

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101336270 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200680052025. X

(22) 申请日 2006.12.06

(30) 优先权数据

102005060463.3 2005.12.17 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.07.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/011694 2006.12.06

(87) PCT申请的公布数据

W02007/068384 DE 2007.06.21

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 E·文茨 U·普克克 T·埃克克尔

D·威特曼 A·南尼曼

V·巴克霍尔茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 温宏艳 李连涛

(51) Int. Cl.

C08K 9/04 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 20050137287 A1, 2005.06.23, 说明书第
[0031]、[0032] 段.

CN 1473176 A, 2004.02.04, 说明书实施例
12.

US 5747575 A, 1998.05.05, 说明书实施例
8.

US 6238793 B1, 2001.05.29, 说明书第 2 栏
第 45 行 - 第 4 栏第 25 行.

WO 99/43747 A1, 1999.09.02, 说明书第 2 页
第 30 行 - 第 8 页第 28 行.

审查员 刘雅婷

权利要求书 2 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

聚碳酸酯模塑物料

(57) 摘要

本发明涉及包含借助不含溶剂的熔体工艺用
有机聚合物改性的片状硅酸盐的聚碳酸酯组合物
以及制备它们的方法。所得的模塑物料具有改
进的热稳定性和在燃烧的情况下低的最大分解速
率。

1. 组合物,其包含:
 - A) 芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯,
 - B) 任选的冲击改性剂,
 - C) 任选的热塑性均聚物和 / 或共聚物,
 - D) 借助不含溶剂的熔体工艺用数均分子量为 106-20000g/mol 的聚环氧烷烃改性的层状化合物,和
 - E) 任选的磷化合物。
2. 根据权利要求 1 的组合物,其包含:
 - A) 30-99.9 重量份的芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯,
 - B) 0-60 重量份的橡胶改性的接枝聚合物,
 - C) 0-30 重量份的热塑性均聚物和 / 或共聚物,
 - D) 0.1-40 重量份的借助不含溶剂的熔体工艺用数均分子量为 106-20000g/mol 的聚环氧烷烃改性的层状化合物,和
 - E) 0-30 重量份的磷化合物,其中组分 A、B、C、D 和 E 的重量份总和被标准化为 100。
3. 根据权利要求 1 的组合物,其包含平均厚度为 0.3-10nm 的层状化合物。
4. 根据权利要求 3 的组合物,其包含其中层具有 5-10,000nm 直径的层状化合物。
5. 根据权利要求 1-4 其中一项的组合物,其包含借助不含溶剂的熔体工艺用数均分子量为 106-20,000g/mol 的聚环氧烷烃和至少一种另外的聚合物改性的层状化合物。
6. 根据权利要求 1-4 其中一项的组合物,其中将以下 B. 1) 于 B. 2) 上的橡胶改性的接枝聚合物用作组分 B):
 - B. 1 基于组分 B), 65-95 重量%的以下物质的混合物:
 - B. 1.1 基于 B. 1), 50-99 重量%的至少一种选自乙烯基芳族化合物和核取代的乙烯基芳族化合物的单体,和
 - B. 1.2 基于 B. 1), 1-50 重量%的至少一种选自乙烯基氰类化合物、(甲基)丙烯酸 C₁-C₈ 烷基酯和不饱和羧酸衍生物的单体,
 - B. 2 基于 B), 5-35 重量%的一种或多种具有 < -10°C 的玻璃化转变温度的接枝基底。
7. 根据权利要求 6 的组合物,其中单体 B. 1.1) 是苯乙烯并且单体 B. 1.2) 是丙烯腈。
8. 根据权利要求 7 的组合物,其中接枝基底 B. 2) 包含二烯烃橡胶。
9. 根据权利要求 1-4 其中一项的组合物,其包含以下物质的聚合物:
 - C. 1 基于该聚合物, 50-99 重量%的至少一种选自乙烯基芳族化合物、核取代的乙烯基芳族化合物和 (甲基) 丙烯酸 C₁-C₈ 烷基酯的单体,和
 - C. 2 基于该聚合物, 1-50 重量%的至少一种选自乙烯基氰类化合物、(甲基) 丙烯酸 C₁-C₈ 烷基酯、不饱和羧酸和不饱和羧酸衍生物的单体。
10. 根据权利要求 1-4 其中一项的组合物,其中对于借助不含溶剂的熔体工艺改性层状化合物,
 - (1) 在第一步骤中将层状化合物与有机聚合物或有机聚合物的混合物混合,
 - (2) 在第二步骤中将该混合物加热至高于使用的聚合物或使用的聚合物混合物的熔融温度的温度。

11. 根据权利要求 1-4 其中一项的组合物,其中根据组分 E 的磷化合物是低聚磷酸酯。
12. 根据权利要求 1-4 其中一项的组合物,其包含选自以下的至少一种的添加剂:阻燃剂、防滴剂、润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、填料和增强物质,染料和颜料。
13. 根据权利要求 1-4 其中一项的组合物,其包含以下物质的共聚物:
 - C.1 基于该共聚物,50-99 重量%的至少一种选自乙烯基芳族化合物、核取代的乙烯基芳族化合物和(甲基)丙烯酸 C₁-C₈ 烷基酯的单体,和
 - C.2 基于该共聚物,1-50 重量%的至少一种选自乙烯基氰类化合物、(甲基)丙烯酸 C₁-C₈ 烷基酯、不饱和羧酸和不饱和羧酸衍生物的单体。
14. 由根据前述权利要求其中一项的组合物制备热塑性模塑物料的方法,其特征在于:
 - (i) 在第一步骤中借助不含溶剂的熔体工艺用数均分子量为 106-20,000g/mol 的聚环氧烷烃改性层状化合物,
 - (ii) 在第二步骤中,将由(i)获得的层状化合物母料与组分(A)和任选的另外的选自(B)、(C)、(E)、(F)和(G)的组分混合,和
 - (iii) 在第三步骤中将得自(ii)的混合物在 200°C-300°C 的温度下进行熔体混配和熔体挤出。
15. 根据权利要求 1-13 其中一项的组合物用于制造成型体的用途。
16. 成型体,其包含根据权利要求 1-13 其中一项的组合物。
17. 根据权利要求 16 的成型体,其中该成型体是:汽车、火车、飞机或轮船的部件或者包含小型变压器的电子设备的外壳,用于信息加工和传送用的设备的外壳,医疗设备的外壳和衬里、按摩设备及其外壳,儿童玩具,平面墙体元件,用于安全设备的外壳,绝热运输容器,卫浴设备的成型件,用于通风机开口的封口栅格或者用于园艺设备的外壳。

聚碳酸酯模塑物料

[0001] 本发明涉及具有改进的热稳定性和在燃烧的情况下低的最大分解速率的聚碳酸酯组合物。

[0002] 具有提高的热稳定性的PC/ABS组合物(聚碳酸酯/丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)被Wang等报导。在其中使用了优选分布于ABS相中的烷基铵蒙脱土(Wang, S., Hu, Y., Wang, Z., Yong, T., Chen, Z., 和 Fan, W., Synthesis and Characterization of polycarbonate/ABS/montmorillonite nanocomposites(聚碳酸酯/ABS/蒙脱土纳米复合材料的合成和表征), Polymer Degradation and Stability, 80, No. 1, (2003) 157-61)。

