

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 69/00

C08J 5/00 C08K 5/521

C08L 25/00 C08L 55/02

C08L 71/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02803986.6

[43] 公开日 2004 年 4 月 7 日

[11] 公开号 CN 1487976A

[22] 申请日 2002. 11. 21 [21] 申请号 02803986. 6

[30] 优先权

[32] 2001. 11. 22 [33] JP [31] 357337/2001

[86] 国际申请 PCT/JP02/12177 2002. 11. 21

[87] 国际公布 WO03/044090 日 2003. 5. 30

[85] 进入国家阶段日期 2003. 7. 22

[71] 申请人 帝人化成株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 高木诚 相原哲也

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 曹雯 庞立志

权利要求书 6 页 说明书 56 页 附图 1 页

[54] 发明名称 阻燃性树脂组合物

[57] 摘要

本发明为由(A)(1)芳香族聚碳酸酯树脂 50~100 重量%和苯乙烯系树脂 0~50 重量%所构成的树脂成分或(2)聚苯醚树脂 20~80 重量%和聚苯乙烯 80~20 重量%所构成的树脂成分与(B)特定的磷酸酯所构成的阻燃剂所构成且成分 A 为 65~99 重量%而成分 B 为 1~35 重量%所组成的阻燃性树脂组合物。本发明的树脂组合物的阻燃性特别是薄壁阻燃性优异、耐冲击性良好,更适合于需要刚性、表面性的薄壁大型成形物。

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

1. 一种阻燃性树脂组合物，其特征在于它是由

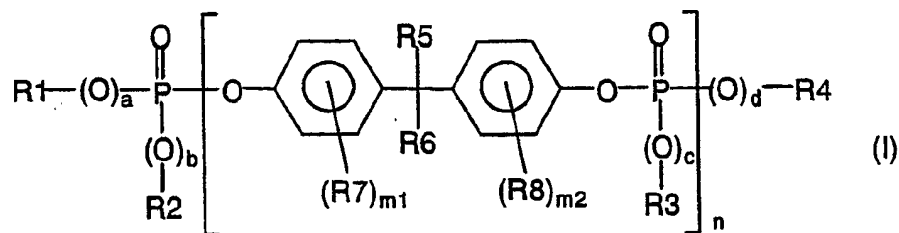
(A) (1) 芳香族聚碳酸酯树脂 50~100 重量%和苯乙烯系树脂 0~50 重量%所构成的树脂成分(成分 A-1)或(2)聚苯醚树脂 20~80 重量%和聚苯乙烯 80~20 重量%所构成的树脂成分(成分 A-2)，这里成分 A-1 或成分 A-2 称之为“成分 A”

与

(B) 由以下述式(I)表示的磷酸酯所构成的阻燃剂(成分 B)，此磷酸酯是，在其 100 重量%中，缩合度 $n=0$ 的成分在 3 重量%以下、 $n=1$ 的成分在 86.5~98.5 重量%、 $n=2$ 的成分在 1~9 重量%和 $n \geq 3$ 的成分在 1.5 重量%以下且除了 $n=0$ 的成分之外算出的重量平均缩合度 N 为 1.01~1.10 范围

所构成，且当成分 A 和成分 B 的合计为 100 重量%时，成分 A 为 65~99 重量%而成分 B 为 1~35 重量%，

15



式中，R1、R2、R3 和 R4 各自单独为碳原子数 6~12 的芳基，R5 和 R6 各自为甲基或氢原子，R7 和 R8 为甲基， m_1 和 m_2 为 0 或 1~2 的整数， a 、 b 、 c 和 d 各自为 0 或 1， n 为 0 或 1~5 的整数。

20 2. 权利要求项 1 中所述的阻燃性树脂组合物，其特征在于所述磷酸酯(成分 B) 100 重量%中，缩合度 $n=0$ 的成分在 2.5 重量%以下、 $n=1$ 的成分在 89.5~98.5 重量%、 $n=2$ 的成分在 1~7 重量%和 $n \geq 3$ 的成分在 1 重量%以下且除了 $n=0$ 的成分之外算出的重量平均缩合度 N 为 1.01~1.09 范围。

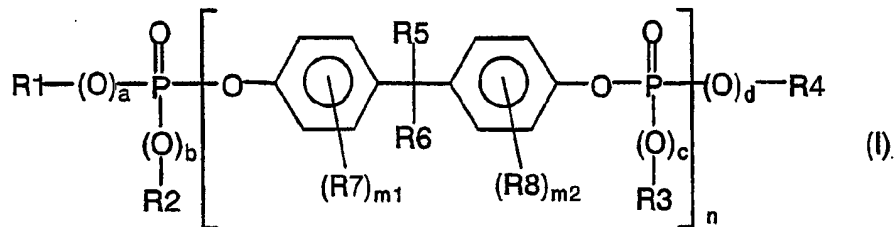
25 3. 一种阻燃性树脂组合物，其特征在于它是由

(A) 芳香族聚碳酸酯树脂 50~100 重量%和苯乙烯系树脂 0~50

重量%所构成的树脂成分(成分 A-1)与

(B)由以下述式(I)表示的磷酸酯所构成的阻燃剂(成分 B),此磷酸酯是,在其100重量%中,缩合度 $n=0$ 的成分在3重量%以下、 $n=1$ 的成分在86.5~98.5重量%、 $n=2$ 的成分在1~9重量%和 $n \geq 3$ 的成分在1.5重量%以下且除了 $n=0$ 的成分之外算出的重量平均缩合度 N 为1.01~1.10范围

所构成,且当成分 A-1 和成分 B 的合计为100重量%时,成分 A-1 为65~99重量%而成分 B 为1~35重量%,



10

式中, R1、R2、R3和R4各自单独为碳原子数6~12的芳基, R5和R6各自为甲基或氢原子, R7和R8为甲基, m_1 和 m_2 为0或1~2的整数, a、b、c和d各自为0或1, n为0或1~5的整数。

4. 权利要求项3中所述的阻燃性树脂组合物,其特征在于所述磷酸酯(成分 B)100重量%中,缩合度 $n=0$ 的成分在2.5重量%以下、 $n=1$ 的成分在89.5~98.5重量%、 $n=2$ 的成分在1~7重量%和 $n \geq 3$ 的成分在1重量%以下且除了 $n=0$ 的成分之外算出的重量平均缩合度 N 为1.01~1.09范围。

5. 权利要求项3中所述的阻燃性树脂组合物,其特征在于所述树脂成分(成分 A-1)是由芳香族聚碳酸酯树脂70~95重量%和苯乙烯系树脂5~30重量%所构成。

6. 权利要求项3中所述的阻燃性树脂组合物,其特征在于所述苯乙烯系树脂是从聚苯乙烯树脂(PS树脂)、MS树脂、ABS树脂、AS树脂、AES树脂、ASA树脂、MBS树脂、MABS树脂、MAS树脂、SMA树脂、SBS树脂和SIS树脂中选出的至少1种。

7. 权利要求项3中所述的阻燃性树脂组合物,其特征在于当树脂成分(成分 A-1)和成分 B 的合计为100重量%时,树脂成分(成分 A-1)

为 75~98 重量% 而成分 B 为 2~25 重量%。

8. 一种阻燃性树脂组合物, 其特征在于它是由

(A) 作为树脂成分的成分 A-1

(B) 作为阻燃剂成分 B

5 (C) 作为颜料的二氧化钛(成分 C) 和

(F) 作为防滴液剂的含氟化合物(成分 F)

构成, 且 (i) 成分 A-1 和 B 合计为 100 重量% 时, 成分 A-1 为 65~99 重量%, 成分 B 为 1~35 重量%; (ii) 成分 A-1 和成分 B 合计为 100 重量份时, 成分 C 为 0.05~10 重量份、成分 F 为 0~5 重量份。

10 9. 一种阻燃性树脂组合物, 其特征在于它是由

(A) 作为树脂成分的成分 A-1

(B) 作为阻燃剂成分 B

(D) 作为增强剂的无机填充料(成分 D) 和

(F) 作为防滴液剂的含氟化合物(成分 F)

15 构成, 且 (i) 成分 A-1 和成分 B 合计为 100 重量% 时, 成分 A-1 为 65~99 重量%, 成分 B 为 1~35 重量%; (ii) 成分 A-1 和成分 B 合计为 100 重量份时, 成分 D 为 1~100 重量份、成分 F 为 0~5 重量份。

10. 一种阻燃性树脂组合物, 其特征在于它是由

(A) 作为树脂成分的成分 A-1

20 (B) 作为阻燃剂成分 B

(C) 作为颜料的二氧化钛(成分 C)

(D) 作为增强剂的无机填充料(成分 D)

(E) 其它添加剂(成分 E) 和

(F) 作为防滴液剂的含氟化合物(成分 F)

25 构成, 且 (i) 成分 A-1 和成分 B 合计为 100 重量% 时, 成分 A-1 为 65~99 重量%, 成分 B 为 1~35 重量%; (ii) 成分 A-1 和 B 合计为 100 重量份时, 成分 C 为 0.08~10 重量份、成分 D 为 1~100 重量份、成分 E 为 0~10 重量份和成分 F 为 0~5 重量份。

30 11. 权利要求项 8、9 或 10 中的任一项中所述的阻燃性树脂组合物, 其特征在于所述磷酸酯(成分 B) 100 重量% 中, 缩合度 $n=0$ 的成分在 2.5 重量% 以下、 $n=1$ 的成分在 89.5~98.5 重量%、 $n=2$ 的成分在 1~7 重量% 和 $n \geq 3$ 的成分在 1 重量% 以下且除了 $n=0$ 的成分之外算出

的重量平均缩合度 N 为 1.01 ~ 1.09 范围。

12. 权利要求项 8、9 或 10 中的任一项中所述的阻燃性树脂组合物，其特征在于所述树脂成分(成分 A-1)是由芳香族聚碳酸酯树脂 70 ~ 95 重量%和苯乙烯系树脂 5 ~ 30 重量%所构成。

5 13. 权利要求项 8、9 或 10 中的任一项中所述的阻燃性树脂组合物，其特征在于所述苯乙烯系树脂是从聚苯乙烯树脂(PS 树脂)、MS 树脂、ABS 树脂、AS 树脂、AES 树脂、ASA 树脂、MBS 树脂、MABS 树脂、MAS 树脂、SMA 树脂、SBS 树脂和 SIS 树脂中选出的至少 1 种。

10 14. 权利要求项 8、9 或 10 中的任一项中所述的阻燃性树脂组合物，其特征在于所述树脂成分(成分 A-1)和成分 B 合计 100 重量%时树脂成分(成分 A-1)为 75 ~ 98 重量%和成分 B 为 2 ~ 25 重量%。

15 15. 权利要求项 8 或 10 中所述的阻燃性树脂组合物，其特征在于所述二氧化钛(成分 C)中 TiO_2 含有比例为 89 ~ 98 重量%且作为表面处理剂的 Al_2O_3 的含有比例是 0.5 ~ 4.5 重量%。

16. 权利要求项 8 或 10 中所述的阻燃性树脂组合物，其特征在于在树脂成分(成分 A-1)和成分 B 合计为 100 重量份时所述二氧化钛(成分 C)为 0.1 ~ 5 重量份。

17. 权利要求项 8、9 或 10 中所述的阻燃性树脂组合物，其特征在于在树脂成分(成分 A-1)和成分 B 合计为 100 重量份时所述含氟化合物(成分 F)为 0.01 ~ 1 重量份。

18. 权利要求项 9 或 10 中所述的阻燃性树脂组合物，其特征在于所述无机填充剂(成分 D)是从滑石、云母、硅灰石、玻璃纤维、玻璃熔融纤维和玻璃屑中选出的至少 1 种。

19. 权利要求项 9 或 10 中所述的阻燃性树脂组合物，其特征在于在树脂成分(成分 A-1)和成分 B 合计为 100 重量份时所述无机填充剂(成分 D)为 1 ~ 50 重量份。

20. 一种阻燃性树脂组合物，其特征在于它是由

(A) 聚苯醚树脂 20 ~ 80 重量%和聚苯乙烯 80 ~ 20 重量%所构成的树脂成分(成分 A-2)

30 与

(B) 由以下式(I)表示的磷酸酯所构成的阻燃剂(成分 B)，此磷酸酯是，在其 100 重量%中，缩合度 $n=0$ 的成分在 3 重量%以下、 $n=1$

(B) 作为阻燃剂的成分 B 和
(D) 作为增强剂的无机填充料(成分 D)
构成,且(i)成分 A-2 和成分 B 的合计为 100 重量%时,成分 A-2 为 65~
99 重量%,成分 B 为 1~35 重量%;(ii)成分 A-2 和成分 B 的合计
5 为 100 重量份时,成分 D 为 1~100 重量份。

25. 一种阻燃性树脂组合物,其特征在于它是由

(A) 作为树脂成分的成分 A-2
(B) 作为阻燃剂的成分 B
(C) 作为颜料的二氧化钛(成分 C)
10 (D) 作为增强剂的无机填充料(成分 D)
构成,且(i)成分 A-2 和成分 B 的合计为 100 重量%时,成分 A-2 为 65~
99 重量%,成分 B 为 1~35 重量%;(ii)成分 A-2 和 B 的合计为 100
重量份时,成分 C 为 0.08~10 重量份、成分 D 为 1~100 重量份。

26. 权利要求项 24 或 25 中所述的阻燃性树脂组合物,其特征在
15 于所述无机填充剂(成分 D)是从滑石、云母、硅灰石、玻璃纤维、玻璃
熔融纤维和玻璃屑中选出的至少 1 种。

27. 由权利要求项 1 中所述的阻燃性树脂组合物所形成的成形
物。

28. 由权利要求项 3、8、9 或 10 中任一所述的阻燃性树脂组合物
20 所形成的成形物。

29. 由权利要求项 20、23、24 或 25 中任一所述的阻燃性树脂组
合物所形成的成形物。

阻燃性树脂组合物

发明的详细说明

5 发明所属技术领域

本发明涉及阻燃性树脂组合物，详细说，涉及以芳香族聚碳酸酯树脂或聚苯醚树脂为主要树脂成分且含有特定聚合度的磷酸酯为阻燃剂的阻燃性树脂组合物。更详细说，也涉及薄壁阻燃性优异、耐冲击性好以及适合于在其上薄壁成形的阻燃性树脂组合物以及含有作为颜料的二氧化钛的大幅度改善了耐水解性的阻燃性树脂组合物。

现有技术

由于热塑性树脂除了具有优异的加工性之外，还具有耐冲击性等优异特性，已经在电学和电子仪器、OA 仪器、汽车部件等方面得到广泛的应用。不过，由于热塑性树脂本身是易燃性的，对于要求阻燃性的用途来说，过去已经提出了配合卤素化合物、金属化合物或磷化合物等各种各样阻燃剂以提高燃烧性的阻燃性树脂组合物。然而，加入卤素化合物后产生了成形时卤素化合物热分解放出卤化氢、腐蚀模具或树脂本身热分解等问题。还有，在含有卤素化合物阻燃剂的树脂组合物中，有时也看到燃烧时有腐蚀性气体的问题。金属化合物阻燃剂由于其阻燃效果明显低，为了得到充分阻燃效果，配合的量必须多。结果是，存在有容易损伤树脂本来的特性的问题。为了解决这样的问题，近年来，已经使用有机磷酸酯来作为阻燃剂。

例如，在特开平 2-32154 号公报中，已经揭示了在聚碳酸酯树脂与苯乙烯系树脂中配合磷酸三苯酯等单磷酸酯化合物的、不含有卤素化合物阻燃剂的树脂组合物。然而，这种阻燃剂在成形加工时容易挥发，潜在有污染模具或在成形物表面出现阻燃剂渗出等问题。特别是在薄壁成形物中，高加工温度所引起的问题容易变得显著。为了解决这样的问题，已经提出了含有齐聚物型磷酸酯化合物的树脂组合物。

30 例如，在特公平 2-18336 号公报中提出了在热塑性树脂中配合以间苯二酚双（磷酸二苯酯）化合物为主要成分构成的齐聚物型磷酸酯化合物的阻燃性树脂组合物。然而，所述磷酸酯齐聚物在高温高湿下易水

解，结果是存在有树脂组合物的阻燃性、机械强度下降的问题。

还有，近年来，要求阻燃性的电学和电子仪器、OA 仪器等正向成形物的薄壁化发展，因此，已经针对树脂组合物的薄壁阻燃性(即较高的阻燃性)要求提出了各种方案。例如，由下面的说明那样，已经提出了以作为磷酸酯齐聚物的双酚 A 双(磷酸二苯酯)为主要成分的混合物(以下有时简称“双酚 A 型磷酸酯齐聚物”)来作为阻燃剂使用的提案。

在特开平 8-73654 号公报中揭示了由满足特定粘度条件的双酚 A 型磷酸酯齐聚物与热塑性树脂构成的树脂组合物具有良好的刚性且成形时发烟少。还进一步揭示了满足所述粘度条件的磷酸酯齐聚物的优选聚合度分布。

在特开平 9-249768 号公报中已经揭示了二芳基磷酸含量在 1 重量%以下、金属成分总含量在 30ppm 以下且在特定条件下 TGA 重量减少在 15 重量%以下的双酚 A 型磷酸酯齐聚物。在此公报中还进一步具体描述了此磷酸酯齐聚物的聚合度分布。而且，还揭示了含有此磷酸酯齐聚物的树脂组合物其挥发气体少和金属腐蚀少。

