



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117597379 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 23

(21) 申请号 202280047817.7

(22) 申请日 2022.06.27

(30) 优先权数据

21183770.3 2021.07.05 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/067472 2022.06.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/280607 DE 2023.01.12

(71) 申请人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 A·塞德尔 J·海尔 A·贝尔廷

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 章敏 张华

(51) Int.Cl.

C08G 64/14 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

C08G 64/24 (2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

具有羧基端基的聚碳酸酯以及制备给聚碳酸酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及芳族聚碳酸酯,其含有:A) 衍生自羟基苯甲酸并作为端基存在的具有游离COOH官能团的结构单元,和B) 衍生自羟基苯甲酸的结构单元,其中组分B) 选自以下的至少一种代表:B1) 衍生自羟基苯甲酸并作为端基存在的具有酯化COOH官能团的结构单元,和B2) 衍生自羟基苯甲酸的结构单元,其以通过酯基或酸酐基并入聚合物链中的形式存在,其中组分A的量与组分B的量的摩尔比为1.3至50,以及涉及共聚物和热塑性模塑料,以及含有这种聚碳酸酯或共聚物的成型制品,制备所述聚碳酸酯的方法,和该聚碳酸酯用于制备共聚物的方法和用途。

1. 芳族聚碳酸酯,其含有

A) 衍生自羟基苯甲酸并作为端基存在的具有游离COOH官能团的结构单元,和

B) 衍生自羟基苯甲酸的结构单元,

其中组分B)选自以下的至少一种代表

B1) 衍生自羟基苯甲酸并作为端基存在的具有酯化COOH官能团的结构单元

和

B2) 衍生自羟基苯甲酸的结构单元,其以通过酯基或酸酐基并入聚合物链中的形式存在,

其中组分A的量与组分B的量的摩尔比为1.3至50。

2. 根据权利要求1所述的芳族聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯的特征在于酸值为0.5至10mg氢氧化钾(KOH)/g,其在作为溶剂的二氯甲烷(DCM)/乙醇中根据DIN EN ISO 2114,方法A, 2002-6版通过在室温下用KOH乙醇溶液进行电位滴定来测定。

3. 根据权利要求1或2所述的芳族聚碳酸酯,其特征在于组分B2的量与组分A和B2的量之和的摩尔比 <0.3 。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的芳族聚碳酸酯,其特征在于其中组分A的量与组分A和B1的量之和的摩尔比 >0.75 。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的芳族聚碳酸酯,其还包含衍生自不含羧基或羧基衍生物官能团的单酚的结构单元作为组分C,其中组分C以基于组分A、B1、B2和C的总共100摩尔%的摩尔比例计20至90摩尔%的摩尔比例存在于聚碳酸酯中。

6. 制备芳族聚碳酸酯的方法,其包括以下步骤:

(i) 通过在相界面法中或在有机溶液中在羟基苯甲酸的酯或一种或多种结构不同的羟基苯甲酸的多种酯的混合物作为链终止剂的存在下使芳族二醇光气化来制备含有衍生自羟基苯甲酸酯的端基的芳族聚碳酸酯,

其中在所述制备中根据方法步骤(i),在任何时刻都没有超过260°C的温度,

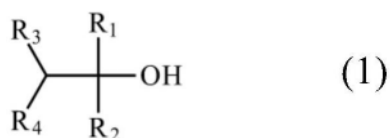
和

ii) 使来自方法步骤(i)的产物中的衍生自羟基苯甲酸酯的端基通过热方式进行端基热解,同时消去烯烃

其中来自方法步骤(i)的产物在方法步骤(ii)中通过供应热能或机械能在230°C至265°C的温度范围内热解,并且将所得烯烃从装置中去除,并且

其中在230°C至265°C的温度下的停留时间为最少15秒且最多10分钟。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中在方法步骤(i)中使用羟基苯甲酸和通式结构(1)的醇的酯



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地表示氢或具有1至10个碳原子的烷基、芳基或烷基芳基。

8. 根据权利要求6或7中任一项所述的方法,其中将来自方法步骤(i)的产物在方法步骤(ii)中在选自单螺杆挤出机、同向旋转或反向旋转双螺杆挤出机、行星辊挤出机、连续或

不连续内部捏合机和膜挤出机的配混装置中通过供应热能或机械能熔化,并在230℃至260℃的熔体温度下热解,并且其中熔体在该温度范围内的停留时间为最少30秒且最多2分钟。

9. 根据权利要求6至8中任一项所述的方法,其用于制备根据权利要求1至5中任一项所述的芳族聚碳酸酯。

10. 含有衍生自根据权利要求1至5中任一项所述的芳族聚碳酸酯的结构单元的共聚物。

11. 热塑性模塑料,其包含根据权利要求10所述的共聚物或根据权利要求1至5中任一项所述的聚碳酸酯。

12. 根据权利要求1至5或10中任一项所述的芳族聚碳酸酯用于制备包含至少一个聚碳酸酯嵌段和至少一个乙烯基聚合物或聚烯烃嵌段的共聚物的用途。

13. 制备含有至少一个聚碳酸酯嵌段的共聚物的方法,其包括以下步骤:

a) 通过引入热能和/或机械剪切来熔化含有以下成分的组合物

I) 根据权利要求1至5中任一项所述的芳族聚碳酸酯,和

II) 含有至少一种选自酯基、羟基、羧基、羧酸酐基和环氧基的官能团的其它聚合物,

b) 将组合物的不同组分彼此混合并彼此分散,

c) 通过冷却使熔体凝固,

d) 将由步骤(a)至(c)产生的凝固的聚合物共混物造粒,

其中步骤(b)在选自单螺杆挤出机、同向旋转或异向旋转双螺杆挤出机、行星辊挤出机、内部捏合机或共捏合机的配混机中并且在230℃至300℃的熔体温度下进行。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中组分II)是含有衍生自甲基丙烯酸缩水甘油酯的结构单元的乙烯基聚合物或聚烯烃。

15. 成型制品,其含有可根据权利要求13或14所述的方法获得的共聚物或含有根据权利要求11所述的模塑料。

具有羧基端基的聚碳酸酯以及制备给聚碳酸酯的方法

[0001] 本发明涉及具有羧基端基的芳族聚碳酸酯、制备芳族聚碳酸酯的方法、芳族聚碳酸酯用于制备共聚物中的用途、制备所述共聚物的方法以及包含该共聚物的模塑料和成型制品。

[0002] 聚碳酸酯多年来一直用于制备透明或半透明(可透照)成型制品。近年来,汽车行业、建筑行业 and 电子行业采用其中使用可透照模塑料的新型照明概念和功能集成。

[0003] 然而,对于某些应用,聚碳酸酯在重要性能,例如耐刮擦性、化学品影响下的耐应力开裂性、机械性能和加工特性(熔体流动性)方面不足。开发聚碳酸酯与其它热塑性塑料的聚合物共混物是一种常用的方法,通过将聚碳酸酯的特定性能优点与聚合物共混搭档的特定性能优点相结合(理想情况下以协同的方式和类型)来实现特定的技术需求情况。例如,聚碳酸酯(PC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的聚合物共混物可以在耐刮擦性、化学品影响下的耐应力开裂性和熔体流动性方面表现出比纯聚碳酸酯有所改进。相对于聚甲基丙烯酸甲酯,材料延展性可以同时增加。

[0004] 然而,用聚合物共混物可获得的此类聚合物共混物的有利性能组合常常妨碍由其制成的成型制品的透明度或可透照性。聚碳酸酯和包含在聚合物共混物中的其它热塑性塑料通常不完全混溶,因此形成双相形态,其具有由一种聚合物制成的聚合物基质相和分布在其中的其它聚合物域。由于共混搭档的折射率通常不同,光散射发生在多个相界面处,因此与纯共混物组分相比,透光率总体上显著降低。因此,聚碳酸酯和与聚碳酸酯不混溶的聚合物的这种共混物通常是不透明的,即不可透照或仅在光输出不足的情况下可透照。

[0005] 此外,相界面可能构成机械弱点,特别是在化学品的影响下,导致材料失效。

[0006] 文献中描述的用于实现聚碳酸酯和与PC不混溶的热塑性共混搭档(例如PMMA)的改进的相容性的一种可能方式是由聚碳酸酯和聚合物共混搭档(在该特定情况下即为PMMA)在反应性挤出中原位形成嵌段共聚物。在此,通过使用催化剂可以加速两种聚合物在双相熔体混合物的相界面处的化学反应。

[0007] WO 2020/212229 A1公开了一种使用不含反应性官能团的芳族聚碳酸酯和含有至少一种选自酯基、环氧基、羟基、羧基和羧酸酐基的官能团的其它聚合物来制备热塑性模塑料的反应性配混方法,其中所使用的催化剂是特定的磷盐。该申请还特别公开了在这样的方法中制备透明热塑性PC/PMMA模塑料。

[0008] WO 2016/138246 A1公开了含有9.9重量%至40重量%的聚碳酸酯和59.9重量%至90重量%的PMMA的透明PC/PMMA共混物,其由非反应性官能化聚合物组分在反应性熔融挤出中使用0.0025重量%至0.1重量%的锡催化剂制成。

[0009] WO 2016/189494 A1公开了含有80重量%至95重量%的特定说明的支化聚碳酸酯(其具有45%至80%的封端含量)和4.9重量%至20重量%的PMMA的透明PC/PMMA共混物,其在熔融挤出中在使用0.1重量%至1.5重量%的催化剂的情况下通过酯交换制成,所述催化剂优选选自Zn、Sn和Ag化合物。

[0010] 虽然由根据这些方法制成的共混组合物制成的模制件在透光率方面相对于由通过纯物理混合过程制成的PC/PMMA组合物制成的模制件而言得到改进,但通常在透照时具