[0003] 从 Stretz 等和 Yoon 等获知常规的烷基铵改性剂例如牛脂 - 双(2-羟乙基)甲铵和所含的杂质(例如铁离子)使聚碳酸酯基质分解并且例如提高放热速率(借助于锥形量热法测量)(Stretz, H. A., Koo, J. H., Dimas, V. M. 和 Zhang, Y., Flame retardant properties of polycarbonate/montmorillonite clay nanocomposite blends(聚碳酸酯/蒙脱土粘土纳米复合共混物的阻燃性能), Polymer Preprints, 42, no. 2 (2001) 50; Yoon, P. J., Hunter, D. L., 和 Paul, D. R., Polycarbonate nanocomposites: 第二部分, Degradation and color formation, Polymer, 44, no. 18 (2003) 5341-54)。

[0004] 对于ABS模塑物料而言,烷基铵蒙脱土对于阻燃性能的协同效应从Wang等中获知(Wang, S., Hu, Y., Zong, R., Tang, Y., Chen, Z., 和 Fan, W., Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite(阻燃ABS/蒙脱土纳米复合材料的制备和表征), Applied Clay Science, 25, no. 1-2, (2004) 49-55)。Wang等实现了组合有氧化锑和十溴二苯基氧化物的ABS成型件的改进的阻燃性能。在烷基铵蒙脱土的存在下,放热速率(锥形量热仪)降低并且发现直到点燃的时间更长,即LOI(极限氧指数)更高,并且样品的燃烧性能在UL94V试验中被评价为等级V-0。

[0005] WO 99/43747 A1披露了烷基铵蒙脱土对于PC/ABS组合物的阻燃性能的协同效应,并且教导了通过加入烷基铵蒙脱土Clayton HY延长了直到PC/ABS组合物点燃的时间。

[0006] 烷基铵改性的蒙脱土的缺点是用于层状硅酸盐的复杂并且昂贵的改性方法。以该方式改性的层状硅酸盐还对聚碳酸酯组合物的物理性能具有负面影响,因为层状硅酸盐的碱性改性剂使聚合物分解并且因此导致聚合物分子量降低并且导致混浊(Trübung)和变色。所披露的方法用未改性的层状硅酸盐进行。

[0007] US 2005/0137287 A1披露了包含被带有季铵首基(quarternär Ammoniumkopfgruppe)的2-(二甲基氨基)苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯嵌段共聚物改性的层状硅酸盐的聚碳酸酯组合物。所得的聚碳酸酯模塑物料是透明的并且没有表现出变色。

[0008] WO 99/07790 A1和Fischer等(Fischer, H. R., Gielgens, L. H., 和 Koster, T. P. M., Nanocomposites from polymers and layered minerals(得自聚合物和层状矿物的纳米复合材料), Mat. Res. Soc. Proc. 第519卷, 1998, 117-123)披露了由嵌段或接枝共聚物和层状硅酸盐组成的纳米复合材料,其中该共聚物带有可与层状硅酸盐相容的结构单元和另外的可与聚合物基质相容的单元。所述的复合材料在第一步骤中通过在升高的温度下将层状硅酸盐与共聚物混合,并且在随后的步骤中通过在力求的聚合物基质中挤出而制

备。备选地,还可以加入溶剂。以该方式实现了改性材料的拉伸强度提高。没有描述 PC/ABS 组合物和通过含水路径用于层状硅酸盐的改进方法。

[0009] 借助于嵌段共聚物的改性的缺点是复杂并且昂贵的改性方法并且需要额外的用于嵌段共聚物合成的方法步骤。

[0010] 本发明所基于的目的是提供具有高的热稳定性、点燃后低的最大分解速率和低的烟气密度的聚碳酸酯模塑物料。

[0011] 令人惊奇地,已经发现通过使用借助不含溶剂的熔体工艺用有机聚合物改性的层状硅酸盐,含有聚碳酸酯的模塑物料的热稳定性增加并且在燃烧情形下最大分解速率降低。根据本发明的组合物的特点在于不将长链季铵盐用作稳定剂并且避免了聚碳酸酯的分子量降低,这还导致根据本发明的模塑物料高的机械性能水平。

[0012] 因此,本发明的主题在于包含以下物质的组合物或热塑性模塑物料:

[0013] A) 芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯,

[0014] B) 任选的冲击改性剂,

[0015] C) 任选的热塑性均聚物和 / 或共聚物,

[0016] D) 借助不含溶剂的熔体工艺用有机聚合物改性的层状化合物,和

[0017] E) 任选的磷化合物。

[0018] 根据本发明的组合物优选包含:

[0019] A) 30-99.9 重量份,优选 40-90 重量份的芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯,

[0020] B) 0-60 重量份,优选 1-40 重量份,特别优选 2-15 重量份的橡胶改性的接枝聚合物,

[0021] C) 0-30 重量份,优选 0-25 重量份的均聚物和 / 或共聚物,

[0022] D) 0.1-40 重量份,优选 1-25 重量份,特别优选 2-10 重量份的借助不含溶剂的熔体工艺用有机聚合物改性的层状化合物,和

[0023] E) 0-30 重量份,优选 1-20 重量份,特别为 4-15 重量份的磷化合物。

[0024] 本申请中的所有重量份数据被标准化,以使得组合物中的组分 A+B+C+D+E 的重量份总和为 100。

[0025] 在下面示例性解释根据本发明合适的聚碳酸酯组合物组分。

[0026] 组分 A

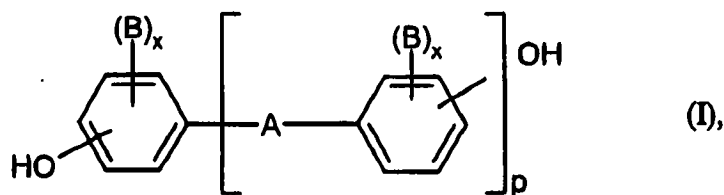
[0027] 根据本发明合适的根据组分 A 的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯从文献中获知或者可以通过从文献中获知的方法制备(对于芳族聚碳酸酯的制备,参见例如 Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 和 DE-AS 1495626、DE-A2232877、DE-A 2703376、DE-A 2714544、DE-A 3000610 和 DE-A3832396;对于芳族聚酯碳酸酯的制备,参见例如 DE-A 3077934)。

[0028] 芳族聚碳酸酯的制备例如通过以下方式进行:任选地使用链终止剂例如单酚和任选地使用三官能或多于三官能的支化剂例如三酚或四酚通过相界面方法使二酚与碳酰卤 (**Kohlensäurehalogenide**) (优选光气) 和 / 或与芳族二羧酰卤 (**Dicarbonsäuredihalogenide**) (优选苯二羧酰卤 (**Benzoldicarbonsäuredihalogenide**)) 反应。也可以通过熔融聚合方法通过二酚与

例如碳酸二苯酯反应而制备。

[0029] 用于制备芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选为式 (I) 的那些：

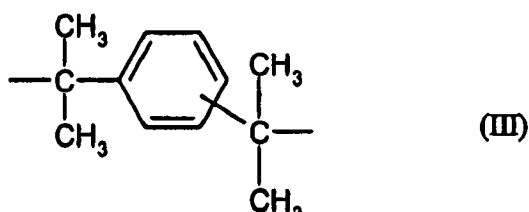
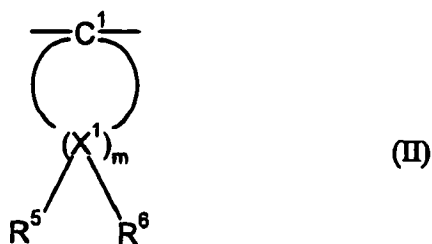
[0030]



[0031] 其中

[0032] A 是单键、 C_1-C_5 亚烷基、 C_2-C_5 烷叉基、 C_5-C_6 环烷叉基、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 C_6-C_{12} 亚芳基,其上可以耦合另外的任选含杂原子的芳环,或者式 (II) 或 (III) 的基团

