



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015891 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 29

(21) 申请号 200980114279. 3

(22) 申请日 2009. 04. 17

(30) 优先权数据

102008020437. 4 2008. 04. 24 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 10. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/002811 2009. 04. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/129962 DE 2009. 10. 29

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 E·阿夫托莫诺夫 A·泽德尔

T·埃克尔 E·温茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 温宏艳 林森

(51) Int. Cl.

C08L 69/00(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2007065579 A1, 2007. 06. 14,

DE 19632701 A1, 1997. 09. 18,

CN 1717422 A, 2006. 01. 04,

EP 0702019 A1, 1996. 03. 20,

CN 1387552 A, 2002. 12. 25,

CN 1717453 A, 2006. 01. 04,

张明耀, 徐新峰, 杨海东, 等. 影响苯乙烯
丙烯腈在聚丁二烯乳胶粒上接枝共聚反应的因
素. 《胶体与聚合物》. 2000, 第 18 卷(第 4 期),

审查员 薛海蛟

权利要求书3页 说明书20页

(54) 发明名称

高耐水解和浅本色的冲击改性聚碳酸酯组合物

(57) 摘要

本发明涉及聚碳酸酯组合物, 其包含:A) 芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯, B) 接枝聚合物, 其可通过至少两种接枝聚合物分散体 B. 1 和 B. 2 的混合物的共沉淀获得, 其特征在于, 接枝聚合物组分 B. 1 的制备采用至少一种氧化还原体系作为引发剂实施, 并且接枝聚合物组分 B. 2 的制备采用至少一种过硫酸盐化合物作为引发剂实施, 和 C) 任选地, 乙烯基(共)聚合物和/或聚对苯二甲酸亚烷基酯, D) 任选地, 含磷阻燃剂, E) 至少一种酚类抗氧化剂, F) 任选地, 中性含磷或含硫助稳定剂(增效剂), 以及 G) 任选地添加剂, 其特征在于, 优良耐水解性与浅本色的最佳组合; 以及该聚碳酸酯组合物用于生产模塑体的应用乃至所述模塑体本身。

1. 一种组合物,其包含:

A) 10 ~ 99 重量份芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯,

B) 1 ~ 50 重量份 ABS,

C) 1 ~ 30 重量份乙烯基共聚物和 / 或均聚物和 / 或聚对苯二甲酸亚烷基酯,

以及

E) 0.005 ~ 1 重量份,以组分 A+B+C 之和为基准计,酚类抗氧化剂,其中组合物不含含有碱性或酸性官能团的酚类抗氧化剂和助稳定剂,

其中组合物含有 0.01 ~ 2 重量份中性含磷 - 或含硫助稳定剂,它们既不含碱性也不含酸性官能团,作为组分 F,每种情况中以所有组分 A+B+C 的重量份之和为基准计,其中组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100,

其中整个组合物保持中性。

2. 权利要求 1 的组合物,其包含:

A) 10 ~ 99 重量份芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯,

B) 1 ~ 50 重量份通过至少两种接枝聚合物分散体 B. 1 和 B. 2 的混合物的共沉淀获得的接枝聚合物,其特征在于,接枝聚合物组分 B. 1 的制备采用至少一种氧化还原体系作为引发剂实施,并且接枝聚合物组分 B. 2 的制备采用至少一种过硫酸盐化合物作为引发剂实施,

C) 3 ~ 25 重量份乙烯基共聚物和 / 或均聚物和 / 或聚对苯二甲酸亚烷基酯,

D) 0 ~ 50 重量份,以组分 A+B+C 之和为基准计,含磷阻燃剂,其中组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100,

E) 0.005 ~ 1 重量份,以组分 A+B+C 之和为基准计,至少一种酚类抗氧化剂,其中组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100,

F) 0.01 ~ 2 重量份,以组分 A+B+C 之和为基准计,中性含磷或含硫助稳定剂,其中组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100,以及

G) 0 ~ 50 重量份,以组分 A+B+C 之和为基准计,添加剂,其中组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100,其中所述添加剂选自阻燃的增效剂、不同于组分 B 的橡胶改性接枝聚合物、防滴剂、润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、酸、填料和增强材料乃至染料和颜料。

3. 权利要求 2 的组合物,其含有 0.02 ~ 0.3 重量份组分 E 和 0.05 ~ 0.5 重量份组分 F,在每种情况中以组分 A+B+C 的重量份之和为基准计,其中组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100。

4. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,其中组分 B 是通过两种接枝聚合物分散体 B. 1 和 B. 2 的混合物的共沉淀生产的接枝聚合物,其中 B. 1 和 B. 2 各自是下列成分在水中的聚合物分散体:

i) 15 ~ 60wt% 至少一种乙烯基单体,接枝在

ii) 85 ~ 40wt% 一种或多种玻璃化转变温度小于 10°C 的接枝基体,上。

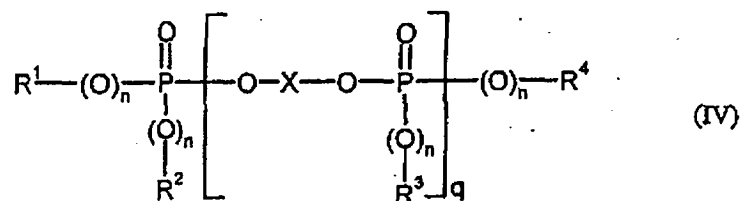
5. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,其中组分 B 具有 3 ~ 9 的 pH 值。

6. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,其中组分 B 的接枝基体具有 0.2 ~ 0.4 微米的平均粒度 d_{50} 值。

7. 权利要求 2 的组合物,其含有 2 ~ 30 重量份按照组分 D 的含磷阻燃剂,以组分 A+B+C

的重量份之和为基准计,其中组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100。

8. 权利要求 7 的组合物,其含有作为组分 D 的通式 (IV) 的单-和低聚磷化合物:



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 ,彼此独立地,各自代表任选卤化的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基,在每种情况中任选地被烷基和/或卤素取代的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 环烷基, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基或 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ 芳烷基,

n 彼此独立地代表 0 或 1,

q 代表 0 ~ 30 并且

X 代表 6 ~ 30 个碳原子的单核或多核芳族基团,或 2 ~ 30 个碳原子的线型或支化脂族基团,这些基团可以是羟基取代的并且可含有最多 8 个醚键。

9. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的组合物,其中组分 E 是选自下列的一种或多种化合物:2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基甲酚、四[亚甲基-(3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸酯)]甲烷、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、苯丙酸-3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-,1,1'-(硫代二-2,1-乙二基)酯、1,1,3-三(3-叔丁基-4-羟基-6-甲基苯基)丁烷、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、1,3,5-三(2,6-二甲基-4-叔丁基-3-羟基苄基)异氰尿酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[2-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基]乙基]-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基甲基)-2,4,6-三甲基苯、4,4'-硫代双[2-叔丁基-5-甲基苯酚]、和 2,2'-亚甲基双(6-环己基-4-甲基苯酚)。

10. 权利要求 1 的组合物,其中组分 F 是选自以下的一种或多种化合物:

亚磷酸三(壬基苯基)酯、

亚磷酸三(2,4-叔丁基苯基)酯、

季戊四醇的双(硬脂基亚磷酸酯)、

季戊四醇的双(2,6-二叔丁基苯酚亚磷酸酯)、

四(2,4-二叔丁基苯基)[1,1'-联苯]-4,4'-二基双亚磷酸酯、

硫代二丙酸二月桂酯,以及

硫代二丙酸二硬脂基酯。

11. 一种组合物,其由下列组分组成:

A) 10 ~ 99 重量份芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯,

B) 1 ~ 50 重量份 ABS,

C) 0 ~ 40 重量份乙烯基共聚物和/或均聚物和/或聚对苯二甲酸亚烷基酯,

D) 0 ~ 50 重量份,以组分 A+B+C 之和为基准计,含磷阻燃剂,其中组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100,

E) 0.005 ~ 1 重量份,以组分 A+B+C 之和为基准计,至少一种酚类抗氧化剂,其中组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100,

F) 0 ~ 4 重量份, 以组分 A+B+C 之和为基准计, 中性含磷或含硫助稳定剂, 其中组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100, 以及

G) 0 ~ 50 重量份, 以组分 A+B+C 之和为基准计, 添加剂, 其中组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100,

其中组合物含有 0.01 ~ 2 重量份中性含磷 - 或含硫助稳定剂, 它们既不含碱性也不含酸性官能团, 作为组分 F, 每种情况中以所有组分 A+B+C 的重量份之和为基准计, 其中组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100,

其中整个组合物保持中性。

12. 权利要求 1 ~ 10 中任一项的组合物用于生产模塑体的应用。

13. 模塑体, 其含有权利要求 1 ~ 10 之一的组合物。

14. 权利要求 13 的模塑体, 其特征在于, 该模塑体是机动车、轨道车辆、飞机或舰船的零件或者任何类型的薄膜。

15. 权利要求 14 的模塑体, 其中所述机动车、轨道车辆、飞机或舰船的零件是任何类型的型材或外壳零件。

高耐水解和浅本色的冲击改性聚碳酸酯组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及以专门制备并后加工的接枝聚合物冲击改性的热塑性聚碳酸酯组合物（模塑组合物）、其制备方法和由它制备的模塑件。

背景技术

[0002] 包含聚碳酸酯和 ABS 聚合物的热塑性模塑组合物早已是公知的。例如，DE-A 1 170 141 描述一种可立即加工模塑组合物，它包含聚碳酸酯，和由丙烯腈与芳族乙烯基烃的单体混合物接枝在聚丁二烯上形成的接枝聚合物。

