



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113150504 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 202010409355.1

C08K 7/14 (2006.01)

(22) 申请日 2020.05.14

C08G 63/199 (2006.01)

(30) 优先权数据

G01S 13/88 (2006.01)

16/853,044 2020.04.20 US

(71) 申请人 长春人造树脂厂股份有限公司

地址 中国台湾台北市中山区松江路301号7楼

(72) 发明人 林得顺 洪澄祥 蔡欣宪 郑博元

林永昇 黄坤源 周俊彦

(74) 专利代理机构 北京维澳专利代理有限公司

11252

代理人 王立民 曾晨

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08K 13/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

激光可焊接的组合物、可透光树脂、模制品及雷达传感器

(57) 摘要

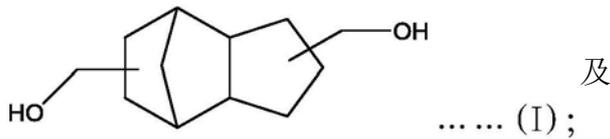
本发明提供一种激光可焊接的组合物、可透光树脂、模制品及雷达传感器,该组合物在各种实施例中包含一三环癸烷二甲醇修饰共聚物、一对苯二甲酸型聚酯及一无机填料。相较于不含三环癸烷二甲醇修饰共聚物的组合物,本发明组合物具有改善且均匀的激光透射率,因此包括该组合物的焊接产品具有改善的结合强度而需要更强的抗拉强度才能撕裂开。



1. 一种组合物, 其特征在于, 包括:

a. 一无机填料;

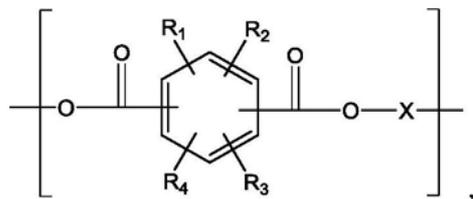
b. 一共聚物, 该共聚物包含一重复单元, 该重复单元衍生自由式 (I) 所表示的至少一单体:



c. 一聚酯;

其中, 相对于该组合物, 该共聚物中衍生自以式 (I) 所表示单体的部分为1至70wt%。

2. 如权利要求1所述的组合物, 其特征在于, 该聚酯包含一邻苯二甲酸型重复单元, 该邻苯二甲酸型重复单元具有以下结构:



其中, X是具有2至6个碳原子的二价脂肪族烃基, 并且R₁、R₂、R₃和R₄个别为氢、具有1至6个碳原子的烷基、卤素、具有1至6个碳原子的烷氧基、具有2至6个碳原子的烷氧羰基、腈基、胺基、磺酰基、硝基或苯氧基。

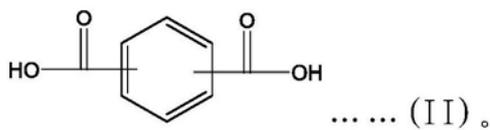
3. 如权利要求2所述的组合物, 其特征在于, X是具2至6个碳原子的烷基。

4. 如权利要求1所述的组合物, 其特征在于, 该聚酯选自由聚对苯二甲酸丁二酯、聚间苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚间苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚间苯二甲酸丙二酯、热塑性聚醚酯弹性体及其组合所组成的群组。

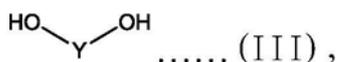
5. 如权利要求1所述的组合物, 其特征在于, 该聚酯包含聚对苯二甲酸丁二酯。

6. 如权利要求1所述的组合物, 其特征在于, 该无机填料选自由玻璃纤维、石英、无定形二氧化硅、硅酸胶、陶瓷、氧化锆及其组合所组成的群组。

7. 如权利要求1所述的组合物, 其特征在于, 该共聚物衍生自复数种单体, 该复数种单体包含以式 (I) 表示的单体及以式 (II) 表示的单体:

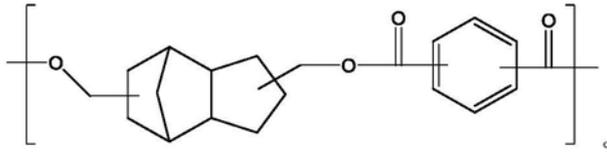


8. 如权利要求7所述的组合物, 其特征在于, 该复数种单体还包含以式 (III) 表示的单体:

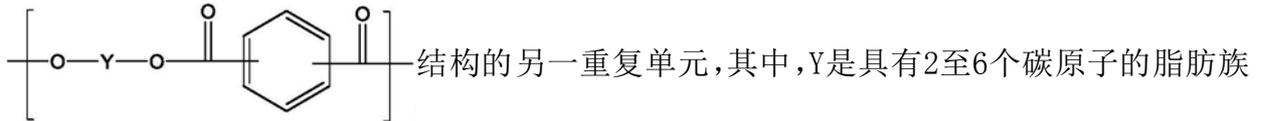
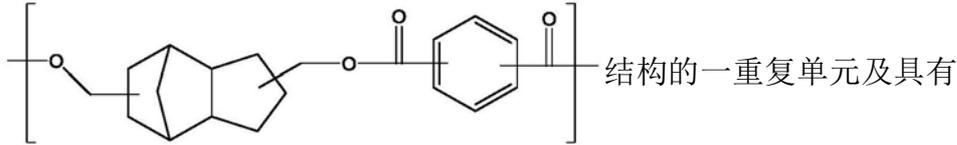


其中, Y为具有2至6个碳原子的脂肪族烃基。

9. 如权利要求7所述的组合物, 其特征在于, 该共聚物包含一重复单元, 该重复单元具有以下结构:



10.如权利要求8所述的组合物,其特征在于,该共聚物包含具有



烃基。

11.如权利要求8所述的组合物,其特征在于,式(III)选自由乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、戊二醇及其组合所组成的群组。

12.如权利要求8所述的组合物,其特征在于,形成该共聚物以式(I)表示的单体与以式(III)表示的单体的莫耳比介于99:1至1:99。

13.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,还包含一添加剂。

14.如权利要求13所述的组合物,其特征在于,该添加剂选自由抗氧化剂、润滑剂及其组合所组成的群组。

15.如权利要求10所述的组合物,其特征在于,该共聚物的特性黏度介于0.6至0.9dL/g。

16.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,相对该组合物,该共聚物中衍生自以式(I)所示单体的部分为1至50wt%。

17.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,其用于激光焊接。

18.一种可透光树脂,其特征在于,包含如权利要求1所述的组合物。

19.一种模制品,其特征在于,包含如权利要求1所述的组合物。

20.如权利要求19所述的模制品,其特征在于,包括通过激光焊接结合的二个成形部件,其中至少一成形部件包含如权利要求1所述的组合物,其中,该模制品的焊接强度为14MPa或以上。

21.如权利要求19所述的模制品,其特征在于,其对于约1.5mm的厚度具有约10%或以上的平均激光透射率,其中,对于厚度为约1.5mm,在该模制品的两个或多个位置处的激光透射率差异为12%以下。

22.一种雷达传感器,其特征在于,包含如权利要求1所述的组合物。

激光可焊接的组合物、可透光树脂、模制品及雷达传感器

技术领域

[0001] 本发明是关于一种具有高而一致的激光透射率的组合物，特别是一种激光可焊接的组合物、可透光树脂、模制品及雷达传感器。

背景技术

[0002] 激光焊接 (laser welding) 是一种使用激光束将两个或更多个材料连接在一起的制造技术。金属和热塑性塑料是两种常见的用于激光焊接的材料。激光焊接需要从被焊接部件的一侧进入焊接区域，并随着强烈的激光迅速加热材料而形成焊接。激光束是通过激发辐射而放大的光，是具有低光束发散及高能量含量的单波长单相光，故在其撞击表面时会产生热。因此，激光焊接可精确控制焊接区域，形成美观的焊缝，并且几乎不会损坏周围的材料或敏感的电子设备，同时在此过程中不会产生任何微粒。

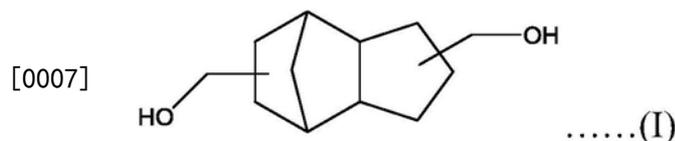
[0003] 使用激光辐射结合塑料时，集中的激光束穿过上部的激光可透射部分，到达欲接合的两个部件的界面，并且激光被下部的连接部件吸收后转化为热能，而部分热能被传递到上层部件，以使两个部件都熔化。在界面处产生的热会形成熔化的焊缝，并使两个塑料融合。

[0004] 激光可焊接材料的透射率 (transmittance, 又称“透光率 (light transmittance)”) 的改善方法包括增加非晶态部分及成核剂，以减少激光束的散射。然而，在实现塑料的激光透射率均匀性的同时，要实现高透射率而使焊接部件高强度结合一直是挑战。

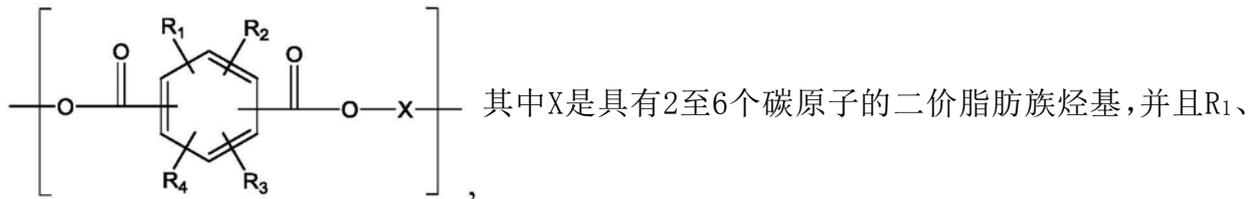
发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种激光可焊接或激光透射的新型组合物。本发明的另一目的是提供新型激光可焊接组合物，该组合物具有改善的、均匀的激光透射率并且提供高焊接强度。本发明的又另一目的是提供由该些组合物制备的激光焊接产品及其用途。

