

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 69/00

C08K 5/5353 C08K 5/5357



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00812368.3

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1160412C

[22] 申请日 2000.8.22 [21] 申请号 00812368.3

[30] 优先权

[32] 1999.9.2 [33] DE [31] 19941827.6

[86] 国际申请 PCT/EP2000/008161 2000.8.22

[87] 国际公布 WO2001/018118 德 2001.3.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.3.1

[71] 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

审查员 吴昶琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 邵红

权利要求书 6 页 说明书 22 页

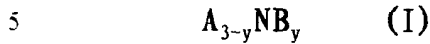
[54] 发明名称 阻燃聚碳酸共混物

[57] 摘要

本发明涉具有含磷酸酯胺和磷化合物的聚碳酸酯模塑材料, 该模塑材料显示优良的阻燃性能和非常良好的机械性能, 如合模线强度或弹性模量, 和良好的粗底纹。

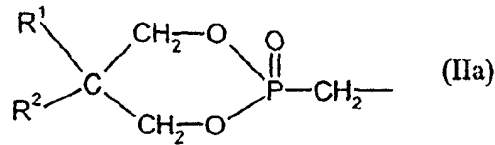
ISSN 1008-4274

1. 一种共混物，包含聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯和 0.1 至 30 重量份如下通式 (I) 的磷酸酯胺

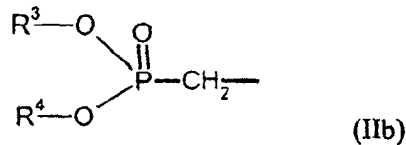


其中

A 表示如下通式 (IIa)



或如下通式 (IIb) 的基团



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

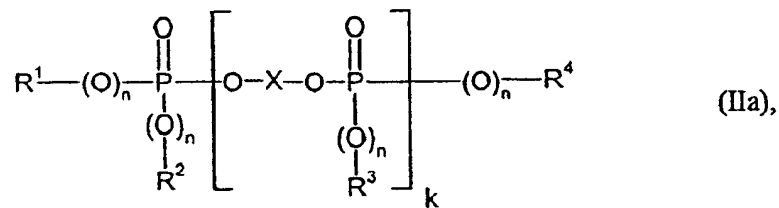
R^3 和 R^4 各自独立地为未取代或取代的 C_1-C_{10} -烷基或未取代或取代的 C_6-C_{10} -芳基，

R^3 和 R^4 一起表示未取代或取代的 C_3-C_{10} -烷基，

y 表示数值 0、1 或 2，和

20 B 各自独立地表示氢、 C_2-C_8 -烷基或卤化的 C_2-C_8 -烷基、未取代或取代的 C_6-C_{10} -芳基，和

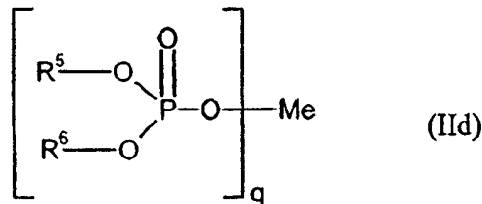
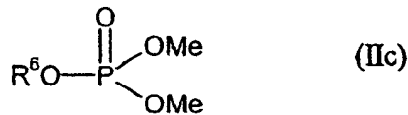
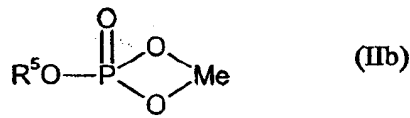
0.1 至 20 重量份如下通式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的至少一种磷化合物



其中

- 5 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为 C_1 - C_8 -烷基或卤化的 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，各自被烷基和/或卤素取代的 C_5 - C_6 -环烷基， C_6 - C_{20} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基， n 各自独立地为0或1， k 表示0至30，和 X 表示具有6至30个碳原子的单或多核芳基，

10



其中

- 15 R^5 和 R^6 各自独立地为 C_1 - C_{24} -烷基或卤化的 C_1 - C_{24} -烷基， C_5 - C_6 -环烷基， C_6 - C_{20} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基，各自被卤素和/或 C_1 - C_{10} -烷基取代的 C_5 - C_6 -环烷基， C_6 - C_{20} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基，

或

通式(IIId)的 R^5 和 R^6 形成烷基链,

Me表示选自元素周期表1至3主族和VIII、1B和2B副族的金属,

和q由金属离子的价态确定,

5 和可有可无的冲击强度改性剂,其中给出的量按总混合物计。

2. 根据权利要求1的共混物,包含按总混合物计0.1至30重量份磷酸酯胺和0.5至20重量份通式(IIa)、(IIb)、(IIc)和(IIId)的至少一种磷化合物。

3. 根据权利要求1或2的共混物,其含接枝聚合物作为冲击强度改性剂。

4. 根据权利要求1或2的共混物,含

A) 40至99重量份芳族聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯,

B) 0.5至60重量份的如下组分的接枝聚合物,即

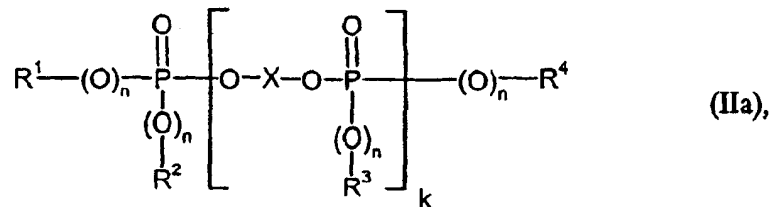
B1) 5至95 wt%一种或多种乙烯基单体在

15 B2) 95至5 wt%一种或多种具有玻璃化转变温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 的接枝基上的接枝聚合物,

C) 0至45重量份选自乙烯基(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,

20 D) 0.1至30重量份至少一种选自根据权利要求1通式(I)的磷酸酯胺组分,

E) 0.5至20重量份选自至少一种如下通式(IIa)、(IIb)、(IIc)和(IIId)磷化合物的磷化合物,



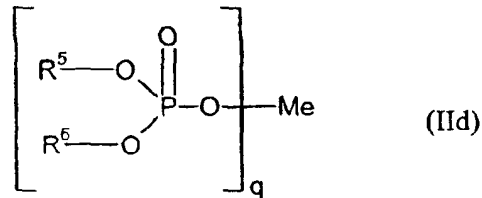
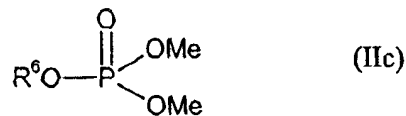
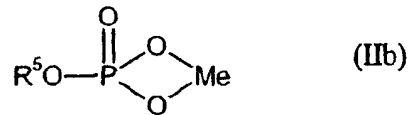
25 其中