不过，上述公开的双酚 A 型磷酸酯齐聚物的薄壁阻燃性、耐冲击性和薄壁成形性都还有改善的余地。

另一方面，在特开平 9-326325 号公报中已经揭示了由二苯基磷酰氯与双酚 A 在氯化铝催化下反应得到的挥发气体(热失重)少的双酚 A 型磷酸酯齐聚物。此磷酸酯齐聚物，尽管理想的是只得到双酚 A 双(磷酸二苯酯)齐聚物，但是从实际上所得到的磷酸酯齐聚物的热失重数值表明，它还是不充分的。进一步说，由此合成方法制造的磷酸酯，如按特开平 5-1079 号公报中揭示的作为原料的二苯基磷酰氯有很多的副产物生成，这是已经知道的，因此难言适合在工业中应用。

进而，在特开 2000-319494 号公报中记述了单磷化合物 0.8 重量%和平均缩合度 N 为 1.12 的双酚 A 型磷酸酯齐聚物。在此公报中揭示，加入了磷酸三苯酯的磷酸酯齐聚物的剪切灵敏度提高，适合于薄壁成形使用。

不过，即使是此公报所揭示的双酚 A 型磷酸酯齐聚物，其在阻燃性、耐冲击性和薄壁成形性方面仍由改进的余地。与成形物的薄壁化相适应，需要增强成形物的刚性和强度时，许多情况下是在成形物的

里面设置所谓棱的凸形梁。在此场合，其上述改进尤有余地。随着成形物厚度的薄壁化，棱的厚度也需降低，妨害流动性的情况也就增加了。在大型办公仪器的场合，这样的棱其高度尤其高。基于棱对主流动面成直角方向以及棱的前端的模具内部在很多情况下成为闭合空间等原因，难以充分填充到棱的前端。也就是说，在注塑成形时，熔融树脂流不到棱的前端，容易发生填充不良、气烧、转写不良等，因此往往要求要降低这些不良。作为适合于薄壁成形物的树脂组合物，很多场合要求要满足这些特性。即，强烈要求要有适合于上述的阻燃性特别是薄壁阻燃性优异、耐冲击性良好进而有棱等薄壁部分的成形物的特点

5
10

的阻燃性树脂组合物。

另一方面，在使用有机磷酸酯为阻燃剂时，改善其耐水解性是一个重要的技术课题。对于此耐水解性的改善已经提出了下面说明的各种方案。

例如，特开平 6-80885 号公报中记述了由热塑性树脂和 MIL-H19475 条件下水解程度在一定值以下的有机磷化合物所构成的树脂组合物，此组合物的耐水解性良好。进而，在此公报中记述了与有机磷化合物的水解性相应，含其的树脂成形物的水解性变差。特别是，示出了间苯二酚磷酸酯的水解性极差。也就是说，揭示了基于有机磷化合物的结构的耐水解性。进而，从有没有含有在此公报的实施例示出的含酚性羟基成分的数据就可以预示出有没有此成分对树脂成分的耐水性的影响。

15
20

在特开平 7-53876 号公报中记述了由双酚 A 聚甲基苯基磷酸酯与芳香族聚碳酸酯树脂构成的树脂组合物要比由间苯二酚聚苯基磷酸酯与芳香族聚碳酸酯树脂构成的树脂组合物有良好的耐水解性。即，这预示了有机磷化合物的结构与耐水解性的改善的关系。

25

在特开平 8-67685 号公报中记述了特定的粗磷酸酯类的处理方法，但没有公开具体的树脂组合物，由此方法得到的磷酸酯不仅酸值低，而且成为磷酸酯水解的原因之残存碱金属类和酯化不完全的化合物等极少。即，在此公报中已经揭示了有机磷酸酯中残存的碱金属类等是使磷酸酯水解的原因。

30

在特开平 10-168227 号公报中记述了酸值不到 1、在特定湿热条件下重量增加率在 20% 以下且在 300℃ 加热其失重在 5% 以下的磷酸

酯以及含有它的树脂组合物。公报还进一步具体记述了由酸值 0.1 的磷酸酯与芳香族聚碳酸酯树脂和 ABS 树脂所构成的树脂组合物，其耐热水性良好。即，在此公报中，预示酸值等因素也影响其耐热水性。

5 进而，对于酸值的影响，在特开平 11-310695 号公报中记述了由芳香族聚碳酸酯树脂与酸值不到约 1.0mgKOH 的有机磷酸酯所构成的阻燃性树脂组合物，此公报提出所述树脂组合物是良好耐水解性的。不过，在此公报中所讲的良好水解性是指具体为间苯二酚聚苯基磷酸酯中的良好程度，而且此公报中没有具体公开在使用酸值在上述规定范围之外的有机磷酸酯的行为，因此还难言所述公报已经搞清楚酸值
10 对耐水解性的影响。

另一方面，特开平 11-130954 号公报中记述了由聚碳酸酯树脂、特定的碱金属含量的 ABS 树脂和酸值 1 以下的磷酸酯系化合物所构成的树脂组合物具有优异的耐水解性。在此公报中，记述了酸值对树脂组合物耐水解性的效果，即酸值越低树脂组合物的耐水解性越好。

15 在特开平 11-315200 号公报中，记述了由芳香族聚碳酸酯树脂、乙烯基芳香族接枝共聚物、有机磷酸酯化合物和碱性金属氧化物所构成的水解性改善的阻燃性树脂组合物。不过，在此公报中，没有任何关于碱性金属氧化物之外对水解的改善效果的说明。

在特开平 8-12811 号公报中记述了由热塑性树脂、特定的磷酸酯化合物和含酚性羟基的特定磷酸酯化合物所构成的阻燃性树脂组合物。所述树脂组合物的涂装粘附性良好而且即使在热水浸渍试验后的外观变化也有良好的特性，但是其耐水解性还不够充分。

在特开 2001-151787 号公报中揭示了可大幅度减少二苯基对异丙基苯基磷酸酯比例的特定磷酸酯化合物的制造方法。在此公报中，也
25 记述了由此制造方法得到的生成物中减少了称之为半体（ハーフ体）的具有酚性羟基的特定的单磷酸酯化合物的比例。

另一方面，二氧化钛颜料已经被广泛使用作为树脂组合物的着色剂。其种类随各种目的和用途而由极宽的范围。在特公昭 59-37304 号公报中揭示了其粒子表面被覆了不足 0.5%的 Al_2O_3 和不足 1.5%的多元醇类化合物的二氧化钛颜料，还揭示了所述二氧化钛颜料的分散性、
30 隐蔽性良好。在特开平 11-60743 号公报中揭示了由工程塑料与 Al_2O_3 表面处理量为 0.1~2 重量%的二氧化钛颜料所构成的树脂组合物，还

记述它有抑制银斑纹（シルバーストリークス）等发生的效果。在特开平
9-176471号公报和特开2000-169686号公报中揭示了由芳香族聚碳酸
酯树脂、磷酸酯和二氧化钛所构成的树脂组合物。还有，特表2002-
528588号公报记述了聚碳酸酯树脂、ABS树脂、有1个被膜的二氧化
5 钛以及有机磷酸酯系阻燃剂所构成的树脂组合物，已记述此组合物提
高了耐斑纹性。进而，在W001/72900号中也记述了有聚碳酸酯树脂、
ABS树脂、二氧化钛和有机磷酸酯系阻燃剂所构成的树脂组合物。不
过，不知道特定的有机磷酸酯类阻燃剂的效果。而且，在前面所述的
任何一个公报中都没有提到有关耐水解性的进一步提高，而且也没有
10 提到二氧化钛与耐水解性的关系。

发明解决的课题

本发明的第1个目的在于提供由芳香族聚碳酸酯树脂或聚苯醚树
脂作为主要树脂成分、阻燃性特别是薄壁成形物阻燃性优异且耐冲击
15 性良好的阻燃性树脂组合物。

本发明的第2个目的在于提供由芳香族聚碳酸酯树脂或聚苯醚树
脂作为主要树脂成分的、没有污染模具问题且耐水解性优异的阻燃性
树脂组合物。

本发明的第3个目的在于提供由芳香族聚碳酸酯树脂或聚苯醚树
20 脂作为主要树脂成分且以二氧化钛颜料为着色剂的树脂组合物中，阻
燃性和耐水解性均优异的阻燃性树脂组合物。

解决课题的手段

由本发明发现，通过配合了具有特定结构且有一定聚合度的磷酸
25 酯作为阻燃剂而达到了上述本发明的目的。

本发明提供了由

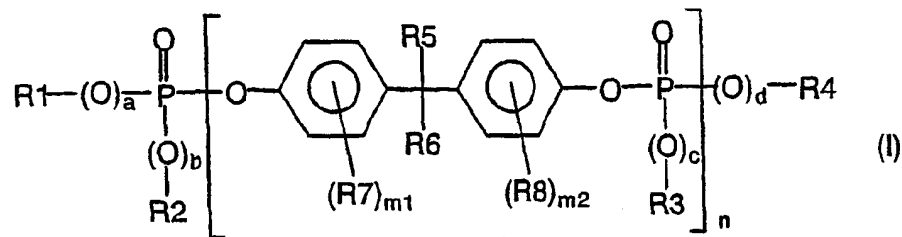
(A) (1) 芳香族聚碳酸酯树脂50~100重量%和苯乙烯系树脂0~50
重量%所构成的树脂成分(成分A-1)或(2)聚苯醚树脂20~80重量%和
聚苯乙烯80~20重量%所构成的树脂成分(成分A-2)。这里把成分A-
30 1或成分A-2称之为“成分A”

与

(B) 由以下述式(I)表示的磷酸酯所构成的阻燃剂(成分B)，此磷

酸酯是在其 100 重量%中, 缩合度 $n=0$ 的成分在 3 重量%以下、 $n=1$ 的成分在 86.5~98.5 重量%、 $n=2$ 的成分在 1~9 重量%和 $n \geq 3$ 的成分在 1.5 重量%以下且除了 $n=0$ 的成分之外算出的重量平均缩合度 N 为 1.01~1.10 范围

- 5 所构成, 且当成分 A 和成分 B 的合计为 100 重量%时, 成分 A 为 65~99 重量%而成分 B 为 1~35 重量%所组成的阻燃性树脂组合物。



- (这里, R1 、 R2 、 R3 和 R4 各自单独为碳原子数 6~12 的芳基, R5 和 R6 各自为甲基或氢原子, R7 和 R8 为甲基, $m1$ 和 $m2$ 为 0 或 1~2 的整数, a 、 b 、 c 和 d 各自为 0 或 1, n 为 0 或 1~5 的整数。)

根据本发明的阻燃性树脂组合物的主要树脂成分是芳香族聚碳酸酯树脂或聚苯醚树脂, 被分成下述阻燃性树脂组合物 (I) 或 (II) 类。

(1) 阻燃性树脂组合物 (I):

- 15 由 (A) 芳香族聚碳酸酯树脂 50~100 重量%和苯乙烯系树脂 0~50 重量%所构成的树脂成分 (成分 A-1) 与

- (B) 由以上述式 (I) 表示的磷酸酯所构成的阻燃剂 (成分 B), 在此磷酸酯 100 重量%中, 缩合度 $n=0$ 的成分在 3 重量%以下、 $n=1$ 的成分在 86.5~98.5 重量%、 $n=2$ 的成分在 1~9 重量%和 $n \geq 3$ 的成分在 1.5 重量%以下且除了 $n=0$ 的成分之外算出的重量平均缩合度 N 为 1.01~1.10 范围

所构成, 且当成分 A-1 和成分 B 的合计为 100 重量%时, 成分 A-1 为 65~99 重量%而成分 B 为 1~35 重量%所组成的阻燃性树脂组合物 (I)。

- 25 (2) 阻燃性树脂组合物 (II):

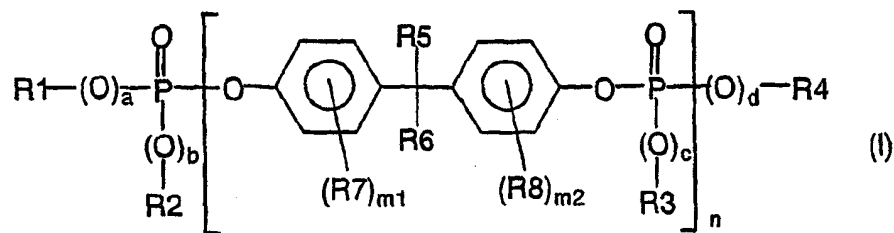
由 (A) 聚苯醚树脂 20~80 重量%和聚苯乙烯 80~20 重量%所构成的树脂成分 (成分 A-2) 与

(B)由以上述式(I)表示的磷酸酯所构成的阻燃剂(成分B),在此磷酸酯100重量%中,缩合度 $n=0$ 的成分在3重量%以下、 $n=1$ 的成分在86.5~98.5重量%、 $n=2$ 的成分在1~9重量%和 $n\geq 3$ 的成分在1.5重量%以下且除了 $n=0$ 的成分之外算出的重量平均缩合度 N 为

5 1.01~1.10范围
所构成,且当成分A-2和成分B的合计为100重量%时,成分A-2为65~99重量%而成分B为1~35重量%所组成的阻燃性树脂组合物。

下面来进一步详细说明本发明的阻燃性树脂组合物(I)和(II)。先来说明这些树脂组合物(I)和(II)中共同作为阻燃剂成分(成分B)使用的磷酸酯。

本发明中,作为阻燃剂成分(成分B)的磷酸酯是以下述式(I)表示的。



15

(这里, R1、R2、R3和R4各自单独为碳原子数6~12的芳基, R5和R6各自为甲基或氢原子, R7和R8为甲基, m_1 和 m_2 为0或1~2的整数, a、b、c和d各自为0或1, n为0或1~5的整数。)

在上述式(I)中,所述R1~R4的芳基是指在芳香族化合物的苯环上除去1个氢原子后的残基。以在芳香烃的苯环上除去1个氢原子后的残基为优选。作为芳基的例子可以列举有苯基、甲苯基、二甲苯基、联苯基和萘基等。

上述式(I)中的 m_1 和 m_2 都是0、a、b、c和d都是1、R1、R2、R3和R4都是苯基、R5和R6都是甲基者为优选。由于所述双酚A双(磷酸二苯酯)为主要成分的磷酸酯的磷含量高,含有它的树脂组合物的阻燃性良好,成形时的流动性也良好。进而,由于所述磷酸酯的耐水解性也良好,因此,含有它的树脂组合物的长期品质保持性也优异。

25

本发明的成分 B 是由上述式 (I) 表示的磷酸酯, 并其 100 重量 % 中缩合度 $n=0$ 的成分在 3 重量 % 以下、 $n=1$ 的成分在 86.5 ~ 98.5 重量 %、 $n=2$ 的成分在 1 ~ 9 重量 % 和 $n \geq 3$ 的成分在 1.5 重量 % 以下的比例所构成, 而且除了 $n=0$ 的成分之外算出的重量平均缩合度 N 为 1.01 ~ 1.10 范围。

成分 B 优选的是以上述式 (I) 表示的磷酸酯, 其以 100 重量 % 中缩合度 $n=0$ 的成分在 2.5 重量 % 以下、 $n=1$ 的成分在 89.5 ~ 98.5 重量 %、 $n=2$ 的成分在 1 ~ 7 重量 % 和 $n \geq 3$ 的成分在 1 重量 % 以下的比例所构成。成分 B 更优选的是其以 100 重量 % 中缩合度 $n=0$ 的成分在 0.5 ~ 2 重量 %、 $n=1$ 的成分在 91.5 ~ 98.5 重量 %、 $n=2$ 的成分在 1 ~ 6 重量 % 和 $n \geq 3$ 的成分在 0.5 重量 % 以下的比例所构成。成分 B 进一步优选的是其以 100 重量 % 中缩合度 $n=0$ 的成分在 0.5 ~ 1.5 重量 %、 $n=1$ 的成分在 94 ~ 98.5 重量 %、 $n=2$ 的成分在 1 ~ 4 重量 % 和 $n \geq 3$ 的成分在 0.5 重量 % 以下的比例所构成。

另一方面, 除了 $n=0$ 的成分之外算出的重量平均缩合度 N 以 1.01 ~ 1.09 为优选, 1.01 ~ 1.07 为更优选, 1.01 ~ 1.05 为进一步优选。

上述成分 B 利于树脂组合物的薄壁成形。还有, 成分 B 的 $n=0$ 的成分要在 3 重量 % 以下, 若在 2.5 重量 % 以下为优选, 把 $n=0$ 的成分完全除去的工序是没有必要的。为此, 上述成分 B 从磷酸酯的工业制造效率观点考虑也是有利的。上述成分 B 与 $n=0$ 的成分超过 3 重量 % 者相比较, 在含此成分 B 的树脂组合物的薄壁成形时, 降低了外观不良, 特别是对有棱的成形物有利。在棱基部厚度为 t_1 、棱前端厚度为 t_2 、棱高为 h 时, t_1 、 t_2 、 h 各自满足 $0.8 \leq t_1 \leq 2.5$ (mm) (优选 $1.0 \leq t_1 \leq 2.0$ (mm))、 $0.4 \leq t_2 \leq 2.0$ (mm) (优选 $0.5 \leq t_2 \leq 1.8$ (mm))、 $10 \leq h \leq 50$ (mm) 的注塑成形物中此优点就更显著。

上述成分 B 与 $n=1$ 的成分不足 86.5 重量 % 或 $n=2$ 的成分超过 9 重量 % 者相比较, 含此成分 B 的树脂组合物在耐冲击性和阻燃性方面有利。上述成分 B 与 $n=1$ 的成分超过 98.5 重量 % 或 $n=2$ 的成分不足 1 重量 % 者相比较, 由于可能减少磷酸酯的精制工序中的工序数和缩短工艺时间, 在工业上是有利的。上述成分 B 与 $n \geq 3$ 的成分超过 1.5 重量 % 者相比较, 其耐冲击性和阻燃性为有利。

