



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116829648 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 29

(21) 申请号 202280013975.0

(22) 申请日 2022.02.01

(30) 优先权数据

21155830.9 2021.02.08 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/052279 2022.02.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/167395 DE 2022.08.11

(71) 申请人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 R·胡芬 S·霍贝卡 M·诺尔特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

专利代理师 章敏 张华

(51) Int.Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

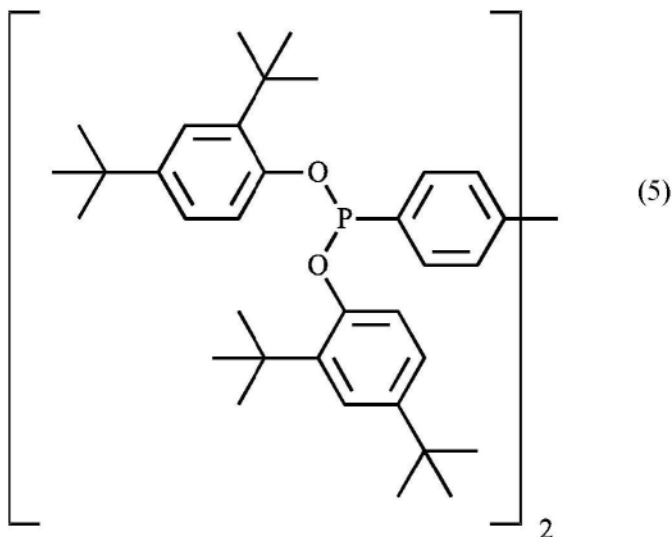
(54) 发明名称

具有良好抗冲韧性和高热负荷能力的聚碳酸酯-聚酯组合物、模塑料和模制体

(57) 摘要

本发明涉及用于生产热塑性模塑料的组合物,所述组合物包含以下成分或由以下成分组成:A)至少一种选自聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的聚合物,B)至少一种聚酯,C)亚磷酸,D)至少一种亚磷酸酯,和E)至少一种位阻酚。此外,本发明涉及由所述组合物生产热塑性模塑料的方法,涉及所述模塑料本身,以及涉及所述组合物和所述模塑料用于生产模制体的用途。

1. 用于生产热塑性模塑料的组合物,其中所述组合物包含以下成分:
 - A) 至少一种选自聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的聚合物,
 - B) 至少一种聚酯,
 - C) 亚磷酸,
 - D) 至少一种亚膦酸酯,
 - E) 至少一种位阻酚。
2. 如权利要求1中所述的组合物,其特征在于组分A是芳族聚碳酸酯并具有22至28kg/mol的使用基于双酚A的聚碳酸酯作为标样通过在二氯甲烷中的凝胶渗透色谱法测得的重均分子量 M_w 。
3. 如权利要求1或2中所述的组合物,其特征在于组分B选自聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。
4. 如权利要求3中所述的组合物,其特征在于使用具有0.58dl/g至0.68dl/g的特性粘度的聚对苯二甲酸乙二醇酯作为组分B。
5. 如前述权利要求任一项中所述的组合物,其包含
 - 40至80重量%的组分A,
 - 15至45重量%的组分B,
 - 0.005至0.1重量%的组分C,
 - 0.05至1重量%的组分D,
 - 0.05至1重量%的组分E,
 - F) 0至25重量%的基于滑石的矿物填料和
 - G) 0至20重量%的选自润滑剂和脱模剂、阻燃剂、阻燃增效剂、导电性添加剂、紫外线/光防护剂、成核剂、水解防护剂、改进耐划伤性的添加剂、红外线吸收剂、荧光增白剂、荧光添加剂、抗冲改性剂、染料和颜料以及不同于组分F的填料和增强剂的至少一种添加剂。
6. 如前述权利要求任一项中所述的组合物,其特征在于组分C作为固体使用。
7. 如前述权利要求任一项中所述的组合物,其特征在于所述组合物中的组分C的比例为0.01至0.05重量%。
8. 如前述权利要求任一项中所述的组合物,其特征在于使用根据结构(5)的化合物作为组分D。



9. 如前述权利要求任一项中所述的组合物, 其特征在于组分F具有小于 $6\mu\text{m}$ 的上限粒度 d_{95° 。

10. 如前述权利要求任一项中所述的组合物, 其不含不同于组分F的填料和增强剂。

11. 如前述权利要求任一项中所述的组合物, 其由组分A至G组成。

12. 生产模塑料的方法, 其特征在于在 200°C 至 320°C 的温度下将如权利要求1至11任一项中所述的组合物的成分互相混合并随后冷却和造粒。

13. 通过如权利要求12中所述的方法可获得的模塑料。

14. 如权利要求1至11任一项中所述的组合物或如权利要求13中所述的模塑料用于生产模制体的用途。

15. 由如权利要求1至11任一项中所述的组合物或如权利要求13中所述的模塑料可获得的模制体。

具有良好抗冲韧性和高热负荷能力的聚碳酸酯-聚酯组合物、 模塑料和模制体

[0001] 本发明涉及用于生产热塑性模塑料的基于聚碳酸酯和聚酯的组合物,涉及模塑料本身,涉及所述组合物或模塑料用于生产模制体的用途,并涉及模制体本身。

[0002] 包含聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯以及聚酯的热塑性模塑料早已为人所知。

[0003] 它们用于范围广泛的工业部门,特别是汽车制造中的组件。通过改变成分的类型和量以及加入另外的添加剂和聚合物共混搭档,可以使性质分布在宽范围内适应特定应用的要求。

[0004] 对于许多这样的应用,由模塑料制成的组件必须耐受较高的温度,并且还具有良好的机械性质,如在冲击应力下的高韧性。

[0005] 在聚碳酸酯-聚酯模塑料的生产过程中在熔融配混过程中,和/或在模塑料的加工过程中,例如在注射成型过程中,经常发生聚碳酸酯和聚酯之间的不想要的酯交换反应。这些反应特别在熔融配混过程中或注射成型过程中的不利条件,如高温、长停留时间和高机械应力下发生。

[0006] 因此可导致重要性质受损。例如,可能降低模制体的耐热变形性或韧性。此外,可能改变形态性质,即干扰聚酯的结晶和熔体行为且聚碳酸酯的玻璃化转变温度移向更低的值。但是,快速结晶对注射成型加工过程中的脱模行为具有积极的影响,并因此减少周期时间,以使组件生产更加高效。不受干扰的结晶也有利于对侵蚀性介质的耐受性。

[0007] 因此追求的是为由聚碳酸酯和聚酯组成的模塑料提供用于稳定化的添加剂。现有技术中有许多文献与此相关。

[0008] WO 85/02622公开了用基于磷的酸稳定以抗黄变的聚碳酸酯-聚酯组合物。

[0009] DE 2414849 A1公开了用磷化合物防变色的聚碳酸酯和聚酯的混合物。

[0010] EP 0417421 A1公开了亚磷酸的位阻酯作为聚碳酸酯-聚对苯二甲酸亚烷基酯组合物的稳定剂。

[0011] EP 3608358 A1公开了包含聚碳酸酯、聚对苯二甲酸亚烷基酯、矿物填料和作为稳定剂的亚磷酸的组合物。

[0012] US 4088709 A公开了组合物,其由聚对苯二甲酸丁二醇酯、双酚A聚碳酸酯和所选磷化合物的混合物组成并以良好的机械性质为特征。

[0013] DE 2402367公开了聚碳酸酯组合物,其通过使用少量亚磷酸酯作为稳定剂稳定化以防热降解,所述亚磷酸酯可以是亚磷酸氢二芳基酯、亚磷酸氢二烷基酯或亚磷酸氢烷基芳基酯或其混合物。

[0014] EP 0604074 A1公开了两种聚酯的共混组合物,其也可包含聚碳酸酯并且其中可以用某些含磷添加剂稳定熔体粘度。

[0015] EP 0114288 A2公开了通过改进的方法提供由聚酯树脂和/或聚碳酸酯树脂、丙烯酸系核-壳抗冲改性剂和稳定剂套装组成的热塑性组合物,其中首先预混合抗冲改性剂和稳定剂组分,然后将预混物与聚酯和/或聚碳酸酯混合。即使没有使用大量稳定剂,所得共混组合物也保持良好的性质。

