

(12)发明专利申请公开说明书

(21) 申请号 89107879.7

(51) Int.Cl<sup>5</sup>

C08L 9 / 00

(43)公开日 1990年5月23日

[22]申请日 89.9.7

[30]优先权

[32]88.9.7 [33]JP [31]222518 / 88

[32]88.9.7 [33]JP [31]222519 / 88

[71]申请人 旭化成工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 大隅寿朗

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金

C08L 25 / 06 C08K 5 / 49

C23C 18 / 54

说明书页数: 55 附图页数:

[54]发明名称 易化学镀的阻燃聚苯醚树脂组合物

[57]摘要

一种易化学镀的阻燃聚苯醚树脂组合物,它包括:聚苯醚树脂;橡胶改性树脂,它包括一接枝橡胶相及一种包含丙烯腈单元和乙烯基芳族化合物单元的聚合物或其混合物的树脂相;还可有特定比例的聚苯乙烯树脂;以及还包括特定量的红磷和磷酸酯。此组合物不仅具有卓越的易化学镀性,而且还具有卓越的阻燃性,冲击强度和耐热性。在其上具有由化学覆形成的镀层的成型阻燃树脂物件能方便地由本发明的组合物得到。

<21>

# 权 利 要 求 书

1. 一种易化学镀的阻燃聚苯醚树脂组合物，它包括：

(A). 占组分(A)、(B)和(C)总重量的10~60%重量的聚苯醚树脂；

(B). 占组分(A)、(B)和(C)总重量的10~90%重量的橡胶改性树脂，它包括一种接枝橡胶相( $\alpha$ )（它包含含有已接枝上的由丙烯腈单元和乙烯基芳族化合物单元组成的接枝组分的弹性橡胶），以及一种包含丙烯腈单元和乙烯基芳族化合物单元的聚合物或聚合物混合物的树脂相( $\beta$ )。

接枝相( $\alpha$ )的接枝度为40~300%，接枝度的定义是已接枝到弹性橡胶上的接枝组分重量与该弹性橡胶重量的比率，

在该接枝组分中的丙烯腈单元含量，和在树脂相( $\beta$ )中的丙烯腈单元含量，分别为接枝组分重量的10~30%重量，和树脂相( $\beta$ )重量的3~9%重量，

在橡胶改性树脂(B)中的所有丙烯腈单元的量为组分(A)、(B)和(C)总重量的1~7%重量，

弹性橡胶的量为组分(A)、(B)和(C)总重量的5~20%重量；

(C). 聚苯乙烯树脂，占组分(A)、(B)和(C)总重量的0~80%；

(D). 红磷，组分(A)、(B)和(C)总重量的每100重量份需红磷1~4重量份；

(E). 磷酸酯，组分(A)、(B)和(C)总重量的每100重量份需磷酸酯1~12重量份。

2. 权利要求 1 的组合物，其中组分 (A)、(B) 和 (C) 的量，分别为组分 (A)、(B) 和 (C) 总重量的 20~40% 重量，15~70% 重量和 0~65% 重量，在橡胶改性树脂 (B) 的所有丙烯腈单元的量，为组分 (A)、(B) 和 (C) 总重量的 1~5%，该弹性橡胶的量为组分 (A)、(B) 和 (C) 总重量的 5~15%，而红磷 (D) 和磷酸酯 (E) 的量，按每 100 重量份的组分 (A)、(B) 和 (C) 总重量计，分别为 1.5~3.5 重量份和 3.0~1.0 重量份。

3. 权利要求 1 的组合物，其中组分 (A) 为一种选自由聚 (2,6—二甲基—1,4—亚苯基) 醚，2,6—二甲苯酚与 2,3,6—三甲苯酚的共聚物，以及它们的混合物所组成的一组中的聚苯醚树脂。

4. 权利要求 1~3 中任一权利要求的组合物，其中组分 (B) 的接枝橡胶相 (α) 和树脂相 (β) 中的乙烯基芳族化合物为苯乙烯。

5. 权利要求 1~3 中任一权利要求的组合物，其中组分 (C) 为一种选自由聚苯乙烯、高冲击强度聚苯乙烯以及它们的混合物所组成的一组中的聚苯乙烯树脂。

6. 权利要求 1~3 中任一权利要求的组合物，其中该组分 (E) 的磷酸酯是芳族磷酸酯。

7. 权利要求 1~3 中任一权利要求的组合物，当测试厚度为 3.2 毫米的试样时，它具有在垂直燃烧试验 UL-94 标准中所定义的 V-0 级可燃性和无焰燃烧性。

8. 权利要求 1~3 中任一权利要求的组合物，当测试厚度为 1.6 毫米的试样时，它具有在垂直燃烧试验 UL-94 标准中所定

义的 V—0 或 V—1 级可燃性和无焰燃烧性。

9. 权利要求 1~3 中任一权利要求的组合物，它为一种成形物件。

10. 权利要求 9 的组合物，其上有一层由化学镀覆形成的镀层。

# 说 明 书

---

## 易化学镀的阻燃聚苯醚树脂组合物

本发明涉及易化学镀的阻燃聚苯醚树脂组合物，更具体地说，本发明与易化学镀的阻燃树脂组合物有关，而后者包括：聚苯醚树脂；橡胶改性树脂，它包含一种接枝橡胶相（它又包含含有按特定接枝度接枝上的、由丙烯腈单元和乙烯基芳族化合物单元组成的接枝组份的弹性橡胶），和一种包含丙烯腈单元及乙烯基芳族化合物单元的聚合物或聚合物混合物的树脂相；又包括特定比例的聚苯乙烯树脂；还包括特定量的红磷及磷酸酯。接枝组分和树脂相均具有特定数量的丙烯腈单元，而在橡胶改性树脂中的全部丙烯腈数量和弹性橡胶数量均处于特定的范围内。本发明的组合物不仅具有卓越的阻燃性，而且还具有卓越的易化学镀性。例如，通过化学镀特别是通过包括下述诸步骤的简单方法，能方便地在本组合物的成形物件上形成镀层，这些方法包括：成形物件的脱脂及腐蚀，在物件上使用催化剂，将催化剂激活，接着进行化学镀等。因此，可以由本发明的组合物方便地得到其上具有通过化学镀形成镀层的成形阻燃树脂物件。

在最近几年内，随着电子学的明显发展，电子设备已得到改进。就此而论，应该指出的是，所谓电磁波干扰问题，诸如因电子设备的错误操作以及由于其他电子设备的电子元件产生的高频电磁波而使接收器产生的噪声已经成为一个大问题。在此情况下，美国和西德的规定及日本的自身规定均已颁布，以屏蔽高频电磁波的干扰。这些规定已经变得越来越严格了。

另一方面，随着电子学的进步，使用树脂来复盖电子设备正在不断增加。由于用一般树脂制的电子设备复盖物是不导电的，所以它对

电磁波不具有屏蔽作用。因为树脂制的电子设备复盖物使用的增多，电磁波干扰的发生也已增加。又一方面，大多数电子设备均装有电作用部件，这就要求用于这种电子设备的复盖物应具有阻燃性。另外，还要求电子设备的复盖物具有冲击强度和耐热性。

作为具有阻燃性的材料，包含聚苯醚树脂（在下文常称为“PPE”树脂）和聚苯乙烯树脂（在下文常称为“PS”树脂）的组合物是已知的。由于包含PPE树脂和PS树脂的组合物不仅具有卓越的机械性能，热性能和电性能，而且还具有低的比重和低的吸湿性，因此它通常地被用作电子设备的复盖材料。然而，由于组合物本身是不导电的，因此它对电磁波不具有屏蔽作用。

为了赋予树脂制的复盖物以屏蔽电磁波的特性，人们建议在树脂中掺入导电填料，或为了使树脂制的复盖物具有导电性而对其进行表面处理。例如通过导电材料的涂布、真空淀积或溅射；金属喷涂，或者例如通过化学镀上金属等。在这些建议中，从屏蔽作用的有效性和可靠性的观点看，化学镀是最有利的。然而，要指出的是，唯有丙烯腈（在下文中常称为“AN”）、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物（在下文中常称为“ABS树脂”）是具有良好的易化学镀性的树脂。除了ABS树脂外，其它树脂具有差的易化学镀性。因此，为了赋予除ABS外的其它树脂以良好的易化学镀性，必须在树脂中掺入无机填料，并对成形的树脂物件进行表面处理，例如在镀覆过程中进行预腐蚀处理，后腐蚀处理和中和处理，或者将成形的树脂物件退火以改善其对镀层的粘附性。但是进行这些工序会不利地导致树脂本身性能的降低和增加成本，等等。还有，为了提供具有好阻燃性的ABS树脂，有人建议将卤化物（作为阻燃剂）掺入到ABS树脂中，以得到

阻燃 A B S 树脂（在下文中常称作“F R A B S 树脂”）。然而，F R A B S 树脂的不足之处在于它的热畸变温度低，以及不仅会腐蚀金属模具，而且还会由于掺入卤化物而引起镀覆用催化剂的变质。

鉴于上述的情况，为了开发出一种不仅具有卓越的易化学镀性，而且还具有卓越阻燃性的新树脂组合物，人们已对包含 P P E 树脂和 A B S 树脂的一种组合物作出了种种努力。

美国专利 3 3 8 3 4 3 5 号公开了一种包含 A B S 树脂和聚(2,6—二甲基—1,4—亚苯基)醚的组合物。在美国专利 3 3 8 3 4 3 5 号的实施例中，组合物是由聚苯醚树脂和包含 16% 丙烯腈单元，41% 苯乙烯单元，以及 43% 丁二烯单元的 A B S 树脂制备的。然而，从美国专利 3 3 8 3 4 3 5 号实施例中所述的比较数据可知，该组合物的性质与包含聚苯醚及聚苯乙烯的组合物或包含聚苯醚和高冲击强度聚苯乙烯的组合物的性质相比，这种包含 A B S 树脂和聚苯醚的组合物脆性太大，以致不能实用。这归因于 A B S 树脂与聚苯醚之间不良的相容性。

一般说来，当打算通过往其中掺入磷化合物例如磷酸酯而赋予含有大量具有双键的橡胶组分的树脂（例如以 A B S 树脂为代表）以阻燃性时，则需要加入大量的磷化合物，而这又导致降低所得阻燃组合物的耐热性。

