

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 5/55 (2006.01)

C08K 5/51 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03824321.0

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1325548C

[22] 申请日 2003.8.12 [21] 申请号 03824321.0

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 16 [33] US [31] 10/222,383

[86] 国际申请 PCT/US2003/025059 2003. 8. 12

[87] 国际公布 WO2004/016685 英 2004. 2. 26

[85] 进入国家阶段日期 2005. 4. 15

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 约翰·R·坎贝尔 托马斯·米巴赫

[56] 参考文献

US4983658A 1991. 1. 8

EP0520186A1 1992. 12. 30

GB857882A 1961. 1. 4

US5030675A 1991. 7. 9

US4269762A 1981. 5. 26

审查员 王 轶

[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 4 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

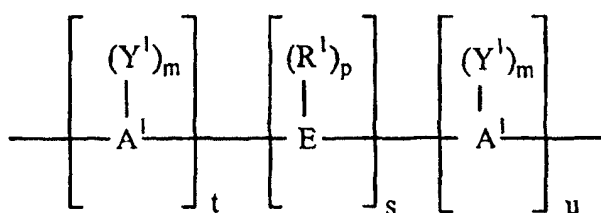
阻燃树脂组合物及方法

[57] 摘要

本发明披露了一种阻燃树脂组合物，包括(i)至少一种芳族聚碳酸酯，(ii)至少一种橡胶改性的接枝共聚物，(iii)至少一种甲硅烷基硼酸酯，(iv)至少一种有机磷化合物，和(v)至少一种氟聚物添加剂。该组合物显示了模塑部件中改善的表面性能。

1. 一种阻燃树脂组合物, 包括(i) 55wt%-98wt%的至少一种芳族聚碳酸酯, (ii) 0.1wt%-35wt%的至少一种橡胶改性接枝共聚物, (iii) 0.1wt%-10wt%的至少一种甲硅烷基硼酸酯, (iv) 0.5wt%-15wt%的至少一种有机磷化合物, 和(v) 0.01wt%-2wt%的至少一种氟聚物添加剂。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中芳族聚碳酸酯包括衍生自结构为 HO-D-OH 的至少一种二羟基芳族化合物的结构单元, 其中 D 为具有下式的二价芳族基团:



其中 A^1 为芳族基团; E 为至少一种烷撑、烷叉、或环脂族基团; 含硫的键; 含磷的键; 醚键; 羰基; 叔氮基; 或含硅的键; R^1 为氢或一价烃基; Y^1 选自氢、一价烃基、链烯基、烯丙基、卤素、溴、氯、硝基和 OR^2 , 其中 R^2 为一价烃基; “m”表示从 0 并包括 0 至 A^1 上可用于取代的位置的数目之间的任意整数; “p”表示从 0 并包括 0 至 E 上可用于取代的位置的数目之间的任意整数; “t”表示等于至少 1 的整数; “s”为 0 或 1; 和“u”表示包括 0 的任意整数。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中芳族聚碳酸酯包括衍生自至少一种二羟基芳族化合物的结构单元, 该芳族化合物选自 4, 4'-(3,3,5-三甲基环己叉)联苯酚、4,4'-双(3,5-二甲基)联苯酚、1, 1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、4,4'-双(4-羟基苯基)庚烷、2, 4'-二羟基二苯基甲烷、双(2-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基-5-硝基苯基)甲烷、双(4-羟基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基)甲烷、1, 1-双(4-羟基苯基)乙烷、1, 1-双(4-羟基-2-氯苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-乙基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、3,5, 3', 5'-四氯-4, 4'-二羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)环己基甲烷、2,2-双(4-羟基苯基)-1-苯基丙烷、2,4'-二羟基苯基砷、2,6-二羟基萘、氢醌、间苯二酚、 C_{1-3} 烷基取代的间苯二酚、2,2-双-(4-

羟基苯基)丁烷、2,2-双-(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双-(4-羟基苯基)环己烷、双-(4-羟基苯基)、双-(4-羟基苯基)-硫化物、2-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷、2-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷、2-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、双-(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)甲烷、1,1-双-(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)乙烷、2,2-双-(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)丙烷、2,4-双-(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)-2-甲基-丁烷、3,3-双-(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)戊烷、1,1-双-(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)环戊烷、1,1-双-(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)环己烷、双-(3,5-二甲基苯基-4-羟基苯基)-硫化物、3-(4-羟基苯基)-1,1,3-三甲基茚满-5-醇、1-(4-羟基苯基)-1,3,3-三甲基茚满-5-醇、和 2,2,2',2'-四氢-3,3,3',3'-四甲基-1,1-螺双[1H-茚]-6,6'-二醇。

4. 权利要求 3 的组合物, 其中二羟基芳族化合物为双酚 A。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中芳族聚碳酸酯的存在量为全部组合物重量的 60 wt % ~ 96 wt %。

6. 权利要求 5 的组合物, 其中芳族聚碳酸酯的存在量为全部组合物重量的 90 wt % ~ 96 wt %。

7. 权利要求 1 的组合物, 其中橡胶改性的接枝共聚物包括分散在连续的刚性热塑性塑料相中的不连续的橡胶相, 其中至少一部分刚性热塑性塑料相被化学接枝到橡胶相。

8. 权利要求 7 的组合物, 其中橡胶相的玻璃化转变温度小于或等于 25°C。

9. 权利要求 8 的组合物, 其中橡胶包括衍生自 1,3-丁二烯、异戊二烯、或丙烯酸丁酯中的至少一种的结构单元。

10. 权利要求 9 的组合物, 其中刚性热塑性树脂的玻璃化转变温度大于 25°C, 并且 10 ~ 90 wt % 的刚性热塑性塑料相被化学接枝到橡胶相。

11. 权利要求 7 的组合物, 其中橡胶相包括聚丁二烯橡胶、聚(苯乙烯-丁二烯)橡胶、聚(丙烯酸丁酯)橡胶、或乙烯-丙烯-二烯改性的橡胶, 并且刚性热塑性塑料相包括苯乙烯-丙烯腈共聚物。

12. 权利要求 7 的组合物, 其中橡胶改性的接枝共聚物的存在量为全部组合物重量的 0.1 wt % ~ 20 wt %。

13. 权利要求 12 的组合物, 其中橡胶改性的接枝共聚物的存在量为全部组合物重量的 2 wt % ~ 6 wt %。

14. 权利要求 1 的组合物, 其中甲硅烷基硼酸酯是至少一种烷基硅烷醇化合物和至少一种含硼化合物的反应产物, 其中含硼化合物与烷基硅烷醇的摩尔比为大于或等于 1:1。

15. 权利要求 14 的组合物, 其中键接到烷基硅烷醇化合物中的硅上的烷基选自甲基、乙烯基及其混合物。

16. 权利要求 15 的组合物, 其中烷基硅烷醇化合物包括聚合度为 1 ~ 30 的硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷。

17. 权利要求 14 的组合物, 其中含硼化合物为选自硼酸和氧化硼中的至少一种。

18. 权利要求 1 的组合物, 其中有机磷化合物为至少一种聚合的或非聚合的有机磷化合物, 该化合物选自磷酸酯、硫代磷酸酯、膦酸酯、硫代膦酸酯、亚膦酸酯、硫代亚膦酸酯、膦、三苯基膦、膦氧化物、三苯基膦氧化物、三(2-氰基乙基)膦氧化物、硫代膦氧化物和膦盐。

19. 权利要求 18 的组合物, 其中有机磷化合物为芳族磷酸酯。

20. 权利要求 19 的组合物, 其中芳族磷酸酯选自磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)和双酚 A 双(二苯基磷酸酯)。

21. 权利要求 18 的组合物, 其中有机磷化合物的存在量为全部组合物重量的 1 wt % ~ 8 wt %。

22. 权利要求 1 的组合物, 其中氟聚物的存在量为全部组合物重量的 0.1 wt % ~ 1 wt %。

23. 权利要求 22 的组合物, 其中氟聚物包括聚四氟乙烯。

24. 权利要求 22 的组合物, 其中氟聚物以浓缩物的形式加入到组合物中。

25. 一种阻燃树脂组合物, 包括:

(vi) 至少一种双酚 A 聚碳酸酯, 存在量为 90 wt % ~ 96 wt %;

(vii) 至少一种橡胶改性接枝共聚物, 包括分散在连续的刚性热塑性塑料相中的不连续的橡胶相, 其中至少一部分刚性热塑性塑料相被化学接枝到橡胶相, 其中橡胶相包括聚丁二烯橡胶、聚(苯乙烯-丁二烯)橡胶、聚(丙烯酸丁酯)橡胶、或乙烯-丙烯-二烯改性的橡胶, 并且刚性热塑性塑料相包括苯乙

烯-丙烯腈共聚物, 并且其中橡胶改性的接枝共聚物的存在量为 2 wt % ~ 6 wt %;

(viii) 至少一种甲硅烷基硼酸酯, 其是至少一种聚合度为 1 ~ 30 的硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷化合物与至少一种选自硼酸和氧化硼的含硼化合物的反应产物, 其中含硼化合物与烷基硅烷醇的摩尔比为大于或等于 1:1, 并且其中甲硅烷基硼酸酯的存在量为 0.5 wt % ~ 15 wt %;

