



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101263199 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 14

(21) 申请号 200680033899. 0

C08K 5/49 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 09. 01

C08L 51/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11/226, 636 2005. 09. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/008546 2006. 09. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02007/031201 EN 2007. 03. 22

(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·温茨 P·茂利尼 T·埃克尔

V·巴克霍尔茨 D·威特曼

B·哈格 F·J·扎加尼亚茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘元金 李炳爱

(56) 对比文件

CN 1612916 A, 2005. 05. 04,

CN 1494572 A, 2004. 05. 05,

WO 2004050755 A1, 2004. 06. 17,

CN 1494572 A, 2004. 05. 05,

CN 1653133 A, 2005. 08. 10,

CN 1633469 A, 2005. 06. 29,

CN 1494572 A, 2004. 05. 05,

CN 1649961 A, 2005. 08. 03,

CN 1307608 A, 2001. 08. 08,

CN 1322225 A, 2001. 11. 14,

CN 1326483 A, 2001. 12. 12,

CN 1382181 A, 2002. 11. 27,

CN 1413228 A, 2003. 04. 23,

丁涛, 田明, 刘力等. 聚碳酸酯无卤阻燃剂
进展. 《现代化工》. 2004, 第 24 卷(第 10 期),

审查员 薛海蛟

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

C08L 25/12 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

热塑性模塑组合物及其热成形制品

(57) 摘要

公开适合于用热成形法制造制品的热塑性模塑组合物。该模塑组合物包含 A) 支化芳族聚(酯)碳酸酯, B) 接枝聚合物, C) 任选的乙烯基(共)聚合物和/或聚对苯二甲酸烷撑酯, D) 至少一种选自下列一组的阻燃含磷化合物: 单体-和齐聚-磷酸酯和膦酸酯、膦酸酯胺盐和磷腈, 以及 E) 滑石粉, 其特征在于其室温弯曲模量为至少 3000N/mm² 以及其 -30℃ 的落镖断裂能为至少 40. 0J。该组合物的挤出片材适合于用热成形法制成有用的制品。

1. 组合物的热成形制品,其中组合物含有

A) 50 ~ 85 重量份至少一种选自支化芳族聚碳酸酯和支化芳族聚酯碳酸酯的组分,

B) 4 ~ 20 重量份至少一种接枝聚合物,

C) 0 ~ 30 重量份至少一种选自乙烯基聚合物和聚对苯二甲酸亚烷基酯的组分,

D) 1 ~ 15 重量份至少一种选自下列一组的组分:单体膦酸酯、单体磷酸酯、低聚膦酸酯、低聚磷酸酯、膦酸酯胺盐和磷腈,以及

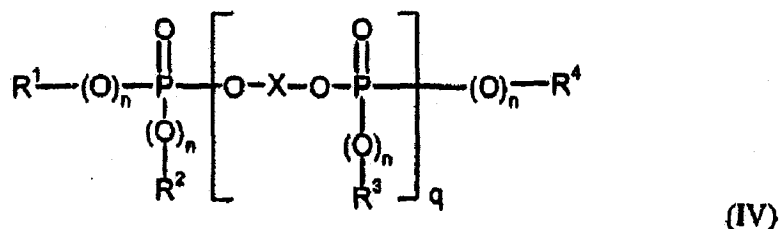
E) 5 ~ 15 重量份滑石粉,

其中组分 A) 含有至少一种胺官能支化剂的残基,所述组合物的特征在于其室温弯曲模量为至少 3000N/mm² 以及其 -30℃ 的落镖断裂能为至少 40.0J。

2. 权利要求 1 的制品,其中组合物含有 55 ~ 83 重量份所述 A), 5 ~ 15 重量份所述 B), 0 ~ 25 重量份所述 C), 2 ~ 13 重量份所述 D), 以及 6 ~ 12 重量份所述 E)。

3. 权利要求 1 的制品,其中组合物含有 60 ~ 78 重量份所述 A), 6 ~ 12 重量份所述 B), 0 ~ 25 重量份所述 C), 3 ~ 11 重量份所述 D), 和 7 ~ 12 重量份所述 E)。

4. 权利要求 1 的制品,其中组分 D 在结构上符合式 (IV),



其中,

R¹、R²、R³ 和 R⁴ 相互独立地表示 C₁ ~ C₈ 烷基、C₅ ~ C₆ 环烷基、C₆ ~ C₂₀ 芳基或 C₇ ~ C₁₂ 芳烷基,在每种情况下它们都任选地被卤素或烷基所取代,

n 相互独立地指 0 或 1,

q 指 0 ~ 30 和

X 表示含 6 ~ 30 个碳原子的单-或多-核芳族残基,或含 2 ~ 30 个碳原子的线形或支化脂肪族残基。

5. 按照权利要求 1 的热成形制品,其中接枝聚合物 (B) 由下列组分制成:

B. 1) 5 ~ 95wt% 一种或多种乙烯基单体的聚合产物,接枝在

B. 2) 95 ~ 5wt% 一种或多种玻璃化转变温度低于 10℃ 的接枝基材上,所述 wt% 都相对于所述接枝聚合物的重量而言。

6. 按照权利要求 4 的热成形制品,其中 X 表示双酚 A 的残基。

7. 按照权利要求 1 的热成形制品,还含有至少一种选自下列一组的物质:氟化聚烯烃、脱模剂、成核剂、抗静电剂、热稳定剂、UV 稳定剂、染料和颜料。

8. 按照权利要求 1 的热成形制品,还含有至少一种选自下列一组的纳米级粉末:TiO₂、SiO₂、SnO₂、ZnO、ZnS、勃姆石、ZrO₂、Al₂O₃、磷酸铝、氧化铁、TiN、WC、AlO(OH)、Fe₂O₃、Na₂SO₄、氧化钒、硼酸锌、硅酸铝和硅酸镁。

9. 按照权利要求 1 的热成形制品,其中所述乙烯基聚合物包括乙烯基共聚物。

10. 热塑性模塑组合物,包含

A) 50 ~ 85 重量份至少一种选自支化芳族聚碳酸酯和支化芳族聚酯碳酸酯的组分, 该组分含至少一种胺官能支化剂的残基,

B) 4 ~ 20 重量份至少一种接枝聚合物,

C) 0 ~ 30 重量份至少一种选自乙烯基聚合物和聚对苯二甲酸亚烷基酯的组分,

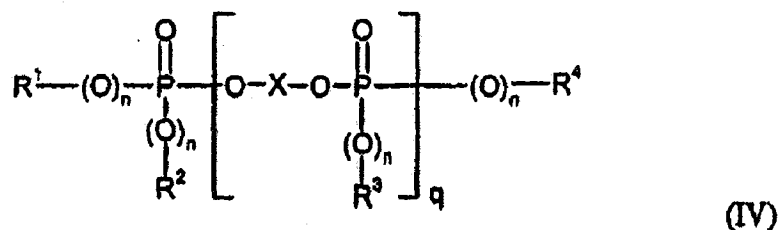
D) 1 ~ 15 重量份至少一种选自下列一组的组分: 单体磷酸酯、单体磷酸酯、低聚磷酸酯、低聚磷酸酯、磷酸酯胺盐和磷腈, 和

E) 5 ~ 15 重量份滑石粉。

11. 权利要求 10 的组合物, 其中所述 A) 的存在量为 55 ~ 83 重量份, 和所述 B) 的存在量为 5 ~ 15 重量份, 和所述 C) 的存在量为 0 ~ 25 重量份, 和所述 D) 的存在量为 2 ~ 13 重量份以及所述 E) 的存在量为 6 ~ 12 重量份。

12. 权利要求 10 的组合物, 其中所述 A) 的存在量为 60 ~ 78 重量份, 和所述 B) 的存在量为 6 ~ 12 重量份, 和所述 C) 的存在量为 0 ~ 25 重量份, 和所述 D) 的存在量为 3 ~ 11 重量份以及所述 E) 的存在量为 7 ~ 12 重量份。

13. 权利要求 10 的组合物, 其中所述 D) 在结构上符合式 (IV)



