



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106164175 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(21)申请号 201580019491.7

(22)申请日 2015.04.15

(30)优先权数据

61/979,805 2014.04.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2015/052763 2015.04.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/159245 EN 2015.10.22

(71)申请人 沙特基础工业全球技术有限公司

地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72)发明人 托尼·法雷尔

马克·阿德里安乌斯·约翰内斯·

范·德·梅

罗兰·塞巴斯蒂安·阿辛克

罗伯特·迪尔克·范·德·格兰佩尔

罗布·布恩曼

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.

C08L 69/00(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

C08L 83/10(2006.01)

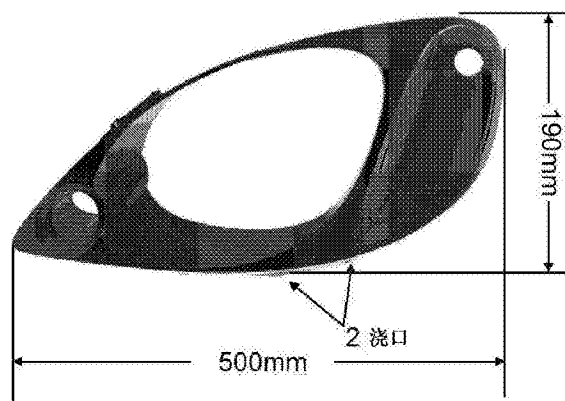
权利要求书4页 说明书75页 附图1页

(54)发明名称

高热聚碳酸酯组合物

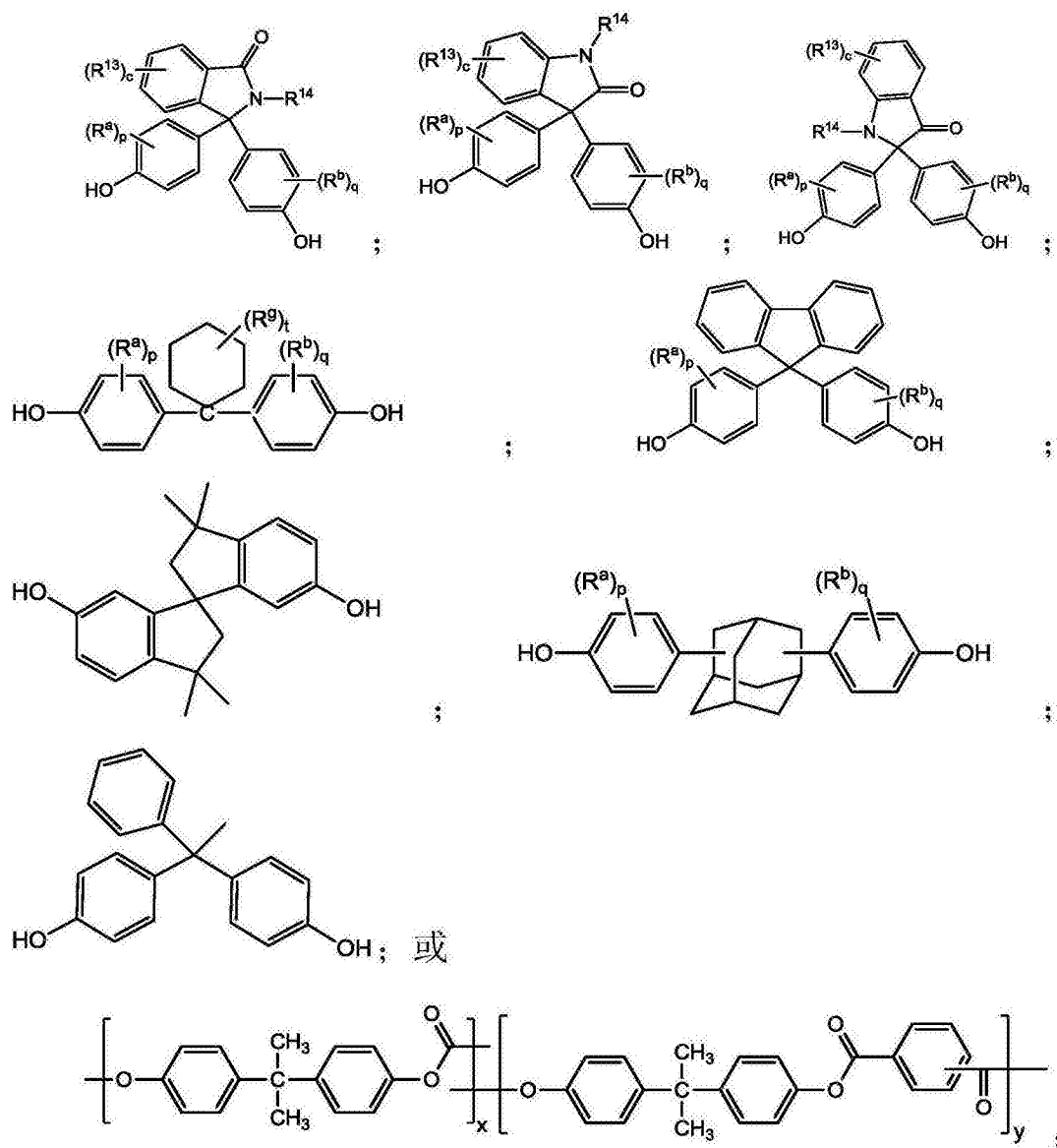
(57)摘要

公开了包含聚碳酸酯组合物的金属化制品。该组合物包含至少一种可用于高热应用的第一聚碳酸酯；第二聚碳酸酯，该第二聚碳酸酯是双酚A(BPA)聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物；以及可选的第三聚碳酸酯。该组合物可以包含一种或多种添加剂。该组合物可以用于制备制造的产品，并且特别是汽车遮光板。



1. 一种金属化制品, 包含含有以下各项的热塑性组合物:

(a) 第一聚碳酸酯, 包含衍生自以下的至少一种的结构单元:



其中, R^a 和 R^b 每次出现各自独立地是卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烯基、 C_3 - C_8 环烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基; p 和 q 每次出现独立地是 0 至 4; R^{13} 每次出现独立地是卤素或 C_1 - C_6 烷基基团; c 每次出现独立地是 0 至 4; R^{14} 每次出现独立地是 C_1 - C_6 烷基、苯基或被多至五个卤素或 C_1 - C_6 烷基基团取代的苯基; R^8 每次出现独立地是 C_1 - C_{12} 烷基或卤素, 或者两个 R^8 基团与它们附接的碳原子一起形成四元、五元或六元环烷基基团; t 是 0 至 10; 并且 $x:y$ 是 1:99 至 99:1;

(b) 第二聚碳酸酯, 所述第二聚碳酸酯是双酚 A (BPA) 聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物, 所述双酚 A (BPA) 聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物包含 5wt% 至 25wt% 的硅氧烷、具有 30 至 100 单元的平均聚二甲基硅氧烷嵌段长度; 以及

(c) 可选的第三聚碳酸酯, 所述第三聚碳酸酯是具有通过凝胶渗透色谱 (GPC) 使用 BPA 聚碳酸酯标准确定的 $17,000\text{g/mol}$ [$\pm 1,000\text{g/mol}$] 至 $24,000\text{g/mol}$ [$\pm 1,000\text{g/mol}$] 的重均分子量的 BPA 聚碳酸酯;

其中, 所述组合物具有根据 ISO 75 在 0.45MPa 下测量的至少 140°C 的热挠曲温度;

其中,所述组合物具有根据ISO 11443在300℃,在1,500s⁻¹剪切速率下测量的小于350Pa·s的熔体粘度。

2.根据权利要求1所述的制品,其中所述制品具有以下特性的一种或多种:

最低145℃的雾度起始温度;

当根据ASTM 3359/ISO 2409测量时,达到GT0金属粘附等级;以及

当根据DIN 50017在98%相对湿度下在40℃下存储240小时时,表现出0%腐蚀。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的制品,其中所述第一聚碳酸酯包含至少18mol%衍生自BPA的结构单元,并具有至少170℃的Tg。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的制品,其中所述第一聚碳酸酯包含31mol%至35mol%衍生自PPPBP的结构单元。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的制品,其中所述第一聚碳酸酯是:

对-枯基苯酚封端的聚碳酸酯,该对-枯基苯酚封端的聚碳酸酯包含衍生自PPPBP和BPA的结构单元、具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的17,000g/mol[[±]1,000g/mol]至20,000g/mol[[±]1,000g/mol]或23,000g/mol[[±]1,000g/mol]至40,000g/mol[[±]1,000g/mol]的重均分子量。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的制品,其中所述第一聚碳酸酯选自:

对-枯基苯酚封端的聚碳酸酯,该对-枯基苯酚封端的聚碳酸酯包含衍生自PPPBP和BPA的结构单元、具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的17,000g/mol[[±]1,000g/mol]的重均分子量;和

对-枯基苯酚封端的聚碳酸酯,该对-枯基苯酚封端的聚碳酸酯包含衍生自PPPBP和BPA的结构单元、具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的23,000g/mol[[±]1,000g/mol]的重均分子量。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的制品,其中所述第二聚碳酸酯是

PCP封端的BPA聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物,该PCP封端的BPA聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物包含6wt%硅氧烷、具有45单元的平均聚二甲基硅氧烷嵌段长度;或者

PCP封端的BPA聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物,该PCP封端的BPA聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物包含20wt%硅氧烷、具有45单元的平均聚二甲基硅氧烷嵌段长度;其中所述第二聚碳酸酯具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的23,000g/mol[[±]1,000g/mol]至30,000g/mol[[±]1,000g/mol]的重均分子量。

8.根据权利要求1-7中任一项所述的制品,其中所述第三聚碳酸酯是

具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的18,200g/mol[[±]1,000g/mol]重均分子量的PCP封端的直链BPA聚碳酸酯;

具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的18,800g/mol[[±]1,000g/mol]的重均分子量的PCP封端的直链BPA聚碳酸酯;

具有通过GPC使用BPA聚碳酸酯标准确定的21,800g/mol[[±]1,000g/mol]的重均分子量的苯酚封端的直链BPA聚碳酸酯;或者

具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的21,900g/mol[[±]1,000g/mol]的重均分子量的PCP封端的直链BPA聚碳酸酯。

9.根据权利要求1-8中任一项所述的制品,其中所述组合物包含

40wt%至85wt%的所述第一聚碳酸酯;
5wt%至60wt%的所述第二聚碳酸酯;和
可选的10wt%至55wt%的所述第三聚碳酸酯;
条件是所有组分的合并的wt%值不超过100wt%。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的制品,其中所述组合物选自由(1)至(9)组成的组:

(1) 包含64wt%的所述第一聚碳酸酯;18wt%的所述第二聚碳酸酯;17.58wt%的所述第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;

(2) 包含64wt%的所述第一聚碳酸酯;35.58wt%的所述第二聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;

(3) 包含64wt%的所述第一聚碳酸酯;5.4wt%的所述第二聚碳酸酯;30.18wt%的所述第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;

(4) 包含64wt%的所述第一聚碳酸酯;10.674wt%的所述第二聚碳酸酯;24.906wt%的所述第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;

(5) 包含45wt%的所述第一聚碳酸酯;18.23wt%的所述第二聚碳酸酯;36.35wt%的所述第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;

(6) 包含45wt%的所述第一聚碳酸酯;36.47wt%的所述第二聚碳酸酯;18.11wt%的所述第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;

(7) 包含45wt%的所述第一聚碳酸酯;54.58wt%的所述第二聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;

(8) 包含45wt%的所述第一聚碳酸酯;10.941wt%的所述第二聚碳酸酯;46.639wt%的所述第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;以及

(9) 包含45wt%的所述第一聚碳酸酯;16.37wt%的所述第二聚碳酸酯;38.21wt%的所述第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物。

11. 根据权利要求1-10中任一项所述的制品,其中

所述组合物的模制样品具有根据ISO 6603,在23℃下的多轴冲击测试中测量的至少100%的延展性;所述组合物的模制样品具有根据ISO 6603.8,在0℃下的多轴冲击测试中测量的至少80%的延展性;或者其中,所述组合物具有根据ISO 75在0.45MPa下测量的至少150℃、至少155℃或至少160℃的热挠曲温度。

12. 根据权利要求1-11中任一项所述的制品,其中所述组合物具有根据ISO 11443在300℃,在1500s⁻¹剪切速率下测量的小于310Pa·s、小于290Pa·s或小于260Pa·s的熔体粘度。

13. 根据权利要求1-12中任一项所述的制品,其中所述组合物具有根据ISO 180测量的在23℃下至少11kJ/m²、在23℃下至少13kJ/m²、在23℃下至少15kJ/m²或在23℃下至少25kJ/m²的缺口悬臂梁冲击强度(NII);

14. 根据权利要求1-13中任一项所述的制品,其中所述组合物包含5wt%至35wt%的填料。

15. 根据权利要求1-14中任一项所述的制品,其中包含所述组合物的3.0mm板具有最低160℃的雾度起始温度,所述3.0mm板使用物理气相沉积过程利用100nm至150nm厚的铝层金

属化,并用等离子体沉积的硅氧烷硬涂层保护。

16.根据权利要求15所述的制品,其中所述板具有最低165℃的雾度起始温度;其中,所述板达到了当根据ASTM 3359/ISO 2409测量的GT0金属粘附等级;或者其中,所述板表现出当根据DIN 50017在98%相对湿度,在40℃下保存240小时的0%腐蚀。

17.根据权利要求1-14中任一项所述的制品,其中包含所述组合物的1.5mm板具有最低155℃的雾度起始温度,所述1.5mm板使用物理气相沉积过程利用100nm至150nm厚的铝层金属化,并用等离子体沉积的硅氧烷硬涂层保护。

18.根据权利要求17所述的制品,其中所述板具有最低160℃的雾度起始温度;其中,所述板达到了当根据ASTM 3359/ISO 2409测量的GT0金属粘附等级;或者其中,所述板表现出当根据DIN 50017在98%相对湿度,在40℃下保存240小时的0%腐蚀。

19.根据权利要求1-18中任一项所述的制品,其中包含所述组合物的金属化部件具有当使用其中不包括镜面光的反射模式的分光光度计测量的20或更低,或者15或更低的L*。

20.根据权利要求1-19中任一项所述的制品,选自仪表面板、顶部操纵台、内部装饰物、中央操纵台、面板、后顶盖侧板、门槛板、装饰物、挡泥板、门、车箱盖、行李箱盖、罩、阀盖、顶棚、保险杆、仪表盘、格栅、小壳体、柱贴花、包层、车身防擦条、轮圈盖、轮毂罩、门把手、扰流板、窗框、头灯遮光板、头灯、后灯、后灯壳体、后灯遮光板、牌照板壳体、行李架、断路器、电气和电子壳体和踏板,或者它们的任意组合。

高热聚碳酸酯组合物

[0001] 相关申请的引证

[0002] 本申请要求于2014年4月15日提交的美国临时专利申请第61/979,805号的优先权,通过引用将其全部内容结合于此。

技术领域

[0003] 本公开总体上涉及聚碳酸酯组合物,使用该组合物的方法,以及用于制备该组合物的方法。具体地,本公开涉及具有改善的热、机械或流变特性的聚碳酸酯组合物。本公开还涉及包含该聚碳酸酯组合物的制品,以及更具体地涉及由该组合物形成的可金属化的制品。

背景技术

[0004] 聚碳酸酯(PC)是合成热塑性树脂,该合成热塑性树脂可以通过界面聚合衍生自双酚和光气或者可以通过熔融聚合衍生自双酚和碳酸二芳酯。聚碳酸酯是具有许多所需期望的特性的一类有用的聚合物。它们由于光学透明性以及室温下增强的冲击强度和延展性受到高度重视。

[0005] 由于部件设计变得越来越复杂,所以仍然需要具有改善的特性(例如耐热性、熔体流动性、抗冲击性和金属化能力)平衡的材料。具体地,仍然需要改善的聚碳酸酯组合物以及由这种组合物形成的制品。

附图说明

[0006] 图1描绘了可以由公开的聚碳酸酯共混组合物模制的示例性的汽车遮光板(汽车挡板,auto bezel)。在模制过程之后,可以使遮光板金属化。

具体实施方式

[0007] 本公开涉及聚碳酸酯类共混组合物,本文中也称为热塑性组合物。该组合物包含至少一种高耐热(高热,high heat)聚碳酸酯。该组合物可以包含一种或多种其他的聚合物(例如,均聚碳酸酯、聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物、聚酯)。该组合物可以包含一种或多种添加剂(例如,填料、脱模剂、抗氧化剂)。该组合物可以具有改善的耐热特性、机械特性或流变特性。

[0008] 该组合物可用于制造各种制品,以及具体用于适于高耐热应用的金属化制品。例如,该组合物可用于制备金属化的头灯遮光板。汽车头灯逐渐利用在更高温度下操作并且产生比以往更大的热负荷的光源。头灯也正在变为改善气动力和美观的汽车设计的更主要部件。结果是头灯组件(例如透镜)距离光(和热)源更近,需要使用在保留其他材料特征的同时具有增加的耐热性的材料。

[0009] 热塑性组合物优选地是可直接金属化的,以用于在制造金属化的制品(例如金属化的遮光板)中应用。其他制备步骤,如底漆涂覆(base coating)或化学蚀刻可降低金属化

部件的光泽度。例如通过评价金属化之后的初始外观、划格粘附性(cross-hatch adhesion)、雾度起始温度(浊度起始温度, haze onset temperature)和耐腐蚀性可以评估热塑性塑料。

[0010] 1. 术语定义

[0011] 如在本文中使用的, 术语“包含”、“包括”、“具有(having)”、“具有(has)”、“可以”、“含有”以及它们的变体旨在是开放式的过渡性短语、术语或单词, 其并不排除另外的作用或结构的可能性。除非上下文另外清楚地指出, 否则单数形式“一个”、“一种”和“该”包含复数参考。本公开还设想其它的实施方式, 其“包含”、“组成自”和“基本上组成自”本文介绍的实施方式或要素, 而不论是否明确地加以阐述。

[0012] 连接术语“或”包括通过连接术语相关联的一种或多种所列要素的任何和所有组合。例如, 短语“包含A或B的装置”可以是指B不存在的情况下包含A的装置、在A不存在的情况下包含B的装置, 或者A和B都存在的装置。在广义上将短语“A、B……和N中的至少一个”或“A、B……N或它们的组合中的至少一个”限定为是指选自包含A、B……和N的组中的一个或多个元素, 即元素A、B……或N中的一个或多个的任意组合仅包含任一元素或与一个或多个其他元素组合的任一元素, 该其他元素还可以包含组合的没有列出的要素。

[0013] 本文中使用的术语“第一”、“第二”、“第三”等在本文中并不表示任何顺序、数量或重要性, 而是用于区分一个要素与另一要素。

[0014] 对于本公开中引用的数字范围, 在相同精确度之间的每个间隔数字均可明确设定。例如, 对于范围6-9, 除6和9之外还设定了数字7和8, 以及对于范围6.0-7.0, 明确设定了数字6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9和7.0。

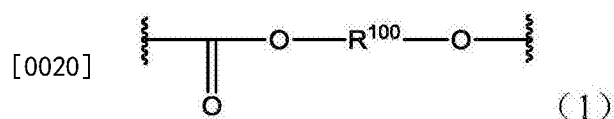
[0015] 2. 聚碳酸酯共混组合物

[0016] 公开了聚碳酸酯类共混组合物。该组合物包含至少一种高耐热聚碳酸酯, 在文中可以将其称为“第一聚碳酸酯”。该组合物可以包含一种或多种其他聚碳酸酯(在本文中可以将其称为“第二聚碳酸酯”、“第三聚碳酸酯”等)。该组合物可以包含一种或多种聚酯, 在本文中可以将其称为“第一聚酯”、“第二聚酯”等。该组合物可以包含一种或多种羟基官能化的流动促进剂(例如, 亚烷基二醇)。该组合物可以包含一种或多种添加剂。

[0017] 组合物包含至少一种聚碳酸酯。公开的共混组合物的聚碳酸酯可以是均聚碳酸酯, 在碳酸酯中包含不同部分的共聚物(称为“共聚碳酸酯”), 包含碳酸酯单元和其他类型的聚合物单元, 如聚硅氧烷单元、聚酯单元的共聚物以及它们的组合。

[0018] 聚碳酸酯可以具有1,500至150,000道尔顿 $[\pm 1,000 \text{ 道尔顿}]$, 10,000至50,000道尔顿 $[\pm 1,000 \text{ 道尔顿}]$, 15,000至35,000道尔顿 $[\pm 1,000 \text{ 道尔顿}]$ 或20,000至30,000道尔顿 $[\pm 1,000 \text{ 道尔顿}]$ 的重均分子量(Mw)。可以使用凝胶渗透色谱(GPC), 使用交联的苯乙烯-二乙烯基苯柱, 并使用设置为254nm的UV-VIS检测器针对聚碳酸酯参考校准进行分子量确定。可以将样品制备为1mg/ml的浓度, 并以1.0ml/min的流速洗脱。

[0019] 组合物可以包含一种或多种均聚碳酸酯或共聚碳酸酯。术语“聚碳酸酯”和“聚碳酸酯树脂”是指具有式(1)的重复单元的组合物:



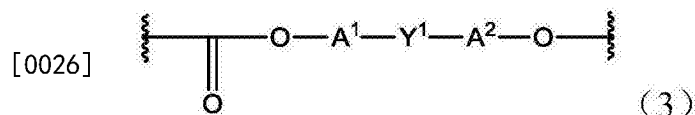
[0021] 其中,每个 R^{100} 可以独立地包含任何合适的有机基团,如脂肪族、脂环族或芳香族基团或它们的组合。在某些实施方式中,式(1)的碳酸酯单元中的 R^{100} 可以是 C_6 - C_{36} 芳香族基团,其中至少一个部分为芳香族。

[0022] 式(1)的重复单元可以衍生自式(2)的二羟基化合物:

[0023] $HO-R^{100}-OH$ (2)

[0024] 其中, R^{100} 如以上所限定。

[0025] 聚碳酸酯可以包含式(3)的重复单元:



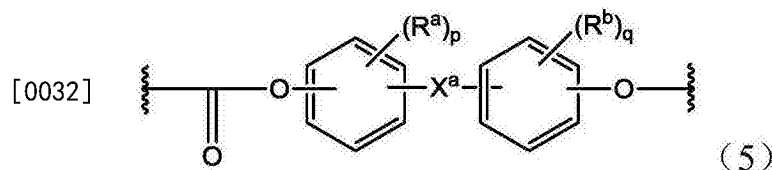
[0027] 其中, A^1 和 A^2 中的每个是单环二价芳基基团,并且 Y^1 是具有一个或二个将 A^1 和 A^2 分隔的原子的桥连基团。例如,一个原子可以将 A^1 和 A^2 分隔,这些基团的说明性实例包括-O-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(O)-、亚甲基、环己基-亚甲基、2-[2.2.1]-双环庚叉基、乙叉基、异丙叉基、新戊叉基、环己叉基、环十五烷叉基(cyclopentadecyclidene)、环十二烷叉基和金刚烷叉基。桥连基团 Y^1 可以是烃基,如亚甲基、环己叉基或异丙叉基。

[0028] 式(3)的重复单元可以衍生自式(4)的二羟基单体单元:

[0029] $HO-A^1-Y^1-A^2-OH$ (4)

[0030] 其中, A^1 、 A^2 和 Y^1 如以上所限定。

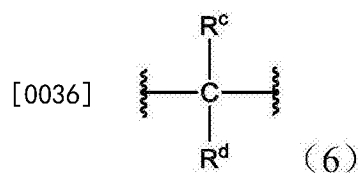
[0031] 聚碳酸酯可以包含式(5)的重复单元:



[0033] 其中, R^a 和 R^b 各自独立地是卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烯基、 C_3 - C_8 环烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基; p 和 q 各自独立地是0至4;以及 X^a 是两个亚芳基之间的桥连基团。 X^a 可以是单键、-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-C(O)-或 C_1 - C_{18} 有机基团。 C_1 - C_{18} 有机桥连基团可以是环状的或非环状的、芳香族或非芳香族的,并且可以可选地包含卤素、杂原子(例如,氧、氮、硫、硅或磷),或者它们的组合。可以将 C_1 - C_{18} 有机基团布置为使得连接到其上的 C_6 亚芳基各自连接到一个共同的烷叉基碳或 C_1 - C_{18} 有机桥连基团的不同碳上。桥连基团 X^a 和每个 C_6 亚芳基的碳酸酯氧原子在 C_6 亚芳基上可以设置为彼此邻位、间位或对位(特别是对位)。示例性的 X^a 基团包括,但不限于亚甲基、乙叉基、新戊叉基、异丙叉基、环己基甲基叉基、1,1-乙烯、2-[2.2.1]-双环庚叉基、环己叉基、环戊叉基、环十二烷叉基和金刚烷叉基。

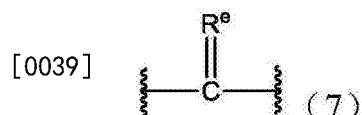
[0034] 在某些实施方式中, p 和 q 各自是1; R^a 和 R^b 各自是与每个环上的氧间位布置的 C_1 - C_3 烷基,特别是甲基;并且 X^a 是异丙叉基。在某些实施方式中, p 和 q 都是0;并且 X^a 是异丙叉基。

[0035] 在某些实施方式中, X^a 可以具有式(6):



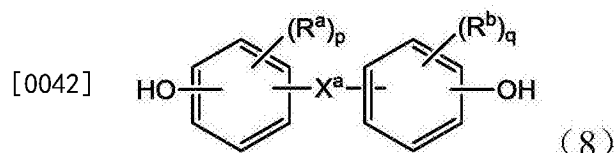
[0037] 其中, R^c 和 R^d 各自独立地是氢、卤素、烷基(例如, C_1 - C_{12} 烷基)、环烷基(例如, C_3 - C_{12} 环烷基)、环烷基烷基(例如, C_3 - C_{12} -环烷基- C_1 - C_6 -烷基)、芳基(例如 C_6 - C_{12} 芳基)、芳基烷基(例如 C_6 - C_{12} -芳基- C_1 - C_6 -烷基)、杂环基(例如, 具有独立地选自氮、氧和硫中的一个、两个、三个或四个杂原子的五元或六元杂环基)、杂环烷基(例如, 五元或六元杂环基- C_1 - C_6 -烷基)、杂芳基(例如, 具有独立地选自氮、氧和硫的一个、两个、三个或四个杂原子的五元或六元杂芳基)或杂芳基烷基(例如, 五元或六元杂芳基- C_1 - C_6 -烷基), 其中所述烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳基烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基和杂芳基烷基各自独立地是未取代的或取代的(例如被1至3个独立地选自由以下各项组成的组的取代基取代: $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、卤素、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基- C_1 - C_4 -烷基、卤素- C_1 - C_4 -烷基、卤素- C_1 - C_4 -烷氧基- C_1 - C_4 -烷基、羟基- C_1 - C_4 -烷基、氨基- C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷基氨基- C_1 - C_4 -烷基、二(C_1 - C_4 -烷基)氨基- C_1 - C_4 -烷基、叠氮基- C_1 - C_4 -烷基、氰基- C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基、卤素- C_1 - C_4 -烷氧基、 C_1 - C_4 -烷氧基- C_1 - C_4 -烷氧基、 C_2 - C_4 -烯基和 C_2 - C_4 -炔基)。在某些实施方式中, R^c 和 R^d 各自独立地是氢或 C_1 - C_8 烷基。在某些实施方式中, R^c 和 R^d 各自是甲基。式(6)的示例性基团包括, 但不限于亚甲基、乙叉基、新戊叉基和异丙叉基。

[0038] 在某些实施方式中, X^a 可以具有式(7):



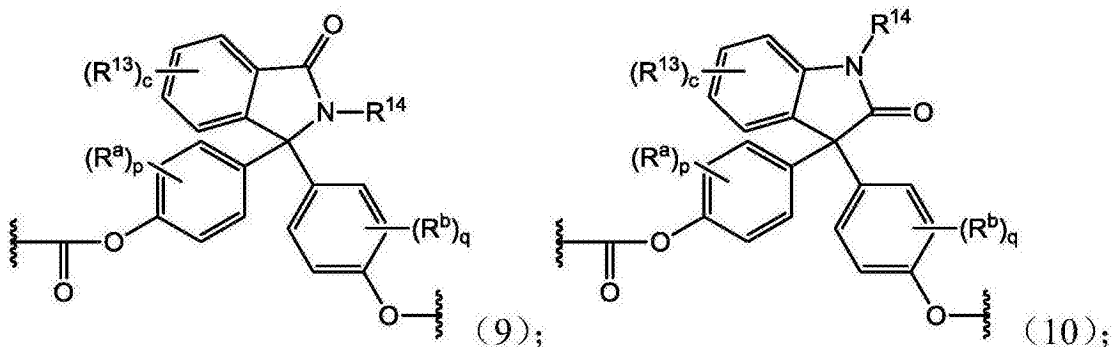
[0040] 其中, R^e 是二价 C_1 - C_{31} 基团。在某些实施方式中, R^e 是二价烃基(例如 C_{12} - C_{31} 烃基)、环烷叉基(例如 C_5 - C_{18} 环烷叉基)、亚环烷基(例如 C_5 - C_{18} 亚环烷基)、杂环烷叉基(例如 C_3 - C_{18} 杂环烷叉基)或式 $-B^1-G-B^2-$ 的基团, 其中 B^1 和 B^2 是相同或不同的亚烷基(例如 C_1 - C_6 亚烷基)并且 G 是环烷叉基(例如 C_3 - C_{12} 环烷叉基)或亚芳基(例如 C_6 - C_{16} 亚芳基), 其中所述烃基、环烷叉基、亚环烷基和杂环烷叉基各自独立地是未取代的或取代的(例如被1至3个独立地选自由以下各项组成的组的取代基取代: $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、卤素、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基- C_1 - C_4 -烷基、卤素- C_1 - C_4 -烷基、卤素- C_1 - C_4 -烷氧基- C_1 - C_4 -烷基、羟基- C_1 - C_4 -烷基、氨基- C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷基氨基- C_1 - C_4 -烷基、二(C_1 - C_4 -烷基)氨基- C_1 - C_4 -烷基、叠氮基- C_1 - C_4 -烷基、氰基- C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基、卤素- C_1 - C_4 -烷氧基、 C_1 - C_4 -烷氧基- C_1 - C_4 -烷氧基、 C_2 - C_4 -烯基和 C_2 - C_4 -炔基)。式(7)的示例性基团包括, 但不限于2-[2.2.1]-双环庚叉基、环己叉基、环戊叉基、环十二烷叉基和金刚烷叉基。