(ix) 至少一种有机磷化合物, 选自三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)和双酚 A 双(二苯基磷酸酯), 其中有机磷化合物的存在量为 1 wt % ~ 8 wt %; 和

(x) 聚四氟乙烯, 其存在量为 0.01 wt % ~ 2 wt %; 其中所有量都基于全部组合物的重量。

26. 一种制备阻燃树脂组合物的方法, 该阻燃树脂组合物包括:

(vi) 至少一种双酚 A 聚碳酸酯, 存在量为 90 wt % ~ 96 wt %;

(vii) 至少一种橡胶改性的接枝共聚物, 包括分散在连续的刚性热塑性塑料相中的不连续的橡胶相, 其中至少一部分刚性热塑性塑料相被化学接枝到橡胶相, 其中橡胶相包括聚丁二烯橡胶、聚(苯乙烯-丁二烯)橡胶、聚(丙烯酸丁酯)橡胶或乙烯-丙烯-二烯改性的橡胶, 和刚性热塑性塑料相包括苯乙烯-丙烯腈共聚物, 并且其中橡胶改性的接枝共聚物的存在量为 2 wt % ~ 6 wt %;

(viii) 至少一种甲硅烷基硼酸酯, 其是至少一种聚合度为 1 ~ 30 的硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷化合物与至少一种选自硼酸和氧化硼的含硼化合物的反应产物, 其中含硼化合物与烷基硅烷醇的摩尔比为大于或等于 1:1, 并且其中甲硅烷基硼酸酯的存在量为 0.5 wt % ~ 15 wt %;

(ix) 至少一种有机磷化合物, 选自三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)和双酚 A 双(二苯基磷酸酯), 其中有机磷化合物的存在量为 1 wt % ~ 8 wt %; 和

(x) 聚四氟乙烯, 存在量为 0.01 wt % ~ 2 wt %;

其中所有量都基于全部组合物的重量;

该方法包括在适用于形成这些成分的共混物的条件下结合并混合组合物的成分, 和然后任选地将如此形成的组合物压缩成微粒形式。

27. 权利要求 26 的方法, 其中聚四氟乙烯以浓缩物的形式加入到组合物中。

阻燃树脂组合物及方法

背景技术

本发明涉及阻燃树脂组合物，其包括至少一种聚碳酸酯树脂，至少一种橡胶改性接枝的共聚物，至少一种甲硅烷基硼酸酯，至少一种有机磷化合物，和至少一种氟聚物添加剂。

在文献中，描述了各种用于改善包括芳族碳酸酯树脂的组合物的阻燃性的方法。通常这些方法使用据称产生潜在环境危害的卤化的阻燃剂，或者使用对共混物的物理性能有不利影响，例如降低耐热性的磷酸盐阻燃剂。需要一种方法消除或降低卤化或磷酸盐阻燃剂在含有芳族聚碳酸酯的组合物中的量，其中获得良好的阻燃性同时不劣化其它所需性能。Shaw 在共同拥有的美国专利 5,714,550 中公开了阻燃聚酰胺-聚苯醚组合物，该组合物包括各种类型的聚合的硅氧烷化合物和至少一种硼化合物。仍然需要开发适用于包括聚碳酸酯的组合物的阻燃体系，该体系显示了改善的硼利用率和改善的阻燃性。也仍然需要开发适用于包括聚碳酸酯的组合物的阻燃体系，其导致在模塑部件中共混组分降低的分解和降低的变色，以及改善的模塑部件表面外观。

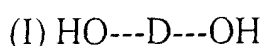
发明内容

本发明的发明人发现在包括至少一种聚碳酸酯的树脂组合物中使用甲硅烷基硼酸酯提高了组合物的模塑部件的阻燃性能，同时保持了表面性能和颜色特性。在各种实施方式中，含有甲硅烷基硼酸酯的组合物的模塑部件不显示表面不均一性或变色。此外，在组合物中使用甲硅烷基硼酸酯导致更好的硼利用率同时降低了组合物的模塑部件的吸水性。尽管本发明不以任何方式受限于操作的理论，据信在作为甲硅烷基硼酸酯的单一化合物中结合硅氧烷和硼降低了与硼有关的聚碳酸酯的分解和分层或与不相容的硅氧烷添加剂有关的张开(splay)。与包括作为单独的化合物而添加的硅氧烷源和硼源的组合物相比，本发明提供了性能的更好的全面平衡。

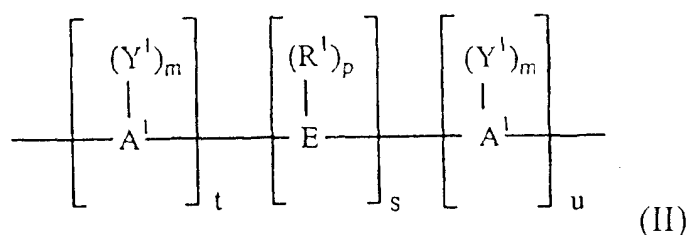
因此，本发明的一个实施方式是阻燃树脂组合物，其包括(i) 至少一种芳族聚碳酸酯，(ii) 至少一种橡胶改性的接枝共聚物，(iii) 至少一种甲硅烷基硼酸酯，(iv) 至少一种有机磷化合物，和(v) 至少一种氟聚物添加剂。本发明的另一实施方式是制造阻燃树脂组合物的方法，该组合物包括(i) 至少一种芳族聚碳酸酯，(ii) 至少一种橡胶改性的接枝共聚物，(iii) 至少一种甲硅烷基硼酸酯，(iv) 至少一种有机磷化合物，和(v) 至少一种氟聚物添加剂。

发明详述

本发明的阻燃树脂组合物包括至少一种芳族聚碳酸酯树脂。适用于本发明的芳族聚碳酸酯树脂包括衍生自至少一种二羟基芳族化合物和碳酸酯前体的结构单元。适合的二羟基芳族化合物包括由式(I)表示的那些化合物：



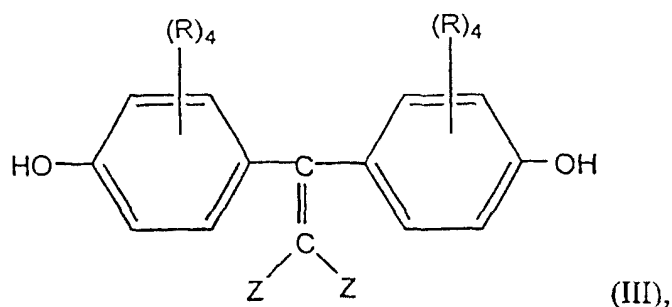
其中 D 包括二价芳族基团。在各种实施方式中，D 具有式(II)的结构：



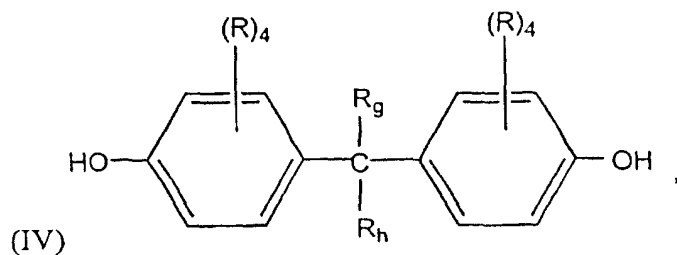
其中 A^1 表示芳族基团，例如亚苯基、亚联苯基、亚萘基等。在一些实施方式中 E 可以是烷撑或烷叉基团，包括但不限于亚甲基、乙撑、乙叉、丙撑、丙叉、异丙叉、丁撑、丁叉、异丁叉、戊撑、戊叉、异戊叉。当 E 为烷撑或烷叉基团时，其可以由不同于烷撑或烷叉的基团连接的两个或多个烷撑或烷叉基团组成，例如芳族键；叔氨基键；醚键；羰基键；含硅的键；或含硫的键，包括但不限于硫化物、亚砷、砷；或含磷的键，包括但不限于亚膦基(phosphinyl)和磷酰基。在其它实施方式中 E 可以是环脂族基团，包括但不限于环戊叉、环己叉、3,3,5-三乙基环己叉、甲基环己叉、2-[2.2.1]-双环戊叉、新戊叉、环十五烷叉、环十二烷叉、金刚烷叉；含硫的键，例如硫化物、亚砷或砷；含磷的键，例如亚膦基或磷酰基；醚键；羰基；叔氨基；或含硅的键，例如硅烷或甲硅烷氧基。 R^1 表示氢或一价烃基，例如链烯基、烯丙基、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或环烷基。在各种实施方式中，一价烃基 R^1 可以是卤素取代的，特别是氟或氯取代的，例如二氯亚烷基。 Y^1 可以是氢、无机原子包括但不限于卤素(氟、溴、氯、碘)；无机基团，包括但不限于硝

