



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117715979 A

(43) 申请公布日 2024.03.15

(21) 申请号 202280030649.0

(22) 申请日 2022.04.20

(30) 优先权数据

21174270.5 2021.05.18 EP

(66) 本国优先权数据

PCT/CN2021/089939 2021.04.26 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/060327 2022.04.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/228952 EN 2022.11.03

(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 任宇 万顺 高锋 V·郭

(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 林毅斌

(51) Int.Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

具有高的相比漏电起痕指数的聚碳酸酯组合物

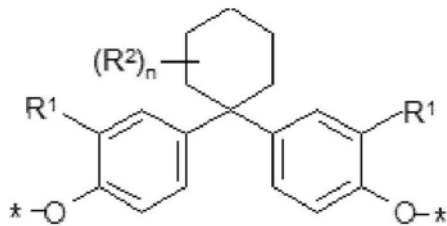
(57) 摘要

本发明涉及聚碳酸酯组合物,相对于组合物的总重量计,其包含:a)60-95重量%的共聚碳酸酯,b)5-40重量%的均聚碳酸酯,其中所述均聚碳酸酯的重均分子量在24000-28000g/mol的范围内,其中组合物中的均聚碳酸酯和共聚碳酸酯的总量为96-100重量%,相对于组合物的总重量计。本发明还涉及由所述组合物制成的成型制品。根据本发明的聚碳酸酯组合物具有高的相比漏电起痕指数。

1. 聚碳酸酯组合物, 相对于组合物的总重量计, 其包含:

a) 60-95重量%的共聚碳酸酯, 其包含

i) 42-90摩尔%的式(1)的单元



(1)

其中

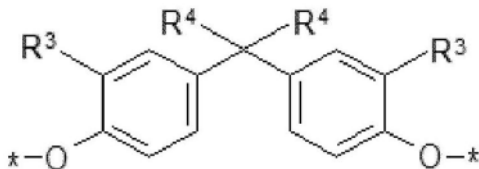
\*表示将式(1)连接至聚合物链的位置,

R<sup>1</sup>各自独立地为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,

R<sup>2</sup>各自独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,

n是0、1、2或3, 和

ii) 10-58摩尔%的式(2)的单元:



(2)

其中

\*表示将式(2)连接至聚合物链的位置,

R<sup>3</sup>各自独立地为H、直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 和

R<sup>4</sup>各自独立地为直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,

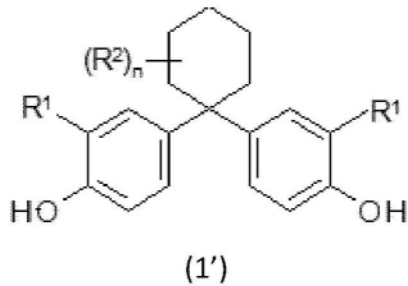
其中摩尔%基于式(1)和式(2)的单元的总摩尔数计算, 和

b) 5-40重量%的包含如上定义的式(2)的单元的均聚碳酸酯, 其中所述均聚碳酸酯的重均分子量在24000-28000g/mol的范围内,

其中所述聚碳酸酯组合物中的式(1)的单元的重量含量为42-80重量%, 相对于组合物的总重量计, 并且

组合物中的均聚碳酸酯和共聚碳酸酯的总量为96-100重量%, 相对于组合物的总重量计。

2. 根据权利要求1的组合物, 其中所述共聚碳酸酯不包含衍生自除式(1')的二酚和式(2')的二酚以外的二酚的单元:

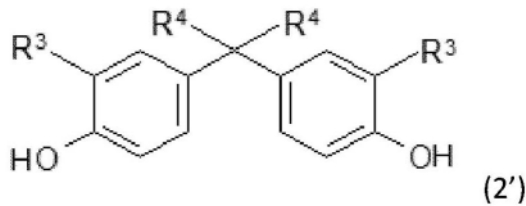


其中

$R^1$ 各自独立地代表氢或 $C_1$ - $C_4$ -烷基,

$R^2$ 各自独立地代表 $C_1$ - $C_4$ -烷基,

$n$ 代表0、1、2或3;



其中

$R^3$ 各自独立地代表H、直链或支化 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,

$R^4$ 各自独立地代表直链或支化 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基。

3. 根据权利要求2的组合物,其中所述共聚碳酸酯不包含衍生自除双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(BPTMC)和双酚A以外的二酚的单元。

4. 根据权利要求1至3任一项的组合物,其中基于式(1)和式(2)的单元的总摩尔数计,所述共聚碳酸酯中的式(1)的单元的摩尔含量为44-86摩尔%,还更优选44-80摩尔%。

5. 根据权利要求1至4任一项的组合物,其中所述共聚碳酸酯选自嵌段共聚碳酸酯和无规共聚碳酸酯。

6. 根据权利要求1至5任一项的组合物,其中如通过在二氯甲烷中在 $25^{\circ}\text{C}$ 下使用聚碳酸酯标样的凝胶渗透色谱法(GPC)测定,所述共聚碳酸酯具有 $16000\text{g/mol}$ 至 $40000\text{g/mol}$ ,优选 $17000\text{g/mol}$ 至 $32000\text{g/mol}$ 的重均分子量( $M_w$ )。

7. 根据权利要求6的组合物,其中所述共聚碳酸酯以60重量%至95重量%,更优选65重量%至95重量%,甚至更优选70重量%至95重量%的量存在,相对于组合物的总重量计。

8. 根据权利要求1至7任一项的组合物,其中均聚碳酸酯衍生自双酚A。

9. 根据权利要求1至8任一项的组合物,其中均聚碳酸酯以5重量%至40重量%,优选5重量%至35重量%,更优选5重量%至30重量%的量存在,相对于根据本发明的组合物的总重量计。

10. 根据权利要求1至9任一项的组合物,其还包含一种或多种选自填料、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、润滑剂、脱模剂(如季戊四醇四硬脂酸酯(PETS)、甘油单硬脂酸酯(GMS))、抗氧化剂、流动改进剂和阻燃剂的添加剂。

