(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102276963 A
(43)申请公布日 2011.12.14

(21)申请号 201010204523.X

(22)申请日 2010.06.11

(71)申请人 东丽纤维研究所(中国)有限公司
地址 226009 江苏省南通经济技术开发区新开南路 58 号

(72)发明人 赵春贵 李洪波 潘跃亭 河野俊司

(51)Int.Cl.
C08L 67/00(2006.01)
C08L 67/02(2006.01)
C08K 5/3492(2006.01)
C08K 5/521(2006.01)
C08K 5/523(2006.01)
C08K 5/5313(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 15 页

(54)发明名称

一种阻燃性聚酯树脂组合物及成型品

(57)摘要

本发明公开了阻燃性聚酯树脂组合物及其成型品,该阻燃性聚酯树脂组合物含有:(A)聚酯树脂 100 重量份;(B)三嗪系化合物与氰尿酸,或三嗪系化合物与异氰尿酸形成的盐 1 ～ 70 重量份;其中该阻燃性聚酯树脂组合物的每 100μm^{2}的断面中,最大直径大于 15μm 的 (B) 组分的粒子平均个数为 10 个以下。该阻燃性聚酯树脂组合物还含有 1 ～ 100 重量份的 (C) 磷酸酯及/或次膦酸盐。本发明的阻燃性聚酯树脂组合物的成型品,使用对环境造成的影响很小的无卤阻燃剂,具有对于机器内部的电火焰的安全性、对于成型品自身的火灾具有高度的阻燃性,因而能被广泛应用于机械零部件、电子电气零部件或者汽车零部件等领域。

CN 102276963 A

1. 一种阻燃性聚酯树脂组合物，其特征在于：该阻燃性聚酯树脂组合物含有：

(A) 聚酯树脂 100 重量份；

(B) 三嗪系化合物与氰尿酸，或三嗪系化合物与异氰尿酸形成的盐 1 ～ 70 重量份；

其中该阻燃性聚酯树脂组合物的每 100μm^2 的断面中，最大直径大于 15μm 的 (B) 组分的粒子平均个数为 10 个以下。

2. 根据权利要求 1 所述的阻燃性聚酯树脂组合物，其特征在于：还含有 1 ～ 100 重量份的 (C) 磷酸酯及 / 或次膦酸盐。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的阻燃性聚酯树脂组合物，其特征在于：阻燃性聚酯树脂组合物的每 100μm^2 的断面中，最大直径大于 15μm 的 (B) 组分的粒子平均个数为 5 个以下。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的阻燃性聚酯树脂组合物，其特征在于：(A) 聚酯树脂由聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 或聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 的一种或多种组成。

5. 根据权利要求 3 所述的阻燃性聚酯树脂组合物，其特征在于：(A) 聚酯树脂由聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 或聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 的一种或多种组成。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的阻燃性聚酯树脂组合物，其特征在于：(C) 为由磷酸酯和次膦酸盐组成。

7. 根据权利要求 3 所述的阻燃性聚酯树脂组合物，其特征在于：(C) 为由磷酸酯和次膦酸盐组成。

8. 根据权利要求项 2 或 7 所述的阻燃性聚酯树脂组合物，其特征在于：(C) 中的磷酸酯中含有一种或一种以上的芳香族磷酸酯；次膦酸盐中含有一种或一种以上钙盐、铝盐、或锌盐。

9. 根据权利要求项 1,2,5,7 中任一项所述的阻燃性聚酯树脂组合物制备而成的机械零部件，电器电子零部件或汽车零部件的成型品。

一种阻燃性聚酯树脂组合物及成型品

技术领域

[0001] 本发明涉及在聚酯树脂中配合了无卤素系阻燃剂的阻燃性树脂组合物及其成型品。更详细地讲，涉及具有高度的阻燃性、耐水解性、及抗爬电性，不易发生磷酸酯导致的模具污染的非常适合于机械零部件、电子电气零部件或者汽车零部件的使用了无卤素系阻燃剂的阻燃性聚酯树脂组合物及成型品。

背景技术

[0002] 聚酯树脂，由于其优异的成型性和机械物性等诸特性，在机械零部件、电子电气零部件或者汽车零部件等领域被广泛地应用。

[0003] 聚酯树脂本质上可燃，因此作为机械零部件、电子电气零部件或者汽车零部件等的工业用材料使用时，在一般的化学物理诸特性的平衡以外，还要求其具有对于防火的安全性、即阻燃性，大多情况下需要其有 UL-94 标准 V-0 的高度阻燃性。

[0004] 作为付与聚酯树脂阻燃性的方法，一般是将作为阻燃剂的卤素系有机化合物，和将作为阻燃助剂的锑化合物混合至树脂中的方法。可是，此方法有燃烧时发烟量多的问题。

[0005] 另外，从环境意识提高的角度考虑，担心卤素系阻燃材料对环境造成影响。

[0006] 于是，近年强烈希望使用完全不含这些卤素的阻燃剂。

[0007] 迄今为止，作为不使用卤素系阻燃剂将热塑性树脂阻燃化的方法，人们广泛知道添加氢氧化铝、氢氧化镁等水合金属化合物的方法，但为得到充分的阻燃性，需要大量地添加上述水合金属化合物，大大降低了树脂的机械性能。特别是对于聚酯树脂来说，大量水合金属化合物本身的碱性会造成在复合过程中聚酯树脂发生激烈的水解，使其分子量大幅度地降低，不具有实用性。

[0008] 另一方面，作为不使用这样的水合金属化合物而将热塑性树脂阻燃化方法，大量地专利如特开昭 51-150553、特开昭 58-108248、特开昭 59-81351、特开平 5-78560、特开平 5-287119、特开平 5-295164、特开平 5-320486 和特开平 5-339417 等公开了添加红磷的方法。这些材料是未使用卤素系阻燃剂的有用的阻燃性树脂材料，但由于具有特有的着色性，使得制品的色调被限制，因此具有用途被限制的问题。

[0009] 另外，在特开平 10-77396、特开平 10-147699、特开平 10-182955、特开平 10-182956、及特开平 2000-26710 中公开了对 PBT、聚苯醚等的树脂、以及磷酸酯的组合物，配合使用苯乙烯系树脂的方案。这些材料是未使用卤素系阻燃剂的有用的阻燃性树脂材料，但通过配合聚苯醚等树脂，材料地机械强度降低，注塑时的流动性降低，成型品着色易变黄，耐水解性、金属污染性差，用途被限制等。

[0010] 另外，特开平 2000-212412 中公开了配合聚酯、含有磷酸酯的有机磷系阻燃剂、以及玻璃纤维、乙烯基系树脂的方案。这些材料是未使用卤素系阻燃剂的有用的阻燃性树脂材料，但具有有机磷系阻燃剂导致的耐水解性降低和金属污染性差的问题。

[0011] 另外，特开平 2001-49096 中公开了在含有聚酯系树脂及苯乙烯系树脂的树脂成分中配合采用含有磷酸酯的含磷化合物的特定的芳香族树脂、芳香族尼龙、聚碳酸酯树脂、

聚炳烯酸酯树脂、聚环氧树脂、以及聚苯醚树脂构成的阻燃剂。上述的含有聚酯系树脂及苯乙烯系树脂的树脂成分是对翘曲等的成型性改良有用的树脂成分，另外，上述的阻燃剂是不使用卤素系阻燃剂的有用阻燃剂，但不具有针对由含磷化合物导致的耐水解性降低和金属污染性的课题的效果。

