



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103842438 B

(45) 授权公告日 2016.01.20

(21) 申请号 201280046726.8

C08L 23/10(2006.01)

(22) 申请日 2012.09.13

C08K 5/521(2006.01)

(30) 优先权数据

61/541,276 2011.09.30 US

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.03.25

CN 102112546 A, 2011.06.29, 说明书第
26, 28, 30, 38, 49, 56, 58, 67, 69段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/055084 2012.09.13

WO 2009/154123 A1, 2009.12.23, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/048754 EN 2013.04.04

US 5244970 A, 1993.09.14, 全文.

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

WO 2011/078138 A1, 2011.06.30, 全文.

地址 美国密歇根州

US 6469099 B1, 2002.10.22, 全文.

(72) 发明人 L. 傅 C.H. 劳弗 T.S. 林

CN 101153066 A, 2008.04.02, 全文.

M.T. 比肖普 H. 拉克罗特

G.S. Wildes et al.. Synthesis and
characterization of an amine-functional SAN
for the compatibilization of PC/ABS blends.
《Polymer》. 1999, 第40卷(第11期), 3069-3082.

W.J. 哈里斯

审查员 蔡益波

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(51) Int. Cl.

C08L 69/00(2006.01)

H01B 3/42(2006.01)

H01B 7/295(2006.01)

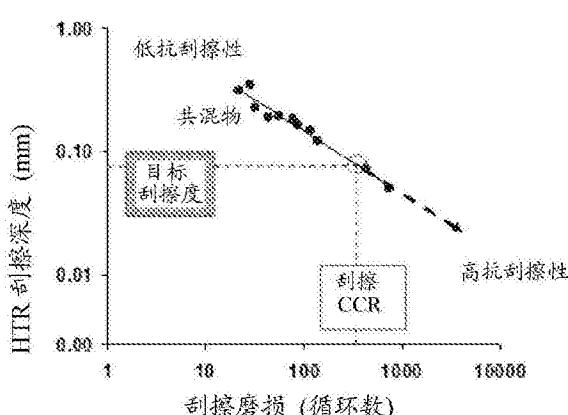
(54) 发明名称

聚碳酸酯和聚丙烯的热塑性阻燃组合物

(57) 摘要

CN 103842438 B

组合物，包括：(A) 至少一种双酚A聚碳酸酯树脂；(B) 至少一种聚丙烯，优选高结晶度聚丙烯；(C) 至少一种增容剂，包括胺官能弹性聚合物；(D) 至少一种有机磷酸酯阻燃剂，优选在室温时为液态的有机磷酸酯；和非必要的(E) 一种或多种添加剂。这些组合物可用于制备具有良好抗擦刮磨损性的小于0.2mm的导线绝缘涂层。



1. 一种组合物，基于该组合物的重量包括以重量百分比计的以下物质：
 - A. 35–80% 的至少一种双酚 A 聚碳酸酯树脂；
 - B. 10–35% 的至少一种 MFR $\leqslant 12\text{g}/10\text{min}$ ($230^\circ\text{C} / 2.16\text{kg}$) 的聚丙烯；
 - C. 大于 0 到小于或等于 40% 的至少一种胺官能弹性聚合物；
 - D. 大于 0 到小于或等于 30% 的至少一种有机磷酸酯阻燃剂；和
 - E. 0–10% 的一种或多种添加剂；以及

A:B 的重量比大于 1。
2. 权利要求 1 的组合物，其中该聚丙烯具有大于 40% 的结晶度。
3. 权利要求 1 的组合物，其中该聚碳酸酯树脂具有小于或等于 (\leqslant) 75 克 /10 分钟 ($\text{g}/10\text{min}$) ($250^\circ\text{C} / 1.2\text{kg}$) 的熔融流速 (MFR) 和大于 50% 的断裂拉伸伸长率。
4. 权利要求 1 的组合物，其中该聚丙烯是 MFR $\leqslant 4\text{g}/10\text{min}$ ($230^\circ\text{C} / 2.16\text{kg}$) 的小无规共聚物或丙烯均聚物。
5. 权利要求 1 的组合物，其中该胺官能弹性聚合物是胺官能乙烯多嵌段互聚物。
6. 权利要求 1 的组合物，其中该有机磷酸酯阻燃剂在环境条件下是液态。
7. 权利要求 1 的组合物，其中存在添加剂。
8. 权利要求 1 的组合物，基本上不含卤素、金属氧化物和聚合磷酸酯。
9. 权利要求 1 的组合物，其中该胺官能弹性聚合物的聚合物主链不含源自苯乙烯的单体单元，且不含任何包括环氧基的单体单元。
10. 一种导线绝缘外皮，其包括权利要求 1–9 中任一项的组合物。
11. 一种包括权利要求 10 的绝缘外皮的导线。

聚碳酸酯和聚丙烯的热塑性阻燃组合物

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明涉及阻燃组合物。在一方面，本发明涉及包括聚碳酸酯和聚丙烯的阻燃组合物，在另一方面，本发明涉及该组合物用于制备汽车导线涂层的用途。

[0004] 2. 相关现有技术的描述

[0005] 汽车导线市场的一个趋势是降低规格(down-gauging) 导线尺寸和绝缘厚度使得原始设备制造商(OEM)能够在线束组件中安装更多的导线以满足汽车周围动力和信息和娱乐(信息娱乐，“infotainment”)系统越来越多的需求。根据汽车导线标准(例如 IS06722)中规定的导线尺寸，汽车导线绝缘的厚度能够从 0.2 毫米(mm)到 1.6mm 改变。市场中存在安装更多 IS06722 中规定的绝缘厚度为 0.2mm 的导线的趋势。壁厚度的降低使得导线性能需求(例如抗砂纸磨损性、抗擦刮磨损性和抗折皱性)的满足非常具有挑战性。

发明内容

[0006] 在一种实施方案中，本发明是组合物，包括：(A) 至少一种双酚 A 聚碳酸酯树脂；(B) 至少一种聚丙烯，优选熔融流速(MFR) $\leqslant 12\text{g}/10\text{min}(230^\circ\text{C} / 2.16\text{kg})$ 的高结晶度聚丙烯；(C) 至少一种增容剂，包括胺官能弹性聚合物；(D) 至少一种有机磷酸酯阻燃剂，优选在室温(23°C)时为液态的有机磷酸酯；和 (E) 非必要的一种或多种添加剂。

[0007] 在一种实施方案中，本发明是组合物，基于该组合物的重量包括以重量百分比计的以下物质：

[0008] A. 35–80% 的至少一种双酚 A 聚碳酸酯树脂；

[0009] B. 10–35% 的至少一种 MFR $\leqslant 12\text{g}/10\text{min}(230^\circ\text{C} / 2.16\text{kg})$ 的聚丙烯；

[0010] C. 大于 0 到 40% 的至少一种胺官能弹性聚合物；

[0011] D. >0–30% 的至少一种有机磷酸酯阻燃剂；和

[0012] E. 0–10% 的一种或多种添加剂；以及

[0013] A:B 的重量比大于 1。

[0014] 在一种实施方案中，本发明的组合物不含卤素、氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)和聚合亚磷酸酯。在一种实施方案中，该增容剂不含源自苯乙烯的单元且不含环氧基。在一种实施方案中，该组合物具有低密度(与以类似方式配制所不同的是另外包括多于 10wt% 的有机填料的组合物相比)。

