



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102079854 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201010559670. 9

(22) 申请日 2010. 11. 23

(30) 优先权数据

2009-270826 2009. 11. 27 JP

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 品川洋 久保田澄玲 伏屋笃史

松田胜宏 伊藤健司

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(56) 对比文件

CN 101343404 A, 2009. 01. 14,

JP 2008075068 A, 2008. 04. 03,

US 2007232742 A1, 2007. 10. 04,

审查员 叶坤

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006. 01)

C08L 67/02 (2006. 01)

C08K 5/5399 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

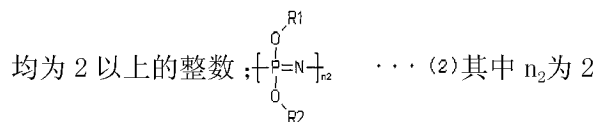
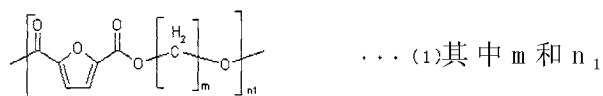
(54) 发明名称

阻燃树脂组合物及其模塑品

(57) 摘要

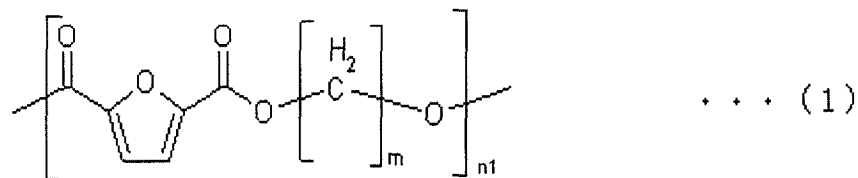
本发明提供阻燃树脂组合物, 其含有由下式

(1) 表示的聚呋喃二甲酸亚烷基酯、芳族聚碳酸酯、由下式 (2) 表示的磷腈化合物和含氟化合物:



以上的整数, 并且 R1 和 R2 均为芳基或具有 1-20 个碳原子的烷基。

1. 阻燃树脂组合物,包括由下式 (1) 表示的聚呋喃二甲酸亚烷基酯、芳族聚碳酸酯、由下式 (2) 表示的磷腈化合物和含氟化合物;其中聚呋喃二甲酸亚烷基酯的含量为 5 ~ 40 重量份,相对于聚呋喃二甲酸亚烷基酯和芳族聚碳酸酯的合计 100 重量份;其中磷腈化合物的含量为 10 ~ 40 重量份,相对于聚呋喃二甲酸亚烷基酯和芳族聚碳酸酯的合计 100 重量份;其中含氟化合物的含量小于 0.5 重量份,相对于 100 重量份的整个阻燃树脂组合物:



其中 m 为 $2 \sim 4$ 的整数, n_1 为 2 以上的整数;



其中 $n \geq 2$ 为 2 以上的整数, 并且 R1 和 R2 均为苯氧基。

2. 根据权利要求 1 的阻燃树脂组合物,其还包括有机硅和丙烯酸系核-壳橡胶。
3. 由根据权利要求 1 的阻燃树脂组合物形成的模塑品。

阻燃树脂组合物及其模塑品

技术领域

[0001] 本发明涉及抗冲击性和阻燃性均优异的阻燃树脂组合物及其模塑品。

背景技术

[0002] 近年来,从环境保护的观点出发,由可再生的生物质制成的树脂已受到关注。

[0003] 作为呋喃树脂的聚 2,5-呋喃二甲酸亚烷基酯(以下称为 PAF)是可由糖类合成的热塑性树脂并且是预期应用于电气机器和装置的生物质树脂。但是,PAF 自身的物理性能例如抗冲击性和阻燃性低,因此其可使用的用途受到限制。

[0004] 为了改善这些性能,日本专利申请公开 No. 2007-270011 中,通过向作为 PAF 的聚 2,5-呋喃二甲酸亚丁酯(以下称为 PBF)中添加进行了有机化处理的层状硅酸盐和防滴流剂来改善阻燃性。但是,其抗冲击性低,并且当意在将其用于电气和电子机器和装置中时已存在改善抗冲击性的需求。

