



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111465652 B

(45) 授权公告日 2022.10.18

(21) 申请号 201880081751.7

(22) 申请日 2018.12.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111465652 A

(43) 申请公布日 2020.07.28

(30) 优先权数据
17208734.8 2017.12.20 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/084655 2018.12.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/121272 DE 2019.06.27

(73) 专利权人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 V.塔施纳 D.库尔齐迪姆
T.赫恩克 K.克拉纳 B.泽米施
T.埃克尔 E.温茨 R.鲁道夫
S.霍拜卡 M.克罗

(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 邵长准

(51) Int.Cl.
C08L 69/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101405127 A, 2009.04.08
EP 2492303 A1, 2012.08.29
CN 103946309 A, 2014.07.23
WO 0181470 A1, 2001.11.01
WO 9957198 A1, 1999.11.11

审查员 姜方志

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

具有良好阻燃性的聚碳酸酯组合物

(57) 摘要

本发明涉及用于产生热塑性模塑料的组合物,其中所述组合物包含下列成分或由下列成分组成:A) 50-90重量%的具有在 CH_2Cl_2 作为溶剂中在25℃和0.5 g/100 ml浓度下测得的至少1.285的相对溶液粘度的芳族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯, B) 1-10重量%的橡胶改性接枝聚合物, C) 2.5-10重量%的氮化硼, D) 4-20重量%的滑石, E) 2-20重量%的含磷阻燃剂, F) 0-20重量%的其它添加剂, 以及制备热塑性模塑料的方法, 模塑料本身, 模塑料用于制备模制品的用途, 和模制品本身。

1. 用于产生热塑性模塑料的组合物,其中所述组合物包含下列成分:

A) 50-90重量%的具有在 CH_2Cl_2 作为溶剂中在 25°C 和 $0.5 \text{ g}/100 \text{ ml}$ 浓度下测得的至少1.285的相对溶液粘度的芳族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯,

B) 1-10重量%的橡胶改性接枝聚合物,

C) 2.5-10重量%的氮化硼,

D) 4-20重量%的滑石,

E) 2-20重量%的含磷阻燃剂,

F) 0-20重量%的其它添加剂。

2. 根据权利要求1的组合物,其中所用组分A是基于双酚A的支化聚碳酸酯。

3. 根据权利要求1或2的组合物,其包含一种或多种接枝聚合物作为组分B,所述接枝聚合物是

B.1 5重量%至95重量%的至少一种乙烯基单体接枝到

B.2 95重量%至5重量%的选自二烯橡胶、EP(D)M橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅酮橡胶、氯丁二烯橡胶和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶以及硅酮/丙烯酸酯复合橡胶的至少一种接枝基底上。

4. 根据权利要求3的组合物,其中接枝基底B.2是由互相穿透的硅酮橡胶和聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组成的硅酮-丙烯酸酯复合橡胶,其中硅酮橡胶的比例为基于B.2计的50-95重量%。

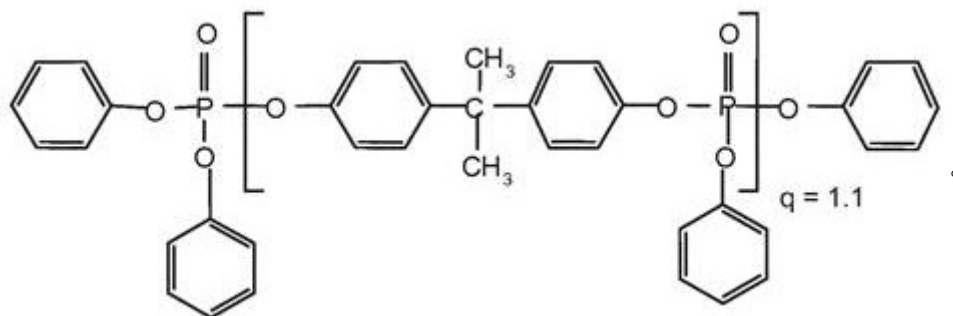
5. 根据权利要求1或2的组合物,其中所用组分C是六方氮化硼。

6. 根据权利要求1或2的组合物,其中组分C具有通过激光衍射测定的 0.1 至 $50 \mu\text{m}$ 的中值粒度 D_{50} 。

7. 根据权利要求1或2的组合物,其中组分D具有通过沉降分析测定的 0.7 至 $2.5 \mu\text{m}$ 的平均粒度 d_{50} 。

8. 根据权利要求1或2的组合物,其中所用组分E是选自低聚磷酸酯、磷腈和次膦酸盐的至少一种阻燃剂。

9. 根据权利要求8的组合物,其中所用组分E是具有下列结构的化合物:



10. 根据权利要求1或2的组合物,其包含选自润滑剂和脱模剂、防滴落剂、成核剂、抗静电剂、导电添加剂、稳定剂、流动能力促进剂、增容剂、不同于组分B的其它抗冲改性剂、其它聚合物共混搭档、不同于组分D的填料和增强剂以及染料和颜料的至少一种添加剂作为组分F。

11. 根据权利要求1或2的组合物,其包含水合硼酸锌 $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3.5 \text{ H}_2\text{O}$ 作为组分F。

12. 根据权利要求1的组合物,其由下列组分组成:

A) 50-90重量%的具有在 CH_2Cl_2 作为溶剂中在25℃和0.5 g/100 ml浓度下测得的至少1.285的相对溶液粘度的芳族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯,

B) 1-10重量%的橡胶改性接枝聚合物,

C) 2.5-10重量%的氮化硼,

D) 4-20重量%的滑石,

E) 2-20重量%的含磷阻燃剂,

F) 0-20重量%的其它添加剂。

13. 根据权利要求1或2的组合物,其含有下列组分:

55-80重量%的组分A,

1-8重量%的组分B,

2.5-8重量%的组分C,

5-15重量%的组分D,

3-15重量%的组分E,

0.1-10重量%的组分F。

14. 根据权利要求1或2的组合物,其由下列组分组成:

55-80重量%的组分A,

1-8重量%的组分B,

2.5-8重量%的组分C,

5-15重量%的组分D,

3-15重量%的组分E,

0.1-10重量%的组分F。

15. 根据权利要求1至14任一项的组合物用于制备注射成型或热成型模制品的用途。

16. 由根据权利要求1至14任一项的组合物获得的模制品。

17. 根据权利要求16的模制品,其具有根据ISO 527测得的至少4000 MPa的拉伸弹性模量、最多90 kW/m²的根据ISO 5660-1的热释放、根据ISO 5659-2最多300的Ds(4)和最多600的VOF4的烟气密度以及至少2小时的在菜籽油中的ESC试验中在2.4%边缘纤维伸长率下的直至断裂的时间。

具有良好阻燃性的聚碳酸酯组合物

[0001] 本发明涉及用于制备热塑性模塑料的聚碳酸酯组合物、制备热塑性模塑料的方法,模塑料本身,模塑料用于制备模制品的用途,和模制品本身。

[0002] 聚碳酸酯组合物早已为人所知。许多专利申请另外描述了可使用橡胶改性的接枝聚合物改进它们的韧度性质。含磷阻燃剂的使用也已知可实现极好的阻燃性。

[0003] 组合物中的成分及其比例的变化可使模塑料的热、流变和机械性质在宽范围内适应各自要求。

[0004] WO 2007/107252 A1公开了抗冲改性聚碳酸酯组合物,其包含支化芳族聚碳酸酯和/或支化芳族聚酯碳酸酯、含有选自硅酮橡胶和硅酮-丙烯酸酯橡胶的一种或多种接枝基底的接枝聚合物、滑石、含磷阻燃剂、一种或多种无机硼化合物和防滴落剂,其满足提高的防火要求。

[0005] WO 99/57198描述了已用低聚磷酸酯使其阻燃并且其中使用具有高分子量的线性或支化聚碳酸酯的PC/ABS模塑料。所述模塑料的流变性质允许通过挤出法加工。

[0006] EP 2492303 A1公开了包含热塑性塑料如聚碳酸酯或聚碳酸酯/ABS和六方氮化硼的聚合物组合物。该组合物可用阻燃剂改性并以低的热纵向膨胀和高尺寸稳定性为特征。

[0007] US 2014/0356551 A1公开了包含聚碳酸酯和无机填料和任选接枝聚合物、乙烯基共聚物和其它添加剂的热塑性组合物。可由该组合物制备具有高表面质量、高尺寸稳定性和高抗热变形性的模制品。

[0008] WO 01/81470公开了包含聚酯、含氮阻燃剂、含磷阻燃剂、聚四氟乙烯和选自亚硫酸锌、硼酸锌和氮化硼的含锌和/或硼组分的阻燃组合物。这种组分改进在灼热丝试验(GWT)中的性能。

