



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103467958 A

(43) 申请公布日 2013.12.25

---

(21) 申请号 201310396180.5 *C08K 3/34* (2006.01)  
(22) 申请日 2013.09.03 *C08K 5/523* (2006.01)  
(71) 申请人 上海锦湖日丽塑料有限公司 *C08K 13/02* (2006.01)  
地址 201107 上海市闵行区华漕镇纪高路 *C08K 5/103* (2006.01)  
1399 号 *B29B 9/06* (2006.01)  
(72) 发明人 文睿 李文强 李强 罗明华  
辛敏琦  
(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限  
公司 31225  
代理人 林君如  
(51) Int. Cl.  
*C08L 69/00* (2006.01)  
*C08L 55/02* (2006.01)  
*C08L 51/00* (2006.01)  
*C08L 51/06* (2006.01)  
*C08L 87/00* (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

---

(54) 发明名称

无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金及其制备方法

(57) 摘要

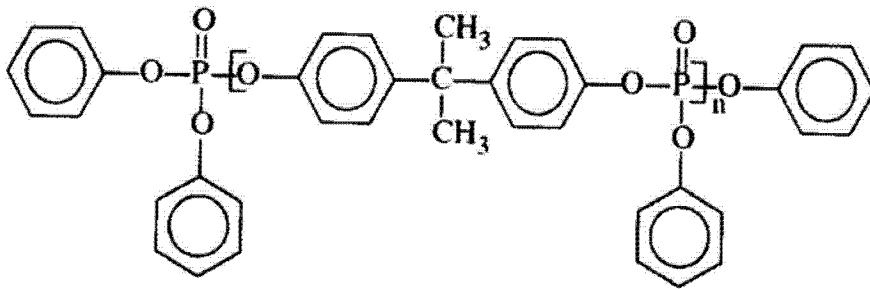
本发明涉及一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金及其制备方法,采用以下重量百分数的原料组分:聚碳酸酯 40%~70%,苯乙烯基树脂 5%~20%,磷酸酯阻燃剂 5%~15%,无机填料 5%~25%,丙烯酸酯接枝物 1%~5%,抗氧化剂 0.1%~0.5%,增塑剂 0.1%~3%,以上材料在高速混合器中预混 3-10 分钟,得到预混料,然后将预混料通过双螺杆挤出机,在 230-270℃下进行熔融挤出,螺杆机的转速为 300-500rpm,冷却造粒,即得到产品。与现有技术相比,本发明可以在提高材料刚性的同时保持一定韧性,从而制备得到刚韧平衡且表面性能优异的无卤阻燃 PC/ABS 合金。

1. 一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,其特征在于,该合金采用以下重量百分数的原料组分:聚碳酸酯 40%~70%,苯乙烯基树脂 5%~20%,磷酸酯阻燃剂 5%~15%,无机填料 5%~25%,丙烯酸酯接枝物 1%~5%,抗氧剂 0.1%~0.5%,增塑剂 0.1%~3%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,其特征在于,所述的聚碳酸酯的分子量为 17000-30000,玻璃化温度为 145-150℃,优选二元酚与碳酸酯前体反应而制得的芳族聚碳酸酯树脂,所述的二元酚包括 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷或双(羟基苯基)环烷烃,所述的碳酸酯前体包括碳酐卤、碳酸酯、卤甲酸酯、光气或碳酸二苯酯。

3. 根据权利要求 1 所述的一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,其特征在于,所述的苯乙烯基树脂为丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈组成的接枝共聚物,其中的橡胶的质量百分比 10-15%。

4. 根据权利要求 1 所述的一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,其特征在于,所述的磷酸酯阻燃剂为双酚 A-双(二苯基磷酸酯)齐聚物,其结构式如下:



5. 根据权利要求 1 所述的一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,其特征在于,所述的无机填料为滑石粉,所述的丙烯酸酯接枝物为甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物。