[0033]



[0034] B 在每一情形中为 C_1-C_{12} 烷基,优选甲基,卤素,优选氯和 / 或溴,

[0035] x 在每一情形中彼此独立地为 0、1 或 2,

[0036] p 为 1 或 0,和

[0037] R^5 和 R^6 对于每一 X^1 而言可以独立地选择并且彼此独立地表示氢或 C_1-C_6 烷基,优选氢、甲基或乙基,

[0038] X^1 表示碳,以及

[0039] m 表示 4-7 的整数,优选 4 或 5,条件是在至少一个原子 X^1 上, R^5 和 R^6 同时为烷基。

[0040] 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基二酚、双(羟基苯基)- C_1-C_5 链烷烃、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)异丙苯,和它们的核溴化和 / 或核氯化的衍生物。

[0041] 特别优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、双酚 A、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基二苯硫、4,4'-二羟基二苯砷以及它们的二-和四溴化或氯化的衍生物,例如 2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷或 2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷。特别优选 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)。

[0042] 二酚可以单独或者作为任何所希望的混合物使用。二酚从文献中获知或者可以通过从文献中获知的方法获得。

[0043] 适合于制备热塑性芳族聚碳酸酯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烷基酚,例如根据 DE-A2842005 的 4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)]苯酚、4-(1,3-四甲基丁基)苯酚,或者在烷基取代基中具有总共 8-20 个碳原子的单烷基酚或二烷基酚,例如 3,5-二叔丁基苯酚、对-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)苯酚以及 4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。基于使用的特定二酚的摩尔数总和,将使用的链终止剂的数量通常为 0.5mol% -10mol%。

[0044] 热塑性芳族聚碳酸酯具有 10,000-200,000g/mol,优选 15,000-80,000g/mol,特别优选 24,000-32,000g/mol 的平均重均分子量 (M_w ,例如通过离心分离或光散射测量而测量)。

[0045] 热塑性芳族聚碳酸酯可以已知的方式,并且特别地优选通过引入基于使用的二酚总和为 0.05-2.0mol% 的三官能或多于三官能的化合物,例如具有三个或多个酚类基团的那些而支化。

[0046] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都是合适的。为制备根据本发明的根据组分 A 的共聚碳酸酯,还可以使用基于所用二酚总量的 1-25 重量%,优选 2.5-25 重量%的羟基芳氧基端基的聚二有机硅氧烷。这些是已知的 (US 3419634) 并且可以通过从文献中获知的方法制备。含有聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备描述于 DE-A 3334782 中。

[0047] 除了双酚 A 均聚碳酸酯之外,优选的聚碳酸酯是双酚 A 与基于二酚摩尔数总和的至多 15mol% 的不同于优选或特别优选而提及的二酚的二酚 (特别是 2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷)的共聚碳酸酯。

[0048] 用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酰卤优选是间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯醚-4,4'-二羧酸和萘-2,6-二羧酸的二酸二氯化物 (Disäuredichloride)。

[0049] 特别优选比例为 1 : 20-20 : 1 的间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酸二氯化物的混合物。

[0050] 在聚酯碳酸酯的制备中,另外将碳酰卤 (优选光气) 伴随用作双官能酸衍生物。

[0051] 除了已经提及的单酚之外,用于制备芳族聚酯碳酸酯的可能的链终止剂还有其的氯碳酸酯以及可任选地被 C_1 - C_{22} 烷基或被卤原子取代的芳族单羧酸的酰氯,以及脂族 C_2 - C_{22} 单羧酰氯。

[0052] 在酚类链终止剂的情形中基于二酚的摩尔数而在单羧酸氯化物链终止剂的情形中基于二羧酰氯的摩尔数,在每一情形中链终止剂的数量均为 0.1-10mol%。

[0053] 芳族聚酯碳酸酯也可以含有引入的芳族羟基羧酸。

[0054] 芳族聚酯碳酸酯可以是线型的或者以已知的方式支化 (对此参见 DE-A 2940024 和 DE-A 3007934)。

[0055] 可以使用的支化剂例如为数量为 0.01-1.0mol% (基于使用的二羧酰氯) 的三官能或多于三官能的羧酰氯,例如苯均三酰氯、氰尿酸酰氯、3,3',4,4'-苯甲酮四羧酰氯、1,4,5,8-萘四羧酰氯或苯均四酰氯,或者基于使用的二酚数量为 0.01-1.0mol% 的三官能或多于三官能的酚,例如间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)-庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)苯基甲烷、2,2-双[4,4-双(4-羟基苯基)环己基]丙烷、2,4-双(4-羟基苯基异丙基)苯酚、四(4-羟基苯基)甲烷、2,6-双(2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲

基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)丙烷、四-(4-[4-羟基苯基异丙基]苯氧基)甲烷和 1,4-双[4,4'-(二羟基三苯基)甲基]苯。可以将酚类支化剂与二酚一起预先置入,可以将酰氯支化剂与酸二氯化物(**Säuredichlorid**)一起引入。

[0056] 该热塑性芳族聚酯碳酸酯中碳酸酯结构单元的含量可以任意变化。优选地,基于酯基和碳酸酯基团的总和,碳酸酯基团的含量为至多 100mol%,特别为至多 80mol%,特别优选至多 50mol%。芳族聚酯碳酸酯的酯和碳酸酯份额可以以嵌段形式或者以无规分布存在于缩聚物中。

[0057] 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 1.20-1.35(在 25°C 下在 100ml 二氯甲烷溶液中在 0.5g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯的溶液上测量)。

[0058] 该热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以单独或者以任意的混合物使用。

[0059] 组分 B

[0060] 组分 B 包含一种或多种以下 B.1 于 B.2 上的接枝聚合物:

[0061] B.1 5-95,优选 30-90 重量%的至少一种乙烯基单体

[0062] B.2 95-5,优选 70-10 重量%的一种或多种具有 $< 10^{\circ}\text{C}$,优选 $< 0^{\circ}\text{C}$,特别优选 $< -20^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度的接枝基底。

[0063] 接枝基底 B.2 通常具有 0.05-10 μm ,优选 0.1-5 μm ,特别优选 0.2-1 μm 的中值颗粒尺寸(d_{50} 值)。

[0064] 单体 B.1 优选是以下的混合物:

[0065] B.1.1 50-99 重量份的乙烯基芳族化合物和/或核-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和甲基丙烯酸乙酯),和

[0066] B.1.2 1-50 重量份的乙烯基羧类化合物(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、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯,和/或不饱和羧酸衍生物(例如酐和酰亚胺),例如马来酸酐和 N-苯基马来酰亚胺。

[0067] 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,并且优选的单体 B.1.2 选自单体丙烯腈、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯的至少一种。特别优选的单体是 B.1.1 苯乙烯和 B.1.2 丙烯腈。

[0068] 适用于接枝聚合物 B 的接枝基底 B.2 例如为二烯烃橡胶、EP(D)M 橡胶-即是说基于乙烯/丙烯和任选的二烯烃的那些,和丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、氯丁二烯橡胶和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶。

[0069] 优选的接枝基底 B.2 是例如基于丁二烯和异戊二烯的二烯烃橡胶,或者二烯烃橡胶的混合物或二烯烃橡胶的共聚物或者其与另外可共聚的单体(例如根据 B.1.1 和 B.1.2)的混合物,条件是组分 B.2 的玻璃化转变温度为 $< 10^{\circ}\text{C}$,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。

[0070] 特别优选的聚合物 B 是例如 ABS 聚合物(乳液、本体和悬浮 ABS),例如描述于如 DE-OS 2035390(= US-PS 3644574)或 DE-OS 2248242(= GB-PS 1409275)和 Ullmanns, **Enzyklopädie** der Technischen Chemie,19 卷(1980),280 页起。接枝基底 B.2 的凝胶含量为至少 30 重量%,优选至少 40 重量%(在甲苯中测量)。

