

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 9 月 3 日 (03.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/173490 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 55/02 (2006.01) *C08K 13/02* (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01) *C08K 5/3492* (2006.01)
C08L 25/10 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08L 25/14 (2006.01) *C08K 3/32* (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/077075

(22) 国际申请日: 2020 年 2 月 28 日 (28.02.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910149332.9 2019年2月28日 (28.02.2019) CN

(71) 申请人: 金发科技股份有限公司 (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。

(72) 发明人: 汪炉林 (WANG, Lulin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。姜向新 (JIANG, Xiangxin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。肖华明 (XIAO, Huaming); 中国广东省广

州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。刘凯 (LIU, Kai); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。黄池光 (HUANG, Chiguang); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。王林 (WANG, Lin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。

(74) 代理人: 深圳智趣知识产权代理事务所 (普通合伙) (SHENZHEN IPLUS INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国广东省深圳市福田区梅林街道梅都社区梅林路 48 号理想公馆 2427, Guangdong 518000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: HIGH-POLARITY FLAME-RETARDANT STYRENE COMPOSITION, PREPARATION METHOD FOR SAME, AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 发明名称: 一种高极性阻燃苯乙烯类组合物、制备方法及其应用

(57) Abstract: Provided in the present invention are a high-polarity flame-retardant styrene composition applicable in a plastic-sealed lead-acid rechargeable battery housing, a preparation method for the composition, and applications thereof. The high-polarity flame-retardant styrene composition, comprising the following components in terms of parts by weight: a styrene resin 35-75 parts, a brominated flame-retardant system 15-25 parts, a blended elastomer 10-40 parts, a modulus modifier 5-10 parts, a polarity modifier 0.1-5 parts, an antioxidant 0.1-1 part, a light stabilizer 0.1-1 part, and a processing aid 0.1-2 parts. Also provided in the present invention is a preparation method for the high-polarity flame-retardant styrene composition. The high-polarity flame-retardant styrene composition of the present invention, in addition to having high toughness and high flame retardancy, also has increased polarity. Upon testing, the notched impact strength of the composition is over 25 kJ/m², the flame retardancy of same reaches UL94 V-0@1.5mm and, at the same time, the adhesion of a dual-component epoxy resin glue employed exceeds 80 kgf; the composition is specifically applicable in a plastic-sealed lead-acid rechargeable battery housing material.

(57) 摘要: 本发明提供了一种适用于胶封铅酸蓄电池壳体的高极性阻燃苯乙烯类组合物、制备方法及其应用。所述高极性阻燃苯乙烯类组合物, 包括以下重量份的组分: 苯乙烯类树脂 35-75 份, 溴系阻燃体系 15-25 份, 共混弹性体 10-40 份, 模量改性剂 5-10 份, 极性改性剂 0.1-5 份, 抗氧剂 0.1-1 份, 光稳定剂 0.1-1 份和加工助剂 0.1-2 份。本发明还提供上述高极性阻燃苯乙烯类组合物的制备方法。本发明所述的高极性阻燃苯乙烯类组合物除了具有高韧性和高阻燃性, 同时具有较高的极性。经过测试, 其缺口冲击强度超过 25 kJ/m², 阻燃性能达到 UL94 V-0@1.5mm, 同时采用双组份环氧树脂胶水粘接均超过 80 kgf, 特别适用于胶封铅酸蓄电池壳体材料。

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种高极性阻燃苯乙烯类组合物、制备方法及其应用

技术领域

本发明属于高分子材料领域，具体涉及一种适用于胶封铅酸蓄电池壳体的高极性阻燃苯乙烯类组合物、制备方法及其应用。

背景技术

苯乙烯树脂是由苯乙烯、丁二烯、丙烯腈组成的三元共聚物，集中了苯乙烯的高流动性、丁二烯的橡胶韧性和丙烯腈的耐化学品特性，具有优良的加工性能、耐低温性能、电绝缘性能、耐化学腐蚀性能及高光泽和优异的电镀性能，同时具有耐蠕变性好、尺寸稳定性高、成型收缩率小等优异特点，在军工、汽车、电子电器等领域应用非常广泛。但一方面苯乙烯树脂的氧指数只有 18，属于易燃材料。因此，对苯乙烯树脂进行阻燃改性是目前常用的一种苯乙烯树脂改性方法。