[0005] 另一方面,在日本专利申请公开 No. 2008-075068 中,通过向 PAF 中添加冲击改性剂和层状粘土矿物剂来改善抗冲击性。但是,当意在将其用于电气和电子机器和装置中时已存在改善抗冲击性和阻燃性的需求。

发明内容

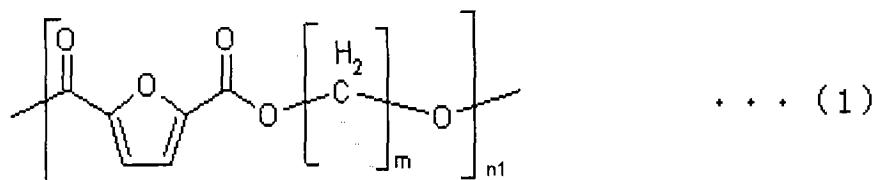
[0006] 如上所述,作为生物质树脂的 PAF 已受到关注,并且已尝试其抗冲击性和阻燃性的改善。但是,仍无实现了实用上可接受的抗冲击性和阻燃性的实例。此外,将橡胶组分配合到 PAF 中时,其抗冲击性得到改善。但是,即使已添加了阻燃剂时,也难以赋予通过将橡胶组分配合到 PAF 中所得到的树脂组合物高阻燃性(UL-94 等级 :5V)。

[0007] 此外,也考虑了将芳族聚碳酸酯混入 PAF 中。但是,通过这种混合没有改善 PAF 的抗冲击性,原因是 PAF 与芳族聚碳酸酯树脂的相容性差,并且两种组分之间的粘度差异大。

[0008] 本发明人已发现通过将磷腈化合物和含氟化合物配合到 PAF 和芳族聚碳酸酯的混合树脂中,得到具有在现有 PAF 组合物中难以实现的高水平抗冲击性和阻燃性的树脂,于是完成了本发明。

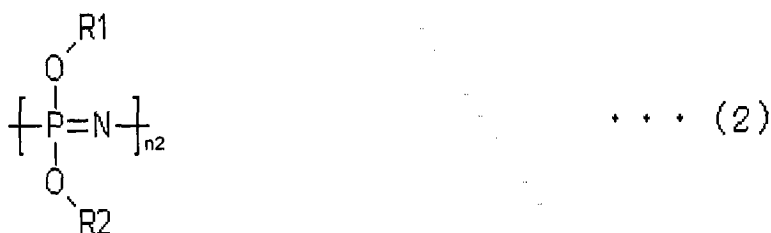
[0009] 根据本发明,提供阻燃树脂组合物,其包括由下式(1)表示的聚呋喃二甲酸亚烷基酯、芳族聚碳酸酯、由下式(2)表示的磷腈化合物和含氟化合物:

[0010]



[0011] 其中 m 和 n_1 均为 2 以上的整数;

[0012]



[0013] 其中 n_0 为 2 以上的整数, 并且 R1 和 R2 均为芳基或具有 1-20 个碳原子的烷基。

[0014] 根据本发明,还提供由上述阻燃树脂组合物形成的模塑品。

[0015] 根据本发明的阻燃树脂组合物,其环境负荷低并且具有高抗冲击性和阻燃性,因此能够用于充分利用这些性能的电气和电子机器和装置部件、汽车部件和建筑部件中。

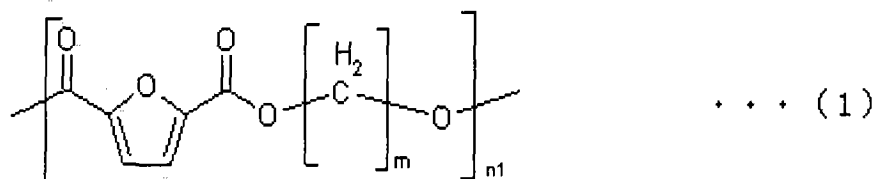
[0016] 由以下对示例性实施方案的说明,本发明进一步的特征将变得清楚。

具体实施方式

[0017] 现在对本发明的优选实施方案详细说明。顺便提及,个别公开的实施方案是根据本发明的阻燃树脂组合物和模塑品的实例,因此本发明并不限于此。根据本发明的阻燃树脂组合物含有PAF、芳族聚碳酸酯、磷腈化合物和含氟化合物。以下对本发明详细说明。

[0018] 本发明中使用的 PAF 是由下式 (1) 表示的聚呋喃二甲酸亚烷基酯：

[0019]



