

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 67/03

C08K 5/09 H01H 45/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03101087.3

[43] 公开日 2003 年 7 月 30 日

[11] 公开号 CN 1432603A

[22] 申请日 2003.1.10 [21] 申请号 03101087.3

[30] 优先权

[32] 2002.1.11 [33] DE [31] 10200804.3

[71] 申请人 德古萨公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 H·-G·罗赫科佩 S·波尔曼恩

H·佩里克 H·黑格

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 自由流动性聚酯模塑组合物

[57] 摘要

模塑组合物, 包括下面的组分: a) 95 - 99.5 重量份的热塑性芳族聚酯, b) 5 - 0.5 重量份的一元羧酸, 其中 a) 和 b) 的重量份的总和是 100; c) 0.5 - 60wt% 的粒状、层状和/或纤维状添加剂, 以模塑组合物为基础计, 该添加剂选自填料, 颜料, 增强材料, 为模塑组合物赋予抗静电性质或导电性的添加剂, 成核剂, 和粒状阻燃剂, 其中根据 DIN 53 728/ISO 1628/部分 5 作为 J 值测量的所含有聚酯的溶液粘度是在 50 - 80cm³/g 范围内, 和在 250℃/5kg 下作为 MVR 测量的模塑组合物的熔体指数是 12 - 60cm³/10min, 在流动性和机械性能之间显示出良好的折中, 并能够加工成具有小尺寸的注塑模制品。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 模塑组合物，包括下面的组分：

a) 95 - 99.5重量份的热塑性芳族聚酯，

b) 5 - 0.5重量份的一元羧酸，其中a)和b)的重量份的总和是100；

5 c) 0.5 - 60wt%的粒状、层状和/或纤维状添加剂，以模塑组合物为基础计，该添加剂选自填料，颜料，增强材料，为模塑组合物赋予抗静电性质或导电性的添加剂，成核剂，和粒状阻燃剂，

10 其中根据DIN 53 728/ISO 1628/部分5作为J值测量的所含有聚酯的溶液粘度是在50 - 80cm³/g范围内，和在250℃/5kg下作为MVR测量的模塑组合物的熔体指数是12 - 60cm³/10min。

2. 根据权利要求1所要求的模塑组合物，其特征在于，它还包含

d) 最多30wt%的阻燃剂，和/或

e) 最多20wt%的协同剂，和/或

15 f) 最多5wt%的其它添加剂和/或加工助剂。

3. 根据前述权利要求中任何一项的模塑组合物，其特征在于，其中所含有的聚酯的溶液粘度是在52 - 70cm³/g范围内。

4. 根据前述权利要求中任何一项所要求的模塑组合物，其特征在于，它在250℃/5kg下具有15 - 50cm³/10min的熔体指数。

20 5. 根据前述权利要求中任何一项所要求的模塑组合物，其特征在于，它在250℃/5kg下具有20 - 40cm³/10min的熔体指数。

6. 根据前述权利要求中任何一项所要求的模塑组合物，其特征在于，它在250℃/5kg下具有20 - 35cm³/10min的熔体指数。

25 7. 根据前述权利要求中任何一项的模塑组合物，其特征在于，聚酯是选自聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸丙二醇酯，聚对苯二甲酸丁二醇酯，聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯，聚2,6-萘二甲酸丙二醇酯，和聚2,6-萘二甲酸丁二醇酯。

8. 从前述权利要求中任何一项的模塑组合物生产的模制品。

9. 根据权利要求8所要求的模制品，它通过注塑方法生产。

30 10. 根据权利要求8或9中所要求的模制品，其特征在于，它是继电器组件，电容器座，插塞接头，半导体壳体，多点连接器，和SMD组件。

自由流动性聚酯模塑组合物

技术领域

- 5 本发明涉及自由流动性模塑组合物，尤其用于注塑，和涉及从这一模塑组合物生产的模制品。

背景技术

- 在电气工程中和在电子工业中，趋势是向愈来愈小的组件发展。为此，对于塑料流动性的要求持续增加。当该模塑组合物包括填料或
10 增强材料时，由此导致流动性的显著降低，这些要求是特别关键的。

