

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08K 5/523
C08K 5/521
C08L 69/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01809896.7

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1214066C

[22] 申请日 2001.5.21 [21] 申请号 01809896.7
[30] 优先权
[32] 2000. 6. 2 [33] DE [31] 10027341.6
[86] 国际申请 PCT/EP2001/005782 2001.5.21
[87] 国际公布 WO2001/092399 德 2001.12.6
[85] 进入国家阶段日期 2002.11.21
[71] 专利权人 拜尔公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 T·德尔 T·埃克尔 M·措贝尔
D·维特曼 A·塞德尔
审查员 李茂家

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 温宏艳 邵 红

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 阻燃性半透明的聚碳酸酯模塑组合
物

[57] 摘要

本发明涉及含有低聚磷酸酯和特定的氟代聚烯
烃的阻燃性的半透明的聚碳酸酯模塑材料。 所述
材料具有极好的阻燃性和耐化学试剂性。

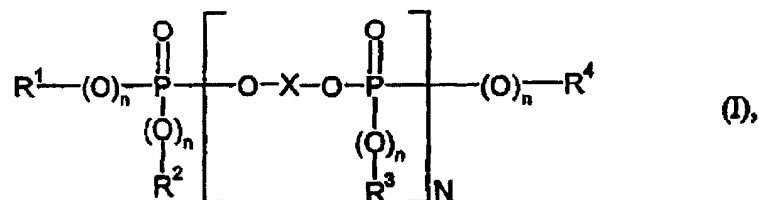
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种组合物, 包含

A) 70-99.5 重量份聚碳酸酯,

B) 0.5-18 重量份式 (I) 的磷化合物

5



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立为任选被卤素取代的 C_1 - C_6 -烷基、各自任选被卤素和/或烷基取代的 C_5 - C_6 -环烷基、 C_6 - C_{10} -芳基或者 C_7 - C_{12} -芳烷基,

10 n 各自独立为 0 或 1,

N 为 0.1 和 10 之间的数,

X 为一个具有 6-30 个 C 原子的单环或多环芳族基团, 或者具有 2-30 个 C 原子的直链或支链脂肪基团, 其可被 OH-取代并且可包含至多 8 个醚键,

15 C) 0.01-0.7 重量份的氟代聚烯烃,

其特征在于所述组合物为半透明的。

2. 按照权利要求 1 的组合物, 含有 80-99 重量份聚碳酸酯。

3. 按照权利要求 1 或 2 的组合物, 含有 0.7-15 重量份式 (I) 的磷化合物。

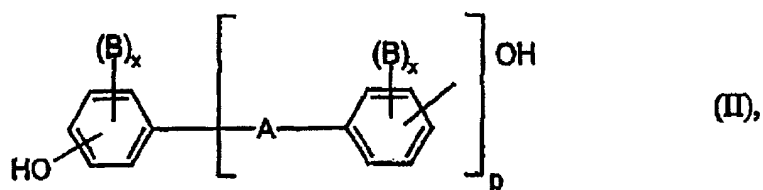
20 4. 按照权利要求 1 或 2 的组合物, 含有 0.05-0.5 重量份氟代聚烯烃。

5. 按照权利要求 1 或 2 的组合物, 含有氟代聚烯烃, 其中所述的氟代聚烯烃作为粉末以与至少一种乙烯基(共)聚物的凝结混合物的形式或以预混物或母炼胶的形式加入。

25 6. 按照权利要求 1 或 2 的组合物, 含有式 (I) 的磷化合物, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立为 C_1 - C_4 -烷基、苯基、萘基或苯基- C_1 - C_4 -烷基, 并且所述的芳基可以是未取代的或取代的。

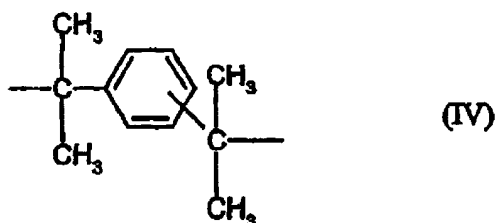
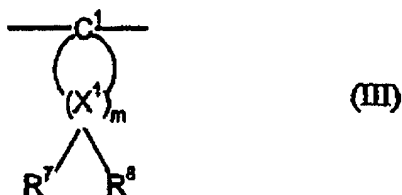
7. 按照权利要求 1 或 2 的组合物, 含有式 (I) 的磷化合物, 其中 X

