

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 69/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480012672.9

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100383191C

[22] 申请日 2004.3.5

[21] 申请号 200480012672.9

[30] 优先权

[32] 2003.3.10 [33] DE [31] 10310284.1

[86] 国际申请 PCT/EP2004/002275 2004.3.5

[87] 国际公布 WO2004/081112 德 2004.9.23

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.10

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 M·默特拉特 M·埃尔克伦茨
K·霍尔恩

[56] 参考文献

DE10105714A1 2002.6.6

CN1398920A 2003.2.26

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘维升 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 16 页

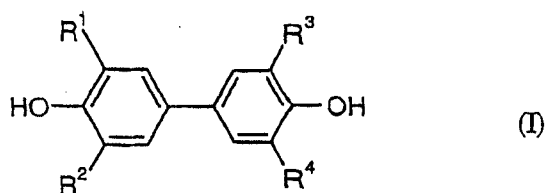
[54] 发明名称

基于聚碳酸酯的组合物

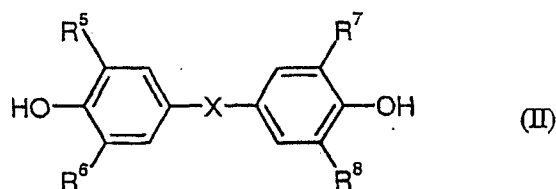
[57] 摘要

本发明涉及具有特别好的低温性能和特别好的 ESC 性能的耐冲击改性聚碳酸酯的用途，用于要求特别好的低温性能和特别好的 ESC 性能的领域，例如汽车工业或外部用途。本发明还涉及所述新改性的聚碳酸酯组合物本身，还涉及由它们组成的模塑件和挤出物。

1、组合物，它们含有 89-99 重量 % 共聚碳酸酯(A)，它是由 0.1 摩尔 % 至 46 摩尔 % 下式(I)化合物：



式中 R^1 - R^4 彼此独立地表示 H、 C_1 - C_4 烷基、苯基、取代苯基或卤素，和补充量的即 99.9 摩尔 % 至 54 摩尔 % 下式(II)化合物作为双酚单体形成得到的：



式中 R^5 - R^8 彼此独立地表示 H、 CH_3 、Cl 或 Br，X 是 C_1 - C_5 亚烷基、 C_2 - C_5 烷叉基、 C_5 - C_6 环亚烷基、 C_5 - C_{10} 环烷叉基，以及 11-1 重量 % 的改性剂(B)，它选自聚丙烯酸丁酯芯-壳改性剂、烯烃改性剂、聚(苯乙烯-b-乙烯-co-丁烯-b-苯乙烯)改性剂、使用甲基丙烯酸甲酯接枝的丙烯酸丁酯橡胶、使用甲基丙烯酸甲酯接枝的硅氧烷丙烯酸丁酯橡胶或两种或多种这些改性剂的混合物。

2、根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于(A)是由 34-26 摩尔 % 式(I)双酚单体和补充量的式(II)双酚单体形成得到的。

3、根据权利要求 2 所述的组合物，其特征在于式(I)单体是二羟基联苯酚，而式(II)单体是双酚 A。

4、根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于(A)的含量是 91-99 重量 %，(B)的含量是 9-1 重量 %。

5、根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于(B)是使用甲基丙烯酸甲酯接枝的丙烯酸丁酯橡胶或使用甲基丙烯酸甲酯接枝的硅氧烷丙烯酸丁酯复合橡胶。

6、根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于把以组合物计最多

10 重量%纯双酚 A 聚碳酸酯混入到该组合物中。

7、根据权利要求 6 所述的组合物,其特征在于使用 M_w 为 31 000 g mol^{-1} 和相对溶液粘度为 1.31 的聚碳酸酯作为纯双酚 A 聚碳酸酯。

8、根据权利要求 1 所述的组合物用于生产模塑件和挤出物的用途。

9、使用根据权利要求 1 所述的组合物生产的模塑件和挤出物。

基于聚碳酸酯的组合物

本发明的主题在于具有特别好的低温性能和特别好的 ESC 性能的耐冲击改性聚碳酸酯在要求特别好的低温性能和特别好的 ESC 性能的应用中的用途,例如在汽车构造或外部应用中的用途,还提供这些新的改性聚碳酸酯组合物本身,和由这些改性聚碳酸酯组合物生产的模塑件和挤出物。

长久以来一直在寻求用于汽车构造和其它外部应用的聚碳酸酯,它们尽可能具有耐化学性,优选地是透明的,它们一方面是耐低温的,另一方面还显示出很高的热稳定性。

由 JP-A 5 117 382 已经知道基于 4,4'-二羟基联苯和 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷的共聚碳酸酯,EP-A 10 544 407、US-A 5 470 938、US-A 5 532 324 和 US-A 5 401 826 也说明了这些聚碳酸酯,与由纯双酚生产的市售普通聚碳酸酯相比,它们特别是耐化学性的、耐热的和不易燃的,还具有同样的机械性能和透明性。

