

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101336273 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200680052015. 6

(22) 申请日 2006. 11. 27

(30) 优先权数据

102005058836. 0 2005. 12. 09 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 07. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/011335 2006. 11. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02007/065577 DE 2007. 06. 14

(73) 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 T·埃克尔 A·塞德尔 D·威特曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 温宏艳 韦欣华

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3649712 , 1972. 03. 14, 说明书第 4 栏第 74 行 - 第 5 栏第 48 行 .

CN 1305512 A, 2001. 07. 25, 说明书第 2 页第 1 行 - 第 10 栏第 21 行 .

W0 2005/000962 A2, 2005. 01. 06, 说明书第 1 页第 1 行 - 第 19 页最后 1 行 .

US 4663389 , 1987. 05. 05, 说明书第 1 栏第 22-32 行、第 1 栏第 48 行 - 第 2 栏第 8 行、第 2 栏第 49 行 - 第 3 栏第 53 行、第 4 栏第 53-63 行 .

审查员 时钢印

权利要求书 2 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

聚碳酸酯模塑物料

(57) 摘要

本发明涉及在熔体流动性能与延展性之间具有改进的平衡并且特征在于好的水解抗性和加工稳定性的耐冲击韧性改性的聚碳酸酯组合物, 所述聚碳酸酯组合物包含第一接枝聚合物 B、第二接枝聚合物 C 和任选的 (共) 聚合物的混合物, 其中接枝聚合物 B 中的游离 (共) 聚合物的平均分子量比接枝聚合物 C 中的游离 (共) 聚合物和 (共) 聚合物 D 的混合物的平均分子量低至少 32, 000g/mol。

1. 组合物,其组成如下:

A) 25-85 重量份的芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯,

B) 1-60 重量份的第一橡胶改性的接枝聚合物,其为以下 B. 1) 于 B. 2) 上的接枝聚合物:

B. 1) 基于组分 B, 5-95 重量%的以下物质的混合物:

B. 1. 1) 基于 B. 1, 65-85 重量%的至少一种选自乙烯基芳族化合物、环取代的乙烯基芳族化合物和甲基丙烯酸 C₁-C₈ 烷基酯的单体, 和

B. 1. 2) 基于 B. 1, 15-35 重量%的至少一种选自乙烯基氰类化合物和不饱和羧酸衍生物的单体,

B. 2) 95-5 重量%的至少一种具有 < 0 °C 的玻璃化转变温度的接枝基底, 该接枝基底 B. 2) 具有 0.05-10 μm 的中值颗粒尺寸即 d₅₀ 值,

C) 1-60 重量份的第二橡胶改性的接枝聚合物,其为以下 C. 1) 于 C. 2) 上的接枝聚合物:

C. 1) 基于组分 C, 5-95 重量%的以下物质的混合物:

C. 1. 1) 基于 C. 1, 65-85 重量%的至少一种选自乙烯基芳族化合物、环取代的乙烯基芳族化合物和甲基丙烯酸 C₁-C₈ 烷基酯的单体, 和

C. 1. 2) 基于 C. 1, 15-35 重量%的至少一种选自乙烯基氰类化合物和不饱和羧酸衍生物的单体,

C. 2) 95-5 重量%的至少一种具有 < 0 °C 的玻璃化转变温度的接枝基底, 该接枝基底 C. 2) 具有 0.05-10 μm 的中值颗粒尺寸即 d₅₀ 值,

D) 0-40 重量份的由下列组分构成的共聚物:

D. 1 基于共聚物 D) 计为 50-99 重量%的至少一种选自以下的单体: 乙烯基芳族化合物、环取代的乙烯基芳族化合物和 (甲基) 丙烯酸 C₁-C₈ 烷基酯, 和

D. 2 基于共聚物 D) 计为 1-50 重量%的至少一种选自以下的单体: 乙烯基氰类化合物和 (甲基) 丙烯酸 C₁-C₈ 烷基酯,

E) 0-30 重量份的阻燃剂, 和

F) 任选的其它聚合物添加剂, 其选自阻燃协同剂、防滴剂、润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、填料和增强物质以及染料和颜料,

其中与接枝聚合物 C 中的游离共聚物和如果存在的共聚物 D 相比, 接枝聚合物 B 中的游离共聚物的重均分子量比该混合物的重均分子量低至少 32,000g/mol。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中接枝聚合物 B 在接枝聚合物和共聚物的总和 B+C+D 中的含量为 15-85 重量%。

3. 根据权利要求 1-2 其中一项的组合物, 其中与接枝聚合物 C 中的游离共聚物和共聚物 D 的混合物的重均分子量相比, 接枝聚合物 B 中的游离共聚物的重均分子量低至少 40,000g/mol。

4. 根据权利要求 1 的组合物, 其中橡胶改性的接枝聚合物 B 包含游离的, 即没有化学连接在橡胶上的重均分子量为 60,000-99,000g/mol 的共聚物。

5. 根据权利要求 1 的组合物, 其中所述接枝聚合物 B) 和 C) 不含在湿热条件下使聚碳酸酯催化分解的组分或与工艺相关的杂质。

6. 根据权利要求 1-2 其中一项的组合物,其中共聚物 D 具有 50,000-200,000g/mol 的平均分子量 M_w 。

7. 根据权利要求 1-2 其中一项的组合物,其中选自 B) 和 C) 的至少一种接枝聚合物以及组分 D 或部分数量的组分 D 以预混配物的形式使用。

8. 根据权利要求 7 的组合物,其中使用根据组分 C 的以乳液聚合方法制备的接枝聚合物和根据组分 D 的共聚物的预混配物。

9. 根据权利要求 8 的组合物,其中所述预混配物通过伴随着施加真空在 200-260°C 的温度下将两种组分 C 和 D 以熔体混合而制备。

10. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述组分 B 是以本体、溶液或本体-悬浮聚合方法制备的接枝聚合物。

11. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述接枝聚合物 B 以本体、溶液或本体-悬浮聚合方法制备并且组分 C 是以乳液聚合方法制备的接枝聚合物,并且在组分 C 的制备中在接枝步骤中不加入乳化剂,或者将选自以下的这类化合物用作乳化剂:烷基-、芳基-或烷基芳基磺酸和这些化合物的盐,烷基-、芳基-或烷基芳基硫酸盐,烷基-、芳基-或烷基芳基磷酸和这些化合物的盐,或者几种上述化合物的混合物。

12. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述组分 B 和 C 是以本体、溶液或本体-悬浮聚合方法制备的接枝聚合物。

13. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述不饱和羧酸衍生物为丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯或甲基丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯。

14. 根据权利要求 1-13 的组合物用于制造成型体的用途。

15. 包含根据权利要求 1-13 其中一项的组合物成型体。

16. 根据权利要求 15 的成型体,其特征在于所述成型体为汽车、火车、飞机或水运工具的部件。

聚碳酸酯模塑物料

[0001] 本发明涉及具有优异的低温延展性、显著在于改进的加工行为的冲击韧性改性的聚碳酸酯组合物,改进的加工行为特征在于在注塑期间相对高的熔体流动性。本发明此外特别涉及具有上述性能 - 具有在高温下好的加工稳定性、在湿热条件下好的老化稳定性和好的应力裂纹抗性的那些聚碳酸酯组合物。本发明还进一步涉及具有高的延展性、特点在于改进的加工行为的阻燃聚碳酸酯组合物,改进的加工行为特征在于在注塑期间相对高的熔体流动性。

[0002] 冲击韧性改性的聚碳酸酯组合物例如与 ABS(丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯)的那些共混物以它们在室温和低温下的高延展性以及好的加工行为而著称。然而,为了实现所需的应用,特别是复杂构件几何形状,通常希望进一步改进加工行为。然而,得到所希望的改进的现有技术的常规手段通常造成在介质例如溶剂、油、脂肪等的影响下韧度和 / 或对应力裂纹抗性劣化。这是关键的,因为通常对 PC/ABS 组件例如汽车结构中的安全部件提出了在一些情况下直至低温的延展性的高质量要求。在其中以及使用 PC/ABS 共混物的其他应用领域,例如在电子设备的外壳情形中,材料还通常与各种介质(例如脂肪、油、溶剂、护肤霜等)接触,并且应该尽可能长久地承受未被这些介质影响所损坏,即使在机械应力下。

