[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1103079A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94108135.4

[51]Int.Cl[5]

[43]公开日 1995 年 5 月 31 日

C08L 69/00

[22]申请日 94.7.8

[30]优先权

[32]93.7.9 [33]US[31]089,866

[71]申请人 通用电气公司

地址 美国纽约

[72]发明人 J·F·胡佛

P·D·赛伯特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 齐曾度

//C08L 69/00,83:10

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物和耐热聚碳酸酯的组合物

[57]摘要

一种热塑性组合物，它包括硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物和耐热聚碳酸酯。

(BJ)第 1456 号

94-8-25

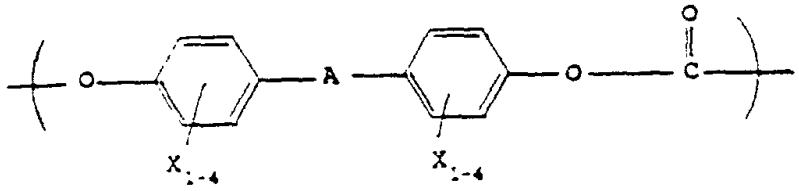
权利要求书

CPCH 946402

1．一种热塑性组合物，它包括：

（1）约5%至约50%（重量）的热塑性硅氧烷聚碳酸酯共聚物，该共聚物包括

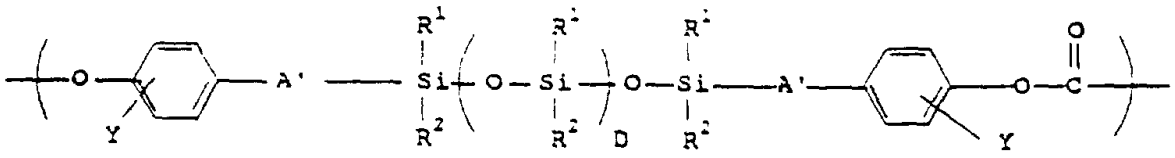
（i）占硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物总重量的约99%至约50%（重量）的式（I）所示的碳酸酯重复单元：



(I)

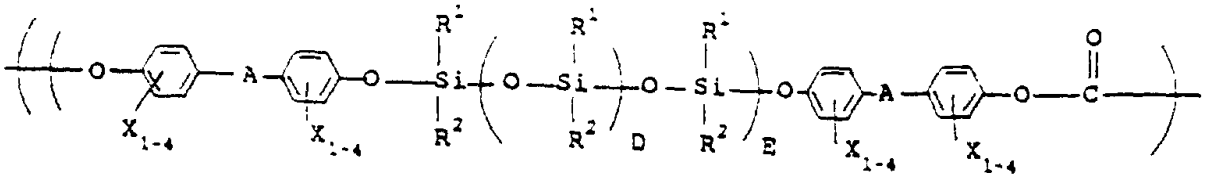
其中，A是含有1至约15个碳原子的二价烃基；含有1至约15个碳原子和取代基（如卤素）的取代二价烃基；－S－；－SS－；-S(O)-；$-S(O)_2-$；－O－；或－C－；每个X独立地选自氢、卤素和一价的烃基；和

（ii）占 硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物 总重量的约1%至约50%（重量）的式（IIA）或（IIB）所示的聚硅氧烷重复单元：



(IIA)

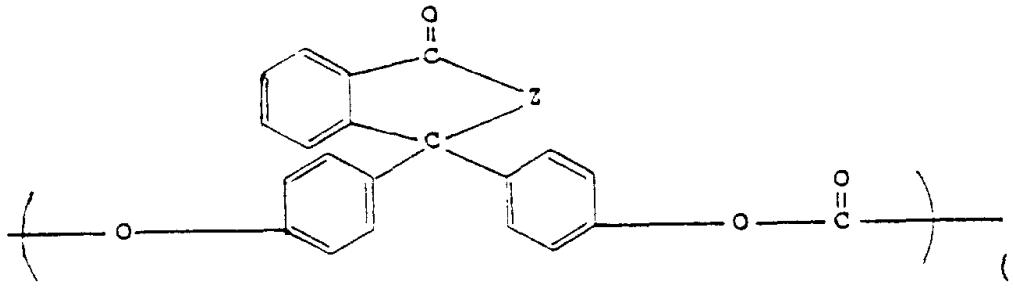
或



(IIB)

其中，R^1 和 R^2 各自独立地选自氢、烃基和卤代烃基，A′为含有2至12个碳原子的直链或支链亚烷基，D为约10至约120的整数，Y选自氢、烃基、烃氧基或卤素，E为约1至约10的整数，A和X的定义同上；和

（2）占热塑性组合物总重量的约95%至约50%（重量）的含有式（Ⅲ）所示的聚碳酸酯重复单元的合成聚合物树脂：



(III)

其中，Z为－O－、－N（R^3）－或其混合物，其中 R^3 选自氢、烃基和卤代烃基。

2．如权利要求1所定义的热塑性组合物，其中硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物占热塑性组合物的约10%至约30%（重量）。

3．如权利要求1所定义的热塑性组合物，其中Z是－O－。

4．如权利要求1所定义的热塑性组合物，其中Z是-N（R^3）-。

5．如权利要求4所定义的热塑性组合物，其中 R^3 为甲基。

6．如权利要求4所定义的热塑性组合物，其中 R^3 为丁基。

7．如权利要求1所定义的热塑性组合物，其中A′为丙基。

8．如权利要求1所定义的热塑性组合物，其中D为约30至约70。

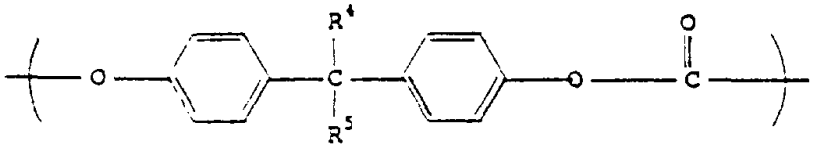
9．如权利要求8所定义的热塑性组合物，其中D为约40至约60。

10．如权利要求1所定义的热塑性组合物，其中E为约1至约5。

11．如权利要求10所定义的热塑性组合物，其中E为约1至约3。

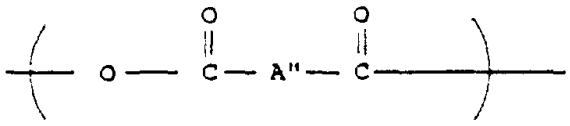
12．如权利要求1所定义的热塑性组合物，其中R^1和R^2为甲基，Y为甲氧基。

13．如权利要求1所定义的热塑性组合物，其中硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物中的碳酸酯单元是聚酯－碳酸酯，它由（Ⅳ）所示的重复单元：



(IV)

（其中R^4和R^5各自独立地选自氢、烃基和卤代烃基）与10%至90%（摩尔）（相对于硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物中结合的总碳酸酯和酯单元数）式（Ⅴ）所示的酯单元共缩聚而成：



(V)

其中A″是含有约6至约18个碳原子的亚烷基或亚苯基，其中所述的聚酯－碳酸酯嵌段（i）占硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物总重量的重量百分数为约99%至约50%，所述的聚硅氧烷嵌段（ii）占硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物总重量的重量百分数为约1%至约50%。

