

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 69/00

C08L 51/00 C08L 25/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01823669.3

[43] 公开日 2004 年 12 月 1 日

[11] 公开号 CN 1551903A

[22] 申请日 2001. 11. 7 [21] 申请号 01823669. 3
[30] 优先权
[32] 2001. 9. 3 [33] KR [31] 2001/53894
[86] 国际申请 PCT/KR2001/001890 2001. 11. 7
[87] 国际公布 WO2003/020827 英 2003. 3. 13
[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 29
[71] 申请人 第一毛织株式会社
地址 韩国庆尚北道
[72] 发明人 林钟喆 洪尚铉 徐京勋 杨三周

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 阻燃热塑性树脂组合物
[57] 摘要

本发明涉及一种阻燃聚碳酸酯热塑性树脂组合物，其包含聚碳酸酯树脂，橡胶改性的乙烯接枝共聚物，阻燃剂和氟化聚烯烃树脂，其中所述阻燃剂是环状膦腈低聚物化合物和磷酸酯的磷化合物混合物。

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

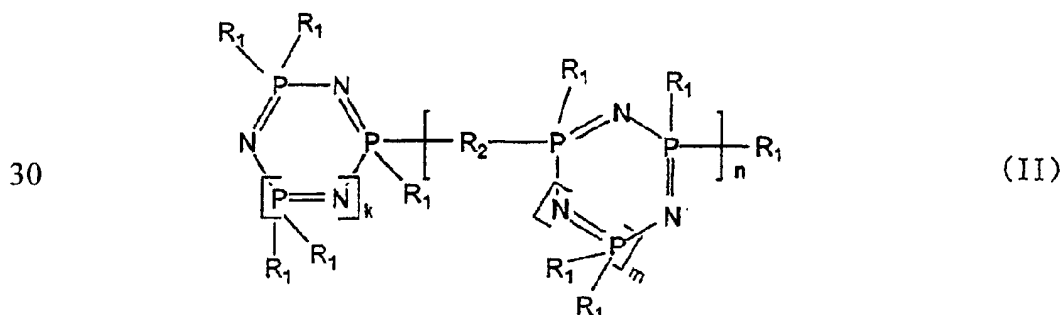
1. 一种阻燃热塑性树脂组合物包含:

(A)约 45~95 重量份的聚碳酸酯树脂;

5 (B)约 1~50 重量份的橡胶改性的乙烯接枝共聚物,其是通过接枝聚合(b₁)约 5~95 重量份的单体混合物至(b₂)约 5~95 重量份的橡胶聚合物上而制备的,所述单体混合物(b₁)由约 50~95 重量%选自苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 卤素或烷基取代的苯乙烯, C₁₋₈ 甲基丙烯酸烷基酯, C₁₋₈ 丙烯酸烷基酯, 或其混合物中的至少一种, 及约 5~50 重量%的丙烯腈, 甲基丙烯腈, C₁₋₈ 甲基丙烯酸烷基酯, C₁₋₈ 丙烯酸烷基酯, 马来酸酐, C₁₋₄ 烷基或苯基 N-取代的马来酰亚胺构成, 所述橡胶聚合物(b₂)选自丁二烯橡胶, 丙烯(acryl)橡胶, 乙丙橡胶, 丁苯橡胶, 丙烯腈-丁二烯橡胶, 异戊二烯橡胶, 三元乙丙共聚物(EPDM), 聚有机硅氧烷-聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶及其混合物;

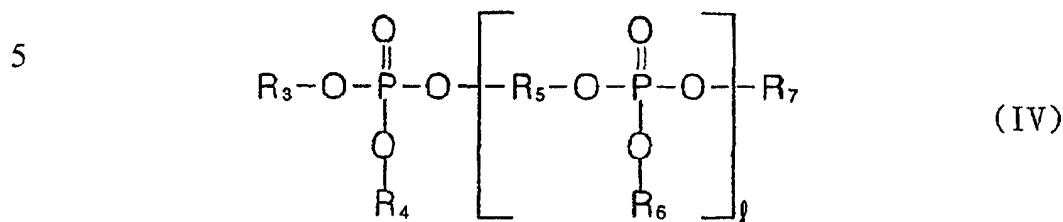
15 (C)约 0~50 重量份的乙烯基共聚物, 乙烯基共聚物是通过(c₁)和(c₂)聚合而得到的, 所述(c₁)为约 50~95 重量%的选自苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 卤素或烷基取代的苯乙烯, C₁₋₈ 甲基丙烯酸烷基酯, C₁₋₈ 丙烯酸烷基酯中的至少一种, 所述(c₂)为约 5~50 重量%的选自丙烯腈, 甲基丙烯腈, C₁₋₈ 甲基丙烯酸烷基酯, C₁₋₈ 丙烯酸烷基酯, 马来酸酐, C₁₋₄ 烷基或苯基 N-取代的马来酰亚胺中的至少一种;

