

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L 69/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

C08K 5/5353 C08K 5/5357
C08K 3/00
//(C08L69/00,55 : 02,
25 : 12,
27 : 18)

[21] ZL 专利号 00812369.1

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 4 日 [11] 授权公告号 CN 1160413C

[22] 申请日 2000.8.22 [21] 申请号 00812369.1
[30] 优先权
[32] 1999. 9. 2 [33] DE [31] 19941824.1
[86] 国际申请 PCT/EP2000/008160 2000.8.22
[87] 国际公布 WO2001/018117 德 2001.3.15
[85] 进入国家阶段日期 2002.3.1
[71] 专利权人 拜尔公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 M·措贝尔 T·埃克尔 T·德尔
D·维特曼
审查员 吴昶琳

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

权利要求书 4 页 说明书 23 页

[54] 发明名称 耐燃聚碳酸酯共混物
[57] 摘要

本发明涉及聚碳酸酯共混物，其包含接枝聚合物、磷酸酯胺和无机纳诺粒子。本发明的聚碳酸酯共混物具有改善的耐燃性和改善的机械性能，例如低温冲击强度、断裂伸长率、焊线强度和耐应力开裂性能，以及改善的黄度。

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

1. 包含 (A) 聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯、(B) 接枝聚合物、(D) 膦酸酯胺和 (E) 平均粒径小于或等于 200 nm 的无机粉末的共混物。

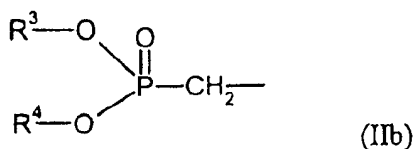
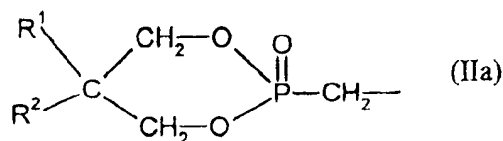
2. 根据权利要求 1 的共混物, 其包含 0.1-30 重量份的式 (I) 的膦酸

5 酯胺:



其中

A 代表式 (IIa) 或 (IIb) 的基团



10

R^1 和 R^2 彼此独立地代表未取代的或取代的 C_1-C_{10} 烷基或未取代的或取代的 C_6-C_{10} 芳基,

R^3 和 R^4 彼此独立地代表未取代的或取代的 C_1-C_{10} 烷基或未取代的或取代的 C_6-C_{10} 芳基, 或

15

R^3 和 R^4 一起代表未取代的或取代的 C_3-C_{10} 亚烷基,

y 表示数值 0、1 或 2, 和

B 独立地代表氢、任选地卤代的 C_2-C_8 烷基、未取代或取代的 C_6-C_{10} 芳基,

和 0.5-40 重量份微细的无机粉末,

20

其中所述的量基于混合物总量。

3. 根据权利要求 1 或 2 的共混物, 其包含

A) 40-99 重量份芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,

B) 0.5-60 重量份接枝聚合物, 其制备自

B.1) 5-95 重量%的一种或多种乙烯基单体, 接枝到

- B. 2) 95-5重量%的一种或多种接枝主链, 其玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$,
- C) 0-45重量份的至少一种热塑性聚合物, 其选自乙烯基(共聚)聚合物和聚对苯二甲酸亚烷基酯,
- 5 D) 0.1-30重量份权利要求2中的通式(I)的膦酸酯胺,
- E) 0.5-40重量份的微细的无机粉末, 其平均粒径小于或等于200 nm, 和
- F) 0-5重量份的氟化聚烯烃,
- 其中全部共混物组分的重量份的总量是100重量份。
- 10 4. 根据权利要求3的共混物, 其包含
- 60-98.5重量份的A,
- 1-40重量份的B,
- 0-30重量份的C,
- 1-25重量份的D,
- 15 1-25重量份的E,
- 0.15-1重量份的F。
5. 根据权利要求4的共混物, 其包含2-25重量份的C。
6. 根据权利要求4的共混物, 其包含2-20重量份的D。
7. 根据权利要求3的共混物, 其中乙烯基单体B.1是混合物, 其制
- 20 备自
- B.1.1 50-99重量份乙烯基芳族化合物和/或在环上取代的乙烯基芳族化合物和/或甲基丙烯酸($\text{C}_1\text{-C}_8$)烷基酯, 和
- B.1.2 1-50重量份乙烯基氰和/或(甲基)丙烯酸($\text{C}_1\text{-C}_8$)烷基酯和/或不饱和羧酸类的衍生物。
- 25 8. 根据权利要求3的共混物, 其中所述接枝主链选自下述的至少一种橡胶: 二烯烃橡胶、三元乙丙橡胶、丙烯酸类-、聚氨酯-、硅-、氯丁二烯-和乙烯/醋酸乙烯酯-橡胶。
9. 根据权利要求1或2的共混物, 其中所述组分D选自
- 5, 5, 5', 5', 5'', 5''-六甲基-三(1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷甲基)氨基-
- 30 2, 2', 2''-三氧化物, 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N-丁基-N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-基) 甲基]-5, 5-二甲基-, P, 2-二氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N-[(5, 5-二甲基

- 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-基) 甲基]-5, 5-二甲基-N-苯基-, P, 2-二氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N, N-二丁基-5, 5-二甲基-, 2-氧化物, 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-基) 甲基]-N-乙基-5, 5-二甲基-,
- 5 P, 2-二氧化物, 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N-丁基-N-[(5, 5-二氯甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-基) 甲基]-5, 5-二-氯甲基-, P, 2-二氧化物, 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N-[(5, 5-二氯甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)-甲基]-5, 5-二-氯甲基-N-苯基-, P, 2-二氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N, N-二(4-氯
- 10 丁基)-5, 5-二甲基-2-氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-基) 甲烷]-N-(2-氯乙基)-5, 5-二(氯甲基)-, P2-二氧化物。

10. 根据权利要求1或2的共混物, 其中所述组分E选自至少一种极性化合物, 该极性化合物是一种或多种周期表中第一至第五主族或第一至第八副族的金属与至少一种选自氧、氢、硫、磷、硼、碳、氮和硅的元素的化合物。
- 15

11. 根据权利要求10的共混物, 其中所述组分E选自至少一种极性化合物, 该极性化合物是一种或多种周期表中第二至第五主族或第四至第八副族的金属与至少一种选自氧、氢、硫、磷、硼、碳、氮和硅的元素的化合物。
- 20

12. 根据权利要求11的共混物, 其中所述组分E选自至少一种极性化合物, 该极性化合物是一种或多种周期表中第三至第五主族或第四至第八副族的金属与至少一种选自氧、氢、硫、磷、硼、碳、氮和硅的元素的化合物。
- 25
13. 根据权利要求1或2的共混物, 其中所述组分E选自至少一种氧化物、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、氮化物、硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐、氢化物、亚磷酸盐和胂酸盐。

