



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103613900 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 05

(21) 申请号 201310593768. X

C08K 3/34 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 11. 21

C08K 5/20 (2006. 01)

(71) 申请人 浙江富丽新材料有限公司

地址 324299 浙江省衢州市常山县生态工业
园区

(72) 发明人 栾国俊 蔡新焱 符和根 钟卫平
叶立军

(74) 专利代理机构 宁波市鄞州甬致专利代理事
务所 (普通合伙) 33228

代理人 代忠炯

(51) Int. Cl.

C08L 55/02 (2006. 01)

C08K 13/06 (2006. 01)

C08K 9/10 (2006. 01)

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 3/02 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

无卤阻燃 ABS 树脂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种无卤阻燃 ABS 树脂及其制备方法,树脂由以下重量份的各组分组成:ABS 树脂 50-70 份、复合无卤阻燃剂 15-25 份、经低分子量润滑剂处理的纳米黏土 5-10 份、增韧剂 5-15 份、稳定剂 0.5-2 份、润滑剂 0.5-3 份、抗氧剂 0.2-1 份、偶联剂 0.1-1 份。本发明制备的无卤阻燃 ABS 树脂与传统的阻燃 ABS 树脂相比,采用经低分子量润滑剂处理的纳米黏土进行填充改性,提高了纳米黏土在基体树脂中分散状况,并通过与复合无卤阻燃剂之间的协同作用,达到提高阻燃剂的分解温度,降低复合无卤阻燃剂使用量、提高基体树脂阻燃级别的目的。

1. 一种无卤阻燃 ABS 树脂,其特征在于:由以下重量份的各组分组成:

ABS 树脂	50-70 份
复合无卤阻燃剂	15-25 份
经低分子量润滑剂处理的纳米黏土	5-10 份
增韧剂	5-15 份
稳定剂	0.5-2 份
润滑剂	0.5-3 份
抗氧剂	0.2-1 份
偶联剂	0.1-1 份。

2. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃 ABS 树脂,其特征在于:所述的 ABS 树脂为丙烯腈-苯乙烯-丁二烯三元共聚物。

3. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃 ABS 树脂,其特征在于:所述的复合无卤阻燃剂为膨胀型阻燃剂聚(4,4'-二苯联氨螺环甲烷二磷酸季戊四醇)与微胶囊化红磷按照重量比 1~5:1 重量比进行复配,经混合机在常温下预混合 5-10 分钟后的混合物;所述的微胶囊化红磷其赤磷含量 $\geq 85\%$,红磷细度 5~10 μm 。

4. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃 ABS 树脂,其特征在于:所述的经低分子量润滑剂处理的纳米黏土为纳米黏土与低分子量润滑剂按照重量比 100:5 进行复配,经混合机在常温下预混合 20-40 分钟获得的混合物;所述的与低分子量润滑剂的纳米黏土是经双十八烷基溴化铵处理过的有机化蒙脱土,粒径 100-300nm;所述的低分子量润滑剂为乙撑双硬脂酰胺。

5. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃 ABS 树脂,其特征在于:所述的增韧剂为 ABS 高胶粉、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯酸酯类增韧剂、马来酸酐接枝苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物或马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

6. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃 ABS 树脂,其特征在于:所述的稳定剂为钙锌稳定剂、有机锡类稳定剂中的任意一种。

7. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃 ABS 树脂,其特征在于:所述的润滑剂为环保型乙烷基双硬脂酰胺、季戊四醇硬脂酸酯、硬脂酸、硬脂酸酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺中任意一种或几种。

8. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃 ABS 树脂,其特征在于:所述的抗氧剂为受阻酚类抗氧剂 1010 与亚磷酸酯类抗氧剂 168 按照重量比 2:1 复配,或者抗氧剂 1076 与亚磷酸酯类抗氧剂 168 按照重量比 2:1 复配而成的复合抗氧剂。

9. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃 ABS 树脂,其特征在于:所述的偶联剂为环保型异

丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯、双(二辛氧基焦磷酸酯基)乙撑钛酸酯、焦磷酸型单烷氧基类钛酸酯、 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(3,2 环氧丙氧基)甲基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷中的任意一种或几种。