基；有机基团，包括但不限于一价烃基，例如链烯基、烯丙基、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或环烷基、或氧基例如 OR^2 ，其中 R^2 为一价烃基，例如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或环烷基；仅要求 Y^1 对于用于制备聚碳酸酯的反应物和反应条件是惰性的并不受其影响。在一些特定的实施方式中， Y^1 包括卤素基团或 C_1 - C_6 烷基。字母 "m" 表示从 0 并包括 0 至 A^1 上可用于取代的位置的数目之间的任意整数；"p" 表示从 0 并包括 0 至 E 上可用于取代的位置的数目之间的任意整数；"t" 表示至少为 1 的整数；"s" 为 0 或 1；和 "u" 表示包括 0 的任意整数。

在 D 由上面式(II)表示的二羟基芳族化合物中，当存在不止一个 Y^1 取代基时，它们可以相同或不同。对于 R^1 取代基也是如此。当式(II)中 "s" 是 0 并且 "u" 不是 0 时，芳香环直接连接而没有间隔的亚烷基或其它桥基。羟基和在芳核残基 A^1 上的 Y^1 的位置可以为邻位、对位或间位，并且这些基团可以为连续的(vicinal)、不对称的或对称的关系，其中烃残基的两个或多个环碳原子被 Y^1 和羟基取代。在一些特定实施方式中，参数 "t"、"s" 和 "u" 各自为 1；两个 A^1 基团都是未取代的亚苯基；并且 E 是亚烷基，例如亚丙基。在一些特定实施方式中，两个 A^1 基团都是对-亚苯基，虽然二者都可以是邻-或间-亚苯基或一个是邻-或间-亚苯基且另一个是对-亚苯基。在一些实施方式中，二羟基芳族化合物为式(III)：



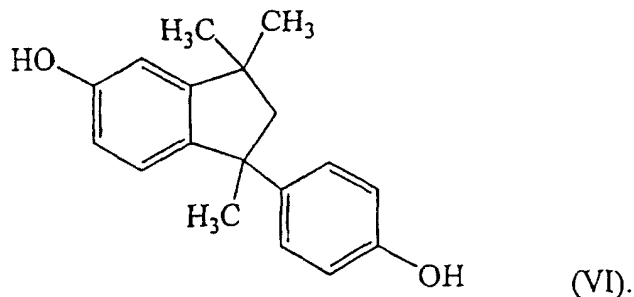
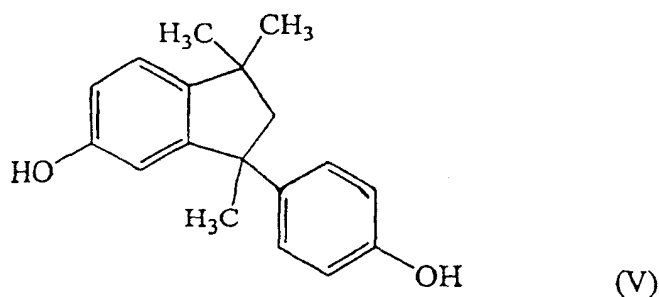
其中每个 R 各自独立地是氢、氯、溴或 C_{1-30} 一价烃基或烃氧基，每个 Z 各自是氢、氯或溴，条件是至少一个 Z 是氯或溴，或式(IV)：



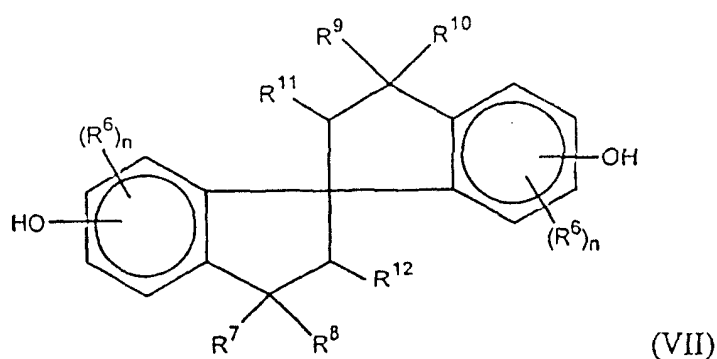
其中 R 各自独立地如上面所定义，并且 R_g 和 R_h 独立地是氢或 C_{1-30} 烃基。

在本发明的一些实施方式中,可用的二羟基芳族化合物包括在美国专利 2,991, 273、2, 999,835、3,028, 365、3, 148172、3, 271,367、3,271, 368 和 4,217,438 中以名称或化学式(通式或具体的)公开的那些化合物。在本发明的一些实施方式中,二羟基芳族化合物包括 4, 4'-(3, 3, 5-三甲基环己叉)联苯酚、4,4'-双(3,5-二甲基)联苯酚、1, 1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、4,4-双(4-羟基苯基)庚烷、2, 4'-二羟基二苯基甲烷、双(2-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基-5-硝基苯基)甲烷、双(4-羟基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、1,1-双(4-羟基-2-氯苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(通常称作双酚-A)、2,2-双(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-乙基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、3,5, 3', 5'-四氯-4, 4'-二羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)环己基甲烷、2,2-双(4-羟基苯基)-1-苯基丙烷、2,4'-二羟基苯基砜、2,6-二羟基萘、氢醌、间苯二酚、C₁₋₃烷基取代的间苯二酚、2, 2-双-(4-羟基苯基)丁烷、2, 2-双-(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1, 1-双-(4-羟基苯基)环己烷、双-(4-羟基苯基)、双-(4-羟基苯基)-硫化物、2-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷、2-(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷、2-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、双-(3, 5-二甲基苯基-4-羟基苯基)甲烷、1,1-双-(3, 5-二甲基苯基-4-羟基苯基)乙烷、2,2-双-(3, 5-二甲基苯基-4-羟基苯基)丙烷、2, 4-双-(3, 5-二甲基苯基-4-羟基苯基)-2-甲基-丁烷、3, 3-双-(3, 5-二甲基苯基-4-羟基苯基)戊烷、1, 1-双-(3, 5-二甲基苯基-4-羟基苯基)环戊烷、1, 1-双-(3, 5-二甲基苯基-4-羟基苯基)环己烷;和双-(3, 5-二甲基苯基-4-羟基苯基)-硫化物。在特定实施方式中,二羟基芳族化合物包括双酚 A。

合适的二羟基芳族化合物也包括含有茚满结构单元的那些化合物,如由式(V)表示的,该化合物是 3-(4-羟基苯基)-1, 1, 3-三甲基茚满-5-醇和由式(VI)表示的化合物,该化合物是 1-(4-羟基苯基)-1, 3,3-三甲基茚满-5-醇:



在合适的二羟基芳族化合物中还包括式(VII)的 2,2, 2', 2'- 四氢-1,1'-螺双[1H-茚]二醇:



其中 R^6 各自独立地选自一价烃基和卤素基团; R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地为 C_{1-6} 烷基; R^{11} 和 R^{12} 各自独立地为 H 或 C_{1-6} 烷基; 并且 n 各自独立地选自 0~3 的正整数, 且包括端值。在特定实施方式中, 2,2, 2', 2'-四氢-1,1'-螺双[LH-茚]二醇为 2,2, 2', 2'-四氢-3,3, 3', 3'- 四甲基-1,1'-螺双[LH-茚]-6, 6'-二醇(有时称作"SBI")。

在各种实施方式中, 制备聚碳酸酯的碳酸酯前体可以是至少一种碳酸酯、碳酸酯或卤代甲酸酯。此处可以使用的碳酸酯是碳酸酯、碳酸酯及其混合物。此处可以使用的通常的碳酸酯包括但不限于碳酸二芳基酯, 包括但不限于碳酸二苯基酯、碳酸二(卤代苯基)酯、碳酸二(氯苯基)酯、碳酸二(溴代苯基)酯、碳酸二(三氯苯基)酯、碳酸二(三溴代苯基)酯; 碳酸二(烷基苯基)酯、碳酸二(甲苯基)酯; 碳酸二(萘基)酯、碳酸二(氯萘基)酯、苯基甲苯基碳酸酯、氯苯基氯萘基碳酸酯、二(甲基水杨基)碳酸酯; 及其混合物。此处可

用的卤代甲酸酯包括二羟基芳族化合物的双卤代甲酸酯,包括但不限于以下化合物的双氯甲酸酯: 氢醌、双酚-A、3-(4-羟基苯基)-1,1,3-三甲基茛满-5-醇、1-(4-羟基苯基)-1,3,3-三甲基茛满-5-醇、4,4'-(3,3,5-三甲基环己叉)联苯酚、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷等; 双氯甲酸酯-封端的聚碳酸酯低聚物,例如包括以下化合物的低聚物: 氢醌、双酚-A、3-(4-羟基苯基)-1,1,3-三甲基茛满-5-醇、1-(4-羟基苯基)-1,3,3-三甲基茛满-5-醇、4,4'-(3,3,5-三甲基环己叉)联苯酚、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷等; 和二醇的双卤代甲酸酯,包括但不限于乙二醇的双卤代甲酸酯、新戊二醇的双卤代甲酸酯和聚乙二醇的双卤代甲酸酯。可以使用卤代甲酸酯的混合物。在特定实施方式中使用碳酰氯,也称作光气。在其它特定实施方式中,使用碳酸二苯酯。通过已知方法制备聚碳酸酯树脂,例如界面聚合、酯交换、溶液聚合或熔体聚合。

