(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118251294 A
(43)申请公布日 2024.06.25

(21)申请号 202280076245.5
(22)申请日 2022.09.14
(30)优先权数据
2021-186276 2021.11.16 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.16
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/034299 2022.09.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/089929 JA 2023.05.25
(71)申请人 三菱工程塑料株式会社
地址 日本
申请人 三菱化学株式会社
(72)发明人 田尻敏之
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 段然
(51)Int.Cl.
B29B 9/12(2006.01)
B29B 9/06(2006.01)
C08J 3/12(2006.01)
C08L 27/18(2006.01)
C08L 51/04(2006.01)
C08L 69/00(2006.01)
B29B 7/48(2006.01)
B29C 48/40(2006.01)
B29C 48/505(2006.01)

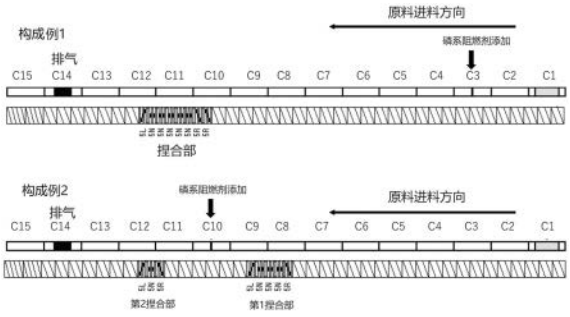
权利要求书1页 说明书27页 附图1页

(54)发明名称

阻燃性聚碳酸酯树脂组合物粒料的生产方法

(57)摘要

提供一种使用双螺杆挤出机的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物粒料的生产方法,该阻燃性聚碳酸酯树脂组合物粒料包含:30-85质量%的树脂粒料(A),其中具有Mw/Mn比为2.7-3.4的聚碳酸酯树脂以大于40质量%的量包含在粒料(A)中;5质量%以上且小于25质量%的磷系阻燃剂(B);0.1-1.0质量%的聚四氟乙烯(C);0-50质量%的聚碳酸酯树脂薄片(D);0-30质量%的苯乙烯系共聚物树脂(E);和0-15质量%的除了组分(B)和(C)以外的其它添加剂(F)。在该生产方法中,将组分(A)至(F)使用双螺杆挤出机捏合,该双螺杆挤出机具有通过组合选自R捏合盘、N捏合盘、L捏合盘、L螺杆、密封环、混合螺杆和转子螺杆的两种以上而获得的捏合部的螺杆构成。将这些组分以370-830rpm的螺杆旋转速度,且施加到螺杆轴的扭矩密度为6.0-16.0Nm/cm^3,从挤出机作为线料挤出,然后切割。



CN 118251294 A

1.一种使用双螺杆挤出机的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物粒料的生产方法,其中,

将以下材料通过双螺杆挤出机在具有由选自R捏合盘、N捏合盘、L捏合盘、L螺杆、密封环、混合螺杆和转子螺杆的两种以上的组合组成的螺杆构成的捏合部中以370至830rpm的螺杆旋转速度捏合,其中施加到螺杆轴的扭矩密度为6.0至16.0Nm/cm^3;

并且从挤出机中作为线料挤出,然后切割,

所述材料为:30至85质量%的树脂粒料(A),其中具有2.7至3.4的Mw/Mn比的聚碳酸酯树脂以大于40质量%的量包含在所述粒料(A)中;5质量%以上且小于25质量%的磷系阻燃剂(B);0.1至1.0质量%的聚四氟乙烯(C);0至50质量%的聚碳酸酯树脂薄片(D);0至30质量%的苯乙烯系共聚物树脂(E);和0至15质量%的除了(B)和(C)以外的其它添加剂(F)[其中(A)至(F)的总量为100质量%]。

2.根据权利要求1所述的生产方法,其中所述树脂粒料(A)的平均重量为13至35mg/个粒料。

3.根据权利要求1或2所述的生产方法,其中所述螺杆构成中的所述捏合部的长度为5D以上且13D以下(D是筒直径)。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的生产方法,其中所述树脂粒料(A)是回收的树脂粒料。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的生产方法,其中所述磷系阻燃剂(B)是缩合磷酸酯化合物。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的生产方法,其中所述磷系阻燃剂(B)是在室温下为液体的缩合磷酸酯化合物。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的生产方法,其中所述苯乙烯系共聚物树脂(E)是ABS树脂。

阻燃性聚碳酸酯树脂组合物粒料的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及阻燃性聚碳酸酯树脂组合物粒料的生产方法。

背景技术

[0002] 聚碳酸酯树脂表现优异耐热性和机械性,因此广泛用于例如电气设备、电子装置、如汽车等车辆、如打印机和复印机等办公自动化设备、房屋、建筑物和其它工业领域的零部件(component)生产用材料。

[0003] 为了防止高温导致的起火,这些产品从安全的角度要求阻燃性,特别地,阻燃性聚碳酸酯树脂组合物有利地用于如打印机和复印机的办公自动化设备、个人计算机、各种移动终端、电池的壳体等。

[0004] 然而,近年来,环保意识增强,对于树脂的再利用的社会需求增加,并且各种法律系统也在加强限制。此外,需要将回收的树脂用于特别是例如办公自动化设备和电子设备等的外部材料和壳体,并且需要包含规定量的回收树脂的聚碳酸酯树脂组合物的情况变得更多。

[0005] 为了从使用过的产品再生热塑性塑料,例如专利文献1中所公开的,从设备的零部件中回收的热塑性塑料部件,粉碎,用洗涤液洗涤,并从粉碎的混合物中分离粉碎的热塑性塑料。

[0006] 回收的聚碳酸酯树脂(回收产品)的原料的实例包括如CD和DVD的光盘,导光板,如汽车窗玻璃、汽车前照灯透镜和挡风玻璃的车辆用透明零部件,如水瓶的容器,眼镜镜片,和如隔音屏障、窗户和波形板的建筑材料,这些作为通过粉碎、洗涤、分离和回收来获得的粒料再利用。此外,例如成形期间形成的竖浇道(sprue)和横浇道(runner)等副产物也可被再粒化和使用。

[0007] 为了用于例如特别是办公自动化设备,这样的回收的产品需要高阻燃性。

[0008] 作为赋予聚碳酸酯树脂阻燃性的方法,包括在聚碳酸酯树脂中共混如有机溴化合物的卤素系阻燃剂的方法已是众所周知的,但近年来提议在聚碳酸酯树脂中共混卤素系阻燃剂和磷系阻燃剂,并且磷系阻燃剂是目前最常用的。

[0009] [引用列表]

[0010] [专利文献]

[0011] [专利文献1]JP 2000-198116 A

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 磷系阻燃剂,特别是磷酸酯系阻燃剂,具有低的熔融温度,并且当它们与聚碳酸酯树脂粒料或包含聚碳酸酯树脂的树脂粒料熔融捏合时,磷系阻燃剂和粒料不太可能混合,并且未熔融物趋于出现在聚碳酸酯树脂粒料或包含聚碳酸酯树脂的树脂粒料中。这是因为熔融的磷系阻燃剂起到润滑剂的作用并且削弱了从挤出机施加到粒料的如剪切力的力。结

果,在排气开口部会出现排气堵塞,树脂的排出量可能不会增加,可能无法拾取线料,或者获得的聚碳酸酯树脂组合物粒料的阻燃性可能不充分,因此冲击强度可能由于成形时滞留的热而降低。

[0014] 本发明的目的(要解决的问题)是提供一种能够解决上述问题的阻燃性聚碳酸酯树脂粒料的生产方法。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 作为为了解决上述问题而进行的深入研究的结果,本发明的发明人已经发现,当在双螺杆挤出机中将磷系阻燃剂和聚四氟乙烯进料到包含具有落入特定范围内的分子量分布的聚碳酸酯树脂的树脂粒料,并且将这些在捏合部中捏合时,不会产生未熔融物和排气堵塞,在高排出量下可以稳定地实现良好的生产性,并且可以生产优异的聚碳酸酯树脂组合物粒料,所述聚碳酸酯树脂组合物粒料表现出均匀的和优异的阻燃性并且即使当熔融树脂在成形期间长时间滞留时,其也不太可能经历冲击强度的降低,从而完成了本发明。

[0017] 本发明涉及以下阻燃性聚碳酸酯树脂组合物粒料的生产方法。

[0018] 1.一种使用双螺杆挤出机的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物粒料的生产方法,其中,将以下材料通过双螺杆挤出机在具有由选自R捏合盘、N捏合盘、L捏合盘、L螺杆、密封环、混合螺杆和转子螺杆的两种以上的组合组成的螺杆构成的捏合部中以370至830rpm的螺杆旋转速度捏合,其中施加到螺杆轴的扭矩密度为6.0至16.0Nm/cm^3;

[0019] 并且从挤出机中作为线料挤出,然后切割,

[0020] 所述材料为:30至85质量%的树脂粒料(A),其中具有2.7至3.4的Mw/Mn比的聚碳酸酯树脂以大于40质量%的量包含在所述粒料(A)中;5质量%以上且小于25质量%的磷系阻燃剂(B);0.1至1.0质量%的聚四氟乙烯(C);0至50质量%的聚碳酸酯树脂薄片(D);0至30质量%的苯乙烯系共聚物树脂(E);和0至15质量%的除了(B)和(C)以外的其它添加剂(F)[其中(A)至(F)的总量为100质量%]。

[0021] 2.上述1所述的生产方法,其中树脂粒料(A)的平均重量为13至35mg/个粒料。

[0022] 3.上述1或2所述的生产方法,其中螺杆构成中的捏合部的长度为5D以上且13D以下(D是筒直径)。

[0023] 4.上述1至3中任一项所述的生产方法,其中树脂粒料(A)是回收的树脂粒料。

[0024] 5.上述1至4中任一项所述的生产方法,其中磷系阻燃剂(B)是缩合磷酸酯化合物。

[0025] 6.上述1至5中任一项所述的生产方法,其中磷系阻燃剂(B)是在室温下为液体的缩合磷酸酯化合物。

[0026] 7.上述1至6中任一项所述的生产方法,其中苯乙烯系共聚物树脂(E)是ABS树脂。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明的生产方法,通过使用具有特定构成的螺杆,以370至830rpm的螺杆旋转速度和6.0至16.0Nm/cm^3的施加到螺杆轴的扭矩密度,捏合具有其中Mw/Mn比为2.7至3.4的宽分子量分布的聚碳酸酯树脂,可以在高排出量下稳定地实现良好的生产性,并且可以生产如下的聚碳酸酯树脂组合物粒料:其表现出均匀的和优异的阻燃性,并且即使当熔融树脂在成形期间长时间滞留时,其也不太可能经历冲击强度的降低。

[0029] 具有其中Mw/Mn比为2.7至3.4的宽分子量分布的聚碳酸酯树脂的粘度在低剪切速率区域中趋于增加。认为这是因为作为高分子量组分的聚碳酸酯聚合物的链的缠结

(intertwinement)不太可能被解开并且应力缓和没有进展,这意味着燃烧时的滴落得到抑制并且阻燃性得到改善。此外,通过将旋转速度和扭矩密度设定为上述值,可以实现高阻燃性和通过滞留成形(retention molding)的成形品的冲击强度。

