[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08L 69/00
C08K 5/521

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99102185.1

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1165581C

[22] 申请日 1999.2.11 [21] 申请号 99102185.1

[30] 优先权

[32] 1998. 2.13 [33] US [31] 023926

[71] 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
詹姆斯·A·雷索
帕特里克·A·罗杰斯
罗纳德·J·罗茨因斯基

审查员 高胜华

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 具有改进水解稳定性的阻燃聚碳酸酯聚合物组合物

[57] 摘要

一种阻燃性热塑性树脂组合物，它含有一种热塑性树脂，阻燃量的有机磷阻燃化合物，以及稳定量的碱性金属氧化物，所说的有机磷化合物具有低于约 1.0 毫克氢氧化钾/克有机磷化合物的滴定酸量，并且提供了改进的水解稳定性。

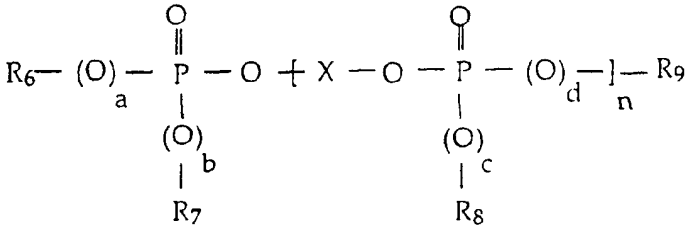
ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种阻燃性热塑性树脂组合物，它由下列成分组成:

(a)一种或多种热塑性树脂，它至少由一种芳香族聚碳酸酯树脂组成;

(b)阻燃量的有机磷阻燃化合物，其中该有机磷化合物由一种或多种有机磷化合物组成，这些有机磷化合物具有下列结构式:



式中 R_6、R_7、R_8和 R_9独立地为芳基，该芳基可被卤素或(C_1-C_6)烷基任意取代的，

X 为亚芳基，该亚芳基可被卤素或(C_1-C_6)烷基任意取代的，

a、b、c 和 d 独立地为 0 或 1，及

n 是 0－5 的整数; 以及

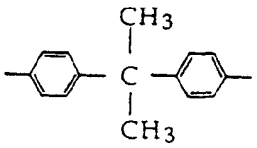
(c)一种碱性金属氧化物，其量可有效地改进该组合物的水解稳定性。

2. 权利要求 1 的组合物，其中该芳香族碳酸酯树脂由一种芳香族聚碳酸酯树脂或一种芳香族聚(酯－碳酸酯)树脂组成。

3. 权利要求 2 的组合物，其中一种或多种热塑性树脂还包括乙烯基芳香族接枝共聚物。

4. 权利要求 1 的组合物，其中基于热塑性树脂和有机磷化合物总量，该组合物包括 60－90 份重量一种或多种热塑性树脂、40－10 份重量有机磷化合物和基于热塑性树脂和有机磷化合物总量的 10－1000 百万分之一份重量碱性金属氧化物。

5. 权利要求 1 的组合物，其中 R_6、R_7、R_8和 R_9各自为苯基，a，b，c 和 d 各自为 1，并且 X 是具有下列结构式的二价芳香基团:



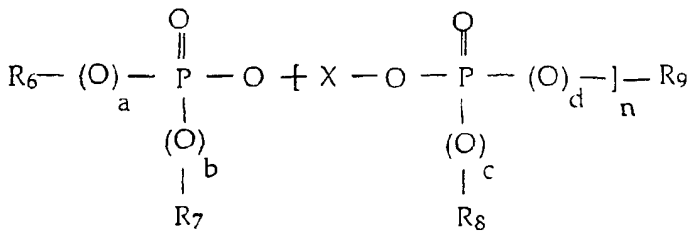
。

6. 权利要求 1 的组合物，其中该有机磷化合物低于约 1.0 毫克氢氧化钾/克有机磷化合物的酸滴定量。

7. 权利要求 1 的组合物，其中该金属氧化物选自其水溶液或悬浮液的 pH 大于 9 的无机氧化物或其混合物。

8. 权利要求 1 的组合物，其中金属氧化物选自氧化镁、氧化钙、氧化钡、氧化锶、氧化铝、氧化锌及其混合物。

9. 一种制备阻燃性热塑性树脂组合物的方法，它包括，将一种或多种至少由一种芳香族聚碳酸酯树脂组成的热塑性树脂，阻燃量的有机磷阻燃化合物以及一种其量可以有效地改进该组合物的水解稳定性的碱性金属氧化物混合在一起，其中所述有机磷化合物由一种或多种有机磷化合物组成，这些有机磷化合物具有下列结构式:



式中 R_6、R_7、R_8 和 R_9 独立地为芳基，该芳基可被卤素或(C_1-C_6)烷基任意取代的，

X 为亚芳基，该亚芳基可被卤素或(C_1-C_6)烷基任意取代的，

a、b、c 和 d 独立地为 0 或 1，及

n 是 0－5 的整数。

具有改进水解稳定性的阻燃聚碳酸酯聚合物组合物

本发明涉及具有改进的水解稳定性的阻燃聚合物组合物.