衍生自式(II)的二酚:



其中

- 5 A 表示一单键、 $\text{C}_1\text{-C}_5$ -亚烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_5$ -烷叉基、 $\text{C}_5\text{-C}_6$ -环烷叉基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -亚芳基, 其它任选含杂原子的芳环可与其稠合, 或表示式(III)或(IV)的基团



10

B 在各种情况下为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷基或卤素,

x 在各种情况下各自独立为 0、1 或 2,

p 为 1 或 0, 和

R^7 和 R^8 对于每一个 X^1 可单独选择并各自独立为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基,

- 15 X^1 为碳, 和

m 为一个 4-7 的整数,

条件是在至少一个原子 X^1 上 R^7 和 R^8 同时为烷基。

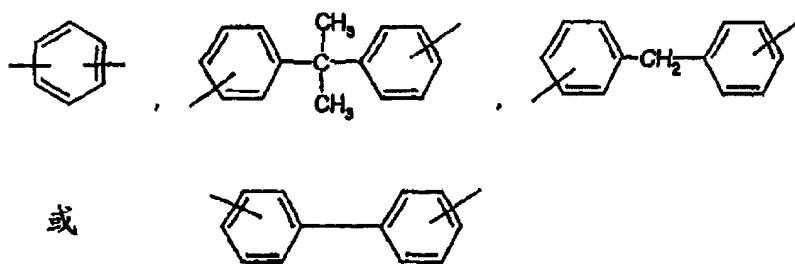
8. 按照权利要求 1 或 2 的组合物, 含有式(I)的磷化合物, 其中 N 为 0.7-5。

20

9. 按照权利要求 1 或 2 的组合物, 含有式 (I) 的磷化合物, 其中 N 为 0.7-3。

10. 按照权利要求 1 或 2 的组合物, 含有式 (I) 的磷酸酯的混合物。

5 11. 按照权利要求 1 或 2 的组合物, 其中式 (I) 中的 X 表示



12. 按照权利要求 1 或 2 的组合物, 含有磷酸三丁基酯、磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸二苯基甲苯基酯、磷酸二苯基辛基酯、
10 磷酸二苯基-2-乙基甲苯基酯、磷酸三-(异丙基苯基)-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、氧化三苯膦或氧化三甲苯基膦或其混合物或者与低聚磷酸酯的混合物。

13. 按照权利要求 1 或 2 的组合物, 含有 0.05-0.5 重量份氟代聚烯烃。

15 14. 按照权利要求 1 或 2 的组合物, 含有至少一种选自下列的其它的添加剂: 细分散的无机化合物、填料和增强剂及常规添加剂。

15. 按照权利要求 14 的组合物, 含有至少一种选自润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、染料和颜料的添加剂。

