



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105612196 B

(45)授权公告日 2018.06.12

(21)申请号 201480055253.7

(22)申请日 2014.10.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105612196 A

(43)申请公布日 2016.05.25

(30)优先权数据
13187745.8 2013.10.08 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.04.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/071287 2014.10.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/052106 EN 2015.04.16

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

(72)发明人 A.迈尔 K.霍尔恩 T.普芬斯特
S.维策尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 邵长准 林森

(51)Int.Cl.
C08G 64/18(2006.01)
C08G 77/448(2006.01)

(56)对比文件
US 5344908 A,1994.09.06,
EP 0745434 A1,1996.12.10,

审查员 黄姗

权利要求书3页 说明书15页

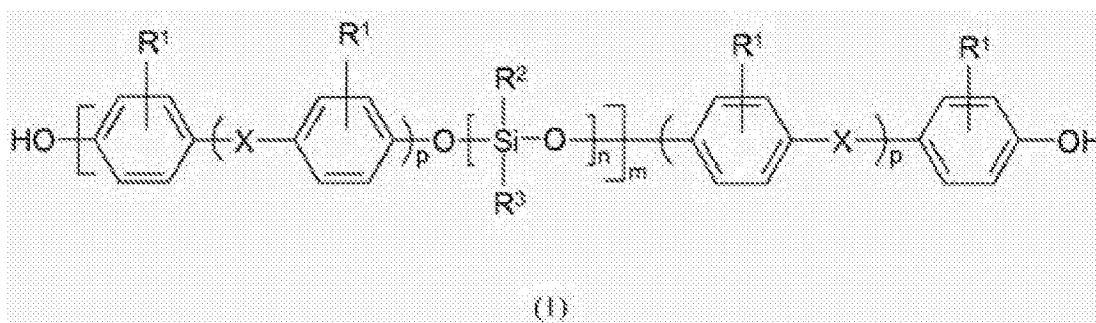
(54)发明名称

使用弱酸的盐制备聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段
共缩合物的方法

(57)摘要

本发明涉及在弱酸的盐存在下由特定聚碳酸酯和羟基芳基封端的聚硅氧烷出发制备聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的方法。

1. 用于制备聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的方法, 其特征在于使至少一种式 (1) 的羟基芳基封端的硅氧烷与至少一种聚碳酸酯在 25℃ 下的 pK_A 值在 3 至 7 范围内的弱酸的有机或无机盐存在下反应:



其中

R¹ 是 H、Cl、Br 或 C₁ 至 C₄-烷基,

R² 和 R³ 是相同或不同的, 且彼此独立地选自芳基、C₁ 至 C₁₀-烷基和 C₁ 至 C₁₀-烷基芳基,

X 是单键、-CO-、-O-、C₁ 至 C₆-亚烷基、C₂ 至 C₅-烷叉基、C₅ 至 C₁₂-环烷叉基或 C₆ 至 C₁₂-亚芳基, 其任选与含杂原子的其它芳族环稠合,

n 是 1 至 500 的数值,

m 是 1 至 10 的数值, 且

p 是 0 或 1。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于所述有机或无机盐选自碱金属盐、碱土金属盐、季铵盐和季磷盐。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所述有机或无机盐衍生自羧酸。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于以基于所述硅氧烷和有机或无机盐的总重量的 0.5 至 1000 ppm 的量使用所述有机或无机盐。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所述羟基芳基封端的硅氧烷具有 3000-20000 g/mol 的重均分子量。

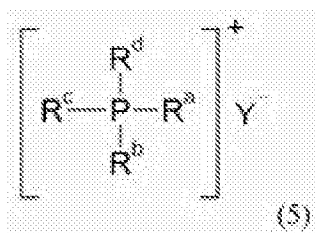
6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于以基于所用聚碳酸酯的 2 至 20 重量% 的量使用所述羟基芳基封端的硅氧烷。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于 n 是 10 至 100 的数值且 m 是 2 至 5 的数值。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于 R¹ 是 H, p 是 1 且 X 是异丙叉基。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于 R² 和 R³ 是甲基。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于在所述反应期间使用式 (5) 的磷催化剂:



其中

R^a、R^b、R^c 和 R^d 各自为相同或不同的 C₁-C₁₀-烷基、C₆-C₁₄-芳基、C₇-C₁₅-芳基烷基或 C₅-C₆-环烷基, 且

Y-为选自氢氧根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸氢根、碳酸根、卤离子或式 $-OR^e$ 的烷氧根或芳氧根的阴离子,其中 R^e 是 C_6-C_{14} -芳基、 C_7-C_{15} -芳基烷基或 C_5-C_6 -环烷基。

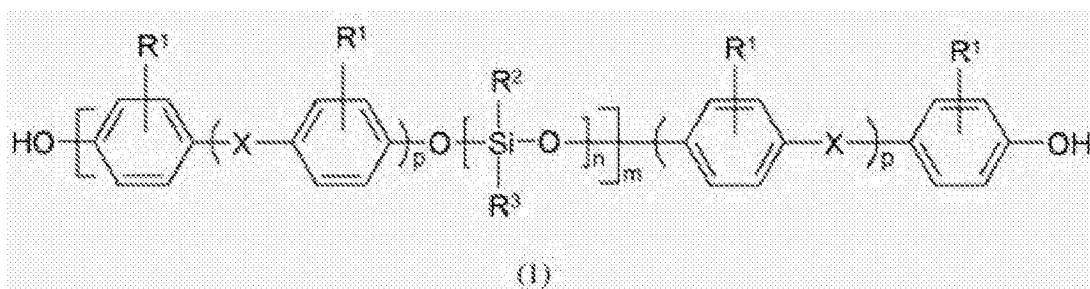
11. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于所述方法在熔体中进行。

12. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于所述方法在 280°C 至 400°C 的温度和0.001 mbar至50 mbar的压力下进行。

13. 聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物,其通过根据权利要求1至12任一项的方法制备。

14. 聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物,其衍生自

(A) 至少一种式(1)的羟基芳基封端的硅氧烷(硅氧烷组分)



其中

R^1 是H、Cl、Br或 C_1 至 C_4 -烷基,

R^2 和 R^3 是相同或不同的,且彼此独立地选自芳基、 C_1 至 C_{10} -烷基和 C_1 至 C_{10} -烷基芳基,

X是单键、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 C_1 至 C_6 -亚烷基、 C_2 至 C_5 -烷叉基、 C_5 至 C_{12} -环烷叉基或 C_6 至 C_{12} -亚芳基,其任选与含杂原子的其它芳族环稠合,

n是1至500的数值,

m是1至10的数值,且

p是0或1;和

(B) 至少一种聚碳酸酯,

所述聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物具有0.1 ppm至1000 ppm的钠含量。

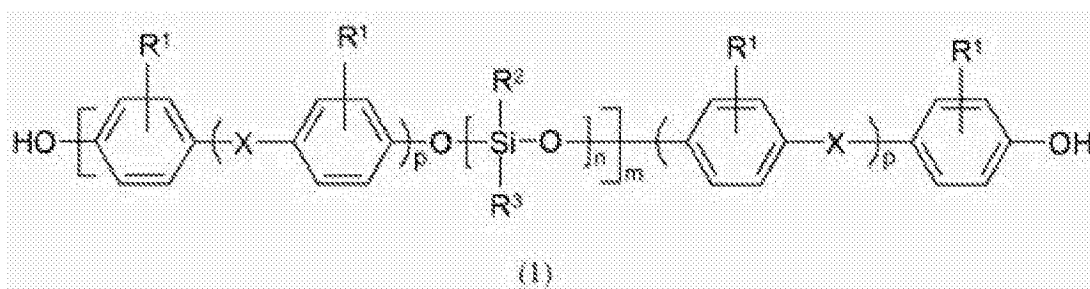
15. 根据权利要求14的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物,其特征在于所述聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物具有0.2至100 ppm的钠含量。

16. 根据权利要求14的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物,其特征在于所述聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物具有0.3至10 ppm的钠含量。

17. 根据权利要求14的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物,其特征在于所述聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物具有0.4至5 ppm的钠含量。

