



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1769320 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200510120049.1

(22) 申请日 2005.11.03

(30) 优先权数据

102004053047.5 2004.11.03 DE

(73) 专利权人 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·维尔曼

U·布拉施克 M·埃尔克伦茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 庞立志 王景朝

(51) Int. Cl.

C08G 64/00 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6258922 B, 2001.07.10, 全文.

JP 平 06-009768 A, 1994.01.18, 全文.

CN 1345347 A, 2002.04.17, 全文.

审查员 叶晓林

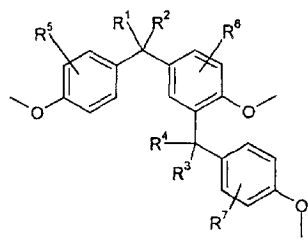
权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

支化聚碳酸酯

(57) 摘要

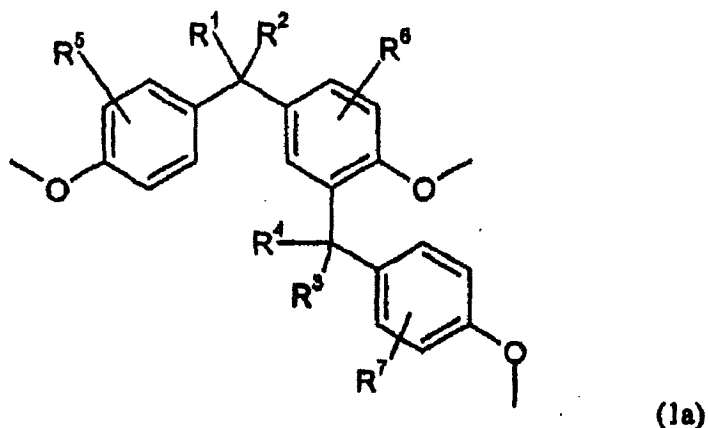
本发明公开了支化聚碳酸酯及其制备方法。该聚碳酸酯含有符合下式 (1a) 的结构单元,



其中, R^1 , R^2 , R^3

和 R^4 相互独立地表示 C_1 - C_{10} 烷基, R^5 , R^6 和 R^7 相互独立地表示氢或 C_1 - C_{10} 烷基, 或者 R^1 和 R^2 , 以及 R^3 和 R^4 与同它们连接的碳原子形成 C_5 - C_{10} 环烷基, 其中环烷基可以被取代。

1. 一种聚碳酸酯,其包括相对于使用的双酚的摩尔数的量为 0.1-5mol% 的符合下式 (1a) 的支化结构单元,

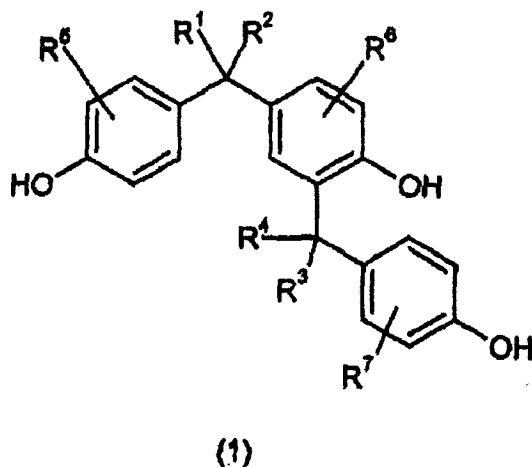


其中, R^1, R^2, R^3 和 R^4 相互独立地表示 C_1-C_{10} 烷基,

R^5, R^6 和 R^7 相互独立地表示氢或 C_1-C_{10} 烷基, 或者

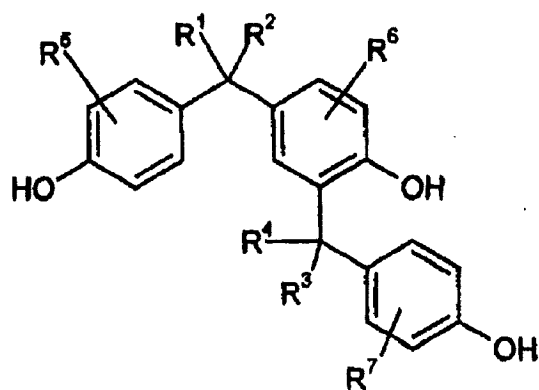
R^1 和 R^2 , 以及 R^3 和 R^4 与同它们连接的碳原子形成 C_5-C_{10} 环烷基, 其中环烷基可以被 C_1-C_4 烷基取代。

2. 通过界面法制备支化聚碳酸酯的方法, 其改进之处包括使用至少一种符合式 (1) 的化合物作为支化剂,



其中, R^1 至 R^7 具有权利要求 1 所述含义。

3. 通过熔融酯交换法制备支化聚碳酸酯的方法, 其改进之处包括使用至少一种符合式 (1) 的化合物作为支化剂,



(1)

其中, R¹ 至 R⁷ 具有权利要求 1 所述含义。

4. 包含权利要求 1 的聚碳酸酯的注塑制品。
5. 包含权利要求 1 的聚碳酸酯的挤出制品。

支化聚碳酸酯

技术领域

[0001] 本发明涉及芳族聚碳酸酯,更准确地说,涉及支化聚碳酸酯。

背景技术

[0002] 芳族聚碳酸酯属于工程热塑性塑料。它们因结合了对于工程应用来说重要的透明性、耐热性和韧性而有名。

[0003] 高分子量线性聚碳酸酯是通过两相混合物中双酚的碱金属盐与光气之间的界面反应法制备的。分子量可以通过一元酚如苯酚或叔丁基苯酚的量来控制的。这些反应事实上仅仅生成了线性聚合物。这可以通过端基分析来证明。

[0004] 对于通过界面法制备线性聚碳酸酯来说,可以参考,例如 H. Schnell 的 Chemistry and Physics of Polycarbonates, PolymerReviews, vol 9, Interscience Publishers, New York 1964 p33 及以下等等和 Polymer Reviews, vol 10 “Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods”, Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, 第 VIII 章, p325。

[0005] US B4 185 009, DE A 25 00 092 和 JP B 79039040 描述了下述方法,由特定的具有链终止剂的双酚和作为支化剂的靛红双酚的混合物开始,在界面反应中与光气反应后,可以得到支化的高分子量聚碳酸酯。DE A 42 40 313 描述了基于双酚 A 和双酚 TMC 以及作为支化剂的靛红双甲酚、且提高了流动性的共聚碳酸酯。

[0006] DE A 19 913 533 描述了高度交联的聚碳酸酯,其制备方法包括使用低聚物或聚合物支化剂。DE A19 943 642 提到了支化聚碳酸酯,它由于具有假塑性因此适合作为水瓶材料。

[0007] 相应地,US B5 367 044 描述了由支化聚碳酸酯制成的瓶子,其中使用用量为 0.28-0.36mol% 的 1,1,1-三-(4-羟苯基)乙烷 (THPE) 作为支化剂。