10. 一种无卤阻燃 ABS 树脂的制备方法,其特征在于:该方法包括以下步骤:

(1) 纳米黏土和复合无卤阻燃剂预处理

按配方比例,先称取纳米黏土与低分子量润滑剂一起加入混合机中,预混合 20-40 分钟;再称取复合无卤阻燃剂 15-25 份并加入偶联剂混合均匀即对复合无卤阻燃剂进行表面处理;然后将上述两种混合物置于高速混合机中预混 30-60 分钟;

(2) 无卤阻燃 ABS 树脂的制备

向步骤(1)中加入 50-70 份 ABS 树脂、5-15 份增韧剂、0.5-2 份稳定剂、0.5-3 份润滑剂、0.2-1 份抗氧剂、高速混合 5-10 分钟,然后将混合物置于双螺杆挤出机挤出造粒,挤出造粒温度为 160-200℃,获得无卤阻燃 ABS 树脂。

无卤阻燃 ABS 树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及阻燃高分子材料领域，具体涉及无卤阻燃 ABS 树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] ABS 树脂为丙烯腈－苯乙烯－丁二烯共聚物，其具有较高的抗冲击强度、良好的加工性能和化学稳定性，易于注塑成型，制品光泽度高，且兼具柔韧性。因此，ABS 树脂以其卓越的综合性能广泛运用于汽车工业、电子电器工业、轻工家电及建筑等行业，已逐渐成为用量最大的热塑性塑料之一。但是 ABS 树脂是一种易燃高分子材料，燃烧时产生大量黑烟，离火后继续燃烧，燃烧后塑料软化、烧焦，给人们带来人身和财产威胁，考虑到 ABS 在诸多领域的运用，对其进行阻燃改性尤为重要。

[0003] 目前对 ABS 阻燃体系主要还是采用溴 / 锑阻燃剂，其中阻燃效果最好的是有机溴化物，如十溴二苯醚、四溴双酚 A、溴化环氧树脂、溴化聚苯乙烯等。但是，随着近年来，全球环保化呼声日益高涨以及欧盟环保《RoHS》指令的颁发，开发高效、无卤阻燃 ABS 树脂意义重大成为本行业的新趋势。

发明内容

[0004] 本发明针对现有的技术不足，提供一种高效、不含铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴联苯醚等有害物质的无卤阻燃 ABS 树脂。

[0005] 为了解决上述技术问题，本发明的技术方案为：一种无卤阻燃 ABS 树脂，该树脂按重量份数计算，由下列组分组成：

[0006]

ABS 树脂	50-70 份
复合无卤阻燃剂	15-25 份
经低分子量润滑剂处理的纳米黏土	5-10 份
增韧剂	5-15 份
稳定剂	0.5-2 份
润滑剂	0.5-3 份

[0007]

抗氧剂	0.2-1 份
偶联剂	0.1-1 份。

[0008] 本发明上述的 ABS 树脂为丙烯腈-苯乙烯-丁二烯三元共聚物。

[0009] 本发明上述的复合无卤阻燃剂为膨胀型阻燃剂 PDSPB 与微胶囊化红磷按照重量比 A:B 进行复配(混合), 经高速混合机在常温下预混合 5-10 分钟后的混合物。其中, PDSPB 为聚(4, 4'-二苯联氨螺环甲烷二磷酸季戊四醇), 微胶囊化红磷又称高效包覆红磷阻燃剂, 简称 CRP, 其中的赤磷含量 $\geq 85\%$, 红磷细度(粒径) $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0010] 本发明上述膨胀型阻燃剂 PDSPB 与微胶囊化红磷按照重量比 A:B 进行复配, 优选按照 1 $\sim$ 5:1 重量比进行复配。

[0011] 本发明上述的经低分子量润滑剂处理的纳米黏土为纳米黏土与一种低分子量润滑剂按照重量比 100:5 进行复配(混合), 经高速混合机在常温下预混合 20-40 分钟获得的混合物; 其中纳米黏土是经双十八烷基溴化铵(双十八烷基二甲基溴化铵)处理过的有机化蒙脱土即以双十八烷基溴化铵(双十八烷基二甲基溴化铵)为插层剂的有机蒙脱土, 粒径 100-300nm; 低分子量润滑剂为乙撑双硬脂酰胺。