14. 根据权利要求1或2的共混物, 其中所述组分E选自氧化物、磷酸盐和氢氧化物。
- 30

15. 根据权利要求1或2的共混物, 其中所述组分E选自TiO₂、SiO₂、SnO₂、ZnO、ZnS、勃姆石、ZrO₂、Al₂O₃、磷酸铝、铁氧化物类、TiN、

WC、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 Sb_2O_3 、 Na_2SO_4 、钒氧化物类、硼酸锌、选自硅酸铝、硅酸镁、一、二和三维硅酸盐的硅酸盐、其混合物和掺杂化合物。

16. 根据权利要求1或2的共混物，其中所述组分E选自含水合物的氧化铝、 TiO_2 及其混合物。

5 17. 根据权利要求1或2的共混物，其包含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。

18. 根据权利要求1或2的共混物，其包含不同于所述组分D的其它阻燃剂。

10 19. 制备权利要求1至18任一项的模塑组合物的方法，其中将所述组分A至E和任选地其它添加剂混合和熔融配混。

20. 权利要求1至18任一项的模塑组合物用于制造模塑体的用途。

21. 可由权利要求1至18任一项的模塑组合物得到的模塑体。

22. 根据权利要求21的壳体部件。

耐燃聚碳酸酯共混物

本发明涉及包含膦酸酯胺和无机纳诺粒子 (nanoparticles) 的聚碳酸酯/ABS共混物, 其具有改善的防火性能和改善的机械性能如低温切口冲击强度、好的断裂伸长率、焊线强度和耐应力开裂性能, 以及改善的黄度指数。

US-A 4 073 767和US-A 5 844 028描述了环磷化合物, 其包括磷杂环己烷环, 被作为适合的阻燃剂用于聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯和聚酰胺。US-A 4 397 750描述了某些环膦酸酯, 其作为有效的阻燃剂用于聚丙烯及其他聚烯烃。US-A 5 276 066和US-A 5 844 028描述了某些1,3,2-二氧杂磷杂环己烷甲胺, 其是聚氨酯、聚酯、苯乙烯聚合物、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯和聚碳酸酯的适合阻燃剂。

US-A 3 505 431、FR-P 1 371 139、US-A 3 711 577、US-A 4 054 544描述了非环状的三膦酸酯胺, 其中一些是卤代的。

EP-A 0 640 655描述了从芳族聚碳酸酯、含苯乙烯的共聚物和接枝聚合物制备的模塑组合物, 其可以用单体的和/或低聚的磷化合物制备成为阻燃性的。

EP-A 0 363 608描述了作为防火添加剂的耐燃聚合物混合物, 其由芳族聚碳酸酯、含苯乙烯的共聚物或接枝共聚物以及低聚的磷酸酯制备。所述混合物的热挠曲温度常常不能满足某些应用, 例如在壳体部件内的模塑制品。

US-A 5 061 745描述了作为防火添加剂的聚合物混合物, 其由芳族聚碳酸酯、ABS接枝聚合物和/或含苯乙烯的共聚物和单磷酸酯制备。所述混合物的耐应力开裂水平常常不能满足制造薄壁壳体部件的要求。

本发明的目的是提供具有高热挠曲温度的聚碳酸酯/ABS共混物, 其具有改善的耐火性能和改善的机械性能如低温强度、断裂伸长率、焊线强度和耐应力开裂性能, 以及改善的黄度指数。这种性能的综合是需要的, 尤其对于信息技术领域的应用例如监视器、打印机或复印机的壳体。

现已发现, 包含膦酸酯胺与无机纳诺粒子的PC/ABS共混物具有所

述希望的性能。

因此，本发明提供共混物，其包含聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯、增韧剂、磷酸酯胺和平均粒径小于或等于200 nm的无机粉末，其可以包含其它聚合物例如热塑性乙烯基(共聚)聚合物和/或聚对苯二甲酸亚烷基酯以及任选地其它添加剂。所述聚碳酸酯共混物优选地包含0.1-30、尤其是1-25和最尤其优选地2-20重量份的下式(I)的磷酸酯胺，和优选地0.5-45、尤其是1-25和最尤其优选地2-15重量份的对应于组分E)的无机粉末。

本发明优选提供共混物，其包含

A) 40-99、优选地60-98.5重量份的芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯

B) 0.5-60、优选地1-40、尤其2-25重量份的接枝聚合物，其制备自

B.1) 5-95、优选地30-80重量%的一种或多种乙烯基单体，接枝到

B.2) 95-5、优选地20-70重量%的一种或多种接枝主链，其玻璃化转变温度 $< 10^{\circ}\text{C}$ 、优选地 $< 0^{\circ}\text{C}$ 、尤其优选地 $< -20^{\circ}\text{C}$ ，

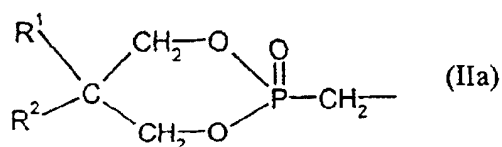
C) 0-45、优选地0-30、尤其优选地2-25重量份的至少一种热塑性聚合物，其选自乙烯基(共聚)聚合物和聚对苯二甲酸亚烷基酯，

D) 0.1-30重量份、优选地1-25重量份、尤其优选地2-20重量份的式(I)的磷酸酯胺

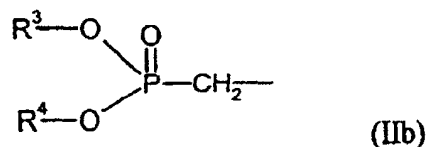


其中

A代表式(IIa)的基团



或式(IIb)的基团



R^1 和 R^2 彼此独立地代表未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 烷基或未取代的或取代的 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基,

- 5 R^3 和 R^4 彼此独立地代表未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 烷基或未取代的或取代的 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基, 或

R^3 和 R^4 一起代表未取代的或取代的 $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ 亚烷基,

y 表示数值0、1或2, 和

- 10 B独立地代表氢、任选地卤代的 $\text{C}_2\text{--C}_8$ 烷基、未取代的或取代的 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基。