美国专利 3 6 6 3 6 5 4 号公开了一种包括 P P E 树脂和 A B S 树脂（作为 P S 树脂的一个例子）的树脂组合物，它已通过在其中加入红磷而被赋予阻燃性。然而，从美国 3 6 6 3 6 5 4 号的实施例 5 中可以看出，由于所用的 A B S 树脂即 Blendex 401（美国的 Marbon Chemical Co. 生产和销售）是一种常用的 A B S

树脂，因此该组合物必定是 P P E 树脂和 A B S 树脂之间的相容性未获改善。此外，当该美国专利组合物的阻燃性以 3 . 2 毫米厚的试样进行测定时，组合物的可燃性和无焰燃烧性高达 U L — 9 4 标准（这点将在以后解释）中的 V — 1 级。因此这种组合物不能被用作电子设备覆盖物的材料。

美国专利 4 5 9 9 3 8 0 号公开了一种包含 P P E 树脂和特殊 A B S 树脂的组合物。然而，必须注意的是，研制这种组合物是为了改进树脂组合物的耐溶剂性和着色力，但它没有说明或暗示这种组合物不仅具有卓越的易化学镀性，和在由此组合物制造的成形物件形成的镀层具有良好粘附性，而且它还具有卓越的阻燃性、冲击强度和耐热性。

日本特许申请公开说明书昭 6 1 — 1 2 6 1 6 8 号公开了一种在其上具有由化学镀形成的镀层的成形树脂物件。此树脂物件是由包括 P P E 树脂、A B S 树脂、阻燃剂（诸如芳族磷酸酯，红磷，有机卤化物或三氧化锑）的阻燃组合物制成的。然而，在这参考文献中，既没有说明，也未提供阻燃剂的使用对易化学镀性和成形物件阻燃性的影响数据的实施例。没有说明或暗示过不仅具有卓越的易化学镀性和在由组合物制造的成形物件上形成的镀层具有良好粘附性，而且还具有卓越的阻燃性、冲击强度和耐热性的组合物。

如上所述，包含 P P E 树脂和 A B S 树脂的常规组合物不能同时显示出用于电气或电子设备的树脂材料所有希望具有的性能，即卓越的易化学镀性、阻燃性、不成层性、足够的冲击强度、耐热性和制在其上镀有一层简单地由化学镀形成的镀层的成形物体的能力。

本发明为开发在保持卓越的阻燃性、冲击强度和耐热性的同时，

也具有卓越的易化学镀性的阻燃PPE树脂—ABS树脂组合物作了广泛而深入的研究，其结果是本发明人获得了下面的发现：

(1) 当为了达到令人满意的阻燃性而大量使用芳族磷酸酯作为阻燃剂时，树脂组合物的热畸变温度被不利地降低了，因此必须增加PPE树脂的量以保持期待的耐热性。然而，使用大量的芳族磷酸酯和PPE树脂，会不利地导致不仅降低树脂组合物的易化学镀性，而且还会降低镀层对成形物件的粘附性。

(2) 使用红磷作为阻燃剂对树脂组合物的耐热性(特别是对热畸变温度)没有不利的影响。因此，当使用红磷作为另外的阻燃剂时，不仅可以减少芳族磷酸酯的必需量，而且还可以减少PPE树脂的必需量，以致在不牺牲树脂耐热性的前提下，不仅达到期待的阻燃性，而且还达到期待的易化学镀性。然而，使用大量的红磷对树脂组合物的冲击强度有不利的影响。因此，红磷与芳族磷酸酯的结合使用对获得期望的阻燃性而又不牺牲树脂组合物的冲击强度是有利的。

(3) 当ABS树脂与PPE树脂的相容性改善后，化学镀能有利地进行从而得到具有均匀厚度和对成形的树脂物件粘附极佳的镀层。

(4) 当ABS树脂的量过大时，其上有由化学镀形成的镀层的最终成形树脂物件的表面外观不佳。

(5) PPE树脂—ABS树脂组合物中的丙烯腈量不仅对组合物的成形物件的成层性，而且对成形物件的易化学镀性，和镀层对成形物件的粘附性，具有很大的影响。

基于上述的新发现，本发明者作了进一步的研究并已成功地研制出一种易化学镀的阻燃树脂组合物，该组合物包括聚苯醚树脂和含极特殊数量丙烯腈单元的专门橡胶改性树脂，它不仅显示出卓越的阻燃

性，而且显示出卓越的易化学镀性。因此，本发明业已完成。

所以，本发明的一个目的是提供一种不仅具有卓越的阻燃性、冲击强度和耐热性，而且还具有卓越易化学镀性的易化学镀阻燃聚苯醚组合物。

本发明上述的和其他的目的、特征及优点将清楚地从以下的详细说明和所附的权利要求显示出来。

根据本发明，提供了一种易化学镀的阻燃聚苯醚树脂组合物，它包括：

(A) 占组分(A)、(B)和(C)总重量的10～60%重量的聚苯醚树脂；

(B) 占组分(A)，(B)和(C)总重量的10～90%重量的橡胶改性树脂，它包括一种接枝橡胶相( $\alpha$ )（它又包含含有已接枝上的、由丙烯腈单元和乙烯基芳族化合物单元组成的接枝组分的弹性橡胶），及一种包含丙烯腈单元和乙烯基芳族化合物单元的聚合物或聚合物混合物的树脂相。

接枝橡胶相( $\alpha$ )的接枝度为40～300%，接枝度的定义是已接枝到弹性橡胶上的接枝成分重量与该弹性橡胶重量的比率，

在该接枝组分中的丙烯腈单元含量，和在树脂相(B)中的丙烯腈单元含量，分别为接枝成分重量的10～30%重量，和树脂相(B)重量的3～9%重量。

在橡胶改性树脂(B)中的所有丙烯腈单元的量为组分(A)、(B)和(C)总重量的1～7%重量，

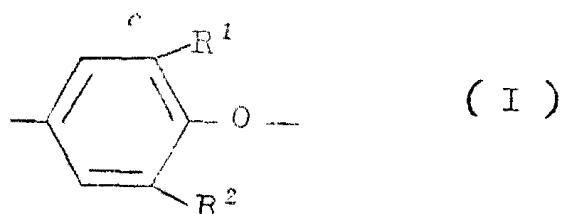
弹性橡胶的量为组分(A)、(B)和(C)总重量的5～20%重量；

(C)一种聚苯乙烯树脂，占组分(A)、(B)和(C)总重量的0~80%重量；

(D)红磷，组分(A)、(B)和(C)总重量的每100重量份加红磷1~4重量份；

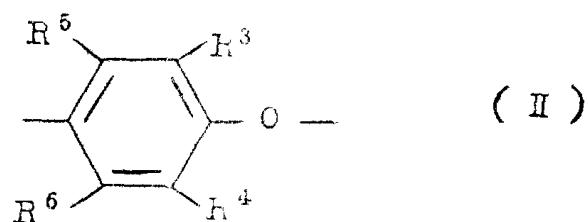
(E)磷酸酯，组分(A)、(B)和(C)总重量的每100重量份加磷酸酯1~12重量份。

作为本发明组合物的组分(A)使用的聚苯醚树脂选自包含以通式(I)表示的重复单元的均聚物：



(式中每一个R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自代表含有1~4个碳原子的直链的或支化的伯烷基或仲烷基，羟烷基或卤烷基，卤原子或氢原子，条件是R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>不能同时为氢原子)；

选自包含以上述通式(I)表示的重复单元和通式(II)表示的重复单元的共聚物：

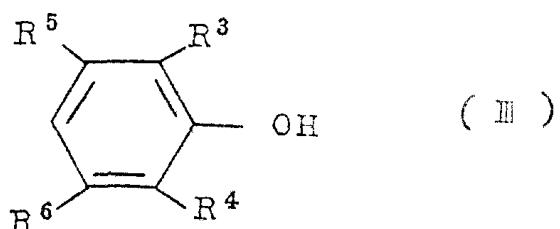


(式中每一个R<sup>3</sup>，R<sup>4</sup>，R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>独自代表含有1～4个碳原子的直链的或支化的伯烷基或仲烷基、羟烷基或卤烷基，芳基，卤原子或氢原子，条件是R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>不能同时为氢原子)。

选自包含上述的均聚物或共聚物，和在其上接枝有苯乙烯的接枝共聚物，等等。这些聚苯醚树脂被公开在美国专利3 8 2 5 5 2 1号，4 5 5 8 1 1 9号和4 7 8 8 2 7 7号中。这些聚合物、共聚物和接枝共聚物可以通过乙酰化作用、酯化作用和苯甲酰化作用等等的化学处理而使它们的端基稳定。

聚苯醚均聚物的代表例子包括聚(2,6—二甲苯—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—氯—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；等等。它们可以单独或结合使用。

聚苯醚共聚物的代表例子包括由2,6—二甲基苯酚与邻甲酚或以通式(Ⅲ)表示的烷基取代苯酚(例如2,3,6—三甲酚)经共聚合反应所得到的聚苯醚共聚物：



(式中 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 具有与上相同的意义)。

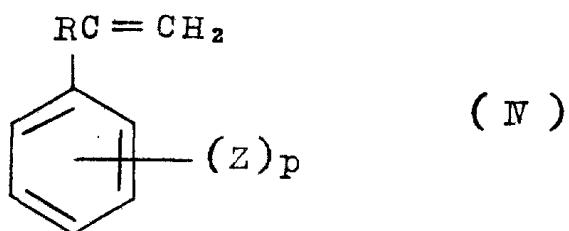
这些聚醚共聚物可以单独或结合使用。

在或者是均聚物或者是共聚物的情况时，聚苯醚的聚合度用特性粘度 ( $\eta$ ) (30 °C, 氯仿溶液) 表示时为 0.30 ~ 1.5, 最好为 0.4 ~ 1.0。

在本发明组合物中所用的橡胶改性树脂 (B) 包括接枝橡胶相 (α) 和树脂相 (β)。接枝橡胶相 (α) 包括其中接枝有由丙烯腈单元和乙烯基芳族化合物单元组成的接枝组分的弹性橡胶。树脂相 (β) 包括含有丙烯腈单元和乙烯基芳族化合物单元的聚合物或聚合物混合物。

