



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101906242 A

(43) 申请公布日 2010.12.08

(21) 申请号 201010250583.5

C08L 25/06 (2006.01)

(22) 申请日 2005.03.17

C08F 212/10 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 279/04 (2006.01)

085477/04 2004.03.23 JP

C08F 112/08 (2006.01)

085480/04 2004.03.23 JP

C08F 8/36 (2006.01)

085479/04 2004.03.23 JP

C08G 64/42 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

200580016577.0 2005.03.17

(71) 申请人 索尼株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 稻垣靖史

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 贾静环

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 42 页

(54) 发明名称

阻燃剂、阻燃树脂组合物和生产该阻燃剂的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种阻燃树脂组合物,其通过将待阻燃处理的树脂与丙烯腈/苯乙烯聚合物相结合而进行制备,其中该丙烯腈/苯乙烯聚合物具有通过用水含量低于3重量%的磺化剂磺化处理而被引入的磺酸基团和/或磺酸盐基团。

1. 一种被包含在树脂组合物中以向所述树脂组合物赋予阻燃性能的阻燃剂,其中磺酸基团和 / 或磺酸盐基团被引入包含具有芳族骨架的单体单元含量为 1 摩尔%至 100 摩尔%的芳族聚合物中,所述聚合物的重均分子量为 25000 至 10000000,其中所述磺酸基团和 / 或磺酸盐基团中的硫含量是 0.001 重量%至 20 重量%。
2. 根据权利要求 1 的阻燃剂,其中所述聚合物的重均分子量为 30,000 至 1,000,000。
3. 根据权利要求 1 的阻燃剂,其中所述聚合物的重均分子量为 31,000 至 500,000。
4. 根据权利要求 1 的阻燃剂,其中所述聚合物的重均分子量为 50,000 至 500,000。
5. 根据权利要求 1 的阻燃剂,其中所述芳族聚合物在侧链中具有芳族骨架且至少包含聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(高抗冲聚苯乙烯)、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯树脂、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-乙烯-丙烯橡胶-苯乙烯共聚物和丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯树脂中的一种或多种。
6. 根据权利要求 1 的阻燃剂,其中所述芳族聚合物在其主链中具有芳族骨架且至少包含聚碳酸酯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚砜中的一种或多种。
7. 根据权利要求 1 的阻燃剂,其中所述芳族聚合物用具有低于 3 重量%水分的磺化剂磺化以将所述磺酸基团和 / 或磺酸盐基团引入所述聚合物。
8. 根据权利要求 7 的阻燃剂,其中所述磺化剂是选自硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和多烷基苯磺酸中的一种或多种。
9. 根据权利要求 1 的阻燃剂,其中所述芳族聚合物是回收树脂,该树脂最初是为了特定用途而生产和 / 或使用的。
10. 一种通过包含在其中的阻燃剂而被赋予阻燃性能的阻燃树脂组合物,其中磺酸基团和 / 或磺酸盐基团被引入包含具有芳族骨架的单体单元含量为 1 摩尔%至 100 摩尔%的芳族聚合物中,所述聚合物的重均分子量为 25,000 至 10,000,000,和其中所述磺酸基团和 / 或磺酸盐基团中的硫含量是 0.001 重量%至 20 重量%。
11. 根据权利要求 10 的阻燃树脂组合物,其中所述聚合物的重均分子量为 30,000 至 1,000,000。
12. 根据权利要求 10 的阻燃树脂组合物,其中所述聚合物的重均分子量为 31,000 至 500,000。
13. 根据权利要求 10 的阻燃树脂组合物,其中所述聚合物的重均分子量为 50,000 至 500,000。
14. 根据权利要求 10 的阻燃树脂组合物,其中所述阻燃剂的含量是 0.001 重量%至 30 重量%。
15. 根据权利要求 10 的阻燃树脂组合物,其中所述芳族聚合物具有在侧链中的芳族骨架且至少包含聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(高抗冲聚苯乙烯)、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯树脂、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-乙烯-丙烯橡胶-苯乙烯共聚物和丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯树脂中的一种或多种。
16. 根据权利要求 10 的阻燃树脂组合物,其中所述芳族聚合物具有在其主链中的芳族

骨架且至少包含聚碳酸酯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚砜中的一种或多种。

17. 根据权利要求 10 的阻燃树脂组合物,其中所述芳族聚合物用包含低于 3 重量%水分的磺化剂磺化,从而使所述磺酸基团和 / 或磺酸盐基团被引入聚合物中。

18. 根据权利要求 17 的阻燃树脂组合物,其中所述磺化剂是选自硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和多烷基苯磺酸中的一种或多种。

19. 根据权利要求 10 的阻燃树脂组合物,其中不低于 5 重量%的一种或多种聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚砜、热塑性弹性体、聚丁二烯、聚异戊二烯、丙烯腈-丁二烯橡胶和尼龙被包含在该树脂组合物中。

20. 根据权利要求 10 的阻燃树脂组合物,其中所述树脂组合物和 / 或所述芳族聚合物是回收树脂,该树脂最初是为了特定用途而生产和 / 或使用的。

21. 根据权利要求 10 的阻燃树脂组合物,其中包含氟烯烃树脂作为防滴剂。

阻燃剂、阻燃树脂组合物和生产该阻燃剂的方法

[0001] 本申请是对应于 PCT 申请 PCT/JP2005/004830 的申请日为 2005 年 3 月 17 日、发明名称：阻燃剂、阻燃树脂组合物和生产该阻燃剂的方法的中国专利申请 200580016577.0 的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于向树脂组合物赋予阻燃性能的阻燃剂，包含该阻燃剂的阻燃树脂组合物，和生产该阻燃剂的方法。

[0003] 本发明包含涉及日本专利申请 JP2004-085477、JP2004-085479 和 JP2004-085480（都在 2004 年 3 月 23 日递交）的主题，其全部内容在此引入作为参考。

背景技术

[0004] 这些年用于向树脂组合物赋予阻燃性能的树脂用阻燃剂可例举为金属氢氧化物基（如氢氧化镁或氢氧化铝）阻燃剂、硅基（如硅酮或硅石）阻燃剂、卤素-基（溴）阻燃剂和磷-基（如磷酸酯或红磷）阻燃剂。

[0005] 金属氢氧化物基阻燃剂的缺陷在于，它们在树脂中的加入量较大和因此损害树脂的机械性能。硅-基阻燃剂的缺陷在于，硅-基阻燃剂可应用的树脂组合物的种类受到局限。另一方面，卤素-基阻燃剂的消耗趋于减少，因为它们在动物或在妇女的乳汁中被检出，或担心在燃烧时生成溴-基二噁英（dioxin）。

[0006] 因此，磷-基阻燃剂目前作为以上阻燃剂的代用材料受到注意。但磷-基阻燃剂的问题在于，在注塑树脂组合物时可放出气体，或树脂组合物的耐热性可能下降。

[0007] 关于聚碳酸酯树脂作为树脂组合物的使用，日本专利公开 2001-181342、2001-181444 和 2001-2941 已经提出了一种聚磺苯乙烯树脂型的树脂用阻燃剂，它是一种金属盐阻燃剂。

[0008] 这些专利公开中所提出的树脂用阻燃剂的问题在于，阻燃剂可应用的树脂组合物局限于聚碳酸酯树脂，阻燃效果不足，且阻燃剂基本上分散不均匀，即，阻燃剂的相容性不好。为此，需要一种具有较高阻燃性能的树脂用阻燃剂。

[0009] 具体地说，日本专利公开 2002-2941 提出了一种树脂用阻燃剂，其中包含容易吸收水分的酰胺基团或羧基基团，使得，当包含阻燃剂的树脂组合物长时间储存时出现这样一个问题，树脂组合物变色和外观受损，或树脂自身变脆，即，树脂的机械强度下降。

发明内容

[0010] 本发明所要解决的问题

[0011] 本发明的一个目的是提供一种阻燃剂，它具有与树脂组合物的高相容性和能够抑制树脂组合物在长期储存时的外观或机械强度的下降。本发明的另一目的是提供一种阻燃树脂组合物和用于生产该阻燃剂的方法。

[0012] 为了解决以上问题，本发明人进行了持久研究并发现，一种包含预定量丙烯腈作

为单体单元,和已向其中引入预定量磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的苯乙烯 - 基聚合物是优异的树脂用阻燃剂。该发现导致本发明的完成。

[0013] 本发明提出了如下的技术方案:

[0014] 1. 一种被包含在树脂组合物中以向所述树脂组合物赋予阻燃性能的阻燃剂,所述阻燃剂包含:

[0015] 至少包含丙烯腈和苯乙烯的丙烯腈 - 苯乙烯基聚合物;其中所述丙烯腈 - 苯乙烯基聚合物用包含低于 3 重量%水分的磺化剂磺化,从而使磺酸基团和 / 或磺酸盐基团被引入所述丙烯腈 - 苯乙烯基聚合物中。

[0016] 2. 根据项 1 的阻燃剂,其包含 0.001 重量%至 16 重量%的在所述磺酸基团和 / 或磺酸盐基团中的硫成分。

[0017] 3. 根据项 1 的阻燃剂,其中所述磺化剂是选自硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和多烷基苯磺酸中的一种或多种。

[0018] 4. 根据项 1 的阻燃剂,其中所述丙烯腈 - 苯乙烯基聚合物是回收树脂,该树脂最初是为了特定用途而生产和 / 或使用的。

[0019] 5. 一种阻燃树脂组合物,包含阻燃剂以向所述树脂组合物赋予阻燃性能,其中

[0020] 所述阻燃剂包括至少包含丙烯腈和苯乙烯的丙烯腈 - 苯乙烯基聚合物;其中

[0021] 所述丙烯腈 - 苯乙烯基聚合物用包含低于 3 重量%水分的磺化剂磺化,从而使磺酸基团和 / 或磺酸盐基团被引入所述丙烯腈 - 苯乙烯基聚合物。

[0022] 6. 根据项 5 的阻燃树脂组合物,其中所述阻燃剂包含 0.001 重量%至 16 重量%的在所述磺酸基团和 / 或磺酸盐基团中的硫成分。

[0023] 7. 根据项 5 的阻燃树脂组合物,其中所述磺化剂是选自硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和多烷基苯磺酸中的一种或多种。

[0024] 8. 根据项 5 的阻燃树脂组合物,其中所述树脂组合物包含不低于 3 重量%的一种或多种聚碳酸酯、丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、丙烯腈 - 苯乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚砜、热塑性弹性体、聚丁二烯、聚异戊二烯、丙烯腈 - 丁二烯橡胶和尼龙。

[0025] 9. 根据项 5 的阻燃树脂组合物,其中所述树脂组合物和 / 或所述丙烯腈 - 苯乙烯基聚合物是回收树脂,该树脂最初是为了特定用途而生产和 / 或使用的。

[0026] 10. 根据项 5 的阻燃树脂组合物,其中包含氟烯烃树脂作为防滴剂。

[0027] 11. 一种用于生产阻燃剂的方法,所述阻燃剂被包含在树脂组合物中以向所述树脂组合物赋予阻燃性能,该方法包括

[0028] 将至少包含丙烯腈和苯乙烯的丙烯腈 - 苯乙烯基聚合物用包含低于 3 重量%水分的磺化剂磺化,以将磺酸基团和 / 或磺酸盐基团引入所述丙烯腈 - 苯乙烯基聚合物。

[0029] 12. 根据项 11 的用于生产阻燃剂的方法,其中所述磺化剂是选自硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和多烷基苯磺酸中的一种或多种。

[0030] 13. 根据项 11 的用于生产阻燃剂的方法,其中将最初是为了特定用途而生产和 / 或使用的回收树脂用作所述丙烯腈 - 苯乙烯基聚合物。

[0031] 14. 一种用于生产阻燃剂的方法,所述阻燃剂被包含在树脂组合物中以向所述树脂组合物赋予阻燃性能,该方法包括:

[0032] 将至少包含丙烯腈和苯乙烯的粉状丙烯腈-苯乙烯基聚合物与 SO_3 气体反应以进行磺化处理,将磺酸基团和/或磺酸盐基团引入所述丙烯腈-苯乙烯基聚合物。

[0033] 15. 一种被包含在树脂组合物中以向所述树脂组合物赋予阻燃性能的阻燃剂,其中

[0034] 磺酸基团和/或磺酸盐基团被引入包含具有芳族骨架的单体单元含量为 1 摩尔%至 100 摩尔%的芳族聚合物中,所述聚合物的重均分子量为 25000 至 10000000,其中

[0035] 所述磺酸基团和/或磺酸盐基团中的硫含量是 0.001 重量%至 20 重量%。

[0036] 16. 根据项 15 的阻燃剂,其中

[0037] 所述芳族聚合物在侧链中具有芳族骨架且至少包含聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(高抗冲聚苯乙烯)、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯树脂、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-乙烯-丙烯橡胶-苯乙烯共聚物和丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯树脂中的一种或多种。

[0038] 17. 根据项 15 的阻燃剂,其中所述芳族聚合物在其主链中具有芳族骨架且至少包含聚碳酸酯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚砜中的一种或多种。

[0039] 18. 根据项 15 的阻燃剂,其中所述芳族聚合物用具有低于 3 重量%水分的磺化剂磺化以将所述磺酸基团和/或磺酸盐基团引入所述聚合物。

[0040] 19. 根据项 18 的阻燃剂,其中所述磺化剂是选自硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和多烷基苯磺酸中的一种或多种。

[0041] 20. 根据项 15 的阻燃剂,其中所述芳族聚合物是回收树脂,该树脂最初是为了特定用途而生产和/或使用的。

[0042] 21. 一种通过包含在其中的阻燃剂而被赋予阻燃性能的阻燃树脂组合物,其中

[0043] 磺酸基团和/或磺酸盐基团被引入包含具有芳族骨架的单体单元含量为以 1 摩尔%至 100 摩尔%的树脂组合物中,所述聚合物的重均分子量为 25000 至 10000000,和其中

[0044] 所述磺酸基团和/或磺酸盐基团中的硫含量是 0.001 重量%至 20 重量%。

[0045] 22. 根据项 21 的阻燃树脂组合物,其中所述阻燃剂的含量是 0.001 重量%至 30 重量%。

[0046] 23. 根据项 21 的阻燃树脂组合物,其中所述芳族聚合物具有在侧链中的芳族骨架且至少包含聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(高抗冲聚苯乙烯)、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯树脂、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-乙烯-丙烯橡胶-苯乙烯共聚物和丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯树脂中的一种或多种。

[0047] 24. 根据项 21 的阻燃树脂组合物,其中所述芳族聚合物具有在其主链中的芳族骨架且至少包含聚碳酸酯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚砜中的一种或多种。

[0048] 25. 根据项 21 的阻燃树脂组合物,其中所述芳族聚合物用包含低于 3 重量%水分的磺化剂磺化,从而使所述磺酸基团和/或磺酸盐基团被引入聚合物中。

[0049] 26. 根据项 25 的阻燃树脂组合物,其中所述磺化剂是选自硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和多烷基苯磺酸中的一种或多种。

[0050] 27. 根据项 21 的阻燃树脂组合物,其中不低于 5 重量%的一种或多种聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚砜、热塑性弹性体、聚丁二烯、聚异戊二烯、丙烯腈-丁二烯橡胶和尼龙被包含在该树脂组合物中。

[0051] 28. 根据项 21 的阻燃树脂组合物,其中所述树脂组合物和 / 或所述芳族聚合物是回收树脂,该树脂最初是为了特定用途而生产和 / 或使用的。

[0052] 29. 根据项 21 的阻燃树脂组合物,其中包含氟烯烃树脂作为防滴剂。

[0053] 30. 一种被包含在树脂组合物中以向所述树脂组合物赋予阻燃性能的阻燃剂,其中

[0054] 所述阻燃剂包括具有芳族骨架的单体单元含量为 1 摩尔%至 100 摩尔%的芳族聚合物,和其中磺酸基团和 / 或磺酸盐基团以 0.01 摩尔%至 14.9 摩尔%的量被引入该芳族聚合物中。

[0055] 31. 根据项 30 的阻燃剂,其中所述芳族聚合物具有在侧链中的芳族骨架且至少包含聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(高抗冲聚苯乙烯)、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯树脂、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-乙烯-丙烯橡胶-苯乙烯共聚物和丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯树脂中的一种或多种。

[0056] 32. 根据项 31 的阻燃剂,其中所述芳族聚合物的重均分子量为 10000 至 10000000。

[0057] 33. 根据项 30 的阻燃剂,其中所述芳族聚合物在其主链中具有芳族骨架且至少含有聚碳酸酯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚砜中的一种或多种。