DE-A 10 047 483 描述了由 4,4'-二羟基联苯和 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)生产的共聚碳酸酯,它们显示出特别好的低温性能。

DE-A 10 135 465 描述了由 4,4'-二羟基联苯和 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)生产的共聚碳酸酯和由纯 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷生产的聚碳酸酯的共混物,与双酚 A 聚碳酸酯相比它们具有明显改进的低温性能。

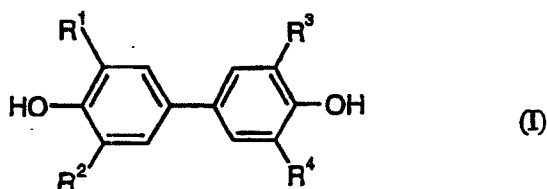
DE-A 10 105 714 描述了由 4,4'-二羟基联苯和 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)生产的共聚碳酸酯与 ABS 接枝聚合物的共混物,它们显示出特别好的 ESC 性能和低温性能。但是,它们的 ABS 含量意味着与纯共聚碳酸酯相比,这些共混物的热稳定性、耐热性比较差,耐气候性比较差(在紫外光辐照下 ABS 聚合物交联)。

因此,本发明的目的在于改进由 4,4'-二羟基联苯和 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)生产的共聚碳酸酯的 ESC 性能,同时保持由 4,4'-二羟基联苯和 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)所生产共聚碳酸酯的已知的特别好的低温性能,和基本上保持其热稳定性、耐热性和改善耐气候性。

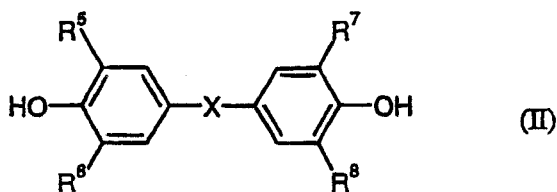
令人惊奇地, 现在发现了使用以最终产物量计少量的聚丙烯酸丁酯芯-壳改性剂, 或烯烃改性剂, 或使用聚(苯乙烯-b-乙烯-co-丁烯-b-苯乙烯)改性剂或硅氧烷-丙烯酸橡胶改性剂, 可以使除双酚 A 外还含有特定二羟基联芳基(例如 4,4'-二羟基联苯)作为共聚单体的共聚碳酸酯改性, 实现与由 4,4'-二羟基联苯和 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)生产的纯共聚碳酸酯相比 ESC 性能获得改善, 同时还具有良好的低温性能和良好的热稳定性和耐热性。

这是特别出人意外的, 因为在生产改性聚碳酸酯时, 一般不可能预料改性聚碳酸酯最后显现出什么样的性能。起始聚合物和改性剂的性能在某些情况下可能增强、消失和改变(在任一方向), 在一些情况下起始聚合物和改性剂可能甚至不再是均匀溶混的等。简而言之, 不可能作出任何预料, 并且这里列出的结果决不是显而易见的, 而相反地是极其令人惊奇的。

因此, 本发明涉及组合物, 它们含有(A)89-99 重量%共聚碳酸酯, 它是由 0.1 摩尔%至 46 摩尔%, 优选地 11 摩尔%至 34 摩尔%, 特别地 26 摩尔%至 34 摩尔%下式(I)化合物:



式中 R^1 - R^4 彼此独立地表示 H、 C_1 - C_4 烷基、苯基、取代苯基或卤素, 优选表示 H、 C_1 - C_4 烷基或卤素, 特别优选地都表示同样的基, 尤其是表示 H 或叔丁基, 和补充量的即 99.9 摩尔%至 54 摩尔%, 优选地 89 摩尔%至 66 摩尔%, 特别地 74 摩尔%至 66 摩尔%的下式(II)化合物作为双酚单体形成得到的:



式中 R^5 - R^8 彼此独立地是 H、 CH_3 、Cl 或 Br, X 是 C_1 - C_5 亚烷基

(Alkylen)、 C_2 - C_5 烷叉基(Alkyliden)、 C_5 - C_6 环亚烷基、 C_5 - C_{10} 环烷叉基, 以及(B)11-1 重量% 改性剂, 它们选自聚丙烯酸丁酯芯-壳改性剂、烯烃改性剂、聚(苯乙烯-b-乙烯-co-丁烯-b-苯乙烯)改性剂、有至少一种乙烯基单体接枝聚合物的橡胶接枝聚合物或两种或多种这些改性剂的混合物。共聚物(A)与各个改性剂(B)的优选混合物是 91-99 重量% (A), 更特别优选地 93-99 重量% (A)与相应补充量的改性剂(B)的混合物。