[0015] 在一种实施方案中，本发明是绝缘导线外层(即外皮)，其显示具有依照 ISO6722 具有降低的壁厚(例如 0.2mm 或更小)的汽车导线的以下中的一种或多种性质：抗牢固砂纸磨损性、抗刮擦磨损性、抗折皱性、阻燃性和抗热水性。

附图说明

[0016] 图 1 是报道多种对比和发明组合物的抗刮擦性和抗刮擦磨损性之间的关系的图。

具体实施方式

[0017] 定义

[0018] 除非另外指明,本发明中的数值范围都是近似的,因此可以包括不在该范围内的数值。数值范围包括上下值之间以一个单位为增量且包括端点的所有值,只要在任何上限值和任何下限值之间存在至少两个单位的间隔即可。作为实例,如果组成、物理或其他性质(例如分子量等)为 100–1,000,那么明确列出了所有单一数值(例如 100、101、102 等)和子范围(例如 100–144、155–170、197–200 等)。对于包括小于 1 或包括大于 1 的分数(例如 1.1、1.5 等)的数值的范围,如果适合的话,一个单位被认为是 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。对于包括小于 10 的单位数的范围,一个单位通常被认为是 0.1。这些仅是特别想要说明的实例,在所列出的最小值和最大值之间的数值的所有可能的组合都应当被认为明确指出在本发明中。在本发明内提供数值范围尤其用于本发明的组分含量。

[0019] “聚合物”表示由相同或不同类型的单体反应(即聚合)制备的化合物。因此该通用术语聚合物包括通常用于表示仅由一种类型单体制备的聚合物的术语“均聚物”和下面定义的术语“互聚物”。

[0020] “互聚物”表示由至少两种不同类型的单体聚合制备的聚合物。该通用术语包括典型的共聚物(即由两种不同类型的单体制备的聚合物)和由多于两种不同类型的单体制备的聚合物(即三元聚合物、四元聚合物等)。

[0021] “单体”、“单体单元”和类似术语表示源自单一反应性分子的聚合物部分,例如源自乙烯的单体单元具有通式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0022] “烯烃”和类似的术语表示具有一个或多个双键的不饱和的、脂肪族的或脂环族的、取代的或未取代的烃。“取代烯烃”表示其中与该烯烃的任何碳相连的一个或多个氢原子被另一基团(例如卤素、芳基、取代芳基、环烷基、取代环烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、卤素、卤代烷基、羟基、膦基(phosphido)、烷氧基、氨基、硫基、硝基或这些取代基中两种或更多种的组合)。

[0023] “弹性体”和类似的术语表示 (1) 能够拉伸到至少其原始长度的两倍且在将施加拉伸的力释放时非常快速地收缩到约为其原始长度且 (ii) 具有等于或小于 0°C 的玻璃态转变温度(T_g)的橡胶状聚合物。

[0024] “烯烃弹性体”和类似的术语表示包括至少 50 摩尔(mol%)的源自一种或多种烯烃的单元的弹性聚合物。

[0025] “共混物”、“聚合物共混物”和类似的术语表示两种或更多种聚合物的组合物。这种共混物可以是可混溶的或者也可以不是可混溶的。这种共混物可以是相分离的也可以不是相分离的。由透射电子能谱法、光散射法、X 射线散射法和本领域中已知的任何其他方法测定,这种共混物可以包含或可以不包含一种或多种畴构造(domian configuration)。

[0026] “组合物”、“配制物”和类似的术语表示两种或更多种组分的混合物或共混物。在本发明的内容中,该组合物包括组分 A–D 再加上任何添加剂、填料等。

[0027] “不含”、“基本上不含”和类似的术语表示由该物质的常规分析方法测定,本发明的组合物没有或基本上没有特定物质(例如卤素、金属氧化物等)的含量。例如,“不含卤素”表示本发明的组合物没有或基本上没有卤素含量,即由离子色谱法(IC)测定该组合物包含少于 2000mg/kg 的卤素。如果一种组合物不含或基本上不含一种物质,那么该物质可以在

该组合物中无论有多少含量都使得其对该组合物的作用都被认为是无关紧要的。

[0028] 聚丙烯和聚碳酸酯的密度是由 ASTM D792 测定的。

[0029] 聚丙烯和聚碳酸酯的熔融流速(MFR) (也称作熔融指数(MI)) 是由 ASTM D1238 测定的。

[0030] 聚丙烯的 1% 正割挠曲模量是由 ASTM D790A 测定的。

[0031] 聚丙烯的 23°C 伊佐德缺口冲击强度是由 ASTM D256A 测定的。

[0032] 聚丙烯在 0.45MPa 的负荷下的变形温度是由 ASTM D648 测定的。

[0033] 聚碳酸酯的挠曲模量是由 ASTM D790 测定的。

[0034] 聚碳酸酯的伊佐德缺口冲击强度是由 ASTM D256 测定的。

[0035] 聚碳酸酯的断裂拉伸伸长率是由 ASTM D638 测定的。

[0036] 聚碳酸酯的断裂拉伸强度是由 ASTM D638 测定的。

[0037] 聚碳酸酯(组分 A)

[0038] 可用于本发明的实践中的聚碳酸酯的实例是不含卤素的,且描述于 UP3, 431, 224 中。这些聚碳酸酯是由二元酚与碳酸酯前体(例如光气、卤代甲酸酯)或碳酸酯反应制备的芳香族碳酸酯聚合物。一种优选的聚碳酸酯是聚(2,2-二苯基丙烷)碳酸酯。通常该聚碳酸酯将具有小于或等于(\leq) 75 克 /10 分钟(g/10min) (更优选地 \leq 20g/10min) 的熔融指数(MI)(250°C /1.2 千克(kg))。通常该聚碳酸酯将具有大于 50% (优选大于 100%) 的断裂拉伸伸长率。在一种实施方案中,该聚碳酸酯是抗冲改性的。

[0039] 聚丙烯(组分 B)

[0040] 本发明的实践中所用的聚丙烯是其单体单元的至少一半源自丙烯的聚合物。这些包括丙烯的均聚物以及丙烯与一种或多种可与其(即丙烯)共聚的单体(例如乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、一种或多种共轭或非共轭二烯烃以及这些共聚单体的两种或更多种的组合)的共聚物。优选地,该聚丙烯是高结晶度聚丙烯,更优选地是 MFR \leq 12g/10min(230°C /2.16kg) (更优选地 MFR \leq 4g/10min(230°C /2.16kg))的高结晶度聚丙烯。在一种实施方案中,该高结晶度聚丙烯是丙烯均聚物或小无规(mini-random)共聚物(即包括 98% 到小于 100% 的源自丙烯单体的单元且剩余单体源自另一烯烃单元(通常是乙烯)的丙烯共聚物)。

[0041] 高结晶度表示由差分扫描量热法(DSC)熔化热测定,该聚丙烯具有等于或大于 40% (优选等于或大于 55%) 的结晶度。DSC 是能够用于试验晶体和半晶质的聚合物的熔化和结晶的普通技术。DSC 测定和使用 DSC 研究晶体和半晶质的聚合物的普通原理描述于标准文本(例如 E. A. Turi, ed, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, 1981) 中。