[0058] 34. 根据项 30 的阻燃剂,其中所述芳族聚合物用包含低于 3 重量%水分的磺化剂磺化,从而使所述磺酸基团和 / 或磺酸盐基团被引入聚合物中。

[0059] 35. 根据项 34 的阻燃剂,其中所述磺化剂是选自硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和多烷基苯磺酸中的一种或多种。

[0060] 36. 根据项 30 的阻燃剂,其中所述芳族聚合物是回收树脂,该树脂最初是为了特定用途而生产和 / 或使用的。

[0061] 37. 一种通过包含在其中的阻燃剂而被赋予了阻燃性能的阻燃树脂组合物,其中该阻燃剂包括具有芳族骨架的单体单元含量为 1 摩尔%至 100 摩尔%的芳族聚合物,和其中磺酸基团和 / 或磺酸盐基团以 0.01 摩尔%至 14.9 摩尔%的量被引入该芳族聚合物中。

[0062] 38. 根据项 37 的阻燃树脂组合物,其中所述芳族聚合物在侧链中具有芳族骨架且至少包含聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(高抗冲聚苯乙烯)、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯树脂、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-乙烯-丙烯橡胶-苯乙烯共聚物和丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯树脂中的一种或多种。

[0063] 39. 根据项 38 的阻燃树脂组合物,其中所述芳族聚合物的重均分子量为 10000 至 10000000。

[0064] 40. 根据项 37 的阻燃树脂组合物,其中所述芳族聚合物在其主链中具有芳族骨架

且至少含有聚碳酸酯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚砜中的一种或多种。

[0065] 41. 根据项 37 的阻燃树脂组合物,其中所述芳族聚合物用包含低于 3 重量%水分的磺化剂磺化,从而使所述磺酸基团和 / 或磺酸盐基团被引入聚合物中。

[0066] 42. 根据项 41 的阻燃树脂组合物,其中所述磺化剂是选自硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和多烷基苯磺酸中的一种或多种。

[0067] 43. 根据项 37 的阻燃树脂组合物,其中不低于 5 重量%的一种或多种聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丁酸乙二醇酯、聚砜、热塑性弹性体、聚丁二烯、聚异戊二烯、丙烯腈-丁二烯橡胶和尼龙被包含在该组合物中。

[0068] 44. 根据项 37 的阻燃树脂组合物,其中所述树脂组合物和 / 或所述芳族聚合物是回收树脂,该树脂最初是为了特定用途而生产和 / 或使用的。

[0069] 45. 根据项 37 的阻燃树脂组合物,其中包含氟烯烃树脂作为防滴剂。

[0070] 本发明的阻燃剂将被包含在树脂组合物中以向树脂组合物赋予阻燃性能。该阻燃剂包含丙烯腈-苯乙烯基聚合物,其中至少包含丙烯腈和苯乙烯。该丙烯腈-苯乙烯基聚合物已被包含低于 3 重量%水分的磺化剂磺化,从而使磺酸基团和 / 或磺酸盐基团已被引入丙烯腈-苯乙烯基聚合物中。

[0071] 本发明的阻燃树脂组合物包含阻燃剂以向树脂组合物赋予阻燃性能。该阻燃剂包括丙烯腈-苯乙烯基聚合物,其中至少包含丙烯腈和苯乙烯。该丙烯腈-苯乙烯基聚合物已被包含低于 3 重量%水分的磺化剂磺化,从而使磺酸基团和 / 或磺酸盐基团已被引入丙烯腈-苯乙烯基聚合物中。

[0072] 根据本发明的用于生产阻燃剂的方法,生产一种将被包含在树脂组合物中以向所述树脂组合物赋予阻燃性能的阻燃剂。该方法包括用包含低于 3 重量%水分的磺化剂磺化至少包含丙烯腈和苯乙烯的丙烯腈-苯乙烯基聚合物,以将磺酸基团和 / 或磺酸盐基团引入丙烯腈-苯乙烯基聚合物,得到阻燃剂。

[0073] 根据本发明的用于生产阻燃剂的方法,生产一种将被包含在树脂组合物中以向所述树脂组合物赋予阻燃性能的阻燃剂。该方法包括将至少包含丙烯腈和苯乙烯的粉状丙烯腈-苯乙烯基聚合物与 SO_3 气体反应以进行磺化处理,将磺酸基团和 / 或磺酸盐基团引入丙烯腈-苯乙烯基聚合物。

[0074] 根据本发明,因为已通过用包含低于 3 重量%水分的磺化剂磺化处理而向其中引入磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的丙烯腈-苯乙烯基聚合物用作阻燃剂,增加了可适当地变得阻燃的树脂组合物的种类,同时该阻燃剂可基本上均匀地分散在树脂组合物中。

[0075] 另外,根据本发明,因为包含被引入其中的磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的丙烯腈-苯乙烯基聚合物作为阻燃剂被包含在树脂组合物中,可得到一种具有优异质量的阻燃树脂组合物,其中在长期储存时不产生外观缺陷或不好的机械强度。

[0076] 根据本发明的阻燃剂将被包含在树脂组合物中以向树脂组合物赋予阻燃性能。对于该阻燃剂,磺酸基团和 / 或磺酸盐基团已被引入包含具有芳族骨架的单体单元含量为 1 摩尔%至 100 摩尔%的芳族聚合物中,所述聚合物具有重均分子量 25000 至 10000000。磺酸基团和 / 或磺酸盐基团中的硫含量是 0.001 重量%至 20 重量%。

[0077] 根据本发明的阻燃树脂组合物包含向树脂组合物赋予阻燃性能的阻燃剂。对于该阻燃剂,磺酸基团和 / 或磺酸盐基团已被引入包含具有芳族骨架的单体单元含量为 1 摩尔%至 100 摩尔%的芳族聚合物中,所述聚合物具有重均分子量 25000 至 10000000。磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的硫含量是 0.001 重量%至 20 重量%。

[0078] 根据本发明,因为已向其中引入预定量磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的具有预定分子量的芳族聚合物用作阻燃剂,增加了可适当地变得阻燃的树脂组合物的种类,同时该阻燃剂可基本上均匀地分散在树脂组合物中。

[0079] 另外,根据本发明,因为包含被引入其中的磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的丙烯腈-苯乙烯基聚合物作为阻燃剂被包含在树脂组合物中,可得到一种具有优异质量的阻燃树脂组合物,其在长期储存时不产生外观缺陷或不好的机械强度。

[0080] 根据本发明的阻燃剂将被包含在树脂组合物中以向树脂组合物赋予阻燃性能。阻燃剂包括包含具有芳族骨架的单体单元 1 摩尔%至 100 摩尔%的芳族聚合物。磺酸基团和 / 或磺酸盐基团以 0.01 摩尔%至 14.9 摩尔%的量被引入芳族聚合物中。

[0081] 根据本发明的阻燃树脂组合物包含阻燃剂以向树脂组合物赋予阻燃性能。阻燃剂包括包含具有芳族骨架的单体单元 1 摩尔%至 100 摩尔%的芳族聚合物。磺酸基团和 / 或磺酸盐基团以 0.01 摩尔%至 14.9 摩尔%的量被引入芳族聚合物中。

[0082] 根据本发明,因为将已向其中引入预定量磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的芳族聚合物用作阻燃剂,增加了可适当地变得阻燃的树脂组合物的种类,同时该阻燃剂可基本上均匀地分散在树脂组合物中。

[0083] 另外,根据本发明,因为已通过用包含低于 3 重量%水分的磺化剂磺化处理而向其中引入磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的芳族聚合物作为阻燃剂被包含在树脂组合物中,可得到具有优异质量的阻燃树脂组合物,其在长期储存时不产生外观缺陷或不好的机械强度。

[0084] 根据以下实施方案和实施例,本发明的其它目的和优点将变得更为明晰。

具体实施方式

[0085] 现在详细描述根据本发明的阻燃剂、阻燃树脂组合物和用于生产该阻燃剂的方法。

[0086] 体现本发明的阻燃树脂组合物是用于家电产品或纤维的树脂材料。它是一种要变得阻燃和利用包含在其中的阻燃剂而变得阻燃的树脂材料。

[0087] 包含在阻燃树脂组合物中的阻燃剂是一种至少包含丙烯腈和苯乙烯且已向其中引入预定量磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的聚合物。

[0088] 具体地说,在下文中称作丙烯腈-苯乙烯基聚合物的包含丙烯腈和苯乙烯的聚合物可例如被例举为丙烯腈-苯乙烯共聚物 (AS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯树脂 (ACS)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物 (ASA)、丙烯腈-乙烯丙烯橡胶-苯乙烯共聚物 (AES)、和丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯树脂 (AEPDMS)。这些可单独或组合使用。

[0089] 在丙烯腈-苯乙烯基聚合物中,包含其中的丙烯腈单元优选为 1 摩尔%至 90 摩尔%,更优选 10 摩尔%至 80 摩尔%和最优选 20 摩尔%至 70 摩尔%。

[0090] 如果包含在丙烯腈-苯乙烯基聚合物中的丙烯腈单元的量低于 1 摩尔%，阻燃剂变得难以基本上均匀地分散在阻燃树脂组合物中。即，阻燃剂变得与树脂组合物的相容性不好，从而使其难以实现高阻燃性能。另一方面，如果包含在丙烯腈-苯乙烯基聚合物中的丙烯腈单元的量超过 90 摩尔%，引入到丙烯腈-苯乙烯基聚合物中的磺酸基团或磺酸盐基团的比率变低，从而只能实现有限的向阻燃树脂组合物赋予阻燃性能的效果。

[0091] 另一方面，包含在丙烯腈-苯乙烯基聚合物中的苯乙烯单元的量优选为 1 至 99 摩尔%，更优选 10 至 90 摩尔%和最优选 20 至 80 摩尔%。

[0092] 如果包含在丙烯腈-苯乙烯基聚合物中的苯乙烯单元的量低于 1 摩尔%，磺酸基团或磺酸盐基团的引入率变得较低，使得不能实现最佳阻燃性能。另一方面，如果包含在丙烯腈-苯乙烯基聚合物中的苯乙烯单元的量超过 99 摩尔%，阻燃剂变得与树脂组合物的相容性不好，使得难以实现优异的阻燃性能。

[0093] 同时，丙烯腈单元和苯乙烯单元可被交替共聚合，或可被嵌段聚合。优选，丙烯腈单元和苯乙烯单元被交替共聚合以向阻燃树脂组合物赋予适当的阻燃性能。

[0094] 应该注意，丙烯腈-苯乙烯基聚合物的重均分子量优选为 1000 至 10000000，更优选 5000 至 1000000 和最优选 20000 至 500000。

[0095] 如果丙烯腈-苯乙烯基聚合物的重均分子量偏离 5000 至 10000000，阻燃剂变得难以基本上均匀地分散在所阻燃的树脂中，即，阻燃剂与树脂的相容性变得不好，导致难以向阻燃树脂组合物赋予合适的阻燃性能。

[0096] 在丙烯腈-苯乙烯基聚合物中，苯乙烯单元具有苯环，和因此是可用于引入磺酸基团和 / 或磺酸盐基团，下文中将对此进行解释。另一方面，丙烯腈单元有助于提高聚合物与树脂组合物的相容性。

[0097] 作为丙烯腈-苯乙烯基聚合物，可以使用用过的回收材料或来自工厂的碎屑。即，用作加料原料的丙烯腈-苯乙烯基聚合物具有优异的再生性能和有助于降低成本。

[0098] 用于将磺酸基团和 / 或磺酸盐基团引入丙烯腈-苯乙烯基聚合物的方法可通过一种使用预定磺化剂磺化丙烯腈-苯乙烯基聚合物的方法来例证。

[0099] 用于磺化丙烯腈-苯乙烯基聚合物的磺化剂优选包含低于 3 重量%的水分。具体地说，磺化剂是选自硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和多烷基苯磺酸中的一种或多种。也可使用例如，磷酸烷基酯或二噁烷与 Lewis 碱的配合物作为磺化剂。

[0100] 如果使用例如，水含量 96 重量%的浓硫酸作为磺化剂，丙烯腈-苯乙烯基聚合物被磺化得到阻燃剂，聚合物中的氰基基团被水解和由此被转化成具有高吸湿性的酰胺基团或羧基基团，从而生成包含这些酰胺或羧基基团的阻燃剂。如果使用包含较大量的酰胺基团或羧基基团的阻燃剂，可向阻燃树脂组合物赋予优异的阻燃性能。但令人担心的是随着时间的流逝而从外部吸水，从而可能出现的问题（如阻燃树脂组合物颜色的变化和因此损害树脂的外观或降低机械强度）。这种类型阻燃剂的具体例子是例如，在日本专利公开 2001-2941 中提出的聚磺苯乙烯阻燃剂。

[0101] 按照以上所述，对丙烯腈-苯乙烯基聚合物进行磺化的方法可例证为这样一种方法，该方法将预定量磺化剂加入通过将丙烯腈-苯乙烯基聚合物溶解在有机溶剂（氯-基溶剂）中而得到的溶液内，以进行反应。还有这样一种方法，该方法将预定量的预定磺化剂加入通过将粉状丙烯腈-苯乙烯基聚合物分散在有机溶剂中而得到的液体（所述液体不是

溶液)内,以进行反应。还有这样一种方法,该方法将丙烯腈-苯乙烯基聚合物直接喷射入磺化剂中,以及这样一种方法,该方法将磺化气体(具体地说是硫酸酐(SO_3)的气体)直接喷雾到粉状丙烯腈-苯乙烯基聚合物上,以进行反应。

[0102] 向丙烯腈-苯乙烯基聚合物中直接引入磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)或磺酸盐基团或将这些基团事先用氨或胺化合物中和。具体地说,磺酸盐可例如,例举为磺酸的Na盐、K盐、Li盐、Ca盐、Mg盐、Al盐、Zn盐、Sb盐和Sn盐。

[0103] 应该注意,如果磺酸盐基团而非磺酸基团被引入阻燃剂的丙烯腈-苯乙烯基聚合物中,那么可向树脂组合物赋予较高阻燃性能。

[0104] 另外,在阻燃剂中,被引入阻燃剂的丙烯腈-苯乙烯基聚合物中的磺酸基团和/或磺酸盐基团的量基于硫(S)在阻燃剂中的含量。具体地说,阻燃剂中的硫含量优选为0.001至16重量%,更优选0.01至10重量%和最优选0.1至5重量%。

[0105] 如果阻燃剂中的硫含量低于0.001重量%,被引入丙烯腈-苯乙烯基聚合物中的磺酸基团和/或磺酸盐基团的量太小,使得难以向阻燃树脂组合物赋予阻燃性能。相反,如果阻燃剂中的硫含量超过16重量%,那么被引入丙烯腈-苯乙烯基聚合物中的磺酸基团和/或磺酸盐基团的量变得过多,这样阻燃剂与树脂组合物的相容性下降。另外担心,阻燃树脂组合物的机械强度随着时间的流逝而下降,或在燃烧时的白化时间(blooming time)变得较长。

[0106] 其中将包含前述阻燃剂并因此变得阻燃的树脂组合物可例举为,例如,聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯醚(PPO)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚砜(PSF)、热塑性弹性体(TPE)、聚丁二烯(PB)、聚异戊二烯(PI)、丁腈橡胶(丙烯腈-丁二烯橡胶、尼龙、和聚乳酸(PLA)。使用包含5重量%或更多的一种或多种以上树脂的这种树脂组合物。即,以上树脂之一或包含两种或多种以上树脂的混合物(合金)可用作所要阻燃的树脂。

[0107] 其中将包含前述阻燃剂和因此被特别有效地阻燃的树脂组合物可被例举为,例如,ABS、(HI)PS、AS、PPO、PBT、PET、PVC、PLA、ABS/PC合金、PS/PC合金、AS/PC合金、HIPS/PC合金、PET/PC合金、PBT/PC合金、PVC/PC合金、PLA(聚乳酸)/PC合金、PPO/PC合金、PS/PPO合金、HIPS/PPO合金、ABS/PET合金和PET/PBT合金。这些树脂组合物可单独或组合使用。

[0108] 类似于前述阻燃剂,所要阻燃的树脂可以是用过的回收材料或来自工厂的碎屑。即,在阻燃树脂组合物中,用作加料原料的所要阻燃的树脂具有优异的回收性能,和有助于降低成本。

[0109] 在上述阻燃树脂组合物中,已用包含低于3重量%水分的磺化剂磺化和由此向其中引入磺酸基团和/或磺酸盐基团的丙烯腈-苯乙烯基聚合物用作阻燃剂。这可增加将被最佳地变得阻燃的树脂的种类数。

