(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101040003 B
(45)授权公告日 2012.05.23

(21)申请号 200580034613.6
(22)申请日 2005.10.08
(30)优先权数据
102004050025.8 2004.10.13 DE
(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.04.10
(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2005/010854 2005.10.08
(87)PCT申请的公布数据
WO2006/040101 DE 2006.04.20
(73)专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
(72)发明人 J·恩格尔曼 B·布鲁赫曼
A·艾佩尔 J-F·斯顿伯 C·魏斯
D·舍尔策 M·里斯 M·沃克尔
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 刘金辉 林柏楠
(51)Int.Cl.
C08L 67/00(2006.01)
C08L 69/00(2006.01)
C08L 101/08(2006.01)
(56)对比文件
US 5712336 ,1998.01.27, 全文.
US 2002/0161113 A,2002.10.31, 全文.
CN 1345347 A,2002.04.17, 全文.
审查员 叶晓林

权利要求书 2 页 说明书 26 页

(54)发明名称

具有卤素阻燃剂的自由流动热塑性塑料

(57)摘要

本发明涉及热塑性模塑材料，含有A)10-98重量%至少一种热塑性聚合物，B)0.01-50重量%的如下组分：B1)至少一种OH值为1-600mgKOH/g聚碳酸酯（根据DIN 53240第2部分）的高度支化或超支化的聚碳酸酯；或B2)至少一种高度支化或超支化的A_xB_y型聚酯，其中x为至少1.1且y为至少2.1，或由B1)和B2)组成的混合物；C)1-30重量%由如下组分组成的阻燃剂组合：C1)20-99重量%的含卤素阻燃剂，C2)1-80重量%的锑氧化物，其中重量%基于100重量%C)；D)0-60重量%其它添加剂，其中组分A)-D)的重量百分数之和为100%。

CN 101040003 B

1. 一种热塑性模塑组合物，其包含：

A) 10-98 重量％至少一种热塑性聚合物，所述热塑性聚合物为聚酯和聚碳酸酯，

B) 0.01-50 重量％的如下组分：

B1) 至少一种根据 DIN 53240 第 2 部分的 OH 值为 1-600mg KOH/g 聚碳酸酯的超支化的聚碳酸酯；或

B2) 至少一种超支化的 A_xB_y 型聚酯，其中 x 为至少 1.1 且 y 为至少 2.1，或其混合物，

其中所述超支化指每分子中树枝状连接的平均数加上末端基团的平均数为 10-99.9％，

C) 1-30 重量％由如下组分组成的阻燃剂组合：

C1) 20-99 重量％的含卤素阻燃剂，

C2) 1-80 重量％的锑氧化物，其中重量％基于 100 重量％ C)，

D) 0-60 重量％其它添加剂，

其中组分 A)-D) 的重量百分数之和为 100％。

2. 根据权利要求 1 的热塑性模塑组合物，其中组分 B1) 的数均摩尔质量 M_n 为 100-15000g/mol。

3. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物，其中组分 B1) 的玻璃化转变温度 Tg 为 -80℃至 140℃。

4. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物，其中组分 B1) 在 23℃下根据 DIN 53019 的粘度为 50-200000mPas。

5. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物，其中组分 B2) 的数均摩尔质量 M_n 为 300-30000g/mol。

6. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物，其中组分 B2) 的玻璃化转变温度 T_g 为 -50℃至 140℃。

7. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物，其中组分 B2) 根据 DIN 53240 的 OH 值为 0-600mg KOH/g 聚酯。

8. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物，其中组分 B2) 根据 DIN 53240 的 COOH 值为 0-600mg KOH/g 聚酯。

9. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物，其中组分 B2) 具有至少一个大于 0 的 OH 值或 COOH 值。

10. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物，其中组分 B1) ： B2) 的比例为 1 ： 20-20 ： 1。

11. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物，其中组分 A) 由聚对苯二甲酸丁二醇酯组成，该聚对苯二甲酸丁二醇酯基于 100 重量％ A) 包含 0-50 重量％的不同于聚对苯二甲酸丁二醇酯的聚酯。

12. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物，其中 C2) 由三氧化二锑或五氧化二锑或其混合物组成。

13. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性模塑组合物，其中组分 A) 为聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项的热塑性模塑组合物在生产纤维、箔或任何类型的模

制品中的用途。

15. 由根据权利要求 1-13 中任一项的热塑性模塑组合物得到的纤维、箔或任何类型的模制品。

具有卤素阻燃剂的自由流动热塑性塑料

[0001] 本发明涉及热塑性模塑组合物，其包含：

[0002] A)10-98 重量％至少一种热塑性聚合物，

[0003] B)0.01-50 重量％的如下组分：

[0004] B1) 至少一种 OH 值为 1-600mg KOH/g 聚碳酸酯（根据 DIN 53240 第 2 部分）的高度支化或超支化的聚碳酸酯；或

[0005] B2) 至少一种高度支化或超支化的 A_xB_y 型聚酯，其中 x 为至少 1.1 且 y 为至少 2.1，

[0006] 或其混合物，

[0007] C)1-30 重量％由如下组分组成的阻燃剂组合：

[0008] C1)20-99 重量％的含卤素阻燃剂，

[0009] C2)1-80 重量％的锑氧化物，其中重量％基于 100 重量％ C)，

[0010] D)0-60 重量％其它添加剂，

[0011] 其中组分 A)-D) 的重量百分数之和为 100％。

[0012] 本发明进一步涉及本发明的模塑组合物在生产纤维、膜或模制品中的用途以及任何种类的所得模制品。

[0013] EP-A 410 301 和 EP-A 736 571 例如公开了包含含卤素阻燃剂的聚酯和聚酰胺，其中在这些聚合物中锑氧化物通常用作协同增效剂。

[0014] 通常将低分子量添加剂加入热塑性塑料中以改进流动性。然而，这些添加剂的作用非常有限，因为例如随着添加剂的加入量增加，机械性能的降低变得不能接受，而且阻燃体系的效果大大降低。

[0015] WO-97/45474 公开了在聚酯中包含 AB_2 分子形式的树枝状聚酯的热塑性组合物。这里作为芯分子的多元醇与作为 AB_2 分子的二甲基丙酸反应而得到树枝状聚酯。该聚酯仅在链端含有 OH 官能团。这些混合物的缺点是树枝状聚酯的玻璃化转变温度高、制备方法较复杂且尤其是树枝体在聚酯基质中的溶解度差。

[0016] 根据 DE-A 101 32 928 的教导，借助配混和固相后缩合掺入这类支化剂改进了机械性能（分子量增加）。所述工艺方案的缺点是制备时间长且具有前述不利的性能。

[0017] DE 102004 005652.8 和 DE 102004 005657.9 已提出用于聚酯的新型流动改进添加剂。

[0018] 本发明的目的是提供具有良好的流动性和良好的机械性能以及阻燃性能的热塑性阻燃聚合物模塑组合物。尤其是添加剂不会渗出也没有任何模具沉积的倾向。

[0019] 本发明模塑组合物对任何类型的热塑性塑料的有利效果原则上是明显的。例如，一系列合适的热塑性塑料在 Kunststoff-Taschenbuch[塑料手册]（编辑 Saechtling），1989 版中找到，其还给出了来源。制备这些热塑性塑料的方法本身对本领域熟练技术人员是已知的。

[0020] 优选的热塑性塑料选自聚酰胺、乙烯基芳族聚合物、ASA 聚合物、ABS 聚合物、SAN 聚合物、POM、PPE、聚亚芳基醚砜，优选聚酯和聚碳酸酯。

[0021] 本发明的模塑组合物包含 10-98 重量％，优选 30-97.99 重量％，尤其是 30-95 重

量%的至少一种热塑性聚合物，优选聚酯 / 聚碳酸酯作为组分 (A)。

[0022] 通常使用基于芳族二羧酸和基于脂族或芳族二羟基化合物的聚酯 A)。

[0023] 第一组优选的聚酯是聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯的聚酯，尤其是在醇部分具有 2-10 个碳原子的那些聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯。

[0024] 这类聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯本身已知并且已描述在文献中。其主链含有衍生于芳族二羧酸的芳族环。芳族环也可例如被卤素如氯或溴取代，或被 C_1-C_4 烷基如甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基或叔丁基取代。

[0025] 这些聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯可以通过使芳族二羧酸或其酯或其它成酯衍生物与脂族二羟基化合物以本身已知的方式反应来制备。

[0026] 优选的二羧酸为 2,6- 萘二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸及其混合物。至多 30mol%，优选不超过 10mol%的芳族二羧酸可被脂族或环脂族二羧酸替代，例如被己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸和环己烷二甲酸替代。

[0027] 优选的脂族二羟基化合物是具有 2-6 个碳原子的二醇，尤其是 1,2- 乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、1,4- 己二醇、1,4- 环己二醇、1,4- 环己烷二甲醇和新戊二醇，以及它们的混合物。

[0028] 特别优选的聚酯 (A) 为衍生于具有 2-6 个碳原子的链烷二醇的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯。其中特别优选聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯及其混合物。也优选包含至多 1 重量%，优选至多 0.75 重量%的 1,6- 己二醇和 / 或 2- 甲基 -1,5- 戊二醇作为其它单体单元的 PET 和 / 或 PBT。

[0029] 聚酯 (A) 的粘数通常在 50-220，优选 80-160 的范围内 (根据 ISO 1628，在 25℃下在浓度为 0.5 重量%的苯酚 / 邻二氯苯混合物 (重量比为 1 ： 1) 的溶液中测量)。

[0030] 特别优选其中羧基末端基团含量至多 100mval/kg 聚酯，优选至多 50mval/kg 聚酯，尤其是至多 40mval/kg 聚酯的聚酯。这类聚酯可以例如通过 DE-A 44 01 055 的方法制备。通常通过滴定方法 (如电位分析法) 测定羧基末端基团含量。

[0031] 特别优选的模塑组合物包含不同于 PBT 的聚酯混合物作为组分 A)，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。例如，基于 100 重量%的 A)，聚对苯二甲酸乙二醇酯在混合物中的比例优选为至多 50 重量%，尤其是 10-35 重量%。

[0032] 使用回收的 PET 材料 (也称为废弃的 PET) 也是有利的，如果合适的话其与聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯如 PBT 混合使用。

[0033] 回收材料通常为 ：

[0034] 1) 称为生产后回收材料的那些 ：它们为缩聚或加工期间的生产废料，例如来自注塑的熔渣、来自注塑或挤出的原料或来自挤出片或膜的边料。

[0035] 2) 消费后回收材料 ：它们为在终端消费者使用后收集并处理的塑料制品。用于矿泉水、软饮料和果汁的吹塑 PET 瓶在数量方面无疑是主要对象。

[0036] 这两种类型的回收材料均可以以经研磨材料或粒料形式使用。在后一情况下，将粗回收材料分离并纯化，然后熔融并使用挤出机粒化。这通常有助于进一步加工步骤中的处理和自由流动以及计量。

[0037] 可将所用的回收材料粒化或其可为再研磨形式。边长应当不大于 10mm，优选小于 8mm。

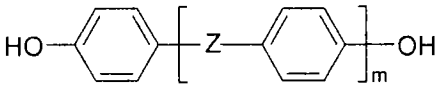
[0038] 由于聚酯在加工过程中经历水解裂解（由于存在痕量水分），明智的是预干燥回收材料。干燥后残留水分含量优选为＜0.2%，尤其是＜0.05%。

[0039] 应提到的另一组为衍生于芳族二羧酸和芳族二羟基化合物的全芳族聚酯。

[0040] 适合的芳族二羧酸为先前对聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯提到的化合物。优选使用的混合物由5-100mol%的间苯二甲酸和0-95mol%的对苯二甲酸组成，尤其是由约50-80%的对苯二甲酸和20至约50%的间苯二甲酸组成。

