

[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 00812180. X

[51] Int. Cl.

C08K 5/5353 (2006.01)

C08K 5/5357 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1250629C

[51] Int. Cl. (续)

C08L 27/18 (2006.01)

[22] 申请日 2000.8.22 [21] 申请号 00812180. X

[30] 优先权

[32] 1999. 9. 2 [33] DE [31] 19941822.5

[86] 国际申请 PCT/EP2000/008169 2000.8.22

[87] 国际公布 WO2001/018120 德 2001.3.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.27

[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 秦 艳

[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 23 页

[54] 发明名称

阻燃聚碳酸酯共混物

[57] 摘要

本发明涉及热塑性聚碳酸酯模塑组合物，它包含磷酸酯胺和采用氢过氧化物-抗坏血酸氧化还原引发剂体系制备的特殊接枝聚合物，其特征在于改善机械性能，诸如优良的耐缺口冲击、焊缝强度和抗应力开裂性能。

1. 一种共混物，它包含：

A) 40 ~ 99 重量份芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯

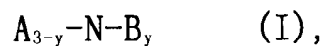
5 B) 0.5 ~ 60 重量份接枝聚合物，特征在于该接枝聚合物 B 由下列成分组成，

B. 1) 5 ~ 95 wt% 一种或多种乙烯基单体和

B. 2) 95 ~ 5 wt% 一种或多种粒状二烯橡胶，其玻璃化转变温度低于 10℃，是采用由有机氢过氧化物和抗坏血酸组成的引发剂体系进行接枝聚合的乳液聚合制成的，

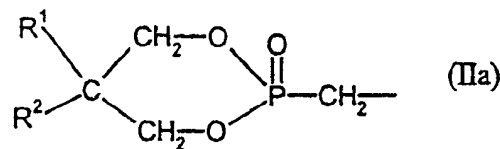
10 C) 0 ~ 45 重量份至少一种热塑性聚合物，选自热塑性乙烯基(共)聚合物和聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯，以及

D) 0.1 ~ 30 重量份通式 (I) 的磷酸酯胺

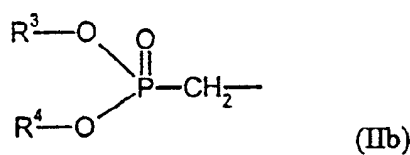


其中

15 A 代表式 (IIa)



或 (IIb)



的基团

R^1 和 R^2 各自独立地代表未取代或取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基基团或者未取代或取代的 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基基团，

20 R^3 和 R^4 各自独立地代表未取代或取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基基团或者未取代或取代的 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基基团或者

R^3 与 R^4 合在一起代表未取代或取代的 $C_3 \sim C_{10}$ 亚烷基基团，

- y 表示 0、1 或 2 的数值, 以及
B 独立地代表氢、任选卤代的 $C_2 \sim C_8$ 烷基基团、未取代或取代的
 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基基团。
E) 0~5 重量份氟代聚烯烃
- 5 其中全部共混物组分的重量份总和是 100。
2. 权利要求 1 的共混物, 它包含
60~98.5 重量份 A,
1~40 重量份 B,
0~30 重量份 C,
10 2~25 重量份 D, 以及
0.1~3 重量份 E。
3. 权利要求 1 和 2 的共混物, 它包含 2~25 重量份 C。
4. 权利要求 1~3 的共混物, 它包含 5~20 重量份 D。
5. 前述权利要求中的共混物, 其中乙烯基单体 B.1 是下列成分
15 的混合物:
B.1.1 50~99 重量份乙烯基芳族化合物和/或环上被取代的乙
烯基芳族化合物和/或甲基丙烯酸($C_1 \sim C_8$)烷基酯以及
B.1.2 1~50 重量份乙烯基氯化物和/或(甲基)丙烯酸($C_1 \sim C_8$)
烷基酯和/或不饱和羧酸的衍生物。
- 20 6. 前述权利要求中的共混物, 其中接枝基底选自二烯橡胶或二
烯橡胶的混合物, 或者二烯橡胶共聚物或其与其他可共聚单体的混合
物。
7. 前述权利要求中的共混物, 其中接枝基底是聚丁二烯橡胶。
8. 前述权利要求中的共混物, 其中接枝率大于 60 wt%。
25 9. 前述权利要求中的共混物, 其中接枝率大于 75 wt%。
10. 前述权利要求中的共混物, 其中接枝率大于 85 wt%。
11. 前述权利要求中的共混物, 其中过氧化氢异丙苯、氢过氧化
叔丁基和/或过氧化氢被用作氢过氧化物。
12. 前述权利要求中一项或多项的共混物, 其中磷酸酯胺 D) 选
30 自: 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, 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-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-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-甲亚胺, N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己-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-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-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-甲亚胺, N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂环己-2-基)-甲烷]-N-(2-氯乙基)-5, 5-二(氯甲基)-, P, 2-二氧化物, 及其混合物。
13. 前述权利要求的共混物, 它包含至少一种添加剂, 选自润滑剂
15 剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、染料和颜料。
14. 前述权利要求的共混物, 它包含不同于组分 D 的其他阻燃剂。
15. 制备权利要求 1 的共混物的方法, 其中将组分 A~E 以及任选
20 的其它添加剂混合在一起并进行熔体混炼。
16. 权利要求 1 的共混物在生产模塑制品中的应用。
17. 可由权利要求 1~15 的共混物得到的模塑制品。
18. 权利要求 17 的壳体零件。

阻燃聚碳酸酯共混物

5 本发明涉及含有膦酸酯胺 (Phosphanatamine) 和采用氧化还原引发剂体系制成的特殊接枝聚合物的热塑性聚碳酸酯共混物, 其特征在于机械性能非常好。

US-P 4 073 767 和 US-P 5 844 028 描述了包括磷杂环己烷 (Phosphorinan) 环的环状磷化合物, 适合用作聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯和聚酰胺的阻燃剂。在 US-P 4 397 750 中, 描述了某些作为聚丙烯和其他聚烯烃用的高效阻燃剂的环状膦酸酯。US-P 5 276 066 10 和 US-P 5 844 028 描述某些适合作为聚氨酯、聚酯、苯乙烯聚合物、PVC、PVAc 或聚碳酸酯用阻燃剂的 (1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷 (-dioxaphosphorinane)-甲烷) 胺。

US-P 3 505 431、FR-P 1 371 139、US-P 3 711 577、US-P 4 054 15 544 描述一种无环三膦酸酯胺, 其部分是卤化的。

EP-A 0 640 655 描述了一种由芳族聚碳酸酯、含苯乙烯的共聚物和接枝聚合物制成的模塑组合物, 其可用单体的和/或低聚的磷化合物赋予其阻燃性。

EP-A 0 363 608 描述了一种阻燃聚合物混合物, 其由芳族聚碳酸酯、含苯乙烯的共聚物或接枝共聚物以及作为阻燃添加剂的低聚磷酸酯组成。对许多用途而言, 例如壳体内部部件, 这些混合物的耐热性能常嫌不足。 20