6. 根据权利要求 1 所述的一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,其特征在于,所述的增塑剂包括季戊四醇硬脂酸酯,改性聚乙烯蜡或硅油。

7. 根据权利要求 6 所述的一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,其特征在于,所述的增塑剂优选酸改性聚乙烯蜡或聚合物接枝聚乙烯蜡。

8. 根据权利要求 7 所述的一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,其特征在于,所述的酸改性的聚乙烯蜡为马来酸酐接枝改性聚乙烯蜡;所述的聚合物接枝聚乙烯蜡为聚苯乙烯接枝聚乙烯蜡。

9. 根据权利要求 1 所述的一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,其特征在于,所述的抗氧剂为酚类和/或亚磷酸酯类化合物,包括磷酸三苯酯、四[β-(3,5-二叔丁基 4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯或三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 按照以下组分及重量百分比含量备料:

聚碳酸酯 40%~70%,苯乙烯基树脂 5%~20%,磷酸酯阻燃剂 5%~15%,无机填料 5%~25%,丙烯酸酯接枝物 1%~5%,抗氧剂 0.1%~0.5%,增塑剂 0.1%~3%。

(2) 将上述原料在高速混合器中预混 3-10 分钟;

(3) 将预混料通过双螺杆挤出机,在 230-270 °C 下进行熔融挤出,螺杆机的转速为 300-500rpm,冷却造粒即得到产品。

## 无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种增强无卤阻燃聚合物及其制备方法,尤其是涉及一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚碳酸酯 (PC) 具有卓越的性能,如抗冲击性、阻燃特性、尺寸稳定性、蠕变小、高耐热性,它无味、无臭、透明等,其被广泛地用作工程材料,但是聚碳酸酯材料流动性差,易应力集中,而 ABS 树脂的引入可以弥补聚碳酸酯的缺点。阻燃 (FR) 聚碳酸酯 / 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共混物用于多种应用例如电脑和商业设备、电池充电器、工业外罩等。这些无定形的热塑性共混物具有很多所需性质和 / 或特性,包括高冲击强度、耐热性、良好的加工性、耐风化和臭氧性、良好的延性、电阻、美学特征等。但是,对于一些对材料刚性要求较高,或者变形度要求高的产品中,通用 PC/ABS 合金已经无法满足需求,无机填料增强 PC/ABS 应运而生。为了获得高刚性高韧性,通常使用的无机填料包括滑石粉,硅灰石,玻璃微珠,玻璃纤维等。其中滑石粉因其在机械性能及价格优势,被广泛应用。然而滑石粉均为碱性物质,导致 PC 降解,使材料物性下降,且滑石粉含量增多会在注塑件表面形成模垢或白斑,严重影响使用。

[0003] 申请号为 201010227861.5 的中国专利公开了一种无卤环保 PC/ABS 合金及其制备方法,按重量百分比由以下的组分组成:PC、ABS、无卤阻燃剂、无机填料、助剂,制备得到抗弯曲性能好,用 IMD 工艺装饰表面时不容易出现表面翘曲变形的无卤环保 PC/ABS 合金,但是,由于采用的无机填料为普通的碳酸钙,滑石粉,高岭土或硫酸钡,仍然无法解决由于 PC 的降解使材料物性下降的问题,增加了无机填料会在注塑件表面形成模垢或白斑,影响美观及使用。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种刚韧平衡且表面性能优异的无卤阻燃 PC/ABS 合金借助于酸改性聚乙烯蜡中和滑石粉的碱性,减少其对 PC 的腐蚀,且改善 PC 与滑石粉的相容性,提高滑石粉在 PC 中的分散,从而获得刚韧平衡且表面性能优异的无卤阻燃 PC/ABS 合金。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0006] 一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,采用以下重量百分数的原料组分:聚碳酸酯 40%~70%,苯乙烯基树脂 5%~20%,磷酸酯阻燃剂 5%~15%,无机填料 5%~25%,丙烯酸酯接枝物 1%~5%,抗氧剂 0.1%~0.5%,增塑剂 0.1%~3%。

