

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310117951.9

*C08K 5/56 (2006.01)*  
*C08L 71/12 (2006.01)*  
*C08L 33/20 (2006.01)*  
*C08L 25/06 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1314741C

[22] 申请日 2003.11.26

[21] 申请号 200310117951.9

[30] 优先权

[32] 2002.11.27 [33] US [31] 10/065,886

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 钱德拉·S·巴古尔 威廉·皮卡克  
拉达克里什纳·阿拉卡里

[56] 参考文献

US5430081A 1995.7.4

JP8-176450A 1996.7.9

JP10-130454A 1998.5.19

审查员 相欣

[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 17 页

[54] 发明名称

用于热塑性树脂和阻燃树脂组合物的添加剂

[57] 摘要

具有改进阻燃性，流动和热挠曲温度的热塑性树脂组合物包括热塑性树脂，间苯二酚二苯基磷酸酯，和添加剂共混物。添加剂共混物包括蜜胺缩聚磷酸盐的二茂铁。热塑性组合物降低对于有效阻燃性要求的间苯二酚二苯基磷酸酯数量。此外，有效数量的蜜胺缩聚磷酸盐的二茂铁并不有害地影响热塑性组合物的其它性能如悬臂梁强度，流动性能，和热挠曲温度。也公开了制造热塑性组合物的方法。

1. 一种用于阻燃热塑性树脂的添加剂共混物,该热塑性树脂包括不是蜜胺缩聚磷酸盐的有机磷酸酯,添加剂共混物包括:

蜜胺缩聚磷酸盐; 和

有机铁化合物。

2. 权利要求 1 的添加剂共混物,其中蜜胺缩聚磷酸盐的量为 0.5-5.0 重量份,和有机铁化合物的量为 0.2-5.0 重量份,相对于每 100 重量份树脂组合物。

3. 权利要求 1 的添加剂共混物,其中有机铁化合物选自乙酰丙酮铁、咪唑基铁、苯并咪唑基铁、二- $\pi$ -环戊二烯基铁(二茂铁)、双-茚基-铁(II)(二苯并二茂铁)、1,1'-二乙酰基二茂铁、1,2 二乙酰基二茂铁、1,1-双二茂铁基乙烷、二甲基氨基乙基二茂铁、甲基氨基甲基-二茂铁、二茂铁基乙腈、二茂铁基碳酸酐、二茂铁-磺酸、1,2 二-二茂铁基乙烷、二-二茂铁基甲烷、苯基二茂铁、二茂铁羧基醛、 $\Omega$ -二茂铁基脂族酸、苯基环戊二茂铁、1,1'(-1,3-亚环戊基)二茂铁、苯基环戊基二茂铁、苯甲酰基二茂铁、乙酰基二茂铁或氮杂二茂铁。

4. 一种具有改进阻燃性,拉伸性,弯曲,和热挠曲温度的热塑性树脂组合物,组合物包括:

热塑性树脂;

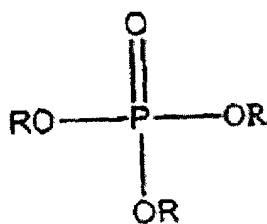
不是蜜胺缩聚磷酸盐的有机磷酸酯化合物;

蜜胺缩聚磷酸盐; 和

有机铁化合物。

5. 权利要求 4 的热塑性树脂组合物,其中组合物包括小于或等于 20 重量份有机磷酸酯化合物,相对于每 100 重量份热塑性树脂,其中蜜胺缩聚磷酸盐的量为 0.5-5.0 重量份,和有机铁化合物的量为 0.2-5.0 重量份,基于有机磷酸酯化合物的量。

6. 权利要求 4 的热塑性树脂组合物,其中有机磷酸酯具有如下通式:



其中 R 相同或不同和是烷基、环烷基、芳基、烷基取代的芳基、卤素取代的烷基、芳基取代的烷基、卤素、或任何上述基团的结合，条件是至少一个 R 是芳基。

7. 权利要求 4 的热塑性树脂组合物，其中有机磷酸酯化合物选自间苯二酚双(磷酸二苯酯)或双酚 A 双(磷酸二苯酯)。

8. 权利要求 4 的热塑性树脂组合物，其中热塑性树脂包括聚苯醚树脂、丙烯腈/丁二烯苯乙烯橡胶，或苯乙烯类聚合物组合物。

9. 权利要求 8 的热塑性树脂组合物，其中苯乙烯类聚合物组合物是高抗冲击性聚苯乙烯。

10. 权利要求 8 的热塑性树脂组合物，其中苯乙烯类聚合物组合物包括单烯基芳族化合物的均聚物或共聚物。

11. 权利要求 10 的热塑性树脂组合物，其中单烯基芳族化合物选自苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、环取代的苯乙烯、及其混合物。

12. 权利要求 11 的热塑性树脂组合物，其中烷基取代的苯乙烯是选自 $\alpha$ -甲基-苯乙烯、 $\alpha$ -乙基-苯乙烯及其混合物的 $\alpha$ -烷基-苯乙烯。

13. 权利要求 11 的热塑性树脂组合物，其中环取代的苯乙烯选自邻乙基-苯乙烯、2,4-二甲基-苯乙烯、对乙烯基甲苯、乙烯基萘、或其混合物。

14. 一种具有改进阻燃性，流动性和热挠曲温度性能的热塑性树脂组合物挤出物的制造方法，该方法包括：

混合热塑性树脂，不是蜜胺缩聚磷酸盐的有机磷酸酯，蜜胺缩聚磷酸盐，和有机铁化合物以生产混合物；和

挤出该混合物。

## 用于热塑性树脂和阻燃树脂组合物的添加剂

### 技术领域

本公开内容涉及用于热塑性树脂的添加剂和涉及包含该添加剂的树脂组合物。特别地，本公开内容涉及能够改进热塑性树脂如包含聚苯醚(PPE)、高抗冲击性聚苯乙烯(HIPS)等的该树脂组合物的阻燃特性，热挠曲温度和流速的添加剂。本公开内容也涉及热塑性树脂组合物的制备方法，该组合物包含该添加剂和具有改进的阻燃性，热挠曲温度和流动性能。

