



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106700476 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(21)申请号 201611240505.0

(22)申请日 2011.04.21

(62)分案原申请数据

201180018615.1 2011.04.21

(71)申请人 盛禧奥欧洲有限责任公司

地址 瑞士霍尔根

(72)发明人 R·沙尔玛 T·奥斯瓦尔德

J·M·马丁

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51)Int.Cl.

C08L 69/00(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

C08L 51/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54)发明名称

具有改进的耐环境应力开裂性的碳酸酯共混组合物

(57)摘要

本发明涉及碳酸酯共混组合物,其结合冲击、热和物理性能的优异共混而呈现改进的耐环境应力开裂性。所述碳酸酯共混组合物包含聚碳酸酯、聚酯和含硅接枝(共)聚合物,所述聚合物具有核-壳形态,包含含有(共)聚合的(甲基)丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的壳,其与含有聚有机硅氧烷和聚(甲基)丙烯酸烷基酯组分的复合橡胶核接枝,以及涉及制造所述组合物的方法。

1. 一种碳酸酯共混组合物, 包含:

(i) 5-65份芳族聚碳酸酯或芳族聚酯碳酸酯, 其具有15,000-80,000的平均重均分子量, 且具有3-20g/10min的熔体流动速率, 在300℃和1.2kg的载荷下测定;

(ii) 30-95份芳族聚酯, 其具有25-60%的结晶度; 和

(iii) 5-25份具有核-壳形态的含硅接枝(共)聚合物, 其包含:

(iii.a) 复合橡胶核, 其含有聚有机基硅氧烷和聚(甲基)丙烯酸烷基酯组分, 和

(iii.b) 接枝壳, 其含有(共)聚合的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和(甲基)丙烯酸烷基酯组分,

其中该碳酸酯共混组合物的结晶度为至少9%, 且该碳酸酯共混组合物具有芳族聚碳酸酯或芳族聚酯碳酸酯相和芳族聚酯相, 其中至少90%的具有核-壳形态的含硅接枝(共)聚合物存在于所述芳族聚酯相中, 和

其中所述份数是基于碳酸酯共混组合物的重量计的重量份。

2. 权利要求1的碳酸酯共混组合物, 进一步包含:

(iv) 一种或多种不含(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的接枝共聚物, 和/或

(v) 下述物质中的一种或多种: 阻燃剂、炭化剂、抗滴落剂、填料、增强材料、稳定剂、颜料、染料、脱模剂、润滑剂或抗静电剂。

3. 权利要求1的碳酸酯共混组合物, 其中接枝壳(iii.b)包含:

(iii.b.1) 1-20%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯, 和

(iii.b.2) 99-80的甲基丙烯酸甲酯。

4. 权利要求1的碳酸酯共混组合物, 其中芳族聚酯是聚对苯二甲酸乙二酯。

5. 权利要求1的碳酸酯共混组合物, 其中芳族聚酯是聚对苯二甲酸丁二酯。

6. 权利要求1的碳酸酯共混组合物, 进一步包含:

(v) 基于碳酸酯共混组合物的总重计1-20重量%的一种或多种包括卤代化合物的阻燃添加剂。

7. 权利要求1的碳酸酯共混组合物, 进一步包含:

(v) 基于碳酸酯共混组合物的总重计100-10,000ppm的选自下述物质中的一种或多种: 炭化剂、抗滴落剂、或其组合。

8. 权利要求1的碳酸酯共混组合物, 其中芳族聚碳酸酯是双酚A均聚物或包含最多15摩尔%的其它二酚的双酚A共聚碳酸酯。

9. 一种模制品, 包含权利要求1-8任何一项的碳酸酯共混组合物。

10. 权利要求9的模制品, 其是医疗器件。

具有改进的耐环境应力开裂性的碳酸酯共混组合物

[0001] 本申请是申请号为201180018615.1申请的分案申请。

发明领域

[0002] 本发明涉及碳酸酯共混组合物,其包含聚碳酸酯、聚酯和含硅的接枝(共)聚合物,所述(共)聚合物具有核-壳形态,优选包含含有聚合的(甲基)丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的壳,其接枝到含有聚有机基硅氧烷和聚(甲基)丙烯酸烷基酯组分的复合橡胶核上,以及涉及制备所述组合物的方法。该碳酸酯共混组合物进一步显示出优异的性能组合,包括改进的耐溶剂性。该碳酸酯共混组合物特别适用于用于医疗应用的模制品。

[0003] 发明背景

[0004] 聚碳酸酯(PC)和聚碳酸酯与丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三元共聚物的共混物(PC/ABS)已发现许多通常用途,特别是在医疗器件中,因为聚碳酸酯兼具高水平的耐热性、透明度、良好的抗冲击性,并且它容易模塑。然而,医院获得感染(HAI)的流行需要医疗器件暴露于各种通常使用的清洁液体,并且碳酸酯,甚至与ABS的共混物,在残留的模内应力作用下可遭受产生裂纹及裂缝的趋势,尤其是当与这种清洁溶液接触时。已产生裂纹的聚碳酸酯不合要求,更可能脆化,而不是韧性断裂。该缺点已经通过实施将聚碳酸酯与各种物质如烯烃聚合物聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚苯醚或聚酯共混而略微缓和,例如在USP 3,431,224、5,189,091、5,262,476、5,369,154和5,461,092中所述。这些添加的物质能够改进聚碳酸酯的耐溶剂性,但它们往往造成共混组合物的抗冲击性和焊线强度的补偿降低。另外,常常发现,当聚碳酸酯用诸如聚烯烃的物质改性时,添加的物质往往在共混物中与聚碳酸酯分离,并通过剥离或分裂而证实分层。因此,所希望的是与聚碳酸酯混合用于改进其耐环境应力开裂性(ESCR)(例如耐化学性)的物质也不会有害地影响其冲击强度及焊线强度,以及造成通过剥离或分裂而证实的分层。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明涉及这样一种碳酸酯共混组合物,其显示出与热、冲击和机械性能的良好共混一起的良好耐化学性。在一个实施方案中,本发明的碳酸酯共混组合物包含(i)芳族聚碳酸酯或芳族聚酯碳酸酯,优选为5份-95份的量,优选具有3-20克每10分钟(g/10min)的熔体流动速率,在300℃在1.2千克载荷下测定;(ii)芳族聚酯,优选为5份-95份的量,优选具有25-60%的结晶度;(iii)具有核-壳形态的含硅接枝(共)聚合物,其包含(iii.a)含有聚有机基硅氧烷和聚(甲基)丙烯酸烷基酯组分的复合橡胶核和(iii.b)含有聚合的甲基丙烯酸缩水甘油酯和(甲基)丙烯酸烷基酯组分的接枝壳,优选(iii)以0.5份-25份的量存在,更优选5份-25份;任选的(iv)一种或多种不含(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的接枝共聚物,和任选的(v)一种或多种选自下述的物质:阻燃添加剂、炭化剂、抗滴落剂、填料、增强材料、稳定剂、颜料、染料、脱模剂、润滑剂、抗静电剂、或其组合。

