

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03821219.6

[51] Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 5/523 (2006.01)

C08K 5/5399 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100406519C

[22] 申请日 2003.6.13 [21] 申请号 03821219.6

[30] 优先权

[32] 2002.7.22 [33] US [31] 10/064,495

[86] 国际申请 PCT/US2003/018693 2003.6.13

[87] 国际公布 WO2004/009703 英 2004.1.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.7

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 迈克尔·C·默里

[56] 参考文献

US 2002077417A1 2002.6.20

US 6117969A 2000.9.12

US6221939B1 2001.4.24

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

抗静电阻燃树脂组合物及其制造方法

[57] 摘要

一种抗静电阻燃组合物，其包含聚碳酸酯树脂、含聚硅氧烷的抗冲改性剂、抗静电剂和用量大于或等于全部组合物的约 9wt% 的阻燃剂。由于优良的抗静电、抗冲击和阻燃性能，本组合物可被用于电气和电子设备以及精密机械中，在这些设备和机械中，时常会遇到高制造温度和高使用温度。

1. 一种抗静电组合物, 其包含:

聚碳酸酯树脂;

含聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物的抗冲改性剂;

抗静电剂; 和

用量大于或等于组合物总量的 9 wt% 的阻燃剂。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中该聚碳酸酯树脂占组合物总量的 10 - 90 wt%。

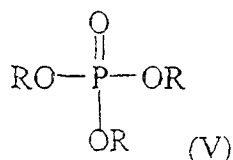
3. 权利要求 1 的组合物, 其中该抗静电剂包括聚醚酯酰胺、聚醚酯、聚醚酰胺、或者含有前述抗静电剂中至少一种的组合。

4. 权利要求 1 的组合物, 其中该抗静电剂占组合物总量的 0.01 - 25 wt%。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中该抗冲改性剂占组合物总量的 1 - 20 wt%, 且其中该抗冲改性剂还包括聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸类-聚硅氧烷共聚物。

6. 权利要求 1 的组合物, 其中该抗冲改性剂占组合物总量的 2 - 12 wt%。

7. 权利要求 1 的组合物, 其中该阻燃剂是式(V)的芳族磷酸酯化合物:



其中每个 R 可以相同或不同, 并为烷基、环烷基、芳基、烷基取代的芳基、卤素取代的芳基、芳基取代的烷基、卤素或含前述取代基中至少一种的组合。

8. 权利要求 1 的组合物, 其中该阻燃剂是芳族磷酸酯和苯基双(十二烷基)磷酸酯, 苯基双(新戊基)磷酸酯, 苯基双(3,5,5-三甲基己基)磷酸酯, 乙基二苯基磷酸酯, 2-乙基己基双(对-甲苯基)磷酸酯, 双(2-乙基己基)对-甲苯基磷酸酯, 磷酸三甲酚酯, 双(2-乙基己基)苯基磷酸酯, 三(壬基苯基)磷酸酯, 双(十二烷基)对-甲苯基磷酸酯, 磷酸三甲苯酯, 磷酸三

13. 权利要求 1 的组合物，其中该阻燃剂占组合物总量的 10 - 30 wt% 。

14. 权利要求 1 的组合物，其中该组合物的可燃性等级为 V-0，且缺口伊佐德冲击性能大于 2 英尺-磅/英寸，并且表面电阻率小于 10^{14} 欧姆/面积。

15. 权利要求 1 的组合物，其中该组合物的可燃性等级为 V-1，且缺口伊佐德冲击性能大于 2 英尺-磅/英寸，并且表面电阻率小于 10^{14} 欧姆/面积。

16. 权利要求 1 的组合物，其中该组合物的可燃性等级为 V-2，且缺口伊佐德冲击性能大于 2 英尺-磅/英寸，并且表面电阻率小于 10^{14} 欧姆/面积。

17. 含有权利要求 1 的组合物制品。

18. 一种抗静电阻燃组合物，包括基于组合物总重量的下列组分：

10 - 90wt%的聚碳酸酯树脂；

1 - 20 wt%的含聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物的抗冲改性剂；

0.01 - 25 wt%的抗静电剂；和

大于或等于 9 wt%的含有双酚 A 双（二苯基磷酸酯）的阻燃剂。

19. 抗静电组合物的制造方法，该方法包括：

挤出聚碳酸酯树脂、含聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物的抗冲改性剂、聚合物抗静电剂和用量大于或等于组合物总量的 9 wt%的阻燃剂。

抗静电阻燃树脂组合物及其制造方法

发明背景

本说明书一般涉及抗静电组合物、它们在阻燃树脂组合物中的用途，以及它们的制造方法。

聚合物树脂由于其高的强度-重量比和易于加工而适于多种应用。然而由于在聚合物树脂上积累静电荷，容易吸灰尘和杂质颗粒，从而沾污由其制造的模塑部件表面，此外，静电荷的积聚导致在某些电气和电子应用中不能使用聚合物树脂。因此，希望获得具有抗静电性能(即导静电传导性)且在用于加工这些材料的高温下保持这些性能的聚合物树脂。