适当的芳族聚碳酸酯树脂包括直链芳族聚碳酸酯树脂和支链芳族聚碳酸酯树脂。适当的直链芳族聚碳酸酯树脂包括,例如双酚 A 聚碳酸酯树脂。适当的支链聚碳酸酯是已知的,并且在各种实施方式中通过多官能芳族化合物和二羟基芳族化合物和碳酸酯前体的反应形成支链聚合物而制备,一般性地参见美国专利 3,544,514、3,635,895 和 4,001,184。多官能化合物通常是芳族的,并且含有至少三个官能团,官能团是羧基、羧酸酐、酚、卤代甲酸酯或其混合物,例如 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、1,3,5-三羟基-苯、1,2,4-苯三酸酐、1,2,4-苯三酸、1,2,4-苯三酰三氯、4-氯甲酰基邻苯二甲酸酐、1,2,4,5-苯四酸、1,2,4,5-苯四酸二酐、苯六甲酸、苯六甲酸酐、1,3,5-苯三酸、二苯甲酮四羧酸、二苯甲酮四羧酸二酐。在一些特定实施方式中,多官能芳族化合物为 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、1,2,4-苯三酸酐或 1,2,4-苯三酸或它们的卤代甲酸酯衍生物。

在特定实施方式中,本发明的聚碳酸酯树脂组分是直链聚碳酸酯树脂,其衍生自双酚 A 和光气。在一些特定实施方式中,聚碳酸酯树脂的重均分子量在一个实施方式中为约 10,000 ~ 约 200,000 克每摩尔("g/mol"),在另一实施方式中为约 20,000 ~ 约 100,000 g/mol,在另一实施方式中为约 30,000 ~ 约 80,000 g/mol,在另一实施方式中为约 40,000 ~ 约 60,000 g/mol,和在另一实施方式中为约 40,000 ~ 约 50,000 g/mol,所有数值是相对于聚碳酸酯标准物通过凝胶渗透色谱测量的。在一个特定实施方式中,聚碳酸酯树脂的重均分子量为约 15,000 ~ 约 33,000 g/mol,相对于聚碳酸酯标准物通过凝胶渗透色

谱测量。在各种实施方式中，聚碳酸酯树脂显示的特性粘度在一个实施方式中为约 0.1 ~ 约 1.5 分升/克，另一实施方式中为约 0.35 ~ 约 0.9 分升/克，在另一实施方式中为约 0.4 ~ 约 0.6 分升/克，和在另一实施方式中为约 0.48 ~ 约 0.54 分升/克，所有数值是在二氯甲烷中在 25°C 时测量的。

在含有聚碳酸酯的共混物中，当一种分子量级别的聚碳酸酯与一定比例的较低分子量级别的相似聚碳酸酯结合时，可以改善熔体流动和/或其它物理性能。因此，本发明包括组合物，该组合物包括仅仅一种分子量等级的聚碳酸酯，并且还包含含有两种或多种分子量等级的聚碳酸酯的组合物。当存在两种或多种分子量等级的聚碳酸酯时，那么最低分子量的聚碳酸酯的重均分子量在一个实施方式中为最高分子量的聚碳酸酯的重均分子量的约 10% ~ 约 95%，在另一实施方式中为约 40% ~ 约 85%，且在另一实施方式中为约 60% ~ 约 80%。在一种代表性的非限定性实施方式中，含聚碳酸酯的共混物包括含有重均分子量为约 28,000 ~ 约 32,000 的聚碳酸酯与重均分子量为约 16,000 ~ 约 26,000 的聚碳酸酯的组合的那些共混物(在所有情况下，相对于聚碳酸酯标准物)。当存在两种或多种分子量等级的聚碳酸酯，各种分子量等级的重量比可以为约 1 ~ 约 99 份的一种分子量等级和约 99 ~ 约 1 份的任何其它分子量等级。在一些实施方式中，使用两种分子量等级的聚碳酸酯的混合物，在该情况中，该两种等级的重量比可以在一个实施方式中为约 99:1 ~ 约 1:99，在另一实施方式中为约 80:20 ~ 约 20:80，且在另一实施方式中为约 70:30 ~ 约 50:50。因为不是所有用于制造聚碳酸酯的工艺都能够制造该构成的所有分子量等级，本发明包括包含两种或多种分子量等级的聚碳酸酯的组合物，其中各个聚碳酸酯是通过不同制备工艺制造的。在一个特定实施方式中，本发明包括组合物，该组合物含有由界面法制造的聚碳酸酯和由熔体法制造的不同重均分子量的聚碳酸酯的组合。

在本发明的组合物中存在的聚碳酸酯的量在一个实施方式中为约 55 wt % ~ 约 98 wt %，在另一实施方式中为约 60 wt % ~ 约 96 wt %，在另一实施方式中为约 70 wt % ~ 约 96 wt %，在另一实施方式中为约 80 wt % ~ 约 96 wt %和在另一实施方式中为约 90 wt % ~ 约 96 wt %，基于全部组合物的重量。

本发明的阻燃树脂组合物包括至少一种橡胶改性的接枝共聚物，该共聚物包括分散在连续的刚性热塑性塑料相中的不连续的橡胶相，其中至少一部分刚性热塑性塑料相被化学接枝到橡胶相。下面，有时橡胶改性的接枝共聚

物称作橡胶改性的热塑性树脂。在一个实施方式中，橡胶改性的接枝共聚物包括通过本体或同义的本体聚合法制备的那些共聚物。在另一实施方式中，橡胶改性的接枝共聚物包括通过溶液聚合法制备的那些共聚物。用于制造橡胶相的适当的橡胶包括玻璃化转变温度(T_g)在一个实施方式中为小于或等于 25°C ，在另一实施方式中为小于或等于 0°C ，和在另一实施方式中为小于或等于 -30°C 的那些橡胶。在一个实施方式中，该橡胶包括聚合物，通常是直链聚合物，其具有衍生自一种或多种共轭二烯单体的结构单元。适当的共轭二烯单体包括，例如 1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-庚二烯、甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-乙基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,4-己二烯、二氯代丁二烯、溴代丁二烯和二溴代丁二烯，以及共轭二烯单体的混合物。在特定实施方式中，共轭二烯单体为 1,3-丁二烯或异戊二烯中的至少一种。

橡胶可任选地包括衍生自一种或多种可共聚的单烯键式不饱和单体的结构单元，该单体选自 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烯烃单体、乙烯基芳族单体、单烯键式不饱和腈单体和 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基(甲基)丙烯酸酯单体。此处使用的术语“ $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烯烃单体”指每分子具有 2~8 个碳原子并且每分子具有一个烯键式不饱和度的位置的化合物。适当的 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烯烃单体包括例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯和庚烯。适当的乙烯基芳族单体、单烯键式不饱和腈单体和 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基(甲基)丙烯酸酯单体包括上述用于描述第二热塑性树脂的那些单体。

在特定实施方式中，橡胶是聚丁二烯均聚物。在另一实施方式中，橡胶为共聚物，例如嵌段共聚物，包括衍生自一种或多种共轭二烯单体的结构单元，并且高达 50 重量%的("wt %")结构单元衍生自一种或多种选自乙烯基芳族单体和单烯键式不饱和腈单体的单体，例如苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物或苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物。在其它特定实施方式中，橡胶为苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，该共聚物含有约 50 ~ 约 95 wt % 的衍生自丁二烯的结构单元和约 5 ~ 约 50 wt % 衍生自苯乙烯的结构单元。在其它特定实施方式中，橡胶包括衍生自丙烯酸丁酯的结构单元。在其它特定实施方式中，橡胶为乙烯-丙烯-二烯改性的橡胶。

可以通过在自由基引发剂、多元酸表面活性剂和任选的链转移剂存在下水乳液聚合，并且凝固而形成弹性体相材料颗粒而制备弹性体橡胶相。适当的引发剂包括常规自由基引发剂，例如有机过氧化物化合物例如过氧化苯甲酰；过硫酸盐化合物，例如过硫酸钾；偶氮腈化合物，例如 2,2'-偶氮双-2,3,3-

三甲基丁腈；或氧化还原引发剂体系，例如氢过氧化枯烯、硫酸亚铁、焦磷酸四钠和还原糖或次硫酸甲醛钠的组合。适当的链转移剂包括，例如 C₉-C₁₃ 烷基硫醇化合物，例如壬基硫醇或叔-十二烷基硫醇。

弹性体橡胶相材料的乳液聚合的颗粒的重均粒度在一个实施方式中为约 50 ~ 约 1000 纳米(“nm”)，在另一实施方式中为约 50 ~ 约 800 nm，和在另一实施方式中为 100 ~ 500 nm，通过光透射测定。乳液聚合的弹性体颗粒的尺寸可任选地根据已知技术通过乳液聚合的颗粒的机械、胶体或化学聚集而增加。