[0007] 在本发明的优选实施方案中,接枝壳(iii.b)包含:(iii.b.1)1-20%(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和(iii.b.2)99-80%的甲基丙烯酸甲酯。

[0008] 在一个实施方案中,本文上述的碳酸酯共混组合物具有至少9%的结晶度。

[0009] 优选芳族聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 或聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)。

[0010] 在本发明的另一个实施方案中, 本文上述的碳酸酯共混组合物还包含以碳酸酯共混组合物的总重计 1-20 重量% 的一种或多种选自下述的阻燃添加剂: 含磷化合物、低聚磷酸盐、卤代化合物、聚(嵌段-膦酰基(phosphonato)-酯) 和/或聚(嵌段-膦酰基-碳酸酯)。

[0011] 在本发明的又一个实施方案中, 本文上述的碳酸酯共混组合物还包含以碳酸酯共混组合物的总重计 100-10,000ppm 的一种或多种选自下述的物质: 金属盐、抗滴落剂、或其组合。

[0012] 本发明的另一实施方案是模制品, 优选医疗器件, 其包含本文上述的碳酸酯共混组合物。

[0013] 附图简述

[0014] 图1为显示本发明的碳酸酯共混组合物的形态的原子力显微术 (AFM) 图像的副本。

[0015] 图2为显示本发明的第二种碳酸酯共混组合物的形态的 AFM 图像的副本。

[0016] 图3为显示不是本发明实施例的碳酸酯共混组合物的形态的 AFM 图像的副本。

[0017] 图4为显示不是本发明实施例的第二种碳酸酯共混组合物的形态的 AFM 图像的副本。

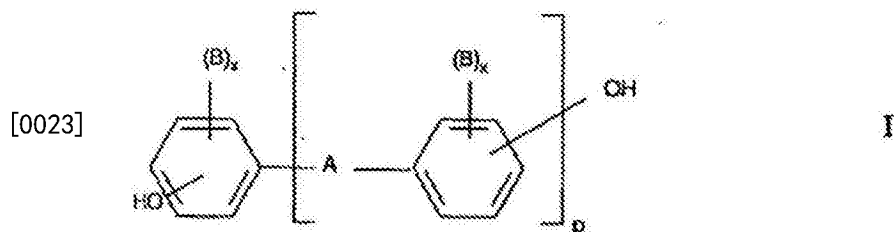
[0018] 图5为显示不是本发明实施例的第三种碳酸酯共混组合物的形态的 AFM 图像的副本。

[0019] 发明详述

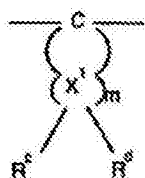
[0020] 本发明的组分 (i) 是热塑性芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯。根据本发明的合适的芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯是文献中已知的, 或可通过文献中已知的方法生产 (例如, 对于生产芳族聚碳酸酯, 参见 Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, 以及 USP 3,028,365、4,529,791 和 4,677,162; 在此将其全文引入作为参考。合适的芳族聚酯碳酸酯描述在 USP 3,169,121、4,156,069; 和 4,260,731 中; 在此将其全文引入作为参考。

[0021] 芳族聚碳酸酯的生产, 例如通过相界方法, 任选使用链终止剂, 例如单酚, 和任选使用三官能的支化剂或具有高于三的官能度的支化剂, 例如三酚或四酚, 使二酚与碳酰卤 (优选光气) 和/或与芳族二羧酸二酰卤 (优选苯二甲酸二酰卤) 反应而实现。

[0022] 用于生产芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选为式 I 的那些

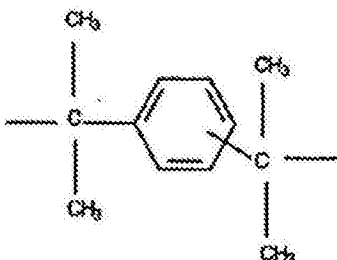


[0024] 其中 A 表示单键、C₁-C₅ 亚烷基 (alkylene)、C₂-C₅ 偏亚烷基 (alkylidene)、C₅-C₆ 环偏亚烷基、-O-、-S-、-C(=O)-、-S(=O)₂- 或任选含有杂原子的其上可缩合其它芳族环的 C₆-C₁₂ 亚芳基, 或式 II 或 III 的基团



II

[0025]



III

[0026] B在每种情况下独立地为氢、C₁-C₁₂烷基,优选甲基,或卤素,优选氯和/或溴;

[0027] x在各种情况下相互独立地为0、1或2;

[0028] p为0或1;

[0029] R^c和R^d彼此相互独立且对每个X¹独立地选择,且为氢或C₁-C₆烷基,优选氢、甲基或乙基;

[0030] X¹表示碳;和

[0031] m表示4-7的整数,优选4或5,条件是R^c和R^d同时表示在至少一个X¹原子上的烷基。

[0032] 优选的二酚是氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、双(羟苯基)-C₁-C₅烷烃、双(羟苯基)-C₅-C₆环烷烃、双(羟苯基)醚、双(羟苯基)亚砷、双(羟苯基)酮、双(羟苯基)砷和αα'-双(羟苯基)二异丙苯以及其具有溴化和/或氯化核的衍生物。

[0033] 特别优选的二酚是4,4'-二羟基联苯、双酚A、2,4-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-羟苯基)-环己烷、1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基二苯基硫化物和4,4'-二羟基二苯基砷以及其二和四溴化或氯化的衍生物,如2,2-双(3-氯-4-羟苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟苯基)丙烷或2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷。特别优选2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚A)。二酚可以单独或以任意混合物使用。二酚是文献中已知的,或可通过文献中已知的方法获得。

[0034] 用于生产芳族聚碳酸酯的合适的链终止剂的实例包括苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚或2,4,6-三溴苯酚,以及长链烷基酚如4-(1,3-二甲基-丁基)苯酚或在其烷基取代基中含有总共为8-20个C原子的单烷基酚或二烷基酚,如3,5-二叔丁基苯酚、对异辛基苯酚、对叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚、2-(3,5-二甲基庚基)苯酚和4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。链终止剂的用量相对于在每种情形下使用的二酚的摩尔总量通常为0.1摩尔%-10摩尔%。