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为 C_1 - C_8 -烷基或卤化的 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,各自被烷基和/或卤素取代的 C_5 - C_6 -环烷基, C_6 - C_{20} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基,

n 相互独立地为 0 或 1

k 表示 0 至 30, 和

X 表示具有 6 至 30 个碳原子的单或多核芳基,



5

其中

R^5 和 R^6 各自独立地为 C_1 - C_{24} -烷基或卤化的 C_1 - C_{24} -烷基, C_5 - C_6 -环烷基, C_6 - C_{20} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基, 各自被卤素和/或 C_1 - C_{10} -烷基取代的 C_5 - C_6 -环烷基, C_6 - C_{20} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基,

10 或

通式 (IIId) 的 R^5 和 R^6 形成烷基链,

Me 表示选自元素周期表 1 至 3 主族和 VIII、1B 和 2B 副族的金属,

和 q 由金属离子的价态确定,

F) 0 至 5 重量份氟化聚烯烃,

15 其中, 共混物所有组分的重量份数之和为 100。

5. 根据权利要求 1 或 2 的共混物, 包含:

60 至 98.5 重量份 A

1 至 40 重量份 B

0 至 30 重量份 C

20 1 至 25 重量份 D

- 1 至 18 重量份 E, 和
0.1 至 1 重量份 F.
6. 根据权利要求 1 或 2 的共混物, 包含
2 至 25 重量份 B
2 至 20 重量份 D
2 至 15 重量份 E, 和
0.1 至 0.5 重量份 F.
7. 根据权利要求 1 或 2 的共混物, 包含 2 至 25 重量份 C.
8. 根据权利要求 1 或 2 的共混物, 包含选自如下的的磷酸酯胺:
5, 5, 5', 5', 5'', 5''-六甲基-三(1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-甲烷)氨基-
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-甲烷亚胺, 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-甲烷亚胺, 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。
9. 根据权利要求 1 或 2 的共混物, 其中乙烯基单体 B. 1 为如下
组分的混合物:
B. 1.1 50 至 99 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和/或甲基丙烯酸(C₁-C₄)-烷基酯, 和
B. 1.2 1 至 50 重量份乙烯基氰化物和/或(甲基)丙烯酸(C₁-
C₈)-烷基酯和/或不饱和羧酸的衍生物。
10. 根据权利要求 1 或 2 的共混物, 其中接枝基 B. 2 选自二烯烃

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/乙酸乙烯酯橡胶的至少一种橡胶。

11. 根据权利要求 1 或 2 的共混物，其中含至少一种选自润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、着色剂和颜料的添加剂。

5 12. 根据权利要求 1 的模塑组合物的生产方法，其中将组分 A 至 F 和可有可无的其它添加剂混合并熔融配混。

13. 根据权利要求 1 至 11 任何一项的共混物用于生产模塑件的用途。

14. 由根据权利要求 1 至 11 任何一项的共混物获得的模塑体。

10 15. 根据权利要求 14 的壳体部件。

阻燃聚碳酸酯共混物

5 本发明涉及含磷酸胺和磷化合物的聚碳酸酯-ABS 共混物，该共混物显示优良的阻燃性能和非常良好的机械性能，如合模线强度（Bindenahtfestigkeit）或弹性模量，和良好的粗底纹（Rohton）。

US - P 4 073 767 和 5 844 028 描述了包括磷杂己环（Phosphorinan-Ringe）的环状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，描述了将特定的环状磷酸酯作为聚丙烯和其它聚烯烃的有效阻燃剂。US - P 5 276 066 和 US - P 5 844 028 描述了作为聚氨酯、聚酯、苯乙烯聚合物、PVC、PVAc 或聚碳酸酯的合适阻燃剂，即特定的（1,3,2-二氧杂磷杂己环甲烷）-胺

US - P 3 505 431、FR - P1 371 139、US - P 3 711 577 和 US - P 4 054 544 描述了无环三磷酸酯胺，其中一些为卤化的。

15 EP-A 0 640 655 描述了芳族聚碳酸酯、含苯乙烯的共聚物和接枝聚合物的模塑组合物，该模塑组合物可用单和/或低聚磷化合物进行阻燃加工。

在 EP-A 0363 608 中，描述了将芳族聚碳酸酯、含苯乙烯的共聚物或接枝共聚物和低聚磷酸酯的阻燃聚合物混合物作为阻燃添加剂。对于某些应用，如在壳体部件内部的模塑制品，这些混合物在加热下的尺寸稳定性不充分。

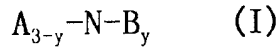
20 在 US - P 5 061 745 中，描述了将芳族聚碳酸酯、ABS 接枝聚合物和/或含苯乙烯的共聚物和单磷酸酯的聚合物混合物作为阻燃添加剂。对于生产薄壁壳体部件，这些混合物耐应力破裂通常不足。

25 在 WO 9740092 或 EP-A 728 811 中，未描述磷酸酯胺和磷化合物的组合物。

本发明提供一种具有改进的阻燃性能（因而具有改进的后燃时间）和优良的机械性能，如合模线强度、弹性模量，以及良好的加工性能和粗底纹的聚碳酸酯模塑组合物。此性能谱在数据技术，如监视器、印刷机、打印机、复印机等外壳中是特别需要的。

30 现已发现含与磷化合物一起的聚碳酸酯与磷酸酯胺和/或磷酸酯化合物以及必要时的其它共混物组分的组合物显示所需的性能。

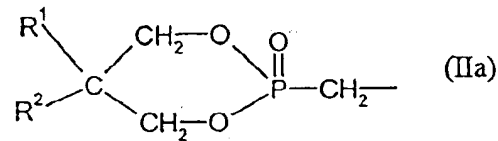
因此, 本发明提供一种含如下组分的组合物: 聚碳酸酯、如下通式(I)的至少一种磷酸酯胺



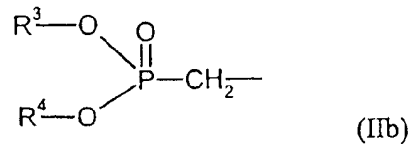
5

其中

A 表示如下通式(IIa)



