



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101945935 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200880127138. 0

(22) 申请日 2008. 12. 16

(30) 优先权数据

102007061760. 9 2007. 12. 20 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/010694 2008. 12. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02009/080244 DE 2009. 07. 02

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 P·莫利尼 V·塔施纳 E·温兹

D·威特曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C08K 5/00 (2006. 01)

C08K 5/49 (2006. 01)

C08L 67/02 (2006. 01)

C08L 69/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101035865 A, 2007. 09. 12, 权利要求 1-12, 说明书第 2 页第 9 段至第 40 页第 1 段.

CN 1878829 A, 2006. 12. 13, 权利要求 1-24, 说明书第 2 页第 3 段至第 7 页第 13 段.

US 4866123, 1989. 09. 12, 权利要求 1-9, 说明书第 1 栏第 19 行至第 7 栏第 25 行.

US 6503969 B1, 2003. 01. 07, 权利要求 1-9, 说明书第 1 栏第 6 行至第 12 栏第 31 行.

审查员 公琳洁

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

阻燃的抗冲改性的聚亚烷基对苯二甲酸酯 / 聚碳酸酯组合物

(57) 摘要

本发明涉及抗冲改性的聚亚烷基对苯二甲酸酯 / 聚碳酸酯组合物, 其包含 A) 41 ~ 97 重量份 (每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和) 的芳族聚碳酸酯, B) 2 ~ 19 重量份 (每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和) 的聚亚烷基对苯二甲酸酯, C) 0.5 ~ 15 重量份 (每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和) 的橡胶改性的接枝聚合物, D) 0.5 ~ 25 重量份 (每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和) 的次膦酸盐, 其特征在于高耐热变形性、好的阻燃性和优异机械性能 (特别是高 E 模量) 的最佳组合, 以及涉及该聚碳酸酯组合物用于生产成型体的用途和成型体本身。

1. 组合物,其包含:
 - A) 每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和,41 ~ 97 重量份的芳族聚碳酸酯,
 - B) 每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和,2 ~ 19 重量份的聚亚烷基对苯二甲酸酯,
 - C) 每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和,0.5 ~ 15 重量份的橡胶改性的接枝聚合物,
 - D) 每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和,0.5 ~ 25 重量份的次膦酸盐。
2. 权利要求 1 的组合物,每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和,其包含 4 ~ 17 重量份的根据组分 B) 的聚亚烷基对苯二甲酸酯。
3. 权利要求 1 的组合物,每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和,其包含 7 ~ 12 重量份的根据组分 D) 的次膦酸盐。
4. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和,其包含 5 ~ 9 重量份的根据组分 C) 的橡胶改性的接枝聚合物。
5. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,基于组分 A+B+C+D 重量份之和 = 100,其包含 0 ~ 20 重量份的无橡胶的乙烯基聚合物或无橡胶的乙烯基共聚合物,作为组分 E)。
6. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,基于组分 A+B+C+D 重量份之和 = 100,其包含 1 ~ 15 重量份的无橡胶的乙烯基聚合物或无橡胶的乙烯基共聚合物,作为组分 E)。
7. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和 = 100,其包含 0 ~ 50 重量份的添加剂,作为组分 F)。
8. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,其包含作为组分 C) 的一种或多种 C.1 在 C.2 之上的接枝聚合物:
 - C.1 5 ~ 95 重量%的至少一种乙烯基单体
 - C.2 95 ~ 5 重量%的至少一种选自二烯橡胶、基于乙烯 / 丙烯和任选的二烯烃的 EPM 橡胶或 EPDM 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 C.1 的下列成分的混合物:
 - C.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
 - C.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 / 或不饱和羧酸的酸酐或酰胺。
10. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,其包含作为组分 B) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和 / 或聚对苯二甲酸丙二醇酯。
11. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,其包含作为组分 D) 的次膦酸盐或次膦酸盐混合物,其中金属阳离子是 Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Al³⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺ 和 / 或 Fe³⁺。
12. 权利要求 11 的组合物,其中使用式 (IV) 的次膦酸盐或次膦酸盐混合物,



其中,

M^{m+} 是周期表中下列族的金属阳离子:周期表第 1 主族,即碱金属, $m = 1$, 第 2 主族,即碱土金属, $m = 2$, 或第 3 主族,即 $m = 3$, 或者第 2、7 或 8 副族,其中 m 表示 1 ~ 6 的整数。

