

申請日期：

91. 7. 18

案號：

91115974

類別：

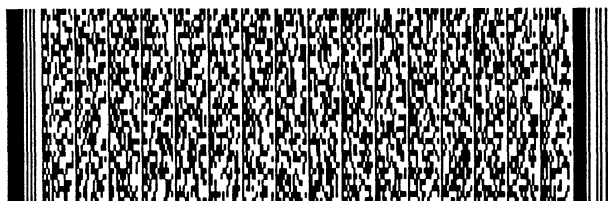
C08L69/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

593537

一、 發明名稱	中 文	聚碳酸酯摻合物
	英 文	Polycarbonate blends
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 克西格 2. 侯克勞 3. 伊麥可
	姓 名 (英文)	1. Silke KRATSCHMER 2. Klaus HORN 3. Michael ERKELENZ
	國 籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國
	住、居所	1. 德國克瑞德區索庫街19號(Augustastr.19, 47829 Krefeld, Germany) 2. 德國杜瑪區巴哈夫街13號(Bahnhofstr.13, 41539 Dormagen, Germany) 3. 德國杜斯區雷格街23號(Ringstr.23, 47239 Duisburg, Germany)
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1. Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany)
	代表人 姓 名 (中文)	1. 白羅夫／羅勞斯
	代表人 姓 名 (英文)	1. Dr. Rolf Braun/Dr. Klaus Reuter



本案已向

國(地區)申請專利

德國 DE

申請日期

2001/07/20 10135465.7

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明領域

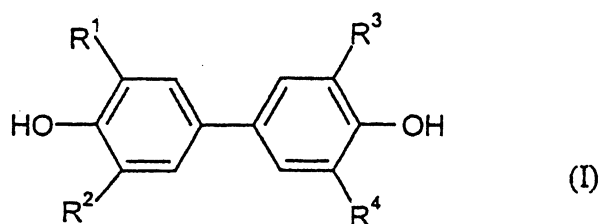
本發明涉及熱塑性模塑組合物，特別是含有聚碳酸酯樹脂的熱塑性模塑組合物。

5 發明概述

本發明揭示了用於製造具有良好綜合性能的熱塑性模塑組合物。該組合物含有：

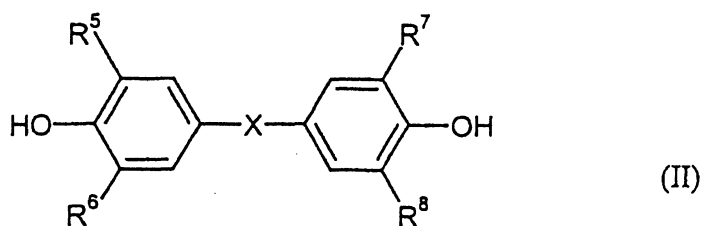
(A)源自通式(I)和(II)化合物的共聚碳酸酯，

10



式中 R^1-R^4 分別表示 H、 C_1-C_4 烷基、苯基、取代苯基或鹵素，

15



式中 R^5-R^8 分別表示 H、 CH_3 、Cl 或 Br，X 是 C_1-C_5 伸烷基 (alkylene)、 C_2-C_5 亞烷基 (alkylidene)、 C_5-C_6 伸環烷基 (cycloalkylene)、 C_5-C_{10} 環亞烷基 (cycloalkylidene)；和

五、發明說明(2)

(B)源自雙酚 A 的均聚碳酸酯。這種耐應力開裂性和低溫性能好的組合物適用於汽車製造和其它外部用途。

發明背景

5 就汽車製造和其它外部用途來說，一直在探尋耐化學性盡可能好、透明更佳、既能耐低溫又熱穩定的聚碳酸酯。因此，需要既有比純 2,2-二(4-羥苯基)丙烷的聚碳酸酯更高的低溫強度、又有更高的熱穩定性，同時還有高抗應力開裂性的透明聚碳酸酯。

10 基於 4,4'-二羥基聯苯和 2,2-二(4-羥苯基)丙烷的共聚碳酸酯已揭示於 JP-A 5117382，同時在 EP-A1 0544407、US-A 5470938、US-A 5532324 中也有描述。這些共聚碳酸酯具有特別好的耐化學性、耐熱性和阻燃性，同時還有與市售純雙酚聚碳酸酯相同的機械性能和透
15 明性。

