



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106957520 A

(43)申请公布日 2017. 07. 18

(21)申请号 201710256601.2

C08L 83/04(2006.01)

(22)申请日 2017.04.19

C08K 5/523(2006.01)

(71)申请人 广州市合诚化学有限公司

C08K 9/04(2006.01)

地址 510530 广东省广州市天河区珠江西
路17号广晟国际大厦603-604

C08K 9/06(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

H01M 2/02(2006.01)

(72)发明人 张宇 陈宜湛 余洋 庞波 诸泉
蒋文真

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 苏运贞 裘晖

(51)Int.Cl.

C08L 71/12(2006.01)

C08L 51/04(2006.01)

C08L 53/02(2006.01)

C08L 23/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

无卤阻燃聚苯醚组合物及由其制备的制品

(57)摘要

本发明公开了一种无卤阻燃聚苯醚组合物及由其制备的制品,属于高分子材料技术领域。该组合物基本上由以下组分组成:50~75%的聚苯醚树脂、10~30%的聚苯乙烯树脂、1~8%的氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、0~5%的三元乙烯-丙烯酸酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物、3~12%的磷酸酯阻燃剂、0~3%的蒙脱土、0~1%的改性聚硅氧烷;所述组合物中所有组分的总重量百分比为100%。该组合物不仅阻燃效果好、且力学性能佳。由该组合物制成的制品选自新能源汽车电池模组外壳。

1. 一种无卤阻燃聚苯醚组合物,其特征在于:所述组合物以重量计,该组合物基本上由以下组分组成:

- (1) 50~75%的聚苯醚树脂;
- (2) 10~30%的聚苯乙烯树脂;
- (3) 1~8%的氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物;
- (4) 0~5%的三元乙烯-丙烯酸酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物;
- (5) 3~12%的磷酸酯阻燃剂;
- (6) 0~3%的蒙脱土;
- (7) 0~1%的改性聚硅氧烷;

其中所述组合物中所有组分的总重量百分比为100%。

2. 根据权利要求1所述的无卤阻燃聚苯醚组合物,其特征在于:所述聚苯醚树脂为25℃氯仿中测定的特性粘度在0.3~0.6dl/g之间的聚苯醚树脂。

3. 根据权利要求1所述的无卤阻燃聚苯醚组合物,其特征在于:所述氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物是在10%重量比甲苯溶液中动力粘度值在200~2000cp之间的氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物。

4. 根据权利要求1所述的无卤阻燃聚苯醚组合物,其特征在于:所述三元乙烯-丙烯酸酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物是GMA重量比含量在3~9%的三元乙烯-丙烯酸酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物。

5. 根据权利要求1所述的无卤阻燃聚苯醚组合物,其特征在于:所述改性聚硅氧烷为聚氨基硅氧烷、环氧基硅氧烷、叠氨基硅氧烷、苯基甲基硅氧烷和乙烯基硅氧烷中的一种或至少两种。

6. 根据权利要求1所述的无卤阻燃聚苯醚组合物,其特征在于:所述磷酸酯阻燃剂为间苯二酚-双(磷酸二苯酯)和双酚A-双(磷酸二苯酯)中的一种或它们的混合物。

7. 根据权利要求1所述的无卤阻燃聚苯醚组合物,其特征在于:所述蒙脱土为经过有机改性剂改性得到的蒙脱土;所述有机改性剂包括有机季铵盐、烷基氨基酸、硅烷偶联剂、铝酸酯系偶联剂、钛酸酯系偶联剂和有机磷鎓离子(盐)中的一种或至少两种。

8. 一种制品,其特征在于:包含权利要求1~7任一项所述的无卤阻燃聚苯醚组合物。

9. 根据权利要求8所述的制品,其特征在于:所述的制品是模制品或挤压制品,其UL-94可燃等级达到1.6mm V-0,缺口悬臂梁冲击强度为至少18KJ/m²,热变形温度不低于126℃。

10. 根据权利要求9所述的制品,其特征在于:所述模制品或挤压制品用于制造新能源汽车电池模组外壳。

无卤阻燃聚苯醚组合物及其制备的制品

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,特别涉及一种无卤阻燃聚苯醚组合物及其制备的制品。

背景技术

[0002] 聚苯醚树脂(PPO)具有很多优异的性能,比如机械性能优异、耐水解、耐酸碱腐蚀、耐热性能、耐蠕变性、尺寸稳定等等;PPO也有一些缺点,如耐溶剂性差、制品易应力开裂、缺口冲击强度低等。通过共混改性,改性聚苯醚(MPPO)广泛应用于电子电器、汽车零部件、水处理设备、化工行业等领域。目前,无卤阻燃聚苯醚材料在汽车电池模组外壳应用领域,具有一定的优势,在拥有良好的介电性能和尺寸稳定性基础上,高的耐热性能,良好的耐冲击性能和优异的耐化学性能是这一应用的主要特点。关于无卤阻燃聚苯醚材料,国内外已有大量研究。