11. 根据权利要求1至9任一项的组合物,其中所述组合物由i)包含衍生自双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(BPTMC)和双酚A的单元的共聚碳酸酯和ii)包含衍生自双酚A的单元的均聚碳酸酯组成。

12. 成型制品,其由根据权利要求1至11任一项的组合物制成。

13. 制备根据权利要求12的成型制品的方法,其包括注射成型、挤出成型、吹塑成型或热成型根据权利要求1至11任一项的聚碳酸酯组合物。

## 具有高的相比漏电起痕指数的聚碳酸酯组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚碳酸酯(PC)组合物。特别地,本发明涉及具有高的相比漏电起痕指数的聚碳酸酯组合物,以及由其制成的成型制品。

### 背景技术

[0002] 聚碳酸酯由于其优异的光学性质、机械性质和耐热性质以及优异的热加工能力而广泛用于各种应用,如汽车、电气和电子领域。

[0003] 作为特殊类型的聚碳酸酯,共聚碳酸酯广泛用于电气和电子行业、作为灯具的壳体材料、以及用于需要特别的热和机械性质的应用,例如吹风机,汽车行业中的应用、塑料盖、漫射屏或波导元件和灯罩或灯框(lamp bezels)。

[0004] 已知通过将基于1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚TMC)的特定结构单元引入聚碳酸酯主链而改进聚碳酸酯的耐热变形性。由此获得的共聚碳酸酯(所谓的高T<sub>g</sub>聚碳酸酯)是昂贵的。此外,由于其相对较高的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>),此类共聚碳酸酯的流动性不高。

[0005] 最近,在电气和电子应用领域中存在电子和电气设备小型化的趋势。这促使包括塑料外壳或部件的电气设备采用更复杂和紧凑的设计。因此,在电子和电气应用领域中需要塑料材料的安全相关性质,如相比漏电起痕指数(CTI)。

[0006] 例如,塑料材料需要高CTI评级(例如,根据IEC60112:2011测定的CTI=600V)。但是,众所周知,标准聚碳酸酯树脂的相比漏电起痕指数仅为大约250V或甚至更低。尽管PC/ABS或PC/PBT的几种共混物类型可以或多或少提高成品共混物的CTI值。例如,商业化的PC/ABS合金的CTI通常在275V-350V的范围内,略高于标准双酚A聚碳酸酯的CTI(CTI为大约250V)。

[0007] CN102070886公开了具有高CTI评级的包含聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和阻燃剂的组合物。然而,CN102070886中公开的组合物失去了光学品质。这极大地限制了此类材料的潜在应用。

[0008] 因此,需要提高聚碳酸酯组合物的CTI,同时保持聚碳酸酯树脂的优异性能,例如良好的光学品质、高耐热性和良好的流动性。

### [0009] 发明概述

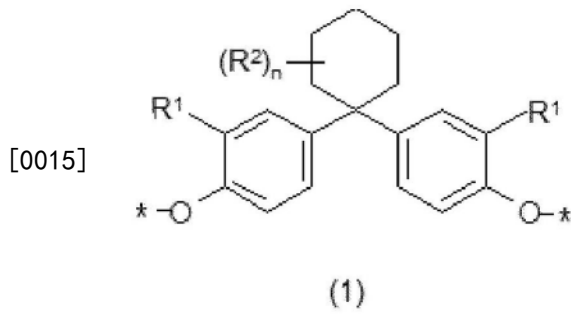
[0010] 因此,本申请的一个目的是提供具有相比漏电起痕指数、光学品质、耐热性和流动性的良好组合的聚碳酸酯组合物。

[0011] 本申请的另一个目的是提供具有相比漏电起痕指数、光学品质和耐热性的良好组合的制品。

[0012] 在第一个方面,本发明提供聚碳酸酯组合物,相对于组合物的总重量计,其包含:

[0013] a) 60-95重量%的共聚碳酸酯,其包含

[0014] i) 42-90摩尔%的式(1)的单元



[0016] 其中

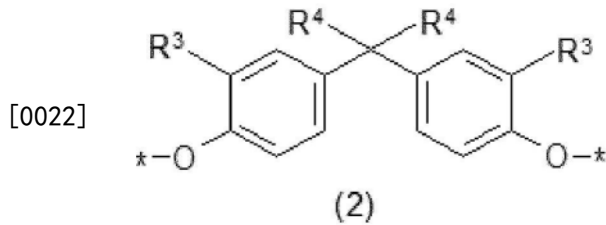
[0017] \*表示将式(1)连接至聚合物链的位置,

[0018] R<sup>1</sup>各自独立地为氢或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,

[0019] R<sup>2</sup>各自独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,

[0020] n是0、1、2或3,和

[0021] ii) 10-58摩尔%的式(2)的单元:



[0023] 其中

[0024] \*表示将式(2)连接至聚合物链的位置,

[0025] R<sup>3</sup>各自独立地为H、直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,和

[0026] R<sup>4</sup>各自独立地为直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,

[0027] 其中摩尔%基于式(1)和式(2)的单元的总摩尔数计算,和

[0028] b) 5-40重量%的含有如上定义的式(2)的单元的均聚碳酸酯,其中所述均聚碳酸酯的重均分子量在24000-28000g/mol的范围内,

[0029] 其中

[0030] 所述聚碳酸酯组合物中的式(1)的单元的重量含量为42-80重量%,相对于组合物的总重量计,并且

[0031] 组合物中的均聚碳酸酯和共聚碳酸酯的总量为96-100重量%,相对于组合物的总重量计。

[0032] 如本文所用,聚碳酸酯组合物中的式(1)的单元的重量含量(C<sub>1/C/W</sub>)如下计算:

$$C_{1/C/W} = \frac{C_{1/CO/M} \times M_{w1}}{(C_{1/CO/M} \times M_{w1} + C_{2/CO/M} \times M_{w2})} \times C_{CO/C/W}$$

[0033]