13. 权利要求 12 的组合物,其中 $\text{M}^{m+} = \text{Ca}^{2+}$ 且 $m = 2$, 或者 $\text{M}^{m+} = \text{Al}^{3+}$ 且 $m = 3$ 。

14. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,其中次膦酸盐,即组分 D) 的中值粒度 d_{50} 小于 80 微米。

15. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,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。

16. 权利要求 7 的组合物,其中根据组分 F) 的可商购获得的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。

17. 权利要求 1 ~ 16 中任一项的组合物用于生产成型体的用途。

18. 包含依据权利要求 1 ~ 17 中任一项的组合物成型体。

19. 权利要求 18 的成型体,其特征在于,该成型体是机动车辆、轨道车辆、飞机或水上运输工具的部件,或者所有类型的膜、型材或外壳组件。

阻燃的抗冲改性的聚亚烷基对苯二甲酸酯 / 聚碳酸酯组合 物

[0001] 本发明涉及包含次膦酸盐的抗冲改性的聚亚烷基对苯二甲酸酯 / 聚碳酸酯组合物, 该抗冲改性的聚亚烷基对苯二甲酸酯 / 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 (**Pfropfcopolymerharz**)。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] DE-A 19904814 描述了包含 20 ~ 98 重量% 聚酯、1 ~ 50 重量% 聚碳酸酯、1 ~ 40 重量% 次膦酸盐和 / 或连二次膦酸盐和 / 或其聚合物、和可能的其它添加剂的热塑性成型物料。

[0006] JP-A 2001-335699 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。

[0007] 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。

[0008] 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。

[0009] 依据现有技术通常用于聚亚烷基对苯二甲酸酯 / 聚碳酸酯组合物的阻燃剂是有机芳族磷酸酯。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。

[0010] 本发明的目的是提供抗冲改性的聚亚烷基对苯二甲酸酯 / 聚碳酸酯组合物, 其具有高耐热变形性、好的阻燃性和优异机械性能 (特别是高 E 模量) 的最佳组合。

[0011] 现已令人吃惊地发现, 包含 A) 聚碳酸酯、B) 聚亚烷基对苯二甲酸酯、C) 橡胶改性的接枝聚合物和 D) 次膦酸盐的成型物料或组合物具有期望的性能特征。

[0012] 由此令人吃惊地发现, 包含下列组分的组合物实现了上述技术目的:

[0013] A) 41 ~ 97 重量份、优选 57 ~ 93 重量份、特别优选 64 ~ 83 重量份（每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和）的芳族聚碳酸酯，

[0014] B) 2 ~ 19 重量份、优选 4 ~ 17 重量份、特别优选 7 ~ 15 重量份（每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和）的聚亚烷基对苯二甲酸酯，

[0015] C) 0.5 ~ 15 重量份、优选 2 ~ 11 重量份、特别优选 2 ~ 9 重量份（每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和）的橡胶改性的接枝聚合物，

[0016] D) 0.5 ~ 25 重量份、优选 1 ~ 15 重量份、特别优选 7 ~ 12 重量份（每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和）的次膦酸盐，

[0017] E) 0 ~ 20 重量份、优选 1 ~ 15 重量份（每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和 = 100）的无橡胶的乙烯基（共）聚合物，

[0018] F) 0 ~ 50 重量份、优选 0.5 ~ 25 重量份（每种情形下基于组分 A+B+C+D 重量份之和 = 100）的添加剂，

[0019] 其中本申请中所示的所有重量份数据如此标准化，以使得该组合中组分 A+B+C+D 重量份之和为 100。

[0020] 过高含量的组分 B)（即 20 重量份和更多）存在阻燃性不再满足需求的缺陷。

[0021] 组分 A

[0022] 依据本发明，依据本发明的组合物包含作为组分 A) 的聚碳酸酯或聚碳酸酯混合物。

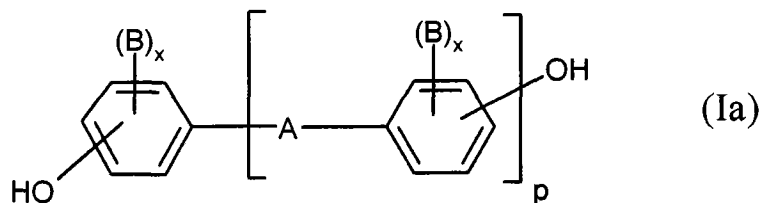
[0023] 优选的聚碳酸酯是基于通式 (I) 的双酚的那些均聚碳酸酯和共聚碳酸酯，