[0006] 本发明提供一种组合物，其对于使用该组合物制备的模制品 (或称成型品) 具有改善的、均匀的激光透射率，而该组合物包括：(1) 一种或多种无机填料；(2) 一种或多种至少使用三环癸烷二甲醇 (tricyclodecane dimethanol, TCDDM) 或式 (I) 化合物制备的共聚物，从而包含衍生自其的重复单元的共聚物；及 (3) 一种或多种聚酯。在许多实施例中，该组合物包含三环癸烷二甲醇的残基，其含量相对于该组合物为 1wt% 至 70wt%。



[0008] 在一些实施例中，该一种或多种聚酯为聚对苯二甲酸伸烷基酯型聚酯 (polyalkylene terephthalate-type polyester)，且/或具有重复单元



R₂、R₃和R₄个别为氢、具有1至6个碳原子的烷基、卤素、具有1至6个碳原子的烷氧基、具有2至6个碳原子的烷氧羰基、腈基、胺基、磺酰基、硝基或苯氧基。在进一步的实施例中,该组合物中的该一种或多种聚酯为聚对苯二甲酸丁二酯 (polybutylene terephthalate, PBT)、聚间苯二甲酸丁二酯 (polybutylene isophthalate, PBI)、聚对苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET)、聚间苯二甲酸乙二酯 (polyethylene isophthalate, PEI)、聚对苯二甲酸丙二酯 (polytrimethylene terephthalate, PTT)、聚间苯二甲酸丙二酯 (polytrimethylene isophthalate, PTI)、热塑性聚醚酯弹性体 (thermoplastic polyether ester elastomer, TPEE)、其共聚物或其组合。

[0009] 在一些实施例中,该一种或多种无机填料可为玻璃纤维、石英、无定形二氧化硅、硅酸胶、陶瓷、氧化锆或其组合。

[0010] 在一些实施例中,该一种或多种共聚物衍生自至少TCDDM及对苯二甲酸 (PTA)。在进一步的实施例中,该一种或多种共聚物衍生自TCDDM、PTA及烷二醇。

[0011] 因此,在一些实施例中,该组合物包括一无机填料、一TCDDM改质聚合物 (例如衍生自TCDDM、PTA及1,4-丁二醇 (1,4-butanediol, BDO) 的共聚物) 及一对苯二甲酸型聚酯 (如PBT), 其中,在该组合物中的TCDDM残基含量为1wt%至70wt%。

[0012] 在许多实施例中,本发明的组合物在包含该组合物的模制品中,对于厚度1.5mm,在波长800至1200nm下具有不低于10%的透射率。在进一步的实施例中,该组合物在包含该组合物的产品的两个或更多个位置处的透射率的差异小于12%。例如,该组合物对于包含该组合物的产品,在一个位置处对于厚度1.5mm在一波长下具有X₁%的透射率,而在另一位置处同样对于厚度1.5mm在一波长具有X₂%的透射率,并且X₁与X₂的差小于12,使得在两个位置处的波长的透射率差异小于全透射率的12%。

[0013] 以上概述并非旨在呈现本发明的所有实施例或所有方面,而仅是提供本文阐述的一些新方面和新特征的示例。通过以下结合附图的详细描述,本发明的其他特征及优点将变得显而易见,所述附图示例性示出本发明实施例的各种特征。

附图说明

[0014] 附图示出示范性实施例或比较例,所示实施例和附图旨在说明而非限制本发明。

[0015] 图1由玻璃纤维 (30wt%)、PBT树脂 (53.6wt%)、聚碳酸酯 (15wt%)、抗氧化剂 (0.2wt%) 和润滑剂 (0.2wt%) 制成的比较例 (下表1中的“C1”) 的偏光显微镜影像。在组合物中,PBT与聚碳酸酯的掺合物在显微镜下呈现明显的相分离,表示至少该组合物的光学性质不均匀。

[0016] 图2及图3分别为激光焊接组件的俯视平面图和侧剖面图,该激光焊接组件左侧具有激光吸收接合部件100,右侧具有由本发明组合物制成的激光透射部件200。平面图 (图2) 上示出在其上截取剖面图 (图3) 的平面3,以虚线从该平面切割该剖面。在激光透射部件200

和激光吸收接合部件100之间的界面处留下焊缝210。位于激光透射部件200角落的注入口220是用于将熔融的组合物注入模具中。以焊缝210分隔,较靠近注入口220的位置230作为测试透射率“Ti”的起始位置,而较远离注入口220的位置240作为测试透射率“Te”的终止位置。以通用的试验机(例如INSTRON 3366)测试激光焊接组件的焊接强度,测试时,在试验机中由激光吸收接合部件100的一端及激光透射部件200的另一端往相反方向拉动激光焊接组件。

[0017] 附图标记说明:

[0018] 3:截取剖面图(图3)的平面

[0019] 100:激光吸收接合部件

[0020] 200:激光透射部件

[0021] 210:焊缝

[0022] 220:注入口

[0023] 230:透射率测试起始位置

[0024] 240:透射率测试终止位置

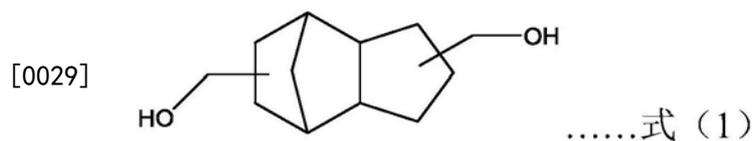
[0025] 【生物材料寄存】无。

具体实施方式

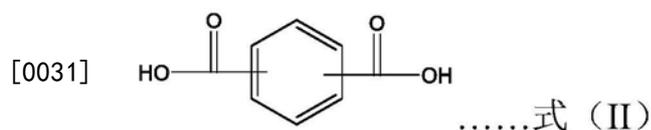
[0026] 术语“聚合物”通常包括均聚物、共聚物(例如嵌段、接枝、随机和交替共聚物)、三元聚合物及其掺合物和修饰物。此外,除非另有特别限制,术语“聚合物”应包括该材料的所有可能的几何组态,这些组态包括同排、对排和随机对称。

[0027] 术语“聚酯”旨在包括一种聚合物,其中至少85%的重复单元是二羧酸和二羟基醇的缩合产物,其具有通过形成酯单元而创造的聚合物链。所述聚合物包括芳香族、脂肪族、饱和及不饱和的二元酸和二元醇。术语“聚酯”还包括共聚物(例如嵌段、接枝、随机和交替共聚物)及其掺合物和修饰物。聚酯的一示例为PBT,其为BDO和PTA的缩合产物。

[0028] 术语“三环癸烷二甲醇(tricyclodecane dimethanol,TCDDM)”指式(I)化合物。在一些实施例中,式(I)包括3,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0²⁻⁶]癸烷、3,9-双(羟甲基)三环[5.2.1.0²⁻⁶]癸烷、4,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0²⁻⁶]癸烷、4,9-双(羟甲基)三环[5.2.1.0²⁻⁶]癸烷、5,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0²⁻⁶]癸烷及5,9-双(羟甲基)三环[5.2.1.0²⁻⁶]癸烷中的任何一种或多种。在一些实施例中,TCDDM为八氢-4,7-亚甲基-1H-茚-1,5-二甲醇(octahydro-4,7-methano-1H-indene-1,5-dimethanol)。



[0030] 术语“对苯二甲酸(terephthalic acid,PTA)”指式(II)化合物。在一些实施例中,式(II)包括1,4-苯二甲酸、1,3-苯二甲酸及1,2-苯二甲酸中的任何一种或多种。在一些实施例中,PTA指1,4-苯二甲酸。



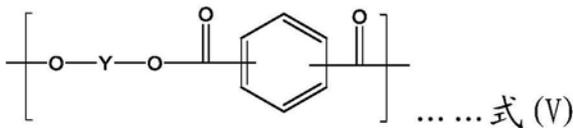
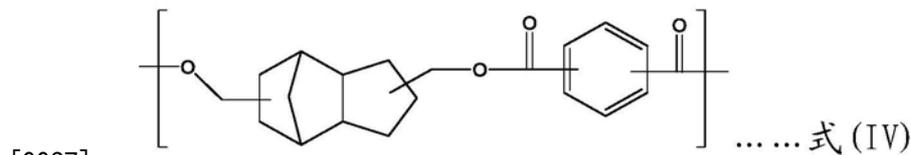
[0032] 本发明提供一种组合物,其成分至少包括一无机填料、一共聚物及一聚酯。在一些方面,该组合物是这些成分的掺合物或混合物。在一些方面,该组合物是激光可透射的。在一些方面,该组合物为树脂形式。

[0033] 共聚物

[0034] 在许多实施例中,该组合物中的该共聚物由至少一种、两种或三种不同的(共)单体衍生或制备。在一些实施例中,形成该共聚物的单体包括式(I)-(III)化合物中的任何一种或多种,其中Y是具有2至6个碳原子的脂肪族烃基。

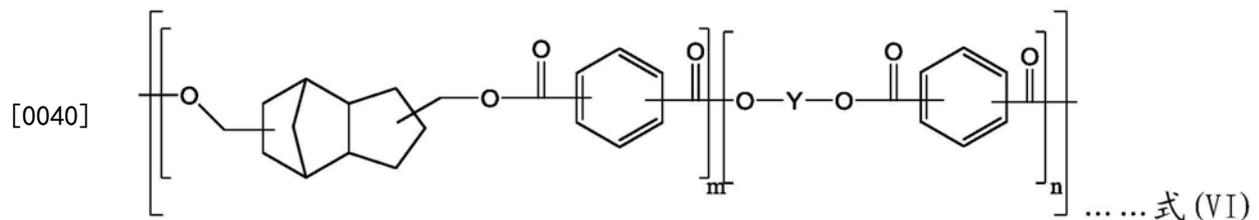
[0035]  ... 式(III)

