



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110964303 B

(45) 授权公告日 2022.04.29

(21) 申请号 201910924371.1
 (22) 申请日 2019.09.27
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110964303 A
 (43) 申请公布日 2020.04.07
 (30) 优先权数据
 10-2018-0116384 2018.09.28 KR
 10-2019-0085905 2019.07.16 KR
 (73) 专利权人 乐天尖端材料株式会社
 地址 韩国全罗南道
 (72) 发明人 金明训 权奇惠 洪在根
 (74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
 代理人 袁媛 王珍仙

(51) Int.Cl.
 C08L 69/00 (2006.01)
 C08L 25/12 (2006.01)
 C08L 55/02 (2006.01)
 C08L 51/04 (2006.01)
 C08K 5/521 (2006.01)
 C08K 3/34 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 101809085 A, 2010.08.18
 CN 1413228 A, 2003.04.23
 CN 1346386 A, 2002.04.24
 CN 102272194 A, 2011.12.07
 CN 103242637 A, 2013.08.14
 CN 107075242 A, 2017.08.18
 CN 101248138 A, 2008.08.20

审查员 祝杰

权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

热塑性树脂组合物和使用其制造的模制品

(57) 摘要

本申请公开了热塑性树脂组合物和使用其制造的模制品,该热塑性树脂组合物包括100重量份的基础树脂,基于100wt%的基础树脂,基础树脂包括(A)约80wt%至约90wt%的聚碳酸酯树脂,(B)约5wt%至约10wt%的芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物,(C)约3wt%至约7wt%的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物,和(D)约2wt%至约8wt%的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物;(E)约0.1重量份至0.3重量份的磷酸酯类热稳定剂;和(F)约5重量份至约25重量份的具有约1 μm至约5 μm的平均颗粒直径(D50)的无机填料。



1. 一种热塑性树脂组合物,所述热塑性树脂组合物包括:
100重量份的基础树脂,基于100wt%的所述基础树脂,所述基础树脂包括:
(A) 80wt%至90wt%的聚碳酸酯树脂,
(B) 5wt%至10wt%的芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物,
(C) 3wt%至7wt%的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物,和
(D) 2wt%至8wt%的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物;
(E) 0.1重量份至0.3重量份的硬脂酰磷酸酯;和
(F) 5重量份至25重量份的具有1 μ m至5 μ m的平均颗粒直径D50的无机填料。
2. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中所述(A)聚碳酸酯树脂具有根据ASTM D1238,在1.2kg负荷条件下在300 $^{\circ}$ C下测量的15g/10min至25g/10min的熔体流动指数。
3. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中所述(B)芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物为包括60wt%至80wt%的芳族乙烯基化合物和20wt%至40wt%的乙烯基氰化合物的单体混合物的共聚物。
4. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中所述(B)芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物具有80,000g/mol至200,000g/mol的重均分子量。
5. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中所述(B)芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物为苯乙烯-丙烯腈共聚物。
6. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中所述(C)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物具有核壳结构,所述核壳结构包括:
由丁二烯类橡胶状聚合物组成的核,和
通过丙烯腈和苯乙烯的接枝聚合而形成的在所述核上的壳。
7. 根据权利要求6所述的热塑性树脂组合物,其中,基于100wt%的所述(C)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物,所述(C)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物包括30wt%至60wt%的所述核和40wt%至70wt%的所述壳。
8. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中所述(C)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物包括具有200nm至400nm的平均颗粒直径的丁二烯类橡胶状聚合物。
9. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中:
所述(D)甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物具有核壳结构,所述核壳结构包括:
由丁二烯类橡胶状聚合物组成的核,和
通过甲基丙烯酸甲酯和/或苯乙烯的接枝聚合而形成的在所述核上的壳。
10. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中所述(F)无机填料包括蒙脱石、滑石、高岭土、沸石、蛭石、氧化铝、二氧化硅、氢氧化镁、氢氧化铝、玻璃薄片或其组合。
11. 根据权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中所述热塑性树脂组合物进一步包括选自下述中的至少一种添加剂:阻燃剂、成核剂、偶联剂、玻璃纤维、增塑剂、润滑剂、抗菌剂、脱模剂、抗氧化剂、紫外线(UV)稳定剂、抗静电剂、颜料和染料。
12. 一种模制品,所述模制品使用根据权利要求1至11中任一项所述的热塑性树脂组合物而制造。

热塑性树脂组合物和使用其制造的模制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年9月28日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2018-0116384号,和于2019年7月16日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2019-0085905号的优先权和权益,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本申请公开了热塑性树脂组合物和使用其制造的模制品。

背景技术

[0004] 在塑料工业中,聚碳酸酯树脂广泛用作一种工程塑料。

[0005] 由于诸如双酚-A的庞大的分子结构,聚碳酸酯树脂具有达到约150°C的玻璃化转变温度(Tg),并且因此显示高的耐热性并且还具有由碳酸酯基的羰基(其具有高的旋转移动性)给予的挠性和刚性。另外,其为非晶聚合物并且因此具有优异的透明度特性。

