

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 71/12

C08K 3/34 C08K 7/14

C08K 13/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99811309.3

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1116359C

[22] 申请日 1999.7.6 [21] 申请号 99811309.3

[30] 优先权

[32] 1998. 9. 24 [33] US [31] 09/159,577

[86] 国际申请 PCT/US99/15239 1999. 7. 6

[87] 国际公布 WO00/17272 英 2000. 3. 30

[85] 进入国家阶段日期 2001. 3. 23

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 E · M · 吉岑

[56] 参考文献

EP0712902A 1996. 05. 22 C08L71/12

WO9014386A 1990. 11. 29 C08K3/40

WO9304119A 1993. 03. 04 C08K13/04

审查员 李 丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 邵 红

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 阻燃聚苯醚组合物

[57] 摘要

本发明涉及包含下述组分的组合物, 即, 聚苯醚树脂、聚苯乙烯树脂、玻璃纤维、有机磷酸酯化合物和云母, 云母的量有效地使所述组合物在厚度 1.6mm 测定时为 V-0 等级。 在本发明的优选实施方案中, 云母的量约为 1wt% 至 5wt% 以下, 以整个组合物的重量为基准计。

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

1. 一种树脂组合物, 其包含:

a) 50wt%-70wt%至少一种聚苯醚树脂, 以整个组合物的重量为基准计;

5 b) 2wt%-20wt%至少一种聚苯乙烯树脂, 以整个组合物的重量为基准计;

c) 5wt%至20wt%有机磷酸酯化合物, 以整个组合物的重量为基准计;

d) 5wt%至40wt%玻璃纤维, 以整个组合物的重量为基准计; 和

10 e) 1wt%至2wt%云母, 以整个组合物的重量为基准计;

其中所述组合物在厚度为1.6mm测定时UL94等级为V-0。

2. 权利要求1的组合物, 其中所述组合物还包含至少一种冲击性改善剂。

3. 一种树脂组合物, 基本由下述a)、b)、c)、d)和e)组成:

15 a) 50wt%-70wt%至少一种聚苯醚树脂, 以整个组合物的重量为基准计;

b) 2wt%-20wt%至少一种聚苯乙烯树脂, 以整个组合物的重量为基准计;

20 c) 5wt%至20wt%有机磷酸酯化合物, 以整个组合物的重量为基准计;

d) 5wt%至40wt%玻璃纤维, 以整个组合物的重量为基准计; 和

e) 1wt%至2wt%云母, 以整个组合物的重量为基准计;

其中所述组合物在厚度为1.6mm测定时UL94等级为V-0。

4. 一种生产在厚度1.6mm测定时UL94等级为V-0的树脂组合物
25 物的方法, 其中所述方法包括熔融混合下列组分:

a) 50wt%-70wt%至少一种聚苯醚树脂;

b) 2wt%-20wt%至少一种聚苯乙烯树脂;

c) 5wt%~20wt%有机磷酸酯化合物;

d) 5wt%~40wt%玻璃纤维; 和

30 e) 1wt%~2wt%云母;

其中, 所有重量均以整个组合物重量为基准计。

5. 权利要求4的方法, 其中至少一种聚苯醚树脂的存在量为50~

70 重量份、和至少一种聚苯乙烯树脂的存在量为 2~20 重量份，以整个组合物的重量为基准计。

6. 权利要求 4 的方法，其中有机磷酸酯化合物选自二磷酸间苯二酚四苯酯、二磷酸双酚 A 四苯酯、以及含至少一种上述磷酸酯的混合物。

7. 一种树脂组合物，基本由通过共混下述 a)、b)、c)、d) 和 e) 得到的组合物组成：

a) 50wt%-70wt%聚苯醚树脂，以整个组合物的重量为基准计；

b) 2wt%-20wt%至少一种聚苯乙烯树脂，以整个组合物的重量为基准计；

c) 5wt%~20wt%有机磷酸酯化合物；

d) 5wt%~40wt%玻璃纤维；和

e) 1wt%-2wt%云母，

其中所有重量百分数均以整个组合物重量为基准计，和所述组合物在厚度为 1.6mm 测定时 UL94 等级为 V-0。

8. 一种生产在厚度为 1.6mm 测定时具有 UL94 等级为 V-0 的树脂组合物的方法，其中所述方法包括熔融混合基本由下述 a)、b)、c)、d) 和 e) 组成的组合物：