[0042] 术语“结晶度”表示形成晶体结构的原子或分子的排列规整度。聚合物结晶度能够使用 DSC 测定。 T_{me} 表示熔化结束时的温度, T_{max} 表示最高熔融温度,二者都由本领域普通技术人员使用最后的加热步骤使用数据由 DSC 分析测定。DSC 分析的一种适合的方法使用获自 TA Instruments, Inc. 的 Q1000™型 DSC。DSC 的校正是以以下方式进行的。首先,通过将测定池(cell)从 -90°C 加热到 290°C 得到基线,在该铝 DSC 盘中没有任何样品。然后通过以下分析 7 毫克新鲜的钢样品:将该样品加热到 180°C、以 10°C /min 的冷却速率将该样品冷却到 140°C、然后将该样品在 140°C 保持等温 1 分钟、然后将样品从 140°C 以 10°C /min

的加热速率加热到 180°C。测定该钢样品的熔化热和熔融开始温度，并核实熔融开始温度在 156.6°C 的 0.5°C 内，并核实熔化热在 28.71J/g 的 0.5J/g 范围内。然后通过以下分析去离子水：将该 DSC 盘中的小滴新鲜样品从 25°C 以 10°C/min 的冷却速率冷却到 -30°C。将该样品在 -30°C 等温保持 2 分钟，并以 10°C/min 的加热速率加热到 30°C。测定熔融开始温度，并核实其在 0°C 的 0.5°C 内。

[0043] 将聚合物样品在 177°C 的温度压制成薄膜。称取约 5-8mg 样品并放在 DSC 盘中。用盖子压接在该盘上以确保封闭气氛。将该样品盘放在 DSC 测定池中，然后以约 100°C/min 的加热速率加热到 230°C 的温度。将该样品在该温度保持约 3 分钟。然后将该样品以 10°C/min 的速率冷却到 -40°C，在该温度等温保持 3 分钟。因此，将该样品以 10°C/min 的速率加热直至熔融完成。由相应的温度记录图如 USP6, 960, 635 中描述的那样分析所得到的焓曲线的最高熔融温度、开始和最高结晶温度、熔化热和结晶热、 T_m 、 T_{max} 和所关心的任何其他量。用于将熔化热转化为标称重量百分比结晶度的因子是 165J/g=100wt% 结晶度。使用该转化因子，计算基于丙烯的聚合物的总结晶度（单位：重量百分比结晶度）作为熔化热除以 165J/g 并乘以 100%。对于抗冲共聚物，该弹性抗冲改性剂对熔化热的贡献可忽略不计。同样地，在确定该共聚物是否具有“高结晶度”时为了计算抗冲共聚物的结晶度，进一步将上述计算结果除以等于 1 减去弹性抗冲改性剂的重量分数的因子。

[0044] 在一种实施方案中，在本发明的实践中所用的聚丙烯是抗冲改性聚丙烯。这些丙烯聚合物具有由丙烯聚合物构成的连续相和弹性相。该连续相的丙烯聚合物通常将是丙烯均聚物或无规或小无规丙烯共聚物，更通常的是丙烯均聚物。该丙烯聚合物可以是使用齐格勒-纳塔催化剂、几何形状受限的催化剂、金属茂催化剂或任意其他适合的催化剂体系制备的。当构成该连续相的丙烯聚合物是丙烯均聚物时，DSC 测定的丙烯聚合物的结晶度优选为至少约 50%，更优选地至少约 55%，最优选地至少约 62%。

[0045] 该弹性相可以使用几何形状受限的催化剂、齐格勒-纳塔催化剂、金属茂催化剂或任意其他适合的催化剂制备。乙烯丙烯橡胶通常是在两个串联连接的催化剂的第二个中制备的。优选的共混弹性体包括但不限于乙烯-辛烯、乙烯-丁烯和乙烯-己烯。通常基于该共聚物或共混物的重量计，该抗冲丙烯共聚物或该共混物的弹性体含量为 8-40wt%，更通常为 12-25wt%，最通常为 15-20wt%。在一种实施方案中，本发明的组合物的抗冲改性聚丙烯组分的可接受的替代者是与聚合弹性体（例如乙烯-丙烯共聚物）相结合的聚丙烯均聚物或小无规聚合物，其各自分别添加到该组合物中，且添加量与抗冲改性的丙烯聚合物中其各自含量相同，例如 80-90wt% 丙烯均聚物和 / 或小无规聚合物和 10-20wt% 弹性体。

[0046] 能够用于本发明的实践中的某些抗冲丙烯共聚物更充分地描述于 USP6, 472, 473 和 6, 841, 620 中。

[0047] 增容剂(组分 C)

[0048] 本发明的组合物的增容剂组分是胺官能的弹性烯烃聚合物。这些官能聚合物是由烯烃弹性体（通常是聚烯烃互聚物，优选的是聚烯烃多嵌段互聚物）制备的。聚烯烃互聚物的实例是乙烯 / α -烯烃互聚物、丙烯 / α -烯烃互聚物和多嵌段乙烯 / α -烯烃互聚物。该 α -烯烃优选是 C_{3-20} 线性的、支化的或环状的 α -烯烃（对于丙烯 / α -烯烃互聚物，乙烯被认为是 α -烯烃）。 C_{3-20} α -烯烃的实例包括：丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-丙烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯和 1-十八碳烯。该 α -烯烃还能够包

含环状结构,例如环己烷或环戊烷,得到例如 3- 环己基 -1- 丙烯(烯丙基环己烷)和乙烯基环己烷的 α - 烯烃。尽管在该术语的标准含义中不是 α - 烯烃,但为了本发明的目的,某些环烯烃(例如降冰片烯和相关烯烃)是 α - 烯烃,且能够用于代替上述 α - 烯烃的一些或全部。聚烯烃共聚物的实例包括乙烯 / 丙烯、乙烯 / 丁烯、乙烯 /1- 己烯、乙烯 /1- 辛烯等。三元聚合物的实例包括乙烯 / 丙烯 /1- 辛烯、乙烯 / 丙烯 / 丁烯、乙烯 / 丁烯 /1- 辛烯和乙烯 / 丁烯 / 苯乙烯。

[0049] 在本发明的一种实施方案中,该增容剂是胺官能的弹性烯烃嵌段共聚物。“烯烃嵌段共聚物”(或“OBC”)、“烯烃嵌段互聚物”、“多嵌段互聚物”、“分段互聚物”是包括优选以线性方式连接的两种或更多种化学不同的区域或片段(称作“嵌段”)的聚合物,即包括关于聚合的烯烃的(优选乙烯的)官能团首尾相连而不是以侧基或接枝方式连接的化学不同的单元的聚合物。在实施方案中,该嵌段的所引入的单体的含量或类型、密度、结晶度、可归因于这种组成的聚合物的晶体尺寸、立构规正度的类型或程度(全同立构的或间规立构的)、区域规整度或区域不规整度、文化量(包括长链文化或超文化的)、均匀性或任何其他化学或物理性质方面存在区别。与包括通过顺序单体加入、循变催化剂(*fluxional catalyst*)或阴离子聚合技术制备的互聚物的现有技术的嵌段互聚物相比,本发明的实践中所用的多嵌段互聚物的特征为聚合物多分散度(PDI 或 M_w/M_n 或 MWD)、嵌段长度分布和 / 或嵌段数分布的独特分布,在实施方案中是由于循环剂(shuttling agent)与其制备中所用的多种催化剂相结合的作用所致。更特别地,当在连续工艺中制备时,该聚合物适宜地具有 1.7-3.5(优选 1.8-3,更优选 1.8-2.5,最优选 1.8-2.2) 的 PDI。当在间歇或半间歇工艺中制备时,该聚合物适宜地具有 1.0-3.5(优选 1.3-3,更优选 1.4-2.5,最优选 1.4-2) 的 PDI。