[0024] HO-Z-OH (I)

[0025] 其中，Z 是具有 6 ~ 30 个碳原子的二价有机基团，其含有一种或多种芳族基团。

[0026] 优选的化合物是式 (Ia) 的双酚，

[0027]

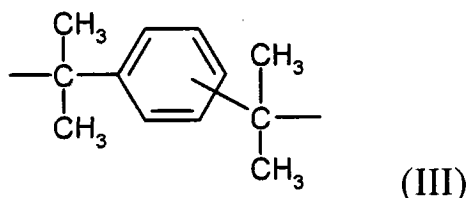
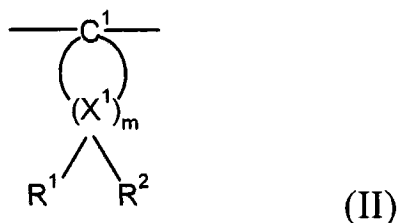


[0028] 其中，

[0029] A 是单键， $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-}$ 亚烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-}$ 烷叉基、 $\text{C}_5\text{-C}_6\text{-}$ 环烷叉基、 -O- 、 -SO- 、 -CO- 、 -S- 、 $\text{-SO}_2\text{-}$ 、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-}$ 亚芳基，任选地含有杂原子的其它芳环可以稠合在该亚芳基之上，

[0030] 或者式 (II) 或 (III) 的基团

[0031]



[0032] B 在每种情形下是 C_1 - C_{12} 烷基, 优选为甲基, 或者卤素, 优选氯和 / 或溴,

[0033] x 在每种情形下彼此独立地为 0、1 或 2,

[0034] p 为 1 或 0, 且

[0035] R^1 和 R^2 可以对于每个 X^1 单独地选择, 且彼此独立地表示氢或 C_1 - C_6 烷基, 优选氢、甲基或乙基,

[0036] X^1 表示碳, 和

[0037] m 表示 4 ~ 7 的整数, 优选 4 或 5, 前提是在至少一个原子 X^1 上, R^1 和 R^2 同时为烷基。

[0038] 依据通式 (I) 的双酚的实例是属于下面群组的双酚: 二羟基联苯、双(羟基苯基)烷烃、双(羟基苯基)环烷烃、茚满双酚、双(羟基苯基)硫醚、双(羟基苯基)醚、双(羟基苯基)酮、双(羟基苯基)砜、双(羟基苯基)亚砜和 α, α' -双(羟基苯基)二异丙基苯。

[0039] 所述双酚的衍生物, 例如通过所述双酚芳环上的烷基化和卤化可得的, 也是依据通式 (I) 的双酚的实例。

[0040] 依据通式 (I) 的双酚的实例特别地是下列化合物: 对苯二酚、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、双-(4-羟基苯基)硫醚、双-(4-羟基苯基)砜、双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-甲烷、双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)砜、1,1-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-对/间-二异丙基苯、1,1-双-(4-羟基苯基)-1-苯基-乙烷、1,1-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-环己烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-3-甲基环己烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3-二甲基环己烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-4-甲基环己烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3-甲基-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷(即双酚 A)、2,2-双-(3-氯-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷、2,4-双-(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、2,4-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、 α, α' -双-(4-羟基苯基)-邻-二异丙基苯、 α, α' -双-(4-羟基苯基)-间-二异丙基苯(即双酚 M)、 α, α' -双-(4-羟基苯基)-对-二异丙基苯和茚满双酚。

[0041] 特别优选的聚碳酸酯是基于双酚 A 的均聚碳酸酯, 基于 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的均聚碳酸酯以及基于两种单体双酚 A 和 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的共聚碳酸酯。