[0006] 另外,聚碳酸酯具有优异的抗冲击性和与其他树脂的相容性等,但是具有低流动性的缺陷,并且因此也可主要用作与各种树脂的合金,以便补充成型性和后加工性。

[0007] 其中,聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(PC/ABS)合金具有优异的耐久性、成型性、耐热性、抗冲击性、尺寸稳定性等并且可应用于诸如电力电子、汽车、建筑、各种现实生活材料等的许多领域。

[0008] 另一方面,将无机填料添加至PC/ABS合金,以便进一步增强尺寸稳定性,但是PC树脂可被无机填料中包括的金属离子组分分解,因此PC/ABS合金的外观和抗冲击性可能劣化。

[0009] 因此,为了解决上述问题,有必要开发与常规的PC/ABS合金相比,具有全部的抗冲击性、外观和尺寸稳定性的优异的热塑性树脂组合物。

发明内容

[0010] 本申请提供了具有全部改善的抗冲击性、外观和尺寸稳定性的热塑性树脂组合物以及使用其制造的模制品。

[0011] 根据实施方式,热塑性树脂组合物包括:100重量份的基础树脂,基于100wt%的基础树脂,基础树脂包括(A)约80wt%至约90wt%的聚碳酸酯树脂,(B)约5wt%至约10wt%的芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物,(C)约3wt%至约7wt%的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物,和(D)约2wt%至约8wt%的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物;(E)约0.1重量份至0.3重量份的磷酸酯类热稳定剂;和(F)约5重量份至约25重量份的具有约1 μ m至约5 μ m的平均颗粒直径(D50)的无机填料。

[0012] (A)聚碳酸酯树脂可具有根据ASTM D1238,在1.2kg负荷条件下在300°C下测量的约15g/10min至约25g/10min的熔体流动指数。

[0013] (B)芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物可为包括约60wt%至约80wt%的芳族乙烯基化

合物和约20wt%至约40wt%的乙烯基氰化合物的单体混合物的共聚物。

[0014] (B) 芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物可具有约80,000g/mol至约200,000g/mol的重均分子量。

[0015] (B) 芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物可为苯乙烯-丙烯腈共聚物。

[0016] (C) 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物可具有核壳结构,该核壳结构包括由丁二烯类橡胶状聚合物组成的核和通过丙烯腈和苯乙烯的接枝聚合而形成的在核上的壳。

[0017] 基于100wt%的(C) 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物,(C) 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物可包括约30wt%至约60wt%的核和约40wt%至约70wt%的壳。

[0018] (C) 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物可包括具有约200nm至约400nm的平均颗粒直径的丁二烯类橡胶状聚合物。

[0019] (D) 甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物可具有核壳结构,该核壳结构包括由丁二烯类橡胶状聚合物组成的核和通过甲基丙烯酸甲酯和/或苯乙烯的接枝聚合而形成的在核上的壳。

[0020] (E) 磷酸酯类热稳定剂可包括二氢磷酸酯、硬脂酰磷酸酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯或其组合。

[0021] (F) 无机填料可包括蒙脱石、滑石、高岭土、沸石、蛭石、氧化铝、二氧化硅、氢氧化镁、氢氧化铝、玻璃薄片或其组合。

[0022] 热塑性树脂组合物可进一步包括选自下述中的至少一种添加剂:阻燃剂、成核剂、偶联剂、玻璃纤维、增塑剂、润滑剂、抗菌剂、脱模剂、抗氧化剂、紫外线(UV)稳定剂、抗静电剂、颜料和染料。

[0023] 另一方面,本申请可提供使用根据实施方式的热塑性树脂组合物制造的模制品。

[0024] 根据实施方式的热塑性树脂组合物和使用其制造的模制品具有优异的抗冲击性、外观和尺寸稳定性,并且因此可广泛应用于用于涂刷和非涂刷的各种产品的成型,尤其,用于汽车的内部/外部等的应用。

附图说明

[0025] 图1至图3为用于显示使用根据实施方式的热塑性树脂组合物制造的模制品样品的初始外观评估参考的图像,分别显示1级(图1)、2级(图2)和3级(图3),且

[0026] 图4至图6为用于显示使用根据实施方式的热塑性树脂组合物制造的模制品样品的热稳定性外观评估参考的图像,分别显示1级(图4)、2级(图5)和3级(图6)。

具体实施方式

[0027] 下文,详细地描述本发明的实施方式。然而,这些实施方式为示例性的,本公开不限于此并且本公开由权利要求的范围限定。

[0028] 在本发明中,除非另外描述,否则橡胶状聚合物的平均颗粒直径指体积平均直径,并且指使用动态光散射分析仪测量的Z-平均颗粒直径。

[0029] 根据实施方式,热塑性树脂组合物包括:100重量份的基础树脂,基于100wt%的基础树脂,基础树脂包括(A)约80wt%至约90wt%的聚碳酸酯树脂,(B)约5wt%至约10wt%的芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物,(C)约3wt%至约7wt%的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚

物,和(D)约2wt%至约8wt%的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物; (E)约0.1重量份至0.3重量份的磷酸酯类热稳定剂;和(F)约5重量份至约25重量份的具有约1 μ m至约5 μ m的平均颗粒直径(D50)的无机填料。

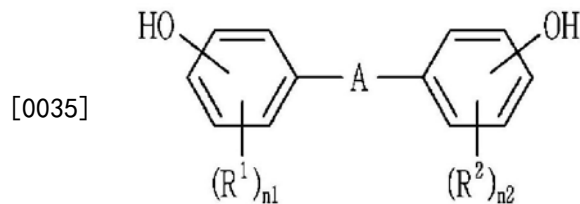
[0030] 下文,详细地描述热塑性树脂组合物的每个组分。

[0031] (A)聚碳酸酯树脂

[0032] 聚碳酸酯树脂为具有碳酸酯键的聚酯,没有特别限制,并且可为可用于树脂组合物领域的任何聚碳酸酯。

[0033] 例如,可通过使由化学式1表示的二酚与光气、卤代酸酯、碳酸酯或其组合反应而制备聚碳酸酯树脂。

[0034] [化学式1]



[0036] 在化学式1中,

[0037] A为选自由下述组成的组中的连接基团:单键、取代或未取代的C1至C30亚烷基、取代或未取代的C2至C5亚烯基、取代或未取代的C2至C5次烷基、取代或未取代的C1至C30卤代亚烷基、取代或未取代的C5至C6亚环烷基、取代或未取代的C5至C6亚环烯基、取代或未取代的C5至C10次环烷基、取代或未取代的C6至C30亚芳基、取代或未取代的C1至C20亚烷氧基、卤代酸酯基、碳酸酯基、CO、S和SO₂, R¹和R²独立地为取代或未取代的C1至C30烷基或取代或未取代的C6至C30芳基,并且n1和n2独立地为0至4的范围内的整数。

[0038] 可将两种或更多种类型的由化学式1表示的二酚组合而构成聚碳酸酯树脂的重复单元。

[0039] 二酚的具体实例可为对苯二酚、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(称为“双酚-A”)、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)亚砷、双(4-羟基苯基)酮、双(4-羟基苯基)醚等。在二酚中,可期望地使用2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷或1,1-双(4-羟基苯基)环己烷。可更期望地使用2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。

[0040] 聚碳酸酯树脂可为使用彼此不同的两种或更多种类型的二酚获得的共聚物的混合物。

[0041] 另外,聚碳酸酯树脂可为线性聚碳酸酯树脂、支化聚碳酸酯树脂、聚酯碳酸酯共聚物树脂等。

[0042] 线性聚碳酸酯树脂的具体实例可为双酚-A聚碳酸酯树脂。支化聚碳酸酯树脂的具体实例可为通过使多官能芳族化合物(比如偏苯三酸酐、偏苯三酸等)与二酚和碳酸酯反应而制备的聚合物。聚酯碳酸酯共聚物树脂可通过使双官能羧酸与二酚和碳酸酯反应而制

备,其中使用的碳酸酯为二芳基碳酸酯(比如碳酸二苯酯)或碳酸亚乙酯。

[0043] 聚碳酸酯树脂可具有约10,000g/mol至约200,000g/mol,例如,约14,000g/mol至约40,000g/mol的重均分子量。当聚碳酸酯树脂的重均分子量在该范围内时,可获得优异的抗冲击性和流动性。

[0044] 基于100wt%的基础树脂,可包含的聚碳酸酯树脂的量为约80wt%至约90wt%,例如约83wt%至约87wt%。当聚碳酸酯树脂的量小于约80wt%时,机械强度可能不好,而当其大于约90wt%时,成型性可能下降。

[0045] 聚碳酸酯树脂可具有例如根据ASTM D1238,在1.2kg负荷条件下在300°C下测量的大于或等于约15g/10min,例如大于或等于约16g/10min,且小于或等于约25g/10min,例如小于或等于约20g/10min,例如约15g/10min至约25g/10min,例如约16g/10min至约20g/10min的熔体流动指数。当聚碳酸酯树脂具有在该范围内的熔体流动指数时,可实现优异的抗冲击性和流动性。

[0046] 然而,实施方式不必是限制性的。例如,可通过混合具有不同的重均分子量或熔体流动指数的两种或更多种聚碳酸酯树脂而使用聚碳酸酯树脂。可通过混合具有不同重均分子量或熔体流动指数的聚碳酸酯树脂,容易地调整热塑性树脂组合物,以实现期望的流动性。

[0047] (B) 芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物

[0048] 在实施方式中,芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物改善热塑性树脂组合物的流动性并且将构成成分之间的相容性保持到一定水平。