改进塑料流动性的一个可能途径是降低分子量。然而，这会有一些限制，因为如果分子量降低得太多，机械性能也会受损害。

- 当制备聚酯模塑组合物时，不切实际的是从为此目的特别设计的特制等级的聚酯来开始，因为与成本相关的诸多因素使得这一类型的
15 介入在生产过程中是无法接受的，尤其在设备连续操作时。相反，人们试图从标准级的聚酯开始并在配混的同时降低分子量。

US-PS 4 882 375使用单-或二-羧酸的磺酸盐来达到此目的。然而，它在熔体粘度上的所述减少远远不足以满足小尺寸的模制品的注塑的需要。磺化二羧酸的使用似乎比磺化一元羧酸的使用更加有效。

- 20 发明内容

从先有技术开始，目的是为了开发聚酯模塑组合物，它在熔体粘度上有更显著的减少或在流动性上有显著改进，但对模塑组合物的机械性能没有过分损害。

这一目的已经通过包括以下组分的模塑组合物来实现：

- 25 a) 95-99.5重量份，优选96-99重量份，和特别优选97-98.75重量份的热塑性芳族聚酯，
b) 5-0.5重量份，优选4-1重量份，特别优选3-1.25重量份的一元羧酸，

其中a)和b)的重量份的总和是100；

- 30 c) 0.5-60wt%，优选2-55wt%，和特别优选4-50wt%的粒状、层状和/或纤维状添加剂，在所有情况下以该模塑组合物为基础计，该添加剂选自填料、颜料、增强材料、为模塑组合物赋予抗

静电性质或导电性的添加剂、成核剂和微粒状阻燃剂,

d) 0-30wt%的非粒状阻燃剂,

e) 0-20wt%的协同剂, 和

f) 0-5wt%的其它添加剂和/或加工助剂,

- 5 其中根据DIN 53 728/ISO 1628/部分5作为J值测量的所含的聚酯的溶液粘度是在 $50-80\text{cm}^3/\text{g}$ 范围内, 和优选在 $52-70\text{cm}^3/\text{g}$ 范围内, 根据DIN EN ISO 1133在 $250^\circ\text{C}/5\text{kg}$ 下作为MVR测量的模塑组合物的熔体指数是 $12-60\text{cm}^3/10\text{min}$, 优选 $15-50\text{cm}^3/10\text{min}$, 特别优选 $20-40\text{cm}^3/10\text{min}$, 和很特别优选 $20-35\text{cm}^3/10\text{min}$.

- 10 本发明还提供使用这一模塑组合物生产的模制品。

- 热塑性聚酯通过二醇类与二羧酸类或它们的聚酯形成衍生物, 如二甲酯进行缩聚反应来制备。合适的二醇类具有式 $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$, 其中R是具有2-40个, 优选2-12个碳原子的, 二价的, 支化或未支化的脂肪族和/或环脂族基团。合适的二羧酸类具有式 $\text{HOOC}-\text{R}'-\text{COOH}$, 其中, R'是具有6-20个碳原子, 优选6-12个碳原子的二价芳族基。
- 15 可提及的二醇的例子是乙二醇, 三亚甲基二醇, 四亚甲基二醇, 丁-2-烯-1,4-二醇, 六亚甲基二醇, 新戊二醇, 环己烷二甲醇, 和 C_{36} 二醇二聚物二醇(Dimerdiol)。该二醇类可以单独或作为二醇混合物来使用。