[0012] 另外，特开平 3-281652、特开平 5-70671、特开平 7-233311，特开平 8-73713，WO2004/029154、以及特开平 10-120881 中，公开了配合芳香族磷酸酯和三聚氰胺氰脲酸酯的方案。这些材料是未使用卤素系阻燃剂的有用的阻燃性树脂材料，但是如何实现其机械性能与阻燃性的平衡是很困难的，需要开发出机械性能高、阻燃性好与成本低的综合性能优良的材料。

发明内容

[0013] 本发明的课题是，在聚酯树脂组合物中，配合使用无卤素阻燃剂，得到具有高度的阻燃性和优异机械性能的阻燃性聚酯树脂组合物及成型品。

[0014] 本发明提供阻燃性聚酯树脂组合物，其含有：(A) 聚酯树脂 100 重量份；(B) 三嗪系化合物与氰尿酸，或三嗪系化合物与异氰尿酸形成的盐 1 ～ 70 重量份；其中该阻燃性聚酯树脂组合物的每 100μm^2 的断面中，最大直径大于 15μm 的 (B) 组分的粒子平均个数为 10 个以下。以及提供由该阻燃性聚酯树脂组合物制备而成的机械零部件、电子电气零部件或者汽车零部件的成型品。

[0015] 本发明可以通过下述方法达到：

[0016] 一种阻燃性聚酯树脂组合物，该阻燃性聚酯树脂组合物含有：

[0017] (A) 聚酯树脂 100 重量份；

[0018] (B) 三嗪系化合物与氰尿酸，或三嗪系化合物与异氰尿酸形成的盐 1 ～ 70 重量份；

[0019] 其中该阻燃性聚酯树脂组合物的每 100μm^2 的断面中，最大直径大于 15μm 的 (B) 组分的粒子平均个数为 10 个以下。

[0020] 本发明的阻燃性聚酯树脂组合物还可以含有：1 ～ 100 重量份的 (C) 磷酸酯及 / 或次膦酸盐。

[0021] 本发明中的聚酯树脂选自于聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚对苯二甲酸丙二酯 (PPT)、聚对苯二甲酸环己二酯 (PCT)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚 (对苯二甲酸 / 间苯二甲酸) 丁二醇酯、聚 (对苯二甲酸 / 己二酸) 丁二醇酯、聚 (对苯二甲酸 / 癸二酸) 丁二醇酯、聚 (对苯二甲酸 / 癸烷二羧酸) 丁二醇酯、或聚 (对苯二甲酸 / 萘二甲酸) 丁二醇酯中的一种或多种，即表示可以单独使用也可以混合 2 种或以上使用。这里“/”意指共聚。

[0022] 本发明中的聚酯树脂进一步优选为由聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 或聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 中的一种或多种组成。

[0023] 作为本发明中的 (B) 三嗪系化合物与氰尿酸，或三嗪系化合物与异氰尿酸形成的盐，优选氰脲酸或异氰脲酸与三嗪系化合物的加成物，其摩尔比通常为 1 ： 1-1 ： 2 的组成的加成物。三嗪系化合物之中，不与氰脲酸或异氰脲酸形成盐的除外。另外，(B) 三嗪系化合物与氰尿酸，或三嗪系化合物与异氰尿酸形成的盐之中，特别优选蜜胺、苯胍胺、乙酰胍胺、2- 酸胺基 -4,6- 二氨基 -1,3,5- 三嗪、单 (羟基甲基) 蜜胺、二 (羟基甲基) 蜜胺、或三

（羟基甲基）蜜胺的盐，最优选蜜胺、苯胍胺、或乙酰胍胺的盐。用公知的方法制造，例如将三嗪系化合物与氰脲酸或异氰脲酸的混合物制成水浆液，充分地混合，微拉子状地形成两者的盐后，将该浆液过滤、干燥后，一般以粉末状得到。上述的盐不需要完全纯化，也可以残存一些未反应的三嗪系化合物或氰脲酸、异氰脲酸。在上述的盐的分散性不好的场合，也可以并用三（β 一羟基乙基）异氰脲酸酯等的分散剂或公知的表面处理剂等。

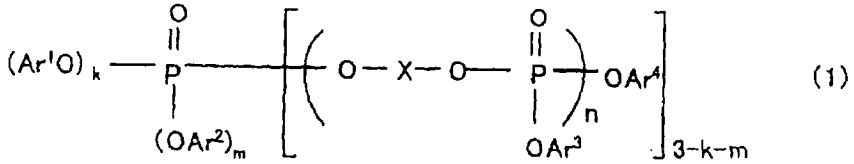
[0024] 三嗪系化合物与氰脲酸或异氰脲酸的盐在组合物中的配合量，从阻燃性和机械特性的方面考虑，优选为 1 一 40 重量%，进一步优选是 2 一 35 重量%，特别优选是 3 一 30 重量%。

[0025] 在本发明中，可进一步添加一种或以上的本发明以外的公知的无卤素阻燃剂 (C)，可期待燃烧时的燃烧时间缩短或燃烧时的发生气体减少。作为所述的公知的无卤素阻燃剂不被限定，例如 ：磷酸酯、次膦酸盐、氢氧化铝、水滑石、硼酸、硼酸钙、硼酸钙水合物、硼酸锌、硼酸锌水合物、氢氧化锌、氢氧化锌水合物、锌锡氢氧化物、锌锡氢氧化物水合物、红磷、加热膨胀石墨或片钠铝石中的一种或多种，也可以混合或在表面被及热固性蜜胺树脂、热固性酚树脂、或者热固性环氧树脂等的热固性树脂。另外，也可以混合或在表面被覆偶联剂、环氧化合物、或者硬脂酸等的油脂类等。其中，(C) 磷酸酯及 / 或次膦酸盐由于具有良好的机械性能和阻燃性的平衡，成为优选。相对于 100 重量份的聚酯树脂，(C) 磷酸酯及 / 或次膦酸盐的量为 1-100 重量份。进一步优选为与阻燃剂的并用，以达到更好的效果。

[0026] 本发明中，磷酸酯和次膦酸盐可单独使用，也可一起配合使用，一起配合使用可以实现更优的阻燃性和机械性能。

[0027] 作为本发明中的磷酸脂不特别限定，可使用一般市售的商品或合成的磷酸酯。作为具体例，举出磷酸三甲苯脂、磷酸三（二甲苯基）酯、磷酸甲苯基二苯基酯、磷酸三苯基酯、磷酸三异丙基联苯基酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛基酯、磷酸三丁氧基乙基酯、磷酸辛基二苯基酯、邻苯基酚醛磷酸酯、季戊四醇系磷酸酯、新戊二醇系磷酸酯、取代新戊二醇磷酸酯、含氨系磷酸酯、或芳香族磷酸酯中的一种或一种以上。其中优选为磷酸脂中含有一种或一种以上的芳香族磷酸酯 ；尤其优选为磷酸酯中含有一种或一种以上的下述 (1) 式的芳香族磷酸酯。

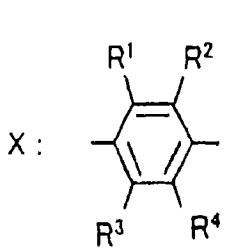
[0028]



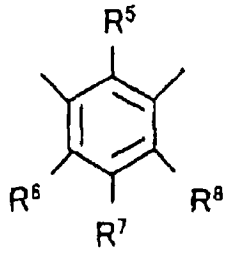
(1)