本发明的主题还在于本发明的组合物在要求特别好的 ESC 性能和低温性能、耐热性和热稳定性的技术领域作为材料的用途。

适合于本发明聚碳酸酯组合物的改性剂(B)应该理解是(B1)聚丙烯酸丁酯芯-壳改性剂, 例如像在 US 3 562 235(第 1 栏第 28 行至第 4 栏第 72 行)、US 3 808 180(第 3 栏第 21 行至第 10 栏第 55 行)或 US 3 859 389(第 2 栏第 58 行至第 5 栏第 15 行和第 5 栏第 35 行至第 6 栏第 54 行)中所描述的, (B2)选自聚乙烯、聚丙烯和丙烯与乙烯共聚物的烯烃聚合物, 例如是在 US 3 431 224(第 2 栏第 48-72 行和第 3 栏第 1-7 行)中描述的所有烯烃聚合物, (B3)聚(苯乙烯-b-乙烯-co-丁烯-b-苯乙烯)改性剂, 根据 ASTM-D412, 它的拉伸强度大于 20MPa 而小于 50 MPa, 根据 ASTM-D412, 它的 300%模量为 1-10MPa, 根据 ASTM-D412, 它的断裂伸长率为 400-1500%, 根据 ASTM-D2240, 它的硬度为 30-100 Shore A, 密度为 0.85-1.0 g/m³, 苯乙烯含量为 12-35 重量%, 或(B4)在橡胶上接枝聚合至少一种乙烯基单体可得到的橡胶接枝聚合物, 该橡胶由以总量 100 重量%计 10-90 重量%聚有机硅烷橡胶和 10-90 重量%聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶以“不可分离的联锁方式”组成, 平均粒度 0.08-0.6 μ m, 例如在 US 4 888 388(第 3 栏第 68 行至第 7 栏第 6 行)中所描述的, 或在(B4)中描述的接枝共聚物橡胶化合物与乙烯基单体的混合物(B5), 同样例如记载在 US 4 888 388(第 7 栏第 7 行至第 7 栏第 65 行)中。

在这些类化合物中优选的改性剂是 Paraloid EXL 2300[®]和 3300[®](Rohm & Haas)、Ktaton G[®] 系列的化合物(Shell)、S-Serie[®]的 Metablene(Mitsubishi Rayon)和聚丙烯(Novolene Technology Holdings C.V.).

在这些类化合物中特别优选的改性剂是 Paraloid EXL

2300[®](Rohm & Haas), Kraton G 1651[®](Shell)、Metablen S2001[®](Mitsubishi Rayon)和 Novolen 1100 L (Novolen Technology Holdings C.V.).

Ktaton G 1651[®]、Metablen S2001[®]和 Novolen 1100 L[®]是非常特别优选的。

作为接枝聚合物 B, 优选地使用具有芯-壳结构的那些接枝聚合物 B. 优选的接枝基料 B.11 例如是丙烯酸酯橡胶和硅氧烷丙烯酸酯复合橡胶。

这些接枝基料的平均粒度(d_{50} 值)一般为 0.01-5 μm , 优选为 0.05-2 μm , 特别为 0.1-1 μm .

平均粒度 d_{50} 是在其上和其下均有 50 重量%颗粒的直径。可以采用超离心测量法(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. and Z. Polymere 250(1972)782-1796)测量平均粒度。

这些接枝基料的凝胶部分是至少 30 重量%, 优选地至少 40 重量%(在甲苯中测定的)。

在适当溶剂中在 25 $^{\circ}\text{C}$ 测量了凝胶含量(M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977)。

作为接枝基料 B.11 特别优选的是那些丙烯酸酯橡胶或硅氧烷丙烯酸酯复合橡胶, 它们适合于具有芯-壳结构的接枝聚合物 C, 并且它们含有 0-100 重量%, 优选地 1-99 重量%, 特别地 10-99 重量%, 特别优选地 30-99 重量%聚有机硅氧烷组分, 和 100-0 重量%, 优选地 99-1 重量%, 特别地 90-1 重量%, 特别优选地 70-1 重量%聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶组分(各橡胶组分总量为 100 重量%)。

作为优选的硅氧烷丙烯酸酯橡胶, 可以使用在 JP 08 259 791-A、JP 07 316 409-A 和 EP-A-0 315 035 中描述的那些产品。这些申请中的各内容也引入到本申请。

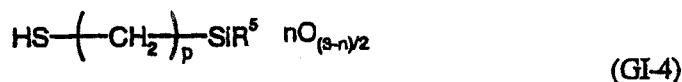
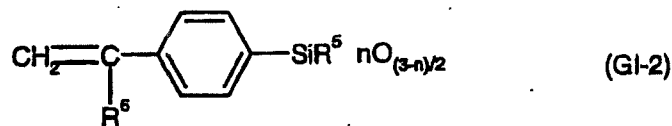
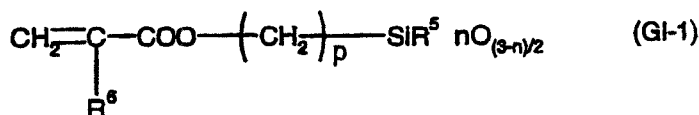
采用乳液聚合法, 让有机硅氧烷与多官能交联剂反应可以制备在硅氧烷-丙烯酸酯复合橡胶中的聚有机硅氧烷组分。此外, 通过添加适当的不饱和有机硅氧烷还可能往该橡胶中引入接枝活性位点。