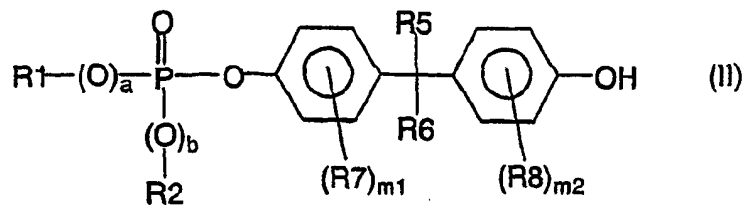
进而, 上述成分 B 与重量平均缩合度 N 不足 1.01 的磷酸酯相比较,

由于可能减少磷酸酯的精制工序数，在工业上是有利的；与重量平均缩合度 N 超过 1.10 的磷酸酯相比较，其耐冲击性和阻燃性为有利。

本发明的阻燃性树脂组合物是由成分 A 的树脂成分和上述成分 B 所构成的。所以，如果满足上述成分 B 的条件的话，对成分 B 的原料形态没有特别的限制。不过，如上所述，对上述式 (I) 的 n 在 $n=1 \sim n=5$ 的各成分的进行高纯度合成或精制在工业上是不利的，因此，优选满足上述成分 B 比例的混合物与树脂成分 (成分 A) 混合来制造树脂组合物。进一步说，把各缩合度 n 的成分的比例或重量平均缩合度 N 不同的 2 种以上的磷酸酯按满足成分 B 的条件来混合也是可能的。

作为本发明中的阻燃剂 (成分 B) 的磷酸酯，以其酸值在 0.2mgKOH/g 以下为优选，0.15mgKOH/g 以下为更优选，0.1mgKOH/g 以下为特别优选。0.05mgKOH/g 以下为最优选。尽管酸值的下限实质上为 0 也是可能的，不过从制造观点来讲，实用以 0.01mgKOH/g 以上为优选。磷酸酯的酸值超过 0.2mgKOH/g 时，其树脂组合物的耐水解性有降低的趋势。

作为本发明中的阻燃剂 (成分 B) 的磷酸酯，从其制造而言，希望所含以下述式 (II) 表示的磷酸酯 (以下略称为“半酯” (ハーフエステル)) 的含量在 1.5 重量% 以下。



20

(这里， R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 a 、 b 、 m_1 和 m_2 的定义与上述式 (I) 的定义相同。)

上述式 (II) 的半酯是上述式 (I) 的磷酸酯的制造过程中的中间体，其含量少者为优选。此半酯的含量在 1.1 重量% 以下为更优选，在 0.9 重量% 以下为特别优选。在实用中，下限是 0.1 重量%。当半酯的含量超过 1.5 重量% 时，有时发现树脂组合物的耐水解性低下。

作为满足成分 B 的磷酸酯的制造方法以下面的方法为优选。即，(i) 由把二元酚与氧卤化磷反应后再与一元酚反应的方法得到的磷酸

酯为优选。所述方法首先是把双酚 A 等构成上述式 (I) 的主链成分的二元酚(以下有时称之为“原料(a)”)和氧氯化磷等氧卤化磷(以下有时称之为“原料(b)”)在路易斯酸催化剂下反应得到中间体。作为此反应的催化剂,列举有氯化铝、氯化镁、四氯化钛、五氯化锑、氯化铁、氯化锌、氯化锡等,以氯化铝、氯化镁为较优选,氯化镁为特别优选。

原料(a)和原料(b)的比例(a):(b)的摩尔比为 1: 2~1: 10, 以 1: 3~1: 6 为优选, 1: 3.5~1: 4.5 为更优选。原料(b)的比例越高, n=2 和 n>2 的成分的比例越低, 但使得相对于总原料的制品收率也下降, 因此在上述优选范围为合适。还有, 反应时, 可以从把原料(a)和原料(b)预先混合的反应方法以及把一种原料装入反应器而另一种原料滴入来反应的方法中任意选择。

在得到上述中间体的反应中, 其反应温度以 80~130℃为优选, 100~120℃为更优选。反应通常是在没有溶剂情况下进行的, 不过适当使用甲苯、二甲苯、二氯苯、己烷和庚烷等溶剂也是可以的。反应时间通常为 3~20 小时, 以 3~12 小时为更优选, 5~8 小时为进一步优选。还有, 在反应体系内, 通常是大气压气氛(也有在反应后期等减压的情况)。另一方面, 为了防止氧化, 反应在脱氧气氛中进行为优选, 在氮气气氛中进行为更优选。

在上述中间体生成之后, 通过把反应体系减压来除去未反应的卤化氧磷, 除去的温度以 100~200℃为优选, 120~180℃为更优选, 130~170℃为进一步优选。减压以在 0.1~40kPa 范围为优选, 5~30kPa 范围为更优选。在所述范围内, 可以以很好的生产效率来制造本发明的成分 B 磷酸酯。

在由上述操作得到的中间体中, 加入苯酚等构成上述式 (I) 的侧链成分(R1~R4)的一元酚(下面有时称之为“原料(c)”), 进行反应, 得到粗磷酸酯。在所述反应中, 把上述中间体合成时用的催化剂作为催化剂原样加入是有效的, 不过也可重新加入。这里, 原料(a)和原料(c)的比例(a):(c)的摩尔比优选为 1: 4~1: 4.5 范围, 以 1: 4~1: 4.2 为更优选, 1: 4~1: 4.05 范围为更进一步优选。所述一元酚的加入以慢慢往反应体系内滴加等为优选。

得到粗磷酸酯的的反应的反应温度优选为, 在 80~120℃下把一元酚滴入, 然后在 120℃以上优选 130~160℃的温度下进行反应。在 120

℃以下的反应时间为1~6小时、优选1.5~4小时，滴下后升温到120℃以上温度的时间为1~6小时、优选1.5~4小时。在升温以后反应一定时间，以反应0.5~3小时为优选。与上述得到中间体的反应的场合一样，体系内的气氛以氮气气氛为优选。在反应后期，为了促进脱卤化氢的反应以及为了除去体系内残存的卤化氢，以把体系处于减压为优选。所述减压以在5kPa以下为优选，0.1~2kPa范围为更优选。

在上述反应完了之后，可以用以下的处理来把粗磷酸酯精制，以进行了精制者为优选。即，首先用盐酸、磷酸等酸性水溶液和草酸等有机酸把粗磷酸酯洗净，除去催化剂。所述洗净以进一步用水反复数次为优选。接着，水洗、热水洗或用碱中和，除去杂质。或者，加入环氧化合物，使之成为可除去杂质等状态，其后用水洗等来除去杂质。由所述的操作降低了酸值。特别是用环氧丙烷等环氧化合物处理之后进行水洗等方法对降低酸值是有效的。使用所述环氧化合物以可以有效降低酸值和降低金属类者为优选。对于所述的方法在特开平8-67685号公报中已有详细记述。

这样作，由于除去催化剂，降低了体系整体的反应活性，还有，除去了杂质之后，把反应体系减压，除去水、溶剂、未反应的一元酚等。所述的方法由于可以降低副产物，因此是优选的方法。这些已经在特开2001-151787号公报中公开了。

把这样所得到的磷酸酯进一步精制是优选的。即，为了得到满足本发明的成分B的磷酸酯，进一步用异丙醇等溶剂把上述磷酸酯重结晶处理，是更为合适的。通常，得到的上述磷酸酯是粘稠状液体，把所述液状物与异丙醇等各种溶剂在高温下均匀混合，然后冷却、分离得到磷酸酯。所述处理溶剂可以合适选择，不过以醇为优选，特别优选的是异丙醇。所述处理既简便、对生产效率也没有造成大的损失，可以得到本发明优选的成分B。

除了上述方法之外，制造磷酸酯的方法还有，例如，(ii)把苯酚与氧卤化磷反应，在生成二苯基ホスホリド-ト之后进一步与二元酚反应的方法。不过，此方法如已经讲过的那样，对2,6-二烷基取代苯酚等特定的一元酚是有效的，在使用苯酚时二苯基ホスホリド-ト的纯度低，难言有效。所以，在制造本发明作为优选的成分B形态的以双酚A双(磷酸二苯酯)为主要成分的磷酸酯时，以上述制

造方法(i)为更有利。

在本发明中所使用的成分B磷酸酯以其碱(碱土)金属的含量不到500ppm者为合适。此含量优选不足300ppm,不足100ppm为更优选。磷酸酯系阻燃剂中的碱(碱土)金属可以用上述方法特别是用环氧化合物处理之后水洗的方法来降低。在磷酸酯系阻燃剂中残存的碱(碱土)金属列举的是主要来自于催化剂的镁或洗净操作所使用的含钠、钾、钙等离子的水溶液中的碱、碱土金属。

其次,说明本发明的阻燃性树脂组合物(I)中的除了上述作为阻燃性成分的成分B之外的成分以及这些成分的组成。如前所述,在树脂组合物(I)中,使用的是树脂成分为100重量%时其芳香族聚碳酸酯树脂为50~100重量%和苯乙烯系树脂0~50重量%所构成的树脂成分(成分A-1)。

在成分A-1中,芳香族聚碳酸酯树脂是由二元酚与碳酸酯前体反应得到的。作为反应方法,可以列举有,界面缩聚法、熔融酯交换法、碳酸酯预聚物的固相酯交换法和环状碳酸酯化合物的开环聚合法等。

作为二元酚的典型例子,可以举出的有,2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(通称双酚A)、2,2-双{(4-羟基-3-甲基)苯基}丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)-3-甲基丁烷、9,9-双{(4-羟基-3-甲基)苯基}芴、2,2-双(4-羟基苯基)-3,3-二甲基丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)-4-甲基戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷和 α, α' -双(4-羟基苯基)间二异丙苯等。此外,也可以是与1,4-环己二甲醇等二元脂肪醇共聚的。由上述各种二元酚得到的芳香族聚碳酸酯中,可以列举特别优选的是双酚A的均聚物。所述芳香族聚碳酸酯因其耐冲击性优异这点是优选的。

作为碳酸酯前体使用的有,羰基卤化物、碳酸酯和卤代甲酸酯等,具体有光气、碳酸二苯酯和二元酚的二卤代甲酸酯等。

用界面聚合法由上述二元酚与碳酸酯前体制造聚碳酸酯时,根据需要,可以加入催化剂、封端剂、防止二元酚氧化的抗氧化剂等,也行。还有,本发明的聚碳酸酯树脂包括与三官能以上的多官能性芳香族化合物共聚的支化聚碳酸酯树脂、芳香族和脂肪族(含脂环族)二官能羧酸共聚的聚酯碳酸酯树脂、二官能醇(含脂环族)共聚的共聚聚碳酸酯树脂以及所述二官能羧酸与二官能醇一起共聚的聚酯碳酸酯树

脂。还有，由 2 种以上的所得到的聚碳酸酯树脂混合所得到的混合物也行。作为三官能以上的多官能芳香族化合物，可以使用 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、1,1,1-三(3,5-二甲基-4-羟基苯基)乙烷等。

在含有产生支化聚碳酸酯的多官能化合物的场合，在芳香族聚碳酸酯总量中，其所述比例是 0.001~1mol%，以 0.005~0.9mol%为更优选，0.01~0.8mol%为特别优选。还有，在熔融酯交换法的场合，尽管有作为副反应的产生支化结构的情况，但是所述的支化结构的量以占整个芳香族聚碳酸酯总量的 0.001~1mol%为合适，0.005~0.9mol%为更优选，0.01~0.8mol%为特别优选。再是，所述的比例可以由核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)测定来算出。

芳香族聚碳酸酯树脂也可以共聚了芳香族或脂肪族二官能羧酸的聚酯碳酸酯。作为脂肪族二官能羧酸，列举有，例如，碳原子数 8~20、优选 10~12 的脂肪族二官能羧酸。所述的脂肪族二官能羧酸无论是直链状的、支化的还是环状的都行。脂肪族二官能性羧酸以 α,ω -二羧酸为优选。作为脂肪族二官能羧酸的优选例子列举有，癸二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、十八烷二酸、二十烷二酸等直链饱和脂肪族二羧酸以及环己二酸等脂环族二羧酸。二官能醇以脂环族二醇为较合适，例如，环己烷二甲醇、环己二醇和三环癸烷二甲醇等。

也可以使用共聚了聚有机硅氧烷单元的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

芳香族聚碳酸酯也可以由上述各种二元酚的不同聚碳酸酯、含支化成分的聚碳酸酯、各种聚酯碳酸酯、聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物等各种芳香族聚碳酸酯的 2 种以上的混合物。进而，即使是对用下面所示的制造方法不同的芳香族聚碳酸酯、封端剂不同的芳香族聚碳酸酯等，各种都可使用混合 2 种以上的。

在芳香族聚碳酸酯的聚合反应中，界面缩聚法的反应通常是二元酚与光气的反应，是在酸结合剂和有机溶剂存在下进行反应的。作为酸结合剂，使用例如氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物和吡啶等胺化合物。作为有机溶剂，使用例如二氯甲烷、氯苯等卤代烃。还有，为了促进反应，也可以使用三乙胺、四正丁基溴化铵、四正丁基溴化磷等叔胺、季铵化合物、季磷化合物等催化剂。此时优选的是，反应温度通常为 0~40℃，反应时间为 10 分钟~5 小时，反应中的 pH 保持在

9 以上。

还有，在所述聚合反应中，通常使用封端剂。所述封端剂可以使用单官能苯酚类。作为单官能苯酚类的例子列举有，例如，苯酚、对叔丁基苯酚、对异丙苯基苯酚和异辛基苯酚。单官能苯酚类还可列举的有，癸基苯酚、十二烷基苯酚、十四烷基苯酚、十六烷基苯酚、十八烷基苯酚、二十烷基苯酚、二十二烷基苯酚和三十烷基苯酚等。它们单独或 2 种以上混合作为封端剂使用也行。

熔融酯交换法的反应通常是由二元酚与碳酸酯的酯交换反应，它是在惰性气体存在下把二元酚与碳酸酯加热混合一边把生成的醇或酚蒸馏出来而进行的。反应温度随所生成的醇或酚的沸点等而异，通常在 120 ~ 350℃ 范围。在反应后期，把体系减压到 $1.33 \times 10^3 \sim 13.3 \text{ Pa}$ 左右，以使所生成的醇或酚容易蒸出。反应时间通常为 1 ~ 4 小时左右。

碳酸酯列举的有，也可被取代的碳原子数 6 ~ 10 的芳基、芳烷基或碳原子数 1 ~ 4 的烷基等的酯，其中以碳酸二苯酯为优选。

还有，为了加快聚合速度，可以使用聚合催化剂，所述聚合催化剂可以使用，例如，氢氧化钠、氢氧化钾、二元酚的钠盐、钾盐等碱金属化合物、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁等碱土金属化合物、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、三甲胺、三乙胺等含氮碱性化合物等。进而，可以使用碱(碱土)金属的烷氧基金属类、碱(碱土)金属的有机酸盐类、硼化合物类、锆化合物类、铈化合物类、钛化合物类、锆化合物类等通常在酯化反应、酯交换反应中使用的催化剂。催化剂无论是单独还是 2 种以上组合使用均可。这些聚合催化剂的使用量以相对于每 mol 原料二元酚为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量为优选， $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量范围为更优选。

熔融酯交换法的反应中，为了减少酚性端基，在缩聚反应的后期或完了之后，可以加入，例如，2-氯苯基苯基碳酸酯、2-甲氧基羰基苯基苯基碳酸酯和 2-乙氧基羰基苯基苯基碳酸酯等化合物。

进而，优选的是，在熔融酯交换法中，使用失活剂来中和掉催化剂的活性。所述失活剂的量，以相对于残存的催化剂 1mol 使用 0.5 ~ 50mol 的比例为优选。相对于聚合后的芳香族聚碳酸酯，失活剂的使用量比例为 0.01 ~ 500ppm，0.01 ~ 300ppm 为更优选，0.01 ~ 100ppm 为

特别优选。优选的失活剂列举有，十二烷基苯磺酸四丁基磷盐等磷盐、四乙基铵十二烷基苄基硫酸盐等铵盐等。

尽管对芳香族聚碳酸酯树脂的粘均分子量没有特别的限制，不过在 15,000~100,000 范围为合适，特别是 17,000~30,000 范围为更优选，18,000~30,000 范围为进一步优选，19,000~30,000 范围为特别优选。在此场合，与粘均分子量在上述范围之外的芳香族聚碳酸酯树脂混合当然也是可以的。

特别是，与粘均分子量超过 50,000 的芳香族聚碳酸酯树脂的混合物的特征在于，熵弹性高，不易产生（生じくい）由喷注等为代表的流变行为引起的制品外观不良。对于产生所述外观不良的场合是合适的形态。进一步说，即使在气体注入成形等中，由于气体注入量稳定，发泡成形中泡囊稳定，容易形成微细且均匀的泡，因此是有利的。

