



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101508834 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 26

(21) 申请号 200810241524. 4

(22) 申请日 2008. 12. 23

(73) 专利权人 深圳市科聚新材料有限公司

地址 518103 广东省深圳市宝安区福永镇富  
桥工业区三区二期 A19 栋

(72) 发明人 徐东 贺永 赵青华

(74) 专利代理机构 深圳市兴科达知识产权代理  
有限公司 44260

代理人 杜启刚

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006. 01)

C08L 75/04 (2006. 01)

C08K 5/134 (2006. 01)

C08K 5/526 (2006. 01)

B29B 9/00 (2006. 01)

B29C 47/92 (2006. 01)

C08L 67/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101054465 A, 2007. 10. 17, 说明书第 2 页  
第 4 - 16 行.

CN 101220199 A, 2008. 07. 16, 说明书第 2 页

第 1-20 行, 第 3 页第 16 行.

CN 101220199 A, 2008. 07. 16, 说明书第 2 页  
第 1-20 行, 第 3 页第 16 行.

CN 1789333 A, 2006. 06. 21, 权利要求 1-4.

CN 1789333 A, 2006. 06. 21, 权利要求 1-4.

邓如生. 改性聚碳酸酯. 《共混改性工程  
塑料》. 化学工业出版社, 2003, (第 1 版), 第  
485-506 页.

杨世英等. PBT 塑料和 PET 塑料. 《工程塑  
料手册》. 中国纺织出版社, 1994, (第 1 版), 第  
160-192 页.

审查员 翟燕燕

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种 PC/PBT 合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 PC/PBT 合金及其制备方法。PC/PBT 合金, 其组成按重量百分比为: 聚碳酸酯 65-87%; 聚对苯二甲酸乙二醇酯 5-20%; 阻燃剂 3-10%; 增韧相容剂 1~3%; 抗氧化剂 0.2-0.6%; 其它助剂 0.1-2.5%。本发明制得的 PC/PBT 合金采用无卤环保阻燃剂, 在提高阻燃性同时, 保持了较高的韧性和较好的光学性能。本发明提出的一种 PC/PBT 合金的制备工艺简单、成本低。

CN 101508834 B

1. 一种 PC/PBT 合金,其特征在于,其组成按重量百分比为:  
聚碳酸酯 70-79% ;  
聚对苯二甲酸丁二醇酯 13-19.6% ;  
阻燃剂 6-8% ;  
增韧相容剂 1 ~ 1.5% ;  
抗氧化剂 0.4% ;  
其它助剂 0.5% ;  
所述阻燃剂为无卤含磷阻燃剂 PX-220。
2. 如权利要求 1 所述的 PC/PBT 合金,其特征在于:所述的聚碳酸酯是分子量为 20000-30000 的双酚 A 型聚碳酸酯。
3. 如权利要求 2 所述的 PC/PBT 合金,其特征在于:所述聚对苯二甲酸丁二醇酯是相对密度 1.25 ~ 1.35,熔点 225 ~ 235℃,乌氏粘度在在 0.9 以上的聚对苯二甲酸丁二醇酯。
4. 如权利要求 1 所述的 PC/PBT 合金,其特征在于:所述增韧相容剂为甲基丙烯酸酯、丁二烯、苯乙烯三元共聚物。
5. 如权利要求 1 所述的 PC/PBT 合金,其特征在于:所述抗氧化剂是四(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)酯的复配。
6. 一种如权利要求 1 所述 PC/PBT 合金的制备方法,其特征在于,包括步骤:
  - a:先将聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯于 120℃ -140℃ 分别鼓风干燥 4 ~ 8 小时;
  - b:按重量配比称取干燥好的聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂及其他组分;
  - c:将称好的原材料投入到高速混合器中干混 3 ~ 5 分钟;
  - d:将 c 步骤中混合好的原料投入到双螺杆挤出机的加料斗,经熔融挤出,造粒;加工工艺如下:双螺杆挤出机一区温度 245-280℃,二区温度 245-280℃,三区温度 245-280℃,四区温度 245-280℃,机头 245-280℃,停留时间 2 ~ 3 分钟,压力为 12-18MPa。

## 一种 PC/PBT 合金及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,尤其涉及一种 PC/PBT 合金及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚碳酸酯 (PC) 性能优异,具有韧和刚的机械特性,其无缺口冲击强度在工程塑料中居首位,其耐蠕变性好,玻璃化转变温度高,可在 120 ~ 130℃ 的范围内连续使用,电绝缘性和尺寸稳定性良好。但 PC 的熔体粘度大,流动性、耐溶剂性、耐磨性差,缺口冲击强度低。聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 是一种结晶速度较快的热塑性工程塑料,具有优异的耐溶剂性,熔体流动性好加工性能优异。PC、PBT 主链都含有苯环和酯基,化学结构相近;因此,相容性较好,可以任何比例掺混,所得合金的耐热性、良好冲击性、加工性和耐化学药品性好,是工业应用价值较高的共混物。

