



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101945920 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 14

(21) 申请号 200980105192. X

(22) 申请日 2009. 01. 31

(30) 优先权数据

102008008842. 0 2008. 02. 13 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/000646 2009. 01. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/100828 DE 2009. 08. 20

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 R·韦尔曼 H·W·霍伊尔

B·鲁伊廷克斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C08G 64/24 (2006. 01)

C08G 64/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1980978 A, 2007. 06. 13,

CN 1697849 A, 2005. 11. 16,

WO 2004063249 A1, 2004. 07. 29,

EP 1249463 A2, 2002. 10. 16,

WO 0119892 A1, 2001. 03. 22,

CN 1331713 A, 2002. 01. 16,

WO 9418258 A1, 1994. 08. 18,

熊翰波, 李复生, 魏东炜, 等. 聚碳酸酯共聚改性的研究进展. 《塑料工业》. 2003, 第 31 卷 (第 8 期),

杜振霞, 饶国瑛, 南爱玲. 聚碳酸酯分子量及其分布、热稳定性研究. 《高分子材料科学与工程》. 2001, 第 17 卷 (第 2 期),

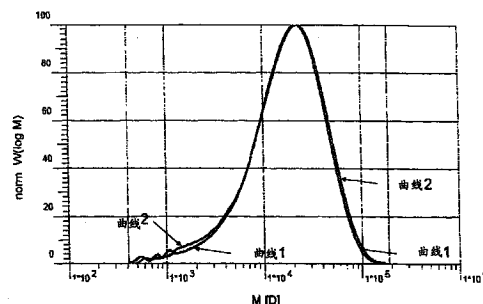
审查员 薛海蛟

(54) 发明名称

用于调节分子量的烷基酚和具有改进性质的聚碳酸酯组合物

(57) 摘要

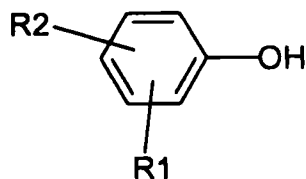
本发明涉及烷基酚用于调节聚碳酸酯分子量的用途和这些聚碳酸酯和选自热稳定剂、脱模剂和光稳定剂的添加剂的组合物, 其用于生产成型件的用途和可由其得到的成型件。



	BUPE	苯酚		
Mn:	10273	9895	g/mol	数均
Mw:	23268	23818	g/mol	重均
Mz:	37379	38313	g/mol	z-平均
D:	2.29	2.53		
U:	1.26	1.53		

曲线 1: (BUPE-封端的) 0.2%, 在溶剂中
曲线 2: (苯酚封端的) 0.2%, 在溶剂中

1. 通式 (1) 的烷基酚在连续相界面法中用于制备具有不均一性 U 的线型或支化聚碳酸酯的用途，



(1)

其中式 (1) 的化合物为对叔丁基苯酚或正丁基苯酚，

其中对于不同分子量范围，不均一性如下： $U = (M_w/M_n) - 1$ ，且

对于具有大于 22,000 但小于等于 26,000g/mol 重均平均分子量的中等粘度聚碳酸酯，U 为 1.18-1.23，

对于具有大于 26,000 但小于等于 40,000g/mol 重均平均分子量的高粘度聚碳酸酯，U 为 1.30-1.48。

2. 根据权利要求 1 的用途，其中对于具有大于 22,000 但小于等于 26,000g/mol 重均平均分子量的中等粘度聚碳酸酯，不均一性 U 为 1.20-1.23。

3. 根据权利要求 1 的用途，其中对于具有大于 26,000 但小于等于 40,000g/mol 重均平均分子量的高粘度聚碳酸酯，不均一性 U 为 1.35-1.48。

4. 组合物，含有

A) 具有根据权利要求 1 的式 (I) 烷基酚作为端基的聚碳酸酯，其中取决于分子量范围，不均一性具有以下值：

对于具有大于 22,000 但小于等于 26,000g/mol 重均平均分子量的中等粘度聚碳酸酯，U 为 1.18-1.23，

对于具有大于 26,000 但小于等于 40,000g/mol 重均平均分子量的高粘度聚碳酸酯，U 为 1.30-1.48，

B) 至少一种选自热稳定剂、脱模剂和光稳定剂组成的组之中的添加剂。

5. 根据权利要求 4 的组合物，其基于总体组合物计含 0.001-1 重量%的组分 B)。

6. 根据权利要求 4 的组合物，其基于总体组合物计含 0.005-0.8 重量%的组分 B)。

7. 根据权利要求 4 的组合物，其中热稳定剂选自三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)[1,1'-联苯]-4,4'-二基双亚磷酸酯、磷酸三异辛酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷基酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯和三苯基磷中的至少一种。

8. 根据权利要求 4 的组合物，其中脱模剂选自季戊四醇四硬脂酸酯、甘油单硬脂酸酯、硬脂酸十八酯和丙二醇硬脂酸酯中的至少一种。

9. 根据权利要求 4 的组合物，其中光稳定剂选自苯并三唑类化合物、三嗪类化合物、苯酚、氰基丙烯酸酯、肉桂酸酯和草酰亚胺中的至少一种。

10. 根据权利要求 4 的组合物，含三苯基磷和季戊四醇四硬脂酸酯。

11. 根据权利要求 4 的组合物用于制备混配物和共混物的用途。

12. 根据权利要求 4 的组合物用于生产成型件的用途。
13. 可由权利要求 4 的组合物得到的成型件。

用于调节分子量的烷基酚和具有改进性质的聚碳酸酯组合 物

[0001] 本发明涉及烷基酚用于调节聚碳酸酯分子量的用途和这些聚碳酸酯和添加剂的组合物,及该组合物用于生产成型件 (Formteil) 的用途和可由其获得的成型件,其中所述添加剂选自热稳定剂、脱模剂和光稳定剂 (Lichtschutzmittel)。

[0002] 聚碳酸酯属于工业热塑性材料。其广泛应用于电气和电子领域中,用作灯泡的外罩材料,和用于需要特殊机械性质的应用中。其它大规模应用为光学数据存储介质,如各种 CD 和 DVD 形式,以及蓝光磁盘和 HD-DVD,和挤出应用,如聚碳酸酯板、散射片和其它显示应用或水瓶,以及汽车领域中的光学应用,如窗玻璃、塑料覆盖物、散射板或光导元件以及长视场灯的灯罩。