[0041] 式(5)的重复结构单元可以衍生自式(8)的二羟基单体单元:

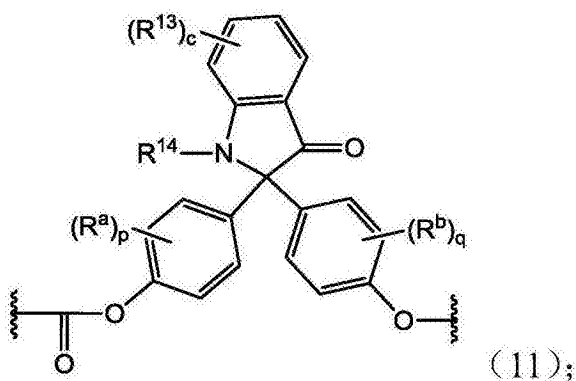


[0043] 其中, X^a 、 R^a 、 R^b 、 p 和 q 如以上所限定。在某些实施方式中, p 和 q 都是0; 并且 X^a 是异丙叉基。

[0044] 聚碳酸酯可以包含式(9)、式(10)、式(11)的重复单元或它们的组合:



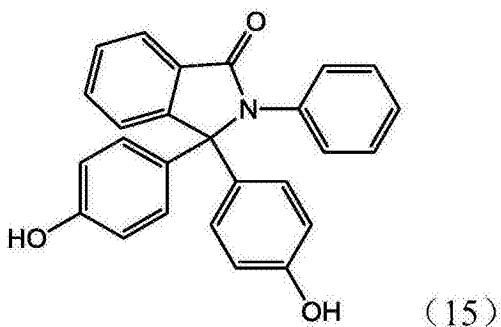
[0045]



[0046] 其中, R^{13} 每次出现独立地是卤素或 C_1 - C_6 烷基基团; R^{14} 独立地是 C_1 - C_6 烷基、苯基, 或者由多达五个卤素或 C_1 - C_6 烷基取代的苯基; R^a 和 R^b 每次出现各自独立地是卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烯基、 C_3 - C_8 环烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基; c 独立地是 0 至 4; 并且 p 和 q 各自独立地是 0 至 4。在具体的实施方式中, R^{14} 是 C_1 - C_6 烷基或苯基。在又一实施方式中, R^{14} 是甲基或苯基。在另一具体的实施方式中, c 是 0; p 是 0; 并且 q 是 0。

[0047] 式(12)的二羟基化合物可以具有式(15), 其可用于高耐热应用:

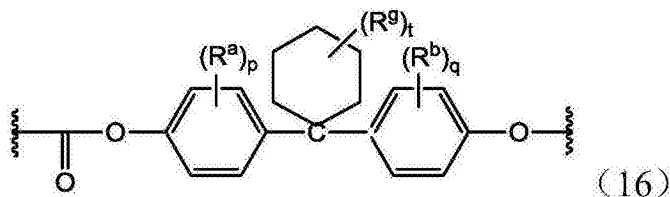
[0048]



[0049] (还称作 3,3-双(4-羟基苯基)-2-苯基异吲哚啉-1-酮(PPPBP))。

[0050] 聚碳酸酯可以包含式(16)的重复单元:

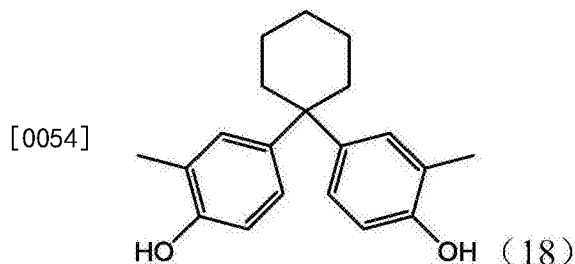
[0051]



[0052] 其中, R^a 和 R^b 各自独立地是卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烯基、 C_3 - C_8 环烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基; R^g 独立地是 C_1 - C_{12} 烷基或卤素, 或两个 R^g 基团连同它们附接的碳原子可以形成四元、五元

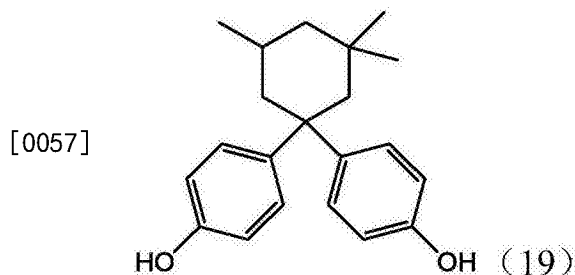
或六元环烷基;p和q各自独立地是0至4;并且t是0至10。可以将R^a和R^b布置到环己叉基桥连基团的间位。当取代基R^a、R^b和R^c包含适当的碳原子数时,它们可以是直链、环、双环、支链、饱和或不饱和的。在一个实例中,R^a、R^b和R^c各自独立地是C₁-C₄烷基,p和q各自是0或1,并且t是0至5。在另一实例中,R^a、R^b和R^c各自是甲基,p和q各自是0或1,并且t是0或3。环己叉基桥连的双酚可以是两摩尔的邻甲酚与一摩尔的环己酮的反应产物。在另一实例中,环己叉基桥连的双酚可以是两摩尔甲酚与一摩尔氢化异佛尔酮(例如1,1,3-三甲基-3-环己烷-5-酮)的反应产物。这类包含环己烷的双酚,例如两摩尔的苯酚与一摩尔的氢化异佛尔酮的反应产物,用于制造具有高玻璃化转变温度和高热变形温度的聚碳酸酯聚合物是有用的。包含环己基双酚的聚碳酸酯或包含上述的至少一种与其它双酚聚碳酸酯的组合,以商品名APEC®由Bayer Co.提供。

[0053] 式(17)的二羟基化合物可以具有式(18),其可用于高耐热(high heat)应用:



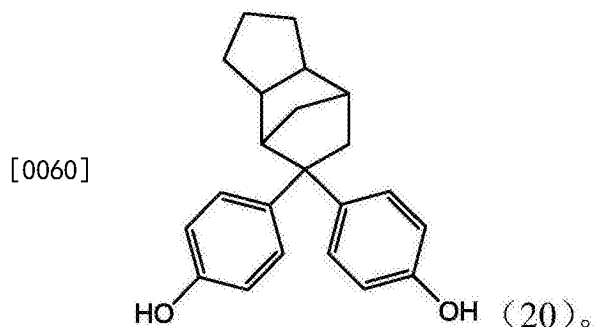
[0055] (还称作1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷(DMBPC))。

[0056] 式(17)的二羟基化合物可以具有式(19),其可用于高耐热应用:

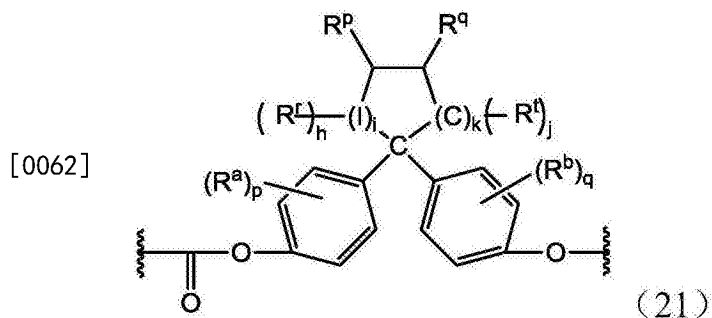


[0058] (还称作双酚异佛尔酮)。

[0059] 式(17)的二羟基化合物可以具有式(20),其可用于高耐热应用:

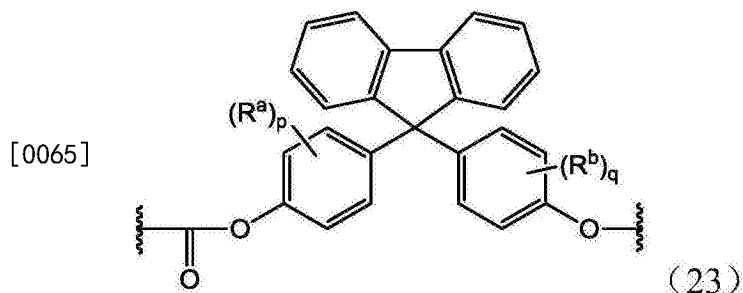


[0061] 聚碳酸酯可以包含式(21)的重复单元:



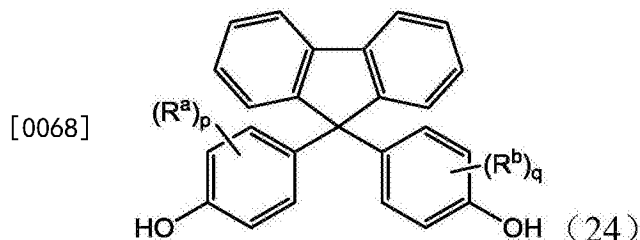
[0063] 其中, R^r 、 R^p 、 R^q 和 R^t 各自独立地是氢、卤素、氧或 C_1 - C_{12} 有机基团; R^a 和 R^b 各自独立地是卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烯基、 C_3 - C_8 环烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基; I 是直连键、碳或二价氧、硫或 $-N(Z)-$,其中 Z 是氢、卤素、羟基、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_6 - C_{12} 芳基或 C_1 - C_{12} 酰基; h 是0至2, j 是1或2, i 是0或1的整数, k 是0至3的整数, p 是0至4的整数,以及 q 是0至4的整数,条件是 R^r 、 R^p 、 R^q 和 R^t 中的至少两个一起是稠合的脂环族、芳香族或杂芳香族环。应当理解的是在稠环是芳香族的情况下,式(21)中所示的环将在环稠合处具有不饱和的碳碳键。当 i 是0、 h 是0以及 k 是1时,式(21)中所示的环包含4个碳原子;当 i 是0、 h 是0以及 k 是2时,所示的环包含5个碳原子,并且当 i 是0、 h 是0以及 k 是3时,环包含6个碳原子。在一个实施例中,两个相邻基团(例如, R^q 和 R^t 合起来)形成一个芳香族基团,并且在另一实施方式中, R^q 和 R^t 合起来形成一个芳香族基团以及 R^r 和 R^p 合起来形成第二芳香族基团。当 R^q 和 R^t 合起来形成芳香族基团时, R^p 可以是双键氧原子,即,酮。

[0064] 聚碳酸酯可以包含式(23)的重复单元:



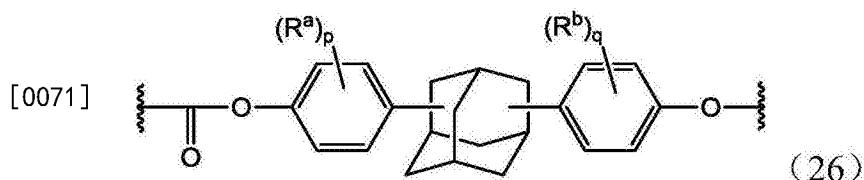
[0066] 其中, R^a 和 R^b 各自独立地是卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烯基、 C_3 - C_8 环烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基;并且 p 和 q 各自独立地是0至4。在某些实施方式中,每个 R^a 和 R^b 中的至少一个布置在环烷叉基桥连基团的间位。在某些实施方式中, R^a 和 R^b 各自独立地是 C_1 - C_3 烷基;并且 p 和 q 各自是0或1。在某些实施方式中, R^a 和 R^b 各自是甲基;并且 p 和 q 各自是0或1。

[0067] 式(23)的重复结构单元可以衍生自式(24)的二羟基单体单元:



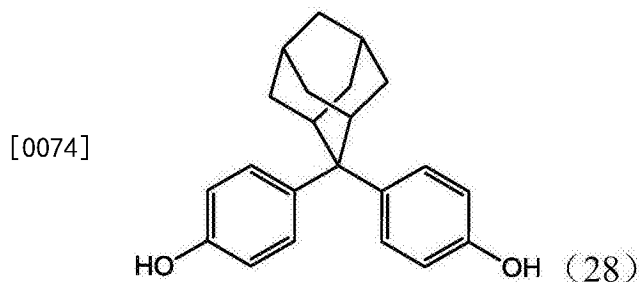
[0069] 其中, R^a 、 R^b 、 p 和 q 如以上所限定。美国专利号7,244,804中描述了可以赋予聚碳酸酯(作为共聚碳酸酯)高 T_g 的这种二羟基化合物,通过引用将其全部内容结合于此。

[0070] 聚碳酸酯可以包含式(26)的重复单元:



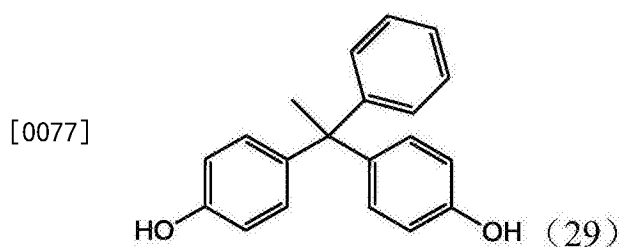
[0072] 其中, R^a 和 R^b 各自独立地是卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烯基、 C_3 - C_8 环烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基;并且 p 和 q 各自独立地是0至4。在某些实施方式中,每个 R^a 和 R^b 中的至少一个布置在环烷叉基桥连基团的间位。在某些实施方式中, R^a 和 R^b 各自独立地是 C_1 - C_3 烷基;并且 p 和 q 各自是0或1。在某些实施方式中, R^a 和 R^b 各自是甲基;并且 p 和 q 各自是0或1。

[0073] 式(27)的二羟基化合物可以具有式(28),其可用于高耐热应用:



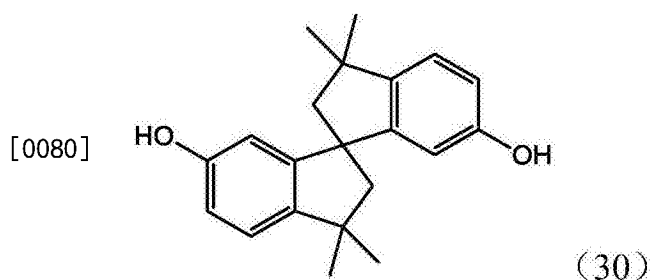
[0075] (也称作2,2-双(4-羟基苯基)金刚烷)。

[0076] 式(29)的二羟基化合物可用于高耐热应用:



[0078] (也称作4,4'-(1-苯乙烷-1,1-二基)联苯酚(双酚AP)或1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基-乙烷)。

[0079] 式(30)的二羟基化合物可用于高耐热应用:



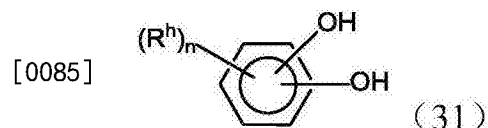
[0081] (也称作6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基螺(双)茚满)。

[0082] 包含在聚碳酸酯中的示例性单体包括,但不限于4,4'-二羟基联苯、1,1-双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)乙腈、双(4-羟基苯基)甲苯、双(4-羟基苯基)-1-萘基甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、1,2-双(4-羟基苯基)乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯乙烷、1,1-二氯-2,2-双(4-羟基苯基)乙烯、1,1-二溴-2,2-双(4-羟基苯基)乙烯、1,1-二氯-2,2-双(5-苯氧基-4-羟基苯基)乙烯、1,1-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(“双酚A”或“BPA”)、2-(4-羟基苯基)-2-(3-羟基苯基)丙烷、

2,2-双(4-羟基-2-甲基苯基)丙烷、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-乙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-正丙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-异丙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-仲丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-环己基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-烯丙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-甲氧基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)六氟丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)正丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、3,3-双(4-羟基苯基)-2-丁酮、1,1-双(4-羟基苯基)异丁烯、反式-2,3-双(4-羟基苯基)-2-丁烯、1,6-双(4-羟基苯基)-1,6-己二酮、2,2-双(4-羟基苯基)辛烷、1,1-双(羟基苯基)环戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)环十二烷、2,2-双(4-羟基苯基)金刚烷、(α,α' -双(4-羟基苯基)甲苯、4,4'-二羟基二苯甲酮、2,7-二羟基茚、双(4-羟基苯基)醚、乙二醇(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)亚砷、双(4-羟基苯基)砷、双(4-羟基苯基)二苯甲烷、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基螺(双)茚满(“螺二茚满双酚”)、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-dihydroxyphenoxathin)、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(dihydroxycarbazole)、2-苯基-3,3-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮(还称为3,3-双(4-羟基苯基)-2-苯基异吲哚-1-酮或“PPPBP”)、9,9-双(4-羟基苯基)茱和双酚异佛尔酮(还称为4,4'-(3,3,5-三甲基环乙烷-1,1-二基)双酚或“BPI”)、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷(“DMBPC”)、三茂基双酚(还被称为4,4'-(八氢-1H-4,7-甲桥-5,5-二基)联苯酚)、2,2-双(4-羟基苯基)金刚烷(“BCF”)、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯乙烷(“BPAP”)和3,3-双(4-羟基苯基)苯酐或它们的任意组合。

[0083] 可用于增加聚碳酸酯的Tg的示例性单体包括,但不限于双(4-羟基苯基)二苯基甲烷、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基螺(双)茚满(“螺二茚满双酚”)、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(dihydroxycarbazole)、2-苯基-3,3-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮(还称为3,3-双(4-羟基苯基)-2-苯基异吲哚-1-酮或“PPPBP”)、9,9-双(4-羟基苯基)茱和双酚异佛尔酮(还称为4,4'-(3,3,5-三甲基环乙烷-1,1-二基)联苯酚或“BPI”)、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷(“DMBPC”)、三茂基双酚(还被称为4,4'-(八氢-1H-4,7-甲桥-5,5-二基)联苯酚)、2,2-双(4-羟基苯基)金刚烷(“BCF”)、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯乙烷(“BPAP”)和3,3-双(4-羟基苯基)苯酐或它们的任意组合。

[0084] 可以使用的其他二羟基单体单元包括式(31)的芳香族二羟基化合物:



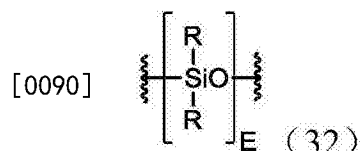
[0086] 其中,每个 R^h 独立地是卤素原子、 C_1 - C_{10} 烃基,如 C_1 - C_{10} 烷基基团或卤素取代的 C_1 - C_{10} 烃基,如卤素取代的 C_1 - C_{10} 烷基,并且n是0至4。当存在时,卤素通常是溴。

[0087] 式(31)表示的芳香族二羟基化合物的实例包括,但不限于间苯二酚、取代的间苯二酚化合物(例如5-甲基间苯二酚、5-乙基间苯二酚、5-丙基间苯二酚、5-丁基间苯二酚、5-叔丁基间苯二酚、5-苯基间苯二酚、5-枯基间苯二酚、2,4,5,6-四氟间苯二酚、2,4,5,6-四

溴间苯二酚)、儿茶酚、氢醌、取代的氢醌(例如2-甲基氢醌、2-乙基氢醌、2-丙基氢醌、2-丁基氢醌、2-叔丁基氢醌、2-苯基氢醌、2-枯基氢醌、2,3,5,6-四甲基氢醌、2,3,5,6-四叔丁基氢醌、2,3,5,6-四氟氢醌、2,3,5,6-四溴氢醌等以及它们的组合。

[0088] 组合物可以包含一种或多种聚碳酸酯聚硅氧烷共聚物。聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物的聚碳酸酯结构单元可以衍生自上文中描述的(2)、式(4)或式(8)的单体。二有机硅氧烷(本文也称为“硅氧烷”)单元可以是无规的或作为共聚物中的嵌段存在。

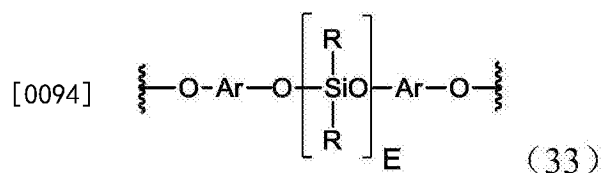
[0089] 聚硅氧烷嵌段包含式(32)的重复硅氧烷单元:



[0091] 其中,每个R独立地是C₁-C₁₃单价有机基团。例如,R可以是C₁-C₁₃烷基、C₁-C₁₃烷氧基、C₂-C₁₃烯基、C₂-C₁₃烯氧基、C₃-C₆环烷基、C₃-C₆环烷氧基、C₆-C₁₄芳基、C₆-C₁₀芳氧基、C₇-C₁₃芳基烷基、C₇-C₁₃芳烷氧基、C₇-C₁₃烷基芳基或C₇-C₁₃烷基芳氧基。上述基团可以被氟、氯、溴或碘,或它们的组合全部或部分地卤代。在期望透明聚(碳酸酯-硅氧烷)的情况下,R没有被卤素取代。可以在相同的共聚物中使用上述R基团的组合。

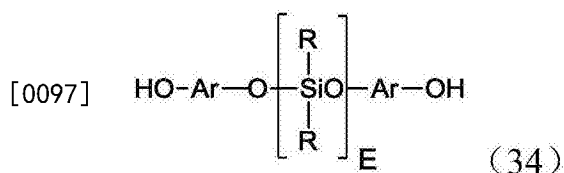
[0092] 根据组合物中每种组分的类型和相对量、组合物的期望特性以及类似考虑因素,式(32)中的E值可以广泛变化。通常,E具有2至1,000,特别是2至500、2至200或2至125、5至80或10至70的平均值。E可以具有10至80、10至40、40至80或40至70的平均值。当E具有较低的值(例如小于40)时,可以期望的是使用相对大量的聚(碳酸酯-硅氧烷)。相反,当E具有较高的值(例如,大于40)时,可以使用相对少量的聚(碳酸酯-硅氧烷)。可以使用第一和第二(或更多种)聚(碳酸酯-硅氧烷)的组合,其中第一共聚物的E的平均值小于第二共聚物的E的平均值。

[0093] 聚硅氧烷嵌段可以由式(33)的重复结构单元提供:



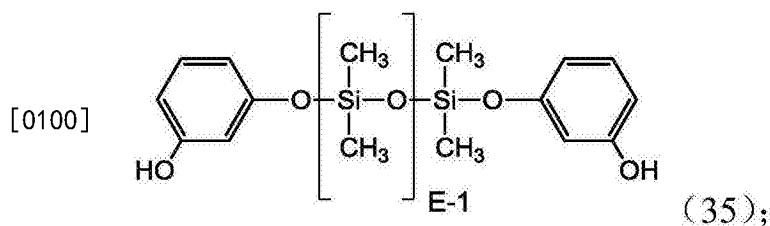
[0095] 其中,E和R如式(32)限定的,并且每个Ar独立地是取代或未取代的C₆-C₃₀亚芳基,其中键直接连接至芳香族部分。式(33)中的Ar基团可以衍生自C₆-C₃₀二羟基亚芳基化合物,例如上述中的式(2)、(4)或(8)的二羟基亚芳基化合物。具体的二羟基亚芳基化合物是1,1-双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)辛烷、1,1-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)正丁烷、2,2-双(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、双(4-羟基苯基)硫醚和1,1-双(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷。也可以使用包含上述二羟基亚芳基化合物中的至少一种的组合。

[0096] 包含式(33)的单元的聚碳酸酯可以衍生自对应的式(34)的二羟基化合物:

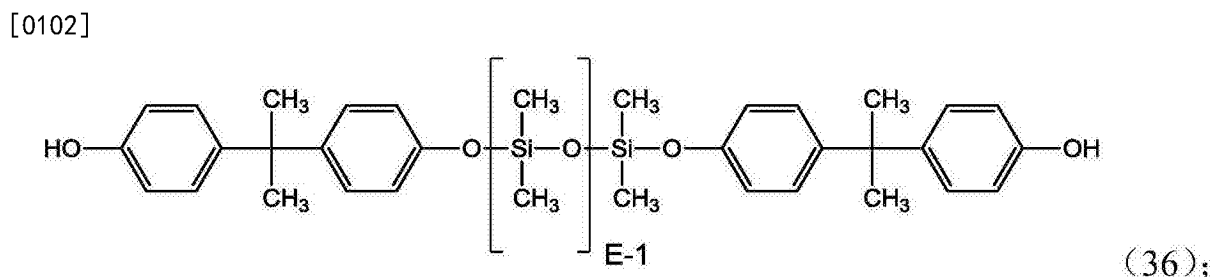


[0098] 其中, Ar、R和E如前文的描述。可以在相转移条件下通过二羟基芳香族化合物与, 例如 α, ω -双-乙酰氧基-聚二有机基硅氧烷低聚物的反应得到式(34)的化合物。也可以在除酸剂存在下, 由二羟基芳香族化合物与, 例如 α, ω -二氯-聚二甲基硅氧烷低聚物的缩合产物也可以得到式(34)的化合物。

[0099] 在具体的实施方式中, 在式(34)的Ar衍生自间苯二酚时, 二羟基芳香族化合物具有式(35):

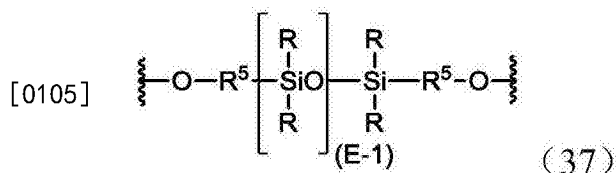


[0101] 或其中Ar衍生自双酚A, 并且二羟基芳香族化合物具有式(36):



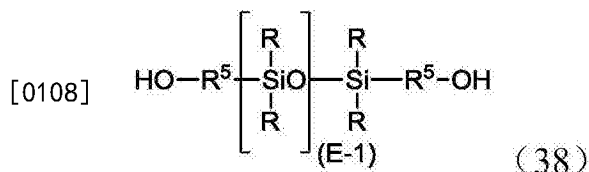
[0103] 其中, E具有20至75之间的平均值。

[0104] 聚二有机硅氧烷嵌段可以具有式(37):



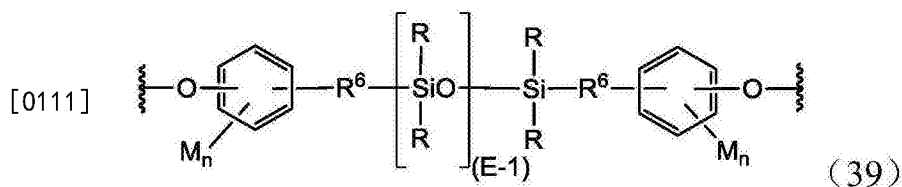
[0106] 其中, R和E如式(32)的描述, 并且每个 R^5 独立地是二价 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 有机基团, 如 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 芳基或 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基芳基。

[0107] 式(37)的聚硅氧烷嵌段可以衍生自对应的式(38)的二羟基化合物:



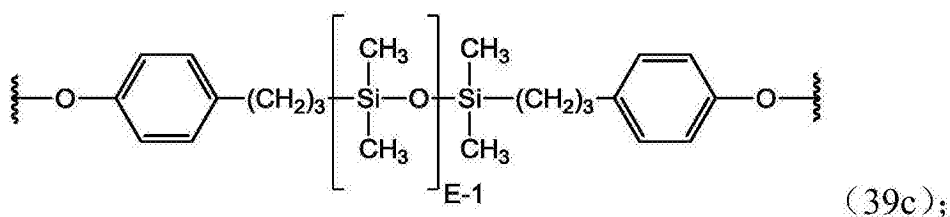
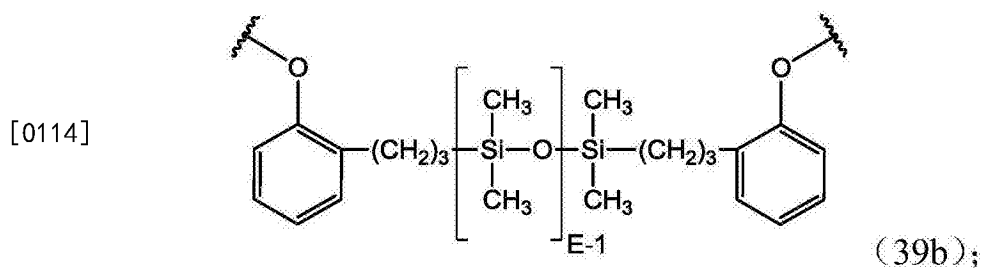
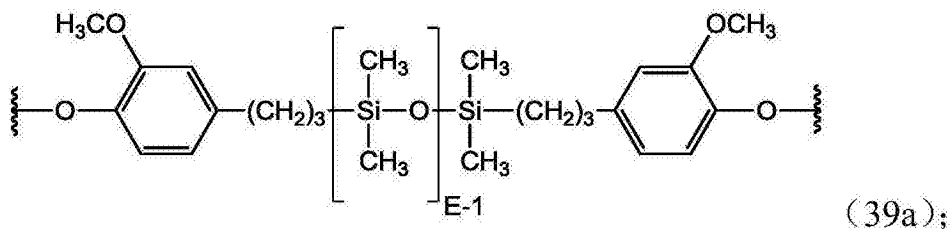
[0109] 其中, R和E和 R^5 如针对式(37)所描述的。

[0110] 在具体实施方式中, 聚硅氧烷嵌段是式(39):