基)-3,3,5-三甲基环己烷的共聚碳酸酯。

[0042] 依据通式(I)的双酚,其可以通过已知方法例如由相应的酚和酮来制备。

[0043] 所述双酚及它们的制备方法描述于例如专论 H. Schnell, " Chemistry and Physics of Polycarbonates ", Polymer Reviews, 第 9 卷, 第 77-98 页, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964, 以及 US-A 3028 635、US-A 3 062 781、US-A 2 999 835、US-A 3 148 172、US-A 2 991 273、US-A 3 271 367、US-A 4 982 014、US-A 2 999 846、DE-A 1 570 703、DE-A 2 063 050、DE-A 2 036 052、DE-A 2 211 956、DE-A 3 832 396, 以及 FR-A 1 561 518, 以及日本申请公开说明书 JP-A 62039 1986、JP-A 62040 1986 和 JP-A 105550 1986。

[0044] 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷及其制备描述于例如 US-A 4 982 014。

[0045] 茚满双酚及其制备描述于例如 US-A 3 288 864、JP-A 60 035 150 和 US-A 4 334 106。茚满双酚可以例如由异丙烯基酚或其衍生物或者由异丙烯基酚二聚体或其衍生物在 Friedel-Craft 催化剂的存在下在有机溶剂中来制备。

[0046] 聚碳酸酯可以通过已知方法来制备。适合于制备聚碳酸酯的方法是,例如,通过相界面方法由双酚和光气来制备,或者通过均相方法、所谓的吡啶方法由双酚和光气来制备,或者通过熔融酯交换方法由双酚与碳酸酯来制备。这些制备方法描述于例如 H. Schnell, " Chemistry and Physics of Polycarbonates ", Polymer Reviews, 第 9 卷, 第 31-76 页, Inter-science Publishers, New York, London, Sydney, 1964。所述制备方法还描述于 D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, " Polycarbonates ", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 11 卷, 第二版, 1988, 第 648 ~ 718 页, 以及 U. Grigo, K. Kircher 和 P. R. Müller " Polycarbonate ", Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, 第 3/1 卷, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag 慕尼黑, 维也纳 1992, 第 117 ~ 299 页, 以及 D. C. Prevorsek, B. T. Debona 和 Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, " Synthesis of Poly(ester carbonate) Copolymers ", Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 第 19 卷, 75-90 (1980)。

[0047] 熔融酯交换方法特别地描述于例如 H. Schnell, " Chemistry and Physics of Polycarbonates ", Polymer Reviews, 第 9 卷, 第 44 ~ 51 页, Inter-science Publishers, New York, London, Sydney, 1964 以及 DE-A 1 031 512。

[0048] 聚碳酸酯制备中优选使用具有低杂质程度的原材料和辅助物质。特别是在通过熔融酯交换方法的制备中,所用双酚和所用碳酸衍生物应尽可能地无金属碱离子和碱土金属离子。这样纯的原材料例如可通过重结晶、洗涤或蒸馏碳酸衍生物例如碳酸酯以及双酚来获得。

[0049] 依据本发明适宜的聚碳酸酯优选地具有 10000 ~ 200000g/mol 的重均摩尔质量($\overline{M}_w$),其可以例如通过超离心或光散射测量方法测定。它们特别优选地具有 12000 ~ 80000g/mol、特别优选 20000 ~ 35000g/mol 的重均摩尔质量。

[0050] 依据本发明的聚碳酸酯的平均摩尔质量可以例如以已知方式通过适当数量的链

终止剂来调节。链终止剂可以单独地或者以各种链终止剂混合物的形式来使用。

[0051] 单酚和单羧酸二者是适宜的链终止剂。适宜的单酚是例如苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚、枯基苯酚或 2,4,6-三溴苯酚,以及长链烷基酚如 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚,或者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,例如 3,5-二叔丁基苯酚、对叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚、2-(3,5-二甲基-庚基)-苯酚或 4-(3,5-二甲基-庚基)-苯酚。适宜的单羧酸是苯甲酸,烷基苯甲酸和卤代苯甲酸。

[0052] 优选的链终止剂是苯酚,对叔丁基苯酚,4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚和枯基苯酚。

[0053] 链终止剂的数量优选为 0.25~10mol%,基于在每一情形下所用双酚的总量。

[0054] 依据本发明适宜的聚碳酸酯可以以已知方式支化,且特别优选地通过引入三官能或高于三官能的支化剂。适宜支化剂是例如具有三个或高于三个酚基团的那些,或者具有三个或多于三个羧酸基团的那些。