### 背景技术

热塑性树脂在不同的工业中具有用途，如用于电气和电子器具的部件和也用于汽车部件。热塑性树脂组合物如高抗冲击性聚苯乙烯(HIPS)和聚苯醚(PPE)树脂组合物也用作粘合剂、密封剂、凝胶、车辆、电缆、电应用、航天、运动设备、电层压材料和 IC 包覆材料。聚苯醚树脂也用作各种热塑性和热固性材料的添加剂。聚苯醚树脂组合物的物理，电和化学性能使得它们对于许多工业应用是理想的。

U.S.专利 Nos.3,383,435、4,128,602和4,128,603公开了包括聚苯醚(PPE)和乙烯基芳族聚合物，如苯乙烯聚合物的热塑性聚合物共混物，该共混物用作模塑材料。包括聚苯醚和苯乙烯聚合物的聚合物共混物的显著优点在于，通过在特定的含磷化合物中混合无卤素添加剂，可以获得阻燃的模塑材料和因此该模塑材料可用于电工业中的许多应用。特别地，根据 UL94 的阻燃性测试对于在电工业中的使用是关键。在此测试中，将火焰重复施加到垂直固定的测试试样上。该测试试样加热到非常大的程度。在一些情况下，这导致燃烧的聚合物材料的滴落和安装在测棒下面的棉絮着火。当必须使用大量防火剂以达到短燃烧时间时，特别观察到此不需要的行为。

广泛使用包含各种聚合物添加剂如橡胶以改进机械性能的苯乙烯类聚合物组合物如 HIPS、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)类型组合物这是由于它们的机械性能所致。HIPS 例如广泛用于模塑消费商品的生产，如用于电视机

机壳部件的生产。ABS 用于要求高韧性和耐化学品性能的部件的生产。然而，苯乙烯类类型聚合物具有高可燃性的缺点，因此限制了它们的应用(包括将模塑部件经受高温)。

已经在本领域进行了一些尝试目的在于改进热塑性树脂如 PPE 和 HIPS 组合物的阻燃性。然而，提供的大多数溶液具有其它一些缺点。

间苯二酚双(磷酸二苯基酯)(在此也称为“RDP”)已经在 PPE/PPO/HIPS 配制剂中用作助阻燃剂，以得到有效的阻燃性能。它也是有效的增塑剂，该增塑剂对聚合物树脂提供所需的机械和化学性能。在本领域中，也已知从添加剂成本的观点来看和也由于已经发现，大量 RDP(大于约 16-20 份 RDP)导致树脂配制剂模量的降低以及损害树脂配制剂的热挠曲温度性能两个方面，所以热塑性树脂中 RDP 的数量应当优选为最小值。已经在本领域尝试几种化合物作为与 RDP 的共添加剂，该共添加剂能够实现树脂配制剂中 RDP 的降低。例如，二茂铁和蜜胺缩聚磷酸盐两者已经单独尝试作为 RDP 的共添加剂，以用于树脂配制剂。然而，在使用二茂铁或蜜胺缩聚磷酸盐作为与 RDP 的共添加剂中面对的问题在于，尽管可以降低 RDP 的数量和保持树脂配制剂的阻燃性能，但是损害树脂的其它性能如流动性和悬臂梁冲击强度。特别地，例如，当蜜胺缩聚磷酸盐用作共添加剂时，为获得有效的阻燃性，必须使用大量的蜜胺缩聚磷酸盐。这通常导致在加工期间，在高温下蜜胺缩聚磷酸盐从树脂的渗出。

例如在本领域也已知卤素阻燃剂对热塑性聚酯树脂赋予阻燃性。然而，卤素阻燃剂的使用导致卤素化合物的形成，该卤素化合物作为树脂组合物中的杂质。也观察到卤素产物有时形成为热分解产物和导致捏合机、模塑机、模具、和用于捏合和模塑步骤的其它设备的腐蚀。基于卤素的阻燃剂的使用也具有如下问题：由于其分解，有毒气体形成所增加的缺点。

曾通过使用基于亚磷的化合物进行尝试，以避免基于卤素的阻燃剂的使用。例如，日本公开申请 JP-A55-82149 公开了改进热塑性聚酯组合物阻燃性的方法，该方法包括向其中加入红磷或磷酸化合物。然而，观察到红磷的加入尽管避免了基于卤素的阻燃剂使用的缺点，但并不能改进阻燃性。在日本公开申请 JP A 8-73720 中公开的方法中寻求克服此问题。在此公开的方法中包括向聚酯中加入次磷酸的钙或铝盐。然而此方法的缺点在于为增强阻燃性，必须大量加入添加剂，结果是损害聚酯的模塑性。

JP-A-5-179123 公开了一种组合物，该组合物是通过加入有机磷阻燃剂而制备的阻燃剂。此公开的阻燃树脂组合物尤其包括聚碳酸酯树脂和包含有机磷阻燃剂，硼化合物，有机聚硅氧烷，和氟树脂。JP-A-6-192553 的阻燃树脂组合物包括聚碳酸酯树脂和聚对苯二甲酸亚烷基酯和包含接枝共聚物，低聚物有机磷阻燃剂，和氟化聚烯烃。

然而，红磷的使用带来一些处理问题。红磷带来粉尘爆炸的危险和当在高温下加工时，也可释放出气味或气体。也观察到红磷单独并不提供所需的阻燃性和要求以大量使用红磷或将红磷与其他阻燃剂或助阻燃剂结合。已经通过涂敷红磷的表面用于稳定，进行尝试以克服这些问题。例如，JP-A-52-142751、JP-B-5-18356、和 JP-A-5-239260 公开了采用热固性树脂、氢氧化铝等涂敷的红磷。JP-B-2-37370 提出包括如下物质的阻燃树脂组合物：聚酯树脂和热固性树脂涂敷的红磷和，如需要，增强填料。JP-A-5-239260 和 JP-A-5-247264 公开了包括如下物质的阻燃树脂组合物：热塑性树脂如聚碳酸酯、聚酯树脂等，和无电镀敷的红磷。