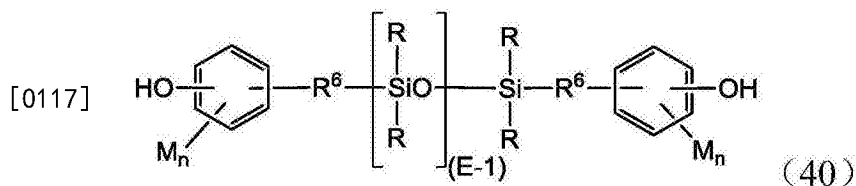
[0112] 其中,R和E如在式(32)中所限定的,R⁶是二价C₂-C₈脂肪族基团,每个M独立地是卤素、氰基、硝基、C₁-C₈硫代烷基、C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、C₂-C₈烯基、C₂-C₈烯氧基、C₃-C₈环烷基、C₃-C₈环烷氧基、C₆-C₁₀芳基、C₆-C₁₀芳氧基、C₇-C₁₂芳烷基、C₇-C₁₂芳烷氧基、C₇-C₁₂烷基芳基或C₇-C₁₂烷基芳氧基,并且每个n独立地是0、1、2、3或4。在实施方式中,M是溴或氯,烷基,如甲基、乙基或丙基,烷氧基,如甲氧基、乙氧基或丙氧基,或芳基,如苯基、氯苯基或甲苯基;R⁶是二亚甲基、三亚甲基或四亚甲基;并且R是C₁-8烷基、卤代烷基,如三氟丙基、氰基烷基,或芳基,如苯基、氯苯基或甲苯基。在另一实施方式中,R是甲基或甲基和三氟丙基的组合或甲基和苯基的组合。在又一实施方式中,每个R是甲基,每个R⁶是二价C₁-C₃脂肪族基团,每个M是甲氧基,且每个n是1。

[0113] 具体的聚硅氧烷嵌段是式(39a)至(39c):



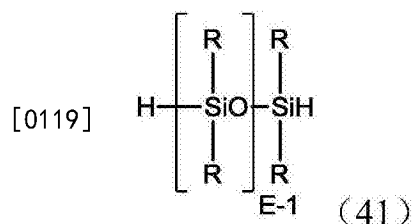
[0115] 或可以使用包含上述中的至少一种的组合,其中E具有2至200、2至125、5至125、5至100、5至50、20至80或5至20的平均值。在优选的实施方式中,聚硅氧烷嵌段是式(39a)。

[0116] 式(39)的聚硅氧烷嵌段可以衍生自对应的式(38)的二羟基聚硅氧烷:



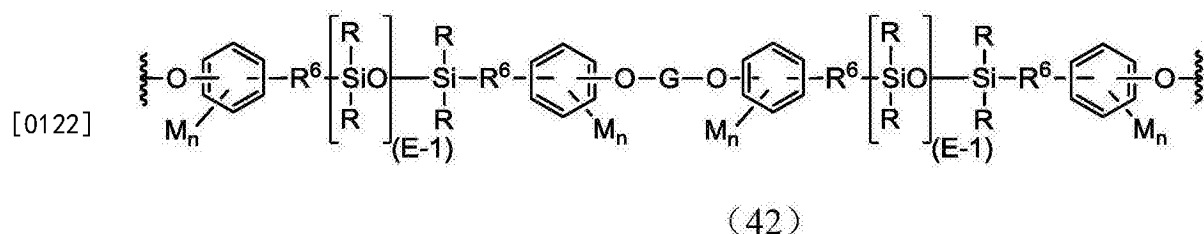
[0118] 其中,R、E、M、R⁶和n中的每个如针对式(39)所描述的。这种二羟基聚硅氧烷可以通

过影响硅氧烷氢化物和脂肪族不饱和一元酚之间的铂催化加成制得。氢化硅氧烷(siloxane hydride)可以具有式(41):



[0120] 其中,R和E如之前针对式(39)所限定的。示例性的脂肪族不饱和一元酚包括,例如丁香酚、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。例如可以通过Hoover的欧洲专利申请公开号0 524 731 A1,第5页,制备2的合成方法制备聚(碳酸酯-硅氧烷)。

[0121] 另外,其它的聚硅氧烷嵌段是式(42):



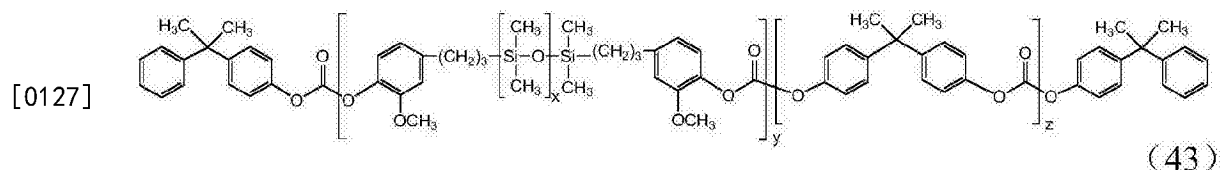
[0123] 其中,R、E、R⁶、M和n如式(39)所限定的,并且G是连接基团,例如式-C(=O)Ar¹C(=O)-的基团,其中Ar¹是取代或未取代的C₆-C₃₀亚芳基,例如亚苯基;式-C(=O)NHA²NHC(=O)-的基团,其中Ar²是取代或未取代的C₆-C₃₀亚芳基或式-Ar^{2a}X^aAr^{2a}-的基团,其中每个Ar^{2a}独立地是取代或未取代的C₆-C₁₂亚芳基,并且X^a是单键、-O-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(O)-或连接两个亚芳基的C₁-C₁₈有机基团桥连基团,例如,式-C(R^c)(R^d)-的取代或未取代的C₁-C₂₅烷叉基,其中R^c和R^d各自独立地是氢、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂环烷基、C₇-C₁₂芳基烷基,例如亚甲基,其中桥连基团和每个C₆亚芳基上的羟基取代基设置为C₆亚芳基上的彼此邻位、间位或对位(特别是对位);或式-P(=O)Ar³-的基团,其中Ar³是取代或未取代的C₆-C₃₀亚芳基,例如亚苯基。

[0124] 透明的聚(碳酸酯-硅氧烷)可以包含衍生自双酚A的式(1)的碳酸酯单元和如前文描述的聚硅氧烷单元,具体地式(39a)、(39b)、(39c)或包括上述中的至少一种的组合的聚硅氧烷单元(特别地是式39a),其中E具有4至50、4至15,特别地5至15、更特别地6至15、且仍更特别地7至10的平均值。基于聚碳酸酯共聚物的总重量,透明共聚物可以包含0.1至60重量百分数(wt%)、0.5至55wt%、0.5至45wt%、0.5至30wt%或0.5至20wt%的量的硅氧烷单元,条件是硅氧烷单元共价结合至聚碳酸酯共聚物的聚合物主链。可以使用在美国专利申请第2004/0039145A1号中描述的一个或两个管式反应器方法制备透明共聚物,或者可以使用在美国专利第6,723,864号中描述的方法合成聚(硅氧烷-碳酸酯)。

[0125] 聚(碳酸酯-硅氧烷)可以包含50至99重量百分数的碳酸酯单元和1至50重量百分数的硅氧烷单元。在此范围内,聚(碳酸酯-硅氧烷)可包含70至98重量百分数、更特别地75至97重量百分数的碳酸酯单元和2至30重量百分数、更特别地3至25重量百分数的硅氧烷单

元。

[0126] 在实施方式中,使用共混物,具体是双酚A均聚碳酸酯与双酚A嵌段和丁香酚封端的聚二甲基硅氧烷嵌段的聚(碳酸酯-硅氧烷)嵌段共聚物的共混物,其具有式(43):



[0128]

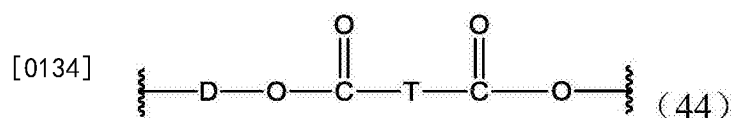
[0129] 其中,x是1至200、特别地5至85、特别地10至70、特别地15至65以及更特别地40至60;y是1至500或10至200,且z是1至1000或10至800。在实施方式中,x是1至200,y是1至90并且z是1至600,以及在另一实施方式中,x是30至50,y是10至30并且z是45至600。聚硅氧烷嵌段可以是随机分布或受控地分布在聚碳酸酯嵌段之间。

[0130] 在实施方式中,基于聚(碳酸酯-硅氧烷)的总重量,聚(碳酸酯-硅氧烷)包含10wt%或更少、特别地6wt%或更少以及更特别地4wt%或更少的聚硅氧烷,并且通常是光学上透明的且可商购自SABIC Innovative Plastics。在另一实施方式中,基于聚(碳酸酯-硅氧烷)的总重量,聚(碳酸酯-硅氧烷)包含10wt%或更高、特别地12wt%或更高以及更特别地14wt%或更高的聚(碳酸酯-硅氧烷),并且通常是光学上不透明的且可商购自SABIC Innovative Plastics。

[0131] 聚(碳酸酯-硅氧烷)可以具有通过凝胶渗透色谱,使用交联的苯乙烯-二乙烯基苯柱,在1毫克/毫升的样品浓度下测量且用聚碳酸酯标准校准的2,000至100,000道尔顿、特别地5,000至50,000道尔顿的重均分子量。

[0132] 聚(碳酸酯-硅氧烷)可以具有在300℃/1.2kg下测量的1至50立方厘米/10分钟(cc/10min)、特别地2至30cc/10min的熔融体积流动速率。可以使用不同流动特性的聚(碳酸酯-硅氧烷)的混合物来达到总体期望的流动特性。

[0133] 组合物可以包含一种或多种聚酯-聚碳酸酯共聚物。聚酯-聚碳酸酯可以包含式(44)的重复酯单元:



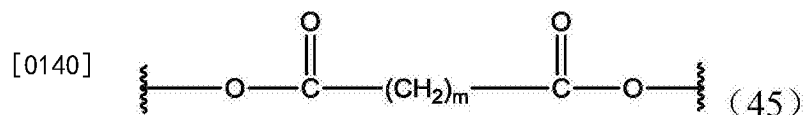
[0135] 其中,式(44)的O-D-O是衍生自二羟基化合物的二价基团,以及D可以是,例如包含C₆-C₂₀芳香族基团的一个或多个烷基或一个或多个C₆-C₂₀芳香族基团、C₂-C₁₀亚烷基、C₆-C₂₀脂环族基团、C₆-C₂₀芳香族基团或其中亚烷基包含2至6个碳原子、特别地2、3或4个碳原子的聚氧化烯基基团(polyoxyalkylene group)。D可以是具有直链、支链或环状(包括多环)结构的C₂-C₃₀亚烷基。O-D-O可以衍生自前文上描述的式(2)的化合物。O-D-O可以衍生自前文描述的式(4)的芳香族二羟基化合物。O-D-O可以衍生自上述的式(8)的芳香族二羟基化合物。

[0136] 在聚酯-聚碳酸酯中酯单元与碳酸酯单元的摩尔比可以广泛地变化,例如1:99至99:1、特别地10:90至90:10、更特别地25:75至75:25,取决于最终组合物的期望的特性,将其可选地扩大。

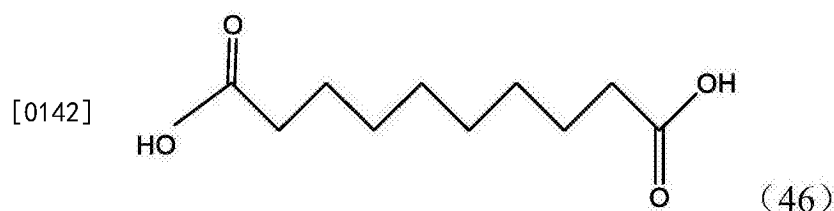
[0137] 式(44)的T可以是衍生自二羧酸的二价基团,并且可以是,例如C₂-C₁₀亚烷基、C₆-C₂₀脂环族基团、C₆-C₂₀烷基芳香族基团、C₆-C₂₀芳香族基团或衍生自二羟基化合物或其化学等价物的C₆-C₃₆二价有机基团。T可以是脂肪族基团,其中聚(脂肪族酯)-聚碳酸酯共聚物中的式(44)的碳酸酯单元与酯单元的摩尔比是99:1至60:40;以及基于聚合物组分的总重量,0.01至10重量百分数的含聚合物的化合物。T可以衍生自C₆-C₂₀直链脂肪族的阿尔法-欧米加(alpha-omega)($\alpha-\omega$)二羧酸酯。

[0138] 二酸(式(44)的酯单元中的T基团由其衍生)包括具有6至36个碳原子(可选地6至20个碳原子)的脂肪族二羧酸。C₆-C₂₀直链脂肪族阿尔法-欧米加($\alpha-\omega$)二羧酸可以是己二酸、癸二酸、3,3-二甲基己二酸、3,3,6-三甲基癸二酸、3,3,5,5-四甲基癸二酸、壬二酸、十二烷二酸、二聚体酸、环己烷二羧酸、二甲基环己烷二羧酸、降苡烷二羧酸、金刚烷二羧酸、环己烯二羧酸或C₁₄、C₁₈和C₂₀二酸。

[0139] 可以由式(45)进一步描述式(44)的聚酯-聚碳酸酯的酯单元,其中T是(CH₂)_m,其中m是4至40。



[0141] 饱和的脂肪族 $\alpha-\omega$ 二羧酸可以是己二酸、癸二酸或十二烷二酸。癸二酸是具有下式(46)的二羧酸:



[0143] 癸二酸具有202.25道尔顿的分子量、1.209克/cm³(25℃)的密度以及在100mm Hg下的294.4℃的熔点。癸二酸是从天然存在的蓖麻子中发现的蓖麻子油中提取的。

[0144] 可以用于制备聚酯单元的芳香族二羧酸的其他实例包括间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2-二(对羧基苯基)乙烷、4,4'-二羧基二苯醚、4,4'-二苯甲酸,以及包含前述酸的至少一种的组合。包含稠环的酸也可以存在于,如1,4-、1,5-或2,6-萘二甲酸中。具体的二羧酸可以是对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸或它们的组合。具体的二羧酸包括间苯二甲酸和对苯二甲酸的组合,其中间苯二甲酸与对苯二甲酸的重量比是91:9至2:98。

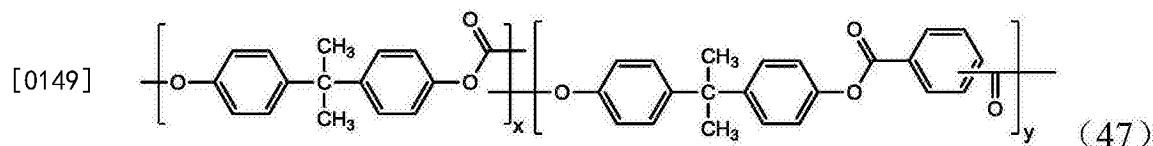
[0145] 式(44)的重复单元的D也可以是C₂-C₆亚烷基基团,并且T可以是对亚苯基、间亚苯基、萘、二价的脂环族基团或者它们的组合。这类聚酯包括聚(对苯二甲酸亚烷基酯)。

[0146] 还可以采用二酸的混合物。应当注意,尽管提及二酸,但是可采用任何酯前体,如酰基卤,特别是酰基氯,以及二酸的二芳香族酯,如二苯基酯,例如,癸二酸的二苯基酯。参考前文所提及的二酸碳原子的数目,其不包括可以包含在酯前体部分,例如联苯中的任何碳原子。可以期望的是至少4、5或6个碳键将酸基团分隔。这可以减少不期望的和不要的环状物质的形成。

[0147] 聚酯-聚碳酸酯的聚酯单元可以衍生自间苯二甲酸和对苯二甲酸(或它们的衍生物)的组合与间苯二酚的反应。在另一实施方式中,聚酯-聚碳酸酯的聚酯单元可以衍生自

间苯二甲酸和对苯二甲酸的组合与双酚A的反应。在实施方式中,聚碳酸酯单元可以衍生自双酚A。在另一具体的实施方式中,聚碳酸酯单元可以衍生自间苯二酚和双酚A,其中间苯二酚碳酸酯单元与双酚A碳酸酯单元的摩尔比为1:99至99:1。

[0148] 在某些实施方式中,聚酯-聚碳酸酯是式(47)的共聚物:



[0150] 其中,聚酯-聚碳酸酯包含双酚A碳酸酯嵌段和由双酚A与间苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯,或者间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的组合的共聚物制备的聚酯嵌段。此外,在聚酯-聚碳酸酯(47)中,基于100份的共聚物的总重量,x和y表示芳香族碳酸酯单元和芳香族酯单元各自的重量份。特别地,每种都基于单元x+y的总重量,碳酸酯含量x是从大于0至80wt%、5至70wt%、仍更特别地5至50wt%,并且芳香族酯含量y是20至小于100wt%、特别地30至95wt%、仍更特别地50至95wt%。对苯二甲酸与间苯二甲酸的重量比可以是在5:95至95:5的范围内。包含35至45wt%的碳酸酯单元以及55至65wt%的酯单元的聚酯-聚碳酸酯(47)(其中,酯单元具有45:55至55:45的间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的摩尔比)可以称为PCE;并且包含15至25wt%的碳酸酯单元以及75至85wt%的酯单元(具有98:2至88:12的间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的摩尔比)的共聚物可以被称为PPC。在这些实施方式中,PCE或PPC可衍生自双酚A和光气与异苯二酰氯和对苯二酰氯的反应,并且可以具有0.5至0.65分升/克的特性粘度(在25℃的温度下,在二氯甲烷中测得)。

[0151] 有用的聚酯可以包括芳香族聚酯、包括聚(亚烷基芳基化物)的聚(亚烷基酯)以及聚(亚环烷基二酯)。芳香族聚酯可以具有根据式(44)的聚酯结构,其中D和T各自是如前文中描述的芳香族基团。有用的芳香族聚酯可以包括,例如聚(间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚)酯,聚(间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-双酚A)酯,聚[(间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚)酯-共聚-(间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-双酚A)]酯,或包含这些的至少一种的组合。

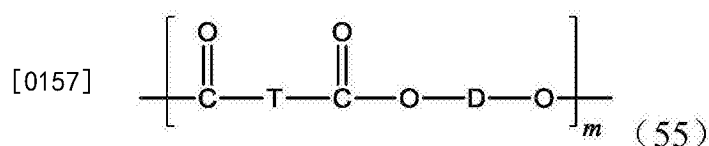
[0152] 可以将封端剂结合至聚碳酸酯中。示例性的链终止剂包括某些一元酚化合物(即,具有单个游离羟基的苯基化合物)、一元酰氯、一元羧酸和/或单氯甲酸酯。由苯酚和C₁-C₂₂烷基取代的苯酚,如对-枯基苯酚、间苯二酚单苯甲酸酯和对-叔丁基苯酚、甲酚和二元酚的单醚,如对甲氧基苯酚举例说明酚链终止剂。示例性的链终止剂还包括氰基苯酚,如,例如4-氰基苯酚、3-氰基苯酚、2-氰基苯酚和多氰基苯酚。可以特别使用含具有8至9个碳原子的支链烷基取代基的烷基取代的苯酚。

[0153] 聚碳酸酯可以包含支链基团,条件是这样的支链不会显著不利影响期望的聚碳酸酯的特性。可以通过在聚合期间添加支化剂来制备支链聚碳酸酯嵌段。这些支化剂包括包含至少三个选自以下各项的官能团的多官能有机化合物:羟基、羧基、羧酸酐、卤代甲酰基和上述官能团的混合物。具体实例包括偏苯三酸,偏苯三酸酐,偏苯三酰氯,三(对-羟基苯基)乙烷,靛红-双-苯酚,三苯酚TC(1,3,5-三((对-羟基苯基)异丙基)苯),三苯酚PA(4(4(1,1-双(对羟基苯基)-乙基)-α,α-二甲基苄基)苯酚),4-氯甲酰基邻苯二甲酸酐,苯均三酸,和二苯甲酮四羧酸。支化剂的添加水平可以是0.05至6.0wt%。可以使用包含直链聚碳酸酯和支链聚碳酸酯的混合物。

[0154] 可以通过方法,如界面聚合和熔融聚合制备聚碳酸酯(例如,均聚碳酸酯、共聚碳酸酯、聚碳酸酯聚硅氧烷共聚物、聚酯-聚碳酸酯、含异山梨醇的聚碳酸酯)。通常使用界面聚合来制备高T_g的共聚碳酸酯。

[0155] 通过界面聚合生产的聚碳酸酯可以具有150ppm或更低、100ppm或更低,或者50ppm或更低的芳基羟基端基含量。通过熔融聚合生产的聚碳酸酯可以具有大于或等于350ppm、大于或等于400ppm、大于或等于450ppm、大于或等于500ppm、大于或等于550ppm、大于或等于600ppm、大于或等于650ppm、大于或等于700ppm、大于或等于750ppm、大于或等于800ppm或850ppm的芳基羟基端基含量。

[0156] 组合物可以包含一种或多种聚酯。聚酯可以是均聚物或共聚物。聚酯可以是半结晶材料。聚酯可以是具有式(55)的重复结构单元的直链或支链热塑性聚酯,

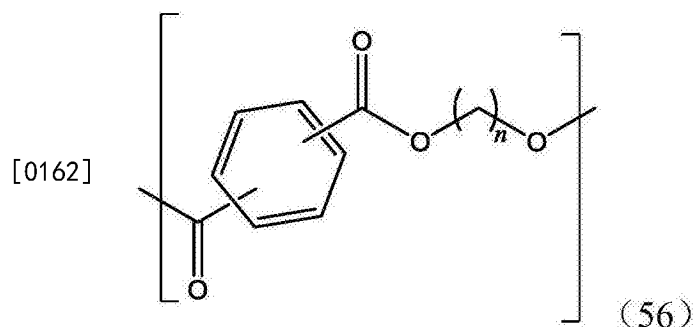


[0158] 其中,每个T独立地是二价脂肪族基团、二价脂环族基团、二价芳香族基团或聚氧化烯基团,或者它们的组合;每个D独立地是二价脂肪族基团、二价脂环族基团、二价芳香族基团或者它们的组合;并且m是选自25至1000的整数。在某些实施方式中,T和D基团每次出现时各自独立地选自C₂-C₁₂亚烷基基团、C₆-C₁₂脂环族基团、C₆-C₂₀芳香族基团以及聚氧化烯基团,其中聚氧化烯的亚烷基包含2-6个且最常见2或4个碳原子。在某些实施方式中,T每次出现时独立地选自苯基和萘基,并且D每次出现时独立地选自亚乙基、亚丙基、亚丁基和二亚甲基环己烯。聚酯可以具有任何的端基构造。端基可以是例如,羟基、羧酸或酯端基。在一些情况下,聚酯可以具有15至40meq/Kg的羧酸(COOH)端基含量。

[0159] 聚酯可以具有在25℃,在氯仿中确定的0.05至1.5分升/克(dl/gm)、特别地0.3至1.5dl/gm以及更特别地0.45至1.2dl/gm的特性粘度。聚酯可以具有通过凝胶渗透色谱(GPC)测量的10,000至200,000道尔顿、特别地20,000至100,000道尔顿的重均分子量。

[0160] 在某些实施方式中,聚酯可以用后(消费后的,post-consumer)(再循环的)聚酯,如再循环的PET或类似的再循环树脂。这种再循环的树脂可商购自各种来源,如瓶子(例如具有0.5至2.5摩尔百分数的二乙二醇(DEG)含量以及10至500ppm的选自由Ti、Sb、Sn、Zn、Ge、Zr、Co或它们的混合物组成的组的金属的用的PET瓶子)、膜和纤维。

[0161] 在某些实施方式中,聚酯可以具有式(56)的重复单元:

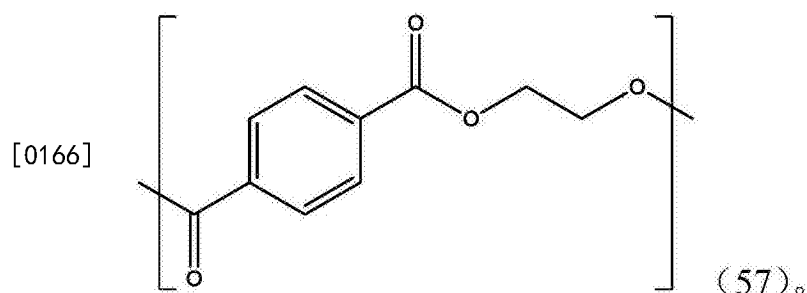


[0163] 其中,n每次出现独立地选自1至10。在某些实施方式中,亚苯基环衍生自间苯二甲酸、对苯二甲酸或它们的组合。

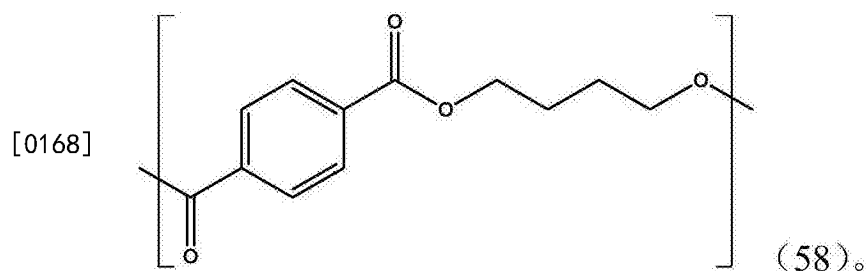
[0164] 示例性的聚酯包括,但不限于聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(“PET”);聚(对苯二甲酸

1,4-丁二醇酯) (“PBT”); 聚(萘二甲酸乙二醇酯) (“PEN”); 聚(萘二甲酸丁二醇酯) (“PBN”); 聚(对苯二甲酸丙二醇酯) (“PPT”); 聚(1,4-亚环己基二亚甲基)对苯二甲酸酯 (“PCT”); 聚(1,4-亚环己基二亚甲基1,4-环己烷二羧酸酯) (“PCCD”); 聚(亚环己基二亚甲基对苯二甲酸酯)二醇 (“PCTG”); 聚(对苯二甲酸乙二醇酯)二醇 (“PETG”); 和聚(1,4-亚环己基二亚甲基对苯二甲酸酯-共聚-间苯二甲酸酯) (“PCTA”)。在某些实施方式中, 聚酯可以是基于聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和/或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)聚合物的半结晶材料。

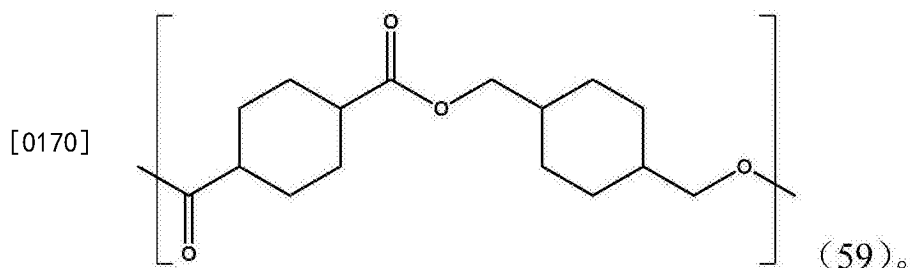
[0165] 在某些实施方式中, 聚酯是聚(对苯二甲酸乙二醇酯) (“PET”)。PET可以具有大于或等于0.55dl/g的特性粘度(IV)。PET可以具有大于或等于0.75dl/g的特性粘度(IV)。PET可以具有0.535dl/g的特性粘度(IV), 和20meq/Kg COOH的羧酸(COOH)端基含量。PET树脂可以具有0.8%的二乙二醇(DEG)含量。PET可以包含式(57)的重复单元:



[0167] 在某些实施方式中, 聚酯是聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯) (“PBT”)。PBT可以具有1.1dl/g的特性粘度(IV), 以及38meq/Kg COOH的羧酸(COOH)端基含量, 并且在本文中可以被称为PBT 315, 其是以商品名称VALOX 315出售自SABIC Innovative Plastics。PBT 315可以具有使用聚苯乙烯标准测量的115,000g/mol^[±1,000g/mol]的重均分子量。PBT可以具有0.66dl/g的特性粘度(IV), 以及17meq/Kg COOH的羧酸(COOH)端基含量, 并且在本文中可以被称为PBT 195, 其是以商品名称VALOX 195出售自SABIC Innovative Plastics。PBT 195可以具有使用聚苯乙烯标准测量的66,000g/mol^[±1,000g/mol]的重均分子量。PBT可以包含式(58)的重复单元:

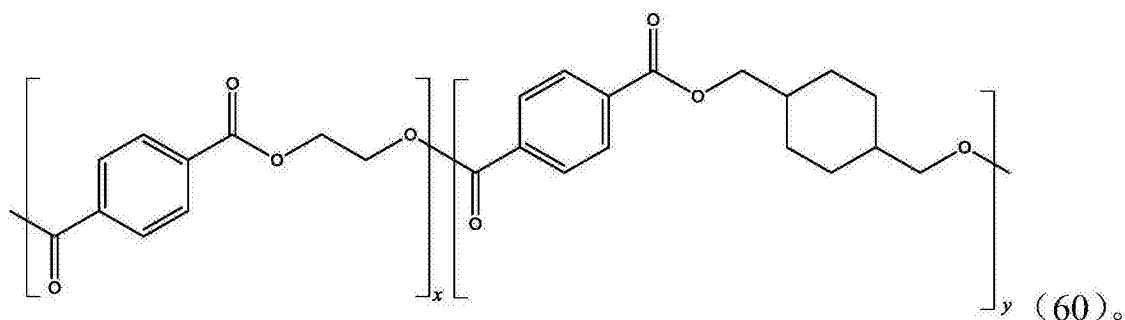


[0169] 在某些实施方式中, 聚酯是聚(1,4-亚环己基二亚甲基1,4-环己烷二羧酸酯) (“PCCD”), 还被称为聚(1,4-环己烷-二甲醇-1,4-二羧酸酯)。PCCD可以具有41,000至60,000的重均分子量和1.506至1.508的折射指数。PCCD可以具有80,000g/mol的重均分子量。PCCD可以具有式(59)的重复单元:



[0171] 在某些实施方式中,聚酯是聚(亚环己基二亚甲基对苯二甲酸酯)二醇(“PCTG”)或聚(对苯二甲酸乙二醇酯)二醇(“PETG”),两者都可以被称作聚(对苯二甲酸乙二醇酯)-共-(1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯)。PCTG和PETG是衍生自对苯二甲酸,以及乙二醇和环己烷二甲醇的二醇的共聚酯。PCTG和PETG共聚酯可以具有式(60):

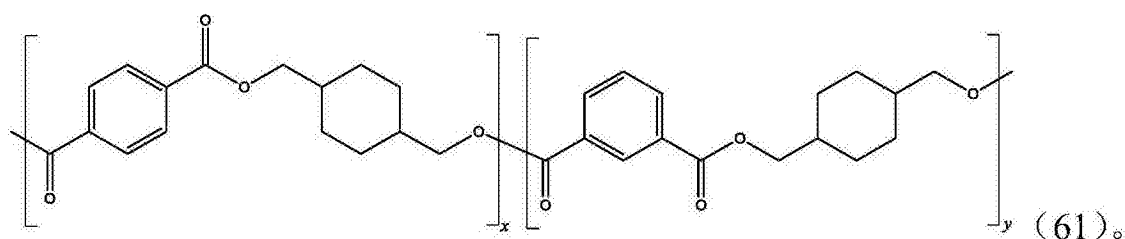
[0172]



[0173] PCTG的二醇含量可以是大于50mol%的环己烷二甲醇;并且PETG的二醇含量可以是小于50mol%的环己烷二甲醇。在某些实施方式中,PCTG可以具有80mol%的环己烷二甲醇二醇含量以及20mol%的乙二醇二醇含量。PCTG可以具有使用聚苯乙烯标准测量的70,000g/mol $[\pm 1,000\text{g/mol}]$ 的重均分子量。PETG可以具有使用聚苯乙烯标准测量的70,000g/mol $[\pm 1,000\text{g/mol}]$ 的重均分子量。

[0174] 在某些实施方式中,聚酯是聚(1,4-亚环己基二亚甲基对苯二甲酸酯-共聚-间苯二甲酸酯)(“PCTA”)。PCTA共聚酯可以具有式(61):

[0175]



[0176] 可以使用二羧酸(例如,脂肪族二羧酸、脂环族二羧酸、芳香族二羧酸和它们的组合)和二醇(例如,脂肪族二醇、脂环族二醇、芳香族二醇和它们的组合)来制备聚酯。还可以使用二羧酸的化学等价物(例如,酸酐、酰基氯、酰基溴、羧酸盐或酯)和二醇的化学等价物(例如,酯,特别是 C_1 - C_8 酯,如乙酸酯)来制备聚酯。

[0177] 可以用于制备聚酯的芳香族二羧酸包括,但不限于间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2-二(对-羧基苯基)乙烷、4,4'-二羧基二苯基醚、4,4'-二苯甲酸等,以及1,4-或1,5-萘二羧酸等。可以使用间苯二甲酸和对苯二甲酸的组合。间苯二甲酸与对苯二甲酸的重量比可以是,例如91:9至2:98或25:75至2:98。可以用于制备聚酯的含稠环的二羧酸包括,但不限于

1,4-、1,5-和2,6-萘二羧酸。示例性的脂环族二羧酸包括,但不限于十氢萘二羧酸、降冰片烯二羧酸、二环辛烷二羧酸和1,4-环己烷二羧酸。

[0178] 可以用于制备聚酯的脂肪族二醇包括,但不限于1,2-乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-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、二甲醇十氢萘、二甲醇二环辛烷、1,4-环己烷二甲醇以及它的顺式和反式异构体、三乙二醇醚、1,10-癸二醇等和它们的组合。二醇可以是乙二醇和/或1,4-丁二醇。二醇可以是1,4-丁二醇。二醇可以是具有少量(例如,0.5至5.0百分数)的二乙二醇的乙二醇。可以用于制备聚酯的芳香族二醇包括,但不限于间苯二酚、氢醌、儿茶酚、1,5-萘二酚、2,6-萘二酚、1,4-萘二酚、4,4'-二羟基联苯、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)砜等和它们的组合。

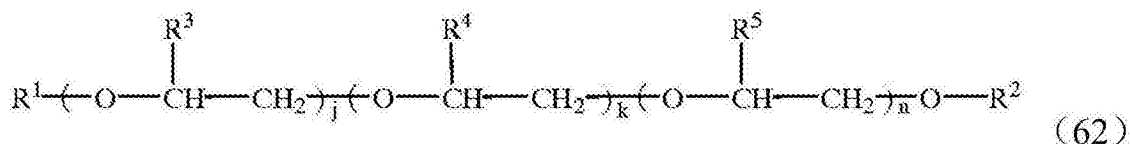
[0179] 可以通过界面聚合或熔融方法缩合,通过溶液相缩合,或通过酯交换聚合得到聚酯,其中例如,使用酸催化二烷基酯(如对苯二甲酸二甲酯)可以与乙二醇进行酯交换,以产生聚(对苯二甲酸乙二醇酯)。可以使用支链聚酯,其中结合了支化剂,例如具有三个或更多个羟基的二醇或三官能或多官能的羧酸。此外,根据组合物的最终用途,有时期望在聚酯上具有多种浓度的酸和羟基端基。

[0180] 组合物可以包含一种或多种羟基官能化的流动促进剂。

[0181] 流动促进剂可以是亚烷基二醇。合适的亚烷基二醇包括,但不限于乙二醇、丙二醇和聚(亚烷基二醇),如聚乙二醇、聚丙二醇、聚(1,4-亚丁基)二醇、嵌段或无规的聚(乙二醇)-共聚-(丙二醇)共聚物和它们的组合。

[0182] 聚(亚烷基二醇)可以具有式(62),

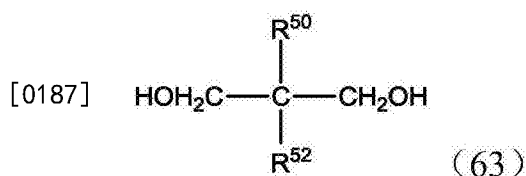
[0183]



[0184] 其中, R^1 和 R^2 独立地表示-H、 $-C_1-C_{22}$ 烷基、 $-COC_1-C_{21}$ 烷基、未取代的 $-C_6-C_{14}$ 芳基(例如,苯基、萘基和蒽基)、烷基取代的 $-C_6-C_{14}$ 芳基或-四氢化糠基; R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地表示-H或 $-CH_3$;并且j、k和n各自独立地表示2至200的整数。

[0185] 聚(亚烷基二醇)可以具有1,500至2,500g/mol或2,000g/mol $[\pm 1,000g/mol]$ 的分子量(M_n)。聚(亚烷基二醇)可以具有大于或等于1,000g/摩尔、大于或等于1,500g/摩尔、大于或等于2,000g/摩尔、大于或等于2,500g/摩尔、大于或等于3,000g/摩尔、大于或等于3,500g/摩尔、大于或等于4,000g/摩尔、大于或等于4,500g/摩尔、大于或等于5,000g/摩尔、大于或等于5,500g/摩尔、大于或等于6,000g/摩尔、大于或等于6,500g/摩尔、大于或等于7,000g/摩尔、大于或等于7,500g/摩尔、大于或等于8,000g/摩尔、大于或等于8,500g/摩尔、大于或等于9,000g/摩尔、大于或等于9,500g/摩尔,或者大于或等于10,000g/摩尔的数均分子量。

[0186] 流动促进剂可以是式(63)的多元醇化合物:



[0188] 其中, R^{50} 是 NH_2 或 CH_2OH ; 并且 R^{52} 是 C_1 - C_{20} 烷基基团、 C_3 - C_{20} 环烷基基团、 C_6 - C_{20} 芳基基团、 C_1 - C_{20} 烷氧基基团或 C_6 - C_{20} 芳氧基基团, 其中所述烷基、环烷基、芳基、烷氧基和芳氧基各自独立地是未取代的或被一个或多个羟基取代。在某些实施方式中, 式 (63) 包含至少三个羟基甲基基团或至少两个羟基甲基基团和一个氨基。

[0189] 式 (63) 的示例性化合物包括, 但不限于 1,1-二羟甲基-1-氨基乙烷 (DAE)、1,1-二羟甲基-1-氨基丙烷 (DAP)、三(羟甲基)氨基甲烷 (THAM)、1,1,1-三羟甲基丙烷 (TMP)、1,1,1-三羟甲基乙烷、季戊四醇 (PETOL)、二季戊四醇、三季戊四醇、1,1,1-三羟甲基戊烷或它们的任意组合。

[0190] 在某些实施方式中, 羟基官能化的流动促进剂是乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚(1,4-亚丁基)二醇、嵌段或无规的聚(乙二醇)-共聚-(丙二醇)共聚物、三(羟甲基)氨基甲烷 (“THAM”)、山梨醇、蔗糖、果糖、葡萄糖、单硬脂酸甘油酯 (“GMS”)、三硬脂酸甘油酯 (“GTS”) 或它们的组合。

[0191] 在某些实施方式中, 羟基官能化的流动促进剂是羟基官能化的芳香族化合物。羟基官能化的芳香族化合物可以是单芳基 (例如, 1,4-二羟基苯或 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷)、双芳基 (例如, BPA) 或羟基官能化的低聚芳基或聚芳基部分。

[0192] 在某些实施方式中, 羟基官能化的流动促进剂是具有大于或等于 350ppm、大于或等于 400ppm、大于或等于 450ppm、大于或等于 500ppm、大于或等于 550ppm、大于或等于 600ppm、大于或等于 650ppm、大于或等于 700ppm、大于或等于 750ppm、大于或等于 800ppm 或大于或等于 850ppm 芳基羟基端基含量的聚碳酸酯 (例如, 通过熔融聚合产生的聚碳酸酯)。

[0193] 在某些实施方式中, 羟基官能化的流动促进剂是具有 $3,350\text{g/mol}$ [$\pm 1,000\text{g/mol}$] 的重均分子量的聚乙二醇 (PEG); 具有 $10,000\text{g/mol}$ [$\pm 1,000\text{g/mol}$] 的重均分子量的 PEG; 具有 $35,000\text{g/mol}$ [$\pm 1,000\text{g/mol}$] 的重均分子量的 PEG; 或具有 $2,000\text{g/mol}$ [$\pm 1,000\text{g/mol}$] 的重均分子量的聚丙二醇 (PPG)。

[0194] 基于组合物的总重量, 羟基官能化的流动促进剂可以以按重量计 0.01 至 2% 以及优选地 0.05 至 1% 的量存在于组合物中。

[0195] 组合物可以包含其他的组分, 如一种或多种添加剂。合适的添加剂包括, 但不限于抗冲改性剂、UV 稳定剂、着色剂、阻燃剂、热稳定剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂、填料、增强剂、抗氧化剂、抗静电剂、发泡剂、抗滴落剂和辐射稳定剂。

[0196] 共混组合物可以具有期望特性的组合。

[0197] 可以使用 ISO 11443 或 ASTM D3835 确定共混组合物的熔体粘度 (MV)。熔体粘度是在加工设备所通用的温度和剪切条件下, 组合物的流变特征的量度。对于熔体粘度, 较低的值表明组合物易于流动。可以在不同温度 (例如, 260°C 、 280°C 、 300°C 、 316°C 或 330°C) 和不同的剪切速率 (例如, $1,500$ 或 $5,000\text{秒}^{-1}$) 下确定熔体粘度。一般通过挤压熔融的组合物使其通过模具, 同时测量在全部或部分模具内的压差来确定熔体粘度。例如, 可以通过 Kayeness 毛细管粘度计 (例如, 具有 20:1 的毛细管长度: 直径比, 1.0 毫米的毛细管直径, 180 度的毛细

管进入角,以及4分钟的停留时间)测量熔体粘度。可以将熔体粘度报告为帕斯卡-秒并且可以将剪切速率报告为秒的倒数。在 $5,000\text{s}^{-1}$ 的剪切速率下测量的熔体粘度可以被称为高剪切的熔体粘度值。

[0198] 共混组合物可以具有根据ISO 11443在 300°C 下在 $1,500\text{s}^{-1}$ 剪切速率下测量的或根据ISO 11443在 316°C 下在 $5,000\text{s}^{-1}$ 剪切速率下测量的50MPa至400MPa、50MPa至375MPa、50MPa至350MPa、50MPa至325MPa、50MPa至300MPa、50MPa至275MPa、50MPa至250MPa、50MPa至225MPa、50MPa至200MPa、50MPa至175MPa、50MPa至150MPa、100MPa至375MPa、100MPa至350MPa、100MPa至325MPa、100MPa至300MPa、100MPa至275MPa、100MPa至250MPa、100MPa至225MPa或100MPa至200MPa的熔体粘度。

[0199] 可以使用ISO 1133或ASTM D 1238确定共混组合物的熔体体积流动速率(经常缩写为MVR)。MVR测量在规定的温度和负荷下在规定的时期内通过孔挤出的组合物的体积。在特定温度下聚合物组合物的MVR值越高,在该特定温度下组合物的流动性越大。

[0200] 例如,通过将少量的聚合物组合物装填(pack)至挤出机的挤出机料筒中,可以测量MVR。可以在特定温度下预热组合物规定量的时间(经常将测试温度设置为所表征材料的熔融区域或稍高)。预热组合物后,将特定重量(例如,2.16kg重量)引入至活塞,其作为导致熔融的聚合物组合物挤出的介质。重量在活塞上施加力,并且从而将力施加至熔融聚合物组合物,且熔融组合物流经模具,其中以每时间,如每十分钟立方厘米($\text{cm}^3/10\text{min}$)为单位测量熔融组合物的排出量(displacement)。

[0201] 组合物可以具有使用ISO 1133方法在2.16kg负荷、 330°C 温度、360秒停留时间下的2至 $300\text{cm}^3/10\text{min}$ 、2至 $200\text{cm}^3/10\text{min}$ 、2至 $100\text{cm}^3/10\text{min}$ 、10至 $300\text{cm}^3/10\text{min}$ 、20至 $300\text{cm}^3/10\text{min}$ 、30至 $300\text{cm}^3/10\text{min}$ 、40至 $300\text{cm}^3/10\text{min}$ 、50至 $300\text{cm}^3/10\text{min}$ 、60至 $300\text{cm}^3/10\text{min}$ 、70至 $300\text{cm}^3/10\text{min}$ 、80至 $300\text{cm}^3/10\text{min}$ 、90至 $300\text{cm}^3/10\text{min}$ 、100至 $300\text{cm}^3/10\text{min}$ 、50至 $200\text{cm}^3/10\text{min}$ 、75至 $175\text{cm}^3/10\text{min}$ 或100至 $150\text{cm}^3/10\text{min}$ 的MVR。

[0202] 可以使用ISO 1133或ASTM D 1238确定共混组合物的熔体流动速率(常常缩写为MFR)。MFR测量在规定的温度和负荷下,在规定的时段内通过孔挤出的组合物的质量。在特定温度下聚合物组合物的MFR值越高,在该特定的温度下组合物的流动性越大。

[0203] 组合物可以具有使用ISO 1133方法,在2.16kg负荷、 330°C 温度、360秒停留时间的2至 $500\text{g}/10\text{min}$ 、2至 $300\text{g}/10\text{min}$ 、2至 $200\text{g}/10\text{min}$ 、2至 $100\text{g}/10\text{min}$ 、10至 $500\text{g}/10\text{min}$ 、20至 $500\text{g}/10\text{min}$ 、30至 $500\text{g}/10\text{min}$ 、40至 $500\text{g}/10\text{min}$ 、50至 $500\text{g}/10\text{min}$ 、60至 $500\text{g}/10\text{min}$ 、70至 $500\text{g}/10\text{min}$ 、80至 $500\text{g}/10\text{min}$ 、90至 $500\text{g}/10\text{min}$ 、100至 $500\text{g}/10\text{min}$ 、50至 $300\text{g}/10\text{min}$ 、75至 $250\text{g}/10\text{min}$ 或100至 $200\text{g}/10\text{min}$ 的MFR。

[0204] 使用差示扫描量热法(DSC),例如用 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率并使用用于确定 T_g 的第二加热曲线,可以确定共混组合物的玻璃化转变温度(T_g)。

[0205] 组合物可以具有 120°C 至 230°C 、 140°C 至 185°C 、 145°C 至 180°C 、 150°C 至 175°C 、 155°C 至 170°C 或 160°C 至 165°C 范围内的玻璃化转变温度的范围。组合物可以具有 150°C 、 151°C 、 152°C 、 153°C 、 154°C 、 155°C 、 156°C 、 157°C 、 158°C 、 159°C 、 160°C 、 161°C 、 162°C 、 163°C 、 164°C 、 165°C 、 166°C 、 167°C 、 168°C 、 169°C 、 170°C 、 171°C 、 172°C 、 173°C 、 174°C 或 175°C 的玻璃化转变温度。

[0206] 根据ISO 75或ASTM D648可以确定共混组合物的热挠曲温度或热变形温度(常常

缩写为HDT)。HDT是耐热性的量度并且是材料随着时间承受来自热量的变形的能力的指标。HDT值越高表明耐热性越好。可以对在23℃和50%相对湿度下预处理48小时的模制的ISO棒(80×10×4mm)进行测量。HDT设备的加热介质可以是矿物油。可以一式两份进行测量并且报告平均值。

[0207] 组合物可以具有根据ISO 75在0.45MPa应力或1.8MPa应力下测量的120℃至230℃、140℃至185℃、145℃至180℃、150℃至175℃、155℃至170℃或160℃至165℃范围内的热挠曲温度。组合物可以具有根据ISO 75在0.45MPa应力或1.8MPa应力下测量的150℃、151℃、152℃、153℃、154℃、155℃、156℃、157℃、158℃、159℃、160℃、161℃、162℃、163℃、164℃、165℃、166℃、167℃、168℃、169℃、170℃、171℃、172℃、173℃、174℃或175℃的热挠曲温度。

[0208] 可以根据ISO 306确定维卡软化温度。维卡软化温度是在热塑性材料开始迅速软化时的温度的量度。可以使用120℃/小时的加热速率和50牛顿的力(方法B120)进行测量。10×10×4mm的试样可以由模制的80×10×4mm的ISO冲击棒剪切制成。可以一式两份进行各测试,并且报告两个结果的平均值。

[0209] 组合物可以具有根据ISO 306测量的维卡B120软化温度范围为120℃至230℃、140℃至185℃、145℃至180℃、150℃至175℃、155℃至170℃或160℃至165℃。组合物可以具有根据ISO 306测量的维卡B120软化温度为150℃、151℃、152℃、153℃、154℃、155℃、156℃、157℃、158℃、159℃、160℃、161℃、162℃、163℃、164℃、165℃、166℃、167℃、168℃、169℃、170℃、171℃、172℃、173℃、174℃或175℃。

[0210] 可以根据ISO 6603或ASTM D3763进行多轴冲击测试(MAI)。该过程提供材料在多轴变形条件下如何表现的信息。多轴冲击值表示在测试期间材料吸收的能量的量;值越高通常表示结果越好。可以报告的冲击特性包括最大负荷能量、断裂能量(失效能量, failure energy)和平均总能量,所有均以单位焦耳表达。基于部件不管是以脆性还是延展的方式破裂,测试部件的延展性可以以百分数(%D)表示。

[0211] 可以使用注射模制板(molded plaque)(例如,3.2mm厚度和10厘米直径的盘)测量多轴冲击。可以使用标准的模制条件或泛用的(滥用的, abusive)的模制条件制备板。标准的模制条件可以指的是580°F的料筒温度和35秒的停留时间。泛用的模制条件可以指的是580–620°F的料筒温度和120秒的停留时间。泛用的模制条件可以指的是其中组合物在模制料筒中停留的延长的时间段和/或在可以导致组合物中的一种或多种聚合物热降解的升高的模制温度的条件。如Dynatup的装置可以用于评估多轴冲击,并且可以具有10mm、12.5mm或20mm的冲面(tup)。冲击速度可以是4.4m/s。可以在多种温度(例如,23℃、0℃、-30℃)下进行测量。

[0212] 在标准的模制条件下模制,共混组合物可以具有在23℃、0℃或-30℃下的10J至250J、50J至200J或100J至150J的最大负荷能量。

[0213] 在泛用的模制条件下模制,共混组合物可以具有在23℃、0℃或-30℃下的10J至250J、50J至200J或100J至150J的最大负荷能量。

[0214] 在标准的模制条件下模制,共混组合物可以具有在23℃、0℃或-30℃下的10J至250J、50J至200J或100J至150J的断裂能量。

[0215] 在泛用的模制条件下模制,共混组合物可以具有在23℃、0℃或-30℃下的10J至

250J、50J至200J或100J至150J的断裂能量。

[0216] 在标准的模制条件下模制,共混组合物可以具有在23℃、0℃或-30℃下的10J至250J、50J至200J或100J至150J的平均总能量。

[0217] 在泛用的模制条件下模制,共混组合物可以具有在23℃、0℃或-30℃下的10J至250J、50J至200J或100J至150J的平均总能量。

[0218] 共混组合物可以具有根据ASTM D3763在悬臂梁缺口冲击测试中,在-20℃、-15℃、-10℃、0℃、5℃、10℃、15℃、20℃、23℃、25℃、30℃或35℃下在3.2mm厚度下的大于或等于50%、大于或等于55%、大于或等于60%、大于或等于65%、大于或等于70%、大于或等于75%、大于或等于80%、大于或等于85%、大于或等于90%、大于或等于95%或100%的延展性。

[0219] 共混组合物可以具有悬臂梁缺口冲击(NII)。NII值越高指示冲击强度越好。聚碳酸酯组合物可以具有根据ISO 180在23℃、0℃或-30℃下测量的大于或等于5kJ/m²、大于或等于10kJ/m²、大于或等于15kJ/m²、大于或等于20kJ/m²、大于或等于25kJ/m²、大于或等于30kJ/m²、大于或等于35kJ/m²、大于或等于40kJ/m²、大于或等于45kJ/m²、大于或等于50kJ/m²、大于或等于55kJ/m²或大于或等于60kJ/m²的缺口悬臂梁冲击强度(NII)。

[0220] 使用物理气相沉积(PVD)方法,可以在模制部件(例如,1.5mm或3mm厚)上进行金属化。在真空下该方法将100-150nm厚的铝层沉积至模制部件的一侧上,随后沉积50nm的保护性等离子体沉积的(plasma-deposited)硅氧烷硬涂层。

[0221] 为了确定雾度起始温度,可以将三个金属化部件放置在校准的(标刻度的,calibrated)空气对流式烘箱中1.5小时。如果没有观察到雾,那么可以将烘箱温度升高2℃并且用三个新的部件代替原有部件以避免制品的原位退火。可以将金属化部件雾化(浊化,hazed)的烘箱温度记录为雾度起始温度。用于雾度起始测量的部件可以是在一侧真空金属化(~80nm厚度的铝涂层)的落锤冲击试验机(dynatup)部件(0.125"厚度)。在雾度起始测试之前,通过立即将新的金属化部件放置在密封袋中,并且在25℃/50%相对湿度(RH)下处理5和10天,可以处理部件用于实验,同时一些部件可以保持不变。

[0222] 共混组合物的金属化的1.5mm厚或3mm厚的样品(例如,板)可以具有大于或等于130℃、大于或等于135℃、大于或等于140℃、大于或等于145℃、大于或等于150℃、大于或等于155℃、大于或等于160℃、大于或等于165℃、大于或等于170℃或大于或等于175℃的雾度起始温度。

[0223] 可以使用划格粘附性测试方法(ASTM 3359/ISO 2409)评估金属层与包含共混组合物的模制品的粘附性。认为GT0等级为最佳。为了进行测试,通过首先用切割工具制成6条平行切割线,并且此后制成另外六条切割线,以90度角重叠初始切割线,可以在金属化板上划出格子图案的划痕。这些切割线导致获得25个正方形的交叉切割面积。然后可以用刷子除去所有的松散材料。然后可以用胶带(Tesa 4651)覆盖格子图案。可以迅速地除去该胶带。然后可将该板用于评估。可以评估该交叉切割区域,并且分类为GT0至GT5(优异至不良)。

[0224] 共混组合物的金属化样品可以通过划格粘附性测试(ASTM D 3359,ISO 2409),具有GT0金属粘附等级。共混组合物的金属化样品可以通过划格粘附性测试(ASTM D 3359,ISO 2409),具有GT1金属粘附等级。

[0225] 共混组合物的金属化样品可以通过腐蚀测试。可以通过在DIN50017中描述的将金属化样品暴露于在40℃和98%相对湿度下的气候室(climate chamber),进行腐蚀测试。可以将样品暴露120小时或240小时的时间段。根据DIN 50017,当在98%相对湿度下在40℃下保存120小时或240小时,共混组合物的金属化样品可以表现出10%或更低、9%或更低、8%或更低、7%或更低、5%或更低、4%或更低、3%或更低、2%或更低、1%或更低或0%的腐蚀。

[0226] 可以使用HunterLab颜色系统确定实验室规模样品的黄度指数(YI)。可以根据ASTM D1925在3mm厚度的板上和在0.2mm厚度的膜上测量黄度指数(YI)。在皮氏培养皿(petri dish)中通过由1.1克聚碳酸酯在10mL氯仿中的溶液成型,从而可以制备膜。聚碳酸酯共混组合物的模制样品可以具有根据ASTM D1925测量的小于或等于15、小于或等于10、小于或等于5、小于或等于1或0的黄度指数。

[0227] 可以使用BKY Gardner三光度计(trigloss meter)仪器进行金属化光泽度测量。可以在20度下记录测量值。例如,为了确定热老化之前和之后的光泽度,可以测试在160℃下老化1小时之前和之后的4英寸×4英寸(10.2cm×10.2cm)的模制板。使用三光度计在20度下测量的由聚碳酸酯共混组合物制造的金属化制品可以具有大于或等于1000单位、大于或等于1100单位、大于或等于1200单位、大于或等于1300单位、大于或等于1400单位、大于或等于1500单位、大于或等于1600单位、大于或等于1700单位、大于或等于1750单位、大于或等于1800单位、大于或等于1850单位、大于或等于1900单位、大于或等于1950单位或2,000单位的光泽度。在热老化(例如,在150℃下热老化1小时或160℃下热老化1小时)之后,由聚碳酸酯共混组合物制备的金属化制品可以保留其80%或更高、85%或更高、90%或更高、95%或更高或100%的光泽度。由聚碳酸酯共混组合物制备的金属化制品可以具有使用三光度计在20度下测量的大于或等于1000单位、大于或等于1500单位、大于或等于1900单位、大于或等于1950单位或2000单位的光泽度;并在热老化(例如在150℃下热老化一小时,或在160℃下热老化1小时)之后可以保留其80%或更高、85%或更高、90%或更高、95%或更高或100%的光泽度。

[0228] 可以确定金属化部件的反射率。可以使用分光光度计(例如,X-rite I-7分光光度计)以不包括镜面光的反射模式(例如,根据ASTM D1003使用D65照明和10度观察角,使用25mm孔径,不包括镜面(specular)的模式)评价反射率。镜像具有高水平的镜面反射。因此,当测量不包括镜面反射时,高度反射性的、镜样的(mirror like)金属化表面将得到低L*。镜样反射的减少将使得更多散射光散射,由此得到较高的L*。

[0229] 共混组合物的金属化样品可以具有高反射率。当以不包括镜面光的反射模式(例如,根据ASTM D1003使用D65照明和10度观察角,不包括镜面的模式使用25mm孔径)测量时,共混组合物的金属化样品可以具有20或更小、15或更小或10或更小的L*。

[0230] 还提供了包含聚碳酸酯组合物的成形的、成型的或模制的制品。该制品可以是金属化制品。可以用,例如铬、镍或铝金属化该制品。制品可以在模制制品和金属之间可选地包含介于其间的中间涂层。

[0231] 可以使用聚碳酸酯组合物制备的制品包括,例如汽车、飞行器和水运工具的外部 and 内部组件。示例性的制品包括,但不限于仪表面板、顶部操纵台、内部装饰物、中央操纵台、面板、后顶盖侧板(quarter panel)、门槛板(rocker panel)、装饰物、挡泥板、门、车箱

盖、行李箱盖、罩、阀盖、顶棚、保险杆、仪表盘、格栅、小壳体(minor housing)、柱贴花(pillar appliqué)、包层、车身防擦条(body side molding)、轮圈盖(wheel cover)、轮毂罩(hubcap)、门把手、扰流板(spoiler)、窗框、头灯遮光板、头灯、后灯、后灯壳体、后灯遮光板、牌照板壳体(license plate enclosure)、行李架、断路器、电气和电子壳体和踏板或它们的任意组合。在某些实施方式中,制品是金属化的汽车遮光板。

[0232] 示例性的制品包括,例如用于户外车辆和装置的外壳、壳体、面板和部件;用于电气和电信装置的外壳;户外家具;飞行器组件;船和船用装置,包括装饰物、外壳和壳体;舷外马达壳体;测深仪壳体;私人船只;喷射式滑雪板(jet-skis);池;矿泉疗养地;热槽;台阶;台阶覆盖物;建筑与构造应用,如上釉、顶棚、窗、地面、装饰窗装璜或加工;用于图片、绘画、海报及类似的显示物品的加工的玻璃罩;护墙板和门;柜台面;受保护的图形;户外以及室内的标记;用于自动取款机(ATM)的罩、外壳、板和部件;计算机;台式机计算机;便携式计算机;膝上型计算机;手提计算机壳体;监控器;印刷机;键盘;传真机(FAX machine);复印机;电话;电话边框;移动电话;无线电发送器;无线电接收机;用于草坪和花园拖拉机、割草机和工具(包括草坪和花园工具)的外壳、壳体、板和部件;窗和门装饰;运动器材和玩具;用于雪地机动车的外壳、壳体、板和部件;休闲车板和组件;操场装置;鞋带;由塑料-木材的组合制造的制品;高尔夫球场标记物;公用设施井盖(utility pit cover);灯具;照明家用电器;网络接口装置壳体;变换器壳体;空调器壳体;用于公共交通的包层或座位;用于火车、地铁或公共汽车的包层或座椅;仪表壳体;天线壳体;用于碟形卫星天线的包层;涂覆的头盔与私人防护装置;涂覆的合成或天然的纺织品;涂覆的涂漆制品;涂覆的染色制品;涂覆的荧光制品;涂覆的泡沫制品等应用。