US-P 5 061 745 描述了一种聚合物混合物, 由芳族聚碳酸酯、ABS 接枝聚合物和/或含苯乙烯共聚物以及单磷酸酯作为阻燃添加剂 25 制成。对于生产薄壁壳体零件, 这些混合物的抗应力开裂性数值常常不足。

因此, 本发明的目的是制备一种阻燃的 PC/ABS 模塑组合物, 其特征在于在高耐热性能情况下还具有良好耐冲击、焊缝强度和抗应力开裂性, 而且还具有高耐热。这些性能是数据处理领域, 例如显示器、印刷机之类的薄壁壳体等应用领域所特别要求的。 30

令人惊奇的是现已发现, 采用本发明膦酸酯胺和借助氧化还原引发剂体系制备的接枝聚合物可获得阻燃聚碳酸酯共混物, 它所提供的

模塑制品在具有高耐热性的情况下还具有良好耐冲击、焊缝强度和抗应力开裂性。

因此,本发明提供一种共混物,它包含:

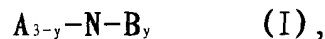
- A) 40~99, 优选 60~98.5 重量份芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯
 5 B) 0.5~60, 优选 1~40, 尤其是 2~25 重量份接枝聚合物, 特征在于该接枝聚合物 B 由下列成分组成,

B. 1) 5~95, 优选 30~80 wt% 一种或多种乙烯基单体和

- B. 2) 95~5, 优选 20~70 wt% 一种或多种粒状二烯橡胶, 其玻璃化转变温度低于 10℃, 优选低于 0℃, 尤其优选低于 -20℃, 其采用有
 10 机氢过氧化物和抗坏血酸组成的用于接枝聚合的引发剂体系通过乳液聚合制成,

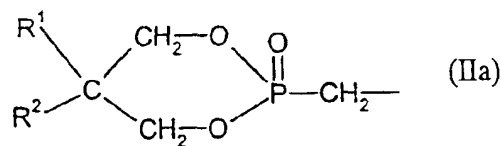
C) 0~45, 优选 0~30, 尤其优选 2~25 重量份至少一种选自热塑性乙烯基(共)聚合物和聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯的热塑性聚合物,

- D) 0.1~30 重量份, 优选 1~25 重量份, 尤其优选 2~20 重量份
 15 通式(I)的磷酸酯胺

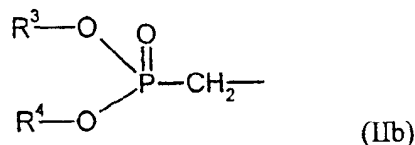


其中

A 代表通式(IIa)



或 (IIb)



20

的基团

R^1 和 R^2 各自独立地代表未取代或取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基基团或者未

取代或取代的 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基基团，

R^3 和 R^4 各自独立地代表未取代或取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基基团或者未取代或取代的 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基基团或者

R^3 与 R^4 合在一起代表未取代或取代的 $C_3 \sim C_{10}$ 亚烷基基团，

5 y 具有 0、1 或 2 的数值，以及

B 独立地代表氢、任选卤代的 $C_2 \sim C_8$ 烷基基团，未取代或取代的 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基基团。

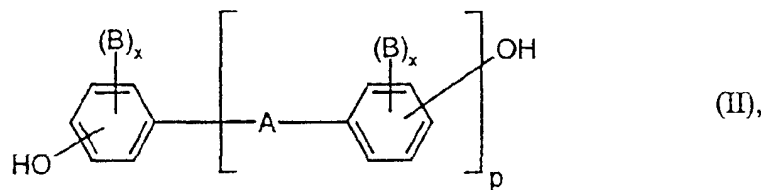
E) 0 ~ 5 重量份，优选 0.1 ~ 3 重量份，尤其优选 0.1 ~ 1，特别优选 0.1 ~ 0.5 重量份氟代聚烯烃。

10 组分 A

适合作为本发明组分 A 使用的芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯是文献中已知的，或者可按照文献中已知的方法制备(要制备芳族聚碳酸酯，可参见，例如，Schnell,《聚碳酸酯化学与物理(Chemistry and Physics of Polycarbonates)》，国际科学出版社，1964，以及 DE-AS 15 1495626、DE-OS 2232877、DE-OS 2703376、DE-OS 2714544、DE-OS 3000610、DE-OS 3832396；制备芳族聚酯碳酸酯可参见，例如，DE-OS 3077934)。

聚碳酸酯，例如可这样制备：二酚与碳酸酰卤，优选光气和/或与芳族二羧酸酰卤，优选苯二甲酸二酰卤，按照相界面方法进行反应，任选地采用链终止剂，例如单酚类，并任选地采用三官能或多于三官能的支化剂，例如三酚或四酚。

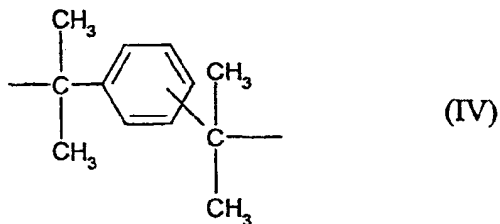
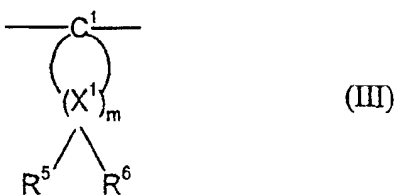
20 制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选是通式(II)的那些



25 其中

A 代表单键、 $C_1 \sim C_5$ 亚烷基、 $C_2 \sim C_5$ 烷叉、 $C_5 \sim C_6$ 环烷叉、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2$ 或 $C_6 \sim C_{12}$ 亚芳基基团，其上还可稠合上任选地含有杂原子的芳环，

或者通式 (III) 或 (IV) 的基团



- 5 B 每一个代表 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基基团, 优选甲基、卤素, 优选氯和/或溴,
- x 每一个独立地代表 0、1 或 2,
- p 是 1 或 0, 以及
- R^5 和 R^6 对每一个 X^1 而言可独立地选择, 彼此独立地是氢或 $C_1 \sim C_6$
- 10 烷基基团, 优选氢、甲基或乙基,
- X^1 代表碳, 以及
- m 是 4~7, 优选 4 或 5 的整数, 条件是, R^5 与 R^6 在至少一个 X^1 原子上同时是烷基基团。
- 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基二酚、双(羟苯基)- $C_1 \sim C_5$ -链烷、双(羟苯基)- $C_5 \sim C_6$ -环烷、双(羟苯基)-醚、双(羟苯基)-亚砷、双(羟苯基)-酮、双(羟苯基)-砷以及 α, α -双(羟苯基)-二异丙基苯及其环上溴代的和/或环上氯代的衍生物。
- 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)-
- 20 3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基二苯硫醚、4,4'-二羟基二苯砷及其二-和四溴代或氯代的衍生物, 例如 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。
- 尤其优选的是 2,2-双(4-羟苯基)-丙烷(双酚 A)。