[0035] 本发明的芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的平均重均分子量为约10,000-约200,000,优选约15,000-约80,000,更优选约15,000-约50,000。除非另有说明,本文提到的芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯“分子量”是指重均分子量(M_w),其通过凝胶渗透色谱法(GPC),使用激光散射技术以双酚A型聚碳酸酯标准物,且以克每摩尔(g/mol)为单位提供。

[0036] 优选的芳族聚碳酸酯的熔体流动速率(MFR)为3-20克/10分钟(g/10min),在300℃

在1.2kg载荷下测定。

[0037] 芳族聚碳酸酯可以已知方式支化,例如通过加入相对于使用的二酚总和为0.05-2.0摩尔%的三官能化合物或具有高于三的官能度的化合物,例如含有三个或更多个酚基的那些。适于本发明的支化聚碳酸酯可通过已知的技术制备,例如几种合适的方法公开在USP 3,028,365、4,529,791和4,677,162中;在此将其全文引入作为参考。

[0038] 可使用的合适的支化剂是三或多官能的羧酐,如1,3,5-苯三甲酸三酐、氰尿酸三酐、3,3'-,4,4'-二苯酮四羧酸四酐、1,4,5,8-萘-四羧酸四酐或均苯四酸四酐,例如其量为0.01-1.0摩尔% (相对于使用的二羧酸二酐),或三或多官能的酚,如间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)-2-庚烯、4,4-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟苯基)苯、1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷、三(4-羟苯基)-苯基-甲烷、2,2-双[4,4-双(4-羟苯基)环己基]-丙烷、2,4-双[1-(4-羟苯基)-1-甲基乙基]酚、四(4-羟苯基)-甲烷、2,6-双(2-羟基-5-甲基-苄基)-4-甲基-酚、2-(4-羟苯基)-2-(2,4-二羟苯基)丙烷或四(4-[1-(4-羟苯基)-1-甲基乙基]-苯氧基)-甲烷,其量相对于使用的二酚为0.01-1.0摩尔%。酚支化剂可与二酚一起放入反应器内。酐支化剂可连同所述酐物一起加入。

[0039] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯都合适。对于本发明的组分(i)的共聚碳酸酯的生产,还可以使用1-25重量份,优选2.5-25重量份(相对于要使用的二酚的总量)的包含羟基-芳氧基端基的聚二有机硅氧烷。这些是已知的(例如,参见USP 3,419,634)或可以通过文献中已知的方法生产。

[0040] 除了双酚A均聚碳酸酯外,优选的聚碳酸酯是相对于二酚的摩尔总和为最多15摩尔%的双酚A与被引证为优选或特别优选的其它二酚(尤其是2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)-丙烷)的共聚碳酸酯。

[0041] 用于生产芳族聚酯碳酸酯的优选的芳族二羧酸二酐是间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯醚-4,4'-二甲酸和萘-2,6-二甲酸的二酐。特别优选1:20-20:1的比例的间苯二甲酸和对苯二甲酸的二酐的混合物。在聚酯碳酸酯的生产过程中,结合使用碳酐,优选光气,作为二官能酸衍生物。

[0042] 除了上述单酚外,用于生产芳族聚酯碳酸酯的合适的链终止剂包括其羧酸酯以及任选由C₂-C₂₂烷基或卤素原子取代的芳族单羧酸的酐,以及包括脂族C₂-C₂₂单羧酸酐。链终止剂的量在每种情况下为0.1-10摩尔%,在酚链终止剂情况下相对于二酚的摩尔数,和在单羧酸酐链终止剂情况下相对于二羧酸二酐的摩尔数。

[0043] 芳族聚酯碳酸酯也可以含有引入的羟基羧酸。芳族聚酯碳酸酯可以是直链或可以是支化的。合适的支化剂如上所公开。

[0044] 在芳族聚酯碳酸酯中的碳酸酯结构单元的比例可以任意改变。碳酸酯基的含量相对于酯基和碳酸酯基的总和优选为至多100摩尔%,特别是至多80摩尔%,最优选至多50摩尔%。芳族聚酯碳酸酯的酯和碳酸酯部分可以嵌段形式存在,或者可以无规分布在缩聚物中。

[0045] 芳族聚碳酸酯和芳族聚酯碳酸酯彼此可以单独或以任意混合物使用。

[0046] 热塑性芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯(i)的存在量等于或大于约5重量份,优选等于或大于约15重量份,优选等于或大于约25重量份,和更优选等于或大于约50重量份,基于碳酸酯共混组合物的总重计。热塑性芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯(i)的存

在量等于或低于约95重量份,优选等于或低于约85重量份,更优选等于或低于约75重量份,和更优选等于或低于约65重量份,基于碳酸酯共混组合物的重量计。除非另有说明,重量份基于碳酸酯共混组合物的总重计。

[0047] 本发明的组分(ii)是芳族聚酯。用于本发明的合适的芳族聚酯可通过各种方法制备。尽管羟基羧酸的自酯化是已知的,但涉及二醇与二羧酸的反应并造成脱水的直接酯化是工业生产更常用的方法,产生 $[-AABB-]$ 聚酯。尽管存在催化剂如对甲苯磺酸、烷氧基钛或二烷基锡氧化物是有用的,但在直接酯化反应后的主要驱动力是热。施加的温度超过反应物的熔点并典型地接近所用的二醇的沸点,并且通常为约 150°C –约 280°C 。典型地使用过量的二醇,一旦所有酸与二醇反应,过量的二醇通过在减压下施加另外的热而蒸馏除去。具有 $-OH$ 端基的最初由二醇形成的二酸的酯进行醇解并聚合以形成聚合酯,且二醇以副产物分开并在反应区被除去。该反应典型地在惰性气体的存在下进行。

[0048] 或者,但以相似方式,二羧酸的形成酯的衍生物在酯交换反应中可与二醇一起加热而获得聚酯。用于该目的的合适的酸衍生物是该酸的酯、卤化物、盐或酸酐。当二酸的双酯用于交换反应时,形成酯的醇(要被置换的醇)应具有比用于形成聚酯的二醇(置换醇)更低的沸点。该反应能因此在等于或低于置换醇的沸点但大大超过被置换的醇的沸点的温度下方便地进行,且通常在类似于直接酯化的温度范围内进行。酯交换反应典型地在稀释剂(例如,惰性有机溶剂如氯仿或四氯乙烷)的存在下,以及在碱(例如,叔有机碱如吡啶)的存在下进行。在酯交换涉及醇解时使用的典型催化剂是弱碱,如钠、锂、锌、钙、镁或铝的碳酸盐或烷氧化物,而催化剂如氧化锑、丁氧化钛或乙酸钠常常在交换反应中的酸解发生时使用。当希望进行酸解时,可有效地使用二醇衍生物如乙酸酯。

