

(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 2022/110673 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 67/02 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01) *C08K 13/04* (2006.01)
C08L 33/16 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)

德君(GONG, Dejun); 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)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/092854

(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:

202011379730.9 2020年11月30日 (30.11.2020) 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: 朱文(ZHU, Wen); 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)。莫文杰(MO, Wenjie); 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)。姚华侠(YAO, Huaxia); 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)。龚

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司(SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (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。

(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)。

(54) Title: SHOCK-ABSORBING, DAMPING, HALOGEN-CONTAINING, FLAME-RETARDANT, REINFORCED PBT MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种减震阻尼有卤阻燃增强PBT材料及其制备方法

(57) Abstract: The present invention relates to a shock-absorbing, damping, halogen-containing, flame-retardant, reinforced PBT material. The PBT material comprises the following components in parts by weight: 30-40 parts of a PBT resin, 10-15 parts of a PC resin, 7-12 parts of a flaky filler, 6-15 parts of a shock-absorbing polymer, 1-4 parts of a compatilizer, 20-30 parts of a glass fiber, 10-20 parts of a brominated flame retardant and antimony(III) oxide mixture, and 0.1-2 parts of a processing aid. It is disclosed in the present invention for the first time that a polyester comprising a glass fiber- and halogen-containing flame-retardant system in engineering plastics has shock absorption and damping effects; the shock-absorbing, damping, halogen-containing, flame-retardant, reinforced polyester material obtained in the present invention has the tensile strength being 80 MPa or above, and the notched impact strength being 6.5 kJ/m² or above (ISO standards).

(57) 摘要: 本发明涉及一种减震阻尼有卤阻燃增强PBT材料, 所述PBT材料包含如下重量份的组分: PBT树脂30~40份、PC树脂10~15份、片状填料7~12份、减震聚合物6~15份、相容剂1~4份、玻璃纤维20~30份、溴系阻燃剂和锑白复配物10~20份和加工助剂0.1~2份。本发明首次公开报道在工程塑料中含玻纤有卤阻燃体系的聚酯具有减震阻尼效果; 本发明得到的减震阻尼有卤阻燃增强聚酯材料, 拉伸强度在80MPa以上, 缺口冲击强度在6.5kJ/m²以上(ISO标准)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种减震阻尼有卤阻燃增强 PBT 材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种减震阻尼有卤阻燃增强 PBT 材料及其制备方法，尤其涉及电子电气行业的冷却风扇扇框、马达外壳、音箱壳体等领域使用的减震有卤阻燃增强 PBT 材料，属于工程塑料技术领域。

背景技术

聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）因结晶和线性饱和，其具有优良的电性能、机械强度和加工性，改性后的聚酯在电子电气等领域得到广泛的应用。阻燃玻纤增强的 PBT 材料常用作冷却风扇扇框、马达外壳等部件，在业界获得大量的认可，但随着功能要求的提高，如转速越来越高、阻燃厚度越来越小等，对材料的要求更为苛刻。传统的材料需赋予新的功能，如减震阻尼等，这样才能有效地吸收或缓和制件在高速运转过程中生产的能量，减震以降低噪音和提升制件功能的稳定性。

公开报道聚合物实现减震阻尼的方法众多，CN01814142 和 CN02830074 公开了将可交联聚合物通过动态交联反应得到一种多嵌段共聚物的热塑性弹性体具有优异的减震效果，用作鞋袜底制材；CN03809473 通过模塑加工，将聚丙烯做成发泡材料具有缓冲减震作用；CN200980107747 公开了热塑性弹性体中混入阻燃剂和发泡剂等做成阻燃性组合物泡沫用作绝缘、减震、保护以板材、面材、管材、型材、衬垫等形式单独或复合使用；CN200710100042 通过将异氰酸酯与含乙烯基单体混合共聚反应得到聚氨酯-乙烯基聚合物 IPN（共混、共聚和互穿聚合物网络）双组分阻尼材料；CN201110025089 公开了在环氧化天然橡胶中加入碳酸钙或炭黑并混入硬脂酸钙，获得高阻尼组合物用作桥梁建筑、生产机械等缓和或吸收振动能量传递，即为了进行免震、减震、减振、防振等而使用将橡胶等作为基础树脂含有的高阻尼部件。CN201511004497 通过在 ABS 树脂中加入含有聚苯乙烯硬段和乙烯支化聚二烯软段的交联聚合物与空心玻璃微珠协效起到隔音减震作用，用作汽车内饰材料；CN202010068682 公开了一种含通过