[0049] 在实施方式中,芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物可为芳族乙烯基化合物和乙烯基氰化合物的共聚物。芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物可具有大于或等于约80,000g/mol,例如大于或等于约85,000g/mol,或大于或等于约90,000g/mol,且例如小于或等于约200,000g/mol,小于或等于约150,000g/mol,例如约80,000g/mol至约200,000g/mol,或约80,000g/mol至约150,000g/mol的重均分子量。

[0050] 根据本发明,通过如下测量重均分子量:将粉末状样品溶于四氢呋喃(THF)并且使用1200系列凝胶渗透色谱(GPC)(柱由Shodex制造,LF-804,标准样品为由Shodex制造的聚苯乙烯)测量该样品。

[0051] 芳族乙烯基化合物可为选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯和乙烯基萘中的至少一种。

[0052] 乙烯基氰化合物可为选自丙烯腈、甲基丙烯腈和反丁烯二腈中的至少一种。

[0053] 在实施方式中,芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物可为包括芳族乙烯基化合物和乙烯基氰化合物的单体混合物的共聚物。

[0054] 在该情况下,基于100wt%的芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物,可包含的芳族乙烯基化合物的量为例如大于或等于约60wt%,大于或等于约65wt%,或大于或等于约70wt%且例如小于或等于约80wt%,或小于或等于约75wt%,例如约60wt%至约80wt%,例如约65wt%至约75wt%。

[0055] 另外,基于100wt%的芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物,可包含的乙烯基氰化合物的量为例如大于或等于约20wt%或大于或等于约25wt%且例如小于或等于约40wt%,或小于或等于约30wt%,例如约20wt%至约40wt%或约25wt%至约35wt%。

[0056] 在实施方式中,芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物可为苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)。

[0057] 在实施方式中,基于100wt%的基础树脂,可包含的芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物的量为例如大于或等于约5wt%或大于或等于约6wt%且例如小于或等于约10wt%,小于或等于约9wt%,或小于或等于约8wt%,例如约5wt%至约10wt%,例如约6wt%至约8wt%。

[0058] 当芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物的含量小于约5wt%时,热塑性树脂组合物的成型性可能劣化,而当其大于约10wt%时,热塑性树脂组合物的抗冲击性可能劣化。

[0059] (C) 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物

[0060] 根据实施方式的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物赋予热塑性树脂组合物抗冲击性。在实施方式中,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物可具有核壳结构,该核壳结构包括由丁二烯类橡胶状聚合物组分组成的核和通过丙烯腈和苯乙烯的接枝聚合而形成的围绕核的壳。

[0061] 核的橡胶状聚合物组分改善了尤其低温下的冲击强度,同时壳组分降低了界面张力,以改善在界面处的粘附性。

[0062] 可通过如下制备根据实施方式的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物:将苯乙烯和丙烯腈添加至丁二烯类橡胶状聚合物,并且通过诸如乳液聚合和本体聚合的常规聚合方法使它们接枝共聚。

[0063] 丁二烯类橡胶状聚合物可选自丁二烯橡胶状聚合物、丁二烯-苯乙烯橡胶状聚合物、丁二烯-丙烯腈橡胶状聚合物、丁二烯-丙烯酸酯橡胶状聚合物和其混合物。

[0064] 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物可包括具有例如约200nm至约400nm,约200nm至约350nm,或约250nm至约350nm的平均颗粒直径的丁二烯类橡胶状聚合物。

[0065] 基于100wt%的基础树脂,可包含的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物的量为例如约3wt%至约7wt%,约4wt%至约7wt%,或约5wt%至约7wt%。

[0066] 基于100wt%的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物,可包含的丁二烯类橡胶状聚合物核的量约为约30wt%至约60wt%,并且可包含的壳的量约为约40wt%至约70wt%。同时,壳可为具有约6:4至约8:2的范围内的苯乙烯和丙烯腈的重量比的苯乙烯-丙烯腈共聚物。

[0067] 当包含的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物的量小于约3wt%时,热塑性树脂组合物的抗冲击性可能劣化,而当其含量大于约7wt%时,耐热性和模制品外观可能劣化。

[0068] (D) 甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物

[0069] 根据实施方式的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物与上述的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物一起赋予热塑性树脂组合物抗冲击性,并且还有助于改善使用热塑性树脂组合物制造的模制品的尺寸稳定性和外观特性。

[0070] 在实施方式中,甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物可具有核壳结构,该核壳结构包括由丁二烯类橡胶状聚合物组分组成的核和通过甲基丙烯酸甲酯和/或苯乙烯的接枝聚合而形成的围绕核的壳。

[0071] 可通过如下制备根据实施方式的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物:将甲基丙烯酸甲酯和/或苯乙烯添加至丁二烯类橡胶状聚合物,并且通过诸如乳液聚合和本体聚合的常规聚合方法使它们接枝共聚。

[0072] 丁二烯类橡胶状聚合物可选自丁二烯橡胶状聚合物、丁二烯-苯乙烯橡胶状聚合物、丁二烯-丙烯腈橡胶状聚合物、丁二烯-丙烯酸酯橡胶状聚合物和其混合物。

[0073] 基于100wt%的基础树脂,可包含的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物的量为约2wt%至约8wt%,例如约2wt%至约6wt%。