有机硅氧烷一般是环状的, 其中该环结构优选地含有 3-6 个硅原子。作为实例可以提到六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲

基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、三甲基三苯基环三硅氧烷、四甲基四苯基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷，它们可以单独使用或以两种或两种以上化合物的混合物使用。在硅氧烷丙烯酸酯橡胶中，在硅氧烷部分的结构中应含有有机硅氧烷组分，其量是以硅氧烷丙烯酸酯橡胶中的硅氧烷部分计至少 50 重量%，优选地至少 70 重量%。

一般而言，把 3-官能或 4-官能硅烷化合物用作交联剂。作为实例，可以提到下述特别优选的实例：三甲氧基甲基硅烷、三乙氧基苯基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷。4-官能支化剂，特别是四乙氧基硅烷是优选的。支化剂的量一般是 0-30 重量% (以在该硅氧烷丙烯酸酯橡胶中的聚有机硅氧烷组分计)。

为了往硅氧烷丙烯酸酯橡胶的聚有机硅氧烷组分中引入接枝活性位点，优选地使用具有下述结构之一的化合物：



式中：

R^5 代表甲基、乙基、丙基或苯基，

R^6 代表氢或甲基，

n 是 0、1 或 2 以及

p 是 1-6 中的数。

(甲基)丙烯酰氧基硅烷是形成结构(GI-1)的优选化合物。优选的(甲基)丙烯酰氧基硅烷例如是 β -甲基丙烯酰氧基乙基二甲氧基甲基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲氧基二甲基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯

酰氧基丙基乙氧基二乙基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基二乙氧基甲基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丁基二乙氧基甲基硅烷。

乙烯基硅氧烷，特别地四甲基-四乙烯基-环四硅氧烷是能形成结构 GI-2 的。

例如，p-乙烯基苯基-二甲氧基-甲基硅烷可以形成结构 GI-3。 γ -巯基丙基二甲氧基-甲基硅烷、 γ -巯基丙基甲氧基-二甲基硅烷、 γ -巯基丙基二乙氧基-甲基硅烷等可以形成结构(GI-4)。

这些化合物的量是 0-10 重量%，优选地 0.5-5 重量%(以聚有机硅氧烷组分计)。

由(甲基)丙烯酸烷基酯、交联剂和接枝活性单体单元可以生产出丙烯酸酯组分(接枝基料)，特别是后者在硅氧烷丙烯酸酯复合橡胶的情况下。

作为(甲基)丙烯酸烷基酯可以示例性地和优选地提到丙烯酸烷基酯例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯，以及甲基丙烯酸烷基酯例如甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸正月桂酯，特别优选地，丙烯酸正丁酯。

可以使用多官能化合物作为交联剂。这里，作为实例可以提到：乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯和 1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯。

例如下述化合物(单个或混合的)可以用于引入接枝活性位点：甲基丙烯酸烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯。甲基丙烯酸烯丙酯也可以起交联剂的作用。这些化合物的使用量是以硅氧烷丙烯酸酯复合橡胶中的丙烯酸酯橡胶组分计 0.1-20 重量%。

例如在 US-A 4 888 388、JP 08 259 791 A2、JP 07 316 409A 和 EP-A 0 315 035 中描述了在本发明组合物中优选使用的硅氧烷丙烯酸酯复合橡胶的生产方法以及它们用单体进行接枝。适合作为接枝聚合物 C 的接枝基料 C.1 是其硅氧烷和丙烯酸酯组分构成芯-壳结构的那些硅氧烷丙烯酸酯复合橡胶以及其中丙烯酸酯和硅氧烷组分相互完全穿透而构成网络(互穿网络)的那些硅氧烷丙烯酸酯复合橡胶。

在上述接枝基料上的接枝聚合反应可以在悬浮液、分散体或乳液

中进行。优选的是连续或间断的乳液聚合反应。可以使用自由基引发剂(例如过氧化物、偶氮化合物、氢过氧化物、过硫酸盐(Persulfaten)、过磷酸盐(Perphosphaten))并且任选地使用阴离子乳化剂(例如 carboxonium 盐、磺酸盐或有机硫酸盐)进行这种接枝聚合反应。这样可生成具有高接枝率的接枝聚合物,即高比例的接枝单体聚合物在橡胶化学上键合。

由(甲基)丙烯酸(C_1-C_8)烷基酯,优选地甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和/或丙烯酸叔丁酯生成接枝壳 C.2。

