



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101358022 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200810198652.5

B29C 47/92(2006.01)

(22) 申请日 2008.09.22

(56) 对比文件

(73) 专利权人 广东银禧科技股份有限公司
地址 523927 广东省东莞市虎门镇居歧工业
区
专利权人 华南理工大学

US 7135509 B2, 2006.11.14, 权利要求 1-8.
CN 1229422 A, 1999.09.22, 权利要求 1-10.
CN 101151320 A, 2008.03.26, 权利要求
1-3.

(72) 发明人 傅轶 李文波 张德清 谭颂斌
曾钊 吴水珠 赵建青

审查员 胡新亮

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245
代理人 李卫东

(51) Int. Cl.

C08L 67/02(2006.01)

C08K 9/10(2006.01)

C08K 5/134(2006.01)

C08K 5/526(2006.01)

B29B 9/12(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯及其制
备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种导热阻燃聚对苯二甲酸丁
二醇酯及其制备方法,按重量份数计,该导热阻燃
聚对苯二甲酸丁二醇酯由 74.5~81.7 份的聚
对苯二甲酸丁二醇酯、15~20 份的导热阻燃剂、
3~5 份的相容剂和抗氧剂组成,其制备方法是将
各组分混合均匀,然后在 240℃~260℃下进行挤
出、牵引、造粒,制得导热阻燃聚对苯二甲酸丁
二醇酯。间苯二酚-双(磷酸二苯酯)是油溶性的,
两亲性的聚乙二醇 6000 单硬酯酸酯在剪切条件
下可通过范德华相互作用力对其进行组装包覆,
而聚乙二醇 6000 单硬酯酸酯主链上的醚键和端
羟基可与氧化镁进行络合,从而形成导热阻燃剂,
赋予聚对苯二甲酸丁二醇酯良好的导热性能和阻
燃性能。

1. 一种导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯,其特征在于:按重量份数计,该导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯由 74.5 ~ 81.7 份的聚对苯二甲酸丁二醇酯、15 ~ 20 份的导热阻燃剂、3 ~ 5 份的相容剂和 0.3 ~ 0.5 份的抗氧剂组成;

所述的聚对苯二甲酸丁二醇酯的密度为 1.34 ~ 1.40;所述的相容剂为乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物;

所述的导热阻燃剂由 40 ~ 50 份的间苯二酚-双(磷酸二苯酯)、10 ~ 20 份的聚乙二醇 6000 单硬脂酸酯和 40 份的粒径为 50nm ~ 200nm 的氧化镁粉体组成,其制备方法是首先将间苯二酚-双(磷酸二苯酯)和聚乙二醇 6000 单硬脂酸酯在 5000 转/分钟 ~ 6000 转/分钟的转速下进行剪切搅拌 5 ~ 10 分钟,然后加入氧化镁粉体搅拌均匀。

2. 如权利要求 1 所述的导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯,其特征在于:所述的乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物由重量百分数 65% ~ 75% 的乙烯、20% ~ 25% 的丙烯酸甲酯和 5% ~ 10% 的甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚而成,其熔融指数为 4 ~ 8。

3. 如权利要求 1 所述的导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯,其特征在于:所述的抗氧剂由四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯按摩尔比 1 : 2 组成。

4. 如权利要求 1 所述的导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯,其特征在于:所述的导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯的导热系数大于 $1.0\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,阻燃性能达 UL94V0 级。

5. 权利要求 1 所述的导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯的制备方法,其特征在于该制备方法包括以下步骤:

(1) 将重量份数 40 ~ 50 份的间苯二酚-双(磷酸二苯酯)和 10 ~ 20 份的聚乙二醇 6000 单硬脂酸酯在 5000 转/分钟 ~ 6000 转/分钟的转速下进行剪切搅拌 5 ~ 10 分钟,然后加入 40 份的氧化镁搅拌均匀,即制得导热阻燃剂;

(2) 将重量份数为 74.5 ~ 81.7 份的聚对苯二甲酸丁二醇酯,15 ~ 20 份的导热阻燃剂,3 ~ 5 份的相容剂,0.3 ~ 0.5 份的抗氧剂烘干后混合均匀;所述的相容剂为乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物;

(3) 在 $240^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ 下进行挤出、牵引、造粒,制得导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯。