[0071] 接枝共聚物 B 通过自由基聚合,例如通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合,优选通过乳液或本体聚合而制备。

[0072] 特别合适的接枝橡胶还有根据 US-P 4937285 在乳液聚合方法中通过用有机氢过氧化物和抗坏血酸的引发剂体系氧化还原引发而制备的 ABS 聚合物。

[0073] 由于已知的是,在接枝反应期间接枝单体没有绝对完全地接枝到接枝基底上,因此根据本发明,接枝聚合物 B 也被理解为是指接枝基底的存在下通过接枝单体的(共)聚合获得的和在加工期间获得的那些产品。

[0074] 根据聚合物 B 的 B. 2 的合适的丙烯酸酯橡胶优选为丙烯酸烷基酯任选地与基于 B. 2 至多 40 重量%的其他可共聚烯属不饱和单体的聚合物。优选的可聚合丙烯酸酯包括 C_1-C_8 烷基酯,例如甲基酯、乙基酯、丁基酯、正辛基酯和 2-乙基己基酯;卤代烷基酯,优选卤代 $-C_1-C_8$ 烷基酯,例如丙烯酸氯乙酯,和这些单体的混合物。

[0075] 为了交联,可以将具有多于一个的可聚合双键的单体共聚。交联单体的优选例子是具有 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者具有 2-4 个 OH 基团和 2-20 个碳原子的饱和多醇的酯,例如二甲基丙烯酸乙二醇酯和甲基丙烯酸烯丙酯;多不饱和杂环化合物,例如三乙烯基和三烯丙基氰脲酸酯;多官能乙烯基化合物,例如二-和三乙烯基苯;以及磷酸三烯丙酯和邻苯二甲酸二烯丙酯。优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙酯和具有至少三个烯属不饱和基团的杂环化合物。特别优选的交联单体是环状单体氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、三丙烯酰基六氢-均-三嗪和三烯丙苯。基于接枝基底 B. 2,交联单体的数量优选为 0.02-5 重量%,特别为 0.05-2 重量%。在具有至少三个烯属不饱和基团的环状交联单体的情形中,有利的是将数量限制在少于接枝基底 B. 2 的 1 重量%。

[0076] 除了丙烯酸酯之外,可任选地用于制备接枝基底 B. 2 的优选的“其他”可聚合烯属不饱和单体例如丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基 C_1-C_6 烷基醚、甲基丙烯酸甲酯和丁二烯。优选的作为接枝基底 B. 2 的丙烯酸酯橡胶是具有至少 60 重量%的凝胶含量的乳液聚合物。

[0077] 另一些合适的根据 B. 2 的接枝基底是具有接枝活性点的硅橡胶,例如描述于 DE-OS 3704657、DE-OS 3704655、DE-OS 3631540 和 DE-OS3631539 中。

[0078] 接枝基底 B. 2 的凝胶含量在 25 °C 下在合适的溶剂中测量 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I 和 II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

[0079] 中值颗粒尺寸 d_{50} 是在该值之上和之下各存在 50 重量%的颗粒的直径。其可以借助于超离心分离测量来确定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. 和 Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)。

[0080] 该接枝聚合物可以 0.5-60, 优选 1-40, 并且最优选 2-25 重量份的数量用于根据本发明的组合物中。也可以存在多种接枝聚合物的混合物。

[0081] 组分 C

[0082] 组分 C 包含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。

[0083] 合适的乙烯基(共)聚合物 C. 1 是至少一种选自以下的单体的聚合物:乙烯基芳族化合物、乙烯基氰类化合物(不饱和腈)、(甲基)丙烯酸(C_1-C_8)烷基酯、不饱和羧酸和

不饱和羧酸衍生物（例如酞和酞亚胺）。以下物质的（共）聚合物是特别合适的：

[0084] C. 1. 1 50-99, 优选 60-80 重量份的乙烯基芳族化合物和 / 或核 - 取代的乙烯基芳族化合物例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯和对-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和甲基丙烯酸乙酯, 和

[0085] C. 1. 2 1-50, 优选 20-40 重量份的乙烯基腈类化合物（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、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯, 和 / 或不饱和羧酸例如马来酸和 / 或不饱和羧酸衍生物例如酞和酞亚胺, 例如马来酸酞和 N- 苯基马来酞亚胺。

[0086] 乙烯基（共）聚合物 C. 1 是树脂状的、热塑性的并且不含橡胶的。特别优选 C. 1. 1 苯乙烯和 C. 1. 2 丙烯腈的共聚物。

[0087] 根据 C. 1 的（共）聚合物是已知的并且可以通过自由基聚合, 特别地通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合而制备。该（共）聚合物优选具有 15,000-200,000 的平均分子量 M_w （重均, 通过光散射或沉降法测量）。

[0088] 组分 C. 2 的聚对苯二甲酸亚烷酯是芳族二羧酸或它们的可反应衍生物例如二甲酯或酞, 和脂族、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。

[0089] 优选的聚对苯二甲酸亚烷酯含有基于二羧酸组分至少 80 重量%, 优选至少 90 重量%的对苯二甲酸基团和基于二醇组分至少 80 重量%, 优选至少 90mol% 的乙二醇基团和 / 或丁烷 -1,4- 二醇基团和 / 或丙烷 -1,3- 二醇基团。

[0090] 除了对苯二甲酸基团之外, 优选的聚对苯二甲酸亚烷酯可以包含优选至多 20mol%、优选至多 10mol% 的其他具有 8-14 个碳原子的芳族或脂环族二羧酸或者具有 4-12 个碳原子的脂族二羧酸的基团, 例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘 -2,6- 二羧酸、4,4'- 二苯基二羧酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸或环己烷二乙酸的基团。

[0091] 除了乙二醇基团和丁烷 -1,4- 二醇基团之外, 优选的聚对苯二甲酸亚烷酯可以包含至多 20mol%, 优选至多 10mol% 的其他具有 3-12 个碳原子的脂族二醇或者具有 6-21 个碳原子的脂环族二醇的基团, 例如以下醇的基团: 丙烷 -1,3- 二醇、2- 乙基丙烷 -1,3- 二醇、新戊二醇、戊烷 -1,5- 二醇、己烷 -1,6- 二醇、环己烷 -1,4- 二甲醇、3- 乙基戊烷 -2,4- 二醇、2- 甲基戊烷 -2,4- 二醇、2,2,4- 三甲基戊烷 -1,3- 二醇、2- 乙基己烷 -1,3- 二醇、2,2- 二乙基丙烷 -1,3- 二醇、己烷 -2,5- 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-A 2407674、2407776 和 2715932)。

[0092] 可以例如根据 DE-A 1900270 和 US-PS 3692744 通过引入相对少量的 3- 或 4- 元醇或者 3- 或 4- 元羧酸将聚对苯二甲酸亚烷酯支化。优选的支化剂的例子是苯均三酸、苯偏三酸、三羟甲基乙烷和 - 丙烷, 以及季戊四醇。

[0093] 特别优选仅由对苯二甲酸及其可反应衍生物（例如其二烷基酯）与乙二醇和 / 或丁烷 -1,4- 二醇制备的聚对苯二甲酸亚烷酯, 和这些聚对苯二甲酸亚烷酯的混合物。