[0003] 这些应用中几乎总是要求良好的热和机械性质,如维卡 (Vicat) 温度 (耐热变形性)、玻璃化转变温度和冲击强度。

[0004] 已知在聚合物情况下,这些性质取决于分子量。通常,其随分子量增加而增加并接近极限值。然而,在本文中,不仅分子量本身,而且分子不均一性 $U = (M_w/M_n) - 1$ 也是重要的。高不均一性据信对聚碳酸酯的热和机械性质具有不利影响。分子量又对粘度 (溶液和熔体粘度) 具有直接影响,从而对特定加工温度下的聚合物熔体流动性具有直接影响。然而,高分子量产品流动性较差,从而仅能在明显较短的周期内加工。因此,该途径对于实现在较低分子量下必要的机械性质和耐热变形性是不可行的。还已知低分子量化合物和低聚物对于聚合物的热和机械性质具有不利影响。

[0005] 烷基酚,特别是对叔丁基苯酚 (以下简称作 BUP) 作为用于聚碳酸酯制备的链终止剂是已知的 (EP-A 1, 249, 463 和 WO 2004/063249)。然而,该引证的文献未描述烷基酚用于具有特定分子量分布的聚碳酸酯制备的用途。

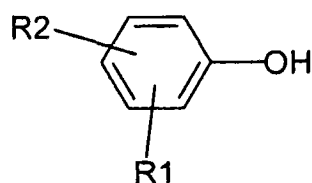
[0006] 因此,本发明目的在于制备具有特定分子量分布的聚碳酸酯,其中降低了低分子量化合物和低聚物的含量以及高分子量的含量,即不均一性 $U = (M_w/M_n) - 1$ 变小,同时改进了热 (维卡温度) 和机械性质 (如缺口冲击强度,特别是在低温下)。

[0007] 进一步的目的在于开发具有改进的耐热变形性和冲击强度的芳族聚碳酸酯。

[0008] 令人惊讶地,已经发现,用于调节聚碳酸酯的分子量,从而调节粘度的选自烷基酚的链终止剂,特别是对叔丁基苯酚,对于连续制备聚碳酸酯而言,对 GPC 曲线,即分子量分布,具有决定性影响,从而对于需要避免的低分子量化合物和低聚物含量同样具有决定性影响。用于分子量分布的有针对性改进,即较窄的分布或较低的不均匀性 $U = (M_w/M_n) - 1$ 的措施,及其调节和相界面法连续工艺中对链终止剂性质的依赖性,目前仍然是未知的。其代表了注塑或挤出构件的机械和热性能的重要标准。由以此方式得到的聚碳酸酯制备的本发明聚碳酸酯组合物和可由其得到的注塑部件和挤出物具有显著改进的热 (玻璃化转变温度 T_g 和维卡温度) 和机械性质 (韧性、球压痕温度和缺口冲击强度,特别是在低温下)。

[0009] 从而,本发明提供通式 (1) 的烷基酚在连续相界面法中用于制备具有不均一性的线型或支化聚碳酸酯的用途,

[0010]



[0011] 其中 R1 和 R2 各自独立地表示氢、C1-C18 烷基、C6-C12 芳基、苯基 -C1-C6 烷基或萘基 -C1-C6 烷基,但其中 R1 和 R2 不能同时为氢,其中对于不同分子量范围的不均一性如下:

[0012] 对于具有 18,000-22,000g/mol 平均分子量(重均)的低粘度 PC,U 为 1.08-1.18,优选 1.10-1.16,

[0013] 对于具有大于 22,000-26,000g/mol 平均分子量(重均)的中等粘度 PC,U 为 1.18-1.60,优选 1.20-1.55,特别优选 1.20-1.50,

[0014] 对于具有大于 26,000-40,000g/mol 平均分子量(重均)的高粘度 PC,U 为 1.30-1.75,优选 1.30-1.75,特别优选 1.35-1.60,特别是 1.35-1.55。

[0015] 在式 1 中,R1 和 R2 各自独立地优选表示氢或具有 1-8 个,特别优选具有 1-4 个碳原子的烷基,条件是 R1 和 R2 不同时为氢。叔丁基苯酚或正丁基苯酚是非常特别优选的,特别是对叔丁基苯酚。

[0016] 在本发明范围内,热塑性芳族聚碳酸酯既表示均聚碳酸酯又表示共聚碳酸酯;所述聚碳酸酯可以以已知方式为线型或支化的。

[0017] 包括热塑性芳族聚碳酸酯的热塑性聚碳酸酯和共聚碳酸酯均涵盖于术语聚碳酸酯下,具有上述的分子量 M_w (重均 M_w ,采用凝胶渗透色谱(GPC)测量法测定,以聚碳酸酯校准)。分子量还可采用数均 M_n 表达,其同样在在先聚碳酸酯校准后通过 GPC 测定。

[0018] 作为聚碳酸酯组合物 PC 分子量分布的量度,不均一性 $U = (M_w/M_n) - 1$ 可针对不同分子量范围设定。

[0019] 本发明进一步提供包含以下组分的组合物:

[0020] A) 上述具有式 I 的烷基酚作为端基的聚碳酸酯,其中根据分子量范围,不均一性具有上述值,和

[0021] B) 至少一种选自热稳定剂、脱模剂和光稳定剂之中的添加剂。

[0022] 所述组合物通常包括 0.001-1,优选 0.005-0.8,特别优选 0.04-0.5 重量%(基于总体组合物)的根据组分 B) 的添加剂。

[0023] 三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)[1,1'-联苯]-4,4'-二基-双亚磷酸酯、磷酸三异辛酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷基酯(Irganox 1076)、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(Doverphos S-9228)、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(ADK STAB PEP-36)或三苯基膦优选适合用作热稳定剂。其单独或以混合物形式使用,例如 Irganox B900。