- 20 可以使用的芳族二羧酸的例子是对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 1,4-, 1,5-, 2,6-, 和2,7-萘二羧酸, 联苯-4,4'-二羧酸, 和二苯醚-4,4'-二羧酸。至多30mol%的这些二羧酸可以被具有3-50个碳原子和优选具有6-40个碳原子的脂肪族或环脂族二羧酸代替, 所述二羧酸例如是琥珀酸, 己二酸, 癸二酸, 十二烷二酸, 或环己烷-1,4-二羧酸。

- 25 合适聚酯的例子是聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚对苯二甲酸丙二醇酯, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, 聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯, 聚2,6-萘二甲酸丙二醇酯, 和聚2,6-萘二甲酸丁二醇酯。

- 这些聚酯的制备是先有技术(DE-OSS 2407 155, 24 07 156; Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie[Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry], 第4版, 第19卷, 65页及
- 30 以下, Verlag Chemie, Weinheim, 1980)。

原则上, 以下通式的任何酸

R-COOH

可以用作一元羧酸。R是脂肪族，环脂族，或芳族基团；它优选具有至少5个碳原子。可以单独使用或作为混合物使用的化合物的例子是己烷羧酸，2-乙基己烷羧酸，硬脂酸，环己烷羧酸，苯甲酸，邻-、
5 间-或对-甲基苯甲酸，叔丁基苯甲酸，对-苯基苯甲酸，对-苯氧基苯甲酸，和萘-2-羧酸。

该聚酯模塑组合物可以包含多达60wt%，优选多达55wt%，和特别优选4-50wt%的纤维状、层状或粒状填料或增强剂或这些材料的混合物。

10 这里可提及的纤维填料或增强材料的例子是玻璃纤维，碳纤维，聚芳族酰胺纤维，钛酸钾纤维，和纤维状硅酸盐，如硅灰石。

层状填料或层状增强材料的例子是云母，滑石，和石墨。

可提及的粒状填料或增强材料的例子是玻璃珠，粉末石英，高岭土，氮化硼，碳酸钙，硫酸钡，硅酸盐，氮化硅，二氧化钛，炭黑，
15 和镁或铝的氧化物或氧化物水合物。

此外，该聚酯模塑组合物可以包含0-30wt%，和优选0.1-25wt%，的非粒状阻燃剂。可以使用通常用于聚酯模塑组合物的那些阻燃剂中的任何一种。合适的阻燃剂，粒状[组分c)]或非粒状(组分d)]的例子是多卤代联苯，多卤代二苯基醚，多卤代邻苯二甲酸和其衍生物，多
20 卤代低聚-和聚碳酸酯，或卤代聚苯乙烯，这里，相应的溴化合物是特别有效的；蜜胺氰尿酸酯(cyanurat)，蜜胺磷酸盐(phosphat)，蜜胺焦磷酸盐(pyrophosphat)，元素红磷；有机磷化合物，如膦酸酯，亚膦酸酯，次膦酸酯；膦氧化物，如三苯基膦氧化物；膦类，亚膦酸酯，和磷酸酯，如磷酸三苯酯。其它合适的阻燃剂是含有磷-氮键的化合物，如磷腈二氯化物，磷酸酯酰胺，磷酰胺，膦酰胺，亚膦
25 酰胺，三(氮杂环丙烯基)膦氧化物，或四(羟甲基)-磷酰氯化物，或在遇火时释放水的填料，例如氢氧化镁或氢氧化铝。

如果使用阻燃剂，可共同使用多达20wt%，优选0.1-15wt%的协同剂。可提及的这些协同剂的例子是镉，锌，铝，银，铁，铜，铋，锡，
30 镁，锰，钒和硼的化合物。特别合适的化合物的例子是所提及的金属的氧化物，和碳酸盐或含氧碳酸盐，氢氧化物，以及有机或无机酸的盐，例如乙酸盐，磷酸盐或磷酸氢盐，或硫酸盐。

