

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480004763.8

[51] Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 83/10 (2006.01)

C08G 77/448 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 100469838C

[22] 申请日 2004.2.20

[21] 申请号 200480004763.8

[30] 优先权

[32] 2003.2.21 [33] US [31] 60/448,815

[86] 国际申请 PCT/US2004/005001 2004.2.20

[87] 国际公布 WO2004/076541 英 2004.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.22

[73] 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

[72] 发明人 罗伯特·W·文德博希
简-威廉·戈德马克斯
杰里米·D·赫斯特

[56] 参考文献

US5530083A 1996.6.25

CN1103079A 1995.5.31

US6066700A 2000.5.23

US5916980A 1999.6.29

审查员 孙红

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 36 页

[54] 发明名称

半透明热塑性组合物、其制备方法及其模塑制品

[57] 摘要

一种热塑性组合物，其包含聚碳酸酯聚合物母体，在该母体中嵌入有平均结构域尺寸为 20~45 纳米的聚硅氧烷结构域。所述组合物可以通过组合第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物和第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物而获得。可以通过改变两种共聚物的相对量来获得一定范围的半透明性，而不会明显损失冲击性能。

1. 一种热塑性组合物，其包含聚碳酸酯聚合物母体，在该母体中嵌入有平均结构域尺寸为 20~40 纳米的聚硅氧烷结构域，

其中所述组合物包含第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物和第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，所述第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物具有第一透光率和第一浊度，所述第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物具有第二透光率和第二浊度，其中第一透光率不等于第二透光率，第一浊度不等于第二浊度，或者第一透光率不等于第二透光率并且第一浊度不等于第二浊度。

2. 权利要求 1 的组合物，其聚硅氧烷链具有大于或等于 10 个硅氧烷单元的平均分子链长。

3. 权利要求 2 的组合物，其聚硅氧烷链具有大于或等于 25 个硅氧烷单元的平均分子链长。

4. 权利要求 1 的组合物，以组合物的总重计，其具有 1~15wt% 的聚二甲基硅氧烷含量或相应摩尔含量的其它聚二有机硅氧烷。

5. 权利要求 1 的组合物，其进一步含有视觉效果添加剂。

6. 权利要求 1 的组合物，其进一步含有聚碳酸酯树脂、防滴落剂、阻燃剂、苯乙烯丙烯腈聚合物、脂环族聚酯、冲击改性剂、或 ABS 橡胶或其组合。

7. 一种热塑性组合物，其包含具有第一透光率和第一浊度的第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，以及具有第二透光率和第二浊度的第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，其中第一浊度和第二浊度具有至少 50 的绝对差值和/或其中第一透光率和第二透光率具有至少 10% 的绝对差值。

8. 权利要求 7 的组合物，其进一步包含聚碳酸酯树脂、视觉效果添加剂、防滴落剂、阻燃剂、苯乙烯丙烯腈聚合物、脂环族聚酯、冲击改性剂、或 ABS 橡胶，或其组合。

9. 一种热塑性组合物，其包含具有 0%~55% 的第一透光率和 45~104 的第一浊度的第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，以及具有 55%~100% 的第二透光率和 0~45 的第二浊度的第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚

物，其中第一浊度不等于第二浊度和/或其中第一透光率不等于第二透光率。

10. 权利要求 9 的组合物，其进一步包含聚碳酸酯树脂、视觉效果添加剂、防滴落剂、阻燃剂、苯乙烯丙烯腈聚合物、脂环族聚酯、冲击改性剂、或 ABS 橡胶，或其组合。

11. 包含上述权利要求 1 和 7-9 任一项的组合物制品。

半透明热塑性组合物、其制备方法及其模塑制品

发明背景

本发明涉及一种含有聚碳酸酯聚合物的热塑性组合物。所述热塑性组合物是半透明的且具有优异的物理性能。所述热塑性组合物包含其中嵌入(embedded)聚硅氧烷结构域(polysiloxane domain)的聚碳酸酯聚合物母体(matrix)。

聚碳酸酯聚合物是结合了所需的力学、光学、热学和电学性能的透明的热塑性工程材料。通常将聚碳酸酯聚合物与其它材料共混，以改善某些力学性能例如抗冲击性。所得到的共混物与聚碳酸酯相比，通常表现出降低的透明性或甚至表现出不透明性。事实上，当加入甚至很少量的橡胶态冲击改性剂时，会损失透明性。对于半透明材料的需求增加。半透明性介于透明性和不透明性之间，通常其特征在于透光率和浊度(haze)的组合。目前可获得的聚碳酸酯材料通常表现出一定水平的半透明性或不透明性，在其组成和物理性能不发生显著变化的情况下，其在视觉上重要的范围内无法使用。

对于具有独特颜色和外观的塑料提出了全新的要求。例如，具有可替换塑料外壳的移动电话现在是普遍可得。这些外壳具有多种颜色和/或特殊作用，使消费者能够控制他们的电话的美学设计。使用在例如计算机、便携式电脑、立体声系统、其它消费和/或营业设备、汽车内部等应用中的许多其它注塑塑料制品也得益于具有独特的颜色和外观。通过使用视觉效果添加剂(visual effect additives)，在热塑性组合物中制造颜色和多种美学效果例如闪光、闪烁、类似金属的外观、真实金属外观和其它角度条件等色效果(angular metameric effects)。操纵或精细调节颜色深度或视觉效果需要控制聚合物母体的半透明性。

加入视觉效果添加剂对于许多美学和物理性能都有显著影响。加入视觉效果添加剂经常能够降低材料的冲击强度。而且，加入视觉效果添加剂能够导致成品中出现可见的流动线、汇合线(knitlines)或熔合线(weldlines)。这些流动线、汇合线或熔合线会在产品中形成不美观的条纹。

仍然需要具有可变的半透明性的、甚至在存在视觉效果添加剂的情况

下，特别是在低温下，具有优异的物理性能的热塑性组合物。

发明内容

这里公开了热塑性组合物、其制备方法，以及由其生产的制品的几个具体实施方案。

在一个实施方案中，热塑性组合物含有聚碳酸酯聚合物母体，该母体中嵌入有平均结构域尺寸(average domain size)为 20 ~ 45 纳米或甚至 20 ~ 40 或 25 ~ 40 纳米的聚硅氧烷结构域。

在另一个实施方案中，热塑性组合物含有聚碳酸酯聚合物母体，该母体中嵌入有平均结构域尺寸为 20 ~ 45 纳米或甚至 20 ~ 40 或 25 ~ 40 纳米的聚硅氧烷结构域，该组合物还含有视觉效果添加剂。

可以通过共混两种不同类型的聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物来获得所述组合物。

在另一个实施方案中，热塑性组合物含有具有第一透光率和第一浊度的第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，以及具有第二透光率和第二浊度的第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，其中第一浊度不等于第二浊度和/或第一透光率不等于第二透光率，且该组合物具有约 25 ~ 约 95 % 的透光率，优选具有约 25 ~ 约 85 % 的透光率，且具有小于约 104 的浊度。

在另一个实施方案中，热塑性组合物含有具有第一透光率和第一浊度的第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，以及具有第二透光率和第二浊度的第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，其中第一浊度和第二浊度具有至少约 50 的绝对差值。

在另一个实施方案中，热塑性组合物含有具有第一透光率和第一浊度的第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，以及具有第二透光率和第二浊度的第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，其中第一透光率和第二透光率具有至少约 10 % 的绝对差值。

在另一个实施方案中，热塑性组合物含有具有约 0 % ~ 约 55 % 的第一透光率和约 45 ~ 约 104 的第一浊度的第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，以及具有约 55 % ~ 约 100 % 的第二透光率和 0 ~ 约 45 的第二浊度的第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，其中第一浊度不等于第二浊度。

在另一个实施方案中，热塑性组合物含有具有约 0 % ~ 约 55 % 的第一透

光率和约 45 ~ 约 104 的第一浊度的第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物, 以及具有约 55 % ~ 约 100 % 的第二透光率和 0 ~ 约 45 的第二浊度的第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物, 其中第一透光率不等于第二透光率。

在另一个实施方案中, 在热塑性组合物中获得所需程度的半透明性的方法包括: 将具有第一透光率和第一浊度的第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物与具有第二透光率和第二浊度的第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物组合(combine), 其中第一浊度不等于第二浊度和/或第一透光率不等于第二透光率, 且该组合物具有约 25 ~ 约 95 % 的透光率, 优选具有约 25 ~ 约 85 % 的透光率, 且具有小于约 104 的浊度。

在另一个实施方案中, 热塑性组合物含有具有第一透光率和第一浊度的第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物; 具有第二透光率和第二浊度的第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物; 以及视觉效果添加剂, 其中第一浊度不等于第二浊度和/或第一透光率不等于第二透光率。

其它实施方案是含有聚碳酸酯共聚物组合物的制品以及用于制备要求保护的组合物的方法。

具体实施方案

在第一实施方案中, 本发明涉及一种含有聚碳酸酯聚合物母体的热塑性组合物, 该母体中嵌入有平均结构域尺寸为 20 ~ 45 纳米或甚至 20 ~ 40 或 25 ~ 40 纳米的聚硅氧烷结构域。

可以通过共混两种或多种聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物来获得本发明的热塑性组合物。可以进一步将聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物的混合物与聚碳酸酯共混。理论上可以通过直接合成来获得具有聚碳酸酯母体和具有所需的内嵌聚硅氧烷结构域的聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物。

在两种聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物的共混物中, 很难分离或辨别出单独的(individual)共聚物。但是, 能够使用透射电镜(TEM)辨别共混物中的聚碳酸酯母体和嵌入的聚硅氧烷结构域。

本发明还涵盖如这里所限定的两种或多种聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物的共混物。

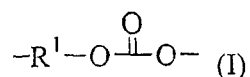
半透明热塑性组合物可以含有具有第一透光率和第一浊度的第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物, 以及具有第二透光率和第二浊度的第二聚碳

酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物,其中第一浊度不等于第二浊度和/或第一透光率不等于第二透光率。使用术语第一和第二仅仅用于区别的目的,而不是暗指任何排序形式。

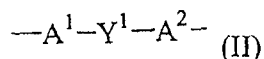
第一和第二共聚物的组合形成半透明组合物,其在依赖于第一和第二共聚物的量来获得不同程度的半透明性方面的能力是引人注目的,其还具有优异的物理性能,例如冲击强度。这里将半透明性定义为具有约 25~约 85% 的透光率和小于约 104 的浊度。这里所指的所有透光率和浊度的值都是根据 ASTM D1003 在 3.2 毫米的厚度下测定的。本申请的优先权文件错误地引用了 4.0 毫米的厚度值。半透明性的可变程度可以多种方式与视觉效果添加剂结合,以实现一定范围的美学上期望的视觉效果范围。要求保护的含有或不含视觉效果添加剂的组合物可以任选地进一步含有聚碳酸酯树脂、阻燃剂、防滴落剂、冲击改性剂、脂环族聚酯或者任意两种或多种上述物质的组合。所述热塑性组合物表现出良好的冲击强度、易燃性和低的熔合线可见性。

以组合物的总重计,所述组合物通常含有 1~15 重量%或 2~9 重量%的聚二甲基硅氧烷单元或者等摩尔量的其它聚二有机硅氧烷单元。

聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物含有聚碳酸酯嵌段和聚(二有机硅氧烷)嵌段。聚碳酸酯嵌段含有通式(I)所示的重复结构单元:

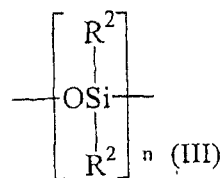


其中至少占 R^1 基团总数的 60% 的基团是芳族有机基团,其余量(balance)是脂族、脂环族或芳族基团。优选地, R^1 是芳族有机基团,更优选地, R^1 是通式(II)所示的基团:



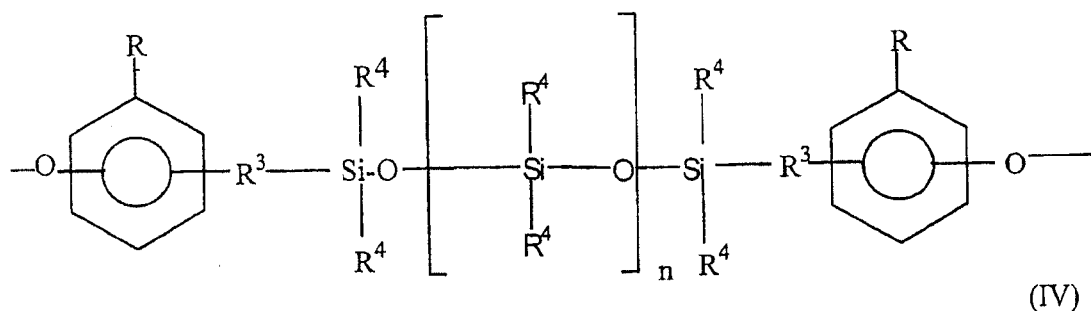
其中每个 A^1 和 A^2 都是单环二价芳基, Y^1 是具有一个或两个分离 A^1 和 A^2 的原子的桥联基团。在一个示例性实施方案中,一个原子分离 A^1 和 A^2 。这类基团的示例性且非限制性实例是 -O-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(O)-、亚甲基、环己基-亚甲基、2-[2.2.1]-二亚环庚基(bicycloheptylidene)、亚乙基、异亚丙基、新亚戊基、亚环己基、亚环十五基、亚环十二基和亚金刚烷基。桥联基团 Y^1 可以是烃基或饱和烃基例如亚甲基、亚环己基或异亚丙基。

聚(二有机硅氧烷)嵌段含有通式(III)所示的重复结构单元:



其中 R^2 在每一次出现时可以相同或不同，且选自 $\text{C}_{(1-13)}$ 一价有机基团， n 是大于或等于 1 的整数，优选大于或等于约 10 的整数，更优选大于或等于约 25 的整数，最优选大于或等于约 40 的整数。 n 是小于或等于约 1000 的整数是理想的，优选是小于或等于约 100 的整数，更优选是小于或等于约 75 的整数，最优选是小于或等于约 60 的整数。本领域普通技术人员容易理解， n 表示平均值。

在一个优选实施方案中，聚(二有机硅氧烷)嵌段含有通式(IV)所示的重复结构单元：



其中 R 在每一次出现时可以相同或不同，且选自氢、卤素、 $\text{C}_{(1-8)}$ 烷氧基、 $\text{C}_{(1-8)}$ 烷基和 $\text{C}_{(6-13)}$ 芳基； R^3 是 $\text{C}_{(2-8)}$ 二价脂族基团，优选相对于氧处于邻位或对位； R^4 在每一次出现时可以相同或不同，且选自 $\text{C}_{(1-13)}$ 一价有机基团， n 是大于或等于 1 的整数，优选大于或等于约 10 的整数，更优选大于或等于约 25 的整数，最优选大于或等于约 40 的整数。 n 是小于或等于约 1000 的整数是理想的，优选是小于或等于约 100 的整数，更优选是小于或等于约 75 的整数，最优选是小于或等于约 60 的整数。本领域普通技术人员容易理解， n 表示平均值。

包含在上述通式(IV)的 R 中的一些基团是卤素基团，例如溴和氯；烷基例如甲基、乙基和丙基；烷氧基例如甲氧基、乙氧基和丙氧基；芳基例如苯基、氯苯基和甲苯基。包含在 R^3 中的基团例如是二亚甲基、1,3-亚丙基和四亚甲基。包含在 R^4 中的基团例如是 $\text{C}_{(1-8)}$ 烷基、卤代烷基例如三氟丙基和氰基烷基；芳基例如苯基、氯苯基和甲苯基。 R^4 优选为甲基，或甲基和三氟丙基的混合物，或甲基和苯基的混合物。在制备本发明的组合物时，一种方法

就是将至少两种即第一和第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物共混。

第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物具有小于或等于约 55 % 的透光率。在此范围内, 优选第一共聚物具有小于或等于约 50 % 的透光率, 更优选具有小于或等于约 45 % 的透光率。第一共聚物具有大于或等于约 45 的浊度, 优选具有大于或等于约 75 的浊度, 最优选具有大于或等于约 90 的浊度。

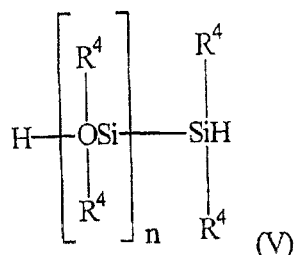
第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物具有大于或等于约 55 % 的透光率, 优选具有大于或等于约 60 % 的透光率, 更优选具有大于或等于约 70 % 的透光率。第二共聚物具有小于或等于约 45 的浊度, 优选具有小于或等于约 25 的浊度, 最优选具有小于或等于约 10 的浊度。第一和第二共聚物可以具有相同的透光率值或相同的浊度值, 但是不能同时具有相同的透光率值和相同的浊度值。不受理论的束缚, 认为在分子尺度上, 聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物的透明性与整个共混物中的聚(二有机硅氧烷)嵌段的尺寸、分布或者所述尺寸和分布的组合有关。

聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物具有大于或等于约 10,000 的重均分子量(M_w , 例如通过超速离心或光散射法测定), 优选具有大于或等于约 20,000 的重均分子量。所述重均分子量通常小于或等于约 200,000, 优选小于或等于约 100,000。聚二有机硅氧烷单元占聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物总重的约 0.5 ~ 约 80 重量 % 通常是理想的。

在制备所述热塑性组合物时, 通常将约 1 ~ 约 99 重量 % 的第一共聚物与约 99 ~ 约 1 % 的第二共聚物混合, 所述用量以组合物的总重计。

可以通过多种方法(例如界面聚合、熔融聚合和固态聚合)来制备聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物。优选地, 通过在界面反应条件下将光气加入二元酚(例如 BPA)与羟芳基封端的聚(二有机硅氧烷)的混合物中来制备聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物。使用叔胺催化剂或相转移催化剂能够促进反应物的聚合。

可以通过使通式(V)所示的硅氧烷氢化物与脂族不饱和一元酚发生铂催化加成反应来制备羟芳基封端的聚(二有机硅氧烷),



其中 R^4 和 n 如前面所限定。

一些可用于制备羟芳基封端的聚(二有机硅氧烷)的脂族不饱和一元酚例如是 4-烯丙基-2-甲氧基苯酚(丁香酚)、2-烷基苯酚、4-烯丙基-2-甲基苯酚、4-烯丙基-2-苯基苯酚、4-烯丙基-2-溴苯酚、4-烯丙基-2-叔丁氧基苯酚、4-苯基-2-苯基苯酚、2-甲基-4-丙基苯酚、2-烯丙基-4,6-二甲基苯酚、2-烯丙基-4-溴-6-甲基苯酚、2-烯丙基-6-甲氧基-4-甲基苯酚和 2-烯丙基-4,6-二甲基苯酚。

可以使用的优选的相转移催化剂是具有通式 $(R^5)_4Q^+X^-$ 的催化剂, 其中 R^5 是选自 $C_{(1-10)}$ 烷基的相同或不同基团, Q 是氮或磷原子, X 选自卤素原子或 $-OR^6$ 基团, R^6 选自氢、 $C_{(1-8)}$ 烷基和 $C_{(6-18)}$ 芳基。一些可以使用的相转移催化剂是 $[CH_3(CH_2)_3]_4NX$ 、 $[CH_3(CH_2)_3]_4PX$ 、 $[CH_3(CH_2)_5]_4NX$ 、 $[CH_3(CH_2)_6]_4NX$ 、 $[CH_3(CH_2)_4]_4NX$ 、 $CH_3[CH_3(CH_2)_3]_3NX$ 、 $CH_3[CH_3(CH_2)_2]_3NX$, 其中 X 选自 Cl^- 、 Br^- 或 $-OR^6$ 。以光气化混合物中的双酚重量计, 相转移催化剂的有效量大于或等于约 0.1wt%, 优选大于或等于约 0.5wt%。以光气化混合物中的双酚重量计, 相转移催化剂的量小于或等于约 10wt% 通常是理想的, 优选小于或等于约 2wt%。

几种可被光气化的双酚例如是间苯二酚、4-溴间苯二酚、氢醌、4,4'-二羟基联苯、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二(4-羟苯基)甲烷、二(4-羟苯基)二苯基甲烷、二(4-羟苯基)-1-萘基甲烷、1,1-二(4-羟苯基)甲烷、1,1-二(4-羟苯基)乙烷、1,2-二(4-羟苯基)乙烷、1,1-二(4-羟苯基)-1-苯基乙烷、2,2-二(4-羟苯基)丙烷、2-(4-羟苯基)-2-(3-羟苯基)丙烷、2,2-二(4-羟苯基)丁烷、2,2-二(4-羟苯基)辛烷、1,1-二(4-羟苯基)丙烷、1,1-二(4-羟苯基)正丁烷、二(4-羟苯基)苯基甲烷、2,2-二(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基-3-溴苯基)丙烷、1,1-二(羟苯基)环戊烷、1,1-二(4-羟苯基)环己烷、1,1-二(4-羟苯基)异丁烯、1,1-二(4-羟苯基)环十二烷、反-2,3-二(4-羟苯基)-2-丁烯、2,2-二(4-羟苯基)金刚烷(adamantine)、 (α,α') -二(4-羟苯基)甲苯、二(4-羟苯基)乙腈、2,2-二(3-甲基-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(3-乙基-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(3-正丙基-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(3-异丙基-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(3-仲丁基-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(3-叔丁基-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(3-环己基-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(3-烯丙基-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(3-甲氧基-4-羟苯基)丙烷、2,2-二(4-羟苯基)六氟丙烷、1,1-二氯-2,2-二(4-羟苯基)乙烯、1,1-二溴-2,2-二(4-羟苯基)乙烯、1,1-二氯-2,2-二(5-苯氧基-4-羟苯基)乙烯、

4,4'-二羟基二苯甲酮、3,3'-二(4-羟基苯基)-2-丁酮、1,6-二(4-羟基苯基)-1,6-己二酮、乙二醇二(4-羟基苯基)醚、二(4-羟基苯基)醚、二(4-羟基苯基)硫醚、二(4-羟基苯基)亚砷、二(4-羟基苯基)砷、9,9'-二(4-羟基苯基)氟、2,7-二羟基芘、6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基螺(二)茛满(“螺二茛满双酚”)、3,3'-二(4-羟基苯基)苯酐、2,6-二羟基二苯并对二噁英、2,6-二羟基噻蒎、2,7-二羟基酚黄素、2,7-二羟基-9,10-二甲基吩嗪、3,6-二羟基二苯并呋喃、3,6-二羟基二苯并噻吩、2,7-二羟基咔唑。

可以通过在界面条件下将 BPA 与有机溶剂以及有效量的相转移催化剂或脂族叔胺(例如三乙胺)共混来制备第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物。可以使用足量的碱金属氢氧化物在光气化反应前将双酚反应混合物的 pH 值升高至约 10.5。这会导致一些双酚溶解进入水相。可以使用的合适的有机溶剂例如是氯代脂肪烃,如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷、二氯丙烷和 1,2-二氯乙烯;取代芳族烃,如氯苯、邻二氯苯和各种氯甲苯。氯代脂肪烃,特别是二氯甲烷是优选的。

可以加入碱金属或碱土金属氢氧化物的水溶液以保持光气化混合物的 pH 接近约 10~约 12 的 pH 设定点。一些可以使用的碱金属或碱土金属氢氧化物例如是氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙。氢氧化钠和氢氧化钾,特别是氢氧化钠是优选的。

