



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112384568 B

(45) 授权公告日 2021.08.06

(21) 申请号 202080002494.0

(22) 申请日 2020.07.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112384568 A

(43) 申请公布日 2021.02.19

(66) 本国优先权数据

201910660370.0 2019.07.22 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.10.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2020/102916 2020.07.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/013115 ZH 2021.01.28

(73) 专利权人 东丽先端材料研究开发(中国)有限公司

地址 200241 上海市闵行区紫竹高新技术产业
开发区紫月路369号

(72) 发明人 汤先文 许峻睿 张乐臻

加藤公哉 大田健史 大眉有纪年
朱文博

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 李国卿

(51) Int.Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107778792 A, 2018.03.09

JP 2010070626 A, 2010.04.02

US 2005171321 A1, 2005.08.04

JP 2013155278 A, 2013.08.15

CN 1863870 A, 2006.11.15

CN 101501134 A, 2009.08.05

CN 108699322 A, 2018.10.23

JP 2003213106 A, 2003.07.30

JP 2010024396 A, 2010.02.04

审查员 汤冬梅

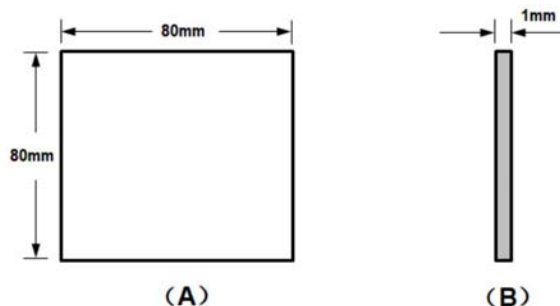
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

一种聚酯树脂组合物及其成型品

(57) 摘要

本发明涉及一种聚酯树脂组合物及其成型品,它由至少(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂100质量份,(B)非晶树脂15-100质量份以及(C)特殊结构环氧树脂0.010-5.0质量份配合而得到、并且该聚酯树脂组合物的熔点在210℃以上,221℃以下。本发明该聚酯树脂组合物及其成型品具有优异的激光透过率,可用于各种汽车用电气安装部件(各种控制单元、各种传感器等)、连接器类、开关部件、继电器部件等。



1. 一种聚酯树脂组合物, 其特征在于, 所述聚酯树脂组合物是至少由以下 (A)~(C) 配合而得到,

(A) 聚对苯二甲酸丁二酯树脂 100质量份,

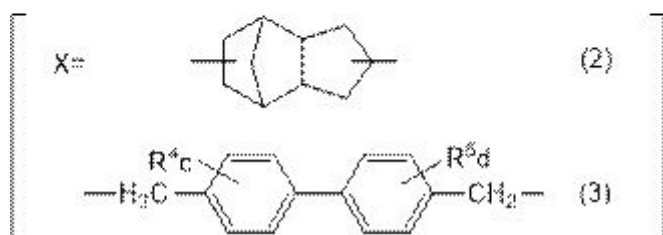
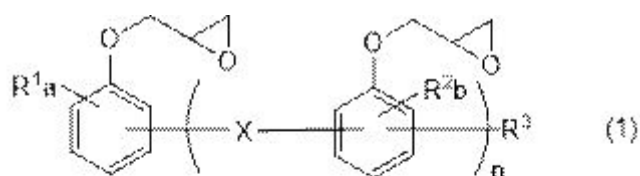
(B) 选自聚碳酸酯、包含对苯二甲酸环己烷二亚甲基酯单元的非晶聚酯中的至少一种非晶树脂 15-100质量份,

(C) 三酚基甲烷型、四酚基乙烷型、酚醛清漆型、萘型环氧树脂中的至少一种环氧树脂 0.40-5.0质量份;

并且, 在氮气环境下用差示扫描量热仪, 将所述聚酯树脂组合物以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速度, 从熔融状态降温至 20°C , 然后再以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度进行升温, 在升温过程中出现的吸热峰的温度为 210°C 以上且 221°C 以下。

2. 根据权利要求1所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于: 所述 (C) 环氧树脂具有缩水甘油基醚结构或缩水甘油基酯结构。

3. 根据权利要求2所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于: 所述 (C) 环氧树脂为以下通式 (1) 所示的含有缩水甘油基醚结构的酚醛清漆型环氧树脂,



上述通式 (1) 中, X 是通式 (2) 或者通式 (3) 表示的二价基团, 上述通式 (1) 和 (3) 中, R^1 、 R^2 、 R^4 和 R^5 相同或不同, 分别独立地表示碳原子数为 1-8 的烷基、碳原子数为 6-10 的芳基、或者碳原子数为 1-8 的烷基醚基中的任意一种, R^3 是氢原子、碳原子数 1-8 的烷基或者碳原子数为 6-10 的芳基中的任意一种, 上述通式 (1) 中, n 是大于 0 小于或等于 10 的值, 上述通式 (1) 和 (3) 中, a、c、d 分别独立地表示 0-4 的整数, b 是 0-3 的整数。

4. 根据权利要求1所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于: 相对于 (A) 聚对苯二甲酸丁二酯树脂 100 质量份, 所述 (C) 环氧树脂的含量是 0.40-3 质量份。

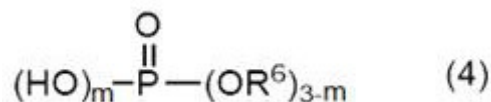
5. 根据权利要求1所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于: 所述聚酯树脂组合物中还包括 (D) 填充材料。

6. 根据权利要求5所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于: 所述 (D) 填充材料为玻璃纤维或碳纤维中的至少一种。

7. 根据权利要求5所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于: 相对于 (A) 聚对苯二甲酸丁二酯树脂 100 质量份, 所述 (D) 填充材料的含量为 1-150 质量份。

8. 根据权利要求1所述的聚酯树脂组合物, 其特征在于: 所述聚酯树脂组合物中还包括 (E) 酯交换抑制剂。

9. 根据权利要求8所述的聚酯树脂组合物,其特征在于:所述(E)酯交换抑制剂为以下通式(4)所示化合物,



通式(4)中, R^6 是碳原子数为1-30的烷基, m 为1或2。

10. 根据权利要求8所述的聚酯树脂组合物,其特征在于:相对于(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂100质量份,所述(E)酯交换抑制剂的含量为0.025-0.5质量份。

11. 根据权利要求1所述的聚酯树脂组合物,其特征在于:所述聚酯树脂组合物中还包括(F)成核剂。

12. 根据权利要求11所述的聚酯树脂组合物,其特征在于:所述(F)成核剂为选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、硅灰石、高岭土、滑石粉、云母、碳化硅、乙撑双月桂酸酰胺、或山梨醇系衍生物构成的群中的至少一种。

13. 根据权利要求11所述的聚酯树脂组合物,其特征在于:相对于(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂100质量份,所述(F)成核剂的含量为0.05-5质量份。

14. 根据权利要求1所述的聚酯树脂组合物,其特征在于:将所述聚酯树脂组合物在成型温度为260℃、模具温度为80℃的条件下成型,所得厚度为1mm的成型片在波长为940nm的条件下用分光光度计测定的透过率为48%以上。