除此之外，模塑组合物可以包含其它添加剂和/或加工助剂，如抗氧化剂，热稳定剂，光稳定剂，染料，颜料，润滑剂，脱模剂，或流动性促进剂。

该聚酯模塑组合物可以利用已知方法，通过在普通的混合器中，尤其在双螺杆挤出机中混合起始组分，然后挤出它们来制备。挤出以后该挤出物被冷却，造粒，和干燥。

在模塑组合物中存在的聚酯的溶液粘度是根据DIN 53 728/ISO 1628/部分5，在25℃下对于聚酯在苯酚/1,2-二氯苯混合物(重量比1:1)中的0.5wt%浓度溶液来测量。称取合适量的模塑组合物来制备溶液；然后通过过滤或离心分离不溶性组分。

本发明的模塑组合物特别理想地用于小尺寸的模制品，尤其是注塑制品，例如用于继电器组件(Relaisbauteile)，电容器座，插塞接头，半导体壳体，多点连接器(Steckleisten)，或SMD组件。

具体实施方式

本发明利用下面的实施例来说明。

对比实施例1

标准模塑组合物

下面的材料被进送到Werner & Pfleiderer ZSK 30 M9/1双螺杆捏和机的第一入口中：

83重量份的VESTODUR® 1000，Degussa AG的聚对苯二甲酸丁二醇酯，溶液粘度 $\eta = 107 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，

14重量份的氧化锑(协同剂)，

0.5重量份的商购加工稳定剂，

0.5重量份的商购热稳定剂，和

15重量份的从15wt%炭黑和85wt% VESTODUR® 1000形成的浓色母料(Farbkonzentrats)，

然后

105重量份的玻璃纤维 和

17.5重量份的商购含溴阻燃剂

加入第二入口中。熔体温度是280℃和转速是250 rpm。该产物被挤出，造粒，并在120℃下干燥4小时。

试验的结果给出在表1中。

对比实施例2

与对比实施例1一样，唯一的差异是83重量份的VESTODUR® 1000被83重量份的相应低分子量聚对苯二甲酸丁二醇酯($J=80\text{cm}^3/\text{g}$)替代。

对比实施例3

- 5 与对比实施例1一样，唯一差异是另外1.5重量份的对苯二甲酸一起加入第一入口中。

对比实施例4

与对比实施例1一样，唯一差异是另外2重量份的对苯二甲酸一起加入第一入口中。

10 实施例1

与对比实施例1一样，唯一差异是另外1.75重量份的苯甲酸一起加入第一入口中。

实施例2

- 15 与对比实施例1一样，唯一差异是另外2.25重量份的苯甲酸一起加入第一入口中。

- 从表1可以看出，本发明的模塑组合物(实施例1和2)的机械性能与其中使用低分子量特性聚酯类的模塑组合物(对比实施例2)的那些相类似或稍微更好，而流动性仍然相当，而且通过一元羧酸的添加导致的流动性改进显著大于当添加可比量的二羧酸时的改进。尽管有显著改进的流动性，它在根据UL 94的着火试验中本身促进滴淌，该材料仍然评级为耐火级V-0。
- 20

表1
试验结果

试验	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4	实施例1	实施例2
溶液粘度 [cm ³ /g] ISO 1628/5	88	67	87	77 粒料极脆！ 实验停止	79	53
冲击强度 ISO 179/1eU, 23℃ [kJ/m ²]	68	35	57		40	38
缺口冲击强度 ISO 179/1eA, 23℃ [kJ/m ²]	11.5	10.8	10		12	9.5
拉伸试验 ISO 527: 断裂拉伸应力 [N/mm ²]	141	92	139		110	101
螺旋流 ^{a)} , 6 × 2mm [长度, mm]	394	812	451		661	820
MVR (250℃/5kg) [cm ³ /10min] DIN EN ISO 1133	11	36	b)		13	26
耐火性能 UL 94 0.8mm	V-0	V-0	V-0		V-0	V-0

∞^{a)}熔体温度260℃，模具温度80℃，注射压力1200巴，最大流动正面速度950mm/s

^{b)}没有测量