二酚可单独或者以其任意混合物形式使用。

该二酚乃是文献中已知的或者可按文献中已知的方法制备。

5 适合用于制备热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂例如是苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚或 2,4,6-三溴苯酚，然而还有长链烷基酚，例如按照 DE-OS 2 842 005 的 4-(1,3-四甲基丁基)-苯酚，或者烷基取代基中总共有 8~20 个碳原子的一烷基酚或二烷基酚，例如 3,5-二叔丁基酚、对异辛基酚、对叔辛基酚、对十二烷基酚以及 2-(3,5-二甲基庚基)-苯酚和 4-(3,5-二甲基庚基)-苯酚。链终止剂的用量一般介于 0.5 mol%~10 mol%，以每种情况使用的二酚摩尔数之和为基准。

10 热塑性芳族聚碳酸酯的重均分子量(M_w ，例如采用超离心或光散射测定法测定)介于 10 000~200 000，优选 20 000~80 000。

热塑性芳族聚碳酸酯已知可以是支化的，优选通过加入 0.05~2.0 mol%以所用二酚之和为基准的三官能或多于三官能化合物，例如，具有三或更多个酚基团的那些。

15 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都是合适的。为制备本发明组分 A 的共聚碳酸酯，也可使用 1~25 wt%，优选 2.5~25 wt%(相对于所用二酚之和)带有羟基-芳氧基端基基团的聚二有机基硅氧烷。它们是已知的(例如，美国专利 3 419 634)或者可按文献中已知的方法制备。含聚二有机基硅氧烷的共聚碳酸酯的制备，例如描述在 DE-OS 3 334 782 20 中。

优选的聚碳酸酯，除了双酚 A 均聚碳酸酯之外还有一—双酚 A 与以二酚摩尔数之和为基准最高 15 mol%的不同于所述二酚的，作为优选或尤其优选的，特别是 2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷的共聚碳酸酯。

25 制备芳族聚碳酸酯用的芳族二羧酸的酰氯优选是间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯醚-4,4'-二甲酸和萘-2,6-二甲酸的二酰氯。

尤其优选间苯二甲酸与对苯二甲酸的二酰氯按 1:20~20:1 比例的混合物。

30 当制备聚碳酸酯时，还使用碳酸酰氯，优选光气，作为双官能酸的衍生物。

制备芳族聚碳酸酯时使用的合适链终止剂，除了上面提到的单酚之外，还有它们的氯代碳酸酯，以及芳族单羧酸的酰氯，其可任选

地被 $C_1 \sim C_{22}$ 烷基基团或者卤素原子取代, 另外还有 $C_2 \sim C_{22}$ 单羧酸的酰氯。

链终止剂的用量总是介于 0.1 ~ 10 mol%, 在酚类链终止剂的情况下相对于二酚的摩尔数而言, 而在单羧酸酰氯链终止剂的情况下, 则以二羧酸二酰氯的摩尔数为基准。

芳族聚酯碳酸酯还可包含共聚其中的芳族羟基羧酸。

芳族聚酯碳酸酯可以是线型的或者按已知方式支化的(关于这一点, 同样参见 DE-OS 2 940 024 和 DE-OS 3 007 934)。

可使用的支化剂例如是三官能或多官能的羧酸酰氯, 例如 1, 3, 5-苯三酸三酰氯、氰尿酸三酰氯、3, 3', 4, 4'-二苯酮四甲酸四酰氯、1, 4, 5, 8-萘四甲酸四酰氯或者 1, 2, 4, 5-苯四酸四酰氯, 其用量介于 0.01 ~ 1.0 mol%(相对于所用二羧酸二酰氯)或者三官能或多官能的酚类, 例如间苯三酚、4, 6-二甲基-2, 4, 6-三(4-羟苯基)-庚-2-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-甲基苯酚、2-(4-羟苯基)-2-(2, 4-二羟基苯基)-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, 其用量介于 0.01 ~ 1.0 mol%, 相对于使用的二酚而言。酚类支化剂最初可随二酚一起加入; 酰氯支化剂可随二酰氯一起加入。

在热塑性芳族聚酯碳酸酯中, 碳酸酯结构单元的比例可为任意数值。碳酸酯基团的比例优选最高 100 mol%, 尤其优选最高 80 mol%, 特别优选最高 50 mol%, 相对于酯基团和碳酸酯基团之和而言。芳族聚酯碳酸酯的酯部分和碳酸酯部分在缩聚物中可以嵌段形式存在, 或者呈统计(随机)分布。

芳族聚酯碳酸酯和聚酯碳酸酯的相对粘度(η_{rel})介于 1.18 ~ 1.4, 优选 1.22 ~ 1.3(采用 0.5 g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯在 100 mL 二氯甲烷中的溶液在 25℃测定)。

热塑性芳族聚酯碳酸酯和聚酯碳酸酯可彼此分开使用或者以任意混合物形式使用。

组分 B

组分 B 包含一种或多种接枝聚合物, 由下列成分组成,

B.1 5~95, 优选 30~80 wt% 至少一种乙烯基单体,

B.2 95~5, 优选 70~20 wt% 一种或多种粒状二烯橡胶, 橡胶的玻璃化转变温度低于 10℃, 优选低于 0℃, 尤其是低于 -10℃,

该橡胶系通过乳液聚合采用由有机氢过氧化物和抗坏血酸组成的引发剂体系制备的。

接枝基底 B.2 通常具有 0.05~5 μm, 优选 0.10~0.6 μm, 尤其是 0.20~0.40 μm 的平均粒度(d_{50} 值)。

10 单体 B.1 优选是下列的混合物:

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($C_1 \sim C_8$)烷基酯(例如, 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯)以及

15 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($C_1 \sim C_8$)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/或不饱和羧酸的衍生物(例如酞和酞亚胺)(例如, 马来酞和 N-苯基-马来酞亚胺)。

20 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当中至少一种, 优选的单体 B.1.2 选自单体丙烯腈、马来酞和甲基丙烯酸甲酯当中至少一种。

尤其优选的单体是 B.1.1 苯乙烯和 B.1.2 丙烯腈。

25 优选的接枝基底 B.2 是二烯橡胶(例如, 基于丁二烯、异戊二烯之类)或者二烯橡胶的混合物或者二烯橡胶或其混合物与其他可共聚单体(例如, 符合 B.1.1 和 B.1.2)的共聚物, 条件是组分 B.2 的玻璃化转变温度低于 10℃, 优选低于 0℃, 尤其优选低于 -10℃, 特别是低于 -20℃。

