

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 51/04

C08L 55/02 C08F279/02

C08F279/04 C08L 69/00

C08K 5/523



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01806078.1

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1170882C

[22] 申请日 2001.2.27 [21] 申请号 01806078.1

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 9 [33] DE [31] 10011544.6

[32] 2000. 7. 25 [33] DE [31] 10036056.4

[86] 国际申请 PCT/EP2001/002190 2001.2.27

[87] 国际公布 WO2001/066640 德 2001.9.13

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.4

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·艾歇瑙尔 T·埃克尔

H·瓦斯 D·维特曼

审查员 林 琳

[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 马崇德

权利要求书 4 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 含有接枝橡胶的聚碳酸酯模塑组合物

[57] 摘要

本发明涉及包含改进的机械性能(特别是冲击强度和撕裂伸长)和改进的加工性能(流动特性)的热塑性聚碳酸酯/接枝聚合物模塑材料。

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

1. 聚碳酸酯组合物，它含有

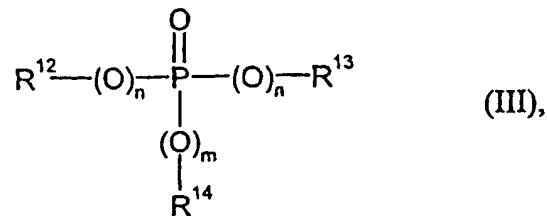
A) 5~95 重量份的芳族聚碳酸酯，

B) 1~50 重量份的至少一种接枝橡胶，它可通过重量比为 90:10~50:50 的苯乙烯与丙烯腈在 (B1) 型和 (B2) 型至少两种橡胶胶乳的存在下的乳液聚合反应获得，其中苯乙烯和/或丙烯腈可被  $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺全部或部分代替，其中所述的橡胶胶乳在每种情况下均含有 0 重量%~50 重量%的共聚形式的其它乙烯基单体，并且其中所用单体与所用橡胶胶乳的重量比是 25:75~70:30，其特征在于橡胶胶乳 (B1) 的粒度  $d_{50} < 350\text{nm}$ ，粒度分布范围，以积分粒度分布的  $d_{90}-d_{10}$  表示，为 30nm~100nm，并且凝胶含量  $< 70$  重量%，而橡胶胶乳 (B2) 的粒度  $d_{50} \geq 350\text{nm}$ ，粒度分布范围，以积分粒度分布的  $d_{90}-d_{10}$  表示，为 50nm~500nm，并且凝胶含量  $\geq 70$  重量%，而 B1 和 B2 的平均粒度之差  $\geq 50\text{nm}$ ，

C) 0~50 重量份的至少一种热塑性均聚、共聚或三元共聚物，其含有至少一种选自苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和 N-取代马来酰亚胺的单体，并且任选

D) 0.5~25 重量份的至少一种阻燃剂以及任选常规添加剂，其中所述组分的重量份数之和为 100。

2. 权利要求 1 的组合物，含有选自结构式 (III) 磷酸酯或其混合物和结构式(IV)的低聚磷化合物的至少一种阻燃剂：



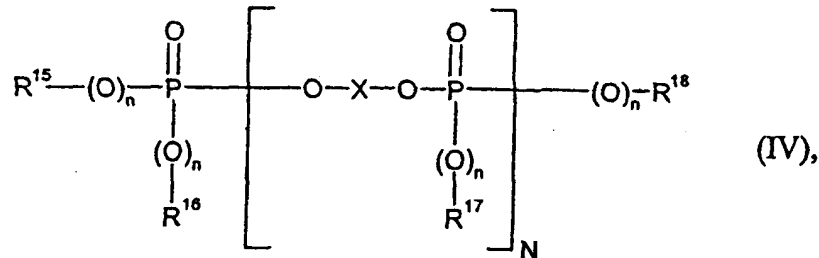
其中

$\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$  和  $\text{R}^{14}$  彼此独立地表示任选卤代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷基或任选卤代和/或烷基化的  $\text{C}_5$ -或  $\text{C}_6$ -环烷基或任选卤代和/或烷基化和/或芳烷基化的

$C_6-C_{30}$  芳基

并且

$n$  和  $m$  彼此独立地是 0 或 1,



5

其中

$R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$  彼此独立地表示  $C_1-C_8$  烷基、 $C_5-C_6$  环烷基、 $C_6-C_{10}$  芳基、 $C_7-C_{12}$  芳烷基,

$n$  彼此独立地表示 0 或 1,

10  $N$  表示 1~5 并且

$X$  表示 6~30 个碳原子的单-或多环芳基。

3. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 含有 10~90 重量份的芳香族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯或其混合物。

15 4. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 含有 20~80 重量份的芳香族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯或其混合物。

5. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 含有 2~40 重量份的组分 B。

6. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 含有 3~30 重量份的组分 B。

20 7. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 含有 0~40 重量份的组分 C。

8. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 含有 0~30 重量份的组分 C。

25 9. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 含有 2~20 重量份的组分 D。

10. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 其中所述橡胶胶乳 B1 和 B2 选自二烯橡胶、EPDM 橡胶和丙烯酸酯橡胶或其混合物。

11. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 其中所述橡胶胶乳是二烯橡胶。

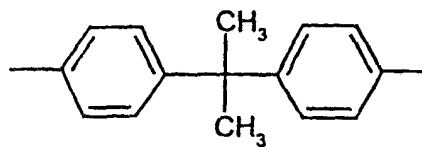
12. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 其中所述橡胶胶乳是基于丁二烯的二烯橡胶, 其可含有最高 50 重量%, 基于制造橡胶胶乳时所用的单体总量, 作为共聚单体的其它单体, 选自异戊二烯、氯丁二烯、丙烯腈、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $C_1$ - $C_4$ 烷基苯乙烯、丙烯酸  $C_1$ - $C_8$  烷基酯、甲基丙烯酸  $C_1$ - $C_8$  烷基酯、二丙烯酸亚烷基二醇酯、二甲基丙烯酸亚烷基二醇酯、二乙烯基苯或其混合物, 优选的共聚单体是苯乙烯、丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯或其混合物。

13. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 其中共聚单体选自苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和其混合物。

14. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 含有一种或多种包含苯乙烯和丙烯腈的聚合物, 其中还可包含  $\alpha$ -甲基苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯或其混合物。

15. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 含有另外的组分, 选自阻燃剂、润滑剂、抗静电剂、稳定剂、颜料、染料、填料和增强剂、脱模剂和成核剂中的至少一种。

16. 权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯组合物, 含有至少一种磷化合物, 选自结构式 (III) 磷酸酯, 其中  $R^{12}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{14}$  彼此独立地表示苯基或其卤代或烷基化衍生物, 并且  $n$  和  $m$  表示 1, 以及结构式 (IV) 低聚磷化合物, 其中  $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$  和  $R^{18}$  彼此独立地表示苯基或其卤代或烷基化的衍生物,  $n$  表示 1,  $N$  表示 1~5 并且  $X$  表示



25 或苯基。

17. 权利要求 1~16 的组合物的用途, 用于制造模塑制品、片材或膜。

18. 从权利要求 1~16 的组合物获得的模塑制品、片材或膜。

19. 根据权利要求 18 的壳体部件、建筑领域用的盖板以及汽车部

件。

## 含有接枝橡胶的聚碳酸酯模塑组合物

5 本发明涉及机械性能（特别是冲击强度和断裂伸长）改进并且加工性能（流动性能）改进的热塑性聚碳酸酯/接枝聚合物模塑组合物。

根据本发明的特殊接枝橡胶一般是已知的（EP-A 745 624 和 US-A 5 741 853）。其特征在于良好的韧性、加工性能和表面质量（光泽、色感）。一般而言，接枝橡胶可用于热塑性树脂，比如芳族聚碳酸酯、  
10 聚酯、聚酰胺，其中接枝橡胶在模塑组合物中的百分比优选 10 重量%~80 重量%，特别是 20 重量%~75 重量%。文献中并未说明这类模塑组合物具有什么有利的性能。EP-A 745 624 在其发明中未公开按照本发明的组合物。

DE-A 196 39 821 公开了聚碳酸酯-ABS 混合物，其中 ABS 部分包  
15 含具有不同粒度的接枝聚合物的混合物并且其特征在于改进的加工性能。但是，这类模塑组合物所达到的机械性能，特别是切口冲击强度和断裂伸长的综合性能，对许多用途而言是不够的。

在阻燃性聚碳酸酯-ABS 模塑组合物中，对机械性能的要求也越来越高。

20 有机磷酸酯如低聚磷酸酯作为聚碳酸酯模塑组合物阻燃剂的用途是已知的，并且可参见比如 EP-A 0 363 608、EP-A 0 771 851 和 EP-A 0 755 977。采用这些低聚磷酸酯作为阻燃剂的问题是，总会对机械性能造成损害。

因此，本发明的目的是提供聚碳酸酯/接枝聚合物（特别是 ABS  
25 型）模塑组合物，它具有改进的机械性能，特别是冲击强度和断裂伸长综合性能，以及改进的加工性能。

现已发现在聚碳酸酯中使用具有特殊双峰粒度分布并且在橡胶基质中具有特定凝胶含量的特殊接枝橡胶系统，就可得到具有所需性能范围的模塑组合物。

30 本发明提供了组合物，其包含：

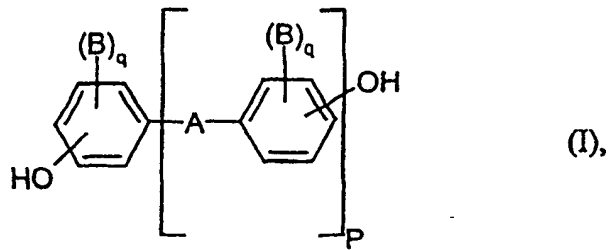
A) 5~95 重量份，优选 10~90 重量份，特别优选 20~80 重量份的芳族聚碳酸酯，