具有抗静电性能的聚合物树脂以及制品一般可以通过在复合过程中将抗静电剂与聚合物树脂直接共混而得到。但不幸的是，在一段时间后抗静电剂会迁移到制品的表面层，由于表面层的磨损，而降低抗静电性。因此始终需要一些稳定的抗静电组合物，其中的抗静电剂在高温加工过程中和随后的使用中很好地分散在聚合物树脂的本体(bulk)中。另外，需要用于最终应用如电子应用和包装可燃材料的阻燃抗静电组合物。

发明概述

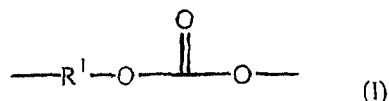
抗静电、抗冲击、阻燃组合物包含聚碳酸酯树脂、含聚硅氧烷的抗冲击改性剂、抗静电剂和用量大于或等于约9 wt%的阻燃剂。由于优良的抗静电、抗冲击和阻燃性能，本组合物可被用于电气和电子设备以及精密机械中，在那些设备和机械中，时常会遇到高制造温度和高使用温度。

发明详述

包含聚合物树脂和抗静电剂的抗静电组合物常常是可燃的，其在电子应用中特别不受欢迎。为了降低材料易燃性而大量添加阻燃剂，这通常会降低材料的冲击性能。目前人们出乎意料地发现：在含有聚合物树脂、含聚硅氧烷的抗冲击改性剂和抗静电剂的抗静电组合物中添加双酚 A 双(二苯基磷酸酯)(以下简称为 BPADP)，在保持其抗冲击性能的同时赋予组合物优异

的阻燃性能, 该抗静电剂例如是 PELESTAT 6321, 其可从 Sanyo 商购, 或是 PEBAX MH1657, 其可从 Atofina 商购。抗静电、抗冲击以及阻燃性的组合对于电子产品以及用于包装易燃材料是有用的。这些组合物还可用作光学介质和其它类似数据储存装置的介质光学外壳。

聚碳酸酯树脂的术语, 包括芳族碳酸酯链单元和包括具有式(I)的结构单元的组分:



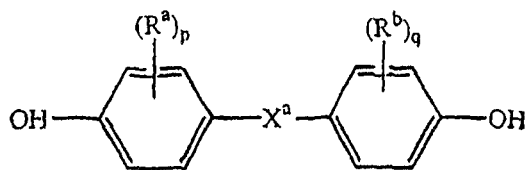
其中 R¹ 基团的总数中至少约 60% 是芳族有机基团, 而其平衡基是脂族、脂环族或芳族基团。优选 R¹ 是芳族有机基团, 更优选是如式(II)的基团:



其中 A¹ 和 A² 中的每一个是单环、二价的芳基, 且 Y¹ 是隔开 A¹ 和 A² 的具有一个或两个原子的桥基。在某一示例性实施方案中, 由一个原子将 A¹ 与 A² 分开。这种类型基团的一些说明性非限定实例是: -O-, -S-, -S(O)-, -S(O₂)-, -C(O)-, 亚甲基, 环己基-亚甲基, 2-[2.2.1]-双亚环庚基, 亚乙基, 异亚丙基, 新亚戊基, 亚环己基, 亚环十五烷基, 亚环十二烷基和亚金刚烷基(adamantylidene)。桥基 Y¹ 可以是烃基或饱和的烃基, 例如亚甲基、亚环己基或异亚丙基。

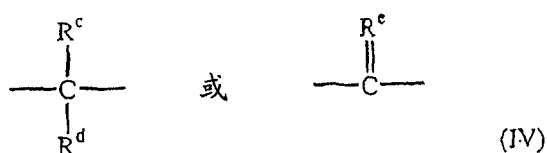
可以通过碳酸酯前体与二羟基化合物反应制备聚碳酸酯树脂。典型地, 将苛性碱, 例如(如氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙等)与含有该二羟基化合物的水不溶性有机溶剂混合, 该有机溶剂例如是苯、甲苯、二硫化碳或二氯甲烷。通常用相转移树脂促进该反应。可以向反应混合物中添加分子量调节剂。这些分子量调节剂可以单独或组合添加。同样可单独或混合添加马上要描述的支持树脂。制造芳族聚碳酸酯树脂的另一种方法是酯交换法, 该方法涉及芳族二羟基化合物与二酯碳酸酯的酯交换。这种方法被称为熔体聚合法。芳族聚碳酸酯树脂的制造方法不是关键性的。

在本申请中用到时, 术语“二羟基化合物”包括: 例如具有如下通式(III)的双酚化合物:



(III)

其中, R^a 和 R^b 各自代表卤原子, 例如氯或溴, 或单价的烃基, 优选具有 1 至 10 个碳原子, 并且可为相同或不同的; p 和 q 每个独立地为 0 至 4 的整数; 优选, X^a 代表式(IV)基团中的一种:



(IV)