尤其优选纯聚丁二烯橡胶。

30 尤其优选具有如下组成的接枝聚合物:

a) 40~90 wt% 粒状二烯橡胶, 平均粒度介于 0.1~0.6 μm, 以及

b) 60~10 wt% 苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯或其混合物，
通过乳液接枝聚合制成，

其特征在于，接枝聚合采用由有机氢过氧化物和抗坏血酸组成的引发剂体系，其中产生的接枝率大于 60 wt%，优选大于 75 wt%，尤其是大于 85 wt% (相对于所用单体 B.1 或 b 而言)。

按照一种实施方案，单体 a) 的接枝聚合是在水乳液中，在橡胶聚合物 b) 的乳液存在下、40~70℃ 的温度，尤其是 50~70℃，采用由有机氢过氧化物 (I) 与抗坏血酸 (II) 组成的引发剂体系进行的，其中通常使用 0.3~1.5 重量份 (I) 和 0.1~1 重量份 (II)，每种均以 100 重量份接枝聚合物为基准，而 (I):(II) 的重量比一般介于 0.3~15，尤其是 1~10，优选 3~8 (参见 DE-A-37 08 913 (=US-A-4.859.744) 以及 EP-A-315 868 (=US-A-4.937.285))。

该橡胶一般为部分交联的并具有 10~90 wt%，尤其是 40~80 wt% 的凝胶含量，是一种平均粒度 (d_{50} 值) 介于 0.1~0.6 μm ，尤其是 0.2~0.4 μm 的颗粒。此种类型粒状橡胶是已知的。它们是通过乳液聚合制备的，并且一般以胶乳形式供应。

接枝聚合物是在水乳液中通过单体聚合到水乳液中的橡胶上而制成的。通常使用表面活性助剂；包括乳化剂或分散剂，还有任选地添加剂，用以将接枝聚合期间 pH 值和电解质含量调节到特定数值。在某些情况下，乳液接枝聚合也可在不加入乳化剂的情况下进行，尤其当使用的单体相对于橡胶数量为少量时，或者当橡胶乳液 (胶乳) 本身中已存在的乳化剂数量在乳液足够稳定时保证处于乳化状态单体的接枝聚合。

特别合适的是阴离子乳化剂，优选脂肪酸、树脂酸、歧化树脂酸、烷基磺酸、芳基磺酸等的碱金属盐。它们的用量最高为 5 wt%，优选最高 2.5 wt%，以待聚合单体为基准。

合适的氢过氧化物例如是，过氧化氢异丙苯、过氧化叔丁基、过氧化氢，优选过氧化氢异丙苯和过氧化叔丁基，即，长半衰期的氢过氧化物。

部分交联的二烯橡胶水乳液在水乳液中间歇或连续地进行接枝；在 40~70℃，尤其是 50~70℃ 的聚合温度下，将接枝单体以及任选地附加乳化剂，以及氢过氧化物和抗坏血酸的溶液加入到该橡胶

乳液中。在此程序期间，应遵循上面提到的重量比。在例外的情况下，作为聚合启动体系的额外组分，尤其当必须使用本身已含有大量络合剂的二烯橡胶乳液时，可加入催化量的少量重金属阳离子，尤其是铁。一般情况，在过程中不加入任何铁离子；该方法是优选的，容许回收基本上不含重金属或者仅含非常少量重金属的有工业价值接枝聚合物，因为已知，痕量的此类金属便可对与塑料应用有关的性质产生不利影响。该方法优选采用抗坏血酸的水溶液和氢过氧化物的水溶液来实施。有利的是，那些水溶性不足的氢过氧化物如过氧化异丙苯，以水乳液形式加入到聚合体系中。有利的是，在该乳液中使用与接枝聚合中所用相同的乳化剂。

氢过氧化物和抗坏血酸可分成数份或者连续地加入到接枝聚合体系中。在优选的实施方案中，氢过氧化物首先与准备接枝的橡胶按比例加入到反应器中；而接枝单体和剩下的抗坏血酸、氢过氧化物以及任选的乳化剂，则随着接枝单体聚合的进行分别加入到反应器中。

氢过氧化物与抗坏血酸的用量应严格控制。倘若加入过多氢过氧化物和/或抗坏血酸，则对接枝聚合不利。接枝率将下降；接枝上去的和游离的树脂的分子量都较低。氢过氧化物和抗坏血酸若加入量不足或过量，还对单体转化率和乳液稳定性具有灵敏的影响，致使接枝聚合方法的工业化无法实现。为实施本发明和优化接枝聚合物结构及其物理性能，重要的是将温度维持在 40~70℃并遵循上面提到的氢过氧化物/抗坏血酸用量规定。

在接枝聚合进行到超过 90 wt%，尤其是超过 98 wt%的单体转化率的情况下，将生产出聚合物含量介于 25~50 wt%的贮存稳定的接枝聚合物乳液。接枝聚合物本身很容易采用已知的絮凝方法(例如利用酸或盐)从乳液中离析出来。如果该接枝聚合物打算与热塑性树脂合并，而后者本身又是以乳液形式存在的，则该接枝聚合物乳液可与树脂乳液进行混合，然后共絮凝。

接枝基底 B.2 的凝胶含量在 25℃、适当溶剂中进行测定(M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, 《聚合物分析(Polymeranalytik) I 和 II》，Georg Thieme 出版社，斯图加特，1977)。

平均粒度 d_{50} 是这样的直径，高于和低于该直径的颗粒各占 50 wt%。该数值可采用超离心测定法(W. Scholtan, H. Lange, 《胶体

与聚合物杂志(Kolloid, Z. und Z. Polymere)》250(1972), 782~796)测定。

组分 C

5 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二醇酯 C.2。

适合作为(共)聚合物 C.1 使用的是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(例如酸酐和酰亚胺)当中至少一种单体的聚合物。

尤其合适的(共)聚合物是由下列成分制备的那些,

10 C.1.1 50~99, 优选 60~80 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(C₁~C₄)烷基酯(例如, 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯), 以及

15 C.1.2 1~50, 优选 20~40 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, 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(如马来酸)和/或不饱和羧酸的衍生物(例如酐和酰亚胺)(例如, 马来酐和 N-苯基-马来酰亚胺)。

20 (共)聚合物 C.1 是树脂类、热塑性且不含橡胶。

该共聚物尤其优选由 C.1.1 苯乙烯和 C.1.2 丙烯腈组成。

按照 C.1 的(共)聚合物是已知的, 并可采用自由基聚合制备, 尤其是用乳液、悬浮、溶液或本体等聚合方法。组分 C.1 的(共)聚合物优选具有 15 000~200 000 的分子量 M_w(重均, 采用光散射或者沉降法
25 测定)。