[0074] 基于100wt%的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物,可包含的丁二烯类橡胶状聚合物核的量为约20wt%至约80wt%,并且可包含的壳的量为约20wt%至约80wt%。

[0075] 另外,甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物可包括具有例如约100nm至约400nm或约120nm至约380nm的平均颗粒直径的丁二烯类橡胶状聚合物。

[0076] 当包含的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物的量小于约2wt%时,热塑性树脂组合物的抗冲击性可能劣化,而当其含量大于约8wt%时,尺寸稳定性和外观特性可能劣化。

[0077] (E) 磷酸酯类热稳定剂

[0078] 根据实施方式的磷酸酯类热稳定剂防止由于制备热塑性树脂组合物的工艺和/或使用热塑性树脂组合物制造模制品的工艺期间的热而造成的聚碳酸酯树脂的热分解反应。另外,当将无机填料添加至热塑性树脂组合物从而进一步增强尺寸稳定性时,其防止聚碳酸酯树脂被包含在无机填料中的金属离子加速热分解。聚碳酸酯树脂的分解反应可不利地造成热塑性树脂组合物的相关性能(抗冲击性、尺寸稳定性、外观)的劣化。换句话说,磷酸酯类热稳定剂抑制聚碳酸酯树脂的热分解,从而为热塑性树脂组合物提供热稳定性。

[0079] 在实施方式中,磷酸酯类热稳定剂可包括二氢磷酸酯、硬脂酰磷酸酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯或其组合,并且具体而言包括硬脂酰磷酸酯。

[0080] 基于100重量份的基础树脂,可以以相对痕量包含磷酸酯类热稳定剂。具体而言,其含量可为约0.1重量份至约0.3重量份,例如约0.1重量份至约0.2重量份。

[0081] 当磷酸酯类热稳定剂的量超出该范围时,热塑性树脂组合物以及使用其制造的模制品的各种性能(比如抗冲击性和外观特性)可能相当劣化,使得难以平衡目标性能。

[0082] (F) 无机填料

[0083] 根据实施方式的无机填料可改善热塑性树脂组合物的尺寸稳定性。无机填料可具有,例如,微粒形状、薄片形状或纤维形状。其非限制性实例可包括云母、石英粉末、二氧化钛、硅酸盐、硅酸铝。另外,其可包括,例如,白垩、硅灰石、云母、层状粘土矿物、蒙脱石,尤其离子交换改性的有机蒙脱石、滑石、高岭土、沸石、蛭石、氧化铝、二氧化硅、氢氧化镁、氢氧化铝、玻璃薄片等。也可使用不同的无机材料的混合物。

[0084] 根据实施方式的期望的实例可为滑石、云母和其组合,并且更期望地为滑石。

[0085] 无机填料可具有通过激光颗粒尺寸分析仪(由Malvern Panalytical制造, Mastersizer3000)测量的例如,大于或等于约1 μ m,大于或等于约2 μ m,或大于或等于约3 μ m,且例如,小于或等于约5 μ m或小于或等于约4 μ m,或例如,约1 μ m至约5 μ m或约2 μ m至约4 μ m的平均颗粒直径(D50)。当无机填料的平均颗粒直径超出该范围时,机械强度和外观特性可能劣化。

[0086] 基于100重量份的基础树脂,可包含的无机填料的量为例如大于或等于约5重量份,大于或等于约10重量份,或大于或等于约15重量份,且例如小于或等于约25重量份,例如约5重量份至约25重量份,约10重量份至约25重量份,或约10重量份至约20重量份。当无机填料的含量超出该范围时,热塑性树脂组合物和使用其制造的模制品的尺寸稳定性、耐

热性、机械强度和外观特性可能劣化。

[0087] (G) 其他添加剂

[0088] 除了组分(A)至(F)之外,在保持优异的耐热性、抗冲击性、尺寸稳定性和外观特性的条件下,为了平衡各个性能或取决于热塑性树脂组合物的终端使用,根据实施方式的热塑性树脂组合物可进一步包括一种或多种添加剂,或其可进一步包括一种或多种需要的添加剂。

[0089] 具体而言,添加剂可包括可单独使用或以两种或更多种的组合使用的阻燃剂、成核剂、偶联剂、玻璃纤维、增塑剂、润滑剂、抗菌剂、脱模剂、抗氧化剂、紫外线(UV)稳定剂、抗静电剂、颜料和染料。