另一方面苯乙烯树脂是苯乙烯-丙烯腈共聚物作为连续相，丁二烯橡胶作为分散相的海-岛结构，15-25%左右的阻燃体系的加入部分破坏了苯乙烯共混物的海-岛结构，进而导致苯乙烯基体树脂韧性大幅降低。虽然通过丁二烯橡胶的含量、粒径大小及分布可有效调控苯乙烯树脂的韧性，但在调控苯乙烯树脂韧性的同时，导致胶水粘接力的大幅下降。由于铅酸蓄电池的特殊性，壳体除了要求达到 UL94 V-0@1.5mm，同时要求电池槽和电池盖能进行有效的加热或胶水焊接，因此有必要开发出高效阻燃的同时，可有效提高其和胶水粘接力的阻燃苯乙烯组合物是一项必然选择。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明的目的是提供一种高极性阻燃苯乙烯类组合物，阻燃性优异，抗冲击性能好，同时和环氧树脂胶水的粘结力高，特别适用于制备胶封铅酸蓄电池壳体材料。

在本发明的一个技术方案中，提供了一种适用于高极性阻燃苯乙烯类组合物，包

括以下重量份的组分：

苯乙烯类树脂	35-65 份；
溴系阻燃体系	15-25 份；
共混弹性体	10-30 份；
模量改性剂	5-10 份；
极性改性剂	0.1-5 份；
抗氧剂	0.1-1 份；
光稳定剂	0.1-1 份；
加工助剂	0.1-2 份。

所述的苯乙烯类树脂为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物（ABS）、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸三元共聚物（ASA）或甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物（MBS）。

所述的溴系阻燃体系为溴化亚胺、溴化聚碳酸酯、聚溴化苯乙烯、溴化聚苯乙烯、三（三溴苯氧基）三聚氰酸酯、八溴醚、十溴二苯乙烷、溴化环氧、四溴双酚 A、四溴双酚 A 醚等中的一种或几种与三氧化二锑、胶体五氧化二锑、锑酸钠、三氯化锑、五氯化锑等中的一种或几种复配体系。

所述的共混弹性体为丙烯酸酯橡胶、硅橡胶、SBS、SEBS、接枝 POE、丁腈橡胶、氟橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶等中的一种或几种。

所述的模量改性剂为其线膨胀系数 $\alpha < 1 \times 10^{-6}$ 的粉体材料，如高岭土、方解石、焦磷酸盐、焦钨酸盐等中的一种或几种。

所述的极性改性剂为苯乙烯马来酰亚胺共聚物、马来酸酐接枝的 SEBS、马来酸酐接枝的苯乙烯共聚物、马来酸酐接枝的 AS 共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物等中的一种或几种。

优选地，所述极性改性剂为苯乙烯马来酰亚胺共聚物、马来酸酐接枝的 SEBS、

马来酸酐接枝的苯乙烯共聚物、马来酸酐接枝的 AS 共聚物中的一种或多种；特别优选的是苯乙烯马来酰亚胺共聚物、马来酸酐接枝的 SEBS 中的一种或两种；最优选的是马来酸酐接枝的 SEBS。

所述的抗氧剂包括受阻酚类主抗氧剂和亚磷酸酯类辅抗氧剂组成。

所述的光稳定剂包括二苯甲酮类、苯并三唑类、三嗪类、取代丙烯酸腈类、草酰胺类、受阻胺类中的一种或几种。

所述的加工助剂为硬脂酰胺类润滑剂如 EBS、硅油和白矿油中的一种或几种的混合物。

在本发明的另一个技术方案中，还提供了一种适用于胶封铅酸蓄电池壳体的高极性阻燃苯乙烯类组合物的制备方法，包括如下步骤：

a、按比例将苯乙烯类树脂、溴系阻燃体系、共混弹性体、模量改性剂、极性改性剂、抗氧剂、光稳定剂、加工助剂加入高速混合机混合 10-60 分钟；

b、将上述混合物经过精密计量的送料装置输送到双螺杆挤出机中，挤出机的各段螺杆温度控制在 170~230℃ 之间，双螺杆挤出机的长径比为 20~40，螺杆转速为 200-800 转/分钟，在螺杆的剪切、混炼及输送下，物料得以充分熔化、复合，再经过挤出造粒、干燥得到高极性阻燃苯乙烯类组合粒子；

