

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>  
**C08K 5/5399**



[12] 发 明 专 利 说 明 书

C08L 69/00 C08K 13/02  
//(C08K13/02,3 : 00,  
5 : 5399)

[21] ZL 专利号 99807931.6

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1146630C

[22] 申请日 1999.6.12 [21] 申请号 99807931.6  
[30] 优先权  
[32] 1998. 6. 26 [33] DE [31] 19828536.1  
[86] 国际申请 PCT/EP1999/004059 1999.6.12  
[87] 国际公布 WO00/00541 德 2000.1.6  
[85] 进入国家阶段日期 2000.12.26  
[71] 专利权人 拜尔公司  
地址 德国莱沃库森  
[72] 发明人 T·埃克尔 M·佐贝尔  
D·维特曼  
审查员 肖 威

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 王景朝 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 防燃聚碳酸酯/ABS 模塑组合物  
[57] 摘要

本发明涉及一种表现出优异防火保护及极佳机械性能的、包含磷腈和无机纳米颗粒的聚碳酸酯/ABS 模塑组合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种热塑性模塑组合物, 包含:

A) 40~99 重量份芳族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯中的至少一种,

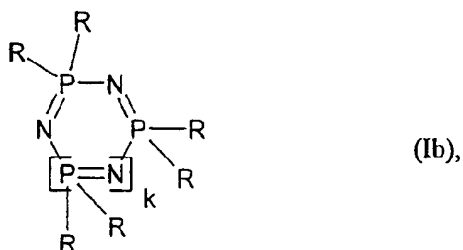
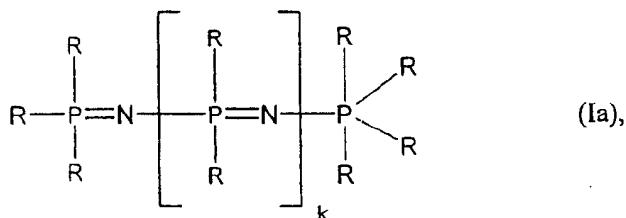
B) 0.5~60 重量份接枝聚合物, 它含有

5 B.1) 5~95 wt% 一种或多种乙烯基单体, 和

B.2) 95~5 wt% 一种或多种接枝主链, 该主链的玻璃化转变温度小于 10°C,

C) 0~45 重量份至少一种热塑性聚合物, 选自乙烯基(共)聚合物和聚对苯二甲酸链烷二醇酯中的至少一种,

10 D) 0.1~50 重量份至少一种选自通式 Ia 和 Ib 代表的磷腈的组分



15 其中

R 每种情况可相同或不同, 代表 (i) 选自氨基和  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  烷基中的至少一种, 每种情况下任选被卤化, 和 (ii) 选自  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  烷氧基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$  芳基和  $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$  芳烷基中的至少一种, 每种情况下任选地被烷基和卤素中的至少一种取代,

20 k 代表 0 或者 1~15 的数,

E) 0.5~40 重量份精细分散无机粉末, 其平均颗粒直径小于或

等于 200 nm,

该组分 E) 选自: 二氧化钛、二氧化硅、二氧化锡、氧化锌、硫化锌、勃姆石、二氧化锆、氧化铝、磷酸铝、氧化铁、TiN、碳化钨、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、三氧化二锑、氧化铁、硫酸钠、氧化钒、硼酸锌, 硅酸铝以及硅酸镁。

以及

F) 0~5 重量份氟化聚烯烃。

2. 权利要求 1 的模塑组合物, 包含

60~98.5 重量份 A,

10 1~40 重量份 B,

0~30 重量份 C,

2~35 重量份 D,

1~25 重量份 E,

0.15~1 重量份 F。

15 3. 权利要求 1 的模塑组合物, 包含 2~25 重量份 C。

4. 权利要求 1 的模塑组合物, 包含 5~25 重量份 D。

5. 权利要求 1 的模塑组合物, 其中乙烯基单体 B.1 是由下列组分制备的混合物:

20 B.1.1 50~99 重量份乙烯基芳烃和/或环上取代的乙烯基芳烃和/或甲基丙烯酸  $\text{C}_1\sim\text{C}_8$  烷基酯, 以及

B.1.2 1~50 重量份乙烯基氰化物和/或(甲基)丙烯酸  $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ -烷基酯和/或不饱和羧酸衍生物。

25 6. 权利要求 1 的模塑组合物, 其中接枝主链选自二烯橡胶、EP(D)M 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/醋酸乙烯橡胶中的至少一种橡胶。

7. 权利要求 1 的模塑组合物, 其中组分 D 选自丙氧基磷腈、苯氧基磷腈、甲基苯氧基磷腈、氨基磷腈和氟代烷基磷腈。

30 8. 权利要求 1 的模塑组合物, 其中组分 E 选自至少一种极性化合物, 由一种或多种周期表主族 1~5 或副族 1~8 的金属与至少一种选自氧、氢、硫、磷、硼、碳、氮或硅的元素组成。

9. 权利要求 8 的模塑组合物, 其中组分 E 选自至少一种极性化合物, 由一种或多种周期表主族 2~5 或副族 4~8 的金属与至少一

种选自氧、氢、硫、磷、硼、碳、氮或硅的元素组成。

10. 权利要求 9 的模塑组合物，其中组分 E 选自至少一种极性化合物，由一种或多种周期表主族 3~5 或副族 4~8 的金属与至少一种选自氧、氢、硫、磷、硼、碳、氮或硅的元素组成。

- 5        11. 权利要求 1 的模塑组合物，其中组分 E 是选自氧化物、氢氧化物、水合氧化物、硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、碳酸盐、碳化物、硝酸盐、亚硝酸盐、氮化物、硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐、氢化物、亚磷酸盐和胂酸盐中的至少一种。

