

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480037843.3

[51] Int. Cl.

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/03 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08L 25/02 (2006.01)

[43] 公开日 2007年1月10日

[11] 公开号 CN 1894320A

[22] 申请日 2004.12.17

[21] 申请号 200480037843.3

[30] 优先权

[32] 2003.12.19 [33] US [31] 10/742,289

[86] 国际申请 PCT/US2004/042772 2004.12.17

[87] 国际公布 WO2005/063869 英 2005.7.14

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.19

[71] 申请人 雅宝公司

地址 美国路易斯安那州

[72] 发明人 卢克·范·麦勒姆

小塞缪尔·G·托马斯

苏珊·D·兰德里

道格拉斯·W·卢瑟

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司
代理人 钟晶

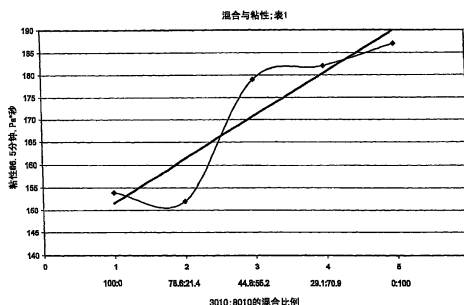
权利要求书4页 说明书22页 附图15页

[54] 发明名称

阻燃剂组合物及其应用

[57] 摘要

本发明公开了阻燃剂组合物，其含有：(a) 溴化阴离子苯乙烯聚合物；和(b) 至少一种多溴 α ， ω -二苯基烷，其中该多溴 α ， ω -二苯基烷具有总共至少6个直接连到苯环上的溴原子以及分布在苯基之间的含有在1~6个范围内碳原子的亚烃基，以及与(a)和(b)分别或者组合混合的特定被阻燃的聚合物的组合物。



1. 一种阻燃剂组合物，其含有：(a) 溴化阴离子苯乙烯聚合物；和 (b) 至少一种多溴 α, ω -二苯基烷，其具有总共至少 6 个直接连到苯环上的溴原子以及分布在苯基之间含有在 1~6 个范围内的碳原子的亚烃基，其中所述亚烃基是线性亚烃基。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述的多溴 α, ω -二苯基烷含有总共至少 8 个直接连到苯环上的溴原子，并且其中所述的亚烃基含有在 1~4 个范围内的碳原子。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述的多溴 α, ω -二苯基烷含有总共至少 9 个直接连到苯环上的溴原子，并且其中所述的亚烃基含有 1 或 2 个碳原子。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述的多溴 α, ω -二苯基烷是十溴二苯乙烷。

5. 根据权利要求 1~4 中任意一项所述的组合物，其中所述的溴化阴离子苯乙烯聚合物含有至少大约 50 重量%的溴。

6. 根据权利要求 1~4 中任意一项所述的组合物，其中所述的溴化阴离子苯乙烯聚合物含有至少大约 60 重量%的溴。

7. 根据权利要求 1~4 中任意一项所述的组合物，其中所述的溴化阴离子苯乙烯聚合物含有至少大约 64 重量%的溴。

8. 根据权利要求 1~4 中任意一项所述的组合物，其中所述的溴化阴离子苯乙烯聚合物含有在 67 重量%~69 重量%范围内的溴。

9. 根据权利要求 5 所述的组合物，其中所述的溴化阴离子苯乙烯聚合物含有不多于大约 71 重量%的溴。

10. 根据权利要求 6 所述的组合物，其中所述的溴化阴离子苯乙烯聚合物含有不多于大约 71 重量%的溴。

11. 根据权利要求 7 所述的组合物，其中所述的溴化阴离子苯乙烯聚合物含有不多于大约 71 重量%的溴。

12. 根据权利要求 1~4 中任意一项所述的组合物，其还含有至少一种氧

化铈或者碱金属铈酸盐。

13. 根据权利要求 1~4 中任意一项所述的组合物，其中所述的溴化阴离子苯乙烯聚合物含有至少大约 60 重量%的溴，并且其中所述组合物还含有至少一种氧化铈或者碱金属铈酸盐。

14. 根据权利要求 1~4 中任意一项所述的组合物，其中所述的溴化阴离子苯乙烯聚合物含有在 67 重量%~69 重量%范围内的溴，并且其中所述组合物还含有至少一种氧化铈或者碱金属铈酸盐。

15. 一种阻燃剂组合物，其含有一种聚合物，该聚合物包括一种或者多种聚合的单体，该单体在分子中含有可聚合的烯烃双键，其中聚合物掺入了阻燃量的 (a) 溴化阴离子苯乙烯聚合物，和 (b) 至少一种多溴 α, ω -二苯基烷，其具有总共至少 6 个直接连到苯环上的溴原子以及分布在苯基之间的含有在 1~6 个范围内的碳原子的亚烃基，其中所述亚烃基是线性亚烃基。

16. 根据权利要求 15 所述的组合物，其中所述聚合物是一种或者多种乙烯芳香族均聚物或者共聚物。

17. 根据权利要求 15 所述的组合物，其中所述聚合物是一种或者多种抗冲改性的乙烯芳香族聚合物。

18. 根据权利要求 15 所述的组合物，其中所述聚合物是高冲击性聚苯乙烯。

19. 根据权利要求 15 所述的组合物，其中所述聚合物是一种或者多种无环烯烃均聚物或者共聚物。

20. 根据权利要求 15 所述的组合物，其中所述聚合物是：(i) 聚乙烯、(ii) 聚丙烯、(iii) 全同立构聚丙烯、(iv) 间同立构聚丙烯、(v) 全同立构和间同立构聚丙烯的混合物、或者 (vi) 乙烯或者丙烯与至少一种最高达到大约 10 个碳原子的更高的烯烃的至少一种共聚物、以及可选择的二烯单体、或者 (i) 到 (vi) 中任何两种或者多种的混合物。

21. 根据权利要求 15 所述的组合物，其中所述聚合物是至少一种乙烯芳香族单体和至少一种含有功能基团的非乙烯芳香族单体的一种或者多种共聚物。

22. 根据权利要求 21 所述的组合物，其中所述的含有功能基团的非乙烯

芳香族单体是 (i) 丙烯腈、(ii) 至少一种丙烯酸酯单体、或者 (iii) 至少一种甲基丙烯酸酯单体、或者 (iv) 从 (i) 到 (iii) 中任何两种或者多种的混合物。

23. 根据权利要求 22 所述的组合物, 其中所述的聚合物还包括至少一种二烯单体。

24. 根据权利要求 15~23 中任意一项所述的组合物, 其中组分 (b) 是至少一种多溴 α, ω -二苯基烷, 其含有总共至少 8 个直接连接到苯环上的溴原子, 并且其中 (1) 如果这样的至少一种二苯基烷是单一化合物, 则 α, ω -二苯基烷的亚烷基含有在 1~4 个范围内的碳原子; 或 (2) 如果这样的至少一种二苯基烷是两种或者多种这样的二苯基烷, 则各自 α, ω -二苯基烷的亚烷基独立地含有在 1~4 个范围内的碳原子。

25. 根据权利要求 15~23 中任意一项所述的组合物, 其中组分 (b) 是至少一种多溴 α, ω -二苯基烷, 其含有总共至少 9 个直接连接到苯环上的溴原子, 并且其中 (1) 如果这样的至少一种二苯基烷是单一化合物, 则 α, ω -二苯基烷的亚烷基含有在 1~2 个范围内的碳原子; 或 (2) 如果这样的至少一种二苯基烷是两种或者多种这样的二苯基烷, 则各自 α, ω -二苯基烷的亚烷基独立地含有在 1~2 个范围内的碳原子。

26. 根据权利要求 15~23 中任意一项所述的组合物, 其中组分 (b) 是十溴二苯乙烷。

27. 根据权利要求 15~23 中任意一项所述的组合物, 其中组分 (a) 是溴化阴离子苯乙烯聚合物, 其含有至少大约 50 重量%的溴, 并且其中所述的组合物还含有至少一种氧化铈或者碱金属铈酸盐。

28. 根据权利要求 15~23 中任意一项所述的组合物, 其中组分 (a) 是溴化阴离子苯乙烯聚合物, 其含有至少大约 60 重量%的溴, 并且其中所述的组合物还含有至少一种氧化铈或者碱金属铈酸盐。

29. 根据权利要求 15~23 中任意一项所述的组合物, 其中所述的溴化阴离子苯乙烯聚合物含有在 67 重量%~69 重量%范围内的溴, 并且其中所述的组合物还含有至少一种氧化铈或者碱金属铈酸盐。

30. 一种由权利要求 15~23 中任何一项所述的组合物所形成的模制品或

者型材。

31. 一种可膨胀的或泡沫的制品或者型材，其形成自一种或者多种乙烯芳香族均聚物或者共聚物，以及阻燃量的 (a) 溴化阴离子苯乙烯聚合物，和 (b) 至少一种多溴 α, ω -二苯基烷，其具有总共至少 6 个直接连到苯环上的溴原子以及分布在苯基之间含有在 1~6 个范围内的碳原子的亚烃基，其中所述亚烃基是线性亚烃基。

32. 根据权利要求 31 所述的制品或者型材，其中所述一种或者多种乙烯芳香族均聚物或者共聚物是聚苯乙烯。

33. 一种阻燃剂组合物，其包括间同立构聚丙烯或者全同立构聚丙烯和间同立构聚丙烯的掺合物，其被掺入了阻燃量的 (a) 溴化阴离子苯乙烯聚合物和 (b) 至少一种多溴 α, ω -二苯基烷，其具有总共至少 6 个直接连到苯环上的溴原子以及分布在苯基之间的含有在 1~6 个范围内的碳原子的亚烃基，其中所述亚烃基是线性亚烃基。

34. 根据权利要求 33 所述的组合物，其中 (b) 是十溴二苯乙烷。

35. 一种阻燃剂组合物，其含有：(a) 溴化阴离子苯乙烯聚合物，其中阴离子苯乙烯聚合物在溴化之前具有在 2000~50,000 范围内的 GPC 重均分子量 (M_w) 和在 1~大约 10 的范围内的 GPC 多分散性；以及 (b) 至少一种多溴二苯基烷，其含有总共至少 6 个直接连到苯环上的溴原子以及分布在苯基之间的烷基部分中含有在 1~6 个范围内的碳原子。

36. 根据权利要求 35 所述的组合物，其中所述的重均分子量 (M_w) 在 3000~10,000 的范围内，并且所述多分散性在 1~大约 4 的范围内。

37. 根据权利要求 36 所述的组合物，其中所述的重均分子量 (M_w) 在 3500~4500 的范围内。

阻燃剂组合物及其应用

技术领域

本发明涉及新型高效阻燃剂组合物以及热塑性聚合物，该聚合物通过在其中含有本发明的阻燃剂组合物可有效地阻燃。

发明简要介绍

根据本发明，发现阻燃剂的某些结合不但能够有效地作为阻燃剂，另外还能够为热塑性聚合物例如苯乙烯聚合物提供所期望的物理性能。

本发明的阻燃剂组合物含有 (a) 溴化阴离子苯乙烯聚合物，和 (b) 至少一种多-*ar*-溴化二苯基烷。在本发明的实施中，其它实质上不破坏这种阻燃剂组合物性能的附加组分可以与这种组合物结合使用。

通过阴离子引发的聚合反应生产苯乙烯聚合物反应物，其在本发明的实施中用作组分 (a) 的溴化阴离子苯乙烯聚合物的生产。当与至少一种组分 (b) 化合物结合使用的时候，这种溴化阴离子苯乙烯聚合物能够达到根据本发明所能达到的有利结果。

在本发明最优选的实施方式中，(a) 是溴化阴离子聚苯乙烯，(b) 是商业上可以得到的十溴二苯乙烷产品。

附图说明:

图 1A-1E 是实施例 1 的组合物在 250°C 下，以帕斯卡-秒为单位，分别在 6.5、13、19.5、25.9 和 32.4 分钟时所得到的毛细管流变法测定粘性数据的计算机生成的回归图表，列于表 1 中。

图 2A-2E 是实施例 2 的组合物在 250°C 下，以帕斯卡-秒为单位，分别在 6.5、13、19.5、25.9 和 32.4 分钟时所得到的毛细管流变法测定粘性数据的计算机生成的回归图表，列于表 2 中。

图 3A-3E 是实施例 3 的组合物在 250°C 下，以帕斯卡-秒为单位，分别在 6.5、13、19.5、25.9 和 32.4 分钟时所得到的毛细管流变法测定粘性数据的计算机生成的回归图表，列于表 3 中。

在每幅图中，曲线表示测试数据，如在每幅图的名称中所引用表中所列

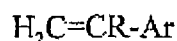
出的数据。每幅图中所加入的直线代表线性趋势线，其通过绘图软件根据最小二乘方计算所得，适合于表示所提供的特定附图的测试数据的数据点的直线。

发明的详细描述

组分 (a)

本发明组合物中的组分 (a) 是至少一种溴化阴离子苯乙烯聚合物，即组分 (a) 是 (i) 至少一种已经被溴化的通过阴离子产生的苯乙烯均聚物或者 (ii) 至少一种已经被溴化的通过阴离子产生的两种或多种苯乙烯单体的共聚物，或者 (iii) 既有 (i) 也有 (ii)。这种聚合物的溴含量为至少约 50 重量%。优选的溴化阴离子苯乙烯聚合物（特别是溴化阴离子聚苯乙烯）具有至少大约 60 重量%的溴含量，更优选的溴化阴离子苯乙烯聚合物（特别是溴化阴离子聚苯乙烯）具有至少大约 64 重量%的溴含量。特别优选的溴化阴离子苯乙烯聚合物（特别是溴化阴离子聚苯乙烯）具有在 67 重量%~69 重量%范围内的溴含量。溴化苯乙烯聚合物例如溴化聚苯乙烯的溴含量很少超过大约 71 重量%。通常溴化阴离子苯乙烯聚合物具有在 3~40 范围内的熔体流动指数，其通过在 220°C 和 2.16 kg 下进行的 ASTM D 1238-99 测试方法得到，并优选这种熔体流动指数在 5~35 的范围内。在这种测试条件下，在本发明的实施中使用的最优选溴化阴离子苯乙烯聚合物具有在 6~30 的范围内的熔体流动指数。在这种情况下，组分 (a) 物质可以在达到熔点温度（在这一温度其立刻从固体变成液体）的情况下不“熔化”。相反地，他们倾向于是无定形物质，其在被加热时倾向于随着温度的提高而逐渐变得越来越软，逐渐变得越来越柔韧并倾向于呈现出液体的特征，这样通过传统的混合和掺和方法可以在其中分散其它的物质。

阴离子苯乙烯聚合物是至少一种乙烯芳香族单体的一种或多种阴离子均聚物和/或阴离子共聚物，阴离子苯乙烯聚合物通过进行溴化形成本发明所使用的溴化阴离子苯乙烯聚合物。优选的乙烯芳香族单体具有下式：