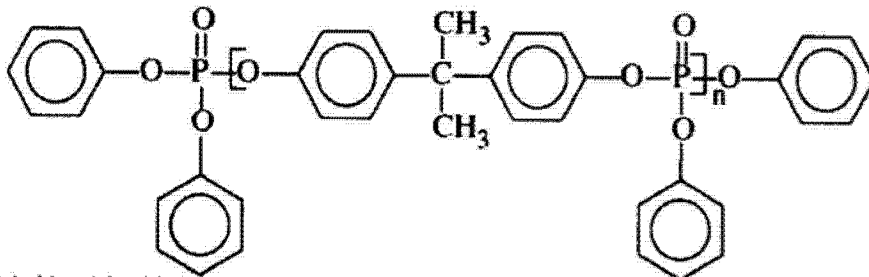
[0007] 所述的聚碳酸酯的分子量为 17000-30000,玻璃化温度为 145-150℃。

[0008] 作为优选的实施方式,聚碳酸酯为二元酚与碳酸酯前体反应而制得的芳族聚碳酸酯树脂,其中,二元酚包括 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷或双(羟基苯基)环烷烃,碳酸酯前体包括碳酐卤、碳酸酯、卤甲酸酯、光气或碳酸二苯酯。

[0009] 所述的苯乙烯基树脂为丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈组成的接枝共聚物,其中的橡胶质量百分比 10-15%。

[0010] 所述的磷酸酯阻燃剂为双酚 A- 双(二苯基磷酸酯)齐聚物,其结构式如下:

[0011]



所述的无机填料为滑石粉,所述的丙烯酸酯接枝物为甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0012] 所述的增塑剂包括季戊四醇硬脂酸酯,改性聚乙烯蜡或硅油。

[0013] 作为优选的实施方式,增塑剂采用酸改性聚乙烯蜡或聚合物接枝聚乙烯蜡。

[0014] 所述的酸改性的聚乙烯蜡为马来酸酐接枝改性聚乙烯蜡;所述的聚合物接枝聚乙烯蜡为聚苯乙烯接枝聚乙烯蜡。

[0015] 在以聚乙烯蜡为润滑剂的无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金体系中加入少量的聚乙烯蜡材料来显著改善合金材料的刚韧平衡性及外观效果。并且,由于酸改性的聚乙烯蜡可以中和碱性的滑石粉,因此可以保护 PC 不被腐蚀发生降解,从而保证材料的物性,同时可以改善滑石粉与 PC 的相容性,提高滑石粉的分散效果,使得在注塑件上无模垢或者表面白斑现在,并且可以在提高材料刚性的同时保持一定韧性。

[0016] 所述的抗氧剂为酚类和 / 或亚磷酸酯类化合物,包括磷酸三苯酯、四[β-(3,5-二叔丁基 4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯或三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

[0017] 无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金的制备方法包括以下步骤:

[0018] (1) 按照以下组分及重量百分比含量备料:

[0019] 聚碳酸酯 40%~70%,苯乙烯基树脂 5%~20%,磷酸酯阻燃剂 5%~15%,无机填料 5%~25%,丙烯酸酯接枝物 1%~5%,抗氧剂 0.1%~0.5%,增塑剂 0.1%~3%。

[0020] (2) 将上述原料在高速混合器中预混 3-10 分钟;

[0021] (3) 将预混料通过双螺杆挤出机,在 230-270℃ 下进行熔融挤出,螺杆机的转速为 300-500rpm,冷却造粒即得到产品。

[0022] 与现有技术相比,本发明在以聚乙烯蜡为润滑剂的无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金体系中加入少量的聚乙烯蜡材料来显著改善合金材料的刚韧平衡性及外观效果。并且,由于酸改性的聚乙烯蜡可以中和碱性的滑石粉,因此可以保护 PC 不被腐蚀发生降解,从而保证材料的物性,同时可以改善滑石粉与 PC 的相容性,提高滑石粉的分散效果,使得在注塑件上无模垢或者表面白斑现在,并且可以在提高材料刚性的同时保持一定韧性,从而制备得到刚韧平衡且表面性能优异的无卤阻燃 PC/ABS 合金。