更优选的是与粘均分子量在 80,000 以上的聚碳酸酯的混合物，进一步优选的是与粘均分子量在 100,000 以上的聚碳酸酯的混合物。也就是说，在凝胶渗透色谱(GPC)等测定方法中可以观察到 2 个峰以上的分子量分布者为优选使用。本发明的阻燃性树脂组合物(I)，即使在用含有 25,000 以上、优选 25,000~30,000 这样的较高粘均分子量的芳香族聚碳酸酯作为其成分 A-1 时，其棱的前端仍有良好的流动性，可以得到良好的薄壁成形物。进而，即使在适用于超高速注塑成形等各种成形方法的场合，可以合适地得到良好的薄壁成形物。芳香族聚碳酸酯的粘均分子量不满 15,000 时，其冲击强度、阻燃性等性能容易低下。另一方面，超过 100,000 时，流动性差，不优选使用。

还有，在本发明的芳香族聚碳酸酯树脂中，其酚性羟基量以在每吨 30 当量以下为优选，每吨 25 当量以下更优选，每吨 20 当量以下进一步优选。再是，所述的值在与封端剂充分反应的情况下基本为每吨 0 当量也是可能的。由于使用了所述特定的芳香族聚碳酸酯树脂，成形时树脂组合物的热稳定性和挥发成分的产生得到了进一步的改善。再是，此酚性羟基量是通过进行核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)测定而从有碳酸酯键的 2 元酚单元、有酚性羟基的 2 元酚单元以及封端剂单元的摩尔比来算出的，基于此，换算求出单位聚合物重量的酚性羟基量。

本发明所说的粘均分子量是，先用奥斯特瓦尔德粘度计测定 20℃ 下的二氯甲烷 100mL 中溶解芳香族聚碳酸酯 0.7g 的溶液的粘度后，用

下式算出比粘度，

$$\text{比粘度 } (\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

[式中， t_0 是二氯甲烷流下的时间(s)， t 为试样溶液的流下时间(s)]

再把求出的比粘度代入下式而求出粘均分子量 M 。

$$5 \quad \eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{其中 } [\eta] \text{ 为极限粘度})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

本发明的阻燃性树脂组合物(I)中的树脂成分(成分A-1)是由上述芳香族聚碳酸酯树脂单独或与特定比例的苯乙烯系树脂所构成的树脂混合物。即，在树脂成分为100重量%时，树脂成分(成分A-1)为芳香族聚碳酸酯树脂50~100重量%和苯乙烯系树脂0~50重量%，以芳香族聚碳酸酯树脂70~95重量%和苯乙烯系树脂5~30重量%为优选，芳香族聚碳酸酯树脂75~90重量%和苯乙烯系树脂10~25重量%为特别优选。

15 下面来说明作为上述树脂成分(成分A-1)使用的苯乙烯系树脂。

在成分A-1中的苯乙烯系树脂是由芳香族乙烯基化合物的聚合物或共聚物构成的树脂和芳香族乙烯基化合物的聚合物或共聚物与选自其它乙烯基单体和橡胶质聚合物中的1种以上共聚得到的共聚物所构成的树脂。芳香族乙烯基化合物在100重量%的树脂中含有10重量%以上为优选。苯乙烯系树脂中的芳香族乙烯基化合物的比例以在30重量%以上为更优选，40~90重量%为进一步优选，50~80重量%为特别优选。所述芳香族乙烯基化合物的比例是指在苯乙烯系树脂总量为100重量%时其所占的比例，当苯乙烯系树脂是多种聚合物混合的场合，整个聚合物并不需要满足所述的优选条件。然而，任一聚合物中，

20 芳香族乙烯基化合物的比例在10重量%以上为优选。

芳香族乙烯基化合物列举有，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙基苯乙烯、二甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、乙烯基萘、甲氧基苯乙烯、一溴苯乙烯、二溴苯乙烯、氟苯乙烯、三溴苯乙烯等，特别以苯乙烯为优选。

30 作为可以与芳香族乙烯基化合物共聚的其它乙烯基单体可以优选列举有，以氰基化乙烯基化合物和(甲基)丙烯酸酯化合物。作为氰基化乙烯基化合物，列举有丙烯腈、甲基丙烯腈等，以丙烯腈为特别优

选。

(甲基)丙烯酸酯化合物具体列举有, (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、

5 (甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等。再是, (甲基)丙烯酸酯表示甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯中的任一者。特别合适的(甲基)丙烯酸酯化合物可以列举的是甲基丙烯酸甲酯。

10 作为与氰基化乙烯基化合物和(甲基)丙烯酸酯化合物以外的与芳香族烯类化合物可以聚合的其它乙烯基单体, 列举有, 甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基团的甲基丙烯酸酯、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺类单体、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、邻苯二甲酸、衣康酸等 α, β -不饱和羧酸及其酐。

15

作为所述橡胶质聚合物列举有, 聚丁二烯、聚异戊二烯、二烯类共聚物(例如, 苯乙烯-丁二烯的无规共聚物和嵌段共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物以及(甲基)丙烯酸烷基酯和丁二烯的共聚物等)、乙烯与 α -烯烃的共聚物(例如, 乙烯-丙烯无规共聚物和嵌段共聚物、乙烯-丁烯无规共聚物和嵌段共聚物等)、乙烯与不饱和羧酸酯共聚物(例如乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物和乙烯-丙烯酸丁酯共聚物等)、乙烯与脂肪族乙烯基的共聚物(例如, 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等)、乙烯与丙烯和非共轭二烯三元共聚物(例如, 乙烯-丙烯-己二烯共聚物等)、丙烯酸系橡胶(例如, 聚丙烯酸丁酯、聚(丙烯酸 2-乙基己基酯)和丙烯酸丁酯与

20 丙烯酸 2-乙基己基酯的共聚物等)以及硅橡胶(例如, 聚有机硅氧烷橡胶、聚有机硅氧烷橡胶成分与聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶成分所构成的互穿网络(IPN)型橡胶; 即具有 2 个橡胶成分不能分离的相互缠绕结构的橡胶、和聚有机硅氧烷橡胶成分与聚异丁烯橡胶成分所构成的互穿网络(IPN)型橡胶等)。其中, 较合适者是其效果容易发现的聚丁二烯、聚异戊二烯和二烯系共聚物, 特别以聚丁二烯为优选。这些橡胶质聚合物在苯乙烯系树脂 100 重量%中占 90 重量%以下为优选, 80 重量%以下为更优选。

25

30

作为苯乙烯系树脂，具体有，例如，从聚苯乙烯树脂(含 PS 树脂、HIPS 树脂)、MS 树脂、ABS 树脂、AS 树脂、AES 树脂、ASA 树脂、MBS 树脂、MABS 树脂、MAS 树脂、SMA 树脂、SBS 树脂和 SIS 树脂中选出的至少 1 种苯乙烯系聚合物。这里，SBS 树脂和 SIS 树脂是称为苯乙烯系热塑弹性体的树脂，前者是(加氢)苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物，后者是(加氢)苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物。再有，(加氢)表示没有加氢的共聚物和加氢共聚物两者均在内。其中较合适的是 HIPS 树脂、ABS 树脂、AES 树脂、ASA 树脂、MBS 树脂、MABS 树脂、MAS 树脂、SBS 树脂和 SIS 树脂等橡胶增强苯乙烯系树脂。

10 这些中特别优选的是 ABS 树脂。ABS 树脂对于薄壁成形物有优异的成形加工性、良好的耐冲击性。特别是在与芳香族聚碳酸酯树脂组合中发现了优选的特性。再是，这里的 MS 树脂是以甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯为主要成分构成的共聚树脂，AES 树脂是由丙烯腈、乙烯-丙烯橡胶和苯乙烯为主要成分构成的共聚树脂，ASA 树脂是由丙烯腈、苯乙烯和丙烯酸橡胶为主要成分构成的共聚树脂，MABS 树脂是由甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、丁二烯和苯乙烯为主要成分构成的共聚树脂，MAS 树脂是甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸橡胶和苯乙烯为主要成分构成的共聚树脂，SMA 树脂是苯乙烯和马来酸酐(MA)为主要成分构成的共聚树脂。

20 苯乙烯系树脂单独使用或 2 种以上合并使用都是可以的。例如，在 ABS 树脂中一般是 AS 聚合物(丙烯腈与苯乙烯的共聚物)和 ABS 共聚物(聚丁二烯橡胶中接枝共聚了丙烯腈与苯乙烯的共聚物)的混合物，把此混合物作为 A-1 成分使用是合适的。

25 进而，苯乙烯系树脂也可以是在其制造时使用了芳环烯金属衍生物催化剂等催化剂所得到的间同立构聚苯乙烯等具有高立体规整性者。根据情况由阴离子活性聚合、自由基活性聚合等方法得到的分子量分布窄的聚合物或共聚物、嵌段共聚物和立体规整性高的聚合物和共聚物也都行。

30 作为 ABS 树脂，以在 ABS 树脂成分 100 重量%中(即 ABS 聚合物与 AS 聚合物合计 100 重量%中)二烯橡胶成分的比例在 5~80 重量%者为优选，8~50 重量%者为更优选，10~30 重量%者为特别优选。

在 ABS 树脂中使用的氰基化乙烯基化合物可以是前面列举的化合物，以丙烯腈为特别优选。作为芳香族乙烯基化合物，同样可以使用

前面列举的化合物，不过特别以苯乙烯和 α -甲基苯乙烯为优选。在所述二烯系橡胶成分中接枝成分的比例以在ABS树脂成分100重量%中占95~20重量%为优选，92~50重量%为更优选。相对于所述氰基化乙烯基化合物和芳香族乙烯基化合物的合计量100重量%，氰基化乙烯基化合物占5~50重量%、芳香族乙烯基化合物占95~50重量%为优选。在上述二烯系橡胶成分中，被接枝的成分的一部分也可以与(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、马来酸酐、N-取代马来酰亚胺等混合使用，它们的含有比例以在ABS树脂中的15重量%以下为优选。根据需要在反应中要使用的引发剂、链转移剂、乳化剂等，可以使用历来大家都已经知道的各种物质。

在ABS树脂中，橡胶粒子径以重量平均粒径 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ 为优选， $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ 为更优选， $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$ 为进一步优选。所述橡胶粒子径分布可以是单一分布或有2个峰以上的多峰者，在其形态中，橡胶粒子可以为单一相，也可以为在橡胶粒子单周围含有オクル-ド相的意大利腊肠结构者。

ABS树脂的二烯系橡胶成分中含有未接枝的氰基化乙烯基化合物和芳香族乙烯基化合物的共聚物是早已经知道的。作为本发明成分A-1的ABS树脂，可以含有上述的在聚合时产生的自由聚合物成分，还可以与芳香族乙烯基化合物与氰基化乙烯基化合物通过其它途径共聚而得到的乙烯基化合物共聚物共混。用下述方法求出的所述由自由的氰基化乙烯基化合物和芳香族乙烯基化合物构成的共聚物(AS共聚物)在 30°C 的还原粘度为 $0.2\sim 1.0\text{dl/g}$ ，在 $0.3\sim 0.7\text{dl/g}$ 为更优选。

还原粘度是，精确称量AS共聚物0.25g，用2h溶解在50mL二甲基甲酰胺中形成溶液，用乌氏粘度计在 30°C 环境下测定的。所用粘度计的溶剂流下时间在 $20\sim 100\text{s}$ 。从溶剂的流下秒数 $t_0(\text{s})$ 和溶液的流下秒数 (t) 由下式求出还原粘度。

$$\text{还原粘度}(\eta_{sp}/C) = \{(t/t_0) - 1\} / 0.5$$

所述自由AS共聚物的比例可以从把ABS树脂溶解在丙酮等AS共聚物的良溶剂中而由其可溶成分来得到。另一方面，不溶成分(凝胶)为真正的ABS共聚物。

在ABS共聚物的二烯系橡胶成分中，接枝的氰基化乙烯基化合物和芳香族乙烯基化合物的比例(所述接枝成分的重量相对于二烯系橡

胶成分的重量的比例)即接枝率(重量%)以20~200%为优选,20~80%为更优选。

所述ABS树脂是用本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合中的任何一种方法制造的都行,更优选的是用本体聚合法制造的ABS树脂。典型的本体聚合方法的例子是发表在化学工业第48卷第6期415页(1984)上的连续本体聚合法(所谓东レ法)和发表在化学工业第53卷第6期423页(1989)上的连续本体聚合法(所谓三井东压法)。任何一种ABS树脂都适合用于作为本发明的ABS树脂。由于含有此ABS树脂和芳香族聚碳酸酯树脂作为成分A-1的树脂组合物(I)具有较好的热稳定性,提高成形加工温度可以得到薄壁成形物。还有,ABS树脂的共聚方法可以是一段共聚也可以是多段共聚。

AS树脂是由氰基化乙烯基化合物与芳香族乙烯基化合物共聚的热塑性共聚物。所述的氰基化乙烯基化合物可以使用前面所列举的物质,特别优选使用的是丙烯腈。芳香族乙烯基化合物同样可以使用前面所列举的,以苯乙烯和 α -甲基苯乙烯为优选。在整体为100重量%时,AS树脂中的各种成分的比例是,氰基化乙烯基化合物5~50重量%,优选15~35重量%,芳香族乙烯基化合物95~50重量%,优选85~65重量%。在这些乙烯基化合物中,也可以共聚上述可共聚的其它乙烯基化合物。它们的含量比例占AS树脂成分中15重量%以下为优选。还有,在反应中根据需要可以使用过去已经知道的各种引发剂、链转移剂等。

所述AS树脂是用本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合中的任何一种方法制造的都行,优选的是用本体聚合法制造的AS树脂。还有,其共聚方法可为一段共聚还可为多段共聚。所述AS树脂的还原粘度为0.2~1.0dl/g,以0.3~0.5dl/g为优选(还原粘度的测定方法同上所述)。

所述AS树脂在以AS树脂全体为100重量%时,丙烯腈为15~35重量%,苯乙烯85~65重量%范围,由本体聚合制造时,可以优选使用其还原粘度为0.3~0.5dl/g者。在ABS树脂中,把ABS共聚物与AS共聚物共混时,各种共聚物内芳香族乙烯基化合物与氰基化乙烯基化合物的比例可以相同或不同,更优选几乎相同。

从良好热稳定性和耐水解性来说,降低上述AS树脂和ABS树脂中的碱(碱土)金属量是合适的。苯乙烯系树脂中的碱(碱土)金属量优选

不足 100ppm, 更优选不足 80ppm, 进一步优选不足 50ppm, 特别优选不足 10ppm。从所讲的这点而言, 由本体聚合法特别是三井东压法得到的 AS 树脂和 ABS 树脂是适合使用的。与良好热稳定性和耐水解性相关, AS 树脂和 ABS 树脂中使用乳化剂的场合, 此乳化剂以磺酸盐类为
5 优选, 烷基磺酸盐类为更优选。在使用凝固剂时, 此凝固剂以硫酸或硫酸的碱土金属盐为合适。

本发明的阻燃性树脂组合物 (I) 的上述树脂成分 (成分 A-1) 中, 可以配合微量例如 0.5 重量%以下的硅酸盐等无机添加剂来作为防水解剂。由于配合了所述无机添加剂, 抑制了磷酸酯 (成分 B) 的分解, 由于
10 此抑制, 也就抑制了树脂成分的分解。

本发明的阻燃性树脂组合物 (I) 由如前所述的以芳香族聚碳酸酯树脂和苯乙烯系树脂所构成的树脂成分 (成分 A-1) 和阻燃剂 (成分 B) 所基本构成。然而, 在此树脂组合物 (I) 中, 也可以进一步配合作为颜料的二氧化钛、作为增强剂的无机填充料、作为防滴液剂的含氟化合物和其它添加剂。
15

用以下树脂组合物 (I-1) ~ (I-3) 来说明在树脂组合物 (I) 中进一步配合了其它成分时的组合物形态。

(1) 树脂组合物 (I-1) 是由

- 20 (A) 作为树脂成分的成分 A-1
(B) 作为阻燃剂的成分 B
(C) 作为颜料的二氧化钛 (成分 C) 和
(F) 作为防滴液剂的含氟化合物 (成分 F)

构成且 (i) 成分 A-1 和成分 B 的合计重量为 100 重量%时, 成分 A-1 为
25 65 ~ 99 重量%, 成分 B 为 1 ~ 35 重量%; (ii) 成分 A-1 和成分 B 的合计重量为 100 重量份时, 成分 C 为 0.05 ~ 10 重量份、成分 F 为 0 ~ 5 重量份的阻燃性树脂组合物 (I-1)。

(2) 树脂组合物 (I-2) 是由

- 30 (A) 作为树脂成分的成分 A-1
(B) 作为阻燃剂的成分 B
(D) 作为增强剂的无机填充料 (成分 D) 和

(F) 作为防滴液剂的含氟化合物(成分 F)

构成且 (i) 成分 A-1 和成分 B 的合计重量为 100 重量% 时, 成分 A-1 为 65~99 重量%, 成分 B 为 1~35 重量%; (ii) 成分 A-1 和成分 B 的合计重量为 100 重量份时, 成分 D 为 1~100 重量份、成分 F 为 0~5 重量份的阻燃性树脂组合物(I-2)。

(3) 树脂组合物(I-3) 是由

(A) 作为树脂成分的成分 A-1

(B) 作为阻燃剂(成分 B)

10 (C) 作为颜料的二氧化钛(成分 C)

(D) 作为增强剂的无机填充料(成分 D)

(E) 其它添加剂(成分 E) 和

(F) 作为防滴液剂的含氟化合物(成分 F)

15 构成且 (i) 成分 A-1 和成分 B 的合计重量为 100 重量% 时, 成分 A-1 为 65~99 重量%, 成分 B 为 1~35 重量%; (ii) 成分 A-1 和 B 的合计重量为 100 重量份时, 成分 C 为 0.08~10 重量份、成分 D 为 1~100 重量份、成分 E 为 0~10 重量份和成分 F 为 0~5 重量份的阻燃性树脂组合物(I-3)。

