

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 5/5399 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99812851.1

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1234761C

[22] 申请日 1999.7.30 [21] 申请号 99812851.1

[30] 优先权

[32] 1998. 8. 31 [33] US [31] 09/144687

[32] 1999. 1. 22 [33] US [31] 09/235680

[32] 1999. 7. 8 [33] US [31] 09/404459

[86] 国际申请 PCT/US1999/017371 1999.7.30

[87] 国际公布 WO2000/012614 英 2000.3.9

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.29

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 J·R·坎贝尔 N·S·法尔科尼

J·M·D·古森斯

L·C·格维尔茨 H·维尔霍格特

R·卢卡斯

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建 王其灏

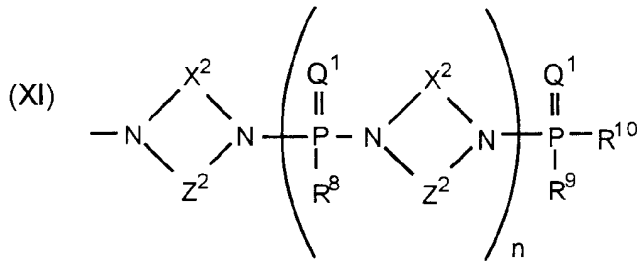
权利要求书 18 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

含磷酰胺的阻燃树脂组合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供树脂组合物，它包括一种热塑性树脂、至少一种玻璃化转变点至少为大约 0℃，优选至少为大约 10℃，最优选至少为大约 20℃的磷酰胺和至少一种添加阻燃剂。本发明还涉及由该树脂组合物制备的制品。本发明还提供比本领域中已知的组合物改善了热性能的树脂组合物的制造方法。



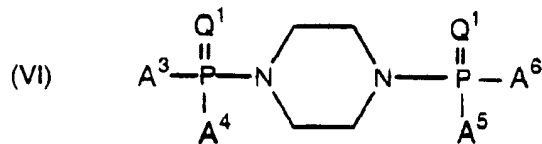
每个 X² 是亚烷基、芳基或烷芳基；

每个 Z² 是亚烷基；

每个 R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 各自独立地是烷氧基、芳氧基、含有至少一个烷基取代基的芳氧基残基，或者胺残基；以及
n 是 0~5；以及

R² 和 R³ 各自独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含有至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基，或者胺残基；

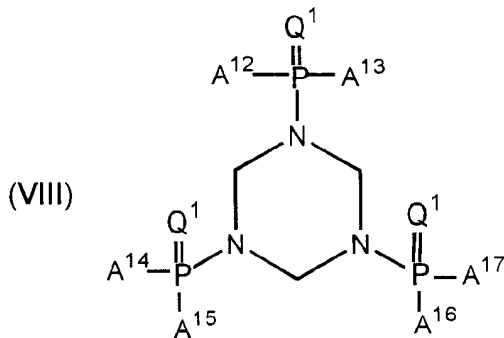
(ii) 通式 VI 的磷酰胺：



10

其中，每个 Q¹ 独立地是氧或硫，而每个 A 基团是 2,6-二甲基苯氧基基团或 2,4,6-三甲基苯氧基基团；

(iii) 通式 VIII 的磷酰胺：



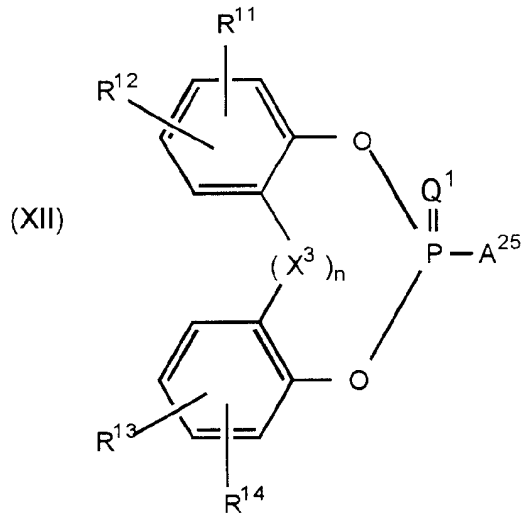
15

每个 Q¹ 独立地是硫或氧；以及

每个 A¹²⁻¹⁷ 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基，或者是胺残基，

(iv) 通式 XII 的磷酰胺：

20



其中，

Q^1 是硫或氧；

5 每个 R^{11-14} 独立地是氢或烷基；

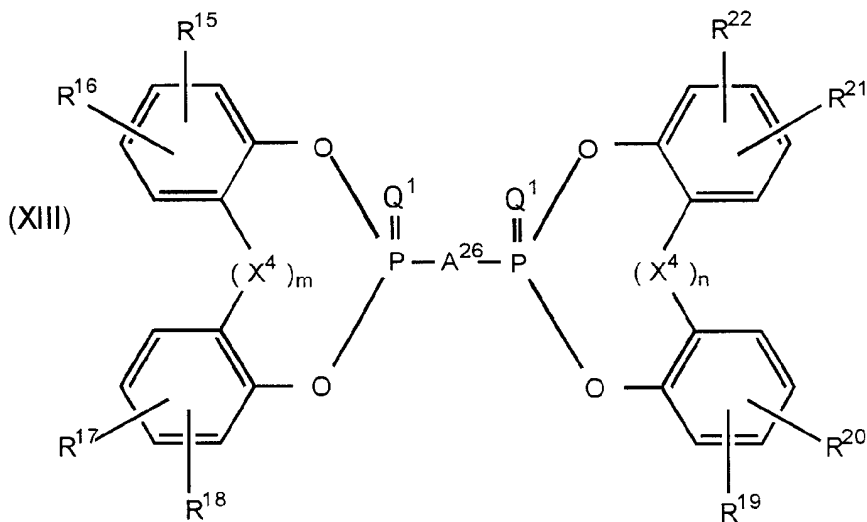
X^3 是亚烷基；

n 是 0 或 1； 以及

A^{25} 是来自具有相同或不同的可以是脂肪族、脂环族、芳香族基团或烷芳基的伯胺或仲胺的基团，或者 A^{25} 是来自杂环胺的基团，或者

10 A^{25} 是胍类化合物； 并且

(v) 通式 XIII 的双环磷酰胺：



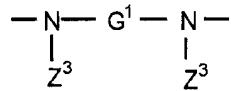
其中，

15 每个 Q^1 独自地是硫或氧；

每个 R^{15-22} 独立地是氢或烷基;

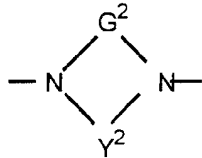
X^4 是亚烷基; m 和 n 各自独立地是 0 或 1; 以及

A^{26} 是



5

其中 G^1 是硫、亚烷基、芳基或烷芳基, 每个 Z^3 独立地是烷基或芳基; 或者其中 A^{26} 是



10

其中 G^2 是亚烷基、芳基或烷芳基, 而 Y^2 是亚烷基,

c) 至少一种添加的阻燃化合物,

其中所述磷酰胺和添加阻燃剂的总重量, 为每 100 份树脂材料 0.1 ~ 50 份。

15

2. 如权利要求 1 的组合物, 其中至少一种磷酰胺的玻璃化转变点为至少 10°C 。

3. 如权利要求 1 的组合物, 其中组分 b) 的所有磷酰胺的玻璃化转变点为至少 10°C 。

20

4. 如权利要求 1 的组合物, 其中至少一种磷酰胺的玻璃化转变点为至少 20°C 。

5. 如权利要求 1 的组合物, 其中组分 b) 的所有磷酰胺的玻璃化转变点为至少 20°C 。

25

6. 如权利要求 1 的组合物, 其中热塑性树脂选自高抗冲聚苯乙烯树脂、间规立构聚苯乙烯、聚亚苯基醚/高抗冲聚苯乙烯树脂共混物、聚亚苯基醚/间规立构聚苯乙烯树脂共混物、聚碳酸酯-SAN 共混物、聚碳酸酯-ABS 共混物、聚碳酸酯-SAN-ABS 共混物和聚碳酸酯-聚酯共混物。

7. 如权利要求 1 的组合物, 其中热塑性树脂是聚碳酸酯、聚亚苯基醚、高抗冲聚苯乙烯、间规立构聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙

烯共聚物和苯乙烯-丙烯腈共聚物中的至少一种。

8. 如权利要求 1 的组合物, 其中热塑性树脂包括至少一种聚碳酸酯和 ABS。

9. 如权利要求 8 的组合物, 其中至少一种聚碳酸酯包括双酚 A 型聚碳酸酯和双酚 A 与 4, 4'-(3, 3, 5-三甲基亚环己基) 双酚的共聚碳酸酯。

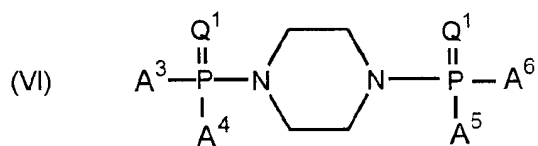
10. 如权利要求 8 的组合物, 其中在通式 VI 中, 每个 Q¹ 独立地是氧或硫, 而每个 A 基团是 2, 6-二甲基苯氧基基团或 2, 4, 6-三甲基苯氧基基团。

11. 如权利要求 8 的组合物, 其中在通式 VI 中, 每个 Q¹ 是氧, 而每个 A 基团是 2, 6-二甲基苯氧基基团。

12. 如权利要求 1 的组合物, 其中热塑性树脂包括聚亚苯基醚和高抗冲聚苯乙烯树脂。

13. 如权利要求 1 的组合物, 其中添加阻燃剂包括选自下面的至少一种聚合的或非聚合的化合物: 磷酸酯、硫代磷酸酯、膦酸酯、硫代膦酸酯、次膦酸酯、硫代次膦酸酯、膦、氧化膦、硫代氧化膦、磷盐、磷酸盐、硫代磷酸盐、膦酸盐、硫代膦酸盐、次膦酸盐、硫代次膦酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐、磺酸盐、亚磺酸盐、砷、亚砷、硫化物、硼酸盐、铋盐、硅氧烷和有机粘土。

14. 如权利要求 13 的组合物, 其中所述至少一种磷酰胺包括通式 VI 的磷酰胺:



其中, 每个 Q¹ 独立地是氧或硫, 而每个 A 基团是 2, 6-二甲基苯氧基基团或 2, 4, 6-三甲基苯氧基基团。

15. 如权利要求 13 的组合物, 其中在通式 VI 中, 每个 Q¹ 是氧, 而每个 A 基团是 2, 6-二甲基苯氧基基团。

16. 如权利要求 1 的组合物, 其中添加阻燃剂包括至少一种选自磷酸酯、磷酸盐、磺酸盐、砷、硫醚、硼酸盐、铋盐、硅氧烷的聚合的或非聚合的化合物, 以及有机粘土。

17. 如权利要求 1 的组合物, 其中添加阻燃剂包括至少一种选自

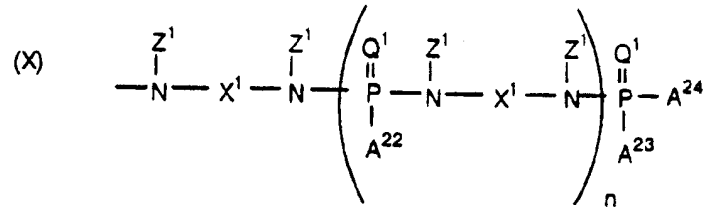
双(二苯基磷酸)间苯二酚酯、双(二苯基磷酸)双酚 A 酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸硼、二苯基砷-3-磺酸钾、全氟丁烷磺酸钾、聚亚苯基硫醚、聚苯基砷、硼酸锌、氧化锑的化合物以及聚硅氧烷和有机粘土。

5 18. 如权利要求 1 的组合物, 其中在通式 VI 中, 每个 Q¹ 是氧, 而每个 A 基团是 2,6-二甲基苯氧基基团。

19. 如权利要求 1 的组合物, 其中每 100 份树脂材料中磷的总量为 0.008~5 重量份。

20. 如权利要求 1 的组合物, 其是不含氯和溴的。

10 21. 如权利要求 1 的组合物, 其中 R¹ 是通式 X 的基团:



其中,

每个 Q¹ 独立地是氧或硫;

15 每个 A²²⁻²⁴ 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基, 或者是含有至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基, 或者胺残基;

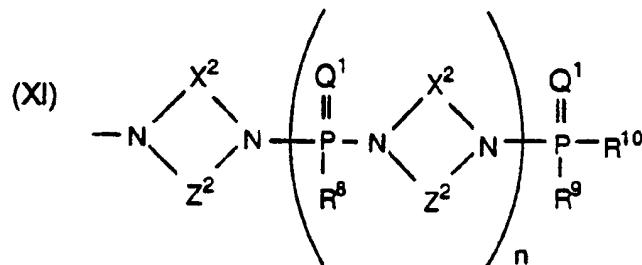
每个 Z¹ 是烷基、芳基、或含有至少一个烷基取代基的芳基;

每个 X¹ 是亚烷基、芳基或含有至少一个烷基取代基的芳基;

n 是 0~5; 和

20 R² 和 R³ 各自独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基, 或者是含有至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基, 或者胺残基。

22. 如权利要求 1 的组合物, 其中 R¹ 是通式 XI 的基团:



25 其中,

每个 Q^1 独立地是氧或硫；

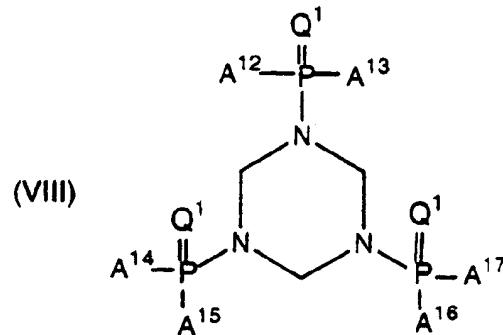
每个 X^2 是亚烷基、芳基或烷芳基；

每个 Z^2 是亚烷基；

5 每个 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地是烷氧基、芳氧基、含有至少一个烷基取代基的芳氧基残基，或者胺残基；以及
 n 是 0-5；以及