[0036] 于一实施例中,该共聚物衍生自以式(I)、式(II)及式(III)表示的共聚单体。在一些方面,该共聚物包含具有(IV)结构的重复单元及具有(V)结构的重复单元。在其他方面,该共聚物衍生自式(I)、(II)和(III)化合物,其中,这些化合物中的一个或二个或三个个别被一个或多个碳原子数为1至6的烷基、一个或多个卤素、一个或多个碳原子数为1至6的烷氧基、一个或多个碳原子数为2至6的烷氧羰基、腈基、胺基、磺酰基、硝基或苯氧基取代。

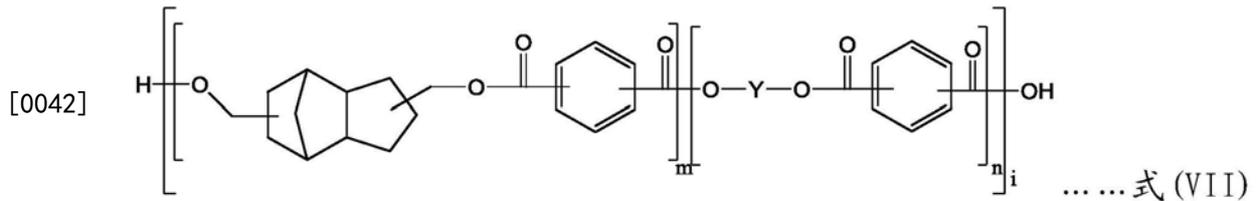


[0038] 于另一实施例中,该共聚物衍生自以式(I)及式(II)表示的单体,而没有式(III)化合物。在一些方面,该共聚物包含具有(IV)结构的重复单元。在其他方面,该共聚物衍生自式(I)及(II)化合物,其中,这些化合物中的一个或二个个别被一个或多个碳原子数为1至6的烷基、一个或多个卤素、一个或多个碳原子数为1至6的烷氧基、一个或多个碳原子数为2至6的烷氧羰基、腈基、胺基、磺酰基、硝基或苯氧基取代。

[0039] 于一实施例中,该组合物中的该共聚物具有由一个或多个式(IV)-(VI)表示的一个或多个重复单元,其中,m和n个别在每一重复单元中独立地为大于或等于1的整数,并且Y为具有2至6个碳原子的脂肪族烃基。



[0041] 于另一实施例中,该组合物中的该共聚物具有式(VII),其中,m为大于或等于1的整数(例如从1至100,000),并且在该共聚物的各部分(例如中括号下标为i的重复单元)中可为相同或不同,n为大于或等于1的整数(例如从1至100,000),并且在该共聚物的各部分(例如中括号下标为i的重复单元)中可为相同或不同,i为大于1的整数(例如从2至100,000),而Y为具有2至6个碳原子的脂肪族烃基。



[0043] 在其他实施例中,该共聚物为一聚酯,该聚酯是用一个或多个衍生自式(I)化合物的官能基修饰而得,并且修饰前的该聚酯可以与作为该组合物另一成分的聚酯相同或不同。

[0044] 在许多实施例中,衍生自以式(I)表示单体的部分,或TCDDM残基含量,相对于该共聚物的重量,在该共聚物中约为1wt%-5wt%、5wt%-10wt%、10wt%-15wt%、15wt%-20wt%、20wt%-25wt%、25wt%-30wt%、30wt%-40wt%、40wt%-50wt%、50wt%-60wt%或60wt%-70wt%。在许多实施例中,TCDDM残基是指聚合物中的三环癸烷二羟甲基(tricyclodecane dihydroxymethyl group)及/或三环癸烷甲醇单羟甲基端基(tricyclodecane methanol monohydroxymethyl end group)。

[0045] 在各方面,该组合物是一衍生自共聚单体的聚合物,该共聚单体包含式(I)化合物、式(II)化合物,并任选地包含式(III)化合物,这些化合物各自独立任选地具有一个或多个取代基,在式(I)化合物:式(II)化合物:式(III)化合物的莫耳比(a:b:c)中,a为大于0且最大为10的数;b为大于0且最大为10的数;c为0至10的数。于一实施例中,c=0且a=b=1。于一实施例中,b=a+c。于一实施例中,b>a。于一实施例中,c>b。于另一实施例中,c>a且c>b。

[0046] 于一实施例中,该组合物包含一共聚物,该共聚物衍生自TCDDM、PTA及BDO。在其他实施例中,该组合物包含一共聚物,该共聚物衍生自TCDDM、PTA及BDO,其中,TCDDM与BDO的莫耳比约为约1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:11、1:12、1:13、1:14或1:15。于另一实施例中,该组合物包含一共聚物,该共聚物衍生自TCDDM、PTA及BDO,其中,TCDDM与BDO的莫耳比约为约1:2。于另一实施例中,该组合物包含一共聚物,该共聚物衍生自TCDDM、PTA及BDO,其中,TCDDM与BDO的莫耳比约为约1:4.98。于又另一实施例中,该组合物包含一共聚物,该共聚物衍生自TCDDM、PTA及BDO,其中,TCDDM与BDO的莫耳比约为约1:14.02。

[0047] 于另一实施例中,该组合物包含一共聚物,该共聚物衍生自TCDDM及PTA,并且不含BDO。

[0048] 在进一步的实施例中,该组合物中该共聚物的含量相对于该组合物为约1wt%至约99wt%。在一些方面,该组合物中该共聚物的含量相对于该组合物为约10wt%至约70wt%。在其他方面,该组合物中该共聚物的含量相对于该组合物为约15wt%至约50wt%。一方面,该组合物中该共聚物的含量为约11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%或20wt%。另一方面,该组合物中该共聚物的含量为约30wt%。又另一方面,该组合物中该共聚物相对于该组合物的含量为约50wt%。

[0049] 在许多实施例中,本发明的组合物(至少包含一无机填料、一共聚物及一聚酯)中的TCDDM残基的含量相对于该组合物的重量为约0.1wt%-1wt%、1wt%-5wt%、5wt%-10wt%、10wt%-15wt%、15wt%-20wt%、20wt%-25wt%、25wt%-30wt%、30wt%-40wt%、40wt%-50wt%、50wt%-60wt%或60wt%-70wt%。于一实施例中,该TCDDM残基的含量相对

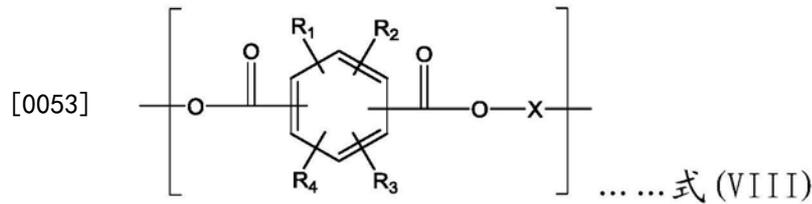
于该组合物的重量为约1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%、20wt%、21wt%、22wt%、23wt%、24wt%、25wt%、26wt%、27wt%、28wt%、29wt%、30wt%、31wt%、32wt%、33wt%、34wt%或35wt%，或介于所列的任何两个数值之间的范围内。于一实施例中，该TCDDM残基的含量相对于该组合物的重量为约1wt%至7wt%。于一实施例中，该TCDDM残基的含量相对于该组合物的重量为约7wt%至14wt%。于一实施例中，该TCDDM残基的含量相对于该组合物的重量为约14wt%-20wt%。于一实施例中，该TCDDM残基的含量相对于该组合物的重量为约20wt%-35wt%。于一实施例中，该TCDDM残基的含量相对于该组合物的重量为约35wt%-50wt%。于一实施例中，该TCDDM残基的含量相对于该组合物的重量为约50wt%-70wt%。

[0050] 在许多实施例中，该组合物中任何一种所揭示的共聚物具有各自的特性黏度 (intrinsic viscosity, IV)，其至少为0.6dL/g、介于约0.7dL/g与约0.8dL/g之间或者介于约0.6dL/g与1dL/g之间。再进一步的实施例中，该组合物中任何一种所揭示的共聚物具有各自的熔融温度 (melting temperature, T_m)，其介于225°C至150°C，或约225°C、220°C、215°C、210°C、205°C、200°C、195°C、190°C、185°C、180°C、175°C、170°C、165°C、160°C、155°C或150°C，或介于所列的任何两个数值之间的范围内。不受理论束缚，该共聚物的熔点通常会随着该共聚物中该TCDDM残基含量增加而降低，并且PBT本身的熔点为约225°C。再进一步的实施例中，该组合物中任何一种所揭示的共聚物具有各自的分子量，其为约800-900g/mol、900-1000g/mol、1000-1100g/mol、1100-1200g/mol、1200-1300g/mol、1300-1400g/mol、1400-1500g/mol、1500-1600g/mol、1600-1700g/mol、1700-1800g/mol、1800-1900g/mol、1900-2000g/mol、2000-5000g/mol、5000-10000g/mol或更大。在一些方面，该组合物中该共聚物及该聚酯具有相似的分子量，例如，与两者较大的分子量相比，差异小于10%、20%、30%、40%或50%。