c、将上述高极性阻燃苯乙烯类组合粒子加入到注塑机中加工成所需样条，所述注塑条件为：料筒温度 180-220℃，模具温度 50~70℃，注塑压力 6-10MPa。

在本发明的另一个技术方案中，还提供了一种所述的高极性阻燃苯乙烯类组合物的应用，具体是将其用于环氧树脂胶水焊接的铅酸蓄电池壳体材料。

本发明具有有益效果：

1) 本发明所述的高极性阻燃苯乙烯类组合物的缺口冲击强度达到 25kJ/m² 以上时，阻燃达到 UL94V-0@1.5mm，同时其和环氧树脂胶水的粘接力达到 80kgf 以上。

2) 本发明所述的高极性阻燃苯乙烯类组合体制备方法简单易行，加工容易，成

本低廉，非常适用于胶水粘接的铅酸蓄电池壳体材料。

具体实施方式

下面结合一些具体实施方式对本发明高极性阻燃苯乙烯类组合物及其制备方法做进一步描述，具体实施例为进一步详细说明本发明，非限定本发明的保护范围。

本发明所述的高极性阻燃苯乙烯组合物按照标准制备样条，并进行下表 1 中所列出的性能测试。

表 1 性能测试及其标准

测试项目	单位	测试标准
拉伸强度 (TS)	Mpa	ISO 527
断裂伸长率 (EL)	%	ISO 527
粘接力 (BF)	kgf	ISO 527
悬臂梁缺口冲击强度 (NIS)	kJ/m ²	ISO 180, 缺口类型为 A 型缺口
弯曲强度 (FS)	Mpa	ISO 178
弯曲模量 (FM)	Mpa	ISO 178
熔融指数 (MI)	g/10min	ISO 1133
热变形温度 (HDT)	°C	ISO 75
燃烧 (UL94)	class	UL 94

本发明所用到的仪器设备有：

制备高极性阻燃苯乙烯类组合物所用的双螺杆挤出机是由南京瑞亚高聚物装备有限公司生产的 SHJ-30。

制备高极性阻燃苯乙烯类组合物测试样条采用的注塑机是由浙江海天注塑机有限公司生产的 B-920 型。

测试熔体流动速率用的仪器是美斯特工业系统（中国）有限公司生产的 ZR21452 熔体流动速率仪。

测试冲击强度用的冲击实验机是美国 Tinius Olsenis 公司生产的 T92 型。

测试拉伸强度及粘接力用的万能试验机是 Hounsfield 公司生产的 H10K-S。

测试热变形温度用的维卡热变形测试仪是德国 COESFELD 生产的 40-197 型。

测试燃烧性能使用的 UL-94 垂直燃烧仪是美国 ATLAS 生产的 HVUL-2 型。

所有本发明提供的实施例中，提供的原材料均可从市面采购获得。

其中, 苯乙烯树脂选用台湾台化的苯乙烯 AG15A1, ASA 树脂选用日本 UMG 的 ASA A600N;

溴系阻燃剂选用以色列死海溴公司的 FR-245, 美国雅宝公司的 8010; 锑系助阻燃剂选用云南木利锑业有限公司的 S-05N;

丙烯酸酯橡胶选用美国杜邦的 EA101, 硅橡胶选用日本钟渊的 MR-01, SBS 选用韩国 LG 的 LG503N, 丁二烯橡胶选用韩国锦湖的 HR181;

焦磷酸钙选用中国南京松冠生产的产品, 高岭土选用美国的 HG90;

极性改性剂采用台湾台橡的马来酸酐接枝 SEBS-7131, 日本电化的苯乙烯-马来酰亚胺共聚物 MS-NB, 沈阳科通的马来酸酐接枝的苯乙烯共聚物 KT-2, 日本 UMG 的马来酸酐接枝的 AS 共聚物 S601N;

