

(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 6 月 4 日 (04.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/108204 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)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/113851

(22) 国际申请日: 2019 年 10 月 29 日 (29.10.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811429870.5 2018 年 11 月 27 日 (27.11.2018) 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 510670 (CN)。

(72) 发明人: 王亮 (**WANG, Liang**); 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 510670 (CN)。叶南彪 (**YE, Nanbiao**); 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 510670 (CN)。邹声文 (**ZOU, Shengwen**); 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 510670 (CN)。秦旺平 (**QIN, Wangping**); 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 510670 (CN)。付锦锋 (**FU, Jinfeng**); 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 510670 (CN)。杜荣华 (**DU, Ronghua**); 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 510670 (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 510670 (CN)。杨霄云 (**YANG, Xiaoyun**); 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 510670 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (**SCIHEAD IP LAW FIRM**); 中国广东省广州市越秀区先烈中路 80 号汇华商贸大厦 1508 室, Guangdong 510070 (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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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))。

(54) Title: ABS COMPOSITE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种 ABS 复合材料

(57) Abstract: Disclosed is an ABS composite material comprising the following components by weight: 34-78 parts of ABS resin, 0-20 parts of SAN resin, 0-10 parts of toughener, 12-20 parts of flame retardant, 3-6 parts of flame retardant synergist, 3-15 parts of inorganic filler, 0.1-0.5 part of anti-dripping agent and 0-2 parts of auxiliary agent. The average aspect ratio of the inorganic filler is $\geq 5:1$. The ABS composite material has the following advantages: 1. high flame retardant grade of up to grade 1.8 mm 5VA; 2. excellent comprehensive performance, achieving a balance of strength and notched impact performance; 3. excellent appearance and high gloss; and 4. excellent thermal stability and large process window.

(57) 摘要: 一种 ABS 复合材料, 包含以下重量份的组分: ABS 树脂 34~78 份、SAN 树脂 0~20 份、增韧剂 0~10 份、阻燃剂 12~20 份、阻燃协效剂 3~6 份、无机填充物 3~15 份、抗滴落剂 0.1~0.5 份和助剂 0~2 份; 所述无机填充物的平均长径比 $\geq 5:1$ 。所述 ABS 复合材料: 1、阻燃等级高, 最高可以达到 1.8mm5VA 等级; 2、综合性能好, 能达到强度和缺口冲击性能均衡; 3、外观好, 光泽度高; 4、热稳定性好, 加工窗口宽。

WO 2020/108204 A1

一种 ABS 复合材料

技术领域

本发明涉及工程塑料技术领域，具体涉及一种 ABS 复合材料。

背景技术

ABS 树脂是微黄色固体，密度约为 1.04 g/cm^3 ，由于它将丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三种不同材料的性能有机地统一起来，兼具成型性、刚性、韧性，综合性能优良，应用广泛。ABS 适用于家用电器制品，如电视机外壳、冰箱内衬、吸尘器等，以及仪表、电话、汽车工业用塑料制品。

阻燃 ABS 是 ABS 改性的重要方向之一，它是针对普通 ABS 树脂容易燃烧这一缺点而开发的。阻燃等级由 HB、V-2、V-1、V-0、5VB 向 5VA 逐级递增。其中 5V 测试要求对样品进行五次 5 秒的燃烧测试后，余焰或余燃在 30 秒内熄灭，滴落不可引燃棉花，5VA 还要求样品不允许被烧穿，样条越薄，越不容易达到。

常规改性方式，如专利 CN201310225994、CN201310430476 公开了阻燃 ABS 和阻燃 PC/ASA 合金，溴系或磷系阻燃，但达到阻燃效果的样条厚度较大，一般在 3.0mm 以上。

专利 CN200810066901、CN201611212463 公开了 PVC/ABS 合金，可以达到高阻燃等级，但由于 PVC 热稳定性较差，加工窗口很窄，限制了其应用。

专利 CN201210470130、CN201310743041 公开了高阻燃等级的 ABS 及其合金，但由于玻纤/碳纤的加入，导致其外观不佳。

专利 CN201480014209 公开了一种填充的聚碳酸酯组合物，阻燃剂为双酚 A 一双(二苯基磷酸酯)复配大量的聚四氟乙烯，以硅灰石颗粒、氧化铝颗粒或者玻璃纤维及其混合物为填充，但最高只能做到 2.3mm 5VA。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术存在的不足之处而提供一种 ABS 复合材料。