在这样的领域中，其中阻燃树脂组合物用作，例如，电气和电子部件，需要组装的简化和成本降低，和已经促进以使部件为整体的或更薄。因此，要求用于这些部件的材料在模塑中显示令人满意的流动性和保持高耐热性和高阻燃性。

在赋予足够阻燃性的尝试中，向聚碳酸酯树脂中加入有机磷阻燃剂也导致耐热剂的相当降低。包含红磷或稳定化红磷的聚碳酸酯树脂组合物也缺乏长期热稳定性。因此，在对不高于约 150 °C 的温度下长时间曝露时，由其制造的模塑件通常变形。在基于磷的阻燃剂使用中面对的另一个问题在于，由于所获得的组合物低流动性，所以具有差的模塑加工性的缺点。尽管可以通过在高温下模塑而克服流动的问题，这将导致红磷释放出令人不快的味道和产生污染模具的分解气体。

在现有技术中，优选的助阻燃剂包括亚磷化合物如元素亚磷、有机膦酸、膦酸酯、次膦酸酯、亚次膦酸酯、膦氧化物如三苯基膦氧化物、膦、亚膦酸酯和磷酸酯。合适的磷酸酯包括苯基双十二烷基磷酸酯、苯基双新戊基磷酸酯、苯基亚乙基氢磷酸酯、苯基-双-3,5,5'-三甲基己基磷酸酯、乙基二苯基磷酸酯、2-乙基己基二(对甲苯基)磷酸酯、二苯基氢磷酸酯、双(2-乙基己基)对甲苯基磷酸酯、磷酸三甲苯酯、双(2-乙基己基)-苯基磷酸酯、三(壬基苯

基)磷酸酯、苯基甲苯基磷酸酯、二(十二烷基)对甲苯基磷酸酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三苯酯、异丙基化磷酸三苯酯、卤化磷酸三苯酯、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。

一般情况下磷酸三苯酯、包括异丙基化磷酸三苯酯和丁基化磷酸三苯酯的烷基化磷酸三苯酯、双新戊基哌啶基二磷酸酯、四苯基双酚 A 二磷酸酯、四苯基间苯二酚二磷酸酯、对苯二酚二磷酸酯、双酚 A 二磷酸酯、双酚 A 缩聚磷酸酯、这些化合物的混合物和这些化合物的衍生物是最优选的磷酸酯。

磷酸三苯酯(TPP)作为各种聚合物组合物的阻燃添加剂的用途例如于 US 专利 4,526,917 和 5,206,276 受到指导。然而,指导 TPP 作为阻燃添加剂的用途要依赖于聚合物链中氧的存在或在含卤素阻燃剂的同时使用中(Jurgen Troitzsch, Carl Hanserverlag, “国际塑料可燃性手册”, 第二版, 1990, 47-49 页)。结果是, 在工业上 TPP 已经在聚碳酸酯和聚醚制备中被使用, 但是还没有卓见成效地用于苯乙烯类聚合物组合物的制备。

如上所指出的那样, 要求这些添加剂以大量使用来获得所需的结果。但是大量添加剂的使用对树脂的热挠曲温度和流动性产生影响。差的熔体流动可能影响到由热塑性树脂制备的部件的尺寸和构型和也进一步影响其中加工组合物的设备。

U.S. 专利 No. 4,154,712 指导了可以通过降低聚苯醚聚合物的分子量而改进加工性能。然而 PPE 聚合物分子量的降低有时不利地影响其它性能如冲击强度。已知为有助于加工, 流动促进剂如聚苯乙烯、饱和聚脂环族树脂和萘烯酚也可以加入到 PPE 树脂中, 以降低粘度和对获得的组合物赋予高流动性。然而, 聚苯乙烯、萘烯酚和其它相似流动促进剂的加入降低了产物的热挠曲温度(HDT)但是通常增加 PPE 树脂的可燃性, 如在 UL94 协议标准下测试的那样。

U.S. 专利 No. 5,376,724 公开了包含树脂性添加剂或烃类化合物的 PPE 组合物, 树脂性添加剂包括乙烯基芳族单体如苯乙烯单体, 烃类化合物包含至少 35wt% 芳族单元, 并声称它们改进了树脂组合物的流动性同时仅对 HDT 值和冲击强度有少量降低。U.S. 专利 No. 5,081,185 描述了两种或多种聚苯醚树脂的共混物的组合物, 其中一种树脂具有至少约 3.8dl/g 的高特性粘度值和另一种树脂具有不大于 0.33dl/g 的低特性粘度值。当与共混物的高特性粘度

PPE树脂相比时,两种PPE树脂的共混物显示更高的熔体流动性而没有热挠曲温度(HDT)的显著降低。

U.S.专利 No.6,414,084 教导了聚苯醚树脂,其中在氯仿中在 25℃下测量的PPE树脂特性粘度大于 0.2dl/g;和在 110℃温度和 30sec<sup>-1</sup>剪切速率下的熔体粘度为 1-250Pa 的树枝状聚合物。树枝状聚合物以 30wt%或更少的量存在和具有星芒构型和包括键合到核上的聚酯支化单元。

二茂铁作为助阻燃剂的用途教导于如下文献: Combustion Institute 的 Linteris,G.T., Rumminger,M.D.Babushok,V.I. Tsang,W.燃烧的(国际)讨论会,第 28 次会议论文集,Vol.2,2000 年 7 月 20 日-8 月 4 日,Edinburgh,苏格兰,Combustion Institute,PA,Candel,S.;Driscoll,J.F.;Burgess,A.R.;Gore,J.P., 编辑,2965-2972 页,2000。