[0009] 为了用于轨道车辆,从技术和法规的角度看,对内部材料提出特别高的要求。例如,所用模制品应该具有高刚度和对腐蚀性介质的良好稳定性并同时经得住如例如EN45545中所述的特定阻燃试验。

[0010] 现有技术中已知的模塑料没有在充分程度上满足这一要求概况。

[0011] 因此希望提供由高阻燃且抗冲改性PC共混物制成的模塑料,其具有高弹性模量和良好耐化学性的最佳组合,同时具有来自该模塑料的根据ISO 5660-1的低热释放和根据ISO 5659-2的低烟气密度。

[0012] 已经发现,令人惊讶地,用于产生热塑性模塑料的组合物具有所需性质概况,其中所述组合物含有下列成分或由下列成分组成:

[0013] A) 50-90重量%,优选55-80重量%,更优选60-75重量%的具有在 CH_2Cl_2 作为溶剂中在25°C和0.5 g/100 ml浓度下测得的至少1.285的相对溶液粘度的芳族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯,

[0014] B) 1-10重量%,优选1-8重量%,更优选1-6重量%的橡胶改性接枝聚合物,

[0015] C) 2.5-10重量%,优选2.5-8重量%,更优选3-6重量%的氮化硼,

[0016] D) 4-20重量%,优选5-15重量%,更优选6-13重量%的滑石,

[0017] E) 2-20重量%,优选3-15重量%,更优选5-13重量%的含磷阻燃剂,

[0018] F) 0-20重量%,优选0.1-10重量%,更优选0.3-6重量%的其它添加剂。

[0019] 在一个优选实施方案中,该组合物在至少90重量%的程度上,更优选在至少95重量%的程度上由组分A-F组成。该组合物最优选仅由组分A-F组成。

[0020] 优选地,应该实现至少4000 MPa的根据ISO 527的弹性模量。同样优选地,作为耐化学性的量度,在用菜籽油作为试验介质的ESC(环境应力开裂)试验中在2.4%边缘纤维伸长率下的直至断裂的时间应该为至少2小时。优选地,在热释放试验中,应该不超过90 kW/m²的MARHE(最大平均放热率)值。

[0021] 优选地,在烟气逸出试验中,应该不超过300的Ds(4)值和600 min的VOF 4值。

[0022] 组分A

[0023] 聚碳酸酯在本发明中是均聚碳酸酯和共聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯两者;这些聚碳酸酯可以已知方式是线性或支化的。根据本发明,也可以使用聚碳酸酯的混合物。

[0024] 热塑性聚碳酸酯,包括热塑性芳族聚酯碳酸酯,具有1.285至1.40,优选1.29至1.36的在25°C下在CH₂Cl₂中在0.5 g/100 ml CH₂Cl₂浓度下的相对溶液粘度。

[0025] 根据本发明使用的聚碳酸酯中的一部分,最多80摩尔%,优选20摩尔%至50摩尔%的碳酸酯基团可被芳族二羧酸酯基团替代。含有并入分子链中的来自碳酸的酸基团和来自芳族二羧酸的酸基团两者的此类聚碳酸酯被称为芳族聚酯碳酸酯。在本发明中,它们被上位概念热塑性芳族聚碳酸酯涵盖。

[0026] 聚碳酸酯由二酚、碳酸衍生物、任选链终止剂和任选支化剂以已知方式制备,其中用芳族二羧酸酯或二羧酸的衍生物替代一部分碳酸衍生物来制备聚酯碳酸酯,并且这取决于芳族聚碳酸酯中的碳酸酯结构单元要被芳族二羧酸酯结构单元替代的程度。

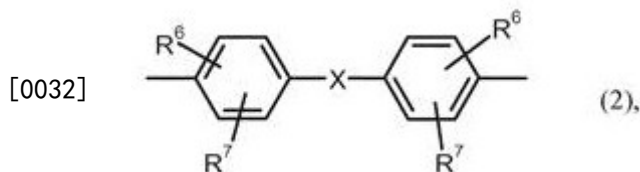
[0027] 适用于制备聚碳酸酯的二羟基芳基化合物是式(1)的那些

[0028] HO-Z-OH (1)

[0029] 其中

[0030] Z是具有6至30个碳原子的芳族基团,其可含有一个或多个芳环、可被取代和可含有脂族或脂环族基团或烷基芳基或杂原子作为桥连成员。

[0031] 式(1)中的Z优选是式(2)的基团



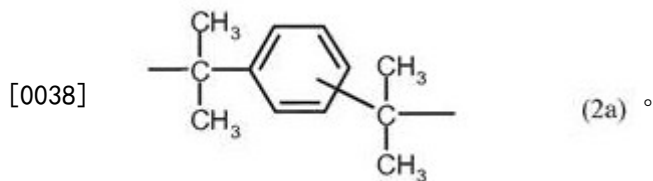
[0033] 其中

[0034] R⁶和R⁷彼此独立地为H、C₁-至C₁₈-烷基、C₁-至C₁₈-烷氧基、卤素如Cl或Br或在每种情况下任选取代的芳基或芳烷基,优选H或C₁-至C₁₂-烷基,更优选H或C₁-至C₈-烷基,最优选H或甲基,且

[0035] X是单键、-SO₂-、-CO-、-O-、-S-、C₁-至C₆-亚烷基、C₂-至C₅-烷叉基或C₅-至C₆-环烷叉基,其可被C₁-至C₆-烷基,优选甲基或乙基取代,以及是可任选稠合到含有杂原子的其它芳环上的C₆-至C₁₂-亚芳基。

[0036] 优选地,X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-

[0037] 或是式 (2a) 的基团



[0039] 二羟基芳基化合物(二酚)的实例是:二羟基苯、二羟基联苯、双(羟苯基)烷、双(羟苯基)环烷、双(羟苯基)芳基化合物、双(羟苯基)醚、双(羟苯基)酮、双(羟苯基)硫醚、双(羟苯基)砜、双(羟苯基)亚砜、1,1'-双(羟苯基)二异丙基苯和它们的在环上烷基化和在环上卤化的化合物。

[0040] 适用于制备根据本发明使用的聚碳酸酯的二酚的实例是氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、双(羟苯基)烷、双(羟苯基)环烷、双(羟苯基)硫醚、双(羟苯基)醚、双(羟苯基)酮、双(羟苯基)砜、双(羟苯基)亚砜、 α, α' -双(羟苯基)二异丙基苯和它们的烷基化、在环上烷基化和在环上卤化的化合物。

[0041] 优选的二酚是4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟苯基)-1-苯基丙烷、1,1-双(4-羟苯基)苯基乙烷、2,2-双(4-羟苯基)丙烷、2,4-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,3-双[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯(双酚M)、2,2-双(3-甲基-4-羟苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-羟苯基)甲烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-羟苯基)砜、2,4-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,3-双[2-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-丙基]苯和1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚TMC)。

[0042] 特别优选的二酚是4,4'-二羟基联苯、1,1-双(4-羟苯基)苯基乙烷、2,2-双(4-羟苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、1,1-双(4-羟苯基)环己烷和1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚TMC)。

[0043] 例如在US 2 999 835 A、3 148 172 A、2 991 273 A、3 271 367 A、4 982 014 A和2 999 846 A、德国公开文献1 570 703 A、2 063 050 A、2 036 052 A、2 211 956 A和3 832 396 A、法国专利文献1 561 518 A1、专著“H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, 第28页及其后;第102页及其后”和“D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, 第72页及其后”中描述了这些和其它合适的二酚。

[0044] 在均聚碳酸酯的情况下,仅使用一种二酚;在共聚碳酸酯的情况下,使用两种或更多种二酚。所用二酚,如同添加到合成中的所有其它化学品和辅助剂,可能被源自它们自己的合成、操作和储存的杂质污染。但是,希望的是用尽可能纯的原材料操作。

[0045] 控制分子量所需的单官能链终止剂,如酚或烷基酚,尤其是苯酚、对叔丁基酚、异辛基酚、枯基酚、其氯甲酸酯或单羧酸的酰基氯或这些链终止剂的混合物与一种或多种双酚盐(Bisphenolat)一起供应到该反应或在任意时刻添加到合成中,只要在反应混合物中仍存在光气或氯甲酸端基,或在酰基氯和氯甲酸酯作为链终止剂的情况下,只要可提供形成的聚合物的足量的酚类端基。但是,优选在光气化后在不再存在光气但尚未计量加入催化剂的位置或时刻加入所述一种或多种链终止剂,或在催化剂之前或与催化剂一起或并行地计量加入它们。

[0046] 可能使用的支化剂或支化剂混合物以相同方式添加到合成中,但通常在链终止剂之前。通常使用三酚、四酚、或三羧酸或四羧酸的酰基氯、或多酚的混合物或酰基氯的混合物。

[0047] 可用作支化剂的一些具有三个或多于三个酚式羟基的化合物是例如间苯三酚、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。