R^2 和 R^3 各自独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含有至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基，或者胺残基。

23. 如权利要求 1 的树脂组合物，其中组分 b) 是至少一种玻璃
 10 化转变点至少为 0°C 的如下通式 VIII 的磷酰胺：

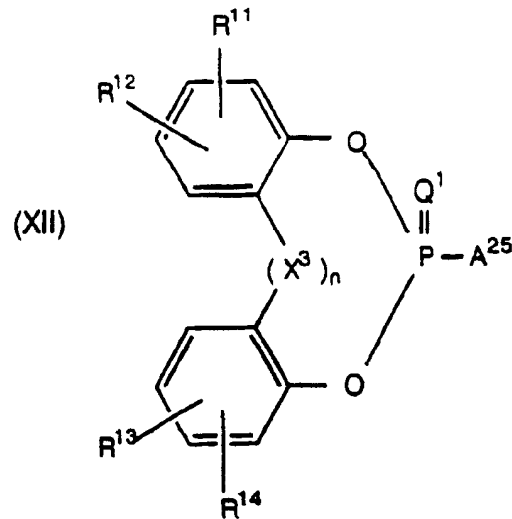


其中，

15 每个 Q^1 独立地是硫或氧；以及

每个 A^{12-17} 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基，或者是胺残基，以及每 100 份树脂材料中磷的总量为 0.008-5 重量份。

24. 如权利要求 1 的树脂组合物，其中组分 b) 是至少一种玻璃
 20 化转变点至少为 0°C 的如下通式 XII 的环磷酰胺：



其中，

Q^1 是硫或氧；

5 每个 R^{11-14} 独立地是氢或烷基；

X^3 是亚烷基；

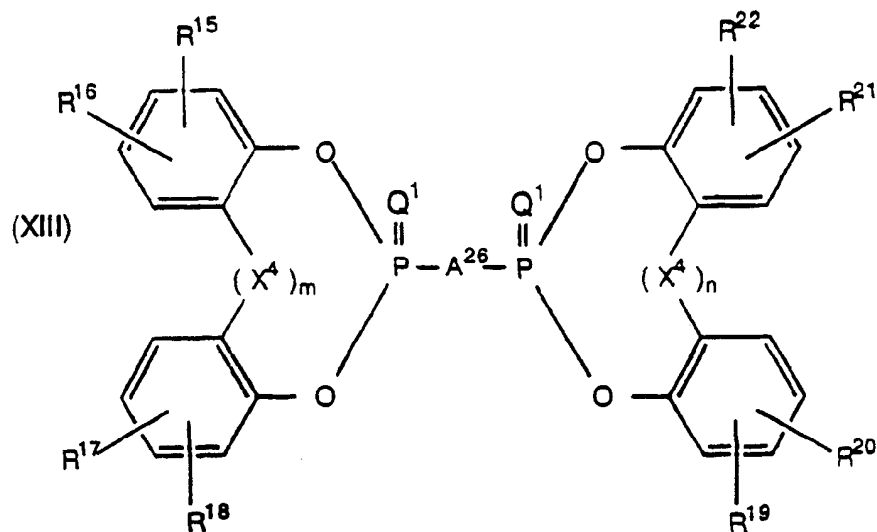
n 是 0 或 1；以及

A^{25} 是来自具有相同或不同的可以是脂肪族、脂环族、芳香族基团或烷芳基的伯胺或仲胺的基团，或者 A^{25} 是来自杂环胺的基团，或者

10 A^{25} 是胍类化合物，

以及每 100 份树脂材料中磷的总量为 0.008 - 5 重量份。

25. 如权利要求 1 的树脂组合物，其中组分 b) 是至少一种玻璃化转变点至少为 0°C 的如下通式 XIII 的双环磷酰胺：



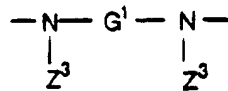
其中，

每个 Q^1 独立地是硫或氧；

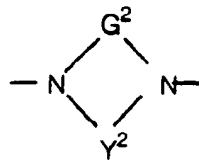
每个 R^{15-22} 独立地是氢或烷基；

5 X^4 是亚烷基； m 和 n 各自独立地是 0 或 1； 以及

A^{26} 是



10 其中 G^1 是硫、亚烷基、芳基或烷芳基， 每个 Z^3 独立地是烷基或芳基； 或者其中 A^{26} 是



其中 G^2 是亚烷基、芳基或烷芳基， 而 Y^2 是亚烷基，

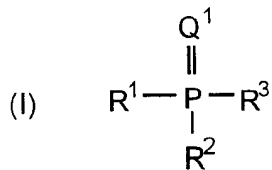
以及每 100 份树脂材料中磷的总量为 0.008 ~ 5 重量份。

15 26. 如权利要求 1 的树脂组合物， 其由如下的组分组成：

a) 一种热塑性树脂， 其中该热塑性树脂选自 (i) 聚碳酸酯树脂和含有至少一种聚碳酸酯树脂的共混物， (ii) 聚亚苯基醚树脂和含有至少一种聚亚苯基醚树脂的共混物， (iii) 聚苯乙烯树脂和含聚苯乙烯树脂的共混物， (iv) 含苯乙烯的共聚物树脂和含有含苯乙烯的共聚物树脂的共混物， (v) 含苯乙烯的接枝共聚物树脂和含有含苯乙烯的接枝共聚物树脂的共混物； 以及 (vi) 高抗冲聚苯乙烯树脂和含有高抗冲聚苯乙烯树脂的共混物；

b) 至少一种玻璃化转变点至少为 0°C 的选自下列化合物的磷酰胺：

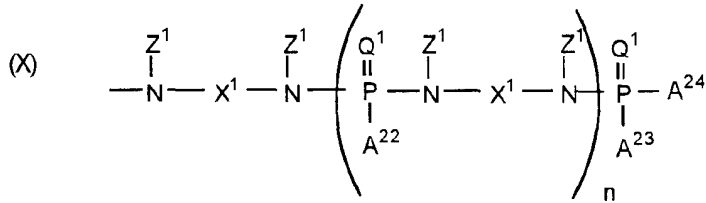
25 (i) 如下通式的磷酰胺：



其中：

Q¹ 为氧或硫;

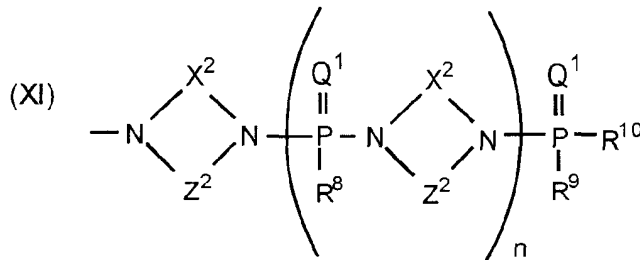
R¹ 是通式 X 的基团:



其中

- 5 每个 A²²⁻²⁴ 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基, 或者是含有至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基, 或者胺残基;
- 每个 Z¹ 是烷基、芳基、或含有至少一个烷基取代基的芳基;
- 每个 X¹ 是亚烷基、芳基或含有至少一个烷基取代基的芳基;
- 或者

- 10 R¹ 是通式 XI 的基团:



每个 X² 是亚烷基、芳基或烷芳基;

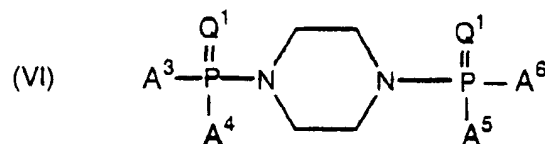
每个 Z² 是亚烷基;

- 15 每个 R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 各自独立地是烷氧基、芳氧基、含有至少一个烷基取代基的芳氧基残基, 或者胺残基; 以及

n 是 0~5; 以及

R² 和 R³ 各自独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基, 或者是含有至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基, 或者胺残基;

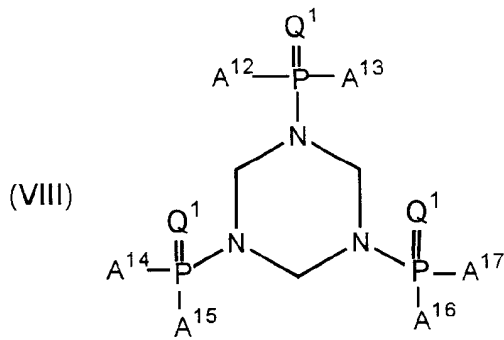
(ii) 通式 VI 的磷酰胺:



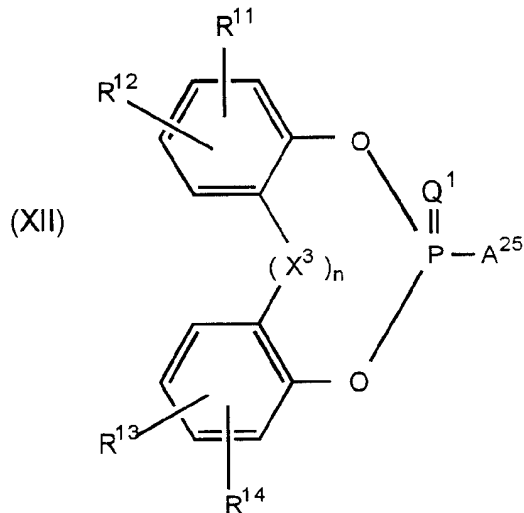
20

其中, 每个 Q¹ 独立地是氧或硫, 而每个 A 基团是 2,6-二甲基苯氧基基团或 2,4,6-三甲基苯氧基基团;

(iii) 通式 VIII 的磷酰胺:

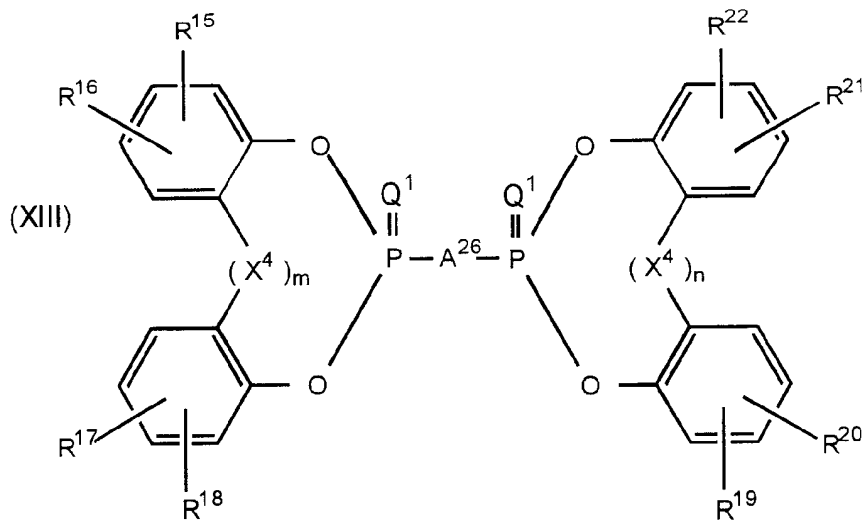


- 每个 Q^1 独立地是硫或氧；以及
 每个 A^{12-17} 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或
 5 者是含至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基，或者是胺残基，
 (iv) 通式 XII 的磷酰胺：



- 其中，
 10 Q^1 是硫或氧；
 每个 R^{11-14} 独立地是氢或烷基；
 X^3 是亚烷基；
 n 是 0 或 1；以及
 15 A^{25} 是来自具有相同或不同的可以是脂肪族、脂环族、芳香族基团
 或烷芳基的伯胺或仲胺的基团，或者 A^{25} 是来自杂环胺的基团，或者
 A^{25} 是胍类化合物；并且

(v) 通式 XIII 的双环磷酰胺：



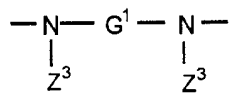
其中，

每个 Q^1 独立地是硫或氧；

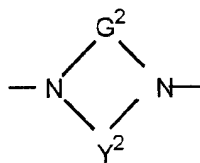
5 每个 R^{15-22} 独立地是氢或烷基；

X^4 是亚烷基； m 和 n 各自独立地是 0 或 1； 以及

A^{26} 是



10 其中 G^1 是硫、亚烷基、芳基或烷芳基，每个 Z^3 独立地是烷基或芳基； 或者其中 A^{26} 是



其中 G^2 是亚烷基、芳基或烷芳基，而 Y^2 是亚烷基，

15

c) 至少一种添加的阻燃化合物，

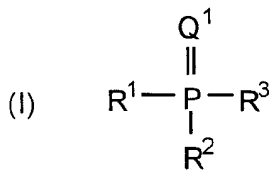
其中所述磷酰胺和添加阻燃剂的总重量，为每 100 份树脂材料 0.1 ~ 50 份。

20 27. 由权利要求 1 的组合物制造的制品，该制品是用于阴极射线管的偏转线圈、用于电视的偏转线圈、狭缝型偏转线圈、模制线圈偏转线圈、电视背板、连接站、底座、仪表前盖、托板、开关、开关盒、

插头、插头盒、电接头、接头装置、插座、电视机机壳、计算机外壳、监视器外壳、打印机外壳、键盘、传真机外壳、复印机外壳、电话机外壳、移动电话外壳、无线电发送机外壳、无线电接收机外壳、灯具夹具、电池充电器外壳、电池罩、汽车电气组件、天线罩、变压器外壳、
 5 壳、调制解调器、打印机墨盒、网络接口装置外壳、电路断路器外壳、仪表外壳、湿用和干用家电面板、洗碗机面盘、洗衣机面盘、干衣机面盘、冰箱面盘、取暖和排风外罩、电扇、空调机外壳、公交运输工具的覆盖层和座位、或者火车、地铁、公交车的覆盖层或座位。