20 下面来更详细说明上述树脂组合物(I-1)~(I-3) 中各成分的具体例子和各成分的配合比例。

在上述树脂组合物(I-1)~(I-3) 中, 作为树脂成分(A-1) 的芳香族聚碳酸酯树脂和苯乙烯系树脂以及作为阻燃剂(成分 B) 在上面树脂组合物(I) 中已经具体说明了, 可以照样使用, 这里就略去了对它们的说明。

树脂组合物(I-1) 除了树脂成分(成分 A-1) 和阻燃剂(成分 B) 之外, 进一步可以含有作为颜料的二氧化钛(成分 C)、任意含有作为防滴液剂的含氟化合物(成分 F)。

30 树脂组合物(I-1) 中, (i) 成分 A-1 和成分 B 的合计重量为 100 重量% 时, 成分 A-1 为 65~99 重量%, 优选 75~98 重量%; 成分 B 为 1~35 重量%, 优选 2~25 重量%。(ii) 成分 A-1 和成分 B 的合计重量为 100 重量份时, 二氧化钛(成分 C) 为 0.05~10 重量份, 优选 0.1~5

重量份，特别优选 0.1~3 重量份；含氟化合物(成分 F)为 0~5 重量份%，优选 0.01~1 重量份，特别优选 0.1~0.8 重量份。

树脂组合物(I-2)除了树脂成分(成分 A-1)和阻燃剂(成分 B)之外，可以进一步任意含有作为增强剂的无机填充料(成分 D)、含有作为防滴液剂的含氟化合物(成分 F)。

树脂组合物(I-2)中，(i)成分 A-1 和成分 B 的合计重量为 100 重量%时，成分 A-1 为 65~99 重量%，优选 75~98 重量%；成分 B 为 1~35 重量%，优选 2~25 重量%。(ii)成分 A-1 和成分 B 的合计重量为 100 重量份时，无机填充料(成分 D)为 1~100 重量份，优选 1~50 重量份，特别优选 2~20 重量份；含氟化合物(成分 F)为 0~5 重量份，优选 0.01~1 重量份，特别优选 0.1~0.8 重量份。

树脂组合物(I-3)除了树脂成分(成分 A-1)和阻燃剂(成分 B)之外，可以进一步任意含有作为颜料的二氧化钛(成分 C)、作为增强剂的无机填充料(成分 D)、含有作为防滴液剂的含氟化合物(成分 F)和其它添加剂(成分 E)。

树脂组合物(I-3)中，(i)成分 A-1 和成分 B 的合计重量为 100 重量%时，成分 A-1 为 65~99 重量%，优选 75~98 重量%；成分 B 为 1~35 重量%，优选 2~25 重量%。(ii)成分 A-1 和成分 B 的合计重量为 100 重量份时，二氧化钛(成分 C)为 0.05~10 重量份，优选 0.1~5 重量份，特别优选 0.1~3 重量份；无机填充料(成分 D)为 1~100 重量份，优选 1~50 重量份，特别优选 2~20 重量份；含氟化合物(成分 F)为 0~5 重量份，优选 0.01~1 重量份，特别优选 0.1~8 重量份；其它添加剂(成分 E)0~10 重量份，优选 0~0.8 重量份，特别优选 0~6 重量份。

下面来详细说明在树脂组合物(I-1)~(I-3)中除了树脂成分(成分 A-1)和阻燃剂(成分 B)之外配合的其它成分。

作为颜料的二氧化钛(成分 C)的结晶形态是锐钛矿型、金红石型中的任何一个都行，根据需要把它们混合使用也行。从初期的机械特性和长期耐气候性来说，更优选的是金红石型。再是，金红石型结晶也可以含有锐钛矿型结晶。进一步说，TiO₂的制造方法可以使用硫酸法、氯法或其它各种方法所制造的，但以氯法为较优选。对二氧化钛(成分 C)的形状没有特别的限制，以粒子状物为较合适。二氧化钛的平均

粒径以 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 为优选, $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 为更优选, $0.15 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 为进一步优选。所述平均粒径是用电子显微镜观察后由经图像处理装置从测定的面积算出的相当圆径作为各自的粒径算出, 来求出此粒径的重量平均值(假定比重是一定的)。

- 5 二氧化钛(成分 C)可以原样使用, 不过优选的是使用被覆了表面处理剂者。优选的表面处理剂是无机表面处理剂, 特别优选的是用氧化铝(Al_2O_3)表面处理过的。此氧化铝表面处理过的二氧化钛其 TiO_2 的含有比例为 $89 \sim 98$ 重量%, 无机表面处理剂氧化铝的含有比例为 $0.5 \sim 4.5$ 重量%(这里的二氧化钛(成分 C)中的二氧化钛成分用“ TiO_2 ”表示, 而含有表面处理剂的颜料整体用“二氧化钛颜料”来表示)。

- 10 在 TiO_2 表面被覆氧化铝表面处理剂可以用通常的方法来进行。例如, 由以下的工序①~⑧来制造。即: ①把干式粉碎后的未处理 TiO_2 制成水性浆料, ②把此浆料湿式粉碎成微粒, ③采取微粒浆料, ④在此微粒浆料中加入铝盐的水溶性化合物, ⑤中和, 在 TiO_2 表面被覆铝的含水氧化物, ⑥除去副产物, 调整浆料的 pH, 过滤和用纯水洗净, ⑦干燥洗净了的滤, ⑧用注射磨等把此干燥物粉碎等的方法。除所述方法以外, 列举的还有例如 TiO_2 粒子在气相与活性的铝化合物反应的方法。进而, 在 TiO_2 表面被覆氧化铝表面处理剂过程中, 在表面处理后进行烧成、表面处理后进行再次表面处理和表面处理后进行再次表面处理, 都是可以的。

- 15 TiO_2 的表面处理除了用铝的氧化物以外, 还可以用硅、钛、锆、锑、锡、锌等各种金属的氧化物来进行表面处理。其中以硅即 SiO_2 来进行表面处理是优选的。所述表面处理可以在高密度处理和低密度(多孔质)处理中任选。

- 25 二氧化钛(成分 C)中的 TiO_2 含量比例以在 97 重量%以下为优选, 96 重量%以下为更优选。还有, 成分 C 的二氧化钛颜料中所含 TiO_2 的比例在 90 重量%以上为优选, 91 重量%以上为更优选, 92 重量%以上为进一步优选。所含 TiO_2 的比例在 $92 \sim 96$ 重量%范围为最优选。

- 30 二氧化钛(成分 C)中氧化铝的含有比例在 4 重量%以下为优选, 3.8 重量%以下为更优选。二氧化钛(成分 C)中氧化铝的含有比例在 1.5 重量%以上为优选, 2.5 重量%以上为更优选。在 $2.5 \sim 3.8$ 重量%范围为最优选。

TiO₂ 的含有比例在上述下限之下时，耐湿热性低下。氧化铝的含有比例在下限之下时，组合物的耐冲击性等容易降低，色相等也差。还有，氧化铝等含有比例过高时，有阻燃性差的情况。

5 二氧化钛(成分 C)也可以用有机化合物来进行表面处理。所述表面处理剂可以使用多醇类、胺类和硅氧烷类等各种处理剂。多醇类表面处理剂列举有，例如，季戊四醇、三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷等；胺类表面处理剂列举有，例如，三乙醇胺的乙酸盐和三羟甲胺的乙酸盐等；硅氧烷类表面处理剂可以列举有，例如，烷基氯硅烷(三甲基氯硅烷等)、烷基烷氧基硅烷(甲基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷等)和烷基氢二烯聚硅氧烷(甲基氢二烯聚硅氧烷等)等。用所述有机化合物进行适度的表面处理可以使分散性良好而有效提高了耐水解性，因此是优选的。表面处理用的有机化合物的量以相对于成分 C 100 重量%时在 1 重量%以下为优选，0.6 重量%以下为更优选，0.4 重量%以下为进一步优选。另一方面，作为下限，则可举出 0.05 重量%以上。
10 再是，有机化合物表面处理剂，可以在把本发明的树脂组合物的原材料熔融混炼等混合制造组合物时另行加入，对结果得到的二氧化钛颜料的表面进行处理。

20 增强剂无机填充剂(成分 D)列举有，例如，滑石、硅灰石、云母、粘土、蒙脱石、绿土、高岭土、碳酸钙、玻璃纤维、玻璃珠、玻璃球、玻璃熔融纤维、玻璃屑、碳纤维、碳屑、碳珠、碳熔融纤维、金属屑、金属纤维、涂覆金属的玻璃纤维、涂覆金属的碳纤维、涂覆金属的玻璃屑、二氧化硅、陶瓷粒子、陶瓷纤维、陶瓷球、芳族聚酰胺粒子、芳族聚酰胺纤维、聚丙烯酸酯纤维、石墨、钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、碱性硫酸镁等各种晶须等。这些增强纤维无论是用 1 种或 2 种以上合并使用都行。
25

其中得到良好机械强度的填充剂以从滑石、云母、硅灰石、玻璃纤维、玻璃熔融纤维、玻璃屑、碳纤维和涂覆金属的碳纤维中选出的至少 1 种为优选，从滑石、云母、硅灰石、玻璃纤维、玻璃熔融纤维和玻璃屑中选出的至少 1 种为特别优选。

30 含有无机填充剂(成分 D)的形态优选的理由如下。即，在树脂组合中含有无机填充剂时，在填充剂周围的树脂多数具有高的应力，所述应力高的部分容易促进树脂的老化。所以，含有填充剂的树脂组合

物越容易老化则其强度降低也越显著。再是，在特开 2000-072962 号中已经揭示硅酸盐类填充剂改善耐水解性。在所述场合，二氧化钛(成分 C)的效果虽不显著的但依然有良好特性。另一方面，没有改进效果的碳纤维和涂覆金属的碳纤维等填充剂的耐水解性的改善效果大，因此是优选的组合。

由所述的理由，从耐水解性良好而言，作为填充剂(成分 D)以滑石、硅灰石、云母、玻璃纤维、玻璃熔融纤维等硅酸盐类填充剂合适，尤其是，在以面冲击强度的保持性为指标的耐水解性变得良好这一点上，属于微粒的滑石、硅灰石为优选，特别是硅灰石可以抑制成形物表面的耐擦伤性的降低，因此作为填充剂可以优选使用。上面所述的特性是更适合于大型且无涂装的成形物的必要特性，所以含有所述硅灰石的本发明阻燃性热塑性树脂组合物提供了适合于大型且没有涂装的成形物。另一方面，从有大的改善耐水解性的效果来讲，碳纤维、涂覆金属的碳纤维为优选。

配合了填充剂(成分 D)的场合，为了抑制填充剂的折断，可以含有折断抑制剂。折断抑制剂妨碍了模板树脂与填充剂之间的紧密附着性，在熔融混炼时降低了作用于填充剂的应力而抑制了填充剂折断。作为折断抑制剂的效果可以列举有①提高了刚性(填充剂的长径比变大)、②提高韧性(容易发挥模板树脂的韧性，特别是在韧性良好的芳香族聚碳酸酯树脂为主体的场合有效)、③提高了导电性(导电性填充剂的场合)。折断抑制剂具体是(i)在把与树脂的亲合性低的化合物直接被覆在填充剂的表面的场合的此化合物和(ii)具有与树脂亲合性低的结构且具有与填充剂表面可以反应的官能团的化合物。

可以列举的典型与树脂亲合性低的化合物是各种润滑剂。作为润滑剂列举有，例如，矿物油、合成油、高级脂肪酸酯、高级脂肪酰胺、聚有机硅氧烷(硅油、硅橡胶等)、烯炔类蜡(石蜡、聚烯炔蜡等)、聚亚烷基二醇、氟化脂肪酸酯、三氟氯乙烯、聚六氟丙二醇等氟油等。

作为把与树脂亲合性低的化合物直接被覆在填充剂的表面的方法可以列举有(1)把此化合物直接或把此化合物的溶液或乳化液在填充剂中浸渍的方法；(2)使填充剂通过此化合物的蒸汽或粉体的方法；(3)把此化合物的粉体等在填充剂中高速照射的方法；(4)把填充剂和此化合物擦附的机械方法等。

具有与树脂亲和性低的结构且具有与填充剂表面可以反应的官能团的化合物可以列举的是，各种经官能团修饰了的上述润滑剂。所述官能团列举有，例如，羧基、羧酸酐基、环氧基、噁唑啉基、异氰酸酯基、酯基、氨基、烷氧基甲硅烷基等。

5 优选的折断抑制剂之一是硅原子上键合了碳原子数 5 以上的烷基的烷基硅烷化合物。所述键合在硅原子上的烷基的碳原子数以 5~60 为优选，以 5~20 为更优选，以 6~18 为进一步优选，以 8~16 为特别优选。有 1 个或 2 个烷基为合适，特别优选为 1 个。作为烷氧基优选的是甲氧基和乙氧基。从对增强填充剂表面的反应性变高、被覆效率优异而言，所述烷氧基硅烷化合物是优选的。所以在较微细的增强填充剂中是适合的。

10 优选的折断抑制剂之一是具有从羧基和羧酸酐基中选出的至少 1 种官能团的聚烯烃蜡。其分子量以重均分子量 500~20,000 为优选，1,000~15,000 为更优选。在所述聚烯烃蜡中，羧基和羧酸酐基的量以具有选自羧基和羧酸酐基中至少 1 种官能团的润滑剂每 1g 中占 0.05~10meq/g 范围为优选，0.1~6meq/g 范围为较优选，0.5~4meq/g 范围为进一步优选。在其它官能团的场合，以含有与羧基同样程度为优选。

20 作为折断抑制剂，特别优选的列举是 α -烯烃与马来酸酐的共聚物。所述共聚物可以用通常的方法在自由基催化剂存在下由熔融聚合和本体聚合法来制造。这里， α -烯烃可以优选列举的是以碳原子数的平均值为 10~60 的烯烃。更优选的 α -烯烃是其碳原子数平均值在 16~60 的烯烃，而进一步优选的是 25~55 的烯烃。当树脂组合物中成分 A-1 和成分 B 的合计为 100 重量份时，折断抑制剂 0.01~2 重量份为优选，0.05~1.5 重量份为更优选，0.1~0.8 重量份为进一步优选。

25 为了防止燃烧时熔融成液滴滴下，提高成形物的阻燃性，在本发明的树脂组合物中含有作为防止滴液剂的含氟化合物(成分 F)为优选。

30 优选的含氟化合物(成分 F)，可以列举是具有成纤能力的含氟聚合物，所述聚合物可以列举有，聚四氟乙烯、四氟乙烯共聚物(例如，四氟乙烯/六氟丙烯共聚物等)、美国专利 4379910 号说明书中所示出的部分氟化聚合物、由氟化二苯酚制造的聚碳酸酯树脂等，其中优选的

是聚四氟乙烯(以下称为 PTFE)。

具有成纤能力的 PTFE 有极高的分子量, 具有在剪切等外力作用下使 PTFE 彼此结合成为纤维状的趋势。其从标准比重求出的数均分子量为 100 万~1000 万, 以 200 万~900 万为更优选。所述 PTFE 除了固体外, 也可以使用水性分散液。为了提高所述具有成纤能力的 PTFE 在树脂中的分散性, 得到更良好的阻燃性和机械特性, 也可以使用与其它树脂的混合形态的 PTFE 混合物。

可以列举的市售具有成纤能力的 PTFE 的例子有, 例如, 三井·杜邦氟化学公司的 Teflon6J、ダイキン工业公司的 polyflonMPA FA500、F-201L 等。PTFE 的水性分散液的市售品的典型代表列举有, 旭アイシーアイフロロポリマーズ公司生产的フルオン AD-1、AD-936、ダイキン工业公司的フルオン D-1、D-2、三井·杜邦氟化学公司的 Teflon3J 等。

混合形态的 PTFE 可以使用由下述方法所得到的: (1) 把 PTFE 的水性分散液与有机聚合物的水性分散液或溶液混合进行共沉淀得到共凝集混合物的方法(特开昭 60—258263 号公报、特开昭 63-154744 号公报等所记载的方法)、(2) 把 PTFE 的水性分散液与干燥的有机聚合物粒子混合的方法(特开平 4-272957 号公报所记载的方法)、(3) 把 PTFE 的水性分散液与有机聚合物粒子溶液均匀混合并同时从混合物中把各自的溶剂除去的方法(特开平 06-220210 号公报、特开平 08-188653 号公报等所记载的方法)、(4) 在 PTFE 的水性分散液中使形成有机聚合物的单体聚合的方法(特开平 9-95583 号公报所记载的方法)和(5) 把 PTFE 的水性分散液与有机聚合物分散液均匀混合后进一步在此混合分散液中使乙烯基系单体聚合之后得到混合物的方法(特开平 11-29679 号公报等所记载的方法)。这些混合形态的 PTFE 市售品可以列举有, 三菱人造丝公司的商品名为“メタブレン A3000”和 GE 特殊化学品公司生产的商品名为“BLENDX B449”等。

在混合形态中 PTFE 的比例是在 PTFE 混合物 100 重量%中 PTFE 占 1~60 重量%为优选, 5~55 重量%为更优选。当 PTFE 在所述比例范围内时, 可以达到 PTFE 的良好分散性。

本发明的树脂组合物(I)可以在不损伤含有树脂组合物(I-1)~(I-3)的本发明的目的的范围, 配合成分 C、成分 D 和成分 F 以外的

其它添加剂(成分E)。

其它添加剂(成分E)列举有,例如,冲击改质剂、热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、脱模剂、防静电剂、阻燃助剂、成核剂、抗菌剂、润滑剂、着色剂、荧光增白剂等,它们可以从作为树脂添加剂的
5 已知物质中选择。

