



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113881210 A

(43) 申请公布日 2022.01.04

(21) 申请号 202111252614.5

(22) 申请日 2021.10.27

(71) 申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
重庆大街59号

(72) 发明人 王启龙 潘勇军 徐长勋 元天佑
姜进科 初乃波

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

C08K 5/526 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

C08G 64/42 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种高流动透明聚碳酸酯材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高流动透明聚碳酸酯材料及其制备方法。由包含如下组分的原料制备得到,以重量份计:聚碳酸酯99.2~99.7份,抗氧化剂0.1~0.3份,润滑剂0.2~0.5份,酯交换剂0.0005~0.05份,单酚类活性物质0.01~0.05份。其工艺及步骤包括:以双螺杆挤出机为反应器,将聚碳酸酯粉料或粒料、抗氧化剂、润滑剂、酯交换剂与单酚类活性物质混合均匀后熔融共混挤出,冷却,切粒,即可获得流动性、透明性和色度极佳的聚碳酸酯粒子。本发明采用反应性挤出,通过聚碳酸酯、酯交换剂与单酚类活性物质在挤出机中发生酯交换反应制备主链结构不变、分子量降低的高流动透明聚碳酸酯材料。

1. 一种高流动透明聚碳酸酯材料,其特征在于,由包含如下组分的原料制备得到,以重量份计:

聚碳酸酯	99.2~99.7 份;
抗氧化剂	0.1~0.3 份;
润滑剂	0.2~0.5 份;
酯交换剂	0.0005~0.05 份;
单酚类活性物质	0.01~0.05 份。

2. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯材料,其特征在于,所述聚碳酸酯树脂的熔体体积流动速率(MVR)为 $15\sim 35\text{cm}^3/10\text{min}$,优选为 $20\sim 35\text{cm}^3/10\text{min}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯材料,其特征在于,所述抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂和亚磷酸酯类抗氧化剂的混合物,优选受阻酚类抗氧化剂/亚磷酸酯类抗氧化剂的重量比为 $1/4\sim 1$;和/或,所述润滑剂为硬脂酸酯类,优选为季戊四醇硬脂酸酯(PETS)。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的聚碳酸酯材料,其特征在于,所述酯交换剂为金属氧化物、有机碱性化合物、碱金属/碱土金属化合物、有机酸盐、无机酸盐中的一种或多种。

5. 根据权利要求4所述的聚碳酸酯材料,其特征在于,所述的金属氧化物为有机锡、有机钛、有机锌、有机锆、有机钪、有机镧或有机铈类化合物中的一种或多种,优选为二丁基氧化锡、二丁基二月桂酸锡、二丁基二氯化锡、三正丁基乙酸锡、三丁基氯化锡、钛酸四丁酯、钛酸异丙酯中的一种或多种,更优选为二丁基氧化锡、二丁基二月桂酸锡、二丁基二氯化锡中的一种或多种。

6. 根据权利要求4所述的聚碳酸酯材料,其特征在于,所述的有机碱性化合物为含烷基/芳基或芳烷基的氢氧化铵和碱式盐;优选地,含烷基/芳基或芳烷基的氢氧化铵为:四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵中的一种或多种;含烷基/芳基或芳烷基的碱式盐为四甲基硼氢化铵、四乙基硼氢化铵、四丁基硼氢化铵、四正丁基四苯基硼酸铵中的一种或多种。

7. 根据权利要求4所述的聚碳酸酯材料,其特征在于,所述的碱金属/碱土金属化合物为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁、氢氧化锶、氢氧化铯、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸氢钙、碳酸氢钡、碳酸氢镁、碳酸氢锶、碳酸氢铯中的一种或多种。

8. 根据权利要求4所述的聚碳酸酯材料,其特征在于,所述的有机酸盐为磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丁酯、三苯基硼酸酯中的一种或多种。

9. 根据权利要求4所述的聚碳酸酯材料,其特征在于,所述的无机酸盐为磷酸氢二锂、磷酸氢二钠、亚磷酸钠中的一种或多种。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的聚碳酸酯材料,其特征在于,所述单酚类活性物质为苯酚类取代物,优选对枯基苯酚、二枯基苯酚、对特辛基苯酚中的一种或多种,更优选

