

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710148201.6

[51] Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 5/523 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月6日

[11] 公开号 CN 101117434A

[22] 申请日 2001.2.21

[21] 申请号 200710148201.6

分案原申请号 01805975.9

[30] 优先权

[32] 2000.3.6 [33] DE [31] 10010941.1

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 A·塞德尔 T·埃克尔 B·凯勒

D·维特曼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛

权利要求书 3 页 说明书 20 页

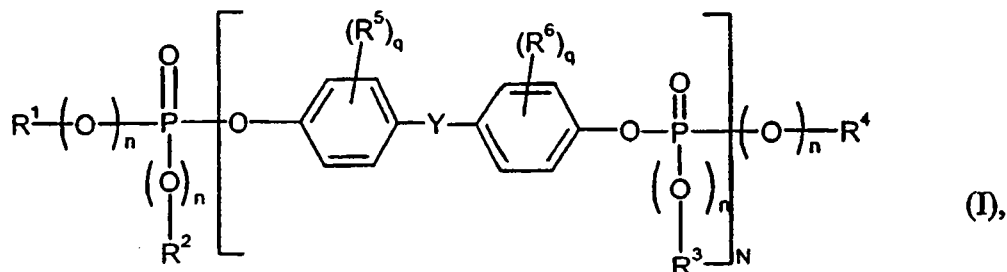
[54] 发明名称

阻燃聚碳酸酯模塑组合物

[57] 摘要

本发明涉及阻燃性聚碳酸酯组合物，其由不含氯或溴的材料提供阻燃性。所述组合物含有 ≤ 0.1 重量%的氟并其特征是即使在薄壁情况下也具有优良的阻燃性与改善的机械性能、热性能和流变性能及特别是良好的 ESC 性能的结合。本发明还涉及本发明的聚碳酸酯模塑组合物用于制备模制体和模制件及各种类型的挤出型材的用途。

1. 组合物, 包含至少一种聚碳酸酯、至少一种抗冲改性剂和至少一种通式(I)的含磷阻燃剂



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立为 C_1 - C_8 -烷基、任选被烷基取代的 C_5 - C_6 -环烷基、 C_6 - C_{10} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基,

n 各自独立为0或1,

q 各自独立为0、1、2、3或4,

N 为0.1-30的数,

R^5 和 R^6 各自独立为 C_1 - C_4 -烷基, 和

Y 表示 C_1 - C_7 -烷叉基、 C_1 - C_7 -亚烷基、 C_5 - C_{12} -环亚烷基、 C_5 - C_{12} -环烷叉基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 SO_2 或 $-CO-$, 其中所述模塑组合物的特征为含有 $\leq 0.1\%$ 重量%的氟, 基于总组成计。

2. 按照权利要求1的组合物, 含有60-98重量%的至少一种芳族聚碳酸酯、0.5-30重量%的至少一种接枝聚合物、1-20重量%的至少一种通式(I)的含磷阻燃剂和0-5重量%的一种颗粒状、片状或纤维状的无机材料, 其中所述的这些组分的重量%的总和为100。

3. 按照权利要求1的组合物, 含有70-95重量%的至少一种芳族聚碳酸酯、1-15重量%的至少一种接枝聚合物、2-15重量%的至少一种通式(I)的含磷阻燃剂和0-3重量%的一种颗粒状、片状或纤维状的无机材料, 其中所述的这些组分的重量%的总和为100。

4. 按照权利要求1的组合物, 含有75-90重量%的至少一种芳族聚碳酸酯、2-10重量%的至少一种接枝聚合物、2-15重量%的至少一种通式(I)的含磷阻燃剂和0-1.5重量%的一种颗粒状、片状或纤维状

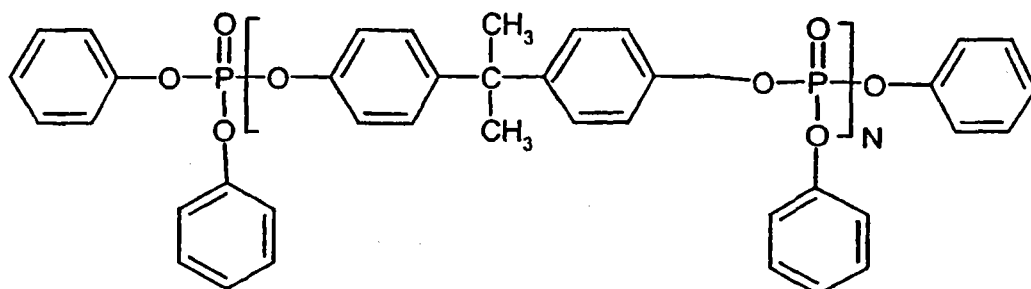
的无机材料，其中所述的这些组分的重量%的总和为 100。

5. 按照权利要求 1-4 的组合物，还含有的氟代聚烯烃，任选以与接枝聚合物或乙烯基(共)聚合物的凝结物、预混物或母炼胶的形式应用，其用量使组合物的氟含量 ≤ 0.1 重量%。