10 或如下通式(IIb)的基团



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

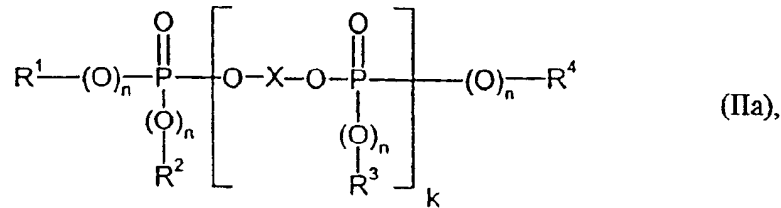
15 R^3 和 R^4 各自独立地为未取代或取代的 C_1-C_{10} -烷基或未取代或取代的 C_6-C_{10} -芳基,

R^3 和 R^4 一起表示未取代或取代的 C_3-C_{10} -烷基,

y 表示数值 0、1 或 2, 和

20 B 各自独立地表示氢、必要时卤化的 C_2-C_8 -烷基、未取代或取代的 C_6-C_{10} -芳基,

和如下通式(IIa)、(IIb)、(IIc)和(IId)的至少一种磷化合物



其中

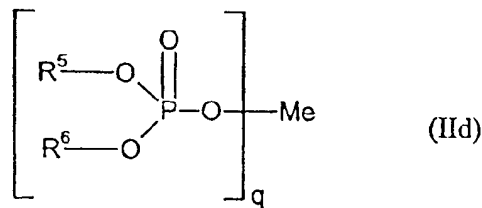
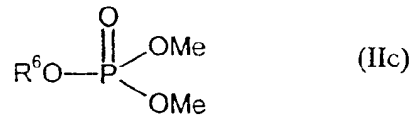
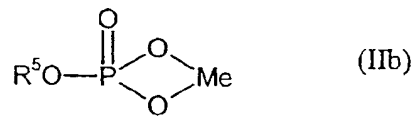
5 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为必要时卤化的 C_1 - C_8 -烷基，各自必要时被烷基（优选 C_1 - C_4 -烷基）、和/或卤素（优选氯、溴）取代的 C_5 - C_6 -环烷基， C_6 - C_{20} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基，

n 相互独立地为 0 或 1，

k 表示 0 至 30，和

X 表示具有 6 至 30 个碳原子的单或多核芳基，

10



其中 R^5 和 R^6 各自独立地为必要时卤化的 C_1 - C_{24} -烷基，各自必要时被卤素和/或 C_1 - C_{10} -烷基取代的 C_5 - C_6 -环烷基， C_6 - C_{20} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基，
15 或

通式 (II d) 的 R^5 和 R^6 形成优选具有至多 6 个碳原子、特别是 2 或 3 个碳原子的烷基链，

Me 表示选自元素周期表 1 至 3 主族和 VIII、1B 和 2B 副族的金属，
和 q 由金属离子的价态确定

和必要时的冲击强度改性剂。

本发明的组合物含优选 0.1 至 30 重量份、特别是 1 至 25 重量份、
5 尤其是 2 至 20 重量份的磷酸酯胺，和优选 0.5 至 20 重量份、特别是 1
至 18 重量份、尤其是 2 至 15 重量份的磷化合物，给出的量按总混合物计。

本发明组合物优选含接枝聚合物，和必要时的乙烯基(共)聚合物
和/或聚对苯二甲酸亚烷基酯作为冲击改性剂。

10 本发明优选提供含如下组分的共混物：

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

B) 0.5 至 60 重量份、优选 1 至 40 重量份、特别是 2 至 25 重量份
的如下组分的接枝聚合物，即

15 B1) 5 至 95 wt%，优选 30 至 80 wt% 的一种或多种乙烯基
单体在

B2) 95 至 5 wt%，优选 20 至 70 wt% 一种或多种具有玻璃
化转变温度 < 10°C、优选 < 0°C、特别是 < -20°C 的接枝基上的接枝聚合物，

20 C) 0 至 45 重量份、优选 0 至 30 重量份、特别是 2 至 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 至 30 重量份、优选 1 至 25 重量份、特别是 2 至 20 重量份
的上述通式(I)的磷酸酯胺，

25 E) 0.5 至 20 重量份、优选 1 至 18 重量份、特别是 2 至 15 重量份
的选自上述通式(IIa)、(IIb)、(IIc)和(IIId)的至少一种磷化合物，

F) 0 至 5 重量份、优选 0.1 至 3 重量份、特别是 0.1 至 1 重量份、
尤其是 0.1 至 0.5 重量份的氟化聚烯烃，

其中，组分的重量份数之和为 100。

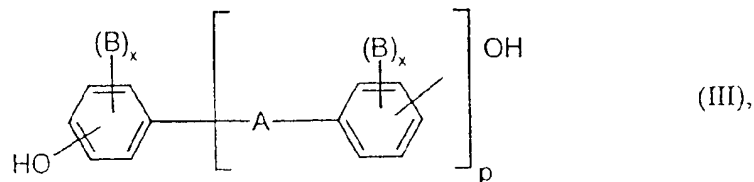
30 组分 A

适合作为本发明组分 A 的芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯是文
献中已知的或可按文献中已知的方法制备的(对于制备芳族聚碳酸酯，

例如参见, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience 出版社, 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; 为制备芳族聚酯碳酸酯参见例如 DE-OS 3 077 934)。

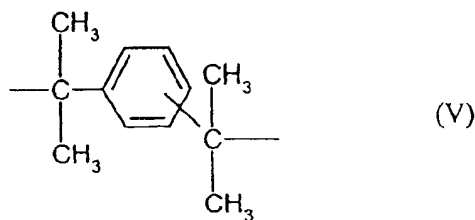
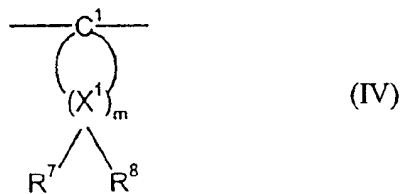
- 5 制备芳族聚碳酸酯, 例如, 通过必要时使用链终止剂(如单酚)和必要时使用具有三个或多于三个官能团的支化剂(例如三元酚或四元酚)的相界面方法(Phasengrenzflächenverfahren), 使二苯酚与碳酸酰卤(优选光气)反应, 和/或与芳族二羧酸二酰卤(优选苯二酸二酰卤)反应而进行。

- 10 用于制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二苯酚优选为如下通式(III)的那些:



其中

- 15 A 表示单键、 C_1-C_5 亚烷基、 C_2-C_5 烷叉基(Alkyliden)、 C_5-C_6 环烷叉基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 C_6-C_{12} 亚芳基(可与其它必要时含杂原子的芳环稠合), 或如下通式(IV)或(V)的基团