直接发泡或 3D 打印制得,且具有表皮结构聚合物泡沫颗粒及聚合物链上含有至少一种动态共价键的聚合物复合材料,制作成包装材料、建筑材料、减震材料、汽车缓冲件、运动防护制品、健身器材防护件等用途。

以上专利通常采用聚合物弹性体做基体,或在通用塑料中加入弹性体,通过发泡的方法;或复配合共价键的聚合物来实现减震阻尼的作用,未见公开报道加玻纤且阻燃的减震阻尼工程材料及其实现方法。

发明内容

本发明的目的在于克服上述现有技术的不足之处而提供一种减震阻尼有卤阻燃增强 PBT 材料及其制备方法,该 PBT 材料具有良好的机械性能和减震阻尼效果。

为实现上述目的,本发明采取的技术方案为:一种减震阻尼有卤阻燃增强 PBT 材料,所述 PBT 材料包含如下重量份的组分:PBT 树脂 30~40 份、PC 树脂 10~15 份、片状填料 7~12 份、减震聚合物 6~15 份、相容剂 1~4 份、玻璃纤维 20~30 份、溴系阻燃剂和锑白复配物 10~20 份和加工助剂 0.1~2 份。

本发明在有卤阻燃体系中,将减震聚合物与片状填料复配使用,且减震聚合物的用量不低于 6 份,片状填料的用量不低于 7 份,复配使用具有减震阻尼效果,然后添加 10~15 份的 PC 树脂,对减震阻尼起到增强的作用。

本发明加入减震聚合物作为第二组份,结合片状填料云母和多嵌段共聚的弹性体复合,采用含溴的有卤阻燃剂,通过玻纤增强来获得高机械性能且具有减震阻尼效果的 PBT 材料。

作为本发明所述 PBT 材料的优选实施方式,所述溴系阻燃剂和锑白复配物中,溴系阻燃剂和锑白复配物的质量比为 3:1~5.2:1。

作为本发明所述 PBT 材料的优选实施方式,所述 PBT 材料包含如下重量份的组分:PBT 树脂 30~40 份、PC 树脂 10~13 份、片状填料 7~10 份、减震聚合物 6~12 份、相容剂 1~2 份、玻璃纤维 20~30 份、溴系阻燃剂和锑白复配物 12.5~15.5 份和加工助剂 1~1.5 份。

作为本发明所述 PBT 材料的优选实施方式, 所述 PBT 树脂的特性粘度为 0.8~1.2 dl/g; 所述 PC 树脂的熔体流动速率为 3~22 g/10min, 所述 PC 树脂的熔体流动速率是根据 ISO 1133-2011 使用 1.2kg 重量并在 300°C 的温度测量; 所述片状填料为云母粉, 所述云母粉的目数为 40~400 目。

作为本发明所述 PBT 材料的优选实施方式, 所述减震聚合物为氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物, 所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的纯度大于 98%, 杂质中环己烷含量小于 0.5%, 邵氏硬度为 65~90; 所述相容剂为丙烯酸酯类相容剂, 所述丙烯酸酯类相容剂为乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚物、乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物中的至少一种。

作为本发明所述 PBT 材料的优选实施方式, 所述玻璃纤维为无碱玻璃纤维, 所述玻璃纤维的直径为 10~13 μ m, 长度为 3~5mm。

作为本发明所述 PBT 材料的优选实施方式, 所述溴系阻燃剂为溴化环氧树脂、溴化聚苯乙烯、溴化聚碳酸酯、十溴二苯乙烷、聚丙烯酸五溴苄酯中的至少一种; 所述加工助剂为润滑剂、酯交换抑制剂、抗氧剂、颜料中的至少一种。