[0048] 一些其它三官能化合物是2,4-二羟基苯甲酸、苯均三酸、氰脲酰氯和3,3-双(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

[0049] 优选的支化剂是3,3-双(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶和1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷。

[0050] 任选使用的支化剂的量为0.05摩尔%至2摩尔%,仍基于在每种情况中使用的二酚的摩尔数计。

[0051] 支化剂可与二酚和链终止剂一起最先装载在碱性水相中,或在光气化之前以溶解在有机溶剂中的形式加入。

[0052] 用于制备聚碳酸酯的所有这些措施是本领域技术人员熟悉的。

[0053] 适用于制备聚酯碳酸酯的芳族二羧酸是例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、叔丁基间苯二甲酸、3,3'-二苯基二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸、4,4-二苯甲酮二甲酸、3,4'-二苯甲酮二甲酸、4,4'-二苯基醚二甲酸、4,4'-二苯基砜二甲酸、2,2-双(4-羧苯基)丙烷、三甲基-3-苯基茛满-4,5'-二甲酸。

[0054] 在芳族二羧酸中,特别优选使用对苯二甲酸和/或间苯二甲酸。

[0055] 二羧酸的衍生物是二酰基二卤和二羧酸二烷基酯,尤其是二酰基二氯和二羧酸二甲酯。

[0056] 通过芳族二羧酸酯基团基本化学计量以及定量地替代碳酸酯基团,因此共反应物的摩尔比也体现在最终聚酯碳酸酯中。芳族二羧酸酯基团既可以无规,也可以嵌段地并入。

[0057] 根据本发明使用的聚碳酸酯,包括聚酯碳酸酯的优选制备模式是已知的界面法和已知的熔体酯交换法(参见例如WO 2004/063249 A1、WO 2001/05866 A1、WO 2000/105867、US 5,340,905 A、US 5,097,002 A、US-A 5,717,057 A)。

[0058] 在前一种情况下,所用的酸衍生物优选是光气和任选二酰基二氯;在后一种情况下,优选是碳酸二苯酯和任选二羧酸二酯。用于聚碳酸酯制备或聚酯碳酸酯制备的催化剂、溶剂、后处理、反应条件等在这两种情况下都已充分描述并且是已知的。

[0059] 组分B

[0060] 组分B是橡胶改性接枝聚合物。

[0061] 用作组分B的橡胶改性接枝聚合物包含

[0062] B.1 基于组分B计5至95,优选8至92,尤其是10至60重量%的至少一种乙烯基单体接枝到

[0063] B.2 基于组分B计95至5,优选92至8,尤其是90至40重量%的一种或多种优选具有玻璃化转变温度 $< 10^{\circ}\text{C}$,更优选 $< 0^{\circ}\text{C}$,尤其优选 $< -20^{\circ}\text{C}$ 的橡胶状接枝基底上。

[0064] 借助根据标准DIN EN 61006的动态差示量热法(DSC)在10 K/min的加热速率下测

量玻璃化转变温度,其中 T_g 被定义为中点温度(切线法)。

[0065] 接枝基底B.2通常具有0.05至10 μm ,优选0.1至5 μm ,尤其优选0.2至1 μm 的中值粒度(d_{50} 值)。

[0066] 中值粒度 d_{50} 是50重量%的微粒高于其且50重量%的微粒低于其的直径。其可借助超速离心机测量法(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z.和Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)测定。

[0067] 单体B.1优选是下列组分的混合物

[0068] B.1.1 基于B.1计50至99,优选60至80,尤其是70至80重量份的乙烯基芳族化合物和/或在环上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-C_8)-烷基酯,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯,和

[0069] B.1.2 基于B.1计1至50,优选20至40,尤其是20至30重量份的乙烯基氰(不饱和腈,如丙烯腈和甲基丙烯腈)和/或(甲基)丙烯酸(C_1-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/或不饱和羧酸的衍生物(如酞和酞亚胺),例如马来酸酞和N-苯基马来酞亚胺。

[0070] 优选单体B.1.1选自单体苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的至少一种;优选单体B.1.2选自单体丙烯腈、马来酸酞和甲基丙烯酸甲酯的至少一种。特别优选的单体是B.1.1苯乙烯和B.1.2丙烯腈或B.1.1 = B.1.2甲基丙烯酸甲酯。

[0071] 适用于接枝聚合物B的接枝基底B.2是例如二烯橡胶、EP(D)M橡胶,即基于乙烯/丙烯和任选二烯的那些、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅酮橡胶、氯丁二烯橡胶和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶以及硅酮-丙烯酸酯复合橡胶。

[0072] 优选的接枝基底B.2是二烯橡胶(例如基于丁二烯和异戊二烯)、或二烯橡胶的混合物、或二烯橡胶或其混合物与其它可共聚单体(例如根据B.1.1和B.1.2)的共聚物,以及丙烯酸酯橡胶和硅酮-丙烯酸酯复合橡胶。

[0073] 优选聚合物B是例如如例如DE-OS 2 035 390(=US-PS 3 644 574)或DE-OS 2 248 242(= GB-PS 1 409 275)或Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 第19卷(1980), 第280页及其后中所述的ABS聚合物或MBS聚合物。

[0074] 接枝共聚物B通过自由基聚合,例如通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合,优选通过乳液或本体聚合,尤其通过乳液聚合制备。

[0075] 接枝基底B.2的凝胶比例为至少30重量%,优选至少40重量%,尤其至少60重量%,在每种情况下基于B.2计并作为甲苯中的不可溶比例测量。

[0076] 在25°C下在合适的溶剂中作为在这些溶剂中的不可溶比例测定接枝基底B.2的凝胶含量(M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II [Polymer Analysis I and II], Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

[0077] 特别合适的接枝橡胶还有根据美国专利4 937 285通过用由有机氢过氧化物和抗坏血酸组成的引发剂体系氧化还原引发而制备的ABS聚合物。

[0078] 由于众所周知在接枝反应中接枝单体不一定完全接枝到接枝基底上,根据本发明,接枝聚合物B也被理解为是指通过接枝单体在接枝基底存在下的(共)聚合获得并在后处理过程中一起获得的那些产物。这些产物可相应地还包含接枝单体的游离的,即没有化学键合到橡胶上的(共)聚合物。

[0079] 合适的丙烯酸酯橡胶B.2优选是丙烯酸烷基酯的聚合物,其任选具有基于B.2计最多40重量%的其它可聚合烯属不饱和单体。优选的可聚合丙烯酸酯包括C₁-至C₈-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,优选卤代-C₁-C₈-烷基酯,如丙烯酸氯乙酯,以及这些单体的混合物。

[0080] 为了交联,可以使具有多于一个可聚合双键的单体共聚。交联单体的优选实例是具有3至8个碳原子的不饱和单羧酸和具有3至12个碳原子的不饱和一元醇或具有2至4个OH基团和2至20个碳原子的饱和多元醇的酯,如二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯;多不饱和杂环化合物,如氰脲酸三乙烯酯和氰脲酸三烯丙酯;多官能乙烯基化合物,如二-和三乙烯基苯;以及磷酸三烯丙酯和邻苯二甲酸二烯丙酯。优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙酯和具有至少三个烯属不饱和基团的杂环化合物。特别优选的交联单体是环状单体氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、三丙烯酰基六氢-均-三嗪、三烯丙基苯。交联单体的量优选为基于接枝基底B.2计的0.02重量%至5重量%,尤其是0.05重量%至2重量%。在具有至少三个烯属不饱和基团的环状交联单体的情况下,有利的是将该量限制为低于接枝基底B.2的1重量%。

[0081] 除丙烯酸酯外,可任选用于制备接枝基底B.2的优选的“其它”可聚合烯属不饱和单体是例如丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基C₁-C₆-烷基醚、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯。用作接枝基底B.2的优选丙烯酸酯橡胶是具有至少60重量%的凝胶含量的乳液聚合物。

[0082] 另外合适的接枝基底B.2是如DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540和DE-OS 3 631 539中所述的具有活性位点的硅酮橡胶。

[0083] 所用接枝基底B.2也可优选是硅酮-丙烯酸酯复合橡胶。这些硅酮-丙烯酸酯复合橡胶优选是含有10-95重量%,优选50-95重量%的硅酮橡胶组分B.2.1和90重量%至5重量%,优选50重量%至5重量%的聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组分B.2.2的具有接枝活性位点的复合橡胶,其中这两种提及的橡胶组分在复合橡胶中互相穿透,以使它们基本不可彼此分离。

[0084] 硅酮-丙烯酸酯复合橡胶是已知的并例如描述在US 5,807,914、EP 430134和US 4888388中。

[0085] 硅酮-丙烯酸酯复合橡胶B.2的合适的硅酮橡胶组分B.2.1是具有接枝活性位点的硅酮橡胶,其制备方法描述在例如US 2891920、US 3294725、DE-OS 3 631 540、EP 249964、EP 430134和US 4888388中。

