

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00814695.0

[51] Int. Cl.

C08K 5/5353 (2006.01)

C08K 5/5317 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100415813C

[22] 申请日 2000.8.22 [21] 申请号 00814695.0

[30] 优先权

[32] 1999.9.2 [33] DE [31] 19941821.7

[86] 国际申请 PCT/EP2000/008163 2000.8.22

[87] 国际公布 WO2001/018105 德 2001.3.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.22

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 M·措贝尔 T·埃克尔 T·德尔
D·维特曼

[56] 参考文献

EP591553A 1994.4.27

US5844028 1998.12.1

US5650464 1997.7.22

US5578666 1996.11.26

审查员 王 轶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 邵 红

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

阻燃性聚碳酸酯 - ABS 共混物、其制备方法、其用途以及由其得到的模制体

[57] 摘要

本发明涉及含有磷酸酯胺的聚碳酸酯 ABS 模塑材料，它具有优异的阻燃性和非常好的加工性质如改进的流动特性、改进的弹性模数和减少了在工具上沉积物的形成。该接枝聚合物通过使用本体、本体 - 溶液或本体 - 悬浮液聚合方法来生产。

1. 共混物, 它含有
 - A) 40-99重量份的芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,
 - B) 0.5-60重量份的利用下面组分经本体、溶液或本体-悬浮聚合方法制备的接枝聚合物
 - B.1) 50-99重量%的
 - B.1.1 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、在环上被卤素或被烷基取代的苯乙烯、和/或(甲基)丙烯酸 C_1-C_8 -烷基酯和
 - B.1.2 不饱和腈、(甲基)丙烯酸 C_1-C_8 -烷基酯和/或不饱和羧酸的衍生物
 的混合物接枝到
 - B.2) 50-1重量%的具有 $<10^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度的选自二烯烃橡胶、乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、硅氧烷橡胶、氯丁二烯橡胶和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶中的一种或多种接枝基质上,
 - C) 0-30重量份的选自乙烯基均聚物、乙烯基共聚物和聚对苯二甲酸亚烷基酯中的至少一种热塑性聚合物,
 - D) 0.1-30重量份的选自下述的膦酸酯胺: 5, 5, 5', 5', 5'', 5'' - 六甲基三(1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-甲烷)胺-2, 2', 2'' - 三氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲烷胺, N-丁基-N[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-基)甲基]-5, 5-二甲基-, P, 2-二氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲烷胺, N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-基)甲基]-5, 5-二甲基-N-苯基-, P, 2-二氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲烷胺, N, N-二丁基-5, 5-二甲基-, 2-氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲烷胺, N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-基)甲基]-N-乙基-5, 5-二甲基-, P, 2-二氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲烷胺, N-丁基-N-[(5, 5-二氧甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-基)-甲基]-5, 5-二氧甲基-, P, 2-二氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲烷胺, N-[(5, 5-二氧甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-基)甲基]-5, 5-二氧甲基-N-苯基-, P, 2-二氧化物;

1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲烷胺, N, N-二-(4-氟丁基)-5, 5-二甲基-2-氧化物; 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲烷胺, N-[(5, 5-二甲基-1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-基)-甲烷]-N-(2-氟乙基)-5, 5-二(氟甲基)-, P, 2-二氧化物,

E) 0-5重量份的氟代聚烯烃。

2. 根据权利要求1的共混物, 含有

60-98.5重量份的A

1-40重量份的B

0-30重量份的C

1-25重量份的D, 和

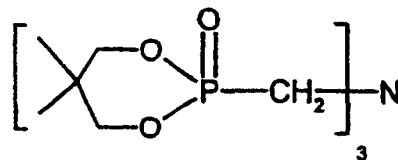
0.1-3重量份的E。

3. 根据权利要求2的共混物, 含有2-25重量份的C。

4. 根据权利要求2的共混物, 含有2-20重量份的D。

5. 根据权利要求1的共混物, 含有具有下式的化合物作为膦酸酯

胺:



6. 根据权利要求1-5任一项的共混物, 含有选自润滑、脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、染料和颜料中的至少一种添加剂。

7. 根据权利要求1-5任一项的共混物, 还含有与组分D不同的其它阻燃剂。

8. 制备权利要求1-7任一项的共混物的方法, 其中将组分A-E与任选的其它添加剂混合并进行熔融配混。

9. 权利要求1-7任一项的共混物用于制备模制体的用途。

10. 由权利要求1-7任一项的共混物获得的模制体。

阻燃性聚碳酸酯-ABS共混物、其制备方法、 其用途以及由其得到的模制体

本发明涉及含有磷酸酯胺类的聚碳酸酯-ABS模塑组合物，该模塑组合物显示出优异的阻燃作用和非常好的加工性质，该接枝聚合物是利用本体、溶液或本体-悬浮聚合方法制备的。

US-P 4 073 767和5 844 028描述了包括磷杂环己烷(Phosphorinan)环的环磷化合物作为聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯和聚酰胺的合适阻燃剂。在US-P 4 397 750中，将一些环磷酸酯描述为聚丙烯及其它聚烯烃类的高效阻燃剂。US-P 5 276 066和US-P 5 844 028描述了一些(1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-甲烷)-胺类，它是聚氨酯、聚酯、聚苯乙烯、PVC、PVAc或聚碳酸酯的合适阻燃剂。

US-P 3 505 431、FR-P 1 371 139、US-P 3 711 577、US-P 4 054 544描述了部分卤代的无环的三磷酸酯胺类。

EP-A 0 640 655描述了由芳族聚碳酸酯、含有苯乙烯的共聚物和接枝聚合物组成的模塑组合物，该模塑组合物能够用单体和/或低聚磷化合物赋予阻燃性。

在EP-A 0 363 608中，描述了由芳族聚碳酸酯、含苯乙烯的共聚物或接枝共聚物以及作为阻燃添加剂的低聚磷酸酯组成的阻燃性的聚合物混合物。对于一些应用，例如，在壳体内部的模制品，这些混合物的热稳定性常常是不够的。