[0050] 术语“乙烯多嵌段互聚物”是包括乙烯和一种或多种可互聚的共聚单体的多嵌段互聚物,其中乙烯占在该聚合物中至少一个嵌段或片段的多个聚合单体单元,优选占该嵌段的至少 90(更优选至少 95,最优选至少 98) 摩尔%。基于总聚合物重量计,本发明的实践中所用的乙烯多嵌段互聚物优选具有 25-97(更优选 40-96,甚至更优选 55-95,最优选 65-85)% 的乙烯含量。

[0051] 因为由多种单体中的两种形成的各自不同的片段或嵌段被连接到单一聚合物链中,因此该聚合物不能使用标准选择萃取技术完全分开。例如,包含相对结晶质的区域(高密度片段)和相对无定形的区域(较低密度片段)的聚合物不能使用不同溶剂进行选择萃取或分开。在实施方案中,使用二烷基醚或烷烃溶剂可分开的聚合物的量为总聚合物重量的小于 10%,优选小于 7%,更优选小于 5%,最优选小于 2%。

[0052] 在进一步的实施方案中,本发明的此实施方案中所用的烯烃嵌段聚合物(尤其是那些在连续溶液聚合反应器中制备的那些)在用胺官能化之前具有嵌段长度的最概然分布。在本发明的一种实施方案中,该乙烯多嵌段互聚物定义为在用胺官能化之前具有:

[0053] (A) 约 1.7- 约 3.5 的 M_w/M_n ,至少一个熔点 T_m (以摄氏度计)和密度 d (以克 / 立方厘米计),其中 T_m 和 d 的数值符合以下关系:

[0054] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$; 或

[0055] (B) 约 1.7- 约 3.5 的 M_w/M_n ,且由熔化热 ΔH (以 J/g 计)和定义为最高 DSC 峰和最高 CEYSTAF 峰之间的温度差的 Δ 量 ΔT (以摄氏度计)表征,其中 ΔT 和 ΔH 的数值具有以下关系式:

[0056] 对于大于 0 且小于等于 130J/g 的 η_{H} , $\Delta T > -0.1299(\eta_{\text{H}}) + 62.81$;

[0057] 对于大于 130J/g 的 η_{H} , $\Delta T \geq 48^{\circ}\text{C}$;

[0058] 其中该 CRYSTAF 峰是使用该至少 5wt% 的累积聚合物(cumulative polymer)测定的,且如果少于 5wt% 的该聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰,那么 CRYSTAF 温度为 30°C ;或

[0059] (C) 用该乙烯 / α -烯烃互聚物压制成型的膜测定的在 300% 应变和 1 个循环的弹性回复率 Re (以 % 计),且具有密度 d (以克 / 立方厘米计),其中当乙烯 / α -烯烃互聚物基本不含交联相时, Re 和 d 的数值满足以下关系式 :

[0060] $Re > 1481 - 1629(d)$;或

[0061] (D) 具有在使用 TREF 分级时在 40°C - 130°C 洗提出的分子量级分,其特征在于该级分具有比在相同温度之间洗提的类似的无规乙烯互聚物分数高至少 5% 的共聚单体摩尔含量,其中该类似的无规乙烯互聚物具有与该乙烯 / α -烯烃互聚物相同的共聚单体且具有在其 10% 内的熔融指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于总聚合物计);或

[0062] (E) 具有在 25°C 时的储能模量 G' (25°C) 和在 100°C 时的储能模量 G' (100°C),其中 G' (25°C) 与 G' (100°C) 之比在约 1:1- 约 9:1 范围内。

[0063] 该乙烯 / α -烯烃互聚物还可以具有 :

[0064] (F) 在使用 TREF 分级时在 40°C - 130°C 洗提出的分子级分,其特征在于该级分具有至少 0.5 且不高于约 1 的嵌段指数(block index)和大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n ;或

[0065] (G) 大于 0 且不高于约 1.0 的平均嵌段指数(block index)和大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n 。

[0066] 可用于本发明的实施中的乙烯多嵌段互聚物及其制备和使用更充分地描述在 USP7, 579, 408, 7, 355, 089, 7, 524, 911, 7, 514, 517, 7, 582, 716 和 7, 504, 347 中。

[0067] 用一个或多个胺基团将该烯烃弹性体官能化,该胺基团例如 NHR, 其中 R 是氢、烷基或芳基, 优选烷基或芳基, 更优选 1-10 个碳原子的烷基。能够通过将含胺的烯烃单体加入到聚合物的主链上(或将胺基团加成到聚合物主链的单元上)或者优选地在聚合物主链上接枝适合的化合物(例如马来酸酐)然后将该经接枝的化合物与含胺化合物(例如二胺)反应将这些胺基团引入到该聚合物中。

[0068] 在一种实施方案中,接枝可以通过自由基官能化进行,其通常包括将烯烃聚合物、自由基引发剂(例如过氧化物等)和含官能团的化合物熔融共混。在熔融共混过程中,该自由基引发剂与烯烃聚合物反应(反应性熔融共混)形成聚合物基团。含官能团的化合物结合到该聚合物基团的主链上形成官能化的聚合物。在一种实施方案中,该接枝单体是马来酸酐,一旦接枝到聚合物主链上,该酸酐或羧酸侧基就与胺(例如 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$, 其中 R 是 1-8 个碳原子的烷基)反应,提供该聚合物的酰胺基官能团。适合的接枝技术进一步描述于 USP3, 236, 917 和 5, 194, 509 和 WO2006/102016、WO2008/0808011 和 WO2008/079784 中。

[0069] 可用于制备本发明的增容剂的烯烃弹性体的更特别的实例包括极低密度聚乙烯(VLDPE)(例如由 The Dow Chemical Company 制备的 FLEXOMER® 乙烯 / 1-己烯聚乙烯)、均匀支化的线性乙烯 / α -烯烃共聚物(例如由 Mitsui Petrochemicals Company Limited 制备的 TAFMER® 和由 Exxon Chemical Company 制备的 EXACT®)、均匀支化的基本线性乙烯 / α -烯烃聚合物(例如可获自 The Dow Chemical Company 的 AFFINITY® 和 ENGAGE®)和烯烃嵌段共聚物,例如 USP7, 355, 089 中描述的那些(例