作为用于橡胶改性树脂 (B) 的接枝橡胶相 (α) 中的弹性橡胶，最好使用有双键的弹性橡胶，例如共轭二烯型橡胶。这样的弹性橡胶的代表例子包括聚丁二烯，苯乙烯—丁二烯共聚物，丁二烯—丙烯腈共聚物，苯乙烯—丁二烯嵌段共聚物，聚异戊二烯，和天然橡胶。在这些弹性橡胶中，聚丁二烯和苯乙烯—丁二烯共聚物更为可取。不推荐使用没有共轭双键的弹性橡胶，例如乙烯—丙烯共聚物和苯乙烯—丁二烯嵌段共聚物的完全氢化产物。由于最终的树脂组合物可能不仅具有差的易腐蚀性，而且还具有差的固着效果，由此使得镀层的粘附性很差。

在橡胶改性树脂 (B) 的接枝橡胶相 (α) 和树脂相 (β) 中的乙烯基芳族化合物单元选自以式 (I) 表示的化合物的单体单元：



(式中 R 代表氢原子、卤原子或具有 1~3 个碳原子的烷基； Z 代表氢原子、卤原子、乙烯基或具有 1~4 个碳原子的烷基；而 P 为 1~5 中的一个整数。) 这些化合物可以单独或结合使用。乙烯基芳族化合物的代表例子有苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基乙苯、乙烯基二甲苯、叔丁基苯乙烯和氯代苯乙烯。

在接枝橡胶相 (a) 中的乙烯基芳族化合物单元不必与树脂相 (b) 中的乙烯基芳族化合物单元相同。换句话说，接枝橡胶相 (a) 中的乙烯基芳族化合物单元和树脂相 (b) 中的乙烯基芳族化合物单元可以独立地选自上面提到的乙烯基芳族化合物的单体单元。

在本发明中，要求组分 (b) 的接枝橡胶相 (a) 的接枝度为 40~300%，最好为 40~200%，接枝度的定义为被接枝到弹性橡胶的接枝组分总重量与弹性橡胶重量之比。当接枝度小于 40% 时，不仅组分 (b) 与组分 (a) 和 (c) 的相容性差——由此不利地导致最终成形的树脂物件的成层，而且还使组分 (b) 在最终树脂组合物中的分散性很差，以致成形的树脂物件较不容易被化学镀覆，这不仅会导致镀层厚度的不均匀，而且还会使镀层对成形物件的粘附不良。而若接枝度超过 300%，为了得到这样高的接枝度就要求非常长的聚合时间，这从经济观点看是不利的。

在接枝组分中的丙烯腈单元含量和在树脂相 (b) 中的丙烯腈单元含量，分别为接枝组分重量的 10~30% 重量，和树脂相 (b) 重

量的 3 ~ 9 % 重量。当在接枝组分中和在树脂相 (B) 中的丙烯腈含量分别低于 10 % 和 3 % 重量时，不仅在最终树脂组合物成形物件上的镀层沉积作用很差，而且镀层对成形物件的粘附性也变差。另一方面，当含量分别高于 30 % 重量和 9 % 重量时，不仅最终树脂组合物的成形物件可能会出现成层现象，而且还在化学镀覆过程中造成成形物件较不易被腐蚀。

用作本发明组合物组分 (B) 的橡胶改性树脂可方便地由弹性橡胶、乙烯基芳族化合物和丙烯腈制得，这一点将在以后叙述。橡胶改性树脂的代表例子包括：含有两相即由丙烯腈单元、苯乙烯单元和丁二烯单元组成的接枝橡胶相 (a)，以及由丙烯腈单元和苯乙烯单元组成的树脂相 (B) 的 A-B-S 树脂；由另一类其丙烯腈单元和乙烯基芳族化合物单元被接枝到丁二烯部分的 A-B-S 树脂〔作为接枝橡胶相 (a)〕与丙烯腈—苯乙烯树脂〔作为树脂相 (B)〕组成的混合物。

适用作本发明组合物组分 (C) 的聚苯乙烯树脂可以是任何一种已知能与 PPE 树脂一起使用的聚苯乙烯树脂，并且最好是至少包含 25 % 重量由上述通式 (IV) 所代表的单元的树脂。聚苯乙烯树脂的代表例有均聚物如聚苯乙烯，共聚物如苯乙烯—马来酸酐共聚物，改性苯乙烯如橡胶改性的聚苯乙烯。特别优选的聚苯乙烯树脂例子有高冲击强度聚苯乙烯（在下文常称为“HIPS”树脂），诸如用天然橡胶或合成橡胶改性的聚苯乙烯。作为改性用的合成橡胶例子能提到的有聚丁二烯，聚异戊二烯，苯乙烯—丁二烯共聚物，等等。在上面的各种聚苯乙烯树脂中，用聚丁二烯改性的聚苯乙烯最为优选。

在本发明的组合物中，作为组分 (A) 的聚苯醚树酯量以组分 (A)、(B) 和 (C) 的总重量计为 10 ~ 60 % 重量，最好为

20～40%重量。当组分(A)的重量低于10%重量时，PPE树脂的卓越效果就不能充分发挥。另一方面，当其重量超过60%重量时，最终成形的树脂物件对通常被用于化学镀预处理的含铬酸腐蚀液太易于被腐蚀，因而成形物表面变得非常粗糙，由此导致镀层对成形物件的粘附不良，以及镀覆后的成形物件外观很差。

作为组分(B)的橡胶改性树脂的合适用量随着橡胶改性树脂(B)中的丙烯腈单元总量和弹性橡胶量而变化。在本发明中，橡胶改性树脂(B)的量按组分(A)、(B)和(C)的总重量计为10～90%重量，优选值为15～70%重量。当橡胶改性树脂(B)的量低于10%重量时，不能获得令人满足的易化学镀性。另一方面，当此含量超过90%重量时，在组合物中的PPE树脂量不利地变得小于为达到本发明目的的所需量，即组分(A)、(B)和(C)总重量的10%重量。

作为组分(C)的聚苯乙烯树脂的量，按组分(A)、(B)和(C)的总重量计为0～80%重量，优选值为0～65%重量。在本发明中，组分(C)被随意地用至高达80%重量，以提高组分(A)与(B)的相容性、最终树脂组合物的热畸变温度和冲击强度。当作为组分(B)的橡胶改性树脂具有令人满意的相容性、热畸变温度和冲击强度时，就无需使用组分(C)。当组分(C)的量超过80%重量时，就不可能按照为达到本发明目的的所需量来使用组分(A)和／或(B)。

在橡胶改性树脂(B)中，所有的丙烯腈单元(AN单元)的量以组分(A)、(B)和(C)的总重量计为1～7%重量，优选值为1～5%。当AN单元的量低于1%重量时，要使催化剂例如钯

(在化学镀中，钯是成形物件的化学镀层的晶粒)的淀积是困难的。当 A N 单元的量超过 7 % 重量时，不仅会使弹性橡胶不利地具有耐腐蚀处理剂的作用这使在腐蚀条件下对树脂组合物的成形物体的腐蚀难于进行，以致使得 P P E 树脂未被腐蚀，而造成镀层对成形物件的粘附性不良，而且还不可能得到事实上不成层的成形物件。

弹性橡胶的量以组分 (A)、(B) 和 (C) 的总重量计为 5 ~ 20 % 重量，优选值为 5 ~ 15 % 重量。当弹性橡胶的量低于 5 % 重量时，淀积物的固着效果不能令人满意，因此镀层不能达到强的粘附。另一方面，当此量超过 20 % 重量时，不仅不能达到令人满意的阻燃性，而且还使易腐蚀性变得太高，造成镀覆后的成形物体表面太粗糙。

谈到用作本发明组合物的组分 (D) 的红磷，它没有特别的限制。然而，从安全观点看，以用热固性树脂或无机材料涂敷过的红磷为佳。热固性树脂的代表例子有酚树脂，环氧树脂和二乙烯基苯——苯乙烯共聚物。无机材料的代表例子有二氧化钛和硅酸盐化合物。

就用作本发明组合物的组分 (E) 的磷酸酯而言，也没有特别的限制。然而，最优选的是芳族磷酸酯。磷酸酯的代表例子有磷酸三苯酯，磷酸三甲酚酯，磷酸三(二甲苯)酯，磷酸甲酚二苯酯，磷酸二甲苯·二苯酯，磷酸二(二甲苯)·苯酯，对苯二酚双磷酸酯，间苯二酚双磷酸酯，和双酚 A 双磷酸酯。它们可以单独或结合一起使用。

红磷 (D) 的用量按每 100 重量份的组分 (A)、(B) 和 (C) 计，为 1 ~ 4 重量份，优选值为 1.5 ~ 3.5 重量份。当红磷的量少于 1 重量份时，不能得到令人满意的阻燃性。另一方面，当其量超过 4 重量份时，最终的树脂组合物的冲击强度变得很差。

磷酸酯 (E) 的用量按每 100 重量份的组分 (A)、(B) 和

(C)计，为1～12重量份，优选值为3～10重量份。当此数量少于1重量份时，不能得到令人满意的阻燃性。另一方面，当此数量超过12重量份时，不仅最终树脂组合物的热畸变温度变得非常低，而且还使镀层对组合物成形物件的粘附性极差。就此而论，当最终组合物的热畸变温度由于添加大量磷酸酯而变低时，为了使最终组合物达到令人满意的热畸变温度，就需要增加PPE树脂的量。然而，正如以前所提到过的，使用大量的磷酸酯和PPE树脂，不仅会使最终组合物的易化学镀性较差，而且还会使镀层的粘附变得不良。

在本发明中，如上面所提到的，如果PPE树脂和磷酸酯的量同时增加，那么镀层对最终组合物成形物件的粘附性就可能被降低。因此，当增加PPE树脂的比例以获得期待的热畸变温度时，较好的是减少磷酸酯的用量。