28. 一种提高阻燃组合物的热变形温度的方法，该组合物含有的
 10 至少一种磷酰胺和至少一种添加阻燃剂的量能有效地使该组合物用尺寸 0.3175cm × 1.27cm × 12.7cm 的试样进行 Underwriter's Laboratory UL-94 测试达到至少 V-2 级评级，其中该方法包括将至少一种热塑性树脂、至少一种玻璃化转变点为至少 0℃的磷酰胺和至少一种添加阻燃剂组合在一起，其中所述热塑性树脂选自：
 15 (i) 聚碳酸酯树脂和含有至少一种聚碳酸酯树脂的共混物，(ii) 聚亚苯基醚树脂和含有至少一种聚亚苯基醚树脂的共混物，(iii) 聚苯乙烯树脂和含有聚苯乙烯树脂的共混物，(iv) 含苯乙烯的共聚物树脂和含有含苯乙烯的共聚物树脂的共混物，(v) 含苯乙烯的接枝共聚物树脂和含有含苯乙烯的接枝共聚物树脂的共混物；以及
 20 (vi) 高抗冲聚苯乙烯树脂和含有高抗冲聚苯乙烯树脂的共混物，所述至少一种磷酰胺选自下列化合物：

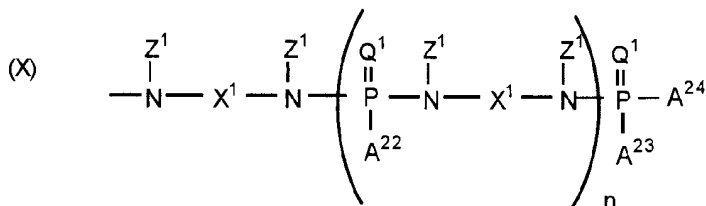
(i) 如下通式的磷酰胺：



其中：

25 Q^1 为氧或硫；

R^1 是通式 X 的基团：



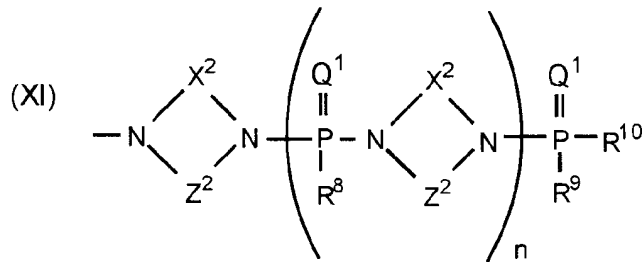
其中

每个 A^{22-24} 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含有至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基，或者胺残基；

每个 Z^1 是烷基、芳基、或含有至少一个烷基取代基的芳基；

5 每个 X^1 是亚烷基、芳基或含有至少一个烷基取代基的芳基；
或者

R^1 是通式 XI 的基团：



每个 X^2 是亚烷基、芳基或烷芳基；

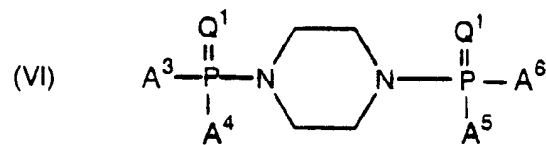
10 每个 Z^2 是亚烷基；

每个 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地是烷氧基、芳氧基、含有至少一个烷基取代基的芳氧基残基，或者胺残基；以及

n 是 0~5；以及

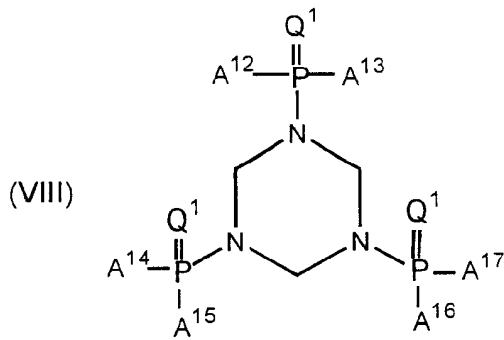
15 R^2 和 R^3 各自独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含有至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基，或者胺残基；

(ii) 通式 VI 的磷酰胺：



20 其中，每个 Q^1 独立地是氧或硫，而每个 A 基团是 2,6-二甲基苯氧基基团或 2,4,6-三甲基苯氧基基团；

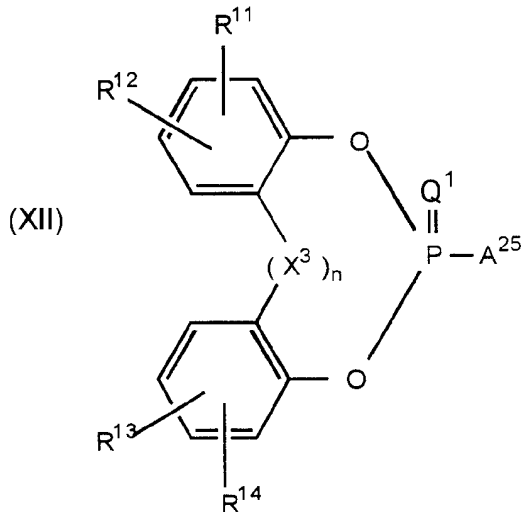
(iii) 通式 VIII 的磷酰胺：



每个 Q^1 独立地是硫或氧；以及

每个 A^{12-17} 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基，或者是胺残基，

5 (iv) 通式 XII 的磷酰胺：



其中，

Q^1 是硫或氧；

10 每个 R^{11-14} 独立地是氢或烷基；

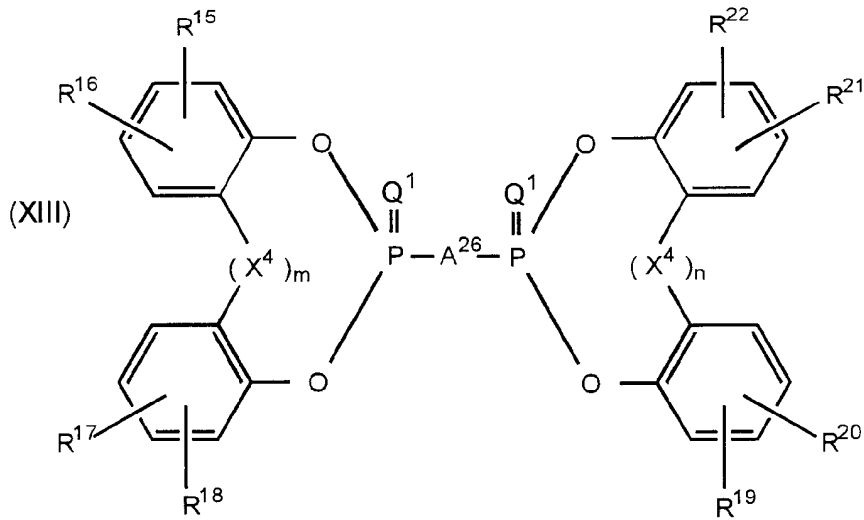
X^3 是亚烷基；

n 是 0 或 1；以及

A^{25} 是来自具有相同或不同的可以是脂肪族、脂环族、芳香族基团或烷芳基的伯胺或仲胺的基团，或者 A^{25} 是来自杂环胺的基团，或者

15 A^{25} 是胍类化合物；并且

(v) 通式 XIII 的双环磷酰胺：



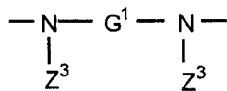
其中，

每个 Q^1 独自地是硫或氧；

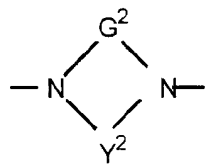
5 每个 R^{15-22} 独立地是氢或烷基；

X^4 是亚烷基； m 和 n 各自独立地是 0 或 1； 以及

A^{26} 是



10 其中 G^1 是硫、亚烷基、芳基或烷芳基，每个 Z^3 独立地是烷基或芳基； 或者其中 A^{26} 是



其中 G^2 是亚烷基、芳基或烷芳基，而 Y^2 是亚烷基， 并且

15 其中所述磷酰胺和添加阻燃剂的总重量，为每 100 份树脂材料 0.1 ~ 50 份。

29. 如权利要求 28 的方法，其中组合物具有至少 V-1 级的阻燃评级。

30. 如权利要求 28 的方法，其中组合物具有至少 V-0 级的阻燃 20 评级。

31. 如权利要求 28 的方法，其中至少一种磷酰胺的玻璃化转变

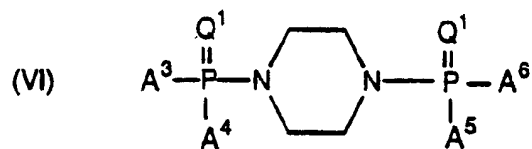
点为至少 10℃。

32. 如权利要求 28 的方法, 其中磷酰胺的玻璃化转变点为至少 10℃。

33. 如权利要求 28 的方法, 其中至少一种磷酰胺的玻璃化转变点为至少 20℃。

34. 如权利要求 28 的方法, 其中磷酰胺的玻璃化转变点为至少 20℃。

35. 如权利要求 28 的方法, 其中至少一种磷酰胺包括如通式 VI 的磷酰胺:



10

其中, 每个 Q¹ 独立地是氧或硫, 而每个 A 基团是 2,6-二甲基苯氧基基团或 2,4,6-三甲基苯氧基基团。

36. 如权利要求 28 的方法, 其中热塑性树脂是聚碳酸酯树脂或含有至少一种聚碳酸酯树脂的共混物。

37. 如权利要求 28 的方法, 其中热塑性树脂包含至少一种聚碳酸酯和 ABS。

38. 如权利要求 37 的方法, 其中至少一种聚碳酸酯包括双酚 A 型聚碳酸酯和双酚 A 和 4,4'-(3,3,5-三甲基亚环己基) 双酚的共聚碳酸酯。

39. 如权利要求 28 的方法, 其中添加阻燃剂包括选自下面的至少一种聚合的或非聚合的化合物: 磷酸酯、硫代磷酸酯、膦酸酯、硫代膦酸酯、次膦酸酯、硫代次膦酸酯、膦、氧化膦、硫代氧化膦、膦盐、磷酸盐、硫代磷酸盐、膦酸盐、硫代膦酸盐、次膦酸盐、硫代次膦酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐、磺酸盐、亚磺酸盐、砒、亚砒、硫化物、硼酸盐、铋盐、硅氧烷以及有机粘土。

40. 如权利要求 28 的方法, 其中添加阻燃剂包括选自磷酸酯、磷酸盐、磺酸盐、硫化物、砒、硼酸盐、铋盐、硅氧烷的至少一种聚合的或非聚合的化合物, 以及有机粘土。

41. 如权利要求 28 的方法, 其中添加阻燃剂包括至少一种选自

30

双(二苯基磷酸)间苯二酚酯、双(二苯基磷酸)双酚 A 酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸硼、二苯基砷-3-磺酸钾、全氟丁烷磺酸钾、聚亚苯基硫醚、聚苯基砷、硼酸锌、氧化铈的化合物以及聚硅氧烷和有机粘土。

- 5 42. 如权利要求 28 的方法，其中组合物不含氯和溴。

含磷酰胺的阻燃树脂组合物及其制备方法

本申请是 1999 年 1 月 22 日提交的共同未决的系列号为
5 09/235,680 的申请的部分继续申请。

技术领域

本发明涉及含有玻璃化转变温度至少为大约 0℃, 优选为至少大约
10℃, 最优选为至少大约 20℃ 的磷酰胺化合物的树脂组合物。本发明
还涉及该树脂组合物和由这种树脂组合物制造的制品的制造方法。

10 背景技术

出于各种原因, 含磷化合物已被用于树脂组合物。比如, 各种亚
磷酸盐已被用来增强树脂组合物的熔体稳定性和/或色彩稳定性。另
外, 在树脂组合物中用各种有机磷酸酯改善组合物的阻燃性能和/或增
加组合物的熔体流动特性。在纺织工业中, 某些水溶性磷酰胺也已被
15 用作为织物的阻燃整理剂。

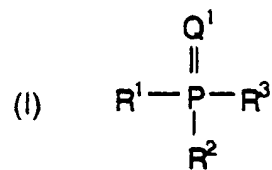
随着在许多工业中持续发展着部分固化和重量减小, 在制造树脂
时对物理性能的要求与日俱增。增加这种需求的关键工业包括电子和
计算机工业, 特别是计算机外壳、计算机显示器外壳和打印机外壳。
一种增长的需求就是要求材料具有高耐热性, 而同时优选要基本保持
20 其它的关键物理性能。另一个增长的需求是在 Underwriter's
Laboratory UL-94 测试中被列为 V-0、V-1 或 V-2 等级的材料。因此,
继续寻求满足这些和其它需求的新型树脂组合物就不言而喻了。

发明内容

本发明提供阻燃树脂组合物, 它包括如下的组分及其任何反应产
25 物:

a) 热塑性树脂;

b) 至少一种玻璃化转变点为至少大约 0℃, 优选为至少大约 10℃,
最优选为至少大约 20℃ 的下式的磷酰胺;



其中 Q^1 是硫或氧； R^1 是胺残基，而 R^2 和 R^3 各自独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含至少一个烷基取代基的芳氧基或芳硫基残基，或者是胺残基；以及

c) 至少一种添加的阻燃化合物。

本发明还提供由该树脂组合物制造的制品，另外，本发明提供具有比本领域已知组合物改善了热性能和/或加工性能的树脂组合物的制造方法。

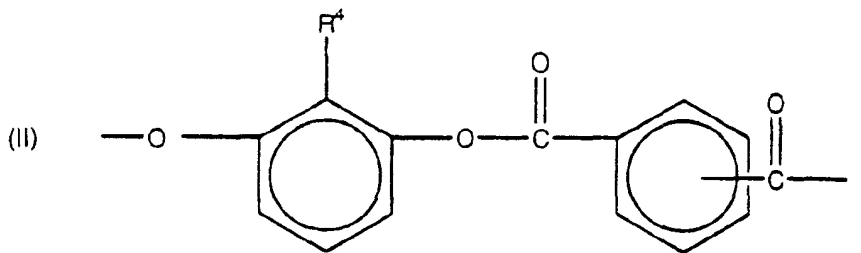
10 具体实施方式

本发明组合物的主要成分是至少一种热塑性聚合物。既包括加聚物，也包括缩聚物。热塑性聚合物说明性而非限定性的例子是烯烃聚合物（如聚乙烯和聚丙烯）、二烯聚合物（如聚丁二烯和聚异戊二烯）、烯属不饱和羧酸及其官能衍生物的聚合物（包括丙烯酸类聚合物，如聚丙烯酸烷基酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈和聚丙烯酸）、链烯基芳香族聚合物（如聚苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、聚甲基苯乙烯、橡胶改性的聚苯乙烯等）、聚酰胺（如尼龙-6和尼龙-66）、聚酯、聚碳酸酯和聚亚芳基醚。