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地表示 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 环烷基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基或 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ 芳烷基, 在每种情况下都任选地被卤素或烷基所取代,

n 相互独立地指 0 或 1,

q 指 0 ~ 30 和

X 表示含 6 ~ 30 个碳原子的单-或多-核芳族残基, 或含 2 ~ 30 个碳原子的线形或支化脂肪族残基。

14. 按照权利要求 10 的组合物, 其中接枝聚合物 (B) 由下列组分制成:

B. 1) 5 ~ 95wt% 一种或多种乙烯基单体的聚合产物, 接枝在

B. 2) 95 ~ 5wt% 一种或多种玻璃化转变温度低于 10°C 的接枝基材上, 所述 wt% 都相对于所述接枝聚合物的重量而言。

15. 按照权利要求 13 的组合物, 其中 X 表示双酚 A 的残基。

16. 按照权利要求 10 的热成型制品, 其中所述乙烯基聚合物包括乙烯基共聚物。

17. 制造热成型制品的方法, 包含

(i) 获得熔融态热塑性模塑组合物, 该组合物含有

A) 50 ~ 85 重量份至少一种选自支化芳族聚碳酸酯和支化芳族聚酯碳酸酯的组分,

B) 4 ~ 20 重量份至少一种接枝聚合物,

C) 0 ~ 30 重量份至少一种选自乙烯基聚合物和聚对苯二甲酸亚烷基酯的组分,

D) 1 ~ 15 重量份至少一种选自下列一组的组分: 单体磷酸酯、单体磷酸酯、低聚磷酸酯、低聚磷酸酯、磷酸酯胺盐和磷腈, 以及

E) 5 ~ 15 重量份滑石粉,

其中组分 A) 含有至少一种胺官能支化剂的残基,所述组合物的特征在于其室温弯曲模量为至少 3000N/mm^2 以及其 -30°C 的落镖断裂能为至少 40.0J ,

(ii) 挤出该组合物以获得片材,和

(iii) 将该片材热成形为制品。

18. 按照权利要求 17 的热成形制品,其中所述乙烯基聚合物包括乙烯基共聚物。

热塑性模塑组合物及其热成形制品

[0001] 发明领域

[0002] 本发明的目标是热塑性模塑组合物和从其制成的热成形制品,更具体地,涉及热塑性芳族聚碳酸酯组合物的热成型制品。

[0003] 发明技术背景

[0004] 适合于挤出应用的冲击改性聚碳酸酯模塑组合物是已知的。

[0005] EP-A 0 345 522(U. S. 专利 A 5,061,745) 描述过含芳族聚碳酸酯、ABS 接枝聚合物和 / 或含苯乙烯的共聚物,并已通过掺入单体磷酸酯使之具有阻燃性的组合物。在 U. S. 专利 5,204,394 和 5,672,645 中已公开了通过掺入齐聚磷酸酯或齐聚 - 和单体磷酸酯的混合物而具有阻燃性的相应组合物。JP-A 111 997 68 所公开的通过掺入单体和齐聚磷酸酯所制成的阻燃 PC/ABS 混合物也与此相关。通过加入无机填料,如滑石粉,阻燃性得到显著提高。但包括无机填料对聚合物共混物的力学性能,尤其韧性,具有不利影响。

[0006] U. S. 专利 5,849,827 和 WO 99/07782 公开了已通过包括基于间苯二酚和基于双酚 A 的齐聚磷酸酯而获得阻燃性的 PC/ABS- 模塑组合物。据报告,通过加入少量纳米量级的无机材料,后烧时间明显缩短。但认为这些组合物的熔体稳定性不足以挤出应用。

[0007] WO 99/57198 描述了通过掺入衍生自间苯二酚的齐聚磷酸酯和氟化聚烯烃而获得阻燃性的 PC/ABS- 模塑组合物。在这些组合物中,用了高分子量 (31,000 和 32,000g/mol) 的线形和支化聚碳酸酯。这些组合物的流变性能 (MVR) 使这些组合物适合于挤出。WO 01/66634 (对应于 US2003092805) 描述了含聚碳酸酯、冲击改性剂和无卤磷阻燃剂以及任选无机填料的模塑组合物。这些组合物的特征在于它们兼具了良好的阻燃性以及在 260°C 和 100s⁻¹ 剪切速率下的熔体粘度 ≥ 600Pas。

[0008] WO 00/58394 公开了含接枝聚合物和齐聚磷酸酯的聚碳酸酯模塑组合物。WO 01/48047 公开了含聚碳酸酯、冲击改性剂、含磷阻燃剂和高纯度滑石粉的组合物。WO 01/48087 描述了含聚碳酸酯、冲击改性剂和 Al₂O₃ 含量 < 1wt% 的滑石粉的组合物。

[0009] WO 01/66635 描述了含聚碳酸酯、冲击改性剂和亚磷阻燃剂的组合物。但迄今尚未公开过适合于热成形并从其制造制品的挤出级熔体稳定、阻燃并冲击改性的聚碳酸酯组合物。

[0010] 为适用于,例如,汽车工业,阻燃聚碳酸酯组合物需要兼具包括低温强度在内的高力学强度和出色的阻燃性。

[0011] 因此,本发明的目的是发展具有良好力学性能和表面质量的冲击改性的阻燃挤出级可热成形聚碳酸酯组合物。

[0012] 发明概述

[0013] 本申请公开适合以热成形法制造制品的热塑性模塑组合物。该模塑组合物包含 A) 支化芳族聚(酯)碳酸酯, B) 接枝聚合物, C) 任选的乙烯基(共)聚合物和或聚对苯二甲酸烷撑酯, D) 至少一种选自下列一组的阻燃含磷化合物: 单体磷酸酯、单体磷酸酯、齐聚磷酸酯、齐聚磷酸酯、磷酸酯胺盐和磷腈以及 E) 滑石粉。在一个优选实施方案中,该组合物的特征在于其室温弯曲模量为至少 3000N/mm² 以及其 -30°C 的落镖断裂能为至少 40.0J, 尤其

优选至少 50.0J。该组合物的挤出片材适合于用热成型法制造有用的制品。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明的热塑性模塑组合物包含 A) 支化芳族聚(酯)碳酸酯, B) 接枝聚合物, C) 任选的乙烯基(共)聚合物和/或聚对苯二甲酸烷撑酯, D) 至少一种选自下列一组的阻燃含磷化合物: 单体膦酸酯、单体磷酸酯、齐聚膦酸酯、齐聚磷酸酯、膦酸酯胺盐和磷腈, 以及 E) 滑石粉。优选该组合物的特征在于其室温弯曲模量为至少 3000N/mm² 以及其 -30℃ 的落镖断裂能为至少 40.0J, 尤其优选至少 50.0J。该组合物适合于制造热成型制品。

[0016] 在优选实施方案中, 该组合物含

[0017] A) 50 ~ 85, 优选 55 ~ 83, 尤其 60 ~ 78 重量份支化芳族聚(酯)碳酸酯,

[0018] B) 4 ~ 20, 优选 5 ~ 15, 尤其 6 ~ 12 重量份接枝聚合物冲击改性剂,

[0019] C) 0 ~ 30, 尤其 0 ~ 25 重量份乙烯基(共)聚合物和/或聚对苯二甲酸烷撑酯,

[0020] D) 1 ~ 15, 优选 2 ~ 13, 尤其 3 ~ 11 重量份至少一种选自下列一组的物质: 单体膦酸酯、单体磷酸酯、齐聚膦酸酯、齐聚磷酸酯、膦酸酯胺盐和磷腈, 以及

[0021] E) 5 ~ 15, 优选 6 ~ 12, 尤其 7 ~ 12 重量份滑石粉。

[0022] 在本文中, 所有重量份都归一化到组合物中所有组分的重量份之和为 100。

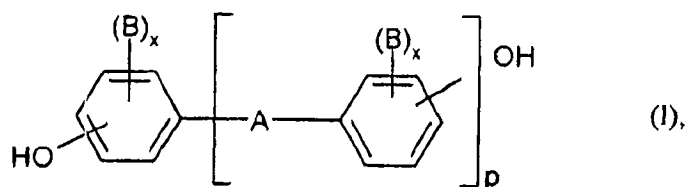
[0023] 组分 A

[0024] 按照本发明适合于组分 A 的支化芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯是从文献已知的, 或可以用来自文献的已知方法制造(为制备芳族聚碳酸酯, 见, 例如, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates(聚碳酸酯的化学与物理)", Interscience Publishers, 1964 和 DE-AS 1 495 626、DE-A 2 232 877、DE-A 2 703 376、DE-A 2 714 544、DE-A 3 000 610 和 DE-A 3 832 396; 为制备芳族聚酯碳酸酯, 见, 例如, DE-A 3 077 934)。

