



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104231575 B

(45)授权公告日 2017.01.25

(21)申请号 201410514672.4

C08K 13/06(2006.01)

(22)申请日 2014.09.29

C08K 9/06(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 5/3492(2006.01)

申请公布号 CN 104231575 A

C08K 3/22(2006.01)

C08K 7/14(2006.01)

(43)申请公布日 2014.12.24

B29C 47/92(2006.01)

(73)专利权人 济南泰星精细化工有限公司  
地址 250101 山东省济南市高新区大学科技园北区3号楼

(56)对比文件  
CN 103044868 A,2013.04.17,说明书7-16段.

(72)发明人 孙晓丽 张旭 岳爱东 宋传君  
王林

CN 102649870 A,2012.08.29,权利要求1-9,实施例1.

(74)专利代理机构 济南诚智商标专利事务有限公司 37105

审查员 黄姗

代理人 王汝银

(51)Int.Cl.

C08L 67/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种无卤无磷PBT增强复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种无卤无磷PBT增强复合材料及其制备方法,属于复合阻燃增强材料技术领域。它是由以下组分制成:PBT45~65,玻璃纤维15~30,无卤阻燃剂15~25,增韧剂1~2,主抗氧剂0.1~0.2,助抗氧剂0.1~0.2,润滑剂0.1~1,成核剂0.3~1.0。制备方法如下:将PBT、无卤阻燃剂、增韧剂、主抗氧剂、助抗氧剂、润滑剂、成核剂按重量份混匀后,与玻璃纤维一起经挤出机熔融共混挤出造粒,即得无卤无磷PBT增强复合材料。本发明制备的无卤无磷PBT增强复合材料,具有优异的耐析出性能、阻燃性能、力学性能与抗漏电起痕性能,同时不释放磷化氢有毒气体,完全满足三星关于磷化氢排放浓度的限定要求。

1. 一种无卤无磷PBT增强复合材料,其特征在于,由以下重量份原料制成:

PBT	45~65
玻璃纤维	15~30
无卤阻燃剂	15~25
增韧剂	1~2
主抗氧化剂	0.1~0.2
助抗氧化剂	0.1~0.2
润滑剂	0.1~1
成核剂	0.3~1.0;

所述的无卤阻燃剂为磷氮系膨胀阻燃剂,所述磷氮系膨胀阻燃剂的制备方法为:依次向反应釜中加入水、无机次磷酸盐、氰尿酸,开启蒸汽加热,开启搅拌,待体系温度升至85~95℃后加入三聚氰胺,维持体系在95~105℃恒温反应,待反应结束后,停止搅拌;降温、沉降,除去上清液后,洗涤、干燥,得到前期产品,然后将金属氧化物添加到前期产品中,同时采用偶联剂进行表面处理,即得磷氮系膨胀阻燃剂;

所述金属氧化物在玻纤增强PBT用无卤阻燃剂中的百分含量为2%~5%;所述金属氧化物为氧化镁、 $\alpha$ -氧化铝、氧化锌、氧化钙中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的无卤无磷PBT增强复合材料,其特征是,所述的PBT为PBT树脂,PBT树脂的相对粘度为0.7~1.3 Pa·s,熔点为220~230℃。

3. 根据权利要求1所述的无卤无磷PBT增强复合材料,其特征是,所述的玻璃纤维为无碱玻璃纤维,纤维单丝直径为5~20  $\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的无卤无磷PBT增强复合材料,其特征是,所述的增韧剂为乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝POE中的一种。

5. 根据权利要求1所述的无卤无磷PBT增强复合材料,其特征是,所述的主抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂1010,助抗氧化剂为亚磷酸酯类抗氧化剂168,上述二者配比为1:1~2:1。

6. 根据权利要求1所述的无卤无磷PBT增强复合材料,其特征是,所述的润滑剂为石蜡、硬脂酸钙、硬脂酸锌、N,N-双乙基双硬脂酰胺中的一种。

7. 根据权利要求1所述的无卤无磷PBT增强复合材料,其特征是,所述的成核剂为长链羧酸钠盐、纳米氢氧化镁、纳米碳酸钙中的一种。

8. 一种根据权利要求1-7任一所述的无卤无磷PBT增强复合材料的制备方法,其特征是,制备方法包含以下步骤:

①预热:将PBT置于120~130℃的条件下热处理3~5h;

②称量:根据权利要求1-7所述的重量份和配比称取原料,其中称取的PBT为步骤②中经过热处理的PBT;