其它添加剂(成分E)可以使用前面讲过的各种添加剂中的,下面来说明若干具体的化合物。

作为冲击改质剂,可以列举各种弹性聚合物。下面示出了具体的例子,不过在此冲击改质剂中不含有属于作为成分A-1所示例的苯乙烯系树脂范畴的物质。即,作为冲击改质剂是指在玻璃化转变温度在
10 10℃以下、优选-10℃以下、更优选-30℃以下的橡胶成分和可与此橡胶成分共聚的单体成分共聚的共聚物中、除了成分A-1中的苯乙烯系树脂以外的物质。作为橡胶成分列举有,聚丁二烯、聚异戊二烯、二烯类共聚物(例如,丙烯腈·丁二烯共聚物以及丙烯酸·丁二烯橡胶
15 (丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯与丁二烯的共聚物)等)、乙烯与 α -烯炔的共聚物(例如,乙烯·丙烯无规共聚物和嵌段共聚物、乙烯·丁烯的无规共聚物和嵌段共聚物等)、乙烯与不饱和羧酸酯的共聚物(例如
20 乙烯·甲基丙烯酸酯共聚物和乙烯·丙烯酸丁酯共聚物等)、乙烯与脂肪族乙烯基共聚物(例如,乙烯·乙酸乙烯酯共聚物等)、乙烯与丙烯和非共轭二烯三元共聚物(例如,乙烯·丙烯·己二烯共聚物等)、丙烯酸橡胶
25 (例如,聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸2-乙基己基酯和丙烯酸丁酯以及丙烯酸2-乙基己基酯的共聚物等)以及硅橡胶(例如,聚有机硅氧烷橡胶、聚有机硅氧烷橡胶成分与聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶成分所构成的互穿网络(IPN)型橡胶、即具有2个橡胶成分不能分离那样的相互缠
合结构的橡胶和由聚有机硅氧烷橡胶成分与聚异丁烯橡胶成分所构成的IPN型橡胶等)。

在所述橡胶成分中,合适的共聚单体列举有,氰基化乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸酯化合物、(甲基)丙烯酸化合物等。其它的单体成分可以列举有,甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的甲基丙烯酸
30 酯、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、苯二甲酸、衣康酸等 α , β -不饱和羧酸及其酸酐等。

更具体说,可以列举有,MB(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯)聚合物、MA(甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸橡胶)聚合物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸-丁二烯橡胶共聚物、甲基丙烯酸甲酯-(丙烯酸-硅氧烷 IPN 橡胶)共聚物等。

- 5 其它的冲击改质剂列举有,烯烃类热塑弹性体、聚氨酯类热塑弹性体、聚酯类热塑弹性体、聚酰胺类热塑弹性体等各种热塑弹性体。

作为冲击改质剂使用的场合,通常橡胶成分的比例为上述弹性体聚合物中的40~95重量%,以50~85重量%为更优选。同样,在热塑弹性体场合,其软链段所占比例通常为40~95重量%,以50~85重量%为更优选。

其它的冲击改质剂可以列举有,聚乙烯、聚有机硅氧烷和烯烃类与不饱和羧酸酯的共聚物等。冲击改质剂可以任意选择单独使用或2种以上组合使用。当成分A-1和成分B合计100重量份时,冲击改质剂优选在10重量份以下,8重量份以下为优选,6重量份以下为更优选。另一方面,成分A-1中,在此成分A-1中不含有MBS树脂的场合下,从面冲击强度等耐冲击性而言,含有冲击改质剂是优选的。在所述场合,当成分A和成分B合计为100重量份时,冲击改质剂优选在0.5重量份以上,含有1重量份以上为更优选。

热稳定剂列举的是磷系热稳定剂,优选使用磷酸酯化合物和亚磷酸酯化合物。磷酸酯化合物列举有,例如,磷酸三苯酯、磷酸三壬基苯基酯、磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、磷酸三癸酯、磷酸三辛酯、磷酸三(十八烷基)酯、磷酸二癸单苯酯、磷酸二辛单苯酯、磷酸二异丙单苯酯、磷酸单丁二苯酯、磷酸单癸二苯酯、磷酸单辛二苯酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯、磷酸2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛酯、双(壬基苯基)季戊四醇二磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二磷酸酯等磷酸酯化合物。其中,从热稳定性观点讲,优选使用磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯。

另一方面,作为热稳定剂使用的亚磷酸酯,列举有,例如,亚磷酸三丁酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三甲苯酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三氯苯酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸二苯甲苯酯、亚磷酸二苯单邻联苯基酯、亚磷酸三丁氧基乙基酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸二辛酯、亚磷酸二异丙酯等,其中以亚磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯为优选。

从热稳定性观点看,也可以使用的其它的热稳定剂优选有,四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联亚苯基二膦酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,3'-联亚苯基二膦酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-3,3'-联亚苯基二膦酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)-4-联亚苯基二膦酸酯等膦酸酯类化合物。上述热稳定剂无论1种还是2种以上混合使用都行。

作为抗氧化剂,列举的是酚类化合物,具体的例子列举有,三亚乙基二醇双(3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯)、1,6-己二醇双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、N,N-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酰胺)、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基膦酸酯-二乙酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰酸酯、3,9-双{1,1-二甲基-2-[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基}-2,4,8,10-四氧螺(5,5)十一烷等。

紫外线吸收剂的例子有,例如,以2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮为代表的二苯甲酮类紫外线吸收剂以及例如2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯代苯并三唑、2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-5-氯代苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]、2-[2-羟基-3,5-二(α,α-二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑和2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)苯并三唑为代表的苯并三唑类紫外线吸收剂。进一步说,也可以使用2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-己基氧苯酚、2-(4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-己基氧苯酚等羟基苯基三嗪类紫外线吸收剂以及双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯等受阻胺类光稳定剂。它们可以只使用1种,也可以2种以上混合使用。

脱模剂列举有,烯烃类蜡、硅油、有机硅氧烷、一元或多元醇的高级脂肪酸酯、石蜡、蜂蜡等。可以根据成分E的上限,把上述磷系热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂和脱模剂以及着色剂等其它添加剂以相对于芳香族聚碳酸酯树脂的适合公知的量配合。

下面来说明本发明的阻燃性树脂组合物(II)。

此树脂组合物(II)与树脂组合物(I)相比,树脂成分不同而阻燃剂

(成分 B)相同。即,树脂组合物(II)是由

(A)由聚苯醚树脂 20~80 重量%和聚苯乙烯 80~20 重量%所构成的树脂成分(A-2)和

(B)由以上述式(I)表示的磷酸酯所构成的阻燃剂(成分 B),此磷酸酯是在其 100 重量%中,缩合度 $n=0$ 的成分在 3 重量%以下、 $n=1$ 的成分在 86.5~98.5 重量%、 $n=2$ 的成分在 1~9 重量%和 $n\geq 3$ 的成分在 1.5 重量%以下且除了 $n=0$ 的成分之外算出的重量平均缩合度 N 为 1.01~1.10 范围

所构成,且当成分 A-2 和成分 B 的合计为 100 重量%时,成分 A-2 为 65~99 重量%而成分 B 为 1~35 重量%所组成的阻燃性树脂组合物(II)。

在上述树脂组合物(II)中,作为阻燃剂(成分 B)的磷酸酯是用前述式(I)所表示而且在其 100 重量%中,缩合度 $n=0$ 的成分在 2.5 重量%以下、 $n=1$ 的成分在 89.5~98.5 重量%、 $n=2$ 的成分在 1~7 重量%和 $n\geq 3$ 的成分在 1 重量%以下且除了 $n=0$ 的成分之外算出的重量平均缩合度 N 为 1.01~1.09 范围的为优选。

还有,在树脂组合物(II)中,树脂成分(成分 A-2)以由聚苯醚树脂 25~70 重量%和聚苯乙烯 75~30 重量%构成的为优选。

树脂成分(成分 A-2)中的聚苯醚树脂是具有亚苯基醚结构的环上取代苯酚的聚合物和共聚物(以下有时简称“PPE 聚合物”)。

作为具有亚苯基醚结构的环上取代苯酚的聚合物的典型例子列举有,聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-正丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二正丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-正丁基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-异丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-羟乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-氯乙基-1,4-亚苯基)醚等,其中以聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚为特别优选。

作为具有亚苯基醚结构的环上取代苯酚的共聚物的典型例子列举有,2,6-二甲基苯酚与 2,3,6-三甲基苯酚的共聚物、2,6-二甲基苯酚与邻甲苯酚的共聚物或 2,6-二甲基苯酚与 2,3,6-三甲基苯酚和邻甲苯酚的共聚物等。

对上述 PPE 聚合物的制造方法没有特别的限制,可以使用例如按

照美国专利 4,788,277 号说明书(特愿昭 62-77570 号)中所记载的方法在二丁胺存在下由 2,6-二甲苯酚氧化偶合聚合来制造。

有分子量和分子量分布各种各样的聚苯醚树脂可以使用,作为分子量,以在 0.5g/dL 氯仿溶液于 30℃时还原粘度在 0.20~0.70dl/g 范围者为优选,在 0.30~0.55dl/g 范围者为更优选。

在聚苯醚树脂中,于不超出本发明宗旨的范围内,含有一部分在过去聚苯醚树脂中可以含有的已经被提到的其它各种亚苯基醚单元的结构也是可以的。作为少量共存的已经提到的物质的例子有,特开昭 63-12698 号公报和特开昭 63-301222 号公报中已经记载的 2-(二烷基氨基甲基)-6-甲基亚苯基醚单元和 2-(N-烷基-N-苯基氨基甲基)-6-甲基亚苯基醚单元等。还有,在聚苯醚树脂的主链中,也含有少量结合了联对苯醌等的物质。

在树脂组合物(II)中,树脂成分(成分 A-2)中的聚苯乙烯是由以苯乙烯为主体的单体所得到的树脂,称之为聚苯乙烯树脂(PS 树脂)和耐冲击性聚苯乙烯(HIPS 树脂)。

如前所述,本发明的阻燃性树脂组合物(II)基本上是由聚苯醚树脂和苯乙烯树脂构成的树脂成分(成分 A-2)和阻燃剂(成分 B)所构成的。然而,在树脂组合物(II)中,可以进一步配合作为颜料的二氧化钛、作为增强剂的无机填充剂和其它添加剂。

用以下树脂组合物(II-1)~(II-3)来说明在树脂组合物(II)中进一步配合了其它成分时的组合物形态。

(1)树脂组合物(II-1)是由

(A)作为树脂成分的成分 A-2

(B)作为阻燃剂(成分 B)

(C)作为颜料的二氧化钛(成分 C)

构成且(i)成分 A-2 和成分 B 的合计重量为 100 重量%时,成分 A-2 为 65~99 重量%,成分 B 为 1~35 重量%;(ii)成分 A-2 和成分 B 的合计重量为 100 重量份时,成分 C 为 0.05~10 重量份的阻燃性树脂组合物(II-1)。

(2)树脂组合物(II-2)是由

(A) 作为树脂成分的成分 A-2

(B) 作为阻燃剂的成分 B 和

(D) 作为增强剂的无机填充料 (成分 D)

5 构成且 (i) 成分 A-2 和成分 B 的合计重量为 100 重量% 时, 成分 A-2 为 65~99 重量%, 成分 B 为 1~35 重量%; (ii) 成分 A-2 和成分 B 的合计重量为 100 重量份时, 成分 D 为 1~100 重量份的阻燃性树脂组合物 (II-2)。

(3) 树脂组合物 (II-3) 是由

10 (A) 作为树脂成分的成分 A-2

(B) 作为阻燃剂的成分 B

(C) 作为颜料的二氧化钛 (成分 C)

(D) 作为增强剂的无机填充料 (成分 D)

15 构成且 (i) 成分 A-2 和成分 B 的合计重量为 100 重量% 时, 成分 A-2 为 65~99 重量%, 成分 B 为 1~35 重量%; (ii) 成分 A-2 和 B 的合计重量为 100 重量份时, 成分 C 为 0.05~10 重量份、成分 D 为 1~100 重量份的阻燃性树脂组合物 (II-3)。

20 下面来更详细说明上述树脂组合物 (II-1) ~ (II-3) 中各成分的具体例子和各成分的配合比例。

在上述树脂组合物 (II-1) ~ (II-3) 中, 作为树脂成分 (成分 A-2) 的聚苯醚树脂和聚苯乙烯以及作为阻燃剂 (成分 B) 可以原样使用前述树脂组合物 (II) 中具体说明的物质, 这里就略去了它们的说明。

25 树脂组合物 (II-1) 除了含有树脂成分 (成分 A-2) 和阻燃剂 (成分 B) 之外, 还进一步含有作为颜料的二氧化钛 (成分 C)。在树脂组合物 (II-1) 中, (i) 成分 A-2 和成分 B 的合计重量为 100 重量% 时, 成分 A-2 为 65~99 重量%, 优选 75~98 重量%, 成分 B 为 1~35 重量%, 优选 2~25 重量%。还有, 成分 A-2 和成分 B 的合计重量为 100 重量份时, 二氧化钛 (成分 C) 为 0.05~10 重量份, 优选 0.1~8 重量份, 特别优选 0.1~
30 5 重量份。

树脂组合物 (II-2) 除了含有树脂成分 (成分 A-2) 和阻燃剂 (成分 B) 之外, 还进一步含有作为增强剂的无机填充剂 (成分 D)。在树脂组合物

(II-2)中, (i)成分 A-2 和成分 B 的合计重量为 100 重量%时, 成分 A-2 为 65~99 重量%, 优选 75~98 重量%, 成分 B 为 1~35 重量%, 优选 2~25 重量%。还有, 成分 A-2 和成分 B 的合计重量为 100 重量份时, 成分 D 为 1~100 重量份, 优选 1~50 重量份, 特别优选 2~40 重量份。

树脂组合物(II-3)除了含有树脂成分(成分 A-2)和阻燃剂(成分 B)之外, 还进一步含有作为颜料的二氧化钛(成分 C)和作为增强剂的无机填充剂(成分 D)。在树脂组合物(II-3)中, (i)成分 A-2 和成分 B 的合计重量为 100 重量%时, 成分 A-2 为 65~99 重量%, 优选 75~98 重量%, 成分 B 为 1~35 重量%, 优选 2~25 重量%。还有, 成分 A-2 和成分 B 的合计重量为 100 重量份时, 成分 C 为 0.05~10 重量份, 优选 0.1~8 重量份, 特别优选 0.1~5 重量份; 成分 D 为 1~100 重量份, 优选 1~50 重量份, 特别优选 2~40 重量份。

下面来详细说明在树脂组合物(II-1)~(II-3)中除了树脂成分(成分 A-2)和阻燃剂(成分 B)之外配合的其它成分。作为颜料的二氧化钛(成分 C)和作为增强剂的无机填充剂(成分 D)使用的是与前述树脂组合物(I-1)~(I-3)中同样种类的物质, 优选的物质也同样。因此这里就省略了对成分 C 和成分 D 的具体例子的说明。还有, 在树脂组合物(II)包括(II-1)~(II-3)中, 可以配合其它的添加剂(成分 E)。其它的添加剂(成分 E)的种类和配合比例与前述的树脂组合物(I-1)~(I-3)中说明的基本相同, 这里也省略了。

本发明的阻燃性树脂组合物(I)或(II)的制造可以采用任意方法。例如可以列举的是, 把成分 A、成分 B 和进一步的任意的其它成分在用 V 型共混机、亨舍尔混合机、机械化学装置、挤出混合机等预混合手段充分混合后, 在必要时用挤出造粒机和制团机等进行造粒, 然后在以开孔式双轴辊(ルーダー)为代表的熔融混炼机中混炼, 由造粒机等造粒的方法。

此外, 列举的有把各成分各自单独提供给开孔式双轴辊为代表的熔融混炼机的方法、把各成分的一部分预混合之后再将其余成分单独提供给熔融混炼机的方法等。作为预混合等方法, 列举有, 例如, 在含有粉末状态的成分 A 时, 把一部分粉末与配合的添加剂共混, 形成用粉末稀释的添加剂的主胶料的方法。

进而，列举是在熔融挤出机的中途单独提供一种成分的方法。再是，在配合的成分为液态时，可以使用向熔融挤出机供料的所谓液注装置和加液装置。已经设置了加温装置的所述液注装置和加液装置为优选使用。在这些熔融混炼中，加热温度通常选择在 240~340℃ 的范围。

5 本发明的阻燃性树脂组合物通常可以由造粒注塑成形来得到各种制品。在所述注塑成形中，不仅可以用通常的冷流道方式，也可以用热流道方式成形。在所述注塑成形中，不仅是通常的成形方法，根据适当的目

10 的，也可以用注塑压缩成形、注塑热压成形、气助注塑成形、发泡成形(包括注入超临界流体)、内成形、模内涂敷成形、绝热模具成形、急热冷却模具成形、双色成形、夹心成形和超高速注塑成形等注塑成形方法来得到成形物。这些各种成形方法的优点是已经广泛知道的了。

所以，本发明的阻燃性树脂组合物是薄壁成形性优异的物质。特别是在有棱结构的成形物中，可以降低在棱的前端的树脂的气烧、转写不良等成形不好的情况。特别是，对具有棱的基部的厚度为 t_1 、棱的前端的厚度为 t_2 、棱的高度为 h 且 t_1 、 t_2 、 h 各自满足 $0.8 \leq t_1 \leq 2.5$ (mm) (优选 $1.0 \leq t_1 \leq 2.0$ (mm))、 $0.4 \leq t_2 \leq 2.0$ (mm) (优选 $0.5 \leq t_2 \leq 1.8$ (mm))、 $10 \leq h \leq 50$ (mm) 的结构