使用添加剂如间苯二酚二苯基磷酸酯(RDP)和其它亚磷化合物的另一个问题在于成本超限较高。已经通过将它与蜜胺缩聚磷酸盐或二茂铁结合,进行尝试以降低添加剂如 RDP 的量。尽管蜜胺缩聚磷酸盐(MPP)或二茂铁的使用提供在流动性和阻燃性方面的良好结果,对模塑产物的悬臂梁强度有显著的冲击。此问题在二茂铁或 MPP 的高装填水平下是特别严重的,然而要求该高装填水平以获得良好的阻燃性。

如上所见可知,需要采用流动改性剂降低装填量来提供具有高流动特性的热塑性树脂配制剂如 PPE 或 HIPS,以使对 HDT 值、冲击性能和阻燃性的影响达到最小化。

### 概述

在此公开了用于阻燃热塑性树脂组合物的添加剂共混物,该树脂组合物包括不是蜜胺缩聚磷酸盐的有机磷酸酯化合物,添加剂共混物包括蜜胺缩聚磷酸盐;和有机铁化合物。在优选的实施方案中,蜜胺缩聚磷酸盐的量约为 0.5-约 5 重量份,和有机铁化合物的量约为 0.2-约 5.0 重量份,相对于每 100 重量份树脂组合物。

一种具有改进阻燃性,拉伸性,弯曲性,和热挠曲温度的热塑性树脂组合物包括热塑性树脂;不是蜜胺缩聚磷酸盐的有机磷酸酯;蜜胺缩聚磷酸盐;和有机铁化合物。在一个实施方案中,组合物包括小于或等于约 20 重量份间苯二酚双(二苯基磷酸酯)化合物,相对于每 100 重量份热塑性树脂,其中蜜胺缩聚磷酸盐的量约为 0.5-约 5.0 重量份,



和有机铁化合物的数量为约 0.2-约 5.0 重量份, 基于组合物中的间苯二酚双(二苯基磷酸酯)的量。

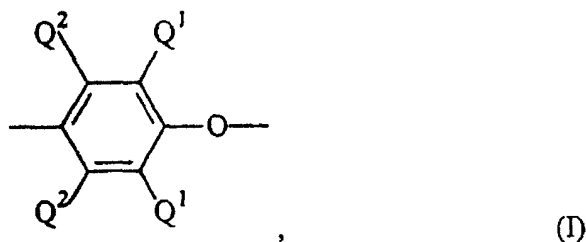
一种具有改进阻燃性, 流动性和热挠曲温度性能的热塑性树脂组合物挤出物的制造方法包括混合热塑性树脂, 不是蜜胺缩聚磷酸盐的有机磷酸酯, 蜜胺缩聚磷酸盐, 和二茂铁以生产混合物; 和挤出混合物。

在以下详细描述中例示以上描述的特征和其它特征。

### 详细描述

本公开内容涉及用作热塑性树脂组合物助阻燃剂和/或流动增强剂和/或冲击改性剂的新颖添加剂组合物。在本发明设想范围内的热塑性树脂组合物包括例如, 聚苯醚树脂(PPE)组合物和苯乙烯类聚合物组合物如 HIPS 以及 ABS 类型组合物。

用于组合物的聚苯醚聚合物(在此也称为“PPE”)是包括多个芳氧基重复单元的已知聚合物, 该芳氧基重复单元优选具有至少 50 个通式(I)的重复单元:



其中独立地在每个该单元中, 每个  $Q^1$  独立地是氢、卤素、烷基(优选包含至多 7 个碳原子的伯或仲低级烷基)、芳基(优选苯基)、在卤素原子和通式(I)的苯基核之间含有至少两个碳原子的卤代烃基(优选卤代烷基)、氨基烷基、烃氧基或卤代烃氧基, 其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子和至少两个碳原子分隔卤素原子和通式(I)的苯基核。

每个  $Q^2$  独立地是氢、卤素、烷基(优选包含至多 7 个碳原子的伯或仲低级烷基)、芳基(优选苯基)、在卤素原子和通式(I)的苯基核之间含有至少两个碳原子的卤代烃基(优选卤代烷基)、烃氧基或卤代烃氧基, 其中至少两个碳原子分隔卤素和氧原子和至少两个碳原子分隔卤素原子和通式(I)的苯基核。每个  $Q^1$  和  $Q^2$  合适地包含至多约 12 个碳原子和最通常地, 每个  $Q^1$  是烷基或苯基, 特别是  $C_1$ - $C_4$  烷基和每个  $Q^2$  是氢。

在此用于说明书和权利要求的术语“聚苯醚树脂”包括未取代的聚苯醚聚合物、取代的聚苯醚聚合物，其中芳族环是取代的，聚苯醚共聚物及其混合物。同样包括含通过以已知方式，将材料如乙烯基单体或聚合物如聚苯乙烯或弹性体接枝到聚苯醚上制备的部分的聚苯醚聚合物，如描述于 S.Bruce Brown 的 U.S.专利 No.5,089,566 中的那样。也包括偶合的聚苯醚聚合物，其中偶合剂如低分子量聚碳酸酯、醌类、杂环化合物和缩甲醛以已知方式，进行与两个苯基醚链的羟基的反应，以生产高分子量聚合物。

用于组合物的聚苯醚聚合物也含有各种端基如含氨基烷基的端基和 4-羟基联苯端基，该端基典型地在合成期间由氧化偶合反应引入。聚苯醚聚合物可以用端基官能化或“封端”，该端基使聚合物进一步增加反应性和在一些情况下，提供与其它聚合物体系的额外的相容性，该其它聚合物体系可用于与聚苯醚聚合物结合以生产合金或混合物。例如，可以通过反应官能化剂如 2-氯-4-(2-二乙基磷酸酯合环氧)6-(2,4,6-三甲基-苯氧基)-1,3,5-三嗪，与聚苯醚聚合物的一个端基，即一个末端羟基，采用环氧端基、磷酸酯端基或原酸酯端基官能化聚苯醚聚合物。

从以上内容对本领域熟悉的技术人员显而易见的是设想使用的聚苯醚聚合物包括所有目前已知的那些，而不管结构单元如何变化。

有用的合适聚苯醚聚合物包括但不限于聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二月桂基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二苯基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二甲氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二乙氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲氧基-6-乙氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-硬脂氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二氯-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-苯基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-氯-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二溴-1,4-亚苯基)醚、聚(3-溴-2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚、其混合物等。

