



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106574109 A

(43)申请公布日 2017.04.19

(21)申请号 201580044357.2

(22)申请日 2015.07.31

(30)优先权数据

14179570.8 2014.08.01 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.02.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/067646 2015.07.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/016422 DE 2016.02.04

(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 R. 韦尔曼 H.W. 霍伊尔 A. 布曼斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 刘维升 万雪松

(51)Int.Cl.

C08L 69/00(2006.01)

权利要求书4页 说明书17页

(54)发明名称

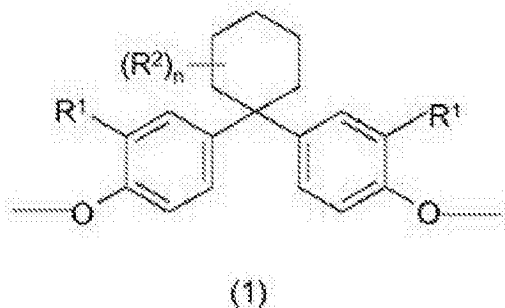
具有环状和线性的低聚物以及改进的流变性质的共聚碳酸酯组合物

(57)摘要

本发明涉及具有环状和线性的低聚物以及具有改进的流动性质的共聚碳酸酯组合物、其用于制造共混物、模制品的用途以及可由其获得的模制品。

1. 共聚碳酸酯组合物, 其包含:

A) 5重量%至99重量%的含有一种或多种式(1)的单体单元的共聚碳酸酯



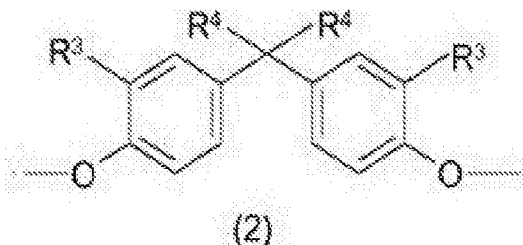
其中

R^1 是氢或 C_1-C_4 -烷基,

R^2 是 C_1-C_4 -烷基, 且

n 是 0、1、2 或 3,

B) 95重量%至1重量%的含有一种或多种通式(2)的单体单元的(共)聚碳酸酯:



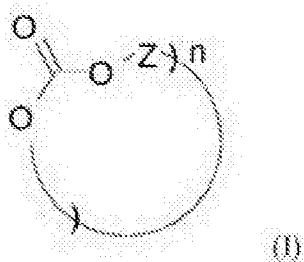
其中

R^3 是 H、直链或支化的 C_1-C_{10} 烷基, 且

R^4 是直链或支化的 C_1-C_{10} 烷基,

且其中组分 B) 没有式(1)的单体单元;

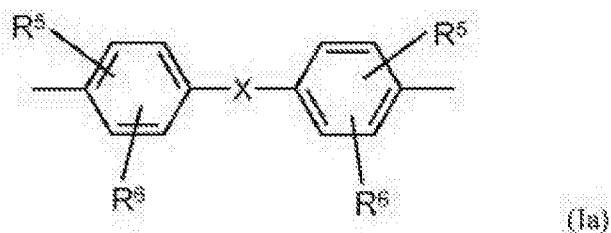
其特征在于组分 B 含有量为组分 B 重量的小于 0.90 重量%的通式(I)的至少一种环状低聚物



其中

n 是 2 至 6 的整数且

Z 是式(Ia)的基团

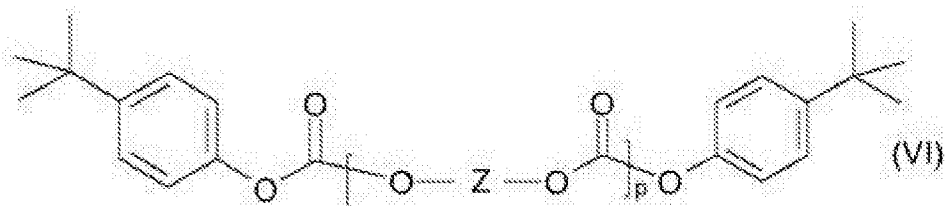
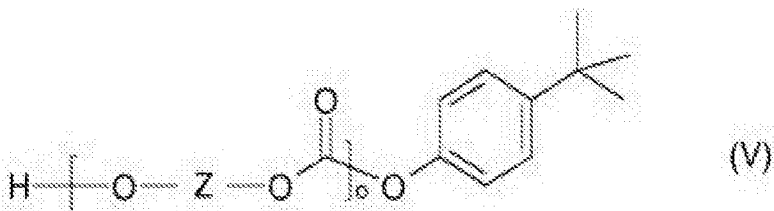
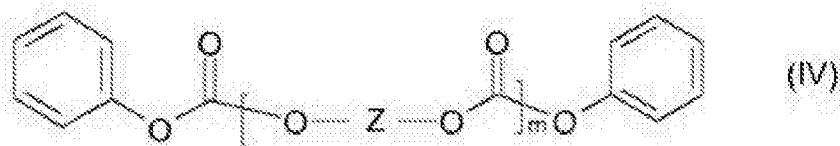
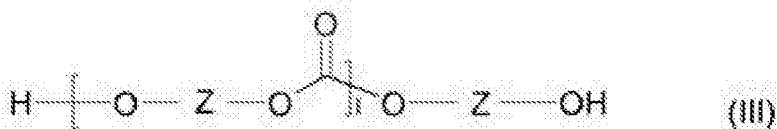
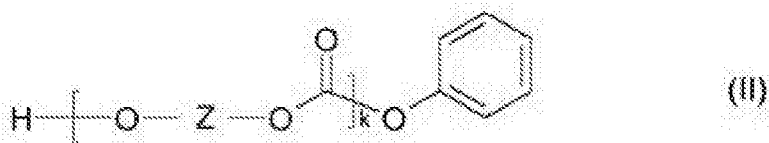


其中

R^5 和 R^6 彼此独立地为H或 C_1 - C_8 -烷基,且

X是单键、 C_1 -至 C_6 -亚烷基、 C_2 -至 C_5 -烷叉基或 C_5 -至 C_6 -环烷叉基,其可被 C_1 -至 C_6 -烷基取代,

且组分B含有量为组分B重量的0.40重量%至1.40重量%的通式(II)、(III)、(IV)、(V)和/或(VI)的一种或多种线性低聚物,



其中

k、l、m、o和p可以各自彼此独立地为1至6的整数,且

Z是已经定义的式(Ia)的基团;

且其中结构(I)和(II)至(VI)的总量通过沉淀和随后的定量HPLC测定。

2. 如权利要求1中所述的共聚碳酸酯组合物,其特征在于通式(I)的一种或多种环状低聚物以0.20重量%至0.85重量%的总量包含在组分B中。

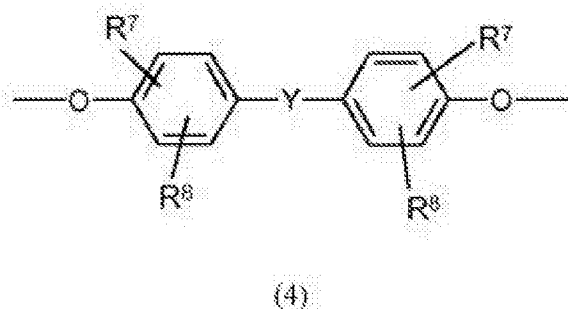
3. 如权利要求1或2中所述的共聚碳酸酯组合物,其特征在于式(II)至(VI)的一种或多种线性低聚物以0.50%重量%至1.35质量%的量包含在组分B中。

4. 如权利要求1至3任一项中所述的共聚碳酸酯组合物, 其特征在于组分B中的通式(I)的环状低聚物和通式(II)、(III)、(IV)、(V)和(VI)的线性低聚物的总量总计为最多2.4重量%, 且 $n = 3$ 的式(I)的环状低聚物是最常见的, 基于组分B中的式(I)的环状低聚物的总量计。

5. 如权利要求1至4任一项中所述的共聚碳酸酯组合物, 其特征在于X是单键或异丙叉基且 R^5 和 R^6 彼此独立地为H或 C_1 - C_4 -烷基。

6. 如权利要求1至5任一项中所述的共聚碳酸酯组合物, 其特征在于式(1)的单体单元在所述共聚碳酸酯中的含量为0.1-88摩尔%(基于其中所含的二酚单体单元的总和计)。