15 的注塑成形物时，本发明的阻燃性树脂组合物有效。进一步优选，当该棱结构满足 $0.8 \leq t_1 \leq 2.5$ (mm) (优选 $1.0 \leq t_1 \leq 2.0$ (mm))、 $0.4 \leq t_2 \leq 2.0$ (mm) (优选 $0.5 \leq t_1 \leq 1.8$ (mm))、 $20 \leq h \leq 50$ (mm) 的注塑成形物时，本发明的阻燃性树脂组合物就进一步有效。

20 本发明的阻燃性树脂组合物对超高速注塑成形的适应性优异。与通常的注塑成形法相比较，此成形方法有容易发生气烧、转写不良等外观不好的情况。使用本发明，即使在把本发明的阻燃性树脂组合物以 200mm/s 以上、优选 300mm/s 以上的注塑速度填充进模具内形成注塑成形物时，也可以提供有良好流动性和外观的成形物。再是，也可以把超高速注塑成形法与气助注塑成形、内成形、绝热模具成形、急热冷却模具成形、双色成形、夹心成形等适当组合。

30 本发明的阻燃性树脂组合物可以用挤出成形的各种异形挤出成形物、薄片、膜等形式来使用。还有，在薄片、膜的成形中，也可以

使用吹塑法、压延法、浇铸法等。由于进一步采用了特殊的拉伸操作，也可以成形为热缩管。还有，也可以用旋转成形或吹气成形等把本发明的树脂组合物成形为中空成形物。

5 本发明的阻燃性热塑树脂组合物的特别合适的用途是，例如，作为 0A 仪器或家电产品的外包装材料，特别是适合于作为电脑、笔记本电脑、游戏机(家用游戏机、业务用游戏机、弹球机和赌博老虎机等)、显示装置(阴极射线管(CRT)、液晶、等离子、投影和有机电致发光(EL)等)以及打印机、复印机、扫描仪和传真机(包括它们的复合机)等的外包装材料。尤其是，阻燃性树脂组合物(I)适合于这些外包装材料，特别
10 是适合于笔记本电脑、显示装置、游戏机和复印机以及它们的复合机等大型制品的外包装材料。特别是，阻燃性树脂组合物(I)适合于具有满足前述条件的棱的外包装材料。进而，使用了硅灰石作为无机填充剂(成分 D)的阻燃性树脂组合物(I)，其表面耐损伤性良好，具有适合于无涂装的大型制品的外包装材料的特性。所以，使用本发明，提
15 供了以硅灰石为无机填充剂(成分 D)的阻燃性树脂组合物(I)所构成的无涂装外包装材料，更合适的是提供了有满足前述条件的棱的外包装材料，进一步合适的提供了作为笔记本电脑、显示装置、游戏机和复印机以及它们的复合机等大型制品的外包装材料。

20 本发明的阻燃性树脂组合物在其它广泛用途中 useful，可以列举有，例如，便携式信息终端(所谓 PDA)、手机、便携式书籍(字典类等)、便携式电视、记录介质(CD、MD、DVD、下一代(次世代)高密度盘、硬盘等)的驱动器、记录介质(IC 卡、智能介质、记忆棒等)的读出装置、光学照相机、数码照相机、抛物面天线、电动工具、VTR、熨斗、理发吹风机、电汉堡、微波炉、音响设备、照明仪器、冰箱、空调、空气
25 清净机、负离子发生器和打字机等。在这些外包装材料等的各种部件中可以使用由本发明的阻燃性热塑树脂组合物所成形的树脂制品。还有，作为其它的树脂制品，可以列举的有，灯插座、灯反射板、灯罩、仪器面板、中央控制面板、致偏板部件、汽车导航部件、汽车录音录像部件等车用部件。

30

附图的简单说明

图 1 是实施例中使用的有棱成形物的表面立体示意图(外形尺寸为

纵向 178mm×横向 245mm×厚度 2mm)。

符号说明

- 1 有棱的成形物本体
- 5 2 棱(基部厚 1.2mm、前端厚 0.6mm、高 35mm、长 200mm)
- 3 侧门(宽 8mm、厚 1.5mm)
- 4 棱底部的厚度(1.2mm)
- 5 棱的高度(35mm)
- 6 棱前端的厚度(0.6mm)

10

发明的实施方式

下面列举实施例来进一步说明本发明。实施例中的重量%是指相对于成分 A 和成分 B 合计为 100 重量%的比例。重量份是指相对于成分 A 和成分 B 合计为 100 重量份的比例。还有，单一个“份”指重量份。评价是由下述方法进行的。

15 (1)评价项目

(a)荷重挠曲温度：根据 ISO75 在荷重 1.80MPa 时测定的。

(b)冲击值：根据 ISO179 用带有开槽的单 冲击强度机测定的。

(c)弯曲弹性率：根据 ISO178 在 2mm/min 试验速度下测定的。

20 (d)阻燃性：根据 UL 规格 94V，用厚度 3.0、2.8、2.6、1.6、1.4、1.2mm 的试片实施燃烧试验。

(e)带棱成形物外观：把如图 1 所示的带棱的成形物用备有筒内径 45mm ϕ 的超高速注塑装置的注塑成形机(住友重机械工业公司制造的 SG260M-HP)进行成形(注塑速度 50mm/s 和 300mm/s 两种)，按下面的标准目测评价所得到的成形物的棱前端的填充程度(上面所述的 2 个条件中的任 1 个良好时为 O)。

25 O：完全填充

×：注料不足

(f)面冲击强度：制成 150mm×150mm×2mm 的角板，用高速面冲击试验机测定破坏需要的能量(破坏能)和破坏的形态。破坏的形态分别是

O：延性破坏

×: 脆性破坏

延性破坏是优选的结果, 试验机使用的是高速面冲击试验机[岛津制作所制ハイドロシヨットHTM-1], 试验条件为冲击点的碰撞速度 7m/s, 前端为半圆形、半径为 6.35mm 的冲击点和底部孔径为 25.4mm。

5 (g) 耐水解性(面冲击强度)

把 150mm×150mm×2mm 的角板成形物在恒温恒湿槽[タバイエスベツク公司制造的 PSL-2FPH] 中于 65℃、85%RH 条件下处理 500h 之后, 实施高速面冲击试验。高速面冲击试验是与 (f) 同样方法进行的, 把 (f) 的测定结果取为湿热处理前的值, 来比较强度。由下面的公式算出处理后的破坏能保持率。

$$\text{保持率 (\%)} = \frac{\text{[湿热处理后的破坏能 (J)]}}{\text{[湿热处理前的破坏能 (J)]}} \times 100 \quad (\text{I})$$

(h) 表面损伤性

使用往复移动的摩擦摩擦试验机[东测精密工业公司制造的 AFT-15-M], 用 90mm×50mm×2mm 的平板, 使钢球 3mmφ 的栓 (ピン) 荷重 1.8kgf, 在 20mm/s 移动速度下一边压栓一边在平板上移动 40mm, 使其带擦伤。栓单程移动 1 次。其后, 使用表面粗糙形状测定机[东京精密公司制造带サ-フコム 1400A] 测定表面损伤的深度 (SRv, 中心面的谷深)。SRv 数值越大, 表示损伤越深。

20 (i) 阻燃剂的酸值测定

按照 JIS K 2501 标准, 测定中和 1g 成分 B 中所含有的总酸性成分所需要的 KOH 的量 (mg)。

(j) 阻燃剂的半酯含量测定

用凝胶渗透色谱 (GPC) 测定算出成分 B 中的半酯比例。采用分取标本算出各成分的吸光度之比。GPC 测定用的是 WATERS 公司制造的装置, 色谱柱为昭和电工公司制造的 Shodex KF-801, 柱温为 40℃, 洗提液为四氢呋喃 (流量 0.5mL/min)、检出器为 UV254nm, 样品浓度为 1mg/mL, 注入量为 10μL。

(k) TiO₂ 含量测定

根据 JIS K 5116 标准, 用金属铝还原法测定二氧化钛颜料中的 TiO_2 含量。

实施例中表示原料的符号定义如下:

(成分 A)

5 (芳香族聚碳酸酯树脂)

①PC-1: 由光气法得到的二元酚成分为双酚 A、粘均分子量为 22,500 的芳香族聚碳酸酯树脂粉[帝人化成公司制造; K-1225WP]

②PC-2: 由光气法得到的二元酚成分为双酚 A、粘均分子量为 28,500 的芳香族聚碳酸酯树脂粉[帝人化成公司制造; K-1285W]

10 ③PC-3: 由光气法得到的二元酚成分为双酚 A、粘均分子量为 19,700 的芳香族聚碳酸酯树脂粉[帝人化成公司制造; K-1225WX]

④PC-4: 在备有搅拌机和蒸馏塔的反应器中加入 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷 228 份(约 1mol)、碳酸二苯酯 223 份(约 1.06mol)和催化剂氢氧化钠 0.000024 份(约 6×10^{-7} mol/双酚 A 1mol)和四甲基氢氧化铵
15 0.0073 份(约 8×10^{-5} mol/双酚 A 1mol), 进行氮气置换。把此混合物加热到 200℃, 使其一边搅拌一边溶解。接着, 边使减压度为 3.99kPa (30 毛)边加热 1h, 蒸出大半苯酚, 进而把温度升到 270℃, 在使减压度为 0.133kPa (1 毛)下进行聚合反应 2h。接着, 在熔融状态下, 加入作为
20 催化剂中和剂的十二烷基苯磺酸四丁基磷盐 0.0035 份(约 6×10^{-6} mol/双酚 A 1mol), 在 270℃和 1.33kPa (10 毛)以下继续反应, 得到了粘均分子量 23,300、端基 100mol%中酚性羟基比例为 34mol%的芳香族聚碳酸酯树脂粒(PC-4)。

(聚苯乙烯和苯乙烯系树脂)

①ABS-1: 由游离的 AS 聚合物成分约 80 重量%和 ABS 聚合物成分
25 (不溶于丙酮的凝胶成分)约 20 重量%、丁二烯成分含量为总体的约 12 重量%的由连续本体聚合方法(三井东压法)制造的 ABS 树脂[日本エイアンドエル公司制造的サンタック UT-61]

②ABS-2: 由游离的 AS 聚合物成分约 83 重量%和 ABS 聚合物成分
30 (不溶于丙酮的凝胶成分)约 17 重量%、丁二烯成分含量为总体的约 13 重量%的由连续本体聚合方法(东レ法)制造的 ABS 树脂[东レ公司制造的トヨタック 700-314]

③AS-1: AS 树脂[第一毛织公司制造, HF-5670]

④HIPS: 高冲击聚苯乙烯树脂[出光石油化学公司制造, HT50]

⑤MBS-1: 由丁二烯聚合物构成的橡胶成分所构成的核、丁二烯聚合物为 70 重量%, 由甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的共聚物 30 重量%为壳的 MBS 树脂[三菱人造丝公司制造的メタブレン C-223A]

- 5 ⑥MBS-2: 由丁二烯聚合物构成的橡胶成分所构成的核、丁二烯聚合物为 80 重量%, 由甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和苯乙烯的共聚物 20 重量%为壳的 MBS 树脂[吴羽化学工业公司制造的パラロイド EXL-2633]

(聚苯醚树脂)

- 10 ①PPE: 聚苯醚树脂[GEM公司制造的PPE]

(成分B)

(磷酸酯)

①FR-1: 由下面的方法得到的双酚 A 双(磷酸二苯酯)为主要成分的磷酸酯阻燃剂。

- 15 在带有搅拌机、回流管和减压蒸馏装置所附加热夹套的 GL(玻璃衬里)反应器中, 加入 228 重量份(摩尔比 1.0)双酚 A、614 重量份(摩尔比 4.0)氯化氧磷和 1.425 重量份(摩尔比 0.015)无水氯化镁, 在搅拌下, 于氮气流中 105℃反应 6h。反应完了之后, 在氮气流中把温度升至 150℃, 把反应器减压到 6.68kPa, 回收未反应的氯化氧磷。接着,
- 20 把反应器冷却到 100℃, 以 3h 提供 381 重量份(摩尔比 4.05)脱水干燥了的苯酚, 以 2h 加热到 140℃, 进一步反应 1h。在所得到的生成物中加入 1250 重量份二甲苯和 250 重量份 1.5%磷酸水溶液, 洗净生成物溶液中的催化剂残渣、除去, 进一步用 250 重量份水洗涤 3 次, 除去催化剂残渣。把所得的溶液在 175℃、1.33kPa 下减压 5h, 进行脱水、
- 25 脱溶剂和脱苯酚, 得到 770 重量份粗磷酸酯。接下来, 加入 1500 重量份异丙醇, 在 80℃加热、搅拌, 制成均匀溶液后, 停止搅拌而在静置状态下放置冷却, 直至降到室温。放置 12h 之后, 分离除去异丙醇, 进而在 80℃、1.33kPa 下减压 2h, 得到以双酚 A 双(磷酸二苯酯)为主要成分的磷酸酯(FR-1)。用液相色谱分取所得到的磷酸酯的组成,
- 30 用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{31}P NMR 鉴定结构。通式(I)中的 n 的组成比例是由 GPC 法求出的。用上述分取的各 n 成分求各成分的吸光度比。GPC 的测定条件是: WATERS 公司制造的装置, 色谱柱为东ソ-公司制造的

TSKgelG2000H XL1 根和 TSKgelG3000H XL1 根串联, 柱温为 40℃, 淋出液为氯仿(流量 0.7mL/min)、检出器为 UV254nm, 样品浓度为 50mg/5mL, 注入量为 15μL。FR-1 的通式(I)所表示的缩合度 n 的各自比例: n=0 的成分(磷酸三苯酯)1.5 重量%, n=1 成分 94.4 重量%, n=2 的成分 4.0 重量%, n=3 的成分 0.1 重量%, 以上的 n 数未被检出。还有, 除了 n=0 的成分之外, 算出的重量平均缩合度 N 为 1.04。还有, 此磷酸酯阻燃剂的酸值为 0.05mgKOH/g、半酯量不足 0.1 重量% (没有看到明确的峰)。

②FR-2: 把上述 FR-1 进一步在 260℃、13.3Pa 减压 3h, 除去 n=0 (磷酸三苯酯) 的一部分, 得到 FR-2。FR-2 的通式(I)所表示的缩合度 n 的各自比例: n=0 的成分(磷酸三苯酯)0.5 重量%, n=1 成分 95.4 重量%, n=2 的成分 4.0 重量%, n=3 的成分 0.1 重量%, 以上的 n 数未被检出。还有, 除了 n=0 的成分之外, 算出的重量平均缩合度 N 为 1.04。还有, 此磷酸酯阻燃剂的酸值为 0.05mgKOH/g、半酯量不足 0.1 重量% (没有看到明确的峰)。

③FR-3: 是上述 FR-1 的制造工艺中得到的粗磷酸酯。FR-3 的通式(I)所表示的缩合度 n 的各自比例: n=0 的成分(磷酸三苯酯)2.4 重量%, n=1 成分 84 重量%, n=2 的成分 12 重量%, n=3 的成分 1.5 重量%, n=4 的成分 0.1 重量%。除了 n=0 的成分之外, 算出的重量平均缩合度 N 为 1.16。

④FR-4: 将 FR-1 和 FR-3 以 66.7:33.3 的重量比混和, 得到 FR-4。FR-4 的通式(I)所表示的缩合度 n 的各自比例: n=0 的成分(磷酸三苯酯)1.8 重量%, n=1 成分 90.9 重量%, n=2 的成分 6.7 重量%, n>3 的成分 0.6 重量%。除了 n=0 的成分之外, 算出的重量平均缩合度 N 为 1.08。

⑤FR-5: 在上述 FR-3 中加入纯度 99%的磷酸三苯酯, 均匀混和, 得到如下组成比例的 FR-5。FR-5 的通式(I)所表示的缩合度 n 的各自比例: n=0 的成分(磷酸三苯酯)4.5 重量%, n=1 成分 82.2 重量%, n=2 的成分 11.7 重量%, n=3 的成分 1.5 重量%, n=4 的成分 0.1 重量%。除了 n=0 的成分之外, 算出的重量平均缩合度 N 为 1.16。

(成分 C)

(二氧化钛颜料)

①TiO₂-1: 二氧化钛 [Tioxide 公司制造, R-TC30, 平均粒径 0.18 μ m, Al₂O₃量: 3.5 重量%, TiO₂量: 93 重量%]

②TiO₂-2: 二氧化钛 [石原产业公司制造, タイペーク PC-3, 平均粒径 0.22 μ m, Al₂O₃量: 2.0 重量%, TiO₂量: 91 重量%]

5 ③TiO₂-3: 二氧化钛 [石原产业公司制造, タイペーク CR-63, 平均粒径 0.22 μ m, Al₂O₃量: 0.8 重量%, TiO₂量: 98 重量%]

④TiO₂-4: 二氧化钛 [Tioxide 公司制造, R-TC90, 平均粒径 0.22 μ m, Al₂O₃量: 4.1 重量%, TiO₂量: 94 重量%]

10 ⑤TiO₂-5: 二氧化钛 [石原产业公司制造, タイペーク R-780, 平均粒径 0.24 μ m, Al₂O₃量: 2.2 重量%, TiO₂量: 88 重量%]

