



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102356112 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 15

(21) 申请号 201080012309. 2

C08L 69/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 12

(30) 优先权数据

102009013643. 6 2009. 03. 18 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/001564 2010. 03. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02010/105769 DE 2010. 09. 23

(71) 申请人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 H-W. 霍伊尔 R. 韦尔曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C08G 64/06 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

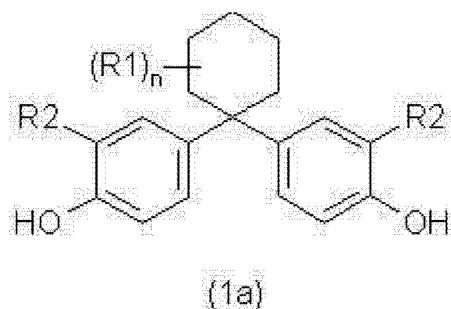
具有改进的性能的共聚碳酸酯

(57) 摘要

本发明涉及具有改进的表面硬度的共聚碳酸酯, 制备其的方法, 和其用于制备共混物、成型件和挤出物、膜(层)、膜层压制件和卡的用途。

1. 包含选自以下的二酚化合物的组合的共聚碳酸酯：

a) 选自具有以下通式的化合物的至少一种化合物

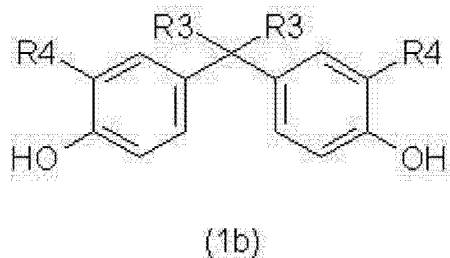


其中 R1 相互独立地是 C₁-C₄- 烷基, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基, 并且非常特别优选甲基,

n 为 1、2 或 3,

和 R2 相互独立地是 H, 线型或支化的 C₁-C₁₀- 烷基, 优选线型或支化的 C₁-C₆- 烷基, 特别优选线型或支化的 C₁-C₄- 烷基, 特别为甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基, 并且非常特别优选甲基, 和

b) 选自具有以下通式的化合物的至少一种化合物



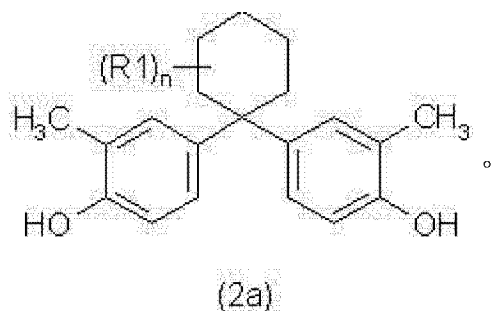
其中 R3 相互独立地是线型或支化的 C₁-C₁₀- 烷基, 优选线型或支化的 C₁-C₆- 烷基, 特别优选线型或支化的 C₁-C₄- 烷基, 非常特别优选 C₁- 烷基, 和

R4 相互独立地是 H, 线型或支化的 C₁-C₁₀- 烷基, 优选线型或支化的 C₁-C₆- 烷基, 特别优选线型或支化的 C₁-C₄- 烷基。

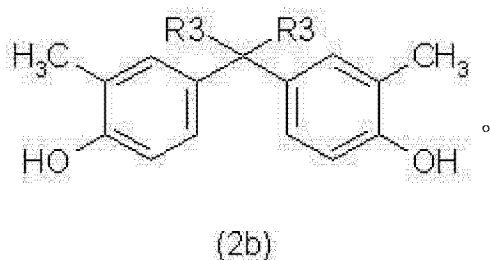
2. 权利要求 1 所述的共聚碳酸酯, 其包含 0.1 — 80 mol% (基于所用的二酚的量) 选自通式 (1a) 的二酚的二酚。

3. 权利要求 1 或 2 所述的共聚碳酸酯, 其包含 5 — 75 mol% (基于所用的二酚的量) 选自通式 (1a) 的二酚的二酚。

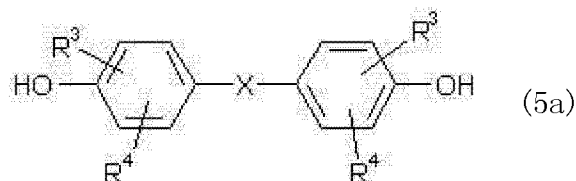
4. 权利要求 1 — 3 任一项所述的共聚碳酸酯, 其中通式 (1a) 的二酚是通式 (2a) 的二酚



5. 权利要求 1 — 4 任一项所述的共聚碳酸酯, 其中通式 (1b) 的二酚是通式 (2b) 的二酚



6. 权利要求 1 所述的共聚碳酸酯, 其还包含式 (5a) 的二酚



其中

R^3 和 R^4 相互独立地是氢、 C_1-C_{18} -烷基、 C_1-C_{18} -烷氧基、卤素, 在每一情况下任选经取代的芳基或芳烷基, 和

X 是单键、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 C_1-C_6 -亚烷基、 C_2-C_5 -烷叉基或 C_5-C_6 -环烷叉基, 其能够被 C_1-C_6 -烷基取代, 或者 X 是 C_6-C_{12} -亚芳基, 其能够任选地与另外的包含杂原子的芳环稠合。

7. 权利要求 6 所述的共聚碳酸酯, 特征在于式 (5a) 的二酚是 2, 2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)。

8. 权利要求 1 所述的共聚碳酸酯, 特征在于其的溶液粘度 $\eta_{rel} = 1.10 - 1.35$ 。

9. 权利要求 1 — 7 任一项所述的共聚碳酸酯用于制备成型件、挤出物、膜、膜层压制件和共挤出层的用途。

10. 能由权利要求 1 — 8 任一项所述的共聚碳酸酯得到的成型件、挤出物、膜或膜层压制件。

11. 包括一个或多个能由权利要求 1 — 8 任一项所述的共聚碳酸酯得到的共挤出层的挤出物, 特别是卡或膜。

12. 权利要求 1 — 8 任一项所述的共聚碳酸酯与热塑性聚合物的共混物。

13. 通过相界面法或熔体酯交换法制备权利要求 1 — 8 任一项所述的共聚碳酸酯的方法, 其特征在于, 使用选自式 (1a) 的一种或多种化合物和选自式 (1b) 的一种或多种化合物

的化合物组合作为二酚。

14. 包括权利要求 10 或 11 所述的成型件、挤出物、膜或膜层压制件的卡、电气或电子设备中的键盘、透镜、屏幕 / 显示器罩、便携式多媒体仪器、平面屏幕以及外壳、外壳部件和框架。

15. 包括权利要求 10 或 11 所述的成型件、挤出物、膜或膜层压制件的用于医学应用的物品或者医学技术中的产品。

具有改进的性能的共聚碳酸酯

[0001] 本发明涉及具有改进的机械性能并且具有好的热变形稳定性和耐化学品性的成型件 (Formteile) 和挤出物、膜和层压制件 (Laminate), 并且还涉及制备其的方法和其特别在电气 / 电子 (E/E) 领域和医学技术中的用途。

[0002] 芳族聚碳酸酯属于工业热塑性材料。它们特征在于以下技术重要性能的组合: 透明性、热变形稳定性和韧性。

[0003] JP-A 09-183838 描述了根据熔体方法的聚碳酸酯, 其中芳族二羟基组分包含至少 80mol% 份额的由 1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷 (TMC) 和 2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷组成的混合物。描述了由于它们的低双折射, 因此该聚碳酸酯据信特别适用于光学应用 (磁盘、透镜、卡)。