特别优选地,所述接枝壳由几种纯(甲基)丙烯酸(C_1-C_8)烷基酯中的一种或多种混合物组成,特别地由纯甲基丙烯酸甲酯组成。

特别优选的是与甲基丙烯酸甲酯接枝的丙烯酸丁酯橡胶或与甲基丙烯酸甲酯接枝的硅氧烷-丙烯酸丁酯复合橡胶。

前面作为合适化合物所描述的两种或两种以上改性剂(B)的混合物原则上也可以用作改性剂(B)。

非常特别优选的,并且其自身是本发明的主题的由改性剂(B)与共聚碳酸酯(A)形成的混合物,其中在每种情况下,34-26 摩尔%,特别地 33-27 摩尔%,尤其 32-28 摩尔%,更特别地 31-29 摩尔%,非常特别地 30 摩尔%式(I)双酚单体再用补足含量的式(II)双酚单体补充,这样合成出共聚碳酸酯(A)。

给出的双酚单体百分数是以聚碳酸酯中双酚总含量为 100%计的。纯双酚 A 聚碳酸酯应由 100%双酚 A 组成。这里没有考虑由碳酸酯或碳酸酯卤得到的碳酸酯含量。

具有以优选,特别优选或非常特别优选列举的组成的组合物是优选的,特别优选的或非常特别优选的。

但是,在说明书中概括地或在优选范围内提到的定义、比例和解释,也可以以任何方式彼此组合,换句话说单个范围和优选范围交叉。因此,它们应用于最终产物和应用于初级产物和中间产物。

现在,令人惊奇地发现,本发明的聚碳酸酯组合物显示出,与由 4,4'-二羟基联苯和 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)生产的共聚碳酸酯相比,其 ESC 性能获得改进,还具有良好的低温性能、良好的热稳定性和耐热性。

改性的共聚碳酸酯因此可以用作直到现在已知聚碳酸酯一般性能

都不合适的模塑件，具体地例如在电子领域、防护服领域，尤其是用于安全帽和护目镜，在建筑部门，用于覆盖物或装配玻璃系统，特别在交通工具领域用作薄膜、薄板、配件或外壳元件，而在光学领域，例如用作透镜和数据存储媒体和用作消费用品，更特别地要求将改进热稳定性或耐化学性与良好的低温性能结合的那些领域里。除此以外，在迄今因一般聚碳酸酯没有足够的低温性能而不使用它们的应用中，它们也可以代替其它的材料。

根据本发明，术语良好的低温性能应该理解(示例性而非限制性地)是良好的低温冲击强度，因为通常的聚碳酸酯在低温下变脆，因此易于断裂和破裂。

根据本发明，低温是低于 0℃ 的温度，特别优选地低于 -10℃，非常特别优选地低于 -20℃，尤其优选地低于 -30℃ 和尤其是低于 -40℃。

根据本发明，良好的 ESC 性能应该理解(示例性而非限制性地)是在异辛烷/甲苯(1/1)中在 22℃ 储存一小时后根据 DIN 53449/3(弯条试验(Biegestreif-test))在负载下具有良好的耐化学性。

根据本发明，良好的热稳定性应该理解(示例性而非限制性地)是本发明的组合物在材料加工温度高于 290℃，优选地高于 300℃ 下具有颜色和冲击强度的稳定性。

根据本发明，良好的耐热性应该理解(示例性而非限制性地)是在高于 140℃，优选地高于 150℃ 下该材料的尺寸稳定性。

优选的式(I)化合物是 4,4'-二羟基联苯(DOD)和 4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四(叔丁基)联苯、4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四(正丁基)联苯和 4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四(甲基)联苯，4,4'-二羟基联苯是特别优选的。

优选的式(II)化合物是 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷和 1,3-双[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-环己烷，特别是 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)和 1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)，非常特别优选 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)。

共聚碳酸酯(A)既可以含有一种式(I)化合物也可以含有多种式(I)化合物。

同样地，(A)既可以含有一种式(II)化合物也可以含有多种式(II)化合物。

通常由文献可以知道(共)聚碳酸酯的生产方法。

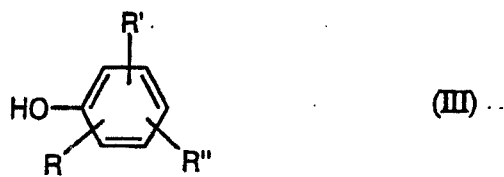
关于采用相界面法或熔体酯交换法生产聚碳酸酯，作为实例可以参看“Schnell”，聚碳酸酯化学和物理(Chemistry and physics of Polycarbonates)，聚合物评论(Polymer Reviews)，第9卷，Interscience Publishers，纽约，伦敦，悉尼，1964年，第33页起和聚合物评论，第10卷，“采用界面和溶液法的缩合聚合物(Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods)”，Paul W. Morgan，Interscience Publishers，纽约，1965年，第VIII章，第325页和EP-A 971790。