有对于许多应用来说还不足的光输出,并且机械性能不足,特别是材料延展性太低。

[0011] 除了所描述的催化剂的使用之外,通过聚碳酸酯的合适官能化也同样可以有利于共聚物的原位形成。

[0012] US 4,853,458和US 4,959,411描述了末端羧基官能化聚碳酸酯的制备,其中将羧酸或羧酸衍生物取代的苯酚,优选对羟基苯甲酸叔丁酯,作为形成聚碳酸酯的反应过程中的链终止剂引入到PC的末端中。还公开了通过在有机溶液中或在环氧官能化烯烃聚合物与此类羧基或羧酸衍生物官能化聚碳酸酯的熔融配混中反应来制备嵌段共聚物的方法,以及此类共聚物用于由聚碳酸酯和聚烯烃制成的聚合物共混物的增容的用途,其中目的是减少其分层倾向。这些申请并没有表明这样官能化的聚碳酸酯是否适合于制备透明PC/PMMA共混物。

[0013] 对于后一种在适当官能化的聚碳酸酯和聚合物共混搭档之间反应的方法,聚碳酸酯官能化的精确类型,即合适的反应性基团的选择和浓度,是非常重要的,其有效的制备方法也是如此。此外,由聚碳酸酯和共混搭档制成的模塑料应良好地适合于热塑性加工以提供成型制品。考虑到现有技术,仍然需要对这些方面进行改进。

[0014] 因此,期望提供芳族聚碳酸酯,其特别好地适合于制备含有至少一个聚碳酸酯嵌段的嵌段共聚物,该嵌段共聚物适合作为例如聚合物共混物中的增容剂。

[0015] 特别期望提供芳族聚碳酸酯,其特别好地适合于制备含有聚碳酸酯和乙烯基聚合物,优选聚甲基丙烯酸甲酯的热塑性可透模塑料和成型制品。

[0016] 同样期望提供方法,其用于容易地且以相对于不期望的副产物的有利比率来制备官能化聚碳酸酯。

[0017] 现已令人惊奇地发现,含有如下组分的芳族聚碳酸酯具有所需的性能:

[0018] A) 衍生自羟基苯甲酸并作为端基存在的具有游离COOH官能团的结构单元,和

[0019] B) 衍生自羟基苯甲酸的结构单元,

[0020] 其中组分B)选自以下的至少一种代表

[0021] B1) 衍生自羟基苯甲酸并作为端基存在的具有酯化COOH官能团的结构单元

[0022] 和

[0023] B2) 衍生自羟基苯甲酸的结构单元,其以通过酯基(=B2-a)或酸酐基(=B2-b)并入聚合物链中的形式存在,

[0024] 其中组分A的量与组分B的量的摩尔比为1.3至50。

[0025] 在一个优选的实施方案中,聚碳酸酯还含有衍生自不含羧基或羧基衍生物官能团的单酚(即仅具有一个酚式OH官能团的芳族化合物)的作为端基的结构单元作为组分C。

[0026] 进一步优选的是,基于组分A、B1、B2和C的总共100摩尔%的摩尔比例计,组分C以20至90摩尔%,特别优选40至85摩尔%,进一步优选45至80摩尔%,特别优选50至75摩尔%的摩尔比例存在于根据本发明的聚碳酸酯中。

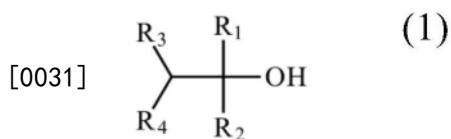
[0027] 在本申请的上下文中,术语“羧基”和“羧基”同义使用并且代表COOH基团。

[0028] 根据本发明的芳族聚碳酸酯在下文中被称为含有(末端)COOH端基的芳族聚碳酸酯。

[0029] 同样令人惊讶地发现,这种芳族聚碳酸酯可以通过包括以下步骤的方法制成:

[0030] (i) 通过在相界面法中或在有机溶液中在羟基苯甲酸(优选对羟基苯甲酸)的酯或

一种或多种结构不同的羟基苯甲酸的多种酯的混合物作为链终止剂的存在下使芳族二醇光气化来制备含有衍生自羟基苯甲酸酯的端基的芳族聚碳酸酯,所述羟基苯甲酸的酯更优选结构通式(1)的醇酯化



[0032] 其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或具有1至10个碳原子的烷基、芳基或烷基芳基,优选氢或具有1至4个碳原子的烷基,特别优选氢或甲基,最优选两者都代表甲基,且

[0033] R_3 和 R_4 彼此独立地表示氢或具有1至10个碳原子的烷基、芳基或烷基芳基,优选氢或具有1至4个碳原子的烷基,特别优选氢或甲基,最优选两者都代表氢,

[0034] 其中在所述制备中根据方法步骤(i),在任何时刻都没有超过260℃的温度,优选在任何时刻都没有超过240℃的温度,更优选任何时刻都没有超过230℃的温度,最优选在任何时刻都没有超过200℃的温度

[0035] 和

[0036] ii)使来自方法步骤(i)的产物中的衍生自羟基苯甲酸酯的端基通过热方式进行端基热解,同时消去结构通式 $R_3R_4C=CR_1R_2$ 的烯烃,

[0037] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 具有上述含义,

[0038] 其中来自方法步骤(i)的产物在方法步骤(ii)中通过供应热能或机械能在230℃至265℃,优选230℃至260℃,特别优选230℃至255℃的温度范围内热解,并且将所得烯烃从装置中去除,并且

[0039] 其中在230℃至265℃,优选230℃至260℃,特别优选230℃至255℃的温度下的停留时间为最少15秒且最多10分钟,优选最少20秒且最多5分钟,特别优选最少30秒且最多2分钟。

[0040] 与羟基苯甲酸进行酯化的醇优选是叔醇,最优选叔丁醇。

[0041] 令人惊讶地发现,在不遵循上述温度条件和停留时间条件的情况下,无法获得解决技术问题所需的具有根据本发明的结构特征的聚碳酸酯。

[0042] 在一个优选的实施方案中,方法步骤(ii)在选自单螺杆挤出机、同向旋转或异向旋转双螺杆挤出机、行星辊挤出机、连续或不连续内部捏合机和膜挤出机的配混装置中进行,其中来自方法步骤(i)的产物在方法步骤(ii)中在所述配混装置中通过供应热能或机械能熔化并在230℃至260℃,优选230℃至260℃,特别优选230℃至255℃温度范围内的熔体温度下热解,并且将所得烯烃从装置中去除,并且其中在230℃至260℃,优选230℃至260℃,特别优选230℃至255℃的温度下的停留时间为最少15秒且最多10分钟,优选最少20秒且最多5分钟,特别优选最少30秒且最多2分钟。在此,在方法步骤(i)中制成的芳族聚碳酸酯在该优选实施方案中优选在用于方法步骤(ii)中之前,在

[0043] (i-a)通过在相界面法中或在有机溶液中在羟基苯甲酸酯的存在下使芳族二醇光气化进行聚合

[0044] 之后

[0045] (i-b)在下游的后处理步骤中分离,即方法步骤(i-a)中使用的溶剂或溶剂混合物至少基本分离出来。

[0046] 在聚合方法步骤(i-a)和后处理步骤(i-b)两者中,在此在任何时刻都没有超过260℃的温度,优选在任何时刻都没有超过240℃的温度,更优选在任何时刻都没有超过230℃的温度,最优选在任何时刻都没有超过200℃的温度。

[0047] 根据步骤(i-b)的后处理优选通过喷雾干燥或通过合适的溶剂例如异丙醇、甲醇或水中沉淀聚碳酸酯和随后分离出溶剂相来进行。这种分离可以例如通过过滤、沉降以及随后的倾析、离心或这些方法的组合来实现,在每种情况下随后进行干燥,其中干燥优选在60℃至120℃的温度下,特别优选在施加负压的情况下进行。

[0048] 方法步骤ii)在替代性的同样优选的方法中也可以在来自方法步骤i)的聚碳酸酯的分离过程中进行,即例如在去除(残余)溶剂的过程中进行。在这种情况下,溶剂或溶剂混合物或在方法步骤(i-b)中部分去除溶剂或溶剂混合物之后残余的溶剂或溶剂混合物在方法步骤(ii)中通过供应热能或机械能在230℃至265℃,优选230℃至260℃,特别优选230℃至255℃的温度范围内任选在施加负压的情况下去除,在此同时将衍生自羟基苯甲酸酯的端基热解,并且将所得烯烃同样从装置中去除,其中在230℃至265℃,优选230℃至260℃,特别优选230℃至255℃的温度下的停留时间为最少15秒且最多10分钟,优选最少20秒且最多5分钟,特别优选最少30秒且最多2分钟。适合于这种本发明方法的优选是选自脱气挤出机、条料蒸发器、膜挤出机和泡沫蒸发器的工艺装置。

[0049] 芳族聚碳酸酯

[0050] 本发明的芳族聚碳酸酯含有

[0051] A) 衍生自羟基苯甲酸并作为端基存在的具有游离COOH官能团(也称为COOH端基或同义羧基端基或羧基端基)的结构单元,和

[0052] B) 衍生自羟基苯甲酸的结构单元,其中组分B)选自以下的至少一种代表

[0053] B1) 衍生自羟基苯甲酸并作为端基存在的具有酯化COOH官能团的结构单元

[0054] 和

[0055] B2) 衍生自羟基苯甲酸的结构单元,其以通过酯基(=B2-a)或酸酐基(=B2-b)并入聚合物链中的形式存在,

[0056] 其特征在于,组分A的量与组分B的量的摩尔比为1.3至50,优选1.5至25,特别优选1.8至10,最优选2.0至5.0。

[0057] 当计算组分A和B的量的摩尔比时,所用的组分B的摩尔量是组分B1、B2-a和B2-b的摩尔量之和。

[0058] 根据本发明的聚碳酸酯优选具有至少0.3mg氢氧化钾(KOH)/g,更优选至少0.5mg氢氧化钾(KOH)/g,更优选至少1.0mgKOH/g,最优选至少1.5KOH/g的酸值,在每种情况下在作为溶剂的二氯甲烷(DCM)/乙醇中根据DIN EN ISO 2114,方法A,2002-6版通过在室温下用KOH乙醇溶液进行电位滴定来测定。

[0059] 根据本发明的聚碳酸酯优选具有0.5至10mg氢氧化钾(KOH)/g,更优选1至7mgKOH/g,特别优选1.3至5.0mg KOH/g、最优选1.5至3.5mg KOH/g的酸值,在每种情况下在作为溶剂的二氯甲烷(DCM)/乙醇中根据DIN EN ISO 2114,方法A,2002-6版通过在室温下用KOH乙醇溶液进行电位滴定来测定。