[0003] PC/ABS 组合物的另一个要求是改进的加工稳定性以及水解稳定性,即在湿热气候中的长期稳定性。为了确保可以在宽的加工范围内实现高程度的机械性能并且尽可能少的经历变化,包括在热或湿热条件下在储存之后,这是必需的。

[0004] WO 01/25334 披露了基于以本体聚合方法制备的 ABS 的 PC/ABS 组合物可以具有好的加工稳定性以及低温韧度和熔体流动性的改进的平衡。EP0900827 教导了基于以乳液聚合方法制备的 ABS 的 PC/ABS 组合物原则上也可以具有好的加工稳定性,如果以乳液方法制备的该冲击韧性改性剂基本不含碱性组分并且基于特定的乳化剂例如烷基磺酸盐制备的话。WO91/18052A1 披露了高热稳定性的 PC/ABS 组合物,其特征在于接枝聚合物具有少于 1,500ppm,优选少于 800ppm 的钠离子和钾离子含量,并且包含一定数量的抗氧化剂。WO99/11713A1 披露了具有改进的耐湿性并且同时高程度的机械性能的阻燃 PC/ABS 组合物,其特征在于接枝聚合物具有少于 1ppm 的碱金属含量。特别地,接枝聚合物的钠离子和钾离子含量将少于 1ppm。

[0005] 另外,包含通过不同聚合方法制备的各种 ABS 接枝聚合物的混合物的这些 PC/ABS 组合物原则上也是已知的。

[0006] US-A 4,624,986 和 US-A 4,526,926 披露了具有低光泽的聚碳酸酯接枝共聚物组合物,其中作为接枝共聚物描述了通过本体聚合方法制备的接枝共聚物或者通过乳液聚合方法制备的接枝共聚物及其混合物。在这里没有限制在使用的 ABS 中 SAN 的分子量。

[0007] US-A 4,677,162 披露了包含芳族聚碳酸酯、丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯接枝共聚物 (ABS) 和冲击韧性改性剂的热塑性组合物。该 ABS 接枝聚合物通过本体聚合方法制备并且具有 1-18 重量%的聚丁二烯含量和大于 0.75 μm 的平均橡胶颗粒尺寸。披露了优选通过乳液方法制备的基于弹性体的接枝共聚物作为冲击韧性改性剂,该共聚物的弹性体含量为 15-98 重量%并且其的平均橡胶颗粒尺寸为小于 0.75 μm 。没有论述含于 ABS 中的 SAN 的

分子量的影响。

[0008] EP-A 0312929 披露了包含至少两种接枝共聚物的混合物的 PC/ABS 组合物,一种接枝共聚物通过乳液方法制备并且基于总量以总的弹性体含量过量存在,并且另一种接枝共聚物通过另一种方法(例如本体或本体-悬浮聚合)制备。

[0009] WO 94/24210 披露了包含芳族聚碳酸酯、至少两种接枝共聚物的混合物、含有环氧基团的共聚物和任选的芳族共聚物的热塑性组合物,一种接枝共聚物通过本体聚合方法制备并且另一种接枝共聚物通过乳液聚合方法制备。

[0010] EP-A 0456030 披露了包含聚碳酸酯和接枝聚合物组分的 PC/ABS 组合物,该接枝聚合物组分由本体接枝聚合物和乳液接枝聚合物的混合物组成,在接枝聚合物组分中乳液接枝聚合物的含量为 10-50 重量%。

[0011] EP 0372336A2 披露了在低温下具有高韧度的 PC/ABS 组合物,其特征在于所述接枝聚合物和/或共聚物至少部分被其中接枝基础(Pfropfaufilage)和/或共聚物包含至少 86 重量%的乙烯基芳族化合物的接枝聚合物和/或共聚物代替。没有描述关于各种接枝聚合物和共聚物中的 SAN 分子量。

[0012] WO 99/65991 A1 披露了具有改进的电镀行为的冲击韧性改性的聚碳酸酯组合物,其包含两种接枝共聚物的混合物,一种接枝聚合物包含具有 50,000-150,000g/mol 的平均分子量的游离 SAN 共聚物。实施例披露了包含这样的接枝聚合物混合物的组合物:含于特定的接枝聚合物中的游离 SAN 共聚物的平均分子量相差至多 30,000g/mol。

[0013] 本发明所基于的目的是提供用于制造复杂成型件的 PC/ABS 模塑物料,该组合物具有在即使低温下的韧度和熔体流动性之间的改进的平衡,并且此外具有在湿热气候影响下好的抗老化性、好的加工稳定性和好的化学物质抗性。另外,本发明的目的是提供高韧度和改进的熔体流动性的阻燃模塑物料。

[0014] 已经惊奇地发现通过这样的冲击韧性改性的聚碳酸酯组合物实现了上述目的,该组合物包含至少两种接枝聚合物类型的混合物-每一种包含游离的(即没有化学连接在橡胶上的)(共)聚合物,和任选的另外加入的(共)聚合物,与第二接枝聚合物中的游离(共)聚合物的重均分子量相比,或者在加入另外的(共)聚合物的情形中与第二接枝聚合物中的游离(共)聚合物和加入的(共)聚合物的混合物的重均分子量相比,第一接枝聚合物中游离(共)聚合物的重均分子量低至少 32,000g/mol,优选至少 40,000g/mol,并且特别低至少 60,000g/mol。

[0015] 因此,本发明的主题是这样的组合物,其包含:

[0016] A) 芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,

[0017] B) 第一接枝聚合物,

[0018] C) 第二接枝聚合物,

[0019] D) 任选的(共)聚合物,和

[0020] E) 任选的阻燃剂,

[0021] 其中与接枝聚合物 C 中的游离(共)聚合物和(共)聚合物 D 的混合物的重均分子量相比,接枝聚合物 B 中的游离(共)聚合物的重均分子量低至少 32,000g/mol,优选至少 40,000g/mol,特别低至少 60,000g/mol。

[0022] 在一个优选实施方案中,接枝聚合物 B 在接枝聚合物和(共)聚合物的总和 B+C+D

中的含量为 15-85 重量%，特别为 20-80 重量%，特别优选为 25-75 重量%。

[0023] 根据本发明的组合物优选是其中组分 B，并且在特别优选的实施方案中为接枝聚合物 B 和 C 两者通过本体、溶液或本体 - 悬浮聚合方法制备的那些。

[0024] 优选地，根据本发明的组合物包含：

[0025] A) 25-85 重量份，优选 35-80 重量份，特别优选 40-75 重量份的芳族聚碳酸酯和 / 或聚酯碳酸酯，和

[0026] B) 1-60 重量份，优选 2-50，特别优选 3-40 重量份的第一橡胶改性的接枝聚合物，其优选包含游离的，即不化学连接在橡胶上的具有 60,000-99,000，优选 70,000-98,000g/mol，特别优选 70,000-90,000g/mol 的重均分子量，

[0027] C) 1-60 重量份，优选 2-50 重量份，特别优选 3-40 重量份的第二橡胶改性的接枝聚合物，

[0028] D) 0-40 重量份，优选 0-30 重量份，特别优选 3-20 重量份的（共）聚合物，以及

[0029] E) 0-30 重量份，优选 1-25 重量份，特别优选 2-20 重量份的阻燃剂，

[0030] 其中与接枝聚合物 C 中的游离（共）聚合物和（共）聚合物 D 的混合物的重均分子量相比，接枝聚合物 B 中的游离（共）聚合物的重均分子量低至少 32,000g/mol，优选至少 40,000g/mol，特别低至少 60,000g/mol，并且组分 A+B+C+D+E 的重量份总和被标准化为 100。

[0031] 以本体、溶液或本体 - 悬浮聚合方法制备的两种接枝聚合物的混合物，或以本体、溶液或本体 - 悬浮聚合方法制备的一种接枝聚合物和以乳液方法制备的一种接枝聚合物的混合物，或者以乳液方法制备的两种接枝聚合物的混合物，被用作接枝聚合物 B) 和 C)，其中接枝聚合物 B) 和 C) 优选不含特别在湿热条件下使聚碳酸酯催化分解的组分或与工艺相关的杂质。