为实现上述目的，本发明采取的技术方案为：一种 ABS 复合材料，包含以下重量份的组分：ABS 树脂 34~78 份、SAN 树脂 0~20 份、增韧剂 0~10 份、阻燃剂 12~20 份、阻燃协效剂 3~6 份、无机填充物 3~15 份、抗滴落剂 0.1~0.5 份和助剂 0~2 份；所述无机填充物的平均长径比 $\geq 5:1$ 。

AS 树脂选用高粘的 SAN 树脂，选用长径比 $\geq 5:1$ 的无机填充物，无机填充物不能燃烧，该长径比的无机填充物能交错搭在一起，起到骨架支撑的作用，使材料不易烧穿。采用上述配方制得的 ABS 复合材料：1、阻燃等级高，最高可以达到 1.8mm5VA 等级；2、综合性能好，能达到强度和缺口冲击性能均衡；3、外观好，光泽度高；4、热稳定性好，加工窗口宽。本发明所述 ABS 复合材料可用于性能和阻燃等级要求较高的电子电器领域。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式，所述无机填充物为滑石粉、无机盐晶须、云石粉、云母粉、偏硅酸钙、高岭土和蒙脱石中的至少一种。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式，所述无机盐晶须为硫酸钙晶须和/或碱式硫酸镁晶须。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式，所述无机填充物的平均长径比 $\geq 10:1$ ， $D_{50} \leq 8 \mu m$ 。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式，所述阻燃剂为四溴双酚 A、三（三溴苯氧基）三嗪、溴化环氧、十溴二苯乙烷、溴化聚酰亚胺、溴化聚苯乙烯、聚溴化苯乙烯、溴化聚碳酸酯和溴化聚丙烯酸酯中的至少一种。

所述阻燃剂可以为卤系阻燃剂，优选为溴系阻燃剂；更优选为上述溴系阻燃剂。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式，所述阻燃剂为三（三溴苯

氧基)三嗪与溴化环氧或十溴二苯乙烷的混合物。当阻燃剂为三(三溴苯氧基)三嗪与溴化环氧或十溴二苯乙烷复配时,阻燃效果相比采用其他种类的阻燃剂较好。

作为本发明所述 ABS 复合材料的更优选实施方式,所述三(三溴苯氧基)三嗪与溴化环氧或十溴二苯乙烷的重量之比为:三(三溴苯氧基)三嗪:溴化环氧或十溴二苯乙烷=1:4~4:1。经发明人多次反复实验得出,当阻燃剂尤其是当采用上述配比复配时,阻燃效果更佳。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式,所述 ABS 树脂中,丙烯腈的重量百分含量为 15~30%,丁二烯的重量百分含量为 20~40%,苯乙烯的重量百分含量为 30~65%。

所述 ABS 树脂可以选用具有核壳结构的一步法聚合工艺生产的 ABS 树脂,也可以选用乳液法接枝聚合的 ABS 胶粉掺混丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS 树脂, SAN)的两步法工艺生产的 ABS 树脂;可以选用市售的 ABS 树脂作为基体树脂,也可以选用一定量和比例的 ABS 接枝胶粉与 SAN 的掺混物作为基体树脂,但 ABS 树脂基体的组成均需要满足上述才能达到较好的阻燃效果。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式,所述丁二烯在所述 ABS 树脂中的重量百分含量为 28~35%。经发明人多次反复实验研究得出,在同样的 ABS 树脂添加量下,当 ABS 树脂中的丁二烯重量百分含量为 28~35%时,能达到更好的阻燃效果,且抗冲击性能好,燃烧不易滴落(5VA),性能和外观较均衡。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式,所述增韧剂为 ABS 接枝胶粉、氯化聚乙烯、硅橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、充油 SBS、SEBS、丁腈橡胶、三元乙丙橡胶、顺丁橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯丙烯酸丁酯二元接枝改性乙丙胶、乙烯-丙烯酸酯共聚物、EAA、乙烯-丙烯酸盐共聚物和 EVA 中的至少一种。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式,所述增韧剂为线型或星型 SBS 和线型或星型 SEBS 中的至少一种。尤其是采用上述增韧剂时,能与无机

