

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 6 月 2 日 (02.06.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/110663 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 67/02 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/092768
- (22) 国际申请日: 2021 年 5 月 10 日 (10.05.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202011349058.9 2020 年 11 月 26 日 (26.11.2020) CN
- (71) 申请人: 金发科技股份有限公司 (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。
- (72) 发明人: 陈伟 (CHEN, Wei); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 黄险波 (HUANG, Xianbo); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 叶南彪 (YE, Nanbiao); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 冯健 (FENG, Jian); 中国广东省广州市高新技

术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 陈锐 (CHEN, Rui); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 付学俊 (FU, Xuejun); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT AND TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 4416 室, Guangdong 510620 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: LOW-SMOKE-DENSITY HALOGEN-CONTAINING FLAME-RETARDANCE-ENHANCED PBT/PET COMPOSITE, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种低烟密度含卤阻燃增强PBT/PET复合物及其制备方法和应用

(57) Abstract: Disclosed are a low-smoke-density halogen-containing flame-retardance-enhanced PBT/PET composite, a preparation method therefor, and the use thereof. The low-smoke-density halogen-containing flame-retardance-enhanced PBT/PET composite comprises the following components: PBT, PET, fiberglass, a bromine-based flame retardant, a synergistic flame retardant, an epoxy resin, boehmite, kaolin, and magnesium stearate, wherein the weight ratio of PBT to PET is (1-4) : 1, and the particle size D50 of the magnesium stearate is less than or equal to 5 μm . By compounding PET with PBT at an appropriate ratio and by means of the synergistic action of boehmite, kaolin, and magnesium stearate with a specific particle size, the smoke density of the PBT/PET composite achieves smoke density grade 3 as required by the EN45545-2 standard, and the smoke density $D_s \text{ max}$ is less than or equal to 150 in an ISO5659-2 test; in addition, a PET/PET product prepared from this PBT/PET composite has a high gloss in terms of appearance. The low-smoke-density halogen-containing flame-retardance-enhanced PBT/PET composite of the present invention is applicable to occasions where the requirements for the smoke density are extremely high and the product has a good appearance.

(57) 摘要: 本发明公开了一种低烟密度含卤阻燃增强PBT/PET复合物及其制备方法和应用。所述低烟密度含卤阻燃增强PBT/PET复合物包括如下组分: PBT, PET, 玻璃纤维, 溴系阻燃剂, 协效阻燃剂, 环氧树脂, 勃姆石, 高岭土, 硬脂酸镁; 所述PBT与PET重量比为(1~4): 1, 所述硬脂酸镁的粒径 $D_{50} \leq 5\mu\text{m}$ 。通过PET以适当的比例与PBT复配, 以及勃姆石、高岭土和特定粒径的硬脂酸镁的协同作用, 该PBT/PET复合物的烟密度达到EN45545-2标准所要求的烟密度3级, ISO5659-2测试烟密度 $D_s \text{ max} \leq 150$, 同时使用此PBT/PET复合物制得的PET/PET制品外观光泽度高。本发明的低烟密度含卤阻燃增强PBT/PET复合物适合应用于对烟密度有极高要求且产品具有良好外观的场合。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及工程塑料技术领域，更具体的，涉及一种低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物及其制备方法和应用。

背景技术

塑料材料在燃烧过程中一般会伴随大量烟雾产生，会造成环境的污染并对人体造成巨大伤害。近年来，随着塑料阻燃技术的发展，低烟阻燃已成为阻燃塑料发展的新方向。轨道交通、建材、线缆等行业在低烟阻燃方面的需求越发明朗且规范化，该类行业已明确要求，应用中的塑料部件必须达到 EN45545-2 标准所要求的烟密度 2 级或以上水平（2 级要求 ISO5659-2 测试烟密度 $D_s \max \leq 300$ ）。

聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT），是由对苯二甲酸和丁二醇通过缩聚反应聚合而成，目前经玻璃纤维增强的 PBT 材料已广泛应用于照明灯具、冷却风扇、连接器、线圈骨架、电器外壳及其它电子电气部件中。随着技术的发展，人们对 PBT 改性材料性能要求越来越高，同时成本的压力也迫使做出改变，这种情况下，具有更优异性能的玻纤增强 PBT/PET 合金材料应运而生。聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）具有良好的耐热性和较低的成本，且 PET 在玻纤增强的 PBT 体系中能够有效防止玻璃纤维外露，起到产品表面高光的效果。

当玻纤增强的 PBT/PET 合金应用于轨道交通、建材、线缆等行业时，对其进行阻燃、抑烟改性是不可或缺的，尤其是应用于某些对抑烟性能有极高要求的场景时，要求烟密度达到 EN45545-2 标准 3 级水平（ISO5659-2 测试烟密度 $D_s \max \leq 150$ ）。中国专利 CN111534060A 公开了一种增强阻燃 PBT/PET 合金，该增强阻燃 PBT/PET 合金包括 PBT、PET、玻璃纤维、溴系阻燃剂及其他组分，制得的增强阻燃 PBT/PET 合金具有较好的耐热性好和阻燃性，但并未关注其发烟量或烟密度指标。中国专利申请 CN 102532826 A 公开了一种低成本阻燃玻纤增强 PBT 工程塑料，该阻燃玻纤增强 PBT 工程塑料利用硅酸盐的抑烟作用，制得的低成本阻燃玻纤增强 PBT 工程塑料具有较好的阻燃性，但其烟密度无法满足 EN45545-2 标准 3 级水平。

因此，对于含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物的抑烟性能提升，是亟待进行的。

发明内容

本发明为克服上述现有技术所述的表面浮纤、烟密度较高的缺陷，提供一种低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物，该低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物具有良好的光泽度、阻燃性，且烟密度达到 EN45545-2 标准 3 级水平。

本发明的另一目的在于提供上述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物的制备方法。

本发明的另一目的在于提供上述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物的应用。

为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案是：

一种低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物，包括如下重量份的组分：

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT) 15~50 份，

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 8~30 份，

玻璃纤维 10~40 份，

溴系阻燃剂 10~16 份，

协效阻燃剂 3~7 份，

环氧树脂 0.5~1 份，

勃姆石 2~4 份，

高岭土 2~8 份，

硬脂酸镁 2~4 份；

所述 PBT 与 PET 重量比为 (1~4) : 1，

所述硬脂酸镁的粒径 $D_{50} \leq 5\mu\text{m}$ 。

发明人通过研究发现，当 PET 以适当的比例与 PBT 复配时，不仅可以显著减少浮纤、提升材料的表面光泽度，还能对有效降低复合物的烟密度水平有帮助。进一步的，在勃姆石、高岭土和特定粒径的硬脂酸镁的协同作用下，本发明的含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物的烟密度可以达到极低的水平，ISO5659-2-2016 测试烟密度 $D_s \max \leq 150$ ，满足 EN45545-2 标准 3 级要求。在本发明技术方案中所述硬脂酸镁的粒径 D_{50} 要求 $\leq 5\mu\text{m}$ ，若硬脂酸镁的粒径过大，则无法达到本发明所述抑烟效果。

所述硬脂酸镁优选江西宏远化工牌号为 YZM-32C 的产品。

勃姆石的分子式为 $\gamma\text{-AlOOH}$ ，本申请中所述勃姆石的平均晶粒度 $\geq 10\text{nm}$ 。

较低晶粒度的勃姆石由于具有低密度、更大的表面积、特殊的结构和形貌等特性，从而使其具有不同于大晶粒度勃姆石的特殊的物理和化学性质，在含卤阻燃增强 PBT/PET 体系中能够更显著地降低材料燃烧时的发烟量。优选地，所述勃姆石的平均晶粒度优选为 10~20nm。