[0025] 芳族聚碳酸酯的制造方法是, 例如, 使芳族二羟基化合物, 优选二酚, 与碳酰卤, 优选光气, 和/或与芳族二羧酰卤, 优选苯二羧酰二卤, 通过相界面法发生反应, 任选地用链终止剂, 例如, 单酚。获得本发明中支化特征组分 A 的方法是, 在反应中包括支化剂, 所述支化剂是含 3 或更多官能的化合物, 例如, 三酚或四酚。也可以通过二酚与, 例如, 二苯基碳酸酯的熔体酯交换工艺来制备。

[0026] 用来制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选是式 (I) 的那些

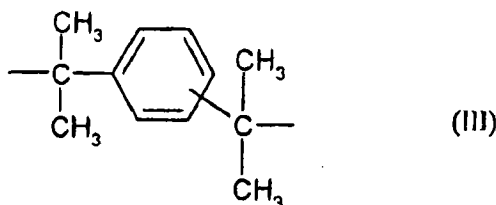
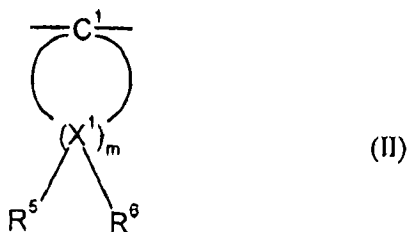
[0027]



[0028] 其中

[0029] A 是 单 键、C₁ ~ C₅ 烷 撑、C₂ ~ C₅ 亚 烷 基、C₅ ~ C₆ 环 亚 烷 基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆ ~ C₁₂- 芳撑, 其上可稠合任选地含杂原子的进一步的芳环, 或式 (II) 或 (III) 的基团

[0030]



[0031] B 在每种情况下都是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基, 优选甲基, 或卤素, 优选氯和 / 或溴。

[0032] x 在每种情况下都彼此独立地是 0、1 或 2,

[0033] p 是 1 或 0, 和

[0034] R^5 和 R^6 独立于各 X^1 且彼此独立地代表氢或 $C_1 \sim C_6$ 烷基, 优选氢、甲基或乙基,

[0035] X^1 代表碳和

[0036] m 代表 4 ~ 7 的整数, 优选 4 或 5, 先决条件是, 在至少一个原子 X^1 上, R^5 和 R^6 同时是烷基。

[0037] 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基二酚、二(羟基苯基)- C_1-C_5 -烷、二(羟基苯基)- C_5-C_6 -环烷、二(羟基苯基)醚、二(羟基苯基)亚砷、二(羟基苯基)酮、二(羟基苯基)砷和 α , α -二-(羟基苯基)-二异丙基-苯以及它们在核上已溴代和 / 或核上已氯代的衍生物。

[0038] 特别优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、双酚 A、2,4-二-(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-二-(4-羟基苯基)-环己烷、1,1-二-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基二苯硫、4,4'-二羟基二苯基砷及其二-或四-溴代或氯代衍生物, 如, 2,2-二-(3-氯-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-二-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷或 2,2-二-(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷。特别优选 2,2-二-(4-羟基苯基)-丙烷(双酚 A)。

[0039] 二酚可单独使用或作为任何所需的混合物使用。二酚从文献可知或用已知方法可获得。

[0040] 适用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, 还有按照 DE-A 2 842 005 的长链烷基苯酚, 如 4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)]-苯酚, 或在烷基取代基中含总共 8 ~ 20 个碳原子单烷基苯酚或二烷基苯酚, 如 3,5-二叔丁基苯酚, 对-异辛基苯酚、对-叔辛基苯酚、对-十二烷基苯酚和 2-(3,5-二甲基庚基)-苯酚和 4-(3,5-二甲基庚基)-苯酚。链终止剂的用量一般在 0.5mol% ~ 10mol% 之间, 以所用的芳族二羟基化合物的总摩尔数为基准计算。

[0041] 热塑性芳族聚碳酸酯是用已知方法支化的, 优选通过掺入相对于所用的芳族二羟基化合物为 0.05 ~ 2.0mol% 的 3 或更多官能的化合物, 例如, 带 3 个或更多个酚基的那些。

[0042] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都适用。为制备按照本发明组分 A 的共聚碳酸酯, 还可以用相对于所用芳族二羟基化合物的总量而言, 其量为 1 ~ 25wt%, 优选 2.5 ~ 25wt% 的

带羟基芳氧端基的聚二有机硅氧烷。这些是已知的 (US 3 419 634) 且可用来自文献的已知方法制备。含聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备方法已描述在 DE-A 3 334 782 中。

[0043] 优选的聚碳酸酯,除双酚 A 均聚碳酸酯外,是双酚 A 与相对于芳族二羟基化合物总摩尔数至多为 15mol% 已作为优选的或特别优选而提及的其它芳族二羟基化合物,尤其 2,2-二-(3,5-二溴-4-羟基苯基)-丙烷,的共聚碳酸酯。

[0044] 用来制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酰二卤优选是间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯基醚-4,4'-二羧酸和萘-2,6-二羧酸的二酰二氯。特别优选间苯二甲酸和对苯二甲酸之比为 1 : 20 ~ 20 : 1 的二酰二卤的混合物。在制备聚酯碳酸酯中还可同时用碳酰卤,优选光气,作为二官能酸衍生物。

[0045] 适用于制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂,除了已提到的单酚外,还有它们可任选地被 $C_1 \sim C_{22}$ 烷基或卤原子所取代的氯代碳酸酯和芳族单羧酸的酰卤,以及脂肪族 $C_2 \sim C_{22}$ 单羧酰氯。

[0046] 链终止剂的用量在任何情况下都是 0.1 ~ 10mol%,在苯酚链终止剂的情况下以芳族二羟基化合物的摩尔数为基准计算,在单羧酰氯链终止剂的情况下,以二羧酰二氯的摩尔数为基准计算。芳族聚酯碳酸酯也可含掺入的芳族羟基羧酸。

[0047] 芳族聚酯碳酸酯是用已知方法支化的(关于这一点,见 DE-A 2 940024 和 DE-A 3 007 934)。合适的支化剂包括有 3 或更多官能的羧酰卤,如 1,3,5-苯三羧酰三氯、三聚氰酰三氯、3,3',4,4'-苯酮-四羧酰四氯、1,4,5,8-萘四羧酰四氯或 1,2,4,5-苯四羧酰四氯,用量为 0.01 ~ 1.0mol% (以所用的二羧酰二氯为基准计算),或可包含如胺基之类官能团的 3 或更多官能的苯酚。如果苯酚包含胺基,则支化还将通过形成酰胺键而发生。3 或更多官能的苯酚的实例是间苯三酚、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、2,2-二-[4,4-二-(4-羟基苯基)-环己基]-丙烷、2,4-二-(4-羟基苯基-异丙基)-苯酚、四-(4-羟基苯基)-甲烷、2,6-二-(2-羟基-5-甲基-苄基)-4-甲基-苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)-丙烷、四-(4-[4-羟基苯基-异丙基]-苯氧基)甲烷、(1,1,1-三-(羟基苯基)乙烷)、靛红二甲酚或 1,4-二-[4,4'-二羟基三苯基]-甲基-苯,用量为 0.01 ~ 5mol%,优选 0.02 ~ 2mol%,特别优选 0.05 ~ 1mol%,非常特别优选 0.1 ~ 0.5mol%,以所用的芳族二羟基化合物为基准计算。酚支化剂可以在一开始与芳族二羟基化合物一起引进反应混合物,酰氯支化剂可以与酰二氯一起引进。

[0048] 在热塑性芳族聚酯碳酸酯中,碳酸酯结构单元的含量可以按需要改变。优选碳酸酯基的含量是至多 100mol%,尤其至多 80mol%,特别优选至多 50mol% 的确定值,以酯基和碳酸酯基的总量为基准计算。芳族聚酯碳酸酯的酯和碳酸酯含量可以嵌段或无规分布形式存在于聚碳酸酯中。