其中 R^c 和 R^d 每个独立地代表氢原子或单价的直链或环烷基, 并且 R^c 是二价的烃基。

适宜的二羟基化合物的一些说明性、非限制性实例包括二羟基-取代的芳族烃, 这在美国专利 4217438 中以名称或(通式或专门式)公开, 经引用将其并入本发明。可用式(III)代表的双酚类化合物的具体实例的非排除性名单包括: 1,1-双(4-羟基苯基)甲烷; 1,1-双(4-羟基苯基)乙烷; 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(以下记为"双酚 A"或"BPA"); 2,2-双(4-羟基苯基)丁烷; 2,2-双(4-羟基苯基)辛烷; 1,1-双(4-羟基苯基)丙烷; 1,1-双(4-羟基苯基)正丁烷; 双(4-羟基苯基)苯基甲苯; 2,2-双(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷; 1,1-双(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷; 双(羟基芳基)烷烃类, 例如 2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷; 1,1-双(4-羟基苯基)环戊烷; 和双(羟基芳基)环烷烃类, 例如 1,1-双(4-羟基苯基)环己烷。可同时使用两种或更多种不同的二元酚。

典型的碳酸酯前体包括: 羰基卤化物, 例如碳酰氯(光气)和碳酰溴; 双-卤甲酸酯(haloformates)类, 例如二元酚(如双酚 A、对苯二酚等等)的双卤甲酸酯, 以及二醇类(如乙二醇与新戊二醇)的双卤甲酸酯; 和碳酸二芳基酯, 如碳酸二苯酯、碳酸二(甲苯基)酯及碳酸二(萘基)酯。

也可以向该反应混合物中添加典型的支化树脂, 例如 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四(3-甲基-4-羟基苯基)-对二甲苯, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四(2-甲基-4-羟基苯基)-对二甲苯, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -

四(2,5 二甲基-4-羟苯基)-对二甲苯, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四(2,6 二甲基-4-羟苯基)-对二甲苯, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四(4-羟苯基)-对二甲苯, 偏苯三酸, 偏苯三酸酐, 偏苯三酸三氯化物(trimellitic trichloride), 三-对-羟基苯基乙烷, 靛红-双-酚, 三酚 TC(1,3,5-三((对-羟苯基)异丙基)苯), 三酚 PA(4-(4-(1,1-双(对-羟苯基)-乙基) α,α -二甲基苯甲基)苯酚), 4-氯甲酰酐, 均苯三酸, 二苯甲酮四羧酸等等。本申请中可采用线型聚碳酸酯和支化聚碳酸酯树酯的混合物。可添加约 0.05 - 约 2.0 重量百分数(wt%)水平的支化剂。

适宜的相转移树脂的一些说明性、非限制性实例包括但不限于: 叔胺, 如三乙胺, 季铵化合物和季磷𬝰化合物。

分子量调节剂或链终止剂是非必要的,且将其加入该混合物中是为了抑制聚合的进行。可单独或混合地添加典型的分子量调节剂, 而且典型地以超过 BPA 约 1 至约 10 摩尔%的量添加, 这些分子量调节剂例如是苯酚、苯并二氢吡喃-1、对-叔丁基苯酚, 对-溴苯酚, 对-异丙苯基-苯酚等等。这种聚碳酸酯树酯的分子量通常大于或等于约 5000, 优选大于或等于约 10,000, 更优选大于或等于约 15,000 克/摩尔。通常,当由 25°C 二氯甲烷溶液的粘度计算时, 该聚碳酸酯树酯可取地小于或等于约 100,000, 优选小于或等于约 50,000, 更优选小于或等于约 30,000 克/摩尔。

这些聚碳酸酯树酯用量通常大于或等于组合物总量的约 10 重量百分数(wt%), 优选大于或等于约 30wt%, 更优选大于或等于约 40wt%。而且聚合物树脂用量通常小于或等于组合物总量的约 99 重量百分数 wt%, 优选小于或等于约 85 wt%, 更优选小于或等于约 75 wt%。

术语"抗静电剂"是指可熔融加工到聚合物树脂中或喷雾到市场上可买到的聚合物成形物上的数种材料, 用以提高导电性能和全部物理性能。

可用到的单体抗静电剂的实例是: 单硬脂酸甘油酯、二硬脂酸甘油酯, 三硬脂酸甘油酯, 乙氧化胺, 伯胺、仲胺和叔胺, 乙氧基化醇, 烷基硫酸酯, 烷基芳基硫酸酯, 烷基磷酸酯, 烷基胺硫酸酯, 季铵盐, 季铵树脂, 咪唑啉衍生物, 山梨醇酐酯, 乙醇酰胺(ethanolamides), 内铵盐(betaines)以及上述物质的混合物。可用于聚合物树脂中的商品单体抗静电剂的非限制性实例是: 得自 Patco 的 PATIONIC 1042 和 PATIONIC AS10, 或者得自 Bayer 的 STATEXAN® K1。