在 pH 为约 10~约 12 的条件下加入光气的过程中,根据光气的加入速率,可以降低 pH 以加入羟芳基封端的聚(二有机硅氧烷)。可以使用封端试剂(例如苯酚、对丁基苯酚、对枯基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚和其它单羟基芳族化合物)来调节分子量或终止反应。

可以通过在 pH 为约 5~约 8 的条件下,在相转移催化剂的存在下,使芳族二羟基化合物进行光气化反应以形成二氯甲酸酯低聚物,来制备第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物。向其中加入羟芳基封端的聚(二有机硅氧烷),使其在约 9~约 12 的 pH 条件下反应足够时间,以使二氯甲酸酯低聚物和羟芳基封端的聚(二有机硅氧烷)发生反应,反应时间通常为约 10~约 45 分钟。优选地,氯甲酸酯基团相对于羟芳基基团大量摩尔过量。然后加入余下的芳族二羟基化合物,通常使用光气纸(phosgene paper)监测氯甲酸酯的消失。当基本上所有的氯甲酸酯都发生反应时,加入封端试剂和任选的三烷基胺,在 9~12 的 pH 条件下完成光气化反应。

可以在多种间歇、半间歇或连续反应器中制备聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物。这些反应器例如是搅拌槽、搅拌柱、管式和环管反应器(recirculating loop reactor)。可以借助于现有技术中已知的任何方式(例如通过使用反溶剂(anti-solvent)、蒸汽沉降(steam precipitation)或反溶剂和蒸汽沉降的组合)来回收聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物。

所述组合物可以进一步含有其它组分和添加剂。合适的实例是其它聚合物例如聚碳酸酯、苯乙烯丙烯腈聚合物和聚酯,特别是脂环族聚酯;阻燃剂;防滴落剂;冲击改性剂例如接枝聚合物如ABS;视觉效果添加剂、增强剂和其它添加剂。

所述热塑性组合物可以进一步含有聚碳酸酯树脂。聚碳酸酯树脂包含通式(I)所示的重复结构单元:

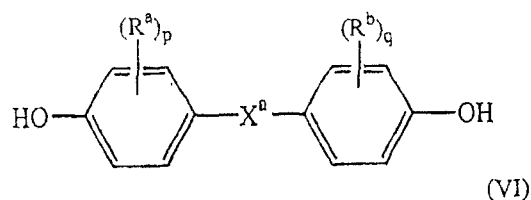


其中至少占 R^1 基团总数的 60% 的基团是芳族有机基团,其余量(balance)是脂族、脂环族或芳族基团。优选地, R^1 是芳族有机基团,更优选地, R^1 是通式(II)所示的基团:

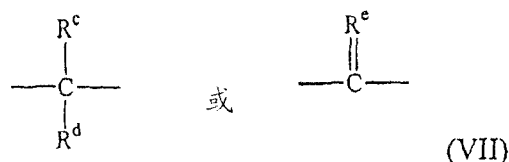


其中每个 A^1 和 A^2 都是单环二价芳烃基, Y^1 是具有一个或两个分离 A^1 和 A^2 的原子的桥联基团。在一个示例性实施方案中,一个原子分离 A^1 和 A^2 。这类基团的示例性且非限制性实例是 -O-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(O)-、亚甲基、环己基-亚甲基、2-[2.2.1]-二亚环庚基、亚乙基、异亚丙基、亚新戊基、亚环己基、亚环十五基、亚环十二基和亚金刚烷基。桥联基团 Y^1 可以是烃基或饱和烃基例如亚甲基、亚环己基或亚异丙基。

可以通过二羟基化合物的界面反应来制备聚碳酸酯,在所述二羟基化合物中只有一个原子分隔 A^1 和 A^2 。如这里所使用,术语“二羟基化合物”包括例如以下通式(VI)所示的双酚化合物:



其中 R^a 和 R^b 各自表示卤素原子或一价烃基,它们可以相同或不同; p 和 q 各自独立地是 0~4 的整数; X^a 表示式(VII)所示的基团之一:



其中 R^c 和 R^d 各自独立地表示氢原子或一价直链或环状烷基, R^e 是二价烷基。

合适的二羟基化合物的一些示例性且非限制性实例包括在美国专利 4,217,438 中通过名称或式(通用或具体)所公开的二羟基取代的芳烃。双酚化合物类的具体实例的非限制性列表包括以下物质: 间苯二酚、4-溴间苯二酚、氢醌、4,4'-二羟基联苯、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二(4-羟基苯基)甲烷、二(4-羟基苯基)二苯基甲烷、二(4-羟基苯基)-1-萘基甲烷、1,1-二(4-羟基苯基)甲烷、1,1-二(4-羟基苯基)乙烷、1,2-二(4-羟基苯基)乙烷、1,1-二(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、2-(4-羟基苯基)-2-(3-羟基苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基苯基)丁烷、2,2-二(4-羟基苯基)辛烷、1,1-二(4-羟基苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基苯基)正丁烷、二(4-羟基苯基)苯基甲烷、2,2-二(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基-3-溴苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基苯基)环戊烷、1,1-二(4-羟基苯基)环己烷、1,1-二(4-羟基苯基)异丁烯、1,1-二(4-羟基苯基)环十二烷、反-2,3-二(4-羟基苯基)-2-丁烯、2,2-二(4-羟基苯基)金刚烷、 (α, α') -二(4-羟基苯基)甲苯、二(4-羟基苯基)乙腈、2,2-二(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3-乙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3-正丙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3-异丙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3-仲丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3-环己基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3-烯丙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3-甲氧基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基苯基)六氟丙烷、1,1-二氯-2,2-二(4-羟基苯基)乙烯、1,1-二溴-2,2-二(4-羟基苯基)乙烯、1,1-二氯-2,2-二(5-苯氧基-4-羟基苯基)乙烯、4,4'-二羟基二苯甲酮、3,3-二(4-羟基苯基)-2-丁酮、1,6-二(4-羟基苯基)-1,6-己二酮、乙二醇二(4-羟基苯基)醚、二(4-羟基苯基)醚、二(4-羟基苯基)硫醚、二(4-羟基苯基)亚砷、二(4-羟基苯基)砷、9,9-二(4-羟基苯基)氟、2,7-二羟基芘、6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基螺(二)茚满(“螺二茚满双酚”)、3,3-二(4-羟基苯基)苯酐、2,6-二羟基二苯并=对=二噁英、2,6-二羟基噻蒎、2,7-二羟基酚黄素、2,7-二羟基-9,10-二甲基吩嗪、3,6-二羟基二苯并呋喃、3,6-二羟基二苯并噻吩、2,7-二羟基吡唑。

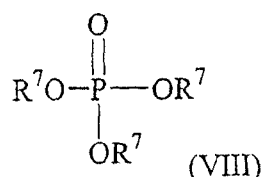
当需要使用碳酸酯共聚物而不是均聚物时,还可以使用两种或多种不同的二元酚,或者使用二元酚与乙二醇或与羟基-或酸-封端的聚酯或与二元酸或羟基酸形成的共聚物。也可以使用聚芳酯和聚酯-碳酸酯树脂或它们的共

混物。支化聚碳酸酯,以及线性聚碳酸酯和支化聚碳酸酯的共混物也是可用的。支化聚碳酸酯可以通过在聚合过程中加入支化剂来制备。

这些支化剂是熟知的,可以包含含有至少三个官能团的多官能有机化合物,所述官能团可以是羟基、羧基、羧酸酐、卤仿基及其混合物。支化剂的具体实例包括偏苯三酸、偏苯三酸酐、三氯化偏苯三酸(trimellitic trichloride)、三对羟基苯基乙烷、靛红二苯酚(isatin-bis-phenol)、三酚 TC(1,3,5-三((对羟基苯基)异丙基)苯)、三酚 PA(4(4(1,1-二(对羟基苯基)-乙基) α,α -二甲基苄基)苯酚)、4-氯仿基邻苯二甲酸酐、均苯三甲酸和四羧基二苯甲酮。可以约 0.05 ~ 2.0wt % 的量加入支化剂。美国专利 Nos. 3,635,895 和 4,001,184(通过引用并入本文)中描述了支化剂和制备支化聚碳酸酯的方法。在聚碳酸酯组合物中,所有类型的聚碳酸酯端基都被认为是有用的。

优选的聚碳酸酯基于双酚 A,双酚 A 是一种具有通式 II 的化合物,其中每个 A^1 和 A^2 都是对亚苯基, Y^1 是亚异丙基。优选地,聚碳酸酯的平均分子量为约 5,000 ~ 约 100,000,更优选为约 10,000 ~ 约 65,000,最优选为约 15,000 ~ 约 35,000。当存在时,聚碳酸酯树脂的用量为约 1 ~ 约 99wt %,所述用量以组合物的总重计。优选地,聚碳酸酯树脂的存在量为约 1 ~ 约 95,更优选为约 5 ~ 约 90,最优选为约 5 ~ 约 85,以上用量以组合物的总重计。

任选的阻燃剂可以包括卤素类阻燃剂、磺酸盐阻燃剂或磷酸酯类阻燃剂。当组合物含有可燃性组分例如烷基芳族共聚物时,阻燃剂含有有机磷酸酯阻燃剂是优选的。有机磷酸酯阻燃剂优选是通式(VIII)所示的芳族磷酸酯化合物:

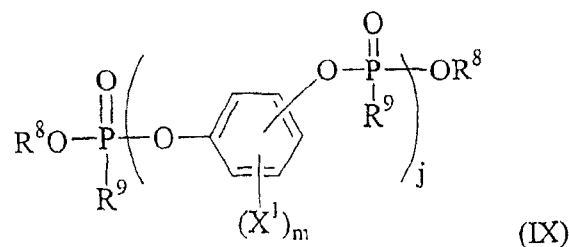


其中 R^7 相同或不同,其是烷基、环烷基、芳基、烷基取代的芳基、卤代芳基、芳基取代的烷基、卤素,或任意上述基团的组合,前提是至少一个 R^7 是芳基。

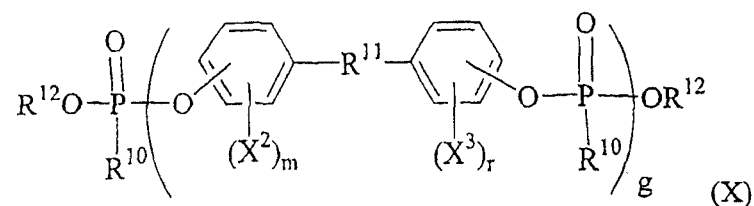
阻燃剂的实例包括苯基二(十二烷基)磷酸酯、苯基二新戊基磷酸酯、苯基二(3,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、乙基二苯基磷酸酯、2-乙基己基二(对甲苯基)磷酸酯、二(2-乙基己基)对甲苯基磷酸酯、磷酸三甲苯酯、二(2-乙基己基)苯基磷酸酯、磷酸三(壬基苯基)酯、二(十二烷基)对甲苯基磷酸酯、磷酸三

甲苯酯(tricresyl phosphate)、磷酸三苯酯、二丁基苯基磷酸酯、2-氯乙基二苯基磷酸酯、对甲苯基二(2,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯等。优选的磷酸酯是每个 R 都是芳基的磷酸酯。特别优选的是未取代或取代的磷酸三苯酯,例如异丙基化磷酸三苯酯。

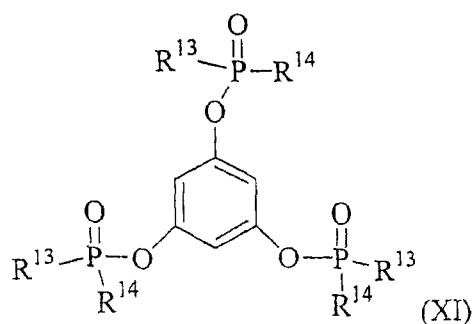
或者,有机磷酸酯可以是具有通式 IX、X 或 XI 的二-或多官能化合物或聚合物,包括其混合物:



或



或



其中 R^8 、 R^{11} 和 R^{12} 独立地是含有 1~30 个碳的烃; R^9 、 R^{10} 、 R^{13} 和 R^{14} 独立地是含有 1~30 个碳的烃或烃氧; X^1 、 X^2 和 X^3 是卤素; m 和 r 是 0 或 1~4 的整数, j 和 g 是 1~30。

有机磷酸酯的实例包括间苯二酚、氢醌和双酚 A 的磷酸双(二苯基)酯,它们的低聚物和聚合物,以及上述物质的组合。

英国专利 No. 2,043,083 中描述了制备上述二-和多官能芳族磷酸酯的方法。

另一项进展是使用特定的环状磷酸酯,例如二苯基季戊四醇二磷酸酯,

如 Axelrod 在美国专利 No. 4,254,775 中所描述的。

还适合用作本发明的阻燃添加剂的化合物是含有磷-氮键的化合物，例如氯化磷腈、磷酸酯酰胺(phosphorus ester amides)、磷酸酰胺(phosphoric acid amides)、膦酰胺(phosphonic acid amides)、次膦酰胺(phosphinic acid amides)、三(吡啶基)氧化磷、氯化四羟甲基磷鎓。这些阻燃添加剂都是商业上可得的。

优选的磷酸酯阻燃剂包括基于间苯二酚的阻燃剂例如间苯二酚四苯基二磷酸酯，以及基于双酚的阻燃剂例如双酚 A 四苯基二磷酸酯。含有取代苯基的磷酸酯也是优选的。

在最终组合物中，阻燃剂至少以赋予组合物以所需程度的阻燃性所必需的最少量存在。可以通过多种方式测定阻燃性，所述方式例如 UL94、IEC60695-11-20、IEC60695-11-10、NF F16-101、NF P92-501、BS476、BS6853、DIN4102 和 DIN5510。在一个实施方案中，根据具体应用要求，阻燃剂以满足具有 V-0、V-1、V-2、5VB 或 5VA 的等级的 UL-94 协定所必需的最少量存在。

通常，根据有机磷酸酯的分子量，以及存在的可燃性树脂和可能地也可以包含在所述组合物中的其它通常可燃的组分的量，来改变阻燃剂的具体用量。不需进行过多的试验而确定阻燃剂的量属于本领域普通技术人员的能力之一。存在于共混物中的有机磷酸酯阻燃剂的量通常为约 2 ~ 约 35wt%，优选约 5 ~ 约 30wt%，最优选约 5 ~ 约 15wt%，以上含量以组合物的总重计。

所述组合物还任选包含防滴落剂例如含氟聚合物。含氟聚合物可以是形成原纤的或不形成原纤的含氟聚合物。优选的含氟聚合物是形成原纤的聚合物。在一些实施方案中，聚四氟乙烯是优选的含氟聚合物。在一些实施方案中，优选使用被包衣(encapsulated)的含氟聚合物(即被包衣在聚合物中的含氟聚合物)作为防滴落剂。可以通过在含氟聚合物的存在下使所述聚合物聚合来制备被包衣的含氟聚合物。或者，可以某种方式将含氟聚合物与第二聚合物例如芳族聚碳酸酯树脂或苯乙烯-丙烯腈树脂(如美国专利 Nos. 5,521,230 和 4,579,906 所公开的)预共混，以形成用作防滴落剂的聚结材料(agglomerated material)。每种方法都可以用于制备被包衣的含氟聚合物。

被包衣的含氟聚合物中的含氟聚合物含有熔点大于或等于约 320℃ 的含氟聚合物，例如聚四氟乙烯。优选的被包衣含氟聚合物是苯乙烯-丙烯腈共

聚物包衣的聚四氟乙烯(即 TSAN)。TSAN 可以通过在聚四氟乙烯(PTFE)的水分散系的存在下使苯乙烯和丙烯腈共聚来制备。TSAN 例如可以含有约 50wt% 的 PTFE 和约 50wt% 的苯乙烯-丙烯腈共聚物, 上述含量以被包衣的含氟聚合物的总重计。苯乙烯-丙烯腈共聚物例如可以含有约 75wt% 的苯乙烯和约 25wt% 的丙烯腈, 上述含量以共聚物的总重计。TSAN 具有比聚四氟乙烯明显的优势, 也就是说, TSAN 更容易分散在组合物中。

当存在时, 防滴落剂的量大于或等于组合物总重的约 0.5wt%, 优选大于或等于组合物总重的约 0.1wt%。当存在时, 防滴落剂的量小于或等于组合物总重的约 5wt%, 优选小于或等于组合物总重的约 2.5wt%, 更优选小于或等于组合物总重的约 1wt%。

所述热塑性组合物可任选含有冲击改性剂。以约 1~30wt% 的量加入热塑性组合物中的冲击改性剂共聚物树脂可以含有几种不同的橡胶改性剂(例如接枝或核壳橡胶)中的一种或者含有两种或多种这些改性剂的组合。合适的冲击改性剂是称作丙烯酸类橡胶、ASA 橡胶、二烯基橡胶、有机硅氧烷橡胶、EPDM 橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)或苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)橡胶、ABS 橡胶、MBS 橡胶、苯乙烯丙烯腈共聚物和缩水甘油酯冲击改性剂的改性剂。

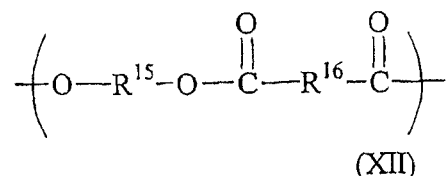
术语“丙烯酸类橡胶改性剂”是指具有交联或部分交联的(甲基)丙烯酸酯橡胶核相的多级核壳共聚物改性剂, 优选丙烯酸丁酯。与这种交联丙烯酸酯核相连的是丙烯酸类或苯乙烯类树脂(优选甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯)外壳, 所述外壳与橡胶核相互贯穿。在树脂壳内加入少量的其它单体(例如丙烯腈或(甲基)丙烯腈)也能提供合适的冲击改性剂。当形成树脂相的单体在以前聚合和交联的(甲基)丙烯酸酯橡胶相的存在下聚合并交联时, 提供互穿网络。

优选的橡胶是具有橡胶状组分的接枝或核壳结构, 所述橡胶状组分的 T_g 低于 0°C , 优选为约 $-40^{\circ}\text{C} \sim -80^{\circ}\text{C}$, 其由接枝有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或苯乙烯丙烯腈(SAN)的聚烯烃或聚烷基丙烯酸酯构成。优选地, 橡胶含量为至少 10wt%, 更优选为大于 40wt%, 最优选为约 40~75wt%。

特别合适的橡胶是具有可从 Rohm & Haas 获得的类型的丁二烯核壳聚合物, 例如 Paraloid® EXL2600。最优选地, 冲击改性剂含有两段聚合物(two stage polymer), 所述两段聚合物具有丁二烯类橡胶状核和由甲基丙烯酸甲酯

自身或其与苯乙烯的组合聚合得到的第二阶。其它合适的橡胶是 ABS 型 Blendex® 336 和 415, 它们可从 GE Specialty Chemicals 获得。这两种橡胶都是基于 SBR 橡胶的冲击改性剂树脂的橡胶。虽然已经描述了几种橡胶, 但是还有很多都是可以商业上获得的。任何橡胶都可以用作冲击改性剂, 只要该冲击改性剂不会破坏热塑性组合物的物理或美学性能即可。

所述热塑性组合物可以任选含有脂环族聚酯树脂。所述脂环族聚酯树脂含有具有通式 XII 所示的重复单元的聚酯:



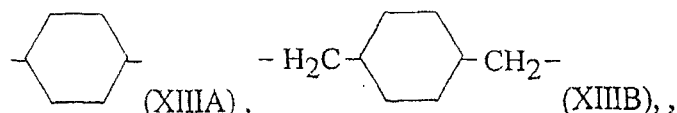
其中至少一个 R^{15} 或 R^{16} 是含有环烷基的基团。

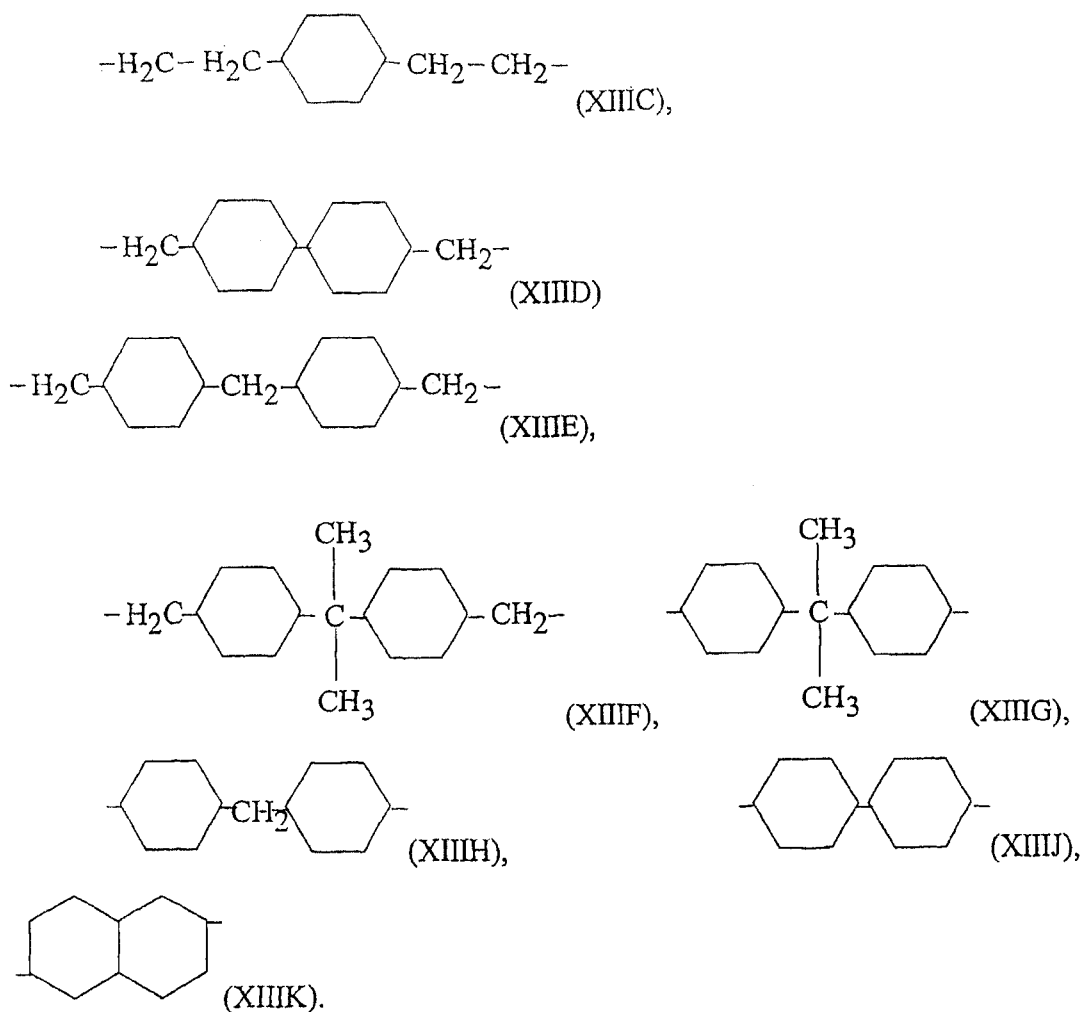
所述聚酯是缩合产物, 其中 R^{15} 是具有 6~20 个碳原子的、含有芳基、烷烃或环烷烃的二醇的残基或其化学等同物, R^{16} 是衍生自具有 6~20 个碳原子的、含有芳基、脂族或环烷烃的二酸的脱羧基化残基或其化学等同物, 附带条件是至少一个 R^{15} 或 R^{16} 是脂环基。优选的本发明的聚酯具有 R^{15} 和 R^{16} 两个脂环基。