- 5 B) 1~50 重量份, 优选 2~40 重量份并且特别优选 3~30 重量份的至少一种接枝橡胶, 它可通过重量比为 90:10~50:50 的苯乙烯与丙烯腈在 (B1) 型和 (B2) 型至少两种橡胶胶乳的存在下的乳液聚合反应获得, 其中苯乙烯和/或丙烯腈可被  $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺全部或部分代替, 其中所述橡胶胶乳在每种情况下均含有 0 重量%~50 重量%的共聚形式的其它乙烯基单体, 并且其中所用单体与所用橡胶胶乳的重量比是 25:75~70:30, 其特征在于橡胶胶乳 (B1) 的粒度  $d_{50} < 350\text{nm}$ , 优选 260nm~310nm, 粒度分布范围 (以积分粒度分布的  $d_{90}$ - $d_{10}$  表示) 为 30nm~100nm, 优选 40nm~80nm, 并且凝胶含量  $< 70$  重量%, 优选 40 重量%~65 重量%, 而橡胶胶乳 (B2) 的粒度  $d_{50} \geq 350\text{nm}$ , 优选 380nm~450nm, 粒度分布范围 (以积分粒度分布的  $d_{90}$ - $d_{10}$  表示) 为 50nm~500nm, 优选 100nm~400nm, 并且凝胶含量  $\geq 70$  重量%, 优选 75 重量%~90 重量%, 并且平均粒度之差  $\geq 50\text{nm}$ , 优选  $\geq 80\text{nm}$ , 特别优选  $\geq 100\text{nm}$ ,
- 10 C) 0~50 重量份, 优选 0~40 重量份并且特别优选 0~30 重量份的至少一种热塑性均聚、共聚或三元共聚物, 其含有苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、N-取代的马来酰亚胺或其混合物,
- 15 并且任选
- D) 0.5~25 重量份, 优选 2~20 重量份并且特别优选 3~15 重量份 (每种情况均基于 100 重量份 A+B+C+D) 的至少一种阻燃剂以及任选常规添加剂比如润滑剂、抗静电剂、脱模剂或其混合物。
- 20 所有组分 A+B+C+D 的总重量份数共计 100。

25

### 组分 A

适用于本发明的组分 A 热塑性芳族聚碳酸酯是基于结构式 (I) 二酚的聚碳酸酯:



其中

A 是单键、 $C_1-C_5$ 亚烷基、 $C_2-C_5$ 烷叉基 (Alkyliden)、 $C_5-C_6$ 环烷叉基、  
5 -S-或-SO<sub>2</sub>-,

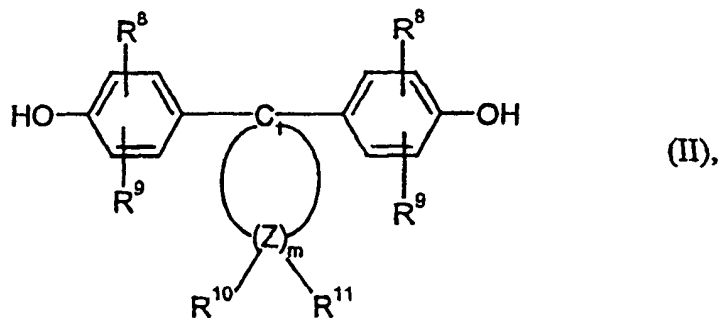
B 是氯、溴,

q 是 0、1 或 2 并且

p 是 1 或 0

或结构式 (II) 的烷基取代的二羟基苯基环烷烃,

10



其中

$R^8$  和  $R^9$  彼此独立地表示氢、卤素, 优选氯或溴,  $C_1-C_8$  烷基、 $C_5-C_6$   
15 环烷基、 $C_6-C_{10}$  芳基, 优选苯基, 和  $C_7-C_{12}$  芳烷基, 优选苯基- $C_1-C_4$   
烷基, 特别是苄基,

m 表示 4、5、6 或 7 的整数, 优选 4 或 5

$R^{10}$  和  $R^{11}$  对于每个 Z 而言均可独立选择, 彼此独立表示氢或  $C_1-C_6$  烷  
基,

并且

20 Z 表示碳, 前提是至少一个 Z 原子上的  $R^{10}$  和  $R^{11}$  同时表示烷基。

适宜的结构式 (I) 的二酚的例子包括氢醌、间苯二酚、4,4-二羟

基联苯、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷、2,4-双-(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷、2,2-双-(3-氯-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷。

5 优选的结构式(I)的二酚是2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷和1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷。

优选的结构式(II)的二酚是1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3-二甲基环己烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷和1,1-双-(4-羟基苯基)-2,4,4-三甲基环戊烷。

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯均是对本发明适宜的聚碳酸酯。

10 组分A也可以是前述定义的热塑性聚碳酸酯的混合物。

聚碳酸酯可按已知的方式从二酚和光气通过相界法制备,或者与光气通过被称为吡啶法的均相方法制备,其中可按已知的方式通过适当量的已知链终止剂来调整分子量。

15 适宜的链终止剂的例子包括苯酚、对氯代苯酚、对叔丁基苯酚或2,4,6-三溴苯酚,还有长链烷基苯酚,比如DE-OS 2 842 005(LeA 19 006)的4-(1,3-四甲基丁基)-苯酚或者德国专利申请P 3 506 472.2(LeA 23 654)的烷基取代基中共含8~20个碳原子的单烷基苯酚或二烷基苯酚,比如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。

20 链终止剂的量一般为0.5摩尔%~10摩尔%,基于每种情况下所用的结构式(I)和/或(II)的二酚的总量。

根据本发明适宜的聚碳酸酯A的平均分子量(重均 $\bar{M}_w$ ,比如通过超离心法或散射光法测得)为10,000~200,000,优选20,000~80,000。

25 根据本发明适宜的聚碳酸酯A可以按已知的方式支化,基于二酚的总用量,优选引入0.05摩尔~2摩尔%的三或三官能以上的化合物,比如具有三个或超过三个酚基团的化合物。