[0032] 在一个特别优选的实施方案中，组分 B 或 C 的至少一种，优选组分 B 是以本体、溶液或本体 - 悬浮聚合方法制备的接枝聚合物。其中接枝聚合物 B 和 C 两者均以本体、溶液或本体 - 悬浮聚合方法制备的那些本发明组合物是特别优选的。

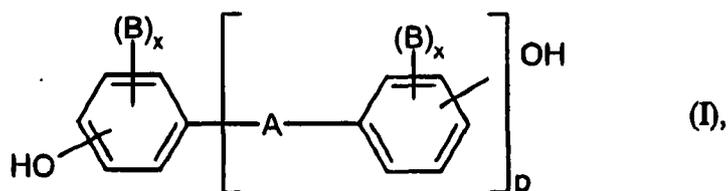
[0033] 组分 A

[0034] 根据本发明合适的根据组分 A 的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯从文献中获知或者可以通过从文献中获知的方法制备（对于芳族聚碳酸酯的制备，参见例如 Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 和 DE-AS 1495626、DE-A2232877、DE-A 2703376、DE-A 2714544、DE-A 3000610 和 DE-A3832396；对于芳族聚酯碳酸酯的制备，参见例如 DE-A 3077934）。

[0035] 芳族聚碳酸酯的制备例如通过以下方式进行：任选地使用链终止剂例如单酚和任选地使用三官能或多于三官能的支化剂例如三酚或四酚通过相界面方法使二酚与碳酰卤（**Kohlensäurehalogenide**）（优选光气）和 / 或与芳族二羧酰卤（**Dicarbonsäuredihalogenide**）（优选苯二羧酸二卤化物（**Benzoldicarbonsäuredihalogenide**））反应。也可以通过熔融聚合方法通过二酚与例如碳酸二苯酯反应而制备。

[0036] 用于制备芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选为式 (I) 的那些：

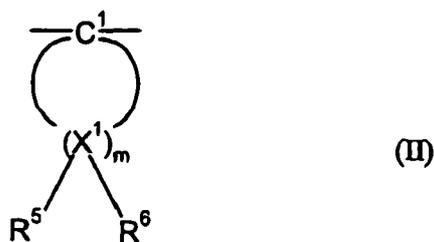
[0037]



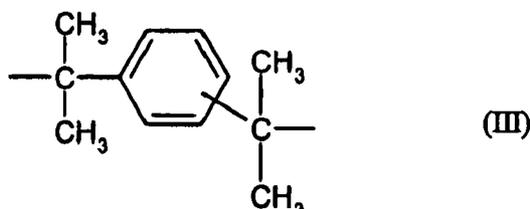
[0038] 其中

[0039] A 是单键、C₁-C₅ 亚烷基、C₂-C₅ 烷叉基、C₅-C₆ 环烷叉基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆-C₁₂ 亚芳基,其上可以稠合另外的任选含杂原子的芳环,或者式 (II) 或 (III) 的基团

[0040]



[0041]



[0042] B 在每一情形中为 C₁-C₁₂ 烷基,优选甲基,卤素,优选氯和 / 或溴,

[0043] x 在每一情形中彼此独立地为 0、1 或 2,

[0044] p 为 1 或 0,和

[0045] R⁵ 和 R⁶ 对于每一 X¹ 而言可以独立地选择并且彼此独立地表示氢或 C₁-C₆ 烷基,优选氢、甲基或乙基,

[0046] X¹ 表示碳,以及

[0047] m 表示 4-7 的整数,优选 4 或 5,条件是在至少一个原子 X¹ 上,R⁵ 和 R⁶ 同时为烷基。

[0048] 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基二酚、双(羟基苯基)-C₁-C₅ 链烷烃、双(羟基苯基)-C₅-C₆ 环烷烃、双(羟基苯基)醚、双(羟基苯基)亚砜、双(羟基苯基)酮、双(羟基苯基)砜和 α, α - 双(羟基苯基)异丙苯,和它们的溴化和 / 或氯化衍生物。

[0049] 特别优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、双酚 A、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基二苯基硫化物、4,4'-二羟基二苯砜以及它们的二-和四溴化或氯化的衍生物,例如 2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷或 2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷。特别优选 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)。

[0050] 二酚可以单独或者作为任何所希望的混合物使用。二酚从文献中获知或者可以通过从文献中获知的方法获得。

[0051] 适合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 2,4,6-三溴苯酚以及长链烷基酚,例如根据 DE-A2842005 的 4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)]苯酚、4-(1,3-四甲基丁基)苯酚,或者在烷基取代基中具有总共 8-20 个碳原子的

单烷基酚或二烷基酚,例如 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)苯酚以及 4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。基于使用的特定二酚的摩尔数总和,将使用的链终止剂的数量通常为 0.5mol% -10mol%。

[0052] 热塑性芳族聚碳酸酯具有 10,000-200,000g/mol,优选 15,000-80,000g/mol,特别优选 24,000-32,000g/mol 的平均重均分子量 (M_w ,例如通过离心分离或光散射测量而测量)。

[0053] 热塑性芳族聚碳酸酯可以已知的方式,并且特别地优选通过引入基于使用的二酚总和为 0.05-2.0mol% 的三官能或多于三官能的化合物,例如具有三个或多个酚类基团的那些而支化。

[0054] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯是合适的。为制备根据本发明的根据组分 A 的共聚碳酸酯,还可以使用基于所用二酚总量的 1-25 重量%,优选 2.5-25 重量%的羟基芳氧基端基的聚二有机硅氧烷。这些是已知的 (US3419634) 并且可以通过从文献中获知的方法制备。含有聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备描述于 DE-A 3334782 中。

[0055] 除了双酚 A 均聚碳酸酯之外,优选的聚碳酸酯是双酚 A 与基于二酚摩尔数总和的至多 15mol% 的不同于优选或特别优选而提及的二酚的二酚,特别是 2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷的共聚碳酸酯。

[0056] 用于制备芳族聚碳酸酯的芳族二羧酰卤优选是间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯醚-4,4'-二羧酸和萘-2,6-二羧酸的二酸二氯化物。

[0057] 特别优选比例为 1 : 20-20 : 1 的间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酸二氯化物的混合物。

[0058] 在聚酯碳酸酯的制备中,另外将碳酰卤(优选光气)一并用作双官能酸衍生物。

[0059] 除了已经提及的单酚之外,用于制备芳族聚碳酸酯的可能的链终止剂还有其他的氯碳酸酯以及可任选地被 C_1 - C_{22} 烷基或被卤原子取代的芳族单羧酸的酰氯,以及脂族 C_2 - C_{22} 单羧酰氯。

[0060] 在酚类链终止剂的情形中基于二酚的摩尔数而在单羧酸氯化物链终止剂的情形中基于二羧酰氯的摩尔数,在每一情形中链终止剂的数量均为 0.1-10mol%。

[0061] 芳族聚碳酸酯也可以含有引入的芳族羟基羧酸。

[0062] 芳族聚碳酸酯可以是线型的或者以已知的方式支化(在本上下文中参见 DE-A 2940024 和 DE-A 3007934)。

[0063] 可以使用的支化剂例如为数量为 0.01-1.0mol% (基于使用的二羧酰氯)的三官能或多于三官能的羧酰氯,例如苯均三酰氯、氰尿酸酰氯、3,3',4,4'-苯甲酮四羧酰氯、1,4,5,8-萘四羧酰氯或苯均四酰氯,或者基于使用的二酚数量为 0.01-1.0mol% 的三官能或多于三官能的酚,例如间苯三酚、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-双[4,4-双(4-羟基苯基)环己基]丙烷、2,4-双(4-羟基苯基异丙基)苯酚、四(4-羟基苯基)甲烷、2,6-双(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)甲烷和 1,4-双[4,4'-(二羟基三苯基)甲基]苯。可以将酚类支化剂与二酚一起预先置入,可以将酰氯支化剂与酸二氯化物一起引入。

[0064] 该热塑性芳族聚酯碳酸酯中碳酸酯结构单元的含量可以任意变化。优选地,基于酯基和碳酸酯基团的总和,碳酸酯基团的含量为至多 100mol%,特别为至多 80mol%,特别优选至多 50mol%。芳族聚酯碳酸酯的酯和碳酸酯份额可以以嵌段形式或者以无规分布存在于缩聚物中。

