

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 69/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480044226.6

[43] 公开日 2007年10月24日

[11] 公开号 CN 101061179A

[22] 申请日 2004.12.27

[21] 申请号 200480044226.6

[30] 优先权

[32] 2004.10.13 [33] KR [31] 10-2004-0081620

[86] 国际申请 PCT/KR2004/003457 2004.12.27

[87] 国际公布 WO2006/041237 英 2006.4.20

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.12

[71] 申请人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尚北道

[72] 发明人 林钟喆 姜兑坤 丁赫镇

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任
公司

代理人 章社杲 李丙林

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

阻燃热塑性树脂组合物

[57] 摘要

根据本发明的阻燃热塑性树脂组合物包括：

(A) 约 45 至 95 重量份的聚碳酸酯树脂；(B) 约 1 至 50 重量份的橡胶改性的乙烯接枝共聚物；(C) 约 0 至 50 重量份的乙烯共聚物；(D) 每 100 重量份 (A)、(B) 和 (C) 的总和的约 1 至 30 重量份的低聚磷酸酯化合物的混合物，其由 (d₁) 按重量计约 5 至 99% 的从双酚 - A 衍生的低聚磷酸酯化合物和 (d₂) 按重量计约 1 至 95% 的从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物构成；以及 (E) 每 100 重量份 (A)、(B) 和 (C) 的总和的约 0.05 至 5 重量份的氟化聚烯烃树脂。

1. 一种阻燃热塑性树脂组合物, 包括:

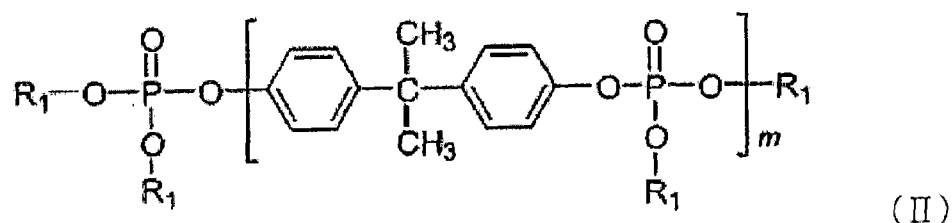
(A) 约 45 至 95 重量份的热塑性聚碳酸酯树脂;

(B) 约 1 至 50 重量份的橡胶改性的乙烯接枝共聚物, 其是通过将 (b₁) 按重量计约 5 至 95% 的单体混合物接枝聚合到 (b₂) 按重量计约 5 至 95% 的橡胶聚合物上而制备的, 其中所述的 (b₁) 单体混合物由按重量计 40 至 95% 的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤素-或烷基-取代的苯乙烯、甲基丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、或其混合物, 和按重量计 5 至 60% 的丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、马来酸酐、C₁₋₄ 烷基-或苯基 N-取代的马来酰亚胺或其混合物组成; 所述的 (b₂) 橡胶聚合物选自由丁二烯橡胶、丙烯酸类橡胶、乙烯-丙烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯的共聚物 (EPDM)、聚有机硅氧烷-聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶复合物及其混合物组成的组;

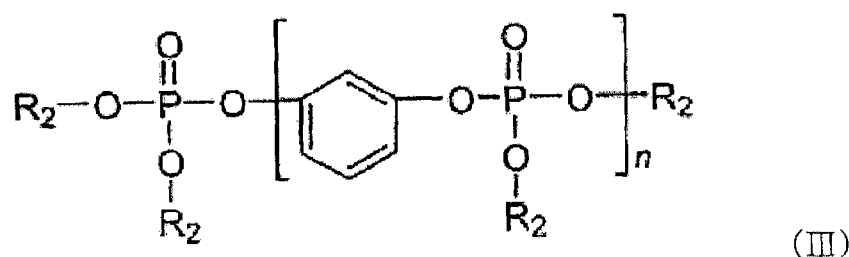
(C) 约 0 至 50 重量份的乙烯共聚物, 所述共聚物是通过将 (c₁) 按重量计约 50 至 95% 的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤素-或烷基-取代的苯乙烯、甲基丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、或其混合物与 (c₂) 按重量计约 5 至 50% 的丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、马来酸酐、C₁₋₄ 烷基-或苯基 N-取代的马来酰亚胺或其混合物加以共聚来制备的;

(D) 每 100 重量份 (A)、(B) 和 (C) 的总和的约 1 至 30 重量份的低聚磷酸酯化合物的混合物, 所述混合物由 (d₁)

