



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103073855 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201210345582. 8

(22) 申请日 2012. 09. 17

(73) 专利权人 金发科技股份有限公司

地址 510663 广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号

专利权人 上海金发科技发展有限公司

(72) 发明人 陈锐 陈伟 艾军伟 付学俊

陈锋 朱文 孙东海

(74) 专利代理机构 广州市深研专利事务所

44229

代理人 张喜安

(51) Int. Cl.

C08L 67/02(2006. 01)

C08L 63/00(2006. 01)

C08L 23/08(2006. 01)

C08L 33/10(2006. 01)

C08L 33/12(2006. 01)

C08K 13/04(2006. 01)

C08K 5/29(2006. 01)

C08K 5/5397(2006. 01)

C08K 5/3492(2006. 01)

C08K 7/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101070421 A , 2007. 11. 14, 权利要求 4、6.

CN 101437884 A , 2009. 05. 20, 权利要求 2、4.

CN 101469106 A , 2009. 07. 01, 权利要求 1、4-6.

CN 102079848 A , 2011. 06. 01, 说明书第 5 段.

CN 102516725 A , 2012. 06. 27, 权利要求 1, 说明书第 2 段, 表 1-2.

CN 102585454 A , 2012. 07. 18, 权利要求 1-8.

JP 2010111737 A , 2010. 05. 20, 权利要求 2.

US 2011319534 A1 , 2011. 12. 29, 权利要求 1.

审查员 胡华中

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种聚酯组合物、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种聚酯组合物、制备方法及其应用。一种聚酯组合物,按重量份包括以下物质:(a) 聚酯 30-80 份;(b) 阻燃剂 10-30 份;(c) 抗水解剂 0. 1-2 份;(d) 扩链剂 0. 1-2 份;(e) 无机填料 5-50 份;(f) 任选的增韧剂 0-10 份;(g) 任选的抗氧化剂 0. 01-1 份;(h) 任选的润滑剂 0. 01-2 份。所述阻燃剂包括磷系阻燃剂和氮系阻燃剂。本发明所述的聚酯组合物,所用的阻燃剂是无卤的,且不含红磷,是一种环境友好型的聚酯组合物,其阻燃性能好,耐水解性能好,且力学性能大大提高。

CN 103073855 B

1. 一种无卤阻燃聚酯组合物,按重量份由以下物质组成:

PTT	40 份
三(二乙基次磷酸)铝	10 份
三聚氰胺多聚磷酸盐	5 份
乙烯丙烯酸甲酯二元共聚物	1 份
单碳化二亚胺	0.5 份
双酚 A 环氧树脂	0.5 份
受阻酚类抗氧化剂	0.2 份
亚磷酸酯抗氧化剂	0.1 份
季戊四醇硬脂酸酯	0.4 份
无碱玻纤	15 份

其中,聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT),特性粘度 0.92dl/g,密度 1.35g/cm³;

单碳化二亚胺:德国莱茵化工厂,牌号:Stabaxol-1;

双酚 A 环氧树脂:巴陵石油化工有限公司,牌号:CYD-011;

制备方法为:

PTT 树脂在 120 ~ 140℃ 下干燥 4 ~ 6 小时,水分控制在小于 0.03%,将干燥处理后的 PTT 树脂、三(二乙基次磷酸)铝、三聚氰胺多聚磷酸盐、乙烯丙烯酸甲酯二元共聚物、单碳化二亚胺、双酚 A 环氧树脂、受阻酚类抗氧化剂、亚磷酸酯抗氧化剂、季戊四醇硬脂酸酯按上述的重量份添加到反应釜中,进行高速搅拌机混合均匀或单独通过计量喂料器进入预混机;(2) 将上述混合物料送入双螺杆挤出机中,调节喂料转速为 250-350rpm,在双螺杆挤出机中加入无碱玻纤,双螺杆机的各段螺杆温度从加料口到机头的温度分别为 220℃、230℃、240℃、250℃、240℃、230℃、230℃、220℃、220℃,螺杆转速 250-350rpm,双螺杆挤出机的长径比为 75,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,即得到无卤阻燃聚酯组合物。

2. 一种无卤阻燃聚酯组合物,按重量份由以下物质组成:

PET	80 份
三(二乙基次磷酸)铝	20 份
三聚氰胺多聚磷酸盐	10 份
乙烯丙烯酸甲酯二元共聚物	10 份
单碳化二亚胺	0.8 份
双酚 A 环氧树脂	0.8 份

