

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L 25/06
C08L 71/12 C08K 5/524



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03113673.7

[43] 公开日 2004 年 8 月 18 日

[11] 公开号 CN 1521206A

[22] 申请日 2003.1.27 [21] 申请号 03113673.7
[71] 申请人 广州金发科技股份有限公司
地址 510520 广东省广州市天河区柯木朗高唐工业区
[72] 发明人 蔡彤旻 薄文海 叶南飏 王 林
张万昌

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司
代理人 陈 卫

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 一种含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯 / 聚苯醚复合物及其制备方法

[57] 摘要

一种含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯 / 聚苯醚复合物及其制备方法，属于高分子材料领域。该复合物包括高抗冲聚苯乙烯树脂 40 ~ 65 重量%，聚苯醚 8 ~ 40 重量%，阻燃剂 5 ~ 25 重量%，和加工助剂 0.5 ~ 5 重量%，采用高速预混合分散二次挤出工艺制得。本发明的复合物解决了现有技术中高抗冲聚苯乙烯树脂阻燃中出现的机械性能降低、稳定性差与环境不相容等问题，具有阻燃、环保、耐候、热稳定、力学性能好、易加工成型等一系列突出的优点，十分适用于显示器、录像机、复印机、传真机、打印机、空调器、电冰箱等目前具有很大发展前途的浅色家电行业领域。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物，包括以下组分：高抗冲聚苯乙烯树脂 40~65 重量%，聚苯醚 8~40 重量%，阻燃剂 5~25 重量%，加工助剂 0.5~5 重量%。

2、根据权利要求 1 所述的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物，其特征在于含有阻燃增效剂 1~6 重量%。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物，其特征在于含有冲击改性剂 1~15 重量%。

4、根据权利要求 3 所述的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物，其特征在于含有抗氧剂 0.1~0.6 重量%。

5、根据权利要求 4 所述的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物，其特征在于含有偶联剂 0.2~1 重量%。

6、根据权利要求 1 所述的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物，其中所述的阻燃剂为微胶囊化多层包覆红磷、钛白粉多层包覆灰色红磷、亚磷酸脂类、磷酸脂类中的一种或多种的混合物。

7、根据权利要求 2 所述的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯复合物，其中所述的阻燃增效剂为三聚氰胺盐、硼酸锌、氢氧化镁中的一种或多种的混合物。

8、根据权利要求 3 所述的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯复合物，其中所述的冲击改性剂为苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SIS）、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）、氢化 SBS、苯乙烯丙烯酸丁酯二元接枝改性乙丙橡胶（EPDM-g-St/BA）中的一种或多种的混合物。

9、根据权利要求4所述的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯复合物，其中抗氧剂为酚类、亚磷酸酯类、含硫酯类、金属钝化剂中的一种或多种的混合物。

10、根据权利要求5所述的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯复合物，其中所述的偶联剂为硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂中的一种或多种的混合物。

11、根据权利要求1所述的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯复合物，其中所述的加工助剂为脂肪酸酰胺、脂肪酸类复合物、石蜡、白矿油、有机硅油、 α -甲基苯乙烯中的一种或多种的混合物。

12、根据权利要求5所述的含有改性聚苯醚无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物，其制备方法是采用高速预混合分散二次挤出工艺；先将聚苯醚与高抗冲聚苯乙烯树脂按1:1~3重量比混合后经双螺杆挤出加工为改性聚苯醚，再将其余高抗冲聚苯乙烯树脂、改性聚苯醚、阻燃剂、阻燃增效剂、冲击改性剂、抗氧剂、偶联剂和加工助剂经高速混合机分散混合后，通过双螺杆挤出机熔融、混炼、挤出、冷却、干燥、切粒和包装。

一种含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物 及其制备方法

技术领域

本发明涉及高分子材料领域，特别是一种无卤阻燃复合物及其制备方法。

背景技术

聚苯乙烯(PS)是由德国 I.G 法本公司(BASF 公司前身)于 1930 年实现工业化。作为五大通用塑料之一，它具有成型性优良、质硬、透明、刚性、电绝缘性、低吸湿性、容易染色和价格低廉等优点。高抗冲聚苯乙烯(HIPS)是在 PS 中掺入少量弹性体后产生出来的，其克服了聚苯乙烯性脆的缺点，因而广泛用于电子、汽车、家电、仪表、日用品、玩具等行业。但 HIPS 容易燃烧，耐候性差，以及改性后流动性差不能适合制造表面要求高和大型薄壁制品等缺点，限制了其进一步推广使用。特别是进入显示器、录像机、复印机、传真机、打印机、空调器、电冰箱等目前具有很大发展前途的浅色家电行业领域。(Plastics Technology, 1995, 41(1): 36~40)