[0030] 此外,在生产具有上述宽分子量分布的聚碳酸酯树脂的情况下,需要对聚碳酸酯树脂施加热历程或熔融捏合高分子量聚碳酸酯和低分子量聚碳酸酯,但在捏合高分子量聚碳酸酯和低分子量聚碳酸酯的情况下,这些聚碳酸酯之间的粘度方面有显著的不同,为了实现均匀的熔融捏合,需要强捏合,并且捏合期间的温度趋于增加。结果,高分子量聚碳酸酯趋于受损。认为作为其的结果,滞留成形夏比冲击强度(Charpy impact strength)趋于降低,但根据本发明的方法,可以实现高水平的滞留成形夏比冲击强度。

附图说明

[0031] [图1]是示出用于本发明的方法的双螺杆挤出机的螺杆构成的实例的横截面图。

具体实施方式

[0032] 将通过使用实施方案和实例详细说明本发明,但不应被理解为本发明限于这些实施方案和实例。

[0033] 用于本发明的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物粒料的生产方法的原料是:各自相对于组分(A)至(F)的总量的合计100质量%,30至85质量%的树脂粒料(A),其中具有2.7至3.4的Mw/Mn比的聚碳酸酯树脂以大于40质量%的量包含在粒料中,5质量%以上且小于25质量%的磷系阻燃剂(B),0.1至1.0质量%的聚四氟乙烯(C),0至50质量%的聚碳酸酯树脂薄片(D),0至30质量%的苯乙烯系共聚物树脂(E)和0至15质量%的除了组分(B)和(C)以外的其它添加剂(F)。

[0034] 为了改善聚苯乙烯的性质,苯乙烯系共聚物树脂是通过将苯乙烯单体和如丙烯腈或丁二烯的其它单体共聚获得的合成树脂。其代表实例包括苯乙烯单体和丙烯腈的共聚物树脂(AS树脂),苯乙烯单体、丁二烯和丙烯腈的共聚物树脂(ABS树脂),苯乙烯单体、乙烯和丙烯腈的共聚物(AES树脂)和ASA树脂(丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯)。其中,优选使用具有高耐冲击性的ABS树脂。

[0035] [树脂粒料(A)]

[0036] 将在粒料中包含大于40质量%的具有2.7至3.4的Mw/Mn比的聚碳酸酯树脂的树脂粒料(A)用于本发明的聚碳酸酯树脂组合物粒料的生产方法。

[0037] 树脂粒料(A)应包含大于40质量%的具有2.7至3.4的Mw/Mn比的聚碳酸酯树脂,并且可以有利地使用包含除了聚碳酸酯树脂以外的其它树脂的混合物或合金。包含大于40质量%的具有2.7至3.4的Mw/Mn比的聚碳酸酯树脂的树脂粒料(A)可以是包含具有上述分子量分布的聚碳酸酯树脂和例如不相容的树脂和添加剂的树脂粒料,并且在包含聚碳酸酯树脂且更优选还包含ABS树脂、AS树脂、聚苯乙烯树脂、聚烯烃树脂、与聚碳酸酯树脂不相容的弹性体和填料等的树脂粒料中包含大于40质量%的具有2.7至3.4的Mw/Mn比的聚碳酸酯树脂。具有2.7至3.4的Mw/Mn比的聚碳酸酯树脂的量优选大于50质量%,更优选大于60质量%,如大于70质量%、大于80质量%或大于85质量%,进一步优选大于90质量%,特别优选大于95质量%。当然,树脂粒料可以是聚碳酸酯树脂本身(即,100质量%的聚碳酸酯树

脂)。

[0038] 树脂粒料(A)的Mw/Mn比可以通过GPC以聚苯乙烯换算来确定。该测量方法的具体细节如实施例部分所述。

[0039] 树脂粒料(A)的Mw/Mn比优选为2.7以上,更优选为2.8以上,并且优选为3.4以下,更优选为3.3以下。

[0040] 此外,此处提及的粒料是首先熔融然后均匀地成形为粒状的产品。树脂粒料(A)的优选的平均重量为10至40mg/个粒料,优选为13至35mg/个粒料,更优选为15至30mg/个粒料。如果平均重量小于10mg/个粒料,粒料在挤出机中快速熔融,树脂温度趋于增加,聚碳酸酯树脂和聚四氟乙烯受损,阻燃性会降低,并且通过滞留成形获得的成形品的冲击强度会降低。此外,如果平均重量超过40mg/个粒料,粒料没有充分熔融,并且易于发生排气堵塞和线料断裂。此外,由于阻燃剂或耐冲击性改良剂的分散不足,会发生物理性质的降低。

[0041] 粒料的平均重量是通过测量50个任意选择的粒料的重量并且计算每个粒料的平均重量来确定的值。

[0042] 树脂粒料(A)可以是未使用的所谓的原始粒料,但也可以是回收材料粒料或包含回收材料的粒料。回收材料粒料的原料的优选实例包括如CD和DVD的光盘,导光板,如交通工具窗户、前照灯透镜和挡风玻璃的机动交通工具用透明组件,如水瓶的容器,眼镜镜片,和如隔音屏障、窗户和波形板的建筑材料。还可以使用从成形期间形成的有瑕疵产品、竖浇道和横浇道获得的粉碎品,和通过粉碎、洗涤、分离和回收这些来获得的再粒化产品。下文中,这些回收材料、再生产品和再粒化产品统称为回收树脂和回收树脂粒料。

[0043] 在本发明的聚碳酸酯树脂组合物粒料的生产方法中,特别优选使用回收树脂的粒料。从降低LCA(生命周期评价)的观点,优选使用回收树脂的粒料。

[0044] 回收树脂通常包含除了聚碳酸酯树脂以外的树脂和各种添加剂,但包含大于40质量%的聚碳酸酯树脂的粒料可用作树脂粒料(A)。聚碳酸酯树脂的回收树脂粒料可购自回收材料制造商。

[0045] [聚碳酸酯树脂]

[0046] 聚碳酸酯树脂的实例包括芳香族聚碳酸酯树脂、脂肪族聚碳酸酯树脂和芳香族-脂肪族聚碳酸酯树脂,但优选芳香族聚碳酸酯树脂,更具体地,可以使用通过芳香族二羟基化合物与光气或碳酸二酯反应获得的芳香族聚碳酸酯聚合物或共聚物。

[0047] 芳香族二羟基化合物的实例包括2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(即双酚A)、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷(即,双酚C)、四甲基双酚A、α,α'-双(4-羟基苯基)-对二异丙苯、氢醌、间苯二酚和4,4'-二羟基联苯。

[0048] 聚碳酸酯树脂的优选实例包括使用双酚A或双酚A和其它芳香族二羟基化合物的组合作为二羟基化合物而获得的聚碳酸酯树脂、和使用双酚C或双酚C和其它芳香族二羟基化合物(特别是双酚A)的组合而获得的聚碳酸酯树脂。

[0049] 聚碳酸酯树脂可以是包含一种重复单元的均聚物或具有两种以上的重复单元的共聚物。这里,共聚物可以选自如无规共聚物和嵌段共聚物的各种共聚物类型。

[0050] 对芳香族聚碳酸酯树脂的生产方法没有特别限制,可以使用如光气法(界面聚合法)或熔融法(酯交换法)等常规方法。

[0051] 对聚碳酸酯树脂的分子量没有特别限制,但其粘均分子量(Mv)通常为约10,000至

100,000,优选为约12,000至35,000。通过将粘均分子量设为不低于上述范围的下限,可以进一步改善聚碳酸酯树脂组合物的机械强度,并且在树脂组合物用于需要高机械强度的应用的情况下,更优选该粘均分子量。同时,通过将粘均分子量设为不高于上述范围的上限,可以更好地抑制聚碳酸酯树脂组合物的流动性的降低、增加成形加工性、和促进薄壁成形性。

[0052] 此外,可以使用两种以上的具有不同粘均分子量的聚碳酸酯树脂的混合物,并且在这样的情况中,可以将粘均分子量落在上述优选范围以外的聚碳酸酯树脂混合。

[0053] 在本发明中,聚碳酸酯树脂的粘均分子量(Mv)是通过以下获得的值:通过使用乌氏粘度计测量25℃下聚碳酸酯树脂的二氯甲烷溶液的粘度来确定固有粘度([η]),然后由以下Schnell粘度式计算粘均分子量。

[0054] $[\eta]=1.23\times10^{-4}Mv^{0.83}$

[0055] 对聚碳酸酯树脂的生产方法没有特别限制,可以使用利用光气法(界面聚合法)或熔融法(酯交换法)生产的聚碳酸酯树脂。此外,也优选通过对借助于熔融法生产的聚碳酸酯树脂进行后处理以调整末端羟基的量来获得的聚碳酸酯树脂。

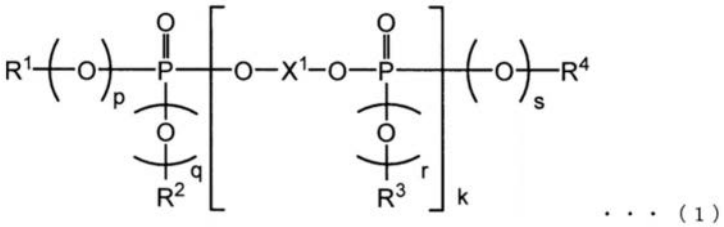
[0056] 聚碳酸酯树脂不仅可以使用原始原料,还可以使用从用过的产品再生的聚碳酸酯树脂(所谓的材料回收聚碳酸酯树脂),并且优选结合原始原料和回收树脂,并且聚碳酸酯树脂可以包含回收的聚碳酸酯树脂。在使用回收的聚碳酸酯树脂的情况下,聚碳酸酯树脂中的回收的聚碳酸酯树脂的比例优选为40%以上、50%以上、60%以上或80%以上,并且可以为100%。

[0057] 用过的产品的优选实例包括如CD和DVD的光盘,导光板,如交通工具窗户、前照灯透镜和挡风玻璃的机动交通工具用透明组件,如水瓶的容器,眼镜镜片,和如隔音屏障、窗户和波形板的建筑材料。此外,回收的聚碳酸酯树脂可以是从成形时的有瑕疵产品、竖浇道和横浇道获得的粉碎品,或通过熔融这些粉碎品获得的粒料。

[0058] [磷系阻燃剂(B)]

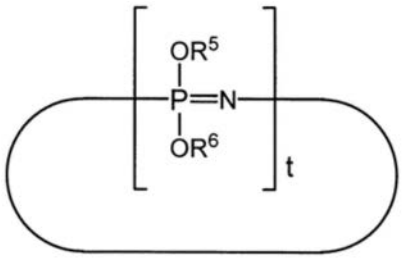
[0059] 在本发明中,磷系阻燃剂(B)是分子中包含磷的化合物,并且可以是低分子量化合物、低聚物或聚合物,但从热稳定性的角度,优选使用例如由以下通式(1)表示的缩合磷酸酯化合物或由通式(2)或(3)表示的磷腈化合物。

[0060] [化1]

[0061] 

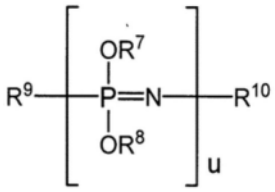
... (1)

[0062] [化2]

[0063] 

· · · (2)

[0064] [化3]

[0065] 

· · · (3)

[0066] <缩合磷酸酯化合物>

[0067] 由通式(1)表示的缩合磷酸酯化合物可以是彼此的k值不同的化合物的混合物,并且在彼此的k值不同的缩合磷酸酯的混合物的情况下,k值是混合物中的化合物的平均k值。K通常是0至5的整数,并且在彼此的k值不同的化合物的混合物的情况下,平均k值优选为0.5至2,更优选为0.6至1.5,进一步优选为0.8至1.2,特别优选为0.95至1.15。