刚性热塑性树脂相包括一种或多种热塑性聚合物，并且显示的 T_g 在一个实施方式中为大于约 25°C，在另一实施方式中为大于或等于约 90°C 和在另一实施方式中为大于或等于约 100°C。在特定实施方式中，刚性热塑性塑料相包括一种或多种聚合物，每种聚合物具有衍生自选自以下单体的一种或多种单体的结构单元：C₁-C₁₂ 烷基(甲基)丙烯酸酯单体、乙烯基芳族单体和单烯键式不饱和腈单体。适当的乙烯基芳族单体和单烯键式不饱和腈单体和 C₁-C₁₂ 烷基(甲基)丙烯酸酯单体包括上文描述橡胶相中列举的那些单体。

在特定实施方式中，刚性热塑性树脂相包括乙烯基芳族聚合物，该聚合物具有衍生自一种或多种乙烯基芳族单体（例如苯乙烯）的第一结构单元，并具有衍生自一种或多种单烯键式不饱和腈单体（例如丙烯腈）的第二结构单元。在一些实施方式中，刚性相包括约 55 ~ 约 99 wt %，和在其它实施方式中约 60 ~ 约 90 wt % 的衍生自苯乙烯的结构单元，和在一些实施方式中约 1 ~ 约 45 wt %，在其它实施方式中约 10 ~ 约 40 wt % 的衍生自丙烯腈的结构单元。

在橡胶改性的接枝共聚物中橡胶相的相对量在一个实施方式中为约 2 wt % ~ 约 70 wt %，在另一实施方式中为约 6 wt % ~ 约 65 wt %，在另一实施方式中为约 8 wt % ~ 约 50 wt %，在另一实施方式中为约 10 wt % ~ 约 40 wt %，在另一实施方式中为约 12 wt % ~ 约 24 wt %，基于橡胶改性的接枝共聚物的重量。在刚性热塑性塑料相和橡胶相之间发生的接枝的量随着橡胶相的相对量和组成而变化。在一个实施方式中，约 10 ~ 约 90 wt % 的刚性热塑性塑料相被化学接枝到橡胶相，和约 10 ~ 约 90 wt % 的刚性热塑性塑料相保持“游离”，即未接枝。在另一实施方式中，约 40 ~ 约 75 wt % 的刚性热塑性塑料相被化学接枝到橡胶相，和约 25 ~ 约 60 wt % 的刚性热塑性塑料相保持游离。

在各种实施方式中，橡胶改性的热塑性树脂的刚性热塑性塑料相可以通过以下形成：(i) 仅仅通过在橡胶相存在下进行聚合形成，或(ii) 通过加入一种或多种单独聚合的刚性热塑性聚合物到刚性热塑性聚合物中而形成，该刚性热塑性聚合物已经通过在橡胶相存在下聚合。在特定实施方式中，一种或多种单独聚合的刚性热塑性聚合物与已经在橡胶相存在下聚合的刚性热塑性聚合物组合，以便有助于调节本发明组合物的粘度至某些需要的范围。在特定实施方式中，一种或多种单独聚合的刚性热塑性聚合物的重均分子量为约 50,000 ~ 约 100,000 g/mol，相对于聚苯乙烯标准物。

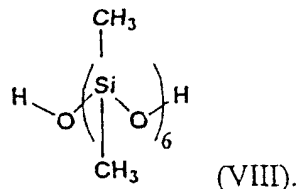
在其它特定实施方式中，橡胶改性的热塑性树脂包括橡胶相，该橡胶相包括具有衍生自一种或多种共轭二烯单体的结构单元的聚合物，并且任选地包括衍生自选自乙烯基芳族单体和单烯键式不饱和腈单体的一种或多种单体的结构单元；并且刚性热塑性塑料相包括具有衍生自选自乙烯基芳族单体和单烯键式不饱和腈单体的一种或多种单体的结构单元的聚合物。在另一特定实施方式中，橡胶改性的热塑性树脂的橡胶相包括聚丁二烯或聚(苯乙烯-丁二烯)橡胶且刚性相包括苯乙烯-丙烯腈共聚物。

在满足各个相的 T_g 限制的条件下，橡胶相的聚合物中的每一种和橡胶改性的热塑性树脂的刚性热塑性树脂相的聚合物中的每一种可以任选地包括衍生自一种或多种其它可共聚的单烯键式不饱和单体的结构单元，所述单体例如单烯键式不饱和羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸；羟基 C_1 - C_{12} 烷基(甲基)丙烯酸酯单体，例如羟基乙基甲基丙烯酸酯； C_4 - C_{12} 环烷基(甲基)丙烯酸酯单体，例如环己基甲基丙烯酸酯；(甲基)丙烯酰胺单体，例如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺；马来酰亚胺单体，例如 N-烷基马来酰亚胺、N-芳基马来酰亚胺；马来酐；和乙烯基酯，例如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。本文中所用的术语“ C_4 - C_{12} 环烷基”指每个基团都具有 4~12 个碳原子的环状烷基取代基，和术语“(甲基)丙烯酰胺”是丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的总称。橡胶改性的热塑性树脂的橡胶相的粒度在一个实施方式中为约 0.1 ~ 约 10 微米(“ μm ”)，在另一实施方式中为约 0.1 ~ 约 3.0 微米，和在另一实施方式中为约 0.2 ~ 约 2.0 微米。

本发明的组合物中存在的橡胶改性的接枝共聚物的量在一个实施方式中为约 0.1 wt % ~ 约 35 wt %，在另一实施方式中为约 0.1 wt % ~ 约 20 wt %，在另一实施方式中为约 0.2 wt % ~ 约 16 wt %，在另一实施方式中为约 0.5 wt

%~约 14 wt %, 在另一实施方式中为约 2 wt %~约 14 wt %和在另一实施方式中为约 2 wt %~约 6 wt %, 基于全部组合物的重量。

在各种实施方式中, 本发明的阻燃树脂组合物包括至少一种甲硅烷基硼酸酯。甲硅烷基硼酸酯可以通过反应至少一种烷基硅烷醇化合物和至少一种含硼化合物获得的。在各种实施方式中, 烷基硅烷醇化合物是硅烷醇封端的烷基硅氧烷低聚物。在一个实施方式中, 烷基硅烷醇化合物在硅烷醇中是二官能的。烷基硅烷醇的聚合度在一个实施方式中为约 1~约 30; 在另一实施方式中, 为约 1~约 20; 在另一实施方式中为约 1~约 10; 在另一实施方式中为约 2~约 8; 和在另一实施方式中为约 3~约 7。在一些实施方式中, 烷基硅烷醇的烷基包括甲基。在其它实施方式中, 烷基硅烷醇的烷基包括乙烯基。在其它实施方式中, 烷基硅烷醇的烷基包括环脂族基团或环己基。在另一实施方式中, 烷基硅烷醇的烷基基本上由甲基构成。在其它实施方式中, 烷基硅烷醇的烷基基本上由甲基和乙烯基构成。在本发明的所有实施方式中, 烷基硅烷醇的取代基不含有芳族基团。在一个特定实施方式中, 适当的烷基硅烷醇化合物包括式(VIII)的化合物:

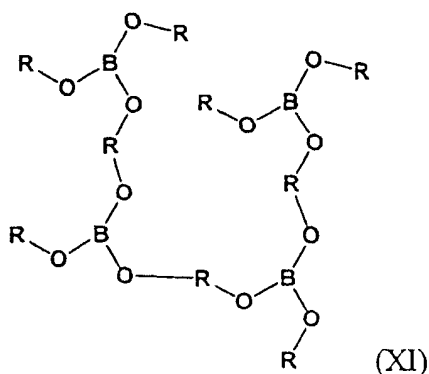
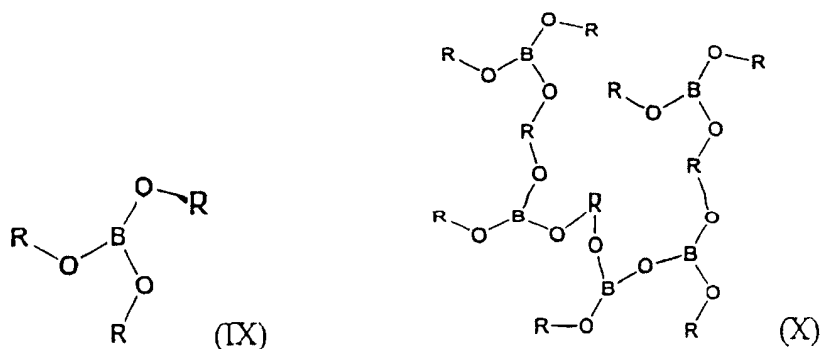