[0060] 为了测定酸值,在室温下将待研究的聚合物以10g/L的浓度溶解在50mL二氯甲烷中。在用0.1N的KOH乙醇溶液进行电位滴定之前,将5mL乙醇添加到样品溶液中。

[0061] 在一个优选的实施方案中,聚碳酸酯的特征在于,组分B2的量与组分A和B2的量之和的摩尔比 <0.3 ,优选 <0.2 。在此,当计算该摩尔比时,所用的组分B2的摩尔量是组分B2-a和B2-b的摩尔量之和。

[0062] 在另一优选实施方案中,聚碳酸酯的特征在于,其中组分A的量与组分A和B1的量之和的摩尔比 >0.75 ,优选 >0.9 。

[0063] 可考虑的羟基苯甲酸包括具有与酚式OH基团对位、间位或邻位的羧酸基的羟基苯甲酸。优选的是具有与酚式OH基团对位的羧酸基的羟基苯甲酸。它们可以在空闲的芳环位置被 C_1-C_{10} 烷基、芳基或烷基芳基,优选被 C_1-C_4 烷基,特别优选被甲基,或替代地被卤素或醚基,例如并优选被甲氧基单取代或多取代。

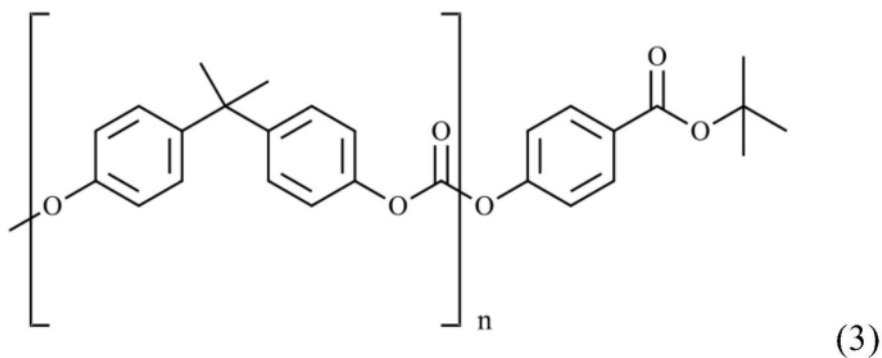
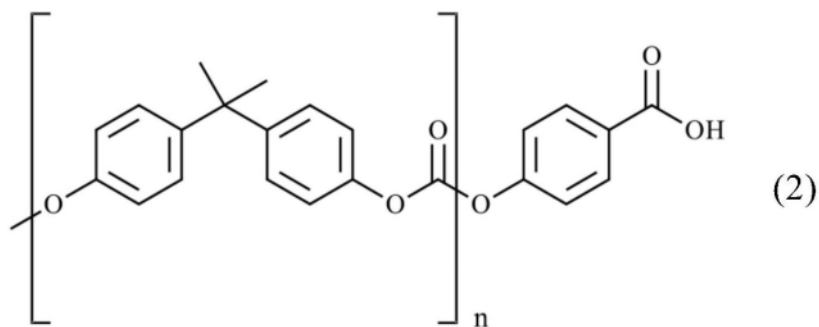
[0064] 衍生自羟基苯甲酸的结构单元特别优选是衍生自不含进一步取代基的对羟基苯甲酸的结构单元。

[0065] 根据组分B1的衍生自羟基苯甲酸并作为端基存在的具有酯化COOH官能团的结构单元优选是羟基苯甲酸(优选对羟基苯甲酸)的酯,其更优选上述结构式(1)的醇酯化。

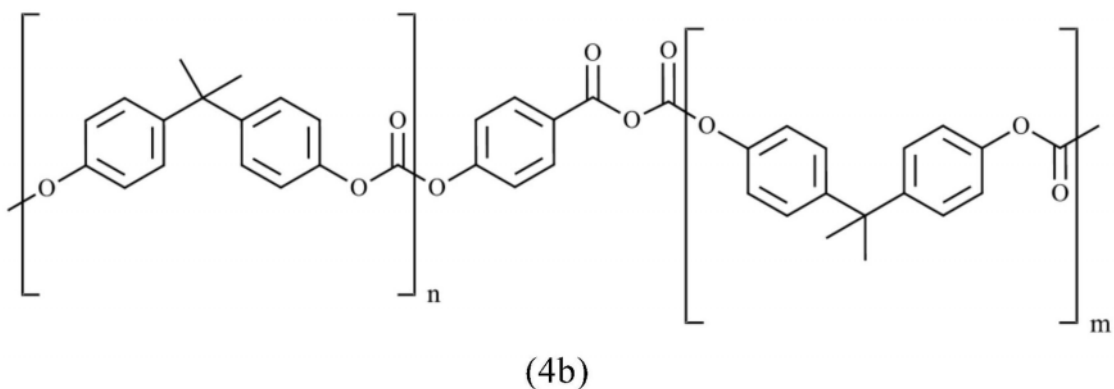
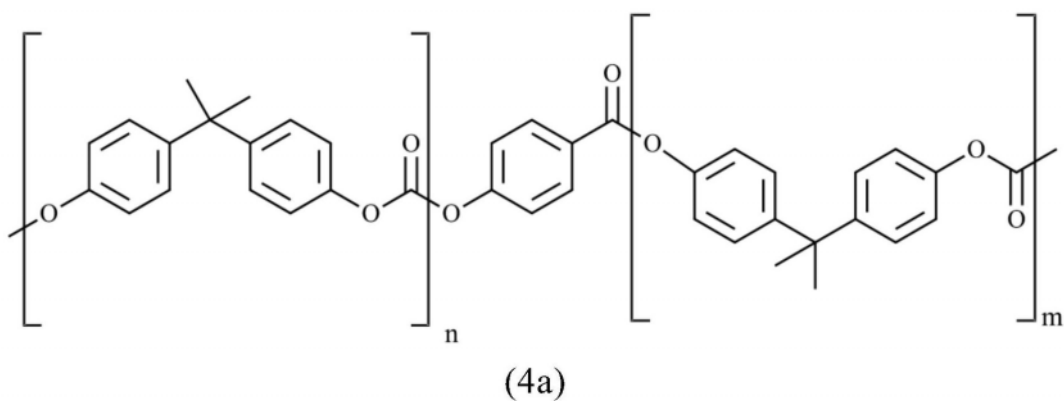
[0066] 该醇优选是叔醇,最优选叔丁醇。

[0067] 组分A、B1和B2的结构例如对于特别优选作为羟基苯甲酸的对羟基苯甲酸而言在式(2)、(3)、(4a)和(4b)中表示,其中式(2)代表组分A,式(3)代表组分B1(例如特别优选叔丁基酯),式(4a)和(4b)代表组分B2。式(4a)在此表示衍生自羟基苯甲酸的结构单元,其以通过酯基(组分B2-a)并入聚合物链中的形式存在。式(4b)表示衍生自羟基苯甲酸的结构单元,其以通过酸酐基(组分B2-b)并入聚合物链中的形式存在。

[0068] 在式(2)、(3)、(4a)和(4b)中,m和n各自表示括号中所示的单体单元的数量。



[0069]



[0070] 组分A、B1以及用于组分B2的两种可能结构的摩尔比例以及与本发明相关的这些组分的相应摩尔比通过¹H NMR波谱测定。为此,在室温下将聚碳酸酯溶解在氘代氯仿中。衍生自羟基苯甲酸的不同结构单元可通过与羧基官能团或与衍生化的羧基官能团邻位的芳族质子的NMR信号来区分,并且基于这些信号的积分强度来对不同结构的摩尔量或比率进

行定量。在特别优选的对羟基苯甲酸的情况下,由于邻位芳族质子和与羧基官能团或衍生化的羧基官能团间位的芳族质子的自旋-自旋耦合,在所有情况下都是双峰。对于所有组分A、B1和B2,相应的NMR信号各自归因于两个质子,因此可由相应NMR信号的强度比直接推导出聚碳酸酯中不同组分比例的相应摩尔比。

[0071] 在特别优选的对羟基苯甲酸的特殊情况下发生如下共振:

[0072] -根据组分A的衍生自对羟基苯甲酸的结构单元中的质子在约8.14ppm处,

[0073] -在根据式(2)的叔丁酯的情况下,根据组分B1的衍生自对羟基苯甲酸的结构单元中的质子在约8.05ppm处,

[0074] -根据组分B2-b(式4b)的衍生自对羟基苯甲酸的结构单元(其以通过酸酐基并入聚合物链中的形式存在)中的质子在约8.22ppm处;

[0075] -根据组分B2-a(式4a)的衍生自对羟基苯甲酸的结构单元(其以通过酯基并入聚合物链中的形式存在)中的质子在约8.26ppm处,

[0076] 其中相对于作为参考的三甲基硅烷(TMS)以“百万分之一”(ppm)为单位给出所有化学位移。

[0077] 因此,优选的聚碳酸酯,其中根据组分A、B1和B2的衍生自羟基苯甲酸的结构单元在所有情况下都是衍生自对羟基苯甲酸的结构单元并且根据组分B1的衍生自羟基苯甲酸并作为端基存在的具有酯化COOH官能团的结构单元是衍生自根据式(2)的4-羟基苯甲酸叔丁酯的结构单元,其特征在于,在室温下在该聚碳酸酯的氘代氯仿溶液中测量的其¹H NMR波谱中,约8.14ppm处的双峰信号的积分强度与约8.05ppm、8.22ppm和8.26ppm处的双峰信号的积分强度之和的比率为1.3至50,优选1.5至25,特别优选1.8至10,最优选2.0至5.0,其中化学位移在每种情况下参考对照四甲基硅烷(TMS)。

[0078] 在一个替代性实施方案中,该比率为3至50,优选3至25,最优选3至10。

[0079] 这些优选的聚碳酸酯的特征特别优选还在于,在室温下在该聚碳酸酯的氘代氯仿溶液中测量的其¹H NMR波谱中,约8.22ppm和8.26ppm处的双峰信号的积分强度之和与约8.14ppm、8.22ppm和8.26ppm处的双峰信号的积分强度之和的比率为<0.3,优选<0.2,其中化学位移在每种情况下参考对照四甲基硅烷(TMS)。