B 在各种情况下表示 C_1-C_{12} 烷基 (优选甲基), 卤素 (优选氯和/或溴),
x 各自独立地为 0、1 或 2,

p 表示 1 或 0, 和

R^7 和 R^8 可对各 X^1 独立地选取, 并且各自独立地为氢或 C_1-C_6 烷基, 优选
5 氢、甲基或乙基,

X^1 表示碳, 和

m 表示 4 至 7, 优选 4 或 5 的整数, 条件是在至少一个原子 X^1 上、 R^7 和
 R^8 同时为烷基。

10 优选的二苯酚为氢醌、间苯二酚、二羟基二苯酚、双(羟苯基)- C_1-C_5 -链烷、双(羟苯基)- C_5-C_6 环链烷、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)二异丙基苯, 和其在
环上溴化和/或氯化衍生物。

15 特别优选的二苯酚是 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 (sulfid)、4, 4'-二羟
基二苯基砷和其二-和四溴化或-氯化衍生物, 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。

特别优选 2, 2-双-(4-羟苯基)丙烷 (双酚 A)。

20 二苯酚可单独或以任意混合物形式使用。

二苯酚是文献中已知的或可通过文献中已知的方法获得。

25 用于制备热塑性、芳族聚碳酸酯的合适链终止剂是, 例如, 苯酚、
对氯苯酚、对叔丁基苯酚或 2, 4, 6-三溴苯酚, 以及长链烷基苯酚, 如
4-(1, 3-四甲丁基)苯酚 (根据 DE-OS 2 842 005) 或在烷基取代基中
具有总计 8 至 20 个碳原子的单烷基苯酚或二烷基苯酚, 如 3, 5-二叔
丁基苯酚、对异辛基苯酚、对叔丁基苯酚、对十二烷基苯酚和 2-(3, 5-
二甲庚基)苯酚和 4-(3, 5-二甲庚基)苯酚。使用的链终止剂的量通常
为 0.5 mol% 至 10 mol%, 基于用于各种情况中所用的二苯酚的摩尔
总和。

30 热塑性、芳族聚碳酸酯具有平均重均分子量 (M_w , 借助超离心或
光散射测量法测量) 10, 000 至 200, 000, 优选 20, 000 至 80, 000。

热塑性、芳族聚碳酸酯可按已知的方法, 优选通过加入按使用的

二苯酚计 0.05 至 2.0 mol% 的具有三个或多于三个官能团的化合物，例如具有三个或多个酚基的化合物支化。

均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都是合适的。为制备作为本发明组分 A) 的共聚碳酸酯，还可使用 1 至 25 wt%、优选 2.5 至 25 wt% (按使用的二苯酚总量计) 的具有羟基-芳氧基末端基团的聚二有机硅氧烷。这些化合物是已知的 (例如，参见 US3 419 634) 或可通过文献中已知的方法制备。制备含聚二有机硅氧烷的共聚碳酸酯描述于例如 DE-OS 3 334 782 中。

除了双酚 A 的均聚碳酸酯外，优选的聚碳酸酯是含至多 15 mol% (按二苯酚摩尔总和计) 其它作为优选或特别优选提及的二苯酚 (尤其是 2,2-双-(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷) 的双酚 A 共聚碳酸酯。

用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酸二酰卤优选为间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯基醚-4,4'-二羧酸和萘-2,6-二羧酸的二酸二酰氯。特别优选间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酸二酰氯按比例 1:20 至 20:1 的混合物。

在制备聚酯碳酸酯中，还可将碳酸酰卤 (优选光气) 一起用作双官能酸衍生物。

除了已提及的单酚外，对于用作制备芳族聚酯碳酸酯的链终止剂，也可考虑上述单酚的氯甲酸酯与芳族单羧酸酰氯 (可必要时被 C_1 - C_{22} 烷基或卤原子取代)，以及脂族 C_2 - C_{22} -单羧酸酰氯。

链终止剂的量在每一情况下为 0.1 至 10 mol%，对于酚类链终止剂按二苯酚摩尔量计，对于单羧酸酰氯链终止剂按二羧酸二酰氯的摩尔量计。

芳族聚酯碳酸酯还可含引入其中的羟基羧酸。

芳族聚酯碳酸酯可为线性的或按已知方式支化的 (对此，同样参见 DE-OS 2 940 024 和 DE-OS 3 007 934)。

可使用的支化剂的例子是，具有三个或多个官能团的羧酸酰氯如均苯三酸三酰氯、氰脲酸三酰氯、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸四酰氯、1,4,5,8-萘四羧酸四酰氯或均苯四酸四酰氯，其用量为 0.01 至 1.0 mol% (基于所用的二羧酸二酰氯)，或具有三个或多个官能团的苯酚，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-羟苯基)-2-(2,4-二羟苯基)-丙烷、四-(4-[4-羟苯基异丙基]-丙苯氧基)-甲烷、1,4-双
5 [4,4'-二羟基三苯基]-甲基]-苯,其用量为 0.01 至 1.0 mol% (按所用二苯酚计)。可在开始时将酚类支化剂与二苯酚一起使用,将酰氯支化剂与酸二酰氯一起加入。

热塑性、芳族聚酯碳酸酯中的碳酸酯结构单元含量可任意变化。碳酸酯基团的含量为优选至多 100 mol%、特别是至多 80 mol%,尤其是至多 50 mol%,按酯基和碳酸酯基总和计。芳族聚酯碳酸酯中所含的酯和碳酸酯都可以以嵌段或无规分布方式存在于缩聚产品中。
10

芳族聚酯碳酸酯与聚酯碳酸酯的相对溶液粘度($\eta_{\text{相对}}$)为 1.18 至 1.4,优选 1.22 至 1.3 (在 25℃ 下对 0.5 g 聚碳酸酯或聚酯碳酸酯在 100 ml 二氯甲烷溶液中的溶液进行测量)。
15

热塑性、芳族聚酯碳酸酯和聚酯碳酸酯可单独或以相互的任何所需的混合物形式使用。

组分 B

组分 B 包含一种或多种如下组分的接枝聚合物,即

20 B1) 5 至 95 wt%, 优选 30 至 80 wt% 的至少一种乙烯基单体
在

B2) 95 至 5 wt%, 优选 70 至 20 wt% 一种或多种具有玻璃转化温度 $<10^{\circ}\text{C}$ 、优选 $<0^{\circ}\text{C}$ 、特别是 $<-20^{\circ}\text{C}$ 的接枝基上的接枝聚合物。
25

接枝基 B.2 通常具有平均颗粒尺寸(d_{50} 值) 0.05 至 5 μm , 优选 0.10 至 0.5 μm , 特别是 0.20 至 0.40 μm 。

单体 B.1 优选为如下组分的混合物:

30 B.1.1 50 至 99 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(如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯)和/或甲基丙烯酸(C_1 - C_4)-烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯),
和

B.1.2 1 至 50 重量份乙烯基氰化物 (Vinylcyanide) (不饱和腈化合物, 如丙烯腈和甲基丙烯腈) 和/或(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-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)

5 优选的单体 B.1.1 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一种; 优选的单体 B.1.2 选自单体丙烯腈、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

特别优选的单体是 B.1.1 苯乙烯和 B.1.2 丙烯腈。

10 用于接枝聚合物 B 的合适接枝基 B.2 为, 例如二烯烃橡胶、EP(D)M 橡胶 (即基于乙烯/丙烯和必要时的二烯烃的那些)、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。

15 优选的接枝基 B.2 为二烯烃橡胶 (如基于丁二烯、异戊二烯等), 或二烯烃橡胶的混合物或二烯烃橡胶的共聚物或其与其它可共聚单体 (例如根据 B.1.1 和 B.1.2) 的混合物, 条件是组分 B.2 的玻璃化转变温度 < 10°C、优选 < 0°C、特别是 < -10°C。

特别优选纯聚丁二烯橡胶。

20 特别优选的聚合物 B 是, 例如, ABS 聚合物 (乳液-、本体-和悬浮-ABS), 如描述于 DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) 或 DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) 或 Ullmann Enzyklopädie der Technischen Chemie, 19 卷(1980), 280 页以下等中描述的那些。接枝基 B.2 的凝胶含量为至少 30 wt%, 优选至少 40 wt% (在甲苯中测量)。

接枝共聚物 B 通过自由基聚合, 例如通过乳液、悬浮、溶液或本体聚合, 优选通过乳液聚合来制备。

25 特别合适的接枝橡胶还为按照 US-P 4 937 285 通过使用有机氢过氧化物和抗坏血酸引发体系的氧化还原引发制备的 ABS 聚合物。

由于已知接枝单体不必在接枝反应中完全接枝到接枝基上, 因此根据本发明接枝聚合物 B 应理解为通过接枝单体在接枝基存在下(共)聚合获得的以及在后处理期间获得的产品。

30 用作聚合物 B 的按照 B.2 的合适丙烯酸酯橡胶优选为丙烯酸烷基酯, 必要时与至多 40 wt% (按 B.2 计) 的其它可聚合、烯属不饱和单体的聚合物。优选的可聚合丙烯酸酯包括 C₁-C₈ 烷基酯, 如甲酯、乙酯、

丁酯、正辛酯和 2-乙基己酯；卤烷基酯、优选卤-C₁-C₈ 烷基酯，如丙烯酸氯乙基酯，以及这些单体的混合物。

为进行交联，可共聚具有一个以上可聚合双键的单体。交联单体的优选例子是具有 3 至 8 个碳原子的不饱和单羧酸与具有 3 至 12 个碳原子的不饱和一元醇，或具有 2 至 4 个 OH 基团和 2 至 20 个碳原子的饱和多元醇的酯，如二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙基酯；多元不饱和杂环化合物，如三乙烯基和三烯丙基氰脲酸酯；多官能乙烯基化合物，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。

10 优选的交联用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和具有至少三个烯属不饱和基团的杂环化合物。

特别优选的交联用单体是环状单体氰脲酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯、三丙烯酰六氢-s-三嗪、三烯丙基苯。交联单体的量优选为 0.02 至 5 wt%，特别是 0.05 至 2 wt%，按接枝基 B.2 计。

对于具有至少三个烯属不饱和基团的环交联单体，将其量限制到低于接枝基 B.2 的 1 wt% 是有利的。

对于制备接枝基 B.2，除了丙烯酸酯外，可必要时使用的优选的“其它”可聚合烯属不饱和单体为，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、丁二烯。作为接枝基 B.2 的优选丙烯酸酯橡胶为具有凝胶含量至少 60 wt% 的乳液聚合物。

25 根据 B.2 的其它合适接枝基为具有接枝活性位的硅橡胶，如在 DE-OS 3 704 657、DE-OS 3 704 655、DE-OS 3 631 540 和 DE-OS 3 631 539 中描述的。

接枝基 B.2 的凝胶含量在 25 °C 下在合适的溶剂中测定 (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I 和 II, Georg Thieme-出版社, Stuttgart 1977)。

30 平均颗粒尺寸 d_{50} 为这样的直径，每一情况下有 50 wt% 的颗粒高于和低于它。它可借助超离心测量法测定 (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z., 和 Z. Polymere 250 (1972), 782-796)。

组分 C

组分 C 包含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。

合适的乙烯基(共)聚合物 C.1 为至少一种选自乙烯基芳族化合物、
5 乙烯基氰化物(不饱和腈)、(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-烷基酯、不饱和羧酸和不饱和羧酸的衍生物(如酸酐和酰亚胺)的单体的聚合物。特别合适的是如下单体的(共)聚合物:

C.1.1 50 至 99 重量份、优选 60 至 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(如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、
10 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), 和

C.1.2 1 至 50 重量份、优选 20 至 40 重量份乙烯基氰化物(不饱和腈化合物), 如丙烯腈和甲基丙烯腈, 和/或(甲基)丙烯酸(C₁-C₈)-
15 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(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)。

(共)聚合物 C.1 为类似树脂的、热塑性的和无橡胶的。

特别优选 C.1.1 苯乙烯与 C.1.2 丙烯腈的共聚物。

C.1 的(共)聚合物是已知的, 并可通过自由基聚合, 特别是通过
20 乳液、悬浮、溶液或本体聚合制备。(共)聚合物优选具有分子量 M_w (重均分子量, 通过光散射或沉降法测定) 15,000 至 200,000。

组分 C.2 的聚对苯二甲酸亚烷基酯为芳族二羧酸或其可反应衍生物如二甲基酯或酸酐, 与脂族、环脂族或芳脂族二醇的反应产物, 和
25 这些反应产物的混合物。

优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯含至少 80 wt%、优选至少 90 wt%
(按二羧酸组分计)的对苯二甲酸基团, 和至少 80 wt%、优选至少 90
mol% (按二醇组分计)的乙二醇基团和/或 1,4-丁二醇基团。

除了对苯二甲酸基团外, 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可含有至
多 20 mol%, 优选至多 10 mol% 的具有 8 至 14 个碳原子的其它芳族或
30 环脂族二羧酸基团, 或具有 4 至 12 个碳原子的脂族二羧酸的基团, 如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、4,4'-联苯基二羧酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸的基团。