制造作为组分(B)的橡胶改性树脂的方法未受到特别的限制，只要所得的橡胶改性树脂符合上述的有关接枝度以及在接枝橡胶相和树脂相中的丙烯腈含量的要求。例如，橡胶改性树脂可以通过常知的聚合工艺，诸如乳液聚合，本体聚合，溶液聚合和悬浮聚合来制取。举例说，橡胶改性树脂可以通过先分别形成接枝橡胶相和树脂相，然后将此二相相互混合以制备之。树脂可以是丙烯腈和乙烯基芳族化合物的共聚物，丙烯腈均聚物与乙烯基芳族化合物均聚物的混合物，或者是丙烯腈的或乙烯基芳族化合物的均聚物与丙烯腈和乙烯基芳族化合物的共聚物的混合物。另一方面，橡胶改性树脂的接枝橡胶相(α)与树脂相(β)也可以通过例如下列的二步法来制造，即将16～40%重量的丙烯腈与60～84%重量的乙烯基芳族化合物的单体混合物在弹性橡胶的存在下进行接枝聚合，形成由丙烯腈单元和乙烯

基芳族化合物单元组成的共聚物( a )，接着将 0 ~ 1 5 % 重量的丙烯腈与 8 5 ~ 1 0 0 % 重量的乙烯基芳族化合物的单体混合物加到其中，并进行接枝聚合，形成由乙烯基芳族化合物单元组成或由丙烯腈单元和乙烯基芳族化合物单元组成的聚合物( b )。在形成共聚物( a )和组分( b )期间，在生成树脂相的同时也生成了接枝橡胶相。组分( a )和组分( b )的重量比为 9 / 1 至 1 / 9 。通过上面方法可以同时形成接枝橡胶相( a )与树脂相( β )。

有各种分析橡胶改性树脂的方法。这些方法被例如介绍在 J . Polymer Sci . , A 3, 3 8 2 5 ( 1 9 6 5 ), 和 Rubber Chem . & Technology, 3 8, No . 3, 6 5 5 ( 1 9 6 5 ) 中。在本发明中，接枝橡胶相与树脂相的分离，以及接枝橡胶相接枝度的测定如下进行。将 1 克橡胶改性树脂加到 2 5 毫升的甲乙酮中。将所得的混合物充分摇动，然后在转速为 2 0 0 0 0 转 / 分和 0 °C 的条件下进行离心，以便将混合物分离为沉淀物及清液。清液含有树脂相，通过甲醇的沉淀由清液回收树脂相。通过离心所得的沉淀物作为接枝橡胶相被回收。如上面提到的，术语“接枝度”定义为被接枝到弹性橡胶的接枝组分重量与弹性橡胶重量的比值( % )，并由下式计算：

$$G = \frac{A - R}{R} \times 100$$

式中 G 代表接枝度( % 重量 )； R 为在 1 克橡胶改性树脂中所含弹性橡胶的量( 克 )； A 为在 1 克橡胶改性树脂中所含的接枝橡胶相的量( 克 )。

在树脂相和接枝相中的丙烯腈含量由元素分析法根据氮气的量来测定。

在本发明的聚苯醚组合物中，可以掺合本技术领域熟练人员已知的其它添加剂，诸如增塑剂，稳定剂，紫外吸收剂，着色剂，脱模剂，纤维增强剂（如玻璃纤维和碳纤维），以及填料（如玻璃珠，碳酸钙和滑石）。优选的增塑剂例子包括聚丁二烯，低分子量聚乙烯，矿物油，环氧化豆油，聚乙二醇和脂肪酸酯。稳定剂的代表例有亚磷酸酯，受阻酚，链烷醇胺，酰胺，二硫氨基甲酸的金属盐，无机硫化物和金属氧化物。它们被单独或结合使用。

对于将组分（A）～（E）进行掺合以形成本发明的聚苯醚组合物的方法没有特别限制，即组分（A）～（E）可以通过各种众所周知的方法进行掺合；例如通过挤出机，加热辊，班伯里混炼机，捏合机，等等。

本发明的聚苯醚树脂组合物在易化学镀性方面是卓越的，同时还显示出卓越的阻燃性和卓越的冲击强度及耐热性。

从而，通过对例如由注塑、压塑、吹塑等等成形法而制得的本发明阻燃聚苯醚树脂组合物的成形物件施以化学镀覆，能方便地得到已镀覆的成形物件。

与由导电填料的常用树脂组合物制的成形物件，或与通过对通常的阻燃组合物进行化学镀覆、导电涂布、金属喷涂、高真空敷金属，溅射等等制得的已敷金属物件相比，通过将本发明组合物制的成形物件进行化学镀覆所制得的已镀覆成形物件，其镀层对成形物件具有非常卓越的粘附性及对电磁波的屏蔽性。

由于本发明组合物制的镀覆成形物件可以通过对由本发明组合物

制的成形物件施以常用的包括脱脂、腐蚀、使用催化剂、激活催化剂和实施化学镀覆等步骤的简单化学镀覆法加工而方便地等到，因此，能以非常低的成本生产出由本发明组合物制的已镀覆的成形物件。此外，本发明组合物的热畸变温度可以通过改变 P P E 树脂的量而改变。所以，与具有低热畸变温度的 F R A B S 树脂相反，本发明的树脂组合物具有非常广泛的用途，在使用中不受因热畸变温度有限所引起的限制。

还有，本发明的组合物没有通常树脂组合物本身所固有的问题。例如，所用的催化剂被作为阻燃剂的卤化物所劣化，以及当成形物件在腐蚀处理剂中浸渍时，由于残留应力而导致的应力龟裂。

通过化学镀覆而得到的由本发明组合物制的已镀覆成形物件，显示出卓越的镀层对成形物件的粘附性，以致甚至在已镀覆的成形物件经受热循环试验后，也不会发生部分镀层的剥落（温度：由 -40 °C 至比成形物件热畸变温度低 10 °C 的温度）

此外，当本发明的组合物被制成为具有复杂形状的成形物件，例如轮毂，或其一部分与另一零件互相接合的一种零件时，可以通过化学镀覆使甚至轮毂的内壁或零件的接合部分被金属完全涂敷，从而不会丧失对电磁波的屏蔽性。因此，通过使用由本发明组合物制的已镀覆的成形物件，使业已成为严重问题的电磁波干扰问题得以解决。

更进一步说，由于本发明组合物制的成形物件具有卓越的冲击强度和阻燃性，所以它事实上不被外力作用所破坏，因此可以长期保持对电磁波的屏蔽性。

现在参考下面的实施例和比较例对本发明进行详细的描述，它们不应该被认为是对本发明范围的限制。

## 橡胶改性树脂的生产

在每一实施例和比较例中，使用一种由以下的有代表性方法中的一种方法所生产的橡胶改性树脂。

### 方法 1：

按如下步骤分别制备接枝橡胶相和树脂相，并进行混合以获得橡胶改性树脂。

#### (1) 接枝橡胶相的制备

将 60 重量份（以固体计）的重量平均粒子直径为 4500 Å 的聚丁二烯胶乳与 120 重量份的水加至反应器中，并在搅拌下在氮气氛中加热到 70 °C。然后，向所得的混合物在 5 小时内各自地和同时地加入 10 重量份的丙烯腈、30 重量份的苯乙烯和 0.1 重量份的十二烷基硫醇的单体混合物；以及由 0.1 重量份的过硫酸钾溶于 50 重量份的水中所制得的溶液。加完后，将反应器在 70 °C 保温 2 小时使聚合完全。单体的转化率为 95%。

#### (2) 树脂相的制备

将 120 重量份的水和 1.0 重量份的歧化用松脂酸钾加至反应器中，然后在搅拌下在氮气氛中加热到 70 °C。以后，向所得的混合物在 5 小时内各自地和同时地加入 4.5 重量份的丙烯腈、95.5 重量份的苯乙烯和 0.2 重量份的十二烷基硫醇的单体混合物以及由 0.2 重量份的过硫酸钾溶于 50 重量份的水而制得的溶液。加完后，将反应器在 70 °C 保温 2 小时使聚合完全。单体的转化率为 96%。

#### (3) 橡胶改性树脂的制备

将 52 重量份（以固体计）的上述制备的接枝橡胶相和 48 重量份（以固体计）的上述制备的树脂相充分混合并使其互相分散。加入

2. 0 重量份的硫酸铝使所得的分散液盐析，然后过滤之。所得的滤饼被用水洗涤并干燥之，得到橡胶改性树脂 1 号。

所得的橡胶改性树脂按照上文的方法进行分级与分析，其结果如下：

聚丁二烯含量	3 2 %重量
接枝度	5 2 %重量
接枝组分的丙烯腈含量	2 4 %重量
树脂相的丙烯腈含量	7 %重量

#### (4) 接枝度和 A N 含量的调整

在制备接枝橡胶相时，通常通过改变所加的十二烷硫醇的量以调整接枝度。十二烷硫醇的量越大，则接枝度就越低。改变聚合时橡胶量对单体量之比、或改变单体混合物及过硫酸钾水溶液加到反应器的时间，也可调整接枝度。改变制备接枝橡胶相时所加丙烯腈的量以调整接枝组分中的丙烯腈含量；而另一方面，通过改变制备树脂相时所加的丙烯腈的量以调整树脂相的丙烯腈含量。表 1 所示的橡胶改性树脂 2 ~ 8 号是按与上面提到的相同方法制得的，除了原料的组成按表 1 中所示而加以变化外。

#### 方法 2：

将 5 0 重量份（以固体计）的重量平均粒子直径为  $4\ 5\ 0\ 0\text{ \AA}$  的聚丁二烯胶乳和 1 0 0 重量份的水加到反应器中，并在搅拌下在氮气氛中加热到 7 0 °C。然后，向所得的混合物在 3 小时内、各自地和同时地加入 1 0 重量份丙烯腈、4 0 重量份苯乙烯和 0. 1 重量份十二烷硫醇的第一单体混合物，以及由 0. 1 重量份的过硫酸钾溶于 5 0 重量份的水所制得的溶液，以进行第一聚合反应。加毕后，往反应混

合物中，在3小时内，各自地和同时地加入60重量份苯乙烯、0.1重量份十二烷硫醇的第二单体混合物，以及由0.1重量份过硫酸钾溶于50重量份水所配制的溶液，以进行第二聚合反应。加毕后，将反应器在70℃保温2小时使聚合反应完全。单体的转化率为93%。加入3重量份硫酸铝使所得的聚合物被盐析，然后过滤之。用水洗涤所得的滤饼并干燥之得到橡胶改性树脂9号。按上述方法将所得的橡胶改性树脂进行分级与分析，其结果如下：