[0016] EP 0604080公开了组合物,其包含聚对苯二甲酸丁二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯、或聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的混合物、聚碳酸酯、无机填料、稳定剂和任选苯乙烯橡胶抗冲改性剂。

[0017] 尽管在许多文献中描述了聚碳酸酯/聚酯组合物的稳定化,但仍然需要改进。

[0018] 希望提供用于生产热塑性模塑料的组合物,其中该模塑料适用于生产具有改进的抗冲韧性的模制体。

[0019] 此外,希望模制体的耐热变形性仅轻微降低,即使模制体在不利的加工条件,如非常高的温度和/或非常长的停留时间下生产。因此应当实现耐热变形性仅在尽可能小的程度上受加工条件影响,由此改进该性质的可再现性。

[0020] 还希望上述转变温度,即聚酯的结晶温度、聚酯的熔点和聚碳酸酯的玻璃化转变温度处于尽可能高的值,因此实现良好的相分离。

[0021] 现在已经发现,令人惊讶地,用于生产热塑性模塑料的组合物具有所需性质,其中所述组合物包含以下成分或由以下成分组成:

[0022] A) 至少一种选自聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的聚合物,

[0023] B) 至少一种聚酯,

[0024] C) 亚磷酸,

[0025] D) 至少一种亚膦酸酯,

[0026] E) 至少一种位阻酚。

[0027] 作为组分F,所述组合物任选包含至少一种基于滑石的矿物填料,还有任选作为组分G,选自润滑剂和脱模剂、阻燃剂、阻燃增效剂、导电性添加剂、紫外线/光防护剂、成核剂、水解防护剂、改进耐划伤性的添加剂、红外线吸收剂、荧光增白剂、荧光添加剂、抗冲改性剂、染料和颜料以及不同于组分F的填料和增强剂的至少一种添加剂。

[0028] 在一个优选实施方案中,该组合物包含

[0029] 40至80重量%,更优选45至75重量%,特别优选50至66重量%的组分A,

[0030] 15至45重量%,更优选18至40%,特别优选20%至35重量%的组分B,

[0031] 0.005至0.1重量%,更优选0.008至0.06重量%,特别优选0.01至0.05重量%的组分C,

[0032] 0.05至1重量%,更优选0.08至0.8重量%,特别优选0.1至0.3重量%的组分D,

[0033] 0.05至1重量%,更优选0.08至0.8重量%,特别优选0.1至0.3重量%的组分E,

[0034] 0至25重量%,更优选0至20重量%,特别优选5至20重量%的组分F和

[0035] 0至20重量%,更优选0.1至15重量%,特别优选0.2至10重量%的组分G。

[0036] 除非另有说明,所有重量%数据基于总组合物计。

[0037] 在一个优选实施方案中,该组合物在90重量%的程度上,更优选在95重量%的程度上,特别优选在100重量%的程度上由组分A至G组成。

[0038] 不同组分的各个上述优选范围和优选实施方案可以自由地互相组合。

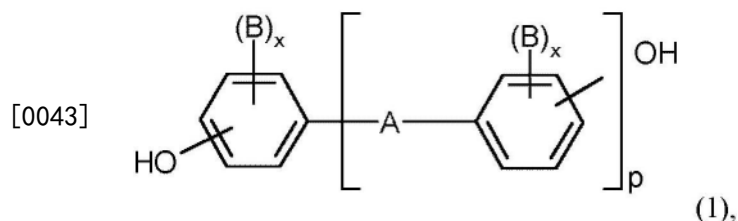
[0039] 组分A

[0040] 根据本发明合适的组分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通过文献中已知的方法生产(关于芳族聚碳酸酯的生产,参见例如Schne11, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, 以及DE-

AS 1 495 626、DE-A 2 232 877、DE-A 2 703 376、DE-A 2 714 344、DE-A 3 000 610、DE-A 3 832 396；关于芳族聚酯碳酸酯的生产，参见例如DE-A 3 007 934)。

[0041] 芳族聚碳酸酯例如通过二酚与碳酰卤，优选光气，和/或与芳族二碳酰二卤，优选苯二甲酸二卤通过相界面法反应生产，其中任选使用链终止剂，例如单酚，并任选使用三官能或大于三官能支化剂，例如三酚或四酚。同样可以通过熔体聚合法通过二酚与例如碳酸二苯酯的反应生产。

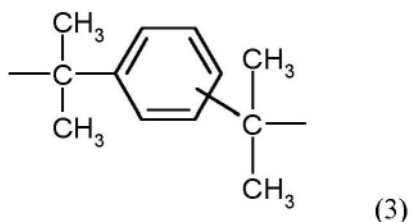
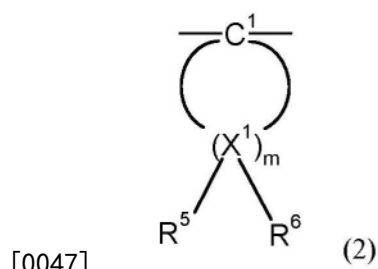
[0042] 用于生产芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选是式(1)的那些



[0044] 其中

[0045] A是单键、C₁至C₅-亚烷基、C₂至C₅-烷叉基、C₅至C₆-环烷叉基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、其上可耦合任选含有杂原子的其它芳环的C₆至C₁₂-亚芳基、

[0046] 或式(2)或(3)的基团



[0048] B在每种情况下是C₁至C₁₂-烷基，优选甲基、卤素，优选氯和/或溴，

[0049] x各自彼此独立地为0、1或2，

[0050] p是1或0，且

[0051] R⁵和R⁶可针对各X¹独立地选择，并各自彼此独立地为氢或C₁至C₆-烷基，优选氢、甲基或乙基，

[0052] X¹是碳且

[0053] m是4至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。

[0054] 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、双(羟苯基)-C₁-C₅-链烷、双(羟苯基)-C₅-C₆-环烷、双(羟苯基)醚、双(羟苯基)亚砜、双(羟苯基)酮、双(羟苯基)砜和α,α-双(羟苯基)二异丙基苯以及它们的在环上溴化和/或在环上氯化的衍生物。

[0055] 特别优选的二酚是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'-二羟基二苯硫醚、

4,4'-二羟基二苯砜以及它们的二-和四-溴化或氯化衍生物,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。2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚A)尤其优选。

[0056] 二酚可单独或以任意混合物的形式使用。二酚是文献中已知的或可通过文献中已知的方法获得。

[0057] 适用于生产热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂的实例包括苯酚、对氯酚、对叔丁基酚或2,4,6-三溴酚,以及长链烷基酚,如4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)]酚、根据DE-A 2 842 005的4-(1,3-四甲基丁基)酚和在烷基取代基中具有总共8至20个碳原子的单烷基酚或二烷基酚,例如3,5-二-叔丁基酚、对异辛基酚、对叔辛基酚、对十二烷基酚和2-(3,5-二甲基庚基)酚和4-(3,5-二甲基庚基)酚。所用链终止剂的量通常为基于每种情况中使用的二酚的摩尔总量计0.5摩尔%至10摩尔%。

[0058] 该热塑性芳族聚碳酸酯具有20至40kg/mol,优选20至32kg/mol,特别优选22至28kg/mol的平均分子量(重均 M_w ,使用基于双酚A的聚碳酸酯标样通过GPC(凝胶渗透色谱法)测得)。优选范围带来本发明的组合物中的机械性质和流变性质的特别有利的平衡。

[0059] 该热塑性芳族聚碳酸酯可以已知方式支化,更确切地说优选通过并入基于所用二酚的总量计0.05至2.0摩尔%的三官能或大于三官能化合物,例如具有3个或更多个酚类基团的化合物。优选使用线性聚碳酸酯,更优选基于双酚A。

[0060] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都合适。也可使用基于所用二酚的总量计1至25重量%,优选2.5至25重量%的具有羟基芳氧基端基的聚二有机基硅氧烷生产根据组分A的本发明的共聚碳酸酯。这些是已知的(US 3 419 634)并可通过文献中已知的方法生产。含聚二有机基硅氧烷的共聚碳酸酯同样合适;例如在DE-A 3 334 782中描述了含聚二有机基硅氧烷的共聚碳酸酯的生产。