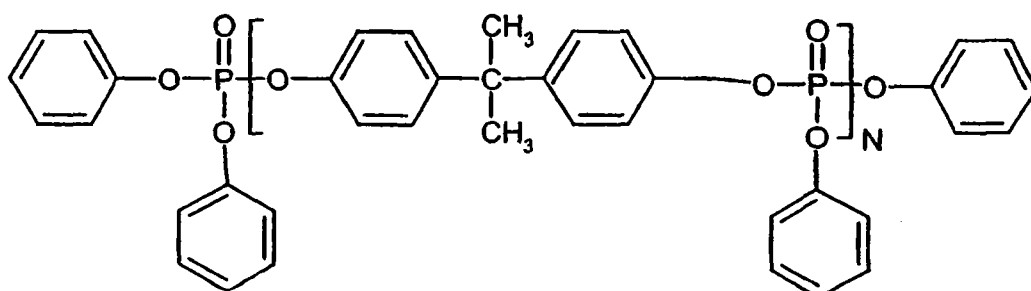
6. 按照权利要求 1-5 的组合物，还含有乙烯基(共)聚合物、聚对苯二甲酸亚烷基酯或其混合物。

7. 按照权利要求 1-6 的组合物，含有 N 值为 0.7-5 的通式 I 的阻燃剂。

8. 按照权利要求 1-7 的组合物，含有 N 值为 0.1-30 的下式的基于双酚 A 的低聚磷酸酯作为阻燃剂



9. 按照权利要求 8 的组合物，含有 N 值为 0.7-5 的下式的基于双酚 A 的低聚磷酸酯作为阻燃剂



10. 按照权利要求 1-9 的组合物，含有 5-95 重量%的至少一种乙烯基单体接枝于 95-5 重量%的至少一种玻璃化转变温度 $< 10^{\circ}\text{C}$ 的接枝基质上的一种或多种接枝聚合物作为抗冲改性剂。

11. 按照权利要求 10 的组合物，含有接枝于二烯橡胶、EP(D)M

橡胶、丙烯酸酯橡胶或硅橡胶的接枝聚合物。

12. 按照权利要求 10 的组合物, 含有乳液 ABS 或本体 ABS 或其混合物作为抗冲改性剂。

13. 按照权利要求 1-12 的组合物, 还含有其他的市售添加剂, 如其他的防滴剂、其他的阻燃剂、润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂以及染料和颜料。

14. 按照权利要求 1-13 的组合物, 含有滑石作为无机材料。

15. 按照权利要求 14 的组合物, 含有基于滑石计 Al_2O_3 含量 ≤ 1 重量%的高纯度的滑石。

16. 按照权利要求 14 的组合物, 含有具有平均粒径 $d_{50} \leq 2.5 \mu m$ 的细分散的滑石。

17. 按照权利要求 1-13 的组合物, 含有具有平均粒径 $\leq 100nm$ 的细分散粉末作为无机材料。

18. 按照前述权利要求中一项或多项的聚碳酸酯模塑组合物, 其特征是在壁厚 $\leq 1.5mm$ 时通过 UL94V 测试达到标准 V-0。

19. 按照前述权利要求中一项或多项的聚碳酸酯模塑组合物, 其特征是, 基于总组成, 氯、溴和碘的含量 ≤ 0.2 重量%。

20. 无机材料用于提高不含氯和溴的、冲击强度改进的聚碳酸酯模塑组合物的熔体粘度和熔体稳定性的用途。

21. 制备按照前述权利要求中一项或多项的聚碳酸酯模塑组合物的方法, 其中将各组分混合并在高温下配混。

22. 按照前述权利要求中一项或多项的聚碳酸酯模塑组合物用于制备各种模制体或模制件的用途。

23. 按照前述权利要求中一项或多项的聚碳酸酯模塑组合物用于通过挤出工艺制备型材、板材、管材和导管的用途。

24. 由按照前述权利要求中一项或多项的聚碳酸酯模塑组合物制得的模制体或模制件以及型材、板材、管材和导管。

阻燃聚碳酸酯模塑组合物

本申请是专利申请号为 01805975.9、国际申请日为 2001 年 2 月 21 日（国际申请号为 PCT/EP01/01925）、发明名称为“阻燃聚碳酸酯模塑组合物”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及改进冲击强度的具有低氟含量的聚碳酸酯组合物，其甚至在薄壁厚的情况下也表现出优良的阻燃性以及特别好的耐化学品性能和热稳定性能。

背景技术

不含氯和溴的具有阻燃性的、改进冲击强度的聚碳酸酯模塑组合物是已知的。

EP-A 0 345 522 描述了由芳族聚碳酸酯、ABS-接枝聚合物和/或含苯乙烯的共聚物的制得的聚合物混合物，所述混合物含有的单磷酸酯赋予其阻燃性。此外，所述聚合物混合物含有浓度为 0.3 重量%的 Telfon 作为防滴剂。

US-A 5, 204, 394 和 5, 672, 645 描述了 PC/ABS-模塑组合物，所述组合物通过低聚磷酸酯或低聚磷酸酯和单磷酸酯的混合物赋予其阻燃性。所述模塑组合物也含有浓度为 0.2-0.5 重量份（基于 100 重量份不含 Telfon 的模塑组合物计）的 Telfon 作为防滴剂。

JP-A 111 997 68 描述了用单体的和低聚的磷酸酯提供阻燃性的 PC/ABS-共混物，通过加入无机填料如滑石明显改进了阻燃性。为了阻止燃烧的物质滴落，也必须向所述模塑组合物中加入浓度为 0.2-0.5 重量份（基于 100 重量份 PC + ABS 计）的 Telfon。在所有情况下这相当于 Teflon 浓度 > 0.15 重量%。JP-A 111 997 68 也公开了基于磷酸三苯酯作为阻燃剂的阻燃性 PC/ABS-模塑组合物，其甚至在不加 Teflon 的情况下也能达到 UL94V-试验中 V-0 标准。该模塑组合物包含稳定化的红磷和较大的滑石，其对聚合物共混物的机械性能和本色有较大的不利影响。