一种导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚对苯二甲酸丁二醇酯,特别是涉及导热阻燃的聚对苯二甲酸丁二醇酯及其制备方法,该导热阻燃的聚对苯二甲酸丁二醇酯可用作导热阻燃的塑料部件。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (Polybutylene terephthalate 简称 PBT) 热塑性工程塑料于上世纪 70 年代工业化生产,是通用工程塑料中工业化最晚而发展最快的一种品种。PBT 吸水率仅为 0.07%,分子中没有侧链,结构对称,易紧密堆砌,结晶速度快,具有高度的结晶性(结晶度可达 40%)和高熔融温度。PBT 分子的高度几何规整性和刚性使聚合物具有高的机械强度,例如拉伸强度能达到 120MPa,弯曲强度达到 180MPa,IZOD 缺口冲击强度达到 90J/m;有自润滑性和耐磨性,磨擦系数小,耐化学试剂性、耐热性、电性能良好;流动性好,易加工成型性以及成型周期短,制品表面光滑和光泽度高。其突出的综合性能以及成型加工性和优异的性能价格比,使其广泛应用于电子电器、汽车零件、机械、节能灯具行业中薄壁和复杂的形状各种灯座、灯头制品的制造。但 PBT 存在容易燃烧、导热性差等缺陷,这一缺点大大限制了 PBT 的应用范围和效果。因此赋予 PBT 良好的阻燃性能和导热性能是十分必要的,导热阻燃 PBT 对满足市场对于导热阻燃塑料部件的需要是很有意义的。

[0003] 美国专利 US7135509B2 公开了一种阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯的制备方法。该方法将聚对苯二甲酸丁二醇酯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、磷酸酯、三聚氰胺、碳酸钙、玻璃纤维一起挤出造粒,制得阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯。由于加入重量份数高达 30 份的阻燃剂磷酸酯和三聚氰胺,所得产品具有良好的阻燃性能,其阻燃性能达 UL94V0 级;但是,由于所添加的阻燃剂、丙烯腈-苯乙烯共聚物的导热性能均较差,因此对塑料的导热性能没有改善,所得的阻燃对苯二甲酸丁二醇酯不具备导热性能。

[0004] 中国发明专利 CN1995133A 公开了一种聚对苯二甲酸丁二醇酯阻燃改性材料。该材料的制备方法是将聚对苯二甲酸丁二醇酯、氮磷系阻燃剂、无机阻燃剂、增塑剂和抗氧剂一起挤出造粒,制得聚对苯二甲酸丁二醇酯阻燃材料。由于同时引入氮磷系阻燃剂和无机阻燃剂,所制得的聚对苯二甲酸丁二醇酯具有良好的阻燃性能,其阻燃性能达 UL94V0 级。但是,所添加的氮磷系阻燃剂、无机阻燃剂和增塑剂均不具备良好的导热性能,因此对聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂的导热性能没有改善;所得的聚对苯二甲酸丁二醇酯阻燃材料不具备导热性能;该材料可用于电子电气行业中的阻燃塑料部件,但无导热散热功能,因而限制了其进一步的应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术缺点,提供一种同时兼具阻燃和导热性能的聚对苯二甲酸丁二醇酯材料,以拓宽其在电子电气行业的应用。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述兼具阻燃和导热性能的聚对苯二甲酸丁二醇酯材料的制备方法。

[0007] 本发明的目的可通过如下措施来实现：

[0008] 一种导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯，按重量份数计，该导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯由 74.5 ~ 81.7 份的聚对苯二甲酸丁二醇酯、15 ~ 20 份的导热阻燃剂、3 ~ 5 份的相容剂和 0.3 ~ 0.5 份的抗氧化剂组成；

[0009] 所述的聚对苯二甲酸丁二醇酯的密度为 1.34 ~ 1.40；所述的相容剂为乙烯—丙烯酸甲酯—甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物；

[0010] 所述的导热阻燃剂由 40 ~ 50 份的间苯二酚—双（磷酸二苯酯）、10 ~ 20 份的聚乙二醇 6000 单硬脂酸酯和 40 份的粒径为 50nm ~ 200nm 的氧化镁粉体组成，其制备方法是首先将间苯二酚—双（磷酸二苯酯）和聚乙二醇 6000 单硬脂酸酯在 5000 转 / 分钟 ~ 6000 转 / 分钟的转速下进行剪切搅拌 5 ~ 10 分钟，然后加入氧化镁粉体搅拌均匀。

[0011] 所述的乙烯—丙烯酸甲酯—甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物由重量百分数 65% ~ 75% 的乙烯、20% ~ 25% 的丙烯酸甲酯和 5% ~ 10% 的甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚而成，其熔融指数为 4 ~ 8。

[0012] 所述的抗氧化剂由四 [β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯按摩尔比 1:2 组成。

[0013] 所述的导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯的导热系数大于 $1.0W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ ，阻燃性能达 UL94V0 级。