14．如权利要求13所定义的热塑性组合物，其中R^4和R^5为甲基。

15．如权利要求13所定义的热塑性组合物，其中A″包括间亚苯基、对亚苯基或其混合物。

16．如权利要求13所定义的热塑性组合物，其中A″为直链α－ω亚烷基。

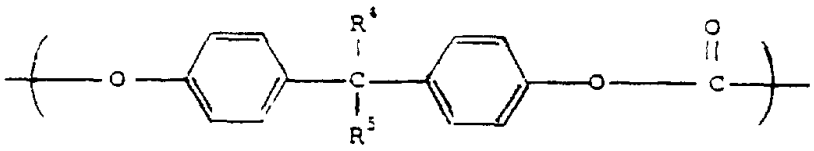
17．如权利要求13所定义的热塑性组合物，其中A″是1，6－亚己基。

18．如权利要求13所定义的热塑性组合物，其中所述的聚酯－碳酸酯嵌段(i)占硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物总重量的重量百分数为约96%至约92%，所述的聚硅氧烷嵌段(ii)占硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物总重量的重量百分数为约4%至8%。

19．一种具有高耐热性、在－30℃温度下高延性冲击强度和热循环后耐开裂性的热塑性组合物，所述的组合物主要由以下组分组成：

（1）约5%至50%（重量）的热塑性硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物，它包括：

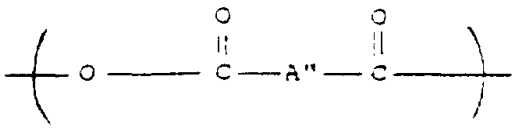
（i）占硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物总重量的约99%至约50%（重量）的式（Ⅳ）所示的碳酸酯重复单元：



(IV)

（其中，R^4 和 R^5 各自独立地选自氢、烃基和卤代烃基）任选地与10%至90%（摩尔）（相对于硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物中结合的总碳酸酯和酯单元数）式（Ⅴ）所示的酯单元共缩聚而成的聚碳酸

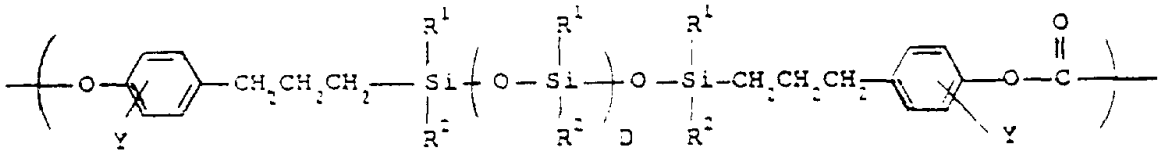
酯单元：



(V)

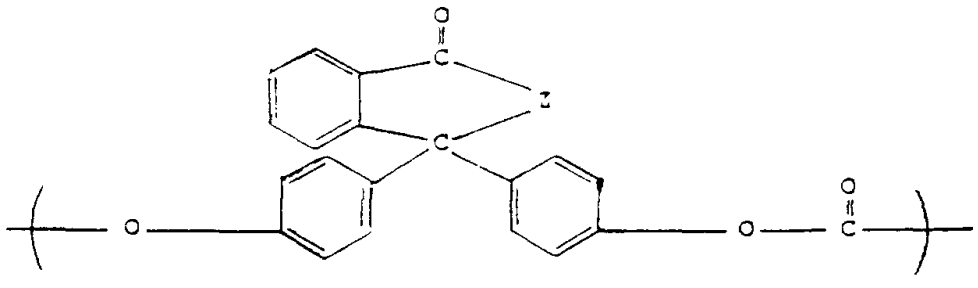
其中，A″为含有约6至约18个碳原子的亚烷基或亚苯基；和

（ii）占硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物总重量的约1%至约50%（重量）的下式所示的聚硅氧烷重复单元：



其中R^1和R^2各自任选自氢、烃基和卤代烃基，D为约10至约120的整数，E为约1至约10的整数，Y选自氢、烃基、烃氧基和卤素；和

（2）占热塑性组合物总重量的约95%至约50%（重量）的含有式Ⅲ所示的聚碳酸酯重复单元的合成聚合物树脂：



(III)

其中Z是－O－、－N（R^3）－或其混合物，R^3选自氢、烃基和卤代烃基。

20．如权利要求19所定义的热塑性组合物，其中R^3为氢或含有1至4个碳原子的烷基。

21．如权利要求20所定义的热塑性组合物，其中R^3为甲基。

22．如权利要求20所定义的热塑性组合物，其中R^3为丁基。

23．如权利要求19所定义的热塑性组合物，其中R^1、R^2、R^4和R^5为甲基，Y为甲氧基，A″为1，6－亚己基或亚苯基。

说　明　书　　CPCH 946402

硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物和耐热聚碳酸酯的组合物

本发明涉及包括聚硅氧烷－聚碳酸酯嵌段共聚物和耐热聚碳酸酯的热塑性组合物。这些聚合物组合物具有更好的低温延性、更好的厚壁冲击强度、更好的热循环时的耐开裂性以及热循环后更好的冲击强度保持性。该聚合物组合物特别适于用作热塑性工程塑料。

酚酞作为一种二元酚反应物，已被用来制备耐热的聚碳酸酯树脂，其例可参见美国专利3,036,036；3,036,037；3,036,039；4,078,999；4,167,536 和4,310,652 所公开的内容。酚酞也作为一种反应物与双酚A混合制备共聚碳酸酯树脂，其例可参见Lin, M. S.和E. M. Pearce 在 Journal of Polymer Science：Polymer Chemistry Edition, (1981) 19：第2151～2160页上发表的论文，题目是“具有改善的阻燃性的聚合物，Ⅱ：与酚酞有关的共聚碳酸酯”。用酚酞反应物制备的聚（酯－碳酸酯）也是众所周知的，可参见美国专利4,310,652。酚酞共聚碳酸酯具有良好的室温延性和高热变形温度。

某些酚酞的衍生物也被用作二元酚来制备聚碳酸酯树脂。例如，Lin 和Pearce在上述期刊（Ⅱ：2151－2160页）中描述了聚碳酸酯均聚物树脂的制备方法，其中3，3－二（对羟基苯基）苯并[c]吡咯酮和2－苯基－3，3－二（对羟基苯基）苯并[c]吡咯酮分别聚合（光气化）。

一个未审查的申请（系列号０８／０３５，８４３，１９９３年３月２３日提交）公开了ＵＶ稳定性比酚酞共聚碳酸酯更好的选择性酚基苯并［c］吡咯酮（phenolphthalimidine ）均聚和共聚碳酸酯。这些酚基苯并［c］吡咯酮均聚和共聚物也具有良好的室温延性、高热变形温度，而且没有与上述酚酞单体有关的令人讨厌的着色现象。

这些酚酞和酚基苯并［c］吡咯酮均聚和共聚聚碳酸酯有几个缺点限制了它们的应用。具体地说，酚酞和酚基苯并［c］吡咯酮聚碳酸酯的低温延性较差，并且由这些聚碳酸酯模制的部件在热循环时容易开裂。