[0003] 专利CN102643526A、CN103382301A、CN103497500A、CN103619953A、CN102675852A、CN102408659A、CN102399433A、CN103102673A、CN104371203A等公开了以磷酸酯为阻燃剂的无卤阻燃聚苯醚合金材料,通过添加磷酸酯提高聚苯醚合金的阻燃性能;专利CN103497441A、CN105504767A、CN104086974A等公开了以磷酸酯和氮系阻燃剂复配阻燃聚苯醚合金,通过氮系阻燃剂和磷酸酯复配,改善阻燃效率;专利CN105273388A、CN104086912A等公开了以包覆红磷阻燃聚苯醚的技术;专利CN105745278A、CN104650580A等公开了以磷酸酯和有机次膦酸盐复配阻燃聚苯醚合金的技术;专利CN102643526A、CN105273388A分别采用聚苯硫醚(PPS)和间规聚苯乙烯提高无卤阻燃聚苯醚的耐热性能;专利CN103497441A等介绍了加入聚烯烃组分改善无卤阻燃聚苯醚的耐溶剂应力开裂性能;专利CN104231588A、CN104086974A则通过加入石墨类物质,赋予无卤阻燃聚苯醚材料耐磨性和高导热性能。

[0004] 现有技术已经证明,磷酸酯的加入会提高PPO/PS材料的阻燃等级并改善流动性,但是会导致材料的热变形温度和冲击性能降低;加入上述各种阻燃协效剂则对组合物的机械性能或物理性能有副作用或成本高昂。目前仍需要开发一种添加剂体系,其可用于无卤阻燃聚苯醚组合物以改善其阻燃性能或降低主阻燃剂用量而对其其它有益性能影响较小。此外,如何改善材料的耐溶剂应力开裂问题仍然困扰我们,从实际应用来看,已公开专利采用的马来酸酐或柠檬酸接枝聚烯烃的效果并不显著。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种无卤阻燃剂组合,其可用于聚苯醚组合物以改善其阻燃性,并对材料的其他性能包括冲击强度和耐热性能影响较小,引入三元共聚物,改善材料的耐溶剂应力开裂行为。所述组合物以重量计,该组合物基本上由以下组分组成:

[0006] (1) 50~75%的聚苯醚树脂(PPO);

[0007] (2) 10~30%的聚苯乙烯树脂(PS);

- [0008] (3) 1~8%的氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) ;
- [0009] (4) 0~5%的三元乙烯-丙烯酸酯-丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 共聚物;
- [0010] (5) 3~12%的磷酸酯阻燃剂;
- [0011] (6) 0~3%的蒙脱土;
- [0012] (7) 0~1%的改性聚硅氧烷;其中所述组合物中所有组分的总重量百分比为100%。
- [0013] 在所述无卤阻燃聚苯醚组合物中,所述组合物基本上不含水滑石、氢氧化镁、氢氧化铝。
- [0014] 在所述无卤阻燃聚苯醚组合物中,所述聚苯醚树脂为25℃氯仿中测定的特性粘度在0.3~0.6dl/g之间的聚苯醚树脂。
- [0015] 在所述无卤阻燃聚苯醚组合物中,所述聚苯乙烯树脂优选高抗冲聚苯乙烯。
- [0016] 在所述无卤阻燃聚苯醚组合物中,所述氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物优选在10%重量比甲苯溶液中动力粘度值在200~2000cp之间的SEBS。
- [0017] 在所述无卤阻燃聚苯醚组合物中,所述三元乙烯-丙烯酸酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物,优选流动性较好,GMA重量比含量在3~9%的共聚物,如Lotader AX8750。
- [0018] 在所述无卤阻燃聚苯醚组合物中,所述磷酸酯阻燃剂为间苯二酚-双(磷酸二苯酯) (RDP) 和双酚A-双(磷酸二苯酯) (BDP) 中的一种或它们的混合物。
- [0019] 在所述无卤阻燃聚苯醚组合物中,所述蒙脱土经过有机改性剂改性,改善其和聚合物的亲和力,常用的有机改性剂包括有机季铵盐、烷基氨基酸、硅烷偶联剂、铝酸酯系偶联剂、钛酸酯系偶联剂、有机磷鎓离子(盐)等或它们的组合。所述蒙脱土优选为纳米蒙脱土;更优选Nanomer I.34TCN。
- [0020] 在所述无卤阻燃聚苯醚组合物中,所述改性聚硅氧烷为聚氨基硅氧烷、环氧基硅氧烷、叠氨基硅氧烷、苯基甲基硅氧烷和乙烯基硅氧烷中的一种或几种;优选为聚苯基甲基硅氧烷(PDMDPS),相对分子量在1000~5000。所述改性聚硅氧烷优选道康宁DC-8008。
- [0021] 在此还提供了一种制品,其包含上面公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物。所述制品可以是模制品或挤压制品,其UL94阻燃等级达到1.6mm V-0,其悬臂梁缺口冲击强度至少18KJ/m²,其热变形温度大于126℃(ISO75Method A)。所述模制品或挤压制品适于制造新能源汽车电池模组外壳。
- [0022] 根据本文,在以两个具体端点给出一个范围时,应理解所述范围包括处于所述两个具体端点内的任何值以及等于或约等于所述两个端点中的任一个的任何值。

