

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01820215.2

[51] Int. Cl.

C08K 3/32 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100335542C

[22] 申请日 2001.11.26 [21] 申请号 01820215.2

[30] 优先权

[32] 2000.12.8 [33] DE [31] 10061081.1

[86] 国际申请 PCT/EP2001/013711 2001.11.26

[87] 国际公布 WO2002/046287 德 2002.6.13

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.6

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 T·埃克尔 A·塞德尔

[56] 参考文献

CN1203246A 1998.12.30

WO99/36474A1 1999.7.22

WO00/00541A1 2000.1.6

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 马崇德

权利要求书 5 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

阻燃性聚碳酸酯共混物

[57] 摘要

本发明涉及一种组合物，它包含 A) 芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯，B) 冲击改性剂，C) 任选的热塑性均聚物和/或共聚物，和 D) 由磷化合物(D.1) 和不同于 D.1 的磷-氧化合物或磷-硫化合物(D.2) 的组合或者 D.1 和 D.2 的反应产物。

1. 一种组合物，所述组合物包含

A) 芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯，

B) 冲击改性剂，

C) 非必要的热塑性均聚物和/或共聚物，

D) 下述成分的组合

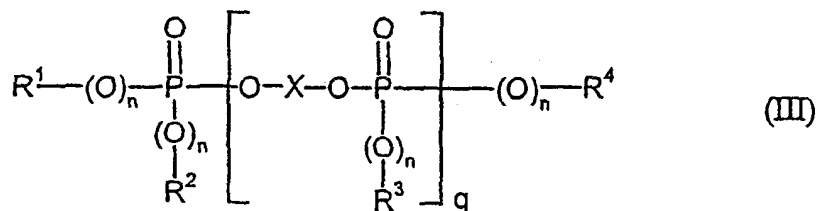
D.1 磷化合物，和

D.2 不同于 D.1 的磷的氧化物或不同于 D.1 的磷的硫化物或者 D.1 和 D.2 的反应产物。

2. 按照权利要求 1 的组合物，其中组分 D 的量为：相对于总组合物重量份的总和为 100 计，0.1 - 30 重量份。

3. 按照权利要求 1 或 2 的组合物，其中 D.1 选自单体的和低聚的磷酸酯和膦酸酯、膦酸酯胺类和偶磷氮类和/或它们的混合物。

4. 按照权利要求 1 或 2 的组合物，其中包含通式(III)的磷化合物作为组分 D.1



其中

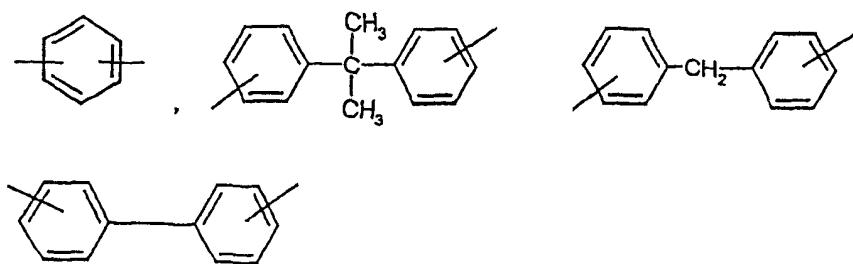
R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立为非必要地卤代的 $C_1 - C_8$ -烷基，各自非必要地被烷基和/或卤素取代的 $C_5 - C_6$ -环烷基、 $C_6 - C_{20}$ -芳基或 $C_7 - C_{12}$ -芳烷基，

n 各自独立为 0 或 1

q 为 0 - 30，和

X 为具有 6 - 30 个 C 原子的单环或多环芳基或具有 2 - 30 个 C 原子的直链或支链的脂族基团，其非必要地被 OH 取代并且包含至多 8 个醚键。

5. 按照权利要求 4 的组合物，其中式(III)中的 X 表示

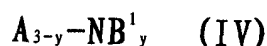


或其氯代的或溴代的衍生物。

6. 按照权利要求 4 的组合物, 其中包含单磷酸酯、低聚磷酸酯或者单磷酸酯和低聚磷酸酯的混合物作为组分 D. 1。

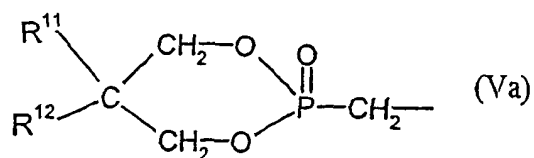
7. 按照权利要求 1 的组合物, 其中包含选自下述的至少一种化合物作为组分 D. 1

式 (IV) 的膦酸酯胺

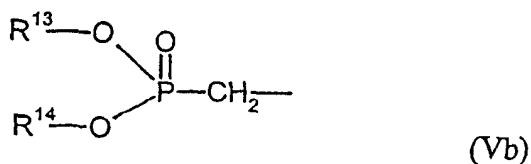


其中

A 表示式 (Va)



或 (Vb)



的基团,

R^{11} 和 R^{12} 各自独立表示未被取代的或被取代的 C_1-C_{10} -烷基或表示未被取代的或被取代的 C_6-C_{10} -芳基,

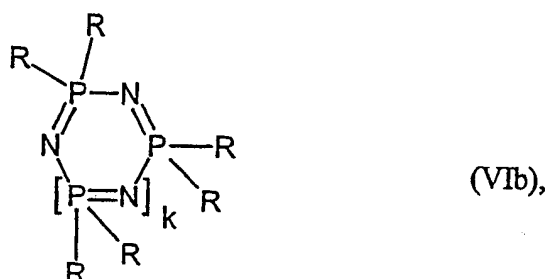
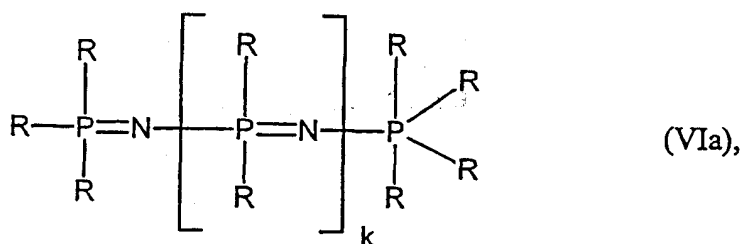
R^{13} 和 R^{14} 各自独立表示未被取代的或被取代的 C_1-C_{10} -烷基或未被取代的或被取代的 C_6-C_{10} -芳基, 或者

R^{13} 和 R^{14} 一起表示未被取代的或被取代的 C_3-C_{10} -亚烷基,

y 表示 0、1 或 2，和

B¹ 独立表示氢、非必要地被卤素取代的 C₂-C₈-烷基、未被取代的或被取代的 C₆-C₁₀-芳基；

式 (VIa) 和 (VIb) 的偶磷氮化合物



其中

R 各自相同或不同并且表示氨基、各自非必要地被卤素取代的 C₁-C₈-烷基、或 C₁-C₈-烷氧基、各自非必要地被烷基和/或卤素取代的 C₅-C₆-环烷基、C₆-C₂₀-芳基、C₆-C₂₀-芳氧基、或 C₇-C₁₂-芳烷基，k 表示 0 或 1 - 15 的数。

8. 按照权利要求 1 或 2 的组合物，其中包含五氧化二磷作为组分 D.2。

9. 按照权利要求 1 或 2 的组合物，含有防滴剂。

10. 按照权利要求 1 或 2 的组合物，其中包含 B)

B.1 5 - 95 重量% 的至少一种乙烯基单体接枝于

B.2 95 - 5 重量% 的一种或多种具有玻璃化转变温度 < 10℃ 的接枝基质上的接枝聚合物作为冲击改性剂。

11. 按照权利要求 10 的组合物，其中单体 B.1 是由下列制得的混合物：

B.1.1. 50 - 99 重量份乙烯基芳族化合物、环上被取代的乙烯

基芳族化合物或甲基丙烯酸-C₁-C₄-烷基酯或者它们的混合物，和

B.1.2 1 - 50 重量份乙烯基氰化物、(甲基)丙烯酸-C₁-C₄-烷基酯或不饱和羧酸的酐或不饱和羧酸的酰亚胺或者它们的混合物。

12. 按照权利要求 11 的组合物，其中单体 B1.1 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，并且单体 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。

13. 按照权利要求 12 的组合物，其中 B.1.1 是苯乙烯和 B.1.2 是丙烯腈。

14. 按照权利要求 10 的组合物，其中的接枝基质 B.2 选自二烯橡胶、EPM-橡胶、EPDM-橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅氧烷橡胶、氯丁二烯橡胶或乙烯/乙酸乙烯酯橡胶或者它们的混合物。