合适的共聚物包括无规共聚物，该无规共聚物包含 2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚单元和 2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚单元。

用于本发明组合物的聚苯醚树脂在氯仿中在 25 °C 下测量的特性粘度大于约 0.2dl/g，和由凝胶渗透色谱测量的数均分子量一般为约 3,000-40,000 和重均分子量为 20,000-80,000。

可以由本领域已知的许多方法中的任何方法,从相应的酚或其反应性衍生物,制备适用于本发明的聚苯醚聚合物。典型地通过至少一种单羟基芳族化合物如2,6-二甲苯酚或2,3,6-三甲基苯酚的氧化偶合,制备聚苯醚树脂。催化体系一般用于该偶合和包含至少一种重金属化合物如铜、锰、或钴化合物,通常与各种其它材料结合。包含铜化合物的催化体系通常是亚铜或二价铜离子、卤根(如氯根、溴根、或碘根)离子和至少一种胺如氯化亚铜-三甲基胺的结合物。包含锰化合物的催化体系一般是碱性体系,其中二价锰与这样的阴离子如卤根、烷氧根或苯氧根结合。最通常地,锰是作为与一种或多种络合和/或螯合剂如二烷基胺、亚烷基二胺、邻羟基芳族醛、邻羟基偶氮化合物和邻羟基芳基肟的配合物形式存在。含锰催化剂的例子包括氯化锰-和氯化锰-甲醇钠。合适的钴类型催化体系包含钴盐和胺。

催化体系和聚苯醚树脂制备方法的例子在如下文献中给出: U.S.专利 Nos.3,306,974、3,306,875、3,914,266和4,028,341(Hay); U.S.专利 Nos.3,257,357和3,257,358(Stamatoff); U.S.专利 Nos.4,935,472和4,806,297(S.B.Brown等人);和Dwayne M.White等人的U.S.专利 No.4,806,602。

一般情况下,可以通过控制反应时间,反应温度,和催化剂的量来控制聚苯醚树脂的分子量。较长的反应时间会提供较高的数均重复单元和较高的特性粘度。在一些情况下,获得所需的分子量(特性粘度)和由常规措施终止反应。例如,在使用配合物金属催化剂的反应体系的情况下,可以通过加入酸,如盐酸、硫酸等或碱,如氢氧化钾等而终止聚合反应,或可以通过过滤、沉淀或其它合适的措施从催化剂中分离产物,如由Hay在U.S.专利 No.3,306,875中教导的那样。PPE优选包括增容或官能化的PPE,其中相容性的意思是包括在共混物组分(即PPE和共混物的其它组分)之间总体相分离的最小化。增加的拉伸伸长率,降低的脱层倾向,增加的延性和改进的相形态稳定一般是改进相容性的指示。共混物的所需物理性能部分地由共混物组分之间相容性的改进来确定。

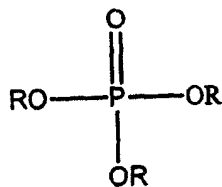
PPE优选包括增容或官能化的PPE,其中相容性意思是包括在共混物组分(即PPE和共混物的任何其它组分)之间总体相分离的最小化。增加的拉伸伸长率,降低的脱层倾向,增加的延性和改进的相形态稳定一般是改进相容性的指示。共混物的所需物理性能部分地由共混物组分之间相容的改进所确

定。

苯乙烯类聚合物组合物是从一种或多种单烯基芳族化合物制备。代表性的单烯基芳族化合物包括苯乙烯、烷基取代的苯乙烯如 $\alpha$ -烷基苯乙烯、和环取代的苯乙烯。 $\alpha$ -烷基苯乙烯的例子包括 $\alpha$ -甲基苯乙烯和 $\alpha$ -乙基苯乙烯，而环取代苯乙烯的例子包括邻乙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯和乙烯基甲苯，如对乙烯基甲苯、乙烯基萘、及其混合物。聚合物基体优选采用苯乙烯和/或 $\alpha$ -甲基苯乙烯作为单烯基芳族单体，及苯乙烯是最优选的单烯基芳族化合物。一种或多种另外的共聚单体如不饱和腈，例如丙烯腈，也可以包括在可聚合的单体混合物中。

尽管上述的热塑性树脂由于它们的优异化学和机械性能，所以在一些应用中具有广泛的功用，但通常必须加入助阻燃剂以改进其性能。如在本公开内容的背景部分中解释的那样，为了保持或增强热塑性树脂的所有性能如流动性，热挠曲温度和阻燃性，重要的问题是要降低所用阻燃添加剂的用量。