[0094] 聚对苯二甲酸亚烷酯的混合物包含 1-50 重量%, 优选 1-30 重量%的聚对苯二甲酸乙二醇酯和 50-99 重量%, 优选 70-99 重量%的聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0095] 在 Ubbelohde 粘度计中在苯酚 / 邻 - 二氯苯 (1 : 1 重量份) 中在 25°C 下测量, 优选使用的聚对苯二甲酸亚烷酯通常具有 0.4-1.5dl/g, 优选 0.5-1.2dl/g 的极限粘度。

[0096] 聚对苯二甲酸亚烷酯可以通过已知的方法制备（参见例如 Kunststoff-Handbuch, VIII 卷, 695 页起, Carl-Hanser-Verlag, 慕尼黑 1973）。

[0097] 根据本发明的组合物可以包含数量为 0-45, 优选 1-30 并且特别优选 2-25 重量份的乙烯基（共）聚合物或聚对苯二甲酸亚烷酯。

[0098] 组分 D

[0099] 组分 D 包含借助不含溶剂的熔体工艺用有机聚合物改性的层状化合物。

[0100] 在根据本发明的上下文中, 层状化合物优选是纳米级的, 即在一个维度上小于 100nm 的层状化合物。在下面, 该维度被称为层状化合物的“平均厚度”。优选地, 使用具有 0.3-10nm, 特别优选 0.5-10nm, 尤其优选 0.7-2nm 的平均厚度的那些层状化合物。层具有 5-10,000nm, 优选 10-2,000nm, 特别优选 10-1,000nm 的直径。阴离子、未改性的层状化合物的阳离子交换容量为 10-260meq/100g。未改性的层状化合物的抗衡离子（即阳离子）可以为钙、镁、钾、钠、锂离子, 优选钠或锂离子。这些离子可以来源于例如包含商业矿物的天然（地质）源, 或者可以如 Lagaly 描述的那样有目的地通过离子交换引入（Lagaly, G., Reaktionen der Tonminerale. 在 Tonminerale und Tone 中, SteinkopffVerlag, Darmstadt, 1993）。可以通过 TEM 照片和 XRD 测量确定层状化合物的尺寸（即层状化合物的层的直径或平均厚度）。阳离子交换容量可以例如通过 L. P. Meier 和 G. Kahr 的方法测量（Clays & ClayMinerals, 1999, 47, 3, 386-388 页）。

[0101] 用于此的层状化合物是合成的以及天然来源的层状化合物。优选使用以下的层状化合物：蒙脱土和锂蒙脱石矿物类型, 以及层状硅酸盐或粘土矿物钠板石、镁绿泥石、贝得石、氟锂蒙脱石、氟蛭石、云母、埃洛石、锂蒙脱石、伊利石、蒙脱土、白云母、绿脱石、坡缕石、皂石、海泡石、蒙脱石、斯皂石、滑石和蛭石, 合成的滑石类型和碱金属硅酸盐磁赤铁矿、麦羟硅钠石、水羟硅钠石、马水钠硅石、硅锂钠石（Silinaite）、古水硅钠石（Grumantite）、水硅钠石和它的水合形式, 和相关的结晶二氧化硅或其他无机层状化合物, 例如水滑石、双氢氧化物和杂多酸。

[0102] 含硅酸盐的层状化合物被特别优选用作层状化合物。特别优选的含硅酸盐的层状化合物是例如作为主要成分含于膨润土中的蒙脱土的那些和锂蒙脱石, 它们具有 10-260meq/100g 的阳离子交换容量, 0.3-10nm, 特别优选 0.5-10nm, 尤其优选 0.7-2nm 的平均厚度和 5-10,000nm, 优选 10-2,000nm, 特别优选 10-1,000nm 的层直径。

[0103] 根据本发明, 借助不含溶剂的熔体工艺用至少一种有机聚合物将层状化合物改性。在该工艺中

[0104] (1) 在第一步骤中将层状化合物与有机聚合物或有机聚合物的混合物混合,

[0105] (2) 在第二步骤中优选例如借助于内捏合机或挤出机伴随着持续混合将混合物加热至高于使用的聚合物或使用的聚合物混合物的熔融温度的温度下, 和

[0106] (3) 任选地在第三步骤中将得自 (ii) 的混合物冷却至室温并且得到固体形式的改性的层状化合物。

[0107] 备选地, 可以例如通过辅助挤出机将由步骤 (ii) 得到的加热的混合物原样引入根据本发明的聚碳酸酯组合物中。

[0108] 对于该改性, 优选将聚环氧烷烃用作有机聚合物。优选地, 这些聚环氧烷烃具有 106-20,000g/mol, 特别优选 200-10,000g/mol 的数均分子量, 还可以使用多种聚环氧烷烃

的混合物。聚环氧乙烷和聚环氧乙烷 / 环氧丙烷共聚物被优选用作聚环氧烷烃。特别优选使用线型聚环氧乙烷, 并且十分特别优选聚(乙二醇)单甲醚。

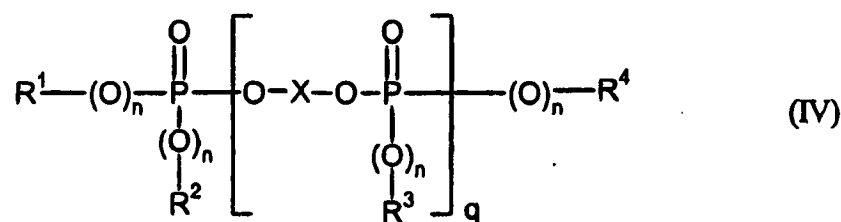
[0109] 视需要可以在步骤(i)中添加另外的合适的低聚物或聚合物。优选地, 为此使用聚碳酸酯(组分A)和/或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

[0110] 组分E

[0111] 在根据本发明的上下文中, 含磷阻燃剂(E)优选选自单体和低聚的磷酸酯和膦酸酯、膦酸酯胺(Phosphonatamine)和膦腈, 也可以使用多种选自一种或多种这些种类的组分的混合物作为阻燃剂。在这里没有特别提及的其他不含卤素的磷化合物也可以单独或者与其他不含卤素的磷化合物的任意组合使用。

[0112] 优选的单体和低聚的磷酸酯和膦酸酯是通式(IV)的磷化合物

[0113]



[0114] 其中

[0115] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地表示在每一情形下任选卤代的 C_1 - C_8 烷基, 在每一情形下任选地被烷基(优选 C_1 - C_4 烷基)和/或卤素(优选氯、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,

[0116] n 彼此独立地表示 0 或 1

[0117] q 表示 0-30, 和

[0118] X 表示具有 6-30 个碳原子的单-或多核芳基, 或者具有 2-30 个碳原子的线型或支化的脂族基团, 其可以是 OH 取代的并且可以包含至多 8 个醚键。

[0119] 优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地表示 C_1 - C_4 烷基、苯基、萘基或苯基- C_1 - C_4 烷基。芳基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以进而被卤素和/或烷基, 优选氯、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、丙基苯基或丁基苯基和其相应的溴化和氯化衍生物。

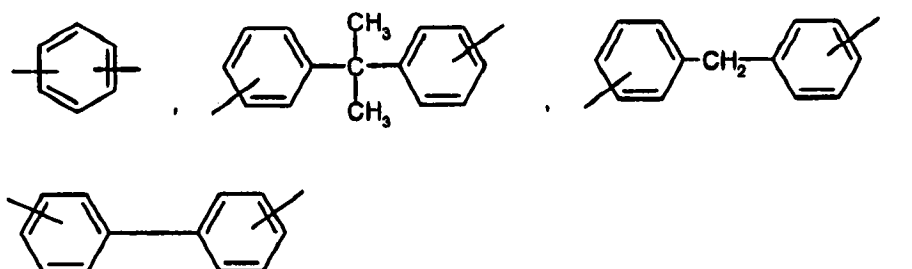
[0120] X 在式(IV)中优选表示具有 6-30 个碳原子的单-或多核芳基。其优选衍生自式(I)的二酚。