15. 按照权利要求 14 的组合物，其中的接枝基质 B.2 选自二烯橡胶、二烯橡胶与其它可共聚单体的共聚物或这些橡胶的混合物，条件是组分 B.2 的玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 。

16. 按照权利要求 1 或 2 的组合物，其中组分 C 选自一种或多种热塑性乙烯基聚合物 C.1、聚对苯二甲酸亚烷基酯 C.2 或者它们的混合物。

17. 按照权利要求 9 的组合物，其中所述防滴剂是氟代聚烯烃。

18. 权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物，它们包含

A) 40 - 99 重量份的芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯，

B) 0.5 - 60 重量份

B.1) 5 - 95 重量%的一种或多种乙烯基单体接枝于

B.2) 95 - 5 重量%的一种或多种玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 的接枝基质上得到的接枝聚合物，

C) 0 - 45 重量份的至少一种热塑性聚合物，选自乙烯基聚合物和聚对苯二甲酸亚烷基酯，

D) 0.1 - 30 重量份

D.1) 有机磷化合物，和

D.2) 磷的氧化物或磷的硫化物的组合，以及

E) 0 - 5 重量份的防滴剂，

其中组分 A-E 的重量份之和为 100。

19. 按照权利要求 1 - 18 之一的组合物用于制备模制件、膜材或板材的用途。

20. 由权利要求 1 - 18 之一的组合物制备的模制件、膜材或板材。

阻燃性聚碳酸酯共混物

本发明涉及由有机磷化合物和无机磷-氧化合物或磷-硫化合物组合提供改进冲击性能的聚碳酸酯共混物，该共混物具有突出的阻燃性能和(对介质，例如溶解或油脂)改进的应力开裂行为。

EP-A 0 640 655 公开了由芳族聚碳酸酯、含苯乙烯的共聚物和接枝聚合物组成的模塑组合物，其可用单体的和/或低聚的有机磷化合物赋予阻燃性。

EP-A 0 363 608 公开了由芳族聚碳酸酯、含苯乙烯的共聚物或接枝共聚物和低聚的有机磷酸酯作为阻燃剂组成的阻燃性聚合物混合物。

US-P 5 061 745 公开了由芳族聚碳酸酯、ABS 接枝聚合物和/或含苯乙烯的共聚物和有机单磷酸酯作为阻燃添加剂组成的聚合物共混物。

其中没有公开有机磷化合物和无机磷-氧化合物或磷-硫化合物的组合。所有提到的申请的共同点是，为了达到具有很短的再燃烧时间(Nachbrennzeiten)的优良的阻燃性，必须应用大量的磷酸酯，它对相应模组合物的应力开裂行为产生负面影响。对具有突出的阻燃性和很好的应力开裂行为的性能组合的需求尤其符合对壁厚越来越薄的模制件的需求。

本发明的目的是提供具有改进的阻燃性能和在与介质，例如油脂、油或溶剂接触时具有改进的应力开裂行为的聚碳酸酯组合物。这些性能谱是在数字技术领域应用，例如用于显示器、打印机、复印机、便携式电脑(Notebooks)等的壳体所尤其需要的。

现已发现，含有有机磷化合物和无机磷-氧化合物作为阻燃剂组合的聚碳酸酯组合物具有希望的性能。

因此，本发明涉及组合物，所述组合物含有

- A) 芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯，
- B) 冲击改性剂，
- C) 任选的热塑性均聚物和/或共聚物，
- D) 下述成分的组合

D.1 磷化合物, 和

D.2 不同于 D.1 的磷-氧化合物或磷-硫化合物或者 D.1 和 D.2 的反应产物。

组分 D 的含量优选为 0.1 - 30 重量份(相对于总组合物)。优选组分 D.2 含有磷-氧化合物。

本发明优选涉及共混物, 它们含有

A) 40 - 99, 优选 60 - 98.5 重量份的芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,

B) 0.5 - 60, 优选 1 - 40, 尤其是 2 - 25 重量份的下述的接枝聚合物

B.1) 5 - 95, 优选 30 - 80 重量%的一种或多种乙烯基单体接枝到

B.2) 95 - 5, 优选 20 - 70 重量%的一种或多种具有玻璃转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$, 优选 $<0^{\circ}\text{C}$, 尤其优选 $<-20^{\circ}\text{C}$ 的接枝基质上,

C) 0 - 45, 优选 0 - 30, 尤其优选 2 - 25 重量份的至少一种选自乙烯基(共)聚合物和聚对苯二甲酸亚烷基酯的热塑性聚合物,

D) 0.1 - 30 重量份, 优选 1 - 25 重量份, 尤其优选 2 - 20 重量份的下述组合

D.1) 有机磷化合物, 和

D.2) 磷-氧化合物或磷-硫化合物, 以及

E) 0 - 5, 优选 0.1 - 3, 尤其优选 0.1 - 1 重量份, 特别是 0.1 - 0.5 重量份的氟代聚烯烃,

其中组分 A-E 的重量份的总和为 100。

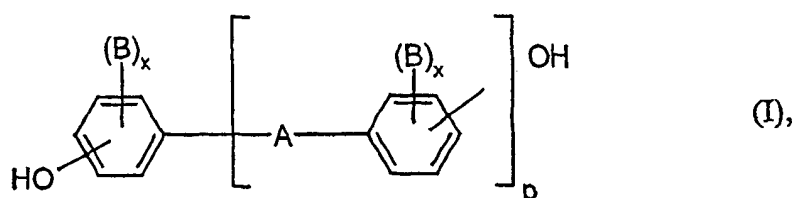
组分 A

按组分 A 适于本发明的芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯是文献已知的或可按文献已知的方法制备(对于芳族聚碳酸酯的制备参见例如 Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 以及 DE-A 1 495 626、DE-A 2 232 877、DE-A 2 703 376、DE-A 2 714 544、DE-A 3 000 610、DE-A 3 832 396; 对于芳族聚酯碳酸酯的制备参见例如 DE-A 3 077 934)。

芳族聚碳酸酯的制备例如通过二酚与碳酰卤, 优选光气和/或与芳族二酰二卤, 优选苯二甲酰二卤按相界面方法进行反应, 任选应用链

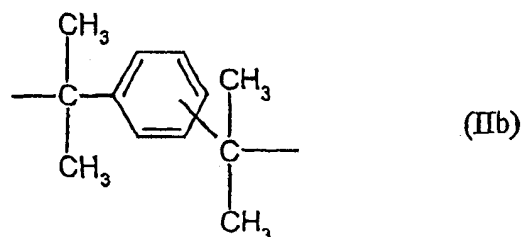
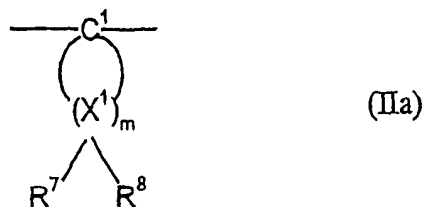
终止剂，例如单酚和任选应用三官能或多于三官能的支化剂，例如三元酚或四元酚。

用于制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选式(I)的
二酚



其中

A 表示一单键、C₁-C₅-亚烷基、C₂-C₅-烷叉基(Alkyliden)、C₅-C₆-环烷叉基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆-C₁₂-亚芳基, 其它任选含杂原子的芳环可与所述 C₆-C₁₂-亚芳基稠合, 或表示式(IIa)或(IIb)的基团



其中

B 各为 C₁-C₁₂-烷基, 优选甲基、卤素, 优选氯和/或溴,

x 各自独立分别为 0、1 或 2,

p 为 1 或 0, 和

R^7 和 R^8 对于每一个 X^1 可单独选择, 各自独立为氢或 C_1-C_6 -烷基, 优选氢、甲基或乙基,

X^1 为碳, 和

m 为一个 4 - 7 的整数, 优选 4 或 5, 条件是, 在至少一个原子 X^1 上 R^7 和 R^8 同时为烷基。

优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基联苯酚、双-(羟基苯基)- C_1-C_5 -烷烃、双-(羟基苯基)- C_5-C_6 -环烷烃、双-(羟基苯基)-醚、双-(羟基苯基)-亚砷、双-(羟基苯基)-酮、双-(羟基苯基)-砷和 α, α -双-(羟基苯基)-二异丙基苯及其环上溴代和/或氯代的衍生物。