### 具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0024] 实施例 1-4 及对比例 1-3：

[0025] (1) 按照以下组分备料,各组分含量如表 1 所示:聚碳酸酯(PC)、ABS 树脂、无机填料、增韧剂、增塑剂、抗氧化剂,各组分含量对应于表 2 中配方数据;

[0026] (2) 将以上材料在高速混合器中预混 3-10 分钟;

[0027] (3) 将预混料通过双螺杆挤出机,在 230-270℃下进行熔融挤出,螺杆机的转速为 300-500rpm,冷却造粒,即得到产品。

[0028] (二) 材料组成:

[0029] 表 1 试验材料

[0030]

简写	材料
A1	双酚 A 型聚碳酸酯、聚亚乙基碳酸酯、聚碳酸酯 PC-300-15, 购自 LG 公司, 分子量在 22000-24000 左右;
A2	获自上海高桥石化的 ABS8391;
A3	双酚 A-双(二苯基磷酸酯)齐聚物,购自江苏雅克;
A4	具有核壳结构的甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯接枝共聚物 M521 抗冲改性剂, 购自日本中渊化学;
A5	滑石粉, 力拓 T84;
A6	聚乙烯蜡, 三井化学 210MP;
B1	亚磷酸酯类抗氧化剂 IRGAFOS® 168、受阻酚 IRGANOX® 245, 其重量比为 1: 1;

[0031] 表 2 各组分及含量

[0032]

组分 (kg)	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
A1	60.4	59.9	58.9	68.4	60.9	71.9	66.9
A2	10	10	9	5	10	4	5
A3	10	10	11	6.5	10	5	5
A4	4	4	4	3	4	2	3
A5	15	15	15	15	15	17	20
A6	0.5	1	2	2	/	/	/
B1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0033] (三) 性能测试

[0034] 制备样条前,将粒子充分干燥,制备好样条后放置 24h 后测试。

[0035] 使用海天注塑机进行注射各类测试样条和色板。

[0036] 拉伸强度测试:按照 ASTM D638 标准测试,拉伸速度为 50mm/min;

[0037] Izod 冲击强度:按照 IASTM D256 标准测试;

[0038] 弯曲强度:按照 ASTM D790 标准测试,测试条件为 1.3mm/min;

[0039] 弯曲模量:按照 ASTM D790 标准测试,测试条件为 1.3mm/min;

[0040] 阻燃性能:按照 UL94 标准测试,1.5mm。

[0041] 表 3 测试结果

[0042]

项目	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
拉伸强度/MPa	62.1	60.7	58.9	60.2	61.3	62.1	65.6
IZOD 缺口冲击 /J/m	98.6	124.3	157.3	176.5	78.5	65.2	56.5
弯曲强度/MPa	105.3	101.1	95.1	98.7	105.6	109.3	119.3
弯曲模量/MPa	4390	4200	4050	4100	4210	4380	4830
阻燃性能	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0

[0043] 从实施例 1-4 和对比例 1-3 可以看出,(1) 随着增塑剂的加入,材料的刚性有些微下降,而韧性则大大提高。且实施例 1-4 和对比例 1-3 注塑制件可看出外观随着增塑剂的加入而模垢或白斑现象改善。