[0121] n 在式(IV)中可以彼此独立地是 0 或 1, 并且 n 优选为 1。

[0122] q 表示 0-30 的值。如果使用各种式(IV)的组分的混合物, 则可以使用优选具有 0.3-20, 特别优选为 0.5-10, 特别为 0.5-6 的数均 q 值的混合物。

[0123] X 特别优选表示

[0124]



[0125] 或其氯化或溴化衍生物,并且特别地 X 衍生自间苯二酚、氢醌、双酚 A 或二苯基苯酚。X 特别优选衍生自双酚 A。

[0126] 衍生自双酚 A 的式 (IV) 的低聚磷酸酯的使用是特别有利的,因为用该磷化合物提供的组合物具有特别高的应力裂纹抗性和水解抗性以及在注塑加工期间特别低的形成沉淀的趋势。另外,用这些阻燃剂可以获得特别高的热变形稳定性。

[0127] 单磷酸酯 ($q = 0$)、低聚磷酸酯 ($q = 1-30$) 或者单和低聚磷酸酯的混合物可以用作根据本发明的组分 E。

[0128] 式 (IV) 的单磷化合物特别为:磷酸三丁酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、二苯基甲基磷酸酯、二苯基辛基磷酸酯、二苯基-2-乙基甲基磷酸酯、三(异丙基苯基)磷酸酯、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、三苯基氧化膦或三甲苯基氧化膦。

[0129] 根据式 (IV) 的组分 E 的磷化合物是已知的(参见例如 EP-A 363608、EP-A 640655) 或者可以通过已知的方法以类似的方式制备(例如 Ullmanns **Enzyklopädie der technischen Chemie**, 18 卷, 301 页起, 1979; Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 12/1 卷, 43 页; Beilstein 6 卷, 177 页)。

[0130] 可以借助于合适的方法(气相色谱(GC)、高压液相色谱(HPLC)或凝胶渗透色谱(GPC))测量磷酸酯混合物的组成(分子量分布),并且由其计算 q 的平均值而确定平均 q 值。

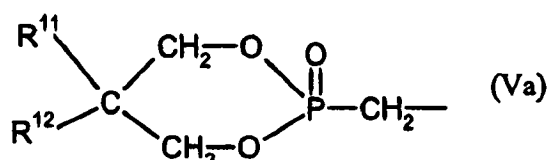
[0131] 膦酸酯胺(Phosphonatamine)优选为式 (V) 的化合物

[0132] $A_{3-y}-NB^1y$ (V)

[0133] 其中

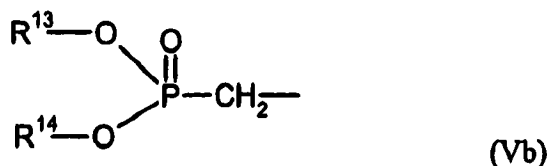
[0134] A 表示式 (Va) 的基团

[0135]



[0136] 或 (Vb)

[0137]



[0138] R^{11} 和 R^{12} 彼此独立地表示未取代或取代的 C_1-C_{10} 烷基或者未取代或取代的 C_6-C_{10} 芳基,

[0139] R^{13} 和 R^{14} 彼此独立地表示未取代或取代的 C_1-C_{10} 烷基或者未取代或取代的 C_6-C_{10} 芳基,或者

[0140] R^{13} 和 R^{14} 一起表示未取代或取代的 C_3-C_{10} 亚烷基,

[0141] y 表示数值 0、1 或 2, 和

[0142] B^1 独立地表示氢、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。

[0143] B¹ 优选独立地表示氢, 或者可以被卤素取代的乙基、正-或异丙基, 或者未取代或被 C₁-C₄ 烷基和 / 或卤素取代的 C₆-C₁₀ 芳基, 特别是苯基或萘基。

[0144] R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 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、戊基或者己基。

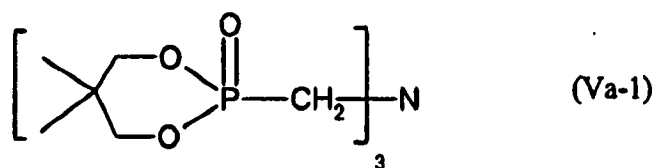
[0145] R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 中的取代的烷基独立地优选表示被卤素取代的 C₁-C₁₀ 烷基, 特别是一次或二次取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正、异、仲或叔丁基、戊基或者己基。

[0146] R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 中的 C₆-C₁₀ 芳基独立地优选表示可以被卤素 (通常一次、二次或三次) 取代的苯基、萘基或联萘基, 特别是邻-苯基、邻-萘基、邻-联萘基。

[0147] R¹³ 和 R¹⁴ 与它们直接相连的氧原子以及磷原子一起可以形成环结构。

[0148] 作为例子提及并且优选的化合物是: 式 (Va-1) 的 5,5,5',5',5'',5''-六甲基三(1,3,2-二氧杂磷杂环己烷甲烷) 氨基-2,2',2''-三氧化物、

[0149]

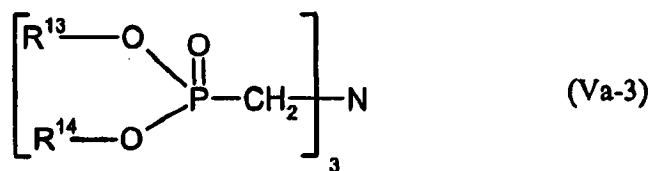
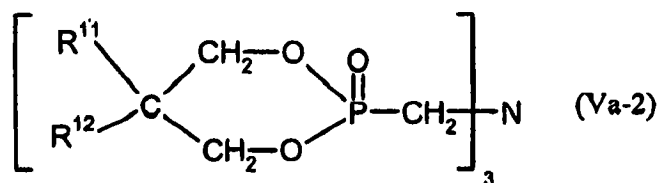


[0150] 1,3,2-二氧杂磷杂环己烷二甲胺、N-丁基-N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-5,5-二甲基-P,2-二氧化物; 1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺、N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-5,5-二甲基-N-苯基-P,2-二氧化物; 1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺、N,N-二丁基-5,5-二甲基-2-氧化物、1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲烷亚胺、N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-N-乙基-5,5-二甲基-P,2-二氧化物、1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺、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-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-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-甲烷亚胺、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)-P,2-二氧化物。

[0151] 进一步优选的化合物是:

[0152] 式 (Va-2) 或 (Va-3) 的化合物

[0153]



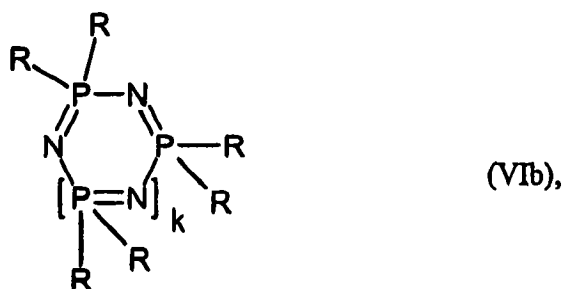
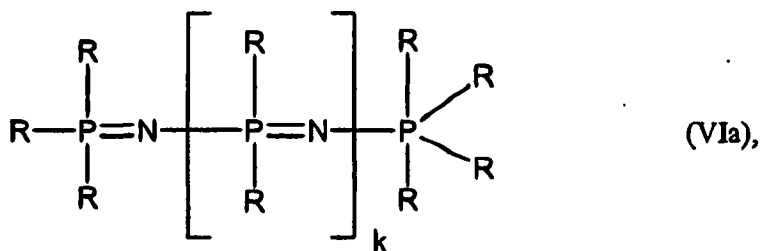
[0154] 其中