E) 0.5-40、优选地1-25、尤其优选地2-15重量份的微细的无机粉末, 其平均粒径小于或等于200 nm, 和

F) 0-5重量份、优选地0.1-3重量份、尤其优选地0.1-1重量份、最尤其优选地0.1-0.5重量份的氟化聚烯烃,

- 15 其中, 全部组分A+B+C+D+E+F的重量份数之和是100。

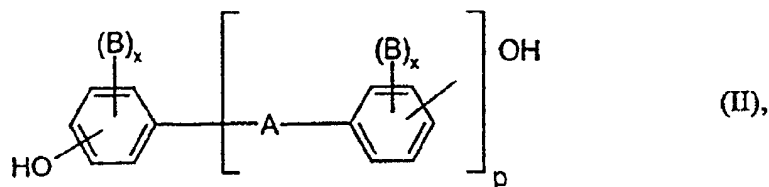
组分A

按照本发明适合的、对应于组分A的芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯是文献中已知的或可以通过文献中已知方法制备的(例如, 关于芳族聚碳酸酯的制备, 参见, Schnell, “聚碳酸酯化学和物理”,
20 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; 关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是通过二酚与碳酸卤化物、优选光气和
25 /或与芳族二羧酸二卤化物、优选苯二羧酸二卤化物通过相界法进行的, 其中任选地使用链终止剂例如单酚, 和任选地使用三官能或更高官能的支化剂例如三酚或四酚。

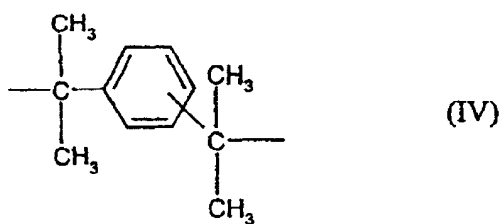
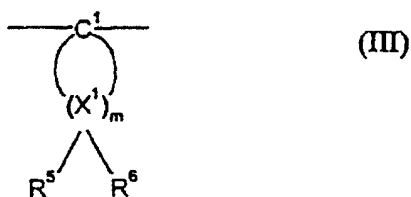
用于制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选是式

(II)的那些:



其中

- 5 A是单键、C₁-C₅亚烷基、C₂-C₅ (1, 1-)亚烷基、C₅-C₆ (1, 1-)亚环烷基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆-C₁₂亚芳基，其上可以稠合其它任选地包含杂原子的芳环，或A是式(III)或(IV)的基团



- 10 B 在每种情况下是C₁-C₁₂烷基、优选甲基，卤素、优选氯和/或溴
 x 在每种情况下彼此独立地是0、1或2,
 p 是1或0, 和
 R⁵和R⁶对于各X¹彼此独立地以单独可选择的方式表示氢或C₁-C₆烷基，优选氢、甲基或乙基，
- 15 X¹ 表示碳，和
 m 表示4-7、优选4或5的整数，条件是在至少一个原子X¹上，R⁵

和R⁶同时是烷基。

优选的二酚是对苯二酚、间苯二酚、二羟基联苯酚、双(羟苯基)-C₁-C₆链烷、双(羟苯基)-C₅-C₆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)二异丙基苯及其在环上溴代和/或氯代的衍生物。

尤其优选的二酚是4,4'-二羟基联苯、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'-二羟基二苯基硫化物、4,4'-二羟基二苯基砷及其二和四溴代或氯代的衍生物如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)是尤其优选的。

所述二酚可以单独地或者以任何混合物的形式使用。

所述二酚是文献中已知的或可以通过文献中已知的方法获得的。

以下是适于制备所述热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂的例子：苯酚、p-氯苯酚、p-叔丁基苯酚或2,4,6-三溴苯酚，以及长链烷基酚如4-(1,3-四甲基丁基)苯酚(根据DE-OS 2 842 005)，或烷基取代基的碳原子总数为8-20的单烷基酚或二烷基酚如3,5-二叔丁基苯酚、p-异辛基苯酚、p-叔辛基苯酚、p-十二烷基酚和2-(3,5-二甲基庚基)苯酚和4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。链终止剂的用量，相对于每种情况下使用二酚的摩尔总数，通常处于0.5 mol%和10 mol%之间。

所述热塑性芳族聚碳酸酯的平均重均分子量(M_w，例如通过超速离心或光散射测量)为10 000-200 000、优选20 000-80 000。

所述热塑性芳族聚碳酸酯可以已知方式支化，并优选地通过结合0.05-2.0 mol%(相对于所用二酚的总量)的三官能或更高官能化合物例如具有三个或更多酚基的那些来实现。

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯两者都是适合的。本发明对应于所述组分A的共聚碳酸酯可以通过使用1-25重量%、优选地2.5-25重量%(相对于所用二酚的总量)的、具有末端羟芳氧基基团的聚二有机基硅氧烷进行制备。这些是已知的(参见，例如USP3 419 634)或可以通过文献中已知的方法制备。包含聚二有机基硅氧烷的共聚碳酸酯的制备见

述于例如DE-OS 3 334 782.

除双酚A均聚碳酸酯外, 优选的聚碳酸酯是具有最高15 mol% (相对于二酚的摩尔总数) 其它优选的或尤其优选的二酚、尤其是2, 2-双(3, 5-二溴-4-羟苯基)丙烷的双酚A共聚碳酸酯。

- 5 用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酸二卤化物优选地是间苯二酸、对苯二酸、二苯基醚-4, 4'-二羧酸和萘-2, 6-二羧酸的二酸二氯化物。

- 比率为1:20-20:1的间苯二酸和对苯二酸的二酸二氯化物混合物是尤其优选的。碳酸卤化物、优选光气作为双官能的酸衍生物被另外
10 共用于制备聚酯碳酸酯。

除已经列举的单酚外, 其氯甲酸酯以及芳族单羧酸的酰氯, 其可以任选地被 C_1 - C_{22} 烷基或被卤素原子取代, 以及脂肪族 C_2 - C_{22} 单羧酸氯化物, 可以用作制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂。

- 链终止剂的用量在每种情况下为0.1-10 mol%, 在酚类链终止剂
15 情况下基于二酚的摩尔数, 而在单羧酸氯化物链终止剂情况下基于二羧酸二氯化物的摩尔数。

所述芳族聚酯碳酸酯也可以包含结合的芳族羟基羧酸。

所述芳族聚酯碳酸酯可以是线性的, 也可以是以已知的方式支化的(另外参见DE-OS 2 940 024和DE-OS 3 007 934)。

- 20 以下可以用作支化剂, 例如: 3-或更高官能的羧酸氯化物如均苯三酸三氯化物、三聚氰酸三氯化物、3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸四氯化物、1, 4, 5, 8-萘四羧酸四氯化物或均苯四酸四氯化物, 其量为0.01-1.0 mol% (基于所用二羧酸二氯化物), 或三官能或更高官能的酚类如间苯三酚、4, 6-二甲基-2, 4, 6-三(4-羟苯基)-2-庚烯、4, 4-二甲基-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、1, 4-双(4, 4'-二羟基三苯基)甲基苯, 其量基于所用二酚为0.01-1.0 mol%。酚类支
25 化剂可以与二酚一起加入最初装料中, 酰氯支化剂可以与酸二氯化物一起引入。
30