填充材料相互补充，能更有效地提高材料在熔融状态下的粘度，有利于提高阻燃等级。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式，所述 ABS 复合材料包含以下重量份的组分：ABS 树脂 34~78 份、SAN 树脂 0~20 份、增韧剂 0~10 份、阻燃剂 12~20 份、阻燃协效剂 3~6 份、无机填充物 3~15 份、抗滴落剂 0.1~0.5 份和助剂 0~2 份。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式，所述 ABS 复合材料包含以下重量份的组分：ABS 树脂 34~78 份、SAN 树脂 3~20 份、增韧剂 1~10 份、阻燃剂 12~20 份、阻燃协效剂 3~6 份、无机填充物 3~15 份、抗滴落剂 0.1~0.5 份和助剂 0~2 份。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式，所述阻燃协效剂包括锑化合物、聚硅氧烷和无机粉体，所述锑化合物在所述阻燃协效剂中的重量百分含量为 20~80%；

所述锑化合物为三氧化二锑、胶体五氧化二锑、锑酸钠、三氯化锑、五氯化锑、亚磷酸锑、多聚磷酸锑和络合锑中的至少一种；

所述聚硅氧烷为甲基聚硅氧烷、苯基聚硅氧烷、乙烯基聚硅氧烷、酰胺基聚硅氧烷、环氧基聚硅氧烷、异丁基聚硅氧烷、苯乙烯基聚硅氧烷和环状结构聚硅氧烷中的至少一种；

所述无机粉体为滑石粉、碳酸镁、硫酸钡、云石粉、云母粉、天然硅石、硅灰石粉、高岭土、海泡石、晶须、蒙脱石和长石粉中的至少一种。

阻燃协效剂更优选采用 CN20121045503.8 中的阻燃协效剂。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式，所述 SAN 树脂中，重均分子量为 $1 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^5$ g/mol。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式，所述抗滴落剂为聚四氟乙烯；所述助剂包括抗氧剂、润滑剂、耐候剂和着色剂中的至少一种。

作为本发明所述 ABS 复合材料的优选实施方式,所述抗氧化剂包括受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂;所述润滑剂包括酰胺类润滑剂、硬脂酸盐类润滑剂、酯类润滑剂和硅酮类润滑剂中的至少一种;所述耐候剂包括二苯甲酮类紫外线吸收剂、苯并三唑类紫外线吸收剂和受阻胺类光稳定剂中的至少一种。所述着色剂包括颜料型、染料型和其他具有特殊美学效果的着色剂中的至少一种。

本发明还提供了所述 ABS 复合材料的制备方法,包括如下步骤:

a、将各组分原料按配比在高速混合机充分混合 5~10 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 180~220℃之间,双螺杆挤出机的长径比为 30~45,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 ABS 复合材料。

本发明的有益效果在于:本发明提供了一种 ABS 复合材料。本发明所述 ABS 复合材料: 1、阻燃等级高,最高可以达到 1.8mm5VA 等级; 2、综合性能好,能达到强度和缺口冲击性能均衡; 3、外观好,光泽度高; 4、热稳定性好,加工窗口宽。

具体实施方式

实施例和对比例的原料中,ABS 树脂选用台湾奇美实业的 PA-747S 和 PA-757; PA-747S 中的丁二烯的重量百分含量为 28~35%, PA-757 中的丁二烯的重量百分含量小于 20%;

SAN 树脂选用镇江奇美化工有限公司的 D-168 以及韩国锦湖化学株式会社的 SAN 350; D-168 为高粘 SAN, D-168 的重均分子量为 1.4×10^5 g/mol; SAN-350 是普通 SAN, SAN-350 的重均分子量为 0.85×10^5 g/mol。

增韧剂选用台湾国乔石油化学股份有限公司的不规则球型高胶粉 ABS 60P, 以及中国石油化工股份有限公司巴陵分公司的线性 SBS 和星型 SEBS; 阻燃剂选用以色列死海溴公司的三(三溴苯氧基)三嗪 FR-245 和韩国宇进的溴化环氧