[0049] 维持高温是酯化的重要方面,特别是接近反应结束时。因此,热酯断裂与聚合物生长竞争作为该方法的主要结果,这造成分子量的上限,其可通过使用熔融聚合而实现。通过在即将完成前向熔融反应混合物中添加链偶联剂,如碳酸二苯酯,可增加聚酯的分子量。或者,为通过固态聚合实现更高的重量,可将中间重量的聚酯产物在真空或惰性气流中加热,先至其结晶的温度,然后至接近其熔点的温度。

[0050] 聚酯还可以通过环状酯或内酯的开环反应而生产,对此,可将有机叔碱和碱和碱土金属、氢化物和烷氧化物用作引发剂。通过该类反应提供的优点是它可以在较低温度下进行,常常在 100°C 下,并且不必从反应中除去缩合产物。

[0051] 除羟基羧酸以外,用于制备用于本发明的聚酯的合适的反应物是二醇和二羧酸,其任一或两者都可以是脂族或芳族。作为聚(亚烷基烷二羧酸酯)、聚(亚烷基亚苯基二羧酸酯)、聚(亚苯基烷二羧酸酯)或聚(亚苯基亚苯基二羧酸酯)的聚酯因此适用于本文。聚合物链的烷基部分例如可以被卤素、烷氧基或烷基侧链取代,并且可以在链的链烷片段中含有二价杂原子基团(如 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-SO_2-$)。链还可以含有不饱和及非芳族环。芳族环可以含有取代基如卤素、烷氧基或烷基,并且可以在任何环位置与聚合物主链和直接与醇或酸官能团或位于中间的原子结合。

[0052] 用于酯形成的典型的亚烷基二醇是 C_2 – C_{10} 二醇,如乙二醇、丙二醇和丁二醇。常常使用的烷二羧酸是乙二酸、己二酸和癸二酸。含有环的二醇例如可以是1,4-环己二醇或1,4-环己烷-二亚甲基二醇、间苯二酚、氢醌、4,4'-硫二酚、双(4-羟苯基)砒、二羟基萘、二甲苯二醇,或者可以是许多双酚之一,如2,2-双(4-羟苯基)丙烷。芳族二酸例如包括对苯二甲

酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、二苯基醚二甲酸、二苯基二甲酸、二苯基砷二甲酸、二苯氧基乙烷二甲酸。

[0053] 除了仅由一种二醇和一种二酸形成的聚酯外,在这里使用的术语“聚酯”包括无规、图案化或嵌段共聚酯,例如由两种或更多种不同的二醇和/或两种或更多种不同的二酸、和/或由其它二价杂原子基团形成的那些。这种共聚酯的混合物、仅由一种二醇和一种二酸获得的聚酯的混合物和这两种基团单元的混合物也都适用于本发明。例如,在与对苯二甲酸的酯化时一起使用环己烷二甲基醇与乙二醇,形成了特别感兴趣的透明、无定形共聚酯(PETG)。还考虑的是液晶聚酯,其衍生自4-羟基苯甲酸和2-羟基-6-萘甲酸的混合物;或对苯二甲酸、4-羟基苯甲酸和乙二醇的混合物;或对苯二甲酸、4-羟基苯甲酸和4,4'-二羟基联苯的混合物。

[0054] 优选芳族聚酯具有25-60%的结晶度。

[0055] 特别用于本发明的是芳族聚酯,如聚(亚烷基亚苯基二羧酸酯)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、或其混合物。

[0056] 可用于生产如上所述聚酯的方法和材料更详细地论述在USP 2,465,319、3,047,539和3,756,986中,将其每篇引入本文供参考。

[0057] 芳族聚酯(ii)的存在量等于或大于约5重量份,优选等于或大于约10重量份,优选等于或大于约15重量份,优选等于或大于约20重量份,优选等于或大于约25重量份,和更优选等于或大于约30重量份,基于碳酸酯共混组合物的总重计。芳族聚酯(ii)的存在量等于或低于约95重量份,优选等于或低于约90重量份,更优选等于或低于约85重量份,优选等于或低于约80重量份,更优选等于或低于约75重量份,和更优选等于或低于约65重量份,基于碳酸酯共混组合物的重量计。除非另有说明,重量份基于碳酸酯共混组合物的总重计。

[0058] 本发明的组分(iii)是具有核/壳结构的含硅接枝(共)聚合物。其可通过将(甲基)丙烯酸烷基酯和任选可共聚的乙烯基单体接枝聚合到复合橡胶核上而获得。复合橡胶核包括互穿且不可分的互穿网络(IPN)型聚合物,其特征在于其玻璃化转变温度低于0℃,优选低于-20℃,尤其低于-40℃。硅基接枝(共)聚合物是已知的,例如参见美国公开号2008/0090961和2007/0155857,将其全文引入本文供参考。

[0059] 在一个实施方案中,含硅接枝(共)聚合物包含核-壳形态,包括含有聚合的(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的壳,其接枝到含有聚有机硅氧烷和聚(甲基)丙烯酸烷基酯组分的复合橡胶核上,其中所述壳包含至少1-20重量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和至少99-80重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯,重量%基于接枝壳的重量计,核包含至少5重量%到85重量%的硅,优选5-25重量%,和更优选5-15重量%,基于含硅接枝(共)聚合物的总重计。壳是硬质相,优选共聚的甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸甲酯。

[0060] 硅的水平(%)通过波长色散X射线荧光(WDXRF)光谱法测定。WDXRF是用于测定浓度范围从百万分之一(ppm)-100%的物质(液体、固体)的元素组成(原子序数 ≥ 5)的非破坏性分析技术。这些物质可以是有机和/或无机的,它们可以是液体或固体。XRF可用于定性、半定量和定量测定。

[0061] 样品以X射线激发,导致内层电子从样品原子喷出。在此之后外层电子转移以填充喷射的电子产生的空隙。这些转移导致发射X射线光子,其能量等于在转移过程中涉及的两个电子壳层的结合能量。波长色散光谱仪用于根据Bragg定律以波长为基础分离X射线发

射。这些发射的X射线光子的波长的特征在于它们发射的元素。在基于样品组成施加合适的基体修正后,发射的X射线的强度与样品内的元素浓度成正比。

[0062] 在另一实施方案中,含硅接枝(共)聚合物包含聚硅氧烷-(甲基)丙烯酸烷基酯的核,有时称为互穿网络(IPN)型聚合物,其含有聚硅氧烷和丙烯酸丁酯。该壳是硬质相,优选是聚合的甲基丙烯酸甲酯。聚硅氧烷/(甲基)丙烯酸烷基酯/壳的重量比为70-90/5-15/5-15,优选75-85/7-12/7-12,最优选80/10/10。