聚合物抗静电剂的实例包括: 共聚酯酰胺, 例如在授予 Foy 等人的美

国专利 4,115,475, 授予 Cuzin 等人的美国专利 4,839,441 和 4,864,014 中公开的那些共聚酯酰胺; 聚醚-聚酰胺(聚醚酰胺)嵌段共聚物, 例如在授予 Frey 等人的美国专利 5,840,807 中公开的那些聚醚-聚酰胺; 聚醚酯酰胺嵌段共聚物, 例如在授予 Ueda 等人的美国专利 5,604,284;5,652,326 和 5,886,098, 授予 Foy 等人的美国专利 4,331,786;4,230,838;4,332,920., 和授予 Deleens 等人的美国专利 4,195,015 中公开的那些聚醚酯酰胺嵌段共聚物; 含有聚亚烷基二醇部分的聚氨酯, 例如在授予 Kolycheck 等人的美国专利 5,159,053 和授予 Mor 等人的美国专利 5,863,466 中公开的那些聚氨酯; 聚醚酯, 例如在授予 Muller 等人的美国专利 5,112,940、美国专利 4,537,596 和授予 Singh 等人的美国专利 4,038,258 中公开的那些聚醚酯, 通过引用将这些文献全部并入本发明。已经证明, 纯净形式的或与其它聚合物树脂共混的聚合物抗静电剂在熔融状态下有相当的热稳定性和可加工性。聚醚酰胺, 聚醚酯和聚醚酯酰胺的实例包括: 均是通过使形成聚酰胺的化合物和/或形成聚酯的化合物与含聚亚烷基氧化物单元的化合物反应而获得的嵌段共聚物和接枝共聚物。形成聚酰胺的化合物包括: 氨基酸, 例如 ω -氨基己酸, ω -氨基庚酸, ω -氨基辛酸, ω -氨基壬酸, ω -氨基癸酸, 11-氨基十一烷酸和 12-氨基十二烷酸; 内酰胺, 例如 ϵ -己内酰胺和庚内酰胺(enanthlactam); 二胺与二羧酸的盐, 例如己二胺己二酸盐, 己二胺癸二酸盐和己二胺间苯二酸盐; 以及这些可形成聚酰胺化合物的混合物。这种形成聚酰胺的化合物优选是己内酰胺、12-氨基十二烷酸, 或己二胺与己二酸盐的组合。

形成聚酯的化合物包括二羧酸(或两种或更多种二羧酸的混合物)与脂族二醇(或两种或更多种脂族二醇的混合物)的结合。二羧酸的非限制性实例包括: 芳族二羧酸, 例如, 间苯二甲酸, 对苯二甲酸, 邻苯二甲酸, 萘-2,6-二羧酸, 萘-2,7-二羧酸, 联苯-4,4'-二羧酸, 二苯氧基乙烷二羧酸和 3-磺基间苯二酸钠; 脂环二羧酸, 例如, 1,3-环戊烷二羧酸, 1,4-环己烷二羧酸, 1,2-环己烷二羧酸和 1,3-二羧甲基环己烷; 和脂族二羧酸, 例如, 琥珀酸, 草酸, 己二酸, 癸二酸和癸烷二羧酸。这些二羧酸可单独使用或组合使用。脂族二醇的非限制性实例包括: 乙二醇, 1,2-丙二醇, 1,3-丙二醇, 1,2-丁二醇, 1,3-丁二醇, 2,3-丁二醇, 1,4-丁二醇, 新戊二醇和己二醇。这些脂族二醇可单独使用或组合使用。优选的二羧酸是: 对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 1,4-环己烷二羧酸, 和癸二酸以及癸烷二羧酸。优选的二醇是: 乙二醇, 1,2-丙二

醇, 1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇。

可用含聚亚烷基氧化物单元的化合物(例如聚乙二醇, 聚丙二醇, 聚丁二醇和环氧乙烷与四氢呋喃的嵌段或无规共聚物; 通过这些二醇的端羟基用氨基置换获得的二胺; 和通过这些二醇的端羟基用羧基置换获得的二羧酸)形成聚醚酰胺, 聚醚酯和聚醚酯酰胺的聚合物抗静电剂。这些含聚亚烷基氧化物单元的化合物可单独使用或组合使用。就这些化合物而言, 聚乙二醇是优选的。

为了合成聚醚酰胺、聚醚酯或聚醚酯酰胺, 可采用一种方法, 其中形成聚酰胺的化合物和/或形成聚酯的化合物与含有聚亚烷基氧化物单元的化合物进行反应, 其中, 依据这种含有聚亚烷基氧化物单元的化合物中端基的类型, 这种反应是酯化反应或是酰胺化反应。此外, 依据这种反应的类型, 还可在反应中采用二羧酸或二胺。

聚合物抗静电剂, 例如从 Sanyo 获得的 PELESTAT 6321 或者从 Atofina 获得的 PEBAX MH1657, 是市场上可买到的加入聚合物树脂中以改进导电性能的聚合物抗静电剂的非限制性实例。其它市场上可买到的抗静电剂是出自 Ciba-Geigy 的 IRGASTAT P18 和 P22。可用作抗静电剂的其它聚合物材料是掺杂的固有导电性的聚合物, 例如聚苯胺(Panipol 出品, 以 PANIPOL®EB 市售), 聚吡咯和聚噻吩(可从 Bayer 公司购得商品), 在高温下熔融加工后其保持一些它们的固有导电性。