[0068] 此外,X^1表示二价亚芳基,并且是衍生自例如以下的二价基团:二羟基化合物,如间苯二酚、氢醌、双酚A、2,2'-二羟基联苯、2,3'-二羟基联苯、2,4'-二羟基联苯、3,3'-二羟基联苯、3,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基联苯、1,2-二羟基萘、1,3-二羟基萘、1,4-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7-二羟基萘、1,8-二羟基萘、2,3-二羟基萘、2,6-二羟基萘或2,7-二羟基萘。其中,特别优选衍生自间苯二酚、双酚A或3,3'-二羟基联苯的二价基团。

[0069] 此外,通式(1)中的p、q、r和s的值为0或1,优选为1。

[0070] 此外,R^1、R^2、R^3和R^4各自表示具有1至6个碳原子的烷基或具有6至20个碳原子且可被烷基取代的芳基。这类芳基的实例包括苯基、甲苯基(cresyl)、二甲苯基(xylyl)、异丙苯基、丁基苯基、叔丁基苯基、二叔丁基苯基和对枯基苯基(p-cumylphenyl),但更优选苯基、甲苯基和二甲苯基。

[0071] 由通式(1)表示的缩合磷酸酯化合物的具体实例包括芳香族磷酸酯,如磷酸三苯酯(TPP)、磷酸三甲苯酯(TCP)、磷酸三二甲苯酯(TXP)、磷酸甲苯二苯基酯(CDP)、磷酸2-乙基己基二苯基酯(EHDP)、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、磷酸双-(叔丁基苯基)苯基酯、磷酸三-(叔丁基苯基)酯、磷酸异丙苯基二苯基酯、磷酸双-(异丙基苯基)二苯基酯和磷酸三-(异丙基苯基)酯;和缩合磷酸酯,如间苯二酚双-二苯基磷酸酯(RDP)、间苯二酚双二甲苯基磷酸酯(RDX)、双酚A双-二苯基磷酸酯(BDP)和联苯双-二苯基磷酸酯。

[0072] 由通式(1)表示的缩合磷酸酯化合物的酸值优选为0.2mg KOH/g以下,更优选为0.15mg KOH/g以下,进一步优选为0.1mg KOH/g以下,特别优选为0.05mg KOH/g以下。该酸值的下限可以实质上为0。然而,半酯含量更优选为1.1质量份以下,进一步优选为0.9质量份以下。如果酸值超过0.2mg KOH/g或如果半酯含量超过1.5mg,本发明的聚碳酸酯树脂组合物的热稳定性和耐水解性可能降低。

[0073] 除了上述化合物以外,缩合磷酸酯化合物的实例还包括10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(2,3-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(2,4-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物;和具有磷酸酯部位的聚酯树脂、聚碳酸酯树脂和环氧树脂。

[0074] <磷腈化合物>

[0075] 由通式(2)和(3)表示的磷腈化合物的实例包括苯氧基磷腈、环状和/或链状C_{1-6}烷基C_{6-20}芳氧基磷腈化合物,如(聚)甲苯氧基磷腈(例如,o-甲苯氧基磷腈、m-甲苯氧基磷腈、p-甲苯氧基磷腈、o,m-甲苯氧基磷腈、o,p-甲苯氧基磷腈、m,p-甲苯氧基磷腈和o,m,p-甲苯氧基磷腈等)、(聚)二甲苯氧基磷腈;和环状和/或链状C_{6-20}芳基C_{1-10}烷基C_{6-20}芳氧基磷腈化合物,如(聚)苯氧基甲苯氧基磷腈(例如苯氧基-o-甲苯氧基磷腈、苯氧基-m-间甲苯氧基磷腈、苯氧基-p-甲苯氧基磷腈、苯氧基-o,m-甲苯氧基磷腈、苯氧基-o,p-甲苯氧基磷腈、苯氧基-m,p-甲苯氧基磷腈和苯氧基-o,m,p-甲苯氧基磷腈等)、(聚)苯氧基二甲苯氧基磷腈和(聚)苯氧基甲苯氧基二甲苯氧基磷腈。

[0076] 其中,优选环状和/或链状苯氧基磷腈化合物、环状和/或链状C_{1-3}烷基C_{6-20}芳氧基磷腈化合物和环状和/或链状C_{6-20}芳氧基C_{1-3}烷基C_{6-20}芳氧基磷腈化合物(例如,环状和/或链状甲苯氧基磷腈、环状和/或链状苯氧基甲苯基苯氧基磷腈等)。

[0077] 在由通式(2)表示的环状磷腈化合物中,R^5和R^6可以彼此相同或不同,并且各自表示芳基或烷基芳基。这样的芳基和烷基芳基的实例包括苯基、萘基、甲基苯基和苄基,但在其中,特别优选R^5和R^6是苯基的环状苯氧基磷腈化合物。

[0078] 这种环状苯氧基磷腈化合物通过例如从通过氯化铵与五氯化磷在120至130℃的温度下反应获得的环状和直链状的氯磷腈的混合物中取出如六氯环三磷腈、八氯环四磷腈和十氯环五磷腈的环状磷腈化合物,然后用苯氧基取代而获得,其实例包括如苯氧基环三磷腈、八苯氧基环四磷腈和十苯氧基环五磷腈的化合物。

[0079] 此外,在式(2)中,t表示3~25的整数,但在该范围中,优选其中t为3~8的整数的化合物并且可以使用具有不同的t值的化合物的混合物。在该范围中,优选其中t为3的化合物的比例为50质量%以上、t为4的化合物的比例为10至40质量%、并且t为5以上的化合物的总比例为30质量%以下的化合物的混合物。

[0080] 在式(3)中,R^7和R^8可以彼此相同或不同,并且各自表示芳基或烷基芳基。这样的芳基和烷基芳基的实例包括苯基、萘基、甲基苯基和苄基,但特别优选R^7和R^8是苯基的链状苯氧基磷腈化合物。

[0081] 这种链状苯氧基磷腈化合物的实例包括通过例如将使用上述方法获得的六氯环三磷腈在220至250℃的温度下进行开环聚合,并且用苯氧基取代获得的具有3至10,000的聚合度的直链状二氯磷腈。

[0082] 此外,R^9表示选自-N=P(OR^7)$_3$基团、-N=P(OR^8)$_3$基团、-N=P(O)OR^{7}基团和-N=P(O)OR^{8}基团的至少一种基团,并且R^{10}表示选自-P(OR^7)$_4$基团、-P(OR^8)$_4$基团、-P(O)(OR^7)$_2$基团和-P(O)(OR^8)$_2$基团的至少一种基团。

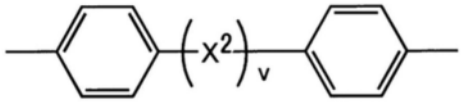
[0083] 此外,在式(3)中,u表示3~10,000的整数,优选为3~1000,更优选为3~100,进一步优选为3~25。

[0084] 此外,磷腈化合物可以是部分交联的交联磷腈化合物。通过具有这种交联结构,耐

热性趋于改善。

[0085] 这种交联的磷腈化合物的实例包括具有4,4'-二亚苯基的交联结构的化合物,如具有由以下通式(4)表示的交联基团的交联结构的化合物,例如4,4'-磺酰二亚苯基(双酚S残基)、具有2,2-(4,4'-二亚苯基)异丙叉基的交联结构的化合物、具有4,4'-氧基二亚苯基的交联结构的化合物和具有4,4'-硫代二亚苯基的交联结构的化合物。

[0086] [化4]

[0087] 

(4)

[0088] 在式(4)中,X^2是$-C(CH_3)_2-$、$-SO_2-$、-S-或-O-,并且v为0或1。

[0089] 其中,从高阻燃性和通过滞留成形的成形品的高冲击强度的角度,更优选缩合磷酸酯化合物。缩合磷酸酯化合物包括在室温下为固体的化合物和在室温下为液体的化合物,但更优选在室温下为液体的缩合磷酸酯化合物。通过使用如液体进料泵的液体添加装置将其进料,可以均匀地添加在室温下为液体的缩合磷酸酯化合物,可以获得具有均匀添加量的粒料,不存在关于由于粉末原料混合导致的分级的问题,可以实现稳定的阻燃性。

[0090] 这里,室温具体意指23℃。

[0091] 在室温下为液体的缩合磷酸酯化合物的优选具体实例包括双酚A双-二苯基磷酸酯。商购可得的产品的实例包括由ADEKA生产的FP-600和由Daihachi Chemical Industry Co.,Ltd生产的CR-741。

[0092] 相对于总计100质量%的组分(A)至(F),磷系阻燃剂(B)的含量为5质量%以上且小于25质量%,优选为6质量%以上,更优选为8质量%以上,并且优选为22质量%以下,更优选为20质量%以下。

[0093] [聚四氟乙烯(C)]

[0094] 聚四氟乙烯(C)优选具有原纤形成能力,并且具有原纤形成能力趋于显著改善燃烧时的滴落防止性质。聚四氟乙烯可以使用悬浮聚合法或乳液聚合法生产,通过乳液聚合生产的聚四氟乙烯可以以作为细粉末已知的粉末形式或作为悬浮液(分散体)存在。

[0095] 有机聚合物涂覆的聚四氟乙烯也可有利地用作聚四氟乙烯(C)。通过使用有机聚合物涂覆的聚四氟乙烯,改善分散性,改善成形品的表面外观,并且可以抑制表面上的异物的出现。

[0096] 从与聚碳酸酯树脂共混时的分散性的角度,用于生产涂覆聚四氟乙烯的有机聚合物的单体优选对聚碳酸酯树脂具有高亲和性的单体,更优选芳香族乙烯基系单体、(甲基)丙烯酸酯系单体或乙烯基氰化物系单体。

[0097] 此外,聚四氟乙烯(C)可以是一种或其以任意比例组合的两种以上的任意种类的组合。

[0098] 相对于总计100质量%的组分(A)至(F),聚四氟乙烯(C)的含量为0.1至1.0质量%。

[0099] [聚碳酸酯树脂组合物粒料的生产方法]

[0100] 本发明的聚碳酸酯树脂组合物粒料的生产方法包含以下:在双螺杆挤出机中进料上述的树脂粒料(A)、磷系阻燃剂(B)、聚四氟乙烯(C)以及其它所需组分(D)、(E)和(F),并且捏合。在该工艺期间,使用具有由选自R捏合盘、N捏合盘、L捏合盘、L螺杆、密封环、混合螺

杆和转子螺杆的两种以上的组合组成的捏合部的螺杆构成进行捏合,并且以370至830rpm的螺杆旋转速度、6.0至16.0Nm/cm^{3}的施加到螺杆轴的扭矩密度捏合组分,从挤出机作为线料挤出,然后切割以形成粒料。

[0101] 双螺杆挤出机用于本发明的生产方法。可以使用各种双螺杆挤出机,并且螺杆旋转类型可以是同向旋转或反向选装,但优选同向啮合型双螺杆挤出机。此外,优选在双螺杆挤出机中设置可被减压或向大气开放的排气口。

[0102] 图1是示出用于本发明的方法的挤出机的螺杆构成的实例的横截面图。先将参照图1说明本发明的生产方法。

[0103] 树脂粒料(A)等从料筒(cylinder)位置C1的进料口进料,在进料·输送·预热部中输送和预热。输送螺杆优选由通常的螺棱形(flight-shaped)螺杆元件构成。