[0034] 其中

[0035] C<sub>1/C/W</sub>代表聚碳酸酯组合物中的式(1)的单元的重量含量;

[0036] C<sub>1/CO/M</sub>代表共聚碳酸酯中的式(1)的单元的摩尔含量;

[0037] M<sub>w1</sub>代表以克/摩尔表示的式(1)的单元的分子量;

[0038] M<sub>w1</sub>代表以克/摩尔表示的式(1)的单元和-C=O-的总分子量;

[0039]  $C_{2/CO/M}$ 代表共聚碳酸酯中的式(2)的单元的摩尔含量;

[0040]  $M_{w2}$ 代表以克/摩尔表示的式(2)的单元的分子量;和

[0041]  $C_{co/c/w}$ 代表聚碳酸酯组合物中的共聚碳酸酯的重量含量。

[0042] 本发明人意外地发现,根据本发明的组合物具有如根据IEC60112:2011测定的高达600V的相比漏电起痕指数,表现出如根据ASTM D1003:(2013)在由其制备的厚度为3mm的片材上测得的对波长390-780nm的可见光而言大于86%的透射率,如根据ISO 1133:2011在330°C、1.2kg下测得的大于 $9\text{cm}^3/10\text{min}$ 的MVR,和如根据ISO 306:(2013)测得的大于175°C的维卡软化温度。

[0043] 相比漏电起痕指数(CTI)是指如根据IEC60112:2011测定的使五个试样样本在测试期间经受住50滴而没有出现电痕破坏和没有出现持续火焰的最大电压的数值。

[0044] 在第二个方面,本发明提供由根据本发明的第一个方面的聚碳酸酯组合物制成的成型制品。

[0045] 在第三个方面,本发明提供制备上述成型制品的方法,其包括注射成型、挤出成型、吹塑成型或热成型根据本发明的第一个方面的聚碳酸酯组合物。

[0046] 在阅读以下描述和实施例后,本发明的其它主题和特征、方面和优点将更清楚地显现。

#### [0047] 发明详述

[0048] 在下文中并且除非另行指明,数值范围的界限包括在这一范围内,特别是在表述“在…至…之间”和“…至…”中。

[0049] 除非另行定义,本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。当本说明书中的术语的定义与本发明所属领域的技术人员通常理解的含义冲突时,应采用本文所述的定义。

[0050] 在本申请通篇,术语“包含”应解释为涵盖所有具体提到的要素以及任选的、附加的、未指定的要素。如本文所用,术语“包含”的使用也公开了其中不存在除具体提到的要素以外的要素的实施方案(即“由…组成”)。

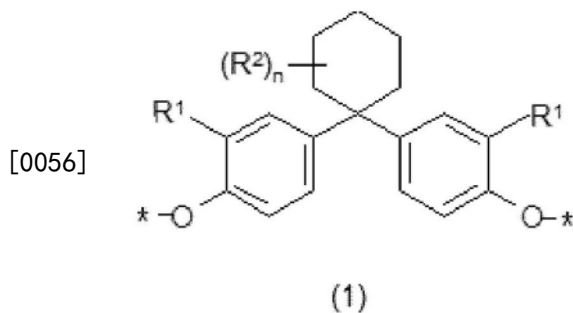
[0051] 除非另行规定,说明书和权利要求书中使用的表示分量等的所有数值应被理解为被术语“大约”修饰。

#### [0052] 组分A

[0053] 根据第一个方面,根据本发明的聚碳酸酯组合物包含共聚碳酸酯。

[0054] 在本申请中,共聚碳酸酯是指包含以下组分的聚碳酸酯:

[0055] i) 42-90摩尔%的式(1)的单元



[0057] 其中

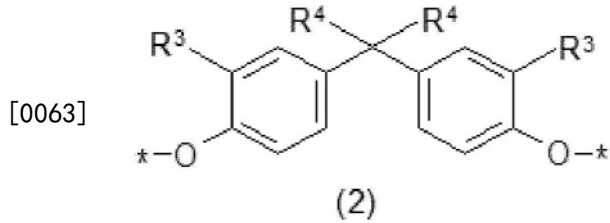
[0058] \*表示将式(1)连接至聚合物链的位置,

[0059]  $R^1$ 各自独立地为氢或 $C_1-C_4$ 烷基,

[0060]  $R^2$ 各自独立地为 $C_1-C_4$ 烷基,

[0061]  $n$ 是0、1、2或3,和

[0062] ii) 10-58摩尔%的式(2)的单元:



[0064] 其中

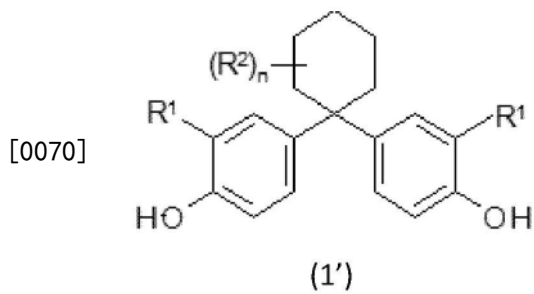
[0065] \*表示将式(2)连接至聚合物链的位置,

[0066]  $R^3$ 各自独立地为H、直链或支化 $C_1-C_{10}$ 烷基,优选H、直链或支化 $C_1-C_4$ 烷基,和

[0067]  $R^4$ 各自独立地为直链或支化 $C_1-C_{10}$ 烷基,优选直链或支化 $C_1-C_4$ 烷基,

[0068] 其中摩尔%基于式(1)和式(2)的单元的总摩尔数计算。

[0069] 式(1)的单元可以衍生自式(1')的二酚:



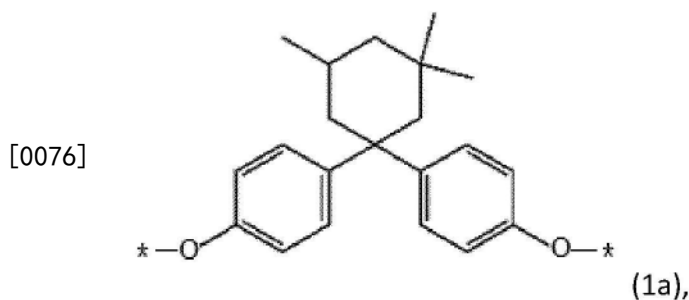
[0071] 其中

[0072]  $R^1$ 各自独立地代表氢或 $C_1-C_4$ -烷基,

[0073]  $R^2$ 各自独立地代表 $C_1-C_4$ -烷基,

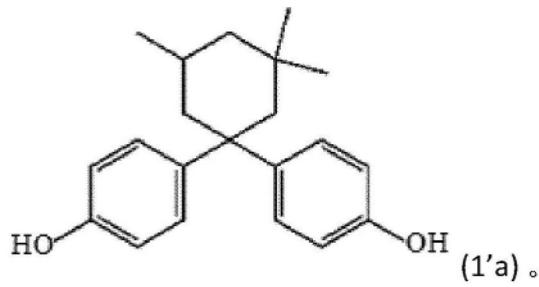
[0074]  $n$ 代表0、1、2或3。

[0075] 优选地,式(1)的单元具有下式(1a),



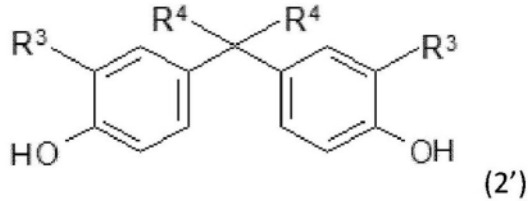
[0077] 其中\*表示将式(1a)连接至聚合物链的位置,即式(1)的单元衍生自具有式(1' a)的双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(BPTMC):

[0078]



[0079] 式(2)的单元可以衍生自式(2')的二酚:

[0080]

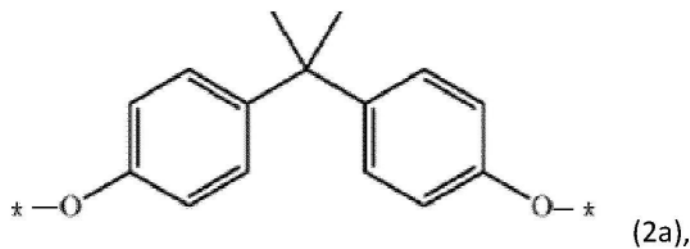


[0081] 其中

[0082]  $R^3$ 各自独立地代表H、直链或支化 $C_1-C_{10}$ 烷基,[0083]  $R^4$ 各自独立地代表直链或支化 $C_1-C_{10}$ 烷基。

[0084] 优选地,式(2)的单元具有下式(2a),

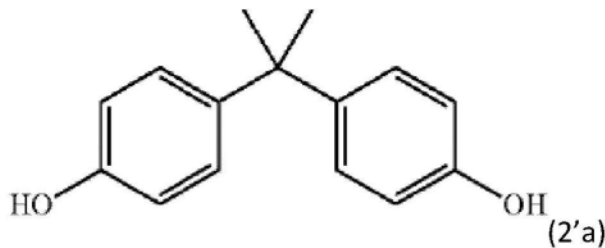
[0085]



[0086] 其中\*表示将式(2a)连接至聚合物链的位置,

[0087] 即式(2)的单元衍生自双酚A,即式(2'a)的二酚

[0088]



[0089] 优选地,该共聚碳酸酯包含衍生自双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(BPTMC)和双酚A的单元。

[0090] 优选地,该共聚碳酸酯不包含衍生自除式(1')的二酚和式(2')的二酚以外的二酚的重复单元。

[0091] 优选地,该共聚碳酸酯不包含衍生自除双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(BPTMC)和双酚A以外的二酚的重复单元。

[0092] 式(1')和式(2')的二酚是已知的并可通过文献中已知的方法制备(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)。

[0093] 基于式(1)和式(2)的单元的总摩尔数计,共聚碳酸酯中的式(1)的单元的摩尔含

量为42-90摩尔%，更优选44-86摩尔%，还更优选44-80摩尔%。

[0094] 基于式(1)和式(2)的单元的总摩尔数计，共聚碳酸酯中的式(2)的单元的摩尔含量为10-58摩尔%，更优选14-56摩尔%，还更优选20-56摩尔%。

[0095] 根据本发明的组合物中使用的共聚碳酸酯可购得或可通过本领域已知的方法生产。

[0096] 例如，根据本发明的组合物中使用的共聚碳酸酯可以通过界面法生产。特别地，将式(1)和(2)的二酚和任选支化剂溶解在碱性水溶液中，并在包含碱性水溶液、有机溶剂和催化剂，优选胺化合物的两相混合物中与任选溶解在溶剂中的碳酸酯源，如光气反应。该反应程序也可以在多步骤法中进行。

[0097] 这样的制备共聚碳酸酯的方法原则上被称为两相界面法，例如从H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, 第9卷, Interscience Publishers, New York 1964, 第33页及其后, 和Polymer Reviews, 第10卷, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, 第VIII章, 第325页中获知, 因此基础条件是本领域技术人员熟悉的。

[0098] 碱性水溶液中的二酚浓度为2重量%至25重量%，优选2重量%至20重量%，更优选2重量%至18重量%，再更优选3重量%至15重量%。碱性水溶液由其中溶解有碱金属或碱土金属的氢氧化物的水组成。氢氧化钠和氢氧化钾是优选的。

[0099] 相对于所用二酚的摩尔量计，胺化合物的浓度为0.1摩尔%至10摩尔%，优选0.2摩尔%至8摩尔%，特别优选0.3摩尔%至6摩尔%，更特别优选0.4摩尔%至5摩尔%。

[0100] 碳酸酯源是光气、双光气或三光气，优选光气。在使用光气时，可以任选省去溶剂，并且可以将光气直接通入反应混合物中。

[0101] 叔胺，如三乙胺或N-烷基哌啶可用作催化剂。合适的催化剂是三烷基胺和4-(二甲基氨基)吡啶。三乙胺、三丙胺、三异丙胺、三丁胺、三异丁胺、N-甲基哌啶、N-乙基哌啶和N-丙基哌啶特别合适。