- 10       12. 权利要求 1 的模塑组合物，其中组分 E 选自氧化物、磷酸盐和氢氧化物。

13. 权利要求 1 的模塑组合物，其中组分 E 选自：1-、2-或 3-维硅酸盐。

14. 权利要求 1 的模塑组合物，其中组分 E 选自水合氧化铝、二氧化钛及其混合物。

- 15       15. 权利要求 1 的模塑组合物，包含至少一种添加剂，选自润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、染料和颜料。

16. 权利要求 1 的模塑组合物，还包含不同于组分 D 的阻燃剂。

17. 生产权利要求 1 的模塑组合物的方法，其中组分 A~E 以及任选地进一步的添加剂在一起混合并熔融混炼。

- 20       18. 权利要求 1 的模塑组合物用于生产模塑件的应用。

19. 由权利要求 1~16 的模塑组合物生产的模塑件。

20. 权利要求 19 的外壳零件。

## 防燃聚碳酸酯/ABS 模塑组合物

## 技术领域

- 本发明涉及一种表现出优异防燃及极佳机械性能的、包含磷腈和无机纳米颗粒的聚碳酸酯/ABS 模塑组合物。

## 背景技术

DE-A 196 16 968 描述了一种可聚合磷腈衍生物、其生产方法及其作为可固化基料用于清漆、涂料、填料、敷面组合物、胶粘剂、模塑件或薄膜方面的应用。

- WO 97/40 092 描述了一种防燃模塑组合物，由热塑性聚合物和未取代的磷腈( $\text{PN}_{n-x}\text{H}_{1-y}$ 型)制成。

EP-A 728 811 描述了一种热塑性共混物，由芳族聚碳酸酯、接枝共聚物、共聚物和磷腈组成，表现出优良防燃性能、冲击强度以及耐热。

- 无论 WO 97/400 92 抑或 EP-A 728 811 均未描述磷腈与无机纳米颗粒的组合。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种聚碳酸酯/ABS 模塑组合物，它具有优异防燃、高耐热以及极佳机械性能，如缺口冲击强度、熔合线强度及耐应力龟裂。此种综合性能乃是数据处理用途特别要求的，例如制作显示器、打印机、复印机之类用的外壳。

- 现已发现，PC/ABS 模塑组合物，当包含磷腈与无机纳米颗粒的组合时，将显示所希望的性能。

- 因此，本发明提供一种热塑性模塑组合物，包含聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯、接枝聚合物、磷腈和平均颗粒直径小于或等于 200 nm 的无机粉末，该组合物还可包含其他聚合物例如热塑性乙烯基(共)聚合物和/或聚对苯二甲酸链烷二醇酯以及，任选地，其他添加剂。

本发明优选提供一种热塑性模塑组合物，包含：

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

B) 0.5 ~ 60，优选 1 ~ 40，尤其是 2 ~ 25 重量份的下列组分的接枝聚合物：

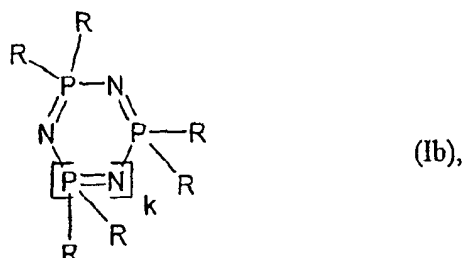
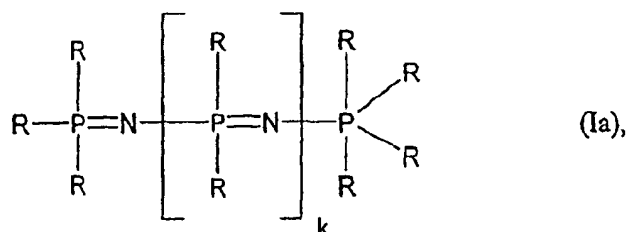
- B. 1) 5 ~ 95，优选 30 ~ 80 wt% 1 种或多种乙烯基单体，接枝到

B. 2) 95 ~ 5，优选 20 ~ 70 wt% 1 种或多种接枝主链上，该主链的玻璃化转变温度小于 10℃，优选小于 0℃，尤其优选小于 -20℃，

C) 0~45, 优选 0~30, 尤其优选 2~25 重量份至少 1 种热塑性聚合物, 选自热塑性乙烯基(共)聚合物和聚对苯二甲酸链烷二醇酯,

D) 0.1~50, 优选 2~35, 尤其是 5~25 重量份至少 1 种选自下列通式磷腈的组分

5



其中

R 每种情况可相同或不同, 代表氨基, 每种情况下任选被卤化、  
 10 优选被氟所卤化的  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  烷基或  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  烷氧基, 每种情况下任选地被  
 烷基、优选  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  烷基和/或卤素、优选氯和/或溴取代的  $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$  环烷  
 基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$  芳基, 优选苯氧基、萘氧基, 或者  $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$  芳烷基, 优选苯  
 基- $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -烷基。

k 代表 0 或者 1~15 的数, 优选 1~10 的数,

E) 0.5~40 重量份, 优选 1~25, 尤其优选 2~15 重量份平均颗粒  
 15 直径小于或等于 200 nm 的精细分散无机粉末, 以及

F) 0~5, 优选 0.15~1, 尤其优选 0.1~0.5 重量份氟化聚烯烃。

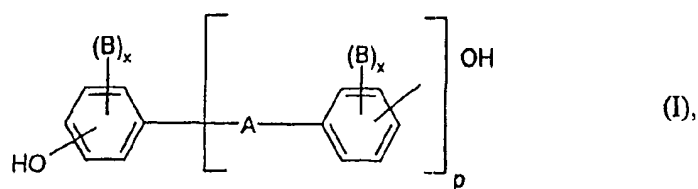
#### 组分 A

适合本发明的组分 A 芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯在文献中  
 是已知的, 或者可采用由文献已知的方法制备(关于芳族聚碳酸酯的制  
 20 备可参见, 例如 Schnell, 《聚碳酸酯化学及物理》, 国际科学出版社,  
 1964, 以及 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；关于芳族聚酯碳酸酯的制备，例如参见 DE-OS 3 077 934)。