15. 一种成型品,其特征在于:所述成型品由权利要求1-14中任一项所述的聚酯树脂组合物所制得。

16. 根据权利要求15所述的成型品,其特征在于:其为激光熔接透过材料。

17. 根据权利要求15所述的成型品,其特征在于,其成型品激光透过部位的厚度为3mm以下。

一种聚酯树脂组合物及其成型品

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物材料领域,具体涉及一种聚酯树脂组合物及其成型品。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)树脂由于其耐热性、耐化学性、电气特性、机械特性、以及成形加工性等各种优异特性,而被广泛地应用于机械部件、电气通信部件、汽车部件等领域,特别是近年来各种汽车用电气安装部件中的应用受到广泛关注,但上述这些部件有时需要保证其气密性,而传统的螺丝紧固、粘合剂粘合、加热板熔敷、超声波熔敷等接合方法都存在工序时间长和设计自由度不够等问题。

[0003] 激光熔接作为一种外部加热熔接技术,是通过将激光束照射在迭层树脂成型体上,使之透过照射面而被另一面吸收,从而进行熔化、融合的工程方法,该方法可以实现三维连接、非接触加工、不产生熔接溢出物的要求,从而具有工序快捷、设计自由度大、且结合强度高的特点,因而受到广泛瞩目。同时由上述激光熔接工序可见,熔接材料的激光透过率是其中的重要参数。当采用激光熔敷接合PBT树脂时,如果树脂的激光透过性过低,容易导致熔接面吸热不足,最终不能完成熔敷粘结;然而通过加大激光强度来补偿透过率不足、提高熔接面吸热时,又容易导致材料发生过热烧蚀而碳化。因此,如何有效提高熔接材料的激光透过率一直是本领域持续关注的问题。

[0004] 现有激光熔接用树脂材料透过率改良技术中,专利文献1(日本专利特开2010-70626)公开了一种具有出色的激光透过性,还具有出色的耐寒性和耐热性以及机械强度的聚酯树脂组合物,对于树脂制品的激光焊接非常有效。具体方案是一种聚酯树脂组合物,其包含(A)聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)系树脂29-84重量%, (B)选自对苯二甲酸基团和1,4-环己烷二甲醇基团形成的重复单元占25mol%以上的聚酯树脂以及聚碳酸酯树脂中的至少一种的树脂5-60重量%, (C)增强纤维10-50重量%, (D)聚甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸丁酯的嵌段共聚物1-20重量%,该组合物为适用于激光焊接的聚酯树脂组合物。但该专利文献的聚酯树脂组合物中,PBT树脂与非晶树脂的相容性不充分,激光透过率还有待提高。

[0005] 专利文献2(日本专利特开2007-186584)公开了一种提供具有优异的激光焊接性能的聚酯树脂组合物,以及通过激光焊接牢固粘合的成型品。其解决方案为:相对于(a)聚酯树脂100重量份,添加(b)增强填料0至100重量份, (c)环氧化合物0.1-100重量份而得的,用于激光焊接的聚酯树脂组合物。虽然组合物中添加了环氧树脂,但没有提及本发明所采用的特殊结构环氧树脂的添加,以及改善PBT树脂和非晶聚酯树脂相容性,且该聚酯树脂组合物透过率不足。

[0006] 专利文献3(中国专利申请公开号CN1863870A)公开了通过特定组合物组成,如聚对苯二甲酸丁二酯树脂、聚苯乙烯类弹性体、聚碳酸酯类树脂和增塑剂的组合物,达到提高透过率均匀性、减少成型件不同部位的透过率差异的效果,但不能大幅度提高透过率(波长为940nm的激光条件下的透过率为20-34%)。

[0007] 另外,专利文献4(日本专利特开2005-336409)公开了在至少由聚对苯二甲酸丁二

酯树脂和聚碳酸酯配合而成的聚合物合金中,通过控制相构造的方法,可以有效地让成型品作为激光焊接零件的透过材使用,但是没有提及改善PBT树脂和非晶聚酯树脂相容性,且通过该技术使透过率提高的程度也有限。

发明内容

[0008] 本发明是为了解决上述现有激光熔接透过率不足的问题,经过深入研究的结果,发现通过至少配合(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂、(B)非晶树脂和(C)特殊结构环氧树脂,并且熔点调节为210℃~221℃而得到的聚酯树脂组合物,能够获得高激光透过率。同时由本发明的聚酯树脂组合物而制造的成型品,即使在激光功率小或成型品厚度大的情况下,也可以让激光透过。因此可以应用于激光熔接零件的激光透过材料,从而与激光吸收材料紧密地结合。即本发明技术方案为:

[0009] 1.一种聚酯树脂组合物,所述聚酯树脂组合物是至少由以下(A)~(C)配合而得到,

[0010] (A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂100质量份,

[0011] (B)非晶树脂15-100质量份,

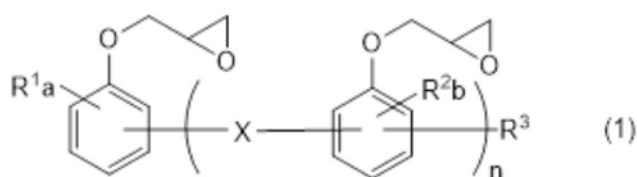
[0012] (C)三酚基甲烷型、四酚基乙烷型、酚醛清漆型、萘型环氧树脂中的至少一种环氧树脂0.010-5.0质量份;

[0013] 并且,在氮气环境下用差示扫描量热仪,将所述聚酯树脂组合物以20℃/min的降温速度,从熔融状态降温至20℃,然后再以20℃/min的升温速度进行升温,在升温过程中出现的吸热峰的温度为210℃以上且221℃以下。

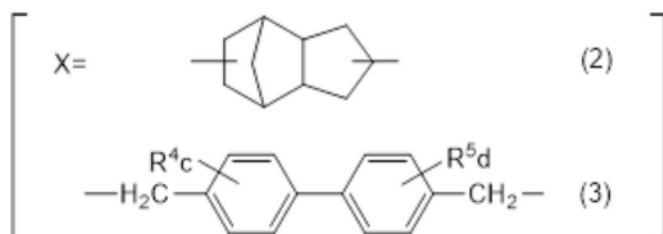
[0014] 2.根据上述1所述的聚酯树脂组合物,所述(B)非晶树脂为选自聚碳酸酯、包含对苯二甲酸环己烷二亚甲基醇酯单元的非晶聚酯、或苯乙烯/丙烯腈共聚物中的至少一种。

[0015] 3.根据上述1所述的聚酯树脂组合物,所述(C)环氧树脂为缩水甘油基醚结构或缩水甘油基酯结构。

[0016] 4.根据上述3所述的聚酯树脂组合物,所述(C)环氧树脂为以下通式(1)所示的含有缩水甘油基醚结构的酚醛清漆型环氧树脂,



[0017]



[0018] 上述通式(1)中,X是通式(2)或者通式(3)表示的二价基团,上述通式(1)和(3)中, R^1 、 R^2 、 R^4 和 R^5 相同或不同,分别独立地表示碳原子数为1-8的烷基、碳原子数为6-10的芳基、或者碳原子数为1-8的烷基醚基中的任意一种, R^3 是氢原子、碳原子数1-8的烷基或者碳原

子数为6-10的芳基中的任意一种,上述通式(1)中,n是大于0小于或等于10的值,上述通式(1)和(3)中,a、c、d分别独立地表示0-4的整数,b是0-3的整数。

[0019] 5.根据上述1所述的聚酯树脂组合物,相对于(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂100质量份,所述(C)环氧树脂的含量是0.05-3质量份。

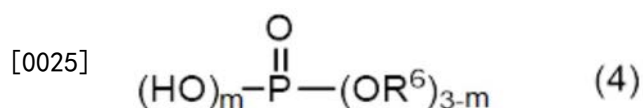
[0020] 6.根据上述1所述的聚酯树脂组合物,所述聚酯树脂组合物中还包括(D)填充材料。