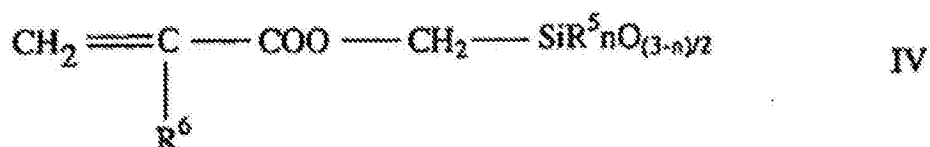
[0063] 橡胶核具有0.05-5微米、优选0.1-2微米、尤其是0.1-1微米的中值粒度(d_{50} 值)。该中值可通过超离心测量(W.Scholtan, H.Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796)而测定。

[0064] 在硅氧烷丙烯酸酯复合橡胶内的聚有机基硅氧烷组分可通过使有机硅氧烷与多官能交联剂在乳液聚合方法中制备。还可以通过添加合适的饱和和有机基硅氧烷而将接枝活性位点插入橡胶内。

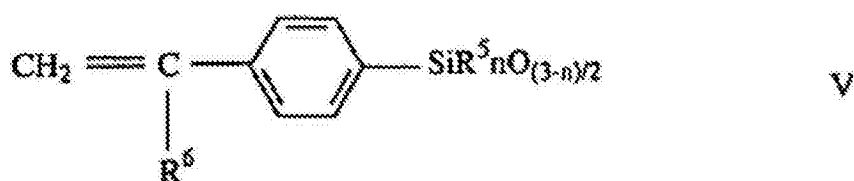
[0065] 有机基硅氧烷通常是环状,该环结构优选含有3-6个Si原子。实例包括六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、三甲基三苯基环三硅氧烷、四甲基四苯基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷,其可以单独或以两种或更多种这种化合物的混合物形式使用。基于硅氧烷丙烯酸酯橡胶的重量计,有机基硅氧烷组分以至少70%、优选至少75%的量存在于硅氧烷丙烯酸酯橡胶中。

[0066] 合适的交联剂是三或四官能的硅烷化合物。优选的实例包括三甲氧基甲基硅烷、三乙氧基苯基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷。

[0067] 接枝活性位点可以通过加入符合任何下列结构的化合物而被包括在硅氧烷丙烯酸酯橡胶的聚有机基硅氧烷组分内:



[0068]



[0071] 其中 R^5 表示甲基、乙基、丙基或苯基,

[0072] R^6 表示氢或甲基,

[0073] n 表示0、1或2,和

[0074] p 表示1-6。

[0075] (甲基)丙烯酰氧基硅烷是用于形成结构(IV)的优选化合物。优选的(甲基)丙烯酰

氧基硅烷包括β-甲基丙烯酰氧基乙基-二甲氧基-甲基-硅烷、γ-甲基丙烯酰基-氧-丙基甲氧基-二甲基-硅烷、γ-乙基丙烯酰氧基丙基-二甲氧基-甲基-硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基-硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基-丙基-乙氧基-二乙基-硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基-二乙氧基-甲基-硅烷、γ-乙基丙烯酰氧基-丁基-二乙氧基-甲基-硅烷。

[0076] 乙烯基硅氧烷,尤其是四甲基-四乙基-环四硅氧烷,适合于形成结构V。

[0077] 例如,对乙烯基苯基-二甲氧基-甲基硅烷适合于形成结构VI。γ-巯丙基二甲氧基-甲基硅烷、γ-巯丙基甲氧基-二甲基硅烷、γ-巯丙基-二乙氧基甲基硅烷等适合于形成结构(VII)。

[0078] 这些化合物的量为至多10%,优选0.5-5.0%(基于聚有机基硅氧烷的重量计)。

[0079] 在硅氧烷丙烯酸酯复合橡胶中的丙烯酸酯组分可以由(甲基)丙烯酸烷基酯、交联剂和接枝活性单体单元制备。

[0080] 优选的(甲基)丙烯酸烷基酯的实例包括丙烯酸烷基酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯,和甲基丙烯酸烷基酯,如甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正月桂酯,特别优选丙烯酸正丁酯。

[0081] 多官能化合物可以用作交联剂。实例包括二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯和二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯。

[0082] 下列化合物单独地或以混合物形式可用于插入接枝活性位点:甲基丙烯酸烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯。甲基丙烯酸烯丙酯也可以作为交联剂。这些化合物可以0.1-20%的量使用,基于丙烯酸酯橡胶组分的重量计。

[0083] 生产在本发明的组合物中优选使用的硅氧烷丙烯酸酯复合橡胶的方法及其与单体的接枝例如描述在USP 4,888,388和4,963,619中,将二者全文引入本文作为参考。

[0084] 在接枝基体(此处是iii.a)上的接枝聚合可以在悬浮液、分散液或乳液中进行。优选连续或不连续的乳液聚合。接枝聚合以自由基引发剂(例如过氧化物、偶氮化合物、过氧化氢、过硫酸盐、过磷酸盐)和任选使用阴离子乳化剂(例如羧酸盐、磺酸盐或有机硫酸盐)进行。

[0085] 接枝壳(iii.b)由下列物质的混合物形成:

[0086] (iii.b.1)第一组分,包含1-20%、优选1-15%、尤其5-15%(基于接枝壳的重量计)的至少一种选自如下的单体:乙烯基芳族化合物或环取代的乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯)、乙烯基氰(例如丙烯腈和甲基丙烯腈)和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,和

[0087] (iii.b.2)第二组分,包含99-80%、优选99-85%、尤其95-85%(基于接枝壳的重量计)的至少一种选自如下的单体:(甲基)丙烯酸(C1-C8)烷基酯(例如,甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯)和不饱和羧酸的衍生物(例如酸酐和酰亚胺)(例如马来酸酐,和N-苯基马来酰亚胺)。

[0088] 优选组分(iii.b.1)和(iii.b.2)在壳内以(共)聚合物存在,以互穿网络(IPN)型聚合物或优选共聚在一起。

[0089] 优选的接枝壳包括一种或多种(甲基)丙烯酸(C1-C8)烷基酯,尤其是与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚的甲基丙烯酸甲酯。