所述勃姆石优选南京埃普瑞纳米材料有限公司，型号为勃姆石 235 的产品。

发明人发现，酸性适中且粒径更低的高岭土在 PBT/PET 体系中能够起到更优的抑烟效果。

优选地，所述高岭土的粒径优选为 $D_{50} \leq 0.5 \mu\text{m}$ 。

优选地，所述高岭土的 pH 值优选为 4~5。

所述高岭土优选杭州崇科新材料有限公司牌号为 Eckalite 1 PLUS 的产品。

优选地，所述勃姆石、高岭土、硬脂酸镁的重量比为 1 : (1~2) : 1。

发明人研究发现，当勃姆石、高岭土、硬脂酸镁以重量比 1 : (1~2) : 1 进行复配时，制得的含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物能够获得更优的抑烟效果。

优选地，所述 PBT 在 25℃ 下特性粘度为 0.7~1.3dL/g，所述 PET 在 25℃ 下特性粘度为 0.5~0.8dL/g。特性粘度测试方法依据 GB/T 14190-2017。

在此特性粘度范围下，PBT/PET 复合物能够获得更优的综合性能。

所述溴系阻燃剂可以是 PBT 或 PET 体系中常用的溴系阻燃剂，如高分子溴化环氧、溴化聚苯乙烯、溴化聚碳酸酯阻燃剂、十溴联苯醚等。

优选地，所述溴系阻燃剂优选为高分子溴化环氧、溴化聚苯乙烯和溴化聚碳酸酯阻燃剂中的一种或几种。这些溴系阻燃剂更符合环保要求。

优选地，所述协效阻燃剂优选为锑白。

优选地，所述溴系阻燃剂与协效阻燃剂的重量比为 (2~4) : 1。

优选地，所述玻璃纤维经过偶联剂处理。

更优选地，所述偶联剂为 N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和异丙基二(甲基丙烯酰基)异硬脂酰基钛酸酯的共混物，三者共混重量比为 1 : 2 : 1。

优选地，所述环氧树脂为双酚 A 型缩水甘油醚，环氧当量为 2500~3100g/eq。环氧当量测试方法依据 GB/T 4612-2008。

环氧树脂的加入可以显著改善 PBT/PET 复合物的性能稳定性。

本发明还保护上述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物的制备方法，包

括如下步骤:

将溴系阻燃剂与协效阻燃剂混合制成第一预混物;

将环氧树脂与勃姆石、高岭土、硬脂酸镁混合制成第二预混物;

将 PBT、PET、玻璃纤维、第一预混物、第二预混物加入挤出机,经混合分散、熔融挤出造粒,得到低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物。

优选地,所述挤出机为双螺杆挤出机。

更优选地,所述双螺杆挤出机从喂料口到机头的一区温度为 200~230℃,二区温度为 240~260℃,三区温度为 235~255℃,四区温度为 235~255℃,五区温度为 235~255℃,六区温度为 240~260℃,七区温度为 240~260℃,八区温度为 220~240℃,九区温度为 220~240℃,十区温度为 240~260℃,所述双螺杆挤出机的螺杆转速为 200~450 转/分钟。

本发明还保护上述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物在制备轨道交通、建材或线缆的塑料部件中的应用。

与现有技术相比,本发明的有益效果是:

本发明开发出了一种具有低烟密度且表面光泽度良好的含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物。该 PBT/PET 复合物的烟密度达到 EN45545-2 标准所要求的烟密度 3 级,ISO5659-2 测试烟密度 $D_s \max \leq 150$,同时使用此 PBT/PET 复合物制得的 PET/PET 制品外观光泽度高。本发明的低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物适合应用于对烟密度有极高要求且产品具有良好外观的场合。

具体实施方式

下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明。

实施例中的原料均可通过市售得到;