德國專利申請 DE 10047483.7 描述了具有特別好低溫性能的 4,4'-二羥基聯苯和 2,2-二(4-羥苯基)丙烷(雙酚 A)的共聚碳酸酯。然而，也記載了好的低溫性能隨 4,4'-二羥基聯苯含量的減少而降低。由於與 2,2-二(4-羥苯基)丙
20 烷相比，4,4'-二羥基聯苯是一種貴組分，因此從成本上考慮，在不損失所需低溫強度提高的條件下，宜保持盡可能低的 4,4'-二羥基聯苯(DOD)含量。

因此，本發明的目的是在不損失聚碳酸酯所需性能的條件下，減少製備一定量聚碳酸酯所必需的 4,4'-二羥基

五、發明說明 (3)

聯苯或通式(I)化合物的用量。

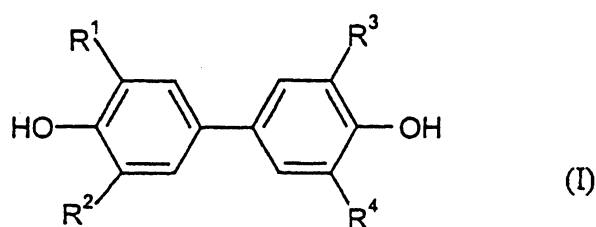
現已驚奇地發現，可以在保持共聚碳酸酯(A)所需性能不變的條件下製造含 DOD 或通式(I)化合物的共聚碳酸酯與純雙酚 A 的共聚碳酸酯的共混物，同時按終產物的量
5 計減少 DOD 或通式(I)化合物的用量。

這是特別令人驚異的，因製造摻合料時一般不能預見摻合料的最終性能。原料聚合物的性能可能提高、降低或變化(沿某個方向)，在有些情況下，原料聚合物甚至不能
10 均勻混合，等等。簡而言之，預測是不可能的，且本發明的結果決不是顯而易見的，恰恰相反是非常令人驚奇的。

具體實施方式

因此，本發明涉及含有如下組分的熱塑性模塑組合物：

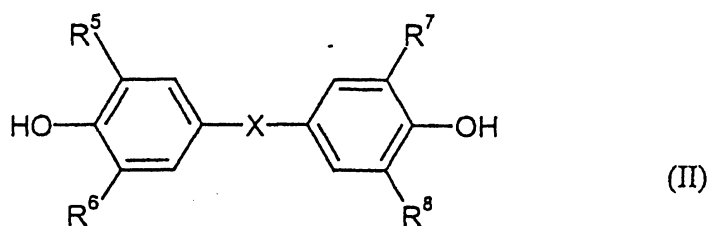
15 (A)1-99 重量%源自作為雙酚單體的 0.1-46 莫耳%，較好 11-34 莫耳%，最好 26-34 莫耳%通式(I)化合物和餘量即 99.9-54 莫耳%，較好 89-66 莫耳%，最好 74-66 莫耳%通式(II)化合物的共聚碳酸酯，



20 式中 R¹、R²、R³和 R⁴分別表示 H、C₁-C₄烷基、苯基、取代

五、發明說明(4)

苯基或鹵素，較好是 H、C₁-C₄ 烷基或鹵素，最好都代表相同的基團，特別是 H 或第三丁基，



5

式中 R⁵、R⁶、R⁷ 和 R⁸ 分別表示 H、CH₃、Cl 或 Br，X 是 C₁-C₅ 伸烷基、C₂-C₅ 亞烷基、C₅-C₆ 伸環烷基、C₅-C₁₀ 環亞烷基；和

(B)1-99 重量%源自雙酚 A 的均聚碳酸酯。

10

這種模塑組合物適用於需要特別好低溫性能的領域。共聚物(A)和聚碳酸酯(B)的優選混合物含 30-95 重量%(A)，最好含 40-95 重量%(A)以及相應餘量的聚碳酸酯(B)。