[0004] JP-A 09-204053 描述了作为有机光接收层中的粘结组分的包含 1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷和 2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷的聚碳酸酯。然而, 这些是其中仅使用由可以包含至多 50% TMC 的共聚碳酸酯与脞衍生物组成的混合物的应用。该应用不是本申请的主题。

[0005] WO 2008/008599 A2 描述了可以包含 2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷和 / 或 1,1-双(3-甲基-4-羟基苯基)环己烷的聚碳酸酯用于制备具有好的耐刮擦性的阻燃物品的用途。

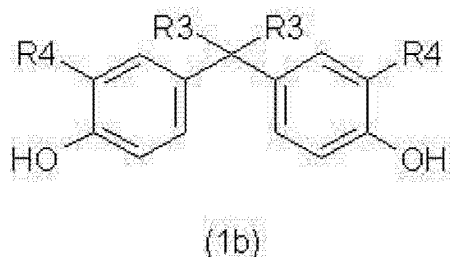
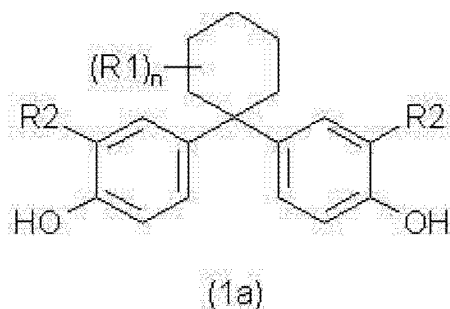
[0006] WO 2003/005354 A1 描述了可以包含 1,1-双(3-甲基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的聚碳酸酯。由于它们好的阻尼性能, 因此这些被描述为特别适合作为用于数据载体的材料。

[0007] WO 2007/008390 A2 描述了包含 1,1-双(3-甲基-4-羟基苯基)环己烷和任选的 2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷的聚碳酸酯。公开了由所述共聚碳酸酯制成的窗户和其它制品具有好的耐刮擦性。还公开了好的氨气抗性。

[0008] JP-A 10-138649 描述了包含各种二酚的均和共聚碳酸酯, 其中这些适合于传热应用中的非封闭片材。该文献没有描述本申请中提及的具体组合及其有利性能。

[0009] 本发明实现了该目的, 提供共聚碳酸酯, 所述共聚碳酸酯由简单的未桥连单体单元构造并且与由简单的未桥连单体单元构造的已知共聚碳酸酯相比, 具有就表面硬度、耐刮擦性、热变形稳定性和耐化学品性而言改进的性能组合。本发明还实现了该目的, 提供制备这种共聚碳酸酯的方法和提供这种共聚碳酸酯用于对表面稳定性和 / 或对耐化学品性和 / 或对热变形稳定性提出特别要求的应用, 而不必施加另外的保护层。这里可以提及的特别的应用和产品是用于医学技术、用于电气 / 电子领域 (例如“软键”) 的那些, 透镜 (例如红外透镜)、屏幕 / 显示器罩、框架, 和外壳部件以及膜、膜层压制件和卡。

[0010] 令人惊奇地发现, 通过使用各至少一种通式 (1a) 和 (1b) 的化合物的组合, 共聚碳酸酯解决了该问题



其中 R1 相互独立地是 C_1-C_4 -烷基, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基, 并且非常特别优选甲基,

n 为 1、2 或 3,

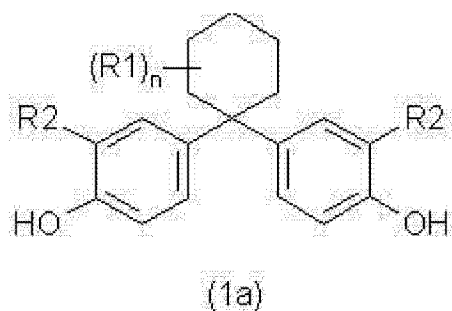
和 R2 相互独立地是 H, 线型或支化的 C_1-C_{10} -烷基, 优选线型或支化的 C_1-C_6 -烷基, 特别优选线型或支化的 C_1-C_4 -烷基, 特别为甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基, 并且非常特别优选甲基,

并且其中 R3 相互独立地是线型或支化的 C_1-C_{10} -烷基, 优选线型或支化的 C_1-C_6 -烷基, 特别优选线型或支化的 C_1-C_4 -烷基, 非常特别优选 C_1 -烷基, 和

R4 相互独立地是 H, 线型或支化的 C_1-C_{10} -烷基, 优选线型或支化的 C_1-C_6 -烷基, 特别优选线型或支化的 C_1-C_4 -烷基, 特别为甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基, 并且非常特别优选 H 或甲基。

[0011] 本发明的共聚碳酸酯因此包含衍生自以下的二酚盐 (Diphenolat) 单体单元

a) 选自具有以下通式的化合物的至少一种化合物

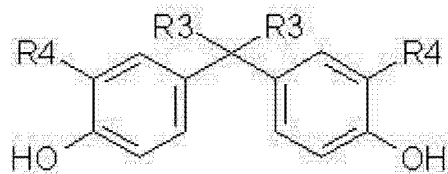


其中 R1 相互独立地是 C_1-C_4 -烷基, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基, 并且非常特别优选甲基,

n 为 1、2 或 3,

和 R2 相互独立地是 H, 线型或支化的 C_1-C_{10} -烷基, 优选线型或支化的 C_1-C_6 -烷基, 特别优选线型或支化的 C_1-C_4 -烷基, 特别为甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基, 并且非常特别优选甲基, 和

b) 选自具有以下通式的化合物的至少一种化合物

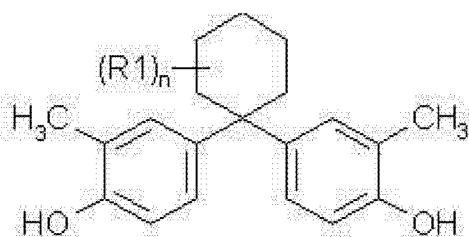


(1b)

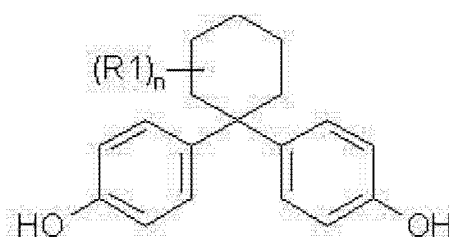
其中 R3 相互独立地是线型或支化的 C_1-C_{10} -烷基, 优选线型或支化的 C_1-C_6 -烷基, 特别优选线型或支化的 C_1-C_4 -烷基, 非常特别优选 C_1 -烷基, 和

R4 相互独立地是 H, 线型或支化的 C_1-C_{10} -烷基, 优选线型或支化的 C_1-C_6 -烷基, 特别优选线型或支化的 C_1-C_4 -烷基, 特别为甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基, 并且非常特别优选 H 或甲基。

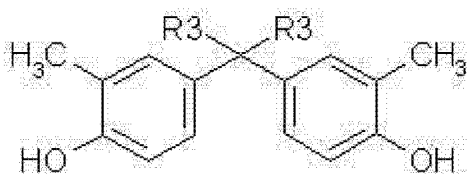
[0012] 特别优选共聚碳酸酯包含通式 (2a) 和 (2d)、(2a) 和 (2b), 或者 (2c) 和 (2b) 的一种或多种化合物的组合,