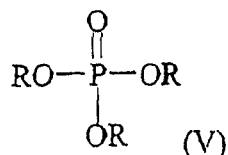
在一个实施方案中, 这种抗静电剂通常以大于或等于组合物总量的约 0.01, 优选大于或等于约 0.1, 且更优选大于或等于约 1 wt% 的量使用。这种抗静电剂通常以小于或等于组合物总量的约 25 wt%, 优选小于或等于约 15 wt%, 且更优选小于或等于约 10 wt% 的量使用。

用于抗静电组合物的抗冲改性剂可为含聚硅氧烷的共聚物, 例如, 举例来说: A-B-A 三嵌段共聚物和 A-B 二嵌段共聚物。在一个实施方案中, 这种抗冲改性剂可为含聚碳酸酯嵌段和聚硅氧烷嵌段的聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物, 其中该聚硅氧烷嵌段部分占这种抗冲改性剂的约 0.5 至约 10 wt%。在另一种实施方案中, 这种抗冲改性剂包括, 主要含丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的丙烯酸类聚合物或者甲基丙酸类聚合物, 主要含聚硅氧烷的硅氧烷聚合物, 和非必要的主要含共轭二烯(例如丁二烯或者异戊二烯)的二烯聚合物的一种或多种的共聚物。这类抗冲改性剂的优选抗冲改性剂

是聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸类(polyacrylic)-聚硅氧烷共聚物,它是一种核壳型抗冲改性剂,其中壳含有聚甲基丙烯酸甲酯接枝聚合物而核是由硅氧烷和丙烯酸类聚合物的共聚物组成的类橡胶相。这种核壳型抗冲改性剂的市场可购商品的实例是 Mitsubishi Rayon 出品的 METABLEN® S-2001。

抗冲改性剂可按照大于或等于约 1,且优选大于或等于约 2 重量百分数(wt%)的量使用。而且优选,这种抗冲改性剂按照小于或等于组合物总量的约 20,优选小于或等于约 15,且更优选小于或等于约 12 wt%的量使用。

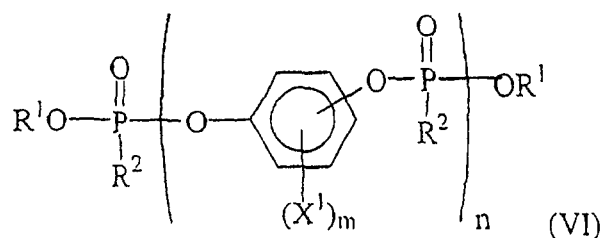
这种抗静电组合物还可以包含至少一种阻燃剂,通常是卤化材料,有机磷酸酯(盐)(phosphate),或者这两者的组合。由于抗静电组合物含有聚苯醚或者聚碳酸酯树脂,所以通常优选这种有机磷酸酯类材料。这种有机磷酸酯优选是式(V)的芳族磷酸酯化合物:



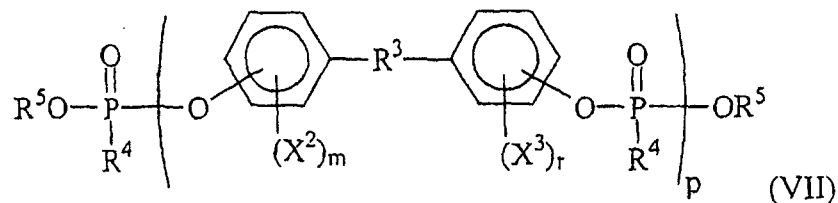
其中,每个 R 相同或不同,并优选是烷基、环烷基、芳基、烷基取代的芳基、卤素取代的芳基、芳基取代的烷基、卤素或是前述磷酸酯化合物中的至少一种的组合,条件是至少一个 R 是芳基。

适宜磷酸酯化合物的实例包括:苯基双(十二烷基)磷酸酯、苯基双(新戊基)磷酸酯、苯基双(3,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、乙基二苯基磷酸酯、2-乙基己基双(对-甲苯基)磷酸酯、双(2-乙基己基)对-甲苯基磷酸酯、磷酸三甲酚酯、双(2-乙基己基)苯基磷酸酯、三(壬基苯基)磷酸酯、双(十二烷基)对-甲苯基磷酸酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、二丁基苯基磷酸酯、2-氯乙基二苯基磷酸酯、对-甲苯基双(2,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯,等等。优选的磷酸酯是其中 R 为芳基的那些磷酸酯。优选的磷酸酯化合物是磷酸三苯酯,其可为未取代的或取代的,例如,异丙基化的磷酸三苯酯。

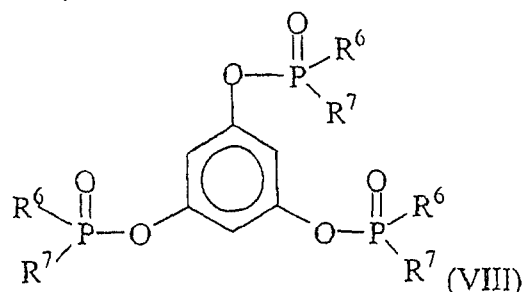
可供选择地,这种有机磷酸酯可为双官能或者多官能的化合物,或者是具有以下式(VI), (VII), 或(VIII)的聚合物:



或



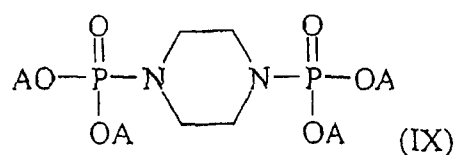
或



包括其混合物, 其中, R^1 、 R^3 和 R^5 独立地为烃; R^2 、 R^4 、 R^6 和 R^7 独立地为烃或者烃氧(hydrocarbonoxy); X^1 、 X^2 和 X^3 是卤素; m 和 r 为 0 或 1 至 4 的整数, 且 n 和 p 是 1 至 30 的整数。

二官能和多官能磷酸酯化合物的实例分别包括间苯二酚的双(二苯基磷酸酯)、对苯二酚的双(二苯基磷酸酯)和双酚-A 的双(二苯基磷酸酯), 或者它们的聚合物对应物。用于前述二官能和多官能磷酸酯的制备方法描述于英国专利 2,043,083 中。另一组有用的阻燃剂包括某些环状磷酸酯, 例如: 联苯季戊四醇二磷酸酯, 其作为用于聚苯醚树脂的一种阻燃剂树脂, Axelrod 在美国专利 4,254,775 中对此做了描述。

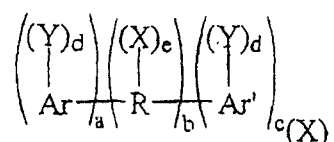
适宜作为阻燃添加剂的还有式(IX)的磷酰胺:



其中每个 A 为 2,6-二甲基苯基部分或 2,4,6-三甲基苯基部分。这些磷酰胺是哌嗪型磷酰胺。这些添加剂已在 Talley, *J. Chem. Eng. Data*, 33, 221-222(1988)中描述。

阻燃组合物可含有单一的磷酸酯化合物或者两种或更多种不同类型的磷酸酯化合物的混合物。优选基本上含单一磷酸酯化合物的组合物。优选的磷酸酯阻燃剂包括：基于间苯二酚的那些磷酸酯阻燃剂，例如，举例来说：间苯二酚双(二苯基磷酸酯)，以及基于双酚的那些磷酸酯阻燃剂，例如，举例来说：双酚 A 双(二苯基磷酸酯)。也优选前述的哌嗪型磷酰胺。还优选包含取代的苯基的磷酸酯。在一个示例性实施方案中，这种有机磷酸酯是丁基化的磷酸三苯酯。最优选的磷酸酯化合物是间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(以下记为 RDP)，双酚 A 双(二苯基磷酸酯)(以下记为 BPADP)和 N,N'-双[二(2,6-二甲苯基(xylyl))磷酰基]-哌嗪 (以下 XPP)，以及它们的混合物，最优选 BPADP。

卤化材料也是一类有用的阻燃剂。这些材料优选是芳族卤素化合物和式(X)的树脂:



其中 R 是烷撑、烷叉或者环脂族键合(linkage), 例如亚甲基、亚乙基、丙撑、异丙撑、异丙叉、亚丁基、异亚丁基、1,5-戊基、亚环己基、亚环戊基等等; 选自氧醚、羰基、胺之一的键合; 含硫的键合, 例如硫化物、亚砷、砷; 含磷的键合; R 还可由两个或更多个烷撑或者烷叉键合组成, 这些键合由如下的基团连接, 如芳族基、氨基、醚、羰基、硫化物、亚砷、砷或者含磷的键合。Ar 和 Ar' 是单或多碳环芳基, 例如亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基(terphenylene)、亚萘基等等。Ar 和 Ar' 可相同或不同。Y 是一种取代基, 其选自由有机的、无机的或有机金属的基团组成的组, 这些基团非限定地包括: 卤素、通式为 OE 的醚基, 其中 E 为类似于 X 的一价的烃基, 用 R 代表的一类单价烃基或者其它取代基, 例如硝基、氰基等等, 假如每一芳环具有至少一个且优选两个卤素原子, 则基本上是惰性的取代基。X 是单价的烃基、例如烷基, 如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、癸基等等; 芳基例如: 苯基、萘基、联苯基、二甲苯基、甲苯基等等; 芳烷基例如: 苯甲基、乙基苯基等等, 环脂族基团, 例如: 环戊基、环己基等等, 和其上含惰性取代基的一价烃基。当然这里可使用多于一个 X, 它们可以相同或不同。字母 d 代表从 1 到最大值范围内的整数, 该最大值等于芳环

上被取代的可取代氢的数目,该芳环包括 Ar 或 Ar'。字母 e 代表从 0 到最大值范围内的整数,该最大值由 R 上可取代氢的数目决定。字母 a、b 和 c 代表包括 0 在内的整数。当 b 不是 0 时,a 和 c 均不会为 0。换句话说 a 或 c 之一但并非两者可为 0。b 为 0 时,这些芳族基以直接的碳-碳键连接。芳族基团 Ar 和 Ar'上的羟基和 Y 取代基可以在芳环上的邻、间或对位上改变,且基团彼此之间能够有多种多样可能的几何关系。