[0110] 另外,在该阻燃树脂组合物中,可表现出优异的阻燃性能,因为用作阻燃剂的丙烯腈-苯乙烯基聚合物的丙烯腈单元基本上均匀地将阻燃剂分散在所要阻燃的树脂中。

[0111] 另外,在该阻燃树脂组合物中,包含其中的阻燃剂通过用包含低于3重量%水的磺化剂磺化处理而制成,使得具有高吸湿性的酰胺基团或羧酸基团都不被引入阻燃剂中。

因此,可抑制在长期储存时吸水使得树脂组合物变色、外观变差或机械强度下降之类的问题。

[0112] 另外,在阻燃树脂组合物中,阻燃剂的含量优选为 0.0001 至 30 重量%,更优选 0.001 至 10 重量%和最优选 0.01 至 3 重量%。

[0113] 如果阻燃剂的含量低于 0.0001 重量%,难以有效地向树脂组合物赋予阻燃性能。另一方面,如果阻燃剂的含量超过 30 重量%,该作用变得不利,即,所要阻燃的树脂组合物往往是可燃性的。

[0114] 即,本阻燃剂可少量地加入所要阻燃的树脂中,在这种情况下,阻燃性能可被有效地赋予作为最终产品的阻燃树脂组合物。

[0115] 除了上述阻燃剂,上述阻燃树脂组合物也可加入有已知的常规阻燃剂,以进一步提高阻燃性能。

[0116] 这些已知的常规阻燃剂可例举为,例如,有机磷酸酯基阻燃剂、卤化磷酸酯基阻燃剂、无机磷基阻燃剂、卤化双酚基阻燃剂、卤化化合物基阻燃剂、锑基阻燃剂、氮基阻燃剂、硼基阻燃剂、金属盐基阻燃剂、无机阻燃剂和硅基阻燃剂。这些阻燃剂可单独或组合使用。

[0117] 具体地说,有机磷酸酯或亚磷酸酯基阻燃剂可例举为,例如,磷酸三苯酯、磷酸甲基新苄基酯、季戊四醇二乙基二磷酸酯(pentaerythrytol diethyl diphosphate)、磷酸甲基新戊基酯、磷酸苯基新戊基酯、季戊四醇二苯基二磷酸酯、连二磷酸二环戊基酯(dicyclopentyl hypodiphosphate)、连二亚磷酸二新戊基酯(dineopentyl hypodiphosphite)、苯基焦儿茶酚亚磷酸酯、乙基焦儿茶酚磷酸酯和二焦儿茶酚连二磷酸酯。这些可单独或组合使用。

[0118] 卤化磷酸酯基阻燃剂可例举为,例如,磷酸三(β-氯乙基)酯、磷酸三(二环丙基)酯、磷酸三(β-溴乙基)酯、磷酸三(二溴丙基)酯、磷酸三(氯丙基)酯、磷酸三(二溴苯基)酯、磷酸三(三溴苯基)酯、磷酸三(三溴新戊基)酯、缩合聚磷酸酯和缩合聚磷酸酯。这些可单独或组合使用。

[0119] 无机磷基阻燃剂可例举为,例如,红磷和无机磷酸盐。这些可单独或组合使用。

[0120] 卤化双酚基阻燃剂可例举为,例如,四溴双酚A、其低聚物和二(溴乙基醚)四溴双酚A。这些可单独或组合使用。

[0121] 卤素化合物基阻燃剂可例举为十溴二苯基醚、六溴苯、六溴环十二烷、四溴邻苯二甲酸酐、(四溴双酚)环氧低聚物、六溴联苯醚、三溴苯酚、二溴甲基苯基缩水甘油醚、十溴二苯醚、卤化聚碳酸酯、卤化聚碳酸酯共聚物、卤化聚苯乙烯、卤化聚烯烃、氯化石蜡和全氯环癸烷。这些可单独或组合使用。

[0122] 锑基阻燃剂可例举为,例如,三氧化锑、四氧化锑、五氧化锑和亚锑酸钠。这些可单独或组合使用。

[0123] 氮-基阻燃剂可例举为,例如,蜜胺、烷基基团取代的或芳族基团取代的蜜胺、蜜胺氰尿酸酯、蜜胺异氰尿酸酯、蜜胺磷酸酯、三嗪、胍化合物、脲、各种氰尿酸衍生物和磷腈(phosphazene)化合物。这些可单独或组合使用。

[0124] 硼酸基阻燃剂的例子可包括硼酸锌、偏硼酸锌和偏硼酸钡。这些可单独或组合使用。

[0125] 金属盐基阻燃剂的例子包括全氟烷烃磺酸、烷基苯磺酸、卤化烷基苯磺酸、烷基磺

酸和萘磺酸的碱金属盐和碱土金属盐。这些可单独或组合使用。

[0126] 无机阻燃剂可例举为,例如,氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化钡、氢氧化钙、白云石、水滑石、碱式碳酸镁、氢化锆、无机金属化合物的水合物(如氧化锡的水合物)、金属氧化物(如氧化铝、氧化铁、氧化钛、氧化锰、氧化镁、氧化锆、氧化锌、氧化钼、氧化钴、氧化铋、氧化铬、氧化锡、氧化镍、氧化铜和氧化钨)、金属(如铝、铁、铜、镍、钛、锰、锡、锌、钼、钴、铋、铬、钨和锑)的粉末、和碳酸盐(如碳酸锌、碳酸镁、碳酸钙和碳酸钡)。这些可单独或组合使用。

[0127] 在无机阻燃剂中,从阻燃性能和经济利益考虑,氢氧化镁、氢氧化铝、滑石(镁的水合硅酸盐)、碱式碳酸镁、云母、水滑石和铝是理想的。同时,用过的回收材料或来自工厂的碎屑可用作无机阻燃剂。

[0128] 硅-基阻燃剂的例子包括聚有机硅氧烷树脂(硅酮或有机硅酸盐)和硅石。这些可单独或作为混合物使用。聚有机硅氧烷树脂可例举为聚甲基乙基硅氧烷(silixane)树脂、聚二甲基硅氧烷(silixane)树脂、聚甲基苯基硅氧烷树脂、聚二苯基硅氧烷树脂、聚二乙基硅氧烷树脂、聚乙基苯基硅氧烷树脂、和其混合物。

[0129] 在这些聚有机硅氧烷树脂的每种的烷基部分部分(moiety portions)中,可包含官能团,如烷基基团、烷氧基基团、羟基基团、氨基基团、羧基基团、甲硅烷醇基团、巯基基团、环氧基团、乙烯基基团、芳氧基基团、聚氧基亚烷基基团、氢基团或卤素。具体地说,可优选包含烷基基团、烷氧基基团、羟基基团和乙烯基基团。

[0130] 聚有机硅氧烷树脂的平均分子量不低于 100 和优选 500 至 5000000,和可以是油、清漆、胶、粉末或粒料的形式。至于硅石,它优选为用烃基化合物的硅烷偶联剂进行表面处理。

[0131] 上述已知的阻燃剂的含量通常是 0.001 至 50 重量%,优选 0.01 至 30 重量%和更优选 0.1 至 10 重量%,基于所要阻燃的树脂的重量,这取决于阻燃剂的种类、所需的阻燃性能的水平、和所要阻燃的树脂的种类。

[0132] 包含前述阻燃剂的阻燃树脂组合物也可加入有,例如,已知的常规无机填料,用于改善机械强度或用于进一步改善阻燃性能。

[0133] 这些已知的常规无机填料可例举为,例如,结晶硅石、熔融硅石、矾土、氧化镁、滑石、云母、高岭土、粘土、硅藻土、硅酸钙、氧化钛、玻璃纤维、氟化钙、磷酸钙、磷酸钡、磷酸钙、碳纤维、碳纳米管和钛酸钾纤维。其中,可以使用一种或多种的混合物。在这些无机填料中,滑石、云母、碳、玻璃或碳纳米管可优选采用。

[0134] 无机填料的含量是 0.1 至 90 重量%,优选 0.5 至 50 重量%和更优选 1 至 30 重量%,基于阻燃树脂组合物的重量。

[0135] 如果无机填料的含量低于 0.1 重量%,阻燃树脂组合物的刚性下降或其改善阻燃性能的效果变差。另一方面,如果无机填料的含量高于 90 重量%,可出现这样的缺陷:熔融的阻燃树脂组合物的流动性变得较低或在注塑阻燃树脂组合物时的机械强度下降。

[0136] 另外,除了前述阻燃剂,阻燃树脂组合物可加入有,例如,氟烯烃树脂以抑制燃烧时的液滴现象(dripping phenomenon)。

[0137] 能够抑制液滴现象的氟烯烃树脂可例举为二氟乙烯聚合物、四氟乙烯聚合物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、和四氟乙烯与烯属单体的共聚物。这些可单独或组合使用。

[0138] 在这些氟烯烃树脂中,四氟乙烯聚合物是最优选的。四氟乙烯聚合物的平均分子量是 50000 或更多和优选 100000 至 20000000。同时,具有原纤-形成性能的氟烯烃树脂是最优选的。

[0139] 氟烯烃树脂的含量是 0.001 至 5 重量%,优选 0.005 至 2 重量%和更优选 0.01 至 0.5 重量%,基于阻燃树脂组合物的重量。

[0140] 如果氟烯烃树脂的含量低于 0.001 重量%,难以抑制液滴现象。相反,如果氟烯烃树脂的含量大于 5 重量%,抑制液滴现象的效果饱和 (saturated),因此存在高成本或机械强度不好之类的问题。

[0141] 另外,除了前述阻燃剂,阻燃树脂组合物可加入有,例如,抗氧化剂(苯酚-基、磷-基或硫-基抗氧化剂)、抗静电剂、UV 吸收剂、光稳定剂、增塑剂、相容性促进剂、着色剂(颜料或染料)、抗菌剂、抗水解剂或表面处理剂,以改善注射可模塑性、防震性、外观、耐热性、耐候性和刚性。

[0142] 在生产上述阻燃树脂组合物时,阻燃剂、所要阻燃的树脂、和其它添加剂基本上均匀地分散在捏合单元(如滚光机、再混机、混合器、挤出机或共捏合机)中,并将所得物质通过任何合适的模塑方法(如注塑、注射压塑、挤塑、吹塑、真空模塑、压塑、泡沫塑料成型或超临界模塑)而模塑成预定形状。

[0143] 由阻燃树脂组合物形成的模塑产品用于许多领域,用作如已被阻燃的家用电器、汽车、信息设备、商业设备、电话装置、文具、家具或纤维的外壳或部件。

[0144] 现在描述用于证明本发明优点的几个优选实施例和几个用于与优选实施例比较的对比例。

[0145] 首先,制备出将包含在优选的实施例和对比例中的阻燃剂的几种本发明样品和对照样品。

[0146] (本发明样品 1)

[0147] 在制备本发明样品 1 时,将作为丙烯腈-苯乙烯基聚合物的由 39 摩尔%丙烯腈单元、50 摩尔%苯乙烯单元和 11 摩尔%丁二烯单元组成且被粉碎至颗粒尺寸不大于 32 目的 3g 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂引入预先装有 24g 环己烷的圆底烧瓶中。将如此装入的粉状树脂分散其中,以制备淤浆化聚合物溶液。然后,将 7g 硫酸酐加入聚合物溶液和在环境温度下搅拌 1 小时以磺化丙烯腈-苯乙烯基聚合物。然后,烧瓶中的残余气体通过气泡而去除,并将固体内容物用玻璃过滤器取出。将如此得到的固体内容物注入水中。在用氢氧化钾调节 pH 至 7 之后,将所得固体内容物使用玻璃过滤器再次过滤,和在真空干燥器(50 摄氏度 x10 小时)中干燥,得到棕色阻燃剂。这样,将磺酸基团引入其中的丙烯腈-苯乙烯基聚合物可被制成阻燃剂。

[0148] 如此制备的阻燃剂使用燃烧瓶法进行元素分析。所制备的阻燃剂中的硫含量是 14 重量%。另外使用傅里叶变换-红外分光光度计 (FT-IR) 对阻燃剂的成分进行分析。分析结果表明,没有酰胺或羧基基团所特有的特性吸收。

[0149] (本发明样品 2)

[0150] 在制备本发明样品 2 时,将作为丙烯腈-苯乙烯基聚合物的用过的商用盒的透明卷轴(reel)材料压碎和粉碎成能够通过 83 目筛网的丙烯腈-苯乙烯基共聚物树脂(丙烯腈单元:44 摩尔%;苯乙烯单元:56 摩尔%)的粉末。将 2g 粉状材料装入圆底烧瓶中并搅

拌。在将粉状材料保持搅拌态的同时,将从 3g 发烟硫酸中发出的 SO_3 气体在环境温度下在 4 小时内吹入烧瓶中,用于磺化丙烯腈-苯乙烯基聚合物。空气被随后吹入圆底烧瓶中以从其内部去除残余 SO_3 气体。水被随后加入烧瓶中并用氢氧化钠将水的 pH 值调节至 7。将固体内容物(转化树脂(reformed resin))通过过滤经由玻璃过滤器而取出并干燥(真空干燥器:50 摄氏度 x10 小时),得到白色粉末形式的阻燃剂。即,本发明样品 2 同样是向其中引入磺酸基团的丙烯腈-苯乙烯基聚合物。

[0151] 如此得到的阻燃剂中的硫含量按照与前述本发明样品 1 的相同方式而测定。硫含量被发现是 2.1 重量%。对阻燃剂的元素分析按照本发明样品 1 的相同方式进行。没有发现酰胺或羧基基团所特有的特性吸收。

[0152] (本发明样品 3)

[0153] 在本发明样品 2 中,白色粉末形式的阻燃剂可按照上述本发明样品 2 的相同方式而制成,只是将磺化持续时间设定为 10 分钟。如此得到的阻燃剂中的硫含量按照前述本发明样品 1 的相同方式而测定。硫含量被发现是 0.05 重量%。对阻燃剂的元素分析按照与本发明样品 1 的相同方式进行。没有发现酰胺或羧基基团所特有的特性吸收。因此,本发明样品 3 同样是向其中引入磺酸基团的丙烯腈-苯乙烯基聚合物。

[0154] (对照样品 1)

[0155] 在对照样品 1 中,阻燃剂按照前述本发明样品 2 的相同方式制备,只是使用聚苯乙烯树脂(分子量:20000)替代丙烯腈-苯乙烯基聚合物。即,该对照样品 1 与本发明样品的不同之处在于,磺酸基团已被引入聚苯乙烯树脂中。

[0156] 如此得到的阻燃剂中的硫含量按照前述本发明样品 1 的相同方式而测定。硫含量被发现是 2.2 重量%。对阻燃剂的元素分析按照本发明样品 1 的相同方式进行。没有发现酰胺或羧基基团所特有的特性吸收。

[0157] (对照样品 2)

[0158] 在对照样品 2 中,聚苯乙烯磺酸钠(重均分子量:18000)用作阻燃剂。如此得到的阻燃剂中的硫含量按照前述本发明样品 1 的相同方式而测定。硫含量被发现是 14 重量%。对阻燃剂的元素分析随后按照本发明样品 1 的相同方式进行。没有发现酰胺或羧基基团所特有的特性吸收。

[0159] (对照样品 3)

[0160] 在制备对照样品 3 时,作为用于磺化处理的磺化剂的 96 重量%浓硫酸被加热至 80 摄氏度。在该磺化剂中,装入与用于本发明样品 2 相同的树脂粉末并反应 1 小时。在反应结束之后,将固体内容物过滤回收。在第二次用水洗涤时,将 pH 值用氢氧化钠调节至 7。将过滤得到的固体内容物干燥得到阻燃剂。如此得到的阻燃剂中的硫含量按照前述本发明样品 1 的相同方式而测定。硫含量被发现是 8 重量%。对阻燃剂的元素分析按照本发明样品 2 的相同方式进行。分析显示酰胺基团或羧基基团的特征吸收。即,对照样品 3 是除了磺酸基团还包含被引入的酰胺基团和羧酸基团的丙烯腈-苯乙烯基聚合物。

[0161] 将如上所述得到的本发明样品和对照样品的阻燃剂引入要变得阻燃的预定树脂中,用于制备实施例和对比例。

[0162] (实施例 1)

[0163] 在实施例 1 中,99.8 重量份的在下文中称作 PC 的聚碳酸酯树脂(双酚 A)作为所

要阻燃的树脂、0.1 重量份本发明样品 2 作为阻燃剂、和 0.1 重量份的在下文中称作 PTFE 的具有原纤 - 形成性能的聚四氟乙烯作为防滴剂混合在一起,制备阻燃树脂前体。将该阻燃树脂前体供给至注射成型机,在预定温度下捏合和造粒。将如此制备的粒料装入挤出机中,在预定温度下注塑。这样,制备出由阻燃树脂组合物形成的 1.5mm 厚的条形试验片。

[0164] (实施例 2)