原料		产品牌号	备注
PBT	0.7 粘度 PBT	江苏仪征化纤 GX111	25℃粘度 0.7 dL/g
	1.3 粘度 PBT	江苏仪征化纤 GL236	25℃粘度 1.3 dL/g
PET	0.5 粘度 PET	珠海华润化学材料科技有限公司 CR7702	25℃粘度 0.5dL/g
	0.8 粘度 PET	江苏仪征化纤 BG80	25℃粘度 0.8dL/g
玻璃纤维	玻璃纤维 A	台湾必成股份有限公司 HP3786	经偶联剂处理,偶联剂为 N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和异丙基二(甲基丙烯酰基)异硬脂酰基

			钛酸酯的共混物，三者共混重量比为 1 : 2 : 1。
	玻璃纤维 B	巨石集团有限公司 ECS10-4.5-510H	不经偶联剂处理
	玻璃纤维 C	泰山玻璃纤维有限公司 ECD10-3.0-T435RM	经单一偶联剂处理，偶联剂为偶联剂为 N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷
溴系阻燃剂	溴化聚苯乙烯	科聚亚 PBS-64HW	
协效阻燃剂	锑白	常德辰州锑品有限公司 S-05N	
勃姆石	勃姆石 A	南京埃普瑞纳米，勃姆石 235	晶粒为 16nm
	勃姆石 B	南京埃普瑞纳米，勃姆石 455	晶粒为 35nm
高岭土	高岭土 A	杭州崇科新材料， Eckalite 1 PLUS	D ₅₀ =0.3 μ m，pH=4.5
	高岭土 B	杭州崇科新材料， Eckapen	D ₅₀ =0.7 μ m，pH=4.5
	高岭土 C	杭州崇科新材料， PoleStar 400	pH=6.5，D ₅₀ =0.4 μ m
硬脂酸镁	硬脂酸镁 A	江西宏远化工， YZM-32C	D ₅₀ =3.5 μ m
	硬脂酸镁 B	江西宏远化工， YZM-75C	D ₅₀ =8 μ m
环氧树脂	双酚 A 型缩水甘油醚	国都化工 YD-019	环氧当量为 2500~3100g/eq

除非特别说明，本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

实施例 1~18

实施例 1~18 的 PBT/PET 复合物中各组分的含量如表 1 所示。

其制备方法为：根据表 1 将溴系阻燃剂与协效阻燃剂混合制成第一预混物；将环氧树脂与勃姆石、高岭土、硬脂酸镁混合制成第二预混物；将 PBT、PET、玻璃纤维、第一预混物、第二预混物加入双螺杆挤出机，经混合分散、熔融挤出造粒，得到低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物。

其中，双螺杆挤出机从喂料口到机头的一区温度为 200~230℃，二区温度为 240~260℃，三区温度为 235~255℃，四区温度为 235~255℃，五区温度为 235~255℃，六区温度为 240~260℃，七区温度为 240~260℃，八区温度为 220~240℃，九区温度为 220~240℃，十区温度为 240~260℃，所述双螺杆挤出机

的螺杆转速为 200~450 转/分钟。

表 1 实施例 1~18 的 PBT/PET 复合物的组分含量（重量份）

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
PBT	0.7 粘度 PBT	30	40	48	50	15	30	30	30	30
PET	0.5 粘度 PET	30	20	12	13	8	30	30	30	30
玻璃纤维	玻璃纤维 A	10	10	10	10	10	10	10	10	10
溴系阻燃剂	溴化聚苯乙烯	12	12	12	12	12	12	12	12	12
协效阻燃剂	锑白	3	3	3	3	3	3	3	3	3
勃姆石	勃姆石 A	2	2	2	2	2	2	2	2	4
高岭土	高岭土 A	4	4	4	4	4	2	8	4	4
硬脂酸镁	硬脂酸镁 A	2	2	2	2	2	2	2	4	2
环氧树脂	双酚 A 型缩水甘油醚	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表 1 续实施例 1~18 的 PBT/PET 复合物的组分含量（重量份）