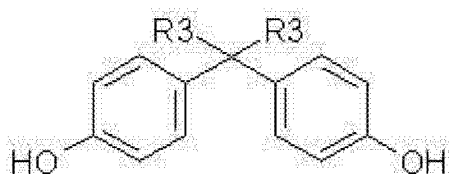
(2a)



(2c)



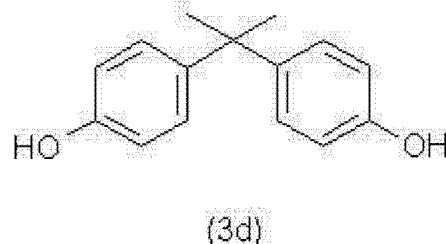
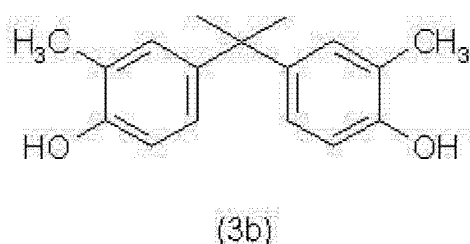
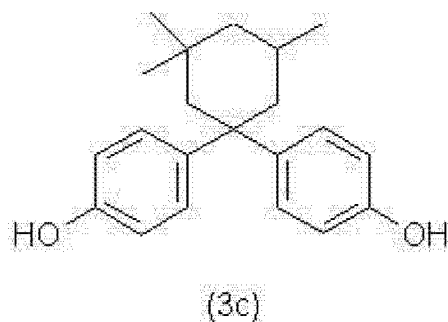
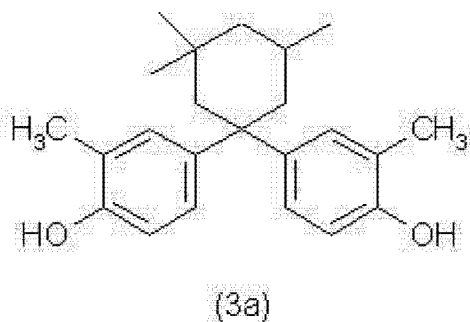
(2b)



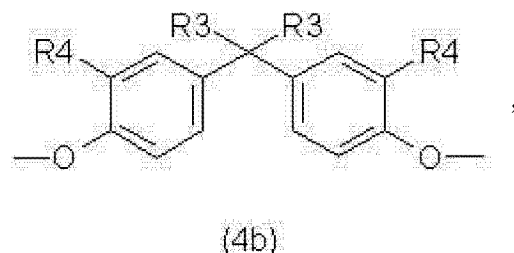
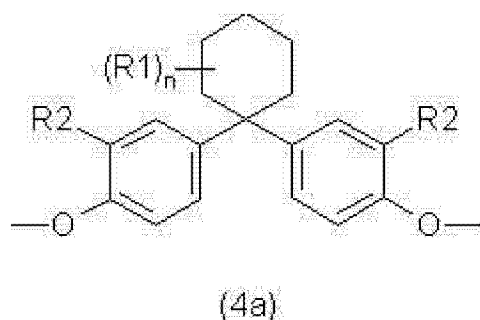
(2d)

其中 n、R1 和 R3 是在式 (1) 下描述的基团。

[0013] 在这里的化合物 (2a)、(2b)、(2c) 和 (2d) 中, 非常特别优选由式 (3a)、(3b)、(3c) 和 (3d) 描述的化合物。



[0014] 本发明因此提供包含衍生自至少一种通式 (1a) 的化合物和至少一种通式 (1b) 的化合物的组合的单体单元 (4a) 和 (4b) 的组合的共聚碳酸酯，



其中 R1 相互独立地是 C₁-C₄-烷基，优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基，并且非常特别优选甲基，

n 为 1、2 或 3，

和 R2 相互独立地是 H，线型或支化的 C₁-C₁₀-烷基，优选线型或支化的 C₁-C₆-烷基，特别优选线型或支化的 C₁-C₄-烷基，特别为甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基，并且非常特别优选甲基，

和 R3 相互独立地是线型或支化的 C₁-C₁₀-烷基，优选线型或支化的 C₁-C₆-烷基，特别优选线型或支化的 C₁-C₄-烷基，非常特别优选 C₁-烷基，和

R4 相互独立地是 H，线型或支化的 C₁-C₁₀-烷基，优选线型或支化的 C₁-C₆-烷基，特别优选线型或支化的 C₁-C₄-烷基，特别为甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基，并且非常特别优选 H 或甲基。

[0015] 单体单元通过通式 (1a) 和 (1b) 的相应二酚引入。

[0016] 特别优选单体单元衍生自通式 (2a) - (2d) 的二酚。

[0017] 这里在每一情况下特别优选以下化合物的组合：(2a) 与 (2b)、(2b) 与 (2c)，和 (2a) 与 (2c)。在这些化合物中，非常特别优选 $n = 3$ ，并且 R_1 和 $R_3 =$ 甲基。

[0018] 这产生包含以下化合物的组合的本发明的非常特别优选的共聚物：

● 1,1-双(3-甲基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷 (3a) 和 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷 (3d) (双酚 A)，

● 1,1-双(3-甲基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷 (3a) 和 2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷 (3b)，或者

● 1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷 (3c) (双酚 TMC) 和 2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷 (3b)。

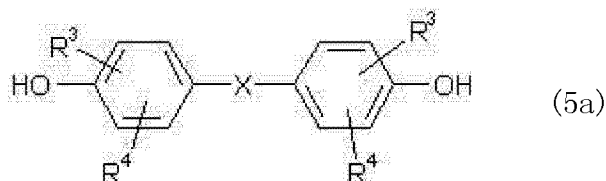
[0019] 共聚碳酸酯中本发明的二酚化合物 (1a) 的总含量为 0.1 – 70 mol%，优选 1 – 60 mol%，特别优选 5 – 50 mol%，并且非常特别优选 5 – 35 mol% (基于所用的通式 (1a) 和 (1b) 的二酚摩尔总数)。在其它优选实施方案中，化合物 (1a) 的总含量为 40 – 90 mol%、45 – 80 mol%、50 – 75 mol%，和 55 – 75 mol%，基于所用的通式 (1a) 和 (1b) 的二酚摩尔总数。

[0020] 共聚碳酸酯可以采用嵌段共聚碳酸酯和无规共聚碳酸酯的形式。这里共聚碳酸酯中二酚盐单体单元的频率比例由所用的二酚的摩尔比得出。

[0021] 聚碳酸酯或共聚碳酸酯还可以经支化。为此，基于所用的二酚的摩尔数，使用特定少量，优选 0.05 – 5 mol%，特别优选 0.1 – 3 mol%，非常特别优选 0.1 – 2 mol% 的量的三官能化合物作为人们所说的支化剂，例子是靛红双甲酚 (IBK) 或间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚-2-烯；4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷；1,3,5-三(4-羟基苯基)苯；1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷 (THPE)；三(4-羟基苯基)苯基甲烷；2,2-双[4,4-双(4-羟基苯基)环己基]丙烷；2,4-双(4-羟基苯基异丙基)酚；2,6-双(2-羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基苯酚；2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)丙烷；六(4-(4-羟基苯基异丙基)苯基)正-对苯二甲酸酯；四(4-羟基苯基)甲烷；四(4-(4-羟基苯基异丙基)苯氧基)甲烷；三(4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯；2,4-二羟基苯甲酸；苯均三酸；氰脲酰氯；3,3-双(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶；1,4-双(4',4''-二羟基三苯基)甲基)苯，并且特别是 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷和双(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。优选使用的支化剂是靛红双甲酚，以及 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷和双(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