18. 聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物,其衍生自

(A) 至少一种式(1)的羟基芳基封端的硅氧烷(硅氧烷组分)



其中

R^1 是H、Cl、Br或 C_1 至 C_4 -烷基,

R^2 和 R^3 是相同或不同的,且彼此独立地选自芳基、 C_1 至 C_{10} -烷基和 C_1 至 C_{10} -烷基芳基,

X是单键、-CO-、-O-、 C_1 至 C_6 -亚烷基、 C_2 至 C_5 -烷叉基、 C_5 至 C_{12} -环烷叉基或 C_6 至 C_{12} -亚芳基,其任选与含杂原子的其它芳族环稠合,

n是1至500的数值,

m是1至10的数值,且

p是0或1;和

(B)至少一种聚碳酸酯,

所述聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物以基于所述聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物总重量的0.0005至5 mmol/kg的量包含至少一种25℃下的pK_A值在3至7范围内的弱酸的有机或无机盐。

使用弱酸的盐制备聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的方法

[0001] 本发明涉及在弱酸的盐存在下由特定的聚碳酸酯和羟基芳基封端的聚硅氧烷出发制备聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的方法。

[0002] 本发明进一步涉及通过根据本发明的方法已经获得的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物以及该共缩合物在注塑和挤出应用中的用途。

[0003] 已知聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物在低温冲击强度或低温切口冲击强度、耐化学性和户外耐候性以及老化性能和阻燃性方面具有良好性能。根据这些性能,它们在一些情况下优于传统聚碳酸酯(基于双酚A的均聚碳酸酯)。

[0004] 通常经由界面法由单体与光气出发进行这些共缩合物的工业制备。还已知经由熔融酯交换法使用碳酸二苯酯制备这些硅氧烷共缩合物。然而,这些方法的缺点在于为此所用的工业设备用于制备标准聚碳酸酯并因此设备尺寸大。在这些设备中制备特定的嵌段共缩合物由于这些产物体积较小而通常在经济上不可行。此外,为了制备该共缩合物所需的原料例如聚二甲基硅氧烷损伤设备,因为它们可导致设备或溶剂回路的污染。另外,需要有毒原料例如光气用于制备,或这些方法必需高的能量需求。

[0005] 经由界面法制备聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物由文献已知并描述在例如US-A 3 189 662、US-A 3 419 634、DE-B 3 34 782和EP 122 535中。

[0006] 通过熔融酯交换法在催化剂存在下由双酚、碳酸二芳基酯和硅烷醇末端封端的聚硅氧烷制备聚硅氧烷碳酸酯嵌段共聚物描述在US 5 227 449中。所用硅氧烷化合物是具有硅烷醇端基的聚二苯基硅氧烷或聚二甲基硅氧烷调聚物。然而已知与具有硅烷醇端基的二苯基硅氧烷相比,这样的具有硅烷醇端基的二甲基硅氧烷在酸性或碱性介质中具有提高的以逐渐减小的链长自缩合的倾向,使得因此以其形成那样将其并入该共聚物变得更困难。在该方法中形成的环状硅氧烷留在所述聚合物中并在电气/电子领域的应用中具有极其破坏性影响。

[0007] US 5 504 177描述了经由熔融酯交换由碳酸酯封端的硅酮与双酚和碳酸二芳基酯制备嵌段共聚硅氧烷碳酸酯。由于硅氧烷与双酚和碳酸二芳基酯极大的不相容性,将硅氧烷均匀并入聚碳酸酯基体中仅可经由熔融酯交换法极困难地完成,这如果发生的话。此外,由单体出发制备嵌段共缩合物的要求非常高。

[0008] EP 770636描述了使用特定催化剂由双酚A和碳酸二芳基酯出发制备嵌段共聚硅氧烷碳酸酯的熔融酯交换法。该方法的缺点同样是由单体出发合成共聚物的要求高。

[0009] US 5 344 908描述了经由两段法制备硅酮-聚碳酸酯嵌段共聚物,其中经由熔融酯交换法制备的OH封端的BPA低聚碳酸酯与氯封端的聚有机硅氧烷在有机溶剂和除酸剂的存在下反应。这样的两段法同样要求非常高并仅可困难地在工业规模设备中进行。

[0010] 所有这些方法的缺点是在合成硅酮-聚碳酸酯嵌段共聚物的至少一个步骤中使用有机溶剂、使用光气作为原料和/或共缩合物的品质不足。更特别地,由单体出发合成所述共缩合物在界面法和特别是熔融酯交换法两者中的要求均非常高。例如在熔融法的情况下,必须采用小的相对负压和低温,以防止单体的汽化和因此导致的单体除去。仅在已经形成具有更高摩尔质量的低聚物的后续反应阶段中,才能采用更低压力和更高温度。这意味

着该反应必须进行若干阶段且因此反应时间长。

[0011] 为了避免上述缺点,还存在由商业聚碳酸酯出发的已知方法。这描述在例如US 5 414 054和US 5 821 321中。在此,使传统聚碳酸酯与特定聚二甲基硅氧烷在反应性挤出法中反应。该方法的缺点在于使用高度活性的酯交换催化剂,其使得能够在挤出机中在短的停留时间内制备共缩合物。这些酯交换催化剂留在产物中,且如果真的发生的话也仅可使其不足地失活。因此,由如此制备的共缩合物制成的注塑件具有不足的老化特性,更特别是不足的热老化特性。此外,必需使用特定和因此昂贵的硅氧烷嵌段。

[0012] DE 19710081描述了由低聚碳酸酯和特定的羟基芳基硅氧烷出发制备在熔融酯交换法中提及的共缩合物的方法。然而,工业规模制备用于制备相对小体积的特定共缩合物的低聚碳酸酯是非常昂贵且不方便的。这些低聚碳酸酯具有相对低的分子量和相对高的OH端基浓度。通常,这些低聚碳酸酯由于其短的链长而具有大于1000 ppm的酚OH浓度。这样的产物通常商业不可得,且因此将必须特定地生产,以制备所述共缩合物。然而,操作工业规模设备以生产小体积前体是不经济的。此外,这样的前体由于在这些产物中存在的杂质例如残余溶剂、残余催化剂、未反应的单体等而比基于聚碳酸酯的高分子量商业产品更具反应性得多。因此,适合于制备这样的嵌段共缩合物的相应前体或芳族低聚碳酸酯商业不可得。此外,描述在DE 19710081中的方法不能在短的反应时间内制备嵌段共缩合物。低聚碳酸酯的制备和嵌段共缩合物的制备两者都在若干阶段中在总计大大超过1小时的停留时间内进行。此外,所得材料不适合于制备共缩合物,因为OH端基的高浓度和其它杂质例如催化剂残余成分在最终产物中导致颜色差。

[0013] 上述申请无一描述了由原则上商业可得的传统聚碳酸酯出发并提供高品质的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的方法。

[0014] 高品质在本文中表示,共缩合物可在注塑中或通过挤出法被加工并具有优选至少1.26,更优选至少1.27,特别优选至少1.28的溶液粘度,其在二氯甲烷中在5 g/l的浓度下在25℃下使用乌氏粘度计测定。此外,相应的产物必须具有高的熔体稳定性。另外,该产物不应具有任何变色例如变褐或变黄。

[0015] 商业可得的聚碳酸酯仅具有低反应性,且与上述低聚碳酸酯或聚碳酸酯前体相比是非常熔体稳定的。换句话说,它们可以在通常工艺条件下被配混或可在注塑或挤出中被加工而无限制且无任何性能变化。本领域技术人员因此认为这些还可含稳定剂或淬灭剂的聚碳酸酯由于其高稳定性而不适合于制备共聚物。