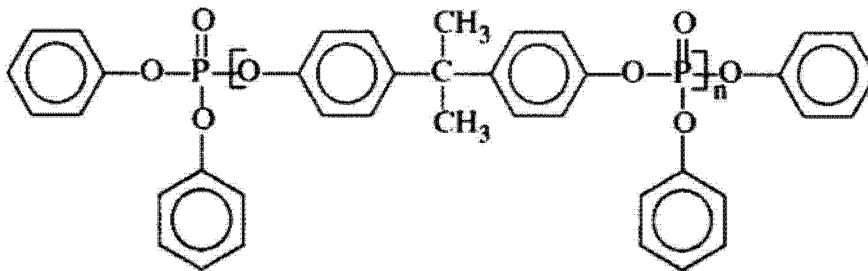
[0044] 实施例 5

[0045] 一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,采用以下重量百分数的原料组分:聚碳酸酯 40%,苯乙烯基树脂 20%,磷酸酯阻燃剂 15%,无机填料 19%,丙烯酸酯接枝物 5%,抗氧剂 0.5%,增塑剂 0.5%,

[0046] 聚碳酸酯的分子量为 17000,玻璃化温度为 145℃,聚碳酸酯为 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷与卤甲酸酯反应而制得的芳族聚碳酸酯树脂,苯乙烯基树脂为丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈组成的接枝共聚物,其中的橡胶质量百分比 10%。

[0047] 磷酸酯阻燃剂为双酚 A-双(二苯基磷酸酯)齐聚物,其结构式如下:

[0048]



[0049] 无机填料为滑石粉,丙烯酸酯接枝物为甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物,增塑剂为季戊四醇硬脂酸酯。抗氧剂为磷酸三苯酯。

[0050] 在以聚乙烯蜡为润滑剂的无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金体系中加入少量的聚乙烯蜡材料来显著改善合金材料的刚韧平衡性及外观效果。并且,由于酸改性的聚乙烯蜡可以中和碱性的滑石粉,因此可以保护 PC 不被腐蚀发生降解,从而保证材料的物性,同时可以改善滑石粉与 PC 的相容性,提高滑石粉的分散效果,使得在注塑件上无模垢或者表面白斑现象,并且可以在提高材料刚性的同时保持一定韧性。

[0051] 无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金的制备方法包括以下步骤:

[0052] (1) 按照以上组分及配方含量备料;

[0053] (2) 将上述原料在高速混合器中预混 3 分钟;

[0054] (3) 将预混料通过双螺杆挤出机,在 230℃ 下进行熔融挤出,螺杆机的转速为 300rpm,冷却造粒即得到产品。

[0055] 实施例 6

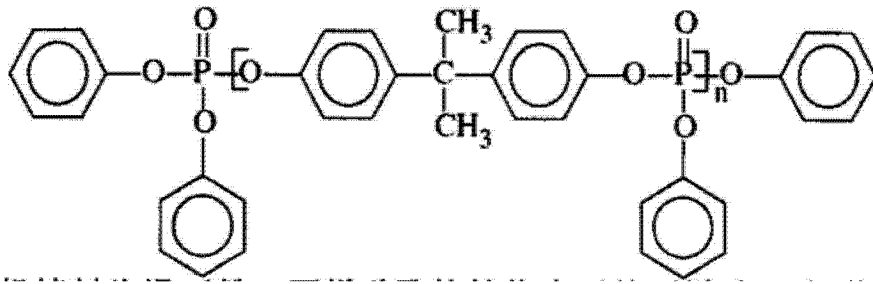
[0056] 一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,其特征在于,该合金采用以下重量百分数的原料组分:聚碳酸酯 65%,苯乙烯基树脂 15%,磷酸酯阻燃剂 10%,无机填料 5%,丙烯酸酯接枝物 4.8%,抗氧剂 0.1%,增塑剂 0.1%。

[0057] 聚碳酸酯的分子量为 20000,玻璃化温度为 145℃,聚碳酸酯为 1,1-双(4-羟基苯基)乙烷与碳酐卤反应而制得的芳族聚碳酸酯树脂,苯乙烯基树脂为丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈组成的接枝共聚物,其中的橡胶质量百分比 10%,