[0104] 然后在捏合部中熔融树脂粒料(A),但该捏合部优选具有其中其长度为5.0D至13.0D(D表示筒直径(barrel diameter))并由R捏合盘、N捏合盘、L捏合盘、L螺杆、密封环、混合螺杆和转子螺杆中的两种以上组合获得的构成。接下来,从挤出机挤出线料并且切割以形成粒料。如果捏合部的长度短于5.0D,熔融趋于不充分,并且趋于发生排气堵塞和线料断裂。此外,如果捏合部的长度超过13.0D,树脂温度易于增加,并且阻燃性和通过滞留成形的成形品的冲击强度趋于降低。捏合部的长度更优选5.5D至12D,进一步优选6D至11D。然而,该捏合部可以分割成多个部分(section)而不是单个部分,并且树脂粒料(A)、磷系阻燃剂(B)、聚四氟乙烯(C)、聚碳酸酯树脂薄片(D)、苯乙烯系共聚物树脂(E)和除了组分(B)和(C)以外的添加剂(F)中的一种或多种可以在分割的捏合部之间进料。可选地,这些组分可以在挤出机的基部进料,或分割成多个部分并且在捏合部之间的多个位置进料。5.0D至13.0D的优选的捏合部长度是捏合作为主要组分的树脂粒料(A)的长度。在捏合部分割成多个部分的情况下,如图1中构成例2所示,例如,在部分之间引入正向进料的全螺棱螺杆。正向进料的全螺棱螺杆不包括在捏合部的长度中。

[0105] R捏合盘也称为正向捏合盘(下文中也称为R),并且通常具有2个以上的叶片,叶片之间的扭转角θ为10°至75°。通过设置叶片以便用该方式以规定角度偏移,可以输送树脂并且可施加强剪切力。

[0106] N捏合盘也称为正交捏合盘(下文中也称为N),并且通常具有2个以上的叶片,叶片之间的扭转角θ为75°至105°。由于设置叶片以便偏移约90°,几乎没有用于输送树脂的力,但捏合力强。

[0107] L捏合盘也称为反向捏合盘(下文中也称为L),通常具有2个以上的叶片,叶片之间的扭转角θ为-10°至-75°。L捏合盘是具有阻碍输送的树脂并对以相反方向输送的树脂起作用的加压功能的元件。通过在下游侧设置元件以促进捏合,阻碍树脂并实现强捏合效果。

[0108] L螺杆也称为反向螺杆,并且通过以与输送螺杆相反的方向旋转,并且是具有阻碍输送的树脂并对以相反方向输送的树脂起作用的加压功能的元件。通过在下游侧设置元件以促进捏合,以与L捏合盘相同的方式,阻碍树脂并实现强捏合效果。

[0109] 上述叶片通常是椭圆形的,在两个椭圆形顶点处形成平坦部分。这些叶片也称为盘,并且捏合盘通常由3至7个盘构成。在一些情况中,这些盘可以具有三个大致三角形的顶点,并且这样的盘也称为三叶(3-lobe)捏合盘。对于R、N和L型也是如此。这些可以以相同的方式使用。也存在扭转(twisted)捏合盘,其中捏合盘中的顶点以螺杆轴向扭转,这些可实

现类似的捏合效果。

[0110] 密封环是适配螺杆的环形元件,阻断约70至90％的流路,并且阻止树脂的流动,从而使得树脂压力增加。通过在下游侧设置元件以促进捏合,以与L捏合盘相同的方式,阻碍树脂并且可以实现强捏合效果。

[0111] 混合螺杆是通过去除螺杆螺棱(screw flight)的一部分棱线(peak)来形成的,是用于正向或反向输送的一叶或两叶螺杆,并且是具有强剪切力和分散力的元件。混合螺杆的类型包括正向输送缺口(notch)型混合螺杆和反向输送缺口型混合螺杆。

[0112] 转子螺杆是通过形成具有椭圆形(双桨叶(blade)结构)或三角形的转子叶片来获得的螺杆,并且可通过转子和料筒的内壁面之间的空隙(顶部间隙(tip clearance))来施加强剪切力。

[0113] 捏合部是通过将两种以上的上述组件组合来形成的,但优选R捏合盘、N捏合盘和L捏合盘的组合,例如以下构成是特别优选的:其中在一个以上的R之后设置多个N然后设置L的构成,具有RRNNNNNL等,如图1中构成例1所示的,或其中在包含RNNNL的第一捏合部之后设置正向进料螺杆并且在更下游设置包含RNL的第二捏合部的构成,如图1中构成例2所示的。

[0114] 在本发明的方法中,以370至830rpm的螺杆旋转速度进行捏合,并且施加到螺杆轴的扭矩密度为6.0至16.0Nm/cm^3。

[0115] 施加到螺杆轴的扭矩密度定义为通过将施加到在一个螺杆的基部的连接部的扭矩(Nm)除以两个螺杆轴之间的距离(cm)的立方来确定的值(Nm/cm^3)。施加到螺杆轴的扭矩密度涉及引入到双螺杆挤出机的能量的量,优选6.0Nm/cm^3至16.0Nm/cm^3的高扭矩密度,并且通过在370至830rpm的螺杆旋转速度下操作,可以在高排出量下稳定地实现良好的生产性,并且可以生产如下的聚碳酸酯树脂组合物粒料:其具有均匀的和优异的阻燃性,并且即使当熔融树脂在成形期间长时间滞留,其也不太可能经历冲击强度的降低。

[0116] 关于扭矩密度,用于下述的实施例的由Shibaura Mechatronics Corp.制造的TEM41SX的最大扭矩(100％)为1423Nm,螺杆之间的距离为3.4cm,并且最大扭矩密度为18.1Nm/cm^3。测试中施加到螺杆轴的扭矩密度确定为通过将扭矩相对于在挤出机的仪表盘上显示的最大扭矩的比率(％)乘以18.1Nm/cm^3获得的值。

[0117] 此外,该扭矩密度可由马达的电力消耗(W=Nm/sec)确定。即,

[0118] 马达的电力消耗(W)=2×π×扭矩(T)×螺杆旋转速度(rpm)/60。该扭矩(T)是由马达施加的扭矩(单位:Nm),并且可以通过将该值除以2以获得施加到一个螺杆轴的扭矩(Nm)并且除以轴之间的距离的立方来确定。

[0119] 现将稍微更具体地说明扭矩密度的含义。具有不同尺寸的挤出机设计成几何相似。此外,选择马达的最大扭矩以便与挤出机的尺寸(通常是筒直径)的立方成比例。因此,如果具有不同尺寸的挤出机具有相同的螺杆构成和相同的螺杆旋转速度,并且处理量接近尺寸的立方,则施加到单位体积的树脂的扭矩(Nm)(即扭矩密度:Nm/cm^3)是相同的。这意味着挤出机内部的树脂在填充状态和应力状态的方面是相似的。即,即使挤出机具有不同的尺寸,如果螺杆旋转速度和扭矩密度相同,则捏合状态也会相对相似。

[0120] 扭矩密度低的情况下,是当挤出机中的树脂的填充率(Filling Factor)低时的情况。扭矩密度高的情况下,树脂的填充率是高的。如果扭矩密度低,即,如果填充率低,在挤

出机内部的滞留时间较长,树脂温度增加,树脂易于受损。同时,如果扭矩密度高并且填充率高,在挤出机内部的滞留时间短,树脂温度不太可能增加,可能出现未熔融树脂,因此可能发生排气堵塞和线料断裂。通过将扭矩密度设定为6.0Nm/cm^3至16.0Nm/cm^3,可以抑制未熔融树脂的出现,实现稳定的生产并且减少树脂损伤。

[0121] 优选的扭矩密度为7.0Nm/cm^3至15.0Nm/cm^3。

[0122] 此外,如果螺杆旋转速度低,树脂温度不太可能增加,并且如果螺杆旋转速度高,树脂温度可能增加。在本发明的方法中,通过将螺杆旋转速度设定为370rpm至830rpm,实现合适的树脂温度。抑制未熔融树脂的出现,生产是稳定的并且可以减少树脂损伤。

[0123] 优选的螺杆旋转速度为400rpm至800rpm。

[0124] 优选的挤出机的排出量是使得通过将每秒的挤出重量Q(g/sec)除以筒直径D(cm)的立方而获得的值落入0.70g/cm^3·sec至2.25g/cm^3·sec的范围内。该排出量更优选落入0.81g/cm^3·sec至2.14g/cm^3·sec的范围内。如果排出量低于上述范围,聚碳酸酯树脂和聚四氟乙烯易于受损,并且其阻燃性和当熔融树脂在成形期间长时间滞留时的冲击强度趋于降低。如果排出量高于上述范围,聚碳酸酯的熔融趋于不充分,并且趋于发生排气堵塞和线料断裂。因为作为代表性的双螺杆挤出机的由Shibaura Mechatronics Corp.制造的TEM41SX的筒直径D为4.1cm,0.7g/cm^3·sec相当于174kg/h的排出量,2.25g/cm^3·sec相当于560kg/h的排出量。此外,0.81g/cm^3·sec相当于200kg/h的排出量,2.14g/cm^3·sec相当于530kg/h的排出量。

[0125] 接下来,将挤出的线料状熔融聚碳酸酯树脂组合物优选在水中冷却并且切割以形成粒料。

[0126] 对挤出模头的形状没有特别限制,并且使用公知类型的模头。排出喷嘴的模头的直径取决于挤出压力和期望的粒料直径,但通常为约2至5mm。挤出后即刻的聚碳酸酯树脂的温度优选为260至310℃,更优选为270至305℃。

[0127] 在本发明的方法中,除了树脂粒料(A)、磷系阻燃剂(B)和聚四氟乙烯(C)以外,将聚碳酸酯树脂薄片(D)、苯乙烯系共聚物树脂(E)和除了组分(B)和(C)以外的添加剂(F)共混是优选的。相对于总计100质量%的组分(A)至(F),这些组分的共混量为0至50质量%的聚碳酸酯树脂薄片(D)、0至30质量%的苯乙烯系共聚物树脂(E)和0至15质量%的除了组分(B)和(C)以外的添加剂(F)。

[0128] 这些组分(B)至(F)可以从位于双螺杆挤出机的基部的进料口与树脂粒料(A)一起或分别地进料。可选地,这些组分可以进料至分割的捏合部。

[0129] 聚碳酸酯树脂薄片(D)的平均粒径优选为2mm以下,更优选为1.5mm以下。通过供给薄片状聚碳酸酯树脂,可以抑制未熔融产物的出现和添加剂的聚集等,并且可以易于获得均匀的聚碳酸酯树脂组合物粒料。聚碳酸酯树脂薄片(D)中的聚碳酸酯树脂如上所述。

[0130] 在使用聚碳酸酯树脂薄片(D)的情况下,其共混量优选为5至45质量%。

[0131] 苯乙烯系共聚物树脂(E)包含作为必须组分的苯乙烯单体,并且其实例包括通过将如丙烯腈、丁二烯以及丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯的可共聚单体或使用聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯橡胶和丙烯酸系橡胶等聚合或共聚获得的树脂;通过将这些苯乙烯系树脂与聚丁二烯、聚异丁烯、苯乙烯-丙烯-丁二烯共聚物橡胶、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物橡胶和丙烯酸酯系核-壳聚合物等共混获得的树脂组合物,具体地为高抗冲

聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯树脂(AS)、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯树脂(MS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS树脂)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯树脂(MBS树脂)、包含来自乙烯-丙烯-二烯单体的弹性体的苯乙烯-丙烯腈树脂(EPDM-SAN和AES等)、包含丙烯酸酯系核-壳聚合物的苯乙烯-丙烯腈树脂和甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯树脂(MAS树脂)。其中,优选高抗冲聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯树脂(AS树脂)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯树脂(MBS树脂)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS树脂)。

[0132] 作为苯乙烯系共聚物树脂(E),ABS树脂是最优选的,但ABS树脂优选包含芳香族乙烯基单体组分、乙烯基氰化物(vinyl cyanide)单体组分和二烯系橡胶质聚合物组分,并且优选为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。

[0133] 苯乙烯系共聚物树脂(E)优选与树脂粒料(A)一起从位于双螺杆挤出机的基部的进料口以粒料的形式进料。在使用苯乙烯系共聚物树脂(E)的情况下,其共混量优选为5至25质量%。

[0134] 除了磷系阻燃剂(B)和聚四氟乙烯(C)以外的添加剂(F)的优选的实例包括各种弹性体(耐冲击性改善剂)、脱模剂、稳定剂、填料、增强剂、其它树脂、除了磷系阻燃剂(B)以外的阻燃剂、着色剂(染料和颜料)、紫外辐射吸收剂、抗静电剂、防雾剂、防结块剂、流动性改善剂、增塑剂、分散剂和抗菌剂。在使用除了组分(B)或(C)以外的添加剂(E)的情况下,其共混量优选为15质量%以下、更优选为13质量%以下、进一步优选为12质量%以下,如11质量%以下或甚至10质量%以下。

[0135] 使用本发明的生产方法获得的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物粒料包含:30至85质量%、优选30至80质量%的源自树脂粒料(A)的树脂;5质量%以上且小于25质量%的磷系阻燃剂(B);0.1至1.0质量%的聚四氟乙烯(C);0至50质量%的源自聚碳酸酯树脂薄片(D)的聚碳酸酯树脂;0至30质量%的苯乙烯系共聚物树脂(E);和0至15质量%的除了组分(B)和(C)以外的添加剂(F)[这里,组分(A)至(E)的总量为100质量%]。

[0136] 对从获得的聚碳酸酯树脂组合物粒料生产成形品的方法没有特别的限制,可以使用常规用于聚碳酸酯树脂的成形方法,即,常规注射成形法、超高速注射成形法、注射压缩成形法、多色成形法、气体辅助注射成形法、涉及使用绝热模具的成形法、涉及使用快速加热和冷却模具的成形法、发泡成形法(包括使用超临界流体)、嵌件成形法、IMC(模内涂层)成形法、挤出成形法、片材成形法、热成形法、旋转成形法、层压成形法或压制成形法。

[0137] 获得的成形品可以有利地用作如打印机和复印机的办公自动化设备、电气设备、电子装置、如汽车的交通工具、如打印机和复印机等办公自动化设备、房屋、和建筑等的零部件,并且可以特别有利地用作如打印机和复印机等办公自动化设备、计算机、个人计算机、各种移动终端、和电池等的壳体。

[0138] [实施例]

[0139] 通过使用实施例,现将更详细地说明本发明。然而,应当理解本发明不限于下文中给出的实施例。

[0140] 用于实施例和比较例的挤出机的螺杆构成如图1中示出的构成例1和2所示,捏合部的构成如下。

[0141] 构成例1:RRNNNNNL,总体长度为8.0D

[0142] 构成例2:第一捏合部中为RNNNL,并且第二捏合部中为RNL,总体长度为8.0D

[0143] 在构成例1和2中,捏合盘的数量为五并且盘长度为1D。

[0144] 用于实施例和比较例的原料如下表1所示。

[0145] [表1]

[0146]

组分	符号	
PC树脂	7022R	双酚A型芳香族聚碳酸酯树脂 Novarex 7022R，Mitsubishi Engineering-Plastics制， Mv=21500
	7025R	双酚A型芳香族聚碳酸酯树脂 Novarex 7025R，Mitsubishi Engineering-Plastics制， Mv=24000
	M7027BF	双酚A型芳香族聚碳酸酯树脂 Novarex M7027BF，Mitsubishi Engineering-Plastics制， Mv=26500
	AL071	双酚A型聚碳酸酯低聚物 Iupilon AL071，Mitsubishi Engineering-Plastics制，Mv=5000
	PC116X	回收的聚碳酸酯树脂 PC116X，Ningbo Xuri Hongyu Technology，Mv=22600
磷系阻燃剂(B)	B1	双酚A双-二苯基磷酸酯 Adekastab FP-600，Adeka制
PTFE(C)	C1	聚四氟乙烯 6-J，Chemours-Mitsui Fluoroproducts Co.制
PC树脂薄片(D)	D1	S3000F Mitsubishi Engineering-Plastics制，Mv=21500
ABS树脂(E)	E1	ABS树脂粒料 SXH-330，Nippon A and L Inc. 制
其它添加剂(F)	F1	耐冲击改良剂 Paraloid EXL-2313，The Dow Chemical Company制

[0147] <聚碳酸酯树脂粒料的生产(分子量分布的调整)>

[0148] PC-2：

[0149] 通过向在挤出机(“TEM41SX”,Shibaura Machine Co.,Ltd.制)基部的主进料口进料47.5质量％的7022R、47.5质量％的7025R和5质量％的AL071,以300kg/h的排出量、650rpm的螺杆旋转速度和280℃的预设料筒温度均匀地配混,挤出线料,冷却线料,然后用造粒机切割线料来获得粒料(下文中称为“PC-2”)。此时线料的温度为339℃。造粒机的取出速度为37.4m/min。粒料的平均重量为19mg/个粒料。螺杆构成为构成例2。

[0150] PC-2S：

[0151] 通过使用与上述用于PC-2的相同的方法挤出线料、造粒机的取出速度为64.5m/min来获得具有11mg/个粒料的平均重量的粒料“PC-2S”。

[0152] PC-2L：

[0153] 通过使用与上述用于PC-2的相同的方法挤出线料、造粒机的取出速度为19.2m/min来获得具有37mg/个粒料的平均重量的粒料“PC-2L”。

[0154] PC-3：

[0155] 除了7025R的量为90质量％和AL071的量为10质量％以外,通过使用与上述用于PC-2的相同的方法配混来获得粒料“PC-3”。线料的温度为347℃。粒料的平均重量为20mg/个粒料。

[0156] PC-5：

[0157] 除了M7027BF的量为80质量%和AL071的量为20质量%以外,通过使用与上述用于PC-2的相同的方法配混来获得粒料“PC-5”。线料的温度为355℃。粒料的平均重量为20mg/个粒料。

[0158] PC-1:

[0159] 7022R粒料表示为“PC-1”。粒料的平均重量为20mg/个粒料。

[0160] PC-4:

[0161] 回收的聚碳酸酯树脂PC116X的粒料表示为“PC-4”。粒料的平均重量为20mg/个粒料。

[0162] <每单位时间流出量的测量;Q值(单位:$\times 10^{-2}cm^3/sec$)>

[0163] 将上述粒料使用热风循环型干燥器在80℃下干燥5小时,使用Shimadzu Corporation制的“Flow Tester CFT-500D”在280℃下施加160kg/cm^2的负荷,从直径为1mm、长度为10mm的喷嘴挤出树脂,并且测量每秒流动的树脂的体积(单位:$\times 10^{-2}cm^3/sec$)并将其用作流动性的指标。

[0164] <分子量分布(Mw/Mn)的测量>

[0165] 使用下述设备和测量条件,以聚苯乙烯换算测量上述粒料的Mw和Mn值,并且计算Mw/Mn比。

[0166] 设备:HLC-8320GPC/EcoSEC(TOSOH)

[0167] 柱:三个Shodex KF-805L(8.0mm I.D.,300mm)

[0168] 检测器:UV-8320

[0169] 检测波长:254nm

[0170] 柱温度:40℃

[0171] 流量:1.2mL/min,注射量:200μL

[0172] 洗脱剂:四氢呋喃,校准曲线使用:标准聚苯乙烯(使用8个点)

[0173] 测试溶液浓度:0.3%

[0174] 聚碳酸酯树脂粒料的Mw/Mn比、Q值(单位:$\times 10^{-2}cm^3/sec$)和平均粒料重量(mg/个粒料)在下表2中示出。

[0175] [表2]

[0176]

	Mw/Mn	Q值 x$10^{-2}cm^3$/sec	平均重量 (mg/个粒料)
PC-1	2.5	8	20
PC-2	2.9	7.9	19
PC-2S	2.9	7.9	11
PC-2L	2.9	7.9	37
PC-3	3.1	7.9	20
PC-4	2.9	8	20
PC-5	3.5	8	20

[0177] <实施例A1>

[0178] 将聚碳酸酯树脂粒料(PC-2)以135kg/h的量(50质量%),聚碳酸酯树脂薄片(D1)以85.59kg/h的量(31.7质量%),耐冲击性改良剂(F1)以16.2kg/h的量(6质量%)和聚四氟

乙烯(C1)以0.81kg/h的量(0.3质量%)从在料筒位置C1的进料口进料到同向旋转双螺杆挤出机("TEM41SX",Shibaura Machine Co.制;筒直径D:41mm;轴间距离:3.4cm;最大扭矩:1423Nm),使用液体进料泵将磷系阻燃剂(B1)以32.4kg/h的量(12质量%)从位置C3进料,使用具有螺杆构成1的螺杆进行捏合,然后通过在位置C14的排气口进行减压,并且从排出口将混合物挤出为线料,然后将其在水浴中冷却并且用造粒机切割以获得聚碳酸酯树脂组合物粒料。螺杆旋转速度为600rpm,并且预设料筒温度为260℃。

[0179] <阻燃性评价:UL94测试>

[0180] 将使用上述方法获得的粒料在80℃下干燥5小时,然后使用注射成形机即Sumitomo Heavy Industries制的SE-100DU,以270℃的料筒温度和80℃的模具温度注射成形,以形成具有125mm的长度、13mm的宽度和0.8mm的厚度的UL测试片。

[0181] 通过将由此获得的UL测试片在温度为23℃且湿度为50%的恒温室中调节48小时,并且进行由US Underwriters Laboratories(UL)规定的UL94测试(设备零部件用塑性材料的燃烧测试)来评价阻燃性,并且将五个测试片与火焰接触共10次,并且确定总燃烧时间。

[0182] 对于阻燃性聚碳酸酯,总燃烧时间必须为50秒以下。为了实现进一步稳定的阻燃性,总燃烧时间优选为40秒以下。为了实现更进一步稳定的阻燃性,总燃烧时间优选为30秒以下。

[0183] <滞留成形夏比冲击强度的测量>

[0184] 测试片的生产

[0185] 在80℃下干燥由此获得的粒料5小时之后,使用Sumitomo Heavy Industries制的"SG75MII"注射成形机在300℃的料筒温度和80℃的模具温度下,以5分钟的成形周期对具有3mm的厚度的ISO多用途测试片进行7次(shot)成形。

[0186] 根据ISO179-1和ISO179-2,在23℃下测量ISO多用途测试片的缺口夏比冲击强度(单位:kJ/m^2)。将七个片的平均值作为滞留成形夏比冲击强度。