高粘 SAN 树脂: AS D-168	10	-	20	15	15	15	15	15	15
SAN 树脂: SAN 350	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增韧剂: ABS 60P	3	-	10	3	3	3	3	3	3
阻燃剂: FR-245	15	12	20	10	10	10	10	10	10
阻燃剂: CXB-714C	-	-	-	6	6	6	6	6	6
阻燃协效剂: S-03N	-	-	-	-	-	-	-	-	-
阻燃协效剂: KF-1	4	3	6	5	5	5	5	5	5
无机填充物: 滑石 粉	5	4.9	-	3	5	8	10	12	15
无机填充物: 碱式 硫酸镁晶须	-	-	9.5	-	-	-	-	-	-
抗滴落剂: SN80-SA7	0.2	0.1	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
助剂	0.8	2	0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

“-”表示不添加。

实施例 10~15 和对比例 1~4

实施例 10~15 和对比例 1~4 的 ABS 复合材料配方见表 2。

表2 实施例10~15和对比例1~4的ABS复合材料配方

[illegible]

增韧剂: ABS 60P	3	3	3	3	-	1	3	3	3	3
阻燃剂: FR-245	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
阻燃剂: CXB-714C	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
阻燃协效剂: S-03N	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
阻燃协效剂: KF-1	5	5	5	5	5	5	5	5	-	5
无机填充物: 滑石粉	10	5	10	10	10	10	10	10	10	-
沉淀硫酸钡: AB-3000N1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
抗滴落剂: SN80-SA7	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
助剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

实施例 16~22

实施例 16~22 的 ABS 复合材料配方与实施例 7 的不同之处仅在于阻燃剂的种类的不同, 实施例 16~22 的 ABS 复合材料配方见表 3。

表 3 实施例 16~22 的 ABS 复合材料配方

原料 (重量份)	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22
ABS 树脂: PA-747S	50	50	50	50	50	50	50
高粘 SAN 树脂: AS D-168	15	15	15	15	15	15	15
增韧剂: ABS 60P	3	3	3	3	3	3	3
阻燃剂: FR-245	16	14	12.8	8	3.2	2	0
阻燃剂: CXB-714C	0	2	3.2	8	12.8	14	16
阻燃协效剂: KF-1	5	5	5	5	5	5	5
无机填充物: 滑石粉	10	10	10	10	10	10	10
抗滴落剂: SN80-SA7	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
助剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

实施例 22~23 实施例 22~23 的 ABS 复合材料配方与实施例 6 的不同之处仅在于增韧剂的种类的不同，实施例 22~23 的种类见表 4。

表 4 实施例 22~23 的增韧剂种类

实施例	增韧剂种类
实施例 22	线型 SBS
实施例 23	星型 SEBS

实施例 24

产品性能测试方法见表 5。

表 5 性能测试方法

性能指标	测试条件	测试方法
拉伸强度	50mm/min	ISO 527
弯曲强度	2mm/min	ISO 178
IZOD 缺口冲击强度	23℃	ISO 180
阻燃等级测试	1.8-3.0mm	UL94
光泽度	60°	ASTM D523

将上述各实施例和对比例所制得的 ABS 复合材料先按标准尺寸注塑成测试用的标准样条，然后按上述表 5 所示的测试标准进行各性能测试；各实施例和对比例试样的性能测试数据见表 6~9 所示。

表 6 实施例 1~9 的试样的性能测试数据

测试项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
拉伸强度 (MPa)	39	32	36	42	41	40	40	38	37
弯曲强度 (MPa)	61	53	57	63	62	62	61	60	58
IZOD 缺口冲击强度 (kJ/m ²)	19	26	8	17	17	16	16	13	10

燃烧/1.8mm	5VB	V-0	5VA	5VB	5VB	5VB	5VA	5VA	5VA
燃烧/2.5mm	5VA	5VB	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA
燃烧/3.0mm	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA
光泽度/60°	87	89	82	87	86	85	84	82	79

表 7 实施例 10~15 和对比例 1~4 的试样的性能测试数据

测试项目	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4
拉伸强度 (MPa)	36	36	36	38	42	41	45	38	41	35
弯曲强度 (MPa)	52	53	52	56	62	62	65	57	62	55
IZOD 缺口冲击强度 (kJ/m ²)	24	25	24	23	12	14	12	15	14	17
燃烧/1.8mm	5VB	5VB	5VB	5VB	5VB	5VA	V-0	V-0	V-0	V-0
燃烧/2.5mm	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	V-0	5VB	5VB	V-0
燃烧/3.0mm	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA
光泽度/60°	81	80	81	81	84	84	85	84	85	89