脂环族聚酯是脂族二酸或其化学等同物与脂族二醇或其化学等同物的缩合产物。脂环族聚酯可以由脂族二酸和脂族二醇的混合物形成, 但是必须含有至少 50 摩尔%的环二酸和/或环二醇组分, 剩余物(如果有)是直链脂族二酸和/或二醇。

通常通过使二醇或二醇等同物组分与二酸或二酸的化学等同物组分进行缩合或酯交换聚合来获得聚酯树脂。

R^{15} 和 R^{16} 优选是独立地选自以下通式 XIII A ~ XIII K 的环烷基:





优选的脂环基 R^{16} 衍生自 1,4-环己基二酸, 最优选地, 其中大于 70 摩尔 % 的 1,4-环己基二酸具有反式异构体的形式。优选的脂环基 R^{15} 衍生自 1,4-环己基伯二醇, 例如 1,4-环己基二甲醇, 最优选地, 其中大于 70 摩尔 % 的 1,4-环己基伯二醇具有反式异构体的形式。

其它可用于制备本发明的聚酯树脂的二醇是直链、支化或脂环族烷烃二醇, 可以含有 2~12 个碳原子。这些二醇的实例包括但不限于乙二醇; 丙二醇, 即 1,2-和 1,3-丙二醇; 2,2-二甲基-1,3-丙二醇; 2-乙基和 2-甲基-1,3-丙二醇; 1,3-和 1,5-戊二醇; 二丙二醇; 2-甲基-1,5-戊二醇; 1,6-己二醇; 二甲醇萘烷(dimethanol decalin)、二甲醇二环辛烷; 1,4-环己烷二甲醇, 特别是其顺式和反式异构体; 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇(TMCBD)、三乙二醇; 1,10-癸二醇; 以及上述物质的混合物。优选地, 使用脂环族二醇或其化学等同物(equivalent), 特别是 1,4-环己烷二甲醇或其化学等同物作为二醇组分。

二醇的化学等同物包括酯例如二烷基酯、二芳基酯等。

优选地, 可用于制备本发明的脂族聚酯树脂的二酸是脂环族二酸。这就

意味着包括具有两个羧基的羧酸，其中每个羧基与一个饱和碳相连。优选的二酸是单环或二环脂肪酸，例如十氢化萘二羧酸、降冰片烯二羧酸、二环辛烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸或化学等同物，最优选的是反-1,4-环己烷二羧酸或其化学等同物。还可以使用直链二羧酸例如己二酸、壬二酸、二羧基十二烷酸和琥珀酸。

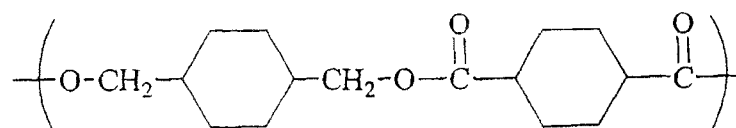
例如可以通过使用合适的催化剂(例如在载体(例如碳或氧化铝)上支承的铈)在合适的溶剂(例如水或乙酸)中，使环芳族二酸和相应的衍生物(例如异酞酸、对苯二酸或萘酸(naphthalenic acid))发生氢化反应来制备环己烷二羧酸及其化学等同物。还可以通过使用其中苯二甲酸在反应条件下至少部分溶解的惰性液体介质和位于碳或硅上的钨或钨催化剂来制备环己烷二羧酸及其化学等同物。

通常，在氢化过程中，得到其中羧酸基团处于顺式或反式位置的两种异构体。可以通过使用或不使用溶剂(例如正庚烷)结晶或通过蒸馏来分离顺式和反式异构体。顺式异构体倾向于更好地共混；但是，反式异构体具有更高的熔点和结晶温度，可能是优选的。顺式和反式异构体的混合物在这里也是可用的。

当使用异构体的混合物或者一种以上的二酸或二醇时，共聚酯或两种聚酯的混合物可以用作所述脂环族聚酯树脂。

这些二酸的化学等同物包括酯；烷基酯，例如二烷基酯、二芳基酯；酸酐；盐；酰氯；酰溴等。优选的化学等同物包括脂环族二酸的二烷基酯，最优选的化学等同物包括这种酸的二甲基酯，特别是 1,4-环己烷-二羧酸二甲酯。

优选的脂环族聚酯是聚(环己烷-1,4-二亚甲基环己烷-1,4-二羧酸酯)，也称作聚(1,4-环己烷-二甲醇-1,4-二羧酸酯)(PCCD)，其具有通式 XIV 所示的重复单元：



(XIV)

参考前面给出的 PCCD 的通式， R^{15} 衍生自 1,4-环己烷二甲醇； R^{16} 是衍生自环己烷二羧酸酯或其化学等同物的环己烷环。优选的 PCCD 具有顺式/反式

通式。

形成聚酯的聚合反应通常在合适的催化剂例如钛酸四(2-乙基己基)酯的存在下在熔体中进行,催化剂以合适的量存在,通常为基于最终产物的 50 ~ 200 ppm 的钛。

优选的脂族聚酯具有高于 50°C 的玻璃化转变温度(T_g);更优选高于 80°C,最优选高于约 100°C。

这里还考虑了具有约 1 ~ 约 50wt% 的单元的上述聚酯,其中所述单元衍生自聚脂族酸和/或聚脂族多元醇以形成共聚酯。脂族多元醇包括乙二醇,例如聚(乙二醇)或聚(丁二醇)。可以由例如美国专利 Nos. 2,465,319 和 3,047,539 的教导制备上述聚酯。

当存在时,脂环族聚酯与聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物的比为总体混合物的约 80:20 ~ 5:59wt%。70:30 ~ 40:60 的共混物是优选的。

热塑性组合物可以进一步含有一种或多种视觉效果添加剂,有时称作视觉效果颜料。视觉效果添加剂可以胶囊形式、非胶囊形式存在,或者被碾压成含有聚合物树脂的颗粒。视觉效果添加剂的一些非限制性实例是铝、金、银、铜、镍、钛、不锈钢、硫化镍、硫化钴、硫化锰、金属氧化物、白云母、黑云母、珍珠云母、合成云母、涂布有二氧化钛的云母、涂布金属的玻璃片,以及着色剂,包括但不限于茈红。视觉效果添加剂可以具有高或低的直径长度比(aspect ratio)且具有一个以上的晶面。可以使用染料例如溶剂蓝 35、溶剂蓝 36、分散紫 26、溶剂绿 3、Anaplast Orange LFP、茈红和 Morplas Red 36。也可以使用荧光染料,其包括但不限于永固粉 R(C.I.颜料红 181,来自 Clariant Corporation)、Hostasol Red 5B(C.I.# 73300, CAS # 522-75-8,来自 Clariant Corporation)和 Macrolex 荧光黄 10GN(C.I.溶剂黄 160:1,来自 Bayer Corporation)。还可以使用颜料例如二氧化钛、硫化锌、炭黑、铬酸钴、钛酸钴、硫化钙、氧化铁、磺基硅酸钠铝(sodium aluminum sulfosilicate)、磺基硅酸钠、铬锑钛金红石(chrome antimony titanium rutile)、镍锑钛金红石(nickel antimony titanium rutile)和氧化锌。包衣形式的视觉效果添加剂通常含有视觉效果材料,例如具有高的直径长度比的材料如使用聚合物包衣的铝片。被包衣的视觉效果添加剂具有珠粒形状。

围绕具有高的直径长度比的颗粒的聚合物材料(即包衣材料)可以包含具有足够的透明性和/或半透明性以在塑料制品中实现所需光学效果的任何

材料。这些材料的一些非限制性实例包括热固性树脂、通过悬浮聚合制备的聚合物，或者热塑性聚合物。所述热固性树脂例如可以包括环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸类树脂、醇酸树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、有机硅树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、乙烯基树脂和/或苯并环丁烯树脂。热固性树脂组合物还可以包含各种催化剂、阻燃剂、固化剂、填料、增强剂，以及（如果需要）其它组分。各种热固性树脂组分可以单独使用，彼此组合使用，或者与另一种或多种热塑性树脂组合使用。

围绕具有高的直径长度比的颗粒的聚合物材料(即包衣材料)可以包含至少一种交联剂，当使用悬浮聚合法进行包衣时，交联剂的加入是非常重要的。在一些实施方案中，当含于组合物中的颜料珠粒被加工以生产最终的挤出或模塑制品时，交联剂的加入可以赋予颜料珠粒以机械强度和/或熔融稳定性。一种示例性交联剂是二乙烯基苯。交联剂的用量会影响最终制品的物理性能。

具有高的直径长度比的材料的包衣以及聚合物包衣材料的任选地进一步交联可以用多种不同的方式实现，例如喷雾干燥技术、Wurster 方法或原位悬浮聚合。当采用悬浮聚合时，该方法可以包括以下步骤：将具有高的直径长度比的颗粒分散在单体或聚合物和交联剂的至少之一中，以形成悬浮混合物；将该悬浮混合物加入含有悬浮剂的含水混合物中；加热和混合含水反应混合物，以促进珠粒的形成，其中大多数珠粒包衣了一种或多种(一个或多个)具有高的直径长度比的颗粒；珠粒形成后终止含水反应混合物的反应；以及收集珠粒。该方法可进一步包括通过在向含水混合物中加入悬浮混合物之前对悬浮混合物进行超声波处理，从而将一种或多种具有高的直径长度比的颗粒悬浮在悬浮混合物中。该方法还可以包括采用重力沉降法或离心法来将珠粒分离成多种批次(batches)，而后对珠粒进行干燥。

对于悬浮聚合，使用交联剂（例如二乙烯基苯）提供产品以优异的稳定性，因为在混合过程中颗粒和被包衣颜料的熔融和在所选树脂中的分散被阻止。而且，为了进行最有效的颜料包衣，需要在悬浮混合物(悬浮相)和水相之间发生颜料分配(pigment partitions)，其分配方式使得在聚合过程中颜料基本上存在于悬浮相中。对颜料颗粒进行表面改性（例如增加憎水性）可以用于增大给定颜料的分配比。

在一个实施方案中，具有小于约 100 微米直径的铝片被包衣在聚合物

内。所述包衣可以通过在铝片存在下使单体进行悬浮聚合来实现。可以包含交联剂,以在被包衣珠粒被加工成最终的挤出或模塑制品时赋予被包衣珠粒以机械性能和熔融稳定性。铝片还可以在其上引入表面功能化,使得包衣聚合物的生长是一个表面促进过程。对于悬浮聚合,表面功能化也是具有憎水性表面的铝片所需的。