a) 50wt%-70wt%至少一种聚苯醚树脂；

b) 2wt%-20wt%至少一种聚苯乙烯树脂；

c) 5wt%~20wt%有机磷酸酯化合物；

d) 5wt%~40wt%玻璃纤维；和

e) 1wt%-2wt%的云母，

其中所有重量百分数均以整个组合物重量为基准计。

阻燃聚苯醚组合物

发明背景

发明领域

- 5 本发明涉及玻璃纤维增强的聚苯醚树脂组合物，更具体地说涉及阻燃的、玻璃纤维增强的聚苯醚树脂组合物。

相关技术简述

- 因为聚苯醚树脂（下文称作“PPE”）具有物理性能、化学性能和电气性能的独特组合，所以它是一类商业上引人注意的材料，在商业上，大多数 PPE 以共混物的形式出售，主要是 PPE 和高抗冲聚苯乙烯树脂的共混物。PPE 能够以各种比例与聚苯乙烯树脂相溶、和因为 PPE 具有很高的玻璃化转变温度，所以 PPE 与聚苯乙烯树脂的共混物具有比单独聚苯乙烯树脂高的耐热性。而且，PPE 和高抗冲聚苯乙烯树脂与玻璃纤维增强材料的组合产生了其它综合性能，如刚性提高。这些共混物的实例尤其见述于美国专利 No.3,383,435、4,097,550、4,113,800、4,101,503、4,101,504、4,101,505、4,128,602、4,139,574 和 4,154,712。

- 这些共混物的性能通过加入各种添加剂能够得到进一步提高，例如阻燃剂、光稳定剂、加工稳定剂、热稳定剂、抗氧剂以及其它填料。许多应用，例如电脑打印机和复印机的内架和零部件，均需要下述综合的性能，包括：高刚度，突出的在广泛温度范围内的尺寸稳定性，以及按美国检验火灾危险机构 UL94 协议的阻燃等级 V-0，在其壁厚相当于应用制品的近似壁厚下测定。因为所述内架和零部件的功能性在不断提高，其壁厚在不断降低，所以达到 V-0 等级的困难与日俱增。现在，要求树脂材料，在 1.6mm 壁厚下进行测定，具有按 UL94 协议的 V-0 等级。

所以，显而易见，依然需要按 UL94 协议被定为 V-0 等级（在 1.6mm 壁厚下进行测定）的改进的组合物，以及制造具有这种性能的、含聚苯醚树脂的组合物方法。

发明概述

- 30 本发明涉及一类热塑性组合物，其包含：（a）聚苯醚树脂；（b）至少一种聚苯乙烯树脂；（c）约 5wt%～约 20wt% 有机磷酸酯树脂；（d）约 5wt%～约 40wt% 玻璃纤维；和（e）使所述组合物在 1.6mm

厚度下进行测定时为 V-0 等级的有效量的云母；其中所有重量百分数均以整个组合物的重量为基准计。

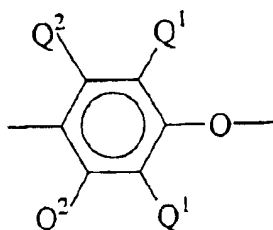
附图描述

5 未提供

发明详述

正如上文所详述的，本发明组合物包含聚苯醚树脂、聚苯乙烯树脂、玻璃纤维、有机磷酸酯化合物以及使所述组合物在 1.6mm 厚度下
10 下进行测定时为 V-0 等级的有效量的云母。