[0102] 卤代烃，如二氯甲烷、氯苯、二氯苯、三氯苯或其混合物，或芳烃，如甲苯或二甲苯，适合作为有机溶剂。反应温度可以为-5°C至100°C，优选0°C至80°C，特别优选10°C至70°C，非常特别优选10°C至60°C。通过熔融酯交换法制备共聚碳酸酯也是可能的，其中在催化剂如碱金属盐、铵或磷化合物存在下使二酚与碳酸二芳基酯，通常碳酸二苯酯在熔体中反应。

[0103] 熔融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 1031512中。

[0104] 在酯交换法中，在相界法的情况下已经描述的芳族二羟基化合物与碳酸二酯借助合适的催化剂和任选其它添加剂在熔体中进行酯交换。

[0105] 芳族二羟基化合物和碳酸二酯反应产生共聚碳酸酯可以分批或优选连续进行，例如在搅拌容器、薄膜蒸发器、降膜蒸发器、搅拌容器级联、挤出机、捏合机、简单盘式反应器和高粘度盘式反应器中。

[0106] 优选地，该共聚碳酸酯选自嵌段共聚碳酸酯和无规共聚碳酸酯。更优选地，共聚碳酸酯选自无规共聚碳酸酯。

[0107] 优选地,如通过在二氯甲烷中在25℃下使用聚碳酸酯标样的凝胶渗透色谱法(GPC)用UV-IR检测器测定,该共聚碳酸酯具有16000g/mol至40000g/mol,优选17000g/mol至32000g/mol的重均分子量(Mw)。

[0108] 作为适用于根据本发明的组合物的共聚碳酸酯的商业产品的实例,可以提到由Covestro Polymer (China)公司以名称**APEC®**出售的产品,其是由碳酸酐氯与双酚A(BPA)和3,3,5-三甲基-1,1-双(4-羟苯基)环己烷(BPTMC)的共聚制成的聚碳酸酯共聚物。

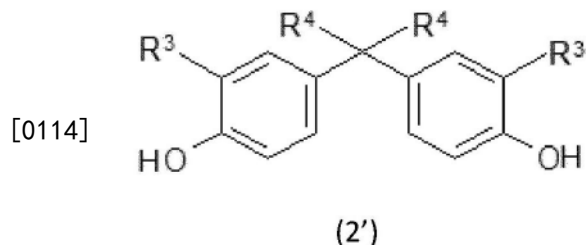
[0109] 优选地,相对于根据本发明的组合物的总重量计,共聚碳酸酯以60重量%至95重量%,更优选65重量%至95重量%,再更优选70重量%至95重量%的量存在。

[0110] 组分B

[0111] 根据第一个方面,根据本发明的聚碳酸酯组合物包含含有式(2)的单元的均聚碳酸酯。

[0112] 在本申请中,均聚碳酸酯是指包含如上定义的式(2)的单元的聚碳酸酯。

[0113] 所述均聚碳酸酯衍生自式(2')的二酚:

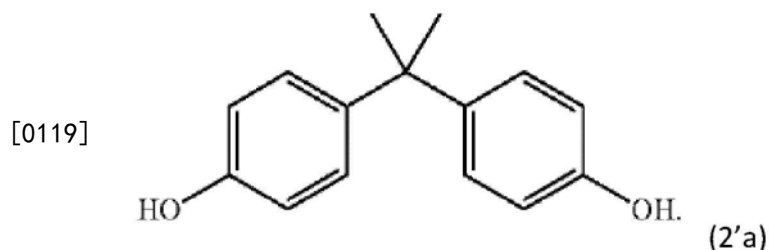


[0115] 其中

[0116]  $R^3$ 各自独立地代表H、直链或支化 $C_1-C_{10}$ 烷基,优选直链或支化 $C_1-C_6$ -烷基,更优选直链或支化 $C_1-C_4$ 烷基,再更优选H或甲基,和

[0117]  $R^4$ 各自独立地代表直链或支化 $C_1-C_{10}$ 烷基,优选直链或支化 $C_1-C_6$ 烷基,更优选直链或支化 $C_1-C_4$ -烷基,再更优选甲基。

[0118] 优选地,所述均聚碳酸酯衍生自式(2'a)的二酚,即双酚A。



[0120] 根据本发明的组合物中使用的均聚碳酸酯可购得或可通过本领域已知的方法生产。

[0121] 例如,可以通过参考关于组分A描述的制备方法生产均聚碳酸酯。

[0122] 优选地,如通过在二氯甲烷中在25℃下使用聚碳酸酯标样的凝胶渗透色谱法(GPC)用UV-IR检测器测定,该均聚碳酸酯具有24000g/mol至28000g/mol的重均分子量(Mw)。

[0123] 作为适用于根据本发明的组合物的均聚碳酸酯的商业产品,可以提到Covestro polymer (China)公司出售的**Makrolon®**2400和**Makrolon®**2600。

[0124] 优选地,相对于根据本发明的组合物的总重量计,均聚碳酸酯以5重量%至40重

量%，更优选5重量%至35重量%，还更优选5重量%至30重量%的量存在。

[0125] 优选地，相对于根据本发明的组合物的总重量计，聚碳酸酯组合物中的式(1a)的单元的重量含量为42-66重量%。

[0126] 添加剂

[0127] 除上文提到的组分A和组分B之外，根据本发明的聚碳酸酯组合物可任选包含一种或多种常规用于聚碳酸酯组合物的添加剂。这样的添加剂是例如填料、炭黑、紫外线稳定剂、红外线稳定剂、热稳定剂、抗静电剂、颜料、着色剂、润滑剂、脱模剂(如季戊四醇四硬脂酸酯(PETS)、甘油单硬脂酸酯(GMS))、抗氧化剂、流动改进剂、阻燃剂等。