[0016] 由概述的现有技术出发,要解决的问题因此是开发用于制备提及的共缩合物的便宜方法,其不需要有毒原料例如光气。另一目的是避免由单体,即由低分子量双酚和有机碳酸酯例如碳酸二苯酯出发制备这样的共缩合物,因为这要求非常高且需要在相应的工业规模设备中昂贵地合成标准聚碳酸酯或合成共聚碳酸酯。相反地,根据本发明的方法能够由原则上商业可得的聚碳酸酯出发制备共缩合物。这样的方法例如是原则上描述在文献如US 5414054中的酯交换法。但是,不存在提供品质可与界面法中的品质相比的共缩合物的已知方法。另一个要解决的问题因此是开发提供高品质的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的方法,使得该材料适合于注塑和挤出应用。此外,该方法在短的反应时间内提供嵌段共聚物。典型地,通过熔融酯交换法形成聚碳酸酯在若干阶段中在大的停留时间(例如大于1小时直至已经达到各自的目标粘度)内进行。相反,应在短的反应时间内以合适的目标粘度制

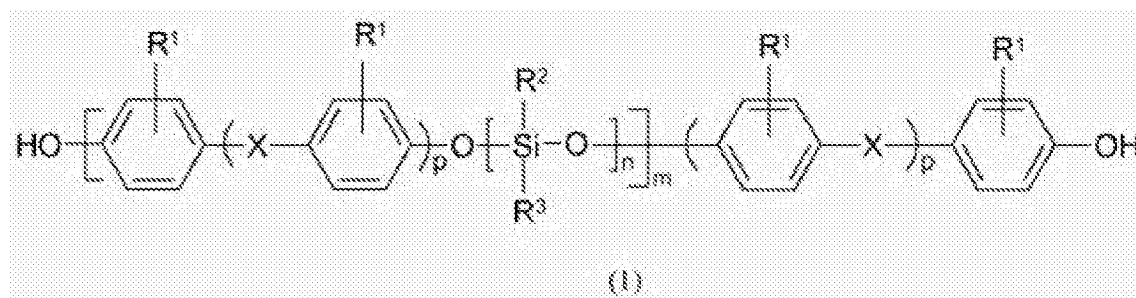
备所述嵌段共聚物。

[0017] 此外,可便宜制备的硅氧烷组分用于制备嵌段共缩合物。通常,需要若干反应阶段以制备硅氧烷嵌段,其中有些阶段在铂或钨催化剂存在下。这相当提高制备这些硅氧烷嵌段的成本,并导致聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物产物中的变色。因此在根据本发明的方法中,意在使用不必经由必需钨和/或铂催化剂的方法制备且不含可能不利于产生的共缩合物产物性能的杂质的硅氧烷嵌段。这样的不希望的杂质可以是例如通常的强碱,羟基-或卤离子胺和重金属的盐。

[0018] 令人惊奇地,已经可以开发可以使商业聚碳酸酯和特定的羟基芳基封端的聚硅氧烷转化为高品质聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的方法。令人惊奇地已经发现,该反应可通过使用弱酸的有机或无机盐加速。相比于现有技术的方法,根据本发明的方法还具有不需要溶剂和较少或不需要随后的提纯步骤的优点。

[0019] 本发明因此提供用于制备聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的方法,其中使至少一种式(1)的羟基芳基封端的硅氧烷(硅氧烷组分)与至少一种聚碳酸酯在 pK_A 值在3至7范围内(25 °C)的弱酸的有机或无机盐的存在下反应:

[0020]



[0021] 其中

[0022] R^1 是H、Cl、Br或 C_1 至 C_4 -烷基,优选H或甲基,且特别优选H,

[0023] R^2 和 R^3 是相同或不同的,且彼此独立地选自芳基、 C_1 至 C_{10} -烷基和 C_1 至 C_{10} -烷基芳基, R^2 和 R^3 优选为甲基,

[0024] X是单键、-CO-、-O-、 C_1 至 C_6 -亚烷基、 C_2 至 C_5 -烷叉基(alkylidene)、 C_5 至 C_{12} -环烷叉基或 C_6 至 C_{12} -亚芳基,其可任选与含杂原子的其它芳族环稠合,X优选是单键、 C_1 至 C_5 -亚烷基、 C_2 至 C_5 -烷叉基、 C_5 至 C_{12} -环烷叉基、-O-或-CO-,X更优选是单键、异丙叉基、 C_5 至 C_{12} -环烷叉基或氧,且最优选为异丙叉基,

[0025] n是1至500,优选10至400,特别优选10至100,最优选20至60的数值,

[0026] m是1至10,优选1至6,特别优选2至5的数值,且

[0027] p是0或1,优选是0;

[0028] 并且n乘以m的值优选为12至400,更优选为15至200。

[0029] “ C_1 - C_4 -烷基”在本发明的上下文中是例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基;“ C_1 - C_6 -烷基”此外是例如正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基、环己基、环戊基、正己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基或1-乙基-2-甲基丙基;“ C_1 - C_{10} -烷基”

此外是例如正庚基和正辛基、频哪基(pinacyl)、金刚烷基、异构薄荷基、正壬基、正癸基；C₁-C₃₄-烷基此外是例如正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基。这同样适用于例如芳烷基或烷基芳基、烷基苯基或烷基羰基中的相应的烷基。相应的羟基烷基或芳烷基或烷基芳基中的亚烷基是例如对应于上述烷基的亚烷基。

[0030] “芳基”是具有6至34个骨架碳原子的碳环芳族基团。这同样适用于芳基烷基(也称为芳烷基)的芳族部分和更复杂基团例如芳基羰基的芳族组成。

[0031] “C₆-C₃₄-芳基”的实例是苯基、邻-、对-、间-甲苯基、萘基、菲基、蒽基或茚基。

[0032] “芳基烷基”或“芳烷基”在各情况下独立地为如上定义的直链、环状、支链或非支链烷基,其可被如上定义的芳基单重、多重或完全取代。

[0033] 上述列举应理解为举例而非限制性。

[0034] 在本发明的上下文中,除非另外说明,ppm和ppb理解为是指重量份。

[0035] 在本发明的上下文中,聚碳酸酯是均聚碳酸酯和共聚碳酸酯两者。

[0036] 根据本发明使用的聚碳酸酯,包括聚酯碳酸酯可通过已知的界面法用光气制备或通过已知的熔融酯交换法制备。

[0037] 根据本发明合适的聚碳酸酯中的一些,优选多至80摩尔%,更优选20摩尔%多至50摩尔%的碳酸酯基团可被芳族二羧酸酯基团代替。这样的含并入到分子链中的碳酸的酸基团和芳族二羧酸的酸基团两者的聚碳酸酯确切地说是芳族聚酯碳酸酯。为了简化,它们在本申请中应通过热塑性芳族聚碳酸酯的涵盖性术语得以涵盖。

[0038] 聚碳酸酯以已知方式由二酚、碳酸衍生物、任选的链终止剂和任选的支化剂来制备,其中由用于制备聚酯碳酸酯的芳族二羧酸或二羧酸衍生物,特别是由根据要替代到所述芳族聚碳酸酯中的碳酸酯结构单元的芳族二羧酸酯结构单元替代所述碳酸衍生物的一部分。

[0039] 聚碳酸酯的制备例如在此参考Schnell,“Chemistry and Physics of Polycarbonates”, Polymer Reviews, 第9卷, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964。

[0040] 适合于根据本发明的用于制备聚碳酸酯的方法的二酚已多次描述在现有技术中。

[0041] 合适的二酚是例如氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、双(羟基苯基)烷、双(羟基苯基)硫化物、双(羟基苯基)醚、双(羟基苯基)酮、双(羟基苯基)砜、双(羟基苯基)亚砜、 α,α' -双(羟基苯基)二异丙基苯和它们的烷基化、环-烷基化和环-卤代的化合物。

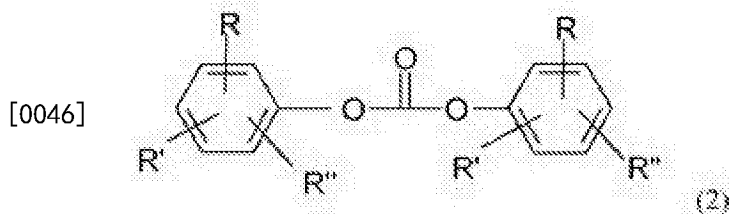
[0042] 优选的二酚是4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)1-苯基丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)苯基乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,4-双(4-羟基苯基)2-甲基丁烷、1,3-双[2-(4-羟基苯基)2-丙基]苯(双酚M)、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)砜、2,4-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)2-甲基丁烷和1,3-双[2-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)2-丙基]苯。