其中，R 是氢原子或者含有 1~4 个碳原子的烷基，Ar 是 6~10 个碳原子的芳香基（包括烷基环取代的芳香基）。这些单体的例子是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、对-乙基苯乙烯、异丙烯基甲苯、乙烯基萘、异丙烯基萘、乙烯基二苯、乙烯基蒽、二甲基苯乙烯和叔丁基苯乙烯。聚苯乙烯是优选的反应物。当通过对两种或者多种乙烯芳香族单体的阴离子共聚物进行溴化制备溴化苯乙烯聚合物时，优选苯乙烯是单体之一，且苯乙烯占可共聚的苯乙烯芳香族单体的至少 50 重量%，优选至少大约 80 重量%。需要注意的是，这里所使用的术语“溴化阴离子苯乙烯聚合物”和“溴化阴离子聚苯乙烯”是指溴化的阴离子聚合物，其通过对之前存在的阴离子苯乙烯聚合物例如阴离子聚苯乙烯或者苯乙烯和至少一种其它的乙烯芳香族单体的阴离子共聚物进行溴化而制备，不同于通过一种或者多种溴化苯乙烯单体的寡聚化或者聚合所生产的寡聚物或者聚合物，在很多方面，后者的寡聚物或聚合物性能是与溴化阴离子聚苯乙烯不同的。同时，与单体或者聚合物相联系的术语“乙烯芳香族的”和“苯乙烯的”在此可以交换使用。

芳香族侧基组成了阴离子苯乙烯聚合物，其能够被烷基取代或者被溴或氯原子取代，但在大多数情况下其不被取代。通常，用于生产本发明的实施中所使用溴化阴离子苯乙烯聚合物的阴离子苯乙烯聚合物会具有在 2000~50,000 范围内的重均分子量 (M_w)，以及在 1~大约 10 范围内的多分散性。用于本发明实施中的优选溴化阴离子苯乙烯聚合物是从具有在 3000~10,000 范围内的重均分子量 (M_w)，以及在 1~大约 4 的范围内的多分散性的阴离子苯乙烯聚合物生产而来的，最优选的范围分别是 3500~4500 和 1~大约 4。所述 M_w 和多分散性都是基于凝胶渗入色谱 (GPC) 技术得到，后面将对其进行描述。

用于制备阴离子苯乙烯聚合物例如阴离子聚苯乙烯的方法是本领域已知的，并在文献中有报道。例如参见美国专利 No. 3,812,088、4,200,713、4,442,273、4,883,846、5,391,655、5,717,040 和 5,902,865，这里将其公开的内容作为参考文献加以引用。特别优选的方法是在共有的、审理中的专利申请 No. 10/211,648 (2002 年 8 月 1 日提交) 中所描述的，这里对其所公开的方法

在此作为参考文献加以引用。

在美国专利 No. 5,677,390、5,686,538、5,767,203、5,852,131、5,916,978 和 6,207,765 中描述了可以用于生产溴化阴离子苯乙烯聚合物的溴化工艺，这里将其所公开的内容作为参考文献加以引用。

溴化阴离子聚苯乙烯可以在市场上从 Albemarle Corporation 以 SAYTEX®HP 3010 的名称得到。这种产品目前典型的性能包括如下方面：

外观/形态-灰白色颗粒

Tg (°C) -162

比重 (23°C下) -2.22

容积密度, lb/gal (kg/m³) -12.2

TGA (TA 设备模型 2950, 10°C/分钟 N₂下):

1%重量损失, °C-342

5%重量损失, °C-360

10%重量损失, °C-368

50%重量损失, °C-393

90%重量损失, °C-423

通常，可以相信知名制造商关于阴离子苯乙烯聚合物或者溴化阴离子苯乙烯聚合物的化学分析和性能の説明。如果认为必要或者期望，任何可靠的分析方法（例如在文献中所报道的）都能应用于测定这些分析或者性能中。在任何不确定或者有争议的情况下，推荐下面的方法：

1) 溴含量：由于溴化阴离子苯乙烯聚合物在溶剂例如四氢呋喃（THF）中具有良好或者至少令人满意的溶解度，因此，通过使用传统的 X-射线荧光技术可以容易完成对溴化阴离子苯乙烯聚合物中总溴含量的确定。所分析的样品是稀释样品，即：在 60mL THF 中 0.1 ± 0.05 g 溴化阴离子聚苯乙烯。XRF 分光计可以是 Phillips PW1480 分光计。使用 THF 中溴苯的标准溶液作为校准标准。

2) 熔体流动指数：为了确定溴化苯乙烯聚合物的熔体流动指数，使用 ASTM 测试方法 D 1238-99 的方法和测试设备。在 270°C 和 2.16kg 施加压力下操作挤压塑度计。在测试中所使用的样品含有 50 重量份的氧化锑，计算量

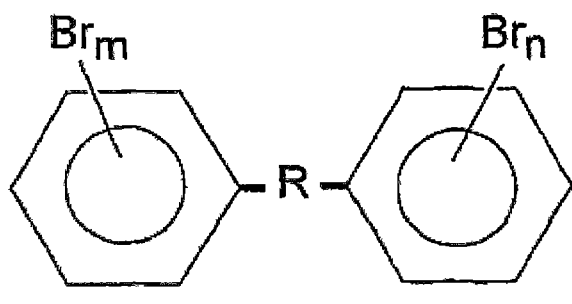
在 200~250 重量份的溴化阴离子苯乙烯聚合物（其能提供含有占溴化阴离子苯乙烯聚合物的 Br 含量 15.0 重量%Br 的最终混合物）以及足够的玻璃填充的尼龙 6,6（来自杜邦的 Zytel 聚合物），以得到总量 1000 重量份。

3) 重均分子量和多分散性：阴离子苯乙烯聚合物的 M_w 值是通过 GPC 得到的，其中 GPC 使用沃特斯（Waters）型 510HPLC 泵以及作为探测器的沃特斯折射指数探测器 410 型和精度探测器光散射探测器 PD2000 型或者相当的设备。柱子是沃特斯 μ Styragel 500Å、10,000 Å 和 100,000 Å。自动取样器是 Shimadzu, Model Sil 9A。聚苯乙烯标准 ($M_w=185,000$) 常规用来校验光散射数据的精度。所使用溶剂是四氢呋喃（HPLC 级）。所使用的测试方法要求将 0.015~0.020g 的样品溶解在 10mL THF 中。将该溶液的馏分进行过滤并将 50 μ L 注射到柱子上。使用 PD2000 光散射探测器的精度探测器所提供的软件对分离物进行分析。该设备提供了在重均分子量以及在数均分子量方面的结果。这样，将重均分子量的值除以数均分子量的值以得到多分散性的值。

组分 (b)

多种多溴二苯基烷可以用作组分 (b)。通常这些化合物是 α, ω -二苯基烷，其具有 (i) 位于两个苯基之间的线性（即无支链）1~6 个碳原子的亚烷基和 (ii) 总共至少 6 个直接连到苯环上的溴原子；或者两者或者更多种这种化合物的混合物。优选的 α, ω -二苯基烷具有 (i) 位于两个苯基之间的线性（即无支链）1~4 个碳原子的亚烷基和 (ii) 总共至少 8 个直接连到苯环上的溴原子；或者两者或者更多种这种化合物的混合物。更优选的 α, ω -二苯基烷具有 (i) 位于两个苯基之间的线性（即无支链）1 或 2 个碳原子的亚烷基和 (ii) 总共至少 9 个直接连到苯环上的溴原子；或者两者或者更多种这种化合物的混合物。最优选的是十溴二苯乙烷。可以使用的亚烷基具有例如 1~6 个碳原子的是：亚甲基 (-CH₂-)、亚乙基 (-CH₂CH₂-)、亚丙基 (-CH₂CH₂CH₂-)、亚丁基 (-CH₂CH₂CH₂CH₂-)、亚戊基 (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-) 和/或亚己基 (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-)。在每种情况中，在溴苯基之间的直链亚烷基桥也可以有某些溴取代，但优选的是所述亚烷基基本上没有或者完全没有被卤素取代。

这样多溴二苯基烷是能够由下式表示的一种或者多种化合物：



其中 R 是长度为 1~6 个碳原子的直链亚烃基，其可以被部分或者完全溴化，但优选的是基本上没有被溴取代；m 为 1~5；以及 n 为 1~5，其中 m 与 n 的和为至少等于 6。优选的是 R 具有 1~4 个碳原子，最优选的是 2 个碳原子。m 与 n 的和优选为至少 8，更优选的是在 9~10 的范围内，最优选的是 10。

可以用作组分 (b) 的 α, ω -多溴二苯基烷的非限制性例子包括六溴二苯基甲烷、七溴二苯基甲烷、八溴二苯基甲烷、九溴二苯基甲烷、十溴二苯基甲烷、六溴二苯基乙烷、七溴二苯基乙烷、八溴二苯基乙烷、九溴二苯基乙烷、十溴二苯基乙烷、六溴二苯基丙烷、七溴二苯基丙烷、八溴二苯基丙烷、九溴二苯基丙烷、十溴二苯基丙烷、六溴二苯基丁烷、七溴二苯基丁烷、八溴二苯基丁烷、九溴二苯基丁烷、十溴二苯基丁烷、六溴二苯基戊烷、七溴二苯基戊烷、八溴二苯基戊烷、九溴二苯基戊烷、十溴二苯基戊烷、六溴二苯基己烷、七溴二苯基己烷、八溴二苯基己烷、九溴二苯基己烷、十溴二苯基己烷、八溴二苯基-1-溴乙烷、九溴二苯基-1,2-二溴乙烷、十溴二苯基-1-溴乙烷、十溴二苯基-1,2-二溴乙烷以及类似的化合物。两种或者更多种这种化合物的混合物也可以用作组分 (b)。最优选的是 1,2-双(五溴苯基)乙烷，其在本领域是通常已知的十溴二苯乙烷。

在上面 α, ω -多溴二苯基烷的示例中，采用了简化的命名方法。为了说明，六溴二苯基甲烷可以是单一化合物或者是化合物的混合物。名称“六溴二苯基甲烷”代表在苯基上含有总共 6 个溴原子的二苯基甲烷。这样，如果六溴二苯基甲烷是单一化合物，则可以：(a) 在两个苯基上均有 3 个溴原子；(b) 在一个苯基上有 4 个溴原子，另一个苯基上有 2 个溴原子；或者 (c) 在一个苯基上有 5 个溴原子，另一个苯基上有 1 个溴原子。如果六溴二苯基甲烷是

混合物，则其可以含有化合物 (a)、(b) 和 (c) 中的 2 种或者全部 3 种，其中每个分子中溴原子的平均数目为大约 6。相同类型的考虑可以应用到这里所提到的大部分其他 α, ω -多溴二苯基烷中。例如，名称“八溴二苯基乙烷”代表含有总共 8 个适当地分布在苯基上的溴原子的 1,2-二苯基乙烷。《化学文摘》中所使用的命名法将这种化合物称作 1, 1'-(1,2-乙烷二基)双苯的八溴衍生物，并注明其另一个名称是八溴二苯基乙烷。为该物质提供的注册号是 137563-34-9。在每个苯基被 5 个溴原子取代的化合物（即十溴二苯乙烷）的情况下，《化学文摘》所使用的命名法将这种化合物称作 1, 1'-(1,2-乙烷二基)双(2,3,4,5,6-五溴苯)，同时说明在这种类型化合物的其他名字中为十溴二苯乙烷。这种物质的注册号是 84852-53-9。

在文献中报道了用于制备 α, ω -多溴二苯基烷的方法。参见在美国专利 No. 5,003,117、5,008,477、5,030,778、5,077,334 以及 6,518,468 中所公开的实施例和方法，这里将其所公开的方法作为参考文献加以引用。

组分 (a) 和组分 (b) 的比例

组分 (a) 和组分 (b) 之间的比例可以变化，并且在所有情况下都能够以任何和所有的比例得到有效的阻燃性能，只要在基质中或者主体聚合物中所出现的两种组分的总量是下面所描述的阻燃量。随着组分 (a) 相对于组分 (b) 的比例(a):(b)的重量比逐步从 1:99 提高到 99.9:0.1(优选在 10:90~90:10 的范围内)时，组分 (a) 除了作为阻燃剂外，其逐步从作为 (b) 的粘合剂变成组分 (b) 大大分散在其中的主体聚合物。

基质聚合物

本发明的其他实施方式是含有聚合物的组合物，该聚合物包括一种或者多种聚合的单体，该单体在分子中含有可聚合的烯烃双键，在聚合物中掺入了阻燃量的上述组分 (a) 和 (b) 的阻燃剂添加剂组合物。这样的聚合物有三组，即：(i) 一种或者多种乙烯芳香族均聚物或者共聚物，优选为高冲击性聚苯乙烯；(ii) 一种或者多种无环烯烃均聚物或者共聚物，例如聚乙烯、聚丙烯以及乙烯（或者丙烯）与至少一种高级烯烃以及加有或没有二烯单体的共聚物；(iii) 一种或者多种至少一种乙烯芳香族单体和至少一种含有功能基团的非乙烯芳香族单体（例如丙烯腈、丙烯酸酯单体或者甲基丙烯酸酯单

体，其具有或者没有二烯单体）的共聚物。组（ii）的例子包括 ABS、MBS、SAN 以及 ASA。在配置这样的混合物中，组分（a）和（b）可以分别地、和/或以组分（a）和（b）的任何分-组合或以部分混合物与聚合物和任何其它任意选择的添加剂混合。然而，为了将配制与配制之间的混合误差或者缺少实质上的均一性的可能性最小化，并便于配制这样的配方，优选将聚合物与预先形成的混合物（含有组分（a）和（b），其中组分已经是适当的比例）混合。

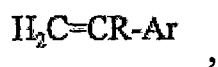
在上面的三组聚合物中，优选的是乙烯芳香族聚合物，其已经被混合入阻燃量的组分（a）和（b）。

在本发明的实施中能够被阻燃的乙烯芳香族聚合物可以是均聚物、共聚物或者嵌段聚合物，这些聚合物可以形成自乙烯芳香族单体例如苯乙烯、环被取代的苯乙烯，其中取代基是一种或者多种 C_{1-6} 烷基、 α -甲基苯乙烯、环取代的 α -甲基苯乙烯，其中取代基是一种或者多种 C_{1-6} 烷基、乙烯萘以及类似的可聚合苯乙烯单体，即能够被聚合的苯乙烯化合物，以形成热塑树脂，例如通过过氧化物或者类似的催化剂。从成本和实用性角度，优选简单苯乙烯单体（例如苯乙烯、对-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或者对-氯-苯乙烯）的均聚物和共聚物。根据本发明可以被阻燃的乙烯芳香族聚合物可以是能够通过自由基聚合、阳离子引发的聚合反应或者阴离子引发的聚合反应所生成的均聚物或者共聚物。另外，在本发明的实施中，能够被阻燃的乙烯芳香族聚合物可以是能够发泡、膨胀的或者发泡的乙烯芳香族聚合物组合物。该乙烯芳香族聚合物可以具有各种结构构造。例如他们可以是全同立构聚合物、间同立构聚合物或全同立构和间同立构聚合物的混合物。另外，该乙烯芳香族聚合物可以是与其它热塑聚合物的混合物或者合金的形式，例如聚亚苯醚-苯乙烯聚合物混合物和聚碳酸酯-苯乙烯聚合物混合物。乙烯芳香族聚合物可以是抗冲改性或者橡胶改性的聚合物。

