



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105829396 B

(45)授权公告日 2019.12.20

(21)申请号 201480055080.9

(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 105829396 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(30)优先权数据
13187752.4 2013.10.08 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.04.06

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/071293 2014.10.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/052110 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.霍恩 R.鲁道夫
U.利森费尔德 T.克尼希

(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 万雪松

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

(56)对比文件
US 6066700 A,2000.05.23,
WO 2013066002 A1,2013.05.10,
US 5344908 A,1994.09.06,
US 5334358 A,1994.08.02,
CN 1150595 A,1997.05.28,
CN 102066494 A,2011.05.18,

审查员 刘雪娇

权利要求书2页 说明书21页 附图2页

(54)发明名称

通过反应性挤出的方式制备含硅氧烷的嵌段共聚碳酸酯

(57)摘要

本发明涉及从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。更具体地说,本发明涉及通过反应性挤出的方式制备所述嵌段共缩合物。

1. 用于制备聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的方法,其中使至少一种羟基芳基封端的聚二烷基硅氧烷与至少一种聚碳酸酯以熔体形式反应,其特征在于在包括至少一个初步反应器和高粘度反应器的反应器组合以及排出装置中以至少两个阶段进行所述方法,其中所述高粘度反应器中的物料温度在330°C-370°C的范围内,并且压力在0.03-5毫巴的范围内。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述初步反应器包括单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。

3. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于所述高粘度反应器具有以相同的方向平行旋转的两个或更多个轴,在其上存在轴向偏移。

4. 根据权利要求3的方法,其特征在于所述高粘度反应器还具有带有分布在其圆周上的剥离器的圆盘。

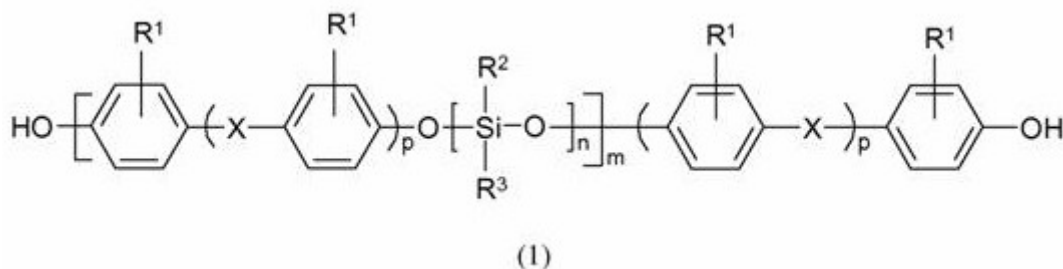
5. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于所使用的排出装置是单螺旋螺杆、双螺旋螺杆或齿轮泵。

6. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于所述初步反应器中的物料温度在300°C-380°C的范围内,并且所述初步反应器中的压力至少暂时在200-0.1毫巴的范围内。

7. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于在所述高粘度反应器中的停留时间小于50分钟。

8. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于所述聚碳酸酯具有16000-28000 g/mol的重均分子量和300-900 ppm的OH端基含量。

9. 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聚二烷基硅氧烷具有结构(1)



其中

R¹是H、Cl、Br或C₁-C₄烷基,

R²和R³相同或不同,并且各自彼此独立地选自芳基、C₁-C₁₀烷基和C₁-C₁₀烷基芳基,

X是单键、-CO-、-O-、C₁-C₆亚烷基、C₂-C₅烷叉基、C₅-C₁₂环烷叉基或可任选与含有杂原子的其它芳环稠合的C₆-C₁₂亚芳基,

n是1-500的数值,

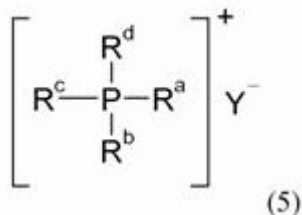
m是1-10的数值,并且

p是0或1。

10. 根据权利要求9的方法,其特征在于n是10-100的数值,且m是2-5的数值。

11. 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聚二烷基硅氧烷具有3000-20000 g/mol的重均分子量。

12. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于在反应过程中使用式(5)的磷催化剂:



其中

R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 可以为相同或不同的 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,并且

Y^- 可以为选自氢氧根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸氢根、碳酸根、卤离子或具有式 $-OR^e$ 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。

13. 根据权利要求12的方法,其特征在于所用的催化剂是四苯基磷苯酚盐。

14. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于以基于所使用的聚碳酸酯的2-20%的量使用所述羟基芳基封端的聚二烷基硅氧烷。

15. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于所述硅氧烷和所述聚碳酸酯在至少一种具有在3-7范围内的 pK_A 值的酸的有机盐或无机盐的存在下反应,所述 pK_A 值在25°C测定。

16. 根据权利要求1-15中任一项的方法制备的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物。

通过反应性挤出的方式制备含硅氧烷的嵌段共聚碳酸酯

[0001] 本发明涉及从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。更具体地说,本发明涉及通过反应性挤出的方式制备所述嵌段共缩合物。

[0002] 本发明还涉及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,并涉及这些共缩合物在注塑成型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缺口冲击强度、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。就这些性能而言,它们在某些情况下优于常规的聚碳酸酯(基于双酚A的均聚碳酸酯)。

[0004] 工业上制备这些共缩合物从单体出发,通常经由采用光气的界面法。另外,已知可使用碳酸二苯酯通过熔融酯交换法制备这些硅氧烷共缩合物。然而,这些方法的缺点在于用于此目的的工业设备也用于制备标准聚碳酸酯,并因此具有大的设备规模。在这样的设备中制备特定的嵌段共缩合物通常因为这些产物的批量较小而在经济上可不行。此外,用于制备共缩合物所需的原料例如聚二甲基硅氧烷会损害设备,因为它们可以污染设备或溶剂回路。此外,该制备要求有毒的原料(如光气),或这些方法需要高的能源需求。

[0005] 经由界面法制备聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物是从文献中已知的,并且描述在例如US-A 3 189 662、US-A 3 419 634、DE-B 3 34 782和EP 122 535中。

[0006] US 5 227 449中描述了在催化剂的存在下通过熔融酯交换法由双酚、碳酸二芳酯和硅烷醇端基封端的聚硅氧烷制备聚硅氧烷碳酸酯嵌段共聚物。所用的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,已知相比于具有硅烷醇端基的二苯基硅氧烷,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增加的以逐渐减少的链长度自缩合的趋势,因此以其形成那样将其结合到共聚物中更加困难。在此过程中形成的环状硅氧烷保留在聚合物中并且对电气/电子领域的应用具有特别破坏性的影响。

[0007] US 5 504 177描述了通过熔融酯交换法由碳酸酯封端的聚硅氧烷(silicone)连同双酚和碳酸二芳酯制备嵌段共聚硅氧烷碳酸酯。因为硅氧烷与双酚和碳酸二芳酯的极大不相容性,所以经由熔融酯交换法将硅氧烷均匀地结合到聚碳酸酯基质中会遭遇很大的困难(如果存在的话)。此外,从单体出发制备所述嵌段共缩合物是非常苛刻的。

[0008] EP 770636描述了使用特定的催化剂从双酚A和碳酸二芳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的共聚物的苛刻的合成。

[0009] US 5 344 908描述了通过两阶段方法制备聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物,其中在有机溶剂以及酸清除剂的存在下使通过熔体酯交换方法制备的OH封端的BPA低聚碳酸酯与氯封端的聚有机硅氧烷反应。这种两阶段方法同样是非常苛刻的,并且在工业规模的设备中难以执行。

[0010] 所有这些方法的缺点是在聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物的合成的至少一个步骤中使用有机溶剂、使用光气作为原料和/或共缩合物的质量不足。更具体地说,由单体出发合成共缩合物是非常苛刻的,无论是在界面法中还是特别在熔融酯交换法中。例如,在熔融

方法的情况下,必须采用小的相对负压和低温以防止单体的汽化和由此导致的单体的去除。仅在其中具有较高摩尔质量的低聚物已经形成的后期的反应阶段中可以采用更低的压力和更高的温度。这意味着,该反应必须经过若干个阶段来进行,并且反应时间相应较长。

[0011] 为了避免上述缺点,也有从商业聚碳酸酯出发的已知方法。这被描述在例如US 5 414 054和US 5 821 321中。在此,在反应性挤出方法中常规的聚碳酸酯与特定的聚二甲硅氧烷反应。这些方法的缺点是使用高活性的酯交换催化剂,该催化剂可以实现在挤出机中在短的停留时间内制备共缩合物。这些酯交换催化剂保留在产物中并且不能充分地灭活(如果存在的话)。因此,通过由此制备的共缩合物制成的注塑品具有不足的老化特性,更具体是不足的热老化特性。因此,得到的嵌段共聚碳酸酯不适于高品质应用。相比于由界面法获得的嵌段共聚碳酸酯,该产品不具有合适的性能,例如老化特性和机械性能。