[0233] 制品可以是汽车遮光板、汽车头灯透镜(例如,外部的头灯透镜或内部的头灯透镜)或头灯配件,该头灯配件包括:头灯透镜;头灯反光镜;遮光板;和壳体。头灯配件可以进一步包括钨-卤素光源、卤素红外线反射光源或高强度放电光源(discharge light source)。

[0234] 在某些实施方式中,由热塑性组合物(经由例如注射模制)模制的制品的表面表现出在20度下使用三光度计测量的大于95单位的光泽度。在某些实施方式中,当金属化模制制品的表面时,金属化的表面具有在20度下使用三光度计测量的大于1000单位、大于1100单位、大于1200单位、大于1300单位、大于1400单位、大于1500单位、大于1600单位或大于1700单位的光泽度。中间涂层可以存在于制品和金属化表面之间,或在没有中间涂层的情况下可以使制品的表面直接金属化。

[0235] 模制制品的光泽度可以进一步地是热稳定性的。例如,提供了由组合物形成的(经由例如注射模制),并且具有金属化表面的制品,其中在150℃下热老化1小时之后,金属化表面保留在20度下使用三光度计测量的它的80%或更高、85%或更高、90%或更高或95%或更高的光泽度。中间涂层可以存在于制品和金属化表面之间,或在没有中间涂层的情况下可以使制品的表面直接金属化。

[0236] 还提供了由组合物形成的(经由例如注射模制),并且具有金属化表面的制品,其中在160℃下热老化1小时之后,金属化表面保留在20度下使用三光度计测量的它的80%或更高、85%或更高、90%或更高或95%或更高的光泽度。中间涂层可以存在于制品和金属化表面之间,或者在没有中间涂层的情况下可以使制品的表面直接金属化。

[0237] 在某些实施方式中,提供了由组合物、特别地具有多达2wt%的粒状填料或无填料的组合物形成,并且具有金属化表面的制品,其中在150℃下热老化1小时之后,该金属化表面保留在20度下使用三光度计测量的80%或更高、85%或更高、90%或更高或95%或更高的它的光泽度。底漆(undercoat)可以存在于制品和金属化表面之间,或可以使制品的表面直接金属化。

[0238] 在某些实施方式中,提供了由组合物形成的制品,其中该组合物包含一种或多种添加剂,如,例如抗氧化剂、阻燃剂、热稳定剂、光稳定剂、抗静电剂、着色剂等。可以使用抗氧化剂稳定剂组分,如,例如受阻的二醇稳定剂、硫酯稳定剂、胺稳定剂、亚磷酸酯稳定剂或包含上述类型的稳定剂的至少一种的组合。

[0239] 通过多种方法,如注射模制、挤出、旋转模制、压缩模制、吹塑、片或膜挤出、型材挤出、气体辅助模制、结构泡沫模制和热成型,可以将聚碳酸酯组合物模制为有用形状的制品。用于制备制品的另外的制作操作包括,但不限于模制、模内装饰、在烤漆烘箱中烘烤、层压、金属化和/或热成型。

[0240] 可以采用各种类型的浇口用于制备模制品,如,例如侧浇口(side gate)、轮辐浇口(spoke gate)、点浇口(pin gate)、潜入式浇口(submarine gate)、膜浇口(film gate)、盘浇口(disk gate)或它们的任意组合。

[0241] 可以通过制备方法来生产制品。该方法可以包括(a)提供本文公开的聚碳酸酯组合物;(b)例如,在200-400℃、225-350℃或270-300℃下在挤出机中熔化组合物;(c)挤出组合物;以及(d)分离组合物。通过(e)干燥组合物以及(f)熔融形成组合物,可以进一步生产制品。

[0242] 制备金属化制品的方法可以包括将组合物模制为如前文描述的选定制品的预定模具尺寸;并且使模制品经受金属化过程(例如,真空沉积过程、真空溅射过程或它们的组合)。示例性的方法可以包括在真空室中初始抽空(pump down)模制品的常规步骤;辉光放电/等离子体清洁;以及金属沉积和施加顶涂层(topcoat)。用于金属化的示例性金属包括,但不限于铬、镍和铝。在气相沉积之前,可以清洁和脱脂模制品的表面,以便增加粘附性。在金属化之前,可以可选地施加中间涂层以例如改善金属层粘附性。在某些实施方式中,在金属化之前不施加中间涂层的情况下制备金属化制品。

[0243] 制备金属化制品的方法可以包括模制品以及随后使用物理气相沉积(PVD)金属化过程使制品金属化。在金属化过程期间,可以施加高真空并用等离子体处理制品以创造极性表面来增强粘附。在等离子体处理之后,可以气化金属(例如,铝)以在制品表面上沉积所选择的厚度(例如,100nm至150nm)的金属层。该步骤之后是施加所选择的厚度(例如,50nm)的等离子体-沉积硅氧烷硬涂层以防止金属层氧化和擦伤。

[0244] 制备金属化制品的方法可以包括在模制和清洁制品(例如用电离空气)之后装配制品(例如在齿条上);在真空室中定位制品;以及在减小的压力下(例如使用物理气相沉积)金属化制品。在金属化之后,可以施加保护性透明层至金属化制品。例如,可以在真空室中施加六甲基二硅氧烷(HMDS)或SiO_x,或可以在真空室外施加硅酮硬涂层。在某些实施方式中,金属化过程包括预抽(预抽真空,forepumping)、辉光放电、高真空抽吸、涂覆(在高真空中热涂覆)、冷却时间(cool-down time)、保护性涂覆(辉光放电聚合)、排气和充电的步骤。

[0245] 制备金属化制品的方法可以包括在所选择的温度(例如275°F)和时间(例如8小时)下干燥模制品(例如,在循环烘箱(circulating oven)中)。在金属化之前,可以可选地将模制品置于袋(例如自封袋)中并且热封以最小化水分吸收。在受控的环境中,在所选择的温度(例如23°C)和湿度(例如50%相对湿度)下,可以将模制品置于开放式机架上所选择的时间(例如1至5天)。然后可以将模制品金属化(例如用蒸发金属化或溅射)。蒸发金属化可以包括在高真空下电阻性加热金属,随后允许其在暴露的表面上冷却的过程。

[0246] 制备金属化制品的方法可以包括将制品提供到真空室中,并且将真空室抽真空(例如使用粗抽泵以获得 8×10^{-2} 毫巴的压力,随后由精细泵获得 1×10^{-3} 毫巴的压力)。抽真空之后,通过添加选择的气体(例如氩气或氧气/氩气混合物)到腔室中来增加压力(例如,增加到 2.5×10^{-2} 毫巴)。可以实施辉光放电等离子体清洁(例如在40kHz/3kW下)来制备用于金属化的制品表面。然后在金属化之前可以将腔室抽真空到合适的压力(例如 1.3×10^{-4})。接下来,可以实施金属沉积(例如铝沉积)一段合适的时间(例如1分钟)来施加所选择的厚度(例如70至100nm)的金属。蒸发沉积金属之后,在制备顶涂层应用(例如HMDS顶涂层)中可以升高真空室中的压力(例如到 4×10^{-2} 毫巴)。可以在辉光放电条件(例如180min)下将顶涂层材料(例如HMDS)引入到真空室中来施加保护层(例如45nm保护HMDS层)。

[0247] 制备金属化制品的方法可以包括初始抽空(例如低于 10^{-5} 毫巴(Mbar));辉光放电预处理(例如使用空气、 10^{-1} 毫巴压力、4Kv电压、1分钟时间);抽真空(例如低于 10^{-5} 毫巴);热铝蒸发(例如在1分钟内);和在辉光放电下等离子体保护层应用(例如使用空气、 10^{-1} 毫巴压力、4Kv电压、1分钟时间)。

[0248] 制备金属化制品的方法可以提供金属层厚度为,例如10nm至300nm、50nm至200nm、75nm至175nm、100至150nm或70nm至100nm的制品。

[0249] 可以将顶涂层(例如,硅氧烷硬涂层)涂覆到金属化的制品,该顶涂层具有,例如5nm至150nm、10nm至100nm、30nm至75nm、40nm至60nm或45nm至55nm的厚度。

[0250] 使用公开的组合物可以制备各种各样的制品,包括用于照明制品的组件,特别是反光镜。反光镜可被用于汽车头灯、头灯遮光板、头灯延长部分(headlight extensions)和头灯反光镜,以用于室内照明、车辆内部照明等。

[0251] 在反光镜的制备中,可以模制热塑性组合物,可以将可选的中间涂层施加到制品表面上,随后金属化表面。在某些实施方式中,在金属化之前并不将中间涂层施加到模制品的表面上。甚至在没有用引物处理模制品的情况下通过直接金属气相沉积,模制品表面是平滑的,并且可以获得良好的光泽度。此外,因为注射模制期间模制品的脱模特性良好,所以模制品的表面特性优良,没有重复出现不平坦的模制。

[0252] 制品,特别是发光制品,可以具有以下特性中的一种或多种:非常低的模制收缩率;甚至当直接气相沉积金属层时良好的表面光泽度;长时间模制运行之后模具上没有残留;以及甚至在加热气相沉积的表面时,气相沉积的表面不会变浊或具有彩虹图案。制品进一步可以具有良好的热稳定性。

[0253] 聚碳酸酯共混组合物优选地具有用于生产耐热制品(例如汽车遮光板),以及特别地可金属化的耐热制品的一种或多种有益特性。意外发现可以将本文公开的组合物制备为具有超过现有技术的热、机械和流变特性的组合。另外,可将该组合物用于制备金属化的制

品以满足目前的设计要求。

[0254] 聚碳酸酯共混组合物可以包含一种或多种高耐热聚碳酸酯来增强共混组合物的热、机械、流变和金属化性能中的一种或多种。包含在共混组合物中的示例性的高耐热聚碳酸酯包括衍生自2-苯基-3,3-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮(PPBP)和双酚A(BPA)的聚碳酸酯。例如PPBP-BPA共聚物可以具有衍生自对枯基苯酚(PCP)的端基。

[0255] PPBP-BPA共聚物可以包含1mol%至50mol%PPBP、10mol%至45mol%PPBP、15mol%至40mol%PPBP、20mol%至35mol%PPBP、25mol%至40mol%PPBP、25mol%至35mol%PPBP、30mol%至35mol%PPBP,或者32mol%至33mol%PPBP。

[0256] PPBP-BPA共聚物可以具有15,500g/mol至40,000g/mol、16,000g/mol至35,000g/mol、17,000g/mol至30,000g/mol、15,500g/mol至25,000g/mol、15,500g/mol至23,000g/mol、17,000至23,000g/mol,或者17,000g/mol至20,000g/mol的重均分子量。可以通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定重均分子量。

[0257] PPBP-BPA共聚物可以具有1.0至10.0、2.0至7.0或2.0至3.0的多分散性指数(PDI)。在某些实施方式中,PPBP-BPA共聚物具有2.2或2.3的PDI。

[0258] 基于组合物的总重量,PPBP-BPA共聚物可以以30wt%至95wt%、35wt%至95wt%、40wt%至95wt%、45wt%至95wt%、50wt%至95wt%、55wt%至95wt%、60wt%至95wt%、60wt%至90wt%、60wt%至85wt%或60wt%至80wt%范围内的量存在于共混组合物中。

[0259] 在某些实施方式中,共混组合物包含选自由以下各项组成的组中的PPBP-BPA共聚物:具有23,000g/mol $\pm$ 1,000g/mol]重均分子量的对枯基苯酚(PCP)封端的直链PPBP-BPA共聚物;具有20,000g/mol $\pm$ 1,000g/mol]重均分子量的对枯基苯酚(PCP)封端的直链PPBP-BPA共聚物;和具有17,000g/mol $\pm$ 1,000g/mol]重均分子量的对枯基苯酚(PCP)封端的直链PPBP-BPA共聚物;或者它们的任意组合;其中,重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的。在某些实施方式中,PPBP-BPA共聚物包含31mol%至35mol%的PPBP含量或32mol%至33mol%的PPBP含量。

[0260] 聚碳酸酯共混组合物可以包含一种或多种聚碳酸酯来增强共混组合物的热、机械、流变和金属化性能中的一种或多种。包含在共混组合物中的示例性的聚碳酸酯包括衍生自双酚A的均聚碳酸酯。BPA聚碳酸酯可以具有衍生自苯酚、对枯基苯酚(PCP)或它们的组合的端基。

[0261] BPA聚碳酸酯可以具有17,000g/mol至40,000g/mol、17,000g/mol至35,000g/mol、17,000g/mol至30,000g/mol、17,000g/mol至25,000g/mol、17,000g/mol至23,000g/mol、17,000至22,000g/mol、18,000g/mol至22,000、18,000g/mol至35,000g/mol、18,000g/mol至30,000g/mol、25,000g/mol至30,000g/mol、26,000g/mol至30,000g/mol、27,000g/mol至30,000g/mol、28,000g/mol至30,000g/mol或29,000g/mol至30,000g/mol的重均分子量。BPA聚碳酸酯可以具有18,200g/mol、18,800g/mol、21,800g/mol、21,900g/mol、29,900g/mol或30,000g/mol的重均分子量。可以通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定重均分子量。

[0262] BPA聚碳酸酯可以具有1.0至10.0、2.0至7.0或2.0至3.0的多分散性指数(PDI)。在某些实施方式中,BPA聚碳酸酯具有2.2或2.3的PDI。

[0263] 基于组合物的总重量,BPA聚碳酸酯可以以1wt%至60wt%、3wt%至55wt%、5wt%至50wt%或10wt%至35wt%的范围内的量存在于共混组合物中。

[0264] 在某些实施方式中,共混组合物包含选自由以下各项组成的组中的BPA聚碳酸酯:具有18,200g/mol^[±1,000g/mol]重均分子量的PCP封端的直链BPA聚碳酸酯;具有18,800g/mol^[±1,000g/mol]重均分子量的PCP封端的直链BPA聚碳酸酯;具有21,800g/mol^[±1,000g/mol]重均分子量的苯酚封端的直链BPA聚碳酸酯;具有21,900g/mol^[±1,000g/mol]重均分子量的PCP封端的直链BPA聚碳酸酯;具有29,900g/mol^[±1,000g/mol]重均分子量的PCP封端的直链BPA聚碳酸酯;和具有30,000g/mol^[±1,000g/mol]重均分子量的苯酚封端的直链BPA聚碳酸酯;或它们的任意组合;其中,重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的。

[0265] 聚碳酸酯共混组合物可以包含一种或多种聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物来增强共混组合物的热、机械、流变和金属化性能中的一种或多种。包含在共混组合物中的示例性的聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物包含含有聚二甲基硅氧烷单元的聚碳酸酯,以及更特别地包含含有聚二甲基硅氧烷单元和衍生自BPA的单元的聚碳酸酯。例如,聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物可以具有衍生自对枯基苯酚(PCP)的端基。

[0266] 聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物如聚二甲基硅氧烷-聚碳酸酯共聚物可以包含1wt%至35wt%的硅氧烷含量(例如聚二甲基硅氧烷含量)、2wt%至30wt%的硅氧烷含量、5wt%至25wt%的硅氧烷含量或6wt%至20wt%的硅氧烷含量。聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物可以包含6wt%的硅氧烷含量。聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物可以包含20wt%的硅氧烷含量。硅氧烷含量可以指聚二甲基硅氧烷含量。

[0267] 聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物可以具有18,000g/mol至40,000g/mol、20,000g/mol至35,000g/mol或23,000g/mol至30,000g/mol的重均分子量。聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物可以具有23,000g/mol^[±1,000g/mol]或30,000g/mol^[±1,000g/mol]的重均分子量。可以通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定重均分子量。

[0268] 聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物可以具有30至100单元的聚硅氧烷平均嵌段长度。聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物可以具有40至60单元的聚硅氧烷平均嵌段长度。聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物可以具有45单元的聚硅氧烷平均嵌段长度。

[0269] 基于组合物的总重量,聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物,如聚二甲基硅氧烷-聚碳酸酯共聚物可以以1wt%至60wt%、5wt%至55wt%或10wt%至35wt%的量存在于共混组合物中。

[0270] 在某些实施方式中,共混组合物包含选自由以下各项组成的组中的聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物:包含20wt%硅氧烷、具有45单元的平均聚二甲基硅氧烷嵌段长度、并具有30,000g/mol^[±1,000g/mol]重均分子量的PCP封端的BPA聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物;和包含6wt%硅氧烷、具有45单元的平均聚二甲基硅氧烷嵌段长度、并具有23,000g/mol^[±1,000g/mol]重均分子量的PCP封端的BPA聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物;或它们的组合;其中,重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的。

[0271] 聚碳酸酯共混组合物可以包含一种或多种聚酯来增强共混组合物的热、机械、流变和金属化性能中的一种或多种。包含在共混组合物中的示例性聚酯包括聚(对苯二甲酸乙二醇酯) (“PET”);聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯) (“PBT”);聚(萘二甲酸乙二醇酯)

(“PEN”);聚(萘二甲酸丁二醇酯)(“PBN”);聚(对苯二甲酸丙二醇酯)(“PPT”);聚(1,4-亚环己基二亚甲基)对苯二甲酸酯(“PCT”);聚(1,4-亚环己基二亚甲基1,4-环己烷二羧酸酯)(“PCCD”);聚(亚环己基二亚甲基对苯二甲酸酯)二醇(“PCTG”);聚(对苯二甲酸乙二醇酯)二醇(“PETG”);和聚(1,4-亚环己基二亚甲基对苯二甲酸酯-共聚-间苯二甲酸酯)(“PCTA”);或它们的任意组合。

[0272] 聚酯可以具有在氯仿中,在25℃下确定的0.3至1.5分升/克(dl/gm)、特别地0.45至1.2dl/gm的特性粘度。

[0273] 聚酯可以具有通过凝胶渗透色谱(GPC)测量的10,000g/mol至200,000g/mol或20,000g/mol至100,000g/mol的重均分子量。

[0274] 基于组合物的总重量,聚酯可以以0.05wt%至15wt%、0.1wt%至15wt%、0.5wt%至15wt%、1wt%至15wt%、1wt%至10wt%或3wt%至10wt%的量存在于共混组合物中。

[0275] 在某些实施方式中,共混组合物包含选自由以下各项组成的组中的聚酯:聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯);聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯);聚(对苯二甲酸1,2-乙二醇酯);聚(1,4-亚环己基二亚甲基1,4-环己烷二羧酸酯);和聚(亚环己基二亚甲基对苯二甲酸酯)二醇;或它们的任意组合。

[0276] 在某些实施方式中,共混组合物包含选自由以下各项组成的组中的聚酯:具有1.1dl/g的特性粘度(IV)和38meq/Kg COOH的羧酸(COOH)端基含量的聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯);具有0.66dl/g的特性粘度(IV)和17meq/Kg COOH的羧酸(COOH)端基含量的聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯);具有0.54dl/g的特性粘度(IV)和20meq/Kg COOH的羧酸(COOH)端基含量的聚(对苯二甲酸1,2-乙二醇酯);聚(1,4-亚环己基二亚甲基1,4-环己烷二羧酸酯);和聚(亚环己基二亚甲基对苯二甲酸酯)二醇;或它们的任意组合。

[0277] 聚碳酸酯共混组合物可以包含一种或多种羟基官能化的流动促进剂来增强共混组合物的热、机械、流变和金属化性能中的一种或多种。包含在共混组合物中的示例性的流动促进剂包括乙二醇;丙二醇;聚乙二醇;聚丙二醇;三(羟基甲基)氨基甲烷(“THAM”);单硬脂酸甘油酯(“GMS”);十八烷酸-1,2,3-丙三醇酯(三硬脂酸甘油酯)(“GTS”);或它们的任意组合。

[0278] 聚亚烷基二醇流动促进剂(例如,PEG、PPG)可以具有通过凝胶渗透色谱(GPC)测量的1,000g/mol至100,000g/mol、2,000g/mol至50,000g/mol,或者2,000g/mol至35,000g/mol的重均分子量。

[0279] 基于组合物的总重量,羟基官能化的流动促进剂可以以0.05wt%至5wt%或0.1wt%至2wt%范围内的量存在于共混组合物中。

[0280] 在某些实施方式中,共混组合物包含选自由以下各项组成的组中的羟基官能化的流动促进剂:乙二醇;具有3,350g/mol^[±1,000g/mol]重均分子量的聚乙二醇(PEG);具有10,000g/mol^[±1,000g/mol]重均分子量的PEG;具有35,000g/mol^[±1,000g/mol]重均分子量的PEG;具有2,000g/mol^[±1,000g/mol]重均分子量的聚丙二醇(PPG);三(羟基甲基)-氨基甲烷;单硬脂酸甘油酯;和三硬脂酸甘油酯;或它们的任意组合。

[0281] 聚碳酸酯共混组合物可以包含一种或多种添加剂。包含在共混组合物中的示例性的添加剂包括例如四硬脂酸季戊四醇酯(PETS)、季戊四醇四-(3-十二烷基硫代丙酸酯)(SEENOX 412S)、四(2,4-二-叔丁基苯基)[1,1-联苯基]-4,4'-二基双亚膦酸酯(PEPQ)、磷

酸单锌酯(MZP)、磷酸、羟基八苯基苯并三唑和它们的任意组合。

[0282] 在某些实施方式中,共混组合物包含PETS、亚磷酸酯稳定剂(例如Iragafos 168)和受阻酚(例如Iragafos 1076)。在某些实施方式中,基于组合物的总重量,共混组合物包含0.27wt%的PETS、0.08wt%的亚磷酸酯稳定剂(例如Iragafos 168)和0.04wt%的受阻酚(例如Iragafos 1076)。

[0283] 在某些实施方式中,共混组合物包含作为添加剂的PEPQ。基于组合物的总重量,PEPQ可以以0.01wt%至1wt%、0.05wt%至0.5wt%或0.1wt%至0.2wt%范围内的量存在于共混组合物中。

[0284] 在某些实施方式中,共混组合物包含作为添加剂的磷酸。基于组合物的总重量, H_3PO_4 可以以0.01至0.2wt%范围内的量存在于共混组合物中。

[0285] 在某些实施方式中,共混组合物包含MZP作为添加剂。基于组合物的总重量,MZP可以以0.005至0.2wt%范围内的量存在于共混组合物中。

[0286] 在某些实施方式中,共混组合物包含季戊四醇四-(3-十二烷基硫代丙酸酯)作为添加剂。基于组合物的总重量,季戊四醇四-(3-十二烷基硫代丙酸酯)可以以0.005至0.2wt%范围内的量存在于共混组合物中。

[0287] 在某些实施方式中,共混组合物包含作为添加剂的羟基八苯基苯并三唑。基于组合物的总重量,羟基八苯基苯并三唑可以以0.01wt%至1wt%、0.05wt%至0.5wt%或0.1wt%至0.2wt%范围内的量存在于共混组合物中。

[0288] 实施例

[0289] 根据ISO或ASTM标准进行物理测试(例如,维卡软化温度、热挠曲温度、熔体体积流动速率、熔体流动速率、熔体粘度、悬臂梁缺口冲击、多轴冲击)。除非本文明确指定相反,否则所有测试标准是在提交本申请时有效的最新标准。

[0290] 根据ISO 306-2013测量维卡B120软化温度。

[0291] 使用悬臂梁缺口冲击(NII)强度来比较塑料材料的抗冲击性。使用3.2mm(4mm用于ISO)厚的、模制的、悬臂梁缺口冲击棒确定缺口悬臂梁冲击强度。根据ASTM D256-2010或ISO 180-2,000确定缺口悬臂梁冲击强度。以焦耳/米(ASTM)或 kJ/m^2 (ISO)报告结果。在室温(23℃)和低温(0℃和-30℃)下进行测试。

[0292] 根据ASTM D3763-2010或ISO 6603测量多轴冲击能量。

[0293] 热挠曲温度(HDT)是当提供一定负荷时,材料在升高的温度下维持一段短时间的能力的相对量度。该测试测量温度对刚度的影响:对标准测试试样给予限定的表面应力并以均匀速率升高温度。根据ASTM D648-2007或ISO 75-2013用3.2mm(4mm用于ISO)厚度棒在1.82MPa或0.45MPa负荷下平放确定HDT。以℃报告结果。

[0294] 根据ASTM D1238-2010或ISO 1133-2011在300℃/2.16kg或330℃/2.16kg下测量熔体体积速率(MVR)。根据ISO 11443,在300℃或316℃的温度和1500或5000 s^{-1} 的剪切速率下测量熔体粘度(MV)。

[0295] 根据ASTM D1238-2010或ISO 1133-2011测量熔体流动速率。

[0296] 使用采用20℃/min的温度扫描速率的差示扫描量热法(DSC)来确定玻璃化转变温度。

[0297] 螺旋流体测试:在330℃的模制温度、100℃的模具温度和300mm/s的注射压力下测

量旋转流体长度。获得的模制部件具有1mm的厚度和15mm的宽度。

[0298] 使用ASTM D1925测试方法在3mm厚度的板上和在0.2mm厚度的膜上测量黄度指数(YI)。在皮氏培养皿中通过由1.1克聚碳酸酯在10mL氯仿中的溶液进行浇铸(casting)来制备膜。

[0299] 在X-rite I-7分光光度计上在360nm至750nm范围内获取颜色数据。根据ASTM D1003使用D65照明装置和10度观察角度以不包括镜面的模式使用25mm孔径获取反射数据。镜像具有高水平的镜面反射。因此,当测量不包括镜面反射时,高度反射性的、镜样的金属化表面将给出低L*。镜样反射的减少将使得更多散射光散射,由此给出较高的L*。

[0300] 使用物理气相沉积(PVD)方法,由具有60mm x 60mm尺寸和3mm或1.5mm厚度的膜状浇口注射装置在模制部件上进行金属化。在真空下该方法将100-150nm厚的铝层沉积至模制部件的一侧上,随后沉积50nm的保护性等离子体沉积的硅氧烷硬涂层。通过2位训练有素的操作员对初始金属化性能评价为可接受(“OK”)或不可接受(“NOK”)。使用评定系统,根据ASTM3359/ISO2409方法,使用胶带(Scotch 898)拉伸测试在用交叉线记录的金属表面上测试金属粘附性,其中GT0指示没有分层以及GT5指示100%分层。可以如在DIN 50017流程中描述的将金属化样品暴露于在40℃和98%相对湿度下的气候室进行腐蚀测试。将雾度起始确定为在空气环流炉中暴露样品的所有侧(对称加热)热老化1小时之后,没有显示可视缺陷的最高温度。

[0301] 根据ASTM D1003在具有6"L×2.5"W×0.125"T尺寸的矩形注射模制板上进行雾度起始测量。

[0302] 根据ASTM D1003测量透光度,并将其定义为下式: $\%T = (I/I_0) \times 100\%$;其中:I=通过测试样品的光的强度;以及I₀=入射光强度。

[0303] 使用凝胶渗透色谱(GPC),使用交联苯乙烯-二乙烯基苯柱并且校准为双酚A聚碳酸酯标准,使用设定在254nm的UV-VIS检测器进行分子量测定。以1mg/ml的浓度制备样品,并且以1.0ml/min的流速洗脱。

[0304] 表1总结了聚碳酸酯共混组合物的示例性材料组分。通过本领域已知的方法制备列出的共聚物和聚碳酸酯树脂。所有其它化学物质购自所列商业来源。

[0305] 表1

[0306]

PPPBP-PC-1	PPPBP (N-苯基酚酞基双酚, 2,2-双(4-氢)-双酚 A 共聚物, 32 mol % PPPBP, Mw 23,000 g/mol ^[±1,000 g/mol] , 界面聚合, PCP 封端, PDI=2-3	SABIC Innovative Plastics (“SABIC-IP”)
PPPBP-PC-2	PPPBP (N-苯基酚酞基双酚, 2,2-双(4-氢)-双酚 A 共聚物, 32 mol % PPPBP, Mw 19,900 g/mol ^[±1,000 g/mol] , 界面聚合, PCP 封端, PDI=2-3	SABIC-IP
PPPBP-PC-3	PPPBP (N-苯基酚酞基双酚, 2,2-双(4-氢)-双酚 A 共聚物, 32 mol % PPPBP, Mw 17,300 g/mol ^[±1,000 g/mol] , 界面聚合, PCP 封端, PDI=2-3	SABIC-IP
PPPBP-PC-4	PPPBP (N-苯基酚酞基双酚, 2,2-双(4-氢)-双酚 A 共聚物, 18 mol % PPPBP, Mw 23,000 g/mol ^[±1,000 g/mol] , 界面聚合, PCP 封端, PDI=2-3	SABIC-IP
PC-1	直链双酚 A 聚碳酸酯, 通过界面聚合制备, 通过 GPC 使用聚碳酸酯标准确定的 Mw 30,000 g/mol ^[±1,000 g/mol] , 苯酚封端, PDI=2-3	SABIC-IP
PC-2	直链双酚 A 聚碳酸酯, 通过界面聚合制备, 通过 GPC 使用聚碳酸酯标准确定的 Mw 21,800 g/mol ^[±1,000 g/mol] , 苯酚封端, PDI=2-3	SABIC-IP
PC-3	直链双酚 A 聚碳酸酯, 通过界面聚合制备, 通过 GPC 使用聚碳酸酯标准确定的 Mw 18,800 g/mol ^[±1,000 g/mol] , 对枯基苯基 (PCP) 封端, PDI=2-3	SABIC-IP
PC-4	直链双酚 A 聚碳酸酯, 通过界面聚合制备, 通过 GPC 使用聚碳酸酯标准确定的 Mw 29,900 g/mol ^[±1,000 g/mol] , PCP 封端, PDI=2-3	SABIC-IP
PC-5	直链双酚 A 聚碳酸酯, 通过界面聚合制备, 通过 GPC 使用聚碳酸酯标准确定的 Mw 21,900 g/mol ^[±1,000 g/mol] , PCP 封端, PDI=2-3	SABIC-IP
PC-6	直链双酚 A 聚碳酸酯, 通过界面聚合制备, 通过 GPC 使用聚碳酸酯标准确定的 Mw 18,200 g/mol ^[±1,000 g/mol] , PCP 封端, PDI=2-3	SABIC-IP
PC-7	直链双酚 A 聚碳酸酯, 通过熔融聚合制备, 通过 GPC 使用聚碳酸酯标准确定的 Mw 21,700 g/mol ^[±1,000 g/mol] , PDI=2-3	SABIC-IP
PC-8	双酚 A/1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷共聚碳酸酯树脂 (Apec™ 1895/7 级), 具有当根据 ISO 1133、330°C、2.16 kg 负荷测量的熔体熔体体积速率为 18 g/10 min	Bayer Material Science