		10	11	12	13	14	15	16	17	18
PBT	0.7 粘度 PBT	0	30	30	30	30	30	30	30	30
	1.3 粘度 PBT	30	0	0	0	0	0	0	0	0
PET	0.5 粘度 PET	30	0	30	30	30	30	30	30	30
	0.8 粘度 PET	0	30	0	0	0	0	0	0	0
玻璃纤维	玻璃纤维 A	10	10	10	10	10	40	0	0	10
	玻璃纤维 B	0	0	0	0	0	0	10	0	0
	玻璃纤维 C	0	0	0	0	0	0	0	10	0
溴系阻燃剂	溴化聚苯乙烯	12	12	12	12	12	12	12	12	14
协效阻燃剂	锑白	3	3	3	3	3	3	3	3	7
勃姆石	勃姆石 A	2	2	0	2	2	2	2	2	2
	勃姆石 B	0	0	2	0	0	0	0	0	0
高岭土	高岭土 A	4	4	4	0	0	4	4	4	4
	高岭土 B	0	0	0	4	0	0	0	0	
	高岭土 C	0	0	0	0	4	0	0	0	0
硬脂酸镁	硬脂酸镁 A	2	2	2	2	2	2	2	2	2
环氧树脂	双酚 A 型缩水甘油醚	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

对比例 1~8

对比例 1~8 的 PBT/PET 复合物中各组分的含量如表 1 所示。

其制备方法为：根据表 1 将溴系阻燃剂与协效阻燃剂混合制成第一预混物；将环氧树脂与勃姆石、高岭土、硬脂酸镁混合制成第二预混物；将 PBT、PET、

玻璃纤维、第一预混物、第二预混物加入双螺杆挤出机，经混合分散、熔融挤出造粒，得到低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物。

其中，双螺杆挤出机从喂料口到机头的一区温度为 200~230℃，二区温度为 240~260℃，三区温度为 235~255℃，四区温度为 235~255℃，五区温度为 235~255℃，六区温度为 240~260℃，七区温度为 240~260℃，八区温度为 220~240℃，九区温度为 220~240℃，十区温度为 240~260℃，所述双螺杆挤出机的螺杆转速为 200~450 转/分钟。

表 1 对比例 1~8 的 PBT/PET 复合物的组分含量（重量份）

		1	2	3	4	5	6	7	8
PBT	0.7 粘度 PBT	30	30	30	30	30	50	15	60
PET	0.5 粘度 PET	30	30	30	30	30	8	30	40
玻璃纤维	偶联的玻璃纤维	10	10	10	10	10	10	10	10
溴系阻燃剂	溴化聚苯乙烯	12	12	12	12	12	12	12	12
协效阻燃剂	锑白	3	3	3	3	3	3	3	3
勃姆石	勃姆石 A	0	2	2	0	2	2	2	2
高岭土	高岭土 A	4	0	4	0	4	4	4	4
硬脂酸镁	硬脂酸镁 A	2	2	0	0		2	2	2
	硬脂酸镁 B					2			
环氧树脂	双酚 A 型缩水甘油醚	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

性能测试

对上述实施例及对比例制备的 PBT/PET 复合物进行性能测试，测试方法如下：

光泽度：将 PBT/PET 复合物注塑为表面光滑的色板后使用光泽度仪测试，入射角为 60°，色板尺寸≥60*60mm；

阻燃性@1.0mm：UL94:2003；

烟密度 Ds max@1.0mm：ISO5659-2:2012。

测试结果

各实施例的 PBT/PET 复合物的性能测试结果见表 3，各对比例的 PBT/PTT 复合物的性能测试结果见表 4。

表 3 实施例 1~18 的性能测试结果

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
光泽度	72	70	68	68	71	70	71	70	71
阻燃性	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0

烟密度	127	131	137	136	132	128	146	144	147
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
光泽度	72	72	71	70	72	67	66	68	72
阻燃性	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
烟密度	128	127	148	146	145	128	145	141	129