[0187] 在添加耐冲击强度改良剂的情况下,滞留成形夏比冲击强度必须为30kJ/m^2以上,优选为40kJ/m^2以上。此外,在未添加耐冲击强度改良剂的情况下,滞留成形夏比冲击强度必须为8kJ/m^2以上,优选为9kJ/m^2以上。

[0188] 结果示于表3中。

[0189] 扭矩相对于挤出机的仪表盘上显示的施加到一个螺杆的最大扭矩的比率为47.5%,并且扭矩密度为8.6Nm/cm^3。未发生排气堵塞,线料拉拔(drawing)稳定,并且生产性良好。实现良好的32秒的总燃烧时间,并且还实现良好的45kJ/m^2的滞留成形冲击强度。

[0190] <实施例A2>

[0191] 除了螺杆旋转速度为450rpm以外,进行与实施例A1中的相同的过程。

[0192] <实施例A3>

[0193] 除了螺杆旋转速度为750rpm以外,进行与实施例A1中的相同的过程。

[0194] <实施例A4>

[0195] 除了进料量从270kg/h增加到450kg/h之外,使用与实施例A1中相同的组成进行与实施例A1中相同的过程。

[0196] <实施例A5>

[0197] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-3替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例

A1中的相同的过程。

[0198] 〈实施例A6〉

[0199] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-4替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例A1中的相同的过程。

[0200] 〈实施例A7〉

[0201] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-2S替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例A1中的相同的过程。

[0202] 〈实施例A8〉

[0203] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-2L替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例A1中的相同的过程。在排气配件的边缘观察到轻微程度的排气堵塞,并且线料大约每10分钟断裂一次,但这不妨碍生产。

[0204] 〈比较例A1〉

[0205] 除了螺杆旋转速度为350rpm以外,进行与实施例A1中的相同的过程。然而,发生排气堵塞,线料频繁断裂,并且无法收集粒料。认为这是因为扭矩密度高,树脂填充率高,螺杆旋转速度低,并且树脂没有充分熔融。

[0206] 〈比较例A2〉

[0207] 除了螺杆旋转速度为850rpm以外,进行与实施例A1中的相同的过程。然而,总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。认为这是因为扭矩密度低,树脂填充率低,螺杆旋转速度高,聚四氟乙烯受损并且阻燃性低。

[0208] 〈比较例A3〉

[0209] 除了进料量从270kg/h降低到150kg/h之外,使用与实施例A1中相同的组成进行与实施例A1中相同的过程。然而,总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。认为这是因为扭矩密度低,树脂填充率低,滞留时间长,聚四氟乙烯受损并且阻燃性低。

[0210] 〈比较例A4〉

[0211] 除了进料量从270kg/h增加到600kg/h之外,使用与实施例A1中相同的组成进行与实施例A1中相同的过程。然而,发生排气堵塞,线料频繁断裂,并且无法收集粒料。认为这是因为扭矩密度高,树脂填充率高,滞留时间短,并且树脂没有充分熔融。

[0212] 〈比较例A5〉

[0213] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-1替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例A1中的相同的过程。

[0214] 总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。认为这是因为聚碳酸酯树脂粒料的分子量分布窄,燃烧时的滴落速度高,并且阻燃性差。

[0215] 〈比较例A6〉

[0216] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-5替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例A1中的相同的过程。阻燃性良好,但是滞留成形夏比冲击强度低。认为这是因为具有宽分子量分布的聚碳酸酯树脂粒料中的高分子量组分在捏合工序中受损,并且滞留成形夏比冲击强度低。

[0217] 结果示于下表3至4中。

[0218] 在表中,“燃烧性&滞留成形冲击强度”栏中的判定是这样的:总燃烧时间为50秒以下并且滞留成形夏比冲击强度为30kJ/m^{2}以上的情况评价为“A”,除此以外的情况评价为“C”。

[0219] 此外,生产性评价(A、B或C)是基于以下标准判定的,并且示于表3至4中。此外,后述表5以后的生产性评价(A、B或C)是使用类似的标准判定的。

[0220] A:没有排气堵塞,线料拉拔稳定,并且生产性良好。

[0221] B:轻微排气堵塞,并且线料5偶尔断裂,但是没有到不可以生产的程度。

[0222] C:发生排气堵塞,线料断裂,并且无法收集粒料。

[0223] [表3]

	实施例							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
PC粒料	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-3	PC-4	PC-2S	PC-2L
PC粒料的Mw/Mn	2.9	2.9	2.9	2.9	3.2	2.9	2.9	2.9
螺杆构成	1	1	1	1	1	1	1	1
排出量(kg/h)	270	270	270	450	270	270	270	270
螺杆旋转速度(rpm)	600	450	750	600	600	600	600	600
扭矩密度(Nm/cm^3)	8.6	11.2	6.6	13.8	8.7	8.6	9.0	8.5
树脂温度	294	285	303	288	297	293	301	279
排气堵塞	无	无	无	无	无	无	无	轻微
线料状况	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	偶尔断裂
生产性	A	A	A	A	A	A	A	B
燃烧时间(秒)	32	33	38	31	31	27	46	41
滞留成形夏比冲击强度(kJ/m^2)	45	46	42	44	43	51	39	38
燃烧性&滞留成形冲击强度	A	A	A	A	A	A	A	A

[0224]

[0225] [表4]

	比较例					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
PC粒料	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-1	PC-5
PC粒料的Mw/Mn	2.9	2.9	2.9	2.9	2.5	3.5
螺杆构成	1	1	1	1	1	1
排出量(kg/h)	270	270	150	600	270	270
螺杆旋转速度(rpm)	350	850	600	600	600	600
扭矩密度(Nm/cm^3)	16.4	5.8	4.9	17.2	8.5	9.1
树脂温度	267	311	312	268	290	304
排气堵塞	有	无	无	有	无	无
线料状况	频繁断裂	良好	良好	频繁断裂	良好	良好
生产性	C	A	A	C	A	A
燃烧时间(秒)	-	58	61	-	53	31
滞留成形夏比冲击强度(kJ/m^2)	29	31	30	28	42	28
燃烧性&滞留成形冲击强度	C	C	C	C	C	C

[0226]

[0227] <实施例A9>

[0228] 除了将螺杆构成变为构成例2,并且使用液体进料泵将磷系阻燃剂(B1)以32.4kg/h的量(12质量%)从位置C10进料以外,进行与实施例A1中的相同的过程。

[0229] <比较例A7>

[0230] 除了将螺杆构成变为构成例2,并且使用液体进料泵将磷系阻燃剂(B1)以32.4kg/h的量(12质量%)从位置C10进料以外,进行与比较例A1中的相同的过程。然而,发生排气堵塞,线料断裂,并且无法收集粒料。

[0231] <比较例A8>

[0232] 除了将螺杆构成变为构成例2,并且使用液体进料泵将磷系阻燃剂(B1)以32.4kg/h的量(12质量%)从位置C10进料以外,进行与比较例A2中的相同的过程。然而,总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。认为这是因为螺杆构成对聚四氟乙烯造成严重的损伤,并且阻燃性低。

[0233] 这些评价的结果示于下表5中。

[0234] [表5]

[0235]

	实施例	比较例	
	A9	A7	A8
PC粒料	PC-2	PC-2	PC-2
PC粒料的Mw/Mn	2.9	2.9	2.9
螺杆构成	2	2	2
排出量(kg/h)	270	270	270
螺杆旋转速度(rpm)	600	350	850
扭矩密度(Nm/cm^3)	8.9	16.8	5.9
树脂温度	297	269	315
排气堵塞	无	有	无
线料状况	良好	频繁断裂	良好
生产性	A	C	A
燃烧时间(秒)	34	-	60
滞留成形夏比冲击强度(kJ/m^2)	44	28	32
燃烧性&滞留成形冲击强度	A	C	C

[0236] <实施例B1>

[0237] 将聚碳酸酯树脂粒料(PC-2)以224.1kg/h的量(83质量%)和聚四氟乙烯(C1)以0.81kg/h的量(0.3质量%)从在料筒位置C1的进料口进料到同向旋转双螺杆挤出机("TEM41SX",Shibaura Machine Co.制;筒直径D:41mm),使用液体进料泵将磷系阻燃剂(B1)以45.09kg/h的量(16.7质量%)从位置C3进料,并且使用螺杆构成1捏合,然后通过排气口进行减压,并且从排出口将混合物挤出为线料,然后将其在水浴中冷却并且使用造粒机切割以获得聚碳酸酯树脂组合物粒料。螺杆旋转速度为600rpm,并且预设料筒温度为260℃。将获得的粒料以与实施例A1中的相同的方式测试。

[0238] 结果示于表6中。

[0239] 扭矩密度为7.9Nm/cm^3,未发生排气堵塞,线料拉拔稳定,并且生产性良好。实现34秒的良好的总燃烧时间,并且还实现11kJ/m^2(为8kJ/m^{2}以上)的良好的滞留成形冲击强度。

[0240] <实施例B2>

[0241] 除了螺杆旋转速度为450rpm以外,进行与实施例B1中的相同的过程。

[0242] <实施例B3>

[0243] 除了螺杆旋转速度为750rpm以外,进行与实施例B1中的相同的过程。

[0244] <实施例B4>

[0245] 除了进料量从270kg/h增加到450kg/h之外,使用与实施例B1中相同的组成进行与实施例B1中相同的过程。

[0246] <实施例B5>

[0247] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-3替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例B1中的相同的过程。

[0248] <实施例B6>

[0249] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-4替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例B1中的相同的过程。

[0250] <实施例B7>

[0251] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-2S替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例B1中的相同的过程。

[0252] <实施例B8>

[0253] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-2L替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例B1中的相同的过程。在排气配件的边缘观察到轻微程度的排气堵塞,并且线料大约每8分钟断裂一次,但这不妨碍生产。

[0254] <比较例B1>

[0255] 除了螺杆旋转速度为350rpm以外,进行与实施例B1中的相同的过程。然而,发生排气堵塞,线料断裂,并且无法收集粒料。认为这是因为扭矩密度高,树脂填充率高,螺杆旋转速度低,并且树脂没有充分熔融。

[0256] <比较例B2>

[0257] 除了螺杆旋转速度为850rpm以外,进行与实施例B1中的相同的过程。然而,总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。认为这是因为扭矩密度低,树脂填充率低,螺杆旋转速度高,聚四氟乙烯受损,并且阻燃性低。

[0258] <比较例B3>

[0259] 除了进料量从270kg/h降低到150kg/h之外,使用与实施例B1中相同的组成进行与实施例B1中的相同的过程。然而,总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。

[0260] 认为这是因为扭矩密度低,树脂填充率低,滞留时间长,聚四氟乙烯受损,并且阻燃性低。

[0261] <比较例B4>

[0262] 除了进料量从270kg/h增加到600kg/h之外,使用与实施例B1中相同的组成进行与实施例B1中的相同的过程。

[0263] 然而,发生排气堵塞,线料断裂,并且无法收集粒料。认为这是因为扭矩密度高,树脂填充率高,滞留时间短,并且树脂没有充分熔融。

[0264] <比较例B5>

[0265] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-1替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例B1中的相同的过程。

[0266] 总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。认为这是因为聚碳酸酯树脂粒料的分子量分布窄,燃烧时的滴落速度高,并且阻燃性差。

[0267] <比较例B6>

[0268] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-5替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例B1中的相同的过程。

[0269] 阻燃性良好,但是滞留成形夏比冲击强度低。认为这是因为具有宽分子量分布的聚碳酸酯树脂粒料中的高分子量组分在捏合工序中受损,并且滞留成形夏比冲击强度低。