20 (D)每 100 重量份的(A)+(B)+(C), 约 1~30 重量份作为阻燃剂的磷混合物, 该磷混合物包括(d₁)约 1~50 重量%下面式(II)所示的环状磷腈低聚物化合物及(d₂)约 99~50 重量%下面式(IV)所述的磷酸酯:



式中 R₁ 是烷基, 芳基, 烷基取代的芳基, 芳烷基, 烷氧基, 芳氧基, 氨基或羟基, k 和 m 是 1~10 的整数, R₂ 是 C₆₋₃₀ 的二氧亚芳基或其衍生物, 而 n

是 0 或代表重复单元数目的整数, 且磷腈化合物中 n 的平均值是 0.3~3,

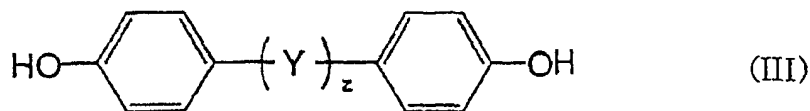


15 式中 R_3 , R_4 , R_5 和 R_7 分别为 C_{6-20} 芳基或烷基取代的 C_{6-20} 芳基, 优选苯基或烷基取代的苯基, 其中该烷基为甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基, 异丁基, 异戊基或叔-戊基, 优选甲基, 乙基, 异丙基或叔丁基; R_5 是 C_{6-30} 亚芳基或烷基取代的 C_{6-30} 亚芳基, 优选间苯二酚, 对苯二酚或双酚-A, l 为重复单元的数目, 且在磷酸酯混合物中 l 的平均值为 0~3; 及

(E) 每 100 重量份的 (A)+(B)+(C), 约 0.05~5.0 重量份的氟化聚烯烃树脂, 其平均粒径为约 0.05~1000 μm , 且密度为约 1.2~2.3 g/cm^3 。

20 2. 根据权利要求 1 的阻燃热塑性树脂组合物, 其中所述环状磷腈低聚物化合物具有直链结构或主链上带有支链的结构。

3. 根据权利要求 1 的阻燃热塑性树脂组合物, 其中所述 R_1 是苯氧基, R_2 是儿茶酚, 间苯二酚, 对苯二酚或下面式 (III) 所示双亚苯基二酚的衍生物:



式中 Y 是 C_{1-5} 烷撑, C_{1-5} 烷叉, C_{5-6} 环烷撑, S 或 SO_2 , 且 z 为 0 或 1。

30 4. 根据权利要求 1 的阻燃热塑性树脂组合物, 其中所述 R_3 , R_4 , R_6 和 R_7 是苯基或烷基取代的苯基, 其中该烷基选自甲基, 乙基, 异丙基和叔丁基, R_5 是间苯二酚, 对苯二酚或双酚-A 的衍生物。

5. 一种模型制品, 其是由根据权利要求 1~4 中任一项的阻燃热塑性树脂组合物制备的。

阻燃热塑性树脂组合物

5

技术领域

本发明涉及一种具有良好的阻燃性，耐热性和力学性能的聚碳酸酯热塑性树脂组合物。更具体地说，本发明涉及一种阻燃聚碳酸酯热塑性树脂组合物，其包含聚碳酸酯树脂，橡胶改性的乙烯接枝共聚物，阻燃剂和氟化聚烯烃树脂，其中所述阻燃剂是环状腈腈低聚物化合物和磷酸酯的磷化合物混合物。

背景技术

聚碳酸酯树脂与含苯乙烯的共聚物的共混物是一种具有改良的加工性并保持良好切口冲击强度的树脂组合物。聚碳酸酯树脂组合物应该还具有良好的阻燃性和高力学性能，因为树脂组合物会用于电气或电子货物，汽车部件，办公用品等。

为了提供具有良好阻燃性的聚碳酸酯树脂，使用含卤素阻燃剂或含锑化合物。但是，会发现含卤素化合物的缺点是导致模具自身在成型过程中被释放的卤化氢气体腐蚀而且由于在着火时释放有毒气体而具有致命危害。特别地，由于主要用做含卤素阻燃剂的聚溴二苯醚在燃烧过程中可以产生有毒气体例如二杂芑或呋喃，在本领域中制备无含卤素化合物的阻燃剂成为关注的主要问题。

通常的方法是使用磷酸酯化合物作为阻燃剂以提供具有阻燃性的聚碳酸酯树脂而不使用含卤素化合物。US 4692488 公开了一种热塑性树脂组合物，其包含无卤素的芳族聚碳酸酯树脂，无卤素的 SAN(苯乙烯-丙烯腈)共聚物，无卤素的磷化合物作为阻燃剂，四氟乙烯聚合物和少量的 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)共聚物。如果如该专利中的一样同时使用无卤素的磷化合物和四氟乙烯共聚物，可以防止滴淌(dripping)现象，但是由于阻燃剂在成型过程中向模塑制品表面迁移而产生榨汁(juicing)现象。