[0043] 特别优选的二酚是4,4'-二羟基联苯、1,1-双(4-羟基苯基)苯基乙烷和2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷。这些和另外合适的其它二羟基芳基化合物描述在例如DE-A 3 832 396、FR-A 1 561 518、H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, 第28页及以

后;第102页及以后和D.G.Legrand, J.T.Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, 第72页及以后中。

[0044] 在均聚碳酸酯的情况下,仅使用一种二酚;在共聚碳酸酯的情况下,使用多种二酚;将认识到所用二酚以及添加到该合成中的所有其它化学品和助剂可能被源于其自身合成、处理和储存的杂质污染,但期望用最大清洁度的原材料进行操作。

[0045] 适合于与所述二羟基芳基化合物在熔融酯交换中反应的碳酸二芳基酯是通式(2)的那些



[0047] 其中

[0048] R、R'和R''是相同或不同的且各自独立地是氢、直链或支链C₁-C₃₄-烷基、C₇-C₃₄-烷基芳基或C₆-C₃₄-芳基,

[0049] R此外还可以是-COO-R''',其中R'''是氢、直链或支链C₁-C₃₄-烷基、C₇-C₃₄-烷基芳基或C₆-C₃₄-芳基。

[0050] 优选的碳酸二芳基酯是例如碳酸二苯酯、碳酸甲基苯基苯酯和碳酸二(甲基苯基)酯、碳酸4-乙基苯基苯酯、碳酸二(4-乙基苯基)酯、碳酸4-正丙基苯基苯酯、碳酸二(4-正丙基苯基)酯、碳酸4-异丙基苯基苯酯、碳酸二(4-异丙基苯基)酯、碳酸4-正丁基苯基苯酯、碳酸二(4-正丁基苯基)酯、碳酸4-异丁基苯基苯酯、碳酸二(4-异丁基苯基)酯、碳酸4-叔丁基苯基苯酯、碳酸二(4-叔丁基苯基)酯、碳酸4-正戊基苯基苯酯、碳酸二(4-正戊基苯基)酯、碳酸4-正己基苯基苯酯、碳酸二(4-正己基苯基)酯、碳酸4-异辛基苯基苯酯、碳酸二(4-异辛基苯基)酯、碳酸4-正壬基苯基苯酯、碳酸二(4-正壬基苯基)酯、碳酸4-环己基苯基苯酯、碳酸二(4-环己基苯基)酯、碳酸4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基苯酯、碳酸二[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]酯、碳酸联苯-4-基苯酯、碳酸二(联苯-4-基)酯、碳酸4-(1-萘基)苯基苯酯、碳酸4-(2-萘基)苯基苯酯、碳酸二[4-(1-萘基)苯基]酯、碳酸二[4-(2-萘基)苯基]酯、碳酸4-苯氧基苯基苯酯、碳酸二(4-苯氧基苯基)酯、碳酸3-十五烷基苯基苯酯、碳酸二(3-十五烷基苯基)酯、碳酸4-三苯甲基苯基苯酯、碳酸二(4-三苯甲基苯基)酯、(水杨酸甲酯)苯基碳酸酯((methyl salicylate) phenyl carbonate)、二(水杨酸甲酯)碳酸酯、(水杨酸乙酯)苯基碳酸酯、二(水杨酸乙酯)碳酸酯、(水杨酸正丙酯)苯基碳酸酯、二(水杨酸正丙酯)碳酸酯、(水杨酸异丙酯)苯基碳酸酯、二(水杨酸异丙酯)碳酸酯、(水杨酸正丁酯)苯基碳酸酯、二(水杨酸正丁酯)碳酸酯、(水杨酸异丁酯)苯基碳酸酯、二(水杨酸异丁酯)碳酸酯、(水杨酸叔丁酯)苯基碳酸酯、二(水杨酸叔丁酯)碳酸酯、二(水杨酸苯酯)碳酸酯和二(水杨酸苄酯)碳酸酯。

[0051] 特别优选的二芳基化合物是碳酸二苯酯、碳酸4-叔丁基苯基苯酯、碳酸二(4-叔丁基苯基)酯、碳酸联苯-4-基苯酯、碳酸二(联苯-4-基)酯、碳酸4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基苯酯、碳酸二[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]酯和二(水杨酸甲酯)碳酸酯。

[0052] 非常特别优选为碳酸二苯酯。可以使用一种碳酸二芳基酯或各种碳酸二芳基酯。

[0053] 也可以使用具有残余含量的已经由其制备该碳酸二芳基酯的单羟基芳基化合物的碳酸二芳基酯。所述单羟基芳基化合物的残余含量可多至20重量%,优选多至10重量%,更优选多至5重量%,且最优选多至2重量%。

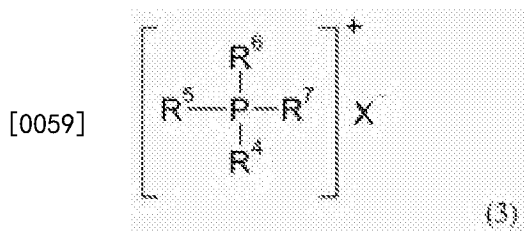
[0054] 所述聚碳酸酯可以以有意和受控方式通过使用少量链终止剂 and 支化剂进行改性。合适的链终止剂和支化剂由文献已知。一些描述在例如DE-A 38 33 953中。优选使用的链终止剂是苯酚或烷基酚,特别是苯酚、对叔丁基苯酚、异辛基苯酚、枯基酚、它们的氯碳酸酯或一元羧酸的酰基氯或这些链终止剂的混合物。优选的链终止剂是苯酚、枯基酚、异辛基苯酚和对叔丁基苯酚。

[0055] 适合作为支化剂的化合物的实例是具有至少三个,优选三个或四个羟基的芳族或脂族化合物。特别合适的具有三个或多于三个酚羟基的实例是间苯三酚、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、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、四(4-羟基苯基)甲烷。

[0056] 其它适合作为支化剂的三官能化合物的实例是2,4-二羟基苯甲酸、均苯三酸、氰尿酸氯和3,3-双(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

[0057] 特别优选的支化剂是3,3-双(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶和1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷。

[0058] 用于制备聚碳酸酯的熔融酯交换法中的催化剂可为文献中已知的碱性催化剂,例如碱金属和碱土金属氢氧化物和氧化物和/或鎔盐例如铵盐或鎔盐。优选在合成中使用鎔盐,更优选鎔盐。这样的鎔盐是例如通式(3)的那些



[0060] 其中

[0061] R^{4-7} 是相同或不同的任选取代的 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{14} -芳基、 C_7 - C_{15} -芳基烷基或 C_5 - C_6 -环烷基,优选甲基或 C_6 - C_{14} -芳基,更优选甲基或苯基,和

[0062] X^- 是选自氢氧根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸氢根、碳酸根、卤离子,优选氯离子和式- OR^8 的烷氧根(alkoxide)或芳氧根(aroxy)的阴离子,其中 R^8 是任选取代的 C_6 - C_{14} -芳基、 C_7 - C_{15} -芳基烷基、 C_5 - C_6 -环烷基或 C_1 - C_{20} -烷基,优选苯基。

[0063] 特别优选的催化剂是四苯基氯化鎔、四苯基氢氧化鎔和四苯基鎔苯酚盐,非常特别优选为四苯基鎔苯酚盐。

[0064] 优选以 10^{-8} 至 10^{-3} mol的量,更优选 10^{-7} 至 10^{-4} mol的量使用所述催化剂,基于一摩尔二羟基芳基化合物。

[0065] 任选还可以使用助催化剂以提高缩聚速率。

[0066] 它们可以例如是碱金属和碱土金属的碱性盐,例如锂、钠和钾的氢氧化物、任选取代的 C_1 - C_{10} -烷醇盐和 C_6 - C_{14} -芳醇盐,优选钠的氢氧化物、任选取代的 C_1 - C_{10} -烷醇盐或 C_6 - C_{14} -芳醇盐。优选为氢氧化钠、苯酚钠或2,2-双(4-羟基苯基)丙烷的二钠盐。