优选使用的抗冲改性的聚苯乙烯（IPS）可以是中等抗冲聚苯乙烯（MIPS）、高抗冲聚苯乙烯（HIPS）或者 HIPS 和 GPPS（有时被称作晶体聚苯乙烯）的混合物。这些都是传统的材料。在实现抗冲改性中所使用的橡胶通常（但不必）是丁二烯橡胶。高抗冲聚苯乙烯或者含有主要量（高于 50 重量%）的高抗冲聚苯乙烯以及少量（少于 50 重量%）的晶体聚苯乙烯的混合

物是特别优选的基质或者主体聚合物。

用于形成乙烯芳香族聚合物适合的乙烯芳香族单体具有下式：



其中，R 是氢原子或者含有 1~4 个碳原子的烷基，Ar 是 6~10 个碳原子的芳香基（包括烷基环取代的芳香基）。这些单体的例子是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、对-乙基苯乙烯、异丙烯基甲苯、乙烯基萘、异丙烯基萘、乙烯基二苯、乙烯基蒽、二甲基苯乙烯和叔丁基苯乙烯。聚苯乙烯是优选的反应物。根据本发明被阻燃的乙烯芳香族聚合物的重均分子量能够广泛地变化，从低分子量聚合物到非常高分子量的聚合物。文献中报道了用于生产苯乙烯聚合物的方法，例如通用聚苯乙烯、抗冲改性的聚苯乙烯、发泡或者可膨胀的聚苯乙烯、间同立构聚苯乙烯以及苯乙烯聚合物与其它热塑聚合物的混合物或者合金。参见例如：*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1970 年版权，John Wiley & Sons, Inc., 第 13 卷，特别是标题为 Styrene Polymers 的部分及其所引用的参考文献；*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1997 年版权，John Wiley & Sons, Inc., 特别是标题为 Styrene Plastics 的部分；美国专利 No. 4,173,688、4,174,425、4,287,318、4,367,320、4,393,171、4,425,459、4,940,735、4,978,730、5,045,517、5,169,893、5,189,125、5,196,490、5,252,693、5,352,727、5,446,117、5,502,133、5,741,837、5,777,028、5,902,865、6,008,293、6,031,049、6,048,932、6,593,428 以及其中所引用的参考文献。这里作为参考文献引入在前面文献中所公开的关于制备任何这些乙烯芳香族聚合物或者关于其与其它物质的混合物、掺杂物或者合金的内容。

本发明优选的高抗冲聚苯乙烯组合物具有形成 1.6 和 3.2 毫米厚（1/16 和 1/8 英寸厚）的成模样品的能力，其至少通过 UL 94 V2 测试。

另一组通过含有本发明的组分（a）和（b）能够有效阻燃的热塑聚合物是聚烯烃，其有（或者没有）结合使用其它适当的添加剂。适当的聚烯烃的非限制性例子包括聚乙烯、聚丙烯、聚（1-丁烯）、乙烯与一种或者多种高级乙烯基烯烃（例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1

戊烯、1-庚烯和1-辛烯)的共聚物、丙烯与一种或者多种高级乙烯基烯烃的共聚物、乙烯、丙烯与一种或者多种二烯单体的共聚物;以及任何前面所述的掺合物或混合物。用于制备这样聚合物的方法是已知的并在文献中有报道。例如参见 *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience Publishers (John Wiley & Sons, Inc. New York 的分支), 特别是标题为 Ethylene Polymers、Propylene Polymers、Butylene Polymers 和 Olefin Polymers 的部分及其中所引用的参考文献; *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.; 4,288,579、4,619,981、4,752,597、4,980,431、5,324,800、5,644,008、5,684,097、5,714,555、5,618,886、5,804,679、6,034,188、6,121,182、6,121,402、6,204,345、6,437,063、6,458,900、6,486,275、6,555,494 以及其中所引用的参考文献。这里作为参考文献引入前面文献中所公开的关于制备聚烯烃聚合物或者树脂的内容。

根据本发明,组分(a)和(b)有(或者没有)结合使用其它适当的添加剂的阻燃剂组合,也可以被用于为这种聚合物或树脂提供阻燃性能,例如:ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物)、SAN(苯乙烯-丙烯腈聚合物)、ASA(丙烯腈-苯乙烯-丁基丙烯酸酯共聚物)、MBS(甲基丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物)以及类似的聚合物、树脂以及高分子共混物。在这些聚合物中,优选ABS。文献中报道了生产这种类型聚合物的方法。参见例如: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.的1997年版权,特别是标题为 Styrene Plastics 的部分;美国专利 No. 3,957,912、4,064,116、4,141,932、4,141,932、4,141,933、4,206,293、4,252,911、4,262,096、4,277,574、4,341,695、4,385,157、4,421,895、4,598,124、4,640,959、4,740,560、5,807,928、5,955,540、6,391,965、6,403,723 以及其中所引用的参考文献。这里将前面的文献中所公开的关于制备这种通常类型的聚合物或者树脂的方法的内容作为参考文献加以引用,其中苯乙烯作为单体之一用于与至少一种可共聚合的单体而不是与另一种苯乙烯单体形成共聚物。

本发明还提供了由任何本发明的阻燃剂组合物模制或者挤压成形的物品,其中优选阻燃剂乙烯芳香族聚合物。而本发明另一个方面是生产被阻燃的乙烯芳香族聚合物物品方法,其包括在最高达到 250°C 的温度下模制或者

挤压本发明的乙烯芳香族组合物的熔化的混合物。

其它组分

在本发明的实施中，各种其它的组分可以与组分（a）和（b）结合使用，只要这些其它组分不会实质上破坏整个阻燃剂组合物的性能。可以在本发明的阻燃剂添加剂组合物中或者在本发明的阻燃剂聚合物组合物或者二者中都含有这些其它的组分。

可以使用、并优选使用的一种可以选择的添加剂类型是阻燃辅助剂或者增效剂，特别是一种或者多种氧化锑例如五氧化锑，最优选的是三氧化锑。碱金属锑酸盐例如锑酸钠也可以与氧化锑一起使用或者代替氧化锑进行使用。所使用的一种或者多种氧化锑和/或一种或者多种碱金属锑酸盐的量可以变化，但特别是这些增效剂将以一定量使用以使溴化阻燃剂:锑增效剂的重量比在 0.5:1~10:1 的范围内。该重量比优选在 2:1~5:1 的范围内，最优选为 3:1。

代替或除了一种或多种氧化锑和/或一种或者多种碱金属锑酸盐之外，可以使用其它的阻燃剂辅助剂或者增效剂。在这些其它适当的材料中，可以用于这个目的的包括：一种或者多种硼酸锌（包括混合的硼和锌的氧化物）、硼酸钙（包括混合的硼和钙的氧化物）、硫酸钡、锡酸锌以及类似的已知阻燃剂辅助剂或者增效剂。这些材料可以以与上面提供的相同的比例使用。因此，尽管所使用的量会变化，但特别是这些增效剂将以一定量使用以使溴化阻燃剂:增效剂的重量比在 0.5:1~10:1 的范围内。优选该重量比在 2:1~5:1 的范围内，最优选为 3:1。

如果希望的话，可以使用抗氧化剂，包括酚类抗氧化剂（其中的许多可以作为商品得到）以及有机亚磷酸酯（其中的一些也可以购得）。还可以使用其它的含卤素阻燃剂和/或含磷阻燃剂，只要不实质破坏由于使用组分（a）和（b）的组合所提供的阻燃效率和所期望的性能。如果使用另一个阻燃剂并且其含有溴，则其所提供的溴的量应当与下面所描述的为基质聚合物所提供的总溴量进行结合考虑。无论是含卤素阻燃剂还是含磷阻燃剂，如果使用的话，任何这样的其它阻燃剂的量是可以变化的，优选由组分（a）和（b）提供给基质聚合物中阻燃剂添加剂总溴的至少约 50 重量%，更优选为 75 重量%。通常最优选的是在本发明的组合物中避免使用任何其它含有卤素或者含磷的

阻燃剂。本发明最优的阻燃剂添加剂组合和最优的阻燃剂聚合物组合没有任何其它的含卤素阻燃剂添加剂和任何其它的含磷阻燃剂。在本发明的组合中可以适当地含有其它可以选择的添加剂，例如其它的金属失活剂、UV 稳定剂、颜料和染料、处理辅助剂、填充物、酸净化剂、热稳定剂、发泡剂、润滑剂、成核剂、抗静电试剂、增塑剂、抗冲改性剂以及相关的材料。如果使用，这些所使用的添加剂的量将通常是按制造者的建议，以获得由于采用添加剂所引起的特殊性能的增强。

聚合物中阻燃剂的量

在本发明的实施中，组分 (a) 和 (b) 分别地、或者优选以组合的方式以阻燃的量与基质聚合物混合，即：以一种能够提供组合为满足测试方法至少最小需求的量，该测试方法适用于聚合物组合所试图达到的特定最终用途。通常，本发明的阻燃剂聚合物组合将提供测试样品，其至少能够通过 V2 UL 94 测试方法。通常制成的聚合物与阻燃剂组分 (a) 和 (b) (组分 (a) 和 (b) 互相之间的比例如上所述) 的混合物，将提供总溴含量基于组分 (a) 和 (b) 以及基质聚合物的 2~25 重量%范围内，优选在 5~20 重量%范围内，最优选 8~18 重量%范围内。换句话说，这些量不包括任何可以在混合的过程中加入到聚合物中的其它组分的量，除非有可选择的其他含溴阻燃剂，如上所述，其对溴的贡献将被考虑进去。这些阻燃剂的量将在前面的范围内变化，其依赖于所出现的基质聚合物或者主体聚合物的类型。以 HIPS 为例，期望的总溴量在 8~12 重量%的范围内，其中大约 10 重量%是特别期望的。在聚烯烃聚合物 (其为非环烃类聚合物，除了使用脂肪环共聚单体例如 1,2-二烯时) 的情况下，期望总溴量在 10~30 重量%的范围内，其中 15~25 重量%是特别期望的。使用具有功能单体的苯乙烯共聚物以及使用/不使用二烯 (ABS、SAN、MBS 和 ASA)) 的情况下，期望总溴量在 9~15 重量%的范围内，特别优选的是在 10~13 重量%的范围内。

可以理解的是，这里所提供用于特定组分或物质的比例，尽管是代表性的，但其是大概的，允许超出这里所提供范围中的一个或者多个，只要认为在给定情况下是必要的、适当或者期望的以达到期望的阻燃性能 (例如通过至少 UL V-2 分级，而达到所得到组合使用目的的其它所期望的物理性能)。

这样，为了达到阻燃性能、强度性能以及其他性能的最佳组合，期望的方式是在给定的情况下对所使用的材料进行一些初步的测试，在所述给定的情况下，这里所述特定配方的最佳组合物还没有以现有的材料确定出来。

混合和成型方法

本发明的阻燃添加剂组合物可以以粉状混合物形成，其含有组分（a）和（b）以及其他所选择的可选组分。由于组分（a）自身是聚合材料，因此可以通过将组分（b）和（如果需要的话）其它所选择的组分与热软的组分（a）进行均匀地混合以形成组分（a）和（b）的混合物。制备本发明阻燃剂添加剂组合物的另一方法是在基质或者主体聚合物（例如聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等）中形成组分（a）和（b）的混合物或者母料，其中组分（a）和（b）以相互适当的比例进行分配，但要比用在制成的阻燃剂聚合物中的阻燃剂水平高的浓度。在所有的情况下，优选将含有组分（a）和（b）（有或没有一种或多种其他可选择的组分）的阻燃剂添加剂组合物制成颗粒状，这样可以以无尘、容易操作的形式提供添加剂。为了这个目的，可以使用可购得的球磨机以及附加设备，其将挤压本发明阻燃剂聚合物组合物成熔融的条状，并将条切成颗粒状。

可以通过使用传统的混合设备例如双推进器挤压机、Brabender 混合器或者类似的设备来制备本发明的阻燃剂聚合物组合物。如上所述，可能将本发明的多种阻燃剂组合物的组分分别或者以组合的形式加入到基础聚合物中。然而，优选将本发明已经成型的添加剂组合物或者母料与基础热塑性树脂进行混合。

使用本发明热塑性聚合物混合物生产最终产物时，可以使用传统的成型方法，例如喷射成型、挤压等已知的方法。这样所形成的物品不会表现出显著的颜色和粘性降低，而这通常在对 GPPS 或者 IPS（其被溴化脂肪环阻燃剂所阻燃）使用这些技术时会发生。类似的，当在处理过程中将本发明被阻燃的聚烯烃组合物保持在提高的温度下时，需要降低聚烯烃例如聚丙烯的热降解，否则，其通常会造成粘性的降低。

为了制备本发明助燃剂发泡或者可膨胀的聚合物组合物，可以在发泡或者可膨胀产品形成之前、形成过程中、某些情况下在形成之后进行本发明的

阻燃剂组合。例如，为了生产阻燃剂挤压成型的苯乙烯聚合物，如 XPS，至少将 (i) 乙烯芳香族聚合物，(ii) 已经成型的本发明的阻燃剂添加剂组合，或者至少被互相成适当比例的单独量的组分 (a) 和 (b)，以及加上根据本发明其他任何可选择的组分，(iii) 发泡剂在挤压机中进行混合，将所得到的混合物通过模具进行挤压，该模具能够提供产品期望的尺寸，例如具有各种厚度和宽度的模板。生产本发明阻燃剂可膨胀苯乙烯聚合物例如 EPS 的典型方法包括：将至少 (i) 苯乙烯单体和 (ii) 已经成型的本发明的阻燃剂添加剂组合，或者至少被互相成适当比例的单独量的组分 (a) 和 (b)，以及加上根据本发明其他任何可选择的组分的混合物在水中进行悬浮聚合，这样形成了苯乙烯聚合物小珠。接着将这样形成的小珠（例如平均直径大约 1mm）用蒸汽进行预膨胀，并接着再次使用蒸汽进行成型以生产大块材料，可以是几米高，2~3 米宽，其能够被切成所期望的尺寸。