[0080] 这些优选的聚碳酸酯的特征特别优选还在于,在室温下在该聚碳酸酯的氘代氯仿溶液中测量的其¹H NMR波谱中,约8.14ppm处的双峰信号的积分强度与约8.14ppm和8.05ppm处的双峰信号的积分强度之和的比率为>0.75,优选>0.9,其中化学位移在每种情况下参考对照四甲基硅烷(TMS)。

[0081] 在一个优选的实施方案中,聚碳酸酯还含有衍生自不含羧基或羧基衍生物官能团的单酚(即仅具有一个酚式OH官能团的芳族化合物)的作为端基的结构单元作为组分C。组分C所衍生的单酚优选为苯酚或烷基、芳基、烷基芳基和/或卤素取代的苯酚,特别优选苯酚或C₁-C₁₂-烷基苯酚,更优选苯酚或对叔丁基苯酚,最优选对叔丁基苯酚。

[0082] 还可以使用例如对氯苯酚、2,4,6-三溴苯酚、4-(2,4,4-三甲基戊基)苯酚、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、3,5-二叔丁基苯酚、对异辛基苯酚、对叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚和4-(3,6-二甲基-3-庚基)苯酚。

[0083] 在根据本发明的聚碳酸酯的制备中,在一个优选的实施方案中,将在此提到的不含羧基或羧基衍生物官能团的单酚用作其它链终止剂。

[0084] 还可以使用多种不含羧基或羧基衍生物官能团的单酚链终止剂的混合物。

[0085] 进一步优选的是,组分C以基于组分A、B1、B2(即B2-a和B2-b的摩尔比例之和)和C的总共100摩尔%的摩尔比例计20至90摩尔%,特别优选40至85摩尔%,更优选45至80摩尔%,特别优选50至75摩尔%的摩尔比例存在于根据本发明的聚碳酸酯中。通过所述比例,一方面可以实现聚碳酸酯和共混搭档的足够共聚物形成,另一方面避免如下再次阐述的不期望的交联反应。

[0086] 另外,聚碳酸酯中的组分C的量以及其基于组分A、B1、B2和C的总共100摩尔%的摩尔比例计的摩尔比例可以通过¹H NMR波谱进行定量。在其中组分C是衍生自对叔丁基苯酚的结构单元的特别优选的情况下,例如对此特别合适的特别是衍生自对叔丁基苯酚的结构单元中的叔丁基中的三个甲基的NMR信号。其是化学位移在约1.32ppm处的单峰,其参考对照分配有9个质子的三甲基硅烷。

[0087] 根据本发明的聚碳酸酯可以包含

[0088] 作为组分A,多种衍生自结构不同的羟基苯甲酸并作为端基存在的具有游离COOH官能团的结构单元,

[0089] 作为组分B1,多种不同的作为端基存在的具有酯化COOH官能团的结构单元,其既可以在羟基苯甲酸的结构性质方面、也可以在用于形成酯的叔醇的结构性质方面不同,

[0090] 作为组分B2,多种衍生自结构不同的羟基苯甲酸的结构单元,其以通过酯基或酸酐基并入聚合物链中的形式存在,

[0091] 和/或

[0092] 作为组分C,多种衍生自结构不同的不含羧基或羧基衍生物官能团的羟基苯甲酸的作为端基的结构单元。

[0093] 在该情况下,对于本申请中所述的这些结构单元的所有数量比范围而言适用的是,在此作为组分A、B1、B2和C的摩尔量,在每种情况下将结构不同的组分A、B1、B2和C的所有摩尔量之和用于计算相应比率。

[0094] 所述聚碳酸酯优选具有5000至40000g/mol,更优选7000至35000,特别优选10000至30000g/mol的重均分子量M_w,其在室温下在二氯甲烷中使用BPA聚碳酸酯标样通过GPC(凝胶渗透色谱法)测量。

[0095] 对于将根据本发明的聚碳酸酯用作制备模制件的模塑料或制备模制件的模塑料的组成部分,所述根据本发明的聚碳酸酯优选具有18000至40000g/mol,更优选20000至35000g/mol,特别优选24000至32000g/mol的重均分子量M_w,其在室温下在二氯甲烷中使用BPA聚碳酸酯标样通过GPC(凝胶渗透色谱法)测量。

[0096] 对于将根据本发明的聚碳酸酯用于制备含有由芳族聚碳酸酯制成的嵌段和由与此类芳族聚碳酸酯不混溶的聚合物制成的嵌段的嵌段共聚物而言,就这些嵌段共聚物作为含有芳族聚碳酸酯和此类与芳族聚碳酸酯不混溶的聚合物的热塑性聚合物组合物中的增容剂的效果而言,可能有利且优选的是,使用重均分子量M_w为5000至25000g/mol,更优选7000至20000g/mol,特别优选8000至18000g/mol,最优选10000至15000g/mol的根据本发明的聚碳酸酯,所述重均分子量M_w在室温下在二氯甲烷中使用BPA聚碳酸酯标样通过GPC(凝胶渗透色谱法)测量。

[0097] 当使用具有不同单独酸值、不同的A/B比率、不同的B2/(A+B2)比率、不同的A/(A+

B1)比率和/或不同的单独重均分子量 M_w 的多种聚碳酸酯的混合物时,则适用的是,该混合物具有上述范围之一内的酸值、A/B比率、B2/(A+B2)比率、A/(A+B1)比率和重均分子量 M_w 。

[0098] 芳族聚碳酸酯的制备通常从文献中已知(对于芳族聚碳酸酯的制备,参见例如 Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964。

[0099] 根据本发明的含有末端COOH基团的芳族聚碳酸酯的制备是按照与US 4,853,458 B类似的方式如下进行的:根据相界面法使二酚(芳族二醇)与光气反应,其中使用如上所述的羟基苯甲酸的酯或多种结构不同的羟基苯甲酸的一种或多种混合物的多种酯的混合物作为单酚链终止剂,其中当使用这样的混合物时,所使用的酯既可以在羟基苯甲酸的性质方面、也可以在用于形成酯的醇的性质方面不同,并且随后释放末端COOH基团(COOH官能团)。

[0100] 在一个优选的实施方案中,除了羟基苯甲酸酯之外,还使用上述不含羧基或羧基衍生物官能团的其它单酚作为链终止剂。

[0101] 当使用这种不含羧基或羧基衍生物官能团的其它单酚链终止剂时,则如此制成的芳族聚碳酸酯不仅包含组分A、B1和B2,而且还包含衍生自单酚链终止剂,最优选衍生自对叔丁基苯酚的结构单元作为组分C。

[0102] 当制备根据本发明的聚碳酸酯时,不含羧基或羧基衍生物官能团的单酚链终止剂以由这些不含羧基或羧基衍生物官能团的单酚链终止剂和用作链终止剂的羟基苯甲酸酯组成的链终止剂混合物的形式优选以20至90摩尔%,特别优选40至85摩尔%,更优选45至80摩尔%,最优选50至75摩尔%的比例使用。所得的在每种情况下与100摩尔%的差值此时对应于一种或多种羟基苯甲酸的酯的比例。因此,该比例优选为10至80摩尔%,特别优选15至60摩尔%,更优选20至55摩尔%,最优选25至50摩尔%。

[0103] 如果链终止剂混合物中使用的羟基苯甲酸酯的含量大于所示的优选范围,则在使用该聚碳酸酯时会与共混搭档的反应性配混过程中导致不期望的交联反应,从而导致反应性混合物的热塑性加工性不复存在。如果链终止剂混合物中所用的羟基苯甲酸酯的含量小于所示的优选范围,则聚碳酸酯和共混搭档之间所需的共聚物形成不再能够以足以实现所需的技术效果的程度发生。

[0104] 这样制成的聚碳酸酯的分子量可以通过技术人员已知的方式和类型通过改变单酚链终止剂与二酚的比率在宽范围内目标精确地进行调节。

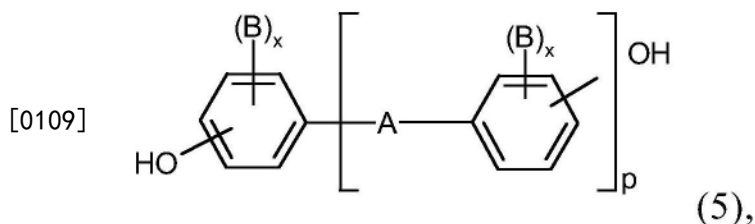
[0105] 通过链终止剂混合物中的羟基苯甲酸酯与任选使用的不含羧基或羧基衍生物官能团的单酚链终止剂的用量比以及通过随后释放COOH基团时的条件,可以在宽范围内目标精确地调节芳族聚碳酸酯中COOH基团的含量。

[0106] 从具有羟基苯甲酸酯端基的聚碳酸酯中可以释放末端COOH基团(即羟基苯甲酸端基),例如通过热方式进行端基热解或通过酸性酯裂解。

[0107] 用于释放末端COOH基团的优选方法是通过热方式的端基热解。在此,所用温度优选为230℃至265℃,特别优选230℃至260℃,最优选230℃至255℃。在这些温度下的停留时间为最少15秒且最多10分钟,优选最少20秒且最多5分钟,特别优选最少30秒且最多2分钟。在这些热条件下,聚碳酸酯主链不会明显降解,并且将不期望的副反应最少化。通过特别是改变温度以及在该温度下的停留时间,可以控制从组分B1释放的根据组分A的COOH端基的

比例以及根据组分B2的不期望的副产物或后续产物的比例。组分C在通过热方式的端基热解中通常不受影响。

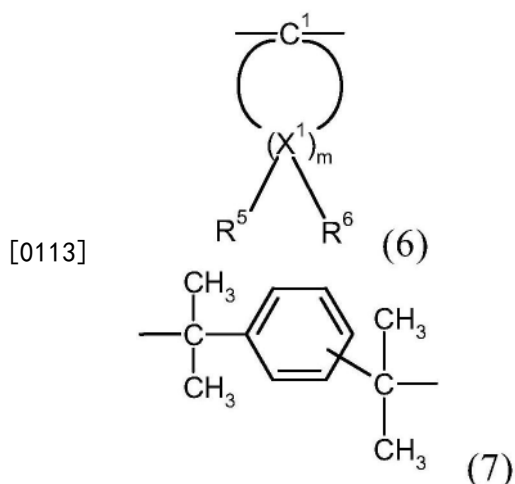
[0108] 用于制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选是式(5)的那些