[0022] 通过使用这些支化剂得到支化结构。与线型类型相比，所得的长链支化主要导致所得的聚碳酸酯的流变性能表现出结构粘度。

[0023] 本发明的共聚碳酸酯还可以包含 2 – 20 份的式 (5a) 的二酚



其中

R^3 和 R^4 相互独立地是氢、 C_1 - C_{18} -烷基、 C_1 - C_{18} -烷氧基、卤素，各自任选经取代的芳基或芳烷基，和

X 是单键、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 C_1-C_6- 亚烷基、 C_2-C_5- 烷叉基或 C_5-C_6- 环烷叉基,其能够被 C_1-C_6- 烷基取代,或者 X 是 $\text{C}_6-\text{C}_{12}-$ 亚芳基,其能够任选地与另外的包含杂原子的芳环稠合。

[0024] 特别优选结构 (5a) 是 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A 或 BPA)。

[0025] 为了通过相界面法得到高分子量聚碳酸酯,使二酚的碱金属盐与光气在两相混合物中反应。可以通过单酚例如苯酚或叔丁酚的量控制分子量。这些反应产生几乎专一的线型聚合物。这可以通过端基分析证明。通过有针对性地使用人们所说的支化剂,通常是多羟基化的化合物,则在此情况下得到支化的聚碳酸酯。

[0026] 本发明进一步提供制备包含衍生自式 (1)、(2) 和 (3) 的二酚的二酚盐单元的本发明的共聚碳酸酯的方法,特征在于将二酚和可能的支化剂溶于含水碱溶液中,并且使其与碳酸酯源例如光气在由含水碱溶液、有机溶剂和催化剂,优选胺化合物组成的两相混合物中反应,其中碳酸酯源任选地溶于溶剂中。反应也可以多个阶段进行。

[0027] 用于制备聚碳酸酯的这类方法原则上已知为两相界面方法,例如从 H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, 第 9 卷, Interscience Publishers, New York 1964 从第 33 页起,和 Polymer Reviews, 第 10 卷, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, 第 VIII 章, 第 325 页获知,并且基本条件因此是本领域技术人员熟知的。

[0028] 这里在含水碱溶液中二酚的浓度为 2—25 重量%,优选 2—20 重量%,特别优选 2—18 重量%,并且非常特别优选 3—15 重量%。含水碱溶液由其中溶有碱金属或碱土金属的氢氧化物的水组成。优选氢氧化钠和氢氧化钾。

[0029] 当使用光气作为碳酸酯源时,含水碱溶液与有机溶剂的体积比为 5:95—95:5,优选 20:80—80:20,特别优选 30:70—70:30,并且非常特别优选 40:60—60:40。二酚与光气的摩尔比小于 1:10,优选小于 1:6,特别优选小于 1:4,并且非常特别优选小于 1:3。有机相中本发明的支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯的浓度为 1.0—25 重量%,优选 2—20 重量%,特别优选 2—18 重量%,并且非常特别优选 3—15 重量%。

[0030] 基于所用的二酚的量,胺化合物的浓度为 0.1—10 mol%,优选 0.2—8 mol%,特别优选 0.3—6 mol%,并且非常特别优选 0.4—5 mol%。

[0031] 术语二酚是指具有一定比例的上述支化剂的选自上述化合物的二酚混合物。碳酸酯源是光气、二光气或三光气,优选光气。当使用光气时,任选可以省略溶剂并且将光气直接引入反应混合物。

[0032] 可使用的催化剂是叔胺,例如三乙胺或 N-烷基哌啶。合适的催化剂是三烷基胺和 4-(二甲基氨基)吡啶。特别合适的化合物是三乙胺、三丙胺、三异丙胺、三丁胺、三异丁胺、N-甲基哌啶、N-乙基哌啶和 N-丙基哌啶。

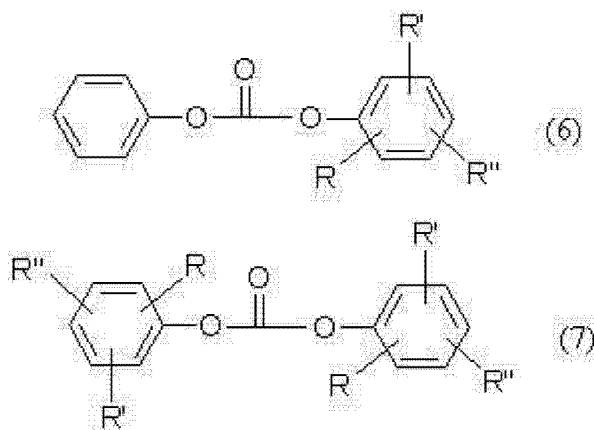
[0033] 可使用的有机溶剂是卤代烃,例如二氯甲烷、氯苯、二氯苯、三氯苯或其的混合物,或者芳烃,例如甲苯或二甲苯。反应温度可以为 -5°C 至 100°C ,优选 0°C — 80°C ,特别优选 10°C — 70°C ,并且非常特别优选 10°C — 60°C 。

[0034] 也可以通过熔体酯交换法制备聚碳酸酯,其中使二酚与碳酸二芳酯,在大多数情形下为碳酸二苯酯,在催化剂例如碱金属盐、胺化合物或磷鎢化合物的存在下以熔体反应。

[0035] 熔体酯交换法例如描述于Encyclopedia of Polymer Science, 第10卷(1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, 第9卷, John Wiley and Sons, Inc. (1964) 以及DE-C 10 31 512中。

[0036] 在熔体酯交换法中,借助于合适的催化剂和任选的另外添加剂,使上述用于相界面法的芳族二羟基化合物以熔体与碳酸二酯进行酯交换。

[0037] 为了本发明的目的,碳酸二酯是式(6)和(7)的那些



其中

R、R' 和 R'' 能够相互独立地是 H、任选支化的 C₁-C₃₄-烷基 / 环烷基、C₇-C₃₄-烷芳基,或 C₆-C₃₄-芳基,

例子是碳酸二苯酯、丁基苯基 - 苯基碳酸酯、二 - 丁基苯基碳酸酯、异丁基苯基 - 苯基碳酸酯、二 - 异丁基苯基碳酸酯、叔丁基苯基 - 苯基碳酸酯、二 - 叔丁基苯基碳酸酯、正戊基苯基 - 苯基碳酸酯、二 (正戊基苯基) 碳酸酯、正己基苯基 - 苯基碳酸酯、二 (正己基苯基) 碳酸酯、环己基苯基 - 苯基碳酸酯、二 - 环己基苯基碳酸酯、苯基苯酚 - 苯基碳酸酯、二 - 苯基苯酚碳酸酯、异辛基苯基 - 苯基碳酸酯、二 - 异辛基苯基碳酸酯、正壬基苯基 - 苯基碳酸酯、二 (正壬基苯基) 碳酸酯、异丙苯基苯基 - 苯基碳酸酯、二 - 异丙苯基苯基碳酸酯、萘基苯基 - 苯基碳酸酯、二 - 萘基苯基碳酸酯、二叔丁基苯基 - 苯基碳酸酯、二 (二叔丁基苯基) 碳酸酯、二异丙苯基苯基 - 苯基碳酸酯、二 (二异丙苯基苯基) 碳酸酯、4- 苯氧基苯基 - 苯基碳酸酯、二 (4- 苯氧基苯基) 碳酸酯、3- 十五烷基苯基 - 苯基碳酸酯、二 (3- 十五烷基苯基) 碳酸酯、三苯甲基苯基 - 苯基碳酸酯、二 - 三苯甲基苯基碳酸酯,