[0041] 芳族二羟基化合物优选具有下式：

[0042]



，

Z

[0043] 其中Z为具有至多8个碳原子的亚烷基或亚环烷基、具有至多12个碳原子的亚芳基、羰基、磺酰基、氧原子或硫原子，或化学键，m为0-2。该类化合物的亚苯基也可被C_1-C_6烷基或烷氧基和氟、氯或溴取代。

[0044] 这些化合物的母体化合物的实例为二羟基联苯、二（羟基苯基）链烷烃、二（羟基苯基）环烷烃、二（羟基苯基）硫醚、二（羟基苯基）醚、二（羟基苯基）酮、二（羟基苯基）亚砜、α，α'-二（羟基苯基）二烷基苯、二（羟基苯基）砜、二（羟苯甲酰基）苯、间苯二酚和氢醌，以及这些化合物的环被烷基化和环被卤代的衍生物。

[0045] 其中优选4,4'-二羟基联苯、2,4-二(4'-羟基苯基)-2-甲基丁烷、α，α'-二(4-羟基苯基)对二异丙基苯、2,2-二(3'-甲基-4'-羟基苯基)丙烷和2,2-二(3'-氯-4'-羟基苯基)丙烷，

[0046] 尤其是2,2-二(4'-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3',5-二氯二羟基苯基)丙烷、1,1-二(4'-羟基苯基)环己烷、3,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-二羟基二苯基砜和2,2-二(3',5'-二甲基-4'-羟基苯基)丙烷，

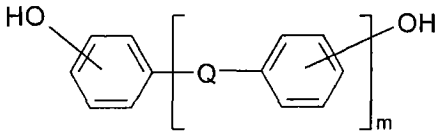
[0047] 及其混合物。

[0048] 当然也可以使用聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯和全芳族聚酯的混合物。它们通常包含20-98重量%的聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯和2-80重量%的全芳族聚酯。

[0049] 当然也可以使用聚酯嵌段共聚物，如共聚醚酯。这类产品是本身已知的且在文献中描述过，例如描述于US-A 3 651 014中。相应的产品也可以市购，例如Hytrel®(DuPont)。

[0050] 根据本发明，聚酯包括无卤素聚碳酸酯。适合的无卤素聚碳酸酯的实例为基于具有如下通式的双酚的那些：

[0051]



[0052] 其中Q为单键、C_1-C_8亚烷基、C_2-C_3烷叉基(alkylidene)、C_3-C_6环烷叉基、C_6-C_{12}亚芳基或-O-、-S-或-SO_2-，并且m为0-2的整数。

[0053] 双酚的亚苯基也可具有诸如C_1-C_6烷基或C_1-C_6烷氧基的取代基。

[0054] 优选的上式双酚的实例为氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷和1,1-双(4-羟基苯基)环己烷。特别优选的是2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷和1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

[0055] 均聚碳酸酯或共聚碳酸酯都适于作为组分A,并且优选双酚A的共聚碳酸酯以及双酚A的均聚物。

[0056] 适合的聚碳酸酯可以以已知方式支化,具体通过引入基于所用双酚的总量为0.05-2.0mol%的至少三官能化合物,例如含有三个或更多个酚OH基团的那些化合物而支化。

[0057] 已证实尤其适合的聚碳酸酯具有的相对粘度 η_{rel} 为1.10-1.50,尤其为1.25-1.40。这对应于平均摩尔质量 M_w(重均)为10 000-200 000g/mol,优选20 000-80 000g/mol。

[0058] 该通式的双酚本身是已知的或可通过已知方法制备。

[0059] 例如,聚碳酸酯可通过使双酚与光气在界面工艺中反应制备,或与光气在均相工艺(称为吡啶工艺)中反应制备,并且在每种情况下,所需分子量可通过使用合适量的已知链终止剂以已知的方式获得。(关于含有聚二有机硅氧烷的聚碳酸酯,例如参见DE-A 33 34 782。)

[0060] 适合的链终止剂的实例为苯酚、对叔丁基苯酚或长链烷基酚,例如DE-A 28 42 005中的4-(1,3-四甲基丁基)苯酚,或如在DE-A-35 06 472中的在烷基取代基中的碳原子总数为8-20的单烷基苯酚或二烷基苯酚,例如对壬基苯酚、3,5-二叔丁基苯酚、对叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚、2-(3,5-二甲庚基)苯酚和4-(3,5-二甲庚基)苯酚。

[0061] 对本发明而言,无卤素聚碳酸酯为由无卤素双酚、无卤素链终止剂和若使用的话无卤素支化剂组成的聚碳酸酯,其中对本发明而言,例如在使用光气在界面工艺中制备聚碳酸酯时得到的少量ppm级的可水解氯并不视为术语"含卤素的"。对本发明而言,可水解氯含量在ppm级的这类聚碳酸酯为无卤素聚碳酸酯。

[0062] 可提到的其它适合的组分A)为无定形聚酯碳酸酯,在制备过程中光气被芳族二羧酸单元所替代,例如间苯二甲酸和/或对苯二甲酸单元。关于这一点,进一步的细节可参见EP-A 711 810。

[0063] EP-A 365 916描述了其它适合的具有环烷基基团作为单体单元的共聚碳酸酯。

[0064] 双酚A也可被双酚TMC替代。这类聚碳酸酯可从Bayer以商标APECHT®获得。

[0065] 作为组分B),本发明模塑组合物包含0.01-50重量%,优选0.5-20重量%,尤其是0.7-10重量%的由B1)至少一种高度支化或超支化聚碳酸酯组成的混合物,所述聚碳酸酯具有的OH值(根据DIN 53240第2部分)为1-600mg KOH/g聚碳酸酯,优选10-550mg KOH/g聚碳酸酯,尤其是50-550mg KOH/g聚碳酸酯,或由至少一种作为组分B2)的超支化聚酯组成的混合物,或它们的混合物,这些组分在下面解释。

[0066] 对本发明而言,超支化聚碳酸酯B1)为具有羟基基团和碳酸酯基团的未交联大分子,它们既具有结构不均一性还具有分子不均一性。首先,它们的结构以与树枝体相同的方式基于中心分子,但分支的链长度不均一。其次,它们还可以具有带有官能侧基的线性结构,或它们可组合这两种极端情况,具有线性和支化分子部分。参见P.J.Flory,J.Am.Chem.

Soc.1952,74,2718 和 H.Frey 等人，Chem.Eur.J.2000,6,第 14 期,2499 对树枝状和超支化聚合物的定义。

[0067] 在本发明的上下文中,“超支化”指支化度 (DB),即每分子中树枝状连接的平均数加上末端基团的平均数为 10-99.9%,优选 20-99%,特别优选 20-95%。

[0068] 在本发明的上下文中,“树枝体”指支化度为 99.9-100%。参见 H.Frey 等人,Acta Polym.1997,48,30 对“支化度”的定义。

[0069] 组分 B1) 优选具有的数均摩尔质量 M_n 为 100-15000g/mol,优选 200-12000g/mol,尤其是 500-10000g/mol(GPC,PMMA 标样)。

[0070] 玻璃化转变温度 Tg 尤其为 -80℃至 +140℃,优选 -60℃至 +120℃ (根据 DSC,DIN 53765)。

[0071] 特别地,在 23℃下的粘度 (根据 DIN 53019) 为 50-200 000mPas,尤其是 100-150 000mPas,非常特别优选 200-100 000mPas。

[0072] 组分 B1) 优选可经过包括至少以下步骤的方法获得 :

[0073] a) 使至少一种通式 $RO[(CO)]_nOR$ 的有机碳酸酯 (A) 与至少一种具有至少三个 OH 基团的脂族、脂族 / 芳族或芳族醇 (B) 反应,同时消除醇 ROH 得到一种或多种缩合物 (K),其中 R 各自相互独立地为具有 1-20 个碳原子的直链或支化的脂族、芳族 / 脂族或芳族烃基,且其中基团 R 还可以相互键合成环,且 n 为 1-5 的整数,或

[0074] ab) 使光气、双光气或三光气与上述醇 (B) 反应,同时消除氯化氢,以及

[0075] b) 使缩合物 (K) 进行分子间反应,形成高官能度高度支化聚碳酸酯或高官能度超支化聚碳酸酯,

[0076] 其中选择在该反应混合物中的 OH 基团与碳酸酯的量之比,从而使缩合物 (K) 平均具有一个碳酸酯基团和超过一个 OH 基团或具有一个 OH 基团和超过一个碳酸酯基团。

[0077] 所用原料可以包括光气、双光气或三光气,但优选有机碳酸酯。

[0078] 用作原料并具有通式 $RO(CO)_nOR$ 的有机碳酸酯 (A) 中的基团 R 各自相互独立地为具有 1-20 个碳原子的直链或支化的脂族、芳脂族或芳族烃基。两个基团 R 也可相互键合成环。该基团优选为脂族烃基,特别优选为具有 1-5 个碳原子的直链或支化烷基,或取代或未取代的苯基。

[0079] 具体而言,使用通式 $RO(CO)_nOR$ 的简单碳酸酯 ;n 优选 1-3,尤其是 1。

[0080] 例如碳酸二烷基酯或碳酸二芳基酯可以由脂族、芳脂族或芳族醇,优选一元醇与光气反应而制备。它们还可以通过在贵金属、氧气或 NO_x 存在下借助 CO 进行醇或酚的氧化羰基化而制备。有关碳酸二烷基酯或碳酸二芳基酯的制备方法还可参见“Ullmann’s Encyclopedia of IndustrialChemistry”,第 6 版,2000 年电子版,由 Wiley-VCH 出版。

[0081] 合适的碳酸酯实例包括脂族、芳族 / 脂族或芳族碳酸酯,例如碳酸亚乙酯、碳酸 1,2- 或 1,3- 亚丙酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸二 (二甲苯酯)、碳酸二萘酯、碳酸乙基苯基酯、碳酸二苄酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二异丁酯、碳酸二戊酯、碳酸二己酯、碳酸二环己酯、碳酸二庚酯、碳酸二辛酯、碳酸二癸酯或碳酸二 (十二烷基酯)。

[0082] 其中 n 大于 1 的碳酸酯的实例包括二碳酸二烷基酯如二碳酸二叔丁基酯,或三碳酸二烷基酯如三碳酸二叔丁基酯。

[0083] 优选使用脂族碳酸酯，特别是其中基团包含 1-5 个碳原子的那些，例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯或碳酸二异丁酯。

[0084] 使有机碳酸酯与至少一种具有至少 3 个 OH 基团的脂族醇 (B) 反应或与两种或更多种不同醇的混合物反应。

[0085] 具有至少 3 个 OH 基团的化合物的实例包括甘油、三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4- 丁三醇、三（羟甲基）胺、三（羟乙基）胺、三（羟丙基）胺、季戊四醇、双甘油、三甘油、聚甘油、双（三羟甲基丙烷）、异氰脲酸三（羟甲基）酯、异氰脲酸三（羟乙基）酯、间苯三酚、三羟基甲苯、三羟基二甲基苯、phloroglucide、六羟基苯、1,3,5- 苯三甲醇、1,1,1- 三 (4’- 羟基苯基）甲烷、1,1,1- 三 (4’- 羟基苯基）乙烷、二（三羟甲基丙烷），或糖类如葡萄糖，基于三元或多元醇和氧化乙烯、氧化丙烯或氧化丁烯的三元或多元聚醚醇或聚酯醇。特别优选甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4- 丁三醇和季戊四醇以及它们基于氧化乙烯或氧化丙烯的聚醚醇。