[0003] PC/PBT 二元共混物相对于 PBT 而言,可以提高热变性温度和耐高温刚性、降低 PBT 的翘度和收缩率,但对其抗冲击性的改进却不大;而相对于 PC 而言则冲击性能大大下降,所以多年来 PC/PBT 合金一直进展缓慢。

[0004] 在现有的一些研究 PC/PET 合金的文献中,大部分都是研究它的增韧机理,对合金的无卤阻燃的方向研究比较少。

[0005] [发明内容]

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种具有较高韧性、良好阻燃性、较好透光性的 PC/PBT 合金。本发明还要提供该种 PC/PBT 合金的制备方法

[0007] 为解决上述技术问题,本发明的技术方案实现是,一种 PC/PBT 合金,其组成按重量百分比为:聚碳酸酯 65-87%;聚对苯二甲酸乙二醇酯 5-20%;阻燃剂 3-10%;增韧相容剂 1 ~ 3%;抗氧剂 0.2-0.6%;其它助剂 0.1-2.5%。

[0008] 其中,所述的聚碳酸酯是分子量为 20000-30000 的双酚 A 型聚碳酸酯。

[0009] 其中,所述聚对苯二甲酸乙二醇酯是相对密度 1.35 ~ 1.38,熔点 255 ~ 260℃,乌氏粘度在在 0.9 以上的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0010] 其中,所述阻燃剂为无卤环保阻燃剂,其中,磷含量范围为 5% -10%,三苯基磷 (TPP) 的含量小于 3%,苯酚含量小于 500PPM。所述的无卤环保阻燃剂为聚氨酯类环保无卤阻燃剂。

[0011] 其中,所述增韧相容剂为甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、苯乙烯三元共聚物。

[0012] 其中,所述抗氧剂是四(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)酯的复配。

[0013] 其中,所述其它助剂包括加工助剂、热稳定剂和紫外光吸收剂。

[0014] 其中,所述的 PC/PET 合金,其组成按重量百分比最好是:聚碳酸酯 70-80%;聚对苯二甲酸乙二醇酯 10-20%;阻燃剂 4-6%;增韧相容剂 1 ~ 3%;抗氧剂 0.2-0.6%;其它助剂 0.1-2.5%。

[0015] 制备上述 PC/PBT 合金的方法的技术方案,包括下步骤:

[0016] a:将聚碳酸酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯于 120℃ -140℃ 分别鼓风干燥 4 ~ 8 小时;

[0017] b:按重量配比称取干燥好的聚碳酸酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂及其他组分;

[0018] c:将称好的原材料投入到高速混合器中干混 3 ~ 5 分钟;

[0019] d:将 c 步骤中混合好的原料投入到双螺杆挤出机的加料斗,经熔融挤出,造粒;加工工艺如下:双螺杆挤出机一区温度 245-280℃,二区温度 245-280℃,三区温度 245-280℃,四区温度 245-280℃,机头 245-280℃,停留时间 2 ~ 3 分钟,压力为 12-18MPa。

[0020] 本发明具有以下有益效果:

[0021] 1:本发明制得的 PC/PBT 合金采用无卤环保阻燃剂,在提高阻燃性同时,保持了较高的韧性。

[0022] 2:本发明制得的韧性较好的 PC/PBT 具有较好的光学性能。

[0023] 3:本发明提出的一种 PC/PBT 合金的制备工艺简单、成本低。

### 具体实施方式

[0024] PC/PBT 是聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的混合物,互相取长补短,既改善了 PC 的流动性,耐应力开裂性和耐溶剂性,降低了 PC 的成本,提高了 PC 耐化学性能,又能提高了 PBT 的耐热性和韧性,因而具有优良的综合性能。PC/PBT 适合用于汽车外装件,如汽车车身板、挡泥板、汽车门框、汽车烟筒排气口和牌照套等;食品加工器;机械零件;日常用品等。

[0025] 本发明提供的一种 PC/PBT 合金,其组成按重量配比为(%):PC65-87%;PBT 5-20%;阻燃剂 6-10%;增韧相容剂 1-3%;抗氧剂 0.2-0.6%;;其它助剂 0.1-5%。