[0024] 季戊四醇四硬脂酸酯、甘油单硬脂酸酯、硬脂酸十八酯或丙二醇硬脂酸酯优选适合用作脱模剂。其单独或以混合物形式使用。

[0025] 苯并三唑类化合物、三嗪类化合物、苯酚(benzophenol)、氰基丙烯酸酯、肉桂酸酯

或草酰亚胺优选适合用作光稳定剂。其单独或以混合物形式使用。

[0026] 用于本发明的聚碳酸酯的制备原则上采用已知方式由二酚、碳酸衍生物和任选的支化剂实施。

[0027] 聚碳酸酯的合成方法是公知的,并描述于大量出版物中。EP-A 0 517044、WO 2006/072344、EP-A 1 609 818、WO 2006/072344 和 EP-A 1 609818 和其中引证的文献描述了例如用于聚碳酸酯制备的相界面和熔融法。

[0028] 然而,由现有技术中非显而易见的是,在合成期间必须采用何种措施,以在连续法中获得具有极佳缺口冲击强度和改进的耐热变形性的聚碳酸酯。特别地,链终止剂对于不均一性 U 影响的任何指示均是未知的。

[0029] 在通过人们所说的相界面法制备具有较窄分子量分布的芳族聚碳酸酯或共聚碳酸酯的连续法中,根据本发明,最初以碱性水溶液(或悬浮液)形式存在的双酚(或多种双酚的混合物)二钠盐的光气化在惰性有机溶剂,或优选溶剂混合物存在下实施,其形成了第二相。形成的主要存在于有机相中的低聚碳酸酯在适宜催化剂的促进下缩合,形成溶于有机相中的具有期望分子量的聚碳酸酯。最后分离所述有机相,并通过各种后处理步骤,优选通过脱挥发分挤出机或挤出蒸发器从其中分离聚碳酸酯。用于获得具有极佳缺口冲击强度和改进耐热变形性的产物的决定性步骤包括实施该连续工艺,以使得在合成期间,无需特定后处理如沉淀或喷雾蒸发,便已得到了聚碳酸酯的尽可能窄分子量分布,即低不均一性。根据本发明,这通过适宜地选择导致较低不均一性的链终止剂实现。

[0030] 适用于聚碳酸酯制备的二羟基芳基化合物为式(2)的那些

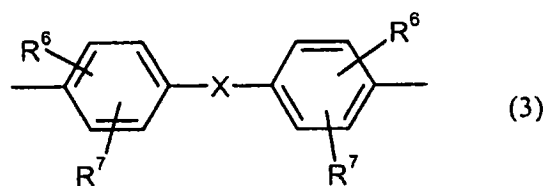
[0031] HO-Z-OH (2)

[0032] 其中

[0033] Z 为具有 6-30 个 C 原子的芳族基团,其可包含一个或多个芳核,可被取代,并可包含作为桥联成员的脂族或脂环族基团或烷芳基或杂原子。

[0034] 优选地,在式(2)中,Z 表示式(3)的基团

[0035]



[0036] 其中

[0037] R^6 和 R^7 各自独立地表示 H、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、卤素如 Cl 或 Br,或在每种情况下任选取代的芳基或芳烷基,优选 H 或 C_1-C_{12} 烷基,特别优选 H 或 C_1-C_8 烷基,非常特别优选 H 或甲基,和

[0038] X 表示单键、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 C_1- 至 C_6- 亚烷基、 C_2- 至 C_5- 烷叉基或 C_6- 至 $C_{12}-$ 亚芳基,其可任选地与包含杂原子的其它芳环缩合。

[0039] 优选地,X 表示单键、 C_1-C_5 亚烷基、 C_2-C_5 烷叉基、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 或 $-SO_2-$,和 X 特别优选表示单键、亚丙叉基或氧。

[0040] 根据本发明适用于聚碳酸酯制备的二酚为例如氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、双(羟苯基)烷、双(羟苯基)硫、双(羟苯基)醚、双(羟苯基)酮、双(羟苯基)砜、双(羟

苯基)亚砷、 α , α' -双(羟苯基)二异丙基苯及其烷基化、核烷基化和核卤化的化合物。

[0041] 优选的二酚为 4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟苯基)-1-苯基丙烷、1,1-双(4-羟苯基)苯基乙烷、2,2-双(4-羟苯基)丙烷、2,2-双(3-甲基-4-羟苯基)丙烷、2,4-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、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、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)砷、2,4-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷和 1,3-双[2-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-丙基]苯。

[0042] 特别优选的二酚为 2,2-双(4-羟苯基)丙烷(BPA)、4,4'-二羟基联苯(DOD)和 2,2-双(3-甲基-4-羟苯基)丙烷。

[0043] 这些和其它适宜的二酚描述于例如 US-A-PS 2 999 835、3 148 172、2 991 273、3 271 367、4 982 014 和 2 999 846 中,和德国公开文献(Offenlegungsschriften)1 570 703、2 063 050、2 036 052、2 211 956 和 3832 396 中,法国专利文献 1 561 518 中,以及专论“H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, 第 28 页起;第 102 页起”和“D. G. Legrand, J. T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, 第 72 页起”中。

[0044] 在均聚碳酸酯的情况下,仅采用一种二酚,和在共聚碳酸酯的情况下,采用两种或更多种二酚。使用的二酚与添加至合成中的所有其它化学品和助剂一样,可被由其自身合成、处理和存储中产生的杂质污染。然而,采用尽可能纯净的原料来操作是期望的。

[0045] 在该方法中,采用 NaOH、一种或多种双酚和水的水相,以游离双酚而非钠盐计算的该水溶液中全部双酚的浓度,对于 $M_w > 45,000$ 的聚碳酸酯,可在 1-30 重量%,优选 3-25 重量%,特别优选 3-8 重量%变化,和对于 $M_w < 45,000$ 的聚碳酸酯,可在 12-22 重量%变化。关于这一点,在较高浓度下,调温所述溶液是必要的。用于溶解双酚的氢氧化钠可作为固体或氢氧化钠水溶液使用。氢氧化钠溶液的浓度取决于所需双酚盐溶液的目标浓度,但通常选择为 5-25 重量%,优选 5-10 重量%,或选择更高浓度并随后用水稀释。在采用后续稀释的方法中,使用任选调温的具有 15-75 重量%,优选 25-55 重量%浓度的氢氧化钠溶液。每摩尔双酚的碱含量主要取决于双酚的结构,但通常在 0.25mol 碱/mol 双酚至 5.0mol 碱/mol 双酚变化,优选 1.5-2.5mol 碱/mol 双酚,和在使用双酚 A 作为唯一双酚的情况下,1.85-2.15mol 碱。如果使用多于一种双酚,则可将这些一起溶解。然而,可有利地在最优化的碱性相中分开溶解双酚,并分开计量添加溶液,或将其以合并形式供给至反应中。此外,可有利地不使双酚溶解于氢氧化钠溶液中,而是溶解于具有其它碱的稀释双酚盐溶液内。溶解操作可由固体双酚或熔融双酚开始,所述固体双酚通常为薄片或颗粒形式。采用的氢氧化钠或氢氧化钠溶液可通过汞齐法(Amalgamverfahren)或人们所说的膜法制备。这两种方法均已使用较长时间,并为本领域技术人员所熟知。由膜法制备的氢氧化钠溶液是优选使用的。