热塑性聚酯和热塑性弹性聚酯都适合于在本发明中使用。热塑性聚酯的说明性而非限定性的例子包括：聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸1,4-丁二醇酯、聚对苯二甲酸1,3-丙二醇酯、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯、聚环己烷二甲醇-共-对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二酸乙二醇酯、聚萘二酸丁二醇酯和聚芳酯。热塑性弹性聚酯（一般称作TPE）的说明性而非限定性例子包括聚醚酯和聚酯酰胺，前者如含有聚环氧烷嵌段，特别是聚环氧乙烷和聚环氧丁烷链段的聚对苯二甲酸亚烷基酯（特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯），后者如通过芳香族二异氰酸酯与二元羧酸和羧酸封端的聚酯或聚醚预聚物缩聚而合成的聚合物。

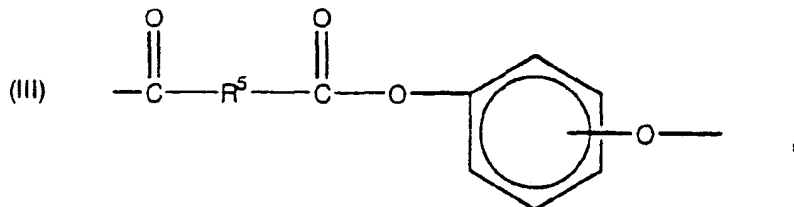
适当的聚芳酯包括但不限于2,2-双(4-羟基苯基)丙烷（一般称作

双酚 A) 的聚邻苯二甲酸酯和由通式 II 结构单元组成的聚酯:



其中, R^4 是氢或 C_{1-4} 烷基, 任选地与通式 III 的结构单元结合:

5

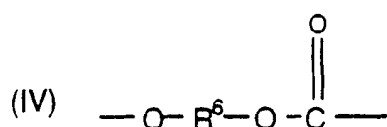


其中 R^5 是一个二价的 C_{4-12} 脂肪族、脂环族或脂肪族-脂环族混合基团。后一种聚酯是在碱性条件下通过 1,3-二羟基苯与至少一种芳香族二元酰氯的反应而制备的。通式 II 的结构单元含有 1,3-二羟基苯基团, 其可以被卤素, 一般是氯或溴取代, 或者优选被 C_{1-4} 烷基取代, 如甲基、乙基、异丙基、丙基、丁基。所述烷基优选是伯烷基或仲烷基, 而甲基是最优选的, 所述烷基最经常位于两个氧的邻位, 虽然其它位置也是可以预期的。最优选的基团是其中 R^4 是氢的间苯二酚基团。所述 1,3-二羟基苯基团与芳香族二羧酸基团相连, 此二羧酸可以是单环的基团, 比如间苯二甲酸酯或对苯二甲酸酯, 也可以是多环的基团, 比如萘二酸酯。芳香族二羧酸基团优选是间苯二甲酸酯和/或对苯二甲酸酯: 所述基团中的任何一种或者两种都可以存在。对于最大部分来说, 两种都存在, 而且间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的摩尔比为大约 0.25~4.0:1, 优选大约 0.8~2.5:1。

20 在通式 II 任选的软嵌段单元中, 间苯二酚或烷基间苯二酚基团还与 R^5 结合形成酯, R^5 是二价的 C_{4-12} 的脂肪族、脂环族或脂肪族-脂环族混合基团。它优选是脂肪族的, 特别是 C_{8-12} 的直链脂肪族基团。一种特别优选的含软嵌段单元芳香酯聚合物是由间苯二甲酸间苯二

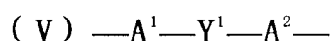
酚酯和癸二酸间苯二酚酯组成，其摩尔比为 8.5:1.5~9.5:0.5。

在本发明组合物中使用的聚碳酸酯包括含有通式 IV 结构单元的聚合物：



5

其中，在 R⁶ 基团总数当中，至少大约 60% 是有机芳香族基团，其余部分则是脂肪族、脂环族或芳香族基团。R⁶ 更优选是有机芳香族基团，更优选是通式 V 的基团：



10 其中 A¹ 和 A² 分别是单环的二价芳基，Y¹ 是桥基，其中由一个或两个原子将 A¹ 与 A² 分开。优选的实施方案是其中由一个原子将 A¹ 与 A² 分开的基团。这种基团的说明性而非限定性的例子是 -O-、-S-、-S(O)- 或 -S(O)₂-、-C(O)-、亚甲基、环己基亚甲基、2-[2.2.1]-二环亚庚基、亚乙基、异亚丙基、新亚戊基、亚环己基、3,3,5-三甲基亚环己基、亚环十五碳烷基、亚环十二碳烷基和亚金刚烷基。桥基 Y¹ 最经常
15 是烃基，特别是饱和基团，如亚甲基、亚环己基、3,3,5-三甲基亚环己基或异亚丙基。

20 优选的聚碳酸酯来源于二元苯酚，其中只有一个原子分隔 A¹ 和 A²。二元苯酚的说明性而非限定性的例子包括用在此引作参考的 US-4,217,438 中的名称或分子式（一般的或特殊的）所公开的二羟基取代的芳香烃。二元苯酚的某些优选例子包括：2,2-双(4-羟基苯基)丙烷（一般称作双酚 A）、4,4'-(3,3,5-三甲基亚环己基)二苯酚、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,4'-二羟基二苯基甲烷、双(2-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基-5-硝基苯基)甲
25 烷、双(4-羟基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、1,1-双(4-羟基-2-氯苯基)乙烷、2,2-双(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)-环己基甲烷、2,2-双(4-羟基苯基)-1-苯基丙烷、间苯二酚、C1~3 烷基取代的间苯二酚和 6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-二氢螺二茛（spirobiindane）。

最优的聚碳酸酯是双酚 A 型聚碳酸酯，其中 A¹ 和 A² 分别是 p-亚苯基，而 Y¹ 是异亚丙基。初始聚碳酸酯的重均分子量优选为大约 5,000 ~ 大约 100,000，更优选为大约 10,000 ~ 大约 65,000，更加优选为大约 16,000 ~ 大约 40,000，最优为大约 20,000 ~ 大约 36,000。适当的聚碳酸酯可以通过本领域中任何已知的方法制造，包括界面聚合、溶液聚合、固态聚合或熔融聚合。

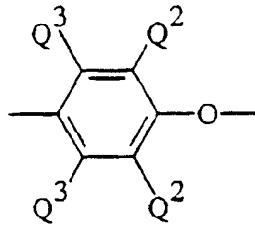
在一个实施方案中，本发明包括含有至少一种聚碳酸酯的组合物。在另一个实施方案中，本发明包括含有两种不同聚碳酸酯的组合物。来自单个二羟基化合物单体的均聚碳酸酯和来自多于一种二羟基化合物单体的共聚碳酸酯都包括在内。在一个优选的实施方案中，该组合物包括一种双酚 A 型均聚碳酸酯和一种含有双酚 A 单体单元和 4,4'-(3,3,5-三甲基亚环己基)双酚单体单元的共聚碳酸酯。该共聚碳酸酯优选含有 5 ~ 65% (mol)，更优选含有 15 ~ 60% (mol)，最优选含有 30 ~ 55% (mol) 的 4,4'-(3,3,5-三甲基亚环己基)双酚，其余的二羟基单体是双酚 A。在本发明组合物中双酚 A 型聚碳酸酯与含有双酚 A 单体单元和 4,4'-(3,3,5-三甲基亚环己基)双酚单体单元的共聚碳酸酯的重量比优选为 95:5 ~ 70:30，更优选为 85:15 ~ 75:25。

在本发明中也可以使用是聚酯碳酸酯。聚酯碳酸酯一般指的是在聚合物链中含有碳酸酯基团、羧酸酯基团和芳香族碳环基团的共聚酯，其中至少一些羧酸酯基团和至少一些碳酸酯基团直接与芳香族碳环基团的环碳原子相连。这些聚酯碳酸酯一般是通过至少一种二元苯酚，至少一种二官能羧酸或如二酰卤的酸活性衍生物和碳酸酯前体发生反应而制备的。适当的二元苯酚包括但不限于上面命名或指出的那些。适当的芳香族二羧酸的某些说明性而非限定性的例子包括：邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、高邻苯二甲酸、邻位、间位和对位的亚苯基二乙酸和多核芳香族酸(比如联苯甲酸、1,4-萘二酸、2,6-萘二酸)等。在制备适当的聚酯碳酸酯时，这些酸可以单独使用，或者以两种或多种不同的酸的混合物使用。

在本领域中，本发明使用的聚酯碳酸酯及其制法是已知的，如在 US3,030,331、3,169,121、3,207,814、4,194,038、4,156,069、4,238,596、4,238,597、4,487,896、4,506,065 以及 1998 年 10 月 29 日提交的共同未决申请并委托给本申请同一个受让人的 No.

09/181,902 中所公开, 这些文献都在此引作参考。在表征这些聚合物的性能中是相对高的负荷下变形温度 (DTUL) 以及按缺口 Izod 测试方法测定的相对高的抗冲强度。

5 最经常使用的聚亚芳基醚是具有如下通式结构单元的聚亚苯基醚:



其中, 每个 Q^2 独立地是卤素、低级伯烷基或仲烷基、苯基、卤代烷基、氨基烷基、烃氧基或卤代烃氧基, 其中至少有两个碳原子将卤素和氧原子隔开, 每个 Q^3 独立地是氢、卤素、低级伯烷基或仲烷基、苯基、卤代烷基、烃氧基或如 Q^2 定义的卤代烃氧基。

10 聚亚苯基醚的均聚物和共聚物都包括在内。优选的均聚物是含有 2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚单元的聚合物。适当的共聚物包括含此种单元并与如 2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元结合的无规共聚物。还包括含有由已知方法在聚亚苯基醚上接枝了如乙烯基单体或聚合物如聚苯乙烯和弹性体而制备的基团的聚亚苯基醚, 以及偶联的聚亚苯基醚, 其中的偶联剂如低分子量聚碳酸酯、醌、杂环和缩甲醛以已知的方式与两个聚亚苯基醚链的羟基进行反应, 得到高分子量的聚合物。

20 在 25°C 的氯仿中测量时, 聚亚苯基醚的特性粘数一般大于大约 0.1dL/g , 最经常在大约 $0.2 \sim 0.6\text{dL/g}$, 特别是在大约 $0.35 \sim 0.6\text{dL/g}$ 。

聚亚苯基醚一般是通过至少一种单羟基芳香族化合物, 如 2,6-二甲基苯酚或 2,3,6-三甲基苯酚的氧化偶联而制备的。对于这样的偶联, 一般要使用催化体系, 它们一般包括至少一种重金属化合物, 如铜、锰或钴化合物, 通常与各种其它金属一起使用。

25 特别可用于许多目的的聚亚苯基醚是包括具有至少一种含氨基烷基的端基的分子的聚合物。此氨基烷基基团是通过共价键与位于羟

基邻位的碳原子键合的。可以通过加入适当的一元伯胺或一元仲胺，如二正丁基胺或二甲基胺作为氧化偶联反应混合物的一个组分来得到含有这样端基的产物。还经常存在着 4-羟基联苯端基和/或联苯结构单元，它们一般来自反应混合物，其中存在着副产物二苯酚合苯醌，特别是在铜-卤化物-仲胺或叔胺体系中。大部分聚合物分子，一般占到聚合物重量多达约 90%重量，可以含有至少所述含氨基烷基的端基和 4-羟基联苯端基中的一种。从前面的叙述，对本领域技术人员显而易见的是，预期用于本发明的聚亚苯基醚包括现在已知的所有这些，而不管在结构单元或辅助化学特征上有任何变化。

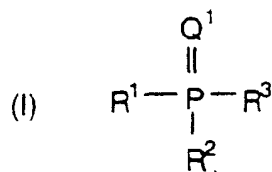
10 在本发明组合物中既包括热塑性聚合物的均聚物，也包括共聚物。共聚物可以包括无规型的、嵌段型的或接枝型的。比如，合适的聚苯乙烯就包括均聚物和共聚物，前者如无定形的聚苯乙烯和间规立构聚苯乙烯，后者包括高抗冲聚苯乙烯（HIPS），这是一类含有共混物和接枝的橡胶改性的聚苯乙烯，其中橡胶是聚丁二烯或含大约 70~
15 98%苯乙烯和大约 2~30%二烯单体的橡胶状共聚物。也包括 ABS 共聚物，这一般是在预先形成的二烯聚合物骨架（如聚丁二烯或聚异戊二烯）上进行苯乙烯和丙烯腈接枝得到的。适当的 ABS 共聚物可以用本领域中已知的任何方法制造。特别优选的 ABS 一般是通过本体聚合（经常指的是本体 ABS）或乳液聚合（经常指的是高橡胶接枝 ABS）而得
20 到的。

对于许多目的，优选的热塑性聚合物是聚酯、聚碳酸酯、聚亚苯基醚、聚苯乙烯树脂、高抗冲聚苯乙烯树脂（HIPS）和苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN），包括 ABS 共聚物在内。这些都可以单独使用，也可以作为共混物使用。特别优选的共混物包括聚亚苯基醚与 HIPS、无
25 定形聚苯乙烯和间规立构聚苯乙烯中至少一种的共混物和聚碳酸酯与 ABS、SAN 和聚酯中至少一种的共混物。