[0003] 在 DE-A 1 810 993 中，强调了聚碳酸酯通过与 ABS 接枝聚合物或基于 α -甲基苯乙烯的共聚物的共混而改善的耐热性。

[0004] DE-A 22 59 565 和 DE-A 23 29 548 的主题是 PC/ABS 模塑组合物的合流线强度的改善，其中这 2 篇说明书中均采用特定粒度接枝聚合物作为 ABS 组分的成分。EP-A 0 704 488 公开颗粒直径介于 0.20 ~ 0.35 微米的热塑性模塑组合物。

[0005] DE-A 28 18 679 指出，当 ABS 聚合物含有 2 种具有不同接枝度的接枝共聚物时，相应 PC/ABS 混合物表现出特别高的低温强度。

[0006] 另外，依冲击改性剂，例如，ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物）的纯度和添加的含量之不同，含有接枝聚合物作为冲击改性剂的聚碳酸酯组合物可具有不同的对水解和热负荷的稳定性。譬如，B. S. Patty, L. Novak 和 H. Phan（在“聚碳酸酯 / 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯为基础的共混物的热和水解稳定性”一文中，Society of Automotive Engineers, [专辑]SP(2005), SP-1960(Advances in Plastic Components, Processes and Technologies), 145-151) 描述一种聚碳酸酯组合物，它以本体 ABS 作为改性剂时表现出显著优于以乳液 ABS 为改性剂时的水解稳定性和热稳定性。聚碳酸酯 / 本体 ABS 组合物不同于聚碳酸酯 / 乳液 ABS 组合物的性能在文中被归因于，乳液 ABS 的生产方法要求比本体 ABS 更多数量的不同化学品作为辅助物质，诸如例如，乳化剂、流动改进剂、稳定剂、盐等，其中这些化学品还包括能导致聚碳酸酯分解的化学品。聚碳酸酯 / 本体 ABS 组合物的另一个优点是特别浅的固有颜色（本色 (Rohton)），这对由此类组合物构成的模塑体的着色特别有利。

[0007] 某些含乳液接枝聚合物作为冲击改性剂的聚碳酸酯组合物，与含本体 ABS 聚碳酸酯组合物相比，具有某些技术优点，例如在表面精细度（光泽）方面，因此，在某些应用领域采用乳液接枝聚合物是有利的。如果要求高水解稳定性，则必须对使用的乳液接枝聚合物提出高要求，诸如例如，在其纯度、其制备的后加工方法方面，以及在其制备中不得使用某些辅助物质。

[0008] 例如从 EP-A 0 900 827 已知热稳定性改良的含乳液接枝聚合物的冲击改性聚碳酸酯组合物，它基本上不含使聚碳酸酯降解的组分。为了获得基本上不含使聚碳酸酯降解的组分的乳液接枝聚合物，在乳液方法的每个工艺步骤中必须完全杜绝这样的组分，或者制备出的乳液接枝聚合物必须通过适当后加工，例如通过在接枝乳液凝固后进行洗涤，以

便完全清除。特别是,必须避免使用含有含羧酸盐的辅助物质(例如,乳化剂、缓冲溶液等),因为它们将使聚碳酸酯降解。EP-A 0 900 827 公开的聚碳酸酯组合物含有 MBS 和 ABS 型乳液接枝聚合物,它们是采用含硫酸盐-和/或磺酸盐乳化剂制备的。这些乳化剂常常导致模塑组合物不希望的变色。

[0009] 从 WO-A 99/01489 已知一种 ABS 型乳液接枝聚合物,它们是采用多种不同乳化剂生产的。特别提及用于制备普通含羧酸盐乳化剂的作为可能的乳化剂。该专利说明书还公开怎样才能生产出颜色特别浅的 ABS 模塑组合物,其中后加工以及接枝聚合物和基质组分(SAN 树脂)中的丙烯腈含量起特别重要作用。从 WO-A 99/01489 令人首先想到,含乳液 ABS 的组合物具有变黄直至变褐的特殊倾向。这种变黄或变褐以黄色指数(黄色指数)大于 30 到远超过 50 为特征。这里的黄色指数依赖于多种因素,包括 ABS 的橡胶和丙烯腈含量、乳液聚合中以及后加工期间的添加剂,并且任选依赖于接枝聚合物的提纯和模塑组合物的加工条件乃至模塑体制备期间的条件。变黄或变褐的变色程度因,例如,注塑加工期间或在挤塑机中混炼期间与添加剂的混合时出现的高温而加剧。

[0010] WO-A 2004/050765 涉及一种冲击改性组合物的提供,它具有优良表面质量(特别是非常低的斑点,所谓“鱼眼”,的数目)、优良流动性以及优良抗应力龟裂(ESC 行为)之间最佳性能组合。为达到这一目的,采用了按乳液聚合法制备的共沉淀接枝聚合物,其中至少一种借助氧化还原引发制备的接枝聚合物,与至少一种利用无机过硫酸盐引发剂制备的其他接枝聚合物在胶乳阶段(即,作为聚合物分散体)进行混合,随后共沉淀并与热塑性塑料或热塑性塑料混合物,包括聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酰胺和聚甲醛,进行熔融混炼。WO-A 2004/050765 的公开没有提供所制备的组合物,特别是含有聚碳酸酯、聚酯碳酸酯和聚酯的那些组合物在水解稳定性方面的改善以及在固有颜色(本色)方面的改善。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供冲击改性聚碳酸酯组合物,其特征在于优良耐水解性与浅本色的最佳组合。特别地,本发明的目的是提供一种以优良耐水解性和浅本色的最佳组合为特征,同时保持优良阻燃性能(V-0 评级,对壁厚 1.5mm 而言)的冲击改性聚碳酸酯组合物。

[0012] 现已惊奇地发现,下列组合物或模塑组合物,其包含:

[0013] A) 芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯,

[0014] B) 接枝聚合物,其可通过至少两种接枝聚合物分散体的混合物的共沉淀获得,其特征不在于,接枝聚合物组分 B.1 的制备采用至少一种氧化还原体系作为引发剂实施,并且接枝聚合物组分 B.2 的制备采用至少一种过硫酸盐化合物作为引发剂实施,

[0015] C) 任选地,乙烯基(共)聚合物和/或聚对苯二甲酸亚烷基酯,

[0016] D) 任选地,含磷阻燃剂,

[0017] E) 至少一种酚类抗氧化剂,

[0018] F) 任选地,中性含磷或含硫助稳定剂(costabilisatoren)(增效剂),以及

[0019] G) 任选地添加剂,

[0020] 能达到本发明目的。

[0021] 优选这样的化合物,它包含:

[0022] A) 10~99 重量份,优选 40~95 重量份,特别优选 50~85 重量份,芳族聚碳酸酯

和 / 或芳族聚酯碳酸酯,

[0023] B) 1 ~ 50 重量份, 优选 4 ~ 30 重量份, 特别优选 12 ~ 25 重量份可通过至少两种接枝聚合物分散体 B. 1 和 B. 2 的混合物的共沉淀获得的接枝聚合物, 其特征在于, 接枝聚合物组分 B. 1 的制备采用至少一种氧化还原体系作为引发剂实施, 并且接枝聚合物组分 B. 2 的制备采用至少一种过硫酸盐化合物作为引发剂实施,

[0024] C) 0 ~ 40 重量份, 优选 1 ~ 30 重量份, 特别优选 3 ~ 25 重量份, 乙烯基 (共) 聚合物和 / 或聚对苯二甲酸亚烷基酯,

[0025] D) 0 ~ 50 重量份, 优选 2 ~ 30 重量份, 特别优选 10 ~ 20 重量份, 在每种情况中以组分 A+B+C 的重量份之和为基准计, 含磷阻燃剂,

[0026] E) 0.005 ~ 1 重量份, 优选 0.01 ~ 0.5 重量份, 特别优选 0.02 ~ 0.3 重量份, 在每种情况中以组分 A+B+C 的重量份之和为基准计, 至少一种酚类抗氧化剂,

[0027] F) 0 ~ 4 重量份, 优选 0.01 ~ 2 重量份, 特别优选 0.05 ~ 0.5 重量份, 在每种情况中以组分 A+B+C 的重量份之和为基准计, 中性含磷或含硫助稳定剂 (下面亦称作增效剂), 以及

[0028] G) 0 ~ 50 重量份, 优选 0.5 ~ 25 重量份, 在每种情况中以组分 A+B+C 之和为基准计, 添加剂,

[0029] 其中本申请中所有重量份的数据都应规格化 (normiert), 以便使组合物中所有组分 A+B+C 的重量份之和为 100。

[0030] 下面将通过例子解释这些成分以及其他可用于本发明组合物的组分。

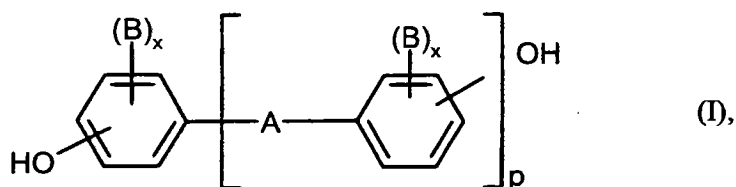
[0031] 组分 A

[0032] 适合本发明组分 A 的芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯可从文献中得知或者可按文献中公知的方法制备 (为制备芳族聚碳酸酯, 例如可参见 Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, 以及 DE-AS 1 495 626、DE-A 2 232 877、DE-A 2 703376、DE-A 2 714 544、DE-A 3 000 610、DE-A 3 832 396; 为生产芳族聚酯碳酸酯参见 DE-A 3 077 934)。

