



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103649211 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201280034609. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 06. 27

C08L 25/10 (2006. 01)

C08L 55/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/507, 633 2011. 07. 14 US

61/638, 546 2012. 04. 26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/044296 2012. 06. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/009469 EN 2013. 01. 17

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 W·G·斯托比 S·L·克拉姆

T·A·摩根 M·拉法 I·比利希

B·A·金

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

含有溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物的冲击
改性型苯乙烯聚合物

(57) 摘要

冲击改性型聚苯乙烯树脂例如HIPS和ABS树脂与溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物掺合。所述溴化共聚物是这些组合物中有效的阻燃剂,在很多情况下允许在UL-94垂直燃烧试验中达到V-1等级。

1. 一种冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物,其包含其中掺有溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂,其中所述溴化共聚物(a)具有至少 5,000 的分子量,其通过凝胶渗透色谱针对聚苯乙烯标样测定,(b)含有 2.5 至 85 摩尔 % 苯乙烯单体单元和 15 至 97.5 摩尔 % 丁二烯单元,(c)具有至少 50 重量 % 的溴含量,其中至少 90 摩尔 % 与丁二烯单元结合,和(d)通过热重分析测定,5% 失重温度为至少 200℃。

2. 所述冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物是体积密度为至少 900kg/m³ 的成形制品的形式。

3. 权利要求 1 或 2 的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物,其中所述冲击改性型苯乙烯聚合物树脂选自高抗冲聚苯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。

4. 权利要求 1-3 中任一项的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物,其中所述溴化聚合阻燃剂的特征还在于,通过热重分析测定,其 5% 失重温度为 220 至 280℃。

5. 任一前述权利要求的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物,其含有由所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物提供的 2 至 20 重量 % 溴。

6. 任一前述权利要求的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物,其含有 8 至 25 重量 % 的所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物。

7. 任一前述权利要求的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物,其中所述冲击改性型苯乙烯聚合物树脂具有大于 0.2 克 / 分钟并小于 10 克 / 分钟的熔体流动指数,其根据 ASTM D1238 在 200 摄氏度下利用 5 千克重量测定。

8. 任一前述权利要求的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物,其含有不超过 0.05 重量 % 的金属酞菁。

9. 任一前述权利要求的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物,其含有以重量计不超过 0.1ppm 的褪色染料或颜料。

10. 任一前述权利要求的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物,其含有不超过 0.5 重量 % 的分子量为 1500 或更低的溴化化合物。

11. 任一前述权利要求的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物,其还包含至少一种有机稳定剂化合物。

12. 任一前述权利要求的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物,其特征还在于包含至少一种含氯或含磷的化合物。

13. 用于制造冲击改性型苯乙烯聚合物树脂制品的方法,所述方法包括在溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物存在下熔融加工冲击改性型苯乙烯聚合物树脂以形成成形熔体,并冷却所述成形熔体以形成所述冲击改性型苯乙烯聚合物树脂制品,其中所述溴化共聚物(a)具有至少 10,000 的分子量,其通过凝胶渗透色谱针对聚苯乙烯标样测定,(b)含有 2.5 至 85 摩尔 % 苯乙烯单体单元和 15 至 97.5 摩尔 % 丁二烯单元,(c)具有至少 50 重量 % 的溴含量,其中至少 90 摩尔 % 与丁二烯单元结合,和(d)通过热重分析测定,5% 失重温度为至少 200℃。

14. 权利要求 13 的方法,其中所述溴化共聚物的 5% 失重温度为至少 240℃ 并且不高于 300℃。

15. 权利要求 13 或 14 的方法,其中所述熔融加工在 220℃ 或更低的温度下进行。

16. 权利要求 13-15 中任一项的方法,所述方法在不超过 0.05 重量 % 金属酞菁的存在

下进行。

17. 权利要求 13-16 中任一项的方法,所述方法在以重量计不超过 0.1ppm 褪色染料或颜料存在下进行。

18. 权利要求 13-17 中任一项的方法,所述方法在不超过 0.5 重量 % 的分子量为 1500 或更低的溴化化合物存在下进行。

含有溴化乙烯基芳族 - 丁二烯共聚物的冲击改性型苯乙烯 聚合物

[0001] 本申请要求 2011 年 7 月 14 日提交的美国临时专利申请 No. 61/507, 633 和 2012 年 4 月 26 日提交的美国临时专利申请 No. 61/638, 546 的优先权。