[0067] 如果碱金属或碱土金属离子以其盐形式提供,则例如由原子吸收光谱测定的碱金属或碱土金属离子的量为1至500 ppb,优选5至300 ppb,且最优选5至200 ppb,基于待形成的聚碳酸酯。但是在根据本发明的方法的一个优选的实施方案中,不使用碱金属盐。

[0068] 聚碳酸酯合成可以连续或间歇式进行。

[0069] 在一个特别的实施方案中,使用水含量为0.01至0.40,且优选0.05至0.35重量%的聚碳酸酯。

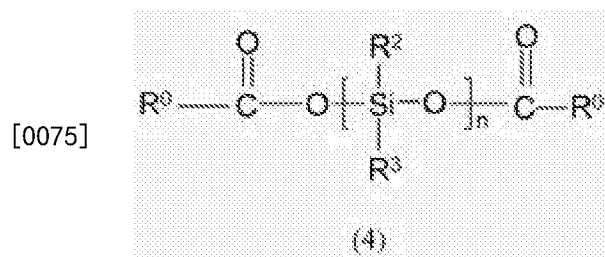
[0070] 优选地,所述聚碳酸酯的重均分子量为16000至28000 g/mol,优选为17000至27000 g/mol,且特别优选为18000至26500 g/mol(通过凝胶渗透色谱法和BPA(双酚A)标准测定)和酚OH基团量为250 ppm至1000 ppm,优选300至900 ppm且特别优选350至800 ppm。

[0071] 在一个优选的实施方案中,所述聚碳酸酯的相对溶液粘度(η 相对)为1.16至1.30,优选1.17至1.28,且更优选1.18至1.27,其在二氯甲烷中在5 g/l的浓度下在25℃下使用乌氏粘度计测定。

[0072] 硅氧烷组分的重均分子量优选为3000至20000 g/mol,且特别优选为3500-15000 g/mol,其通过凝胶渗透色谱法和BPA(双酚A)标准测定。

[0073] 非常特别优选地使用式(1)的羟基芳基封端的硅氧烷作为硅氧烷组分,其中 R^2 和 R^3 基团均为甲基,且 R^1 基团是氢,且p是0。

[0074] 式(1)的硅氧烷可以通过包括使通式(4)的直链 α, ω -双酰氧基-聚二烷基硅氧烷与至少一种具有至少两个酚羟基的芳族化合物反应的步骤的方法制备,其中通式(4)是



[0076] 其中

[0077] R^0 是芳基、 C_1 至 C_{10} -烷基或 C_1 至 C_{10} -烷基芳基,

[0078] R^2 和 R^3 是相同或不同的,且彼此独立地选自芳基、 C_1 至 C_{10} -烷基和 C_1 至 C_{10} -烷基芳基, R^2 和 R^3 优选均为甲基,且

[0079] n是1至500,优选10至400,特别优选10至100,最优选20至60的数值,

[0080] 并且其中式(4)的化合物和所述芳族化合物以这样的摩尔比反应,以使该芳族化合物中酚羟基与式(4)的化合物中酰氧基的比率为小于2.0。

[0081] 在一个特别优选的实施方案中,具有至少两个酚羟基的芳族化合物是双酚类化合物或它们的羟基官能的低聚物。

[0082] 式(1)的硅氧烷的制备优选在惰性溶剂中进行,该惰性溶剂优选选自芳烃例如甲苯、二甲苯、氯苯等和极性有机酸例如乙酸和其它 C_3 至 C_6 有机羧酸。该反应可在催化剂的存在下进行,该催化剂优选选自有机酸的金属盐,例如乙酸钠或钾。也可以使用本领域中已知催化硅氧烷缩合反应的其它催化剂。

[0083] 在根据本发明的方法中,优选以0.5至50重量%,更优选1至40重量%,特别优选2至20重量%,最优选2.5至10重量%,且特别是2.5重量%至7.5重量%的量使用式(1)的硅氧烷组

分,在每种情况下基于所用聚碳酸酯。

[0084] 在根据本发明的方法中,在pK_A值在3至7范围内(25℃)的弱酸的有机或无机盐的存在下使式(1)的硅氧烷组分与至少一种聚碳酸酯反应。合适的弱酸包括羧酸,优选C₂-C₂₂羧酸,例如乙酸、丙酸、油酸、硬脂酸、月桂酸、苯甲酸、4-甲氧基苯甲酸、3-甲基苯甲酸、4-叔丁基苯甲酸、对甲苯乙酸、4-羟基苯甲酸和水杨酸,多元羧酸的偏酯例如琥珀酸的单酯,磷酸的偏酯例如磷酸单有机酯或者二有机酯,支链脂族羧酸例如2,2-二甲基丙酸、2,2-二甲基丁酸、2,2-二甲基戊酸和2-乙基己酸。

[0085] 优选地,所述有机或无机盐选自碱金属盐、碱土金属盐、季铵盐和季磷盐。有用的季铵盐选自四-(正丁基)铵、四苯基铵、四苄基铵和鲸蜡基三甲基铵盐。有用的季磷盐选自四-(正丁基)磷、四苯基磷、四苄基磷和鲸蜡基三甲基磷盐。特别优选碱金属盐和碱土金属盐。

[0086] 有用的有机和无机盐是或衍生自碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、乙酸钠、乙酸钾、乙酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸锂、油酸钠、油酸锂、油酸钾、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸锂、双酚A的二钠、二钾和二锂盐。此外,该盐可包括碳酸氢钙、碳酸氢钡、碳酸氢镁、碳酸氢锶、碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁、碳酸锶、乙酸钙、乙酸钡、乙酸镁、乙酸锶、硬脂酸钙、硬脂酸钡、硬脂酸镁、硬脂酸锶和各自的油酸盐。这些盐可以单独或组合使用。

[0087] 在一个特别优选的实施方案中,所述盐选自羧酸的碱金属盐和磷盐。

[0088] 在一个优选的实施方案中,所述有机或无机盐衍生自羧酸。

[0089] 所述有机或无机盐优选以0.5至1000 ppm,更优选1至100 ppm,且最优选1至10 ppm的量使用,基于所述硅氧烷和有机或无机盐的总重量。优选地,所述有机或无机盐以0.0005至5 mmol/kg,更优选0.001至1 mmol/kg,且最优选0.001至0.5 mmol/kg的量使用,基于所述硅氧烷、聚碳酸酯和有机或无机盐的总重量。

[0090] 在一个优选的实施方案中,所述有机或无机盐是钠盐,优选羧酸的钠盐并优选以这样的量使用,以使所述硅氧烷中的钠含量为0.5 ppm至100 ppm,优选0.8至50 ppm,更优选1.0至10 ppm,且特别是1.3至5 ppm,基于待形成的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的总重量。该共缩合物的钠含量可以例如通过具有火焰原子化的原子吸收光谱测定。

[0091] 优选地,所述钠盐以这样的量使用,以使所产生的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物中的钠含量为至少50 ppb,优选至少80 ppb,更优选至少100 ppb,且特别是至少150 ppb,基于待形成的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的总重量。

[0092] 在一个优选的实施方案中,所述有机或无机盐是钠盐,优选羧酸的钠盐并优选以这样的量使用,以使所产生的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物中的钠含量为0.1 ppm至1000 ppm,优选0.2至100 ppm,更优选0.3至10 ppm,且特别是0.4至5 ppm,基于待形成的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的总重量。该共缩合物的钠含量可以例如通过具有火焰原子化的原子吸收光谱测定。

[0093] 该有机或无机盐可以单独或者以混合物的形式使用,并可以以物质或者溶液的形式添加。在一个优选的实施方案中,该无机或有机盐以包含所述硅氧烷和该有机或无机盐的混合物的形式添加。优选地,该混合物通过以下方式获得:混合所述硅氧烷和有机或无机盐和任选的一种或多种含多至30个,优选多至20个碳原子和至少一个优选选自O、N和S的杂