[0046] 将以此方式制备的水相与有机相一起光气化,所述有机相包含对反应物呈惰性的用于聚碳酸酯的溶剂,并形成第二相。

[0047] 可在光气引入之后或期间实施任选执行的双酚精确计量添加这样长的时间,直至光气或其后续产物也即氯甲酸酯存在于反应溶液中。

[0048] 在碱性介质中采用双酚和光气的聚碳酸酯合成是放热反应,并在 $-5^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$, 优选 $15^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$, 非常特别优选 $25^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ 温度范围内实施,其中取决于溶剂或溶剂混合物,任选地,其需要在高压下实施。

[0049] 所述有机相可包括一种溶剂或几种溶剂的混合物,混合物是优选的。适宜的溶剂为氯代烃(脂族和/或芳族),优选二氯甲烷、三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷和氯苯及其混合物。然而,还可使用芳烃,如苯、甲苯或邻/间/对二甲苯或芳族醚如苯甲醚,单独地,其混合物或其与氯代烃混合物。所述合成的另一实施方案使用不溶解,仅溶胀聚碳酸酯的溶剂。从而还可使用与溶剂组合的聚碳酸酯用非溶剂。在此情况下,如果溶剂搭配物形成第二有机相,则还可使用可溶于水相的溶剂如四氢呋喃、1,3/1,4-二噁烷或 1,3-二氧戊环作为溶剂。然而,优选混合比(重量比)为 60 : 40-55 : 45 的二氯甲烷与氯苯的混合物。

[0050] 混合两相(该两相形成反应混合物),以促进反应。这通过采用剪切的能量引入,即泵或搅拌器来实现,或通过静态混合器或通过采用喷嘴和/或膜片(Blende)产生湍流来实现。还可使用这些措施的组合,并通常以时间或装置序列重复。优选采用锚、螺旋桨和 MIG 搅拌器等作为搅拌器,所述锚、螺旋桨和 MIG 搅拌器等例如描述于 Ullmann, "Encyclopedia of Industrial Chemistry", 第 5 版, B2 卷, 第 251 页起中。采用离心泵作为所述泵,该离心泵通常也是多级的,并优选 2-9 级。采用的喷嘴和/或膜片为穿孔膜片或在其位置处变窄的管件,或文丘里(Venturi)或 Lefos 喷嘴。

[0051] 光气可以气体或液体或溶解于溶剂中形式引入。基于采用的全部双酚,使用的光气过量 3-100mol%, 优选 5-50mol%。在此情况下,在通过一次或多次添加氢氧化钠溶液,或添加相应的双酚盐溶液的计量添加光气期间和之后,水相的 pH 保持在碱性范围内,优选 8.5-12,而在添加催化剂后,其应优选为 10-14。光气化期间,温度为 $25^{\circ}\text{C} - 85^{\circ}\text{C}$, 优选 $35^{\circ}\text{C} - 65^{\circ}\text{C}$, 取决于使用的溶剂,其还可在高压下操作。

[0052] 光气的计量添加可直接加入至所述有机相和水相的混合物中,或还可在相混合前,全部或部分添加至两相之一中,其随后与对应的另一相混合。此外,光气可部分或全部计量添加至两相合成混合物的再循环部分流中,该部分流优选在添加催化剂前再循环。在另一实施方案中,将所述水相与含光气的有机相混合,然后在 1 秒-5 分钟,优选 3 秒-2 分钟停留时间后,添加至上述再循环部分流中,或将所述水相与含光气的有机相两相直接在上述再循环部分流中混合。在所有这些实施方案中,观察上述 pH 范围,和任选地,通过一次或多次后续计量添加氢氧化钠溶液或相应后续计量添加双酚盐溶液保持。同样地,必须保持所述温度范围,其任选地可通过冷却或稀释保持。

[0053] 连续实施聚碳酸酯合成。从而,所述反应可在循环泵反应器、管式反应器或搅拌釜级联或其组合中实施,其中通过采用上述提及的混合机构,保证水相和有机相尽可能地仅在合成混合物完全反应时才会分层,所述合成混合物完全反应即为不再包含来自光气或氯甲酸酯的可水解氯。

[0054] 可将分子量调节所需的式 I 单官能链终止剂或其混合物以原样或其氯甲酸酯形式与一种或多种双酚盐一起供给至反应中,或在合成中的任意期望时间点添加,只要光气或氯甲酸酯端基仍然存在于反应混合物中即可,或在酰氯和氯甲酸酯作为链终止剂的情况下,只要形成的聚合物具有足够的酚端基即可。然而,优选地,将一种或多种链终止剂在光

气化后不再存在光气,但尚未计量添加催化剂的位点或时间点计量加入,或将其在催化剂之前、与催化剂一起或与其平行计量加入。

[0055] 采用的链终止剂量基于在每一情形下采用的二酚摩尔数,为 0.5mol% -10mol%,优选 1mol% -8mol%,特别优选 2mol% -6mol%。链终止剂的添加可在光气化之前、期间或之后实施,其优选作为在二氯甲烷和氯苯混合溶剂中的溶液(8-15%浓度)形式添加。