[0002] 冲击改性型苯乙烯聚合物 (IMSP) 树脂大量销售到需要刚性和耐久性的应用中。例如, IMSP 树脂广泛地在消费者电子设备和商业电子设备例如电脑、移动电话、个人数字助理 (PDA) 设备、电视机、立体声音响、计算机游戏控制台、各种类型的调制解调器装置以及许多其他设备中用作外壳。这些树脂还广泛地用作消费者电器例如冰箱和冰柜的内衬, 并用作箱子、存储盒、食物贮藏器皿、管子和多种玩具的构造材料。IMSP 树脂亦称橡胶改性的苯乙烯聚合物树脂, 这些树脂通常已知的例子包括高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 和丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (ABS)。

[0003] 许多应用要求 IMSP 树脂抵抗着火和 / 或如果着火的话抵抗火焰蔓延。为了满足这种要求, IMSP 树脂通常与一种或多种阻燃剂一起配制。溴化化合物通常用于这种目的。它们通过热分解释放 HBr 发挥功能, HBr 被认为是抑制火焰蔓延的物质。这些溴化化合物包括小分子 (分子量 1500g/mol 或更低) 例如六溴环十二烷 (HBCD)、十溴二苯醚、四溴双酚 A、三 - 三溴新戊基磷酸酯、双 (2, 3- 二溴丙基醚) 四溴双酚 A, 以及溴化芳族聚合物例如溴化聚苯乙烯、溴化芳族聚丙烯酸酯例如聚 (五溴苯基丙烯酸酯)、和来源于四溴双酚 A 环氧树脂的聚合物。这些类型各自有与之相关的问题, 限制了它们的有效性和它们继续为所述行业所接受。

[0004] 小分子类型的明显缺点是它们倾向于是逃逸性 (fugitive) 的。因为它们是逃逸性的, 所述小分子倾向于在材料表面“起霜”, 在这种情况下它们造成污染或其它美观缺陷。一旦在表面上, 所述小分子可以通过机械作用或挥发而释放到周围环境中。这种通过起霜的阻燃剂损失导致功效损失, 因为一部分阻燃剂经常过早失去。因此, 经常需要高负载量的这些小分子溴化阻燃剂。

[0005] 小分子类型的另一个问题是它们中的至少一部分被认为是生物累积的。六溴环十二烷, 许多有机聚合物体系的长期行业标准品溴化 FR 剂, 由于对生物累积作用的顾虑, 在欧洲正要规定废止其使用。

[0006] 对小分子溴化阻燃剂的第三个顾虑是它们经常增塑所述 IMSP。增塑的发生部分是由于溶剂化效应。另外, 当所述溴化阻燃剂释放溴化氢 (HBr) 时, IMSP 可能降解, 降低了它的分子量并增加了增塑效应。所述增塑作用可能对所述聚合物的物理性质以及它在某些可燃性试验中的性能具有不利影响。耐燃性的一个方面是树脂在最少滴落下退避着火源的能力。过度增塑的聚合物更可能滴落而不是退避。如果滴落物继续燃烧的话, 滴落可以促进火焰蔓延。类似的效应在 IMSP 过于快速地降解并释放 HBr 时看到; 它的分子量下降, 降低了 IMSP 逃避着火源的能力, 并且剩余的聚合物容易滴落, 这可造成火焰蔓延。大分子 (例如聚合的) 阻燃剂通常比小分子类型逃逸少, 因此较少可能表现出与起霜相关的问题。然而, 它们经常热解聚并且可在不释放 HBr 下从所述聚合物中逸出。另外, 用于这些应用的大分子溴化阻燃剂通常具有芳族结合的溴, 它是高度热稳定的。这种热稳定性是明显的缺点,

因为为了有效,所述阻燃剂必须降解并在一定的温度范围内释放 HBr。所述芳族结合的溴经常过于稳定并且在恰当的温度下不释放,这使得这些阻燃剂在独自使用时相对无效。因此,为了使所述溴基更不稳定,要么需要高负载量的芳族溴化阻燃剂,要么必须与所述阻燃剂一起包含含金属的增效剂,例如三氧化锑、亚锑酸钠、氧化铁、硼酸锌、磷酸锌和锡酸锌以及金属酞菁(如 EP1724304 所述)。如果确实有可能的话,避免使用这些含金属增效剂将是优选的。

[0007] 因此,希望提供一种用于 IMSP 树脂的有效溴化阻燃剂。在通常使用的条件下,这样的溴化阻燃剂应该是非逃逸性的,并因此抵抗所述聚合物表面的起霜。它在合理的负载量下应该高度有效,并优选不需要为了有效而存在含金属的增效剂。这样的溴化阻燃剂优选在加工期间或在燃烧试验中经历燃烧时不过度增塑 IMSP 或不会容易地降解 IMSP。