作为本发明所述 PBT 材料的优选实施方式, 所述润滑剂为脂肪族羧酸酯类蜡润滑剂或聚烯烃类蜡润滑剂, 所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂、亚磷酸酯抗氧剂、有机硫抗氧剂中的至少一种。

第二方面, 本发明提供了上述 PBT 材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将 PBT 树脂、PC 树脂进行预干燥处理, 将经干燥处理后的 PBT 树脂、PC 树脂, 以及溴系阻燃剂和锑白复配物、片状填料、减震聚合物、相容剂、玻璃纤维、加工助剂按照比例加入高速搅拌混料机混合均匀或单独通过计量喂料器进入预混机, 得混合物料;

(2) 将步骤 (1) 的混合物料送入双螺杆挤出机中, 在双螺杆挤出机的输送和剪切作用下, 充分熔融塑化、捏合混炼、经机头挤出、拉条、冷却、切粒、干燥, 最后包装, 即得到减震阻尼有卤阻燃增强 PBT 材料。

作为本发明所述制备方法的优选实施方式, 所述步骤 (1) 中, 预干燥温度为 120~140°C, 预干燥时间为 4~6 小时。

作为本发明所述制备方法的优选实施方式，所述步骤（2）中，双螺杆挤出机的喂料速度为 450~800 kg/小时，双螺杆挤出机从加料口到机头的各段螺杆温度分别为加料段 220~230℃、输送段 230~240℃、熔融混合 I 段 203~240℃、熔融混合 II 段 240~250℃、自然排气段 250~260℃、混炼 I 段 240~250℃、混炼 II 段 240~250℃、真空排气段 230~240℃、挤出计量段 230~240℃，螺杆转速为 250~400 rpm。

与现有技术相比，本发明的有益效果为：

（1）本发明首次公开报道在工程塑料中含玻纤有卤阻燃体系的聚酯具有减震阻尼效果；

（2）本发明得到的减震阻尼有卤阻燃增强聚酯材料，拉伸强度在 80MPa 以上，缺口冲击强度在 6.5 kJ/m² 以上（ISO 标准）；

（3）本发明得到的减震阻尼有卤阻燃增强聚酯材料，可通过注塑、挤出、模压等成型工艺获得结构功能部件，可广泛应用于与电子电气行业的散热风扇、马达壳体、音响部件和汽车缓冲件等领域。

具体实施方式

为更好地说明本发明的目的、技术方案和优点，下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。

本发明实施例及对比例中 PBT 材料的制备方法为：

（1）将 PBT 树脂、PC 树脂在 130℃ 下干燥 4 小时，水分控制在小于 0.03%；

（2）按配比准备好各种原料；

（3）将经干燥处理后的 PBT 树脂、PC 树脂，与溴系阻燃剂和锑白复配物、片状填料、减震聚合物、相容剂、玻璃纤维、加工助剂按比例进行高速搅拌混料机混合均匀或单独通过计量喂料器进入预混机得到混合物料；

（4）将上述混合物料送入双螺杆挤出机中，调节喂料量为 450~800 kg/小时，双螺杆挤出机的各段螺杆温度从加料口到机头的温度分别为加料段 230℃、输送段 240℃、熔融混合 I 段 240℃、熔融混合 II 段 250℃、自然排气段 260℃、混炼 I 段 250℃、混炼 II 段 240℃、真空排气段 230℃、挤出计量段 230℃，螺杆转速为 400 rpm，在双螺杆挤出机的输送和剪切作用下，充分熔融塑化、捏合混

炼、经机头挤出、拉条、冷却、切粒、干燥，最后包装，即得到 PBT 材料。

本发明实施例及对比例的测试方法如下：

- (1) 将挤出切粒得到的 PBT 材料在 120~130℃ 下烘干，时间 3~4 小时；
- (2) 按照相应的标准注塑制备测试样片；
- (3) 拉伸强度按照 ISO 527-2012 标准测试，悬臂梁缺口冲击强度按照 ISO 180-2000 标准测试，阻燃性能按照 UL 94-2013 标准测试，损耗角正切：阻尼减震性能通过动态粘弹性测试仪在不同温度下扫描频率测试。