[0086] 根据B.2.1的硅酮橡胶优选通过乳液聚合制备,其中使用硅氧烷单体单元、交联或支化剂(IV)和任选接枝剂(V)。

[0087] 所用硅氧烷单体单元例如和优选是具有至少3个环成员,优选3至6个环成员的二甲基硅氧烷或环状有机硅氧烷,例如和优选六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、三甲基三苯基环三硅氧烷、四甲基四苯基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷。

[0088] 有机硅氧烷单体可独自或以具有2种或更多种单体的混合物的形式使用。

[0089] 所用交联或支化剂(IV)优选是具有3或4,更优选4的官能度的基于硅烷的交联剂。优选实例包括:三甲氧基甲基硅烷、三乙氧基苯基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四-正丙氧基硅烷和四丁氧基硅烷。交联剂可以独自或以两种或更多种的混合物使用。特别优

选的是四乙氧基硅烷。

[0090] 接枝剂(V)的实例包括: β -甲基丙酰氧基乙基二甲氧基甲基硅烷、 γ -甲基丙酰氧基丙基甲氧基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、 γ -甲基丙酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙酰氧基丙基乙氧基二乙基硅烷、 γ -甲基丙酰氧基丙基二乙氧基甲基硅烷、 δ -甲基丙酰氧基丁基二乙氧基甲基硅烷或其混合物。

[0091] 优选地,使用基于硅酮橡胶的总重量计0重量%至20重量%的接枝剂。

[0092] 硅酮橡胶可通过例如如US 2891920和US 3294725中所述的乳液聚合制备。

[0093] 硅酮-丙烯酸酯复合橡胶的合适的聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组分B.2.2可由甲基丙烯酸烷基酯和/或丙烯酸烷基酯、交联剂(VI)和接枝剂(VII)制备。在这方面,甲基丙烯酸烷基酯和/或丙烯酸烷基酯的优选实例是 C_1 -至 C_8 -烷基酯,例如甲基、乙基、正丁基、叔丁基、正丙基、正己基、正辛基、正十二烷基和2-乙基己基酯;卤烷基酯,优选卤- C_1 - C_8 -烷基酯,如丙烯酸氯乙酯以及这些单体的混合物。特别优选的是丙烯酸正丁酯。

[0094] 用于硅酮-丙烯酸酯橡胶的聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组分的交联剂(VI)可以是具有多于一个可聚合双键的单体。交联单体的优选实例是具有3至8个碳原子的不饱和单羧酸和具有3至12个碳原子的不饱和一元醇或具有2至4个OH基团和2至20个碳原子的饱和多元醇的酯,例如二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯和二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯。交联剂可以独自或以至少两种交联剂的混合物使用。

[0095] 接枝剂(VII)的优选实例是甲基丙烯酸烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯或其混合物。也可以使用甲基丙烯酸烯丙酯作为交联剂(VI)。接枝剂可独自或以至少两种接枝剂的混合物使用。

[0096] 交联剂(VI)和接枝剂(VII)的量为基于硅酮-丙烯酸酯橡胶的聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组分的总重量计的0.1重量%至20重量%。

[0097] 硅酮-丙烯酸酯复合橡胶通过首先作为水性胶乳制备硅酮橡胶B.2.1来制备。随后用要使用的甲基丙烯酸烷基酯和/或丙烯酸烷基酯、交联剂(VI)和接枝剂(VII)补充这一胶乳,并进行聚合。

[0098] 所提到的硅酮-丙烯酸酯复合接枝橡胶通过将单体B.1接枝到橡胶基底B.2上来制备。

[0099] 这可使用例如EP 249964、EP 430134和US 4888388中描述的聚合方法进行。

[0100] 作为组分B提到的硅酮-丙烯酸酯复合接枝橡胶可购得。实例包括:来自Mitsubishi Rayon Co. Ltd.的Metablen® SX 005、Metablen® S-2001和Metablen® SRK 200。

[0101] 在一个优选实施方案中,硅酮-丙烯酸酯复合橡胶B.2中的硅酮橡胶B.2.1的比例为至少50重量%,更优选至少70重量%,在每种情况下基于B.2计。

[0102] 组分C

[0103] 根据本发明,使用氮化硼作为组分C。

[0104] 在根据本发明的组合物中,所用氮化硼可以是立方氮化硼、六方氮化硼、非晶氮化硼、部分结晶氮化硼、乱层氮化硼、纤锌矿(wurtzitic)氮化硼、菱形氮化硼和/或另一同素异形形式,优选的是六方形式。

[0105] 氮化硼的制备描述在例如文献US 6,652,822 B2、US 2001/0021740 A1、US 5,

898,009 A、US 6,048,511 A、US 2005/0041373 A1、US 2004/0208812 A1、US 6,951,583 B2和WO 2008/042446 A2中。

[0106] 氮化硼以薄片、粉末、纳米粉末、纤维和附聚物的形式或上述形式的混合物使用。

[0107] 优选使用离散的薄片形式的氮化硼和附聚物的混合物。

[0108] 同样优选使用具有通过激光衍射测定的1 μm 至100 μm ,优选3 μm 至60 μm ,更优选5 μm 至30 μm 的附聚粒度(D50)值的氮化硼。

[0109] 在激光衍射中,通过测量穿透分散微粒样品的激光束的散射光强度的角依赖性来测定粒度分布。在这种方法中,使用Mie光散射理论计算粒度分布。所用测量仪器可以例如是Microtac S3500。D50值是指在检查的材料中存在的所有微粒的50体积%小于该所示值。

[0110] 在本发明的另一个实施方案中,使用具有通过如上所述的激光衍射测定的0.1 μm 至50 μm ,优选1 μm 至30 μm ,更优选3 μm 至25 μm 的D50值的氮化硼,优选的是六方氮化硼。

[0111] 在根据本发明的组合物中可使用具有不同粒度分布的氮化硼。

[0112] 在本发明的另一个实施方案中,使用两种具有不同粒度分布的氮化硼,由此在组合物中产生双峰分布。

[0113] 所用氮化硼的碳含量为 \leq 1重量%,优选 \leq 0.5重量%,更优选 \leq 0.2重量%。

[0114] 氮化硼的纯度,即在每种情况中使用的添加剂中的纯氮化硼的比例为至少90重量%,优选至少95重量%,更优选至少97重量%。

[0115] 根据本发明使用的氮化硼具有0.1 m^2/g 至25 m^2/g ,优选1.0 m^2/g 至10 m^2/g ,更优选2 m^2/g 至9 m^2/g 的通过根据DIN-ISO 9277(版本DIN-ISO 9277:2014-01)的BET(S. Brunauer、P. H. Emmett、E. Teller)测定方法测定的表面积。

[0116] 氮化硼的堆密度优选 \leq 1 g/cm^3 ,更优选 \leq 0.8 g/cm^3 ,最优选 \leq 0.6 g/cm^3 。

[0117] 商业上可用的氮化硼的实例是来自3M™ Technical Ceramics的Boron Nitride Cooling Filler Platelets 009、Boron Nitride Cooling Filler Platelets 012和Boron Nitride Cooling Filler Platelets 015/400 HR或来自Momentive Performance Materials的CoolFlow™ Boron Nitride Powder CF500和CoolFlow™ Boron Nitride Powder CF600 Powder。此外,氮化硼可能已表面改性,由此提高填料与根据本发明的组合物的相容性。合适的改性剂尤其是有机化合物,例如有机硅化合物。

[0118] 组分D

[0119] 作为组分D,热塑性模塑料包含基于滑石的矿物填料。

[0120] 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各种微粒状填料。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状填料也合适。

[0121] 也可使用各种基于滑石的矿物填料的混合物。

[0122] 根据本发明的矿物填料具有基于填料总质量计大于80重量%,优选大于85重量%,更优选大于98重量%的根据DIN 55920(2006版本)的滑石含量。

[0123] 滑石被理解为是指天然存在或合成制备的滑石。

[0124] 纯滑石是具有层状结构的硅酸盐。

[0125] 用作组分D的滑石种类以特别高的纯度为特征,其特征在于MgO含量为28重量%至35重量%,优选30重量%至33重量%,尤其优选30.5重量%至32重量%且SiO₂含量为55重量%至

65重量%，优选58重量%至64重量%，尤其优选60重量%至62.5重量%。特别优选的滑石类型进一步以小于5重量%，更优选小于1重量%，尤其小于0.7重量%的 Al_2O_3 含量为特征。

[0126] 也特别有利的和优选的是使用具有0.2至10 μm ，优选0.5至5 μm ，更优选0.7至2.5 μm ，特别优选1.0至2.0 μm 的 d_{50} 中值粒度的细磨类型形式的本发明的滑石。