为对枯基苯酚。

11. 根据权利要求1-10中任一项所述的聚碳酸酯材料的制备方法,其特征在于,以双螺杆挤出机为反应器,加入聚碳酸酯、抗氧化剂、润滑剂、酯交换剂与单酚类活性物质通过酯交换反应制备高流动透明聚碳酸酯材料。

12. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,所述双螺杆挤出机压缩段和均化段的设定温度为250~300℃,优选为280℃,和/或,螺杆转速为50~250r/min,优选为200r/min,和/或,所述双螺杆挤出机的螺杆长径比为30~45,具有至少两个排气孔、一个真空排气系统,优选所述真空排气系统可以提供至少-400kPa的真空度。

13. 根据权利要求1-10中任一项所述的聚碳酸酯材料或权利要求11或12所述的制备方法制备的聚碳酸酯材料,其特征在于,在ISO 1133测试方法下,MVR为60~140cm³/10min;和/或,在ASTM D1003测试方法下,3mm试片的透光率为85~90%,优选为88~90%,雾度为0.3~0.8%,优选为0.3~0.5%;和/或,GPC测得重均分子量为14000~18000g/mol。

根据权利要求13中所述的聚碳酸酯材料,其特征在于,所述单酚类活性物质残留量小于100ppm。

一种高流动透明聚碳酸酯材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高流动透明聚碳酸酯材料的制备方法。

背景技术

[0002] 聚碳酸酯是性能优异的工程塑料,具有强度高、透明性好、耐高低温等优异的性能,因此广泛应用于板材、光盘制造、电子电器和汽车零部件等领域。但聚碳酸酯因分子链中存在大量苯环等刚性基团,加工粘度高,对剪切的敏感性较差。尤其针对薄壁复杂或需要更长流径部件(如导光条等)的加工成型,要求材料有较高的熔体体积流动速率(MVR),以保证成型过程中熔体可以完全充满模具。

[0003] 为提高聚碳酸酯的加工性能,目前常用的改性手段主要有两种:

[0004] 1).通过简单的物理共混—加入流动改性剂来提高熔体体积流动速率,最常见的就是加入磷酸酯类增塑剂,如双酚A二磷酸酯(BDP),且往往需要添加超过10~20wt%才能有比较明显的改善效果,然而这会严重影响聚碳酸酯的热性能和冲击性能等。

[0005] 2).在合成过程中引入特殊的共聚单体,如间苯二酚、二羟基联苯和双酚TMC(1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷)等,此方法虽对聚碳酸酯的其他性能影响较小,但熔体体积流动速率改善相对有限,且会极大的提高合成工艺的难度,目前较难有大规模工业化应用。

[0006] 因此,需要在不显著改变聚碳酸酯热性能和光学性能的前提下,找到一种可大幅度改善聚碳酸酯流动加工性的方法。

发明内容

[0007] 为了解决以上现有技术中存在的问题,本发明提供了一种高流动透明聚碳酸酯材料及其制备方法。在不显著改变聚碳酸酯其余性能的前提下,实现了极佳的流动改性效果。

[0008] 为达到以上发明目的,本发明采用的技术方案如下:

[0009] 一种高流动透明聚碳酸酯材料,由包括以下组分的原料制备得到,以重量份计:

聚碳酸酯	99.2~99.7 份;
抗氧剂	0.1~0.3 份;
[0010] 润滑剂	0.2~0.5 份;
酯交换剂	0.0005~0.05 份;
单酚类活性物质	0.01~0.05 份。

[0011] 本发明中,所述聚碳酸酯树脂的MVR为15~35cm³/10min,优选为20~35cm³/10min。

[0012] 本发明中,所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂的混合物,受阻酚类抗氧剂/亚磷酸酯类抗氧剂的重量比为1/4~1。

[0013] 本发明中,所述润滑剂为硬脂酸酯类,优选为季戊四醇硬脂酸酯(PETS)。

[0014] 本发明中,所述酯交换剂为金属氧化物、有机碱性化合物、碱金属/碱土金属化合物、有机酸盐、无机酸盐等中的至少一种。

[0015] 优选地,所述金属氧化物为有机锡、有机钛、有机锌、有机锆、有机钪、有机镧或有机铈类化合物,举例为二丁基氧化锡、二丁基二月桂酸锡、二丁基二氯化锡、三正丁基乙酸锡、三丁基氯化锡、钛酸四丁酯、钛酸异丙酯等中的至少一种,优选为二丁基氧化锡、二丁基二月桂酸锡、二丁基二氯化锡中的至少一种,更优选为二丁基氧化锡。