本发明实施例及对比例中使用的原料信息如下：

A.PBT 树脂，分别选用 A1：台湾长春 1200-211M，特性粘度为 0.8 dl/g；A2：台湾长春 1100-211M，特性粘度为 1.0 dl/g；A3：仪征化纤 GL234，特性粘度为 1.2 dl/g；

B.PC 树脂，分别选用 B1：LG 化学 PC 1300 03NP，熔体流动速率 3g/10min (@300℃，1.2kg)；B2：LG 化学 PC 1300 10NP，熔体流动速率 10g/10min (@300℃，1.2kg)；B3：LG 化学 PC 1300 22NP，熔体流动速率 22g/10min (@300℃，1.2kg)；

C.玻璃纤维，分别选用 C1：ECS13-3.0-T436W(玻纤直径 13 μm，长度 3.0cm，泰山玻璃纤维有限公司)；C2：ECS11-4.5-534A(玻纤直径 11 μm，长度 4.5cm，巨石集团)；

D.云母粉，选用 D1：AY-03N(精达云母材料有限公司，40 目)；选用 D2：云母粉 400 目(大潮化工有限公司)；

E.溴系阻燃剂，分别选用 E1：溴化环氧 F-2100，以色列 ICL；E2：溴化聚苯乙烯 Saytex 621，雅宝；E3：溴化聚碳酸酯 BC-58，科聚亚；E4：十溴二苯乙烷 8010，雅宝；E5：聚丙烯酸五溴苄酯 FR-1025，以色列 ICL；

F.锑白：选用 S-05N，辰州锑业；

G.减震聚合物：SEBS，选用 S.O.E.S1605，旭化成(纯度大于 98%，杂质中环己烷含量小于 0.5%，邵氏硬度为 65~90)；

H.相容剂：分别选用 H1：乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物，牌号 PTW(杜邦)；H2：乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚物，牌号 ELVALOY AC 1125(杜邦)；

I.加工助剂：分别选用抗氧剂（1010，168，412S，利安隆），颜料（硫化锌，亨斯迈；黑色母 PE2718，卡博特），润滑剂（PED 521，科莱恩；PETS，发基），酯交换抑制剂（磷酸二氢钠，武汉华创），抗氧剂的占加工助剂比例为 25wt%，颜料比例为 10-30wt%，润滑剂比例 30-40wt%，酯交换抑制剂比例 15-40wt%。

实施例 1~11

实施例 1~11 PBT 材料的各组分及用量如表 1 所示，实施例 1 和实施例 8 中加工助剂为抗氧剂 1010 12.5wt%，抗氧剂 168 12.5wt%，黑色母 PE2718 10wt%，润滑剂 PETS 40wt%，磷酸二氢钠 25wt%；实施例 2 中加工助剂为抗氧剂 1010 12.5wt%，抗氧剂 168 12.5wt%，硫化锌 30wt%，润滑剂 PETS 30wt%，磷酸二氢钠 15wt%；实施例 3 和实施例 10 中加工助剂为抗氧剂 1010 12.5wt%，抗氧剂 412s 12.5wt%，润滑剂 PETS 40wt%，磷酸二氢钠 35wt%；实施例 4~6、实施例 7、实施例 9、实施例 11 中的加工助剂为抗氧剂 1010 12.5wt%，抗氧剂 168 12.5wt%，润滑剂 PETS 35wt%，磷酸二氢钠 40wt%；对比例 1~4 中加工助剂为抗氧剂 1010 12.5wt%，抗氧剂 168 12.5wt%，润滑剂 PETS 40wt%，磷酸二氢钠 35wt%，实施例 1~11 PBT 材料的性能测试结果如表 2 所示。

对比例 1~4

对比例 1~4 PBT 材料的各组分及用量如表 1 所示，对比例 1~4 PBT 材料的性能测试结果如表 2 所示。

表 1

		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	实 施 例 8	实 施 例 9	实 施 例 10	实 施 例 11	对 比 例 1	对 比 例 2	对 比 例 3	对 比 例 4
PBT 树 脂 (份)	A1	30	33	35	40	32	30	35	--	--	35	40	44	40	45	44
	A2	--	--	--	--	--	--	--	30	--	--	--	--	--	--	--
	A3	--	--	--	--	--	--	--	--	32	--	--	--	--	--	--
PC 树	B1	13	11	10	10	12	10	12	--	--	--	15	--	--	--	10