[0270] 结果示于6至7中。

[0271] 在表6至7中,“燃烧性&滞留成形冲击强度”栏中的判定是这样的:总燃烧时间为50秒以下并且滞留成形夏比冲击强度为8kJ/m^2以上的情况评价为“A”,除此以外的情况评价为“C”。

[0272] [表6]

[0273]

	实施例							
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
PC粒料	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-3	PC-4	PC-2S	PC-2L
PC粒料的Mw/Mn	2.9	2.9	2.9	2.9	3.2	2.9	2.9	2.9
螺杆构成	1	1	1	1	1	1	1	1
排出量(kg/h)	270	270	270	450	270	270	270	270
螺杆旋转速度(rpm)	600	450	750	600	600	600	600	600
扭矩密度(Nm/cm^3)	7.9	10.4	6.2	13.0	8.1	7.8	8.3	7.9
树脂温度	277	271	289	271	283	279	291	265
排气堵塞	无	无	无	无	无	无	无	轻微
线料状况	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	偶尔断裂
生产性	A	A	A	A	A	A	A	B
燃烧时间(秒)	34	35	39	31	31	26	42	44
滞留成形夏比冲击强度(kJ/m^2)	11	12	11	11	10	12	9	9
燃烧性&滞留成形冲击强度	A	A	A	A	A	A	A	A

[0274] [表7]

[0275]

	比较例					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
PC粒料	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-1	PC-5
PC粒料的Mw/Mn	2.9	2.9	2.9	2.9	2.5	3.5
螺杆构成	1	1	1	1	1	1
排出量(kg/h)	270	270	150	600	270	270
螺杆旋转速度(rpm)	350	850	600	600	600	600
扭矩密度(Nm/cm^3)	16.2	5.7	4.4	16.5	7.8	8.2
树脂温度	256	296	297	257	274	289
排气堵塞	有	无	无	有	无	无
线料状况	频繁断裂	良好	良好	频繁断裂	良好	良好
生产性	C	A	A	C	A	A
燃烧时间(秒)	-	54	60	-	55	35
滞留成形夏比冲击强度 (kJ/m^2)	7	9	8	7	11	7
燃烧性&滞留成形冲击强度	C	C	C	C	C	C

[0276] <实施例C1>

[0277] 将聚碳酸酯树脂粒料(PC-2)以162kg/h的量(60质量%)、聚碳酸酯树脂薄片(D1)以15.39kg/h的量(5.7质量%)、ABS树脂(E1)以40.5kg/h的量(15质量%)、耐冲击性改良剂(F1)以10.8kg/h的量(4质量%)和聚四氟乙烯(C1)以0.81kg/h的量(0.3质量%)从在料筒位置C1的进料口进料到同向旋转双螺杆挤出机("TEM41SX",Shibaura Machine Co.制;筒直径D:41mm),使用液体进料泵将磷系阻燃剂(B1)以40.5kg/h的量(15质量%)从位置C3进料,并且使用螺杆构成1捏合,然后通过排气口进行减压,并且从排出口将混合物挤出为线料,然后将其在水浴中冷却并且使用造粒机切割以获得聚碳酸酯树脂组合物粒料。螺杆旋转速度为600rpm,并且预设料筒温度为260℃。将获得的粒料以与实施例A1中的相同的方式测试。

[0278] <实施例C2>

[0279] 除了螺杆旋转速度为450rpm以外,进行与实施例C1中的相同的过程。

[0280] <实施例C3>

[0281] 除了螺杆旋转速度为750rpm以外,进行与实施例C1中的相同的过程。

[0282] <实施例C4>

[0283] 除了进料量从270kg/h增加到450kg/h之外,使用与实施例C1中相同的组成进行与实施例C1中的相同的过程。

[0284] <实施例C5>

[0285] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-3替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例C1中的相同的过程。

[0286] <实施例C6>

[0287] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-4替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例C1中的相同的过程。

[0288] <实施例C7>

[0289] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-2S替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例C1中的相同的过程。

[0290] <实施例C8>

[0291] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-2L替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例C1中的相同的过程。在排气配件的边缘观察到轻微程度的排气堵塞,并且线料大约每15分钟断裂一次,但这不妨碍生产。

[0292] <比较例C1>

[0293] 除了螺杆旋转速度为350rpm以外,进行与实施例C1中的相同的过程。然而,发生排气堵塞,线料断裂,并且无法收集粒料。认为这是因为扭矩密度高,树脂填充率高,螺杆旋转速度低,并且树脂没有充分熔融。

[0294] <比较例C2>

[0295] 除了螺杆旋转速度为850rpm以外,进行与实施例C1中的相同的过程。然而,总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。认为这是因为扭矩密度低,树脂填充率低,螺杆旋转速度高,聚四氟乙烯受损,并且阻燃性低。

[0296] <比较例C3>

[0297] 除了进料量从270kg/h降低到150kg/h之外,使用与实施例C1中相同的组成进行与实施例C1中的相同的过程。然而,总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。

[0298] 认为这是因为扭矩密度低,树脂填充率低,滞留时间长,聚四氟乙烯受损,并且阻燃性低。

[0299] <比较例C4>

[0300] 除了进料量从270kg/h增加到600kg/h之外,使用与实施例C1中相同的组成进行与实施例C1中的相同的过程。

[0301] 然而,发生排气堵塞,线料断裂,并且无法收集粒料。认为这是因为扭矩密度高,树脂填充率高,滞留时间短,并且树脂没有充分熔融。

[0302] <比较例C5>

[0303] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-1替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例C1中的相同的过程。

[0304] 总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。认为这是因为聚碳酸酯树脂粒料的分子量分布窄,燃烧时的滴落速度高,并且阻燃性差。

[0305] <比较例C6>

[0306] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC-5替代聚碳酸酯树脂粒料PC-2以外,进行与实施例C1中的相同的过程。

[0307] 阻燃性良好,但是滞留成形夏比冲击强度低。认为这是因为具有宽分子量分布的聚碳酸酯树脂粒料中的高分子量组分在捏合工序中受损,并且滞留成形夏比冲击强度低。

[0308] 结果示于表8至9中。

[0309] 在表8至9中,“燃烧性&滞留成形冲击强度”栏中的判定是这样的:总燃烧时间为50秒以下并且滞留成形夏比冲击强度为30kJ/m^2以上的情况评价为“A”,除此以外的情况评价为“C”。

[0310] [表8]

	实施例							
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
PC粒料	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-3	PC-4	PC-2S	PC-2L
PC粒料的Mw/Mn	2.9	2.9	2.9	2.9	3.2	2.9	2.9	2.9
排出量(kg/h)	270	270	270	450	270	270	270	270
螺杆构成	1	1	1	1	1	1	1	1
螺杆旋转速度(rpm)	600	450	750	600	600	600	600	600
扭矩密度(Nm/cm^3)	8.1	10.5	6.2	13.3	8.2	7.9	8.4	8.0
[0311] 树脂温度	279	271	291	270	282	281	292	268
排气堵塞	无	无	无	无	无	无	无	轻微
线料状况	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	偶尔断裂
生产性	A	A	A	A	A	A	A	B
燃烧时间(秒)	32	33	38	32	31	27	46	41
滞留成形夏比冲击强度(kJ/m^2)	45	46	42	44	43	51	39	38
燃烧性&滞留成形冲击强度	A	A	A	A	A	A	A	A

[0312] [表9]

	比较例					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
PC粒料	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-1	PC-5
PC粒料的Mw/Mn	2.9	2.9	2.9	2.9	2.5	3.5
排出量(kg/h)	270	270	150	600	270	270
螺杆构成	1	1	1	1	1	1
螺杆旋转速度(rpm)	350	850	600	600	600	600
扭矩密度(Nm/cm^3)	16.3	5.8	4.5	16.7	7.9	8.3
[0313] 树脂温度	255	299	298	259	278	290
排气堵塞	有	无	无	有	无	无
线料状况	频繁断裂	良好	良好	频繁断裂	良好	良好
生产性	C	A	A	C	A	A
燃烧时间(秒)	-	58	61	-	53	31
滞留成形夏比冲击强度 (kJ/m^2)	28	31	30	29	42	28
燃烧性&滞留成形冲击强度	C	C	C	C	C	C

[0314] <聚碳酸酯树脂/ABS树脂粒料的生产>

[0315] PC/ABS-1：

[0316] 通过从TEM41SX的基部进料85.7质量％的7022R和14.3质量％的ABS树脂(E1)，使用螺杆构成例2以280℃的预设料筒温度、300kg/h的排出量和650rpm的螺杆旋转速度配混，挤出线料，冷却线料，然后用造粒机切割线料以获得粒料(PC/ABS-1)。此时的线料的温度为335℃。粒料的平均重量为19mg/个粒料。

[0317] PC/ABS-2：

[0318] 通过使用与上述用于PC/ABS-1的类似的方法配混77.13质量％的7025R、8.57质量％的AL071和14.3质量％的ABS树脂(E1)以获得粒料(PC/ABS-2)。线料的温度为345℃。粒

料的平均重量为20mg/个粒料。

[0319] PC/ABS-2S：

[0320] 通过使用与上述相同的方法挤出线料然后增加造粒机的旋转速度以获得具有11mg/个粒料的平均重量的粒料(PC/ABS-2S)。

[0321] PC/ABS-2L：

[0322] 通过使用与上述相同的方法挤出线料然后降低造粒机的旋转速度以获得具有37mg/个粒料的平均重量的粒料(PC/ABS-2L)。

[0323] PC/ABS-3：

[0324] 通过以类似的方式配混85.7质量％的PC116X和14.3质量％的ABS树脂(E1)以获得粒料(PC/ABS-3)。线料的温度为340℃。粒料的平均重量为20mg/个粒料。

[0325] PC/ABS-4：

[0326] 通过以类似的方式配混68.56质量％的M7027BF、17.14质量％的AL071和14.3质量％的ABS树脂(E1)以获得粒料(PC/ABS-4)。线料的温度为351℃。粒料的平均重量为19mg/个粒料。

[0327] 测量这些PC/ABS粒料的Q值。通过首先粉碎PC/ABS粒料,溶解在丙酮中以去除丙烯腈组分和苯乙烯组分,然后溶解在THF中以去除丁二烯组分,提取THF可溶组分,使用上述方法由此确定Mw和Mn值,然后计算Mw/Mn值来确定聚碳酸酯树脂/ABS树脂粒料中的聚碳酸酯树脂的分子量分布。

[0328] PC/ABS粒料中的聚碳酸酯树脂的Mw/Mn值和Q值及粒料的平均重量示于下表10中。

[0329] [表10]

[0330]

	PC树脂的Mw/Mn	Q值 $x10^{-2}cm^3/sec$	平均重量 mg/个粒料
PC/ABS-1	2.6	10.9	19
PC/ABS-2	3.1	11	20
PC/ABS-2S	3.1	11	11
PC/ABS-2L	3.1	11	37
PC/ABS-3	3.1	10.9	20
PC/ABS-4	3.5	10.9	19