7. 如权利要求1至6任一项中所述的共聚碳酸酯组合物, 其特征在于组分A或B的至少一种另外含有式(4)的单体单元

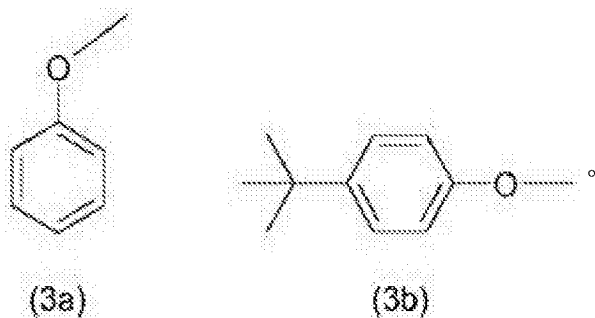


其中

R^7 和 R^8 彼此独立地为H、 C_1 - C_{18} -烷基、 C_1 - C_{18} -烷氧基、卤素如Cl或Br或分别任选取代的芳基或芳烷基, 且

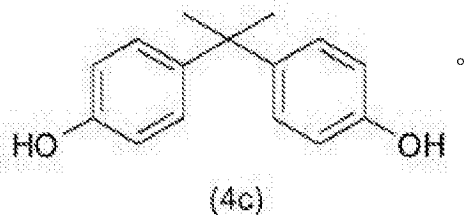
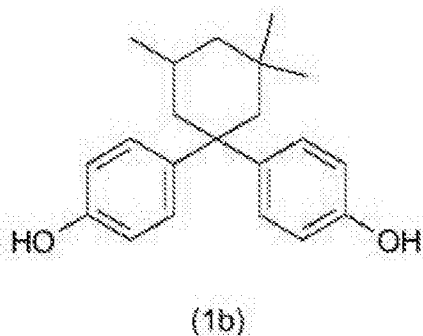
Y是单键、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 C_1 - C_6 -亚烷基或 C_2 - C_5 -烷叉基, 以及是可任选与含杂原子的其它芳环耦合的 C_6 - C_{12} -亚芳基。

8. 如权利要求1至7任一项中所述的共聚碳酸酯组合物, 其特征在于组分A和/或组分B含有式(3a)和/或(3b)的结构单元作为端基



9. 如权利要求1至8任一项中所述的共聚碳酸酯组合物, 其特征在于 R^1 是氢且 R^2 是甲基且 n 是3。

10. 如权利要求1至9任一项中所述的共聚碳酸酯组合物, 其特征在于组分A含有衍生自通式(1b)和(4c)的化合物的单体单元



11. 如权利要求1至10任一项中所述的共聚碳酸酯组合物,其特征在于 R^3 是H且 R^4 是直链或支化的 C_1 - C_6 烷基。

12. 如权利要求1至11任一项中所述的共聚碳酸酯组合物,其特征在于在所述组合物中含有0重量%至5重量%的有机添加剂。

13. 如权利要求1至12任一项中所述的共聚碳酸酯组合物,其特征在于含有选自热稳定剂、脱模剂和紫外线吸收剂类别的至少一种添加剂。

14. 如权利要求1至13任一项中所述的共聚碳酸酯组合物用于制造共混物和/或模制品,如遮光物、反射器、闪光器、透镜、屏幕/显示器罩和LED应用;挤出物、薄膜、薄膜层压体或共挤层的用途。

15. 可由如权利要求1至13任一项中所述的共聚碳酸酯组合物获得的模制品、挤出物、薄膜和薄膜层压体,以及包含可由如权利要求1至13任一项中所述的共聚碳酸酯组合物获得的共挤层的模制品、挤出物和薄膜。

具有环状和线性的低聚物以及改进的流变性质的共聚碳酸酯组合物

[0001] 本发明涉及具有环状和线性的低聚物以及具有改进的流动性质的共聚碳酸酯组合物、其用于制造共混物、模制品的用途以及可由其获得的模制品。

[0002] 共聚碳酸酯属于工业热塑性塑料的类别。它们广泛地用于电气和电子行业中、作为灯的外壳材料、在需要出色的热和机械性质的应用例如吹风机中、用于汽车行业、塑料盖、散射屏或光导元件以及灯罩或灯座(圈)中。这些共聚碳酸酯可用作其它热塑性塑料的共混配对物。

[0003] 在这些组合物的情况下,良好的热和机械性质,如高维卡温度(抗热变形性)和玻璃化转变温度几乎始终是强制性必要的。但是,高玻璃化转变温度和抗热变形性也同时造成较高的熔体粘度,这又对例如在注塑中的可加工性具有负面影响。

[0004] 可以通过添加低分子量化合物提高(共)聚碳酸酯组合物或(共聚)PC共混物的流动能力。但是,由于这类物质同时充当增塑剂,它们降低该聚合物基质的抗热变形性和玻璃化转变温度。这又是不合意的,因为这降低该材料的温度使用范围。

[0005] DE 102004020673描述了基于具有醚键或硫醚键的双酚的具有改进的流动能力的共聚碳酸酯。

[0006] DE 3918406公开了基于特定的聚碳酸酯及弹性体或其它热塑性塑料的用于光学数据存储器的共混物,及其在光学应用,尤其是光学数据存储器,如光盘中的用途。

[0007] WO 2013/045552公开了包含基于双酚A和1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚TMC)的共聚碳酸酯的组合物。

[0008] EP 0 953 605描述了具有改进的流动特性的线性聚碳酸酯组合物,其特征在于以大量,例如0.5%至4%添加环状低聚碳酸酯并且借助双螺杆挤出机在285℃下在线性BPA聚碳酸酯基质中均化。在这种情况下,随着环状低聚碳酸酯量的增加,流动能力增加。但是,同时,玻璃化转变温度和因此抗热变形性显著降低。这在具有较高的抗热变形性的(共)聚碳酸酯组合物的工业应用中不合意。随后必须通过使用较高量的昂贵的共聚双酚(Cobisphenol)补偿这一缺点。

[0009] 因此目的在于,找出包含芳族(共)聚碳酸酯组合物并具有改进的流动能力和同时不变的抗热变形性的组合物。

[0010] 但是,本领域技术人员在现有技术中没有找到关于如何能够在给定/特定的抗热变形性下改进在配混步骤中制成的(共)聚碳酸酯组合物或PC共混物的流动能力的指示。特别地,没有关于共混组分的影响,尤其是在共混配对物的至少一种中以特定量存在的特定低聚物结构对整个混合物的流动能力的影响的指示。

[0011] 已经发现,令人惊讶地,由特定的(高T_g)共聚碳酸酯(组分A;T_g:玻璃化转变温度)与其它的(共)聚碳酸酯(组分B)形成的组合物当在组分B中含有或在这两种组分中都含有少量的特定低聚物结构时始终具有改进的流动能力。同时,抗热变形性(维卡温度)保持几乎不变。

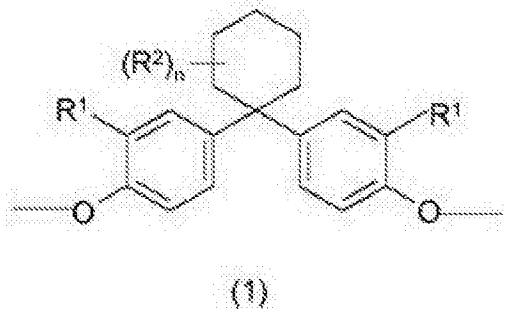
[0012] 这令人惊讶地适用于具有极大的共混配对物混合比的混合物。

[0013] 所述的新型性质组合是对注塑或挤出的部件的机械和热性能而言的重要标准。由本发明的共聚碳酸酯组合物制成的注塑品或挤出物具有显著改进的流动性质而没有热性质的劣化。

[0014] 共聚碳酸酯组合物或共混物在本申请中被理解是指至少一种共聚碳酸酯和至少一种其它共聚碳酸酯或聚碳酸酯的混合物,其可任选带有添加剂(组分C)。

[0015] 本发明因此提供共聚碳酸酯组合物,其包含下列物质作为组分

A) 5重量%至99重量%的含有一种或多种式(1)的单体单元的共聚碳酸酯



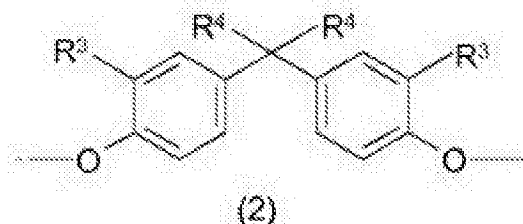
其中

R^1 是氢或 C_1 - C_4 -烷基,优选氢,

R^2 是 C_1 - C_4 -烷基,优选甲基,

n 是0、1、2或3,优选3;

B) 95重量%至1重量%的含有一种或多种通式(2)的单体单元的(共)聚碳酸酯:



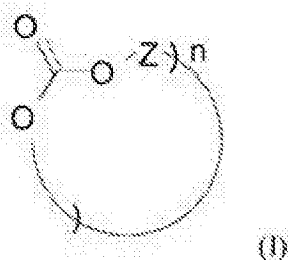
其中 R^3 是H、直链或支化的 C_1 - C_{10} 烷基,优选直链或支化的 C_1 - C_6 烷基,更优选直链或支化的 C_1 - C_4 烷基,最优选H或 C_1 -烷基(甲基);

且

其中 R^4 是直链或支化的 C_1 - C_{10} 烷基,优选直链或支化的 C_1 - C_6 烷基,更优选直链或支化的 C_1 - C_4 烷基,最优选 C_1 -烷基(甲基),

且其中组分B)的(共)聚碳酸酯没有式(1)的单体单元并且所述组合物中组分A和B的重量%总和为100重量%;

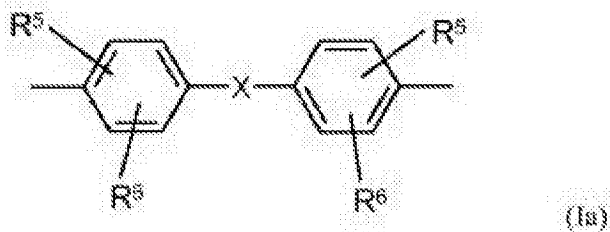
其特征在于组分B含有总量为组分B重量的小于0.90重量%的通式(I)的至少一种环状低聚物



其中

n是2至6的整数,且

Z是式 (Ia) 的基团

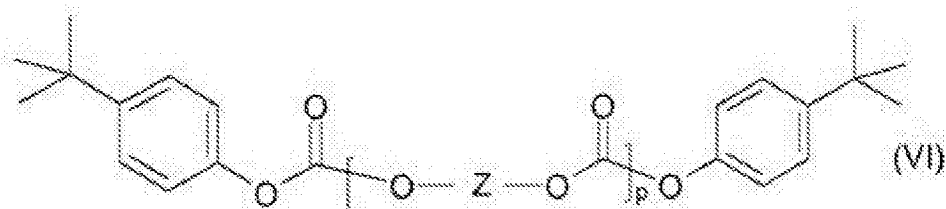
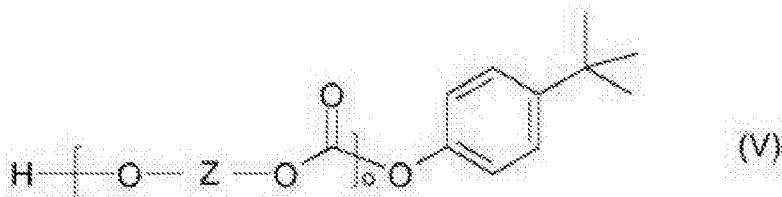
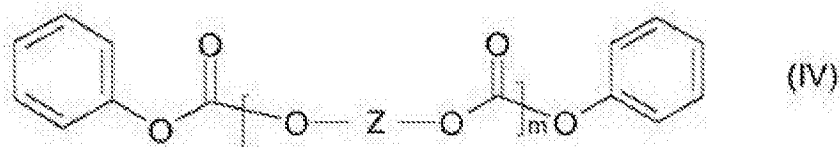
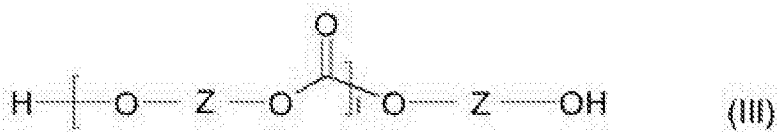
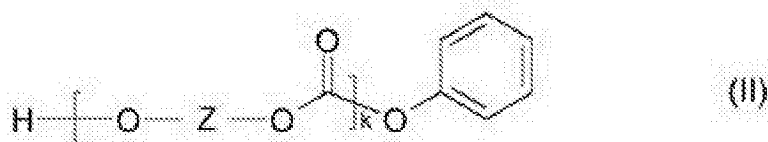


其中

R⁵和R⁶彼此独立地为H、C₁-C₈-烷基,优选H或C₁-C₄-烷基,更优选氢或甲基,且

X是单键、C₁-至C₆-亚烷基、C₂-至C₅-烷叉基或C₅-至C₆-环烷叉基,其可被C₁-至C₆-烷基,优选甲基或乙基取代,X优选是单键或异丙叉基;

且基于组分B的重量计,组分B以 0.40重量%至1.40重量%的总量含有通式 (II)、(III)、(IV)、(V) 和/或 (VI) 的一种或多种线性低聚物,



其中k、l、m、o和p各自彼此独立地为1至6的整数,且

Z是已经定义的式 (Ia) 的基团;

且其中结构 (I) 和 (II) 至 (VI) 的量可通过沉淀和随后的定量HPLC测定。

[0016] 定义

C₁-C₄-烷基在本发明中是例如甲基、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、1,2-二甲基丙基、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、1-乙基-2-甲基丙基或1-乙基-2-甲基丙基, C₁-C₁₀-烷基另外是例如正庚基和正辛基、频哪基(pinakyl)、金刚烷基、异构薄荷基、正壬基、正癸基, C₁-C₃₄-烷基另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。这同样适用于例如在芳烷基或烷基芳基、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与上述烷基对应的亚烷基。

[0017] 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(也称作芳烷基)的芳族部分和更复杂的基团例如芳基羰基的芳基部分。

[0018] 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。

[0019] 芳基烷基或芳烷基在每种情况下彼此独立地为如上定义的直链、环状、支化或非支化的烷基,其可以被如上定义的芳基单取代、多取代或完全取代。

[0020] 上述列举应被理解为举例说明而非限制。

[0021] 在本发明中,除非另行指明,ppb和ppm被理解为是指重量份。

[0022] 低聚物

可以如下测定线性低聚物和环状低聚物的量:将聚碳酸酯组合物的样品溶解在二氯甲烷中。通过添加丙酮,使该聚合物的主要部分沉淀。滤出未溶解的部分;将滤液浓缩至干。干残留物用THF溶解并通过使用UV检测的HPLC(高压液相色谱法)测定低聚物。

[0023] 通式(I)的环状低聚物以小于0.90重量%,优选0.2重量%至0.85重量%,更优选0.2重量%至0.80重量%,最优选0.3重量%至0.75重量%的总量包含在组分B中(各自基于组分B的总重量计并通过沉淀和随后定量HPLC测定)。

[0024] 优选地,最常出现的环尺寸是n = 3和/或n = 4,更优选n = 3的那些。

[0025] 组分B中的通式(II)、(III)、(IV)、(V)和(VI)的线性低聚物的总量是0.40重量%至1.40重量%,优选0.50重量%至1.35重量%,更优选0.70重量%至1.30重量%(各自基于组分B的总重量计并通过沉淀和随后的定量HPLC测定)。

[0026] 优选地,组分B中的通式(I)的环状低聚物和通式(II)、(III)、(IV)、(V)和(VI)的线性低聚物的总量总计为最多2.4重量%,优选最多2.2重量%,更优选最多2.0重量%(各自基于组分B的总重量计并通过沉淀和随后的定量HPLC测定)。

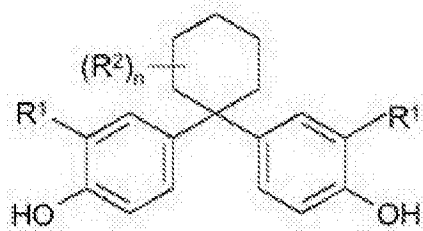
[0027] 组分A同样可具有一种或多种通式(I)的环状低聚物。

[0028] 组分A也可含有通式(II)、(III)、(IV)、(V)和(VI)的一种或多种线性低聚物。

[0029] 组分A

本发明的共聚碳酸酯组合物含有5重量%至99重量%,优选10重量%至95重量%,更优选15重量%至90重量%(基于组分A和B的重量份的总和计)的组分A。

[0030] (一种或多种)通式(1)的单体单元借助一种或多种通式(1a)的相应二酚引入:



(1a)