[0065] 芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的相对溶液粘度 (η_{rel}) 为 1.18-1.4, 优选 1.20-1.32(在 25°C 下在 100ml 二氯甲烷溶液中在 0.5g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯的溶液上测量)。

[0066] 该热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以单独或者以任意的混合物使用。

[0067] 组分 B

[0068] 组分 B 涉及以下 B. 1) 于 B. 2) 上的接枝聚合物:

[0069] B. 1) 基于组分 B, 5-95 重量%, 优选 30-90 重量%的以下物质的混合物:

[0070] B. 1. 1) 基于 B. 1, 65-85 重量%, 优选 70-80 重量%的至少一种选自以下的单体: 乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯)、环取代的乙烯基芳族化合物(例如对-甲基苯乙烯、对-氯苯乙烯)和甲基丙烯酸(C_1-C_8)烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯), 和

[0071] B. 1. 2) 基于 B. 1, 15-35 重量%, 优选 20-30 重量%的至少一种选自以下的单体: 乙烯基羧类化合物(例如不饱和腈如丙烯腈和甲基丙烯腈)、(甲基)丙烯酸(C_1-C_8)烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和不饱和羧酸衍生物(例如酞和酰亚胺)(例如马来酸酞和 N-苯基马来酰亚胺),

[0072] B. 2) 95-5 重量%, 优选 70-10 重量%的至少一种具有 $< 0^\circ\text{C}$, 优选 $< -20^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度的接枝基底 (Pfropfgrundlage), 该接枝基底 B. 2) 通常具有 0.05-10 μm , 优选 0.1-5 μm , 特别优选 0.15-1.5 μm 的中值颗粒尺寸 (d_{50} 值)。

[0073] 中值颗粒尺寸 d_{50} 是在该值之上和之下均存在 50 重量%的颗粒的直径。其可以借助于超离心分离测量来确定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. 和 Z. Polymere 250(1972), 782-1796)。

[0074] 优选的单体 B. 1. 1 选自单体苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的至少一种, 并且优选的单体 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。

[0075] 特别优选的单体是 B. 1. 1 苯乙烯和 B. 1. 2 丙烯腈。

[0076] 适用于接枝聚合物 B 的接枝基底 B. 2 例如为二烯烃橡胶、二烯烃 / 乙烯基嵌段共聚物橡胶、EP(D)M 橡胶 - 即是说基于乙烯 / 丙烯和任选的二烯烃的那些, 和丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、氯丁二烯橡胶和乙烯 / 乙酸乙烯酯橡胶, 以及这些橡胶的混合物, 或者其中硅酮和丙烯酸酯组分彼此化学连接(例如通过接枝)的硅 / 丙烯酸酯复合橡胶。

[0077] 优选的接枝基底 B. 2 是二烯烃橡胶(例如基于丁二烯或异戊二烯)、二烯烃 / 乙烯基嵌段共聚物橡胶(例如基于丁二烯和苯乙烯嵌段)、二烯烃橡胶与另外可共聚的单体(例如根据 B. 1. 1 和 B. 1. 2) 的共聚物, 和上述橡胶类型的混合物。特别优选纯的聚丁二烯橡胶和苯乙烯 / 丁二烯嵌段共聚物橡胶。

[0078] 该接枝聚合物的凝胶含量为至少 15 重量%, 优选至少 20 重量%(在丙酮中测量)。该接枝聚合物的凝胶含量在 25°C 下在合适的溶剂中测量 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I 和 II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

[0079] 特别优选的聚合物 B 是例如通过自由基聚合制备的 ABS 聚合物（乳液、本体和悬浮 ABS），例如描述于如 DE-A 2035390（= US-PS 3644574）或 DE-A 2248242（= GB-PS 1409275）和 Ullmanns, **Enzyklopädie** der Technischen Chemie, 19 卷（1980），280 页起。

[0080] 接枝聚合物 B 包括游离的，即没有与橡胶基底化学连接的 B. 1. 1 和 B. 1. 2 的共聚物，其特点在于其可以溶于合适的溶剂（例如丙酮）中。

[0081] 组分 B 优选包含 B. 1. 1 和 B. 1. 2 的游离共聚物，通过凝胶渗透色谱测量，该共聚物具有 60,000-99,000g/mol，优选 70,000-98,000g/mol，特别优选 70,000-90,000g/mol 的重均分子量 (Mw)。

[0082] 组分 B 优选不含特别地在湿热条件下催化聚碳酸酯的分解的组分或与工艺相关的杂质。特别地，组分 B 因此不含碱性化合物，例如羧酸和羧酸衍生物的碱金属和碱土金属盐，特别是脂肪酸的盐，并且不含胺、酰胺和金属碳酸盐。这些化合物被例如用作乳液聚合中的聚合助剂或者用于加入接枝聚合物。

[0083] 接枝聚合物 B 特别优选以本体、溶液或本体-悬浮聚合方法制备。

[0084] 在一个优选实施方案中，接枝聚合物 B 是以本体、溶液或本体-悬浮聚合方法制备的并且基于橡胶含量为 10-25 重量%的丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶和接枝壳的 ABS，该接枝壳在每一情形下基于接枝壳的单体由 22-27 重量%的丙烯腈和 73-78 重量%的苯乙烯构成，并且该接枝聚合物具有 20-30 重量%的凝胶含量（在丙酮中测量）。

[0085] 组分 C

[0086] 组分 C 涉及以下 C. 1) 于 C. 2) 上的接枝聚合物：

[0087] C. 1) 基于组分 C, 5-95 重量%，优选 30-90 重量%的以下物质的混合物：

[0088] C. 1. 1) 基于 C. 1, 65-85 重量%，优选 70-80 重量%的至少一种选自以下的单体：乙烯基芳族化合物（例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯）、环取代的乙烯基芳族化合物（例如对-甲基苯乙烯、对-氯苯乙烯）和甲基丙烯酸 (C₁-C₈) 烷基酯（例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯），和

[0089] C. 1. 2) 基于 C. 1, 15-35 重量%，优选 20-30 重量%的至少一种选自以下的单体：乙烯基氰类化合物（例如不饱和腈如丙烯腈和甲基丙烯腈）、(甲基)丙烯酸 (C₁-C₈) 烷基酯（例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯）和不饱和羧酸衍生物（例如酞和酰亚胺）（例如马来酸酞和 N-苯基马来酰亚胺），

[0090] C. 2) 95-5 重量%，优选 70-10 重量%的至少一种具有 < 0°C，优选 < -20°C 的玻璃化转变温度的接枝基底，该接枝基底 C. 2) 通常具有 0.05-10 μ m，优选 0.1-5 μ m，特别优选 0.15-1.5 μ m 的中值颗粒尺寸 (d₅₀ 值)。

[0091] 中值颗粒尺寸 d₅₀ 是在该值之上和之下均存在 50 重量%的颗粒的直径。其可以借助于超离心分离测量来确定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. 和 Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)。

[0092] 优选的单体 C. 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，并且优选的单体 C. 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。

[0093] 特别优选的单体是 C. 1. 1 苯乙烯和 C. 1. 2 丙烯腈。

[0094] 适用于接枝聚合物 C 的接枝基底 C. 2 例如为二烯烃橡胶、二烯烃-乙烯基嵌段共

聚物橡胶、EP(D)M 橡胶 - 即是说基于乙烯 / 丙烯和任选的二烯烃的那些, 和丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、氯丁二烯橡胶和乙烯 / 乙酸乙烯酯橡胶, 以及这些橡胶的混合物, 或者其中硅组分和丙烯酸酯组分彼此化学连接 (例如通过接枝) 的硅 - 丙烯酸酯复合橡胶。

[0095] 优选的接枝基底 C. 2 是二烯烃橡胶 (例如基于丁二烯或异戊二烯)、二烯烃 - 乙烯基嵌段共聚物橡胶 (例如基于丁二烯和苯乙烯嵌段)、二烯烃橡胶与另外可共聚的单体 (例如根据 C. 1. 1 和 C. 1. 2) 的共聚物, 和上述橡胶类型的混合物。特别优选纯的聚丁二烯橡胶和苯乙烯 - 丁二烯嵌段共聚物橡胶。

[0096] 接枝聚合物 C 的凝胶含量为至少 15 重量%, 优选至少 20 重量% (在丙酮中测量)。该接枝聚合物的凝胶含量在 25°C 下在合适的溶剂中测量 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I 和 II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