在树脂组合物中，当一种分子量级别的至少一个树脂成分与比较低分子量级别的类似树脂成分一起使用时，经常对熔体流动和/或其它物理性能有所改善。说明性而非限定性的例子包括含有聚碳酸酯、
30 聚亚苯基醚、热塑性聚酯、热塑性弹性聚酯或聚酰胺的组合物。比如，在含聚碳酸酯的共混物中，当一种分子量级别的聚碳酸酯与一部分比较低分子量级别的类似聚碳酸酯一起使用时，经常会对熔体流动性能

有所改善。因此，本发明既包括只含有一个分子量级别特定树脂成分的组合物，也包括含有两个或多个分子量级别的类似树脂成分的组合物。当有两个或多个分子量级别的类似树脂成分存在时，最低分子量成分的重均分子量是最高分子量成分的重均分子量的大约 10%~大约 5 95%，优选是大约 40%~大约 85%，更优选是大约 60%~大约 80%。在一个代表性的而非限定性的实施方案中，含聚碳酸酯的共混物包括重均分子量为大约 28,000~大约 32,000 的聚碳酸酯和重均分子量大约为 16,000~大约 26,000 的聚碳酸酯结合的共混物。当存在有两个或多个分子量级别的类似树脂成分时，各种分子量级别的重量比可为大约 10 大约 1 份至大约 99 份一种分子量级别对大约 99 份至大约 1 份任何其它分子量级别的树脂。经常优选两种分子量级别的树脂成分的混合物，在这种情况下，两种级别的重量比为大约 99:1~大约 1:99，优选为大约 80:20~大约 20:80，更优选为大约 70:30~大约 50:50。由于不是所有制造特定树脂成分的制造方法能够制造所有分子量级别的该 15 树脂成分，所以本发明包括含有两个或多个分子量级别的类似树脂成分的组合物，其中，每种类似树脂是通过不同的方法制造的。在一个特定的实施方案中，本发明包括含有由界面缩聚方法制造的聚碳酸酯和由熔融方法制造的不同重均分子量的聚碳酸酯的组合物。

本发明树脂组合物的另一个成分是通式 I 的至少一种磷酰胺，其 20 玻璃化转变点至少为大约 0℃，优选为至少大约 10℃，最优选为至少大约 20℃：



其中 Q^1 是氧或硫； R^1 是胺残基，而 R^2 和 R^3 各自独立地是烷氧基、 25 烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含至少一个烷基或卤素取代基的芳氧基或芳硫基残基，或者是胺残基。

应该注意到，在本文的叙述中，“基团”和“残基”是可以互换使用的，都指的是一种有机基团。比如烷基基团和烷基残基都指的是烷基基团。在本发明的各个实施方案中使用的术语“烷基”指的是正

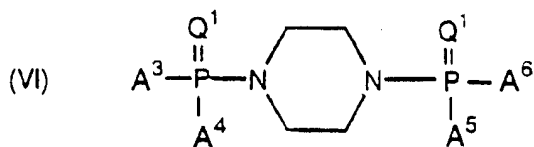
烷基、支化烷基、芳烷基和环烷基基团。正烷基和支化烷基优选是含有 1~ 大约 12 个碳原子的基团，作为说明性而非限定性的例子，包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、新戊基和己基。环烷基基团优选是含有 3 至大约 12 个环碳原子的基团。一些环烷基的说明性而非限定性的例子包括环丁基、环戊基、环己基、甲基环己基和环庚基。优选的芳烷基是含有 7 至大约 14 个碳原子的基团，这包括但不限于苜基、苜基丁基、苜基丙基和苜基乙基。在本发明各个实施方案中使用的芳基基团优选是含有 6 至 12 个碳原子的基团。这些芳基的一些说明性而非限定性例子包括苜基、联苜基和萘基。在本发明各个实施方案中使用的优选卤素基团是氯和溴。

该组合物可以主要含有一种磷酰胺或两种或多种不同种类磷酰胺的混合物。优选主要含有一种磷酰胺的组合物。

当使用具有玻璃化转变点至少为大约 0℃ 的磷酰胺作为树脂组合物中的磷源时，意外地发现，在为了增强组合物的加工性能和/或阻燃特性时，由此种树脂组合物制造的试样，能够得到比本领域中已知的含有机磷酸酯的组合物有更高的热变形温度。

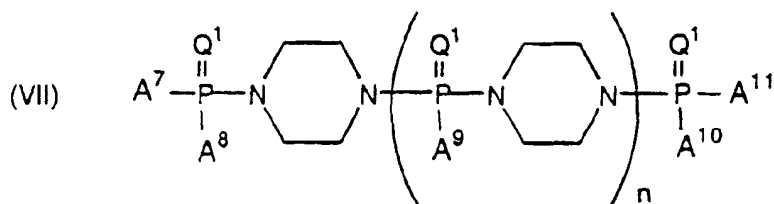
虽然本发明并不依赖机理，但是据认为，与具有较小限制度残基的类似磷酰胺相比，选择制约与磷相连的键的旋转的每个 R¹、R² 和 R³ 残基能够提供增高的玻璃化转变点。具有巨大取代基的残基，比如含有至少一个卤原子，优选含有至少一个烷基取代基的芳氧基，能够使磷酰胺比类似的不具有芳氧残基上取代基的磷酰胺具有更高的玻璃化转变点。与此类似，其中 R¹、R² 和 R³ 残基中至少有两个相互连接的残基，比如为结合 R² 和 R³ 的新戊基残基，就能够得到玻璃化转变点至少为大约 0℃ 的所需磷酰胺。

在一个优选的实施方案中，该磷酰胺包括如通式 VI 的磷酰胺，其玻璃化转变温度为至少大约 0℃，优选为至少大约 10℃，最优选为至少大约 20℃：



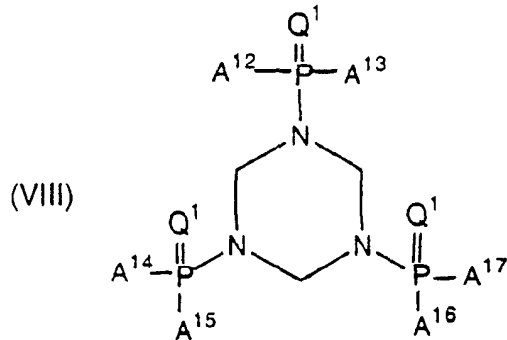
其中，每个 Q^1 独立地是氧或硫，而每个 A^{3-6} 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含有至少一个烷基或卤素取代基或者它们的混合物的芳氧基或芳硫基残基，或者胺残基。在本发明的一个特别优选的实施方案中，每个 Q^1 是氧，而每个 A^{3-6} 基团是 2,6-二甲基苯氧基基团或 2,4,6-三甲基苯氧基基团。这些磷酰胺是哌嗪类磷酰胺。在上面的通式中，如果其中每个 Q^1 是氧，而每个 A^{3-6} 基团是 2,6-二甲基苯氧基基团，则该磷酰胺的玻璃化转变温度为大约 62°C ，熔点为大约 192°C 。反之，在上面的式子中，如果每个 Q^1 是氧，而每个 A^{3-6} 基团是苯氧基，则该磷酰胺的玻璃化转变温度为大约 0°C ，熔点为大约 188°C 。意外地是，对于通式 VI 中其中每个 Q^1 是氧，而每个 A^{3-6} 是 2,6-二甲基苯氧基基团的磷酰胺，与通式 VI 中其中每个 Q^1 是氧，而每个 A^{3-6} 是苯氧基基团的磷酰胺相比，其玻璃化转变温度如此之高，前者的玻璃化转变温度为大约 62°C ，而后者为大约 0°C ，特别是因为这些磷酰胺的熔点只相差大约 4°C 。为了进行比较，四苯基间苯二酚二磷酸酯的玻璃化转变温度是大约 -38°C 。在磷酰胺中使用各种取代的和未取代的芳基基团混合物能够得到具有中间玻璃化转变温度的磷酰胺。

在另一个优选的实施方案中，该磷酰胺包括如通式 VII 的磷酰胺，其玻璃化转变温度为至少大约 0°C ，优选为至少大约 10°C ，最优选为至少大约 20°C ：



其中，每个 Q^1 独立地是氧或硫，而每个 A^{7-11} 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含有至少一个烷基或卤素取代基或者它们的混合物的芳氧基或芳硫基残基，或者胺残基。 n 是 0~大约 5。在一个更优选的实施方案中，每个 Q^1 是氧，而 A^{7-11} 基团独立地是苯氧基、2,6-二甲基苯氧基或 2,4,6-三甲基苯氧基， n 是 0~大约 5。

在本发明的另一个实施方案中，该磷酰胺包括如通式 VIII 的磷酰胺，其玻璃化转变温度为至少大约 0℃，优选为至少大约 10℃，最优选为至少大约 20℃：

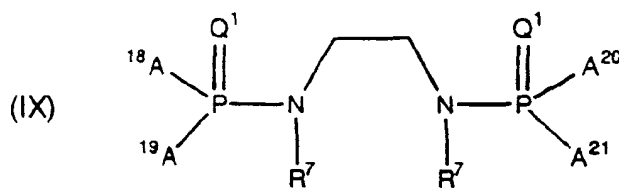


5

其中，每个 Q^1 独立地是氧或硫，而每个 A^{12-17} 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含有至少一个烷基或卤素取代基或者它们的混合物的芳氧基或芳硫基残基，或者胺残基。在一个更优选的实施方案中，每个 Q^1 是氧，而 A^{12-17} 基团独立地是苯氧基、2,6-二甲基苯氧基或 2,4,6-三甲基苯氧基。

10

在本发明的另一个实施方案中，该磷酰胺包括如通式 IX 的磷酰胺，其玻璃化转变温度为至少大约 0℃，优选为至少大约 10℃，最优选为至少大约 20℃：



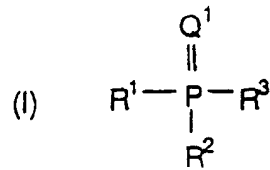
15

其中，每个 Q^1 独立地是氧或硫，而每个 A^{18-21} 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含有至少一个烷基或卤素取代基或者它们的混合物的芳氧基或芳硫基残基，或者胺残基。每个 R^7 是烷基，或者两个 R^7 一起组成一个亚烷基或烷基取代的亚烷基。在一个优选的实施方案中，每个 Q^1 是氧，两个 R^7 在一起是未取代的 $(CH_2)_m$ 亚烷基，其中 m 是 2-10，而 A^{18-21} 基团独立地是苯氧基、2,6-二甲基

20

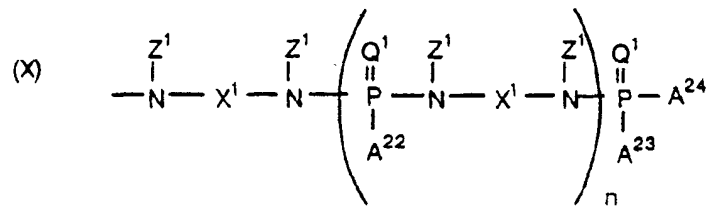
苯氧基或 2,4,6-三甲基苯氧基。在一个更优选的实施方案中,每个 Q^1 是氧,每个 R^7 是甲基,而每个 A^{18-21} 基团独立地是苯氧基、2,6-二甲基苯氧基或 2,4,6-三甲基苯氧基。

在本发明的另一个实施方案中,该磷酰胺包括如通式 I 的磷酰胺,其玻璃化转变点为至少大约 0°C , 优选为至少大约 10°C , 最优选为至少大约 20°C :



其中 Q^1 是硫或氧; R^1 具有如下的通式 X:

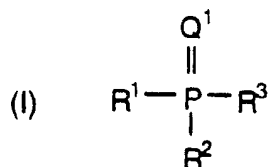
10



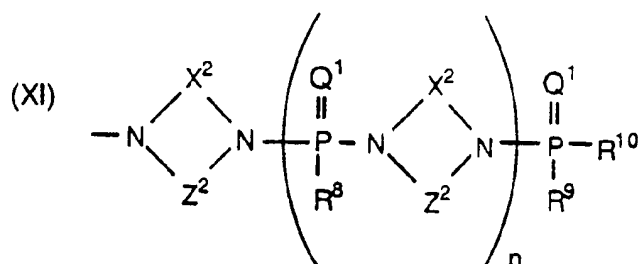
其中,每个 Q^1 独立地是氧或硫,而每个 A^{22-24} 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基,或者是含有至少一个烷基或卤素取代基或者它们的混合物的芳氧基或芳硫基残基,或者胺残基;每个 Z^1 是烷基、芳基、或含有至少一个烷基或卤素取代基,或它们混合物的芳基;每个 X^1 是亚烷基、芳基或含有至少一个烷基或卤素取代基,或它们混合物的芳基; n 是 0~大约 5; 每个 R^2 和 R^3 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基,或者是含有至少一个烷基或卤素取代基或者它们的混合物的芳氧基或芳硫基残基,或者胺残基;在一个优选的实施方案中,每个 Q^1 是氧,而每个 A^{22-24} 基团独立地是苯氧基、2,6-二甲基苯氧基或 2,4,6-三甲基苯氧基。每个 Z^1 是甲基或苄基;每个 X^1 是含有 2~24 个碳原子的亚烷基; n 是 0~大约 5; R^2 和 R^3 各自独立地是苯氧基、2,6-二甲基苯氧基或 2,4,6-三甲基苯氧基。