[0020] 其中 m 和 n_1 均为 2 以上的整数。

[0021] 式(1)中,m优选是2-4的整数,并且最优选是2(即聚呋喃二甲酸亚乙酯(PEF))。

[0022] 对本发明中使用的 PAF 的分子量和分子量分布并无特别限制,只要能够对根据本发明的含有 PAF 的阻燃树脂组合物进行模塑工艺。但是,通过凝胶渗透色谱测定的 PAF 的数均分子量优选为 15,000-300,000,更优选为 50,000-200,000。在根据本发明的阻燃树脂组合物中,可将其他共聚物组分混入式(1)的重复单元,只要不使树脂组合物的机械性能、热性能和阻燃性劣化,并且可用交联剂将 PAF 交联。

[0023] 本发明中使用的芳族聚碳酸酯是例如由芳族二元酚化合物与光气或碳酸二酯的反应得到的芳族均聚碳酸酯或共聚碳酸酯的芳族聚碳酸酯。

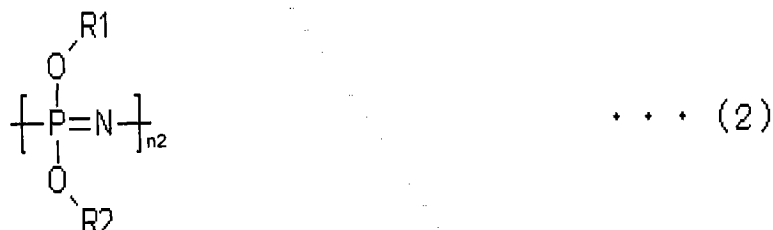
[0024] 作为芳族二元酚化合物,可以使用 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)-丁烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二乙基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二乙基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷或 1-苯基-1,1-双(4-羟基苯基)乙烷,并且这些化合物可以单独使用或者以其任何组合使用。

[0025] 对芳族聚碳酸酯的分子量并无特别限制,只要能够对得到的阻燃树脂组合物进行模塑工艺。但是,通过凝胶渗透色谱测定的其重均分子量优选为 20,000-500,000,更优选为 50,000-300,000。如果分子量太低,得到的阻燃树脂组合物的抗冲击性变低。芳族聚碳酸

酯的具体实例包括 PANLITE K-1300Y(商品名, TEIJIN CHEMICALS LTD. 的产品)。PAF 与芳族聚碳酸酯的质量比优选为 5/95 至 40/60。如果 PAF 的比例超过 40, 在得到的阻燃树脂组合合物中难以实现良好的阻燃性。如果 PAF 的比例小于 5, 在得到的阻燃树脂组合合物中难以实现减轻环境负荷的效果, 原因在于生物质树脂的比例低。当以上述范围内的比例将 PAF 和芳族聚碳酸酯混合时, 能够实现生物质树脂的比例与阻燃性之间均衡的性能。

[0026] 本发明中使用的磷腈化合物由下式 (2) 表示:

[0027]



[0028] 其中 n_2 为 2 以上的整数, 并且 R1 和 R2 均为芳基或具有 1-20 个碳原子的烷基。

[0029] 对式 (2) 中的 R1 和 R2 无特别限制。但是, 它们中的每一个优选为芳基。此外, R1 和 R2 可以相同。此外, 可通过可交联组分的共聚或添加在聚合物链间形成交联的结构, 只要不使得到的阻燃树脂组合物的机械性能、热性能和阻燃性劣化。具体地, 可使用 SPS-100(商品名, Otsuka Chemical Co., Ltd. 的产品) 或 Rabitle FP110(商品名, FUSHIME Pharmaceutical Co., Ltd. 的产品)。式 (2) 中, n_2 优选为 3-25 的整数。

[0030] 磷腈化合物的含量优选为 10-40 重量份, 更优选为 10-25 重量份, 相对于 PAF 和芳族聚碳酸酯的合计 100 重量份。如果磷腈化合物的含量小于 10 重量份, 在得到的阻燃树脂组合合物中难以实现足够的阻燃性。如果含量超过 40 重量份, 使树脂组合物的抗冲击性劣化。本发明中, 可将 2 种以上的磷腈化合物组合使用, 只要不使得到的阻燃树脂组合物的机械性能、热性能和阻燃性劣化。