一般而言,拉伸强度大于 38MPa,弯曲强度大于 56MPa,IZOD 缺口冲击强度大于 12kJ/m²,光泽度大于 80 时,材料的综合力学性能较优,其中冲击强度为最关键的因素。从表 6、7 的数据可以看出,本发明所述 ABS 复合材料的阻燃性能较好,并具有较好的抗冲击强度。从实施例 7 和对比例 1 的比较可以看出,采用丁二烯的重量百分含量为 28~35%的阻燃效果和力学性能优于较低丁二烯含量的 ABS 树脂。从实施例 7 和对比例 2 的比较可以看出,采用高粘 SAN 树脂比普通的 SAN 树脂的阻燃等级更高。从实施例 7 和对比例 3 的比较可以看出,采用 KF-1 的阻燃效果比一般的阻燃协效剂更好。从实施例 7 和对比例 4 的比较可以看出,当无机填充物的长径比大于 5:1 时,阻燃效果更佳。从实施例 4~9 的比较可以看出,随着无机填充物含量的增加,ABS 树脂含量的降低,ABS 复合材料的阻燃等级增加,拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度有所下降,当无机填充物的含量大于 12 重量份时,阻燃等级增加不明显,韧性下降,因此优选无机填充物的含量为 8~12 重量份。从实施例 5、7、10~13 的结果可以看出,随着高粘 SAN 树脂含量的增加,抗冲击强度有所下降,但是拉伸强度和弯曲强

度有所上升,当高粘 SAN 树脂大于 3 重量份时,能满足冲击性能和强度的平衡。实施例 7 和实施例 14、15 的比较可以看出,增韧剂能改善高粘 SAN 树脂带来的抗冲击强度下降问题。

表 8 实施例 16~22 试样的性能测试数据

测试项目	实施 例 16	实施 例 17	实施 例 18	实施 例 19	实施 例 20	实施 例 21	实施 例 22
拉伸强度 (mPa)	39	39	39	40	42	42	42
弯曲强度 (mPa)	60	60	60	61	62	62	62
IZOD 缺口冲击强度 (kJ/m ²)	19	18	18	15	10	8	7
燃烧/1.8mm	5VB	5VB	5VA	5VA	5VB	V-0	V-1
燃烧/2.5mm	5VB	5VB	5VA	5VA	5VB	5VB	V-0
燃烧/3.0mm	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VB
光泽度/60°	84	84	84	85	85	85	85

从表 6、8 中实施例 7、16~22 的比较可以看出,当三(三溴苯氧基)三嗪与溴化环氧复配作为阻燃剂时能的阻燃效果较好,尤其是当三(三溴苯氧基)三嗪与溴化环氧的重量之比为:三(三溴苯氧基)三嗪:溴化环氧=1:4~4:1 时,阻燃效果更好。发明人采用同样的方法对三(三溴苯氧基)三嗪与十溴二苯乙烷复配做了相关试验,结果表明当三(三溴苯氧基)三嗪与十溴二苯乙烷复配作为阻燃剂时能的阻燃效果较好,尤其是当三(三溴苯氧基)三嗪与十溴二苯乙烷的重量之比为:三(三溴苯氧基)三嗪:十溴二苯乙烷=1:4~4:1 时,阻燃效果更好。

表 9 实施例 22~23 试样的性能测试数据

测试项目	实施 例 22	实施 例 23
拉伸强度 (mPa)	37	38
弯曲强度 (mPa)	59	60
IZOD 缺口冲击强度 (kJ/m ²)	15	13

燃烧/1.8mm	5VA	5VA
燃烧/2.5mm	5VA	5VA
燃烧/3.0mm	5VA	5VA
光泽度/60°	81	84

从表 6、9 中实施例 6、22、23 的比较可以看出，当增韧剂由球形的高胶粉更换为线型或星型 SBS 或 SEBS 时，复合材料的阻燃效果更好。

最后所应当说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

权 利 要 求 书

1、一种 ABS 复合材料，其特征在于，包含以下重量份的组分：ABS 树脂 34~78 份、SAN 树脂 0~20 份、增韧剂 0~10 份、阻燃剂 12~20 份、阻燃协效剂 3~6 份、无机填充物 3~15 份、抗滴落剂 0.1~0.5 份和助剂 0~2 份；所述无机填充物的平均长径比 $\geq 5:1$ 。