特别优选的二酚是 4, 4'-二羟基联苯、双酚-A、2, 4-二(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1, 1-二-(4-羟基苯基)-环己烷、1, 1-二-(4-羟基苯基)-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-砷及其二-和四-溴代或氯代衍生物, 例如 2, 2-二-(3-氯-4-羟基苯基)-丙烷、2, 2-二-(3, 5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷或 2, 2-二-(3, 5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷。

尤其优选的是 2, 2-二-(4-羟基苯基)-丙烷 (双酚-A)。

可单独应用这些二酚或任意的混合物。

这些二酚是文献已知的或可按文献已知的方法得到。

用于制备热塑性的芳族聚碳酸酯的合适的链终止剂是例如苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚或 2, 4, 6-三溴苯酚, 以及长链的烷基苯酚类, 如按 DE-A 2 842 005 的 4-(1, 3-四甲基丁基)-苯酚或在烷基取代基中总共具有 8 - 20 个 C-原子的单烷基苯酚或二烷基苯酚, 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。所用链终止剂的量一般为 0.5 摩尔%-10 摩尔%, 基于在各种情况下所用二酚的摩尔总数计。

热塑性的芳族聚碳酸酯的平均重均分子量(M_w , 例如通过超离心或光散射测得的)为 10000-200000, 优选 20000-80000。

热塑性的芳族聚碳酸酯可按已知方式支化, 并且优选通过加入基于所用二酚的摩尔总量的 0.05 - 2.0 摩尔%的具有三官能或多于三官能的化合物, 例如具有三个或多个酚基团的那些。

合适的是均聚碳酸酯和共聚碳酸酯。为了制备按组分 A 的适于本发明的共聚碳酸酯也可应用 1 - 25 重量%, 优选 2.5 - 25 重量% (基于所用二酚的总量)的具有羟基-芳氧基端基的聚二有机硅氧烷。这是

已知的 (参见例如 US-A 3 419 634) 或可按文献已知的方法制备。含聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备例如描述于 DE-A 3 334 782 中。

除双酚-A-均聚碳酸酯外, 优选的聚碳酸酯是双酚-A 与至多 15 摩尔% (基于二酚的总摩尔数) 作为优选或特别优选提到的其它的二酚, 尤其是 2, 2-二-(3, 5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷, 的共聚碳酸酯。

用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二酰二卤优选间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯基醚-4, 4'-二甲酸和萘-2, 6-二甲酸的二酰二氯。

特别优选间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酰二氯以 1 : 20 - 20 : 1 比例的混合物。

此外, 在制备聚酯碳酸酯中同时使用碳酰卤, 优选光气作为双功能酸衍生物。

作为用于制备芳族聚酯碳酸酯的合适的链终止剂, 除了已经提到的单酚外, 还有它们的氯甲酸酯以及芳族单羧酸的酰氯, 其可任选被 C_1 - C_{22} -烷基或被卤素原子取代, 以及脂族 C_2 - C_{22} -单酰氯。

链终止剂的用量在每一种情况下为 0.1 - 10 摩尔%, 在酚类链终止剂的情况下基于二酚的摩尔数, 在单酰氯链终止剂的情况下基于二酰二氯的摩尔数。

所述芳族聚酯碳酸酯也可包含聚入其中的芳族羟基羧酸。

所述芳族聚酯碳酸酯既可以是直链的, 也可以是按已知方式支化的 (对此同样参见 DE-A 2 940 024 和 DE-A 3 007 934)。

作为支化剂可应用例如三-或更多官能的酰氯, 如 1, 3, 5-苯三酰氯、氰尿酸三酰氯、3, 3'-, 4, 4'-二苯酮四酰氯、1, 4, 5, 8-萘四酰氯或 1, 2, 4, 5-苯四酰氯, 其量为 0.01 - 1.0 摩尔% (基于所用二酰二氯计), 或三-或更多官能的酚类, 例如间苯三酚、4, 6-二甲基-2, 4, 6-三-(4-羟基苯基)-庚烯-2、4, 4-二甲基-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, 2-二[4, 4-二(4-羟基苯基)-环己基]-丙烷、2, 4-二(4-羟基苯基-异丙基)-苯酚、四-(4-羟基苯基)-甲烷、2, 6-二(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、四-(4-[4-羟基苯基-异丙基]-苯氧基)-甲烷、1, 4-二[4, 4'-二羟基三-苯基]-甲基]-苯, 其量为 0.01 - 1.0 摩尔% (基于所用二酚)。酚类支化剂可与二酚一起加入, 酰氯支化剂可与二酰氯

一起加入。

在热塑性的芳族聚酯碳酸酯中碳酸酯结构单元的含量可任意改变，优选碳酸酯基的含量为至多 100 摩尔%，尤其是至多 80 摩尔%，特别优选至多 50 摩尔%，基于酯基和碳酸酯基的总量计。芳族聚酯碳酸酯的酯部分和碳酸酯部分既可以嵌段，也可以随机的形式存在于缩聚物中。

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 1.22-1.3(用 0.5 g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯的 100 ml 二氯甲烷溶液于 25℃测定)。

所述热塑性的芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可单独应用或以相互任意比例的混合物的形式应用。

组分 B

组分 B 包括一种或多种由

- B.1 5 - 95，优选 30 - 80 重量%的至少一种乙烯基单体接枝于
 B.2 95 - 5，优选 70 - 20 重量%具有玻璃化温度 $<10^{\circ}\text{C}$ ，优选 $<0^{\circ}\text{C}$ ，特别优选 $<-20^{\circ}\text{C}$ 的一种或多种接枝基质上制得的接枝聚合物。

所述接枝基质 B.2 一般平均粒径(d_{50} 值)为 0.05 - 5 μm ，优选 0.10 - 0.5 μm ，特别优选 0.20 - 0.4 μm 。

单体 B.1 优选是由下列制得的混合物

- B.1.1 50 - 99 重量份乙烯基芳族化合物和/或环上取代的乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯)和/或甲基丙烯酸-(C_1 - C_8)-烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯)和
 B.1.2 1 - 50 重量份乙烯基氰化物(不饱和腈，例如丙烯腈和甲基丙烯腈)和/或(甲基)丙烯酸(C_1 - C_8)-烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和/或不饱和羧酸衍生物(例如酞和酞亚胺)(例如马来酸酞和/或 N-苯基-马来酞亚胺)。

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，优选的单体 B.1.2 选自单体丙烯腈、马来酸酞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 为苯乙烯和 B.1.2 为丙烯腈。

对于接枝聚合物 B 合适的接枝基质 B. 2 是例如二烯橡胶、EP (D) M-橡胶, 即基于乙烯/丙烯的那些橡胶, 以及丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅氧烷橡胶、氯丁二烯和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶。

优选的接枝基质 B. 2 是二烯橡胶 (例如基于丁二烯、异戊二烯等) 或二烯橡胶的混合物或二烯橡胶的共聚物或它们与其它可共聚单体的混合物 (例如按照 B. 1. 1 和 B. 1. 2), 条件是, 组分 B. 2 的玻璃化转变温度 $< 1^{\circ}\text{C}$, 优选 $< 0^{\circ}\text{C}$; 特别优选 $< -10^{\circ}\text{C}$ 。

特别优选纯的聚丁二烯橡胶。

特别优选的聚合物 B 是例如 ABS-聚合物 (乳液-、本体-和悬浮液-ABS), 如在例如 DE-A 2 035 390 (=US-A 3 644 574) 或在 DE-A 2 248 242 (=GB-A 1 409 275) 或在 Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 第 19 卷 (1980), 第 280 页起描述的那些。接枝基质 B. 2 的凝胶含量至少为 30 重量%, 优选至少 40 重量% (在甲苯中测定)。

接枝共聚物 B 通过自由基聚合, 例如通过乳液-、悬浮液-、溶液-和本体聚合, 优选通过乳液聚合制备。

按 US-A 4 937 285 由有机氢过氧化物和抗坏血酸组成的引发剂体系通过氧化还原引发制备的那些 ABS-聚合物也是特别合适的接枝橡胶。

由于众所周知在接枝聚合反应中, 接枝单体不一定完全接枝到接枝基质上, 按照本发明的接枝聚合物 B 只应理解为在接枝基质存在下通过接枝单体的接枝聚合得到的那些产物。

按聚合物 B 的 B. 2 合适的丙烯酸酯橡胶优选是丙烯酸烷基酯任选与至多 40 重量% (基于 B. 2) 的其它可聚合的烯属不饱和单体的聚合物。属于优选的可聚合的丙烯酸酯是 C_1 - 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, 如丙烯酸氯乙基酯以及这些单体的混合物。