采用有机磷阻燃剂使热塑性树脂具有阻燃性是已知的,例如US5204394公开了含有芳香族聚碳酸酯树脂、含苯乙烯的接枝的共聚物和一种寡聚有机磷阻燃剂的热塑性树脂组合物。

人们需要具有良好的阻燃性并且在水解条件下保持物理性能的总体平衡的热塑性树脂组合物。

在第一个方面，本发明涉及一种阻燃性热塑性树脂组合物，它由下列成分组成:

(a)一种或多种热塑性树脂，它至少由一种芳香族聚碳酸酯树脂组成;

(b)阻燃量的有机磷阻燃化合物，以及

(c)一种碱性金属氧化物，其量可有效改进该组合物的水解稳定性。

在第二个方面，本发明涉及一种制备阻燃性热塑性树脂组合物的方法，它包括：将一种或多种至少由一种芳香族聚碳酸酯树脂组成的热塑性树脂，阻燃量的有机磷阻燃化合物以及一种其量可有效改进该组合物的水解稳定性的碱性金属氧化物相混合。

本发明的热塑性树脂组合物具有改进的水解稳定性．用于本文时，术语“水解稳定性”是指当将该树脂组合物经受水解条件时，组合物在该组合物的热塑性树脂成分，特别是该聚碳酸酯树脂的分子量方面不会发生改变．术语“水解条件”是指有助于所存在的产生杂质的任何酸和任何碱的水解条件。例如水解条件包括将组合物经受水分(通常以周围环境的湿度升高的形式，如大于约50％的相对湿度)的条件。随着温度和湿度的增加，水解条件变得更为严峻，而本发明的组合物的水解稳定性可以根据加快的老化试验进行估计，该老化试验是在提高热量和湿度如100℃和100％相对湿度下进行。

在优选的实施方案中，本发明的组合物，基于100份重量的热塑性树脂组合物和有机磷化合物的总量，包括75－98份重量，更优选的为80－

95 份重量，更优选的为 85 － 92 份重量的一种或多种热塑性树脂、2 － 25 份重量，更优选地为 5 － 20 份重量，更优选地为 8 － 15 份重量的有机磷化合物和基于热塑性树脂和有机磷化合物总量的 10 － 1000 百万分之一份（“ppm”），更优选地为 50 － 700ppm，更优选地为 100 － 600ppm 的碱性金属氧化物。

适用的芳香族聚碳酸酯树脂包括芳香族聚碳酸酯树脂或芳香族共聚酯－碳酸酯树脂。

芳香族聚碳酸酯树脂是已知的化合物并且其性能和制备聚碳酸酯树脂的方法也是已知的。通常可以通过在一种酸受体和一种分子量调节剂的存在下将二元醇与碳酸酯母体如光气、卤代甲酸酯或碳酸酯进行反应而制备。一般说来，这类碳酸酯聚合物具有通式(I)的重复结构单元:

$$-O-A-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}- \qquad (I)$$

式中 A 是用于聚合反应中的二元苯酚的二价芳香族基团，用来产生这类芳香族碳酸酯聚合物的二元苯酚是单核或多核芳香族化合物，它含有作为官能团的二个羟基。其中，每一个可以直接连接到芳香族核的碳原子上。典型的二元苯酚是 2，2－双(4－羟苯基)丙烷，氢醌，间苯二酚，2，2－双(4－羟苯基)戊烷，2，4’－(二羟基二苯基)甲烷，双(2－羟苯基)甲烷，双(4－羟苯基)甲烷，1，1－双(4－羟苯基)－3，3，5－三甲基环已烷，芴酮双酚，1，1－双(4－羟苯基)乙烷，3，3－双(4－羟苯基)－戊烷，2，2’－二羟基二苯基，2，6－二羟基萘，双(4－羟苯基)砜，双(3，5’－二乙基－4’－羟苯基)砜，2，2－双(3，5－二溴－4－羟苯基)丙烷，2，2－双(3，5－二甲基－4－羟苯基)丙烷，2，4’－二羟基二苯基砜，5’－氯－2，4’－二羟基二苯基砜，4，4’－二羟基二苯基醚，4，4’－二羟基－3，3’－二氯二苯基醚，螺 1，2－二氢化茚双酚等等。

这些芳香族聚碳酸酯可以通过已知的方法制备，例如如上所说，通过将二元苯酚与一种碳酸母体如光气按照包含熔体聚合工艺在内的文献中所说的方法进行反应。通常在熔体聚合工艺中，碳酸二苯酯与双酚起反应。

用于制备本发明聚碳酸酯的碳酸酯母体可以是碳酰卤或卤代甲酸酯。可以用于本发明的碳酰卤例如包括碳酰溴、碳酰氯等等或其混合物。适用

于本发明的卤代甲酸酯例如包括二元苯酚的双卤代甲酸酯(如双酚 A 、氢醌的双卤代甲酸酯)或二元醇的双卤代甲酸酯(如乙二醇、新戊二醇、聚乙二醇的双卤代甲酸酯). 尽管其它的碳酸酯母体对于熟悉本领域内的人员来说是可行的，但优选的是碳酰氯，还有已知的光气。

上述反应优选地作为二元化合物与碳酰氯如光气之间的界面反应而为人们所周知。在本发明使用的另一种制备芳香族聚碳酸酯的方法是转酯工艺，它包括将一种芳香族二羟基化合物与一种二酯碳酸酯进行转酯。该工艺作为熔体聚合工艺是已知的。在实施本发明中，产生芳香族聚碳酸酯的工艺是不苛刻的。用于本文时，芳香族碳酸酯聚合物应指并且包括任何芳香族聚碳酸酯、其与其它聚合物的混合物、其共聚物、共聚酯碳酸酯及其混合物。

当在用于制备本发明的聚碳酸酯混合物过程中需要碳酸酯共聚物或内聚物而不是均聚物时，也可以采用两种或多种不同的二元苯酚或二元苯酚和二元醇或和用羟基或酸作为端部的聚酯或和二元酸或羟基酸的共聚物. 也可以采用聚丙烯酸酯和聚酯－碳酸酯树脂或它们的混合物。也可以采用支链聚碳酸酯并在文献中已有公开。另外在本发明还可以使用线性聚碳酸酯和支链聚碳酸酯的混合物。此外，在实施本发明的过程中还可以使用上述物质的任意混合物，从而提供碳酸酯聚合物组合物的芳香族聚碳酸酯.