[0061] 用于生产芳族聚酯碳酸酯的芳族二碳酰二卤优选是间苯二甲酸的二酰二氯、对苯二甲酸的二酰二氯、二苯基醚4,4'-二甲酸的二酰二氯和萘-2,6-二甲酸的二酰二氯。

[0062] 特别优选的是比率为1:20至20:1的间苯二甲酸的二酰二氯和对苯二甲酸的二酰二氯的混合物。

[0063] 聚酯碳酸酯的生产另外同时使用碳酰卤,优选光气作为双官能酸衍生物。

[0064] 除已提到的单酚外,用于生产芳族聚酯聚碳酸酯的链终止剂还包括这些的氯碳酸酯以及可任选被 C_1 至 C_{22} -烷基或被卤素原子取代的芳族单羧酸的酰基氯,以及脂族 C_2 至 C_{22} -单羧酰氯。

[0065] 链终止剂的量在每种情况下为0.1至10摩尔%,在酚类链终止剂的情况下基于二酚的摩尔数计,在单羧酰氯链终止剂的情况下基于二羧酰二氯的摩尔数计。

[0066] 在芳族聚酯碳酸酯的生产中也可使用一种或多种芳族羟基羧酸。

[0067] 芳族聚酯碳酸酯既可以是线型的,也可以是以已知方式支化的(参见DE-A 2 940 024和DE-A 3 007 934),其中线型聚酯碳酸酯是优选的。

[0068] 可用的支化剂是例如0.01至1.0摩尔%(基于所用的二碳酰二氯计)的量的三官能或更多官能的碳酰氯,如苯均三酰三氯、氰尿酸三氯、3,3',4,4'-二苯甲酮四碳酰四氯、1,4,5,8-萘四碳酰四氯或苯均四酰四氯,或基于所用二酚计0.01至1.0摩尔%的量的三官能或更多官能的酚,如间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)-庚-2-烯、4,6-二甲基-

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)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。酚类支化剂可以最初与二酚一起装入；酰基氯支化剂可以与酰二氯一起引入。

[0069] 热塑性芳族聚酯碳酸酯中的碳酸酯结构单元的比例可任意改变。优选地，碳酸酯基团的比例为基于酯基团和碳酸酯基团的总和计最多100摩尔%，尤其是最多80摩尔%，更优选最多50摩尔%。芳族聚酯碳酸酯的酯成分及其碳酸酯成分都可以嵌段形式或在缩聚物中无规分布的形式存在。

[0070] 热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以单独或以任意混合物的形式使用。

[0071] 优选使用基于双酚A的聚碳酸酯作为组分A。

[0072] 该组合物中的组分A的比例优选为40至80重量%，更优选45至75重量%，特别优选50至66重量%。

[0073] 组分B

[0074] 根据本发明，使用聚酯或聚酯混合物作为组分B。

[0075] 聚酯可以是芳族、脂族或脂环族二羧酸与脂族、脂环族或芳脂族二醇的反应产物。

[0076] 用于生产根据本发明的聚酯的二醇包括例如乙二醇、丁-1,4-二醇、丙-1,3-二醇、四甲基环丁二醇、异山梨醇、2-乙基丙-1,3-二醇、新戊二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、环己烷-1,4-二甲醇、3-乙基戊-2,4-二醇、2-甲基戊-2,4-二醇、2,2,4-三甲基戊-1,3-二醇、2-乙基己-1,3-二醇、2,2-二乙基丙-1,3-二醇、己-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、2,2-双(4-羟基丙氧基苯基)丙烷及其混合物(DE-A 2 407 674、2 407 776、2 715 932)。

[0077] 环己烷二甲酸例如可用作脂环族羧酸。衍生自这种酸的合适聚酯包含环己烷二甲醇作为二醇组分，并称为PCCD。生产这样的聚酯的方法例如描述在US 6455564 B1中。

[0078] 组分D的聚酯优选是聚对苯二甲酸亚烷基酯。

[0079] 在一个优选实施方案中，它们是对苯二甲酸或其反应性衍生物(如二甲酯或酸酐)与脂族、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。

[0080] 聚对苯二甲酸亚烷基酯因此含有衍生自对苯二甲酸和脂族、脂环族或芳脂族二醇的结构单元。

[0081] 在本发明中，聚对苯二甲酸亚烷基酯被理解为也包括不仅含有对苯二甲酸基团，还含有最多50摩尔%，优选最多25摩尔%的比例的其它芳族、脂族或脂环族二羧酸的聚酯。这些可含有例如具有8至14个碳原子的芳族或脂环族二羧酸或具有4至12个碳原子的脂族二羧酸，例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、4,4'-联苯基二甲酸、琥珀酸、己二酸和环己烷二甲酸。

[0082] 优选仅使用对苯二甲酸和间苯二甲酸。

[0083] 用于生产根据本发明的聚对苯二甲酸亚烷基酯的二醇包括例如乙二醇、丁-1,4-二醇、丙-1,3-二醇、四甲基环丁二醇、异山梨醇、2-乙基丙-1,3-二醇、新戊二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、环己烷-1,4-二甲醇、3-乙基戊-2,4-二醇、2-甲基戊-2,4-二醇、2,2,4-三

甲基戊-1,3-二醇、2-乙基己-1,3-二醇、2,2-二乙基丙-1,3-二醇、己-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)丙烷及其混合物(DE-A 2 407 674、2 407 776、2 715 932)。

[0084] 这些聚对苯二甲酸亚烷基酯的通用名是例如PET、PBT、PETG、PCTG、PEICT、PCT或PTT。

[0085] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯含有基于二羧酸组分计至少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计至少80重量%，优选至少90重量%的乙二醇和/或丁-1,4-二醇基团。

[0086] 在一个优选实施方案中，使用仅由对苯二甲酸及其反应性衍生物(例如其二烷基酯)和乙二醇和/或丁-1,4-二醇制成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作为组分B。

[0087] 例如根据DE-A 1 900 270和US B 3 692 744，可通过并入相对少量的三元或四元醇或三元或四元羧酸而使聚对苯二甲酸亚烷基酯支化。优选支化剂的实例是苯均三酸、偏苯三酸、三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷，以及季戊四醇。

[0088] 特别优选的是仅由对苯二甲酸及其反应性衍生物(例如其二烷基酯)和乙二醇和/或丁-1,4-二醇制成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。

[0089] 在一个特别优选的实施方案中，使用聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯或这些聚酯的混合物作为组分B。最优选使用聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0090] 优选使用的聚对苯二甲酸亚烷基酯优选具有0.52dl/g至0.95dl/g，特别优选0.56dl/g至0.80dl/g，非常特别优选0.58dl/g至0.68dl/g的特性粘度。为了确定特性粘度，首先在乌氏粘度计中根据DIN 53728-3在25℃下以1重量%的浓度测量在二氯乙酸中的比粘度。

[0091] 然后由测得的比粘度 $\times 0.0006907 + 0.063096$ 计算所确定的特性粘度(x是指乘)。

[0092] 通过具有优选特性粘度的聚对苯二甲酸亚烷基酯，在根据本发明的组合物中实现机械和流变性质的有利平衡。

[0093] 聚对苯二甲酸亚烷基酯可通过已知方法生产(参见例如Kunststoff-Handbuch，第VIII卷，第695页及其后，Carl-Hanser-Verlag，München，1973)。

[0094] 该组合物中的组分B的比例优选为15至45重量%，更优选18至40重量%，特别优选20至35重量%。

[0095] 组分C

[0096] 作为组分C，该组合物包含亚磷酸 H_3PO_3 。

[0097] 另一术语是麟酸。在下文中，仅使用术语亚磷酸。

[0098] 亚磷酸可作为固体或作为水溶液使用。优选作为固体使用。在根据本发明的组合物中，由此实现改进在配混过程中所用的聚合物组分的稳定性并因此改进该组合物的机械性质。此外，比酸的水溶液更容易计量加入到配混装置中并且也显著降低机器部件的可能的腐蚀风险。