[0031] 对本发明中使用的有机硅 / 丙烯酸系核-壳橡胶的种类并无特别限制。但是, 壳部分优选对 PAF 和芳族聚碳酸酯具有高亲合性或者与它们形成化学键。具体地, 可使用 METABLEN S-2200(商品名, MitsubishiRayon Co., Ltd. 的产品)。可将 2 种以上的有机硅 / 丙烯酸系核-壳橡胶组合使用, 只要不使得到的阻燃树脂组合物的机械性能、热性能和阻燃性劣化。

[0032] 对有机硅 / 丙烯酸系核-壳橡胶的含量并无特别限制。但是, 有机硅 / 丙烯酸系核-壳橡胶的含量优选为 5-40 重量份, 更优选为 5-15 重量份, 相对于 PAF 和芳族聚碳酸酯的合计 100 重量份。如果有机硅 / 丙烯酸系核-壳橡胶的含量小于 5 重量份, 在得到的阻燃树脂组合合物中难以实现改善抗冲击性的效果。如果含量超过 40 重量份, 使树脂组合物的阻燃性劣化。

[0033] 对本发明中使用的含氟化合物的种类并无特别限制。但是, 由于良好的处理和分散性, 优选聚四氟乙烯(以下称为 PTFE)、用另一种树脂改性的 PTFE 或含有 PTFE 的混合物。特别优选使用用另一种树脂改性的 PTFE。具体地, 可使用 METABLEN A-3800(商品名, MitsubishiRayon Co., Ltd. 的产品), 其为丙烯酸类树脂改性的 PTFE。

[0034] 对本发明中的含氟化合物的含量并无特别限制。但是, 考虑到对环境的影响, PTFE 的含量优选为小于 0.5 重量份, 相对于 100 重量份的整个阻燃树脂组合合物。因此, 在例如其

100 重量份中含有 50 重量份 PTFE 的 METABLEN A-3800 的情况下,可至多添加 1 重量份的 A-3800,相对于 100 重量份的整个阻燃树脂组合物。

[0035] 只要不大幅度损害其性能,根据本发明的阻燃树脂组合物可进一步含有颜料、热稳定剂、抗氧化剂、无机填料、植物纤维、防老化剂、润滑剂、脱模剂和抗静电剂。

[0036] 根据本发明的阻燃树脂组合物形成的模塑品可具有所需形状。对模塑法并无特别限制。但是,可使用例如挤塑和注塑。根据本发明的模塑品的优选的用途实例包括复印机的机壳和内部部件、打印机的机壳和内部部件、复印机和激光束打印机的调色剂盒部件、传真机的机壳和内部部件、照相机部件、个人电脑的机壳和内部部件以及电视机的机壳和内部部件。

[0037] 实施例

[0038] 以下通过下述实施例对本发明详细说明。但是,本发明并不受这些实施例限制。

[0039] (聚 2,5-呋喃二甲酸亚乙酯的合成)

[0040] 设置装备有氮进气管、分馏-冷却柱和 SUS 制搅拌叶片的 10-L SUS 制可拆式烧瓶。将 2,300g(14.7mol) 的 2,5-呋喃二甲酸和 2,758g(44.2mol) 的乙二醇装入该可拆式烧瓶,然后装入作为催化剂的 4.2g(12.3mmol) 的丁醇钛和 4.1g(19.6mmol) 的单丁基氧化锡。

[0041] 在引入氮气的同时开始搅拌,同时打开覆套式电阻加热器的电源以将内容物加热到 150℃。内部温度到达 150℃时,伴随缩合反应的副产水开始流出。在内部温度 160℃和 165℃下均连续反应 1 小时,在 170℃和 175℃下均连续反应 0.5 小时,并且在 210℃下连续反应 2 小时时,内容物变得透明。蒸馏的水的流出变弱时,将反应体系与真空泵连接以在约 2 小时内将反应体系的压力减小到完全抽真空的状况(133Pa 以下)。用氮气释放真空一次,并且添加 2.1g(6.2mmol) 的丁醇钛和 2.1g(10.1mmol) 的单丁基氧化锡。然后,在约 30 分钟内再次减压到完全抽真空的状况(133Pa 以下)。然后,在减压下继续反应 14 小时。以这种方式得到的聚 2,5-呋喃二甲酸亚乙酯(以下称为 PEF)具有由凝胶渗透色谱测定的约 63,000 的数均分子量。将这样得到的树脂磨碎成粒料并用于下述实施例和比较例中。