[0049] 芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的相对溶液粘度 (η_{rel}) 在 1.2 ~ 1.5 范围内,优选 1.24 ~ 1.4,特别优选 1.25 ~ 1.35 (以 0.5g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯在 100ml 二氯甲烷中的溶液在 25°C 测定)。

[0050] 热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可单独使用其本身或以任何所需的混合物使用。

[0051] 组分 B

[0052] 组分 B 是至少一种如下接枝聚合物

[0053] B. 1 5 ~ 95wt%, 优选 30 ~ 90wt% 至少一种乙烯基单体, 接枝在

[0054] B. 2 95 ~ 5wt%, 优选 70 ~ 10wt% 一种或多种玻璃化转变温度 $< 10^{\circ}\text{C}$, 优选 $< 0^{\circ}\text{C}$, 尤其优选 $< -20^{\circ}\text{C}$ 的接枝基材上。

[0055] 接枝基材 B. 2 的中值颗粒尺寸 (d_{50} 值) 一般为 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$, 优选 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$, 尤其优选 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

[0056] 单体 B. 1 优选是下列组分的混合物

[0057] B. 1. 1 50 ~ 99 重量份至少一种选自下列一组的单体: 乙烯基芳族化合物和核上已取代的乙烯基芳化合物 (例如, 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯或对氯苯乙烯) 和 / 或甲基丙烯酸 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_8$) 烷基酯, 如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯, 和

[0058] B. 1. 2 1 ~ 50 重量份至少一种选自下列一组的单体: 乙烯基氰化物 (不饱和腈, 如丙烯腈和甲基丙烯腈)、(甲基) 丙烯酸 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_8$)-烷基酯 (如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯) 以及不饱和羧酸的衍生物 (如酸酐和亚胺, 例如, 马来酸酐和 N-苯基-马来酰亚胺)。

[0059] 优选的单体 B. 1. 1 选自下列一组: 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯, 优选的单体 B. 1. 2 选自下列一组: 丙烯腈、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯。尤其优选的 B. 1. 1 单体是苯乙烯和 B. 1. 2 单体是丙烯腈。

[0060] 适用于接枝聚合物的接枝基材 B. 2 包括二烯类橡胶, 基于乙烯 / 丙烯和任选地二烯的 EP(D)M-橡胶, 丙烯酸酯-、聚氨酯-、聚硅氧烷-、氯丁和乙烯 / 乙酸乙烯酯-橡胶。

[0061] 优选的接枝基材 B. 2 是基于丁二烯和异戊二烯的二烯橡胶, 或二烯橡胶的混合物, 或二烯橡胶或它们的混合物与其它可共聚单体 (如 B. 1. 1 和 B. 1. 2 下所列的那些) 的共聚物, 只要 B. 2 的玻璃化转变温度 $< 10^{\circ}\text{C}$, 优选 $< 0^{\circ}\text{C}$, 尤其优选 $< -10^{\circ}\text{C}$ 即可。尤其优选纯聚丁二烯橡胶。

[0062] 特别优选的聚合物 B 包括 ABS-聚合物 (乳液聚合-、本体聚合-和悬浮聚合-ABS), 如 DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) 或 DE-OS 2 248242 (= GB-PS 1 409 275) 以及 Ullmanns, Encyclopaedia of Technical Chemistry, Vol. 19 (1980), p. 280- 中所述。接枝基材 B. 2 的凝胶含量为至少 30wt%, 优选至少 40wt% (在甲苯中测定)。

[0063] 接枝共聚物 B 用自由基聚合法, 如乳液-、悬浮-、溶液-或本体聚合法, 优选乳液-或本体聚合法制造。

[0064] 特别适合的接枝橡胶是按照 US-P 4 937 285, 用有机氢过氧化物和抗坏血酸制成的引发剂体系通过氧化还原引发所制成的 ABS-聚合物。

[0065] 由于在接枝反应中接枝单体不一定完全接枝进接枝基材, 所以术语接枝聚合物 B 也指通过接枝单体在有接枝基材存在下的 (共) 聚合所获得的产物和在加工期间所获得的那些。

[0066] 适合作聚合物 B 中接枝基材 B. 2 的丙烯酸酯橡胶包括丙烯酸烷基酯, 任选地含有相对于 B. 2 为至多 40wt% 的其它可聚合烯类不饱和单体的聚合物。优选的可聚合丙烯酸酯是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基酯, 例如, 甲基-、乙基-、丁基-、正辛基-和 2-乙基己基酯; 卤代烷基酯, 优选卤素- $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基酯, 如丙烯酸氯代乙基酯, 以及这些单体的混合物。

[0067] 单体可以与不止一个可聚合双键进行共聚而交联。用作交联单体的优选实例是含 3 ~ 8 个碳原子的不饱和单羧酸与含 3 ~ 12 个碳原子的不饱和单价醇或含 2 ~ 4 个 OH-基和 2 ~ 20 个碳原子的饱和多元醇的酯,如二甲基丙烯酸乙二醇酯、烯丙基甲基丙烯酸酯;多不饱和杂环化合物,如三乙烯基和三烯丙基氰尿酸酯;多官能乙烯基化合物,如二-和三-乙烯基苯;以及三烯丙基磷酸酯和二烯丙基邻苯二甲酸酯。优选的交联单体是烯丙基甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二烯丙基邻苯二甲酸酯和有至少 3 个烯类不饱和基团的杂环化合物。尤其优选的交联单体是三烯丙基氰尿酸酯和三烯丙基异氰尿酸酯,三丙烯酰氧基六氢-s-三嗪,三烯丙基苯的环状单体。交联单体的用量优选是接枝基材 B. 2 的 0.02 ~ 5wt%, 尤其 0.05 ~ 2wt%。对于带至少 3 个烯类不饱和基团的环状交联单体,把用量限制在接枝基材的 1wt% 以下是有利的。

[0068] 可用来与丙烯酸酯一起制造接枝基材 B. 2 的“其它”优选可聚合烯类不饱和单体包括丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基 $-C_1 \sim C_6$ -烷基醚、甲基丙烯酸甲酯和丁二烯。作接枝基材 B. 2 的优选丙烯酸酯橡胶包括凝胶含量为至少 60wt% 的乳液聚合物。

[0069] 适合于作 B. 2 的其它适用接枝基材是带有接枝活性点的硅橡胶,如 DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540 和 DE-OS 3 631539 所述。

[0070] 接枝基材 B. 2 的凝胶含量在合适溶剂中在 25°C 测定 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme publication, Stuttgart 1977)。

[0071] 中值颗粒尺寸 (d_{50}) 是小于和大于该值的颗粒各占 50wt% 的直径。该值可以用超离心测量法测定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. and Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)。

[0072] 组分 C

[0073] 任选组分 C 是热塑性乙烯基 (共) 聚合物 C. 1 和 / 或聚对苯二甲酸烷撑酯 C. 2。

[0074] 合适的乙烯基 (共) 聚合物 C. 1 是至少一种选自下列一组的单体的聚合产物: 乙烯基芳族化合物、乙烯基氰化物 (不饱和腈)、(甲基) 丙烯酸 $-(C_1 \sim C_8)$ -烷基酯、不饱和碳酸及不饱和碳酸的衍生物 (如酸酐和酰亚胺)。尤其适用的乙烯基 (共) 聚合物由下列组分制成:

[0075] C. 1.1 50 ~ 99, 优选 60 ~ 80 重量份乙烯基芳族化合物和 / 或核-取代的乙烯基芳族化合物 (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 (如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯), 和

[0076] C. 1.2 1 ~ 50, 优选 20 ~ 40 重量份乙烯基氰化物 (不饱和腈, 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, 如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯, 和 / 或不饱和碳酸, 如马来酸和 / 或衍生物, 如酸酐和酰亚胺, 不饱和碳酸, 例如, 马来酸酐和 N-苯基-马来酰亚胺。