聚丁二烯含量	3.2%重量
接枝度	8.0%重量
接枝组分的丙烯腈含量	1.6%重量
树脂相的丙烯腈含量	5%重量

表1中所示的橡胶改性树脂10号用与上述相同的方法制备，除了原料组分已如表1所示而改变外。

表 1

橡 胶 改 性 树 脂 编 号	制 备 方 法	方法1		方法1		方法1		方法1		方法2	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
聚丁二烯含量(重量%)		3.2	2.8	3.2	3.2	3.0	2.8	3.0	2.8	3.2	2.0
接 枝 度(重量%)		5.2	15.0	3.2	5.2	6.0	6.2	12.0	6.0	8.0	2.00
接枝组分的丙烯腈含量(重量%)		2.4	1.5	2.0	2.4	3.4	1.2	2.7	7.5	1.6	2.6
树 脂 相 的 丙 烯 脂 胨 含 量 (重 量 %)		7	7	6	1.3	5	4	8	1.5	5	8
聚接枝橡胶相 聚丁二烯(份)		6.0	3.5	7.0	6.0	6.0	5.0	4.0	5.5	5.0	3.0
聚合配方(方 法1), 或 第一聚合反 应的配方 (方法2)	丙烯腈(份) 苯乙烯(份) 十二烷硫醇(份) 过硫酸钾(份)	1.0	1.0	6	1.0	1.4	6	1.6	3.5	1.0	2.0
加 入 时间 (小 时 )		5	5	6	5	7	3	3	5	3	5

## 试样的制备及物理性能的测定

由聚苯醚树脂组合物用注塑机( I S 8 0 A M型，由日本东芝机器有限公司制造和销售；料筒温度：270℃，模塑周期：1分钟)分别制备尺寸为127 mm×12.7 mm×6.4 mm、127 mm×12.7 mm×3.2 mm和127 mm×12.7 mm×1.6 mm的试样，并按下面的检验方法测定试样的性能。

### (1) 热畸变温度

按照A S T M D 6 4 8方法(负荷为18.6 Kg/cm<sup>2</sup>)测定上面制得的尺寸为127 mm×12.7 mm×6.4 mm的试样的热畸变温度。

### (2) 阻燃性

按照将材料分类为94 V—0、94 V—1、94 V—2的垂直燃烧检验法测定上面制得的尺寸为127 mm×12.7 mm×3.2 mm和尺寸为127 mm×12.7 mm×1.6 mm的每种试样的阻燃性。所说的检验法在美国Underwriters Laboratories Inc. 的于1980年1月28日出版的标准第7~10页中UL—94题目下已作描述。根据以下标准将材料分为94 V—0级、94 V—1级和94 V—2级(在下文中简称为“V—0”、“V—1”和“V—2”)。

#### (i) 被分类为V—0级的材料应该是：

- A. 在两次施加检测火焰的每一次后，没有任何试样其有焰燃烧时间大于10秒。
- B. 就每组为5块的试样而言，在施加10次火焰后，没有一组试样的总有焰燃烧时间超过50秒。

- C. 没有任何试样被有焰燃烧或无焰燃烧直至烧到固定夹子处。
- D. 没有任何试样的滴燃颗粒能引燃放于其下 12 英寸 (305 毫米) 处的干脱脂卫生棉。
- E. 没有任何试样在检测火焰第二次移开后，其无焰燃烧持续时间超过 30 秒。
  - (ii) 被分类为 V-1 级的材料应该是：
    - A. 在两次施加检测火焰的每一次后，没有任何试样其有焰燃烧时间大于 30 秒。
    - B. 就每组为 5 块的试样而言，在施加 10 次火焰后，没有一组试样的总有焰燃烧时间超过 250 秒。
    - C. 没有任何试样被有焰燃烧或无焰燃烧直至烧到固定夹子处。
    - D. 没有任何试样的滴燃颗粒能引燃放于其下 12 英寸 (305 毫米) 处的干脱脂卫生棉。
    - E. 没有任何试样在检测火焰第二次移开后，其无焰燃烧持续时间超过 60 秒。
  - (iii) 被分类为 V-2 级的材料应该是：
    - A. 在两次施加检测火焰的每一次后，没有任何试样其有焰燃烧时间大于 30 秒。
    - B. 就每组为 5 块的试样而言，在施加 10 次火焰后，没有一组试样的总有焰燃烧时间超过 250 秒。
    - C. 没有任何试样被有焰燃烧或无焰燃烧直至烧到固定夹子处。
    - D. 允许有试样其滴燃颗粒能引燃放于其下 12 英寸 (305 毫米) 处的干脱脂卫生棉。
    - E. 没有任何试样在检测火焰第二次移开后，其无焰燃烧持续时

表 1 (续)

橡胶改性树脂编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
制备方法		方法	方法	方法	方法	方法	方法	方法	方法	方法	方法
聚	树脂相的 配方(方 合	丙烯腈(份)	4.5	4.5	5.5	1.2	4	2.5	4	1	0
苯乙烯(份)	95.5	95.5	94.5	8	8	96	97.5	96	99	60	60
法1), 或第二聚	十二烷硫醇(份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
合反应的 条件	过硫酸钾(份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
配方(方 法2)	加入时间(小时)	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3
接枝橡胶相/树脂相(份)		52/	77/	44.5/	52/	49/	53/	72/	50/	—	—
		48	23	55.5	48	51	47	28	50		

间超过60秒。

### (3) 折叠成层的发生

将上面制得的大小为 $127\text{ mm} \times 12.7\text{ mm} \times 1.6\text{ mm}$ 的试样在其中心部位反复折叠直至试样断裂时为止。然后用肉眼观察试样的断裂处以断定试样是否发生成层。

### (4) 悬臂梁式冲击试验强度

按照ASTM D256的方法对上述制得的尺寸为 $6.4\text{ mm} \times 12.7\text{ mm} \times 6.4\text{ mm}$ 的开缺口试样进行悬臂梁式冲击试验强度的测定。

### 评估易化学镀性

用注塑机(INS80M型，由日本东芝机器有限公司制造和销售；料筒温度： $270^{\circ}\text{C}$ ，模塑周期：1分钟)制造大小为 $50\text{ mm} \times 90\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 的试样，按表2所示的条件对试样进行化学镀覆，并按照下述的测试方法评估其易化学镀性。

#### (1) 沉积(%)：

经化学镀覆后，测量形成在试样表面上的沉积面积，从形成的沉积面积( $P$ )和试样的面积( $q$ )按下式计算沉积：

$$\text{沉积( \% )} = \frac{P}{q} \times 100$$

#### (2) 粘附性(%)：

它是用粘合条作剥离试验来对其上具有通过化学镀覆所形成的镀层的试样而进行测定的。由仍未被剥离的沉积面积( $x$ )与整个沉积面积( $y$ )按下式计算粘附性：

$$\text{粘附性} (\%) = \frac{X}{Y} \times 100$$

(3) 外观:

用肉眼观察其上具有通过化学镀覆所形成的镀层的试样表面。

表 2

步 聚	处 理 剂	温 度 (℃)	时 间 (分)	备 注
( 1 ) 脱脂	Ace clean A-220 ** 50 g/l	5 0	5	
( 2 ) 腐蚀	铬 酸 (比重1.84) Enplate 润湿剂820 *	420 g/l 200 ml/l 5 ml/l	5	用空气鼓泡
( 3 ) 预浸	Enplate 活化剂850 *			
	添加 利 盐 酸	150 g/l 30 ml/l	2	
( 4 ) 敷施	Enplate 活化剂850 *	20 ml/l	2 5	
催 化 剂	添加 利 盐 酸 (38%)	150 g/l 30 ml/l	5	
( 5 ) 催化剂	Enplate 促进剂860 * 的活化	100 ml/l	2 5	5

表2(续)

步 骤	处 理 剂			温 度 (℃)	时 间 (分)	备 注
( 6 ) 化学 镀铜	Enplate Cu-872A*	80 ml/l				用空气鼓泡；通过加入新鲜的处理剂使之溢流，同时进行连续过滤与再循环
	Enplate Cu-872B*	65 ml/l	5 0	2 0		
	Enplate Cu-872C*	24 ml/l				
	Enplate 稳定剂 *	0.3 ml/l				
( 7 ) 敷施 催化剂	Enplate 引发剂 852 *	20 ml/l	1	2 5	5	
	盐 酸 ( 3 8 % )	10 ml/l				
( 8 ) 化学 镀镍	Enplate NI-419A*	60 ml/l	7 0	?		用空气鼓泡；通过加入新鲜的处理剂使之溢流，同时进行连续过滤与再循环
	Enplate NI-419B*	90 ml/l				

注：1) 带有 \* 标记的处理剂由日本的 Japan Meltex Inc. 生产和销售。

2) 带有 \* \* 标记的处理剂由日本的奥野制药工业公司生产和销售。

3) 每种处理剂均是纯水溶液的形式。

4) 在预浸步骤后的各步骤之间用自来水进行洗涤。

### 实施例 1

将 2.5 重量份的特性粘度 ( $\eta$ ) 为 0.50 (在 30 °C 测定, 溶剂为氯仿) 的聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚 (在下文中通常称为“PPE 树脂”)、2.0 重量份的表 1 所示的橡胶改性树脂 1 号、5.5 重量份的抗冲击的橡胶改性聚苯乙烯 (日本旭化成工业株式会社制造和销售的 styron<sup>®</sup> 490)、2.4 重量份的含 90% 重量的红磷和 10% 重量的酚树脂的磷组合物 (日本磷化学工业公司生产和销售的 Novared<sup>®</sup> 120 UFA)、5 重量份的磷酸三苯酯 (在下文中常称为“TPE”)、0.5 重量份的作为稳定剂的 Sumilizer<sup>®</sup> BHT (受阻酚的商品名, 由日本住友化学公司生产和销售), 以及 0.5 重量份的 MARK<sup>®</sup> PEP-8 (二亚磷酸二硬脂酰·季戊四醇酯的商品名, 由日本的安定加阿古斯化学公司生产和销售) 通过掺混机被掺混在一起, 由此得到聚苯醚树脂组合物。