[0099] 组分C也可结合到有机或无机吸附剂或吸收剂上并以这种形式使用。为此，例如在组合物配混前将组分C与吸附剂或吸收剂预混合，直至形成自由流动的粉末。这些吸收剂或

吸附剂优选是具有大的外部和/或内部表面积 of 的细碎和/或多孔材料。

[0100] 这些材料优选是热惰性无机材料,例如金属或过渡金属的氧化物或混合氧化物、硅酸盐、二氧化硅、硫化物、氮化物。在一个特别优选的实施方案中,这些是天然或合成来源的细碎和/或微孔二氧化硅或氧化硅或硅酸盐。

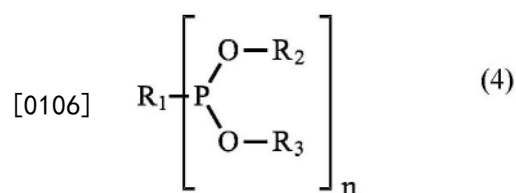
[0101] 亚磷酸也可能以基于聚碳酸酯或聚酯的母料形式使用。母料应被理解是指亚磷酸以比在该组合物中的预期使用浓度大的量与热塑性塑料(聚碳酸酯或聚酯)预混合。然后将这种混合物以适当的量添加到该组合物中,以实现在组合物中的所需酸浓度。

[0102] 该组合物中的组分C的比例优选为0.005至0.1重量%,更优选0.008至0.06重量%,特别优选0.01至0.05重量%。

[0103] 组分D

[0104] 该组合物包含亚磷酸酯作为组分D。也可以使用多种这样的组分的混合物。

[0105] 亚磷酸酯衍生自亚磷酸 HP(OH)_2 并具有以下通用结构(4)



[0107] 其中

[0108] n 为1、2、3或4,

[0109] R_1 、 R_2 和 R_3 可以彼此独立地为 C_1 - C_{60} -烷基、 C_6 - C_{12} -芳基和 C_5 - C_{12} 环烷基和氢,其中所提到的基团在每种情况下可以被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和/或杂环取代,其中 R_2 和 R_3 不能同时为氢。

[0110] 这些基团优选被 C_1 - C_8 -烷基、支化 C_1 - C_8 -烷基或枯基取代,其中取代基可以相同或不同。

[0111] 如果这些基团是芳基,则这些优选在2和4位置或2、4和6位置被取代。在这些位置的叔丁基取代基非常特别优选。

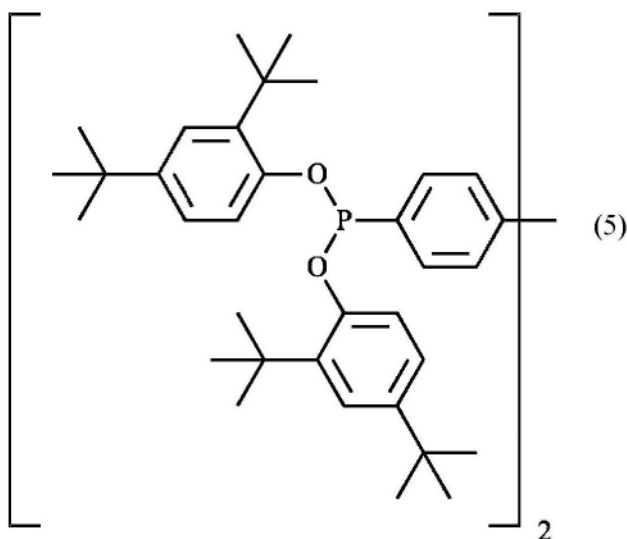
[0112] 亚磷酸酯可以是单核($n=1$)或多核($n=2,3$ 或4)的脂族、脂环族和/或芳族取代的亚磷酸酯。

[0113] “多核”亚磷酸酯被理解是指在一个分子内带有多个亚磷酸酯基团(即单有机取代的磷原子,其又带有两个有机取代的氧原子)的那些。

[0114] 结构(4)的替代名称是“次磷酸酯(Hypophosphorigsaure-ester)”或“亚磷酸酯”。

[0115] 特别优选用作组分D的是根据结构(5)的物质。

[0116]



[0117] 在组分D)中,除结构(5)之外,还可存在它的其它异构结构,其中结构(5)是主要组分。

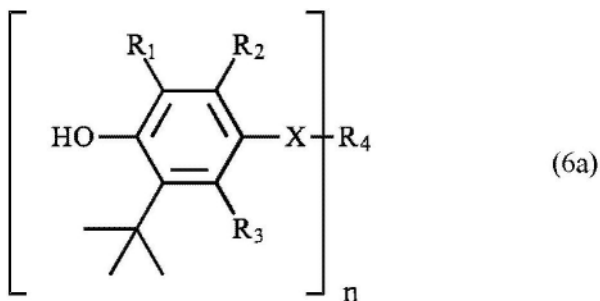
[0118] 化合物(5)可归类为CAS:119345-01-6并且可以名称IrgafosTM P-EPQ购自BASF(德国)。

[0119] 该组合物中的组分D的比例优选为0.05至1重量%,更优选0.08至0.8重量%,特别优选0.1至0.3重量%。

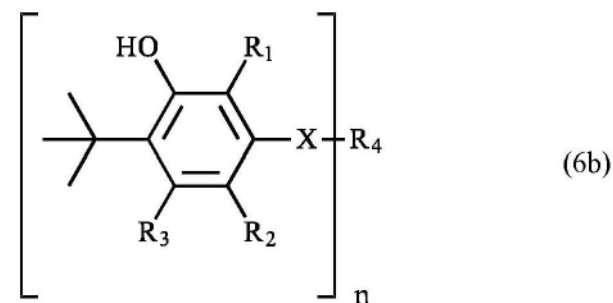
[0120] 组分E

[0121] 该组合物包含位阻酚作为组分E。也可以使用多种这样的组分的混合物。

[0122] 它们特别优选是通用结构(6a)或(6b)的化合物



[0123]



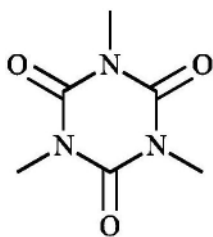
[0124] 其中n为1、2、3或4,

[0125] R₁、R₂和R₃各自彼此独立地为C₁-至C₄-烷基或氢

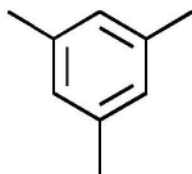
[0126] X是直接键或C₁-至C₆₀-有机基团,且所述有机基团可包含氧和/或氮。

[0127] R₄是直接键、碳、C₁-C₈-烷基、芳基或根据式(7a)、(7b)或(7c)的结构

[0128]



(7a)



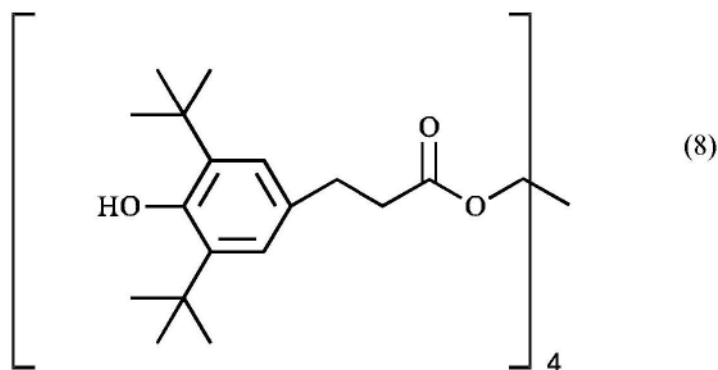
(7b)



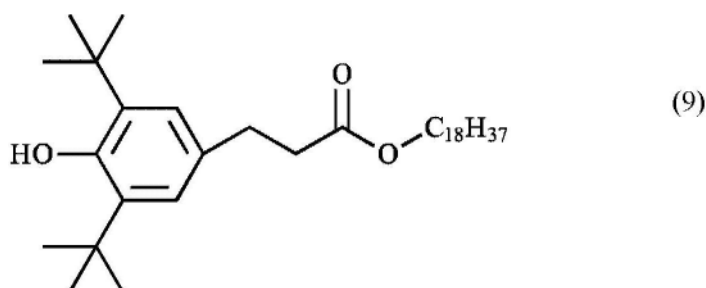
(7c)