PPE 本身是含许多下述通式结构单元的已知聚合物。



其中，对于每个结构单元而言，每个 Q^1 彼此独立地，是卤素、伯或仲
15 低级烷基（如：含有最多 7 个碳原子的烷基）、苯基、卤代烷基、氯
烷基、炔氧基（hydrocarbonoxy）或卤代炔氧基，后者中至少有两个碳
原子隔开卤和氧原子；每个 Q^2 彼此独立地，是氢、卤素、伯或仲低级
烷基、苯基、卤代烷基、炔氧基或如 Q^1 所限定的卤代炔氧基。优选，
各 Q^1 是烷基或苯基，特别是 $C_{1\sim4}$ 烷基，各 Q^2 是氢。

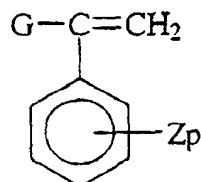
20 包括 PPE 均聚物和共聚物两者。所优选的均聚物是含 2,6-二甲
基-1,4-亚苯基醚单元者。适宜的共聚物包括含有诸如下述单元的无
规共聚物，如与 2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元结合的那些单元。
还包括：含有通过接枝乙烯基单体或聚合物如聚苯乙烯而制备的部分
的 PPE，以及偶联的 PPE，在后者中，偶联剂如低分子量聚碳酸酯、
25 醌、杂环化合物和缩甲醛等以已知方式与两个 PPE 链的羟基基团进行
反应以生成较高分子量的聚合物。

本领域技术人员自上文显而易见，预期应用于本发明的 PPE 包括

现在已知的所有 PPE，而不论其结构单元或次要化学特性的变化如何。

一般说，PPE 的特性粘度往往为约 0.10~0.60 dl/g，优选为约 0.30~0.48 dl/g，全部在氯仿中 25℃ 下进行测定。也能将较高特性粘度的 PPE 和较低特性粘度的 PPE 组合使用。在使用两种特性粘度的 PPE 时，确定其确切比例多少取决于所用 PPE 的准确特性粘度和所需要的最终物理性能。

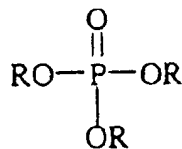
优选，本发明的 PPE 组合物含有至少一种链烯基芳族化合物的非弹性聚合物。这类适宜的聚合物可以按本领域已知的方法来制备，包括本体聚合、悬浮聚合和乳液聚合。它们一般含有至少约 25wt% 衍生自下述通式的链烯基芳族单体的结构单元：



其中 G 是氢、低级烷基或卤素；Z 是乙烯基、卤素或低级烷基；和 p 为 0~5。这类树脂包括：苯乙烯、氯代苯乙烯和乙烯基甲苯的均聚物；苯乙烯与一种或多种单体的无规共聚物，所述单体的例子包括：丙烯腈、丁二烯、 α -甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、二乙烯基苯和马来酐；和橡胶改性的聚苯乙烯，包括其共混物和接枝物，其中橡胶是聚丁二烯或约 98~68% 苯乙烯和约 2~32% 二烯单体的橡胶状共聚物。这类橡胶改性的聚苯乙烯单体包括高抗冲聚苯乙烯（通常称为 HIPS）。也能使用苯乙烯和丁二烯的非弹性嵌段共聚物组合物，包含线形嵌段、星形嵌段或递变嵌段共聚物结构。其可购自 Fina Oil 公司，商品名为 FINACLEAR，和 Phillips 公司，商品名为 K-RESINS。

非弹性链烯基芳族化合物的聚合物的用量，即聚苯乙烯树脂的用量，为有效改善组合物流动性和可加工性的量。改善了流动性可通过降低了的粘度或降低了的注射压力来表示，后者为注塑工艺中进行填充组分所需要。通常，非弹性链烯基芳族化合物的用量为约 2wt% 至约 40wt%，以组合物总重量为基准计。优选用量为约 4wt% 至约 30wt%，以组合物总重量为基准计。

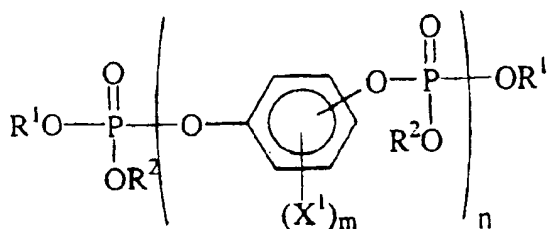
本发明组合物也包含至少一种阻燃剂，一般是有机磷酸酯。优选，有机磷酸酯是下述通式的芳族磷酸酯化合物：