[0127] 中值粒度 d_{50} 是50重量%的微粒高于其且50重量%的微粒低于其的直径。也可以使用 d_{50} 中值粒度不同的滑石类型的混合物。

[0128] 根据本发明使用的滑石类型优选具有低于50 μm ，优选低于10 μm ，特别优选低于6 μm ，特别优选低于2.5 μm 的上限粒度或上限颗粒度 d_{97} 。通过根据ISO 13317-1和ISO 13317-3(2000版)使用Sedigraph 5100 (Micromeritics GmbH, Erftstrasse 43, 41238 Mönchengladbach, 德国)的沉降分析法测定滑石的 d_{97} 和 d_{50} 值。

[0129] 该滑石可已表面处理，例如硅烷化，以确保与聚合物的更好相容性。该滑石可以例如已用基于官能化硅烷的增粘剂体系改性。

[0130] 考虑到模塑料的加工和制备，使用压实滑石也是有利的。

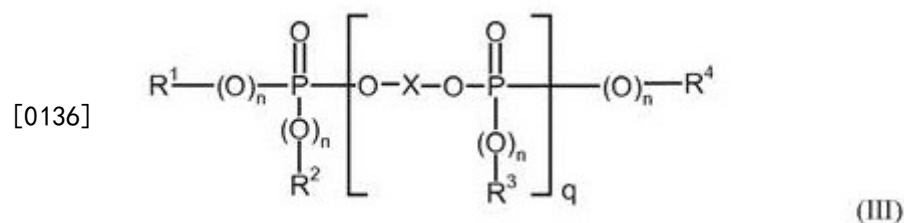
[0131] 由于加工以产生模塑料或模制品，所用滑石的 d_{97} 和/或 d_{50} 值在模塑料中或在模制品中小于原始使用的形式中。

[0132] 组分E

[0133] 使用含磷阻燃剂作为组分E。

[0134] 含磷阻燃剂在本发明中优选选自单体和低聚的磷酸酯和膦酸酯、磷腈和次膦酸盐，其中也可以使用选自该组中一种或多种的多种化合物的混合物作为阻燃剂。也可以使用在本文中尚未具体提到的其它磷化合物，其独自或以与其它磷化合物的任意组合的形式。

[0135] 优选的单体和低聚的磷酸酯或膦酸酯是通式(III)的磷化合物



[0137] 其中

[0138] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自彼此独立地为任选卤代的C1至C8-烷基、在每种情况下任选被烷基，优选C1至C4-烷基和/或卤素，优选氯或溴取代的C5-至C6-环烷基、C6-至C20-芳基或C7-至C12-芳烷基，

[0139] n 彼此独立地为0或1，

[0140] q 是0至30，且

[0141] X 是具有6至30个碳原子的单环或多环芳族基团，或具有2至30个碳原子的直链或支化脂族基团，其可被OH基团取代和可含有最多8个醚键。

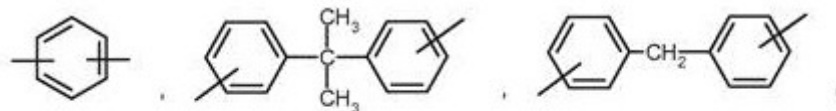
[0142] 优选地， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地为C1-至C4-烷基、苯基、萘基或苯基-C1-C4-烷基。芳族 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团本身可被卤素和/或烷基，优选氯、溴和/或C1-至C4-烷基取代。特别优选的芳基部分是甲苯基、苯基、二甲苯基、丙基苯基和丁基苯基，及其相应的溴化和氯化衍生物。

[0143] 式(III)中的X优选是具有6至30个碳原子的单环或多环芳族基团。其优选衍生自二酚。

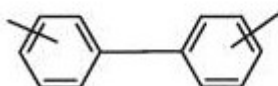
[0144] 式(III)中的n可彼此独立地为0或1;n优选为1。

[0145] q是0至30的值。当使用不同的式(III)的组分的混合物时,混合物优选可具有0.3至10,更优选0.5至10,尤其是1.05至1.4的数均q值。

[0146] X更优选是



[0147]

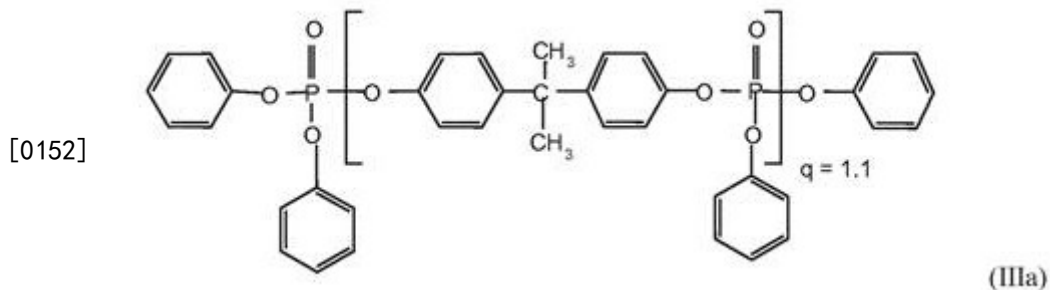


[0148] 或其氯化或溴化衍生物;X更特别衍生自间苯二酚、氢醌、双酚A或二苯基酚。X更优选衍生自双酚A。

[0149] 所用的本发明的组分C可以是单磷酸酯($q = 0$)、低聚磷酸酯($q = 1-30$)或单体和低聚磷酸酯的混合物。

[0150] 式(III)的单磷化合物尤其是磷酸三丁酯、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、磷酸二苯基甲苯酯、磷酸二苯基辛酯、磷酸二苯基2-乙基甲苯酯、磷酸三(异丙基苯基)酯、卤素取代的芳基磷酸酯、甲基磷酸二甲酯、甲基磷酸二苯酯、苯基磷酸二乙酯、三苯基氧化磷或三甲苯基氧化磷。

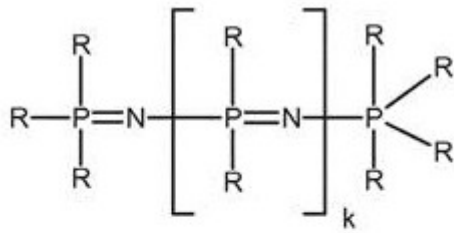
[0151] 最优选作为组分D的是式(IIIa)的基于双酚A的低聚磷酸酯:



[0153] 式(III)的磷化合物是已知的(参见例如EP-A 363 608、EP-A 640 655)或可通过已知方法以类似方式制备(例如Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 第18卷, 第301页及其后,1979;Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第12/1卷, 第43页;Beilstein第6卷, 第177页)。

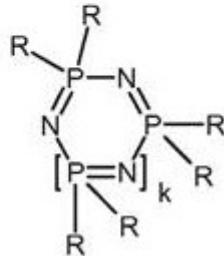
[0154] 可以通过使用合适的方法(气相色谱法(GC)、高压液相色谱法(HPLC)、凝胶渗透色谱法(GPC))测定磷酸酯混合物的组成(分子量分布)和由其计算q的平均值来确定平均q值。

[0155] 磷腈是式(IVa)和(IVb)的化合物



(IVa),

[0156]



(IVb),

[0157] 其中

[0158] R在每种情况下相同或不同并且是氨基、在每种情况下任选卤代,优选被氟卤代的C1-至C8-烷基或C1-至C8-烷氧基、在每种情况下任选被烷基,优选C1至C4-烷基和/或卤素,优选氯和/或溴取代的C5-至C6-环烷基、C6-至C20-芳基,优选苯基或萘基、C6-至C20-芳氧基,优选苯氧基、萘氧基,或C7-至C12-芳烷基,优选苯基-C1-C4-烷基,

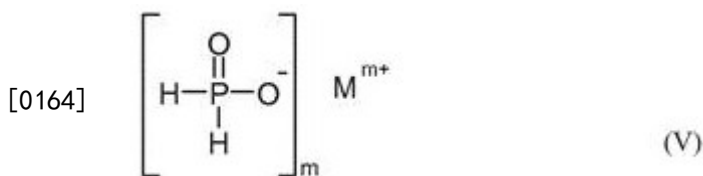
[0159] k是0或1至15的数,优选1至10的数。

[0160] 实例是丙氧基磷腈、苯氧基磷腈、甲基苯氧基磷腈、氨基磷腈和氟烷基磷腈。优选的是苯氧基磷腈。

[0161] 磷腈可独自或作为混合物使用。R基团可以始终相同,或式(IVa)和(IVb)中的两个或更多个基团可以不同。磷腈及其制备例如描述在EP-A 728 811、DE-A 1 961668和WO 97/40092中。