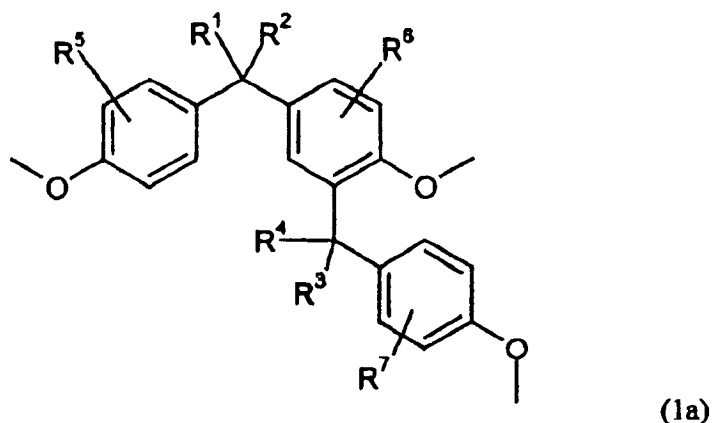
[0008] 因为其与线性聚碳酸酯相比更好的流动性,因此支化聚碳酸酯尤其适合用于在较高剪切速率下需要聚合物熔体良好流动性的场合,即,例如当注射模塑复杂结构时。支化聚碳酸酯因假塑性而有名,并且能够不再被认为是牛顿流体。

[0009] 现有技术中,使用高纯度三官能团产品作为支化剂。使用三官能团化合物是有利的,它能够直接制备,仅含有双酚作为第二组分,而这种双酚不需要麻烦的分离。

发明内容

[0010] 本发明公开了支化聚碳酸酯及其制备方法。该聚碳酸酯含有符合下式的结构单元:

[0011]

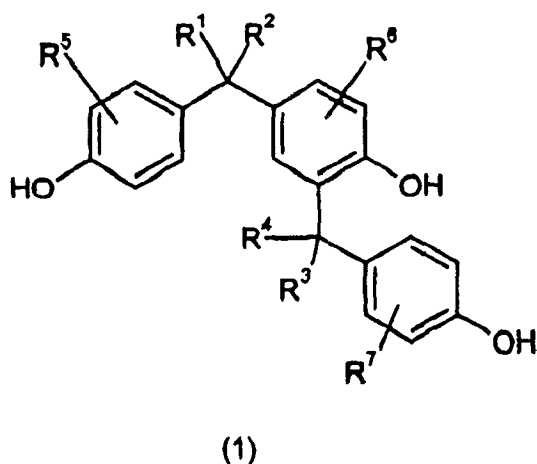


[0012] 其中, R^1, R^2, R^3 和 R^4 相互独立地表示 C_1-C_{10} 烷基, R^5, R^6 和 R^7 相互独立地表示氢或 C_1-C_{10} 烷基, 或者 R^1 和 R^2 , 以及 R^3 和 R^4 与同它们连接的碳原子形成 C_5-C_{10} 环烷基, 其中环烷基可以被取代。

具体实施方式

[0013] 因此, 目的是提供长链支化的聚碳酸酯以及避免了这些缺陷的制备方法。该目的令人惊奇地通过使用至少一种下述通式 (1) 的支化剂而实现:

[0014]



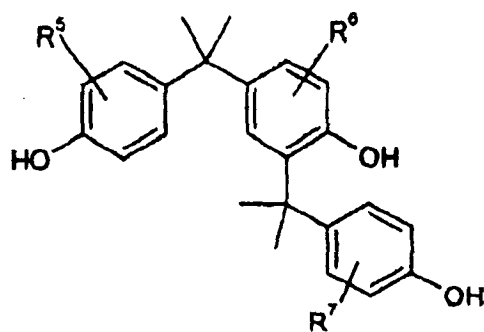
[0015] 其中, R^1, R^2, R^3 和 R^4 相互独立地表示 C_1-C_{10} 烷基, 优选 C_1-C_8 烷基, 特别优选 C_1-C_6 烷基, 非常特别地优选甲基。

[0016] R^5, R^6 和 R^7 相互独立地表示氢或 C_1-C_{10} 烷基, 优选 C_1-C_8 烷基, 特别优选氢或 C_1-C_6 烷基, 非常特别地优选氢, 或者

[0017] R^1 和 R^2 以及 R^3 和 R^4 与同它们连接的碳原子独立地形成 C_5-C_{10} 环烷基, 优选 C_5-C_8 环烷基, 尤其是环戊基或环己基, 其中环烷基环可以优选地被 C_1-C_4 烷基, 尤其是甲基取代。

[0018] 上述烷基取代基可以是直链或支链的。特别优选的化合物是通式 (2) 的那些, 它是由双酚 A 衍生物衍生的, 其中 R^5, R^6 和 R^7 具有上述含义。

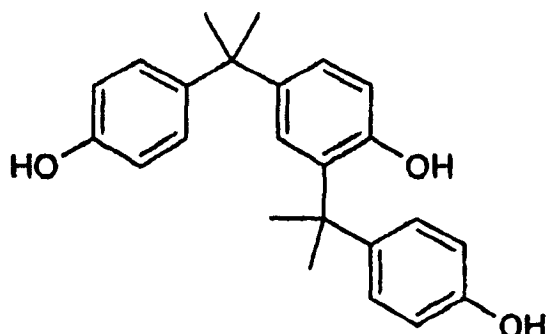
[0019]



(2)

[0020] 一种非常特别地优选的支化剂是式 (3) 表示的化合物。

[0021]



(3)

[0022] 式 (1)、(2) 和 (3) 的化合物是已知的, 或者可以通过已知方法制成。

[0023] 式 (3) 的化合物描述于, 例如 E. Nowakowska, K. Zdzislaw, Polish Journal of Applied Chemistry, 40 (3), 247 (1997), J. Paryzkova, D. Snobl, P. Matousek, Vyzk. Ustav Org. Synt., Chemicky Prumysl 29 (1), 30, (1997) 和 Union Carbide Corp. New York 的 US3, 281, 478 (25. 10. 1966)。

[0024] 根据本发明的这些支化剂可以由双酚 A 衍生物或双酚衍生物和双酚钠盐制成, 最简单的方式, 例如用双酚 A (BPA) 和双酚 A 钠盐 (Na_2BPA) 在 120–230°C, 优选 130–220°C, 尤其优选 150–210°C, 非常优选 160–200°C 的熔体中, 伴随着除去消除的酚而生成 (参考实施例和例如 US-A3281478)。