[0155] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 具有上述含义。

[0156] 特别优选式 (Va-2) 和 (Va-1) 的化合物。磷酸酯胺的制备描述于例如 US-PS 5844028 中。

[0157] 膦腈是式 (VIa) 和 (VIb) 的化合物

[0158]



[0159] 其中

[0160] R 在每一情形中相同或不同并且表示氨基, 在每一情形中任选地卤代, 优选用氟卤代的 C_1 - C_8 烷基或 C_1 - C_8 烷氧基, 在每一情形中任选地被烷基 (优选 C_1 - C_4 烷基) 和 / 或卤素 (优选氯和 / 或溴) 取代的 C_5 - C_6 环烷基, C_6 - C_{20} 芳基 (优选苯基或萘基), C_6 - C_{20} 芳氧基 (优选苯氧基或萘氧基), 或者 C_7 - C_{12} 芳烷基 (优选苯基- C_1 - C_4 烷基),

[0161] k 表示 0 或者 1-15 的数, 优选 1-10 的数。

[0162] 可以提及的例子是丙氧基膦腈、苯氧基膦腈、甲基苯氧基膦腈、氨基膦腈和氟烷基膦腈。优选苯氧基膦腈。

[0163] 这些膦腈可以自身或者作为混合物使用。基团 R 通常可以相同, 或者式 (Ia) 和 (Ib) 中的 2 个或更多个基团可以不同。膦腈和它们的制备描述于例如 EP-A 728811、DE-A 1961668 和 WO 97/40092 中。

[0164] 这些阻燃剂可以单独或者以彼此的任意混合物或以与其他阻燃剂的混合物使用。该含磷阻燃剂可以 0.1-30, 优选 1-25 并且最优选 2-20 重量份的量用于根据本发明的组合

[0165] 组分 F

[0166] 对应于组分 E 的阻燃剂通常与在燃烧的情况下降低材料燃烧的趋势的所谓的防滴剂组合使用。这里可以提及的例子是氟化聚烯烃、硅酮和芳纶纤维的物质类型的化合物。这些也可以用于根据本发明的组合中。氟化聚烯烃被优选用作防滴剂。该混合物通常包含 0.01-3, 优选 0.05-1.5 重量份的数量的氟化聚烯烃。

[0167] 氟化聚烯烃是已知的并且描述于例如 EP-A 0640655 中。它们在商标 Teflon[®], 例如 Teflon 30N 下由 DuPont 市售。

[0168] 氟化聚烯烃可以纯的形式和以氟化聚烯烃乳液与接枝聚合物 (组分 B) 乳液或者与优选基于苯乙烯 / 丙烯腈的共聚物乳液的凝聚混合物的形式使用, 其中该氟化聚烯烃作为乳液与该接枝聚合物或共聚物的乳液混合并且然后凝聚。

[0169] 氟化聚烯烃此外可以作为与接枝聚合物 (组分 B) 或优选基于苯乙烯 / 丙烯腈的共聚物的预混配物使用。将氟化聚烯烃作为粉末与接枝聚合物或共聚物的粉末或颗粒混合并且通常在 200-330°C 的温度下在常规设备例如内捏合机、挤出机或双轴螺杆机中以熔体混配。

[0170] 氟化聚烯烃也可以通过在氟化聚烯烃的含水分散体存在下通过至少一种单烯属不饱和单体的乳液聚合制备的母料形式使用。优选的单体组分是苯乙烯、丙烯腈和它们的混合物。在酸沉淀和随后干燥之后, 将聚合物作为自由流动的粉末使用。

[0171] 该凝聚物、预混配物或母料常规地具有 5-95 重量%, 优选 7-60 重量%的氟化聚烯烃固含量。

[0172] 组分 G

[0173] 该组合物可以另外进一步包含常规的聚合物添加剂 (组分 G), 例如阻燃剂、润滑剂和脱模剂例如季戊四醇四硬脂酸酯、成核剂、抗静电剂、稳定剂、填料和增强物质 (例如玻璃纤维或碳纤维、云母、高岭土、滑石、CaCO₃ 和玻璃薄片) 以及染料和颜料。

[0174] 模塑物料和成型体的制备

[0175] 根据本发明的热塑性模塑物料通过以下方式制备: 以已知的方式将各组分混合并且在常规设备例如内捏合机、挤出机和双轴螺杆机中在 200°C -300°C 的温度下将混合物进行熔体混配和熔体挤出。

[0176] 各组分的混合可以已知的方式依次或同时, 并且特别地在约 20°C (室温) 下或者在更高温度下进行。

[0177] 在一个优选实施方案中

[0178] (i) 在第一步骤中, 借助不含溶剂的熔体工艺用有机聚合物, 优选数均分子量为 106-20,000g/mol, 特别优选 200-10,000g/mol 的聚环氧烷烃将层状化合物改性, 其中也可以使用多种聚环氧烷烃的混合物,

[0179] (ii) 在第二步骤中, 将由 (i) 得到的层状化合物母料以已知的方式与组分 (A) 和任选的选自 (B)、(C)、(E)、(F) 和 (G) 的另外的组分混合, 和

[0180] (iii) 在第三步骤中, 在常规设备例如内捏合机、挤出机和双轴螺杆机中在

200℃ -300℃ 的温度下将得自 (ii) 的混合物进行熔体混配和熔体挤出，

[0181] 可以将在第一步骤 (i) 中得到的层状化合物母料分离或者也可以优选使用辅助挤出机直接作为熔体加工到步骤 (ii) 中的模塑物料中。

[0182] 在一个特别优选的实施方案中，在第一步骤 (i) 中进一步使用选自聚碳酸酯（根据组分 A）和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的低聚物或聚合物。

[0183] 由于它们高的热稳定性和它们好的机械性能，因此根据本发明的热塑性模塑物料适合于制造所有类型的成型体，特别是具有对最大放热速率提出高要求的那些。

[0184] 根据本发明的模塑物料可用于制造所有类型的成型体。这些可以通过注塑、挤出和吹塑方法制备。另一种加工形式是通过由之前制备的片材或薄膜深拉而制备成型体。

[0185] 因此，本发明的主题还在于根据本发明的模塑物料用于制造所有类型的成型体，优选上面提及的那些的用途，和得自根据本发明的模塑物料的成型体。

[0186] 这些成型体的例子是薄膜、型材、所有类型的外壳部件，例如用于家用器具如榨汁机、咖啡机和混合机，用于办公室机器例如监视器、平面屏幕、笔记本电脑、打印机、复印机；片材、管材、电安装线管、窗、门和另外的用于建筑领域的型材（内部装饰和外部应用）以及电气和电子组件，例如开关、插头和插座，以及用于公用车辆，特别是用于汽车领域的组件。

[0187] 根据本发明的模塑物料也可以特别用于例如制造以下成型体或成型件：用于火车、轮船、飞机、公共汽车和其他机动车辆的内部装饰部件，包含小型变压器的电子设备的外壳、用于信息加工和传送用的设备的外壳，医疗设备的外壳和衬里、按摩设备及其外壳，儿童玩具，平面墙体元件，用于安全设备的外壳，绝热运输容器，卫浴设备的成型件，用于通风机开口的封口栅格和用于园艺设备的外壳。