按重量计约 5 至 99% 的由下面的化学式 (II) 表示的从双酚-A 衍生的低聚磷酸酯化合物或其混合物, 以及 (d₂) 按重量计约 1 至 95% 的由下面的化学式 (III) 表示的从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物或其混合物组成:



其中 R₁ 为 C₆₋₂₀ 芳基或烷基-取代的 C₆₋₂₀ 芳基, 并且 m 为整数, 表示 1 至 5 个重复单元数, 从双酚-A 衍生的低聚磷酸酯混合物中的 m 的平均值是 1 至 3; 以及



其中 R₂ 为 C₆₋₂₀ 芳基或烷基-取代的 C₆₋₂₀ 芳基, 并且 n 为整数, 表示 1 至 5 个重复单元数, 从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯混合物中的 n 的平均值是 1 至 3;

(E) 每 100 重量份的 (A) + (B) + (C) 的约 0.05 至 5 重量份的氟化聚烯烃树脂。

- 根据权利要求 1 所述的阻燃热塑性树脂组合物, 其中, 所述 R₁ 和 R₂ 独立地为苯基、萘基、烷基-取代的苯基、或烷基-取代的萘基, 其中烷基为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、异戊基或叔戊基。

3. 根据权利要求 1 所述的阻燃热塑性树脂组合物, 其中, 所述 R_1 和 R_2 独立地为苯基、萘基或烷基-取代的苯基, 其中烷基为甲基、乙基、异丙基或叔丁基。
4. 根据权利要求 1 所述的阻燃热塑性树脂组合物, 其中, 从双酚-A 衍生的所述低聚磷酸酯化合物 (d_1) 按重量计为约 10 至 95%, 并且从间苯二酚衍生的所述低聚磷酸酯化合物 (d_2) 按重量计为约 5 至 90%。
5. 根据权利要求 1 所述的阻燃热塑性树脂组合物, 其中, 所述氟化聚烯烃树脂 (E) 的平均粒度为约 0.05 至 1000 μm , 并且密度为约 1.2 至 2.3 g/cm^3 。
6. 根据权利要求 1 所述的阻燃热塑性树脂组合物, 进一步包括至少一种阻燃剂, 所述阻燃剂选自由有机磷酸酯、磷腈化合物、氰尿酸酯化合物和金属盐组成的组。
7. 根据权利要求 1 所述的阻燃热塑性树脂组合物, 进一步包括 0~60 重量份的添加剂, 所述添加剂选自由阻燃剂助剂、滑润剂、释放剂、成核剂、抗静电剂、稳定剂、抗冲改性剂、无机填料、颜料和染料组成的组。
8. 一种制备树脂组合物的方法, 包括混合根据权利要求 1 所述的树脂组合物, 通过挤出机挤出以获得颗粒形式。
9. 一种包括权利要求 1 所述组合物的模制品。

阻燃热塑性树脂组合物

技术领域

本发明涉及一种具有良好阻燃性的阻燃聚碳酸酯热塑性树脂组合物。更具体地，本发明涉及一种具有良好阻燃性、耐热性和机械强度、抗冲击性、热稳定性、可加工性以及外观的阻燃热塑性树脂组合物，其包括聚碳酸酯树脂、橡胶改性的乙烯接枝共聚物、乙烯共聚物（乙烯基共聚物）、多种低聚磷酸酯化合物的混合物、以及氟化聚烯烃树脂。

背景技术

聚碳酸酯树脂和含苯乙烯的共聚物的混合物是熟知的具有改善的可加工性同时保持良好的切口冲击强度（notched impact strength）的树脂组合物。这种混合树脂组合物还应该具有良好的阻燃性以及高的机械强度，因为该树脂组合物被应用于电气或电子产品、汽车部件、办公用品等等。

为了给聚碳酸酯树脂提供良好的阻燃性，可以使用含卤素的阻燃剂和/或含锑的化合物。然而，由于在燃烧过程中会产生毒性气体，所以含卤素化合物是致死性有害的，因此现在广泛使用不含卤素的树脂组合物。

作为在不使用基于卤素的阻燃剂的情况下赋予阻燃性的方法，一种使用基于磷酸酯的阻燃剂的方法被通常采用。美国专利第

4,692,488 号披露了一种热塑性树脂组合物，该组合物包括：不含卤素的芳香族聚碳酸酯树脂、不含卤素的 SAN（苯乙烯-丙烯腈）共聚物、作为阻燃剂的不含卤素的磷化合物、四氟乙烯聚合物以及少量 ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯）共聚物。