为了交联可共聚具有多于一个可聚合双键的单体。交联单体的优选实例是具有 3 - 8 个 C 原子的不饱和单羧酸与具有 3 - 12 个 C 原子的不饱和一元醇或与具有 2 - 4 个 OH 基和 2 - 20 个 C 原子的饱和多元醇的酯, 例如二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙基酯; 具有多个不饱和度的杂环化合物, 例如三乙烯基-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; 以及三烯丙基磷酸酯和邻苯

二甲酸二烯丙基酯。

优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙基酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯和具有至少 3 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的单体三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基异氰尿酸酯、三丙烯酰六氢-s-三嗪、三烯丙基苯。交联单体的量优选为 0.02 - 5, 尤其是 0.05 - 2 重量%, 基于接枝基质 B.2 计。

在具有至少 3 个烯属不饱和基团的环状的交联单体的情况下, 有利的是应将其量限制在小于接枝基质 B.2 的 1 重量%。

除丙烯酸酯外可任选用于制备接枝基质 B.2 的优选的“其它”可聚合的烯属不饱和单体是例如丙烯腈、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、丁二烯。优选作为接枝基质 B.2 的丙烯酸酯橡胶是具有凝胶含量至少 60 重量%的乳液聚合物。

其它合适的按照 B.2 的接枝基质是具有接枝活性点的硅氧烷橡胶, 例如在 DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 和 DE-A 3 631 539 中所述的那些。

接枝基质 B.2 的凝胶含量在 25°C 于合适的的溶剂中测定 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

平均粒径 d_{50} 是一直径, 高于和低于该直径各为 50 重量%的颗粒。该直径可经超离心测定法 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) 测得。

组分 C

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

合适的乙烯基 (共) 聚合物 C.1 是至少一种选自乙烯基芳族化合物、乙烯基氰化物 (不饱和腈)、(甲基)丙烯酸- (C_1-C_8) -烷基酯、不饱和羧酸以及不饱和羧酸衍生物 (如酐和酰亚胺) 的单体的聚合物。尤其适合的 (共) 聚合物是由下列制得的共聚物

C.1.1 50-99, 优选 60-80 重量份的乙烯基芳族化合物和/或环上被取代的乙烯基芳族化合物, 例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对

甲基苯乙烯、对氯苯乙烯)和/或甲基丙烯酸-(C₁-C₈)-烷基酯,例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯),和

C.1.2 1-50,优选20-40重量份的乙烯基氰化物(不饱和腈),例如丙烯腈和甲基丙烯腈和/或(甲基)丙烯酸-(C₁-C₈)-烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和/或不饱和羧酸(例如马来酸)和/或不饱和羧酸的衍生物(例如并且优选酞和酞亚胺)(例如马来酸酞和N-苯基马来酞亚胺)。

所述(共)聚合物C.1是类树脂的、热塑性和不含橡胶的。

特别优选由C.1.1苯乙烯和C.1.2丙烯腈的共聚物。

C.1的(共)聚合物是已知的并可通过自由基聚合,尤其是通过乳液聚合、悬浮液聚合、溶液聚合或本体聚合制备。所述(共)聚合物优选具有分子量 $\overline{M}_w$ (重均,通过光散射或沉降分析得到)为15,000-200,000。

组分C.2的聚对苯二甲酸亚烷基酯是芳族二羧酸或其反应性衍生物,如二甲基酯或酞,和脂族、环脂族或芳脂族二醇的反应产物以及这些反应产物的混合物。

优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯包含至少80重量%,优选至少90重量%的对苯二甲酸残基,基于二羧酸组分计,和至少80重量%,优选至少90摩尔%的乙二醇和/或1,4-丁二醇残基,基于二醇组分计。

除了对苯二甲酸残基外,优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯还可包含至多20摩尔%,优选至多10摩尔%的具有8-14个C原子的其它芳族或环脂族二羧酸或具有4-12个C原子的脂族二羧酸的残基,如邻苯二甲酸残基、间苯二甲酸残基、萘-2,6-二甲酸残基、4,4'-联苯二甲酸残基、琥珀酸残基、己二酸残基、癸二酸残基、壬二酸残基和环己烷二乙酸残基。

除了乙二醇或1,4-丁二醇残基外,优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可包含至多20摩尔%,优选至多10摩尔%具有3-12个C原子的其它脂族二醇,或具有6-21个C原子的环脂族二醇,例如下列化合物的残基:丙二醇-1,3、2-乙基丙二醇-1,3、新戊二醇、戊二醇-1,5、己二醇-1,6、环己烷二甲醇-1,4、3-乙基戊二醇-2,4、2-甲基戊二醇-2,4、2,2,4-三甲基戊二醇-1,3、2-乙基己二醇-1,3、2,2-二乙基丙二醇-1,3、己二醇-2,5、1,4-二-(β-羟基乙氧基)-苯、2,2-二-(4-羟

基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-二-(4- β 羟基乙氧基苯基)-丙烷和 2,2-二-(4-羟基乙氧基苯基)-丙烷 (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932)。

所述聚对苯二甲酸亚烷基酯可以通过引入相对少量的三元或四元醇,或三元或四元羧酸,例如按照 DE-A 1 900 270 和 US-A 3 692 744 进行支化。优选的支化剂的实例包括均苯三酸、偏苯三酸、三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷和季戊四醇。

特别优选的是仅由对苯二甲酸和其反应性衍生物(例如其二烷基酯)和乙二醇和/或 1,4-丁二醇制备的聚对苯二甲酸亚烷基酯,或者这些聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

聚对苯二甲酸亚烷基酯混合物含有 1-50 重量%,优选 1-30 重量%的聚对苯二甲酸亚乙基酯和 50-99 重量%,优选 70-99 重量%的聚对苯二甲酸亚丁基酯。

一般地,优选应用的聚对苯二甲酸亚烷基酯的特性粘度为 0.4-1.5 dl/g,优选 0.5-1.2 dl/g,用乌氏粘度计于 25℃在苯酚/间二氯苯(重量比 1:1)中测定。

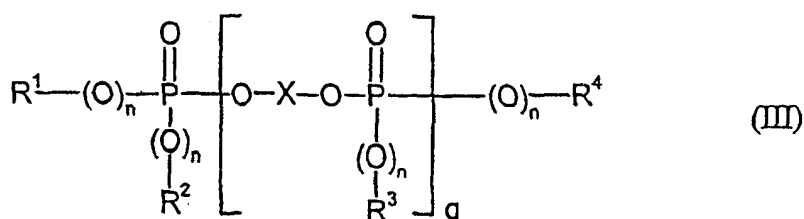
聚对苯二甲酸亚烷基酯可按已知的方法制备(参见例如 Kunststoff-Handbuch, 第 VIII 卷, 695 页起, Carl-Hanser-Verlag, München 1973)。

组分 D

组分 D 包含优选 50-98 重量%,尤其优选 70-98 重量%和尤其是 75-95 重量%的 D.1 和优选 50-2 重量%,尤其优选 30-2 重量%和尤其 25-5 重量%的 D.2(在各种情况下基于 D 计)。

按照组分 D.1 的含磷阻燃剂优选选自单体的和低聚的磷酸酯和膦酸酯、膦酸酯胺类(Phosphonatamine)和偶磷氮类(Phosphazene),对此也可应用选自这些之中的一种或多种的多个组分的混合物作为阻燃剂。在此没有特别提到的其它不含卤素的磷化合物也可单独或者与其它不含卤素的磷化合物的任意组合应用。

优选的单体的和低聚的磷酸酯和膦酸酯是通式(III)的磷化合物



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立分别为任选卤代的 $C_1 - C_8$ -烷基，各自任选被烷基，优选 $C_1 - C_4$ -烷基取代，和/或被卤素，优选氯或溴取代的 $C_5 - C_6$ -环烷基、 $C_6 - C_{20}$ -芳基或 $C_7 - C_{12}$ -芳烷基，

n 各自独立为 0 或 1

q 为 0 - 30，和

X 为具有 6 - 30 个 C 原子的单环或多环芳基或具有 2 - 30 个 C 原子的直链或支链的脂族基团，其可被 OH 取代并且可包含至多 8 个醚键。

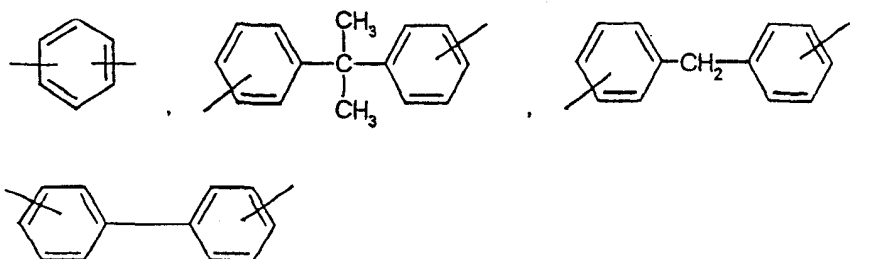
优选 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立为 $C_1 - C_4$ -烷基、苯基、萘基或苯基- $C_1 - C_4$ -烷基。芳族基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 本身可被卤素和/或烷基，优选被氯、溴和/或 $C_1 - C_4$ -烷基取代。特别优选的芳基是甲苯基、苯基、二甲苯基(Xylenyl)、丙基苯基或丁基苯基以及它们相应的溴代和氯代的衍生物。