本發明中特別優選並涉及的是聚碳酸酯(B)與共聚碳酸酯(A)的混合物，其中共聚碳酸酯(A)含 34-26 莫耳%，較好 33-27 莫耳%，更好 32-28 莫耳%，很好 31-29 莫耳%，最好 30 莫耳%通式(I)雙酚單體和相應餘量通式(II)雙酚單體。

所述的雙酚單體百分數是指按 100%計，聚碳酸酯中雙酚的總含量。組分 B 是源自雙酚 A 的均聚碳酸酯。

具有上述優選、特別優選或很優選組成的摻合物是優選的。

五、發明說明 (5)

然而如有需要，上述在一般或優選範圍內的定義、相對比例和解釋也可以相互組合，這就是說，在各自範圍和優選範圍之間進行相互組合。相應地，這些組合可適用於最終產物、初產物和中間產物。

- 5 現已驚奇地發現，本發明的聚碳酸酯摻合物具有優異的低溫性能。由於僅由少量雙酚單體(I)形成的摻合物具有比由等量雙酚單體(I)形成的相應純共聚碳酸酯(A)更好的低溫性能，所以這是特別令人驚奇的。

- 10 因此，本發明的摻合物可用於製造已知聚碳酸酯性能能不能滿足要求的模塑製品，例如在電氣領域、製造領域用於作遮蓋罩或玻璃，尤其在汽車領域用作如薄膜、片材、配件或車殼部件，也可以用在光學領域中用作透鏡和數據存儲器，還可用作日用品。本發明的摻合物還可用於製造同時要求良好低溫性能和在耐熱耐化學條件下具有高尺寸穩定性的模塑製品。另外，本發明的摻物
- 15 物也可代替傳統聚碳酸酯由於低溫性能不足而至今不能使用的用途中的其它材料。

- 20 本發明中，良好的低溫性能可理解是指但不限於良好的低溫強度，因為傳統的聚碳酸酯在低溫下變脆，因此易於斷裂和撕裂。

本發明中，低溫可理解係低於 0°C，較好低於-10°C，更好低於-20°C，更加好低於-30°C，特別好低於-40°C，最好低於-50°C 的溫度。

優選的通式(I)化合物是 4,4'-二羥基聯苯(DOD)、

五、發明說明(6)

4,4'-二羥基-3,3',5,5'-四第三丁基聯苯、4,4'-二羥基-3,3',5,5'-四正丁基聯苯和 4,4'-二羥基-3,3',5,5'-四甲基聯苯，其中特別優選的 4,4'-二羥基聯苯。

優選的通式(II)化合物是 2,2-二(4-羥苯基)丙烷、
5 1,1-二(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,3-二[2-(4-羥苯基)-2-丙基]苯、1,1-二(4-羥苯基)-1-苯乙烷、1,1-二(4-羥苯基)環己烷，其中 2,2-二(4-羥苯基)丙烷(雙酚 A)和 1,1-二(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷(雙酚 TMC)是優選的，2,2-二(4-羥苯基)丙烷(雙酚 A)是特別優選的。

10 共聚碳酸酯(A)可以由一種或多種通式(I)化合物製造。

同樣，共聚碳酸酯(A)可以由一種或多種通式(II)化合物製造。

(共)聚碳酸酯的製備方法是已知的。

15 用介面法或熔融酯交換法製造聚碳酸酯的方法例如可參見“Schnell”，聚碳酸酯的化學和物理，聚合物評論，第 9 卷，Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964，第 33 頁和聚合物評論，第 10 卷，“用介面法和溶液法製造的縮聚物”，Paul W. Morgan,
20 Interscience Publisher, New York 1965，第 VIII 章第 325 頁以及 EP-A 971790。

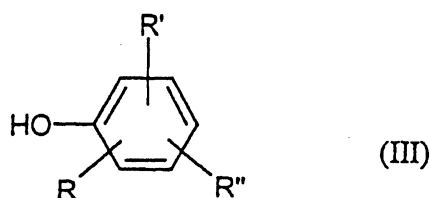
按照 DE-A 2119779，含通式(I)化合物的共聚碳酸酯優選在溶液中進行製備，即用介面法或均相法。它也可以用製備已知聚碳酸酯的熔融法(即所謂的熔融酯交換法)製