在任何一种情况下，用于实施本发明的优选的芳香族聚碳酸酯是均聚物，如由 2， 2 －双(4 －羟苯基)丙烷(双酚 A)和光气衍生而得的均聚物(可以从市场上买到).

适用于本发明的芳香族碳酸酯聚合物还包括聚酯－碳酸酯(也已知为共聚酯－聚碳酸酯)，即除了具有结构式(II)的重复聚碳酸酯链单元以外还含有结构式(III)的重复碳酸酯单元

$$-O-D-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}- \qquad \text{(II)}$$

式(II)中： D 是用于聚合反应中的二元苯酚的二价芳香族基团，

$$-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-T-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-D- \qquad \text{(III)}$$

式(III)中 D 定义如上， T 是芳香基团，如亚苯基，萘基，联亚苯基，取代

的亚苯基等等，二价脂肪族－芳香族烃基团，如烷芳基或烷芳基基团，或在本领域内已知的通过这种芳香族键而连接两个或多个芳香族基团。

该共聚酯－聚碳酸酯树脂还可以通过对于本领域人员熟知的界面聚合技术来制备(例如参见 US3169121 和 4487896)。

一般说来，通常用于制备线性聚酯的任何二羧酸均可以用于制备本发明的共聚酯碳酸酯中。通常，可以使用的二羧酸包括脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸和脂肪族芳香族二羧酸。这些羧酸是已知的并已公开在 US3169121 中，该文献作为参考而引入本文。二羧酸的混合物也可以使用。因此术语“二羧酸”用于本文中时应理解为该术语包括两种或多种二羧酸的混合物。

作为芳香族二羧酸最优选的是间苯二酸、对苯二酸及其混合物。特别有用的双官能羧酸包括对苯二酸与间苯二酸重量比约为 10 ： 1 到 0.2 ： 9.8 的间苯二酸和对苯二酸的混合物。

不采用二羧酸本身，还可以、甚至有时更为优选的是采用所说的酸的反应衍生物。这些反应衍生物的例子是酰基卤。优选的酰基卤为酰基二氯和酰基二溴。因此代替使用间苯二酸、对苯二酸或其混合物，可以采用间苯二酰基二氯、对苯二酰基二氯及其混合物。

该芳香族聚碳酸酯树脂可以线性的，也可以是支链的并且通常该聚碳酸酯树脂的重均分子量为约 10000 － 200000 克/摩尔，优选地为约 20000 － 100000 克/摩尔，该分子量用凝胶渗透色谱法测定。这种树脂在二氯甲烷中在 25 ℃下测定通常具有约 0.3-1.5 分升/克(dl/gm)，优选地为 0.45 － 1.0 分升/克(dl/gm)的特性粘度。

支链聚碳酸酯可以通过在聚合过程中加入支化剂而制得，这些支化剂是已知的并且由多官能的有机化合物组成，该化合物至少含有三种官能团，它们是羟基、羧基、羧酸酐、卤代甲酰基及其其混合物，特定的例子包括1，2，4－苯三酸，1，2，4－苯三酸酐，1，2，4－苯三酸三氯，三－对羟苯基乙烷，靛红双酚，三苯酚 TC(1，3，5－三((对－羟基苯)异丙基)苯)，三苯酚 PA(4(4(1，1－双(对－羟基苯基)乙基)α，α－二甲基苄基)苯酚)，4－氯代甲酰基邻苯二酸酐、1，3，5－苯三酸，二苯酮四羧酸。支化剂的加入量可以为约 0.05 － 2.0 % 重量。

所有类型的聚碳酸酯端基可以被认为是在本发明关于碳酸酯聚合物组合物中聚碳酸酯成分的范围内。

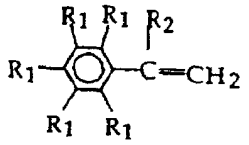
本发明的组合物中的热塑性树脂成分除了该芳香族碳酸酯树脂以外任选地还可以包括一种或多种其它的热塑性树脂，如聚亚苯醚树脂、乙烯基芳香族接枝共聚物树脂、苯乙烯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚酯酰胺树脂、聚砜树脂、聚亚酰胺树脂、聚醚亚酰胺树脂。

在优选的实施方案中，本发明的组合物包括一种芳香族聚碳酸酯树脂和一种乙烯基芳香族接枝共聚物。

在优选的实施方案中，本发明的组合物的热塑性树脂成分基于 100 份重量热塑性树脂成分包括 30 － 99 份重量，优选地为 50 － 95 份重量、更优选地为 60 － 90 份重量芳香族聚碳酸酯树脂和 1 － 70 份重量、优选地为 5 － 50 份重量、更优选地为 10 － 40 份重量乙烯基芳香族接枝共聚物。