[0026] 其中,PC 为分子量为 20000-30000 的双酚 A 型 PC;PBT 为相对密度 1.25 ~ 1.35,熔点 225 ~ 235℃,乌氏粘度(25℃恒温水室测定)在 0.9 以上的聚对苯二甲酸丁二醇酯;阻燃剂为无卤含磷阻燃剂 PX-220,抗氧剂为四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯主抗氧剂和亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)辅抗氧剂的复配;增韧相容剂为 C223,为 MBS 的一种,是甲基丙烯甲脂(M)、丁二烯(B)、苯乙烯(S)、三元共聚物。可显著改善其冲击强度,并对 PC 和 PBT 起到一定的相容作用,而且 PC/PBT 结构都为带苯环的酯类,在高温的作用下可发生部分的酯交换反应,能显示出较好的相容性。其它助剂包括加工助剂、热稳定剂和紫外光吸收剂。

[0027] 在本发明中,先将 PC、PBT 树脂于 120℃ -140℃ 分别鼓风干燥 4 ~ 8 小时;再按重量配比称取干燥好的 PC 和 PBT 树脂及其他组分;将称好的原材料投入到高速混合器中干混 3 ~ 5 分钟;最后将混合好的原料投入到双螺杆挤出机的加料斗,经熔融挤出,造粒。加工工艺如下:双螺杆挤出机一区温度 245-280℃,二区温度 245-280℃,三区温度 245-280℃,四区温度 245-280℃,机头 245-280℃,停留时间 2 ~ 3 分钟,压力为 12-18MPa。

[0028] 为便于对本发明进一步理解,现结合具体实施例对本发明进行详细描述:

[0029] 在下列实施例和对比例的复合材料配方中,抗氧剂为四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯,亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯),选用 Ciba 公司生产,商品牌号分别为 Irganox1010,和 Irganox168。其中抗氧剂 1010 的可替代品为 3,5-二叔丁基-4-

羟基苯基丙酸十八碳醇酯,商品牌号为 Irganox1076,可以选用青岛市海大化工有限公司的产品。阻燃剂剂选用浙江万盛化工生产的无卤含磷阻燃剂,商品牌号 PX-220 和青岛海大化工有限公司的环保阻燃剂三聚氰胺氰脲酸盐,商品牌号为 MCA-15。

[0030] 实施例 1:

[0031] 将 PC 重量比为 79% (以下均为重量比), PBT 15.1%, 1010/1680.2/0.2%, 阻燃剂 PX-220 4%, 相容剂 1%, 其他 0.5%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机的料斗中,经熔融共混,挤出造粒成复合材料。其中,螺杆各加温区温度设置分别为:一区温度:250℃;二区:255℃;三区:255℃;四区:250℃;机头:245℃;停留时间 2~3 分钟。压力为 15MPa。

[0032] 实施例 2:

[0033] 将 PC 重量比为 77% (以下均为重量比), PBT 14.6%, 1010/1680.2/0.2%, 阻燃剂 PX-220 6%, 相容剂 1.5%, 其他 0.5%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机的料斗中,经熔融共混,挤出造粒成复合材料。其中,螺杆各加温区温度设置分别为:一区温度:250℃;二区:255℃;三区:255℃;四区:250℃;机头:245℃;停留时间 2~3 分钟。压力为 15MPa。

[0034] 实施例 3:

[0035] 将 PC 重量比为 76.6% (以下均为重量比), PBT 13%, 1010/1680.2/0.2%, 阻燃剂 PX-220 8%, 相容剂 1.5%, 其他 0.5%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机的料斗中,经熔融共混,挤出造粒成复合材料。其中,螺杆各加温区温度设置分别为:一区温度:250℃;二区:255℃;三区:255℃;四区:250℃;机头:245℃;停留时间 2~3 分钟。压力为 15MPa。

[0036] 实施例 4:

[0037] 将 PC 重量比为 70% (以下均为重量比), PBT 19.6%, 1010/1680.2/0.2%, 阻燃剂 PX-220 8%, 相容剂 1.5%, 其他 0.5%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机的料斗中,经熔融共混,挤出造粒成复合材料。其中,螺杆各加温区温度设置分别为:一区温度:250℃;二区:255℃;三区:255℃;四区:250℃;机头:245℃;停留时间 2~3 分钟。压力为 15MPa。

[0038] 对比例 1:

[0039] 将 PC 重量比为 74% (以下均为重量比), PBT 18.6%, 1010/1680.2/0.2%, 阻燃剂 MCA-15 4%, 相容剂 1%, 其他 2%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机的料斗中,经熔融共混,挤出造粒成复合材料。其中,螺杆各加温区温度设置分别为:一区温度:250℃;二区:255℃;三区:255℃;四区:250℃;机头:245℃;停留时间 2~3 分钟。压力为 15MPa。