[0012] DE 19710081描述了从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,用于制备相对较小批量的特定的共缩合物的低聚碳酸酯的工业规模制备是非常昂贵和不方便的。这些低聚碳酸酯具有相对较低的分子量和相对较高的OH端基浓度。通常情况下,这些低聚碳酸酯因为它们的短链长度而具有超过1000 ppm的酚羟基浓度。这样的产品通常不可商购,因此将不得不特别生产用于共缩合物的制备。然而,运行工业规模的设备来生产小批量的前体是不经济的。此外,这样的前体,因为存在于这些产品中的杂质(例如残余溶剂、残留的催化剂、未反应的单体等)而比基于聚碳酸酯的高分子量商业产品具有高得多的反应性。由于这些原因,适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是不可商购的。此外,在DE 19710081中描述的方法不能够在短的反应时间内制备嵌段共缩合物。无论是低聚碳酸酯的制备还是嵌段共缩合物的制备都经过具有总计超过一小时的停留时间的若干个阶段来实现。此外,由于高浓度的OH端基和其它杂质(例如催化剂残余物成分)导致最终产品中的颜色较差,因此所得到的材料不适用于制备共缩合物。

[0013] 上述申请都没有描述从常规的原则上可商购的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] 高品质在此上下文中意味着所述共缩合物可以在注塑成型或通过挤出方法来处理,并具有在25℃使用Ubbelohde粘度计以5 g/l的浓度在二氯甲烷中测定的优选至少1.26、更优选至少1.27、特别优选至少1.28的相对溶液粘度。此外,相应的产品必须具有高的熔体稳定性。而且,该产品应该没有任何变色现象,例如褐化或黄化。

[0015] 相比于上述低聚碳酸酯或聚碳酸酯前体,可商购的聚碳酸酯仅具有低反应性并且是非常熔融稳定的。换句话说,它们可以在常规的加工条件下进行配混,或者可以在注塑成型或在挤出中不受限制地进行处理,并且性能不发生任何变化。本领域的技术人员由此推断这些聚碳酸酯(其也可以含有稳定剂或淬灭剂)是因为它们的高稳定性而不适于制备共聚物。

[0016] 因此,从所概述的现有技术出发,解决的问题是开发用于制备所提及的共缩合物的廉价方法,该方法不需要有毒原料(如光气)。另一个目的是避免由单体、即从低分子量双酚和有机碳酸酯(诸如碳酸二苯酯)出发制备这样的共缩合物,因为这是非常苛刻的并且要求在相应的工业规模设备中进行昂贵的标准聚碳酸酯合成或共聚碳酸酯合成。相反,根据本发明的方法,可以实现从原则上可商购的聚碳酸酯出发制备共缩合物。这样的方法(例如

酯交换法)原则上被描述在文献中,例如在US 5414054中。但是,不存在提供与界面法中的共缩合物在品质上可比的共缩合物的已知方法。因此,进一步解决的问题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,从而使得该材料适合于注塑成型和挤出应用。此外,所述方法可以在短的反应时间内提供所述嵌段共聚物。通常,在具有长的停留时间(例如大于一小时直至已经达到各自的目标粘度)的若干个阶段中通过熔融酯交换法形成聚碳酸酯。与此不同的是,嵌段共聚物要在短的反应时间内以适当的目标粘度来制备。

[0017] 此外,可廉价地制备的硅氧烷组分可以用于制备嵌段共缩合物。通常,需要若干个反应阶段(一部分在铂或钨催化下)来制备硅氧烷嵌段。这大大增加了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变色。因此,在根据本发明的方法中,目的是要使用不必经由需要钨和/或铂催化的方法制备的并且不含有可能对所得的共缩合物产物的性能有害的杂质的硅氧烷嵌段。此类不需要的杂质可能是例如通常的强碱、羟基-或卤离子胺和重金属的盐。

[0018] 令人惊讶地,已经可能开发一种其中常规可用的聚碳酸酯可在特定条件下与特定的羟基芳基封端的聚硅氧烷反应得到高品质的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的方法。

[0019] 已经显示,在一个特定的反应性挤出方法中,可获得具有高品质特征,特别是高的熔体稳定性和良好的加工性的高分子量聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物。根据本发明的方法还具有无需溶剂和相对于现有技术的方法较少或没有后续纯化步骤的优点。

[0020] 已经令人惊讶地认识到例如在US 5414054和US 5821321中所述的已知反应性挤出方法在所选择的本发明的硅氧烷嵌段的情况下不会产生期望的高分子量嵌段共缩合物。这是令人吃惊的,因为在所提到的US申请中,可以经由反应性挤出将硅氧烷组分结合到聚碳酸酯中。在这种情况下,与此相反,既没有实现硅氧烷嵌段的结合,也没有实现分子量的增加。

[0021] 还令人惊讶地发现将弱酸的盐添加至硅氧烷可以加快共缩合。令人惊奇地发现,通过将弱酸的某些盐添加至硅氧烷,在反应器中的停留时间可以显著地被减少同时不影响所得共聚物的熔体稳定性。因此,在反应器中的吞吐量可以大大增加。

[0022] 因此,本发明提供了制备聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的反应性挤出方法,其中在包括初步反应器和高粘度反应器的反应器组合中,优选在280°C-400°C、优选300°C-390°C、更优选320°C-380°C、和最优选330°C-370°C(在每种情况下存在于高粘度反应器中)的范围内的温度和0.001毫巴-50毫巴、优选0.005毫巴-40毫巴、特别优选0.02-30毫巴、和最优选0.03-5毫巴(在每种情况下存在于高粘度反应器中)的压力下,优选在催化剂的存在下,使至少一种羟基芳基封端的聚二烷基硅氧烷(硅氧烷组分)与至少一种聚碳酸酯以熔体形式反应。

[0023] 所用的初步反应器优选是单螺杆挤出机或双螺杆挤出机,特别优选双螺杆挤出机。加工温度(熔体温度)优选为280°C-400°C,优选300-380°C,并且挤出机中的至少一个阶段在0.1-100毫巴的绝对压力、更优选0.5-50毫巴的绝对压力下操作。

[0024] 所述反应性挤出方法优选以至少两阶段工艺进行,其中所述反应器组合优选包括双螺杆挤出机或单螺杆挤出机和高粘度反应器,并且所形成的低分子量解离产物在减压下通过蒸发除去。在双螺杆挤出机或单螺杆挤出机中,使聚碳酸酯熔融,并且还添加诸如聚硅氧烷组分的其它原料和任意催化剂,任选以母料的形式。此外,所述组分的混合和初步反应

都在此实现。然后将初步产物进料到高粘度反应器中,在所述高粘度反应器中在减压下同时供应热能和机械能的情况下初步产物充分反应以得到缩聚产物。挥发性低分子量解离产物(低分子量缩合产物,如苯酚)和其它低分子量成分可以在初步反应器(单螺杆挤出机或双螺杆挤出机)、初步反应器的下游和/或在高粘度反应器中脱去。在一个优选的实施方案中,在初步反应器中的早期阶段在减压下除去低分子量成分。这优选在两个真空阶段中完成,在这种情况下,第一真空阶段优选在10-800毫巴的绝对压力和更优选在50-500毫巴的绝对压力下操作,且第二真空阶段优选在0.1-100毫巴的绝对压力和更优选在0.5-50毫巴的绝对压力下操作。在高粘度反应器中的反应同样在减压下进行。所述减压是0.001毫巴-50毫巴,优选0.005毫巴-40毫巴,特别优选0.02-30毫巴,和最优选0.03-5毫巴(绝对压力)。

[0025] 按照本发明使用的高粘度反应器是适合于处理高粘度材料的装置,其提供足够的停留时间与良好的混合并对熔体施以根据本发明所要求的减压。以下专利文献描述了原则上满足这些要求并且可以按照本发明使用的多种装置。例如,可以使用根据EP 460 466 (LeA27024)、EP 528 210、EP 638 354、EP 715 881、EP 715 882、EP 798 093的反应器或根据EP 329 092、根据EP 517 068、EP 1 436 073或WO 20021114的那些,或根据EP 222 599的那些。

[0026] 优选的是使用根据EP 460 466 (LeA27024)的反应器,其具有动态自清洁(kinematic self-cleaning)并且包括两个或更多个以相同的方向旋转的平行的轴,在其上存在轴向偏移,不一定是具有分布在其圆周上的剥离器(stripper)的圆盘,和围绕的外壳。该反应器/混合器的特征在于所述剥离器的所有表面都可动态清洁,特别是在于通过以相等的速度旋转的轴,在穿过混合器的任意径向截面中,轴的剥离器的所有向外指向的表面与旋转中心同心(如果它们通过外壳来清洁),不然否则的话,这些表面具有大致如同曲率半径的轴分离并且是凸起的并且通过相邻的轴或其剥离器来清洁,特别是在于通过以相等的速度旋转的旋转件(rotor),轴的剥离器的所有向内指向的表面在穿过混合器的任意径向截面中具有大致如同曲率半径的轴分离并且是凹陷的并且通过另一相邻的轴的剥离器来清洁。为更好地混合,可以通过进一步的混合元件进行熔融。例如,在初步反应器和高粘度反应器之间可以使用静态混合器(static mixture)。

[0027] 对于从高粘度反应器中排出经反应的共缩合物而言,根据本发明,使用单螺旋螺杆(single-screw screw)、双螺旋螺杆(twin-screw screw)或齿轮泵。任选地,添加剂和/或混合物(admixture)也被供给和混合在其中。所述混合物可以在排出装置中或在下流的静态混合器中混合。通过一个或多个喷嘴形成熔体并采用根据现有技术的造粒装置将该熔体粉碎。

[0028] 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。在此上下文中“短的反应时间”是指需要将低分子量聚碳酸酯(从熔融状态)缩合至具有目标粘度和具有结合的硅氧烷组分的嵌段共缩合物的反应时间。所述反应时间优选小于一小时,特别优选小于50分钟,和最优选小于40分钟。在一个特别优选的实施方案中,反应时间小于30分钟,且尤其优选小于20分钟。