[0008] 近来,溴化苯乙烯-丁二烯共聚物已经被描述为聚苯乙烯泡沫的有用的阻燃剂。参见,例如(WO2008/064774, WO2008/021417, WO2008/021418 和 WO2010/080285)。通过仔细控制溴化过程,苯乙烯-丁二烯共聚物可以几乎专门在所述共聚物的苯乙烯单元的脂族碳上而不是芳环上溴化。脂族结合的溴是热稳定的,足以使所述溴化共聚物可通过挤出发泡方法加工而很少释放 HBr,但是又不稳定得足以有效发挥功能。密实材料在着火条件下的行为在许多方面极大不同于多孔聚合物,并且密实材料中的阻燃剂材料性能不能从它们多孔聚合物中的性能来预测。另外,当掺合到不同的聚合物中时,阻燃剂的性能经常显著不同,因此它们在具体聚合物体系中的性能不容易根据它们在其它聚合物体系中的性能来预测。在上面引用的参考文献中描述的溴化苯乙烯-丁二烯共聚物的功效迄今还没有在 IMSP 或密实的(无孔的)聚合物体系中建立。

[0009] 在一个方面,本发明是冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物,其包含其中掺有溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂,其中所述溴化共聚物(a)具有至少 5,000 的分子量,其通过凝胶渗透色谱针对聚苯乙烯标样测定,(b)含有 2.5 至 85 摩尔 % 苯乙烯单体单元和 15 至 97.5 摩尔 % 的丁二烯单元,(c)具有至少 30 重量 % 的溴含量,其中至少 90 摩尔 % 与丁二烯单元结合,和(d)通过热重分析测定,5% 失重温度(5%WLT)为至少 200°C。

[0010] 所述冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物是基本无孔(即“密实”)制品的形式,体积密度为至少 700kg/m³,更优选至少 900kg/m³。

[0011] 本发明的冲击改性型苯乙烯聚合物树脂组合物通常可以按照与所述冲击改性型苯乙烯聚合物本身相同的方式使用并用于相同的应用,以及按照与含有常规溴化阻燃剂的冲击改性型苯乙烯聚合物相同的方式使用并用于相同的应用。因此,所述组合物可用于制造制品例如电子设备外壳、消费者电器例如冰箱和冰柜的内衬、并可用作箱子、存储盒、食物贮藏器皿和多种玩具的构造材料。

[0012] 所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物抵抗起霜、提供出色的阻燃性(通过某些标准试验例如 UL-94 试验测量)、并具有最多只是小增塑效应。虽然所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物的聚苯乙烯部分在着火过程期间可能造成燃料生成,然而与 HBCD 相比,在相当的溴水平下它提供相等或更优越的性能。即使所述组合物没有其它溴化化合物、含金属“增效剂”化合物、和 / 或褪色(fading)染料和 / 或其它颜料,仍能够达到良好的耐火性能。

[0013] 本发明还是制造冲击改性型苯乙烯聚合物树脂制品的方法,所述方法包括在溴化

乙烯基芳族-丁二烯共聚物存在下熔融加工冲击-改性型苯乙烯聚合物树脂以形成成形熔体,并冷却所述成形熔体以形成所述冲击改性型苯乙烯聚合物树脂制品,其中所述溴化共聚物(a)具有至少 10,000 的分子量,其通过凝胶渗透色谱针对聚苯乙烯标样测定,(b)含有 2.5 至 85 摩尔 % 苯乙烯单体单元和 15 至 97.5 摩尔 % 丁二烯单元,(c)具有至少 35 重量 % 的溴含量,其中至少 90 摩尔 % 与丁二烯单元结合,和(d)通过热重分析测定,5% 失重温度(5%WLT)为至少 200℃。

[0014] 所述溴化乙烯基芳族共聚物含有通过聚合乙烯基芳族单体形成的乙烯基芳族重复单元、和通过聚合丁二烯形成的丁二烯重复单元。至少一部分丁二烯单元被溴化,如下面更充分所述。

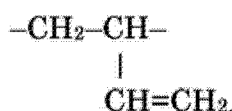
[0015] 所述乙烯基芳族重复单元优选是通过聚合苯乙烯形成的苯乙烯单元。然而,可以存在其它乙烯基芳族单元,包括通过聚合单体例如 α -甲基苯乙烯、2-、3- 或 4- 甲基苯乙烯、其它烷基取代苯乙烯例如乙基苯乙烯、乙烯基萘、烷基取代乙烯基萘等形成的那些。可以存在两种或更多种不同类型的乙烯基芳族单元的混合。所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物含有至少 2.5 摩尔 % 乙烯基芳族单元,优选含有至少 10 摩尔 % 并更优选至少 20 摩尔 % 苯乙烯单元。它可以含有高达 85 摩尔 % 乙烯基芳族单元,但是优选含有不超过 60 摩尔 % 乙烯基芳族单元并更优选含有不超过 40 摩尔 % 乙烯基芳族单元。乙烯基芳族单元的这些量包括可以存在的未溴化的乙烯基苯单元和任何溴化的乙烯基苯单元二者。