[0162] 次膦酸盐在本发明中被理解是指次膦酸与任意金属阳离子的盐。也可以使用金属阳离子不同的盐的混合物。金属阳离子是周期表的主族1(碱金属,优选Li⁺、Na⁺、K⁺)、主族2(碱土金属,优选Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺,更优选Ca²⁺)或主族3(硼族元素,优选Al³⁺)和/或副族2、7或8(优选Zn²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺)的金属的阳离子。

[0163] 优选使用式(V)的次膦酸盐或盐的混合物



[0165] 其中M^{m+}是周期表的主族1(碱金属;m = 1)、主族2(碱土金属;m = 2)或主族3(m = 3)或副族2、7或8(其中m是1至6,优选1至3,更优选2或3的整数)的金属阳离子。

[0166] 更优选地,在式(V)中,

[0167] 在m = 1时,金属阳离子M⁺ = Li⁺、Na⁺、K⁺,

[0168] 在m = 2时,金属阳离子M²⁺ = Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺和

[0169] 在m = 3时,金属阳离子M³⁺ = Al³⁺;

[0170] 最优选的是 Ca^{2+} ($m = 2$)。

[0171] 在一个优选实施方案中,次膦酸盐(组分C)的中值粒度 d_{50} 小于 $80\ \mu\text{m}$,优选小于 $60\ \mu\text{m}$; d_{50} 更优选为 $10\ \mu\text{m}$ 至 $55\ \mu\text{m}$ 。中值粒度 d_{50} 是50重量%的微粒高于其且50重量%的微粒低于其的直径。也可以使用中值粒度 d_{50} 不同的盐的混合物。

[0172] 组分F

[0173] 该组合物可包含不同于组分B的其它商业常见聚合物添加剂作为组分F,其中可考虑的添加剂尤其和优选选自阻燃增效剂(例如纳米级金属氧化物)、防滴落剂、抑烟剂(例如硼酸锌)、润滑剂和脱模剂(例如季戊四醇四硬脂酸酯)、成核剂、抗静电剂、导电添加剂、稳定剂(例如水解、热老化和紫外线稳定剂,以及酯交换抑制剂和酸/碱猝灭剂)、流动能力促进剂、增容剂、不同于组分C的其它抗冲改性剂(具有或没有核壳结构)、其它聚合物成分(例如功能性共混搭档)、不同于组分D的填料和增强剂(例如碳纤维、云母、高岭土、 CaCO_3)以及染料和颜料(例如二氧化钛或氧化铁)。也可以使用不同添加剂的混合物。

[0174] 作为添加剂之一,优选使用水合硼酸锌($\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3.5\ \text{H}_2\text{O}$)作为抑烟剂。

[0175] 在另一个优选的实施方案中,该组合物含有选自防滴落剂、抑烟剂、稳定剂、染料和颜料的至少一种聚合物添加剂。

[0176] 所用防滴落剂可以例如是聚四氟乙烯(PTFE)或含PTFE的组合物,例如PTFE与含苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯的聚合物或共聚物(其为粉末或凝结混合物形式),例如与组分B的母料。

[0177] 在一个优选实施方案中,该组合物含有季戊四醇四硬脂酸酯作为脱模剂。

[0178] 在一个优选实施方案中,该组合物含有选自位阻酚、有机亚磷酸酯、基于硫的助稳定剂和有机和无机布朗斯台德酸的至少一种代表作为稳定剂。

[0179] 在一个特别优选的实施方案中,该组合物包含选自3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷基酯和亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯的至少一种代表作为稳定剂。

[0180] 模塑料和模制品的制备

[0181] 可由根据本发明的组合物制备热塑性模塑料。

[0182] 可以例如通过以已知方式混合该组合物的各成分并在常规装置,例如密炼机、挤出机和双轴螺杆系统中在优选 200°C 至 320°C ,更优选 240°C 至 300°C 的温度下熔体配混和熔体挤出来制造根据本发明的热塑性模塑料。

[0183] 在本申请中,这种方法通常被称为配混。

[0184] 术语模塑料因此被理解是指当熔体配混和熔体挤出该组合物的成分时获得的产物。

[0185] 该组合物的各成分的混合可以已知方式相继地或同时地,并且在大约 20°C (室温)下或在更高温度下进行。这意味着,可以例如经由挤出机的主入口计量加入一些成分并随后在配混过程中经由辅助挤出机引入剩余成分。

[0186] 本发明的主题还是制备本发明的模塑料的方法和模塑料用于制备模制品的用途。

[0187] 根据本发明的模塑料可用于制备各种类型的模制品。这些可通过例如注射成型、挤出和吹塑法来制备。另一形式的加工是由预制板或膜通过深拉来制备模制品。根据本发明的模塑料特别适合于通过挤出、吹塑和深拉法加工。

[0188] 也可将该组合物的成分直接计量加入到注射成型机或挤出装置中并加工成模制

品。

[0189] 可由根据本发明的组合物和模塑料制备的此类模制品的实例是薄膜、型材、各种类型的外壳部件,例如用于家用电器如榨汁机、咖啡机、混合机;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、门和用于建筑行业(室内建造和室外用途)的其它型材,以及电气和电子部件,如开关、插头和插座,和用于商业车辆,特别是汽车行业的部件。根据本发明的组合物和模塑料也适用于制备下列模制品或模制品:船、飞机、公共汽车和其它机动车、机动车的车身部件、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、医疗器材的外壳和覆板、按摩器材及其外壳、儿童玩具车、平面壁元件、安全设备的外壳、隔热运输容器、卫生和浴室设备的模制品、通风口的防护格栅和园艺设备的外壳。

[0190] 该模制品特别适用于轨道车辆的内部建造件。

[0191] 下面描述本发明的进一步实施方案1至25:

[0192] 1. 用于产生热塑性模塑料的组合物,其中所述组合物包含下列成分或由下列成分组成:

[0193] A) 50-90重量%的具有在 CH_2Cl_2 作为溶剂中在25°C和0.5 g/100 ml浓度下测得的至少1.285的相对溶液粘度的芳族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯,

[0194] B) 1-10重量%的橡胶改性接枝聚合物,

[0195] C) 2.5-10重量%的氮化硼,

[0196] D) 4-20重量%的滑石,

[0197] E) 2-20重量%的含磷阻燃剂,

[0198] F) 0-20重量%的其它添加剂。

[0199] 2. 根据实施方案1的组合物,其中所用组分A是基于双酚A的支化聚碳酸酯。

[0200] 3. 根据实施方案1或2的组合物,其中组分A具有在 CH_2Cl_2 作为溶剂中在25°C和0.5 g/100 ml浓度下测得的1.285至1.40的相对溶液粘度。

[0201] 4. 根据实施方案1或2的组合物,其中组分A具有在 CH_2Cl_2 作为溶剂中在25°C和0.5 g/100 ml浓度下测得的1.29至1.36的相对溶液粘度。

[0202] 5. 根据前述实施方案任一项的组合物,其包含一种或多种接枝聚合物作为组分B,所述接枝聚合物是

[0203] B.1 5重量%至95重量%的至少一种乙烯基单体接枝到

[0204] B.2 95重量%至5重量%的选自二烯橡胶、EP(D)M橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅酮橡胶、氯丁二烯橡胶和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶以及硅酮/丙烯酸酯复合橡胶的至少一种接枝基底上。

[0205] 6. 根据实施方案5的组合物,其中在组分B中B.1的比例为10重量%至60重量%且组分B.2的比例为90重量%至40重量%,在每种情况下基于组分B计。

[0206] 7. 根据实施方案5或6任一项的组合物,其中接枝基底B.2是由互相穿透的硅酮橡胶和聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组成的硅酮-丙烯酸酯复合橡胶,其中硅酮橡胶的比例为基于B.2计的50-95重量%。

[0207] 8. 根据前述实施方案任一项的组合物,其中所用组分C是六方氮化硼。

[0208] 9. 根据前述实施方案任一项的组合物,其中组分C具有通过激光衍射测定的0.1

至50 μm 的中值粒度D50。

[0209] 10. 根据前述实施方案任一项的组合物,其中组分C具有通过激光衍射测定的3至25 μm 的中值粒度D50。

[0210] 11. 根据前述实施方案任一项的组合物,其中所述氮化硼具有 ≤ 0.2 重量%的碳含量。

[0211] 12. 根据前述实施方案任一项的组合物,其中所述氮化硼具有至少97重量%的纯度。

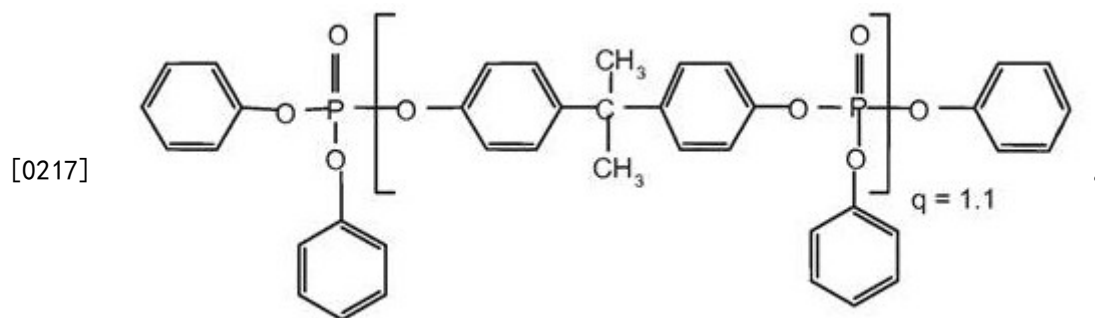
[0212] 13. 根据前述实施方案任一项的组合物,其中所述氮化硼具有2 m^2/g 至9 m^2/g 的BET表面积。