在US-P 5 061 745中，描述了由芳族聚碳酸酯、ABS接枝聚合物和/或含苯乙烯的共聚物以及作为阻燃添加剂的单磷酸酯组成的聚合物混合物。这些混合物对应力开裂的抵抗能力常常对于薄壁壳体的生产来说是不够的。

本发明的目的是提供聚碳酸酯/ABS-共混物，它具有优异的阻燃性和优异加工性质，如改进的流动性质，改进的弹性模量和在加工操作中减少在工具上的涂层形成。对于在数据技术领域中的应用，例如对于监视器、打印机、复印机等壳体，这些性能是特别需要的。

现已发现，含有磷酸酯胺和基于二烯橡胶并通过本体、溶液或本体-悬浮聚合方法制备的接枝聚合物的PC/ABS-模塑组合物显示出所需性能。

因此, 本发明提供共混物, 它含有

A) 40-99重量份, 优选60-98.5重量份的芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,

B) 0.5到60重量份, 优选1到40重量份, 特别优选2到25重量份的接枝聚合物, 它通过以下组分的本体、溶液或本体-悬浮液聚合方法制备:

B. 1) 50到99 重量%, 优选65到98 重量%的一种或多种乙烯基单体和

B. 2) 50到1 重量%, 优选35到2 重量%的一种或多种接枝基质, 它的玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$, 优选 $<0^{\circ}\text{C}$, 特别优选 $<-10^{\circ}\text{C}$,

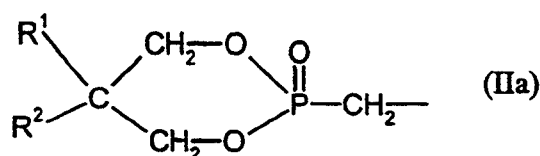
C) 0到45重量份, 优选0到30重量份, 特别优选2到25重量份的选自乙烯基(共)聚合物和聚对苯二甲酸亚烷基酯的至少一种热塑性聚合物,

D) 0.1到30重量份, 优选1到25重量份, 特别优选2到20重量份的具有通式(I)的磷酸酯胺:

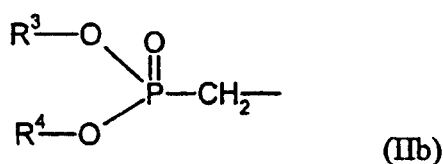


其中

A代表式(IIa)的基团



或式(IIb)的基团



R^1 和 R^2 各自独立地是未取代的或取代的 C_1-C_{10} 烷基或未取代或取代的 C_6-C_{10} 芳基,

R^3 和 R^4 各自独立地是未取代的或取代的 C_1-C_{10} 烷基或未取代或取代的 C_6-C_{10} 芳基, 或

R^3 和 R^4 一起代表未取代的或取代的 C_3-C_{10} 亚烷基,

y 代表数值0、1或2, 和

B 独立地是氢, 任选卤代的 C_2-C_8 烷基, 未取代的或取代的 C_6-C_{10} 芳基,

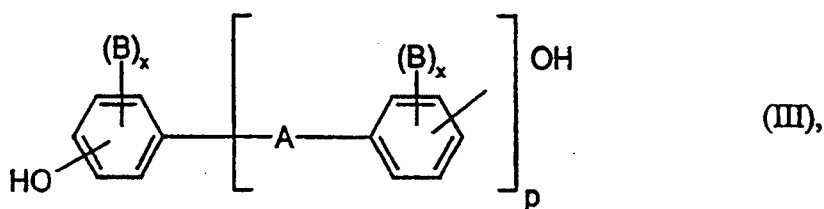
E) 0到5重量份, 优选0.1到3重量份, 特别优选0.1到1重量份, 最特别优选0.1到0.5重量份的氟代聚烯烃。

组分A

根据本发明适合作为组分A的芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯是文献中已知的或能够通过文献中已知的方法来制备(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 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; 对于芳族聚酯碳酸酯的制备参见例如 DE-OS 3 077 934)。

芳族聚碳酸酯的制备, 例如, 利用界面聚合方法, 使二酚与碳酸卤化物(优选光气)和/或与芳族二羧酸二卤化物(优选苯二甲酸二卤化物)反应, 任选使用链终止剂例如单酚, 和任选使用具有三个或更多个官能团的支化剂例如三苯酚或四苯酚, 来进行。

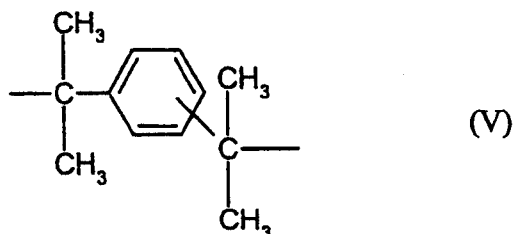
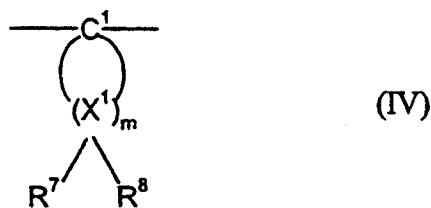
用于制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选是具有通式(III)的那些:



其中

A代表单键, C₁-C₅-亚烷基, C₂-C₅-烷叉基 (Alkyliden), C₅-C₆-环烷叉基, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-亚芳基, 在该亚芳基上可以稠合任选含有杂原子的其它芳族环,

或通式(IV)或(V)的基团:



B中每一个代表C₁-C₁₂-烷基, 优选甲基、卤素, 优选氯和/或溴,
x各自独立地是0、1或2,

p 代表1或0, 和

对于各X¹可单独选择的R⁷和R⁸各自独立地是氢或C₁-C₆-烷基, 优选氢、甲基或乙基,

X¹ 代表碳, 和

m 表示4到7, 优选4或5的整数, 前提条件是在至少一个原子X¹上R⁷和R⁸同时是烷基。

优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基二苯酚、双(羟苯基)-C₁-C₅-烷烃、双-(羟苯基)-C₅-C₆-环烷烃、双-(羟苯基)醚、双-(羟苯基)亚砷、双-(羟苯基)酮、双-(羟苯基)-砷和 α, α -双-(羟苯基)-二异丙苯和它们的在环上溴代和/或氯代的衍生物。