[0042] (实施例 1-3 和比较例 1-5)

[0043] 将通过上述方法得到的 PEF 在 120℃下真空干燥 6 小时。将芳族聚碳酸酯树脂的粒料在 120℃下热空气干燥 6 小时。称量上述 PEF 和芳族聚碳酸酯树脂以及表 1 或 2 中所示的配合添加剂以给出表 1 或 2 中所示的质量比并且混合。然后,通过双螺杆挤出机(Laboplast Mill,商品名,由 Toyo Seiki Seisakusho Co., Ltd. 制造)在 215℃-230℃的机筒温度下将得到的混合物熔融和捏合。将从挤出机的前端挤出的树脂切割为粒料。在 90℃下将得到的粒料真空干燥 6 小时,然后通过注塑机(SE18DU,商品名,由 Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 制造)在 210℃-235℃的机筒温度和 50℃的模具温度下模塑成多用途试样(80mm×10mm×t(厚度)=4mm)和阻燃试验用试样(125mm×12.5mm×t=2mm)。

[0044] (实施例 4 和 5)

[0045] 以与实施例 1-3 中同样的方式由树脂模塑多用途试样和阻燃试验用试样,不同之处在于将熔融和捏合时机筒温度变为 240℃-245℃,并且将模塑时机筒温度变为 260℃-310℃。

[0046] (比较例 6-9)

[0047] 以与实施例 1-3 中同样的方式由树脂模塑多用途试样和阻燃试验用试样,不同之

处在于将熔融和捏合时机筒温度变为 200℃ -210℃,将模塑时机筒温度变为 200℃ -215℃,并且将模具温度变为 25℃。

[0048] 表 1 或 2 中使用和所示的各材料如下所述:

[0049] • 芳族聚碳酸酯:“PANLITE K-1300Y”(商品名,TEIJIN CHEMICALSLTD. 的产品)

[0050] • 磷腈化合物:“SPS-100”(商品名,Otsuka Chemical Co.,Ltd. 的产品)

[0051] • 磷腈化合物:“FP110”(商品名,FUSHIME Pharmaceutical Co.,Ltd. 的产品)

[0052] • 含磷阻燃剂:“PX-200”(DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 的产品)

[0053] • 有机硅/丙烯酸系核-壳橡胶:“METABLEN S-2200”(商品名,Mitsubishi Rayon Co.,Ltd. 的产品)

[0054] • 含氟化合物:“METABLEN A-3800”(商品名,Mitsubishi RayonCo.,Ltd. 的产品)

[0055] • 加工稳定剂:“IRGANOX B220”(商品名,Ciba Japan K.K. 的产品)

[0056] • 加工稳定剂:“IRGANOX 1010”(商品名,Ciba Japan K.K. 的产品)