如可获自 The Dow Chemical Company 的INFUSE®)。更优选的聚烯烃共聚物是均匀支化的线性和基本线性乙烯共聚物。该基本线性乙烯共聚物是特别优选的，且更充分地描述在 USP5, 272, 236、5, 278, 272 和 5, 986, 028 中。最优选的是乙烯多嵌段互聚物。

[0070] 可用于制备可用于本发明的实施中的增容剂的烯烃弹性体还包括基于丙烯、丁烯和其他烯烃的共聚物，例如包括源自丙烯的大部分单体单元和源自另一 α - 烯烃(包括乙烯)的小部分单体单元的共聚物。可用于本发明的实施中的丙烯聚合物的实例包括可获自 The Dow Chemical Company 的VERSIFY® 聚合物和可获自 ExxonMobil Chemical Company 的VISTAMAXX® 聚合物。

[0071] 在可用于本发明的实施中的增容剂的制备中还能够使用上述烯烃弹性体的任意共混物，且该烯烃弹性体能够与一种或多种其他聚合物共混或稀释到在优选方式中本发明的烯烃弹性体占该共混物的热塑性聚合物组分的至少约 50 (优选至少约 75, 更优选至少约 80) wt% 且保持其柔性的程度。在较不优选的方式中，根据可能希望获得的其他性质，该烯烃弹性体含量可以小于该热塑性聚合物组分的 50%。

[0072] 可用于制备可用于本发明的实施中的增容剂的烯烃弹性体(尤其是乙烯弹性体)在介质之前通常具有小于 0.91 (优选小于 0.90) 克 / 立方厘米(g/cm³) 的密度。该乙烯共聚物通常具有大于 0.85 (优选大于 0.96)g/cm³的密度。密度是通过 ASTM D-792 的程序测定的。通常，该互聚物的 α - 烯烃含量越高，密度则越低，该互聚物也越无定形。低密度聚烯烃共聚物通常特征为半晶质的，柔性的且具有良好的光学性质(例如较高的可见光和紫外光透光率和较低的浊度)。

[0073] 可用于制备可用于本发明的实施中的增容剂的烯烃弹性体在接枝前具有大于 0.10 (优选大于 1) 克 /10 分钟(g/10min) 的熔融指数。该乙烯弹性体通常具有小于 500 (优选小于 100)g/10min 的熔融指数。熔融指数是通过 ASTM D-1238(190°C / 2.16kg) 的程序测定的。

[0074] 在一种实施方案中，该增容剂的聚合物主链不含源自苯乙烯的单体单元且其不含任何包含羧酸或环氧基的单体单元。在一种实施方案中，本发明的增容剂可以包含羧酸官能团，其是来自用例如马来酸酐接枝的聚合物的胺化所残留的，但该残留的酸官能团的量是微不足道的，优选没有，但如果存在，其对本发明的组合物中的增容剂的影响非常少或没有影响。

[0075] 有机磷酸酯阻燃剂(组分 D)

[0076] 可用于本发明的实施中的有机磷酸酯阻燃剂包括芳香族和脂肪族磷酸酯及其聚合物。脂肪族磷酸酯阻燃剂的实例包括磷酸三甲酯、磷酸三丁酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三丁氧基乙基酯、磷酸一异癸基酯和磷酸 2-丙烯酰氧基乙酸酯。芳香族磷酸酯的实例包括磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸三(苯基苯基)酯、磷酸三萘基酯、磷酸甲苯基二苯基酯、磷酸(二甲苯基)二苯基酯和磷酸二苯基-2-甲基丙烯酰氧基乙基酯。芳香族二(磷酸酯)的实例包括间苯二酚二(二苯基磷酸酯)(RDP)、间苯二酚二(二(二甲苯基)磷酸酯)、间苯二酚二(二甲苯基磷酸酯)、氢醌二(二(二甲苯基)磷酸酯)、双酚 A 二(二苯基磷酸酯)(BRADP) 和四(2, 6-二甲基-苯基)-1, 3-亚苯基二磷酸酯。这些磷酸酯能够单独使用或与彼此结合使用。优选的有机磷酸酯阻燃剂在环境条件下(23°C 和大气压)是液态。

[0077] 非必要的添加剂(组分 E)

[0078] 本发明的组合物还能够非必要地包含添加剂。代表性的添加剂包括但不限于：抗氧化剂、加工助剂、着色剂、紫外稳定剂(包括紫外吸收剂)、抗静电剂、成核剂、滑爽剂、增塑剂、润滑剂、粘度控制剂、增稠剂、抗粘连剂、表面活性剂、增量油、填料、除酸剂和金属钝化剂。如果存在，这些添加剂通常单独和 / 或共同以常规方式和常规用量(例如基于该组合物的总重量计，从 0.01wt% 或更低到 10wt% 或更高) 使用。

[0079] 适合的紫外光稳定剂包括受阻胺光稳定剂(HALS) 和紫外光吸收剂(UVA) 添加剂。能够用于该组合物中的代表性的 HALS 包括但不限于 :TINUVIN XT850、TINUVIN622、TINUVIN® 770、TINUVIN® 144、SANDUVOR® PR-31 和 Chimassorb119FL。TINUVIN® 770 是二-(2, 2, 6, 6- 四甲基 -4- 味啶基) 苄二酸酯，具有约 480 克 / 摩尔的分子量，在市场上可获自 Ciba, Inc. (现在是 BASF 的一部分) 且具有两个仲胺基团。TINUVIN® 144 是二-(1, 2, 2, 6, 6- 五甲基 -4- 味啶基)-2- 正丁基 -2-(3, 5- 二特丁基 -4- 羟基苯甲基) 丙二酸酯，具有约 685 克 / 摩尔的分子量且包含叔胺，也可获自 Ciba。SANDUVOR® PR-31 是丙二酸 [(4- 甲氧基苯基)- 亚甲基]- 二 -(1, 2, 2, 6, 6- 五甲基 -4- 味啶基) 酯，具有约 529 克 / 摩尔的分子量，包含叔胺且可获自 Clariant Chemicals (India) Ltd.。Chimassorb119FL 或 Chimassorb119 是 10wt% 的 具有 4- 羟基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 -1- 味啶乙醇的琥珀酸二甲酯聚合物和 90wt% 的 N,N' -[1, 2- 乙二基二 [[4, 6- 二 [丁基 (1, 2, 2, 6, 6- 五甲基 -4- 味啶基) 氨基]-1, 3, 5- 三嗪 -2- 基] 亚氨基]-3, 1- 丙二基] 二 [N' N' - 二丁基 -N' N' - 二 (1, 2, 2, 6, 6- 五甲基 -4- 味嗪基)] -1，在市场上可获自 Ciba, Inc.。代表性的紫外吸收剂(UVA)添加剂包括苯并三唑型的，例如在市场上可获自 Ciba, Inc. 的 Tinuvin326 和 Tinuvin328。HAL 和 UVA 添加剂的共混物也是有效的。