特别优选的二酚是4, 4'-二羟基联苯、双酚A、2, 4-双-(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1, 1-双-(4-羟苯基)-环己烷、1, 1-双(4-羟苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷、4, 4'-二羟基二苯基硫醚、4, 4'-二羟基二苯基

-砜和它们的二-和四-溴代或-氯代衍生物，例如，2,2-双-(3,5-二氯-4-羟苯基)-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-羟苯基)-丙烷(双酚A)。

该二酚可以单独或以任何所需混合物形式使用。

该二酚是文献中已知的或通过文献中已知的方法来获得。

用于制备热塑性芳族聚碳酸酯的合适链终止剂例如是，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，如根据DE-OS 2 842 005的4-(1,3-四甲基丁基)-苯酚或在烷基取代基中具有8-20个碳原子的单烷基苯酚类或二烷基苯酚类，如3,5-二叔丁基苯酚、对-异辛基苯酚、对-叔辛基苯酚、对-十二烷基苯酚和2-(3,5-二甲基庚基)-苯酚和4-(3,5-二甲基庚基)-苯酚。链终止剂的用量一般是0.5 mol.%到10 mol.%，以在各种情况中使用的二酚的摩尔总量计。

该热塑性芳族聚碳酸酯具有10,000到200,000，优选20,000到80,000的平均重均分子量(Mw，例如利用超离心法或利用光散射测量法所测得的)。

该热塑性芳族聚碳酸酯能够按已知方式进行支化，优选通过引入0.05到2.0mol.%(基于二酚的总用量)的具有三个或更多个官能团的化合物，例如具有三个或更多个酚基团的化合物。

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都是合适的。对于作为组分A的本发明的共聚碳酸酯的制备，也可以使用1到25重量%，优选2.5到25重量%(基于二酚的总用量)的具有羟基-芳氧基端基的聚二有机硅氧烷。这些化合物是已知的(参见，例如，US专利3 419 634)或能够通过文献中已知的方法制备。含有聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备描述在例如DE-OS 3 334 782中。

除了双酚A的均聚碳酸酯外，优选的聚碳酸酯是双酚A与含有至多15 mol.%(基于二酚的摩尔总量)的与被提及为优选或特别优选的那些二酚类[尤其2,2-双-(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷]不同的二酚的共聚碳酸酯。

用于芳族聚碳酸酯的制备的芳族二羧酸二卤化物优选是间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯醚-4,4'-二甲酸和萘-2,6-二甲酸的二酰氯。

特别优选的是按1:20到20:1的比率的间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酰氯的混合物。

在聚酯碳酸酯的制备中，还同时使用碳酸卤化物，优选光气作为双官能羧酸衍生物。

除了早已提及的单酚外，作为用于芳族聚酯碳酸酯的制备中的链终止剂还可以考虑所提及单酚的氯甲酸酯和芳族一元羧酸的酰氯，它可任选被 C_1-C_{22} -烷基或被卤素原子取代，以及脂肪族 C_2-C_{22} -一元羧酰氯。

在各种情况下链终止剂的量是0.1到10 mol. %，对于酚类链终止剂的情况是基于二酚的摩尔数和对于一元羧酰氯链终止剂的情况是基于二羧酰氯的摩尔数。

该芳族聚酯碳酸酯也可含有引入其中的芳族羟基羧酸。

该芳族聚酯碳酸酯可以是线性的或按已知方式进行支化(在这方面也参见DE-OS 2 940 024和DE-OS 3 007 934)。

作为支化剂可以使用，例如，具有三个或更多个官能团的羧酰氯，如均苯三甲酰氯，氰脲酸三氯化物，3, 3'-, 4, 4'-二苯甲酮-四甲酰氯，1, 4, 5, 8-萘四甲酰氯或均苯四甲酰氯，用量为0.01到1.0 mol. % (基于所使用的二羧酸二氯化物)，或具有三个或更多个官能团的酚类，如间苯三酚，4, 6-二甲基-2, 4, 6-三-(4-羟苯基)-庚烯-2, 4, 4-二甲基-2, 4, 6-三-(4-羟基-苯基)-庚烷，1, 3, 5-三-(4-羟苯基)-苯，1, 1, 1-三-(4-羟苯基)-乙烷，三-(4-羟苯基)-甲苯，2, 2-双[4, 4-双(4-羟苯基)-环己基]-丙烷，2, 4-双-(4-羟苯基-异丙基)-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-羟苯基)-2-(2, 4-二羟苯基)-丙烷，四-(4-[4-羟苯基-异丙基]-苯氧基)-甲烷，1, 4-双-(4, 4'-二羟基-三苯基)-甲基]-苯，用量为0.01到1.0 mol. % (基于所使用的二酚)。酚类支化剂可与二酚一起使用，酰氯支化剂可与酸二氯化物一起加入。

在热塑性芳族聚酯碳酸酯中碳酸酯结构单元的含量可任意改变。该碳酸酯基团含量优选是至多100 mol. %，尤其至多80 mol. %，特别优选至多50 mol. %，基于酯基和碳酸酯基团的总和。在芳族聚酯碳酸酯中的酯和碳酸酯都可以嵌段形式或以无规分布方式存在于缩聚产物中。

芳族聚酯碳酸酯和聚酯碳酸酯的相对溶液粘度(η_{rel})是在1.18到1.4，优选1.22到1.3的范围内(在25℃下用0.5 g聚碳酸酯或聚酯碳酸

酯在100ml二氯甲烷中的溶液测量)。

该热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可以单独使用或彼此以任意混合物使用。

组分B

橡胶改性接枝聚合物B包含B. 1. 1和B. 1. 2的单体的无规(共)聚合物以及由接枝了根据B. 1. 1和B. 1. 2的单体橡胶B. 2组成的无规(共)聚合物的, B是按已知方式利用本体或溶液聚合方法或本体-悬浮聚合方法进行制备, 如按照在US 3 243 481, US 3 509 237, US 3 660 535, 4 221 833和US 4239 863中所述进行。