[0090] 特别合适的接枝共聚物可以METABLEN™ SX-S2200购自Mitsubishi Rayon Co.,

Ltd.。

[0091] 本发明的含硅接枝共聚物的存在量为等于或大于0.5重量份,优选等于或大于1重量份,优选等于或大于2重量份,优选等于或大于3重量份,和更优选等于或大于5重量份,基于碳酸酯共混组合物的重量计。本发明的含硅接枝共聚物的存在量为等于或低于25重量份,优选等于或低于20重量份,优选等于或低于15重量份,优选等于或低于12重量份,和更优选等于或低于10重量份,基于碳酸酯共混组合物的重量计。

[0092] 随后发现,在本发明的碳酸酯共混组合物的情况下,优选大部分的含硅接枝共聚物位于芳族聚酯相内,优选90%位于芳族聚酯相内,和在优选的实施方案中,聚碳酸酯相完全不含含硅接枝共聚物组分,以便获得改进的冲击和ESCR的组合。

[0093] 如果希望进一步改进切口敏感性和/或耐低温冲击性,作为组分(iv)可以使用含非(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的接枝共聚物冲击改性剂组分,该组分的选择使得其位于聚碳酸酯相内。优选含非(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的接枝共聚物冲击改性剂将主要位于碳酸酯聚合物组分内,最优选仅位于聚碳酸酯相内。如果使用含非(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的接枝共聚物冲击改性剂组分,优选各种已知类型的橡胶材料中的一种或多种,且优选不含有硅橡胶。

[0094] 一般而言,这种橡胶材料具有弹性并且玻璃化转变温度(Tg)小于0℃,通常小于-10℃,优选小于-20℃,和更优选小于-30℃。合适的橡胶包括熟知的共轭二烯、特别是丁二烯的均聚物和共聚物;以及其它橡胶状聚合物如烯烃聚合物,特别是乙烯、丙烯和任选非共轭二烯的共聚物;或丙烯酸酯橡胶,特别是在烷基中具有4-6个碳的丙烯酸烷基酯的均聚物和共聚物。此外,如果需要,可以使用上述橡胶状聚合物的混合物。优选的橡胶是丁二烯的均聚物及其与至多约30重量%苯乙烯的共聚物。这种共聚物可以是无规或嵌段共聚物,并且另外可以将其氢化以除去残留的不饱和。还优选的是从单烯烃与任选非共轭二烯单体制备的橡胶状聚合物,这是因为其与共轭二烯橡胶相比的耐候性。

[0095] 当引入时,橡胶优选以接枝聚合物的量接枝或基于其组成而选择,使得它们将位于碳酸酯聚合物相内。如美国专利No.5,087,663所教导的,用于单亚乙烯基芳族共聚物和接枝橡胶组合物的共聚单体类型和含量的选择有助于确定选择的接枝橡胶组分在各组分的熔融混合过程中是否位于碳酸酯聚合物相内和/或在两相的界面处。

[0096] 如果使用,含非(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的接枝共聚物(iv)的存在量可以为等于或大于2重量份,优选等于或大于3重量份,和更优选等于或大于4重量份,基于碳酸酯共混组合物的重量计。如果使用,含非(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的接枝共聚物(iv)的存在量为等于或低于25重量份,优选等于或低于15重量份,和更优选等于或低于10重量份,基于碳酸酯共混组合物的重量计。

[0097] 当在此使用时,术语“位于芳族聚酯聚合物相内”和“不位于聚碳酸酯相内”是指当检测聚合物共混物时,最合适地通过原子力显微术成像,含硅接枝共聚物的分散颗粒或区域完全或大部分被芳族聚酯聚合物围绕。尽管一些橡胶颗粒或区域可能在碳酸酯聚合物相和芳族聚酯相的界面处或极接近,且可能接触聚碳酸酯相,但获得了本发明的益处,其中主要部分、优选全部的任何含硅接枝共聚物体积位于芳族聚酯相内。

[0098] 本发明的碳酸酯共混组合物含有作为组分(v)的至少一种或多种通常用于碳酸酯共混组合物的添加剂。例如,一种此类添加剂是一种或多种阻燃添加剂,如含磷化合物,优

选低聚磷酸酯如双酚-A双(磷酸二苯酯)(BAPP),卤代化合物,聚(嵌段-膦酰基-酯),聚(嵌段-膦酰基-碳酸酯),例如参见USP 7,645,850,将其全文引入,这种阻燃添加剂的存在量典型地为1-20重量%,基于碳酸酯组合物的总重计。本发明的碳酸酯组合物也可以单独或组合的形式含有炭化剂如金属盐,和/或抗滴落剂如聚四氟乙烯聚合物(TEFLON)和/或氟化热塑性塑料,炭化剂和抗滴落剂的存在量通常为100-10,000ppm,基于碳酸酯组合物的总重计。

[0099] 此外,本发明的碳酸酯组合物可以包含一种或多种典型地用于碳酸酯组合物的(v)添加剂,如润滑剂,例如矿物油、环氧化大豆油等;脱模剂,如季戊四醇四硬脂酸酯;成核剂;抗静电剂;稳定剂;填料和/或增强材料如玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、金属涂布的纤维、热固性纤维、玻璃珠、云母、硅酸盐、石英、滑石、二氧化钛和/或硅灰石,以单独或组合的形式;染料;或颜料。一种此类稳定剂以使酯-碳酸酯交换最小化而存在。这种稳定剂是本领域已知的,例如参见USP 5,922,816、4,532,290和4,401,804,将其全部引入本文作为参考,并且可以包含某些含磷化合物(包括磷酸),某些有机磷化合物如二硬脂基季戊四醇二磷酸酯,单或二氢磷酸酯,或单、二或三氢磷酸酯化合物,磷酸盐化合物,和某些无机磷化合物如磷酸二氢钠和磷酸二氢钾、甲硅烷基磷酸盐和甲硅烷基磷酸盐衍生物,以单独或组合的形式,并以有效抑制组合物中酯-碳酸酯交换的量存在。

[0100] 如果存在,填料和/或增强材料的存在量等于或大于约0.5重量份,优选等于或大于约1重量份,更优选等于或大于约2重量份,更优选等于或大于约5重量份,和更优选等于或大于约10重量份,基于碳酸酯共混组合物的重量计。如果存在,填料和/或增强材料的存在量等于或低于约60重量份,优选等于或低于约40重量份,更优选等于或低于约30重量份,更优选等于或低于约25重量份,和更优选等于或低于约20重量份,基于碳酸酯共混组合物的重量计。

[0101] 包含组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的碳酸酯共混组合物通过用已知的方法将特定组分混合,并在传统装置如内部捏合机、挤出机和双螺杆挤出机中,在200℃-300℃的温度下将其熔融合合和/或熔融挤出而生产。优选操作挤出机以使共混物结晶度保持在至少9%,如DSC所测量。