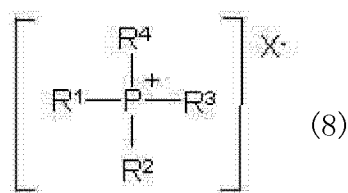
优选碳酸二苯酯、叔丁基苯基 - 苯基碳酸酯、二 - 叔丁基苯基碳酸酯、苯基苯酚 - 苯基碳酸酯、二 - 苯基苯酚碳酸酯、异丙苯基苯基 - 苯基碳酸酯、二 - 异丙苯基碳酸苯酯,

特别优选碳酸二苯酯。

[0038] 也可以使用提及的碳酸二酯的混合物。

[0039] 基于二羟基化合物,碳酸酯的份额为 100 - 130 mol%, 优选 103 - 120 mol%, 特别优选 103 - 109 mol%。

[0040] 为了本发明的目的,如提及的文献中所述,在熔体酯交换法中使用的催化剂是碱性催化剂,例如碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物,碱金属氧化物和碱土金属氧化物,以及铵盐或磷鎓盐,下文中称为鎓盐。这里优选鎓盐,并且特别优选磷鎓盐。为了本发明的目的,磷鎓盐是以下通式 (8) 的盐



其中

R^{1-4} 可以是相同或不同的 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{10} -芳基、 C_7-C_{10} -芳基烷基或 C_5-C_6 -环烷基，优选甲基或 C_6-C_{14} -芳基，特别优选甲基或苯基，和

X^- 可以是阴离子，例如氢氧根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸氢根、碳酸根、卤离子，优选氯离子，或者式 OR 的醇盐 (Alkoholat)，其中 R 可以是 C_6-C_{14} -芳基或 C_7-C_{12} -芳基烷基，优选苯基。优选的催化剂是氯化四苯基磷鎓、氢氧化四苯基磷鎓和苯酚四苯基磷鎓，并且特别是苯酚四苯基磷鎓。

[0041] 催化剂的优选用量为 $10^{-8} - 10^{-3}$ mol，特别为 $10^{-7} - 10^{-4}$ mol，基于 1 摩尔二酚。

[0042] 其它催化剂可以单独或者任选地在鎓盐外额外使用以增加聚合速度。这些中有碱金属和碱土金属的盐，例如锂、钠和钾的氢氧化物、醇盐和芳氧化物，优选钠的氢氧化物、醇盐或芳氧化物盐。最优选氢氧化钠和苯酚钠。助催化剂的量可以为 1 — 200 ppb，优选 5 — 150 ppb 并且最优选 10 — 125 ppb，在每一情形下按照钠计算。

[0043] 芳族二羟基化合物和碳酸二酯在熔体中的酯交换反应优选以两阶段进行。在第一阶段中，在 $80 - 250^\circ\text{C}$ ，优选 $100 - 230^\circ\text{C}$ ，特别优选 $120 - 190^\circ\text{C}$ 的温度下，在常压下在 0 — 5 小时，优选 0.25 — 3 小时内进行芳族二羟基化合物和碳酸二酯的熔融。加入催化剂后，通过施加真空（直至 2mm Hg）和提高温度（直至 260°C ），通过蒸馏除去单酚，由芳族二羟基化合物和碳酸二酯制备低聚碳酸酯。由工艺制得的主要量的蒸气出现在该阶段期间。所得的低聚碳酸酯的重均摩尔质量 M_w 为 $2000 \text{ g/mol} - 18\,000 \text{ g/mol}$ ，优选 $4000 \text{ g/mol} - 15\,000 \text{ g/mol}$ （通过在二氯甲烷中或者在相同重量的苯酚/邻-二氯苯的混合物中测量相对溶液粘度确定，通过光散射校正）。

[0044] 在第二阶段中，使用 $<2 \text{ mm Hg}$ 的压力，通过温度进一步升高到 $250-320^\circ\text{C}$ ，优选升高到 $270-295^\circ\text{C}$ ，在缩聚方法中制得聚碳酸酯。由工艺制得的余下蒸气在该阶段期间除去。

[0045] 也可以将催化剂彼此（两种或多种）组合使用。

[0046] 当使用碱金属/碱土金属催化剂时，可以有利地在后面的时间点（例如在低聚碳酸酯合成后、在第二阶段在缩聚期间）加入碱金属/碱土金属催化剂。

[0047] 在本发明方法范围内，芳族二羟基化合物和碳酸二酯向聚碳酸酯的反应可以例如在搅拌釜、薄膜蒸发器、降膜蒸发器、搅拌釜级联、挤出机、捏合机、简单盘式反应器和高粘度盘式反应器中间歇或优选连续进行。

[0048] 与相界面法类似，使用多官能化合物可以制得支化的聚或共聚碳酸酯。

[0049] 根据 DIN 51562 测量的本发明的共聚碳酸酯的相对溶液粘度优选为 1.15 — 1.35。

[0050] 优选，特别优选或非常特别优选使用在优选、特别优选或非常特别优选或更优选名下提及的参数、化合物、定义和解释的实施方案。

[0051] 然而，在说明书中一般性列出或者以优选范围列出的定义、参数、化合物和解释也可以任意彼此组合，即各个范围和优选范围之间组合。

[0052] 本发明的共聚碳酸酯可以已知的方式,例如通过挤出、注塑或挤出吹塑操作和加工得到任何希望的成型件。

[0053] 本发明的共聚碳酸酯也可以已知的方式,例如通过配混混入其它芳族聚碳酸酯和/或其它芳族聚酯碳酸酯,和/或其它芳族聚酯。

[0054] 本发明的共聚碳酸酯也可以加有常规量的对于这些热塑性塑料常规的添加剂,例如脱模剂或 γ -射线稳定剂。它们还可以包含一定含量的另外塑料(共混物)。

[0055] 任选以与其它热塑性塑料和/或与常规添加剂的共混物的本发明的共聚碳酸酯可以被加工得到任意的成型件/挤出物,其中使用已知的聚碳酸酯、聚酯碳酸酯和聚酯。基于它们的性能组合,它们特别适合作为用于注塑相对大的成型件,例如汽车挡风玻璃的材料。然而,低的吸水性和附随的改进的尺寸稳定性也使得它们特别用于光学数据储存系统,例如 CD、CD-R、DVD、DVD-R、蓝光光盘或高级光盘(Advanced Optical Disc, AOD)的基材,但也可以例如以膜的形式用于电气领域,以成型件的形式用于汽车制造,和以板的形式用于安全领域中的覆盖物。本发明的聚碳酸酯的其它可能的应用是:

- 已知在建筑、汽车和飞机的许多领域中需要的安全板,以及头盔的护板。

[0056] ● 膜,特别是滑雪橇膜的制造。

[0057] ● 吹塑制品的制造(参见例如 US 专利 2 964 794),例子是 1—5 加仑的水瓶。

[0058] ● 半透明板,特别是例如用于建筑,例如火车站、温室和照明系统的覆盖的中空板的制造。

[0059] ● 光学数据储存器的制造。

[0060] ● 交通信号外壳或指示牌的制造。

[0061] ● 泡沫材料的制造(参见例如 DE-B 1 031 507)。

[0062] ● 丝和线的制造(参见例如 DE-B 1 137 167 和 DE-A 1 785 137)。

[0063] ● 用于照明目的的包含玻璃纤维的半透明塑料(参见例如 DE-A 1 554 020)。

[0064] ● 用于制造半透明和光散射成型件的包含硫酸钡、二氧化钛和或氧化锆,或者有机聚合物丙烯酸酯橡胶的半透明塑料(EP-A 634 445、EP-A 269 324)。