③高混:将步骤②中称量好的除玻璃纤维外的各组分原料置于高混机中,先低速搅拌3min,后高速搅拌5min,出料,得预混物,

所述低速搅拌的搅拌速度为100~150r/min,

所述高速搅拌的搅拌速度为400~450r/min;

④升温:设定双螺杆挤出机的加热温度,机筒与机头加热区温度控制为210~235℃,同

时开启循环水；

⑤挤出：待挤出机各温区达到设定温度并恒定30min后，将步骤③中的预混物加入到挤出机下料斗中，设定好主机转速、喂料转速与切粒转速，开启真空，同时加入玻璃纤维，熔融共混挤出，挤出粒料经干燥后即得无卤无磷PBT增强复合材料。

## 一种无卤无磷PBT增强复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合阻燃增强材料技术领域,尤其涉及一种无卤无磷PBT增强复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)是一种综合性能优良的工程塑料,耐高温、耐湿、耐油、耐化学腐蚀,在电子电器、汽车工业、机械仪表、通讯设备和灯具元件等领域中有着广泛的应用,但其缺口冲击强度低、成型收缩率大,故常采用增强填充的方式进行改性,以玻纤增强应用最广。PBT存在易燃性,引入的玻纤产生“灯芯效应”,更是加剧了PBT的易燃,所以在应用中要对其进行阻燃改性。

[0003] 目前,用于PBT产品的无卤阻燃剂主要有红磷(普通红磷与胶囊化红磷)、金属氢氧化物、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、磷氮系阻燃剂。其中,红磷只能用于制作深色制品,在加工过程中产生难闻的气味;金属氢氧化物由于较大的添加量,综合性能损失严重;氮系阻燃剂与磷系阻燃剂单独使用时,阻燃效率较低,故通常添加磷氮系阻燃剂,利用P、N元素间的协同阻燃作用降低阻燃剂的添加量,从而保障制件的综合性能。

[0004] 目前市场上常见的一些磷系阻燃剂,尤其是无机磷系阻燃剂,由于其本质上的化学结构不稳定性,在熔融加工及某些使用环境下会产生、释放磷化氢气体。磷化氢,又名磷,是一种无色、剧毒、易燃气体,吸入磷化氢会对人体健康构成威胁。同时,磷化氢对金属有腐蚀作用,磷化氢的释放会影响制件的外观与正常使用。

[0005] 自2014年1月1日开始,三星本社要求对全部部品的作业环境有害物质进行管理,其中磷化氢气体的排放浓度限定在0.08ppm,尤其以低于0.05ppm为优。

### 发明内容

[0006] 本发明旨在提供一种无卤无磷PBT增强复合材料及其制备方法。本发明的复合材料不但具有优异的耐析出性能、阻燃性能、力学性能与抗漏电起痕性能,而且不释放磷化氢有毒气体,完全满足三星关于磷化氢排放浓度的限定要求。

[0007] 本发明所采用的技术方案为:

[0008] 一种无卤无磷PBT增强复合材料,其特征在于,由以下重量份原料制成:

PBT	45~65
[0009] 玻璃纤维	15~30

	无卤阻燃剂	15~25
	增韧剂	1~2
[0010]	主抗氧化剂	0.1~0.2
	助抗氧化剂	0.1~0.2
	润滑剂	0.1~1
	成核剂	0.3~1.0。

[0011] 优选的,所述的PBT为PBT树脂,PBT树脂的相对粘度为0.7~1.3Pa·s,熔点为220~230℃。

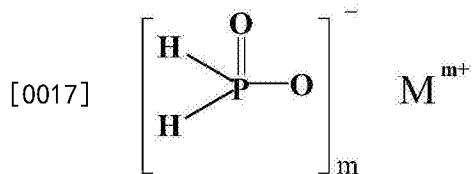
[0012] 优选的,所述的玻璃纤维为无碱玻璃纤维,纤维单丝直径为5~20μm。

[0013] 优选的,所述的无卤阻燃剂为磷氮系膨胀阻燃剂,所述磷氮系膨胀阻燃剂的制备方法为:

[0014] 依次向反应釜中加入水、无机次磷酸盐、氰尿酸,开启蒸汽加热,开启搅拌,待体系温度升至85~95℃后加入三聚氰胺,维持体系在95~105℃恒温反应,待反应结束后,停止搅拌;降温、沉降,除去上清液后,洗涤、干燥,得到前期产品,然后将金属氧化物添加到前期产品中,同时采用偶联剂进行表面处理,即得磷氮系膨胀阻燃剂。