脂 (份)	B2	--	--	--	--	--	--	--	13	--	--	--	--	--	--	--
	B3	--	--	--	--	--	--	--	--	12	10	--	--	--	--	--
玻璃 纤维 (份)	C1	20	--	25	20	--	--	20	20	--	25	30	--	30	25	--
	C2	--	20	--	--	25	30	--	--	25	--	--	25	--	--	25
云母 粉 (份)	D1	--	8	7	9	8	--	--	--	8	7	12	8	10	9	--
	D2	9	--	--	--	--	7	10	9	--	--	--	--	--	--	--
溴系 阻燃 剂 (份)	E1	--	13	--	--	--	12	--	--	--	--	17. 5	12	13	--	--
	E2	11	--	--	--	--	--	--	11	--	--	--	--	--	15	--
	E3	--	--	12	--	--	--	--	--	--	12	--	--	--	--	--
	E4	--	--	--	10	--	--	10	--	--	--	--	--	--	--	10
	E5	--	--	--	--	10	--	--	--	10	--	--	--	--	--	--
锦白 (份)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
减震聚合物 (份)		12	9	6	6	8	6	8	12	8	6	15	6	--	9	6
相容 剂 (份)	H1	1	--	--	--	--	--	1	1	--	--	4	--	3	--	1
	H2	--	2	1	1	1	1	--	--	1	1	--	1	--	2	--
加工助剂 (份)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

表 2

	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	实 施 例 8	实 施 例 9	实 施 例 10	实 施 例 11	对 比 例 1	对 比 例 2	对 比 例 3	对 比 例 4
拉伸强度 (MPa)	83	90	92	86	102	108	80	84	103	91	82	103	105	98	102

悬臂梁缺口冲击强度 (kJ/m)		7	7.6	7.5	7.2	7.8	8.2	6.8	7	7.9	7.4	6.9	7.3	8.4	8.6	9
UL 94(1.5mm) (等级)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
损耗角正切	0 °C	20H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		z	54	51	5	5	51	5	52	54	52	5	51	45	31	33
		60H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		z	94	89	84	76	78	77	91	95	79	85	79	63	25	28
		100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
		Hz	56	47	43	44	47	44	49	57	47	44	47	98	21	22
		20H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		z	64	57	55	56	57	54	62	64	57	55	56	51	32	35
	20 °C	60H	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		z	06	98	93	95	97	97	05	07	97	94	95	79	27	29
		100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
		Hz	71	58	52	54	59	55	68	72	60	53	58	2	22	24
	40 °C	20H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		z	75	67	65	66	66	63	78	76	67	65	65	59	34	36
		60H	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
		z	34	24	21	23	24	22	35	35	25	22	23	17	28	31
	100	Hz	92	79	73	77	78	78	91	93	79	74	77	71	24	26
		Hz	92	79	73	77	78	78	91	93	79	74	77	71	24	26

由表 2 可知, 减震效果好的 PBT 材料, 其损耗角正切都要比无减震效果的要高, 且随着频率的提高, 损耗角正切增加明显; 而无减震效果的 PBT 材料, 损耗角正切反而随频率增加略有降低。本发明制备得到的 PBT 材料在保持良好的力学性能的同时, 具有减震阻尼效果。对比例 1 和对比例 3 中不含 PC 树脂, 其减震阻尼不如本发明; 对比例 2 中不含 PC 树脂、减震聚合物, 其减震阻尼不如本发明; 对比例 4 中不含片状填料, 其减震阻尼不如本发明。

效果例 1

为了考察减震聚合物、片状填料、PC 树脂的用量对 PBT 材料减震阻尼效果的影响，设置了试验组 1~5 和对照组 1~4。试验组 1~5 和对照组 1~4 中，仅减震聚合物、片状填料、PC 树脂的用量不同，如表 3 所示；各组分的选用物质相同，其余组分的用量相同。同时，对试验组 1~5 和对照组 1~4 的 PBT 材料进行性能测试，测试结果如表 3 所示。