本发明的组合物也包括至少一种阻燃剂，一般为有机磷酸酯。有机磷酸酯优选的是如下通式的芳族磷酸酯化合物：

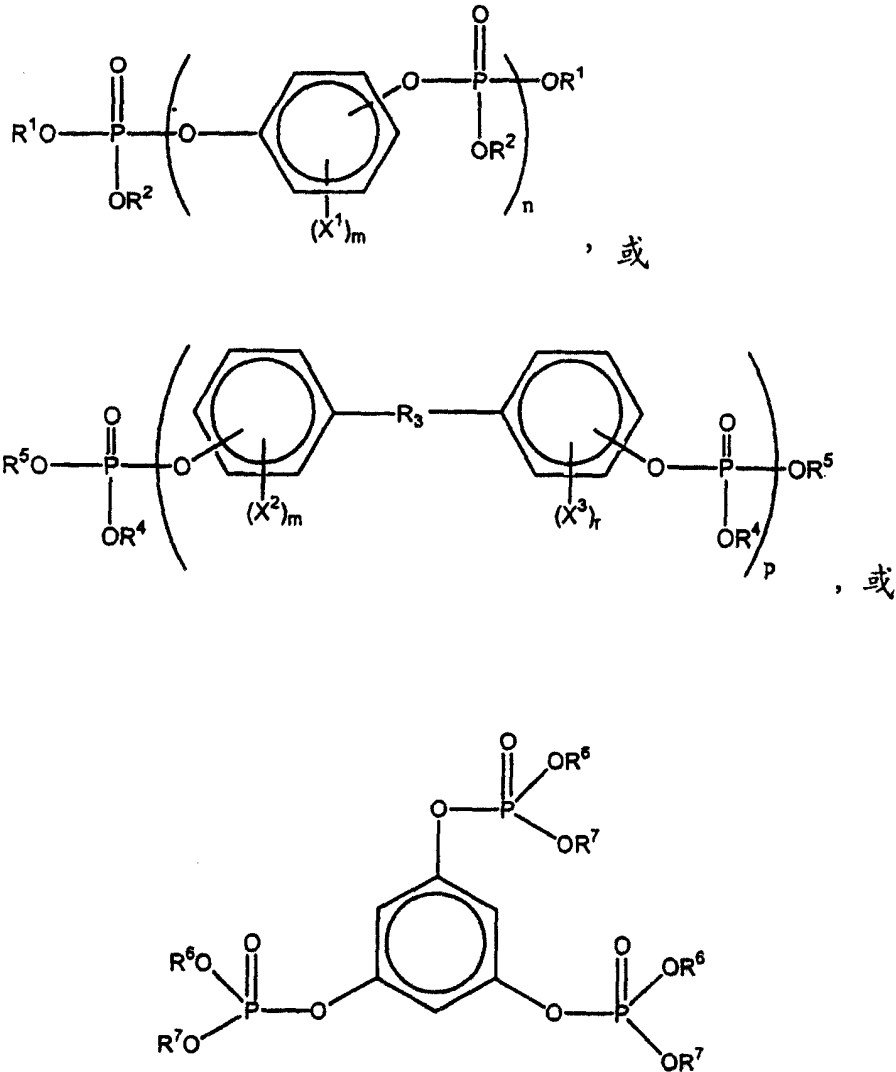


其中R相同或不同和是烷基、环烷基、芳基、烷基取代的芳基、卤素取代的烷基、芳基取代的烷基、卤素、或上述任何基团的结合，条件是至少一个R是芳基。

例子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-乙基己基二(对甲苯基)磷酸酯、双(2-乙基己基)对甲苯基磷酸酯、磷酸三甲苯酯、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，优选的磷酸酯是其中每个R是芳基的那些。特别优选的是磷酸三苯酯，它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，有机磷酸酯可以是含有如下通式的一种或混合物的二或多官能化

合物或聚合物:



其中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , 和  $R^7$  独立地是 C1-C20 的烷基、芳基、或烷基-取代的芳基;  $X^1$ ,  $X^2$ , 和  $X^3$  是卤素;  $m$  和  $r$  是 0 或 1-4 的整数, 和  $n$  和  $p$  是 1-30。当  $m$  和/或  $r$  是 0 时, 芳族环优选包含氮而没有卤素取代。

例子包括间苯二酚、对苯二酚和双酚 A 分别的(四苯基)双磷酸酯、或它们的聚合物配对物。上述二或多官能芳族磷酸酯的制备方法描述于英国专利 No.2,043,083。

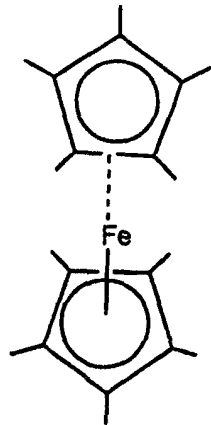
开发的另一种是某些环状磷酸酯, 例如, 二苯基季戊四醇二磷酸酯, 作为用于聚苯醚树脂的阻燃剂, 如由 Axelrod 在 U.S.Pat.No. 4,254,775 中描述的

那样。

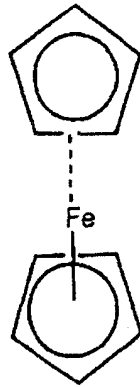
其它合适的阻燃添加剂包括含磷-氮键的化合物,如氯化磷腈、磷酸酰胺、磷酸酰胺、磷酸酰胺、次磷酸酰胺、三(氮杂环丙烯基)磷氧化物、或四(羟甲基)氯化磷。这些阻燃添加剂可市购。

优选的磷酸酯阻燃剂包括基于间苯二酚的那些,例如,间苯二酚双(二苯基磷酸酯),以及基于双酚的那些,例如,双酚 A 四苯基二磷酸酯。包含取代苯基的磷酸酯也是优选的。在特别优选的实施方案中,有机磷酸酯选自间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、双酚 A 双(二苯基磷酸酯)(BPA-DP)、和包括至少一种上述物质的混合物。

在与磷酸酯化合物结合中,该组合物优选包括二茂铁或二茂铁衍生物。合适的二茂铁衍生物是由如下通式表示的二- $\pi$ -环戊二烯基铁配合物。



各种取代基可以是环戊二烯基环上的侧基。代表性的这些化合物是二- $\pi$ -环戊二烯基铁(二茂铁)、双-茚基-铁(II)(二苯并二茂铁)、1,1'-二乙酰基二茂铁、1,2 二乙酰基二茂铁、1,1-双二茂铁基乙烷、二甲基氨基乙基二茂铁、甲基氨基甲基-二茂铁、二茂铁基乙腈、二茂铁基碳酰(ferrocenyl carbonyl)、二茂铁-磺酸、1,2 二-二茂铁基乙烷、二-二茂铁基甲烷、苯基二茂铁、二茂铁羧醛、 $\Omega$ -二茂铁基脂族酸、苯基环戊二茂铁、1,1'(-1,3-亚环戊基)二茂铁、苯基环戊基二茂铁等化合物、苯甲酰基二茂铁、乙酰基二茂铁。也可以采用杂环 $\pi$ 配合物如氮杂二茂铁。尽管不希望受理论的约束,但是相信二茂铁增强聚合物组合物的阻燃特性的特性是其分子中存在如下的结构所致。