五、發明說明 (7)

備，這種方法例如記載在 DE-A 19646401 或 DE-A 14238123 中。酯交換法(乙酸酯法和苯酯法)例如也記載在美國專利 3494885、4386186、4661580、4680371 和 4680372、EP-A 26120、26121、26684、28030、39845、
5 91602、97970、79075、146887、156103、234913 和 240301 以及 DE-A 1495626 和 2232977 中。

共聚碳酸酯(A)和均聚碳酸酯(B)可能含有由合成反應產生的雜質。然而，高的純度是合乎需要的，且是優選的。

- 10 本發明的聚碳酸酯和共聚碳酸酯可含有由多種端基衍生的結構單元。這些端基作為鏈終止劑轉載入。本發明範圍內的鏈終止劑用通式(III)表示：



15

式中 R、R' 和 R'' 可分別表示 H、任意支化的 C₁-C₃₄ 烷基/環烷基、C₇-C₃₄ 烷芳基或 C₆-C₃₄ 芳基，如丁基苯酚、三苯甲基苯酚、異丙苯基苯酚、苯酚、辛基苯酚，優選是丁基苯酚或苯酚。製造共聚碳酸酯(A)時所用的鏈終止劑可以與製
20 備聚碳酸酯(B)時所用的鏈終止劑相同或不同。

組分(A)和(B)可分別含有少量(按二羥基化合物計，0.02-3.6 莫耳%)的支化作用劑。合適的支化作用劑是適

五、發明說明（8）

於製造聚碳酸酯並含有三個或多個官能團的化合物，優選是含有三個或多個酚羥基的化合物，如 1,1,1-三(4-羥苯基)乙烷和 isatin bisresol。

為了進行改性，可以在本發明的聚碳酸酯共混物中加入輔助物質和增強劑。這些物質包括熱穩定劑、紫外穩定劑、流動改性劑、脫模劑、阻燃劑、顏料、微細無機材料、纖維狀物質，如亞磷酸烷基和芳基酯、磷酸烷基和芳基酯、磷胺、低分子量羧酸酯、鹵素化合物、鹽、白堊、石英粉、玻璃纖維、碳纖維、顏料以及它們的混合物。這些化合物例如記載在 WO 99/55772 第 15-25 頁和“塑料添加劑”，R. Gaechter 和 H. Muller, Hanser Publisher 1983 中。

其它的聚合物如聚烯烴、聚氨酯、聚酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和聚苯乙烯也可與本發明組合物的組分混合。

這些物質優選加入傳統裝置中的(共)聚碳酸酯成品中，但取決於要求。這些物質也可在製備方法的不同步驟中加入。

組分(A)和(B)的分子量(重均分子量)係 10000-60000，20000-55000 更佳。上述的分子量通過在二氯甲烷或等重量苯酚/鄰二氯苯的混合物中測量相對溶液粘度測定，用光散射法校準。它們可以已含有添加劑或穩定劑，如加入本發明共混物中添加劑或穩定劑。

本發明也涉及本發明聚碳酸酯共混物本身。

五、發明說明(9)

本發明的聚碳酸酯共混物可以在 240-380°C，優選在 260-360°C 的溫度按傳統方法進行熱塑加工。按已知的方式用注塑法或擠出法可製造任何型式的模塑製品和薄膜。本發明還涉及用本發明組合物製造的模塑製品和擠出物。

- 5 本發明的組合物易於溶解於溶劑中，如二氯甲烷之類的氯代烴。因此，可以按已知的方式加工成流延薄膜。

熱尺寸穩定性、良好低溫性能和耐化學性之類性能的總和可以使本發明的熱塑性組合物用於廣泛的用途。如下列舉本發明共混物可能用途的實例，但並不局限於此：

- 10 1. 建築物、車輛、航空器和頭盔臉罩等許多領域所需的安全玻璃。
2. 製造薄膜，特別是滑雪膜(ski film)。
3. 製造吹塑製品(例如參見美國專利 2964794)，如 1-5 加侖水瓶。
- 15 4. 製造例如用於覆蓋火車站、溫室和照明裝置之類建築物的透明片材，特別是中空片材。
5. 製造光數據儲存器。
6. 用於製造交通燈罩或路標。
7. 用於製造泡沫材料(例如參見 DE-AS 1031507)。
- 20 8. 用於製造電纜和電線(例如參見 DE-AS 1137167 和 DE-A 1785137)。
9. 用作含玻璃纖維的照明用半透明塑料(例如參見 DE-A 1554020)。
10. 用作含硫酸鋇、二氧化鈦或氧化鋯或有機聚丙烯