[0033] 芳族聚碳酸酯的制备, 例如, 通过使二酚与碳酰卤, 优选光气, 和 / 或与芳族二羧酸二酰卤, 优选苯二羧酸二酰卤反应, 按照相界面法, 任选使用链终止剂, 例如一元酚并任选使用三官能或多于三官能的支化剂如三元酚或四元酚来实施。也可以通过熔融聚合方法通过二酚与例如碳酸二苯酯起反应来制备。

[0034] 用于制备芳族聚碳酸酯和 / 或芳族聚酯碳酸酯用的二酚优选是式 (I) 的那些

[0035]

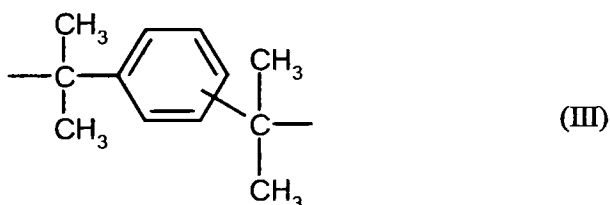
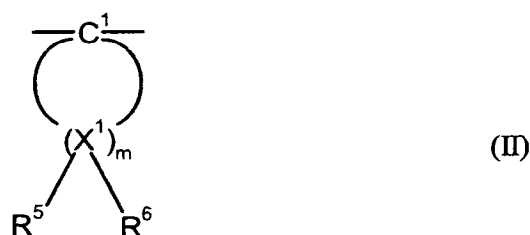


[0036] 其中

[0037] A 是单键、C₁ ~ C₅ 亚烷基、C₂ ~ C₅ 同位亚烷基 (Alkyliden)、C₅ ~ C₆ 同位亚环烷基 (Cycloalkyliden)、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆ ~ C₁₂ 亚芳基, 其上可缩合 (kondensiert) 任选含有杂原子的其他芳环,

[0038] 或者是式 (II) 或 (III) 的基团

[0039]



[0040] B 在每种情况中是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基, 优选甲基、卤素, 优选氯和 / 或溴,

[0041] x 在每种情况中彼此独立地是 0、1 或 2,

[0042] p 是 1 或 0, 以及

[0043] R^5 和 R^6 针对每个 X^1 可单独选择, 并彼此独立地是氢或 $C_1 \sim C_6$ 烷基, 优选氢、甲基或乙基,

[0044] X^1 是碳, 以及

[0045] m 是 4 ~ 7 的整数, 优选 4 或 5, 条件是 R^5 和 R^6 在至少一个原子 X^1 上同时是烷基。

[0046] 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基联苯酚、双(羟基苯基)- $C_1 \sim C_5$ -烷烃、双(羟基苯基)- $C_5 \sim C_6$ -环烷烃、双-(羟基苯基)醚、双(羟基苯基)亚砷、双(羟基苯基)酮、双(羟基苯基)砷和 α , α -双(羟基苯基)二异丙基苯, 及其环上溴化和 / 或环上氯化的衍生物。

[0047] 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'-二羟基二苯基硫醚、4,4'-二羟基二苯基砷及其二-和四溴化或氯化衍生物, 诸如例如, 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。2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A) 是尤其优选的。

[0048] 二酚可单独或作为任意混合物使用。二酚可从文献中得知或者可按文献中公知的方法获得。

[0049] 适用于制备热塑性、芳族聚碳酸酯的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, 但也包括长链烷基苯酚, 例如, 4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)] 苯酚、按照 DE-A 2 842 005 的 4-(1,3-四甲基丁基) 苯酚, 或者烷基取代基中具有总共 8 ~ 20 个碳原子的单烷基苯酚或二烷基苯酚, 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) 苯酚和 4-(3,5-二甲基庚基) 苯酚。链终止剂的用量一般介于 0.5mol% ~ 10mol% 之间, 以每种情况中使用的二酚的摩尔数之和为基准计。

[0050] 热塑性芳族聚碳酸酯的平均 (mittlere) 重均分子量 (M_w , 例如按照 GPC、超离心或光散射法测定) 介于 10,000 ~ 200,000g/mol, 优选 15,000 ~ 80,000g/mol, 特别优选 24,000 ~ 32,000g/mol 之间。

[0051] 热塑性芳族聚碳酸酯可按照公知的方式支化,而且优选地通过加入 0.05 ~ 2.0mol%,以使用的二酚总和为基准计,的三官能或多于三官能的化合物,例如具有 3 或更多个苯酚基团的那些,来实现。

[0052] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都适合。为了制备本发明组分 A 的共聚碳酸酯,还可使用 1 ~ 25wt%,优选 2.5 ~ 25wt%,以使用的二酚总量为基准计,的带有羟基芳氧基端基的聚二有机硅氧烷。此类化合物是公知的 (US 3 419 634),并且可按照文献中公知的方法制备。含有聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备描述在 DE-A 3 334 782 中。

[0053] 优选地聚碳酸酯,除了双酚 A 均聚碳酸酯外,还有含有双酚 A 与最高 15mol%,以二酚的摩尔数之和为基准计,作为优选或特别优选而提及的其他二酚,尤其是 2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷,的共聚碳酸酯。

[0054] 用于制备芳族聚酯碳酸酯用的芳族二羧酸二酰卤优选是间苯二甲酸的、对苯二甲酸的、联苯醚-4,4'-二羧酸的,以及萘-2,6-二羧酸的二酰氯。

[0055] 特别优选间苯二甲酸和对苯二甲酸按照 1 : 20 ~ 20 : 1 之间比例的二酸二酰氯的混合物。在聚酯碳酸酯的制备中,碳酰卤,优选光气,也被用作二官能酸衍生物。

[0056] 适合用于制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂,除了已经提到的一元酚之外,还有其与可任选地取代上 $C_1 \sim C_{22}$ 烷基基团或卤素原子的芳族单羧酸的氯碳酸酯和酰氯,以及脂族 $C_2 \sim C_{22}$ 单羧酰氯。

[0057] 链终止剂的用量在每种情况下介于 0.1 ~ 10mol% 的范围,在苯酚链终止剂的情况下,以二酚摩尔数为基准计,而在单羧酰氯链终止剂的情况下,以二羧酸二酰氯摩尔数为基准计。

[0058] 芳族聚酯碳酸酯还可含有结合的芳族羟基羧酸。

[0059] 芳族聚酯碳酸酯可以是线型的,也可以是按公知方式支化的(为此参见 DE-A 2 940 024 和 DE-A 3 007 934)。

[0060] 作为支化剂,可使用例如三官能或多官能羧酰氯,如均苯三酸三酰氯、三聚氰酸三酰氯、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸四酰氯、1,4,5,8-萘四羧酸四酰氯、或均苯四酸四酰氯,其用量在 0.01 ~ 1.0mol% (以使用的二羧酸二酰氯为基准计);或者用三官能或多官能苯酚,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、1,4-双[4,4'-二羟基三苯基]甲基]苯,其用量介于 0.01 ~ 1.0mol%,以所用二酚为基准计。苯酚类支化剂可在一开始同二酚一起加入,而酰氯支化剂则可与酸二酰氯一起加入。

[0061] 在热塑性芳族聚酯碳酸酯中,碳酸酯结构单元的比例可任意变化。碳酸酯基团的比例优选地在最高 100mol%,特别是最高 80mol%,特别优选最高 50mol% 的水平,以酯基团和碳酸酯基团之和为基准计。芳族聚酯碳酸酯的酯-和碳酸酯部分可以嵌段形式存在或无规地 (statistisch) 分布在缩聚产物中。

[0062] 芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯的相对溶液粘度 (η_{rel}) 在 1.18 ~ 1.4 的范围内,优选

1.20 ~ 1.32 (在 0.5g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯在 100mL 二氯甲烷溶液中的溶液中,在 25℃ 测定)。

[0063] 热塑性芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯可单独也可以任意混合物的形式使用。

[0064] 组分 B

[0065] 组分 B 是可通过至少两种接枝聚合物分散体 B.1 和 B.2 的混合物的共沉淀获得的接枝聚合物,其中 B.1 和 B.2 在每种情况下是下列成分的在水中的聚合物分散体:

[0066] i) 15 ~ 60wt%, 优选 25 ~ 60wt%, 特别优选 30 ~ 50wt% 至少一种乙烯基单体, 接枝在

[0067] ii) 85 ~ 40wt%, 优选 75 ~ 40wt%, 特别优选 70 ~ 50wt% 一种或多种玻璃化转变温度小于 10℃, 优选小于 0℃, 特别优选小于 -20℃ 的接枝基体, 上。

[0068] 可通过共沉淀所获得的接枝聚合物的接枝基体一般具有 0.05 ~ 5 微米, 优选 0.1 ~ 0.5 微米, 特别优选 0.2 ~ 0.4 微米的平均粒度 (d_{50} 值)。

[0069] 单体 i) 优选是下列成分的混合物:

[0070] i1) 50 ~ 99 重量份乙烯基芳烃和 / 或环上取代的乙烯基芳烃 (例如, 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯) 和 / 或 (甲基) 丙烯酸 ($C_1 \sim C_8$) 烷基酯 (诸如例如, 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯) 和