[0307]

PC-Si-1	PDMS (聚二甲基硅氧烷)-双酚 A 聚碳酸酯共聚物, 通过界面聚合制备, 6 wt%的硅氧烷, 45 单元的平均 PDMS 嵌段长度 (D45), 通过 GPC 使用聚碳酸酯标准确定的 Mw 23,000 g/mol ^[±1,000 g/mol] , 对枯基苯酚 (PCP) 封端, PDI=2-3	SABIC-IP
PC-Si-2	PDMS (聚二甲基硅氧烷)-双酚 A 聚碳酸酯共聚物, 通过界面聚合制备, 20 wt%的硅氧烷, 45 单元的平均 PDMS 嵌段长度 (D45), 通过 GPC 使用聚碳酸酯标准确定的 Mw 30,000 g/mol ^[±1,000 g/mol] , 对枯基苯酚 (PCP) 封端, PDI=2-3	SABIC-IP
PETS	四硬脂酸季戊四醇酯	LONZA
PBT-1	聚对苯二甲酸丁二醇酯, 通过对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 和丁二醇 (BDO) 的聚合制备, 具有 0.66 dl/g 的特性粘度 (IV) 和 17 meq/Kg COOH 的羧酸 (COOH) 端基含量	SABIC-IP
PET-1	聚对苯二甲酸乙二醇酯, 具有 0.535 dl/g 的特性粘度 (IV)、20 meq/Kg COOH 的羧酸 (COOH) 端基含量和 0.8%的二乙二醇 (DEG) 含量	AKRA
Seenox 412S	季戊四醇四-(3-十二烷基硫代丙酸酯)	HARUNO SANGYO KAISHA
PCCD	聚(1,4-环己烷-二甲醇-1,4-环己烷二羧酸酯)	EASTMAN CHEMICAL
PCTG	聚(环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯)-共-聚(对苯二甲酸乙二醇酯)	EASTMAN CHEMICAL
PEPQ	四(2,4-二-叔丁基苯基)[1,1-联苯基]-4,4'二基双亚膦酸酯	CLARIANT
MZP	磷酸单锌酯	GALLARD SCHLESINGER
PDMS	聚二甲基硅氧烷油, M1000 (1000 cps)	MOMENTIVE
PMPS	聚甲基苯基硅氧烷油, PN200	MOMENTIVE
EG	乙二醇; 1,2-乙二醇	MERCK
PEG-1	聚(乙二醇)-Mw 为 3,350 g/mol	CLARIANT
PEG-2	聚(乙二醇)-Mw 为 10,000 g/mol	FISHER
PEG-3	聚(乙二醇)-Mw 为 35,000 g/mol	FISHER
PPG	聚(丙二醇)-Mw 为 2,000 g/mol	FISHER
THAM	三(羟基甲基)-氨基甲烷	ANGUS CHEMIE
GMS	单硬脂酸甘油酯 (Rikemal S100A)	RIKEN VITAMIN CO., LTD

[0308]

GTS	十八烷酸,1,2,3-丙三醇酯(三硬脂酸甘油酯)	EMERY OLEOHEMIC ALS GMBH
Kane Ace MR02	硅氧烷-丙烯酸酯共聚物	KANEKA
ABS	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物	SABIC-IP
MBS	甲基丙烯酸甲酯丁二烯壳-核共聚物	DOW / ROHM AND HAAS
SAN	苯乙烯-丙烯腈共聚物	SABIC-IP / DOW
本体 ABS	苯乙烯-丙烯腈共聚物	SABIC-IP
亚磷酸酯 稳定剂	三(二-叔丁基苯基)亚磷酸酯	BASF
PETS SEU	二季戊四醇/季戊四醇的棕榈酸/硬脂酸 (50/50) 酯	EMERY OLEOHEMIC ALS GMBH
受阻酚	十八烷基 3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯	BASF
BPA	4,4'-(丙烷-2,2-二基)二苯酚	SABIC
UV 稳定剂	羟基八苯基苯并三唑	CYTEC
H ₃ PO ₄	稀释在水中的磷酸	LABCHEM / FISHER SCIENTIFIC

[0309] 除非另外说明,否则通过以下流程制备组合物。使用作为载体的一种主要的聚合物粉末,离线干燥共混所有固体添加剂(例如,稳定剂、着色剂、固体阻燃剂)作为浓缩物,并通过一个或多个重力进料器一次性进料到挤出机的进料喉部中。同样经由重力进料器将剩余的聚合物一次性进料至挤出机的进料喉部。

[0310] 在25mm Werner-Pfleiderer ZAK双螺杆挤出机(33/1的L/D比,具有位于模口表面的真空端口)上进行所有材料的挤出。挤出机具有设置在40℃(进料区域)、200℃(区域1)、250℃(区域2)、270℃(区域3)和280-300℃(区域4至8)的温度下的9个区域。螺杆转速是300rpm并且生产量在15至25kg/hr之间。

[0311] 在135℃下干燥组合物4小时之后,在310℃左右的温度下操作的具有22mm螺杆的45-吨Engel模制机或具有30mm螺杆的75-吨Engel模制机上,在100℃的模制温度下模制组合物。

[0312] 除非另外说明,否则下表中使用的短语“0.4wt%添加剂”或它们的衍生物是指0.27wt%四硬脂酸季戊四醇酯(PETS)+0.08wt%亚磷酸酯稳定剂(例如Iragafos 168)+0.04wt%受阻酚(例如Iragafos 1076)。

[0313] 将聚酯助流剂结合至聚碳酸酯共混组合物中以降低粘度并产生更易加工的高耐热组合物。这些组合物的性能特性显示在表2中。包含PBT的组合物4示出了流动速率(MVR、MFR)的较大升高和粘度的降低,同时还保持了高冲击强度。

[0314] 表2

[0315]

组合物	1	2	3	4	5	6
PPBP-PC-1 (%)	63.75	63.75	63.75	63.75	63.75	63.75
PC-4 (%)	15.94	15.46	10.46	10.46	5.46	10.46
PC-5 (%)	19.92	19.92	19.92	19.92	19.92	
PC-6 (%)						24.0
PCCD (%)			5.0			
PBT-1 (%)				5.0		
PET-1 (%)					10.0	
PETS (%)	0.27	0.75	0.27	0.27	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
NII, 23°C (J/m)	132	113	94.2	83	74.3	100
延展性 (%)	0	0	0	0	0	0
MAI 总能量 (J)	71	75	61	74	67	68
延展性 (%)	100	100	100	100	100	100
MFR, 300°C, 2.16 kg(g/10 min)	12	13	19	28	24	19
MFR, 330°C, 2.16 kg(g/10 min)	35	36	55	134	75	56
熔体粘度, 316°C, 5000s ⁻¹ (Pa-s)	159	148	126	94	108	114
Tg (°C)	175	171	160	165	168	168

[0316] 将PBT和PET结合值包含PPBP-PC-1和PC-6的共混组合物中的进一步的研究示出于表3中。包含2-5%PBT和4-6%PET的组合物表明流动性和粘度改善。然而,这些改善伴随着热(Tg)的降低。

[0317] 表3

[0318]

组合物	7	8	9	10	11	12	13	14
PPPBP-PC-1 (%)	79.61	74.61	80	79.6	76.36	76.49	72.53	80
PC-6 (%)	20	20	14	16.64	20	14	20	14
PBT-1 (%)		5	5	2.3		5	1.97	
PET-1 (%)			0.61	1.07	3.25	4.12	5.11	5.61
PETS (%)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
熔体密度, 330°C, 2.17 kg (g/cm ³)	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
MVR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (cm ³ /10 min)	36	217	119	54.9	44.8	203	59.1	43.7
MFR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (g/10 min)	42	256	140	65	53	240	70	52
熔体粘度, 316°C, 5000s ⁻¹ (Pa·s)	148	91	109	129	134	87	115	131
Tg (°C)	181	167	168	173	175	162	175	175

[0319] 表3(续)

[0320]

组合物	15	16	17	18	19	20	21
PPPBP-PC-1 (%)	72.06	75.47	76.03	71.82	72.33	65.1	68.31
PC-6 (%)	16.88	16.57	14	17.71	14.06	20	16.3
PBT-1 (%)	5	1.62	0	0.08	3.22	4.51	5
PET-1 (%)	5.67	5.95	9.58	10	10	10	10
组合物	15	16	17	18	19	20	21
PETS (%)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
熔体密度, 330°C, 2.17 kg (g/cm ³)	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
MVR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (cm ³ /10 min)	415	217	59.5	55.7	110	959	190
MFR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (g/10 min)	490	256	70	66	130	1132	224
熔体粘度, 316°C, 5000s ⁻¹ (Pa-s)	84	99	118	135	109	67	95
Tg (°C)	170	167	168	175	175	175	163

[0321] 制备具有5%或7%半结晶聚酯PBT的聚碳酸酯组合物(表4,组合物26、28)。这些组合物具有流动性和耐热特性(heat property)的最好平衡。

[0322] 表4

[0323]

组合物	22	23	24	25	26	27	28	29
PPPBP-PC-1 (%)	80	78	78	77	85	90	85	90
PC-6 (%)	20	14	16	14	10	5	8	3
PBT-1 (%)	0	3	1.1	3	5	5	7	7
PET-1 (%)	0	5	5	6	0	0	0	0
PETS (%)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
HDT, 0.45 MPa, 3.2 mm (°C)	174	157	164	158	164	165	160	161
到最大负荷的能量-平均值 (J)	58	44	53	62	47	45	56	52
到断裂的能量-平均值 (J)	61	47	56	64	50	47	59	54
能量, 总-平均值 (J)	61	47	56	64	50	47	59	54
最大负荷-平均值 (kN)	6.9	5.7	6.5	6.7	5.8	5.7	6.6	5.8
最大负荷下的挠曲-平均值 (mm)	18	15	17	19	15	15	18	15
延展性 (%)	0	0	0	60	20	20	0	40
熔体密度, 330°C, 2.17 kg (g/cm ³)	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
MVR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (cm ³ /10 min)	43.6	167	99.6	215	203	232	513	280
MFR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (g/10 min)	48	185	140	239	225	258	569	311
熔体粘度, 316°C, 5000s ⁻¹ (Pa-s)	155	124	131	120	113	127	105	119
Tg (°C)	182	175	175	175	175	183	165	168

[0324] 表5示出了表现出显著升高的熔体流动速率和显著降低的熔体粘度的组合物26和28。同时, 26和28表明耐热能力的保持(例如, 参见它们的HDT和Tg值)。

[0325] 通过将粉末转换为粒料, 并使用单螺杆实验室线路S2混合实验样品制备这些组合物。在使用单个进料器混合并进料至挤出机之前, 翻转共混(tumble-blended)所有的成分。用于这种挤出机的典型样品大小是3kg。在580°F下用35s循环时间完成标准的注射模制。在580°F下用120s循环时间完成泛用的模制。

[0326] 表5

[0327]	组合物	1	26	28
	PPBP-PC-1 (%)	63.75	85.00	85.00
	PC-4 (%)	15.94		
	PC-5 (%)	19.92		
	PC-6 (%)		9.61	7.61
	PBT-1 (%)		5.00	7.00
	PETS (%)	0.27	0.27	0.27
	亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08	0.08	0.08
	受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.04	0.04
	HDT, 0.45 MPa, 3.2 mm (°C)	165	164	160
	到最大负荷的能量-平均值 (J)	60	57	55.7
	到断裂的能量-平均值 (J)	62	58.1	58.9
	MAI 能量, 总-平均值 (J)	62	58.4	59
	最大负荷-平均值 (kN)	7.2	5.8	6.6
	最大负荷下的挠曲-平均值 (mm)	14	14.9	17.6
	延展性 (%)	80	20	0
[0328]	MFR, 330°C, 2.16kg, 360 秒 (g/10min)	35	225	250
	熔体粘度, 316°C, 5000s ⁻¹ (Pa-s)	160	113	105
	Tg (°C)	175	175	165

[0328] 26和28的金属化数据总结在表6中。金属化样品在高达165°C的温度下,在3.0mm和1.5mm下通过雾度起始(haze onset)。表6还显示在两个厚度下组合物都以GT0最高等级通过划格粘附性测试。另外,26和28两者在潮湿的环境中持续多达10天,通过腐蚀测试。

[0329] 表6

[0330]	组合物	26	28
	3.0 mm 金属化板		
	在 160°C 雾度起始 (P/F)	P	P
	在 165°C 雾度起始 (P/F)	P	P
	在 170°C 雾度起始 (P/F)	F	F
	腐蚀测试		
	划格粘附性测试 (GT)	GT0	GT0
	在 98%湿度下 2 天 (P/F)	P	P
	在 98%湿度下 5 天 (P/F)	P	P
	在 98%湿度下 10 天 (P/F)	P	P
	1.5 mm 金属化板		
	在 160°C 下雾度起始 (P/F)	P	P
	在 165°C 下雾度起始 (P/F)	P	P
	在 170°C 下雾度起始 (P/F)	F	F
	腐蚀测试		
	组合物	26	28
	划格粘附性测试 (GT)	GT0	GT0
	在 98%湿度下 2 天 (P/F)	P	P
	在 98%湿度下 5 天 (P/F)	P	P
	在 98%湿度下 10 天 (P/F)	P	P

[0331] 还探究了助流剂PBT与高耐热PC-8的结合(表7),尽管该策略在改善这种聚碳酸酯共混物的流动特性上少有成功。在PBT量较大的情况下,合并PBT到PC-8共混物降低了熔体粘度,并改善了熔体流动速率。然而,熔体粘度高于观察到的对应于PPPBP-PC-1共混物(表5)的那些,且热能力被显著损害。总的来说,流动改善表明PC-8共混物的改性远没有在上述组合物26和28中提及的改善明显。

[0332] 表7

[0333]

组合物	30	31	32	33
PC-8(%)	100	99	95	90
PBT-1(%)		1.0	5.0	10.0
熔体密度, 330°C/2.17kg(g/cm ³)	1.15	1.15	1.15	1.15
MVR, 330°C, 2.16kg, 360秒(cm ³ /10min)	10.6	13.4	19.8	31
MFR, 330°C, 2.16kg, 360秒(g/10min)	12	15	23	36
在316°C, 5000s ⁻¹ 下的熔体粘度(Pa·s)	218	198	140	78
Tg(°C)	185	180	165	150
平行板粘度变化(%)	-8.8	-45	-65	-64

[0334] 表8示出了在含有68wt%的通过界面或熔融聚合生产的PPPBP-PC-1和BPA聚碳酸酯的共混物中作为助流剂的PBT。在具有界面或熔融生产的聚碳酸酯的共混物中,添加1.5%或5%PBT,熔体粘度类似地降低。热挠曲温度在含有PBT的相应的共混物的两类聚碳酸酯中也类似,且悬臂梁缺口冲击值在所有共混物中得到保持。

[0335] 表8

[0336]

组合物	34	35	36	37
PPPBP-PC-1 (%)	68	68	68	68
PC-2 (%)	30	27		
PC-7 (%)			30	27
PBT-1, 研磨的 (%)	1.5	5	1.5	5
添加剂 (%)	0.4	0.4	0.4	0.4
组合物	34	35	36	37
HDT, 0.45 MPa/平放 (°C)	161	153	161	152
HDT, 1.8 MPa/平放 (°C)	148	140	148	139
熔体粘度, 300°C, 1500s ⁻¹ (Pa-s)	326	261	316	250
熔体粘度, 300°C, 5000s ⁻¹ (Pa-s)	152	125	146	124
NII, 23°C, 3mm (kJ/m ²), 5.5 J 落锤 (Pendulum)	9	8	8	8

[0337] 根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII。

[0338] 通过添加聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物显著改善了含PPPBP-PC组合物的流动和冲击特性之间的平衡。另外,这些改善的组合物没有示出美学、金属化特性或热的损失。因而,如表9-12所示,获得在给定的流动水平下具有显著改善的冲击性能特性的组合物。

[0339] 与包含PPPBP-PC-1和PC-1和/或PC-2(38,39)的组合物相比,包含PPPBP-PC-1和PC-Si-1的组合物40以及进一步包含PC-3的组合物41都表现出类似的视觉外观、划格粘附性和耐腐蚀性(表9)。在相同的MVR水平下,组合物40和41也具有与组合物38和39类似的雾度起始。这些结果表明在PPPBP-PC-1/PC共混物中包含PC-硅氧烷共聚物对金属化特性没有消极影响,同时流动/冲击平衡得到改善。

[0340] 表9

[0341]

组合物	38	39	40	41
PPPBP-PC-1 (%)	64	64	64	64
PC-1 (%)	16			
PC-2 (%)	20	36		
PC-3 (%)				18
PC-Si-1 (%)			36	18
MVR (cm ³ /10 min)	9	11	9	12
目测外观	OK	OK	OK	OK
初始划格 (GT)	GT0	GT0	GT0	GT0
腐蚀测试				
48 h 目测	OK	OK	OK	OK
5 天目测	OK	OK	OK	OK
10 天目测	OK	OK	OK	OK
10 天腐蚀	0%	0%	0%	0%
10 天划格 (GT)	GT0	GT0	GT0	GT0
3.0 mm 金属化板				
在 150°C 下雾度起始, 1h (P/F)	P	P	P	P
在 155°C 下雾度起始, 1h (P/F)	P	P	P	P
在 160°C 下雾度起始, 1h (P/F)	P	P	P	P
在 165°C 下雾度起始, 1h (P/F)	P	一些雾	P	一些雾
在 170°C 下雾度起始, 1h (P/F)	F	F	F	F

[0342] 生产其他的PPPBP-PC/PC-硅氧烷共混物来探查改变组合物中的PC-硅氧烷的量的影响(表10)。在所有情况下,耐热特性与42不含PC-硅氧烷的共混物相当。当合并PC-Si-1或PC-Si-2时,尤其在高负荷下,观察到NII和MAI(低温下)强度显著改善。

[0343] 表10

[0344]

组合物	42	43	44	45	46	47	48	49	50
PPPBP-PC-1 (%)	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
PC-1 (%)	18.0								
PC-2 (%)	17.6								
PC-3 (%)		35.6	18.0		30.0	24.0	18.0	12.0	6.0
PC-Si-1 (%)			18.0	36.0					
PC-Si-2 (%)					6.0	12.0	18.0	24.0	30.0
添加剂 (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa-s)	396	280	310	340	276	293	281	323	332
MV 300°C/5000s ⁻¹ (Pa-s)	175	135	144	154	134	139	144	151	156
维卡 B120 (°C)	173	171	172	174	172	174	173	174	175
HDT, 0.45 MPa (°C)	165	165	165	165	164	164	166	166	166
HDT, 1.8 MPa (°C)	153	151	149	149	150	150	149	149	149
NII, 23°C (kJ/m ²)	10	9	11	14	15	27	31	33	32
NII, 0°C (kJ/m ²)	9	7	11	12	12	18	24	29	29
NII, -30°C (kJ/m ²)	7	5	8	10	8	12	17	20	23
最大力下的 MAI 能 量, 23°C (J)	107	109	99	112	117	128	104	105	109
MAI, 23°C 延展性 (%)	100	60	100	100	100	100	100	100	100
最大力下的 MAI 能 量 0°C (J)	97	102	106	106	113	99	101	103	89
MAI 0°C 延展性 (%)	0	0	0	100	0	20	100	100	100
最大力下的 MAI 能 量, -30°C (J)	74	78	93	93	91	97	89	93	71
MAI, -30°C 延展性 (%)	0	0	0	0	0	0	20	100	100

[0345] 根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII;根据ISO6603测量MAI。

[0346] 如表11所示,评估包含较低分子量的PPPBP-PC-3树脂的组合物。与包含PPPBP-PC-1的对应组合物相比,热特性(thermal property)降低了数摄氏度。包含PC-硅氧烷的组合物表明悬臂梁缺口冲击和多轴冲击(低温下)显著改善,尤其是在较高负荷下。通过变化为较低分子量的PPPBP-PC树脂,观察到流动性显著改善。

[0347] 表11

[0348]

组合物	42	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
PPPBP-PC-1 (%)	64.0											
PPPBP-PC-3 (%)		64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
PC-1 (%)	18.0											
PC-2 (%)	17.6	36.0	18.0			24.0	18.0	12.0				9.0
PC-3 (%)				18.0					24.0	18.0	12.0	9.0
PC-Si-1			18.0	18.0	36.0							
PC-Si-2						12.0	18.0	24.0	12.0	18.0	24.0	18.0
添加剂 (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa·s)	396	181	232	209	241	243	243	249	215	225	233	234
MV 300°C/5000s ⁻¹ (Pa·s)	175	107	117	107	117	118	119	119	109	111	112	114
维卡 B120 (°C)		168	169	169	169	170	171	172	169	170	171	170
HDT, 0.45 MPa (°C)	165	163	163	163	163	163	164	164	162	164	165	164
HDT, 1.8 MPa (°C)	153	150	149	149	147	148	149	148	148	150	152	148
NII, 23°C (kJ/m ²)	10	8	10	9	13	25	34	34	21	30	33	33
NII, 0°C (kJ/m ²)	9	8	9	9	11	18	28	30	16	24	29	25
NII, -30°C (kJ/m ²)	7	8	9	9	9	13	18	22	12	17	21	18

[0349]

最大力下的 MAI 能量, 23°C (J)	107	55	75	96	101	95	88	107	114	107	99	108
MAI, 23°C 延展性 (%)	100	0	80	80	100	100	100	100	100	100	100	100
最大力下的 MAI 能量, 0°C (J)	97	15	82	82	90	94	83	88	100	65	86	79
MAI, 0°C 延 展性 (%)	0	0	0	0	60	0	100	100	0	100	100	100
最大力下的 MAI 能量, -30°C (J)	74	19	51	53	72	75	86	85	66	90	87	75
MAI, -30°C 延展性 (%)	0	0	0	0	0	0	0	80	0	0	60	0
金属化测试: 1.5 mm 金属化板												
在 (°C) 下通 过雾度起始 测试	160											
划格粘附测 试 (GT)	GT 0											
腐蚀测试, 10d, 98%相 对湿度 (%)	0											

[0350] 根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII;根据ISO6603测量MAI。

[0351] 表12示出包含45wt%PPPBP-PC-1和PC-硅氧烷的组合物保留了与不含PC-硅氧烷的组合物62相当的热特性(heat property)。当包含PC-Si-1或PC-Si-2时,维卡B120软化温度不受影响。注意到尤其在较高负荷下,由于PC-Si-1和PC-Si-2,悬臂梁缺口冲击和多轴冲击(低温下)显著改善。这些组合物另外保留了或改善了流动特性(MVR)。最终,在64%PPPBP-PC-1改性的组合物和45%PPPBP-PC-1组合物中,合并PC-硅氧烷(PC-Si-1或PC-Si-2)提供了显著改善的冲击-流动性平衡,同时保留了热。

[0352] 表12

[0353]

组合物	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
PPPBP-PC-1 (%)	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
PC-1 (%)	20.0										
PC-2 (%)	35.0										
PC-3 (%)		55.0	37.0	19.0		49.0	44.2	43.0	38.5	37.0	31.0
PC-Si-1			18.0	36.0	55.0						
PC-Si-2						6.0	10.8	12.0	16.5	18.0	24.0
添加剂 (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa-s)	294	141	199	229	265	188	199	201	210	213	226
MV 300°C/5000s ⁻¹ (Pa-s)			104	113		103	103	103	108	110	112
维卡 B120 (°C)	160	161	161	161	161	161	161	161	162	162	163
HDT, 0.45 MPa (°C)	154	154	154	155	154	154	155	155	155	155	156
HDT, 1.8 MPa (°C)	141	140	140	139	141	141	141	140	141	140	143
NIJ, 23°C (kJ/m ²)	10	9	13	17	27	15	33	35	37	39	38
NIJ, 0°C (kJ/m ²)	8	7	12	15	18	11	20	21	34	33	35
NIJ, -30°C (kJ/m ²)	7	5	7	12	13	8	14	14	18	19	28
最大力下的 MAI 能量, 23°C (J)	129	91	104	102	101	116	117	116	127	117	112
MAI, 23°C 延展性 (%)	100	60	100	100	100	100	100	100	100	100	100
最大力下的 MAI 能量, 0°C (J)	131	83	105	113	117	116	116	115	124	111	100
MAI, 0°C 延 展性 (%)	100	0	40	100	100	40	100	100	100	100	100
最大力下的 MAI 能量, -30°C (J)	122	64	104	102	95	94	100	102	111	94	110
MAI, -30°C 延展性 (%)	0	0	0	20	100	0	0	0	60	100	100

[0354] 根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据

ISO180测量NII；根据ISO6603测量MAI。

[0355] 表13示出在PPPBP-PC共混物中合并PDMS导致模制件上负面的美学问题,其可以导致金属化失败(目测外观)。另外,冲击特性显著退化,尤其在较高负荷的PDMS下(组合物76)。合并PMPS没有产生美学问题,但是导致悬臂梁缺口冲击特性显著退化(组合物77和78)。

[0356] 表13

组合物	73	74	75	76	77	78
PPPBP-PC-1 (%)	64	64	64	64	64	64
PC-3 (%)	34.591	33.626	34.591	33.626	33.768	31.998
硅油 (1000 cps)	0.989	1.954				
PDMS (100 cps)			0.989	1.954		
PMPS					1.812	3.582
添加剂	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
HDT, 0.45 MPa (°C)	166	165	165	166	160	160
维卡 B120 (°C)	168	170	168	163	158	158
NII, 23°C (kJ/m ²)	9.6	10.7	10.4	9.6	8.0	8.0
NII, 0°C, 3mm (kJ/m ²)	9.0	10.3	9.9	9.1	6.8	6.8
NII, -30°C, 3mm (kJ/m ²)	7.0	8.1	8.1	8.5	4.5	4.5
MAI 23°C 延展性 (%)		40	0	20	100	100
MAI 23°C 能量 (J)		64.4	102	3.9	114	114
MAI 0°C 能量 (J)	96	6.7	91	6.2	100	100
MAI -30°C 能量 (J)	90	6.3	74	3.2	65	65
MVR, 300°C, 2.16 kg, 300 秒 (cm ³ /10 min)	17.1	14.8	9.5	15.7	19.4	19.4

[0358] 根据ISO1133测量MVR；根据ISO306测量维卡B120；根据ISO75测量HDT；根据ISO180测量NII；根据ISO6603测量MAI。

[0359] 表14示出将抗冲击改性剂系统如ABS/SAN、MBS/SAN、本体ABS和硅酮丙烯酸树脂用于改善冲击/流动性平衡。尽管可以改善这些特性,但是基于这些组合物的模制件的金属化是不可接受的(“NOK”)。

[0360] 表14

[0361]

组合物	48	79	80	81	82
PPBP-PC-1 (%)	64	64	64	64	64
PC-3 (%)	18	30	21	21	16
PC-Si-2 (%)	18				
Kane Ace MR02 (%)		6			
ABS (%)			7		
MBS, 粉末 (%)				5	
SAN (%)			8	10	
本体 ABS (%)					20
MVR 300°C/2.16 kg (300s) (ml/10°C)	9	12	16	13	18
MVR 300°C/2.16 kg (1080s) (ml/10°C)	13	12	19	17	24
MVR 330°C/2.16 kg (300s) (ml/10°C)	33	34	56	49	81
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa-s)	281	302	165	154	117
MV 300°C/5000s ⁻¹ (Pa-s)	144	136	79	76	58
维卡 B120 (°C)	--	--	--	--	--
HDT, 0.45 MPa (°C)	166	163	165	164	165
NII, 23°C (kJ/m ²)	31	25	17	22	13
NII, 0°C (kJ/m ²)	24	18	13	13	10
组合物	48	79	80	81	82
最大力下的 MAI 能量, 23°C (J)	104	87	125	120	105
MAI, 23°C 延展性 (%)	100	100	100	100	20
最大力下的 MAI 能量, 0°C (J)	101	65	100	107	99
MAI, 0°C 延展性 (%)	100	60	40	100	0
1.5 mm 金属化板					
目视检查	OK	NOK	NOK	NOK	NOK
L*	10	73	25	24	40
检测	--	雾	雾	雾	雾

[0362] 根据ISO1133测量MVR;根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII;根据ISO6603测量MAI。

[0363] 含有低分子量聚碳酸酯组分的组合物

[0364] 通过降低共混物中补充BPA聚碳酸酯树脂的分子量也可以改善PPBP-PC组合物的流动特性。通过实施该较低分子量聚碳酸酯树脂的方案,获得具有改善的冲击特性的组合物。

[0365] 表15总结了通过该方案制备的组合物,以及它们在各种实验条件下的性能。用较低分子量的聚碳酸酯(PC-2、PC-3或PC-7)替换高分子量的聚碳酸酯(PC-1)改善流动特性,且相对于组合物42,耐热特性得到保持。组合物43表现出室温延展性轻微降低,然而,由于其余的成分,冲击性能得到改善或与42相当。减少PPBP-PC-1共聚物的量导致流动特性改

