

(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 1 月 27 日 (27.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/016788 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 81/02 (2006.01) *C08K 7/00* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) *C08K 5/526* (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) *C08K 5/3492* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/136307

(22) 国际申请日: 2020 年 12 月 15 日 (15.12.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010707993.1 2020 年 7 月 21 日 (21.07.2020) CN

(71) 申请人: 金发科技股份有限公司 (**KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。

(72) 发明人: 王文超 (**WANG, Wenchao**); 中国广东省广州市广州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**); 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。叶南飏 (**YE, Nanbiao**); 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。何志帅 (**HE, Zhishuai**); 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。仇禄 (**CHOU, Lu**); 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。禹权 (**YU, Quan**); 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。丁超 (**DING, Chao**); 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。赖风华 (**LAI, Fenghua**); 中国广东

省广州市广州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)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) **Title:** PPS COMPOSITE MATERIAL HAVING ULTRA-HIGH ELONGATION AT BREAK AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种超高断裂伸长率的 PPS 复合材料及其制备方法

(57) **Abstract:** A PPS composite material having ultra-high elongation at break and a preparation method therefor, the PPS composite material comprising the following components in parts by weight: 50-95 parts of PPS resin, 0.5-8 parts of montmorillonite, 3-30 parts of toughening agent, and 0.1-2 parts of antioxidant, the PPS resin being an acidified linear PPS resin. In the PPS composite material, the addition of a small amount of montmorillonite having a multi-layer structure to the acidified PPS toughening system enables the elongation at break to reach more than 30%; and in addition, the obtained PPS product not only has excellent bending resistance, but also has good appearance and white color.

(57) 摘要: 一种超高断裂伸长率的 PPS 复合材料及其制备方法, 包括如下重量份的成分: PPS 树脂 50-95 份、蒙脱土 0.5-8 份、增韧剂 3-30 份和抗氧剂 0.1-2 份, 所述 PPS 树脂为酸化线性 PPS 树脂。PPS 复合材料中, 通过在酸化 PPS 增韧体系中加入少量具有多层层状结构的蒙脱土, 断裂伸长率可达到 30% 以上; 且得到的 PPS 产品耐弯折性能优异; 且得到产品外观好、颜色白。



WO 2022/016788 A1

一种超高断裂伸长率的 PPS 复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及高分子材料改性领域，尤其涉及一种超高断裂伸长率的 PPS 复合材料及其制备方法。

背景技术

聚苯硫醚（PPS）具有优异的耐热性、耐溶剂、高尺寸稳定性，还具有优良的介电性能、优良的阻燃性及力学性能，广泛应用于电子电气、汽车、机械、化工等领域。但是 PPS 的韧性较差，冲击强度和断裂伸长率都较低，尤其是断裂伸长率，即使经过增韧处理的 PPS，其断裂伸长率一般也都在 15% 以下，难以进一步提高。

发明内容

基于此，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超高断裂伸长率的 PPS 复合材料。

为实现上述目的，本发明所采取的技术方案为：一种超高断裂伸长率的 PPS 复合材料，包括如下重量份的成分：PPS 树脂 50-95 份、蒙脱土 0.5-8 份、增韧剂 3-30 份和抗氧剂 0.1-2 份，所述 PPS 树脂为酸化线性 PPS 树脂。

普通合成的 PPS 端基难以控制，含有比如端氯基团、巯基钠、巯基等基团，反应活性不高。而酸化 PPS 树脂为合成过程中经过酸性溶液淋洗，相比较普通的 PPS，其含有更多的羧基、巯基等反应性基团，因此与反应型增韧剂有更高的反应活性。本发明基于此选择酸化 PPS 作为基础树脂。