除了双酚A-均聚碳酸酯以外,优选的聚碳酸酯是双酚A与基于二酚总摩尔数最多15摩尔%的2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷的共聚碳酸酯,以及双酚A与基于二酚总摩尔数最高60摩尔%的1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的共聚碳酸酯。

30 优选的聚碳酸酯也可以是具有聚硅氧烷结构的共聚碳酸酯。

## 组分 B

在接枝聚合反应中，采用了至少两种橡胶胶乳的混合物，B1 型和 B2 型各一种。基于每种情况下胶乳的固体含量，重量比 B1:B2 优选为 90:10 ~ 10:90，特别优选 60:40 ~ 30:70。

适宜的橡胶胶乳的例子包括并且优选选自二烯橡胶、EP(D)M 橡胶，即，基于乙烯/丙烯和任选二烯以及丙烯酸酯橡胶的橡胶。其玻璃化转变温度一般低于 10℃，优选 0℃，特别优选低于 -10℃。优选二烯橡胶。特别优选的二烯橡胶基于丁二烯并且可含有最高 50 重量%，  
10 优选最高 30 重量%（基于制备橡胶胶乳所用的单体总量）其它单体作为共聚单体，选自异戊二烯、氯丁二烯、丙烯腈、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基苯乙烯、丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基酯、甲基丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基酯、二丙烯酸亚烷基二醇酯、二甲基丙烯酸亚烷基二醇酯、二乙烯基苯或其混合物。优选的共聚单体是苯乙烯、丙烯腈或(甲基)丙烯酸甲酯或其混合物。特别优选聚丁二烯。橡胶胶乳 B1 和 B2 可通过相应单体的乳液聚合反应制备。这种聚合反应是已知的并且比如参见 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, 第 1 部分, 第 674 页 (1961), Thieme Verlag Stuttgart. 也可能按照已知的方法先制备细粒橡胶胶乳，然后按照已知的方式附聚之，  
15 以获得所需的粒度。

相关方法也有描述（参见 EP-A 0 029 613; EP-A 0 007 810; DD-A 144 415、DE-A 1 233 131; DE-A 1 258 076; DE-A 2 101 650; US-A 1 379 391）。

也可能按照所谓的种子聚合反应方法进行操作，其中首先制备细粒丁二烯聚合物，然后通过与含丁二烯单体的进一步反应使其进一步聚合成更大的颗粒。

进行接枝聚合反应时，优选以如下方式向丁二烯聚合物胶乳 B1 和 B2 的混合物中加料单体，即，在前半段单体加料时间内添加 55 重量% ~ 90 重量%，优选 60 重量% ~ 80 重量% 并且特别优选 65 重量% ~ 75 重量% 的单体。

一般地，丁二烯聚合物胶乳 B1 和 B2 也可通过在水性介质中乳化细粒丁二烯聚合物的方式制备（参见日本专利申请 JP-A 55 125 102）。

丁二烯聚合物胶乳 B1 的平均粒度  $d_{50} < 350\text{nm}$ , 优选  $260\text{nm} \sim 310\text{nm}$ , 粒度分布范围 (以积分粒度分布的  $d_{90}-d_{10}$  表示) 为  $30\text{nm} \sim 100\text{nm}$ , 优选  $40\text{nm} \sim 80\text{nm}$ , 并且凝胶含量  $< 70$  重量%, 优选  $40$  重量%  $\sim 65$  重量%。

5 橡胶胶乳 B2 的平均粒度  $d_{50} > 350\text{nm}$ , 优选  $380\text{nm} \sim 450\text{nm}$ , 粒度分布范围 (以积分粒度分布的  $d_{90}-d_{10}$  表示) 为  $50\text{nm} \sim 500\text{nm}$ , 优选  $100\text{nm} \sim 400\text{nm}$ , 并且凝胶含量  $> 70$  重量%, 优选  $75$  重量%  $\sim 90$  重量%。

10 本发明橡胶胶乳的特征在于平均粒度之差  $> 50\text{nm}$ , 优选  $> 80\text{nm}$  并且特别优选  $> 100\text{nm}$ 。更特别优选, 所述橡胶胶乳的平均粒度之差为  $80\text{nm} \sim 350\text{nm}$ , 优选  $100\text{nm} \sim 250\text{nm}$ 。

可通过超离心法测定平均粒度  $d_{50}$  以及  $d_{10}$  和  $d_{90}$  值 (参见 W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, 第 782  $\sim$  796 页 (1972)), 通过金属丝笼法在甲苯中测定凝胶含量的给定值 (参见 15 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, 第 1 部分, 第 307 页 (1961), Thieme Verlag Stuttgart)。

橡胶胶乳 B1 和 B2 的凝胶含量一般可按已知的方式通过采用适宜的反应条件进行调整 (比如为了获得高凝胶含量, 可以是高反应温度和/或聚合到高转化率以及任选添加具有交联作用的物质, 或者比如为了 20 获得低凝胶含量, 可以是低反应温度和/或在发生过度交联之前终止聚合反应以及任选添加分子量调节剂比如正十二烷基硫醇或叔十二烷基硫醇)。可用的乳化剂包括普通的阴离子乳化剂, 比如烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、芳烷基磺酸盐、饱和或不饱和脂肪酸的皂以及碱歧化或氢化枞酸或妥尔皂; 优选采用带有羧基的乳化剂 (比如  $C_{10}-C_{18}$  脂肪酸 25 盐, 歧化枞酸盐)。