具有聚硅氧烷和聚碳酸酯嵌段的缩合共聚物是人们已知的。这些聚合物的代表例已公开于美国专利４，６８１，９２２(Schmidt等)、美国专利3，189，662（Vaughn）、美国专利3,419,635（Vaughn）和美国专利３，８３２，４１９（Merritt）中。

这些硅氧烷－碳酸酯聚合物的不足是耐高温变形性差。

其它的硅氧烷－碳酸酯共聚物，例如美国专利3，419，635（Vaughn）所述的那些，因有弹性而不适合作热塑性工程塑料，更适于用作胶粘剂、涂料、密封剂、屋面材料、冲击改性添加剂等。

一个未审查的申请（系列号０７／７２４，０２３，１９９１年６月１日提交）公开了聚碳酸酯和硅氧烷－聚碳酸酯的共混物。这些共混物的耐高温变形性差。此外，该申请未提及用含硅氧烷－聚碳酸酯的共混物改善耐热聚碳酸酯的耐应力开裂性。

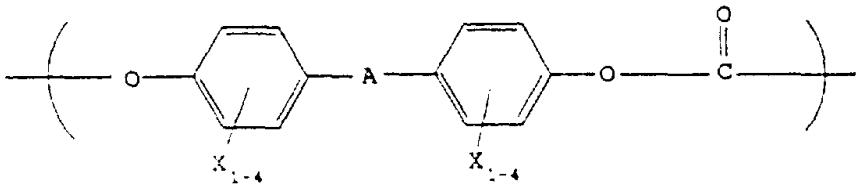
本发明的新型聚合物组合物包括酚酞和／或酚基苯并［c］吡咯酮均聚和共聚碳酸酯，通常称为耐热聚碳酸酯和硅氧烷－聚碳酸酯嵌段共聚物。由这些耐热聚碳酸酯和硅氧烷－聚碳酸酯嵌段共聚物的新

型热塑性组合物模制的制品与由耐热聚碳酸酯单独模制的制品相比具有更好的低温延性和厚壁冲击强度。这些新的热塑性组合物与单独的耐热聚碳酸酯相比还具有更好的耐热循环开裂性以及热循环后的冲击强度保持性。

本发明的热塑性组合物包括：

（1）约5%至约50%（重量）的热塑性硅氧烷聚碳酸酯共聚物，该共聚物包括

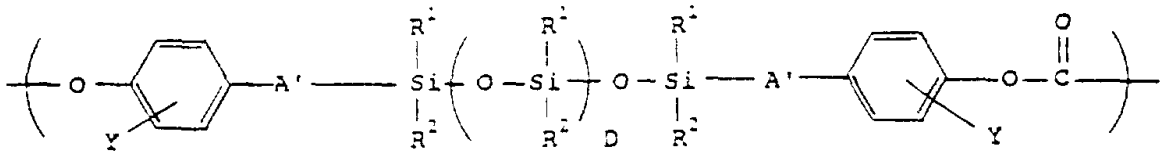
（i）占硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物总重量的约99%至约50%（重量）的式（I）所示的碳酸酯重复单元：



(I)

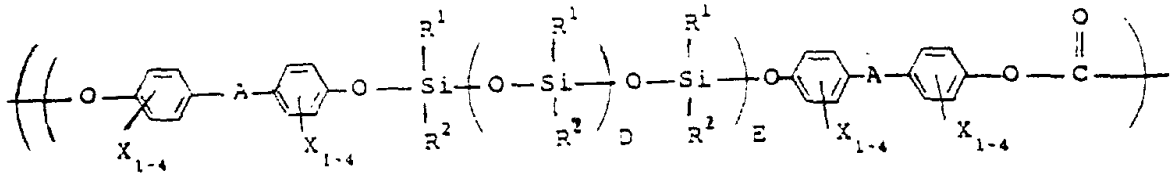
其中，A是含有1至约15个碳原子的二价烃基；含有1至约15个碳原子和取代基（如卤素）的取代二价烃基；－S－；－SS－；－S(O)－；－S(O)$_2$－；－O－；或－C－；每个X独立地选自氢、卤素和一价的烃基；和

（ii）占该三元共聚物总重量的约1%至约50%（重量）的式（IIA）或（IIB）所示的聚硅氧烷重复单元：



(IIA)

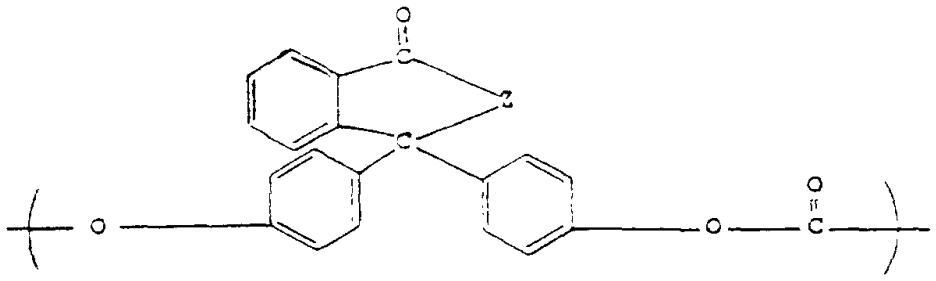
或



(IIB)

其中R^1和R^2各自独立地选自氢、烃基和卤代烃基（R^1优选为甲基，R^2优选为甲基或苯基）；A′是含有2至12个碳原子的直链或支链亚烷基，优选亚丙基；D为平均嵌段长度，为约10至约120，优选约10－70，更优选40－60；Y为氢、烷基或烷氧基，优选甲氧基；A的定义同上；E是低聚硅氧烷嵌段的平均长度，为约1至约10，优选约1至约5，最优选约1至约3；和

（2）占热塑性组合物总重量的约95%至约50%（重量）的含有式（Ⅲ）所示的聚碳酸酯重复单元的合成聚合物树脂：



(III)

其中Z为－O－、－N（R^3）－或其混合物，其中R^3选自氢、烃基和卤代烃基，优选甲基或丁基。

这里所用的术语“烃基”是指从母体烃上去掉一个氢原子得到的一价基。代表性的烃基有含有1至25个碳原子的烷基，包括如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十

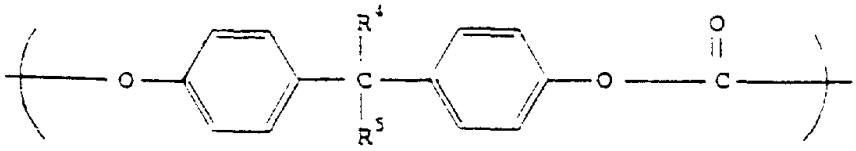
二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基和它们的异构体；含有6至25个碳原子的芳基，包括如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、联苯基、四苯基等；含有7至25个碳原子的芳烷基，包括如苄基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、苯己基、萘辛基等；含有3至8个碳原子的环烷基，包括如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等。