将上面得到的组合物用挤出机在 230 °C 温度下造料, 再将此粒料用基本上与上述相同的方法进行注塑以制备试样。按上述方法测定试样的性能。其结果如表 3 所示。

### 实施例 2

按基本上与实施例 1 相同的方法进行本实施例, 除了用 2.5 重量份的表 1 所示的橡胶改性树脂 2 号代替 2.0 重量份的橡胶改性树脂 1 号以及 styron<sup>®</sup> 的量由 5.5 重量份改为 5.0 重量份外, 由此制得聚苯醚树脂组合物的粒料, 然后按与上述相同的方法由粒料制得试样, 并测定其性能。结果列于表 3 中。

### 比较例 1

按基本上与实施例 1 相同的方法进行本比较例, 除了用 ABS 树脂

( stylac<sup>®</sup> 301, 由日本旭化成工业株式会社生产和销售)代替橡胶改性树脂1号、Novared<sup>®</sup> 120 UFA(由日本的磷化学工业公司生产和销售)的量由2.4重量份改为4.4重量份,以及未加入TFF外,由此制得聚苯醚树脂组合物的粒料。然后,按与上述相同的方法由粒料制得试样并测定其性能。结果列于表3中。

### 比较例2

按基本上与实施例1相同的方法进行本比较例,除了不使用橡胶改性树脂和Styron<sup>®</sup> 490(由日本旭化成工业株式会社生产和销售)的量由5.5重量份改为7.5重量份外,由此制得聚苯醚树脂组合物的粒料。然后按与上述相同的方法由粒料制得试样并测定其性能。结果列于表3中。

### 比较例3

按基本上与实施例2相同的方法进行本比较例,除了用表1中所示的橡胶改性树脂3号代替橡胶改性树脂2号外,由此制得聚苯醚树脂组合物的粒料。然后,按与上述相同的方法由粒料制得试样并测定其性能。其结果列于表3中。

从表3可以看出,由本发明的树脂组合物所制得的试样不仅显示出极好的热畸变温度、悬臂梁式冲击试验强度以及阻燃性,而且也显示出极好的易化学镀性。还有,甚至当试样被反复折叠时(实施例1和2),试样也不会发生成层。

相反,使用由常规的ABS树脂作为橡胶改性树脂而形成的树脂组合物制得的试样,当它被反复折叠时(比较例1),则显示出不利的成层。而且,当试样是由未掺混橡胶改性树脂(它含有丙烯腈组分)的组合物制成时,不能通过化学镀覆在其上形成镀层(比较例2)。

还有，当树脂组合物的橡胶改性树脂中的弹性橡胶的接枝率小于40%时，该树脂组合物的试样在被反复折叠后显示出不利的成层，而且其易化学镀性差（比较例3）。

表 3

		实施例 1			实施例 2			比较例 1			比较例 2			比较例 3		
		树脂	脂 编 号	1	2	***)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
橡胶改性	聚丁二烯含量, 重量 %			3 2	2 8	2 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3
树脂	接枝度, 重量 %			5 2	1 5 0	2 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3 2
	接枝组分的丙烯腈含量, 重量 %			2 4	1 5	3 0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3 2
	树脂相的丙烯腈含量, 重量 %			7	7	3 0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2 0
组合物配方 (重量份)	PPR			2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5
	橡胶改性树脂			2 0	2 5	2 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2 5
	Styron 490			5 5	5 0	5 5	7	5	7	5	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0
	Novared 120 UFA			2 . 4	2 . 4	4 . 4	4 . 4	4 . 4	4 . 4	4 . 4	4 . 4	4 . 4	4 . 4	4 . 4	4 . 4	4 . 4
	TPP			5	5	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Sumilizer BH T			0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
	M A R K P E P S			0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5

表3(续)

		实施例1	实施例2	比较例1	比较例2	比较例3
组分(A)、(B)、(C)的丙烯腈 总含量,重量%	重量%	1.5	2.1	0	1.4	
组分(A)、(B)、(C)的弹性橡胶 总含量,重量%		6.4	7.0	0	8.0	
成层		未出现	未出现	未出现	未出现	未出现
热畸变温度,℃		92	92	92	88	91
悬臂梁式冲击试验强度,Kg·cm/cm		16	18	3	12	7
阻燃性	3.2mm厚度	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
	1.6mm厚度	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
沉积%		100	100	—	0	100
粘附性		100	100	—	—	60
易化学镀性		好	好	—	—	粗糙
表面状态						

注: \*\*\*) 使用sty1ac 301。

### 实施例 3

将 3.0 重量份的与实施例 1 所述相同的 PPE 树脂、3.5 重量份的如表 1 中所示的橡胶改性树脂 1 号、3.5 重量份的 styron<sup>®</sup> 490（由日本旭化学工业株式会社生产和销售）、2.4 重量份的 Novared<sup>®</sup> 120 UFA（由日本磷化学工业公司生产和销售）、5 重量份的间苯二酚双磷酸酯、0.5 重量份的作为稳定剂的 sumilizer<sup>®</sup> BHT（由日本住友化学公司生产和销售的受阻酚的商品名）、以及 0.5 重量份的 MARK<sup>®</sup> PEP-8（由日本安定加阿古斯化学公司生产和销售的二亚磷酸二硬脂酰·季戊四醇酯的商品名），用掺混机进行掺混，由此制得聚苯醚树脂组合物。将如此制得的聚苯醚树脂组合物用挤出机在 280 °C 造粒以得到粒料。用基本上与上述相同的方法将粒料注塑，由此得到试样。按照与上述相同的方法测定试样的性能。结果列于表 4 中。

### 比较例 4

按基本上与实施例 3 相同的方法进行本比较例，除了使用表 1 所示的橡胶改性树脂 4 号代替橡胶改性树脂 1 号外，由此获得聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制得试样并测定其性能。结果被列于表 4 中。

### 比较例 5

按基本上与实施例 3 相同的方法进行本比较例，除了用表 1 所示的橡胶改性树脂 5 号代替橡胶改性树脂 1 号外，由此制得聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制得试样并测定其性能。结果列于表 4 中。

#### 实施例 4

按基本上与实施例 3 相同的方法进行本实施例，除了用表 1 所示的橡胶改性树脂 6 号代替橡胶改性树脂 1 号外，由此制得聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制造试样并测定其性能。结果列于表 4。

#### 实施例 5

按基本上与实施例 4 相同的方法进行本实施例，除了用 40 重量份的表 1 所示的橡胶改性树脂 7 号代替 30 重量份的橡胶改性树脂 6 号、以及 styron<sup>®</sup> 490 (由日本旭化成工业株式会社生产和销售) 的量由 35 重量份改为 25 重量份外，由此制得聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制造试样并测定其性能。结果列于表 4 中。

#### 比较例 6

按基本上与实施例 4 相同的方法进行本比较例，除了用表 1 的橡胶改性树脂 8 号代替橡胶改性树脂 6 号外，由此得到聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制造试样并测定其性能。结果列于表 4 中。

由表 4 可知，由本发明的树脂组合物制成的试样不仅显示出极好的热畸变温度、悬臂梁式冲击试验强度和阻燃性，而且还显示出极好的易化学镀性。此外，甚至当试样被反复折叠时它也不出现成层（实施例 3 ~ 5）。

作为对比，当树脂相的丙烯腈含量小于 7 % 重量（比较例 4）、或接枝组分的丙烯腈含量低于 30 % 重量（比较例 5）时，树脂组合物的试样在被反复折叠后不利地发生成层。此外，当树脂组分（A）、

(B) 和 (C) 的丙烯腈总含量小于 1% 重量 ( 比较例 6 ) 时，组合物试样的易化学镀性不良。

表 4

树 脂 改 性 树 脂	树 脂 编 号	实施 比较			实施 比较			例 3	例 4	例 5	例 6
		1	4	5	6	7	8				
聚丁二烯含量, 重量%		3 2	3 2	3 0	2 8	3 0	2 8				
接枝度, 重量%		5 2	5 2	6 0	6 2	1 2 0	6 0				
接枝组分的丙烯腈含量, 重量%		2 4	2 4	3 4	1 2	2 7	7 . 5				
树脂相的丙烯腈含量, 重量%		7	1 3	5	4	8	1 . 5				
P P E		3 5	3 5	3 5	3 5	3 5	3 5				
橡胶改性树脂		3 0	3 0	3 0	3 0	4 0	3 0				
Styron 4 9 0		3 5	3 5	3 5	3 5	2 5	3 5				
No var ed 1 2 0 U F A		2 . 4	2 . 4	2 . 4	2 . 4	2 . 4	2 . 4				
间苯二酚双磷酸酯		5	5	5	5	5	5				
Sumilizer B H T		0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5				
MARK PEP8		0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5				

表4(续)

		实施例3	比较例4	比较例5	实施例4	实施例5	实施例6	比较例6
组分(A)、(B)和(C)								
的丙烯腈总含量, 重量%	2 . 3	3 . 1	2 . 6	1 . 3	3 . 7	0 . 6		
的弹性橡胶总含量, 重量%	9 . 6	9 . 6	9 . 6	9 . 0	8 . 4	1 2 . 0	8 . 4	
成层	未出现	出现	出现	未出现	未出现	未出现	未出现	
热畸变温度, °C	1 0 1	1 0 2	1 0 2	1 0 1	1 0 4	1 0 0		
悬臂梁式冲击试验强度,								
K g · cm / cm	2 2	8	1 2	1 8	2 4	1 8		
阻燃性	3 . 2 mm 厚度	V—0	—	—	V—0	V—0	V—0	
	1 . 6 mm 厚度	V—0	—	—	V—0	V—1	V—0	
	沉积 %	1 0 0	—	—	1 0 0	1 0 0	7 0	
易化学镀性	粘附性 %	1 0 0	—	—	1 0 0	1 0 0	0	
	表面状态	好	—	—	好	好	—	

### 实施例6

将25重量份的与实施例1所述相同的PPE树脂、30重量份的表1所示的橡胶改性树脂9号、45重量份的styron<sup>⑧</sup>490（由日本旭化成工业株式会社生产和销售）、2.4重量份的Novared<sup>⑨</sup>120UFA（由日本磷化学工业公司生产和销售）、5重量份的TPP、0.5重量份的作为稳定剂的Sumilizer<sup>⑩</sup>BHT（由日本住友化学公司生产和销售）、以及0.5重量份的MARK<sup>⑪</sup>PEP-8（由日本的安定加阿古斯化学公司生产和销售的二亚磷酸二硬脂酰·季戊四醇酯的商品名）用掺混机掺混在一起，由此得到聚苯醚树脂组合物。用挤出机在280℃对所得的树脂组合物进行造粒以得到粒料。用基本上与上述相同方法将粒料注塑以获得试样。按照与上述相同的方法测定试样的性能。其结果列于表5中。