[0331] <实施例D1>

[0332] 将PC/ABS树脂粒料(PC/ABS-2)以189kg/h的量(70质量％)、聚碳酸酯树脂薄片(D1)以15.39kg/h的量(5.7质量％)、ABS树脂(E1)以13.5kg/h的量(5质量％)、耐冲击性改良剂(F1)以10.8kg/h的量(4质量％)和聚四氟乙烯(C1)以0.81kg/h的量(0.3质量％)从在料筒位置C1的进料口进料到同向旋转双螺杆挤出机("TEM41SX",Shibaura Machine Co.制;筒直径D:41mm),使用液体进料泵将磷系阻燃剂(B1)以40.5kg/h的量(15质量％)从位置C3进料,并且使用螺杆构成1捏合,然后通过排气口进行减压,并且从排出口将混合物挤出为线料,然后将其在水浴中冷却并且使用造粒机切割以获得聚碳酸酯树脂组合物粒料。螺杆旋转速度为600rpm,并且预设料筒温度为260℃。将获得的粒料以与实施例A1中的相同的方式测试。

[0333] <实施例D2>

[0334] 除了螺杆旋转速度为450rpm以外,进行与实施例D1中的相同的过程。

[0335] <实施例D3>

[0336] 除了螺杆旋转速度为750rpm以外,进行与实施例D1中的相同的过程。

[0337] <实施例D4>

[0338] 除了进料量从270kg/h增加到450kg/h之外,使用与实施例D1中相同的组成进行与实施例D1中的相同的过程。

[0339] <实施例D5>

[0340] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC/ABS-3替代聚碳酸酯树脂粒料PC/ABS-2以外,进行与实施例D1中的相同的过程。

[0341] <实施例D6>

[0342] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC/ABS-2S替代聚碳酸酯树脂粒料PC/ABS-2以外,进行与实施例D1中的相同的过程。

[0343] <实施例D7>

[0344] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC/ABS-2L替代聚碳酸酯树脂粒料PC/ABS-2以外,进行与实施例D1中的相同的过程。在排气配件的边缘观察到轻微程度的排气堵塞,并且线料大约每10分钟断裂一次,但这不妨碍生产。

[0345] <比较例D1>

[0346] 除了螺杆旋转速度为350rpm以外,进行与实施例D1中的相同的过程。然而,发生排气堵塞,线料断裂,并且无法收集粒料。认为这是因为扭矩密度高,树脂填充率高,螺杆旋转速度低,并且树脂没有充分熔融。

[0347] <比较例D2>

[0348] 除了螺杆旋转速度为850rpm以外,进行与实施例D1中的相同的过程。然而,总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。认为这是因为扭矩密度低,树脂填充率低,螺杆旋转速度高,聚四氟乙烯受损,并且阻燃性低。

[0349] <比较例D3>

[0350] 除了进料量从270kg/h降低到150kg/h之外,使用与实施例D1中相同的组成进行与实施例D1中的相同的过程。然而,总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。认为这是因为扭矩密度低,树脂填充率低,滞留时间长,聚四氟乙烯受损,并且阻燃性低。

[0351] <比较例D4>

[0352] 除了进料量从270kg/h增加到600kg/h之外,使用与实施例D1中相同的组成进行与实施例D1中的相同的过程。然而,发生排气堵塞,线料断裂,并且无法收集粒料。认为这是因为扭矩密度高,树脂填充率高,滞留时间短,并且树脂没有充分熔融。

[0353] <比较例D5>

[0354] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC/ABS-1替代聚碳酸酯树脂粒料PC/ABS-2以外,进行与实施例D1中的相同的过程。总燃烧时间长于50秒,并且阻燃性差。实现的结果在UL94中不是V-0。认为这是因为聚碳酸酯树脂粒料的分子量分布窄,燃烧时的滴落速度高,并且阻燃性差。

[0355] <比较例D6>

[0356] 除了使用聚碳酸酯树脂粒料PC/ABS-4替代聚碳酸酯树脂粒料PC/ABS-2以外,进行与实施例D1中的相同的过程。

[0357] 阻燃性良好,但滞留成形夏比冲击强度低。认为这是因为具有宽分子量分布的聚碳酸酯树脂粒料中的高分子量组分在捏合工序中受损,并且滞留成形夏比冲击强度低。

[0358] 这些测试的结果示于下表11至12中。

[0359] 在表11至12中,“燃烧性&滞留成形冲击强度”栏中的判定是这样的:总燃烧时间为50秒以下并且滞留成形夏比冲击强度为30kJ/m^2以上的情况评价为“A”,除此以外的情况评价为“C”。

[0360] [表11]

[0361]

	实施例						
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
PC粒料	PC/ABS-2	PC/ABS-2	PC/ABS-2	PC/ABS-2	PC/ABS-3	PC/ABS-2S	PC/ABS-2L
PC粒料的Mw/Mn	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
螺杆构成	1	1	1	1	1	1	1
排出量(kg/h)	270	270	270	450	270	270	270
螺杆旋转速度(rpm)	600	450	750	600	600	600	600
扭矩密度(Nm/cm^3)	8.1	10.6	6.3	13.2	7.9	8.4	8.1
树脂温度	278	272	290	270	282	291	269
排气堵塞	无	无	无	无	无	无	轻微
线料状况	良好	良好	良好	良好	良好	良好	偶尔断裂
生产性	A	A	A	A	A	A	B
燃烧时间(秒)	33	34	36	31	28	47	42
滞留成形夏比冲击强度(kJ/m^2)	46	45	43	43	50	37	38
燃烧性&滞留成形冲击强度	A	A	A	A	A	A	A

[0362] [表12]

[0363]

	比较例					
	D1	D2	D3	D4	D5	D6
PC粒料	PC/ABS-2	PC/ABS-2	PC/ABS-2	PC/ABS-2	PC/ABS-1	PC/ABS-4
PC粒料的Mw/Mn	3.1	3.1	3.1	3.1	2.6	3.5
螺杆构成	1	1	1	1	1	1
排出量(kg/h)	270	270	150	600	270	270
螺杆旋转速度(rpm)	350	850	600	600	600	600
扭矩密度 (Nm/cm^3)	16.2	5.7	4.5	16.7	7.9	8.2
树脂温度	256	300	299	258	277	289
排气堵塞	有	无	无	有	无	无
线料状况	频繁断裂	良好	良好	频繁断裂	良好	良好
生产性	C	A	A	C	A	A
燃烧时间(秒)	-	57	62	-	54	33
滞留成形夏比冲击强度 (kJ/m^2)	28	32	31	27	41	27
燃烧性&滞留成形冲击强度	C	C	C	C	C	C

[0364] 在上述所有实施例中,可以理解包含回收的聚碳酸酯树脂(PC116X)的PC-4粒料和使用PC/ABS-3(其中使用了PC116X)生产的树脂组合物粒料的阻燃性良好。回收的树脂粒料在成形、粉碎和再捏合期间经历大量的热历程。因此,认为交联结构发达,燃烧时不太可能发生滴落,阻燃性改善。

[0365] 产业上的可利用性

[0366] 根据本发明的方法,可以生产如下的聚碳酸酯树脂组合物粒料:其中没有出现未熔融树脂,没有发生排气堵塞,在高排出量下可以稳定地实现良好的生产性,可以实现均匀的和优异的阻燃性,并且即使当熔融树脂在成形期间长时间滞留,也不太可能发生冲击强度的降低,并且获得的聚碳酸酯树脂粒料可以广泛用于生产如打印机和复印机的办公自动化设备、电气设备、电子装置、如汽车的交通工具、房屋、建筑和其他工业领域的零部件的材料中,因此本发明表现出极高的工业应用性。

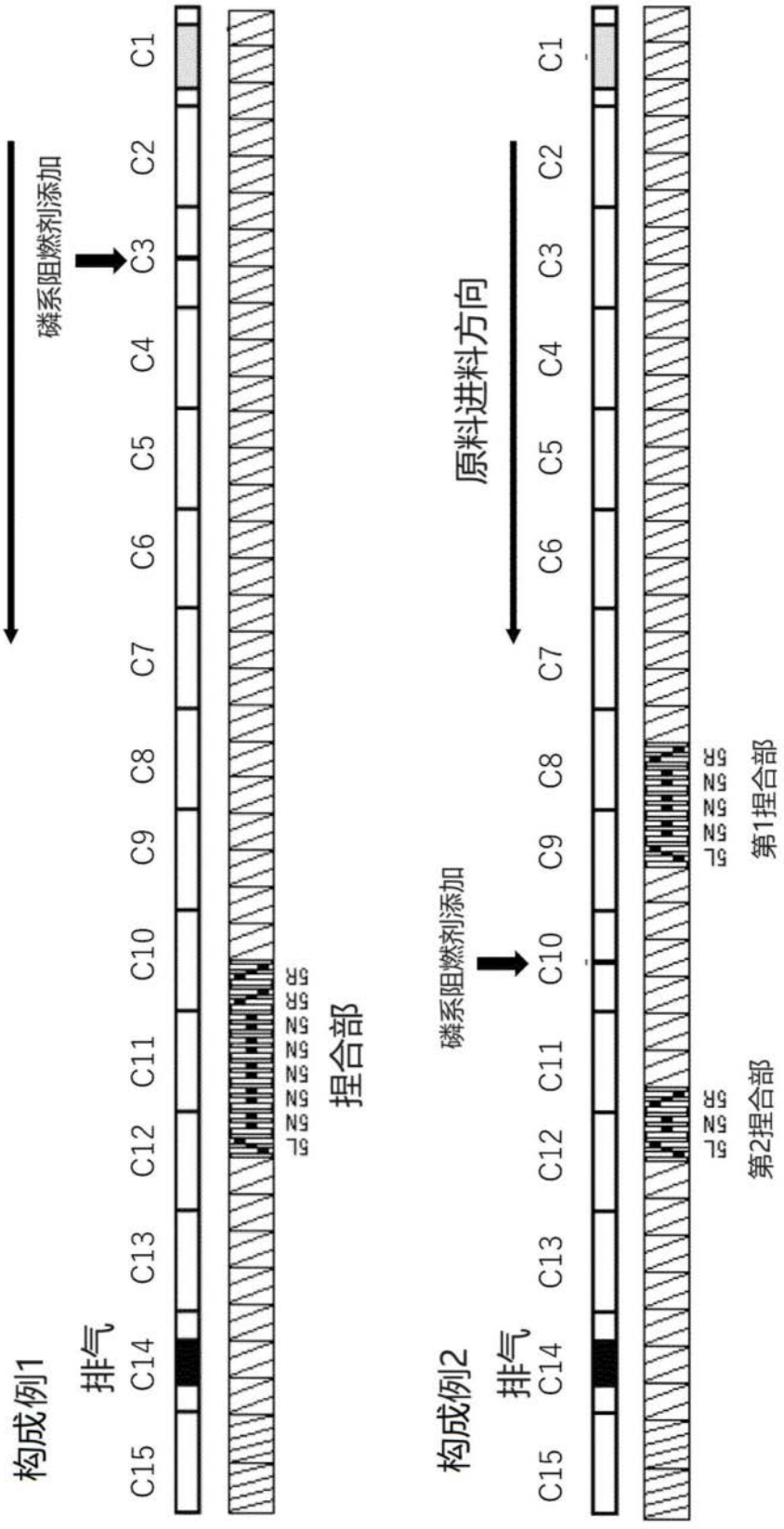

构成例1
排气
C15
C14
C13
C12
C11
C10
C9
C8
C7
C6
C5
C4
C3
C2
C1
磷系阻燃剂添加
原料进料方向
捏合部
构成例2
排气
C15
C14
C13
C12
C11
C10
C9
C8
C7
C6
C5
C4
C3
C2
C1
磷系阻燃剂添加
原料进料方向
第2捏合部
第1捏合部

图1