[0051] 聚酯

[0052] 于一实施例中，该聚酯为PBT。于另一实施例中，该聚酯通过将PTA或对苯二甲酸二甲酯与BDO进行聚缩合而制备的芳香族聚酯。在其他实施例中，该聚酯为PET、PEI、PPT、PPI、PTT、PTI、PBT、PBI、TPEE (例如，聚乙烯-对-伸苯基酯醚 (polyethylene-p-phenylene ester ether)、聚乙烯-间-伸苯基酯醚 (polyethylene-m-phenylene ester ether)、聚乙烯-邻-伸苯基酯醚 (polyethylene-o-phenylene ester ether)、聚三亚甲基-对-伸苯基酯醚 (polytrimethylene-p-phenylene ester ether)、聚三亚甲基-间-伸苯基酯醚 (polytrimethylene-m-phenylene ester ether)、聚三亚甲基-邻-伸苯基酯醚 (polytrimethylene-o-phenylene ester ether)、聚丁烯-对-伸苯基酯醚 (polybutylene-p-phenylene ester ether)、聚丁烯-间-伸苯基酯醚 (polybutylene-m-phenylene ester ether)、聚丁烯-邻-伸苯基酯醚 (polybutylene-o-phenylene ester ether)) 或其混合物或共聚物。在其他实施例中，该聚酯为包括聚伸烷基伸苯基酯 (polyalkylene phenylene esters) 及聚伸烷基伸苯基酯醚 (polyalkylene phenylene ester ethers) 的脂肪族聚酯，其具有以式 (VIII) 表示的重复单元，其中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同，并且各自为氢、具有1至6个碳原子的烷基 (例如甲基、乙基、正丙基、异丙基)、卤素 (例如氟、溴、氯)、具有1至6个碳原子的烷氧基 (例如甲氧基、乙氧基)、具有2至6个碳原子的烷氧羰基 (例如甲氧羰基、乙

氧羰基)、腈基、胺基、磺酰基、硝基或苯氧基;X为具有1至10个碳原子的二价脂肪族烃基(例如亚甲基、二亚甲基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、乙烯、丙烯、甲基三亚甲基、丁烯)。



[0054] 在一些实施例中,该组合物包含一聚酯,该聚酯具有上述结构并且其特性黏度为0.6dL/g至0.9dL/g。在一些实施例中,该组合物包含一聚酯,该聚酯具有上述结构并且其特性黏度为0.7dL/g至0.8dL/g。

[0055] 在进一步的实施例中,该组合物包含一聚酯,该聚酯具有上述结构,并且其羧端基(carboxylic end group,CEG)含量相对于该聚酯的重量不超过15meq/kg。于一实施例中,该组合物包含一聚酯,该聚酯具有上述结构,并且其CEG含量相对于该聚酯的重量不超过14meq/kg。于一实施例中,该组合物包含一聚酯,该聚酯具有上述结构,并且其CEG含量相对于该聚酯的重量为小于13meq/kg。于一实施例中,该组合物包含一聚酯,该聚酯具有上述结构,并且其CEG含量相对于该聚酯的重量为小于12meq/kg。于一实施例中,该组合物包含一聚酯,该聚酯具有上述结构,并且其CEG含量相对于该聚酯的重量为小于11meq/kg。于一实施例中,该组合物包含一聚酯,该聚酯具有上述结构,并且其CEG含量相对于该聚酯的重量为小于10meq/kg。在其他方面,本发明聚酯的CEG含量相对于该聚酯的重量为5至15meq/kg、7至13meq/kg或8至12meq/kg。

[0056] 在许多实施例中,该组合物中的该聚酯的含量相对于该组合物为约10wt%-20wt%、20wt%-30wt%、30wt%-40wt%、40wt%-50wt%、50wt%-60wt%、60wt%-70wt%、70wt%-80wt%或80wt%-90wt%。于一实施例中,该组合物中的该聚酯为聚对苯二甲酸丁二酯,并且其含量相对于该组合物为约15wt%至75wt%。在另一实施例中,该组合物中的该聚酯为聚对苯二甲酸丁二酯,并且其含量相对于该组合物为约35wt%至70wt%。

[0057] 无机填料、添加剂或其他

[0058] 除了上述组分,该组合物还可依据目的包含一纤维状、颗粒状或片状的填料,以获得机械强度、耐热性、任意的透射率、尺寸稳定性(抗变形和翘曲)及电性的性质,或者对激光透射率没有任何不利影响。在许多实施例中,较佳为激光透射性的填料或添加剂。

[0059] 作为该组合物的组分,示例性的纤维状填料包括玻璃纤维、二氧化硅纤维、氧化铝纤维、二氧化硅、氧化铝纤维、硅酸铝纤维、氧化锆纤维、钛酸钾纤维、晶须(例如碳化硅、氧化铝、氮化硼等的晶须)和硅灰石。示例性的片状填料包括滑石、云母和玻璃鳞片。示例性的颗粒状填料包括玻璃珠、玻璃粉末或粉末状玻璃、磨碎纤维、黏土、组织化黏土、瓷、钛酸钾、碳酸钙、氧化钛、长石质矿物和石墨。

[0060] 在一些实施例中,除了上述组分,该组合物还包含有机纤维,例如脂肪族或芳香族聚酰胺、芳香族聚酯、丙烯酸树脂(如聚丙烯腈)、由人造丝等形成的纤维及/或碳纤维。

[0061] 在各种实施例中,所述的无机填料(如玻璃纤维)的含量占该组合物的重量为约0.1wt%-1wt%、1wt%-10wt%、10wt%-20wt%、20wt%-30wt%、30wt%-40wt%、40wt%-

50wt%或50wt%-70wt%。于一实施例中,该无机填料在该组合物中的含量为约0.1wt%-10wt%。于一实施例中,该无机填料在该组合物中的含量为约10wt%-20wt%。于一实施例中,该无机填料在该组合物中的含量为约20wt%-40wt%。于一实施例中,该无机填料在该组合物中的含量为约40wt%-60wt%。于一实施例中,该无机填料在该组合物中的含量为约60wt%-70wt%。

[0062] 在各种实施例中,该组合物可进一步包含一种或多种添加剂、修饰剂或强化剂,以提供广泛的性能。示例性的添加剂包括安定剂(例如紫外线吸收剂)、抗氧化剂(例如亚磷酸盐、酚、醌、吩噻嗪(phenothiazine))、热安定剂、紫外线安定剂、润滑剂(例如非离子润滑剂(如乳化或磺化矿物油)、阳离子润滑剂(如聚乙烯亚胺盐、四乙基戊胺或多胺))、脱模剂、催化剂去活化剂、成核剂(例如金属盐(如碳酸钠或碳酸氢钠))、结晶促进剂等。在一些实施例中,所述的添加剂如抗氧化剂、润滑剂及成核剂的组合在该组合物中的含量按重量计为约1wt%-5wt%。

[0063] 在进一步的实施例中,本发明组合物进一步包含聚碳酸酯。在其他实施例中,本发明组合物不包含聚碳酸酯。

[0064] 制备本发明组合物

[0065] 在许多实施例中,本发明组合物为树脂形式。所述组合物的制备通常以受控方式在混合机(例如BANBURY®混合机、BRABENDER®混合机、辊磨机或挤出机(如螺杆挤出机))中将各组分(例如,至少该共聚物、该聚酯和无机填料以及任选的其他添加剂的组合)均匀混合。在一些方面,将混合物挤出、冷却及造粒;或将其切割或模制成任何形状(例如薄膜、长纤维、圆形、正方形、矩形、颗粒、微粒等)。在一些方面,为了实现均匀混合,将混合温度提高至约150°C-175°C、175°C-200°C、200°C-250°C、250°C-300°C或300°C-350°C。于一实施例中,混合温度高于该共聚物和该聚酯的熔融温度。于一实施例中,混合温度高于该共聚物的熔融温度。于一实施例中,混合温度高于该聚酯的熔融温度。于另一实施例中,混合温度高于该共聚物、该聚酯和该无机填料的熔融温度。

[0066] 在许多实施例中,该共聚物为三环癸烷二甲醇修饰聚酯。制备三环癸烷二甲醇修饰聚酯可通过任选地在催化剂存在下在升高的温度下将单体(例如含羧酸化合物、三环癸烷二甲醇及任选地另一含醇化合物)混合以进行酯化反应,例如,介于180°C-190°C、190°C-200°C、200°C-210°C、210°C-220°C、220°C-230°C、230°C-240°C或240°C-250°C下进行一段时间。在许多实施例中,当酯化反应完成约85%、86%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%或100%(例如,以酯化反应产生的水的含量表示反应完成度)时,将反应器中的压力降低到例如0.1mmHg。在各方面,酯化反应在受控的混合环境中进行,藉由控制搅拌器的扭矩使混合物(产物)的特性黏度达到期望范围(例如,约0.7dL/g或约0.7-0.8dL/g)。混合过程的示例性受控方式包括使机器中的液面维持于一受控液面(例如,不超过35%、30%、25%或20%)、使混合物的黏度维持于一受控黏度(例如,不超过75Pa·s),以及使电流维持于一受控电流以持续搅拌反应混合物。

[0067] 产品、性质及其用途

[0068] 包含本发明组合物或由本发明组合物组成的产品在整个产品的不同位置具有一致的透光率,其中,以产品厚度为1.5mm计,波长在800nm至1200nm之间的透光率在包含本发明组合物或由本发明组合物组成的产品的任何两个位置上最多相差12%。在一些实施例