[0165] 在实施例 2 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制成,只是将 84.3 重量份 PC 和 15 重量份的在下文中称作 ABS 树脂的丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物树脂 (丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯重量比 = 24/20/56) 作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份本发明样品 1 作为阻燃剂,0.5 重量份的在下文中称作 SI 的聚甲基苯基硅氧烷作为硅基阻燃剂 (用作另一阻燃剂),和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0166] (实施例 3)

[0167] 在实施例 3 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制备,只是将 89.2 重量份 PC 和 10 重量份的在下文中称作 HIPS 树脂的橡胶改性的聚苯乙烯 (聚丁二烯 / 聚苯乙烯重量比 = 10/90),0.5 重量份本发明样品 3 作为阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0168] (实施例 4)

[0169] 在实施例 4 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制备,只是将 89.5 重量份 PC 和 10 重量份的在下文中称作 AS 树脂的丙烯腈 - 苯乙烯共聚物树脂 (丙烯腈 / 苯乙烯重量比 = 25/75) 作为所要阻燃的树脂,0.2 重量份本发明样品 1 作为阻燃剂,0.1 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0170] (实施例 5)

[0171] 在实施例 5 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制备,只是将 84 重量份 PC 和 15 重量份的在下文中称作 PET 的聚对苯二甲酸乙二醇酯作为所要阻燃的树脂,0.2 重量份本发明样品 2 作为阻燃剂,0.5 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0172] (实施例 6)

[0173] 在实施例 6 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制备,只是 48.8 重量份 PC 和 50 重量份的在下文中称作 PLA 的聚乳酸作为所要阻燃的树脂,0.5 重量份本发明样品 2 作为阻燃剂,0.5 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0174] (对比例 1)

[0175] 在对比例 1 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制备,只是将 99.8 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份对照样品 1 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0176] (对比例 2)

[0177] 在对比例 2 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制备,只是将 99.8 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份对照样品 2 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0178] (对比例 3)

[0179] 在对比例 3 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制备,只是将 99.8 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份对照样品 3 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0180] (对比例 4)

[0181] 在对比例 4 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制备,只是将 84.3 重量份 PC 和 15 重量份 ABS 树脂作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份对照样品 2 作为阻燃剂,0.5 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0182] (对比例 5)

[0183] 在对比例 5 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制备,只是将 89.2 重量份 PC 和 10 重量份 HIPS 树脂作为所要阻燃的树脂,0.5 重量份对照样品 1 作为阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0184] (对比例 6)

[0185] 在对比例 6 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制备,只是将 89.5 重量份 PC 和 10 重量份 AS 树脂作为所要阻燃的树脂,0.2 重量份对照样品 3 作为阻燃剂,0.1 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0186] (对比例 7)

[0187] 在对比例 7 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制备,只是将 84 重量份 PC 和 15 重量份 PET 作为所要阻燃的树脂,0.2 重量份对照样品 2 作为阻燃剂,0.5 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0188] (对比例 8)

[0189] 在对比例 8 中,条形试验片按照上述实施例 1 的相同方式制备,只是 48.8 重量份 PC 和 50 重量份 PLA 作为所要阻燃的树脂,0.5 重量份对照样品 1 作为阻燃剂,0.5 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0190] 可燃性试验和外观试验随后针对各实施例和对比例进行。

[0191] 可燃性试验作为垂直可燃性试验按照 UL94(保险人实验室项目(Underwriters' Laboratory Subject)94)的 V-0、V-1 和 V-2 规格进行。具体地说,提供每一实施例和对比例的五个试验片,并将燃烧器火焰施加到基本上直立放置的每一条形试验片上。该状态保持 10 秒并随后将燃烧器火焰与试验片分开。当火焰熄灭时,将燃烧器火焰再施加 10 秒,然后将燃烧器火焰与试验片分开。此时根据在第一火焰结束与试验片接触之后的有焰燃烧持续时间、在第二火焰结束与试验片接触之后的有焰燃烧持续时间、在第二火焰结束与试验片接触之后的有焰燃烧持续时间、和在第二火焰结束与试验片接触之后的无焰燃烧持续时间的总和,五个试验片的有焰燃烧持续时间的总和,和燃烧液滴的存在/不存在而作出判断。V-0 规格提出,对于第一和第二燃烧事件,有焰燃烧应该在 10 秒内停止。V-1 和 V-2 规格提出,对于第一和第二燃烧事件,有焰燃烧应该在 30 秒内停止。具有火焰的第二燃烧的持续时间和没有火焰的第二燃烧的持续时间的总和低于 30 秒(对于 V-0 规格),而对于 V-1 和 V-2 规格的相同总和则低于 60 秒。五个试验片的有焰燃烧持续时间的总和低于 50 秒(对于 V-0 规格),而对于 V-1 和 V-2 规格的相同总和则低于 250 秒。燃烧液滴仅为 V-2 规格所容许。即,对于 UL 燃烧试验方法(UL94),阻燃性能按照 V-0、V-1 和 V-2 的顺序变得更高。

[0192] 对于外观试验,将实施例和对比例的试验片在 80 摄氏度气氛和 80% 相对湿度的恒定温度恒定压力容器中暴露 30 天,和视觉检查试验片的外观。没有颜色变化的情形标为 ○ 和存在颜色变化的情形标为 ×。

[0193] 实施例和对比例的可燃性试验和外观试验的评估结果在下表 1 中给出。

[0194] 表 1

[0195]

	所要阻燃的树脂(重量%)						阻燃剂	
	PC	ABS	HIPS	AS	PET	PLA	种类	含量(重量%)
实施例1	99.8	-	-	-	-	-	本发明样品2	0.1
实施例2	84.3	15.0	-	-	-	-	本发明样品1	0.1
实施例3	89.2	-	10.0	-	-	-	本发明样品3	0.5
实施例4	89.5	-	-	10.0	-	-	本发明样品1	0.2
实施例5	84.0	-	-	-	15.0	-	本发明样品2	0.2
实施例6	48.8	-	-	-	-	50.0	本发明样品2	0.5
对比例1	99.8	-	-	-	-	-	对照样品1	0.1
对比例2	99.8	-	-	-	-	-	对照样品2	0.1
对比例3	99.8	-	-	-	-	-	对照样品3	0.1
对比例4	84.3	15.0	-	-	-	-	对照样品2	0.1
对比例5	89.2	-	10.0	-	-	-	对照样品1	0.5
对比例6	89.5	-	-	10.0	-	-	对照样品3	0.2
对比例7	84.0	-	-	-	15.0	-	对照样品2	0.2
对比例8	48.8	-	-	-	-	50.0	对照样品1	0.5

[0196] 表 1(续)

[0197]

	阻燃剂 (IS)(重量%)	防滴剂(重 量%)	可燃性试验(UL94)	在高温下储存之 后的外观试验
实施例1	-	0.1	V-0规格通过	○
实施例2	0.5	0.1	V-0规格通过	○
实施例3	-	0.3	V-0规格通过	○
实施例4	0.1	0.2	V-0规格通过	○
实施例5	0.5	0.3	V-0规格通过	○
实施例6	0.5	0.2	V-1规格通过	○
对比例1	-	0.1	V-1规格/没有通过	○
对比例2	-	0.1	V-1规格/没有通过	○
对比例3	-	0.1	V-0规格通过	×
对比例4	0.5	0.1	V-1规格/没有通过	○
对比例5	-	0.3	V-1规格/没有通过	○
对比例6	0.1	0.2	V-0规格通过	×
对比例7	0.5	0.3	V-1规格/没有通过	×
对比例8	0.5	0.2	V-2规格/没有通过	○

[0198] 从表1的评估结果可以看出,在阻燃剂中包含丙烯腈单元的实施例1与在阻燃剂中不包含丙烯腈单元的对比例1和2相比具有优异的阻燃性能。

[0199] 从表1的评估结果还可以看出,在其中易于吸水的酰胺或羧基基团存在于阻燃剂中的对比例3的情况下,阻燃树脂组合物易于随着时间流逝在长期储存时而变化,如变色,具体地说,斑点,表明该聚合物吸水,这损害外观,虽然可在一定程度上向阻燃树脂组合物提供阻燃性能。

[0200] 从表1的评估结果还可以看出,与包含不同于本发明的对照样品作为阻燃剂的对比例4至8相比,包含本发明样品作为阻燃剂的实施例2至6代表同时获得高阻燃性能和良好的外观的阻燃树脂组合物。

[0201] 从以上可以看出,在制备阻燃树脂组合物时,其中磺酸基团已通过用水含量低于3重量%的磺化剂磺化处理而被引入的丙烯腈-苯乙烯基聚合物作为阻燃剂的使用在制备已适当地赋予其阻燃性能使得即使在长期储存时也不产生外观缺陷的阻燃树脂组合物时是关键。

[0202] 现在解释根据本发明的阻燃剂的改进实施方案和包含该阻燃剂的阻燃树脂组合物。

[0203] 本实施方案的阻燃树脂组合物是一种例如用于家用电器、汽车、办公用具、文具、杂货、建筑材料或纤维的树脂材料。该阻燃剂被包含在所要阻燃的树脂组合物中以向该组合物赋予阻燃性能。

[0204] 包含在阻燃树脂组合物中的阻燃剂由已向其中引入预定量磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的芳族聚合物组成。芳族聚合物包含 1 摩尔%至 100 摩尔%分别具有芳族骨架的单体单元,且具有重均分子量 25000 至 10000000,其中已经引入了预定量的磺酸基团和 / 或磺酸盐。包含在阻燃剂中的芳族聚合物的芳族骨架可被包含在聚合物的侧链或主链中。

[0205] 具体地说,在其侧链中具有芳族骨架的芳族聚合物可例举为,例如,聚苯乙烯(PS)、高抗冲聚苯乙烯(HIPS:苯乙烯-丁二烯共聚物)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯树脂(ACS)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)、丙烯腈-乙烯-丙烯橡胶-苯乙烯共聚物(AES)和丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯树脂(AEPDMS)。这些可单独或组合使用。

[0206] 在其主链中具有芳族骨架的芳族聚合物可例举为,例如,聚碳酸酯(PC)、聚苯醚(PPO)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、和聚砜(PSF)。这些可单独或组合使用。在其主链中具有芳族骨架的芳族聚合物也可用作与如其它树脂的混合物(合金)。具体地说,与其它树脂的合金可例举为 ABS/PC 合金、PS/PC 合金、AS/PC 合金、HIPS/PC 合金、PET/PC 合金、PBT/PC 合金、PVC/PC 合金、PLA(聚乳酸)/PC 合金、PPO/PC 合金、PS/PPO 合金、HIPS/PPO 合金、ABS/PET 合金和 PET/PBT 合金。这些可单独或组合使用。

[0207] 在芳族聚合物中,具有芳族骨架的单体单元的含量是 1 摩尔%至 100 摩尔%,优选 30 摩尔%至 100 摩尔%和更优选 40 摩尔%至 100 摩尔%。

[0208] 如果具有芳族骨架的单体单元的含量低于 1 摩尔%,那么阻燃剂变得难以基本上均匀地分散在应该变得阻燃的树脂中,或被引入芳族聚合物中的磺酸基团或磺酸盐基团的比率变得较低。因此,阻燃性能不能适当地赋予阻燃树脂组合物。

[0209] 最典型的构成芳族聚合物的芳族骨架是芳族烃、芳族酯、芳族醚(酚类)、芳族硫醚(苯硫醚)、芳族酰胺、芳族酰亚胺、芳族酰胺酰亚胺(amidimide)、芳族醚酰亚胺、芳族砜和芳族醚砜。其中,芳族醚砜是最具有说明性的,和可例举为具有环结构的那些,如苯、萘、蒽、菲(phenanthrene)和六苯并苯(coronene)。在这些芳族骨架中,苯环结构或烷基苯环结构是最常见的。

[0210] 尽管不是限制性的,但包含在芳族聚合物中的除芳族骨架之外的单体单元可例举为,例如,丙烯腈、丁二烯、异戊二烯、戊二烯、环戊二烯、乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、氯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、马来酸、富马酸和乙二醇,可单独或组合使用。

[0211] 芳族聚合物的重均分子量是 25000 至 10000000,优选 30000 至 1000000 和更优选 50000 至 500000。

[0212] 如果芳族聚合物的重均分子量偏离 25000 至 10000000,难以将阻燃剂基本上均匀地分散在应该变得阻燃的树脂中,即,聚合物的相容性下降,因此阻燃性能不能被适当地赋予阻燃树脂组合物。

[0213] 如果芳族聚合物的重均分子量是 25000 至 10000000,聚合物在与所要阻燃的树脂的相容性方面得到改进,和因此聚合物可基本上均匀地分散在树脂中。因此,阻燃性能可被基本上均匀地和适当地赋予阻燃树脂组合物。同时,芳族聚合物的重均分子量可容易地通过测量方法而得到,这些方法例如采用已知分子量的样品(标准产品)测量光度 GPC(凝胶渗透色谱)、测量溶液粘度或测量光散射的方法。

[0214] 作为芳族聚合物,可以使用用过的回收材料或来自工厂的碎屑。即,低成本可通过使用回收材料作为加料原料而实现。

[0215] 磺酸基团和 / 或磺酸盐基团可以预定量引入上述芳族聚合物中,得到包含在所要阻燃的树脂中的阻燃剂,这样可向树脂赋予高阻燃性能。用于将磺酸基团和 / 或磺酸盐基团引入芳族聚合物的方法可例举为用磺化剂磺化芳族聚合物的方法。

[0216] 用于磺化芳族聚合物的磺化剂优选为包含低于 3 重量%水分的那些试剂。具体地说,磺化剂是选自硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和多烷基苯磺酸的一种或多种。所用的磺化剂也可以是与例如,磷酸烷基酯或二噁烷的 Lewis 碱的配合物。

[0217] 如果具有水含量 96 重量%的浓硫酸用作磺化剂,在用于制备阻燃剂的芳族聚合物的磺化处理时,聚合物中的氰基基团被水解和转化成具有高吸湿作用的酰胺或羧酸基团。因此,制备出包含这些酰胺或羧酸基团的阻燃剂。如果使用包含较大量酰胺或羧酸基团的阻燃剂,高阻燃性能可被赋予阻燃树脂组合物。但水分有可能随着时间流逝而从外部被吸收,这样阻燃树脂组合物可变色以损害外观。或,阻燃树脂组合物的物理性能下降。具体地说,在日本专利公开 2001-2941 中提出的聚磺苯乙烯阻燃剂属于这类阻燃剂。

[0218] 按照以上所述,可以提及磺化芳族聚合物的另一方法,即,将预定量磺化剂加入芳族聚合物在有机溶剂(氯-基溶剂)中的溶液内进行反应。还有这样一种方法,将预定量的预定磺化剂加入通过将粉状芳族聚合物分散在,例如有机溶剂中而得到的溶液内,所述聚合物不溶解在溶剂中,以进行反应。另外有一种将芳族聚合物直接装入磺化剂中以进行反应的方法,和一种将磺化气体,具体地说是硫酸酐(SO_3)的气体直接喷雾至粉状芳族聚合物上以进行反应的方法。其中,最优选的方法是将磺化气体直接喷雾至粉状芳族聚合物上而不使用有机溶剂。

[0219] 向丙烯腈-苯乙烯基聚合物中直接引入磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)或磺酸盐基团或将这些基团事先用氨或胺化合物中和。磺酸盐基团的特定的例子包括磺酸的 Na、K、Li、Ca、Mg、Al、Zn、Sb 和 Sn 盐基团。

[0220] 应该注意,如果磺酸盐基团而非磺酸基团被引入芳族聚合物中,那么可向阻燃树脂组合物赋予较高阻燃性能。在磺酸盐基团中,Na、K、和 Ca 盐基团是优选的。

[0221] 被引入芳族聚合物中的磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的比率可通过磺化剂的加入量、磺化剂的反应时间、反应温度等以及 Lewis 碱的量而调节。其中,磺化剂的加入量、磺化剂的反应时间和反应温度最优选用于调节。

[0222] 具体地说,作为硫含量的被引入芳族聚合物中的磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的比率是 0.001 重量%至 20 重量%,优选 0.01 重量%至 10 重量%和更优选 0.1 重量%至 5 重量%。

[0223] 如果作为硫含量的被引入芳族聚合物中的磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的比率低于 0.001 重量%,阻燃剂组分减少,和因此难以向阻燃树脂组合物赋予阻燃性能。相反,如果作为硫含量的被引入芳族聚合物的磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的比率超过 20 重量%,阻燃树脂组合物易于随着时间流逝而变化(吸水),或往往延长在燃烧时的白化时间。

[0224] 被引入芳族聚合物中的磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的比率可容易地通过例如对磺化芳族聚合物中的硫(S)含量的定量分析,通过如燃烧瓶法而确定。