[0213] 14. 根据前述实施方案任一项的组合物,其中组分D具有通过沉降分析测定的0.7至2.5 μm 的中值粒度 d_{50} 。

[0214] 15. 根据前述实施方案任一项的组合物,其中组分D具有通过沉降分析测定的1.0至2.0 μm 的中值粒度 d_{50} 。

[0215] 16. 根据前述实施方案任一项的组合物,其中所用组分E是选自低聚磷酸酯、磷腈和次磷酸盐的至少一种阻燃剂。

[0216] 17. 根据实施方案16的组合物,其中组分E是具有下列结构的化合物:



[0218] 18. 根据前述实施方案任一项的组合物,其包含选自润滑剂和脱模剂、防滴落剂、成核剂、抗静电剂、导电添加剂、稳定剂、流动能力促进剂、增容剂、不同于组分B的其它抗冲改性剂、其它聚合物共混搭档、不同于组分D的填料和增强剂以及染料和颜料的至少一种添加剂作为组分F。

[0219] 19. 根据前述实施方案任一项的组合物,其包含水合硼酸锌 $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ 作为组分F。

[0220] 20. 根据前述实施方案任一项的组合物,其含有下列组分或由下列组分组成

[0221] 55-80重量%的组分A,

[0222] 1-8重量%的组分B,

[0223] 2.5-8重量%的组分C,

[0224] 5-15重量%的组分D,

[0225] 3-15重量%的组分E,

[0226] 0.1-10重量%的组分F。

[0227] 21. 根据前述实施方案任一项的组合物,其含有下列组分或由下列组分组成

[0228] 60-75重量%的组分A,

[0229] 1-6重量%的组分B,

- [0230] 3-6重量%的组分C，
- [0231] 6-13重量%的组分D，
- [0232] 5-13重量%的组分E，
- [0233] 0.3-6重量%的组分F。
- [0234] 22. 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仅由组分A)至F)组成。
- [0235] 23. 根据实施方案1至22任一项的组合物用于制备注射成型或热成型模制品的用途。
- [0236] 24. 由根据实施方案1至22任一项的组合物可获得的模制品。
- [0237] 25. 根据实施方案24的模制品，其具有根据ISO 527测得的至少4000 MPa的拉伸弹性模量、最多90 kW/m²的根据ISO 5660-1的热释放、根据ISO 5659-2最多300的Ds (4)和最多600的VOF4的烟气密度以及至少2小时的在菜籽油中的ESC试验中在2.4%边缘纤维伸长率下的直至断裂的时间。

实施例

[0238] 组分A-1

[0239] 基于双酚A并具有在CH₂Cl₂作为溶剂中在25°C和0.5 g/100 ml浓度下测得的 $\eta_{rel} = 1.325$ 的相对溶液粘度的支化聚碳酸酯，其已使用基于双酚A和THPE的总和计0.4重量%的THPE (1,1,1-三(对羟基)乙烷)支化。

[0240] 组分A-2

[0241] 基于双酚A并具有在CH₂Cl₂作为溶剂中在25°C和0.5 g/100 ml浓度下测得的 $\eta_{rel} = 1.32$ 的相对溶液粘度的线性聚碳酸酯。

[0242] 组分A-3

[0243] 基于双酚A并具有在CH₂Cl₂作为溶剂中在25°C和0.5 g/100 ml浓度下测得的 $\eta_{rel} = 1.29$ 的相对溶液粘度的线性聚碳酸酯。

[0244] 组分A-4

[0245] 基于双酚A并具有在CH₂Cl₂作为溶剂中在25°C和0.5 g/100 ml浓度下测得的 $\eta_{rel} = 1.28$ 的相对溶液粘度的线性聚碳酸酯。

[0246] 组分B-1

[0247] 抗冲改性剂，下列组分的接枝聚合物

[0248] B-1.1 11重量%的甲基丙烯酸甲酯接枝到

[0249] B-1.2 89重量%的硅酮-丙烯酸酯复合橡胶作为接枝基底上，其中硅酮-丙烯酸酯橡胶含有

[0250] B-1.2.1 92重量%的硅酮橡胶和

[0251] B-1.2.2 8重量%的聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶且

[0252] 其中这两种提及的橡胶组分B.2.1和B.2.2在复合橡胶中互相渗透，以使它们基本不可彼此分离。

[0253] 组分B-2

[0254] 抗冲改性剂，下列组分的接枝聚合物

[0255] B-2.1 17重量%的甲基丙烯酸甲酯接枝到

[0256] B-2.2 83重量%的硅酮-丙烯酸酯复合橡胶作为接枝基底上,其中硅酮-丙烯酸酯橡胶含有

[0257] B-2.2.1 11重量%的硅酮橡胶和

[0258] B-2.2.2 89重量%的聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶且

[0259] 其中这两种提及的橡胶组分B.2.1和B.2.2在复合橡胶中互相穿透,以使它们基本不可彼此分离。

[0260] 组分B-3

[0261] 抗冲改性剂,具有核壳结构的ABS 接枝聚合物,通过基于ABS聚合物计43重量%的由27重量%丙烯腈和73重量%苯乙烯组成的混合物在基于ABS聚合物计57重量%的微粒状交联聚丁二烯橡胶(中值粒径 $d_{50} = 0.35 \mu\text{m}$)存在下的乳液聚合制备。

[0262] 组分B-4

[0263] 抗冲改性剂,具有核壳结构的MBS 接枝聚合物,通过24重量%甲基丙烯酸甲酯在基于MBS聚合物计76重量%的由88重量%丁二烯和12重量%苯乙烯组成的微粒状交联共聚物存在下的乳液聚合制备。

[0264] 组分B-5

[0265] 抗冲改性剂,具有核壳结构的MB 接枝聚合物,通过25重量%的甲基丙烯酸甲酯在基于MB聚合物计75重量%的微粒状交联聚丁二烯橡胶存在下的乳液聚合制备。

[0266] 组分B-6

[0267] 抗冲改性剂,具有核壳结构的接枝聚合物,通过40重量%的甲基丙烯酸甲酯在基于接枝聚合物计60重量%的微粒状交联聚丙烯酸正丁酯橡胶(中值粒径 $d_{50} = 0.50 \mu\text{m}$)存在下的乳液聚合制备。

[0268] 组分C

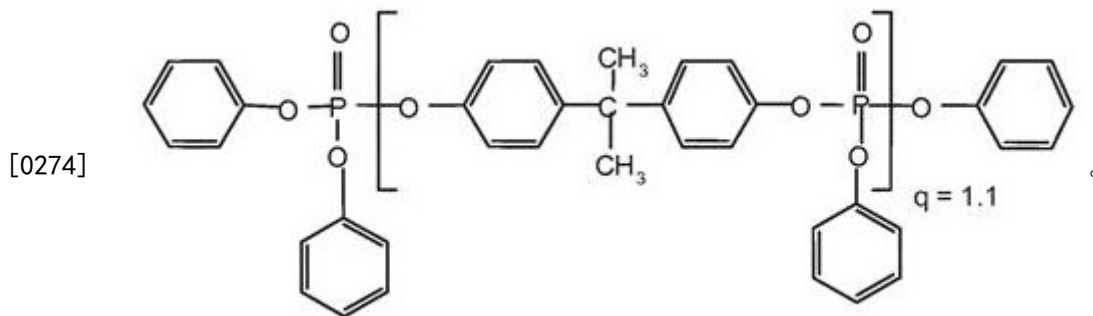
[0269] 六方氮化硼;(BN、CAS号10043-11-5),其具有中值粒度 $D_{50} = 16 \mu\text{m}$ 、纯度 > 97 重量%、碳含量 < 0.1 重量%和BET表面积 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

[0270] 组分D

[0271] 滑石,来自Imerys公司的Jetfine 3CA,具有32重量%的 MgO 含量、61重量%的 SiO_2 含量和0.3重量%的 Al_2O_3 含量,中值粒度 $d_{50} = 1.0 \mu\text{m}$ 。