[0188] 以下实施例用于进一步解释本发明。

[0189] 实施例

[0190] 组分 A1

[0191] 基于双酚 A 的支化聚碳酸酯，其在二氯甲烷中在 25℃ 下并且以 0.5g/100ml 浓度测量的具有 1.34 的相对溶液粘度。

[0192] 组分 A2

[0193] 基于双酚 A 的直链聚碳酸酯，其在二氯甲烷中在 25℃ 下并且以 0.5g/100ml 浓度测量的具有 1.20 的相对溶液粘度。

[0194] 组分 B

[0195] ABS 聚合物，通过在基于 ABS 聚合物 57 重量%的粒状交联聚丁二烯橡胶（中值颗粒尺寸 $d_{50} = 0.35 \mu\text{m}$ ）存在下将基于 ABS 聚合物 43 重量%的由 27 重量%丙烯腈和 73 重量%苯乙烯组成的混合物乳液聚合制备。

[0196] 组分 D1

[0197] 阳离子改性的层状硅酸盐（用硬脂酰基苄基二甲基氯化铵改性）（Nanofil 9，粉末，比重约 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，中值颗粒尺寸 $8 \mu\text{m}$ ，完全分散的初级颗粒尺寸约 $100\text{--}500\text{nm} \times 1\text{nm}$ ，生产商 Süd-Chemie AG）。

[0198] 组分 D2

[0199] 层状硅酸盐 - 聚碳酸酯母料（根据本发明）

[0200] 为了制备层状硅酸盐 / 聚碳酸酯母料，在 10ml 微型挤出机（DSM 公司）中在 240℃

下将表 1 中列出的起始物质捏合 5 分钟、放出并且冷却至室温。

[0201] 表 1

[0202] 层状硅酸盐 - 聚碳酸酯母料的制备

[0203]

组分	称重 [g]
A2	4.4
D2-1	5.5
D2-2	0.8
D2-3	0.3
G3	1.15×10^{-3}

[0204] 组分 D2-1

[0205] Nanofil 757 (高纯蒙脱土钠, 粉末, 比重约 2.6 g/cm^3 , 中值颗粒尺寸 $< 10 \mu\text{m}$, 完全分散的初级粒径约 $500 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$, 生产商 Süd-Chemie AG)。尺寸借助于 TEM 照片和 XRD 测量而确定: 平均层厚度为 1 nm 并且层直径为约 $300\text{--}1,000 \text{ nm}$ 。

[0206] 组分 D2-2

[0207] 聚(乙二醇)单甲醚(平均分子量(数均) $M_n = 350 \text{ g/mol}$) (Sigma-Aldrich Chemie 公司)

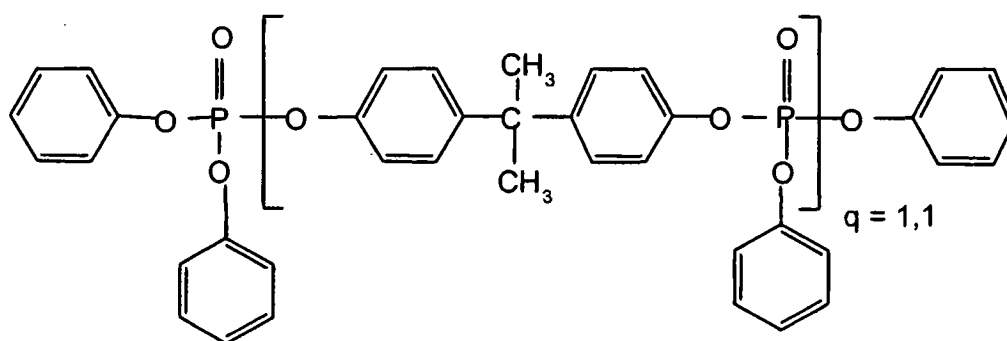
[0208] 组分 D2-3

[0209] 聚乙二醇单甲醚(平均分子量(数均) $M_n = 2,000$) (Sigma-Aldrich Chemie 公司)

[0210] 组分 E

[0211] 基于双酚 A 的低聚磷酸酯

[0212]



[0213] 组分 F

[0214] 聚四氟乙烯粉末, CFP6000N, Du Pont 公司。

[0215] 组分 G1: 四硬脂酸季戊四醇酯

[0216] 组分 G2: 亚磷酸酯稳定剂

[0217] 组分 G3: 四苯基磷鎓苯酚盐

[0218] 根据本发明的模塑物料的制备和试验

[0219] 将表 2 中列出的起始物质在双螺杆挤出机 (ZSK-25) (Werner undPfleiderer 公司) 上在 225 转 / 分的转速和 20kg/h 的产量下在 260℃ 的机器温度下混配, 并且将混配物粒化。总的批料大小在每一情形下为 8kg。实施例 1 代表没有加入层状硅酸盐的比较, 实施例 2 含有可商购获得的阳离子改性的层状硅酸盐作为比较, 并且实施例 3 含有上述的层状硅酸盐 / 聚碳酸酯母料。

[0220] 在注塑机 (熔体温度 260℃、模具温度 80℃、熔体前端速度 240mm/s) 上将最终颗粒加工成相应的试验样品, 并且根据 ISO 1133 (MVR)、ISO5660-1 (锥形量热法) 和 ASTM E 662 (烟气密度) 并且借助于热重分析 (TGA) 表征这些。

[0221] 熔体体积流动速率 (MVR 值) 的测量根据 ISO 1133 (260℃ ;5kg) 进行。

[0222] 锥形量热计测量 (50kW/m², 60mm 距离) 的确定根据 ISO 5660-1 进行。

[0223] 烟气密度的测量根据 ASTM E 662 (燃烧火焰 d = 3mm) 进行。

[0224] 热重分析 (TGA) 用 TGA/SDTA 851e (Mettler-Toledo) 进行。称量约 10mg 样品并且在于氦气中的 20% 氧气的气体混合物下以 80ml/min 的流动速率在 25℃ 下冲洗 30 分钟, 并且然后在 5K/min 的加热速率下加热至 800℃。在整个测量期间, 连续监控重量变化并且在质谱仪中记录质量。由测量的百分比重量降低或重量损失率 (以 % min⁻¹ 计) 得到的分解温度范围描述于表 2 中。起始值对应于分解开始, 最终值对应于分解结束。

[0225] 表 2

[0226] 模塑物料的组成和性能

[0227]

组分 (重量 %)	1 (比较)	2 (比较)	3
A1	84.80	80.95	79.80
B	4.70	4.70	4.70
D1		3.85	
D2			5.00
E	10.10	10.10	10.10
F	0.10	0.10	0.10
G1	0.20	0.20	0.20
G2	0.10	0.10	0.10
MVR 260℃ /5kg [cm ³ /10min]	13.8	92.4	15.2
锥形量热器测量, 放热 (最大) [kW/m ²]	320.3	353.1	238.4
MARHE 值	133.0	173.6	142.6

烟气密度,根据 ASTM E 662,4min 后 Ds	419	707	357
TGA,分解温度 [°C]	320-625	320-635	340-675

[0228] 从表 2 中可以看出,通过加入根据本发明的层状硅酸盐 / 聚碳酸酯母料 (实施例 3), 与没有填料的模塑物料 (比较例 1) 相比,根据 ASTM E 662 的烟气密度降低、最大放热速率 (借助于锥形量热法测量的放热) 减小并且另外分解温度 (热重分析) 升高,熔体体积流动速率 (MVR 值) 在测量精度内保持不变。

[0229] 另外,与使用阳离子改性的层状硅酸盐 (比较例 2) 相比,获得了较低的 MARHE 值 (MARHE = 最大平均放热速率)。与比较例 1 和根据本发明的实施例 3 相比,根据比较例 2 的包含阳离子改性的层状硅酸盐的模塑物料导致显著增加的 MVR 值,这表明聚碳酸酯基质增多的分子量降低。