除了乙二醇基团或 1,4-丁二醇基团外, 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯可含有至多 20 mol%, 优选至多 10 mol% 的具有 3 至 12 个碳原子的其它脂族二醇, 或具有 6 至 21 个碳原子的环脂族二醇, 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 -羟乙氧基)-苯、2,2-双-(4-羟环己基)-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) 的基团。

聚对苯二甲酸亚烷基酯例如可按照 DE-OS 1 900 270 和 US - PS 3 692 744 通过加入相对少量的三-或四-元醇或三-或四元羧酸支化。优选的支化剂的例子是均苯三酸、偏苯三酸、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和季戊四醇。

特别优选的是仅由对苯二甲酸和其活性衍生物 (例如其二烷基酯) 与乙二醇和/或 1,4-丁二醇制备的聚对苯二甲酸亚烷基酯, 和这些聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

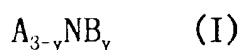
聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物含 1 至 50 wt%, 优选 1 至 30 wt% 的聚对苯二甲酸乙二醇酯和 50 至 99 wt%、优选 70 至 99 wt% 的聚对苯二甲酸丁二醇酯。

优选使用的聚对苯二甲酸亚烷基酯一般具有特性粘度 (Grenzviskosität) 0.4 至 1.5 dl/g, 优选 0.5 至 1.2 dl/g, 在 25 °C 下用 Ubbelohde 粘度计在苯酚/邻二氯苯 (1:1 重量份) 中测定。

聚对苯二甲酸亚烷基酯可通过已知方法制备 (例如参见, Kunststoff-Handbuch, 卷 VIII, 695 页以下, Carl-Hanser-出版社, München 1973)。

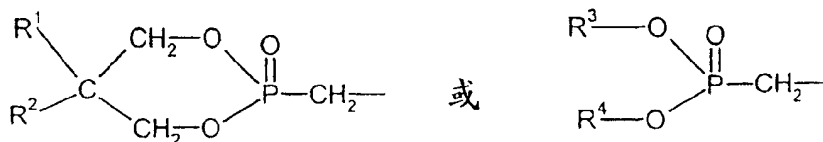
组分 D

本发明的模塑组合物含有作为阻燃剂的如下通式 (I) 的至少一种膈酸酯胺



其中

A 表示



5

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 以及 B 和 y 为上面定义的含义。

B 优选各自独立地为氢，可被卤素取代的乙基、正丙基或异丙基，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，特别是苯基或萘基。

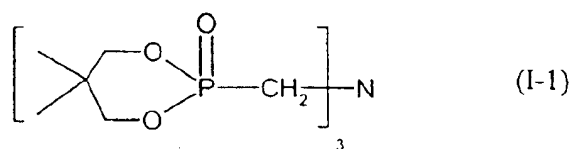
10 在 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的烷基各自独立地优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基、戊基或己基。

在 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的取代烷基各自独立地优选为被卤素取代的 C_1 - C_{10} 烷基，特别是单-或二-取代甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基、戊基或己基。

15 R^3 和 R^4 与它们键合的碳原子一起优选形成环戊基、环己基、环庚基或环辛基，特别是环戊基或环己基。

在 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的 C_6 - C_{10} -芳基优选各自独立地为苯基、萘基或联萘基，特别是邻苯基、邻萘基、邻联萘基，它们各自可被卤素取代（通常被单-、二-或三取代）。

20 下面以实例和优选的方式提及：下式 (I-1) 的 5, 5, 5', 5', 5'', 5''-六甲基-三(1, 3, 2-二氧杂磷杂己环-2-甲烷) 氨基-2, 2', 2''-三氧化物



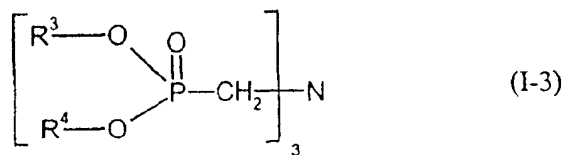
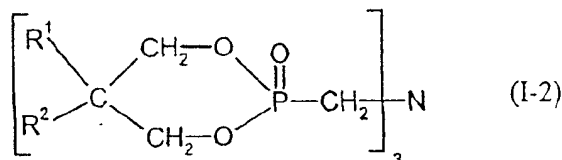
(试验产品 XPM1000, Solutia Inc. 公司, St. Louis, USA)

25 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
 5 己环-2-甲烷亚胺, 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
 10 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
 烷亚胺, 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。

同样优选的是:

15 通式 (I-2) 或 (I-3) 的化合物

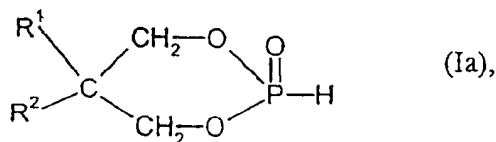


其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为上面定义的含义。

20 通式 (I-2)、(I-1) 的化合物是特别优选的。上述每一化合物也是特别优选的。

通式 (I) 的化合物可通过如下方法制备:

a) 将 PCl_3 在温度 10 至 60°C 下加入到 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 1,3,2-二氧杂磷杂己环-2-氧化物



其中 R^1 和 R^2 为上面定义的；

b) 纯化后，将 1,3,2-二氧杂磷杂己环-2-氧化物在低聚甲醛中与 $\text{B}_y\text{NH}_{3-y}$ 反应，其中 B 和 Y 为上面定义的含义；

c) 进一步纯化后和干燥后，获得通式 (I) 的磷酸酯胺。

该制备方法的详细描述可在 US 5 844 028 中找到。

组分 E

10 组分 E 包含一种或多种磷化合物或至少一种单磷化合物与上述通式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 和 (IId) 的至少一种低聚磷化合物的混合物。

在通式 (IIa) 中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为上面定义的含义， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 优选各自独立地为 C_1 - C_4 烷基、苯基、萘基或苯基- C_1 - C_4 烷基。芳基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 本身还可被卤素和/或烷基，优选氯、溴和/或 C_1 - C_4 烷基取代。特别优选的芳基是甲苯基、苯基、二甲苯基、丙苯基或丁苯基，和相应的其溴化和氯化衍生物。

通式 (IIa) 中的 X 表示具有 6 至 30 个碳原子的单-或多核芳基。它优选衍生自通式 (III) 的二苯酚，如二苯基苯酚、双酚 A，或衍生自间苯二酚或氢醌或其氯化或溴化衍生物。