美国专利第 5,061,745 号披露了一种热塑性树脂组合物，该组合物包括：芳香族聚碳酸酯树脂、ABS 接枝共聚物、共聚物、以及单磷酸酯。然而，使用单体磷酸酯化合物作为阻燃剂的树脂组合物具有非常差的耐热性，并表现出所谓的“液体渗出现象（榨汁现象，juicing phenomenon）”，由于阻燃剂挥发而在模制品表面形成层，因此在模制工艺过程中产生该现象。

使用低聚磷酸酯作为阻燃剂是一种已知的方法。日本专利公开第 59-202,240 号披露了一种制备低聚磷酸酯的方法和低聚磷酸酯在聚酰胺或聚碳酸酯树脂组合物中的应用。

另外，美国专利第 5,204,394 号披露了一种树脂组合物，该组合物包括：芳香族聚碳酸酯树脂、含苯乙烯的共聚物或接枝共聚物、以及作为阻燃剂的低聚磷酸酯。虽然该树脂组合物改善了液体渗出现象和耐热性，但在阻燃性方面却不如使用单磷酸酯（monophosphorous ester）作为阻燃剂的树脂组合物。因此，为了保持良好的阻燃性，该树脂组合物应该含有比在含作为阻燃剂单磷酸酯的树脂组合物中更多的阻燃剂。结果，由于该树脂组合物的阻燃剂的高含量而表现出差的机械性能。

EP 0 640 655 描述了一种 PC/ABS 树脂组合物，该组合物含有：芳香族聚碳酸酯、乙烯共聚物、接枝共聚物、作为阻燃剂单磷酸酯和低聚磷酸酯的组合、以及氟化聚烯烃。在这种情况下，该树脂组合物由于单磷酸酯而表现出液体渗出现象以及差的热稳定性。由于低聚磷酸酯，该树脂组合物的阻燃能力进一步被降低。

本申请的发明人开发了一种包括聚碳酸酯树脂、橡胶改性的乙烯接枝共聚物、乙烯共聚物、作为阻燃剂的若干低聚磷酸酯化合物的混合物以及氟化聚烯烃树脂的阻燃热塑性树脂组合物，其具有诸如阻燃性、耐热性、机械强度、抗冲击性、热稳定性、可加工性以及外观的物理性能的良好平衡。

发明目的

本发明的一个目的是提供一种具有良好阻燃性的热塑性树脂组合物。

本发明的另一个目的是提供一种具有良好耐热性的热塑性树脂组合物。

本发明的进一步目的是提供一种具有良好机械性能的热塑性树脂组合物。

本发明的进一步目的是提供一种具有诸如冲击强度、热稳定性、可加工性以及外观的物理性能的良好平衡的热塑性树脂组合物。

根据随后的披露内容和所附权利要求，本发明的其它目的和优点将显而易见。

发明内容

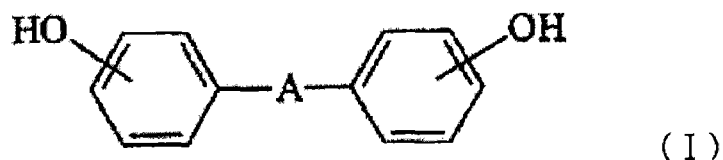
根据本发明的阻燃热塑性树脂组合物包括：(A) 约 45 至 95 重量份的聚碳酸酯树脂；(B) 约 1 至 50 重量份的橡胶改性的乙烯接枝共聚物，该乙烯接枝共聚物是通过将 (b₁) 按重量计约 5 至 95% 的单体混合物接枝聚合到 (b₂) 按重量计约 5 至 95% 的橡胶聚合物上而制备的，其中的 (b₁) 单体混合物由按重量计 40 至 95% 的苯

乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤素-或烷基-取代的苯乙烯、甲基丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯或其混合物，和按重量计 5 至 60% 的丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、马来酸酐、C₁₋₄ 烷基-或苯基 N-取代的马来酰亚胺或其混合物组成，而其中的 (b₂) 橡胶聚合物选自由丁二烯橡胶、丙烯酸类橡胶 (acryl rubber)、乙烯-丙烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯的共聚物 (三元乙丙橡胶, EPDM)、聚有机硅氧烷-聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶复合物及其混合物组成的组; (C) 约 0 至 50 重量份的乙烯共聚物，该乙烯共聚物是通过共聚 (c₁) 按重量计约 50 至 95% 的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤素-或烷基-取代的苯乙烯、甲基丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、或其混合物与 (c₂) 按重量计约 5 至 50% 的丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、马来酸酐、C₁₋₄ 烷基-或苯基 N-取代的马来酰亚胺、或其混合物来制备的; (D) 每 100 重量份 (A)、(B) 和 (C) 的总和的约 1 至 30 重量份的若干低聚磷酸酯化合物的混合物，该混合物由 (d₁) 按重量计约 5 至 99% 的从双酚-A 衍生的低聚磷酸酯化合物，和 (d₂) 按重量计约 1 至 95% 的从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物组成; 以及 (E) 每 100 重量份 (A)、(B) 和 (C) 的总和的约 0.05~5 重量份的氟化聚烯烃树脂。

具体实施方式

(A) 聚碳酸酯树脂

聚碳酸酯树脂可以通过由以下化学式 (I) 表示的二酚与光气、甲酰卤或羧酸二酯进行反应而制备:



其中，A 是单键、C₁₋₅ 亚烷基、C₁₋₅ 烷叉基 (alkylidene group)、C₅₋₆ 环烷叉基、S 或 SO₂。

二酚的实例包括：对苯二酚、间苯二酚、4,4'-二羟基苯二酚、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷、2,4-双-(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷、2,2-双-(3-氯-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷。更优选的二酚是 2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷、以及 1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷，并且最优选的二酚是称为“双酚 A”的 2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷。

在本发明中，优选聚碳酸酯树脂(A)具有约 10,000 至 200,000，更优选约 15,000 至 80,000 的重均分子量 (M_w)。

可用已知方式将结合到本发明组合物中的合适聚碳酸酯加以支链化，基于所用二酚的总量，尤其优选通过结合 0.05 至 2 mol% 的三个或更多官能团的化合物，例如，具有三个或更多酚基的化合物。

在本发明中可以使用聚碳酸酯的均聚物、聚碳酸酯的共聚物或其混合物。部分所述聚碳酸酯树脂可以用芳香族聚酯-碳酸酯树脂代替，其中该芳香族聚酯-碳酸酯树脂是在诸如二官能羧酸的酯前体存在下通过聚合而得到的。

在本发明中，作为基体树脂 (base resin) 的聚碳酸酯树脂的使用量为约 45 至 95 重量份。

(B) 橡胶改性的乙烯接枝共聚物树脂

根据本发明的橡胶改性的乙烯接枝共聚物是通过将 (b₁) 按重量计 5 至 95% 的单体混合物接枝共聚到 (b₂) 按重量计 5 至 95% 的橡胶聚合物上而制备的, 其中的 (b₁) 单体混合物由按重量计 40 至 95% 的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤素-或烷基-取代的苯乙烯、甲基丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯或其混合物, 和按重量计 5 至 60% 的丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯、马来酸酐、C₁₋₄ 烷基-或苯基 N-取代的马来酰亚胺或其混合物组成; 而其中的 (b₂) 橡胶聚合物选自由丁二烯橡胶、丙烯酸类橡胶、乙烯-丙烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯的共聚物 (EPDM)、聚有机硅氧烷-聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶复合物及其混合物组成的组。

甲基丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯或丙烯酸 C₁₋₈ 烷基酯是甲基丙烯酸或丙烯酸分别与具有 1 至 8 个碳原子的一元醇的酯。该酸烷基酯的实例包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸丙酯。最优选的是甲基丙烯酸甲酯。

橡胶改性的乙烯接枝共聚物 (B) 的优选实例为这样的接枝共聚物, 其是通过将苯乙烯、丙烯腈、以及可选的(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物接枝聚合到丁二烯橡胶、丙烯酸类橡胶、或苯乙烯-丁二烯橡胶上而获得的。

橡胶改性的乙烯接枝共聚物 (B) 的另一优选实例为这样的接枝共聚物, 其是通过将(甲基)丙烯酸烷基酯接枝聚合到丁二烯橡胶、丙烯酸类橡胶、或苯乙烯-丁二烯橡胶上而获得的。