合适的乙烯基芳香族接枝共聚物包括(i)用橡胶改性的单亚乙烯基芳香族接枝共聚物成分和(ii)未接枝的刚性共聚物成分，并且它们通常通过将单亚乙烯基芳香族单体和一种或多种共聚单体的混合物在有一种或多种橡胶聚合物基质存在下接枝聚合而制得。根据橡胶的存在量，可以与用橡胶改性的单亚乙烯基芳香族接枝聚合物一起同时获得未接枝的刚性(共)聚合物的单独的基质或连续的刚性相。这些树脂还可以通过将刚性单亚乙烯基芳香族共聚物与一种或多种用橡胶改性的单亚乙烯基芳香族接枝共聚物混合而制得。通常，这些用橡胶改性的树脂包含基于树脂总重量的 5 － 100 % 重量，优选地为其 10 － 90 % 重量，更优选地为其 30 － 80 % 重量的用橡胶改性的接枝共聚物。用橡胶改性的树脂包含基于该树脂的总量的 95 － 0 % 重量，优选地为 90 － 10 % 重量，更优选地为 70 － 20 % 重量的未接枝的刚性聚合物。

可以用的单亚乙烯基芳香族单体包括苯乙烯、α－甲基苯乙烯、卤代苯乙烯，即二溴苯乙烯、位于单亚乙烯芳香族单体核环上的单或双烷基、烷氧基或羟基取代基团，即乙烯基甲苯、乙烯二甲苯、丁基苯乙烯、对羟基苯乙烯或甲氧基苯乙烯或其混合物。所用的单亚乙烯基芳香族单体通常用下列结构式(IV)表示：



(IV)

式中每一个 R_1 独立地为 H、$(C_1 - C_6)$烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、或卤素，如溴和氯，R_2 选自 H、$(C_1 - C_6)$烷基和卤

素．用于本文时，用于有机部分术语“C_X - C_Y”是指该有机部分含有 x 个碳原子- y 个碳原子。取代的乙烯基芳香化合物的实例包括苯乙烯、4 - 甲基苯乙烯、3，5 - 二乙基苯乙烯、4 - 正丙基苯乙烯、α - 甲基苯乙烯、α - 甲基乙烯基甲苯、α - 氯苯乙烯、α - 溴苯乙烯、二氯苯乙烯、二溴苯乙烯、四氯苯乙烯、它们的混合物等等。优选使用的单亚乙烯基芳香族单体是苯乙烯和/或α - 甲基苯乙烯。

可以与单亚乙烯基芳香族单体一起使用的共聚单体包括丙烯腈、甲基丙烯腈、被(C_1 - C_8)烷基或芳基取代的丙烯酸酯、被(C_1 - C_8)烷基、芳基或卤芳基取代的甲基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙基酰胺、N - 取代的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺、马来酸酐、马来酰亚胺、被 N - 烷基、芳基或卤代芳基取代的马来酰亚胺、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸羟基烷酯或其混合物．丙烯腈、取代的丙烯腈或丙烯酸酯用下列通式(V)表示：

$$H_2C{=}\overset{\overset{R_3}{|}}{C}{-}R_4 \qquad (V)$$

式中 R_3 是 H 或(C_1 - C_6)烷基，R_4 选自氰基或(C_1 - C_{16})烷氧基羰基．这种单体的实例包括丙烯腈、乙丙烯腈、甲丙烯腈、α - 氯丙烯腈、α - 溴丙烯腈、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯或它们的混合物．优选的单体是丙烯腈、优选的丙烯酸酯是丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯．优选的是当含有丙烯酸酯时，将丙烯酸酯与苯乙烯或丙烯腈组合使用。

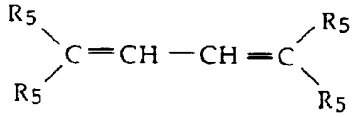
用橡胶改性的接枝共聚物优选地包括(i)橡胶基质和(ii)接枝到该橡胶基质的刚性聚合上层部分．该橡胶基质优选地以基于该接枝共聚物总重量的 5 - 80 % 重量，更优选地为其 10 - 70 % 重量存在于该接枝共聚物中．该刚性上层优选地以基于该接枝共聚物总重量的 95 - 20，更优选地为 90 - 30 % 重量存在。

用于基质的橡胶聚合物的实例包括：共轭二烯、二烯与苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈或丙烯酸(C_1 - C_8)烷基酯的共聚物(含有至少 50 % 重量，优选地至少为 65 % 重量共轭二烯)、聚戊二烯或其混合物；链烯烃橡胶，即乙烯丙烯共聚物(EPR)或乙烯丙烯非共轭二烯共聚物(EPDM)；硅酮橡胶；或丙烯酸(C_1 - C_8)烷基酯均聚物或与丁二烯和/或苯乙烯的共聚物．该丙烯酸聚

合物还可以含有最高达5％的一种或多种多官能交联剂，如二(甲基)丙烯酸亚烷二醇酯、三(甲基)丙烯酸亚烷基三醇酯、二(甲基)丙烯酸聚酯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、丁二烯、异戊二烯和任选的可接枝的单体，如氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯、柠檬酸三烯丙酯或这些试剂的混合物。

这些二烯橡胶优选地可以是聚丁二烯、聚异戊二烯、以及丁二烯与最高达35％重量丙烯酸(C_1－C_6)烷基酯的共聚物，这些共聚物通过含水的自由基乳液聚合反应而制得。这些丙烯酸酯橡胶可以是交联的颗粒状乳液共聚物，它们基本上是丙烯酸(C_1－C_8)烷基酯，特别是丙烯酸(C_1－C_6)烷基酯，任选地是与最高达15％重量的共聚单体，如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、乙烯基甲醚或丙烯腈以及任选地最高达5％重量的多官能交联共聚单体，如二乙烯基苯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酰胺、磷酸三烯丙酯、柠檬酸三烯丙酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的烯丙酯、氰酸三烯丙酯、异氰酸三烯丙酯的混和物。二烯与丙烯酸烷酯树脂橡胶以及称为芯/壳结构，如二烯橡胶芯和丙烯酸酯壳或其相反结构的橡胶的混合物也是适用的。