[0225] 所要阻燃的树脂,即,被证实是可通过包含在其中的上述阻燃剂而赋予阻燃性能

的树脂组合物的加料原料的树脂,即,阻燃树脂组合物可例举为,例如,聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯醚(PPO)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丁酸乙二醇酯(polyethylene butylate)(PBT)、聚砜(PSF)、热塑性弹性体(TPE)、聚丁二烯(PB)、聚异戊二烯(PI)、丁腈橡胶(丙烯腈-丁二烯橡胶)、尼龙和聚乳酸(PLA)。这些可单独或组合使用。

[0226] 通过包含前述阻燃剂而最有效地赋予阻燃性的树脂可例举为,例如,PC、ABS、(HI)PS、AS、PPO、PBT、PET、PVC、PLA、ABS/PC合金、PS/PC合金、AS/PC合金、HIPS/PC合金、PET/PC合金、PBT/PC合金、PVC/PC合金、PLA(聚乳酸)/PC合金、PPO/PC合金、PS/PPO合金、HIPS/PPO合金、ABS/PET合金和PET/PBT合金。这些可单独或组合使用。

[0227] 因为所用的阻燃剂是具有重均分子量 25000 至 10000000,且包含引入其中的磺酸基团和/或磺酸盐基团的芳族聚合物,可增加所要阻燃的树脂的种类。

[0228] 作为所要阻燃的树脂,可以使用用过的回收材料或来自工厂的碎屑。即,低成本可通过使用回收材料作为加料原料而实现。

[0229] 在其中具有重均分子量 25000 至 10000000,且包含预定量的被引入其中的磺酸基团和/或磺酸盐基团的芳族聚合物用作阻燃剂的上述阻燃树脂组合物中,阻燃剂可在与所要阻燃的树脂的相容性方面得到改进,这样可适当地向该树脂赋予阻燃性能。

[0230] 另外,包含在阻燃树脂组合物中的阻燃剂通过将具有重均分子量 25000 至 10000000 的芳族聚合物用水含量低于 3 重量%的磺化剂磺化而得到,这样可以抑制具有高吸湿作用的酰胺或羧酸基团被引入阻燃剂。因此,该阻燃剂不太可能在长期储存过程中吸收大气空气中的水分,变色以损害外观,或该阻燃剂的机械强度下降。

[0231] 在本阻燃树脂组合物中,阻燃剂的含量是 0.0001 重量%至 30 重量%,优选 0.001 重量%至 10 重量%和更优选 0.01 至 5 重量%。

[0232] 如果阻燃剂的含量低于 0.0001 重量%,则难以向阻燃树脂组合物赋予阻燃性能。另一方面,如果阻燃剂的含量超过 30 重量%,表现出相反的效果,即,所要阻燃的树脂组合物更易于燃烧。

[0233] 即,本阻燃剂被少量地加入到所要阻燃的树脂中,得到已有效地向其赋予阻燃性能的阻燃树脂组合物。

[0234] 在如上所述的阻燃树脂组合物中,除了前述阻燃剂,可以混合例如已知的阻燃剂,以进一步提高阻燃性能。

[0235] 这些已知的阻燃剂可例举为,例如,有机磷酸酯或亚磷酸酯基阻燃剂、卤化磷酸酯基阻燃剂、无机磷基阻燃剂、卤化双酚基阻燃剂、卤素化合物基阻燃剂、锑基阻燃剂、氮基阻燃剂、硼基阻燃剂、金属盐基阻燃剂、无机阻燃剂和硅基阻燃剂。这些可单独或组合使用。

[0236] 具体地说,有机磷酸酯或亚磷酸酯基阻燃剂可例举为,例如,磷酸三苯酯、磷酸甲基新苄基酯、季戊四醇二乙基二磷酸酯、磷酸甲基新戊基酯、磷酸苯基新戊基酯、季戊四醇二苯基磷酸酯、连二磷酸二环戊基酯、次磷酸二新戊基酯、苯基焦儿茶酚亚磷酸酯、乙基焦儿茶酚磷酸酯和二焦儿茶酚连二磷酸酯。这些可单独或组合使用。

[0237] 卤化磷酸酯基阻燃剂可例举为,例如,磷酸三(β -氯乙基)酯、三(二氯丙基)磷酸酯、磷酸三(β -溴乙基)酯、磷酸三(二溴丙基)酯、磷酸三(氯丙基)酯、磷酸三(二溴苯基)酯、磷酸三(三溴苯基)酯、磷酸三(三溴新戊基)酯、缩合聚磷酸酯和缩合聚膦

酸酯。这些可单独或组合使用。

[0238] 无机磷基阻燃剂可例举为红磷和无机磷酸盐,可单独或组合使用。

[0239] 卤化双酚基阻燃剂可例举为四溴双酚 A、其低聚物、和二(溴乙基醚)四溴双酚 A,可单独或组合使用。

[0240] 卤素化合物基阻燃剂可例举为,例如,十溴二苯基醚、六溴苯、六溴环十二烷、四溴邻苯二甲酸酐、(四溴双酚)环氧低聚物、六溴联苯醚、三溴苯酚、二溴甲基苯基缩水甘油醚、十溴二苯醚、卤化聚碳酸酯、卤化聚碳酸酯共聚物、卤化聚苯乙烯、卤化聚烯烃、氯化石蜡和全氯环癸烷,可单独或组合使用。

[0241] 锑基阻燃剂可例举为,例如,三氧化锑、四氧化锑、五氧化锑和锑酸钠。这些可单独或组合使用。

[0242] 氮-基阻燃剂可例举为,例如,蜜胺、烷基基团或芳族基团取代的蜜胺、蜜胺氰尿酸酯、蜜胺异氰尿酸酯、蜜胺磷酸酯、三嗪、胍化合物、脲、各种氰尿酸衍生物、和磷腈化合物。这些可单独或组合使用。

[0243] 硼基阻燃剂可例举为,例如,硼酸锌、偏硼酸锌和偏硼酸钡。这些可单独或组合使用。

[0244] 金属盐基阻燃剂可例举为,例如,全氟烷烃磺酸、烷基苯磺酸、卤化烷基苯磺酸、烷基磺酸和萘磺酸的烷基金属盐或烷基碱土金属盐。这些可单独或组合使用。

[0245] 无机阻燃剂可例举为,例如,氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化钡、氢氧化钙、白云石、水滑石、碱式碳酸镁、氢氧化锆和无机金属化合物的水合物(如氧化锡的水合物)、金属氧化物(如氧化铝、氧化铁、氧化钛、氧化锰、氧化镁、氧化锆、氧化锌、氧化钼、氧化钴、氧化铋、氧化铬、氧化锡、氧化镍、氧化铜和氧化钨)、金属(如铝、铁、铜、镍、钛、锰、锡、锌、钼、钴、铋、铬、钨和锑)的粉末、和碳酸盐(如碳酸锌、碳酸镁、碳酸钙和碳酸钡)。这些可单独或组合使用。

[0246] 在无机阻燃剂中,从阻燃性能和经济利益考虑,氢氧化镁、氢氧化铝、滑石(其为水合硅酸镁)、碱式碳酸镁、云母、水滑石和铝是优选的。同时,用过的回收材料或来自工厂的碎屑可用作无机阻燃剂。

[0247] 硅-基阻燃剂可例举为,例如,聚有机硅氧烷树脂(硅酮或有机硅酸盐)和硅石,可单独或作为混合物使用。聚有机硅氧烷树脂可例举为,例如,聚甲基乙基硅氧烷树脂、聚二甲基硅氧烷树脂、聚甲基苯基硅氧烷树脂、聚二苯基硅氧烷树脂、聚二乙基硅氧烷树脂、聚乙基苯基硅氧烷树脂和其混合物。

[0248] 这些聚有机硅氧烷树脂的烷基部分部分可包含官能团,例如,烷基基团、烷氧基基团、羟基基团、氨基基团、羧基基团、甲硅烷醇基团、巯基基团、环氧基团、乙烯基基团、芳氧基基团、聚氧基亚烷基基团、羟基基团或卤素。其中,烷基基团、烷氧基基团、羟基基团和乙烯基基团是最优选的。

[0249] 聚有机硅氧烷树脂的平均分子量不低于 100,优选 500 至 5000000,且是油、清漆、胶或粒料的形式。至于硅石,它最好用烃化合物的硅烷偶联剂进行表面处理。

[0250] 以上给出的已知的常见阻燃剂的含量通常是相对所要阻燃的树脂的 0.001 重量%至 50 重量%,优选 0.01 重量%至 30 重量%和更优选 0.1 重量%至 10 重量%,这取决于阻燃剂的种类、阻燃性能水平或所要阻燃的树脂的种类。

[0251] 在阻燃树脂组合物中,除了上述阻燃剂,可以混合已知的常规无机填料以提高机械强度或进一步提高阻燃性能。

[0252] 在已知的无机填料中,例如有,结晶硅石、熔融硅石、矾土、氧化镁、滑石、云母、高岭土、粘土、硅藻土、硅酸钙、硅酸钛、氧化钛、玻璃纤维、氟化钙、硫酸钙、硫酸钡、磷酸钙、碳纤维、碳纳米管和钛酸钾纤维。这些可单独或作为混合物使用。在这些无机填料中,滑石、云母、碳、玻璃和碳纳米管是最优选的。

[0253] 无机填料在阻燃树脂组合物中的含量是 0.1 重量%至 90 重量%,优选 0.5 重量%至 50 重量%和更优选 1 重量%至 30 重量%。

[0254] 如果无机填料的含量低于 0.1 重量%,提高阻燃树脂组合物的韧性或阻燃性能的效果下降。相反,如果无机填料的含量高于 90 重量%,可出现这样一些困难,在注塑阻燃树脂组合物时,熔融态的阻燃树脂组合物的流动性或机械强度下降。

[0255] 另外,在阻燃树脂组合物中,除了上述阻燃剂,可以混合例如氟烯烃树脂以抑制在燃烧时的液滴现象。

[0256] 在能够抑制液滴现象的氟烯烃树脂中,例如有,二氟乙烯聚合物、四氟乙烯聚合物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、和四氟乙烯与乙烯单体的共聚物。这些可单独或组合使用。

[0257] 在这些氟烯烃树脂中,四氟乙烯聚合物是最优选的。四氟乙烯聚合物的平均分子量不低于 50000 和优选 100000 至 20000000。同时,具有原纤-形成性能的氟烯烃树脂是更优选的。

[0258] 氟烯烃树脂的含量是 0.001 重量%至 5 重量%,优选 0.005 重量%至 2 重量%和更优选 0.01 重量%至 0.5 重量%。

[0259] 如果氟烯烃树脂的含量低于 0.001 重量%,难以抑制液滴现象。相反,如果氟烯烃树脂的含量超过 5 重量%,抑制滴液现象的效果变得饱和,这样可能出现成本升高或机械强度下降之类的问题。

[0260] 在阻燃树脂组合物中,除了上述阻燃剂,可以加入抗氧化剂(酚类、磷基或硫基抗氧化剂)、抗静电剂、UV 吸收剂、光稳定剂、增塑剂、相容性促进剂、着色剂(颜料或染料)、抗菌剂、水解抑制剂或表面处理剂,以提高注塑性能、防震性能、外观、耐热性、耐候性或韧性。

[0261] 在制备上述阻燃树脂组合物时,阻燃剂、所要阻燃的树脂、和其它添加剂基本上均匀地分散在捏合机(如滚光机、再混机、混合器、挤出机或共捏合机)中。所得产物通过模塑方法(如注塑、注射压塑、挤塑、吹塑、真空模塑、压塑、泡沫塑料成型或超临界模塑)而模塑,将该组合物模塑成预定形状。

[0262] 由阻燃树脂组合物形成的模塑产品用于各种领域,用作具有阻燃性能的各种产品,如家用电器、汽车、信息设备、办公用具、电话装置、文具、家具或纤维的外壳或部件。

[0263] 本发明现根据实施例和用于与实施例对比的对比例而描述。

[0264] 首先,制备出包含在实施例和对比例中的本发明样品和对照样品阻燃剂。

[0265] (本发明样品 4)

[0266] 在制备本发明样品 4 时,将 2.6g 重均分子量 250000(使用光度 GPC 测定)的苯乙烯均聚物作为芳族聚合物装入已事先装有 23.4g 1,2-二环乙烷的圆底烧瓶中。反应体系通过加热至 50℃而溶解以制备聚合物溶液。将 0.5g 98%硫酸和 0.6g 乙酸酐的液体混合

物在 10 分钟内滴加在聚合物溶液上。在滴加结束之后,将所得物质固化 4 小时,以磺化芳族聚合物。将反应液体倒入沸腾的纯水中以去除溶剂,得到固体物质。将该固体物质用微温纯水漂洗三次和在减压下干燥,得到干燥固体物质。

[0267] 将所得固体物质通过燃烧瓶法进行元素分析。如此得到的阻燃剂中的硫含量被发现是 3.9 重量%,即,磺酸的引入比率是 14 摩尔%。

[0268] 将干燥的固体物质用氢氧化钾中和和再次干燥以制备阻燃剂。即,本发明样品 4 是向其中引入磺酸盐基团的重均分子量 250000 的芳族聚合物。

[0269] (本发明样品 5)

[0270] 在制备本发明样品 5 时,将 8mm 盒 (cassette) 的用过的透明窗口材料作为芳族聚合物粉碎成 83 目通过尺寸的粉末。将 3g 由重均分子量 120000 (使用光度 GPC 测定) 的丙烯腈-苯乙烯共聚物树脂 (丙烯腈单元:43 摩尔%;苯乙烯单元:57 摩尔%) 形成的粉状材料装入圆底烧瓶。将从 4g 发烟硫酸中发出的 SO_3 气体在室温下在 4 小时内吹到保持为搅拌态的粉状材料中,以磺化芳族聚合物。空气被随后送入烧瓶中以从圆底烧瓶中去掉残余 SO_3 气体。固体物质用水洗涤三次和随后干燥。

[0271] 将所得固体物质通过燃烧瓶法进行元素分析。如此得到的阻燃剂中的硫含量被发现是 2.1 重量%,即,磺酸的引入比率是 9.4 摩尔%。

[0272] 将干燥的固体物质随后用氢氧化钠中和和再次干燥,得到阻燃剂。即,本发明样品 5 由向其中引入磺酸盐基团的重均分子量 120000 的芳族聚合物形成。

[0273] (本发明样品 6)

[0274] 在本发明样品 6 中,重均分子量 70000 的聚苯乙烯磺酸钠 (硫含量:14.1 重量%) 用作阻燃剂。

[0275] (本发明样品 7)

[0276] 在本发明样品 7 中,重均分子量 500000 的聚苯乙烯磺酸钠 (硫含量 13.9 重量%) 用作阻燃剂。

[0277] (本发明样品 8)

[0278] 在本发明样品 8 中,由白色固体物质形成的阻燃剂按照以上本发明样品 5 的相同方式制成,只是将通过将来自工厂的回收 MD 盘粉碎成 83 目通过尺寸而得到的粉状聚碳酸酯用作芳族聚合物。聚碳酸酯的重均分子量是 31000,由光度 GPC 测定。即,本发明样品 8 是向其中引入磺酸盐基团的重均分子量 31000 的芳族聚合物。如此制备的阻燃剂中的硫含量按照本发明样品 4 的相同方式测定。硫含量被发现是 0.31 重量%。

[0279] (本发明样品 9)

[0280] 在本发明样品 9 中,作为棕色销售物质的阻燃剂按照本发明样品 5 的相同方式制备,只是使用粉末形式的粉状聚 (2,6-二甲基-对-亚苯基氧化物 (phenylene oxide)) 作为芳族聚合物,其重均分子量是 50000,使用光度 GPC 测定。即,本发明样品 9 是向其中引入磺酸盐基团的重均分子量 50000 的芳族聚合物。如此制备的阻燃剂中的硫含量按照本发明样品 4 的相同方式测定。硫含量被发现是 2.3 重量%。

[0281] (对照样品 4)

[0282] 在对照样品 4 中,阻燃剂按照以上本发明样品 4 的相同方式得到,只是使用重均分子量 9000 的聚苯乙烯作为芳族聚合物。即,对照样品 4 是向其中引入磺酸盐基团的重均分

子量 9000 的芳族聚合物。如此制备的阻燃剂中的硫含量按照本发明样品 4 的相同方式测定。硫含量被发现是 4.1 重量%。

[0283] (对照样品 5)

[0284] 在对照样品 5 中,阻燃剂按照以上本发明样品 5 的相同方式得到,只是使用重均分子量 20000 的聚苯乙烯作为芳族聚合物。即,对照样品 4 是向其中引入磺酸盐基团的重均分子量 20000 的芳族聚合物。如此制备的阻燃剂中的硫含量按照本发明样品 4 的相同方式测定。硫含量被发现是 2.0 重量%。