[0029] （在上式中，Ar1、Ar2、Ar3、Ar4 表示相同或不相同的、不含有卤素的芳香族基。另外，X 表示从下述的 (2)-(4) 式中选择的结构，下述 (2) 一 (4) 式中，R1 一 R8 表示相同或不相同的氢原子或者碳数 1 一 5 的烷基，Y 表示直接键、O、S、SO2 ：、C(CH3)2、CH2、CHPh，Ph 表示苯基。另外，(1) 式的 n 是 0 以上的整数。另外，(1) 式的 k、m 分别是 0 以上 2 以下的整数，且 (k+m) 是 0 以上 2 以下的整数）。再者，这样的芳香族磷酸酯也可以是具有不同的 n 或不同的结构的芳香族磷酸酯的混合物。

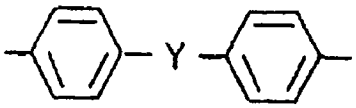
[0030]



(2)



(3)



(4)

[0031] 更详细的情况是，上述式 (1) 的式中 n 是 0 以上的整数，从阻燃性方面考虑上限优选 40 以下。更优选是 0-10，特别优选是 0 一 5。

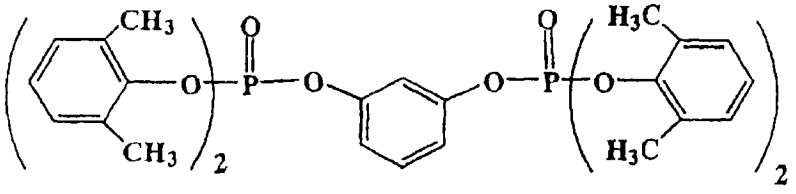
[0032] 另外，k、m 分别是 0 以上 2 以下的整数，且 (k+In) 是 0 以上 2 以下的整数，但优选 k、m 分别是 0 以上 1 以下的整数，特别优选 k、m 分别是 1。

[0033] 另外，上述式 (2) 一 (4) 的式中，R1-R8 表示相同或不相同的氨原子或者碳数 1 一 5 的烷基。在此，作为碳数 1 一 5 的烷基的具体例，举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正 - 异丙基、新戊基、叔戊基、2- 异丙基、3- 异丙基、新异丙基等，但优选氨、甲基、乙基，尤其优选氨。

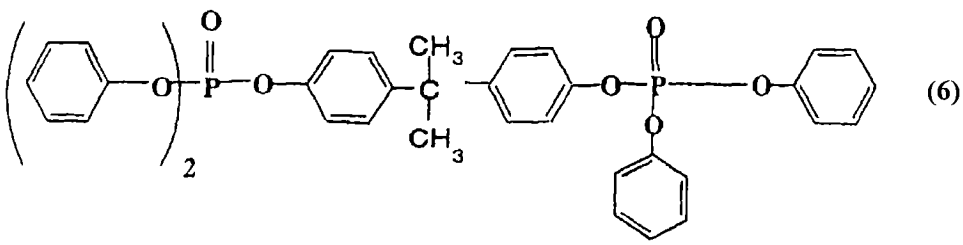
[0034] 另外，Ar1、Ar2、Ar3、Ar4 表示相同或不相同的、不含有卤素的芳香族基。作为这样的芳香族基，举出具有苯骨架、萘骨架、茚骨架、蒽骨架的芳香族基，其中，优选具有苯骨架、或萘骨架的芳香族基。这些芳香族基也可以用不含有卤素的有机残基 (优选碳数 1 一 8 的有机残基) 取代，对取代基的数目没有特别限制，但优选是 1 一 3 个。作为具体例，举出苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、苄基、萘基、茚基、蒽基等芳香族基，但优选苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、萘基，特别优选苯基、甲苯基、二甲苯基。

[0035] 其中，优选下述化合物 (5)、(6)，特别优选 (5) 化合物。

[0036]



(5)



(6)

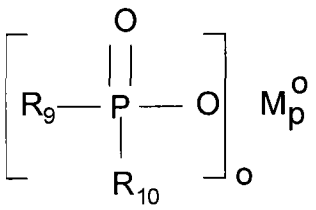
[0037] 作为市售的磷酸酯，可使用从大八化学公司制的 PX 一 200、PX 一 201、PX 一 130、CR 一 733S、TPP、CR 一 741、CR747、TCP、TXP、CDP 中选择的 1 种或 2 种或以上，优选使用从 PX 一 200、TPP、CR 一 733S、CR 一 741、CR747 中选择的 1 种或 2 种或以上，特别优选使用 PX

一 200、CR 一 733S、CR 一 741，其中，PX 一 200 在与乙烯基系树脂、碱土类金属化合物并用的场合，特别是耐水解性、接点污染性的提高效果大，因此最优选。

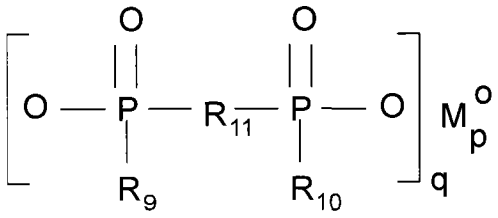
[0038] 另外，磷酸酯的添加量，从阻燃性、耐水解性、以及金属污染的方面考虑，是 1 一 20 重量%，优选是 2 一 18 重量%，更优选是 3 一 15 重量%。

[0039] 在本发明中的次膦酸盐中优选为含有一种或一种以上钙盐、铝盐、或锌盐。具体是指，从下式 (7) 和 / 或 (8) 中选出一种或一种以上的物质。

[0040]



(7)



(8)

[0041] 上述式中的 R9 和 R10 可以相同或不同，可以是 C1 ～ C6 的烷基或芳基，可以是直链也可以是支链；例如：甲基，乙基，丙基，异丙基，正丁基，叔丁基，戊基或苯基等。另外，R11 是直链状或支链状的 C1 ～ C10 的亚烃基或是 C6 ～ C10 的亚芳香基，烷基亚芳香基或亚芳香亚烷基；例如：亚甲基，乙烯基，丙烯基，异丙烯基，正丁烯基，叔丁烯基，戊烯基，辛烯基，十二烯基，戊基，萘基，甲代亚苯基，乙代亚苯基，甲基萘，乙基萘，叔戊基，叔丁基或叔萘基。

[0042] M 为钙，铝或锌。其中，优选为铝。

[0043] 作为市售产品科莱恩 (Japan) 公司的 [Exolit](注册商标) 推出了 OP1230 和 OP1240 等产品。另外，科莱恩 (Japan) 公司市售的 (B) 成分与含有氮的化合物和 / 或含有硼的混合物，作为市售产品推出了 OP1312，优选使用 OP1240。

[0044] 本发明中次膦酸盐的配合量在 1 ～ 30 重量%，2 ～ 25 重量%较好，3 ～ 20 重量%最佳。1 重量%以上时，能得到充分的阻燃效果，30 重量%以下时，具有良好的机械特性。

[0045] 在本发明中，可以加入酸成分的中和剂，使得热分解特性和加水分解特性能显著提高。由于加入了酸成分的中和剂后，中和了磷酸成分中的酸，防止了聚酯的加水分解，得到了具有良好机械特性、阻燃性、可塑性的聚酯树脂的组合物。

[0046] 作为本发明使用的碱土类金属化合物中的碱土类金属，优选举出镁、钙、或钡等。另外，作为碱土类金属化合物，优选这些碱土类金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐、硫酸盐、乙酸盐、或磷酸盐等无机酸盐、乙酸盐、乳酸盐、油酸、棕榈酸、硬脂酸或褐煤酸等的有机酸盐。作为具体例，举出氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡、氧化镁、氧化钙、氧化钡、碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、硫酸镁、硫酸钙、硫酸钡、磷酸镁、磷酸钙、磷酸钡、乙酸镁、乙酸钙、乙酸钡、乳酸镁、乳酸钙、或乳酸钡、进而还有油酸、棕榈酸、硬脂酸或褐煤酸等有机酸的镁盐、钙盐、或钡盐等。其中，优选使用碱土类金属的氢氧化物、或碳酸盐，特别优选使用氢氧化镁或碳酸钙，