抗氧剂选用气巴精化的 Irganox 1010 和 Irganox 168;

光稳定剂选用气巴精化的 770 和 UV-P;

其它未提及的加工助剂为市售的通用商品。

实施例 1-4、对比例 1-4 按照表 2 中所列的重量份将各组分加入高速混合机中进行均匀混合, 然后将上述混合物送入双螺杆挤出机中混炼、挤出、拉条、水冷、切粒; 其中, 双螺杆挤出机的长径比为 20-40; 螺筒温度设定为: 一区温度 180°C, 二区温度 190°C, 三区温度 200°C, 四区温度 210°C, 五区温度 220°C, 六区温度 220°C, 七区温度 220°C, 八区温度 220°C, 九区温度 220°C, 十区温度 220°C, 机头温度 230°C; 螺杆转速为 200-800 转/分。上述方法制得的高极性阻燃苯乙烯组合物粒子按照标准制备样条进行表 1 中所列出的各性能测试并记录数据于表 2 中。

表 2 实施例 1-4 以及对比例 1-4 中的原料配比以及性能

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
AG15A1	53	48	43	38	53	48	43	38
FR-245/S-05N	15+5	15+5	15+5	15+5	15+5	15+5	15+5	15+5
LG503N	15	20	25	30	15	20	25	30
HR181	-	-	-	-	-	-	-	-
焦磷酸钙	5	5	5	5	5	5	5	5
HG90	5	5	5	5	5	5	5	5
A110	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

SEBS 7131	1							
MS-NB		1						
KT-2			1					
S601N				1				
1010/168	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4
770/UV-P	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4
EBS B50	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
TS	35	37	33	30	36	34	32	28
EL	20	15	26	25	18	22	25	23
BF	82	106	95	97	55	58	54	60
NIS	28	25	32	31	25	28	30	32
FS	58	60	55	49	60	58	53	47
FM	2550	2600	2300	2400	2650	2500	2400	2300
MI	40	32	30	28	38	38	32	27
HDT	86	88	83	82	88	86	83	81
UL94 1.5mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

从上表 2 中, 实施例 1-4 中可以看出, 制备得到的高极性阻燃苯乙烯组合物具备优异的阻燃性能、缺口冲击强度和粘结性能; 配方体系中不同极性改性剂均明显优于未添加极性改性剂的粘接力, 但不同极性改性剂的表现效果不同, 综合看, SEBS7131 和 MS-NB 表现出更优的综合效果。

进一步, 实施例 5-12 按照表 3 中所列的重量份将各组分加入高速混合机中进行均匀混合, 然后将上述混合物送入双螺杆挤出机中混炼、挤出、拉条、水冷、切粒; 其中, 双螺杆挤出机的长径比为 20-40; 螺筒温度设定为: 一区温度 180°C, 二区温度 190°C, 三区温度 200°C, 四区温度 210°C, 五区温度 220°C, 六区温度 220°C, 七区温度 220°C, 八区温度 220°C, 九区温度 220°C, 十区温度 220°C, 机头温度 230°C; 螺杆转速为 200-800 转/分钟。上述方法制得的高极性阻燃苯乙烯组合物按照标准制备样条进行表 1 中所列出的各性能测试并记录数据于表 3 中。

表 3 实施例 5-12 中的原料配比以及性能

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
--	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------

AG15A1	53	48	43	38	53	48	43	38
FR-245/S-05N	15+5	15+5	15+5	15+5	15+5	15+5	15+5	15+5
LG503N	15	20	25	30	15	20	25	30
HR181	-	-	-	-	-	-	-	-
焦磷酸钙	5	5	5	5	5	5	5	5
HG90	5	5	5	5	5	5	5	5
A110	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SEBS 7131	0.5	1	4				0.5	1
MS-NB				0.5	1	5	0.5	1
1010/168	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4
770/UV-P	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4	0.2+0.4
EBS B50	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
TS	36	35	30	36	37	40	35	36
EL	22	20	35	20	15	9	24	18
BF	80	82	83	102	106	107	98	100
NIS	26	28	35	28	25	18	30	27
FS	59	58	45	59	60	64	58	59
FM	2600	2550	1800	2500	2600	2800	2400	2550
MI	39	40	50	34	32	20	36	34
HDT	86	86	78	86	88	90	85	87
UL94 1.5mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