其中

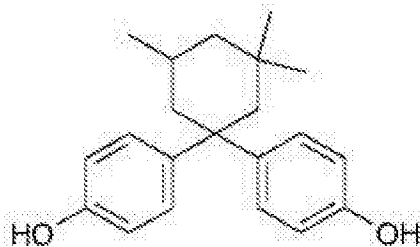
R^1 是氢或 C_1 - C_4 -烷基,优选氢,

R^2 是 C_1 - C_4 -烷基,优选甲基,且

n 是0、1、2或3,优选3。

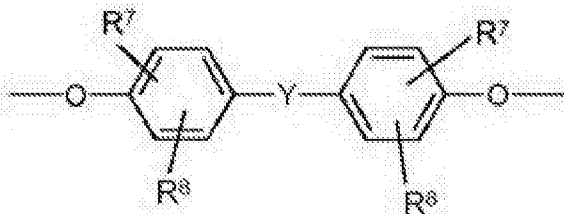
[0031] 根据本发明使用的式(1a)的二酚及其在均聚碳酸酯中的应用是文献中部分已知的(DE 3918406)。

[0032] 特别优选的是具有式(1b)的1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚TMC):



(1b)

除一种或多种式(1)的单体单元外,在组分A中还可含有一种或多种式(4)的单体单元:



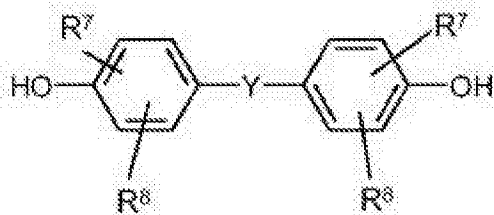
(4)

其中

R^7 和 R^8 彼此独立地为H、 C_1 - C_{18} -烷基、 C_1 - C_{18} -烷氧基、卤素如Cl或Br或在每种情况下任取代的芳基或芳烷基,优选H或 C_1 - C_{12} -烷基,更优选H或 C_1 - C_8 -烷基,最优选H或甲基,且

Y是单键、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 C_1 - C_6 -亚烷基或 C_2 - C_5 -烷叉基,以及可任选与含杂原子的其它芳环稠合的 C_6 - C_{12} -亚芳基。

[0033] (一种或多种)通式(4)的单体单元经由一种或多种通式(4a)的相应二酚引入:



(4a);

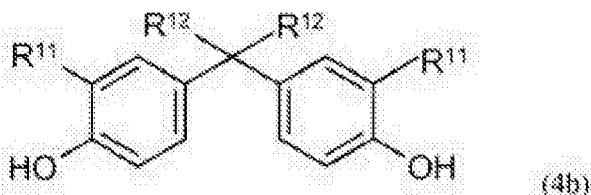
其中 R^7 、 R^8 和Y各自如已在式(4)上下文中所定义。

[0034] 除式(1a)的二酚外还可使用的式(4a)的二酚的实例包括氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、双(羟苯基)烷烃、双(羟苯基)硫、双(羟苯基)醚、双(羟苯基)酮、双(羟苯基)砜、双(羟苯基)亚砜、 α, α' -双(羟苯基)-二异丙基苯, 和它们的在环上烷基化和在环上卤化的化合物, 以及 α, ω -双(羟苯基)聚硅氧烷。

[0035] 优选的式(4a)的二酚是例如4,4'-二羟基联苯(DOD)、4,4'-二羟基联苯醚(DOD醚)、2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚A)、2,4-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-羟苯基)-1-苯基乙烷、1,1-双[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯、1,3-双[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯(双酚M)、2,2-双(3-甲基-4-羟苯基)丙烷、2,2-双(3-氯-4-羟苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-羟苯基)甲烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-羟苯基)砜、2,4-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟苯基)丙烷和2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷。

[0036] 特别优选的二酚是例如2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚A)、4,4'-二羟基联苯(DOD)、4,4'-二羟基联苯醚(DOD醚)、1,3-双[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯(双酚M)、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、1,1-双(4-羟苯基)-1-苯基乙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟苯基)丙烷和2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷。

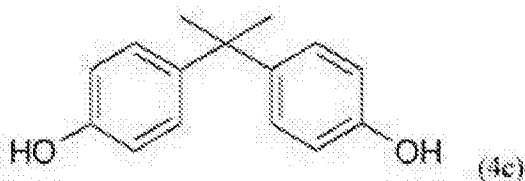
[0037] 非常特别优选的是通式(4b)的化合物



其中 R^{11} 是H、直链或支化的 C_1 - C_{10} -烷基, 优选直链或支化的 C_1 - C_6 -烷基, 更优选直链或支化的 C_1 - C_4 -烷基, 最优选H或 C_1 -烷基(甲基)且

其中 R^{12} 是直链或支化的 C_1 - C_{10} -烷基, 优选直链或支化的 C_1 - C_6 -烷基, 更优选直链或支化的 C_1 - C_4 -烷基, 最优选 C_1 -烷基(甲基)。

[0038] 在此特别地, 非常特别优选的是二酚(4c)。



[0039] 通式(4a)的二酚可以独自、也可以互相混合使用。该二酚是文献中已知的或可通过文献中已知的方法制备(参见例如H. J. Buysch等人, Ullmann's Encyclopedia of

Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 第5版, 第19卷, 第348页)。

[0040] 式(1)的单体单元在该共聚碳酸酯中的含量优选为0.1-88摩尔%,更优选1-86摩尔%,最优选5-84摩尔%,尤其是10-82摩尔%(基于所用二酚的摩尔总数计)。

[0041] 组分A的共聚碳酸酯的优选二酚盐(Diphenolat)单元衍生自具有上述式(1a)和(4a)的通用结构的单体,特别优选的是双酚(1b)和(4c)的组合。

[0042] 该共聚碳酸酯组合物的共聚碳酸酯组分可以为嵌段和无规共聚碳酸酯的形式。特别优选的是无规共聚碳酸酯。

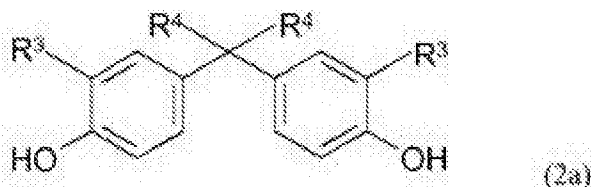
[0043] 由所用二酚的摩尔比得出该共聚碳酸酯中的二酚盐单体单元的频率比。

[0044] 组分B

本发明的共聚碳酸酯组合物含有95重量%至1重量%,优选90重量%至5重量%,更优选85重量%至10重量%(基于组分A、B和C的重量份的总和计)的组分B。

[0045] 组分B是聚碳酸酯或共聚碳酸酯。(共)聚碳酸酯在本发明中既是均聚碳酸酯也是共聚碳酸酯。

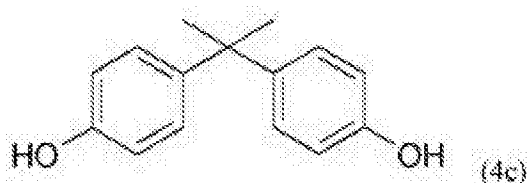
[0046] (一种或多种)通式(2)的单体单元借助一种或多种通式(2a)的相应二酚引入:



其中R³是H、直链或支化的C₁-C₁₀-烷基,优选直链或支化的C₁-C₆-烷基,更优选直链或支化的C₁-C₄-烷基,最优选H或C₁-烷基(甲基)且

其中R⁴是直链或支化的C₁-C₁₀-烷基,优选直链或支化的C₁-C₆-烷基,更优选直链或支化的C₁-C₄-烷基,最优选C₁-烷基(甲基)。

[0047] 在此特别地,非常特别优选的是二酚(4c)



除一种或多种通式(2)的单体单元外,还可含有如已对组分A描述的一种或多种式(4)的单体单元。

[0048] 在一个优选实施方案中,该共聚碳酸酯组合物含有95重量%至10重量%,优选90重量%至20重量%,更优选80重量%至49重量%(基于组分A和B的重量份的总和计)的组分B。

[0049] 更优选地,组分B仅基于双酚(4c)。

[0050] 本发明的共聚碳酸酯组合物在组分A和B的特定比率下具有由此获得的共聚碳酸酯组合物的较低熔体粘度和因此改进的在注塑中的加工特性。

[0051] 这特别地适用于其中组分B以大于或等于50重量%的浓度存在并且组分B含有含烷基的链终止剂,优选式(3b)的那些的组合物。

[0052] 制备方法

优选用作本发明的组合物中的组分A和B的(共)聚碳酸酯,包括(共)聚酯碳酸酯的优选

制备模式是相界面法和熔体酯交换法,其中优选通过熔体酯交换法制备组分A和B的至少一种。

[0053] 在一个优选实施方案中,组分A通过熔体酯交换法制备。组分B优选通过相界面法制备。

[0054] 为了通过相界面法获得较高分子量的(共)聚碳酸酯,使二酚的碱金属盐与光气在双相混合物中反应。可以通过充当链终止剂的单酚,例如苯酚、叔丁基苯酚或枯基苯酚,更优选苯酚、叔丁基苯酚的量控制分子量。在这些反应中几乎仅产生线性的聚合物。这可通过端基分析检测。通过有针对性地使用所谓的支化剂,通常多羟基化的化合物,也获得支化的聚碳酸酯。