[0056] 相界面合成采用的催化剂为叔胺,特别是三乙胺、三丁胺、三辛胺、N-乙基哌啶、N-甲基哌啶或N-异/正丙基哌啶,特别优选三乙胺和N-乙基哌啶。所述催化剂可单独、以混合物形式或并行和相继地添加至合成中,任选地其还可在光气化之前添加,但优选在光气引入后计量加入。一种或多种催化剂的计量加入可以以本体形式、在优选为聚碳酸酯合成的惰性溶剂中,或还可作为水溶液添加,在叔胺的情况下,作为其与酸,优选无机酸,特别是盐酸的铵盐添加。如果使用多种催化剂,或计量添加全部催化剂中的一部分,则无疑还可在不同位点和不同时间采取不同的计量添加方式。基于所用双酚的摩尔数,采用的催化剂总量为 0.001-10mol%,优选 0.01-8mol%,特别优选 0.05-5mol%。

[0057] 引入光气后,如果支化剂未与双酚盐一起计量添加,添加到链终止剂和催化剂,则可能有利地在任选地添加支化剂前剧烈混合有机相和水相一段时间。每次计量添加后,这类后反应时间是有利的。如果引进这些后搅拌时间,则其为 10 秒 -60 分钟,优选 30 秒 -40 分钟,特别优选 1-15 分钟。从而,这些可在驻留反应器(Verweilreaktor)中实施。

[0058] 使完全反应并至多包含微量(< 2ppm)氯甲酸酯的所述至少两相反应混合物静置以进行相分离。将碱性水相作为水相完全或部分返回至聚碳酸酯合成中,或供给至废水后处理中,在其中分离并回收溶剂和催化剂含量。在其它后处理变型方案中,分离有机杂质,特别是溶剂和聚合物残渣后,以及任选地在通过添加氢氧化钠溶液调节至特定 pH 后,分离所述盐,并将其供给至氯碱电解,同时任选地将水相供给回所述合成中。

[0059] 目前必须精制包含所述聚合物的有机相以除去所有碱、离子或催化物质污染物。

[0060] 即使在一个或多个沉降过程后,所述沉降过程任选地采用流过沉降槽、搅拌釜、凝结器或分离器或这些措施的组合—其中可任选地将水在特定环境中采用主动或被动混合机构计量供给至每一或一些分离步骤中—有机相仍然包含精细液滴形式的碱性水相和通常为叔胺的催化剂。

[0061] 该碱性水相的粗分离后,将有机相用稀酸洗涤一次或多次,所述稀酸例如为无机酸、羧酸或羟基羧酸和/或磺酸。含水无机酸,特别是盐酸、亚磷酸和磷酸或这些酸的混合物是优选的。这些酸的浓度应在 0.001-50 重量%范围,优选 0.01-5 重量%。

[0062] 将有机相进一步用脱盐水或蒸馏水重复洗涤。在采用沉降槽、搅拌釜、凝结器或分离器或这些措施的组合的各个洗涤步骤后,分离任选地用部分水相分散的有机相,洗涤水可在洗涤步骤之间,任选地采用主动或被动混合机构计量加入。

[0063] 可任选地在这些洗涤步骤之间或在洗涤后,添加优选溶解于聚合物溶液的溶剂中的酸。优选地,这里使用氯化氢气体和磷酸或亚磷酸,其可任选地作为混合物使用。

[0064] 最后分离操作后,以此方式得到的精制聚合物溶液包含不大于 5 重量%,优选小于 1 重量%,特别优选小于 0.5 重量%的水。

[0065] 所述聚合物可通过采用温度、真空或热夹带气体蒸发溶剂的方式从溶液中分离。

[0066] 如果通过采用过热和卸压(Entspannung)的蒸馏除去溶剂实施聚合物溶液的浓

缩以及可能的聚合物的分离,则称作“闪蒸法”,还可参见“Thermische Trennverfahren”, VCH Verlagsanstalt 1988,第114页;如果作为其替代方案,将载热气体与待蒸发溶液一起喷雾,则称作“喷雾蒸发/喷雾干燥”,其例如在 Vauck,“Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik”, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 2000,第11版,690页。所有这些方法记载于专利文献和教科书中,并为本领域技术人员所熟知。

[0067] 在通过温度(蒸馏除去)或工业上更加有效的闪蒸法除去溶剂中,得到了高浓缩聚合物熔体。在已知的闪蒸法中,在轻度加压下将聚合物溶液重复加热至高于其常压下沸点的温度,然后将该就常压而言过热的这些溶液在具有降低压力如常压的容器中卸压。关于此点,有利地不使得浓缩步骤(或换言之,过热的加热阶段)过大,而是优选选择两阶段至四阶段方法。

[0068] 可将溶剂残余物从以此方式得到高浓度聚合物熔体中,通过采用脱挥发分挤出机(BE-A 866 991、EP-A 0 411 510、US-A 4 980 105、DE-A 3332 065)、薄膜蒸发器(EP-A 0 267 025)、降膜蒸发器或挤出蒸发器直接从熔体中除去,或通过摩擦压缩(EP-A 0 460 450)(任选地还可添加夹带剂如氮气或二氧化碳)除去,或采用真空(EP-A 0 039 96、EP-A 0 256 003、US-A 4 423 207)除去,或可选地还可通过后续结晶(DE-A 34 29 960)和在固相中充分加热溶剂残余物(US-A 3 986 269、DE-A 20 53 876)除去。

[0069] 如果可行,颗粒通过熔体直接纺丝并随后造粒得到,或通过采用熔融挤出机,由此在空气中或在通常为水的液体条件下实施纺丝得到。如果使用挤出机,则可将添加剂在该挤出机之前,任选地采用静态混合器或通过挤出机中的副挤出机(Seitenextruder)添加至熔体中。

[0070] 任选地在充分混合或匀化工艺后,将冷却、纺丝、造粒和随后采用气体或液体的颗粒传输或传送,以及后续存储配置为,尽管可能存在静电,仍然尽可能地不将任何杂质施加至聚合物线状或颗粒表面上,所述杂质例如为灰尘、源自机械的磨损材料、气溶胶状润滑剂和其它液体,以及源自水浴或可能使用的冷却体系的盐。

[0071] 将以此方式得到的材料如喷雾干燥中描述的,加工成颗粒并任选地添加添加剂。

[0072] 添加剂的加入起到延长使用期限或着色(稳定剂)、简化加工(如脱模剂、流动助剂、抗静电剂)或调节聚合物暴露于特定负荷下性质(冲击改性剂,如橡胶;阻燃剂、着色剂、玻璃纤维)的作用。