橡胶改性的乙烯接枝共聚物(B)的最优选实例为将苯乙烯和丙烯腈的混合物接枝到丁二烯橡胶上的接枝聚合物(其被称为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂)、以及MBS树脂的接枝聚合物。

考虑到冲击强度和外观,用于制备橡胶改性的乙烯接枝共聚物的橡胶聚合物优选地具有约0.05至4 μm 的平均粒度。

根据本发明的橡胶改性的接枝共聚物可以通过传统聚合工艺如乳液、悬浮液、溶液或本体工艺(bulk process)来制备。在这些工艺中,优选的是其中使用引发剂将所述乙烯单体加入到橡胶聚合物中的乳液或本体聚合。

所使用的橡胶改性的乙烯接枝共聚物的量为约1至50重量份。

(C) 乙烯共聚物树脂

本发明的乙烯共聚物是一种乙烯共聚物或其混合物,其是通过将(c₁)按重量计50至95%的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、卤素-或烷基-取代的苯乙烯、甲基丙烯酸C₁₋₈烷基酯、丙烯酸C₁₋₈烷基酯、或其混合物与(c₂)按重量计5至50%的丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸C₁₋₈烷基酯、丙烯酸C₁₋₈烷基酯、马来酸酐、C₁₋₄烷基-或苯基N-取代的马来酰亚胺或其混合物进行共聚来制备的。

甲基丙烯酸C₁₋₈烷基酯或丙烯酸C₁₋₈烷基酯是甲基丙烯酸或丙烯酸分别与具有1至8个碳原子的一元醇的酯。该酸烷基酯的实例包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸丙酯。最优选的是甲基丙烯酸甲酯。

乙烯共聚物(C)可以在制备橡胶改性的乙烯接枝共聚物(B)时作为副产物加以制备。该副产物多数是在当将大量单体接枝到少

量橡胶聚合物上时或当使用过量的链转移时进行制备的。在本发明中使用的乙烯共聚物(C)的量不包括在制备橡胶改性的乙烯接枝共聚物(B)的过程中可能产生的副产物的量。

乙烯共聚物(C)的优选实例为由以下单体混合物制备的乙烯共聚物:苯乙烯、丙烯腈、以及可选的甲基丙烯酸甲酯的单体混合物; α -甲基苯乙烯、丙烯腈、以及可选的甲基丙烯酸甲酯的单体混合物; 或苯乙烯、 α -甲基苯乙烯丙烯腈、以及可选的甲基丙烯酸甲酯的单体混合物。

乙烯共聚物优选地通过乳液、悬浮液、溶液、或本体工艺进行制备, 并且优选具有约 15,000 至 300,000 的重均分子量(M_w)。

乙烯共聚物(C)的另一优选实例为由甲基丙烯酸甲酯单体与可选的丙烯酸甲酯单体或丙烯酸乙酯单体的混合物制备的乙烯共聚物。本发明的甲基丙烯酸甲酯共聚物优选地通过乳液、悬浮液、溶液或本体工艺进行制备, 并且具有约 20,000 至 250,000 的重均分子量(M_w)。

用于结合到本发明组合物中的另一优选共聚物(C)为苯乙烯和马来酸酐的无规共聚物, 其是通过连续的本体工艺和溶液工艺进行制备的。马来酸酐优选的使用量为按重量计约 5 至 50%。苯乙烯和马来酸酐的共聚物具有约 20,000 至 200,000 的重均分子量(M_w)和约 0.3 至 0.9 的本征粘度(固有粘度, intrinsic viscosity)。

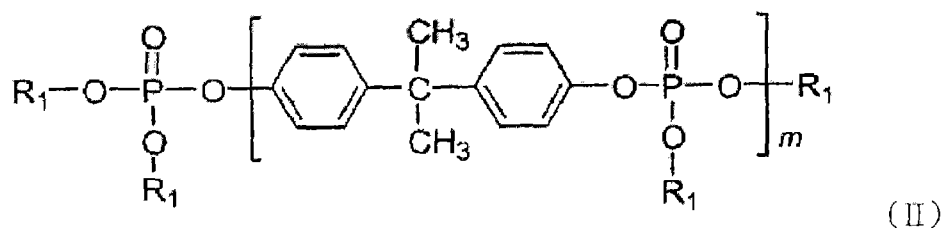
在本发明中, 用于制备组分(C)的苯乙烯可以用对-甲基苯乙烯、乙基甲苯、2,4-二甲基苯乙烯、或 α -甲基苯乙烯代替。