式(III)中的 X 优选表示具有 6 - 30 个 C 原子的单环或多环芳基。这些芳基优选源于式(I)的二酚。

式(III)中的 n 相互独立为 0 或 1，优选 n 为 1。

q 表示 0 - 30 的值。如果应用式(III)的各种不同的组分的混合物，所用的混合物优选具有数均 q 值为 0.3 - 20，尤其优选 0.5 - 10，特别是 0.5 - 6。

X 特别优选表示



或其氯代或溴代的衍生物，特别是，X 源于间苯二酚、氢醌、双酚 A 或联苯基酚。特别优选 X 源于双酚 A。

应用源于双酚 A 的式 (III) 的低聚磷酸酯是特别有利的，因为掺入所述磷化合物的组合物在注模加工期间具有特别高的耐应力断裂性能和耐水解性能以及特别低的结壳 (Belagsbildung) 倾向。此外，用这种阻燃剂可以获得特别高的耐热变形性。

作为本发明的组分 D.1 可以应用单磷酸酯 ($q=0$)、低聚磷酸酯 ($q=1-30$) 或者单磷酸酯和低聚磷酸酯的混合物。

式 (III) 的单磷化合物尤其是磷酸三丁酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸二苯基甲苯酯、磷酸二苯基辛基酯、磷酸二苯基-2-乙基甲苯基酯、磷酸三-(异丙基苯基)酯、卤素取代的磷酸芳基酯、甲基膦酸二甲基酯、甲基膦酸二苯基酯、苯基膦酸二乙基酯、氧化三苯基磷或氧化三甲苯基磷。

按组分 D.1 式 (III) 的磷化合物是已知的 (参见例如 EP-A 363 608、EP-A 640 655) 或可按已知的方法类似地制得 (例如 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 第 18 卷, 第 301 起, 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 12/1 卷, 第 43 页; Beilstein 第 6 卷, 第 177 页)。

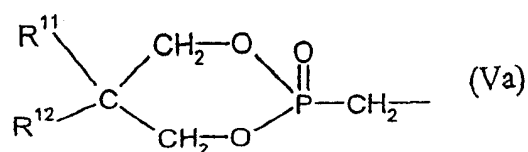
平均值 q 可通过如下测定：通过适当的方法 (气象色谱 (GC)、高压液相 (HPLC)、凝胶渗透色谱 (GPC)) 测定磷酸酯混合物的组成 (分子量分布) 并由此计算 q 的平均值。

膦酸酯胺优选是式 (IV) 化合物

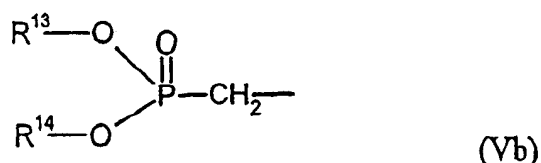


其中

A 表示式 (Va)



或 (Vb)



的基团，

R^{11} 和 R^{12} 各自独立表示未被取代的或被取代的 C_1-C_{10} -烷基或表示未被取代的或被取代的 C_6-C_{10} -芳基,

R^{13} 和 R^{14} 各自独立表示未被取代的或被取代的 C_1 - C_{10} -烷基或未被取代的或被取代的 C_6 - C_{10} -芳基, 或者

R^{13} 和 R^{14} 一起表示未被取代的或被取代的 C_3-C_{10} -亚烷基,

y 表示 0、1 或 2，和

B¹ 独立表示氢、任选被卤代的 C₂-C₈-烷基、未被取代的或被取代的 C₆-C₁₀-芳基。

B¹ 优选独立表示氢，表示乙基、正-或异丙基，其可被卤素取代、未被取代的或被 C₁-C₄-烷基和/或卤素取代的 C₆-C₁₀-芳基，尤其是苯基或萘基。

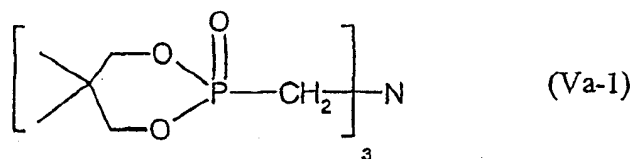
R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的烷基独立地优选表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基、戊基或己基。

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的取代的烷基独立地优选表示被卤素取代的 C_1 - C_{10} -烷基，特别是一或二取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正-、异-、仲-或叔丁基、戊基或己基。

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的 C_6-C_{10} -芳基独立地优选表示苯基、萘基或联萘基。特别是 *o*-苯基、*o*-萘基、*o*-联萘基，它们可被卤素（一般一、二或三）取代。

R^{13} 和 R^{14} 可以与它们直接相连的氧原子和所述磷原子一起形成环结构。

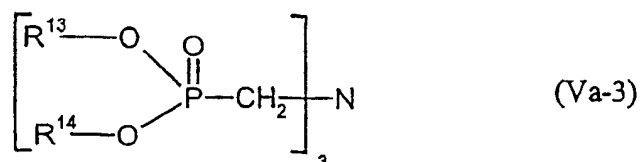
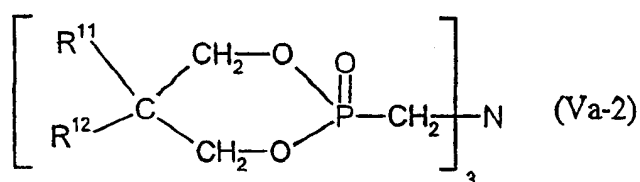
例如并优选提及式 (Va-1) 的 5, 5, 5', 5', 5'', 5''-六甲基三(1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-甲烷)氨基-2, 2', 2''-三氧化物



(Solutia Inc. 公司, St. Louis, USA 的试验产品)。

1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲胺, N-丁基-N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-基) 甲基]-5, 5-二甲基-, P, 2-二氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲胺, N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-基) 甲基]-5, 5-二甲基-N-苯基-, P, 2-二氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲胺, N, N-二丁基-5, 5-二甲基-, 2-氧化物, 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲亚胺, N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-基) 甲基]-N-乙基-5, 5-二甲基-, P, 2-二氧化物, 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲胺, N-丁基-N-[(5, 5-二氯甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-基) 甲基]-5, 5-二氯甲基-, P, 2-二氧化物, 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲胺, N-[(5, 5-二氯甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-基) 甲基]-5, 5-二氯甲基-N-苯基-, P, 2-二氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲胺, N, N-二(4-氯丁基)-5, 5-二甲基-2-氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲亚胺, N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-基) 甲烷]-N-(2-氯乙基)-5, 5-二(氯甲基)-, P, 2-二氧化物。

此外, 优选: 式 (Va-2) 或 (Va-3) 的化合物



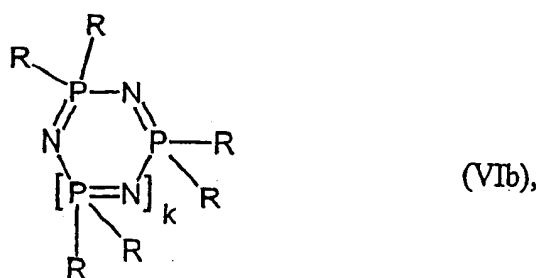
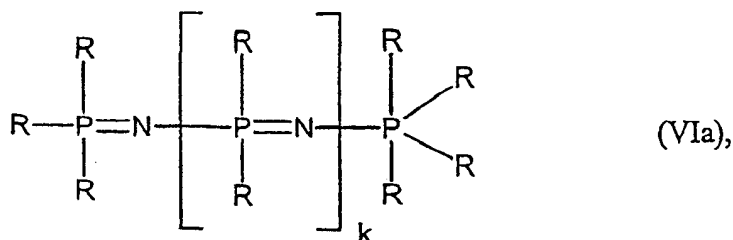
其中