[0071] i2) 1 ~ 50 重量份乙烯基氰化物 (不饱和腈, 例如, 丙烯腈和甲基丙烯腈) 和 / 或 (甲基) 丙烯酸 ($C_1 \sim C_8$) 烷基酯 (诸如例如, 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯) 和 / 或不饱和羧酸的衍生物 (如酸酐和酰亚胺) (例如, 马来酐和 N-苯基马来酰亚胺)。

[0072] 优选的单体 i1) 选自单体苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中的至少之一, 而优选的单体 i2) 选自单体丙烯腈、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯中的至少之一。

[0073] 特别优选的单体是 i1) 苯乙烯和 i2) 丙烯腈。

[0074] 适合用于接枝聚合物 B.1 和 B.2 的接枝基体 ii), 例如是二烯橡胶、EP(D)M 橡胶, 即, 基于乙烯 / 丙烯以及任选地二烯单体的那些, 还有丙烯酸酯、聚氨酯、硅橡胶、氯丁橡胶和乙烯 / 醋酸乙烯橡胶。

[0075] 优选的接枝基体 ii) 是二烯橡胶。术语二烯橡胶就本发明意义而言应理解为二烯橡胶 (例如, 基于丁二烯、异戊二烯等) 或二烯橡胶的混合物或二烯橡胶或其混合物与其他可共聚单体 (例如, 按照 i1) 和 i2)) 的共聚物, 优选丁二烯-苯乙烯共聚物, 其含有优选最高 30wt% 苯乙烯, 条件是, 组分 ii) 的玻璃化转变温度小于 10℃, 优选小于 0℃, 尤其优选小于 -20℃。

[0076] 纯聚丁二烯橡胶是特别优选的。

[0077] 聚合物 B.1 和 B.2 的合适的按照 ii) 的丙烯酸酯橡胶优选是丙烯酸烷基酯, 任选地与最高 40wt%, 以 ii) 为基准计, 其他可聚合烯属不饱和单体的聚合物。优选的可聚合丙烯酸酯包括 $C_1 \sim C_8$ 烷基酯, 如甲基-、乙基-、丁基-、正辛基- 和 2-乙基己基酯; 卤代烷基酯, 优选卤代- $C_1 \sim C_8$ - 烷基酯, 例如, 丙烯酸氯乙酯, 以及这些单体的混合物。

[0078] 为了交联, 可将具有多于一个可聚合双键的单体进行共聚反应。优选的交联单体的例子是 3 ~ 8 个碳原子的不饱和单羧酸与 3 ~ 12 个碳原子的不饱和单羟基醇的酯, 或者具有 2 ~ 4 个羟基基团和 2 ~ 20 个碳原子的饱和多元醇, 例如, 乙二醇的二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯; 多不饱和杂环化合物, 例如, 三乙烯基和三烯丙基氰尿酸酯; 多官能乙

烯基化合物,例如,二-和三乙烯基苯;但还有磷酸三烯丙酯和邻苯二甲酸二烯丙酯。

[0079] 优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙酯、乙二醇的二甲基丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯和含有至少三个烯属不饱和基团的杂环化合物。

[0080] 特别优选的交联单体是环状单体氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、三丙烯酰基六氢-s-三嗪、三烯丙基苯。交联单体的用量优选介于 0.02 ~ 5,特别是 0.05 ~ 2wt% 之间,以接枝主体 ii) 为基准计。

[0081] 若采用具有至少三个烯属不饱和基团的环状交联单体,有利的是将用量限制在接枝主体 ii) 的 1wt% 以下。

[0082] 优选的“其他”可聚合烯属不饱和单体,其除丙烯酸酯外还可任选地用于制备接枝主体 ii),是例如丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基-C₁~C₆-烷基醚、甲基丙烯酸甲酯和丁二烯。优选作为接枝主体 ii) 的丙烯酸酯橡胶是凝胶含量至少是 60wt% 的乳液聚合物。

[0083] 其它合适的按照 ii) 的接枝主体是具有接枝活性位点的硅橡胶,正如在 DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540 和 DE-OS 3 631539 中描述的。

[0084] 接枝主体 ii) 的凝胶含量在 25 °C,在合适的溶剂(例如,甲苯)中测定(M. Hoffmann, H. **Krömer** R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, GeorgThieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

[0085] 平均重均粒度 d_{50} 是这样的直径,直径高于和低于该值的颗粒各占颗粒的 50wt%。它可采用超离心测定法测定(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796)。

[0086] 特别优选的聚合物 B. 1 和 B. 2 例如是 ABS 聚合物(优选地通过乳液聚合生产的),诸如例如描述在 DE-A 2 035 390 (= US-A 3 644 574) 或在 DE-A 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) 或在 Ullmann, **Enzyklopädie der Technischen Chemie**, Bd. 19 (1980), pp. 280 ff 中。接枝主体 ii) 的凝胶含量一般至少是 30wt%,优选至少 40wt% (在甲苯中测定)。

[0087] 具有芯-壳结构的接枝聚合物是优选的。

[0088] 接枝聚合物 B. 1 和 B. 2 一般通过自由基聚合,优选通过乳液聚合制备。

[0089] 适用于本发明的接枝聚合物 B. 1 通过氧化还原引发来制备。

[0090] 适合本发明的氧化还原引发剂体系一般由有机氧化剂和还原剂组成,其中在反应介质中可能存在附加的重金属离子;优选在没有重金属离子的存在下操作。

[0091] 适合本发明的有机氧化剂例如并优选地是,过氧化二叔丁基、氢过氧化枯烯、过碳酸二环己基、氢过氧化叔丁基、氢过氧化对~~苯~~烷或其混合物,氢过氧化枯烯和氢过氧化叔丁基是特别优选的。替代有机氧化剂,也可使用 H₂O₂ 作为氧化还原引发剂体系中的氧化剂。

[0092] 可用于本发明的还原剂优选是具有还原作用的水溶性化合物,优选地选自亚磺酸盐、亚硫酸盐、连二亚硫酸钠 (Natriumdithionit)、亚硫酸钠、连二亚硫酸钠 (Natriumhyposulfit)、亚硫酸氢钠、抗坏血酸及其盐、**Rongalit**[®] C (甲醛次硫酸钠 (Natrium formaldehydsulfoxylat))、一和二羟基丙酮、糖(例如,葡萄糖或右旋糖)。原则上,也可能使用例如铁 (II) 盐,诸如例如,硫酸铁 (II)、锡 (II) 盐,诸如例如,氯化锡 (II),钛 (III) 盐,如硫酸钛 (III);然而优选地是,不使用这类金属盐。

[0093] 特别优选的还原剂是右旋糖、抗坏血酸（盐）或甲醛次硫酸钠（Rongalit® C）。

[0094] 适合本发明使用的接枝聚合物 B. 2 借助过硫酸盐引发来制备。

[0095] 合适本发明的过硫酸盐化合物是过氧化二硫酸铵、过氧化二硫酸钾、过氧化二硫酸钠或其混合物。

[0096] 共沉淀接枝聚合物 B. 1 和 B. 2 的制备

[0097] 本发明所用的接枝聚合物的制备的进行是通过混合至少一种利用至少一种过硫酸盐化合物作为引发剂制备的、胶乳形式的接枝聚合物 B. 2, 与至少一种利用至少一种氧化还原体系作为引发剂制备的、胶乳形式的接枝聚合物 B. 1 ; 均一地掺混诸胶乳 ; 并利用公知的方法后处理所形成的接枝聚合物混合产物。

[0098] 合适的后处理方法的例子是, 例如, 利用电解质水溶液的作用导致接枝聚合物分散体混合物沉淀, 其中电解质水溶液诸如例如是盐（例如, 硫酸镁、氯化钙、氯化钠）溶液、酸（例如, 硫酸、磷酸、乙酸）溶液或其混合物 ; 利用冷的作用（降温凝结）的沉淀 ; 或通过喷雾干燥直接从分散体混合物（胶乳）中回收共沉淀产物。

[0099] 在接枝聚合物混合物沉淀的情况中, 通常随后进行洗涤步骤（优选用水）和干燥步骤（例如, 在流化床干燥器或闪急干燥器中）。

[0100] 组分 B 的 pH 值一般介于 3 ~ 9 的值, 优选 4 ~ 8, 特别优选 5 ~ 7。为测定组分 B 的 pH 值, 将它用新鲜蒸馏水调浆, 形成 10% 浓度 (wt%) 的悬浮体。

[0101] 接枝聚合物 B. 1 和 B. 2 可按照任意混合比实施共沉淀。B. 1 : B. 2 的重量比优选介于 95 : 5 ~ 5 : 95, 特别优选 90 : 10 ~ 25 : 75, 更特别优选 85 : 15 ~ 50 : 50。

[0102] 在替代的后加工方法中, 沉淀后, 湿接枝聚合物混合物与热塑性树脂熔体（组分 C）在捏合机反应器中进行混合。该后加工方法的细节描述在 EP-A 867 463 中。按该后加工方法获得的由接枝聚合物混合物与按照组分 C 的热塑性树脂组成的组合物可以被用于制备本发明的模塑组合物。这里, 共沉淀的接枝聚合物 B 优选地以在乙烯基（共）聚合物 C. 1（特别是苯乙烯 / 丙烯腈共聚物）基质中分散的形式存在。这里, B : C. 1 的重量比 = 90 : 10 ~ 10 : 90, 优选 80 : 20 ~ 30 : 70, 特别优选 70 : 30 ~ 40 : 60。