[0129] 组分E特别优选选自至少一种结构(8)和(9)的化合物。

[0130]



(8)



(9)

[0131] 化合物(8)归类为CAS:6683-19-8并且可以名称Irganox™ 1010购自BASF(德国)。

[0132] 化合物(9)归类为CAS:2082-79-3并且可以名称Irganox™ 1076购自BASF(德国)。

[0133] 该组合物中的组分E的比例优选为0.05至1重量%，更优选0.08至0.8重量%，特别优选0.1至0.3重量%。

[0134] 组分F

[0135] 作为组分F,该热塑性模塑料可任选包含至少一种基于滑石的矿物填料作为增强剂。

[0136] 在一个优选实施方案中,基于滑石的矿物填料是唯一增强剂。

[0137] 适合作为本发明中的基于滑石的矿物填料的是本领域技术人员与滑石或滑石粉联系在一起的所有微粒填料。可购得并且其产品描述含有术语滑石或滑石粉作为表征特征的所有微粒填料也合适。

[0138] 优选的是具有基于填料总质量计大于50重量%，优选大于80重量%，特别优选大于95重量%，尤其优选大于98重量%的根据DIN 55920的滑石含量的矿物填料。

[0139] 滑石应被理解是指天然存在或合成生产的滑石。

[0140] 纯滑石具有化学组成 $3 \text{ MgO} \cdot 4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,因此具有31.9重量%的MgO含量、63.4重量%的 SiO_2 含量和4.8重量%的化学结合水含量,在每种情况下基于滑石计。其是具有层

状结构的硅酸盐。

[0141] 天然存在的滑石材料通常没有上文列出的理想组成,因为它们由于镁被其它元素部分替代、硅被例如铝部分替代和/或与其它矿物,例如白云石、菱镁矿和绿泥石共生而被污染。

[0142] 特别优选用作组分F的滑石等级以特别高的纯度为特征,其特征在于28至35重量%,优选30至33重量%,特别优选30.5至32重量%的MgO含量和55至65重量%,优选58至64重量%,特别优选60至62.5重量%的SiO₂含量,在每种情况下基于滑石计。

[0143] 特别优选的滑石类型进一步以小于5重量%,特别优选小于1重量%,特别小于0.7重量%的Al₂O₃含量为特征,在每种情况下基于滑石计。

[0144] 也有利并因此优选的是特别使用具有0.1至20μm,优选0.2至10μm,更优选0.5至5μm,再更优选0.7至2.5μm,特别优选1.0至2.0μm的平均粒度d₅₀的细磨等级形式的根据本发明的滑石。

[0145] 根据本发明使用的基于滑石的矿物填料优选具有小于10μm,优选小于7μm,特别优选小于6μm,尤其优选小于4.5μm的上限颗粒度或粒度d₉₅。通过根据ISO 13317-3的SEDIGRAPH D 5 000沉降分析法确定填料的d₉₅和d₅₀值。

[0146] 基于滑石的矿物填料可任选经过表面处理,以实现与聚合物基质的更好偶联。可以例如为它们提供基于官能化硅烷的附着力促进剂体系。

[0147] 微粒填料的平均纵横比(径厚比)优选为1至100,特别优选2至25,尤其优选5至25,通过成品的超薄切片的电子显微照片确定并测量代表性数量(大约50个)的填料颗粒。

[0148] 由于加工以提供模塑料或模制体,微粒填料可能在模塑料或模制体中具有比原始使用的填料小的d₉₅或d₅₀值。

[0149] 该组合物中的组分F的比例优选为0至25重量%,更优选0至20重量%,特别优选5至20重量%。

[0150] 组分G

[0151] 该组合物可包含市售聚合物添加剂作为组分G。

[0152] 组分E的市售聚合物添加剂包括添加剂,例如内部和外部润滑剂和脱模剂(例如季戊四醇四硬脂酸酯、褐煤蜡或聚乙烯蜡)、阻燃剂、阻燃增效剂、导电性添加剂(例如导电炭黑或碳纳米管)、紫外线/光防护剂、成核剂(例如苯基次膦酸钠、氧化铝、二氧化硅、芳族羧酸的盐)、水解防护剂、改进耐划伤性的添加剂(例如硅酮油)、红外线吸收剂、荧光增白剂、荧光添加剂、抗冲改性剂(具有或不具有核-壳结构)、附加聚合物共混搭档以及染料和颜料(例如二氧化钛、群青蓝、氧化铁、炭黑、酞菁、喹吖啶酮、花、苯胺黑和蒽醌)以及填料和增强剂(不同于组分F),或多种所提到的添加剂的混合物。

[0153] 其它增强剂优选选自云母、硅酸盐、石英、二氧化钛、高岭土、非晶二氧化硅、碳酸镁、白垩、长石、硫酸钡、玻璃珠、陶瓷珠、硅灰石和玻璃纤维。

[0154] 根据本发明的组合物优选含有至少一种脱模剂,优选季戊四醇四硬脂酸酯。

[0155] 在一个优选实施方案中,该组合物包含选自润滑剂和脱模剂、紫外线/光防护剂、抗静电剂、染料、颜料和填料和增强剂(不同于组分F)的至少一种添加剂作为组分G。

[0156] 添加剂可以单独或以混合物或以母料的形式使用。

[0157] 在一个优选实施方案中,该组合物不含不同于组分F的其它填料和增强剂。

[0158] 在一个优选实施方案中,该组合物不含橡胶改性的接枝聚合物。

[0159] 在一个优选实施方案中,该组合物不含乙烯基(共)聚合物,特别是SAN(苯乙烯-丙烯腈)。

[0160] 在一个优选实施方案中,该组合物不含磷基阻燃剂。

[0161] “不含组分”被理解是指在该组合物中包含小于0.5重量%,优选小于0.1重量%,尤其优选0重量%的这种组分。

[0162] 该组合物中的组分G的比例优选为0至20重量%,更优选0.1至15重量%,特别优选0.2至10重量%。

[0163] 模塑料和模制体的生产

[0164] 可以由根据本发明的组合物生产热塑性模塑料。例如通过以已知的方式混合该组合物的各成分并在常规装置,例如内部捏合机、挤出机和双螺杆挤出机中在优选200℃至320℃,特别优选240℃至310℃,非常特别优选260℃至300℃的温度下熔体配混和熔体挤出,可以制成根据本发明的热塑性模塑料。在本申请中,这种方法通常被称为配混。

[0165] 术语“模塑料”因此被理解是指是在熔体配混和熔体挤出该组合物的成分时获得的产物。

[0166] 该组合物的各成分的混合可以以已知方式、既可以相继也可以同时地进行,更确切地说既可以在大约20℃(室温)下也可以在更高温度下。这意味着,例如可经由挤出机的主入口计量加入一些成分,稍后在配混过程中经由侧挤出机引入剩余成分。

[0167] 根据本发明的模塑料可用于生产各种类型的模制体和半成品。这些可以例如通过注射成型、挤出和吹塑法生产。另一形式的加工是由预制板或膜通过深拉生产模制体。根据本发明的模塑料特别适合通过挤出、吹塑和深拉法加工。

[0168] 半成品的实例包括板。

[0169] 也可以将该组合物的成分直接计量加入到注射成型机或挤出单元中并将它们加工成模制体。

[0170] 可由根据本发明的组合物和模塑料生产的此类模制体的实例是薄膜、型材、各种类型的外壳部件,其用于办公器材,如监视器、平板显示器、笔记本电脑、打印机、复印机;板、管、电气安装导管、窗、门和建筑行业用的其它型材,以及电气和电子组件,如开关、插头和插座,和用于车辆,特别是用于汽车行业的部件。根据本发明的组合物和模塑料也适用于生产以下模制体或模制件:轨道车辆、船、飞机、公共汽车和其它机动车的内部装饰部件、机动车的车身组件、含有小型变压器的电气设备的外壳、信息处理和传输设备的外壳、医疗设备的外壳和覆板、按摩设备及其外壳、儿童玩具车、片状墙壁元件、安全设备的外壳、隔热运输容器、用于卫生和浴室设备的模制件、通风口的防护格栅和园艺设备的外壳。