[0110] 其中

[0111] A为单键、C₁至C₅-亚烷基、C₂至C₅-烷叉基、C₅至C₆-环烷叉基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、其上可以稠合任选含有杂原子的其它芳环的C₆至C₁₂-亚芳基、

[0112] 或式(6)或(7)的基团



[0114] B在每种情况下为C₁至C₁₂-烷基,优选甲基、卤素,优选氯和/或溴,

[0115] x在每种情况下彼此独立地为0、1或2,

[0116] p为1或0,并且

[0117] R⁵和R⁶对于每个X¹可以单独选择,并且彼此独立地为氢或C₁至C₆-烷基,优选氢、甲基或乙基,

[0118] X¹为碳,并且

[0119] m为4至7的整数,优选4或5,条件是在至少一个原子X¹上,R⁵和R⁶同时为烷基。

[0120] 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基联苯酚、双(羟基苯基)-C₁-C₅链烷烃、双(羟基苯基)-C₅-C₆环烷烃、双(羟基苯基)醚、双(羟基苯基)亚砜、双(羟基苯基)酮、双(羟基苯基)砜和 α,α -双(羟基苯基)二异丙基苯以及它们在环上溴化和/或在环上氯化的衍生物。

[0121] 特别优选的二酚是4,4'-二羟基联苯、双酚A、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基二苯硫醚、4,4'-二羟基二苯砜以及其二溴化和四溴化或氯化的衍生物,例如2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷或2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷。特别优选2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)。

[0122] 二酚可以单独使用或以任意混合物的形式使用。二酚是文献中已知的或可通过文

献已知的方法获得。

[0123] 在一个优选的实施方案中,基于用于制备的所有二酚的总量计,双酚A的比例为至少50摩尔%,特别优选至少75摩尔%,最优选至少95摩尔%。最优选的是在组分A的制备中仅使用双酚A作为二酚。

[0124] 芳族聚碳酸酯可以以已知的方式支化,并且优选通过并入基于所用二酚总量计0.01至2.0摩尔%的三官能或多于三官能的化合物,例如具有三个或更多个酚式基团的那些。

[0125] 含有COOH端基的聚碳酸酯优选为直链芳族聚碳酸酯,更优选是基于双酚A的直链芳族聚碳酸酯,特别优选仅基于双酚A。

[0126] 用于制备共聚物的其它聚合物

[0127] 含有COOH端基的芳族聚碳酸酯可用于制备共聚物。其优选为嵌段共聚物,更优选为与乙烯基(共)聚合物或聚烯烃的嵌段共聚物。

[0128] 可以与芳族聚碳酸酯形成共聚物的合适聚合物具有至少一种选自酯基、羟基、羧基、羧酸酐基和环氧基的官能团。优选的是含有酯基、羟基或环氧基的聚合物。特别优选地,聚合物含有环氧基。

[0129] 在酯基作为这样的官能团的情况下,该基团在聚合物中既可以是聚合物链(聚合物主链)的组成部分,如在聚酯中的情况,也可以是不直接参与聚合物链增长的单体的官能团,如在丙烯酸酯聚合物中的情况。

[0130] 还可以使用不同的此类聚合物的混合物。在此,混合物可以在每种情况下包含具有相同官能团的聚合物或具有不同官能团的聚合物。

[0131] 在本发明的上下文中,含有碳酸酯基,即碳酸的酯的聚合物同样被认为是能够与芳族聚碳酸酯形成嵌段共聚物的其它聚合物,条件是它不含芳族结构单元。

[0132] 所述其它聚合物优选选自上述含官能团的乙烯基(共)聚合物、上述含官能团的聚烯烃和聚酯。

[0133] 根据本发明的含官能团的乙烯基(共)聚合物优选为至少一种选自(甲基)丙烯酸(C₁至C₈)烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)、不饱和羧酸和羧酸酐、乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯、 α -苯乙烯)、乙烯基氰化物(不饱和腈,例如丙烯腈、甲基丙烯腈)和烯烃(例如乙烯)以及含有酯基、羟基、羧基、羧酸酐基和环氧基的其它乙烯基单体的(共)聚合物。

[0134] 环氧基例如并且优选通过将作为其它单体的甲基丙烯酸缩水甘油酯与另外一种单体或另外多种单体共聚来引入。

[0135] 这些(共)聚合物是树脂状且不含橡胶。这种类型的(共)聚合物是已知的并且可以通过自由基聚合,特别是通过乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合来制备。

[0136] 特别合适的乙烯基聚合物含有衍生自甲基丙烯酸缩水甘油酯的结构单元。

[0137] 特别合适的乙烯基聚合物是甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物。

[0138] 特别合适的乙烯基聚合物还包括苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物和苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物。

[0139] 可考虑的聚酯可以是脂族或芳族聚酯。

[0140] 在一个优选的实施方案中,聚酯是芳族的,更优选是聚对苯二甲酸亚烷基酯。在特

别优选的实施方案中,其是芳族二羧酸或其反应性衍生物例如二甲酯或酸酐与脂族、脂环族或芳脂族二醇的反应产物以及这些反应产物的混合物。

[0141] 特别优选的芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯包含基于二羧酸组分计至少80重量%,优选至少90重量%的对苯二甲酸基团和基于二醇组分计至少80重量%,优选至少90重量%的乙二醇和/或1,4-丁二醇基团。

[0142] 除了对苯二甲酸基团之外,优选的芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯还可包含最多20摩尔%,优选最多10摩尔%的具有8至14个碳原子的其它芳族或脂环族二羧酸或具有4至12个碳原子的脂族二羧酸的基团,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、环己烷二乙酸的基团。

[0143] 优选的芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯除了乙二醇和/或1,4-丁二醇基团之外还可以含有最多20摩尔%,优选最多10摩尔%的具有3-12个碳原子的其它脂族二醇或具有6至21个碳原子的脂环族二醇,例如1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、环己烷-1,4-二甲醇、3-乙基戊-2,4-二醇、2-甲基戊-2,4-二醇、2,2,4-三甲基戊-1,3-二醇、2-乙基己-1,3-二醇、2,2-二乙基丙-1,3-二醇、己-2,5-二醇、1,4-二(β-羟基乙氧基)苯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双(4-β-羟基乙氧基苯基)丙烷和2,2-双(4-羟基丙氧基苯基)丙烷的基团(DE-A 2407674、2407776、2715932)。

[0144] 芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯可以通过并入相对少量的三元或四元醇或三元或四元羧酸来支化,例如根据DE-A 1900270和US-PS 3692744。优选支化剂的实例是均苯三酸、偏苯三酸、三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷以及季戊四醇。特别优选的是仅由对苯二甲酸和/或其反应性衍生物(例如其二烷基酯)和乙二醇和/或1,4-丁二醇制备的芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯,以及这些聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

[0145] 优选使用的芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯的粘度为0.4-1.5dl/g,优选0.5-1.2dl/g,根据在苯酚/邻二氯苯(1:1重量份)中以0.05g/ml的浓度根据ISO 307在25℃下在乌氏粘度计中测量。

[0146] 芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯可以通过已知方法制备(参见例如Kunststoff-Handbuch,第VIII卷,第695及其后页,Carl-Hanser-Verlag,München 1973)。

[0147] 同样优选地,其它聚合物是含有官能团的聚烯烃,优选含有环氧基的聚烯烃,特别优选含有衍生自甲基丙烯酸缩水甘油酯的结构单元的聚烯烃。

[0148] 聚烯烃通过链聚合,例如通过自由基聚合或阴离子聚合制成。使用的单体是烯烃。烯烃的另一个名称是烯炔。单体可以单独地或作为各种单体的混合物聚合。优选的单体是乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯和4-甲基-1-戊烯。

[0149] 聚烯烃可以是半结晶的或无定形的以及是直链或支化的。聚烯烃的制备早已为本领域技术人员所知。

[0150] 聚合可以例如在1至3000巴的压力和20℃至300℃的温度下进行,其中任选地使用催化剂体系。合适的催化剂的实例包括钛和铝化合物以及茂金属的混合物。

[0151] 通过单体组成、用作单体的异构体的类型、聚合条件和催化剂体系的改变,聚烯烃的支化数、结晶度和密度可以在宽范围内变化。这些措施也是本领域技术人员所熟悉的。例如,通过如上所述的含有官能团的乙烯基单体与烯烃的共聚(优选通过自由基聚合),将官

能团引入到聚烯烃中。合适的乙烯基单体例如是甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸甲酯。

[0152] 另一种制备可能方式是从聚烯烃起始的含官能团的乙烯基单体的自由基接枝。

[0153] 这两种制备方法中,不仅可以使使用含官能团的乙烯基单体,而且还可以使使用不含官能团的乙烯基单体,例如苯乙烯。

[0154] 所述其它聚合物具有优选3000至300000g/mol,更优选5000至200000g/mol,特别优选10000至100000g/mol的平均分子量(重均Mw,通过GPC(凝胶渗透色谱法)相对于聚苯乙烯标样测量)。

[0155] 选择用于GPC测量的溶剂,以使得其良好溶解所述其它聚合物,优选在室温下。如果在室温下得到在所选溶剂中的溶解度,则在室温下进行GPC。

[0156] 乙烯基(共)聚合物,例如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物、苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物和苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物的合适溶剂例如是四氢呋喃。对于含有衍生自甲基丙烯酸缩水甘油酯的结构单元的聚烯烃来说,合适的溶剂例如是邻二氯苯或1,2-二氯乙烷。足够的溶解度通常要求例如40℃、60℃、80℃、100℃或120℃的升高的温度。在这种情况下,GPC在用于获得对于GPC而言足够的溶解度所需的温度下进行。如果聚烯烃需要高于40℃的温度以获得对于GPC而言足够的溶解度,则优选使用邻二氯苯作为溶剂。