表 3

			试验 组 1	试验 组 2	试验 组 3	试验 组 4	试验 组 5	对照 组 1	对照 组 2	对照 组 3	对照 组 4	对照 组 5	对 照 组 6
减震聚合物（份）			6	8	10	12	15	--	6	6	5	6	6
片状填料（份）			7	8	9	10	12	7	--	7	7	6	7
PC 树脂（份）			10	11	12	13	15	10	10	--	10	10	9
拉伸强度（MPa）			92	91	93	84	65	105	102	104	94	92	91
悬臂梁缺口冲击 强度（kJ/m）			7.5	7.7	7.6	7.1	7.8	7.5	9	7.4	7.4	7.6	7.3
UL 94(1.5mm)（等 级）			V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
损 耗 角 正 切	0°C	20Hz	0.05	0.05	0.055	0.055	0.040	0.029	0.032	0.034	0.049	0.046	0.047
		60Hz	0.084	0.085	0.086	0.095	0.052	0.025	0.026	0.028	0.083	0.080	0.081
		100Hz	0.143	0.144	0.155	0.157	0.075	0.020	0.021	0.024	0.142	0.139	0.140
	20°C	20Hz	0.055	0.057	0.061	0.064	0.047	0.031	0.034	0.036	0.054	0.049	0.051
		60Hz	0.093	0.094	0.102	0.107	0.067	0.030	0.028	0.033	0.092	0.089	0.090
		100Hz	0.152	0.156	0.162	0.172	0.101	0.026	0.025	0.028	0.151	0.147	0.149
	40°C	20Hz	0.065	0.066	0.069	0.075	0.051	0.035	0.037	0.045	0.063	0.060	0.061
		60Hz	0.121	0.122	0.128	0.135	0.105	0.029	0.03	0.067	0.120	0.116	0.118
		100Hz	0.173	0.174	0.183	0.194	0.158	0.023	0.025	0.089	0.171	0.165	0.169

由表 3 可知，减震聚合物、片状填料、PC 树脂的用量在本发明的范围内时，

PBT 材料具有良好的减震阻尼效果。当 PC 树脂为 10~13 份、片状填料为 7~10 份、减震聚合物为 6~12 份时，PBT 材料具有更优的减震阻尼效果。

对照组 4~6 中，减震聚合物、片状填料、PC 树脂的用量不全在本发明的范围内，其减震阻尼效果不如试验组 1；对照组 3 不含 PC 树脂，其减震阻尼效果不如试验组 1；对照组 1 不含减震聚合物，对照组 2 不含片状填料，其减震阻尼效果远远不如试验组 1。说明，本发明中减震聚合物和片状填料复配，具有协同增效的作用，能大大提高减震阻尼性能；在此基础上，加入 PC 树脂，对减震阻尼起到增强的作用。

最后所应当说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

权 利 要 求 书

1. 一种减震阻尼有卤阻燃增强 PBT 材料, 其特征在于, 所述 PBT 材料包含如下重量份的组分: PBT 树脂 30~40 份、PC 树脂 10~15 份、片状填料 7~12 份、减震聚合物 6~15 份、相容剂 1~4 份、玻璃纤维 20~30 份、溴系阻燃剂和锑白复配物 10~20 份和加工助剂 0.1~2 份。