### 实施例7

按基本上与实施例6相同的方法进行本实施例，除了表1所示的橡胶改性树脂9号的用量由30重量份改为50重量份、以及styron<sup>⑧</sup>490（由日本旭化成工业株式会社生产和销售）的量由45重量份改为25重量份外，由此得到聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制造试样并测定其性能。结果列于表5中。

### 比较例7

按基本上与实施例7相同的方法进行本比较例，除了表1所示的橡胶改性树脂9号的量由50重量份改为70重量份、以及styron<sup>⑧</sup>490（由日本旭化成工业株式会社生产和销售）的量由25重量份改为5重量份外，由此制得聚苯醚树脂组合物的粒料。

然后，按照与上述相同的方法由粒料制得试样并测定其性能。其结果列于表 5 中。

### 比较例 8

按基本上与实施例 6 相同的方法进行本比较例，除了表 1 所示的橡胶改性树脂 9 号的用量由 30 重量份改为 8 重量份，以及 styron<sup>⑤</sup> 490（日本旭化成工业株式会社生产和销售）的用量由 45 重量份改为 67 重量份外，由此得到聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制得试样并测定其性能。结果列于表 5 中。

从表 5 可见，由本发明的树脂组合物制成的试样不仅显示出极好的热畸变温度、悬臂梁式冲击试验强度和阻燃性，而且也显示出极好的易化学镀性。此外，当试样被反复折叠（实施例 6 和 7）时不发生成层。

作为对比，当树脂组分（A）、（B）和（C）的弹性橡胶总含量小于 20% 重量（比较例 7）时，组合物试样的阻燃性差。还有，当试样进行化学镀时，由于试样表面被过度腐蚀，从而引起试样表面变粗糙。此外，当橡胶改性树脂的比例小于 10% 重量以致树脂组分（A）、（B）和（C）的丙烯腈总含量小于 1% 重量（比较例 8）时，组合物试样的易化学镀性差。

表 5

树 脂 编 号	实施例 6			实施例 7			比较例 7			比较例 8		
	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
聚丁二烯含量, 重量%	3 2	3 2	3 2	3 2	3 2	3 2	3 2	3 2	3 2	3 2	3 2	3 2
接枝度, 重量%	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
接枝组分的丙烯腈含量, 重量%	1 6	1 6	1 6	1 6	1 6	1 6	1 6	1 6	1 6	1 6	1 6	1 6
树脂相的丙烯腈含量, 重量%	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
P P E	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5
橡胶改性树脂	3 0	5 0	7 0	7 0	7 0	7 0	7 0	7 0	7 0	7 0	7 0	7 0
Styron 4 9 0	4 5	2 5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Novared 1 2 0 U F A	2 . 4	2 . 4	2 . 4	2 . 4	2 . 4	2 . 4	2 . 4	2 . 4	2 . 4	2 . 4	2 . 4	2 . 4
T P P	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Sumilizer B H T	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
M A R K P E P 8	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5

表 5 (续)

		实施例 6	实施例 7	比较例 7	比较例 8
组分 (A)、(B) 和 (C) 的丙烯腈总含量, 重量 %		1 . 0	3 . 1	4 . 3	0 . 5
组分 (A)、(B) 和 (C) 的弹性橡胶总含量, 重量 %		9 . 6	1 6 . 0	2 2 . 4	2 . 6
成层		未出现	未出现	未出现	未出现
热畸变温度, °C		9 0	9 2	9 3	9 0
悬臂梁式冲击试验强度, K g • cm / cm		2 2	2 6	2 5	1 4
阻燃性	3 . 2 mm 厚度	V—0	V—0	V—1	V—0
	1 . 6 mm 厚度	V—0	V—1	HB***	V—0
沉积 %		1 0 0	1 0 0	1 0 0	2 0
粘附性 %		1 0 0	9 7	9 0	0
易化学镀性	表面状态	好	稍粗糙	粗糙	—

注: \*\*\* ) 指比 V—2 级更易燃

### 实施例 8

将 2.5 重量份的与实施例 1 中所述相同的 P.P.E 树脂、3.2 重量份的表 1 所示的橡胶改性树脂 10 号、4.3 重量份的 styron<sup>®</sup> 490（由日本旭化成工业株式会社生产和销售）、2.2 重量份的 Novared<sup>®</sup> 120 UFA（由日本的磷化学工业公司生产和销售）、7 重量份的 TPP、0.5 重量份的作为稳定剂的 Sumilizer<sup>®</sup> BHT（由日本的住友化学公司生产和销售的受阻酚之商品名）和 0.5 重量份的 MARK<sup>®</sup> PEP-8（由日本安定加阿古斯化学公司生产和销售的二亚磷酸二硬脂酰·季戊四醇酯的商品名）用掺混机掺混在一起，制得聚苯醚树脂组合物。将如此得到的组合物用挤出机在 280 °C 造粒以得到粒料。将粒料按基本上与上述相同的方法进行注塑以制得试样。按照上述方法测定试样的性能。结果列于表 6 中。

### 实施例 9

按基本上与实施例 8 相同的方法进行本实施例，除了橡胶改性树脂 10 号、styron<sup>®</sup> 490（由日本的旭化成工业株式会社生产和销售）和 Novared<sup>®</sup> 120 UFA（由日本的磷化学工业公司生产和销售）的量分别由 3.2 重量份改为 4.5 重量份、由 4.3 重量份改为 3.0 重量份和由 2.2 重量份改为 2.8 重量份外，由此制得聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制成试样并测定其性能。结果被列于表 6 中。

### 比较例 9

按基本上与实施例 9 相同的方法进行本比较例，除了橡胶改性树脂 10 号、styron<sup>®</sup> 490（由日本的旭化成工业株式会社生产和销售）和 Novared<sup>®</sup> 120 UFA（由日本的磷化学工业公司生

产和销售)的量分别由 4.5 重量份改为 6.5 重量份、由 3.0 重量份改为 1.0 重量份和由 2.8 重量份改为 3.3 重量份外, 由此得到聚苯醚树脂组合物。然后按照与上述相同的方法由粒料制成试样, 并测定其性能。结果列于表 6 中。

从表 6 可以看出, 由本发明的树脂组合物制得的试样不仅显示出极好的热畸变温度、悬臂梁式冲击试验强度和阻燃性, 而且还显示出极好的易化学镀性。此外, 甚至当试样被反复折叠(实施例 8 和 9)时也不生成层。

作为对比, 当树脂组分(A)、(B)和(C)的丙烯腈总含量大于 7% 重量(比较例 9)时, 树脂组合物试样易于用化学镀覆沉积。然而, 由于试样表面未被充分腐蚀, 因此树脂组合物试样对由化学镀覆而形成的镀层的粘附性差。

表 6

	树 脂 编 号	实施例 8		实施例 9		比较例 9
		1 0	1 0	1 0	1 0	
橡胶改性树脂	聚丁二烯含量, 重量%	2 0	2 0	2 0	2 0	
	接枝度, 重量%	2 0 0	2 0 0	2 0 0	2 0 0	
	接枝组分的丙烯腈含量, 重量%	2 6	2 6	2 6	2 6	
	树脂相的丙烯腈含量, 重量%	8	8	8	8	
	P P E	2 5	2 5	2 5	2 5	
	橡胶改性树脂	3 2	4 5	6 5		
组合物配方 (重量份)	styron 4 9 0	4 3	3 0	1 0		
	N o v a r e d 1 2 0 U F A	2 . 2	2 . 8	3 . 3		
	T P P	7	7	7		
	S u m i l i z e r B H T	0 . 5	0 . 5	0 . 5		
	M A R K P N P S	0 . 5	0 . 5	0 . 5		

表 6 (续)

		实施例 8		实施例 9		比较例 9	
组分 (A)、(B) 和 (C) 的丙烯腈总含量, 重量 %		4 . 4	6 . 1	6 . 1	8 . 8		
组分 (A)、(B) 和 (C) 的弹性橡胶总含量, 重量 %		6 . 4	9	9	1 3		
成层		未出现	未出现	未出现	未出现	未出现	未出现
热畸变温度, °C		8 5	8 6	8	8		
悬臂梁式冲击试验强度, K g • cm/cm		1 7	2 0	5			
阻燃性	3 . 2 mm 厚度	V—0	V—0	V—0	V—0		
	1 . 6 mm 厚度	V—0	V—0	V—0	V—1		
易化学镀性	沉积 %	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0		
	粘附性 %	1 0 0	9 7	7 0			
表面状态		好	好	好			

### 实施例 10

将 50 重量份与实施例 1 所述相同的 PPE 树脂、30 重量份的表 1 所示的橡胶改性树脂 9 号、20 重量份的 styron<sup>®</sup> 490（由日本旭化成工业株式会社生产和销售）、1.7 重量份的 Novared<sup>®</sup> 120 UFA（由日本的磷化学工业公司生产和销售）、6 重量份 TPP、0.5 重量份的作为稳定剂的 Sumilizer<sup>®</sup> BHT（由日本住友化学公司生产和销售的受阻酚的商品名）、以及 0.5 重量份的 MARK<sup>®</sup> PEP-8（由日本安定加阿古斯化学公司生产和销售的二亚磷酸二硬脂酰·季戊四醇酯的商品名）用掺混机掺混在一起，由此制得聚苯醚树脂组合物。将如此得到的聚苯醚树脂组合物用挤出机在 300 °C 造料得到粒料。用基本上与上述相同的方法将粒料注塑，由此得到试样。按照与上述相同的方法测定试样的性能。结果列于表 7 中。

### 比较例 10

按基本上与实施例 10 相同的方法进行本比较例，除了 PPE 树脂、styron<sup>®</sup> 490（由日本旭化成工业株式会社生产和销售）和 Novared<sup>®</sup> 120 UFA（由日本磷化学工业公司生产和销售）的量分别由 50 重量份改为 65 重量份、由 20 重量份改为 5 重量份和由 1.7 重量份改为 1.1 重量份外，由此得到聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制成试样并测定其性能。结果列于表 7 中。