具体实施方式

[0023] 在此公开一种无卤阻燃聚苯醚组合物,并且基于所述组合物的总重量计,所述组合物基本上由以下组分组成:(a) 50~75%的聚苯醚;(b) 10~30%的聚苯乙烯;(c) 1~8%的SEBS;(d) 0~5%的三元共聚物;(e) 3~12%的磷酸酯;(f) 0~3%的纳米蒙脱土;(g) 0~1%的聚硅氧烷,其中所述组合物中所有组分的总重量百分比为100%。“基本上由……组成”指的是,组合物主要由所列组分构成,任选的是所述组合物中不可能包含额外组分,条件是这种额外组分的存在不对所述组合物的阻燃性及其它有益的性质(如冲击强度)有负面影响。

[0024] 基于公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物的总重量计,所述PPO的含量约50~75%,或约55~73.7%,或约55~70%,或约60~70%,或约65~68%,其中所述组合物的总重量百分比是100%。

[0025] 以在此公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物的总重量计,所述聚苯乙烯的含量约10~30%,或约12~30%,或约12~20%,其中所述组合物的总重量百分比是100%。

[0026] 以在此公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物的总重量计,所述磷酸酯的含量约3~12%,或约5~10%,或约5~8%,或约5.4~7.4%,其中所述组合物的总重量百分比是100%。

[0027] 以在此公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物的总重量计,所述SEBS的含量约为1~8%,或约2~6%,或约2~5.5%,或约2~4%,其中所述组合物的总重量百分比是100%。

[0028] 以在此公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物的总重量计,所述三元共聚物的含量约为0~5%,或约0~4%,或约2~4%,其中所述组合物的总重量百分比是100%。

[0029] 以在此公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物的总重量计,所述聚硅氧烷的含量可以为约0~1%,或约0~0.8%,或约0~0.5%,或约0~0.3,或约0.3~0.4%,其中所述组合物总重量百分比是100%。

[0030] 以在此公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物的总重量计,所述纳米蒙脱土的含量可以为约0~3%,或约0~2%,或约0~1.5%,或约0.5~1.5%,或约1~1.5%,其中所述组合物总重量百分比是100%。

[0031] 另外,根据本公开,在此公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物还基本上不含水滑石、氢氧化镁和氢氧化铝,这指的是所述组合物绝对不含或包含小于约0.1%重量比的相应物质。

[0032] 在此公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物可以任选地还包括其他额外的添加剂,如紫外光稳定剂、热稳定剂、抗氧化剂、流动改进剂、加工助剂、润滑剂、着色剂(包括染料、颜料、炭黑等),和上述两种或更多种的组合。

[0033] 在此公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物可以使用任何已知方法通过熔融共混所述组分而制备。可以使用熔融混合器如单或双螺杆挤出机、捏合机、掺合机、密炼机等将组合材料混合均匀以产生所述组合物。或者,可以将一部分组合材料在熔融混合器中混合,再将其他组分材料加入并熔融混合,直到达到均匀。

[0034] 如下面实施例证明的,当在聚苯醚组合物中单独使用磷酸酯阻燃剂(重量百分比8%),而不添加阻燃协效剂时,所述组合物的阻燃性等级会较低。加入水滑石或氢氧化铝或氢氧化镁后,所述组合物的阻燃等级会提高。然而,添加这几类物质也致使冲击强度有所降低,材料热稳定稳定性下降,高温注塑中易产生银纹。添加三聚氰胺氰尿酸盐类物质作为阻燃协效剂则容易致使在模制工序期间发生模具沉积。