[0097] 特别优选的聚合物 C 是例如通过自由基聚合制备的 AB S 聚合物 (乳液、本体和悬浮 ABS), 例如描述于如 DE-A 2035390 (= US-PS 3644574) 或 DE-A 2248242 (= GB-PS 1409275) 和 Ullmanns, **Enzyklopädie** der Technischen Chemie, 19 卷 (1980), 280 页起。

[0098] 接枝聚合物 C 包括游离的, 即没有与橡胶基底化学连接的 C. 1. 1 和 C. 1. 2 的共聚物, 其特点在于其可以溶于合适的溶剂 (例如丙酮) 中。

[0099] 组分 C 中的 C. 1. 1 和 C. 1. 2 的游离共聚物具有比组分 B 中的 B. 1. 1 和 B. 1. 2 的游离共聚物更高的重均分子量, 通过凝胶渗透色谱测量, 这两种组分 B 和 C 中的游离共聚物的分子量彼此相差至少 32,000g/mol, 优选至少 40,000g/mol, 特别为至少 60,000g/mol。

[0100] 组分 C 优选不含特别地在湿热条件下催化聚碳酸酯的分解的组分或与工艺相关的杂质。特别地, 组分 C 因此不含碱性化合物, 例如羧酸和羧酸衍生物的碱金属和碱土金属盐, 特别是脂肪酸的盐, 并且不含胺、酰胺和金属碳酸盐。这些化合物被例如用作乳液聚合中的聚合助剂或者用于加入接枝聚合物。

[0101] 如果组分 C 是以乳液方法制备的接枝聚合物, 则优选在接枝聚合物的制备中在接枝步骤中不加入乳化剂, 或者使用酸或者强酸的盐作为乳化剂。可以提及的合适的乳化剂特别为烷基 -、芳基 - 或烷基芳基磺酸或这些化合物的盐, 烷基 -、芳基 - 或烷基芳基硫酸盐, 烷基 -、芳基 - 或烷基芳基磷酸或这些化合物的盐, 或者上述化合物的混合物。

[0102] 接枝聚合物 C 特别优选以本体 -、溶液 - 或本体 - 悬浮聚合 - 方法制备。

[0103] 组分 D

[0104] 该组合物可以包含至少一种选自以下的单体的 (共) 聚合物作为另外的组分 D: 乙烯基芳族化合物、乙烯基氰类化合物 (不饱和腈)、(甲基) 丙烯酸 (C₁-C₈) 烷基酯、不饱和羧酸和不饱和羧酸衍生物 (例如酞和酞亚胺)。

[0105] 特别合适的 (共) 聚合物 D) 是由以下物质组成的那些:

[0106] D. 1 基于 (共) 聚合物 D), 50-99 重量%, 优选 65-85 重量%, 特别优选 70-80 重量% 的至少一种选自以下的单体: 乙烯基芳族化合物 (例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯)、环取代的乙烯基芳族化合物 (例如对-甲基苯乙烯、对-氯苯乙烯) 和 (甲基) 丙烯酸 (C₁-C₈) 烷基酯 (例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯), 和

[0107] D. 2 基于 (共) 聚合物 D), 1-50 重量%, 优选 15-35 重量%, 特别优选 20-30 重量% 的至少一种选自以下的单体: 乙烯基氰类化合物 (例如不饱和腈如丙烯腈和甲基丙烯腈)、

(甲基)丙烯酸 (C₁-C₈) 烷基酯 (例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)、不饱和羧酸和不饱和羧酸衍生物 (例如马来酸酐和 N- 苯基马来酰亚胺)。

[0108] 这些 (共) 聚合物 D) 是树脂类的、热塑性的并且不含橡胶。特别优选 D. 1 苯乙烯和 D. 2 丙烯腈的共聚物。

[0109] 这类 (共) 聚合物 D) 是已知的并且可以通过自由基聚合, 特别地通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合而制备。该 (共) 聚合物 D) 优选具有 50,000-200,000g/mol, 优选 80,000-200,000g/mol, 特别优选 100,000-200,000g/mol 的平均分子量 M_w (重均, 通过凝胶渗透色谱测量)。

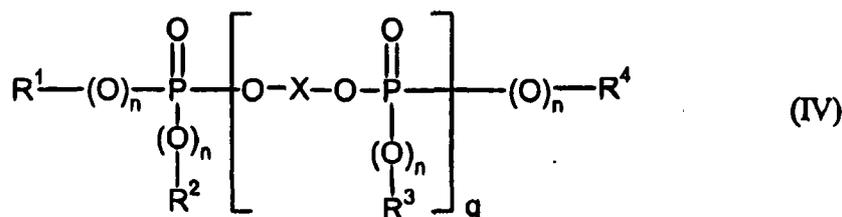
[0110] 组分 E

[0111] 可以将阻燃剂, 例如有机卤代化合物或含磷阻燃剂作为组分 E 加入根据本发明的组合物中。优选使用单一阻燃剂。

[0112] 在根据本发明的上下文中, 含磷阻燃剂 (E) 优选选自单体和低聚的磷酸酯和膦酸酯、膦酸酯胺 (Phosphonotamine) 和膦腈, 也可以使用选自一种或多种这些种类的多种组分的混合物作为阻燃剂。在这里没有特别提及的其他不含卤素的磷化合物也可以单独或者与其他不含卤素的磷化合物的任意组合使用。

[0113] 优选的单体和低聚的磷酸酯和膦酸酯是通式 (IV) 的磷化合物

[0114]



[0115] 其中

[0116] R¹、R²、R³ 和 R⁴ 彼此独立地表示在每一情形下任选卤代的 C₁-C₈ 烷基, 在每一情形下任选地被烷基 (优选 C₁-C₄ 烷基) 和 / 或卤素 (优选氯、溴) 取代的 C₅-C₆ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基或 C₇-C₁₂ 芳烷基,

[0117] n 彼此独立地表示 0 或 1

[0118] q 表示 0-30, 和

[0119] X 表示具有 6-30 个碳原子的单-或多核芳基, 或者具有 2-30 个碳原子的线型或支化的脂族基团, 其可以是 OH 取代的并且可以包含至多 8 个醚键。

[0120] 优选地, R¹、R²、R³ 和 R⁴ 彼此独立地表示 C₁-C₄ 烷基、苯基、萘基或苯基-C₁-C₄ 烷基。芳基 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 可以进而被卤素和 / 或烷基, 优选氯、溴和 / 或 C₁-C₄ 烷基取代。特别优选的芳基是甲苯基、苯基、二甲苯基、丙基苯基或丁基苯基和其相应的溴化和氯化衍生物。

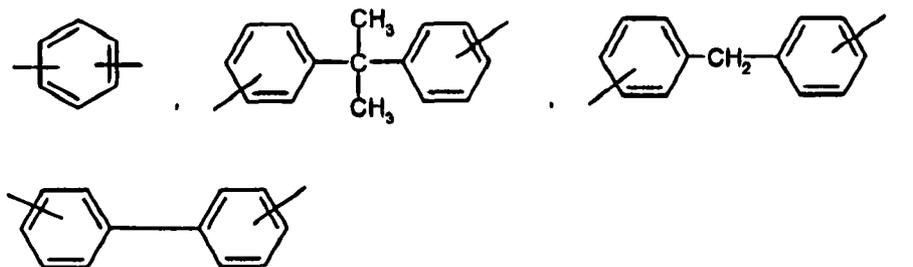
[0121] X 在式 (IV) 中优选表示具有 6-30 个碳原子的单-或多核芳基。其优选衍生自式 (I) 的二酚。

[0122] n 在式 (IV) 中可以彼此独立地是 0 或 1, 并且 n 优选为 1。

[0123] q 表示 0-30 的值。如果使用各种式 (IV) 的组分的混合物, 则可以使用优选具有 0.3-10, 特别优选为 0.5-10, 特别为 1.05-1.4 的数均 q 值的混合物。

[0124] X 特别优选表示

[0125]