五、發明說明 (10)

酸酯橡膠的半透明塑料(EP-A 634445、EP-A 269324)，它用於製造透明光的和散射的模製物。

11. 用於製造精密注塑部件，如透鏡支架。為此，使用含玻璃纖維的聚碳酸酯，這種聚碳酸酯按總重量計還可
5 含有約 1--10 重量%MoS₂。

12. 用於製造光學裝置部件，特別是照相機和電影攝影機的透鏡(例如參見 DE-A 2701173)。

13. 用作透光載體，特別是光纜(例如參見 EP-A 10089801)。

- 10 14. 用作電導體、插頭和插座的電絕緣材料。

15. 製造更耐香水、須後水和汗的手機殼。

16. 網路介面裝置。

17. 有機光導體的載體材料。

18. 用於製造燈具，例如前燈、前燈透鏡和內透鏡。

- 15 19. 用於醫療用途，如氧氣發生器和透析器。

20. 用於食品領域，如瓶子、餐具或巧克力模子。

21. 汽車行業中可能與燃油和潤滑油接觸的用途，如保險桿，它還可以是與 ABS 或合適橡膠的合適摻合料。

22. 體育製品，如障礙滑雪杆或滑雪靴扣環。

- 20 23. 家庭用品，如廚房水槽和信箱外殼。

24. 外殼材料，如配電櫃。

25. 電牙刷外殼和電吹風外殼。

26. 耐洗滌液性更好的透明洗衣機操作按鈕膜。

27. 安全眼鏡，光學校正眼鏡。

五、發明說明 (11)

28. 耐蒸煮蒸汽(特別油煙氣)性更好的廚房用具燈罩。

29. 藥物包裝膜。

30. 晶片盒和晶片託盤。

5 31. 其它用途，如穩定的門或動物籠子。

具體地說，用本發明的芳族聚碳酸酯摻合物可以製造薄膜。薄膜的優選厚度為 1-1500 微米，10-900 微米更佳。製成的薄膜可以按已知的方法進行單軸向或雙軸向拉伸。拉伸比優選為 1:1.5-1:5。

10 薄膜可以用已知的製膜法製造，例如將聚合物熔體擠過縫形模頭，用吹膜機吹塑，深度拉伸或流延。這些薄膜可以單獨使用。當然，也可以用傳統方法將它們與其它塑料薄膜製成複合薄膜。原則上所有的已知薄膜適用作膜層，視所需的用途和複合薄膜的最終性能而定。可以製造
15 兩種或多種薄膜的複合薄膜。

另外，本發明的熱塑性模塑組合物(本文中稱為聚碳酸酯摻合物)也可用於其它層狀體系，如共擠片材。

實施例

20 下述的實施例用於解釋本發明，但不是用於限制本發明。

各種聚碳酸酯用例如在 DE4238123 中所述的已知熔融製備法和用例如在 "Schnell"，聚碳酸酯的化學和物理，聚合物評論，第 9 卷，Interscience Publishers, New

五、發明說明 (12)

York, London, Sydney 1964, 第 33 頁中所述的介面製備法合成。

本發明中製備一種含 30 莫耳%二羥基聯苯和 70 莫耳%雙酚 A 的聚碳酸酯作為共聚碳酸酯(A)。第三丁基苯酚
5 用作鏈終止劑。粒料的相對溶液黏度為 1.30。