由表 3 可以看出,本申请各实施例制得的 PBT/PET 复合物均具有良好的光泽度,阻燃性为 V0,烟密度达到 EN45545-2 标准所要求的烟密度 3 级标准。根据实施例 1、实施例 6~9,当勃姆石、高岭土、硬脂酸镁以重量比 1:(1~2):1 进行复配时,所述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物具有更低的烟密度。根据实施例 1、实施例 12~14,勃姆石平均晶粒度优选为 10~20nm,高岭土的粒径优选为 $D_{50} \leq 0.5 \mu\text{m}$,高岭土的 pH 值优选为 4~5。

表 4 对比例 1~8 的性能测试结果

	1	2	3	4	5	6	7	8
光泽度	71	70	71	69	71	48	45	69
阻燃性	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	HB
烟密度	359	362	357	396	195	178	135	236

根据表 4 的测试结果,由对比例 1~4,当勃姆石、高岭土、硬脂酸镁中缺少其中某一组分或几种组分时,PBT/PET 复合物虽具有良好的阻燃性和光泽度,但烟密度较高, $D_s \max \geq 350$,无法满足低烟密度的要求。由对比例 5,当硬脂酸镁的粒径过高时,烟密度为 189,也达不到 EN45545-2 标准所要求的烟密度 3 级标准。由对比例 6~7,当 PBT 与 PET 的重量比超出本申请技术方案的范围时,PBT/PET 复合物的光泽度较差。由对比例 8,PBT 和 PET 的添加量过大,PBT/PET 复合物的阻燃性为 HB,达不到实际阻燃需求。

显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物，其特征在于，包括如下重量份的组分：

PBT15~50 份，PET8~30 份，玻璃纤维 10~40 份，溴系阻燃剂 10~16 份，
5 协效阻燃剂 3~7 份，环氧树脂 0.5~1 份，勃姆石 2~4 份，高岭土 2~8 份，硬脂酸镁 2~4 份；

所述 PBT 与 PET 重量比为 (1~4) : 1，

所述硬脂酸镁的粒径 $D_{50} \leq 5\mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物，其特征在于，
10 所述勃姆石的平均晶粒度为 10~20nm。

3. 根据权利要求 1 所述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物，其特征在于，所述高岭土的粒径为 $D_{50} \leq 0.5\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物，其特征在于，所述高岭土的 pH 值为 4~5。

15 5. 根据权利要求 1 所述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物，其特征在于，所述勃姆石、高岭土、硬脂酸镁的重量比为 1 : (1~2) : 1。

6. 根据权利要求 1 所述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物，其特征在于，所述 PBT 在 25℃ 下特性粘度为 0.7~1.3dL/g，所述 PET 在 25℃ 下特性粘度为 0.5~0.8dL/g。

20 7. 根据权利要求 1 所述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物，其特征在于，所述溴系阻燃剂为高分子溴化环氧、溴化聚苯乙烯和溴化聚碳酸酯阻燃剂中的一种或几种。

8. 根据权利要求 1 所述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物，其特征在于，所述环氧树脂为双酚 A 型缩水甘油醚，环氧当量为 2500~3100g/eq。

25 9. 权利要求 1~8 任一项所述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

将溴系阻燃剂与协效阻燃剂混合制成第一预混物；

将环氧树脂与勃姆石、高岭土、硬脂酸镁混合制成第二预混物；

将 PBT、PET、玻璃纤维、第一预混物、第二预混物加入挤出机，经混合分散、熔融挤出造粒，得到低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物。
30