在一个实施方式中, 含硼化合物为硼的氧化物。在第二实施方式中, 含硼化合物是硼酸。本发明的甲硅烷基硼酸酯可以通过在溶剂中反应含硼化合物和烷基硅烷醇化合物而制备。可以使用的溶剂包括其中反应物全部或至少部分可溶的那些溶剂, 或其中一种或多种反应物可以随着反应进行逐渐溶解的那些溶剂。实例性的溶剂包括但不限于甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、甲基戊烷和其它溶剂。在本发明的一个实施方式中, 可以使用化学计量量的烷基硅烷醇化合物和含硼化合物以制备甲硅烷基硼酸酯。在另一实施方式中, 可以使用摩尔过量的含硼化合物。在一个特定实施方式中, 含硼化合物与烷基硅烷醇化合物的摩尔比可以是 1:1, 而在另一实施方式中含硼化合物与烷基硅烷醇化合物的摩尔比可以大于 1:1。在一些特定实施方式中, 含硼化合物与烷基硅烷醇化合物的摩尔比可以是至少 2:1 和在其它实施方式中为至少 3:1。在其它实施方式中, 含硼化合物与烷基硅烷醇化合物的摩尔比可以是至

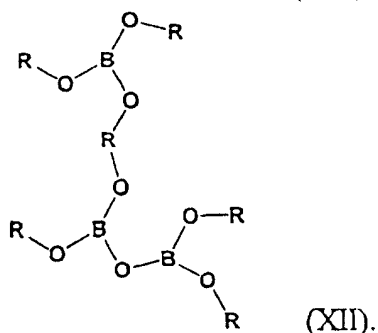
少 4: 1。在本发明的一个实施方式中, 所用的烷基硅烷醇的粘度可以为约 $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (10 厘沲(cst)) ~ 约 $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (1000 cst), 而在第二实施方式中, 所用的烷基硅烷醇的粘度可以为约 $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (50 cst) ~ 约 $5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (500 cst), 且在第三实施方式中, 所用的烷基硅烷醇的粘度为约 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (100 cst) ~ 约 $3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (300 cst)。在许多实施方式中, 烷基硅烷醇的粘度为约 $1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (150 cst) ~ 约 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (200 cst)。反应过程中形成的水可以通过任何已知方式除去, 包括减压或共沸蒸馏。有时可以使用二醇以降低烷基硅烷醇化合物和含硼化合物反应过程中的交联度。烷基硅烷醇和含硼化合物反应过程中可以使用的二醇包括但不限于乙二醇、丙二醇和新戊二醇。二醇的使用通常减轻了合成过程中不可接受的粘度增加。基于烷基硅烷醇化合物和含硼化合物的总量, 二醇的用量在一个实施方式中可以是约 0.1 % ~ 约 10 重量%; 在另一实施方式中为约 0.2 % ~ 约 9 重量%; 在另一实施方式中为约 0.5 % ~ 约 8 重量%; 在另一实施方式中为约 1 % ~ 约 8 重量%; 在另一实施方式中为约 2 % ~ 约 7 重量%; 和在另一实施方式中为约 3 % ~ 约 5 重量%。

在特定实施方式中, 使烷基硅烷醇化合物和含硼化合物的反应进行直至基本上所有的烷基硅烷醇化合物已被反应。在其它特定实施方式中, 使烷基硅烷醇化合物和含硼化合物的反应进行直至基本上在反应条件下不再有反应水能够从反应混合物中除去, 反应条件可以包括共沸蒸馏或减压蒸馏或其它本领域已知的方法。监测反应混合物中烷基硅烷醇化合物浓度的分析方法是本领域普通技术人员公知的, 并且可以根据所需的精确度适当选择。在本文中基本所有烷基硅烷醇化合物被反应了在一个实施方式中指反应了大于约 75 摩尔 % 的烷基硅烷醇化合物; 在另一实施方式中, 反应了大于约 80 摩尔 % 的烷基硅烷醇化合物; 在另一实施方式中, 反应了大于约 90 摩尔 % 的烷基硅烷醇化合物; 在另一实施方式中, 反应了大于约 95 摩尔 % 的烷基硅烷醇化合物; 在另一实施方式中, 反应了大于约 98 摩尔 % 的烷基硅烷醇化合物; 和在另一实施方式中, 反应了大于约 99 摩尔 % 的烷基硅烷醇化合物。在特定实施方式中, 反应了基本所有的烷基硅烷醇化合物在本文中指使用所选择的分析方法不能检测到该化合物。

在各种实施方式中, 用于本发明的甲硅烷基硼酸酯可以包括式(IX)、(X)和(XI)表示的结构:



其中 R 表示衍生自烷基硅烷醇的结构单元。此外，基于硼与烷基硅烷醇的比例，当相对于烷基硅烷醇，使用大于化学计量量的含硼化合物时，甲硅烷基硼酸酯可以包括式(XII)描述的 B-O-B 键。



本领域普通技术人员将认识到用于本发明的甲硅烷基硼酸酯的实际结构可以近似仅仅由结构(IX)-(XII)表示，在一些实施方式中所述结构(IX)-(XII)可仅仅包括甲硅烷基硼酸酯中含有的结构的一部分。此外，虽然描述(IX)-(XII)结构都具有暗指的游离硅烷醇基团，有可能游离硅烷醇基团可以基本不存在于甲硅烷基硼酸酯中含有的那些结构中，或者仅仅以低浓度存在。

本发明的组合物中甲硅烷基硼酸酯的存在量在一个实施方式中为约 0.1 wt % ~ 约 10 wt %，在另一实施方式中为约 0.2 wt % ~ 约 6 wt %，在另一实

施方式中为约 0.2 wt % ~ 约 5 wt %, 在另一实施方式中为约 1 wt % ~ 约 4.5 wt % 和在另一实施方式中为约 2 wt % ~ 约 4.5 wt %, 基于全部组合物的重量。

本发明的阻燃树脂组合物包括至少一种聚合的或非聚合的有机磷物质, 该物质选自磷酸酯、硫代磷酸酯、膦酸酯、硫代膦酸酯、亚膦酸酯、硫代亚膦酸酯; 膦, 包括三苯基膦; 膦氧化物, 包括三苯基膦氧化物和三(2-氰基乙基)膦氧化物、硫代膦氧化物和膦盐。在一些实施方式中, 有机磷物质为非聚合的磷酸酯, 包括例如磷酸烷基酯, 磷酸芳基酯, 基于间苯二酚的磷酸酯和基于双酚的磷酸酯。在其它实施方式中, 有机磷物质为芳族磷酸酯。这种磷物质的示意性的非限定性实例包括磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、双酚 A 双(二苯基磷酸酯)、和本领域已知的其它芳族磷酸酯。

在本发明的组合物中, 有机磷物质的存在量在一个实施方式中为约 0.5 wt % ~ 约 15 wt %, 在另一实施方式中为约 1 wt % ~ 约 8 wt %, 和在另一实施方式中为约 2 wt % ~ 约 6 wt %, 基于全部组合物的重量。

在各种实施方式中, 本发明的阻燃树脂组合物包括至少一种氟聚物添加剂, 其量可向树脂组合物有效提供抗滴淌(anti-drip)性能。氟聚物在组合物中的存在量在一个实施方式中为约 0.01 wt % ~ 约 2 wt %, 在另一实施方式中为约 0.1 wt % ~ 约 1 wt %, 基于全部组合物的重量。适当的氟聚物和这种氟聚物的制备方法是已知的, 参见例如 U. S. 专利 3,671,487 和 3,723,373。适当的氟聚物包括均聚物和共聚物, 该均聚物和共聚物包括衍生自一种或多种氟化的 α 烯烃单体的结构单元。术语“氟化的 α 烯烃单体”表示包括至少一个氟原子取代基的 α 烯烃单体。适当的氟化的 α 烯烃单体包括例如氟乙烯基, 例如 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CClF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CClF}=\text{CClF}$ 、 $\text{CHF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CClF}$ 和 $\text{CCl}_2=\text{CClF}$, 以及氟丙烯, 例如 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 。在特定实施方式中, 氟化的 α 烯烃单体为下面单体的一种或多种: 四氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、氯三氟乙烯($\text{CClF}=\text{CF}_2$)、偏氟乙烯($\text{CH}_2=\text{CF}_2$)和六氟丙烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$)。在各种实施方式中, 适当的氟化的 α 烯烃均聚物包括, 例如聚(四氟乙烯)和聚(六氟丙烯)。在其它实施方式中, 适当的氟化的 α 烯烃共聚物包括含有衍生自两种或多种氟化的 α 烯烃共聚物的结构单元的共聚物, 例如聚(四氟乙烯-六氟乙烯), 和包括衍生自一种

或多种氟化的单体和一种或多种非氟化的单烯键式不饱和单体的结构单元的共聚物，该非氟化的单体是可以与氟化的单体共聚的单体，例如聚(四氟乙烯-乙烯-丙烯)共聚物。适当的非氟化的单烯键式不饱和单体包括：例如 α -烯烃单体例如，乙烯、丙烯、丁烯；丙烯酸酯单体，例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙烯基醚，例如环己基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚；乙烯基酯，例如乙酸乙烯酯、叔羧酸乙烯酯(vinyl versatate)。在特定实施方式中，氟聚物的粒度为约 50 nm ~ 约 500 nm，通过电镜测量。在特定实施方式中，氟聚物是聚(四氟乙烯)均聚物("PTFE")。