在热塑性芳族聚酯碳酸酯中，碳酸酯结构单元含量可以任意改变。碳酸酯基团含量，基于酯基团和碳酸酯基团的总量，优选最高为100 mol%、尤其最高80 mol%、尤其优选最高50 mol%。在缩聚物中，芳族聚酯碳酸酯的酯成分和碳酸酯成分两者都可以嵌段形式存在或以无规方式分布。

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 (于25℃对0.5 g聚碳酸酯或聚酯碳酸酯在100 ml二氯甲烷溶液中的溶液进行测量)。

所述热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以单独地或以任何混合物形式使用。

组分B

所述组分B包含一种或多种接枝聚合物，其制备自

B.1) 5-95、优选地30-80重量%的至少一种乙烯基单体，接枝到

B.2) 95-5、优选地70-20重量%的一种或多种接枝主链，其玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 、优选 $<0^{\circ}\text{C}$ 、尤其优选 $<-20^{\circ}\text{C}$ 。

接枝主链B.2通常具有的平均粒度(d_{50} 值)为0.05-5 μm 、优选0.10-0.5 μm 、尤其优选0.20-0.40 μm 。

单体B.1优选是从以下组分制备的混合物：

B.1.1 50-99重量份乙烯基芳族化合物和/或在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、对氯代苯乙烯)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重量份乙烯基氟(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、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)。

优选的单体B.1.1选自至少一种下述的单体：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯，优选的单体B.1.2选自至少一种下述的单体：丙烯腈、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯。

尤其优选的单体是B.1.1苯乙烯和B.1.2丙烯腈。

适于所述接枝聚合物B的接枝主链B.2是，例如，二烯烃橡胶、EP(D)M橡胶即基于乙烯/丙烯和任选地二烯烃的橡胶、丙烯酸类-、聚

氧酯-、硅-、氯丁二烯-和乙烯/醋酸乙烯酯-橡胶。

优选的接枝主链B.2是二烯烃橡胶(例如基于丁二烯、异戊二烯等等)或二烯烃橡胶的混合物,或二烯烃橡胶或其混合物与其它可共聚单体(例如根据B.1.1和B.1.2的)的共聚物,条件是组分B.2的玻璃化转变温度低于 $<10^{\circ}\text{C}$ 、优选 $<0^{\circ}\text{C}$ 、尤其优选 $<-10^{\circ}\text{C}$ 。

纯的聚丁二烯橡胶是尤其优选的。

尤其优选的聚合物B是,例如,ABS聚合物(乳液-、本体-和悬浮-ABS),如描述于例如DE-OS 2 035 390 (= US-A 3 644 574)或DE-OS 2 248 242 (= GB-B 1 409 275)或Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 第19卷(1980),第280页及其后的那些。接枝主链B.2的凝胶含量为至少30重量%、优选至少40重量%(于甲苯中测量)。

接枝共聚物B的制备通过自由基聚合进行,例如通过乳液-、悬浮-、溶液-或本体-聚合进行,优选通过乳液聚合进行。

通过氧化还原引发制备的ABS聚合物也是尤其适合的接枝橡胶,其中使用的引发剂体系是由有机氢过氧化物和抗坏血酸按照US-A 4 937 285制备的。

因为在接枝反应中,已知所述接枝单体不是必需地完全接枝到所述接枝主链上,因此按照本发明,例如在所述接枝主链存在下由所述接枝单体的(共聚)聚合制备的和在后处理期间产生的产物也被认为属于接枝聚合物B。

适合的对应于聚合物B的B.2的丙烯酸类橡胶优选为丙烯酸烷基酯的聚合物,任选地具有基于B.2最高40重量%的其它可聚合的烯属不饱和单体。 C_1 - C_8 烷基酯,例如甲基、乙基、丁基、正辛基和2-乙基己基酯和卤素烷基酯、优选卤素- 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是优选的可聚合的丙烯酸酯。

为了产生交联,可以使具有超过一个可聚合双键的单体进行共聚合。优选的交联用单体的例子是: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或具有2-4个OH基团和2-20个碳原子的饱和多元醇的酯,例如二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯;具有多不饱和性的杂环化合物,例如三乙烯基和三烯丙基氰脲酸酯;多官能乙烯基化合物如二-和三乙烯基苯;以及磷酸三烯丙酯

和邻苯二甲酸二烯丙基酯。

优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙酯、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。

- 5 尤其优选的交联单体是环状单体氰脲酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯、三丙烯酰六氢化均三嗪、三烯丙基苯。交联的单体的量基于所述接枝主链B.2优选为0.02-5、尤其0.05-2重量%。

在具有至少3个烯属不饱和基团的环状交联单体情况下，有利的是限制其量小于接枝主链B.2的1重量%。

- 10 除丙烯酸酯外可以任选地用于制备接枝主链B.2的优选的“其它”可聚合烯属不饱和单体的例子是：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。优选的作为接枝主链B.2的丙烯酸类橡胶是凝胶含量至少60重量%的乳液聚合物。

- 15 其它适合的对应于B.2的接枝主链是具有接枝-活性位的硅橡胶，如下述文献中描述的那些：DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540和DE-OS 3 631 539。

- 20 所述接枝主链B.2的凝胶含量是于25℃在适合溶剂中测定的(M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I和II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

平均粒径 d_{50} 是指这样的直径，即直径大于和小于该直径的粒子各占50重量%时的直径。可以通过超速离心法对其进行测定(W. Scholtan, H. Lange, 胶体与聚合物杂志(Kolloid. Z. und Z. Polymere) 250 (1972), 782-796)。

25 组分 C

组分C含有一种或多种热塑性乙烯基(共)聚合物C.1和/或聚对苯二酸亚烷基酯C.2。

- 30 适合的乙烯基(共)聚合物C.1是至少一种选自于乙烯基芳香族化合物、乙烯基氟化物(不饱和腈)、(甲基)丙烯酸(C_1-C_8)-烷基酯、不饱和羧酸及其衍生物(如酸酐和酰亚胺)的单体的聚合物。尤其适合的(共)聚合物是下述物质的共聚物：

C.1.1 50-99, 优选60-80重量份的乙烯基芳香族化合物和/或环

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

- 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(C_1 - C_8)-烷基酯（如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸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）（如马来酸酐和 N-苯基马来酰亚胺）。

（共）聚合物 C.1 是树脂状的、热塑性的和不含橡胶的。

- 10 由 C.1.1 的苯乙烯和 C.1.2 的丙烯腈制备的共聚物是尤其优选的。

- 对应于 C.1 的（共）聚合物是已知的，并且可以通过自由基聚合制备，尤其是通过乳液-、悬浮-、溶液-或本体-聚合进行制备。对应于组分 C.1 的（共）聚合物的优选分子量 M_w （重均，通过光散射或沉降法测定）为 15 000-200 000。

组分 C.2 的聚对苯二酸亚烷基酯是芳族二羧酸或其反应性衍生物，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。