[0285] (对照样品 6)

[0286] 在对照样品 6 中,重均分子量 18000 的聚苯乙烯磺酸钠(硫含量:14 重量%)用作阻燃剂。

[0287] 如上所述得到的本发明样品 4 至 9 和对照样品 4 至 6,即,阻燃剂,被引入所要阻燃的预定树脂中,以制备实施例和对比例。

[0288] (实施例 7)

[0289] 在实施例 7 中,99.8 重量份的在下文中称作 PC 的双酚 A 聚碳酸酯树脂作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份本发明样品 4 作为阻燃剂,和 0.1 重量份的在下文中称作 PTFE 的原纤-形成聚四氟乙烯作为防滴剂混合在一起以形成阻燃树脂前体。将该阻燃树脂前体供给至注塑装置中并在预定温度下注塑以形成由阻燃树脂组合物形成的 1.5mm 厚的条形试验片。

[0290] (实施例 8)

[0291] 在实施例 8 中,条形试验片按照实施例 1 的相同方式制成,只是将 99.8 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份本发明样品 5 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以形成阻燃树脂前体。

[0292] (实施例 9)

[0293] 在实施例 9 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制成,只是将 99.4 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.5 重量份本发明样品 6 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以形成阻燃树脂前体。

[0294] (实施例 10)

[0295] 在实施例 10 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制成,只是将 99.4 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.5 重量份本发明样品 7 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以形成阻燃树脂前体。

[0296] (实施例 11)

[0297] 在实施例 11 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制成,只是将 99.85 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.05 重量份本发明样品 8 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以形成阻燃树脂前体。

[0298] (实施例 12)

[0299] 在实施例 12 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制成,只是将 84 重量份 PC 和 15 重量份的在下文中称作 ABS 树脂的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂(丙烯腈/聚丁二烯/苯乙烯重量比=24/20/56)作为所要阻燃的树脂,0.4 重量份本发明样品 5 作为阻燃剂,0.4 重量份聚甲基苯基硅氧烷(其为硅-基阻燃剂,在下文中称作 SI)作为另一阻

燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0300] (实施例 13)

[0301] 在实施例 13 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制成,只是将 89 重量份 PC 和 10 重量份的在下文中称作 HIPS 树脂的橡胶改性的聚苯乙烯(聚丁二烯/苯乙烯重量比 = 10/90)作为所要阻燃的树脂,0.5 重量份本发明样品 5 作为阻燃剂,0.3 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0302] (实施例 14)

[0303] 在实施例 14 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制成,只是将 84 重量份 PC 和 15 重量份的在下文中称作 PET 的聚对苯二甲酸乙二醇酯作为所要阻燃的树脂,0.4 重量份本发明样品 4 作为阻燃剂,0.4 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0304] (实施例 15)

[0305] 在实施例 15 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制成,只是将 49 重量份 PC 和 50 重量份的在下文中称作 PLA 的聚乳酸作为所要阻燃的树脂,0.3 重量份本发明样品 8 作为阻燃剂,0.4 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0306] (实施例 16)

[0307] 在实施例 16 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制成,只是将 89 重量份 PC 和 10 重量份 HIPS 树脂作为所要阻燃的树脂,0.3 重量份本发明样品 9 作为阻燃剂,0.4 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0308] (对比例 9)

[0309] 在对比例 9 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制成,只是将 99.8 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份对照样品 4 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以形成阻燃树脂前体。

[0310] (对比例 10)

[0311] 在对比例 10 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制备,只是将 99.8 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份对照样品 2 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0312] (对比例 11)

[0313] 在对比例 11 中,条形试验片按照实施例 1 的相同方式制成,只是将 99.4 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.5 重量份对照样品 6 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0314] (对比例 12)

[0315] 在对比例 12 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制备,只是将 84 重量份 PC 和 15 重量份 ABS 树脂作为所要阻燃的树脂,0.4 重量份对照样品 1 作为阻燃剂,0.4 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0316] (对比例 13)

[0317] 在对比例 13 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制成,只是将 89 重量份 PC 和 10 重量份 HIPS 树脂作为所要阻燃的树脂,0.5 重量份对照样品 2 作为阻燃剂,0.3 重量

份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0318] (对比例 14)

[0319] 在对比例 14 中,条形试验片按照实施例 7 的相同方式制成,只是将 84 重量份 PC 和 15 重量份 PET 作为所要阻燃的树脂,0.4 重量份对照样品 3 作为阻燃剂,0.4 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0320] 然后,对如此得到的实施例和对比例进行可燃性试验。

[0321] 可燃性试验作为垂直可燃性试验按照 UL94(保险商实验室项目 94) 的 V-0、V-1 和 V-2 规格进行。具体地说,提供每一实施例和对比例的五个试验片,并将燃烧器火焰施加到基本上直立放置的每一条形试验片上。该状态保持 10 秒并随后将燃烧器火焰与试验片分开。当火焰熄灭时,将燃烧器火焰再施加 10 秒,然后将燃烧器火焰与试验片分开。此时根据在第一火焰结束与试验片接触之后的有焰燃烧持续时间、在第二火焰结束与试验片接触之后的有焰燃烧持续时间、在第二火焰结束与试验片接触之后的有焰燃烧持续时间、和在第二火焰结束与试验片接触之后的无焰燃烧持续时间的总和,五个试验片的有焰燃烧持续时间的总和,和燃烧液滴的存在 / 不存在而作出判断。V-0 规格提出,对于第一和第二燃烧事件,有焰燃烧应该在 10 秒内停止。V-1 和 V-2 规格提出,对于第一和第二燃烧事件,有焰燃烧应该在 30 秒内停止。具有火焰的第二燃烧的持续时间和没有火焰的第二燃烧的持续时间的总和低于 30 秒(对于 V-0 规格),而对于 V-1 和 V-2 规格的相同总和则低于 60 秒。五个试验片的有焰燃烧持续时间的总和低于 50 秒(对于 V-0 规格),而对于 V-1 和 V-2 规格的相同总和则低于 250 秒。燃烧液滴仅为 V-2 规格所容许。即,对于 UL 燃烧试验方法(UL94),阻燃性能按照 V-0、V-1 和 V-2 的顺序变得更高。

[0322] 在下表 2 中,给出了实施例和对比例的可燃性试验的评估结果。

[0323] 表 2

[0324]

	所要阻燃的树脂				
	PC	ABS	HIPS	PET	PLA
实施例7	99.8	-	-	-	-
实施例8	99.8	-	-	-	-
实施例9	99.4	-	-	-	-
实施例10	99.4	-	-	-	-
实施例11	99.85	-	-	-	-
实施例12	84.0	15	-	-	-
实施例13	89.0	-	10	-	-
实施例14	84.0	-	-	15	-
实施例15	49.0	-	-	-	50
实施例16	89.0	-	10	-	-
对比例9	99.8	-	-	-	-
对比例10	99.8	-	-	-	-
对比例11	99.4	-	-	-	-
对比例12	84	15	-	-	-
对比例13	89	-	10	-	-
对比例14	84	-	-	15	-

[0325] 表 2(续)

[0326]

	阻燃剂		
	种类	含量(重量%)	芳族聚合物的分子量
实施例7	本发明样品4	0.1	250000
实施例8	本发明样品5	0.1	120000
实施例9	本发明样品6	0.5	70000
实施例10	本发明样品7	0.5	500000
实施例11	本发明样品8	0.05	31000
实施例12	本发明样品5	0.4	120000
实施例13	本发明样品4	0.5	250000
实施例14	本发明样品8	0.4	31000
实施例15	本发明样品5	0.3	250000
实施例16	本发明样品9	0.3	50000
对比例9	对照样品4	0.1	9000
对比例10	对照样品5	0.1	20000
对比例11	对照样品9	0.5	18000
对比例12	对照样品7	0.4	9000
对比例13	对照样品4	0.5	20000
对比例14	对照样品5	0.4	18000

[0327] 表 2(续)

[0328]

	阻燃剂 (IS) (重量%)	防滴剂 (重量%)	可燃性试验 (UL94)
实施例 7	—	0.1	V-0 规格 / 通过
实施例 8	—	0.1	V-0 规格 / 通过
实施例 9	—	0.1	V-0 规格 / 通过
实施例 10	—	0.1	V-0 规格 / 通过
实施例 11	—	0.1	V-0 规格 / 通过
实施例 12	0.4	0.2	V-0 规格 / 通过
实施例 13	0.3	0.2	V-0 规格 / 通过

实施例 14	0.4	0.2	V-1 规格 / 通过
实施例 15	0.4	0.3	V-1 规格 / 通过
实施例 16	0.4	0.3	V-0 规格 / 通过
对比例 9	—	0.1	V-1 规格 / 没有通过
对比例 10	—	0.1	V-1 规格 / 没有通过
对比例 11	—	0.1	V-1 规格 / 没有通过
对比例 12	0.4	0.2	V-2 规格 / 没有通过
对比例 13	0.3	0.2	V-2 规格 / 没有通过
对比例 14	0.4	0.2	V-2 规格 / 没有通过

[0329] 从表 2 所示的评估结果可以看出,与包含由重均分子量 9000 至 20000 且其中引入磺酸基团的芳族聚合物组成的阻燃剂的对比例 9 至 14 相比,包含由重均分子量 31000 至 500000 且其中引入磺酸基团的芳族聚合物组成的阻燃剂的实施例 7 至 16 具有优异的阻燃性能。

[0330] 在对比例中,有容易燃烧的树脂和不容易燃烧的树脂。原因是,在对比例中,阻燃剂基本上不均匀分散在阻燃树脂组合物中,即,所要阻燃的树脂中的阻燃剂的相容性下降。

[0331] 对于其中使用由重均分子量 31000 至 500000 且其中引入磺酸基团的芳族聚合物组成的阻燃剂的实施例,情况不是这样,阻燃剂与所要阻燃的树脂的相容性得到改进,和因此阻燃剂基本上均匀地分散在阻燃树脂组合物中,这样合适的阻燃性能可被赋予所要阻燃的树脂。

[0332] 从表 2 所示的评估结果还可以看出,对于实施例,阻燃性能可有效地通过加入少量阻燃剂而赋予所要阻燃的树脂。

[0333] 从以上可以看出,为了生产被适当赋予阻燃性的阻燃树脂组合物,关键的是其中已引入磺酸基团的重均分子量 31000 至 500000 的芳族聚合物应该作为阻燃剂被包含在所要阻燃的树脂中。

[0334] 现在描述阻燃剂和采用该阻燃剂的阻燃树脂组合物的其它实施方案。

[0335] 类似于上述实施方案的阻燃树脂组合物,本实施方案的阻燃树脂组合物是一种用于如家用电器、汽车、办公用具、文具、杂货、建筑材料和纤维的树脂材料。具体地说,阻燃性能通过包含在树脂组合物中的阻燃剂而被赋予作为所要阻燃的树脂的树脂组合物。

[0336] 包含在阻燃树脂组合物中的阻燃剂由包含 1 摩尔%至 100 摩尔%具有芳族骨架的单体单元,和被引入其中的预定量磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的芳族聚合物组成。芳族骨架可存在于包含在阻燃剂中的芳族聚合物的侧链或主链中。

[0337] 具体地说,在其侧链中包括芳族骨架的芳族聚合物可例举为,例如,聚苯乙烯(PS)、高抗冲聚苯乙烯(HIPS:苯乙烯-丁二烯共聚物)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、丙烯

腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯树脂 (ACS)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物 (ASA)、丙烯腈-乙烯丙烯橡胶-苯乙烯共聚物 (AES) 和丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯树脂 (AEPDMS)。这些可单独或组合使用。

[0338] 在侧链中具有芳族骨架的芳族聚合物的重均分子量是 10000 至 10000000, 优选 50000 至 1000000 和更优选 10000 至 50000。

[0339] 在芳族聚合物中, 如果重均分子量偏离 10000 至 10000000, 难以将阻燃剂基本上均匀地分散在所阻燃的树脂中。即, 阻燃剂与所要阻燃的树脂的相容性下降, 使得阻燃性能不能被适当地赋予阻燃树脂组合物。

[0340] 在其主链中具有芳族骨架的芳族聚合物可例举为, 例如, 聚碳酸酯 (PC)、聚苯醚 (PPO)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、和聚砜 (PSF)。这些可单独或组合使用。在其主链中具有芳族骨架的芳族聚合物也可用作与如其它树脂的混合物 (合金)。具体地说, 与其它树脂的合金可例举为 ABS/PC 合金、PS/PC 合金、AS/PC 合金、HIPS/PC 合金、PET/PC 合金、PBT/PC 合金、PVC/PC 合金、PLA (聚乳酸)/PC 合金、PPO/PC 合金、PS/PPO 合金、HIPS/PPO 合金、ABS/PET 合金和 PET/PBT 合金, 这些可单独或组合使用。

[0341] 在芳族聚合物中, 具有芳族骨架的单体单元的含量是 1 摩尔%至 100 摩尔%, 优选 30 摩尔%至 100 摩尔%和更优选 40 摩尔%至 100 摩尔%。

[0342] 如果具有芳族骨架的单体单元的含量低于 1 摩尔%, 那么阻燃剂变得难以基本上均匀地分散在应该变得阻燃的树脂中, 或被引入芳族聚合物中的磺酸基团和 / 或磺酸盐基团的比率变得较低。因此, 阻燃性能不能适当地赋予阻燃树脂组合物。

[0343] 作为形成芳族聚合物的芳族骨架, 具有环状结构的芳族烃、芳族酯、芳族醚 (酚类)、芳族硫醚 (苯硫酚)、芳族酰胺、芳族酰亚胺、芳族酰胺酰亚胺、芳族醚酰亚胺、芳族砜和芳族醚砜, 如苯、萘、蒽、菲或六苯并苯是代表性的。在这些芳族骨架中, 苯环或烷基苯环结构是最常见的。

[0344] 除芳族骨架, 包含在芳族聚合物中的单体单元可例举为, 例如, 丙烯腈、丁二烯、异戊二烯、戊二烯、环戊二烯、乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、氯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、马来酸、富马酸和乙二醇, 这些仅用于说明。这些可单独或组合使用。

[0345] 作为芳族聚合物, 可以使用用过的回收材料或来自工厂的碎屑。即, 低成本可通过使用回收材料作为加料原料而实现。

[0346] 当以预定量包含在所阻燃的树脂中时, 可赋予该树脂以高阻燃性能的阻燃剂可通过将预定量磺酸基团和 / 或磺酸盐引入芳族聚合物中而得到。为了将磺酸基团和 / 或磺酸盐引入芳族聚合物, 可以使用将芳族聚合物用预定量磺化剂磺化的方法。

[0347] 用于磺化芳族聚合物的磺化剂优选为包含低于 3 重量%水的那些。具体地说, 磺化剂是选自硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和多烷基苯磺酸的一种或多种。作为磺化剂, 也可使用例如, 磷酸烷基酯或二噁烷与 Lewis 碱的配合物。

[0348] 如果芳族聚合物使用 96 重量%硫酸作为磺化剂磺化以得到阻燃剂, 聚合物中的氰基基团被水解和转化成高度吸湿的酰胺或羧基基团, 这样生成包含这些酰胺或羧基基团的阻燃剂。如果使用较大量包含这些酰胺或羧基基团的阻燃剂, 水分随着时间的流逝而从外部被吸收, 这样阻燃树脂组合物变色以损害外观, 或树脂的机械强度下降, 虽然可

向阻燃树脂组合物赋予高阻燃性能。这种类型阻燃剂的具体例子是例如在日本专利公开 2001-2941 中提出的磺酸盐阻燃剂。

[0349] 按照以上所述,芳族聚合物可通过以下方法进行磺化:将预定量的预定磺化剂加入通过将芳族聚合物溶解在有机溶剂(氯基溶剂)中而得到的溶液内。还有这样一种方法,将预定量的磺化剂加入通过将粉状丙烯腈-苯乙烯基聚合物分散在有机溶剂中而得到的液体(所述液体不是溶液)内,以进行反应。还有一种将芳族聚合物直接注入磺化剂中的方法,和将磺化气体,具体地说是硫酸酐(SO_3)的气体直接喷雾到粉状丙烯腈-苯乙烯基聚合物上以进行反应的方法。在这些方法中,更优选的方法是将磺化气体直接喷雾到粉状芳族聚合物中而不采用有机溶剂。

[0350] 向芳族聚合物中直接引入磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)或磺酸盐基团或将这些基团事先用氨或胺化合物中和。具体地说,磺酸盐基团可例举为,例如,磺酸盐基团的具体例子,包括磺酸的 Na、K、Li、Ca、Mg、Al、Zn、Sb 和 Sn 盐基团。