US-A 5 849 827 描述了用基于间苯二酚的低聚磷酸酯提供阻燃性的 PC/ABS-模塑组合物, 其中, 通过加入低浓度的纳米级无机材料后燃烧时间 (Nachbrennzeiten) 明显减小。该试验表明通过纳米颗粒不能降低滴落燃烧物质的趋势, 所以为了达到 UL94V-试验中 V-0 标准加入防滴剂, 例如 Teflon 是必要的。

WO 99/07782 描述了 PC/ABS-模塑组合物, 其用特别的、由双酚 A 衍生得到的低聚磷酸酯赋予阻燃性并且还含有协同量的纳米级无机化合物。该模塑组合物具有改进的候化龟裂 (ESC) 性能和高的热形状不变性。该模塑组合物含有浓度为 0.35% 的 Teflon。

EP-A 0 754 531 也主要描述了阻燃性的 PC/ABS-模塑组合物, 其由双酚-A 型的低聚磷酸酯或其甲基取代的衍生物赋予阻燃性并含有片状填料, 如云母和/或玻璃片, 任选也与玻璃纤维组合。所述模塑组合物不含 Teflon。它们也表现出良好的刚性和变形稳定性(弱变形的), 并在注塑加工时表现出可忽略的沉积形成。没有公开 PC/ABS-模塑组合物阻燃性等级的信息, 特别是关于燃烧物质滴落趋势的信息。所述模塑组合物的高无机填料含量对几种机械性能有负面影响。因此导致例如在很多应用中冲击强度不足。

在一些塑胶应用领域, 尤其是电力和电子工业领域, 由于安全的技术原因顾客或甚至是法律要求不仅限制氯和溴含量, 而且也限制氟含量。因此, 例如按照 DIN/VDE-标准 0472, 815 部分, 一种材料只有当对于卤素氯、溴和碘的物质含量按氯计算 $\leq 0.2\%$ 并且此外氟的物质含量 $\leq 0.1\%$ 时才适用作为“不含卤素”。

WO 99/57198 描述了用间苯二酚衍生的低聚磷酸酯 (RDP) 提供阻燃性的 PC/ABS-模塑组合物, 并且由于其低 Teflon 含量仅有 0.1-相当于氟含量为 0.076%, 按照 DIN/VDE-标准 0472, 815 部分定为不含卤素的。但该类模塑组合物具有差的 ESC-性能并且热变形稳定性差, 特别是在挤出应用中熔体稳定性常常不足。

发明内容

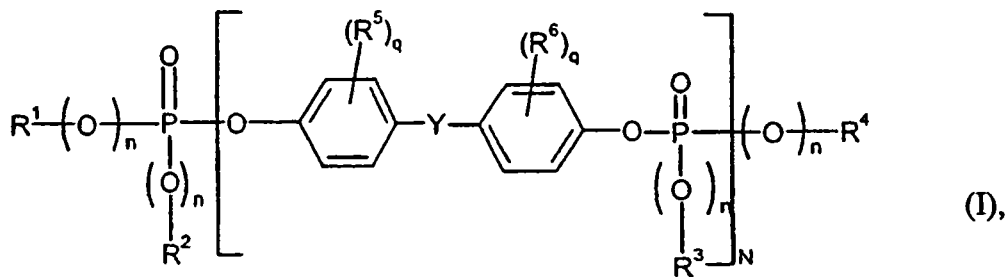
本发明的目的是提供符合 DIN/VDE-标准 0472, 815 部分的、氟含量 $\leq 0.1\%$ 的模塑组合物, 其具有优良的阻燃性、良好的机械性能、改进的热稳定性和改进的 ESC-性能, 并且由于其流变性能(熔体粘度和稳

定性)也可用于挤出应用。

现已发现,用源于双酚 A 或类似的二酚的特定的低聚磷酸酯提供阻燃性并任选另外包含少量的无机材料的冲击强度改进的聚碳酸酯组合物具有希望的性能特点。

因此,本发明提供包含下列组分的聚碳酸酯组合物

- A) 至少一种芳族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯,
- B) 至少一种抗冲改性剂和
- C) 至少一种通式 I 的磷化合物



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 在各种情况下各自独立为 C_1 - C_8 -烷基和/或任选被烷基取代的 C_5 - C_6 -环烷基、 C_6 - C_{10} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基,

n 各自独立为 0 或 1,

q 各自独立为 0、1、2、3 或 4,

N 为 0.1-30 的数, 优选 0.5-10, 特别是 0.7-5,

R^5 和 R^6 各自独立各为 C_1 - C_4 -烷基, 优选甲基, 和

Y 表示 C_1 - C_7 -烷叉基 (Alkyliden)、 C_1 - C_7 -亚烷基、 C_5 - C_{12} -环亚烷基、 C_5 - C_{12} -环烷叉基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 SO_2 或 $-\text{CO}-$, 其中所述模塑组合物的特征为其符合 DIN/VDE-标准 0472, 815 部分, 即含有 ≤ 0.1 重量%的氟和 ≤ 0.2 重量%的氯、溴和碘 (基于总组成)。

所述组合物可任选另外包含

- D) 一种氟代聚烯属化合物作为防滴剂,
- E) 一种其它聚合物组分,
- F) 一种无机材料, 和
- G) 常规聚合物添加剂, 例如防滴剂、润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、染料和颜料。