[0055] 适宜支化剂是,例如,间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基苯基)-庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羟基苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羟基苯基)-乙烷、三-(4-羟基苯基)-苯基甲烷、2,2-双-[4,4-双-(4-羟基苯基)-环己基]-丙烷、2,4-双-(4-羟基苯基-异丙基)-苯酚、2,6-双-(2-羟基-5'-甲基-苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)-丙烷、六-(4-(4-羟基苯基-异丙基)-苯基)-对苯二甲酸酯、四-(4-羟基苯基)-甲烷、四-(4-(4-羟基苯基-异丙基)-苯氧基)-甲烷和 1,4-双-(4',4''-二羟基三苯基)-甲基苯,以及 2,4-二羟基苯甲酸、1,3,5-苯三酸、氰尿酸氯、3,3-双-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶、1,3,5-苯三酰氯和 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三-(4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯。

[0056] 优选的支化剂是 1,1,1-三-(4-羟基苯基)-乙烷和 3,3-双-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

[0057] 任选使用的支化剂的量优选为 0.05mol%~2mol%,基于所用双酚的摩尔数。

[0058] 在通过相界面方法制备聚碳酸酯的情形下,例如,可以首先将支化剂与双酚和链终止剂引入含水碱相中,或者可以作为在有机溶剂中的溶液与羧酸衍生物一起加入。在酯交换方法的情形下,优选地将支化剂与二羟基芳烃或双酚一起计量加入。

[0059] 通过熔融酯交换方法制备聚碳酸酯中优选地使用的催化剂是文献中已知的铵盐和磷盐(例如参见 US-A 3 442 864、JP-A-14742/72、US-A 5 399 659 和 DE-A 19 539 290)。

[0060] 也可以使用共聚碳酸酯。本发明中的共聚碳酸酯特别是聚二有机硅氧烷/聚碳酸酯嵌段共聚物,其重均摩尔质量(M_w)优选为 10000~200000g/mol,特别优选为 20000~80000g/mol(通过光散射测量或超离心预先校准之后通过凝胶渗透色谱法测量)。聚二有机硅氧烷/聚碳酸酯嵌段共聚物中芳族碳酸酯结构单元的含量优选为 75~97.5 重量%,特别优选为 85~97 重量%。聚二有机硅氧烷/聚碳酸酯嵌段共聚物中聚二有机硅氧烷结构单元的含量优选为 25~2.5 重量%,特别优选为 15~3 重量%。聚二有机硅氧烷/聚碳酸酯嵌段共聚物可以例如由含有 α, ω -双羟基芳氧基端基且平均聚合度优选地 $P_n = 5 \sim 100$ 、特别优选地 $P_n = 20 \sim 80$ 的聚二有机硅氧烷出发来制备。

[0061] 可以将常规添加剂如脱模剂混合到熔融态的聚碳酸酯中或施用到聚碳酸酯表面上。优选地,所用聚碳酸酯在与依据本发明的成型物料的其它组分配混之前已含有脱模剂。

[0062] 组分 B

[0063] 依据本发明,该组合物包含作为组分 B) 的一种聚亚烷基对苯二甲酸酯或者两种或更多种不同的聚亚烷基对苯二甲酸酯的混合物。本发明中的聚亚烷基对苯二甲酸酯是衍生自对苯二甲酸(或其能发生反应的衍生物)和链烷二醇的聚亚烷基对苯二甲酸酯,所述链烷二醇例如基于丙二醇或丁二醇。依据本发明,聚对苯二甲酸酯乙二醇酯、聚对苯二甲酸酯丁二醇酯和/或聚对苯二甲酸丙二醇酯用作组分 B),更优选聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0064] 本发明中的聚亚烷基对苯二甲酸酯是芳族二羧酸或它们的反应性衍生物(例如二甲酯或酸酐)与脂肪族、脂环族或芳脂族二醇的反应产物,以及这些反应产物的混合物。

[0065] 优选的聚亚烷基对苯二甲酸酯可以由对苯二甲酸(或其反应性衍生物)和具有 2~10 个碳原子的脂肪族或脂环族二元醇通过已知方法来制备(Kunststoff-Handbuch, 第 VIII 卷,第 695 页及以后, Karl-Hanser-Verlag, 慕尼黑 1973)。

[0066] 优选的聚亚烷基对苯二甲酸酯含有至少 80、优选至少 90mol% (基于二羧酸) 的对苯二甲酸残基,以及至少 80、优选 90mol% (基于二元醇组分) 的乙二醇和/或 1,3- 丙二醇和/或 1,4- 丁二醇的残基。