[0272] 组分E-1

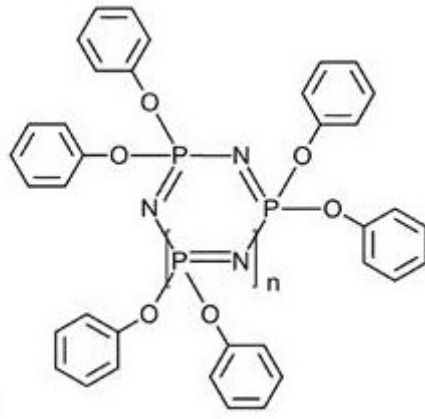
[0273] 具有8.9重量%的磷含量的基于双酚A的低聚磷酸酯



[0275] 组分E-2

[0276] 式(a)的苯氧基磷腈,其中70重量% $n = 1$ 且30重量% $n = 2-10$ 。

[0277]

[0278] 组分E-3

[0279] Phoslite MB 9545, 由45重量%次磷酸钙和55重量%基于双酚A的芳族聚碳酸酯组成的母料(制造商: Italmatch Chemicals)。

[0280] 组分F-1

[0281] 水合硼酸锌 ($Zn_2B_6O_{11} \cdot 3.5 H_2O$, CAS号138265-88-0)。

[0282] 组分F-2

[0283] Teflon PTFE CFP 6000 X, 聚四氟乙烯粉末(制造商: Chemours)。

[0284] 组分F-3

[0285] 季戊四醇四硬脂酸酯作为润滑剂/脱模剂。

[0286] 组分F-4

[0287] 热稳定剂, Irganox™ B900 (80% Irgafos® 168 (亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯)和20% Irganox™ 1076 (2,6-二-叔丁基-4-(十八烷氧基羰基乙基)酚)的混合物)(制造商: BASF AG)。

[0288] 模塑料的制备和测试

[0289] 在双螺杆挤出机(ZSK-25)(Werner und Pfleiderer公司)中, 表1中所列的原料在260℃的机器温度下在225转/分钟的转数和20 kg/h的吞吐量下配混和造粒。

[0290] 完成的粒料在注射成型机中加工以产生相应的试样(物料温度240℃、模具温度80℃、流动前沿速度240 mm/s)。

[0291] 根据ISO 180/1U(1982版本, 抗悬臂梁冲击韧性)、ISO 527(1996版本, 拉伸弹性模量)、ISO 306(2013版本, 维卡软化温度, 方法B, 使用载荷50 N和120 K/h的加热速率)、ISO 11443(2014版本, 熔体粘度)和ISO 1133(2012版本, 在260℃/5 kg下的熔体体积流动速率/熔体体积流动速率(MVR))进行表征。用于制成的组合物的耐化学性的量度是根据DIN EN ISO 22088(2006版本)的环境应力开裂(ESC)试验, 其如下进行: 用菜籽油作为试验介质, 暴露于2.4%边缘纤维伸长率; 即, 确定和示出试样(尺寸80 x 10 x 4 mm的试验棒)的直至断裂的时间。

[0292] 根据ISO 5660-1:2015(锥形量热仪)在厚度3 mm的试样上在照射强度50 kW/m²下测试热释放; 在此测定 MARHE(= 最大平均放热率)值。对于根据欧洲轨道车辆标准EN45545-2:2013的要求规定R1/R6的危险等级2 (HL2)的分级, 必须不超过90 kW/m²的MARHE值。

[0293] 根据ISO 5659-2:2006在厚度3 mm的试样上在没有点火火焰的情况下在照射强度50 kW/m²下测量烟气逸出,以测定Ds(4)和VOF 4。对于根据欧洲轨道车辆标准EN45545-2:2013的要求规定R1/R6的危险等级2 (HL2)的分级,必须不超过300的D(s)4值和600 min的VOF 4值。

[0294] 从表1中显而易见,实施例3-7、9-11、14-21和24-35的组合物实现本发明的目的,即高弹性模量(至少4000 MPa)和良好耐化学性(在2.4%边缘纤维伸长率下至少2小时的使用菜籽油的直至断裂的时间)的组合,同时根据ISO 5660-1:2015的低热释放(MARHE最大值90 kW/m²)和根据ISO 5659-2:2006的低烟气密度(Ds(4)最大值300和VOF4最大值600 min)。

[0295] 实施例1-5的组合物的性质表明必须包含至少2.5重量%的氮化硼。

[0296] 实施例5-8表明,除支化聚碳酸酯外,也可以使用基于双酚A的线性聚碳酸酯,当其具有在CH₂Cl₂作为溶剂中在25°C和0.5 g/100 ml浓度下测得的高于 $\eta_{rel} = 1.28$ 的相对溶液粘度时。

[0297] 实施例9-13表明,必须使用至少1.0重量%的抗冲改性剂,其中抗冲改性剂的化学性质可变(实施例14-18)。

[0298] 实施例19-23的组合物的性质表明必须使用至少4重量%的滑石。水合硼酸锌的使用是任选的(实施例24-27)。

[0299] 实施例28-35表明含磷阻燃剂的含量和化学性质都可变。

[0300]

表 1: 模塑料的组成和性质

原料(重量%)	1 (Vgl.)	2 (Vgl.)	3	4	5	6	7	8 (Vgl.)
A-1	71	70	69	68	67			
A-2						67		
A-3							67	
A-4								67
B-1	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
C	1	2	3	4	5	5	5	5
D	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
E-1	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
F-1	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
F-2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
F-3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
F-4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
试验	条件	标准	单位					
抗悬臂梁冲击韧性	23℃	ISO 180/1U	kJ/m ²	140	109	84	71	78
拉伸模量	1mm/min	ISO 527-1, -2	MPa	3755	3984	4150	4281	4436
维卡软化温度	50N; 120℃/h	ISO 306	℃	112	111	111	110	109
粘度函数								
熔体粘度 [100 s-1]	260℃	ISO 11443	Pas	1180	1176	1125	1116	1017
熔体粘度 [1000 s-1]	260℃	ISO 11443	Pas	421	415	392	393	395
熔体粘度 [1500 s-1]	260℃	ISO 11443	Pas	325	319	304	305	306
熔体体积流动速率(MVR)	260℃; 5 kg	ISO 1133	cm ³ /(10min)	7.5	7.6	7.6	7.8	7.9
在菜籽油中的 ESC								
直至断裂的时间	2.4%边缘纤维伸长率	ISO 4599	h	21	20	16	15	23
热释放(3mm) MARHE	50 kW/m ²	ISO 5660-1	kW/m ²	83	71	64	70	59
烟气密度(3mm)	50 kW/m ² 无点火火焰	ISO 5659-2		212	239	203	169	167
Ds(4)			min	432	404	322	301	324
VOF4								

[0302]

原料(重量%)				19	20	21	22 (Vgl.)	23 (Vgl.)	24	25	26	27
A-1				64	68.5	70	73	76.5	67.8	68.8	69.8	70.8
B-1				4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
C				5	5	5	5	5	5	5	5	5
D				12.5	8	6.5	3.5	0	9.5	9.5	9.5	9.5
E-1				9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
F-1				3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3	2	1	0
F-2				0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
F-3				0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
F-4				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
试验	条件	标准	单位									
抗悬臂梁冲击韧性	23℃	ISO 180/1U	kJ/m ²	67	73	106	128	144	59	62	64	64
拉伸模量	1mm/min	ISO 527-1, -2	MPa	4729	4582	4037	3627	3302	4463	4429	4311	4320
维卡软化温度	50N; 120℃/h	ISO 306	℃	109	109	111	111	113	111	111	112	112
粘度函数												
熔体粘度 [100 s-1]	260℃	ISO 11443	Pas	1093	1097	1088	1088	982	1077	1078	1098	1159
熔体粘度 [1000 s-1]	260℃	ISO 11443	Pas	397	391	404	404	382	385	382	391	402
熔体粘度 [1500 s-1]	260℃	ISO 11443	Pas	306	303	317	317	300	295	291	301	311
熔体体积流动速率(MVR)	260℃; 5 kg	ISO 1133	cm ³ /(10min)	7.2	7.3	9.3	9.9	10.4	7.4	7.4	7.2	7.6
在菜籽油中的 ESC												
直至断裂的时间	2.4%边缘纤维伸长率	ISO 4599	h	23	23	41	23	7	26	31	39	23
热释放(3mm)	50 kW/m ²	ISO 5660-1	kW/m ²	53	54	54	76	81	31	36	37	35
MARHE												
烟气密度(3mm)	50 kW/m ² 无点火火焰	ISO 5659-2		224	254	249	287	361	217	168	228	190
Ds(4)				364	408	432	482	578	355	318	412	376
VOF4			min									