[0086] 这些多元醇还可以与二元醇 (B’) 混合使用，条件是所有所用醇的平均 OH 官能度一共大于 2。合适的具有两个 OH 基团的化合物实例包括乙二醇，二甘醇，三甘醇，1,2- 和 1,3- 丙二醇，二丙二醇，三丙二醇，新戊二醇，1,2-、1,3- 和 1,4- 丁二醇，1,2-、1,3- 和 1,5- 戊二醇，己二醇，环戊二醇，环己二醇，环己烷二甲醇，双 (4- 羟基环己基）甲烷，双 (4- 羟基环己基）乙烷，2,2- 双 (4- 羟基环己基）丙烷，1,1’- 双 (4- 羟基苯基）-3,3,5- 三甲基环己烷，间苯二酚，氢醌，4,4’- 二羟基苯酚，双 (4- 双（羟基苯基）) 硫醚，双 (4- 羟基苯基）砜，双（羟甲基）苯，双（羟甲基）甲苯，双（对羟基苯基）甲烷，双（对羟基苯基）乙烷，2,2- 双（对羟基苯基）丙烷，1,1- 双（对羟基苯基）环己烷，二羟基二苯甲酮，基于氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯或其混合物的二元聚醚醇，聚四氢呋喃，聚己内酯或基于二醇和二羧酸的聚酯醇。

[0087] 二醇用于微调聚碳酸酯的性能。若使用二元醇，则二元醇 B’) 与所述至少三元醇 (B) 的比例由本领域熟练技术人员按照聚碳酸酯的所需性能设定。通常而言，醇 (B’) 的量基于所有醇 (B) 和 (B’) 的总量为 0-39.9mol％。该量优选为 0-35mol％，特别优选 0-25mol％，非常特别优选 0-10mol％。

[0088] 光气、双光气或三光气与醇或醇混合物的反应通常伴随着消除氯化氢而进行，碳酸酯与醇或醇混合物的形成本发明的高官能度高度支化聚碳酸酯的反应通常伴随着从碳酸酯分子消除单官能醇或酚而进行。

[0089] 由本发明方法形成的高官能度高度支化的聚碳酸酯在反应之后已用羟基和 / 或碳酸酯基团封端，即未进一步改性。它们在各种溶剂中具有良好的溶解性，所述溶剂例如为水，醇类如甲醇、乙醇、丁醇，醇 / 水混合物，丙酮，2- 丁酮，乙酸乙酯，乙酸丁酯，乙酸甲氧基丙酯，乙酸甲氧基乙酯，四氢呋喃，二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，N- 甲基吡咯烷酮，碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯。

[0090] 对本发明而言，高官能度聚碳酸酯是除了形成聚合物骨架的碳酸酯基团以外还具有至少 3 个，优选至少 6 个，更优选至少 10 个末端官能团或侧官能团的产物。官能团是碳酸酯基团和 / 或 OH 基团。原则上对末端或侧官能团的数目没有上限限制，但具有非常高的官能团数目的产物可能具有不希望的性能，例如高粘度或不良溶解性。本发明的高官能度聚碳酸酯具有通常不大于 500 个末端官能团或侧官能团，优选不大于 100 个末端官能团或

侧官能团。

[0091] 当制备高官能度聚碳酸酯B1)时，必须调节含OH基团的化合物与光气或碳酸酯的比例使得所得的最简单缩合物（下面称为缩合物(K)）平均含有一个碳酸酯基团或氨基甲酰基和超过一个OH基团或具有一个OH基团和超过一个碳酸酯基团或氨基甲酰基。这里，由碳酸酯(A)与二醇或多元醇(B)组成的缩合物(K)的最简单结构产生排列XY_n或Y_nX，其中X为碳酸酯基团，Y为羟基且n通常为1-6，优选1-4，特别优选1-3的数。此时，唯一所得的反应性基团在下文通常称为“焦点基团”。

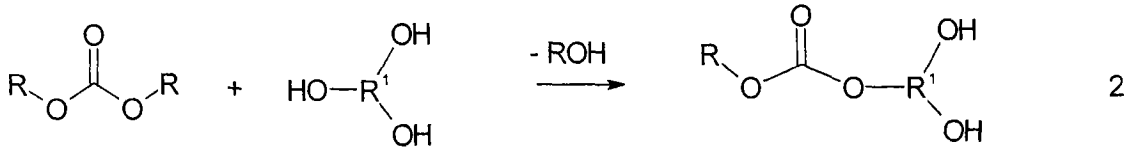
[0092] 例如，若在由碳酸酯和二元醇制备最简单缩合物(K)过程中反应比为1：1，则平均结果是通式1所示的XY型分子：

[0093]



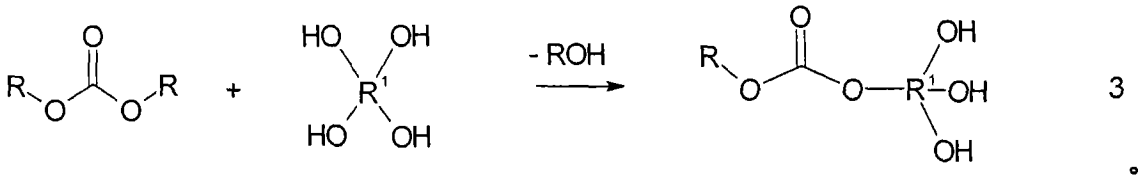
[0094] 在由碳酸酯和三元醇以1：1的反应比制备缩合物(K)的过程中，平均结果是通式2所示的XY_2型分子。此时的焦点基团是碳酸酯基团：

[0095]



[0096] 在由碳酸酯和四元醇同样以1：1的反应比制备缩合物(K)的过程中，平均结果是通式3所示的XY_3型分子。此时的焦点基团是碳酸酯基团：

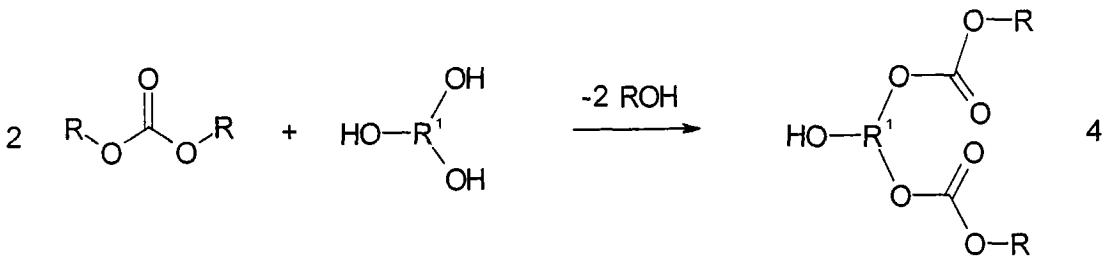
[0097]



[0098] 在式1-3中，R如开头所定义，并且R^1为脂族或芳族基团。

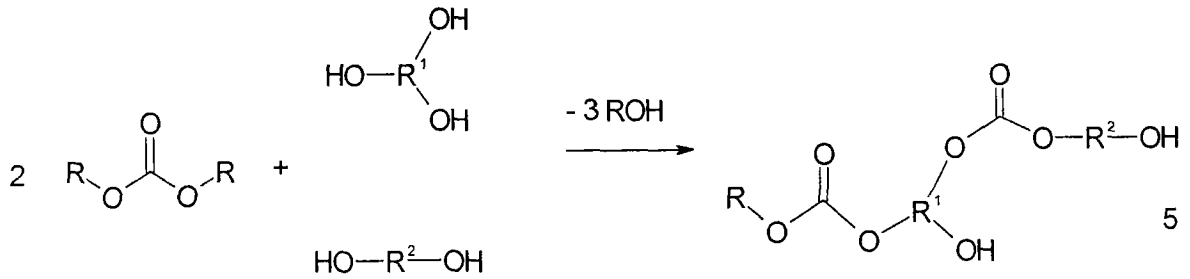
[0099] 缩合物(K)例如还可以如通式4所示由碳酸酯和三元醇以2：1的反应摩尔比制备。此时平均结果是X_2Y型分子且焦点基团为OH基团。在式4中，R和R^1如式1-3中所定义：

[0100]



[0101] 若还将二官能化合物如二碳酸酯或二醇加入组分中，则例如如通式5所示延长了链。平均结果还是得到XY_2型分子，其中焦点基团为碳酸酯基团：

[0102]



[0103] 在式 5 中，R^2 为有机基团，优选脂族基团，且 R 和 R^1 如上所定义。

[0104] 还可以将两种或更多种缩合物 (K) 用于合成。此时首先可以使用两种或更多种醇或两种或更多种碳酸酯。此外，通过选择所用醇和碳酸酯或光气的比例，可以得到具有不同结构的各种缩合物的混合物。这可以示例性地通过碳酸酯与三元醇的反应作为举例说明。若原料如 (II) 所示以 1 ： 1 的比例反应，则得到 XY_2 分子。若原料如 (IV) 所示以 2 ： 1 的比例反应，则得到 X_2Y 分子。若比例在 1 ： 1 与 2 ： 1 之间，则得到 XY_2 分子和 X_2Y 分子的混合物。

[0105] 根据本发明，例如由式 1-5 所示的简单缩合物 (K) 优先发生分子间反应而形成高官能度的缩聚物，下文称为缩聚物 (P)。得到缩合物 (K) 和缩聚物 (P) 的反应通常在 0-250℃，优选 60-160℃的温度下在本体中或在溶液中进行。此时通常可以使用任何对各原料呈惰性的溶剂。优选使用有机溶剂如癸烷、十二烷、苯、甲苯、氯苯、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或溶剂石脑油。

[0106] 在一个优选的实施方案中，缩合反应在本体中进行。可以通过蒸馏从反应平衡中除去在反应过程中释放的酚或一元醇 ROH，以加速该反应，合适的话在减压下蒸馏。

[0107] 若进行蒸馏除去，则通常有利的是使用那些在反应期间释放沸点低于 140℃的醇 ROH 的碳酸酯。

[0108] 为了加速该反应，还可以加入催化剂或催化剂的混合物。合适的催化剂是催化酯化或酯交换反应的化合物，例如碱金属氢氧化物，碱金属碳酸盐，碱金属碳酸氢盐，优选钠、钾或铯的盐，叔胺，胍，铵化合物，鏻化合物，有机铝，有机锡，有机锌，有机钛，有机锆或有机铋化合物，以及所谓的双金属氰化物 (DMC) 催化剂，其例如描述于 DE 10138216 或 DE10147712 中。

[0109] 优选使用氢氧化钾，碳酸钾，碳酸氢钾，二氮杂双环辛烷 (DABCO)，二氮杂双环壬烯 (DBN)，二氮杂双环十一碳烯 (DBU)，咪唑类如咪唑、1- 甲基咪唑或 1,2- 二甲基咪唑，四丁醇钛，四异丙醇钛，氧化二丁基锡，二月桂酸二丁锡，二辛酸亚锡，乙酰丙酮锆或其混合物。

[0110] 基于醇或醇混合物的用量，催化剂的加入量通常为 50-10 000 重量 ppm，优选 100-5000 重量 ppm。

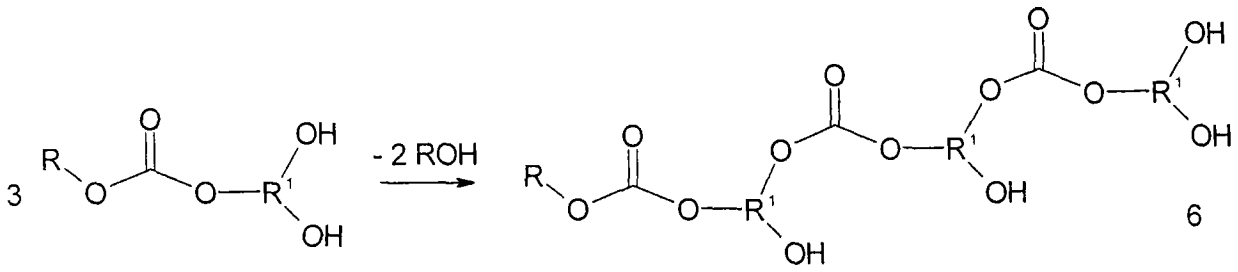
[0111] 还可以通过加入合适的催化剂或通过选择合适的温度来控制分子间缩聚反应。此外可借助起始组分的组成和停留时间调节聚合物 (P) 的平均分子量。