[0055] 所用支化剂可以是少量的,优选为所用二酚的摩尔数的0.05至5摩尔%,更优选0.1-3摩尔%,最优选0.1-2摩尔%的量的三官能化合物,例如靛红双甲酚(1BK)或间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)庚-2-烯;4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)庚烷;1,3,5-三(4-羟苯基)苯;1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷(THPE);三(4-羟苯基)-苯基甲烷;2,2-双[4,4-双(4-羟苯基)环己基]丙烷;2,4-双(4-羟苯基-异丙基)苯酚;2,6-双(2-羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基苯酚;2-(4-羟苯基)-2-(2,4-二羟苯基)丙烷;原对苯二甲酸六(4-(4-羟苯基异丙基)苯基)酯;四(4-羟苯基)甲烷;四(4-(4-羟苯基异丙基)苯氧基)甲烷; α,α',α'' -三(4-羟苯基)-1,3,5-三异丙基苯;2,4-二羟基苯甲酸;苯均三酸;氰尿酸氯;3,3-双(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶;1,4-双(4',4''-二羟基三苯基)甲基)苯,尤其是1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷(THPE)和双(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。优选使用靛红双甲酚,以及1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷(THPE)和双(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶作为支化剂。

[0056] 通过这些支化剂的使用产生支化结构。所得长链支化通常带来所得聚碳酸酯的流变性质,其表现为与线性类型相比的结构粘度。

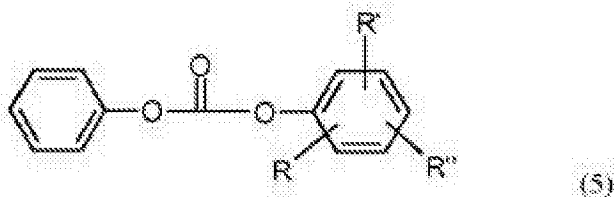
[0057] 所用链终止剂的量优选为0.5摩尔%至10摩尔%,更优选1摩尔%至8摩尔%,尤其优选2摩尔%至6摩尔%,在每种情况下基于所用二酚的摩尔数计。链终止剂可以在光气化之前、之中或之后添加,优选作为在二氯甲烷和氯苯的溶剂混合物中的溶液(8重量%-15重量%)。

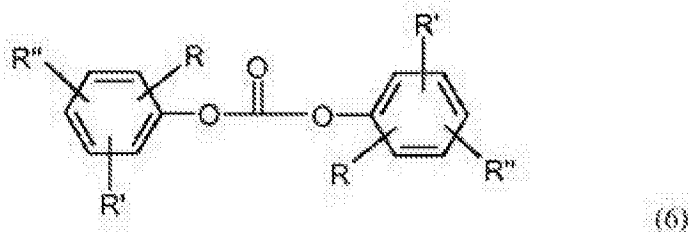
[0058] 为了通过熔体酯交换法获得高分子量的(共)聚碳酸酯,使二酚在熔体中与碳酸二酯,通常碳酸二苯酯在催化剂,如碱金属盐或铵化合物或磷化合物存在下反应。

[0059] 该熔体酯交换法例如描述在Encyclopedia of Polymer Science, 第10卷(1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, 第9卷, John Wiley and Sons, Inc. (1964)以及DE-C 10 31 512中。

[0060] 在熔体酯交换法中,式(2a)和任选(1a)的二酚在熔体中与碳酸二酯借助合适的催化剂和任选其它的添加剂进行酯交换。

[0061] 碳酸二酯在本发明中是式(5)和(6)的那些





其中

R、R'和R''可以彼此独立地为H、任选支化的C₁-C₃₄-烷基/环烷基、C₇-C₃₄-烷芳基或C₆-C₃₄-芳基，

例如

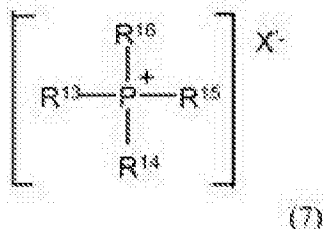
碳酸二苯酯、碳酸丁基苯基-苯基酯、碳酸二(丁基苯基)酯、碳酸异丁基苯基-苯基酯、碳酸二(异丁基苯基)酯、碳酸叔丁基苯基-苯基酯、碳酸二(叔丁基苯基)酯、碳酸正戊基苯基-苯基酯、碳酸二(正戊基苯基)酯、碳酸正己基苯基-苯基酯、碳酸二(正己基苯基)酯、碳酸环己基苯基-苯基酯、碳酸二(环己基苯基)酯、碳酸苯基苯酚-苯基酯、碳酸二(苯基苯酚)酯、碳酸异辛基苯基-苯基酯、碳酸二(异辛基苯基)酯、碳酸正壬基苯基-苯基酯、碳酸二(正壬基苯基)酯、碳酸枯基苯基-苯基酯、碳酸二(枯基苯基)酯、碳酸萘基苯基-苯基酯、碳酸二(萘基苯基)酯、碳酸二叔丁基苯基-苯基酯、碳酸二(二叔丁基苯基)酯、碳酸二枯基苯基-苯基酯、碳酸二(二枯基苯基)酯、碳酸4-苯氧基苯基-苯基酯、碳酸二(4-苯氧基苯基)酯、碳酸3-十五烷基苯基-苯基酯、碳酸二(3-十五烷基苯基)酯、碳酸三苯甲基苯基-苯基酯、碳酸二(三苯甲基苯基)酯，

优选碳酸二苯酯、碳酸叔丁基苯基-苯基酯、碳酸二(叔丁基苯基)酯、碳酸苯基苯酚-苯基酯、碳酸二(苯基苯酚)酯、碳酸枯基苯基-苯基酯、碳酸二(枯基苯基)酯，更优选碳酸二苯酯。

[0062] 也可以使用所提到的碳酸二酯的混合物。

[0063] 基于所述一种或多种二酚计，碳酸酯的含量为100至130摩尔%，优选103至120摩尔%，更优选103至109摩尔%。

[0064] 如提到的文献中所述，该熔体酯交换法中所用的催化剂是碱性催化剂，例如碱金属的氢氧化物和氧化物和碱土金属的氢氧化物和氧化物，以及铵盐或磷盐，下面称作鎔盐。在此优选使用鎔盐，更优选磷盐。磷盐在本发明中是下列通式(7)的那些



其中

R¹³⁻¹⁶可以是相同或不同的C₁-C₁₀-烷基、C₆-C₁₀-芳基、C₇-C₁₀-芳烷基或C₅-C₆-环烷基，优选甲基或C₆-C₁₄-芳基，更优选甲基或苯基，且

X⁻可以是阴离子，如氢氧根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸氢根、碳酸根、卤素离子，优选氯离子，或式OR¹⁷的醇盐根，其中R¹⁷可以是C₆-C₁₄芳基或C₇-C₁₂芳烷基，优选苯基。

[0065] 优选的催化剂是四苯基氯化磷、四苯基氢氧化磷、四苯基磷苯酚盐,更优选是四苯基磷苯酚盐。

[0066] 基于1摩尔二酚计,该催化剂优选以 10^{-8} 至 10^{-3} 摩尔的量,更优选以 10^{-7} 至 10^{-4} mol 的量使用。

[0067] 可以单独地或任选除该磷盐外还使用其它催化剂以提高聚合速度。这些包括碱金属和碱土金属的盐,如锂、钠和钾的氢氧化物、醇盐和芳基氧化物,优选为钠的氢氧化物盐、醇盐或芳基氧化物盐。最优选的是氢氧化钠和苯酚钠。在每种情况下以钠计算,该助催化剂的量可以为1至200 ppb,优选5至150 ppb,最优选10至125 ppb。

[0068] 该催化剂的添加以溶液形式进行,以避免在计量添加过程中有害的过量浓度。该溶剂是该系统和方法固有的化合物,例如二酚、碳酸二酯或单羟基芳基化合物。特别优选的是单羟基芳基化合物,因为本领域技术人员熟知的是,二酚和碳酸二酯在甚至略微提高的温度下,尤其在催化剂作用下就容易发生变化和分解。这影响聚碳酸酯品质。在用于制备聚碳酸酯的工业上重要的酯交换法中,优选的化合物是苯酚。仅由于优选使用的四苯基磷苯酚盐催化剂在制备时作为与苯酚的混合晶体分离,苯酚就已是极其适宜的。