[0021] 7.根据上述6所述的聚酯树脂组合物,所述(D)填充材料为玻璃纤维或碳纤维中的至少一种。

[0022] 8.根据上述6所述的聚酯树脂组合物,相对于(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂100质量份,所述(D)填充材料的含量为1-150质量份。

[0023] 9.根据上述1所述的聚酯树脂组合物,所述聚酯树脂组合物中还包括(E)酯交换抑制剂。

[0024] 10.根据上述9所述的聚酯树脂组合物,所述(E)酯交换抑制剂为以下通式(4)所示化合物,



[0026] 通式(4)中,R⁶是碳原子数为1-30的烷基,m为1或2。

[0027] 11.根据上述9所述的聚酯树脂组合物,相对于(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂100质量份,所述(E)酯交换抑制剂的含量为0.025-0.5质量份。

[0028] 12.根据上述1所述的聚酯树脂组合物,所述聚酯树脂组合物中还包括(F)成核剂。

[0029] 13.根据上述12所述的聚酯树脂组合物,所述(F)成核剂为选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、硅灰石、高岭土、滑石粉、云母、碳化硅、乙撑双月桂酸酰胺、或山梨醇系衍生物构成的群中的至少一种。

[0030] 14.根据上述12所述的聚酯树脂组合物,相对于(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂100质量份,所述(F)成核剂的含量为0.05-5质量份。

[0031] 15.根据权利要求1所述的聚酯树脂组合物,将所述聚酯树脂组合物在成型温度为260℃,模具温度为80℃的条件下成型,所得厚度为1mm的成型片在波长为940nm的条件下用分光光度计测定的透过率为48%以上。

[0032] 16.一种成型品,所述成型品由上述1-15中任一项所述的聚酯树脂组合物所制得。

[0033] 17.根据上述16所述的成型品,其为激光熔接透过材料。

[0034] 18.根据上述16所述的成型品,其成型品激光透过部位的厚度为3mm以下。

[0035] 由于该聚酯树脂组合物具有优异的激光透过率,可用于各种汽车用电气安装部件(各种控制单元、各种传感器等)、连接器类、开关部件、或继电器部件等。

附图说明

[0036] 图1为表示透过性评价试样片的俯视图(A)和侧视图(B)。

具体实施方式

[0037] 以下对本发明的具体实施方式进行说明。

[0038] (A) 聚对苯二甲酸丁二酯树脂

[0039] 本发明的聚酯树脂组合物中作为基质树脂的(A)聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)树脂,可例举为以对苯二甲酸丁二酯为主成分的均聚酯或者共聚酯。

[0040] 所述共聚酯中可以共聚的单体,可例举为除了对苯二甲酸之外的二羧酸、除了1,4-丁二醇之外的二元醇、含氧酸或内酯等。共聚性单体可以使用一种或者二种以上组合使用。其中,共聚性单体量优选为全部单体量的30mol%以下。

[0041] 所述除对苯二甲酸之外的二羧酸,可例举为脂肪族二羧酸(例如,戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷基二羧酸、十二烷基二羧酸、十六烷基二羧酸)、脂环式二羧酸(例如,六氢邻苯二甲酸、六氢间苯二甲酸、六氢对苯二甲酸)、芳香族二羧酸(例如,邻苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、4,4'-二苯基甲烷二羧酸、或4,4'-二苯基酮二羧酸等C8-16二羧酸);另外,也可以根据需要混合使用苯偏三酸、苯均四酸等多元羧酸。

[0042] 所述除1,4-丁二醇以外的二元醇,可例举为脂肪族亚烷基二醇(例如,乙二醇、丙二醇、戊二醇、新戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、或癸二醇等C2-12烷烃二醇,优选C2-10烷烃二醇)、聚烷氧基二醇(例如,二乙二醇、二丙二醇、二丁二醇、三乙二醇、三丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等含有氧烷基的二醇),芳香族二醇(例如,对苯二酚、间苯二酚、萘二酚等的C6-C14的芳香族二醇、联苯酚、双酚类、苯二甲醇)等。另外,也可以根据需要混合使用丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、或季戊四醇等多元醇。

[0043] 所述含氧酸,可例举为含氧安息香酸、含氧萘甲酸、羟基苯乙酸、乙醇酸、或含氧己酸等羟酸及其衍生物。

[0044] 所述内酯,可例举为丙内酯、丁内酯、戊内酯、或己内酯等C3-12内酯等。

[0045] 为了兼顾成型性和激光透过率两方面的性能,优选(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂在邻氯苯酚的溶液的25℃时测定的固有粘度为0.36-3.0dl/g的范围,更优选固有粘度为0.42-2.0dl/g的范围。本发明中可以单独使用一种聚对苯二甲酸丁二酯树脂,也可以同时使用两种以上固有粘度不同的聚对苯二甲酸丁二酯树脂,但优选它们的固有粘度都在以上范围内。

[0046] 同时,为了提高(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂与(B)非晶树脂的相容性,以及激光透过率,优选(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂的羧基含量在50mol/ton以下。这里(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂的羧基含量是在邻甲苯酚/氯仿溶剂里溶解后,乙醇化氢氧化钾滴定的条件下得到。

[0047] (A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂可以由对苯二甲酸或者其酯形成性衍生物、1,4-丁二醇、和根据需要而加的共聚性单体,通过用惯用的方法(例如酯交换、直接酯化法等)进行聚合来制备。

[0048] (B) 非晶树脂

[0049] 本发明的聚酯树脂组合物中的(B)非晶树脂可例举为苯乙烯的均聚物/共聚物、聚苯醚、聚醚酰亚胺等芳香族聚醚、聚碳酸酯、聚芳酯、聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺、或包含对苯二甲酸环己烷二亚甲基酯单元的非晶聚酯等。

[0050] 所述苯乙烯的均聚物/共聚物,可例举为聚苯乙烯、聚氯代苯乙烯、聚- α -甲基苯乙烯、苯乙烯/氯代苯乙烯共聚物、苯乙烯/丙烯共聚物、苯乙烯/丙烯腈共聚物、苯乙烯/丁二烯共聚物、苯乙烯/氯乙烯共聚物、苯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯/马来酸共聚物、苯乙烯/丙烯酸酯共聚物(例如,苯乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯/丙烯酸辛酯共聚物或苯乙烯/丙烯酸苯酯共聚物)、苯乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物(例如,苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯/甲基丙烯酸丁酯共聚物或苯乙烯/甲基丙烯酸苯酯共聚物)、苯乙烯/ α -氯丙烯酸甲酯共聚物、或苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸酯共聚物。

[0051] 所述聚碳酸酯为以选自2,2'-二(4-羟苯基)丙烷(双酚A)、4,4'-二羟基二苯基烷烃、4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二羟基二苯醚、2,2'-二(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、或1,1'-双(4-羟苯基)环己烷中的1种以上的二羟基化合物为主原料制备得到。其中,优选为以2,2'-二(4-羟苯基)丙烷(双酚A)为主原料制备得到的聚碳酸酯。

[0052] 作为所述以双酚A为主原料制备得到的聚碳酸酯,其中也可以共聚双酚A以外的其他二羟基化合物,例如,4,4'-二羟基二苯基烷烃或者4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二羟基二苯醚等,这里的其他二羟基化合物的使用量,优选相对于二羟基化合物的总量为10mol%以下。

[0053] 所述的聚碳酸酯的聚合度没有特别的限定,但为了提高(B)聚碳酸酯与(A)聚对苯二甲酸丁二酯的相容性和改善其成型性,(B)聚碳酸酯的粘均分子量(M_v)优选为10000-50000。作为粘均分子量的下限值,更优选在15000以上,进一步优选在18000以上。另外,作为粘均分子量的上限值,更优选在40000以下,进一步优选在35000以下。