常用于制备接枝聚合物的橡胶基质的特定的共轭二烯单体通常用下列通式(VI)表示：



(VI)

式中每一个R_5独立地为H、(C_1－C_6)烷基、氯或溴。适用的二烯的实例包括丁二烯、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－乙基－1，3－戊二烯－2，4－己二烯、被氯和溴取代的丁二烯，如二氯丁二烯、溴代丁二烯、二溴丁二烯及其混合物等。优选地该共轭二烯是1，3－丁二烯。

所说的基质聚合物优选地是一种共轭二烯聚合物,如聚丁二烯、聚异戊二烯、或一种共聚物，如丁二烯－苯乙烯、丁二烯－丙烯腈等。该橡胶聚合基质部分必须具有低于约0℃的玻璃转变温度(Tg)。

还可以使用上述的用于制备单亚乙烯基芳香族接枝聚合物的一种或多种橡胶聚合物的混合物、或本文所说的一种或多种用橡胶改性的单亚乙烯

基芳香族接枝聚合物的混合物。此外，该橡胶可以由嵌段或随机的共聚物组成。用于本发明中的橡胶颗粒尺寸通过单一透光法或毛细管流体动力学色谱(CHDF)测定时对于乳液基的聚合橡胶胶乳来说，其平均颗粒尺寸为0.05 - 1.2 微米，优选地为 0.2-0.8 微米，对于也包含接枝单体闭锁的本体聚合的橡胶基质来说，其平均颗粒尺寸为 0.5-10 微米，优选地为 0.6-1.5 微米。该橡胶基质优选地是一种颗粒状中度交联的二烯或丙烯酸烷基酯橡胶，并且优选地其凝胶含量大于 70 % 重量.

优选的接枝上层包括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甲基丙烯酸甲酯聚合物或与最高达 50 % 重量丙烯酸(C_1 - C_6)烷基酯、丙烯腈或苯乙烯的共聚物。单亚乙烯基芳香族接枝共聚物的特定实例包括但不限于下列物质：丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯(ABS)、丙烯腈 - 苯乙烯 - 丙烯酸丁酯(ASA)、甲基丙烯酸甲酯 - 丙烯腈 - 丁二烯苯乙烯(MABS)、丙烯腈 - 乙烯 - 丙烯 - 非共轭二烯 - 苯乙烯(AES)。

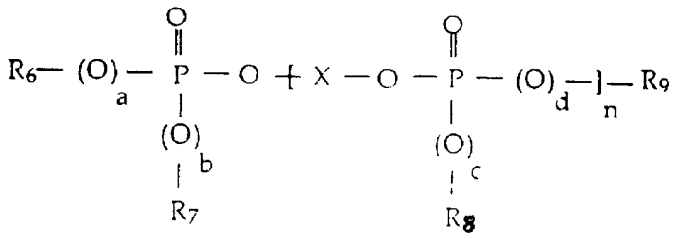
非接枝的刚性聚合物(通常没有橡胶)是苯乙烯、α - 甲基苯乙烯、在核中取代的苯乙烯如对甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酸酐、被 N - 取代的马来酰亚胺、乙酸乙烯脂或其混合物的树脂状的热塑性聚合物。优选的是苯乙烯/丙烯腈共聚物、α - 甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物和甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈共聚物。

未接枝的刚性共聚物是已知的并且可以通过自由基聚合，特别是通过乳液、悬浮液、溶液或本体聚合而制得。优选地其数均分子量为 20000 - 200000 克/摩尔、有限粘度值[η]为 20 - 110 毫升/克(在 25 ℃下在二甲基甲酰胺中测定).

该单亚乙烯基芳香族树脂的接枝刚性上层的数均分子量设计成在 20000 - 350000 克/摩尔范围内。单亚乙烯基芳香族单体与第二种和任选的第三种单体的比率可以在 90/10 - 50/50 范围内，优选地为 80/20 - 60/40。第三种单体任选地可以取代第一种和第二种单体中一种或两种的 0 - 50 %。

这些用橡胶改性的单亚乙烯基芳香族接枝聚合物可以通过本体、乳液、悬浮液、溶液或组合工艺，如本体 - 悬浮液、悬浮液 - 本体、本体 - 溶液或本领域中已知的其它技术聚合而成。此外，这些用橡胶改性的单亚乙烯基芳香族接枝共聚物可以通过连续的、半批量的或批量的工艺制得.

在优选的实施方案中，该有机磷化合物由一种或多种有机磷化合物组成，这些有机磷化合物具有结构式(VII)



(VII)

式中 R_6、R_7、R_8 和 R_9 独立地为芳基，该芳基可被卤素或(C_1 - C_6)烷基任意取代的，

X 为亚芳基，该亚芳基可被卤素或(C_1 - C_6)烷基任意取代的，

a、b、c 和 d 独立地为 0 或 1，以及

n 是 0 - 5 的整数，更优选地为 1 - 5。

用于本文中时，芳基是指每一个基团含有一个或多个芳香环的单价基团，并且任选地它可以在一个或多个芳香环上被一个或多个烷基基团，(各为(C_1 - C_6)烷基)所取代，当该基团含有两个或多个环时，它可以是稠环。