本发明的增效组合物

在高温（250℃）下溴化阴离子聚苯乙烯（Saytex[®] HP-3010 阻燃剂；Albemarle Corporation）、十溴二苯乙烷（Saytex[®] 8010 阻燃剂；Albemarle Corporation）以及 HIPS（Dow F200 HIPS）混合物的毛细管流变法测定粘性的计算机生成的回归线的图表，说明有一些区域（其会根据温度、剪切率以及组分 (a) 和 (b) 的溴含量而变化）实现了熔体流动的协同提高。使用能够在 250℃ 下产生毛细管流变测定粘性协同提高的组分 (a) 和 (b) 的比例构成本发明优选的实施方式。

通过下面的实施例对本发明的实施和有益特征进行描述，这些实施例不是为了将本发明的范围限制为只是这里所公开的内容。

实施例 1~9 以及对照实施例 A~F

在实施例 1~9 以及对照实施例 A~F 中，制备含有 HIPS 的配方并将测试样品进行成型和进行各种测试以确定各种组合物的性能。在形成这些组合物中，进行挤压之前，在塑料包中对粉末和树脂颗粒手工混合。在 Werner & Pfleiderer ZSK 30 双推进器挤压机中以 175rpm 完成对配方的配制。温度分布为 210-210-210-220-220℃。通过使用切碎条的方法进行颗粒化。所有的材料具有 14 秒的保温时间、15 秒的冷却时间以及 2 秒的模型打开时间。使用下

面的条件对化合物进行成型:

温度分布=199-210-216-229°C

模制温度=38°C

注射压力=1250 psi on ram

维持压力=900 psi on ram

对样品进行下面的 ASTM 测试程序: 抗张强度 (D638) 样品类型 1; 挠曲强度 (D790) 方法 1; 在 264 psi 下负载(D648) 1/8"的偏斜温度; IZOD 抗冲击强度 (D256) 方法 A; 加德纳抗冲击强度 (D3029); 氙电弧 UV 稳定性测试 (D4459-86) -在 100、200 和 300 小时时进行颜色检测; 以及熔体流动指数 (D1238) 方法 A, 230°C/3.8 Kg。同时, 进行 UL-94 可燃性测试。使用 Hunter Lab 标准, D65 发光体, 10° 观察, 以及球面积分几何学 (integrated-sphere geometry) 对颜色进行检测。在 250°C 下, 以 500/秒的剪切速率, 经过 6 分钟预热, 在 Kayness L-6000 毛细管流变仪上通过毛细管流变测定法来检测熔化稳定性。

分组进行测试工作, 其中每组中有 5 个测试样品。所测试组合物的组成以及所得到的测试结果都列在表 1~3 中。在这些表中, 所使用阴离子聚苯乙烯是 Saytex[®] HP-3010 阻燃剂 (Albemarle Corporation)。每个表表示了所使用的特定量的阴离子聚苯乙烯的熔体流动指数。

表 1 配方和化合物数据, HIPS 中的标准 HP-3010/8010 混合物

成分	对照实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对照实施例
Dow F200 HIPS	80.4	81.3	82.2	83.1	84.0
Saytex [®] HP-3010 flame	14.7	11.0	6.0	3.7	---
Saytex [®] 8010 flame	---	3.0	7.4	9.0	12.0
三氧化锑	4.9	4.7	4.4	4.2	4.0
重量比 HP-3010/8010	100/0	78.6/21.4	44.8/55.2	29.1/70.9	0/100
氩电弧侵蚀					
Δ L, 100 小时	-15.8	-18.8	-17.9	-18.1	-18.5
Δ a, 100 小时	4.1	5.9	5.3	5.2	3.9
Δ b, 100 小时	22.2	23.3	22.6	21.9	17.8
Δ E, 100 小时	27.5	30.6	29.3	28.9	26.0
黄色指数, 100 小时	50.6	54.8	53.0	52.2	45.2
Δ L, 200 小时	-28.5	-30.3	-24.8	-23.1	-23.3
Δ a, 200 小时	10.1	11.1	8.7	7.5	4.7
Δ b, 200 小时	23.1	23.0	23.4	22.8	18.2
Δ E, 200 小时	38.1	39.6	35.2	33.3	29.9
黄色指数, 200 小时	63.4	64.6	60.3	58.0	49.2
Δ L, 300 小时	-40.7	-40.1	-34.6	-28.6	-26.1
Δ a, 300 小时	11.9	12.4	11.7	10.0	5.7
Δ b, 300 小时	18.5	19.0	21.0	22.1	18.7
Δ E, 300 小时	46.2	46.1	42.1	37.5	32.6
黄色指数, 300 小时	65.2	65.4	64.5	61.8	52.4
Notched Izod, ft-lb/in	0.92	0.99	1.41	1.46	1.16
加德纳抗冲击强度 in-lb/in	70	60	58	71	66
HDT@264psi, °C	78	77	76	76	76
UL-94 @1/8"	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2
燃烧液滴	无	无	无	无	2
燃烧时间 T1/T2, 秒	5.1/7.6	4.2/6.1	3.9/5.0	3.7/7.5	4.1/12.0
总燃烧时间, 秒	12.7	10.3	8.9	11.2	16
UL-94 @1/16"	V-2	V-2	V-1	V-2	V-2
燃烧液滴	4	5	4	5	5
燃烧时间 T1/T2, 秒	56/28	11.4/6.5	8.8/6.9	8.3/13.2	5.1/7.6
总燃烧时间, 秒	84	18	15.7	21.5	12.7
熔化稳定性@250°C, 500	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
粘性@6.5 分钟, Pa*秒	154	152	179	182	187
粘性@13 分钟, Pa*秒	155	154	180	183	190

接下页

表 1, 接上页

粘性@19.5 分钟	157	155	183	187	192
粘性@25.9 分钟	159	158	184	188	195
粘性@32.4 分钟	159	157	184	191	195
MFI@200°C, 5.0Kg	4.0	4.0	4.1	3.9	4.1
抗张强度@破裂	2920	2960	2640	2960	2960
抗张强度@屈服	3460	3480	3130	3460	3430
拉长@破裂%	23	25	23	24	27
拉长@屈服%	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3
拉伸模量, kpsi	344	342	307	342	343
弯曲模量, kpsi	333	327	329	328	325

通过表 1 的数据可以看出, 本发明的组合物 (实施例 1~3) 用 1/8 英寸样品具有 V-0 等级, 即使对照实施例 B 显示出不含有 HP-3010 的组合物用 1/8 英寸样品只能提供 V-2 等级。从毛细管流变法测定粘性数据可以看出, 在每种情况中, 与对照实施例 B 相比实施例 1 中发生了显著的粘性降低。另外, 如图 1A~1E 所显示的毛细管流变法测定粘性数据表示, 在每种情况中, 在混合物的组分 (a): 组分 (b) 的重量比在 96:4~60:40 范围内时, 出现了粘性方面的协同降低。通过对表 1 中数据的观察可以看出其它所期望的特征。

表 2-配方和化合物数据, HIPS 中较高流动的 HP-3010/8010 混合物

成分	对照实施例	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对照实施例
Dow F200 HIPS	80.4	81.3	82.2	83.1	84.0
Saytex HP-3010 flame	14.7	11.0	6.0	3.7	---
Saytex 8010 阻燃剂	---	3.0	7.4	9.0	12.0
三氧化铋	4.9	4.7	4.4	4.2	4.0
重量比 HP-3010/8010	100/0	78.6/21.4	44.8/55.2	29.1/70.9	0/100
氩电弧侵蚀					
Δ L, 100 小时	-17.3	-18.3	-18.6	-17.4	-18.5
Δ a, 100 小时	4.6	5.5	5.6	4.9	3.9
Δ b, 100 小时	23.8	24.1	22.8	22.0	17.8
Δ E, 100 小时	29.8	30.8	30.0	28.5	26.0
黄色指数, 100 小时	51.7	53.8	53.8	51.1	45.2
Δ L, 200 小时	-24.7	-25.9	-23.2	-22.0	-23.3

接下页

表 2, 接上页

Δ a, 200 小时	8.6	9.5	8.2	7.2	4.7
Δ b, 200 小时	25.3	24.8	23.8	23.2	18.2
Δ E, 200 小时	36.4	37.1	34.2	32.8	29.9
黄色指数, 200 小时	60.9	61.8	59.7	57.2	49.2
Δ L, 300 小时	-37.4	-37.4	-31.6	-27.8	-26.1
Δ a, 300 小时	11.8	12.3	11.2	9.7	5.7
Δ b, 300 小时	21.5	21.3	22.1	22.7	18.7
Δ E, 300 小时	45.1	44.7	40.2	37.2	32.6
黄色指数, 300 小时	65.1	65.3	64.1	61.3	52.4
Notched Izod, ft-lb/in	1.1	1.4	1.4	1.5	1.16
加德纳抗冲击强度 in-lb/in	67	79	66	62	66
HDT@264psi, °C	77	76	76	76	76
UL-94 @1/8"	V-1	V-0	V-0	V-0	V-2
燃烧液滴	无	无	无	无	2
燃烧时间 T1/T2, 秒	10.1/59.5	4.5/7.3	3.8/4.7	4.0/5.1	4.1/12.0
总燃烧时间, 秒	70	11.8	8.5	9.1	16
UL-94 @1/16"	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
燃烧液滴	4	5	5	5	5
燃烧时间 T1/T2, 秒	63/29	37/30	5.4/16.4	6.2/17.5	5.1/7.6
总燃烧时间	92	67	21.8	23.7	12.7
熔化稳定性@250°C, 500	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
粘性@6.5 分钟, Pa*秒	169	145	177	182	187
粘性@13 分钟, Pa*秒	171	147	178	185	190
粘性@19.5 分钟, Pa*秒	173	149	180	185	192
粘性@25.9 分钟, Pa*秒	175	151	183	186	195
粘性@32.4 分钟, Pa*秒	175	151	182	186	195
MFI@200°C, 5.0Kg	4.7	4.7	4.2	4.0	4.1
抗张强度@破裂	2950	3080	2650	2900	2960
抗张强度@屈服	3400	3400	3090	3470	3430
拉长@破裂, %	35	42	24	20	27
拉长@屈服, %	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3
拉伸模量, kpsi	329	326	313	342	343
弯曲模量, kpsi	329	324	329	330	325

从表 2 可以看出, 在使用 1/8 英寸测试样品的 UL-94 测试中, 实施例 4~6 的每一个与对照实施例 C 和 D 相比都有优越的阻燃有效性。同时在熔化稳定性数据中, 与对照实施例 D 相比, 实施例 4 中出现了在粘性方面的显著降低。

另外,如图 2A~2E 所描述的毛细管流变法测定粘性数据显示,在每种情况中,在混合物组分(a):组分(b)的重量比在 93:7~53:47 范围内时,出现了粘性方面的协同降低。表 2 中的其它数据通常与表 1 中所提供的数据一致。

表 3 -配方和化合物数据, HIPS 中中等流动的 HP-3010/8010 混合物

成分	对照实施例	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对照实施例
Dow F200 HIPS	80.4	81.3	82.2	83.1	84.0
Saytex HP-3010 flame	14.7	11.0	6.0	3.7	---
Saytex 8010 阻燃剂	---	3.0	7.4	9.0	12.0
三氧化铋	4.9	4.7	4.4	4.2	4.0
重量比 HP-3010/8010	100/0	78.6/31.4	44.8/55.2	29.1/70.9	0/100
氩电弧侵蚀					
Δ L, 100 小时	-15.4	-18.2	-17.6	-16.7	-18.5
Δ a, 100 小时	3.9	5.6	5.3	4.7	3.9
Δ b, 100 小时	23.6	24.1	23.0	22.4	17.8
Δ E, 100 小时	28.5	30.7	29.4	28.3	26.0
黄色指数, 100 小时	50.7	54.3	53.2	51.6	45.2
Δ L, 200 小时	-32.1	-26.1	-23.2	-24.2	-23.3
Δ a, 200 小时	11.2	10.0	8.5	8.3	4.7
Δ b, 200 小时	23.6	25.0	24.3	23.2	18.2
Δ E, 200 小时	41.4	37.5	34.7	34.6	29.9
黄色指数, 200 小时	65.3	63.1	60.6	59.4	49.2
Δ L, 300 小时	-41.3	-38.2	-32.5	-31.5	-26.1
Δ a, 300 小时	12.3	12.6	11.8	11.0	5.7
Δ b, 300 小时	19.6	20.9	22.2	21.8	18.7
Δ E, 300 小时	47.4	45.3	41.0	39.8	32.6
黄色指数, 300 小时	65.5	66.2	64.7	63.2	52.4
Notched Izod, ft-lb/in	1.1	1.1	1.5	1.5	1.16
加德纳抗冲击强度 in-lb/in	61	76	57	52	66
HDT@264psi, °C	78	77	77	77	76
UL-94 @1/8"	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2
燃烧液滴	无	无	无	无	2
燃烧时间 T1/T2, 秒	4.6/9.7	4.4/7.5	4.0/5.8	4.0/4.5	4.1/12.0
总燃烧时间, 秒	14.3	11.9	9.8	8.5	16

接下页

表 3, 接上页

UL-94 @1/16"	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
燃烧液滴	5	5	5	3	5
燃烧时间 T1/T2, 秒	72/17	7.6/5.7	5.8/16.9	4.9/18.4	5.1/7.6
总燃烧时间, 秒	89	13.3	22.7	23.3	12.7
熔化稳定性@250°C, 500	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
粘性@6.5 分钟, Pa*秒	156	149	152	163	187
粘性@13 分钟, Pa*秒	157	151	159	164	190
粘性@19.5 分钟, Pa*秒	158	153	160	166	192
粘性@25.9 分钟, Pa*秒	161	154	156	168	195
粘性@32.4 分钟, Pa*秒	160	155	163	168	195
MFI@200°C, 5.0Kg	4.0	4.3	3.9	3.8	4.1
抗张强度@破裂	2980	3000	2960	2890	2960
抗张强度@屈服, psi	3540	3490	3480	3500	3430
拉长@破裂, %	24	30	23	19	27
拉长@屈服, %	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3
拉伸模量, kpsi	352	338	347	348	343
弯曲模量, kpsi	338	340	331	335	325

表 3 的数据再次显示了 UL-94 测试中用 1/8 英寸样品达到了较好的阻燃性能。实施例 7~9 提供了 V-0 等级, 而在对照实施例 F 中, 等级仅为 V-2。这里, 与对照实施例 F 相比, 实施例 7 中得到了粘性的再次降低。另外, 如图 3A~3E 所示的毛细管流变法测定粘性数据表示在每种情况中, 在混合物具有组分 (a): 组分 (b) 的重量比在 87:13~15:85 范围内时, 出现了粘性方面的协同降低。