2、如权利要求 1 所述 ABS 复合材料，其特征在于，所述无机填充物为滑石粉、无机盐晶须、云石粉、云母粉、偏硅酸钙、高岭土和蒙脱石中的至少一种。

3、如权利要求 1 所述 ABS 复合材料，其特征在于，所述无机填充物的平均长径比 $\geq 10:1$ ， $D50 \leq 8 \mu m$ 。

4、如权利要求 1 所述 ABS 复合材料，其特征在于，所述阻燃剂为四溴双酚 A、三（三溴苯氧基）三嗪、溴化环氧、十溴二苯乙烷、溴化聚酰亚胺、溴化聚苯乙烯、聚溴化苯乙烯、溴化聚碳酸酯和溴化聚丙烯酸酯中的至少一种；所述阻燃剂为三（三溴苯氧基）三嗪与溴化环氧或十溴二苯乙烷的混合物；更优选地，所述三（三溴苯氧基）三嗪与溴化环氧或十溴二苯乙烷的重量之比为：三（三溴苯氧基）三嗪：溴化环氧或十溴二苯乙烷=1:4~4:1。

5、如权利要求 1 所述 ABS 复合材料，其特征在于，所述 ABS 树脂中，丙烯腈的重量百分含量为 15~30%，丁二烯的重量百分含量为 20~40%，苯乙烯的重量百分含量为 30~65%；优选地，所述丁二烯在所述 ABS 树脂中的重量百分含量为 28~35%。

6、如权利要求 1 所述 ABS 复合材料，其特征在于，所述增韧剂为 ABS 接枝胶粉、氯化聚乙烯、硅橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、充油 SBS、SEBS、丁腈橡胶、三元乙丙橡胶、顺丁橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯丙烯酸丁酯二元接枝改性乙丙胶、乙烯-丙烯酸酯共聚物、EAA、乙烯-丙烯酸盐共聚物和 EVA 中的至少一种；优选地，所述增韧剂为线型或星型 SBS 和线型或星型 SEBS 中的至少一种。

7、如权利要求 1 所述 ABS 复合材料，其特征在于，包含以下重量份的组分：ABS 树脂 34~78 份、SAN 树脂 0~20 份、增韧剂 0~10 份、阻燃剂 12~20 份、阻燃协效剂 3~6 份、无机填充物 3~15 份、抗滴落剂 0.1~0.5 份和助剂 0~2 份；优选地，所述 ABS 复合材料包含以下重量份的组分：ABS 树脂 34~78 份、SAN 树脂 3~20 份、增韧剂 1~10 份、阻燃剂 12~20 份、阻燃协效剂 3~6 份、无机填充物 3~15 份、抗滴落剂 0.1~0.5 份和助剂 0~2 份。

8、如权利要求 1 所述 ABS 复合材料，其特征在于，所述阻燃协效剂包括锑化合物、聚硅氧烷和无机粉体，所述锑化合物在所述阻燃协效剂中的重量百分含量为 20~80%；

所述锑化合物为三氧化二锑、胶体五氧化二锑、锑酸钠、三氯化锑、五氯化锑、亚磷酸锑、多聚磷酸锑和络合锑中的至少一种；

所述聚硅氧烷为甲基聚硅氧烷、苯基聚硅氧烷、乙烯基聚硅氧烷、酰胺基聚硅氧烷、环氧基聚硅氧烷、异丁基聚硅氧烷、苯乙烯基聚硅氧烷和环状结构聚硅氧烷中的至少一种；

所述无机粉体为滑石粉、碳酸镁、硫酸钡、云石粉、云母粉、天然硅石、硅灰石粉、高岭土、海泡石、晶须、蒙脱石和长石粉中的至少一种。

9、如权利要求 1 所述 ABS 复合材料，其特征在于，所述 SAN 树脂中，重均分子量为 $1 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^5$ g/mol。