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 具有上述含义。

特别优选式 (Va-2) 或 (Va-1) 的化合物。

膦酸酯胺的制备例如在 US-专利说明书 5 844 028 中所述。

偶磷氮是式 (VIa) 和 (VIb) 化合物



其中

R 各自相同或不同并且表示氨基、各自任选被卤素取代, 优选被氟取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -烷基、或 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -烷氧基、各自任选被烷基, 优选 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -烷基和/或卤素, 优选氯和/或溴取代的 $\text{C}_5 - \text{C}_6$ -环烷基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -芳基, 优选苯基或萘基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -芳氧基, 优选苯氧基, 萘氧基、或 $\text{C}_7 - \text{C}_{12}$ -芳烷基, 优选苯基- $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -烷基,

k 表示 0 或 1 - 15 的数, 优选表示 1 - 10 的数。

示例性可提及:

丙氧基偶磷氮、苯氧基偶磷氮、甲基苯氧基偶磷氮、氨基偶磷氮和氟烷基偶磷氮。

优选苯氧基偶磷氮。

所述偶磷氮类化合物可以自身或以混合物形式应用。基团 R 可以总是相同或者式 (Ia) 和 (Ib) 中的 2 个或多个基团可以不同。

偶磷氮类化合物及其制备例如描述在 EP-A 728 811、DE-A 1 961 668 和 WO 97/40092 中。

所述阻燃剂可以其自身或相互任意的混合物或者与其它阻燃剂的混合物的形式应用。

按照组分 D.2 的磷-氧化合物和磷-硫化合物优选为磷的氧化物和

磷的硫化物。尤其优选 P_2O_5 。此外合适的是磷酸铝、碱土金属磷酸盐、碱金属磷酸盐或磷酸铵。

按照组分 D.1 的含磷阻燃剂和按照组分 D.2 的磷化合物在制备聚合物混合物时可以分别或混合作为特殊配剂加入。组分 D.1 和 D.2 可以在室温下混合或者在升高的温度下混合。优选该混合物在高于 100°C ，尤其优选高于 200°C 的温度下制备。在本发明范围内这些产品也应理解为在较高温度下由组分 D.1 和组分 D.2 得到的。

组分 E

氟代聚烯烃 E 是高分子并具有高于 -30°C ，一般高于 100°C 的玻璃化转变温度，氟含量优选为 65 - 76，尤其是 70 - 76 重量%，平均粒径 d_{50} 为 0.05 - 1000，优选 0.08 - 20 μm 。一般地，所述氟代聚烯烃 F 的密度为 1.2 - 2.3 g/cm^3 。优选氟代聚烯烃 F 是聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯和四氟乙烯/六氟丙烯和乙烯/四氟乙烯共聚物。这些氟代聚烯烃是已知的（参见 Schildknecht 的 “Vinyl and Related Polymers”，John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, 第 484-494 页；Wall 的 “Fluoropolymers”，Wiley Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 第 13 卷, 1970, 第 623-654 页；“Modern Plastics Encyclopedia”，1970-1971, 第 47 卷, 第 10 A 期, 1970 年 10 月, McGraw-Hill, Inc., New York, 134 和 774 页；“Modern Plastics Encyclopedia”，1975-1976, 1975 年 10 月, 第 52 卷, 第 10 A 期, McGraw-Hill, Inc., New York, 第 27、28 和 472 页, 和 US-PS 3 671 487、3 723 373 和 3 838 092）。

它们可以按照已知方法制备，例如通过四氟乙烯在水介质中用形成自由基的催化剂，例如过氧二硫酸钠、过氧二硫酸钾或过氧二硫酸铵，在 7 - 71 kg/cm^2 的压力和 0 - 200°C ，优选 20 - 100°C 的温度下进行（具体参见，例如 US-A 2 393 967）。根据应用形式，这些材料的密度为 1.2 - 2.3 g/cm^3 和平均粒径为 0.5 - 1000 μm 。

按照本发明，优选氟代聚烯烃 E 是平均粒径为 0.05 - 20 μm ，优选 0.08 - 10 μm 和密度为 1.2 - 1.9 g/cm^3 的四氟乙烯聚合物，并且优选以四氟乙烯聚合物 F 乳液与接枝聚合物 B 的乳液的凝结混合物的形式应用。

此外，按照优选本发明优选的配剂是氟代聚烯烃 E：

E. 1) 作为与组分 A - C 至少一种的凝结混合物, 其中所述氟代聚烯烃 E 或聚烯烃混合物作为乳液与组分 A - C 至少一种的乳液混合并然后凝结。

E. 2) 作为与组分 A - C 至少一种的预混物, 其中所述氟代聚烯烃 E 作为粉末与组分 A - C 至少一种的颗粒混合并在熔融态, 一般在 208 °C - 330 °C, 在常规设备, 如内捏合器、挤出机或双螺杆挤出机中配混。

对于氟代聚烯烃 E 优选的配剂是含有接枝聚合物 B 或乙烯基(共)聚合物 C 的凝结混合物。

合适的可以粉末形式应用的氟代聚烯烃 E 是平均粒径为 100 - 1000 μm 和密度为 2.0 g/cm^3 - 2.3 g/cm^3 四氟乙烯聚合物。

为了制备 B 和 F 的凝结混合物, 首先将接枝聚合物 B 的水乳液(胶乳)与细分散的四氟乙烯聚合物 F 的乳液混合; 合适的四氟乙烯聚合物乳液一般具有 30 - 70 重量%, 尤其 50 - 60 重量%, 优选 30 - 35 重量%的固体含量。

在组分 B 的描述中所给出的量可以包括用于接枝聚合物和氟代聚烯烃的凝结混合物的接枝聚合物的量。

在乳液混合物中, 接枝聚合物 B 与四氟乙烯聚合物 F 的重量比为 95:5 - 60:40。然后将所述乳液混合物按已知方法凝结, 例如通过喷雾干燥、冷冻干燥或者通过加入无机或有机盐、酸、碱或者与水可混溶的有机溶剂, 例如醇类、酮类凝结, 优选在 20 - 150 °C, 尤其是 50 - 100 °C 下进行。若需要可在 50 - 200 °C, 优选 70 - 100 °C 温度下干燥。

合适的四氟乙烯聚合物乳液是可商购的产品, 例如 DuPont 公司作为 Teflon[®] 30 N 提供的。

按照本发明的模塑组合物可含有至少一种常规添加剂, 例如润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂以及染料和颜料。

按照本发明的含有组分 A - E 和任选其它已知添加剂, 例如稳定剂、染料、颜料、润滑剂和脱模剂、成核剂以及抗静电剂的共混物可如下所述制备: 按已知方法混合各组分, 在 200 °C - 300 °C 温度下、在常规设备中, 如内捏合器、挤出机和双螺杆挤出机中熔融配混和熔融挤出, 其中组分 F 优选以上述凝结混合物的形式应用。

各种组分的混合可以按已知方法，或者连续，或者同时进行，并且既可以在约 20℃ (室温)也可以在较高温度下进行。

因此，本发明还涉及制备所述模塑组合物的方法。

由于其突出的阻燃性和应力开裂行为以及其良好的机械性能，本发明的共混物适合于制备各种类型的模制体，特别是对应力开裂行为，如在接触油、脂肪或有机溶剂时的应力开裂行为有较高要求的那些。

本发明的共混物可用于制备各种类型的模制体，尤其是所述模制体可通过注塑制备。可制备的模制体的实例是：各种类型的壳体部件，例如用于家用设备，例如榨汁机、咖啡机、混合器，用于办公设备，例如显示器、打印机、复印机，或用于建筑领域的盖板和用于汽车领域的部件。此外，它们可用于电子工程领域，因为它们具有很好的电性能。

此外，本发明的模塑组合物可用于例如制备下列模制体或模制件：用于轨道交通工具的内部构件、轮毂盖、带有小变压器的电器的壳体、用于信息处理和传播的设备的壳体、用于医学目的的壳体和外罩、按摩设备 (Massagegeräte) 及其壳体、儿童玩具、平面墙体、用于安全设备的壳体、后阻流板 (Heckspoiler)、隔热运输容器、用于笼养或照料小动物的笼子、用于卫生设备和浴用设备的模制件、用于通风设备通气孔的栅板、用于园艺和工具棚的模制件、用于园艺设备的壳体。

其它可能的应用是

用于文档处理 (Dateitechnik) 设备：通讯设备，例如电话机和传真机、电脑、打印机、扫描仪、绘图仪、显示器、键盘、打字机、录音机等，用于电器：电源设备、充电器、用于电脑和娱乐电子设备的小变压器、低压变压器等，