因为将氟聚物直接结合到热塑性树脂组合物中倾向于较难，氟聚物在一个实施方式中可以以某种方式与第二聚合物预混以形成浓缩物。在一个实施方式中，第二聚合物为组合物的至少一种其它树脂成分。在特定实施方式中，第二聚合物为热塑性树脂，例如芳族聚碳酸酯树脂或苯乙烯-丙烯腈树脂。例如，氟聚物和聚碳酸酯树脂的水性分散液可以蒸汽沉淀，以形成氟聚物浓缩物用于在热塑性树脂组合物作为抗滴淌添加剂，如描述于美国专利号 5,521, 230，或可供选择地可以使用水性苯乙烯-丙烯腈树脂乳液，或水性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂乳液，其中沉淀后，干燥共凝固的氟聚物-热塑性树脂组合物以提供 PTFE-热塑性树脂粉末，如公开于例如，美国专利号 4,579, 906。

氟聚物-热塑性树脂粉末形式的氟聚物添加剂在一个实施方式中包括约 10 ~ 约 90 wt %，在另一实施方式中约 30 ~ 约 70 wt %，和在另一实施方式中为约 40 ~ 约 60 wt % 的氟聚物，和在一个实施方式中约 30 ~ 约 70 wt %，和在另一实施方式中为约 40 ~ 约 60 wt % 的第二聚合物。

在另一实施方式中，氟聚物添加剂的制备可以包括：在水性氟聚物分散液存在下乳液聚合一种或多种单烯键式不饱和单体，以在氟聚物存在下形成第二聚合物。适当的单烯键式不饱和单体为上述的单体。然后，例如通过加入硫酸沉淀乳液。例如通过离心将沉淀脱水，然后干燥形成氟聚物添加剂，该添加剂包括氟聚物和相关第二聚合物。干乳液聚合的氟聚物添加剂为易流动的粉末。在另一实施方式中，乳液聚合形成第二聚合物的单烯键式不饱和单体包括一种或多种选自乙烯基芳族单体、单烯键式不饱和腈单体和 C_1 - C_{12} 烷基(甲基)丙烯酸酯的单体。适当的乙烯基芳族单体、单烯键式不饱和腈单体和 C_1 - C_{12} 烷基(甲基)丙烯酸酯单体如上所述。在特定实施方式中，

第二聚合物包括衍生自苯乙烯和丙烯腈的结构单元。在其它特定实施方式中，第二聚合物包括约 60 ~ 约 90 wt % 衍生自苯乙烯的结构单元和约 10 ~ 约 40 wt % 衍生自丙烯腈的结构单元。乳液聚合反应混合物可任选地包括第三聚合物的乳化或分散的颗粒，例如乳化丁二烯胶乳。乳液聚合反应可以使用常规自由基引发剂引发，如上面对于橡胶改性的接枝共聚物所述的。链转移剂，例如 C₉-C₁₃ 烷基硫醇化合物，例如壬基硫醇、叔十二烷基硫醇可以在聚合反应期间任选地加入到反应容器中，以降低第二聚合物的分子量。在特定实施方式中，没有使用链转移剂。在另一实施方式中，将稳定化的氟聚物分散液加入反应容器中，并搅拌加热。然后引发剂系统和一种或多种单烯键式不饱和单体加入到反应容器中，并在分散液的氟聚物颗粒存在下加热以聚合单体，由此形成第二聚合物。适当的氟聚物添加剂和乳液聚合法公开于例如，美国专利号 5,804,654 中。在特定的实施方式中，第二聚合物显示了约 10,000 ~ 约 200,000 g/mol 的重均分子量，相对于聚苯乙烯标准物。

在本发明的各种实施方式中使用的术语“烷基”意图表示直链烷基(normal alkyl)、支链烷基、芳基烷基和环烷基。在各种实施方式中直链和支链烷基是含有 1 ~ 约 30 个碳原子的烷基，并且作为示例性的非限定性实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基。在各种实施方式中，环烷基表示含有 3 ~ 约 12 个环碳原子的烷基。这些环烷基的某些示例性的非限定实例包括环丁基、环戊基、环己基、甲基环己基、和环庚基。在各种实施方式中，芳基烷基是含有 7 ~ 约 14 个碳原子的基团，包括但不限于苯基、苯基丁基、苯基丙基和苯基乙基。在各种实施方式中，用于本发明的各种实施方式中的芳基为含有 6 ~ 18 个碳环原子的基团。这些芳基的某些示例性非限定实例包括苯基、联苯基和萘基。

本发明的阻燃树脂组合物也可以含有其它常规添加剂，包括抗静电剂、稳定剂例如热稳定剂和光稳定剂，颜料、染料、UV 屏蔽剂、抑制剂、增塑剂、流动促进剂、辅助阻燃剂、脱模剂、冲击改性剂、酯交换抑制剂、其它抗滴淌剂和填料。在一些实施方式中，本发明的组合物包括至少一种增量填料，或至少一种增强填料，或者至少一种增量填料和至少一种增强填料两者。增量填料(extending filler)的示例性实例包括碳黑、二氧化硅、氧化铝、氧化镁、滑石、云母、玻璃珠、中空玻璃珠等。增强填料的示例性实例包括碳纤

维、玻璃纤维、石英等。脱模剂的示范性实例包括季戊四醇四硬脂酸酯、十二碳酸辛酯和聚乙烯。可以导致聚碳酸酯分解的无机磷酸盐，例如多磷酸酯铵，在本发明的组合物中是不必要的，因此在所有实施方式中都不存在。此外，作为多官能醇的稳定剂，例如甘露醇、山梨醇、果糖、葡萄糖、季戊四醇、环糊精、蔗糖、半乳糖、麦芽糖、核糖和木糖醇在本发明的组合物中是不必要的，并因此在所有实施方式中不存在。

有可能添加剂和/或组合物的聚合物树脂在某些加工条件下可以通过本领域公知的工艺至少部分反应。因此，本发明各种实施方式包括其中一种或多种组分进行了化学反应的组合物，该化学反应通过其自身或与至少一种其它共混组分组合而进行。即，本发明包括含有初始存在的所述组分的组合物，和含有任何其反应产物的组合物。当在组合物中规定比例时，这些比例应用于初始混合的材料，而不是在任何这种反应后保留的那些材料。

在另一实施方式中，本发明包括用于制造本文中披露的组合物的方法。本发明的阻燃树脂组合物可以如下制备：通过在适用于形成这些成分的共混物条件下，例如通过熔融混合，使用例如双辊磨、Banbury 混炼机或单螺杆或双螺杆挤出机，合并及混合组合物的成分，并任选地，例如通过造粒或粉碎组合物将如此形成的组合物压缩成为微粒形式。在一些实施方式中，一种或多种成分作为含水混合物或溶液可以加入到组合物中，接着在适当加工设备例如在挤出机中脱挥发分。在另一实施方式中，硼源和稳定剂可以混合在水溶液中，然后蒸发以形成可以加入到本发明的组合物中的材料。本发明的热塑性树脂组合物可以通过各种方式，例如注塑、挤出、旋转模塑、吹塑和热成型，模塑成可用形状的制品，以形成例如，计算机和商业机器外壳、家用器具等制品。

本发明的组合物显示了改善的阻燃性，通过 UL94 试验方案测定。包含甲硅烷基硼酸酯的组合物通常在燃烧试验中也显示出改进的耐滴落性。本发明考虑到消除卤素类的阻燃剂，和降低或消除磷类阻燃剂，这些阻燃剂将对物理性能，例如聚碳酸酯的玻璃化转变温度和组合物模塑部件的伴随的热变形温度产生不利影响。

不需要进一步详述，相信使用本文中的描述，本领域普通技术人员可以以最全面的方式利用本发明。包括下面的实施例以对本领域普通技术人员在实践本发明时提供额外的指导。提供的实施例仅仅是有助于本申请的教导的

工作的代表。因此，这些实施例并不意图以任何方式限制在权利要求中限定的本发明。

在下面的实施例中，组分为第一双酚 A 聚碳酸酯(下面有时称作"第一聚碳酸酯")，其重均分子量(相对于聚碳酸酯标准物)为约 16,000 ~ 约 26,000；第二双酚 A 聚碳酸酯(下面有时称作"第二聚碳酸酯")，其重均分子量(相对于聚碳酸酯标准物)为约 28,000 ~ 约 32,000；ABS，包括约 75: 25 重量比的苯乙烯与丙烯腈和约 8-25% 的接枝的聚丁二烯，苯乙烯/丙烯腈部分的总重均分子量为约 50,000 ~ 约 100,000(相对于聚苯乙烯标准物)。聚碳酸酯-硅氧烷共聚物为含约 20 wt % 的聚二甲基硅氧烷的与双酚 A 聚碳酸酯的共聚物，其中初始硅氧烷原料的聚合度为约 50(D50)。使用的烷基硅烷醇为硅烷醇-封端的聚二甲基硅氧烷。实施例中的组合物通过在 Henschel 混合机中干混，接着挤出和模塑而制备。模塑的组合物的阻燃性通过 UL94 协议测量，使用 1/16 英寸厚的试验条，该试验条已在室温和 50% 相对湿度下调节了 48 小时。