16. 制备权利要求 1 的组合物方法, 其中将各组分混合并配混。

20 17. 权利要求 1-16 的组合物用于制备模制体和模制件的用途。

18. 由权利要求 1 的组合物制备的模制体和模制件。

阻燃性半透明的聚碳酸酯模塑组合物

5 本发明涉及包含低聚磷酸酯和特定的氟代聚烯烃的、阻燃性半透明的聚碳酸酯模塑组合物，其具有突出的阻燃性和光学性能(半透明性)以及良好的耐化学试剂性能。

US-A 4 220 583 描述了半透明的阻燃性的聚碳酸酯模塑组合物，其含有少量部分氟代的聚烯烃以及少量有机碱金属盐或碱土金属盐并具有良好的韧性。

10 EP-A 415 072 描述了半透明的阻燃性的聚碳酸酯模塑组合物，其用甲硅烷基芳基甲硅烷氧基单元赋予阻燃性。

但按照 US-A 4 220 583 和 EP-A 415 072 的模塑组合物在流动性、加工性和耐化学试剂性能方面并不能总是令人满意。

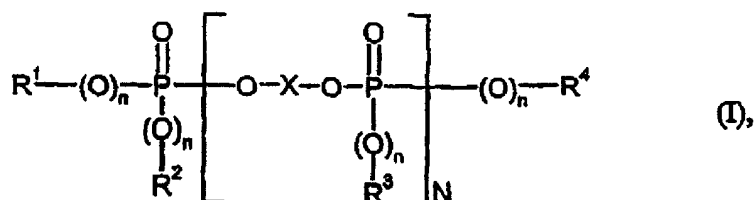
15 EP-A 173 856 公开了聚碳酸酯模塑组合物，其包含特定的基于四烷基化的二酚、芳族磷酸酯和四氟乙烯聚合物的热塑性聚碳酸酯。据报道，加入聚四氟乙烯能获得半透明的混合物。所述模塑组合物在流动性和耐化学试剂方面存在不足。

20 本发明的目的是提供阻燃性的 PC-模塑组合物，其突出特点在于高阻燃性，特别是短的再燃时间(Nachbrennzeiten)、良好的加工性能和良好的机械性能以及半透明性能。因此这种模塑组合物特别适于可能发生与特定介质，如溶剂、润滑剂、洗涤剂等接触的应用。

现已发现，包含低聚磷酸酯和特定的氟代聚烯烃制品的改性的聚碳酸酯模塑组合物具有希望的性能谱。

因此，本发明提供聚碳酸酯组合物，包含

- 25 A) 70-99.5，优选 80-99，尤其是 85-98.5 重量份聚碳酸酯，和
B) 0.5-18，优选 0.7-15，尤其是 0.9-11 重量份式(I)的磷化合物



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立为任选被卤素取代的 C_1-C_8 -烷基、各自任选被卤素和/或烷基取代的 C_5-C_6 -环烷基、 C_6-C_{10} -芳基或者 C_7-C_{12} -芳烷基，

5 n 各自独立为 0 或 1，

N 为 0.1 和 10 之间的数，

X 为一个具有 6-30 个 C 原子的单环或多环芳族基团或者具有 2-30 个 C 原子的直链或支链脂肪基团，其可被 OH-取代并且可包含至多 8 个醚键，

10 和

C) 0.01-0.7，优选 0.05-0.5，尤其是 0.05-0.4 重量份的氟代聚烯烃，其特征在于，该聚合物组合物是半透明的。

所有组分重量份的总和为 100。

15 在本发明的上下文中，半透明应被理解为这样的性能，尽管光能透过一种材料，但被材料中小的固体的不透光颗粒偏转，使材料后面的物体不能被清楚地识别。因此，取决于材料中不透光的颗粒的浓度存在弱至强的半透明。半透明材料总是可以透光的。光通过透明材料不偏转、不散射(类似玻璃)。

20 按本发明将半透明性分为 5 级(从(0)透明-(4)不透明)，透明性逐渐减低和半透明性逐渐升高。

(0) 非半透明(全透明，如玻璃或纯的聚碳酸酯透光(完全透明的))

(1) 最小半透明(几乎透明，几乎如玻璃透光，能看到少量固体颗粒)

(2) 弱半透明(轻微乳状，但仍透明)

(3) 半透明(乳状，但仍透明)

25 (4) 非半透明，非透明(不透光)

具有(1)-(3)级的组合物是本发明的对象，即，能毫无问题地看到位于 3.2 mm 厚的材料样品后面的字。此外，当在 DV 外壳(例如手机、计算机、显示器、打印机)中使用这种 3.2 mm 厚的材料时还能清楚地看到设备的内部活动。

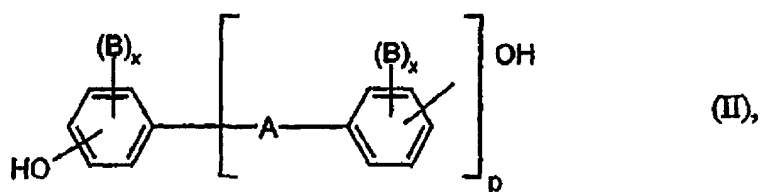
30 本发明的组合物具有半透明性和透明性最佳性能组合的突出特点并且在评价中属于(1)-(3)级。特别优选的是具有评价为(1)和(2)的那些组合物。