[0090] 可在不破坏热塑性树脂组合物的性能的范围内适当地包括这些添加剂,并且尤其,基于100重量份的基础树脂,其含量可小于或等于约20重量份,但不限于此。

[0091] 可以以熟知的制备热塑性树脂组合物的方法制备根据本发明的热塑性树脂组合物。

[0092] 例如,通过将组分和其他添加剂同时混合并且将其在挤出机中熔融-捏合,可将根据本发明的热塑性树脂组合物制造成小球。

[0093] 可由上述的热塑性树脂组合物制造根据本发明的示例实施方式的模制品。热塑性树脂组合物具有优异的耐热性、抗冲击性、尺寸稳定性、外观和成型性,使得其可广泛应用于用于涂刷和非涂刷的各种产品的成型,具体而言用于汽车的内部/外部等的应用。

[0094] 下文,参考实施例更详细地说明本发明。然而,这些实施例在任何意义上都不解释为限制本发明的范围。

[0095] 实施例1、实施例2和比较例1至比较例6

[0096] 根据表1中显示的组分含量比,制备根据实施例1和2以及比较例1至比较例6的热塑性树脂组合物。

[0097] 在表1中,基于基础树脂的总重量,(A)、(B)、(C)和(D)包含在基础树脂中并且以wt%展示,并且将(E)、(F)和(F')添加至基础树脂中并且以基于100重量份的基础树脂的重量份展示。

[0098] 将表1中显示的组分干燥-混合,并且定量且连续地添加至双螺杆挤出机(L/D=29, $\phi = 45\text{mm}$)的供应部件并且熔融/捏合。在该情况下,双螺杆挤出机的料桶温度设定在250°C。随后,将通过双螺杆挤出机获得的热塑性树脂组合物小球在约100°C下干燥约2小时,并且然后使用设定圆筒温度在约270°C和模具温度在约60°C的6盎司注射成型装置,各自注射用于测量抗冲击性的样品,用于验证外观的具有2mm的厚度的50mm(宽度) x 200mm(长度)样品,以及用于验证尺寸稳定性的具有3mm的厚度的10mm(宽度) x 15mm(长度)样品。

[0099] [表1]

		实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
[0100]	基础树脂	(A) 85	85	85	85	85	85	85	85
		(B) 6	6	6	7	6	6	6	6
		(C) 5	5	9	-	5	5	5	5
		(D) 4	4	-	8	4	4	4	4
		(E) 0.1	0.2	0.1	0.1	-	0.4	0.1	15
		(F) 21	21	20	22	21	21	-	21
		(F') -	-	-	-	-	-	21	-

[0101] 表1中所述的组分的描述如下。

[0102] (A) 聚碳酸酯树脂

[0103] 聚碳酸酯树脂(乐天尖端材料株式会社),其具有根据ASTM D1238,在1.2kg负荷条件下在300℃下测量的约18g/10min的熔体流动指数。

[0104] (B) 芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物

[0105] 苯乙烯-丙烯腈共聚物(乐天尖端材料株式会社),其通过包括28wt%的丙烯腈和72wt%的苯乙烯单体混合物的共聚获得并且具有约100,000g/mol的重均分子量。

[0106] (C) 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物

[0107] 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物(乐天尖端材料株式会社),其包括由45wt%的具有约300nm的平均颗粒直径的丁二烯橡胶状聚合物组成的核和55wt%的壳,并且壳为由重量比为7:3的苯乙烯和丙烯腈组成的苯乙烯-丙烯腈共聚物。

[0108] (D) 甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物

[0109] 具有核壳结构的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物(Dow Inc., PARALOID),该核壳结构包括通过甲基丙烯酸甲酯在丁二烯-苯乙烯橡胶状聚合物核上的接枝聚合形成的壳。

[0110] (E) 磷酸酯类热稳定剂

[0111] 硬脂酰磷酸酯(ADK STAB,Adeka Corp.)。

[0112] (F) 无机填料(I型)

[0113] 具有通过激光颗粒尺寸分析仪(由Malvern Panalytical制造,Mastersizer 3000)测量的3.9μm的平均颗粒直径(D50)的滑石(由Imerys制造,JETFINE)。

[0114] (F') 无机填料(II型)

[0115] 具有通过激光颗粒尺寸分析仪(由Malvern Panalytical制造,Mastersizer 3000)测量的6.5μm的平均颗粒直径(D50)的滑石(由Koch制造,KCM-6300C)。

[0116] 实验例

[0117] 实验结果显示在表2中。

[0118] (1) 抗冲击性(kgf·cm/cm):根据ASTM D256,各自在室温(23℃)和低温(-30℃)下,对具有1/8"的厚度的样品测量切口悬臂梁式冲击强度(Notch Izod Impact strength)。

[0119] (2) 尺寸稳定性(μm/m·℃):使用热机械分析仪(由TA Instruments制造,Q400),在-50℃至130℃的温度范围内在树脂的流动方向上去除压力之后,在-40℃至40℃的温度范围内,测量用于验证尺寸稳定性的样品的线性膨胀的系数。

[0120] (3) 初始外观:在设置在如图1至图3中所示的样品的上端中心的注射口

(injection gate)的中心,通过在标准区(宽度:50mm x长度:50mm)中产生的气体区来评估用于验证外观的样品。具体而言,其分类如下:1级-当在标准区中不产生气体时;2级-当在小于或等于1/4的标准区中产生气体时;和3级-当在大于1/4的标准区中产生气体时。