另外,本发明的组合物的特征是优选在壁厚 ≤ 1.55 mm时通过UL94V试验达到标准V-0。

氟含量优选经光度分析法测定,如在DIN/VDE-标准0472,815部分所述。

优选所述模塑组合物包含

- A) 60-98重量份,优选70-95重量份,特别优选75-90重量份的至少一种芳族聚碳酸酯,
 - B) 0.5-30,优选1-15,特别优选2-10重量份的至少一种含有橡胶基质的接枝聚合物,
 - C) 1-20重量份,优选2-15重量份的一种基于双酚-A的低聚磷酸酯,
 - D) 0-0.13重量份的Teflon,
- 和
- E) 0-20重量份,优选0-10重量份,尤其是0-5重量份的一种乙烯基(共)聚物或聚对苯二甲酸亚烷基酯或其混合物,
 - F) 0-5重量份,优选0-3重量份,特别优选0-1.5重量份的一种细分散的颗粒状、片状或纤维状的无机材料,

其中所有组分(A-F以及任选的其它组分)的重量份数之和为100。

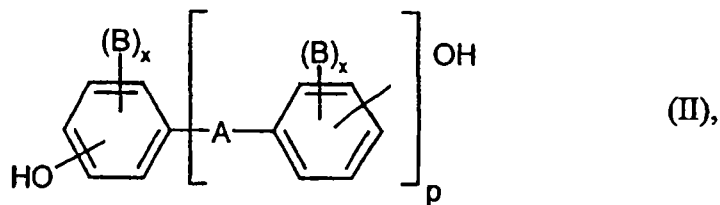
更特别优选的聚碳酸酯组合物的特征是在其壁厚 ≤ 1.6 mm时通过UL 94V试验达到标准V-0。

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-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/或与芳族二酰二卤,例如苯二酰二卤按相界面工艺进行,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。

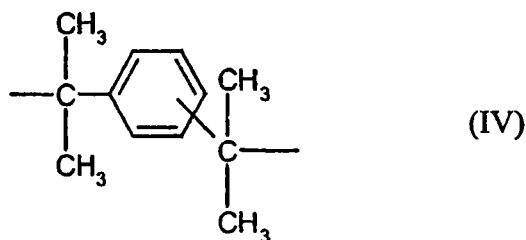
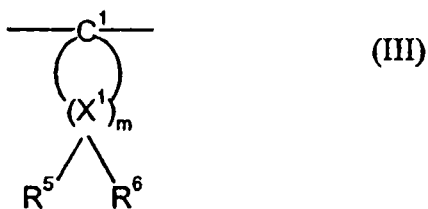
用于制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选式(II)的二酚



其中

A 表示一单键、C₁-C₅-亚烷基、C₂-C₅-烷叉基、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(III)或(IV)的基团



B 在各种情况下为 C₁-C₁₂-烷基，优选甲基，

x 在各种情况下各自独立分别为 0、1 或 2，

p 为 1 或 0，和

R⁵ 和 R⁶ 对于每一个 X¹ 可单独选择，各自独立为氢或 C₁-C₆-烷基，
优选氢、甲基或乙基，

X¹ 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 X¹ 上 R⁵ 和 R⁶ 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)-C₁-C₅-烷烃、双-(羟基苯基)-C₅-C₆-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。

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。

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。

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和对叔丁基苯酚,但也可以是长链的烷基苯酚类,如按DE-OS 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。

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10 000-200 000g/mol。

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例如描述于DE-OS 3 334 782中。

除双酚-A-均聚碳酸酯外,优选的聚碳酸酯是含有至多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的双酚-A的共聚碳酸酯。

用于制备芳族聚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 C₁-C₂₂-烷基取代,以及脂族 C₂-C₂₂-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-OS 2 940 024 和 DE-OS 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)。酚类支化剂可与二酚一起在开始时加入,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 1.26-1.4, 特别是 1.28-1.35 (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 包含一种或多种由下列制得的接枝聚合物

B.1 5-95, 优选 30-90 重量%的至少一种乙烯基单体接枝于

B.2 95-5, 优选 70-10 重量%具有玻璃化温度 $<10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 优选 $<0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 特别优选 $<-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的一种或多种接枝基质。

所述接枝基质 B.2 一般平均粒径 (d_{50} 值) 为 $0.05-10\text{ }\mu\text{m}$, 优选 $0.1-5\text{ }\mu\text{m}$, 特别优选 $0.2-1\text{ }\mu\text{m}$ 。

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/或环取代的乙烯基芳族化合物 (例如并且优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯) 和/或甲基丙烯酸-(C_1-C_8)-烷基酯 (例如并且优选甲基丙烯酸甲酯、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, 例如并且优选丙烯腈和甲基丙烯腈) 和/或 (甲基) 丙烯酸 (C_1-C_8)-烷基酯 (例如并且优选甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯) 和/或不饱和羧酸的衍生物 (例如并且优选酞和酞亚胺) (例如并且优选马来酸酞和/或 N-苯基-马来酰亚胺)。

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的至少一种。

特别优选的单体 B.1.1 是苯乙烯和 B.1.2 是丙烯腈。

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 (乙烯-丙烯-橡胶和/或乙烯-丙烯-二烯橡胶), 即例如基于乙烯/丙烯和任选的二烯的那些橡胶, 以及丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅氧烷橡胶和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶。