中,由本发明组合物制成的产品在一个点处具有 $X_1\%$ 的透光率,该点的厚度为1.5mm或光程长度为1.5mm,而在另一个点上具有一第二透光率 $X_2\%$,该点的厚度为1.5mm或光程长度为1.5mm,其中,光的波长在800nm至1200nm之间, $X_1 \geq 10$, $X_2 \geq 10$,且 $|X_1 - X_2| \leq 12$,并且该二个点可相距至少1mm、2mm、3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm、1cm、2cm、3cm、4cm、5cm、10cm、20cm、30cm、40cm或50cm或更远,因此,由本发明组合物制成的产品在大面积(或体积)中可具有一致的透光率(偏差 $|X_1 - X_2| \leq 12$)。另一方面,就厚度为1.5mm或对一个光波长(例如激光波长)的光程长度为1.5mm的本发明组合物而言, $20 \leq X_1 \leq 35$, $20 \leq X_2 \leq 35$,且 $|X_1 - X_2| \leq 12$ 。在另一实施例中,就厚度为1.5mm或对一个光波长(例如激光波长)的光程长度为1.5mm的本发明组合物而言,该组合物的透光率满足:(1) X_1 约为11到20之间的任何整数,或介于11到20的任何两个整数之间的范围, X_2 约为11到20之间的任何整数,或介于11到20的任何两个整数之间的范围,并且 $|X_1 - X_2| \leq 5$;(2) X_1 大于20且小于35或介于21到34的任何两个整数之间的范围内, X_2 大于20且小于35,或介于21到34的任何两个整数之间的范围内,并且 $|X_1 - X_2| \leq 12$;或(3) $X_1 \geq 35$, $X_2 \geq 35$,且 $|X_1 - X_2| \leq 5$ 。另一方面,透光率($X\%$)的偏差 $|X_1 - X_2| \leq 5$ 。另一方面,透光率($X\%$)的偏差 $|X_1 - X_2| \leq 4$ 。另一方面,透光率($X\%$)的偏差 $|X_1 - X_2| \leq 3$ 。另一方面,透光率($X\%$)的偏差 $|X_1 - X_2| \leq 2$ 。另一方面,透光率($X\%$)的偏差 $|X_1 - X_2| \leq 1$ 。

[0069] 在进一步的实施例中,考虑到光通过产品的光程长度,由本发明组合物制成的产品可具有不同的形状或厚度,但在其各个点/位置仍具有一致的透光率。透光率取决于厚度。例如,光通过本发明组合物的厚度的吸亮度与光通过该组合物的光程长度成比例。透射率(以光的百分比表示)是100%减去被吸收的亮度(以百分比表示)。因此,当比较本发明组合物所制成的产品的各个位置处(厚度为1.5mm)的标准透射率时,在各个位置处的透光率相差12%以内。

[0070] 在许多实施例中,本发明组合物在包含该组合物的模制品中,当厚度为1.5mm时,在800至1200nm的波长下具有 $X_i\%$ 的透射率,其中, $X_i \geq 10$, $i=1$ 表示在第一位置的透射率测量, $i=2$ 表示在第一第二位置的透射率测量,其中, $|X_1 - X_2| \leq 12$ 。在一些实施例中,在包含该组合物的产品中,当厚度为1.5mm时,在约980nm的波长下, $10 \leq X_1 \leq 75$, $10 \leq X_2 \leq 75$,且 $|X_1 - X_2| \leq 12$ 。在一些实施例中,该组合物包含一无机填料、一TCDDM修饰的对苯二甲酸伸烷基酯型聚酯(TCDDM-modified alkylene terephthalate-type polyester)及一对苯二甲酸伸烷基酯,并且该组合物在包含其的模制品中,对于1.5mm厚度,在约980nm的波长下具有 $X_i\%$ 的透射率,其中, $11 \leq X_1 \leq 40$, $11 \leq X_2 \leq 40$,且 $|X_1 - X_2| \leq 12$ 。在一些实施例中,该组合物包含一无机填料、一TCDDM修饰的对苯二甲酸伸烷基酯型聚酯及一对苯二甲酸伸烷基酯,并且该组合物在包含其的模制品中,对于1.5mm厚度,在约980nm的波长下具有 $X_i\%$ 的透射率,其中, $11 \leq X_1 \leq 20$, $11 \leq X_2 \leq 20$,且 $|X_1 - X_2| \leq 5$ 。在一些实施例中,该组合物包含一无机填料、一TCDDM修饰的对苯二甲酸伸烷基酯型聚酯及一对苯二甲酸伸烷基酯,并且该组合物在包含其的模制品中,对于1.5mm厚度,在约980nm的波长下具有 $X_i\%$ 的透射率,其中, $20 \leq X_1 \leq 35$, $20 \leq X_2 \leq 35$,且 $|X_1 - X_2| \leq 12$ 。在另一些实施例中,该组合物包含一无机填料、一TCDDM修饰的对苯二甲酸伸烷基酯型聚酯及一对苯二甲酸伸烷基酯,并且该组合物在包含其的模制品中,对于1.5mm厚度,在约980nm的波长下具有 $X_i\%$ 的透射率,其中, $30 \leq X_1 \leq 40$, $30 \leq X_2 \leq 40$,且 $|X_1 - X_2| \leq 5$ 。

[0071] 在进一步的实施例中,在该模制品的两个或更多个位置处,就1.5mm的厚度而言,

其透射率变化在5%以内,并且每个位置对于800至1200nm的波长的透射率不低于10%。例如,该组合物在包含其的模制品中,就1.5mm的厚度而言,在约980nm的波长下,各个位置处的透射率差不大于总透射率的5%范围内,并且前述透射率可介于10%-15%、11%-16%、12%-17%、13%-18%、14-19%、15%-20%、16%-21%、17%-22%、18%-23%、19%-24%、20%-25%、21%-26%、22%-27%、23%-28%、24%-29%、25%-30%、26%-31%、27%-32%、28%-33%、29%-34%、30%-35%、31%-36%、32%-37%、33%-38%、34%-39%、35%-40%、36%-41%、37%-42%、38%-43%、39%-44%、40%-45%、41%-46%、42%-47%、43%-48%、44%-49%、45%-50%、46%-51%、47%-52%、48%-53%、49%-54%、50%-55%、51%-56%、52%-57%、53%-58%、54%-59%、55%-60%、56%-61%、57%-62%、58%-63%、59%-64%、60%-65%、61%-66%、62%-67%、63%-68%、64%-69%或65%-70%的范围内。即,本发明组合物在包含其的模制品中,对于1.5mm厚度,在800至1200nm的波长下具有不低于10%的透射率,并且在整个模制品中的透射率(以百分比表示)最多相差1%、2%、3%、4%或5%。

[0072] 在许多实施例中,该组合物包含TCDDM修饰的共聚物或在共聚物的主链及/或末端基中有TCDDM残基,并且所述共聚物为该组合物的组分之一。在本发明组合物的整体中,TCDDM残基为1wt%至70wt%。在一些实施例中,TCDDM残基在整个该组合物中为1wt%至10wt%。在一些实施例中,TCDDM残基在整个该组合物中为10wt%至20wt%。在一些实施例中,TCDDM残基在整个该组合物中为20wt%至30wt%。在一些实施例中,TCDDM残基在整个该组合物中为30wt%至40wt%。在一些实施例中,TCDDM残基在整个该组合物中为40wt%至50wt%。

[0073] 因此,于一实施例中,本发明组合物包含(1)一无机填料、(2)一TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯及(3)一PBT,其中,衍生自TCDDM的部分(或TCDDM残基)在该TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯中占约20wt%(或介于约15wt%至25wt%),且/或TCDDM残基在整个该组合物中为约1wt%至5wt%,该组合物在包含其的模制品中的任何位置处(例如,跨越至少1cm、2cm、3cm、4cm或5cm的距离),其透射率就1.5mm的厚度而言在800至1200nm的波长下为介于13%至20%,其中,在两个位置处的透射率相差约3%至4%,并且包含由该组合物制成的激光透射部件的激光焊接产品具有约20MPa或至少20MPa的结合强度。

[0074] 在另一实施例中,本发明组合物包含(1)一无机填料、(2)一TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯及(3)一PBT,其中,衍生自TCDDM的部分在该TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯中占约8.5wt%(或介于约5wt%至10wt%),且/或TCDDM残基在整个该组合物中为约1.4wt%(或介于0.5wt%至1.5wt%),该组合物在包含其的模制品中的任何位置处(例如,跨越至少1cm、2cm、3cm、4cm或5cm的距离),其透射率就1.5mm的厚度而言在800至1200nm的波长下为12%(或介于11%至13%),其中,在两个位置处的透射率相差约0.1%至1%,并且包含由该组合物制成的激光透射部件的激光焊接产品具有约20MPa或至少20MPa的结合强度。

[0075] 在另一实施例中,本发明组合物包含(1)一无机填料、(2)一TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯及(3)一PBT,其中,衍生自TCDDM的部分在该TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯中占约36wt%(或介于约30wt%至40wt%),且/或TCDDM残基在整个该组合物中为约5.7wt%(或介于4wt%至7wt%),该组合物在包含其的模制品中的任何位置处(例如,跨

越至少1cm、2cm、3cm、4cm或5cm的距离),其透射率就1.5mm的厚度而言在800至1200nm的波长下为15%(或介于13%至17%或至少14%),其中,在两个位置处的透射率相差约2%至3%,并且包含由该组合物制成的激光透射部件的激光焊接产品具有至少20MPa的结合强度。

[0076] 在另一实施例中,本发明组合物包含(1)一无机填料、(2)一TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯及(3)一PBT,其中,衍生自TCDDM的部分在该TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯中占约60wt%(或介于约50wt%至70wt%),且/或TCDDM残基在整个该组合物中为约10wt%(或至少8wt%),该组合物在包含其的模制品中的任何位置处(例如,跨越至少1cm、2cm、3cm、4cm或5cm的距离),其透射率就1.5mm的厚度而言在800至1200nm的波长下为11%(或至少10%),其中,在两个位置处的透射率相差约0.5%(或小于1%),并且包含由该组合物制成的激光透射部件的激光焊接产品具有约20MPa或至少17MPa的结合强度。