目前出现的很多专为上述用途而开发的含卤素阻燃 HIPS 品种普遍存在一些不足。如采用含卤素的化合物十溴联苯醚(即 DBDPO)、四溴双酚 A 阻燃的聚苯乙烯力学性能好，阻燃效率高，但耐候性差，制品在使用中容易受到紫外线的影响而产生变色、变脆等问题。而且近年来的研究表明 DBDPO 中存在可能至癌的二噁英/二呋喃问题，在几个欧洲国家已限制使用。因此在今后的阻燃发展中必须考虑到材料与环境的相容性问题。

采用氯化石蜡可以有效阻燃 HIPS，同时不存在二噁英/二呋喃问题，但其稳定性差，其分解温度只有 170℃，低于 HIPS 的加工温度，同时其分解产物氯化氢对模具有严重的腐蚀作用。

采用磷体系阻燃的 HIPS 不存在二噁英/二呋喃问题，符合环保

要求，但机械性能降低较多。

发明内容

本发明的目的在于提供一种保留了 HIPS 树脂的优良性能，阻燃等级达到 UL94V-0 级，与环境相容性好，无二噁英/二呋喃问题，抗紫外光及热老化性强，热稳定性好、流动性高，制品表面光泽、实用价值高的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物。

本发明的另一目的在于提供上述复合物的制备方法。

本发明的含有改性聚苯醚无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物，包括以下组分：高抗冲聚苯乙烯树脂 40~65 重量%，聚苯醚 8~40 重量%，阻燃剂 5~25 重量%，加工助剂 0.5~5 重量%，还可以含有阻燃增效剂 1~6 重量%，冲击改性剂 1~15 重量%，抗氧剂 0.1~0.6 重量%，偶联剂 0.2~1 重量%。

其中阻燃剂为微胶囊化多层包覆红磷、钛白粉多层包覆灰色红磷、亚磷酸酯类、磷酸酯类中的一种或多种的混合物，以上几类阻燃剂均有很高的热稳定性和不含卤素，可以获得十分良好的阻燃和加工效果。

阻燃增效剂为三聚氰胺盐、硼酸锌、氢氧化镁中的一种或多种的混合物，采用多种阻燃增效剂复合能使阻燃效果更加显著。

冲击改性剂的加入主要是防止阻燃剂的加入使得材料力学性能下降。冲击改性剂的选择必须考虑到其与树脂应有良好的相容性，同时冲击改性剂在材料基体中要形成适当的相结构才能更有效地提高增韧效果。本发明中使用的冲击改性剂为苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SIS）、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）、氢化 SBS、苯乙烯丙烯酸丁酯二元接枝改性乙丙橡胶（EPDM-g-St/BA）中的一种或多种的混合物。

抗氧剂为酚类、亚磷酸酯类、含硫酯类、金属钝化剂中的一种或多种的混合物，其中适合用于本体系的酚类抗氧剂有 2, 4, 6-BHT、E-330、2246、1010，亚磷酸酯类有 TNP、168，含硫酯类为 DLTP、DSTP，

金属钝化剂有 GI-09-367、MD1025、OABH。因为亚磷酸酯类同样能够消除由紫外线产生过氧化基团，因而也起到防止光老化的作用。

偶联剂为硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂中的一种或多种的混合物，如 KH550、KH570、A-143、A-186、磺酰叠氮硅烷、NDZ-101、OL-1618。偶联剂改善了阻燃剂和树脂、增韧改性剂之间的相容性，增强它们之间界面的粘合力，提高材料的力学性能。

加工助剂为脂肪酸酰胺、脂肪酸类复合物、石蜡、白矿油、有机硅油、 α -甲基苯乙烯中的一种或多种的混合物，加工时可以有效改善各组分的分散性，降低塑料熔体与金属表面的黏附力以及塑料熔体的内摩擦，有利于解决注塑时制件中出现的熔接痕，表面光泽差，脱模困难等问题。

本发明的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物中的其制备方法是采用高速预混合分散二次挤出工艺。先将聚苯醚与高抗冲聚苯乙烯树脂按 1:1~3 重量比混合后经双螺杆挤出加工为改性聚苯醚 (MPPO)，在高速搅拌下充分混合后通过双螺杆挤出机熔融、混炼、挤出、冷却、干燥、切粒和包装，螺筒各分区温度应保持在 220°C~260°C 之间；再将其余高抗冲聚苯乙烯树脂、MPPO、阻燃剂、阻燃增效剂、冲击改性剂、抗氧剂、偶联剂和加工助剂经高速混合机分散混合后，通过双螺杆挤出机熔融、混炼、挤出、冷却、干燥、切粒和包装，螺筒各分区温度应保持在 160°C~250°C 之间。