[0112] 在升高温度下制备的缩合物 (K) 和缩聚物 (P) 通常在室温下能较长时期地稳定。

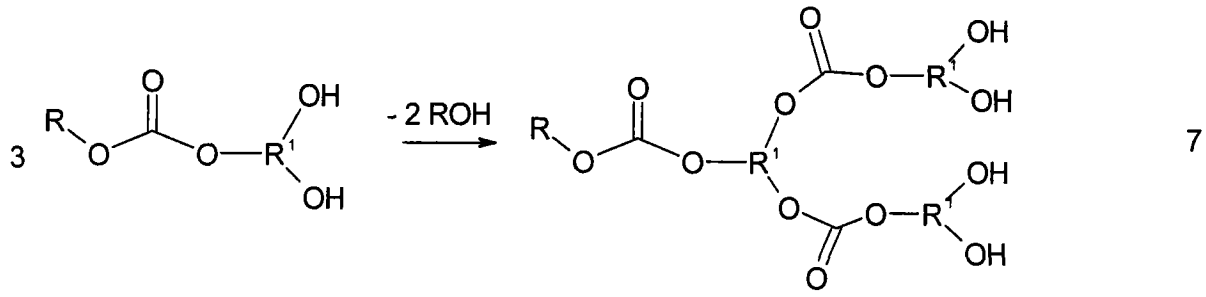
[0113] 缩合物 (K) 的性质允许由缩合反应得到具有不同结构的缩聚物 (P)，其支化但未交联。此外，理想的是缩聚物 (P) 具有一个碳酸酯基团作为焦点基团和超过两个 OH 基团或具有一个 OH 基团作为焦点基团和超过两个碳酸酯基团。反应性基团的数目由所用缩合物 (K) 的性质和缩聚度决定。

[0114] 作为举例，通式 2 的缩合物 (K) 能够通过三重分子间缩合而反应，形成两种由通式 6 和通 7 代表的不同缩聚物 (P)。

[0115]



[0116]



[0117] 在式 6 和 7 中，R 和 R^1 如上所定义。

[0118] 可以采用多种方式终止分子间缩聚反应。例如可以将温度降低到反应停止且产物 (K) 或缩聚物 (P) 储存稳定的范围。

[0119] 还可以钝化催化剂，例如在碱性催化剂情况下加入路易斯酸或质子酸。

[0120] 在另一实施方案中，一旦缩合物 (K) 的分子间反应产生了具有所需缩聚度的缩聚物 (P)，就可以向产物 (P) 中加入具有对 (P) 的焦点基团呈反应性的基团的产品而终止反应。例如，在碳酸酯基团作为焦点基团的情况下，可以加入单胺、二胺或多胺。在羟基作为焦点基团的情况下，例如可以向产物 (P) 中加入与 OH 基团反应的单 -、二 - 或多异氰酸酯、含有环氧基团的化合物或酸衍生物。

[0121] 本发明的高官能度聚碳酸酯的制备通常在 0.1 毫巴至 20 巴，优选 1 毫巴至 5 巴的压力范围内在分批、半分批或连续操作的反应器或反应器级联中进行。

[0122] 上述对反应条件的调节以及合适的话对合适溶剂的选择允许本发明的产物在制备工艺之后无需进一步提纯而进行进一步加工。

[0123] 在另一优选实施方案中，将产物汽提，即除去低分子量的挥发性化合物。为此，一旦达到所需转化度时，可任选钝化催化剂并可以通过蒸馏除去低分子量挥发性组分如一元醇、酚、碳酸酯、氯化氢或高挥发性低聚或环状化合物，合适的话在蒸馏中引入气体，优选氮气、二氧化碳或空气，以及合适的话在减压下进行蒸馏。

[0124] 在另一优选实施方案中，除了通过反应存在于该段的官能团外，本发明的聚碳酸酯还可以含有其它官能团。可以在增加分子量过程中进行官能化或随后进行，即在实际缩聚完成后进行。

[0125] 若在增加分子量之前或其过程中加入除羟基或碳酸酯基团外还具有其它官能单元或官能团的组分，则得到除碳酸酯基团或羟基以外还具有无规分布的官能团的聚碳酸酯聚合物。

[0126] 这种效果例如可以通过在缩聚过程中加入除了羟基、碳酸酯基团或氨基甲酰基以外还带有其它官能团或官能单元的化合物而实现，所述官能团或官能单元例如为巯基、伯氨基、仲氨基、叔氨基、醚基团、羧酸衍生物、磺酸衍生物、膦酸衍生物、硅烷基团、硅氧烷基团、芳基或长链烷基。可借助氨基甲酸酯基团用于改性的化合物的实例为乙醇胺，丙醇胺，异丙醇胺，2-（丁基氨基）乙醇，2-（环己基氨基）乙醇，2-氨基-1-丁醇，2-(2'-氨基乙氧基）乙醇或氨的更高级烷氧基化产物，4-羟基哌啶，1-羟乙基哌嗪，二乙醇胺，二丙醇胺，二异丙醇胺，三（羟甲基）氨基甲烷，三（羟乙基）氨基甲烷，乙二胺，丙邻二胺，六亚甲基二胺或异佛尔酮二胺。

[0127] 可以用巯基进行改性的化合物的实例为巯基乙醇。例如，叔氨基可通过引入N-甲基二乙醇胺、N-甲基二丙醇胺或N,N-二甲基乙醇胺而产生。例如，醚基团可以通过二元或更高级多元聚醚醇的共缩合而产生。长链烷基可通过与长链链烷二醇反应而引入，且与烷基或芳基二异氰酸酯的反应产生具有烷基、芳基和尿烷基团或脲基团的聚碳酸酯。

[0128] 酯基可以通过加入二羧酸、三羧酸或如对苯二甲酸二甲酯或三羧酸酯产生。

[0129] 随后的官能化可以通过使用额外工艺步骤（步骤c)）进行，其中使得到的高官能度高度支化或高官能度超支化聚碳酸酯与能够与聚碳酸酯的OH和/或碳酸酯基团或氨基甲酰基反应的合适官能化试剂反应。

[0130] 例如可以通过加入包含酸基或异氰酸酯基团的分子而改性含羟基的高官能度高度支化或高官能度超支化聚碳酸酯。例如，含酸基的聚碳酸酯可以通过与含有酸酐基团的化合物反应而得到。

[0131] 此外，含羟基的高官能度聚碳酸酯还可以通过与氧化烯如氧化乙烯、氧化丙烯或氧化丁烯反应而转化成高官能度聚碳酸酯聚醚多元醇。

[0132] 本发明方法的一个大优点是其成本有效性。形成缩合物(K)或缩聚物(P)的反应以及(K)或(P)的形成具有其它官能团或单元的聚碳酸酯的反应二者可在一个反应器中进行，这具有技术和成本效率优势。

[0133] 本发明模塑组合物包含至少一种A_xB_y型超支化聚酯作为组分B2)，其中

[0134] x为至少1.1，优选至少1.3，尤其是至少2，

[0135] y为至少2.1，优选至少2.5，尤其是至少3。

[0136] 当然，也可利用混合物作为单元A和/或B。

[0137] A_xB_y型聚酯为由x-官能分子A和y-官能分子B组成的缩合物。例如，可提到由己二酸作为分子A(x = 2)和甘油作为分子B(y = 3)组成的聚酯。

[0138] 对本发明而言，超支化聚酯B2)为具有羟基和碳酸酯基团的未交联大分子，它们既具有结构不均一性也具有分子不均一性。首先，它们的结构可以以与树枝体相同的方式基于中心分子，但分支链长不均一。其次，它们还可以具有带有官能侧基的线性结构，或它们可将这两种极端组合，具有线性和支化分子部分。也参见P.J.Flory，J.Am.Chem.Soc.1952,74,2718和H.Frey等人，Chem.Eur.J.2000,6，第14期，2499对树枝状和超支化聚合物的定义。

[0139] 在本发明的上下文中，“超支化”指支化度(DB)，即每分子中树枝状连接的平均数加上末端基团的平均数为10-99.9%，优选20-99%，特别优选20-95%。

[0140] 在本发明的上下文中，“树枝体”指支化度为99.9-100%。参见H.Frey等人，Acta

Polym. 1997,48,30 对“支化度”的定义。

[0141] 通过GPC,PMMA标样,二甲基乙酰胺洗脱液测定的组分B2)优选具有的M_n为300-30 000g/mol,尤其是400-25 000g/mol,非常特别优选500-20000g/mol。

[0142] 根据DIN 53240,B2)优选具有的OH值为0-600mg KOH/g聚酯,优选1-500mg KOH/g聚酯,特别是20-500mg KOH/g聚酯,且优选具有的COOH值为0-600mg KOH/g聚酯,优选1-500mg KOH/g聚酯,尤其是2-500mg KOH/g聚酯。

[0143] T_g优选为-50℃至140℃,尤其是-50℃至100℃(借助DSC,根据DIN53765)。

[0144] 特别优选那些其中至少一个OH或COOH值大于0,优选大于0.1,尤其是大于0.5的组分B2)。

[0145] 本发明组分B2)尤其可通过下述方法获得,尤其是通过在溶剂存在下和任选在无机催化剂、有机金属催化剂或低分子量有机催化剂或酶的存在下

[0146] (a)使一种或多种二羧酸或一种或多种其衍生物与一种或多种至少三元醇反应,或者,

[0147] (b)使一种或多种三羧酸或更高级多羧酸或一种或多种其衍生物与一种或多种二醇反应。在溶剂中反应是优选的制备方法。

[0148] 对本发明而言,高官能度超支化聚酯B2)具有分子和结构不均一性。其分子不均一性使其区别于树枝体,因此其可以以相当低的成本制备。

[0149] 在二羧酸中,可根据方案(a)反应的二羧酸例如为草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷-α,ω-二甲酸、十二烷-α,ω-二甲酸、顺-和反-环己烷-1,2-二甲酸、顺-和反-环己烷-1,3-二甲酸、顺-和反-环己烷-1,4-二甲酸、顺-和反-环戊烷-1,2-二甲酸以及顺-和反-环戊烷-1,3-二甲酸,

[0150] 并且上述二羧酸可被一个或多个选自下列的基团所取代:

[0151] C_1-C_{10}烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基和正癸基,

[0152] C_3-C_{12}环烷基,例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基;优选环戊基、环己基和环庚基;

[0153] 亚烷基,如亚甲基或乙叉基,或者

[0154] C_6-C_{14}芳基,例如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基和9-菲基,优选苯基、1-萘基和2-萘基,特别优选苯基。

[0155] 可提及的代表性的取代二羧酸的实例为:2-甲基丙二酸、2-乙基丙二酸、2-苯基丙二酸、2-甲基琥珀酸、2-乙基琥珀酸、2-苯基琥珀酸、衣康酸、3,3-二甲基戊二酸。

[0156] 在二羧酸中,可根据方案(a)反应的还有烯属不饱和酸,例如马来酸和富马酸,以及芳族二羧酸,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸。

[0157] 也可以使用两种或更多种上述代表性化合物的混合物。

[0158] 可以使用二羧酸本身也可以使用其衍生物形式。

[0159] 衍生物优选为:

[0160] -单体形式或聚合物形式的相关酸酐,

[0161] -单-或二烷基酯,优选单-或二甲基酯,或相应的单-或二乙基酯,或衍生于更高

级醇的单 - 或二烷基酯，所述更高级醇例如为正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇，

[0162] - 还有单 - 和二乙烯基酯，以及

[0163] - 混合酯，优选甲基乙基酯。

[0164] 在优选制备方法中，也可以使用由二羧酸和一种或多种其衍生物组成的混合物。同样可以使用一种或多种二羧酸的两种或更多种不同衍生物的混合物。

[0165] 特别优选使用琥珀酸、戊二酸、己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸或其单 - 或二甲基酯。非常特别优选使用己二酸。

[0166] 可反应的至少三元醇的实例为：甘油、1,2,4- 丁三醇、1,2,5- 正戊三醇、1,3,5- 正戊三醇、1,2,6- 正己三醇、1,2,5- 正己三醇、1,3,6- 正己三醇、三羟甲基丁烷、三羟甲基丙烷或双三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇或双季戊四醇；糖醇，例如内赤藓醇 (mesoerythriol)、苏糖醇、山梨糖醇、甘露醇或上述至少三元醇的混合物。优选使用甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷和季戊四醇。

[0167] 可根据方案 (b) 反应的三羧酸或多羧酸的实例为苯 -1,2,4- 三甲酸、苯 -1,3,5- 三甲酸、苯 -1,2,4,5- 四甲酸和苯六甲酸。

[0168] 在本发明反应中可使用三羧酸或多羧酸本身或使用其衍生物形式。衍生物优选为：

[0169] - 单体或聚合物形式的相关酸酐，

[0170] - 单 -、二 - 或三烷基酯，优选单 -、二或三甲基酯，或相应的单 -、二 - 或三乙基酯，或其它衍生于更高级醇的单 -、二 - 和三酯，所述更高级醇例如为正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇，或其它单 -、二 - 或三乙烯基酯，

[0171] - 以及混合的甲基乙基酯。

[0172] 对本发明而言，也可以使用由三 - 或多羧酸和一种或多种其衍生物组成的混合物。对本发明而言，为了获得组分 B2)，同样可以使用一种或多种三 - 或多羧酸的两种或更多种不同衍生物的混合物。

[0173] 用于本发明方案 (b) 的二醇的实例为乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、2,3- 丁二醇、1,2- 戊二醇、1,3- 戊二醇、1,4- 戊二醇、1,5- 戊二醇、2,3- 戊二醇、2,4- 戊二醇、1,2- 己二醇、1,3- 己二醇、1,4- 己二醇、1,5- 己二醇、1,6- 己二醇、2,5- 己二醇、1,2- 庚二醇、1,7- 庚二醇、1,8- 辛二醇、1,2- 辛二醇、1,9- 壬二醇、1,10- 癸二醇、1,2- 癸二醇、1,12- 十二烷二醇、1,2- 十二烷二醇、1,5- 己二烯 -3,4- 二醇、环戊二醇、环己二醇、肌醇和衍生物、(2)- 甲基戊烷 -2,4- 二醇、2,4- 二甲基戊烷 -2,4- 二醇、2- 乙基己烷 -1,3- 二醇、2,5- 二甲基己烷 -2,5- 二醇、2,2,4- 三甲基戊烷 -1,3- 二醇、频哪醇、二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇 $HO(CH_2CH_2O)_n$-H 或聚丙二醇 $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n$-H 或两种或更多种上述化合物的代表性化合物的混合物，其中 n 为 4-25 的整数。这里上述二醇中的一个或两个羟基也可以被 SH 基团替代。优选乙二醇、1,2- 丙二醇和二甘醇、三甘醇、二丙二醇和三丙二醇。

[0174] 在方案 (a) 和 (b) 中，在 A_xB_y 聚酯中分子 A 与分子 B 的摩尔比为 4 ： 1-1 ： 4，特别是 2 ： 1-1 ： 2。

[0175] 根据本发明方法的方案 (a) 反应的至少三元醇可含有反应性都相同的羟基基团。

这里还优选这样的至少三元醇，其 OH 基团最初具有相同的反应性，但是与至少一个酸基的反应由于空间或电子效应可导致其余 OH 基团的反应性下降。例如，这适用于使用三羟甲基丙烷或季戊四醇的情况。

[0176] 然而，根据方案 (a) 反应的至少三元醇也可含有具有至少两种不同化学反应性的羟基。

[0177] 这里，官能团的不同反应性可源于化学因素（例如伯 / 仲 / 叔 OH 基团），也可源于空间因素。

[0178] 例如，三醇可以包括具有伯和仲羟基的三醇，优选实例为甘油。

[0179] 当根据方案 (a) 进行本发明反应时，优选在二醇和一元醇不存在下操作。

[0180] 当根据方案 (b) 进行本发明反应时，优选在单 - 或二羧酸不存在下操作。

[0181] 本发明的方法在溶剂存在下进行。适合的化合物实例为烃类，例如烷烃或芳族化合物。尤其适合的烷烃为正庚烷和环己烷。尤其适合的芳族化合物为甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异构体混合物形式的二甲苯、乙苯、氯苯和邻 - 和间二氯苯。当不存在酸性催化剂时，其它非常特别适合的溶剂为：醚如二噁烷或四氢呋喃，以及酮如甲基乙基酮和甲基异丁基酮。

[0182] 根据本发明，基于所使用和待反应的原料的重量，溶剂的加入量为至少 0.1 重量％，优选至少 1 重量％，特别优选至少 10 重量％。基于所使用和待反应的原料的重量，也可以使用过量溶剂，例如加入 1.01-10 倍的量。溶剂量大于所使用和待反应的原料重量的 100 倍是不利的，因为在显著降低的反应物浓度下反应速率显著下降，导致不经济的长反应时间。

[0183] 为进行本发明的优选方法，可以在作为添加剂的脱水剂存在下进行操作，脱水剂在反应开始时加入。适合的脱水剂实例为分子筛，尤其是 4Å 分子筛，$MgSO_4$ 和 Na_2SO_4。反应期间，也可以加入其它脱水剂或用新鲜脱水剂替换脱水剂。在反应期间也可以通过蒸馏以及例如使用水分离器除去形成的水或醇。

[0184] 反应可以在不存在酸性催化剂下进行。优选在酸性无机催化剂、有机金属催化剂或有机催化剂存在下，或在由两种或更多种酸性无机催化剂、有机金属催化剂或有机催化剂组成的混合物存在下进行。

[0185] 对本发明而言，酸性无机催化剂的实例为硫酸、磷酸、膦酸、次磷酸、水合硫酸铝、明矾、酸性硅胶 (pH ＝ 6，尤其是＝ 5) 以及酸性氧化铝。可用作酸性无机催化剂的其它化合物的实例为通式 $Al(OR)_3$ 的铝化合物和通式 $Ti(OR)_4$ 的钛酸酯，其中基团 R 各自可相同或不同并相互独立地选自：

[0186] C_1-C_{10} 烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1，2- 二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、2- 乙基己基、正壬基和正癸基；

[0187] C_3-C_{12} 环烷基，例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基；优选环戊基、环己基和环庚基。

[0188] $Al(OR)_3$ 或 $Ti(OR)_4$ 中的基团 R 各自优选相同并选自异丙基或 2- 乙基己基。

[0189] 优选的酸性有机金属催化剂的实例选自氧化二烷基锡 R_2SnO，其中 R 如上定义。酸性有机金属催化剂的特别优选的代表性化合物为可以“oxo-tin”购得的氧化二正丁基锡，

或二月桂酸二正丁基锡。

[0190] 优选的酸性有机催化剂为例如具有磷酸酯基、磺酸基、硫酸酯基或膦酸基的有机化合物。特别优选磺酸，例如对甲苯磺酸。酸性离子交换剂也可用作酸性有机催化剂，例如含有磺酸基并用约 2mol％二乙烯基苯交联的聚苯乙烯树脂。

[0191] 也可以使用两种或更多种上述催化剂的组合。也可以使用固定化形式的那些有机催化剂或有机金属催化剂，或使用呈离散分子形式的无机催化剂。

[0192] 如果本发明使用酸性无机催化剂、有机金属催化剂或有机催化剂，则根据本发明催化剂用量为 0.1-10 重量％，优选 0.2-2 重量％。

[0193] 本发明方法在惰性气体中进行，例如在二氧化碳、氮气或稀有气体中进行，其中可尤其提到氩气。

[0194] 本发明方法在 60-200℃的温度下进行。优选在 130-180℃的温度下操作，尤其是在至多 150℃或低于该温度的温度下操作。特别优选最高温度至多 145℃，非常特别优选至多 135℃的温度。

[0195] 本发明方法的压力条件本身并不重要。其可以在显著减压下例如在 10-500 毫巴下操作。本发明方法也可以在高于 500 毫巴的压力下进行。由于简单，优选在大气压下反应；然而，反应也可以在略有增加的压力下进行，例如至多 1200 毫巴。还可以在显著增加的压力下进行，例如在高达 10 巴的压力下进行。优选反应在大气压下进行。

[0196] 本发明方法的反应时间通常为 10 分钟至 25 小时，优选 30 分钟至 10 小时，特别优选 1 至 8 小时。

[0197] 一旦反应结束，可容易地分离出高官能度超支化聚酯，例如通过过滤除去催化剂并浓缩混合物，这里浓缩方法通常在减压下进行。其它具有良好适用性的后处理方法为添加水后的沉淀法，随后进行洗涤和干燥。

[0198] 组分 B2) 也可在酶或酶的分解产物存在下制备 (根据 DE-A 101 63163)。对本发明而言，术语酸性有机催化剂不包括根据本发明反应的二羧酸。

[0199] 优选使用脂酶或酯酶。具有良好适用性的脂酶和酯酶为来自柱状假丝酵母 (Candida cylindracea)、解脂假丝酵母 (Candida lipolytica)、皱褶假丝酵母 (Candida rugosa)、南极假丝酵母 (Candida antarctica)、产朊假丝酵母 (Candida utilis)、Chromobacterium viscosum、Geolrichum viscosum、白地霉 (Geotrichum candidum)、爪哇毛霉 (Mucor javanicus)、米黑毛霉 (Mucor mihei)、猪胰腺、假单胞菌属 (pseudomonas spp.)、荧光假单胞菌 (pseudomonas fluorescens)、洋葱假单胞菌 (Pseudomonas cepacia)、少根根霉 (Rhizopus arrhizus)、德氏根霉 (Rhizopus delemar)、雪白根霉 (Rhizopusniveus)、米根霉 (Rhizopus oryzae)、黑曲霉 (Aspergillus niger)、娄地青霉 (Penicillium roquefortii)、沙门柏干酪青霉 (Penicillium camembertii) 或来自芽孢杆菌属 (Bacillus spp.) 和 Bacillus thermoglucosidasius 的酯酶。特别优选南极假丝酵母脂酶 B。所列出的酶可例如从丹麦 Novozymes Biotech Inc. 购得。

[0200] 酶优选以例如固定于硅胶或 Lewatit® 上的形式使用。固定酶的方法本身是已知的，例如由 Kurt Faber 的“Biotransformations in organicchemistry”，1997 年第 3 版，Springer Verlag，第 3.2 章“Immobilization”，第 345-356 页已知。固定化酶可例如从丹麦 Novozymes Biotech Inc. 购得。

[0201] 基于所用和待反应的原料总量，固定化酶的用量为 0.1-20 重量%，尤其是 10-15 重量%。

[0202] 本发明方法在高于 60℃的温度下进行。优选在 100℃或低于 100℃的温度下操作。优选温度至多 80℃，非常特别优选温度为 62-75℃，还更优选温度为 65-75℃。

[0203] 在溶剂存在下进行本发明的方法。适合化合物的实例为烃类，例如烷烃或芳族化合物。尤其适合的烷烃为正庚烷和环己烷。尤其适合的芳族化合物为甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯，异构体混合物形式的二甲苯，乙苯、氯苯、邻二氯苯和间二氯苯。其它非常特别适合的溶剂为：醚如二噁烷或四氢呋喃，以及酮如甲基乙基酮和甲基异丁基酮。