由于二茂铁是芳族的，它可进行芳族取代反应如 Friedel-Crafts 酰基化、烷基化、磺化、和氨基甲基化，提供广泛范围的二茂铁化合物和衍生物。优选，二茂铁衍生物不降解引入它们的聚合物树脂。其它合适的有机铁化合物包括乙酰丙酮铁(II)、咪唑基铁和苯并咪唑基铁。

本公开内容是基于如下令人惊奇的认知：在混合中，选择蜜胺缩聚磷酸盐和二茂铁的量的使用，不仅仅能够实现 RDP 量的降低，而且能改进阻燃性和显著改进热塑性树脂组合物的弯曲，拉伸性能，和热挠曲温度。

该添加剂组合物优选包括约 0.5-约 5.0 份蜜胺缩聚磷酸盐和约 0.2-约 5.0 份有机铁化合物，相对于每 100 重量份树脂组合物。更优选，添加剂组合物包括约 0.5-约 5.0 份蜜胺缩聚磷酸盐和约 0.2-约 5.0 份有机铁化合物，相对于每 12 份热塑性组合物中的间苯二酚二苯基磷酸酯。更为优选，该添加剂组合物包括 0.5 份蜜胺缩聚磷酸盐和 0.2 份有机铁化合物，最优选 0.5 份有机铁化合物对每 0.5 份蜜胺缩聚磷酸盐，相对于每 12 份间苯二酚二苯基磷酸酯。添加剂组合物也可包括 1.0 份 MPP 和 0.2 份有机铁化合物，更优选 0.5 份有机铁化合物对每 1.0 份 MPP，相对于每 12 份 RDP。

不希望受任何理论约束，但相信二茂铁和 MPP 是由冷凝相和蒸气相机理两者起作用。已知二茂铁催化 C-C 偶合反应和因此有助于交联和降低燃料的产生。现有技术文献教导金属茂是烯烃聚合的有效催化剂。因此，也相信二茂铁可以通过催化使从苯乙烯类聚合物如 HIPS 释放的烯烃残余物的再聚合，从而降低燃料产生。

热塑性树脂组合物也可包括有效量的至少一种其它添加剂，该其它添加剂选自阻滴剂、染料、颜料、附加的流动增强剂、冲击改性剂、着色剂、增强剂、填料、玻璃纤维、稳定剂、抗静电剂、增塑剂和润滑剂。

一般在适于获得紧密共混物的条件下，通过共混各成分而制备公开内容的热塑性树脂组合物。可以通过使用单或双螺杆类型挤出机或能够向组分施加剪切的任何混合设备，进行共混。可以一开始就将所有组分加入到加工系统中。

也可以在加工中使用各个分开的挤出机或在加工期间使用具有多个进料口能加入多个组分的单个挤出机，来制备公开内容的热塑性组合物。优选在进料口之间的每部分采用至少一个排气口以使熔体排气(大气或真空)。例如，可以通过在混合设备中提供的排气口向熔体施加真空，从而除去共混物组合物中的挥发性杂质。共混时间和温度，以及组分加入可以由本领域技术人员不用过分地试验即可加以调节。从本公开内容的组合物制备的模塑制品也表示公开内容的另一个实施方案。

提供以下实施例以说明本公开内容的一些实施方案。但它们不在任何方面限制本公开内容。除非另外说明，所有的百分比是基于整个组合物总重量的重量，和所有的份数是重量份。

#### 实施例 1

以对于每 100 重量份聚苯醚树脂的 16 份 RDP 的量，通过紧密共混作为添加剂的聚苯醚树脂与间苯二酚二苯基磷酸酯(RDP)，制备第一对照树脂配制剂。聚苯醚树脂是购自 General Electric Company 的 Noryl 190 X。

将一部分第一对照树脂配制剂取出和在 GEP Selkirk 53mm 双螺杆,W&P 挤出机中，在每小时 300 磅的进料速率下，在 270rpm 的螺杆转速下，和在 72%转矩下挤出。测试挤出物的阻燃性，悬臂梁冲击强度，流动，弯曲和热挠曲温度。在下表 1 中给出获得的数值。测试程序的详细情况在表 1 之后。

#### 实施例 2

以对于每 100 重量份聚苯醚树脂的 12 份 RDP 的量，通过紧密共混作为添加剂的 Noryl 190 X 聚苯醚树脂与 RDP，制备第二对照树脂配制剂。

将一部分第二对照树脂配制剂取出和在 GEP Selkirk 53mm 双螺杆,W&P 挤出机中，在每小时 300 磅的进料速率下，在 270rpm 的螺杆转速下，和在 72%转矩下挤出。测试挤出物的阻燃性，悬臂梁冲击强度，流动，弯曲和热挠曲温度。在下表 1 中给出获得的数值。

#### 实施例 3

通过如下方式制备添加剂组合物：将蜜胺缩聚磷酸盐(MPP)和二茂铁混



入一部分第一对照树脂配制剂(在实施例1中制备)中,使得MPP的数量是0.5重量份和二茂铁是0.2重量份,相对于每100重量份聚苯醚树脂。因此,对于配制剂中的每16份RDP, MPP的量是0.5重量份和二茂铁是0.2重量份。

在与实施例1相同的条件下挤出这样获得的配制剂。测试挤出物的阻燃性,悬臂梁冲击强度,流动,弯曲和热挠曲温度。在下表1中给出获得的数值。

#### 实施例4

通过如下方式制备添加剂组合物:将MPP和二茂铁混入一部分第二对照树脂配制剂(在实施例2中制备)中,使得MPP的量是0.5重量份和二茂铁是0.5重量份,相对于每100重量份聚苯醚树脂。因此,对于配制剂中的每12份RDP, MPP的量是0.5重量份和二茂铁是0.5重量份。

在与实施例1相同的条件下挤出这样获得的配制剂。测试挤出物的阻燃性,悬臂梁冲击强度,流动,弯曲和热挠曲温度。在下表1中给出获得的数值。

#### 实施例5

通过如下方式制备添加剂组合物:将蜜胺缩聚磷酸盐(MPP)和二茂铁混入一部分第二对照树脂配制剂(在实施例2中制备)中,使得MPP的量是1.0重量份和二茂铁是0.2重量份,相对于每100重量份聚苯醚树脂。因此,对于配制剂中的每12份RDP, MPP的量是1.0重量份和二茂铁是0.2重量份。