[0029] 通过根据本发明的方法获得的本发明的产品优选在以下特征方面是显著的:在高加工温度(280-350℃)下升高的熔体稳定性和高结构性粘度。这些特征也可以在常规产品中发现,即通过界面法获得的那些,但熔体稳定性较低,并且结构性粘度并不是如所标识的

那样。另外，相对于常规的基于双酚A的聚碳酸酯，本发明的嵌段共缩合物表现出更高的临界壁厚度。

[0030] 在本发明的上下文中，“C₁-C₄烷基”为例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基；“C₁-C₆烷基”另外为例如正戊基、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；“C₁-C₁₀烷基”另外为例如正庚基和正辛基、频哪基 (pinacyl)、金刚烷基、异构薄荷脑基、正壬基、正癸基；C₁-C₃₄烷基另外为例如正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基。同样的定义适用于例如在芳基烷基或烷基芳基、烷基苯基或烷基羰基基团中相应的烷基基团。在相应的羟烷基或芳基烷基或烷基芳基基团中的亚烷基基团为例如，对应于上述烷基基团的亚烷基基团。

[0031] “芳基”为具有6-34个骨架碳原子的碳环芳族基团。同样的定义适用于芳基烷基基团(也称为芳烷基基团)的芳族部分，并且适用于更复杂的基团(例如芳基羰基基团)的芳基成分。

[0032] “C₆-C₃₄芳基”的实例是苯基、邻甲苯基、对甲苯基、间甲苯基、萘基、菲基、蒽基或茚基。

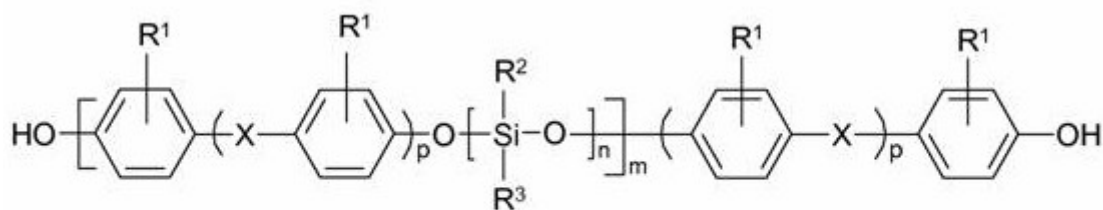
[0033] “芳基烷基”或“芳烷基”在每种情况下独立地为如上定义的直链、环状、支链的或无支链的烷基基团，其可以由如上所定义的芳基基团单取代、多取代或完全取代。

[0034] 以上列举应以举例的方式，而不是作为限制来理解。

[0035] 在本发明的上下文中，除非另有说明，ppm和ppb理解为表示重量份。

[0036] 所使用的硅氧烷组分优选为式(1)的聚硅氧烷

[0037]



(1)

[0038] 其中

[0039] R¹是H、Cl、Br或C₁-C₄烷基，优选H或甲基，且特别优选H，

[0040] R²和R³相同或不同，并且各自彼此独立地选自芳基、C₁-C₁₀烷基和C₁-C₁₀烷基芳基，优选R²和R³是甲基，

[0041] X是单键、-CO-、-O-、C₁-C₆亚烷基、C₂-C₅烷叉基(alkylidene)、C₅-C₁₂环烷叉基(cycloalkylidene)或可任选与含有杂原子的其它芳环稠合的C₆-C₁₂亚芳基，X优选为单键、C₁-C₅亚烷基、C₂-C₅烷叉基、C₅-C₁₂环烷叉基、-O-、-CO-，X更优选为单键、异丙叉基、C₅-C₁₂环烷叉基或氧，且最优选异丙叉基，

[0042] n是1-500、优选10-400、特别优选10-100、最优选20-60的数值，

[0043] m是1-10、优选1-6、特别优选2-5的数值，并且

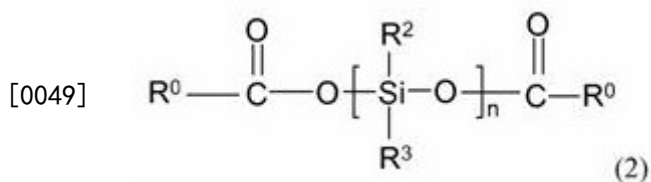
[0044] p是0或1，优选0，

[0045] 并且n乘以m的值优选为12-400，更优选15-200。

[0046] 所述硅氧烷组分的重均分子量优选为3000-20000 g/mol，通过凝胶渗透色谱法和BPA(双酚A)标准物来测定，且特别优选3500-15000 g/mol。

[0047] 非常特别优选的是使用式(1)的羟基芳基封端的硅氧烷作为硅氧烷组分，其中R²和R³基团都是甲基并且R¹基团是氢，且p是0。

[0048] 式(1)的硅氧烷可以通过包括使通式(2)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基团的芳族化合物反应的步骤的方法来制备，其中通式(2)是



[0050] 其中

[0051] R⁰是芳基、C₁-C₁₀烷基或C₁-C₁₀烷基芳基，

[0052] R²和R³相同或不同，并各自彼此独立地选自芳基、C₁-C₁₀烷基和C₁-C₁₀烷基芳基，优选R²和R³均为甲基，并且

[0053] n是1-500，优选10-400，特别优选10-100，最优选20-60的数值，

[0054] 并且其中式(2)的化合物和芳族化合物以使得芳族化合物中的酚羟基基团与式(2)的化合物中的酰氧基基团之比小于2.0的摩尔比进行反应。

[0055] 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化合物或其羟基官能低聚物。

[0056] 式(1)的硅氧烷的制备优选在惰性溶剂中进行，所述惰性溶剂优选选自芳族烃类(例如甲苯、二甲苯、氯苯等)和极性有机酸(例如乙酸和其它C₃-C₆有机羧酸)。该反应可以在催化剂的存在下进行，所述催化剂优选选自有机酸的金属盐，例如乙酸钠或乙酸钾。还可以使用本领域中对于催化的硅氧烷缩合反应而言已知的其它催化剂。

[0057] 在根据本发明的方法中，在每种情况下基于所用的聚碳酸酯，式(1)的硅氧烷组分以优选0.5-50重量%，更优选1-40重量%，特别优选2-20%，最优选2.5-10重量%，且特别是2.5重量%-7.5重量%的量使用。

[0058] 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。

[0059] 根据本发明使用的聚碳酸酯(包括聚酯碳酸酯)可通过已知的与光气的界面法或通过已知的熔融酯交换法来制备。通过熔融酯交换制备的聚碳酸酯是特别优选的。

[0060] 根据本发明适合的聚碳酸酯中的一部分，优选最多80摩尔%，更优选20摩尔%直至50摩尔%的碳酸酯基团可以被芳族二羧酸酯基团所取代。这样的聚碳酸酯(其含有结合到分子链中的碳酸的酸基团和芳族二羧酸的酸基团)确切地说是芳族聚酯碳酸酯。为简单起见，通过热塑性芳族聚碳酸酯的涵盖性术语将它们涵盖在本申请中。

[0061] 以已知的方式由二酚、碳酸衍生物、任选链终止剂和任选支化剂制备聚碳酸酯，其

中碳酸衍生物的一部分被用于制备聚酯碳酸酯的芳族二羧酸或二羧酸的衍生物所替代,特别是被根据芳族聚碳酸酯中要被替代的碳酸酯结构单元的芳族二羧酸酯结构单元所替代。

[0062] 通过对聚碳酸酯的制备进行举例的方式,在此参考Schnell,“Chemistry and Physics of Polycarbonates”,Polymer Reviews,第9卷,Interscience Publishers,New York,London,Sydney 1964。

[0063] 在现有技术中已经多次描述适合用于根据本发明的制备聚碳酸酯的方法的二酚。

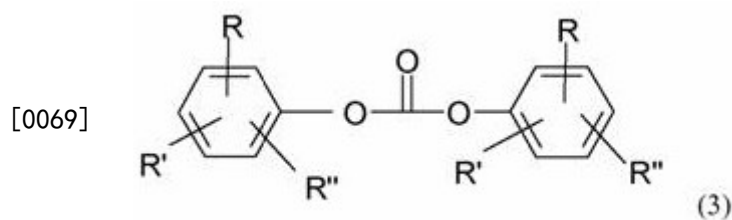
[0064] 合适的二酚是例如氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、双(羟基苯基)烷烃、双(羟基苯基)硫醚、双(羟基苯基)醚、双(羟基苯基)酮、双(羟基苯基)砜、双(羟基苯基)亚砜、 α,α' -双(羟基苯基)二异丙苯和其烷基化、在环上烷基化和在环上卤化的化合物。

[0065] 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。

[0066] 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。这些和更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中,在H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates,Interscience Publishers,New York 1964,第28页及其后的内容;第102页及其后的内容中以及在 D.G. Legrand,J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology,Marcel Dekker New York 2000,第72页及其后的内容中。

[0067] 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;将要理解的是,尽管希望使用具有最大清洁度的原料进行操作,但是所用的二酚和另外被添加至合成中的所有其它化学品和助剂都可能被来源于它们自身的合成、处理和储存的杂质所污染。

[0068] 适于在熔融酯交换中与二羟基芳基化合物反应的碳酸二芳酯是通式(3)的那些:



[0070] 其中

[0071] R、R'和R''相同或不同,并且各自独立地为氢、直链或支链的C₁-C₃₄烷基、C₇-C₃₄烷基芳基或C₆-C₃₄芳基,

[0072] R另外还可以为-COO-R''',其中R'''是氢、直链或支链的C₁-C₃₄烷基、C₇-C₃₄烷基芳基或C₆-C₃₄芳基。

[0073] 优选的碳酸二芳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、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-苯乙基)苯基苯酯、碳酸二[4-(1-甲基-1-苯乙基)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。

[0074] 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-苯乙基)苯基苯酯、碳酸二[4-(1-甲基-1-苯乙基)苯基]酯和二(水杨酸甲酯)碳酸酯。

[0075] 非常特别优选的是碳酸二苯酯。可以使用任一种碳酸二芳酯或其它不同的碳酸二芳酯。

[0076] 碳酸二芳酯也可以与残留量的单羟基芳基化合物(它们已经由所述单羟基芳基化合物制备而成)一起使用。所述单羟基芳基化合物的残留量可以是最多20重量%,优选最多10重量%,更优选最多5重量%,且最优选最多2重量%。

[0077] 还可以通过使用少量的链终止剂和支化剂以有意和可控的方式对聚碳酸酯进行改性。合适的链终止剂和支化剂是从文献中已知的。其中一部分被描述在例如DE-A 38 33 953中。优选使用的链终止剂是苯酚或烷基苯酚,尤其是苯酚、对叔丁基苯酚、异辛基苯酚、枯基苯酚、其氯碳酸酯或单羧酸的酰氯或这些链终止剂的混合物。优选的链终止剂是苯酚、枯基苯酚、异辛基苯酚、对叔丁基苯酚,并且特别是苯酚。

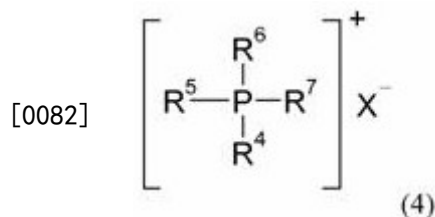
[0078] 适合作为支化剂的化合物的实例是具有至少三个、优选三个或四个羟基的芳族或脂族化合物。具有三个或多于三个酚羟基的特别合适的实例为间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)苯基甲烷、2,2-双(4,4-双(4-羟基苯基)环己基]丙烷、2,4-双(4-羟基苯基异丙基)苯酚、四(4-羟基苯基)甲烷。

[0079] 适合作为支化剂的其它三官能化合物的实例是2,4-二羟基苯甲酸、均苯三甲酸、三聚氰氨和3,3-双(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

[0080] 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。

[0081] 在制备聚碳酸酯的熔融酯交换法中使用的催化剂可以是在文献中已知的碱性催

化剂,例如碱金属和碱土金属的氢氧化物和氧化物和/或鎘盐,例如铵盐或鎘盐。优选在合成中使用鎘盐,更优选鎘盐。这样的鎘盐是例如通式(4)的那些:



[0083] 其中

[0084] 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,并且

[0085] 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、和具有式 $-OR^8$ 的烷氧根或芳氧根的阴离子,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} 烷基基团,优选苯基。

[0086] 特别优选的催化剂是四苯基氯化鎘、四苯基氢氧化鎘和四苯基鎘苯酚盐,非常特别优选四苯基鎘苯酚盐。

[0087] 基于一摩尔的二羟基芳基化合物,优选按 $10^{-8}-10^{-3}$ 摩尔的量,更优选按 $10^{-7}-10^{-4}$ 摩尔的量使用所述催化剂。

[0088] 还可以选择性地使用助催化剂以提高缩聚的速率。

[0089] 这些可以例如为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} 烷氧化物和 C_6-C_{14} 芳氧化物,优选钠的氢氧化物、任选取代的 C_1-C_{10} 烷氧化物和 C_6-C_{14} 芳氧化物。优选氢氧化钠、苯酚钠或2,2-双(4-羟基苯基)丙烷的二钠盐。

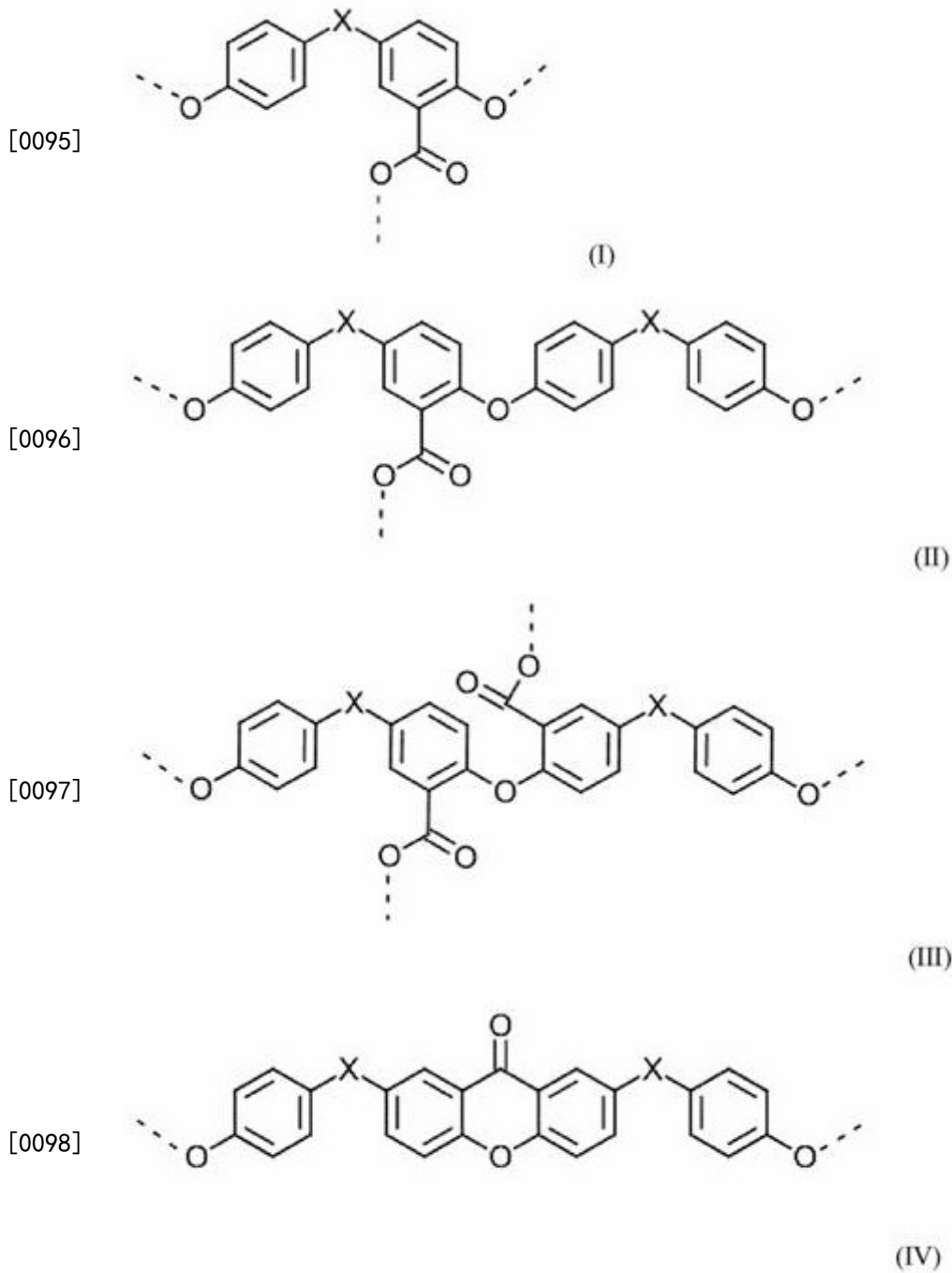
[0090] 如果碱金属或碱土金属离子以其盐的形式提供,则碱金属或碱土金属离子的量例如通过原子吸收光谱测定为1-500 ppb,优选5-300 ppb,并且最优选5-200 ppb,基于待形成的聚碳酸酯。但是,在根据本发明的方法的优选实施方案中,不使用碱金属盐。

[0091] 聚碳酸酯合成的实施可能是连续的或分批的。

[0092] 在一个具体的实施方案中,使用具有0.01-0.40重量%和优选0.05-0.35重量%的水含量的聚碳酸酯。

[0093] 优选地,聚碳酸酯具有通过凝胶渗透色谱法和BPA(双酚A)标准物测定的16000-28000 g/mol、优选17000-27000 g/mol、并且特别优选18000-26500 g/mol的重均分子量,并且酚羟基基团的量为250 ppm-1000 ppm,优选300-900 ppm,并且特别优选350-800 ppm。在一个优选的实施方案中,聚碳酸酯具有在25°C使用Ubbelohde粘度计以5 g/l的浓度在二氯甲烷中测定的1.16-1.30、优选1.17-1.28、并且更优选1.18-1.27的相对溶液粘度(η_{rel})。

[0094] 在一个特别优选的实施方案中,使用含有特定的重排结构的聚碳酸酯。在该实施方案中使用的聚碳酸酯含有至少一个、更优选多于一个的以下结构(I)-(IV):