用于园艺设备：园艺家具、割草机壳体、用于园艺灌溉的管子和壳体、园艺棚、树叶收集器、粉碎机、切草机 (Häcksler)、喷雾设备等，家具领域：工作台、家具薄板制品、百叶窗组件、办公家具、桌子、椅子、扶手椅、碗柜、架子、门组件、窗组件、床抽屉等，

用于体育设备/玩具：玩具车、支撑面、脚踏子、体育设备、自行车、乒乓球台、家用训练器材、高尔夫球箱、滑雪板、船的外部部件、野营物品、沙滩椅等，

室内/室外建筑领域：房屋覆盖层、侧面边条、管道、电缆、百叶窗组

件、信箱、灯壳、屋顶瓦、地板、分隔墙、电缆管道、地板边条、插座等，

用于汽车/有轨交通工具领域：墙和顶板、座位外壳、座位、长椅、桌子、行李架、轮毂盖、后阻流板、档泥板、后挡板、发动机罩、侧面部件等。

另一种加工类型是通过热加工先前制备的板材或膜材制备模制体。

因此，本发明还涉及按照本发明的模塑组合物用于制备各种类型的模制体，优选上述那些模制体的用途，以及由本发明的模塑组合物制得的模制体。

实施例

组分 A

基于双苯酚 A 的线性聚碳酸酯，其相对溶液粘度为 1.252，以 CH_2Cl_2 作溶剂在 25℃ 和浓度为 0.5 g/100 ml 下测得。

组分 B

40 重量份比例为 72:28 的苯乙烯和丙烯腈的共聚物通过乳液聚合接枝到 60 重量份颗粒状交联的聚丁二烯橡胶 (平均粒径 $d_{50}=0.40\ \mu\text{m}$) 上制备的接枝聚合物。

组分 C

苯乙烯/丙烯腈的重量比为 72:28 的苯乙烯/丙烯腈共聚物并且特性粘度为 0.55 dl/g (在二甲基甲酰胺中于 20℃ 测得)。

组分 D

D.1.1 磷酸三苯酯, Disflamoll TP[®], 供应商 Bayer AG Leverkusen, 德国。

D.1.2 间亚苯基-二(二-苯基磷酸酯), Fyrolflex[®], 供应商 AKZO, Nobel Chemicals GmbH, 52349 Düren, 德国。

D.2 市售 P_2O_5 , 供应商 Riedel-de Haen, 德国。

Da) 由 D1.1 和 D.2 组成的混合物

制备：在氮气氛、60℃下将磷酸三苯酯熔化，然后加入五氧化二磷。将该混合物剧烈搅拌10分钟，加热到270℃并在该温度下保持120分钟。反应后，将产物冷却，在该过程中形成针状晶体。

在Da)中磷酸三苯酯： P_2O_5 的比例为90:10。

Db) 如同Da)制备，但在270℃只加热30分钟

在Db)中磷酸三苯酯： P_2O_5 的比例为75:25。Db)为粘稠液体。

组分 E

四氟乙烯聚合物作为由按照组分B的SAN接枝聚合物的水乳液和四氟乙烯聚合物的水乳液制得的凝结混合物。在该混合物中接枝聚合物B与四氟乙烯聚合物E的重量比为90重量%:10重量%。所述四氟乙烯聚合物乳液的固体含量为60重量%，平均粒径为0.05 - 0.5 μm 。所述接枝聚合物乳液的固体含量为34重量%和平均胶乳粒径为0.4 μm 。

E 的制备

将四氟乙烯聚合物的乳液(Teflon 30 N, 由DuPont公司提供)与接枝聚合物B的乳液混合，并用基于聚合物固体物1.8重量%的酚类抗氧化剂稳定化。在85 - 95℃下用 $MgSO_4$ (泻盐)和乙酸的水溶液在pH 4 - 5下凝结，过滤并洗涤至实际不含电解质，然后通过离心除去大部分水，在100℃下干燥得到粉末。然后将该粉末与其它组分在前述的设备中配混。

本发明模塑组合物的制备和测试

在一个3升的内捏合器中制备所述组分的混合物。在Arburg 270 E型注模机上于260℃制备模制品。

Vicat B耐热性按照DIN 53 460 (ISO 306)在80×10×4 mm的测量棒上进行。

应力开裂行为(ESC行为)在80×10×4 mm(在260℃的加工温度下制备)测定。60体积%的甲苯和40体积%的异丙醇的混合物用作测试介质。将测试样品通过圆弧模板进行预膨胀(预拉伸用%表示)并在室温下放置在测试介质中。应力开裂行为通过依赖于预伸长 ϵ)和暴露于介质中的时间的裂缝形成或断裂进行评价。

样品的燃烧行为按照 UL-Subj. 94 V 用在注模机上于 260℃ 制备的 127×12.7×1.6 mm 的测试棒测定。

UL94 V-0 等级包括下述的材料性能，这些性能是按照 UL 94 V 的说明测定的。

在这一类型的模塑组合物中不包括每次用测试火焰点燃之后燃烧时间大于 10 秒的样品；在对每一样品进行两次点燃的情况下，它们的总燃烧时间不超过 50 秒；它们中的样品无一被完全燃烧到固定样品的架子的上端；它们不包括任何其燃烧着的液滴或颗粒能引燃位于它下面的棉花的样品；它们也不包括在除去测试火焰后发光超过 30 秒的样品。

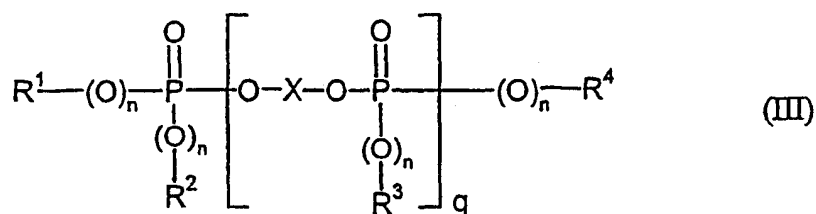
其它的 UL 94 等级指这样的样品，其阻燃性较差或者其自熄灭性较差，因为它们产生燃烧着的液滴或颗粒。这些等级被定为 UL 94 V-1 和 V-2。N. B. 表示未通过测试并且这一类型的样品的再燃烧时间≥30 秒钟。

表：模塑组合物及其性能

	1 (对照)	2	3	4	5	6 (对照)	7	8
组分[重量份]								
A	68.4	68.4	68.4	68.4	68.4	83.0	83.0	83.0
B	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	4.0	4.0	4.0
C	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	1.1	2.2	2.2
D.1.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	-	-	-
D.1.2	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	6.6	-	-
D2	-	0.25	0.5	0.75	1.0	-		
Da							6.6	
Db								6.6
E	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	3.6	3.6	3.6
脱模剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
性能								
Vicat B120 (°C)	97	97	97	97	97	108	109	116
总的继续燃烧 时间UL 94 V 1.6 mm (sec)	32	25	22	19	11	65	36	60
ESC 行为								
断裂 ϵ_x (%)	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	2.4%	0.8%	1.0%	1.4%
时间(min)	2:24	3:37	5:00	5:00	5:00	5:00	5:00	5:00

在试验系列 1 - 5 中可明显地看出，在应用 P_2O_5 的情况下，得到的模塑组合物具有明显短的再燃烧时间和明显好的应力开裂行为（在较高的预应力或者在较长的暴露时间时断裂）。在试验 7 和 8 中，由 P_2O_5 和磷酸三苯酯在较高温度下制得一种特殊的配剂，其被证明是一种很有效的阻燃剂。由试验 7 得到的模塑组合物的磷酸三苯酯的含量减小了 10%，尽管如此，在具有有利的耐热性和应力开裂行为的情况下其再燃烧时间从 65 秒缩短到 36 秒。