- 20 优选的聚对苯二酸亚烷基酯含有占二元羧酸组分至少 80、优选至少 90 重量%的对苯二酸基团，和占二醇组分至少 80、优选至少 90 重量%的乙二醇基团和/或 1,4-丁二醇基团。

- 25 优选的聚对苯二酸亚烷基酯，除含有对苯二酸酯外，可以含有最高 20mol%、优选最高 10mol%的其它具有 8-14 个碳原子的芳族或脂环族二羧酸或具有 4-12 个碳原子的脂肪族二羧酸基团，如邻苯二酸、间苯二酸、2,6-萘二酸、4,4'-联苯二酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷-二乙酸的基团。

- 30 优选的聚对苯二酸亚烷基酯，除含有乙二醇基团或 1,4-丁二醇基团外，可以含有最高 20mol%、优选最高 10mol%的其它具有 3-12 个碳原子的脂肪族二醇或具有 6-21 个碳原子的脂环族二醇基团，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、1,4-二羟甲基环己烷、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(4-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-OS 2 407 674、DE-OS 2 407 776、DE-OS 2 715 932)。

- 5 聚对苯二酸亚烷基酯，可通过引入较少量的三羟基或四羟基醇或三或四元羧酸进行支化，如根据 DE-OS 1 900 270 和 US-A 3 692 744。优选的支化剂的例子是 1,3,5-苯三酸、1,2,4-苯三酸、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和季戊四醇。

- 10 尤其优选的聚对苯二酸亚烷基酯是那些只由对苯二酸及其反应性衍生物（例如其二烷基酯）与乙二醇和/或 1,4-丁二醇制备的聚对苯二酸亚烷基酯及其混合物。

聚对苯二酸亚烷基酯的混合物含有 1-50 重量%、优选 1-30 重量%的聚对苯二酸亚乙基酯，和 50-99 重量%、优选 70-99 重量%的聚对苯二酸亚丁基酯。

- 15 优选使用的聚对苯二酸亚烷基酯的特性粘度通常为 0.4-1.5 dl/g、优选 0.5-1.2 dl/g，在苯酚/邻二氯苯（1:1 重量份）中于 25 °C 用乌氏粘度计测定。

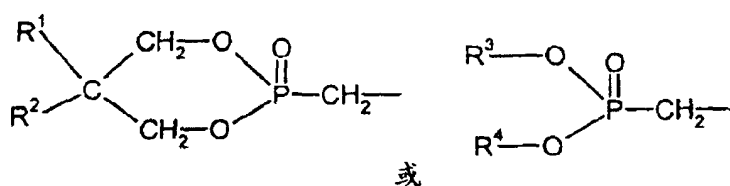
- 20 聚对苯二酸亚烷基酯可用已知方法制备（参见，例如，塑料手册 (Kunststoff-Handbuch)，第 VIII 卷，第 695 页及之后，Car-Hanser-Verlag, Munich 1973）。

组分 D

本发明的模塑组合物作为阻燃剂包含至少一种式 (I) 的膦酸酯胺化合物：



- 25 其中
A 代表



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 以及B和y表示与上文指明的相同的含义。

B优选独立地代表氢, 代表乙基、正或异丙基, 其可以是被卤素取代的, C_6 - C_{10} 芳基, 其可以是未取代的或被 C_1 - C_4 烷基和/或卤素取代的, 尤其是苯基或萘基。

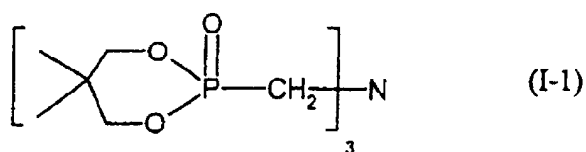
- 5 在 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的烷基优选独立地代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、正-、异-、仲-或叔-丁基、戊基或己基。

在 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的取代的烷基优选独立地代表卤素取代的 C_1 - C_{10} 烷基、尤其是单或二取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正-、异-、仲-或叔-丁基、戊基或己基。

- 10 R^3 和 R^4 与它们所键接的碳一起优选地形成环戊基、环己基、环庚基或环辛基, 尤其是环戊基或环己基。

在 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的 C_6 - C_{10} 芳基优选独立地代表苯基、萘基或联萘基, 尤其是o-苯基、o-萘基、o-联萘基, 其可以是卤素取代的(通常一次、两次或三次)。

- 15 作为例子和优选, 可以提到: 式(I-1)的5, 5, 5', 5', 5'', 5''-六甲基-三(1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷甲基)胺-2, 2', 2''-三氧化物



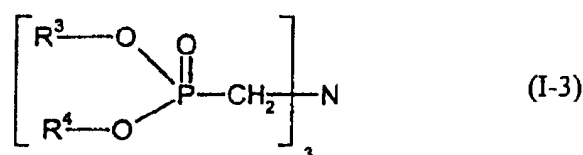
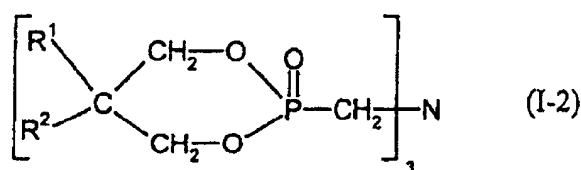
(实验产品XPM 1000, 来自Solutia Inc., St. Louis, 美国)

- 20 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N-丁基-N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-5, 5-二甲基-, P, 2-二氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-5, 5-二甲基-N-苯基-, P, 2-二氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N, N-二丁基-5, 5-二甲基-, 2-氧化物, 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-N-乙基-5, 5-二甲基-, P, 2-二氧化物, 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N-丁基-N-[(5, 5-二氯甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-5, 5-二-氯甲基-, P, 2-二氧化物, 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N-[(5, 5-二-氯甲基-1, 3, 2-
- 25

- 二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-5,5-二-氯甲基-N-苯基-, P, 2-二氧化物; 1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N,N-二(4-氯丁基)-5,5-二甲基-2-氧化物; 1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺, N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲烷]-N-(2-氯乙基)-5,5-二(氯甲基)-, P2-二氧化物。

以下也是优选的:

式(1-2)或(1-3)的化合物

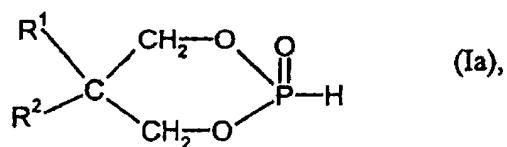


- 10 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 表示在上文中指明的含义。

式(I-2)、(I-1)的化合物是尤其优选的。在上文中列举的单独化合物也是尤其优选的。

式(I)的化合物可以通过以下方法制备:

- 15 a) 将 PCl_3 在10-60℃加入到1,3-二醇衍生物、水和有机溶剂的混合物中。此处得到式(Ia)的5,5-二取代的1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-氧化物,