[0016] 优选地,所述有机碱性化合物为含烷基/芳基或芳烷基的氢氧化铵和碱式盐等。含烷基/芳基或芳烷基的氢氧化铵举例为:四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵;碱式盐举例为四甲基硼氢化铵、四乙基硼氢化铵、四丁基硼氢化铵、四正丁基四苯基硼酸铵。

[0017] 优选地,所述碱金属/碱土金属化合物举例为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁、氢氧化锶、氢氧化铯、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸氢钙、碳酸氢钡、碳酸氢镁、碳酸氢锶、碳酸氢铯等中的至少一种。

[0018] 优选地,所述有机酸盐举例为磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丁酯、三苯基硼酸酯中的至少一种。

[0019] 优选地,所述无机酸盐举例为磷酸氢二锂、磷酸氢二钠、亚磷酸钠等。

[0020] 本发明中,所述单酚类活性物质为苯酚类取代物,举例为对枯基苯酚、二枯基苯酚、对特辛基苯酚,优选为对枯基苯酚。

[0021] 所述单酚类活性物质,不但可以在酯交换剂作用下与聚碳酸酯主链中的酯基发生酯交换反应,而且还会起到封端稳定的作用。

[0022] 本发明优选的酯交换剂在聚碳酸酯反应性挤出过程中,只存在酯交换反应而不会导致Fries重排和Kolbe-Schmitt重排等副反应发生。而且,所述单酚类活性物质不但可以在酯交换剂作用下与聚碳酸酯主链中的酯基发生酯交换反应,而且还会起到封端稳定的作用。

[0023] 本发明目的之二为提供一种高流动透明聚碳酸酯材料的制备方法,包括以下步骤:将所述组分在双螺杆挤出机中通过反应性挤出制备出主链结构不变、分子量降低的高流动透明聚碳酸酯材料。该方法可以通过控制酯交换剂的添加比例调节酯交换程度,从而可控的获得一系列不同MVR的透明聚碳酸酯材料;通过调整螺杆的转速和长径比可以保证物料在挤出机中有合适的停留时间;通过调控真空系统压力和排气口数量去除反应过程中产生的小分子,从而制备出主链结构不变、分子量降低的高流动透明聚碳酸酯材料。

[0024] 具体为以双螺杆挤出机为反应器,将聚碳酸酯粉料或粒料、抗氧化剂、润滑剂、酯交换剂与单酚类活性物质混合均匀后熔融共混挤出,发生酯交换反应制备主链结构不变、分子量降低的高流动透明聚碳酸酯材料。该材料为聚碳酸酯高流动改性领域提供了一种新的制备方法和思路。

[0025] 所述双螺杆挤出机压缩段和均化段的设定温度为250~300℃,优选为280℃;螺杆转速为50~250r/min,优选为200r/min。

[0026] 所述双螺杆挤出机螺杆转速为50~250r/min时,停留时间为0.5~2min。

[0027] 所述双螺杆挤出机的螺杆长径比为30~45,具有至少两个排气孔、一个真空排气系统。

- [0028] 所述真空排气系统可以提供至少-400kPa的真空度。
- [0029] 所述高流动透明聚碳酸酯材料,在ISO 1133测试方法下,MVR为60~140cm³/10min。
- [0030] 所述高流动透明聚碳酸酯材料,在ASTM D1003测试方法下,3mm试片的透光率为85~90%,优选为88~90%。
- [0031] 所述高流动透明聚碳酸酯材料,在ASTM D1003测试方法下,3mm试片的雾度为0.3~0.8%,优选为0.3~0.5%。
- [0032] 所述高流动透明聚碳酸酯材料,酯交换过程中主链结构保持不变,GPC测得重均分子量为14000~18000g/mol。
- [0033] 所述高流动透明聚碳酸酯材料,单酚类活性物质残留量小于100ppm。
- [0034] 本发明具有以下优势:
- [0035] 1.反应条件简单且易控制,只需聚碳酸酯与所述酯交换剂/单酚类活性物质在双螺杆挤出机中发生酯交换反应。
- [0036] 2.通过简单控制酯交换剂添加量和螺杆转速,可获得一系列主链结构不变、分子量可控、热性能和力学性能优异的高流动透明聚碳酸酯材料,为聚碳酸酯高流动改性领域提供了一种新的制备方法和思路。