- 5 其中 R 是相同或不同的，为烷基、环烷基、芳基、烷基取代的芳基、卤代芳基、芳基取代的烷基、卤素，或者任何上述的组合，条件是至少一个 R 是芳基。

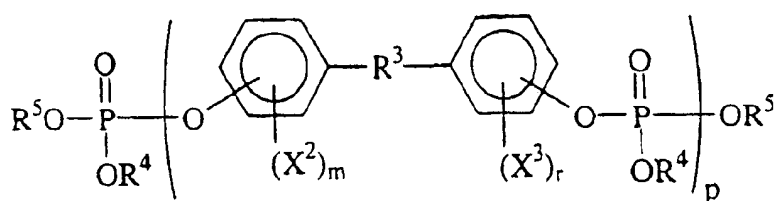
其实例包括磷酸苯基二（十二烷基）酯、磷酸苯基二新戊酯、磷酸苯基二（3, 5, 5'-三甲基己）酯、磷酸乙基二苯酯、磷酸（2-乙基-己基）二（对甲苯）酯、磷酸二（2-乙基己基）对甲苯酯、磷酸三（甲酚）酯、磷酸二（2-乙基己基）苯酯、磷酸三（壬基苯）酯、磷酸二（十二烷基）对甲苯酯、磷酸三（甲苯）酯、磷酸三苯酯、磷酸二丁基苯酯、磷酸 2-氯代乙基二苯酯、磷酸对甲苯基二（2, 5, 5'-三甲基己）酯、磷酸 2-乙基己基二苯酯等。所优选的磷酸酯是每个 R 均为芳基者。特别优选的是磷酸三苯酯，其可以是未取代的或取代的，例如，异丙基化的磷酸三苯酯。

另外，有机磷酸酯能够是具有下述通式包括其混合物的二或多官能化合物或聚合物：

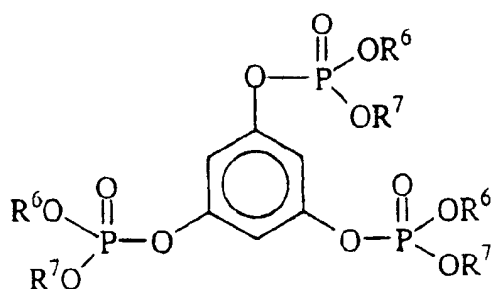


20

或



或



- 5 其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地为 $\text{C}_{1\sim 20}$ 烃基、芳基或烷基取代的芳基； X^1 、 X^2 和 X^3 是卤素； m 和 r 为 0 或 1~4 整数，和 n 与 p 为 1~30。当 m 和/或 r 为 0 时，芳环含有未被卤素取代的氢。

实例包括间苯二酚、氢醌和双酚 A 或者它们的聚合物对应物的各自的二磷酸四苯酯。

- 10 上述二或多官能芳族磷酸酯的制备方法叙述在英国专利 No. 2,043,083 中。

另一个进展是使用某些环状磷酸酯作为聚苯醚树脂的阻燃剂，例如二磷酸二苯基季戊四醇酯，如 Axelrod 在美国专利 No. 4, 254, 775 中所述。

- 15 含有磷-氮键的化合物也适宜作为本发明阻燃添加剂，例如：氯化磷腈、磷酸酰胺、磷酰胺、膦酰胺、次膦酰胺、三（吡丙啶基）氧化膦或氯化四（羟甲基）膦。这些阻燃添加剂均为市售。

- 20 优选的磷酸酯阻燃剂包括基于间苯二酚者，例如二磷酸间苯二酚四苯酯，以及基于双酚者，例如二磷酸双酚 A 四苯酯。也优选含被取代的苯基基团的磷酸酯。在特别优选的实施方案中，有机磷酸酯选自二磷酸间苯二酚四苯酯、二磷酸双酚 A 四苯酯，以及含有至少一种前