⑥TiO₂-6: 二氧化钛 [石原产业公司制造, タイペーク A-100, 平均粒径 0.15 μ m, Al₂O₃量: 0 重量%, TiO₂量: 98 重量%]

(成分 D)

(无机填充剂)

15 ①TD-1: 滑石 [林化成公司制造 HS-T0.8]

②TD-2: 滑石 [胜矿山矿业所公司制造, ビクトリライト TK-RC]

③WA-1: 硅灰石 [川铁矿业公司制造 PH-450]

④WA-2: 硅灰石 [清水工业公司制造 H-1250F]

⑤GFL: 玻璃屑 [日本板硝子公司制造的微玻璃屑 REFG-301]

20 ⑥MI: 云母 [林化成公司制造 MC-250]

(成分 E)

(冲击改质剂)

25 ①MD-1: 丙烯酸类弹性聚合物 [三菱人造丝公司制造, メタブレン W-450A, 由丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯的共聚物构成的橡胶状聚合物的 2 种橡胶成分构成核, 其丙烯酸 2-乙基己基酯为 35 重量% 和丙烯酸正丁酯为 45 重量%, 壳是甲基丙烯酸甲酯聚合物 20 重量% 之核-壳弹性聚合物]

30 ②MD-2: 丁二烯类弹性聚合物 [吴羽化学工业公司制造, パラロイド EXL-2602, 由丁二烯聚合物构成的橡胶成分构成核, 其丁二烯聚合物为 80 重量%, 壳是甲基丙烯酸甲酯 16 重量% 和丙烯酸乙酯 4 重量% 的共聚物之弹性聚合物]

(脱模剂)

①ML: 饱和脂肪酸酯类脱模剂[理研维他命公司制造, リケマール SL900]

(着色剂)

①PI: 象牙色类着色剂母料[下述(i)~(v)的染料、颜料、碳黑、
5 TiO₂-1、PC-1 的混合物。再是, 着色剂母料在用超级混合机均匀混合之后, 作为干彩色母料, 与其它原料进行混合。括号内的重量%表示相对于 PI=100 重量%的比例。]

(i)PC-1(49.89 重量%)

(ii)TiO₂-1(50.00 重量%)

10 (iii)CB970(0.085 重量%)[三菱化成公司制造, 碳黑、碳黑#970]

(iv)Y8050(0.005 重量%)[有本化学公司制造, 不含卤原子的喹啉类染料, プラストイエロ-Y8050]

(v)R9370(0.02 重量%)[有本化学公司制造, プラストレッド R9370]

15 (碳黑)

①CB: 碳黑[三菱化学公司制造, 细黑 MA-100, pH=3.5]

(作为折断抑制剂的酸改性烯烃蜡)

①DC: 马来酸酐与 α -烯烃的共聚物蜡(三菱化学公司制造的ダイヤ
カルナ PA30M, 马来酸酐的比例为约 1meq/g, 由 GPC 法测定的标准聚
20 苯乙烯换算算出的重均分子量约 8,400)

(成分 F)

(含氟化合物)

①PTFE: 具有成纤能力的聚四氟乙烯[ダイキン工业公司制造的
polyflonMPA FA-500]

25

实施例 1~16 和比较例 1~8

按表 1 和表 2 所示组成, 把热塑性树脂、阻燃剂、二氧化钛、PTFE
用开孔式双轴挤出机[日本制钢所公司制造, TEX-30XSST]熔融混炼得
到造粒。用超级混合机把二氧化钛按预先使二氧化钛量变成 10 重量%
30 那样与聚碳酸酯树脂(PC-1)或聚苯醚树脂均匀混合, 得到二氧化钛与
热塑性树脂的预混物(i)。PTFE 也同样按预先使 PTFE 量变成 2.5 重量
%那样与聚碳酸酯树脂(PC-1)或聚苯醚树脂均匀混合, 得到 PTFE 与热

塑性树脂的混合物(ii)。把与热塑性树脂的混合物(i)、(ii)提供给螺杆的第一给料口,在螺杆的转速180rpm、开孔吸力3,000Pa以及吐出量15kg/h下进行熔融混炼。用液注装置(富士テクノ工业公司制造HYM-JS-08)把阻燃剂(成分B)以80℃加温的液体状态提供给在内加料器和开孔排气口之间的区段中。在热塑性树脂为聚碳酸酯时,挤出温度为280℃,其它场合为260℃。把所得到的造粒经热风干燥机100℃干燥5h之后,用注塑成形机(住友中机械工业公司制造,SG-150U)得到预定的评价用试片。成形条件是,在热塑性树脂为聚碳酸酯时,筒温280℃,模具温度80℃,在其它情况,筒温260℃,模具温度60℃。表1和表2示出了评价结果。

表1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
A成分	PC-1	92	85	92	85	70	68	70
	ABS-1					15	15	15
	PPE							
	HIPS							
B成分	FR-1	8	15			15	17	
	FR-2			15				
	FR-4				8	15		15
	TiO ₂ -1							
C成分	TiO ₂ -2							
	TiO ₂ -3							
	TiO ₂ -4							
	TiO ₂ -5							
	TiO ₂ -6							
	PTFE						0.3	
F成分	厚度为3.0mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1
	厚度为2.8mm	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-1	V-2
	厚度为2.6mm	V-2	V-1	V-1	V-2	V-1	V-2	V-2
阻燃性	平均燃烧时间	4.2	3.1	1.9	6.3	5.5	7.1	9.1
	有火焰滴下根数	2	0	0	3	0	3	5
	单梁冲击强度	12	10	11	10	7	13	16
	荷重弯曲强度	97	82	84	94	80	76	79
	弯曲弹性率	2780	2920	2940	2670	2830	2950	2880
耐水解性	面冲击强度(破坏形态、能量)	○ 24	× 15	× 17	○ 22	× 10	× 15	○ 18
	面冲击强度(破坏形态、能量)保持率	○ 20	× 11	× 13	○ 18	× 7	× 11	× 12
		84	74	76	83	72	70	68

表 1 续

	单位	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
A 成分	重量%	68		70	70	70	70	70	70
	"	15		15	15	15	15	15	15
	"		60						
B 成分	"		25						
	"		15	15	15	15	15	15	15
	"	17							
C 成分	重量份			1					
	"				1				
	"					1			
	"						1		
	"							1	
	"								1
F 成分	"								
	"			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
阻燃性	厚度为3.0mm	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	厚度为2.8mm	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	厚度为2.6mm	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1
	平均燃烧时间	10.2	5.7	5.8	6.9	7.1	7.5	7.1	9.8
	有火焰滴下根数	4	3	0	0	0	0	0	0
	单梁冲击强度	9	7	17	16	16	16	15	12
耐水解性	弯曲温度	75	77	81	80	80	79	79	77
	弯曲弹性率	2900	2890	2890	2890	2890	2900	2890	2920
面冲击强度 (破坏形态、能量)	面冲击强度 (破坏形态、能量)	× 13	× 9	○ 21	○ 20	○ 20	○ 20	○ 17	× 14
	面冲击强度 (破坏形态、能量)	× 9	× 6	× 19	× 17	× 17	× 17	× 9	× 10
耐水	保持率	70	67	91	87	86	86	56	71

表 2

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8
A成分	PC-1	85	70	68		100	85	70
	ABS-1		15	15				15
	PPE				60			
B成分	HIPS				25			
	FR-3	8	15	17	15		15	15
C成分	TiO ₂ -5						1	
	TiO ₂ -6							1
F成分	PTFE							0.3
	重量份		0.3					
阻燃性	厚度为3.0mm	V-0	V-0	V-1	V-0	notV	V-0	V-0
	厚度为2.8mm	V-2	V-1	V-0	V-1	notV	V-1	V-1
	厚度为2.6mm	notV	V-2	V-1	notV	notV	V-2	V-1
	平均燃烧时间	9.5	6.7	14.2	10.8	11.4	12.8	8.6
	有火焰滴下根数	2	1	0	3	4	4	2
单梁冲击强度	8	5	10	6	5	70	7	9
荷重弯曲温度	94	80	77	74	74	128	78	76
弯曲弹性率	2710	2830	2800	2890	2810	2350	2850	2820
面冲击强度(破坏形态、能量)		○ 20	× 8	× 7	× 5	○ 35	× 6	× 7
	面冲击强度(破坏形态、能量)	× 13	× 4	× 5	× 4	○ 33	× 2	× 5
耐水解性	保持率	66	59	55	60	94	33	71

实施例 17~34 和比较例 9~14

按表 3 和表 4 所示组成,用超级混合机把 (i) 二氧化钛 (TiO_2)、脱模剂 (ML)、着色剂 (PI)、碳黑 (CB)、稳定剂 (ST) 和蜡 (DC) 各种成分与相当于上述材料的合计量的约 10 倍量的 PC-1、PC-2、PC-3 或 PC-4 (粉碎物) 均匀混合, (ii) PC-1、PC-2、PC-3 或 PC-4 (粉碎物) 与成分 C PTFE 使其为 2.5 重量% 那样混合的混合物以及 (iii) 余下的成分 A 用滚筒混合均匀。把所述混合物提供给位于挤出机的螺杆根部的第 1 给料口。不过,当成分中含增强剂时,从第 2 给料口用内加料器提供。用液注装置(富士テクノ工业公司制造 HYM-JS-08)把磷酸酯以 80℃ 加温的液体状态提供给在内加料器和开孔排气口之间的区段中。液注装置设定所提供的量,其它原料的投入量用计量器[クボタ公司制造 CWF]精确计量。挤出机使用孔径 30mm ϕ 的开孔式双轴挤出机(日本制钢所公司制 TEX30XSST)。当热塑性树脂只为聚碳酸酯时,挤出温度为 280℃,其它场合为 260℃。把得到的造粒用热风干燥机在 100℃ 干燥 5h 之后,用注塑成形机(住友中机械工业公司制造,SG-150U),在热塑性树脂光为聚碳酸酯时,筒温 280℃,模具温度 80℃、在其它情况,筒温 260℃、模具温度 60℃,得到预定的评价用试片。进而如上述那样,在热塑性树脂光为聚碳酸酯时,在筒温 280℃、模具温度 80℃ 的条件下,在其它情况,在筒温 260℃、模具温度 60℃ 条件下,把带棱成形物用上述 2 种注塑速度保压 40MPa、保压时间 3.0s。冷却时间 30s 进行成形,目测评价棱前端的填充程度。表 3 和表 4 示出了评价结果。

表 3

	单位	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	比较例9	比较例10	比较例11	比较例12
	重量%	92	70	68	68	92		92	70	68	68
A成分	"		17						17		
	"			16	16					16	16
	"			3						3	
	"				3						3
	"						60				
	"						25				
	"						15				
B成分	"	8	13	13	13	8					
	"							8	13	13	13
	"								1	1	1
C成分	重量份		1	1	1				3		
	"		3								
	"										
	"	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	"	0.1				0.1	0.1	0.1			
F成分	"	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

表 3 续

	单位	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	比较例9	比较例10	比较例11	比较例12
厚度为 1.6mm 厚度为 1.4mm 阻燃性	—	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	—	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	—	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1
厚度为 1.2mm 平均燃烧 时间 有火焰滴 下根数	3.1 0	8.7 0	7.6 0	6.8 0	4.9 0	3.7 0	7.6 0	13.5 0	12.2 0	10.6 0	
单梁冲击强度	10	25	26	27	8	10	5	21	22	23	
荷重弯曲温度	96	83	84	83	97	74	94	81	82	81	
弯曲弹性率	2770	2580	2560	2570	2770	2800	2750	2550	2550	2560	
面冲击强度(破 坏形态、能量)	○ 23	○ 28	○ 31	○ 29	○ 22	× 9	○ 19	○ 21	○ 21	○ 22	
耐水 解性	J	○ 19	○ 25	○ 29	○ 27	○ 17	× 7	○ 13	○ 14	○ 14	○ 14
		83	91	93	92	77	78	69	68	66	65
保持率	%	83	91	93	92	77	78	69	68	66	65
带模的成形物外观	—	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

表 4

	单位	实施例23	实施例24	实施例25	实施例26	实施例27	实施例28	实施例29
A 成分	重量%	68		68	66		68	66
	"		68					
	"					66		
	"							
B 成分	"	16	16	16	16	16	16	16
	"							
	"	3	3	3	3	3	3	3
	"							
C 成分	"							
	"	13	13	13	15	15	13	15
	"							
	重量份		1					1
D 成分	"	5						
	"		5					
	"						5	
	"							5
	"							
	"							

表 4 续

		单位	实施例30	实施例31	实施例32	实施例33	实施例34	比较例13	比较例14
A 成分	PC-1	重量%		66	72	72		71	68
	PC-2	"							
	PC-3	"							
	PC-4	"	66						
	ABS-2	"	16	16			16	16	16
	AS	"			15	15			
	MBS-1	"	3	3					3
	PPE	"					60		
	HIPS	"					25		
	FR-1	"	15	15	13	13	15		
FR-3	"						13	13	
B 成分	TiO ₂ -1	重量份	1						
	TD-1	"						5	
C 成分	TD-2	"							
	WA-1	"							5
	WA-2	"	5	5					
	GFL	"			10		30		
D 成分	MI	"							

表 4 续

	单位	实施例23	实施例24	实施例25	实施例26	实施例27	实施例28	实施例29
E 成分	重量份	0.4		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	DC							
	ML		0.3					
	PI				2	2		
F 成分	CB	0.5						
	PTFE	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
阻燃性	厚度为1.6mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	厚度为1.4mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	厚度为1.2mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	平均燃烧时间	3.3	3.1	7.7	7.8	8.3	2.2	1.9
	有火焰滴下根数	0	0	0	0	0	0	0
单梁冲击强度	kJ/m ²	22	25	26	25	20	25	25
荷重弯曲温度	°C	82	82	83	78	78	83	79
弯曲弹性率	MPa	3050	3070	2550	2550	2580	3300	3350
面冲击强度 (破坏形态、能量)	J	○ 30	○ 31	○ 32	○ 32	○ 27	○ 28	○ 28
	面冲击强度 (破坏形态、能量)	J	○ 27	○ 28	○ 28	○ 24	○ 25	○ 26
耐水解性	保持率	%	90	87	90	90	90	94
	带棱成形物的外观	-	○	○	○	○	○	○
损伤深度	μm	0.44	0.45	0.21	0.21	0.21	0.23	0.23

表 4 续

	单位	实施例30	实施例31	实施例32	实施例33	实施例34	比较例13	比较例14
	重量份	0.4	0.4				0.4	0.4
E 成分	DC							
	ML							
	PI		2					
	CB			0.5	0.5	0.5	0.5	
F 成分	PTFE	0.4	0.4				0.4	0.4
	厚度为1.6mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
阻燃性	厚度为1.4mm	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0
	厚度为1.2mm	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
	平均燃烧时间	2.0	1.7	9.8	8.8	9.5	7.9	9.1
	有火焰滴下根数	0	0	0	0	0	0	0
	单梁冲击强度	24	26	8	7	6	18	19
	荷重弯曲温度	79	79	87	87	78	81	81
	弯曲弹性率	3340	3350	4520	7500	7430	3050	3200
面冲击强度 (破坏形态、能量)		○ 28	○ 29	× 8	× 6	× 6	○ 27	○ 28
	面冲击强度 (破坏形态、能量)	○ 26	○ 27	× 7	× 5	× 5	○ 18	○ 18
耐水解性	保持率	93	94	88	83	83	67	65
	带棱成形物的外观	○	○	○	○	○	×	×
	损伤深度	0.23	0.22	0.26	0.76	0.24	0.43	0.24

由上述结果可知，本发明的阻燃性树脂组合物在薄壁时阻燃性优异，具有良好的耐冲击性特性。还有，即使对于有高棱的大型成形物，也得到了良好外观的成形物，是适合于更大型薄壁成形物的树脂组合物。即使流动性不足的树脂组合物也可以得到薄壁的成形物，由此可以实现耐冲击性的进一步提高。还有，着色时耐水解性优异，具有适合于无涂装高外观的大型薄壁成形物的表面特性。

发明效果

本发明的树脂组合物的阻燃性特别是薄壁阻燃性优异，耐冲击性良好，可以广泛适用于在需要刚性、表面性的薄壁大型成形之电学·电子仪器、OA仪器、汽车领域等，其工业效果特别明显。

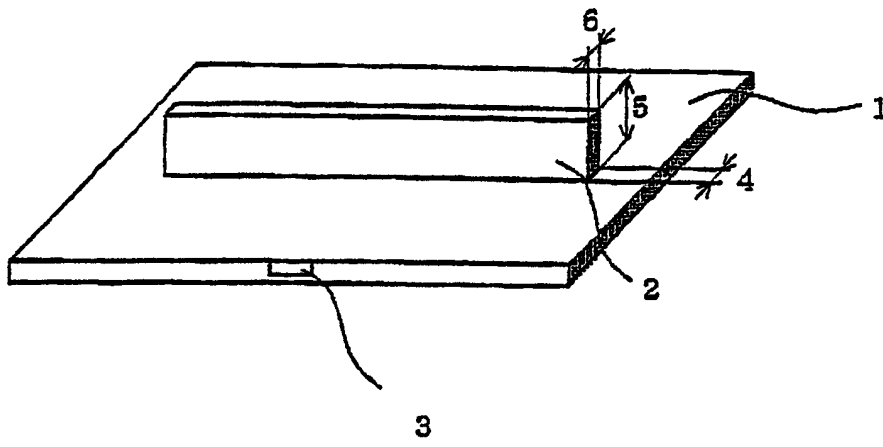


图 1