在本发明的另一个实施方案中,该磷酰胺包括如通式 I 的磷酰

胺，其玻璃化转变点为至少大约 0℃，优选为至少大约 10℃，最优选为至少大约 20℃：

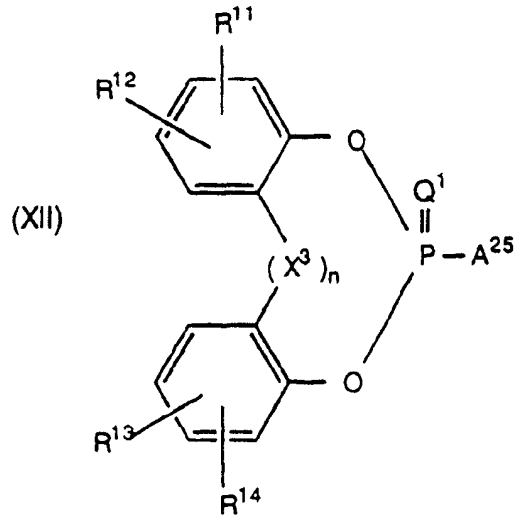


5 其中 Q¹ 是硫或氧；R¹ 具有通式 XI：



其中，每个 Q¹ 独立地是氧或硫，每个 X² 是亚烷基或烷基取代的亚烷基残基、芳基残基或烷芳基残基；每个 Z² 是亚烷基或烷基取代的亚烷基残基；而每个 R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 各自独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含有至少一个烷基或卤素取代基或者它们的混合物的芳氧基或芳硫基残基，或者胺残基；n 是 0~ 大约 5；每个 R² 和 R³ 独立地是烷氧基、烷硫基、芳氧基或芳硫基残基，或者是含有至少一个烷基或卤素取代基或者它们的混合物的芳氧基或芳硫基残基，或者胺残基；在一个优选的实施方案中，每个 Q¹ 是氧，而每个 X² 是亚烷基或烷基取代的亚烷基残基；每个 Z² 是亚烷基或烷基取代的亚烷基；R²、R³、R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 中的每个独立地是苯氧基、2,6-二甲基苯氧基或 2,4,6-三甲基苯氧基；n 是 0~ 大约 5；在一个更优选的实施方案中，每个 Q¹ 是氧，每个 X² 和 Z² 独立地是 (CH₂)_m 型未取代的亚烷基残基，其中 m 是 2~ 10；R²、R³、R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 各自独立地是苯氧基、2,6-二甲基苯氧基或 2,4,6-三甲基苯氧基；n 是 0~ 大约 5。在一个特别优选的实施方案中，该磷酰胺来自哌嗪（即 X² 和 Z² 各自是 -CH₂-CH₂-）。

在本发明的另一个优选的实施方案中，该磷酰胺包括如通式 XII 的环磷酰胺，其玻璃化转变点为至少大约 0℃，优选为至少大约 10℃，最优选为至少大约 20℃：

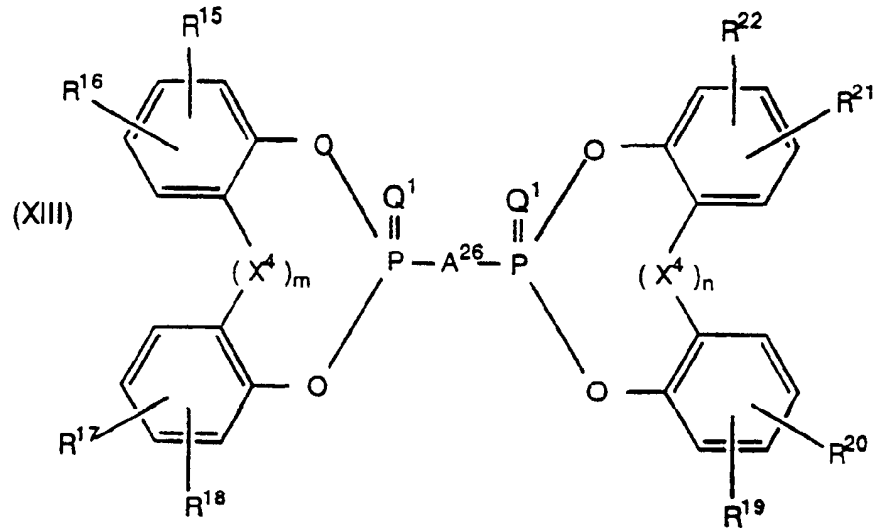


5

其中每个 $R^{11} \sim R^{14}$ 各自独立地是氢或烷基， X^3 是亚烷基， Q^1 是氧或硫，而 A^{25} 是来自具有相同或不同的可以是脂肪族、脂环族、芳香族或烷芳基的基团的伯胺或仲胺的基团，或者 A^{25} 是来自杂环胺的基团，或者 A^{25} 是胍类化合物。 Q^1 优选是氧。应当指出，当 n 是 0 时，则两个芳环由在磷酰基键的邻位、邻'位的单键在此位置（即没有 X^3 ）连在一起。

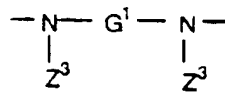
10

在本发明的另一个优选的实施方案中，该磷酰胺包括如通式 XIII 的双（环）磷酰胺，其玻璃化转变点为至少大约 0℃，优选为至少大约 10℃，最优选为至少大约 20℃：



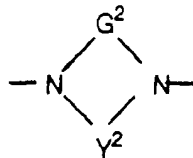
其中 Q^1 是氧或硫； $R^{15} - R^{22}$ 中每个独立地是氢或烷基； X^4 是亚烷基； m 和 n 各自独立地是 0 或 1；而 A^{26} 是

5



其中 G^1 是硫、亚烷基、烷基取代的亚烷基、芳基或烷芳基，每个 Z^3 独立地是烷基、芳基或含有至少一个烷基或卤素取代基，或者它们混合物的芳基；或者其中 A^{26} 是

10



其中， G^2 是亚烷基、芳基或烷芳基， Y^2 是亚烷基或烷基取代的亚烷基。优选的磷酰胺，其中 Q^1 是氧， A^{26} 是咪唑残基，而且这种磷酰胺具有通过 A^{26} 对称的平面。更优选的磷酰胺，其中 Q^1 是氧， A^{26} 是咪唑残基，这种磷酰胺具有通过 A^{26} 对称的平面，而且在每个芳环上至少一个 R 取代基是与氧取代基相连的甲基； n 和 m 各是 1； X^4 是 CHR^{23} ，其中 R^{23} 是氢或含有大约 1 - 大约 6 个碳原子的烷基残基。应当指出，

15

当 m 和 n 中有一个是 0 或都是 0 时, 则两个芳环通过磷酰基键的邻位、邻'位上单键在该位置 (即此时没有 X^4) 连接在一起。

5 优选在叔胺存在下, 通过相应的胺, 如哌嗪或 N, N' -二甲基乙二胺与通式为 $(\text{芳基}-O)_2\text{POCl}$ 的二芳基氯代磷酸酯反应制备具有有用分子结构的磷酰胺。在 Talley 的 *J. Chem. Eng. Data*, 33, 221-222 (1988) 的文章中叙述了这种制备方法, 此方法可得到没有重复单元的特殊磷酰胺化合物。另外, 在叔胺存在下, 通过相应的胺与 $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ 反应, 同时或随后在胺中加入所需含羟基或硫代羟基的化合物可以制备磷酰胺。据认为, 在 $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ 中加入二胺或三胺, 同时或随后加入
10 含羟基或硫代羟基的化合物会造成磷酰胺的重复单元, 经常是每个化合物 1~ 大约 5 个磷酰胺链。与此类似, 据认为在单取代的磷二酰氯或硫代磷二酰氯中加入二胺或三胺, 同时或随后加入含羟基或硫代羟基的化合物也会造成磷酰胺的重复单元。在上述的制备过程中可以用 $\text{P}(\text{S})\text{Cl}_3$ 代替 $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$, 提供适当的磷酰胺。

15 本发明树脂组合物的另一个组分是至少一种添加的阻燃化合物。添加的阻燃化合物可以是有机化合物、无机化合物、聚合物或非聚合物。在某些优选的实施方案中, 添加的阻燃剂是可以在至少一个树脂组分中, 比如当聚碳酸酯是一种共混组分时, 就在聚碳酸酯中促进成焦作用。

20 在本发明的一个实施方案中, 该添加的阻燃剂包括至少一种聚合的或非聚合的有机磷物质, 其选自: 磷酸酯、硫代磷酸酯、膦酸酯、硫代膦酸酯、次膦酸酯、硫代次膦酸酯、膦, 包括三苯基膦、氧化膦, 包括三苯基氧化膦和三(2-氰基乙基)氧化膦、硫代氧化膦和磷盐。优选的有机磷物质是非聚合的磷酸酯, 包括比如磷酸烷基酯、磷酸芳基
25 酯、间苯二酚基的磷酸酯和双酚基的磷酸酯。这种含磷物质的说明性而非限定性的例子包括磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、双(二苯基磷酸)间苯二酚酯、双(二苯基磷酸)双酚 A 酯和本领域中已知的其它芳香族磷酸酯。

30 在本发明的另一个实施方案中, 添加的阻燃剂包括至少一种聚合的或非聚合的阴离子无机含磷盐, 它们选自: 磷酸盐、硫代磷酸盐、膦酸盐、硫代膦酸盐、次膦酸盐、硫代次膦酸盐、焦磷酸盐和偏磷酸盐。这些无机含磷盐的阳离子包括至少一种选自铵、烷基取代的铵、

芳基取代的铵、混合烷基-芳基取代的铵；碱金属锂、钠、钾；碱土金属镁、钙、钡；过渡金属锆、钪、铁、锌；镧系金属镧；硼；铝和锡的阳离子。优选的无机含磷物质是非聚合的磷酸盐，包括比如碱金属磷酸盐、磷酸硼、磷酸铝和磷酸锌。

5 在本发明的另一个实施方案中，添加的阻燃剂包括至少一种聚合的或非聚合的含硫物质，其选自磺酸盐、亚磺酸盐、砒、亚砒和硫醚。这种聚合的或非聚合的含硫物质的说明性而非限定性的例子包括聚亚芳基硫醚、聚亚芳基硫醚-砒和磺化的芳香族化合物的盐。优选的含硫物质是聚亚苯基硫醚、聚苯砒、对甲基苯磺酸钠、二苯基砒-3-
10 磺酸钠和 Reimer 氏盐，包括全氟丁烷磺酸钾。

在本发明的另一个实施方案中，添加的阻燃剂包括至少一种聚合的或非聚合的含硼物质。这种物质的说明性而非限定性的例子包括硼酸锌、磷酸硼、硼砂和硼酸。硼酸锌是特别优选的含硼物质。

在本发明的另一个实施方案中，添加的阻燃剂包括至少一种聚合的或非聚合的铋盐，它选自氧化物、卤化物、硫化物、磺酸盐、磷酸盐、15 膦酸盐和羧酸盐。这种聚合的或非聚合的铋盐的说明性而非限定性的例子包括氧化铋、三氯化铋和酒石酸铋钾。特别优选的铋盐是氧化铋。

在本发明的另一个实施方案中，添加的阻燃剂包括至少一种聚合的或非聚合的硅氧烷化合物。经常优选聚合的硅氧烷化合物。在本发明
20 的一个实施方案中，特别优选的聚硅氧烷是含有多个二甲基硅氧烷单元，并任选地含有少量有机基团的聚硅氧烷，这里的有机基团包括但不限于乙烯基、氢、环氧基团、胺、苯基等中的至少一种。对于某些实施方案，适当的聚合的硅氧烷化合物包括 General Electric
25 Silicones 公司生产的 SF1706 和 SF1708。在另一个实施方案中，更加优选的聚硅氧烷是具有第一单元 $\text{RSiO}_{1.0}$ 和第二单元 $\text{RSiO}_{1.5}$ 的聚硅氧烷，这里 R 是选自饱和的和芳香族的环烃基团，如在欧洲专利申请 829,521 中所公开的，该专利在此引作参考。

在本发明的另一个实施方案中，添加的阻燃剂包括至少一种有机
30 粘土。在 1998 年 2 月 27 日提交的共同未决，共同拥有的申请系列号 No. 09/032,533 中公开了含有机粘土组合物的实例。

正如在本文中所使用的，“有机粘土”意味着一种分层的粘土，

一般是硅酸盐粘土，来自分层矿物，其中通常是借离子交换，特别是与有机离子和/或镧类化合物进行阳离子交换而引入了有机基团。说明性的有机离子的例子是单铵和多铵阳离子，如三甲基十二烷基基铵和N,N'-二十二烷基咪唑镧盐。

5 说明性的分层矿物是高岭石和蒙脱石。也能够使用伊利石族的矿物，包括水云母、多硅白云母、钠伊利石、海绿石、绿磷石等。优选的分层矿物经常包括常称作 2:1 分层硅酸盐矿的矿物，这包括白云母、蛭石、滑石粉、锂蒙脱石和蒙脱石，后者经常是最优选的。分层矿物可以合成生产，但最经常是天然存在并可在市场上购得。在 US
10 5,530,052 中可以找到适当的分层矿物的详细叙述，其公开的内容在此引作参考。

适当的专门商品化或容易制备的可以使用的说明性有机粘土包括 Claytone HY、Claytone APA，前者是一种和二甲基二(氢化牛油脂)铵离子进行阳离子交换的蒙脱石；后者是一种和甲基苄基二(氢化
15 牛油脂)铵离子进行阳离子交换的蒙脱石，这两种都是 Southern Clay Products 公司的产品，此外还有与如十二烷基铵、三甲基十二烷基铵、N,N'-二-十二烷基咪唑镧、N,N'-二-十四烷基苯并咪唑镧或甲基双(羟乙基)-(氢化牛油脂)铵等离子进行了阳离子交换的蒙脱石。

在本发明的一个实施方案中，将添加的阻燃剂和至少一种玻璃化
20 转变点至少为约 0℃ 的磷酰胺一起使用，会得到 UL-94 分级为 V-2、V-1 或 V-0 的阻燃组合物。在本发明的另一个实施方案中，某一含量的添加阻燃剂的存在，使得能够使用较少量的至少一种玻璃化温度为至少约 0℃ 的磷酰胺而基本上不会损失组合物的阻燃性能。“基本上不会损失组合物的阻燃性能”意味着在磷酰胺/添加阻燃剂同时存在
25 时与没有添加阻燃剂存在时所进行的评级相比，组合物的 UL-94 评级不会变差。比如当从 V-0 增加到 V-1 或者 V-2，或者从 V-1 增加到 V-2，就是 UL-94 的评级变差了。在本发明的另一个实施方案中，在磷酰胺/添加阻燃剂一起存在时，与没有添加阻燃剂存在时所观察到的相比，组合物的阻燃性能变得更好。更好的阻燃性能意味着组合物的消
30 焰时间（在后面将要定义）缩短了和/或组合物的 UL-94 评级增加了，比如从 V-2 变成 V-1 或 V-0，或者从 V-1 变成 V-0。在本发明的另一个实施方案中，在磷酰胺/添加阻燃剂一起存在时，与只有至少一种