善,伴随着耐热特性恶化(组合物85和86)。当增加PPPBP-PC-1的量时,观察到相反作用(组合物87-89)。这些结果还表明合并较低分子量的聚碳酸酯,对组合物的金属化性能没有影响。

[0366] 表15

[0367]

组合物	42	83	43	84	85	86	87	88	89
PPPBP-PC-1 (%)	64.0	64.0	64.0	64.0	60.0	60.0	68.0	68.0	72.0
PC-1 (%)	18.0								
PC-2 (%)	17.6	35.6			39.6		31.6		
PC-3 (%)			35.6			39.6		31.6	27.6
PC-7 (%)				35.6					
添加剂 (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa-s)	396	345	280	306	327	274	368	322	337
MV 300°C/5000s ⁻¹ (Pa-s)	175	157	135	--	151	130	166	151	157
维卡 B120 (°C)	173	173	171	168	171	169	175	173	176
HDT, 0.45 MPa (°C)	165	166	165	162	162	159	167	166	169
HDT, 1.8 MPa (°C)	153	153	151	149	150	149	154	153	154
NII, 23°C (kJ/m ²)	10	10	9	9	10	10	10	9	9
NII, 0°C (kJ/m ²)	9	7	7	8	10	9	8	8	8
组合物	42	83	43	84	85	86	87	88	89
NII, -30°C (kJ/m ²)	7	8	6	5	6	6	7	5	6
最大力下的 MAI 能量, 23°C (J)	107	127	109	118	128	120	125	112	119
MAI, 23°C 延展性 (%)	100	100	60	100	100	100	100	90	100
最大力下的 MAI 能量, 0°C (J)	97	111	102	94	123	103	104	94	102
MAI, 0°C 延展性 (%)	0	0	0	0	80	0	0	0	0
金属化测试: 3.0 mm 金属化板									
在 (°C) 下通过雾度起始测试	165	165	165	--	160	160	165	165	170
划格粘附性测试 (GT)	GT0	GT0	GT0	--	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
腐蚀测试: 10d, 98%相对湿度 (%)	0	0	0	--	0	0	0	0	0
金属化测试: 1.5 mm 金属化板									
在 (°C) 下通过雾度起始测试	160	160	160	--	155	155	165	160	165
划格粘附性测试 (GT)	GT0	GT0	GT0	--	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0
腐蚀测试, 10d, 98%相对湿度 (%)	0	0	0	--	0	0	0	0	0

[0368] 根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII;根据ISO6603测量MAI。

[0369] 表16示出通过在共混物中采用较低分子量的PPPBP-BPA共聚物(17k或20k)也可以达到熔体流动性升高。与包含23k分子量的PPPBP的对应组合物相比,评估了包含较低分子

量的PPPBP共聚物的组合物。

[0370] 与组合物42相比,较低分子量组合物的冲击特性没有受到不利影响,但是组合物97示出在室温下延展性的降低。合起来,这些结果表明通过降低PPPBP-PC共聚物的分子量,流动特性改善且耐热和冲击特性获得保持。另外,这些结果还表明用较低分子量的PC-2或PC-3替换较高分子量的PC-1改善流动特性(参见组合物92-94和95-97的趋势)。

[0371] 表16

[0372]

组合物	42	90	91	92	93	94	95	96	97	98
PPPBP-PC-1 (%)	64.0	64.0	64.0							
PPPBP-PC-2 (%)				64.0	64.0	64.0				
PPPBP-PC-3 (%)							64.0	64.0	64.0	65.0
PC-1 (%)	18.0	35.6		35.6			35.6			
PC-2 (%)	17.6		35.6		35.6			35.6		
PC-3 (%)						35.6			35.6	
PC-4 (%)										15.4
PC-6 (%)										19.2
添加剂 (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa-s)	396	481	369	413	301	226	341	257	191	205
组合物	42	90	91	92	93	94	95	96	97	98
MV 300°C/5000s ⁻¹ (Pa-s)	175	--	167	179	143	116	150	126	100	112
维卡 B120 (°C)	173	173	172	172	170	169	171	170	168	172
HDT, 0.45 MPa (°C)	165	165	166	166	162	163	165	164	161	164
HDT, 1.8 MPa (°C)	153	152	154	154	152	152	153	152	151	--
NIJ, 23°C (kJ/m ²)	10	11	10	10	9	9	9	9	7	--
NIJ, 0°C (kJ/m ²)	9	10	9	9	9	7	8	8	6	--
NIJ, -30°C (kJ/m ²)	7	9	7	7	4	3	5	3	2	--
最大力下的 MAI 能量, 23°C (J)	107	144	142	134	135	126	130	124	92	--
MAI, 23°C 延展性(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	20	--
最大力下的 MAI 能量, 0°C (J)	97	116	90	117	126	122	122	187	110	--
MAI 0°C 延展性 (%)	0	20	0	0	20	0	20	0	0	--
金属化测试: 1.5 mm 金属化板										
在 (°C) 下通过雾度起 始测试	160	165	160	165	160	160	165	160	160	160
划格粘附性测试 (GT)	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0	GT0

[0373]

腐蚀测试, 10d, 98% 相对湿度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
----------------------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[0374] 根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII;根据ISO6603测量MAI。

[0375] 表17示出组合PPPBP-PC-3与各种聚碳酸酯和/或添加剂。在未同时损失熔体稳定性和耐热能力的情况下,通过组合物101和102观察到最显著的流动性升高。这些共混物还保持了冲击强度。PC-4(100)的合并没有导致熔体粘度和流动性改善,但与1(标准,在相同条件下MV=160Pa*s)相比仍是改善的。由30-58%粘度损失(在316℃下,1800秒)表明,包含65%的PPPBP-PC-3和1-2%PBT的组合物(组合物103-106)显示不良的熔体稳定性。

[0376] 表17

[0377]

组合物	99	100	101	102	103	104	105	106
PPPBP-PC-3 (%)	63.75	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00
PC-4 (%)	15.38	34.61		15.38	33.61	32.61		
PC-5 (%)	19.23		34.61				33.61	32.61
PC-6 (%)				19.23				
PBT-1					1.0	2.0	1.0	2.0
PETS (%)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
组合物	99	100	101	102	103	104	105	106
MVR, 330℃, 2.16kg, (cm ³ /10 min)	54	43	71	66	52	81	83	98
熔体粘度, 316℃, 5000s ⁻¹ (Pa-s)	111	128	100	103	120	98	88	85
Tg (°C)	172	175	171	172	172	168	168	165
MAI 总能量 (J)	78	77	69	72	75	64	70	71
MAI 泛用总能量 (J)	67	74	68	65	67	71	63	65
粘度变化 316℃, 5000s (%)	-11	-14	-5	-10	-30	-58	-37	-53

[0378] 表18示出了组合物101和102的性能特性。这些发现加强了之前的结果,之前的结果表明当用PPPBP-PC-3替换PPPBP-PC-1时熔体流动特性改善,并且通过与其他较低分子量的聚碳酸酯共混进一步改善熔体流动特性。例如,通过共混较低分子量的聚碳酸酯与

PPPBP-PC-3, 观察到组合物99、101和102(分别是111、100和96Pa-s)的高剪切熔体粘度降低。另外, 由于共混物的玻璃化转变温度保持在171-172℃, 所有热没有变化。

[0379] 表18

[0380]

组合物	99	101	102
HDT, 0.45 MPa, 3.2 mm (°C)		163	163
标准模制			
到最大负荷的能量-平均值 (J)	75	65	68
到断裂能量-平均值 (J)	78	69	72
MAI 能量, 总-平均值 (J)	78	72	69
最大负荷-平均值 (kN)	7.6	7.3	7.3
最大负荷下的挠曲-平均值 (mm)	20.1	19.2	18.7
延展性 (%)	100	60	80
泛用模制 (abusive molding)			
到最大负荷的能量-平均值 (J)	64	61	64
到断裂的能量-平均值 (J)	67	65	68
MAI 能量, 总-平均值 (J)	67	65	68
最大负荷-平均值 (kN)	7.1	6.9	7.1
最大负荷下的挠曲-平均值 (mm)	18.8	18.5	18.8
延展性 (%)	80	80	20
MFR, 330°C, 2.16kg, 360 秒 (g/10min)		73	83
MVR, 330°C, 2.16kg, 360 秒 (cm ³ /10min)	54	66	71
在 316°C, 5000s ⁻¹ 下的熔体粘度 (Pa-s)	111	100	96
Tg (°C)	172	172	171

[0381] 表19示出对于天然和黑色材料两者, 101和102通过了3.0mm下雾度起始(165℃)、划格粘附性和腐蚀测试。对于1.5mm样品, 出现小的模具缺陷, 并且天然颜色的组合物101的样品在氢老化10天之后具有小的腐蚀斑点。

[0382] 表19

[0383]

组合物	101-天然	101-黑色	102-天然	102-黑色
3.0 mm 金属化板				
在 160°C 雾度起始 (P/F)	P	P	P	P
在 160°C 雾度起始 (P/F)	P	P	P	P
在 160°C 雾度起始 (P/F)	F	F	F	F
划格粘附性测试 (GT)	GT0	GT0	GT0	GT0
腐蚀测试				
在 98%湿度下 2 天 (P/F)	P	P	P	P
在 98%湿度下 5 天 (P/F)	P	P	P	P
在 98%湿度下 10 天 (P/F)	P	P	P	P
1.5 mm 金属化板				
在 160°C 雾度起始 (P/F)	P	P	P	P
在 165°C 雾度起始 (P/F)	P	P	F	P
在 170°C 雾度起始 (P/F)	F	F	F	F
划格粘附性测试 (GT)	GT0	GT0	GT0	GT0
腐蚀测试				
在 98%湿度下 2 天 (P/F)	P	P	P	P
在 98%湿度下 5 天 (P/F)	P	P	P	P
在 98%湿度下 10 天 (P/F)	6%	P	P	P

[0384] 通过在共混物中用PPPBP-PC-2替换PPPBP-PC-3,达到了组合物101和102的进一步改性。这些共混物的性能特性示于表20中。与1相比,在标准和泛用模制条件两者下,冲击特性(MAI)得到保持,同时流动特性改善(MVR升高、MFR升高、高剪切熔体粘度降低)。

[0385] 表20

[0386]

组合物	106	107	108
PPBP-PC-2 (%)	65	65	65
PC-4 (%)	15.3 8		15.38
PC-5 (%)	19.2 3		
PC-6 (%)		34.6 1	19.23
PETS (%)	0.27	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08	0.08	0.08
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.04	0.04
标准模制			
到最大负荷的能量-平均值 (J)	70	68	70
到断裂的能量-平均值 (J)	73	71	73
MAI 能量, 总-平均值 23°C (J)	73	71	73
MAI 能量, 总-平均值 0°C (J)	70	71	76
最大负荷-平均值 (kN)	7.4	7.2	7.3
最大负荷下的挠曲-平均值 (mm)	19.6	19.5	19.7
延展性 23°C (%)	100	100	100
延展性 0°C (%)	40	80	100
泛用模制			
到最大负荷的能量-平均值 (J)	70	58	66
到断裂的能量-平均值 (J)	73	60	70
MAI 能量, 总-平均值 23°C (J)	73	61	70
MAI 能量, 总-平均值 0°C (J)	70	74	69
最大负荷-平均值 (kN)	7.4	6.2	7.2
最大负荷下的挠曲-平均值 (mm)	19.7	17	19.2
延展性 23°C (%)	80	60	80
延展性 0°C (%)	40	80	50
组合物	106	107	108
MVR, 330°C, 2.16kg, 360 秒 (cm ³ /10min)	41	49	50
MFR, 330°C, 2.16kg, 360 秒 (g/10min)	42	54	57
熔体粘度, 316°C, 5000s ⁻¹ (Pa·s)	133	124	120
Tg (°C)	175	172	171
HDT (°C)	165	165	165

[0387] 含有PPBP-PC-1和PPBP-PC-4的共混物的特性示于表21中。相同重均分子量的共聚物中的mol%PPBP的减少没有导致特性显著变化, 示出分子量控制熔体流动特性。当用PPBP-PC-4替换PPBP-PC-1时, 熔体流动速率没有升高。当用PPBP-PC-4替换PPBP-PC-1时, 5000s⁻¹下的熔体粘度缓慢升高至166Pa·s。当用PPBP-PC-4替换PPBP-PC-1时, 热挠曲温度和Tg没有显著变化。当用PPBP-PC-4替换PPBP-PC-1时, 在标准模制条件下多轴冲击, 72-74J的总能量和100%延展性获得保持。当用PPBP-PC-4替换PPBP-PC-1时, 在泛用模制条件下多轴冲击, 74-75J的总能量和100%延展性得到保持。

[0388] 表21

组合物	1	109
PPPBP-PC-1 (%)	63.75	
PPPBP-PC-4 (%)		63.75
PC-4 (%)	15.94	15.94
PC-5 (%)	19.92	19.92
PETS (%)	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08	0.08
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.04
MFR, 330°C, 2.16 kg (g/10 min)	34	31
熔体粘度, 316°C, 5000s ⁻¹ (Pa-s)	162	166
HDT, (°C)	168	167
Tg (°C)	175	175
标准模制		
MAI 总能量, 23°C (J)	72	74
延展性 (%)	100	100
泛用模制		
MAI 总能量, 23°C (J)	75	74
延展性 (%)	100	100

[0390] 表22示出含有45wt% PPPBP-PC-3和55wt%聚碳酸酯组分的共混物的特性。当用PPPBP-PC-3替换PPPBP-PC-1时,熔体流动速率从43g/10min升高到72g/10min,且通过与较低Mw的BPA聚碳酸酯树脂共混进一步升高到93g/10min。当用PPPBP-PC-3替换PPPBP-PC-1时,MVR从40cm³/10min升高到68cm³/10min,且通过与较低Mw的BPA聚碳酸酯共混进一步升高到87-89cm³/10min。通过PPPBP-PC-3,出现高剪切熔体粘度(在5,000s⁻¹下测得)从133到101Pa-s的降低,且在PPPBP-PC-3与较低Mw的BPA聚碳酸酯的共混物中进一步降低到84-88Pa-s。对于含有PPPBP-PC-3的共混物,Tg保持在165-167°C,以及对于含有较低Mw的聚碳酸酯的共混物,Tg保持在160-162°C。对于含有PPPBP-PC-3的所有共混物,HDT保持在154-155°C。当用PPPBP-PC-3替换PPPBP-PC-1时,在标准模制条件下多轴冲击,68-72J的总能量和100%延展性得到保持。

[0391] 表22

[0392]

组合物	110	111	112	113
PPPBP-PC-1 (%)	45			
PPPBP-PC-3 (%)		45	45	45
PC-4 (%)	17.92	17.92	17.92	
PC-5 (%)	36.86	36.86		54.78
PC-6 (%)			36.86	
PETS (%)	0.27	0.27	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08	0.08	0.08	0.08
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.04	0.04	0.04
MFR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (g/10 min)	43	72	93	93
MVR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (cm ³ /10 min)	40	68	87	89
熔体粘度, 316°C, 5000s ⁻¹ (Pa-s)	133	101	84	88
HDT, (°C)	159	155	154	154
Tg, (°C)	167	165	162	160
标准模制				
MAI 总能量, 23°C (J)	72	72	68	69
延展性 (%)	100	100	100	100

[0393] 羟基官能化的流动促进剂,如亚烷基二醇(例如乙二醇、聚亚烷基二醇、胺官能化的亚烷基二醇)的合并低负荷的流动促进剂下显著改善含PPPBP-PC组合物的流动特性。实施改善流动特性的这种策略促进保留特性,如耐热性和冲击强度。

[0394] 表23和24表明各种亚烷基二醇(例如PEG、PPG、乙二醇)表现出改善一系列组合物的流动特性。然而,这些组合物的耐热特性与42相比略微降低。观察到结合至组合物中的PEG的分子量和流动促进效果之间的相关性。较低分子量的PEG在改善流动性方面更有效,而较高分子量的PEG表现出较少的改善。THAM是也表明改善PPPBP-PC组合物的流动特性,同时保持热和冲击性能特性的能力的另外一种流动促进剂(组合物128)。

[0395] 表23

[0396]

组合物	42	114	115	116	117	118	119	120	121
PPPBP-PC-1 (%)	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
PC-1 (%)	18.0	18.0	12.0	6.0		18.0	18.0	18.0	18.0
PC-2 (%)	17.6	17.1	23.1	29.1	35.6	16.8	16.6	17.1	17.1
PEG-1 (%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	1.0		
PEG-2 (%)								0.5	0.8
添加剂 (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa-s)	396	--	--	251	--	283	241	302	255
MV 300°C/5000s ⁻¹ (Pa-s)	175	149	150	129	--	138	121	--	--
维卡 B120 (°C)	173	169	170	169	168	166	164	169	167
HDT, 0.45 MPa (°C)	165	163	163	163	162	159	157	163	162
HDT, 1.8 MPa (°C)	153	150	149	149	150	147	145	151	149
NII, 23°C (kJ/m ²)	10	10	--	--	--	9	8	--	--
NII, 0°C (kJ/m ²)	9	9	--	--	--	7	7	--	--
NII, -30°C (kJ/m ²)	7	7	--	--	--	4	2	--	--
最大力下的 MAI 能量, 23°C (J)	107	134	133	121	--	115	126	--	--
MAI, 23°C 延展性 (%)	100	100	100	100	--	80	60	--	--
最大力下的 MAI 能量, 0°C (J)	97	116	90	117	--	101	112	--	--
MAI, 0°C 延展性 (%)	0	20	0	0	--	0	0	--	--
金属化测试: 3.0 mm 金属化板									
在 (°C) 下通过雾度起始测试 (°C)	165	160	--	--	--	--	160	--	--
划格粘附性测试 (GT)	GT0	GT0	--	--	--	--	GT0	--	--
腐蚀测试; 10d, 98%相对湿度 (%)	0	0	--	--	--	--	0	--	--
金属化测试: 1.5 mm 金属化板									
在 (°C) 下通过雾度起始测试	160	160	--	--	--	--	155	--	--
划格粘附测试 (GT)	GT0	GT0	--	--	--	--	GT0	--	--
腐蚀测试, 10d, 98%相对湿度 (%)	0	0	--	--	--	--	0	--	--

[0397] 根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII;根据ISO6603测量MAI。

[0398] 表24

[0399]

组合物	42	122	123	124	125	126	127	128	129	130
PPBP-PC-1 (%)	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
PC-1 (%)	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
PC-2 (%)	17.6	17.1	16.8	17.1	16.8	17.1	16.8	17.5	17.6	17.6
PEG-3 (%)		0.5	0.8							
PPG (%)				0.5	0.8					
乙二醇 (%)						0.5	0.8			
THAM (%)								0.07	0.1	0.25
添加剂 (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
熔体粘度										
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa-s)	396	306	260	347	333	236	186	234	218	115
MV 300°C/5000s ⁻¹ (Pa-s)	175	145	--	158	152	117	102	118	110	70
维卡 B120 (°C)	173	168	168	168	166	168	167	169	--	--
HDT, 0.45 MPa (°C)	165	163	162	163	160	163	162	164	--	--
HDT, 1.8 MPa (°C)	153	150	149	151	149	149	149	150	--	--
NII, 23°C (kJ/m ²)	10	--	--	--	--	--	--	9	--	--
NII, 0°C (kJ/m ²)	9	--	--	--	--	--	--	7	--	--
NII, -30°C (kJ/m ²)	7	--	--	--	--	--	--	4	--	--
最大力下的 MAI 能量, 23°C (J)	107	--	--	--	--	--	--	123	--	--
MAI, 23°C 延展性 (%)	100	--	--	--	--	--	--	80	--	--
最大力下的 MAI 能量, 0°C (J)	97	--	--	--	--	--	--	122	--	--
MAI, 0°C 延展性 (%)	0	--	--	--	--	--	--	0	--	--
金属化测试: 3.0 mm 金属化板										
在 (°C) 下通过雾度起 始测试	165	--	--	--	--		--	165	--	
划格粘附性测试 (GT)	GT0	--	--	--	--	--	--	GT0	--	
腐蚀测试; 10d, 98%相 对湿度 (%)	0	--	--	--	--	--	--	0	--	
金属化测试: 1.5 mm 金属化板										
在 (°C) 下通过雾度起 始测试	160	--	--	--	--	165	--	160	--	
划格粘附性测试 (GT)	GT0	--	--	--	--	--	--	GT0	--	
腐蚀测试, 10d, 98%相 对湿度 (%)	0	--	--	--	--	--	--	0	--	

[0400] 根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII;根据ISO6603测量MAI。

[0401] 表25表明添加PC-Si-2共聚物到包含PEG-1的PPBP-PC-1组合物导致实现了低温

延展性,同时改善流动性并保持冲击强度(例如组合物136)。

[0402] 表25

[0403]

组合物	42	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140
PPPBP-PC-1 (%)	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
PC-1 (%)	18.0										
组合物	42	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140
PC-2 (%)	17.6	18.0	18.0		16.8		18.0	18.0			18.0
PC-3 (%)				17.1		16.8			17.1		
PC-Si-2 (%)		17.6	17.1	18.0	18.0	18.0	16.6	17.1	18.0	17.5	17.5
PEG-1 (%)			0.5	0.5	0.8	0.8	1.0				
乙二醇 (%)								0.5	0.5		
THAM (%)										0.07	0.07
添加剂 (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
熔体粘度											
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa-s)	396	360	325	233	221	196	271	147	148	247	202
MV 300°C/5,000s ⁻¹ (Pa-s)	175	165	150	117	116	107	130	85	83	134	103
维卡 B120 (°C)	173	173	168	169	167	168	165	169	169	170	171
HDT, 0.45 MPa (°C)	165	166	162	163	161	160	160	162	161	164	163
HDT, 1.8 MPa (°C)	153	151	148	149	147	146	144	148	147	151	149
NII, 23°C (kJ/m ²)	10	33	36	37	36	36	35	31	30	33	31
NII, 0°C (kJ/m ²)	9	26	19	30	29	27	19	17	16	17	16
NII, -30°C (kJ/m ²)	7	16	15	17	18	17	13	11	12	14	13
最大力下的 MAI 能量, 23°C (J)	107	126	125	119	108	106	121	114	74	73	92
MAI, 23°C 延展性 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
最大力下的 MAI 能量, 0°C (J)	97	115	135	83	93	90	112	89	82	73	94

[0404]

MAI, 0°C 延展性 (%)	0	100	100	100	100	100	100	80	60	100	100
最大力下的 MAI 能量, -30°C (J)	74	125	119	86	96	96	106	85	80	--	73
MAI -30°C 延展性 (%)	0	100	40	20	15	15	0	0	0	--	0
金属化测试: 3.0 mm 金属化板											
在 (°C) 下通过雾度起始测试	165	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
划格粘附性测试 (GT)	GT0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
腐蚀测试: 10d, 98%相对湿度 (%)	0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
金属化测试: 1.5 mm 金属化板											
在 (°C) 下通过雾度起始测试	160	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
划格粘附性测试 (GT)	GT0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
腐蚀测试, 10d, 98%相对湿度 (%)	0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

[0405] 根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII;根据ISO6603测量MAI。

[0406] 单硬脂酸甘油酯(GMS)是亚烷基醇的进一步实例,其也给出包含高耐热共聚物如PPPBP-PC-1(表26)和PC-8(表27)的组合物以及包含PC-硅氧烷的组合物(表28)改善很多的流动性。包含GMS和PETS或GTS的组合物对改善流动性甚至更有益。

[0407] 表26

[0408]

组合物	141	142	143	144	145	146	147
PPPBP-PC-1 (%)	64	64	64	64	64	64	64
PC-1 (%)	18	18	18				
PC-2 (%)	17	17	17				
PC-3 (%)				17	17	17	17
PC-Si-2 (%)				18	18	18	18
PETS (%)	0.5	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3
GTS 棕榈类 (%)		0.5			0.5		
GMS (仅 Riken) (%)			0.5			0.5	
乙二醇							0.5
添加剂 (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MVR 300°C/2.16 kg (300s) (ml/10°C)	10	11	20	9	12	23	24
MVR 300°C/2.16 kg (1080s) (ml/10°C)	12	16	27	11	14	29	25
MVR 330°C/2.16 kg (300s) (ml/10°C)	32	37	67	32	45	85	78
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa-s)	377	335	239	312	286	197	150
MV 300°C/5000s ⁻¹ (Pa-s)	168	154	116	146	133	99	89
维卡 B120 (°C)	171	168	167	172	169	165	167
HDT, 0.45 MPa (°C)	165	162	163	165	163	159	162
HDT, 1.8 MPa (°C)	--	150	151	--	152	146	149
NII, 23°C (kJ/m ²)	9	8	8	35	36	30	31
NII, 0°C (kJ/m ²)	9	8	8	26	21	17	14
NII, -30°C (kJ/m ²)	--	6	4	--	15	12	13
最大力下的 MAI 能量, 23°C (J)	129	125	129	128	114	106	108
MAI, 23°C 延展性 (%)	100	100	100	100	100	100	100
最大力下的 MAI 能量, 0°C (J)	--	109	101	--	99	91	89
MAI, 0°C 延展性 (%)	--	20	0	--	100	100	80

[0409] 根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII;根据ISO6603测量MAI。

[0410] 表27

[0411]

组合物	148	149	150	151	152
PC-8 (%)	65	65	65	65	65
PC-2 (%)	35	34	35	29	28
PC-Si-2 (%)				6	6
GMS (仅 Riken) (%)		0.5			0.5
THAM			0.07		0.5
MVR 300°C/2.16 kg (300s) (ml/10°C)	--	--	--	--	--
MVR 300°C/2.16 kg (1080s) (ml/10°C)	--	--	--	--	--
MVR 330°C/2.16 kg (300s) (ml/10°C)	--	--	--	--	--
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa-s)	286	194	195	368	309
MV 300°C/5000s ⁻¹ (Pa-s)	145	113	114	167	138
组合物	148	149	150	151	152
维卡 B120 (°C)	166	161	163	165	161
HDT, 0.45 MPa (°C)	158	154	156	158	153
NII, 23°C (kJ/m ²)	6	6	6	9	7
NII, 0°C (kJ/m ²)	7	6	6	8	8
NII, -30°C (kJ/m ²)	6	6	6	8	7
最大力下的 MAI 能量, 23°C (J)	100	133	126	144	148
MAI, 23°C 延展性 (%)	100	100	100	100	100
最大力下的 MAI 能量, 0°C (J)	93	124	116	112	113
最大力下的 MAI 能量-标准差	11.5	7	13	9.8	11
断裂时的挠曲, 0°C (mm)	17	19	18	18	18
断裂时的挠曲-标准差	1.1	0.6	1.1	0.8	1
MAI, 0°C 延展性 (%)	100	100	100	100	100

[0412] 根据ISO1133测量MVR;根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII;根据ISO6603测量MAI。

[0413] 表28

[0414]

组合物	153	154	155	156	157	158	159	160
PPBPP-PC-1 (%)	64	64	64	64	64	64	64	64
PC-3 (%)	30	29	29	29	30	30	30	29
PC-Si-2 (%)	6	6	6	6	6	6	6	6
二季戊四醇/季戊四醇 的棕榈酸/硬脂酸 (50/50) 酯 (%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	--	--
GMS (仅 Riken) (%)		0.2	0.3	0.4	0.1	0.2	0.3	0.4
MVR 300°C/2.16 kg (300 s) (ml/10°C)	--	--	--	--	--	--	--	--
MVR 300°C/2.16 kg (1080 s) (ml/10°C)	--	--	--	--	--	--	--	--
MVR 330°C/2.16 kg (300 s) (ml/10°C)	--	--	--	--	--	--	--	--
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa-s)	299	207	254	257	290	294	289	288
维卡 B120 (°C)	172	168	169	168	171	172	171	170
HDT, 0.45 MPa (°C)	164	161	161	160	164	164	163	162
HDT, 1.8 MPa (°C)	151	150	149	148	151	151	150	150
NII, 23°C (kJ/m ²)	10	10	12	10	14	13	11	13
NII, 0°C (kJ/m ²)	12	11	11	12	11	12	12	11
最大力下的 MAI 能 量, 23°C (J)	124	112	86	106	123	127	117	123
MAI, 23°C 延展性 (%)	100	100	100	100	100	100	100	80

[0415] 根据ISO1133测量MVR;根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII;根据ISO6603测量MAI。

[0416] 表29表明也可以将双酚A用作流动促进剂。

[0417] 表29

组合物	161	162	163	164
PPPBP-PC-1 (%)	64	64	64	64
PC-1 (%)	18	18		
PC-2 (%)	17	17		
PC-3 (%)			17	17
PC-Si-2 (%)			18	18
双酚 A (%)	0.3	0.5	0.3	0.5
MV 300°C/1500s ⁻¹ (Pa-s)	259	212	206	184
维卡 B120 (°C)	172	171	174	172
HDT, 0.45 MPa (°C)	164	163	164	165
HDT, 1.8 MPa (°C)	152	151	149	149
NII, 23°C (kJ/m ²)	8	8	32	30
NII, 0°C (kJ/m ²)	8	8	23	22
最大力下的 MAI 能 量, 23°C (J)	128	121	99	108
MAI, 23°C 延展性 (%)	100	100	100	100

[0419] 根据ISO11443测量熔体粘度;根据ISO306测量维卡B120;根据ISO75测量HDT;根据ISO180测量NII;根据ISO6603测量MAI。

[0420] 虽然聚酯添加剂在增加PPPBP-PC共混物的熔体流动速率方面有效(表2-8),但是在典型的高耐热聚碳酸酯加工温度下,这些共混物的熔体稳定性有限。为了改善这些共混物在高耐热下的稳定性并避免变色,研发了结合可替换的稳定剂包(复合稳定剂, stabilizer package)的组合物。