实施例 10~11 和对照实施例 G

按照上面所述来制备用于更简化系列的标准测试评估的测试样品, 并进行这些测试。表 4 中总结了所测试的组合物以及这些测试的结果。

表 4

	对照实施例 G	实施例 10	实施例 11
Dow F200 HIPS	84%	83.4%	83%
8010 阻燃剂	12%	9.4%	6.5%
HP-3010 阻燃剂	--	3.2%	6.5%
Sb ₂ O ₃	4%	4%	4%
%Br	10	10	10
重量比: 8010/其它	100/0	75/25	50/50
性能			
DTUL (°C)	74	74	75
IZOD 抗冲击强度 (ft-lb/in)	1.5	1.4	1.5
熔体流动(g/10 分钟) 200C/5Kg	4.0	5.0	4.9
UL-94@1/8" #滴 ign. Cotton 总 t1/t2 时间 (秒)	V-2 2 4/8	V-0 0 4/4	V-0 0 3/4
UL-94@1/16" #滴 ign. Cotton 总 t1/t2 时间 (秒)	V-2 4 5/5	V-2 5 5/11	V-2 5 6/11

再次看出, 与对照实施例 G 相比, 在使用 1/8 英寸样品的 UL-94 测试中实施例 10 和 11 达到了提高的阻燃性能。与对照实施例 G 相比, 实施例 10 和 11 中也达到了提高的熔体流动性能。

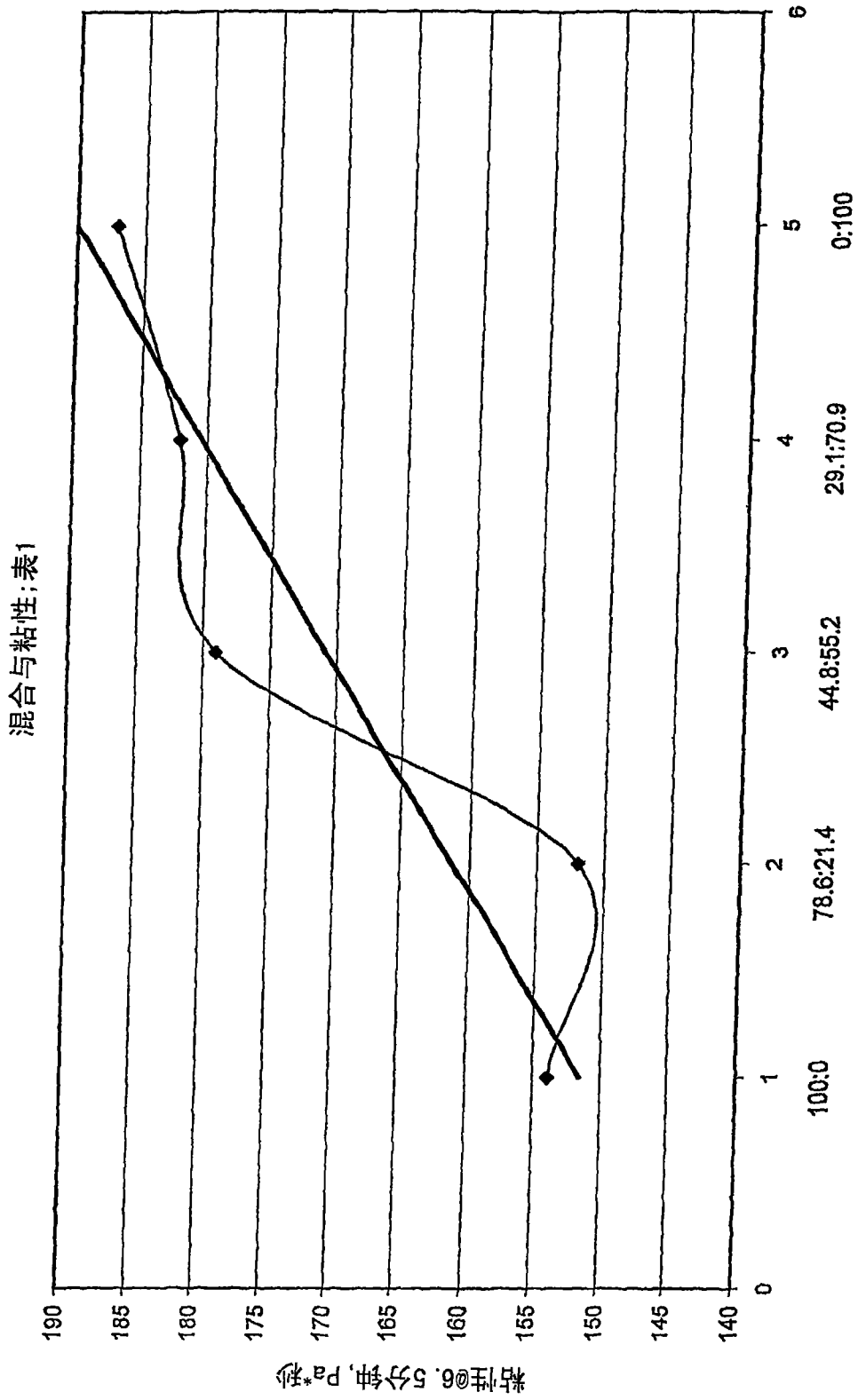
在本文中的任何地方由化学名称或者化学式所定义的化合物, 无论是以单数还是以复数定义, 是在他们与其它由化学名称或者类型所定义的物质(例如另一种组分或者溶剂)接触之前的存在所确定的。问题不在于是什么化学变化(如果有的话)发生在所得到的混合物或者溶液中, 因为这种变化是在根据本发明的所要求的条件下将特定物质集合在一起的自然结果。

同时, 尽管权利要求可以以现在时态谈到物质(例如“comprise”、“is”), 但是所引用的是指该物质正好在其与一种或者多种根据本发明的其它物质第一次接触、掺合或者混合之前时的状态。

除了有特别的说明, 冠词“a”或者“an”(如果使用的话)不是为了限制, 也不应被认为将说明书或者权利要求限制到该冠词所引用的单一成分。而是, 在这里所使用的冠词“a”或者“an”(如果使用的话)覆盖一种或者