所述组合物可以进一步包含一种或多种增强剂,包括具有低的直径长度比的填料、纤维填料和聚合物填料。本领域熟知的这些填料的实例包括“Plastic Additives Handbook, 4th Edition”, R. Gachter and H. Muller (eds.), P.P. Klemchuck (assoc. ed.) Hansen Publishers, New York 1993 中描述的填料。填料的非限制性实例包括硅粉,例如熔融石英、结晶二氧化硅、天然石英砂和各种硅烷涂布的硅石;滑石,包括纤维状、块状(modular)、针形和层状滑石;玻璃珠,包括空心 and 实心,以及经表面处理的玻璃珠;高岭土,包括硬质、软质和煅烧高岭土;云母,包括敷金属的云母和使用氨基硅烷或丙烯酰基硅烷涂料进行表面处理以赋予混合共混物以良好的物理性能的云母;长石和霞石岩正长岩;硅酸盐珠;空心微珠(cenospheres);惰性硅酸盐微球;硅酸铝盐(armospheres),包括硅烷化和敷金属的硅酸铝盐;石英;石英岩;珍珠岩;硅藻石;硅藻土;碳化硅;硫化钼;硫化锌;硅酸铝(莫来石);合成硅酸钙;硅酸锆;钛酸钡;铁酸钡;硫酸钡和重晶石;颗粒状或纤维状铝、青铜、锌、铜和镍;石墨,例如石墨粉;片状填料和增强物,例如玻璃片、片状碳化硅、二硼化铝、铝片和钢片;加工过的矿物纤维,例如来自含有硅酸铝、氧化铝、氧化镁和半水硫酸钙中至少之一的共混物的矿物纤维;天然纤维,包括木粉、纤维素、棉、剑麻、黄麻、淀粉、软木粉、木质素、花生壳、玉米、稻壳;合成增强纤维,包括聚酯纤维例如聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维、聚乙烯醇纤维、芳族聚酰胺纤维、聚苯并咪唑纤维、聚酰亚胺纤维、聚苯硫醚纤维、聚醚醚酮纤维、硼纤维、陶瓷纤维例如碳化硅、来自铝、硼和硅的混合氧化物的纤维;单晶纤维或“晶须”,包括碳化硅纤维、氧化铝纤维、碳化硼纤维、铁纤维、镍纤维、铜纤维;玻璃纤维,包括纺织玻璃纤维例如 E、A、C、ECR、R、S、D 和 NE 玻璃,以及石英;气相生长碳纤维,包括具有约 3.5 ~ 约 500 纳米的平均直径的碳纤维,如,例如 Tibbetts 等的美国专利 Nos. 4,565,684 和 5,024,818、Arakawa 的 4,572,813、Tennent 的 4,663,230 和 5,165,909、Komatsu 等的 4,816,289、Arakawa 等的 4,876,078、Tennent 等的

5,589,152 以及 Nahass 等的 5,591,382 中所描述的,等等。有些增强剂还可以用作视觉效果添加剂,有些视觉效果添加剂也可以用作增强剂。

当存在时,增强剂的用量为每 100 重量份的总树脂约 2~约 40 重量份,优选为约 2~约 30 重量份,更优选为约 2~约 20 重量份,进一步优选为约 5~约 20 重量份。

各种添加剂可以单独使用或组合使用。添加剂可以包括例如增白剂、热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、增塑剂、着色剂、增量剂、抗静电剂、催化剂抑制剂(catalyst quenchers)、脱模剂、额外的树脂、发泡剂和加工助剂。可以加入组合物中的不同添加剂是通常使用的且本领域技术人员已知的。

半透明热塑性组合物可以通过以下方法制备:在适于形成这些组分的共混物的条件下组合和混合组合物的所述组分来制备(例如通过使用双辊研磨机、Banbury 混合机、单螺杆或双螺杆挤出机进行熔体混合),以及任选地然后将形成的组合物细化成颗粒形式(例如通过造粒或磨碎组合物)。在某些情况下,优选加入一些组分作为部分母料。通常,需要在下游加入纤维填料和视觉效果添加剂。

在一些实施方案中,可以向组合物中加入一种或多种具有含水混合物或溶液形式的组分,而后在合适的加工设备例如挤出机中进行脱挥发作用。在另一个实施方案中,可以将一些组分混合在水溶液中,然后蒸发以形成可加入剩余组分中的材料。

在一个优选实施方案中,根据 ASTM D1003 在 3.2 毫米厚的板上测量,模塑或挤出后的半透明组合物的透光率为约 25%~约 85%,优选为约 35%~约 80%;根据 ASTM D1003 在 3.2 毫米厚的板上测量,其浊度小于约 104,优选小于约 100,更优选小于约 90。通常其浊度大于或等于约 5,或甚至大于或等于 10。

可以通过多种方式将热塑性树脂组合物模塑成具有有用形状制品,所述方式例如注塑、挤出、滚塑、吹塑和热成型,以形成制品例如计算机和营业机器外壳、手持电子设备外壳,以及照明器材、装饰品、家电、房顶、温室、阳光房、游泳池围栏的组件等。

上述组合物可用于生产半透明片。半透明片(包括实心片、多壁(multi-wall)片以及包含中空体的多壁片)的挤出技术是本领域已知的,在例如 Squires 的美国专利 No. 3,476,627、Schrenk 等的 3,565,985、Takahashi 的

3,668,288、Nissel 的 3,918,865、Brooks 的 3,933,964、Lehmann 等的 4,477,521 以及 Vetter 的 4,707,393 中做了描述。对用于形成共挤出片的额外层的组成没有特别限制。对多壁片的结构或几何尺寸没有特别限制。额外层可以包括例如有利于加工的荧光剂和/或改善耐候性的紫外光吸收剂。多壁片的厚度优选为约 4 mm~约 40 mm，实心片的厚度优选为约 1 mm~约 12 mm。

热塑性组合物可以用在多层材料中。其中一个实例就是位于基板上的盖层(cap layer)。有用的基板与热塑性组合物相容且在加工或正常使用条件下很少分层或不分层。多层材料可以通过多种方式成型，所述方法包括但不限于共挤出、压塑和层压。

可以预期许多实施方案。在一个实施方案中，热塑性组合物含有具有第一透光率和第一浊度的第一聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物，以及具有第二透光率和第二浊度的第二聚碳酸酯/聚(二有机硅氧烷)共聚物。第一透光率和第二透光率的绝对差值至少约为 10%，优选至少约为 15%，更优选至少约为 25%。第一浊度和第二浊度的绝对差值至少约为 50，优选至少约为 65，更优选至少约为 80。

通过以下非限制性实施例进一步说明所述热塑性组合物。

实施例 I

使用表 1 的聚合物材料制备了一系列组合物。

表 1

组分	描述
PC/PDMS -1	第一聚碳酸酯/聚二甲基硅氧烷共聚物，以共聚物总重计，其具有约 20wt % 的硅氧烷，绝对重均分子量约为 30,000 g/mol，透光率小于约 30%，浊度约为 104。
PC/PDMS -2	第二聚碳酸酯/聚二甲基硅氧烷共聚物，以共聚物总重计，其具有约 6wt % 的硅氧烷，绝对重均分子量约为 23,500 g/mol，透光率大于约 80%，浊度约为 2。

PC -1	通过界面法制得的双酚 A 聚碳酸酯，具有约 21,800 g/mol 的绝对重均分子量，透光率约为 90%，浊度约为 1，从 GE Plastics 获得。
SAN	苯乙烯丙烯腈共聚物，其苯乙烯和丙烯腈的重量比为约 75:25，该共聚物的重均分子量约为 90,000 g/mol(相对于聚苯乙烯标准物)。

PC/PDMS-1 的制备

步骤 1

代表性地制备丁香酚封端的聚二甲基硅氧烷流体：在 12 L 烧瓶中混合八甲基环四硅氧烷(8.3 kg, 28.0 mol)、四甲基二硅氧烷(330 g, 2.46 mol)和 Filtrol 20(86 g, 1wt%，Harshaw/Filtrol Clay Products)，加热至 45°C，持续 2 小时。升温至 100°C 并快速搅拌混合物 5 小时。冷却该混合物，并经 Celite 助滤剂的塞子过滤。以 40 g/min 的速率向粗产物中加入丁香酚(774 g, 4.72 mol)和 Karstedt's 铂催化剂(1.57 g, 10 ppm Pt)的混合物。借助于 FTIR 光谱中硅氧烷氢(siloxane hydrogen)的消失来监测反应的完成。在 200°C 和 1.5 托下使用降膜蒸发器除去反应产物中的挥发性物质。分离出的物质是浅棕色油，其在 25°C 下的粘度为 100 厘沱(cstokes)且具有约 49 个硅氧烷单元的聚合度。使用该物质无需进一步纯化。

步骤 2

代表性地制备上述共聚物的组合物：在 1000 L 反应器中将双酚 A(90.7 kg, 398 mol)、D49 丁香酚封端的聚二甲基硅氧烷流体(28.6 kg, 6.85 mol, 20wt% 的硅氧烷)、三乙胺(0.41 kg)、对枯基酚(2.9 kg, 13.5 mol)和葡糖酸钠(150 g)与水(121 L)和二氯甲烷(275 L)混合。剧烈搅拌该两相混合物并通过加入 50% 的氢氧化钠水溶液将 pH 调至 10。在 30min 内加入光气(52.2 kg, 527 mol)，反应 pH 保持在 10.0~10.5。反应完成后，加入额外的二氯甲烷(200 L)，通过液/液离心法从盐水层中分离有机相。通过相相接触而后液/液离心分离，使用 1% 的盐酸水溶液和水洗涤形成有机相。进行该形成步骤，使得树脂中

的残余氯化物和三乙胺的量小于 5 ppm。通过蒸汽沉降法从二氯甲烷溶液中分离呈白色颗粒(121 kg)的树脂。

采用标准分析方法表征该材料。使用凝胶渗透色谱法(聚苯乙烯标准物, 对于聚碳酸酯的分子量使用 K 因子)测定分子量, 使用 ¹H NMR 测定硅氧烷含量(PDMS 含量)。

PC/PDMS -2 的制备

通过在搅拌反应器中混合 15 L 二氯甲烷、15 L 去离子水、1585 g(6.94 mol)双酚 A 和 100 ml 甲基三丁基氯化铵来制备 PC/PDMS 2。以约 40 ~ 约 140 g/min 的速率向混合物中加入光气, 直至通过与质量流量计相连的累加器测得有 1050 g 光气被输送。通过连续加入 50wt% 的氢氧化钠水溶液将 pH 保持在 6 ~ 7。当光气加入完毕时, 使用氮气冲洗反应器以除去多余的光气。然后使用光气纸测定样品中的光气, 并测定氯甲酸酯。测得氯甲酸酯的浓度为 0.24 mol/L, 将通过与上述步骤 1 相似的方式制备的 550 g(0.11 mol)丁香酚封端的硅氧烷溶解在 1 L 二氯甲烷中, 并以约 1 分钟的时间将其加入反应器中。硅氧烷加入管用另一升(addition liter)二氯甲烷冲洗, 以保证所有的硅氧烷都被转移到反应器中。将 pH 升至 10.5 ~ 11.5, 使硅氧烷与二氯甲酸酯低聚物反应 10 分钟。此时取出另一份样品并检测氯甲酸酯的存在。然后向反应器中加入 6350 g(27 mol)双酚 A、20 L 二氯甲烷和 20 L 去离子水。搅拌反应混合物, 直至所有残余氯甲酸酯消失。将 283 g(1.33 mol)对枯基酚(PCP)和 75 ml 三乙胺加入反应器中。对反应混合物进行光气化作用(3225 g 光气), 在 10.5 ~ 11.5 的 pH 条件下完成反应。当加入所需量的光气时, 取出样品分析氯甲酸酯和酚基。然后将反应混合物转移到离心进料槽中, 并经 7 次离心纯化, 以从盐水中分离树脂。经两次 HCl 洗涤和四次去离子水洗涤来洗涤树脂。然后蒸汽沉降树脂溶液并干燥。

组合物任选进一步含有表 2 所示的添加剂。

表 2

组分	描述
BPADP	双酚 A 二(二苯基磷酸酯)(Bisphenol A bis(diphenylphosphate) 或 BPADP, 可在商业上以商品名 NcendX™ P-30 从 Albemarle 获得。

T-SAN	T-SAN, 防滴落剂, 被包衣的聚(四氟乙烯), 从 General Electric Plastics Europe 获得, 含有 50wt% 的聚苯乙烯丙烯腈和 50wt% 的聚(四氟乙烯)。
金属片 MB	在双酚 A 聚碳酸酯中 30wt% 的铝片母料。铝片由 Silberline 以商品名 Silvex 793-20-C 供应。
金属片 SAN 珠	在 SAN 珠中 5wt% 的铝片(Silvex 793-20-C)复合物, 由悬浮法生产, 苯乙烯与丙烯腈的重量比为 92:8, 用与约 0.2wt% 的二乙烯基苯交联。
Luminova MB	在双酚 A 聚碳酸酯中 30wt% 的余辉磷光颜料母料。颜料 LumiNova ^R GLL-300FFS 由 United Mineral & Chemical Corporation 供应。
红色着色剂 (Red Colorant)	溶剂红 135, Perinone 染料, 由 Bayer AG 以商品名 Macrolex ^R Red EG 供应。