[0016] 所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物优选含有至少 15 摩尔 % 丁二烯单元。更优选含有至少 40 摩尔 % 丁二烯单元并仍然更优选含有至少 60 摩尔 % 丁二烯单元。它可以含有多达 90 摩尔 % 丁二烯单元,但更优选含有不超过 80 摩尔 % 丁二烯单元。这些量包括可以存在的溴化丁二烯单元和任何未溴化的丁二烯单元二者。

[0017] 所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物可以含有其它可共聚单体的重复单元。如果存在,这些其它重复单元优选占所述共聚物的重复单元的不超过 20 摩尔 %、优选不超过 10 摩尔 % 并更优选不超过 5 摩尔 %。

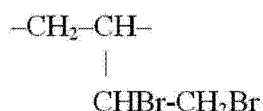
[0018] 丁二烯聚合主要形成两种类型的重复单元。一种类型在本文中称为“1,2-丁二烯单元”,采取如下形式

[0019]



[0020] 溴化将溴引入到侧链中的碳原子上。这主要产生具有如下形式的溴化 1,2-丁二烯单元

[0021]



[0022] 第二种主要类型的丁二烯单元,在本文中被称作“1,4-丁二烯”单元,采取 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 形式。在这种情况下,溴化将溴引入到聚合物主链上,产生被认为主要具有 $-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-$ 形式的溴化 1,4-丁二烯单元。所述共聚物中溴化 1,2-和 1,4-丁二烯单元的比例可以广泛地改变,但优选至少一部分溴化丁二烯单元是溴化

1, 2- 丁二烯单元。在一些实施方式中, 溴化 1, 2- 丁二烯单元占所述共聚物中溴化丁二烯单元的至少 60% 或至少 70%, 并可以超过所述共聚物中溴化丁二烯单元的 85% 或甚至超过 90%。

[0023] 所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物可以是无规共聚物, 但优选是嵌段共聚物, 例如二嵌段共聚物或三嵌段共聚物。三嵌段共聚物优选包含中央聚丁二烯嵌段以及聚合的乙烯基芳族单体的端嵌段。所述聚丁二烯不应该形成离散粒子或以其它方式形成与所述共聚物的聚(乙烯基芳族)部分分开的离散相。

[0024] 所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物合适地具有至少 5,000, 优选至少 20,000, 更优选至少 50,000 并仍然更优选至少 70,000 的重均分子量(M_w)。所述分子量可以高达 400,000, 优选高达 300,000 并更优选高达 200,000。对本发明来说, 分子量是通过凝胶渗透色谱针对聚苯乙烯标样所测得的表观分子量。GPC 分子量测定可以利用 Agilent1100 系列液相色谱仪或等效装置进行, 所述液相色谱仪配备两个串联的 Polymer Laboratories PLgel5 微米 Mixed-C 柱和 Agilent G1362A 折光率检测器, 用流速为 1mL/min 并被加热到 35°C 温度的四氢呋喃 (THF) 或其他合适的溶剂作为洗脱剂。

[0025] 所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物含有至少 35 重量 % 溴。更优选含有至少 50 重量 % 溴或至少 60 重量 % 溴。所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物可以含有高达约 74% 溴, 但是实际上, 在不溴化所述乙烯基芳族单元的芳环下难以达到大于约 70 重量 % 的溴含量, 溴化所述乙烯基芳族单元的芳环是较不优选的。溴含量可以根据溴化期间发生的聚合物重量增加来确定, 并且还可以利用核磁共振 (NMR) 方法来测量。

[0026] 至少 90%、更优选至少 95% 的溴与丁二烯单元结合。多达 100% 的溴可以与丁二烯单元结合。与乙烯基芳族单元的芳环结合的溴对所述共聚物的阻燃性质贡献很少 (除非使用增效剂), 同时增加了显著的质量并因此增加了成本, 为此原因, 优选最小化或完全避免。利用 NMR 方法可确定溴结合位点并因此确定与丁二烯单元结合的溴的比例。

[0027] 所述起始聚合物中至少 60%、至少 70%、至少 75%、至少 80%、至少 85 或至少 90 的丁二烯单元可以被溴化, 但是这是指存在至少一个并优选两个溴原子。可以溴化高达 100% 的丁二烯单元。实际的上限通常高达 95%, 高达 98% 或高达 99%。在具体的实施方式中, 可以溴化 60 至 80%、70 至 80%、70 至 90%、80 至 90%、80 至 100% 或 90 至 100% 的丁二烯单元。被溴化的丁二烯单元的比例可以利用 NMR 方法测定。