多种这样的成分，除非有其它方式的说明。

在其实施中，本发明易于进行变化。因此，前面的描述不是为了限制，也不应当认为将本发明限制到这里所提供的特定实施例中。



30:70的混合比例

图1A

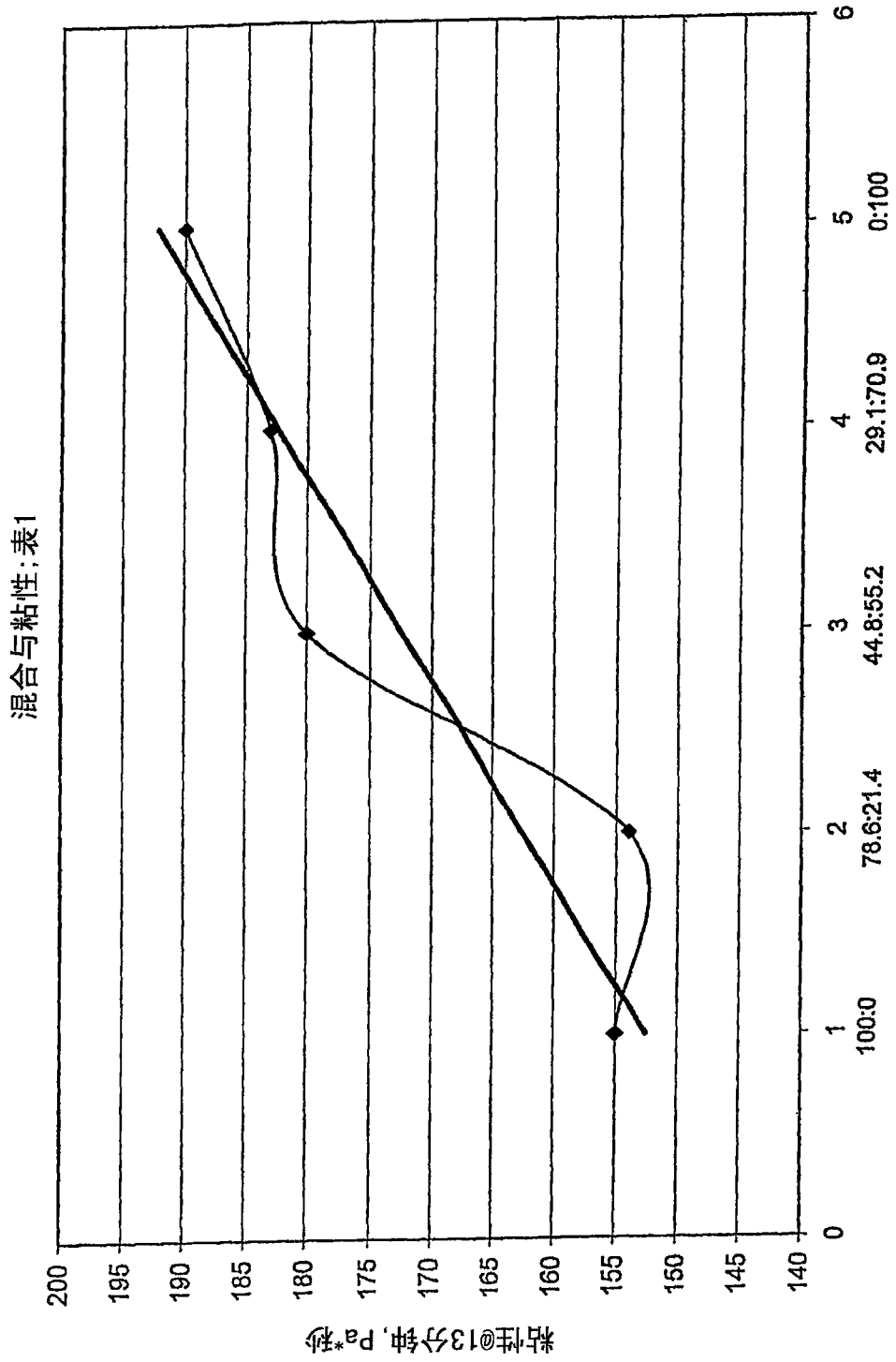


图1B

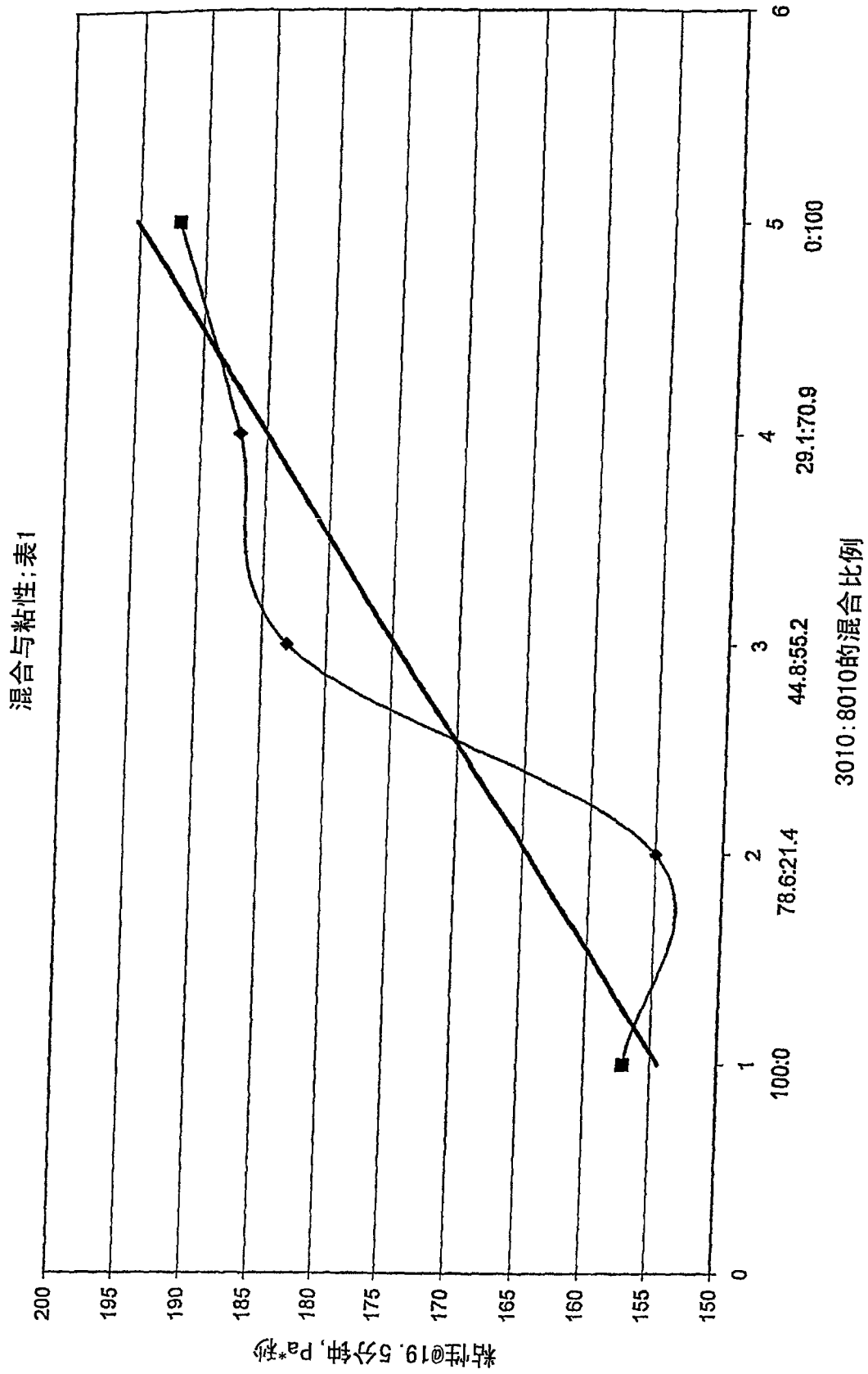


图1C

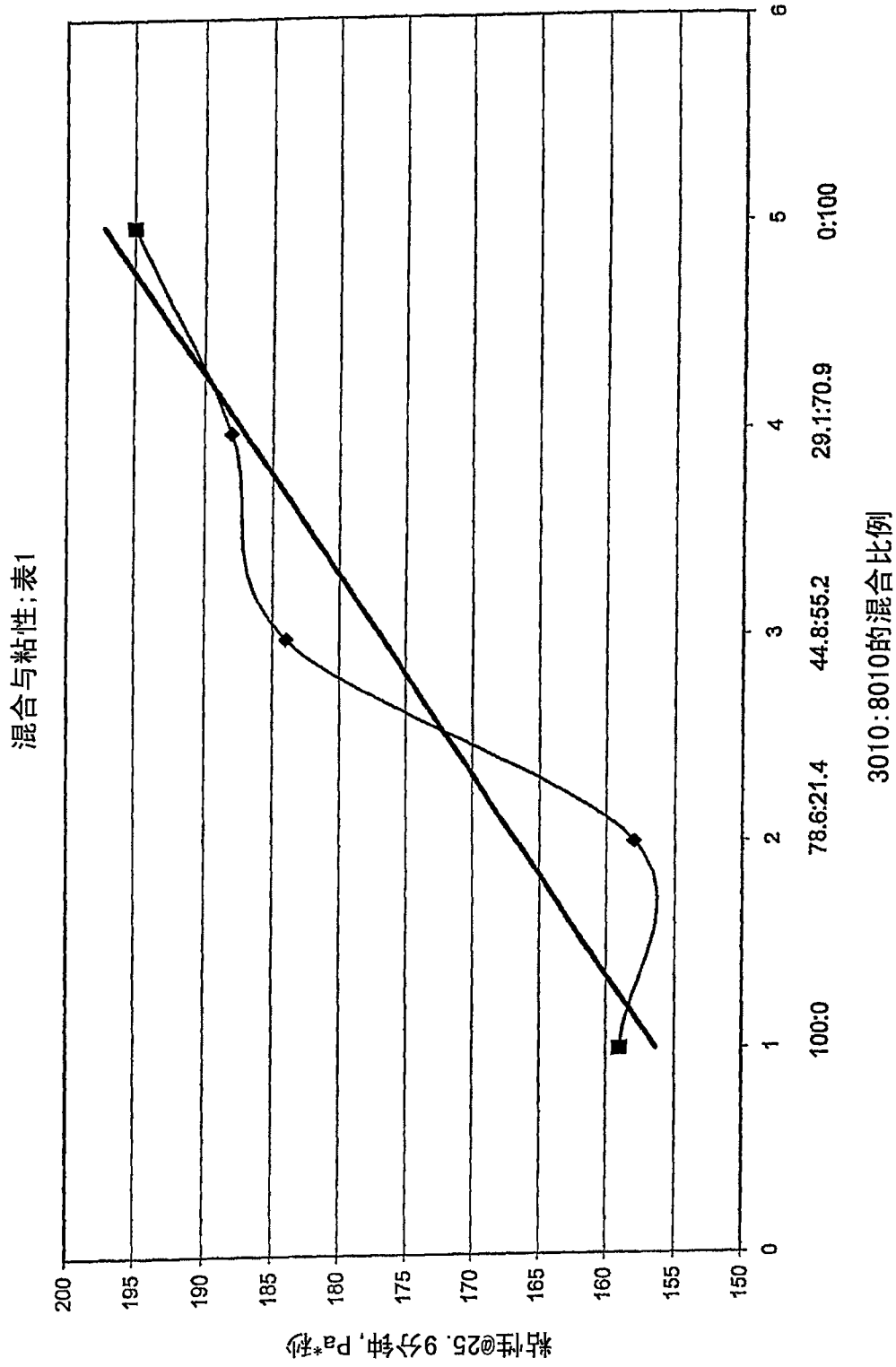


图1D

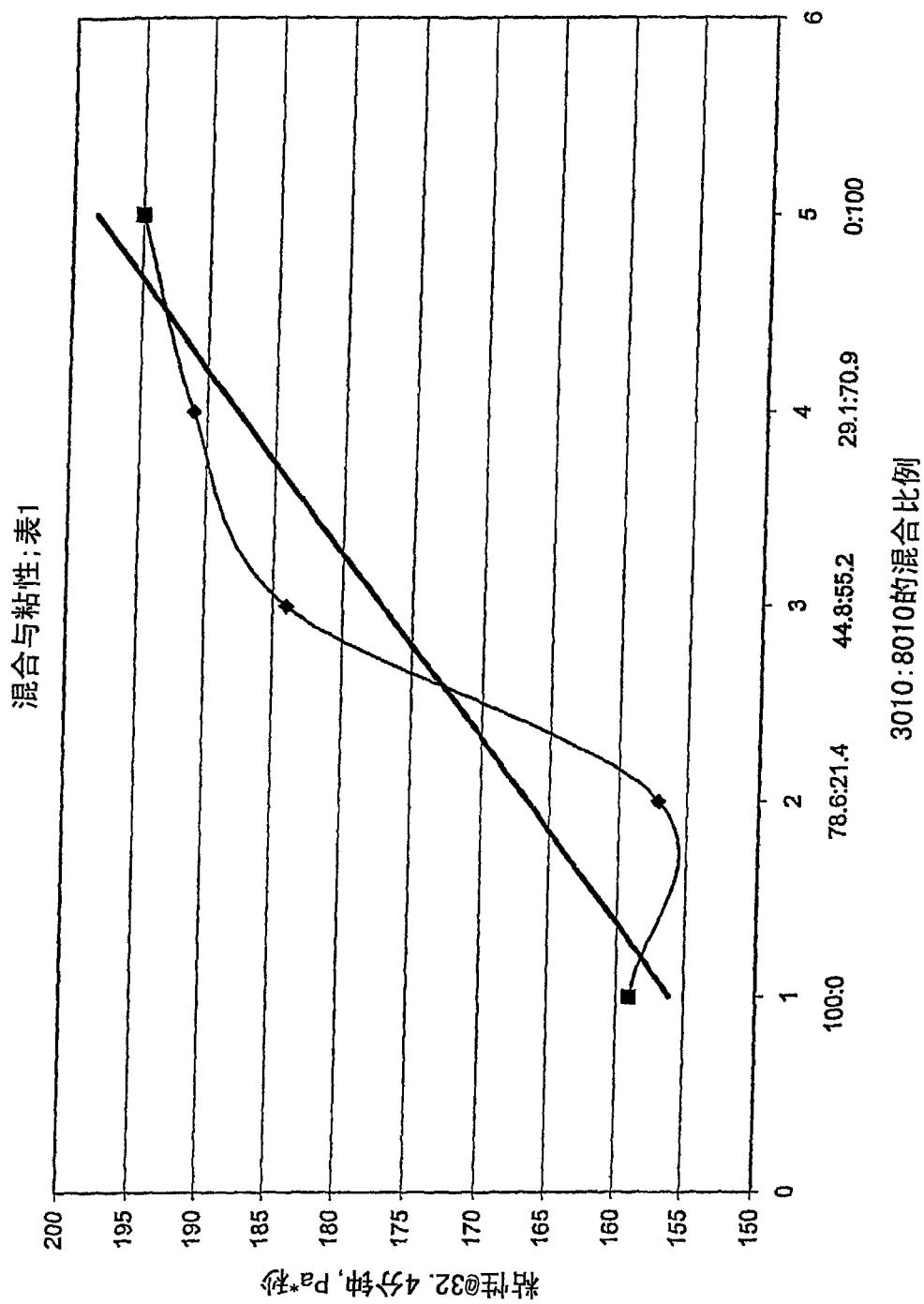


图1E

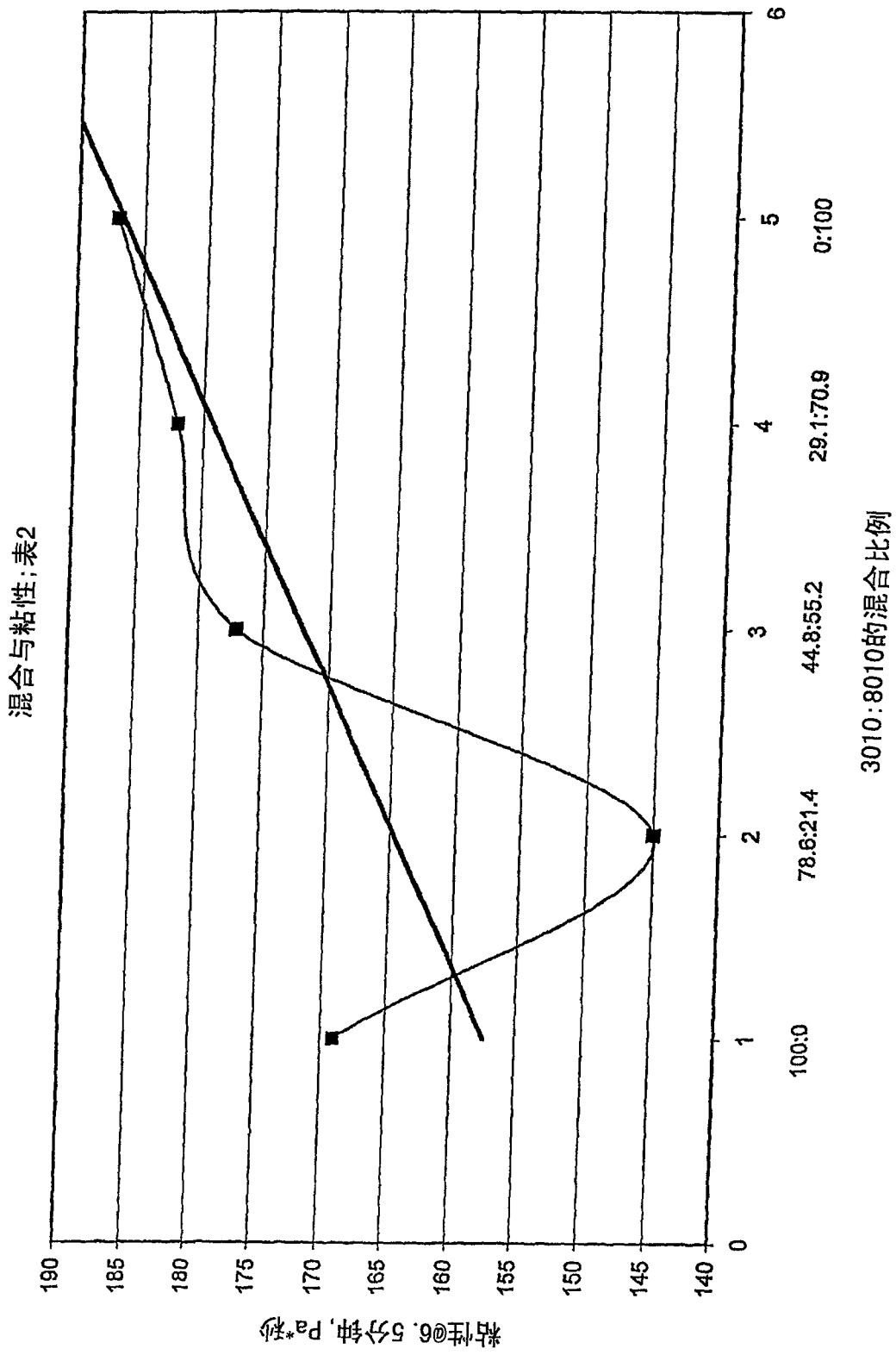
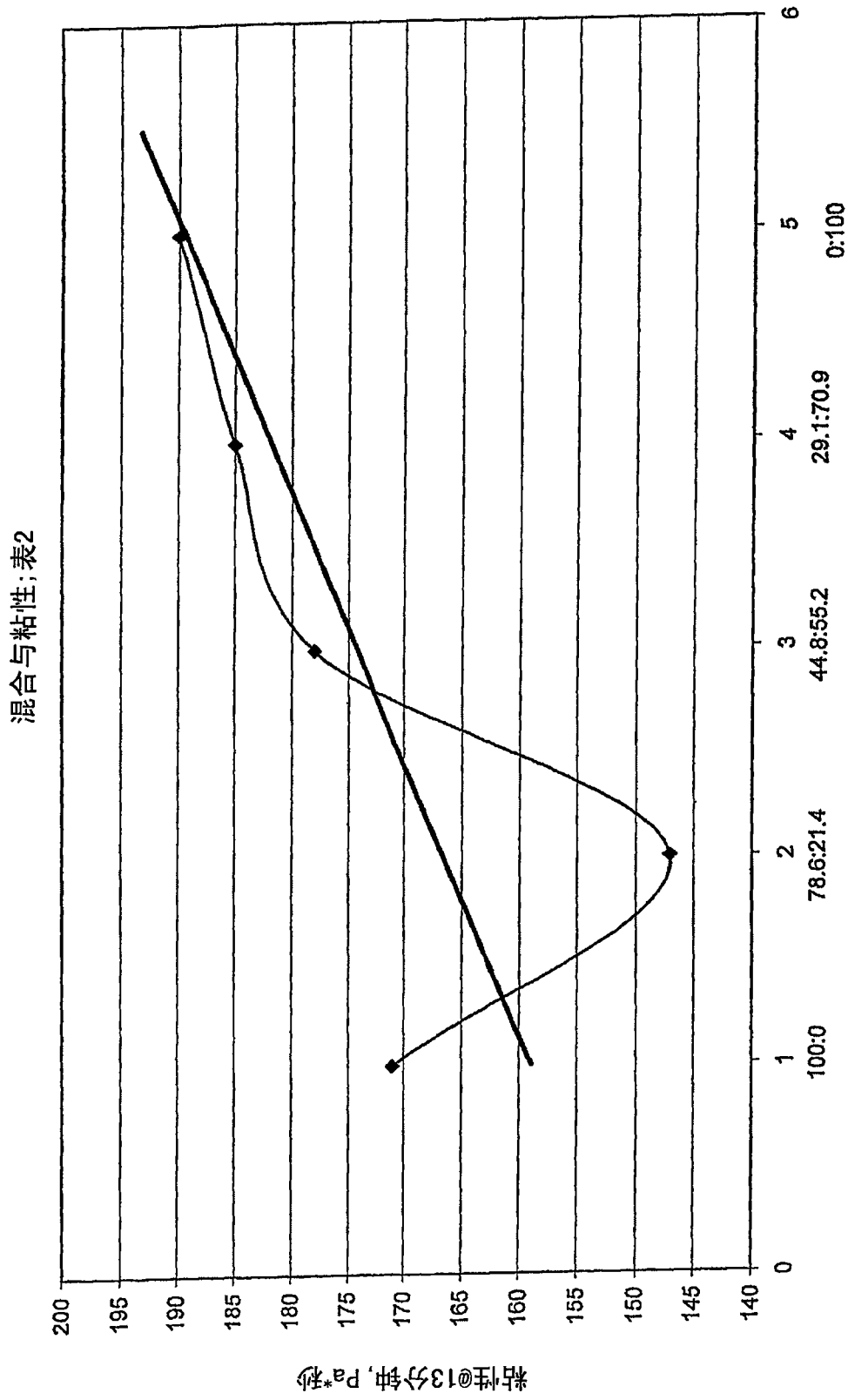
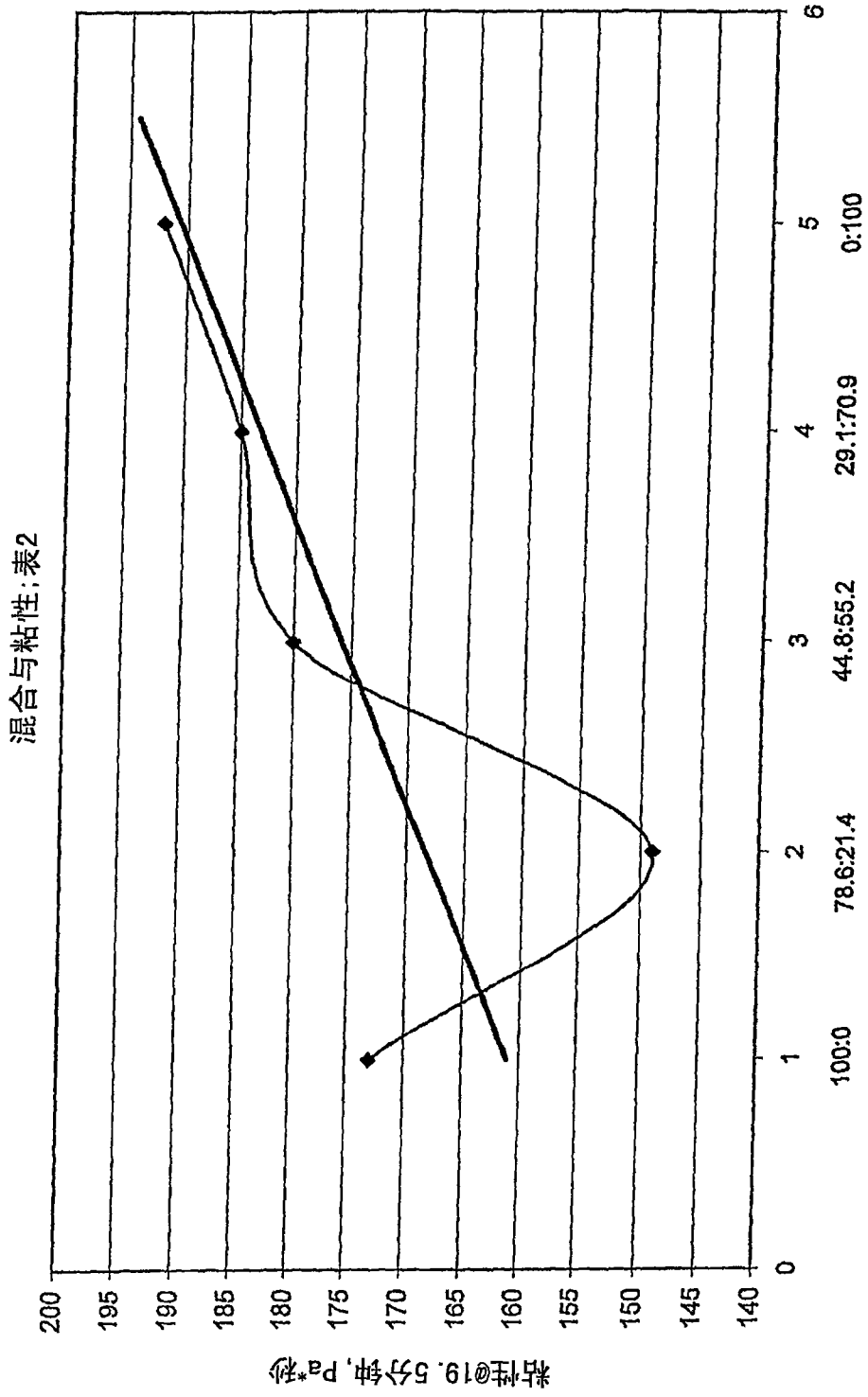