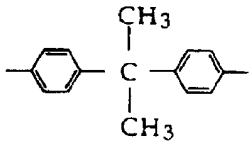
用于本文中时，亚芳基是指每个基团含有一个或多个芳香环的二价基团，任选地，该基团可以在一个或多个芳香环上被一个或多个烷基基团，(优选地每个为(C_1 - C_6)烷基)取代并且当该二价基团含有二个或多个环时，该环可以是稠合的或者可以通过非芳香族键如亚烷基，1，1 - 亚烷基连接，其中的任何一个基团都可以在芳香环上的一个或多个位置上用卤基团或(C_1 - C_6)烷基取代。

在优选的实施方案中，该有机磷化合物包括根据通式(VIII)的有机磷化合物寡聚物的混合物，其中每一个寡聚物的 n 为 1 - 5 的整数并且该混合物的平均 n 大于 1、小于 5，更优选地为大于 1、小于 3，更为优选的是大于 1、小于 2。

在更为优选的实施方案中，该有机磷化合物包括一种或多种通式(VIII)的二磷酸间苯二酚酯(“RDP”)，其中 R_6、R_7、R_8 和 R_9 每一个各为苯基，a,b,c 和 d 各自为 1 并且 X 是亚苯基，n 为 1 - 5 的整数。

更优选地，该有机磷化合物包括 RDP 寡聚物的混合物，其中对一个寡聚物的 n 为 1 - 5 的整数并且该混合物的平均 n 值大于 1、小于 5，更优选地为大于 1、小于 3，更为优选的是大于 1、小于 2。

在更加优选的实施方案中，该有机磷化合物包括一种或多种通式(VIII)的二磷酸双酚A(“BPA－DP”)酯组成，其中R_6、R_7、R_8和R_9各为苯基，a,b,c和d各自为1并且X是具有下列结构式(VIII)的二价芳基基团：



(VIII)

并且n为1－5的整数。

更优选地，该有机磷化合物包括BPA－DP寡聚物的混合物，其中每一个寡聚物的n为1－5的整数并且该混合物的平均n值大于1、小于5，更优选地为大于1、小于3，最优选的是大于1、小于2。

在另一种优选的实施方案中，本发明的组合物的有机磷化合物成分由大约1－99％重量一种或多种BPA－DP酯和大约1－99％重量一种或多种RDP酯的混合物所组成。

已经发现这些酸性成分和/或在升高的温度和湿度条件下会导致就地形成酸性成分的酸性母体通常作为杂质存在于上述有机磷化合物中，这些杂质可能是来自例如催化剂残留物、未反应的原料、如磷酰卤或磷酸衍生物、或来自分解产物不稳定的磷酸酯。已经发现在热塑性树脂组合物中使用具有大量这种酸性成分和/或酸性母体的有机磷化合物作为阻燃添加剂会使该热塑性树脂组合物的水解稳定性下降。这些酸性成分是可滴定的成分和/或不可滴定但可以通过其它分析方法测定的产生酸的成分。本发明的热塑性树脂组合物中的有机磷阻燃成分中的酸量越低，该热塑性树脂组合物的水解稳定性越好。

在优选的实施方案中，该有机磷化合物具有通过滴定加入低于约1.0毫克，更优选地为0－0.5毫克，更优选地为0－0.1毫克当量的氢氧化钾/克有机磷化合物而可以中和的酸量。该有机磷化合物中的酸量通过将有机磷化合物试样溶解在异丙醇中并且用0.1N氢氧化钾水溶液滴定所获得的溶液到溴酚兰终点而测定。

适合用作本发明的碱性金属氧化物成分的金属氧化物是其水溶液或悬浮液的pH大于9的那些无机氧化物。例如，合适的金属氧化物包括氧化镁、氧化钙、氧化钡、氧化锶、氧化铝和氧化锌及其混合物。可以认为这些碱性金属氧化物可以有效地中和存在于本发明的组合物中的有机磷化合物成

分中的残留酸杂质以及由作为杂质存在于有机磷化合物中的酸母体就地形成的酸性成分，从而进一步降低热塑性树脂组合物中的酸量。

在更优选的实施方案中，该金属氧化物是氧化镁。

在优选的实施方案中，本发明的组合物包括一种氟聚合物，其量一般为每 100 份重量热塑性树脂组合物的 0.01 － 0.5 份重量氟聚合物，有效地对树脂组合物提供抗滴落性。适用的氟聚合物及用于制备这种氟聚合物的方法是已知的，例如参见 US3671487 、 3723373 和 3383092 。合适的氟聚合物包括由来自一种或多种含氟链烯烃单体的结构单元组成的均聚物和共聚合物。术语“含氟链烯烃单体”是指至少含有一个氟原子取代基的链烯烃单体。合适的含氟链烯烃单体例如包括氟乙烯，如 $CF_2 = CF_2$, $CHF=CF_2$, $CH_2=CF_2$, $CH_2=CHF$, $CCl=CF_2$, $CCl_2=CF_2$, $CClF=CClF$, $CHF=CCl_2$, $CH_2=CClF$, 和 $CCl_2=CClF$ 以及氟丙烯，如 $CF_3CF=CF_2$, $CF_3CF=CHF$, $CF_3CH=CF_2$, $CF_3CH=CH_2$, $CF_3CF=CHF$, $CHF_2CH=CHF$ 和 $CF_3CH=CH_2$。在优选的实施方案中，该含氟链烯烃是一和或多种四氟乙烯($CF_2=CF_2$)，氯代三氟乙烯($CClF=CF_2$)，二氟乙烯($CH_2=CF_2$)和六氟丙烯($CF_2=CFCF_3$)。