芳族聚酯碳酸酯的制备例如可通过二酚与碳酰卤，优选光气，和/或与芳族二羧酸二酰卤，优选苯二羧酸的二酰卤，按照相界面法，任选地采用链终止剂，例如一元酚，并任选地采用三官能或三官能以上的支化剂，例如三酚或四酚，来实施。

用于制备芳族聚酯碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选是通式(I)的那些：

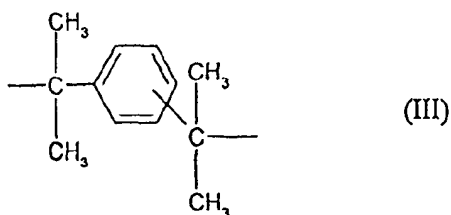
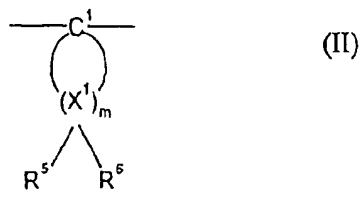


10

其中

A 代表单键、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  亚烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$  (1,1-) 亚烷基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$  环(1,1-) 亚烷基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$  亚芳基，其上还可进一步稠合任选包含杂原子的芳环，

15 或者通式(II)或(III)的残基



B 每种情况代表  $C_1 \sim C_{12}$  烷基, 优选甲基、卤素, 优选氯和/或溴  
 x 每种情况彼此独立地代表 0、1 或 2,

p 代表 1 或 0, 以及

$R^5$  及  $R^6$ , 就每个  $X^1$  而言可彼此独立、单独地选择, 代表氢或  $C_1 \sim$   
 5  $C_6$  烷基, 优选氢、甲基或乙基,

$X^1$  代表碳, 以及

m 代表 4~7 的整数, 优选 4 或 5, 条件是  $R^5$  与  $R^6$  在至少 1 个原子  
 $X^1$  上同时是烷基。

10 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基联苯酚、双(羟苯基)- $C_1 \sim$   
 $C_5$ -链烷、双(羟苯基)- $C_5 \sim C_6$ -环烷、双(羟苯基)醚、双(羟苯基)亚砷、  
 双(羟苯基)甲酮、双(羟苯基)砷以及  $\alpha, \alpha$ -双(羟苯基)二异丙基苯及其  
 环上溴代和/或环上氯代的衍生物。

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-  
 15 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'-二羟基二苯硫醚、4, 4'-二羟基二苯砷及其二-和四溴  
 化或氯化衍生物, 例如 2, 2-双(3-氯-4-羟苯基)丙烷、2, 2-双(3, 5-二  
 氯-4-羟苯基)丙烷或 2, 2-双(3, 5-二溴-4-羟苯基)丙烷。

2, 2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚 A)是尤其优选的。

二酚可以单独地或者以任何希望的混合物形式使用。

20 该二酚系文献中已知的或者可采用文献中已知的方法制取。

适合制备热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂例如是苯酚、对氯酚、  
 对叔丁基酚或 2, 4, 6-三溴酚, 以及长链烷基酚, 例如按照 DE-OS 2 842  
 005 公开的 4-(1, 3-四甲基丁基)-酚; 或者是烷基取代基中总共有 8~  
 20 个碳原子的单烷基酚或二烷基酚, 例如, 3, 5-二叔丁基酚、对异辛  
 25 基酚、对叔辛基酚、对十二烷基酚以及 2-(3, 5-二甲基庚基)酚以及 4-  
 (3, 5-二甲基庚基)酚。链终止剂的用量, 以每种情况使用的二酚总摩  
 尔数为基准一般介于 0.5 mol%~10 mol%。

热塑性芳族聚碳酸酯的重均分子量( $M_w$ , 例如按超离心或光散射测  
 定)介于 10000~200000, 优选 20000~80000。

30 热塑性芳族聚碳酸酯可按照已知方式实现支化, 尤其优选通过加  
 入, 以使用的二酚总数为基准 0.05~2.0 mol%三官能或三官能以上的  
 化合物, 例如具有 3 或多于 3 个酚基团的那些。

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都适用。本发明组分 A 共聚碳酸酯的制备中还可使用 1~25 wt%，优选 2.5~25 wt% (相对于二酚总用量) 具有羟基-芳氧端基的聚二有机硅氧烷。它们是已知的 (例如参见美国专利 3,419 634) 或者可采用文献中已知的方法制备。含聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯的制备例如描述在 DE-OS 3 334 782 中。

除了双酚 A 均聚碳酸酯之外，优选的聚碳酸酯还有双酚 A 与最高 15 mol%，相对于二酚总摩尔数而言，其他作为优选或尤其优选的二酚，特别是与 2,2-双 (3,5-二溴-4-羟苯基) 丙烷生成的共聚碳酸酯。

用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酸二酰氯优选是间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯醚 4,4'-二羧酸以及 2,6-萘二羧酸等的二酰氯。

间苯二甲酸的与对苯二甲酸的二酰氯按 1:20~20:1 比例的混合物是尤其优选的。

另外还使用碳酰卤，优选光气，作为聚酯碳酸酯制备中的二官能酸衍生物。

除了上面提到的一元酚之外，还可考虑用于制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂包括其氯代碳酸酯以及芳族单羧酸的酰氯，其可任选地被  $C_1 \sim C_{22}$  烷基基团或者卤素原子取代，还包括脂族  $C_2 \sim C_{22}$  单羧酸的酰氯。

每种情况下链终止剂的用量均为 0.1~10 mol%，其中在酚类链终止剂的情况下以二酚摩尔数为基准，而在单羧酸酰氯链终止剂的情况下则以二羧酸二酰氯摩尔数为基准。

芳族聚酯碳酸酯还可包含掺混的芳族羟基羧酸。

芳族聚酯碳酸酯可以是线型或者是按已知方法支化的 (关于这一点还可参见 DE-OS 2 940 024 及 DE-OS 3 007 934)。

可使用的支化剂例如是三-或多官能羧酸酰氯，例如 1,3,5-苯三酸三酰氯、氰尿酸三酰氯、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 1,2,4,5-苯四酸四酰氯，其用量介于 0.01~1.0 mol% (相对于二羧酸二酰氯用量而言)，或者三-或多官能酚，例如间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三 (4-羟苯基) -2-庚烯、4,4-二甲基-2,4,6-三 (4-羟苯基) 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) 苯基甲烷、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0.01~1.0 mol%,以二酚用量为基准。酚类支化剂可在开始时随同二酚一起引入;酰氯支化剂可随同二酰氯一起引入。