这里所用的术语“卤代烃基”是指其中一个或几个氢原子被卤原子取代的如上所定义的烃基。

术语“卤素”和“卤化物”包括氯、溴、碘和氟；优选氯和溴。

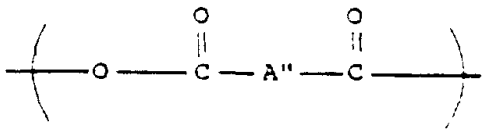
对于A′，术语“亚烷基”是指一个二价基，例如亚乙基、亚丙基、亚异丙基、1，3－亚丙基、1，4－亚丁基、1，5－亚戊基、1，6－亚己基、1，8－亚辛基、1，10－亚癸基等。

在一个优选的实施方案中，碳酸酯单元是一个聚酯－碳酸酯，它由式（Ⅳ）所示的重复单元：



（Ⅳ）

（其中R^4和R^5各自独立地选自氢、烃基和卤代烃基）与10%至90%（摩尔）（相对于硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物中结合的总碳酸酯和酯单元数）式（Ⅴ）所示的酯单元共缩聚而成：

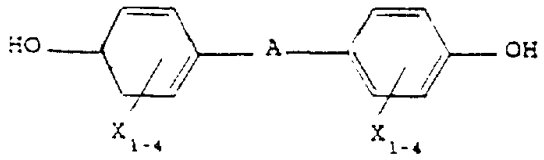


（Ⅴ）

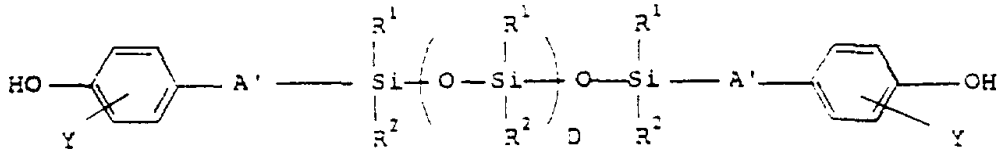
其中A″是含有约6至约18个碳原子的亚烷基或亚苯基，其中所述的聚酯－碳酸酯嵌段（i）占硅氧烷聚酯－碳酸酯嵌段三元共聚物总重量的重量百分数为约99%至约50%，优选为约92%至约96%，所述的聚硅氧烷嵌段（ii）占硅氧烷聚酯－碳酸酯嵌段三元共聚物总重量的重量百分数为约1%至50%，优选为约4%至约8%。

下面叙述本发明的具体组合物以及实施本发明工艺的方法和过程。

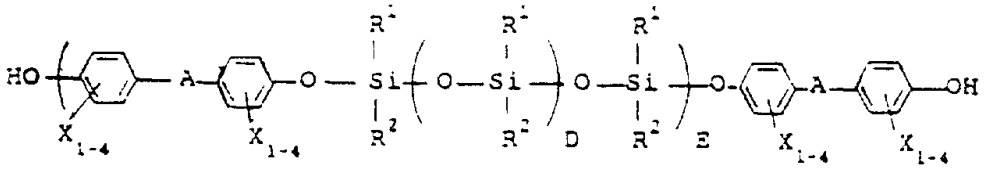
热塑性嵌段共聚物（1）可以通过碳酸酯前体（如光气）与一个如下式所示的二元酚：



（这里的A和X定义同上）；一个如式：



或式



所示的硅氧烷（其中R^1、R^2、D、Y、A′、E、A的定义同上）；和一个限制链长的量的一元酚（优选苯酚本身）进行界面聚合而成。在一个优选的实施方案中，R^1为甲基，R^2为甲基或苯基。

用界面聚合方法制备聚碳酸酯是众所周知的；详细说明可参见美国专利3，028，365；3，334，154；3，275，601；

3，915，926；3，030，331；3，169，121；和4，188，314，所有这些专利在此引入作为参考文献。

通常，界面聚合方法包括二元酚与羰基卤化物（碳酸酯前体）的反应。

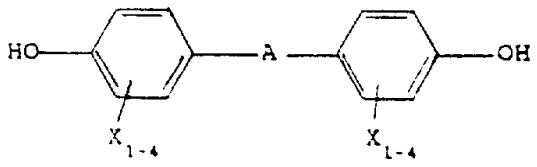
虽然制备工艺的反应条件可以不同，但是几个优选的典型工艺过程都包括：将二酚反应物溶解或分散在苛性苏打或苛性钾水溶液中，将得到的混合物加入一个适宜的与水不混溶的溶剂介质中，然后使反应物在合适的催化剂（如三乙胺）存在下，在控制的pH条件下（如pH值为8－12）与碳酸酯前体（如光气）接触。最常用的与水不混溶的溶剂包括二氯甲烷、1，2－二氯乙烷、氯苯、甲苯等。

可用催化剂来加速二元酚反应物与碳酸酯前体的聚合反应速率。典型的催化剂包括（但不限于此）叔胺类，如三乙胺、季鏻化合物，季铵化合物等。制备本发明树脂的优选方法包括光气化反应。进行光气化反应的温度可自0℃以下至100℃以上变化。优选的光气化反应温度是从室温（25℃）至50℃。因为这是一个放热反应，所以可用光气的添加速度来控制反应温度。所需光气的量通常取决于二元酚反应物的量以及也存在的二羧酸的量。

本发明的工艺可以在没有限制链长的量的一元酚链终止剂存在下进行，但优选使用这种试剂以控制分子量。任何非取代的或用一个或几个取代基(如烃基、烃氧基或卤素)取代的一元酚均可使用，但是优选的一元酚是苯酚和对枯基苯酚。得到所要求范围的分子量（链长）的一元酚的用量通常为双酚的重量的约0．5%到5．0%。本发明的三元共聚物的优选的端基为芳氧基，特别是苯氧基，如果需要也可被一个或几个烃基、烃氧基，和／或卤素取代基所取代。优选的封端

酚类是苯酚、对叔丁基苯酚、对枯基苯酚等。特别提及的是对枯基苯酚。

所用的二元酚都是已知的，其反应基团是两个酚羟基。一些二元酚可用下面的通式表示：



其中A和X的定义同上。

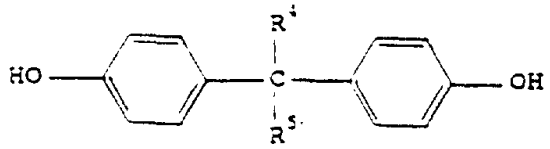
实施本发明所用的一些典型的二元酚有双酚类，例如二（4-羟基苯基）甲烷、2，2－二（4－羟基苯基）丙烷（也称为双酚A）、2，2－二（4－羟基－3，5－二溴苯基）丙烷；二元酚醚类，例如二（4－羟基苯基）醚、二（3，5－二氯－4－羟基苯基）醚；二羟基联苯类，例如，4，4′－二羟基联苯、3，3′－二氯－4，4′－二羟基联苯；二羟基芳砜类，例如二（4－羟基苯基）砜，二（3，5－二甲基－4－羟基苯基）砜；二羟基苯类，例如间苯二酚、对苯二酚；卤代或烷基取代的二羟基苯类，例如1，4－二羟基－2，5－二氯苯、1，4－二羟基－3－甲基苯；和二羟基二苯基硫醚类和亚砜类，例如二（4－羟基苯基）硫醚、二（4－羟基苯基）亚砜和二（3，5－二溴－4－羟基苯基）亚砜。还有许多可用的其它二元酚可以参见美国专利2，999，835；3，028，365和3，153，008；所有这些专利均在此引入作为参考文献。当然可采用两种或几种不同的二元酚或二元酚与二醇的组合物。