US 5061745 公开了一种热塑性树脂组合物，其包含芳族聚碳酸酯树脂，ABS 接枝共聚物，共聚物和单磷酸酯。由于阻燃剂是单体的，没有防止榨汁现

象而耐热性被大大损害了。

已知使用低聚的磷酸酯作为阻燃剂。日本专利公布 59-202240 公开了制备低聚的磷酸酯的方法和在聚酰胺和聚碳酸酯树脂组合物中使用该低聚的磷酸酯。

- 5 US 5204394 公开了一种树脂组合物，其包含芳族聚碳酸酯树脂，含苯乙烯的共聚物或接枝共聚物及作为阻燃剂的低聚的磷酸酯。尽管该树脂组合物改良了榨汁现象和耐热性，但是低于在阻燃性上使用单磷酸酯作为阻燃剂的树脂组合物。因此，为了保持良好的阻燃性，该树脂组合物应该比含有单磷酸酯作为阻燃剂的树脂组合物含有更多的阻燃剂。结果是，由于阻燃剂含量高，
10 该树脂组合物表现出不好的机械性能。此外，该树脂组合物仍然含有某些单磷酸酯，这些单磷酸酯迁移到模塑制品的表面而部分地引起榨汁现象。

- US 5672645 公开了一种 PC/ABS 树脂组合物，其包含芳族聚碳酸酯树脂，乙烯基共聚物，接枝共聚物，单磷酸酯和低聚的磷酸酯混合物以及氟化聚烯烃。在此情况下，该树脂组合物表现出了榨汁现象，其中单磷酸酯向模塑
15 制品表面迁移，并损害了耐热性。并且，由于通常低聚的磷酸酯的阻燃性比单磷酸酯的差，在阻燃剂中低聚的磷酸酯含量越大，树脂组合物的阻燃性越差。

 日本专利待审公开 No.6-100785 公开了一种阻燃树脂组合物，其包含热塑性树脂，磷酸酯化合物，以及硅树脂或聚磷腈来防止在燃烧时树脂滴淌。但是，该日本专利申请没有公开该树脂组合物的阻燃性已经得到了改善。

- 20 EP0728811A2 公开了一种热塑性树脂组合物，其包含芳族聚碳酸酯，接枝共聚物，共聚物和磷腈。该欧洲专利指出即使没有使用其它抗滴淌剂，使用磷腈作为阻燃剂在燃烧时没有发生滴淌，并且该树脂组合物具有卓越的耐热性和冲击强度。但是，该欧洲专利的树脂组合物具有较差的可加工性，因为使用磷腈造成流动性差，并由于在成型时对制品施加过大的应力会导致树脂或阻燃剂的降解而在模型制品表面引起黑条和/或黑线。在该使用磷腈作为
25 阻燃剂的欧洲专利中，力学强度例如挠曲强度和挠曲模量变差，而且应该使用更大量的阻燃剂以保持一定程度的阻燃性。

- WO00/09518 和 WO99/19383 公开了使用这样的磷腈化合物来制备交联线形或环状苯氧基磷腈和热塑性树脂的方法。根据该专利申请，当应用时该
30 交联苯氧基磷腈不损害树脂组合物的力学性能，因为该磷腈具有高熔点和较低的挥发性。但是，因为使用该磷腈而导致的较差的流动性，该专利申请的

树脂组合物具有较差的可加工性,并由于在成型时对制品施加过大的应力会导致树脂或阻燃剂的降解而在模型制品表面引起黑条和/或黑线。在该使用磷腈作为阻燃剂的专利申请中,力学强度例如挠曲强度和挠曲模量变差。

- 5 本发明人已经开发了一种阻燃热塑性树脂组合物,其包含碳酸酯树脂,橡胶改性的乙烯接枝共聚物,乙烯基共聚物,阻燃剂和氟化聚烯烃树脂,其中所述阻燃剂是低聚物型的环状磷腈化合物和磷酸酯,所述阻燃热塑性树脂组合物具有良好平衡的物理性能,例如冲击强度,耐热性,热稳定性,加工性和外观。