- 5 碳酸酯结构单元在热塑性芳族聚酯碳酸酯中的比例可任意改变。碳酸酯基团的比例优选最高100 mol%,尤其是最高80 mol%,尤其优选最高50 mol%,以酯基团和碳酸酯基团总和为基准。芳族聚酯碳酸酯的酯及碳酸酯部分皆可以嵌段形式存在,或者无规地分布在该缩聚产物中。

- 10 芳族聚酯碳酸酯和聚酯碳酸酯的相对溶液粘度( $\eta_{rel}$ )介于1.18~1.4,优选1.22~1.3(0.5 g 聚酯碳酸酯或聚酯碳酸酯在100 mL 二氯甲烷中的溶液,在25℃测定)。

热塑性芳族聚酯碳酸酯和聚酯碳酸酯可单独或者以任何希望的彼此混合物形式使用。

- 15 组分 B

组分 B 包含1种或多种接枝共聚物,由下列构成:

B.1) 5~95,优选30~80 wt%1种或多种乙烯基单体,接枝到

B.2) 95~5,优选70~20 wt%1种或多种接枝主链上,该主链的玻璃化转变温度小于10℃,优选小于0℃,尤其优选小于-20℃。

- 20 接枝主链B.2的平均粒度( $d_{50}$ 值)通常介于0.05~5  $\mu\text{m}$ ,优选0.10~0.5  $\mu\text{m}$ ,尤其优选0.20~0.40  $\mu\text{m}$ 。

单体B.1优选是下列组分的混合物:

- B.1.1 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、 $\alpha$ -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(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯),以及

- 30 B.1.2 1~50重量份乙烯基氰化物(不饱和腈,例如丙烯腈及甲基丙烯腈)和/或(甲基)丙烯酸( $C_1 \sim C_8$ )-烷基酯(例如,甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和/或不饱和羧酸衍生物(例如酸酐及酰亚胺)(例如马来酐及N-苯基马来酰亚胺)。

优选的单体B.1.1选自单体苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中的至少1种;优选的单体B.1.2选自单体丙烯腈、马来酐和甲

基丙烯酸甲酯中的至少 1 种。

尤其优选的单体是 B. 1. 1 苯乙烯和 B. 1. 2 丙烯腈。

5 优选的用于接枝聚合物 B 的接枝主链 B. 2 是例如二烯橡胶, EP(D)M 橡胶, 即, 以乙烯/丙烯和任选地二烯为基础的橡胶, 丙烯酸酯、聚氨酯、硅氧烷、氯丁二烯和乙烯/醋酸乙烯等橡胶。

优选的接枝主链 B. 2 是二烯橡胶(例如以丁二烯、异戊二烯等为基础的橡胶)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, 符合 B. 1. 1 和 B. 1. 2 的那些)的共聚物, 条件是:组分 B. 2 的玻璃化转变温度小于 10℃, 优选小于 0℃, 尤其优选小于-10℃。

10 纯聚丁二烯橡胶尤其优选。

尤其优选的聚合物 B 例如是 ABS 聚合物(乳液、本体及悬浮 ABS), 例如描述在 DE-OS 2 035 390(=US-PS 3 644 574)或者 DE-OS 2 248 242(=GB-PS 1 409 275)中, 或者 Ulmann 著《技术化学大全》, 卷 19(1980), pp. 280 起。接枝主链 B. 2 的凝胶含量至少是 30 wt%, 优  
15 选至少 40 wt%(在甲苯中测定)。

接枝共聚物 B 系采用自由基聚合制备的, 例如采用乳液、悬浮、溶液或本体聚合, 优选采用乳液聚合。

特别合适的的接枝橡胶是, 按照 US-P 4 937 285, 采用包含有机氢过氧化物和抗坏血酸的引发剂体系通过氧化还原引发制备的 ABS 聚  
20 合物。

众所周知, 鉴于接枝单体不一定在接枝反应期间全部接枝到接枝主链上, 因此, 接枝聚合物 B, 按照本发明也理解为, 包括那些接枝单体在接枝主链存在下(共)聚合获得, 又经过在后加工期间分离出来的产物。

25 合适的聚合物 B 丙烯酸酯橡胶 B. 2 优选是由丙烯酸烷基酯, 任选地与最高相当于 B. 2 的 40 wt%其他可聚合、烯键不饱和单体制备的聚合物。优选的可聚合丙烯酸酯包括  $C_1 \sim C_8$  烷基酯, 例如甲基、乙基、丁基、正辛基及 2-乙基己基的酯; 卤代烷基酯, 优选卤代  $C_1 \sim C_8$ -烷基酯, 例如丙烯酸氯代乙基酯以及这些单体的混合物。

30 具有多于 1 个可聚合双键的单体也可参与聚合, 以便产生交联。交联(作用)单体的优选例子是 3~8 个碳原子不饱和单羧酸和 3~12 个碳原子的不饱和单羟基醇或者 2~20 个碳原子、有 2~4 羟基的饱和多

元醇的酯, 例如二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙基酯; 多不饱和杂环化合物, 例如三乙烯基及三烯丙基的氰尿酸酯; 多官能乙烯基化合物, 例如二-和三乙烯基苯; 以及磷酸三烯丙基酯和邻苯二甲酸二烯丙基酯。

- 5 优选的交联单体是甲基丙烯酸烯丙基酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯及具有至少 3 个烯键不饱和基团的杂环化合物。