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 Ploycarbonates", Interscience Publishers, 1964 以及 DE-AS 1 495 626、DE-OS 2 232 877、DE-OS 2 703 376、DE-OS 2 714 544、DE-OS 3 000 610、DE-OS 3 832 396; 对于芳族聚酯碳酸酯的制备参见例如 DE-OS 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/或与芳族二酰卤, 优选苯二酰卤, 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, 例如三酚或四酚。

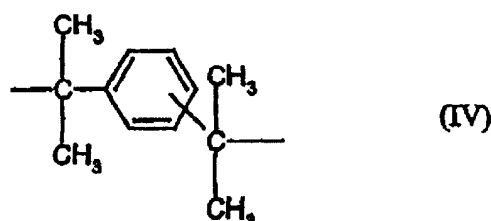
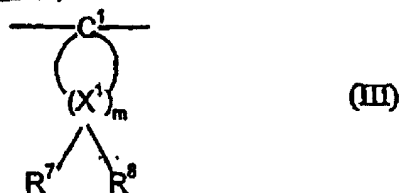
用于制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选式 (II) 的二酚



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, 其可与其它任选含杂原子的芳环稠合,

或表示式 (III) 或 (IV) 的基团



B 在各种情况下为 C_1-C_{12} -烷基, 优选甲基、卤素, 优选氯和/或溴,

x 在各种情况下相互独立为 0、1 或 2,

p 为 1 或 0, 和

R^7 和 R^8 对于每一个 X^1 可单独选择并且各自独立为氢或 C_1-C_6 -烷基, 优

5 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。

10 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_3 -烷烃、双-(羟基苯基)- C_3-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)-二异丙基苯及它们环上溴代和/或环上氯代的衍生物。

15 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-砷及其它们的二-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)。

20 可单独应用这些二酚或任意需要的混合物。

这些二酚是文献已知的或可按文献已知的方法得到。

25 对于制备热塑性的芳族聚碳酸酯, 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, 但也可以是长链的烷基苯酚类, 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%, 基于所用各二酚的摩尔总数计。

30 所述热塑性芳族聚碳酸酯具有平均重均分子量(M_w , 例如通过超离心或光散射测得)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数 0.05-2.0 摩尔%的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。

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都适合。为了制备组分 A 的按照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 专利 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描述于例如 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 与含有至多 15 摩尔%的基于二酚的总摩尔数的作为优选或特别优选提到的其它二酚,特别是 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-2,6-二甲酸的二酰氯。

特别优选间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酰氯以 1:20-20:1 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。

作为制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂,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。

链终止剂的量各为 0.1-10 摩尔%,在酚类链终止剂的情况下基于二酚的摩尔数,在单羧酸的酰氯的链终止剂情况下基于二酰氯的摩尔数。

所述芳族聚酯碳酸酯也可包含加入的芳族羟基羧酸。

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%(基于所用二酚计)。酚类支化剂可与二酚一起在开始时加入反应器中, 酰氯支化剂可与二酰氯一起加入。

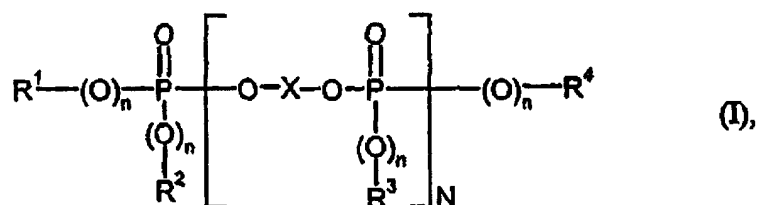
在热塑性的芳族聚酯碳酸酯中碳酸酯结构单元的含量可任意改变, 优选碳酸酯基团的含量为至多 100 摩尔%, 尤其是至多 80 摩尔%, 特别优选至多 50 摩尔%, 基于酯基和碳酸酯基的总量计。芳族聚酯碳酸酯的酯组分和碳酸酯组分既可以嵌段, 也可以随机的形式存在于缩聚物中。

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

本发明的模塑组合物包含式 (I) 的磷化合物作为阻燃剂,



其中的基团具有上述含义。

- 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, 并且所述的芳基可以是未取代的或取代的。芳族基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 本身可被烷基, 优选 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。