具体实施方式

- [0037] 下面结合具体实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。
- [0038] 按照ISO 1133标准,测试聚合物在300℃、1.2kg下的熔体体积流动速率(MVR)。
- [0039] 按照ASTM-D1003标准,测试聚合物在3mm厚度下的透过率和雾度。
- [0040] 按照ASTM-E313标准,测试聚合物3mm厚度下的YI值,反应样品的黄变程度。
- [0041] 按照ISO 75-1标准,测试聚合物的热变形温度(HDT)。
- [0042] 按照ASTM D256标准,测试聚合物在3.2mm厚度下的缺口冲击强度。
- [0043] 将聚合物溶解在二氯甲烷中后,通过GPC(美国Agilent公司,Agilent1260 Infinity)测量重均分子量(Mw)和分子量分布(PD)。
- [0044] 通过HPLC(美国Agilent公司,Agilent1260)测定聚合物中的单酚类活性物质的含量,具体为先将聚合物溶解在二氯甲烷中,再通过甲醇沉降分离出聚合物。
- [0045] 实施例和对比例中所用原料的全称和来源如下:
- [0046] PC:采用界面光气法生产的双酚A型聚碳酸酯,Clarnate 2220,体积熔体流动速率(MVR)为20cm³/10min(测试条件为300℃和1.2kg的条件下测试),万华化学集团股份有限公司生产;
- [0047] B900:抗氧剂,由受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂以1:4复配而成,巴斯夫股份公司生产;
- [0048] PETS:季戊四醇硬脂酸酯,润滑剂,美国龙沙公司生产。
- [0049] 其余标准化学品均来源于市售。
- [0050] 实施例1~3

[0051] 按照表1中的比例将聚碳酸酯、对枯基苯酚、二丁基氧化锡以及助剂加入到高混机中进行混合搅拌,得到预混料。将所得到的预混料用科倍隆公司的CTE35型双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机各段温度设定为180℃、220℃、260℃、280℃、280℃、280℃、280℃、280℃、280℃、275℃,螺杆转速为200r/min,真空度为-400kPa至-200kPa之间。经牵条、水冷、风干、切粒、干燥,即得实施例1~3中的高流动组合物。

[0052] 实施例4

[0053] 按照表1中的比例将聚碳酸酯、对特辛基苯酚、二丁基氧化锡以及助剂加入到高混机中进行混合搅拌,得到预混料。将所得到的预混料用科倍隆公司的CTE35型双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机各段(加料段、压缩段和均化段)温度设定为180℃、220℃、260℃、280℃、280℃、280℃、280℃、280℃、280℃、275℃,螺杆转速为200r/min,真空度为-400kPa至-200kPa之间。经牵条、水冷、风干、切粒、干燥,即得实施例4中的高流动组合物。

[0054] 表1

组分	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3
Clarnate 2220	重量份	99.4895	99.478	99.43	99.478	99.5	87.5	99.475
B900	重量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PETS	重量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
对枯基苯酚	重量份	0.01	0.02	0.05				
对特辛基苯酚	重量份				0.02			
双酚 A	重量份							0.02
二丁基氧化锡	重量份	0.0005	0.002	0.02	0.002			0.005
双酚 A 二磷酸酯	重量份						12	
性能								
MVR	cm ³ /10min	65	92	140	88	20	62	39
Mw	g/mol	17980	16500	14200	16420	22530	22140	19560
PD	-	2.37	2.33	2.43	2.35	2.33	2.36	2.50
透过率	%	90	90	89	90	90	89	90
雾度	%	0.3	0.31	0.42	0.45	0.3	1.57	0.32
YI		1.01	1.02	1.06	1.04	1.01	2.64	1.02
HDT	°C	123	119	113	119	125	88	124
缺口冲击强度	J/m	602	225	88	203	680	102	532
对枯基苯酚残留	ppm	21	60	91	32	-	-	-