尤其优选的交联单体是环状单体氰尿酸三烯丙基酯、异氰尿酸三烯丙基酯、三丙烯酰六氢-s-三嗪、三烯丙基苯。交联单体的用量优选  
10 介于 0.02~5, 尤其 0.05~2 wt%, 以接枝主链 B.2 为基准。

有利的是, 将具有至少 3 个烯键不饱和基团的环状交联单体数量限制在低于接枝主链 B.2 的 1 wt% 的水平。

除丙烯酸酯以外, 可任选用于制备接枝主链 B.2 二烯的“其他”  
15 优选可聚合烯键不饱和单体例如是, 丙烯腈、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丙烯酰胺、乙烯基  $C_1-C_6$ -烷基醚、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯。优选作为接枝主链 B.2 的丙烯酸酯橡胶是凝胶含量至少为 60 wt% 的乳液聚合物。

另一类合适的接枝主链 B.2 是具有活性交联部位的硅橡胶, 例如  
20 描述在 DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540 及 DE-OS 3 631 539 中。

接枝主链 B.2 的凝胶含量是在适当溶剂中测定的 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, 《聚合物分析学》卷 I 和 II, Georg Thieme 出版社, 斯图加特 1977)。

平均粒度  $d_{50}$  是这样一种颗粒直径, 小于和大于该直径的颗粒各占  
25 50 wt%。该数值可采用超离心法测定 (W. Scholtan, H. Lange, 《胶体及聚合物杂志》250(1972), 782-1796)。

### 组分 C

组分 C 包含 1 种或多种热塑性乙烯基(共)聚合物 C.1 和/或聚对苯二甲酸链烷二醇酯 C.2。

30 合适的乙烯基(共)聚合物 C.1 是至少 1 种下列单体的聚合物: 乙烯基芳烃、乙烯基氰化物(不饱和腈)、(甲基)丙烯酸( $C_1-C_8$ )-烷基酯、不饱和羧酸及不饱和羧酸的衍生物(例如酸酐及酰亚胺)。尤其合适的

(共)聚合物是由下列单体制备的那些:

5 C.1.1 50~99, 优选 60~80 重量份乙烯基芳烃和/或环上取代的乙烯基芳烃(例如苯乙烯、 $\alpha$ -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(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯)以及

10 C.1.2 1~50, 优选 20~40 重量份乙烯基氯化物(不饱和腈), 例如丙烯腈及甲基丙烯腈, 和/或(甲基)丙烯酸( $C_1 \sim C_8$ )-烷基酯(例如, 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和/或不饱和羧酸(例如马来酸)和/或不饱和羧酸的衍生物(例如酸酐及酰亚胺)(例如马来酐及 N-苯基马来酐亚胺)。

(共)聚合物 C.1 是树脂状的、热塑性的且不含橡胶。

C.1.1 苯乙烯与 C.1.2 丙烯腈的共聚物是尤其优选的。

15 (共)聚合物 C.1 是已知的, 可通过自由基聚合, 特别是乳液、悬浮、溶液或本体聚合来制备。该组分 C.1(共)聚合物的分子量  $M_w$ (重均, 按光散射或沉降法测定)介于 15000~200000。

组分 C.2 聚对苯二甲酸链烷二醇酯是芳族二羧酸或其活性衍生物如二甲酯或酸酐与脂族、环脂族或芳脂族二醇的反应产物, 乃至这类反应产物的混合物。

20 优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯包含, 相对于二羧酸组分至少 80 wt%, 优选至少 90 wt%对苯二甲酸残基, 以及相对于二醇组分至少 80 wt%, 优选至少 90 wt%乙二醇和/或 1,4-丁二醇残基。

25 除了对苯二甲酸残基之外, 优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯可包含最高 20 mol%, 优选最高 10 mol%8~14 个碳原子的其他芳族或环脂族二羧酸或 4~12 个碳原子脂族二羧酸的残基, 例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸等的残基。

30 除了乙二醇或 1,4-丁二醇残基之外, 优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯还可包含最高 20 mol%, 优选最高 10 mol%其他 3~12 个碳原子的脂族二醇或 6~21 个碳原子的环脂族二醇, 例如下列醇的残基: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-戊烷二醇、2-甲基-2,4-戊烷二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊烷二醇、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)丙烷以及2,2-双(4-羟基丙氧基苯基)丙烷(DE-OS 2 407 674、2 407 776、2 715 932)。

- 5 该聚对苯二甲酸链烷二醇酯可通过加入较少量三-或四羟基醇或三-或四元羧酸达到支化，例如按照 DE-OS 1 900 270 及 US-PS 3 692 744 的方法。另一些优选的支化剂是 1,3,5-苯三酸、1,2,4-苯三酸、三羟甲基乙烷及三羟甲基丙烷以及季戊四醇。

- 10 尤其优选的聚对苯二甲酸链烷二醇酯是那些仅由对苯二甲酸及其活性衍生物(例如，其二烷基酯)与乙二醇和/或 1,4-丁二醇制备的，以及此类聚对苯二甲酸链烷二醇酯的混合物。

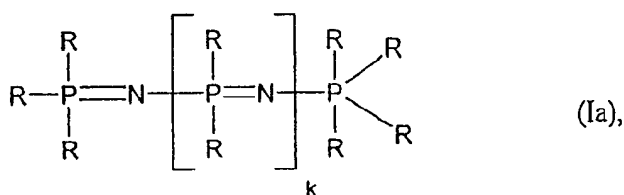
聚对苯二甲酸链烷二醇酯的混合物包含 1~50 wt%，优选 1~30 wt% 聚对苯二甲酸乙二醇酯和 50~99 wt%，优选 70~99 wt% 聚对苯二甲酸丁二醇酯。