[0054] 这里的粘均分子量(M_v)是在二氯甲烷溶剂中,使用乌氏粘度计,在20℃的温度下求得极限粘度 $[\eta]$ (单位dl/g),进一步用Schne1的粘度式, $[\eta]=1.23 \times 10^{-4} \times (M_v)^{0.83}$ 算出得到。这里的极限粘度 $[\eta]$ 是,通过各溶液浓度 $[c]$ (g/dl)的比粘度 $[\eta_{sp}]$,用下式算出。

[0055] $[\eta]=\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$ 。

[0056] 所述包含对苯二甲酸环己烷二亚甲基酯单元的非晶聚酯是指,以对苯二甲酸为主的二羧酸和1,4-环己烷二甲醇和其它二醇聚合而得到的聚酯。

[0057] 所述其他二醇包括脂肪族亚烷基二醇(例如,乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、新戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇和其他C2-12烷基二醇、优选C2-10烷基二醇)、聚氧化烯二醇(例如,具有氧化烯单元的二醇,例如二甘醇、二丙二醇、二丁二醇、三甘醇、三丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇)、脂环族基团二元醇(例如1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、螺二醇、1,3-环丁二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、五环十五烷二甲醇)、芳香族二醇(例如,C6-C14芳香族二醇如对苯二酚、间苯二酚、萘二醇、双酚类和二甲苯乙二醇)等等。

[0058] 这里其它二醇单元(I)和1,4-环己烷二甲醇单元(II)的摩尔比 $[(I)/(II)]$ 在1/99-99/1之间。从提高与(A)聚对苯二甲酸丁二酯的相容性的观点考虑, $[(I)/(II)]$ 优选小于80/20,更优选小于75/25,进一步优选小于50/50。同时,优选大于25/75,更优选大于30/70。

[0059] 从与(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂的相容性的方面考虑,(B)非晶树脂优选聚碳酸酯、包含对苯二甲酸环己烷二亚甲基酯单元的非晶聚酯、或苯乙烯/丙烯腈共聚物中的至少

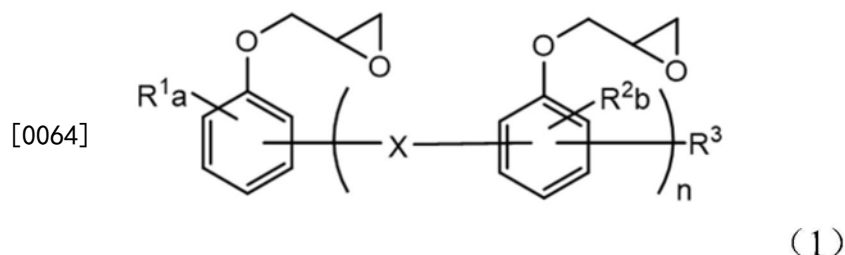
一种。

[0060] 本发明中,相对于(A)聚对苯二甲酸丁二酯100质量份,(B)非晶树脂的含量为15-100质量份。在这个范围中,能够提高聚酯树脂组合物的激光透射率和成型加工性。进而,(B)非晶树脂的含量的下限值优选为20质量份以上,更优选30质量份以上。同时,所述含量的上限值优选为90质量份以下,更优选80质量份以下。

[0061] (C)环氧树脂

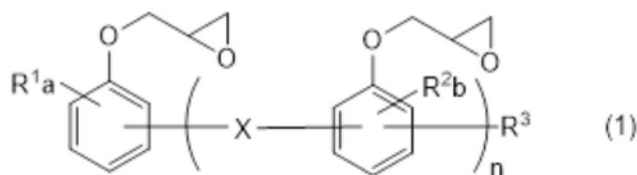
[0062] 本发明的聚酯树脂组合物包含(C)三酚基甲烷型、四酚基乙烷型、酚醛清漆型、萘型环氧树脂中的至少一种环氧树脂。其中,从提高组分相容性效果的方面考虑,所述(C)环氧树脂优选为具有缩水甘油基醚结构或缩水甘油基酯结构。

[0063] 本发明中,作为所述酚醛清漆型环氧树脂,可举例为下述结构式(1)的含有缩水甘油基醚结构的酚醛清漆型环氧树脂。

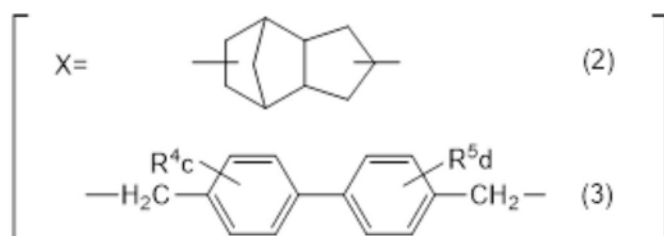


[0065] (在上述通式(1)中,X表示由碳原子数为1-8的烷基、芳基、芳烷基或脂环族烃基表示的二价基团,并且可以包含多个基团。 R^1 和 R^2 可以相同或不同,并且各自独立地表示氢原子、碳原子数为1-8的烷基、碳原子数为6-10的芳基或碳原子数为1-8的烷基醚基。 R^3 为氢原子、碳原子数为1-8的烷基或碳原子数为6-10的芳基。在上述通式(1)中,n表示大于0且小于等于20的值。a表示0-4的整数,b是0-3的整数。)

[0066] 其中,从与(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂的末端羧基反应性高,并挥发性低的观点出发,(C)环氧树脂优选在室温(25℃)时为固体。由此考虑,作为上述结构式(1)所示的含有缩水甘油基醚结构的酚醛清漆型环氧树脂,进一步优选如下结构。



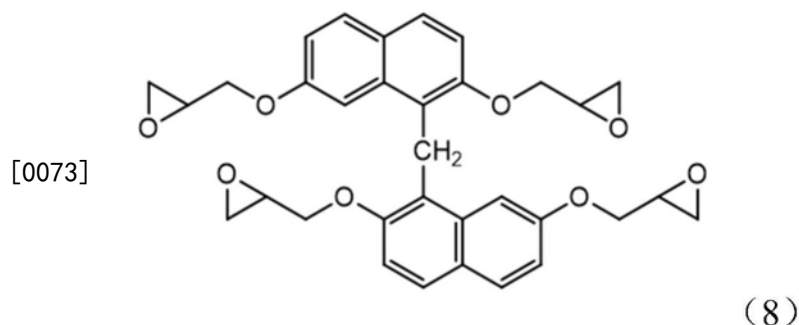
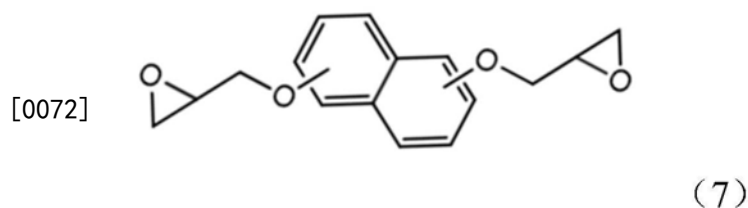
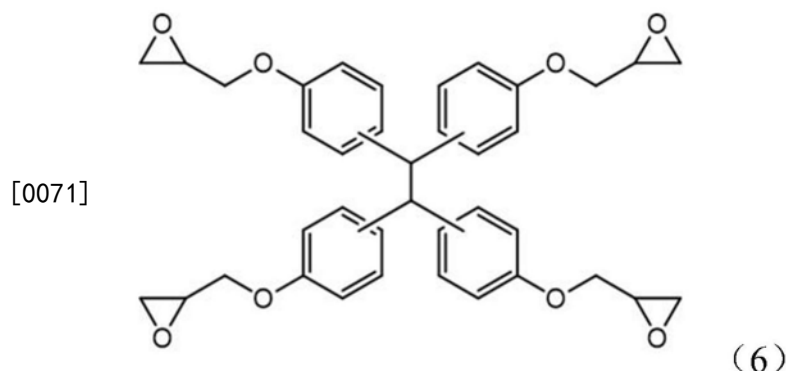
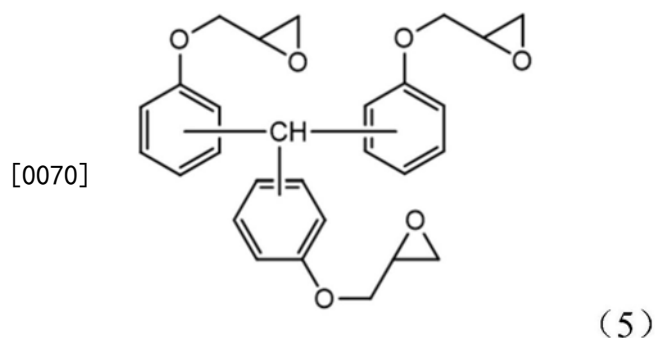
[0067]