磷酰胺或添加阻燃剂单独存在时相比，观察到对组合物性能，特别是对阻燃性能的协同作用。

本发明的树脂组合物可以含有阻燃量的和/或改善加工性能量的至少一种磷酰胺和添加阻燃剂的组合物。优选按照 Underwriters' Laboratory UL-94 操作程序测定阻燃性。阻燃量是在按照 UL-94 程序进行测试后，能够赋予组合物至少 V-2 级，优选至少 V-1 级，最优选 V-0 级的有效量，测试的试样厚度为大约 0.03 ~ 大约 0.125 英寸，长宽为大约 0.5 英寸 × 大约 5 英寸，优选厚度为大约 0.125 英寸，长宽为大约 0.5 英寸 × 大约 5 英寸，更优选厚度为大约 0.06 英寸，长宽为大约 0.5 英寸 × 大约 5 英寸，最优选厚度为大约 0.03 英寸，长宽为大约 0.5 英寸 × 大约 5 英寸。改善加工性能可被确定为比如在降低了混料时挤塑机的扭矩、降低了注模的压力、降低了粘度和/或缩短了加工周期的时间等。

一般说来，在本发明组合物中一起使用的至少一种磷酰胺和至少一种添加阻燃剂的阻燃量，是每 100 份树脂材料 (phr) 大约 0.008 ~ 5 份，优选是大约 0.1 ~ 2.5 份的磷，所有份数都是基于重量的。磷酰胺和添加阻燃剂的总量最经常为大约 0.1 ~ 50phr，优选为大约 0.5 ~ 35phr，更优选为大约 1 ~ 25phr。

在本发明的一个实施方案中，在组合物中可以有含卤素的阻燃剂或其它的含卤素物质作为添加阻燃剂。在许多树脂组合物中，结合使用含卤素阻燃剂和至少一种磷酰胺（或磷酰胺与其它添加阻燃剂的混合物），特别包括了玻璃化温度至少为大约 0℃ 的磷酰胺，能够既提供适当的阻燃性能，又意外地改善了高温性能（比如用树脂相的 Tg 或 HDT 测量的）。含卤素阻燃剂或含卤素物质的说明性而非限定性的例子包括含溴阻燃剂和含有卤代芳香取代基的磷酰胺。由于环境法规的缘故，对于某些应用无氯和无溴的组合物可以是优选的。因此，在一个优选的实施方案中，本发明包括含有热塑性树脂、至少一种玻璃化温度为至少大约 0℃ 的磷酰胺和一种添加阻燃剂的组合物，所述组合物基本上不含有氯和溴。在本文中，“基本上不含有”意味着在组合物的配方中没有加入含氯或溴的物质。在其另一个实施方案中，本发明包括由所述不含氯和溴的组合物制造的制品。

本发明组合物还可以含有其它常用的添加剂，包括稳定剂、阻聚

剂、增塑剂、填料、脱模剂和防滴剂。防滴剂可以以四氟乙烯聚合物或共聚物另例来说明，包括与其它聚合物如聚（苯乙烯-共-丙烯腈）（有时称作苯乙烯-丙烯腈共聚物）的混合物。

5 本发明优选组合物的主要特性是其改善了的高温性能。这由下面的事实说明，作为在组合物中加入磷酰胺的结果而显示出的玻璃化转变温度（ T_g ）降低显著地小于含有比如磷酸酯，如二羟基芳香化合物的双（二芳基磷酸酯）的共混物里所显示的相应的降低。当以在比如 UL-94 测试中适合于提供增强阻燃性的量，用磷酰胺与有机磷酸酯进行比较时，证实了这一点。在相分离共混物如聚碳酸酯-ABS 共混物的
10 情况下，在聚碳酸酯相中注意到了 T_g 的降低。

经验表明，在树脂组合物中包括的磷基化合物的阻燃性一般是正比于组合物中磷的量的，而并非化合物自身的量。因此，具有不同分子量但有同样阻燃性的两种等重量添加剂会产生不同的 UL-94 结果，
15 但给树脂组合物提供同样量磷的两种添加剂将产生相同的 UL-94 结果。换句话说，其它的物理性能如耐高温性能取决于化合物自身的量，而相对不取决于其中的磷含量。因此，含两种磷基化合物的组合物的阻燃性和耐高温性能依存性可以不遵循相同的模式。

然而，对于按照本发明使用的优选磷酰胺，已经显示出，其优异的阻燃性能和耐高温性能是一致的。比如，对给某种树脂组合物以适当的消焰时间有效的双（二-2,6-二甲苯基磷酸）间苯二酚酯的量与具有基本相同磷含量的典型双（二-2,6-二甲苯基）磷酰胺所产生的效果是类似的，但该双磷酰胺降低热变形温度（HDT）的倾向要低得多，
20 尽管添加剂的量要稍微大一些。

很清楚，本发明还提供提高含有一定量至少一种磷酰胺和至少一种
25 种添加阻燃剂的阻燃组合物的热变形温度的方法，此一定量能够有效地赋予该组合物在 UL-94 操作程序中至少 V-2 级，优选 V-1 级，最优选 V-0 级的评级，其中该方法包括将至少一种热塑性树脂、至少一种玻璃化温度至少为大约 0°C ，优选为至少大约 10°C ，最优选为至少大约 20°C 的磷酰胺和至少一种添加阻燃剂结合在一起。在一个优选的
30 实施方案中，本发明还提供提高如前面所述的无氯、无溴阻燃组合物的热变形温度的方法。该方法可以用来提高基本含单一的磷酰胺或两种或多种不同种类磷酰胺的混合物，以及基本含单一的添加阻燃剂或两

种或多种不同种类添加阻燃剂的混合物的组合物的热变形温度。基本含单一磷酰胺和单一添加阻燃剂的组合物经常是优选的。在本文中已经叙述了有用的热塑性树脂。特别优选的热塑性树脂是聚碳酸酯，最特别的是双酚 A 基聚碳酸酯，以及聚碳酸酯共混物，特别是聚碳酸酯-SAN-ABS 共混物和聚碳酸酯-ABS 共混物，其中 ABS 的量一般可以为大约 1~ 大约 45% (重量)。特别优选的磷酰胺是 N,N'-双[二(2,6-二甲苯基)磷酰基]哌嗪。也是很清楚的是，本发明包括由此方法制造的组合物和由该组合物制造的制品。

本发明组合物的制备方法为典型地应用于树脂共混物的方法。包括以下步骤如干掺混后进行熔融加工，后者的操作经常是在连续条件下进行，比如通过挤出加工。在熔融加工以后，通过传统的方法，比如注塑模塑将组合物模塑为试样。

在本发明组合物中加入至少一种磷酰胺和至少一种添加阻燃剂可以通过在熔融加工前将所有共混组分混合在一起来实现。另外，可以在前面加工步骤中将至少一种磷酰胺和至少一种添加阻燃剂中的一种或两种与至少一种树脂共混组分合并在一起作为母料。这样的母料经常由熔融加工来制备。然后将此母料与其余共混组分合并。

本发明的各种实施方案包括含有至少一种热塑性树脂和至少一种磷酰胺和至少一种添加阻燃剂的简单共混物，也包括其中一种或几种所述材料自身或与其它共混组分进行了化学反应的组合物。当规定了比例时，此比例适用于初始加入的各种物质，而非在任何反应后剩下的各种物质。

在本发明的另一个实施方案中，本发明包括由这里公开的组合物制造的制品。根据共混物组成不同，这样的制品可以是透明的、半透明的或不透明的。可以用本领域中已知的任何传统方法制造所述制品。典型的方法包括但不限于注塑模塑、热成型、吹塑模塑和压延。特别优选的制品包括用于各种阴极射线管用途(包括电视和计算机监视器)的间接和直接缠绕的偏转线圈、狭缝型偏转线圈、模制线圈偏转线圈、电视背板、连接站、底座、仪表前盖、托板; 电子器件, 如开关、开关盒、插头、插头盒、电接头、接头装置、插座; 电子设备的外壳, 如电视机机壳、计算机外壳(包括台式计算机、手提式计算机、便携式计算机、掌中计算机等)、监视器外壳、打印机外壳、键

盘、传真机外壳、复印机外壳、电话机外壳、移动电话外壳、无线电发送机和或接收机外壳、灯具和灯具夹具、电池充电器、电池罩、天线罩、变压器、调制解调器、打印机墨盒、网络接口装置、电路断路器、仪表外壳、湿用和干用家电面板，如洗碗机、洗衣机、干衣机、
5 冰箱；取暖和排风外罩、电扇、空调机外壳、室内和户外设备如公交设备（包括火车、地铁、公共汽车）的覆盖层和座位；汽车的电气组件。

优选在本发明的组合物中组分 b) 的所有磷酰胺的玻璃化转变点为至少 10℃。

10 优选在本发明的组合物中组分 b) 的所有磷酰胺的玻璃化转变点为至少 20℃。

优选在本发明的组合物中添加阻燃剂包括选自下面的至少一种聚合的或非聚合的化合物：磷酸酯、硫代磷酸酯、膦酸酯、硫代膦酸酯、次膦酸酯、硫代次膦酸酯、膦、氧化膦、硫代氧化膦、磷盐、磷酸盐、硫代磷酸盐、膦酸盐、硫代膦酸盐、次膦酸盐、硫代次膦酸盐、
15 焦磷酸盐、偏磷酸盐、磺酸盐、亚磺酸盐、砒、亚砒、硫化物、硼酸盐、锑盐、硅氧烷和有机粘土。

优选在本发明的组合物中添加阻燃剂包括至少一种选自磷酸酯、磷酸盐、磺酸盐、砒、硫醚、硼酸盐、锑盐、硅氧烷的聚合的或非聚合的化合物，以及有机粘土。
20

优选在本发明的组合物中添加阻燃剂包括至少一种选自双(二苯基磷酸)间苯二酚酯、双(二苯基磷酸)双酚 A 酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸硼、二苯基砒-3-磺酸钾、全氟丁烷磺酸钾、聚亚苯基硫醚、聚苯基砒、硼酸锌、氧化锑的化合物以及聚硅氧烷和有机粘土。
25

优选在本发明的方法中添加阻燃剂包括选自下面的至少一种聚合的或非聚合的化合物：磷酸酯、硫代磷酸酯、膦酸酯、硫代膦酸酯、次膦酸酯、硫代次膦酸酯、膦、氧化膦、硫代氧化膦、磷盐、磷酸盐、硫代磷酸盐、膦酸盐、硫代膦酸盐、次膦酸盐、硫代次膦酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐、磺酸盐、亚磺酸盐、砒、亚砒、硫化物、硼酸盐、
30 锑盐、硅氧烷以及有机粘土。

优选在本发明的方法中添加阻燃剂包括选自磷酸酯、磷酸盐、磺

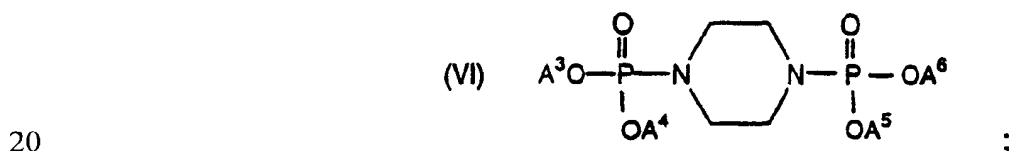
酸盐、硫化物、砷、硼酸盐、铋盐、硅氧烷的至少一种聚合的或非聚合的化合物，以及有机粘土。

5 优选在本发明的方法中添加阻燃剂包括至少一种选自双(二苯基磷酸)间苯二酚酯、双(二苯基磷酸)双酚 A 酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸硼、二苯基砷-3-磺酸钾、全氟丁烷磺酸钾、聚亚苯基硫醚、聚苯基砷、硼酸锌、氧化铋的化合物以及聚硅氧烷和有机粘土。

下面的各个实施例用来说明本发明。所有的份数和百分数都是基于重量的。特性粘数是在 25℃ 的氯仿中测定的。HDT 值是按照 ASTM D 648 的操作方法在 264psi (1820kPa) 下测定的。

10 实施例 1

在相同的条件下，通过在 Henschel 共混机中共混制备不同数量的双酚 A 型均聚碳酸酯、6.5 份商品高橡胶接枝 ABS 共聚物和 9 份商品 SAN 共聚物的共混物，再在双螺杆挤出机中挤出加工，然后模塑成测试试样。此共混物还含有传统的添加剂，包括 0.4 份分散在苯乙烯-丙烯腈共聚物中的作为防滴剂的聚四氟乙烯，此组分没有考虑在确定的含量份数中，还含有不同数量的下面磷酰基阻燃添加剂：一种如通式 VI 的其中每个 A 基团是 2,6-二甲基苯基残基的 N,N'-双-[二-(2,6-二甲苯基)磷酰基]哌嗪 (XPP)：



一种结构类似，但其中在每个磷原子上的每对 A 基团(如 A³ 和 A⁴ 一对)都是架桥的新戊基的化合物 N,N' 双(亚新戊基二氧基磷酰基)哌嗪 (NPP)；一种结构类似，但其中每个 A 基团都是苯基的化合物 N,N' 双(二苯基磷酰基)哌嗪 (PPP) 和两种传统的磷酸酯双(二苯基磷酸)间苯二酚酯 (RDP) 和双(二苯基磷酸)双酚 A 酯 (BPADP)。测定每个测试试样聚碳酸酯相的 FOT (对于 0.125 英寸厚度的 5 根棒第一次点燃和第二次点燃的总消焰时间) 和 T_g，结果在表 I 中给出。