[0099] 其中

[0100] 苯环是未取代的或独立地被 C_1-C_8 烷基和/或卤素、优选 C_1-C_4 烷基、更优选甲基单取代或二取代，

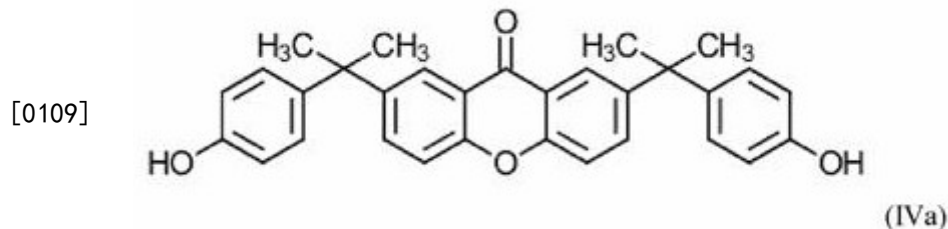
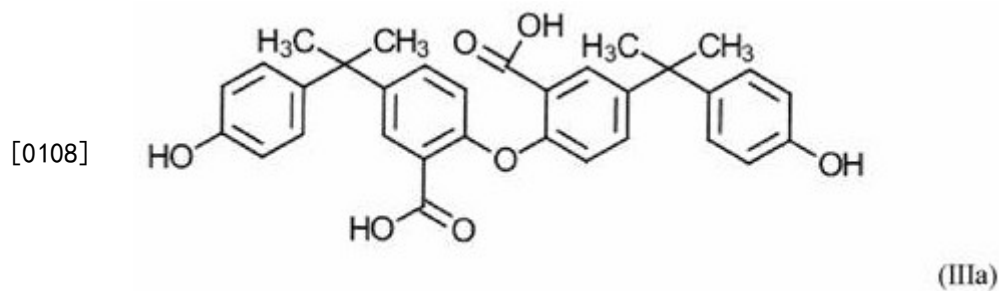
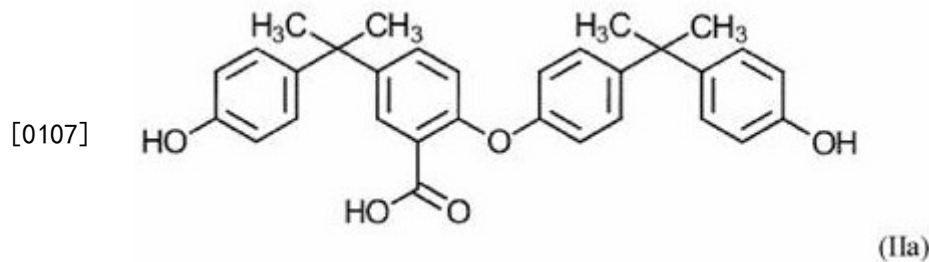
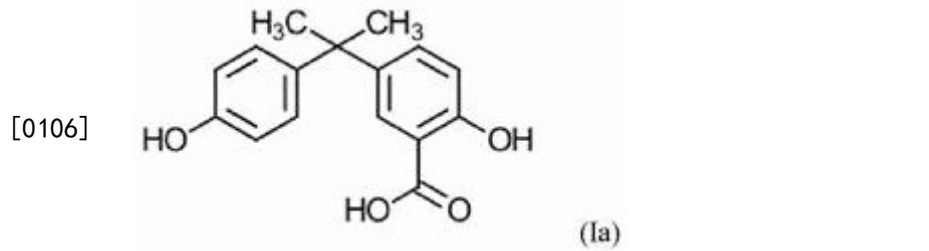
[0101] 且X是单键、 C_1-C_6 亚烷基、 C_2-C_5 烷叉基或 C_5-C_6 环烷叉基，优选单键或 C_1-C_4 亚烷基，特别优选异丙叉基，

[0102] 在结构单元(I)-(IV)中由---表示的连接基团是羧酸酯基团的部分。

[0103] 在一个优选实施方案中，结构单元(I)-(IV)的量合计为60-1500 ppm，更优选70-1200 ppm，且最优选80-850 ppm(在水解后测定，基于所述聚碳酸酯)。

[0104] 所提及的重排结构可能以相对于彼此不同的量和比例出现。它们的量可通过聚碳酸酯组合物的总的水解来测定。

[0105] 为了测定重排结构的量,使特定的聚碳酸酯进行总的水解,并由此形成式(Ia)-(IVa)的相应的降解产物,它们的量通过HPLC来测定。这可以例如按照如下方式完成:在回流下通过甲醇钠水解聚碳酸酯样品。将相应的溶液酸化并浓缩至干。使干燥的残余物溶解于乙腈中并通过采用UV检测的HPLC来测定式(Ia)-(IVa)的酚类化合物:



[0110] 优选地,基于所述聚碳酸酯,所释放的式(Ia)的化合物的量为20-800 ppm,更优选25-700 ppm,且特别优选30-500 ppm。

[0111] 优选地,基于所述聚碳酸酯,所释放的式(IIa)的化合物的量为0(即低于10 ppm的检测限)-100 ppm,更优选0-80 ppm,且特别优选0-50 ppm。

[0112] 优选地,基于所述聚碳酸酯,所释放的式(IIIa)的化合物的量为10-800 ppm,进一步优选10-700 ppm,且更优选20-600 ppm,且最优选30-350 ppm。

[0113] 优选地,基于所述聚碳酸酯,所释放的式(IVa)的化合物的量为0(即低于10 ppm的检测限)-300 ppm,优选10-250 ppm,且最优选20-200 ppm。

[0114] 为了简化的原因,式(I)至(IV)的结构量等同于所释放的式(Ia)-(IVa)的化合物各自的量。

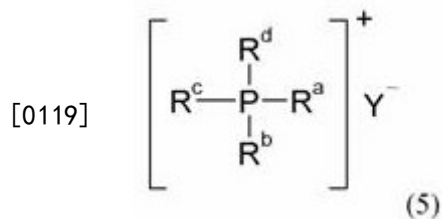
[0115] 当按照本发明使用的聚碳酸酯含有重排结构(I)至(IV)时,它们也存在于按照本

发明获得的共缩合物中。

[0116] 优选借助于催化剂使按照本发明使用的聚碳酸酯与按照本发明使用的硅氧烷反应。原则上也可以在没有催化剂的情况下进行反应,但在这种情况下,可能需要接受更高的温度和更长的停留时间。

[0117] 适用于根据本发明的方法的催化剂是例如铵催化剂,如四甲基氢氧化铵、四甲基乙酸铵、四甲基氟化铵、四甲基四苯基硼酸铵、二甲基二苯基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、十六烷基三甲基四苯基硼酸铵和十六烷基三甲基铵苯酚盐。

[0118] 特别合适的催化剂是式(5)的磷催化剂:



[0120] 其中 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 可为相同或不同的 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,并且 Y^- 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 可以是 C_6 - C_{14} 芳基、 C_7 - C_{15} 芳基烷基或 C_5 - C_6 环烷基,优选苯基。

[0121] 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;非常特别优选的是四苯基磷苯酚盐。

[0122] 所述催化剂优选以基于整个组合物的0.0001-1.0重量%、优选0.001-0.5重量%、特别优选0.005-0.3重量%、且最优选0.01-0.15重量%的量使用。

[0123] 催化剂可单独使用或作为催化剂混合物使用,并以物质形式或作为溶液(例如在水中或在苯酚中(例如作为与苯酚的共晶体))加入。

[0124] 适合于根据本发明的方法的催化剂是上文提到的那些,其或者通过含有合适的聚碳酸酯(特别是上述本发明的聚碳酸酯)的母料引入到反应中,或者可以与所述母料分开加入或除所述母料之外另外加入。

[0125] 所述催化剂可单独使用或以混合物形式使用,并以物质形式或作为溶液(例如在水中或在苯酚中)加入。

[0126] 优选地,所述催化剂以纯的形式、作为混合物或以初步反应器中(优选在双螺杆挤出机中)的母料加入。

[0127] 在一个优选的实施方案中,所述硅氧烷和所述聚碳酸酯的反应在具有在3-7的范围内的 pK_A 值(25°C)的酸的至少一种有机盐或无机盐的存在下进行。合适的酸包括羧酸,优选 C_2 - C_{22} 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、对甲苯基乙酸、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,例如单或二有机磷酸酯;支链的脂族羧酸,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。

[0128] 优选除了式(5)的催化剂之外,还使用有机盐或无机盐;在该实施方案中,所述有机盐或无机盐充当助催化剂。

[0129] 优选地,所述有机盐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、四苄基铵和十六烷基三甲基铵盐。有用的季磷盐选自四(正丁基)磷、四苯基磷、四苄基磷和十六烷基三甲基磷盐。尤其优选的是碱金属盐和碱土金属盐。

[0130] 有用的有机盐和无机盐为或衍生自碳酸氢钠、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、油酸钾、油酸锂、油酸钾、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸锂、双酚A的二钠盐、二钾盐和二锂盐。此外,所述盐可以包括碳酸氢钙、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。这些盐可以单独使用或以组合形式使用。

[0131] 在特别优选的实施方案中,所述盐选自碱金属盐和羧酸的磷盐。

[0132] 在一个优选的实施方案中,所述盐衍生自羧酸。

[0133] 所述有机盐或无机盐优选以基于所述硅氧烷和所述有机盐或无机盐的总重量的0.5-1000 ppm、更优选1-100 ppm、且最优选1-10 ppm的量使用。优选地,所述有机盐或无机盐以基于所述硅氧烷、所述聚碳酸酯和所述有机盐或无机盐的总重量的0.0005-5 mmol/kg、更优选0.001-1 mmol/kg、和最优选0.001-0.5 mmol/kg的量使用。