图2A



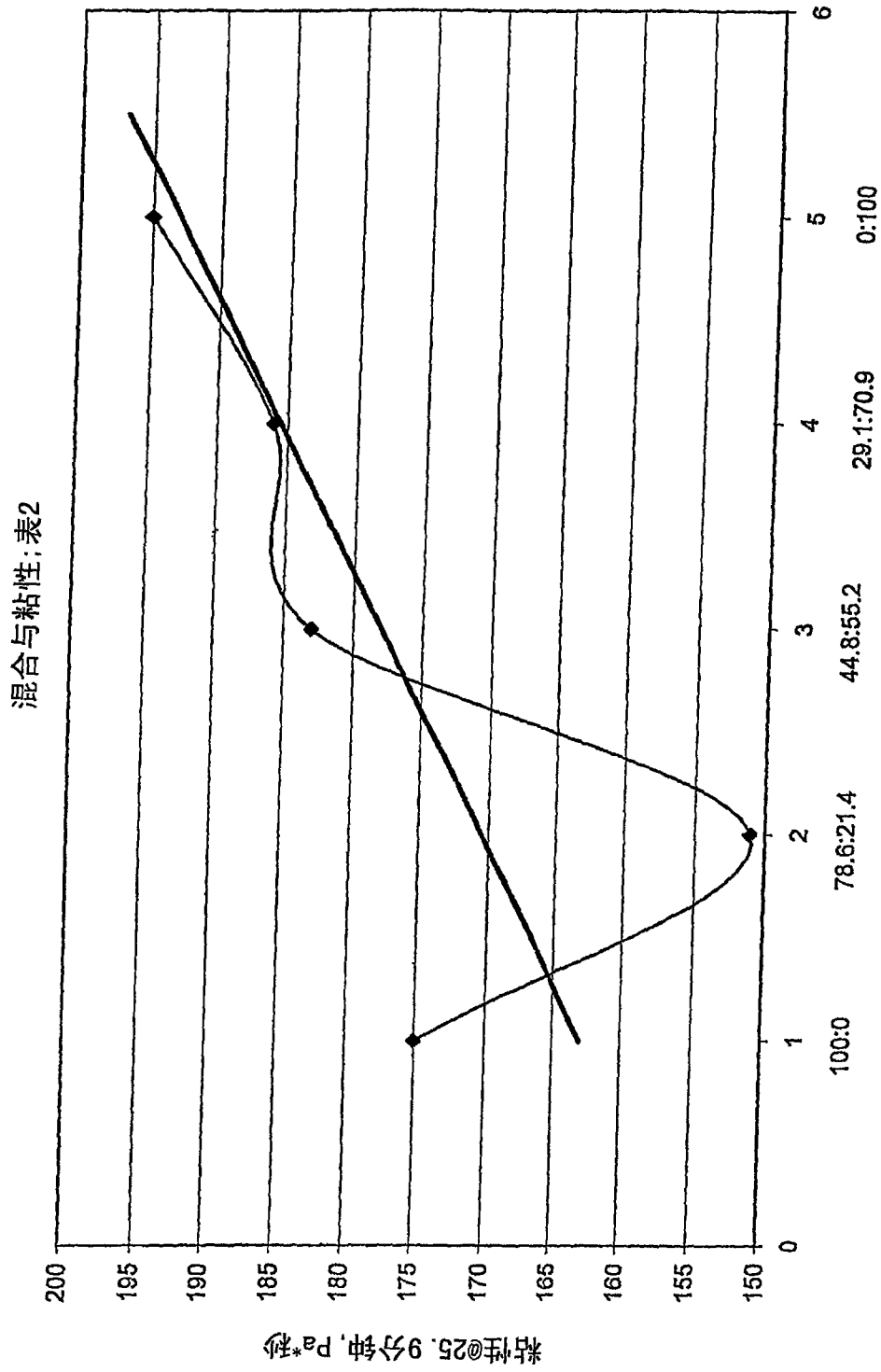
3010:8010的混合比例

图2B



3010:8010的混合比例

图20



3010:8010的混合比例

图2D

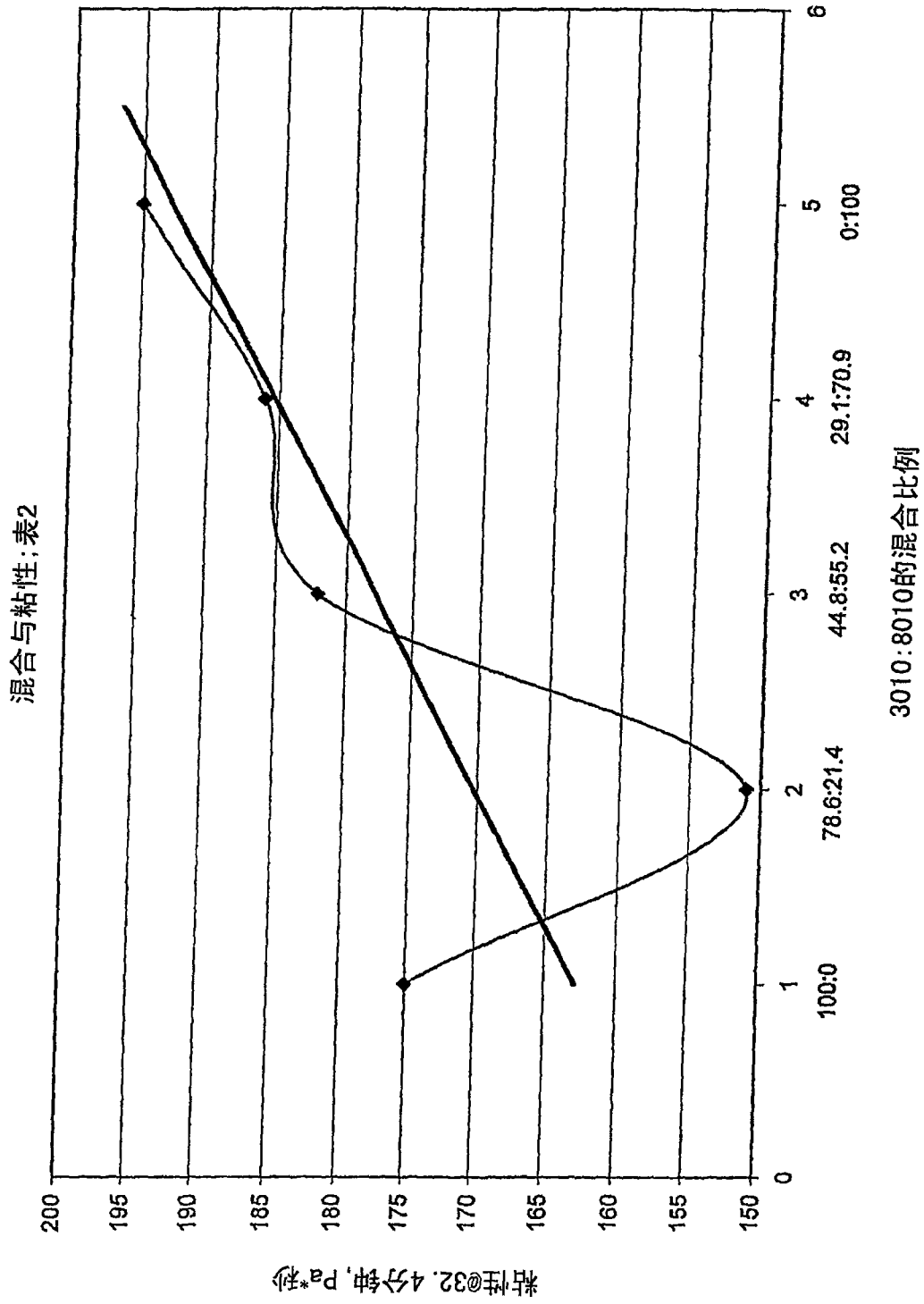
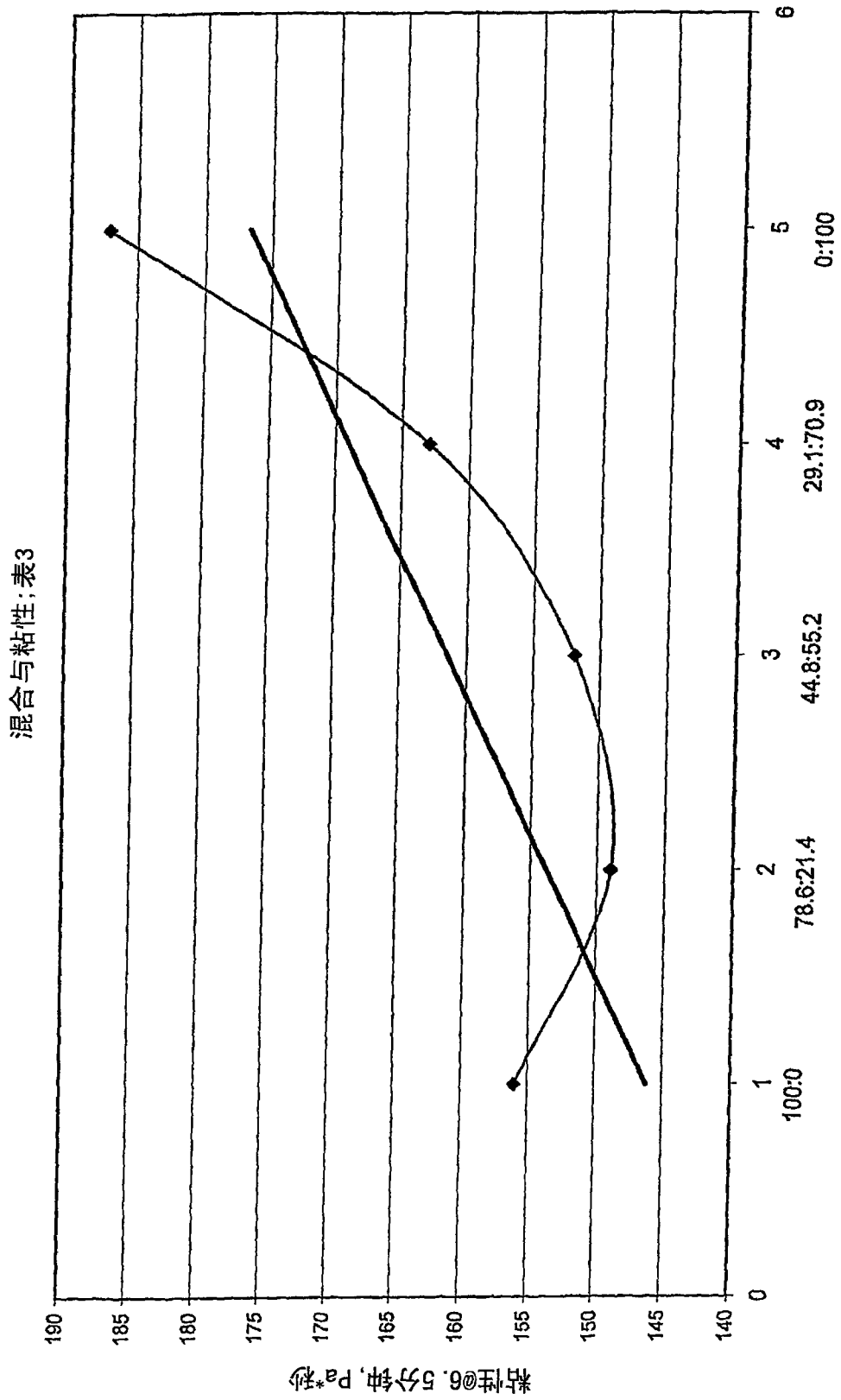
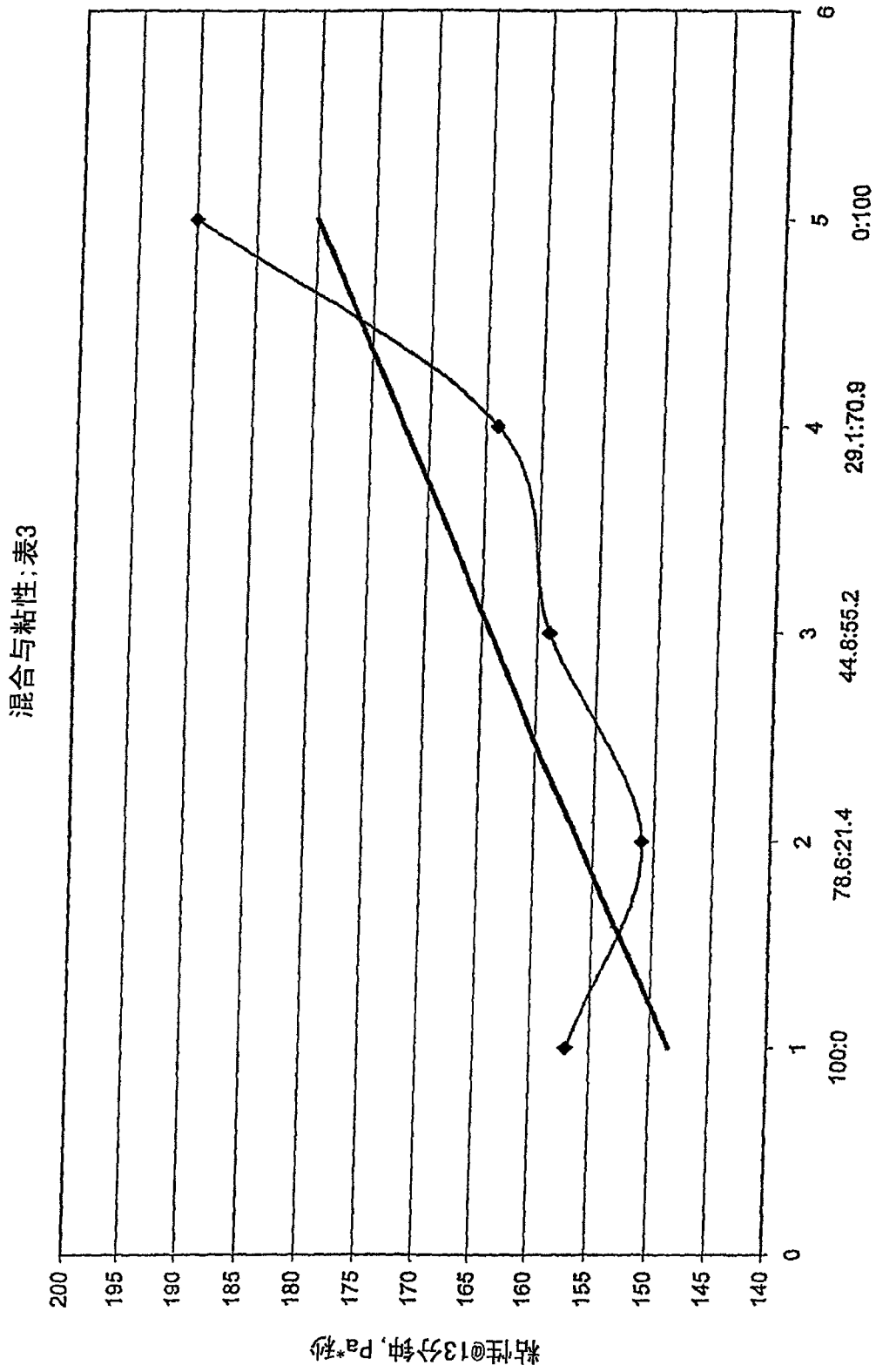