[0121] 图1至图3为用于显示使用根据实施方式的热塑性树脂组合物制造的模制品样品的初始外观评估参考的图像,分别显示1级(图1)、2级(图2)和3级(图3)。

[0122] (4) 后期外观:在树脂组合物小球在设定在290℃的温度的注射成型圆筒中停留4分钟之后,对其进行评估,以测量设置在如图4至图6中所示的样品中心的注射口的中心的标准区(宽度50mm x长度50mm)中产生的气体区。具体而言,其分类如下:1级-当在标准区中不产生气体时;2级-当在小于或等于1/2的标准区中产生气体时;和3级-当在大于1/2的标准区中产生气体时。

[0123] 图4至图6为用于显示使用根据实施方式的热塑性树脂组合物制造的模制品样品的热稳定性外观评估参考的图像,分别显示1级(图4)、2级(图5)和3级(图6)。

[0124] [表2]

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
[0125] 悬臂梁式 (23℃)	12	18	12	8	9	18	8	4
悬臂梁式 (-30℃)	7	9	6	5	6	9	5	3
线性膨胀的系 数	43	43	40	45	43	43	44	55
初始外观	1	1	2	1	3	3	2	3
后期外观	1	1	2	1	3	3	2	3

[0126] 参考表1和表2,确认了通过以适当的量使用聚碳酸酯树脂、芳族乙烯基-乙烯基氰共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物、磷酸酯类热稳定剂和无机填料,热塑性树脂组合物和使用其制造的模制品展示出优异的抗冲击性、尺寸稳定性和外观特性。

[0127] 尽管已经结合目前视为可实现的示例实施方式的实施方式描述了本发明,但是应当理解,本发明不限于所公开的实施方式。相反,其旨在覆盖所附的权利要求的精神和范围内包括的各种修改和等效布置。