在与实施例1相同的条件下挤出这样获得的配制剂。测试挤出物的阻燃性,悬臂梁冲击强度,流动,弯曲和热挠曲温度。在下表1中给出获得的数值。

#### 实施例6

通过如下方式制备添加剂组合物:将MPP和二茂铁混入一部分第二对照树脂配制剂(在实施例2中制备)中,使得MPP的量是1.0重量份和二茂铁是0.5重量份,相对于每100重量份聚苯醚树脂。因此,对于热塑性树脂配制剂中的每12份RDP, MPP的量是1.0重量份和二茂铁是0.5重量份。

在与实施例1相同的条件下挤出这样获得的配制剂。测试挤出物的阻燃性,悬臂梁冲击强度,流动,弯曲和热挠曲温度。在下表1中给出获得的数值。

表 1

实施 例	平均消焰 时间(秒)	悬臂梁冲击 强度(ft.lb/in)	弯曲模 量(psi)	弯曲强 度(psi)	在 1,500/s 下 的流动(Pa-s)	热挠曲温 度(°F)	拉伸% 伸长率
1*	2.99	4.67	344,500	12,810	181.2	188.5	19.06
2*	4.21	4.84	357,800	13,410	223.6	205.7	18.41
3	2.8	3.38	361,600	13,400	226.0	204.9	23.94
4	1.92	2.65	361,200	13,430	226.5	202.2	23.61
5	2.09	2.09	361,100	13,430	230.6	205.7	22.81
6	1.68	2.00	362,200	13,500	230.3	206.8	23.51

\*对照

如表 1 所示, 对照实施例 1 和 2(不包含 MPP 和二茂铁)与实施例 3-6(包含 MPP 和二茂铁)的比较指出, 改进阻燃性, 同时保持组合物的其它性能, 如悬臂梁冲击强度, 弯曲模量, 弯曲强度, 流动性, 热挠曲和拉伸%伸长率。

实施例 7

在此实施例中, 电感耦合等离子体(ICP), 将在实施例 3 和 5 中获得的配制剂进行铁分析。对照 0.060%的期望铁纯度(基于 98%纯度), 由 ICP 分析获得的铁希望为~0.057%。因此, 在挤出期间的铁损失仅为~5%。从样品获得的实际铁数值为 0.054-0.0599%。ICP 分析误差是±5%。

根据 VO 等级的 UL-94 协议, 使用热塑性树脂配制剂的测试棒, 进行阻燃性的测试。

使用阻燃测试工具测试以上实施例中制备的组合物可燃性, 该测试提供通过特定 UL 标准, 如 UL-94 的可能性预测。UL-94 协议要求尺寸 5”(12.7cm) × 1/2”(1.3cm), 1.6mm 厚度的棒形试样, 对于厚度规定 UL-94 等级。将内芯高度为 3/4”(1.9cm)的火焰施加到每个试样, 使得 3/8”(1.0cm)的距离从火焰的基础分隔试样下端。将火焰保持在该位置 10 秒然后除去。燃烧时间定义为从试样产生火焰到消失所需的时间。如果试样的燃烧在 30 秒内停止, 另外再施加火焰 10 秒。以下在表 2 中列出 V-0, V-1 和 V-2 等级的标准。

表 2

垂直火焰类别要求			
	94V-0	94V-1	94V-2
单个燃烧时间(秒)	≤10	≤30	≤30
总燃烧时间(秒)(5个试样)	≤50	≤250	≤250
灼热时间(秒)(单个试样)	≤30	≤60	≤60
点燃棉的滴落粒子	否	否	是

对于 V-0 等级, 无单个燃烧时间, 从第一或第二施加可超过 10 秒。任何五个试样的总燃烧时间可能不超过 50 秒。滴落的粒子不使位于试样下面的棉纱布点燃。

对于 V-1 等级, 无单个燃烧时间, 从第一或第二施加可超过 30 秒。任何五个试样的总燃烧时间可能不超过 250 秒。滴落的粒子不使位于试样下面的棉纱布点燃。

对于 V-2 等级, 无单个燃烧时间, 从第一或第二施加可超过 30 秒。任何五个试样的总燃烧时间可能不超过 250 秒。滴落的粒子使位于试样下面的棉纱布点燃。

由基于 ASTM D-648 的测试程序测量热挠曲温度。

由基于 ASTM D-256 的测试程序进行缺口悬臂梁测试。测试结果以每单位试样宽度吸收的热量方面报告和表达为英尺乘磅每英寸(ft.lbs/in)。

在每个剪切速率下, 使用 Kayeness 毛细管流变仪, 测量剪切粘度(即流动)。

有利地, 与不包含 MPP 和二茂铁的添加剂结合物的配制剂相比, 向包含 RDP 作为阻燃剂的热塑性配制剂中加入 MPP 和二茂铁(或有机铁化合物)两者时, 可对热塑性树脂配制剂提供增加的阻燃性。令人惊奇地, 有效量二茂铁(或有机铁化合物)和用于结合的 MPP 的使用并不损害配制剂的悬臂梁冲击强度。此外, 也不损害树脂配制剂的弯曲和流动速率。也注意到不因作为共添加剂的 MPP 和二茂铁(或有机铁化合物)与 RDP 的使用而损害树脂配制剂的热挠曲温度情况。

通过参考例示性的实施方案描述了公开内容, 所以可以理解, 由本领域技术人员进行各种变化和将等同物取代其组分而不背离公开内容的范围。此外, 可以进行许多改进以将特定的状况或材料适应于公开内容的教导而不背

---

离其基本范围。因此，可以想到，本公开内容并不限于公开的具体实施方案，作为设想还可以进行此公开内容的最好方式的特定实施方案，但公开内容会包括落入所附权利要求范围的所有实施方案。