受阻酚类抗氧化剂	0.6 份
亚磷酸酯抗氧化剂	0.4 份
季戊四醇硬脂酸酯	2 份
无碱玻纤	20 份

其中,聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET),特性粘度 0.83dl/g,密度 1.35g/cm³;单碳化二亚胺:德国莱茵化工厂,牌号:Stabaxol-1;

双酚 A 环氧树脂:巴陵石油化工有限责任公司,牌号:CYD-011;

制备方法为:

PET 树脂在 120 ~ 140℃ 下干燥 4 ~ 6 小时,水分控制在小于 0.03%,将干燥处理后的 PET 树脂、三(二乙基次磷酸)铝、三聚氰胺多聚磷酸盐、乙烯丙烯酸甲酯二元共聚物、单碳化二亚胺、双酚 A 环氧树脂、受阻酚类抗氧化剂、亚磷酸酯抗氧化剂、季戊四醇硬脂酸酯按上述的重量份添加到反应釜中,进行高速搅拌机混合均匀或单独通过计量喂料器进入预混机;(2) 将上述混合物料送入双螺杆挤出机中,调节喂料转速为 250-350rpm,在双螺杆挤出机中加入无碱玻纤,双螺杆机的各段螺杆温度从加料口到机头的温度分别为 220℃、230℃、240℃、250℃、240℃、230℃、230℃、220℃、220℃,螺杆转速 250-350rpm,双螺杆挤出机的长径比为 75,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,即得到无卤阻燃聚酯组合物。

3. 一种权利要求 1-2 任一项所述的聚酯组合物的应用,其特征在于:所述聚酯组合物用于电子电器领域。

一种聚酯组合物、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子领域,特别涉及一种聚酯组合物、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 近年来,阻燃PBT在电子电器及其它工业领域中的需求量越来越大。PBT相比其它的塑料具有突出的性能特点:成型速度快、电性能优异、阻燃性能强、耐化学药品性、机械强度高。传统的阻燃PBT一般采用溴系阻燃剂和锑白复配,此阻燃体系在燃烧时会释放出有毒的腐蚀性卤化氢气体。面对越来越严格的环保要求,以及电子电器、汽车、机械仪表灯行业对无卤阻燃材料的迫切要求,欧盟委员会于2003年颁布了《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》(RoHs指令),指令规定自2006年7月1日起,进入欧盟市场的电子电气产品禁止使用包括多溴联苯(PBB)、多溴联苯醚(PBDE)在内的6类有害物质。因此对无卤阻燃材料的研究得到了各国的高度重视,产品的市场需求也更加迫切。

[0003] 聚酯材料中含有酯基,导致其在湿热环境下容易水解,导致聚酯材料物理机械性能迅速下降,这一缺点限制了聚酯在湿热环境下的应用。

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的上述不足,提供一种能长期在湿热环境中使用的耐水解聚酯复合材料。

发明内容

[0005] 综上所述,为解决以上问题,本发明有必要提供一种聚酯组合物及其应用,抗水解性能好。

[0006] 进一步地,还有必要提供一种上述聚酯组合物的制备方法。

[0007] 进一步地,还有必要提供一种上述聚酯组合物的应用。

[0008] 一种聚酯组合物,按重量份包括以下物质:

[0009] (a) 聚酯 30-80份;

[0010] (b) 阻燃剂 10-30份;

[0011] (c) 抗水解剂 0.1-2份;

[0012] (d) 扩链剂 0.1-2份;

[0013] (e) 无机填料 5-50份;

[0014] (f) 任选的增韧剂 0-10份;

[0015] (g) 任选的抗氧剂 0-1份;

[0016] (h) 任选的润滑剂 0-2份。

[0017] 一种聚酯组合物,按重量份由以下物质组成:

[0018] (a) 聚酯 30-80份;

[0019] (b) 阻燃剂 10-30份;

[0020] (c) 抗水解剂 0.1-2份;

[0021] (d) 扩链剂 0.1-2份;

- [0022] (e) 无机填料 5-50 份；
 [0023] (f) 增韧剂 0.01-10 份；
 [0024] (g) 抗氧化剂 0.01-1 份；
 [0025] (h) 润滑剂 0.01-2 份。