本发明制备方法的双螺杆挤出机长径比为 32~40，螺杆转速为 300~500 转/分钟。

这样的二次挤出工艺的好处是使 PPO 获得很好的分散，并且所得的产品质量稳定。在复合物中加入 MPPO 后，可以降低阻燃剂的用量，提高产品的机械性能。

和传统的阻燃高抗冲聚苯乙烯树脂复合物相比，本发明的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物，由于在材料复合体系中加入聚苯醚，既降低了阻燃剂的用量，又提高了产品的机

械性能。所得的无卤阻燃的高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物具有阻燃、环保、耐候、热稳定、力学性能好、易加工成型等一系列突出的优点，十分适用于显示器、录像机、复印机、传真机、打印机、空调器、电冰箱等目前具有很大发展前途的浅色家电行业领域。

具体实施方式

本发明的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物的制备及其物理性能见表1。本试验采用 HIPS，阻燃剂为微胶囊化红磷，冲击改性剂为苯乙烯/丙烯酸丁酯二元接枝改性 EPDM (EPDM-g-St/BA)。

由于部分交联的 EPDM 具有很低的玻璃化转变温度，较高的强度。接枝上的苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物不但与 HIPS 有很好的相容性，而且由于丙烯酸丁酯的存在使得接枝链具有很好的柔顺性。这些特性令 EPDM-g-St/BA 对 HIPS 有很好的增韧效果，又能保持 HIPS 的刚性。

本发明的含有改性聚苯醚的无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物实施例具体的操作步骤为：

1. MPP0 的制备方法

将聚苯醚与高抗冲聚苯乙烯树脂按 40:60 重量比，在高速搅拌下充分混合后通过双螺杆挤出机熔融、混炼、挤出、冷却、干燥、切粒和包装。螺筒各分区温度应保持在 240℃。

2. 无卤阻燃的高抗冲聚苯乙烯/聚苯醚复合物的制备方法

将剩余高抗冲聚苯乙烯树脂、MPP0、增韧改性剂、阻燃剂、阻燃增效剂、偶联剂抗氧剂及加工助剂在高速搅拌下充分混合后通过双螺杆挤出机熔融、混炼、挤出、冷却、干燥、切粒和包装。螺筒各分区温度应保持在 200℃。

其中双螺杆挤出机长径比为 38，螺杆转速为 400 转/分钟。

实施例制备的复合物按标准尺寸注塑成测试用的标准样条，物理性能分别按我国国家标准和美国 UL 标准测试，见表 2。

表 1

组分		1	2	3	4	5*
树脂	HIPS	100	59.1	55.1	57.1	55.1
MPP0	MPP0		20	15	15	15
阻燃剂	微胶囊化红磷 (含磷 85%)		10			
	钛白粉多层包覆灰色红磷 (含磷 33%)			16	8	22
	磷酸三苯脂			2	8	
阻燃增效剂	氢氧化镁		6	7	7	7
冲击改性剂	EPDM-g-St/BA		3	3	3	3
偶联剂	有机硅偶联剂 KH550		0.5	0.5	0.5	0.5
抗氧化剂	1010		0.2	0.2	0.2	0.2
	168		0.2	0.2	0.2	0.2
加工助剂	硬脂酰胺		0.5	0.5	0.5	0.5
	硬脂酸钙		0.25	0.25	0.25	0.25
	硬脂酸丁酯		0.25	0.25	0.25	0.25
物理性能						
熔融指数		2.7	5.0	4.0	6.0	3.8
拉伸强度		27	27	25	25	25
断裂伸长率		40	30	27	26	27
Izod 缺口冲击强度		11	8.2	8.5	8.2	7.8
热变形温度		85	86	87	80	87
弯曲模量		2300	2100	2100	2100	2100
弯曲强度		39	35	32	31	32
燃烧性 (1.6mm)		HB	V-0	V-1	V-2	V-0

表 2

物理性能	单位	测试方法
熔融指数	g/10min	GB3682
拉伸强度	MPa	GB1040
断裂伸长率	%	GB1040
Izod 缺口冲击强度	KJ/m ²	GB1843
热变形温度	℃	GB1634
弯曲模量	MPa	GB9341
弯曲强度	MPa	GB9341
燃烧性	/	UL94
Izod 缺口冲击强度	KJ/m ²	GB1843