[0069] 通过酯交换法制备本发明的组合物中包含的(共)聚碳酸酯的方法可以设置为不连续或连续的。在式(2a)和任选(1a)的二酚和碳酸二酯任选与其它化合物一起以熔体形式存在后,在催化剂存在下开始反应。在合适的装置和设备中通过排出裂解出的单羟基芳基化合物在升高的温度和降低的压力下使转化率或分子量提高如此之久,直至实现所需的最终状态。通过二酚与碳酸二酯的比率以及碳酸二酯经蒸气的损失速率和任选添加的化合物例如更高沸点的单羟基芳基化合物的损失速率(它们通过用于制备聚碳酸酯的操作方式和/或装置的选择得出)的选择决定端基的性质和浓度。

[0070] 关于在哪种装置中和根据哪种操作方式实施该方法的方式,没有限制或约束。

[0071] 此外,关于用于进行二酚和碳酸二酯以及任选添加的其它反应物之间的熔体酯交换反应的温度、压力和所用催化剂,没有特定限制和约束。各种条件都可行,只要所选温度、压力和催化剂实现熔体酯交换并相应地快速除去裂解出的单羟基芳基化合物。

[0072] 整个过程中的温度通常为在15巴绝对压力至0.01毫巴绝对压力下180至330℃。

[0073] 通常选择连续的操作方式,因为这对产物品质有利。

[0074] 优选地,用于制备聚碳酸酯的连续法的特征在于一种或多种二酚与碳酸二酯以及任选添加的其它反应物在使用催化剂的情况下、在预缩合后但不除去形成的单羟基芳基化合物的情况下、在随后的几个反应蒸发器阶段中在逐步升高的温度和逐步降低的压力下,形成高达所需水平的分子量。

[0075] 根据工艺流程,适用于各个反应蒸发器阶段的设备、装置和反应器是热交换器、闪蒸装置、分离器、塔、蒸发器、搅拌容器和反应器或其它提供在所选温度和压力下的必要停留时间的可购得装置。所选设备必须实现必需的热输入并构造成应对连续提高的熔体粘度。

[0076] 所有设备通过泵、管道和阀互相连接。所有设备之间的管道当然应该尽可能短并且导管的曲率应保持尽可能低,以避免不必要延长的停留时间。同时,应该考虑到化学装置组装的外部的,即技术的边界条件和要求。

[0077] 为了通过优选的连续操作方式进行该方法,可以将共反应物一起熔融或可以将固

体二酚溶解在碳酸二酯熔体中或可以将固体碳酸二酯溶解在二酚熔体中,或将这两种原材料以熔融形式,优选直接从制备那里合并。将单独的原材料熔体的停留时间,尤其是二酚熔体的停留时间调节为尽可能短。相反,由于原材料混合物的熔点与单独的原材料相比降低,熔体混合物可以在相应更低温度下停留更长时间而不损失品质。

[0078] 此后,混入优选溶解在酚中的催化剂并将该熔体加热到反应温度。在工业上重要的由2,2-双(4-羟苯基)丙烷和碳酸二苯酯制备聚碳酸酯的方法开始时,这一温度为180至220℃,优选190至210℃,最优选190℃。在15至90分钟,优选30至60分钟的停留时间时,建立反应平衡而不取出形成的羟基芳基化合物。该反应可以在大气压下操作,但出于技术原因,也在超压下操作。工业装置中的优选压力为2至15巴绝对压力。

[0079] 将该熔体混合物在第一真空室中减压(entspannt),该真空室的压力设定为100至400毫巴,优选150至300毫巴,然后在合适的装置中在相同压力下直接重新加热到入口温度。在该减压操作中,形成的羟基芳基化合物与仍存在的单体一起蒸发。在任选具有泵循环的底部接收器中在相同压力和相同温度下5至30分钟的停留时间后,将反应混合物在第二真空室中减压,该真空室的压力为50至200毫巴,优选80至150毫巴,然后在合适的装置中在相同压力下直接加热到190至250℃,优选210至240℃,更优选210至230℃的温度。在此,形成的羟基芳基化合物也与仍存在的单体一起蒸发。在任选具有泵循环的底部接收器中在相同压力和相同温度下5至30分钟的停留时间后,将反应混合物在第三真空室中减压,该真空室的压力为30至150毫巴,优选50至120毫巴,然后在合适的装置中在相同压力下直接加热到220至280℃,优选240至270℃,更优选240至260℃的温度。在此,形成的羟基芳基化合物也与仍存在的单体一起蒸发。在任选具有泵循环的底部接收器中在相同压力和相同温度下5至20分钟的停留时间后,将反应混合物在进一步的真空室中减压,该真空室的压力为5至100毫巴,优选15至100毫巴,更优选20至80毫巴,然后在合适的装置中在相同压力下直接加热到250至300℃,优选260至290℃,更优选260至280℃的温度。在此,形成的羟基芳基化合物也与仍存在的单体一起蒸发。

[0080] 这些阶段的数量,在此为例如4,可以在2至6之间变化。当改变阶段数时应该适当地调节温度和压力,以获得可比拟的结果。在这些阶段中实现的低聚碳酸酯的相对粘度为1.04至1.20,优选1.05至1.15,更优选1.06至1.10。

[0081] 在任选具有泵循环的底部接收器中在与最后的闪蒸/蒸发器阶段相同的压力和相同温度下5至20分钟的停留时间后,将由此产生的低聚碳酸酯传送到盘式(Scheiben)反应器或笼式(Korb)反应器中并在250至310℃,优选250至290℃,更优选250至280℃下在1至15毫巴,优选2至10毫巴的压力下在30至90分钟,优选30至60分钟的停留时间下进一步缩合。产物实现1.12至1.28,优选1.13至1.26,更优选1.13至1.24的相对粘度。

[0082] 使离开这一反应器的熔体在进一步的盘式反应器或笼式反应器中达到所需的最终粘度或最终分子量。温度为270至330℃,优选280至320℃,更优选280至310℃,压力为0.01至3毫巴,优选0.2至2毫巴,停留时间为60至180分钟,优选75至150分钟。将相对粘度设定为对于设想的用途必需的水平并且为1.18至1.40,优选1.18至1.36,更优选1.18至1.34。

[0083] 也可以将两个笼式反应器或盘式反应器的功能组合在一个笼式反应器或盘式反应器中。

[0084] 将来自所有工艺阶段的蒸气直接导出、收集并后处理。这种后处理通常通过蒸馏

进行,以实现回收的物质的高纯度。这可以例如根据德国专利申请号10 100 404进行。从经济和生态角度看,以超纯形式回收和分离裂解出的单羟基芳基化合物是显然的。该单羟基芳基化合物可直接用于制备二酚或碳酸二酯。

[0085] 盘式反应器或笼式反应器的特征在于它们在真空中在长的停留时间下提供极大的不断更新的表面。盘式反应器或笼式反应器具有根据产物的熔体粘度的几何形状。合适的实例是如DE 44 47 422 C2和EP A 1 253 163中所述的反应器或如WO A 99/28 370中所述的双轴反应器。

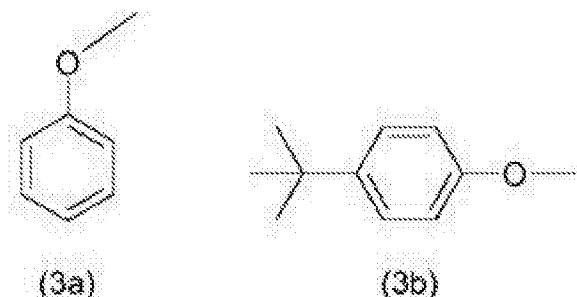
[0086] 低聚碳酸酯,包括极低分子量的那些和成品的聚碳酸酯通常借助齿轮泵、各种设计的螺杆或特定设计的容积式泵传送。

[0087] 类似于相界面法,可以使用多官能化合物作为支化剂。

[0088] 根据DIN 51562测定的本发明的组合物中包含的聚碳酸酯或共聚碳酸酯的相对溶液粘度优选为1.15-1.35。

[0089] 本发明的组合物中包含的聚碳酸酯或共聚碳酸酯的重均分子量优选为15000至40000 g/mol,更优选17000至36000 g/mol,最优选17000至34000 g/mol,并通过对照聚碳酸酯校准的GPC测定。