[0015] 其中,所述氰尿酸、三聚氰胺、无机次磷酸盐、水的质量比为(120~140):(100~135):(200~290):(900~1200)。所述氰尿酸、三聚氰胺、无机次磷酸盐、水的质量比为根据优选(130~135):(125~130):(220~260):(1000~1100)。

[0016] 上述无机次磷酸盐为以下结构中的任一种:



[0018] 式中M为碱金属、钙、镁、铝、锌。

[0019] 所述金属氧化物在玻纤增强PBT用无卤阻燃剂中的百分含量为2%~5%;所述金属氧化物为氧化镁、α-氧化铝、氧化锌、氧化钙中的一种或几种;所述金属氧化物为氧化镁;所述偶联剂在产品中的质量百分含量为0.2%~1%;所述偶联剂为γ-氨丙基三乙氧基硅烷或γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷;所述偶联剂为γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷。

[0020] 优选的,所述的增韧剂为乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝POE中的一种。

[0021] 优选的,所述的主抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂1010,助抗氧化剂为亚磷酸酯类抗氧化剂168,上述二者配比为1:1~2:1。

[0022] 优选的,所述的润滑剂为石蜡、硬脂酸钙、硬脂酸锌、N,N-双乙基双硬脂酰胺中的一种或几种。

[0023] 优选的,所述的成核剂为长链羧酸钠盐、纳米氢氧化镁、纳米碳酸钙中的一种。

[0024] 本发明还提供了一种上述的无卤无磷PBT增强复合材料的制备方法,其特征是,制

备方法包含以下步骤：

[0025] ①预热：将PBT置于120~130℃的条件下热处理3~5h；对PBT进行热处理的目的是除去其含有的水分，防止在加工过程中分解。

[0026] ②称量：根据权利要求1-8所述的重量份和配比称取原料，其中称取的PBT为步骤②中经过热处理的PBT；

[0027] ③高混：将步骤②中称量好的除玻璃纤维外的各组分原料置于高混机中，先低速搅拌3min，后高速搅拌5min，出料，得预混物，

[0028] 所述低速搅拌的搅拌速度为100~150r/min，

[0029] 所述高速搅拌的搅拌速度为400~450r/min；

[0030] ④升温：设定双螺杆挤出机的加热温度，机筒与机头加热区温度控制为210~235℃，同时开启循环水；

[0031] ⑤挤出：待挤出机各温区达到设定温度并恒定30min后，将步骤③中的预混物加入到挤出机下料斗中，设定好主机转速、喂料转速与切粒转速，开启真空，同时加入玻璃纤维，熔融共混挤出，挤出粒料经干燥后即得无卤无磷PBT增强复合材料。

[0032] 本发明的有益效果是：

[0033] ①耐析出性能、阻燃性能、力学性能、抗漏电起痕性能优异；

[0034] ②从环保方面考虑，这也是本发明的优势所在，磷化氢释放量完全满足三星关于磷化氢排放浓度的限定要求，不会对人体健康构成威胁，不会腐蚀金属而影响制件的外观与正常使用。

[0035] 本发明的物性指标如表1所示。

[0036] 表1本发明产品的物性指标

[0037]

项目	指标
外观	白色圆柱状颗粒
环保要求	符合RoHS与REACH法规
熔指, g/(10min) (250℃/5kg)	≥30
水分, %	≤0.2
密度, g/cm <sup>3</sup>	≥1.35

### 具体实施方式

[0038] 为了更好地理解本发明，下面结合实施例进一步阐明本发明的内容，但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例，实施例不应视作对本发明保护范围的限定。

[0039] 实施例1

[0040] ①预热：将PBT树脂(1100-211M)置于125~130℃的条件下热处理4h。

[0041] ②称量：

[0042] 按重量份称取各组分原料：PBT(1100-211M)：57.2，无卤阻燃剂：20，乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物：1.5，阻酚类抗氧剂1010：0.2，亚磷酸酯类抗氧剂168：0.1，硬脂酸钙：0.5，纳米氢氧化镁：0.5。

[0043] 按顺序向反应釜中加入水1000份(以下均为重量份)、次磷酸铝220份、氰尿酸130份,开启蒸汽加热,开启搅拌,待体系温度升至85~90℃后加入三聚氰胺126份。维持体系在95~105℃恒温反应,待反应结束后,停止搅拌。降温、沉降,除去上清液后,洗涤、干燥,得到前期产品。将氧化镁21份添加到前期产品中,同时采用偶联剂 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷3.5份进行表面处理,即得上述无卤阻燃剂。