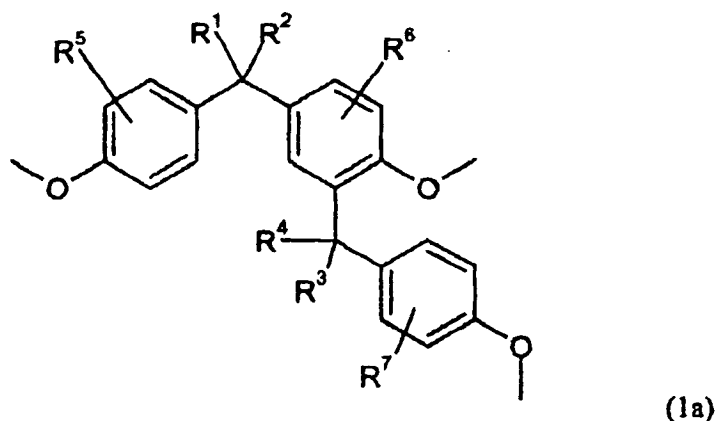
[0025] 令人惊奇地是还发现, 由支化剂制备过程中得到的粗产物可以无需进一步烦杂的提纯就可以使用, 因为粗产物中唯一可测出的杂质仅仅由双酚组成。双酚的这一含量可以考虑到支化聚碳酸酯的合成中。对于每次合成, 该含量会不同, 例如可以在使用前简单地通过气相色谱测出。

[0026] 因此, 一个实质性的优点还在于支化剂可以直接用于聚碳酸酯的合成, 即在其中支化剂被制备的工艺中, 例如从 BPA 制备中蒸馏 BPA 流、再结晶或熔融结晶中生成。

[0027] 支化聚碳酸酯还具有某些应用所需要的热稳定性。

[0028] 本发明提供了含有式 (1a) 所示支化结构的聚碳酸酯, 该支化结构通过式 (1) 化合物上的 OH 基团衍生成,

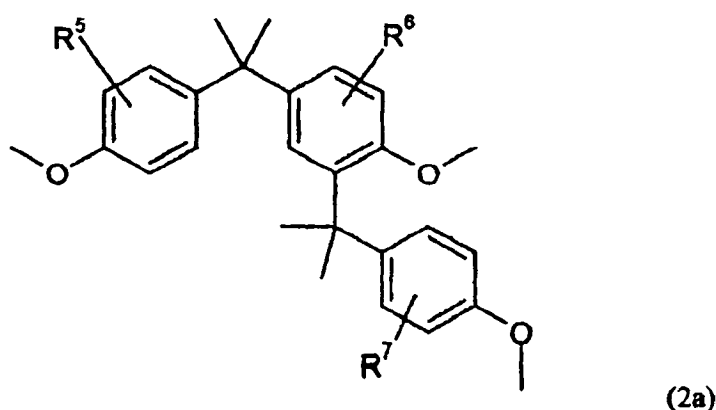
[0029]



[0030] 其中 R^1 至 R^7 具有上述含义。

[0031] 优选的聚碳酸酯是含有式 (2a) 所示支化结构的那些，

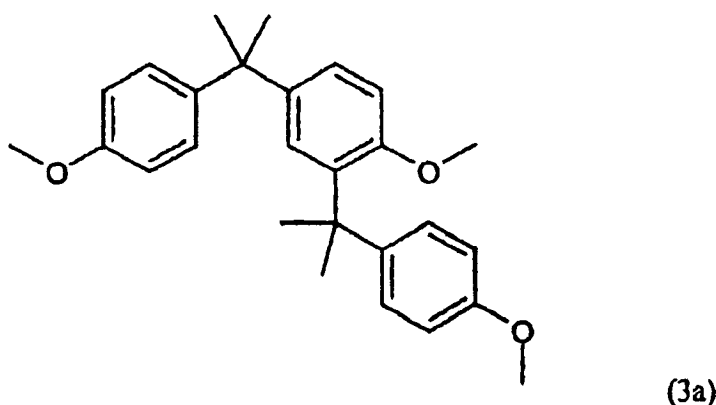
[0032]



[0033] 其中, R^5 , R^6 和 R^7 具有上述含义。

[0034] 特别优选的聚碳酸酯是含有式 (3a) 所示支化结构的那些，

[0035]



[0036] 根据本发明的聚碳酸酯可以这样制成,例如使用至少一种根据本发明的式 (1) 或优选的式 (2) 和 / 或式 (3) 的支化剂,通过双酚与碳酰卤,优选光气和 / 或与芳族二羧酸酰卤,优选苯二羧酸酰卤和 / 或与碳酸二苯酯之间的反应制成。

[0037] 根据本发明的聚碳酸酯含有至少一种式 (4) 的双酚残余物,

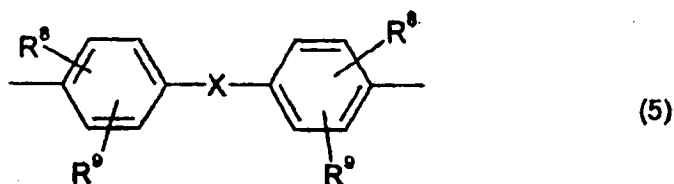
[0038] $-O-D-O-$

[0039] 其中,每个 D 独立地表示具有 6 至 40 个碳原子的芳基,优选 6 至 35 个碳原子,尤其是 6 至 30 个碳原子,所述芳基任选地含有杂原子,并且任选地被 C_1 - C_{12} 烷基,优选 C_1 - C_{10}

烷基, 尤其优选 C_1 - C_8 烷基, 和 / 或卤原子, 优选氟或氯取代, 并且还任选地含有脂族或环脂族基团。

[0040] 式 (4) 中, D 优选符合式 (5),

[0041]

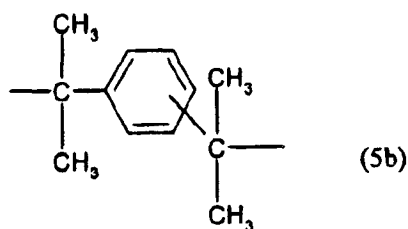
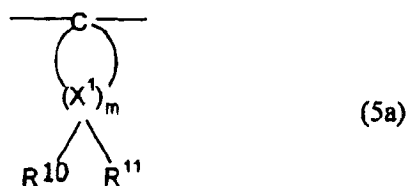


[0042] 其中, R^8 和 R^9 相互独立地表示 H、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、卤原子如 Cl 或 Br, 或者每一种情况下, 表示任选被取代的芳基或芳烷基, 优选 H 或 C_1 - C_{12} 烷基, 特别优选 H 或 C_1 - C_8 烷基, 非常优选 H 或甲基, 以及

[0043] X 表示单键、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 C_1 至 C_6 亚烷基、 C_2 至 C_5 烷叉 (alkylidene) 或 C_5 至 C_6 环烷叉, 其可以被 C_1 至 C_6 烷基, 优选甲基或乙基取代, 或者还表示 C_6 至 C_{12} 亚芳基, 其任选地与含有杂原子的其它芳环稠合。

[0044] X 优选表示单键、 C_1 至 C_5 亚烷基、 C_2 至 C_5 烷叉或 C_5 至 C_6 环烷叉, $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$, 或者符合式 (5a) 或 (5b),

[0045]



[0046] 其中, 对于每个 X^1 来说, R^{10} 和 R^{11} 分别选择, 并且相互独立地表示氢或 C_1 至 C_6 烷基, 优选氢、甲基或乙基, 以及