原子的极性有机化合物,并任选将该混合物加热到例如50℃至300℃的温度直至其变清澈并然后冷却到室温。该极性有机化合物可在将该混合物加入到聚碳酸酯中之前或之后,优选通过蒸馏除去。

[0094] 合适的极性有机化合物选自有机酮、酯和醇。醇,特别是具有多至20个碳原子的伯醇,例如1-辛醇、1-癸醇、2-乙基己醇、1-十二烷醇、1,2-辛二醇、苄醇、乙基己基甘油和油酰醇是特别优选的。优选地,该极性有机化合物的沸点为小于300℃(在1.013 bar下)。

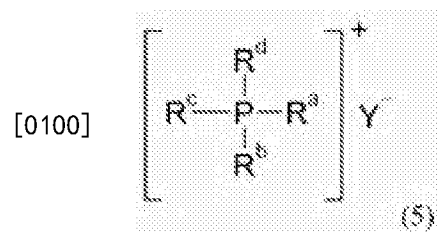
[0095] 通过根据本发明的方法,相应的嵌段共缩合物可在短的反应时间内获得。“短的反应时间”在本文中表示将低分子量聚碳酸酯(从熔融态)缩合成为具有目标粘度和具有并入的硅氧烷组分的嵌段共缩合物所需的反应时间。该反应时间优选为小于1小时,特别优选小于50分钟,且最优选为小于40分钟。特别优选地,该嵌段共聚物在具有少于3阶段,特别优选具有少于2阶段的方法中制备,其中不将熔融和混合反应物和任何催化剂作为一个阶段。各个阶段表示例如,在特定温度和压力(例如第一阶段在200℃和100 mbar下,第二阶段在50 mbar和250℃下,且第三阶段在10 mbar和300℃下,分别具有特定的停留时间)下实施反应。

[0096] 优选使所述聚碳酸酯和硅氧烷通过催化剂反应。在该实施方案中,所述有机或无机盐充当助催化剂。

[0097] 原则上还可以不用催化剂进行该反应,但在那种情况下可能需要接受更高温度和更长停留时间。

[0098] 适合于根据本发明的方法的催化剂是例如四烷基铵催化剂,例如四甲基氢氧化铵、四甲基乙酸铵、四甲基氟化铵、四甲基四苯基硼酸(borane)铵、二甲基二苯基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、鲸蜡基三甲基四苯基硼酸铵和鲸蜡基三甲基铵苯酚盐。

[0099] 特别合适的催化剂是式(5)的磷催化剂:



[0101] 其中R^a、R^b、R^c和R^d可为相同或不同的C₁-C₁₀-烷基、C₆-C₁₄-芳基、C₇-C₁₅-芳基烷基或C₅-C₆-环烷基,优选甲基或C₆-C₁₄-芳基,更优选甲基或苯基,且Y⁻可为阴离子,例如氢氧根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸氢根、碳酸根或卤离子,优选氯离子或式-OR^e的烷氧根或芳氧根,其中R^e可为C₆-C₁₄-芳基、C₇-C₁₅-芳基烷基或C₅-C₆-环烷基,优选苯基。

[0102] 特别优选的催化剂是四苯基氯化磷、四苯基氢氧化磷和四苯基磷苯酚盐,非常特别优选为四苯基磷苯酚盐。

[0103] 优选以0.0001至1.0重量%,优选0.001至0.5重量%,特别优选0.005至0.3重量%,且最优选0.01至0.15重量%的量使用该催化剂,基于整个组合物。

[0104] 该催化剂可以单独或以催化剂混合物的形式使用,且可以以物质或溶液形式添加,例如以在水中或苯酚中(例如以与苯酚的共晶形式)的形式。

[0105] 适合于根据本发明的方法的催化剂是上述那些,它们通过具有合适的聚碳酸酯,特别是上述本发明聚碳酸酯的母料(masterbatch)被引入到反应中,或可以与该聚碳酸酯分开地或额外地添加。

[0106] 该催化剂可以单独或以混合物的形式使用,且可以以物质或溶液形式添加,例如以在水中或苯酚中的形式。

[0107] 用于制备所述嵌段共聚碳酸酯的方法可以连续或间歇式地,例如在搅拌槽、薄膜蒸发器、搅拌槽级联、挤出机、捏和机和简单盘式反应器中进行。原料可一起共混并从一开始就熔融。另外,该原料还可彼此分开地添加。例如,可首先将根据本发明使用的聚碳酸酯熔融,并稍后可以添加根据本发明使用的硅氧烷组分。这可以例如通过采用合适的泵的液体计量或经由将粒料撒向该聚碳酸酯上来完成。

[0108] 所述有机或无机盐和任选存在的催化剂可彼此独立地在任何时间添加,优选在反应开始时,以游离形式或母料形式添加。

[0109] 在一个优选的实施方案中,该反应在熔融下在280℃至400℃,优选300℃至390℃,更优选320℃至380℃,且最优选330℃至370℃的温度和0.001 mbar至50 mbar,优选0.005 mbar至40 mbar,特别优选0.02至30 mbar,且最优选0.03至5 mbar的压力下进行。

[0110] 优选剪切该反应混合物。这可以通过在槽中快速搅拌或通过合适的混合元件如静态混合器、挤出机螺杆上的混合元件等完成。更高度的混合优于低度混合。该反应优选以这样的方式进行,以使低分子量成分如水、苯酚、直链和环状的低分子量硅氧烷、碳酸二苯酯、双酚A和双酚A低聚物(低聚碳酸酯)被有效除去。

[0111] 在一个优选的实施方案中,反应物在减压下熔融。根据设备构造,在熔融阶段中,可施加大气压,优选轻微真空,即低于200 mbar,特别优选100-200 mbar,且最优选低于100 mbar的绝对压力。然而,反应物还可以在标准压力下,优选在保护气体气氛例如氮气下熔融。该熔融优选在250至400℃,更优选280至380℃,最优选300至360℃的温度下进行。对于所述反应或缩合阶段,施加上述温度和压力。

[0112] 优选地,可通过根据本发明的方法获得的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的相对溶液粘度为1.26至1.40,更优选1.27至1.38,且特别优选1.28至1.35,其在二氯甲烷中在5 g/l的浓度下在25℃下使用乌氏粘度计测定。优选地,可通过根据本发明的方法获得的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的重均分子量为26000至40000 g/mol,更优选27000至38000 g/mol,且最优选28000至35000 g/mol,其通过在二氯甲烷中在5 g/l的浓度下在25℃下使用乌氏粘度计测量相对溶液粘度测定。如果可能,通过直接将熔体抽丝(spin)和随后造粒,或通过使用出料挤出机或齿轮泵(通过其在空气中或在液体,通常在水下进行抽丝)获得粒料。如果使用挤出机,可在该挤出机上游将添加剂添加到熔体中,任选地使用静态混合器或通过挤出机中的侧边挤出机。

[0113] 可以以0重量%至5.0重量%,更优选0重量%至2.0重量%,且最优选0重量%至1重量%的量将添加剂和/或填料和增强剂添加到可通过根据本发明的方法获得的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物中。该添加剂是标准聚合物添加剂,例如描述在EP-A 0 839 623、WO-A 96/15102、EP A 0 500 496或“Plastics Additives Handbook”, Hans Zweifel, 第5版2000, Hanser Verlag, Munich中的下列添加剂:阻燃剂、UV稳定剂、 γ 稳定剂、抗静电剂、光学增亮剂、流动改进剂、热稳定剂、无机颜料、脱模剂或加工助剂。填料和/或增强剂可以以0重量%至50重量%,优选0重量%至20重量%,更优选0重量%至12重量%,且特别是0重量%至9重量%的量使用。

[0114] 这些添加剂、填料和/或增强剂可以单独或以任何所需混合物或多个不同混合物

的形式添加到聚合物熔体中,并且所述添加剂可以在隔离聚合物期间(例如经由侧边单元例如侧边挤出机)以纯物质或聚碳酸酯中的母料形式特定地直接供给,或在粒料熔融后在配混步骤中供给。该添加剂或其混合物可以以固体形式,即以粉末形式,或以熔体形式添加到聚合物熔体中。计量添加的另一方法是使用该添加剂或添加剂混合物的母料或母料混合物。