[0028] 所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物可以含有少量氯 (例如最多 5 重量%), 它优选是脂族结合的。

[0029] 所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物的 5% 失重温度 (5%WLT) 应该为至少 200°C 并优选至少 220°C, 更优选至少 240°C 并最优选至少 250°C。所述 5%WLT 优选不高于 300°C 并更优选不高于 280°C。5% 失重温度通过如下的热重分析测量: 利用 Hi-Res TGA2950 型 TA Instruments 或等效装置, 以及 60 毫升 / 分钟 (mL/min) 气态氮流和在从室温 (额定 25°C) 至 600°C 范围内 10°C /min 的加热速率, 分析 10 毫克所述聚合物。这从样品中除去挥发物, 然后引起样品热分解, 导致质量减少。在 100°C 至约 300°C 温度范围内发生的质量减少 (挥发物除去之后) 归因于溴的损失 (作为 Br_2 和 / 或 HBr) 和 / 或由于所产生的 Br_2 和 / 或 HBr 的作用导致的所述聚合物降解。记录 100°C 时的样品质量 (即除去挥发物之后), 在加热步骤的其余期间监测样品质量。样品损失了它在 100°C 时重量的 5% 时的温度被命名为 5% 失重

温度(5%WLT)。

[0030] 所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物可以通过用例如 W02008/021417 中所述的三溴化季铵和/或如 W02010/114637 中所述的三溴化季磷来溴化起始乙烯基芳族共聚物而产生。在这种方法中,所述起始聚合物与通常溶解在所述起始共聚物的溶剂中的三溴化季铵或三溴化季磷在使得所述起始材料发生反应产生溴化苯乙烯-丁二烯聚合物和一溴化季铵或一溴化季磷副产物的溶液的条件下进行接触。所述一溴化物副产物可利用任何便利方法从所述溴化共聚物中除去。这种方法具有非常有选择性的优点,因为溴化几乎全部发生在丁二烯单元处,几乎排除了苯乙烯单元的芳环的溴化。另外,所述方法在叔碳原子处和烯丙碳处产生极少溴化,因此产生具有优异的热稳定性的溴化共聚物。

[0031] 如 W02009/134628 所述,通过利用三溴化季铵或三溴化季磷部分溴化起始苯乙烯-丁二烯共聚物,然后用元素溴进一步溴化,从而溴化所述共聚物,也是可能的。

[0032] 溴化还可以利用直接溴化法进行,其中,例如,如 W02008/021418 所述的用元素溴来溴化起始丁二烯聚合物。同样如 W02008/021418 所述,所述溴化反应期间可以存在脂族醇。残余的溴和其他副产物可以通过萃取、洗涤或其他有用的方法,从所生成的溴化苯乙烯-丁二烯共聚物溶液中除去。

[0033] 任何前述溴化方法中使用的起始乙烯基芳族-丁二烯共聚物是热塑性的弹性体材料,其含有上面描述的类型和相对比例的乙烯基芳族、丁二烯和任选的其它重复单元。所述聚合丁二烯单元没有采取分散在聚(乙烯基芳族)基质内的粒子的形式,正如冲击改性型苯乙烯聚合物一样。所述起始乙烯基芳族-丁二烯共聚物通常以溶液聚合方法制造,其中所述聚合物保持溶解直到聚合完成。通过凝胶渗透色谱测量的所述起始共聚物的分子量与所述溴化产物的分子量相似,因为溴化对所述共聚物分子的流体力学体积最多具有小的影响。

[0034] 所述冲击改性型苯乙烯聚合物(IMSP)可以大体描述为接枝到分散的橡胶粒子上的聚合物或苯乙烯聚合物。所述橡胶粒子形成平均粒度通常为从约 0.25 到 25 微米并更通常从 0.5 到 5 微米的分散相。

[0035] 合适的 IMSP 包括公知的高抗冲聚苯乙烯(HIPS)和丙烯腈-苯乙烯-丁二烯(ABS)树脂。HIPS 是含有分散的和接枝的橡胶粒子的聚苯乙烯。所述橡胶粒子通常是丁二烯的聚合物或共聚物。HIPS 通过将预先制备的聚合橡胶分散到苯乙烯单体中、然后在所述橡胶和接枝剂或链转移剂存在下聚合所述苯乙烯单体而制备。所述聚合橡胶相与增长中的聚苯乙烯链分离,形成分散的橡胶粒子。ABS 树脂以类似的方法制造,只是所述橡胶分散到苯乙烯和丙烯腈单体的混合物中,苯乙烯和丙烯腈单体进行共聚合。同样,随着苯乙烯/丙烯腈共聚物分子量增加,聚合橡胶相分离。