[0077] 乙烯基 (共) 聚合物 C. 1 是热塑性和不含橡胶的。尤其优选从 C. 1.1 苯乙烯和 C. 1.2 丙烯腈所得到的共聚物。

[0078] 乙烯基 (共) 聚合物 C. 1 是已知并可以用自由基聚合法, 尤其乳液-、悬浮-、溶液-或本体聚合法制造。该 (共) 聚合物的分子量, M_w (重均, 用光散射法或沉降法测定), 优选为 15,000 ~ 200,000。组分 C. 2 的聚对苯二甲酸烷撑酯是从芳族二羧酸或其反应性衍

生物,如二甲基酯或酸酐,与脂肪族、环脂族或芳脂族二醇得到的反应产物。

[0079] 优选的聚对苯二甲酸烷撑酯含相对于二羧酸组分为至少 80wt%,优选至少 90wt%的对苯二甲酸残基和相对于二醇组分为至少 80wt%,优选至少 90mol%的乙二醇-和/或丁二醇-1,4-和/或丙二醇-1,3-残基。

[0080] 优选的聚对苯二甲酸烷撑酯可含有,与对苯二甲酸残基一起,最多 20mol%,优选最多 10mol%含 8~14 个碳原子的其它芳族或环脂族二羧酸或含 4~12 个碳原子的脂肪二羧酸的残基,如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸的残基。

[0081] 优选的聚对苯二甲酸烷撑酯可含有,与乙二醇和丁二醇-1,4残基一起,最多 20mol%,优选最多 10mol%的其它含 3~12 个碳原子脂肪族二醇或含 6~21 个碳原子的环脂族二醇,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、己二醇-2,5、1,4-二-(β -羟基乙氧基)-苯、2,2-二-(4-羟基环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基-环丁烷、2,2-二-(4- β -羟基乙氧基-苯基)-丙烷和 2,2-二-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷的残基(DE-A 2 407 674、2 407 776、2 715 932)。

[0082] 聚对苯二甲酸烷撑酯可通过加入较少量三官能或四官能醇或羧酸而被支化,如 DE-A 1 900 270 和 U. S. 专利 3,692,744 所公开,这些文献引于此供参考。优选支化剂的实例是 1,3,5-苯三酸、偏苯三酸、三羟甲基乙烷和-丙烷以及季戊四醇。

[0083] 特别优选从对苯二甲酸及其反应性衍生物(如其二烷基酯)与乙二醇和/或丁二醇-1,4制成的聚对苯二甲酸烷撑酯,以及这类聚对苯二甲酸烷撑酯的混合物。

[0084] 最优选含 1~50wt%,优选 1~30wt%聚对苯二甲酸乙二酯和 50~99wt%,优选 70~99wt%聚对苯二甲酸丁二酯的聚对苯二甲酸烷撑酯混合物。

[0085] 适用的聚对苯二甲酸烷撑酯的极限粘数一般是 0.4~1.5dl/g,优选 0.5~1.2dl/g,在苯酚/邻二氯苯(1:1重量份)中,在 25℃,在乌氏粘度计内测定。

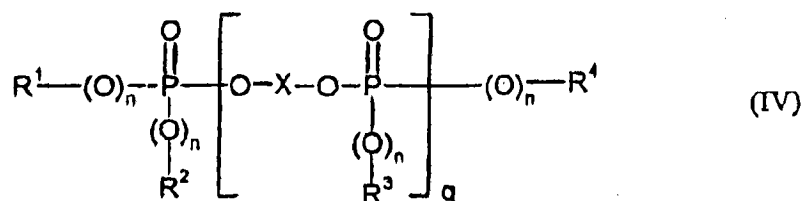
[0086] 适用的聚对苯二甲酸烷撑酯是周知且很易购得的商品。或者,它们也可以用已知方法制造(参考,例如,Kunststoffhandbuch,Vol. VIII, p. 695-, Carl-Hanser-publication, Munich 1973)。乙烯基(共)聚合物或聚对苯二甲酸烷撑酯的存在量可以占本发明组合物的 0~45 重量份,优选 1~30 重量份,尤其优选 2~25 重量份。

[0087] 组分 D

[0088] 为本发明的目的,含磷阻燃剂优选选自下列一组:单体磷酸酯、单体膦酸酯、齐聚磷酸酯、齐聚膦酸酯、膦酸酯胺盐和磷腈,其中也可用选自其中一组或多组的数种组分的混合物作为阻燃剂。在此未特别提及的其它无卤磷化合物可单独使用或以与其它无卤磷化合物的任何所需组合物使用。

[0089] 优选的单体-和齐聚磷酸酯或膦酸酯是通式为(IV)的磷化合物

[0090]



[0091] 其中

[0092] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地是指任选卤代的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、 $C_5 \sim C_6$ 环烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基或 $C_7 \sim C_{12}$ 芳烷基，在所有情况下都任选地被烷基，优选 $C_1 \sim C_4$ 烷基，和 / 或卤素，优选氯和溴，所取代，

[0093] n 相互独立地指 0 或 1，优选 1，

[0094] q 指 0 ~ 30，优选 0.3 ~ 30，尤其 0.5 ~ 10，特别 1.06 ~ 1.7，和

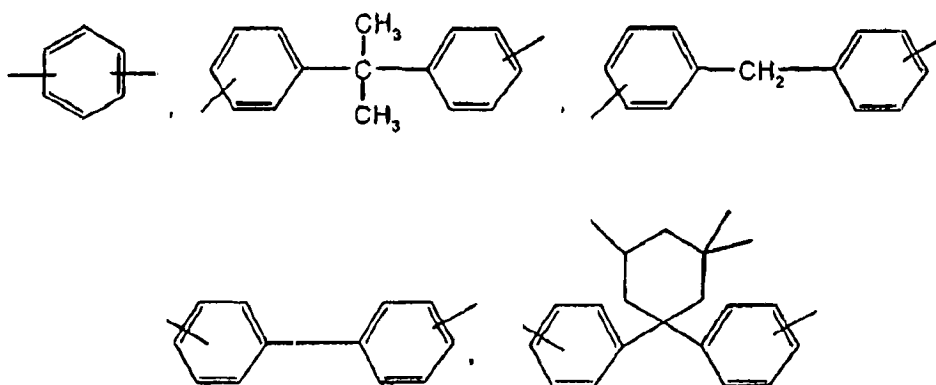
[0095] X 指含 6 ~ 30 个碳原子的单-或多-核芳族残基，或含 2 ~ 30 个碳原子的线形或支化脂肪族残基，它们可以是 OH- 取代的并含至多 8 个醚键。

[0096] 优选 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地代表 $C_1 \sim C_4$ 烷基、苯基、萘基或苯基- $C_1 \sim C_4$ -烷基。芳族基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以局部被卤素和 / 或烷基，优选被氯、溴和 / 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基，所取代。尤其优选的芳族残基是羟甲苯基、苯基、二甲苯基、丙基苯基或丁基苯基及其相应的溴化和氯化衍生物。

[0097] X 在通式 (IV) 中优选是指含 6 ~ 30 个碳原子的单-或多-核芳族残基。

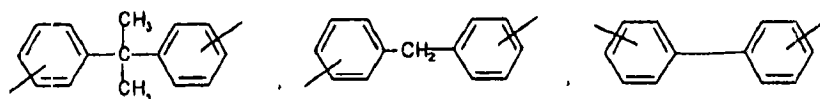
[0098] X 特别优选代表

[0099]



[0100] 或它们的氯化或溴化衍生物，尤其 X 是衍生自

[0101]



[0102] 尤其优选 X 衍生自双酚 A，即它是双酚 A 的残基。

[0103] 使用衍生自双酚 A 的式 (IV) 的齐聚磷酸酯特别有利，因为含有该磷化合物的组合物在用注射模塑法加工期间具有特别高的耐应力开裂性和耐水解性以及形成沉积的特低倾向。而且用这些阻燃剂可达到特别好的耐热性。

[0104] 式 (IV) 的单体-磷化合物，尤其是磷酸三丁酯、三-(2-氯乙基)磷酸酯、三-(2,3-二溴代丙基)磷酸酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸二苯基甲苯酯、磷酸二苯基-辛基酯、磷酸二苯基-2-乙基甲苯酯、三-(异丙基苯基)磷酸酯、卤代磷酸芳基酯、甲基膦酸二甲酯、甲基亚膦酸二苯基酯、苯基膦酸二乙基酯、氧化三苯膦或氧化三甲苯膦。