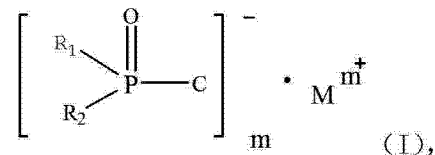
[0026] 其中,所述抗水解剂包括单碳化二亚胺。

[0027] 其中,所述扩链剂选自聚苯并双噁唑、双酚 A 环氧树脂和亚磷酸三苯酯中的至少一种。

[0028] 其中,所述聚酯选自聚对苯二甲酸 1,4 环己烷二甲醇酯、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、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丙二醇酯或聚萘二甲酸丁二醇酯中的一种或多种。

[0029] 其中,所述阻燃剂包括磷系阻燃剂和氮系阻燃剂,所述磷系阻燃剂为 (I) 式所示物质:

[0030]



[0031] 其中,所述 R1 和 R2 为直链或支链烷基, M 是 Mg, Ca, Al, Zn, Li, Na 或 K, m 为 1-4;

[0032] 所述氮系阻燃剂选自三聚氰胺或三聚氰胺磷酸盐。

[0033] 其中,所述的增韧剂选自乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚物的一种或多种。

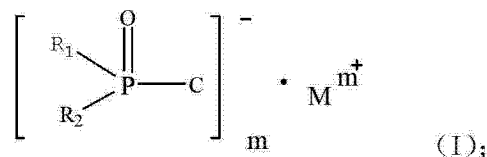
[0034] 其中,所述扩链剂包括环氧树脂,特别优选双酚 A 环氧树脂。

[0035] 其中,所述润滑剂为季戊四醇硬脂酸酯类润滑剂。

[0036] 在上述聚酯组合物中,所述 (a) 聚酯的重量份可以为 30-35、35-40、45-50、50-60、60-70 或 70-80 份;

[0037] 所述 (b) 阻燃剂,其重量份可以是 10-12、12-15、15-18、18-20、20-25 或 25-30 份;所述阻燃剂包括磷系阻燃剂,所述磷系阻燃剂为 (I) 式所示物质:

[0038]



[0039] 其中,所述 R1 和 R2 为直链或支链烷基, M 是金属,可以为 Mg, Ca, Al, Zn, Li, Na, K 等。m 是 1-4。所述磷系阻燃剂可以是三(二乙基次膦酸)铝,二(二乙基次膦酸)锌,四(二乙基次膦酸)钛,所述阻燃剂还可以包括氮系阻燃剂,所述氮系阻燃剂选自三聚氰胺或三聚氰胺磷酸盐,其中,所述磷系阻燃剂占所述 (b) 阻燃剂的重量百分含量为 60%-90%;

[0040] 所述 (c) 抗水解剂优选是 0.3-1 重量份;

[0041] 所述 (d) 扩链剂优选是 0.3-1 重量份;

[0042] 所述 (e) 无机填料按重量份计为 5-50 份,其重量份也可以是 10-15、15-20、20-25、25-30、30-35、35-40、40-50 份;

[0043] 其中,所述无机填料优选为玻璃纤维,特别优选为无碱玻纤;

[0044] 上述聚酯组合中,(a)、(b)、(c)、(d)、(e)的取值范围可以任意选自以上所列举区间值,此外,(f)增韧剂的重量份可以为0-1、1-5或5-10份;(g)抗氧剂的重量份为0.01-1份;(h)润滑剂的重量份为0.01-2份;

[0045] 一种如上所述的聚酯组合物的制备方法,将(a)聚酯30-80份;(b)阻燃剂10-30份;(c)抗水解剂0.1-2份;(d)扩链剂0.1-2份;(e)玻璃纤维5-50份;(f)任选的增韧剂0-10份;(g)任选的抗氧剂0.01-1份;(h)任选的润滑剂0.01-2份共混挤出得到聚酯组合物。

[0046] 一种如上所述的聚酯组合物的应用,所述聚酯组合物用于电子电器领域。

[0047] 相较现有技术,本发明的聚酯组合物,所用的阻燃剂是无卤的,且不含红磷,是一种环境友好型的聚酯组合物,其阻燃性能好,能达到UL94的1.6mm厚度V-0阻燃等级,同时本发明所述聚酯组合物其耐水解性能好。

具体实施方式

[0048] 下面结合一些具体实施方式对本发明一种聚酯组合物、制备方法及其应用做进一步描述。具体实施例为进一步详细说明本发明,非限定本发明的保护范围。

[0049] 下面结合一些具体实施方式对本发明做进一步描述。具体实施例为进一步详细说明本发明,非限定本发明的保护范围。

[0050] 以下对本发明所用到的物质进行以下说明。

[0051] 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),其特性粘度0.83dl/g,密度1.35g/cm³;