[0351] 应该注意,如果磺酸盐基团而非磺酸基团被引入芳族聚合物中,那么可向阻燃树脂组合物赋予较高阻燃性能。其中,磺酸的 Na 盐、K 盐和 Ca 盐是优选的。

[0352] 被引入芳族聚合物中的磺酸基团和/或磺酸盐基团的比率可通过磺化剂的加入量、磺化剂的反应时间、反应温度等以及 Lewis 碱的量而调节。其中,磺化剂的加入量、磺化剂的反应时间和反应温度最优选用于调节。

[0353] 具体地说,被引入芳族聚合物中的磺酸基团和/或磺酸盐基团的比率是 0.01 摩尔%至 14.9 摩尔%,优选 0.05 摩尔%至 12 摩尔%和更优选 1 摩尔%至 10 摩尔%。

[0354] 如果被引入芳族聚合物中的磺酸基团和/或磺酸盐基团的比率低于 0.01 摩尔%,难以向阻燃树脂组合物赋予阻燃性能。相反,如果被引入芳族聚合物中的磺酸基团和/或磺酸盐基团的比率超过 14.9 摩尔%,阻燃树脂组合物与树脂组合物的相容性往往下降,或阻燃树脂组合物的机械强度往往随着时间的流逝而变差。

[0355] 被引入芳族聚合物中的磺酸基团和/或磺酸盐基团的比率可容易地通过例如对磺化芳族聚合物中的硫(S)含量的定量分析,通过如燃烧瓶法而确定。如果被引入芳族聚合物中的磺酸基团和/或磺酸盐基团的比率根据芳族聚合物中的硫含量而确定,那么芳族聚合物中的硫含量通常是 0.001 重量%至 4.1 重量%和优选 0.005 重量%至 2.5 重量%,这取决于例如芳族聚合物的种类。

[0356] 所要阻燃的树脂(作为可通过包含在其中的上述阻燃剂而赋予阻燃性能的树脂组合物用加料原料),即,阻燃树脂组合物可例举为,例如,聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯醚(PPO)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丁酸乙二醇酯(PBT)、聚砜(PSF)、热塑性弹性体(TPE)、聚丁二烯(PB)、聚异戊二烯(PI)、丁腈橡胶(丙烯腈-丁二烯橡胶)、尼龙和聚乳酸(PLA)。树脂组合物包含一种或多种这些树脂,其量不低于 5 重量%。这些可单独或组合(作为合金)使用。

[0357] 通过包含前述阻燃剂而最有效地赋予阻燃性的树脂可例举为,例如,PC、ABS、(HI) PS、AS、PPO、PBT、PET、PVC、PLA、ABS/PC 合金、PS/PC 合金、AS/PC 合金、HIPS/PC 合金、PET/PC 合金、PBT/PC 合金、PVC/PC 合金、PLA(聚乳酸)/PC 合金、PPO/PC 合金、PS/PPO 合金、HIPS/PPO 合金、ABS/PET 合金和 PET/PBT 合金。这些可单独或组合使用。

[0358] 通过使用其中已经引入 0.01 摩尔%至 14.9 摩尔%磺酸基团或磺酸盐基团的芳族聚合物组成的阻燃剂,可增加数所要阻燃的树脂的种类。

[0359] 作为所要阻燃的树脂,可以使用用过的回收材料或来自工厂的碎屑。即,低成本可通过使用回收材料作为加料原料而实现。

[0360] 在其中所用阻燃剂是其中已经引入 0.01 摩尔%至 14.9 摩尔%磺酸基团或磺酸盐基团的芳族聚合物的上述阻燃树脂组合物中,阻燃剂与所要阻燃的树脂的相容性可得到改进,这样阻燃性能可合适地被赋予树脂。

[0361] 另外,在上述阻燃树脂组合物中,所含的阻燃剂可通过将芳族聚合物用包含低于 3 重量%水的磺化剂磺化而得到,这样可抑制具有高吸湿作用的酰胺或羧基基团被引入阻燃剂中。因此,不用担心树脂在长期储存过程中吸收大气空气中的水分,并变色以损害外观或降低机械强度。

[0362] 另外,在阻燃树脂组合物中,阻燃剂在所要阻燃的树脂中的含量是 0.001 重量%至 10 重量%,优选 0.005 重量%至 5 重量%和更优选 0.01 重量%至 3 重量%。

[0363] 如果阻燃剂在所要阻燃的树脂中的含量低于 0.001 重量%,难以有效地向阻燃树脂组合物赋予阻燃性能。相反,如果阻燃剂在所要阻燃的树脂中的含量超过 10 重量%,表现出相反的效果,即,阻燃树脂组合物更易于燃烧。

[0364] 即,已有效地赋予其阻燃性能的阻燃树脂组合物可通过将少量阻燃剂加入树脂而得到。

[0365] 除了上述阻燃剂,上述阻燃树脂组合物也可加入有已知的常规阻燃剂以进一步提高阻燃性能。

[0366] 这些已知的常规阻燃剂可例举为,例如,有机磷酸酯基阻燃剂、卤化磷酸酯基阻燃剂、无机磷基阻燃剂、卤化双酚基阻燃剂、卤素化合物基阻燃剂、锑基阻燃剂、氮基阻燃剂、硼基阻燃剂、金属盐基阻燃剂、无机阻燃剂和硅基阻燃剂。这些可单独或组合使用。

[0367] 具体地说,有机磷酸酯或亚磷酸酯基阻燃剂可例举为,例如,磷酸三苯酯、磷酸甲基新苄基酯、季戊四醇 (pentaerythritol) 二乙基二磷酸酯、磷酸甲基新戊基酯、磷酸苯基新戊基酯、季戊四醇二苯基二磷酸酯、连二磷酸二环戊基酯、连二亚磷酸二新戊基酯、苯基焦儿茶酚亚磷酸酯、乙基焦儿茶酚磷酸酯和二焦儿茶酚连二磷酸酯。这些可单独或组合使用。

[0368] 卤化磷酸酯基阻燃剂可例举为,例如,磷酸三(β-氯乙基)酯、磷酸三(二环丙基)酯、磷酸三(β-溴乙基)酯、磷酸三(二溴丙基)酯、磷酸三(氯丙基)酯、磷酸三(二溴苯基)酯、磷酸三(三溴苯基)酯、磷酸三(三溴新戊基)酯、缩合聚磷酸酯和缩合聚磷酸酯。这些可单独或组合使用。

[0369] 无机磷基阻燃剂可例举为,例如,红磷和无机磷酸盐。这些可单独或组合使用。

[0370] 卤化双酚基阻燃剂可例举为,例如,四溴双酚 A、其低聚物、和二(溴乙基醚)四溴双酚 A。这些可单独或组合使用。

[0371] 卤素化合物基阻燃剂可例举为十溴二苯基醚、六溴苯、六溴环十二烷、四溴邻苯二甲酸酐、(四溴双酚)环氧低聚物、六溴联苯醚、三溴苯酚、二溴甲苯基缩水甘油醚、十溴二苯醚、卤化聚碳酸酯、卤化聚碳酸酯共聚物、卤化聚苯乙烯、卤化聚烯烃、氯化石蜡和全氯环癸烷。这些可单独或组合使用。

[0372] 锑基阻燃剂可例举为,例如,三氧化锑、四氧化锑、五氧化锑和锑酸钠。这些可单独或组合使用。

[0373] 氮-基阻燃剂可例举为,例如,蜜胺、烷基基团或芳族基团取代的蜜胺、蜜胺氰尿酸酯、蜜胺异氰尿酸酯、蜜胺磷酸酯、三嗪、胍化合物、脲、各种氰尿酸衍生物、和磷腈化合物。这些可单独或组合使用。

[0374] 硼基阻燃剂可例举为,例如,硼酸锌、偏硼酸锌和偏硼酸钡。这些可单独或组合使用。

[0375] 金属盐基阻燃剂可例举为,例如,全氟烷烃磺酸、烷基苯磺酸、卤化烷基苯磺酸、烷基磺酸和萘磺酸的烷基金属盐或烷基碱土金属盐。这些可单独或组合使用。

[0376] 无机阻燃剂可例举为,例如,氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化钡、氢氧化钙、白云石、水滑石、碱式碳酸镁、氢氧化锆、无机金属化合物的水合物(如氧化锡的水合物)、金属氧化物(如氧化铝、氧化铁、氧化钛、氧化锰、氧化镁、氧化锆、氧化锌、氧化钼、氧化钴、氧化铋、氧化铬、氧化锡、氧化镍、氧化铜和氧化钨)、金属(如铝、铁、铜、镍、钛、锰、锡、锌、钼、钴、铋、铬、钨和锑)的粉末、和碳酸盐(如碳酸锌、碳酸镁、碳酸钙和碳酸钡)。这些可单独或组合使用。

[0377] 在无机阻燃剂中,从阻燃性能和经济利益考虑,氢氧化镁、氢氧化铝、滑石(其为水合硅酸镁)、碱式碳酸镁、云母、水滑石和铝是优选的。同时,用过的回收材料或来自工厂的碎屑可用作无机阻燃剂。

[0378] 硅-基阻燃剂可例举为,例如,聚有机硅氧烷树脂(硅酮或有机硅酸盐)和硅石,可单独或作为混合物使用。聚有机硅氧烷树脂可例举为,例如,聚甲基乙基硅氧烷树脂、聚二甲基硅氧烷树脂、聚甲基苯基硅氧烷树脂、聚二苯基硅氧烷树脂、聚二乙基硅氧烷树脂、聚乙基苯基硅氧烷树脂和其混合物。

[0379] 这些聚有机硅氧烷树脂的烷基部分部分可包含官能团,例如,烷基基团、烷氧基基团、羟基基团、氨基基团、羧基基团、甲硅烷醇基团、巯基基团、环氧基团、乙烯基基团、芳氧基基团、聚氧基亚烷基基团、羟基基团或卤素。其中,烷基基团、烷氧基基团和乙烯基基团是最优选的。

[0380] 聚有机硅氧烷树脂的平均分子量不低于 100,优选 500 至 5000000,且是油、清漆、胶、粉末或粒料的形式。至于硅石,它最好用烃化合物的硅烷偶联剂进行表面处理。

[0381] 以上给出的已知的常见阻燃剂的含量通常是相对所要阻燃的树脂的 0.001 重量%至 50 重量%,优选 0.01 重量%至 30 重量%和更优选 0.1 重量%至 10 重量%,这取决于阻燃剂的种类、阻燃性能水平或所要阻燃的树脂的种类。

[0382] 在阻燃树脂组合物中,除了上述阻燃剂,可以混合已知的常规无机填料以提高机械强度或进一步提高阻燃性能。

[0383] 在已知的无机填料中,例如有,结晶硅石、熔融硅石、矾土、氧化镁、滑石、云母、高岭土、粘土、硅藻土、硅酸钙、硅酸钛、氧化钛、玻璃纤维、氟化钙、硫酸钙、硫酸钡、磷酸钙、碳纤维、碳纳米管和钛酸钾纤维。这些可单独或作为混合物使用。在这些无机填料中,滑石、云母、碳、玻璃和碳纳米管是最优选的。

[0384] 无机填料在阻燃树脂组合物中的含量是 0.1 重量%至 90 重量%,优选 0.5 重量%至 50 重量%和更优选 1 重量%至 30 重量%。

[0385] 如果无机填料的含量低于 0.1 重量%，提高阻燃树脂组合物的韧性或阻燃性能的效果下降。相反，如果无机填料的含量高于 90 重量%，可出现这样一些非所需情形，在注塑阻燃树脂组合物时，熔融态的阻燃树脂组合物的流动性或机械强度下降。

[0386] 另外，在阻燃树脂组合物中，除了上述阻燃剂，可以混合例如氟烯烃树脂，以抑制否则可在燃烧过程中出现的液滴现象。

[0387] 在能够抑制液滴现象的氟烯烃树脂中，例如有，二氟乙烯聚合物、四氟乙烯聚合物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、和四氟乙烯与烯属单体的共聚物。这些可单独或组合使用。

[0388] 在这些氟烯烃树脂中，四氟乙烯聚合物是最优选的。四氟乙烯聚合物的平均分子量不低于 50000 和优选 100000 至 20000000。同时，具有原纤-形成性能的氟烯烃树脂是更优选的。

[0389] 氟烯烃树脂的含量是 0.001 重量%至 5 重量%，优选 0.005 重量%至 2 重量%和更优选 0.01 重量%至 0.5 重量%，相对阻燃树脂组合物。

[0390] 如果氟烯烃树脂的含量低于 0.001 重量%，难以抑制液滴现象。相反，如果氟烯烃树脂的含量超过 5 重量%，抑制滴液现象的效果变得饱和，这样可能出现成本高或机械强度不好之类的问题。

[0391] 在阻燃树脂组合物中，除了上述阻燃剂，可以加入抗氧化剂（酚类、磷基或硫基抗氧化剂）、抗静电剂、UV 吸收剂、光稳定剂、增塑剂、相容性促进剂、着色剂（颜料或染料）、抗菌剂、水解抑制剂或表面处理剂，以提高注塑性能、防震性能、外观、耐热性、耐候性或韧性。

[0392] 在制备上述阻燃树脂组合物时，阻燃剂、所要阻燃的树脂、和其它添加剂基本上均匀地分散在捏合机（如滚光机、再混机、混合器、挤出机或共捏合机）中。所得产物通过模塑方法（如注塑、注射压塑、挤塑、吹塑、真空模塑、压塑、泡沫塑料成型或超临界模塑）而模塑成预定形状。

[0393] 由阻燃树脂组合物形成的模塑产品用于各种领域，用作具有阻燃性能的各种产品，如家用电器、汽车、信息设备、办公用具、电话装置、文具、家具或纤维的外壳或部件。

[0394] 本发明现根据实施例和用于与实施例对比的对比例而描述。

[0395] 首先，制备出包含在实施例和对比例中的本发明样品和对照样品阻燃剂。

[0396] （本发明样品 10）

[0397] 在制备本发明样品 10 时，将 2.6g 苯乙烯均聚物（重均分子量：280000）作为芳族聚合物装入其中已事先装有 23.4g 用于溶解的 1,2-二氯乙烷的圆底烧瓶中，以形成聚合物溶液。将 0.25g 96%硫酸和 0.3g 硫酸酐的液体混合物在 10 分钟内滴加到聚合物溶液中。在滴加结束之后，将所得物质固化 4 小时，以磺化芳族聚合物。将反应液体倒入沸腾的纯水中以去除溶剂，得到固体物质。将该固体物质用微温纯水漂洗三次和在减压下干燥，得到干燥固体物质。

[0398] 如此制备的阻燃剂使用燃烧瓶法进行元素分析。根据如此制成的阻燃剂的硫含量，磺酸基团的引入比率被发现是 8 摩尔%。

[0399] 将干燥的固体物质用氢氧化钾中和并再次干燥以制备阻燃剂。这样，包含引入其中的磺酸基团的芳族聚合物作为阻燃剂而得到。

[0400] （本发明样品 11）

[0401] 在制备本发明样品 11 时,将用过的扇叶粉碎,作为芳族聚合物。将如此得到的 83 目通过尺寸的 3g 丙烯腈-苯乙烯共聚物树脂(丙烯腈单元:44 摩尔%;苯乙烯单元:56 摩尔%)装入圆底烧瓶中,并搅拌。在连续搅拌树脂粉末的同时,将从 4g 发烟硫酸中发出的 SO_3 气体在 4 小时内吹入被连续搅拌的粉状材料中,以磺化芳族聚合物。空气被随后送入烧瓶中以从圆底烧瓶中去掉残余 SO_3 气体。固体物质用水洗涤三次和随后干燥。

[0402] 将如此制备的固体物质使用燃烧瓶法进行元素分析。磺酸基团的引入比率被发现是 7.2 摩尔%。

[0403] 将干燥的固体物质随后用氢氧化钾中和并再次干燥,得到浅黄色固体物质形式的阻燃剂。即,本发明样品 11 同样是其中已引入磺酸基团的芳族聚合物。

[0404] (本发明样品 12)

[0405] 在本发明样品 12 中,阻燃剂按照以上本发明样品 11 的相同方式得到,只是使用通过将用过的 8mm 盒粉碎成 83 目通过尺寸而得到的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂(丙烯腈单元:38 摩尔%;苯乙烯单元:50 摩尔%;丁二烯单元:12 摩尔%;颜色:黑色)作为芳族聚合物,和将磺化处理时间设定为 10 分钟。即,本发明样品 12 同样是其中引入磺酸基团的芳族聚合物。类似于前述本发明样品 12,如上所述制备的固体物质使用燃烧瓶法进行元素分析。磺酸基团的引入比率被发现是 0.10 摩尔%。