根据DE-A 2 119 779，优选地在溶液中，更特别地采用相界面法和均相法生产加入式(I)单体的共聚碳酸酯。此外，它们还可以采用已知聚碳酸酯生产方法(所谓的熔体酯交换法)在熔体中生产，例如在DE-A 1 96 46 401或DE-A 42 38 123中描述的方法。此外例如在US-A 3 494 885、4 386 186、4 661 580、4 680 371和4 680 372、EP-A 26 120、26 121、26 684、28 030、39 845、91 602、97 970、79 075、146 887、156 103、234 913和240 301以及DE-A 1 495 626和2 232 977中也描述了酯交换法(乙酸酯法和苯基酯法)。

本发明的改性剂(B)优选地是来自商业来源或按照上述专利说明书制备的。

作为合成过程的结果，聚合物(A)和改性剂(B)可能含有杂质。高纯度是人们希望的并力争达到的，因此它们以尽可能高纯度用来生产改性的共聚碳酸酯。

本发明的改性共聚碳酸酯可以含有各种末端基团。这些基团是通过链终止剂引入的。在本发明的意义内，链终止剂是下式(III)的那些链终止剂：



式中 R、R'和 R''可以彼此独立地表示 H，任选地支化 C₁-C₃₄ 烷基/环烷基、C₇-C₃₄ 烷芳基或 C₆-C₃₄ 芳基，例如丁基苯酚、三苯甲基苯酚、枯基苯酚、苯酚、辛基苯酚，优选地丁基苯酚或苯酚。共聚碳酸酯(A)

可以含有与双酚 A 聚碳酸酯(B)的相同或不同末端基团。

共聚碳酸酯(A)可以含有少量的支化剂，其量是 0.02-3.6 摩尔 % (以二羟基化合物计)。合适的支化剂是适合于聚碳酸酯生产的具有三个或三个以上的官能团，优选地具有三个或三个以上酚 OH 基团的那些化合物，例如 1,1,1-三-(4-羟基苯基)乙烷和靛红双甲酚。

可以往本发明的组合物混入辅助物质和增强材料，以改变它们的性能。合适的实例尤其包括热和紫外稳定剂、流动助剂、脱模剂、阻燃剂、颜料、细分散矿物、纤维材料，例如烷基和芳基的亚磷酸酯、磷酸酯、磷烷，低分子量羧酸酯、卤素化合物、盐、白垩、二氧化硅粉、玻璃纤维和碳纤维及其组合。例如在 WO 99/55772，第 15-25 页和在塑料添加剂(Plastics Additives), R. Gächter and H. Müller, Hanser Publishers 1983 年中描述了这样一些化合物。

此外，还可以往本发明的改性共聚碳酸酯添加其它的聚合物，例如其其它的聚碳酸酯、聚烯烃、聚氨酯、聚酯和聚苯乙烯。

优选地可以把双酚 A 聚碳酸酯混入到本发明的改性共聚碳酸酯中。特别优选地可以把 Makrolon 3108 混入到本发明的改性共聚碳酸酯中。

优选地，使用以本发明的改性共聚碳酸酯计最多 10 重量 % Makrolon 3108，特别优选最多 5 重量 %。

Makrolon 3108 是一种双酚 A 基的非支化均聚碳酸酯，其平均分子量 M_w 是 31000 g.mol⁻¹。

优选地，可以使用常规设备把这些物质添加到聚碳酸酯成品中，但根据需要也可以在生产过程的另一阶段加入这些物质。

使用共聚碳酸酯(A)的分子量 M_w (平均分子量)是 10 000-60 000，优选地 M_w 20 000-55 000，通过测量在二氯甲烷中或在以重量计等量苯酚/邻二氯苯的混合物中的相对溶液粘度可以测定这些分子量，采用光散射校正。其可能已经含有例如也可以添加到本发明共混物中的添加剂或稳定剂。

本申请的主题还在于本发明的改性共聚碳酸酯本身。

本发明的改性共聚碳酸酯是在温度 240-380℃，优选地 260-360℃ 下采用通常方法热塑性可加工的。采用已知方法，通过注塑或通过挤塑可以生产任何种类的模塑件和薄膜。本发明的主题还在于使用本发

明改性共聚碳酸酯生产的模塑件和挤出物。

本发明的改性共聚碳酸酯易溶于溶剂，例如氯代烃，像二氯甲烷，因此可以采用已知的方法加工成流延薄膜。

例如耐热性、热稳定性、良好的低温性能和耐化学性之类的性能组合使得本发明的改性共聚碳酸酯有着广泛的用途成为可能。这里可以示例性地而无任何限制性地提到的本发明共混物的可能应用，它们是：

1、安全屏板，众所周知，它们在建筑、车辆和飞机许多领域中是需要的，并用作头盔的护目镜，

2、生产薄膜，特别是滑雪薄膜，

3、生产吹塑制品(例如参见 US 专利 2 964 794)，例如 1-5 加仑水瓶，

4、生产透光薄板，特别是空腔薄板，例如用于覆盖建筑物像车站、温室和照明设备空腔薄板，

5、生产光学数据存储器，

6、用于生产交通信号灯套或交通标志，

7、用于生产泡沫塑料(例如参见 DE-B 1 031 507)，

8、用于生产线和丝(例如参见 DE-B 1 137 167 和 DE-A 1 785 137)，

9、作为照明应用的含有玻璃纤维的半透明塑料(例如参见 DE-A 1 554 020)，

10、作为含有硫酸钡、二氧化钛和/或氧化锆的半透明塑料或有机聚合物丙烯酸酯橡胶(EP-A 634 445、EP-A 269 324)，用于生产透光的和光散射的模塑件，