[0157] 由本发明的聚碳酸酯制备共聚物

[0158] 可由根据本发明的含有COOH端基的芳族聚碳酸酯和上述其它聚合物制备含有至少一个聚碳酸酯嵌段的共聚物,优选与乙烯基(共)聚合物或聚烯烃的嵌段共聚物,最优选与PMMA的嵌段共聚物。本发明的另一主题是此类共聚物。

[0159] 此类嵌段共聚物的制备优选采用包括以下步骤的方法进行:

[0160] a) 通过引入热能和/或机械剪切来融化含有以下成分的组合物

[0161] I) 根据本发明的含有COOH端基的芳族聚碳酸酯,和

[0162] II) 根据前一章的说明书的含有官能团的其它聚合物,

[0163] b) 将组合物的不同组分彼此混合并彼此分散,

[0164] c) 通过冷却使熔体凝固,

[0165] d) 将由步骤(a)至(c)产生的材料造粒,

[0166] 其中步骤(b)在选自单螺杆挤出机、同向旋转或异向旋转双螺杆挤出机、行星辊挤出机、内部捏合机或共捏合机的配混机中并且在优选230℃至300℃的熔体温度下进行。

[0167] 用于制备热塑性模塑料的其它组分

[0168] 根据本发明的含有COOH端基的芳族聚碳酸酯本身和由其制备的嵌段共聚物都可以用作热塑性模塑料的成分,该模塑料优选含有一种或多种其它聚合物。该嵌段共聚物特别适用于含有聚碳酸酯,优选芳族聚碳酸酯的热塑性模塑料。这些嵌段共聚物更优选适用于包含芳族聚碳酸酯和至少一种与嵌段共聚物中键合至芳族聚碳酸酯嵌段的聚合物嵌段具有相似极性的其它聚合物的热塑性聚合物共混模塑料。这些嵌段共聚物最优选适用于包含芳族聚碳酸酯和作为其它聚合物的如下聚合物的热塑性聚合物共混物,该聚合物作为嵌段共聚物中的聚合物嵌段键合至芳族聚碳酸酯。

[0169] 这些模塑料可以含有其它组分,例如聚合物添加剂、加工助剂和/或其它聚合组

分,其优选选自阻燃剂、抗滴落剂、阻燃增效剂、防烟剂、润滑剂和脱模剂、成核剂、聚合和非聚合抗静电剂、导电添加剂、稳定剂(例如水解、热老化和紫外线稳定剂以及酯交换抑制剂)、流动促进剂、抗冲改性剂(具有或不具有核壳结构)、聚合物共混搭档、填料和增强剂以及染料和颜料。

[0170] 优选的聚合物共混搭档是不含COOH端基的芳族聚碳酸酯、聚酯(例如且优选聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯)、乙烯基(共)聚合物和聚烯烃。与用于制备共聚物的聚合物相比,它们不需要包含官能团。即,它们也可以不含选自酯基、羟基、羧基、羧酸酐基和环氧基的官能团。因此,可考虑的优选聚合物共混搭档还包括例如聚苯乙烯、聚烯烃、乙烯和/或丙烯与丙烯酸酯的共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物和聚甲基丙烯酸甲酯。这些既可以是不含橡胶的,也可以是含有橡胶的。后者例如适用于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)或丙烯腈-丙烯酸丁酯-苯乙烯(ASA)聚合物。

[0171] 基于热塑性组合物计,所用的上述其它组分的总比例为0重量%至40重量%,优选0.1重量%至30重量%,更优选0.1重量%至10重量%。

[0172] 为了获得透明的热塑性组合物,通常有利的或技术上必要的是避免某些另外的组分,例如填料和增强剂、抗冲改性剂和含橡胶的共混搭配,或将它们的浓度以及在其它方面使用的其它组分的浓度限制到比之前提到的明显更低的含量。

[0173] 含有根据本发明的聚碳酸酯和/或共聚物的模塑料的制备以及由此类模塑料制成的成型制品的制备

[0174] 根据本发明的热塑性模塑料可以例如通过如下方式制成:将各自的成分,即根据本发明的聚碳酸酯和/或根据本发明的共聚物和其它聚合物组分、聚合物添加剂和/或加工助剂(即组合物)在220℃至320℃,优选230℃至300℃,特别优选240℃至280℃,最优选250℃至270℃的温度下在熔体中混合在一起。

[0175] 所述混合可以在常规装置中进行,例如在单螺杆挤出机、同向旋转或异向旋转双螺杆挤出机、行星辊挤出机、内部捏合机或连续或不连续共捏合机中进行。将组合物在其中熔融配混或熔融挤出以形成模塑料。在本申请的上下文中,该过程通常被称为配混或熔融配混。因此,“模塑料”应理解为是指当组合物的成分熔融配混和熔融挤出时获得的产物。

[0176] 组合物的各个成分的混合可以以已知的方式连续或同时地进行,并且在约20℃(室温)或更高的温度下。这意味着,例如一些成分可以完全或部分地经由挤出机的主入口计量加入,并且剩余的成分可以完全或部分地经由侧挤出机随后在配混方法中引入。

[0177] 根据本发明的模塑料可用于制备各种类型的成型制品。这些可以通过例如注射成型、挤出和吹塑成型方法来制成。另一种加工形式是通过由先前制成的板材或膜进行深拉来制备成型制品。

[0178] 还可以将组合物的成分直接计量加入注射成型机的输送挤出机中,根据本发明的模塑料在此在输送挤出机中制成并通过将模塑料相应排出到注塑成型模具中而直接加工成成型制品(配混或反应性配混注射成型)。

[0179] 本发明的另一主题涉及根据本发明的组合物或根据本发明的模塑料用于制备成型制品的用途,以及可由根据本发明的组合物或根据本发明的模塑料获得的成型制品、或这样的模塑料。

[0180] 此类成型制品的实例是膜、型材、各种类型的外壳部件,例如用于家用器具如榨汁

机、咖啡机、搅拌机；用于诸如显示器、平板显示器、笔记本电脑、打印机、复印机等办公机器；建筑行业（内部装修和外部应用）的板材、管道、电气安装管道、窗户、门和其它型材，以及电气和电子部件，例如开关、插头和插座以及用于商用运载工具，特别是汽车领域的部件。根据本发明的组合物和模塑塑料还适合于制备以下成型制品或模制件：用于轨道运载工具、船舶、飞机、公共汽车和其它机动车的内部装配部件、用于机动车的车身部件、包含小型变压器的电气设备的外壳、信息处理和传输设备的外壳、医疗设备的外壳和饰面、按摩设备及其外壳、儿童玩具车、扁平墙壁元件、安全设备的外壳、隔热运输容器、用于卫生和浴室设备的模制件、通风口的防护格栅和花园设备的外壳。

[0181] 本发明的进一步实施方案如下列出：

[0182] 1. 芳族聚碳酸酯，其含有

[0183] A) 衍生自羟基苯甲酸并作为端基存在的具有游离COOH官能团的结构单元，和

[0184] B) 衍生自羟基苯甲酸的结构单元，

[0185] 其中组分B) 选自以下的至少一种代表

[0186] B1) 衍生自羟基苯甲酸并作为端基存在的具有酯化COOH官能团的结构单元

[0187] 和

[0188] B2) 衍生自羟基苯甲酸的结构单元，其以通过酯基或酸酐基并入聚合物链中的形式存在，

[0189] 其中组分A的量与组分B的量的摩尔比为1.3至50。

[0190] 2. 根据实施方案1所述的芳族聚碳酸酯，其特征在于其酸值为至少0.3mg KOH/g，其在作为溶剂的二氯甲烷 (DCM) /乙醇中根据DIN EN ISO 2114, 方法A, 2002-6版通过在室温下用KOH乙醇溶液进行电位滴定来测定。

[0191] 3. 根据实施方案2所述的芳族聚碳酸酯，其特征在于其酸值为0.5至10mg KOH/g。

[0192] 4. 根据前述实施方案中任一项所述的芳族聚碳酸酯，其特征在于组分A的量与B的量的摩尔比为1.5至25。

[0193] 5. 根据前述实施方案中任一项所述的芳族聚碳酸酯，其特征在于组分A的量与B的量的摩尔比为2.0至5.0。

[0194] 6. 根据前述实施方案中任一项所述的芳族聚碳酸酯，其特征在于组分B2的量与组分A和B2的量之和的摩尔比 <0.3 。

[0195] 7. 根据前述实施方案中任一项所述的芳族聚碳酸酯，其特征在于组分B2的量与组分A和B2的量之和的摩尔比 <0.2 。

[0196] 8. 根据前述实施方案中任一项所述的芳族聚碳酸酯，其特征在于组分A的量与组分A和B1的量之和的摩尔比 >0.75 。

[0197] 9. 根据前述实施方案中任一项所述的芳族聚碳酸酯，其特征在于组分A的量与组分A和B1的量之和的摩尔比 >0.90 。

[0198] 10. 根据前述实施方案中任一项所述的芳族聚碳酸酯，其还包含衍生自不含羧基或羧基衍生物官能团的单酚的结构单元作为组分C。

[0199] 11. 根据实施方案10所述的芳族聚碳酸酯，其中所述单酚是对叔丁基苯酚或苯酚。

[0200] 12. 根据实施方案10或11所述的芳族聚碳酸酯，其中组分C以基于组分A、B1、B2和C的总共100摩尔%的摩尔比例计20至90摩尔%的摩尔比例存在于聚碳酸酯中。

[0201] 13. 根据实施方案10或11所述的芳族聚碳酸酯,其中组分C以基于组分A、B1、B2和C的总共100摩尔%的摩尔比例计50至75摩尔%的摩尔比例存在于聚碳酸酯中。

[0202] 14. 根据前述实施方案中任一项所述的芳族聚碳酸酯,其中重均分子量 M_w 为5000至40000g/mol,其在室温下在二氯甲烷中使用BPA聚碳酸酯标样通过GPC测量。

[0203] 15. 根据实施方案14所述的芳族聚碳酸酯,其中重均分子量 M_w 为24000至32000g/mol。

[0204] 16. 根据实施方案14所述的芳族聚碳酸酯,其中重均分子量 M_w 为5000至25000g/mol。

[0205] 17. 根据实施方案14所述的芳族聚碳酸酯,其中重均分子量 M_w 为8000至18000g/mol。

[0206] 18. 根据实施方案14所述的芳族聚碳酸酯,其中重均分子量 M_w 为10000至15000g/mol。

[0207] 19. 制备芳族聚碳酸酯的方法,其包括以下步骤:

[0208] (i) 通过在相界面法中或在有机溶液中在羟基苯甲酸的酯或一种或多种结构不同的羟基苯甲酸的多种酯的混合物作为链终止剂的存在下使芳族二醇光气化来制备含有衍生自羟基苯甲酸酯的端基的芳族聚碳酸酯,

[0209] 其中在所述制备中根据方法步骤(i),在任何时刻都没有超过260℃的温度,

[0210] 和

[0211] ii) 使来自方法步骤(i)的产物中的衍生自羟基苯甲酸酯的端基通过热方式进行端基热解,同时消去烯烃

[0212] 其中来自方法步骤(i)的产物在方法步骤(ii)中通过供应热能或机械能在230℃至265℃的温度范围内热解,并且将所得烯烃从装置中去除,并且

[0213] 其中在230℃至265℃的温度下的停留时间为最少15秒且最多10分钟。

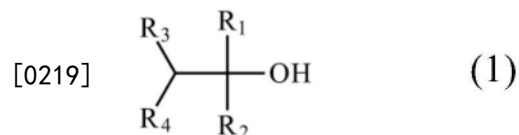
[0214] 20. 根据实施方案19所述的方法,其中方法步骤(ii)中的温度为230℃至260℃。

[0215] 21. 根据实施方案19所述的方法,其中方法步骤(ii)中的温度为230℃至255℃。

[0216] 22. 根据实施方案19至21中任一项所述的方法,其中停留时间为20秒至5分钟。

[0217] 23. 根据实施方案19至21中任一项所述的方法,其中停留时间为30秒至2分钟。

[0218] 24. 根据实施方案19至23中任一项所述的方法,其中在方法步骤(i)中使用羟基苯甲酸和通式结构(1)的醇的酯



[0220] 其中 R_1 和 R_2 彼此独立地表示氢或具有1至10个碳原子的烷基、芳基或烷基芳基,优选氢或具有1至4个碳原子的烷基,特别优选氢或甲基,最优选两者都代表甲基,且

[0221] R_3 和 R_4 彼此独立地表示氢或具有1至10个碳原子的烷基、芳基或烷基芳基,优选氢或具有1至4个碳原子的烷基,特别优选氢或甲基,最优选两者都代表氢。

[0222] 25. 根据实施方案24所述的方法,其中所述醇是叔醇。

[0223] 26. 根据实施方案24所述的方法,其中所述醇是叔丁醇。

[0224] 27. 根据实施方案19至26中任一项所述的方法,其中通过施加负压去除烯烃。

[0225] 28. 根据实施方案19至27中任一项所述的方法, 其中将来自方法步骤(i)的产物在方法步骤(ii)中在选自单螺杆挤出机、同向旋转或反向旋转双螺杆挤出机、行星辊挤出机、连续或不连续内部捏合机和膜挤出机的配混装置中通过供应热能或机械能熔化并在230℃至260℃的熔体温度下热解, 并且其中熔体在该温度范围内的停留时间为最少30秒且最多2分钟。

[0226] 29. 根据实施方案19至28中任一项所述的方法, 其用于制备根据实施方案1至18中任一项所述的芳族聚碳酸酯。

[0227] 30. 根据实施方案19至28中任一项所述的方法制成的聚碳酸酯。

[0228] 31. 含有衍生自根据实施方案1至18或30中任一项所述的芳族聚碳酸酯的结构单元的共聚物。

[0229] 32. 根据实施方案31所述的共聚物, 其含有至少一个聚碳酸酯嵌段。

[0230] 33. 根据实施方案31所述的共聚物, 其含有至少一个聚碳酸酯嵌段和至少一个乙烯基聚合物或聚烯烃嵌段。

[0231] 34. 根据实施方案31所述的共聚物, 其含有至少一个聚碳酸酯嵌段和至少一个聚甲基丙烯酸甲酯嵌段。

[0232] 35. 热塑性模塑料, 其包含根据实施方案31至34中任一项所述的共聚物或根据实施方案1至18或实施方案30中任一项所述的芳族聚碳酸酯。

[0233] 36. 根据实施方案1至18或30中任一项所述的芳族聚碳酸酯用于制备包含至少一个聚碳酸酯嵌段的共聚物的用途。

[0234] 37. 根据实施方案1至18或30中任一项所述的芳族聚碳酸酯用于制备包含至少一个聚碳酸酯嵌段和至少一个乙烯基聚合物或聚烯烃嵌段的嵌段共聚物的用途。

[0235] 38. 制备含有至少一个聚碳酸酯嵌段的共聚物的方法, 其包括以下步骤:

[0236] a) 通过引入热能和/或机械剪切来熔化含有以下成分的组合物

[0237] I) 根据实施方案1至18或30中任一项所述的芳族聚碳酸酯, 和

[0238] II) 含有至少一种选自酯基、羟基、羧基、羧酸酐基和环氧基的官能团的其它聚合物,

[0239] b) 将组合物的不同组分彼此混合并彼此分散,

[0240] c) 通过冷却使熔体凝固,

[0241] d) 将由步骤(a)至(c)产生的凝固的聚合物共混物造粒,

[0242] 其中步骤(b)在选自单螺杆挤出机、同向旋转或异向旋转双螺杆挤出机、行星辊挤出机、内部捏合机或共捏合机的配混机中并且在230℃至300℃的熔体温度下进行。

[0243] 39. 根据实施方案38所述的方法, 其中组分II) 是含有衍生自甲基丙烯酸缩水甘油酯的结构单元的乙烯基聚合物或聚烯烃。

[0244] 40. 成型制品, 其含有可根据实施方案38或39所述的方法获得的共聚物或含有根据实施方案35所述的模塑料。

实施例

[0245] 聚碳酸酯前体(PC-1)的制备

[0246] 在连续运行的实验室反应器中, 在界面法中在二氯甲烷和氯苯的混合物为溶剂中

在由对叔丁基苯酚和4-羟基苯甲酸叔丁酯组成的链终止剂混合物的存在下使双酚A与光气进行缩聚反应。

[0247] 在该合成中,在-7℃下将72.2g/h气态光气溶解在959g/h由50重量%二氯甲烷和50重量%氯苯组成的有机溶剂混合物中。将由此制成的光气溶液与907g/h调温至30℃的15重量%浓度的碱性双酚A水溶液接触。为此,将碱性双酚A溶液通过孔径为90μm的不锈钢过滤器压入光气溶液中,并由此分散在其中。在双酚A溶液中使用2摩尔NaOH/1摩尔双酚A。反应混合物在调温至25℃的Fink HMR040混合泵中反应直至光气完全反应。此后,计量加入4.11g/h的50摩尔%对叔丁基苯酚和50摩尔%4-羟基苯甲酸叔丁酯的混合物作为链终止剂,即以在由50重量%二氯甲烷和50重量%氯苯组成的溶剂混合物中的3重量%浓度的溶液的形式。

[0248] 将如此获得的反应混合物在第二个调温至25℃的Fink HMR040混合泵中与66.52g/h的32重量%浓度的氢氧化钠水溶液进一步反应。其下游是两个以溢流模式运行并配备有挡流板的搅拌容器,其中停留时间分别为600秒,分别在下流连接齿轮泵,所述齿轮泵既用于输送反应混合物,也用于进一步分散。在第一泵之后,即第二搅拌容器的上游,计量加入0.679g/h的10重量%浓度的N-乙基哌啶在氯苯中的溶液作为催化剂。反应结束时的pH值为约11.5。在相分离容器中,将双相反应混合物的有机相与水相分离,并将有机相用0.1重量%浓度的HCl水溶液洗涤以去除催化剂。

[0249] 随后进一步用软化水洗涤以去除盐残留物。将由此洗涤的聚合物溶液在有机溶剂中沉淀并在120℃的真空烘箱中干燥过夜。

[0250] 通过聚碳酸酯前体PC-1的端基热解制备根据本发明的聚碳酸酯

[0251] 在连续的Process 11型双螺杆挤出机(Thermofischer Scientific,Karlsruhe,德国)中,通过根据上述方法制成的聚碳酸酯前体PC-1通过热方式进行端基热解来释放COOH端基,同时消去异丁烯气体形式的保护基,其中采用具有三个混合区且长径比(L/D)为40的螺杆构造。不同的根据本发明的聚碳酸酯实施例和对比比例在227至288℃的不同熔体温度下制成,该熔体温度通过安装在挤出机的最后一个机筒元件中且在模头出口附近的热电偶测量。熔体温度在此由通过捏合元件引入的机械能以及通过加热挤出机机筒引入的热能产生。挤出机机筒分为八个可独立且不同加热的区。三个捏合区位于加热区3和4之间的过渡区、加热区5以及加热区6和7之间的过渡区中。原料入口位于加热区1中。此外,出口模头可单独加热。为了调节通过安装在挤出机的最后一个机筒元件中且在模头出口附近的热电偶检测到的不同熔体温度,将机筒区中的机筒温度以及模头温度调温到不同的温度(参见表1)。第一机筒(原料入口区)在所有情况下均未加热,区2在所有情况下均加热至70℃的目标温度,区4至8在所有情况下均加热至根据表1的分别相同的目标温度。在所有情况下都使用相同的聚碳酸酯前体(PC-1)作为使用原料。在所有情况下,挤出机以约300g/h的吞吐量和 175min^{-1} 的转数操作。通过施加约100毫巴(绝对)的负压,在这些工艺条件下在挤出机中释放的异丁烯气体连续地经由倒数第二个(第七个)加热区中的排气罩从挤出机中排出。在所有情况下,这些工艺条件导致聚碳酸酯在挤出机中的停留时间为约70秒。从表1中可以清楚地看出用于不同制成的本发明聚碳酸酯和对比聚碳酸酯的在挤出机加热区中使用的机筒温度以及通过安装在挤出机的最后一个机筒元件中且在模头出口附近的热电偶测量的熔体温度。