[0073] 这些添加剂可单独或以任何期望的混合物或多种不同混合物形式,特别地在聚合物分离期间或在颗粒熔融后于人们所说的配混步骤中,添加至聚合物熔体内。关于此点,可将添加剂或其混合物作为固体,即粉末,或作为熔体,添加至聚合物熔体中。其它计量添加类型为使用添加剂或添加剂混合物的母料或母料混合物。

[0074] 适宜的添加剂描述于例如“Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999”,“Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, 慕尼黑 2001”,或 WO 99/55772 的第15-25页中。

[0075] 常规添加剂例如填料、不同于组分 B 的 UV 稳定剂、不同于组分 B) 的热稳定剂、抗静电剂、颜料、不同于组分 B) 的脱模剂、流动助剂和阻燃剂。例如,可采用烷基和芳基的亚磷酸酯、磷酸酯或膦烷,低分子量羧酸酯、卤素化合物、盐、白垩、石英粉、玻璃纤维和碳纤维及其组合。

[0076] 此外,还添加着色剂,如有机染料或颜料或无机颜料、IR 吸收剂,其可单独,以混合物形式,或以与稳定剂、(中空)玻璃珠、无机填料或有机或无机散射颜料的结合的形式添加。

[0077] 根据本发明的聚碳酸酯和聚碳酸酯组合物可采用常规方式在常规机械如挤出机或注射成型机上加工,以提供任意期望形状的成型体(**Formkörper**),或用于形成薄膜或板材或瓶的成型件 (**Formteile**)。

[0078] 可以此方式获得的根据本发明的具有窄分子量分布的聚碳酸酯和可由其得到的聚碳酸酯组合物可用于生产挤出物(板材、薄膜及其层压体,如用于卡片应用和管)和成型体(瓶),特别地用于生产在透明部分中使用的那些,尤其是在光学应用领域,如板材,壁板,汽车和建筑玻璃,散射或保护屏,灯罩,塑料保护屏,光导元件或光学数据存储介质如音频 CD、CD-R(W)、DVD、DVD-R(W),迷你磁盘,以各种只读或可写一次和任选地还可重写的形式,和用于近场光学的数据载体。此外,用于 E/E 和 IT 领域物体的生产,如外壳构件或覆盖物。其它光学应用为透镜、准直管、LED 和 LED 照明单元中的光导。

[0079] 聚碳酸酯组合物特别地用于生产利用热和机械性质的混配物、混合物和构件,例如外壳, E/E 领域物体如插头、开关、面板和灯座与灯罩,汽车领域如灯座和灯罩以及窗玻璃,医疗领域如透析器、连接器和旋塞,以及包装如瓶和容器。

[0080] 本申请还提供由本发明聚合物生产的挤出物和成型体或成型件。

[0081] 本发明聚碳酸酯成型物料的进一步可行应用为安全遮板,其已知在建筑、车辆、飞机的众多领域中存在需求,以及作为头盔的挡板。用于显示器或电动机以及滑雪橇薄膜的挤出或溶解薄膜的生产。吹塑制品如水瓶的生产(参见例如美国专利 2 964 794)。透明板,特别是中空板,例如用于覆盖建筑物的那些的生产,所述建筑物例如为车站、温室和照明设备。用于交通信号灯外壳或交通标志的生产。用于泡沫的生产(参见例如 DE-B 1 031 507)。用于丝和线的生产(参见例如 DE-B 1 137 167 和 DE-A 1 785 137)。作为用于照明用途的具有玻璃纤维含量的半透明塑料(参见例如 DE-A 1 554 020)。用于小型精密注塑制品的生产,例如透镜支架。为此,使用具有基于总重,任选地额外包含约 1-10 重量% MoS_2 的玻璃纤维含量的聚碳酸酯。光学应用,如光存储介质(CD、DVD)、安全玻璃或用于照相机或电影摄像机的透镜(参见例如 DE-A 2 701 173)。光传输器,特别是作为光缆(参见例如 EP-A1 0 089 801)。作为用于导电体和用于插头外壳以及插头连接体的绝缘材料。作为用于有机光电导体的载体材料。用于灯泡如称作“头灯”的搜索灯或散射光屏或灯罩的生产。用于医药应用,如充氧器、透析器。用于食品应用,如瓶、餐具和巧克力模具。用于汽车领域中可与燃料和润滑剂接触的应用。用于体育制品,如滑雪杖。用于家庭用品,如厨房水槽和邮筒外壳。用于住宅,如配电箱、电气设备、家用电器。家用制品的组件、电气和电子设备。用于摩托车和安全头盔的生产。汽车组件,如玻璃窗、仪表板、车身组件和减震器。用于其它用途,如家禽厩舍门或动物笼。

实施例

[0082] 实施例 1-8

[0083] 以连续相界面法制备分别具有不同分子量分布的多种聚碳酸酯。在包含溶剂混合物的乳液中连续实施反应,所述溶剂混合物由 52.2 重量%二氯甲烷和 47.5 重量%氯苯以

及水组成。采用对叔丁基苯酚 (BUP) 和苯酚 (PHE) 作为链终止剂。使用 N- 乙基哌啶 (EPP) 或三乙胺 (TEA) 作为催化剂。将分离水相后形成的聚碳酸酯溶液用盐酸洗涤为酸性, 然后通过盘式分离器采用完全脱盐的水洗涤为中性 and 没有盐存在。将以此方式洗涤的聚碳酸酯溶液在多级热预蒸发中浓缩至 60-70 重量% 聚碳酸酯的浓度。残余溶剂通过脱挥发分挤出机蒸发除去, 形成的聚碳酸酯作为熔融股线得到, 其水浴冷却后供给至造粒工艺。

[0084] 采用以下反应设定 (除非另外说明, 否则%数据为重量%)。

[0085] • 双酚钠溶液 : 通过量 650.0kg/h, 浓度 14.65%

[0086] • 光气 : 49.2kg/h

[0087] • 溶剂 : 526.0kg/h

[0088] • 氢氧化钠溶液 1 : 8.34kg/h ; 浓度 32.0%

[0089] • 氢氧化钠溶液 2 : 20.9kg/h ; 浓度 32.0%

[0090] • 链终止剂 BUP : 22.0kg/h (在溶剂中, 11%)