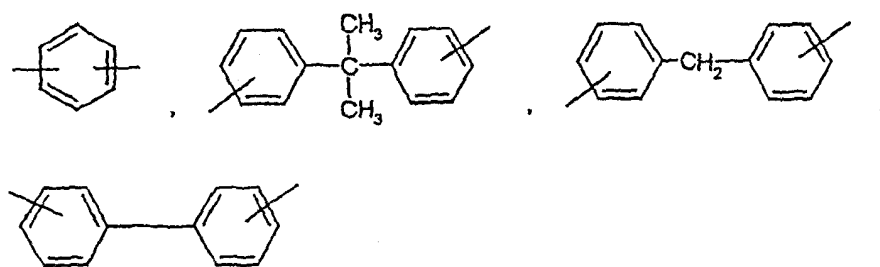
1. 一种组合物, 所述组合物包含
 - A) 芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,
 - B) 冲击改性剂,
 - C) 任选的热塑性均聚物和/或共聚物,
 - D) 下述成分的组合
 - D.1 磷化合物, 和
 - D.2 不同于 D.1 的磷-氧化合物或磷-硫化合物或者 D.1 和 D.2 的反应产物。
2. 按照技术方案 1 的组合物, 其中组分 D 的量为 0.1 - 30 重量份。
3. 按照技术方案 1 或 2 的组合物, 其中 D.2 是磷-氧化合物。
4. 按照技术方案 1 - 3 的组合物, 其中 D.1 选自单体的和低聚的磷酸酯和胂酸酯、胂酸酯胺类和偶磷氮类和/或它们的混合物。
5. 按照技术方案 1 - 4 的组合物, 其中包含通式(III)的磷化合物作为组分 D.1



其中

- R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立为任选卤代的 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -烷基, 各自任选被烷基和/或卤素取代的 $\text{C}_5 - \text{C}_6$ -环烷基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -芳基或 $\text{C}_7 - \text{C}_{12}$ -芳烷基,
- n 各自独立为 0 或 1
- q 为 0 - 30, 和
- X 为具有 6 - 30 个 C 原子的单环或多环芳基或具有 2 - 30 个 C 原子的直链或支链的脂族基团, 其可被 OH 取代并且可包含至多 8 个醚键。

6. 按照技术方案 5 的组合物, 其中式(III)中的 X 表示

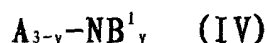


或其氯代的或溴代的衍生物。

7. 按照技术方案 5 或 6 的组合物, 其中包含单磷酸酯、低聚磷酸酯或者单磷酸酯和低聚磷酸酯的混合物作为组分 D. 1。

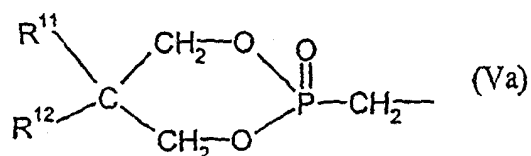
8. 按照技术方案 1 的组合物, 其中包含选自下述的至少一种化合物作为组分 D. 1

式 (IV) 的膦酸酯胺

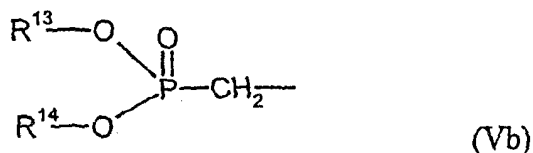


其中

A 表示式 (Va)



或 (Vb)



的基团,

R^{11} 和 R^{12} 各自独立表示未被取代的或被取代的 C_1-C_{10} -烷基或表示未被取代的或被取代的 C_6-C_{10} -芳基,

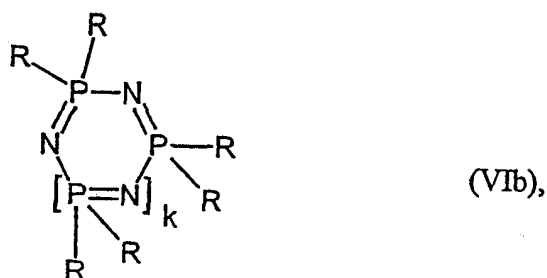
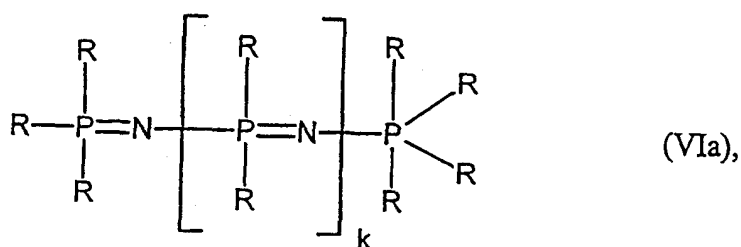
R^{13} 和 R^{14} 各自独立表示未被取代的或被取代的 C_1-C_{10} -烷基或未被取代的或被取代的 C_6-C_{10} -芳基, 或者

R^{13} 和 R^{14} 一起表示未被取代的或被取代的 C_3-C_{10} -亚烷基,

y 表示 0、1 或 2, 和

B¹ 独立表示氢、任选被卤素取代的 C₂-C₈-烷基、未被取代的或被取代的 C₆-C₁₀-芳基;

式 (VIa) 和 (VIb) 的偶磷氮化合物



其中

R 各自相同或不同并且表示氨基、各自任选被卤素取代的 C₁ - C₈-烷基、或 C₁ - C₈-烷氧基、各自任选被烷基、C₄-烷基和/或卤素取代的 C₅ - C₆-环烷基、C₆ - C₂₀-芳基、C₆ - C₂₀-芳氧基、或 C₇ - C₁₂-芳烷基,

k 表示 0 或 1 - 15 的数。

9. 按照技术方案 1-8 的组合物, 其中含有磷的氧化物、磷的硫化物、磷酸铝、碱土金属磷酸盐、碱金属磷酸盐或磷酸铵或者它们的混合物作为组分 D. 2。

10. 按照技术方案 9 的组合物, 其中包含五氧化二磷作为组分 D. 2。

11. 按照技术方案 1-10 的组合物, 含有防滴剂。

12. 按照技术方案 1-11 的组合物, 其中包含 B)

B. 1 5 - 95 重量% 的至少一种乙烯基单体接枝于

B. 2 95 - 5 重量% 的一种或多种具有玻璃化转变温度 < 10℃ 的接枝基质上的接枝聚合物作为冲击改性剂。

13. 按照技术方案 12 的组合物, 其中单体 B.1 选自

B.1.1. 50 - 99 重量份乙烯基芳族化合物、环上被取代的乙烯基芳族化合物或甲基丙烯酸-C₁-C₄-烷基酯或者它们的混合物, 和

B.1.2 1 - 50 重量份乙烯基氰化物、(甲基)丙烯酸-C₁-C₈-烷基酯或不饱和羧酸的衍生物或者它们的混合物。

14. 按照技术方案 13 的组合物, 其中单体 B1.1 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, 并且单体 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。

15. 按照技术方案 14 的组合物, 其中 B.1.1 是苯乙烯和 B.1.2 是丙烯腈。

16. 按照技术方案 1 - 15 的组合物, 其中的接枝基质 B.2 选自二烯橡胶、EP(D)M-橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅氧烷橡胶、氯丁二烯橡胶或乙烯/乙酸乙烯酯橡胶或者它们的混合物。

17. 按照技术方案 16 的组合物, 其中的接枝基质 B.2 选自二烯橡胶、二烯橡胶与其它可共聚单体的共聚物或这些橡胶的混合物, 条件是组分 B.2 的玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 。

18. 按照技术方案 1 - 17 的组合物, 其中组分 C 选自一种或多种热塑性乙烯基(共)聚合物 C.1、聚对苯二甲酸亚烷基酯 C.2 或者它们的混合物。

19. 按照技术方案 1 - 18 的组合物, 其中所述防滴剂是氟代聚烯烃。

20. 技术方案 1 - 19 的热塑性模塑组合物, 它们包含

A) 40 - 99 重量份的芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,

B) 0.5 - 60 重量份

B.1) 5 - 95 重量%, 优选 30 - 80 重量%的一种或多种乙烯基单体接枝于

B.2) 95 - 5 重量%, 优选 20 - 70 重量%的一种或多种玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$, 优选 $<0^{\circ}\text{C}$, 特别优选 $<-20^{\circ}\text{C}$ 的接枝基质上得到的接枝聚合物,

C) 0 - 45 重量份, 优选 0 - 30 重量份, 特别优选 2 - 25 重量份的至少一种热塑性聚合物, 选自乙烯基(共)聚合物和聚对苯二甲酸亚烷

基酯，

D) 0.1 - 30 重量份，优选 1 - 25 重量份，特别优选 2 - 20 重量份

D.1) 有机磷化合物，和

D.2) 磷-氧化合物或磷-硫化合物的组合，以及

E) 0 - 5 重量份，优选 0.1 - 3 重量份，特别优选 0.1 - 1 重量份，尤其是 0.1 - 0.5 重量份的防滴剂，

其中组分 A-E 的重量份之和为 100。

21. 按照技术方案 1 - 20 的组合物用于制备模制件、膜材或板材的用途。

22. 由技术方案 1 - 20 的组合物制备的模制件、膜材或板材。