11、用于生产精密注塑制品，例如透镜支架，为此目的而使用有一定含量玻璃纤维的聚碳酸酯，它们任选还含有以总重量计约 1-10 重量 % MoS_2 ，

12、用于生产光学仪器部件，特别地照相机和摄影机的透镜(例如参见 DE-A 2 701 173)，

13、作为光传输载体，特别地作为光缆(例如参见 EP-A 1 089 801)，

14、作为用于电缆和用于插头外壳和插座的电绝缘材料，

15、生产具有改进耐香水、须后水和汗液的移动电话外壳，

16、网络接口设备，

- 17、作为有机光电导体的支持物，
- 18、用于生产灯，例如探照灯，即所谓“前灯”，散射体或内透镜，
- 19、医学应用，例如氧合器、透析机，
- 20、食品应用，例如像瓶、器皿和巧克力模具，
- 21、汽车领域的应用，其中可以与燃料和润滑油进行接触，例如像保险杠，任选地呈与ABS或合适橡胶的合适共混物形式，
- 22、用于运动器件，例如像障碍滑雪杖或滑雪靴夹，
- 23、用于家用物品，例如像洗碗槽和邮箱，
- 24、用于外壳，例如像配电箱，
- 25、用于电动牙刷和吹风机的外壳，
- 26、具有改进耐洗涤剂液的透明洗衣机观察孔，
- 27、防护眼镜、光学校正眼镜，
- 28、具有改进耐厨房蒸汽，特别地耐油蒸汽的厨房用具的灯罩，
- 29、药品包装膜，
- 30、芯片盒和芯片外壳，
- 31、防护服，例如安全帽和护目镜，
- 32、用于其它的应用，例如像带小门的门或动物笼。

本发明的组合物彼此独立地特别适合用于防护服、光学应用、药品和食品应用、薄膜、汽车领域、外部应用和电子领域。

特别地，可以由本发明的高分子量的、芳族的、改性的共聚碳酸酯生产薄膜。这些薄膜的优选厚度是 1-1500 μm ，特别优选厚度 10-900 μm 。

得到的薄膜可以采用已知的方法，优选地按照比 1:1.5 至 1:5 进行单轴向或双轴向拉伸。

可以采用已知的薄膜生产方法，例如采用聚合物熔体挤塑通过缝口模头、采用在薄膜吹塑机上吹塑、采用热成型或铸塑生产这些薄膜。这些薄膜本身可能单独使用。因此，可以采用常规的方法将它们与其它塑料薄膜生产复合薄膜，由于取决于所希望的应用和复合薄膜的最后性能，所有已知的薄膜原则上都适合用作其组分。可以用两种或两种以上薄膜生产复合薄膜。

此外，本发明的改性聚碳酸酯也可以用于其它的层压系统，例如像用于共挤塑板。

下面的实施例用于说明本发明而非限制其发明:

实施例

采用在熔体中的已知生产方法,例如在 DE-A 42 38 123 中描述的方法,和在相界面上,例如在“Schnell”,聚碳酸酯化学和物理(Chemistry and Physics of Polycarbonates),聚合物评论(Polymer Reviews),第9卷,Interscience Publishers,纽约,伦敦,悉尼,1964年,第33页起描述的方法,合成了使用的聚碳酸酯。

在实施例1中,生产出具有30摩尔%二羟基联苯(DOD)和70摩尔%双酚A的聚碳酸酯作为共聚碳酸酯(A)。叔丁基苯酚用作链终止剂。这些颗粒的相对溶液粘度是1.30,平均分子量 M_w 是 20 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

从市场上获得的化合物 Paraloid® EXL 2300(用甲基丙烯酸甲酯接枝的丙烯酸丁酯橡胶),Kraton® G 1651、Metablen® S2001(用甲基丙烯酸甲酯接枝的硅氧烷丙烯酸丁酯复合橡胶)和 Novolen® 1100 L 用作改性剂(B)。

在实施例2-7中,另外使用了以相对溶液粘度(η_{rel})1.31表示的,分子量为 31 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的双酚A聚碳酸酯。

在对比实施例1中,生产出具有30摩尔%二羟基联苯(DOD)和70摩尔%双酚A的共聚碳酸酯。这些颗粒的相对溶液粘度是1.30。

在对比实施例2中,使用了以相对溶液粘度(η_{rel})1.31表示的,分子量为 31 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的双酚A聚碳酸酯。