适宜的卤化阻燃剂材料包括:2,2-双(3,5-二氯苯基)-丙烷、双(2-氯苯基)-甲烷、双(2,6-二溴苯基)-甲烷、1,1-双-(4-碘苯基)-乙烷、1,2-双(2,6-二氯苯基)-乙烷、1,1-双(2-氯-4-碘苯基)-乙烷、1,1-双(2-氯-4-甲基苯基)-乙烷、1,1-双(3,5-二氯苯基)-乙烷、2,2-双(3-苯基-4-溴苯基)-乙烷、2,6-双(4,6-二氯苯基)-丙烷、2,2-双(2,6-二氯苯基)-戊烷、2,2-双(3,5-二铬代(chromo)苯基)-己烷、双-(4-氯苯基)-苯基-甲烷、双-(3,5-二氯苯基)-环己基甲烷、双-(3-硝基-4-溴苯基)-甲烷、双-(4-羟基-2,6-二氯-3-甲氧苯基)-甲烷、2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷和 2,2-双-(3-溴-4-羟基苯基)-丙烷。可通过缩合两摩尔酚和一摩尔酮或醛制备这些卤化阻燃剂。可用氧、硫、硫氧基(sulfoxy)等取代以上实例中的二价脂族基团的位置。

其它适宜的卤化阻燃剂包括:1,3-二氯苯、1,4-二溴苯、1,3-二氯-4-羟基苯和联苯,例如:2,2'-二氯联苯、多溴化 1,4-二苯氧基苯、2,4'-二溴联苯和 2,4'-二氯联苯以及十溴二苯醚,等等。同样有用的是低聚物和聚合物类型的卤化芳族化合物,例如,举例来说:双酚 A 和四溴双酚 A 与例如光气的碳酸酯前体的共聚碳酸酯。还可与阻燃剂一起使用金属增效剂,例如氧化锑。阻燃剂占组合物总量的 10-30wt%。

掺入阻燃剂还为人们提供了提高这种阻燃抗静电组合物热变形温度(HDT)的方法,使得该组合物的燃烧等级为至少 V-2 级,优选燃烧等级为至少 V-1 级,更优选燃烧等级为 V-0 级,这是按照 UL-94 协议测量的。尽管组合物中使用的阻燃剂的具体量会根据有机磷酸酯的分子量不同而改变,但是存在于组合物中的可燃树脂量大于或等于组合物总量的约 9 wt%。同样优选的是使阻燃剂的存在量小于或等于组合物总量的约 30,优选小于或等于约 25,并更优选小于或等于约 20 wt%。

制备这种组合物的一种方法包括例如以下步骤:干混合,随后进行熔融加工,后一操作经常在连续状态下进行,例如挤出。在另一个示例性方

法中，将组合物的这些组分，例如聚碳酸酯树脂、抗冲改性剂、抗静电剂和阻燃剂直接进料到双螺杆挤出机的进料喉中，并在高于这种聚碳酸酯树脂熔点的温度下将其挤出。还可将这种组合物的各种组分顺序进料到挤出机中。另外，一些组分，例如抗氧化剂和抗静电剂可以母粒形式进料到挤出机中。从挤出机出现的丝条在水浴骤冷，造粒并进行其它加工，例如注塑、吹塑、真空成形等。

用以下非限制性实施例进一步说明本发明公开。

下表显示包含出自 Sanyo 的抗静电剂 PELESTAT NC6321 的抗静电阻燃组合物。用得自 Akzo-Nobel 的 BPADP 作为阻燃剂。用 Lexan PC 145(得自 GE Plastics)作为热塑性树脂。用聚碳酸酯-聚硅氧烷(PC/PDMS)(得自 GE Plastics)和 Metablen® S-2001(得自 Mitsubishi Rayon)作为抗冲改性剂。

以组合物总量的约 0.6 wt% 的量添加 TSAN(聚四氟乙烯和苯乙烯丙烯腈的 1:1 共混物)作为抗浸渍剂(anti-dip agent)，而以组合物总量的约 0.3 wt% 的量添加受阻酚作为抗氧化剂。

把下表中示出的样品首先在 Henschel 高速混合机中以合理的量干混和。然后，将这些干混合物在一台 6 机筒的 30 mm Werner and Pfleiderer 双螺杆挤出机中挤出。维持机筒温度分别为 230°C、240°C、260°C、260°C、260°C 和 260°C。将口模温度设定为 260°C 且该挤出机以 300 转/分、50 磅/小时下运行。把从挤出机出来的抗静电阻燃性树脂的丝条进行造粒，在大约 90°C 干燥 2 至 4 小时，并在 85 吨 Van Dorn 造型机上进行注塑，以便获得试样。