[0204] 基于所用的和待反应的原料的重量，溶剂加入量至少为 5 重量份，优选至少 50 重量份，特别优选至少 100 重量份。不希望溶剂量大于 10 000 重量份，因为在显著降低的浓度下反应速率显著下降，导致不经济的长反应时间。

[0205] 本发明方法在高于 500 毫巴的压力下进行。优选在大气压或略有增加的压力下反应，例如至多 1200 毫巴。也可以在显著加压下，例如在至多 10 巴的压力下操作。优选在大气压下反应。

[0206] 本发明方法的反应时间通常为 4 小时至 6 天，优选 5 小时至 5 天，特别优选 8 小时至 4 天。

[0207] 一旦反应结束，可容易地分离出高官能度超支化聚酯，例如通过过滤除去催化剂并浓缩混合物，这里浓缩方法通常在减压下进行。其它具有良好适用性的后处理方法为添加水后的沉淀法，随后进行洗涤和干燥。

[0208] 可通过本发明方法获得的高官能度超支化聚酯的特征在于变色和树脂化物质的含量特别低。超支化聚合物的定义也参见：P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 和 A. Sunder 等人，Chem. Eur. J. 2000, 6, 第 1 期，1-8。然而，在本发明的上下文中，“高官能度超支化”指支化度，即每分子中树枝状连接的平均数加上末端基团的平均数为 10-99.9%，优选 20-99%，特别优选 30-90%（关于这一点，参见 H. Frey 等人，Acta Polym. 1997, 48, 30）。

[0209] 本发明聚酯的摩尔质量 M_w 为 500-50 000g/mol，优选 1000-20000g/mol，特别优选 1000-19 000g/mol。多分散性为 1.2-50，优选 1.4-40，特别优选 1.5-30，非常特别优选 1.5-10。它们通常易溶，即可使用高达 50 重量%，在某些情况下甚至高达 80 重量%的本发明聚酯在四氢呋喃 (THF)、乙酸正丁基酯、乙醇和众多其它溶剂中制备澄清溶液，并且无肉眼可见的凝胶颗粒。

[0210] 本发明高官能度超支化聚酯为羧基封端的、羧基和羟基封端的，优选羟基封端的聚酯。

[0211] 组分 B1) ： B2) 的比例优选为 1 ： 20 至 20 ： 1，尤其是 1 ： 15 至 15 ： 1，非常特别是 1 ： 5 至 5 ： 1。

[0212] 所用超支化聚碳酸酯 B1) / 聚酯 B2) 呈 20-500nm 粒度的颗粒形式。这些纳米颗粒以细分散体存在于聚合物共混物中，并且在配混材料中的粒度为 20-500nm，优选 50-300nm。

[0213] 这类配混材料可以 Ultradur® high speed 购得。

[0214] 本发明模塑组合物包含 1-30 重量%，优选 2-25 重量%，尤其是 5-20 重量%由如下组分组成的阻燃剂组合作为组分 (C)：

[0215] C1)20-99 重量%,优选 50-85 重量%的含卤素阻燃剂,

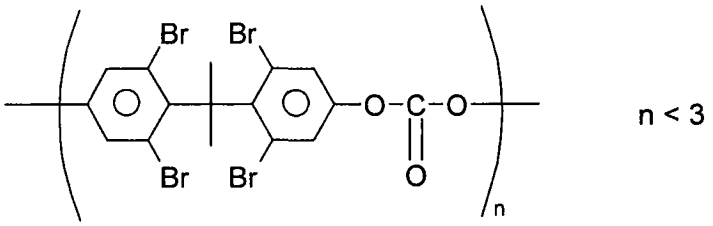
[0216] C2)1-80 重量%,优选 15-50 重量%的锑氧化物。

[0217] 优选氧化物 C2)为三氧化二锑和五氧化二锑。为了更好的分散,氧化物 C2)可以已知为母料(浓缩物)的方式掺入聚合物 A)中,用于所述浓缩物中的聚合物例如可与组分 A)相同或不同于各组分 A)。优选 C2)在聚烯烃中,优选在聚乙烯中的浓缩物。

[0218] 合适的阻燃剂 C1)优选为溴化化合物,例如溴化二苯醚、溴化三甲基苯基茚满(FR 1808,购自 DSB)、四溴双酚 A 和六溴环十二烷。

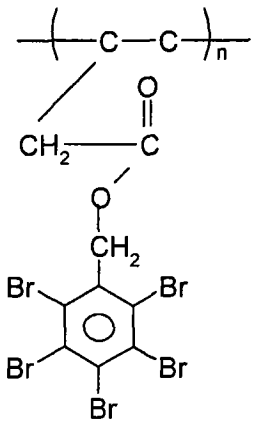
[0219] 合适的阻燃剂 C1)优选为溴化化合物,例如具有如下结构式的溴化的低聚碳酸酯(BC 52 或 BC 58,购自 Great Lakes):

[0220]



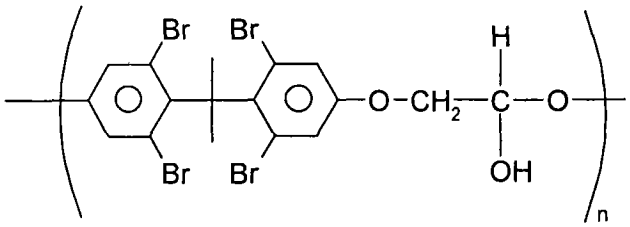
[0221] 聚丙烯酸五溴苄酯,如下式(其中 n > 4)的购自 Dead Sea Bromine(DSB)的 FR 1025 也是合适的:

[0222]



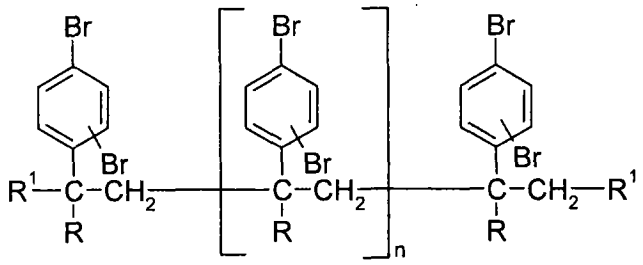
[0223] 其它优选的溴化化合物为衍生于四溴双酚 A 和环氧化物的下式低聚反应产物(n > 3)(如 FR 2300 和 2400,购自 DSB):

[0224]



[0225] 优选用作阻燃剂的溴化低聚苯乙烯的平均聚合度(数均)为 3-90,优选 5-60,其通过在甲苯中用蒸气渗透压法测定。环状低聚物也是合适的。在本发明的一个优选实施方案中,待使用的溴化低聚苯乙烯具有下式 I:

[0226]

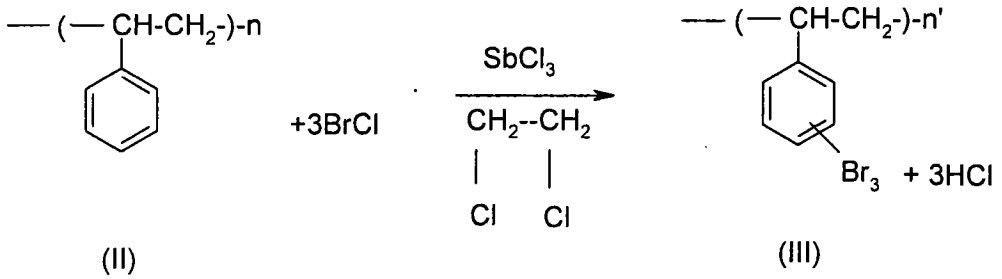


(I)

[0227] 其中 R 为氢或脂族基团，尤其是烷基如 CH_2 或 C_2H_5，n 为链中重复单元的数目。R' 可以为 H 或溴或常规的自由基产生剂的结构部分。n 的值可为 1-88，优选 3-58。溴化低聚苯乙烯包含 40-80 重量%，优选 55-70 重量%的溴。优选主要由聚二溴苯乙烯组成的产物。该物质可熔融而不会分解且例如可溶于四氢呋喃。它们可通过使合适的话脂族化加氢的苯乙烯低聚物环溴化而制备，所述苯乙烯低聚物可经由苯乙烯的热聚合（根据 DT-A 25 37 385）而得到或经由合适的溴化苯乙烯的自由基低聚合而得到。阻燃剂也可通过使苯乙烯离子低聚合，随后溴化而制备。要使聚酰胺阻燃而需要的溴化低聚苯乙烯的量取决于溴含量。在本发明模塑组合物中溴含量为 2-20 重量%，优选 5-12 重量%。

[0228] 本发明的溴化聚苯乙烯通常可通过 EP-A 47 549 中所述的方法得到：

[0229]



(II) (III)

[0230] 可通过该方法得到且可市购的溴化聚苯乙烯主要为环上取代的三溴化产物。n'（参见 III）的值通常为 125-1500，对应于 42 500-235 000，优选 130000-135 000 的分子量。

[0231] 溴含量（基于环取代溴的含量）通常为至少 50 重量%，优选至少 60 重量%，尤其是 65 重量%。

[0232] 可市购得到的粉状产物的玻璃化转变温度为 160-200℃，且例如可以 HP 7010 由 Albemarle 得到以及以 Pyrocheck PB 68 由 Ferro Corporation 得到。

[0233] 在本发明模塑组合物中，也可以使用任何所需混合比例的溴化低聚苯乙烯和溴化苯乙烯的混合物。

[0234] 含氯阻燃剂 C1）也是合适的，优选购自 Oxychem 的 Declorane plus。

[0235] 本发明模塑组合物可以包含 0-60 重量%，尤其是至多 50 重量%的其它添加剂和加工助剂作为组分 D）。

[0236] 本发明模塑组合物可以包含 0-5 重量%，优选 0.05-3 重量%，尤其是 0.1-2 重量%至少一种具有 10-40 个，优选 16-22 个碳原子的饱和或不饱和脂族羧酸与具有 2-40 个，优选 2-6 个碳原子的饱和脂族醇或胺的酯或酰胺作为组分 D）。

[0237] 羧酸可以是一元或二元羧酸。可以提到的实例是壬酸、棕榈酸、月桂酸、十七烷酸、十二烷二酸、山萮酸，特别优选硬脂酸、癸酸，还有褐煤酸（具有 30-40 个碳原子的脂肪酸的

混合物）。

[0238] 脂族醇可以是一元至四元醇。醇的实例是正丁醇、正辛醇、硬脂醇、乙二醇、丙二醇、新戊二醇、季戊四醇，优选甘油和季戊四醇。

[0239] 脂族胺可以是单 -、二 - 或三胺。这些胺的实例是硬脂胺、乙二胺、丙邻二胺、六亚甲基二胺、二 (6- 氨基己基）胺，特别优选乙二胺和六亚甲基二胺。优选的酯或酰胺因此是甘油二硬脂酸酯、甘油三硬脂酸酯、乙二胺二硬脂酸酯、甘油单棕榈酸酯、甘油三月桂酸酯、甘油单山萮酸酯和季戊四醇四硬脂酸酯。

[0240] 还可以使用各种酯或酰胺的混合物或结合使用酯与酰胺，这里的混合比可以按需要调节。

[0241] 其它常规添加剂 D) 的量的实例为至多 40 重量%，优选至多 30 重量%的弹性聚合物（也常称为抗冲改性剂、弹性体或橡胶）。

[0242] 这些非常具有一般性的共聚物优选由至少两种以下单体组成：乙烯、丙烯、丁二烯、异丁烯、异戊二烯、氯丁二烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈和在醇部分具有 1-18 个碳原子的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯。