乙烯共聚物(C)可以单独或组合为混合物加以利用, 并且使用量为约 0 至 50 重量份, 优选为约 0.4 至 40 重量份。

(D) 低聚磷酸酯化合物

(d₁) 从双酚 A 衍生的低聚磷酸酯化合物

本发明中从双酚 A 衍生的低聚磷酸酯化合物 (d₁) 可由下面的化学式 (II) 表示。从双酚 A 衍生的低聚磷酸酯化合物可以单独或组合作为混合物加以利用。



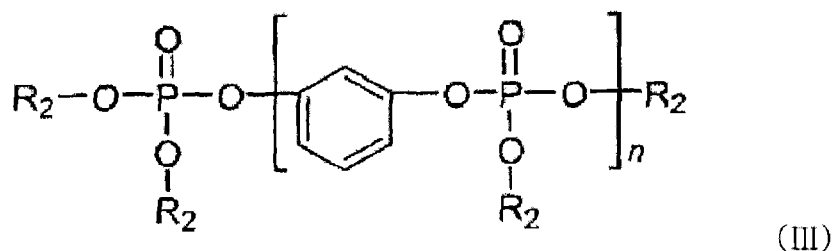
其中 R₁ 为 C₆₋₂₀ 芳基或烷基-取代的 C₆₋₂₀ 芳基, 并且 m 为整数, 表示 1 至 5 个重复单元数。在从双酚 A 衍生的低聚磷酸酯混合物中, m 的平均值是 1 至 3。

优选 R₁ 为苯基、萘基、烷基-取代的苯基、或烷基-取代的萘基, 其中烷基为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、异戊基或叔戊基。在它们之中, 优选为苯基、萘基、以及烷基-取代的苯基, 其中烷基为甲基、乙基、异丙基和叔丁基。

本发明中化学式 (II) 的低聚磷酸酯化合物可从双酚 A 得到, 并且具有的 m 的平均值是 1 到 3。从双酚 A 衍生的具有 1、2 和 3 的 m 值的低聚磷酸酯可以单独使用, 或以其混合物 (其是在聚合过程中被制备的或与具有不同 m 值的独立磷酸酯进行配制的) 加以使用。

(d₂) 从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物

本发明中从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物 (d₂) 可由下面的化学式 (III) 表示。从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物可以单独或组合为混合物加以利用。



其中 R₂ 为 C₆₋₂₀ 芳基或烷基-取代的 C₆₋₂₀ 芳基, 并且 n 为整数, 表示 1 至 5 个重复单元数。从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯混合物中的 n 的平均值是 1 至 3。

优选 R₂ 为苯基、萘基、烷基-取代的苯基、或烷基-取代的萘基, 其中烷基为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、异戊基或叔戊基。在它们之中, 优选为苯基、萘基、以及烷基-取代的苯基, 其中烷基为甲基、乙基、异丙基和叔丁基。

本发明中化学式 (III) 的低聚磷酸酯化合物可从间苯二酚得到, 并且具有的 n 的平均值是 1 至 3。从间苯二酚衍生的具有 1、2 和 3 的 n 值的低聚磷酸酯可以单独使用, 或以其混合物 (其是在聚合过程中进行制备或用具有不同 n 值的独立磷酸酯进行配制的) 加以使用。

低聚磷酸酯化合物 (D) 包括: 化学式为 (II) 的从双酚 A 衍生的低聚磷酸酯化合物 (d₁) 或其混合物, 以及化学式为 (III) 的从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物 (d₂) 或其混合物。

优选地，低聚磷酸酯化合物(D)包括：按重量计约5至99%的从双酚A衍生的低聚磷酸酯化合物(d_1)以及按重量计约1至95%的从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物(d_2)。更优选地，低聚磷酸酯化合物(D)包括：按重量计约10至95%的从双酚A衍生的低聚磷酸酯化合物(d_1)以及按重量计约5至90%的从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物(d_2)。

根据本发明，每100重量份(A)+(B)+(C)的阻燃热塑性树脂组合物使用的低聚磷酸酯化合物(D)的量为约1至30重量份。

(E) 氟化聚烯烃树脂

本发明的氟化聚烯烃树脂的实例是聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯/偏二氟乙烯共聚物、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物、以及乙烯/四氟乙烯共聚物。氟化聚烯烃树脂可以单独或组合为混合物加以利用。