[0103] 原则上, 也可将聚碳酸酯或聚酯碳酸酯组分 A、通过共沉淀 B. 1 和 B. 2 获得的接枝聚合物组分以及乙烯基（共）聚合物组分 C. 1 和 / 或聚对苯二甲酸亚烷基酯组分 C. 2, 乃至任选的添加剂在传统混炼设备中的混炼步骤中相互混合在一起, 然后, 按传统方式将它们与其他组分混合并进一步加工。另外, 也可以将组分 B 和 C 分别地与其他组分和添加剂混合, 然后对它们进一步加工。

[0104] 组分 C

[0105] 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。

[0106] 适合作为乙烯基（共）聚合物 C. 1 的是至少一种选自下列单体的聚合物 : 乙烯基芳烃、乙烯基氰化物（不饱和腈）、（甲基）丙烯酸（C₁ ~ C₈）烷基酯、不饱和羧酸及不饱和羧酸的衍生物（例如, 酸酐和酰亚胺）。特别合适的是下列物质的（共）聚合物 :

[0107] C. 1. 150 ~ 99, 优选 60 ~ 80 重量份乙烯基芳烃和 / 或环上取代的乙烯基芳烃（如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯）和 / 或（甲基）丙烯酸（C₁ ~ C₈）烷基酯, 如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯, 以及

[0108] C. 1. 21 ~ 50, 优选 20 ~ 40 重量份乙烯基氰化物(不饱和腈), 例如丙烯腈和甲基丙烯腈和/或(甲基)丙烯酸($C_1 \sim C_8$)烷基酯, 如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯和/或不饱和羧酸, 例如马来酸, 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)。

[0109] 乙烯基(共)聚合物 C. 1 为树脂状、热塑性并且不含橡胶的。特别优选的是 C. 1. 1 苯乙烯与 C. 1. 2 丙烯腈的共聚物。

[0110] 按照 C. 1 的(共)聚合物是公知的并且可按照自由基聚合, 特别是通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合生产。该(共)聚合物优选地具有 15,000 ~ 200,000 之间的平均分子量 M_w (重均, 用光散射或沉降法来测定)。

[0111] 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性衍生物如二甲酯或酸酐, 与脂族、环脂族或芳脂族二醇之间的反应产物, 以及这些反应产物的混合物。

[0112] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯含有至少 80wt%, 优选至少 90wt%, 以二羧酸组分为基准计, 对苯二甲酸基团, 以及至少 80wt%, 优选至少 90mol%, 以二醇组分为基准计, 乙二醇和/或 1,4- 丁二醇基团。

[0113] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯除了对苯二甲酸基团基团外可包含最高 20mol%, 优选最高 10mol% 8 ~ 14 个碳原子的其他芳族或环脂族二羧酸或 4 ~ 12 个碳原子的脂族二羧酸的基团, 诸如例如以下化合物的基团: 邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6- 二羧酸、4,4'- 联苯二羧酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸。

[0114] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯除乙二醇或 1,4- 丁二醇基团之外还可包含最高 20mol%, 优选最高 10mol% 3 ~ 12 个碳原子的其他脂族二醇或 6 ~ 21 个碳原子的环脂族二醇, 诸如例如, 1,3- 丙二醇、2- 乙基-1,3- 丙二醇、新戊二醇、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) 丙烷的基团(DE-A2407674、2407776、2715932)。

[0115] 聚对苯二甲酸亚烷基酯可通过结合进相对少量三- 或四- 羟基醇或三- 或四元羧酸, 例如参见 DE-A 1 900 270 和 US-PS 3 692 744, 来实现支化。优选的支化剂的例子是均苯三酸、偏苯三酸、三羟甲基乙烷和 - 丙烷, 以及季戊四醇。

[0116] 特别优选仅由对苯二甲酸及其反应性衍生物(例如, 其二烷基酯)和乙二醇和/或 1,4- 丁二醇制备的聚对苯二甲酸亚烷基酯, 或者这些聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

[0117] 聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物含有 1 ~ 50wt%, 优选 1 ~ 30wt% 聚对苯二甲酸乙二醇酯和 50 ~ 99wt%, 优选 70 ~ 99wt% 聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0118] 优选使用的聚对苯二甲酸亚烷基酯通常具有 0.4 ~ 1.5dl/g, 优选 0.5 ~ 1.2dl/g 的特性粘度, 在乌氏粘度计中在 25°C 在苯酚/ 邻二氯苯(1 : 1 重量比)中测定。

[0119] 聚对苯二甲酸亚烷基酯可按照公知的方法制备(例如参见 Kunststoff-Handbuch, Band VIII, pp.695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973)。

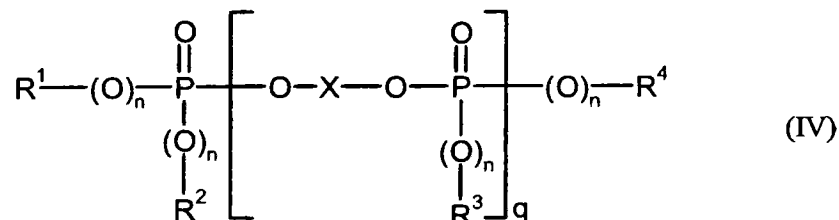
[0120] 组分 D

[0121] 在本发明意义范围内, 含磷阻燃剂(组分 D) 优选地选自单- 和低聚磷酸- 及磷酸

的酯、膦酰胺 (Phosphonate amine) 和磷氮烯 (Phosphazene), 其中也可以使用选自一种或各种不同所述类别的多种组分的混合物作为阻燃剂。还可以使用这里未具体提及的其他不含卤素的磷化合物, 不论单独抑或与其他不含卤素的磷化合物的任意组合。

[0122] 优选的单-和低聚磷酸-或膦酸酯是通式 (IV) 的磷化合物,

[0123]



[0124] 其中

[0125] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 , 彼此独立地, 各自代表任选卤化的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基, 在每种情况中任选地取代上烷基, 优选 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基, 和 / 或卤素, 优选氯或溴, 取代的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 环烷基, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基或 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ 芳烷基,

[0126] n 彼此独立地代表 0 或 1,

[0127] q 代表 0 ~ 30 并且

[0128] X 代表 6 ~ 30 个碳原子的单核或多核芳族基团, 或 2 ~ 30 个碳原子的线型或支化脂族基团, 这些基团可以是羟基取代的并且可含有最多 8 个醚键。

[0129] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 , 彼此独立地优选代表 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基、苯基、萘基或苯基- $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -烷基。芳族基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 本身可取代上卤素和 / 或烷基基团, 优选氯、溴和 / 或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基。特别优选的芳基基团是甲苯基、苯基、二甲苯基 (Xylenyl)、丙基苯基或丁基苯基, 及其相应的溴化和氯化衍生物。

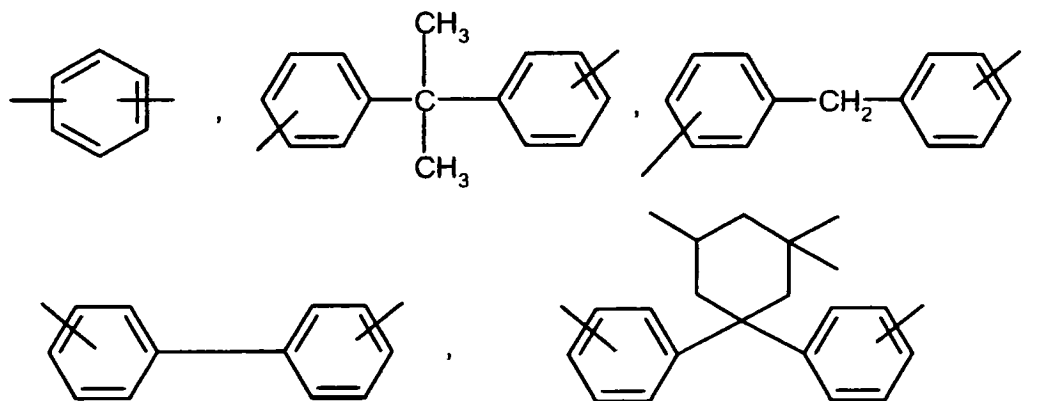
[0130] X 在式 (IV) 中优选地代表 6 ~ 30 个碳原子的单核-或多核芳族基团。它们优选地从式 (I) 的二酚衍生而来。

[0131] n 在式 (IV) 中可彼此独立地是 0 或 1; n 优选地等于 1。

[0132] q 代表数值 0 ~ 30, 优选 0.3 ~ 20, 特别优选 0.5 ~ 10, 特别优选 0.5 ~ 6, 更特别优选 1.1 ~ 1.6。

[0133] X 特别优选代表

[0134]



[0135] 或其氯化或溴化衍生物; X 尤其从间苯二酚、氢醌、双酚 A 或二苯基苯酚衍生而来。

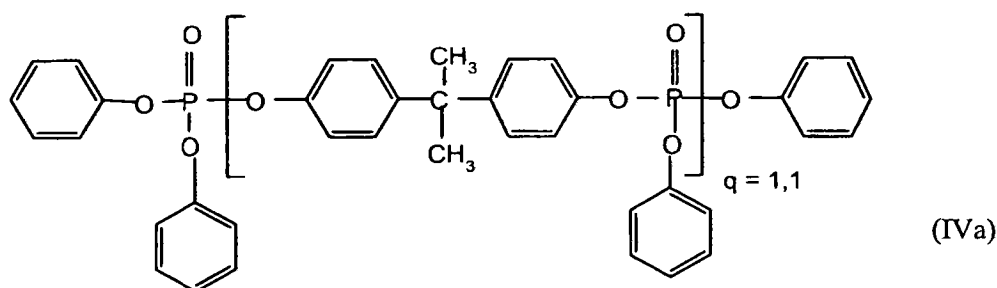
X 特别优选从双酚 A 衍生而来。

[0136] 作为本发明组分 D, 也可使用不同磷酸酯的混合物。

[0137] 式 (IV) 的磷化合物特别是磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯基 (kresyl) 酯、磷酸二苯基甲基酯、磷酸二苯基辛基酯、磷酸二苯基-2-乙基甲基酯、磷酸三(异丙基苯基)酯、间苯二酚桥连的低聚磷酸酯和双酚 A 桥连的低聚磷酸酯。采用由双酚 A 衍生的式 (IV) 的低聚磷酸酯是特别优选的。