最优选使用碳酸钙。这样的碱土类金属可使用 1 种或 2 种或以上。另外，上述的碳酸钙根据制造方法不同，已知有胶态碳酸钙、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、湿式粉碎微粉重质碳酸钙、湿式重质碳酸钙（白白垩）等，都包含在本发明中。

[0047] 这些碱土类金属化合物也可以用硅烷偶联剂、有机物及无机物等的一种或以上的表面处理剂处理，形状可以是粉末状、板片状或纤维状，从分散性等考虑优选以 10μm 以下的粉末状使用。当粒径更细时，耐水解性的提高效果大，故优选。

[0048] 在本发明中，可进一步配合环氧化合物。所述的环氧化合物，举出缩水甘油酯化合物、缩水甘油醚化合物、或缩水甘油酯醚化合物，这些化合物可使用一种或一种以上。

[0049] 为了体现改善聚酯的耐水解性优异的效果，优选环氧当量小于 500 的环氧化合物，进而特别优选环氧当量小于 400 的环氧化合物。在此，环氧当量是 1 克当量的含有环氧基的环氧化合物的克数小于 500 的环氧化合物，环氧当量可通过这样的方法求出：将环氧化合物溶解在嘧啶中，加入 0.05N 盐酸，在 45℃加热后，指示剂使用百里酚蓝和甲酚红的混合液，采用 0.05N 苛性钠反滴定。

[0050] 作为上述的环氧化合物，优选使用并用了单官能的缩水甘油酯化合物和缩水甘油醚化合物的环氧化合物或者单官能的缩水甘油酯化合物，特别是从所得到的组合物的粘度稳定性和耐水解性的平衡考虑，更优选单官能的缩水甘油酯化合物。

[0051] 作为上述的缩水甘油酯化合物，不特别限定，但作为具体例举出苯甲酸缩水甘油酯、tBu-- 苯甲酸缩水甘油酯、对甲苯甲酸缩水甘油酯、环己烷羧酸缩水甘油酯、壬酸缩水甘油酯、硬脂酸缩水甘油酯、月桂酸缩水甘油酯、棕榈酸缩水甘油酯、山嵛酸缩水甘油酯、叔碳酸缩水甘油酯、油酸缩水甘油酯、亚油酸缩水甘油酯、亚麻酸缩水甘油酯、山嵛炔酸缩水甘油酯、硬脂炔酸缩水甘油酯、对苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、萘二羧酸二缩水甘油酯、联笨甲酸二缩水甘油酯、甲基对苯二甲酸二缩水甘油酯、六氨邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氨邻苯二甲酸二缩水甘油酯、环己烷二羧酸二缩水甘油酯、己二酸二缩水甘油酯、琥珀酸二缩水甘油酯、癸二酸二缩水甘油酯、十二烷二酸二缩水甘油酯、十八烷二数酸二缩水甘油酯、偏苯三酸三缩水甘油酯、或均苯四酸四缩水甘油酯等，这些化合物可使用 1 种或 2 种或以上。

[0052] 作为上述的缩水甘油醚化合物，不特别限定，作为具体例举出苯基缩水甘油醚、邻苯基苯基缩水甘油醚、1,4 一双（β，γ-- 环氧丙氧基）丁烷、1,6 一双（β，γ-- 环氧丙氧基）己烷、1,4 一双（环氧丙氧基）苯、1 一（β，γ-- 环氧丙氧基）一 2 一乙氧基乙烷、1-（β，γ-- 环氧丙氧基）一 2 一苄氧基乙烷、2,2 一双〔对一（β，γ-- 环氧丙氧基）苯基〕丙烷或双一（4 一羟基苯基）甲烷等其他的由双酚和表氯醇的反应而得到的二缩水甘油醚等，这些化合物可使用 1 种或 2 种或以上。

[0053] 环氧化合物的配合量，从机械特性和耐水解性的方面考虑，优选 0.05 一 5 重量%，特别优选为 0.1 一 4 重量%。

[0054] 在本发明中，为了提高聚酯树脂成分的机械强度，可配合纤维增强材料。作为所述的纤维增强材料，举出玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、以及碳纤维等。作为上述的玻璃纤维，是在通常的聚酯树脂的增强材料中使用的短切纤维型或粗纱型的玻璃纤维，优选使用采用氨基硅烷化合物和环氧硅烷化合物等的硅烷偶联剂和 / 或含有氨酯、乙酸乙烯酯、双酚 A 二缩水甘油醚、或线型酚醛清漆系环氧化合物等的一种或以上的环氧化合物等的集束剂处理的

玻璃纤维。另外，上述的硅烷偶联剂和 / 或集束剂也可以以乳液使用。

[0055] 配合纤维增强材料的场合的配合量，从成型时的流动性和成型机或金属模的耐久性方面考虑，优选 1 一 45 重量%，特别优选是 5 一 40 重量%。

[0056] 在本发明中，可进一步配合纤维增强材料以外的无机填充剂，该无机填充剂改良本发明组合物的结晶特性、耐电弧性、各向异性、机械强度、阻燃性或者热变形温度等的一部分，作为所述的纤维增强材料以外的无机填充剂，不特别限定，举出针状、粒状、粉末状及层状的无机填充剂，作为具体例，举出玻璃珠、研磨纤维、玻璃片料、钛酸钾晶须、硫酸钙晶须、硅灰石、二氧化硅、高岭土、滑石、绿土系粘土矿物（蒙脱石、锂蒙脱石）、蛭石、云母、氟带云母、磷酸锆、磷酸钛、或白云石等，使用 1 种或 1 种以上。另外，也可以对上述的纤维增强材料以外的无机填充剂进行偶联剂处理、环氧化合物处理、或者离子化处理等的表面处理。另外，粒状、粉末状及层状的无机填充剂的平均粒径，从冲击强度方面考虑，优选是 0.1 一 20 μ m，特别优选是 0.2 一 13 μ m。另外，纤维增强材料以外的无机填充剂的配合量，从成型时的流动性和成型机或金属模的耐久性方面考虑，优选为与纤维增强剂的配合量合在一起不超过 1 一 45 重量%的量。

[0057] 在本发明中，通过进一步配合氟系化合物，能够抑制燃烧时阻燃性树脂组合物熔融落下，进一步提高阻燃性。所谓上述的氟系化合物，是在物质分子中含有氟的化合物，具体举出聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、（四氟乙烯 / 六氟丙烯）共聚物、（四氟乙烯 / 全氟烷基乙烯基醚）共聚物、（四氟乙烯 / 乙烯）共聚物、（六氟丙烯 / 丙烯）共聚物、聚偏二氟乙烯、或（偏二氟乙烯 / 乙烯）共聚物等，其中，优选聚四氟乙烯、（四氟乙烯 / 全氟烷基乙烯基醚）共聚物、（四氟乙烯 / 六氟丙烯）共聚物、（四氟乙烯 / 乙烯）共聚物、或聚偏二氟乙烯，特别优选聚四氟乙烯、（四氟乙烯 / 乙烯）共聚物。另外，配合氟系化合物的场合的配合量，从阻燃性和机械特性的方面考虑，是 0.02 一 5 重量%，优选是 0.01 一 3 重量%，进一步优选是 0.2 一 2 重量%。