当挤出含有氟化聚烯烃树脂的树脂组合物时，氟化聚烯烃树脂起作用以形成原纤网络(小纤维状网络, fibrillar network)，导致增大流动粘度并且在燃烧期间增大收缩度，以便防止流挂现象(dripping phenomena)。

根据本发明的氟化聚烯烃树脂(E)是通过传统工艺加以制备的，例如，在有自由基形成催化剂如过二硫酸钠、过二硫酸钾、或过二硫酸铵存在的情况下，在7至71 kg/cm²以及0至200℃、优选20~100℃下，在含水溶剂中制备该树脂。

以乳化状态或粉末状态使用氟化聚烯烃树脂。在以乳化状态使用的情况下，氟化聚烯烃树脂的分散是良好的，但工艺将会有点复

杂。因此，如果氟化聚烯烃树脂可以均匀地分散在整个树脂组合物中以形成原纤网络结构，则优选使用粉末状态的氟化聚烯烃树脂。

氟化聚烯烃树脂平均粒度优选为约 0.05 至 1,000 μm 并且密度为约 1.2 至 2.3 g/cm^3 。

根据本发明，每 100 重量份的 (A) + (B) + (C) 的阻燃热塑性树脂组合物使用的氟化聚烯烃树脂的量为约 0.05 至 5 重量份。

本发明的阻燃树脂组合物可进一步包含传统阻燃剂，例如有机磷酸酯、磷腈化合物、氰尿酸酯化合物、金属盐等等。

有机磷酸酯的实例是磷酸三苯酯、磷酸二苯基萘酯 (diphenylnaphthalene phosphate)、磷酸三-二甲苯酯 (trixylene phosphate) 等等。

金属盐如磺酸金属盐和全氟烷基磺酸金属盐 (perfluoro alkane sulfonic acid metal salt) 可用作阻燃剂助剂。金属盐可以单独或组合为混合物加以利用。

本发明的树脂组合物中可包含其它添加剂。添加剂包括阻燃剂助剂、润滑剂、释放剂、成核剂 (nuclear agent)、抗静电剂、稳定剂、抗冲改性剂、无机填料、颜料或染料等。每 100 重量份的 (A) + (B) + (C) 的阻燃热塑性树脂组合物使用的添加剂的量为 0 至 60 重量份，优选为 1 至 40 重量份。

根据本发明的阻燃热塑性树脂组合物可以通过传统的方法加以制备。将所有的组分和添加剂混合到一起并通过挤出机挤出，并制成颗粒形式。

根据本发明的阻燃热塑性树脂组合物可用于需要良好的阻燃性和高冲击强度的电气或电子商品的外壳如计算机外壳等。

通过参考下面的实施例，可以更好地理解本发明，这些实施例用于说明的目的而不能以任何方式解释为对所附的权利要求书所限定的本发明范围的限制。在下面的实施例中，除非另外指明，所有份数和百分数都是按重量计。

实施例

(A) 聚碳酸酯树脂

使用具有约 25,000 的重均分子量 (M_w) 的基于双酚-A 的聚碳酸酯。

(B) 橡胶改性的乙烯接枝共聚物

(B1) 将 58 份的丁二烯胶乳、29 份的苯乙烯、13 份的丙烯腈、以及 150 份的去离子水加以混合。向该混合物中加入 1.0 份的油酸钾、0.4 份的氢过氧化枯烯、以及 0.3 份的用作链转移剂的叔十二烷基硫醇。将该混合物在 75°C 下保持 5 小时以获得 ABS 胶乳。向 ABS 胶乳中加入 1% 的硫酸，凝结并干燥，以获得粉末状的含有苯乙烯的接枝共聚物树脂 (g-ABS)。

(B2) 使用 MRC Dupont 公司的 C223A (产品名) 接枝共聚物，其中甲基丙烯酸甲酯单体被接枝到丁二烯橡胶上。

(C) 乙烯共聚物

将 72 份的苯乙烯、28 份的丙烯腈、120 份的去离子水以及 0.3 份的偶氮二异丁腈 (AIBN) 加以混和。向该混合物中加入 0.5 份的

磷酸三钙和 0.2 份的用作链转移剂的叔十二烷基硫醇。将所得溶液在 75℃ 下悬浮聚合 5 小时。将生成物进行洗涤、脱水和干燥。使用粉末状的苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN)。