[0421] 制备含有可替换的稳定剂包的变体组合物26(表30)。用于组合物的稳定剂包括PEPQ(较高Mw的亚磷酸酯稳定剂)、MZP(酸淬灭剂)和磷酸(H₃PO₄)。另外,在某些配制品中,除去受阻酚稳定剂或用羟基八苯基苯并三唑替换受阻酚稳定剂。

[0422] 通过将粉末转换为粒料并通过使用单螺杆实验室线路混合制备组合物。在使用单个进料器混合并进料至挤出机之前,翻转共混(tumble-blended)所有的成分。在580°F下用35s循环时间完成标准的注射模制。在580°F下用120s循环时间完成泛用的注射模制。

[0423] 包含替换26的标准稳定剂包而包含PEPQ的组合物(组合物165-170)示出黄度指数(YI)显著降低。这些组合物与26相比还保持了高流动性和类似的热(T_g/HDT)以及冲击特性。然而,熔体稳定性(1800s之后的平行板粘度变化)没有改善。

[0424] 表30

[0425]

组合物	26	165	166	167	168	169	170
PPPBP-PC-1 (%)	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
PC-6 (%)	9.61	9.53	9.58	9.33	9.53	9.58	9.33
PBT-1 (%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
PETS (%)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08						
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04				0.05		
MZP (%)		0.05	0.05	0.05	0.05		
H ₃ PO ₄ (%)						0.05	0.05
PEPQ (%)		0.15	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
羟基八苯基苯并三唑 (%)				0.25			0.25
MVR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (cm ³ /10 min)	60	55	49	57	55	51	50
MFR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (g/10 min)	61	60	53	61	57	55	54
熔体粘度, 316°C, 5000s ⁻¹ (Pa-s)	122	116	117	114	111	114	115
Tg (°C)	172	176	172	172	172	172	171
平行板粘度变化: 300°C (%)	-49	-50	-47	-52	-51	-48	-49
平行板粘度变化: 316°C (%)	-77	-72	-72	-75	-76	-74	-77
YI (平均)	8.5	3.6	3.4	3.9	3.3	3.3	3.8
YI (SD)	0.06	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
%T	87.6	88.5	88.5	88.6	88.6	88.8	88.8
总 MAI 能量 (J)	63	63	63	65	60	64	67
HDT, 0.45 MPa (°C)	162	161	164	162	161	161	161
NII 23°C, 2lb/ft (J/m)	79	73	70	72	76	76	74

[0426] 表31示出了经研究的其他的稳定剂包。在26的变体中,采用硫酯抗氧化剂、季戊四醇四-(3-十二烷基硫代丙酸酯)作为与PEPQ和/或MZP结合的稳定剂。表31突出显示了在包含PEPQ的所有组合物中,YI再次被显著改善。添加季戊四醇四-(3-十二烷基硫代丙酸酯)也改善了YI,但是不太显著。包含季戊四醇四-(3-十二烷基硫代丙酸酯)的组合物(组合物171-174)导致流动性降低,但是熔体稳定性(平行板粘度变化)改善。尽管通过添加MZP(173)或较高负荷的PEPQ(174)观察到MAI能量减少,但是在所有组合物中热获得保持。

[0427] 表31

[0428]

组合物	26	171	172	173	174
PPPBP-PC-1 (%)	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
PC-6 (%)	9.61	9.56	9.54	9.52	9.49
组合物	26	171	172	173	174
PBT-1 (%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
PETS (%)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08	0.08			
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
MZP (%)				0.02	
PEPQ (%)			0.10	0.10	0.15
Seenox 412S (%)		0.05	0.05	0.05	0.05
熔体密度, 330°C, 2.17 kg (g/cm ³)	0.86	1.02	1.08	1.07	1.05
MVR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (cm ³ /10 min)	66	61	42	46	42
MFR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (g/10 min)	57	62	45	49	44
熔体粘度, 316°C, 5,000s ⁻¹ (Pa-s)	121	118	129	126	130
Tg (°C)	175	175	175	175	175
平行板粘度变化: 300°C (%)	-59	-57	-49	-42	-44
平行板粘度变化: 316°C (%)	-84	-82	-75	-69	-72
YI (平均)	10.3	8.5	5.2	3.6	3.9
%T	86.1	87.2	87.9	88.3	88.8
总 MAI 能量 (标准) (J)	58.7	57.5	55.4	41	45.6
延展性 (%)	40	40	40	20	20
总 MAI 能量 (泛用) (J)	53.6	45.4	28.9	42.2	49.6
延展性 (%)	20	0	20	20	40
HDT, 0.45 MPa (°C)	162	164	163	163	164
NII 23°C, 2lb/ft (J/m)	62	66	58	65	65

[0429] 还在包含5%PET的组合物中评估了从以上实验选择的稳定剂包(表32)。合并PEPQ的这些含PET共混物的实验结果与表31的含PBT的共混物的结果相反。包含5%PET的所有组合物透明度损失(%T从88%下降到66-74%)并具有降低的流动性(熔体粘度升高到137-148Pa-s)。然而,Tg升高到185-188°C,并且熔体稳定性改善,尤其是通过PEPQ/季戊四醇四-(3-十二烷基硫代丙酸酯)组合(组合物179和180)。组合物178和179的比较表明MZP有助于降低雾度(%T从65%升高到75%)。当比较组合物179(PEPQ/季戊四醇四-(3-十二烷基硫代丙酸酯)) and 180(PEPQ/季戊四醇四-(3-十二烷基硫代丙酸酯)/MZP)时也观察到该效果,但是在季戊四醇四-(3-十二烷基硫代丙酸酯)的存在下该效果很不明显。

[0430] 表32

[0431]

组合物	26	175	176	177	178	179	180
PPPBP-PC-1 (%)	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
PC-6 (%)	9.61	9.61	9.54	9.59	9.57	9.54	9.52
PBT-1 (%)	5.0						
PET-1 (%)		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
PETS (%)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08	0.08					
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
MZP (%)					0.02		0.02
组合物	26	175	176	177	178	179	180
PEPQ (%)			0.15	0.10	0.10	0.10	0.10
Seenox 412S (%)						0.05	0.05
MVR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (cm ³ /10 min)	56	33	30	32	34	29	32
MFR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (g/10 min)	62	36	32	33	37	31	34
熔体粘度, 316°C, 5,000s ⁻¹ (Pa-s)	127	143	143	144	137	148	144
Tg (°C)	175	188	187	188	186	185	185
平行板粘度变化; 300°C (%)	-55	-28	-28	-26	-46	-20	-17
平行板粘度变化; 316°C (%)	-82	-55	-53	-54	-56	-41	-38
YI (平均)	8.0	16.7	14.1	16.4	13.6	17.3	16.2
%T	87.7	72.0	74.0	64.8	74.5	64.7	66.4
总 MAI 能量 (标准) (J)	67	66	63	72	70	68	71
延展性 (%)	0	20	40	20	40	20	60
总 MAI 能量 (泛用) (J)	56	58	67	67	70	64	68
延展性 (%)	20	0	20	40	20	20	60
HDT, 0.45 MPa (°C)	165	171	171	172	168	63	170
NII, 23°C (J/m)	69	69	72	71	75	170	72

[0432] 将共聚酯PCCD和PCTG结合至含PPPBP-PC的组合物中。作为PPPBP-PC-3与PC-5或PC-4和PC-6的组合物制备共混物(表33)。在这组组合物中,还观察到明显的PEPQ的抗黄化作用。组合物181(5%PCCD与标准稳定剂)与182(5%PCCD与PEPQ),或者184(5%PCTG与标准稳定剂)与185(5%PCTG与PEPQ)的比较表明PEPQ导致PCCD和PCTG共混物两者的YI显著降低。

[0433] 与101相比,这些共混物的流动特性进一步改善,但是添加聚酯导致Tg、HDT和熔体稳定性降低。然而,由于PCTG和PCCD较高的热稳定性,所以这些特性的降低低于通过5%PBT观察到的那些(表30和31)。另外,PPPBP-PC-3共聚物含量保持在65%,而包含PBT的组合物需要85%的PPPBP-PC-1共聚物。另外,包含PPPBP-PC-3的共混物示出熔体稳定性改善。

[0434] 表33

[0435]

组合物	101	181	182	183	184	185	186
PPPBP-PC-3 (%)	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
PC-4 (%)				13.18			13.18
PC-5 (%)	34.61	29.61	29.53		29.61	29.53	
PC-6 (%)				16.43			16.43
PCCD (%)		5.0	5.0	5.0			
PCTG, 80% CHDM (%)					5.0	5.0	5.0
PETS (%)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08	0.08		0.08	0.08		0.08
组合物	101	181	182	183	184	185	186
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04
MZP (%)			0.05			0.05	
PEPQ (%)			0.10			0.10	
MVR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (cm ³ /10 min)	71	97	114	82	94	117	84
MFR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (g/10 min)	76	101	122	87	101	129	93
熔体粘度 316°C, 5000s ⁻¹ (Pa·s)	97	83	78	94	87	84	89
Tg (°C)	171	163	167	162	168	165	168
平行板粘度变化; 316°C (%)	-2	-39	-44	-25	-51	-46	-48
YI (平均)	4.1	6.9	3.7	4.8	5.8	3.4	5.3
雾度	1.1	0.6	1.2	0.6	0.6	0.8	0.5
总 MAI 能量 (标准) (J)	64	64	61	66	63	68	66
延展性 (%)	70	70	50	100	80	20	70
HDT, 0.45 MPa (°C)	162	155	155	156	157	156	158

[0436] 采用减少量的聚酯助流剂(1-2%PBT、PET、PCCD、PCTG)来改性包含PPPBP-PC-3和PC-5的共混物(101)。如表34所示,在由PEPQ和/或1-2%聚酯助流剂组成的所有组合物中观察到熔体粘度降低。通过1%PBT/1%PET(189)观察到流动性的最大改善,但是这也导致熔体稳定性的最大降低。甚至在没有添加任何聚酯的情况下,结合PEPQ导致粘度和熔体稳定性略微降低。这些结果表明PPPBP-PC-3与少量的一种或多种助流剂组合保持低YI并导致比仅PPPBP-PC-3高的流动性升高。

[0437] 表34

[0438]

组合物	101	187	188	189	190	191	192	193
PPPBP-PC-3 (%)	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
PC-5 (%)	34.6 1	34.53	33.53	32.53	32.61	32.53	32.61	32.53
PBT-1 (%)			1.0	1.0				
PET-1 (%)				1.0				
PCCD (%)					2.0	2.0		
PCTG, 80% CHDM (%)							2.0	2.0
PETS (%)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08				0.08		0.08	
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05
MZP (%)		0.05	0.05	0.05		0.05		0.05
PEPQ (%)		0.10	0.10	0.10		0.10		0.10
熔体密度, 330°C, 2.17 kg (g/cm ³)	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1
MVR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (cm ³ /10 min)	70	99	98	109	84	104	78	104
MFR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (g/10 min)	73	106	90	114	84	113	85	109
熔体粘度 316°C, 5000s ⁻¹ (Pa-s)	99	86	86	81	96	83	95	83
组合物	101	187	188	189	190	191	192	193
Tg (°C)	171	171	171	168	168	168	171	168
平行板粘度变化; 316°C (%)	4	-14	-32	-46	-9	-27	-20	-34
YI (平均)	4.4	4.2	3.9	3.9	3.9	3.5	4.0	3.5
雾度	1.0	1.7	1.2	1.0	0.7	1.0	0.7	0.9
总 MAI 能量 (标准) (J)	66	66	62	62	57	65	68	66
延展性 (%)	90	10	40	33	60	40	70	30
HDT, 0.45 MPa (°C)	164	164	160	155	159	158	160	158

[0439] 还采用减少量的聚酯助流剂(1-2%PBT、PET、PCCD、PCTG)来改性包含PPPBP-PC-3以及PC-4和PC-6的混合物的共混物(102)。如表35所示,在含有PEPQ和/或1-2%聚酯助流剂的所有组合物中熔体粘度降低。此外,通过1%PBT/1%PET(196)观察到流动性的最大改善,但是这也导致熔体稳定性的最大降低。甚至在没有添加任何聚酯的情况下,结合PEPQ导致粘度和熔体稳定性稍降低。如在含有PC-5的共混物中,与少量的一种或多种助流剂组合的PPPBP-PC-3保持较低的YI并导致比仅PPPBP-PC-3高的流动性升高。与添加增加量的助流剂相比,这些组合物还表现出对熔体稳定性的更小的影响。

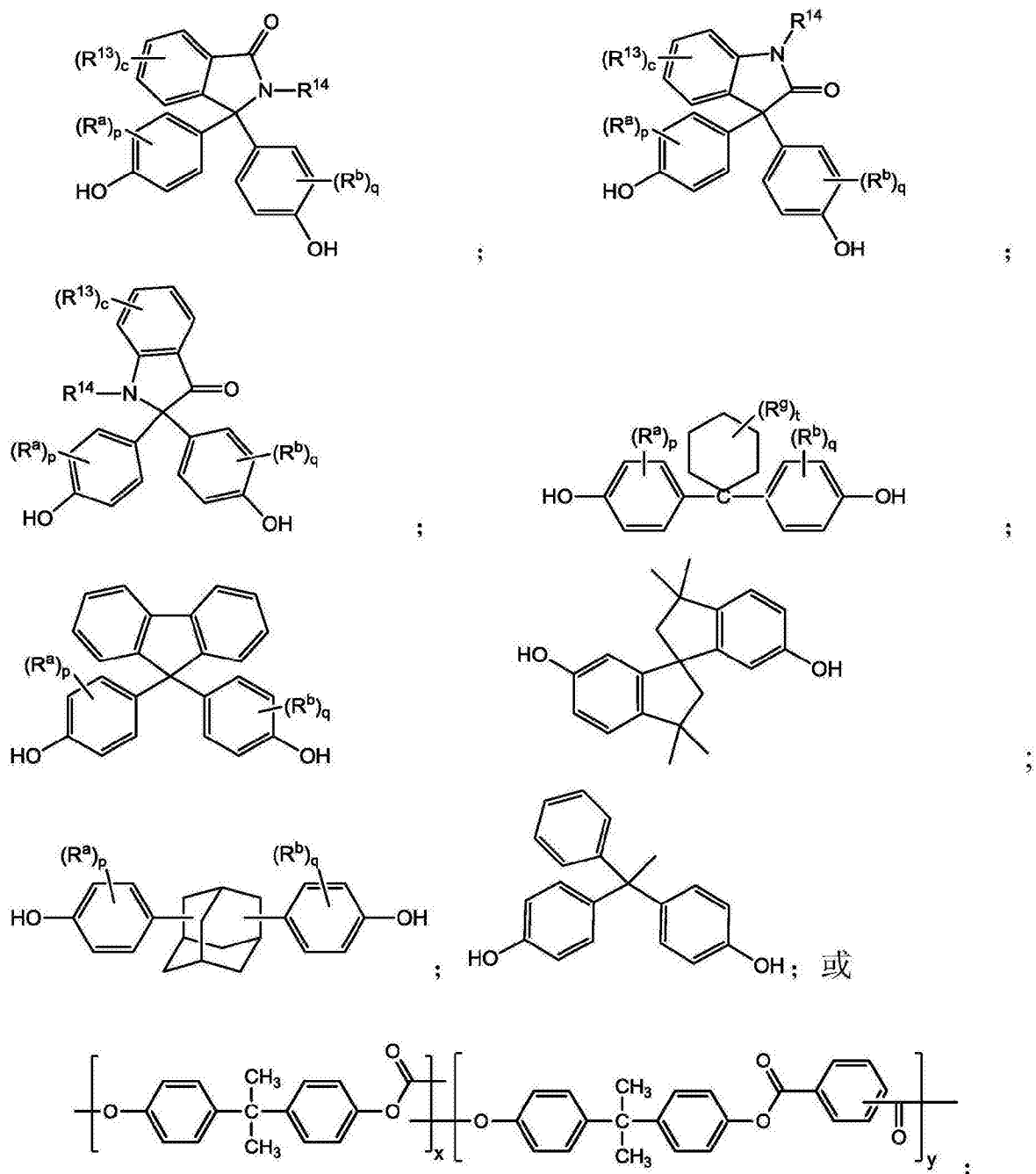
[0440] 表35

[0441]

组合物	102	194	195	196	197	198	199	200
PPBP-PC-3 (%)	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
PC-4 (%)	15.38	15.34	14.89	14.44	14.48	14.44	14.48	14.44
PC-6 (%)	19.23	19.19	18.64	18.09	18.13	18.09	18.13	18.09
PBT-1 (%)			1.0	1.0				
PET-1 (%)				1.0				
PCCD (%)					2.0	2.0		
PCTG, 80% CHDM (%)							2.0	2.0
PETS (%)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
亚磷酸酯稳定剂; Irgafos 168 (%)	0.08				0.08		0.08	
受阻酚; Irgafos 1076 (%)	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05
MZP (%)		0.05	0.05	0.05		0.05		0.05
PEPQ (%)		0.10	0.10	0.10		0.10		0.10
熔体密度, 330°C, 2.17 kg (g/cm ³)	0.91	1.07	0.9	1.12	1.04	1.05	1.06	1.0
MVR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (cm ³ /10 min)	87	109	131	120	83	116	91	115
MFR, 330°C, 2.16 kg, 360 秒 (g/10 min)	75	114	108	138	90	120	95	110
熔体粘度 316°C, 5000s ⁻¹ (Pa·s)	110	80	78	75	91	77	88	79
Tg (°C)	171	171	168	165	168	164	168	168
平行板粘度变化; 316 oC (%)	-1	-18	-33	-46	-14	-30	-25	-37
YI (平均)	3.8	3.5	3.5	3.5	3.8	3.5	3.9	3.3
雾度	1.5	1.2	1.2	1.0	0.7	1.0	0.6	0.9
总 MAI 能量 (标准) (J)	61	61	47	54	54	58	58	46
组合物	102	194	195	196	197	198	199	200
延展性 (%)	60	40	20	20	50	33	66	40
HDT, 0.45 MPa (°C)	160	158	157	155	158	157	158	159

[0442] 实施方式1:一种包含含有以下各项的热塑性组合物的金属化制品(例如金属化遮光板):(a)包含衍生自以下至少一种的结构单元的第一聚碳酸酯:

[0443]



[0444] 其中, R^a 和 R^b 每次出现各自独立地是卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烯基、 C_3 - C_8 环烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基; p 和 q 每次出现独立地是0至4; R^{13} 每次出现独立地是卤素或 C_1 - C_6 烷基基团; c 每次出现独立地是0至4; R^{14} 每次出现独立地是 C_1 - C_6 烷基、苯基或被多至五个卤素或 C_1 - C_6 烷基基团取代的苯基; R^e 每次出现独立地是 C_1 - C_{12} 烷基或卤素, 或者两个 R^e 基团与它们附接的碳原子一起形成四、五或六元环烷基基团; t 是0至10; 并且 $x:y$ 是1:99至99:1; (b) 第二聚碳酸酯, 该第二聚碳酸酯是双酚A(BPA)聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物, 其包含5wt%至25wt%的硅氧烷、具有30至100单元的平均聚二甲基硅氧烷嵌段长度; 以及(c) 可选的第三聚碳酸酯, 其是具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的17,000g/mol $^{+1,000g/mol}$ 至24,000g/mol $^{+1,000g/mol}$ 的重均分子量的BPA聚碳酸酯; 其中, 组合物具有根据ISO 75在0.45MPa下测量的至少140℃的热挠曲温度; 其中, 组合物具有根据ISO

11443在300℃,在1500s⁻¹剪切速率下测量的小于350Pa·s的熔体粘度。

[0445] 实施方式2:根据实施方式1的制品,其中该制品具有以下特性中的一种或多种:最低145℃的雾度起始温度;达到了当根据ASTM 3359/ISO2409测量时的GT0金属粘附等级;以及当根据DIN 50017在98%相对湿度下在40℃下保存240小时,表现出0%腐蚀。

[0446] 实施方式3:根据实施方式1或实施方式2的制品,其中第一聚碳酸酯包含至少18mol%衍生自BPA的结构单元,并具有至少170℃的T_g。

[0447] 实施方式4:根据实施方式1-3中任一项的制品,其中第一聚碳酸酯包含31mol%至35mol%衍生自PPPBP的结构单元。

[0448] 实施方式5:根据实施方式1-4中任一项的制品,其中第一聚碳酸酯是对-枯基苯酚封端的聚碳酸酯,其包含衍生自PPPBP和BPA的结构单元、具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的17,000g/mol[[±]1,000g/mol]至20,000g/mol[[±]1,000g/mol]或23,000g/mol[[±]1,000g/mol]至40,000g/mol[[±]1,000g/mol]的重均分子量。

[0449] 实施方式6:根据实施方式1-5中任一项的制品,其中第一聚碳酸酯选自:对-枯基苯酚封端的聚碳酸酯,其包含衍生自PPPBP和BPA的结构单元、具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的17,000g/mol[[±]1,000g/mol]重均分子量;和对-枯基苯酚封端的聚碳酸酯,其包含衍生自PPPBP和BPA的结构单元、具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的23,000g/mol[[±]1,000g/mol]的重均分子量。

[0450] 实施方式7:根据实施方式1-6中任一项的制品,其中第二聚碳酸酯是:PCP封端的BPA聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物,其包含6wt%硅氧烷、具有45单元的平均聚二甲基硅氧烷嵌段长度;或PCP封端的BPA聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物包含20wt%硅氧烷、具有45单元的平均聚二甲基硅氧烷嵌段长度;其中,第二聚碳酸酯具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的23,000g/mol[[±]1,000g/mol]至30,000g/mol[[±]1,000g/mol]的重均分子量。

[0451] 实施方式8:根据实施方式1-7中任一项的制品,其中第三聚碳酸酯是具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的18,200g/mol[[±]1,000g/mol]重均分子量的PCP封端的直链BPA聚碳酸酯;具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的18,800g/mol[[±]1,000g/mol]重均分子量的PCP封端的直链BPA聚碳酸酯;具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的21,800g/mol[[±]1,000g/mol]重均分子量的苯酚封端的直链BPA聚碳酸酯;或具有通过凝胶渗透色谱(GPC)使用BPA聚碳酸酯标准确定的21,900g/mol[[±]1,000g/mol]重均分子量的PCP封端的直链BPA聚碳酸酯。

[0452] 实施方式9:根据实施方式1-8中任一项的制品,其中组合物包含:40wt%至85wt%的第一聚碳酸酯;5wt%至60wt%的第二聚碳酸酯;和可选的10wt%至55wt%的第三聚碳酸酯;条件是所有组分的合并的wt%值不超过100wt%。

[0453] 实施方式10:根据实施方式1-9中任一项的制品,其中组合物选自由(1)至(9)组成的组:(1)包含64wt%的第一聚碳酸酯;18wt%的第二聚碳酸酯;17.58wt%的第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;(2)包含64wt%的第一聚碳酸酯;35.58wt%的第二聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;(3)包含64wt%的第一聚碳酸酯;5.4wt%的第二聚碳酸酯;30.18wt%的第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;(4)包含64wt%的第一聚碳酸酯;10.674wt%的第二聚碳酸酯;24.906wt%的第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的

组合物;(5)包含45wt%的第一聚碳酸酯;18.23wt%的第二聚碳酸酯;36.35wt%的第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;(6)包含45wt%的第一聚碳酸酯;36.47wt%的第二聚碳酸酯;18.11wt%的第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;(7)包含45wt%的第一聚碳酸酯;54.58wt%的第二聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物;(8)包含45wt%的第一聚碳酸酯;10.941wt%的第二聚碳酸酯;46.639wt%的第三聚碳酸酯;以及0.42wt%的添加剂的组合物;和(9)包含45wt%的第一聚碳酸酯;16.37wt%的第二聚碳酸酯;38.21wt%的第三聚碳酸酯;和0.42wt%的添加剂的组合物。

[0454] 实施方式11:根据实施方式1-10中任一项的制品,其中组合物的模制样品具有根据ISO 6603测量的在23℃下的多轴冲击测试中至少100%的延展性;组合物的模制样品具有根据ISO 6603.8测量的在0℃下的多轴冲击测试中至少80%的延展性;或其中组合物具有根据ISO 75在0.45MPa下测量的至少150℃、至少155℃或至少160℃的热挠曲温度。

[0455] 实施方式12:根据实施方式1-11中任一项的制品,其中组合物具有根据ISO 11443在300℃,在1500s⁻¹剪切速率下测量的小于310Pa·s、小于290Pa·s或小于260Pa·s的熔体粘度。

[0456] 实施方式13:根据实施方式1-12中任一项的制品,其中组合物具有根据ISO 180测量的在23℃下至少11kJ/m²、在23℃下至少13kJ/m²、23℃下至少15kJ/m²或在23℃下至少25kJ/m²的缺口悬臂梁冲击强度(NII);

[0457] 实施方式14:根据实施方式1-13中任一项的制品,其中组合物包含5wt%至35wt%的填料(例如,滑石、粘土、玻璃或它们的组合)。

[0458] 实施方式15:根据实施方式1-14中任一项的制品,其中包含组合物的3.0mm板具有最低160℃的雾度起始温度;该3.0mm板使用物理气相沉积过程利用100nm至150nm厚的铝层金属化,并用等离子体沉积的硅氧烷硬涂层(例如50nm)保护。

[0459] 实施方式16:根据实施方式15的制品,其中板具有最低165℃的雾度起始温度;其中,该板达到当根据ASTM 3359/ISO 2409测量时的GT0金属粘附等级;或者其中,该板表现出当根据DIN 50017在98%相对湿度,在40℃下保存240小时的0%腐蚀。

[0460] 实施方式17:根据实施方式1-14中任一项的制品,其中包含组合物的1.5mm板具有最低155℃的雾度起始温度,该1.5mm板使用物理气相沉积过程利用100nm至150nm厚的铝层金属化,并用等离子体沉积的硅氧烷硬涂层(例如50nm)保护。

[0461] 实施方式18:根据实施方式17的制品,其中板具有最低160℃的雾度起始温度;其中,该板达到了当根据ASTM 3359/ISO 2409测量时的GT0金属粘附等级;或者其中,该板表现出当根据DIN 50017在98%相对湿度,在40℃下保存240小时的0%腐蚀。

[0462] 实施方式19:根据实施方式1-18中任一项的制品,其中当使用不包括镜面光的反射模式的分光光度计测量时,包含组合物的金属化部件具有20或更低,或者15或更低的L*。

[0463] 实施方式20:根据实施方式1-19中任一项的制品,该制品选自仪表面板、顶部操纵台、内部装饰物、中央操纵台、面板、后顶盖侧板、门槛板、装饰物、挡泥板、门、车箱盖、行李箱盖、机罩、阀盖、顶棚、保险杆、仪表盘、格栅、小壳体、柱贴花、包层、车身防擦条、轮圈盖、轮毂罩、门把手、扰流板、窗框、头灯遮光板、头灯、后灯、后灯壳体、后灯遮光板、牌照板壳体、行李架、断路器、电气和电子壳体和踏板,或者它们的任意组合。

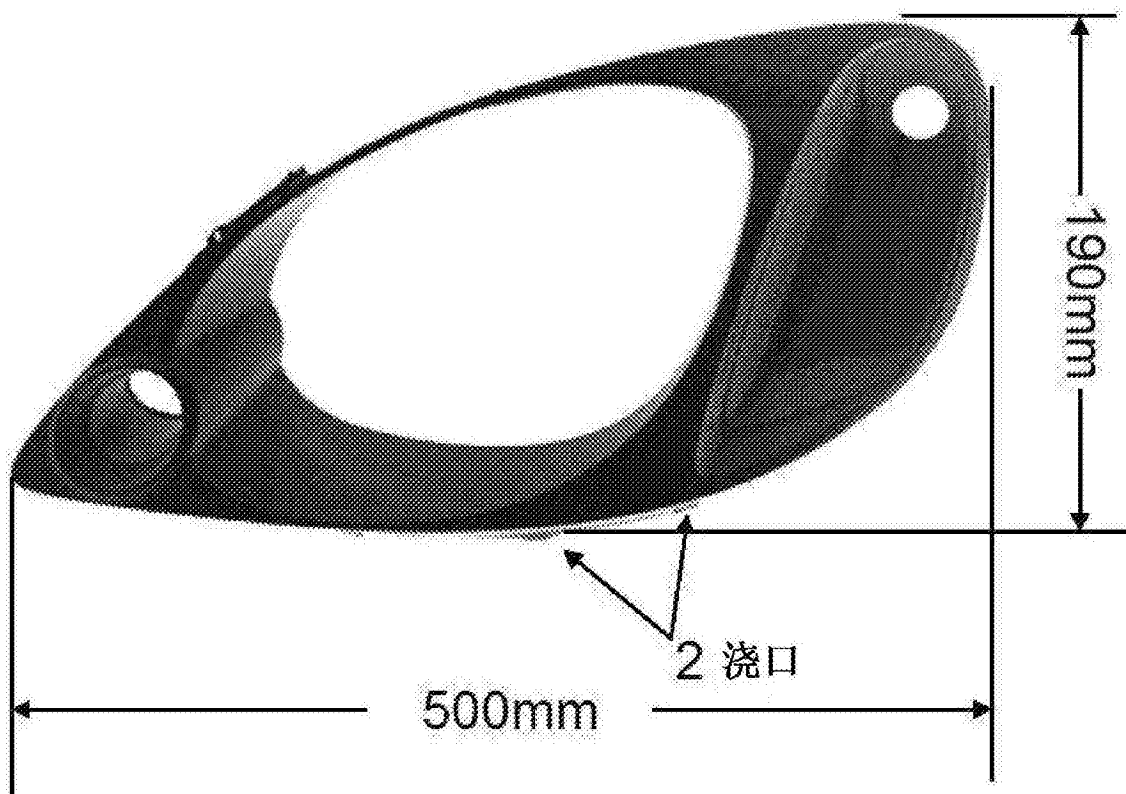


图1