单体B. 1. 1的例子是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、在环上被卤素或被烷基取代的苯乙烯, 如对-甲基苯乙烯、对-氯苯乙烯、(甲基)丙烯酸 C_1-C_8 -烷基酯, 如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁基酯和丙烯酸叔丁基酯。单体B. 1. 2的例子是不饱和腈, 如丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基)丙烯酸 C_1-C_8 -烷基酯, 如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁基酯、丙烯酸叔丁基酯、不饱和羧酸的衍生物(如酸酐和酰亚胺), 如马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺, 或它们的混合物。

优选的单体B. 1. 1是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和/或甲基丙烯酸甲酯; 优选的单体B. 1. 2是丙烯腈、马来酸酐和/或甲基丙烯酸甲酯。

特别优选的单体是B. 1. 1为苯乙烯和B. 1. 2为丙烯腈。

用于橡胶改性的接枝聚合物B的合适橡胶B. 2例如是, 二烯橡胶, EP(D)M橡胶, 即以乙烯/丙烯和任选的二烯烃为基础的那些橡胶, 丙烯酸酯橡胶, 聚氨酯, 聚硅氧烷, 氯丁二烯和乙烯/乙酸乙烯酯橡胶。

优选的橡胶B. 2是二烯烃橡胶(例如基于丁二烯, 异戊二烯等)或二烯烃橡胶类的混合物或二烯烃橡胶类的共聚物或二烯烃橡胶与其它可共聚合的单体(例如根据B. 1. 1和B. 1. 2)的混合物的共聚物, 前提条件是组分B. 2的玻璃化转变温度是低于 10°C , 优选低于 -10°C 。特别优选纯的聚丁二烯橡胶。

如果需要, 并且如果由此组分B. 2的橡胶性质不受到损害, 则组分B另外可以含有少量, 通常低于5重量%, 优选低于2重量%, 以B. 2为基础计的具有交联作用的烯属不饱和单体。具有交联作用的此类单体的例子是二(甲基)丙烯酸亚烷基酯、聚酯二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯

基苯、三乙烯基苯、氰脲酸三烯丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、马来酸二烯丙酯和富马酸二烯丙基酯。

橡胶改性的接枝聚合物B是通过在1-50重量份、优选2-35重量份、特别优选2-15重量份、最优选2-13重量份的橡胶组分B.2存在下,由50-99重量份、优选60-95重量份的根据B.1.1的单体和1-50重量份、优选5-40重量份的根据B.1.2的单体两者组成的50-99重量份、优选65-98重量份、特别优选75-97重量份的混合物的接枝聚合反应来获得,其中该接枝聚合反应是根据本体或溶液聚合方法或本体-悬浮聚合方法来进行。

在橡胶改性的接枝聚合物B的制备中,重要的是,在接枝聚合前,该橡胶组分B.2以溶解形式存在于单体B.1.1和B.1.2的混合物中。因此,该橡胶组分B.2既不可高度交联使得在B.1.1和B.1.2中的溶解变得不可能,B.2也不可在接枝聚合的开始就以离散颗粒的形式存在。B.2的颗粒形态和增加交联(对于B的产物性质是重要的)仅仅在接枝聚合期间产生(对此参见,例如Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, 19卷, 284页及后续页, 第4版, 1980年)。

B.1.1和B.1.2的无规共聚物通常存在于部分接枝到橡胶B.2之上或之中的聚合物B中,在其中聚合物B中形成了接枝混合聚合物的离散颗粒。在B.1.1和B.1.2的全部共聚物中由B.1.1和B.1.2组成的已接枝上去的共聚物的含量-即接枝产率(=实际接枝的接枝单体与全部所用接枝单体的重量比 $\times 100$,以%给出)-应该是2到40%,优选3到30%,特别优选4到20%。

所形成的接枝橡胶颗粒的平均粒径(通过在电子显微镜图像上计数来测定)是在 $0.5 - 5 \mu\text{m}$,优选 $0.8 - 2.5 \mu\text{m}$ 的范围内。

组分C

组分C包括一种或多种热塑性乙烯基(共)聚合物C.1和/或聚对苯二甲酸亚烷基酯C.2。

适合作为乙烯基(共)聚合物C.1的是选自乙烯基芳族化合物,乙烯基氰(不饱和腈),(甲基)丙烯酸(C_1-C_3)-烷基酯,不饱和羧酸和不饱和羧酸的衍生物(如酸酐和酰亚胺)中的至少一种单体的聚合物。尤其合适的是以下单体的(共)聚合物:

C.1.1 50-99重量份, 优选60-80重量份的乙烯基芳族化合物和/或在环上被取代的乙烯基芳族化合物(例如, 苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 对-甲基苯乙烯, 对-氯代苯乙烯)和/或甲基丙烯酸(C_1-C_3)-烷基酯(例如, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯), 和

C.1.2 1-50重量份, 优选20-40重量份的乙烯基氧(不饱和腈), 如丙烯腈和甲基丙烯腈, 和/或(甲基)丙烯酸(C_1-C_3)-烷基酯(例如, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸正丁基酯, 丙烯酸叔丁基酯)和/或不饱和羧酸(如马来酸)和/或不饱和羧酸的衍生物(如酸酐和酰亚胺)(例如马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺)。

该(共)聚合物C.1是树脂状, 热塑性和无橡胶的。

特别优选的是C.1.1苯乙烯和C.1.2丙烯腈的共聚物。

根据C.1的(共)聚合物是已知的并能够通过自由基聚合方法, 尤其通过乳液、悬浮液、溶液或本体聚合方法来制备。该(共)聚合物优选具有15,000到200,000的分子量 \bar{M}_w (重均, 由光散射或沉降法测得)。