图2E



3010:8010的混合比例

图3A



3010:8010的混合比例

图3B

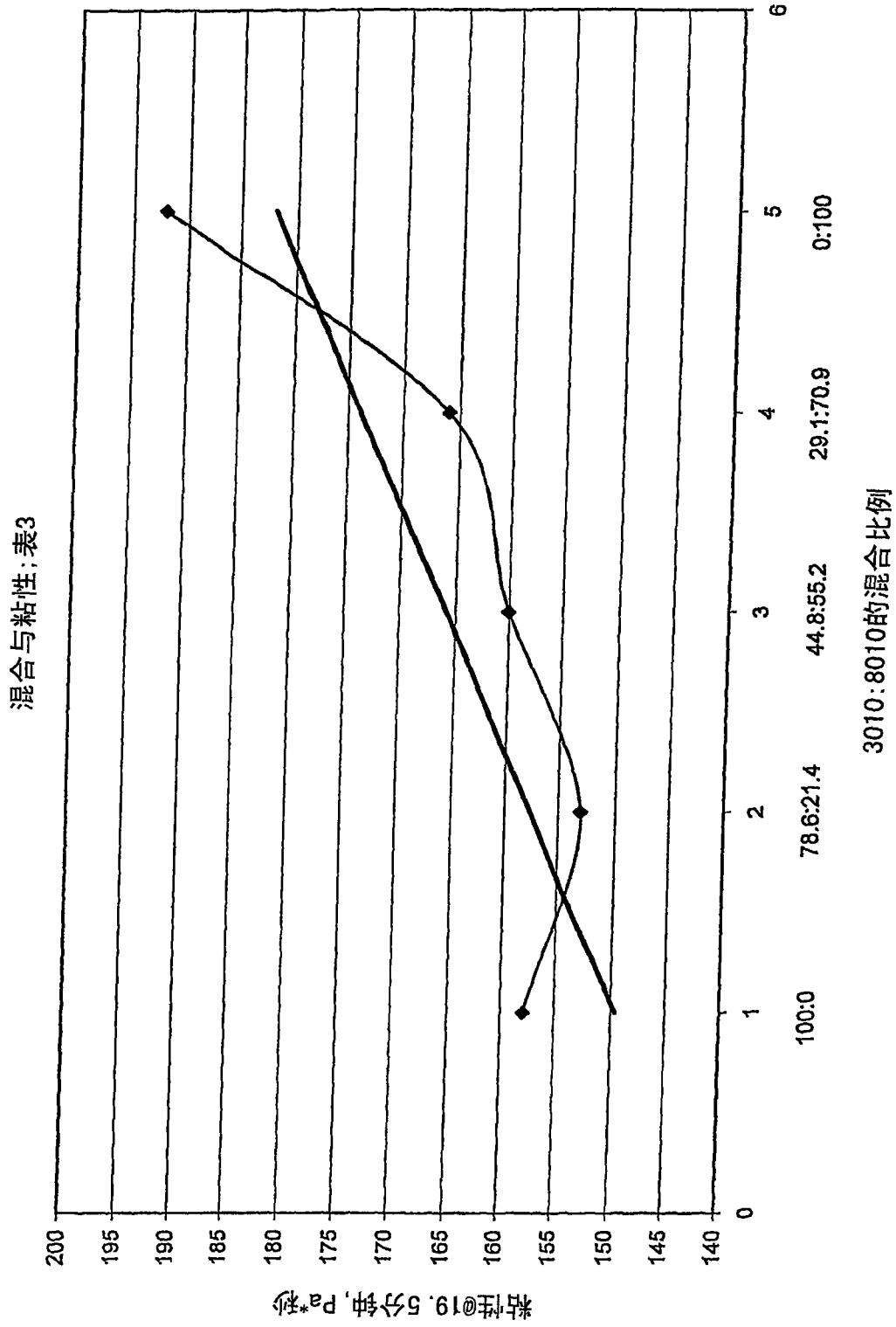
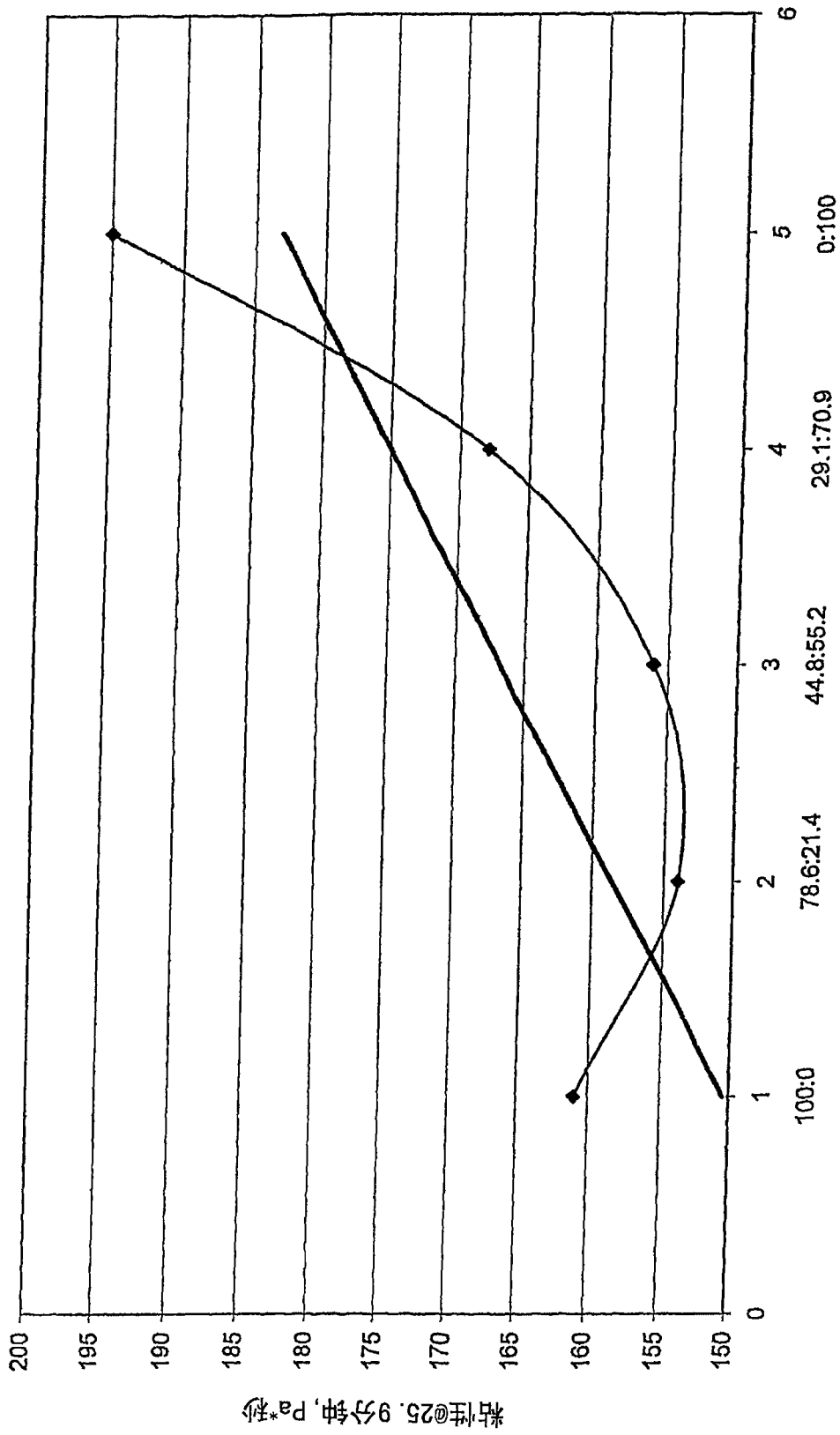


图3C

混合与粘性;表3



3010:8010的混合比例

图3D

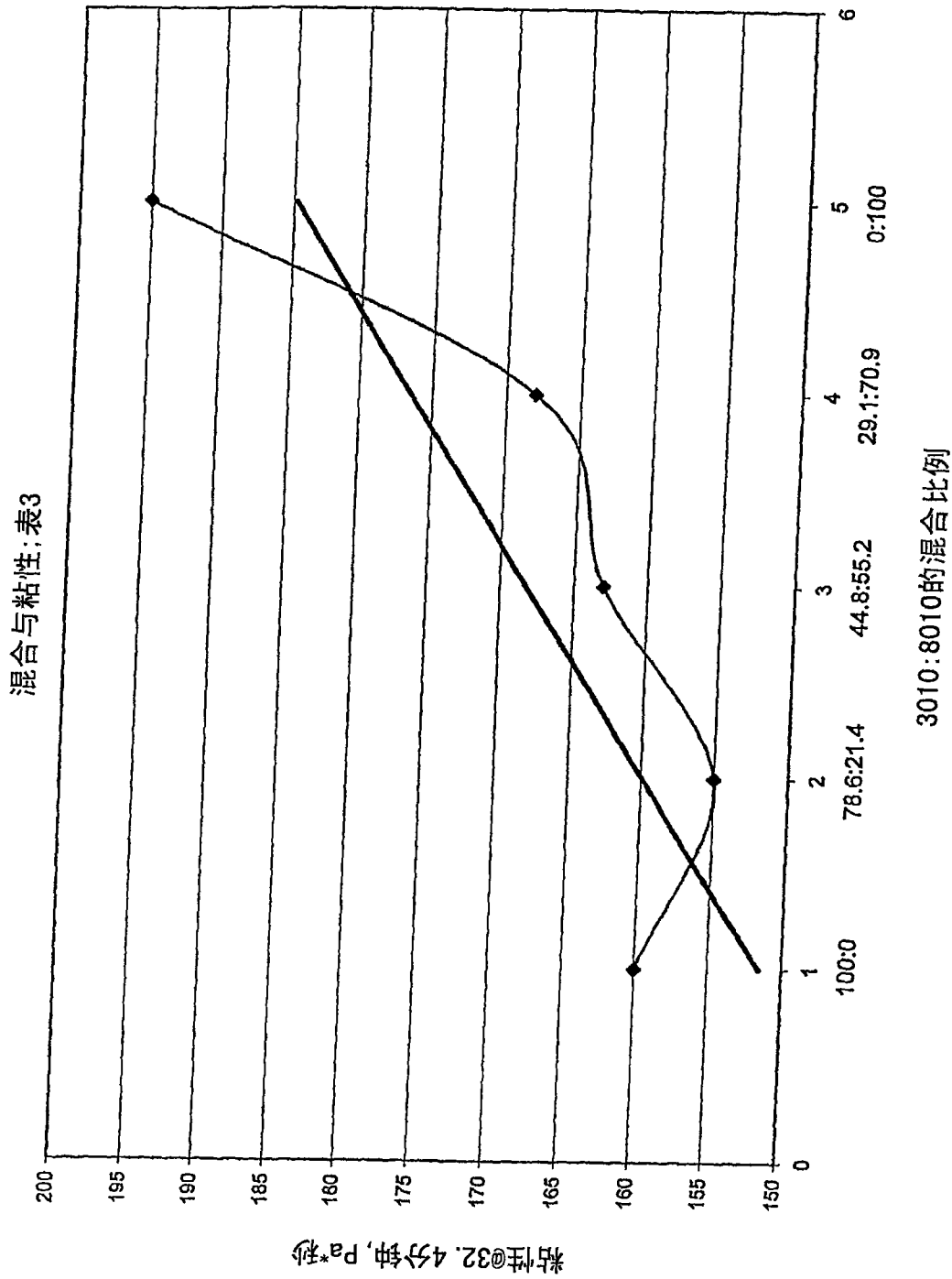


图3E