2. 如权利要求 1 所述的 PBT 材料, 其特征在于, 所述 PBT 材料包含如下重量份的组分: PBT 树脂 30~40 份、PC 树脂 10~13 份、片状填料 7~10 份、减震聚合物 6~12 份、相容剂 1~2 份、玻璃纤维 20~30 份、溴系阻燃剂和锑白复配物 12.5~15.5 份和加工助剂 1~1.5 份。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的 PBT 材料, 其特征在于, 所述溴系阻燃剂和锑白复配物中, 溴系阻燃剂和锑白复配物的质量比为 3:1~5.2: 1。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的 PBT 材料, 其特征在于, 所述 PBT 树脂的特性粘度为 0.8~1.2 dl/g; 所述 PC 树脂的熔体流动速率为 3~22 g/10min, 所述 PC 树脂的熔体流动速率是根据 ISO 1133-2011 使用 1.2kg 重量并在 300°C 的温度测量; 所述片状填料为云母粉, 所述云母粉的目数为 40~400 目。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的 PBT 材料, 其特征在于, 所述减震聚合物为氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物, 所述氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的纯度大于 98%, 邵氏硬度为 65~90; 所述相容剂为丙烯酸酯类相容剂, 所述丙烯酸酯类相容剂为乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚物、乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物中的至少一种; 所述玻璃纤维为无碱玻璃纤维, 所述玻璃纤维的直径为 10~13 μ m, 长度为 3~5mm。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的 PBT 材料, 其特征在于, 所述溴系阻燃剂为溴化环氧树脂、溴化聚苯乙烯、溴化聚碳酸酯、十溴二苯乙烷、聚丙烯酸五溴苄酯中的至少一种; 所述加工助剂为润滑剂、酯交换抑制剂、抗氧剂、颜料中的至少一种。

7. 如权利要求 6 所述的 PBT 材料, 其特征在于, 所述润滑剂为脂肪族羧酸

酯类蜡润滑剂或聚烯烃类蜡润滑剂，所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂、亚磷酸酯抗氧剂、有机硫抗氧剂中的至少一种。

8. 如权利要求 1~7 任一项所述的 PBT 材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将 PBT 树脂、PC 树脂进行预干燥处理，将经干燥处理后的 PBT 树脂、PC 树脂，以及溴系阻燃剂和锑白复配物、片状填料、减震聚合物、相容剂、玻璃纤维、加工助剂按照比例加入高速搅拌混料机混合均匀或单独通过计量喂料器进入预混机，得混合物料；

(2) 将步骤 (1) 的混合物料送入双螺杆挤出机中，在双螺杆挤出机的输送和剪切作用下，充分熔融塑化、捏合混炼、经机头挤出、拉条、冷却、切粒、干燥，最后包装，即得到减震阻尼有卤阻燃增强 PBT 材料。

9. 如权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 (1) 中，预干燥温度为 120~140℃，预干燥时间为 4~6 小时。

10. 如权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 (2) 中，双螺杆挤出机的喂料速度为 450~800 kg/小时，双螺杆挤出机从加料口到机头的各段螺杆温度分别为加料段 220~230℃、输送段 230~240℃、熔融混合 I 段 203~240℃、熔融混合 II 段 240~250℃、自然排气段 250~260℃、混炼 I 段 240~250℃、混炼 II 段 240~250℃、真空排气段 230~240℃、挤出计量段 230~240℃，螺杆转速为 250~400 rpm。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/092854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08L 25/06(2006.01)i; C08L 33/16(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i;
C08L 23/08(2006.01)i; C08K 13/04(2006.01)i; C08K 7/14(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)

C08L67/-; C08L69/-; C08L25/-; C08L33/-; C08L53/-; C08L23/-; C08K7/-; C08K13/-

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; CNTXT; CNKI: 金发科技股份有限公司, 减震, 阻尼, 防震, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, 聚碳酸酯, 填料, 云母, 苯乙烯-丁二烯, 玻璃纤维, 玻纤, 相容剂, 阻燃剂, PBT, PC, SBS; USTXT; WOTXT; VEN; Web of science: +butylene terephthal +, PBT, polycarbonate, PC, Styrenic, SBS, filler?, Flame, retardan+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112480613 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 12 March 2021 (2021-03-12) claims 1-10	1-10
X	US 4467057 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 21 August 1984 (1984-08-21) column 3 lines 51-52, column 4 lines 13-20, embodiment 21	1-10
X	WO 8001167 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 12 June 1980 (1980-06-12) page 6 lines 10-12, page 7 lines 12-18, embodiment 21	1-10
X	CN 109337302 A (JINYOUNG (XIAMEN) ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 15 February 2019 (2019-02-15) embodiment 1	1-4, 6-10
A	CN 111286163 A (CGN RUIHENGFA (XIAMEN) NEW MATERIAL CO., LTD.) 16 June 2020 (2020-06-16) entire document	1-10
A	CN 101215409 A (KEJU NEW MATERIAL CO., LTD., SHENZHEN CITY) 09 July 2008 (2008-07-09) entire document	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