其中 R^1 和 R^2 表示在上文中指明的含义,

- 20 b) 纯化后, 该1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-氧化物在仲甲醛中与胺 $\text{B}_y\text{NH}_{3-y}$ 反应, 其中B和y表示在上文指明的含义,

c)在再提纯和干燥之后,得到式(I)的膦酸酯胺。

该制备方法的详细说明可见于US专利说明书5 844 028。

组分E

组分E包括非常微细的无机粉末。

5 按照本发明使用的所述非常微细的无机粉末E优选由至少一种极性化合物组成,该极性化合物为一种或多种周期表中第一至第五主族或第一至第八副族、优选第二至第五主族或第四至第八副族、尤其优选第三至第五主族或第四至第八副族的金属与至少一种选自氧、氢、硫、磷、硼、碳、氮和硅的元素的化合物。

10 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、氮化物、硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐、氢化物、亚磷酸盐或膦酸盐。

所述非常微细的无机粉末优选由氧化物、磷酸盐、氢氧化物组成,优选 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 ZnS 、勃姆石、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、磷酸
15 铝,以及 TiN 、 WC 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 Sb_2O_3 、铁氧化物类、 NaSO_4 、钒氧化物类、硼酸锌、硅酸盐如硅酸铝、硅酸镁、一、二和三维硅酸盐。也可以使用混合物和掺杂化合物。

此外,这些纳诺级粒子可以用有机分子进行表面改性的,以改善与所述聚合物的相容性。用这样的方式可以产生疏水性或亲水性表
20 面。

包含水合物的氧化铝例如勃姆石或 TiO_2 是尤其优选的。

所述纳诺粒子的平均粒径小于或等于200 nm、优选地小于或等于150 nm、尤其是1-100 nm。

颗粒尺寸和粒径总是表示平均粒径 d_{50} ,其是通过超速离心测量按照以下方法测定的:W. Scholtan等,胶体与聚合物杂志(Kolloid-
25 Z und Z. Polymere) 250 (1972),第782-796页。

所述无机粉末在热塑性模塑组合物中的结合量,基于所述热塑性模塑材料,为0.5-40、优选1-25、尤其优选2-15重量%。

所述无机化合物可以以粉末、糊剂、溶胶、分散体或悬浮液形式
30 存在。粉末可以通过从分散体、溶胶或悬浮液沉淀而得到。

所述粉末可以通过常规方法,例如通过直接捏和或通过模塑组合物与非常微细的无机粉末的挤出而引入到所述热塑性模塑组合物

- 中。优选的方法是制备母料，例如阻燃剂添加剂与本发明模塑组合物的至少一种组分在单体或溶剂中的母料，或热塑性组分与非常微细的无机粉末的共沉淀，例如通过水乳液与所述非常微细的无机粉末的共沉淀，其中所述无机粉末任选地以非常微细的无机材料的分散体、悬浮液、糊剂或溶胶的形式存在。

组分 F

- 氟化聚烯烃 F 具有高分子量，并且玻璃化转变温度高于 -30°C ，通常高于 100°C ，优选的氟含量为 65-76 重量%，特别优选 70-76 重量%，平均粒径为 $d_{50} = 0.05-1,000\ \mu\text{m}$ ，优选 $0.08-20\ \mu\text{m}$ 。氟化聚烯烃 F 的密度通常为 $1.2-2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。优选的氟化聚烯烃 F 是聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物和乙烯/四氟乙烯共聚物。氟化聚烯烃是已知的（参考“乙烯基化合物及相关聚合物”，Schildknecht 著，John Wiley & Sons, Inc.，纽约，1962，484-494 页；“氟聚合物”，Wall 著，Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc.，纽约，第 13 卷，1970，623-654 页；“现代塑料百科全书”，1970-1971，第 47 卷，No. 10A，1970 年 10 月，McGraw-Hill, Inc.，纽约，134 和 774 页；“现代塑料百科全书”，1975-1976，1975 年 10 月，第 52 卷，No. 10A，McGraw-Hill, Inc.，纽约，27、28 和 472 页；US-A 3 671 487、US-A 3 723 373 和 US-A 3 838 092）。

- 氟化聚烯烃可以由已知方法制备，例如四氟乙烯在水介质中，使用形成自由基的催化剂，如过硫酸氢钠、过硫酸氢钾或过硫酸氢铵，在 $7-71\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力、 $0-200^{\circ}\text{C}$ 的温度，优选 $20-100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行聚合。（更详细资料参见例如美国专利 2 393 967）。根据应用形式，这类材料的密度可以是 $1.2-2.3\text{g}/\text{cm}^3$ ，平均粒径可以是 $0.5-1,000\ \mu\text{m}$ 。

- 本发明优选的氟化聚烯烃 F 是四氟乙烯聚合物，其平均粒径是 $0.05-20\ \mu\text{m}$ ，优选 $0.08-10\ \mu\text{m}$ ，密度是 $1.2-1.9\text{g}/\text{cm}^3$ ，并且优选的是以四氟乙烯聚合物 F 的乳液与接枝聚合物 B 的乳液的凝聚混合物形式使用。

- 适合的可以以粉末形式使用的氟化聚烯烃 F 是具有平均粒径为 $100-1,000\ \mu\text{m}$ ，密度是 $2.0-2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的四氟乙烯聚合物。

为制备 B 和 F 的凝聚混合物，接枝聚合物 B 的水性乳液（胶乳）

首先与氟化聚烯烃 F 的精细分散乳液混合；适合的四氟乙烯聚合物乳液通常具有 30-70 重量%的固含量，尤其是 50-60 重量%，优选 30-35 重量%。

在组分 B 的描述中说明的用量，可以包括存在于接枝聚合物与氟化聚烯烃的凝聚混合物中的接枝聚合物的量。

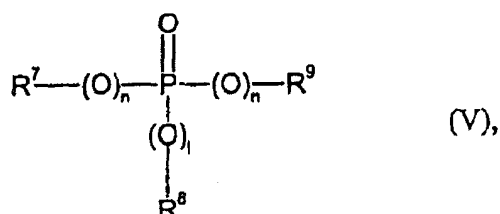
乳液混合物中，接枝聚合物 B 与四氟乙烯聚合物 F 的平衡比是 95:5-60:40。乳液混合物用已知的方法凝聚，例如喷雾干燥、冷冻干燥或通过加入无机或有机盐、酸或碱或可与水混溶的有机溶剂如醇或酮使之凝聚，优选的温度是 20-150℃，尤其 50-100℃。根据需要，产品可在 50-200℃，优选 70-100℃ 的温度下干燥。

适当的四氟乙烯聚合物乳液是可以通过商业途径获得的，例如来自 DuPont 的 Teflon® 30 N。

本发明的模塑组合物可以含有至少一种常用的添加剂，如润滑剂、脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂以及染料和/或颜料。