[0035] 在此公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物可以使用任何已知的熔融加工手段形成制品,如压模、注塑、吹塑、旋转模塑、热成型、挤出等。

[0036] 因此,在此还公开了一种由在此公开的所述无卤阻燃聚苯醚组合物形成的制品。并且,该模制品或挤压制品的UL94阻燃等级达到1.6mm V-0。另外,该模制品或挤压制品悬臂梁缺口冲击强度为至少18KJ/m²,热变形温度大于126℃(ISO75Method A)。所述模制品或挤压制品适于制造新能源汽车电池模组外壳。

[0037] 实施例

[0038] 材料:

[0039] PPO:LXR040;

[0040] PS:PH88;

[0041] FR(无卤阻燃剂):BDP;

[0042] SEBS:SEBS 6154;

[0043] 纳米蒙脱土:Nanomer I.34TCN;

[0044] 三元共聚物:Lotader AX8750;

[0045] 聚硅氧烷:DC-8008;

[0046] 水滑石:DHT-4A;

[0047] 氢氧化镁:市售;

[0048] 氢氧化铝:市售;

[0049] MCA:MCA-25;

[0050] 抗氧剂:1098+168(1098和168按重量比1:1混合);

[0051] 润滑剂:E蜡。

[0052] 在对比例CA1-CA6和实施例SA1-SA6的每一个中,通过在直径为40mm的双螺杆挤出机中复合,制备无卤阻燃聚苯醚组合物(所有组分列在表1中)。除了将BDP由计量泵从侧喂料加入以外,其他组分混匀后从主喂料口加入。挤出温度设置为220~280℃,随后将挤出物冷却并切成颗粒。

[0053] 随后,在注塑机上制备标准样条,用于测量悬臂梁缺口冲击强度(ISO180-1eA)、热变形温度(ISO75Method A)和UL94燃烧等级;注塑相关制件观察银纹状况;对制件涂覆矿物质油或有机溶剂,然后在高低温循环箱(25℃~120℃)中处理7天,观察是否有应力开裂。所有结果制成表1。

[0054] 从表1可知,单独使用BDP为阻燃剂时(重量百分比为8%),所述组合物的UL94阻燃等级为1.6mm V-1。加入水滑石、氢氧化镁、氢氧化铝或MCA-25后,所述组合物的阻燃性改善,但是,这些阻燃协效剂也致使冲击性能劣化,且在制件生产过程中易出现银纹现象。使用蒙脱土和聚硅氧烷协效阻燃BDP可有效改善阻燃性能并降低BDP使用量,并且能够有效提高材料的冲击性能和热变形温度。Lotadur AX8750能够有效改善无卤阻燃聚苯醚组合物的耐溶剂应力开裂性能,而且也具有一定的增韧效果,复配SEBS 6154在改善无卤阻燃聚苯醚组合物冲击性能的同时,有效改善组合物的耐溶剂应力开裂性能。

[0055] 表1

[0056]

	CA1	CA2	CA3	CA4	CA5	CA6	SA1	SA2	SA3	SA4	SA5	SA6
	组成 (wt%)											
PP0	66	66	63	63	63	62	66	66	64.7	66.2	73.7	55
HIPS PH88	26	20	20	20	20	20	20	20	20	20	12	30
SEBS 6154	0	6	6	6	6	6	4	2	2	2	3	5.5
Lotader 8750	0	0	0	0	0	0	2	4	4	4	4	0
BDP	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	5.9	5.4	7.1
蒙脱土	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1.5
DC-8008	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.3	0.3	0.3
MCA-25	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0
水滑石	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
氢氧化铝	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
氢氧化镁	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
抗氧化剂	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
其它助剂	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	性质											
HDT(°C)	128	124	122	124	123	120	124	124	126	130	133	117
缺口冲击 KJ/m ²	10.2	24.5	17.4	18.1	18.5	16.9	23.3	18.9	22.6	21.7	20.4	29.8
UL94 1.6mm	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
耐溶剂	+	+	+	+	+	+	++	+++	+++	+++	+++	++
银纹	无	无	有	有	有	有	无	无	无	无	无	无

[0057] 备注:耐溶剂: +表示耐溶剂指数, +越多耐溶剂应力开裂越优异

[0058] 银纹: “有”指存在银纹的可能性, “无”指尚未出现银纹现象

[0059] 上述实施例为本发明较佳的实施方式, 但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制, 其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化, 均应为等效的置换方式, 都包含在本发明的保护范围之内。