[0105] 按照式 (IV) 的磷化合物是已知的 (参看, 例如, EP-A 363 608、EP-A640 655) 或可以仿照已知方法制造 (例如, Ullmanns Enzyklop Ö die dertechnischen Chemie, Vol. 18, p. 301-1979 ;Houben-Weyl, Methoden derorganischen Chemie, Vol. 12/1, p. 43 ;Beilstein Vol. 6, p. 177)。

[0106] 平均 q -值可确定如下:用适当方法 (气相色谱法 (GC)、高压液相色谱法 (HPLC)、凝胶渗透色谱法 (GPC)) 测定磷酸酯混合物的组成, 然后从其计算平均 q 值。

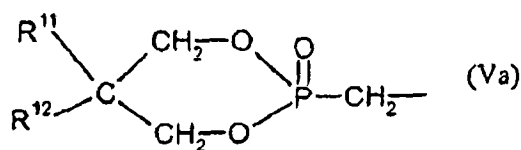
[0107] 符合式 (V) 的磷酸酯胺盐也适用

[0108] $A_{3-y}-NB_y^1$ (V)

[0109] 其中

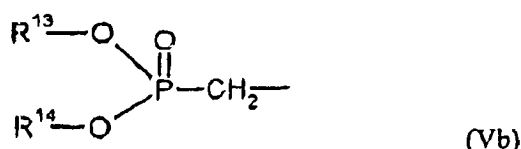
[0110] A 代表式 (Va)

[0111]



[0112] 或 (Vb)

[0113]



[0114] 的残基

[0115] R^{11} 和 R^{12} 相互独立地代表未取代或取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基或未取代或取代的 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基,

[0116] R^{13} 和 R^{14} 相互独立地代表未取代或取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基或未取代或取代的 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基或

[0117] R^{13} 和 R^{14} 一起代表未取代或取代的 $C_3 \sim C_{10}$ 亚烷基,

[0118] y 指数值 0、1 或 2 和

[0119] B1 独立地代表氢, 任选地卤代 $C_2 \sim C_8$ 烷基、未取代或取代 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基。

[0120] B1 优选独立地代表氢、乙基、正-或异-丙基, 可以是卤代的; $C_6 \sim C_{10}$ 芳基, 尤其苯基或萘基, 可以是未取代的或被 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代的和 / 或卤代的。

[0121] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的烷基独立地优选代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、正-、异-、仲-或叔-丁基、戊基或己基。

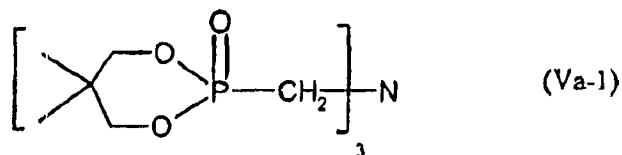
[0122] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的取代烷基独立地优选代表卤代 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基, 尤其单-或二-取代甲基、乙基、正丙基、异丙基、正-、异-、仲-或叔-丁基、戊基或己基。

[0123] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基独立地优选代表苯基、萘基或联萘基, 尤其邻-苯基、邻-萘基、邻-联萘基, 它们可以是 (一般单-、二-或三-) 卤代的。

[0124] R^{13} 和 R^{14} 可以与它们直接连接的氧原子和磷原子一起形成环结构。

[0125] 下面用实例来说明, 而且作为优选的式 (Va-1) 的 5,5,5', 5' 5'', 5'' - 六甲基三 (1,3,2- 二氧磷杂环己烷 - 甲烷) 氨基 -2,2', 2'' - 三氧化物

[0126]

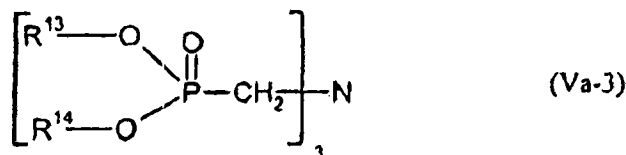
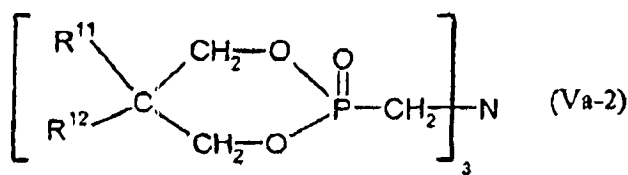


[0127] (Trial 产品 XPM 1000, Solutia Inc., St. Louis, USA)

[0128] 有: 1,3,2-二氧磷杂环己烷 2-甲胺, N-丁基-N[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷-2-基)-甲基]-5,5-二甲基-, P,2-二氧化物; 1,3,2-二氧磷杂环己烷 2-甲胺, N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷-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; 1,3,2-二氧磷杂环己烷 2-甲胺, N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷-2-基)-甲基]-N-乙基-5,5-二甲基-, P,2-二氧化物; 1,3,2-二氧磷杂环己烷 2-甲胺, N-丁基-N[(5,5-二氯甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷-2-基)-甲基]-5,5-二氯甲基-, P,2-氧化物; 1,3,2-二氧磷杂环己烷 2-甲胺, N-[(5,5-二氯甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷-2-基)-5,5-二氯甲基-N-苯基-, P,2-二氧化物; 1,3,2-二氧磷杂环己烷 2-甲胺, N,N-二-(4-氯丁基)-5,5-二甲基-2-氧化物; 1,3,2-二氧磷杂环己烷 2-甲胺, N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷-2-基)-甲烷]-N(2-氯乙基)-5,5-二(氯甲基)-, P,2-二氧化物。

[0129] 还优选式 (Va-2) 或 (Va-3) 的化合物

[0130]



[0131] 其中

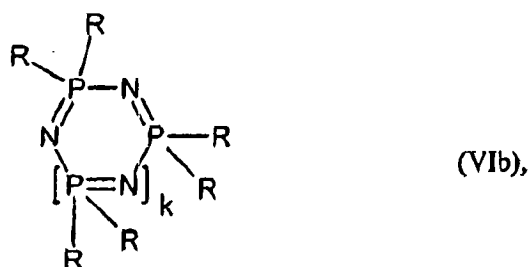
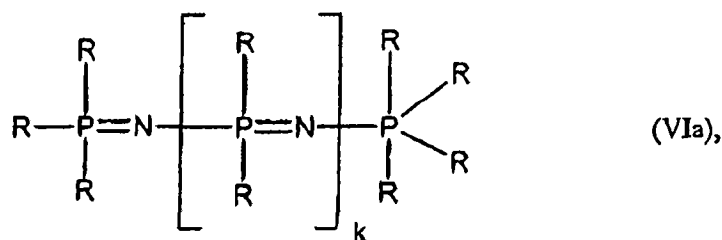
[0132] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 的意义如前所述。

[0133] 特别优选式 (Va-2) 和 (Va-1) 的化合物。

[0134] 膦酸酯胺盐的生产已描述在, 例如, US-PS 5,844,208 中。

[0135] 磷腈是式 (VIa) 和 (VIb) 的化合物

[0136]



[0137] 其中

[0138] R 在各情况下相同或不同, 并代表氨基, 在各情况下是任选地卤代, 优选氟代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷氧基, 或 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 环烷基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基, 优选苯基或萘基, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳氧基, 优选苯氧基、萘氧基, 或 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ 芳烷基, 优选苯基- $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -烷基, 在各情况下都任选地被烷基, 优选 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基, 和 / 或卤素, 优选氯和 / 或溴, 所取代。

[0139] k 代表 0 或 1 ~ 15, 优选 1 ~ 10 的数。

[0140] 可提及的实例有: 丙氧基磷腈、苯氧基磷腈、甲基苯氧基磷腈、氨基磷腈和氟代烷基磷腈。

[0141] 优选苯氧基磷腈。

[0142] 磷腈可单独使用或作为混合物使用。残基 R 可总是相同, 或式 (VIa) 和 (VIb) 中的 2 个或多个残基可以不同。

[0143] 磷腈及其生产已描述在, 例如, EP-A 728 811、DE-A 1 961668 和 WO 97/40092 中。

[0144] 阻燃剂可单独使用或以任何所需的混合物或以与其它阻燃剂的混合物使用。

[0145] 组分 E

[0146] 适用的滑石粉是天然存在的或合成制成的滑石粉。

[0147] 纯滑石粉 ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 含 31.9wt% MgO, 63.4wt% SiO_2 和 4.8wt% 化学结合水。它是具有层状结构的硅酸盐。