[0126] 或者其的氯化或溴化衍生物,并且特别地 X 衍生自间苯二酚、氢醌、双酚 A 或二苯基苯酚。X 特别优选衍生自双酚 A。

[0127] 衍生自双酚 A 的式 (IV) 的低聚磷酸酯的使用是特别有利的,因为用该磷化合物提供的组合物具有特别高的应力裂纹抗性和水解抗性以及通过在通过注塑加工期间特别低的形成沉淀的趋势。另外,用这些阻燃剂可以获得特别高的热变形稳定性。

[0128] 单磷酸酯 ($q = 0$)、低聚磷酸酯 ($q = 1-30$) 或者单和低聚磷酸酯的混合物可以用作根据本发明的组分 E。

[0129] 式 (IV) 的单磷化合物特别为:磷酸三丁酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、二苯基甲基磷酸酯、二苯基辛基磷酸酯、二苯基-2-乙基甲基磷酸酯、三(异丙基苯基)磷酸酯、卤素取代的磷酸芳酯、甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二苯酯、苯基膦酸二乙酯、三苯基氧化膦或三甲苯基氧化膦。

[0130] 根据式 (IV) 的组分 E 的磷化合物是已知的(参见例如 EP-A 363608、EP-A 640655) 或者可以通过已知的方法以类似的方式制备(例如 Ullmanns **Enzyklopädie der technischen Chemie**, 18 卷, 301 页起, 1979; Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 12/1 卷, 43 页; Beilstein 6 卷, 177 页)。

[0131] 可以借助于合适的方法(气相色谱(GC)、高压液相色谱(HPLC)或凝胶渗透色谱(GPC))测量磷酸酯混合物的组成(分子量分布),并且由其计算 q 的平均值而确定平均 q 值。

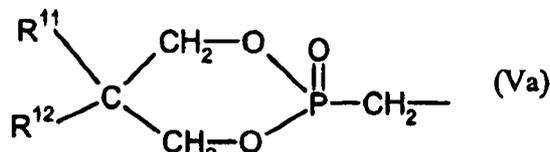
[0132] 膦酸酯胺(Phosphonatamine) 优选为式 (V) 的化合物

[0133] $A_{3-y}-NB^1y$ (V)

[0134] 其中

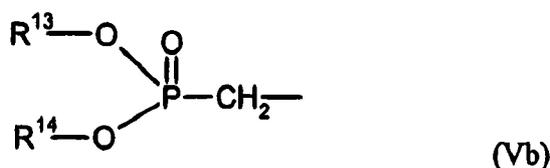
[0135] A 表示式 (Va) 的基团

[0136]



[0137] 或 (Vb)

[0138]



[0139] R^{11} 和 R^{12} 彼此独立地表示未取代或取代的 C_1 - C_{10} 烷基或者未取代或取代的 C_6 - C_{10} 芳基,

[0140] R^{13} 和 R^{14} 彼此独立地表示未取代或取代的 C_1 - C_{10} 烷基或者未取代或取代的 C_6 - C_{10} 芳基, 或者

[0141] R^{13} 和 R^{14} 一起表示未取代或取代的 C_3 - C_{10} 亚烷基,

[0142] y 表示数值 0、1 或 2, 和

[0143] B^1 独立地表示氢、任选地卤代的 C_2 - C_8 烷基、未取代或取代的 C_6 - C_{10} 芳基。

[0144] B^1 优选独立地表示氢, 或者可以被卤素取代的乙基、正-或异丙基, 或者未取代或 C_1 - C_4 烷基-和/或卤素-取代的 C_6 - C_{10} 芳基, 特别是苯基或萘基。

[0145] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的烷基独立地优选表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正、异、仲或叔丁基、戊基或者己基。

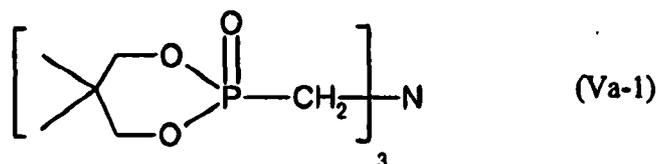
[0146] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的取代的烷基独立地优选表示被卤素取代的 C_1 - C_{10} 烷基, 特别是单或二取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正、异、仲或叔丁基、戊基或者己基。

[0147] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的 C_6 - C_{10} 芳基独立地优选表示可以被卤素 (通常单、二或三) 取代的苯基、萘基或联萘基, 特别是邻-苯基、邻-萘基、邻-联萘基。

[0148] R^{13} 和 R^{14} 与它们直接相连的氧原子以及磷原子一起可以形成环结构。

[0149] 作为例子提及并且优选的化合物是: 式 (Va-1) 的 5,5,5',5'',5'''-六甲基三(1,3,2-二氧杂磷杂环己烷甲烷)氨基-2,2',2''-三氧化物、

[0150]

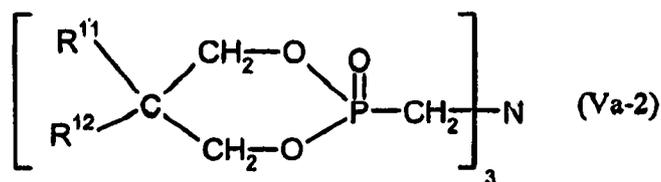


[0151] 1,3,2-二氧杂磷杂环己烷二甲胺、N-丁基-N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-5,5-二甲基-P,2-二氧化物; 1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺、N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-5,5-二甲基-N-苯基-P,2-二氧化物; 1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺、N,N-二丁基-5,5-二甲基-2-氧化物、1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲烷亚胺、N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-N-乙基-5,5-二甲基-P,2-二氧化物、1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺、N-丁基-N-[(5,5-二氯甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-5,5-二氯甲基-P,2-二氧化物、1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺、N-[(5,5-二氯甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-5,5-二氯甲基-N-苯基-P,2-二氧化物; 1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲胺、N,N-二(4-氯丁基)-5,5-二甲基-2-氧化物; 1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-甲烷亚胺、N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷杂环己烷-2-基)甲基]-N-(2-氯乙基)-5,5-二(氯甲基)-P,2-二氧化物。

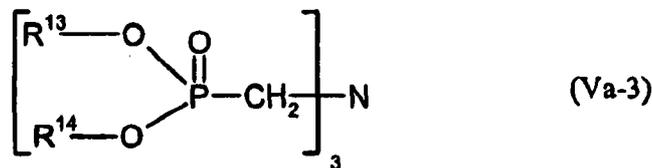
[0152] 进一步优选的化合物是:

[0153] 式 (Va-2) 或 (Va-3) 的化合物

[0154]



[0155]



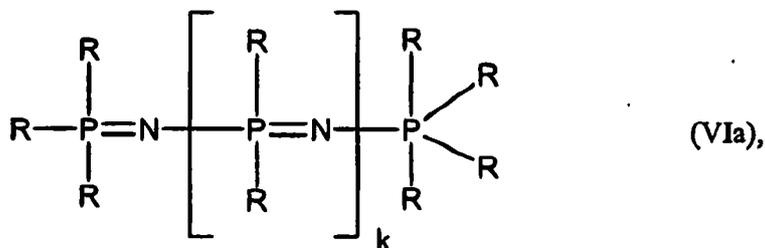
[0156] 其中

[0157] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 具有上述含义。

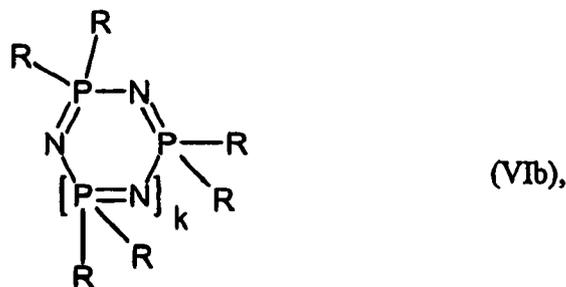
[0158] 特别优选式 (Va-2) 和 (Va-1) 的化合物。磷酸酯胺的制备描述于例如 US-PS 5844028 中。

[0159] 磷腈是式 (VIa) 和 (VIb) 的化合物

[0160]



[0161]



[0162] 其中

[0163] R 在每一情形中相同或不同并且表示氨基, 在每一情形中任选地卤代, 优选用氟卤代的 C_1 - C_8 烷基或 C_1 - C_8 烷氧基, 在每一情形中任选地被烷基 (优选 C_1 - C_4 烷基) 和 / 或卤素 (优选氯和 / 或溴) 取代的 C_5 - C_6 环烷基, C_6 - C_{20} 芳基 (优选苯基或萘基), C_6 - C_{20} 芳氧基 (优选苯氧基或萘氧基), 或者 C_7 - C_{12} 芳烷基 (优选苯基- C_1 - C_4 烷基),