[0068] (其中,X优选为通式(2)或者通式(3)表示的二价基团,上述通式(1)和(3)中, R^1 、 R^2 、 R^4 和 R^5 相同或不同,分别独立地表示碳原子数为1-8的烷基、碳原子数为6-10的芳基、或者碳原子数为1-8的烷基醚基中的任意一种, R^3 是氢原子、碳原子数为1-8的烷基或者碳原子数为6-10的芳基中的任意一种,上述通式(1)中,n优选为大于0小于或等于10的值,上述

通式(1)和(3)中,a、c、d分别独立地表示0-4的整数,b是0-3的整数。)

[0069] 另外,所述三酚基甲烷型为下述结构式5所示的结构,所述四酚基乙烷型为下述结构式6所示的结构,所述萘型环氧树脂为下述结构式7、8所示的结构。



[0074] 以上环氧化合物的环氧值优选100~1000g/eq。在此范围内,能抑制聚酯树脂组合物在熔融加工时产生气体,同时能够与(A)聚对苯二甲酸丁二酯的羧基有效地进行反应。进而,所述环氧值的下限值更优选200g/eq以上。另外,所述环氧值的上限值更优选500g/eq以下,进一步优选400g/eq以下。

[0075] 本发明相对于(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂100质量份,(C)环氧树脂的含量为0.010-5.0质量份。环氧树脂在0.010质量份以上时,(A)聚对苯二甲酸丁二酯与(B)非晶树脂的相容性得到改善,从而提高透过率。同时(C)环氧树脂的含量在5.0质量份以下时,聚酯组合物中的(C)环氧树脂的分散性良好,从而提高透过率。进而,(C)环氧树脂的含量的下限值优选为0.050质量份以上,更优选0.10质量份以上,进一步优选0.40质量份以上。另外,

(C) 环氧树脂的含量的上限值优选为3.0质量份以下,更优选1.5质量份以下。

[0076] (D) 填充材料

[0077] 本发明的聚酯树脂组合物中还可以进一步添加(D) 填充材料。(D) 填充材料只要是现有技术树脂中通常使用的填充材料即可,没有特别限定。例如可使用玻璃纤维、碳纤维、钛酸钾晶须、锌晶须氧化物、硼酸铝晶须、芳族聚酰胺纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、陶瓷纤维、石棉纤维、石膏纤维、金属纤维、玻璃薄片、硅灰石、沸石、绢云母、高岭土、云母、滑石、粘土、叶蜡石、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石、合成云母、石棉、石墨、硅铝酸盐、氧化铝、二氧化硅、氧化镁、氧化锆、氧化钛、氧化铁、碳酸钙、碳酸镁、白云石、硫酸钙、硫酸钡、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、玻璃微珠、空心玻璃微珠、陶瓷珠、氮化硼、碳化硅或硅灰石等。所述填充材料也可以是结构上是中空的填充材料,更进一步,也可以从这些填充材料中选择2种或更多种配合使用。所述填充材料的平均直径不做特别限制,为了使聚酯树脂组合物获得更好的外观,优选为0.001-20 μm 。

[0078] 特别地,出于对低成型收缩率和高流动性的综合考虑,为了获得性能优异的聚酯树脂组合物,所述填充材料优选玻璃纤维或碳纤维中的至少一种。所述玻璃纤维没有特定的限制,可以是现有技术中采用的玻璃纤维。玻璃纤维可以是定长切断的短切原丝、粗砂、或研磨纤维等形状的纤维。一般情况下优选使用的玻璃纤维的平均直径为5-15 μm 。使用短切原丝的情况下,长度没有特别限制,优选使用适合挤出混炼作业的标准3mm长度的纤维。此外,本发明对上述纤维状填充材料的断面形状没有特别的限定,可以从圆形、或扁平状纤维中选择任意一种或多种配合使用。

[0079] 本发明的聚酯树脂组合物从刚性和韧性的平衡考虑,相对于(A) 聚对苯二甲酸丁二酯100质量份,(D) 填充材料的含量优选1-150质量份。另外,(D) 填充材料的下限值更优选为10质量份以上,进一步优选为30质量份以上。(D) 填充材料的上限值更优选为100质量份以下,进一步优选80质量份以下。

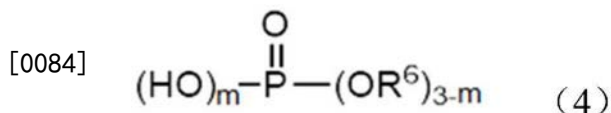
[0080] (E) 酯交换抑制剂

[0081] 本发明中聚酯树脂组合物中,进一步可以添加(E) 酯交换抑制剂。作为酯交换抑制剂,是可以用于使包含(A) 聚对苯二甲酸丁二酯树脂中的酯交换反应催化剂失活的化合物,对它没有特别限制,但优选亚磷酸酯系、磷酸酯系的化合物。

[0082] 作为所述亚磷酸酯系的化合物,优选亚磷酸三苯酯、三壬基苯亚磷酸酯、三甲苯基亚磷酸酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三(2-乙基己基)酯、十三烷基亚磷酸酯、亚磷酸三(十二烷基)酯、亚磷酸三(十三烷基)酯、亚磷酸三油酯、2-乙基己基二苯基亚磷酸酯、亚磷酸二苯基单十烷基酯、二苯基单(十三烷基)亚磷酸酯、苯基二癸基亚磷酸酯、三硫代亚磷酸三(十二烷基)酯、亚磷酸二乙酯、双(2-乙基己基)亚磷酸酯、亚磷酸二(十二烷基)酯、二油酰基氢亚磷酸酯、亚磷酸二苯酯、四苯基二丙二醇二亚磷酸酯、四(C12-C15烷基)-4,4'-异亚丙基二苯基二亚磷酸酯、4,4'-亚丁基双-(3-甲基-6-叔丁苯基)-四(十三烷基)二亚磷酸酯、双(癸基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(十三烷基)季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二(十八烷基)季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁苯基)酯、氢化双酚A苯酚基亚磷酸酯聚合物、四苯基四(十三烷基)季戊四醇四亚磷酸酯、四(十三烷基)4,4'-异亚丙基二苯基二亚磷酸酯、双(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二月桂基季戊四醇二亚磷酸酯、三(4-叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、氢化双酚A季戊