[0148] 天然存在的滑石材料一般不具有上述理想组成, 因为它们因镁被其它元素的部分交换, 硅被, 例如, 铝的部分交换, 和 / 或因与其它材料, 如白云石、菱镁矿和绿泥石混合而变得不纯了。

[0149] 优选特征如下的高纯滑石粉: MgO 含量为 28 ~ 35wt%, 优选 30 ~ 33wt%, 尤其优选 30.5 ~ 32wt%; SiO_2 含量为 55 ~ 65wt%, 优选 58 ~ 64wt%, 尤其优选 60 ~ 62.5wt%。最优选滑石粉类型的特征是 Al_2O_3 的含量少于 5wt%, 特别优选少于 1wt%, 尤其少于 0.7wt%。

[0150] 具有所述纯度的商品滑石粉类型包括可获自 Luzenac Naintsch Mineral works GmbH (Graz, Austria) 的 Luzenac A3、A7、A10、A30 和 Luzenac Prever M30 以及可获自 Omya GmbH (Cologne) 的 Finntalc M05SL、M03 和 M20SL。不包括 Luzenac SE-Standard、Luzenac SE-Super、Luzenac SE-Micro 和 Luzenac ST 10、15、20、30 和 60。使用中值颗粒尺寸 (d_{50})

$< 20 \mu\text{m}$, 优选 $< 10 \mu\text{m}$, 尤其优选 $< 5 \mu\text{m}$, 最优选 $< 2.5 \mu\text{m}$ 的细末状滑石粉尤其有利。通过使用这样的细末滑石粉, 实现了提高的 (缺口) 冲击强度, 没有它, 其它性能 (阻燃性、刚度、流动特性、耐应力开裂性等) 会受到不利影响。

[0151] 为提高滑石粉与聚合物基体的相容性, 可以对滑石粉进行表面处理, 例如, 硅烷化处理。

[0152] 常用添加剂 F

[0153] 对应于组分 D 的阻燃剂常与作为防滴剂的氟化聚烯烃组合起来使用, 优选后者的用量少于组合物重量的 3wt%, 特别优选 0.01 ~ 1wt%。氟化聚烯烃是已知的且已描述在, 例如, EP-A 0 640 655 中。适用商品的实例是杜邦公司的 Teflon[®] 30N。

[0154] 氟化聚烯烃可以纯形式和以氟化聚烯烃的乳液与接枝聚合物的乳液或与共聚物, 优选基于苯乙烯 / 丙烯腈的, 或 PMMA 的乳液的凝固混合物的形式使用, 在其中氟化聚烯烃作为乳液与接枝聚合物或共聚物的乳液进行混合, 然后凝固。

[0155] 此外, 氟化聚烯烃可以作为与接枝聚合物 (组分 B) 或与组分 C 的任选共聚物, 优选基于苯乙烯 / 丙烯腈, 或 PMMA 的预混物使用。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进行混合, 并在传统单元, 如密闭式混合机、挤出机或双螺杆挤出机内, 在一般为 200 ~ 330°C 的温度下进行熔体共混。

[0156] 氟化聚烯烃也可以母粒形式使用, 生产母粒的方法是至少一种单烯类不饱和单体在有氟化聚烯烃水分散体存在下进行乳液聚合。优选的单体组分是苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和它们的混合物。聚合物在酸性沉淀和接着干燥后作为可流动粉末使用。

[0157] 传统上, 在凝固物、预混物或母粒中, 氟化聚烯烃的固体含量为 5 ~ 95wt%, 优选 7 ~ 60wt%。

[0158] 氟化聚烯烃可以相对于组合物重量为 0 ~ 1 重量份, 优选 0.1 ~ 0.5 重量份, 尤其 0.2 ~ 0.5 重量份的浓度使用。

[0159] 适用于本发明内容的组合物还可含至少一种选自下列一组的常用功能添加剂: 季戊四醇四硬脂酸酯之类的脱模剂、成核剂、抗静电剂、热稳定剂、UV 稳定剂、其它阻燃剂或常用阻燃增效剂、染料和颜料。

[0160] 还可任选地包括细粉状无机材料。适用的最细无机粉末优选由至少一种元素周期表内第 1 ~ 第 5 主族或第 1 ~ 第 8 副族, 优选第 2 ~ 第 5 主族或第 4 ~ 第 8 副族, 尤其优选第 3 ~ 第 5 主族或第 4 ~ 第 8 副族的一种或多种金属的极性化合物组成, 或由这些金属与至少一种选自下列元素的化合物组成: 氧、氢、硫、磷、硼、碳、氮或硅。

[0161] 优选的化合物包括氧化物、氢氧化物、含水氧化物、硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、碳酸盐、碳化物、硝酸盐、亚硝酸盐、氮化物、硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐、氢化物、亚磷酸盐或膦酸盐。

[0162] 优选化合物中包括 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 ZnS 、勃姆石、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、磷酸铝、氧化铁、 TiN 、 WC 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 Fe_2O_3 、 NaSO_4 、氧化钒、硼酸锌、硅酸铝、硅酸镁。为了达到与聚合物基体更好的相容性, 这些, 包括纳米量级粉末在内, 都可以用有机分子进行表面改性。特别优选水合的氧化铝或 TiO_2 。纳米颗粒的颗粒直径小于 200nm, 优选小于 150nm, 尤其 1 ~ 100nm。

[0163] 颗粒尺寸和颗粒直径总是指用按照 W. Scholtan 等, Kolloid-Z. and Z. Polymere 250 (1972), pp. 782-796 的超离心测量法测定的中值颗粒直径 (d_{50})。

[0164] 无机粉末在热塑性模塑组合物中的加入量是热塑性材料的 0.5 ~ 40wt%，优选 1 ~ 25wt%，尤其优选 2 ~ 15wt%。

[0165] 粉末可按常规方法，如直接捏合或挤出法，掺进热塑模塑组合物。按照本发明的组合物用已知方法制造并用常用制造设备在 200 ~ 300℃ 的温度下进行熔体混合和熔体挤出。

[0166] 各组分的混合可以在至少 20℃ 的温度下相继或同时进行。

[0167] 本热塑性组合物适合于制造热成形制品，因为它们兼具阻燃性，尤其短后烧时间、良好的低温力学性能、高热变形温度和，最重要的是，至少 3000N/mm² 的室温高弯曲模量和 -30℃ 下至少 40.0J 优选至少 50.0J 的落镖断裂能。该组合物可以先挤出成形为片材，然后热成形该片材，以获得本发明的制品。

[0168] 热成形方法已由，例如，G. Burkhardt 等（“Plastics, Processing(塑料, 加工)”, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCHpublication GmbH&Co. KGaA, 2002) 描述过，或描述在 R. Öppel Lexikon der Chemie, Georg Thieme Publication Stuttgart, 1999 中。热成形是指在其中塑料片材被加热并在热、压力或真空下被模塑成三维制品的工艺方法。热成形聚合物材料挤出片材的公认方法已描述在文献中 - 见，例如，U.S. 专利 3,931,383 ;4,086,045 ;4,105,386 ;4,127,631 ;5,175,198 ;5,507,999 ;5,380,481 和 6,086,800，所有这些文献都引于此供参考。挤出片材可以在 150℃ ~ 210℃，优选 160℃ ~ 200℃ 的表面温度下以深拉法加工。

[0169] 优选热成形制品的制造方法包含：

[0170] (i) 获得熔融态热塑性模塑组合物，该组合物含 A) 支化芳族聚(酯)碳酸酯，B) 接枝聚合物，C) 任选的乙烯基(共)聚合物和 / 或聚对苯二甲酸烷撑酯，D) 至少一种选自下列一组的阻燃含磷化合物：单体-和齐聚磷酸酯和膦酸酯、膦酸酯胺盐和磷腈，以及 E) 滑石粉，所述组合物的特征在于其室温弯曲模量为至少 3000N/mm² 及其 -30℃ 的落镖断裂能为至少 40.0J，优选至少 50.0J。