[0164] k 表示 0 或者 1-15 的数, 优选 1-10 的数。

[0165] 可以提及的例子是丙氧基磷腈、苯氧基磷腈、甲基苯氧基磷腈、氨基磷腈和氟烷基磷腈。优选苯氧基磷腈。

[0166] 这些磷腈可以自身或者作为混合物使用。基团 R 通常可以相同, 或者式 (Ia) 和 (Ib) 中的 2 个或多个基团可以不同。磷腈和它们的制备描述于例如 EP-A 728811、DE-A 1961668 和 W097/40092 中。

[0167] 这些阻燃剂可以单独或者以彼此的任意混合物或以与其他阻燃剂的混合物使用。

[0168] 组分 F

[0169] 该组合物可以另外进一步包含常规的聚合物添加剂（组分 F），例如阻燃协同剂、防滴剂（例如氟化聚烯烃、硅酮和芳纶纤维的物质类型的化合物）、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、稳定剂、填料和增强物质（例如玻璃纤维或碳纤维、云母、高岭土、滑石、CaCO₃ 和玻璃薄片）以及染料和颜料。

[0170] 模塑物料和成型体的制备

[0171] 根据本发明的热塑性模塑物料通过以下方式制备：以已知的方式将特定组分混合并且在常规装置例如内捏合机、挤出机和双轴螺杆机（Doppelwellenschneck）中在 200°C -300°C 的温度下将混合物进行熔体混配和熔体挤出。

[0172] 单个组分的混合可以以已知的方式依次或同时，并且特别地在约 20°C（室温）下或者在更高温度下进行。

[0173] 在一个优选实施方案中，将组分 D 或者部分数量的组分 D 与组分 B 和 / 或部分数量的组分 B 和 / 或 C 反应以得到预混配物。因此，本发明的主题还在于这样的组合物，其中至少一种选自 B) 和 C) 的接枝聚合物或其的部分数量和组分 D 或部分数量的组分 D 以通过复合制备的预混配物的形式使用。特别优选使用以乳液聚合方法制备的根据组分 C 的接枝聚合物和根据组分 D 的共聚物或部分数量的组分 D 的预混配物，在一个优选实施方案中该预混配物通过在 200-260°C 的温度下伴随着施加真空将两种组分 C 和 D 以熔体混合而制备。

[0174] 在一个特别优选的实施方案中，借助于采用真空脱气混配而由相应的组分制备预混配物，得到低挥发的预混配物。特别有利的是根据描述于 EP0768157A1 和 EP0867463A1 中的方法在该脱气混配中以湿态（即 在水的存在下）使用组分 B 或者 C。其中挥发性有机化合物的总含量少于 400mg/kg，优选少于 300mg/kg，特别地少于 200mg/kg 的预混配物特别合适。在第二个方法步骤中，以已知的方式将剩余的组分和预混配物混合并且在常规装置例如内捏合机、挤出机和双轴螺杆机中在 200°C -300°C 的温度下将混合物进行熔体混配或熔体挤出。在一个优选实施方案中，出于使挥发性组分（例如残余单体和残余溶剂）进一步脱气的目的，在该第二混配步骤期间施加 < 500 毫巴，优选 < 150 毫巴，特别地 < 100 毫巴的低压。

[0175] 因此，本发明的主题还在于一种制备根据本发明的低挥发组合物的方法。

[0176] 根据本发明的模塑物料可用于制造所有类型的成型体。这些可以通过注塑、挤出和吹塑方法制备。另一种加工形式是通过由之前制备的片材或薄膜深拉而制备成型体。

[0177] 这些成型体的例子是所有类型的例如用于家用器具如榨汁机、咖啡机、混合机；用于办公室机器例如监视器、平面屏幕、笔记本电脑、打印机、复印机的薄膜、型材、外壳部件；片材、管材、电安装导管、窗、门和另外的用于建筑区域的型材（内部装饰和外部应用）以及电气和电子组件，例如开关、插头和插座，以及公用车辆，特别是用于汽车领域的车身和内部组件。

[0178] 根据本发明的模塑物料也可以特别用于例如制造以下成型体或成型件：用于火车、轮船、飞机、公共汽车和其他机动车辆的内部装饰部件，包含小型变压器的电子设备的外壳、用于信息加工和传送用的设备的外壳，用于医疗设备的外壳和衬里、按摩设备及其外壳，儿童用的玩具，平面墙体元件，用于安全设备的外壳，绝热运输容器，用于卫浴装置的成型件，用于通风机开口的封口栅格和用于园艺设备的外壳。

[0179] 实施例[0180] 组分 A

[0181] 基于双酚 A 的具有 27,500g/mol (通过 GPC 测量) 的重均分子量 M_w 的线型聚碳酸酯。

[0182] 组分 B-1

[0183] 通过在基于 ABS 聚合物的 18 重量%的具有 26 重量%苯乙烯含量的 聚丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶存在下将基于 ABS 聚合物的 82 重量%的由 24 重量%丙烯腈和 76 重量%苯乙烯组成的混合物本体聚合制备的 ABS 聚合物。该 ABS 聚合物中游离 SAN 共聚物含量的重均分子量 M_w 为 80,000g/mol (在 THF 中通过 GPC 测量)。该 ABS 聚合物的凝胶含量为 24 重量% (在丙酮中测量)。

[0184] 组分 C-1

[0185] 通过在基于 ABS 聚合物的 15 重量%的线型聚丁二烯橡胶存在下将基于 ABS 聚合物的 85 重量%的由 23 重量%丙烯腈和 77 重量%苯乙烯组成的混合物本体聚合制备的 ABS 聚合物。该 ABS 聚合物中游离 SAN 共聚物含量的重均分子量 M_w 为 180,000g/mol (在 THF 中通过 GPC 测量)。该 ABS 聚合物的凝胶含量为 25 重量% (在丙酮中测量)。

[0186] 组分 C-2

[0187] 50 重量%的通过乳液聚合制备的 ABS 聚合物和 50 重量%的 SAN 共聚物的预混配物。该预混配物具有 17 : 26 : 57 的 A : B : S 重量比并且不含在湿热条件下催化聚碳酸酯的分解的组分或制备相关的杂质。该 ABS 预混配物中游离 SAN 共聚物含量的重均分子量为 150,000g/mol。组分 C-2 的游离共聚物的重量含量约为 60 重量%。

[0188] 组分 C-3

[0189] 由 50 重量%的通过乳液聚合制备的 ABS 聚合物和 50 重量%的 SAN 共聚物组成的预混配物。该预混配物具有 20 : 28 : 52 的 A : B : S 重量比。接枝聚合用 **Dresinate[®]** 731- 一种歧化的香胶树脂的钠盐 (AbietaChemie GmbH, Gersthofen, 德国) 作为乳化剂来进行。作为制备的结果, 该乳化剂部分保留在 ABS 中。该 ABS 预混配物中游离 SAN 共聚物含量的重均分子量为 100,000g/mol。组分 C-3 的游离共聚物的重量含量约为 60 重量%。

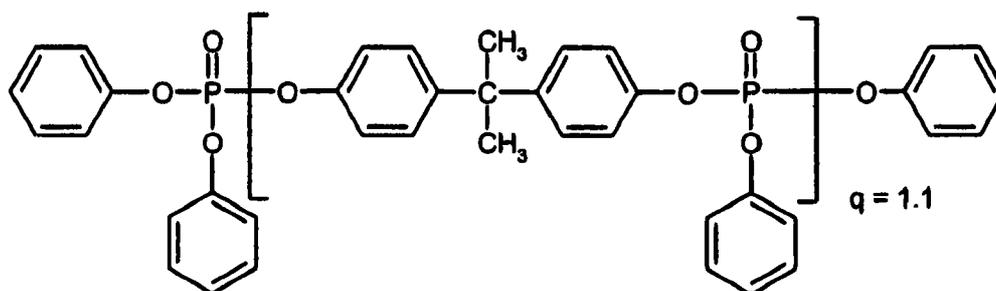
[0190] 组分 D

[0191] 具有 23 重量%的丙烯腈含量和 130,000g/mol 的重均分子量的 SAN 共聚物。

[0192] 组分 E

[0193] 双酚 A- 基的低聚磷酸酯

[0194]