实施例 I 的所有组合物还含有 0.1wt% 的亚磷酸酯稳定剂亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯 (tris(2,4-di-tert-butylphenylphosphite)(可在商业上以 IRGAFOS® 168 从 Ciba Specialty Chemicals 获得)和 0.1wt% 的位阻酚稳定剂十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯(可在商业上以 IRGANOX® 1076 从 Ciba Specialty Chemicals 获得)。将所有组合物在 Werner & Pfleiderer 同向旋转双螺杆挤出机(25 mm 螺杆)上混合, 然后根据 ISO294 在 ENGEL 注塑机上模塑成型。分别在 275°C 和 280°C 下混合含有 BPADP 的组合物并模塑成型。分别在 300°C 和 310°C 下混合所有其它组合物并模塑成型。

测试组合物的以下性能:

1)浊度和透光率: 根据 ASTM D1003, 使用 Gardner Haze Guard Dual, 在 3.2 mm 厚的模塑板上进行。

2)使用分析软件(SIS)由显微照片测定硅氧烷结构域的平均尺寸。该软件允许手动选择结构域边界。对每个样品, 两次(in duplo)测定约 25 个结构域的最长尺寸。通过透射电镜(FEI, Technai 12)得到显微照片(放大率 135,000)。从 3.2 mm 厚的模塑板上切割样品, 然后在室温下切片并研究, 不需进一步着色或蚀刻。

3)根据 DIN5033 第三部分 CIE1976, 使用 D65 光源, 通过在 3.2 mm 厚

的板上,使用多角分光光度计(Gretag Macbeth CE-740GL)测定在 15 和 110 度角处反射的光之间的亮度差 $L^*(\Delta L^* = L_{15^\circ} - L_{110^\circ})$,对金属外观进行定量。所有板都是在相同位置和相同方向上测定的。

4)色度(chroma), C^* , 根据 DIN5033 第三部分 CIE1976, 使用 D65 光源, 在包括分光装置镜(spectro settings specular)和其上有 10 度观测器的分光光度计(Gretag Macbeth color-eye 7000)上测定。对使用支承样品的白色光谱瓦片(white spectralon tile)反射的、3.2 mm 厚的板进行测量。所有板都是在相同位置和相同方向上测定的。

5)发光强度, 单位为 mCd/m^2 , 使用带有特写镜头(close-up lens) # 122 的 Minolta LS-100 发光仪在暗室中进行测定, 所述特写镜头透镜与内部建立的、在 Microsoft Excel 下运行的获取软件(acquisitiojn software)结合。在即将测量之前使用 D65 光源(使用 Minolta T-10 发光仪测定为 $1030 \text{ lux} + /-20 \text{ lux}$)激发样品达 5 分钟。报告在 5 分钟和 10 分钟之后暗室中的样品的发光强度。

6)根据 ISO180-1A, 在 4 mm 厚的测试条上, 在各种温度下测定 Izod 缺口冲击强度。

7)根据 ISO 1133 在 330°C 下使用 2.16 kg 的重量测定熔体体积率, MVR。

8)根据 ISO 6603-2 使用液力拉伸机(Zwick/Rel 1852)测量刺穿能(puncture energy)。在这一多轴冲击试验中, 测量镖(20 mm 的直径)以 4.4 m/s 的速率刺穿 3.2 mm 厚的板(支承体直径为 40 mm)所需的能量(单位焦耳)。

在表 3a 中, 给出的含有 PC/PDMS-1 和 PC-1 的组合物的对比系列含有增加的 PC-1 含量和减少的 PC/PDMS-1 含量。结果表明, 使用 PC-1 稀释 PC/PDMS-1 在增大透光率或降低浊度方面是非常无效的, 为了获得例如 60 % 的透光率需要显著减少 PC-PDMS 的含量(对比组合物 6), 这导致低温 Izod 缺口冲击强度显著降低。微观分析表明, 使用 PC-1 稀释仅导致 PDMS 结构域的数量减少, 但是没有导致 PDMS 结构域尺寸一致地(consistent)减小。

表 3a: 用 PC-1 稀释 PC/PDMS-1

组合物 #	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*
PC/PDMS-1[wt%]	30	24	18	12	6	3	0
PC-1[wt%]	70	76	82	88	94	97	100
添加剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硅氧烷[wt%]	6	4.8	3.6	2.4	1.2	0.6	0
透光率[%]	28	32	35	40	46	60	91
浊度	103	102	99	90	71	32	1
PDMS 结构域平均尺寸 [nm]	48	45	47	54	50	96	-
Izod 缺口冲击强度 @-30°C [kJ/m ²]	47	47	42	20	14	11	10
MVR 300°C@2.16 kg [cm ³ /10min]	23.9	21.1	31.8	37.4	42.3	45.4	48.0

*: 对比实施例

表 3b 中给出的一系列组合物具有与表 3a 中的组合物相同的 PC/PDMS-1 含量, 但是这一系列组合物是使用 PC/PDMS-2 稀释的。令人吃惊的是, 使用 PC/PDMS-2 代替 PC-1 导致透光率显著增加且浊度显著降低, 同时保持良好的低温 Izod 缺口冲击性能。微观分析表明, 加入 PC/PDMS-2 导致硅氧烷 (PDMS) 结构域平均尺寸出乎意料地显著减小。

表 3b: 用 PC/PDMS-2 稀释 PC/PDMS-1

组合物 #	8	9	10	11	12	13	14*
PC/PDMS-1[wt%]	30	24	18	12	6	3	0
PC-1[wt%]							
PC/PDMS-2[wt%]	70	76	82	88	94	97	100
添加剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硅氧烷[wt%]	10.2	9.4	8.5	7.7	6.8	6.4	6.0
透光率[%]	35	40	45	56	74	81	85

浊度	99	91	76	42	10	5	3
PDMS 结构域平均尺寸 [nm]	39	40	38	25	25	22	18
Izod 缺口冲击强度 @-30℃ [kJ/m ²]	45	45	47	45	42	38	30
MVR 300℃@2.16 kg [cm ³ /10min]	11.6	12.7	14.3	15.9	17.6	18.3	27.6

*: 对比实施例

表 3c 中给出的一系列组合物仍然具有与表 3a 和 3c 中的组合物相同的 PC/PDMS-1 含量,但是这一系列组合物是使用 PC/PDMS-2 和 PC175 稀释的,保持总的硅氧烷含量恒定为 6wt%。再次表明,使用 PC/PDMS-2 混合对最终共混物的硅氧烷结构域平均尺寸具有显著的影响,在硅氧烷总含量不变的情况下,浊度和透光率可以分别在 3~103 和 28~85% 的范围内变化,同时保持良好的低温 Izod 缺口冲击性能。

表 3c: 在 6wt% 的恒定硅氧烷含量的条件下,用 PC/PDMS-2 和 PC-1 稀释 PC/PDMS-1

组合物 #	1*	15	16	17	18	14*
PC/PDMS-1[wt%]	30	24	18	12	6	
PC-1[wt%]	70	56	42	28	14	
PC/PDMS-2[wt%]		20	40	60	80	100
添加剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硅氧烷[wt%]	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
透光率[%]	28	33	40	51	73	85
浊度	103	101	90	56	11	3
PDMS 结构域平均尺寸[nm]	48	42	37	28	24	18
Izod 缺口冲击强度@-30℃ [kJ/m ²]	47	47	48	47	44	30
MVR 300℃@2.16 kg [cm ³ /10min]	23.9	23.8	23.9	21.5	20.4	27.6

*: 对比实施例

表 4a、4b 和 4c 表明了控制浊度和透光率的好处,这些表中给出了与表

3c 所示相同的组合物系列, 但是额外包括 2wt% 的金属片母料(表 4a), 或者 3wt% 的 Luminova 母料(表 4b), 或者 0.2wt% 的红色着色剂(表 4c), 以上含量以每 100 重量份表 3c 中的组合物计。

表 4a: 与表 3c 所示相同的一系列组合物, 但是额外包括金属片母料

组合物 #	19*	20	21	22	23	14*
PC/PDMS-1[wt%]	30	24	18	12	6	
PC-1[wt%]	70	56	42	28	14	
PC/PDMS-2[wt%]		20	40	60	80	100
添加剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
金属片 MB[wt%]	2	2	2	2	2	2
Izod 缺口冲击强度 @23°C [kJ/m ²]	33	33	33	29	27	22
Izod 缺口冲击强度 @-30°C [kJ/m ²]	18	18	17	15	13	12
MVR 300°C/2.16 kg	24.5	23.9	23.0	22.9	21.8	20.9
金属外观程度[ΔL*]	26.4	31.3	37.0	48.2	60.8	67.1

*: 对比实施例

表 4b: 与表 3c 所示相同的一系列组合物, 但是额外包括 Luminova 母料

组合物 #	25*	26	27	28	29	30*
PC/PDMS-1[wt%]	30	24	18	12	6	
PC-1[wt%]	70	56	42	28	14	
PC/PDMS-2[wt%]		20	40	60	80	100
添加剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Luminova MB[wt%]	3	3	3	3	3	3
Izod 缺口冲击强度 @23°C [kJ/m ²]	50	52	49	49	48	41
Izod 缺口冲击强度 @-30°C [kJ/m ²]	26	25	23	23	21	18
MVR 300°C/2.16 kg	31.9	30.8	30.6	28.2	27.9	26.0

发光强度[mCd/m ²]						
5 分钟之后	27	35	33	32	31	26
10 分钟之后	13	16	16	16	14	13

*: 对比实施例

表 4c: 与表 3c 所示相同的一系列组合物, 但是额外包括红色着色剂

组合物 #	31*	32	33	34	35	36*
PC/PDMS-1[wt%]	30	24	18	12	6	
PC-1[wt%]	70	56	42	28	14	
PC/PDMS-2[wt%]		20	40	60	80	100
添加剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
红色着色剂[wt%]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Izod 缺口冲击强度	57	56	59	58	56	51
@23°C [kJ/m ²]						
Izod 缺口冲击强度	46	46	46	46	42	21
@-30°C [kJ/m ²]						
MVR 300°C/2.16 kg	23.2	23.4	22.3	21.8	20.7	20.1
色度[C*]	46.6	46.0	44.6	44.8	52.3	57.1

*: 对比实施例

具有金属片母料的组合物(表 4a)表现出, 金属外观的程度随着透光率的增大而增大, 同时清楚地表明, 根据所需冲击强度, 通过优化硅氧烷结构域尺寸能够使金属外观最大化。例如, 相比于对比组合物 19, 在几乎相等的冲击性能下, 组合物 21 表现出 ΔL*从 26.4 到 37 的增大。具有 luminova 母料的共混物(表 4b)表现出明显优异的发光强度。而且, 具有红色着色剂的共混物(表 4c)表现出, 通过优化硅氧烷结构域尺寸能够使色度和冲击强度最大化。

在表 5 中, 给出了另一系列的 PC/PDMS-1、PC-1 组合物, 它们是使用 PC/PDMS-2 稀释的, 具有相等的 5.46wt% 的硅氧烷含量, 但是此次还含有 BPADP 作为磷酸酯阻燃剂。根据表 3c 所示的结果, 再次表明使用 PC/PDMS-2 混合对最终共混物的硅氧烷结构域平均尺寸具有显著的影响, 在硅氧烷总含量不变的情况下, 浊度和透光率可以分别在 2~104 和 30~85% 的范围内