[0128] 这样的添加剂描述在例如W0 99/55772,第15-25页和“Plastics Additives”, R.Gachter和H.Muller, Hanser Publishers 1983中。

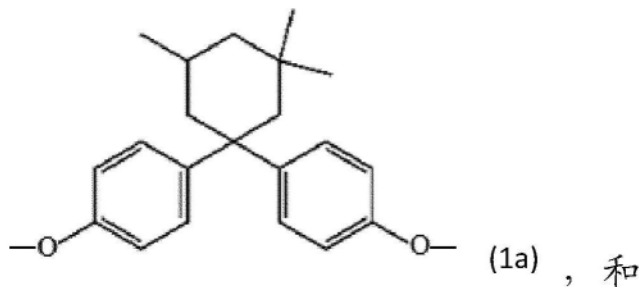
[0129] 本领域技术人员可选择添加剂的类型以便不会不利地影响根据本发明的聚碳酸酯组合物的所需性质。

[0130] 相对于聚碳酸酯组合物的总重量计，添加剂的总量优选为最多4重量%，优选0至3重量%，更优选0至2重量%。

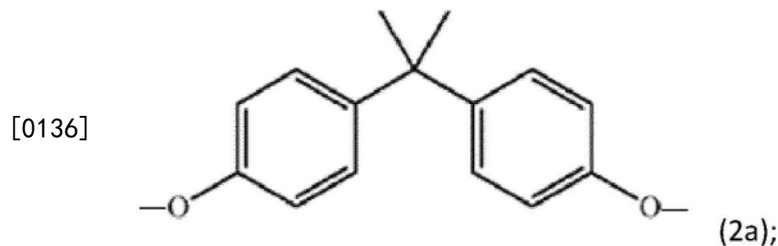
[0131] 优选地，相对于组合物的总重量计，根据本发明的组合物包含：

[0132] a) 60-95重量%的共聚碳酸酯，其包含

[0133] i) 42-90摩尔%的式(1a)的单元



[0135] ii) 10-58摩尔%的式(2a)的单元：



[0137] 其中摩尔%基于式(1a)和式(2a)的单元的总摩尔数计算，

[0138] b) 10-40重量%的包含式(2a)的单元的均聚碳酸酯，其中

[0139] 所述共聚碳酸酯的重均分子量在17000g/mol-32000g/mol的范围内，

[0140] 所述均聚碳酸酯的重均分子量在24000-28000g/mol的范围内，

[0141] 聚碳酸酯组合物中的式(1a)的单元的重量含量为42-66重量%，相对于组合物的总重量计，并且

[0142] 组合物中的均聚碳酸酯和共聚碳酸酯的总量为96-100重量%，相对于组合物的总重量计。

[0143] 优选地，该组合物由i) 包含衍生自双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(BPTMC)和

双酚A的单元的共聚碳酸酯和ii) 包含衍生自双酚A的单元的均聚碳酸酯组成。

[0144] 聚碳酸酯组合物的制备

[0145] 根据本发明的聚碳酸酯组合物可为例如丸粒形式。

[0146] 根据本发明的聚碳酸酯组合物表现出良好的加工性能,并且可以通过涉及将组合物中所需的材料紧密混合的各种方法制备。

[0147] 例如,该组合物中所需的材料首先在高速混合机中共混。低剪切法,包括但不限于手动混合,也可以实现这种共混。然后将共混物经由料斗供入双螺杆挤出机的喉部。或者,至少一种组分可通过在喉部直接供入挤出机和/或在下游经由侧填充机供入而并入组合物中。添加剂也可以与所需聚合物树脂配混成母料并供入挤出机。挤出机的运行温度通常高于使组合物流动所需的温度。挤出物立即在水浴中骤冷并造粒。如所述,该丸粒可为1/4英寸长或更小。这样的丸粒可用于后续模制、塑形或成型。

[0148] 由于熔融共混设备在商业聚合物加工设施中的可得性,熔融共混法是优选的。

[0149] 在这样的熔融加工法中使用的设备的示例性实例包括同向旋转和反向旋转挤出机、单螺杆挤出机、共捏合机和各种其它类型的挤出设备。

[0150] 加工中的熔体温度优选最小化以避免聚合物的过度降解。通常理想的是将熔融树脂组合物中的熔体温度保持在230°C至350°C之间,尽管可以使用更高的温度,只要树脂在加工设备中的停留时间保持较短。

[0151] 在一些情况下,熔融组合物经由模头中的小出口孔从加工设备,如挤出机中排出。通过使熔融树脂的所得线料穿过水浴而将该线料冷却。冷却的线料可切成小丸粒以供包装和进一步处理。

[0152] 成型制品

[0153] 根据本发明的聚碳酸酯组合物可以例如用于生产各种类型的成型制品。

[0154] 在第二个方面,本发明还提供由根据本发明的第一个方面的聚碳酸酯组合物制成的成型制品。

[0155] 作为这样的成型制品的实例,可以提到例如,薄膜;型材;外壳部件,例如用于家用电器或用于办公设备,如监视器、平板显示器、笔记本电脑、打印机和复印机;片材;管材;电气导管;窗、门和建筑行业(室内和室外应用)用的其它型材;电气和电子部件,如按键、屏幕显示器罩(screen display covers)、开关、插头和插座;透镜,和用于商用车辆的车身部件或内饰。

[0156] 成型制品的制备

[0157] 根据本发明的聚碳酸酯组合物可通过各种手段,如注射成型、挤出成型、吹塑成型或热成型加工成成型制品,以形成成型制品。

[0158] 在第三个方面,本发明提供制备由根据本发明的第一个方面的组合物制成的成型制品的方法,其包括注射成型、挤出成型、吹塑成型或热成型根据本发明的聚碳酸酯组合物。