以上所述仅为本发明的实施例，并非因此限制本发明的专利范围，凡是利用本发明说明书内容所作的等效结构或等效流程变换，或直接或间接运用在其他相关的技术领域，均同理包括在本发明的专利保护范围内。

1. 一种高极性阻燃苯乙烯类组合物，其特征在于，按重量份数计，包括如下组分：

苯乙烯类树脂 35-65 份；

溴系阻燃体系 15-25 份；

5 共混弹性体 10-30 份；

模量改性剂 5-10 份；

极性改性剂 0.1-5 份；

抗氧化剂 0.1-1 份；

光稳定剂 0.1-1 份；

10 加工助剂 0.1-2 份。

2. 根据权利要求 1 所述的高极性阻燃苯乙烯类组合物，其特征在于：所述苯乙烯类树脂为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物（苯乙烯）、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸三元共聚物（ASA）或甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物（MBS）。

3. 根据权利要求 1-2 任一项所述的高极性阻燃苯乙烯类组合物，其特征在于：所述
15 溴系阻燃体系为溴化亚胺、溴化聚碳酸酯、聚溴化苯乙烯、溴化聚苯乙烯、三（三溴苯氧基）三聚氰酸酯、八溴醚、十溴二苯乙烷、溴化环氧、四溴双酚 A、四溴双酚 A 醚中的一种或几种与三氧化二锑、胶体五氧化二锑、锑酸钠、三氯化锑、五氯化锑中的一种或几种复配体系。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的高极性阻燃苯乙烯类组合物，其特征在于：所
20 述共混弹性体为丙烯酸酯橡胶、硅橡胶、SBS、SEBS、接枝 POE、丁腈橡胶、氟橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的高极性阻燃苯乙烯类组合物，其特征在于：所述模量改性剂为其线膨胀系数 $\alpha < 1 \times 10^{-6}$ 的粉体材料，包含高岭土、方解石、焦磷酸盐、焦钨酸盐中的一种或几种。

25 6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的高极性阻燃苯乙烯类组合物，其特征在于：所述极性改性剂为苯乙烯马来酰亚胺共聚物、马来酸酐接枝的 SEBS、马来酸酐接枝的苯乙烯共聚物、马来酸酐接枝的 AS 共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物中的一种或几种；优选地，所述极性改性剂为苯乙烯马来酰亚胺共聚物、马来酸酐接枝的 SEBS、马来酸酐接枝
30 的苯乙烯共聚物、马来酸酐接枝的 AS 共聚物中的一种或多种；特别优选的是苯乙烯

马来酰亚胺共聚物、马来酸酐接枝的 SEBS 中的一种或两种；最优选的是马来酸酐接枝的 SEBS。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的高极性阻燃苯乙烯类组合物，其特征在于：所述抗氧剂包括受阻酚类主抗氧剂和亚磷酸酯类辅抗氧剂组成。

5 8. 根据权利要求 1-7 任一项所述的高极性阻燃苯乙烯类组合物，其特征在于：所述光稳定剂包括二苯甲酮类、苯并三唑类、三嗪类、取代丙烯腈类、草酰胺类、受阻胺类中的一种或几种；所述加工助剂为硬脂酰胺类润滑剂 EBS、硅油和白矿油中的一种或几种。

10 9. 一种制备如权利要求 1-8 中任一项所述的高极性阻燃苯乙烯类组合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

a、按比例将苯乙烯类树脂、溴系阻燃体系、共混弹性体、模量改性剂、极性改性剂、抗氧剂、光稳定剂、加工助剂加入高速混合机混合；

15 b、将上述混合物经过精密计量的送料装置输送到双螺杆挤出机中，在螺杆的剪切、混炼及输送下，物料得以充分熔化、复合，再经过挤出造粒、干燥得到胶封铅酸蓄电池壳体的高极性阻燃苯乙烯组合物粒子；