[0052] 聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT),特性粘度0.92dl/g,密度1.35g/cm³;

[0053] 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),特性粘度1.0dl/g,密度1.31g/cm³。

[0054] 单碳化二亚胺:德国莱茵化工厂,牌号:Stabaxol-1;

[0055] 双酚A环氧树脂:巴陵石油化工有限公司,牌号:CYD-011;

[0056] 实施例中的其它物质均来自于市场上可以购买得到的物质。

[0057] 本发明对无卤阻燃的聚酯组合物进行下列测试:

[0058] 拉伸强度:测试标准ISO 527/2-93,在Zwick电子万能试验机上测试;

[0059] 弯曲强度:测试标准ISO 178-2005,在Zwick电子万能试验机上测试;

[0060] 弯曲模量:测试标准ISO 178-2005,在Zwick电子万能试验机上测试;

[0061] 悬臂梁缺口冲击:测试标准ISO 180-2000,在Zwick电子万能试验机上测试,缺口类型为A型;

[0062] 熔体指数:测试标准ISO 1133,测试条件为260℃,2.16kg;

[0063] 阻燃等级:测试标准UL94。

[0064] 以下以具体实施例的方式加以说明,所述原料如无特殊说明均为重量份。

[0065] 实施例1-7

[0066] PBT/PET/PTT树脂在120~140℃下干燥4~6小时,水分控制在小于0.03%,将干燥处理后的PBT/PET/PTT树脂、阻燃剂、抗水解剂、扩链剂、增韧剂、抗氧剂、润滑剂按表1所示的重量份添加到反应釜中,进行高速搅拌机混合均匀或单独通过计量喂料器进入预混机。(2)将上述混合物料送入双螺杆挤出机中,调节喂料转速为250-350rpm,在双螺杆挤出机中加

入无碱玻纤,双螺杆机的各段螺杆温度从加料口到机头的温度分别为 220℃、230℃、240℃、250℃、240℃、230℃、230℃、220℃、220℃,螺杆转速 250-350rpm,双螺杆挤出机的长径比为 75,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,即得到无卤阻燃聚酯组合物。对得到的无卤阻燃聚酯组合物分别进行拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量、悬臂梁缺口冲击和阻燃等级分别进行测量,列于表 1 中。将所制备的聚酯复合材料粒子注塑成 ISO 标准样条,将制备的样条用 PCT 高压加速老化试验机进行湿热水解测试,PCT 测试条件为:温度 100℃,相对湿度 90%,200 小时后取出冷却后测试机械性能。机械性能保持率的计算方法是:

[0067] 机械性能保持率 = (老化后性能 / 老化前性能) × 100%,其结果列于表 1 中。

[0068] 对比例 1-7

[0069] PBT/PET/PTT 树脂在 120~140℃ 下干燥 4~6 小时,水分控制在小于 0.03%,将干燥处理后的 PBT/PET/PTT 树脂、阻燃剂、增韧剂、抗氧剂、润滑剂按表 1 所示的重量份添加到反应釜中,进行高速搅拌机混合均匀或单独通过计量喂料器进入预混机。(2) 将上述混合物料送入双螺杆挤出机中,调节喂料转速为 250-350rpm,在双螺杆挤出机中加入无碱玻纤,双螺杆机的各段螺杆温度从加料口到机头的温度分别为 220℃、230℃、240℃、250℃、240℃、230℃、230℃、220℃、220℃,螺杆转速 250-350rpm,双螺杆挤出机的长径比为 75,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,即得到无卤阻燃聚酯组合物。对得到的无卤阻燃聚酯组合物分别进行拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量、悬臂梁缺口冲击和阻燃等级分别进行测量,列于表 1 中。将所制备的聚酯复合材料粒子注塑成 ISO 标准样条,将制备的样条用 PCT 高压加速老化试验机进行湿热水解测试,PCT 测试条件为:温度 100℃,相对湿度 90%,200 小时后取出冷却后测试机械性能。机械性能保持率的计算方法是:

[0070] 机械性能保持率 = (老化后性能 / 老化前性能) × 100%,其结果列于表 2 中。

[0071] 表 1

[0072]

	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	30			35	50	40	20
PTT		40					20
PET			80	35		40	20
三(二乙基次膦酸)铝	5	10	20			5	10
四(二乙基次磷酸)钛				10	13	5	
三聚氰胺多聚磷酸盐	5	5	10	5	4	4	4
乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚物	4	1	10	0.5	1	2	4
单碳化二亚胺	0.3	0.5	0.8	1	0.1	2	1.5
双酚 A 环氧树脂	0.3	0.5	0.8	1	0.1	2	1.5
受阻酚类抗氧化剂	0.4	0.2	0.6	0.3	0.1	0.2	0.1