## 实施例

[0159] 以下参考实施例详细例示本发明。实施例仅用于举例说明,而非限制本发明的范围。

[0160] 所用材料

[0161] 组分A

[0162] CoPC-1:可购自Covestro polymer (China) 公司,基于双酚单元的总量计,基于70摩尔%的3,3,5-三甲基-1,1-双(4-羟苯基)环己烷(双酚TMC)单元和30摩尔%的双酚A单元的共聚碳酸酯,其具有如根据ISO 1133:2011在330℃、1.2kg下测得的7cm<sup>3</sup>/10min的MVR和如借助在二氯甲烷中在25℃下使用聚碳酸酯标样的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的大约30000g/mol的重均分子量。

[0163] CoPC-2:可购自Covestro polymer (China) 公司,基于双酚单元的总量计,基于44摩尔%的3,3,5-三甲基-1,1-双(4-羟苯基)环己烷(双酚TMC)单元和56摩尔%的双酚A单元的共聚碳酸酯,其具有如根据ISO 1133:2011在330℃、1.2kg下测得的16cm<sup>3</sup>/10min的MVR和如借助在二氯甲烷中在25℃下使用聚碳酸酯标样的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的大约27000g/mol的重均分子量。

[0164] 组分B

[0165] PC-1:可购自Covestro polymer (China) 公司,基于双酚A的线性聚碳酸酯,其具有如借助在二氯甲烷中在25℃下使用聚碳酸酯标样的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的大约20000g/mol的重均分子量(Mw)。

[0166] PC-2:可购自Covestro polymer (China) 公司,基于双酚A的线性聚碳酸酯,其具有如借助在二氯甲烷中在25℃下使用聚碳酸酯标样的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的大约24000g/mol的重均分子量。

[0167] PC-3:可购自Covestro polymer (China) 公司,基于双酚A的线性聚碳酸酯,其具有如借助在二氯甲烷中在25℃下使用聚碳酸酯标样的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的大约26000g/mol的重均分子量。

[0168] PC-4:可购自Covestro polymer (China) 公司,基于双酚A的线性聚碳酸酯,其具有如借助在二氯甲烷中在25℃下使用聚碳酸酯标样的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的大约28000g/mol的重均分子量。

[0169] 组分C

[0170] ABS:可以商品名P60购自INEOS Styrolution GmbH,通过基于ABS聚合物计58重量%的24重量%丙烯腈和76重量%苯乙烯的混合物在基于ABS聚合物计42重量%的线性聚丁二烯橡胶存在下的乳液聚合制备的核壳抗冲改性剂。

[0171] 试验方法

[0172] 如下测试实施例中的试样的物理性质。

[0173] 相比漏电起痕指数

[0174] 相比漏电起痕指数(CTI)根据IEC60112:2011测定。

[0175] 透射率

[0176] 对波长390-780nm的可见光而言的透射率根据ASTM D1003:(2013)使用来自BYK-Gardner公司的Haze-Guard dual在由厚度为3mm的模制片材上测定。

[0177] 维卡软化温度

[0178] 用来自Coesfeld Materialtest的Coesfeld Eco 2920仪器在尺寸为80mm×10mm×4mm的试样上根据ISO 306:(2013)用50N的冲压载荷和120℃/h的加热速率测定维卡软化

温度( $T_{\text{维卡}}$ )。

[0179] 熔体体积流动速率 (MVR)

[0180] 使用来自Roell的Zwick 4106根据ISO 1133:2011在330°C和1.2kg的负载下测定熔体体积流动速率 (MVR)。

[0181] 本发明的实施例 (IE) 1-8和对比例 (CE) 1-8

[0182] 表1中列举的材料在双螺杆挤出机 (ZSK-26) (来自Coperion, Werner and Pfleiderer) 上在225rpm的旋转速度、20kg/h的吞吐量 and 300°C - 330°C的机器温度下配混, 并造粒。

[0183] 颗粒在注射成型机 (来自Arburg) 上在330°C的熔融温度和60°C的模具温度下加工成相应的测试试样。

[0184] 测试所得组合物的物理性质 (包括相比漏电起痕指数 (CTI)、熔体体积流动速率 (MVR)、透射率、维卡软化温度( $T_{\text{维卡}}$ )), 结果概括在表1中。

[0185]

表1

实施例	重量份 (pbw)															
	CE1	CE2	CE3	CE4	IE1	IE2	IE3	CE5	IE4	IE5	CE6	IE6	IE7	IE8	CE7	CE8
CoPC-1	80	68	45	20	95	80	68	40	80	60	40	95	80	60	50	100
PC-1 (Mw=20000 g/mol)	20	32	55	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PC-2 (Mw=24000 g/mol)	-	-	-	-	5	20	32	60	-	-	-	-	-	-	-	-
PC-3 (Mw=26000 g/mol)	-	-	-	-	-	-	-	-	20	40	60	-	-	-	-	-
PC-4 (Mw=28000 g/mol)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	20	40	50	-
BPTMC单元含量(重量%) <sup>1)</sup>	55	47	31	14	66	55	47	28	55	42	28	66	55	42	35	69
CTI(V)	250	250	200	200	600	600	600	250	600	600	300	600	600	600	225	600
MVR(cm <sup>3</sup> /10min)	15.3	23.4	51	150	9.6	14.2	18	30.8	12	19	25.8	9.3	11.6	17	20	6
透射率(%)	86.5	86.2	87.1	87.7	88.6	88.3	88.1	87.9	87.8	88.5	88.46	88.3	87.8	88.2	80	88
T <sub>维卡</sub> (°C)	196	187	172	158	205	196	189	172	196	184	172	206	195	182	171	203

<sup>1)</sup>: BPTMC含量是指聚碳酸酯组合物中的BPTMC单元的重量含量。

[0186] 如本文所用,聚碳酸酯组合物中的BPTMC单元的重量含量(C<sub>BPTMC/C/W</sub>)如下计算:

$$C_{\text{BPTMC/CO/M}} \times M_{\text{wBPTMC}}$$

$$[0187] \quad C_{\text{BPTMC/C/W}} = \frac{C_{\text{BPTMC/CO/M}} \times M_{\text{wBPTMC}}}{(C_{\text{BPTMC/CO/M}} \times M_{\text{wBPTMC}} + C_{\text{BPA/CO/M}} \times M_{\text{wBPA}})} \times C_{\text{co/c/w}}$$