[0077] 在另一实施例中,本发明组合物包含(1)一无机填料、(2)一TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯及(3)一PBT,其中,衍生自TCDDM的部分在该TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯中占约60wt%(或介于约50wt%至70wt%),且/或TCDDM残基在整个该组合物中为约18wt%(或至少15wt%),该组合物在包含其的模制品中的任何位置处(例如,跨越至少1cm、2cm、3cm、4cm或5cm的距离),其透射率就1.5mm的厚度而言在800至1200nm的波长下为12%(或至少11%),其中,在两个位置处的透射率相差约0.1%(或小于0.5%),并且包含由该组合物制成的激光透射部件的激光焊接产品具有约20MPa或至少17MPa的结合强度。

[0078] 在另一实施例中,本发明组合物包含(1)一无机填料、(2)一TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯及(3)一PBT,其中,衍生自TCDDM的部分在该TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯中占约60wt%(或介于约50wt%至70wt%),且/或TCDDM残基在整个该组合物中为约30wt%(或至少25wt%),该组合物在包含其的模制品中的任何位置处(例如,跨越至少1cm、2cm、3cm、4cm或5cm的距离),其透射率就1.5mm的厚度而言在800至1200nm的波长下为约38%(或至少35%;或介于35%至45%),其中,在两个位置处的透射率相差约0.3%(或小于0.5%),并且包含由该组合物制成的激光透射部件的激光焊接产品具有约18MPa或至少17MPa的结合强度。

[0079] 于一实施例中,本发明组合物包含(1)一无机填料、(2)一TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯及(3)一PBT,其中,衍生自TCDDM的部分在该TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯中占约20wt%(或介于约15wt%至25wt%),且/或TCDDM残基在整个该组合物中为约6wt%(或介于4wt%至10wt%),该组合物在包含其的模制品中的任何位置处(例如,跨越至少1cm、2cm、3cm、4cm或5cm的距离),其透射率就1.5mm的厚度而言在800至1200nm的波长下为至少20%(或介于20%至40%),其中,在两个位置处的透射率相差约11%(或小于12%),并且包含由该组合物制成的激光透射部件的激光焊接产品具有约22MPa或至少20MPa的结合强度。

[0080] 于另一实施例中,本发明组合物包含:(1)一无机填料,该无机填料在整个该组合物中占约10wt%;(2)一TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯;及(3)一PBT;其中,衍生自TCDDM的部分在该TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯中占约60wt%(或介于约50wt%至70wt%),且/或TCDDM残基在整个该组合物中为约10wt%(或介于约5wt%至15wt%),该组合物在包含其的模制品中的任何位置处(例如,跨越至少1cm、2cm、3cm、4cm或5cm的距离),

其透射率就1.5mm的厚度而言在800至1200nm的波长下为约12% (或介于10%至15%) ,其中,在两个位置处的透射率相差约0.2% (或小于0.5%) ,并且包含由该组合物制成的激光透射部件的激光焊接产品具有约19MPa或至少17MPa的结合强度。

[0081] 于另一实施例中,本发明组合物包含:(1)一无机填料,该无机填料在整个该组合物中占约50wt%;(2)一TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯;及(3)一PBT;其中,衍生自TCDDM的部分在该TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯中占约60wt% (或介于约50wt%至70wt%) ,且/或TCDDM残基在整个该组合物中为约10wt% (或介于约5wt%至15wt%) ,该组合物在包含其的模制品中的任何位置处(例如,跨越至少1cm、2cm、3cm、4cm或5cm的距离),其透射率就1.5mm的厚度而言在800至1200nm的波长下为约12% (或介于10%至15%) ,其中,在两个位置处的透射率相差约0.3% (或小于0.5%) ,并且包含由该组合物制成的激光透射部件的激光焊接产品具有约21MPa或至少19MPa的结合强度。

[0082] 在另一实施例中,本发明组合物包含(1)一无机填料、(2)一TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯及(3)一PET,其中,衍生自TCDDM的部分在该TCDDM修饰的对苯二甲酸丁二酯型聚酯中占约60wt% (或介于约50wt%至70wt%) ,且/或TCDDM残基在整个该组合物中为约10wt% (或介于约5wt%至15wt%) ,该组合物在包含其的模制品中的任何位置处(例如,跨越至少1cm、2cm、3cm、4cm或5cm的距离),其透射率就1.5mm的厚度而言在800至1200nm的波长下为约70% (或至少65%) ,其中,在两个位置处的透射率相差约4.5% (或小于5%) ,并且包含由该组合物制成的激光透射部件的激光焊接产品具有约14MPa或至少12MPa的结合强度。

[0083] 在进一步的较佳实施例中,包含本发明组合物的模制品的焊接强度或结合强度至少为19MPa,即,需要至少19MPa的抗拉强度才能从焊接界面或焊缝处将该模制品断开。相较于不含TCDDM修饰聚酯或不含TCDDM或TCDDM残基的比较例组合物(例如表1中的C1-C4)所制备而结合强度小于19MPa的模制品,本发明的模制品更坚固。

[0084] 本发明组合物有许多用途,例如以树脂的形式,作为机械部件(如马达盖子、电动工具的外壳、泵的叶轮、汽车的零件)、电气或电子零件(如连接件、吹风机的零件、可挠性印刷电路、彩色电视的零件等)、头盔、澡盆、药品和食物的容器、打火机的零件等。

[0085] 测试方法

[0086] 在以上叙述和以下的示例中,采用以下测试方法来测定各种所载特性和性质。ASTM表示美国材料试验学会(American Society for Testing and Materials),ISO表示国际标准化组织(International Organization for Standardization),而CNS表示国家标准。

[0087] 特性黏度(IV)是聚合物溶液的固有流动阻力的量度,依ASTM D2857测定,并且以dL/g为单位,ASTM D2857通过引用并入本文。在玻璃毛细黏度计中用以研究本发明聚酯(例如PBT)的IV的溶剂及温度为35°C下,聚合物浓度为1g/dL(或0.2g聚酯/20mL溶剂)的邻氯苯酚。

[0088] 羧端基(CEG)含量(又称CEG浓度)藉由滴定进行测量。使用氢氧化钾乙醇溶液(氢氧化钾浓度为0.05M)滴定溶于邻甲酚中的聚酯溶液,其中该溶液中包括浓度为0.01M的氯化钾(KCl)。

[0089] 强度或抓式抗拉强度是纤维薄片的断裂强度的量度,依ASTM D5034标准测定,并

且以牛顿(newton,N)或公斤力(kilogram-force,kgf)为单位,ASTM D5034标准通过引用并引入本文。在地球表面,1kgf约为9.8N。包含本发明组合物的焊接产品的结合强度或焊接强度使用INSTRON通用试验系统3366测定,进行测定时,一端固定在激光透射部件的基板上,另一端固定在激光吸收部件的基板上,在两端施加张力(拉力)。测试条件依据国际标准ISO 527。

[0090] 应当理解,在本发明的范围内,上述的技术特征和以下提到的技术特征(例如实施例)可自由地相互组合形成新的或较佳的技术方案,为简洁起见,在此不赘述。

[0091] 以下实施例并非将申请专利范围限制于本发明,而是作为某些实施方案的示例。本领域技术人员可思及的示例性方法的任何变化皆涵盖于本发明的范围内。

[0092] 例1:样品1(S1)

[0093] 步骤1:制备TCDDM修饰聚酯。将900克PTA(分子量166g/mol;5.42莫耳,限量试剂)、610克BD0(分子量90.12g/mol;6.77莫耳)和267克TCDDM(分子量196.28g/mol;1.36莫耳)放入反应器,并在钛基催化剂存在下加热至200-230℃,同时在氮气环境下缓慢搅拌。当出水量达到理论出水量的95%时,视为酯化反应已完成。然后将压力降低至0.1mmHg,并在240-250℃下保持低于0.1mmHg。施加低真空以降低反应器中的压力,藉此在该升高的温度下除去过量的BD0(沸点230℃)。通过搅拌器的扭矩将聚酯的特性黏度控制在0.7dL/g(或约0.7-0.8dL/g),以获得TCDDM衍生的聚酯(B-1),其含有19.96wt%的TCDDM残基。TCDDM衍生聚酯B-1的特性黏度为介于0.7-0.8dL/g,玻璃转移温度(glass transition temperature,Tg)为 $54 \pm 2^\circ\text{C}$,熔融温度(Tm)为 $170 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

[0094] 步骤2:并入TCDDM修饰聚酯B-1,并制备聚酯树脂样品1(S1)。将玻璃纤维(占最终组合物的30wt%)、TCDDM衍生聚酯B-1(占最终组合物的16wt%)、PBT树脂(占最终组合物的53.6wt%)、抗氧化剂(占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂(占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置(如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机)。将挤出物冷却并造粒。或者,可预混合各组分以形成颗粒,然后将其余组分分别加入及/或将其同样混合。混合温度通常为230℃至290℃。

[0095] 因此,最终树脂组合物S1中的TCDDM残基含量为 $19.96\text{wt}\% \times 0.16 = 3.19\text{wt}\%$ 。

[0096] 例2:样品2(S2)

[0097] 步骤1:制备TCDDM修饰聚酯。将900克PTA(5.42莫耳,限量试剂)、682.5克BD0(7.57莫耳)及106.8克TCDDM(0.54莫耳)放入反应器,并在钛基催化剂存在下加热至200-230℃,同时在氮气环境下缓慢搅拌。当出水量达到理论出水量的95%时,视为酯化反应已完成。然后将压力降低至0.1mmHg,并在240-250℃下保持低于0.1mmHg。施加低真空以降低反应器中的压力,藉此在该升高的温度下除去过量的BD0(沸点230℃)。通过搅拌器的扭矩将聚酯的特性黏度控制在0.7dL/g(或约0.7-0.8dL/g),以获得TCDDM衍生的聚酯(B-2),其含有8.53wt%的TCDDM残基。