[0171] 本发明进一步涉及由上述组合物制成的模制体,优选片状模制件,如板和车身部件,如反射镜外罩、挡泥板、扰流板、发动机罩等。

[0172] 该模制体可以是小型或大型的并可用于外部或内部应用。优选生产用于车辆构造,尤其用于机动车行业的大型模制件。根据本发明的模塑料尤其可用于制造车身外部部件,例如挡泥板、行李箱盖、发动机罩、保险杠、装载区、装载区、车顶或其它车身附件。

[0173] 由根据本发明的模塑料/组合物制成的模制体或半成品也可布置在与其它材料,例如金属或塑料的复合材料中。在例如车身外部部件的可能的上漆后,漆层可直接位于根

据本发明的模塑料上和/或位于该复合材料中所用的材料上。根据本发明的模塑料或由根据本发明的模塑料制成的模制件/半成品可通过粘合和连接多个组件或部件的常规技术，例如共挤、薄膜后注塑、嵌件包覆注塑、胶粘、焊接、螺丝接合或夹合，在与其它材料的复合材料中或单独地用于生产成品部件，例如车身外部部件。

[0174] 下面描述本发明的进一步实施方案1至40：

[0175] 1. 用于生产热塑性模塑料的组合物，其中所述组合物包含以下成分：

[0176] A) 至少一种选自聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的聚合物，

[0177] B) 至少一种聚酯，

[0178] C) 亚磷酸，

[0179] D) 至少一种亚膦酸酯，

[0180] E) 至少一种位阻酚。

[0181] 2. 根据实施方案1的组合物，其特征在于组分A是芳族聚碳酸酯并具有22至28kg/mol的使用基于双酚A的聚碳酸酯作为标样通过在二氯甲烷中的凝胶渗透色谱法测得的重均分子量 M_w 。

[0182] 3. 根据实施方案1或2的组合物，其特征在于组分A是基于双酚A的芳族聚碳酸酯。

[0183] 4. 根据前述实施方案任一项的组合物，其特征在于组分B含有衍生自对苯二甲酸的结构单元和最多50摩尔%的衍生自邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、4,4'-联苯基二甲酸、琥珀酸、己二酸和环己烷二甲酸的结构单元。

[0184] 5. 根据前述实施方案任一项的组合物，其特征在于组分B不含除对苯二甲酸和间苯二甲酸外的其它酸的结构单元。

[0185] 6. 根据前述实施方案任一项的组合物，其特征在于组分B不含除对苯二甲酸外的其它酸的结构单元。

[0186] 7. 根据前述实施方案任一项的组合物，其特征在于组分B含有衍生自乙二醇、丁-1,4-二醇、丙二醇、环己烷-1,4-二甲醇、四甲基环丁二醇和异山梨糖醇的结构单元。

[0187] 8. 根据前述实施方案任一项的组合物，其特征在于组分B选自聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0188] 9. 根据前述实施方案任一项的组合物，其特征在于使用具有0.52dl/g至0.95dl/g的特性粘度的聚对苯二甲酸乙二醇酯作为组分B。

[0189] 10. 根据前述实施方案任一项的组合物，其特征在于使用具有0.56dl/g至0.80dl/g的特性粘度的聚对苯二甲酸乙二醇酯作为组分B。

[0190] 11. 根据前述实施方案任一项的组合物，其特征在于使用具有0.58dl/g至0.68dl/g的特性粘度的聚对苯二甲酸乙二醇酯作为组分B。

[0191] 12. 根据前述实施方案任一项的组合物，其包含

[0192] 40至80重量%的组分A，

[0193] 15至45重量%的组分B，

[0194] 0.005至0.1重量%的组分C，

[0195] 0.05至1重量%的组分D，

[0196] 0.05至1重量%的组分E，

[0197] F) 0至25重量%的基于滑石的矿物填料和

[0198] G) 0至20重量%的选自润滑剂和脱模剂、阻燃剂、阻燃增效剂、导电性添加剂、紫外线/光防护剂、成核剂、水解防护剂、改进耐划伤性的添加剂、红外线吸收剂、荧光增白剂、荧光添加剂、抗冲改性剂、染料和颜料以及不同于组分F的填料和增强剂的至少一种添加剂。

[0199] 13. 根据前述实施方案任一项的组合物,其特征在於所述组合物中的组分A的比例为40至80重量%,更优选45至75重量%,特别优选50至66重量%。

[0200] 14. 根据前述实施方案任一项的组合物,其特征在於所述组合物中的组分B的比例为15至45重量%,更优选18至40,特别优选20至35重量%。

[0201] 15. 根据前述实施方案任一项的组合物,其特征在於所述组合物中的组分C的比例为0.005至0.1重量%,更优选0.008至0.06重量%,特别优选0.01至0.05重量%。

[0202] 16. 根据前述实施方案任一项的组合物,其特征在於所述组合物中的组分D的比例为0.05至1重量%,更优选0.08至0.8重量%,特别优选0.1至0.3重量%。

[0203] 17. 根据前述实施方案任一项的组合物,其特征在於所述组合物中的组分E的比例为0.05至1重量%,优选0.08至0.8重量%,更优选0.1至0.3重量%。

[0204] 18. 根据前述实施方案任一项的组合物,其特征在於所述组合物中的组分F的比例为0至25重量%,更优选0至20重量%,特别优选5至20重量%。

[0205] 19. 根据前述实施方案任一项的组合物,其特征在於所述组合物中的组分G的比例为0至20重量%,更优选0.1至15重量%,特别优选0.2至10重量%。

[0206] 20. 根据前述实施方案任一项的组合物,其包含

[0207] 50至66重量%的组分A,

[0208] 20至35重量%的组分B,

[0209] 0.01至0.05重量%的组分C,

[0210] 0.1至0.3重量%的组分D,

[0211] 0.1至0.3重量%的组分E,

[0212] 5至20重量%的组分F和

[0213] 0.2至10重量%的组分G。

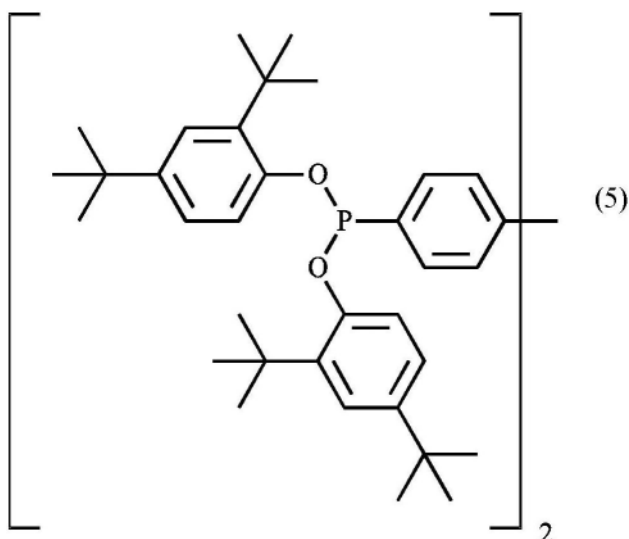
[0214] 21. 根据前述实施方案任一项的组合物,其特征在於组分C作为固体使用。