表 I

试样	基准	1	2	3	4	5
聚碳酸酯份数	81.3	72.2	76.9	73.9	73.6	71.6
阻燃剂, 种类	无	XPP	NPP	PPP	RDP	BPADP
阻燃剂, phr	0	12.4	6.9	10.4	10.7	13.2
阻燃剂, phrP	0	1.16	1.11		0.97	1.02
阻燃剂, %P	0	1.02	1.01	1.04	1.03	1.04
FOT, 秒	燃烧	19.4	84	—	20.3	27.3
Tg, °C	147	131	149	121	111	112

很明显的是, 本发明组合物的 FOT 有了明显的降低, Tg 与不含磷酸酯或磷酸酯的基准组合物中聚碳酸酯的 Tg (147°C) 是不同的, 有可以接受的增加。试样 2 的 Tg 在实验误差的范围内基本等于基准组合物内聚碳酸酯的 Tg, 但 FOT 要比用 XPP 获得的略高。使用 PPP 的试样 3 的 Tg 比使用 XPP 和 NPP 的试样明显较低, 但显示出与用 XPP 得到的相似的 FOT。意外的是含 XPP 的组合物 (比如试样 1) 能表现出比含 NPP 的组合物 (如试样 2) 优良的 FOT, 而与含 PPP 的组合物 (如试样 3) 相比, 在聚碳酸酯 Tg 上有很大的提高。使用传统阻燃剂 (FR) 的试样 4 和 5 在许多商业应用中 Tg 低得不可接受。从性能的立场上看, 无论就总的阻燃剂的 phr, 还是就含磷的 phr 而论, 阻燃剂含量的变化都不认为是很大的。

实施例 2

在与实施例 1 相同的基准组合物中, 制备的一种组合物含 4.5 份 RDP 和 5.7 份 XPP。得到的组合物的消焰时间为 17 秒, 而聚碳酸酯的 Tg 是 127°C。此组合物的玻璃化转变温度是较高的, 基于在试样 1 和 4 所得到的结果这是预期的。

实施例 3

62 份商品聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和 38 份商品 HIPS 的共混物, 在与实施例 1 相同的条件下进行制备并模塑。此共混物还含有传统的添加剂, 包括 0.21 份聚四氟乙烯/苯乙烯-丙烯腈共聚物作为防滴剂 (其量不考虑在确定的含量之内), 和 20.5phr XPP、RDP 和 BPADP 作为磷酸基阻燃添加剂。测定每个测试试样的 FOT (对于 0.06 英寸厚的 5 根棒 A 第一次点火和第二次点火的总消焰时间) 和热变形

温度 (HDT), 结果给在表 II 中给出。

表 II

试样	6	7	8
阻燃剂, 种类	XPP	RDP	BPADP
阻燃剂, phr P	1.92	1.85	1.58
FOT, 秒	24	21	37
HDT, °C	223.9	177.9	190.5

同样, 明显的是, 本发明组合物 (试样 6) 具有可接受的 FR 性能, 而 HDT 显著高于含通常 FR 添加剂的组合物, 这表明有优良的高温性能。

实施例 4

用基本相同比例的 N,N'-双[二(2,6-二甲苯基)磷酰基]哌嗪 (XPP) 作为阻燃材料, 40 份商品聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和 60 份商品 HIPS 的共混物在与实施例 3 相似的条件下进行制备与模塑。观察到 FOT 是 34 秒。

实施例 5

在与实施例 1 类似的条件下, 用 N,N'-二[二(2,6-二甲苯基)磷酰基]哌嗪 (XPP) 作为阻燃材料, 制备商品 HIPS, 任选含聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)和/或聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯弹性体, 并进行模塑。在表 III 提供了组成和消焰时间 (FOT, 如在上面表 1 中所定义)。

表 III

试样	基准	9	10	11	12	13
HIPS, 份	100	90	70	65	72	78.5
PPE, 份	0	0	0	25	7	3.5
橡胶, 份	0	0	0	0	2	3.5
XPP, 份	0	10	30	10	19	14
FOT, 秒	燃烧	320	135	400	215	315
HDT, °C, 264 psi	86	74	68	79	71	73

如通过上面的数据所看到的, 在本文中所叙述的磷酰胺, 在任选的 PPE 和/或橡胶存在下, 在缩短 HIPS 的消焰时间方面是有效的。意外的是, 加入磷酰胺使消焰时间得到惊人的改善, 即缩短了消焰时

间，使材料达到 UL-94 分类中的 V-2 级。还意外的是含有磷酰胺的组合物的 HDT 也是很高的。

实施例 6

- 制备含 10 份 RDP 或者 XPP 的 90 份商品双酚 A 型聚碳酸酯共混物。
- 5 此共混物还含有传统的添加剂，包括紫外线吸收剂和抗氧化剂，它们都不在确定的份量中考虑。将组合物挤出，并模塑成透明的试样。按照 ASTM 1003-61 测定的光学性能包括%透射率、黄度指数和雾度，对每种共混物的测试试样测量以上性质和聚碳酸酯相的 Tg。在表 IV 中给出结果，一起给出基本上只含 100%的相同聚碳酸酯而不含阻燃剂的
- 10 可比的组合物的结果。

表 IV

试样	基准	14	15
聚碳酸酯	100	90	90
RDP	0	10	0
XPP	0	0	10
Tg, °C	149	111	131
透射率, %	90.1	88.3	89.5
雾度	0.7	3.3	0.7
黄度指数	2.24	3.18	4.16

- 上面的数据表明，含 XPP 的组合物具有与基本纯的聚碳酸酯试样相同的%透射率和雾度，以及可接受的黄度指数。与基准试样相比较，对于含 XPP 的试样，聚碳酸酯的 Tg 只降低 18°C，而含 RDP 的试样则
- 15 降低 38°C。

实施例 7

- 在 Henschel 共混机中共混制备 26.5 份第一种双酚 A 型均聚碳酸酯、61.8 份其重均分子量是第一种双酚 A 型均聚碳酸酯的大约 71%的第二种双酚 A 型均聚碳酸酯、4 份商品本体 ABS 共聚物和 5 份 XPP 的
- 20 共混物，然后在双螺杆挤塑机中挤出加工并模塑成试样。此共混物还含有 2.75 份传统的添加剂，包括二氧化钛和分散在苯乙烯-丙烯腈共聚物中作为防滴剂的聚四氟乙烯。测量此共混物的熔融体积速率(260°C 和 5kg 的外加重物)，给出数值为 24.9cm³/10min.280°C，在 100sec⁻¹ 的剪切速度下，共混物显示的熔体粘度为 390Pa·s，在 1500 sec⁻¹ 的

剪切速度下为 220Pa-s, 在 10000 sec^{-1} 的剪切速度下为 72Pa-s。观察到的 FOT(对于 0.06 英寸厚度的 5 根棒第一次点火和第二次点火的总消焰时间) 为 21.5sec。按照 IEC 695-10-2 (1995-08) 测试标准在 125℃ 下测试试样的球压测试, 给出针刺直径 1.6mm, 对于大多数应用, 此值小于 2mm 就是可接受的。

实施例 8

在 Henschel 共混机中共混 64.3 份双酚 A 型均聚碳酸酯、16 份含 45%mol 双酚 A 和 55%mol 4,4'-(3,3,5-三甲基亚环己基)双酚的共聚碳酸酯(得自 Bayer 公司的 APEC 9371)、4 份商品高橡胶接枝的 ABS 共聚物、6 份商品 SAN 共聚物和 9 份 XPP 的共混物, 然后在双螺杆挤出机中挤出加工并模塑为测试试样。此共混物还含有 0.7 份通常的添加剂, 包括分散在苯乙烯-丙烯腈共聚物中的聚四氟乙烯作为防滴剂。此共混物显示出 139℃ 的玻璃化转变温度。观察到的 FOT(0.06 英寸厚度, 5 根棒的第一次点火和第二次点火的总消焰时间) 是 24 秒。

实施例 9

制备与实施例 8 相同的组合物, 只是使用 16 份含 65%mol 双酚 A 和 35%mol 4,4'-(3,3,5-三甲基亚环己基)双酚的共聚碳酸酯(得自 Bayer 公司的 APEC 9351)。此共混物显示出 140℃ 的玻璃化转变温度。观察到的 FOT(0.06 英寸厚度 5 根棒的第一次点火和第二次点火的总消焰时间) 是 21 秒。

实施例 10

在 Henschel 共混机中混合 58.8 份双酚 A 型均聚碳酸酯、25 份含 65%mol 双酚 A 和 35%mol 4,4'-(3,3,5-三甲基亚环己基)双酚的共聚碳酸酯(得自 Bayer 公司的 APEC 9351)、4 份商品高橡胶接枝的 ABS 共聚物、2 份商品 SAN 共聚物、0.5 份 CLAYTONE HY 和 9 份 XPP 制备共混物, 然后在双螺杆挤出机中挤出加工并模塑成测试试样。此共混物还有含有 0.7 份分散在苯乙烯-丙烯腈共聚物中的聚四氟乙烯作为防滴剂。此共混物显示出 140℃ 的玻璃化转变温度。观察到的 FOT(0.06 英寸厚度的 5 根棒, 第一次点火和第二次点火的总消焰时间) 是 19 秒。

实施例 11 ~ 25

在与实施例 1 相似的条件 5 下制备 88 份商品双酚 A 型均聚碳酸酯、6 份商品高橡胶接枝的 ABS 共聚物和 4.5 份商品 SAN 共聚物的共混物。此共混物还有含有传统的添加剂，包括 0.5 份分散在苯乙烯-丙烯腈共聚物中的聚四氟乙烯作为防滴剂，其量不考虑在确定的份数内。此共混物还含有不同量（以 phr 计）的 XPP 和添加阻燃剂。在表 V 中提供了组成、消焰时间（FOT，如前面表 I 所定义）和 UL-94 评级。

表 V

材料phr	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
XPP	10.4	8.1	8.1	8.2	8.3	8.1	8.1	8.2	8.1	8.1	8.1	8.1	8.2	8.3	8.5
氧化锡	0	0	0.5	1.1	2.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
磷酸硼	0	0	0	0	0	0.27	0.55	1.1	0	0	0	0	0	0	0
有机粘土HY	0	0	0	0	0	0	0	0	0.27	0.55	0	0	0	0	0
有机粘土APA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.27	0.55	0	0	0
PPS*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.1	2.2	4.6
FOT, 秒	30	70	20	4	109	30	42	35	7	35	15	27	24	53	67
UL-94评级	V-0	V-1	V-0	V-0	V-2	V-0	V-1	V-1	V-0	V-1	V-0	V-1	V-0	V-1	V-1

10 *PPS=聚亚苯基硫醚

试样 11 和 12 是含有两种不同含量 XPP 并不含添加阻燃剂的对照组试样。可以看出，当在对照组试样 12 中使用较低含量的 XPP 时，UL-94 评分由 V-0 变成 V-1。含有添加阻燃剂的试样显示出，本发明的方法可以制造 UL-94 评级可接受的组合物。含有一定量添加阻燃剂的组合物具有的 UL-94 评级象对照组试样 11 一样好，虽然它只含有与对照组试样 12 一样多的 XPP。

实施例 26 ~ 32

20 制备 25 份重均分子量大约 30,000 的双酚 A 型聚碳酸酯和 75 份具有较低重均分子量的双酚 A 型聚碳酸酯的共混物。此共混物含有不同量的 XPP 和二苯基砷-3-磺酸钾（称作 KSS）作为添加阻燃剂。此共混物还含有传统的添加剂，其量不考虑在确定的份数内。此组合物被挤出并模塑成透明的试样。用 0.060 英寸和 0.125 英寸两种棒测定每 5 根棒第一次点火和第二次点火的总消焰时间。测定每种共混物测试试样的光学性能，包括黄度指数（按照 ASTM D1925）和雾度（按照

ASTM 1003)。在表 VI 中给出结果，一起给出含同样聚碳酸酯混合物和商品含溴聚碳酸酯阻燃剂 (PC-B) 的对照组合物 (试样 24) 的结果。

表 VI

材料, phr	26	27	28	29	30	31	32
PC-B	0.5	0	0	0	0	0	0
KSS	0.25	0.15	0.05	0.05	0.25	0.05	0.15
XPP	0	0.5	0.1	0.9	0.9	0.1	0.5
FOT-a, 秒	19	26	36	64	61	25	35
FOT-b, 秒	24	34	56	83	31	48	53
黄度指数	2	2.5	2.3	2.8	3.4	1.8	2
雾度	1	0.6	0.7	0.5	1	0.5	0.5

5

FOT-a=用厚度 0.125 英寸的测试棒测试

FOT-b=用厚度 0.060 英寸的测试棒测试

数据表明，用本发明的方法可以制造 FOT 可以接受的试样。含 XPP 和添加阻燃剂的试样显示出可以与只使用商品含溴阻燃剂的类似组
10 合物比较的光学性能。

实施例 33 - 41

在与实施例 1 类似的条件下制备商品双酚 A 均聚碳酸酯、商品高
15 橡胶接枝的 ABS 共聚物和商品 SAN 共聚物的共混物。此共混物还含有
0.7 份传统的添加剂，包括分散在苯乙烯-丙烯腈共聚物中的聚四氟乙
烯作为防滴剂，其量不考虑在确定的份数内。此共混物还含有不同量
(以 phr 计) 的 XPP、CLAYTONE HY 和商品聚亚苯基砜 (Amoco 化学
公司的商品 RADEL R) 作为添加阻燃剂。在表 VII 中给出组成、消焰
时间 (如上面表 I 所定义的 FOT)、UL-94 评级和极限氧指数。

表 VII

材料	33	34	35	36	37	38	39	40	41
PC	77.8	70.3	77.8	73.8	65.8	73.8	77.8	77.8	79.3
ABS	4	8	4	4	8	4	4	8	7
SAN	6	2	2	6	6	6	2	6	2
XPP	9	9	5	5.5	9	5.5	5	5	9
有机粘土HY	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.5	0.5	0
PFSO*	2	10	10	10	10	10	10	2	2
FOT, 秒	14	30	30	70	53	52	43	240	24
UL-94评级	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	--	V-0
极限氧指数	34	--	35.9	--	--	--	--	30	--

*聚苯基砒

5