[0058] 在本发明中，通过进一步配合聚碳酸酯树脂，能够进一步提高阻燃性。作为上述的聚碳酸酯树脂，举出通过使芳香族二元酚醛化合物与光气、或碳酸二酯反应而得到的芳香族均聚或共聚碳酸酯。该芳香族均聚或共聚碳酸酯树脂是重均分子量在 1000-1000000 范围的树脂，如果玻璃转变温度为约 150℃，重均分子量在 1000 一 1000000 的范围，则也可以并用重均分子量不同的聚碳酸酯树脂。特别优选使用重均分子量 10000 一 1000000 的范围的聚碳酸酯树脂。重均分子量是溶剂使用四氢呋喃、通过凝胶渗透色谱法按聚苯乙烯换算而测定得到的，当重均分子量为 10000 以下时，由于本发明的优异机械特性可能被损害，故不优选，当重均分子量为 1000000 以上时，由于成型时的流动性可能被损害，因此不优选。

[0059] 作为上述的芳香族二元酚醛化合物，可使用 2,2 一双（4 一羟基苯基）丙烷、2,2 一双（4 一羟基一 3,5 一二甲基苯基）丙烷、双（4- 羟基苯基）甲烷、1,1 一双（4 一羟基苯基）乙烷、2,2 一双（4 一羟基苯基）丁烷、2,2 一双（4 一羟基一 3,5 一二苯基）丁烷、2,2 一双（4 一羟基一 3,5 一二乙基苯基）丙烷、2,2 一双（4 一羟基一 3,5 一二乙基苯基）丙烷、1,1 一双（4 一羟基苯基）环己烷、或 1 一苯基一 1,1 一双（4 一羟基苯基）乙烷等，这些化合物可以单独使用或以混合物形式使用。可是，当配合聚碳酸酯树脂超过 5 重量%时，有时耐水解性大大降低，因此需要注意。优选的聚碳酸酯树脂的配合量，从上述的耐水解性和阻燃性考虑是 0.1 重量—小于 10 重量%，更优选是 0.5 一 6 重量%。另外，如果是不损害本发

明特性的范围的量，则也可以配合聚碳酸酯树脂低聚物。

[0060] 在配合上述的聚碳酸酯树脂时，通过配合少量酸式磷酸酯，作为 (A) 成分与聚碳酸酯树脂的酯交换防止剂上是有用的，尤其防止热变形温度等的降低。上述的酸式磷酸酯，是醇类与磷酸的偏酯的烷基酸式磷酸酯化合物，低分子量的酸式磷酸酯是无色液体，高分子量的酸式磷酸酯是白色蜡状、薄片状固体。作为上述的酸式磷酸酯的具体例，不特别限定，但可以是酸式磷酸单甲基酯、酸式磷酸单乙基酯、酸式磷酸单异丙基酯、酸式磷酸单丁基酯、酸式磷酸单月桂基酯、酸式磷酸单硬脂基酯、酸式磷酸单十二烷基酯、酸式磷酸单二十二烷基酯、酸式磷酸二甲基酯、酸式磷酸二乙基酯、酸式磷酸二异丙基酯、酸式磷酸二丁基酯、酸式磷酸月桂基酯、酸式磷酸二硬脂基酯、酸式磷酸二（十二烷基）酯、酸式磷酸二（二十二烷基）酯、酸式磷酸三甲基酯、或酸式磷酸三乙基酯、上述的单和二酯的混合物、单、二及三酯的混合物或上述化合物的一种或以上的混合物。作为优选使用的酸式磷酸酯，举出酸式磷酸单硬脂基酯与酸式磷酸二硬脂基酯的混合物等的长链烷基酸式磷酸酯化合物，是由旭电化公司以“アデカスタブ”AX 一 71 的名称市售、具有熔点的薄片状固体。

[0061] 上述的酸式磷酸酯的配合量，从热变形温度和机械特性的方面考虑，优选 0.01-0.5 重量%，特别优选是 0.02-0.3 重量%。

[0062] 在本发明中，可进一步配合硅氧烷化合物、酚醛树脂、磷腈化合物、聚磷酸铵、或多磷酸蜜胺等辅助阻燃性的阻燃助剂，使用 1 种或 1 种以上。另外，配合上述的阻燃助剂的场合的配合量，从阻燃性和机械特性方面考虑，优选 1-10 重量%，特别优选是 2-7.5 重量%。

[0063] 作为上述的硅氧烷化合物，举出硅酮树脂、硅油及硅氧烷粉末。

[0064] 作为上述的硅酮树脂，举出从饱和或不饱和一元烃基、氢原子、羟基、烷氧基、芳基、乙烯基或烯丙基中选择的基团与硅氧烷化学结合的有机聚硅氧烷，优选在室温具有约 200 一 300000000 厘泊的粘度的，但只要是上述的硅酮树脂，就并不对其限定，制品的形式可以足油状、粉末状及胶状，也可以引入作为官能团的环氧基等，也可以是 2 种或以上的硅酮树脂的混合物。

[0065] 作为硅油，举出从饱和或不饱和一元烃基、氢原子、羟基、烷氧基、芳基、乙烯基或烯丙基中选择的基团与硅氧烷化学结合的有机聚硅氧烷，优选在室温具有约 0.65 一 100,000 厘池的粘度的，但只要是上述的硅油树脂，就并不对其限定，制品形式可以是油状、粉末状及胶状，也可以引入作为官能团的环氧基等，也可以是 2 种或以上的硅油或与硅酮树脂的混合物。

[0066] 作为硅氧烷粉末，举出在上述的硅酮树脂和 / 或硅油中配合了无机填充剂的物质，作为无机填充剂优选使用二氧化硅等。

[0067] 作为上述的酚醛树脂，如果是具有多个酚性羟基的高分子则是任意的，例如举出线型酚醛清漆型、可熔酚醛树脂型及热反应型的树脂、或者将它们改性了的树脂。这些树脂也可以是未添加固化剂的未固化树脂、半固化树脂、或者固化树脂。其中，从阻燃性、机械特性、经济性方面考虑，优选未添加固化剂、为非热反应性的线型酚醛清漆型酚醛树脂或蜜胺改性线型酚醛清漆型酚醛树脂。

[0068] 形状不特别限制，可使用粉碎品、粒状、薄片状、粉末状、针状、液体状等任何形状，可根据需要使用 1 种或 2 种或以上。另外，酚醛树脂不特别限定，使用市售的等。例如线型酚醛清漆型酚醛树脂的场合，以酚类和醛类的摩尔比为 1 ： 0.7 一 1 ： 0.9 的比率将它们装

进反应槽中，再加入草酸、盐酸、硫酸、甲苯磺酸等催化剂后，加热，进行规定时间的回流反应。为了去除生成的水，进行真空脱水或静置脱水，进一步去除残余的水和未反应的酚类，经由这种方法可得到。这些树脂或通过使用多种原料成分而得到的共缩合酚醛树脂可单独使用或使用 2 种或以上。

[0069] 另外，可熔酚醛树脂的场合，以酚类和醛类的摩尔比为 1 ：1-1 ：2 的比率将它们装进反应槽中，加入氢氧化钠、氨水、其他的碱性物质等催化剂后，进行与线型酚醛清漆型酚醛树脂同样的反应及处理而可得到。

[0070] 在此，作为酚类，举出苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、百里酚、对一叔丁基苯酚、叔丁基儿茶酚、儿茶酚、异丁子香酚、邻甲氧基苯酚、4，4’一二羟基苯基一 2，2 一丙烷、水杨酸异戊基酯、水杨酸苄基酯、水杨酸甲酯、2，6 一二叔丁基一对甲酚等。这些酚类可使用 1 种或 2 种或以上。另一方面，作为醛类，举出甲醛、低聚甲醛、聚甲醛、三噁烷等。这些醛类可根据需要使用 1 种或 2 种或以上。