[0067] 优选的聚亚烷基对苯二甲酸酯除了对苯二甲酸残基之外,还可以含有至多 20mol% 的具有 8~14 个碳原子的其它芳族二羧酸或者具有 4~12 个碳原子的脂肪族二羧酸的残基,如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6- 二羧酸、4,4'- 二苯基二羧酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸和环己烷二羧酸的残基。

[0068] 优选的聚亚烷基对苯二甲酸酯除了乙二醇或 1,3- 丙二醇或 1,4- 丁二醇的残基之外,还可以含有至多 20mol% 的具有 3~12 个碳原子的其它脂肪族二元醇或者具有 6~21 个碳原子的脂环族二元醇的残基,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- 甲基-2,4- 戊二醇、2- 甲基-2,4- 戊二醇、2,2,4- 三甲基-1,3- 戊二醇和 2- 乙基-1,6- 己二醇、2,2- 二乙基-1,3- 丙二醇、2,5- 己二醇、1,4- 二-(β - 羟基乙氧基)- 苯、2,2- 双-(4- 羟基环己基)- 丙烷、2,4- 二羟基-1,1,3,3- 四甲基- 环丁烷、2,2- 双-(3- β - 羟基乙氧基苯基)- 丙烷和 2,2- 双-(4- 羟基丙氧基苯基)- 丙烷(DE-A 24 07 674、24 07 776 和 27 15 932) 的残基。

[0069] 聚亚烷基对苯二甲酸酯可以通过引入相对少量的 3- 或 4- 元醇或者 3- 或 4- 元羧酸进行支化,诸如例如在 DE-A 19 00 270 和 US-A 3 692 744 中所述的那样。优选支化剂的实例是 1,3,5- 苯三酸、苯偏三酸、三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷以及季戊四醇。

[0070] 推荐使用不超过 1mol% 的支化剂,基于酸组分。

[0071] 特别优选仅由对苯二甲酸或其反应性衍生物(例如其二烷基酯,如对苯二甲酸二甲酯)和乙二醇和/或 1,3- 丙二醇和/或 1,4- 丁二醇制得的聚亚烷基对苯二甲酸酯(聚对苯二甲酸酯乙二醇酯和聚对苯二甲酸酯丁二醇酯)以及这些聚亚烷基对苯二甲酸酯的混合物。

[0072] 优选的聚亚烷基对苯二甲酸酯也可以是由至少两种上述酸组分和/或由至少两种上述醇组分制得的共聚多酯,且特别优选的共聚多酯是聚对苯二甲酸(乙二醇酯/1,4- 丁二醇酯)。

[0073] 聚亚烷基对苯二甲酸酯通常具有约 0.4 ~ 1.5dl/g、优选 0.5 ~ 1.3dl/g 的本征粘度,每种情形下在苯酚 / 邻二氯苯 (1 : 1 重量份) 中在 25℃ 下测量。

[0074] 优选地,依据本发明制得的聚酯也可以与其它聚酯和 / 或其它聚合物的混合物形式使用。特别优选聚亚烷基对苯二甲酸酯与其它聚酯的混合物。

[0075] 可以将常规添加剂如脱模剂、稳定剂和 / 或流动剂 (Fließmittel) 混入聚酯熔体中或施用到聚酯的表面上。

[0076] 组分 C

[0077] 组分 C 包括一种或多种 C.1 在 C.2 上的接枝聚合物

[0078] C.1 5 ~ 95、优选 30 ~ 90 重量%的至少一种乙烯基单体,

[0079] C.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。

[0080] 接枝基底 C.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。

[0081] 单体 C.1 优选为下列成分的混合物:

[0082] C.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

[0083] C.1.2 1 ~ 50 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 (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。

[0084] 优选的单体 C.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 C.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 C.1.1 苯乙烯和 C.1.2 丙烯腈。

[0085] 优选的接枝基底 C.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 C.1.1 和 C.1.2)。接枝基底 B.2 通常具有小于 10℃、优选小于 0℃、特别优选小于 -10℃ 的玻璃化转变温度。

[0086] 特别优选的聚合物 C 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 2 248 242 (= 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 C.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 C.2 的情形下优选为至少 40 重量% (在甲苯中测量)。