[0047] X^1 表示碳并且

[0048] m 表示 4 至 7 的整数, 优选 4 或 5, 前提是在至少一个原子 X^1 上, R^{10} 和 R^{11} 同时是烷基。

[0049] 通过实例说明的二羟基化合物包括氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、二(羟苯基)烷烃、二(羟苯基)环烷烃、二(羟苯基)硫醚、二(羟苯基)醚、二(羟苯基)酮、二(羟苯基)砜、二(羟苯基)亚砜、 α , α' -二(羟苯基)二异丙基苯以及它们的环烷基和环卤化物, 还有 α , ω -二(羟苯基)聚硅氧烷。

[0050] 优选的双酚是 4,4'-二羟基联苯 (DOD)、4,4'-二羟基联苯醚 (DOD 醚)、2,2-二(4-羟苯基)丙烷 (双酚 A)、1,1-二(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷 (双酚 TMC)、1,1-二(4-羟苯基)环己烷、2,4-二(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,1-二(4-羟苯基)-1-苯基乙烷、1,4-二[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯、1,3-二[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯 (双

酚 M)、2,2-二(3-甲基-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(3-氯-4-羟苯基)丙烷、二(3,5-二甲基-4-羟苯基)甲烷、2,2-二(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、二(3,5-二甲基-4-羟苯基)醚、2,4-二(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷、2,2-二(3,5-二氯-4-羟苯基)丙烷和 2,2-二(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷。

[0051] 特别优选的双酚是 2,2-二(4-羟苯基)丙烷(双酚 A)、4,4'-二羟基联苯(DOD)、4,4'-二羟基联苯醚(DOD 醚)、1,3-二[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯(双酚 M)、2,2-二(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、1,1-二(4-羟苯基)-1-苯基乙烷、2,2-二(3,5-二氯-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷、1,1-二(4-羟苯基)环己烷和 1,1-二(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)。

[0052] 非常特别优选的化合物是 2,2-二(4-羟苯基)丙烷(双酚 A)、4,4'-二羟基联苯(DOD)、4,4'-二羟基联苯醚(DOD 醚)、1,3-二[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯(双酚 M)、和 1,1-二(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)。

[0053] 这些双酚既可以单独使用也可以与另一种混合使用。因此对于本发明来说,聚碳酸酯应当既表示均聚碳酸酯又表示共聚碳酸酯。通常,共聚碳酸酯一般含有至少高达 50mol%,优选高达 45mol%,特别优选高达 40mol%,尤其是高达 30mol%(相对于所用双酚的总摩尔数)的至少一种选自式 4 和 / 或 5 的其他双酚。该双酚在文献上已有记载,或者可以利用文献上的已知方法制备(例如,参考 H. J. Buysch 等,Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 第五版, 19 卷, 348 页)。

[0054] 优选地,相对于所用双酚的摩尔数,式(1)至(3)的支化剂用量为 0.05-10mol%,特别优选 0.1-5mol%,非常特别优选 0.2-1mol%。

[0055] 以双酚 A 作为双酚结构单元的聚碳酸酯校正的凝胶渗透色谱(GPC)测试,根据本发明的聚碳酸酯的分子量(重均)为 13,000-100,000,优选 15,000-80,000,特别优选 15,000-60,000g/mol。

[0056] 本发明还涉及支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯的制备方法,其特征在于将双酚和式(1)或(2)或(3)的支化剂溶解在碱性水溶液中,并与碳酸酯源例如光气反应,所述碳酸酯源任选地溶解在溶剂中,所述反应在碱性水溶液、有机溶剂和催化剂制备的两相混合物中进行,所述催化剂优选胺化合物。该反应还可以分多步进行。

[0057] 包括支化剂的双酚在碱性水溶液中的浓度为 2-25wt%,优选 2-20wt%,特别优选 2-18wt%,非常优选 3-15wt%。碱性水溶液包括水,其中溶解有碱金属或碱土金属氢氧化物。优选氢氧化钠和氢氧化钾。

[0058] 当使用光气作为碳酸酯源时,碱性水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,非常优选 40 : 60-60 : 40。双酚与光气的摩尔比低于 1 : 10,优选低于 1 : 6,特别优选低于 1 : 4,非常优选低于 1 : 3。根据本发明,支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯的浓度是 1.0-25wt%,优选 2-20wt%,特别优选 2-18wt%,非常优选 3-15wt%。

[0059] 胺化合物相对于加入的双酚的量的浓度为 0.1-10mol%,优选 0.2-8mol%,特别优选 0.3-6mol%,非常优选 0.4-5mol%。

[0060] 碳酸酯源是光气、双光气或三光气,优选光气。当使用光气时,任选地可以用溶剂分散,并且光气可以直接加入到反应混合物中。

[0061] 三元胺如三乙胺或N-烷基哌啶可以用作催化剂。三烷基胺和4-(二甲基氨基)吡啶是合适的催化剂。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-丙基哌啶特别合适。

[0062] 可以考虑的有机溶剂是卤代烃如二氯甲烷和/或氯苯、二氯苯、三氯苯或它们的混合物,或者是芳烃如甲苯或二甲苯。

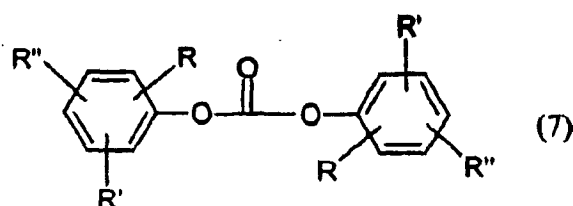
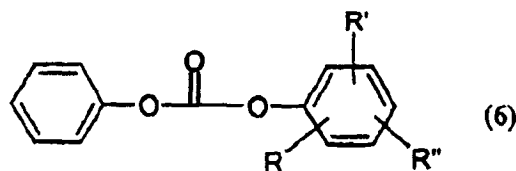
[0063] 反应温度可以为5℃-100℃,优选0℃-80℃,特别优选10℃-70℃,非常优选10℃-60℃。

[0064] 作为另一种选择方案,根据本发明的聚碳酸酯还可以通过熔融酯交换方法制备。熔融酯交换方法描述于,例如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) 和 DE-C 10 31 512。

[0065] 熔融酯交换方法中,在界面法中已经描述的芳族双酚和支化剂在合适的催化剂和任选的其它添加剂的帮助下,与碳酸二酯发生熔融酯交换反应。

[0066] 对于本发明来说,碳酸二酯优选是式(6)和(7)所示的那些,

[0067]



[0068] 其中, R, R' 和 R'' 相互独立地为 H、C₁-C₃₄ 烷基、C₅-C₃₄ 环烷基、C₇-C₃₄ 烷芳基或 C₆-C₃₄ 芳基。

[0069] 下面是其实例:

[0070] 碳酸二苯酯、碳酸叔丁基苯酯-苯酯、碳酸二叔丁基苯酯、碳酸异丁基苯酯-苯酯、碳酸二异丁基苯酯、碳酸叔丁基苯酯-苯酯、碳酸二叔丁基苯酯、碳酸正戊基苯酯-苯酯、碳酸二(正戊基苯酯)、碳酸正己基苯酯-苯酯、碳酸二正己基苯酯、碳酸环己基苯酯-苯酯、碳酸二环己基苯酯、碳酸苯基苯酚酯-苯酯、碳酸二苯基苯酚酯、碳酸异辛基苯酯-苯酯、碳酸二异辛基苯酯、碳酸正壬基苯酚酯-苯酯、碳酸二(正壬基苯酚)酯、碳酸枯基苯酯-苯酯、碳酸二枯基苯酯、碳酸萘基苯酯-苯酯、碳酸二萘基苯酯、碳酸二叔丁基苯酯-苯酯、碳酸二(二叔丁基苯酯)、碳酸二枯基苯酯-苯酯、碳酸二(二枯基苯酯)、碳酸苯氧基苯酯-苯酯、碳酸二(4-苯氧基苯酯)、碳酸3-十五烷基苯酯-苯酯、碳酸二(3-十五烷基苯酯)、碳酸三苯甲基苯酯-苯酯、碳酸二(三苯甲基苯酯)。

[0071] 优选的化合物是碳酸二苯酯、碳酸叔丁基苯酯-苯酯、碳酸二叔丁基苯酯、碳酸苯基苯酚酯-苯酯、碳酸二苯基苯酚酯、碳酸枯基苯酯-苯酯、碳酸二枯基苯酯。特别优选碳酸二苯酯。

[0072] 还可以使用上述碳酸二酯的混合物。

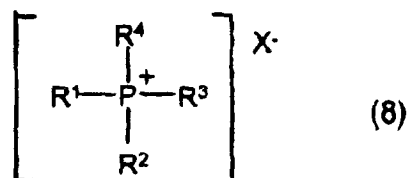
[0073] 碳酸二酯相对于双酚的量的比例为 100-130mol%，优选 103-120mol%，特别优选 103-109mol%。

[0074] 在熔融酯交换方法中，用于本发明的催化剂按照所述文献所述是碱性催化剂，例如不但有碱金属和碱土金属氢氧化物和氧化物，还有铵盐或磷盐，后文中还称作鎔盐。

[0075] 优选使用鎔盐，特别优选磷盐。

[0076] 对于本发明来说，磷盐是式 (8) 所示的那些，

[0077]



[0078] 其中， R^{1-4} 独立地表示 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{10} 芳烷基或 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，以及

[0079] X^- 表示阴离子如氢氧根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸氢根、碳酸根、卤离子，优选氯，或式 OR 的烷氧化物，其中 R 可以是 C_6-C_{14} 芳基或 C_7-C_{12} 芳烷基，优选苯基。优选的催化剂是氯化四苯基磷、氢氧化四苯基磷、苯酚四苯基磷，特别优选苯酚四苯基磷。

[0080] 相对于 1 摩尔双酚，催化剂的用量优选为 $10^{-8}-10^{-3}$ mol，特别优选 $10^{-7}-10^{-4}$ mol。

[0081] 为了增加聚合速率，也可以单独使用其它催化剂，或者任选除了鎔盐之外使用其它催化剂。所述催化剂包括碱金属和碱土金属盐，如锂、钠和钾的氢氧化物、烷氧化物或芳氧化物，优选钠的氢氧化物、烷氧化物或芳氧化物。最优选氢氧化钠和苯酚钠。分别以钠计算，助催化剂的用量在 1-200ppb 范围内，优选 5-150ppb 范围内，最优选 10-125ppb 范围内。

[0082] 芳族双酚和碳酸二酯的熔融酯交换反应优选分两步进行。第一步，将芳族双酚和碳酸二酯在标准压力和 80-250℃，优选 100-230℃，特别优选 120-190℃ 下，在 0-5 小时，优选 0.25-3 小时内熔融。加入催化剂后，通过施加真空（低至 2mmHg）和升高温度（高达 260℃）进行蒸馏除去一元酚，由芳族双酚和碳酸二酯生成了低聚碳酸酯。这一步生成了来自该过程的大部分蒸气。所得低聚碳酸酯的重均分子量 M_w （通过测试在二氯甲烷或相同重量的苯酚 / 邻二氯苯混合物中的相对溶液粘度来确定，通过光散射校准）在 2000g/mol-18,000g/mol 范围内，优选 4000g/mol-15,000g/mol。

[0083] 第二步，通过进一步将温度升高到 250-320℃，优选 270-295℃，和压力 < 2mmHg，通过缩聚生成聚碳酸酯。剩余蒸汽在这一步从过程中除去。

[0084] 该催化剂还可以与一种（两种或多种）其它催化剂混合使用。

[0085] 当使用碱金属 / 碱土金属催化剂时，可以有利的是，随后的某一时间加入碱金属 / 碱土金属催化剂（例如第二步缩聚合成低聚碳酸酯后）。

[0086] 对于本发明方法来说，芳族双酚和碳酸二酯生成聚碳酸酯的反应可以例如在搅拌釜反应器、膜蒸发器、降膜型蒸发器、搅拌釜的级联反应器、挤出机、捏合机、单盘式反应器和高粘度盘式反应器中间歇进行，或者优选连续进行。

[0087] 然而，本发明说明书中或优选范围内所述的定义、参数、化合物和解释还可以彼此随意组合，即在特定范围内和优选范围内。

[0088] 根据本发明的支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯可以用已知方式加工,并加工成任意所需的模制品,例如通过挤出、注塑或挤出吹塑。

[0089] 还有,其它的芳族聚碳酸酯和/或其它的芳族聚酯碳酸酯和/或其它的芳族聚酯,可以用已知方法例如混配加入到根据本发明的支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯中。

[0090] 还可以按照常规用量向根据本发明的支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯中加入通常用于这些热塑性塑料的添加剂,如填料、UV 稳定剂、热稳定剂、抗静电剂和颜料;可以任选地通过加入外部脱模剂、流变剂和/或阻燃剂(例如烷基和芳基的亚磷酸酯、磷酸酯、膦(phosphane)、低分子量羧酸酯、卤化物、盐、白垩、石英粉、玻璃和碳纤维、颜料和它们的组合。这些化合物描述于,例如 W099/55772,15-25 页,和“Plastics Additives Handbook”的相应章节,Hans Zweifel 编辑,第五版,2000,Hanser Publishers,Munich)以提高脱模性能、流动性能和/或阻燃性。

[0091] 任选地与其它热塑性塑料和/或通常的添加剂混合的根据本发明支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯,一旦被加工成任何想要的模制品/挤出件,就可以用于已知使用聚碳酸酯、聚酯碳酸酯和聚酯的任意场合。由于这种范围的性能,因此它们尤其适合用作注塑较大模制品的材料,例如汽车玻璃窗和板材产品。然而,它们还适合用作光数据储存介质例如 CD、CD-R、DVD、或 DVD-R 的基底材料,还可以用作,例如电扇区的膜,用作汽车结构中的模制品、以及用作安全用途中覆盖物的片材。根据本发明的聚碳酸酯可以用于制备安全板,众所周知,这种安全板在建筑物、汽车和飞机的许多地方中都需要,以及用作安全帽帽舌;膜,尤其是滑雪撬的膜;吹塑制品(例如参考美国专利 2964794),例如 1-5 加仑的水瓶;透光板,尤其是微孔板,例如用于有屋顶的建筑物如车站、温室和用于光照系统;光数据储存介质;交通灯外罩或 0 交通信号物;泡沫(例如参考 DE-B1031507);纱线和长丝(例如参考 DE-B1137167 和 DE-A1785137)。