[0080] 抗氧化剂的实例包括但不限于：受阻酚，例如四 [亚甲基 (3, 5- 二特丁基 -4- 羟基氯化肉桂酸酯)] 甲烷、二 [(β -(3, 5- 二特丁基 -4- 羟基苯甲基)- 甲基羧乙基)] 硫化物、4, 4' - 硫代二 (2- 甲基 -6- 特丁基苯酚)、4, 4' - 硫代二 (2- 特丁基 -5- 甲基苯酚)、2, 2' - 硫代二 (4- 甲基 -6- 特丁基苯酚) 和硫代二亚乙基二 (3, 5- 二特丁基 -4- 羟基) 氯化肉桂酸酯；亚磷酸酯和亚膦酸酯，例如三 (2, 4- 二特丁基苯基) 亚磷酸酯和二特丁基苯基亚膦酸酯；含硫化合物，例如二月桂基硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯和二硬脂基硫代二丙酸酯；各种硅氧烷；聚合的 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉、n, n' - 二 (1, 4- 二甲基戊基 -p- 苯二胺)、烷基化的二苯基胺、4, 4' - 二 (α, α - 二甲基苯甲基) 二苯基胺、二苯基 -p- 苯二胺、混合二 - 芳基 -p- 苯二胺和其他受阻胺抗降解剂或稳定剂。基于该组合物的重量计，抗氧化剂能够以例如 0.1-5wt% 的量使用。

[0081] 加工助剂的实例包括但不限于：羧酸的金属盐，例如硬脂酸锌或硬脂酸钙；脂肪酸，例如硬脂酸、油酸或芥酸；脂肪酰胺，例如硬脂酰胺、油酰胺、芥酰胺或 N, N' - 亚乙基二 - 硬脂酰胺；聚乙烯蜡；氧化聚乙烯蜡；氧化乙烯的聚合物；氧化乙烯和氧化丙烯的共聚物；植物蜡；石油蜡；非离子表面活性剂；硅酮油和聚硅氧烷。

[0082] 在本发明的某些实施方案中，该组合物包含少于 10wt% (优选少于 5wt%) 的各种金属氧化物(例如二氧化钛)、金属碳酸盐(例如碳酸镁和碳酸钙)、金属硫化物和硫酸盐(例如二硫化钼和硫酸钡)、金属硼酸盐(例如硼酸钡、偏硼酸钡、硼酸锌和偏硼酸锌)、金属酐(例如铝酐(aluminium anhydride))、卤素和聚合磷酸酯。在本发明的某些实施方案中，该组合

物基本上不含这些材料。

[0083] 热塑性阻燃组合物

[0084] 本发明的组合物的各组分的相对含量描述于表 1 中。

[0085] 表 1

[0086] 组合物中的组分含量 (wt%)

[0087]

组分	宽范围	优选范围	更优选范围
A	35–80	42–70	46–80
B	10–35	10–28	10–24
C	>0–40	2–15	5–15
D	>0–30	5–15	5–15
E	0–10	0.5–3	0.5–3

[0088] 在一种实施方案中, A 与 B (聚碳酸酯(PC)与聚丙烯(PP)) 的重量比 >1, 优选 >1.5, 更优选 >2。在一种实施方案中, PC 与 PP 的重量比为 1:1–8:1, 优选 1.5:1–8:1, 更优选 2:1–8:1。

[0089] 混配 / 制备

[0090] 本发明的组合物的混配能够通过本领域技术人员已知的标准方式进行。混配设备的实例是密闭式间歇混合机, 例如 BANBURY 或 BOLLING 密闭式混合机。可替代地, 能够使用连续单螺杆或双螺杆混合机, 例如 FARREL 连续混合机、WERNER AND PFLEIDERER 双螺杆挤出机或 BUSS 捏合连续挤出机。所用混合机的类型、混合机的操作条件将影响该组合物的性质, 例如粘度、体积电阻率和挤出表面的平滑度。

[0091] 聚碳酸酯、聚丙烯、增容剂和有机磷酸酯阻燃剂和非必要的添加剂包的混配温度将随组成而改变, 但其通常高于 220°C。对于 3:1 的聚碳酸酯 : 聚丙烯重量比, 该混配温度通常高于 245°C。最终组合物的各种组分能够以任意顺序或同时添加到另一种中并与其混配, 但通常首先将聚碳酸酯、聚丙烯和增容剂彼此混配, 然后与阻燃剂混配, 然后再与添加剂混配。在一些实施方案中, 该添加剂作为预混母料添加。这种母料通常是通过将添加剂单独或共同以少量分散到聚碳酸酯和聚丙烯的一种或多种中而形成的。母料方便地通过熔融共混方法形成。

[0092] 制造的制品

[0093] 在一种实施方案中, 本发明的组合物能够以已知的量并通过已知的方法(例如用 USP5, 246, 783 和 4, 144, 202 中描述的设备和方法)作为外层施加到线缆上(例如类似外皮或绝缘层)。通常, 该聚合物组合物是在配备有线缆涂料模口的反应器-挤出机中制备的, 在将该组合物的组分配制好后, 随着将该线缆通过该模口拉出, 将该组合物挤出在该线缆上。

[0094] 能够由本发明的聚合物组合物制备的其他制造制品包括纤维、条带、片、带、粒料、管、挡风雨条、密封件、垫片、泡沫体、鞋和波纹管。这些制品能够使用已知的设备和技术制

造。

[0095] 本发明的组合物表现出依照 ISO6722 具有降低的壁厚度(例如 0.2mm 或更小)的汽车导线的以下一种或更多种性质 : 抗牢固砂纸磨损性、抗刮擦磨损性、抗折皱性、阻燃性和抗热水性。

[0096] 通过以下实施例更充分地描述本发明。除非另外指出,所有份数和百分比都以重量计。

[0097] 特别实施方案

[0098] 材料和方法

[0099] 将如表 2 中所示的 PP/PC 共混物首先在 BRABENDER 混合转筒中混合,然后在 3/4" 单螺杆 BRABENDER 挤出机中挤出以制备具有 0.2mm 绝缘层的导线。所用的导线构造是 18AWG/19 束裸铜。

[0100] PP1 是抗冲共聚物, MFR 为 2.1g/10min(230°C / 2.16kg), 密度为 0.900g/cm³, 1% 正割挠曲模量为 1720MPa, 在 23°C 的伊佐德缺口抗冲强度为 560J/m, 在 0.45MPa 的负荷下的变形温度为 116°C, 包括 82wt% 的成核的高结晶度(63%)聚丙烯均聚物加上 18wt% 的熔融指数为 1.0g/10min(190°C / 2.16kg) 且密度为 0.902g/cm³ 的乙烯 / α - 烯烃共聚物的熔融混配共混物。

[0101] PP2 是成核的高结晶度(58%)聚丙烯共聚物, MFR 为 3.0g/10min(230°C / 2.16kg), 密度为 0.900g/cm³, 1% 正割挠曲模量为 2070MPa, 在 23°C 的伊佐德缺口抗冲强度为 37J/m, 在 0.45MPa 的负荷下的变形温度为 129°C。

[0102] PP3 是高结晶度(54%)聚丙烯均聚物, MFR 为 38g/10min(230°C / 2.16kg), 密度为 0.900g/cm³, 1% 正割挠曲模量为 1240MPa, 在 23°C 的伊佐德缺口抗冲强度为 27J/m, 在 0.45MPa 的负荷下的变形温度为 104°C。