[0065] ● 精确注塑部件,例如镜架的制造。包含玻璃纤维的聚碳酸酯用于该目的,并且任选地,还包含约 1—10 重量%的 MoS_2 ,基于总重量。

[0066] ● 光学仪器部件,特别是用于照相机和用于胶片摄影机的透镜的制造(参见例如 DE-A 2 701 173)。

[0067] ● 光传输载体,特别是光导线缆(参见例如 EP-A 0 089 801)。

[0068] ● 用于导电体和插头外壳以及插头接头的电绝缘材料。

[0069] ● 具有改进的防香水性、防须后水性和防汗性的手机外壳的制造。

[0070] ● 网络接口设备。

[0071] ● 灯,例如前灯(作为人们所说的头灯)、散光板或内部透镜以及长场光源的制造。

[0072] ● 食品应用,例如瓶、餐具和巧克力模具。

[0073] ● 其中可能与燃料和润滑剂进行接触的汽车领域中的应用,例子是任选以与 ABS 或与合适橡胶的合适共混物形式的减震器。

[0074] ● 体育用品,例如障碍滑雪杆或滑雪靴夹。

- [0075] ● 家用品,例如厨房水槽和信箱外壳。
- [0076] ● 外壳例如配电箱。
- [0077] ● 用于电动牙刷和吹风机的外壳。
- [0078] ● 透明洗衣机—具有改进的耐洗液性的舷窗。
- [0079] ● 防护眼镜、护目镜或校正眼镜。
- [0080] ● 具有改进的厨房烟雾,特别是油烟抗性的用于厨房器具的灯罩。
- [0081] ● 用于药品的包装膜。
- [0082] ● 芯片盒和芯片载体。
- [0083] ● 其它应用,例如动物饲养用门或动物笼。
- [0084] ● 安全头盔。
- [0085] 特别优选本发明的共聚碳酸酯在医学技术中的应用,特别是用于以下的制品:
 - 医学应用,例如充氧器、透析器(中空纤维透析器)、透析模型或血滤器(这些“人造肾”的透明外壳部件)
 - 心内血回收贮血器(用于在手术期间用以收集通过抽吸排出的血液的应用)
 - 血液变温器
 - 软管接头
 - 三通阀
 - 血滤器
 - 注射系统(用于与血液和与经静脉引入的液体直接接触)
 - 吸入器(用于治疗哮喘和呼吸道)
 - 医学技术中的离心分离系统(血液离心分离机与心内血回收贮血器组合)
 - 安瓿(例如用于无针注射系统)
 - 膜,例如用于血糖测量设备
 - 患者终端设备(例如用于护理人员的呼叫系统)
 - 外科手术中用于手术刀的操作箱
 - 用于急诊医学的抽吸除去设备
 - 用于婴儿培养箱的灯外壳
 - 呼吸辅助设备,例如用于急救医疗服务的呼吸袋(Beatmungsbeutel)
 - 用于显微手术的腹腔镜
 - 用于药品的包装膜。
- [0086] 还特别优选用于电气/电子(E/E)应用的产品,例如
 - 软键,键盘(小键盘)
 - 触摸屏
 - 外壳、外壳部件和框架
 - 透镜(例如红外透镜)
 - 屏幕/显示器罩
 - 扩散片。
- [0087] 这里一种优选的应用领域是便携式多媒体仪器,例如 MP3 播放器、手机、计算机和数码摄影机,以及平面屏幕。

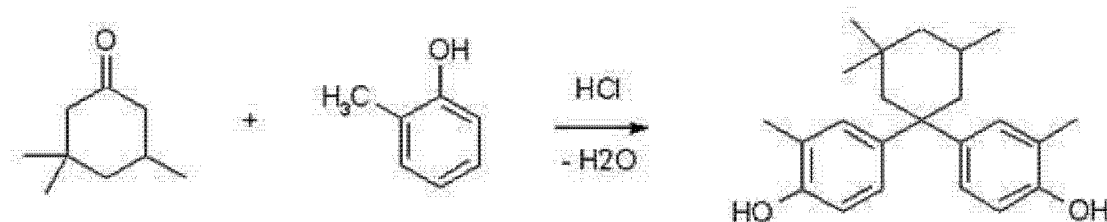
[0088] 还非常特别优选膜和膜层压制件,以及含由本发明的聚合物制成的共挤出层或层压层的膜和膜层压制件,和这些在上述应用中的使用。

[0089] 下面的实施例意在说明本发明,但不限于此。

实施例

[0090] 实施例 1:

单体单元 1,1-双(-3-甲基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(3a)的合成(HCl方法):



在多颈圆底烧瓶中在氮气下在约 36℃ 预先置入数量为 42.07 g (0.3 mol) 3,3,5-三甲基环己酮、324.42 g (3.0 mol) 新鲜蒸馏的纯度 > 99% 的邻甲酚,和 0.812 g (0.004 mol) 作为助催化剂的十二烷基硫醇。

[0091] 然后在 30 分钟内从高压贮气瓶中 10 g 氯化氢气体引入无色透明溶液。

[0092] 反应些微放热并且将整个溶液加热至约 42℃。

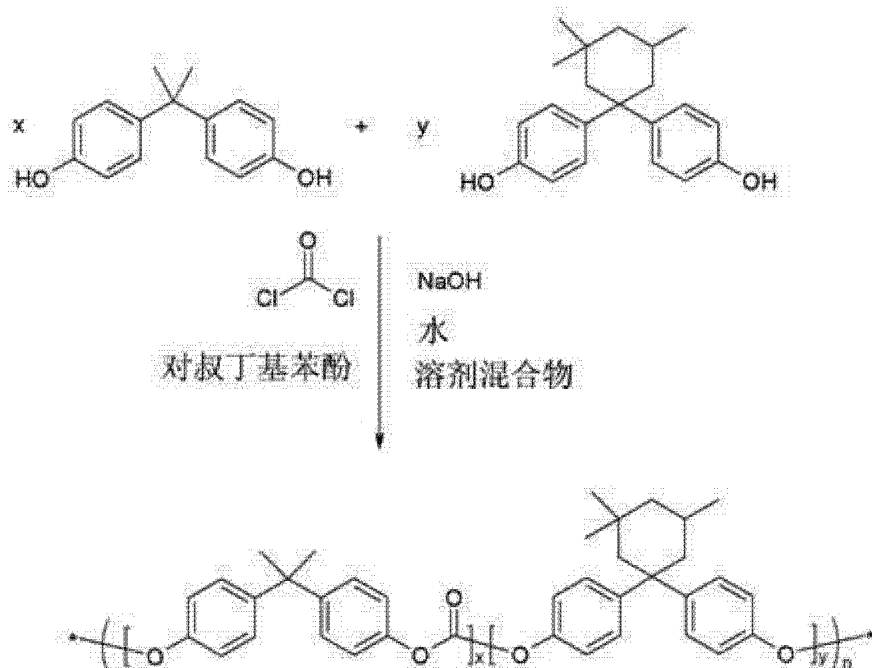
[0093] 在引入结束后,在 10 分钟内将混合物加热至 60℃,并且保持在所述温度 25 分钟。