[0195] 组分 F

[0196] 组分 F-1 季戊四醇四硬脂酸酯

[0197] 组分 F-2 Irganox B900 (生产商 :Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, 瑞士)

[0198] 根据本发明的模塑物料的制备和试验

[0199] 在 31 内捏合机上混合组合物的组分。

[0200] 在注塑机类型 Arburg 270E 上通常在 260℃ 下制造成型体。然而,出于评价加工稳定性的目的,在一些情形下还在 300℃ 的升高的温度下或者在 280℃ 下用正常停留时间的三倍 (280℃ /3x) 制造试验样品并且测试。

[0201] 熔体粘度根据 DIN 54811 在 260℃ 和 $1,000\text{s}^{-1}$ 的剪切速率下测量。

[0202] 缺口冲击韧性 a_k 的测量根据 ISO 180/1A 在室温下或在更低温度下进行。 a_k 韧性 - 脆性转变温度是在其下在该缺口冲击试验中在所有试验进行约一半时观察到韧性或脆性断裂的温度。

[0203] 穿孔试验通过 ISO 6603-2 的方法在室温或更低温度下进行。 E_p 是该试验中总的能量吸收值,其作为力 / 伸长率曲线的积分而计算。评价 10 次单个试验的平均值。另外,评价单个试验样品的断裂模式是否在主要部分 (> 80%) 的试验中出现没有裂片的失效。

[0204] 在尺寸为 80mm×10mm×4mm 的小棒上研究在化学物质的作用下的应力裂纹性能 (ESC 性能)。将润手乳液 (Sebamed 手 + 指甲香脂, Sebapharma GmbH&Co. KG, Boppard, 德国) 用作试验介质。试验样品借助于圆弧模板而预先伸长 (边缘纤维伸长率为 2.4%) 并且在 23℃ 下装入试验介质。确定在这些条件下直到断裂的时间。

[0205] 根据 UL-Subj. 94V 在注塑机上在 260℃ 下制得的尺寸为 127×12.7×1.6mm 的小棒上测量样品的燃烧性能。

[0206] 作为在湿热气候中在老化期间组合物中的聚碳酸酯分解的量度,根据 ISO 1133 在 95℃ 和 100% 相对空气湿度下储存 7 天之前和之后在 260℃ 下用 5kg 的冲压负荷测量 MVR, 并且根据下式计算 MVR 的相对增量:

[0207]

$$MVR\text{改变} = \frac{MVR(\text{老化后}) - MVR(\text{老化前})}{MVR(\text{老化前})} \times 100\%$$

[0208] 如果基于接枝聚合物 B 和 C 制备的聚碳酸酯组合物在上述的储存试验中在湿热条件下表现出 MVR 不超过 100% 的相对增量的话,接枝聚合物 B 和 C 被视为不含在湿热条件下催化聚碳酸酯的分解的组分或制备相关的杂质。

[0209] 在该表格中描述了接枝聚合物 B 中的游离 (共) 聚合物的重均分子量与接枝聚合物 C 或预混配物中的游离 (共) 聚合物和任选加入的 (共) 聚合物 D 的混合物的重均分子量之间的差值 ΔM_w , 其在本发明的上下文中根据下式计算:

[0210]

$$\Delta \overline{M}_w = \frac{(x \times \overline{M}_w(\text{来自C的游离共聚物}) + y \times \overline{M}_w(\text{共聚物D}))}{x + y} - \overline{M}_w(\text{来自B的游离共聚物})$$

[0211] 其中

[0212] x 是在总组合物中来自接枝聚合物 C 或预混配物的游离共聚物的重量含量,和

[0213] y 是在总组合物中 (共) 聚合物 D 的重量含量。

[0214] 表 1: 模塑物料和它们的性能

[0215]

组分[重量份]	1 比较	2	3	4	5 比较
A	60	60	60	60	60
B-1	-	10	20	30	40
C-1	40	30	20	10	-
F-1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
F-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
性能					
熔体粘度(260℃/1000s ⁻¹)[Pa·s]	215	204	195	182	165
$\alpha_k(-20℃)$ (kJ/m ²)	42	50	52	44	24
断裂模式	韧性	韧性	韧性	韧性	脆性
α_k 韧性-脆性转变温度[℃]	-55	-45	-40	-35	-15
穿孔试验(-30℃)Ep[J] 注射温度: 260℃	46	48	54	51	45
穿孔试验(-30℃)-大体上没有 裂片的断裂失效 注射温度: 260℃	是	是	是	是	否
穿孔试验(-30℃)Ep[J] 注射温度: 300℃	45	50	52	49	43
穿孔试验(-30℃)-大体上没有 裂片的断裂失效 注射温度: 300℃	是	是	是	是	否
润手乳液中的 ESC 性能, 在 e_r = 2.4%下直到断裂的时间[d]	>7	>7	>7	>7	2
MVR 增量 (7d/95℃/100%空气湿度)[%]	14	13	15	7	9
$\Delta\bar{M}_w$ (计算)[g/mol]	-	100,000	100,000	100,000	-

[0216]

[0217] 表 2:包含阻燃剂的模塑物料和它们的性能

[0218]

组分[重量份]	6 比较	7	8	9	10 比较
A	70	70	70	70	70
B-1	16	12	8	4	0
C-1	0	4	8	12	16
E	13	13	13	13	13
F-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
F-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
性能					
熔体粘度(260°C/100s ⁻¹)[Pa·s]	150	153	155	161	189
a _k (RT) [kJ/m ²]	9	11	11	12	12
穿孔试验(RT)E _p [J]	35	42	44	45	41
穿孔试验(RT) - 大体上没有裂片的断裂失效	否	是	是	是	是
UL 94V	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
$\Delta\bar{M}_w$ (计算)[g/mol]	-	100,000	100,000	100,000	-

[0219] 表 2 中的所有配方另外包含 0.5% PTFE。

[0220] 表 3: 模塑物料和它们的性能

[0221]

组分[重量份]	11 比较	12
A	58	60
B-1	12.6	12.0
C-2	-	20.4
C-3	21.4	-
D	8.0	7.6
F-1	0.75	0.75
F-2	0.12	0.12
性能		
熔体粘度(260°C/100s ⁻¹)[Pa·s]	202	207
a _k (-20°C)[kJ/m ²]	39	38
断裂模式	韧性	韧性
a _k 韧性-脆性转变温度[°C]	-25	-25
穿孔试验(-20°C)Ep[J]		
注射温度: 260°C	48	51
穿孔试验(-20°C) - 大体上没有裂片的断裂失效		
注射温度: 260°C	是	是
穿孔试验(-20°C)Ep[J]		
注射温度: 280°C/3x	8	22
穿孔试验(-20°C) - 大体上没有裂片的断裂失效		
注射温度: 280°C/3x	否	是
润手乳液中的 ESC 性能, 在 ε _r = 2.4% 下直到断裂的时间 [d]	2	2
MVR 增量 (7d/95°C/100%空气湿度)[%]	231	95
ΔM _w (计算)[g/mol]	31,516	62,339

[0222] 从表 1 和 2 所示的结果中可以看出, 根据本发明实施例 2-4 和 7-9 的组合物具有可与仅包含组分 C 的比较例 1 和 10 相比的延展性, 以及在某些情况下显著提高的熔体流动性 (降低的熔体粘度)。仅包含组分 B 的比较例 5 和 6 尽管具有好的熔体流动性, 但另一方面具有不充足的延展性。

[0223] 表 1 中所示的结果进一步表明根据本发明的组合物特点在于优良的加工稳定性 (在宽的加工范围内延展性保持恒定) 和在湿热气候中储存时的稳定性。

[0224] 表 3 中所示的结果表明, 这些性能不仅可以在如果将以本体聚合方法制备的两种接枝聚合物的组合作为接枝聚合物 B 和 C 的情况下试验, 而且可以在如果乳液 ABS 不含具有在湿热条件下催化聚碳酸酯分解的组分例如来自乳液聚合方法的碱性杂质的情况下, 用本体和乳液 ABS 的组合作为组分 B 或 C 而实现。