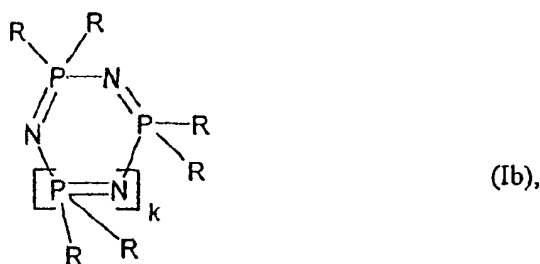
- 15 优选使用的聚对苯二甲酸链烷二醇酯的特性粘度一般介于 0.4~1.5 dl/g，优选 0.5~1.2 dl/g，用乌氏粘度计在 25℃ 苯酚/邻二氯苯(1:1 重量比)中测定。

聚对苯二甲酸链烷二醇酯可采用已知的方法制备(例如参见《塑料手册》卷VIII, pp. 695 起, Carl Hanser 出版社, 慕尼黑 1973)。

## 20 组分 D

本发明使用的组分 D 磷腈是通式(Ia)的线型磷腈及通式(Ib)的环状磷腈





其中 R 和 k 的含义与上面相同。

可举出如下例子:丙氧基磷腈、苯氧基磷腈、甲基苯氧基磷腈、氨基磷腈及氟代烷基磷腈。

5 苯氧基磷腈是优选的。

磷腈可单独地或者以混合物形式使用。通式 (Ia) 和 (Ib) 中的残基 R 可总是相同, 或者 2 个或多个残基可彼此不同。

磷腈及其制备描述在, 例如 EP-A 728 811、DE-A 1 961 668 及 WO 97/40092 中。

#### 10 组分 E

组分 E 包含超细分散的无机粉末。

本发明使用的超细分散的无机粉末 E 优选由至少 1 种这样的极性化合物组成: 该化合物由 1 种或多种周期表主族 1~5 或副族 1~8 的金属, 优选由主族 2~5 或副族 4~8, 尤其优选由主族 3~5 或副族 4~8 的金属, 与至少 1 种选自氧、氢、硫、磷、硼、碳、氮或硅的元素组成。

优选的化合物例如是, 氧化物、氢氧化物、水合氧化物、硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、碳酸盐、碳化物、硝酸盐、亚硝酸盐、氮化物、硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐、氢化物、亚磷酸盐或胂酸盐。

20 超细分散的无机粉末优选由氧化物、磷酸盐、氢氧化物组成, 优选由二氧化钛、二氧化硅、二氧化锡、氧化锌、硫化锌、勃姆石、氧化锆、氧化铝、磷酸铝、氧化铁, 乃至 TiN、碳化钨、AlO(OH)、三氧化二锑、氧化铁、硫酸钠、氧化钒、硼酸锌, 硅酸盐如硅酸铝、硅酸镁, 1-、2-或 3-维硅酸盐组成。混合物及掺杂化合物也可使用。

25 这些纳米级颗粒还可利用有机分子进行表面改性, 以达到与组合物中的聚合物更好地相容的目的。以此种方式可获得疏水或亲水的表面。

水合氧化铝例如勃姆石或者二氧化钛, 是尤其优选的。

该纳米颗粒的平均颗粒直径小于或等于 200 nm, 优选小于或等于 150 nm, 尤其是 1~100 nm.

粒度及颗粒直径总是指平均颗粒直径  $d_{50}$  而言, 采用超离心按照 W. Scholtan 等人在《胶体及聚合物杂志》250(1972), 782~796 中的方法测定.

该无机粉末在热塑性模塑组合物中的加入量, 以热塑性材料为基准介于 0.5~40, 优选 1~25, 尤其优选 2~15 wt%.

该无机化合物可采取粉末、糊料、溶胶、分散体或悬浮体等形式. 粉末可由分散体、溶胶或悬浮体经沉淀获得.

10 将粉末结合到热塑性模塑组合物中可采用传统方法实施, 例如对模塑组合物与超细分散无机粉末直接捏合或挤塑. 优选的方法包括制成母料, 例如在阻燃添加剂和至少 1 种本发明模塑组合物的组分在单体或溶剂中, 或热塑性组分和超细分散的无机粉末进行共沉淀, 例如通过水乳液与超细分散无机粉末的共沉淀, 任选地采取该超细分散无机材料的分散体、悬浮体、糊料或溶胶的形式.

#### 组分 F

氟化聚烯烃 F 为高分子量的, 其玻璃化转变温度高于 $-30^{\circ}\text{C}$ , 通常高于  $100^{\circ}\text{C}$ , 氟含量优选介于 65~76, 尤其是 70~76 wt%, 平均颗粒直径  $d_{50}$  介于 0.05~1000, 优选 0.08~20  $\mu\text{m}$ . 氟化聚烯烃 F 的密度通常介于 1.2~2.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ . 优选的氟化聚烯烃 F 是聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯以及乙烯/四氟乙烯等共聚物. 氟化聚烯烃是已知的(参见,《乙烯基及相关聚合物》, Schildknecht 著, John Wiley & Sons 公司, 纽约, 1962, pp. 484~494;《氟聚合物》, Wall 著, Wiley-国际科学公司, John Wiley & Sons 公司, 纽约, 卷 13, 1970, pp. 623~654;《当代塑料大全》, 1970~1971, 卷 47, no. 10 A, 1970 年 10 月, McGraw-Hill 公司, 纽约, pp. 134 和 774;《当代塑料大全》, 1975~1976, 1975 年 10 月, 卷 52, no. 10 A, McGraw-Hill 公司, 纽约, pp. 27、28 及 472; 以及 US-PS 3 671 487、3 723 373 及 3 838 092).