[0057] 顺便提及,对于以下项目进行了评价。

[0058] (1) 阻燃性

[0059] 试验方法:根据 UL 94 标准的 V 试验(20mm 垂直燃烧试验)和 5V 试验(125mm 垂直燃烧试验)。

[0060] 样品形状:阻燃试验用试样(125mm×12.5mm×t=2mm)。

[0061] (2) Charpy 冲击强度

[0062] 试验方法:根据 JIS K 7111。

[0063] 样品形状:多用途试样(80mm×100mm×t=4mm)。

[0064] 缺口加工:使用缺口加工工具 A-3(商品名,由 Toyo SeikiSeisakusho Co.,Ltd. 制造)。A 型缺口。

[0065] 测定设备:数字冲击试验机 DG-UB(商品名,由 Toyo SeikiSeisakusho Co.,Ltd. 制造)。

[0066] (3) 载荷下的挠曲温度

[0067] 试验方法:根据 JIS K 7191-2。

[0068] 样品形状:多用途试样(80mm×100mm×t=4mm)。

[0069] 放置方法:平放。

[0070] 弯曲应力:1.80MPa。

[0071] 支点间距离:64mm。

[0072] 加热速率:120℃/h。

[0073] 加热介质:硅油。

[0074] 测定设备:HDT/VSPT 试验机 TM-4126(商品名,由 UeshimaSeisakusho Co.,Ltd. 制造)。

[0075] (4) 弯曲强度和弯曲模量

[0076] 试验方法:根据 JIS K 7171。

[0077] 样品形状:多用途试样(80mm×100mm×t=4mm)。

[0078] 测定设备:Autograph AG-IS(商品名,由 Shimadzu Corporation 制造)。

[0079] 将实施例 1-5 和比较例 1-9 中的配合比例以及阻燃性 (5V 试验和 V 试验的结果)、Charpy 冲击强度、载荷下的挠曲温度、弯曲强度和弯曲模量的测定结果示于表 1 或 2 中。从表 1 可以看到,将磷腈化合物和含氟化合物配合到 PAF 和芳族聚碳酸酯中时,获得了 5V 试验合格和 Charpy 冲击强度为 5kJ/m^2 以上的结果。

[0080] 另一方面,从表 2 可以看到,没有配合芳族聚碳酸酯或磷腈化合物,代替磷腈化合物而配合含磷阻燃剂,或者没有配合含氟化合物时,获得了 5V 试验不合格或者尽管 5V 试验合格但 Charpy 冲击强度没有达到 5kJ/m^2 的结果。

[0081] 从实施例 1-5 可以看到,将 PAF 与芳族聚碳酸酯的重量比控制为 5/95 至 40/60 时,能够改善阻燃性。

[0082] 表 1

[0083]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
树脂 (重量份)	PAF	PEF	36	36	40	5	5
	芳族聚碳酸酯	K-1300Y	64	64	60	95	95
配合添加剂 (重量份)	磷腈化合物	SPS-100	22	22	22	10	-
		FP110	-	-	-	-	10
	含磷阻燃剂	PX-200	-	-	-	-	-
	含氟化合物	A-3800	1.4	1.4	1.4	0.3	0.3
	有机硅/丙烯酸 系核-壳橡胶	S-2200	14	14	14	5	5
	加工稳定剂	IRGANOX B220	-	0.3	0.3	0.3	0.3
		IRGANOX 1010	-	-	-	-	-
试验结果	5V 试验 (2.0mm 厚)		合格	合格	合格	合格	合格
	V 试验 (2.0mm 厚)		V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
	Charpy 冲击强度 (kJ/m^2)		7.3	6.4	5.3	68.6	70.2
	载荷下的挠曲温度 ($^{\circ}\text{C}$, 1.8MPa)		74	73	71	103	103
	弯曲强度 (MPa)		72	72	73	82	82
	弯曲模量 (MPa)		2154	2172	2225	2135	2150

[0084]

表 2

树脂 (重量份)			比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
	PAF	PEF	35	33	35	38	50	100	100	100	100
配合添加剂 (重量份)	芳族聚碳酸酯	K-1300Y	65	67	65	62	50	-	-	-	-
	磷腈化合物	SPS-100	-	-	21	-	-	25	-	-	-
		FP110									
	含磷阻燃剂	PX-200	22	20	-	-	-	-	-	-	-
	含氟化合物	A-3800	0.3	0.3	-	-	0.6	0.6	0.5	-	-
试验结果	有机硅/丙烯酸 系核壳橡胶	S-2200	14	6	14	25	11	-	-	43	-
	加工稳定剂	IRGANOX B220	0.3	-	0.3	0.3	-	-	-	-	-
		IRGANOX 1010	-	0.3	-	-	0.2	-	-	-	-
	5V 试验 (2.0mm 厚)		不合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
试验结果	V 试验 (2.0mm 厚)		不合格	V=0	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
	Charpy 冲击强度 (kJ/m ²)		6.0	3.2	8.8	34.4	9.5	1.1	1.0	7.0	0.9
	载荷下的挠曲温度 (°C, 1.8MPa)		70	72	73	81	82	67	72	63	73
	弯曲强度 (MPa)		65	99	74	73	91	130	119	64	137
	弯曲模量 (MPa)		1999	2782	2188	1966	2397	3474	3629	1833	3546

[0085] 根据本发明的阻燃树脂组合物,其环境负荷低并且具有高抗冲击性和阻燃性,能够在电气和电子机器和装置部件、汽车部件和建筑部件中使用。

[0086] 尽管已参照示例性实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于公开的示例性实施方案。以下权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形和等同结构及功能。