优选接枝基质 B.2 是二烯橡胶 (例如基于丁二烯、异戊二烯的等)

或二烯橡胶的混合物或二烯橡胶的共聚物或其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 $<10^{\circ}\text{C}$, 优选 $<0^{\circ}\text{C}$; 特别优选 $<-10^{\circ}\text{C}$ 。

特别优选纯聚丁二烯橡胶。

特别优选的聚合物 B 是 ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)-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-或本体聚合制备。

特别优选乳液-ABS 作为组分 B。

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-聚合物也是特别适合的接枝橡胶。

由于已知在接枝反应中接枝单体不必全部接枝到接枝基质上, 所以也将本发明的通过接枝单体在接枝基质存在下(共)聚合得到并在后处理中同时出现的产品理解为属接枝聚合物 B 之列。

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的聚合物, 任选含有基于 B.2 至多 40 重量%的其它可聚合的烯属不饱和单体。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、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-C₁-C₆-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。

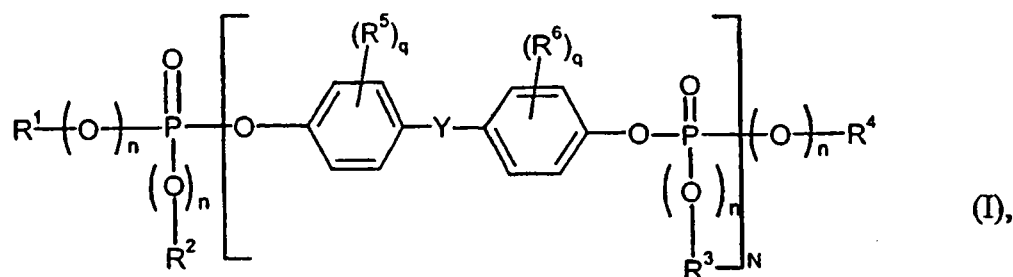
其它合适的 B.2 的接枝基质是具有接枝活性点的硅氧烷橡胶, 例如在 DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 和 DE-A 3 631 539 中所述的那些。

接枝基质 B.2 的凝胶含量在 25℃ 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, 高于和低于该值各为 50 重量%的颗粒。该值可经超离心测定法 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) 测得。

组分 C

本发明模塑组合物包含式 (I) 的一种或多种磷化合物作为阻燃剂



其中的基团一般具有上述含义。

组分 C 适合本发明的磷化合物是已知的 (参见例如 Ullmanns

Encyklopädie der Technischen Chemie, 第 18 卷, 第 301 页起, 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第 12/1 卷, 43 页; Beilstein, 第 6 卷, 177 页)。

优选的基团 R^1 - R^4 包括例如甲基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、辛基、苯基、萘基以及 C_1 - C_4 -烷基取代的芳基, 例如甲苯基、二甲苯基 (Xylenyl)、丙基苯基、丁基苯基和异丙苯基。特别优选苯基。

R^5 和 R^6 优选表示甲基。

Y 优选表示 C_1 - C_7 -亚烷基, 尤其是亚异丙基或亚甲基。

q 可以是 0、1、2、3 或 4, 优选 q 是 0、1 或 2。

n 可以是 0 或 1, 优选 $n = 1$ 。

N 可以是 0.1-30 的值, 优选 0.5-10 的值, 尤其是 0.7-5 的值。作为按本发明的组分 C 可以应用各种按式 (I) 的磷酸酯的混合物。在这种情况下, N 可取上述值作为平均值。在所述混合物中也可包含单磷化合物 ($N = 0$)。

式 (I) 的单磷化合物尤其是磷酸三丁酯、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、三苯基膦化氧或三甲苯基膦化氧。特别优选的单磷化合物是磷酸三苯酯。

平均值 N 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 N 的平均值。

组分 D

本发明组合物也可包含作为防滴剂的氟代聚烯烃作为组分 D。但加入的氟代聚烯烃的量必须是足够小, 使其仍然满足 DIN/VDE-标准 0472, 815 部分的要求, 即总组成的氟含量不能超过 0.1 重量%。

氟代聚烯烃一般是已知的 (参见例如 EP-A 640 655)。可商购产品例如 DuPont 公司的 Teflon[®] 30 N。

氟代聚烯烃也可以氟代聚烯烃乳液与接枝聚合物 (B) 的乳液或与优选基于苯乙烯/丙烯腈的共聚物的乳液的凝结的混合物形式应用, 其中所述氟代聚烯烃作为乳液与接枝聚合物或共聚物乳液混合并随后

凝结。

此外，氟代聚烯烃可作为与接枝聚合物(B)或优选基于苯乙烯/丙烯腈的共聚物的预混物应用。将粉状氟代聚烯烃与接枝聚合物或共聚物的粉末或颗粒混合并一般在 200-330℃温度下在常规设备，如内捏合机、挤出机或双螺旋混合器中熔融配混。

氟代聚烯烃也可以母炼胶的形式应用，该母炼胶由至少一种单烯属不饱和单体在氟代聚烯烃的水性分散体存在下通过乳液聚合制备。优选单体组分是苯乙烯、丙烯腈和其混合物。该聚合物在酸沉淀和随后的干燥后作为可流动粉应用。

所述凝结物、预混物和母炼胶一般具有固含量为 5-95 重量%，优选 7-60 重量%的氟代聚烯烃。

组分 E

本发明组合物也可包含其它聚合物作为组分(E)。

合适的优选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-(C₁-C₈)-烷基酯、不饱和羧酸以及不饱和羧酸衍生物(如酞和酞亚胺)的单体的乙烯基(共)聚合物(E.1)。尤其适合的(共)聚合物是由下列制得