[0091] • 催化剂 EPP : 25.3kg/h (在溶剂中, 3%)

[0092] • 光气 / 双酚 A (BPA) : 119.3mol%, 基于 BPA 的物质的量

[0093] • EPP/BPA : 1.6mol%, 基于 BPA 的物质的量

[0094] • BUP/BPA : 3.8mol%, 基于 BPA 的物质的量

[0095] • 反应温度 : 36°C

[0096] • 聚碳酸酯浓度 : 16.5%

[0097] • V 数 (粘度数) : 25.5+/-0.5cm³/g, 根据 ISO 1628-1 测量

[0098] • 3 步法

[0099] 在一系列试验中, 在其它反应设定相同下, 研究了溶剂、催化剂和链终止剂及其相应组合的影响。链终止剂添加至达到目标粘度 (或 V 数)。

[0100] 采取以下连续反应设定, 在上述反应设定下制备根据实施例 1-5 的聚碳酸酯, 和与实施例 1-5 类似地制备根据实施例 6-8 的聚碳酸酯, 区别在于采用 100 倍高的通过量。溶剂、链终止剂和催化剂如表 1 所示。

[0101] 表 1

[0102]

实施例	溶剂	链终止剂	催化剂
1	MC	BUP	EPP
2	MC	BUP	TEA
3	SM	BUP	EPP
4	SM	苯酚	EPP
5	SM	苯酚	TEA
6	SM	BUP	EPP

7	SM	BUP	EPP
8	SM	BUP	EPP

[0103] MC :二氯甲烷

[0104] MCB :氯苯

[0105] LMG :溶剂混合物 (52.5% MC :47.5% MCB)

[0106] BUP :对叔丁基苯酚

[0107] EPP :乙基哌啶

[0108] TEA :三乙胺

[0109] Tg 根据 ISO 11357 测定, HDT 根据 ISO 75 测定。溶液粘度 η_{rel} 在二氯甲烷 (0.5g 聚碳酸酯 /1) 中于 25℃ 测定。含氮量根据 Antek 法测定。聚碳酸酯中的酚 OH 的测定 (端基测定) 在采用四氯化钛 $TiCl_4$ 络合后通过光度法测定实施 (用双酚 A 校准)。

[0110] 聚碳酸酯中可水解氯的测定 (端基测定) 在与 4-(4-硝基苯基) 吡啶反应后通过光度法测定实施 (用双酚 A 的双氯甲酸酯校准)。

[0111] 得到具有下表 2 所示热和机械性质的聚碳酸酯。

[0112] 表 2

[0113]

分析	单位	1	2	3	4V	5V
N	ppm	<2	17	22	35	70
可水解 Cl	%	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
酚 OH	ppm	300	180	140	90	100
GPC						
Mn		10124	10177	12002	10236	9854
Mw		22571	22504	25908	25171	23442
D		2.23	2.21	2.23	2.46	2.38
U		1.23	1.21	1.23	1.46	1.38
η_{rel} (溶液粘度)		1.249	1.249	1.264	1.267	1.253
维卡 VSTB 50	°C	146.8	147.3	147.3	144.7	143.6
HDT Af	°C	127.1	128.3	128.6	126.2	125.5
HDT Bf	°C	140.7	141.3	141.6	138.6	137.7
ISO 180/4A+高斜率						
室温 RT	kJ/m^2	10x69t	10x69t	10x73t	10x76t	10x74t
0 °C	kJ/m^2	10x61t	9x65t	9x67t	9x71t	/
		/	1x16b	1x15b	1x5b	10x30b

[0114] V =对比

[0115] 设定 4 和 5 (在每一设定中, 采用苯酚作为链终止剂) 与设定 1-3 (在每一情况下,

采用对叔丁基苯酚作为链终止剂)相比,表现出明显更低的维卡温度(约 144℃)。另一方面,根据本发明采用 BUP 作为链终止剂的设定在连续操作中,提供了更高的维卡温度(约 147℃)。

[0116] 如图 1 所示(GPC 曲线的对比),采用 BUP 作为端基的聚碳酸酯表现出明显更窄的分子量分布(不均匀性 $U = 1.26$)。就此而言,在低和高分子量 M 区域,发现了另一“更窄”曲线分布。这由图 1 中箭头指示。

[0117] 实施例 6-8:

[0118] 与实施例 1-5 的制备类似地实施实施例 6-8 的聚碳酸酯制备,区别在于采用 100 倍高的通过量。

[0119] 实施例 6:PC 1(本发明)-PC 2(对比)

[0120] 实施例 7:PC 3(本发明)-PC 4(对比)

[0121] 实施例 8:PC 5(本发明)-PC 6(对比)

[0122] 结果示于表 3。

[0123] 表 3

[0124]

		PC 1	PC 2 V	PC 3	PC 4 V	PC 5	PC 6 V
链终止剂		BUP	PHE	BUP	PHE	BUP	PHE
eta rel		-	-	1.293	1.288	1.323	1.317
Tg	°C	154.5	149	151.9	149.5	152.3	149.9
维卡 VSTB							148.4
50	°C	148.5	146.2	149.8	146.7	150.5	
HDT A (ISO 75)	°C	129	125.9	129.5	127.4	129.5	128
HDT B (ISO 75)	°C	142.7	139.2	143.1	140.5	144	142.3
GPC (RI)							
Mn		10141	10641	11873	10950	13046	11881
Mw		26084	26970	28295	27882	31607	31322
U		1.48	1.53	1.38	1.55	1.42	1.63
缺口冲击强度 ISO 180/4A							
23 °C	kJ/m ²	82z	93z	83z	86.5z	87z	91z
10 °C	kJ/m ²						
0 °C	kJ/m ²						
-10 °C	kJ/m ²		9x71z 1x25s				
-20 °C	kJ/m ²	78z	2x81z 8x17s	8x78z 2x18s	7x83z 3x20s	81z	85z
-30 °C	kJ/m ²	8x77z 2x19s	16s	2x77z 8x19s	19s	9x81z 1x26s	1x76z 9x19s

[0125] V = 对比

[0126] z = 韧性

[0127] s = 脆性

[0128] 发现根据本发明制备的聚碳酸酯与对比聚碳酸酯相比,具有明显更好的低温缺口冲击强度。

[0129] 实施例 9:

[0130] 采用实施例 6 的聚碳酸酯制备聚碳酸酯组合物。

[0131] 将 PC1 (BUP 作为链终止剂) 或 PC2 (PHE 作为链终止剂) 在双螺杆挤出机中与 0.025 重量%作为热稳定剂的三苯基膦和 0.4 重量%作为脱模剂的季戊四醇四硬脂酸酯混合,并配混成混配物。

[0132] 该混配物表现出表 4 中给出的值:

[0133] 表 4:

[0134]

		来自 PC1 的 混配物	来自 PC2 的混配 物 (对比)
MVR 300 °C/1.2 kg (ISO 1133)	ml/10 min	14.2	14.0
维卡软化温度 B 50	°C	146.7	141.2
球压痕温度 IEC 335-1	°C	139	137
在 23°50% 相对环境湿度下 存储 24h, 在 135°C 下的球压 痕 (直径, mm)	mm	1.28	1.61

[0135] 可清楚地发现, 包含 PC1 的本发明组合物与包含 PC2 的组合物相比, 具有更高的维卡温度和更高的球压痕温度 (KET)。

[0136] 实施例 10:

[0137] PC 9 (对比):

[0138] 与实施例 4 类似地制备支化聚碳酸酯, 采用苯酚作为链终止剂, 和另外采用 0.3 重量% 靛红双甲酚 (IBK) 作为支化剂; 相对溶液粘度: 1.31。

[0139] PC 10 (本发明):

[0140] 与实施例 6 类似地制备支化聚碳酸酯, 采用 BUP 作为链终止剂, 和另外采用 0.3 重量% IBK 作为支化剂; 相对溶液粘度: 1.31。

[0141] PC9 试验结果:

[0142] 维卡温度 149.6°C

[0143] HDT-A: 128.2°C

[0144] HDT-B: 142.0°C

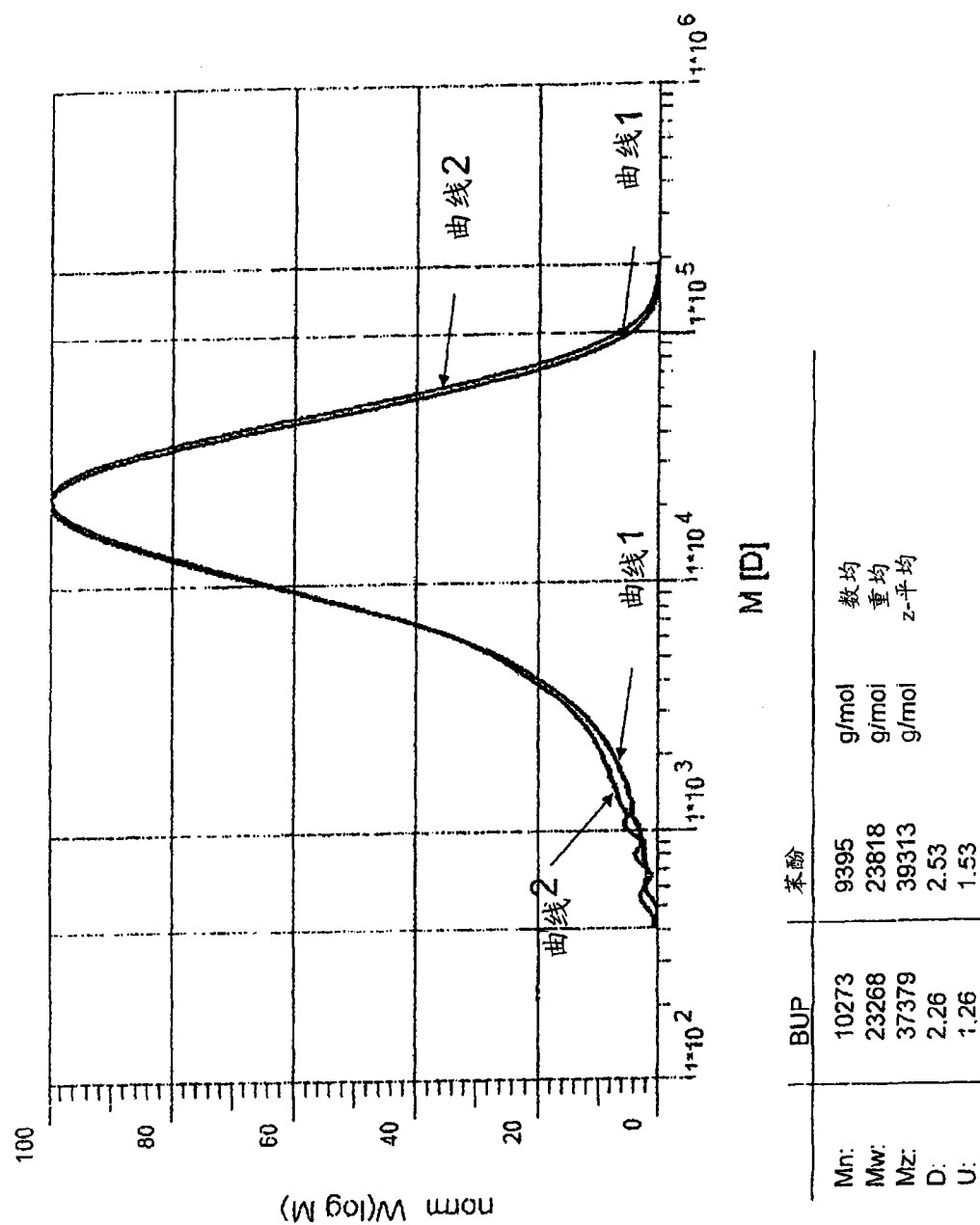
[0145] PC10 试验结果:

[0146] 维卡温度 152.4°C

[0147] HDT-A: 130.2°C

[0148] HDT-B: 144.7°C

[0149] 根据本发明的聚碳酸酯 PC10 在所有情况下均表现出比 PC9 更高的耐热变形性。



曲线 1: (BUP-封端的) 0.2 %, 在溶剂中
曲线 2: (苯酚封端的) 0.2 %, 在溶剂中

图 1