碳酸酯的前体可以是羰基卤化物、碳酸二芳基酯或二卤代甲酸酯。羰基卤化物类包括碳酰溴、碳酰氯及其混合物。二卤代甲酸酯类包括

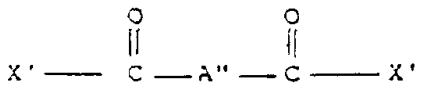
二元酚类的二卤代甲酸酯类，例如2，2－二（4－羟基苯基）丙烷、2，2－二（4－羟基－3，5－二氯苯基）丙烷、对苯二酚等的二氯甲酸酯，或二醇类的二卤代甲酸酯类，例如乙二醇的二卤代甲酸酯类等。上述所有的碳酸酯前体均可使用，但优选碳酰氯（也称为光气）。

特别优选的聚硅氧烷嵌段由双酚基聚硅氧烷类制得，它可以按美国专利3，419，635所述的方法制备。通过在铂或铂化合物催化下丁子香酚（2－甲氧基－4－烯丙基酚）与氢端基的聚硅氧烷的加成反应使聚硅氧烷戴帽可很容易地提供这类优选的化合物。Vaughn的美国专利3，419，635中叙述了戴帽法的主要特点，该专利在此作为参考文献引入。例如，在这个Vaughn专利例举的实施例8中描述了在催化量的铂催化剂存在下以及高温下将氢端基聚二甲基硅氧烷与烯丙基酚加成。

在本发明的一个优选实施方案中碳酸酯单元是聚酯－碳酸酯单元。聚酯－碳酸酯单元通过将下式所示的双酚：



（其中R^4和R^5的定义同上）与下式所示的二羧酸反应制得：



其中A″定义同上，但优选为间亚苯基、对亚苯基、直链α－ω亚烷基（如1，6－亚己基）或其混合物，X^1为羟基、氯或溴。

优选的R^4和R^5基的例子有氢、甲基、乙基、正　丙基、异丙

基、辛基、二十烷基、乙烯基、环己基、苯基、三氟甲基、氯苯基、苄基和五溴苯基。最优选的R^4和R^5基是甲基，所以最优选的双酚是双酚A。其它代表性的双酚可参看列于美国专利4，994，532（第三栏，33－55行）中的那些双酚，该专利在此引入作为参考文献。

二羧酸可以是芳香族、直链或支链的、饱和或不饱和的。例如，二羧酸可以是2-辛基丁二酸、二甲基己二酸等。但是优选的脂肪族二羧酸是那些具有线型饱和的脂肪链的二羧酸，例如，辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸和二十烷二酸。对本领域技术人员而言显而易见的是，在反应混合物中酸类可不以游离酸的形式存在而是以相应的盐的形式存在，盐类通过酸与必需的碱反应得到，但它们也可以现成的盐的形式加入。

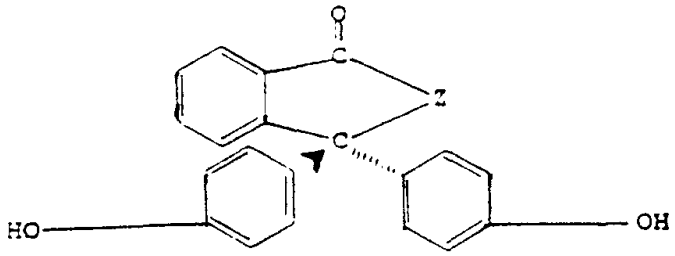
本发明方法中所用碱量应至少为使二羧酸转变成它的二盐以及中和由于光气与双酚的酚基和酚端基硅氧烷反应而化学计量生成的盐酸所需要的量，当然用量也可过量。

碱通常为碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂，但也可使用可溶的碱性碳酸盐。优选的碱是氢氧化钠水溶液。

本发明方法的特点在于硅氧烷和聚碳酸酯链段同时形成并嵌入共聚物产物中。

可用已知方法从反应混合物中分离产物。例如，可将有机层分出，用酸性水溶液和水洗涤至中性，然后用蒸汽处理沉淀出三元共聚物，再分离并干燥。

本发明的耐热聚碳酸酯（2）是通过聚合如下式所示的二羟基单体制备的：



其中Z的定义同上。典型的单体酚酞、2－甲基－3，3－二（对羟基苯基）邻苯二甲酰亚胺、2－丁基－3，3－二（对羟基苯基）邻苯二甲酰亚胺、2－辛基－3，3－二（对羟基苯基）邻苯二甲酰亚胺、2－苯基－3，3－二（对羟基苯基）邻苯二甲酰亚胺等。2－烷基邻苯二甲酰亚胺可以通过将相应的烷基伯胺与酚酞用已知的常规方法进行反应而容易地制备；例如可参见R. Albert 提出的方法（Ber.，26，3077（1983））。典型的烷基伯胺有甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺等。2－芳基邻苯二甲酰亚胺单体可以通过将相应的芳基伯胺和芳胺盐酸盐与酚酞用已知的常规方法反应制备；例如可参见M. S. Lin, B. J. Bulkin, 和 E. M. Pearce提出的方法（J. Poly. Sci.,:Polym. Chem. Ed., 2733（1981））。典型的芳胺有苯胺、4－氨基二苯甲烷和4－氨基二苯醚。

耐热聚碳酸酯通过上述众所周知的界面聚合方法聚合。

耐热　聚碳酸酯可以是均聚物也可以是与其它的聚合物（如上述聚碳酸酯和聚酯－碳酸酯单元）的共聚物。

本发明的热塑性组合物可与塑料配合工艺上常用的各种类型的添加剂配合。这些添加剂可包括（例如）填料（如粘土或滑石）、增强剂（如玻璃纤维）、冲击改性性、其它的树脂、抗静电剂、增塑剂、

流动促进剂、脱模剂、其它阻燃剂、防紫外线剂等。

通过参考下列实施例将会更充分理解本发明，这些实施例为实施本发明提供了最好的预期模式，且仅是为了说明的目的而不是一种限制。

制备例 1

硅氧烷单元聚合度约为 10 的丁子香酚戴帽的聚二甲基硅氧烷液体的制备：

将八甲基环四硅氧烷（8.3kg，28.0mol）、四甲基二硅氧烷（1.7kg，12.3mol）和Filtrol 20（172g，1%（重量），Harshaw／Filtrol 粘土产品公司）在一个 12 升的烧瓶中混合，并在 45℃下加热 2 小时。将温度升至 100℃并快速搅拌混合物 5 小时。混合物冷却后通过硅藻土助滤剂的滤芯进行过滤。以 40g／分的速率将丁子香酚（3.9g，23.6mol）和Karstedt 铂催化剂（3.0g，10ppm Pt）的混合物加入粗产物中。通过傅立叶红外（FTIR）光谱中硅氧烷氢的消失可以确定反应是否完成。反应产物用降薄膜蒸发器在 200℃和 1.5 托下脱除挥发物。分离出来的物料为浅棕色油状物，硅氧烷单元的聚合度约为 10。物料使用前不再纯化。