[0171] (ii) 挤出该组合物，以获得片材，和

[0172] (iii) 将该片材热成形为制品。

[0173] 按照本发明制造的热成形制品适合于下列应用：机动车、公共汽车、货车、敞蓬车、单节机动有轨车、飞机、船舶或其它车辆的车辆部件或内部工作部件；结构部件盖、平壁元件、挡板，壁和边缘的保护条带；电子安装槽异型材、电缆线、母线外皮、窗和门的异型材；家具部件和路标。热成形制品尤其适合于作轿车、公共汽车、货车和敞蓬车的车辆部件或内部工作部件，休闲车的车身护板、燃油箱盖、行李厢门、地面效应、端盖、配件地面效应、保险杠外罩、脚踏板、前后保险杠延长板、货车内壁板、转速表；飞机、火车或船舶的工作台面和贮藏容器。

[0174] 实施例

[0175] 在实施验证本发明的实验中使用下述材料。

[0176] 组分 A1

[0177] 基于双酚 A、用靛红二甲酚（用量为双酚 A 和靛红二甲酚总量的 0.3mol%）支化的、相对溶液粘度 $\eta_{rel} = 1.34$ （以 0.5g/100ml CH₂Cl₂ 溶剂的浓度在 25℃ 测定）的支化聚碳酸酯。

[0178] 组分 A2

[0179] 基于双酚 A、相对溶液粘度 $\eta_{rel} = 1.28$ (以 0.5g/100ml CH_2Cl_2 溶剂的浓度在 25℃ 测定) 的线形均聚碳酸酯。

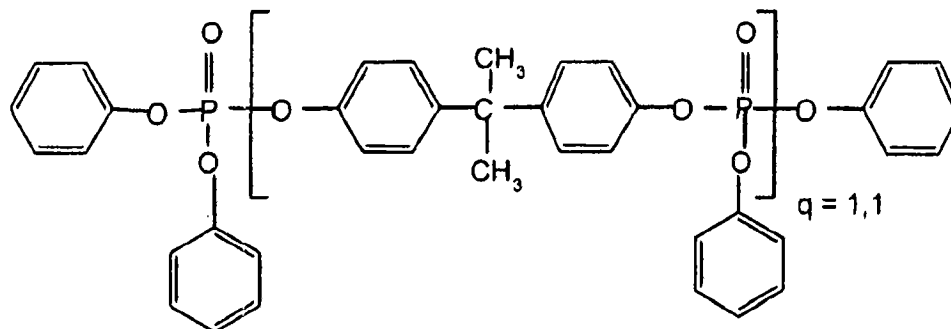
[0180] 组分 B

[0181] 43 重量份苯乙烯 / 丙烯腈 (重量比为 73 : 27) 共聚物接枝在 57 重量份聚丁二烯橡胶上的接枝聚合物, 用乳液聚合法制成 (中值粒径 = 0.3 ~ 0.4 μm)。

[0182] 组分 D1

[0183] 符合下式的齐聚磷酸酯。

[0184]



[0185] 组分 E

[0186] Luzenac A3C, 获自 Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH. MgO 含量为 32wt%, SiO_2 含量为 61wt% 和 Al_2O_3 含量为 0.3wt%。

[0187] 组分 F1

[0188] Blendex[®] 449; 获自 Chemtura 的 Teflon- 母粒, 含 50wt% 苯乙烯 / 丙烯腈共聚物和 50wt% PTFE。

[0189] 组分 F2

[0190] 季戊四醇四硬脂酸酯, 作为润滑剂 / 脱模剂。

[0191] 组分 F3

[0192] 亚磷酸盐稳定剂。

[0193] 本发明制品的制造和试验

[0194] i) 组合物的制造

[0195] 在双螺杆挤出机 (ZSK-25) 上, 在 260℃, 以 225rpm 的转速, 以 20kg/h 的产率混合和造粒表 1 内所列的材料。

[0196] ii) 组合物的评价

[0197] 以注塑法 (Arburg 270E) (料温为 260℃, 模温为 80℃, 料流前缘速度为 240mm/s) 把 (i) 中所述的粒状组合物用于模塑试样。

[0198] 缺口冲击强度 (a_k) 按 ISO 180/1A 测定和落镖断裂能按 DIN EN ISO6603-2 测定。弯曲模量按 DIN EN ISO 178 测定和拉伸模量按 DIN EN ISO 527 测定。耐热性 (维卡软化温度, 方法 B, 载荷为 50N) 按 DIN 53460 (ISO 306) 在 80mm × 10mm × 4mm 试样上测定。熔体粘度按 ISO11443 测定。热塑性塑料自由流动 (熔体体积流率) (MVR) 按 DIN EN ISO1133 测定。可燃性试验按 UL-94V 进行。

[0199] iii) 组合物挤出成形为片材

[0200] 在片材和薄膜挤出机 (Breyer, Singen, Germany ; 机型 : Breyer 60) 上, 在 275℃ 熔体温度下, 以 100kg/h 的产率, 把 (i) 中所述的粒状组合物挤出成形为厚 1.5mm 的片材。挤出片材的表面质量以目视确定。

[0201] iv) 本发明制品的热成形和评价

[0202] 组合物对制品热成形的适用性 (可热成形性) 已通过用配置了表面温度控制的标准热成形设备 (Illig UA 100/ED) 制造深拉棱锥得到验证。把挤出片材切割成 39cm×50cm 的板块, 在 195℃ 表面温度下进行深拉。用 6 台阶棱锥作为模具, 模具已用接触板加热到 80℃。棱锥单元的尺寸如下: 25.3cm×18.7cm×3cm; 22.3cm×15.7cm×3cm; 19.3cm×12.7cm×3cm; 16.3cm×9.7cm×3cm; 13.3cm×6.7cm×3cm; 10.3cm×3.7cm×3cm。

[0203] 热成形制品的表面质量以目视确定 (确定外角处的断裂和边缘开裂)。

[0204] 下面给出的各组合物, 除含有所示组分外, 还含有 0.2wt% PTFE 母粒 (F1)、0.2wt% 脱模剂 (F2) 和 0.1wt% 亚磷酸盐稳定剂 (F3)。

[0205] 表 1

[0206]

组分 (重量份)	1	2	3- 对比	4- 对比	5- 对比	6- 对比
支化聚碳酸酯 (A1)	76.7	72.7	62.8	62.7	82.7	0
线形聚碳酸酯 (A2)	0	0	0	0	0	72.7
接枝聚合物 B	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
齐聚磷酸酯 D	6.1	10.1	20	10.1	10.1	10.1
滑石粉, E	10	10	10	20	0	10
性能						
冲击强度, 23℃, kJ/mm ²	30.4	14.1	6.7	5.9	55.7	9.9
-30℃, kJ/mm ²	12.1	9.1	5.7	5.8	15.9	8.2
落镖断裂能, 23℃, J	49.5	49.0	44.3	21.9	48.3	47.4
落镖断裂能, -30℃, J	54.3	53.4	10.7	3.8	53.2	51.7
弯曲模量, N/mm ²	3828	3936	4104	5572	2561	3824
拉伸模量, N/mm ²	3744	3970	4204	5568	2524	3798
维卡软化温度 B 120, °C	123	111	85	107	112	109

熔体粘度, 160℃ /100s ⁻¹ , Pas	1141	930	332	565	1027	486
熔体粘度, 160℃ /1000s ⁻¹ , Pas	463	352	154	244	382	249
熔体粘度, 160℃ /1500s ⁻¹ , Pas	358	274	128	198	300	206
MVR(260℃ /5kg), ml/10min	6.6	11.0	47.9	20.3	9.8	31.6
UL-94V(3.0mm)/AFT, 级别 /S	V0/12	V0/9	V0/1	V0/19	V0/8	V0/4
表面质量 ¹	A	A	C	B	A	D
热成型制品 ;外角处断裂, %	0	0	100	100	0	100
热成型制品 ;边缘开裂, %	0	0	0	33	0	3

[0207] 对比 - 代表对比实施例

[0208] 1 :A 表示缺陷 ;B 表示略有垂直于挤出方向的上表面条纹 ;C 表示略有垂直于挤出方向的上表面条纹和下表面上直径为 1 ~ 2mm 的凹坑 ;以及 D 表示略有沿挤出方向的上表面条纹和上表面上的点状缺陷。