接枝聚合反应可按照以下方式进行, 即, 向橡胶胶乳 B1 和 B2 混合物中连续添加单体混合物并聚合。

特殊的单体: 橡胶比以及向橡胶胶乳中添加单体的规定步骤是优选的。

30 为了制造本发明的产品, 优选  $25 \sim 70$  重量份, 特别优选  $30 \sim 60$  重量份的苯乙烯和丙烯腈混合物, 其任选含有最高  $50$  重量% (基于接枝聚合反应中所用的单体总量) 的一种或多种共聚单体, 在优选  $30 \sim$

75 重量份，特别优选 40~70 重量份（基于每种情况下的固体计）B1 和 B2 丁二烯聚合物胶乳混合物的存在下进行聚合。

接枝聚合反应中所用的单体优选重量比为 90:10~50:50 的苯乙烯和丙烯腈混合物，特别优选重量比为 65:35~80:20，其中苯乙烯和/或丙烯腈可被可共聚单体，优选  $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或 N-苯基马来酰亚胺全部或部分代替。

除此之外，接枝聚合反应中可采用分子量调节剂，其优选用量为 0.05 重量%~2 重量%，特别优选 0.1 重量%~1 重量%（每种情况下基于接枝聚合反应步骤中单体的总量）。适宜的分子量调节剂的例子包括正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、二聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯、萘品油。

适宜的引发剂包括无机和有机过氧化物，比如  $H_2O_2$ 、二-叔丁基过氧化物、氢过氧化枯烯、二环己基过碳酸酯、叔丁基氢过氧化物、对薄荷烷氢过氧化物，偶氮引发剂比如偶氮二异丁腈，无机过盐比如过硫酸铵、钠或钾、过磷酸钾、过硼酸钠，以及氧化还原体系，它一般是由有机氧化剂和还原剂构成，反应介质中也可存在重金属离子（参见 H. Logemann 的 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第 14/1 卷, 第 263~297 页）。

反应温度是 25℃~160℃，优选 40℃~90℃。前述化合物可用作乳化剂。

为了制造本发明的产品，进行接枝聚合反应时，添加单体优选通过以下方式，即，在单体总添加时间的前半段时间内添加占接枝聚合反应所用的总单体量的 55 重量%~90 重量%，优选 60 重量%~80 重量%并且特别优选 65 重量%~75 重量%；在单体总添加时间的后半段时间内添加剩余部分的单体。

最后，将如此制造的接枝聚合物与至少一种热塑性树脂（组分 C）混合。这可通过各种方式进行。如果热塑性树脂本身是通过乳液聚合反应制造的，这些胶乳可以一起混合、沉淀和加工。如果热塑性树脂是通过溶液或本体聚合反应制造的，接枝聚合物必须通过已知的方法进行分离，比如喷雾干燥或添加盐和/或酸、洗涤沉淀产品并干燥粉末，然后与优选以颗粒形式存在的热塑性树脂混合（优选在多辊磨机、混合挤出机或密闭式混合机中）；优选采用该方法。

### 组分 C

组分 C 包含一种或多种热塑性乙烯基(共)聚合物。

适宜的乙烯基(共)聚合物 C 是以下至少一种单体的聚合物: 乙烯基芳香族化合物、乙烯基氰化物(不饱和腈)、(甲基)丙烯酸(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-烷基酯、不饱和羧酸和不饱和羧酸的衍生物(比如酸酐和二酰亚胺)。特别适宜的(共)聚合物是以下的(共)聚合物:

C.1 50~99 重量份, 优选 60~80 重量份乙烯基芳香族化合物和/或环上取代的乙烯基芳香族化合物, 比如苯乙烯、 $\alpha$ -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<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-烷基酯, 比如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯, 和

C.2 1~50 重量份, 优选 20~40 重量份乙烯基氰化物(不饱和腈), 比如丙烯腈和甲基丙烯腈和/或(甲基)丙烯酸(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-烷基酯(比如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和/或不饱和羧酸(比如马来酸)和/或不饱和羧酸的衍生物(比如酸酐和二酰亚胺)(比如马来酸酐和 N-苯基马来酰亚胺)。

(共)聚合物 C 是类似树脂的、热塑性的并且不含橡胶。

特别优选 C.1 为苯乙烯和 C.2 为丙烯腈的共聚物。

优选的乙烯基树脂是重量比为 90:10~50:50 的苯乙烯和丙烯腈共聚物, 其中苯乙烯和/或丙烯腈可被  $\alpha$ -甲基苯乙烯和/或甲基丙烯酸甲酯全部或部分代替。

按照 C 的(共)聚合物是已知的并且可通过自由基聚合反应制备, 特别是通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合反应制备(参见比如 DE-AS 2 420 385, DE-A 2 724 360)。所述(共)聚合物的分子量  $\overline{M}_w$  (重均, 通过光散射或沉降法测定) 优选为 15,000~200,000。