制备例 2

硅氧烷单元聚合度约为50的丁子香酚封端的聚二甲基硅氧烷液体的制备：

将八甲基环四硅氧烷（8.3kg，28.0mol）、四甲基二硅氧烷（330g，2.46mol）和Filtrol 20（86g，1%

（重量），Harshaw／Filtrol粘土产品公司）在一个12升的烧瓶中混合，并在45℃下加热2小时。将温度升至100℃并快速搅拌混合物5小时。混合物冷却后通过硅藻土助滤剂的滤芯进行过滤。以40g／分的速率将丁子香酚（774g，4.72mol）和Karstedt铂催化剂（1.57g，10ppm Pt）的混合物加入粗产物中。通过FTIR光谱中硅氧烷氢的消失可以确定反应是否完成。反应产物用降薄膜蒸发器在200℃和1.5托下脱除挥发物。分离出来的物料为浅棕色的油状物，25℃时的粘度为100厘泊，硅氧烷单元的聚合度约为50。物料使用前不再纯化。

制备例3

硅氧烷单元聚合度约为10的BPA［2，2－二（4－羟基苯基）丙烷］封端的聚二甲基硅氧烷液体的制备：

将八甲基环四硅氧烷（591g，1.99mol）、二氯二甲基甲硅烷（114.4g，1mol）和氯化铁六水合物在50℃搅拌8小时。含7.82%（重量）氯的二氯硅氧烷用前不再提纯。

向BPA（200.7g，0.879mol）在1.3升二氯甲烷中的干燥淤浆中加入无水氨直至BPA完全溶解。完全溶解后，慢慢加入350g二氯硅氧烷。再搅拌反应1小时。溶液用600ml二氯甲烷稀释，用稀盐酸水溶液洗二次，再用水洗三次。BPA戴帽的硅氧烷未加分离，但用前不再提纯。

制备例4

由丁子香酚封端的硅氧烷制备聚硅氧烷聚碳酸酯：

将ＢＰＡ（６．８kg，２９．８mol）、由制备例1得到的丁子香酚封端的聚二甲基硅氧烷（３５kg，２．８９mol）、三乙胺(60mL)、苯酚（１１２g，１．２mol）和葡糖酸钠（１４ｇ）与水（３０Ｌ）和二氯甲烷（３５Ｌ）在１００升反应器进行反应。剧烈搅拌该两相混合物，并加入５０%氢氧化钠水溶液将pH值调至１０。在反应介质的pH值保持在10－11范围的条件下，于３０分钟内通入光气（3．7kg，３７．３mol）。反应混合物用氮气吹洗后，补加二氯甲烷（30L）。通过液／液离心的方法将有机相与盐水层分离开来。用１%盐酸水溶液和水通过相间接触洗涤有机相，随后再用液／液离心分离的方法进行处理。用蒸汽沉淀法从二氯甲烷溶液中分离出白色颗粒状的树脂。该物料含有约２０%（重量）的硅氧烷，其中硅氧烷嵌段的平均聚合度约为１０。

制备例５

由丁子香酚封端的硅氧烷制备聚硅氧烷聚碳酸酯：

将ＢＰＡ（９０．７kg，３９８mol）、制备例2得到的丁子香酚封端的聚二甲基硅氧烷（27．1kg，1．5mol）、三乙胺（１．１Ｌ）、苯酚（１．４kg，１．４９mol）和葡糖酸钠（150g）与水（200L）和二氯甲烷（２５０Ｌ）在１０００升反应器中进行反应。剧烈搅拌该混合物，并加入５０%氢氧钠水溶液将pH值调至１０。在反应介质的pH值保持在１０－１０．５范围的条件下，于３０分钟内通入光气（４５．３kg，４５８mol）。反应混合物用氮气吹洗后，补加二氯甲烷（２００Ｌ）。通过液／液离心的方法将有机相与盐水层分离开来。用１%盐酸水溶液和水通过相间接触洗涤有机相，随后再用液／

液离心分离的方法进行处理。用蒸汽沉淀法从二氯甲烷溶液中分离出白色颗粒状的树脂。该物料含有约２０％（重量）的硅氧烷，其中硅氧烷嵌段的平均聚合度约为５０。

制备例6

由ＢＰＡ封端的硅氧烷制备聚硅氧烷聚碳酸酯：

将ＢＰＡ（５４４ｇ，２．３８mol）、由制备例3得到的含有BPA封端的聚二甲基硅氧烷的二氯甲烷溶液（8．6kg溶液中含有1．2 mol硅氧烷)、三乙胺（７mL）苯酚（２．９５ｇ，０．１５７mol）和葡糖酸钠（２．２ｇ）与水（５．３Ｌ）和二氯甲烷（２Ｌ）在30升反应器中进行反应。剧烈搅拌该混合物，并加入５０％氢氧化钠水溶液将pH值调至９．５。在反应介质的pH值保持在９．０－１１．０范围的条件下，于１０分钟内通入光气（４１０ｇ，４．１mol）。反应混合物用氮气吹洗后，补加二氯甲烷（８Ｌ），并通过液／液离心的方法将有机相与盐水层分离开来。用１％盐酸水溶液和水通过相间接触洗涤有机相，随后再用液／液离心分离的方法进行处理。用蒸汽沉淀法从二氯甲烷溶液中分离出白色颗粒状的树脂。该物料含有约43％（重量）的硅氧烷，其中硅氧烷嵌段的平均聚合度约为１０。

制备例7

2－甲基－3，3－二（对羟基苯基）邻苯二甲酰亚胺（22mol％）－ＢＰＡ共聚碳酸酯的制备：

将１９２９ｇ（８．４４９mol）ＢＰＡ和789．6g（2．383mol）２－甲基－３，３－二（对羟基苯基）邻苯二甲酰亚胺（ＭＰＰ）在

9．0L二氯甲烷和7．7L水中的淤浆以40g／分的速率光气化24分钟，其间用氢氧化钠水溶液保持pH值在10．0－10．5。光气化完成后，加入对枯基苯酚（65.76g,0.3098mol），并将混合物在pH10．0－10．5的条件下搅拌5分钟。加入三乙胺（30mL），并将混合物在pH10．0的条件下再搅拌15分钟。然后，以40g／分的速率通入光气5分钟，其间保持pH值在10．0－10．5。光气化完成后，分出有机层并用稀盐酸和水洗涤。用蒸汽沉淀法分离出聚合物。