实施例 1

通过下面的一般过程制备甲硅烷基硼酸酯。使用烷基硅烷醇流体，其为硅烷醇-封端的聚二甲基硅氧烷流体，聚合度为约 6 和粘度为约 $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (25 cst)。将硼化合物加入到烷基硅烷醇流体在甲苯中的溶液中，搅拌并回流悬浮液，同时连续除去水。当停止放出水时(大约 5-10 小时)，冷却溶液，某些情况下从任何固体中倾析出，在减压下除去甲苯。然后直接使用该材料。结果显示于表 1 中。

表 1

项目	硼化合物(g)	硅烷醇量 (g)	甲苯量 (g)	评价
1	氧化硼 (5.25)	125	250	产物是粘稠的油
2	硼酸 (21.2)	125	350	产物是固体
3	氧化硼 (12.0)	125	300	产物是粘稠的油，从未反应的氧化硼中倾析出而分离。产物仅含有 6.0g 氧化硼。

实施例 2

在制备和测试所有共混物中按照下面的一般过程。通过在 Henschel 混合机中强烈分散所有共混组分，制备良好混合的干共混物。将这些干共混物在双螺杆挤出机中挤出，在 PC/ABS 通常的加工温度和条件下操作。在标称熔化温度为 240-270°C 的注塑机中模塑试验样品。按照适当的 ASTM 协议，模塑并测试 ASTM 试验部件。制备的组合物包括表 2 所示量的组分。所有 wt % 值都基于全部组合物的重量。制备的对照组合物(CEx. 1)包括 64.48 wt % 的第一聚碳酸酯、28 wt. % 的第二聚碳酸酯、4 wt % 整体研磨(bulk ground)的 ABS、1 wt % 的聚四氟乙烯在 SAN 中的 50%浓缩物和 2 wt % 的双酚 A 双(二苯基磷酸酯)。对照组合物还含有 0.52 wt % 的脱模剂和热稳定剂，其据信不会影响阻燃性。对照实施例 2(CEx. 2)和本发明的组合物的制备是通过用磷酸硼(CEx. 2)或 BPADP 和磷酸硼的混合物或双酚 A 双(二苯基磷酸酯和甲硅烷基硼酸酯的混合物代替对照组合物中的一部分聚碳酸酯。所有本发明的组合物还含有 0.6 wt % 的脱模剂和热稳定剂，其据信不影响阻燃性。阻燃性试验的结果示于表 2 中，与具有双酚 A 双(二苯基磷酸酯的对照组合物对比。具有双酚 A 双(二苯基磷酸酯和甲硅烷基硼酸酯的组合物显示了出众的消焰时间(FOT)数据。“总平均 FOT”为第一消焰时间和第二消焰时间的平均值之和。在“表面外观”下的标示“良好”指模塑部件表面显示了天然的树脂颜色且没有显示表面不均一或张开。

表 2

成分	CEx.1	CEx.2	1	2	3	4	5	6
第一聚碳酸酯	64.48	52.26	66.3	64.9	66.2	64.8	66	64.6
第二聚碳酸酯	28	24	24	24	24	24	24	24
聚碳酸酯-硅氧烷共聚物 (20%Si)		13.35						
研磨的散装 ABS	4	4	4	4	4	4	4	4
特富龙(50%, SAN 中)	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BPADP	2	2	2	2	2	2	2	2
表 1 项目 1			2.6	4				
表 1 项目 2					2.9	4.3		
表 1 项目 3							2.7	4.1
磷酸硼		3.29						
总共	100	100	100	100	100. 2	100. 2	99.8	99.8
UL-94 FOT 1, 秒 (10 试验条平均值)	3	3.68	14.1	8.4	3.6	5.5	28.5	12.2
UL-94 FOT 2, 秒 (10 试验条平均值)	15	8.1	>40	19.4	5.5	5.5	12.6	28.4
总平均值 FOT	18	11.78	>54	27.8	9.1	11	41.1	40.6
表面外观	良好	灰色; 粒 状表面	良好	良好	良好	良好	良好	良好

数据显示使用大于 1: 1 摩尔比的含硼化合物和烷基硅烷醇制备的甲硅烷基硼酸酯提供了 UL-94 性能的改善, 同时也提供了良好的模塑部件表面性能。

实施例 3: 制备混合的甲硅烷基硼酸酯

1) 回流 126.5 g 较高分子量的烷基硅烷醇流体(65 厘沱)、3.55 g 硼酸和 350 ml 甲苯的混合物, 同时共沸除去水。在 3 小时后, 反应粘度增加到不可控制的程度, 使得不能继续搅拌, 并且必须将反应混合物排出。

- 1) 回流 126.5 g 较高分子量的烷基硅烷醇流体($6.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (65 厘施)), 3.55 g 硼酸和 350 ml 甲苯的混合物, 同时共沸除去水。在 3 小时后, 反应粘度增加到不可控制的程度, 使得不能继续搅拌, 并且必须将反应混合物排出。
- 2) 回流 125 g 较高分子量的烷基硅烷醇流体($6.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (65 厘施)), 10.0 g 硼酸、0.85 g 乙二醇和 350 ml 甲苯的混合物, 同时共沸除去水。与反应 1 相比, 溶液粘度保持较低, 并且在回流 5 小时并共沸除去水后, 从 4 g 未反应的硼酸倾析出溶液并浓缩成半固体。制备该实施例作为下表 3 的项目 4。如表 3 所示制备其它混合的甲硅烷基硼酸酯。

表 3

项目	硼化合物(g)	硅烷醇 (g)	乙 二 醇 (g)	甲苯量 (mL)	评价
1	硼酸 (0.3)	$7.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (750cst) (125)	0	350	浓缩成粘稠的油
2	硼酸 (7)	$7.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (750cst) (125)	1.7	350	从 3g 未反应的硼酸中顷出并浓缩成粘稠的油/固体
3	硼酸 (7)	$7.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (750cst) (125)	0.5	350	从 4g 未反应的硼酸中倾析出并浓缩成半固体
4	硼酸 (10)	$6.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (65 厘施) (125)	0.85	350	从 4g 未反应的硼酸中倾析出并浓缩成半固体
5	硼酸 (5)	$6.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ (65 厘施) (125)	0.5	350	从 4g 未反应的硼酸中倾析出并浓缩成半固体

实施例 4

制备的组合物(组合物 1)包括 52.26 wt %的第一聚碳酸酯、24 wt %的第二聚碳酸酯、13.35 wt %的聚碳酸酯-硅氧烷共聚物、4 wt %的 ABS、2 wt %双酚 A 双(二苯基磷酸酯)(BPADP)、3.29 wt %的磷酸硼和 0.5 wt %的聚四氟乙烯在 SAN 中的 50%浓缩物, 其中所有 wt %值都基于全部组合物的重量。然后通过用第一聚碳酸酯和来自表 3 的混合甲硅烷基硼酸酯代替该组合物中的聚碳酸酯-硅氧烷共聚物, 而制备本发明的组合物。表 4 中的所有组合物还含有 0.6 wt %的脱模剂和热稳定剂, 据信它们不影响阻燃性。阻燃性试验的结

果示于表 4 中。与对照物相比, 具有 BPADP 和混合甲硅烷基硼酸酯的组合物给出了出众的消焰时间。

表 4: 混合的甲硅烷基硼酸酯配方的组成和 UL-94 数据

成分	1	2	3	4	5	6
第一聚碳酸酯	52.26	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3
第二聚碳酸酯	24	24	24	24	24	24
聚碳酸酯-硅氧烷共聚物 (20%Si)	13.35					
研磨的散装 ABS	4	4	4	4	4	4
特富龙(50%, SAN 中)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BPADP	2	2	2	2	2	2
表 3 项目 1		2.6				
表 3 项目 2			2.6			
表 3 项目 3				2.6		
表 3 项目 4					2.6	
表 3 项目 5						2.6
磷酸硼	3.29					
总共	100	100	100	100	100	100
UL-94 FOT 1, 秒	4.5	9.8	4.6	5.1	5.1	1.8
UL-94 FOT 2, 秒	9.9	44	32.7	31.5	8.5	14.8
总平均值 FOT	14.4	53.8	37.3	36.6	13.6	16.6

数据显示使用大于 1:1 摩尔比的含硼化合物和烷基硅烷醇制备的甲硅烷基硼酸酯提供了 UL-94 性能的改善。在表 4 中的本发明的所有组合物中, 模塑部件显示了良好的表面性能。

虽然在典型实施方式中解释并描述了本发明, 不意图将其局限于显示的详细描述中, 因为可以进行各种改进和代替而不以任何方式脱离本发明的精神。因此, 对于本文中所披露的本发明, 本领域普通技术人员可以仅仅使用常规试验进行进一步的改进和等价变换, 所有这些改进和等价变换都在本发明权利要求中所限定的范围内。本文引用的所有专利在此引入作为参考。