(D) 低聚磷酸酯化合物

(d₁) 从双酚 A 衍生的低聚磷酸酯化合物

使用由化学式 (II) (其中 R₁ 为苯基) 表示的从双酚 A 衍生的低聚磷酸酯, 该磷酸酯包括按重量计 3.4% 的 $m = 0$ 的化合物、按重量计 85.4% 的 $m = 1$ 的化合物、以及按重量计 11.1% 的 $m = 2$ 的化合物, 并且该磷酸酯具有 $m = 1.08$ 的平均值。该磷酸酯是由日本 Daihachi 公司生产的 CR-741 (产品名)。

(d₂) 从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物

使用由化学式 (III) (其中 R₂ 为甲基取代的苯基) 表示的从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯, 该磷酸酯是由日本 Daihachi 公司生产的 PX-200 (产品名)。

(E) 氟化聚烯烃树脂

使用了 Dupont 公司的 Teflon (注册商标) 7AJ。

实施例 1~4

如表 1 中所示的组分, 将抗氧化剂和热稳定剂加入到传统的混合器中, 并且通过具有 $L/D = 35$ 和 $\Phi = 45\text{mm}$ 的双螺杆挤出机将混合物挤出, 以制备颗粒形式的产品。将树脂颗粒模塑成试样, 用于在 240~280℃ 下使用 10 盎司 (oz) 注射成型机测量其阻燃性以及

其他性能。将该试样在 50%相对湿度、23℃下保持 48 小时。试样的物理性能按照 ASTM 规定进行检测。

比较实施例 1~4

比较实施例 1 的操作方式与实施例 1 相同，只是增加了从双酚-A 衍生的低聚磷酸酯化合物 (d_1) 的量，而没有使用从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物 (d_2)。

比较实施例 2 的操作方式与实施例 1 相同，只是增加了从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物 (d_2) 的量，而没有使用从双酚-A 衍生的低聚磷酸酯化合物 (d_1)。

比较实施例 3 的操作方式与实施例 3 相同，只是仅仅使用了从双酚-A 衍生的低聚磷酸酯化合物 (d_1) 作为阻燃剂，而没有使用乙烯共聚物 (c)。

比较实施例 4 的操作方式与实施例 3 相同，只是仅仅使用了从间苯二酚衍生的低聚磷酸酯化合物 (d_2) 作为阻燃剂，而没有使用乙烯共聚物 (c)。

表 1

	实施例				比较实施例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	
(A) 聚碳酸酯树脂	82	82	97	97	82	82	97	97	
(B) 橡胶改性的乙烯接枝共聚物	(B1)	10	10	-	-	10	10	-	-
	(B2)	-	-	3	3	-	-	3	3
(C) 乙烯共聚物	8	8	-	-	8	8	-	-	
(D) 低聚磷酸酯化合物	(d_1)	14	13	4	1.5	17	-	6	-
	(d_2)	1	2	1	3.5	-	17	-	6
(E) 氟化聚烯烃树脂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	

通过下述方式测量实施例 1~4 以及比较实施例 1~4 的试样的物理性能:

(1) 阻燃性

按照 UL94 测量阻燃性。试样具有 1.6mm 的厚度。

(2) 总消焰时间 (Total Flame Out Time)

对每个实施例来说,对五个试样测量两次。总的消焰时间是第一次消焰时间与第二次消焰时间的总和。

(3) 缺口悬臂梁式冲击强度 (notch Izod impact strength)

按照 ASTM D256 (1/8"缺口) 测量缺口悬臂梁式冲击强度。

(4) 维卡软化温度 (VST)

按照 ASTM D1525 测量维卡软化温度。

试验结果示于以下的表 2 中。

表 2

	实施例				比较实施例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
UL 94 (1.6 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-1	V-1	V-1
总消焰时间(sec)	22	19	25	18	-	57	65	58
悬臂梁式冲击强度 (1/8", kg·cm/cm)	55	54	85	88	45	41	75	72
VST (°C)	103	103	130	129	99	100	127	128

如表 2 所示，与以较高量使用单独低聚磷酸酯化合物的树脂组合物相比，根据本发明的使用了若干低聚磷酸酯化合物的混合物的树脂组合物表现出高的冲击强度、良好的阻燃性以及良好的耐热性。

本领域的普通技术人员可以很容易地实现本发明。许多更改和变化可视为属于所附的权利要求限定的本发明的范围内。