制备例8

2－甲基－3，3－二（对羟基苯基）邻苯二甲酰亚按（12mol%）－BPA共聚碳酸酯的制备：

将2260g（9．900mol）BPA和447．4g（1.350 mol）2－甲基－3，3－二（对羟基苯基）邻苯二甲酰亚胺（MPP）在9．0L二氯甲烷和7．81L水中的淤浆以40g／分的速率光气化30分钟，其间用氢氧化钠水溶液保持pH值在10．0－10．5。光气化完成后，加入对枯基苯酚（71．65g，0．3375mol），并将混合物在pH10．0－10．5的条件下搅拌5分钟。加入三乙胺(31mL)，并将混合物在pH10．0的条件下再搅拌15分钟。然后，以40g／分的速率通入光气5分钟，其间保持pH在10．0－10．5。光气化完成后，分出有机层并用稀盐酸和水洗涤。用蒸汽沉淀法分离出聚合物。

实施例 1

本发明的一种热塑性组合物的制法如下：将制备例 8 的12%MPP共聚碳酸酯组分（占组合物总重量的９５%）和制备例 6 的ＢＰＡ封端的硅氧烷聚碳酸酯组分（占组合物总重量的５%）在不锈钢容器中混合约 5分钟。然后将该混合物用Werner和Pfleiderer 28或30mm同向旋转双螺杆挤出机挤出，筒体操作温度为４５０ °Ｆ至550 °Ｆ。在５７０ °Ｆ熔体温度和２２０ °Ｆ模具温度下经注模法制成试样。

得到的组合物按下述的方法测试，测试结果见表１。

模制组合物的负荷下热变形温度（ＤＴＵＬ）按ＡＳＴＭ Ｄ－２５６测定。

１２５密耳和２５０密耳厚模制样的缺口ＩＺＯＤ冲击强度按ＡＳＴＭ－Ｄ－２５６测定。

动力锤冲击试验用１２５密耳厚１０．１６cm的圆片试样在动力锤自动加载机上测定。锤冲击速度是１２．２英尺／秒，产生１４８英尺－磅的冲击能。记录三次测量的平均能量／最大负荷值。

熔融体积指数（ＭＶＩ）按照ＡＳＴＭ试验法Ｄ－１２３８在３００℃和指定负荷下测定，以立方厘米／１０分钟（cc/10min）表示。

实施例 2

按照本发明的一种热塑性组合物的制法如下：将制备例 8 的12%ＭＰＰ共聚碳酸酯组分（占组合物总重量的９０%）和制备例 5 的丁子香酚封端的硅氧烷聚碳酸酯组分（占组合物总重量的１０%）在不锈钢容器中混合约 5 分钟。

将得到的组合物按实施例 1 所述方法进行挤出、模制和测试，试

验结果见表 1 。

实施例 3

按照本发明的一种热塑性组合物的制法如下：将制备例 8 的12% MPP共聚碳酸酯组分（占组合物总重量的 80%）和制备例 5 的丁子香酚封端的硅氧烷聚碳酸酯组分（占组合物总重量的 20%）在不锈钢容器中混合约 5 分钟。

将得到的组合物按实施例 1 所述方法进行挤出、模制和测试，试验结果见表 1 。

实施例 4

按照本发明的一种热塑性组合物的制法如下：将制备例 8 的12% MPP共聚碳酸酯组分（占组合物总重量的 80%）和制备例 4 的丁子香酚封端的硅氧烷聚碳酸酯组分（占组合物总重量的 20%）在不锈钢容器中混合约 5 分钟。

将得到的组合物按实施例 1 所述方法进行挤出、模制和测试，试验结果见表 1 。

比较例 1

不按照本发明的一种热塑性组合物的制法是将制备例 8 的 12% MPP共聚碳酸酯组分按实施例 1 所述方法进行挤出和测试，试验结果见表 1 。

实施例 5

按照本发明的一种热塑性组合物的制法如下：将制备例 7 的22% MPP共聚碳酸酯组分（占组合物总重量的 95%）和制备例6的BPA封端的硅氧烷聚碳酸酯组分（占组合物总重量的 5%）在不锈钢容器

中混合约 5 分钟。

将得到的组合物按实施例 1 所述方法进行挤出、模制和测试，试验结果见表 1 。

实施例 6

按照本发明的一种热塑性组合物的制法如下：将制备例 7 的22% MPP共聚碳酸酯组分（占组合物总重量的 80% ）和制备例 5 的丁子香酚封端的硅氧烷聚碳酸酯组分（占组合物总重量的 20% ）在不锈钢容器中混合约 5 分钟。

将得到的组合物按实施例 1 所述方法进行挤出、模制和测试，试验结果见表 1 。

比较例 2

未按照本发明的一种热塑性组合物的制法是将制备例 7 的 22% MPP共聚碳酸酯组分按实施例 1 所述方法进行挤出和测试，试验结果见表 1 。

表 1

实施例	1	2	3	4	比较例 1	5	6	比较例 2
MPP 共聚物	95[a]	90[a]	80[a]	80[e]	100[a]	95[b]	80[b]	100[b]
硅氧烷 -PC	5[c]	10[d]	20[d]	20[e]		5[c]	20[d]	
MVI (1.2Kg)		2.3	2.3	3.1	2.0		1.9	1.7
DTUL 264°F		291	NA	286	300		3.08	320-325
缺口 IZOD 室温 0°C -10°C -20°C -30°C	11.7 8.3 6.4 4.7 5.4	11.2(100) 9.0(100) 6.8(0) 6.0(0)	10.9(100) 9.1(100) 8.2(80) 6.4(40) 6.0(20)	10.6(100) 9.5(100) 9.8(100) 5.8(10)	10.5(100) 9.0 5.7(0)	5.1 4.0 4.2 2.9 3.2	7.5(100) 5.6(0) 5.3(0) 5.0(0) 4.7(0)	5.5-7.0(0) 4.1(0) 2.6(0)
250密耳 IZOD		5.4(0)	7.2(100)	7.3(100)	2.8(0)		5.1(100)	2.0(0)
动力锤 室温 -30°C		36.8(100) 29.6(33)		34.5(100) 24.6(100)	38.4(100)		26.9(100)	38.8(100)
4 次热循环后的开裂样条百分数		0	0	0	0	0	0	100
热循环后的缺口 IZOD（室温）		9.5(100)	9.0(100)	7.7(100)	2.7(0)	2.3(0)	6.7(100)	2.6(0)

a=制备例 8 的 1 2 Mol%MPP
b=制备例 7 的 2 2 Mol%MPP
c=制备例 6 的硅氧烷－PC
d=制备例 5 的硅氧烷－PC
e=制备例 4 的硅氧烷－PC
f＝每次热循环包括将样条在－40℃冰箱中放置 2 小时，然后140℃烘箱中放置 2 小时。
()＝%延性［样条呈现断裂屈服］

表1的结果表明，由按照本发明实施例1－6制备的热塑性组合物制得的制品的热循环后的抗开裂性比由比较例1和2（即未按照本发明）的不含硅氧烷聚碳酸酯共聚物的热塑怀组合物制得的制品要好。

这些结果也表明，由按照本发明实施例2、3、4和6制备的热塑性组合物制得的制品，与由比较例1和2（即未按照本发明）的不含硅氧烷聚碳酸酯共聚物的热塑性组合物制得的制品相比，具有更好的低温延性、厚壁冲击强度及热循环后的冲击强度保持性。