[0215] 22. 根据前述实施方案任一项的组合物,其特征在於组分C以结合到有机或无机吸附剂或吸收剂上的形式使用。

[0216] 23. 根据实施方案20的组合物,其特征在於使用结合到二氧化硅上的组分C。

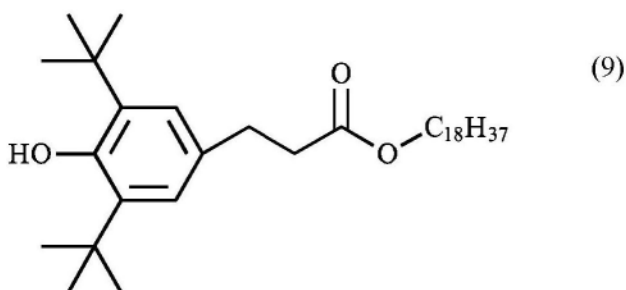
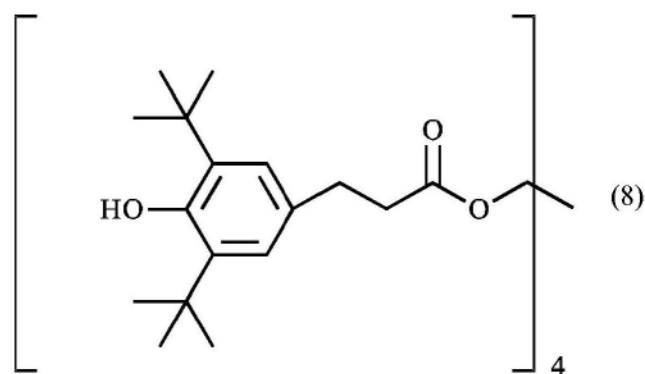
[0217] 24. 根据前述实施方案任一项的组合物,其特征在於使用根据结构(5)的化合物作为组分D。

[0218]



[0219] 25. 根据前述实施方案任一项的组合物, 其特征在于组分E选自至少一种根据结构(8)和(9)的化合物

[0220]



[0221] 26. 根据前述实施方案任一项的组合物, 其特征在于使用具有小于0.7重量%的Al₂O₃含量的滑石作为组分F。

[0222] 27. 根据前述实施方案任一项的组合物, 其特征在于组分F具有小于6 μ m的上限粒度 d_{95} 。

[0223] 28. 根据前述实施方案任一项的组合物, 其不含不同于组分F的填料和增强剂。

[0224] 29. 根据前述实施方案任一项的组合物, 其特征在于所述组合物不含橡胶改性的接枝聚合物。

[0225] 30. 根据前述实施方案任一项的组合物, 其特征在于所述组合物不含乙烯基(共)聚合物。

[0226] 31. 根据前述实施方案任一项的组合物, 其特征在于所述组合物不含苯乙烯-丙烯腈共聚物。

- [0227] 32. 根据前述实施方案任一项的组合物, 其特征在于所述组合物不含磷基阻燃剂。
- [0228] 33. 根据前述实施方案任一项的组合物, 其特征在于所述组合物不含碳纤维。
- [0229] 34. 根据前述实施方案任一项的组合物, 其在90重量%的程度上由组分A至G组成。
- [0230] 35. 根据前述实施方案任一项的组合物, 其在95重量%的程度上由组分A至G组成。
- [0231] 36. 根据前述实施方案任一项的组合物, 其由组分A至G组成。
- [0232] 37. 生产模塑料的方法, 其特征在于在200°C至320°C的温度下将根据实施方案1至36任一项的组合物成分互相混合并随后冷却和造粒。
- [0233] 38. 通过根据实施方案37的方法可获得的模塑料。
- [0234] 39. 根据实施方案1至36任一项的组合物或根据实施方案37的模塑料用于生产模制体的用途。
- [0235] 40. 由根据实施方案1至36任一项的组合物或根据实施方案38的模塑料可获得的模制体。

实施例

[0236] 组分A-1

[0237] 基于双酚A的线性聚碳酸酯, 具有24kg/mol的分子量(重均 M_w , 使用基于双酚A的聚碳酸酯标样通过GPC(凝胶渗透色谱法)测得)。

[0238] 组分A-2

[0239] 基于双酚A的线性聚碳酸酯, 具有28kg/mol的分子量(重均 M_w , 使用基于双酚A的聚碳酸酯标样通过GPC(凝胶渗透色谱法)测得)。

[0240] 组分B-1

[0241] 聚对苯二甲酸乙二醇酯(例如来自德国Invista公司的PET), 其具有0.623dl/g的特性粘度。在25°C下以1重量%的浓度在二氯乙酸中测量比粘度。由比粘度根据以下公式计算特性粘度。

[0242] 特性粘度=比粘度 $\times 0.0006907 + 0.063096$

[0243] 组分B-2

[0244] 聚对苯二甲酸乙二醇酯(例如来自德国Invista公司的PET), 其具有0.664dl/g的特性粘度。在25°C下以1重量%的浓度在二氯乙酸中测量比粘度。由比粘度根据以下公式计算特性粘度。

[0245] 特性粘度=比粘度 $\times 0.0006907 + 0.063096$

[0246] 组分C-1

[0247] 作为固体的亚磷酸 H_3PO_3 , Sigma-Aldrich Chemie GmbH(德国)

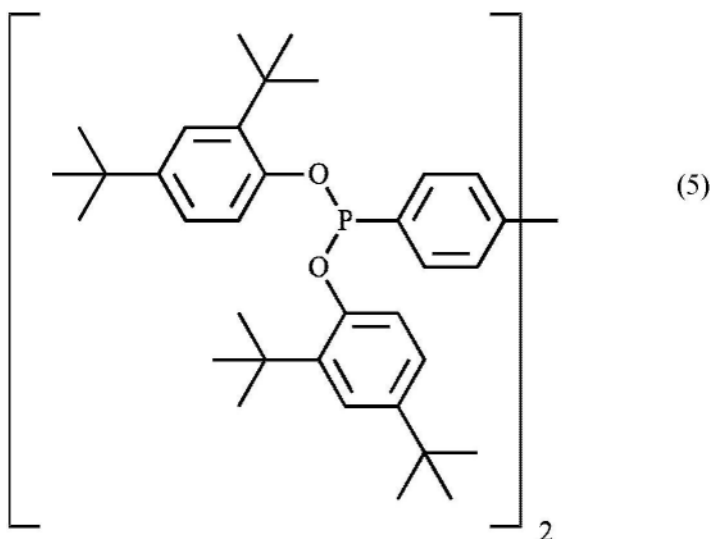
[0248] 组分C-2(对比)

[0249] $Zn(H_2PO_4)_2$, BuditTM T21, Budenheim(德国)

[0250] 组分D-1

[0251] 根据结构(5)的二聚亚磷酸酯, 双亚磷酸四(2,4-二-叔丁基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二基酯, IrgafosTM P-EPQ, BASF(德国)

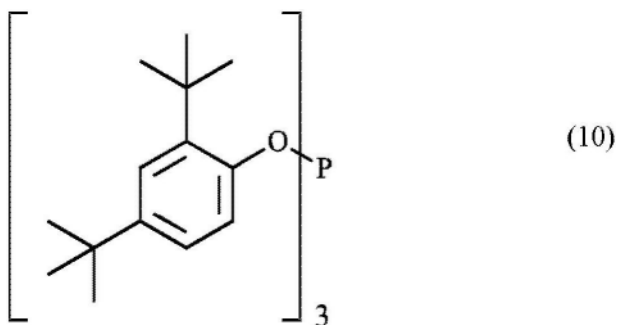
[0252]



[0253] 组分D-2(对比)

[0254] 根据结构(10)的亚磷酸酯稳定剂,IrgafosTM 168,亚磷酸三(2,4-二-叔丁基-苯基)酯;BASF(德国)

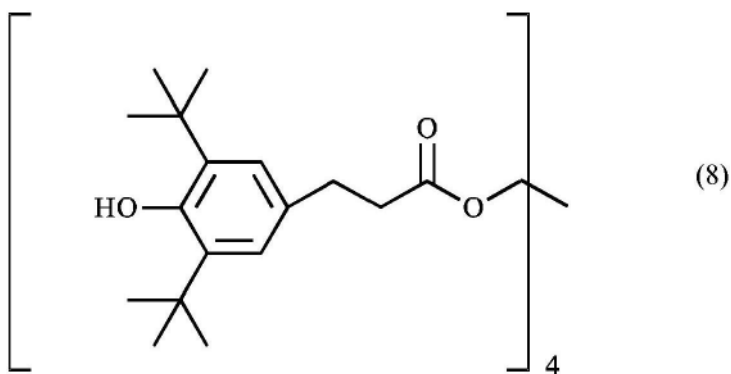
[0255]