20 在通式 (IIa) 中 n 独立地为 0 或 1；n 优选为 1。

k 表示 0 至 30，优选平均值 0.3 至 20，特别是 0.5 至 10，更特别是 0.5 至 6。

特别优选将 10 至 90 wt%、优选 12 至 40 wt% 至少一种单磷化合物和 10 至 90 wt%、优选 60 至 88 wt% (按磷化合物的总量计) 的通式 (IIa) 的至少一种低聚磷化合物或低聚磷化合物混合物的混合物用作组分 E。

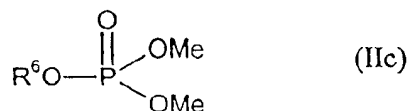
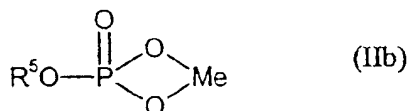
通式 (IIa) 的单磷化合物特别为磷酸三丁酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、磷

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、磷酸卤取代芳基酯、甲基膦酸二甲基酯、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。

- 5 通式(I)的单体和低聚磷化合物的混合物具有平均k值0.3至20, 优选0.5至10, 特别是0.5至6。

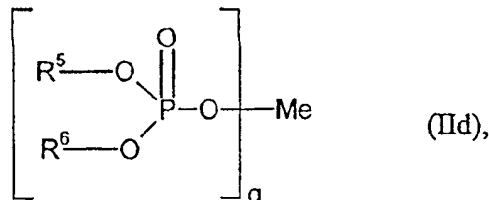
组分E的磷化合物是已知的(例如, 参见Ullmanns EP-A 363 608、EP-A 640 655)或根据已知方法按照类似的方式制备(例如, 参见Encyklopädie der technischen Chemie, 卷18, 301页以下, 1979; 10 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 卷12/1, 43页; Beilstein 卷6, 177页)。

本发明的模塑组合物可含有作为磷化合物的如下通式(IIb)和/或(IIc)的磷酸单酯的金属化合物



15

或如下通式(IIId)的磷酸二酯的金属化合物



其中R⁵和R⁶, Me和q为上面定义的含义。

- 20 R⁵和R⁶各自独立地为优选必要时卤化(优选被氯和/或溴卤化)的C₁-C₁₅烷基, 特别是C₁-C₁₀烷基, 或环戊基、环己基、苯基、萘基或苯

基-C₁-C₄烷基(如苄基),它们各自必要时地被卤素(优选氯和/或溴)和/或被C₁-C₆烷基,特别是C₁-C₄烷基,尤其是甲基、乙基、正丙基或异丙基取代。

R⁵和R⁶各自独立地为甲苯基、苯基、二甲苯基、丙基苯基或丁基
5 苯基,和其相应的溴化和氯化衍生物。

合适的金属Me为元素周期表(根据Mendelejew)1至3主族及VIII、IB和IIB副族的金属,其中2和3主族和II副族的金属是优选的。

特别优选金属Mg、Ca、Ba、Bor、Al和Zn的化合物。

10 用于制备本发明磷酸酯的金属化合物的合适方法是文献中已知的,如自磷酸三酯起始的酯基转移方法,或自磷酰氯起始的酰基卤方法(EP-A 0 801 116; J. Org. Chem. 1978, 卷43, Nr.1, 24-31页)。

在制备本发明磷酸酯中,优选将无机反应组分以极细粉碎形式使用。平均粒径≤1 μm,优选≤200 nm。

15

组分F

氟化聚烯烃F具有高分子量且具有玻璃化转变温度高于-30°C,通常高于100°C,氟含量优选65至76 wt%,特别是70至76 wt%,和平均粒径d₅₀ 0.05至1000 μm,优选0.08至20 μm。通常,氟化聚烯烃F具有密度1.2至2.3 g/cm³。优选的氟化聚烯烃F为聚四氟乙烯、
20 聚偏二氟乙烯、四氟乙烯/六氟丙烯-和乙烯/四氟乙烯-共聚物。氟化聚烯烃是已知的(参见,“Vinyl and Related Polymers”, Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York., 1962, 484-494页; “Fluorpolymers”, Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 卷13, 1970, 623-653页; “Modern Plastics Encyclopedia”, 1970-1971, 卷47, Nr. 10A, 1970年10月, Mc Graw-Hill, Inc., New York, 134和774页; “Modern Plastica Encyclopedia”, 1975-1976, 1975年10月, 卷52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, 27, 28页和472; 和US-PS 3 671 487,
25 3 723 373和3 838 092)。
30

它们可通过已知方法,例如通过在含水介质中用形成自由基的催化剂,如过二硫酸(peroxidisulfat)钠、钾、或铵,在压力7至71

kg/cm²、温度 0 至 200℃、优选 20 至 100℃ 下聚合四氟乙烯制备。(对于进一步的细节,参见 US 2 393 967.) 根据其中使用它们的形式,那些材料的密度可为 1.2 至 2.3 g/cm³, 和平均粒径为 0.5 至 1000 μm。

5 本发明优选的氟化聚烯烃 F 为具有平均粒径为 0.05 至 20 μm、优选 0.08 至 10 μm, 和密度 1.2 至 1.9 g/cm³ 的四氟乙烯聚合物, 并优选以四氟乙烯聚合物 F 的乳液与接枝聚合物 B 的乳液的凝固混合物形式使用。

本发明优选的其它制剂为如下氟化聚烯烃 F:

10 F.1) 与组分 A 至 C 中至少一种的凝固混合物, 其中将氟化聚烯烃 F 或聚烯烃混合物以乳液形式与组分 A 至 C 中至少一种的乳液混合, 然后凝固;

15 F.2) 与组分 A 至 C 中至少一种的预混料形式, 其中将氟化聚烯烃 F 以粉末形式与组分 A 至 C 中至少一种的粉末或颗粒混合, 并一般在温度 208℃ 至 330℃ 下, 在常规装置如内捏合机 (Innenknetter)、挤出机或双螺杆挤出机中以熔体形式配混。

氟化聚烯烃 F 的优选制剂为与接枝聚合物 B 或乙烯基(共)聚合物 C 的凝固混合物。

可以粉末形式使用的合适氟化聚烯烃 F 为具有平均粒径 100 至 1000 μm 和密度 2.0 至 2.3 g/cm³ 的四氟乙烯聚合物。

20 为制备 B 和 F 的凝固混合物, 将接枝聚合物 B 的水乳液(胶乳)首先与四氟乙烯聚合物 F 的细分散乳液混合; 合适的四氟乙烯聚合物乳液通常具有固含量 30 至 70 wt%, 尤其是 50 至 60 wt%, 优选 30 至 35 wt%。