c、将阻燃苯乙烯组合物粒子加入到注塑机中加工成所需样条，备用。

10. 一种如权利要求 1 至 8 中任一项所述的高极性阻燃苯乙烯类组合物的应用，其特征在于：所述高极性阻燃苯乙烯组合物应用于环氧树脂胶水焊接的铅酸蓄电池壳体材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/077075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 55/02(2006.01)i; C08L 25/12(2006.01)i; C08L 25/10(2006.01)i; C08L 25/14(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i;
C08L 51/00(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 5/3492(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i;
C08K 3/34(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNABS, CNKI, 万方, WANFANG: ABS, ASA, MBS, 苯乙烯, 丙烯腈, 丁二烯, 阻燃, 弹性体, 接枝, 马来酸酐, MAH, 增韧, 壳体, 外壳, 蓄电池, 粘接, 粘结, acrylonitrile-butadiene-styrene, graft+, flame retardant, case, elastomer, modifier, maleic anhydride, battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109897331 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.) 18 June 2019 (2019-06-18) claims 1-10	1-10
Y	CN 102827452 A (TIANJIN KINGFA NEW MATERIAL CO., LTD. et al.) 19 December 2012 (2012-12-19) description, paragraphs 0008-0024 and embodiments 6, 7 and 12	1-10
Y	CN 108219351 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD. et al.) 29 June 2018 (2018-06-29) description, paragraphs 0007-0021 and embodiments	1-10
Y	CN 108623980 A (HEFEI GENIUS ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) 09 October 2018 (2018-10-09) description, paragraphs 0006-0017 and embodiment 1	1-10
Y	CN 105462157 A (JIANGSU KINGFA TECHNOLOGY NEW MATERIAL CO., LTD.) 06 April 2016 (2016-04-06) description, paragraphs 0007-0020	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2020

Date of mailing of the international search report

03 June 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China**

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/077075

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104403258 A (TIANJIN KINGFA NEW MATERIAL CO., LTD.) 11 March 2015 (2015-03-11) description, paragraphs 0007-0028	1-10
Y	CN 107936888 A (TIANJIN KINGFA NEW MATERIAL CO., LTD.) 20 April 2018 (2018-04-20) description, paragraphs 0007-0022	1-10
Y	CN 107828176 A (TIANJIN KINGFA NEW MATERIAL CO., LTD.) 23 March 2018 (2018-03-23) description, paragraphs 0007-0023	1-10
Y	CN 102746607 A (ZHEJIANG RICHLY NEW MATERIALS CO., LTD.) 24 October 2012 (2012-10-24) claims 1-10, and embodiment 4	1-10
Y	CN 107936452 A (TIANJIN KINGFA NEW MATERIAL CO., LTD.) 20 April 2018 (2018-04-20) description, paragraphs 0008-0024	1-10
A	CN 103289288 A (CHUZHOU GEMEITE TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 September 2013 (2013-09-11) entire document	1-10
A	CN 105331038 A (ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY) 17 February 2016 (2016-02-17) entire document	1-10
A	CN 102604246 A (SHANGHAI KUMHO SUNNY PLASTICS CO., LTD.) 25 July 2012 (2012-07-25) entire document	1-10
A	CN 102775944 A (SUZHOU SUNSHINE NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 November 2012 (2012-11-14) entire document	1-10
A	CN 107523002 A (CHANGXING TIANSHENG ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 December 2017 (2017-12-29) entire document	1-10
A	CN 101875746 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 03 November 2010 (2010-11-03) entire document	1-10
A	CN 101845197 A (SHANGHAI KUMHO SUNNY PLASTICS CO., LTD. et al.) 29 September 2010 (2010-09-29) entire document	1-10
A	EP 0060824 A2 (MONSANTO CO.) 22 September 1982 (1982-09-22) entire document	1-10
A	JP 60184546 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 20 September 1985 (1985-09-20) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/077075