[0134] 在一个优选的实施方案中,所述有机盐或无机盐是钠盐,优选羧酸的钠盐,并且优选以使得在所得的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物中的钠含量基于待形成的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的总重量在50 ppb-100 ppm、优选80 ppb-10 ppm、更优选100 ppb-5 ppm、且特别是150 ppb-3 ppm的范围内的量使用。在一个优选的实施方案中,所述有机盐或无机盐以使得在所得的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物中的钠含量基于待形成的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物的总重量在0.1 ppm-1000 ppm、优选0.2-100 ppm、更优选0.3-10 ppm、且特别是0.4-5 ppm的范围内的量使用。所述共缩合物的钠含量可以通过例如原子吸收光谱来测定。

[0135] 所述有机盐或无机盐可单独使用或作为混合物使用,并以物质形式或作为溶液加入。在一个优选的实施方案中,所述无机盐或有机盐以含所述硅氧烷和有机盐或无机盐的混合物的形式加入。优选地,通过混合所述硅氧烷和有机盐或无机盐和任选一种或多种具有最多30个、优选最多20个碳原子以及至少一个杂原子(优选选自O、N和S)的极性有机化合物并且任选地将混合物加热至例如50°C-300°C的温度直到它变得澄清,然后冷却至室温来获得混合物。所述极性有机化合物可以在将所述混合物添加到聚碳酸酯之前或之后除去,优选通过蒸馏除去。

[0136] 合适的极性有机化合物选自有机酮类、酯类和醇类。醇类,特别是具有最多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,所述极性有机化合物具有低于300°C的沸点(在1.013巴下)。

[0137] 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具有在25°C使用Ubbelohde粘度计以5 g/l的浓度在二氯甲烷中测定的1.26-1.40、更优选1.27-1.38、且特别优选1.28-1.35的相对溶液粘度。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具有在25°C使用Ubbelohde粘度计以5 g/l的浓度在二氯甲烷中测定的26,000-40,000 g/mol、更优选27,000-38,000 g/mol且最优选28,000-35,000

g/mol的重均分子量。

[0138] 可以将添加剂和/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。优选以0.0重量%-5.0重量%、优选0重量%-2.00重量%、且最优选0重量%-1.00重量%的量使用添加剂。所述添加剂是标准的聚合物添加剂,例如下述在EP-A 0 839 623、WO-A 96/15102、EP A 0 500 496或“Plastics Additives Handbook”, Hans Zweifel, 2000年第5版, Hanser Verlag, Munich中描述的那些:阻燃剂、UV稳定剂、 γ 稳定剂、抗静电剂、荧光增白剂、流动改进剂、热稳定剂、无机颜料、脱模剂或加工助剂。可以按0重量%-50重量%、优选0重量%-20重量%、更优选0重量%-12重量%、且特别是0重量%-9重量%的量使用填料和/或增强剂。

[0139] 可将这些添加剂、填料和/或增强剂单独或以任何所需的混合物或多种不同的混合物的形式添加到聚合物熔体,并且在隔离所述聚合物的过程中作为纯物质或者作为聚碳酸酯中的母料或是另外在配混步骤中使颗粒物熔融之后,可以特别地直接供应添加剂(例如经由侧装置(诸如侧挤出机))。所述添加剂或它们的混合物可以固体形式(即作为粉末)或者作为熔体添加到聚合物熔体。另一种计量添加的方法是使用添加剂或添加剂混合物的母料或母料的混合物。

[0140] 在一个优选的实施方案中,所述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,并且还有膦。实例是亚磷酸三苯基酯、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、季戊四醇二亚磷酸二硬脂基酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、季戊四醇二亚磷酸二异癸基酯、季戊四醇二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)酯、季戊四醇二亚磷酸双(2,4-二枯基苯基)酯、季戊四醇二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)酯、季戊四醇二亚磷酸二异癸氧基酯、季戊四醇二亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)酯、季戊四醇二亚磷酸双(2,4,6-三叔丁基苯基)酯、三亚磷酸三硬脂基山梨糖醇酯、二亚膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯酯、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''-次氨基-[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯]、(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸-2-乙基己酯、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)、季戊四醇二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)酯、三苯基膦(TPP)、三烷基苯基膦、双(二苯基膦基)乙烷或三萘基膦。特别优选的是三苯基膦(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,或它们的混合物。

[0141] 可以另外使用酚类抗氧化剂,诸如烷基化单酚、烷基化硫代烷基酚、氢醌和烷基化氢醌。特别优选的是使用Irganox® 1010(季戊四醇3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸酯;CAS号:6683-19-8)和Irganox 1076®(2,6-二叔丁基-4-(十八烷氧基羰基乙基)苯酚)。

[0142] 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。

[0143] 特别合适的紫外线吸收剂是羟基苯并三唑类,例如2-(3',5'-双(1,1-二甲基苯基)-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)苯酚(Tinuvin® 1577, BASF SE, Ludwigshafen)以及二苯甲酮类,例如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)、季戊四醇四(2-氰基-3,3-二苯丙烯酸酯)(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)二丙二酸四乙酯(Hostavin® B-Cap, Clariant AG)。

[0144] 也可以使用这些紫外线吸收剂的混合物。

[0145] 本发明的聚合物组合物可任选包含脱模剂。特别适用于本发明的组合物的脱模剂是季戊四醇四硬脂酸酯(PETS)或单硬脂酸甘油酯(GMS)。

[0146] 此外,也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,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,如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、PET-环己烷二甲醇共聚物(PETG)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚对苯二甲酸丁二酯(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,例如聚-或共聚甲基丙烯酸甲酯(如PMMA)以及与苯乙烯的共聚物,如透明聚苯乙烯-丙烯腈(PSAN)、橡胶改性的乙烯基(共-)聚合物,如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、热塑性聚氨酯、基于环烯烃的聚合物(例如TOPAS® ,来自Ticona的商购产品)。

[0147] 可以采用对于热塑性聚碳酸酯而言已知的方式处理可根据本发明的方法获得的嵌段共缩合物以获得任意所需的模塑品。

[0148] 在此背景下,可以例如通过热压、纺丝、吹塑成型、热成型、挤出或注塑成型将本发明的组合物转化成产品、模塑品或成型制品。还可以采用多层系统。可以与基础结构成型同时或在其之后立即应用,例如通过共挤出或多组分注塑成型。然而,也可以例如通过用薄膜层压或通过用溶液涂覆在待成型的基础结构上应用。

[0149] 可以通过(共)挤出、直接蒙皮(skinning)、直接涂覆、插入成型、薄膜插入成型或本领域技术人员已知的其它合适的方法,制造由基础层和任选的顶层/任选的多个顶层(多层系统)构成的片材或模塑品。

[0150] 注塑成型法是本领域技术人员已知的并描述于例如“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。

[0151] 挤出方法是本领域技术人员已知的并且对于共挤出尤其描述在例如EP-A 0 110 221、EP-A 0 110 238和EP-A 0 716 919中。对于适配器和喷嘴工艺的细节,参见Johannaber/Ast: “Kunststoff- Maschinenführer”, Hanser Verlag, 2000和在Gesellschaft Kunststofftechnik: “Coextrudierte Folien and Platten: Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen and Herstellung, Qualitätssicherung”, VDI-Verlag, 1990中。

[0152] 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已知的芳族聚碳酸酯目前已经被使用的任何场合,且适用于另外需要良好的流动性与改进的脱模特性以及在低温下的高韧性和改进的耐化学性的任何场合,例如用于制造大型外部机动车辆部件和外用的开关盒以及片材、模腔板、电气和电子部件以及光学存储器。例如,所述嵌段共缩合物可以用于IT领域中的计算机外壳和多媒体外壳、手机外壳以及用于家电领域中,例如用于洗衣机中,还可以用于运动领域中,例如作为头盔的材料。

[0153] 在根据本发明的方法的一个特别优选的实施方案中,使用具有300-900 ppm的OH端基含量和重均分子量(采用双酚A标准物测得)的聚碳酸酯和具有3000-15000 g/mol的分子量(采用双酚A标准物测得)的式(1)的OH封端的聚二烷基硅氧烷,其中式(1)中的 R^2 和 R^3 是甲基, p 是0,且 m 是1.5-5的数值。

[0154] 图1示出了用于制备根据本发明的含硅氧烷的嵌段共聚碳酸酯的装置的示意性表示图。聚碳酸酯和最终聚碳酸酯的催化剂母料经由重力式计量进料器(4)和(5)计量加入到挤出机(1)中。优选使用显示有一个或多个排气部分的共旋转双螺杆挤出机。螺杆配置根据现有技术水平来设计,因此并未示出。聚硅氧烷嵌段被存储在储存槽(6)中,并经由位移泵(7)计量加入到挤出机中。在一个优选的实施方案中,如图1所示,挤出机上具有四个通风外壳。经由两个真空泵(8)产生真空,并且从挤出机排出的蒸气在两个冷凝器(9)中冷凝。具有较少但至少一个通风外壳或具有仅一个所施加的真空水平的配置也是根据本发明的。将经预混和脱挥发份的熔体转移到高粘度反应器(2),该反应器也与真空泵(8)和冷凝器(9)连接。在反应完成后,将聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩合物从高粘度反应器经由排出螺杆(3)排出。在水浴(10)中冷却聚合物线材,并在造粒机(11)中将其切割。

[0155] 图2示出了在机械试验中所使用的楔形试棒。

实施例

[0156] 在下文中通过操作实施例详细地描述本发明,在没有任何相反描述的情况下,对于本发明中所有相应的参数而言,采用在此描述的测定方法。

[0157] 熔体体积流速(MVR)的测定:

[0158] 除非已描述了任意其它的条件,否则按照ISO 1133(在300°C;1.2千克)测定熔体体积流速(MVR)。

[0159] 溶液粘度(η_{rel})的测定:

[0160] 使用Ubbelohde粘度计于25°C以5 g/l的浓度在二氯甲烷中测定相对溶液粘度(η_{rel} ;也称为 η_{rel})。

[0161] 重排结构(Ia)-(IVa)的测定:

[0162] 在回流下通过甲醇钠使聚碳酸酯样品水解。将相应的溶液酸化并浓缩至干。使干燥的残余物溶解在乙腈中,并通过采用UV检测的HPLC来测定式(Ia)-(IVa)的酚类化合物。结构(Ia)至(IVa)通过核磁共振谱(NMR)明确地表征。

[0163] 光学显微镜:

[0164] 硅氧烷组分的结合特征通过光学显微镜检测。大量(在微米或更大的范围内)硅油的存在指示聚硅氧烷组分的物理结合。无嵌段共缩合物存在。如果,与此不同的是,聚硅氧烷结构域的平均尺寸低于1 μm ,则可以推测嵌段共聚物的存在。

[0165] 所使用的材料:

[0166] PC: 所使用的是具有基于酚的端基的直链双酚A聚碳酸酯(来自Bayer MaterialScience),其熔体体积指数为59-62 cm³/10min(按照ISO 1033在300°C和负载1.2千克下测得)。所述聚碳酸酯不含任何添加剂(诸如UV稳定剂、脱模剂或热稳定剂)。如DE 102008019503中所述的那样经由熔融酯交换法制备聚碳酸酯。所述聚碳酸酯具有约600 ppm的酚端基含量。

[0167] 硅氧烷组分:

[0168] 硅氧烷1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=30且m=3, 具有8.8 mg KOH/g的羟基含量和753 mPa·s (23°C)的粘度。重均分子量为Mw=13000 g/mol, 通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用双酚A标准物测定; 借由IR检测器在1050 cm⁻¹下进行检测。

[0169] 可以按照以下程序制备所述硅氧烷组分:

[0170] 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克的 α , ω -双酰氧基聚二甲基硅氧烷(具有通过²⁹Si NMR测定的31.8个二甲基甲硅烷氧基单元的平均链长和230毫摩尔的酰氧基端基)在4小时内逐滴滴加至35.1克(150毫摩尔)双酚A溶于50克二甲苯、25克乙酸和0.5克乙酸钠的溶液中, 同时在105°C下加热成温暖的回流液。在完成添加后, 将清澈的溶液再搅拌一小时。然后通过真空蒸馏在160°C和3毫巴压力下除去溶剂和挥发物。在冷却后, 经过3微米过滤器(Seitz K300)过滤粗产物以提供236克(83%理论值)的无色澄清液体。

[0171] 以类似的方式制备在下文中描述的硅氧烷2-4。

[0172] 硅氧烷2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=31.4且m=3.7, 具有13.9 mg KOH/g的羟基含量和307 mPa·s (23°C)的粘度。重均分子量为Mw=7800 g/mol, 通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用双酚A标准物测定; 借由IR检测器在1050 cm⁻¹下进行检测。

[0173] 硅氧烷3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=32且m=3, 具有12.5 mg KOH/g的羟基含量和381 mPa·s (23°C)的粘度。重均分子量为Mw=9380 g/mol, 通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用双酚A标准物测定; 借由IR检测器在1050 cm⁻¹下进行检测。

[0174] 硅氧烷4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=30且m=3, 具有14.9 mg KOH/g的羟基含量和320 mPa·s (23°C)的粘度。重均分子量为Mw=9100 g/mol, 通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用双酚A标准物测定; 借由IR检测器在1050cm⁻¹进行检测。

[0175] 催化剂:

[0176] 所用的催化剂是来自Rhein Chemie Rheinau GmbH (Mannheim, Germany)的以母料形式的四苯基磷苯酚盐。四苯基磷苯酚盐以与苯酚的共晶体的形式使用, 且含有约70%的四苯基磷苯酚盐。遵循的量基于从Rhein Chemie获得的物质(作为与苯酚的共晶体)。

[0177] 以0.25%混合物的形式使用母料。为此目的, 在鼓箍混合器中对4982克施以18克四苯基磷苯酚盐的旋转施涂30分钟。以1:10的比例计量加入母料, 从而使得所述催化剂在聚碳酸酯的总量中占0.025重量%的比例。

[0178] 用于对比实施例的材料:

[0179] Makrolon 2808®: 基于双酚A、具有酚端基且MVR为9.5的直链聚碳酸酯(来自Bayer Material Science)。

[0180] Lexan® EXL 1414T: 基于双酚A且MVR为7.3的直链含硅氧烷的嵌段共缩合物(来自Sabic Innovative Plastics), 通过界面法制备。

[0181] Lexan® EXL 9330: 包含阻燃剂、基于双酚A且MVR为8.8的直链含硅氧烷的嵌段共缩合物(来自Sabic Innovative Plastics), 通过界面法制备。

[0182] 对比实施例-双螺杆挤出机

[0183] 作为对比的基础, 首先按照现有技术采用单个双螺杆挤出机进行实验。因此该装置与在US 5414054和US 5821321中公开的装置类似。

[0184] 对于反应性挤出而言, 使用双螺杆挤出机(来自Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Nuremberg的ZSE 27 MAXX)。该挤出机由11个外壳部件-参见图1构成。在外壳部件1中, 加入聚碳酸酯和催化剂母料, 并在外壳2和3中使这些组分熔融。在外壳部件4中, 加入液态聚硅氧烷组分。外壳部件5和6用于聚硅氧烷组分的结合。外壳7-10具有排气孔以除去缩合物。外壳7和8分配至第一真空阶段, 且外壳9和外壳10分配至第二真空阶段。在第一真空阶段中降低的压力为250至500毫巴绝对压力。在第二真空阶段中降低的压力可以在表1中找到, 其为低于1毫巴。最后, 在区11中使压力恢复, 然后从挤出机中排出, 随后造粒。运行若干个实验批次。在这些实验中, 在真空区2中的若干个工艺参数, 例如转速、外壳温度和压力是变化的。

[0185] 表1: 对比实施例

[0186]

实施例	PC kg/h	催化剂 MB kg/h	催化剂 %	硅氧烷 ¹⁾ kg/h	速度 rpm	真空区 2 毫巴绝对压	外壳温 ℃	粘度 η_{rel}	掺入 (光学显微镜)
1	13.5	1.5	0.25	0.75	100	标准压力	330	1.198	无
2	13.5	1.5	0.25	0.75	400	标准压力	330	1.198	无
3	13.5	1.5	0.25	0.75	100	标准压力	350	1.197	无
4	13.5	1.5	0.25	0.75	400	标准压力	350	1.197	无
5	13.5	1.5	0.25	0.75	100	6-8 毫巴	330	1.199	无
6	13.5	1.5	0.25	0.75	400	15	330	1.200	无
7	13.5	1.5	0.25	0.75	100	3	350	1.199	无
8	13.5	1.5	0.25	0.75	400	3	350	1.199	无

[0187] ¹⁾ 在实施例1-8中使用硅氧烷1。

[0188] 对比实施例1-8表明缩合以得到较高分子量的材料既不可在标准压力下也不可在此高真空下实现。相比于起始材料, 溶液的粘度在测量精度内保持不变。转速的变化以及因此引入的剪切能量的变化和外壳温度的变化也不会导致粘度的变化。光学显微镜分析表明, 聚硅氧烷组分仅仅物理结合到挤出材料中。这是令人惊讶的, 因为聚硅氧烷组分的结合在US 5414054和US 5821321中是可能的。然而, 在本文中引入的与催化剂组合的聚硅氧烷组分可能不适于制备共聚物。

[0189] 表2: 本发明实施例(使用双螺杆挤出机和高粘度反应器的反应器组合)

[0190]

实施例	PC kg/h	催化剂 MBkg/h	催化剂 %	硅氧烷 ²⁾ kg/h	速度 rpm	真空	外壳温度 ℃	粘度	掺入 (光学显微镜)
9 ¹⁾	13.5	1.5	0.25	0.75	200	200 毫巴 (TSE Z2) 0.9 毫巴 (HVR)	350 (TSE) 350 (HVR)	1.294	有
10	13.5	1.5	0.25	0.75	400	120 毫巴 (TSE Z2) 0.5 毫巴 (HVR)	350 (TSE) 350 (HVR)	1.282	有
11	13.5	1.5	0.25	0.75	300	200 毫巴 (TSE Z2) 0.8 毫巴 (HVR)	350 (TSE) 350 (HVR)	1.337	有

[0191] ¹⁾ 共缩合物中所含的重排结构的浓度: (Ia) 65 ppm, (IIa) 51 ppm, (IIIa) 14ppm 和 (IVa) 23ppm, 基于所述共缩合物且在水解后测定。

[0192] ²⁾ 在实施例9中, 使用硅氧烷2。在实施例10中, 使用硅氧烷3, 并且在实施例11中, 使用硅氧烷4。

[0193] 本发明实施例9-11表明高分子量产品可以在本发明的机器配置中实现。已通过反应性挤出获得的产物的溶液粘度在高粘度注塑成型或挤出类型的范围内。

[0194] 通过光显微镜图像显示存在聚硅氧烷结构域的均匀分布。

[0195] 根据本发明的方法获得的嵌段共缩合物的剪切粘度和常规商购的含硅氧烷嵌段共缩合物和基于双酚A的常规直链聚碳酸酯的剪切粘度示于表3中。

[0196] 表3: 在300℃在不同的剪切速率下的剪切粘度 (高压毛细管流变仪)