合适的含氟链烯烃均聚物例如包括聚(四氟乙烯)、聚(六氟乙烯)。

合适的含氟链烯烃共聚物包括含有来自两种或多种含氟链烯烃共聚物产生的结构单元的共聚物，如聚(四氟乙烯－六氟乙烯)和包括来自一种或多种含氟单体和一种或多种可以与该含氟单体共聚合的不含氟的单乙烯基不饱和单体的结构单元的共聚物，如聚(四氟乙烯－乙烯－丙烯)共聚物。合适的不含氟的单乙烯基不饱和单体例如包括链烯烃单体，如乙烯、丙烯、丁烯，丙烯酸酯单体，如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯，乙烯基醚，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，如乙酸乙烯酯、有支链的烷烃羧酸的乙烯基酯。

在优选的实施方案中，当用电子显微技术测定时，氟聚合物颗粒的尺寸为 50 － 500 纳米。

在更优选的实施方案中，该氟聚合物是聚(四氟乙烯)均聚物(“PTFE”)。

由于将氟聚合物直接导入热塑性树脂组合物中较为困难，因此优选地以某种方式将该氟聚合物与第二种聚合物如一种芳香族聚碳酸酯树脂或苯乙烯－丙烯腈树脂预先混合。例如，可以将氟聚合物的水分散液与聚碳酸

酯树脂汽化沉淀，以形成可以在热塑性树脂组合物中用作下滴抑制添加剂的氟聚合物的浓缩物，如在 US5521230 中所说，或者将一种含水苯乙烯－丙烯腈树脂乳液或含水丙烯腈－丁二烯－苯乙烯树脂乳液沉淀并使共胶凝的氟聚合物－热塑性树脂组合物干燥，从而获得一种 PTFE －热塑性树脂粉末，正如在 US4579906 中所说的那样。

在优选的实施方案中，该氟聚合物添加剂由 30 － 70 %重量，更优选的为 40 － 60 %重量的氟聚合物和 30 － 70 %重量，更优选地为 40 － 60 %重量的第二种聚合物组成。

在优选的实施方案中，该氟聚合物添加剂可以通过在有本发明的含水氟聚合物分散液的存在下使一种或多种单乙烯基不饱和单体进行乳液聚合反应而形成，结果在有氟聚合物的存在下形成第二种聚合物。合适的单乙烯基不饱单体如上所说。然后将该乳液沉淀，例如通过加入硫酸。将该沉淀物脱水，例如通过离心法，而后将其干燥形成由氟聚合物和一种有关第二种聚合物所组成的氟聚合物添加剂。干燥的乳液聚合的氟聚合物添加剂是自由流动的粉末形式。

在优选的实施方案中，用来乳液聚合以形成第二种聚合物的单乙烯基不饱和单体由一种或多种选自乙烯基芳香族单体、单乙烯基不饱和腈单体和(甲基)丙烯酸单体(C_1 － C_{12})烷基酯的单体组成。合适的乙烯基芳香族单体，单乙烯基不饱和腈单体和(甲基)丙烯酸(C_1 － C_{12})烷酯如上所说。

在更优选的实施方案中，该第二种聚合物由来自苯乙烯和丙烯腈的结构单元所组成。更优选的是，该第二种聚合物由 60 － 90 %重量来自苯乙烯的结构单元和 10 － 40 %重量来自丙烯腈的结构单元所组成。

任选地，该乳液聚合反应混合物可以包含第三种聚合物的乳化的或分散的颗粒，如乳化的丁二烯橡胶乳液。

该乳液聚合反应可以使用一种常用的游离基引发剂来引发，如一种有机过氧化物化合物，如过氧化苯甲酰，一种过硫酸盐化合物，如过硫酸钾，一种偶氮腈化合物，如 2， 2'－偶氮双－ 2， 3， 3 －三甲基丁腈，或一种氧化还原引发剂系统，如枯烯氢过氧化物、硫酸亚铁、焦磷酸四钠的组合物以及一种还原糖或甲醛次硫酸钠。

任选地，可以在聚合反应过程中将一种链转移剂，如(C_9 － C_{13})烷基硫醇化合物如壬基硫醇、叔十二烷基硫醇加到反应容器中，以降低第二种聚

合物的分子量。在优选的实施方案中，不使用链转移试剂。

在优选的实施方案中，将稳定的氟聚合物分散液加入到反应容器中并搅拌加热。然后向该反应容器中加入引发剂系统和一种或多种单乙烯基不饱和单体并且加热，以在分散液的氟聚合物颗粒的存在下使单体聚合，由此形成第二种聚合物。