[0071] 酚醛树脂的分子量不特别限定，优选数均分子量是 200 一 2000，特别是数均分子量在 400 一 1500 范围时，机械物性、流动性、经济性优异，是优选的。酚醛树脂的分子量，可通过使用四氢呋喃溶液、聚苯乙烯标准样，采用凝胶渗透色谱法测定。

[0072] 作为上述的磷腈化合物，举出以磷腈线状聚合物和 / 或环状聚合物为主成分的磷腈化合物，可以是直链状、环状的任一种或混合物。上述磷腈线状聚合物和 / 或环状聚合物，可采用著者尾原“ホスファゼン化合物的合成与应用”等中记载的公知的方法合成，例如，用公知的方法使作为磷源的五氯化磷或三氯化磷、作为氨源的氯化氨或氨气反应（也可以精制环状物），将得到的物质用醇、酚及胺类取代，由此可合成。

[0073] 作为上述的多磷酸铵，举出多磷酸铵、蜜胺改性多磷酸铵、以及氯基甲酰基多磷酸按等，也可以采用显示热固性的酚树脂、氨酯树脂、蜜胺树脂、尿素树脂、环氧树脂、以及脲树脂等热固性树脂等被覆，可以使用 1 种也可以使用 2 种或以上。

[0074] 作为上述多磷酸蜜胺，举出磷酸蜜胺和焦磷酸蜜胺等的多磷酸蜜胺，可以使用 1 种也可以使用 2 种或以上。

[0075] 在本发明中，出于进一步改良本发明组合物的冲击强度等的韧性的目的，可配合乙烯（共）聚合物，作为所述的乙烯（共）聚合物，举出高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯等的乙烯聚合物和 / 或乙烯共聚物，上述的乙烯共聚物是将乙烯及可与之共聚的单体共聚而得到的物质，作为可共聚的单体，举出丙烯、丁烯一 1、乙酸乙烯酯、异戊二烯、丁二烯或者丙烯酸、甲基丙烯酸等的单羧酸类或它们的酯酸类、马来酸、富马酸或者衣康酸等的二羧酸类等。乙烯共聚物可采用通常公知的方法制造。作为乙烯共聚物的具体例，举出乙烯 / 丙烯、乙烯 / 丁烯一 1、乙烯 / 乙酸乙烯酯、乙烯 / 丙烯酸乙酯、乙烯 / 丙烯酸甲酯以及乙烯 / 甲基丙烯酸乙酯丙烯酸酯等。另外，也优选使用在上述的乙烯（共）聚合物中接枝或共聚了酸酐或者甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物。这些物质使用一种或二种或以上，也可以与上述的乙烯（共）聚合物的一种或以上混合而使用。另外，在乙烯（共）聚合物之中，在聚乙烯中接枝或共聚了酸醇或者甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物与 (A) 成分的相容性好，被优选使用。另外，配合乙烯（共）聚合物的场合的配合量，从得到的组合物的阻燃性和冲击强度方面考虑，优选 1 一 10 重量％，特别优选是 2 一 7.5 重量％。

[0076] 在本发明中，可进一步配合耐水解性改良材料苯氧基树脂、噁唑啉化合物、以及碳

二亚胺化合物等，特别优选使用苯氧基树脂。另外，配合上述的耐水解性改良材料的场合的配合量，从得到的组合物的耐水解性和阻燃性方面考虑，优选 0.1-7.5 重量%，特别优选是 0.2-5 重量%。

[0077] 另外，作为上述的苯氧基树脂，举出通过以各种的配合比例使芳香族二元酚醛化合物和表氯醇反应而得到的苯氧基树脂。苯氧基树脂的分子量没有特别限制，但优选粘均分子量为 1,000 一 100,000 范围的苯氧基树脂。在此，作为芳香族二元酚醛化合物的例子，可使用 2,2- 双 (4 一羟基苯基）丙烷、2,2 一双 (4 一羟基一 3,5 一二甲基苯基）丙烷、双 (4 一羟基苯基）甲烷、1,1 一双 (4 一羟基笨基）乙烷、2,2 一双 (4- 羟基一 3,5 一二乙基苯基）丙烷、1,1 一双 (4 一羟基苯基）环己烷、1 一苯基一 1,1 一双 (4 一羟基苯基）乙烷、2,2 一双 (4 一羟基苯基）甲烷等，这些化合物可以单独使用或以混合物形式使用。另外，形状不特别限制，可使用粉碎品、粒状、薄片状、粉末状、液体状等任何形状。这些苯氧基树脂可根据需要使用 1 种或 2 种或以上。

[0078] 在本发明中，可进一步配合作为稳定剂的受阻酚醛抗氧化剂和 / 或亚磷酸酯系抗氧化剂，所述稳定剂即使本发明的组合物长期间遭受高温也付与极为良好的耐热老化性，配合受阻酚醛抗氧化剂和 / 或亚磷酸酯系抗氧化剂的场合的配合量，从耐热老化性和阻燃性的方面考虑，优选 0.1 一 2 重量%，特别优选是 0.2 一 1 重量%。

[0079] 作为上述的受阻酚醛抗氧化剂的具体例，举出三甘醇一双 [3-(3 一叔丁基一 5 一甲基一 4 一羟基苯基）丙酸酯]、1,6 一己二醇一双 [一 (3,5 一二叔丁基一 4 一羟基苯基）丙酸酯]、戊四醇一四 [3 一 (3,5 一二叔丁基一 4 一羟基苯基）丙酸酯]、2,2 一硫代一二亚乙基双 [3 一 (3,5 一二叔丁基一 4 一羟基苯基）丙酸酯]、十八烷基一 3 一 (3,5 一二叔丁基一 4 一羟基苯基）丙酸酯、3,5 一二叔丁基一 4 一羟基苄基磷酸二乙基酯、1,3,5 一三甲基一 2,4,6 一三 (3,5 一二叔丁基一 4 一羟基苄基）苯、双或三 (3 一叔丁基 -6 一甲基一 4 一羟基苯基）丙烷、N,N’一六亚甲基双 (3,5 一二叔丁基一 4 一羟基一氢化肉桂酰胺）、N,N’一三亚甲基双 (3,5 一二叔丁基一 4 一羟基一氢化肉桂酰胺）等。

[0080] 另外，作为上述的亚磷酸酯系抗氧化剂的例子，举出三 (2,4 一二叔丁基苯基）亚磷酸酯、2,2 一亚甲基双 (4,6 一二叔 T 基苯基）辛基亚磷酸酯、三壬基苯基亚磷酸酯、烷基烯丙基系亚磷酸酯、三烷基亚磷酸酯、三烯丙基亚磷酸酯、或季戊四醇系亚磷酸酯化合物等。

[0081] 在本发明中，通过进一步添加 1 种或 1 种以上的润滑剂，能够改良成型时的流动性或脱模性。作为所述的润滑剂，举出硬脂酸钙、硬脂酸钡等的金属皂、脂肪酸酯、脂肪酸酯的盐（包括使一部分成为盐的物质）、亚乙基双硬脂酰胺等的脂肪酸胺、包含乙二胺和硬脂酸及癸二酸的缩聚物或者包含苯二胺和硬脂酸及癸二酸的缩聚物的脂肪酰胺、聚亚烷基蜡、酸醇改性聚亚烷基蜡以及上述的润滑剂与氟系树脂或氟系化合物的混合物，但不限定于此。配合润滑剂的场合的添加量，优选是 0.05-2 重量%，更优选是 0.1-1 重量%。