10. 权利要求 1~8 任一项所述低烟密度含卤阻燃增强 PBT/PET 复合物在制备轨道交通、建材或线缆的塑料部件中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/092768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; WPABSC; CNTXT; CNKI; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT; JPTXT; 金发, 陈伟, 黄险波, 叶南飏, 冯健, 陈锐, 付学俊, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 烟密度, 少烟, 低烟, 抑烟, 勃姆石, 软水铝石, 硬脂酸镁, 粒径, 直径, 粒度, 高岭土, 协效剂, 抑烟剂, 玻璃纤维, 溴 5d 阻燃, 卤 5d 阻燃, EN45545-2, flame retard+, ISO5659-2, Smoke density, boehmite, ALOOH, magnesium stearate, D50, um, mm, nm, kaolin, fiber glass.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112592566 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 02 April 2021 (2021-04-02) description, paragraphs 0006-0061, embodiments 1-9	1-10
PX	CN 112625405 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 09 April 2021 (2021-04-09) description, paragraphs 0007-0058, embodiments 1-9	1-10
A	CN 102532826 A (SHENZHEN CITY FUHENG NEW PLASTICS MATERIALS CO., LTD.) 04 July 2012 (2012-07-04) description, paragraphs 0020, 0031-0032, embodiment 4	1-10
A	CN 108690334 A (HANGZHOU BENSON NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 October 2018 (2018-10-23) description paragraphs 0049, 0059, embodiment 1	1-10
A	CN 103073776 A (SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 01 May 2013 (2013-05-01) description paragraphs 0008, 0025, 0027, embodiment 4	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 August 2021

Date of mailing of the international search report

26 August 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/092768

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106751077 A (GOODALL ENGINEERING PLASTICS (SHENZHEN) CO., LTD.) 31 May 2017 (2017-05-31) description, embodiment 2	1-10
A	CN 102295829 A (ASIAN PLASTICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 December 2011 (2011-12-28) description, paragraph 0026	1-10
A	WO 2015103006 A1 (ALBEMARLE CORP) 09 July 2015 (2015-07-09) description page 5 lines 20-28, page 35 lines 8-18	1-10
A	CN 101041451 A (NABALTEC AG) 26 September 2007 (2007-09-26) description abstract, embodiment 13, claim 11	1-10
A	CN 101117432 A (QINGDAO UNIVERSITY) 06 February 2008 (2008-02-06) abstract, application embodiment 3	1-10
A	CN 110317404 A (HEFEI GENIUS ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) 11 October 2019 (2019-10-11) description, paragraphs 0015-0016, embodiment 1, reference example 3	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/092768

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112592566	A	02 April 2021	None			
CN	112625405	A	09 April 2021	None			
CN	102532826	A	04 July 2012	None			
CN	108690334	A	23 October 2018	None			
CN	103073776	A	01 May 2013	None			
CN	106751077	A	31 May 2017	CN	106751077	B	29 November 2019
CN	102295829	A	28 December 2011	None			
WO	2015103006	A1	09 July 2015	None			
CN	101041451	A	26 September 2007	DE	102006012268	A1	27 September 2007
				US	2007217993	A1	20 September 2007
				US	8119096	B2	21 February 2012
				JP	2007246389	A	27 September 2007
				CA	2581019	A1	15 September 2007
				KR	100868552	B1	13 November 2008
				RU	2353583	C2	27 April 2009
				UA	88317	C2	12 October 2009
				EP	1840085	A2	03 October 2007
				CN	101041451	B	30 March 2011
				HU	E031527	T2	28 July 2017
				MX	2007003113	A	16 February 2009
				NO	20071270	L	17 September 2007
				KR	20070093902	A	19 September 2007
				NO	20071270	A	17 September 2007
				PL	1840085	T3	31 March 2017
				EP	1840085	B1	26 October 2016
				RU	2007109298	A	20 September 2008
				JP	4607137	B2	05 January 2011
				ES	2611990	T3	11 May 2017
CN	101117432	A	06 February 2008	CN	101117432	B	04 May 2011
CN	110317404	A	11 October 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/092768

A. 主题的分类

C08L 67/02 (2006.01) i; C08L 63/00 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

C08L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNABS; WPABSC; CNTXT; CNKI; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT; JPTXT: 金发, 陈伟, 黄险波, 叶南飏, 冯健, 陈锐, 付学俊, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 烟密度, 少烟, 低烟, 抑烟, 勃姆石, 软水铝石, 硬脂酸镁, 粒径, 直径, 粒度, 高岭土, 协效剂, 抑烟剂, 玻璃纤维, 溴 5d 阻燃, 卤 5d 阻燃, EN45545-2, flame retard+, ISO5659-2, Smoke density, boehmite, Al00H, magnesium stearate, D50, um, mm, nm, kaolin, fiber glass.