[0094] 反应结束后,在 80℃ 在由水泵提供的真空(Wasserstrahlvakuum)中将过量的 HCl 抽出。然后将剩余物进行仔细的初期高真空蒸馏,以除去过量的邻甲酚和催化剂。

[0095] 将剩余物吸收在二氯甲烷中,用水多次清洗并且干燥。这得到白色固体作为剩余物,其可以不需要进一步纯化而光气化(参见实施例 4)。

[0096] 实施例 2 (对比例):

由双酚 A(BPA) 和双酚 TMC 制成的共聚碳酸酯的合成:

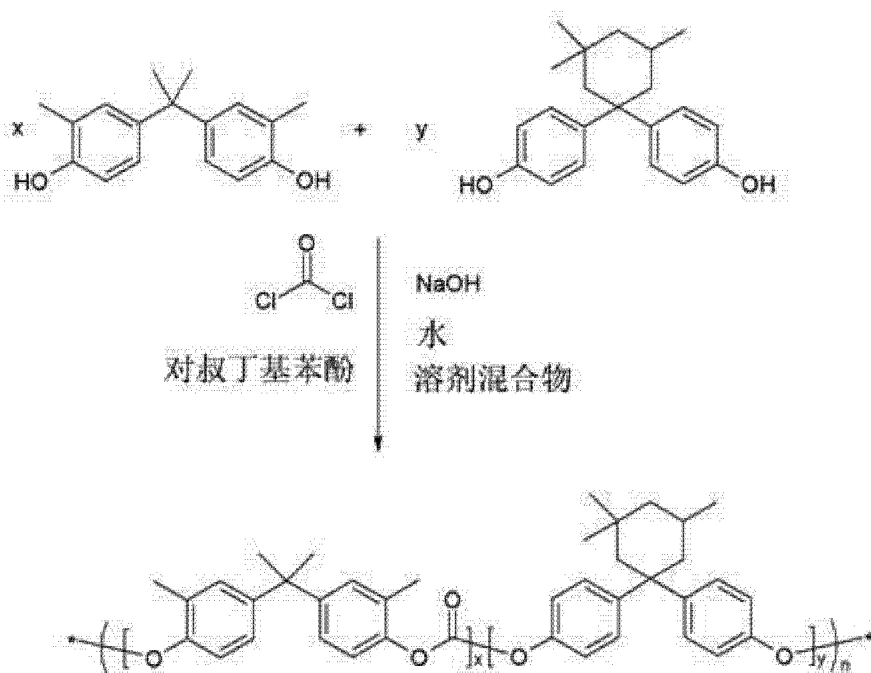


将 568.4 ml 二氯甲烷加入氮气惰性的 47.94 g (0.21 mol) 双酚 A (BPA)、27.94 g (0.09 mol) 双酚 TMC、作为链终止剂的 1.352 g (0.009 mol, 基于双酚为 3.0 mol%) 对叔丁基苯酚 (BUP), 和 27.60 g (0.69 mol) 氢氧化钠于 568.4 ml 水中的溶液。在 12.5 – 13.5 的 pH 和 20°C 下引入光气 (47.47 g) (0.48 mol)。为了防止 pH 下降到低于 12.5, 在光气化过程期间加入 30% 浓度的氢氧化钠水溶液。光气化结束并且用氮气冲洗后, 再继续搅拌 5 分钟, 并且然后加入 0.411 ml (0.003 mol, 基于双酚为 1 mol%) N-乙基哌啶作为催化剂, 并且再继续搅拌 1 小时。除去水相后, 将有机相用磷酸酸化并且用蒸馏水清洗直到中性并且不含盐。分离有机相并且在 80°C 在由水泵提供的真空下浓缩, 并且在 130°C 在由水泵提供的真空中干燥至恒定质量。

[0097] 这得到透明聚碳酸酯。

[0098] 实施例 3 (本发明):

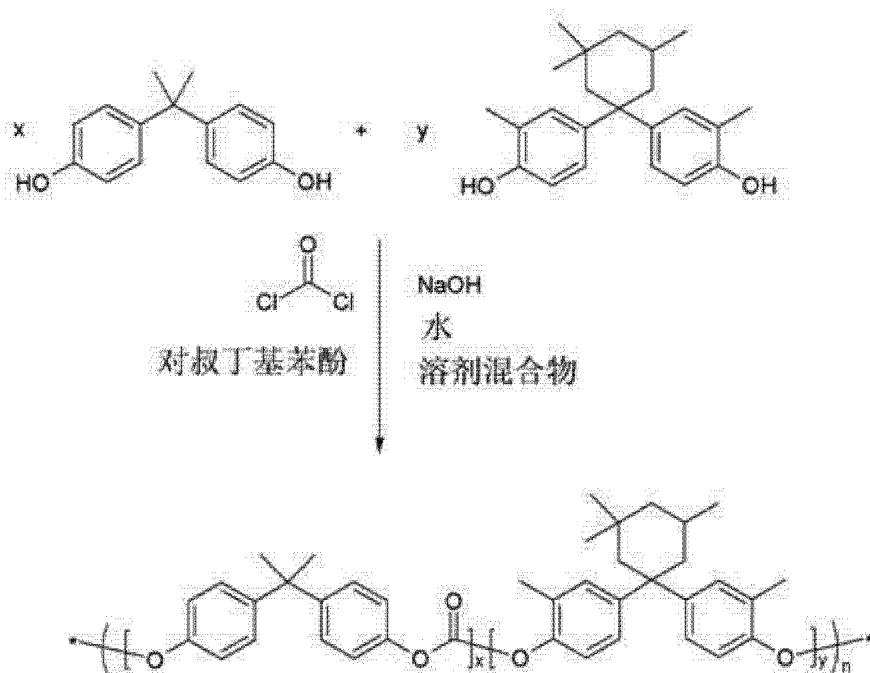
由 2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷 (3b) (“二甲基双酚 A”) 和双酚 TMC 制成的共聚碳酸酯的合成:



将 7.171 L 二氯甲烷和 8.591 L 氯苯加入氮气惰性的 1281.75 g (5.0 mol) 二甲基双酚 A、1552.1 g (5.0 mol) 双酚 TMC、作为链终止剂的 57.08 g (0.380 mol, 基于双酚为 3.8 mol%) 对叔丁基苯酚 (BUP), 和 929.29 g (23.00 mol) 氢氧化钠于 15.763 L 水中的溶液。在 12.5 — 13.5 的 pH 和 20℃ 下引入 1285.7 g 光气 (13.0 mol)。为了防止 pH 下降到低于 12.5, 在光气化过程期间加入 30% 浓度的氢氧化钠水溶液。光气化结束并且用氮气冲洗后, 再继续搅拌 5 分钟, 并且然后加入 11.31 g (0.10 mol, 基于双酚为 1 mol%) N-乙基哌啶作为催化剂, 并且再继续搅拌 1 小时。除去水相后, 将有机相用磷酸酸化并且用蒸馏水清洗直到中性并且不含盐。在溶剂与氯苯交换后, 产物在 270℃ 通过蒸发挤出机挤出并且通过制粒机制粒。这得到透明聚碳酸酯粒料。聚碳酸酯树脂的分子量为 $M_n = 8921 \text{ g/mol}$ (在室温下通过凝胶渗透色谱 GPC 测量的数均分子量, 用折射率检测仪在 BPA 聚碳酸酯上校正) 和 $M_w = 21537 \text{ g/mol}$ (重均) 以及多分散度 $D = 2.41$ 。二氯甲烷 (0.5 g/100ml 溶液) 中的相对溶液粘度为 1.170。