[0012] 本发明上述的经低分子量润滑剂处理的纳米黏土中的纳米黏土即以双十八烷基溴化铵(双十八烷基二甲基溴化铵)为插层剂的有机蒙脱土, 其制备过程为: 取钠基蒙脱土 5g 置于 20mL 蒸馏水中, 调节 pH 值为 7 $\sim$ 8, 加入 40mL 溶有 5.5mmol 双十八烷基二甲基溴化铵表面活性剂的溶液, 在 80°C 反应 2h, 冷却至室温后离心去溶剂, 用蒸馏水多次洗涤。分别用 0.1mmol/L 的 AgNO_3 检验直至溶液中无 Br 即得到纳米黏土。然后将制备的纳米黏土与低分子量润滑剂乙撑双硬脂酰胺按照重量比 100:5 进行复配(混合), 经高速混合机在常温下预混合 20-40 分钟获得混合物。

[0013] 本发明上述的增韧剂为 ABS 高胶粉、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、丙烯酸酯类增韧剂、马来酸酐接枝苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS-g-MAH; SBS 马来酸酐接枝共聚物)或马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS-g-MAH);

[0014] 本发明上述的稳定剂为钙锌稳定剂、有机锡类稳定剂(如硫醇甲基锡、二甲基二氯化锡、二甲基氧化锡等)中的任意一种。

[0015] 本发明上述的润滑剂为环保型乙烯基双硬脂酰胺(EBS 乙烯基双硬脂酸酰胺)、季戊四醇硬脂酸酯、硬脂酸、硬脂酸酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺中任意一种或几种;

[0016] 本发明上述的抗氧剂为受阻酚类抗氧剂 1010 与亚磷酸酯类抗氧剂 168 按照重量比 2:1 复配(混合), 或者抗氧剂 1076 与亚磷酸酯类抗氧剂 168 按照重量比 2:1 复配(混合)而成的复合抗氧剂。

[0017] 本发明上述的偶联剂为环保型异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯、双(二辛氧基焦磷酸酯基)乙撑钛酸酯、焦磷酸型单烷氧基类钛酸酯、 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(CASNO. 2530-85-0)、 γ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷(γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷)、 γ -(3,2 环氧丙氧基)甲基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷中的任意一种或几种。

[0018] 本发明还提供上述无卤阻燃 ABS 树脂的制备方法, 该方法包括以下步骤:

[0019] (1) 纳米黏土和复合无卤阻燃剂预处理

[0020] 按上述配方重量份, 先称取纳米黏土 5-10 份与低分子量润滑剂一起加入高速混合机中, 预混合 20-40 分钟; 称取复合无卤阻燃剂 15-25 份, 然后加入偶联剂混合均匀即对复合无卤阻燃剂进行表面处理, 然后置于高速混合机中预混 30-60 分钟;

[0021] (2) 无卤阻燃 ABS 树脂的制备

[0022] 向步骤(1)中加入 50-70 份 ABS 树脂、5-15 份增韧剂、0.5-2 份稳定剂、0.5-3 份润滑剂、0.2-1 份抗氧剂、高速混合 5-10 分钟,然后将混合物置于双螺杆挤出机挤出造粒,挤出造粒温度为 160-200℃,获得无卤阻燃 ABS 树脂。

[0023] 本发明上述制备步骤还包括:经过上述挤出机造粒的无卤阻燃 ABS 树脂用注塑机注塑成型,注塑温度为 190-200℃的步骤。

[0024] 本发明的优点和有益效果为:

[0025] 1. 本发明的无卤阻燃 ABS 树脂,与传统十溴联苯醚/锑阻燃体系制备的阻燃 ABS 相比,在保持较高阻燃级别(可达 UL94-V0 级)的基础上,对环境友好,符合欧盟 RoHS 指令,不含铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴联苯醚等有害物质,降低了对人身和环境的安全隐患;