[0115] 在一个优选的实施方案中,聚合物组合物包含热稳定剂或加工稳定剂。优选合适的是亚磷酸酯和亚膦酸酯,以及膦。实例是亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三(叔丁基苯基))季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨糖醇三亚磷酸酯、二亚膦酸四(2,4-二-叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环(dioxaphosphocin)、亚磷酸双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)甲酯、亚磷酸双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)乙酯、6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环-2,2',2''-次氮基-[三乙基三(3,3',5,5'-四-叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯]、亚磷酸2-乙基己基(3,3',5,5'-四-叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三-叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧磷杂环丙烷(dioxaphosphirane)、双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三苯基膦(TPP)、三烷基苯基膦、双二苯基膦基乙烷或三苯基膦。特别优选三苯基膦(TPP)、Irgafos® 168(亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯)和亚磷酸三(壬基苯基)酯或其混合物。

[0116] 另外可以使用酚类抗氧化剂例如烷基化的单酚、烷基化的硫代烷基(thioalkyl)酚、氢醌和烷基化的氢醌。特别优选地使用Irganox® 1010(季戊四醇3-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)丙酸酯;CAS:6683-19-8)和Irganox 1076® (2,6-二-叔丁基-4-(十八烷氧基羰基乙基)酚)。

[0117] 合适的UV吸收剂描述在例如EP 1 308 084 A1、DE 102007011069 A1和DE 10311063 A1中。

[0118] 特别合适的紫外线吸收剂是羟基苯并三唑,例如2-(3',5'-双(1,1-二甲基苄基)2'-羟基苯基)苯并三唑(Tinuvin® 234, BASF SE, Ludwigshafen)、2-(2'-羟基-5'-(叔辛基)苯基)苯并三唑(Tinuvin® 329, BASF SE, Ludwigshafen)、2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)5'-(叔-丁基)苯基)苯并三唑(Tinuvin® 350, BASF SE, Ludwigshafen)、双(3-(2H-苯并三唑基)2-羟基-5-叔-辛基)甲烷、(Tinuvin® 360, BASF SE, Ludwigshafen)、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)5-(己氧基)酚(Tinuvin® 1577, BASF SE, Ludwigshafen)和二苯甲酮2,4-二羟基二苯甲酮(Chimasorb® 22, BASF SE, Ludwigshafen)和2-羟基-4-(辛氧基)二苯甲酮(Chimassorb® 81, BASF SE, Ludwigshafen)、2-氰基-3,3-二苯基-2-丙烯酸、季戊四醇四(2-氰基-3,3-二苯丙烯酸酯)(2,2-bis[[(2-cyano-1-oxo-3,3-diphenyl-2-propenyl)oxy)methyl]1,3-propanediyl ester)(9CI)(Uvinul® 3030, BASF AG Ludwigshafen)、2-[2-羟基-4-(2-乙基己基)氧基]苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-

1,3,5-三嗪(Tinuvin® 1600, BASF SE, Ludwigshafen)或2,2'-(1,4-亚苯基二亚甲基)双丙二酸四乙酯(Hostavin® B-Cap, Clariant AG)。

[0119] 还可以使用这些紫外线吸收剂的混合物。

[0120] 该聚合物组合物可以任选包含脱模剂。用于本发明组合物的特别合适的脱模剂是季戊四醇四硬脂酸酯(PETS)或甘油单硬脂酸酯(GMS)。

[0121] 另外,还可以将其它聚合物添加到可根据本发明获得的嵌段共缩合物中,例如聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、芳族聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、PET-环己烷二甲醇共聚物(PETG)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、环状聚烯烃、聚-或共聚丙烯酸酯和聚-或共聚甲基丙烯酸酯如聚-或共聚甲基丙烯酸甲酯(例如PMMA)和与苯乙烯的共聚物例如透明的聚苯乙烯-丙烯腈(PSAN)、橡胶改性的乙烯基(共)聚合物例如丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、热塑性聚氨酯、基于环状烯烃的聚合物(例如TOPAS®,来自Ticona的商品)。

[0122] 可通过根据本发明的方法获得的嵌段共缩合物可以以已知用于热塑性聚碳酸酯的方式加工以产生任何所需模塑制品。

[0123] 在本文中,本发明的组合物可例如通过热压、抽丝(spinning)、吹塑、热成型、挤出或注塑转变为产品、模塑制品或成型制品。还受到关注的是使用多层体系。该应用可与基础结构的成型同时或立即随其后,例如通过共挤出或多组分注塑。然而,还可应用在已成型的结构上,例如通过用薄膜层压或通过用溶液涂覆。

[0124] 由基础层和任选的一个/多个顶层(多层体系)组成的片材或模塑制品可通过(共)挤出、直接结皮、直接涂覆、嵌入模塑、薄膜嵌入模塑或本领域技术人员已知的其它合适方法产生。

[0125] 注塑法是本领域技术人员已知的,并描述在例如“Handbuch Spritzgiessen”, Friedrich Johannaber/Walter Michaeli, Munich; Vienna:Hanser, 2001.ISBN 3-446-15632-1或“Anleitung zum Bau von Spritzgiesswerkzeugen”, Menges/Michaeli/Mohren, Munich; Vienna:Hanser, 1999, ISBN 3-446-21258-2中。

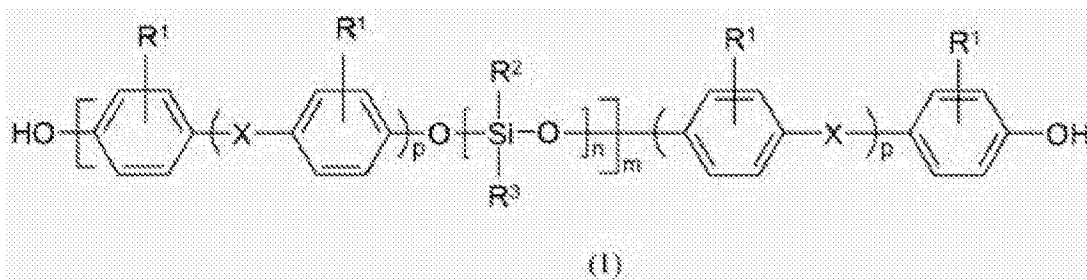
[0126] 挤出法是本领域技术人员已知的,并尤其对于共挤出,描述在例如EP-A 0 110 221、EP-A 0 110 238和EP-A 0 716 919中。接头(adapter)和喷嘴工艺的详情,参见 Johannaber/Ast:“Kunststoff- Maschinenführer”, Hanser Verlag, 2000 和 Gesellschaft Kunststofftechnik:“Coextrudierte Folien and Platten: Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen and Herstellung, Qualitätssicherung”, VDI-Verlag, 1990。

[0127] 可通过根据本发明的方法获得的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物可用于迄今已知芳族聚碳酸酯已经用于的任何地方和此外需要良好可流动性以及改进的脱模特性和低温下的高韧性和改进的耐化学性的任何地方,例如用于生产大型外部机动车部件和外部使用的开关盒和片材、空腔片材、电和电子部件和光学存储器。例如,该嵌段共缩合物可用于IT领域中用于计算机外壳和多媒体外壳、移动电话套,和家庭领域中例如洗衣机中,以及运动领域中例如用作头盔材料。

[0128] 本发明还涉及衍生自以下物质的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物

[0129] (A) 至少一种式(1)的羟基芳基封端的硅氧烷(硅氧烷组分)

[0130]



[0131] 其中

[0132] R^1 是H、Cl、Br或 C_1 至 C_4 -烷基，[0133] R^2 和 R^3 是相同或不同的，且彼此独立地选自芳基、 C_1 至 C_{10} -烷基和 C_1 至 C_{10} -烷基芳基，[0134] X是单键、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 C_1 至 C_6 -亚烷基、 C_2 至 C_5 -烷叉基、 C_5 至 C_{12} -环烷叉基或 C_6 至 C_{12} -亚芳基，其可任选与含杂原子的其它芳族环稠合，