[0099] 实施例 4 (本发明):

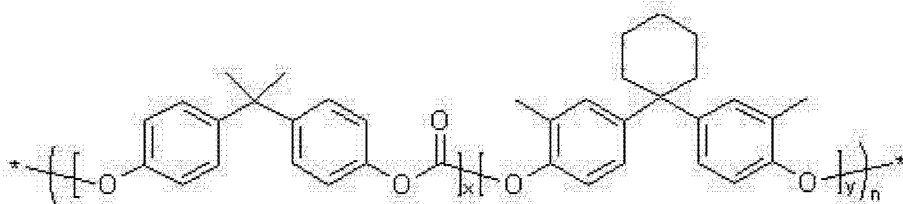
由双酚 A 和得自实施例 1 的 1,1-双(3-甲基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷 (3a) 制成的共聚碳酸酯的合成



在惰性化光气化设备中,将 6.16 g (0.154 mol) 氢氧化钠预先置入并且溶于 306 g 水中。将以下物质加入溶液: 11.19 g (0.05 mol) 双酚 A (BPA) 和 7.1058 g (0.021 mol) 得自实施例 1 的二甲基 TMC 双酚。然后加入由作为链终止剂的 0.32 g (0.0021 mol, 基于双酚为 3.0 mol%) 对叔丁基苯酚 (BUP) 和 306 ml 二氯甲烷组成的溶液, 并且将混合物在中等搅拌机旋转速度下搅拌 10 分钟。在 12.5 – 13.5 的 pH 和 20°C 下引入 13.851 g (0.14 mol) 光气。为了防止 pH 下降到低于 12.5, 在光气化过程期间加入浓缩的氢氧化钠水溶液。光气化结束并且混合物用氮气冲洗后, 再继续搅拌 5 分钟, 并且然后加入 0.096 ml (0.007 mol, 基于双酚为 1 mol%) N-乙基哌啶作为催化剂, 并且再继续搅拌 1 小时。除去水相后, 将有机相用磷酸酸化并且用蒸馏水清洗直到中性并且不含盐。然后将有机相在硫酸钠上干燥并且通过蒸发浓缩过夜。然后再次将残余物在 80°C 在由水泵提供的真空中干燥 8 小时。

[0100] 相对溶液粘度为 1.218。借助于 DSC 测量玻璃化转变温度: 157°C。

[0101] 实施例 5 (对比例):



得自 Sabic 的 Lexan DMX 2415

T _g [°C]	145°C
η _{rel}	1.235

实施例 6 (对比例): Makrolon 2600 (得自 Bayer Materialscience AG 的基于 BPA 的芳族线型聚碳酸酯)

实施例 7 (对比例): APEC 2000 (得自 Bayer Materialscience AG 的基于双酚 TMC 和 BPA 的芳族线型共聚碳酸酯)

实施例 8 (对比例): Makrolon 3103 (得自 Bayer Materialscience AG 的基于 BPA 的芳族线型聚碳酸酯)

实施例 9 (对比例): APEC 1895 (得自 Bayer Materialscience AG 的基于双酚 TMC 和 BPA 的芳族线型共聚碳酸酯)

测试:

相对于含氨试验溶液测试得自实施例 4 的共聚碳酸酯:

该测试溶液代表药物活性成分(例如经静脉引入的麻醉剂、钙拮抗剂、抗惊厥药、抗心律不齐药、用于移植医学的钙调神经磷酸酶抑制剂(Calcineurin-Inhibitor),或者统称含脂质的乳液),其中这些在分子中具有胺基 /NH 官能度并且与医学技术中的聚合物组分接触。

[0102] 为了抗氨试验,将由聚碳酸酯制成的层厚 4mm 的 2 级板完全浸入含水氨碱性溶液(10 重量%)。在每次暴露于测试溶液不同时间(参见表 1)后,取出试验样品并且用水清洗,在干燥后测量浊度。

[0103] 浊度根据 ASTM D 1003-00 通过宽角光散射测量。数据以 % 浊度 (H) 表示,其中低的值代表低浊度并且因此是希望的。

[0104] 表 1

实施例 4									
时间 [h]	0	2	4	5	6	7	24	48	72
浊度 (%)		3.27	2.1	2.55	1.78	1.45	11.9	56.8	81.4

实施例 6									
时间	0	2	4	5	6	7	24	48	72
浊度 (%)	1.24	2.6	41.4	26.2	37.8	23.1	75.5	100	90.3

实施例 7									
时间	0	2	4	5	6	7	24	48	72
浊度 (%)	0.58	2.14	4.96	16.7	41.2	29.3	99	93.6	95.2

[0105] 与对比样品相比,对由本发明的共聚碳酸酯制成的样品成型件的光学测量表明在暴露于测试溶液不同时间后在变浑浊方面显著更稳定的行为。

[0106] 表面硬度的测量:

将共聚碳酸酯在干燥炉中在 120°C 预先干燥过夜。然后将聚合物溶于二氯甲烷并且倒入直径 5cm 的小盘。通过蒸发除去溶剂,并且然后将余下的聚合物物体调节在真空干燥炉中 120°C。从盘中取出聚合物得到直径 5cm 和厚度约 1 — 1.5mm 的圆形试验盘。

[0107] 在小板上借助于原子力显微镜 AFM (Digital Instruments Nanoscope) 测量表面硬度;这里预先设置用于将纳米锯齿形测试头 (Hysitron) 中的金刚石触针压入聚合物表面的力 (80 μ N)、触针扫描速度 (1 Hz),以及测量场的尺寸 (30 x 30 μ m;以 256 根线扫描),并且在每一情形下以 μ m³ 测量通过扫描法从样品表面机械除去的体积(材料中的凹陷)作为测量参数,并因此作为表面硬度的测量单位。该体积越大,相应的共聚碳酸酯材料表面越软。较小的体积值因此表示改进的表面硬度。表 2 列出了在本发明的共聚碳酸酯以及对比例的测量值。

[0108] 表 2

	实施例 5(对比例)	实施例 4(本发明)
凹陷体积 [μm^3]	57.4	38.0

这里,由双酚 TMC 和二甲基 BPA 制成的共聚碳酸酯的本发明实施例(实施例 4)表现出与对比例(实施例 5)相比显著更低的值。因此本发明的共聚碳酸酯的表面硬度相对于现有技术显著提高。

[0109] 磨损试验:

通过砂轮法(DIN 53 754),通过散射光数量的增加确定耐磨性(磨损)。使用具有 CS-10F Calibrase 砂轮(IV 型)的 Taber 5151 磨损设备,其中具有 500 g/轮的施加重量。在表 3 中所述的循环数后测量浊度值,并且这里低的值表示好的耐磨性。

[0110] 表 3

Taber 循环	实施例 8	实施例 4	实施例 9
	浊度 (%)	浊度 (%)	浊度 (%)
0	0.4	0.4	0.4
10	16.0	12.5	14.1
25	23.3	19.8	23.8
50	25.7	23.7	26.5
75	27.5	25.4	27.1
100	27.9	26.0	28.2

另外在 Taber 试验中,本发明的共聚碳酸酯(实施例 4)表现出不仅优于基于双酚 A 的均聚碳酸酯(实施例 8),而且优于基于双酚 A/双酚 TMC 的共聚碳酸酯。