[0092] 聚碳酸酯还可以用作含有一定量玻璃纤维的透明塑料用于照明应用(例如参考 DE-A1554020),或者含有一定量硫酸钡、二氧化钛和/或氧化锆或有机聚丙烯酸酯橡胶(EP-A634445, EP-A269324)用于制备透光和散光模制品,作为有机光导体的基底材料,用于制备精密的注塑制品如镜头组件。后一种情况下,所用聚碳酸酯是其中含有一定量玻璃纤维并且任选地额外含有相对于总重量约 1-10wt% 的 MoS₂ 的那些。根据本发明的聚碳酸酯还可以用于制备光学仪器部件,尤其是用于静像的镜头和视频摄影机(例如参考 DE-A2701173);透光基底,尤其是光纤电缆(例如参考 EP-A0089801);用于电导体和插头插座和连接器的电绝缘材料;用于具有改进的耐香水、须后水和汗味能力的手机外壳;网络界面装置;灯例如车前灯和聚光灯、扩散器盘或内透镜和长条状灯;医用设备,例如氧合器、透析器;食品应用例如瓶、陶器和巧克力模型;可能出现与燃料和润滑油接触处的汽车应用,例如保险杠,任选地是与 ABS 或合适橡胶的合适混合物形式;运动制品,例如障碍滑雪撑竿、滑雪靴固定件;日用品,如厨房洗涤盆和信箱;外壳,例如配电盒;电牙刷外套和吹干器外套;提高了耐洗涤溶液性的透明洗衣机窥视孔;安全玻璃,光学校正视觉的玻璃;提高耐烹调蒸气,尤其是油烟蒸气的用于厨房装置的灯外罩;药物制品的包装膜;芯片箱和芯片载体或者用于制备其它用途,例如畜厩门或动物笼子。

[0093] 本申请还提供了由根据本发明聚合物可得到的模制品和挤出件。

[0094] 下面的实施例是为了说明本发明,而不是限制它的范围。

[0095] 实施例

[0096] 相对溶液粘度是在 20℃ 下, 根据 0.5g 聚合物在 100ml 二氯甲烷中测定。

[0097] 熔融体积速率 (MVR) 是根据 ISO 1133 测定。

[0098] 特性熔融体积速率 (IMVR) 是根据 ISO 1133, 但是样品在测量前在测量温度 (后面实施例中为 300℃) 下调整 20 分钟的情况下测定。

[0099] VICAT 温度是根据 ISO 306 测定。

[0100] 缺口冲击强度是室温下根据 ISO 180/4A 测定。

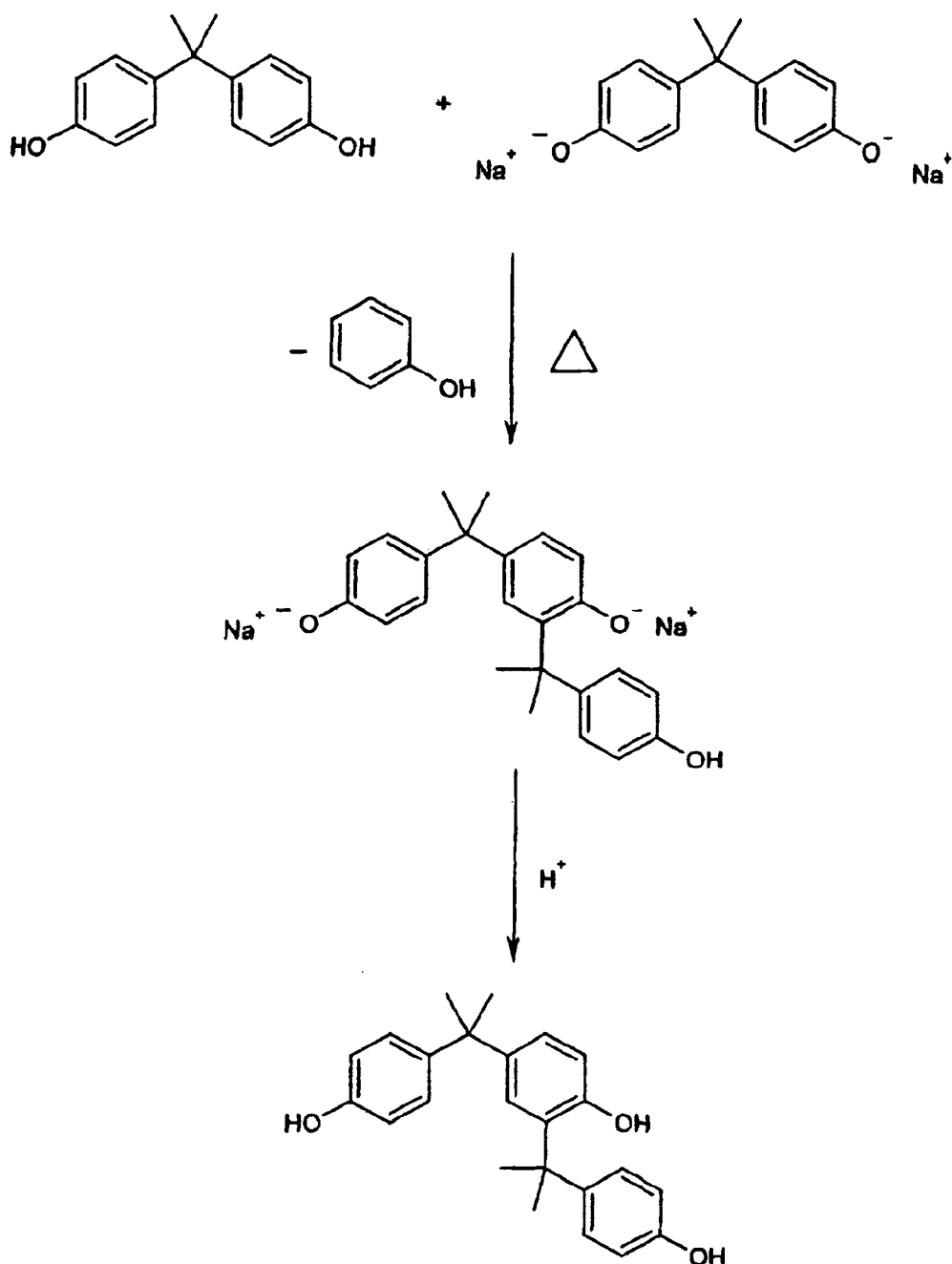
[0101] 屈服应力、伸长和弹性模量是根据 ISO 527 测定。

[0102] 撕裂强度和断裂伸长是根据 ISO 527 测定。

[0103] 实施例 1

[0104] 合成 2,4-二[1-(4-羟苯基)-1-甲基乙基]苯酚(三酚):