[0135] n是1至500的数值，

[0136] m是1至10的数值，且

[0137] p是0或1，优选是0；和

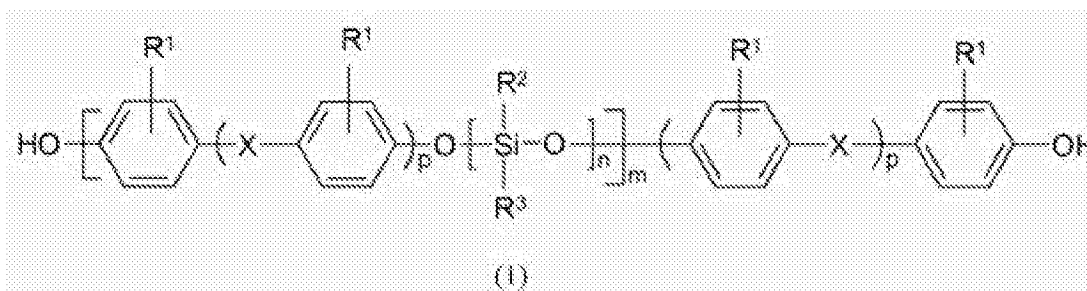
[0138] (B) 至少一种聚碳酸酯，

[0139] 该聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物具有0.1 ppm至1000 ppm的钠含量。涉及式(1)的硅氧烷、如上所述关于根据本发明方法的聚碳酸酯和钠含量和通过根据本发明的方法获得的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的优选实施方案也适用于前述聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物。

[0140] 本发明还涉及衍生自以下物质的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物

[0141] (A) 至少一种式(1)的羟基芳基封端的硅氧烷(硅氧烷组分)

[0142]



[0143] 其中

[0144] R^1 是H、Cl、Br或 C_1 至 C_4 -烷基，[0145] R^2 和 R^3 是相同或不同的，且彼此独立地选自芳基、 C_1 至 C_{10} -烷基和 C_1 至 C_{10} -烷基芳基，[0146] X是单键、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 C_1 至 C_6 -亚烷基、 C_2 至 C_5 -烷叉基、 C_5 至 C_{12} -环烷叉基或 C_6 至 C_{12} -亚芳基，其可任选与含杂原子的其它芳族环稠合，

[0147] n是1至500的数值，

[0148] m是1至10的数值，且

[0149] p是0或1，优选是0；和

[0150] (B) 至少一种聚碳酸酯，

[0151] 该聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物以基于所述聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物总重量的0.0005至5 mmol/kg的量包含pK_A值在3至7范围内(25℃)的弱酸的至少一种有机或无机盐。涉及式(1)的硅氧烷、如上所述关于根据本发明方法的聚碳酸酯和有机或无机盐和通过根据本发明的方法获得的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的优选实施方案也适用于前述聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物。

实施例

[0152] 以下通过工作实施例详细描述本发明,如果没有任何相悖描述,在此所述的测定方法用于本发明中的所有相应参数。

[0153] 熔体体积流量(MVR)的测定:

[0154] 熔体体积流量(MVR)根据ISO 1133(在300℃、1.2 kg下)测定,除非已经描述任何其它条件。

[0155] 溶液粘度(η 相对)的测定:

[0156] 相对溶液粘度($\eta_{\text{相对}}$; 也称为 η 相对)在二氯甲烷中在5 g/l的浓度下在25℃下使用乌氏粘度计测定。

[0157] 所用材料:

[0158] PC 1: 具有基于酚的端基的直链双酚A聚碳酸酯,其具有1.205的溶液粘度和59 cm³/10 min的熔体体积流量(MVR)(根据ISO 1033在300℃和1.2 kg负载下测量)。该聚碳酸酯不含任何例如UV稳定剂、脱模剂或热稳定剂的添加剂。该聚碳酸酯通过如描述在DE 102008019503中的熔融酯交换法制备。

[0159] 硅氧烷组分:

[0160] 所用硅氧烷是式(1)的氢醌封端的聚二甲基硅氧烷(即R¹ = H, R²、R³ = 甲基, p = 0),其中n = 33.7且m = 3.7,其具有11.9 mg KOH/g的羟基含量和358 mPa·s(23℃)的粘度。

[0161] 重均分子量为M_w = 9100 g/mol,其通过凝胶渗透色谱(GPC)与双酚A标准测定;通过IR检测器在1050 cm⁻¹下进行检测。

[0162] 可根据下列程序制备所述硅氧烷组分:

[0163] 在配备有恒温加热器、搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应烧瓶中,将250 g α , ω -双酰氧基聚二甲基硅氧烷(具有由²⁹Si NMR测定的31.8个二甲基甲硅烷氧基单元的平均链长且具有230毫摩尔的酰氧基端基)经4小时逐滴添加到35.1 g (150毫摩尔)双酚A在50 g二甲苯、25 g乙酸和0.5 g乙酸钠中的溶液中,同时加热到105℃下温和回流。在完成加入后,将清澈溶液搅拌另外一小时。然后将溶剂和挥发物通过真空蒸馏在160℃和3 mbar压力下除去。在冷却后,经3微米过滤器(Seitz K300)过滤粗产物,以产生236 g(83%理论值)的清澈无色液体。

[0164] 催化剂:

[0165] 所用的催化剂是来自Rhein Chemie Rheinau GmbH(Mannheim, 德国)的四苯基磷苯酚盐。该物质以与苯酚的共晶形式使用,并含有约70%的四苯基磷苯酚盐。下列量基于获自Rhein Chemie的物质(与苯酚的共晶形式)。

[0166] 实施例1(对比例)

[0167] 将47.5 g聚碳酸酯粒料(PC 1)、2.5 g硅氧烷(5重量%;无助催化剂;硅氧烷的钠含量约0.1 ppm)和0.071 g四苯基磷苯酚盐共晶(0.1重量%)称重放入250 ml的具有搅拌器和短程分离器的玻璃烧瓶中。抽空该装置并用氮气吹扫(分别3x)。将该混合物通过在350℃下在减压(1.5 mbar)下预加热的金属浴在10分钟内熔融。将反应混合物保持在该减压下同时搅拌30分钟。然后用氮气吹扫并移除聚合物熔体。这产生不透明的白色粉末。溶液粘度报告在表1中。

[0168] 实施例2(对比例)

[0169] 如实施例1中所述制备共缩合物。不同于实施例1,在搅拌下的缩合阶段为仅10分钟(而非30分钟)。在缩合阶段期间,压力为1.5 mbar。这产生不透明的白色粉末。溶液粘度报告在表1中。

[0170] 实施例3(根据本发明)

[0171] 如实施例1中所述制备共缩合物。不同于实施例1,硅氧烷包含乙酸钠作为助催化剂。硅氧烷中的钠含量为1.3 ppm。溶液粘度报告在表1中。

[0172] 实施例4(根据本发明)

[0173] 如实施例3中所述制备共缩合物。不同于实施例3,在搅拌下的缩合阶段为仅10分钟(而非30分钟)。在缩合阶段期间,压力为1.5 mbar。这产生不透明的白色粉末。溶液粘度报告在表1中。

[0174] 表1:

[0175]

	实施例1 (对比)	实施例2 (对比)	实施例3 (根据本发明)	实施例4 (根据本发明)
所用聚碳酸酯	PC 1	PC 1	PC 1	PC 1
添加的盐	-	-	乙酸钠	乙酸钠
硅氧烷中的Na含量	0.1 ppm ¹⁾	0.1 ppm ¹⁾	1.3 ppm	1.3 ppm
缩合阶段的时间	30 min	10 min	30 min	10 min
产物的溶液粘度	1.305	1.228	1.315	1.261

[0176] ¹⁾ Na含量由硅氧烷的制备过程造成。

[0177] 如从表1可见,在30分钟的缩合后,共聚物的溶液粘度相似。然而,对于含有乙酸钠的材料而言,在10分钟后的溶液粘度明显更高。令人惊讶的是,乙酸钠能够在缩合阶段开始时加速分子量的增加,而在延长的缩合时间后具有有限的效果。