### 实施例 11

将 15 重量份的与实施例 1 所述相同的 PPE 树脂、30 重量份的表 1 所示的橡胶改性树脂 9 号、5.5 重量份的 styron<sup>®</sup> 490

(由日本的旭化成工业株式会社生产和销售)、3.3重量份的Novared<sup>®</sup>120UFA(由日本磷化学工业公司生产和销售)、10重量份的TPE、0.5重量份的作为稳定剂的Sumilizer<sup>®</sup>BHT(由日本住友化学公司生产和销售的受阻酚的商品名)、以及0.5重量份的MARK<sup>®</sup>PEP-8(由日本安定加阿古斯化学公司生产和销售的二亚磷酸二硬脂酰·季戊四醇的商品名)用掺混机掺混在一起，由此制得聚苯醚树脂组合物。将如此得到的聚苯醚树脂组合物用挤出机在280℃造粒以得到粒料。用基本上与上述相同的方法将粒料注塑，由此得到试样。按照与上述相同的方法测定试样的性能。结果列于表7。

#### 比较例11

按基本上与实施例11相同的方法进行本比较例，除了PPE树脂、Styron<sup>®</sup>490(由日本旭化成工业株式会社生产和销售)和TPE的量分别地由15重量份改为8重量份、由5.5重量份改为6.2重量份以及由10重量份改为13重量份外，由此获得聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制成试样并测定其性能。结果列于表7中。

#### 实施例12

将30重量份与例1所述相同的PPE树脂、30重量份如表1所示的橡胶改性树脂9号、40重量份的Styron<sup>®</sup>490(由日本旭化成工业株式会社生产和销售)、2.2重量份的Novared<sup>®</sup>120UFA(由日本的磷化学工业公司生产和销售)、8重量份的TPE、0.5重量份的作为稳定剂的Sumilizer<sup>®</sup>BHT(由日本的住友化学公司生产和销售的受阻酚的商品名)以及0.5重量

份的 MARK® P E P—8（由日本的安定加阿古斯化学公司生产和销售的二亚磷酸二硬脂酰·季戊四醇酯的商品名）用掺混机掺混在一起，由此制得聚苯醚树脂组合物。将如此得到的聚苯醚树脂组合物用挤出机在280℃造粒而得到粒料。用基本上与上述相同的方法将粒料注塑，由此得到试样。按照与上述相同的方法测定试样的性能。结果列于表7中。

### 比较例12

按基本上与实施例12相同的方法进行本比较例，除了T P P和Novared® 120 UFA（由日本的磷化学工业公司生产和销售）的量分别地由8重量份改为14重量份和由2.2重量份改为1.1重量份外，由此得到聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制成试样并测定其性能。结果列于表7中。

从表7可以看出，由本发明的树脂组合物制得的试样不仅显示出极好的热畸变温度、悬臂梁式冲击试验强度和阻燃性，而且也显示出极好的易化学镀性。而且，当试样被反复折叠时不出现成层（见实施例10～12）。

作为对比，当树脂组合物的PPE树脂的含量大于60%重量时（比较例10），由此组合物制得的试样表面被过度腐蚀而引起试样表面变粗糙，因此此树脂组合物试样上的、由化学镀覆形成的镀层的粘附性是差的。还有，由于在比较例11的树脂组合物中PPE树脂的含量小于10%重量，因此甚至当T P P（阻燃剂）的含量高达13%重量时，组合物试样的阻燃性仍很差。此外，当T P P的含量大于12%重量时（比较例11和12），组合物试样的易化学镀性不良。

表 7

		实施例 比较例 实施例 比较例 实施例 比较例					
		1 0	1 0	1 1	1 1	1 2	1 2
橡胶改性 树 脂	树 脂 编 号	9	9	9	9	9	9
聚丁二烯含量, 重量%		3 2	3 2	3 2	3 2	3 2	3 2
接枝度, 重量%		8 0	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0
接枝组分的丙烯腈含量, 重量%		1 6	1 6	1 6	1 6	1 6	1 6
树脂相的丙烯腈含量, 重量%		5	5	5	5	5	5
P P E		5 0	6 5	1 5	8	3 0	3 0
橡胶改性树脂		3 0	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0
S tyron 4 9 0		2 0	5	5 5	6 2	4 0	4 0
Novared 1 2 0 U F A		1 . 7	1 . 1	3 . 3	3 . 3	2 . 2	1 . 1
T P P		6	6	1 0	1 3	8	1 4
Sumilizer B H T		0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
M A R K P E P 8		0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5

表7 (续)

		实施例 10 比较例 10		实施例 11 比较例 11		实施例 12 比较例 12	
组分 (A)、(B) 和 (C)		的丙烯腈总含量, 重量%	1. 9	1. 9	1. 9	1. 9	1. 9
组分 (A)、(B) 和 (C)	的弹性橡胶总含量, 重量%	9. 4	9. 4	9. 4	9. 4	9. 4	9. 4
成层	未出现	未出现	未出现	未出现	未出现	未出现	未出现
热畸变温度, °C	107	121	72	63	86	70	
悬臂梁式冲击试验强度,							
Kg·cm/cm	22	20	20	18	20	24	
阻燃性	3. 2 mm 厚度	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	
	1. 6 mm 厚度	V-0	V-0	V-1	V-2	V-0	V-1
易化学 稳定性	沉积 %	100	100	100	50	100	30
	粘附性 %	100	60	98	0	100	0
表面状态	好	粗糙	好	—	好	—	

### 实施例 1 3

将 2.7 重量份的与实施例 1 所述相同的 P E 树脂、2.5 重量份的表 1 所示的橡胶改性树脂 1 号、4.8 重量份的 Styron<sup>®</sup> 490（由日本的旭化成工业株式会社生产和销售）、3.3 重量份的 Novared<sup>®</sup> 120 UFA（由日本的磷化学工业公司生产和销售）、7 重量份的 TPP、0.5 重量份的作为稳定剂的 Sumilizer<sup>®</sup> BHT（由日本的住友化学公司生产和销售的受阻酚的商品名）以及 0.5 重量份的 MARK<sup>®</sup> PEP—8（由日本的安定加阿古斯化学公司生产和销售的二亚磷酸二硬脂酰·季戊四醇酯的商品名）用掺混机掺混在一起，以制得聚苯醚树脂组合物。将如此制得的聚苯醚树脂组合物用挤出机在 280 °C 造粒，以得到粒料。用基本上与上述相同的方法注塑粒料，由此得到试样。按照与上述相同的方法测定试样的性能。结果列于表 8。

### 实施例 1 4

按基本上与实施例 1 3 相同的方法进行本实施例，除了 TPP 和 Novared<sup>®</sup> 120 UFA（由日本的磷化学工业公司生产和销售）的量分别地由 7 重量份改为 5 重量份、由 3.3 重量份改为 4.1 重量份外，由此制得聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制得试样并测定其性能。结果列于表 8 中。

### 比较例 1 4

按基本上与实施例 1 3 相同的方法进行本比较例，除了 TPP 和 Novared<sup>®</sup> 120 UFA（由日本的磷化学工业公司生产和销售）的量分别由 5 重量份改为 3 重量份和由 3.3 重量份改为 5.6 重量份外，由此得到聚苯醚树脂的粒料。然后，按照与上述相同的方法，

由粒料制得试样并测定其性能。结果列于表8中。

#### 比较例15

按基本上与实施例15相同的方法进行本比较例，除了不加T P P外，由此制得聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制得试样并测定其性能。结果列于表8中。

#### 比较例16

按基本上与实施例13相同的方法进行本比较例，除了Novared® 120 UFA（由日本的磷化学工业公司生产和销售）的量由3.3重量份改变为0.8重量份外，由此制得聚苯醚树脂组合物的粒料。然后，按照与上述相同的方法由粒料制得试样并测定其性能。结果列于表8中。

由表8可知，由本发明的树脂组合物制得的试样不仅显示出极好的热畸变温度、悬臂梁式冲击试验强度和阻燃性，而且还显示出极好的易化学镀性。此外，当试样被反复折叠时（见实施例14和15），试样未出现成层。

作为对比，当红磷含量大于4%重量时，组合物的悬臂梁式冲击试验强度差（见比较例14和15）。而且，由于比较例15不含T P P（阻燃剂），组合物的阻燃性差。此外，当红磷含量低于1%时，组合物的阻燃性差（见比较例16）。

8

		实施例	实施例	比较例	比较例	比例	比例
		1 3	1 4	1 4	1 5	1 6	
树脂		树 脂 编 号	1	1	1	1	1
聚丁二烯含量, 重量%		3 2	3 2	3 2	3 2	3 2	3 2
接枝度, 重量%		5 2	5 2	5 2	5 2	5 2	5 2
接枝组分的丙烯腈含量, 重量%		2 4	2 4	2 4	2 4	2 4	2 4
树脂相的丙烯腈含量, 重量%		7	7	7	7	7	7
PE		2 7	2 7	2 7	2 7	2 7	2 7
橡胶改性树脂		2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5
Styron 490		4 8	4 8	4 8	4 8	4 8	4 8
Novared 120 UFA		3 . 3	4 . 1	5 . 6	5 . 6	0 . 8	
TPP		7	5	3	0	7	
Sumilizer BHT		0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	
M A R K P E P 8		0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	

表 8(续)

		实施例 13	实施例 14	比较例 14	比较例 15	比较例 16
组分 (A)、(B) 和 (C)	的丙烯腈总含量, 重量 %	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
组分 (A)、(B) 和 (C)	的弹性橡胶总含量, 重量 %	8	8	8	8	8
成层	未出现	未出现	未出现	未出现	未出现	未出现
热畸变温度, °C	84	88	94	105	85	
悬臂梁式冲击试验强度, Kg·cm/cm	12	8	5	4	16	
阻燃性	3.2mm 厚度 1.6mm 厚度	V-0 V-0	V-0 V-0	V-0 V-1	V-1 V-2	
易化学 镀性	沉积 % 粘附性 %	100 100	100 98****	100 95****	100 95****	100 100
	表面状态	好	好	好	好	好

注: \*\*\*\*\*) 镀层从在出现红磷的成形物件的表面部分上被剥离。