[0103] PC1 是聚碳酸酯树脂, 熔融指数为 6g/10min(300°C / 1.2kg), 密度为 1.20g/cm³, 挠曲模量为 2410MPa, 伊佐德缺口抗冲强度为 907J/m, 断裂拉伸伸长率为 150%, 断裂拉伸强度为 72MPa。

[0104] PC2 是聚碳酸酯树脂, 熔融指数为 73g/10min(300°C / 1.2kg), 密度为 1.20g/cm³, 挠曲模量为 2300MPa, 伊佐德缺口抗冲强度为 267J/m, 断裂拉伸伸长率为 60%, 断裂拉伸强度为 48MPa。

[0105] PC3 是抗冲改性聚碳酸酯树脂, 熔融指数为 18g/10min(300°C / 1.2kg), 密度为 1.18g/cm³, 挠曲模量为 2280MPa, 伊佐德缺口抗冲强度为 641J/m, 断裂拉伸伸长率为 110%。

[0106] BDP 是双酚 A 二 (二苯基磷酸酯)。

[0107] IRGANOX1010(BASF) 是受阻酚类抗氧化剂。

[0108] IRGAFOS168(BASF) 是三芳基亚磷酸酯热稳定剂。

[0109] 胺化马来酸酐接枝的 INFUSETM9500 是胺化马来酸酐接枝的 AMPLIFYTMGR216 是依照下面的程序制备的。

[0110] 通过以下将 AMPLIFYTMGR216 (可获自 The Dow Chemical Company 的用 0.99wt% 马来酸酐接枝的聚烯烃弹性体) 转化为胺官能产物 : 将 AMPLIFYTMGR216 的粒料(200 克) 在室温在密封的搅拌体系中吸入 N- 乙基乙二胺(5.10g), 将吸收过的粒料供给到具有气动锤(pneumatic ram) 和辊筒转子的 HAAKE RHEOMIX3000p 混合机中, 温度设定为 180°C, 初始转

子速度为 10rpm, 其在 2 分钟内逐渐升高到 60rpm。材料在该混合机中熔融 10 分钟, 从混合机中取出产物, 压制成片并在 75℃的真空炉中放置过夜。将产物密封直至用于共混物中。

[0111] 用 1.06wt% 马来酸酐对 INFUSETM9500 (可获自 The Dow Chemical Company 的乙烯多嵌段共聚物) 进行自由基接枝, 然后通过以下将其转化为胺官能产物 : 将马来酸化的 INFUSETM9500 的粒料(200 克)在室温在密封的搅拌体系中吸入 N- 乙基乙二胺(9.15mL), 将吸收过的粒料供给到具有气动锤(pneumatic ram)和辊筒转子的 HAAKE RHEOMIX3000p 混合机中, 温度设定为 170℃, 初始转子速度为 10rpm, 其在 2 分钟内逐渐升高到 60rpm。材料在该混合机中熔融 10 分钟, 从混合机中取出产物, 压制成片并在 75℃的真空炉中放置过夜。将产物密封直至用于共混物中。

[0112] 使用刮擦测试机依照 ISO6722 测试抗刮擦磨损性。其是用针在 7N 负荷下刮擦导线表面而进行的。记录该针磨损通过绝缘层所需的循环数。抗砂纸磨损性是依照 SAE J1678 测试的。其是用砂纸在 163g 负荷下打磨导线表面而进行的。记录磨损通过导线绝缘层所用的砂纸的总长度。抗折皱性是依照 SAE J1128 测定的。将导线样品横放在 3mm 至今的钢条上, 经受物体施加的以 2.3kg/min 的速率增大的力。试验样品的抗折皱性是 4 个数值的平均值。抗热水性试验是依照以下程序进行的 : 将 14 英尺的导线浸没在充满 1% 盐水的罐中。将导线在热水中在 85℃的炉中老化 5 周。当测定的绝缘电阻大于 10^9ohm.mm 时, 导线被认为具有良好的抗热水性。阻燃性是依照 J1128 程序测定的。为通过 J1128 的要求, 熄灭时间需要小于 70s。

[0113] 表 2

[0114] 在 PP/PC 共混物上的实验组合物

	最小需要量	EXP 1	EXP 2	EXP 3	EXP 4	COMP 1	COMP 2
PP1	-	19.25	27	27	27		57.75
PP3						33	
PC1	-	57.75		50			19.25
PC2	-		50			50	
PC3	-			50			
胺化 MAH	-						
接枝的 Amplify GR 216			12	12	12	6	
胺化 MAH	-						
接枝的 Infuse 9500		12				12	
[0115] BDP	-	10	10	10	10	10	10
Irgonox1010	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Irgonox168	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
350, 由 Ford Global Wire 规范							
抗刮擦磨损性 (循环)	ES-AU5T-1A348-AA	514	168	138	147	55	174
规定							
抗砂纸磨损性 (mm)	200, 由 J1678 规定	341	-	-	-	-	-
抗折皱性 (磅)	1.98, 由 J1678 规定	5.5	5.2	4.9	5.1	5.1	7.2
熄灭时间 (s)	70, 由 J1678 规定	6	7	9	7	9	132
抗热水性	绝缘电阻>10 ⁹ 欧姆.mm	合格	合格	合格	合格	合格	合格

[0116] 在表2中, EXP1 是 PP1 和 PC1 的共混物, 使用胺化的马来酸接枝(maleic-grafted)的 INFUSE9500 作为增容剂。该组合物与薄导线绝缘要求相比显示出优良的性质:高抗刮擦磨损性、高抗砂纸磨损性、良好的阻燃性、良好的抗热水性和良好的抗折皱性。EXP1 显著优于对比例:与 COMP1 相比,其具有好得多的抗刮擦磨损性,这表明对共混物的聚丙烯组分的MFR 具有出乎意料的强的依赖性;与 COMP2 相比,其具有低得多的火焰熄灭时间,这表明富含 PC 的组合物与富含 PP 的组合物相比具有改进的阻燃性。发明实施例 EXP2、3 和 4 是 PP1 分别与 PC2、PC1 和 PC3 的共混物,使用胺化的马来酸接枝(maleic-grafted)的 AMPLIFY GR216。EXP2、3 和 4 与 EXP1 相比同样具有优良的性质,只是抗刮擦性较低,在发明实施例中的这一比较用于说明 EXP1 中所用的胺化的马来酸接枝(maleic-grafted)的烯烃嵌段共聚物增容剂的特别优选的优点。尽管如此,EXP2、3 和 4 与 COMP1 和 COMP2 相比仍具有优越

的性能 :与 COMP1 相比,具有更好的抗刮擦磨损性,这进一步表明较低的 MFR 对与聚丙烯组分是有利的;与 COMP2 相比,具有提高的阻燃性,这再次表明富含 PC 的组合物对阻燃性的优点。