[0138] 最优选的组分 D 是基于双酚 A 的式 (IVa) 的磷化合物。

[0139]



[0140] 按照组分 D 的磷化合物是公知的 (例如参见 EP-A 0 363 608、EP-A 0640 655) 或可按照类似方式用公知的方法 (例如 Ullmanns **Enzyklopädie** der Technischen Chemie, vol. 18, pp. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methodender organischen Chemie, vol 12/1, p. 43; Beilstein vol. 6, p. 177) 制备。

[0141] 如果使用各种不同磷化合物的混合物并且在低聚磷化合物的情况下, 给出的 q 值是平均 q 值。该平均 q 值可通过用适当方法 (气相色谱法 (GC)、高压液相色谱法 (HPLC)、凝胶渗透色谱法 (GPC)) 测定磷化合物的组成 (分子量分布), 并由此计算出 q 的平均值, 来确定。

[0142] 另外, 膦酰胺 (Phosphonatamine) 和磷氮烯, 正如在 WO 00/00541 和 WO 01/18105 中描述的, 可用作阻燃剂。

[0143] 这些阻燃剂可单独或以彼此任意混合物或以与其他阻燃剂的混合物形式使用。

[0144] 组分 E

[0145] 合适的苯酚类抗氧化剂是至少一种选自下列的化合物: 空间位阻苯酚、氢醌和氢醌类似物、基于生育酚及其衍生物取代的化合物和抗氧化剂。

[0146] 空间位阻苯酚可以是单核或多核的。另外, 空间位阻苯酚可以是取代的, 也可以通过取代基桥连的。这些化合物既包括单体也包括由若干苯酚类母体物质构成的低聚化合物。

[0147] 作为苯酚类抗氧化剂, 优选使用选自下列的一种或多种化合物: 2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基甲酚 (亦称作, 例如, BHT、Irganol 330)、四[亚甲基-(3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸酯)] 甲烷 (Irganox[®] 1010)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚) (Cyanox[®] 2246)、苯丙酸-3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-, 1,1'-(硫代二-2,1-乙二基) 酯 (Irganox[®] 1035)、1,1,3-三(3-叔丁基-4-羟基-6-甲基苯基) 丁烷 (Topanol[®] CA)、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸酯 (Irganox[®] 1076)、4,4'-同位亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚) (Santowhite[®] 粉)、1,3,5-三(2,

6-二甲基-4-叔丁基-3-羟基苄基)异氰尿酸酯(Cyanox[®] 1790)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(Goodrite[®] 3114)、1,3,5-三[2-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酰氧基]乙基]-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(Goodrite[®] 3125)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基甲基)-2,4,6-三甲基苯(Ethanox[®] 330、Irganox[®] 1330)、4,4'-硫代双[2-叔丁基-5-甲基苯酚](Santonox[®] R)、2,2'-亚甲基双(6-环己基-4-甲基苯酚)(Vulkanox[®] ZKF)。

[0148] 在特别优选的实施方案中,用十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯作为组分 E。

[0149] 组分 F:

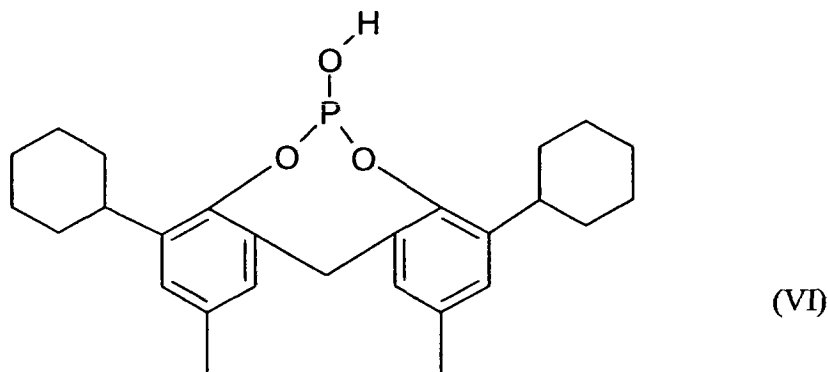
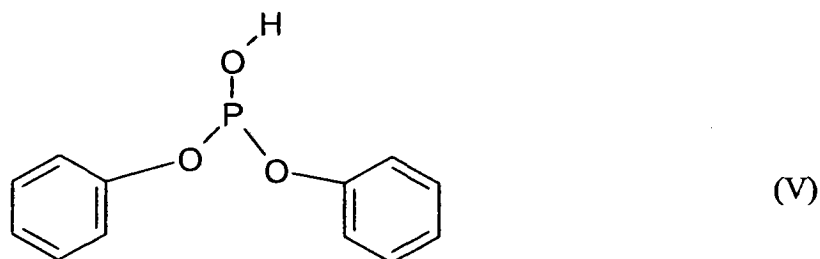
[0150] 本发明使用的中性含磷-或含硫-助稳定剂尤其是既不含碱性也不含酸性官能团的化合物。

[0151] 作为中性含磷-和含硫-增效剂,优选使用选自下列的一种或多种化合物:亚磷酸三(壬基苄基)酯(TNPP)、亚磷酸三(2,4-叔丁基苄基)酯(Irgafos[®] 168)、季戊四醇的双(硬脂基亚磷酸酯)(Weston[®] 618)、季戊四醇的双(2,6-二叔丁基苯酚亚磷酸酯)(Ultrinox[®] 626)、四(2,4-二叔丁基苄基)[1,1'-联苯]-4,4'-二基双亚磷酸酯(Sandostab[®] P-EPQ, Irgafos P-EPQ)、硫代二丙酸二烷基酯,诸如例如,硫代二丙酸二月桂酯(DLTDP)、硫代二丙酸二硬脂基酯(DSTDTP)。

[0152] 在特别优选的实施方案中,用Irgafos[®] 168 作为组分 F。

[0153] 不合适的是含有碱性或酸性官能团的稳定剂(即,作为组分 E)和增效剂(即,作为组分 F),例如,亚磷酸二烷基酯、亚磷酸二芳酯(诸如例如,按照式(V)的亚磷酸二苯酯,或式(VI)的亚磷酸2,2'-亚甲基双(6-环己基-4-甲基苄基)酯。

[0154]



[0155] 组分 G

[0156] 组合物可含有按照组分 G 的其他市售添加剂,例如,阻燃的增效剂、不同于组分 B 的橡胶改性接枝聚合物、防滴剂(例如,氟化聚烯烃物质类别的化合物诸如例如聚四氟乙烯,聚硅氧烷和芳族聚酰胺纤维)、润滑剂和脱模剂(例如,季戊四醇的四硬脂酸酯)、成核剂、抗静电剂(例如,导电炭黑、碳纤维、碳纳米管和有机抗静电剂如聚亚烷基醚、烷基磺酸酯或含聚酰胺的聚合物)、酸、填料和增强材料(例如,玻璃-或碳纤维、云母、高岭土、滑石粉、 CaCO_3 以及玻璃薄片)乃至染料和颜料。

[0157] 不同于组分 B 的接枝聚合物是通过自由基聚合制备的,例如,采用乳液、悬浮、溶液或本体聚合反应。由溶液-或本体聚合制备的不同于组分 B 的接枝聚合物是优选的。

[0158] 氟化聚烯烃是公知的,描述在,例如,EP-A 0 640 655 中。它们由,例如,杜邦公司以商品名 **Teflon**[®] 30N 销售。

[0159] 氟化聚烯烃既可以以纯形式,也可以氟化聚烯烃乳液与按照组分 B 的接枝聚合物乳液或与乙烯基单体为基础的(共)聚合物,特别是基于苯乙烯/丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯的乳液的凝结混合物形式使用,其中氟化聚烯烃作为乳液与上述接枝聚合物或共聚物的乳液进行混合,随后进行凝结。

[0160] 另外,氟化聚烯烃可作为与接枝聚合物组分 B 的预配混料或者作为共聚物,优选以乙烯基单体为基础的共聚物,使用。氟化聚烯烃是作为粉末,与接枝聚合物或共聚物的粉末或粒料混合,并在诸如密炼机、挤塑机或双螺杆挤塑机之类的传统设备中一般在 200 ~ 330°C 的温度下在熔融状态下混炼的。

[0161] 氟化聚烯烃也可以母料的形式使用,该母料是通过至少一种单烯属不饱和单体在氟化聚烯烃的水分散体存在下进行乳液聚合制备的。优选的单体组分是苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯及其混合物。聚合物在酸沉淀后并继而干燥后作为自由流动粉末使用。

[0162] 该凝结物、预配混料或母料一般具有 5 ~ 95wt%, 优选 7 ~ 80wt% 的氟化聚烯烃固体含量。

[0163] 氟化聚烯烃优选以 0 ~ 2wt%, 特别是 0.1 ~ 0.5wt%, 以组分 A+B+C 的重量份数之和为基准计, 的浓度使用, 其中这些用量数据, 当使用凝结物、预配混料或母料时, 指的是纯氟化聚烯烃。