21 June 2021

Date of mailing of the international search report

27 July 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/CN2021/092854**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004091584 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 25 March 2004 (2004-03-25) entire document	1-10
A	CN 108034215 A (SICHUAN COREMER CO., LTD.) 15 May 2018 (2018-05-15) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/092854

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112480613	A	12 March 2021	None			
US	4467057	A	21 August 1984	None			
WO	8001167	A1	12 June 1980	EP	0020707	B1	16 May 1984
				EP	0020707	A1	07 January 1981
				JP	S55500945	A	13 November 1980
				AU	5347479	A	12 June 1980
				DE	2966999	D1	20 June 1984
				AU	530338	B2	14 July 1983
				BR	7908939	A	30 June 1981
CN	109337302	A	15 February 2019	None			
CN	111286163	A	16 June 2020	None			
CN	101215409	A	09 July 2008	None			
JP	2004091584	A	25 March 2004	None			
CN	108034215	A	15 May 2018	CN	108034215	B	24 April 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/092854

A. 主题的分类

C08L 67/02(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08L 25/06(2006.01)i; C08L 33/16(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08K 13/04(2006.01)i; C08K 7/14(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)

C08L67/-; C08L69/-; C08L25/-; C08L33/-; C08L53/-; C08L23/-; C08K7/-; C08K13/-

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;CNTXT;CNKI: 金发科技股份有限公司, 减震, 阻尼, 防震, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, 聚碳酸酯, 填料, 云母, 苯乙烯-丁二烯, 玻璃纤维, 玻纤, 相容剂, 阻燃剂, PBT, PC, SBS; USTXT;WOTXT;VEN;Web of science: +butylene terephthal+, PBT, polycarbonate, PC, Styrenic, SBS, filler?, Flame, retardan+

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 112480613 A (金发科技股份有限公司) 2021年 3月 12日 (2021 - 03 - 12) 权利要求1-10	1-10
X	US 4467057 A (GEN ELECTRIC) 1984年 8月 21日 (1984 - 08 - 21) 第3栏第51-52行, 第4栏第13-20行, 实施例21	1-10
X	WO 8001167 A1 (GEN ELECTRIC) 1980年 6月 12日 (1980 - 06 - 12) 第6页第10-12行, 第7页第12-18行, 实施例21	1-10
X	CN 109337302 A (金发厦门新材料科技有限公司) 2019年 2月 15日 (2019 - 02 - 15) 实施例1	1-4, 6-10
A	CN 111286163 A (中广核瑞胜发厦门新材料有限公司) 2020年 6月 16日 (2020 - 06 - 16) 全文	1-10
A	CN 101215409 A (深圳市科聚新材料有限公司) 2008年 7月 9日 (2008 - 07 - 09) 全文	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, 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 6月 21日

国际检索报告邮寄日期

2021年 7月 27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

授权官员

徐欢欢

电话号码 (86-28) 62968572

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	JP 2004091584 A (MITSUBISHI ENG PLASTICS CORP) 2004年 3月 25日 (2004 - 03 - 25) 全文	1-10
A	CN 108034215 A (四川中物材料股份有限公司) 2018年 5月 15日 (2018 - 05 - 15) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/092854

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	112480613	A	2021年 3月 12日	无			
US	4467057	A	1984年 8月 21日	无			
WO	8001167	A1	1980年 6月 12日	EP	0020707	B1	1984年 5月 16日
				EP	0020707	A1	1981年 1月 7日
				JP	S55500945	A	1980年 11月 13日
				AU	5347479	A	1980年 6月 12日
				DE	2966999	D1	1984年 6月 20日
				AU	530338	B2	1983年 7月 14日
				BR	7908939	A	1981年 6月 30日
CN	109337302	A	2019年 2月 15日	无			
CN	111286163	A	2020年 6月 16日	无			
CN	101215409	A	2008年 7月 9日	无			
JP	2004091584	A	2004年 3月 25日	无			
CN	108034215	A	2018年 5月 15日	CN	108034215	B	2020年 4月 24日