[0117] 高生产量实施例

[0118] 用可伸缩销混合样品成形装置制备其他组合物,其一般设计和操作参数描述于 WO2007/095036 中。该组合物及其性质示于表 3 中。

[0119] 该特定的销混合装置具有四个对称排列的混合销,且制备 10cm³的共混物,然后在混合完成之后立即注射成型尺寸为 67mm x67mm x1.6mm 厚的平板。共混物的制备包括两个步骤:(1) 使用具有 40cm³或 200cm³容量的滚筒的 HAAKE 间歇混合机制备聚合物组分与液态磷酸酯阻燃剂的母料;和(2) 使用该可伸缩销混合装置通过将母料与在一些情况中另外量的树脂组分相结合制备最终的混配物。对于该销混合装置,制备具有液态阻燃剂的母料的第一步可以通过降低制备最终混配物的第二步的混合时间而成为在整体上更有效的试验过程,而且还在最终共混物中为优良的均质性提供了额外的保证。对于其他类型的混合装置,特别是大规模的混合装置,这种两步共混工艺通常不是必要的。

[0120] 通过该可伸缩销混合装置制备的共混物与通过更常规的设备(例如 HAAKE 间歇混合机和双螺杆挤出机)制备的共混物非常一致。这通过例如拉伸性质、抗刮擦性和显微术测定的共混物形态的性质的通常优良的一致性得以证实。对于母料制备的 HAAKE 操作条件为:(1) 对于 BDP/PP 母料,在 200°C 以 50rpm 进行 10 分钟;(2) 对于 BDP/PC 母料,在 260°C 以 50rpm 进行 10 分钟;和(3) 对于 BDP/ 增容剂 /PC 母料,在 260°C 以 50rpm 进行 15 分钟。在所有三种情况中,将 BDP 在 5 分钟时间内逐渐添加到熔融的聚合物中,然后再混合 5 分钟。对于具有增容剂的母料,将增容剂和 PC 混合 5 分钟之后再添加 BDP。该可伸缩销混合样品成形装置的操作条件为:混合时间为 8 分钟、销转动模式为对角相对的销同向转动而两对销以相反方向转动;销旋转速度为 300rpm;销线性运动模式为相邻的销对以恒定速度一起运动,两对销以 180°C 异相地从混合腔移进移出;销线性速度为 15mm/sec;注射到模具中的注射时间为 1.6 秒;脱模前冷却时间为 30 秒。操作温度根据共混物组成而变化,在对于富含 PC 的组合物的 235°C 混合温度和 90°C 模具温度和对于富含 PP 的组合物的 215°C 混合温度和 85°C 模具温度之间变化。

[0121] 使用特别开发的刮擦试验方法测定由该销混合样品成形装置制备的共混物平板的抗刮擦性。使用配备有惯用固定装置的伺服液压材料试验机器(MTS Model 1810)进行该试验。将该平板以垂直方向牢固安装在辊筒台上。将具有半球形尖端的不锈钢夹套热电偶牢固在平板的高度以与平板表面垂直的方向安装到该试验机器的液压制动轴上。固定到保持该平板的该辊筒台上的固定重量滑轮系统将该平板抵靠着该热电偶尖端平稳拉动,并在整个试验过程中对该平板提供 700g 的探针的恒定的法向负荷。

[0122] 该刮擦试验包括使该刮擦探针(即该热电偶)在该平板上循环往复线性运动。对于总计 275 个循环,该试验以 55 循环 / 分钟的频率运行 300 秒。在试验完成时,将平板取下,用卡尺测定刮擦深度。刮擦深度越高对应着抗刮擦性越差,反之亦然。表 3 中的刮擦深度数值是五次重复测定的平均值。该惯用方法测定的刮擦深度与前述的标准方法对导线绝缘测定的抗刮擦磨损循环非常好地成反比。该关联关系的优良质量示于附图中。关联函数如下:刮擦磨损循环 =3.94*(刮擦深度,以 mm 计)^(-1.585)。这一关联式示于附图中。表

3 报道了对各种组合物直接测得的刮擦深度和使用该关联式计算得到的相应的刮擦磨损循环。

[0123]

表 3

配制物	COMP3	COMP4	COMP5	COMP6	COMP7	COMP8	EXP5	EXP6	EXP7	EXP8	EXP9	EXP10	EXP11
	90	66.825	44.55	22.275	22.275	66.825	66.825	44.55	66.825	44.55	66.825	44.55	44.55
PC1													
PC3													
PP1													
PP2	90	22.275	44.55	66.825	54.945	10.395							
胺化 MAH-接枝的 INFUSE 9500						11.88	11.88	11.88	11.88	11.88	11.88	11.88	11.88
BDP	10	10	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9
Irg 1010			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Irg 168			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
刮擦深度(mm)	0.059	0.200	0.229	0.259	0.208	0.042	0.044	0.024	0.038	0.026	0.057	0.018	0.037
抗刮擦磨损性(循环)	350	51	41	33	48	595	553	1455	702	1282	369	2296	733

[0124] 组合物 EXP5-EXP11 与缺少本发明的组合物中存在的一种或多种组分的组合物 COMP4-COMP7 相比具有显著改进的抗磨损性：在 COMP5-COMP7 中，缺少的组分是胺化弹性体增容剂；在 COMP4 中，缺少的组分是聚碳酸酯和增容剂。尽管 COMP3 具有相当好的抗磨损性，但由于聚碳酸酯较高的玻璃态转变温度（例如在 Polymer Handbook, 3rd Ed., J. Brandrup and E. H. Immergut (1989) 中报道的 145°C），其缺乏适用于导线绝缘足够的低温柔性。尽管 COMP8 由与 EXP5 相同的组分构成，且尽管其具有同样好的抗磨损性，但通过对表 2 中类似组合物（即分别为 COMP2 和 EXP1）的阻燃结果进行推断，COMP8 的富含 PP 的组合物缺少适用于导线绝缘足够的阻燃性。EXP6、EXP8 和 EXP10 与 EXP5 的对比令人惊奇地显示出如果聚碳酸酯和聚丙烯组分中的一种或两种是抗冲改性的，那么抗磨损性显著提高。本发明的实施例的进一步研究示例了为了提高抗磨损性优选较高的 PC/PP 比。

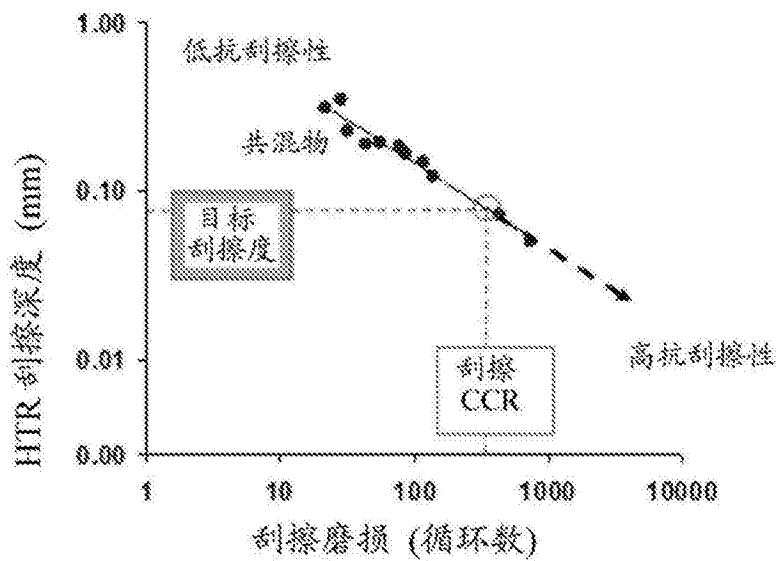


图 1