10 发明内容

本发明的特征是提供优越的阻燃热塑性树脂组合物。

本发明的另一个特征是提供具有良好耐热性的阻燃热塑性树脂组合物。

本发明的再一个特征是提供具有良好力学性能的阻燃热塑性树脂组合物。

- 15 本发明的再一个特征是提供阻燃热塑性树脂组合物,其具有良好平衡的物理性能,例如冲击强度,热稳定性,加工性和外观。

本发明的其它目的和优点从公开和附属权利要求是明显的。

- 20 根据本发明的阻燃热塑性树脂组合物,其包含(A)约 45~95 重量份的聚碳酸酯树脂,(B)约 1~50 重量份的橡胶改性的乙烯接枝共聚物,(C)约 0~50 重量份乙烯基共聚物,(D)每 100 重量份的(A)+(B)+(C),约 1~30 重量份的磷混合物作为阻燃剂,(E)每 100 重量份的(A)+(B)+(C),约 0.05~5.0 重量份的氟化聚烯烃树脂,其中所述(B)橡胶改性的乙烯接枝共聚物是通过将(b₁)约 5~95 重量份的单体混合物接枝聚合到(b₂)约 5~95 重量份的橡胶聚合物上面而制备的,其中所述(b₁)单体混合物是由约 50~95 重量%苯乙烯,α-甲基苯乙烯,25 卤素或烷基取代的苯乙烯,C₁₋₈甲基丙烯酸烷基酯,C₁₋₈丙烯酸烷基酯,或其混合物和约 5~50 重量%的丙烯腈,甲基丙烯腈,C₁₋₈甲基丙烯酸烷基酯,C₁₋₈丙烯酸烷基酯,马来酸酐,C₁₋₄烷基或苯基 N-取代的马来酰亚胺或其混合物组成的,所述(b₂)橡胶聚合物选自丁二烯橡胶,丙烯(acryl)橡胶,乙丙橡胶,丁苯橡胶,丙烯腈-丁二烯橡胶,异戊二烯橡胶,三元乙丙共聚物(EPDM),30 聚有机硅氧烷-聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶或其混合物,所述(C)乙烯基共聚物是由(c₁)和(c₂)聚合形成的,所述(c₁)是约 50~95 重量%苯乙烯,α-甲基苯乙

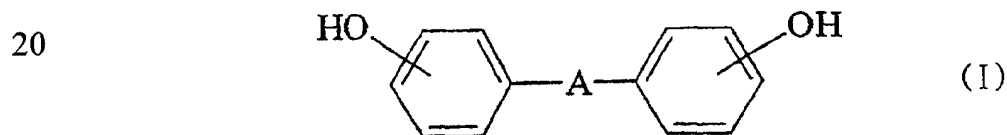
烯，卤素或烷基取代的苯乙烯， C_{1-8} 甲基丙烯酸烷基酯， C_{1-8} 丙烯酸烷基酯，或其混合物，所述(c₂)是约 5~50 重量%的丙烯腈，甲基丙烯腈， C_{1-8} 甲基丙烯酸烷基酯， C_{1-8} 丙烯酸烷基酯，马来酸酐， C_{1-4} 烷基或苯基 N-取代的马来酰亚胺或其混合物，所述(D)磷混合物是(d₁)约 1~50 重量%环状磷腈低聚物化合物与(d₂)约 99~50 重量%磷酸酯的混合物，所述(E)氟化聚烯烃树脂的平均粒径为约 0.05~1000 μm 及其密度为约 1.2~2.3g/cm³。

根据本发明的阻燃热塑性树脂组合物包含(A)约 45~95 重量份的聚碳酸酯树脂，(B)约 1~50 重量份的橡胶改性的乙烯接枝共聚物，(C)约 0~50 重量份的乙烯基共聚物，(D)每 100 重量份的(A)+(B)+(C)，约 1~30 重量份的磷混合物作为阻燃剂，(E)每 100 重量份的(A)+(B)+(C)，约 0.05~5.0 重量份的氟化聚烯烃树脂，其中(D)磷混合物是环状磷腈低聚物化合物与磷酸酯的混合物。

在下面将详细描述每种组分。

(A)聚碳酸酯树脂

聚碳酸酯树脂是通过下式(I)代表的双酚与光气，卤素甲酸酯或羧酸二酯反应而制备的。



25 其中 A 是单键的 C_{1-5} 烷撑， C_{1-5} 烷叉， C_{5-6} 环烷撑，S 或 SO_2 。

双酚的例子包括对苯二酚，间苯二酚，4,4'-二羟基二酚，2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷，2,4-双-(4-羟基苯基)-2 甲基丁烷，1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷，2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)-丙烷和 2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷。更优选的双酚是 2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷，2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷和 1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷，最优选的双酚是 2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷，其被称作‘双酚 A’。

在本发明中，优选聚碳酸酯树脂(A)的重均分子量(M_w)是约 10000~200000，更优选约 15000~80000。

也优选使用具有支链的聚碳酸酯。特别是每使用的双酚 A 的总摩尔数加入约 0.05~2mol%的具有 3 价或更高的化合物。在本发明中可以使用聚碳

酸酯均聚物，聚碳酸酯共聚物或其混合物。可以用芳族聚酯-碳酸酯树脂代替一部分聚碳酸酯树脂，而芳族聚酯-碳酸酯是在酯前体例如二官能的羧酸的存在下聚合获得的。以100重量份根据本发明的阻燃热塑性树脂组合物计，聚碳酸酯树脂的用量是约45~95重量份。

5 (B)橡胶改性的乙烯接枝共聚物

根据本发明的橡胶改性的乙烯接枝共聚物是通过将(b₁)约5~95重量份的单体混合物接枝聚合到(b₂)约5~95重量份的橡胶聚合物上面而制备的，其中所述(b₁)单体混合物是由约50~95重量%苯乙烯， α -甲基苯乙烯，卤素或烷基取代的苯乙烯，C₁₋₈甲基丙烯酸烷基酯，C₁₋₈丙烯酸烷基酯，或其混合物和约5~50重量%的丙烯腈，甲基丙烯腈，C₁₋₈甲基丙烯酸烷基酯，C₁₋₈丙烯酸烷基酯，马来酸酐，C₁₋₄烷基或苯基N-取代的马来酰亚胺或其混合物组成的，所述(b₂)橡胶聚合物选自丁二烯橡胶，丙烯(acryl)橡胶，乙丙橡胶，丁苯橡胶，丙烯腈-丁二烯橡胶，异戊二烯橡胶，三元乙丙共聚物(EPDM)，聚有机硅氧烷-聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶或其混合物。