组分C.2的聚对苯二甲酸亚烷基酯是芳族二羧酸或其反应活性衍生物, 如二甲酯或酸酐, 与脂肪族, 环脂族或芳脂族二醇的反应产物, 以及这些反应产物的混合物。

优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯含有至少80重量%, 优选至少90重量%(基于二羧酸组分)的对苯二甲酸基团和至少80重量%, 优选至少90 mol.%(基于二醇组分)的乙二醇和/或1,4-丁二醇基团。

优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯, 除含有对苯二甲酸基团之外, 可含有另外至多20 mol.%, 优选至多10 mol.%的具有8-14个碳原子的其它芳族或环脂族二羧酸或具有4-12个碳原子的脂族二羧酸的基团, 例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸的基团。

优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯, 除了含有乙二醇或1,4-丁二醇基团之外, 可含有另外至多20 mol.%, 优选至多10 mol.%的具有3-12个碳原子的其它脂肪族二醇或具有6-21个碳原子的环脂族二醇的基团, 例如1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、新戊基二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、3-乙基-2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙

基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、1,4-二-(β -羟基乙氧基)-苯、2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基-环丁烷、2,2-双-(4- β -羟基乙氧基-苯基)-丙烷和2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷(DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932)。

该聚对苯二甲酸亚烷基酯能够通过引入较少量的三-或四元醇类或三-或四元羧酸来支化,例如根据DE-OS 1 900 270和US-PS 3 692 744。优选的支化剂的例子是苯均三酸、偏苯三酸、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和季戊四醇。

特别优选的是仅仅由对苯二甲酸和它的反应活性衍生物(例如它的二烷基酯)与乙二醇和/或1,4-丁二醇制备的聚对苯二甲酸亚烷基酯,以及这些聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

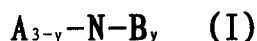
聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物含有1-50重量%,优选1-30重量%的聚对苯二甲酸亚乙基酯和50-99wt%,优选70-99wt%的聚对苯二甲酸亚丁基酯。

优选使用的聚对苯二甲酸亚烷基酯一般具有0.4到1.5 dl/g,优选0.5到1.2 dl/g的特性粘度,通过使用乌氏粘度计在25℃下在苯酚/邻-二氯苯(1:1重量份)中测量。

该聚对苯二甲酸亚烷基酯能够通过已知方法制备(参见,例如, *Kunststoff-Handbuch*, VIII卷,第695页及后续页, Carl-Hanser-Verlag, 慕尼黑1973)。

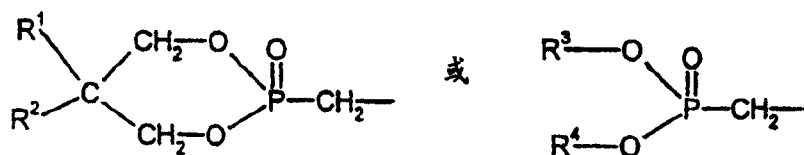
组分D

根据本发明的模塑组合物含有作为阻燃剂的至少一种以下通式(I)的磷酸酯胺化合物:



其中

A表示



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 及B和y如以上所定义。

取代基B，各自独立地，优选是氢、乙基、正丙基或异丙基，其可以被卤素取代、未取代的或被 C_1 - C_4 -烷基和/或被卤素取代的 C_6 - C_{10} -芳基，尤其苯基或萘基。

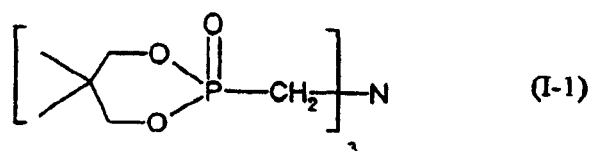
在 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的烷基，各自独立地，优选是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基或己基。

在 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的取代的烷基，各自独立地，优选是被卤素取代的 C_1 - C_{10} -烷基，尤其单-或二-取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基或己基。

R^3 和 R^4 ，与它们所键接的碳原子一起，优选形成了环戊基、环己基、环庚基或环辛基，尤其是环戊基或环己基。

在 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的 C_6 - C_{10} -芳基，各自独立地，优选是苯基、萘基或联萘基，尤其是o-苯基，o-萘基，o-联萘基，其可以被卤代取代(通常单-，二-或三-取代)。

下面作为优选的例子来提及：具有通式(I-1)的5,5,5',5',5'',5''-六甲基-三(1,3,2-二氧杂磷杂己环-甲烷)胺-2,2',2''-三氧化物



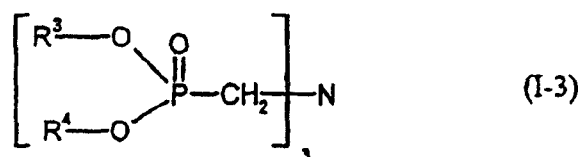
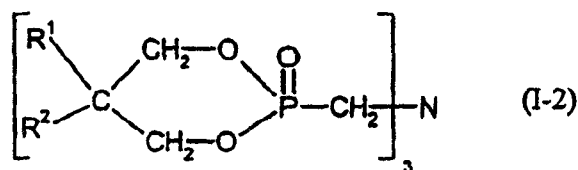
(试验产物XPM 1000, Solutia Inc.公司, St. Louis, USA)

1,3,2-二氧杂磷杂己环-2-甲烷胺, N-丁基-N[(5,5-二甲基-1,3,2-二

氧杂磷杂己环-2-基)甲基]-5,5-二甲基-, P, 2-二氧化物; 1,3,2-二
 氧杂磷杂己环-2-甲烷胺, N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷杂己环-
 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
 杂己环-2-甲烷胺, N,N-二丁基-5,5-二甲基-, 2-氧化物; 1,3,2-二
 氧杂磷杂己环-2-甲烷胺, N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷杂己环-
 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
 杂己环-2-甲烷胺, N-丁基-N-[(5,5-二氯甲基-1,3,2-二氧杂磷杂己
 环-2-基)-甲基]-5,5-二氯甲基-, P, 2-二氧化物; 1,3,2-二氧杂磷杂
 己环-2-甲烷胺, N-[(5,5-二氯甲基-1,3,2-二氧杂磷杂己环-2-基)甲
 基]-5,5-二氯甲基-N-苯基-, P, 2-二氧化物; 1,3,2-二氧杂磷杂己环-
 2-甲烷胺, N,N-二-(4-氯丁基)-5,5-二甲基-2-氧化物; 1,3,2-二氧
 杂磷杂己环-2-甲烷胺, N-[(5,5-二甲基-1,3,2-二氧杂磷杂己环-
 2-基)-甲烷]-N-(2-氯乙基)-5,5-二(氯甲基)-, P, 2-二氧化物。