[0040] 对比例 2:

[0041] 将 PC 重量比为 73% (以下均为重量比), PBT 17.6%, 1010/1680.2/0.2%, 阻燃剂 MCA-15 6%, 相容剂 1%, 其他助剂 2%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机的料斗中,经熔融共混,挤出造粒成复合材料。其中,螺杆各加温区温度设置分别为:一区温度:250℃;二区:255℃;三区:255℃;四区:250℃;机头:245℃;停留时间 2~3 分钟。压力为 15MPa。

[0042] 性能测试:

[0043] 拉伸强度按 ASTM D-638 标准进行检验。试样类型为 I 型,样条尺寸(毫米):165(长)×(13±0.2)(中间平行宽度)×(3.05±0.2)(厚度),标距 50 毫米,拉伸速度为 50 毫米/分钟;

[0044] 弯曲强度和弯曲模量按 ASTM D-790 标准进行检验。试样尺寸为(毫米):(127±2)×(12.67±0.2)×(3.11±0.2),跨距 48 毫米,弯曲速度为 20 毫米/分钟;

[0045] 缺口冲击强度按 ASTM D256 标准进行检验。试样类型为 I 型, 试样尺寸 (毫米):  $(63.5 \pm 2) \times (12.45 \pm 0.2) \times (3.11 \pm 0.2)$ ; 缺口类型为 U 类, 缺口剩余厚度为 1.9 毫米;

[0046] 阻燃性能测试按 UL-94 的标准, 八分之一阻燃样条的样条尺寸为 (毫米):  $(125 \pm 5) \times (13.0 \pm 0.5) \times (3.0 \pm 0.2)$ , 十六分之一阻燃样条的样条尺寸为 (毫米):  $(125 \pm 5) \times (13.0 \pm 0.5) \times (1.5 \pm 0.)$ , 对于垂直燃烧样条也可是其他厚度, 但最大不超过 13 毫米。

[0047] 熔融指数的测定按照 ISO1133 标准, 以  $275^{\circ}\text{C}$ , 5KG 的测试条件, 均匀塑化 5 分钟。

[0048] 实施例 1-6 材料性能见下表:

[0049]

		实施例	实施例	实施例	实施例	对比例	对比例
		1	2	3	4	1	2
PC		79	77	76.6	70	74	73
PBT		15.1	14.6	13	19.6	18.6	17.6
阻燃剂		4	6	8	8	4	6
增韧相容剂		1	1.5	1.5	1.5	1	1
1010		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
168		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
其他助剂		0.5	0.5	0.5	0.5	2	2
缺口冲击强度 (J/M)		1159.0 6	1299.7 4	1069	1194	105.65	107.65
拉伸强度 (MPa)		68.65	69.98	62	69	54.72	56.3
断裂伸长率 (%)		169.56	224.77	247	225	10	12
弯曲强度 (MPa)		103	110	92	101	105	103
弯曲模量 (MPa)		2411.6 7	2754.6 7	2308	2328	2657	2360
熔融指数 (g/10分钟)		52.27	58.81	50.9	64.9	68.3	69.2
透光率		73	66	58	50	13	10
阻燃性能	1/8	V2	V2	V2	V2	V0	V0
	1/16	V2	V2	V2	V2	V2	V1

[0050] 由上表的结果可以看出,PBT含量在5~20%范围内,无卤阻燃剂在4~6%之间,增容增韧剂1~2%的范围内,在PC/PET合金由于相容性良好,可以获得最高的冲击强度、较好的阻燃性能和较高的透明性。随着阻燃剂的增加,由于PX-220的特殊结构与性能,阻燃性能没有较大的改善,而相反,使冲击强度下降。透明性也有所下降。从对比例1和2可以看出采用另外一种无卤阻燃剂MCA-15,对合金的光学性能影响很大,完全不能保证材料的透明性。随着的增加含量的增加,合金的透明性有所下降,但冲击性能有所下降,阻燃性能可以保持到V2级。综合成本和性能的考虑,阻燃剂的PX-220最佳添加量为4%左右。

[0051] 本发明通过选择高效的无卤环保阻燃剂,可得到韧性、阻燃性能和透明性能极佳的聚碳酸酯/聚酯合金材料,以满足汽车和电器行业的使用要求。

[0052] 以上对本发明所提供的一种 PC/PBT 合金及其制备方法进行了详细介绍,本文中应用了具体实施例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想;同时,对于本领域的一般技术人员,依据本发明的思想,在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处,综上,本说明书内容不应理解为对本发明的限制。