[0090] 特别优选的是其中组分B或组分A和组分B至少部分含有式(3a)的结构单元和/或式(3b)的结构单元作为端基的共聚碳酸酯组合物。



[0091] 组分C

本发明进一步提供包含组分A和B和任选作为组分C的至少一种添加剂的组合物,所述添加剂优选选自这些热塑性塑料的常规添加剂,如常规量的填料、炭黑、紫外线稳定剂、红外线稳定剂、热稳定剂、抗静电剂和颜料、着色剂;任选还可以通过添加外部脱模剂、流动剂(Fließmittel)和/或阻燃剂,如磺酸盐、PTFE聚合物或PTFE共聚物、溴化低聚碳酸酯或低聚磷酸酯和磷腈(例如亚磷酸烷基酯和亚磷酸芳基酯、磷酸烷基酯和磷酸芳基酯、烷基磷烷和芳基磷烷、低分子量羧酸烷基酯、低分子量羧酸芳基酯、卤素化合物、盐、白垩、滑石、硅酸盐、氮化硼、导热或导电炭黑或石墨、石英/石英粉、玻璃纤维和碳纤维、颜料或用于降低线性热膨胀系数(CLTE)的添加剂及其组合来改进脱模特性、流动特性和/或阻燃性。例如在WO 99/55772, 第15-25页和在“Plastics Additives”, R. Gächter和H. MüllerM, Hanser Publishers 1983中描述了这种类型的化合物。

[0092] 该组合物通常含有0重量%至5.0重量%,优选0.005重量%至2.50重量%,更优选0.005重量%至1.60重量%,最优选0.005重量%至1.50重量%,尤其最优选0.005重量%至1.0重量%(基于总组合物计)的(有机)添加剂。

[0093] 如果在该组合物中包含无机添加剂,有机和无机添加剂的总量可以高达30重量%(基于总组合物计)。

[0094] 任选添加到本发明的组合物中的脱模剂优选选自季戊四醇四硬脂酸酯、甘油单硬脂酸酯和长链脂肪酸,例如硬脂醇硬脂酸酯和丙二醇硬脂酸酯及其混合物。基于组分A、B和C的总重量计,脱模剂优选以0.05重量%至2.00重量%的量,优选以0.1重量%至1.0重量%的量,更优选以0.15重量%至0.60重量%的量,最优选以0.20重量%至0.50重量%的量使用。

[0095] 合适的添加剂描述在例如“Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999”、“Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, München 2001”中。

[0096] 合适的抗氧化剂或热稳定剂是例如:

烷基化单酚、烷基硫甲基酚、氢醌和烷基化氢醌、生育酚、羟基化二苯基硫醚(Thiodiphenylether)、烷叉基双酚、O-、N-和S-苄基化合物、羟苄基化丙二酸酯、芳族羟苄基化合物、三嗪化合物、酰氨基酚、 β -(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸的酯、 β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸的酯、 β -(3,5-二环己基-4-羟苯基)丙酸的酯、3,5-二-叔丁基-4-羟苯基乙酸的酯、 β -(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸的酰胺、合适的含硫增效剂(Thiosynergist)、次级抗氧化剂、亚磷酸酯和亚膦酸酯、苯并呋喃酮和吡啶酮。

[0097] 合适的热稳定剂优选是亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯(Irgafos 168)、双亚膦酸四(2,4-二-叔丁基苯基)[1,1'-联苯]-4,4'-二基酯、磷酸三异辛酯(TOF)、3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷基酯(Irganox 1076)、二亚磷酸双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇酯(Doverphos S-9228)、二亚磷酸双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯(ADK STAB PEP-36)和三苯膦(TPP)。它们独自或混合使用(例如Irganox B900或Doverphos S-9228与Irganox B900或Irganox 1076或者三苯膦(TPP)与磷酸三异辛酯(TOF))。基于组分A、B和C的总重量计,热稳定剂优选以0.005重量%至2.00重量%的量,优选以0.01重量%至1.0重量%的量,更优选以0.015重量%至0.60重量%的量,最优选以0.02重量%至0.50重量%的量使用。

[0098] 用于重金属和中和痕量碱金属的合适的络合剂是正/偏-磷酸、完全或部分酯化的磷酸酯或亚磷酸酯。

[0099] 合适的光稳定剂(紫外线吸收剂)是2-(2'-羟苯基)苯并三唑、2-羟基二苯甲酮、取代和未取代的苯甲酸的酯、丙烯酸酯、位阻胺、草酰胺和2-(羟苯基)-1,3,5-三嗪或取代的羟基烷氧基苯基、1,3,5-三嗪,优选的是取代的苯并三唑,例如2-(2'-羟基-5'-甲基-苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔戊基苯基)苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-(3'',4'',5'',6''-四氢邻苯二甲酰亚氨基乙基)-5'-甲基苯基]-苯并三唑和2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]。

[0100] 其它合适的紫外线稳定剂选自苯并三唑(例如来自BASF的Tinuvine)、三嗪(来自BASF的Tinuvine 1600)、二苯甲酮(来自BASF的Uvinule)、氰基丙烯酸酯(来自BASF的Uvinule)、肉桂酸酯和草酰苯胺,和这些紫外线稳定剂的混合物。

[0101] 紫外线稳定剂以模塑料的0.01重量%至2.0重量%的量,优选以0.05重量%至1.00重量%的量,更优选以0.08重量%至0.5重量%的量,最优选以总组合物的0.1重量%至0.4重量%的量使用。

[0102] 独自或与例如作为稳定剂的砷或磺酰胺组合的聚丙二醇可用于对抗 γ 射线引起

的损伤。

[0103] 这些和其它稳定剂可以独立或组合使用,并可以以所提到的形式添加到该聚合物中。

[0104] 合适的阻燃添加剂是磷酸酯,即磷酸三苯酯、间苯二酚二磷酸酯、含溴化合物,如溴化磷酸酯、溴化低聚碳酸酯和聚碳酸酯,优选氟化有机磺酸的盐。

[0105] 合适的抗冲改性剂(Schlagzähmacher)是具有接枝的苯乙烯-丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯的丁二烯橡胶、具有接枝的马来酸酐的乙烯-丙烯橡胶、具有接枝的甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯-丙烯腈的丙烯酸乙酯橡胶和丙烯酸丁酯橡胶、具有接枝的甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯-丙烯腈的互穿硅氧烷网络和丙烯酸酯网络。

[0106] 此外,可以加入着色剂,如有机染料或颜料或无机颜料、炭黑、IR吸收剂,其是独立的,与稳定剂、玻璃纤维、(中空)玻璃珠、无机填料,例如二氧化钛或硫酸钡混合或组合的。

[0107] 在一个特别优选的实施方案中,本发明的组合物包含选自热稳定剂、脱模剂和紫外线吸收剂的至少一种添加剂,其总量优选为组分A、B和C总量的0.2重量%至2.0重量%。特别优选的是热稳定剂。

[0108] 本发明的共聚碳酸酯组合物在常规机器,例如多螺杆挤出机中,任选在加入添加剂和其它掺合料的情况下,在280℃至360℃的温度下通过配混制造。

[0109] 本发明的(共)聚碳酸酯和共聚碳酸酯组合物可以在常规机器中,例如在挤出机或注塑机中以常规方式加工以产生任意的成型体或模制品,以产生薄膜或板或瓶。

[0110] 本发明的共聚碳酸酯组合物——其任选与其它热塑性塑料和/或常规添加剂混合——可用于在已使用已知聚碳酸酯、聚酯碳酸酯和聚酯的所有地方加工以产生任意的成型体/挤出物:

1. 安全玻璃,其众所周知,是建筑物、车辆和飞机的许多领域中和作为头盔防护材料所需要的。

2. 薄膜和薄膜层压体的制造

3. 汽车头灯、遮光物(bezels)、闪光器(Blinker)、反射器。

4. 用于照明技术用途的含有玻璃纤维的半透明塑料、作为含有硫酸钡、二氧化钛和/或氧化锆的半透明塑料或高反射率不透明组合物和由其制成的部件。

5. 用于制造精密注塑制品,例如透镜、准直器、透镜架、光导元件和LED应用。

6. 作为用于电导体和用于插头外壳和插头连接器的电绝缘材料。

7. 电器外壳

8. 护目镜、瞄准器(Visier)

9. 用于医疗应用、医疗器材,例如氧合器、透析器(中空纤维透析器)、三口龙头、软管接头、血液过滤器、注射系统、吸入器、安瓿。

10. 挤出的成型体,如板和薄膜。

11. LED应用(灯座、反射器、散热器)。

12. 作为配混物的原料或作为共混组合物和由其制成的部件中的共混配对物或组分。

[0111] 本申请同样提供由本发明的共聚碳酸酯组合物制成的配混物、共混物、成型体、挤出物、薄膜和薄膜层压体,以及包含由本发明的共聚碳酸酯组合物制成的共挤层的模制品、挤出物和薄膜。