此外优选的是:

通式(I-2)或(I-3)的化合物:



其中

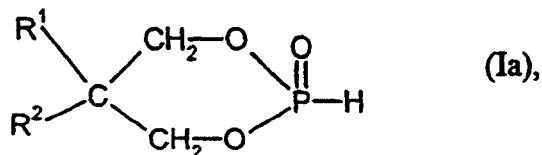
R¹、R²、R³和R⁴如以上所定义。

通式(I-2), (I-1)的化合物是特别优选的。以上提及的各化合物也是特别优选的。

通式(I)的化合物能够通过下列方法制备:

a) 在10-60℃的温度下将PCl₃加入到1,3-二醇衍生物、水和有

机溶剂的混合物中，得到通式 (Ia) 的 5, 5-二取代的 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-氧化物：



其中 R^1 和 R^2 如以上所定义；

b) 在提纯之后，使 1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-氧化物在多聚甲醛中与胺 B, NH_{3-y} 反应，其中 B 和 y 如以上所定义；

c) 在重新提纯和干燥后，获得通式 (I) 的磷酸酯胺。

制备方法的详细说明可见于 US 专利说明书 5 844 028 中。

组分 E

氟代聚烯烃类 E 具有高分子量和具有高于 -30°C ，通常在 100°C 以上的玻璃化转变温度，氟含量优选是 65 - 76wt%，尤其 70 - 76wt%，和平均粒径 d_{50} 是 0.05 - 1000 μm ，优选 0.08 - 20 μm 。一般而言，氟代聚烯烃类 E 具有 1.2 - 2.3 g/cm^3 的密度。优选的氟代聚烯烃类 E 是聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯和乙烯/四氟乙烯共聚物。氟代聚烯烃是已知的（参见 Schildknecht 的 “Vinyl and Related Polymers”，John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, 484-494 页；Wall 的 “Fluoropolymers”，Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 13 卷, 1970, 623-654 页；“Modern Plastics Encyclopedia”，1970-1971, 47 卷, No.10 A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, 134 和 774 页；“Modern Plastics Encyclopedia”，1975-1976, October 1975, 52 卷, No.10 A, McGraw-Hill, Inc., New York, 27、28 和 472 页；和 US-PS 3 671 487, 3 723 373 和 3 838 092）。

它们能够通过已知方法，例如通过在 7 - 71 kg/cm^2 的压力下和在 0 - 200 $^\circ\text{C}$ 的温度下，优选在 20 - 100 $^\circ\text{C}$ 的温度下，由四氟乙烯在含水介质中利用可以形成自由基的催化剂（例如钠、钾或铵的过硫酸盐）的聚合反应来制备。（对于进一步的细节参见例如 US 专利 2 393 967。）取

决于它们被使用的形式，这些材料的密度可以是1.2到2.3 g/cm³和平均粒度可以是0.5到1000 μm。

根据本发明的优选的氟代聚烯烃类E是平均粒径为0.05到20 μm，优选0.08到10 μm，和密度为1.2到1.9 g/cm³的四氟乙烯聚合物。

E.1) 作为与组分A-C中至少一种的凝固混合物的形式，对此氟代聚烯烃E或聚烯烃混合物以乳液形式与组分A-C的至少一种乳液混合，随后被凝固；

或

E.2) 作为与组分A-C中至少一种的预配混合物的形式，对此氟代聚烯烃E以粉末形式与组分A-C中至少一种的粉末或粒料混合并在熔化状态，一般在208℃-330℃的温度下，在普通装置如密闭捏合机、挤出机或双轴螺杆机中进行混料。

氟代聚烯烃类E的优选配制品是与接枝聚合物B或乙烯基(共)聚合物C形成的凝固混合物。

可以粉末形式使用的合适的氟代聚烯烃类E是具有100到1000 μm的平均粒径和2.0 g/cm³到2.3 g/cm³的密度的四氟乙烯聚合物。

对于接枝聚合物B与组分E的凝固混合物的制备，接枝聚合物的水乳液(胶乳)首先与四氟乙烯聚合物E的细散乳液混合；合适的四氟乙烯聚合物乳液通常具有固体含量为30-70wt%，尤其50-60wt%，优选30-35wt%。

在组分A、B和C的叙述中指定的量不包含用于根据E.1)和E.2)的凝固混合物的接枝聚合物、乙烯基(共)聚合物或聚碳酸酯的量。

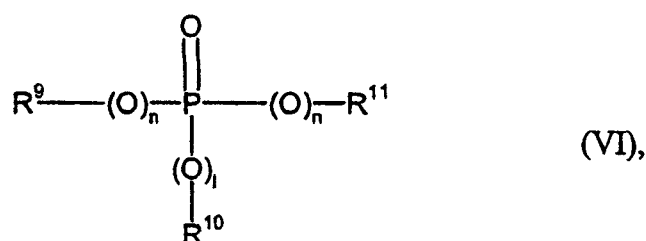
在乳液混合物中，接枝聚合物B或(共)聚合物与氟代聚烯烃E的平衡比是95:5到60:40，优选90:10到50:50。该乳液混合物随后按照已知方式来凝固，例如通过喷雾干燥、冻干或在20-150℃、尤其50-100℃的温度下添加无机或有机盐、酸、碱或有机、可水混溶的溶剂(如醇类、酮)的凝固法。如有必要，干燥可在50到200℃，优选70到100℃下进行。