[0102] 可将单独的各组分以已知的方式在大约23℃(室温)和更高的温度下连续和同时而混合。

[0103] 本发明因此还提供一种用于生产碳酸酯共混组合物的方法。

[0104] 凭借其优异的ESCR性能、良好的机械性能,特别是抗冲击性和耐高温性,本发明的碳酸酯共混组合物适合于生产任何种类的制造制品,特别是遭受关于机械性能的苛刻要求,且尤其是需要良好抗冲击性和耐溶剂性的那些。

[0105] 本发明的碳酸酯共混组合物是热塑性的。当通过施加热而软化或熔融时,本发明的碳酸酯共混组合物可使用传统技术而形成或模塑成制造制品,所述技术如压塑、注塑、气体辅助的注塑、压延、真空成型、热成型、挤出和/或吹塑,以单独或组合的形式。耐燃的聚合物组合物也可制造、成型、纺丝或拉伸成薄膜、纤维、多层层压体,或挤压成薄片和/或型材。可生产的制造制品的实例是:各种医疗器件、各种外壳,例如用于家庭用具如榨汁机、咖啡机、食品搅拌机,用于办公设备如监视器、印刷机、复印机或用于建筑物的覆盖板和汽车组件。它们也可用于电气工程应用,因为它们具有合适的电性能。

[0106] 本发明的碳酸酯共混组合物可另外例如用于生产下列制造制品或成型制品：医疗应用如连接器、阀、手术器材、托盘、实验室器材、诊断物品、药品输送外壳、体外除颤器、病人监视装置、医学成像装置、诊断设备、呼吸罩、医院床架及组件、轨道车的内部装饰、内部和外部的汽车应用、含有小型变压器的电器的包壳、信息传递和传动装置的包壳、医疗目的的包壳和盖板、按摩装置及其包壳、儿童玩具车、片状墙元件、安全设备的外壳、仓门式后背扰流板、绝热运输容器、小动物保管及照顾装置、卫生及浴室设备的制品、通风口的覆盖网、凉亭和棚子的制品和花园器具的包壳。优选的制造制品包括如动力工具、器具、消费性电子设备，如TV、VCR、DVD播放器、网络器具、电子书等的外壳或包壳，或如信息技术设备如电话机、计算机、监视器、传真机、电池充电器、扫描器、复印机、印刷机、手持式计算机、平板显示器等的外壳或包壳。

[0107] 本发明因此还提供本发明的碳酸酯共混组合物用于生产各种制造制品、优选上述那些的用途，以及由本发明的碳酸酯共混组合物制成的制品。

实施例

[0108] 通过在Haake软件控制的Leistritz 18毫米(mm)双螺杆挤出机中混合预定量的聚碳酸酯、聚酯、含硅接枝共聚物及其它组分，制备实施例1和2以及对比例A—C。挤出机具有五个加热区，供料区和3mm股线模头。在混合前，将聚碳酸酯和聚酯树脂在真空烘箱中干燥至少5小时，以使其在加工处理过程中的水解最小化；将聚碳酸酯在120℃干燥，聚酯在150℃下干燥。将各组分干燥共混并通过双螺旋钻K-Tron供料器供应至挤出机。将供料器的进料斗用氮气填充并将挤出机的供料锥用箔材密封，以使可导致聚合物氧化降解的空气侵入最小化。挤出温度设为275℃。将所形成的股线水淬、用气刀干燥并用Conair切割器造粒。

[0109] 将实施例1和2以及对比例A—C的粒料在Arburg 370C-80吨注模成形机上注模成ASTM I型拉伸条。在模塑前，将粒料在120℃下的真空烘箱中干燥至少5小时。将熔融温度设为265℃并将模具温度设为80℃。将循环时间保持固定在大约2分钟。

[0110] 实施例1和2以及对比例A—C的组合物显示在表1中，其量为重量份，基于组合物的总重计。在表1中：

[0111] “PC”是直链双酚A型聚碳酸酯树脂，具有27700g/mol的重均分子量，可以CALIBRE™ 200-10购自Dow Chemical Company；

[0112] “PET”是聚对苯二甲酸乙二酯，具有0.95dl/g的特性粘度，可以TRAYTUF™ 9506聚酯购自M&G Polymers；

[0113] “PBT”是聚对苯二甲酸丁二酯，具有20g/10min的熔体流动速率，可以CELANEX™ 2002聚酯购自Ticona Polymers；

[0114] “Si-橡胶-1”是核-壳含硅接枝共聚物，具有聚二甲基硅氧烷核($T_g = -120^\circ\text{C}$)和聚(甲基丙烯酸甲酯)壳($T_g = 95^\circ\text{C}$)，可以METABLEN™ SX005购自Mitsubishi Rayon。核/壳重量比大约为80/20；

[0115] “Si-橡胶-2”是核-壳含硅接枝共聚物，具有聚二甲基硅氧烷核($T_g = -120^\circ\text{C}$)和聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸缩水甘油酯)壳($T_g = 95^\circ\text{C}$)，可以METABLEN™ S2200购自Mitsubishi Rayon。核/壳重量比大约为10/90，在壳中的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的重量百分比为约5%。

[0116] “IRGANOX”是酚抗氧剂,可以IRGANOX™ 1076购自BASF;

[0117] “矿物油”是以氢化处理的重石蜡馏出物获得的矿物油,可以PARALUX™ 6001R购自Chevron Products Company;

[0118] “PC/PBT”是聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二酯共混物,可以VALOX™ 364购自SABIC Innovative Plastics;和

[0119] “PC/PET”是聚碳酸酯和聚对苯二甲酸乙二酯共混物,可以MAKROBLEND™ UT 1018购自Bayer MaterialScience。

[0120] 实施例1和2以及对比例A-C的性能记载在表1中。在表1中:

[0121] “悬臂梁”缺口抗冲击性在模塑的ASTM I型拉伸条上测定,并在室温下根据ASTM D 256进行,且数值以英尺磅/英寸(ft-lb/in)记载;

[0122] “拉伸”屈服、断裂和模量性能在模塑ASTM I型拉伸条上测定,并在室温下在INSTRON™5565仪器上根据ASTM D 638进行,且数值以MPa记载;和

[0123] “DTUL”是载荷下的挠曲温度,并根据ASTM D 648使用0.125英寸厚的条以66磅/平方英寸(psi)的施加载荷测量。

[0124] 表1

[0125]