四醇亚磷酸酯聚合物、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2-叔丁基苯基)苯基亚磷酸酯、双(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)-2-乙基己基亚磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、或四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯等化合物中的一种或多种。

[0083] 除此之外,所述磷酸酯系的化合物优选为下方通式(4)所举例表示的化合物。



[0085] (通式(4)中, R^6 是碳原子数为1~30的烷基,m为1或2。)

[0086] 作为所述通式(4)所表示的化合物,具体可列举为磷酸甲酯、二甲基磷酸酯、磷酸乙酯、磷酸二乙酯、磷酸异丙酯、二异丙基磷酸酯、磷酸丁酯、二丁基磷酸酯、丁氧基乙基磷酸酯、二丁氧基乙基磷酸酯、2-乙基己基磷酸酯、二-2-乙基己基磷酸酯、磷酸辛酯、二辛基磷酸酯、磷酸异癸基酯、二异癸基磷酸酯、异十三烷基磷酸酯、二异十三烷基磷酸酯、正十二烷基磷酸酯、二(十二烷基)磷酸酯、磷酸十八烷基酯、二(十八烷基)磷酸酯、二十四烷基磷酸酯、二(二十四烷基)磷酸酯、油酸磷酸酯、二油酸磷酸酯等。其中更进一步优选所述磷酸酯系的化合物为磷酸十八烷基酯或二(十八烷基)磷酸酯。这些磷酸酯系化合物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。另外,上述磷酸酯类的化合物也可以与锌或铝等形成金属盐使用。

[0087] 针对酯交换反应的催化剂失活,比起亚磷酸系化合物,使用磷酸酯系化合物使之失活速率较快,因此优选使用磷酸酯系化合物。因为(E)酯交换抑制剂如果过量加入后,可能导致(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂分解,因此相对于(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂100质量份,所述(E)酯交换抑制剂的含量优选为0.025至0.5质量份。并且,所述(E)的含量的下限值更优选为0.03质量份以上,进一步优选0.1质量份以上。同时,(E)的含量的上限值更优选为0.3质量份以下,进一步优选0.25质量份以下。

[0088] (F)成核剂

[0089] 本发明的聚酯树脂组合物中作为结晶促进剂的(F)成核剂没有特别的限制,一般用作聚合物的结晶成核剂的物质即可满足,可选自无机系结晶成核剂或有机系结晶成核剂中的任一种或多种。

[0090] 所述无机系结晶成核剂,可例举为二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、硅灰石、高岭土、滑石粉、云母、或碳化硅等。

[0091] 另外,脂肪族羧酸酰胺、山梨醇系衍生物等可以作为有机结晶成核剂。所述脂肪族羧酸酰胺之中,可以列举出如月桂酸酰胺、棕榈酸酰胺、油酸酰胺、硬脂酸酰胺、芥酸酰胺、山嵛酸酰胺、蓖麻油酸酰胺、或羟基硬脂酸酰胺等的脂肪族单羧酸酰胺类、N-油烯基棕榈酸酰胺、N-油烯基油酸酰胺、N-油烯基硬脂酸酰胺、N-硬脂基油酸酰胺、N-硬脂基硬脂酸酰胺、N-硬脂基芥酸酰胺、N-羟甲基硬脂酸酰胺、或N-羟甲基山嵛酸酰胺等的N-取代脂肪族单羧酸酰胺类、亚甲基双硬脂酸酰胺、乙撑双月桂酸酰胺、亚乙基双癸酸酰胺、亚乙基双油酸酰胺、亚乙基双硬脂酸酰胺、亚乙基双芥酸酰胺、亚乙基双山嵛酸酰胺、亚乙基双异硬脂酸酰胺、亚乙基双羟基硬脂酸酰胺、亚丁基双硬脂酸酰胺、六亚甲基双油酸酰胺、六亚甲基双硬

脂酸酰胺、六亚甲基双山萘酸酰胺、六亚甲基双羟基硬脂酸酰胺、间苯二甲基双硬脂酸酰胺、或间苯二甲基二-12-羟基硬脂酸酰胺等的脂肪族双羧酸酰胺类、N,N'-二油烯基癸二酸酰胺、N,N'-二油烯基己二酸酰胺、N,N'-二硬脂基己二酸酰胺、N,N'-二硬脂基癸二酸酰胺、N,N'-二硬脂基间苯二甲酸酰胺、或N,N'-二硬脂基对苯二甲酸酰胺等的N-取代脂肪族羧酸二酰胺类、N-丁基-N'-硬脂基脲、N-丙基-N'-硬脂基脲、N-硬脂基-N'-硬脂基脲、N-苯基-N'-硬脂基脲、亚二甲苯基双硬脂基脲、甲苯基双硬脂基脲、六亚甲基双硬脂基脲、二苯甲烷双硬脂基脲、或二苯甲烷双月桂基脲等的N-取代脲类。

[0092] 所述山梨醇系衍生物之中,可以列举出如双亚苄基山梨糖醇、双(对甲基亚苄基)山梨糖醇、双(对乙基亚苄基)山梨糖醇、双(对氯亚苄基)山梨糖醇、双(对溴亚苄基)山梨糖醇或由上述山梨糖醇衍生物再经化学改性得到的山梨糖醇衍生物等。

[0093] 考虑促进(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂结晶的效果,(F)成核剂优选为选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、硅灰石、高岭土、滑石粉、云母、碳化硅、乙撑双月桂酸酰胺、或山梨醇系衍生物构成的群中的至少一种。并且,相对于100份质量份的(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂,所述(F)成核剂的含量优选为0.05~5质量份。在此质量范围内,可以维持结晶促进效果,提高激光透过率。所述(F)成核剂的含量更优选0.1份质量以上的含量,另外,更优选3份质量以下、进一步优选2份质量以下的含量。

[0094] (G)其他添加剂

[0095] 本发明的聚酯树脂组合物除了成分(A)~(F)以外可以进一步包括抗氧化剂、脱模剂、阻燃剂、或色母粒等添加剂。

[0096] 所述抗氧化剂优选为酚类抗氧化剂或硫类抗氧化剂中的至少一种。为了获得更优的耐热性和热稳定性,优选并用酚类抗氧化剂和硫类抗氧化剂。

[0097] 所述酚类抗氧化剂之中,可以列举出如2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、十八烷基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯)丙酸酯、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯)]丙酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-二叔丁基苯基)丁烷、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄)异氰脲酸酯、三甘醇-双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯)丙酸酯]、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,4-双(正辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2,2-硫代二乙烯双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄)苯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、2,4-双[(辛基硫代)甲基]邻甲酚、或异辛基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯)丙酸酯等。

[0098] 所述硫系抗氧化剂之中,可以列举出如二月桂基硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯、二硬脂基硫代二丙酸酯、二(十三烷基)硫代二丙酸酯、季戊四烷基(3-月桂基硫代丙酸酯)、或2-巯基苯并咪唑等。

[0099] 以上所述的抗氧化剂,既可单独使用,同时由于将两种以上的抗氧化剂组合会产生协同效果,也可多种并用。

[0100] 所述抗氧化剂的含量,相对于(A)聚对苯二甲酸丁二酯和(B)非晶性树脂合计100质量份优选为0.01-3质量份。在此范围内,可以维持抗氧化的效果,同时可以抑制熔融加工