30 它们可采用已知方法制备, 例如通过四氟乙烯在水介质中在自由基生成催化剂如过二硫酸钠、钾或铵存在下、7~71  $\text{kg}/\text{cm}^2$  的压力及 0~200 $^{\circ}\text{C}$  的温度, 优选 20~100 $^{\circ}\text{C}$  的温度进行聚合(进一步细节例如参

见, 美国专利 2 393 967)。视它们使用的形式而定, 这些材料的密度可介于  $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ , 平均粒度介于  $0.5 \sim 1000 \text{ }\mu\text{m}$ 。

本发明的优选氟化聚烯烃 F 是四氟乙烯聚合物, 平均颗粒直径  $0.05 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ , 优选  $0.08 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ , 密度  $1.2 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ , 且优选以  
5 四氟乙烯聚合物 F 乳液与接枝聚合物 B 乳剂的凝聚混合物形式使用。

可以粉末形式使用的适宜氟化聚烯烃 F 是平均颗粒直径  $100 \sim 1000 \text{ }\mu\text{m}$ 、密度介于  $2.0 \text{ g/cm}^3 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$  的四氟乙烯聚合物。

B 与 F 的凝聚混合物的制备是, 首先将接枝聚合物 B 的水乳液(胶乳)与精细分散的四氟乙烯聚合物 F 的乳液混合; 适宜四氟乙烯聚合物  
10 乳液的固体含量通常介于  $30 \sim 70 \text{ wt}\%$ , 尤其是  $50 \sim 60 \text{ wt}\%$ , 优选  $30 \sim 35 \text{ wt}\%$ 。

本文所述有关组分 B 的用量可包括由接枝聚合物与氟化聚烯烃制备的凝聚混合物中接枝聚合物的比例。

接枝聚合物 B 与四氟乙烯聚合物 F 在乳液混合物中的重量比是  
15  $95:5 \sim 60:40$ 。乳液混合物随后按已知方法进行凝聚, 例如通过喷雾干燥、冷冻干燥或借助加入无机或有机盐、酸、碱或有机水混溶性溶剂如醇类, 酮类实现凝聚, 优选在  $20 \sim 150^\circ\text{C}$ , 尤其是  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  的温度。需要的话, 可在  $50 \sim 200^\circ\text{C}$ , 优选  $70 \sim 100^\circ\text{C}$  进行干燥。

合适的四氟乙烯聚合物乳液是传统市售产品, 例如由杜邦公司按  
20 商品名 Teflon® 30 N 销售。

本发明的模塑组合物可包含至少 1 种传统添加剂, 例如润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂以及染料和颜料。

本发明的模塑组合物可包含, 相对于总模塑组合物, 最高  $35 \text{ wt}\%$  另一种任选地增效的阻燃剂。可举出的另一类阻燃剂的例子是有机磷  
25 化合物, 例如描述在 EP-A 363 608、EP-A 345 522 及 EP-A 640 655; 有机卤化物, 例如十溴二苯醚、四溴双酚, 无机卤化物如溴化铵, 氮化合物如蜜胺、蜜胺/甲醛树脂, 无机氢氧化物如氢氧化镁、氢氧化铝, 无机化合物如氧化铈、偏硼酸钡、hydroxoantimonate(羟配位锑酸)、氧化锆、氢氧化锆、氧化钼、钼酸铵、硼酸锌、硼酸铵、偏硼酸钡、  
30 滑石粉、硅酸盐、二氧化硅及氧化锡, 以及硅氧烷化合物。

本发明模塑组合物, 其中包含组分 A~F 以及任选地另一些已知添加剂如稳定剂、染料、颜料、润滑剂和脱模剂、成核剂以及抗静电剂

者, 可通过这些具体组分按已知方式混合, 并将它们放在传统装置如密炼机、挤出机及双螺杆挤出机中在 200℃ ~ 300℃ 的温度熔融混炼并挤出来制备, 其中组分 F 优选以上述凝聚混合物形式使用。

各个组分按已知方式的混合可采取顺序或同时加入的方式并且可在大约 20℃ (室温) 或者在较高温度进行。

凭借其优异防燃性能及耐热, 以及诸如熔合线强度以及 ESC 行为 (耐应力龟裂) 等方面的优良性能, 本发明热塑性模塑组合物适用于生产各种类型模塑件, 尤其是要求较高抗破裂的那些。

本发明模塑组合物可用于生产任何种类模塑件。该模塑件尤其可  
10 采用注塑法生产。可生产的模塑件例子是: 各种外壳, 例如家用电器, 如榨果汁机、煮咖啡机、食物混合机; 用于办公室设备, 例如显示器、打印机、复印机; 或者建筑行业及汽车零件用复合钢板。它们还可用于电气工程领域, 因为它们具有非常好的电气性能。

再有, 本发明模塑组合物还可用来生产例如以下模塑件和成形制  
15 品:

轨道车辆内部装饰、轮毂盖子、内装小变压器的电器外壳、信息传播及发送装置外壳、医用外壳及包覆层、按摩装置及其外壳、儿童玩具车、墙板要素、安全设备外壳、掀背式 (汽车) 扰流板、隔热运输槽罐、小动物圈养设备、卫生及浴室设施模塑件、通风口格栅、避暑  
20 别墅及棚子用模塑件、园艺设备外壳。

另一种加工方法是通过对以前生产的片材或薄膜进行热成形来生产模塑件。

因此, 本发明还提供本发明模塑组合物在生产各种模塑件, 优选上面提到的那些方面的应用, 以及由本发明模塑组合物制造的模塑件。

## 25 实施例

### 组分 A

线型双酚 A 基聚碳酸酯, 其相对溶液粘度为 1.252, 其中粘度系按照 0.5 g/100 mL 在溶剂二氯甲烷中的溶液形式在 25℃ 测定的。

### 组分 B

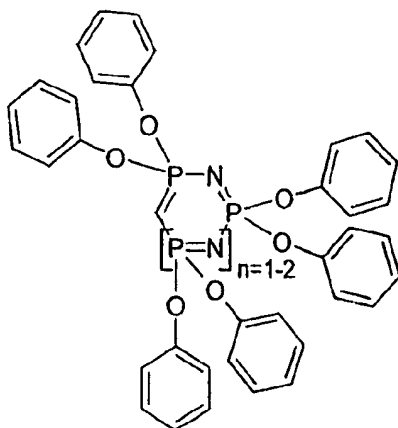
30 接枝聚合物, 包含 40 重量份苯乙烯与丙烯腈按 73:27 的比例制备的共聚物, 接枝到 60 重量份乳液聚合制备的粒状、交联聚丁二烯橡胶 (平均颗粒直径  $d_{50}=0.28\ \mu\text{m}$ ) 上。

组分 C

苯乙烯/丙烯腈共聚物，包含苯乙烯/丙烯腈，按重量比 72:28，特性粘度 0.55 dl/g (20℃、在二甲基甲酰胺中测定)。

组分 D

- 5 通式如下的苯氧基磷腈



市售品 P-3800, Nippon Soda 公司(日本)制造。

组分 E

- 10 Pural® 200, 一种氢氧化氧化铝 (Condea 公司(汉堡, 德国)提供), 平均粒度约 50 nm.