15 C₁₋₈甲基丙烯酸烷基酯是从甲基丙烯酸与具有1~8个碳原子的一元醇获得的而C₁₋₈丙烯酸烷基酯来自于丙烯酸与具有1~8个碳原子的一元醇。酸烷基酯的例子包括甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丙酯。最优选甲基丙烯酸甲酯。

橡胶改性的乙烯接枝共聚物的优选的例子是将苯乙烯和丙烯腈以及任
20 选的(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物接枝聚合到丁二烯橡胶，丙烯橡胶或丁苯橡胶上面，或将(甲基)丙烯酸烷基酯接枝聚合到丁二烯橡胶，丙烯橡胶或丁苯橡胶上面而获得的接枝聚合物。橡胶改性的乙烯接枝共聚物的最优选的例子是将苯乙烯和丙烯腈的混合物接枝聚合到丁二烯橡胶上的接枝聚合物，将其称作丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂，和MBS树脂的接枝聚合物。

25 考虑到冲击强度和外观，制备橡胶改性的乙烯接枝共聚物的橡胶聚合物的平均粒径优选是约0.05~4.0 μ m。

根据本发明的橡胶改性的乙烯接枝共聚物可以通过习用的聚合方法例如乳液，悬浮，溶液或本体方法制备。但是，优选该共聚物通过乳液或本体方法制备，其中使用引发剂将乙烯单体加入到橡胶聚合物上。

30 每100重量份根据本发明的阻燃热塑性树脂组合物，橡胶改性的乙烯接枝共聚物的用量是约1~50重量份。

(C)乙烯基共聚物

本发明的乙烯基共聚物是由(c₁)和(c₂)聚合形成的, 所述(c₁)是约 50~95 重量%苯乙烯, α-甲基苯乙烯, 卤素或烷基取代的苯乙烯, C₁₋₈ 甲基丙烯酸烷基酯, C₁₋₈ 丙烯酸烷基酯, 或及其混合物, 所述(c₂)是约 5~50 重量%的丙烯腈, 甲基丙烯腈, C₁₋₈ 甲基丙烯酸烷基酯, C₁₋₈ 丙烯酸烷基酯, 马来酸酐, C₁₋₄ 烷基或苯基 N-取代的马来酰亚胺或其混合物。共聚物的混合物可以用作组分(C)。

C₁₋₈ 甲基丙烯酸烷基酯是从甲基丙烯酸与具有 1~8 个碳原子的一元醇获得的而 C₁₋₈ 丙烯酸烷基酯来自于丙烯酸与具有 1~8 个碳原子的一元醇。酸烷基酯的例子包括甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丙酯。最优选甲基丙烯酸甲酯。

当制备橡胶改性的乙烯接枝共聚物(B)时, 乙烯基共聚物可以作为是副产物而制备。当将过量的单体接枝到少量的橡胶聚合物上时或当链转移剂的用量过量时, 制备了大部分的副产物。在本发明中要使用的乙烯基共聚物的量不包括可能在制备橡胶改性的乙烯接枝共聚物(B)的过程中产生的副产物的量。

乙烯基共聚物(C)的优选的例子是苯乙烯和丙烯腈的共聚物, α-甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物, 以及苯乙烯, α-甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物。乙烯基共聚物优选通过乳液, 悬浮, 溶液或本体方法制备, 而且其重均分子量(M_w)是约 15000~200000。

乙烯基共聚物其它优选的例子是从甲基丙烯酸甲酯单体和任选的丙烯酸甲酯单体的混合物制备的共聚物。乙烯基共聚物优选通过乳液, 悬浮, 溶液或本体方法制备, 而且其重均分子量(M_w)是约 20000~250000。

乙烯基共聚物另外的优选例子是苯乙烯和马来酸酐的共聚物, 其通过连续本体方法或溶液方法制备。马来酸酐的用量优选为 5~50 重量%。苯乙烯和马来酸酐共聚物的重均分子量(M_w)是约 20000~200000。且特性粘度是约 0.3~0.9。

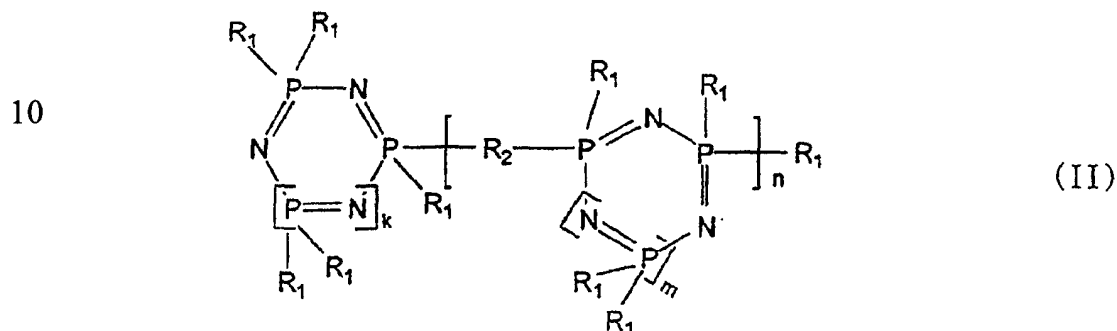
在本发明中用于制备组分(C)的苯乙烯可以用对-甲基苯乙烯, 乙烯基甲苯, 2,4-二甲基苯乙烯或 α-甲基苯乙烯代替。