述二磷酸酯的混合物。

阻燃剂存在量优选为约 5wt% 至 20wt%，以整个组合物重量为基准计。该具体量能够变化，这取决于有机磷酸酯分子量、所存在的可燃树脂量、和也会包含在组合物中的其它常见的可燃组分的量。

- 5 如上所述，本发明含有玻璃纤维，其以很大程度增加挠曲强度和模量，以及增加拉伸强度。一般优选相对而言不含钠的硼硅酸钙铝玻璃（“E”玻璃）。

- 10 虽然可以应用玻璃粗纱，但是优选切断纤维。这类纤维的长度通常至少约 3mm；而所优选的长度为约 3mm 至约 13mm（该长度以混入组合物之前的材料为基础计）。优选纤维直径为约 0.002mm 至约 0.02mm。玻璃纤维概述可参见美国专利 No. 4, 226, 761。

- 15 本发明玻璃纤维优选用量为约 5wt% 至约 40wt%，以整个组合物重量为基准计。在所述组合物最终应用需要较高劲度和强度时，通常使用上述范围中的较大的量。在某些优选实施方案中，玻璃纤维的存在量为约 10wt% 至约 30wt%，以整个组合物的重量为基准计。

- 20 如上所述，本发明需要有效量的云母（组分（e）），以便提高组合物的阻燃特性。在薄壁部分（即 1.6mm）要求 V-0 阻燃等级的情况下，使用组分（e）是极关键的。换句话说，本发明组合物的云母含量应使组合物在厚度 1.6mm 下进行测定时有效地达到 V-0。当然，该有效量依所存在的其它组分的精确量而不同，但是一般说其范围为约 1wt% 至约 25wt%，优选为约 1 wt% 至 5wt% 以下，更优选约 1 wt% 至约 4wt%，以整个组合物的重量为基准计。

- 25 各种类型的云母均是适宜的，其中许多都描述在文献和许多美国专利中，例如美国专利 No. 4, 283, 326 和 4, 560, 715。其各类云母的实例是白云母、金云母、黑云母、氟金云母以及合成云母，其中最优选金云母。另外，优选云母为薄片形状，其长厚比为约 40~120（长/厚）。这种云母可从例如 Suzorite Mica Products 公司购得 200-HK 级。

- 30 本发明的组合物也可以含至少一种冲击性改善剂。冲击性改善剂可以单独使用，或者与非弹性链烯基芳族化合物组合使用。冲击性改善剂包括链烯基芳族化合物和二烯的嵌段共聚物（典型的是二嵌段、三嵌段或星形遥爪嵌段（radial teleblock））。最常见的是，至少一个嵌段衍生自苯乙烯，和至少一个嵌段衍生自丁二烯和异戊二烯中的至

少一个。特别优选的是三嵌段和二嵌段共聚物，其包含聚苯乙烯嵌段和二烯烃衍生的嵌段，其中，优选脂族不饱和度采用氢化除去。各种共聚物的混合物往往也可使用。冲击性改善剂的重均分子量典型范围为约 50,000~300,000。该类嵌段共聚物可从许多渠道购得，包括 Phillips
5 Petroleum 公司的商标名 SOLPRENE 者、Shell Chemical 公司的商标名 KRATON 者和 Kuraray 公司商标名 SEPTON 者。

上述冲击性改善剂的各种混合物往往也可使用。当应用冲击性改性剂时，一般其存在量为，与不含冲击性改性剂的相同组合物比较，有效改善组合物物理性能如延性的量。延性的改进能够由冲击强度增加、拉伸断裂伸长增加、或者冲击强度增加和拉伸断裂伸长均增加来说明。一般说，冲击性改善剂的用量为约 1 wt%~约 20wt%，以组合物总重量为基准计。所优选的用量范围是约 1 wt%~约 8wt%，以组合物总重量为基准计。所用的冲击性改善剂的精确用量和类型或组合使用情况，部分地取决于所要求的最终共混组合物的技术规格。
10