### 组分 D

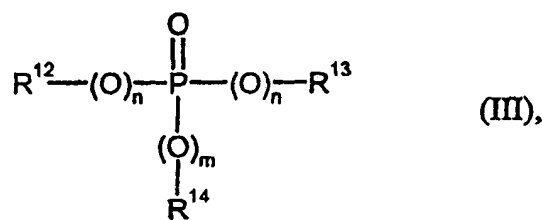
作为本发明所用的的组分 D 合适是阻燃剂以及任选常规添加剂, 比如润滑剂、抗静电剂、脱模剂、成核剂或其混合物。

阻燃剂的例子是含卤素和不含卤素的化合物。

适宜的卤素化合物是有机氯和/或溴化合物。

含卤素阻燃剂的例子包括

1. 氯代或溴代联苯类，比如八氯代联苯、十氯代联苯、八溴代联苯、十溴代联苯。
2. 氯代和溴代二苯醚，比如八-和十氯代二苯醚以及八-和十溴代二苯醚。
- 5 3. 氯代和溴代邻苯二甲酸酐及其衍生物，比如邻苯二甲酰亚胺和双邻苯二甲酰亚胺，比如四氯代-和四溴代邻苯二甲酸酐、四氯代-和四溴代邻苯二甲酰亚胺、N,N'-亚乙基-双-四氯代-和 N,N'-亚乙基-双-四溴代邻苯二甲酰亚胺、N-甲基四氯代-和 N-甲基四溴代邻苯二甲酰亚胺。
- 10 4. 氯代和溴代双酚，比如 2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷和 2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷。
5. 平均缩聚度为 2~20 的 2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷低聚碳酸酯和 2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷低聚碳酸酯。  
相对于氯化物，优选溴化合物。优选不含卤素的阻燃剂。
- 15 适宜的阻燃剂优选常用于此目的的所有磷化合物，特别是氧化膦和磷的酸衍生物以及磷的酸和酸衍生物的盐。  
优选磷的酸衍生物（比如酯）和其盐，其中磷的酸包括磷酸、膦酸、次膦酸、亚磷酸以及每种情况下的脱水形式，盐优选所述酸的碱金属、碱土金属和铵盐，并且也包括其衍生物（比如部分酯化酸）。
- 20 特别优选的磷化合物是结构式 (III) 的化合物



其中

25  $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$  和  $\text{R}^{14}$  彼此独立地表示任选卤代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷基或任选卤代和/或烷基化的  $\text{C}_5$  或  $\text{C}_6$ -环烷基或任选卤代和/或烷基化和/或芳烷基化的  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$  芳基

并且

$n$  和  $m$  彼此独立地是 0 或 1。

这些磷化合物一般是公知的(比如参见 Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 第 18 卷, 第 301 页及其后续页, 1979)。芳烷基化的磷化合物比如可参见 DE-OS 38 24 356 0。

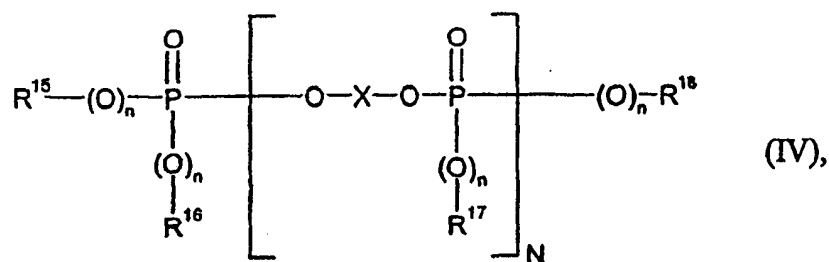
按结构式 (III) 和 (IV) 化合物的任选卤代的  $C_1-C_8$  烷基可以是单或多卤代、线性或支化的。烷基的例子是氯乙基、2-氯丙基、2,3-二溴丙基、丁基、甲基或辛基。

按结构式 (III) 和/或 (IV) 化合物的任选卤代和/或烷基化的  $C_5$  或  $C_6$ -环烷基是任选单至多卤代和/或烷基化的  $C_5$  或  $C_6$ -环烷基, 即比如是环戊基、环己基、3,3,3-三甲基环己基和全氯代环己基。

按结构式 (III) 化合物的任选卤代和/或烷基化和/或芳烷基化的  $C_6-C_{30}$  芳基是任选单或多环、单或多卤代和/或烷基化和/或芳烷基化类型的, 比如氯代苯基、溴代苯基、五氯代苯基、五溴代苯基、苯基、甲苯基、异丙基苯基、苄基取代的苯基和萘基。

本发明可应用的结构式 (III) 的磷化合物的例子包括磷酸三丁酯、磷酸三-(2-氯代乙基)酯、磷酸三-(2,3-二溴代丙基)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、三苯基氧化膦、甲膦酸二甲酯、甲膦酸二苯酯和苯基膦酸二乙酯。

此外, 适宜的阻燃剂是结构式 (IV) 的低聚磷化合物:



其中

$R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$  彼此独立地表示  $C_1-C_8$  烷基, 优选甲基、 $C_5-C_6$  环烷基、 $C_6-C_{10}$  芳基, 优选苯基,  $C_7-C_{12}$  芳烷基, 优选苯基- $C_1-C_4$  烷基,