[0087] 优选地,组分 C.1 和 C.2 的接枝聚合物具有核壳结构,其中组分 C.1 形成壳 (也称为外壳),且组分 C.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)。

[0088] 接枝共聚物 C 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。

[0089] 特别适宜的接枝橡胶还可以是 ABS 聚合物,其依据 US-P 4 937 285 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。

[0090] 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 C 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。

[0091] 依据聚合物 C 的 C. 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。

[0092] 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 C. 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 C. 2 的 1 重量%。

[0093] 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 C. 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 C. 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。

[0094] 依据 C. 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 C. 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 3 631 539 中所述的那些。

[0095] 依据本发明,硅酮/丙烯酸酯橡胶也适合作为接枝基底 C. 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 C. 1 甲基丙烯酸甲酯和 C. 2 硅酮/丙烯酸酯复合橡胶制得的接枝聚合物。

[0096] 接枝基底 C. 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)。

[0097] 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),

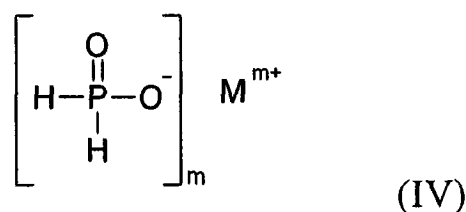
782-1796)。

[0098] 组分 D

[0099] 本发明中的次膦酸盐(组分 D)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。

[0100] 优选使用式 (IV) 的次膦酸盐或次膦酸盐混合物,

[0101]



[0102] 其中,

[0103] 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。

[0104] 特别优选地,式 (IV) 中,

[0105] 对于 $m = 1$,金属阳离子 $\text{M}^+ = \text{Li}^+$ 、 Na^+ 、 K^+ ,

[0106] 对于 $m = 2$,金属阳离子 $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 和

[0107] 对于 $m = 3$,金属阳离子 $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}$,

[0108] 非常优选 Ca^{2+} ($m = 2$) 和 Al^{3+} ($m = 3$)。

[0109] 优选实施实施方案中,次膦酸盐(组分 D)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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 组分 E

[0113] 组分 E 包括一种或多种热塑性乙烯基(共)聚合物 E. 1。

[0114] 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(C_1 - C_8)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)聚合物特别地是下列的那些

[0115] 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(C_1-C_8)-烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯),和

[0116] 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(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。

[0117] 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。

[0118] 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 M_w (重均,通过光散射或沉降法测量)。

[0119] 组分 F

[0120] 该组合物可以包含根据组分 F) 的其它可商购获得的添加剂,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、碳酸钙和玻璃屑)以及染料和颜料。氟化聚烯烃优选地以氟化聚烯烃乳液与乙烯基(共)聚合物 E. 1 乳液的凝结混合物形式使用,特别优选地与基于苯乙烯/丙烯腈的共聚物乳液一起。

[0121] 成型物料及成型体的制备

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 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。

[0128] 如下实施例旨在进一步阐述本发明。

实施例

[0129] 组分 A

[0130] 基于双酚 A 的线型聚碳酸酯, 相对溶液粘度 $\eta_{rel} = 1.315 \pm 0.05$, 在 25 °C 和 0.5g/100ml 的浓度下在作为溶剂的 CH_2Cl_2 中测量。

[0131] 组分 B-1

[0132] 线型聚对苯二甲酸乙二醇酯, 依据 DIN 54 811 在 265 °C 和 $500s^{-1}$ (Invista RT-6012, INVISTA Resins & Fibers GmbH, Hattersheim am Main, 德国) 剪切速率下的熔融粘度为 $275Pa \cdot s$ 。

[0133] 组分 B-2

[0134] 线型聚对苯二甲酸丁二醇酯, 依据 DIN 54 811 在 240 °C 和 $500s^{-1}$ (Invista RT-6012, INVISTA Resins & Fibers GmbH, Hattersheim am Main, 德国) 剪切速率下的熔融粘度为 $622Pa \cdot s$ 。