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109897331	A	18 June 2019	None			
CN	102827452	A	19 December 2012	CN	102827452	B	23 July 2014
CN	108219351	A	29 June 2018	None			
CN	108623980	A	09 October 2018	None			
CN	105462157	A	06 April 2016	None			
CN	104403258	A	11 March 2015	None			
CN	107936888	A	20 April 2018	None			
CN	107828176	A	23 March 2018	None			
CN	102746607	A	24 October 2012	CN	102746607	B	11 June 2014
CN	107936452	A	20 April 2018	None			
CN	103289288	A	11 September 2013	None			
CN	105331038	A	17 February 2016	None			
CN	102604246	A	25 July 2012	None			
CN	102775944	A	14 November 2012	None			
CN	107523002	A	29 December 2017	None			
CN	101875746	A	03 November 2010	CN	101875746	B	31 July 2013
CN	101845197	A	29 September 2010	CN	101845197	B	14 September 2011
EP	0060824	A2	22 September 1982	EP	0060824	B1	28 May 1986
				US	4329272	A	11 May 1982
				CA	1168790	A	05 June 1984
				AU	8154982	A	23 September 1982
				JP	S57162744	A	06 October 1982
				AU	547458	B2	24 October 1985
				DE	3271318	D1	03 July 1986
				JP	H0138139	B2	11 August 1989
				EP	0060824	A3	16 February 1983
JP	60184546	A	20 September 1985	JP	S60184546	A	20 September 1985
				JP	H0586426	B2	13 December 1993

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/077075

A. 主题的分类 C08L 55/02(2006.01)i; C08L 25/12(2006.01)i; C08L 25/10(2006.01)i; C08L 25/14(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i; C08L 51/00(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 5/3492(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08L; C08K 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) VEN, CNABS, CNKI, 万方:ABS, ASA, MBS, 苯乙烯, 丙烯酸, 丁二烯, 阻燃, 弹性体, 接枝, 马来酸酐, MAH, 增韧, 壳体, 外壳, 蓄电池, 粘接, 粘结, acrylonitrile-butadiene-styrene, graft+, flame retardant, case, elastomer, modifier, maleic anhydride, battery																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109897331 A (金发科技股份有限公司) 2019年 6月 18日 (2019 - 06 - 18) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102827452 A (天津金发新材料有限公司等) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 说明书第0008-0024段, 实施例6、7和12</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108219351 A (金发科技发展有限公司等) 2018年 6月 29日 (2018 - 06 - 29) 说明书第0007-0021段, 实施例</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108623980 A (合肥杰事杰新材料股份有限公司) 2018年 10月 9日 (2018 - 10 - 09) 说明书第0006-0017段, 实施例1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105462157 A (江苏金发科技新材料有限公司) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 说明书第0007-0020段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104403258 A (天津金发新材料有限公司) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 说明书第0007-0028段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107936888 A (天津金发新材料有限公司) 2018年 4月 20日 (2018 - 04 - 20) 说明书第0007-0022段</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109897331 A (金发科技股份有限公司) 2019年 6月 18日 (2019 - 06 - 18) 权利要求1-10	1-10	Y	CN 102827452 A (天津金发新材料有限公司等) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 说明书第0008-0024段, 实施例6、7和12	1-10	Y	CN 108219351 A (金发科技发展有限公司等) 2018年 6月 29日 (2018 - 06 - 29) 说明书第0007-0021段, 实施例	1-10	Y	CN 108623980 A (合肥杰事杰新材料股份有限公司) 2018年 10月 9日 (2018 - 10 - 09) 说明书第0006-0017段, 实施例1	1-10	Y	CN 105462157 A (江苏金发科技新材料有限公司) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 说明书第0007-0020段	1-10	Y	CN 104403258 A (天津金发新材料有限公司) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 说明书第0007-0028段	1-10	Y	CN 107936888 A (天津金发新材料有限公司) 2018年 4月 20日 (2018 - 04 - 20) 说明书第0007-0022段	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 109897331 A (金发科技股份有限公司) 2019年 6月 18日 (2019 - 06 - 18) 权利要求1-10	1-10																								
Y	CN 102827452 A (天津金发新材料有限公司等) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 说明书第0008-0024段, 实施例6、7和12	1-10																								
Y	CN 108219351 A (金发科技发展有限公司等) 2018年 6月 29日 (2018 - 06 - 29) 说明书第0007-0021段, 实施例	1-10																								
Y	CN 108623980 A (合肥杰事杰新材料股份有限公司) 2018年 10月 9日 (2018 - 10 - 09) 说明书第0006-0017段, 实施例1	1-10																								
Y	CN 105462157 A (江苏金发科技新材料有限公司) 2016年 4月 6日 (2016 - 04 - 06) 说明书第0007-0020段	1-10																								
Y	CN 104403258 A (天津金发新材料有限公司) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 说明书第0007-0028段	1-10																								
Y	CN 107936888 A (天津金发新材料有限公司) 2018年 4月 20日 (2018 - 04 - 20) 说明书第0007-0022段	1-10																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																										
国际检索实际完成的日期 2020年 5月 27日		国际检索报告邮寄日期 2020年 6月 3日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 翟晓晓 电话号码 86-(010)-62084451																								