[0197]

剪切速率[s ⁻¹]	Makrolon® 2808 (对比实施例) 粘度[Pas]	Lexan® EXL1414T (对比实施例) 粘度[Pas]	Lexan® EXL9330 (对比实施例) 粘度[Pas]	Example 9 (本发明实施例) 粘度[Pas]	Example 10 (本发明实施例) 粘度[Pas]
50	570*	525	484	547	451
100	554	479	437	484	407
200	532	417	387	397	336
500	456	332	315	270	232
1000	363	258	243	201	165
1500	302	216	202	169	138

[0198] *在50 s⁻¹外推的值。

[0199] 从表3中明显可见在本发明实施例中粘度在相对高的剪切速率显著下降。例如, 在直链聚碳酸酯(Makrolon® 2808)的情况下, 此粘度(与可比零粘度相比)在高剪切速率下高于本发明实施例的情况。出人意料的是, 因此本发明材料的流动性(具有类似或甚至更高的起始粘度)在剪切下比在界面法中获得的常规商购硅氧烷嵌段共聚碳酸酯更高。这是令人惊讶且不可预见的。

[0200] 表4: 熔体稳定性 (MVR 300℃在不同的停留时间之后)

[0201]

停留时间[min]	Makrolon 2808 (对比实施例) MVR	Lexan EXL1414T (对比实施例) MVR	Lexan EXL9330 (对比实施例) MVR	实施例 9 (本发明实施例) MVR	实施例 10 (本发明实施例) MVR
4	9.76	7.28	8.75	8.11	10.39
20	9.77	7.04	10.61	8.10	10.37
30	9.84	8.35	11.0	7.90	10.29
Δ (4 / 30 min)	0.08	1.07	2.25	0.21	0.1

[0202] 出人意料的是,尽管本发明的样品(实施例9和10)是在反应性挤出方法中生产的,但是本发明的样品表现出高熔体稳定性。该熔体稳定性甚至出乎意料地高于在界面法中获得的含硅氧烷的聚碳酸酯的情况。

[0203] 在不同壁厚下的机械行为:

[0204] 对于机械试验,通过注塑成型制备具有楔形几何体的试棒。

[0205] 将V形缺口在不同的位置(不同厚度)施加在楔形样品上。在不同的厚度下,样品具有缺口半径为0.10 mm和0.25 mm的V形缺口。

[0206] 在室温下对每个样品进行三点弯曲试验。

[0207] 这些试验在具有10 mm/min的应变速率以及42 mm的支撑边缘之间的距离(参见图2)的Instron 5566测试机上进行。

[0208] 表5:

[0209]

	Makrolon 2808 (对比实施例)	实施例9 (本发明实施例)
临界厚度(0.10 mm)	5.65 ± 0.05 mm	> 7.0 mm
临界厚度(0.25mm)	6.75 ± 0.25 mm	> 7.0 mm

[0210] 可以表明,当与标准的聚碳酸酯材料比较时,根据本发明的材料的临界厚度更高。标准聚碳酸酯样品对于0.1 mm的缺口半径显示出5.65 mm的临界厚度,而本发明材料在该厚度下仍是可延展的(临界厚度高于7.0 mm)。

[0211] 加入乙酸钠的效果:

[0212] 类似于上述实施例进行反应性挤出。与上文的实施例不同的是,使用具有1.3 ppm的乙酸钠形式的钠含量的硅氧烷。挤出数据设定如下所示。

[0213] 表6:

[0214]

实施例	PC kg/h	催化剂 MBkg/h	催化剂 %	硅氧烷 kg/h	速度 rpm	真空	外壳温度 ℃	粘度 η_{rel}
12	27	3	0.25	1.5	600	350 毫巴 (ZSK Z2) 1.1 毫巴 (HVR)	350 (ZSK) 350 (HVR)	1.288

[0215] 类似于上述实施例进行反应性挤出。与上文的实施例不同的是,使用具有2.5 ppm的苯甲酸钠形式的钠含量的硅氧烷。挤出数据设定如下所示。

[0216] 表7:

[0217]

实施例	PC kg/h	催化剂 MBkg/h	催化剂 %	硅氧烷 kg/h	速度 rpm	真空	外壳温度 ℃	粘度 η_{rel}
13	45	5	0.25	2.5	680	180 毫巴(ZSK Z2) 1.0 毫巴(HVR)	350 (ZSK) 350 (HVR)	未确定

[0218] 因此,可以表明,通过使用特定的助催化剂,可以显著提高反应器的吞吐量。

[0219] 从表8中明显可见,尽管使用了碱性物质,并且虽然未使用淬灭剂或稳定剂,但是所得的嵌段共缩合物显示出高熔体稳定性。

[0220] 表8:在不同的停留时间后,根据ISO 1133的MVR (300℃;1.2千克)

[0221]

	实施例12	实施例13
MVR 5 min	8.3	9.0
20 min	8.4	9.1
30 min	8.3	9.2

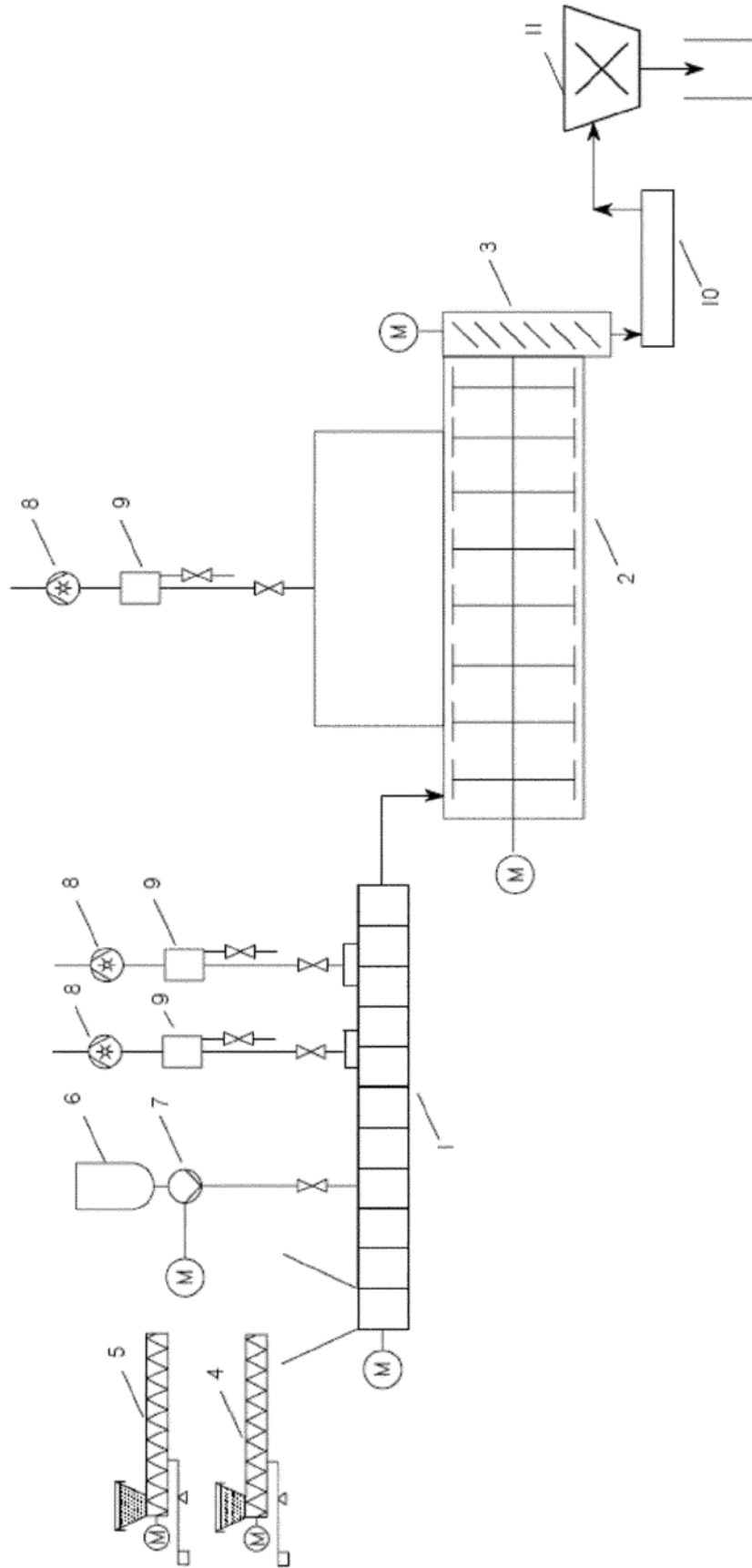


图 1

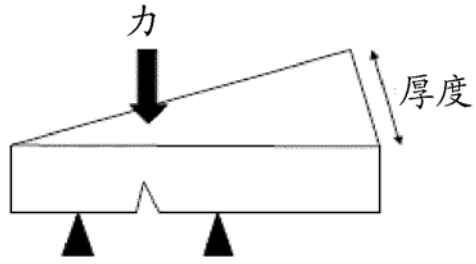


图 2