[0082] 在本发明中，通过进一步配合 1 种或以上的炭黑、氧化钛、及种种颜色的颜料或染料，也能够将树脂调色成为种种颜色、改良耐候（光）性及导电性，从所得到的组合物的机械特性方面考虑，配合量优选 0.1-3 重量%，进一步优选是 0.1-2 重量%。

[0083] 另外，作为上述的炭黑，不被限定，举出槽法炭黑、炉法炭黑、乙炔黑、粗葸炭黑、油烟、松烟、及石墨等，优选使用平均粒径 500nm 以下、邻苯二甲酸二丁酯吸油量 50 一

400cm/100g 的炭黑，也可以用氧化铬、氧化硅、氧化锌、氧化锆、多元醇、硅烷偶联剂等作为处理剂处理。

[0084] 作为上述的氧化钛，优选使用具有金红石型、或者锐钛矿型等的晶型、平均粒径 5μm 以下的氧化钛，也可以用氧化铝、氧化硅、氧化锌、氧化锆、多元醇、硅烷偶联剂等作为处理剂处理。另外，上述的炭黑、氧化钛、及种种颜色的颜料或染料，为了提高与本发明的阻燃性树脂组合物的分散性和提高制造时的操作性，可以与种种的热塑性树脂熔融共混或仅作为共混的混合材料使用。特别是作为上述的热塑性树脂，优选使用聚对苯二甲酸亚烷基酯。

[0085] 本发明中，也可以添加乙烯类树脂，由于含有橡胶成分，可以改善其冲击强度，而没有含有橡胶成分的乙烯类树脂可以改善其机械强度。本发明中未特别限定，优选为 AS 树脂，ABS 树脂，PMMA 树脂。而进一步优选为这些树脂含有环氧基或缩水甘油基等反应性基团。对于这些乙烯类树脂的添加量没有特别限定，从机械性能改善和阻燃性的平衡考虑，优选为 0.1-10 重量部，更进一步优选为 0.2-5 重量部。

[0086] 进而，在不损害本发明目的的范围，对本发明的阻燃性聚酯树脂组合物及成型品，也能够使用配合了 1 种或以上的硫系抗氧化剂、紫外线吸收剂、增塑剂、及防静电剂等的公知添加剂的材料。

[0087] 在本发明中，为了进一步提高阻燃性，优选添加聚苯醚树脂、聚苯硫树脂，但有时耐爬电性、耐水解性、金属污染性降低，优选不添加。配合的场合，优选使之不超过 5 重量％。

[0088] 本发明的阻燃性聚酯树脂组合物及成型品，采用通常公知的方法制造。例如将聚酯树脂、或者聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂与聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的混合物、乙烯基系树脂、磷酸酯、三嗪系化合物与氰脲酸或异氰脲酸的盐、以及碱土类金属化合物、以及根据需要的环氧化合物、玻璃纤维等的纤维增强材料、进一步根据需要的纤维增强材料以外的无机填充剂、氟系化合物、聚碳酸酯树脂、种种的阻燃助剂、乙烯（共）聚合物、耐水解性改良材料、受阻酚醛、抗氧化剂和 / 或亚磷酸酯系抗氧化剂、以及进一步根据需要的其他必要添加剂、颜料或染料等的着色剂预混合，或不预混合就供给挤出机等，充分熔融混合，由此制备阻燃性聚酯树脂组合物。

[0089] 作为上述的预混合的例子，即使只干掺混也能发挥本发明的效果，但举出使用转鼓、螺条混合机及亨舍尔混合机等机械混合浆置混合。另外，纤维增强材料，可以采用这样的方法：在双轴挤出机等多轴挤出机的下游排气口处添加，也可用侧喂料装置添加。另外，液体添加剂的场合，可以是在双轴挤出机等多轴挤出机的后膛装填部和排气部的中途设置加液喷嘴，使用柱塞泵添加的方法或从下游排气口用计量泵供给的方法等。

[0090] 另外，在制造阻燃性聚酯树脂组合物时，虽不限定，但例如可使用单轴挤出机、双轴挤出机、三轴挤出机及捏合型混合机等。这样得到的阻燃性聚酯树脂组合物，可采用通常公知的方法成型，例如通过注塑、挤出成型、压缩成型、片材成型、薄膜成型等可制成所有形状的成型品，其中优选注塑，也可以是采用使金属部件的一部分直接与成型品一体化的镶嵌成型的注塑法得到的成型品。

[0091] 本发明中，树脂组合物或其成型品，每 100μm^2 断面中，(B) 三嗪系化合物与氰尿酸，或三嗪系化合物与异氰尿酸形成的盐的最大直径大于 15μm 的 (B) 组分粒子平均个数

为 10 个以下。上述盐的大粒子个数越少，其在组合物中的分散性越好，树脂组合物及其成型品的机械物性和阻燃性越好。优选在 100 μ m^2 树脂组合物或其成型品断面中，最大直径大于 15 μ m 的 (B) 组分粒子平均个数在 5 个以下。特别优选在 100 μ m^2 树脂组合物或其成型品断面中，最大直径大于 15 μ m 的粒子平均个数在 2 个以下。其中，平均是指，在每一种树脂组合物或其成型品的断面观察结果中，观察的断面结果越多越好，至少要观察 10 个以上的断面结果才可作为平均的标准。上述盐的最大直径是指，被观察的断面照片中，盐的粒子的最大长度。例如，椭圆形粒子就是其长轴长度；正方形就是其对角线长度。在本发明中，断面照片是通过透过型电子显微镜来观察的。对于观察用的透过型电子显微镜装置无需特别限定，使用通常的装置即可。对于拍摄断面照片前的样品无需进行特别处理，便于观察的染色即可。由于透过型电子显微镜观测需要进行超薄切片处理，可能需要视样品状态，进行树脂包埋。若透过型电子显微镜的观察倍率太小，难于观察到粒子。若太大只能看到局部。倍率在 50 ～ 1000 倍较好。另外，另外，为了使观察结果的精确性高，最好将观察的同一部位的高低两个倍率的结果合在一起。

[0092] 这样得到的阻燃性聚酯树脂组合物，可采用通常公知的方法成型，例如通过注塑、挤出成型、压缩成型、片材成型、薄膜成型等可制成所有形状的成型品，其中优选注塑，也可以是采用使金属部件的一部分直接与成型品一体化的镶嵌成型的注塑法得到的成型品。

[0093] 本发明的阻燃性聚酯树脂组合物的成型品，使用对环境造成的影响很小的无卤阻燃剂，具有对于机器内部的电火焰的安全性、对于成型品自身的火灾具有高度的阻燃性，因而能被广泛应用于机械零部件、电子电气零部件或者汽车零部件等领域。具体讲，举出断路器、电磁开关器、调焦罩、回扫变压器、复印机或打印机的固定机用成型品、一般家庭电气制品、OA 设备等的外壳、线圈骨架、连接器、继电器、盘驱动器底盘、变压器、开关部件、插座部件、马达部件、插口、插塞、电容器、各种壳体类、电阻器、嵌入了金属端子或导线的电气，电子部件、计算机相关部件、音响部件、激光盘等的声频部件、照明部件、电信・电话设备相关部件、空调部件、VTR 或电视机等的家电部件、复印机用部件、传真机用部件、光学设备用部件、汽车点火装置部件、汽车用连接器、以及各种汽车用电气装置部件等。

[0094] 此外，在高电压下使用的成型品或受高电压的部件，担心碳化深入直至着火的爬电现象，但在本发明中，得到同时具有相对爬电指数为 400V 以上的性能的成型品，因此作为上述的断路器、电磁开关器、及复印机或打印机的固定机用成型品尤其有用。