本发明的模塑组合物可以包含基于模塑组合物总量最高 35 重量%、任选地具有协同效应的其它阻燃剂。可以列举作为其它阻燃剂的化合物的例子是：例如描述于 EP-A 363 608、EP-A 345 522 和 EP-A 640 655 中的有机磷化合物，有机卤素化合物如十溴二苯醚、四溴联苯酚，无机卤素化合物如溴化铵，氮化合物如三聚氰胺、三聚氰胺甲醛树脂，无机氢氧化物化合物如氢氧化镁、氢氧化铝，无机化合物如氧化铈、偏硼酸钡、羟基铈酸盐、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，式 (V) 的磷化合物作为阻燃剂也是适合的：



其中

R^7 、 R^8 和 R^9 彼此独立地是任选卤代的 C_1 - C_8 烷基或任选卤代的和/或烷基化的 C_5 或 C_6 环烷基或任选卤代的和/或烷基化的和/或芳烷基化的 C_6 - C_{30} 芳基, 和

5 “n”和“l”彼此独立地是0或1.

这些磷化合物通常是已知的(参见, 例如, Ullmann, Enzyklopadie der technischen Chemie, 第18卷, 第301页及其后, 1979和EP-A 345 522). 芳烷基化的磷化合物见述于例如DE-OS 38 24 356.

10 对应于(V)的任选卤代的 C_1 - C_8 烷基可以是单或多卤代的和可以是直链的或支链的。烷基的例子是氯乙基、2-氯丙基、2,3-二溴丙基、丁基、甲基或辛基。

对应于(V)的任选卤代和/或烷基化的 C_5 或 C_6 环烷基是任选单或多卤代的和/或烷基化的 C_5 或 C_6 环烷基, 因此是例如环戊基、环己基、

15 3,3,5-三甲基环己基和全氯代的环己基。

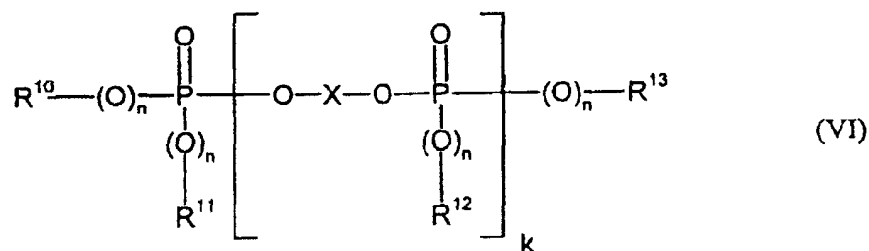
对应于(V)的任选卤代和/或烷基化的和/或芳烷基化的 C_6 - C_{30} 芳基是任选单核的或多核的、单或多卤代的和/或烷基化的和/或芳烷基化的, 例如氯苯基、溴苯基、五氯苯基、五溴苯基、苯基、甲苯基、异丙基苯基、苄基-取代的苯基和萘基。

20 R^7 、 R^8 和 R^9 优选彼此独立地代表甲基、乙基、丁基、辛基、苯基、甲苯基、异丙基苯基或萘基。尤其优选 R^7 、 R^8 和 R^9 彼此独立地代表甲基、乙基、丁基、任选被甲基和/或乙基取代的苯基。

可用于本发明的对应于式(V)的磷化合物是例如磷酸三丁酯、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、磷酸三(对苄基苯基)酯、三苯基磷氧化物、甲膦酸二甲酯、甲膦酸二戊酯和苯膦酸二乙酯。

适合的阻燃剂也可以是二聚的和低聚的磷酸酯, 例如见述于EP-A 0 363 608中的。

30 本发明的模塑组合物可以包含作为阻燃剂的对应于式(VI)的磷化合物



在式中, R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 在每种情况下彼此独立地代表任选卤代的 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基。

5 优选地 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 彼此独立地代表 C_1 - C_4 烷基、苯基、萘基或苯基- C_1 - C_4 烷基。所述芳族基团 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 本身可以是被卤素基团和/或烷基, 优选氯、溴和/或 C_1 - C_4 烷基取代的。尤其优选的芳基是甲苯基、苯基、二甲苯基、丙基苯基或丁基苯基及其相应的溴代和氯代衍生物。

10 X在式(VI)中表示具有6-30个碳原子的单核或多核芳基。其优选由式(I)的二酚衍生。尤其优选的是联苯酚、双酚A、间苯二酚或对苯二酚或其氯代或溴代的衍生物。

n在式(VI)中可以彼此独立地是0或1, 优选n等于1。

15 k代表从0至30的值、优选代表从0.3至20的平均值、尤其优选0.5至10、尤其是0.5至6。

由10至90重量%、优选12至40重量%的至少一种式(V)的单磷化合物和至少一种低聚的磷化合物或低聚磷化合物的混合物(如EP-A 363 608中所描述的)以及对应于式(VI)的磷化合物组成的混合物, 也可以相对于磷化合物总量10至90重量%、优选60到88重量%的量使用。

20 式(V)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、卤素取代的芳基磷酸酯、甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二苯酯、苯基膦酸二乙酯、三苯基氧膦或三甲苯基氧膦。

25 所述单体的和低聚的式(VI)磷化合物的混合物具有0.3至20、优选0.5至10、尤其是0.5到6的平均k值。

列举的磷化合物是已知的(参看, 例如, EP-A-363 608、EP-A-

640 655)或是可以通过已知的方法类似地制备的(例如Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, 第18卷, 第301页及其后, 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第12/1卷, 第43页; Beilstein, 第6卷, 第177页)。

- 5 本发明的模塑组合物, 其包含所述组分A至F和任选地其它已知的添加剂如稳定剂、染料、颜料、润滑剂和脱模剂、成核剂以及抗静电剂, 其制备是将相应的组分以已知的方式混合并于200到300℃的温度下、在常规的机器单元如密炼机、挤出机和双螺杆型单元中熔融-配混和熔融-挤出进行的, 其中所述组分F优选以所述凝聚混合物形式使用。

10 所述单个组分可以以已知方式以顺序的或同时的方式混合, 温度为约20℃(室温), 也可是较高的温度。

- 15 由于本发明的热塑性模塑组合物具有优异的耐燃性和热挠曲温度以及好的性能如焊线强度和ESC性能(耐应力开裂性能), 它们适于制造各种模塑件, 尤其是要求高抗断裂性的那些。

- 20 本发明的模塑组合物可以用来制造各种模塑件。尤其是可以通过注射模塑方法制造的模塑件。可以生产的模塑件的例子是: 各种各样的壳体部件, 例如用于家庭应用如压汁机、咖啡机、混合器的, 用于办公机器如监视器、打印机、复印机的, 或用于建筑领域的覆盖物和用于汽车领域的部件。它们此外可以用于电工技术领域, 因为它们具有很好的电气性质。