按照 ASTM D790 测试样品的弯曲强度和弯曲模量，按照 ASTM D638 测试样品的抗张强度和伸长，按照 ASTM D256 测试样品的缺口伊佐德冲击性能(notched izod)。按照 UL94 V-0-2 协议进行阻燃性试验。使用来自本生灯的校准的火焰立置地灼烧 2 毫米或 3 毫米×0.5-英寸×5-英寸的棒。施加这种火焰 10 秒钟然后移去。记录消焰时间(flame out time)。将这些结果赋予一个计算机程序，其预先确定距离火焰给定距离时某一具体组合物会达到 V-1 或 V-2 等级的可能性。在授予 Choate 等人的美国专利 6,308,142 中描述了计算这种可能性的方法，其内容经引用并入本发明。接近 1 的值表示这种组合物将具有 V-1 等级，而接近零的值表示这种组合物的阻燃性测试不合格。在这些实施例中，选择该距离为 2 毫米。按照 ASTM D648，在受到

264 磅/平方英寸(psi)负荷的同时,在 0.5"×0.125"×5"的棒上试验热变形温度(HDT),升温速度为 248°F/小时,从 86°F 开始并到 554°F 时结束。按照 ASTM D257 测量表面电阻率,将 4"直径×0.125"厚的圆片放入 Keithley 型 6517A 电位计中,该电位计配备有 6524 型高阻测量软件。

表

组份	1*	2*	3*	4	5	6	7
Pelestat NC 6321	5	7	6	9	5	5	7
BPADP	8	8	6	12	10	12	11
PC/PDMS	0	5	5	5	2.5	0	2.5
Metablen® S-2001	0	0	0	0	2.5	5	2.5
聚碳酸酯 145	86.1	79.1	82.1	73.1	79.1	77.1	76.1
性能							
弯曲模量 (psi)	469700	379600	374700	384000	376200	449600	445900
弯曲强度 (psi)	17130	14620	14770	14340	14250	15500	15740
拉伸强度 (psi)	9652	9194	8622	9126	9103	8829	8891
拉伸伸长 (%)	139.97	60.77	130	64.31	143.92	168.36	117.81
N-Izod (英尺-磅/英寸)	1.24	13.1	14.37	6	14.4	15.2	14.4
p(FTP) V-1 @ 2 mm	1.00	0.61	0.64	1.00	1.00	0.99	0.95
热变形温度 (°F)	206.2	205.4	213.3	186.4	197.4	186	189.8
表面电阻率 (欧姆/面积)	2.33×10^{13}	7.7×10^{12}	1×10^{13}	2.3×10^{12}	3.6×10^{13}	3.7×10^{13}	6.5×10^{12}

* 对比实施例。

表中所列实施例 1、2 和 3 作为对比实施例使用,而实施例 4、5、6 和 7 是高冲击强度抗静电阻燃组合物的代表。在组合物 1 中,未使用抗冲改性剂且因此用缺口伊佐德测量的抗冲击性能低至 1.24 英尺-磅/英寸,而用 BPADP 作阻燃剂会很有效,这可以从 2 毫米时 1.0 的 V-1 结果看出。表面电阻率为 2.33×10^{13} 欧姆/面积 (ohm/sq) 可归因于添加 5 wt% 的抗静电剂。

组合物 2 含有 5 wt% 的 PC/PDMS 抗冲改性剂，由此显示相对组合物 1 的极大的冲击强度增加。然而，尽管使用相同量的阻燃剂 BPADP，但是当添加抗冲改性剂时，V-1 值下降到表明阻燃性降低的 0.61。组合物 3 含有与组合物 2 类似量的抗冲改性剂，但是含有较少的阻燃剂和抗静电剂。这引起不良的 V-1 值以及引起表面电阻率升高。

组合物 4 表明，通过增加抗静电剂和阻燃剂的含量，样品具有了比组合物 2 改善的抗静电性能和更好的阻燃性能。样品 4 和 5 具有与组合物 1 相同量的抗静电剂，但是阻燃剂的量增加了，分别有 10 和 12 wt%。这导致改善的阻燃性和高冲击性能的组合。类似地，当样品 6 拥有与实施例 2 相同量的抗静电剂和抗冲改性剂时，阻燃剂量的增加使得该组合物除了抗冲击和表面电阻率之外，阻燃性也很优异。

这种抗静电、抗冲击、阻燃组合物可有利地用于电子学、汽车部件、包装等领域中的许多应用，其中要求缺口伊佐德冲击性能大于或等于约 1 英尺-磅/英寸(ft-lb/inch)，优选大于或等于约 2 英尺-磅/英寸。将优选这些组合物的表面电阻率在可燃性等级大于 V-2 时小于或等于约 10^{14} 欧姆/面积。

尽管已经参考优选实施方案描述了本发明，但是本领域的技术人员将会理解，无需背离本发明的范围，即可作出各种改变，并可将它们的要素用等同要素替换。另外，无需背离其必要的范围，即可就本发明的教导进行许多改变，以便适应具体状况或具体材料。因此，无意将本发明局限于作为用于实现本发明的最佳实施方式所揭示的具体实施方案，而是想使本发明包括属于所附各权利要求范围的所有实施方案