[0406] (本发明样品 13)

[0407] 在本发明样品 13 中,白色固体物质形式的阻燃剂按照本发明样品 11 的相同方式制备,只是采用聚对苯二甲酸乙二醇酯作为芳族聚合物。即,本发明样品 13 同样是其中引入磺酸基团的芳族聚合物。将如此制成的固体物质按照本发明样品 10 的相同方式,使用燃烧瓶法进行元素分析。磺酸基团的引入比率被发现是 0.12 摩尔%。

[0408] (本发明样品 14)

[0409] 在本发明样品 14 中,白色固体物质形式的阻燃剂按照本发明样品 11 的相同方式制备,只是采用通过将来自工厂的透明光盘粉碎成 83 目通过尺寸而得到的粉状聚碳酸酯作为芳族聚合物。即,本发明样品 14 同样是其中引入磺酸基团的芳族聚合物。将如此制成的固体物质按照本发明样品 10 的相同方式,使用燃烧瓶法进行元素分析。磺酸基团的引入比率被发现是 2 摩尔%。

[0410] (本发明样品 15)

[0411] 在本发明样品 15 中,棕色固体物质形式的阻燃剂按照本发明样品 11 的相同方式制备,只是采用粉状聚(2,6-二甲基-对-亚苯基氧化物)作为芳族聚合物。即,本发明样品 15 同样是其中引入磺酸基团的芳族聚合物。将如此制成的固体物质按照本发明样品 10 的相同方式,使用燃烧瓶法进行元素分析。磺酸基团的引入比率被发现是 7.5 摩尔%。

[0412] (对照样品 7)

[0413] 在制备对照样品 7 时,将 2g 用于本发明样品 10 的苯乙烯均聚物作为芳族聚合物装入事先装有 18g 用于溶解的 1,2-二氯乙烷的圆底烧瓶中,以形成聚合物溶液。将 15g 1,2-二氯乙烷、0.6g 磷酸三乙基酯和 2.3g 发烟硫酸的液体混合物在 1.5 小时内滴加到聚合物溶液中。在滴加结束之后,将所得物质固化 2 小时,以磺化芳族聚合物。将析出产物取出,溶解在甲醇中并在二乙基醚中再沉淀。将所得沉淀物干燥,得到固体物质。

[0414] 将如此制备的固体物质使用燃烧瓶法进行元素分析。磺酸基团的引入比率被发现

是 65 摩尔%。

[0415] 将干燥的固体物质用氢氧化钾中和并再次干燥以制备阻燃剂。这样,包含引入其中的 65 摩尔%磺酸基团的芳族聚合物作为阻燃剂而得到。

[0416] (对照样品 8)

[0417] 在对照样品 8 中,聚苯乙烯磺酸钠(重均分子量:18000)用作阻燃剂。该阻燃剂使用燃烧瓶法进行元素分析。磺酸基团的引入比率被发现是 99 摩尔%。

[0418] (对照样品 9)

[0419] 在对照样品 9 中,由黑色固体物质形成的阻燃剂按照本发明样品 12 的相同方式制备,只是采用 90 重量%浓硫酸作为用于磺化处理的磺化剂,和在 80 摄氏度气氛中进行磺化处理 1 小时。将如此制备的阻燃剂按照本发明样品 10 的相同方式通过燃烧瓶法进行元素分析。磺酸基团的引入比率是 36 摩尔%。制备出包含引入其中的 36 摩尔%磺酸基团的芳族聚合物。

[0420] 将本发明样品 10 至 15 和对照样品 7 至 9,即,阻燃剂样品,引入所要阻燃的预定树脂中,以制备实施例和对比例。

[0421] (实施例 17)

[0422] 在实施例 17 中,将 99.8 重量份的在下文中称作 PC 的聚碳酸酯树脂(双酚 A 型)作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份本发明样品 10 作为阻燃剂,和 0.1 重量份的在下文中称作 PTFE 的原纤-形成聚四氟乙烯作为防滴剂混合在一起,以制备阻燃树脂前体。将该阻燃树脂前体装入挤出机并通过在预定温度下捏合而成型为粒料。将如此成型的粒料装入注塑装置中,用于在预定温度下注塑,以制备由阻燃树脂组合物形成的 1.5mm 厚的条形试验片。

[0423] (实施例 18)

[0424] 在实施例 18 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式形成,只是将 99.85 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.05 重量份本发明样品 11 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0425] (实施例 19)

[0426] 在实施例 19 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式形成,只是将 99.85 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.05 重量份本发明样品 14 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0427] (实施例 20)

[0428] 在实施例 20 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式形成,只是将 83.8 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂和 15 重量份的在下文中称作 ABS 树脂的丙烯腈/聚丁二烯/苯乙烯重量比=24/20/56 的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂作为所要阻燃的另一树脂,0.5 重量份本发明样品 12 作为阻燃剂,0.5 重量份的在下文中称作 SI 的聚甲基苯基硅氧烷(作为硅-基阻燃剂)作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0429] (实施例 21)

[0430] 在实施例 21 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式而形成,只是将 89.5 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,10 重量份的在下文中称作 HIPS 树脂的聚丁二烯/聚苯乙烯重量比 10:90 的橡胶改性的聚乙烯作为所要阻燃的另一树脂,0.1 重量份本发明样品 11 作

为阻燃剂,0.2 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0431] (实施例 22)

[0432] 在实施例 22 中,条形试验片按照上述实施例 17 的相同方式而形成,只是将 89.4 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,10 重量份的在下文中称作 AS 树脂的丙烯腈-苯乙烯共聚物树脂(丙烯腈/苯乙烯重量比=25/75)作为所要阻燃的另一树脂,0.2 重量份本发明样品 10 作为阻燃剂,0.1 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0433] (实施例 23)

[0434] 在实施例 23 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式形成,只是将 84 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,15 重量份的在下文中称作 PET 的聚对苯二甲酸乙二醇酯作为所要阻燃的另一树脂,0.3 重量份本发明样品 13,0.4 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0435] (实施例 24)

[0436] 在实施例 24 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式而形成,只是将 49 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,50 重量份的在下文中称作 PLA 的聚乳酸作为所要阻燃的另一树脂,0.2 重量份对照样品 14 作为阻燃剂,0.5 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0437] (实施例 25)

[0438] 在实施例 25 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式形成,只是将 99 重量份 ABS 作为所要阻燃的树脂,0.5 重量份对照样品 11 作为阻燃剂,0.2 重量份 SI 作为所要阻燃的另一树脂,0.2 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0439] (实施例 26)

[0440] 在实施例 26 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式形成,只是将 99 重量份 PET 作为所要阻燃的树脂,0.5 重量份对照样品 13 作为阻燃剂,0.2 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0441] (实施例 27)

[0442] 在实施例 27 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式而形成,只是将 99.8 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份对照样品 15 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0443] (对比例 15)

[0444] 在对比例 15 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式而形成,只是将 99.8 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份对照样品 7 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0445] (对比例 16)

[0446] 在对比例 16 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式形成,只是将 99.8 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.1 重量份对照样品 8 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0447] (对比例 17)

[0448] 在对比例 17 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式而形成,只是将 99.85 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,0.05 重量份对照样品 9 作为阻燃剂,和 0.1 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0449] (对比例 18)

[0450] 在对比例 18 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式而形成,只是将 83.8 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,15 重量份 ABS 树脂作为所要阻燃的另一树脂,0.5 重量份对照样品 9 作为阻燃剂,0.5 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0451] (对比例 19)

[0452] 在对比例 19 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式而形成,只是将 89.5 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,10 重量份 HIPS 树脂作为所要阻燃的另一树脂,0.1 重量份对照样品 7 作为阻燃剂,0.2 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0453] (对比例 20)

[0454] 在对比例 20 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式而形成,只是将 89.4 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,10 重量份 AS 树脂作为所要阻燃的另一树脂,0.2 重量份对照样品 8 作为阻燃剂,0.2 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.2 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0455] (对比例 21)

[0456] 在对比例 21 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式而形成,只是将 84 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,15 重量份 PET 树脂作为所要阻燃的另一树脂,0.3 重量份对照样品 9 作为阻燃剂,0.4 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0457] (对比例 22)

[0458] 在对比例 22 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式而形成,只是将 49 重量份 PC 作为所要阻燃的树脂,50 重量份 PLA 树脂作为所要阻燃的另一树脂,0.2 重量份对照样品 7 作为阻燃剂,0.5 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0459] (对比例 23)

[0460] 在对比例 23 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式而形成,只是将 99 重量份 ABS 作为所要阻燃的树脂,0.5 重量份对照样品 8 作为阻燃剂,0.2 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0461] (对比例 24)

[0462] 在对比例 24 中,条形试验片按照实施例 17 的相同方式而形成,只是将 99 重量份 PET 作为所要阻燃的树脂,0.5 重量份对照样品 9 作为阻燃剂,0.2 重量份 SI 作为另一阻燃剂,和 0.3 重量份 PTFE 作为防滴剂混合,以制备阻燃树脂前体。

[0463] 可燃性试验和外观试验随后针对各实施例和对比例进行。

[0464] 可燃性试验作为垂直可燃性试验按照 UL94 (保险商实验室项目 94) 的 V-0、V-1 和

V-2 规格进行。具体地说,提供每一实施例和对比例的五个试验片,并将燃烧器火焰施加到基本上直立放置的每一条形试验片上。该状态保持 10 秒并随后将燃烧器火焰与试验片分开。当火焰熄灭时,将燃烧器火焰再施加 10 秒,然后将燃烧器火焰与试验片分开。此时根据在第一火焰结束与试验片接触之后的有焰燃烧持续时间、在第二火焰结束与试验片接触之后的有焰燃烧持续时间、在第二火焰结束与试验片接触之后的有焰燃烧持续时间、和在第二火焰结束与试验片接触之后的无焰燃烧持续时间的总和,五个试验片的有焰燃烧持续时间的总和,和燃烧液滴的存在 / 不存在而作出判断。V-0 规格提出,对于第一和第二燃烧事件,有焰燃烧应该在 10 秒内停止。V-1 和 V-2 规格提出,对于第一和第二燃烧事件,有焰燃烧应该在 30 秒内停止。具有火焰的第二燃烧的持续时间和没有火焰的第二燃烧的持续时间的总和低于 30 秒(对于 V-0 规格)和在 60 秒之内(对于 V-1 和 V-2 规格)。五个试验片的有焰燃烧持续时间的总和在 50 秒之内(对于 V-0 规格)和在 250 秒之内(对于 V-1 和 V-2 规格)。燃烧液滴仅为 V-2 规格所容许。即,对于 UL 燃烧试验方法 (UL94),阻燃性能按照 V-0、V-1 和 V-2 的顺序变得更高。

[0465] 对于外观试验,将实施例和对比例的试验片在 80 摄氏度气氛和 80% 相对湿度的恒定温度恒定压力容器中暴露 30 天,并视觉检查试验片的外观。没有颜色变化的情形标为 ○ 和存在颜色变化的情形标为 ×。

[0466] 实施例和对比例的可燃性试验和外观试验的评估结果在下表 3 中给出。

[0467] 表 3

[0468]

	所要阻燃的树脂(重量%)					
	PC	ABS	HIPS	AS	PET	PLA
实施例17	99.8	-	-	-	-	-
实施例18	99.85	-	-	-	-	-
实施例19	99.85	-	-	-	-	-
实施例20	83.8	15.0	-	-	-	-
实施例21	89.5	-	10.0	-	-	-
实施例22	89.4	-	-	10.0	-	-
实施例23	84.0	-	-	-	15.0	-
实施例24	49.0	-	-	-	-	50.0
实施例25	-	99.0	-	-	-	-
实施例26	-	-	-	-	99.0	-
实施例27	99.8	-	-	-	-	-
对比例15	99.8	-	-	-	-	-
对比例16	99.8	-	-	-	-	-
对比例17	99.85	-	-	-	-	-
对比例18	83.8	15.0	-	-	-	-
对比例19	89.5	-	10.0	-	-	-
对比例20	89.4	-	-	10.0	-	-
对比例21	84.0	-	-	-	15.0	-
对比例22	49.0	-	-	-	-	50.0
对比例23	-	99.0	-	-	-	-
对比例24	-	-	-	-	99.0	-

[0469] 表3(续)

[0470]

	阻燃剂		
	种类	磺酸基团的引入比率(摩尔%)	含量(重量%)
实施例17	本发明样品10	8.0	0.1
实施例18	本发明样品11	7.2	0.05
实施例19	本发明样品14	0.1	0.05
实施例20	本发明样品12	0.12	0.5
实施例21	本发明样品11	2.0	0.1
实施例22	本发明样品10	7.5	0.2
实施例23	本发明样品13		0.3
实施例24	本发明样品14		0.2
实施例25	本发明样品11		0.5
实施例26	本发明样品13		0.5
实施例27	本发明样品15		0.1
对比例15	对照样品17	65	0.1
对比例16	对照样品18	99	0.1
对比例17	对照样品19	36	0.05
对比例18	对照样品9		0.5
对比例19	对照样品7		0.1
对比例20	对照样品8		0.2
对比例21	对照样品9		0.3
对比例22	对照样品7		0.2
对比例23	对照样品8		0.5
对比例24	对照样品9		0.5

[0471] 表3(续)

[0472]

	可燃性 (IS)(重量%)	防滴剂(重 量%)	可燃性试验(UL94)	在高温储存之后 对外观的检查
实施例17	-	0.1	V-0规格通过	○
实施例18	-	0.1	V-0规格通过	○
实施例19	-	0.1	V-0规格通过	○
实施例20	0.5	0.2	V-0规格通过	○
实施例21	0.2	0.2	V-0规格通过	○
实施例22	0.2	0.2	V-0规格通过	○
实施例23	0.4	0.3	V-0规格通过	○
实施例24	0.5	0.3	V-1规格通过	○
实施例25	0.2	0.3	V-2规格通过	○
实施例26	0.2	0.3	V-2规格通过	○
实施例27	-	0.1	V-0规格通过	○
对比例15	-	0.1	V-0规格没有通过	○
对比例16	-	0.1	V-1规格没有通过	○
对比例17	-	0.1	V-1规格没有通过	×
对比例18	0.5	0.2	V-1规格没有通过	×
对比例19	0.2	0.2	V-0规格没有通过	○
对比例20	0.2	0.2	V-2规格没有通过	○
对比例21	0.4	0.3	V-1规格没有通过	×
对比例22	0.5	0.3	V-1规格没有通过	○
对比例23	0.2	0.3	V-2规格没有通过	○
对比例24	0.2	0.3	V-2规格没有通过	×

[0473] 从表3所示的评估结果可以看出,与所含阻燃剂使得磺酸基团在芳族聚合物中的引入比率是36至95摩尔%的对比例15至17相比,所含阻燃剂使得磺酸基团在芳族聚合物中的引入比率是0.1摩尔%至8摩尔%的实施例17至19和27具有较高的阻燃性能。

[0474] 对比例15至17的树脂组合物具有可变程度的可燃性和因此在阻燃性能方面不如实施例17至19和27。

[0475] 从表3所示的评估结果还可以看出,当该树脂组合物暴露于高温高湿度环境中时,包含对照样品9作为阻燃剂的对比例17、18、21和24的阻燃树脂组合物产生吸水得到的小尺寸斑点,从而证实了外观上的检测。

[0476] 在对比例17、18、21和24中,除了磺酸基团,易于吸水的酰胺或羧基基团也被引入包含水含量90重量%的硫酸的对照样品9中。其中包含这些酰胺或羧基基团的对照样品

9 用作阻燃剂的对比例易于吸收水分。

[0477] 根据表 3 的评估结果,实施例 20 至 27 与对比例 18 至 24 相比在阻燃性能上得到改进。

[0478] 对于其中所用的阻燃剂具有低的被包含在芳族聚合物中的磺酸基团的引入比率使得在阻燃剂和所要阻燃的树脂之间提供改进的相容性的实施例 20 至 27,合适的阻燃性能可被赋予树脂组合物。

[0479] 根据表 3 的评估结果可以看出,通过向所要阻燃的树脂中加入少量阻燃剂,可向该树脂有效地赋予阻燃性能。

[0480] 根据以上可以看出,其中磺酸基团以 0.1 摩尔%至 8 摩尔%被引入的芳族聚合物作为阻燃剂在制备阻燃树脂组合物中的应用对于生产已被适当地赋予阻燃性能且即使在长期储存时也不易发生外观缺陷的阻燃树脂组合物是关键的。

[0481] 尽管本发明已经根据优选的实施方案进行说明,但本发明不限于这些实施方案的具体形式。可以理解,本发明可包括在本发明范围和原理内的例如可容易地由本领域技术人员获得的各种改变或修正。