每 100 重量份根据本发明的阻燃热塑性树脂组合物计, 乙烯基共聚物的用量是约 0~50 重量份。

(D)环状磷腈低聚物和磷酸酯的磷混合物

(D₁)环状磷腈低聚物

根据本发明的环状磷腈低聚物是与具有 R₂ 基团的连接基连接的环状磷腈的低聚物型的化合物或其混合物, 其可以下式(II)代表:



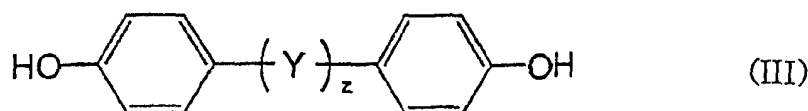
20 式中 R₁ 是烷基, 芳基, 烷基取代的芳基, 烷氧基, 芳氧基, 氨基或羟基, k 和 m 是 1~10 的整数, R₂ 是 C₆₋₃₀ 的二氧亚芳基或其衍生物, 而 n 是 0 或代表重复单元数目的整数, 且在化合物的混合物中 n 的平均值是 0.3~3。烷氧基或芳氧基可以被烷基, 芳基, 氨基, 羟基等取代。

在式(II)中, 当环状磷腈的 n+1 个单体连接起来, 就获得了环状磷腈低聚物, 其数均聚合度是 n。

25 环状磷腈低聚物的混合物的数均聚合度(n)优选是 0.3~3。在本发明中, 具有 0~10n 值的环状磷腈低聚物优选单独或结合作为混合物使用。可以在聚合之前或之后混合环状磷腈低聚物。环状磷腈低聚物可以有支链。

在式(II)中, R₁ 更优选烷氧基和芳氧基, 且 R₁ 最优选苯氧基。

30 R₂ 基优选是儿茶酚, 间苯二酚, 对苯二酚或下式(III)的双亚苯基二酚衍生物:



式中 Y 是 C₁₋₅ 烷撑, C₁₋₅ 烷叉, C₅₋₆ 烷撑, S 或 SO₂, 而 z 是 0 或 1。

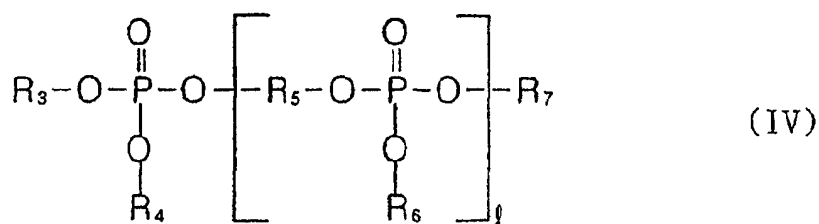
本发明的环状磷腈低聚物可以通过习用的方法制备而没有限制。可以适当采用下列用于制备的方法。

40 烷醇或芳醇与碱金属氢氧化物例如氢氧化钠和氢氧化锂反应以制备碱金属烷基化物或碱金属芳基化物。以同样的方式, 具有的 R₂ 基的二醇与碱

金属氢氧化物反应以制备碱金属二芳基化物。环状二氯磷腈与碱金属烷基化物或碱金属芳基化物和碱金属二芳基化物的混合物反应，获得的溶液再与碱金属烷基化物或碱金属芳基化物反应以获得根据本发明的环状磷腈低聚物。

(D₂)磷酸酯

- 5 磷酸酯由下式(IV)代表。磷酸酯可以单独或结合作为混合物使用。



15

- 式中 R₃, R₄, R₅ 和 R₇ 分别是 C₆₋₂₀ 芳基或烷基取代的 C₆₋₂₀ 芳基, 优选苯基或烷基取代的苯基, 其中烷基是甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基, 异丁基, 异戊基或叔-戊基, 优选甲基, 乙基, 异丙基或叔丁基; R₆ 是 C₆₋₃₀ 亚芳基或烷基取代的 C₆₋₃₀ 亚芳基, 优选间苯二酚, 对苯二酚或双酚-A; l 为重复单元的数目, 且 l 在磷酸酯混合物中的平均值是 0~3。