优选地，所述酸化线性 PPS 树脂在 316℃、5kg 测试条件下的熔融指数小于 500g/10min。

优选地，所述的超高断裂伸长率的 PPS 复合材料，所述增韧剂为乙烯-环氧/酸酐型共聚物、乙烯-丙烯酸酯-环氧/酸酐型三元共聚物、乙烯/丁二烯-苯乙烯-

环氧/酸酐型三元共聚物中的至少一种。本申请增韧剂的选择中，乙烯-环氧/酸酐型共聚物代表：乙烯-环氧型共聚物或乙烯-酸酐型共聚物；乙烯-丙烯酸酯-环氧/酸酐型三元共聚物代表：乙烯-丙烯酸酯-环氧型三元共聚物或乙烯-丙烯酸酯-酸酐型三元共聚物；乙烯/丁二烯-苯乙烯-环氧/酸酐型三元共聚物代表：乙烯-苯乙烯-环氧型三元共聚物、乙烯-苯乙烯-酸酐型三元共聚物、丁二烯-苯乙烯-环氧型三元共聚物、丁二烯-苯乙烯-酸酐型三元共聚物。

优选地，所述的超高断裂伸长率的 PPS 复合材料，所述抗氧剂为受阻酚抗氧剂、受阻胺类抗氧剂中的至少一种，与亚磷酸酯类抗氧剂、硫代类抗氧剂中的至少一种组成的混合物。

更优选地，所述抗氧剂的重均分子量不小于 300。

同时，本发明还提供一种所述超高断裂伸长率的 PPS 复合材料的制备方法，所述方法为：将各成分加入到高速混合机中混合，得到混合料，然后将混合料加入双螺杆挤出机中进行挤出、造粒，得到所述超高断裂伸长率的 PPS 复合材料。

优选地，高速混合机的转速为 300~500 转/分钟，双螺杆挤出机的温度从喂料段到机头依次为 190℃、270℃、280℃、285℃、285℃、285℃、280℃、280℃、280℃。

相对于现有技术，本发明的有益效果为：

本发明 PPS 复合材料中，增韧剂提高了蒙脱土与 PPS 树脂之间的界面结合力，通过在酸化 PPS 增韧体系中加入少量具有多层层状结构的蒙脱土，使得蒙脱土周围的 PPS 树脂存在一个无序的弹性过渡区域，在受力拉伸过程中，缠绕于蒙脱土周围的高分子链逐渐解缠结，大大提高了断裂伸长率，其断裂伸长率可达到 30%以上；且得到产品外观好、颜色白。

具体实施方式

为更好的说明本发明的目的、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。

实施例和对比例中用到的主要代表材料如下:

酸化线性 PPS 树脂 1 (PPS1), 熔融指数为 120g/10min (316℃、5kg), PPS 3412, 浙江新和成特种材料有限公司;

酸化线性 PPS 树脂 2 (PPS2), 熔融指数为 500g/10min (316℃、5kg), PPS 3450, 浙江新和成特种材料有限公司;

普通 PPS 树脂 (PPS3), 熔融指数为 500g/10min (316℃、5kg), PPS 1150C, 浙江新和成特种材料有限公司;

蒙脱土: NB-802 (S), 江西伟普科技有限公司;

增韧剂: 乙烯-丙烯酸酯-环氧型增韧剂, 乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)三元共聚物结构; LOTADER AX8900, 法国阿科玛公司;

抗氧剂: 抗氧剂 1790 (受阻酚抗氧剂) 与抗氧剂 168 (亚磷酸酯抗氧剂) 的混合物, 二者混合重量比为 2:1;

本申请实施例及对比例所述超高断裂伸长率的 PPS 复合材料通过以下方法制备所得:

将各成分加入到高速混合机中混合 1 分钟, 得到混合料, 然后将混合料加入双螺杆挤出机中进行挤出、造粒, 得到所述超高断裂伸长率的 PPS 复合材料; 其中, 高速混合机的转速为 400 转/分钟, 双螺杆挤出机的温度从喂料段到机头依次为 190℃、270℃、280℃、285℃、285℃、285℃、280℃、280℃、280℃。

本申请设置实施例 1~8 及对比例 1~4, 具体实施例 1~8 及对比例 1~4 中的成分及含量选择如表 1 所示, 性能数据如表 2 所示:

表 1 实施例 1~8 和对比例 1~4 中的成分及含量

成分	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	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
PPS1	80	80	80	80		50	95	80	80	80	80	80	80	