图1



图2

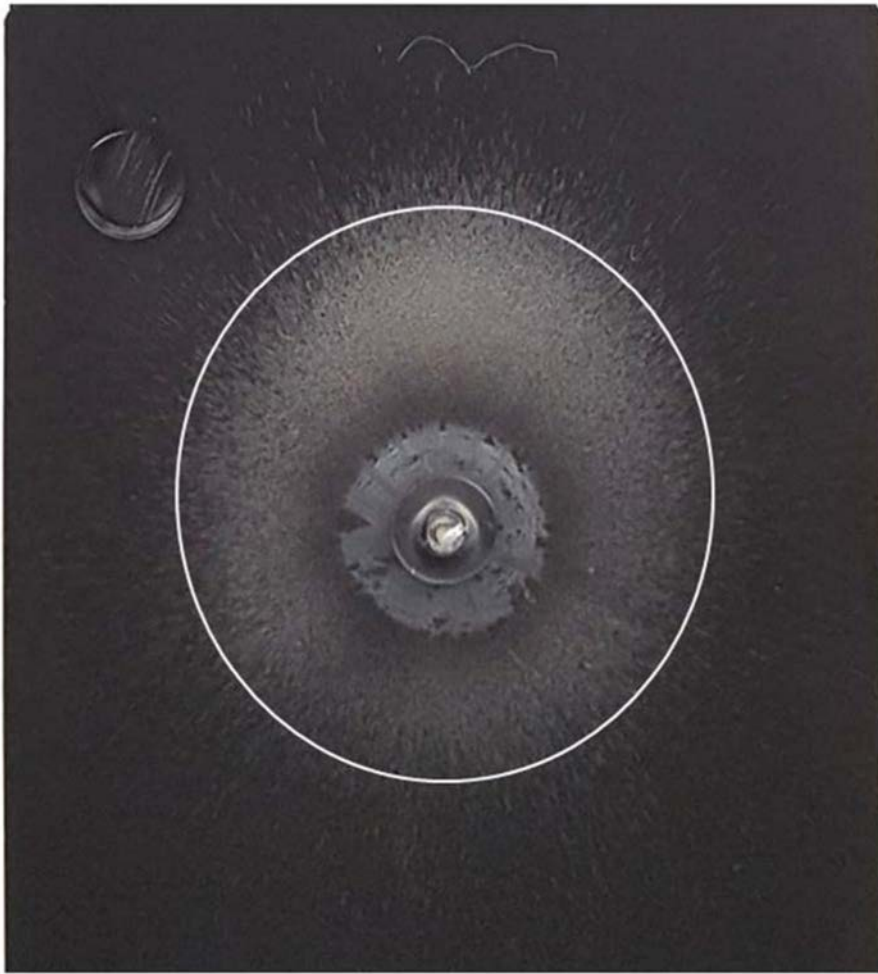


图3



图4

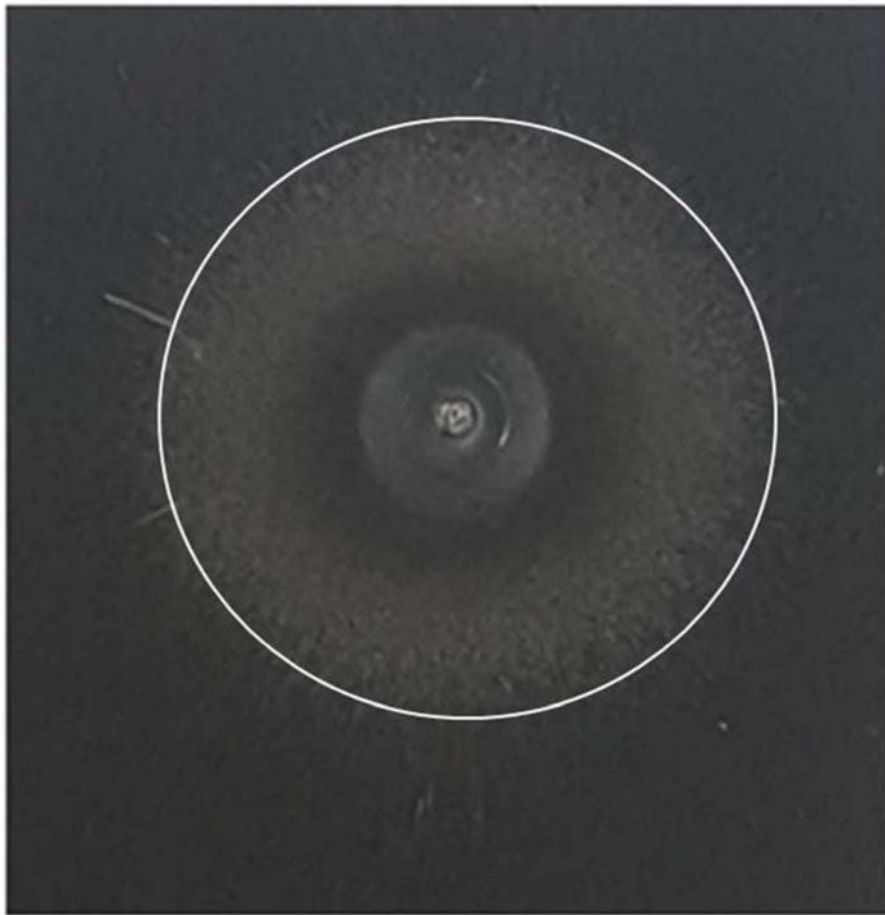


图5

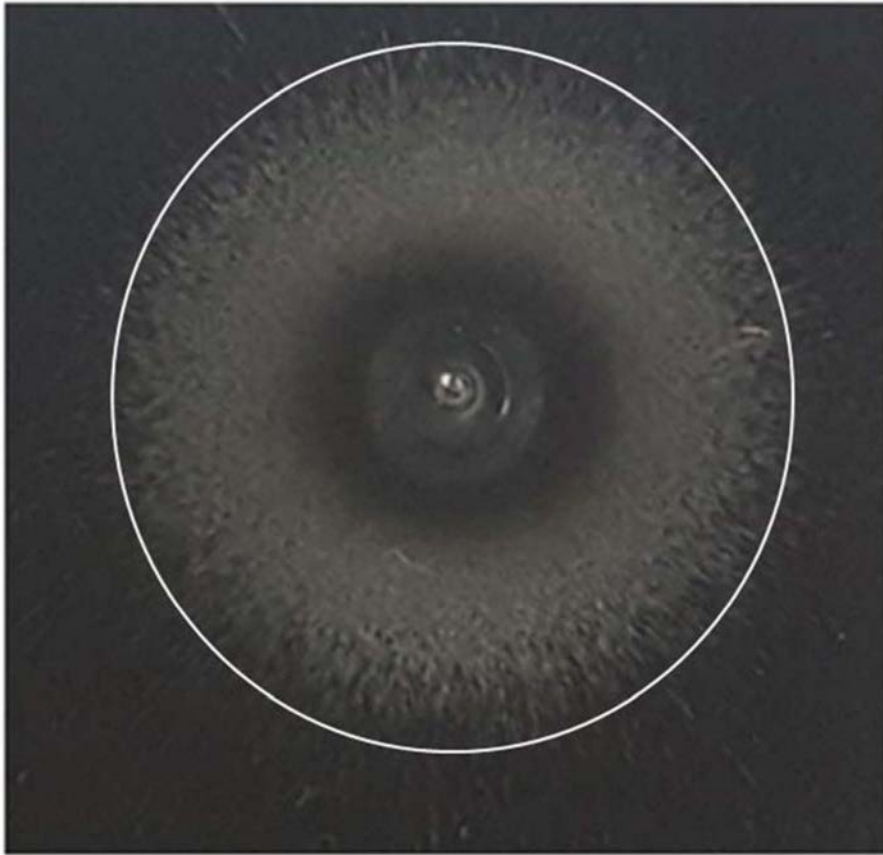


图6