制备例9

酚酞（22mol%）－BPA共聚碳酸酯的制备

将1770g（7.752mol）BPA、696.0g（2.186mol）酚酞（PP）、73.84g（0.3480mol）对枯基苯酚和27ml三乙胺在8L二氯甲烷和7L水中的淤浆以40g／分的速率光气化27分钟。其间用氢氧化钠水溶液保持pH值在9.5－10.0。光气化完成后，分出有机层并用稀盐酸和水洗涤，用蒸汽沉淀法分离出聚合物。

制备例10

酚酞（35mol%）－BPA共聚碳酸酯的制备

将1414g（6.195mol）BPA、1062g（3.336mol）酚酞（PP）、50.58g（0.2382mol）对枯基苯酚和27 mL三乙胺在8L二氯甲烷和7L水中的淤浆以40g／分的速率光气化27分钟，其间用氢氧化钠水溶液保持pH值在9.5－10.5。光气化完成后，分出有机层并用稀盐酸和水洗涤，用蒸汽沉淀法分离出聚合物。

实施例7

按照本发明的一种热塑性组合物的制法如下：将制备例9的22%PP共聚碳酸酯组分（占组合物总重量的80%（重量））和制备例5的丁子香酚封端的硅氧烷聚碳酸酯组分（占组合物总重量的20%）在不锈钢容器中混合约5分钟。

将得到的组合物按实施例1所述方法进行加工和挤出，并按下列方法进行测试，试验结果见表2。

模制组合物的负荷下热变形温度（DTUL）按ASTM D-256测定。

125密耳和250密耳厚模制样的缺口IZOD冲击强度按ASTM-D-256测定。

动力锤冲击试验用125密耳厚10.16cm的圆片试样在动力锤自动加载机上测定。锤冲击速度是12.2英尺／秒，产生148英尺－磅的冲击能。记录三次测量的平均能量／最大负荷值。

熔融体积指数（MVI）按照ASTM试验法D-1238在300℃和指定负荷下测定，以立方厘米／10分钟（cc／10min）表示。

重均分子量（相对于聚碳酸酯标样）采用UV检测器（在254nm处）由凝胶渗透色谱法（在二氯甲烷中）测定。

实施例8

按照本发明的一种热塑性组合物的制法如下：将制备例10的35%PP共聚碳酸酯组分（占组合物总重量的80%）和制备例5的丁子香酚封端的硅氧烷聚碳酸酯组分（占组合物总重量的20%）在不锈钢容器中混合约5分钟。

将得到的组合物按实施例1所述方法进行挤出、模制和测试，试

验结果见表 2。

比较例 3

未按本发明的一种热塑性组合物的制法是将制备例 9 的 22%PP 共聚碳酸酯组分按实施例 7 所述方法进行挤出和测试，试验结果列于表 2。

比较例 4

未按本发明的一种热塑性组合物的制法是将制备例 9（其中对枯基苯酚的用量由 73.84g 改为 63.29g）的 22%PP 共聚碳酸酯组分按实施例 7 所述方法进行挤出和测试，试验结果列于表 2。

比较例 5

未按本发明的一种热塑性组合物的制法是将制备例 9（其中对枯基苯酚的用量由 73.84g 改为 52.74g）的 22%PP 共聚碳酸酯组分按实施例 7 所述方法进行挤出和测试，试验结果列于表 2。

比较例 6

未按本发明的一种热塑性组合物的制法是将制备例 10（其中对枯基苯酚的用量由 50.58g 改为 70.82g）的 35%PP 共聚碳酸酯组分按实施例 7 所述方法进行挤出和测试，试验结果列于表 2。

比较例 7

未按本发明的一种热塑性组合物的制法是将制备例１０（其中对枯基苯酚的用量由５０．５８ｇ改为６０．７０ｇ）的３５％ＰＰ共聚碳酸酯组分按实施例 7 所述方法进行挤出和测试，试验结果列于表２。

比较例 8

未按本发明的一种热塑性组合物的制法是将制备例１０的３５％ＰＰ共聚碳酸酯组分按实施例 7 所述方法进行挤出和测试，试验结果列于表 2。

表 2

实施例。	7	8	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
PP 共聚物 er	80[a]	80[b]	100[a]	100[a]	100[a]	100[b]	100[b]	100[b]
硅氧烷 -PC[c]	20	20						
分子量 WT[d]	28,300	25,700	24,900	28,900	31,200	23,900	25,100	26,100
MVI (300°C, 6.1 Kg)	15.6	16.7	18.7	10.3	7.0	13.1	8.7	5.2
HDT (°F), 264 磅／英寸²	297	315	307	313	315	332	332	334
缺口 IZOD 室温 0°C -10°C -30°C	9.5(100) 8.7(100) 8.6(100) 6.3(100)	6.8(100) 5.0(40) 4.9(20) 4.1(0)	7.6(100) 7.3(60) 2.3(0) 1.9(0)	9.8(100) 8.4(80) 4.4(25) 2.2(0)	9.4(100) 6.3(0) 5.5(0) 3.0(0)	4.3(0) 4.1(0) 4.1(0) 2.2(0)	5.6(0) 3.2(0) 2.8(0) 2.0(0)	5.6(0) 2.5(0) 2.4(0) 1.4(0)
缺口 IZOD 250 密耳	6.4(100)	4.8(100)	2.1(0)	2.4(0)	2.7(0)	2.1(0)	2.8(0)	2.7(0)
动力锤	33(100)	29(100)	45.4(100)	40.4(100)	37.5(66)	30.1(0)	34.4(50)	39.6(66)
热循环后开裂样条百分数 循环 1 循环 2 循环 3 循环 4	 0 0 0 40	 0 0 0 100	 100 100 100 100	 100 100 100 100	 100 100 100 100	 100 100 100 100	 100 100 100 100	 100 100 100 100
热循环后缺口 IZOD（室温）	8.6(100)	6.4(100)	1.7(0)	2.3(0)	3.9(0)	3.2(0)	3.0(0)	1.9(0)

* 所有共混物含0.05 phr Irgahpos 168。

a=制备例 9 的22 Mol% PP

b=制备例10的35 Mol% PP

c=制备例 5 的硅氧烷－PC

d=酚酞共聚物的分子量

e=热循环定义同表 1，测 5 个样条

f=仅测 4 个样条

() = % 延性断裂

表 2 的结果表明，由按照本发明的实施例 7 和 8 制备的热塑性组合物制得的制品与由比较例3-8 （即未按照本发明）的不含硅氧烷聚碳酸酯共聚物的热塑性组合物制得的制品相比，具有更好的低温延性、厚壁冲击强度、热循环后的抗开裂性及热循环后的冲击强度保持性。

上面提及的各种专利、专利申请、出版物和试验方法在此均引入作参考文献。

本领域的技术人员借助于上述详述可对本发明提出许多改动。例如，可以混合使用两种聚合度不同的硅氧烷嵌段。可用 2，6－萘二甲酰二溴代替间、对苯二甲酰二氯，可用苯酚代替枯基苯酚作分子量调节剂。所有这些明显的改动均在后附的权利要求的全部预期的范围内。