$n$  彼此独立地表示 0 或 1,

$N$  表示 1~5 并且

$X$  表示 6~30 个碳原子的单或多环芳基; 优选衍生自结构式 (I) 的二

酚，特别是双酚 A、氢醌或间苯二酚。

在几种结构式 (IV) 磷酸酯的混合物中，N 代表 1~5 的平均数。

结构式 (IV) 的磷化合物的分子量一般低于 2000g/mol，优选低于 1000g/mol。比如参见 EP-A 0 363 608。

5 结构式 (III) 磷化合物和结构式 (IV) 磷化合物的混合物也是优选的阻燃剂。

本发明的组合物一般含有 0.5~25 重量份，优选 2~20 重量份，特别是 3~15 重量份的磷化合物（基于 100 重量份总组合物）作为阻燃剂。

10 润滑剂的例子是烃（比如石蜡油、聚乙烯蜡）、醇（比如硬脂醇）、羧酸（比如月桂酸、棕榈酸、硬脂酸）、酰胺（硬脂酰胺、乙二胺双硬脂酰胺）、羧酸酯（比如硬脂酸正丁基酯、硬脂酸硬脂基酯、甘油单硬脂酸酯、甘油三硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯）；优选的润滑剂是酰胺和羧酸酯。

15 抗静电剂的例子是阳离子化合物（比如季铵、或铊盐）、阴离子化合物（比如碱金属或碱土金属盐形式的烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基磷酸盐、羧酸盐）、非离子化合物（比如聚乙二醇酯、聚乙二醇醚、脂肪酸酯、乙氧基化脂肪族胺）；优选的抗静电剂是非离子化合物。

20 脱模剂的例子是硬脂酸钙、硬脂酸锌、季戊四醇四硬脂酸酯；优选的脱模剂是季戊四醇四硬脂酸酯。

在特别需要考虑阻燃性的情况下，聚碳酸酯/接枝聚合物模塑组合物可含有氟化聚烯烃。它们是高分子量的化合物并且其玻璃化转变温度高于-30℃，一般高于 100℃，氟含量优选 65 重量%~76 重量%，  
25 优选 70 重量%~76 重量%，平均粒度  $d_{50}$  为 0.05 $\mu\text{m}$ ~1000 $\mu\text{m}$ ，优选 0.08 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ 。氟化聚烯烃的密度一般为 1.2g/cm<sup>3</sup>~2.3g/cm<sup>3</sup>。优选的氟化聚烯烃是聚四氟乙烯、聚偏 1,1-二氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物和乙烯/四氟乙烯共聚物。氟化聚烯烃是已知的（参见 Schildknecht 的“Vinyl and Related Polymer”，John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, 第 484-494 页；Wall 的“Fluoropolymers”，Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 第 13 卷,  
30 1970, 第 623-654 页；“Modern Plastics Encyclopedia”，1970-1971,

第 47 卷, 第 10A 号, 1970 年 10 月, McGraw-Hill Inc., New York, 第 134 和 774 页; “Modern Plastics Encyclopedia”, 1975-1976, 1975 年 10 月, 第 52 卷, 第 10A 号, McGraw-Hill Inc., New York, 第 27、28 和 472 页以及 US-PS 3 671 487、3 723 373 和 3 838 092)。

5 所述组合物一般含有 0.01~1 重量份, 优选 0.05~0.6 重量份的氟化聚烯烃(基于 100 重量份的总组合物)。

特别优选的组合物含有

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香族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,

10 B) 0.5~30 重量份, 优选 1~25 重量份, 特别是 2~20 重量份的至少一种按组分 B 的接枝橡胶,

C) 0~40 重量份, 优选 0~30 重量份, 特别是 0~20 重量份的乙烯基(共)聚合物,

15 D) 0.5~25 重量份, 优选 2~20 重量份, 特别是 3~15 重量份的至少一种磷化合物, 选自结构式(III)或(IV)的化合物或其混合物,

E) 0.01~1.5 重量份, 优选 0.05~1 重量份, 特别是 0.1~0.8 重量份的氟化聚烯烃

其中重量份的总数是 100。

20 除了所述的添加剂以外, 本发明的模塑组合物也可含有稳定剂、颜料、填料和增强剂。优选的填料是玻璃珠、云母、硅酸盐、石英、滑石、二氧化钛或钙硅石。优选的增强物质是玻璃纤维或碳纤维。

含有组分 A~D 和任选其它已知的添加剂比如稳定剂、染料、颜料、填料和增强剂和/或成核剂的本发明的模塑组合物可通过按已知方  
25 式混合相关组分并且在温度 200℃~330℃下在常规设备比如密闭式混合机、挤出机和双轴螺杆中熔融混合或熔体挤出而进行制备。

因此, 本发明也提供了制备热塑性模塑组合物的方法, 该组合物含有组分 A~D 和任选稳定剂、染料、颜料、填料和增强剂和/或成核剂, 其特征在于组分 A~D 和任选稳定剂、染料、颜料、流动调节剂、  
30 填料和增强剂和/或成核剂在混合之后, 在温度 200℃~330℃下在常规设备中进行熔融混合或熔体挤出。

各个成分按已知方式先后混合和同时混合均可, 所述混合既可在

约 20℃ (室温) 也可在高温下进行。

本发明的模塑组合物可用于制造各种类型的模塑制品。特别是，模塑制品可通过注射模塑进行制造。可制造的模塑制品的例子是：各种类型的壳体部件，比如家用电器如榨汁机、咖啡机、混合器，办公机械或建筑结构面板以及汽车部件。此外，由于其电气性能非常好，可用于电气工程领域。