[0036] 制造 IMSP 例如 HIPS 和 ABS 树脂的方法是公知的。描述它们的制造方法的许多参考文献包括美国专利 No. 3,767,527、5,180,780、5,194,491 和 5,240,993。HIPS 和 ABS 树脂也是广泛可商购的。合适的可商购的 HIPS 和 ABS 树脂的例子包括 Styron LLC 以 Styron™ 和 Magnum® 商品名销售的那些。

[0037] 所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物与 IMSP 掺合。存在于所述掺合物中的所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物的量根据所述溴化共聚物提供给所述掺合物的溴量来方便地表示。掺合物可以含有足够的所述溴化乙烯基芳族-丁二烯聚合物,以提供溴含量基

于掺合物重量在 0.1 重量 % 至 25 重量 % 范围内。所述掺合物中的溴含量(由所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物提供)可以为例如从 1 至 20 重量 %, 从 2 至 20 重量 %, 或从 5 至 15 重量 %。向掺合物提供给定溴含量所需要的溴化乙烯基芳族-丁二烯聚合物的量将当然将取决于它的溴含量。然而, 通常, 每 100 重量份 IMSP (0.15pphr) 可以提供少至约 0.15 重量份的溴化乙烯基芳族-丁二烯聚合物。可以提供至少 3pphr 或至少 8pphr 的溴化乙烯基芳族-丁二烯聚合物。所述掺合物中可以存在高达 100pphr 或更多的所述溴化乙烯基芳族-丁二烯聚合物, 但是优选最大量是 40pphr, 更优选最大量是 25pphr。

[0038] 在一些实施方式中, 在所述掺合物中存在足够的所述溴化共聚物, 以提供在 UL-94 垂直可燃性试验中至少 V-2 等级的所述掺合物。在 UL-94 试验中, 如果试样在除去燃烧火焰之后在 30 秒内停止燃烧, 就给予 V-2 等级; 该等级允许一定的燃烧粒子滴落。V-2 等级类似, 除了任何滴落物不准是着火的。V-0 等级要求试样在除去火焰的 10 秒内停止燃烧; 如同 V-1 等级一样, 允许有滴落物, 只要它们不燃烧即可。在一些实施方式中, 所述掺合物可以在该试验中具有 V-1 或甚至 V-0 等级。达到这些等级所需的溴化共聚物的量将取决于各种因素, 包括所述共聚物的溴含量(其影响所述掺合物的溴含量)、以及所选择的具体 IMSP。

[0039] 所述溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物可以与 IMSP 以任何便利的方式掺合。应该小心以最小化所述溴化共聚物在任何掺合步骤期间的热降解(以及溴损失)。溶液或熔融掺合方法二者都是合适的。熔融掺合可以作为熔融加工操作的一部分进行, 以从所生成的掺合物形成制品。熔融掺合可以通过形成所述溴化共聚物在少量 IMSP 中的母料或浓缩物、然后让所述母料或浓缩物进入到更多的 IMSP 中以形成最终掺合物而进行。

[0040] 所述溴化共聚物在 IMSP 中通常不是充分混溶的, 因此当它良好分散在 IMSP 中时倾向于在其中形成小(0.5 至 50 μm , 更通常 1 至 25 μm)微区。选择合适的掺合方法以得到这种良好分散的混合物。尽管低于充分混溶性, 但所述溴化共聚物表现出很少在所述掺合物的表面上起霜, 可能因为它的高分子量抑制了所述共聚物分子移动通过所述 IMSP 基质。

[0041] 本发明的掺合物通常可用于与净 IMSP 树脂相同的应用。所述制品通常是完全密实或接近密实的, 体积密度为至少 750kg/m³、更优选至少 900kg/m³, 并且孔隙体积(通过浸渍法测量)不大于 20%、优选不大于 5%。因此, 例如, 所述掺合物可用于制造消费者电子设备和商业电子设备的外壳, 所述电子设备例如电脑、移动电话、个人数字助理(PDA)装置、电视、立体声音响、计算机游戏控制台、各种类型的调制解调器装置以及许多其他电子设备; 消费者电器例如冰箱和冰柜的内衬; 存储箱, 存储盒, 食物贮藏器皿, 管子和多种玩具。

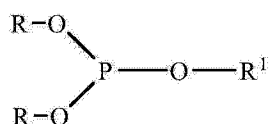
[0042] 制品可以利用常规熔融加工方法例如挤出、注塑成型、压缩成型、浇铸等, 从本发明的掺合物来制造。在每种情况下, 所述熔融加工操作可以用任何便利的方式进行。如果不存在所述溴化共聚物, 所述熔融加工操作可以用完全常规的方式进行。优选在最小化所述溴化共聚物暴露于非常高的温度的条件下进行所述熔融加工操作。因此, 优选最高温度低于 220°C, 并且如果较高的温度变得必需的话, 优选最小化所述溴化共聚物暴露于这种较高温度期间的时间。