15 优选的组合物包含构成该组合物的主要组分，其用量在下列优选范围之内：

聚苯醚树脂 (a)，约 50~约 70 份；
链烯基芳族化合物的非弹性聚合物 (b)，约 2~约 20 份；
有机磷酸酯 (c)，约 5~约 20 份；
20 玻璃纤维 (d)，约 10~约 35 份；和
云母 (e)，约 1~约 5 份以下；
以 100 重量份 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 总量为基准计。

各种其它添加剂可以以有效量存在于本发明所述组合物中，例如滴淌阻止剂，冲击性改善剂、染料、颜料、着色剂、润滑剂、热稳定剂、紫外光稳定剂和增塑剂。能够容易地确定其有效量而不需过多的试验，但是对每种添加剂而言，其范围通常为约 0.1 wt%~约 35wt%，以整个组合物的重量为基准计。
25

本发明组合物的制备通常通过在形成均质共混物的条件下共混各组分来进行。所述条件往往包括在能够向各组分施加剪切的单螺杆或双螺杆挤出机或相似混合设备中进行混合。通过挤出机排气孔向熔体施加真空，以除去组合物中的挥发性杂质，往往是有利的。本发明组合物用于制造诸如电脑打印机和复印机的内架和零部件等模制品，以
30

及用于制造各种其它模制品。

本文所列的全部专利均在此引入作为参考。

实例

以下实例说明本发明的各个实施方案。然而，这些实例并不以任

5 何方式限制本发明。

实例中所使用的各组分如下所述：

PPE	聚苯醚树脂
HIPS	高抗冲聚苯乙烯树脂
RDP	二磷酸间苯二酚四苯酯
Glass	切断的玻璃纤维
Mica Suzorite 云母，	200-HK 级
Adds	添加剂组合，其中，聚乙烯：亚磷酸三癸酯：氧化锌：硫化锌 = 1.5：0.3：0.1：0.1（重量比）

表中所列组合物，采用 Werner - Pfeleiderer 双螺杆挤出机，在约 290℃下，以施加到熔体的 1 英寸汞柱真空进行混配，并挤出。所得组合物，以设定于约 280℃的温度和约 80℃模具温度的 Stork 注塑机，进行模塑。所有组合物均按美国检验火灾危险机构通则 94 方法（UL94）检验可燃性，试样厚度为 1.6mm。具体地说，测定平均燃烧时间和最大燃烧时间，再确定 UL94 等级。

样品编号	1	2	3	4	5	6	7
PPE	60.7	57	57	57	57	53.3	53.3
HIPS	5.3	5	5	5	5	4.7	4.7
RDP	17	16	16	16	16	15	15
Glass	15	20	19	18	15	25	23
Mica	0	0	1	2	5	0	2
Adds	2	2	2	2	2	2	2
性能							
燃烧时间	4.5	4.1	3.6	4.1	2.6	4.4	3.4
等级	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0

如所列数据所示，样品 1 和 2 不含云母，按美国检验火灾危险机构燃烧试验属于 V-1 等级。样品 3 仅含 1 wt% 云母，意想不到地具有改善的燃烧等级，为 V-0。同样，比较样品 6 和样品 7，也证明云母量有效地使组合物为 V-0。

- 5 应当注意到，样品 2~5 均含有相同量可燃材料，即树脂量相同，样品 3~5 中以云母代替玻璃纤维。以云母之类的不燃材料代替大量可燃树脂，可以以存在较少可燃树脂这一事实按逻辑预料到燃烧时间下降，从而改善了燃烧等级。然而，用一种不燃材料云母代替另一种不燃材料玻璃纤维，而可燃树脂量恒定，未预料到出现了燃烧时间下降，
- 10 从而改善了组合物的燃烧等级。所以，与样品 2 比较，完全没有预料到样品 3~5 呈现出燃烧时间下降以及改善的燃烧等级 V-0。

显然，本发明包括提供在厚度 1.6mm 下测定等级为 V-0 的树脂组合物的方法和用此方法制造的树脂组合物。