[0026] 2. 本发明的无卤阻燃 ABS 树脂,与传统的阻燃 ABS 树脂相比,采用经低分子量润滑剂处理的纳米黏土进行填充改性,提高了纳米黏土在基体树脂中分散状况,并通过与复合无卤阻燃剂之间的协同作用,达到提高阻燃剂的分解温度,降低复合无卤阻燃剂使用量、提高基体树脂阻燃级别的目的。

具体实施方式

[0027] 下面给出实施例进一步说明本发明所述的一种无卤阻燃 ABS 树脂。有必要指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术熟练人员根据本发明内容对本发明做出一些非本质的改进和调整任然属于本发明的保护范围。

[0028] 实施例 1

[0029] 表 1 实施例 1 各原料配比

[0030]

	原料名称	重量份
A 组分	ABS 树脂	60
	膨胀型阻燃剂	15
	微胶囊化红磷	5
	ABS 高胶粉	10
	钙锌稳定剂	1
	PETS	1.5
	偶联剂(双(二辛氧基焦磷酸酯基)乙撑钛酸酯)	0.5
	复合抗氧剂	0.4
B 组分	经低分子量润滑剂处理的纳米黏土	8

[0031] 将 B 组分纳米黏土用低分子量润滑剂包覆处理,然后置于高速混合机中,预混 25 分钟;再将 A 组分加入到处于高混状态的 B 组分中,高混 7 分钟;然后把高混物加入到同向平行双螺杆挤出机中,在温度 160-200℃(一区 160℃、二区 170℃、三区 175℃、四区 180℃、五区 185℃、六区 185℃、七区 190℃、八区 185℃、九区 180℃、机头 180℃)下,经熔融挤出、造粒即可。

[0032] 上述的经低分子量润滑剂处理的纳米黏土中的纳米黏土即以双十八烷基溴化铵(双十八烷基二甲基溴化铵)为插层剂的有机蒙脱土,其制备过程为:取钠基蒙脱土 5g 置于 20mL 蒸馏水中,调节 pH 值为 7~8,加入 40mL 溶有 5.5mmol 双十八烷基二甲基溴化铵表面活性剂的溶液,在 80℃反应 2h,冷却至室温后离心去溶剂,用蒸馏水多次洗涤。分别用 0.1mmol/L 的 AgNO_3 检验直至溶液中无 Br 即得到纳米黏土。然后将制备的纳米黏土与低分子量润滑剂乙撑双硬脂酰胺按照重量比 100:5 进行复配(混合),经高速混合机在常温下预混合 20-40 分钟获得混合物。

[0033] 实施例 2

[0034] 表 2 实施例 2 各原料配比

[0035]

	原料名称	重量份
A 组分	ABS 树脂	55
	膨胀型阻燃剂	12
	微胶囊化红磷	10
	ABS 高胶粉	12
	钙锌稳定剂	1
	EBS	2
	偶联剂(γ -巯丙基三乙氧基硅烷)	0.5
	复合抗氧化剂	0.4
B 组分	经低分子量润滑剂处理的纳米黏土	10

[0036] 用步骤同实施例 1

[0037] 为了考察本发明制备的无卤阻燃 ABS 树脂的相关性能,本发明将实施例所得样品按照 ASTM D256-2010 测试悬臂梁缺口冲击强度,UL94-2006 测试垂直燃烧级别,ASTM D638-2008 测试拉伸强度。所有测试结果见表 3。

[0038] 表 3 实施例 1—2 制备样品的相关性能

[0039]

实施例	冲击强度 J/m ²	垂直燃烧	拉伸强度 MPa
ABS	24	HB	30
实施例 1	16.8	V0	37
实施例 2	14.6	V0	35

[0040] 从上述表 3 中的实验结果可得出,制备的无卤阻燃 ABS 树脂与传统的阻燃 ABS 树脂相比,采用经低分子量润滑剂处理的纳米黏土进行填充改性,提高了纳米黏土在基体树脂中分散状况,并通过与复合无卤阻燃剂之间的协同作用,达到提高阻燃剂的分解温度,降

低复合无卤阻燃剂使用量、提高基体树脂阻燃级别的目的。