变化。在含有 BPADP 的这一系列组合物中,观察到硅氧烷结构域尺寸对 Izod 缺口冲击强度的更为显著的影响。

表 5: 在 5.46wt% 的恒定硅氧烷含量的条件下, 含有 BPADP 的组合物

组合物 #	37	38	39	40	41	42*
PC/PDMS-1[wt%]	27.30	21.84	16.38	10.92	5.46	0.00
PC/PDMS-2[wt%]	0.00	18.20	36.40	54.60	72.80	91.00
PC-1[wt%]	63.70	50.96	38.22	25.48	12.74	0.00
BPADP[wt%]	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
添加剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硅氧烷[wt%]	5.46	5.46	5.46	5.46	5.46	5.46
透光率[%]	30	39	46	58	74	85
浊度	104	94	74	38	9	2
PDMS 结构域平均尺寸[nm]	41	31	30	25	21	19
Izod 缺口冲击强度 @23°C[kJ/m ²]	52	46	34	10	8	7
MVR 300°C/2.16kg	53.8	51.3	51.1	47.6	49.4	45.7

*: 对比实施例

表 6a 和表 6b 给出了与表 5 所示组合物相同的一系列组合物,但是这一系列组合物额外包括 2wt% 的金属片母料(表 6a)或 9wt% 的金属片 SAN 珠粒(表 6b), 以上含量以每 100 重量份表 5 的组合物计, 表 6a 和表 6b 所示的结果进一步证明能够控制浊度和透光率的好处。这两组分别含有金属片母料和金属片 SAN 珠粒的组合物表明, 金属外观的程度随着透光率的增大而增大, 同时清楚地表明, 根据所需冲击强度, 通过优化硅氧烷结构域尺寸能够使金属外观最大化。

表 6a: 与表 5 所示相同系列的组合物, 但是额外包括金属片母料

组合物 #	43*	44	45	46	47	48*
PC/PDMS -1[wt%]	27.30	21.84	16.38	10.92	5.46	0.00
PC/PDMS -2[wt%]	0.00	18.20	36.40	54.60	72.80	91.00

PC-1[wt%]	63.70	50.96	38.22	25.48	12.74	0.00
BPADP[wt%]	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
添加剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
金属片母料[wt%]	2	2	2	2	2	2
Izod 缺口冲击强度 @23°C [kJ/m ²]	21	19	16	11	7	7
MVR 300°C/2.16kg	49.8	49.2	50.6	47.0	48.3	50.2
金属外观程度 [ΔL*]	29.9	37.7	43.5	52.1	61.5	65.7

*: 对比实施例

表 6b: 与表 5 所示相同系列的组合物, 但是额外包括金属片 SAN 珠

组合物 #	49*	50	51	52	53	54*
PC/PDMS-1[wt%]	27.30	21.84	16.38	10.92	5.46	0.00
PC/PDMS-2[wt%]	0.00	18.20	36.40	54.60	72.80	91.00
PC-1[wt%]	63.70	50.96	38.22	25.48	12.74	0.00
BPADP[wt%]	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
添加剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
金属片 SAN 珠粒	9	9	9	9	9	9
Izod 缺口冲击强度 @23°C [kJ/m ²]	7.6	7.6	6.8	6.3	6.0	5.5
刺穿能[J]	26.2	23.9	21.0	19.3	18.4	11.9
MVR 300°C/2.16kg	50.4	44.9	46.0	42.7	39.5	39.0
金属外观程度 [ΔL*]	11.4	14.1	21.5	27.2	32.2	38.6

*: 对比实施例

表 7 中给出一系列还含有 T-SAN 和 SAN 的共混物。再次发现当存在 T-SAN 和 SAN 时, 在金属外观程度方面具有优势。

表 7: 含有 T-SAN 和 SAN 的组合物

组合物 #	55	56	57	58
PC/PDMS-1[wt%]	20.0	20.0	20.0	20.0

PC/PDMS-2[wt%]	36.5	36.5	36.5	36.5
PC-1[wt%]	25.3	24.8	25.3	24.8
SAN[wt%]			4.0	4.0
T-SAN[wt%]		0.5		0.5
BPADP[wt%]	9.0	9.0	9.0	9.0
添加剂	0.2	0.2	0.2	0.2
金属片 SAN 珠粒 [wt%]	9.0	9.0	5.0	5.0
硅氧烷[wt%]	6.19	6.19	6.19	6.19
Izod 缺口冲击强度 @23°C[kJ/m ²]	7.1	7.5	7.3	8.5
刺穿能@23°C[J]	18	22	31	39
MVR 300°C/2.16kg	37.5	29.7	44.6	34.1
金属外观程度 [ΔL*]	23.0	21.4	16.9	12.7

*: 对比实施例

实施例 II

使用表 8 所示的材料制备一系列组合物。

表 8

组分	描述
PC/PDMS-1	与实施例 I 中使用的聚碳酸酯/聚二甲基硅氧烷共聚物相同。
PC/PDMS-3	第三聚碳酸酯/聚二甲基硅氧烷共聚物，以共聚物总重计，具有约 5wt% 的硅氧烷，绝对重均分子量约为 23,500 g/mol，透光率大于约 80%，浊度约为 2。
PC-2	通过界面法制得的双酚 A 聚碳酸酯，具有约 30,500 g/mol 的绝对重均分子量，透光率约为 90%，浊度约为 1，从 GE Plastics 获得。
BPADP	双酚 A 二(二苯基磷酸酯)或 BPADP，可在商业上以商品名 NcendX™ P-30 从 Albemarle 获得
T-SAN	T-SAN，防滴落剂，被包衣的聚(四氟乙烯)，从 General Electric Plastics Europe 获得，含有 50wt% 的聚苯乙烯丙烯腈

	和 50wt % 的聚(四氟乙烯)。
--	--------------------

PC/PDMS-3 的制备

使用与制备 PC/PDMS-2 相同的制备方法，但是使用 450 g 而不是 550 g 丁香酚封端的硅氧烷。

所有组合物还含有以下添加剂组：0.1wt % 的亚磷酸酯稳定剂亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(可在商业上以 IRGAFOS® 168 从 Ciba Specialty Chemicals 获得)、0.1wt % 的位阻酚稳定剂十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯(可在商业上以 IRGANOX® 1076 从 Ciba Specialty Chemicals 获得)和 0.15wt % 的脱模剂季戊四醇四硬脂酸酯(酯化度大于 90 %)(可在商业上以 PETS G 从 Faci 获得)。将所有组合物在 Werner & Pfleiderer 同向旋转双螺杆挤出机(25 mm 螺杆)上混合，然后根据 ISO294 在 ENGEL 注塑机上模塑成型。分别在 275℃ 和 280℃ 下混合含有 BPADP 的组合物和模塑成型。分别在 300℃ 和 310℃ 下混合所有其它组合物和模塑成型。

测试组合物的以下性能：

- 1)浊度和透光率：根据 ASTM D1003，使用 Gardner Haze Guard Dual，在 3.2 mm 厚的模塑板上进行(在优先权文件中该厚度错误地记为 4.0 mm)。
 - 2)根据 ISO180-1A，在 4 mm 厚的测试条上，在各种温度下测定 Izod 缺口冲击强度。
 - 3)根据 ISO 1133 在 330℃ 下使用 1.2 kg 的重量测定熔体体积率，MVR。
- 在表 9 中，给出的含有 PC/PDMS-1 和 PC-2 的组合物的对比系列具有增加的 PC-2 含量和减少的 PC/PDMS-1 含量。实施例 I 的表 3a 给出的结果表明，使用 PC-2 稀释 PC/PDMS-1 在增大透光率或降低浊度方面是非常无效的，并且需要显著降低 PC/PDMS 含量，这会不可避免地导致低温 Izod 缺口冲击强度显著降低。

表 9a: 用 PC-2 稀释 PC/PDMS-1

组合物 #	59*	60*	61*	62*	63*
PC/PDMS-1[wt%]	24.91	18.68	12.46	6.23	
PC-2[wt%]	74.74	80.97	87.19	93.42	99.65
添加剂[wt%]	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
硅氧烷[wt%]	4.98	3.74	2.49	1.25	0.00

透光率[%]	23	25	32	40	91
浊度	104	104	104	98	1
Izod 缺口冲击强度 @-30℃ [kJ/m ²]	60	62	60	19	11
MVR 300℃@1.2 kg [cm ³ /10min]	8.0	8.3	8.8	9.3	9.8

*: 对比实施例

表 9b 中给出的一系列组合物具有与表 9a 中的组合物系列相同的 PC/PDMS-1 含量,但是这一系列组合物是使用 PC/PDMS -3 或 PC/PDMS-3 和 PC-2 稀释的,保持硅氧烷总含量恒定为 5wt%。根据实施例 I 的表 3b 和 3c 所示结果,再次表明,使用 PC/PDMS-3 混合具有显著的影响,浊度和透光率可以分别在 2~104 和 23~84% 的范围内变化,同时保持良好的低温 Izod 缺口冲击性能。

表 9b: 用 PC/PDMS-3 和 PC-2 稀释 PC/PDMS-1

组合物 #	59*	64	65	66	67*	68
PC/PDMS-1[wt%]	24.91	18.68	12.46	6.23		24.91
PC-2[wt%]	74.74	56.05	37.37	18.68		
PC/PDMS-3[wt%]		24.92	49.83	74.74	99.65	74.74
添加剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
硅氧烷[wt%]	4.98	4.98	4.98	4.98	4.98	8.72
透光率[%]	23	29	36	60	84	32
浊度	104	103	94	28	2	97
Izod 缺口冲击强度@-30℃ [kJ/m ²]	60	60	57	51	20	51
MVR 300℃@1.2 kg [cm ³ /10min]	8.0	9.3	11.4	13.6	16.7	11.4

*: 对比实施例

在表 10 中,给出了另一系列 PC/PDMS-1 组合物,它们是使用 PC/PDMS-3 或 PC/PDMS-3 和 PC-2 稀释的,同时保持硅氧烷总含量恒定为 4.5wt%,但是此次还含有 BPADP 作为磷酸酯阻燃剂并含有 T-SAN 作为防滴落剂。根据表 9b 所示的结果,再次表明使用 PC/PDMS-3 混合具有显著的影

响，浊度和透光率可以分别在 1~104 和 24~85 % 的范围内变化。根据实施例 I 的表 5 所示结果，在这一系列阻燃组合物中，观察到对 Izod 缺口冲击性能的更为显著的影响。

表 10: 含有 BPADSP 和 T-SAN 的组合物

组合物 #	69*	70	71	72	73*	74*	75	76*	77*	78
PC/PDMS-1 [wt%]	22.41	16.81	11.21	5.60		22.36	11.18		22.36	22.36
PC-2[wt%]	67.24	50.43	33.62	16.81		67.09	33.54		67.09	
PC/PDMS-3 [wt%]		22.41	44.83	67.24	89.65		44.73	89.45		67.09
BPADP [wt%]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T-SAN[wt%]						0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
添加剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
硅氧烷[wt%]	4.48	4.48	4.48	4.48	4.48	4.47	4.47	4.47	4.47	7.83
透光率[%]	24	31	42	66	85	24	39	71	24	36
浊度	104	102	77	19	1	104	89	39	104	92
Izod 缺口冲击 强度@23 °C [kJ/m ²]	72	62	10	9	7	64	16	6	63	27
MVR 300°C @1.2 kg [cm ³ /10min]	19.2	22.6	27.3	34.3	42.5	19.5	26.3	41.0	19.1	27.7

*: 对比实施例

尽管参考优选实施方案描述了本发明，但是本领域普通技术人员应当理解，在不偏离本发明范围的情况下，可以对其进行各种变化并对其要素用等同物代替。而且，在不偏离本发明的基本范围的情况下，可以根据本发明的教导对其做出许多改进以适应特定情况或材料。因此，本发明并不限于作为实施本发明的最佳模式的特定实施方案，而是涵盖所有落在权利要求书范围内的所有实施方案。

所有被引用的专利和其它参考文献通过引用并入本文。