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 107828176 A (天津金发新材料有限公司) 2018年 3月 23日 (2018 - 03 - 23) 说明书第0007-0023段	1-10
Y	CN 102746607 A (浙江富丽新材料有限公司) 2012年 10月 24日 (2012 - 10 - 24) 权利要求1-10, 实施例4	1-10
Y	CN 107936452 A (天津金发新材料有限公司) 2018年 4月 20日 (2018 - 04 - 20) 说明书第0008-0024段	1-10
A	CN 103289288 A (滁州格美特科技有限公司) 2013年 9月 11日 (2013 - 09 - 11) 全文	1-10
A	CN 105331038 A (浙江理工大学) 2016年 2月 17日 (2016 - 02 - 17) 全文	1-10
A	CN 102604246 A (上海锦湖日丽塑料有限公司) 2012年 7月 25日 (2012 - 07 - 25) 全文	1-10
A	CN 102775944 A (苏州尚善新材料科技有限公司) 2012年 11月 14日 (2012 - 11 - 14) 全文	1-10
A	CN 107523002 A (长兴天晟能源科技有限公司) 2017年 12月 29日 (2017 - 12 - 29) 全文	1-10
A	CN 101875746 A (金发科技发展有限公司等) 2010年 11月 3日 (2010 - 11 - 03) 全文	1-10
A	CN 101845197 A (上海锦湖日丽塑料有限公司等) 2010年 9月 29日 (2010 - 09 - 29) 全文	1-10
A	EP 0060824 A2 (MONSANTO CO) 1982年 9月 22日 (1982 - 09 - 22) 全文	1-10
A	JP 60184546 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 1985年 9月 20日 (1985 - 09 - 20) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/077075

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109897331	A	2019年 6月 18日	无	
CN	102827452	A	2012年 12月 19日	CN 102827452	B 2014年 7月 23日
CN	108219351	A	2018年 6月 29日	无	
CN	108623980	A	2018年 10月 9日	无	
CN	105462157	A	2016年 4月 6日	无	
CN	104403258	A	2015年 3月 11日	无	
CN	107936888	A	2018年 4月 20日	无	
CN	107828176	A	2018年 3月 23日	无	
CN	102746607	A	2012年 10月 24日	CN 102746607	B 2014年 6月 11日
CN	107936452	A	2018年 4月 20日	无	
CN	103289288	A	2013年 9月 11日	无	
CN	105331038	A	2016年 2月 17日	无	
CN	102604246	A	2012年 7月 25日	无	
CN	102775944	A	2012年 11月 14日	无	
CN	107523002	A	2017年 12月 29日	无	
CN	101875746	A	2010年 11月 3日	CN 101875746	B 2013年 7月 31日
CN	101845197	A	2010年 9月 29日	CN 101845197	B 2011年 9月 14日
EP	0060824	A2	1982年 9月 22日	EP 0060824	B1 1986年 5月 28日
				US 4329272	A 1982年 5月 11日
				CA 1168790	A 1984年 6月 5日
				AU 8154982	A 1982年 9月 23日
				JP S57162744	A 1982年 10月 6日
				AU 547458	B2 1985年 10月 24日
				DE 3271318	D1 1986年 7月 3日
				JP H0138139	B2 1989年 8月 11日
				EP 0060824	A3 1983年 2月 16日
JP	60184546	A	1985年 9月 20日	JP S60184546	A 1985年 9月 20日
				JP H0586426	B2 1993年 12月 13日