- 在本发明中, 优选使用低聚物型的磷酸酯, 其衍生于 C₆₋₃₀ 亚芳基且平均 l 值大约 0~3。低聚物型的磷酸酯是低聚物的混合物, 其中 l 分别是 0, 1, 2 和 3。在聚合之前和之后混合低聚物型的磷酸酯。

l=0 的磷酸酯的代表例是三(烷基苯基)磷酸酯, 二(烷基苯基)单苯基磷酸酯, 二苯基单(烷基苯基)磷酸酯和三苯基磷酸酯。磷酸酯可以单独或结合作为混合物使用。

- 每 100 重量份(A)+(B)+(C), 约 1~30 重量份磷混合物作为阻燃剂, 所述磷混合物是(d₁)约 1~50 重量%环状磷腈低聚物化合物与(d₂)约 99~50 重量%磷酸酯的混合物。

(E)氟化聚烯烃树脂

- 根据本发明的氟化聚烯烃树脂(E)是通过习用的方法制备的, 例如在水性溶剂中在 7~71kg/cm² 和 0~200°C, 优选 20~100°C, 在自由基形成催化剂例如过氧化二硫酸锂, 钾或氨存在下制备树脂。

氟化聚烯烃树脂的例子是聚四氟乙烯, 聚偏氟乙烯, 四氟乙烯/偏氟乙烯共聚物, 四氟乙烯/六氟丙烯共聚物, 和乙烯/四氟乙烯共聚物。氟化聚烯

烃树脂可以单独或结合作为混合物使用。氟化聚烯烃树脂平均粒径优选约 0.05~1000 μm ，密度为约 1.2~2.3 g/cm³。

当含有氟化聚烯烃树脂的树脂组合物挤出时，氟化聚烯烃树脂起作用而形成纤维状网络，导致流动粘度增加和在燃烧时增加收缩从而防止了滴淌现象。

氟化聚烯烃树脂以乳液状态或粉末状态使用。在以乳液状态使用时，氟化聚烯烃树脂的分散良好，但是工艺将有一点复杂。因而，如果氟化聚烯烃树脂能够在整个树脂组合物中均匀分散以形成纤维状网络结构，优选使用粉末状态的氟化聚烯烃树脂。

10 每 100 重量份根据本发明的阻燃热塑性树脂组合物的(A)+(B)+(C)，氟化聚烯烃树脂的用量是约 0.05~50 重量份。

本发明的树脂组合物可以含有其它添加剂。添加剂包括其它阻燃剂，润滑剂，脱模剂，抗滴淌剂，抗冲改性剂，增塑剂，热稳定剂，抗氧化剂，光稳定剂，相容剂等。也可以加入无机填料例如滑石，二氧化硅，云母，玻璃纤维，有机或无机颜料和/或染料。每 100 重量份阻燃热塑性树脂组合物的(A)+(B)+(C)，添加剂的用量是约 0~60 重量份，优选约 1~40 重量份。

根据本发明的阻燃热塑性树脂组合物可以通过习用的方法制备。所有组分和添加剂混合在一起并且通过挤出机挤出并以粒料的形式被制备。

20 根据本发明的阻燃热塑性树脂组合物可以应用到电气或电子货物，汽车部件，办公用品等，其需要良好的阻燃性，熔合线强度和冲击强度。

参考下面的实施例可以更好的理解本发明，这些实施例是为了解释本发明而不能解释为以任何形式限制本发明由附属权利要求限定的范围。在下面的例子中，所有份和百分比是重量值除非另有说明。

25 具体实施方式

用于制备实施例 1~6 和对比例 1~7 的阻燃热塑性树脂组合物的组分如下：

(A)聚碳酸酯树脂

聚碳酸酯树脂采用重均分子量(M_w)大约 25000 的双酚 A。

30 (B)橡胶改性的乙烯接枝共聚物

(B₁)混合 50 份丁二烯橡胶胶乳，36 份苯乙烯，14 份丙烯腈和 15 份去离

子水。向混合物中加入 1.0 份油酸钾, 0.4 份氢过氧化枯烯(cumylhydroperoxide), 和 0.3 份叔-十二烷基硫醇链转移剂。将混合物在 75°C 保持 5 小时以获得 ABS 胶乳。向 ABS 胶乳中加入 1%硫酸, 凝固并干燥而获得粉末形式的含苯乙烯的接枝共聚物树脂(g-ABS)。

- 5 (B₂)使用 Kureha 公司的接枝共聚物 EXL-2602(产品名), 其中将甲基丙烯酸酯单体接枝到丁二烯橡胶上。

(C)乙烯基共聚物

- 混合 71 份苯乙烯, 29 份丙烯腈, 120 份去离子水和 0.2 份偶氮二异丁腈(AIBN)。向混合物中加入 0.5 份磷酸三钙和 0.3 份含硫醇链转移剂。获得的溶液在 90 分钟加热到 80°C 并保持 180 分钟。洗涤获得的溶液, 脱水并干燥。获得苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)。
- 10