[0243] 这类聚合物例如在 Houben-Weyl，Methoden der organischen Chemie，第 14/1 卷 (Georg-Thieme-Verlag，Stuttgart，Germany，1961)，第 392-406 页和在 C.B.Bucknall 的专著，“Toughened Plastics”(Applied SciencePublishers，London，UK，1977) 中已描述过。

[0244] 下面将描述这些弹性体的一些优选类型。

[0245] 所述弹性体的优选类型为称为乙烯 - 丙烯 (EPM) 和乙烯 - 丙烯 - 二烯烃 (EPDM) 橡胶的那些。

[0246] EPM 橡胶通常实际上无残留双键，而 EPDM 橡胶中，每 100 个碳原子可具有 1-20 个双键。

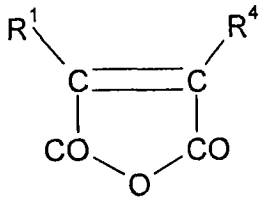
[0247] 可提到的用于 EPDM 橡胶的二烯烃单体的实例为共轭二烯烃如异戊二烯和丁二烯，具有 5-25 个碳原子的非共轭二烯烃如 1,4- 戊二烯、1,4- 己二烯、1,5- 己二烯、2,5- 二甲基 -1,5- 己二烯和 1,4- 辛二烯，环二烯烃如环戊二烯、环己二烯、环辛二烯和二环戊二烯，以及链烯基降冰片烯如 5- 乙叉基 -2- 降冰片烯、5- 丁叉基 -2- 降冰片烯、2- 甲代烯丙基 -5- 降冰片烯和 2- 异丙烯基 -5- 降冰片烯，以及三环二烯如 3- 甲基三环 [5.2.1.$0^{2,6}$]-3，8- 癸二烯，及其混合物。优选 1,5- 己二烯、5- 亚乙基降冰片烯和二环戊二烯。基于橡胶的总重量，EPDM 橡胶的二烯含量优选为 0.5-50 重量%，尤其是 1-8 重量%。

[0248] EPM 和 EPDM 橡胶还可优选用反应性羧酸或其衍生物接枝。实例为丙烯酸、甲基丙烯酸及其衍生物，例如（甲基）丙烯酸缩水甘油酯以及马来酸酐。

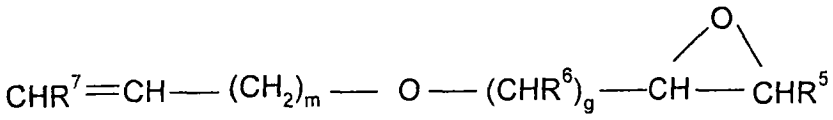
[0249] 乙烯与丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸和 / 或与这些酸的酯的共聚物为另一组优选橡胶。该类橡胶也可以包含二羧酸如马来酸和富马酸或这些酸的衍生物如酯和酸酐，和 / 或含有环氧基的单体。包含二羧酸衍生物或包含环氧基的这些单体优选通过向单体混合物中添加包含二羧酸基团和 / 或环氧基团并具有通式 I、II、III 或 IV 的单体而引入橡胶中：

[0250] $R^1C(COOR^2) = C(COOR^3)R^4$ (I)

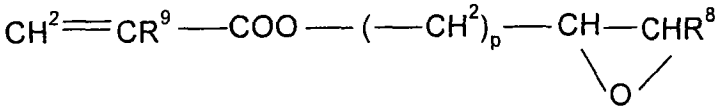
[0251]



(II)



(III)



(IV)

[0252] 其中 R^1 至 R^9 为氢或具有 1-6 个碳原子的烷基，m 为 0-20 的整数，g 为 0-10 的整数，p 为 0-5 的整数。

[0253] R^1 至 R^9 优选为氢，其中 m 为 0 或 1，g 为 1。相应的化合物为马来酸、富马酸、马来酸酐、烯丙基缩水甘油醚和乙烯基缩水甘油醚。

[0254] 优选的式 I、II 和 IV 化合物为马来酸、马来酸酐和含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯，以及与叔醇的酯如丙烯酸叔丁酯。尽管后者无游离羧基，但其性能接近游离酸的性能，并因此称为具有潜在羧基的单体。

[0255] 有利的是，所述共聚物包含 50-98 重量％的乙烯、0.1-20 重量％的含有环氧基的单体和／或甲基丙烯酸和／或含有酸酐的单体，其余量为（甲基）丙烯酸酯。

[0256] 特别优选的共聚物由如下单体组成：

[0257] 50-98 重量％，尤其是 55-95 重量％的乙烯，

[0258] 0.1-40 重量％，尤其是 0.3-20 重量％的丙烯酸缩水甘油酯和／或甲基丙烯酸缩水甘油酯，（甲基）丙烯酸和／或马来酸酐，以及

[0259] 1-45 重量％，尤其是 10-40 重量％的丙烯酸正丁酯和／或丙烯酸 2- 乙基己酯。

[0260] 其它优选的（甲基）丙烯酸酯为甲基、乙基、丙基、异丁基和叔丁基酯。

[0261] 除了这些，还可使用的共聚单体为乙烯基酯和乙烯基醚。

[0262] 上述乙烯共聚物可通过本身已知的方法制备，优选在高压和升温下，通过无规共聚制备。适合的方法是已知的。

[0263] 其它优选的弹性体为乳液聚合物，其制备方法例如描述于 Blackley 的专著“Emulsion Polymerization”中。可以使用的乳化剂和催化剂本身是已知的。

[0264] 原则上，可以使用均匀结构化的弹性体或那些带有壳结构的弹性体。壳式结构取决于各单体的添加次序。聚合物的形态学也受到该添加次序的影响。

[0265] 这里可仅作为实例提及的用于制备弹性体的橡胶部分的单体为丙烯酸酯如丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2- 乙基己酯，相应的甲基丙烯酸酯，丁二烯和异戊二烯及其混合物。这些单体可以与其它单体共聚合，例如与苯乙烯、丙烯腈、乙烯基醚，以及与其它丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚合，例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丙酯。

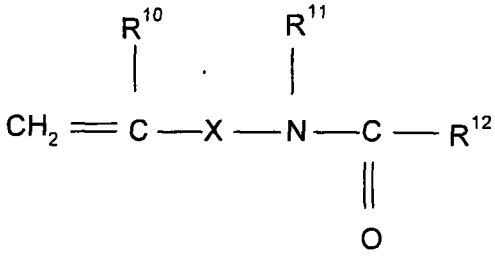
[0266] 弹性体的柔软相或橡胶相（玻璃化转变温度低于 0℃）可以为芯、外壳或中间壳（对于其结构具有多于两层壳的弹性体的情况）。具有超过一层壳的弹性体也可具有超过

一层由橡胶相组成的壳。

[0267] 如果在弹性体的结构中除了橡胶相外还包括一种或多种硬组分（玻璃化转变温度高于 20℃），则它们通常通过聚合以下主要单体而制备：苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、α－甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯，或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸甲酯。除了这些，也可以使用较小比例的其它共聚单体。

[0268] 在某些情况下已证明有利的是使用在其表面具有反应性基团的乳液聚合物。这类基团的实例为环氧基、羧基、潜在羧基、氨基和酰胺基，以及可通过同时使用如下通式的单体而引入的官能团：

[0269]



[0270] 其中：

[0271] R^{10} 为氢或 C_1-C_4 烷基，

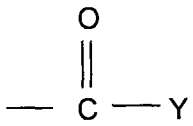
[0272] R^{11} 为氢或 C_1-C_8 烷基或芳基，尤其是苯基，

[0273] R^{12} 为氢，C_1-C_{10} 烷基，C_6-C_{12} 芳基或 $-OR^{13}$，

[0274] R^{13} 为 C_1-C_8 烷基或 C_6-C_{12} 芳基，如果合适的话可被含 O- 或 N- 的基团取代，

[0275] X 为化学键或 C_1-C_{10} 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基，或者

[0276]



[0277] Y 为 O-Z 或 NH-Z，以及

[0278] Z 为 C_1-C_{10} 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基。

[0279] 在 EP-A 208 187 中描述的接枝单体也适于在表面引入反应性基团。

[0280] 可提及的其它实例为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸（N-叔丁基氨基）乙酯、丙烯酸（N,N-二甲氨基）乙酯、丙烯酸（N,N-二甲氨基）甲酯和丙烯酸（N,N-二乙氨基）乙酯。

[0281] 橡胶相颗粒也可为已交联的。交联单体的实例为 1,3-丁二烯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯和丙烯酸二氢二环戊二烯基酯，以及 EP-A 50265 中描述的化合物。

[0282] 也可以使用称作接枝－连接单体的单体，即具有两个或更多个在聚合过程中以不同速率反应的可聚合双键。优选使用这类化合物，即其中至少一个反应性基团以与其它单体大致相同的速率聚合，而其它反应性基团的聚合则例如显著地更慢。不同的聚合速率在橡胶中产生一定比例的不饱和双键。如果随后将另一相接枝到该类橡胶上，则至少某些橡胶中存在的双键与接枝单体反应形成化学键，即该接枝相至少与接枝基质具有某种程度的化学键合。

[0283] 这类接枝－连接单体的实例为含有烯丙基的单体，尤其是烯属不饱和羧酸的烯

丙基酯，例如丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯和衣康酸二烯丙酯，以及这些二羧酸的相应单烯丙基化合物。除了这些，还有众多其它适合的接枝－连接单体。关于其它详细资料，例如参考 US-A 4 148 846。

[0284] 基于抗冲改性聚合物，这些交联单体在抗冲改性聚合物中的比例通常为至多 5 重量%，优选不超过 3 重量%。

[0285] 下面列出一些优选的乳液聚合物。这里首先可以提及具有芯以及至少一层外壳且具有以下结构的接枝聚合物：

[0286]

类型	形成芯的单体	形成外壳的单体
I	1,3- 丁二烯、异戊二烯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙基己酯或其混合物	苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯
II	同 I，但同时使用交联剂	同 I
III	同 I 或 II	丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、1,3- 丁二烯、异戊二烯、丙烯酸乙基己酯
IV	同 I 或 II	同 I 或 III，但同时使用如本文所述的具有反应性基团的单体
V	苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯或其混合物	第一外壳由如在 I 和 II 下所述用于芯的单体组成，第二层外壳由如在 I 或 IV 下所述用于外壳的单体组成

[0287] 这些接枝聚合物，特别是 ABS 聚合物和 / 或 ASA 聚合物优选以至多 40 重量%的量用于 PBT 抗冲改性，如果合适的话，与至多 40 重量%的聚对苯二甲酸乙二醇酯混合使用。这类共混产物可以商标 Ultradur® S（之前的 Ultra blend® S，得自 BASF AG）获得。

[0288] 代替结构具有超过一层外壳的接枝聚合物外，可以使用均一的，即单壳的，由 1,3- 丁二烯、异戊二烯和丙烯酸正丁酯组成的或来自这些物质的共聚物的弹性体。这些产物也可以通过同时使用交联单体或具有反应性基团的单体来制备。

[0289] 优选的乳液聚合物的实例为丙烯酸正丁酯 -（甲基）丙烯酸共聚物、丙烯酸正丁酯 - 丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸正丁酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、具有由丙烯酸正丁酯组成或基于丁二烯的内芯并具有由上述共聚物组成的外壳的接枝聚合物、以及乙烯与提供反应性基团的共聚单体的共聚物。

[0290] 所述弹性体也可通过其它常规的方法制备，例如通过悬浮聚合制备。

[0291] 如 DE-A 37 25 576、EP-A 235 690、DE-A 38 00 603 和 EP-A 319 290 所述，还优选硅橡胶。

[0292] 当然，也可以使用以上所列各类橡胶的混合物。

[0293] 可提到的纤维状或粒状填料 D) 为碳纤维、玻璃纤维、玻璃珠、无定形二氧化硅、石棉、硅酸钙、偏硅酸钙、碳酸镁、高岭土、白垩、粉状石英、云母、硫酸钡和长石，用量为至多 50 重量%，尤其是至多 40 重量%。