[0044] ③高混:将称量好的各组分原料置于高混机中,先低速搅拌(搅拌速度为120r/min)3min,后高速搅拌(搅拌速度为420r/min)5min,出料,得预混物。

[0045] ④升温:设定双螺杆挤出机(35机)的加热温度,机筒与机头加热区温度控制为210~235℃,同时开启循环水。

[0046] ⑤挤出:待挤出机温度达到设定温度后,恒定30min,将预混物加入挤出机下料斗内,设好主机转速为210r/min、喂料转速为28.6r/min,切粒转速为255r/min,开启真空,同时加入无碱SMC砂2400tex,熔融共混挤出,挤出粒料经干燥后即得无卤无磷PBT增强复合材料。实施例2

[0047] ①预热:将PBT树脂(1100-211M)置于120~125℃的条件下热处理5h。

[0048] ②称量:

[0049] 按重量份称取各组分原料:PBT(1100-211M):49,无卤阻燃剂:18,甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝POE:1.5,阻酚类抗氧剂1010:0.15,亚磷酸酯类抗氧剂168:0.15,N,N-双乙基双硬脂酰胺:0.5,纳米碳酸钙:0.7。

[0050] 按顺序向反应釜中加入水1000份(以下均为重量份)、次磷酸铝220份、氰尿酸130份,开启蒸汽加热,开启搅拌,待体系温度升至85~90℃后加入三聚氰胺126份。维持体系在95~105℃恒温反应,待反应结束后,停止搅拌。降温、沉降,除去上清液后,洗涤、干燥,得到前期产品。将氧化镁21份添加到前期产品中,同时采用偶联剂 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷3.5份进行表面处理,即得上述无卤阻燃剂。

[0051] ③高混:将称量好的各组分原料置于高混机中,先低速搅拌(搅拌速度为130r/min)3min,后高速搅拌(搅拌速度为440r/min)5min,出料,得预混物。

[0052] ④升温:设定双螺杆挤出机(35机)的加热温度,机筒与机头加热区温度控制为210~235℃,同时开启循环水。

[0053] ⑤挤出:待挤出机温度达到设定温度后,恒定30min,将预混物加入挤出机下料斗内,设好主机转速为228r/min、喂料转速为28.6r/min,切粒转速为295r/min,开启真空,同时加入无碱SMC砂2400tex(玻璃纤维),熔融共混挤出,挤出粒料经干燥后即得无卤无磷PBT增强复合材料。

[0054] 将实施例1与实施例2制得的无卤无磷PBT增强复合材料注塑成相应的检测样条,恒温(23℃ $\pm$ 2℃)恒湿(50% $\pm$ 5%)24h后进行相关的性能检测,检测数据如表2所示:

[0055] 表2PBT增强复合材料的性能检测数据

[0056]

检测项目	单位	检测标准	实施例 1	实施例 2
玻纤含量	%	GB/T9345.1-2008	21.5	29.2
熔指 (250°C/5kg)	g/(10min)	GB/T3682-2000	32.2	36.9
粒料密度	g/cm <sup>3</sup>	GB/T1033.1-2008	1.38	1.44
拉伸强度	MPa	GB/T 1040.5-2008	93	101
弯曲强度	MPa	GB/T 9341-2008	152	175
简支梁 缺口冲击	kJ/m <sup>2</sup>	GB/T 1043.1-2008	8.8	10.6
简支梁 无缺口冲击	kJ/m <sup>2</sup>		30.2	36.5
阻燃性能	-	UL 94	V-0	V-0
灼热丝 (960°C)	-	GB/T5619.10-2006	通过	通过
CTI	V	GB/T 4207-2003	600	600
热变形温度 (1.8MPa)	°C	GB/T1634.2-2004	196	201
耐析出 (70°C水煮/30d)	-	-	表面无析出	表面无析出
PH <sub>3</sub> 含量	ppm	-	未检出	未检出
阻燃性能	-	UL94	V-0	V-0

[0057] 实验数据表明：

[0058] 在实施例1中,玻纤含量约20%,在实施例2中,玻纤含量约30%。

[0059] 表2的数据显示,PBT增强复合材料具有优异的流动性能(熔指>30g/(10min))、阻燃性能(V-0级)、力学性能(拉伸强度、弯曲强度与冲击强度高)、抗漏电起痕性能(能承受600V的电压)、耐析出性能(70°C水煮30天试验后,制件表面无析出现象),同时不释放磷化氢气体,完全满足三星关于磷化氢排放浓度的限定要求。