[0043] 在所述掺合物中和 / 或这样的熔融加工操作期间, 可以存在各种其它材料。这些包括, 例如各种润滑剂例如硬脂酸钡或硬脂酸锌; 紫外稳定剂, 热稳定剂, 颜料或其它着色剂, 增塑剂, FR 增效剂, IR 阻断剂或减弱剂, 填充剂, 强化剂(例如强化纤维和薄片)、熔体流动促进剂、其它 FR 剂(包括例如各种含磷和 / 或含氯的化合物)、其它卤代 FR 剂和 / 或非卤

代 FR 剂、FR 增效剂、腐蚀抑制剂、防腐剂、杀生物剂、抗氧化剂等等，它们可用于具体的熔融加工操作。一般而言，这些中的任何一个或全部可以按照与不存在所述溴化共聚物时相同的方式利用它们的常规功能。

[0044] 优选在任何熔融加工操作中包括一种或多种热稳定剂，以帮助稳定所述溴化共聚物抵抗溴损失和抵抗一旦溴从所述共聚物中失去后可能发生的某些交联反应。它们包括亚磷酸烷基酯化合物和环氧化合物。合适的亚磷酸烷基酯描述在 H. Zweifel 编著的“Plastic Additive Handbook”第五版，441 页（2001）中。所述亚磷酸烷基酯化合物含有至少一个

[0045]



[0046] 基团，其中每个 R 基是未取代或取代的烷基。两个 R 基一起可以形成二价基团，所述二价基团可以被取代，其通过脂族碳原子与相邻 -O- 原子键合，形成包含 -O-P-O- 键的环结构。有用的亚磷酸烷基酯的具体例子包括双（2,4-二枯基苯基）季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂酰季戊四醇二亚磷酸酯和二（2,4-二-（叔丁基）苯基）季戊四醇二亚磷酸酯。这些分别可作为 DoverphosTMS-9228（Dover Chemical Corporation）、DoverphosTMS-682（Dover Chemical Corporation）和 IrgafosTM126（Ciba Specialty Chemicals）商购。

[0047] 可用作热稳定剂的环氧化合物每分子含有平均至少一个并优选两个或更多个环氧基团。所述环氧化合物优选每个环氧基团的当量不超过 2000，优选不超过 1000 并甚至更优选不超过 500。在优选实施方式中，所述环氧化合物的分子量为至少 1000。所述环氧化合物可以是溴化的。各种可商购的环氧树脂都是合适的。它们可以基于例如双酚化合物，例如双酚 A 的各种二缩水甘油醚之一。它们可以基于溴化的双酚化合物。所述环氧化合物可以是环氧酚醛清漆树脂或环氧甲酚酚醛清漆树脂。所述环氧化合物可以是完全脂族物质，例如聚醚二醇的二缩水甘油醚或环氧化植物油。在此有用的可商购环氧化合物的例子包括 F2200HM 和 F2001（出自 ICL Industrial Products）、DEN439（出自 The Dow Chemical Company）、Araldite ECN-1273 和 ECN-1280（出自 Huntsman Advanced Materials Americas, Inc.）、以及 Plaschek775（出自 Ferro Chemical Co.）。

[0048] 除所述亚磷酸烷基酯和环氧化合物以外，还可以存在其他稳定剂和 / 或除酸剂，或以其代替所述亚磷酸烷基酯和环氧化合物。这类材料的例子包括，例如，无机材料例如焦磷酸四钠、水铝钙石、水滑石和水滑石样粘土；分子量 1000 或更低的多羟基化合物，例如季戊四醇、二季戊四醇、甘油、木糖醇、山梨糖醇或甘露糖醇、或其偏酯；和有机锡稳定剂，它可以是亲烯丙基的（allylophilic）或亲二烯的（dieneophilic）。所述有机锡化合物包括，例如，巯基乙酸烷基锡、巯基丙酸烷基锡、硫醇烷基锡、马来酸烷基锡和（烷基马来酸）烷基锡，其中所述烷基选自甲基、丁基和辛基。合适的有机锡化合物可从 Ferro Corporation（即 ThermchekTM832, ThermchekTM835）和 Baerlocher GmbH（即 BaerostabTMOM36, BaerostabTMM25, BaerostabTMMS0, BaerostabTMM63, BaerostabTMOM710S）商购。

[0049] 本发明的优点在于即使所述掺合物没有某些材料时，所述掺合物仍表现出良好的耐火性能（通过某些标准化可燃性试验测量）及其他有用的特性。因此，例如，虽然含金属的 FR 增效剂例如上面提到的那些可以存在，但它们通常是不必要的。因此，在一些实施方

