 本发明所述的组合物 3 和 4 比对照实施例 1 和 2 具有更好的维卡耐热变形性、更短的续燃时间、更好的 ESC 特性、更高的弹性模量和更好的断裂强度以及更高的耐水解性。之所以有这样的技术效果, 是因为在对比实施例中所用的阻燃剂是低聚磷酸酯, 而不是本发明所述的次磷酸钙。

[0153] 本发明所述的组合物 6 比对比实施例 5 具有更短的续燃时间以及更好的 ESC 特

性,而且好的维卡耐热变形性丝毫未变。之所以有这样的技术效果,是因为在对比实施例 5 中不含滑石。

[0154] 本发明所述的组合物 8 对比实施例 7 具有更好的维卡 - 耐热变形性、更短的续燃时间、更高的弹性模量以及更好的断裂强度。之所以有这样的技术效果,是因为在对比实施例中所用的阻燃剂是低聚磷酸酯,而不是本发明所述的次磷酸钙。

[0155] 表 1:组合物及其特性

[0156]

组合物		1 (对比)	2 (对比)	3	4
A-1	重量份	79.9	74.8	79.9	74.8
B-1	重量份	5.0	5.0	5.0	5.0
C-1	重量份	5.0	10.1		
C-2	重量份			5.0	10.1
D-1	重量份	10.1	10.1	10.1	10.1
F-1	重量份	0.4	0.4	0.4	0.4
F-2	重量份	0.4	0.4	0.4	0.4
F-3	重量份	0.1	0.1	0.1	0.1
性能:					
a_k (ISO 180/1A) 240 °C/RT	kJ/m ²	8	7	7	7
维卡 B 120 (ISO 306, DIN 53460)	°C	123	110	138	139
燃烧行为 (UL 94 V, 1.5 mm)					
UL 94 V 1.5 mm / 2 d [评级]		V0	V0	V0	V0
UL 94 V 1.5 mm / 2 d [总 NBZ]	s	24	16	12	7
ESC 性能 / [2.4 %]	评级	BR	BR	BR	BR
	min:sec	01:45	03:33	01:51	09:32
根据 ISO 的拉伸试验 527					
拉伸弹性模量	N/mm ²	3952	4136	4082	4442
断裂强度 (SR)	N/mm ²	42	36	44	55
水解试验 (MVR 240°C/5 kg)					
初始试样	cm ³ /10 min	9.8	15.6	8.3	7.3
存放 1 d / 95 °C	cm ³ /10 min	10.1	16.1	7.6	7.5
存放 2 d / 95 °C	cm ³ /10 min	10.3	16.6	7.7	7.6
存放 5 d / 95 °C	cm ³ /10 min	11.0	18.2	8.2	7.6
存放 6 d / 95 °C	cm ³ /10 min	11.7	18.6	8.2	7.7
存放 7 d / 95 °C	cm ³ /10 min	11.8	19.0	8.4	7.7
相对于初始试样, 在存放后的 MVR 增加					
存放 1 d / 95 °C	%	4	3	-9	3
存放 2 d / 95 °C	%	5	6	-8	4
存放 5 d / 95 °C	%	13	17	-1	4
存放 6 d / 95 °C	%	19	19	-1	6
存放 7 d / 95 °C	%	21	21	1	6

[0157] BR:断裂

[0158] NBZ = 续燃时间

[0159] 表 2 :组合物及其特性

[0160]

组合物		5 (对比)	6	7 (对比)	8
A-1	重量份	73.2	70.1		
A-2	重量份	22.2	22.2		
A-3	重量份			75.1	75.1
B-2	重量份	2.3	2.3	4.7	4.7
C-1	重量份			10.1	
C-2	重量份	2.3	2.3		10.1
D-1	重量份		3.0		
D-2	重量份			10.1	10.1
F-1	重量份	0.4	0.4	0.4	0.4
F-2	重量份	0.4	0.4	0.2	0.2
F-3	重量份	0.1	0.1	0.1	0.1
性能:					
a_k (ISO 180/1A) 260°C/RT	kJ/m ²	23	23	14	55
维卡 B 120 (ISO 306, DIN 53460)	°C	145	145	112	145
燃烧行为 (UL 94 V, 1.5 mm)	kJ/m ²				
UL 94 V 1.5 mm / 2 d [评级]	°C	V-1	V-0	V-0	V-0
UL 94 V 1.5 mm / 2 d [总 NBZ]	s	59	11	10	5
ESC 性能 / [2.4 %]	评级	BR	BR		
	min:sec	0:37	1:22		
根据 ISO 的拉伸试验 527					
拉伸弹性模量	N/mm ²			3740	3878
断裂强度 (SR)	N/mm ²			44	48

[0161] BR :断裂

[0162] NBZ = 续燃时间