將有不同分子量(用相對溶液黏度(eta rel)表示)的聚碳酸酯用作雙酚 A 聚碳酸酯(B)。

在實施例 5 中，還加入 0.1 重量%二氧化鈦(Kronos 2230)作為添加劑。

10 在對比例 2 中，製備含 25 莫耳%二羥基聯苯和 75 莫耳%雙酚 A 的聚碳酸酯。粒料的相對溶液黏度為 1.30。

相對溶液黏度在 25°C，濃度為 5 克/升的二氯甲烷中測量。

了測定衝擊強度，使用符合 ISO 180/4A 的衝擊彎
15 曲試驗。在該試驗中，每個實施例使用 10 個試樣。表 1 列出大部分試樣的值。

配混摻合物在 300°C 的 ZSK 上進行，一次生產率為 10 千克/小時。

低溫強度結果列於表 1。

20 如表 1 所述，與雙酚 A 均聚碳酸酯的相應性能相比，僅用少量的組分(A)就獲得了低溫強度的提高。進一步加入到摻合物中不能抵銷這種積極效果。與之相反，含更少量(I)的共聚碳酸酯不能顯示這種改進。

25

五、發明說明（13）

表 1：切口衝擊強度比較

實施例	含量(A) [重量%]	含量(B) [重量%]	型 式 (B) η_{rel}	ISO/4A 切口衝擊強度					
				[千焦/米 ²]					
				0 °C	-20 °C	-30 °C	-40 °C	-50 °C	-60 °C
1	95	5	1.315		58z		57z	53z	51z
2	50	50	1.295		70z	57z	70z		66z
3	50	50	1.225		56z		56z	54z	20s
4	50	50	1.195		49z		45z	23s	20s
5 ¹⁾	50	50	1.295		71z		71z	20s	19s
6	50	50	1.295	68z	69z	67z	66z	68z	25s
7	40	60	1.295	72z	70z	69z	69z	69z	14s
8	30	70	1.295	75z	74z	72z	73z	16s	
對比例 1	0	100	1.295	84z	83z	13s			
對比例 2	100 ²⁾	0		46z	29z		19s		13s

s=脆性破裂

z=延性破裂

- 5 1)含 0.1 重量%二氧化鈦
2)(A)含 25 莫耳%二羥基聯苯

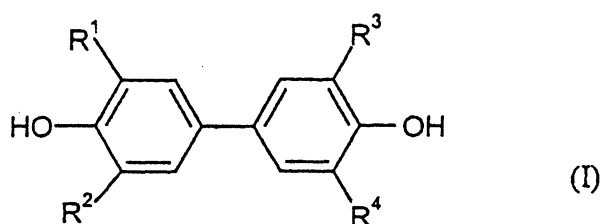
雖然為了解釋的目的上面已詳細地描述了本發明，但
應當理解這些僅用於這種解釋目的，本領域的普通技術人
員在不偏離申請專利範圍書所限定的本發明精神和範圍的

10 條件下可以作各種變化。

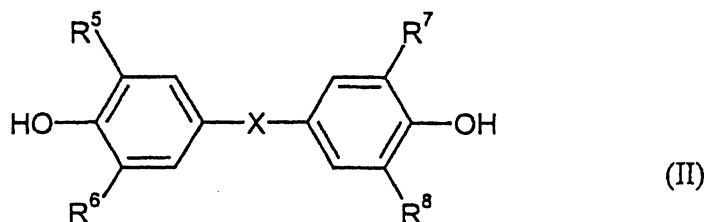
四、中文發明摘要（發明之名稱：聚碳酸酯摻合物）

本發明揭示了用於製造具有良好綜合性能的熱塑性模塑組合物。該組合物含有：

(A)源自通式(I)和(II)化合物的共聚碳酸酯，



式中 R^1-R^4 分別表示 H、 C_1-C_4 烷基、苯基、取代苯基或鹵素，



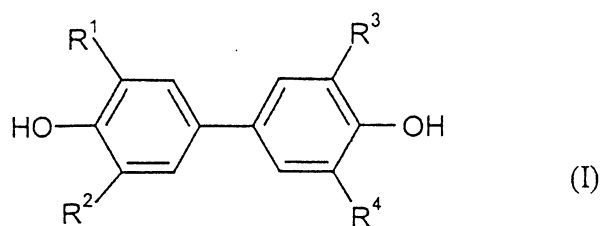
式中 R^5-R^8 分別表示 H、 CH_3 、Cl 或 Br，X 是 C_1-C_5 伸烷基、 C_2-C_5 亞烷基、 C_5-C_6 伸環烷基、 C_5-C_{10} 環亞烷基；和(B)源自雙酚 A 的均聚碳酸酯。這種耐應力開裂性和低溫性能好的組合物適用於汽車製造和其它外部用途。