[0105]



[0106] 190℃下,将 1712g(5.00mol) 双酚 A(BPA, Bayer AG) 在氮气气氛下熔融。然后加入 20.4g(0.05mol) 固体双酚钠 (Na_2BPA)。在塔底温度为 180–190℃下,在水喷真空(15–20mbar)下通过蒸馏从所得熔体中除去形成的苯酚。重复五次该分批制备,并混合已经除去了苯酚(在总共 353g、3.75mol 苯酚分离后)的粗产物。

[0107] 将粗产物分三份分别在 3850ml 甲苯和 75ml(浓)乙酸中再结晶。得到约 7kg(湿)结晶产物,其中三苯酚含量约 45%。100℃下,将该物料按照每份 1kg 分别在 31 甲苯中萃取。萃取方法如下,在 100℃下将甲苯悬浮液搅拌约 15 分钟,然后热过滤。萃取残余物共 1540g(湿),其中三苯酚含量约 85%。将全部量再在 100℃下用 41 甲苯萃取二遍,80℃真空下干燥萃取残余物。得到 995.5g 产物,其中三苯酚含量 94.2%。再次在 80℃下用 31 甲苯萃取后,三苯酚含量进一步增加。80℃下真空中干燥后,得到 945g 淡棕色粉末,其中三苯酚含量为 97.9%,这对应于总产率为 11.6%。剩余物由双酚 A 组成。

[0108] 产量:945g(理论值是 11.6%) 白色–淡棕色粉末。

[0109] 分析:

[0110] 衍生为三甲基甲硅烷基衍生物后 GC-MS 分析:这里产物峰为 362 的预期质量。纯度:97.94%(证实有 1.79% BPA 作为杂质)。

[0111] 实施例 2

[0112] 将 118ml 二氯甲烷和 30ml 氯苯加入到氮气惰化的下述溶液中:15.862g(0.0694mol) 双酚 A 和 6.13g(0.153mol) 氢氧化钠在 118ml 水中。将 0.081g(0.00022mol 或相对于双酚 A 为 0.32mol%) 实施例 1 的支化剂和 0.3559g(0.00237mol 或相对于双酚 A 为 3.4mol%) 对叔丁基苯酚(BUP) 作为链终止剂在一步法中加入。在 20℃下 pH 值为 13.4 条件下,将 9.6ml(0.1394mol) 光气在 1 小时内加入。为了防止 pH 值低于 12.6,光气化过程中加入浓度 25%的氢氧化钠溶液。完成光气化并且氮吹后,加入 96.7 μl (0.0007mol,相对于双酚 A 为 1mol%) N-乙基哌啶作为催化剂,并继续搅拌 1 小时。分离水相后,用磷酸酸化有机相,并用蒸馏水洗涤直到中性、无盐。在甲醇中沉淀后得到 16.8g 聚碳酸酯,将它在 80℃的真空干燥箱中干燥。

[0113] 分析:

[0114] ●在二氯甲烷中的相对溶液粘度(0.5g/100ml 溶液):1.310/1.315

[0115] ●GPC(用 BPA 聚碳酸酯校正):分子量 $M_w = 31789$, $M_n = 14010$, 分散指数 $D = 2.27$

[0116] 实施例 3

[0117] 将 28.4L 二氯甲烷和 9L 氯苯加入到氮气惰化的下述溶液中:4096.3g(17.94mol) 双酚 A 和 1584g(39.6mol) 氢氧化钠在 28.4L 水中。将 20.88g(0.0576mol 或相对于双酚 A 为 0.32mol%) 实施例 1 的支化剂和 91.92g(0.612mol 或相对于双酚 A 为 3.4mol%) 对叔丁基苯酚(BUP) 作为链终止剂在一步法中加入。在 21℃下 pH 值为 13.4 条件下,将 3560g(36mol) 光气在 1 小时 20 分钟内加入。为了防止 pH 值低于 12.6,光气化过程中加入浓度 25%的氢氧化钠溶液。完成光气化并且氮吹后,加入 24.7ml(0.18mol,相对于双酚 A 为 1mol%) N-乙基哌啶作为催化剂,并继续搅拌 1 小时。分离水相后,用磷酸酸化有机相,并用蒸馏水洗涤直到中性、无盐。将溶剂变为氯苯后,将产物从脱挥发份挤出机中挤出。

[0118] 得到 3460g 聚碳酸酯(抛弃第一馏份(runnings)后)。

[0119] 分析：

[0120] ●在二氯甲烷中的相对溶液粘度 (0.5g/100ml 溶液) :1.34

[0121] ● MVR 300°C /1.2kg :1.7ml/10min

[0122] ● IMVR 300°C /1.2kg,20min :1.7ml/10min

[0123] ●维卡 VSTB 50 :153.2°C

[0124] 实施例 4

[0125] 将 28.4L 二氯甲烷和 9L 氯苯加入到氮气惰化的下述溶液中 :4096.3g(17.94mol) 双酚 A 和 1584g(39.6mol) 氢氧化钠在 28.4L 水中。将 19.57g(0.054mol 或相对于双酚 A 为 0.30mol%) 实施例 1 的支化剂和 57.6g(0.612mol 或相对于双酚 A 为 3.4mol%) 苯酚作为链终止剂在一步法中加入。在 21°C 下 pH 值为 13.4 条件下,将 3560g(36mol) 光气在 1 小时 20 分钟内加入。为了防止 pH 值低于 12.6,光气化过程中加入浓度 25% 的氢氧化钠溶液。完成光气化并且氮吹后,加入 24.7ml(0.18mol,相对于双酚 A 为 1mol%) N- 乙基哌啶作为催化剂,并继续搅拌 1 小时。分离水相后,用磷酸酸化有机相,并用蒸馏水洗涤直到中性、无盐。将溶剂变为氯苯后,将产物从脱挥发份挤出机中挤出。

[0126] 得到 3732g 聚碳酸酯 (抛弃第一馏份后)。

[0127] 分析：

[0128] ●在二氯甲烷中的相对溶液粘度 (0.5g/100ml 溶液) :1.340

[0129] ● MVR 300°C /1.2kg :2.4ml/10min

[0130] ● IMVR 300°C /1.2kg,20min :2.2ml/10min

[0131] ●维卡 VSTB 50 :149.6°C

[0132] 实施例 5

[0133] 将 28.4L 二氯甲烷和 9L 氯苯加入到氮气惰化的下述溶液中 :4096.3g(17.94mol) 双酚 A 和 1584g(39.6mol) 氢氧化钠在 28.4L 水中。将 19.57g(0.054mol 或相对于双酚 A 为 0.30mol%) 实施例 1 的支化剂和 66.06g(0.702mol 或相对于双酚 A 为 3.9mol%) 苯酚作为链终止剂在一步法中加入。在 21°C 下 pH 值为 13.4 条件下,将 3560g(36mol) 光气在 1 小时 20 分钟内加入。为了防止 pH 值低于 12.6,光气化过程中加入浓度 25% 的氢氧化钠溶液。完成光气化并且氮吹后,加入 24.7ml(0.18mol,相对于双酚 A 为 1mol%) N- 乙基哌啶作为催化剂,并继续搅拌 1 小时。分离水相后,用磷酸酸化有机相,并用蒸馏水洗涤直到中性、无盐。将溶剂变为氯苯后,将产物从脱挥发份挤出机中挤出。