式 (I) 中的 X 优选为具有 6-30 个 C 原子的单环或多环芳基, 其优选衍生自式 (II) 的二酚。

式 (I) 中的 n 优选等于 1。

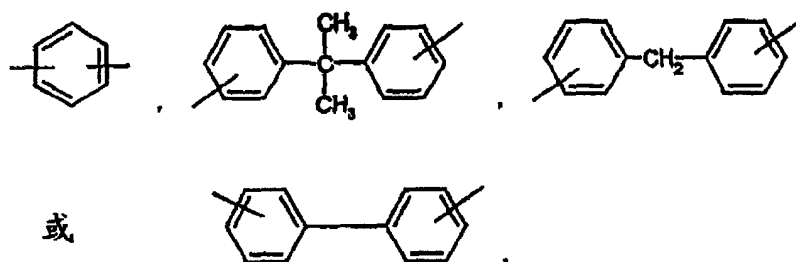
N 可取 0.1-10 之间的值, 优选为 0.7-5, 特别优选为 0.7-3, 尤

其是 0.9-1.5 之间的值。不同的式 (I) 磷酸酯的混合物也可用作本发明的组分 B。在这种情况下, N 可以取上述数值作为平均值。所述混合物也可以包含单磷化合物 ($N=0$)。

式 (I) 的单磷化合物尤其是磷酸三丁基酯、磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸二苯基甲苯基酯、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、甲基膦酸二甲基酯、甲基膦酸二苯基酯、苯基膦酸二乙基酯、氧化三苯膦或氧化三甲苯基膦或其混合物或者与低聚磷酸酯的混合物。特别优选的单磷化合物是磷酸三苯基酯。

通过利用合适的方法 (气相色谱 (GC)、高压液相色谱 (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 N 的平均值可以确定平均的 N 值。

X 特别优选表示



15

组分 B 式 (I) 的磷化合物是已知的 (参见例如 EP-A 363 608、EP-A 640 655) 或可通过已知方法类似地制备 (例如 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 第 18 卷, 第 301 页起, 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 12/1 卷, 第 43 页; Beilstein 第 6 卷, 第 177 页)。

组分 C

氟代聚烯烃 C 具有高分子量并且具有高于 -30°C , 一般高于 100°C 的玻璃化转化温度, 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, 氟代聚烯烃 E 的密度为 1.2-2.3 g/cm^3 。优选的氟代聚烯烃 E 为聚四氟乙烯、聚 1,1-二氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物和乙烯/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, 484-494

页; Wall 的 "Fluoropolymers", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 第 13 卷, 1970, 623-654 页; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, 第 47 卷, No. 10 A, 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, No. 10 A, McGraw-Hill, Inc., New York, 第 27、28 和 472 页和 US-PS 3 671 487、3 723 373 和 3 838 092)。

因此可以按照已知方法合成这些氟代聚烯烃, 例如通过四氟乙烯在水介质中用产生自由基的催化剂, 例如过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵, 在 $7-71 \text{ kg/cm}^2$ 的压力下并在 $0-200^\circ\text{C}$, 优选 $20-100^\circ\text{C}$ 的温度下进行聚合。(更具体的参见 US 专利 2 393 967)。根据使用形式, 这些材料的密度为 $1.2-2.3 \text{ g/cm}^3$, 平均粒径为 $0.5-1000 \mu\text{m}$ 。

本发明优选的氟代聚烯烃 C 以具有平均粒径为 $0.05-20 \mu\text{m}$, 优选 $0.08-10 \mu\text{m}$, 并且密度为 $1.2-1.9 \text{ g/cm}^3$ 的乳液的形式或以平均粒径为 $100-1000 \mu\text{m}$ 并且密度为 $2.0 \text{ g/cm}^3-2.3 \text{ g/cm}^3$ 的粉末的形式应用。

按照本发明以特定的制品形式应用氟代聚烯烃 C:

C. 1) 作为与至少一种乙烯基(共)聚物凝结的混合物, 其中该氟代聚烯烃 C 或聚烯烃混合物作为乳液与至少一种组分的乳液混合并随后凝结。

20 或

C. 2) 作为与至少一种乙烯基(共)聚物的预混物或母炼胶, 其中该氟代聚烯烃 C 作为粉末与乙烯基(共)聚物的粉末或颗粒混合并在熔融下, 一般在 $208^\circ\text{C}-330^\circ\text{C}$ 的温度下, 在常规设备, 如内捏合机、挤出机或双螺杆混合机中配混。

25 本发明的组分 C 也可以通过合适的乙烯基单体在氟代聚烯烃乳液存在下聚合得到。

合适的乙烯基(共)聚物是至少一种下列单体的聚合物: 乙烯基芳族化合物、乙烯基氟化物(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的衍生物(如酸酐和亚胺)。尤其合适的是

30 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、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、甲基丙烯酸乙酯), 和

- 5 C.1.2 1-50, 优选 20-40 重量份的乙烯基氟化物(不饱和腈), 如丙烯腈和甲基丙烯腈, 和/或(甲基)丙烯酸-(C₁-C₃)-烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁基酯、丙烯酸叔丁基酯)和/或不饱和羧酸(如马来酸)和/或不饱和羧酸衍生物(如酸酐和亚胺)(例如马来酸酐和 N-苯基-马来酰亚胺)

的(共)聚物

这些(共)聚合物是树脂类的、热塑性和不含橡胶的。

特别优选的是 C.1.1 为苯乙烯和 C.1.2 为丙烯腈的共聚物。

- 10 这些(共)聚合物是已知的并且可通过自由基聚合, 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。这些(共)聚合物优选具有分子量 $\overline{M}_w$ (重均, 通过光散射或者沉降测得)为 15000-200000。

- 15 然后按已知方法将乳液混合物凝结, 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、碱或与水互溶的有机溶剂, 如醇类或酮类, 优选在 20-150℃, 尤其是 50-100℃ 的温度下凝结。若需要, 可在 50-200℃, 优选 70-100℃ 下干燥所述产品。

具有高 PTFE 含量的纯的 PTFE-粉末 (PTFE-聚四氟乙烯) 或 PTFE-制品是优选的。

- 20 合适的四氟乙烯聚合物乳液是可商购产品并且例如可从 DuPont 公司 (Wilmington, Delaware, USA) 得到 Teflon[®]30 N 或从 Dyneon 公司 (Burgkichen, Deutschland) 得到 Hostaflon[®]。

在母炼胶中乙烯基(共)聚物与氟代聚烯烃的重量比为 95:5-5:95, 优选 70:30-30:70。特别优选 PTFE-含量>40%和<70%。

- 25 合适的氟代聚烯烃粉末是可商购的产品并且例如从 DuPont 公司得到 Teflon[®]CFP 6000 N 或从 Dyneon 公司 (Burgkichen, Deutrischland) 得到 Hostaflon[®]TF 2071。

- 30 本发明的组合物可含有其它添加剂和聚合物或其混合物, 对添加剂和聚合物进行选择, 使其基本上不损害模塑组合物的半透明性和希望的性能谱。特别有利的是可与聚碳酸酯混合的那些聚合物或共聚物。一些可能的添加剂是下面提及的。

本发明的组合物可含有细分散的无机化合物。这些无机化合物包括周期表中第 1-5 主族或第 1-8 副族, 优选第 2-5 主族或第 4-8 副族,

特别优选第 3-5 主族或第 4-8 副族的一种或多种金属与元素氧、硫、硼、磷、碳、氮、氢和/或硅的化合物。

- 5 优选的化合物是例如氧化物、氢氧化物、水合氧化物、硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、碳酸盐、碳化物、硝酸盐、亚硝酸盐、硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐、氯化物、亚磷酸盐或膦酸盐。

- 10 优选的细分散的无机化合物是例如 TiN 、 TiO_2 、 SnO_2 、 WC 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 ZrO_2 、 Sb_2O_3 、铁的氧化物、 NaSO_4 、 BaSO_4 、钒的氧化物、硼酸锌、硅酸盐，如 Al 的硅酸盐、 Mg 的硅酸盐和一、二、三 dimensional 硅酸盐。同样可以应用混合物和掺杂的化合物。此外，这些纳米级的颗粒可以是用有机分子表面改性的，以获得与聚合物较好的相容性。通过这种方式可产生疏水或亲水表面。