中的气体发生。更优选0.05质量份以上,进一步优选0.1质量份以上。另外,优选2质量份以下,进一步优选1质量份以下。

[0101] 所述脱模剂没有特别的限制,凡是用于通常热塑性树脂的脱模剂都可以使用。具体地,可例举为脂肪酸、脂肪酸金属盐、羟基脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪族部分皂化酯、链烷烃、低分子量聚烯烃、脂肪酸酰胺、亚烷基双脂肪酸酰胺、脂肪族酮、脂肪酸低级醇酯、脂肪酸多元醇酯、脂肪酸聚二元醇酯、或改性聚硅氧烷等。

[0102] 所述脂肪酸,优选碳原子数为6~40的脂肪酸,具体地可例举为油酸、月桂酸、硬脂酸、羟基硬脂酸、二十二烷酸、花生四烯酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻醇酸、棕榈酸、硬脂酸、褐煤酸、或它们的混合物等。

[0103] 所述脂肪酸金属盐,优选碳原子数为6~40的脂肪酸的碱金属盐或碱土类金属盐,具体地可例举为硬脂酸钙、褐煤酸钠、或褐煤酸钙等。

[0104] 所述羟基脂肪酸,可例举为1,2-羟基脂肪酸等。

[0105] 所述脂肪酸酯,可例举为硬脂酸酯、油酸酯、亚油酸酯、亚麻酸酯、己二酸酯、二十二烷酸酯、花生四烯酸酯、褐煤酸酯、异硬脂酸酯、或聚合酸的酯等。

[0106] 所述脂肪族部分皂化酯,可例举为褐煤酸部分皂化酯等。

[0107] 所述链烷烃,优选碳原子数为18以上的,可例举为液体石蜡、天然石蜡、微晶蜡、或矿脂等。

[0108] 所述低分子量聚烯烃,优选重均分子量为5000以下的,具体地可例举为聚乙烯蜡、马来酸改性聚乙烯蜡、氧化型聚乙烯蜡、氯化型聚乙烯蜡、或聚丙烯蜡等。

[0109] 所述脂肪酸酰胺,优选碳原子数为6以上的,具体地可例举为油酸酰胺、芥酸酰胺、或二十二烷酸酰胺等。

[0110] 所述亚烷基双脂肪酸酰胺,优选碳原子数为6以上的,具体地可例举为亚甲基双硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺、或N,N-双(2-羟乙基)硬脂酰胺等。

[0111] 所述脂肪族酮,可例举为高级脂肪族酮等。

[0112] 所述脂肪酸低级醇酯,优选碳原子数为6以上的,具体地可例举为硬脂酸乙酯、硬脂酸丁酯、二十二烷酸乙酯、或米蜡等。

[0113] 所述脂肪酸多元醇酯,可例举为甘油单硬脂酸酯、季戊四醇单硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、季戊四醇己二酸硬脂酸酯、二季戊四醇己二酸硬脂酸酯、或脱水山梨糖醇单二十二烷酸酯等。

[0114] 所述脂肪酸聚二元醇酯,可例举为聚乙二醇脂肪酸酯或聚丙二醇脂肪酸酯。

[0115] 所述改性聚硅氧烷,可例举为甲基苯乙烯基改性聚硅氧烷、聚醚改性聚硅氧烷、高级脂肪酸烷基改性聚硅氧烷、含高级脂肪酸的聚硅氧烷、高级脂肪酸酯改性聚硅氧烷、甲基丙烯酸改性聚硅氧烷、或氟改性聚硅氧烷等。

[0116] 所述阻燃剂可以例举为基于溴的阻燃剂,包括十溴二苯醚、八溴二苯基醚、四溴二苯基醚、四溴邻苯二甲酸酐、六溴环十二烷、双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷、亚乙基双四溴邻苯二甲酰亚胺、六溴苯、1,1-磺酰基[3,5-二溴-4-(2,3-二溴丙氧基)]苯、聚二溴亚苯基氧化物、四溴双酚-S、三(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯、三溴苯酚、三溴苯基烯丙基醚、三溴新戊基醇、溴化聚苯乙烯、溴化聚乙烯、四溴双酚-A、四溴双酚-A衍生物、溴化环氧树脂如四溴双酚-A-环氧化物低聚物或聚合物和溴化苯酚线型酚醛清漆环氧化物、四溴双酚-A-碳酸酯

低聚物或聚合物、四溴双酚-A-双(2-羟基二乙基醚)、四溴双酚-A-双(2,3-二溴丙基醚)、四溴双酚-A-双(烯丙基醚)、四溴环辛烷、亚乙基双五溴二苯基、三(三溴新戊基)磷酸酯、聚(五溴苄基聚丙烯酸酯)、八溴三甲基苯基二氢化茛、二溴新戊二醇、五溴苄基聚丙烯酸酯、二溴甲基苯基缩水甘油醚、或N,N'-亚乙基-双-四溴对苯二甲酰亚胺等。在本发明中,上述阻燃剂也可以例举为基于氯的阻燃剂,包括氯化石蜡、氯化聚乙烯、全氯环十五烷、或四氯邻苯二甲酸酐等。

[0117] 对于本发明的聚酯树脂组合物而言,使用差示扫描量热仪,在氮气环境下,将其以20°C/min的降温速率,从熔融状态降温至20°C,然后再以20°C/min的升温速率进行升温,在升温过程中出现的吸热峰的温度(熔点)为210°C以上且221°C以下。通过将吸热峰温度控制在该范围内,(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂与(B)非晶树脂的相容性提高,透射率提高,并且能够获得具有优异耐热性的聚酯树脂组合物。进而,吸热峰温度的上限优选为220°C以下,更优选为219°C以下。同时,吸热峰温度的下限优选为215°C以上,更优选为217°C以上。

[0118] 本发明的聚酯树脂组合物可以通过如下制造方法制造得到。将主要成分(A)、(B)、(C)以及根据需要加入的成分(E)、(F)等在常用的熔融混炼机如单螺杆或双螺杆挤出机、班伯里密炼机、捏和机、混炼机中按照相应的熔融混炼方法获得。

[0119] 本发明的聚酯树脂组合物可通过注塑成型,挤压成型等方法制备得到成型品。

[0120] 注塑成型的情况下,模具温度优选为40°C以上且250°C以下的范围,考虑到在(A)聚对苯二甲酸丁二酯树脂的玻璃化转变温度以上和熔点以下的温度范围内固化,具有成型效率高和成型品外观良好的优点,因此,优选模具温度为60°C以上且140°C以下的范围。

[0121] 将本发明的聚酯树脂组合物,在成型温度为260°C、模具温度为80°C的条件下成型而得的厚度为1mm的成型品在波长为940nm的条件下用分光光度计测定的透过率优选为48%以上。本发明的成型品由于具有高透过率,而能够作为激光熔接透过材料使用。这里的透过率是指,积分球作为检出器的分光光度计测定的数值。

[0122] 成型品的厚度虽然没有特别地限定,但从提高透过率的观点出发,成型品激光透过部位的厚度优选3mm以下。

[0123] 实施例

[0124] 下列实施例对本发明作进一步说明,在此提供这些实施例的目的仅在于对本发明进行说明,而不在于对本发明的范围进行限定。以下实施例中使用的原料和测试设备如下所示。

[0125] 1. 聚酯树脂组合物的原料

[0126] (A) 聚对苯二甲酸丁二酯树脂

[0127] 聚对苯二甲酸丁二酯树脂(PBT),东丽株式会社固有粘度:0.76dl/g、末端羧基浓度:15mol/ton的聚对苯二甲酸丁二酯树脂

[0128] (B) 非晶树脂

[0129] 聚碳酸酯(PC):三菱工程塑料株式会社S1000

[0130] 对苯二甲酸环己烷二亚甲基酯/对苯二甲酸乙二醇酯共聚物(PCTG):美国伊斯曼化学公司Eastar EB062

[0131] (C) 环氧树脂

[0132] DIC株式会社HP-7200H(具有芳香族缩水甘油醚结构的酚醛型环氧树脂,环氧值为

280g/eq)