[0256] 组分E-1

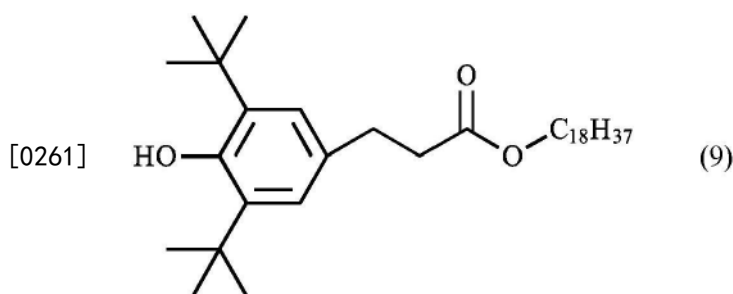
[0257] 根据结构(8)的位阻酚,IrganoxTM 1010,季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯),BASF(德国)

[0258]



[0259] 组分E-2

[0260] 根据结构(9)的位阻酚,IrganoxTM 1076,3-[3,5-二-叔丁基-4-羟苯基]丙酸十八烷基酯,BASF(德国)



[0262] 组分F

[0263] 具有使用沉降图测得的 $1.2\mu\text{m}$ 的平均粒径 d_{50} 和 $3.5\mu\text{m}$ 的 d_{95} 并具有0.5重量%的 Al_2O_3 含量的滑石,来自Imerys Talc(奥地利)公司的Jetfine™ 3CA

[0264] 组分G-1

[0265] 季戊四醇四硬脂酸酯作为脱模剂,Cognis Oleochemicals GmbH(德国)

[0266] 组分G-2

[0267] 褐煤酸酯蜡(Licowax™ E)作为润滑剂/脱模剂

[0268] 组分G-3

[0269] 炭黑,Black Pearls™ 800,Cabot

[0270] 模塑料的生产

[0271] 在来自Coperion,Werner and Pfleiderer(德国)公司的ZSK25双螺杆挤出机上在 270°C 的熔体温度下生产包含组分A至E的根据本发明的模塑料。

[0272] 试样的生产和测试

[0273] 在注射成型机(例如来自Arburg公司)上在 270°C 的熔体温度和 70°C 的模具温度下将获自各自配混的粒料加工成试样。

[0274] 在 270°C 和43s的停留时间下制成的从一侧注射成型的具有尺寸 $80\times 10\times 4\text{mm}$ 的试验棒上根据DIN ISO 306(维卡软化温度,方法B,在50N载荷和 120K/h 的加热速率下,2013版)测量耐热变形性。此外,在 300°C 下以129s的停留时间制成的试验棒上测量维卡软化温度。差值 Δ 维卡=维卡(试样 270°C ,43s停留时间)-维卡(试样 300°C ,129s停留时间)作为热负荷能力的量度分别给出。

[0275] 在尺寸为 $80\text{mm}\times 10\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的试验棒上根据ISO 180/1U(1982版)在室温(23°C)下通过10倍测定法测定抗冲韧性。

[0276] 根据ISO 11357-3:2018:Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization determined using a Mettler DSC 3+instrument使用差示扫描量热法(DSC)测量聚碳酸酯的玻璃化转变温度(T_g PC)、聚酯的熔融温度(T_m PET)和聚酯的结晶温度(T_c PET)。在氮气气氛($50\text{ml N}_2/\text{min}$)中以 10K/min 的加热速率在 -40°C 至 320°C 的温度范围内进行测量。在这种情况下,将其加热和冷却数次。 T_g 在每种情况下作为在第二次加热和第一次冷却过程中的玻璃化转变的中点测定。 T_m 作为在第二次加热过程中的峰值温度测定, T_c 作为在第一次冷却过程中的峰值温度测定。

[0277] 如果由于所研究材料的不稳定相行为/热损伤而无法测定聚酯的熔融温度(T_m PET)和/或聚酯的结晶温度(T_c PET),这标记为“不可测量”。

[0278] 以下实施例用于进一步阐释本发明。

[0279] 表1

[0280]

组分(重量份)		V1	V2	3	4	5
A-1		61.2	61.1	60.7	60.7	60.7
B-1		22.5	22.5	23.0	23.0	23.0
C-1				0.010	0.025	0.050
C-2						
D-1		0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
D-2						
E-1		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
F		15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
G-1		0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
G-2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
G-3		0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
性质	单位					
Δ 维卡	℃	16	12	2	1	1
悬臂梁抗冲韧性23℃	kJ/m ²	82	77	80	77	74
T _g PC (DSC) 第二次加热	℃	115	114	139	140	139
T _m PET (DSC) 第二次加热	℃	n.m.*	n.m.*	251	251	251
T _c PET (DSC) 第一次冷却	℃	n.m.**	n.m.**	217	215	215
T _g PC (DSC) 第一次冷却	℃	112	113	136	137	135

[0281] *n.m. = 不可测量, 即, 使用DSC测量不再可测定熔融温度

[0282] **n.m. = 不可测量, 即, 使用DSC测量不再可测定结晶温度

[0283] 表1(续)

[0284]

组分(重量份)		V6	V7	V8	V9	V10	V11
A-1		61.2	61.2	61.2	60.7	61.4	61.4
B-1		22.5	22.5	22.5	23.0	22.6	22.6
C-1		0.010	0.025	0.050		0.025	0.05
C-2					0.025		
D-1					0.1		
D-2		0.1	0.1	0.1			
E-1		0.2	0.2	0.2	0.2		
F		15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
G-1		0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
G-2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
G-3		0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
性质	单位						
Δ 维卡	℃	4	2	2	3	2	2
悬臂梁抗冲韧性23℃	kJ/m ²	67	65	66	67	74	58
T _g PC (DSC) 第二次加热	℃	123	134	137	135	134	138
T _m PET (DSC) 第二次加热	℃	238	244	251	244	245	251

T _c PET (DSC) 第一次冷却	°C	207	206	218	203	209	214
T _g PC (DSC) 第一次冷却	°C	119	131	134	135	134	134

[0285] *n.m. = 不可测量, 即, 使用DSC测量不再可测定熔融温度

[0286] **n.m. = 不可测量, 即, 使用DSC测量不再可测定结晶温度

[0287] 表2

[0288]

组分(重量份)		V12	V13	14
A-2		69.8	69.9	69.8
B-2		29.5	29.6	29.5
C			0.02	0.02
D-1		0.2		0.2
E-2		0.2	0.2	0.2
G-1		0.36	0.36	0.36
性质	单位			
Δ 维卡	°C	9	8	7
悬臂梁抗冲韧性23°C	kJ/m ²	n.g.	n.g.	n.g.
T _g PC (DSC) 第二次加热	°C	132	134	139
T _m PET (DSC) 第二次加热	°C	246	252	254
T _c PET (DSC) 第一次冷却	°C	**n.m.	192	198
T _g PC (DSC) 第一次冷却	°C	131	134	136

[0289] n.g. = 无断裂

[0290] **n.m. = 不可测量, 即, 使用DSC测量不再可测定结晶温度

[0291] 表1表明, 包含组分C、D和E的根据本发明的组合物能够生产在高热应力后的耐热变形性(Δ 维卡)轻微降低且抗冲韧性改进的模制品。此外, DSC研究表明, 在组分聚碳酸酯和聚酯组分的情况下, 各自的转变温度在多次加热过程中和在反复冷却过程中都处于高水平, 因此可以认为良好地保持相分离和相稳定性。

[0292] 如果没有使用组分C(VI), 则在高热应力下的耐热变形性显著降低, 且组分聚碳酸酯和聚酯以不理想的方式混合。即使更多添加组分D也无法补偿组分C的缺乏。

[0293] 如果组分D不是亚膦酸酯而是亚磷酸酯(V6、V7和V8), 特别地, 则韧性不在所需水平。

[0294] 如果使用酸性磷酸盐作为组分C(V9), 则韧性也降低并且转变温度降低。

[0295] 如果仅使用根据本发明的组分C但没有组分D和E, 则在组分C的相同量下, 转变温度降低(实施例4相对于V10)。这无法通过更大量的组分C进行补偿, 因为此时抗冲韧性显著降低(V12)。

[0296] 在不含矿物填料的组合物中也显现出将组分C、D和E组合的优点(表2)。