[0055] 对比例1

[0056] 按照表1中的比例将聚碳酸酯以及助剂加入到高混机中进行混合搅拌,得到预混料。将所得到的预混料用科倍隆公司的CTE35型双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机各段温度设定为180℃、220℃、260℃、280℃、280℃、280℃、280℃、280℃、280℃、275℃,螺杆转速为200r/min,真空度为-400kPa至-200kPa之间。经牵条、水冷、风干、切粒、干燥,即得对比例1中的组合物。

[0057] 对比例2

[0058] 按照表1中的比例将聚碳酸酯、流动改性剂双酚A二磷酸酯以及助剂加入到高混机中进行混合搅拌,得到预混料。将所得到的预混料用科倍隆公司的CTE35型双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机各段温度设定为180℃、220℃、260℃、280℃、280℃、280℃、280℃、280℃、280℃、

280℃、275℃,螺杆转速为200r/min,真空度为-400kPa至-200kPa之间。经牵条、水冷、风干、切粒、干燥,即得对比例2中的组合物。

[0060] 对比例3

[0061] 按照表1中的比例将聚碳酸酯、双酚A、二丁基氧化锡以及助剂加入到高混机中进行混合搅拌,得到预混料。将所得到的预混料用科倍隆公司的CTE35型双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机各段温度设定为180℃、220℃、260℃、280℃、280℃、280℃、280℃、280℃、280℃、275℃,螺杆转速为200r/min,真空度为-400kPa至-200kPa之间。经牵条、水冷、风干、切粒、干燥,即得对比例3中的组合物。

[0062] 从表1中的数据可以看出:与对比例1相比,随实施例1~3中二丁基氧化锡和对枯基苯酚含量的增加,组合物的MVR明显提高,分子量显著降低,流动性得到大幅度改善,且组合物的透过率、雾度、YI值和HDT基本没有发生变化。实施例4中以对特辛基苯酚替代对枯基苯酚后,组合物的MVR也有明显提高。虽然对比例2中组合物的MVR与实施例1相近,但雾度和YI偏高,HDT和冲击强度明显降低。与实施例1相比,对比例3中的组合物以含两个酚羟基的双酚A替代单酚的对枯基苯酚,在同样酯交换剂添加量下,MVR的增加幅度明显下降,说明流动性的改善效果较差。

[0063] 实施例5~11

[0064] 按照表2中的比例将聚碳酸酯、对枯基苯酚、酯交换剂以及助剂加入到高混机中进行混合搅拌,得到预混料。将所得到的预混料用科倍隆公司的CTE35型双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机各段温度设定为180℃、220℃、260℃、280℃、280℃、280℃、280℃、280℃、280℃、275℃,螺杆转速为200r/min,真空度为-400kPa至-200kPa之间。经牵条、水冷、风干、切粒、干燥,即得实施例5~11中的高流动组合物。

[0065] 从表2中的数据可以看出,与实施例1对比,以二丁基二月桂酸锡、二丁基二氯化锡、四丁基氢氧化铵、四丁基硼氢化铵、碳酸氢铯、三苯基硼酸酯和磷酸氢二钠作为酯交换剂时,MVR明显增加,组合物5~11的流动性得到大幅度改善。与对比例2相比,组合物表现出更优异的力学和光学性能。

[0066] 表2

[0067]

组分	单位	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
Clamate 2220	重量份	99.478	99.478	99.46	99.46	99.46	99.43	99.43
B900	重量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PETS	重量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
对枯基苯酚	重量份	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
二丁基二月桂酸锡	重量份	0.002						
二丁基二氯化锡	重量份		0.002					
四丁基氢氧化铵	重量份			0.02				
四丁基硼氢化铵	重量份				0.02			
碳酸氢铯	重量份					0.02		
三苯基硼酸酯	重量份						0.05	
磷酸氢二钠	重量份							0.05
性能								
MVR	cm ³ /10min	84	80	76	70	72	60	62
Mw	g/mol	16685	16789	16980	17050	17050	18410	18237
PD	-	2.31	2.36	2.34	2.27	2.32	2.39	2.37
透过率	%	90	89	89	88	88	89	90
雾度	%	0.34	0.31	0.38	0.45	0.65	0.59	0.69
YI		1.19	1.12	1.68	1.45	1.59	1.49	1.36
缺口冲击强度	J/m	105	116	105	189	246	458	432
对枯基苯酚残留	ppm	63	59	55	86	65	90	97