E.1.1 50-99，优选 60-90 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，例如并且优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯)和/或甲基丙烯酸-(C₁-C₈)-烷基酯，例如并且优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯)，和

E.1.2 1-50，优选 10-40 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-(C₁-C₈)-烷基酯(例如并且优选甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和/或不饱和羧酸(例如并且优选马来酸)和/或不饱和羧酸的衍生物(例如并且优选酞和酞亚胺)(例如并且优选马来酸酞和 N-苯基马来酞亚胺)。

所述(共)聚合物 E.1 是树脂类的、热塑性和不含橡胶的。

特别优选由 E.1.1 为苯乙烯和 E.1.2 为丙烯腈的共聚物。

E.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、悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合制备。组分 E.1 的(共)聚合物优选具有分子量 M_w (重均, 通过光散射或沉降分析得到) 为 15,000-200,000。

此外, 适合的是聚对苯二甲酸亚烷基酯(E.2), 如在 EP-A-841 187 中所述。

优选的是由对苯二甲酸和/或其反应性衍生物(例如其二烷基酯)和乙二醇和/或丁二醇-1,4 制得的聚对苯二甲酸亚烷基酯, 和这些聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

组分 F

此外, 可向聚碳酸酯组合物中加入无机材料, 尤其是由于触变效应改善了熔融物的稳定性的无机材料。所述无机材料的用量应对材料的机械性能有益或至少无有害影响。对此原则上所有粉细的无机材料都合适。例如这些无机材料为颗粒状、片状或纤维状。在此作为举例可提及白垩、石英粉、二氧化钛、硅酸盐/硅酸铝, 如滑石、硅灰石、云母/多层式粘土矿石、蒙脱土, 尤其是通过离子交换修饰的亲有机物质形式的、高岭土、沸石、蛭石以及氧化铝、硅石、氢氧化镁、氢氧化铝和玻璃纤维/玻璃片。也可应用各种无机材料的混合物。

所述无机材料可以是被表面处理的, 例如硅烷化的, 以确保较好的聚合物相容性。

所述无机材料可以 0-5 重量%, 优选 0-3 重量%, 尤其是 0-1.5 重量% 的浓度应用, 基于总组合物计。

优选应用片状特性的无机材料, 例如滑石、云母/层状粘土矿物、蒙脱土, 尤其是通过离子交换修饰的亲有机物质形式的、高岭土和蛭石。

特别优选滑石。

滑石是指天然存在的或合成制备的滑石。

纯滑石的化学组成为 $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 因此 MgO 含量为 31.9 重量%, SiO_2 含量为 63.4 重量%和化学结合的水含量为 4.8 重量%。它是层状结构的硅酸盐。

天然存在的滑石矿物一般不具有上述理想组成, 这是由于镁被其它元素部分交换, 硅被例如铝部分交换和/或由于与其它矿物, 例如白

云石、菱镁矿和绿泥石共生而不纯。这种不纯的天然滑石粉也可用于本发明的模塑组合物中，但优选高纯度的滑石等级。其特征是 MgO 含量为 28-35 重量%，优选 30-33 重量%，特别优选 30.5-32 重量%和 SiO₂ 含量为 55-65 重量%，优选 58-64 重量%，特别优选 60-62.5 重量%。此外，优选滑石等级具有 Al₂O₃ 含量小于 5 重量%，特别优选小于 1 重量%，尤其是小于 0.7 重量%。

尤其有利的是应用具有平均粒径 $d_{50} < 20 \mu\text{m}$ ，优选 $< 10 \mu\text{m}$ ，特别优选 $< 5 \mu\text{m}$ ，最优选 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 以研磨成细颗粒形式的滑石。

此外，作为优选的无机组分可提及的是源于一种或多种元素周期表中第 1 至第 5 主族和第 1 至第 8 副族金属，优选源于第 2 至第 5 主族和第 4 至第 8 副族，特别优选源于第 3 至第 5 主族和第 4 至第 8 副族的金属与元素氧、硫、硼、磷、碳、氮、氢和/或硅的细分散的(纳米级)无机化合物。

优选的化合物是例如氧化物、氢氧化物、水合的/碱式氧化物、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、磷酸盐和氢化物。

特别优选的细分散的无机化合物是例如 TiN、TiO₂、SnO₂、WC、ZnO、Al₂O₃、AlO(OH)、ZrO₂、SiO₂、氧化铁、BaSO₄、氧化钒、硼酸锌、硅酸盐，如硅酸铝、硅酸镁。同样可应用混合物和/或掺杂的化合物。所述纳米级颗粒可以用有机分子进行表面修饰的。

尤其优选纳米级的 AlO(OH)。

纳米无机材料的平均粒径 $\leq 200 \text{ nm}$ ，优选 $\leq 150 \text{ nm}$ ，尤其是 1-100 nm。

粒度和粒径总是指平均粒径 d_{50} ，是通过按照 W. Scholtan 等，Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972)，782-796 页超离心法测量得到。