- 25 本发明的模塑组合物还可以用于制造以下模塑件和模塑制品: 用于铁路车辆的车身内部装饰件、轂盖、用于包含小型变压器的电气设备的壳体、用于通信技术设备的壳体、用于医学用途的壳体和箱体、按摩设备和壳体、儿童的玩具车辆、平直模壁元件、用于安全装置的壳体、后阻流板、热绝缘运输容器、用于放置或照管小动物的设备、用于卫生间和浴室附件的模塑制品、用于通风开口的复盖物格栅、用于凉亭和工具室的模塑制品、用于园艺设备的壳体。

- 30 其它形式的加工是通过深拉预先制造的片材或薄膜来制造模塑体。

因此, 本发明进一步提供本发明模塑组合物用于制造各种模塑体、优选上文提到的那些的用途, 以及由本发明模塑组合物制造的模

塑体。

实施例

组分A

基于双酚A的线性聚碳酸酯，其相对溶液粘度为1.252，以CH₂Cl₂为溶剂于25℃和在0.5 g / 100 ml的浓度下测定。

组分B

接枝聚合物，由40重量份73:27的苯乙烯和丙烯腈共聚物接枝到60重量份通过乳液聚合制备的颗粒状交联聚丁二烯橡胶(平均粒径 $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$)制备的。

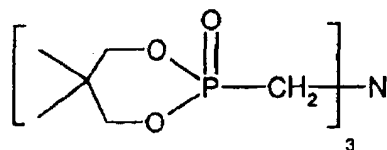
组分C

苯乙烯/丙烯腈共聚物，其中苯乙烯与丙烯腈的重量比为72:28，特性粘度为0.55dl/g (在二甲基甲酰胺中于20℃测定)。

组分D

下式的膦酸酯胺：

15



(XPM 1000研制产品，来自Solutia Inc., St. Louis, 美国)

组分E

Pural[®] 200，氧化铝氢氧化物(来自Condea, Hamburg, 德国)，平均粒度约50 nm。

组分F

作为凝聚混合物的四氯乙烯聚合物，其制备自对应于上述组分B的苯乙烯/丙烯腈接枝聚合物水乳液和四氯乙烯聚合物水乳液。在混合物中，接枝聚合物B与四氯乙烯聚合物E的重量比是90重量%:10重量%。所述四氯乙烯聚合物乳液的固含量为60重量%，平均粒径为0.05-0.5 μm 。苯乙烯/丙烯腈接枝聚合物乳液的固含量为34重量%和平均胶乳粒径为 $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$ 。

F的制备

将四氯乙烯聚合物乳液(Teflon 30 N, 来自DuPont)与苯乙烯/

丙烯腈接枝聚合物B的乳液混合，并用相对于聚合物固体1.8重量%的酚类抗氧化剂稳定。将所述混合物于85-95℃用 MgSO_4 （水合硫酸镁）和乙酸的水溶液在pH为4-5的条件下凝聚，然后过滤并洗涤直至实际上不含电解质，之后通过离心除去大部分水，并于100℃将其干燥成粉末。

5 然后该粉末可以与其它组分在所述机器单元中配混。

本发明模塑组合物的制备和测试

将所述组分在3-升密炼机中混合。模塑体是在Arburg 270 E注射模塑机上于260℃制造的。

维卡B软化点是按照DIN 53 460(ISO 306)在80 x 10 x 4 mm样
10 条上测定的。

切口冲击强度 a_k 是按照ISO 180/1 A测定的。

为测定焊线强度，在双侧净化的170 x 10 x 4 mm试验件（加工温度：260℃）的焊线处测量DIN 53 453冲击强度。

样品的燃烧特性是按照UL-类别 94 V在127 x 12.7 x 1.6 mm样
15 条（在注射模塑机上于260℃制造）上测量的。

UL 94 V测试按以下进行：

将材料样品模塑成127 x 12.7 x 1.6 mm样条。将样条垂直固定，使试样的下侧位于一条外科绷扎材料上305 mm处。通过二次顺序的10秒点火操作，将各试样条单独地点燃，在各点火操作之后观察燃烧特性，然后对试样进行评价。用于点燃所述试样的本生灯具有100 mm高
20 （3.8英寸）、热量单位为 $3.73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ （1,000 BTU/立方英尺）的蓝色天然气火焰。

UL 94 V-0-分级覆盖了按照UL 94 V规则测试的材料特性，如以下所述。在该级别中的模塑组合物不包括在各测试火焰冲击之后燃烧长于10秒的试样；当火焰冲击在每套试样上已经进行两次时，它们不显示超过50秒的总燃烧时间；它们不包括完全燃烧掉直至连接于所述试样上端的夹持夹具的试样；它们不包括燃烧后液滴或颗粒能点燃放置在所述试样下方棉毛的试样；它们也不包括在除去测试火焰之后闷烧长于30秒的试样。

30 其它UL 94分级表示耐燃性较差或自熄性较差的样品，因为它们释放燃烧的液滴或颗粒。这些分级表示为UL 94 V-1和V-2。分级F指“失败”并应用于具有 ≥ 30 秒后燃烧时间的试样。

- 应力开裂性能(ESC性能)是在 $80 \times 10 \times 4$ mm样条上试验的, 其加工温度为 260°C 。使用的测试介质是60体积%甲苯和40体积%异丙醇的混合物。所述试样通过圆弧模板进行预-延伸(预-延伸以百分数表示)并在测试介质中于室温下存放。应力开裂性能是在测试介质中通过作为预-延伸函数的裂缝或裂纹的出现评价的。
- 5

本发明模塑组合物的性能总结于下面表1中:

- 通过磷酸酯胺和非常微细的无机粉末结合使用, 得到了具有高热挠曲温度的模塑组合物, 其具有出色的非常好的机械性能, 如低温切口冲击强度、耐应力开裂性能、焊线强度和断裂伸长率, 以及降低的黄度指数。本发明模塑组合物的阻燃性通过加入非常微细的无机粉末而得到显著地改善。
- 10

表：模塑组合物和性能

		1 (对比)	2
	组分[重量份]		
5	A	68.50	67.96
	B	6.80	6.75
	C	9.30	9.23
	D	10.80	10.72
	E	—	0.74
10	F	4.2	4.2
	脱模剂	0.4	0.4
	性能		
	a_k [kJ/m ²]-20℃	13	13.5
	维卡B 120 [℃]	116	117
15	a_n (焊线) [kJ/m ²]	4.9	5.5
	ESC 性能:		
	在 ε_x [%]时的裂纹	1.8	2.4
	UL 94 V 1.6 mm	F	V1
	断裂伸长率 DR [%]	40	55
20	黄度指数	58.5	52.2
	F = 失败		