[0073]

亚磷酸酯抗氧化剂	0.2	0.1	0.4	0.4	0.1	0.5	0.3
季戊四醇硬脂酸酯	0.01	0.4	2	0.5	1	0.4	0.4
无碱玻纤	5	15	20	30	40	50	50
拉伸强度保持率/%	71.6	74.2	76.2	75.9	77.1	74.8	78.5
弯曲强度保持率/%	68.5	71.3	72.9	78.5	74.9	79.1	76.2
弯曲模量保持率/%	70.2	70.2	74.8	74.9	76.0	76.8	77.4
悬臂梁缺口冲击保持率/%	72.1	72.8	74.5	76.1	73.2	75.3	75.8
阻燃等级/1.6mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0074] 表 2

[0075]

	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5	对比 例 6	对比 例 7
PBT	30			35	50	40	20
PTT		40					20
PET			80	35		40	20
三(二乙基次磷酸)铝	5	10	20			5	10
四(二乙基次磷酸)钛				10	13	5	
三聚氰胺多聚磷酸盐	5	5	10	5	4	4	4
乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚物	4	1	2	0.5	1	2	4
受阻酚类抗氧化剂	0.4	0.2	0.6	0.3	0.1	0.2	0.1
亚磷酸酯抗氧化剂	0.2	0.1	0.3	0.4	0.1	0.5	0.3
季戊四醇硬脂酸酯	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
无碱玻纤	5	15	20	30	50	50	40
拉伸强度保持率/%	43.1	42.4	43.7	42.8	41.6	40.0	41.7
弯曲强度保持率/%	42.9	38.6	39.6	37.5	36.8	38.9	40.8
弯曲模量保持率/%	39.4	40.2	41.9	38.4	39.5	37.8	40.2
悬臂梁缺口冲击保持率/%	40.5	37.8	38.9	39.2	41.7	36.7	39.5
阻燃等级/1.6mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0076] 表 3

[0077]

	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11

[0078]

PBT	30			35
PTT		40		
PET			80	35
三(二乙基次磷酸)铝	5	10	20	
四(二乙基次磷酸)钛				10
三聚氰胺多聚磷酸盐	5	5	10	5
乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚物	4	1	10	0.5
单碳化二亚胺	0.3	0.5	0.8	1
双酚 A 环氧树脂	0.3	0.5	0.8	1
受阻酚类抗氧化剂	0.4	0.2	0.6	0.3
亚磷酸酯抗氧化剂	0.2	0.1	0.4	0.4
季戊四醇硬脂酸酯	0.01	0.4	2	0.5
无碱玻纤	5	15	20	30
拉伸强度/MPa	98	104	110	113
弯曲强度/MPa	131	152	149	159
弯曲模量/MPa	6328	6529	6751	6930
悬臂梁缺口冲击/(KJ/m ²)	6.4	7.9	8.4	8.5
阻燃等级/1.6mm	V-0	V-0	V-0	V-0

[0079] 表 4

[0080]

	对比 例 8	对比 例 9	对比 例 10	对比 例 11
PBT	30			35
PTT		40		
PET			80	35
三(二乙基次磷酸)铝	5	10	20	
四(二乙基次磷酸)钛				10
三聚氰胺多聚磷酸盐	5	5	10	5
乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚物	4	1	10	0.5
单碳化二亚胺	0.3	0.5	0.8	1
受阻酚类抗氧化剂	0.4	0.2	0.6	0.3
亚磷酸酯抗氧化剂	0.2	0.1	0.4	0.4
季戊四醇硬脂酸酯	0.01	0.4	2	0.5
无碱玻纤	5	15	20	30

[0081]

拉伸强度/MPa	73	84	81	84
弯曲强度/MPa	116	129	131	134
弯曲模量/MPa	5319	5411	5424	5587
悬臂梁缺口冲击/(KJ/m ²)	5.7	6.0	5.2	5.8
阻燃等级/1.6mm	V-0	V-0	V-0	V-0

[0082] 比较表 1 和表 2 可知,在聚酯组合物中加入抗水解剂和扩链剂后,本发明所述的聚酯组合物的抗水解性能较高。从表 3 和表 4 可知,扩链剂能大大提高材料的力学性能。

[0083] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。