纳米无机化合物可以粉末、糊状、溶胶、分散体或悬浮体形式存在。通过由分散体、溶胶或悬浮体沉淀可得到粉末。

组分 G

本发明的模塑组合物可包含有效浓度的其它的常规添加剂，例如不同于组分(D)的防滴剂、不同于组分(C)的阻燃剂、润滑剂和脱模剂、

成核剂、抗静电剂、稳定剂、染料和颜料。

包含组分 A-G 和任选其它添加剂的本发明模塑组合物是通过按已知方式在常规设备，如内捏合机、挤出机或双螺旋混合器中混合各组分并一般在 200-300℃ 温度下熔融配混或熔融挤出。

各个组分的混合可按已知方式依次或同时进行，并且既可在约 20℃ (室温)也可在较高温度下进行。

由于其优良的阻燃性以及其良好的机械性能和其良好的加工行为，本发明的热塑性模塑组合物适合用于制备各种类型模的制体，尤其当然是要求符合 DIN/VDE-标准 0472, 815 部分的那些模制体。所述模制体可按已知方法，例如注塑和挤出工艺制备。

由于其流变性能，本发明模塑组合物特别也适合于经挤出、挤出吹塑和深冲工艺制备板材、型材和模制件。

例如可制备的模制体是：各种类型的壳体部件，例如用于家用电器，如榨汁机、咖啡机、混合器；用于电动机如割草机、钻机等，以及用于办公机械，如显示器、(便携式)电脑、打印机和复印机。其它可能的应用领域是盖板、窗/门型材以及电子设备通道/管、电线的电缆导管和电气安装通道、汇流排盖以及用于汽车/轨道交通工具/飞机领域(例如内装饰)的模制件、挤出型材或板材。此外，所述模塑组合物可用于电子工程领域，例如用于开关、插座和板坯以及用于配电盘箱和电表箱。

本发明还提供所述组合物的制备方法、所述组合物用于制备模制体的用途以及所述模制体本身。

具体实施方式

实施例

组分 A

基于双酚 A 的支链聚碳酸酯，在二氯甲烷中于 25℃ 下且浓度为 0.5g/100ml 时测得的相对溶液粘度为 1.32。

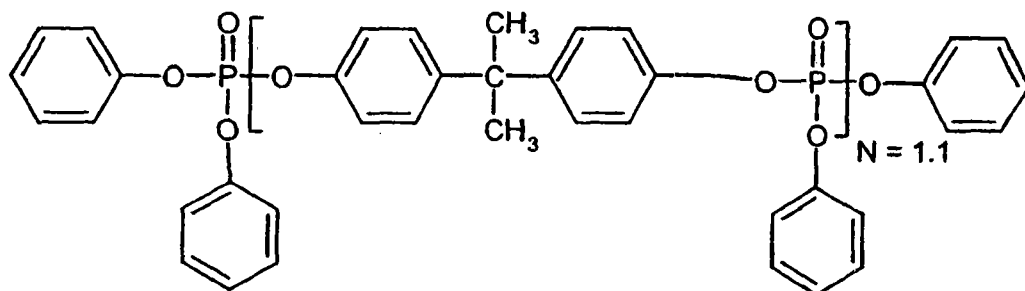
组分 B

由 45 重量份的比例为 72:28 的苯乙烯和丙烯腈与 55 重量份的颗

粒性交联的聚丁二烯橡胶 (平均粒径 $d_{50} = 0.3-0.4 \mu\text{m}$) 通过乳液聚合制得的接枝聚合物。

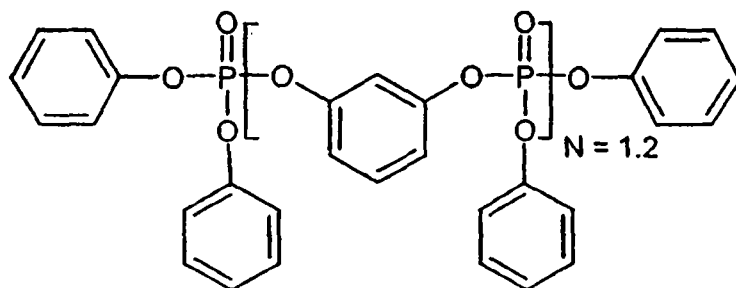
组分 C. 1

基于双酚-A 的低聚磷酸酯



组分 C. 2

基于间苯二酚的低聚磷酸酯 (比较)



为了测定所给出的组分 C. 1 和 C. 2 的数均 N 值, 首先用 HPLC 测量法测定低聚的磷酸酯的含量:

柱子类型: LiChrosorp RP-8
 梯度洗脱中的洗脱剂: 乙腈/水 50 : 50-100 : 0
 浓度: 5 mg/ml

然后按已知的方法从各个组分 (单-和低聚磷酸酯) 的含量计算重均 N 平均值。

组分 D. 1

聚四氟乙烯制品 (D. 1) 是通过接枝聚合物 (B) 的水乳液和四氟乙烯聚合物的水乳液的混合物共沉淀制备的。在凝结物中接枝聚合物 (B) 和四氟乙烯聚合物的重量比是 90 重量% : 10 重量%。四氟乙烯聚合物乳液具有的固体含量为 60 重量%，平均 PTFE-粒径为 0.05-0.5 μm 。接枝聚合物乳液具有的固体含量为 34 重量% 和平均胶乳粒径为 0.3-0.4 μm 。

为了制备 (D. 1) 将四氟乙烯聚合物 (DuPont 公司的 Teflon 30 N) 的乳液与接枝聚合物 (B) 的乳液混合并用 1.8 重量% (基于聚合物固体) 的酚类抗老剂稳定化。在 85-95 $^{\circ}\text{C}$ 将所述混合物用 MgSO_4 (泻盐) 和乙酸的水溶液在 pH 4-5 下凝集、过滤并洗涤至基本不含电解质，然后通过离心除去大部分的水并在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥成粉末。