[0095] 本发明的有益效果：

[0096] 在本发明中应用优选粒径的 (B) 三嗪系化合物与氰尿酸，或三嗪系化合物与异氰尿酸形成的盐，其在组合物中更容易实现良好的分散，因而的得到的组合物及其成型品具有更为优异的机械性能和阻燃性能。而且与含有卤系阻燃剂的材料不同，不会在燃烧过程中释放出大量的有毒气体量和烟量，也不会产生强致癌性物质。本发明方法操作简单，制备的组合物环境友好，并实现了高阻燃性和高力学性能的组合。

[0097] 本发明将参考下面的实施例和对比例来进行更详细的说明，但这些例子并不限制本发明的范围。

具体实施方式

[0098] 本发明将参考下面的实施例和对比例来进行更详细的说明，但这些例子并不限制

本发明的范围。

[0099] 实施例和对比例使用了下列组分。

[0100] (A) 聚酯树脂

[0101] (A-1) 聚对苯二甲酸丁二醇酯 PBT，日本东丽 1100M，特性粘数 0.85（邻氯酚中 25℃测得）；

[0102] (A-2) 聚对苯二甲酸乙二醇酯，日本三井 J005，特性粘数 0.65（苯酚 / 四氯乙烷的 1 ： 1 混合溶剂中 25℃测得）。

[0103] (B) 三嗪系化合物与氰尿酸，或三嗪系化合物与异氰尿酸形成的盐

[0104] (B-1) 杭州捷尔思阻燃化工有限公司 JLS-MC25 ；

[0105] (B-2) 将 JLS-MC25 用 20μm 的筛子过一次筛，通过筛子的盐 ；

[0106] (B-3) 将 JLS-MC25 用 10μm 的筛子过一次筛，通过筛子的盐 ；

[0107] (B-4) 将 JLS-MC25 用 10μm 的筛子过四次筛，通过筛子的盐 ；

[0108] (B-5) 四川精细化工研究院 MCA-12。

[0109] (C-1) 磷酸酯 ：日本大八化学株式会社 PX200。

[0110] (C-2) 次膦酸盐 ：科莱恩化工 OP1240。

[0111] (D) 增强纤维 ：日东纺直径 10μm 的玻璃短纤 CS3J948。

[0112] (E) 聚四氟乙烯 ：日本三菱 A3800，所有比较例和实施例均添加 0.5 重量份。

[0113] (F) 抗氧剂 ：汽巴精化 IR1010，所有比较例和实施例均添加 0.2 重量份。

[0114] (G) 别的聚合物

[0115] (G-1) 聚碳酸酯 PC ：日本出光兴产 A2500 ；

[0116] (G-2) 聚苯硫醚 PPS ：日本东丽 M2588。

[0117] 实施例和对比例的制备

[0118] 首先将 (A) 和 (G) 用烘箱在 150℃下干燥 2h，再与除 (D) 以外的原料 ((B)，(C)，(E)，(F)) 按表 1 所示的配合比预混，从主料斗添加到 TEX-30α 同向双螺杆挤出机（日本制钢制，螺杆直径 30mm，L/D ＝ 35) 中共混挤出，在添加 (D) 的情况下，(D) 从挤出机下游通过侧喂料装置定量加入。挤出温度 270℃，螺杆转数 200rpm。挤出的拉条经切粒机造粒制得组合物。

[0119] 实施例和对比例的性能测试

[0120] 阻燃性（垂直燃烧法）

[0121] 将得到得组合物粒料用烘箱在 150℃下干燥 2h，用日精 NEX1000 注塑机注塑成厚度为 0.8mm 的标准样条，注塑温度 270℃，模温 70℃。阻燃性得测试按标准 UL94 进行，具体的是，将本生灯置于垂直放置的样条下端，点火 10S，然后移走火源，记录试样有焰燃烧时间 ；如试样在移走火焰后 30S 内自熄，则再次将本生灯置于样条下端点火 10S，记录火源移走后试样有焰燃烧时间和无焰燃烧时间，同时观察是否产生熔滴和熔滴是否引燃放于样条下方的脱脂棉，每一样品取 5 根样条为一组进行测试，如第一组测试没通过，可再取一组进行测试。其阻燃性等级分为 V-0，V-1，和 V-2，分别按表 1 所列的指标进行判定，其中 V-0 的阻燃性最好，如都没在表 1 所列指标范围内，则判定为 NC（不可分类），其阻燃性最差。

[0122] 表 1UL94 燃烧等级判定指标

[0123]

试样燃烧行为	V-0	V-1	V-2
试样数 / 根	5	5	5
每个试样点燃次数 / 次	2	2	2
每个试样点燃后单个试样最长有焰燃烧时间 /S	＜ 10	＜ 30	＜ 30
第二次点燃后单个试样最长无焰燃烧时间 /S	＜ 30	＜ 60	＜ 60
5 个试样 10 次点燃后有焰燃烧时间的总和 /S	＜ 50	＜ 250	＜ 250
有无熔滴和熔滴是否引燃脱脂棉	否	否	是
是否燃烧到固定夹	否	否	否

[0124] 力学性能

[0125] 拉伸强度 :将得到得组合物粒料用烘箱在 150℃下干燥 2h,用日精 NEX1000 注塑机注塑成 ISO 标准样条,注塑温度 270℃,模温 80℃。用标准样条按标准 ISO527 测定,拉伸速率 5mm/min。

[0126] 弯曲强度 :将得到得组合物粒料用烘箱在 150℃下干燥 2h,用日精 NEX1000 注塑机注塑成 ISO 标准样条,注塑温度 270℃,模温 80℃。用标准样条按标准 ISO178 测定,弯曲速率 2mm/min。

[0127] TEM 观测

[0128] 将得到的组合物进行超薄切片,用日本电子制 JEOL JEM-2010 型透过电子显微镜进行观测。每一样品观测 15 个断面,统计其每 100μm2 断面上最大直径大于或等于 15μm 的 (B) 的粒子的个数,取其平均值就为 TEM 观测的结果。

[0129] 实施例和对比例的配比和性能见表 2 所示。

[0130] 表 2 实施例和对比例的配比和性能

[0131]

	A					C		D	TEM	性能		
	PBT	PET	G	B		PX200	OP1240	CS3J948		UL94	拉伸强度	弯曲强度
	wt%	wt%	wt%	种类	wt%	wt%	wt%	wt%	个		MPa	MPa
比较例 1	20	20		B-1	25	10		25	50	V-2	90	142
比较例 2	20	20		B-2	25	10		25	20	V-1	90	154
实施例 1	20	20		B-3	25	10		25	10	V-0	103	163
实施例 2	20	20		B-4	25	10		25	2	V-0	109	170
实施例 3	20	20		B-5	25	10		25	2	V-0	110	168
比较例 3	60			B-1	15		25		30	V-1	45	78
实施例 4	60			B-4	15		25		2	V-0	50	85
比较例 4		40		B-2	15		15	30	17	V-0	98	160
实施例 5		40		B-5	15		15	30	2	V-0	109	167
实施例 6		40		B-5	15	5	10	30	2	V-0	115	182
比较例 5	40			B-2	10	10	10	30	11	V-0	111	179
实施例 7	40			B-4	10	10	10	30	1	V-0	115	186
实施例 8	45			B-5	10	5	10	30	2	V-0	113	183
实施例 9	45			B-5	5	15	5	30	1	V-0	117	189
实施例 10	45		PC, 5	B-5	5	5	10	30	1	V-0	128	196
实施例 11	40	5	PPS, 5	B-5	5	5	10	30	1	V-0	110	175