10、如权利要求 1 所述 ABS 复合材料，其特征在于，所述抗滴落剂为聚四氟乙烯；所述助剂包括抗氧剂、润滑剂、耐候剂和着色剂中的至少一种；优选地，所述抗氧化剂包括受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂；所述润滑剂包括酰胺类润滑剂、硬脂酸盐类润滑剂、酯类润滑剂和硅酮类润滑剂中的至少一种；所述耐候剂包括二苯甲酮类紫外线吸收剂、苯并三唑类紫外线吸收剂和受阻胺类光稳定剂中的至少一种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/113851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 55/02(2006.01)i; C08L 25/12(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 5/3492(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)

C08L55/-,C08L25/-,C08K13/-,C08K5/-

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)

CNKI, WPI, EPODOC, CNPAT: ABS, AS, SAN, 填料, 填充剂, 增韧剂, 长径比, 阻燃, 抗滴落剂, +nitrile, butadiene, styrene, filler, retard+, filler?, anti, drop+, length, diameter, ratio

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109627671 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.) 16 April 2019 (2019-04-16) claims 1-10	1-10
Y	CN 103865225 A (SHANGHAI KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD. et al.) 18 June 2014 (2014-06-18) claims 1-8	1-10
Y	CN 102391608 A (KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 28 March 2012 (2012-03-28) claims 1-3	1-10
Y	CN 108102237 A (JIANGSU ONE UP NEW MATERIAL TECH CO., LTD.) 01 June 2018 (2018-06-01) claims 1, 2, 5 and 9	1-10
A	US 2006199879 A1 (AGARWAL, N. et al.) 07 September 2006 (2006-09-07) claims 1-22	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

07 January 2020

Date of mailing of the international search report

03 February 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/113851

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109627671	A	16 April 2019	None			
CN	103865225	A	18 June 2014	None			
CN	102391608	A	28 March 2012	CN	102391608	B	26 December 2012
CN	108102237	A	01 June 2018	None			
US	2006199879	A1	07 September 2006	TW	200636007	A	16 October 2006
				WO	2006096438	A1	14 September 2006
				CN	101133125	A	27 February 2008
				EP	1858980	A1	28 November 2007
				KR	20070116789	A	11 December 2007
				US	7498401	B2	03 March 2009
				CN	103740080	A	23 April 2014
				EP	1858980	B1	07 January 2015
				JP	2008531825	A	14 August 2008
				KR	101258306	B1	25 April 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/113851

A. 主题的分类

C08L 55/02(2006.01)i; C08L 25/12(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i; C08K 5/3492(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)

C08L55/-, C08L25/-, C08K13/-, C08K5/-

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))

CNKI, WPI, EPDOC, CNPAT:ABS, AS, SAN, 填料, 填充剂, 增韧剂, 长径比, 阻燃, 抗滴落剂, +nitrile, butadiene, styrene, filler, retard+, filler?, anti, drop+, length, diameter, ratio

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
PX	CN 109627671 A (金发科技股份有限公司) 2019年 4月 16日 (2019 - 04 - 16) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 103865225 A (上海金发科技发展有限公司等) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 权利要求1-8	1-10
Y	CN 102391608 A (金发科技股份有限公司等) 2012年 3月 28日 (2012 - 03 - 28) 权利要求1-3	1-10
Y	CN 108102237 A (江苏万纳普新材料科技有限公司) 2018年 6月 1日 (2018 - 06 - 01) 权利要求1-2、5、9	1-10
A	US 2006199879 A1 (AGARWAL, Naveen等) 2006年 9月 7日 (2006 - 09 - 07) 权利要求1-22	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 1月 7日

国际检索报告邮寄日期

2020年 2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

受权官员

黄军生

电话号码 86-(10)-53962178

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/113851

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	109627671	A	2019年 4月 16日	无			
CN	103865225	A	2014年 6月 18日	无			
CN	102391608	A	2012年 3月 28日	CN	102391608	B	2012年 12月 26日
CN	108102237	A	2018年 6月 1日	无			
US	2006199879	A1	2006年 9月 7日	TW	200636007	A	2006年 10月 16日
				WO	2006096438	A1	2006年 9月 14日
				CN	101133125	A	2008年 2月 27日
				EP	1858980	A1	2007年 11月 28日
				KR	20070116789	A	2007年 12月 11日
				US	7498401	B2	2009年 3月 3日
				CN	103740080	A	2014年 4月 23日
				EP	1858980	B1	2015年 1月 7日
				JP	2008531825	A	2008年 8月 14日
				KR	101258306	B1	2013年 4月 25日