组分 D. 2

Blendex 449: General Electric Plastics 公司的粉状的 PTFE 制品，由包含于 SAN 共聚基质的 50 重量% 的 PTFE 组成。

组分 F. 1

Naintsch A3: Naintsch Mineralwerke 公司 (Graz, 奥地利) 的磨细的高纯度滑石。

组分 F. 2

Pural 200: Condea Chemie 公司 (德国汉堡) 的具有波美石结构的纳米级的 $\text{AlO}(\text{OH})$ 。

组分 G. 1

亚磷酸酯稳定剂

组分 G. 2

季戊四醇四硬脂酸酯作为脱模剂。

按本发明的模塑组合物的制备和测试

组分 A-G 的混合是在 ZSK25 型实验室挤出机 (Werner & Pfleiferer) 上于 260℃ 的物料温度、流量为 15 kg/h 和螺旋输送转动频率为 200U/min 下进行。在注模机 (Arburg 270E 型) 上于 260℃ 制备模制体。

耐疲劳裂缝性能用 80 x 10 x 4 mm 的测试条进行测定。作为测试介质, 用 60 体积%的甲苯和 40 体积%的异丙醇的混合物。将测试样品通过圆弧模板进行预膨胀(预拉伸 0.2-2.4%)并在室温下放置在测试介质中 5 分钟。用边缘纤维伸长 (Randfaserdehnung) 来评价耐疲劳裂缝性能, 该边缘纤维伸长至少是使测试条在测试介质中 5 分钟的暴露时间内断裂所必须的。

按 ISO 180-1A 在室温下测定缺口冲击强度 (a_k) 。

Vicat B 120-温度按 ISO 306 以 120 K/h 的加热速率和 50 N 的模载荷进行测定。

按 UL94 V 在 1.2 和 1.5 mm 厚度的测试条上评价阻燃性。

在挤出加工情况下作为熔融物稳定性的量度, 按 DIN 54 811 于 260℃ 在低剪切范围内(剪切速率为 100s^{-1}) 测定熔融物的粘度。

熔融物体积比 (MVR) 按 ISO 1133 于 260℃ 用 5 kg 的模载荷进行测定。

表 1

组成和性能

| 实施例/组分 | | V1* | V2* | V3* | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------------------|----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| A | 聚碳酸酯 | 84.2 | 84.2 | 84.2 | 84.2 | 84.2 | 84.2 | 82.75 |
| B | 接枝聚合物 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 6.0 |
| C.1 | BDP | - | - | - | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| C.2 | RDP | 10.0 | 10.0 | 10.0 | - | - | - | - |
| D.1 | PTFE-制品(10%) | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | - |
| D.2 | PTFE-制品(50%) | - | - | - | - | - | - | 0.25 |
| F.1 | 滑石 | - | 0.7 | - | - | 0.7 | - | - |
| F.2 | 纳米级 AlO(OH) | - | - | 0.7 | - | - | 0.7 | - |
| G.1 | 稳定剂 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| G.2 | 脱模剂 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 性能 | | | | | | | | |
| ESC | 断裂时的边缘纤维 伸长 [%] | 0.6 | 1.0 | 0.8 | 1.4 | 2.2 | 1.8 | 1.8 |
| α_k (23°C) | [kJ/m ²] | 14.0 | 16.4 | 13.8 | 15.5 | 37.4 | 28.8 | 48.2 |
| Vicat B 120 | [°C] | 108 | 106 | 107 | 117 | 115 | 115 | 112 |
| MVR | [ml/10min] | 15.0 | 12.5 | 12.3 | 10.4 | 8.8 | 9.4 | 9.2 |
| [260°C/5kg] | | | | | | | | |
| 熔融物粘度 | [Pa s] | 772 | 933 | 980 | 1127 | 1236 | 1245 | 1227 |
| [260°C, 100 s ⁻¹] | | | | | | | | |
| UL94 V 在 1.5 mm 下 | 评价 (总的后燃烧时间) | V-0 (5 s) | V-0 (7 s) | V-0 (3 s) | V-0 (6 s) | V-0 (7 s) | V-0 (2 s) | V-0 (10 s) |
| UL94 V 在 1.2 mm 下 | 评价 (总的后燃烧时间) | V-0 (17 s) | V-0 (17 s) | V-0 (22 s) | V-0 (24 s) | V-0 (8 s) | V-0 (19 s) | V-0 (21 s) |

* 对照实验

表 1 表明,通过应用基于双酚 A 的低聚磷酸酯(实施例 1-3)代替基于间苯二酚的低聚磷酸酯(比较例 V1-V3)可达到

- a) 改善热形状不变性,
- b) 明显改善 ESC-性能,
- c) 改善缺口冲击强度和,
- d) 明显改善在挤出应用中的熔体稳定性,

其阻燃性维持良好的水平没有改变。所有实施例和比较例的 Telfon 含量均符合 DIN/VDE - 标准 0472, 815 部分的限制。

此外,表 1 表明 加入少量的无机材料,如滑石或纳米级的 Al₂O₃(OH) 进一步改善了缺口冲击强度、耐 ESC 性能和熔体稳定性,在滑石的情况下甚至也可实现阻燃性能。但机械性能或流变学性能的相应改善也可不加无机材料,通过提高接枝聚合物组分的量来实现(实施例 4)。