PPS2					80									
PPS3														80
蒙脱土	0.5	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	8	3.75	3.75	0	3.75	3.75	3.75
增韧剂	10	10	15	15	15	15	15	15	30	15	15	0	15	15
抗氧剂	0.75	0.75	1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	2	0.75	0.75	0	0.75

表 2 实施例 1~8 和对比例 1~4 性能数据

	测试标准	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	实施例 8	实施例 9	实施例 10	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
拉伸强度	ISO 527	MPa	59	56	45	47	45	37	58	48	44	47	42	55	45	43
断裂伸长率	ISO 527	%	20	31	53	45	20	61	23	37	65	43	10	3	10	12
弯曲强度	ISO178	MPa	96	94	65	79	70	52	92	77	59	78	63	103	71	65
弯折次数	\	\	11	15	28	21	13	35	11	18	39	20	5	1	9	7

弯折次数通过注塑 0.8mm 厚样条，反复从两边折弯，直至折断或出现明显裂纹，记录折断时的弯折次数。

从表 2 可以看出，将实施例 4 与对比例 1、2、3 进行对比发现，配方中不论缺少增韧剂、蒙脱土还是抗氧剂，均会使得相应的断裂伸长率与弯折次数显著下降；将实施例 4 与实施例 5 对比发现，当 PPS 树脂在 316℃、5kg 测试条件下的熔融指数小于 500g/10min 时，其对应实施例 4 的断裂伸长率与弯折次数均

高于实施例 5；将实施例 5 与对比例 4 对比发现，同等熔融指数的 PPS 树脂下，酸化线性 PPS 树脂的断裂伸长率与弯折次数明显优于普通 PPS 树脂。

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、一种超高断裂伸长率的 PPS 复合材料，其特征在于，包括如下重量份的成分：PPS 树脂 50-95 份、蒙脱土 0.5-8 份、增韧剂 3-30 份和抗氧剂 0.1-2 份，所述 PPS 树脂为酸化线性 PPS 树脂。

2、如权利要求 1 所述的超高断裂伸长率的 PPS 复合材料，其特征在于，所述酸化线性 PPS 树脂在 316℃、5kg 测试条件下的熔融指数小于 500g/10min。

3、如权利要求 1 所述的超高断裂伸长率的 PPS 复合材料，其特征在于，所述增韧剂为乙烯-环氧/酸酐型共聚物、乙烯-丙烯酸酯-环氧/酸酐型三元共聚物、乙烯/丁二烯-苯乙烯-环氧/酸酐型三元共聚物中的至少一种。

4、如权利要求 1 所述的超高断裂伸长率的 PPS 复合材料，其特征在于，所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂、受阻胺类抗氧剂中的至少一种，与亚磷酸酯类抗氧剂、硫代类抗氧剂中的至少一种组成的混合物。

5、如权利要求 4 所述的超高断裂伸长率的 PPS 复合材料，其特征在于，所述抗氧剂的重均分子量不小于 300。

6、一种如权利要求 1~5 任一项所述超高断裂伸长率的 PPS 复合材料的制备方法，其特征在于，所述方法为：将各成分加入到高速混合机中混合，得到混合料，然后将混合料加入双螺杆挤出机中进行挤出、造粒，得到所述超高断裂伸长率的 PPS 复合材料。

7、如权利要求 6 所述超高断裂伸长率的 PPS 复合材料的制备方法，其特征在于，高速混合机的转速为 300~500 转/分钟，双螺杆挤出机的温度从喂料段到机头依次为 190℃、270℃、280℃、285℃、285℃、285℃、280℃、280℃、280℃。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/136307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 81/02(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 7/00(2006.01)i; C08K 5/526(2006.01)i;
C08K 5/3492(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)

C08L81/-; C08L23/-; C08K3/-; C08K7/-; C08K5/-

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)