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 112592566 A (金发科技股份有限公司) 2021年 4月 2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第0006-0061段, 实施例1-9	1-10
PX	CN 112625405 A (金发科技股份有限公司) 2021年 4月 9日 (2021 - 04 - 09) 说明书第0007-0058段, 实施例1-9	1-10
A	CN 102532826 A (深圳市富恒塑胶新材料有限公司) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 说明书第0020、0031-0032段, 实施例4	1-10
A	CN 108690334 A (杭州本松新材料技术股份有限公司) 2018年 10月 23日 (2018 - 10 - 23) 说明书第0049、0059段, 实施例1	1-10
A	CN 103073776 A (上海化工研究院) 2013年 5月 1日 (2013 - 05 - 01) 说明书第0008、0025、0027段, 实施例4	1-10
A	CN 106751077 A (古道尔工程塑胶深圳有限公司) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 说明书实施例2	1-10
A	CN 102295829 A (深圳市亚塑科技有限公司) 2011年 12月 28日 (2011 - 12 - 28) 说明书第0026段	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 8月 6日

国际检索报告邮寄日期

2021年 8月 26日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

朱爱玉

电话号码 86-(20)-28958998

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	WO 2015103006 A1 (ALBEMARLE CORP) 2015年 7月 9日 (2015 - 07 - 09) 说明书第5页第20-28行, 第35页第8-18行	1-10
A	CN 101041451 A (纳巴尔特股份公司) 2007年 9月 26日 (2007 - 09 - 26) 说明书摘要、实施例13, 权利要求11	1-10
A	CN 101117432 A (青岛大学) 2008年 2月 6日 (2008 - 02 - 06) 说明书摘要、应用实施例3	1-10
A	CN 110317404 A (合肥杰事杰新材料股份有限公司) 2019年 10月 11日 (2019 - 10 - 11) 说明书第0015-0016段, 实施例1, 对比例3	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/092768

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	112592566	A	2021年 4月 2日	无	
CN	112625405	A	2021年 4月 9日	无	
CN	102532826	A	2012年 7月 4日	无	
CN	108690334	A	2018年 10月 23日	无	
CN	103073776	A	2013年 5月 1日	无	
CN	106751077	A	2017年 5月 31日	CN 106751077	B 2019年 11月 29日
CN	102295829	A	2011年 12月 28日	无	
WO	2015103006	A1	2015年 7月 9日	无	
CN	101041451	A	2007年 9月 26日	DE 102006012268	A1 2007年 9月 27日
				US 2007217993	A1 2007年 9月 20日
				US 8119096	B2 2012年 2月 21日
				JP 2007246389	A 2007年 9月 27日
				CA 2581019	A1 2007年 9月 15日
				KR 100868552	B1 2008年 11月 13日
				RU 2353583	C2 2009年 4月 27日
				UA 88317	C2 2009年 10月 12日
				EP 1840085	A2 2007年 10月 3日
				CN 101041451	B 2011年 3月 30日
				HU E031527	T2 2017年 7月 28日
				MX 2007003113	A 2009年 2月 16日
				NO 20071270	L 2007年 9月 17日
				KR 20070093902	A 2007年 9月 19日
				NO 20071270	A 2007年 9月 17日
				PL 1840085	T3 2017年 3月 31日
				EP 1840085	B1 2016年 10月 26日
				RU 2007109298	A 2008年 9月 20日
				JP 4607137	B2 2011年 1月 5日
				ES 2611990	T3 2017年 5月 11日
CN	101117432	A	2008年 2月 6日	CN 101117432	B 2011年 5月 4日
CN	110317404	A	2019年 10月 11日	无	