合适的四氟乙烯聚合物乳液是可商购的产品和例如由DuPont以Teflon®30N销售。

根据本发明的模塑组合物可以含有常规添加剂，如润滑和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂以及染料和颜料中的至少一种。

根据本发明的模塑组合物可含有至多35wt% (基于全部模塑组合物计) 的任选具有协同作用的其它阻燃剂。作为其它阻燃剂的例子可提及有机卤素化合物, 如十溴双苯基醚、四溴双苯酚; 无机卤素化合物, 如溴化铵; 氮化合物, 如蜜胺, 蜜胺-甲醛树脂; 无机氢氧化物化合物, 如镁和铝的氢氧化物; 无机化合物, 如氧化铈、羟基铈酸盐、氧化锆、氢氧化锆、氧化钼、钼酸铵、硼酸锌、硼酸铵、偏硼酸钡、滑石、硅酸盐、二氧化硅和氧化锡以及硅氧烷化合物。

此外适合作为阻燃剂的是通式(VI)的磷化合物:



其中

R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地是任选卤代的 C_1 - C_8 烷基或任选卤代的和/或烷基化的 C_5 -或 C_6 -环烷基或任选卤代的和/或烷基化的和/或芳烷基化的 C_6 - C_{30} -芳基, 和

“n”和“1”各自独立地是0或1。

这些磷化合物通常是已知的(参见, 例如, Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 18卷, 301页及后续页, 1979和EP A 345 522)。芳烷基化的磷化合物描述在例如DE-OS 38 24 356中。

根据(VI)的任选卤代的 C_1 - C_8 烷基可以是单-或多卤代的, 线性或支化的。烷基的例子是氯乙基、2-氯丙基、2,3-二溴丙基、丁基、甲基或辛基。

根据(VI)的任选卤代的和/或烷基化的 C_5 -或 C_6 -环烷基是任选单-到多卤代和/或烷基化的 C_5 -或 C_6 -环烷基, 即例如环戊基、环己基、3,3,5-三甲基环己基和全氯代的环己基。

根据(VI)的任选卤代和/或烷基化的和/或芳烷基化的 C_6 - C_{30} -芳基是任选单-或多环的、单-或多卤代和/或烷基化的和/或芳烷基化的, 例如氯苯基、溴苯基、五氯苯基、五溴苯基、苯基、甲苯基、异丙基

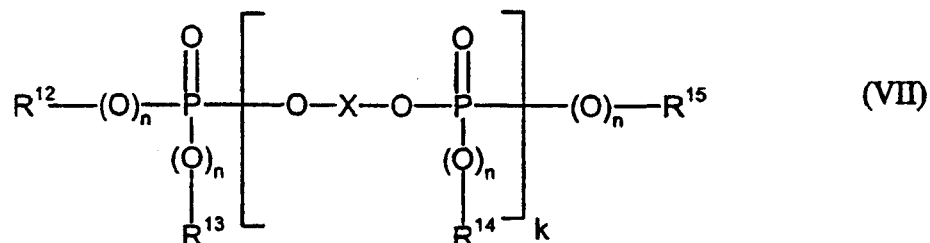
苯基、苄基取代的苯基和萘基。

优选 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地是甲基、乙基、丁基、辛基、苯基、甲苯基、异丙苯基或萘基。特别优选 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地是甲基、乙基、丁基、任意的被甲基-和/或乙基-取代的苯基。

根据本发明可被使用的通式(VI)的磷化合物是,例如,磷酸三丁酯、磷酸三-(2-氯乙基)酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸二苯基甲苯基酯、磷酸二苯基辛基酯、磷酸二苯基-2-乙基甲苯基酯、磷酸三-(异丙基苯基)酯、磷酸三-(对-苄基苯基)酯、三苯基磷氧化物、甲烷磷二酯、Methanphosphonsäuredipentylester和苯基磷酸二乙酯。

合适的阻燃剂也可以是二聚的和低聚的磷酸酯,例如在EP-A-0 363 608中所述。

根据本发明的模塑组合物可含有作为阻燃剂的根据式(VII)的磷化合物:



在该式中, R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 各自独立地是任选被卤代的 C_1 - C_8 -烷基、 C_5 - C_6 -环烷基、 C_6 - C_{20} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基。

优选地, R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 各自独立地是 C_1 - C_4 -烷基、苯基、萘基或苯基- C_1 - C_4 -烷基。其中该芳族基 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 进而可以被卤素和/或烷基,优选被氯、溴和/或 C_1 - C_4 -烷基所取代。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它们的相应的溴代和氯代衍生物。

X 在通式(VII)中表示具有6-30个碳原子的单-或多环的芳族基团。它优选是从通式(I)的二酚衍生的。二苯基苯酚、双酚A、间苯二酚或氢醌或它们的氯代或溴代衍生物是特别优选的。

n 在通式(VII)中可各自相互独立地是0或1; 优选n是1。

k 表示0到30的值, 优选平均值为0.3到20, 特别优选0.5到10, 尤其0.5到6。

还可以使用10-90wt%, 优选12-40wt%的至少一种具有式(VI)的单磷化合物和例如在EP-A-363 608中所述的至少一种低聚磷化合物或低聚磷化合物的混合物以及10-90wt%, 优选60-88wt%的根据式(VII)的磷化合物的混合物, 基于磷化合物的总量计。

通式(VI)的单磷化合物尤其是磷酸三丁酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三-(2,3-二溴丙基)酯、磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸二苯基甲苯基酯、磷酸二苯基辛基酯、磷酸二苯基-2-乙基甲苯基酯、磷酸三-(异丙基苯基)酯、卤素取代的芳基磷酸酯、甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二苯基酯、苯基膦酸二乙基酯、三苯基膦氧化物或三甲苯基膦氧化物。

通式(VII)的单体和低聚磷化合物的混合物具有0.3到20, 优选0.5到10, 尤其0.5到6的平均k值。

以上提及的磷化合物是已知(参见, 例如, EP-A-363 608, EP-A-640 655)或可根据已知的方法以类似方式制备(例如, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 第18卷, 301页以及后续页, 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第12/1卷, 43页; Beilstein 第6卷, 177页)。