所述模塑组合物特别适用于制造薄壁模塑制件 (比如数据处理器的壳体)，其中所用的塑料在切口冲击强度、断裂伸长和耐应力开裂性能方面需要满足特别严格的要求。

另一种加工形式是，通过吹塑或由预制片材或膜的热成型来制造模塑制件。

## 实施例

### 所用的组分

A1: 基于双酚 A 的聚碳酸酯，相对溶液粘度 1.28，在二氯甲烷中在 25℃ 和浓度为 0.5g/100ml 的条件下测定

A2: 基于双酚 A 的聚碳酸酯，相对溶液粘度 1.20，在二氯甲烷中在 25℃ 和浓度为 0.5g/100ml 的条件下测定

B0: 接枝聚合物，通过 40 重量份的苯乙烯和丙烯腈单体混合物 (重量比 73:27) 在 60 重量份 (以固体计) 平均粒度 ( $d_{50}$ ) 约 280nm 的聚丁二烯胶乳的存在下进行乳液聚合而获得，添加约 1.0 重量份的酚抗氧化剂，用硫酸镁/醋酸混合物使之凝结并干燥聚合物粉末，

B1: 用水将 29 重量份 (以固体计) 通过自由基聚合反应制得的阴离子乳化的聚丁二烯胶乳 (胶乳 B1,  $d_{50}$  值为 277,  $d_{90}-d_{10}$  值为 44 并且凝胶含量为 58 重量%) 和 29 重量份 (以固体计) 通过自由基聚合反应制得的阴离子乳化的聚丁二烯胶乳 (胶乳 B2,  $d_{50}$  值为 415,  $d_{90}-d_{10}$  值为 144nm 并且凝胶含量为 83 重量%) 的固体含量调节到约 20 重量%，然后将混合物加热到 70℃。

然后在 6h 内并行地计量添加 0.26 重量份叔丁基氢过氧化物和 0.22 重量份抗坏血酸钠以及 42 重量份单体混合物 (苯乙烯/丙烯腈=73:27)，温度在最后 2h 内升高到 82℃。与此同时，计量添加 1.72 重量份 (以固体计) 树脂酸混合物钠盐 (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH,

Gersthofen).

4h 后反应时间之后，添加约 1.0 重量份的酚抗氧化剂，然后以硫酸镁/醋酸混合物凝结接枝胶乳，随后用水洗涤，得到的粉末在 70℃ 下减压干燥。

- 5 C: 苯乙烯/丙烯腈摩尔比为 72:28 的苯乙烯/丙烯腈共聚物混合物，重量粘度为 0.55dl/g (在二甲基甲酰胺中于 20℃ 测得)。

D1: 阻燃剂: 间苯二酚-低聚磷酸酯, Fyrolflex® RDP, 来自 AKZO Nobel Chemicals GmbH, Düren, 德国

- 10 D2: 阻燃剂: 磷酸三苯酯, Disflamoll® TP, 来自 Bayer AG, Leverkusen, 德国

E: 氟化聚烯烃: 该四氟乙烯聚合物以 B1 接枝聚合物水乳液与四氟乙烯聚合物水乳液的凝结混合物的形式使用。混合物中接枝聚合物 B1 与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的固体含量为 60 重量%，粒度是 50nm ~ 500nm。所述接枝聚合物乳液的固体含量为 34 重量%。

脱模剂: 季戊四醇四硬脂酸酯

将前述组分按照表 1 给定的量在密闭式混合机中在约 200℃ ~ 220℃ 下均匀混合，然后转化成颗粒形式。

20 表 1: 模塑组合物的组成和性能

		1 (对比)	2
A1		42.6	42.6
B0		23.8	-
B1		-	23.8
C		32.7	32.7
脱模剂		0.4	0.4
a <sub>k</sub>	[kJ/m <sup>2</sup> ]	57.9	70.0
Vicat B 120	[°C]	109	111
断裂伸长	[%]	23.2	114.4
MVR (260/5)	[cm <sup>3</sup> /10min]	10.9	11.8

按照 DIN 53 460(ISO 306)用尺寸为  $80 \times 10 \times 4 \text{mm}^3$  的棒测定 Vicat B 软化点。

按照 ISO 527 测定断裂伸长。

按照 ISO 1133 测定 MVR (熔体体积流动速率)。按照 ISO 180/1A 5 测定切口冲击强度。

按照 UL 第 94V 主题用尺寸为  $127 \times 12.7 \times 1.6 \text{mm}$  的棒测定燃烧特性，该棒是在注塑机中于  $260^\circ\text{C}$  制造的。

表 2: 模塑组合物的组成和性能

10

		3 (对比)	4
A2		69.0	69.0
B0		6.6	-
B1		-	6.6
C		8.9	8.9
D1		8.1	8.1
D2		2.7	2.7
E		4.2	4.2
脱模剂		0.4	0.4
$a_k$	[kJ/m <sup>2</sup> ]	45	49
Vicat B 120	[°C]	96	98
断裂伸长	[%]	28	46
MVR (260/5)	[cm <sup>3</sup> /10min]	42.7	49.4
总的后燃烧时间		38	22
UL94 1.6mm	[s]		

从表 1 和表 2 (阻燃 PC/ABS 模塑组合物) 都可以看出, 含有特殊接枝聚合物的本发明模塑组合物在切口冲击强度和断裂伸长方面显示出显著的性能改进。