[0252] 表1:在本发明的聚碳酸酯和对比聚碳酸酯的制备中在机筒的不同加热区中和双螺杆挤出机的出口模头处设定的目标温度以及在模头出口附近处测量的熔体温度

聚碳酸酯[°C]	加热区3[°C]	加热区4-8[°C]	模头温度[°C]	熔体温度[°C]
PC-1*	前体	前体	前体	前体
PC-2*	160	220	235	227
PC-3	190	240	240	第231章
PC-4	160	260	260	第252章
PC-5*	160	280	280	270
PC-6*	190	290	290	274
PC-7*	160	300	300	288

[0254] 标有*的聚碳酸酯是非本发明实施例。

[0255] 聚碳酸酯的结构表征

[0256] 聚碳酸酯的分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)在二氯甲烷中在室温下使用BPA聚碳酸酯作为校准标样测定。采用对BPA聚碳酸酯选择性波长为 1775cm^{-1} 的FTIR检测器。

[0257] 聚碳酸酯关于根据组分A、B1、B2-a、B2-b和C的结构单元含量的分析是在室温下在氘代氯仿作为溶剂中通过 ^1H NMR波谱进行的(参见表2)。

[0258] 各个NMR信号的积分信号强度除以导致该信号的质子数是与各个结构单元的摩尔含量成正比的。因此,由如此归一化的信号强度的相应比率来确定根据本发明聚碳酸酯的各种特征的相应结构单元的摩尔比。

[0259] 在作为溶剂的二氯甲烷(DCM)/乙醇中根据DIN EN ISO 2114,方法A,2002-6版通过在室温下用KOH乙醇溶液进行电位滴定来测定聚碳酸酯的酸值。为此,将待研究的聚碳酸酯以10g/L的浓度在室温下溶解在50mL二氯甲烷中。在用0.1N的KOH乙醇溶液进行电位滴定之前,将5mL乙醇添加到样品溶液中。

[0260] 由此确定的所制成的聚碳酸酯的结构特征总结于表2中。

[0261] 表2:所制成的聚碳酸酯的结构表征结果

特征	PC-1*	PC-2*	PC-3	PC-4	PC-5*	PC-6*	PC-7*
M_w [kg/mol]	27.0	n.g.	23.6	24.8	n.g.	n.g.	n.g.
M_n [kg/mol]	15.8	n.g.	12.2	12.7	n.g.	n.g.	n.g.
酸值[mgKOH/g]	< 0.1	1.5	3.0	2.3	1.3	< 0.1	< 0.1

[0263]

信号强度(8.14 ppm) = A	0	1.52	1.87	2.25	1.24	0	0
信号强度(8.05 ppm) = B1	2.84	1.28	0.54	0.04	0.06	0	0.09
信号强度(8.26 ppm) = B2-a	0	0.05	0.26	0.25	0.92	2.68	2.26
信号强度(8.22 ppm) = B2-b	0	0.03	0.14	0.20	0.39	0	0
信号强度(1.32 ppm) = C	14.89	15.77	15.08	15.63	15.50	14.42	14.75
A/B	0	1.1	2.0	4.7	0.9	0	0
B2/(A+B2)	-	0.05	0.18	0.16	0.51	1	1
A/(A+B1)	0	0.54	0.78	0.98	0.95	-	0
C/(A+B+C)	0.54	0.55	0.54	0.56	0.57	0.54	0.58

[0264] 标有*的聚碳酸酯是非本发明实施例。

[0265] n.g. = 未测量

[0266] 结合表1中的工艺参数,表2中的数据显示了,所制成的聚碳酸酯的结构令人惊奇地强烈依赖于端基热解步骤(ii)中的热条件(具体地是熔体温度)。在相对窄的熔体温度范围下产生具有高A/B比的聚碳酸酯(PC-3)和(PC-4),而在例如227°C(PC-2*)的较低熔体温度和270°C(PC-5*)、274°C(PC-6*)和288°C(PC-7*)的较高熔体温度下以及直接在方法步骤(i)中,即没有端基热解方法步骤(ii)的情况下获得的产物(PC-1*)产生明显更低的A/B比。PC-4显示出相对于PC-3而言进一步改进的A/B比。PC-4还显示出相对于PC-3而言进一步改进的A/(A+B1)比——作为期望的异丁烯从叔丁基酯保护基消去以释放末端COOH基团的程度的量度。B2/(A+B2)比——作为在不希望的酯交换后续反应中作为中间体形成的COOH端基的转化程度的量度——在此对于PC-3和PC-4而言大致相同。

[0267] 由本发明的聚碳酸酯制备模塑料

[0268] 由本发明的聚碳酸酯和对比聚碳酸酯通过反应性挤出法制备PC/PMMA模塑料。为此,首先将聚碳酸酯研磨成粉末并与同样研磨成粉末的甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(PMMA-GMA)以80重量%的各自聚碳酸酯与20重量%的PMMA-GMA的比率预混合,以产生均匀的粉末混合物。PMMA-GMA是通过自由基聚合制备的甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯无规共聚物,其具有1.0重量%的衍生自甲基丙烯酸缩水甘油酯的结构单元,并且重均分子量 M_w 为60000g/mol,其通过凝胶渗透色谱法在室温下在四氢呋喃作为溶剂中针对聚苯乙烯校准标样进行测量。根据DIN EN 1877-1(2000-12版)在室温下在二氯甲烷中测定该PMMA-GMA共聚物的环氧当量为0.32重量%。

[0269] 为了有针对性地调节各个A/B比,还另外使用本发明的聚碳酸酯(PC-8)和非本发明的聚碳酸酯(PC-6*)的混合物(其具有作为聚碳酸酯组分的这两种聚碳酸酯的不同混合比)来制备对比PC/PMMA模塑料PC/PMMA-4*至PC/PMMA-6*。

[0270] 聚碳酸酯PC-8同样由前体PC-1通过热方式的端基热解获得。PC-8的酸值为2.4mgKOH/g,其在作为溶剂的二氯甲烷(DCM)/乙醇中根据DIN EN ISO 2114,方法A,2002-6版通过在室温下用KOH乙醇溶液进行电位滴定来测定。使用 ^1H NMR波谱确定A/B比为1.8, B2/(A+B2)比为0.28, B1/(A+B1)比为0.85,并且C/(A+B+C)比为0.55。

[0271] 由表3中所示的组合物制成的热塑性PC/PMMA模塑料在具有包含两个混合区的螺

杆构造的Process 11型连续双螺杆挤出机(Thermofischer Scientific,Karlsruhe,德国)中在260℃的熔体温度、约300g/h的吞吐量、125min⁻¹的转数、100毫巴的绝对压力下进行配混。这些条件导致停留时间为约90秒。在通过模头板排出后,熔体条料被冷却,由此凝固并随后造粒。对于配混,将PC和PMMA组分的粉末混合物通过体积计量装置计量加入到双螺杆挤出机的进料区中。

[0272] 由含有根据本发明的聚碳酸酯的模塑料制备成型制品及其技术评估

[0273] 使用由根据表3的组合物制成的热塑性PC/PMMA模塑料通过Servitec Maschinenservice GmbH公司(Wustermark,德国)的Polystat200型实验室热压机在260℃的温度、100巴的压力和总共4分钟的压制时间下制备直径为25mm且厚度为1mm的圆板。

[0274] 最初通过目视手段评估如此制成的成型制品的透明度及其均匀性。根据DIN 5033-7(2014)进一步确定相应的取决于波长的总透射率,并由此根据DIN EN ISO 11664-3(2013)通过光类型D65和10°观察者来计算透射率值Y(D65,10°)。

[0275] 同样在室温下在冲击试验中在这些直径为25mm且厚度为1mm的热压圆板上评估模塑料的延展性。使用自制的跌落冲击测试仪进行测量(跌落质量1.86kg,支柱直径15mm,心轴直径(半球形)7mm)。在此,系统地改变跌落质量的跌落高度,并评估试样不被穿透或未显示损坏的最大跌落高度以及试样显示出具有稳定裂纹扩展的韧性断裂图案的最大跌落高度。

[0276] 表3中的数据表明,只可以通过本发明的聚碳酸酯PC-3制备可加工成具有高透射率的均匀透明成型制品的PC/PMMA模塑料。这种模塑料在室温下还具有良好的延展性。在较高熔体温度下进行端基热解的非本发明的对比聚碳酸酯PC-6*没有实现透明成型制品。来自方法步骤(i)的非本发明的对比聚碳酸酯PC-1*同样不能实现均匀透明的成型制品。用这种聚碳酸酯制成的PC/PMMA模塑料产生有乳白色条纹的制品。通过为了在最高0.9的范围内有针对性地改变A/B比而使用聚碳酸酯混合物制成的模塑料PC/PMMA-4*至PC/PMMA-6*也无法实现具有高透光率(即透照强度)的透明成型制品。

[0277] 表3:PC/PMMA模塑料

[0278]

<u>组成</u>	<u>PC/PMM</u>	<u>PC/PMM</u>	<u>PC/PMM</u>	<u>PC/PMM</u>	<u>PC/PMM</u>	<u>PC/PMM</u>
	<u>A-1*</u>	<u>A-2</u>	<u>A-3*</u>	<u>A-4*</u>	<u>A-5*</u>	<u>A-6*</u>
PC-1*	80					
PC-3		80				
PC-6*			80	20	40	60
PC-8				60	40	20
PMMA-GMA	20	20	20	20	20	20
<u>PC 原料混合物的特征</u>						
酸值[mgKOH/g]				1.8	1.2	0.6
A/B				0.9	0.5	0.2
B2/(A+B2)				0.47	0.66	0.83
B1/(A+B1)				0.85	0.85	0.85
C/(A+B+C)				0.55	0.55	0.55
<u>性能</u>						
目视评估	不均匀、 有乳白色 条纹	均匀、透 明	均匀、不 透明	均匀、浑 浊	均匀、乳 白色混浊	均匀、不 透明
透射率 Y(D65,10°)[%]		83				

[0279]

延展性：没有损坏的最 大跌落高度[cm]		20				
延展性：具有稳定裂纹 扩展的韧性断裂图案 的最大跌落高度[cm]		40				

[0280] 标有*的聚碳酸酯是非本发明实施例。