[0098] 步骤2:并入TCDDM修饰聚酯B-2,并制备聚酯树脂样品2(S2)。将玻璃纤维(占最终组合物的30wt%)、TCDDM衍生聚酯B-2(占最终组合物的16wt%)、PBT树脂(占最终组合物的53.6wt%)、抗氧化剂(占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂(占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置(如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机)。将挤出物冷却并造粒。或者,可预混合各组分以形成颗粒,然后将其余组分分别加入及/或将其同样混合。混合

温度通常为230℃至290℃。

[0099] 因此,最终树脂组合物S2中的TCDDM残基含量为 $8.53\text{wt}\% \times 0.16 = 1.36\text{wt}\%$ 。

[0100] 例3:样品3 (S3)

[0101] 步骤1:制备TCDDM修饰聚酯。将900克PTA (5.42莫耳,限量试剂)、490克BD0 (5.44莫耳)及534克TCDDM (2.72莫耳)放入反应器,并在钛基催化剂存在下加热至200–230℃,同时在氮气环境下缓慢搅拌。当出水量达到理论出水量的95%时,视为酯化反应已完成。然后将压力降低至0.1mmHg,并在240–250℃下保持低于0.1mmHg。施加低真空以降低反应器中的压力,藉此在该升高的温度下除去过量的BD0 (沸点230℃)。通过搅拌器的扭矩将聚酯的特性黏度控制在0.7dL/g (或约0.7–0.8dL/g),以获得TCDDM衍生的聚酯 (B-3),其含有36.03wt%的TCDDM残基。

[0102] 步骤2:并入TCDDM修饰聚酯B-3,并制备聚酯树脂样品3 (S3)。将玻璃纤维 (占最终组合物的30wt%)、TCDDM衍生聚酯B-3 (占最终组合物的16wt%)、PBT树脂 (占最终组合物的53.6wt%)、抗氧化剂 (占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂 (占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置 (如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机)。将挤出物冷却并造粒。或者,可预混合各组分以形成颗粒,然后将其余组分分别加入及/或将其同样混合。混合温度通常为230℃至290℃。

[0103] 因此,最终树脂组合物S3中的TCDDM残基含量为 $36.03\text{wt}\% \times 0.16 = 5.76\text{wt}\%$ 。

[0104] 例4:样品4 (S4)

[0105] 步骤1:制备TCDDM修饰聚酯。将900克PTA (5.42莫耳,限量试剂)及1063克TCDDM (5.42莫耳)放入反应器,并在钛基催化剂存在下加热至200–230℃,同时在氮气环境下缓慢搅拌。当出水量达到理论出水量的95%时,视为酯化反应已完成。然后将压力降低至0.1mmHg,并在240–250℃下保持低于0.1mmHg。通过搅拌器的扭矩将聚酯的特性黏度控制在0.7dL/g (或约0.7–0.8dL/g),以获得TCDDM衍生的聚酯 (B-4),其含有60.13wt%的TCDDM残基。

[0106] 步骤2:并入TCDDM修饰聚酯B-4,并制备聚酯树脂样品4 (S4)。将玻璃纤维 (占最终组合物的30wt%)、TCDDM衍生聚酯B-4 (占最终组合物的16wt%)、PBT树脂 (占最终组合物的53.6wt%)、抗氧化剂 (占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂 (占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置 (如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机)。将挤出物冷却并造粒。或者,可预混合各组分以形成颗粒,然后将其余组分分别加入及/或将其同样混合。混合温度通常为230℃至290℃。

[0107] 因此,最终树脂组合物S4中的TCDDM残基含量为 $60.13\text{wt}\% \times 0.16 = 9.62\text{wt}\%$ 。

[0108] 例5:样品5 (S5)

[0109] 并入TCDDM修饰聚酯B-4 (例4),并制备聚酯树脂样品5 (S5)。将玻璃纤维 (占最终组合物的30wt%)、TCDDM衍生聚酯B-4 (占最终组合物的30wt%)、PBT树脂 (占最终组合物的39.6wt%)、抗氧化剂 (占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂 (占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置 (如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机),将挤出物冷却并造粒。

[0110] 因此,最终树脂组合物S5中的TCDDM残基含量为 $60.13\text{wt}\% \times 0.30 = 18.04\text{wt}\%$ 。

[0111] 例6:样品6 (S6)

[0112] 并入TCDDM修饰聚酯B-4(例4),并制备聚酯树脂样品6(S6)。将玻璃纤维(占最终组合物的30wt%)、TCDDM衍生聚酯B-4(占最终组合物的50wt%)、PBT树脂(占最终组合物的19.6wt%)、抗氧化剂(占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂(占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置(如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机),将挤出物冷却并造粒。

[0113] 因此,最终树脂组合物S6中的TCDDM残基含量为 $60.13\text{wt}\% \times 0.50 = 30.07\text{wt}\%$ 。

[0114] 例7:样品7(S7)

[0115] 并入TCDDM修饰聚酯B-1(例1),并制备聚酯树脂样品7(S7)。将玻璃纤维(占最终组合物的30wt%)、TCDDM衍生聚酯B-1(占最终组合物的30wt%)、PBT树脂(占最终组合物的39.6wt%)、抗氧化剂(占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂(占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置(如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机),将挤出物冷却并造粒。

[0116] 因此,最终树脂组合物S7中的TCDDM残基含量为 $19.96\text{wt}\% \times 0.30 = 5.99\text{wt}\%$ 。

[0117] 例8:样品8(S8)

[0118] 并入TCDDM修饰聚酯B-4(例4),并制备聚酯树脂样品8(S8)。将玻璃纤维(占最终组合物的10wt%)、TCDDM衍生聚酯B-4(占最终组合物的16wt%)、PBT树脂(占最终组合物的73.6wt%)、抗氧化剂(占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂(占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置(如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机),将挤出物冷却并造粒。

[0119] 因此,最终树脂组合物S8中的TCDDM残基含量为 $60.13\text{wt}\% \times 0.16 = 9.62\text{wt}\%$ 。

[0120] 例9:样品9(S9)

[0121] 并入TCDDM修饰聚酯B-4(例4),并制备聚酯树脂样品9(S9)。将玻璃纤维(占最终组合物的50wt%)、TCDDM衍生聚酯B-4(占最终组合物的16wt%)、PBT树脂(占最终组合物的33.6wt%)、抗氧化剂(占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂(占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置(如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机),将挤出物冷却并造粒。

[0122] 因此,最终树脂组合物S9中的TCDDM残基含量为 $60.13\text{wt}\% \times 0.16 = 9.62\text{wt}\%$ 。

[0123] 例10:样品10(S10)

[0124] 并入TCDDM修饰聚酯B-4(例4),并制备聚酯树脂样品10(S10)。将玻璃纤维(占最终组合物的30wt%)、TCDDM衍生聚酯B-4(占最终组合物的16wt%)、PET树脂(占最终组合物的53.6wt%)、抗氧化剂(占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂(占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置(如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机),将挤出物冷却并造粒。

[0125] 因此,最终树脂组合物S10中的TCDDM残基含量为 $60.13\text{wt}\% \times 0.16 = 9.62\text{wt}\%$ 。

[0126] 例11:比较例1(C1)

[0127] 制备缺少TCDDM修饰聚酯的比较例聚酯树脂(C1)。将玻璃纤维(占最终组合物的30wt%)、PBT树脂(占最终组合物的53.6wt%)、聚碳酸酯(占最终组合物的16wt%)、抗氧化剂(占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂(占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置(如螺杆挤

出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机),将挤出物冷却并造粒。

[0128] 如图1所示,主要含有PBT、聚碳酸酯和玻璃纤维,但不含TCDDM或TCDDM修饰聚酯的掺合物(即C1),在显微镜下呈现明显的相分离,表示C1的微结构不均匀,从而表示其光学性质不均匀。

[0129] 例12:比较例2(C2)

[0130] 制备缺少TCDDM修饰聚酯的比较例聚酯树脂(C2)。将玻璃纤维(占最终组合物的30wt%)、PBT树脂(占最终组合物的69.1wt%)、抗氧化剂(占最终组合物的0.2wt%)、润滑剂(占最终组合物的0.2wt%)及碳酸钠(Na_2CO_3) (占最终组合物的0.5wt%)放入混合装置(如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机),将挤出物冷却并造粒。

[0131] 例13:比较例3(C3)

[0132] 制备缺少TCDDM修饰聚酯的比较例聚酯树脂(C3)。将玻璃纤维(占最终组合物的30wt%)、PBT树脂(占最终组合物的69.6wt%)、抗氧化剂(占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂(占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置(如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机),将挤出物冷却并造粒。

[0133] 例14:比较例4(C4)

[0134] 制备缺少TCDDM修饰聚酯的比较例聚酯树脂(C4)。将玻璃纤维(占最终组合物的30wt%)、PET树脂(占最终组合物的69.6wt%)、抗氧化剂(占最终组合物的0.2wt%)及润滑剂(占最终组合物的0.2wt%)放入混合装置(如螺杆挤出机、BRABENDER®混合机或BANBURY®混合机),将挤出物冷却并造粒。

[0135] 结合强度及透射率分析

[0136] 使用INSTRON通用试验系统3366测定上述每一激光焊接组合物的激光焊接组件与激光吸收接合部件之间的结合强度(或焊接强度)。INSTRON 3366型号的承受力为10kN(2,250lbf),最大拉伸速度为500mm/min,垂直测试空间为1193mm,并设有热循环室。请参照图2及图3,使薄型激光透射部件200(厚度约1.5mm)与激光吸收接合部件100接触,并将激光透射部件200与激光吸收接合部件100进行激光焊接而接合在一起,在界面处留下焊缝210。使用INSTRON 3366对该焊接产品进行拉伸试验,其一端固定在激光透射部件的基板上,另一端固定在激光吸收部件的基板上,在两端施加张力(拉力)。测试条件依据国际标准ISO 527。