[0058] 磷酸酯阻燃剂为双酚 A-双(二苯基磷酸酯)齐聚物,其结构式如下:

[0059]





[0060] 无机填料为滑石粉,丙烯酸酯接枝物为甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物,增塑剂采用马来酸酐接枝改性聚乙烯蜡,抗氧剂为四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。

[0061] 在以聚乙烯蜡为润滑剂的无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金体系中加入少量的聚乙烯蜡材料来显著改善合金材料的刚韧平衡性及外观效果。并且,由于酸改性的聚乙烯蜡可以中和碱性的滑石粉,因此可以保护 PC 不被腐蚀发生降解,从而保证材料的物性,同时可以改善滑石粉与 PC 的相容性,提高滑石粉的分散效果,使得在注塑件上无模垢或者表面白斑存在,并且可以在提高材料刚性的同时保持一定韧性。

[0062] 无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金的制备方法包括以下步骤:

[0063] (1) 按照以上组分及配方含量备料;

[0064] (2) 将上述原料在高速混合器中预混 5 分钟;

[0065] (3) 将预混料通过双螺杆挤出机,在 260℃ 下进行熔融挤出,螺杆机的转速为 400rpm,冷却造粒即得到产品。

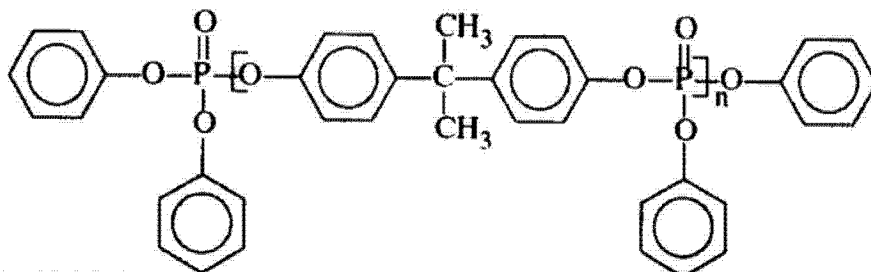
[0066] 实施例 7

[0067] 一种无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金,其特征在于,该合金采用以下重量百分数的原料组分:聚碳酸酯 70%,苯乙烯基树脂 5%,磷酸酯阻燃剂 5%,无机填料 15.9%,丙烯酸酯接枝物 1%,抗氧剂 0.1%,增塑剂 3%。

[0068] 聚碳酸酯的分子量为 30000,玻璃化温度为 150℃。聚碳酸酯为双(羟基苯基)环烷烃与碳酸二苯酯反应而制得的芳族聚碳酸酯树脂,苯乙烯基树脂为丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈组成的接枝共聚物,其中的橡胶质量百分比 15%。

[0069] 磷酸酯阻燃剂为双酚 A-双(二苯基磷酸酯)齐聚物,其结构式如下:

[0070]



无机填料为滑石粉,丙烯酸酯接枝物为甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物增塑剂为聚苯乙烯接枝聚乙烯蜡。抗氧剂为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

[0071] 在以聚乙烯蜡为润滑剂的无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金体系中加入少量的聚乙烯蜡材料来显著改善合金材料的刚韧平衡性及外观效果。并且,由于酸改性的聚乙烯蜡可以中和碱性的滑石粉,因此可以保护 PC 不被腐蚀发生降解,从而保证材料的物性,同

时可以改善滑石粉与 PC 的相容性,提高滑石粉的分散效果,使得在注塑件上无模垢或者表面白斑现象,并且可以在提高材料刚性的同时保持一定韧性。

[0072] 无机填料增强无卤阻燃 PC/ABS 合金的制备方法包括以下步骤:

[0073] (1) 按照以上组分及配方含量备料;

[0074] (2) 将上述原料在高速混合器中预混 10 分钟;

[0075] (3) 将预混料通过双螺杆挤出机,在 270℃ 下进行熔融挤出,螺杆机的转速为 500rpm,冷却造粒即得到产品。