[0135] 组分 C

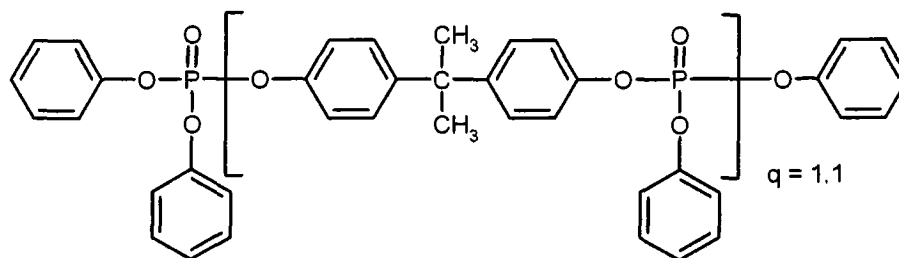
[0136] ABS 接枝聚合物, 通过在 57 重量% (基于该 ABS 聚合物) 颗粒形式 (中值粒度 $d_{50} = 0.3 \sim 0.4$ 微米) 交联聚丁烯橡胶存在下 43 重量% (基于该 ABS 聚合物) 的混合物 (由 27 重量% 丙烯腈和 73 重量% 苯乙烯组成) 的乳液聚合制得。

[0137] 组分 D

[0138] 组分 D-1 (对比)

[0139] 基于双酚 A 的低聚磷酸酯

[0140]



[0141] 组分 D-2

[0142] 次磷酸钙, 中值粒度 $d_{50} = 50$ 微米。

[0143] 组分 F

[0144] 组分 F-1: 氟化聚烯烃乳液与基于苯乙烯 / 丙烯腈的共聚物乳液的凝结混合物 (Blendex® 449, Chemtura)。

[0145] 组分 F-2: 季戊四醇四硬脂酸酯

[0146] 组分 F-3: Irganox B900 (制造商: Ciba Specialty Chemicals Inc., 巴塞尔, 瑞士)

[0147] 成型物料的制备和试验

[0148] 将表 1 中所列的原材料在双螺杆挤出机 (ZSK-25) (Werner und Pfleiderer) 上以 225 转每分的旋转速度和 18kg/h 的生产量在 260 °C 的机器温度下配混和造粒。

[0149] 将最终颗粒在注塑机上加工, 由此获得相应试样 (物料温度 260 °C, 模温 80 °C, 流

动前缘速度 240mm/s)。

[0150] 依据 ISO 527-1/-2(拉伸 E 模量), ISO 306(维卡软化温度, 使用 50N 负荷和 120K/h 加热速率的方法 B), ISO 75-1/-2(热变形温度 HDT, 使用 1.80MPa 弯曲应力的方法 Af 和使用 0.45MPa 弯曲应力的方法 Bf), 以及厚度为 3.0mm 和 1.5mm 的 UL 94 V 进行表征。

[0151] 从表 1 中可以看出, 只有使用了聚碳酸酯、聚酯和次磷酸钙组合的实施例 4、5、6 和 10、11、12 中依据本发明的组合物实现了依据本发明的目的, 即获得了高 E 模量、高耐热变形性和 UL94V 试验中好的性能的组合。

[0152]

表 1: 组合物及它们性能

组合物		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		对比	对比	对比				对比	对比	对比			
A	重量份	75.7	69.6	63.5	75.7	69.6	63.5	75.7	69.6	63.5	75.7	69.6	63.5
B-1	重量份	6.1	12.2	18.3	6.1	12.2	18.3						
B-2	重量份							6.1	12.2	18.3	6.1	12.2	18.3
C	重量份	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
D-1	重量份	10.1	10.1	10.1				10.1	10.1	10.1			
D-2	重量份				10.1	10.1	10.1				10.1	10.1	10.1
F-1	重量份	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
F-2	重量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
F-3	重量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
性能													
拉伸 E 模量(ISO 527-1/-2)	MPa	2604	2628	2653	2786	2871	2942	2545	2586	2624	2757	2797	2843
维卡 B 120 (ISO 306)	°C	107	106	103	137	138	138	103	100	99	130	126	127
HDT 方法 Af (ISO 75-1/-2)	°C	89	88	84	118	118	112	85	81	77	110	102	98
HDT 方法 Bf (ISO 75-1/-2)	°C	100	98	95	131	130	129	95	90	88	122	114	113
UL 94 V 1.5 mm 等级		V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V1	V0	V0	V0
UL 94 V 1.5 mm 总 NBZ	s	7	9	25	8	12	9	12	22	81	10	9	27
UL 94 V 3.0 mm 等级		V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
UL 94 V 3.0 mm 总 NBZ	s	7	7	12	6	7	5	10	8	10	6	6	8

NBZ = 后燃时间