[0137] 为测量激光束透射率的均匀性,因此测量组合物结构的微观均匀性,使用LPKF TMG3穿透率测试仪,在激光波长为980nm、最大激光功率为1mW且激光束焦点直径为1.2mm的条件下,分别测量在组合物S1-S10和比较例C1-C4中各个位置处的激光束透射率。LPKF TMG3穿透率测试仪依据DVS规则2243测定通过塑料样品的激光放射量。在光束路径中没有样品的情况下测得的光束强度设为透射率100%。然后使激光束通过样品,并在激光束从样品射出的位置处测定其强度。在由本文所揭示任一组合物制备的模制品中的至少两个位置处测试激光透射率(T%)。计算两个位置处的两个透射率间的差(或者,若测试两个位置以上,则取最高和最低透射率之间的差),作为激光透射率偏差(T%偏差)。图3描绘激光透射部件中用于测量激光束透射率的两个点230和240。

[0138] 表1比较由不同组分制备的激光焊接组合物(S1-S10和C1-C4)的结合强度和透射

率偏差。

[0139] 例如,S10和C4皆为基于PET的组合物,但其TCDDM衍生聚酯的含量不同,其中,S10组合物中具有16wt%的TCDDM衍生聚酯B-4与53.6wt%的PET聚酯,而C4不具有任何TCDDM衍生聚酯,并且其所有聚酯皆为PET(占69.6wt%)。将TCDDM残基的共聚单体引入聚酯组合物中,藉此提高结合强度(14.73MPa对13.33MPa)和较小的激光透射率偏差(4.5对6.2),从而获得更均匀的微结构及整体一致的光学性质。

[0140] 此外,相较于不具有TCDDM共聚物的PBT的组合物(C1-C3),组合物(S1-S9)具有改善的且均匀的激光透射率和结合强度,因此需要更强的抗拉强度才能撕开包含该组合物的焊接产品。

[0141]

表1. 十个样品组合物(S1-S10)和四个比较例(C1-C4)的配方、分析和测定。

组合物配方	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	C1	C2	C3	C4
(A)玻璃纤维(wt%)	30	30	30	30	30	30	30	10	50	30	30	30	30	30
(B-1)含19.96 wt% TCDDM残基的聚酯	16						30							
(B-2)含8.53 wt% TCDDM残基的聚酯		16												
(B-3)含36.03 wt% TCDDM残基的聚酯			16											
(B-4)含60.13 wt% TCDDM残基的聚酯				16	30	50		16	16	16				
(C-1) PBT 树脂(wt%)	53.6	53.6	53.6	53.6	39.6	19.6	39.6	73.6	33.6		53.6	69.1	69.6	
(C-2) PET 树脂(wt%)										53.6				69.6
聚碳酸酯(wt%)											16			
抗氧化剂(wt%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
润滑剂(wt%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Na ₂ CO ₃ (wt%)												0.5		
最终组合物中TCDDM残基的含量(wt%)	3.19	1.36	5.76	9.62	18.04	30.07	5.99	9.62	9.62	9.62	0	0	0	0
结合强度(MPa)	21.7	20.84	23.01	19.23	20.65	18.89	22.8	19.42	21.34	14.73	18.94	17.65	2.59	13.33
T _g % (厚度1.5 mm)	14.90%	12.00%	14.40%	11.80%	12.80%	38.10%	23.40%	12.50%	12.60%	73.50%	23.60%	46.70%	10.30%	70.60%
T _g % (厚度1.5 mm)	18.20%	12.30%	16.90%	11.30%	12.90%	37.80%	34.90%	12.30%	12.90%	69.00%	55.60%	40.60%	11.00%	64.40%
T _g 偏差 T ₁ - T ₂	3.3	0.3	2.5	0.5	0.1	0.3	11.5	0.2	0.3	4.5	32	6.1	0.7	6.2

[0142] 申请人已提出在提交申请时所知本发明的各种实施例的前述描述,并且其目的旨在用于说明和描述。本说明书并非旨在详尽叙述,亦非旨在将本发明限制为所揭示的确切

形式,并且根据以上教示,可能做出许多修饰和变化。所描述的实施例用于解释本发明的原理及其实际应用,并且使本领域的其他技术人员能够在各种实施例中以适于特定应用的各种修饰来利用本发明。是以,意旨在于本发明不限于用于实施本发明所揭示的特定实施例。

[0143] 本文所用的术语“包括”或“包含”指对实施例有用的组合物、方法及其个别的组件/成分,但对于未指定(无论是否有用)的要素/组成开放。本领域技术人员将理解,通常本文中使用的术语属“开放性”术语(例如,术语“包括/包含”应解释为“包括/包含但不限于”,术语“具有”应解释为“至少具有”,术语“含有”应解释为“含有但不限于”,等等)。尽管在本文中使使用开放式术语“包括”作为诸如包括/包含、含有或具有等术语的同义词来描述和要求保护本发明,惟本发明或其实施例可使用如“由……组成”或“基本上由……组成”等替代术语来替换描述。

[0144] 除非另有说明,否则所有表示数量的数字在任何情况下皆应理解为以术语“约”修饰。当使用术语“约”可能表示 $\pm 5\%$ (例如 $\pm 4\%$ 、 $\pm 3\%$ 、 $\pm 2\%$ 、 $\pm 1\%$)的值。

[0145] 本文中,在提供数值范围的情况时,表示涵盖该范围的上限和下限之间的每个数值。应当理解,本文列举的任何数值范围预定包括其中包含的所有子范围。例如,范围“1至10”旨在包括介于所列举的最小值1和所列举的最大值10之间的所有子范围;亦即,最小值等于或大于1且最大值等于或小于10。由于所公开的数值范围是连续的,其包括最小值和最大值之间的每个值。

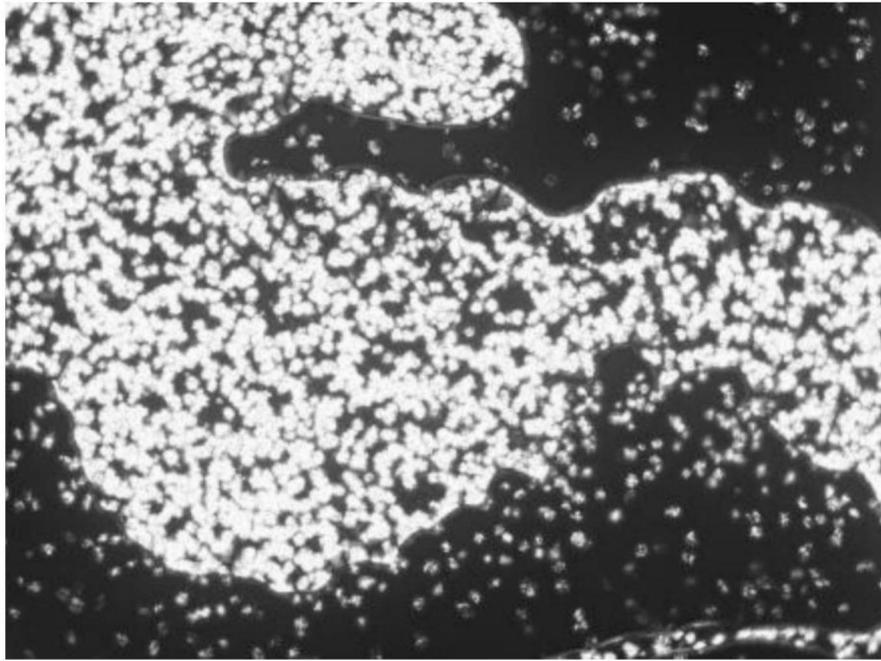


图1

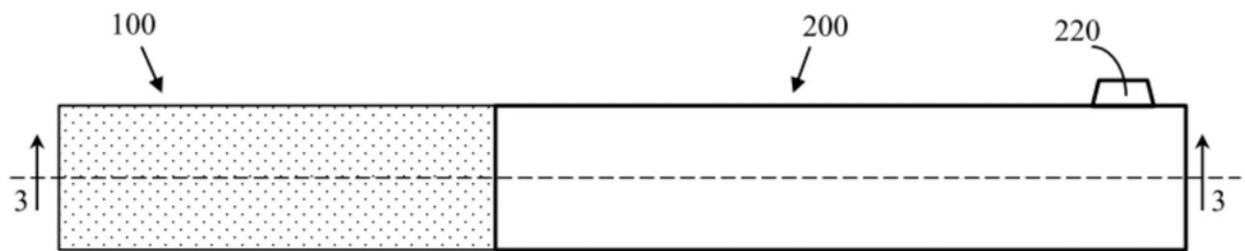


图2

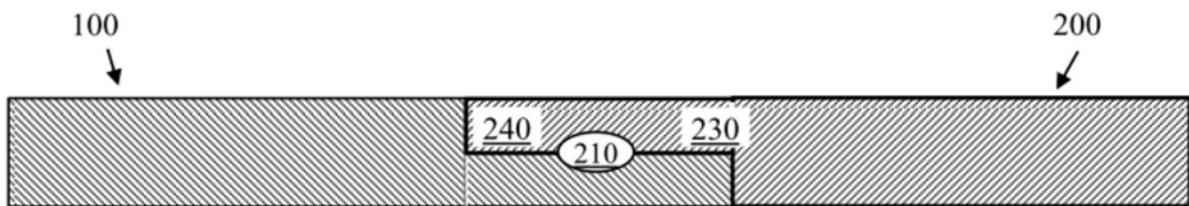


图3