[0188] 其中

[0189]  $C_{\text{BPTMC/C/W}}$  代表聚碳酸酯组合物中的BPTMC单元的重量含量；

[0190]  $C_{\text{BPTMC/CO/M}}$  代表共聚碳酸酯中的BPTMC单元的摩尔含量；

[0191]  $M_{\text{wBPTMC}}$  代表以克/摩尔表示的BPTMC单元的分子量；

[0192]  $M_{\text{wBPTMC}}$  代表以克/摩尔表示的BPTMC单元和-C=O-的总分子量；

[0193]  $C_{\text{BPA/CO/M}}$  代表共聚碳酸酯中的BPA单元的摩尔含量；

[0194]  $M_{\text{wBPA}}$  代表以克/摩尔表示的BPA单元的分子量；和

[0195]  $C_{\text{co/c/w}}$  代表聚碳酸酯组合物中的共聚碳酸酯的重量含量。

[0196] 以本发明的实施例1为例,在CoPC-1中BPTMC单元的摩尔含量为70摩尔%且BPA单元的摩尔含量为30摩尔%,BPTMC单元的分子量为308g/mol,BPTMC单元和-C=O-的总分子量为336g/mol,BPA单元(包括-C=O-)的分子量为254g/mol,CoPC-1以95重量%的量存在于聚碳酸酯组合物中,因此本发明的实施例1中的BPTMC单元的重量含量为:

$$70 \text{ 摩尔} \% \times 308 \text{ g/mol}$$

$$[0197] \quad \frac{70 \text{ 摩尔} \% \times 308 \text{ g/mol}}{(70 \text{ 摩尔} \% \times 336 \text{ g/mol} + 30 \text{ 摩尔} \% \times 254 \text{ g/mol})} \times 95 \text{ 重量} \% = 66 \text{ 重量} \%$$

[0198] 在对比例1-7和本发明实施例1-8中,将含有70摩尔%BPTMC单元的共聚碳酸酯1(CoPC-1)与基于BPA的聚碳酸酯以不同的重量比共混。

[0199] 从表1可以看出,当各组合物中的CoPC-1与均聚碳酸酯的重量比不小于60:40,均聚碳酸酯的重均分子量在24000-28000g/mol的范围内,并且各组合物中的BPTMC含量在42-80重量%内时,包含CoPC-1和均聚碳酸酯的组合物(IE1-IE8)的CTI不小于600V。

[0200] 从表1还可以看出,当组合物中的CoPC-1与均聚碳酸酯的重量比低于60:40时或当均聚碳酸酯的重均分子量低于24000g/mol时,包含CoPC-1和均聚碳酸酯的组合物(CE1-CE7)的CTI不大于250V。

[0201] 如对比例8所示,纯CoPC-1树脂的CTI值为600V,其流动行为非常差,因此加工性能差。

[0202] 此外,由本发明实施例1-8的组合物(IE1-IE8)制成的所有模制部件表现出在3mm厚度下的高透射率(>86%)和高维卡温度(>180°C)。

[0203] 此外,与对比例8(CE8)的CoPC-1树脂相比,本发明实施例1-8的所有组合物(IE1-IE8)显示出更好的熔体流动行为(MVR)。

[0204] 本发明实施例(IE)9-11和对比例(CE)9-14

[0205] 类似地,将表2中列出的材料进行配混,测试所得组合物的物理性能,结果总结在表2中。

[0206] 表2

	CE9	CE10	CE11	IE9	CE12	CE13	IE10	IE11	CE14
CoPC-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CoPC-2	100	70	87	90	80	87	90	90	80
PC-1 (Mw=20000 g/mol)	-	30	13	-	-	-	-	-	-
PC-2 (Mw=24000 g/mol)	-	-	-	10	20	13	-	-	-
PC-3 (Mw=26000 g/mol)	-	-	-	-	-	-	10	-	-
PC-4 (Mw=28000 g/mol)	-	-	-	-	-	-	-	10	20
BPTMC单元含量 (重量%) <sup>1)</sup>	47	33	41	42	37	41	42	42	37
CTI(V)	600	225	300	600	300	325	600	600	325
MVR(cm <sup>3</sup> /10min)	12	35	20	19	22.6	20	19.3	18.7	20.5
透射率(%)	88	89.57	86.70	87.50	89.52	89.51	88.53	89.04	89.22
T <sub>维卡</sub> (°C)	183	172	175	177	177	179	179	180	176

[0208] <sup>1)</sup>: BPTMC含量是指聚碳酸酯组合物中的BPTMC单元的重量含量。

[0209] 在对比例10-14和本发明实施例9-11中,将含有47摩尔%BPTMC单元的共聚碳酸酯2(CoPC-2)与基于BPA的均聚碳酸酯以不同的重量比共混。

[0210] 从表2可以看出,当组合物中的CoPC-2与均聚碳酸酯的重量比为不小于60:40,均聚碳酸酯的重均分子量在24000-28000g/mol的范围内,并且各组合物中的BPTMC含量在42-80重量%的范围内时,本发明实施例9-11中包含CoPC-2和均聚碳酸酯的组合物(IE9-IE11)的CTI不小于600V。

[0211] 从表2还可以看出,当均聚碳酸酯的重均分子量低于24000g/mol或当各组合物中的BPTMC含量低于42重量%时,对比例10-14中包含CoPC-2和均聚碳酸酯的组合物(CE10-CE14)的CTI在225-325V的范围内。

[0212] 此外,由本发明实施例1-8(IE1-IE8)的组合物制成的所有模制部件表现出在3mm厚度下的高透射率(>86%)和高维卡温度(>180°C)。

[0213] 此外,与CoPC-1树脂相比,本发明实施例1-8(IE1-IE8)的所有组合物显示出更好的熔体流动行为(MVR)。

[0214] 如对比例9所示,纯CoPC-1树脂的CTI值为600V,其流动行为非常差,因此加工性能差。