[0164] 模塑组合物和模塑体的制备

[0165] 本发明组合物是通过将各个组分按照公知的方式混合, 并将它们在诸如密炼机、挤塑机和双螺杆挤塑机之类的传统设备中在 200°C ~ 300°C 的温度熔融混炼以及熔融挤塑而制成的。

[0166] 单个成分的混合可按照公知的方式顺序地或同时地进行, 并既可在约 20°C (室温) 也可在较高温度实施。

[0167] 本发明模塑组合物可用于制备任何类型的模塑件。它们可利用注塑、挤塑和吹塑方法制备。另一种加工形式是通过预先制备的片材或薄膜热成型并经过模内装潢(Folienhinterspritzung) (IMD) 方法处理来制备。

[0168] 这些模塑件的例子是薄膜、型材、任何类型外壳零件, 例如, 用于家用电器, 如榨汁机、咖啡机、混合器; 办公设备, 例如, 显示器、打印机、复印机; 汽车内外部零件和内部零件; 板材、管材、电气安装套管、窗、门以及其他建筑行业用型材(室内配件和室外用途), 乃至电气和电子零件如开关、插头和插座。

[0169] 具体地说,本发明模塑组合物还例如可用于制备以下模塑件:

[0170] 内部配饰,用于轨道车辆、舰船、飞机、公共汽车和其他机动车辆;汽车行业车身外部零件、包含小型变压器的电气设备外壳、信息处理和传递设备外壳、医疗设备外壳和贴面、按摩设备及其外壳、儿童玩具车辆、平板墙壁元件、安全装置外壳、热绝缘运输容器、保持或呵护小动物的设备、卫生间和浴室内饰模塑件、通风口覆盖格栅、别墅和棚子用模塑件、以及园艺设备外壳。

[0171] 下面的实施例用于进一步解释本发明。

[0172] 因此,本发明的主题还是用于制备组合物的方法及其在模塑件制备中的应用以及模塑件本身。

具体实施方式

[0173] 实施例

[0174] 组分 A

[0175] 线型聚碳酸酯,基于双酚 A,重均分子量 $\overline{M}_w$ 等于 27500g/mol(采用 GPC 在 CH_2Cl_2 中, 25℃测定)。

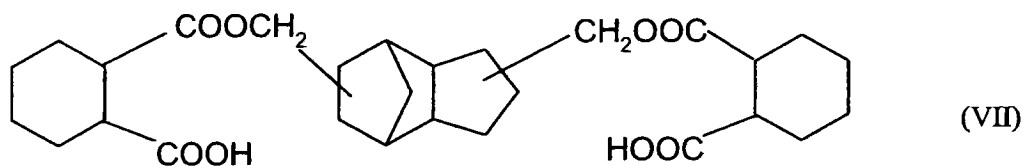
[0176] 组分 B

[0177] 下面实施例中给出的所有有关接枝聚合物的重量份数据都经过规格化,致使在下面给出的每种接枝聚合物中,接枝基体(聚丁二烯)的重量份数(重量份)与接枝单体(苯乙烯和丙烯腈)重量份数之和等于 100 重量份。水、乳化剂、引发剂和其他助剂的用量也以接枝基体和接枝单体的这一重量份数之和(= 100 重量份)为基准。

[0178] 橡胶基体 B2.3 的制备:

[0179] 在第一步骤中,聚丁二烯胶乳 B2.1 和 B2.2 各自分别通过丁二烯在 TCD 乳化剂,如在 EP-A 394 779(实施例 1)中所述(参见简化的式(VII))的钠盐存在下经自由基乳液聚合而制成。

[0180]



[0181] 聚丁二烯胶乳 B2.1 和 B2.2 的制备按照本领域技术人员公知的方法实施,以便使它们各自具有特定的平均重均粒度 d_{50} :

[0182] B2.1 : $d_{50} = 290\text{nm}$

[0183] B2.2 : $d_{50} = 400\text{nm}$

[0184] 胶乳 B2.1 和 B2.2 的固体含量各为 45wt%。

[0185] 在第二步骤中,该聚丁二烯胶乳 B2.1 或 B2.2 按照 1 : 1 的重量比(以固体聚合物为基准)相互混合在一起。制成的聚丁二烯橡胶基体 B2.3 具有双峰粒度分布,其平均重均粒度 $d_{50} = 345\text{nm}$ 。聚丁二烯橡胶基体 B2.3 的固体含量为 45wt%。

[0186] 一般规则 (Vorschrift) (I) (氧化还原引发):

[0187] 类型 B-I 的接枝聚合物的制备

[0188] 60 重量份 B2.3(按固体计)以水稀释到 20wt% 的固体含量。随后,混合物被加热

至 60℃,之后在 8h 内同时地计量加入 0.3 重量份氢过氧化叔丁基(溶解在 20 重量份水中)和 0.4 重量份抗坏血酸钠(溶解在 20 重量份水中)。随后,在 4h 内同时地计量加入以下组分,与此同时还在这 4h 内将反应温度逐步提高到 80℃:

[0189] a) 40 重量份单体混合物(重量比苯乙烯:丙烯腈=73:27),以及

[0190] b) 1.5 或 2.2 重量份(按固体物质计;在每种情况中所采取的用量可取自下面的组分和表格)歧化树脂酸的钠盐(**Dresinate**[®] 731, AbietaChemie GmbH, Gersthofen),溶解在以 NaOH 调节到碱性(pH=10~12)的水中。

[0191] 反应混合物在 80℃放置 2h(后反应期)。然后,加入 1 重量份苯酚类抗氧化剂并进行混合。

[0192] 然后,对形成的固体含量 32wt% 的接枝聚合物分散体进行后加工(参见下面相应的一般规则)。

[0193] 一般规则 (II)(过硫酸盐引发):

[0194] 类型 B-II 的接枝聚合物的制备

[0195] 60 重量份 B2.3(按固体计)以水稀释到 20wt% 的固体含量。随后,混合物被加热至 60℃,并加入 0.5 重量份过氧化二硫酸钾(溶解在 25 重量份水中)。

[0196] 然后在 6h 内同时地计量加入以下组分,与此同时还在这 6h 内将反应温度逐步提高到 80℃:

[0197] a) 40 重量份单体混合物(重量比苯乙烯:丙烯腈=73:27),

[0198] b) 0.1 重量份叔十二烷基硫醇,以及

[0199] c) 1.0 或 1.4 重量份(按固体物质计;每种情况中所采取的用量可取自下面的组分和表格)歧化树脂酸的钠盐(**Dresinate**[®] 731, AbietaChemie GmbH, Gersthofen),溶解在以 NaOH 调节到碱性(pH=10~12)的水中。

[0200] 反应混合物在 80℃放置 2h(后反应期)。然后,加入 1 重量份苯酚类抗氧化剂并进行混合。

[0201] 然后对所形成的固体含量 32wt% 的接枝聚合物分散体进行后加工(参见下面相应的一般规则)。

[0202] 用于对按照一般规则 (I) 或 (II) 制备的接枝聚合物分散体后加工的一般规则:

[0203] 在下面的实施例中规定,按照一般规则 (I) 或 (II) 制备的接枝聚合物分散体分别抑或作为共沉淀进行后加工。

[0204] a) 分别沉淀:

[0205] 每种接枝聚合物分散体被加入到在 95℃的沉淀溶液(由 2 重量份硫酸镁、1 重量份乙酸和 100 重量份水组成)中,滤出并将得到的粉末放在 70℃的真空中干燥,直至达到残余含湿量小于 0.5wt%。该粉末在新鲜蒸馏水中淤浆化形成的 10%浓度(wt%)悬浮体的 pH 值介于 6~7。

[0206] b) 共沉淀:

[0207] 75 重量份(以固体为准)接枝聚合物分散体 B-I 和 25 重量份(以固体为准)接枝聚合物分散体 B-II 相互混合在一起,随后被加入到在 95℃的沉淀乳液(由 2 重量份硫酸镁、1 重量份乙酸和 100 重量份水组成)中,滤出并将得到的粉末放在 70℃的真空中干燥,直至达到残余含湿量小于 0.5wt%。该粉末在新鲜蒸馏水中淤浆化形成的 10%浓度(wt%)

悬浮体的 pH 值介于 6 ~ 7。

[0208] 组分 B1 (1)

[0209] 使用 1.5 份 **Dresinate**[®] 731 按照一般规则 (I) 制备并借助分别沉淀后加工的 ABS 乳液接枝聚合物。

[0210] 组分 B1 (2)

[0211] 使用 2.2 份 **Dresinate**[®] 731 按照一般规则 (I) 制备并借助分别沉淀后加工的 ABS 乳液接枝聚合物。

[0212] 组分 B2 (1)

[0213] 使用 1.0 份 **Dresinate**[®] 731 按照一般规则 (II) 制备并借助分别沉淀后加工的 ABS 乳液接枝聚合物。

[0214] 组分 B2 (2)

[0215] 使用 1.4 份 **Dresinate**[®] 731 按照一般规则 (II) 制备并借助分别沉淀后加工的 ABS 乳液接枝聚合物。

[0216] 组分 B (1)