[0134] 得到 3775g 聚碳酸酯 (抛弃第一馏份后)。

[0135] 分析：

[0136] ●在二氯甲烷中的相对溶液粘度 (0.5g/100ml 溶液) :1.303

[0137] ● MVR 300°C /1.2kg :4.2ml/10min

[0138] ● IMVR 300°C /1.2kg,20min :4.3ml/10min

[0139] ●维卡 VSTB 50 :147.5°C

[0140] 熔融指数 MVR 表示,在限定力的作用下,10 分钟内在特定温度下,加热的热塑性产物通过标准喷嘴的克数。本发明中,力是 1.2kg,温度是 300°C。对于 IMVR 来说,挤出前,将样品在 300°C 下保留在装置中 20 分钟。如果任何聚合物在该段时间内发生降解,根据降解程度,所得数值比 MVR 测试中所得数值更高。经此作用后,产物将更容易流动,因此将有更

多的产物流过喷嘴。在测试精度 / 误差极限范围内,若 MVR 和 IMVR 的数值基本相同,这证实了材料的热稳定性(参考实施例 3-5)。

[0141] 实施例 6

[0142] 将 24.1L 二氯甲烷和 12.4L 氯苯加入到氮气惰化的下述溶液中:4566g(20mol) 双酚 A 和 1760g(44mol) 氢氧化钠在 36.5L 水中的水溶液。将 21.75g(0.06mol 或相对于双酚 A 为 0.30mol%) 实施例 1 的支化剂和 67.76g(0.72mol 或相对于双酚 A 为 3.6mol%) 苯酚作为链终止剂在一步法中加入。在 21℃ 下 pH 值为 13.4 条件下,将 3956g(40mol) 光气在 1 小时 20 分钟内加入。为了防止 pH 值低于 12.6,光气化过程中加入浓度 30% 的氢氧化钠溶液。完成光气化并且氮吹后,加入 24.7ml(0.18mol,相对于双酚 A 为 1mol%) N- 乙基哌啶作为催化剂,并继续搅拌 1 小时。分离水相后,用磷酸酸化有机相,并用蒸馏水洗涤直到中性、无盐。将溶剂变为氯苯后,将产物从脱挥发份挤出机中挤出。

[0143] 得到 4020g 聚碳酸酯(抛弃第一馏份后)。

[0144] 分析:

[0145] ● 在二氯甲烷中的相对溶液粘度(0.5g/100ml 溶液):1.320

[0146] ● GPC(用 BPA 聚碳酸酯校正):分子量 $M_w = 34441$, $M_n = 11334$, 分散指数 $D = 3.04$

[0147] 根据本发明的聚碳酸酯的物理性能

[0148] 实施例 3 的支化聚碳酸酯的机械性能:

[0149] 缺口冲击强度 ISO180/4ART[kJ/m²]: $10 \times 82z$

[0150] 屈服应力 ISO527: $63N/mm^2$

[0151] 伸长 ISO527: 6.5%

[0152] 撕裂强度(ISO527): $61N/mm^2$

[0153] 断裂伸长(ISO527): 90%

[0154] 弹性模量(ISO527): $2201N/mm^2$

[0155] 对比实施例 1

[0156] 以双酚 A 作为双酚,以靛红双甲酚作为支化剂(0.3%),并以苯酚作为链终止剂制备的支化聚碳酸酯,MVR 为 3。

[0157] 性能 对比实施例 1

[0158] 缺口冲击强度 ISO180/4ART[kJ/m²]: $10 \times 80z$

[0159] 屈服应力: $65N/mm^2$

[0160] 伸长: 6.5%

[0161] 撕裂强度: $62N/mm^2$

[0162] 断裂伸长: 85%

[0163] 弹性模量: $2304N/mm^2$

[0164] 实施例 4 的支化聚碳酸酯的性能:

[0165] 缺口冲击强度 ISO180/4ART[kJ/m²]: $10 \times 80z$

[0166] 屈服应力: $65N/mm^2$

[0167] 伸长: 6.4%

[0168] 撕裂强度: $64N/mm^2$

- [0169] 断裂伸长：96%
- [0170] 弹性模量：2316N/mm²
- [0171] 实施例 5 的支化聚碳酸酯的性能：
- [0172] 缺口冲击强度 ISO180/4ART[kJ/m²]：10×79z
- [0173] 屈服应力：64N/mm²
- [0174] 伸长：6.4%
- [0175] 撕裂强度：64N/mm²
- [0176] 断裂伸长：109%
- [0177] 弹性模量：2295N/mm²
- [0178] 将本发明实施例 1、4 和 5 与对比实施例 1 进行比较后表明，在其它机械性能相当的情况下提高了断裂伸长。
- [0179] 实施例 7
- [0180] 产物的热稳定性可以参考类似于上面实施例 3-5 的各种支化聚碳酸酯来说明。
- [0181] 根据实施例 3 的聚合物：
- [0182] MVR 300℃ /1.2kg :1.7ml/10min, IMVR 300℃ /1.2kg, 20min :1.7ml/10min
- [0183] 根据实施例 4 的聚合物：
- [0184] MVR 300℃ /1.2kg :2.4ml/10min, IMVR 300℃ /1.2kg, 20min :2.2ml/10min
- [0185] 根据实施例 5 的聚合物：
- [0186] MVR 300℃ /1.2kg :4.2ml/10min, IMVR 300℃ /1.2kg, 20min :4.3ml/10min
- [0187] MVR 和 IMVR 测试结果表明，支化结构单元是热稳定的。
- [0188] 粘度作为剪切速率的函数 (ISO11443) 的测定同样能够关于热稳定性进行说明：
- [0189] 下面测定的假塑性额外地证明了，即使施加热应力后支化点仍然是完整的，并且所用支化剂中任何假设的杂质都是无害的。因此，没有发生支化结构单元的降解。
- [0190] 260℃、280℃和 300℃下，将实施例 3 中得到的支化聚碳酸酯进行流变观察。所得

数据如下：	剪切速率 [s ⁻¹]	粘度 [Pas] / 260℃	/ 280℃	/ 300℃
	50	3537	1857	1034
	100	2754	1518	882
	200	2123	1220	724
	500	1323	838	536
	1000	884	582	394
	1500	675	454	325
	5000	—	198	154

[0191] 这些是假塑性支化材料的典型数据。

[0192] 尽管为了说明上面对本发明进行了详细描述，但是应当理解，这些细节仅此而已，本领域技术人员在不偏离本发明精神和范围的前提下可以作出改变，只要它在权利要求限定的范围内。