组分 F

- 15 四氯乙烯聚合物的凝聚混合物形式, 由对应于上述组分 B 的 SAN 接枝聚合物水乳液和一种四氯乙烯聚合物水乳液制成。该混合物中接枝聚合物 B 与四氯乙烯聚合物 F 的重量比是 90 wt%:10 wt%。四氯乙烯聚合物乳液的固体含量为 60 wt%; 平均颗粒直径介于 0.05 ~ 0.5 μm。SAN 接枝聚合物乳液的固体含量为 34 wt%; 平均胶乳颗粒直径  $d_{50}=0.28$  μm。

F 的制备

- 20 四氯乙烯聚合物的乳液 (Teflon 30N, 杜邦公司提供) 与 SAN 接枝聚合物 B 的乳液进行混合, 并以相对于聚合物固体的 1.8 wt% 酚类抗氧化剂进行稳定化。在 85 ~ 95℃, 混合物利用硫酸镁 (Epsom 盐) 水溶液及乙酸的作用在 pH 等于 4 ~ 5 进行凝聚, 过滤并洗涤至实际上不含电解质, 然后, 通过离心移出大部分水, 然后物料在 100℃ 干燥成粉末。

该粉末可与其他组分在所描述的装置中进行混炼。

#### 本发明模塑组合物的制备及试验

诸组分在 3 L 密炼机中进行混合。在 Arburg 270E 型注塑机中, 260℃ 制成模塑件。

- 5       对尺寸 80 x 10 x 4 mm 的样品条按照 DIN 53 460 (ISO 306) 测定维卡 B 软化点。

按照 ISO 180/1 A 测定缺口冲击强度  $a_k$ 。

- 10       熔合线强度的测定方法是:按照 DIN 53 453 测定从两面注塑(加工温度 260℃)而成的、尺寸 170 x 10 x 4 mm 的试样在熔合线处的冲击强度。

试样的防火性能按照 UL-Subj. 94 V, 针对在注塑机上、260℃ 制备的、尺寸 127 x 12.7 x 1.6 mm 的试样条进行。

UL 94 V 试验的实施程序如下:

- 15       将材料样品成形为 127 x 12.7 x 1.6 mm 的条状。试样条垂直地固定, 使得该试样条在每种情况中的底边位于纱布条(敷料)上方 305 mm 处。每个试样条借助 2 次相继的点燃操作, 每次持续 10 s, 单独点燃, 观察每次点燃后的燃烧特征, 然后对试样做出评估。试样以本生灯点燃, 其天然气蓝色火焰高度为 100 mm (3.8 英寸), 热含量为  $3.73 \times 10^4$  kJ/m<sup>3</sup> (1000 BTU/立方英尺)。

- 20       UL 94 V-0 等级包括, 材料按照 UL 94 V 方法测定表现出如下所述性质。这一级的模塑组合物包括, 每次暴露于试验火焰后没有一个样品燃烧超过 10 s; 每个样品组在经过总共 2 次暴露以后它们表现出的燃烧时间之和均不超过 50 s; 它们当中没有一个样品一直到夹在样品上端的夹子处完全烧掉; 它们中没有一个样品通过其燃烧液滴或颗粒使布置在样品下面的棉花毛点燃; 它们中也没有一个样品在移去试验火焰后持续阴燃超过 30 s。
- 25

其他 UL 94 等级表明, 由于它们能释放点燃的液滴或颗粒, 故阻燃或自熄性能较差。这些等级分别是 UL 94 V-1 及 V-2。 “不合格”是燃烧时间等于或大于 30 s 的样品等级。

- 30       耐应力龟裂行为 (ESC 行为) 是针对尺寸 80 x 10 x 4 mm、加工温度 260℃ 的样品条进行的。使用的试验介质是 60% (体积) 甲苯与 40% (体积) 异丙醇的混合物。试样先贴在圆弧形靠模上接受预应力处理 (初始

伸长，%)，然后浸泡在室温的试验介质中。根据随初始伸长的增加而在试验介质中出现龟裂或破坏的情况，来评估应力龟裂行为。

下表 1 总括了本发明模塑组合物的性能：

5 通过磷腈与超细分散无机粉末的组合使用，所获得的模塑组合物耐热性得到提高，其特征是，具有诸如极佳的缺口冲击强度、耐应力龟裂及熔合线强度等机械性能极佳。令人惊奇的是，本发明模塑组合物的优良阻燃性是在采用明显较少数量磷腈的情况下获得的。

表：模塑组合物及其性能

|                                  | 1 (对比例) | 2    | 3    |
|----------------------------------|---------|------|------|
| 组分[重量份]                          |         |      |      |
| A                                | 66.7    | 66.7 | 66.7 |
| B                                | 7.3     | 7.3  | 7.3  |
| C                                | 9.4     | 9.4  | 9.4  |
| D                                | 15.0    | 13.0 | 11.0 |
| E                                | -       | 1.0  | 1.0  |
| F                                | 4.2     | 4.2  | 4.2  |
| 性质                               |         |      |      |
| $a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]       | 56      | 58   | 59   |
| 维卡 B 120 [°C]                    | 101     | 104  | 110  |
| $a_n$ (熔合线) [kJ/m <sup>2</sup> ] | 15.8    | 17.8 | 17.8 |
| ESC- 行为，                         |         |      |      |
| 破坏，在 [%]                         | 1.6     | 1.8  | 2.0  |
| UL 94 V 1,6 mm                   | V-0     | V-0  | V-0  |