平均粒径小于等于 200 nm，优选小于等于 150 nm，尤其是 1-100 nm。

- 15 颗粒大小或粒径总是指平均粒径 d_{50} ，它是根据 W. Scholtan 等，*Kolloid-Z. und Z. Polymer* 250 (1972)，第 782-796 页的方法通过超离心测定得到的。

所述无机化合物可以粉末、糊、溶胶、分散体或悬浮体的形式存在。通过沉淀可由分散体、溶胶或悬浮体得到粉末。

- 20 可按常规方法将所述粉末掺入到热塑性合成材料中，例如通过直接捏合或挤出模塑组合物的成分和细分散的无机粉末。优选的方法是例如在阻燃添加剂、其它添加剂、单体、溶剂中、在组分 A 中制备母炼胶，或是组分 B 或 C 的分散体与细分散的无机材料的分散体、悬浮体、糊或溶胶的共沉淀。

- 25 此外，本发明的模塑组合物可包含至少一种常规添加剂，如润滑剂、脱模剂，例如季戊四醇四硬脂酸酯、成核剂、抗静电剂、稳定剂、填料和增强剂以及染料和颜料，只要其不对希望的性能谱产生不利的影响。此外，本发明的组合物可包含，优选少量的羟基醚。

- 30 本发明的模塑组合物可含有至多 35 重量% (基于总模塑组合物计) 的其它的、任选具有协同作用的阻燃剂，只要其不对希望的性能谱产生不利的影响。例如，可提及其它的阻燃剂的例子是有机卤代化合物，如十溴二苯醚、四溴双酚；无机卤化物，如溴化铵；氮化合物，如蜜

胺、蜜胺甲醛树脂；无机氢氧化物，如氢氧化镁、氢氧化铝；无机化合物，如锑的氧化物、偏硼酸钡、羟配锑酸盐(Hydroxoantimonat)、氧化锆、氢氧化锆、氧化钼、钼酸铵、硼酸锌、硼酸铵、偏硼酸钡、滑石、硅酸盐、二氧化硅和氧化锡以及硅氧烷化合物。此外，单磷酸酯化合物、低聚磷酸酯化合物或其混合物也可被用作阻燃剂。这些磷化合物描述在 EP-A 363 608、EP-A 345 522 和 DE-OS 197 21 628 中。

含有组分 A-C 和任选其它已知的添加剂如稳定剂、染料、颜料、润滑剂和脱模剂、成核剂及抗静电剂、填料和增强剂的本发明的模塑组合物可按已知方式通过将各组成成分混合并在 200℃-300℃温度下在常规设备如内捏合机、挤出机和双螺杆挤出机中，优选在挤出机中熔融配混和熔融挤出进行制备。

各种组分的混合可按已知方式既可以顺序进行，也可以同时进行，并且既可在约 20℃(室温)，也可以在高温下进行。

因此本发明还提供制备所述模塑组合物的方法。

本发明的模塑组合物可用于制备各种类型的模制体，尤其是可通过注塑制备模制体。可制备的模制体的举例是：各类壳体，例如家用电器，如榨汁机、咖啡机、混合机，用于办公机械，如显示器、打印机、复印机或用于建筑领域的盖板和汽车领域的部件。此外可用于电子工程领域，因为它们具有很好的电学性能。

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：

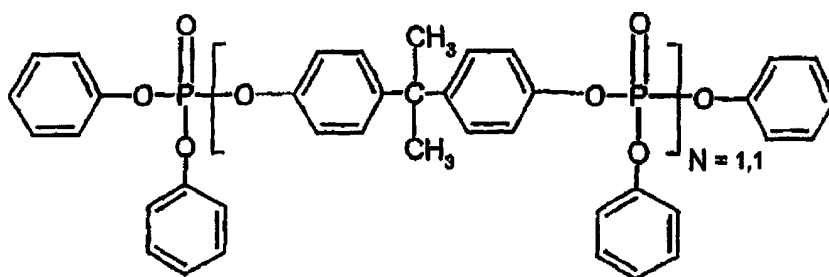
用于轨道交通工具的内部构件、带有小变压器的电器的壳体、用于信息加工和传播的仪器的壳体、用于医学目的的壳体和外罩、计量设备及其壳体、儿童玩具、平面墙体、用于安全设备的壳体、隔热运输容器的壳体、用于笼养或照料小动物的笼子、用于卫生设备和浴用设备的模制件、用于空调通气孔的栅板、用于园艺和工具棚的模制件、用于园艺设备的壳体。