合适的氟聚合物添加剂和乳液聚合方法公开在 EP0739914A1 中。

在优选的实施方案中，第二种聚合物的重均分子量为约30000－200000克/摩尔。

本发明的热塑性树脂组合物任选地还可以含有多种常规添加剂，例如抗氧化剂如有机亚磷酸盐、如亚磷酸三(壬基－苯基)酯、亚磷酸(2，4，6－三叔丁基苯基)(2－丁基－2－乙基－1，3－丙二醇)酯、二亚磷酸双(2，4－二叔丁基苯基)季戊四醇酯或二亚磷酸二(十八基)季戊四醇酯以及烷基化的一苯酚、多苯酚、多苯酚与二烯的烷基化的反应产物，如对甲苯酚和二环戊二烯的丁基化的反应产物、烷基化的氢醌、羟基化的硫代二苯醚、亚烷基－双酚、苄基化合物、酰基氨基苯酚、β－(3，5－二叔丁基－4－羟基苯酚)丙酸与一元醇或多元醇的酯、β－(5－叔丁基－4－羟基－3－甲基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯、硫代烷基或硫代芳基化合物的酯，如硫代丙酸双十八烷酯、硫代丙酸二月桂酯、硫代二丙酸双十三烷基酯、β－(3，5－二叔丁基－4－羟基苯酚)丙酸的酰胺；UV 吸收剂和光稳定剂，如2－(2'－羟苯基)苯并三唑、2－羟基二苯酮；取代的和未取代的苯甲酸的酯；丙烯酸酯；填料和增强剂如硅酸盐、二氧化钛、玻璃纤维、炭黑、石墨、碳酸钙、滑石、云母；以及其它的添加剂，如润滑剂如四硬脂酸季戊四醇酯、EBS 蜡、硅油流体、增塑剂、光亮剂、颜料、染料、着色剂、防火剂、抗静电剂和发泡剂，以及除了上述有机磷阻燃剂以外的其它阻燃剂。

实施例1和2和对比实施例C1和C2

本发明的实施例1和2和对比实施例C1和C2的组合物是通过将在表1中所列的相对数量(均用重量份表示)的成分混合在一起而制成的。

PC： 来自双酚A，光气的线性聚碳酸酯树脂，其特性粘度约为0.50毫升/克

ABS： 乳液聚合的丙烯腈－丁二烯－苯乙烯(“ABS”)接枝共聚物，

由 50 重量份不连续的弹性相(平均颗粒尺寸约为 300 纳米的聚丁二烯)和 50 重量份刚性热塑性相(75 份重量苯乙烯和 25 份重量丙烯腈的共聚物)组成

SAN: 苯乙烯－丙烯腈共聚物(75 份重量苯乙烯和 25 份重量丙烯腈),其重均分子量为约 90000 克/摩尔

RDP: 二磷酸间苯二酚寡聚物的混合物，其平均聚合度 n － 1.13、具有低于 0.1 毫克氢氧化钾/克的酸量(Fyroflex™RDP,Akzo Nobel Chemical)

BPA-DP 二磷酸双酚 A 寡聚物的混合物，其平均聚合度 n － 1.08、具有低于 0.1 毫克氢氧化钾/克的酸量

MgO 氧化镁

TSAN: 通过将苯乙烯和丙烯腈在有 PTFE 水分散液存在下共聚合而形成的添加剂(50 % 重量 PTFE、 50 % 重量的 75 % 重量苯乙烯和 25 % 重量的丙烯腈的共聚物)

根据下列通用方法来制备和测试实施例 1 和 2 以及对比例 C 1 和 C 2 的组合物。通过在 Henschel 混合机中强烈分散所有混合成分而制得组合物成分的充分混合的干混合物。在实验室双辊挤出机上挤出这些干混合物，所说的挤出机是在常用的阻燃聚碳酸酯/ABS 操作温度和约 250 － 300 ℃的条件下操作。测试样品在 30 吨 Engel 注射成型模具上在标称熔体温度为约 465 华氏度下成型。

将每一种组合物的 ASTM 型 I 张力棒成型并进行测试。通过将张力棒部分在 100 ℃和 100 % 相对湿度(“RH”)下经受不同的时间(“t”)以测定水解稳定性。然后切割下一部分棒并且通过凝胶渗透色谱(GPC)来测定聚碳酸酯重均分子量(“M_W”)。所有的分子量都是相对于已知分子量的单分散聚苯乙烯标准而报告的。

在温度和湿度经受不同时间后测定的样品的重均分子量结果(“在 100 ℃和 100 % 相对湿度下老化时间 t(小时)以后的 M_W(g/mol×10^{-3})”)示于表 1 中(对于对比例 C 1 和实施例 1 的含有 RDP 的组合物来说)和表 2 中(对于实施例 2 和对比例 2 的含有 BPA － DP 的组合物来说)。

表 1

	C 1	2
PC	70	70
ABS	9	9
SAN	8.3	8.3
TSAN	0.4	0.4
添加剂	0.8	0.8
RDP	11.5	11.5
MgO	0	70 ppm
在 100 ℃和 100 % 湿度下老化时间 t(小时)以后的 M_W(克/摩尔 × 10^{-3})		
t=0	52.6	51
t=3	49.4	51
t=6.5	47.1	52.7
t=9.5	43	50.9
t=14.5	40.6	47
t=18	35	45

对比例 C 1 与实施例 1 相似，其不同之处在于对比例 C 1 缺少实施例 1 中的氧化镁成分。与对比例 C 1 的组合物相比，实施例 1 的组合物在分子量方面具有更好的水解稳定性，正如在老化条件下实施例 1 的分子量变化比较小所说明的那样。

表 2

	C 2	2
PC	67.7	67.7
ABS	9	9
SAN	8.3	8.3
TSAN	0.4	0.4
添加剂	0.8	0.8
RDP-DP	13.8	13.8
MgO	0	480 ppm

在100℃和100%湿度下老化时间t(小时)以后的M_W(克/摩尔×10^{-3})		
t=0	53.5	49
t=3	49.1	48.5
t=5.25	45	47.5
t=7.5	43.9	48
t=9.25	39.6	47.5
t=15	34.2	47
t=20	30.5	48

对比例C2与例2相似，其不同之处在于对比例C2没有实施例2中的氧化镁成分。与对比例C2的组合物相比，实施例2的组合物在分子量方面具有更好的稳定性，正如在老化条件下实施例2的分子量变化比较小所说明的那样。

本发明的热塑性树脂组合物具有改进的水解稳定性。