含有组分A-E和任选的其它已知的添加剂, 如稳定剂、染料、颜料、润滑剂和脱模剂、成核剂和抗静电剂的根据本发明的模塑组合物是通过按已知方式混合所述成分来生产, 并在普通的装置如密闭式捏合机、挤出机和双轴螺杆机中在200°C-300°C的温度下熔融配混和熔融挤出该混合物, 对此组分E优选以上面提及的凝固混合物的形式使用。

各成分可以在大约20°C(室温)下或在更高的温度下按已知方式依次或同时混合。

因此, 本发明还提供了生产该模塑组合物方法。

由于它们的优异阻燃性和它们的良好机械性能, 根据本发明的热塑性模塑组合物适合于任何类型的模塑体的生产, 尤其对于加工性能有较高要求的那些制品。

此类模塑制品包括具有多个浇口点(Angusstellen)的复杂结构的部件,和具有<2mm,尤其<1.5mm的壁厚的薄壁箱体。

本发明的模塑组合物能够用于任何类型的模塑体的生产。特别地,模塑体能够通过注塑方法制造。能够制造的模塑体的例子是:任何类型的壳体,例如,用于家庭用具如榨果汁机、咖啡机、混合器,用于办公设备如监视器,打印机,复印机,或建筑领域中的盖板和汽车领域中的部件。它们还能够用于电子领域中,因为它们具有非常好的电性质。

此外,根据本发明的模塑组合物还能够用于例如生产下面的模制品或模制品:用于装饰有轨车辆的内部的部件,轮毂罩,带有小变压器的电器的箱体,分配和传送信息的器件的壳体,医用目的的箱体和覆盖物,按摩器件和它的壳体,孩子的玩具车辆,平整预制墙板,安全装置的壳体,车用阻流板,绝热的运输容器,保持或护理小动物的装置,卫生间和浴室配件的模制品,覆盖通风口的格栅,园艺和工具间用的模制品,以及园用工具的壳体。

另一加工形式是通过由此前制备的片材或箔深拉来制备模塑体。

因此,本发明也涉及根据本发明的模塑组合物用于制造任何类型的模塑体,尤其以上提及的那些的用途,以及涉及用根据本发明的模塑组合物生产的模塑体。

实施例

组分A

基于双酚A的线性聚碳酸酯,具有1.26的相对溶液粘度,在25℃和0.5g/100ml的浓度下在作为溶剂的 CH_2Cl_2 中测量。

组分B

B.1 40重量份的由苯乙烯和丙烯腈以73:27的比率形成的共聚物接枝到16重量份的交联的聚丁二烯橡胶(通过本体聚合方法制备)的接枝聚合物。

B.2 对比

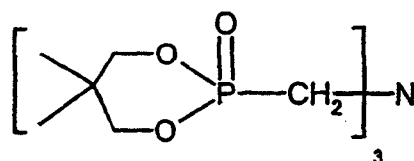
40重量份的由苯乙烯和丙烯腈以73:27的比率形成的共聚物与60重量份的粒状、交联的聚丁二烯橡胶(平均粒度 $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$,通过乳

液聚合制备)的接枝聚合物。

组分C

具有72:28的苯乙烯/丙烯腈重量比和0.55 dl/g的特性粘度(Grenzviskosität)(在二甲基甲酰胺中于20℃下测量)的苯乙烯/丙烯腈共聚物。

组分D



(开发产品XPM 1000, Solutia Inc.公司, St. Louis, Mo.)

组分E

按1:1的重量比的SAN和Teflon的批料(Blendex[®] 446, General Electric, 纽约, 美国)。

季戊四醇四硬脂酸酯用作脱模剂。

根据本发明的模塑组合物的生产和试验

各组分使用3升密闭式捏合机混合。使用Arburg 270 E注塑机在260℃下生产模制品。

使用测量尺寸为80×10×4mm的试样条, 根据DIN 53 460(ISO 306)方法测定根据Vicat B的耐热稳定性。

对加工温度为260℃、测量尺寸为80×10×4mm的试样条测试应力开裂行为(ESC行为)。所使用的试验介质是60 vol.%甲苯和40 vol.%异丙醇的混合物。试样利用圆弧模板来预拉伸(预伸长用%表示)并在室温下在试验介质中贮存。依据与预拉伸相关的开裂形成或破裂, 评价在试验介质中应力开裂行为。

根据ISO 1133进行MVR测量(240/5)[cm³/10min]。

根据DIN 53 457/ISO 527测定拉伸E模量。

热重分析(TGA)用作在工具上成膜的量度。对此在0-400℃的温度范围中以10 K/min的加热速率, 在作为惰性气体的N₂中测定混合物的重量损失。为了进行评价, 使用在280℃的温度下的重量损失, 该温度

对应于通常的加工温度。该数值越高，在加工操作中涂层形成的趋势越大。较低的数值表示涂层形成的趋势较低。

表：模塑组合物和它们的性能(量以重量份表示)

实施例	1	2(对比)
组分 A	67.67	67.60
B1	19.27	-
B2	-	10.50
C	-	8.80
D	11.86	11.90
E	0.8	0.80
脱模剂	0.4	0.40
Vicat B120 (°C)	119	116
UL94 3.2 mm	V0	V0
MVR (240/5), ISO 1133 (cm ³ /10min)	17.8	12.2
TGA 重量损失, 280°C (%)	0.81	1.18
拉伸试验 弹性模量 N/mm ²	2 622	2 474

本发明的模塑组合物由于阻燃保护和机械性能的理想结合而出众。另外，还令人惊奇地发现，含有本体法-ABS的该模塑组合物在加工过程中显示出附加的优点。流动性质(MVR)和重量损失-其可被认为是在加工条件下在工具上发生的成膜的量度-两者都比含有乳液-ABS(对比实施例2)的模塑组合物更加理想(约20%)。