[0112] 下列实施例旨在例示本发明但不限制其。

实施例

[0113] 所用原材料:

PC 1是基于双酚A、以苯酚作为链终止剂、具有 $12.5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ ($300^\circ\text{C}/1.2 \text{ kg}$)的熔体体积流动速率(MVR)和2.58重量%的式(I)的环状低聚物和式(II)至(VI)的线性低聚物的总含量的聚碳酸酯,其中环状组分是1.39重量%,其中的环尺寸 $n = 3$ 的含量为0.26重量%且 $n = 4$ 的含量为0.40重量%。

[0114] PC 2是基于双酚A、以苯酚作为链终止剂、具有 $12.5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ ($300^\circ\text{C}/1.2 \text{ kg}$)的MVR和1.94重量%的式(I)的环状低聚物和式(II)至(VI)的线性低聚物的总含量的聚碳酸酯,其中环状组分是0.67重量%;其中的环尺寸 $n = 3$ 的含量为0.25重量%且 $n = 4$ 的含量为0.19重量%。

[0115] PC1因此是具有更高含量的环状和线性低聚物的聚碳酸酯。

[0116] CoPC是基于双酚A和双酚TMC、以苯酚作为链终止剂、MVR为 $17 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ ($330^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$)的市售共聚碳酸酯(来自Bayer MaterialScience AG的Apec 1745)。

[0117] 聚碳酸酯PC2在熔体法如下制备:

从储器中,经热交换器泵送8600千克/小时由4425千克碳酸二苯酯/小时(20658摩尔/小时)和4175千克双酚A/小时(18287摩尔/小时)构成的熔体混合物,其中添加了溶解在4.5千克苯酚/小时中的0.52千克具有65.5%四苯基磷苯酚盐/小时(0.786摩尔/小时;即0.0043摩尔%)的四苯基磷苯酚盐的苯酚加合物,加热至 190°C 并经过在12巴和 190°C 下的停留塔。平均停留时间为50分钟。然后将熔体经减压阀导入在200毫巴下的分离器中。向下流动的熔体在同样在200毫巴下的降膜式蒸发器中重新加热到 190°C 并收集在接收器中。在20分钟的停留时间后,将该熔体泵入接下来的三个相同构造的阶段中。第二/第三/第四阶段中的条件是100/74/40毫巴; $220^\circ/225^\circ/273^\circ\text{C}$ 和20/10/10分钟。形成的低聚物具有1.08的相对粘度。将所有蒸气经压力调节器导入在真空中的塔并作为冷凝物排出。此后,该低聚物在下游盘式反应器中在 280°C 和3.0毫巴下以45分钟的停留时间缩合以产生更高分子量的产物。相对粘度为1.195。将蒸气冷凝。从导入进一步的笼式反应器的熔体料流中借助齿轮泵分流150千克熔体/小时的子料流,加入每小时150克式6的猝灭剂在苯酚中的5%溶液,经过长径比为20的静态混合器并重新送回主熔体料流。在合并后直接借助另一静态混合器将添加的猝灭剂均匀分布在整個熔体料流中。由此处理过的熔体继续经过在进一步的盘式反应器中在 290°C 、0.7毫巴、120分钟的平均停留时间下的工艺条件,排出并造粒。该蒸气在真空系统中及其后冷凝。

[0118] 聚碳酸酯PC1在相界面法中如下制备:

在泵循环反应器中,在泵上游,经由T形管,计量加入24000千克/小时的含有15重量%双酚A(BPA)和每摩尔BPA 2.1摩尔氢氧化钠溶液的碱性双酚A溶液,以及经由另一T形管计量加入溶解在20400千克/小时的由50重量%二氯甲烷和50重量%单氯苯构成的溶剂中的1848千克/小时的光气。为保持碱度,计量加入360千克/小时的32%氢氧化钠溶液并将反应混合物经热交换器和无搅拌的停留容器导回该泵,其中计量加入上述料流。借助量的测量,测定循环量为260立方米/小时。温度为 36°C 。在BPA和光气的计量加入点上游,从该停留容器将

与输入的原材料一样大的一部分量的乳状液供入另一个泵,并泵送经过管式反应器。向这一料流中计量加入1050千克/小时的氢氧化钠溶液(32重量%)和溶解在536千克溶剂混合物中的134千克/小时的对叔丁基苯酚。在10分钟停留时间后,计量加入18千克/小时的在溶剂混合物(50份二氯甲烷和50份单氯苯)中的4.8%溶液形式的N-乙基哌啶,并借助另一个泵将该乳状液泵送经过另一管式反应器。在另外10分钟停留时间后,该乳状液在分离容器中分离,并通过已知方法,例如通过离心技术洗涤该聚碳酸酯溶液以使其脱除电解质。该聚碳酸酯溶液在蒸发系统中浓缩并在蒸出式挤出机中脱除残留溶剂。

[0119] 共聚碳酸酯CoPC类似于PC1在相界面法中制备。选择BP-TMC与BPA的比率以实现170℃的维卡 B温度。

[0120] 基于原材料PC1和PC2和CoPC(Apec 1745)的实施例1-6的共聚碳酸酯组合物以表1和2中所列的配方在双螺杆挤出机中在300℃下混合。将由此通过配混获得的聚合物组合物造粒并可用于聚合物物理表征。

[0121] 环状和线性低聚物的含量的测定

用二氯甲烷溶解样品。通过添加丙酮,使该聚合物的主要部分沉淀。滤出未溶解的部分;将滤液浓缩至干。干残留物用THF溶解并通过使用UV检测的HPLC测定低聚物。

[0122] 本发明的模塑料的表征(试验方法):

用来自Zwick Roell的Zwick 4106仪器根据ISO 1133测定熔体体积流动速率(MVR)(在330℃的试验温度、质量2.16 kg下)。

[0123] 用来自Coesfeld Materialtest的Coesfeld Eco 2920仪器在尺寸为80 x 10 x 4 mm的试样上用50 N的冲压载荷和50℃/h或120℃/h的加热速度根据ISO 306测定作为抗热变形性的量度的维卡软化温度VST/B50或B120。

[0124] 表1: 共聚碳酸酯组合物

实验		1	2	3	4	5	6
CoPC	%	75	50	25	75	50	25
PC 1	%	25	50	75	—	—	—
PC 2	%	—	—	—	25	50	75

[0125] 实验1至3的共聚碳酸酯组合物具有更高含量的环状和线性低聚物。实施例1和3因此是相对于本发明实施例4-6的对比例。

[0126] 表2: 共聚碳酸酯组合物的流变和热性质

实验	1	2	3	4	5	6
MVR / 330℃ / 2.16 kg / 7min.	20.6	26.2	34.0	21.2	29.4	41.1
维卡VSTB120 [°C]	162.6	157.7	152.6	163.0	157.0	151.4
维卡VSTB50 [°C]	161.5	156.7	151.5	161.5	155.2	150.0

[0127] 本发明的实施例4至6在几乎相等的维卡温度下具有明显更高的MVR值,这证实改进的熔体流动能力,尽管通常导致流动改进的环状和线性低聚物的含量更小。

[0128] 表3: 共聚碳酸酯组合物的以 [Pa.s] 计的熔体粘度 vs 剪切速率和温度

实验	1	2	3	4	5	6
熔体粘度300℃						
η 50	935	708	550	912	636	429

η 100	886	681	541	858	603	417
η 200	835	636	518	800	556	392
η 500	660	537	450	629	465	340
η 1000	482	413	361	460	360	279
η 1500	383	334	301	367	295	238
η 5000	173	155	144	167	142	122
熔体粘度320℃						
η 50	522	413	297	506	352	241
η 100	517	404	295	498	341	235
η 200	495	390	287	469	322	220
η 500	430	349	266	404	283	197
η 1000	342	288	234	323	240	174
η 1500	285	246	206	270	208	155
η 5000	137	125	113	132	111	91
熔体粘度340℃						
η 50	279	213	174	289	195	137
η 100	272	212	172	275	192	136
η 200	267	207	169	273	187	131
η 500	246	193	163	246	172	124
η 1000	216	175	151	213	155	113
η 1500	191	159	139	187	140	106
η 5000	105	94	88	104	85	70

[0129] 本发明实施例4至6在整个剪切范围和在不同温度下都显示了明显较低的熔体粘度值,尽管通常导致流动改进的环状和线性低聚物的含量更小。

[0130] 在表2和3中获得的结果因此证明在具有较低含量的环状和线性低聚物的配混物中在相同维卡温度下改进的流动能力的本发明效果。这是令人惊奇的,因为迄今现有技术(EP 0953605)描述了相反效果。