CNPAT, 中国期刊网全文数据库, WPI, EPODOC: 聚苯硫醚, 蒙脱土, 增韧剂, 抗氧化剂, 酸化, 线性, 乙烯, 共聚物, PPS, polyphenylene 1w sulfide, ethylene, toughener, acid+, montmorillonite, antioxidant+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111675903 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) 18 September 2020 (2020-09-18) description, paragraphs [0003]-[0013]	1-7
Y	JP 2002226706 A (TORAY INDUSTRIES) 14 August 2002 (2002-08-14) description, paragraphs [0008]-[0018], [0033]-[0034], [0041]-[0044], [0049]	1-7
Y	CN 106832931 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 13 June 2017 (2017-06-13) description, paragraphs [0005]-[0006] and [0012]-[0015]	1-7
A	CN 1856545 A (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO.) 01 November 2006 (2006-11-01) description page 2 last paragraph to page 9 paragraph 3	1-7
A	CN 107603221 A (DONGGUAN HONOUR ENGINEERING PLASTICS CO., LTD.) 19 January 2018 (2018-01-19) description, paragraphs [0006]-[0016]	1-7
A	CN 110643179 A (SHENZHEN XINGSHENGDI NEW MATERIALS CO., LTD.) 03 January 2020 (2020-01-03) description, paragraphs [0005]-[0014]	1-7



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

11 March 2021

Date of mailing of the international search report

29 March 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/136307

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111675903	A	18 September 2020	None			
JP	2002226706	A	14 August 2002	None			
CN	106832931	A	13 June 2017	None			
CN	1856545	A	01 November 2006	EP	1660583	A1	31 May 2006
				BR	PI0413751	A	31 October 2006
				KR	20060065698	A	14 June 2006
				JP	2007502894	A	15 February 2007
				WO	2005019341	A1	03 March 2005
				CA	2536098	A1	03 March 2005
				MX	PA06001901	A	31 May 2006
				US	2005089688	A1	28 April 2005
CN	107603221	A	19 January 2018	None			
CN	110643179	A	03 January 2020	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/136307

A. 主题的分类 C08L 81/02(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 7/00(2006.01)i; C08K 5/526(2006.01)i; C08K 5/3492(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) C08L81/-; C08L23/-; C08K3/-; C08K7/-; C08K5/- 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)) CNPAT, 中国期刊网全文数据库, WPI, EP0D0C: 聚苯硫醚, 蒙脱土, 增韧剂, 抗氧化剂, 酸化, 线性, 乙烯, 共聚物, PPS, polyphenylene 1w sulfide, ethylene, toughener, acid+, montmorillonite, antioxidant+		
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 111675903 A (金发科技股份有限公司) 2020年 9月 18日 (2020 - 09 - 18) 说明书第[0003]-[0013]段	1-7
Y	JP 2002226706 A (TORAY INDUSTRIES) 2002年 8月 14日 (2002 - 08 - 14) 说明书第[0008]-[0018], [0033]-[0034], [0041]-[0044], [0049]段	1-7
Y	CN 106832931 A (江南大学) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 说明书第[0005]-[0006], [0012]-[0015]段	1-7
A	CN 1856545 A (切夫里昂菲利普化学有限责任公司) 2006年 11月 1日 (2006 - 11 - 01) 说明书第2页最后1段至第9页第3段	1-7
A	CN 107603221 A (东莞市奥能工程塑料有限公司) 2018年 1月 19日 (2018 - 01 - 19) 说明书第[0006]-[0016]段	1-7
A	CN 110643179 A (深圳市兴盛迪新材料有限公司) 2020年 1月 3日 (2020 - 01 - 03) 说明书第[0005]-[0014]段	1-7
☐ 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 3月 11日		国际检索报告邮寄日期 2021年 3月 29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 周文 电话号码 86-(10)-53962200

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/136307

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	111675903	A	2020年 9月 18日	无	
JP	2002226706	A	2002年 8月 14日	无	
CN	106832931	A	2017年 6月 13日	无	
CN	1856545	A	2006年 11月 1日	EP 1660583 A1	2006年 5月 31日
				BR PI0413751 A	2006年 10月 31日
				KR 20060065698 A	2006年 6月 14日
				JP 2007502894 A	2007年 2月 15日
				WO 2005019341 A1	2005年 3月 3日
				CA 2536098 A1	2005年 3月 3日
				MX PA06001901 A	2006年 5月 31日
				US 2005089688 A1	2005年 4月 28日
CN	107603221	A	2018年 1月 19日	无	
CN	110643179	A	2020年 1月 3日	无	