式中,所述掺合物含有不超过 0.05 重量 % 的氧化铈和 / 或金属酞菁,并且优选没有它们中的每一种。类似地,褪色染料可以存在但是不是必需的,并且在一些实施方式中,所述掺合物含有以重量计不超过 0.1ppm 褪色染料或颜料并且优选没有它们。分子量为 1500 或更低的溴化化合物可以存在,但不是必需的,并且在一些实施方式中所述掺合物优选含有不超过 0.5 重量 % 的这类化合物并且优选没有它们。

[0050] 提供以下实施例是为了说明本发明,而不是想要限制其范围。全部份数和百分数都按重量计,除非另外指出。

[0051] 实施例 1 和比较样品 A

[0052] 苯乙烯-丁二烯三嵌段共聚物利用四乙基三溴化铵作为溴化剂进行溴化。所述起始三嵌段共聚物是含有中央丁二烯嵌段和端聚苯乙烯嵌段的弹性体。所述聚苯乙烯嵌段总共占所述起始共聚物的 34 重量 %。所述起始共聚物的重均分子量是 143,000 并且多分散性是 1.1。83% 的丁二烯单元是 1,2-丁二烯单元。

[0053] 9g 起始共聚物与 66g 二氯甲烷一起添加到配备顶置式搅拌、加样漏斗和氮气入口的 250-mL 圆底烧瓶中。向另外的 250-mL 圆底烧瓶添加 25.2g (0.12mol) 四乙基溴化铵和 41g 去离子水。添加 16.0g (0.10mol) 溴,产生锈红的固体并且溶液温度升高到 31℃。所述固体通过添加 12g 二氯甲烷溶解,产生两相液体体系,并且所述溶液的温度进一步升高到 34℃。利用 16g 二氯甲烷帮助转移,将所述两相溶液转移到加样漏斗。全部溶液(有机和含水层二者)在一次快速添加中添加到所述聚合物溶液,所述聚合物溶液的温度从 26℃ 升高到 34℃。2 小时之后,将反应小试样沉淀到 2-丙醇中,过滤所生成的浆液,并用 2-丙醇洗涤所述固体。干燥后,通过质子 NMR 分析所述固体样品,表明所述溴化共聚物含有 66 重量 % 溴(相当于向基本上全部丁二烯单元添加了两个 Br 原子)。没有发生可测量出的环溴化。这种溴化共聚物的 5%WLT 为 267℃。

[0054] 通过将 36.2 份所述溴化共聚物、43.3 份高抗冲聚苯乙烯(Styron® 487,出自 Styron LLC)、9.7 份环氧甲酚酚醛清漆树脂、7.8 份亚磷酸酯稳定剂和 3 份聚(四氟乙烯)树脂通过实验室规模的双螺杆挤出机挤出,形成母料。最高温度区设置在 180℃,以最小化所述溴化共聚物的热降解。所述挤出物切成 4-5mm 团粒。所述母料团粒含有 24.2 重量 % 溴,全部由所述溴化共聚物提供。

[0055] 通过加工所述母料团粒和所述 HIPS 树脂的团粒,在不同的母料浓度下制造所述相同 HIPS 和所述母料的掺合物。

[0056] 用于可燃性试验的试验棒通过利用 221-22-250 型 Arburg 注塑机将所述掺合物注射成型而制造。然后根据 UL-94 可燃性试验评价所述试验棒。含有 10 重量 % 溴的掺合物(实施例 1)在这个试验上具有 V-0 等级。

[0057] 比较样品 A 以相同的通用方式制造,只是母料含有 29.6 份六溴环十二烷、50 份相同的 HIPS 树脂、9.7 份环氧甲酚酚醛清漆树脂、7.7 份亚磷酸酯稳定剂和 3 份聚(四氟乙烯)树脂。当这种母料以在掺合物中提供最多 10% 溴的水平进入更多的 HIPS 中时,所述掺合物不能达到超过 V-1 的等级。V-1 等级在溴含量为 7.5% 时达到;在 10 重量 % 的溴水平下,所述六溴环十二烷对 HIPS 增塑过多以至于它不能退避着火源。HIPS 滴落、和所述掺合物不再能达到甚至 V-2 等级。

[0058] 这些结果证明,当使用溴化乙烯基芳族-丁二烯共聚物作为阻燃剂、而不是行业

标准品(HBCD)时,可在 UL-94 可燃性试验上得到多么好的性能。用 HBCD,性能峰值只有 V-1 等级;添加更多的 HBCD 没有进一步改善性能,反而减弱。另一方面,所述溴化乙烯基芳族-丁二烯聚合物随着负载量增加在所述 UL-94 中性能提高,因此可能在这个试验上得到 V-0 等级。