[0133] DIC株式会社HP4700 (具有芳香族缩水甘油醚结构的萘型环氧树脂,环氧值为160g/eq)

[0134] Hexion Cardura E10P (有支链烷烃羧酸缩水甘油酯、环氧值244g/eq) 三菱化学株式会社JER1009 (双酚A型环氧树脂、环氧值2950g/eq)

[0135] (D) 填充材料

[0136] 玻璃纤维,日本电气硝子株式会社T187

[0137] (E) 酯交换抑制剂

[0138] 株式会社ADEKA AX71 (二硬脂酸磷酸酯和硬脂酸磷酸酯的混合体)

[0139] (F) 成核剂

[0140] 成核剂1:竹原化学工业株式会社Hightron (滑石粉)

[0141] 成核剂2:广州市欧颖化工有限公司EBL (乙撑双月桂酸酰胺)

[0142] 2. 实施例和比较例所得聚酯树脂组合物的性能测试

[0143] (1) 透过率测试

[0144] 使用(株)岛津制作所生产的紫外近红外分光光度计 (UV-3100) 进行透过性评价,另外,用积分球作检测器。对于透过性,测定1mm厚的样品在近红外线940nm波长区域的光线透过率,在表中用百分率表示透过光量和入射光量的比。对于近红外线940nm波长区域的透过率的测定,每10nm测定透过率,求出近红外线940nm波长区域中的透过率的最大值和最小值。进行5回测定,求得上限和下限值的平均值。

[0145] (2) 熔点 (T_m) 测试

[0146] 采用TA公司的示差扫描量热仪 (DSC250),对各实施例及比较例中制备得到的聚酯树脂组合物精确称量5~7mg,在氮气气氛下以20℃/min的升温速率从20℃开始升温至比所出现的吸热峰的温度T₀高出30℃的温度,并在此温度下恒温2min,随后以20℃/min的降温速率降温至20℃,20℃下恒温2min后再次以20℃/min的升温速率升温至比T₀高出30℃的温度,得到熔点T_m。T_m为二次升温过程中吸热峰的峰尖对应的温度。

[0147] 实施例1-7

[0148] 原料如表1中所示,采用日本制钢所社制TEX30α型双轴挤出机 (L/D=45.5) 熔融混炼,挤出机有13个加热区,有两套带计量仪器的加料装置并且带有真空排气设备。除玻璃纤维以外,其他原料混合后,从挤出机主喂料口加入,玻璃纤维从挤出机侧喂料口加入,挤出机温度设定为100℃-260℃,经熔融混炼、冷却、切粒得到粒状聚酯树脂组合物。将此粒状物在130℃的烘箱中干燥3h后,采用日精树脂工业株式会社制NEX50型注塑机按照成型温度260℃、模具温度80℃的条件注塑成型透过性评价试样片 (样条模具尺寸为长80mm×宽80mm×厚1mm),按上述透过率、熔点测试方法进行测试,测试结果如表1所示。

[0149] 比较例1-10

[0150] 与实施例1中制备方法相同,原料如表2所示,按上述透过率、熔点测试方法进行测试,测试结果如表2所示。

[0151] 表1

[0152]

成分.		单位	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7
PBT		质量份	100	100	100	100	100	100	100
PC	S1000	质量份	25	25	33.3	33.3	81.8	33.3	
PCTG	EB062	质量份							57.5
环氧树脂	HP-7200H	质量份	2.14	0.714	0.762	0.762	1.04		0.92
	HP4700							0.762	
GF	T187	质量份	53.6	53.6	57.1	57.1	77.9	57.1	69
酯交换抑制 剂	AX71	质量份	0.179	0.179	0.19	0.19	0.26	0.19	0.057
成核剂	Hightron	质量份	0.446			0.476	0.65	0.476	
	EBL	质量份		0.446					
Tm		℃	220	219	218	218	217	218	220
1mmt 透过率		%	49	55	54	51	74	50	63

[0153] 表2

[0154]

成分.		单位	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3	比较 例 4	比较 例 5	比较 例 6	比较 例 7	比较 例 8	比较 例 9	比较 例 10
PBT		质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PC	S1000	质量份			11.1	25	25	11.1	25	25	33.3	33.3
环氧树 脂	HP-7200 H	质量份		1.43			0.008 9	0.635	0.714	5.36		
	Cardura E10P	质量份									0.762	
	JER1009	质量份										0.762
GF	T187	质量份	42.9	42.9	47.6	53.6	53.6	47.6	53.6	53.6	57.1	57.1
酯交换抑制 剂	AX71	质量份			0.159	0.179	0.179	0.159	0.179	0.179	0.19	0.19
成核剂	Hightron	质量份				0.446	0.446		0.446	0.446	0.476	0.476
	EBL	质量份										
Tm		℃	224	223	224	223	223	222	222	217	222	222
1mmt 透过率		%	27	27	31	35	35	41	45	42	47	45

[0155] 从实施例1-7与比较例1-4的对比可见,满足本发明特定组分构成的(A)聚对苯二

甲酸丁二酯树脂、(B) 非晶树脂和 (C) 特定环氧树脂, 以及满足组合物熔点 (DSC 规定测试条件下) 在 210℃ 以上且 221℃ 以下范围时, 树脂组合物的透过率 (>48%) 要远高于未同时满足以上条件的树脂组合物。

[0156] 从实施例1与比较例5、8的对比可见, (C) 特定环氧树脂的含量过多或过少时, 聚酯树脂组合物的透过率都较差。

[0157] 从实施例4, 比较例9和比较例10的对比中, 添加环氧树脂 (HP-7200H) 的聚酯树脂组合物的透过率要高于添加环氧树脂 (Cardura E10P), 环氧树脂 (JER1009) 的聚酯树脂组合物。说明添加本发明的特定构造的环氧树脂可以得到高透过率。

[0158] 从实施例1与比较例7的对比可见, 在以特定量包含 (A) 聚对苯二甲酸丁二酯树脂、(B) 非晶树脂和 (C) 特定环氧树脂之外, 还需使树脂组合物的熔点在本发明的特定范围内, 才能实现本发明的提高透过率的效果。

[0159] 另外, 从实施例3和实施例4、比较例7和实施例2的对比可见, 是否添加成核剂、及成核剂的种类, 均会影响聚酯树脂组合物中 (A) 和 (B) 的相容性以及透过率。

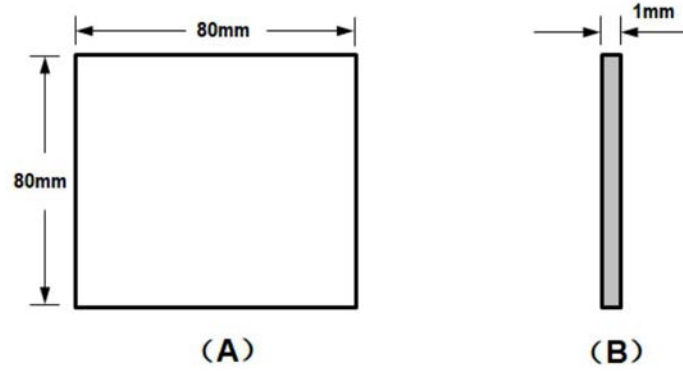


图1