(D)磷化合物

(d₁)环状磷腈低聚物

- 环状磷腈低聚物是下列的混合物: 66.5 重量%式(II)的低聚物, 其中 R₁ 是苯氧基, k 和 m 是 1 或 2, 而 n 是 0; 20.3 重量%式(II)低聚物, 其中 R₁ 是苯氧基, R₂ 是间苯二酚衍生物, k 和 m 是 1 或 2, 而 n 是 1; 4.9 重量%式(II)低聚物, 其中 R₁ 是苯氧基, R₂ 是间苯二酚衍生物, k 和 m 是 1 或 2, 而 n 是 2; 8.3 重量%式(II)低聚物, 其中 R₁ 是苯氧基, R₂ 是间苯二酚衍生物, k 和 m 是 1 或 2, 而 n 是 3 或更大。
- 15

- 20 (d₂)磷酸酯化合物

(d_{2a})使用由化学式(IV)代表的双酚 A 型磷酸酯, 其中 R₃, R₄, R₆ 和 R₇ 是苯基, 其由 3.4 重量% $\ell=0$ 的化合物组成, 85.4 重量% $\ell=1$ 的化合物, 11.1 重量% $\ell=2$ 的化合物, 其 ℓ 的平均值是 1.0。磷酸酯是 CR-714S(产品名)由日本的 Daihachi 公司制造的。

- 25 (d_{2b})使用化学式(IV)中 $\ell=0$ 的磷酸三苯酯(TPP)。其由由日本的 Daihachi 公司制造。

(d₃)线形交联磷腈

- 在对比例中使用的磷腈是线形交联磷腈低聚物的混合物。制备该混合物是将 62 重量%的苯氧基磷腈三聚物, 12 重量%苯氧基磷腈四聚物和 26 重量%苯氧基磷腈五聚物或更多与对苯二酚连接。苯氧基与对苯二酚的摩尔比是 1.7/0.15, 重均分子量是约 1100。
- 30

(E)氟化聚烯烃树脂

使用杜邦公司的 Teflon (注册商标)7AJ。

实施例 1~6

- 组分如表 1 所示, 在一个习用的搅拌机中混合抗氧剂和热稳定剂, 然后
- 5 将混合物在 240°C 下使用具有 L/D=35, $\phi=45$ 的双螺杆挤出机挤出以制备粒料。使用 10oz 注塑机在 240°C 下将树脂粒料成型为测试样品用于测量阻燃性和力学性能。将样品在 23°C, 相对湿度 50% 下保持 48 小时。按照 ASTM 规定测量物理性能。

比较例 1~7

- 10 比较例 1 与实施例 1 相同的方式进行除了如表 1 所示使用了不同组成的磷混合物。

对比例 2~4 与实施例 1 相同的方式进行除了如表 1 所示使用了单磷化合物。

- 15 对比例 5 与实施例 2 相同的方式进行除了如表 1 所示使用了线形磷腈低聚物。

对比例 6 与实施例 6 相同的方式进行除了如表 1 所示仅使用了磷酸酯化合物。

对比例 7 与实施例 6 相同的方式进行除了如表 1 所示使用了线形磷腈低聚物。

- 20 实施例 1~6 和对比例 1~7 的测试样品的力学性能测量如下:

(1)阻燃性

根据 UL94VB 测量了阻燃性。测试样品厚度 1.6mm。

表1

		实施例						对比例						
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
10	(A)	75	75	75	75	75	95	75	75	75	75	75	95	95
	(B)	(B ₁)	12	12	12	12	-	12	12	12	12	12	-	-
		(B ₂)	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	5	5
	(C)		13	13	13	13	-	13	13	13	13	13	-	-
	(D)	(d ₁)	1	3	5	2	2	1	10	13	-	-	-	-
		(d _{2a})	10	8	7	11	-	2	2	-	13	-	8	3
		(d _{2b})	2	2	1	-	11	1	1	-	-	13	2	1
		(d ₃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	1
20	(E)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4

(2)总消焰时间

对每个例子，五个样品测试两次。总消焰时间是第一消焰时间和第二消焰时间的和。

(3)挠曲强度

根据 ASTM D790 测量挠曲强度。

(4)热变形温度

按照 ASTM D648 在 18.6kgf 下测量热变形温度。

(5)熔体流动指数

按照 ASTM D1238 在 220°C/10kgf 下测量熔体流动指数。

实施例 1~6 和对比例 1~7 的测试结果如表 2 所示。

表 2

		实施例						对比例						
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
40	UL94VB(1/16")	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-2	V-1	V-1	V-1	V-1
	总消焰时间(秒)	18	20	21	22	12	13	68	75	124	55	67	66	64
50	挠曲强度	835	850	845	840	845	910	820	805	820	825	830	895	900
	HDT	85	85	88	90	84	120	91	95	86	80	84	119	120
	MFI	39	36	34	34	40	20	30	25	37	42	36	22	21

如表2所示,使用了环状磷腈低聚物和磷酸酯的磷混合物的树脂组合物与使用单磷化合物的组合物相比,表现了在阻燃性和挠曲强度上的协同效应而在热变形温度和熔体流动指数上没有很大不同。使用线形磷腈低聚物的树脂组合物表现了较差的阻燃性。

- 5 任何本领域普通技术人员可以很容易地实施本发明。众多的改进和变化都被认为在本发明由权利要求限定的范围内。