25 在描述组分 B 中给出的量可包括用于接枝聚合物和氟化聚烯烃的凝固混合物的接枝聚合物的量。

在乳液混合物中, 接枝聚合物 B 与四氟乙烯聚合物 F 的平衡比为 95:5 至 60:40。随后将该乳液混合物以已知方式, 例如通过喷雾干燥凝固, 通过加入无机或有机盐、酸、碱, 或有机水混溶性溶剂如醇、酮, 优选在温度 20 至 150℃、特别是 50 至 100℃ 下冷冻干燥或凝固。
30 若必要, 干燥可在温度 50 至 200℃、优选 70 至 100℃ 下进行。

合适的四氟乙烯聚合物乳液为市购产品, 并例如由 DuPont 以 Teflon® 30 N 出售。

本发明的模塑组合物可含有至少一种常规添加剂，如润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂以及着色剂和颜料。

本发明的模塑组合物可含有至多 35 wt% (按模塑组合物总量计) 的必要时具有协同作用的另一些阻燃剂。作为例子提及的另一些阻燃剂是：有机卤化合物，如十溴二苯醚、四溴双酚，无机卤化物，如溴化铵，氮化合物，如三聚氰胺、三聚氰胺-甲醛树脂，无机氢氧化物，如氢氧化镁和氢氧化铝，无机化合物，如锑氧化物、羟络锑酸盐(Hydroxoantimonat)、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、氧化硅和氧化锡以及硅氧烷化合物。

10 本发明含组分 A 至 F 和必要时的其它已知添加剂，如稳定剂、着色剂、颜料、润滑剂和脱模剂、成核剂和抗静电剂的共混物，通过将上述各组分按已知方式混合，并在温度 200°C 至 300°C 下在常规装置如内捏合机、挤出机和双螺杆挤出机中将该混合物熔体配混和熔体挤出而制备，其中组分 F 优选以上述凝固混合物形式使用。

15 将各组分按已知方式在约 20°C (室温) 或较高温度下顺序或同时混合。

因此，本发明还提供一种生产模塑组合物的方法。

由于其优良的耐阻燃和合模线强度及良好的机械性能，本发明的共混物适合用于生产任何种类的模塑件，特别是具有高要求如耐破裂性的那些。

20 本发明的共混物可用于生产任何种类的模塑件。这些模塑件特别可通过注塑生产。可生产的模塑件的例子是：任何种类的壳体部件，如家用电器，例如压汁机、咖啡机、混合器，和办公设备，如监视器、打印机、复印机，或用于结构部分的覆盖板和汽车中的部件。它们还可用于电气工程领域，因为它们具有非常良好的电性能。

本发明的模塑组合物还可用于生产如下模塑件或模塑制品：

30 用于装饰履带式车辆内部的部件、盖子插座、用于包括小型变压器的电器的壳体、用于分布和传输信息的装置的壳体、医用壳体和覆盖物、按摩装置和其壳体、小孩玩具车、扁平预制墙嵌板、用于安全装置的壳体、阻流板、隔热运输容器、贮存装置或用于小动物的饲养装置(caring)、用于卫生和浴室装置的模塑制品、用于覆盖通风孔的栅板、用于花园和工具棚的模塑制品、用于园艺工具的壳体。

另一种加工方式是通过将预先制备的片材或薄膜深拉伸生产模塑体。

因此，本发明还涉及本发明的模塑组合物用于生产任何种类的模塑体，优选上述那些模塑体的用途，以及由本发明模塑组合物生产的模塑体。

实施例

组分 A

10 基于双酚 A 的线性聚碳酸酯具有相对溶液粘度 1.252，在 25°C 下在作为溶剂的 CH_2Cl_2 中和在浓度 0.5 g/100 ml 下测量。

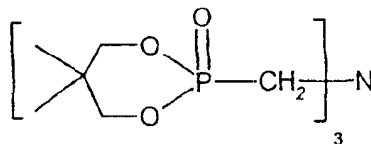
组分 B

15 45 重量份苯乙烯和丙烯腈按比例 72:28 的共聚物在 55 重量份颗粒交联的聚丁二烯橡胶（平均粒径 $d_{50} = 0.40 \mu\text{m}$ ）上的接枝聚合物，通过乳液聚合制备。

组分 C

20 苯乙烯/丙烯腈共聚物具有苯乙烯/丙烯腈重量比 72:28 和特性粘度（Grenzviskosität）0.55 dl/g（在二甲基甲酰胺中在 20°C 下测量）。

组分 D



25

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

组分 E

E.1 磷酸三苯基酯，购自 Bayer AG, Leverkusen, Deutschland

的 Disflamoll TP®。

E.2 间-亚苯基-双(二苯基磷酸酯), 购自 AKZO, Nobel Chemicals GmbH, 52349 Düren, Germany 的 Fyroflex®。

5 组分 F

SAN/Teflon 按重量比 1:1 的物料, Blendex 446, General Electric, N.Y., USA.

生产和测试本发明的模塑组合物

10 将这些组分用 3 升内捏合机混合。将这些模塑件用 Arburg 270 E 注塑机在 260°C 下生产。

根据 Vicat B 在加热下的尺寸稳定性按照 DIN 53 460 (ISO 306) 用 80 x 10 x 4 mm 的测量棒测定。

为测定合模线强度, 根据 DIN 53 453 的冲击强度对在两侧注射的
15 170 x 10 x 4 mm 测量试样(加工温度 260°C)的合模线进行测试。

应力破裂行为(ESC 行为)对 80 x 10 x 4 mm 的测量棒(加工温度 260°C)进行测试。使用的测试介质为 60 vol. % 甲苯和 40 vol. % 异丙醇的混合物。将试样借助环形弧模板预拉伸(预拉伸百分比)并
20 贮存于室温下的测试介质中。应力破裂性能在测试介质中通过破裂形成或依赖于预拉伸的破裂评估。

拉伸模量按照 DIN 53 457/ISO 527 测定。

粗底纹(Rohton)通过+/0/-定性评估(目测评估)。

粘度按照 DIN 58 811 测量。

表：模塑组合物和其性能

实施例	1 (对比)	2
组分		
A	67.60	67.60
B	10.50	10.50
C	8.80	8.80
D	11.90	5.95
E. 1 和 E. 2 重量比 1:3	—	5.95
F	0.8	0.8
脱模剂	0.4	0.4
性能:		
UL 94 V 3.2 mm	V0	V0
总后燃烧时间 [s]	5	1
弹性模量 [N/mm ²]	2474	2554
熔体粘度 260℃/1000 s ⁻¹	141.3	112.2
粗底纹	0	+
a _n (合模线) [$\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$]	6.4	6.7