组分 C.2 中的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯是芳族二羧酸或其活性衍生物如二甲酯或酸酐, 与脂族、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。

30 优选的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯包含至少 80 wt%, 优选至少 90 wt%, 相对于二羧酸组分而言的对苯二甲酸基团, 以及至少 80 wt%, 优选至少 90 wt%, 相对于二醇组分而言的乙二醇和/或丁二醇-1,4-基团。

优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯，除了对苯二甲酸酯之外还可包含最高 20 mol%，优选最高 10 mol% 8~14 个碳原子的其他芳族或环脂族二羧酸或者 4~12 个碳原子脂族二羧酸的基团，例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、5 癸二酸、壬二酸、环己烷二甲酸的基团。

优选的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯，除了乙二醇或丁二醇-1,4 基团之外还可包含最高 20 mol%，优选最高 10 mol% 含有 3~12 个碳原子的其他脂族二醇或者含有 6~21 个碳原子的环脂族二醇，例如丙二醇-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10 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、己烷二甲醇-2,5、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)-丙烷的基团 (DE-OS 2 40715 674、2 407 776、2 715 932)。

聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯可通过加入相对少量的三元或四元醇或者三元或四元羧酸而支化，例如按照 DE-OS 1 900 270 和 US-PS 3 692 744 那样。优选支化剂的例子是 1,3,5-苯三酸、1,2,4-苯三酸、三羟10 甲基乙烷和-丙烷以及季戊四醇。

尤其优选的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯是仅由对苯二甲酸及其活性衍生物(例如其二烷基酯)与乙二醇和/或丁二醇-1,4 制备的那些以及这些聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯的混合物。

聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯的混合物包含 1~50 wt%，优选 1~30 wt% 的聚对苯二甲酸乙二醇酯和 50~99 wt%，优选 70~99 wt% 的聚对25 苯二甲酸丁二醇酯。

优选使用的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯的特性粘度一般介于 0.4~1.5 dl/g，优选 0.5~1.2 dl/g (在 25℃、苯酚/邻二氯苯(1:1 重量比)中用乌氏粘度计测定)。

聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯可按已知方法制备(例如参见《塑料手册(Kunststoff-Handbuch)》，第VIII卷，p. 695 起，Carl-Hanser30 出版社，慕尼黑 1973)。

组分 D

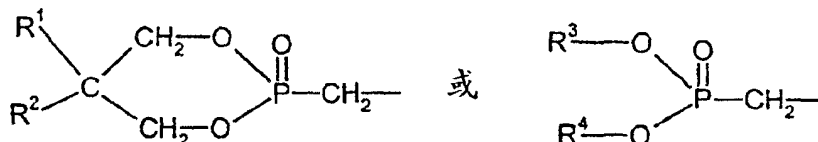
作为阻燃剂，本发明模塑组合物包含至少一种通式 (I) 的磷酸酯胺



5

其中

A 代表



其中

10 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 及 B 和 y 具有与上面相同的含义。

B 优选独立地代表，氢、乙基、正丙基或异丙基，其可被卤素取代，或者代表未取代或被 $C_1 \sim C_4$ 烷基基团和/或卤素取代的 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基基团，尤其是苯基或萘基。

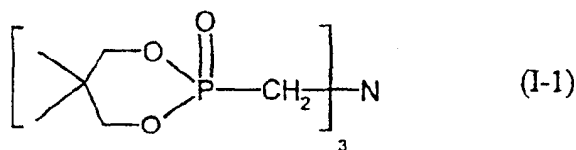
15 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的烷基优选独立地代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、正-、异-、仲-或叔-丁基、戊基或己基。

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中取代的烷基优选独立地代表被卤素取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基基团，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。

20 R^3 和 R^4 与它们所键合的碳原子一起优选构成环戊基、环己基、环庚基或环辛基，尤其是环戊基或环己基。

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基优选独立地代表苯基、萘基或联二萘基，尤其是邻苯基、邻萘基、邻联二萘基，其可被卤素取代（一般地，一取代、二或三取代）。

25 下面作为例子且优选的是：通式为 (I-1) 的 5,5,5',5',5'',5''-六甲基-三(1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-甲烷)-氨基-2,2',2''-三氧化物，

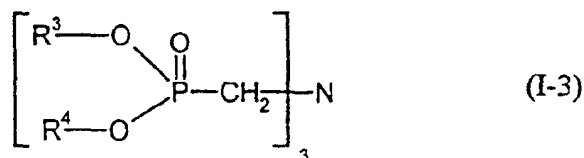
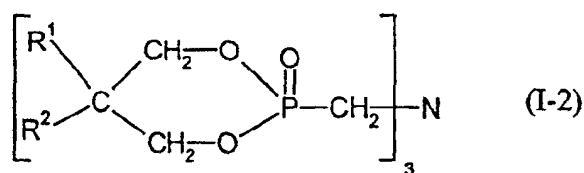


(试产品 XPM1000, Solutia 公司 (St. Louis, USA))

- 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
 5 氧杂磷杂环己-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
 -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-甲亚胺 (methanimin), N-[(5, 5-二甲基-
 10 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己-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-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-2-基)-甲基]-5, 5-二氯甲基-N-苯基-, P, 2-二氧化
 15 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-甲亚胺, N-[(5, 5-二甲基
 -1, 3, 2-二氧杂磷杂环己-2-基)-甲烷]-N-(2-氯乙基)-5, 5-二(氯甲
 基)-, P, 2-二氧化物。

优选的还有通式 (I-2) 或 (I-3) 的化合物

20

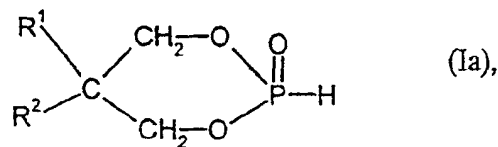


其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的定义与上面相同。

通式 (I-2) 和 (I-1) 的化合物是尤其优选的。上面所提到的各个化合物也是尤其优选的。

通式 (I) 的化合物可通过以下方法制备：

- 5 a) 将 PCl_3 加入到 $10 \sim 60^\circ C$ 温度的 1, 3-二醇衍生物、水和有机溶剂的混合物中。获得一种通式 (Ia) 的 5, 5-二取代的 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-氧化物



- 10 其中 R^1 和 R^2 按照与上面相同的方式定义，
- b) 提纯后，该 1, 3, 2-二氧杂磷杂环己烷-2-氧化物在低聚甲醛中与胺 B_yNH_{3-y} 起反应，其中 B 和 y 按照与上面相同的方式定义，
- c) 再次提纯并干燥后，获得通式 (I) 的磷酸酯胺。
- 该制备方法的详细描述可见美国专利 5 844 028。