在对比实施例3(DE-A 101 05 714)中,采用乳液聚合法生产出具有70摩尔%共聚碳酸酯,其中有30摩尔%二羟基联苯(DOD)和70摩尔%双酚A且 M_w 是 25 620 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,和13摩尔%接枝聚合物,其中在60重量%颗粒状交联聚丁二烯橡胶($d_{50}=0.28\mu\text{m}$)上有40重量%苯乙烯和丙烯腈的共聚物(比为73:27),并与17摩尔%苯乙烯/丙烯腈共聚物(苯乙烯/丙烯腈比为72:28)共混,在20℃的二甲基甲酰胺中测量的特性粘度为0.55 dl/g。

在25℃在浓度5 g/l的二氯甲烷中测量相对溶液粘度。

根据 ISO 180/4A 的挠曲冲击试验用于测量冲击强度。在每种情况下测量十个试样。大多数试样的测量值列于表1。

根据 DIN 53449/3(弯条试验)测量在异辛烷/甲苯(1/1)中在负载下

的耐化学性，以测定 ESC 性能。

测量了样品在 290℃ 与 300℃ 的热稳定性。采用在各种温度下注塑制备试验件，然后采用目视方法评价。

使用 ZSK 32(双螺杆挤出机, Werner & Pfleiderer, Stuttgart)在 300℃ 进行混配得到共混物，其生产量为 10 kg/h。

表 1 列出组成，其值是以组合物的重量 % 表示的。

表 1(以组合物的重量 % 表示的值)

实施例	1	2	3	4	5	6	对比例1	对比例2
组分A	95	92	87	95	92	95	100	-
BPA-PC	-	3	3	3	3	-	-	100
Paraloid EXL 2300	5	-	-	-	-	-	-	-
Kraton G1651	-	5	10	-	-	-	-	-
Novolen 1100L	-	-	-	2	5	-	-	-
Metablen S2001	-	-	-	-	-	5	-	-

表2

低温冲击强度和负载下的耐化学性结果

实施例	弯条试验	弯条试验	弯条试验	根据 ISO 180/4A [kJ/m ²] 的缺口耐冲击性					
	0 %	0.6 %	1.0 %	0 °C	-20 °C	-30 °C	-40 °C	-50 °C	-60 °C
实施例1	ng	5 ng	46s	-	47z	44z	8x37z, 2x25s	-	-
实施例2	ng	3 x ng, 90z	74z	-	41z	-	41z	10x20s	-
实施例3	ng	Ng	81z	-	36z	-	34z	10x19s	-
实施例4	ng	3 x ng, 73z	54*s	-	54z	-	54z	52z	5x43z, 5x30s
实施例5	ng	4 x 84z	54z	-	43z	-	37z	7x34z, 3x29s	-
实施例6	ng	2 x ng, 65z	35*s	-	43z	-	38z	36z	5x35z, 5x28s
对比	ng	8s	7s	-	54z	-	-	51z	47z
实施例1	ng	8s	8s	95z	z/s	15s	-	-	-

ng: 未断裂, z: 韧性, s: 脆性破裂

* 边缘龟裂

** 横向龟裂

“5ng”: 5个具有“ng” = 未断裂结果的试样

“3 x ng, 90z”系指: 4个测量试样, 3个具有结果“ng”的试样, 1个具有90kJ/m²的缺口耐冲击性(缺口耐冲击性)的试样, z=韧性。

由表 2 清楚看出, 与对比实施例中列出的未改性聚碳酸酯相比, 改性的聚碳酸酯令人惊奇地显示出明显改善的耐化学性。这意味着在边缘纤维应变下的弯条试验中, 它们没有断裂, 或只是在受到比在未改性聚碳酸酯情况下大得多的力时才断裂。令人惊奇地, 大部分改性样品(实施例 2、3、5)甚至在 1.0% 边缘纤维应变时还显示出韧性。相反地, 对比实施例在最小负载下在边缘纤维应变下显示出不希望的脆性破裂性。同样引人注目的是除了它们的良好耐化学性外, 改性样品的缺口耐冲击性的韧性/脆性转变出现在温度-40℃至-50℃, 在实施例试样 4 和 6 的情况下, 甚至低到-60℃。尽管对比实施例 1 显示出韧性/脆性转变温度低于-60℃, 但它的耐化学性是非常差的。

表 3 热稳定性结果

实施例	1	2	3	4	5	6	对比实施例 3
290℃ ¹⁾	1	1	1	1	1	1	3
300℃ ¹⁾	1	1	1	1	1	1	2

¹⁾注塑温度

目视评价热稳定性(计分: 1、2、3)

分(数)越高, 试样损伤越严重并表示在其表面相应的缺陷。分 1 表示没有任何表面缺陷或条纹的形成, 2 表示小的表面缺陷或条纹形成。分 3 表示有严重的表面缺陷或条纹的形成。可以看到所有的本发明模塑组合物具有优于对比实施例 3 的热稳定性。

因此, 这些实施例清楚地证明了本发明改性聚碳酸酯令人惊奇的优越性, 这表现在明显优越的耐化学性并同时具有良好的低温性能和耐热性。