[0217] 通过借助下列组分共沉淀后加工制备的 ABS 乳液接枝聚合物：

[0218] 75 重量份（以固体为准）使用 1.5 份 **Dresinate**[®] 731 按照一般规则 (I) 制备的接枝聚合物分散体 B-I，与

[0219] 25 重量份（以固体为准）使用 1.0 份 **Dresinate**[®] 731 按照一般规则 (II) 制备的接枝聚合物分散体 B-II。

[0220] 组分 B (2)

[0221] 通过借助下列组分共沉淀后加工制备的 ABS 乳液接枝聚合物

[0222] 75 重量份（以固体为准）使用 2.2 份 **Dresinate**[®] 731 按照一般规则 (I) 制备的接枝聚合物分散体 B-I，与

[0223] 25 重量份（以固体为准）使用 1.4 份 **Dresinate**[®] 731 按照一般规则 (II) 制备的接枝聚合物分散体 B-II。

[0224] 组分 C

[0225] C-1：75wt% 苯乙烯和 25wt% 丙烯腈的共聚物，重均分子量 $M_w = 130\text{kg/mol}$ （按照 GPC 测定），由本体聚合法制备。

[0226] C-2：72wt% 苯乙烯和 28wt% 丙烯腈的共聚物，重均分子量 $M_w = 100\text{kg/mol}$ （按照 GPC 测定），由本体聚合法制备。

[0227] 组分 D

[0228] D-1：双酚 A 二磷酸二苯酯，Reofos BAPP, Fa. Great Lakes

[0229] D-2：磷酸三苯酯，Disflamoll TP, Fa. Lanxess

[0230] 组分 E

[0231] E-1：十八烷基 -3-(3,5-二叔丁基 -4-羟基苯基) 丙酸酯（空间位阻苯酚，**Irganox**[®] 1076, 汽巴特种化学品公司）

[0232] E-2：2,2'-亚甲基双（6-环己基 -4-甲基苯基）亚磷酸酯（作为酸性亚磷酸酯稳定剂）（对照物）

[0233] 组分 F

[0234] F-1 :亚磷酸三 (2,4- 二叔丁基苯基) 酯 (Irgafos[®] 168, 汽巴特种化学品公司)

[0235] F-2 :DLTDP (硫代二丙酸二月桂酯) (Fa. ABCR)

[0236] 组分 G

[0237] G-1 :季戊四醇的四硬脂酸酯

[0238] G-2 :聚 (四氟乙烯) (PTFE, CFP 6000N, 杜邦公司)

[0239] 模塑组合物的制备和测试

[0240] 配合传统加工助剂使用的诸组分的混合, 或者在 ZSK 25 双螺杆挤塑机或者在 1.3L 密炼机中进行。模塑件是在注塑机, Arburg 270E 型上, 在 240℃、260℃或在 300℃制备的。

[0241] 所制备的模塑组合物的组成可取自下表 1 ~ 4。

[0242] 固有颜色 / 本色的评估是通过按照 ASTM 标准 E-313-96 (光源 :C, 观察器 :2° , 测量孔 :大面积值) 根据方程 $YI = (128X - 106Z) / Y$ 确定尺寸为 60×40×2mm 的有色试样片的黄色指数 (YI) 完成的, 其中 X、Y 和 Z = 根据 DIN 5033 的色坐标。依模塑体在注塑机中制备时的温度而定, 该值在表中被表示为 YI/260℃或 YI/300℃。

[0243] 作为如此制备的组合物的耐水解性的量度采用 MVR 的改变, 按照 ISO 1133 在 260℃测定 (在不含阻燃剂的组合物的情况中) 或在 240℃ (在含阻燃剂的组合物的情况中), 其中对于不含阻燃剂的聚碳酸酯组合物的情况采取粒料以 5kg 加料量经过在 95℃和 100%相对湿度下 7 天放置时间 ("FWL 存放"), 而对于含有阻燃剂的聚碳酸酯组合物的情况采取粒料在 95℃和 100%相对湿度下经 2 天放置时间 ("FWL 存放")。算出 MVR 值与相应存放前 MVR 值比较的增加值作为 ΔMVR (水解), 由下列公式定义 :

[0244]

$$\Delta MVR(\text{水解}) = \frac{MVR(\text{FWL} - \text{存放后}) - MVR(\text{存放前})}{MVR(\text{存放前})} \cdot 100\%$$

[0245] 阻燃剂性能的表征按照 UL 94V (在尺寸为 127×12.7×1.5mm 的条上测定) 进行。

[0246]

表1: 不含阻燃剂的组合物的性质
第一系列, 模塑组合物在ZSK25双螺杆挤塑机中的制备

组合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58
B(1)	18									18		
B(2)		18									18	
B1(1)			18		13.5			18				13.5
B1(2)						18						
B2(1)				18	4.5				18			
B2(2)							18					4.5
C-1	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
E-1	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13					
E-2								0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
F-1	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09					
G-1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
性质												
ΔMVR(水解)	105	112	100	95	92	140	82	282	167	191	228	274
YI/260°C	19	19	28	37	29	32	30	42	40	33	29	38
YI/300°C	25	25	30	37	29	36	34	45	43	38	32	41

[0247] 表2: 不含阻燃剂的组合物的性质
[0248] 第二系列, 模塑组合物在 1.3L 密炼机中的制备

[0249]

组合物		13	14	15	16	17 (对比)
A	重量份	58	58	58	58	58
B(2)	重量份	18	18	18	18	18
C-1	重量份	24	24	24	24	24
E-1	重量份	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
E-2	重量份					0.12
F-1	重量份		0.09		0.09	
F-2	重量份			0.09	0.09	
G-1	重量份	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
性质						
Δ MVR(水解)	[%]	109	121	126	128	212
YI / 260°C		29	28	31	31	36
YI / 300°C		34	32	32	33	42

[0250] 表 3 :含阻燃剂的组合物的性质

[0251] 模塑组合物在 ZSK25 双螺杆挤塑机中的制备

[0252]

组合物		18	19 (对比)
A	重量份	80.3	80.3
B(2)	重量份	12.5	12.5
C-1	重量份	7.2	7.2
D-1	重量份	12.8	12.8
D-2	重量份	4.2	4.2
E-1	重量份	0.02	
E-2	重量份		0.12
F-1	重量份	0.09	
G-1	重量份	0.5	0.5
G-2	重量份	0.5	0.5
性质			
Δ MVR(水解)	[%]	150	350
YI / 260°C		14	22
YI / 300°C		26	29

[0253] 表 4 :含阻燃剂的组合物的性质

[0254] 模塑组合物在 ZSK25 双螺杆挤塑机中的制备

[0255]

组合物		20	21	22	23 (对比)
A	重量份	79.0	79.0	79.0	79.0
B(2)	重量份	13.4	13.4	13.4	13.4
C-1	重量份	7.6	7.6	7.6	7.6
D-1	重量份	17.1	17.1	17.1	17.1
E-1	重量份	0.02	0.02	0.02	
E-2	重量份				0.12
F-1	重量份		0.09		
F-2	重量份			0.12	
G-1	重量份	0.5			0.5
G-2	重量份	0.5			0.5
性质					
ΔMVR (水解)	[%]	167	155	153	462
YI / 260°C		45	39	41	49
YI / 300°C		44	42	43	49
UL94V / 1.5mm	评估	V-0	V-0	V-0	V-0
燃烧后时间	[sec]	10	11	11	13

[0256] 从上面所列实施例清楚地看出,含有本发明乳液接枝聚合物 (ABS) 作为冲击改性剂的冲击改性的聚碳酸酯模塑组合物具有优良本色和优良耐水解性,如果它们用苯酚类抗氧化剂 (E-1),任选外加增效剂如中性有机亚磷酸酯 (F-1) 或硫代化合物 (F-2) 稳定的话。本发明乳液接枝聚合物 (ABS) 由两种组分构成,其中其一借助氧化还原引发,而另一种利用无机过硫酸盐引发来聚合,并且其中这两种组分在接枝聚合物分散体阶段就已作为胶乳相互混合在一起并共沉淀为胶乳混合物。

[0257] 详细地说,本发明组合物 1 和 2 都表现出优良耐水解性 (ΔMVR (水解) = 105% 或 112%) 和非常浅的本色 (在 260°C 熔体温度和 80°C 模具温度下注塑后 YI = 19, 或者在 300°C 熔体温度和 80°C 模具温度下注塑后 YI 等于 25)。另一方面,对比例 3、4、6 和 7 的组合物 (其含有作为乳液 ABS 的单个组分之一 (即, B1(1)、B1(2) 或 B2(2)), 以及对比例 5 的组合物 (含有 B1(1)+B2(1) 的混合物,但这些组分是以粉末形式,而不是在接枝聚合物分散体阶段相互混合在一起,不同于本发明),虽然表现出优良耐水解性,但是它们却表现出明显低劣的本色 (在每种情况中 YI > 28; 即便在 260°C 熔体温度和 80°C 模具温度下注塑后)。

[0258] 上面讨论的这些结果也反映在第二测试系列 (表 2) 中,其中尽管由于加工条件更严酷,导致总体较差本色水平,这些可用组合物在密炼机内比在挤塑机内停留时间长来解释。因此,表 2 中给出的结果也证明,本发明组合物以优良本色以及同时高水解稳定性而与众不同。

[0259] 所有含酸性亚磷酸酯稳定剂 E-2 的组合物 (对比例) 均表现出比本发明组合物差的耐水解性和明显差的本色,本发明组合物不同于前者,含有中性苯酚类抗氧化剂 E-1,以及任选作为增效剂的一种中性有机亚磷酸酯 F-1 或硫代化合物 F-2 (参见表 3 和 4)。