[0014] 所述的导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯的制备方法，包括以下步骤：

[0015] (1) 将重量份数 40 ~ 50 份的间苯二酚—双（磷酸二苯酯）和 10 ~ 20 份的聚乙二醇 6000 单硬脂酸酯在 5000 转 / 分钟 ~ 6000 转 / 分钟的转速下进行剪切搅拌 5 ~ 10 分钟，然后加入 40 份的氧化镁搅拌均匀，即制得导热阻燃剂；

[0016] (2) 将重量份数为 74.5 ~ 81.7 份的聚对苯二甲酸丁二醇酯，15 ~ 20 份的导热阻燃剂，3 ~ 5 份的相容剂，0.3 ~ 0.5 份的抗氧化剂烘干后混合均匀；所述的相容剂为乙烯—丙烯酸甲酯—甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物；

[0017] (3) 在 240℃ ~ 260℃ 下进行挤出、牵引、造粒，制得导热阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0018] 相对于现有技术，本发明具有如下优点和有益效果：

[0019] 本发明的组成中的导热阻燃剂中，亲油性的阻燃剂间苯二酚—双（磷酸二苯酯）与两亲性的聚乙二醇 6000 单硬脂酸酯在剪切条件下可通过范德华相互作用力进行组装包覆，亲油的间苯二酚—双（磷酸二苯酯）及亲油的硬脂酸长链烷基构成组装体的核心，而亲水性的聚乙二醇链构成了组装体的外壳；进而利用聚乙二醇主链上的醚键和端羟基与氧化镁通过络合作用进行组装，从而形成核—壳组装结构的导热阻燃剂。该导热阻燃剂在相容剂作用下均匀分散在聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂基体中，易于形成导热网络通道，从而赋予了聚对苯二甲酸丁二醇酯优异的导热性能；另一方面由于阻燃剂被包覆在核中，可以有效防止阻燃剂在制品表面析出的问题；此外，由于导热阻燃剂的核—壳组装结构，使其与树脂基体的相容性好，体系的粘度小，因此确保了聚对苯二甲酸丁二醇酯的良好的加工流动性好，同时保障了较好的力学性能。抗氧化剂的加入可避免材料在加工过程中出现氧化降解及由此产生的性能下降。

附图说明

[0020] 图 1 为导热阻燃剂核 - 壳组装结构示意图。

[0021] 具体实施方法

[0022] 为进一步理解本发明,下面结合具体实施例对本发明作进一步的论述,但需要说明的是,本发明要求保护的范围并不局限于实施例表述的范围。

[0023] 实施例 1

[0024] 将原料充分烘干后,按重量份数计,将 40 份的间苯二酚 - 双(磷酸二苯酯)和 20 份的聚乙二醇 6000 单硬脂酸酯在 5000 转 / 分钟 ~ 6000 转 / 分钟的转速下进行剪切搅拌 10 分钟,然后加入 40 份的粒径为 50nm ~ 200nm 的氧化镁搅拌均匀,制得导热阻燃剂。称取 817 克聚对苯二甲酸丁二醇酯、150 克上述导热阻燃剂、30 克相容剂乙烯 - 丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(充分烘干)、3 克由四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯按摩尔比 1 : 2 组成的抗氧化剂,将上述组份混合均匀,然后将所得混合物在挤出机中于 260℃ 下进行挤出、牵引、造粒,并注塑制成样品。相容剂乙烯 - 丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物为重量百分数 68% 的乙烯、24% 的丙烯酸甲酯和 8% 的甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚而成(法国阿科玛公司的产品 Lotader)。

[0025] 如图 1 所示,本实施例导热阻燃剂中,亲油性的阻燃剂间苯二酚 - 双(磷酸二苯酯)与两亲性的聚乙二醇 6000 单硬脂酸酯在剪切条件下通过范德华相互作用力进行组装包覆,亲油的间苯二酚 - 双(磷酸二苯酯)及亲油的硬脂酸长链烷基构成组装体的核心,而亲水性的聚乙二醇链构成了组装体的外壳;进而利用聚乙二醇主链上的醚键和端羟基与氧化镁通过络合作用进行组装,从而形成核 - 壳组装结构的导热阻燃剂。图中,内圈中为亲油的阻燃剂和硬脂酸链,外层为聚乙二醇与氧化镁络合体。该导热阻燃剂在相容剂作用下均匀分散在聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂基体中,易于形成导热网络通道,赋予了聚对苯二甲酸丁二醇酯优异的导热性能;而且阻燃剂被包覆在核中,可以有效防止阻燃剂在制品表面析出的问题。抗氧化剂的加入可避免材料在加工过程中出现氧化降解及由此产生的性能下降。同时,由于导热阻燃剂的核 - 壳组装结构,使其与树脂基体的相容性好,体系的粘度小,因此确保了聚对苯二甲酸丁二醇酯的良好加工流动性好,同时保障了较好的力学性能。

[0026] 性能测试:

[0027] 样品的导热性能按照《ASTM C518 导热性能测试方法》测试;样品的阻燃性能按照《UL94 塑料燃烧性能测试标准》和《ASTM D3801-00 测量在垂直状态下实芯塑料的对比熄灭特性的标准试验方法》测试;样品的冲击强度按《ASTM D256 塑料悬臂梁冲击试验方法》测试;样品的熔融指数按《ASTMD1238 热塑性塑料熔融指数测试方法》进行测试。所得样品的导热系数为 $1.1\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,阻燃性能为 UL94V0 级,冲击强度达 6.5J/m,熔融指数为 15。

[0028] 实施例 2

[0029] 将原料充分烘干后,按重量份数计,将 50 份的间苯二酚 - 双(磷酸二苯酯)和 10 份的聚乙二醇 6000 单硬脂酸酯在 5000 转 / 分钟 ~ 6000 转 / 分钟的转速下进行剪切搅拌 5 分钟,然后加入 40 份的粒径为 50nm ~ 200nm 的氧化镁搅拌均匀,制得导热阻燃剂。按重量份数计,称取 781 克聚对苯二甲酸丁二醇酯、175 克上述导热阻燃剂、40 克相容剂乙烯 - 丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、4 克由四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙

酸]季戊四醇酯和亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯按摩尔比1:2组成的抗氧化剂,将上述组份混合均匀,然后将所得混合物在挤出机中于240℃下进行挤出、牵引、造粒,并注塑制成样品,进行性能测试。相容剂乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物为重量百分数65%的乙烯、25%的丙烯酸甲酯和10%的甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚而成。样品的导热性能按照《ASTM C518 导热性能测试方法》测试;样品的阻燃性能按照《UL94 塑料燃烧性能测试标准》和《ASTM D 3801-00 测量在垂直状态下实芯塑料的对比熄灭特性的标准试验方法》测试,样品的冲击强度按《ASTM D256 塑料悬臂梁冲击试验方法》测试;样品的熔融指数按《ASTM D1238 热塑性塑料熔融指数测试方法》进行测试。所得样品的导热系数为 $1.2\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,阻燃性能为UL94V0级,冲击强度达6.3J/m,熔融指数为18。

[0030] 实施例3

[0031] 将原料充分烘干后,按重量份数计,将45份的间苯二酚-双(磷酸二苯酯)和15份的聚乙二醇6000单硬脂酸酯在5000转/分钟~6000转/分钟的转速下进行剪切搅拌8分钟,然后加入40份的粒径为50nm~200nm的氧化镁搅拌均匀,制得导热阻燃剂。按重量份数计,称取745克聚对苯二甲酸丁二醇酯、200克上述导热阻燃剂、50克相容剂乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、5克由四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯按摩尔比1:2组成的抗氧化剂,将上述组份混合均匀,然后将所得混合物在挤出机中于250℃下进行挤出、牵引、造粒,并注塑制成样品,进行性能测试。相容剂乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物为重量百分数75%的乙烯、20%的丙烯酸甲酯和5%的甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚而成。样品的导热性能按照《ASTM C518 导热性能测试方法》测试;样品的阻燃性能按照《UL94 塑料燃烧性能测试标准》和《ASTM D 3801-00 测量在垂直状态下实芯塑料的对比熄灭特性的标准试验方法》测试,样品的冲击强度按《ASTM D256 塑料悬臂梁冲击试验方法》测试;样品的熔融指数按《ASTM D1238 热塑性塑料熔融指数测试方法》进行测试。所得样品的导热系数为 $1.5\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,阻燃性能为UL94V0级,冲击强度达6.6J/m,熔融指数为16。

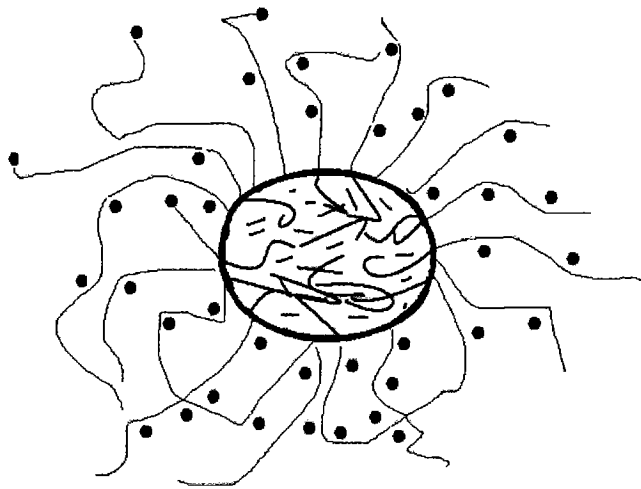


图 1