15 组分 E

- 氟代聚烯烃 E 具有高分子量并具有高于 $-30^\circ C$ ，通常高于 $100^\circ C$ 的玻璃化转变温度，其氟含量优选介于 $65 \sim 76$ ，尤其是 $70 \sim 76$ wt%，平均粒度 d_{50} 介于 $0.05 \sim 1\ 000$ ，优选 $0.08 \sim 20\ \mu m$ 。氟代聚烯烃 E 的密度通常介于 $1.2 \sim 2.3\ g/cm^3$ 。优选的氟代聚烯烃 E 是聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯和乙烯/四氟乙烯等共聚物。
- 20 该氟代聚烯烃是已知的 (参见：《乙烯基及相关聚合物 (Vinyl and Related Polymers)》，主编 Schildknecht, John Wiley & Sons 公司，纽约，1962，pp. 484 ~ 494；《氟聚合物》，Wall 主编，Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc., 纽约，第 13
- 25 卷，1970，pp. 623 ~ 654；《当代塑料大全 (Modern Plastics Encyclopedia)》，1970 ~ 1971，第 47 卷，第 10A 期，1970-10，McGraw-Hill, Inc., 纽约，pp. 134 和 774；《当代塑料大全 (Modern Plastics Encyclopedia)》，1975 ~ 1976, 1975, 第 52 卷，第 10A 期，McGraw-Hill, Inc., 纽约，pp. 27, 28 和 472；以及 US-PS 3 671 487、

3 723 373 和 3 838 092)。

它们可按已知方法制备，例如通过四氟乙烯在水介质中在成自由基催化剂如过二硫酸钠、钾或铵存在下进行聚合，其间压力介于 7~71 kg/cm²，温度介于 0~200℃，优选在 20~100℃ 的温度。(有关进一步细节，参见例如美国专利 2 393 967)。依初始形式而定，此类材料的密度介于 1.2~2.3 g/cm³；平均粒度，0.5~1 000 μm。

按照本发明，优选的氟代聚烯烃 E 是四氟乙烯聚合物；其平均粒度 0.05~20 μm，优选 0.08~10 μm；密度 1.2~1.9 g/cm³；优选以四氟乙烯聚合物 E 的乳液与接枝聚合物 B 的乳液的凝胶混合物形式使用。

另一类本发明优选的制品是氟代聚烯烃 E：

E. 1) 作为与组分 A~C 至少一种的凝胶混合物，其中氟代聚烯烃 E 或聚烯烃混合物以乳液形式与组分 A~C 至少一种的乳液混合，然后进行凝胶，

15 或者

E. 2) 作为与组分 A~C 至少一种的预配混料，其中氟代聚烯烃 E 以粉末形式与组分 A~C 至少一种的粉末或粒料混合并在熔融状态进行混炼，混炼一般在 208℃~330℃ 的温度，在诸如密炼机、挤塑机或双螺杆挤塑机之类的传统设备中进行。

20 氟代聚烯烃 E 的优选制品是与接枝聚合物 B 或乙烯基(共)聚合物 C 的凝胶混合物。

适合以粉末形式使用的氟代聚烯烃 E 是平均粒度(直径)介于 100~1 000 μm，密度 2.0 g/cm³~2.3 g/cm³ 的四氟乙烯聚合物。

25 为制备 B 与 E 的凝胶混合物，将接枝聚合物 B 的水乳液(胶乳)首先与四氟乙烯聚合物 E 的精细分散乳液混合；合适的四氟乙烯聚合物乳液一般具有 30~70 wt%，优选 50~60 wt%，尤其是 30~35 wt% 的固体含量。

30 接枝聚合物 B 或(共)聚合物与氟代聚烯烃 E 在乳液混合物中的重量比介于 95:5~60:40，优选 90:10~50:50。然后，该乳液混合物按已知方式进行凝聚，例如借助喷雾干燥、冷冻干燥，或者通过加入无机或有机盐、酸、碱或者水混溶性有机溶剂如醇或酮而发生凝聚，优选在 20~150℃ 的温度，尤其是 50~100℃。要求的话，混合物可在

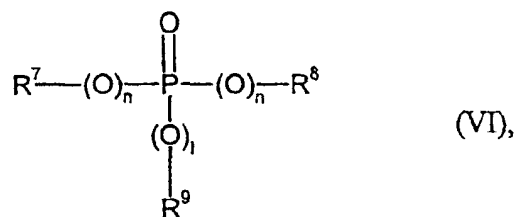
50~200℃，优选70~100℃进行干燥。

合适的四氟乙烯聚合物乳液有市售产品供应，例如由杜邦公司按 Teflon®30N 出售的产品。

5 本发明模塑组合物可包含至少一种传统添加剂，例如润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂或染料以及颜料。

10 本发明模塑组合物可包含最高35 wt%相对于整个模塑组合物而言的另一种任选协同效应阻燃剂。可举出的协同阻燃剂的例子是有机卤化物如十溴二苯醚、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或铝，无机化合物如氧化铈、偏硼酸钡、羟配位铈酸盐、氧化锆、氢氧化锆、氧化钼、钼酸铵、硼酸锌、硼酸铵、滑石、硅酮、二氧化硅以及氧化锡还有硅氧烷化合物。

再有，通式(VI)的磷化合物适合作为阻燃剂，



15

其中

R⁷、R⁸和R⁹各自独立地代表任选卤代的C₁~C₈烷基或任选卤代的和/或烷基化的C₅或C₆环烷基或者任选卤代的和/或烷基化的和/或芳烷基化的C₆~C₃₀芳基，以及

20

“n”和“l”，独立地是0或1。

这些磷化合物一般是已知的(例如参见, Ullmann的《工业化学大全(Enzyklopadie der technischen Chemie)》第18卷, p. 301起, 1979, 以及EP-A 345 522)。芳烷基化的磷化合物例如描述在DE-OS 38 24 356中。