四、英文發明摘要（發明之名稱： Polycarbonate blends

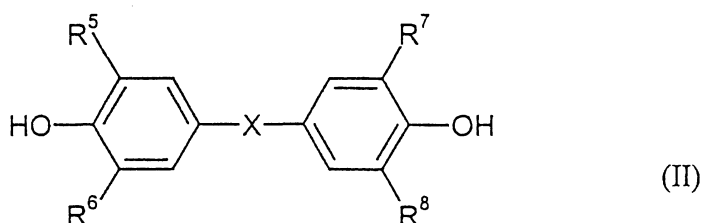
)

A thermoplastic molding composition suitable for making articles having good combination of properties is disclosed. The composition contains

(A) a copolycarbonate derived from compounds of formula (I)



wherein R^1 to R^4 independently of one another represent H, C_1 - C_4 -alkyl, phenyl, substituted phenyl or halogen, and compounds of formula (II)



wherein R^5 to R^8 independently of the others denote H, CH_3 , Cl or Br and X is C_1 - C_5 -alkylene, C_2 - C_5 -alkylidene, C_5 - C_6 -cycloalkylene, C_5 - C_{10} -cycloalkylidene, and (B) a homopolycarbonate derived from bisphenol A. The composition that features resistance to stress cracking and good low-temperature properties is suitable for automotive construction and exterior applications.

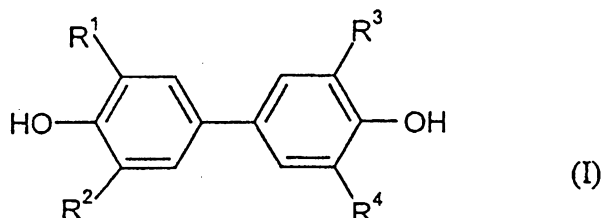
六、申請專利範圍

專利申請案第 91115974 號
 ROC Patent Appln. No. 91115974
 修正後無劃線之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl.(I)
 (民國 93 年 3 月 16 日送呈)
 (Submitted on March 16, 2004)

5

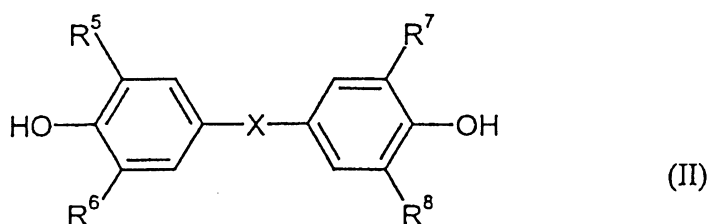
1. 一種熱塑性模塑組合物，其含有如下組分：

(A) 1-99 重量%源自 0.1-46 莫耳%通式(I)化合物和
 10 99.9-54 莫耳%通式(II)化合物的共聚碳酸酯，



15

式中 R^1 - R^4 分別表示 H、 C_1 - C_4 烷基、苯基、取代
 苯基或鹵素，



20

式中 R^5 - R^8 分別表示 H、 CH_3 、Cl 或 Br，X 是 C_1 - C_5 伸
 烷基、 C_2 - C_5 亞烷基、 C_5 - C_6 伸環烷基、 C_5 - C_{10} 環亞
 烷基；和

(B) 1-99 重量%源自雙酚 A 的均聚碳酸酯。

六、申請專利範圍

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中(A)源自 34-26 莫耳％通式(I)化合物和 66-74 莫耳％通式(II)化合物。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之模塑組合物，其中通式(I)化合物是二羥基聯苯，通式(II)化合物是雙酚 A。
- 5 4. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中(A)的用量為 30-95 重量％，(B)的用量為 70-5 重量％，百分數相對於(A)和(B)的總重量。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其用於模塑物件。