加工的另一种形式是通过对先前制备的板材或膜材进行热成型制备模制体。

因此，本发明还提供本发明的模塑组合物用于制备各种模制体，优选上述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

具有相对溶液粘度为 1.278 (在 25℃ 下用浓度为 0.5 g/100 ml 的二氯甲烷溶液测定) 的基于双酚 A 的聚碳酸酯。

5 组分 B

为了测定所给的数均 N 的值, 首先通过 HPLC 测定低聚磷酸酯的含量:

柱类型: LiChrosorp RP-8
 梯度洗脱剂: 乙腈/水 50:50-100:0
 浓度: 5 mg/ml

- 10 然后按已知方法由各组分(单-和低聚磷酸酯)的含量计算数均 N -平均值。

组分 C

- C.1 Blendex[®]449: PTFE-制品, General Electric Plastics 公司的产品, 为 50 重量% PTFE 和 50 重量%的苯乙烯/丙烯腈的共聚物。
 15 C.2: PTFE-粉末 Teflon CFP 6000 N (DuPont, Wilmington, Delaware, USA)

本发明的模塑组合物的制备和测试

所述组分与常规加工助剂的混合在双螺杆挤出机 ZSK 25 上进行。在 Arburg 270E 型注塑机上于 260℃ 制备模制品。

- 20 缺口冲击强度的测定按照 ISO 180 1A 的方法在室温下用 80 x 10 x 4 mm³ 的测试条进行。

Vicat B 的热变型稳定性根据 DIN 53 460 用 80 x 10 x 4 mm³ 的测试条进行测定。

按照 UL 94 V 测定阻燃性, 总的再燃烧时间同样按 UL 94 V 测定。

疲劳裂缝行为 (ESC-行为) 用在 220℃ 挤压温度下制得的 80 x 10 x 4 mm 的测试条进行测定。测试介质是 60 Vol.-% 甲苯和 40 Vol.-% 异丙醇的混合物。用弧形夹将测试样品预拉伸 (预拉伸 ϵ_x 用百分数表示) 并在室温下放置到测试介质中。其疲劳裂缝行为通过在测试介质中作为预拉伸函数的裂缝或断裂进行评定。

MVR-测定 (熔体-体积比率) (240/5) [cm³/10 min] 按照 ISO 1133 进行。粘度测定按 DIN 54 811 进行。

表 1

模塑组合物的组成和性能

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	实施例 1	实施例 2
A	100	95	93	92.5	96.1
B	-	6	6	5.5	3.25
C-1	-	-	-	0.5	0.25
C-2	-	-	1	-	-
Vicat B 120 [°C]	144.4	124.9	124.3	125.9	133
α_t ISO 180 1A [kJ/m ²] RT	10.9	6.4	6.5	6.9	6.3
ESC-行为 断裂时的 ϵ_x [%]	0.6	0.4	0.4	0.4	0.6
1,6 mm UL 94 V 评价	V2	n. b. *	V0	V0	V0
总的再燃烧时间 [秒]	54		6	17	14
MVR	7.9	17.85	14.6	14.9	-
粘度 260°C 1000 Pa.s ⁻¹	584	365	370.0	403	-
半透明性	0 透明	0 透明	4 不透明	1 本发明	3 本发明

10 * n. b. = 未通过

15 本发明的模塑组合物 (实施例 1 和 2) 显示了极好的阻燃性、良好的机械性能、良好的流动性能和突出的光学性能 (半透明性) 的希望的性能组合。比较例 1 和 2 (无 PTFE) 尽管显示出很好的透明度, 但阻燃性不足。比较例 3 (具有纯的 PTFE-粉末) 尽管具有突出的阻燃性, 但不透明/半透明。