25

按照(VI)的任选卤代的C₁~C₈烷基基团可为单或多卤代的并且是线型或支化的。烷基基团的例子是氯乙基、2-氯丙基、2,3-二溴丙基、丁基、甲基或辛基。

按照(VI)的任选卤代的和/或烷基化的C₅-或C₆-环烷基基团是任

选一或多卤代的和/或烷基化的 C₅-或 C₆-环烷基基团, 即, 例如环戊基、环己基、3, 3, 5-三甲基环己基以及全氯代环己基。

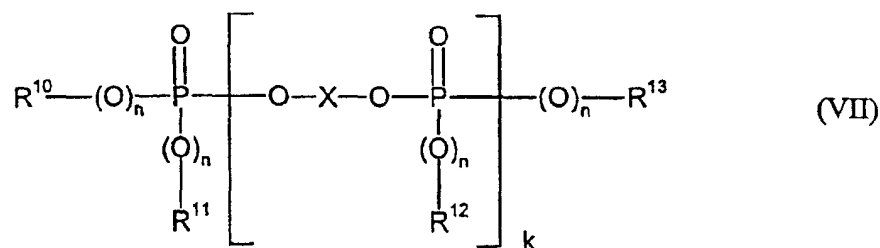
按照(VI)的任选卤代的和/或烷基化的和/或芳烷基化的 C₆~C₃₀芳基基团是任选单核或多核的、一或多卤代的和/或烷基化的和/或芳烷基化的基团, 例如氯苯基、溴苯基、五氯苯基、五溴苯基、苯基、甲苯基、异丙基苯基、苄基取代的苯基和萘基。

R⁷、R⁸和R⁹优选独立地代表甲基、乙基、丁基、辛基、苯基、甲苯基、枯基或萘基。R⁷、R⁸和R⁹尤其优选独立地代表甲基、乙基、丁基、任选被甲基和/或乙基取代的苯基。

10 可用于本发明的按照通式(VI)的磷化合物例如是磷酸三丁酯、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、磷酸三(对苄基苯基)酯、氧化三苯基磷、甲磷酸二甲酯、甲磷酸二戊酯和苯磷酸二乙酯。

15 合适的阻燃剂还有二聚和低聚磷酸酯, 例如描述在 EP-A-0 363 608 中。

本发明模塑组合物可包含按照通式(VII)的磷化合物作为阻燃剂,



20

在该通式中, R¹⁰、R¹¹、R¹²和R¹³各自独立地代表各任选卤代的 C₁~C₈烷基、C₅~C₆环烷基、C₆~C₂₀芳基或 C₇~C₁₂芳烷基基团。

R¹⁰、R¹¹、R¹²和R¹³优选各自独立地代表 C₁~C₄烷基、苯基、萘基或苯基-C₁~C₄-烷基基团。芳族基团 R¹⁰、R¹¹、R¹²和R¹³其本身又可被
25 卤素原子和/或烷基基团, 优选氯、溴和/或 C₁~C₄烷基基团取代。尤其优选的芳族基团是甲苯基、苯基、二甲苯基、丙苯基或丁苯基及其相应的溴代和氯代衍生物。

X 在通式(VII)中代表具有6~30个碳原子的单核或多核芳族基团。它优选由通式(II)的二酚衍生而来。二苯基苯酚、双酚A、间苯二酚或氢醌或者其氯代或溴代衍生物是尤其优选的。

5 n 在通式(VII)中,独立地是0或1;n优选等于1。

k 表示0~30的数值,优选0.3~20,尤其是0.5~10,特别是0.5~6的平均值。

也可使用以磷化合物总量为基准,由10~90 wt%,优选12~40 wt%的至少一种通式(VI)的单磷化合物和至少一种低聚磷化合物,例如在EP-A-363 608中描述的低聚磷化合物的混合物,与10~90 wt%,
10 优选60~88 wt%的通式(VII)的磷化合物组成的混合物。

通式(VI)的单磷化合物特别是磷酸三丁酯、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、
15 磷酸三(异丙基苯基)酯、卤素取代的芳基磷酸酯、甲磷酸二甲酯、甲磷酸二苯酯和苯磷酸二乙酯、氧化三苯基磷或者氧化三甲苯基磷。

通式(VII)的单体和低聚磷化合物的混合物的平均k值介于0.3~20,优选0.5~10,尤其是0.5~6。

所述磷化合物是已知的(例如,EP-A-363 608、EP-A-640 655)
20 或者可按类似已知方法的方式制备(例如,《Ullmann 工业化学大全(Ullmann Enzyklopadie der technischen Chemie)》第18卷,p. 301起,1979;Houben-Weyl,《有机化学方法(Methoden der organischen Chemie)》卷12/1,p. 43;Beilstein第6卷,p. 177)。

含有组分A~E并任选地含有已知添加剂如稳定剂、染剂、颜料、
25 润滑剂和脱模剂、成核剂和抗静电剂的本发明模塑组合物,可通过将各组分按已知方式进行混合,并在诸如密炼机、挤塑机和双螺杆挤塑机中、200℃~300℃的温度下进行熔体混炼和熔体挤出来制备,其中组分E优选以上述凝聚混合物形式使用。

各个组分的混合可按已知方式,顺序或同时地,在约20℃(室温)
30 或更高温度下进行。

由于具有出色的阻燃性和优良机械性能,本发明热塑模塑组合物适合生产任何类型模塑制品,尤其是那些对抗开裂有高要求的制品。

本发明模塑组合物可用于生产任何类型模塑制品。尤其是，该模塑制品可通过注塑来生产。可生产的模塑制品的例子是：任何类型的壳体部分，例如像果汁压榨机、咖啡机、混合机之类的家用设备；办公室机器，如显示器、印刷机、复印机；或者建筑行业的贴面；以及汽车行业的零件。它们还可用于电子工业领域，因为它们具有非常好的电性能。

再有，本发明模塑组合物例如可用于生产下列模塑制品或模塑件：

轨道车辆(FR)的内部结构件、轮毂盖、装有小变压器的电子设备外壳、信息发布和传送设备的外壳，以及医疗用途、按摩机罩子及其外壳、儿童玩具车辆、平墙板、安全装置外壳、尾部扰流器、热绝缘罐车、宠物窝和护理装置、洁具和浴室设备模塑件、通风口覆盖隔栅、园中小屋和工具棚模塑件以及园艺设备外壳。

另一类加工形式是通过预制板或薄膜的热成形来生产模塑制品。

因此，本发明还提供本发明模塑组合物在生产任何类型模塑制品中的应用，尤其是上面提到的，以及由本发明模塑组合物制造的模塑制品。

实施例

20 组分 A

基于双酚 A 的线型聚碳酸酯，相对溶液粘度 1.252，以 CH_2Cl_2 为溶剂在 25℃、浓度 0.5 g/100 ml 条件下测定。

组分 B

接枝基底：

25 B.2 部分交联聚丁二烯乳液，平均颗粒直径 0.28 μm (d_{50} 值)，凝胶含量 55 wt%。该乳液含有 50 wt% 聚合物固体。

接枝聚合物制备：

Ba) 由 60 wt% 二烯橡胶(B.2)与 40 wt% SAN 共聚物组成的接枝聚合物，按照 DE-A 37 08 913。

30 将由 200 重量份胶乳(B.2)和 149 重量份水组成的混合物加入到反应器中并加热到 60~62℃。在此温度，将下面两种溶液按以下顺序加入到反应器中：

1. 0.0836 重量份过氧化异丙苯
6.9600 重量份水
0.0600 重量份 C₁₄ ~ C₁₆ 烷基磺酸钠盐

2. 0.0557 重量份抗坏血酸
6.9600 重量份水

5 然后, 将下列物料在搅拌下、4 h 内加入到反应器中, 其间内部温度 60 ~ 62℃:

- Z1) 39.05 重量份水
4.00 重量份歧化松香酸钠盐
3.10 重量份 1N 氢氧化钠溶液
0.62 重量份过氧化异丙苯

- Z2) 59 重量份苯乙烯
23 重量份丙烯腈

- Z3) 39.800 重量份水
0.105 重量份抗坏血酸

10 随后, 该混合物在 60 ~ 62℃ 再聚合 6 h。单体转化率超过 97 wt%。
每 100 重量份接枝聚合物用 1.2 重量份酚类抗氧剂进行稳定化之后, 通过以乙酸/硫酸镁混合物实施凝聚使接枝聚合物析出, 洗涤并干燥, 结果形成一种粉末。

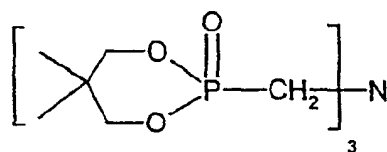
- 20 SAN 的接枝进行到 89 wt% 的接枝率。

接枝率的测定方法是: 将待分层的二甲基甲酰胺/甲基环己烷在超离心中分级分层, 并确定如此获得的各级分的量和化学组成(参见, Kuhn, 《大分子化学(Makromol-Chemie)》177, 1525(1976))。

组分 C

- 25 苯乙烯/丙烯腈共聚物, 其苯乙烯/丙烯腈重量比为 72:28, 特性粘度 0.55 dl/g (20℃, 在二甲基甲酰胺中测定)。

组分 D



(XPM1000 试制产品, solutia 公司 (St. Louis, 美国))

组分 E

四氯乙烯聚合物, 以上面所描述的组分 B 的 SAN 接枝聚合物的水乳液与四氯乙烯聚合物水乳液的凝聚混合物形式存在。接枝聚合物 B 与四氯乙烯聚合物 E 在该混合物中的重量比为 90 wt%:10 wt%。该四氯乙烯聚合物乳液的固体含量为 60 wt%, 平均颗粒直径介于 0.05 ~ 0.5 μm 。SAN 接枝聚合物乳液的固体含量是 34 wt%; 平均胶乳颗粒直径, $d_{50}=0.28 \mu\text{m}$ 。

E 的制备

四氯乙烯聚合物乳液 (Teflon 30N, 杜邦公司提供) 与 SAN 接枝聚合物 B 的乳液进行混合, 然后用 1.8 wt% 相对于聚合物固体而言的酚类抗氧化剂予以稳定化。该混合物利用硫酸镁 (泻盐) 和乙酸的水溶液在 pH4 ~ 5、85 ~ 95 $^{\circ}\text{C}$ 进行凝固, 过滤并洗涤至实际上不再含电解质。然后, 通过离心去掉大部分水, 残余物在 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥直至获得一种粉末。该粉末随后可与其他组分在所描述的设备中进行混炼。

本发明模塑组合物的制备和试验

诸组分在 3 L 密炼机中进行混合。模塑制品是在 Arburg 270E 型注塑机上、260 $^{\circ}\text{C}$ 制造的。

维卡 (Vicat) B 耐热性, 按照 DIN 53 460 (ISO 306) 采用尺寸为 80 x 10 x 4 mm 的试样棒进行测定。

焊缝强度 (a_n), 通过按照 DIN 53 453 测定尺寸为 170 x 10 x 4 mm 的注塑样品 (加工温度 260 $^{\circ}\text{C}$) 两侧焊缝的冲击强度加以确定。

应力开裂行为 (ESC 行为), 采用尺寸为 80 x 10 x 4 mm、加工温度 260 $^{\circ}\text{C}$ 的试样棒进行测定。60% (体积) 甲苯与 40% (体积) 异丙醇的混合物作为试验介质。样品利用弓形夹具进行预拉伸 (以百分率表示预拉伸程度), 并贮存在室温试验介质中。通过样品在试验介质中随着预拉伸程度的逐步增加而程度不同地产生裂纹或断裂来评估应力开裂行为。

样品的耐火行为是按照 UL-Subj. 94V 用尺寸为 127 X 12.7 X 1.6 mm 试样棒测得的, 试样棒是在注塑机上, 在 260 $^{\circ}\text{C}$ 制备的。

UL 94V 试验的实施过程如下:

将该物质的样品模塑成尺寸为 127 x 12.7 x 1.6 mm 的试样条。

将试样棒垂直安装，使得样品的下表面位于一条敷料上方 305 mm 处。每个试样棒单独地接受两个历时 10 s 的顺序点燃过程的点燃，每次点燃过程之后观察燃烧特征，然后对样品做出评估。用一种具有 100 mm (3.8 英寸) 高蓝色天然气火焰、热含量 $3.73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BTU/ft³) 的本生灯点燃样品。

UL 94 V-0 级包括按 UL 94 V 规定试验表现出下列性能的材料。属于这一级的模塑组合物不应有任何样品在每次施以火焰试验后燃烧超过 10 s；它们在每组样品接受两次火焰点燃期间表现出的总火焰 (燃烧) 时间不超过 50 s；它们不得有任何样品完全燃烧，以致烧到夹紧样品上端的固定夹子；它们不得包括任何样品由于产生燃烧液滴或颗粒而导致布置在其下方的敷料被点燃；而且，它们不得有任何样品在试验火焰移开以后仍阴燃超过 30 s。

其他 UL 94 的等级则授予那些由于有燃烧液滴或颗粒的滴落因而阻燃性较低或自熄性较差的样品。这些等级被称作 UL 94 V-1 和 V-2。

15 N. B. 是指“不耐火”，涉及延燃时间大于或等于 30 s 的样品等级。

组成和性能总括在下面给出的表格中。

表:模塑组合物及其性能

实施例	1
组分[重量分数]A	68,4
Ba	6,8
C	9,3
D	10,8
E	4,2
性能	
a_k (ISO 180/1A) [kJ/m ²]	43,5
Vicat B 120 [°C]	116
UL 94 V, 3,2 mm	V-0
a_n 焊缝强度 [kJ/m ²]	4,9
ESC-V 行为	
开裂时 ϵ_x [%]	2,0

- 5 当采用通过氧化还原引发剂体系制备的特殊接枝聚合物时, 磷酸酯胺作为阻燃剂的存在将使聚碳酸酯模塑组合物表现出优良机械性能。优良耐缺口冲击强度(a_k)、焊缝强度和充足抗应力开裂性能是作为薄壁壳体零件应用的先决条件。