[0294] 可提到的优选纤维状填料为碳纤维、芳族聚酰胺纤维和钛酸钾纤维，特别优选 E 玻璃形式的玻璃纤维。它们可以粗纱或以市售的短切玻璃形式使用。

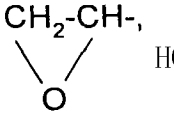
[0295] 特别优选玻璃纤维 D) 和组分 B) 的混合物，玻璃纤维 D) 和组分 B) 的比例为 1 ： 100 至 1 ： 2，优选 1 ： 10 至 1 ： 3。

[0296] 纤维状填料可以用硅烷化合物进行表面预处理以改进与热塑性塑料的相容性。

[0297] 适合的硅烷化合物具有下式：

[0298] $(X-(CH2)_n)_k-Si-(O-C_mH_{2m+1})_{4-k}$

[0299] 其中：

[0300] X 为 NH_2-，，HO-，

[0301] n 为 2-10，优选 3-4 的整数，

[0302] m 为 1-5，优选 1-2 的整数，以及

[0303] k 为 1-3 的整数，优选 1。

[0304] 优选的硅烷化合物为氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基丁基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷和氨基丁基三乙氧基硅烷，以及含有缩水甘油基作为取代基 X 的相应硅烷。

[0305] 通常用于表面涂敷的硅烷化合物的量为 0.05-5 重量%，优选 0.5-1.5 重量%，尤其是 0.8-1 重量%（基于 D)。

[0306] 针状矿物填料也是适合的。

[0307] 对本发明而言，针状矿物填料为具有坚固发达的针状特性的矿物填料。实例为针状硅灰石。矿物优选具有的 L/D（长与直径）的比例为 8 ： 1 至 35 ： 1，优选 8 ： 1 至 11 ： 1。如果合适的话，可以用上述硅烷化合物预处理矿物填料，但预处理并不是必需的。

[0308] 可提及的其它填料为高岭土、煅烧过的高岭土、硅灰石、滑石和白垩。

[0309] 本发明的热塑性模塑组合物可包含通常的加工助剂作为组分 D)，例如稳定剂、氧化抑制剂、抵抗热分解和紫外线分解的试剂、润滑剂和脱模剂、着色剂如染料和颜料、成核剂、增塑剂等等。

[0310] 可提及的氧化抑制剂和热稳定剂的实例为位阻酚和 / 或亚磷酸酯、氢醌、芳族仲胺如二苯胺、这些类物质的各种取代的成员及其混合物，基于热塑性模塑组合物的重量，这些物质的浓度为至多 1 重量%。

[0311] 可能提及的 UV 稳定剂为各种取代的间苯二酚、水杨酸酯、苯并三唑和二苯甲酮，基于模塑组合物，UV 稳定剂的用量通常为至多 2 重量%。

[0312] 可加入的着色剂为无机颜料，例如二氧化钛、群青蓝、氧化铁和炭黑，以及有机颜料，例如酞菁、喹吖啶酮系颜料和苝系颜料，以及染料，例如苯胺黑和蒽醌。

[0313] 可使用的成核剂为苯基次膦酸钠、氧化铝、硅石，优选滑石。

[0314] 其它润滑剂和脱模剂的常用量为至多 1 重量%。优选长链脂肪酸（例如硬脂酸或山萮酸），其盐（例如硬脂酸钙或硬脂酸锌），或褐煤蜡（由链长为 28-32 个碳原子的直链

饱和羧酸组成的混合物），或褐煤酸钙或褐煤酸钠，以及低分子量聚乙烯蜡和低分子量聚丙烯蜡。

[0315] 可提及的增塑剂的实例为邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二苄酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、烃油和 N-（正丁基）苯磺酰胺。

[0316] 本发明的模塑组合物可包含 0-2 重量％的含氟乙烯聚合物。这些为氟含量为 55-76 重量％，优选 70-76 重量％的乙烯聚合物。

[0317] 这类聚合物的实例为聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物以及四氟乙烯与较小比例（通常至多 50 重量％）的可共聚烯属不饱和单体的共聚物。这些物质例如描述于 Schildknecht 的“Vinyl and Related Polymers”，Wiley-Verlag，1952，第 484-494 页以及 Wall 的“Fluoropolymers”(WileyInterscience，1972)。

[0318] 这些含氟乙烯聚合物在模塑组合物中分布均匀并优选具有的粒度 d_{50}（数均）为 0.05-10μm，尤其是 0.1-5μm。这些小粒度可以特别优选通过使用含氟乙烯聚合物的水分散体并将其掺入聚酯熔体中而获得。

[0319] 本发明的热塑性模塑组合物可通过本身已知的方法制备，将起始组分混入诸如螺杆挤出机、Brabender 混合机或班伯里混合机的常规混合设备中，随后将其挤出。可将挤出物冷却并粉碎。也可以将各组分预混合，然后分别加入其余原料中和 / 或同样以混合物形式加入。混合温度通常为 230-290℃。

[0320] 在另一优选操作方法中，可以将组分 B) 和 C)，以及如果合适的话 D) 与预聚物混合、复合以及粒化。随后在低于组分 A) 熔点的温度下，在惰性气体中将所得丸粒连续或分批地固相浓缩，直至达到所需粘度。

[0321] 本发明热塑性模塑组合物的特征在于具有良好的流动性以及良好的机械性能和阻燃性能。

[0322] 特别地，各组分的加工（无结块或成团）是无困难的并且可以较短周期进行，尤其允许以薄壁组分应用且模具沉积非常少。

[0323] 使用电子透射显微镜研究所选复合材料的形态学。观察到颗粒在共混物中分散良好。发现粒度为 20-500nm。并且使典型的添加剂渗出最小化。

[0324] 这些材料适于生产任何类型的纤维、薄膜和模制品，尤其是适于作为塞子、开关、盒部件、盒盖、前灯前盖、喷头、配件、熨斗、旋转开关、炉控制器、油煎锅锅盖、门把手、（背部）反光镜盒 (mirror housing)、（后挡板）玻璃拭窗器以及光学导体护套的应用。

[0325] 实施例

[0326] 组分 A：

[0327] 粘度值 VN 为 130mL/g 且羧基末端基团含量为 34meq/kg 的聚对苯二甲酸丁二醇酯 (Ultradur®B 4520，来自 BASF AG)(VN 为在 25℃下在浓度为 0.5 重量％的苯酚 / 邻二氯苯 (1 ： 1 混合物）溶液中测量）），其含有 0.65 重量％的季戊四醇四硬脂酸酯（组分 C1，基于 100 重量％的 A)。

[0328] 聚碳酸酯 B1 的制备说明：

[0329] 一般操作说明：

[0330] 如表 1 所示，将等摩尔量的多元醇和碳酸二乙酯在装有搅拌器、回流冷凝器和内置温度计的三颈烧瓶中混合，并加入 250ppm 催化剂（基于醇的量）。随后在搅拌下将混合

物加热至 100℃，在标有＊的试验中加热至 140℃，并且在该温度下搅拌 2 小时。在反应进行时，由释放的一元醇引起的蒸发冷却降低了该反应混合物的温度。现在，以倾斜式冷凝器代替回流冷凝器，通过蒸馏除去乙醇，将反应混合物的温度缓慢升至 160℃。

[0331] 将蒸馏除去的乙醇收集在冷却的圆底烧瓶中并称重，由此测定转化率，基于理论上可能的完全转化的百分数（参见表 1）。

[0332] 然后通过凝胶渗透色谱法分析反应产物，洗脱液为二甲基乙酰胺，标准物为聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。

[0333] 表 1：

[0334]

		基于完全转化	分子量		
[0335]		的乙醇蒸馏物	M_w	粘度 23°	OH 值
[0336] 醇	催化剂	的量 [mol％]	M_n	[mPas]	[mg KOH/g]
[0337] TMP×1.2PO	K_2CO_3	90	1836	7150	300
[0338]			1292		

[0339] TMP ≙三羟甲基丙烷

[0340] PO ≙氧化丙烯

[0341] 组分 C/1：溴化的低聚碳酸酯 (BC 52，购自 Great Lakes) 溴含量：51.3％

[0342] 组分 C/2：三氧化二锑（浓度为 90％的在聚乙烯中的浓缩物形式）

[0343] 组分 D/1：平均厚度为 10μm 的玻璃纤维（环氧硅烷化尺寸 (epoxysilanizedsize)）

[0344] 组分 D/2：浓度为 2％的在 PBT 中的母料形式的聚四氟乙烯 (Teflon) 制备模塑组合物

[0345] 将组分 A) 至 C) 在 250-260℃下在双螺杆挤出机中共混并挤出至水浴中。在粒化并干燥后，将测试样本注模并进行测试。

[0346] 将丸粒注塑得到根据 ISO 527-2 的哑铃形样品，并进行拉伸测试。还根据 ISO 179-2，测定冲击强度，还测定了粘度（根据 DIN 53728 的 PBT 溶剂：苯酚 /1,2- 二氯苯 (1 ： 1) ISO 1628)、MVR(ISO 1133) 和流动性能以及根据 UL 94 测定阻燃性。

[0347] 下表给出了本发明组合物及其测试结果。

[0348] 表 2

[0349]

组分 [重量％]	1C	2	3	4
A	44.09	43.59	43.34	43.09
B/1	-	0.5	0.75	1
C/1	14	14	14	14
C/2	6.2	6.2	6.2	6.2
D/1	30	30	30	30

D/2		5.71	5.71	5.71	5.71
灰分	%	30/30	29.9/30	30/30	30.4/30.4
VN	mL/g	118	99	91	83
MVR 275° /2.16kp	$cm^3/10'$	9.72	27.24	41.32	64.28
抗冲性,根据 179-2/1eU	$[kJ/m^2]$	58.3	53.5	53	45.2
拉伸测试:弹性模量	[MPa]	11499	11667	11755	11953
最大应力	[MPa]	140.83	139.44	136.55	131.04
断裂拉伸应力	[MPa]	140.83	139.44	136.55	131.04
最大应变	[%]	2.2	2.1	1.9	1.7
断裂拉伸应变	[%]	2.2	2.1	1.9	1.7
UL 94,垂直					
1.6mm	1/16	V-0	V-0	V-0	V-0
3.2mm	1/8	V-0	V-0	V-0	V-0

旋流测试,T7,2mm [cm]w	19.4	27.3	33.3	40.1

[0350] 表 3 :

[0351] w

组分[重量%]	5C	6	7	8
A	64.09	63.59	63.34	63.09
B/1	-	0.5	0.75	1
C/1	14	14	14	14
C/2	6.2	6.2	6.2	6.2
D/2	5.71	5.71	5.71	5.71
灰分 %	9.77/9.47	10.2/10.1	9.94/10.2	10/10.1

VN	mL/g	121.5	108	101	97.55
MVR 275° /2.16kp	$cm^3/10'$	21.08	35.8	60.27	79.98
抗冲性,根据 179-2/1eU	[kJ/m^2]	40.4	31.7	26	24.4
拉伸测试:弹性模量	[MPa]	5226	5310	5348	5446
屈服拉伸应力	[MPa]	90.31	91.74	-	-
最大应力	[MPa]	90.31	91.8	90.22	84.79
断裂拉伸应变	[MPa]	89.14	91.7	90.22	84.79
屈服拉伸应变	[%]	3.1	3	-	-
最大应变	[%]	3.1	3	2.6	2.1
断裂拉伸应变	[%]	-	2.9	2.6	2.1
Nom break	[%]	3.3	3.1	-	-
UL 94,垂直					
1.6mm	1/16	V-0	V-0	V-0	V-0
3.2mm	1/8	V-0	V-0	V-0	V-0
旋流测试 T7 2mm	[cm]	26.2	35.6	41.6	47.7