实施例 对比例	1	2	A	B	C
组合物					
PC	54.7	34.7			54.7
PET	35				35
PBT		55			
PC/PBT			100		
PC/PET				100	
Si-橡胶-1					10
Si-橡胶-2	10	10			
IRGANOX	0.2	0.2			0.2
矿物油	0.1	0.1			0.1
性能					
悬臂梁, ft-lb/in	14.4	15.8	12.1	14	11.5
拉伸性能					
屈服	54	51	47	50	52
断裂	58	38	39	47	47
模量	1643	1677	1562	1711	1661
DTUL	119	108	103	115	

[0126] “耐化学性”测试根据ASTM D 543-06以ASTM I型拉伸条进行。先将该条通过在大致位于其中段的抛光不锈钢板上弯曲并夹住端部而产生应变。施加三种不同水平的应变:0.5%、1.0%和1.5%;通过改变钢板的高度控制应变水平。然后通过将棉垫置于中段上并以大约5毫升(ml)的要测试的溶液浸泡该垫,使应变的条暴露于化学品。之后,保持该条被

覆盖以使溶液蒸发最小化。化学品暴露持续三天。每24小时,更换棉垫并用新的化学品浸泡。在三天结束时,除去棉垫并用纸巾轻轻擦拭该条以除去表面上的任何残留化学品。在给定应变下针对每种溶剂测试三个条。根据上述ASTM D 638方法在条上进行拉伸测试。计算三个条的平均断裂应力($\sigma_{\text{化学品}}$)和断裂应变($\epsilon_{\text{化学品}}$)值,并分别列在表3和表4中。在3-5个未暴露于任何化学品的条上进行同样的拉伸测试,以测量材料的真实断裂应变(" $\sigma_{\text{无化学品}}$ ")和断裂应力(" $\epsilon_{\text{无化学品}}$ ")。如以下表2,根据 $\sigma_{\text{化学品}}/\sigma_{\text{无化学品}}$ 和 $\epsilon_{\text{化学品}}/\epsilon_{\text{无化学品}}$ 的比例评定材料对化学品的耐化学性:

[0127] 表2

[0128]

分级	耐化学性	$\sigma_{\text{化学品}}/\sigma_{\text{无化学品}}$	$\epsilon_{\text{化学品}}/\epsilon_{\text{无化学品}}$
+	良好	$\geq 90\%$	80-139%
○	边缘	80-89%	65-79%
--	差	$\leq 79\%$	$\leq 64\%$ 或 $\geq 140\%$

[0129] 实施例1和2以及对比例A-C的耐化学性能相对于应力和应变性能记载在表3(断裂应力性能)和表4(断裂应变性能)中。在表3和4中:

[0130] “漂白剂”是CLOROX™家用漂白剂和去离子水的50/50(v/v)混合物;

[0131] “CIDEX”是3.4重量%的戊二醛水溶液,其用于广泛材料和医疗仪器的消毒或杀菌,可以CIDEXPLUS™购自Johnson and Johnson;

[0132] “乙醇”是200标准乙醇(例如可购自Acros Organics)和去离子水的70/30(v/v)溶液;

[0133] “WEXCIDE”是6.43重量%的有机酚水溶液,其是用于具有被血或其它潜在感染材料(OPIM)污染的可能性的硬的无孔表面去污的消毒剂和除臭剂,可以WEX-CIDE 128购自Wexford Labs。它在去离子水中稀释128倍后使用;和

[0134] “VIREX”是16.894重量%的季铵杀菌剂水溶液,其是用于使医学的硬表面清洁和消毒的一步季铵消毒清洁剂和除臭剂,且可以VIREX™ II256购自Johnson Diversey。它在去离子水中稀释256倍后使用。

[0135] 表3

[0136]

实施例 对比例	1	2	A	B	C
耐化学性					
漂白剂					
0.5%	+	+	+	+	+
1.0%	+	+	+	+	+
1.5%	+	+	+	+	+
CIDEX					
0.5%	+	+	+	+	+

[0137]

1.0%	+	+	+	+	+
1.5%	+	+	+	--	--
乙醇					
0.5%	+	+	+	+	+
1.0%	+	+	+	+	+
1.5%	+	+	+	+	○
VIREX					
0.5%	+	+	+	+	+
1.0%	+	+	+	+	+
1.5%	+	+	+	+	--
WEXCIDE					
0.5%	+	+	+	+	+
1.0%	+	+	+	+	+
1.5%	+	+	+	○	--

[0138] 表4

实施例 对比例	1	2	A	B	C
耐化学性					
漂白剂					
0.5%	+	+	+	+	+
1.0%	+	+	+	+	+
1.5%	+	+	--	+	+
CIDEX					
0.5%	+	+	+	+	+
1.0%	+	+	+	+	+
1.5%	+	+	○	○	--
乙醇					
0.5%	+	+	+	+	+
1.0%	+	+	+	+	+
1.5%	+	+	--	--	○
VIREX					
0.5%	+	+	+	+	+
1.0%	+	+	+	+	+
1.5%	+	+	--	○	--
WEXCIDE					
0.5%	+	+	--	+	+
1.0%	+	+	+	+	+
1.5%	+	+	--	○	--

[0139] “原子力显微术”用于测定共混物的形态。将拉伸条本体的中心核的小片在-120℃的低温条件下使用Leica UTC/FCS切片机进行超薄切片机抛光。抛光使用钻石刀进行。将

抛光的样本用Digital Instruments Dimension 3100原子力显微镜 (AFM) 在具有相检测的振动模式 (Tapping Mode) (软件版本5.30.3sr3) 中扫描。MicroMasch尖针 (尖针长度=235微米 (μm), 尖针半径=5-10纳米 (nm), 弹簧常数=37-55牛顿/米 (N/m), 和频率=159-164千赫 (kHz) 用于所有的实验。振动比率设为0.75和无振幅设定值电压为5V。用Adobe Photoshop v9软件进行图像的后加工处理。实施例1和2以及对比例A-C的显微照片的副本分别显示在图1、图2、图3、图4和图5中。

[0140] 含硅接枝共聚物 (或核-壳橡胶) 明显比聚碳酸酯/聚酯基体更软, 且在這些图像中可以较暗区域明显地辨别; 核-壳橡胶区域在图1中以“A”指示。区别聚酯相与聚碳酸酯相的主要特征是相对于“平滑”的聚碳酸酯相, 聚酯相看起来是“粒状”或“粗糙状”。在图1中, 聚酯区域以“B”标记, 聚碳酸酯区域以“C”标记。

[0141] 由这些图像清楚地看出, 在现有的聚碳酸酯/聚酯/核-壳橡胶配制剂中, 核-壳橡胶优先存在于聚碳酸酯相内 (对比例A, 图3和图5) 和/或聚碳酸酯与聚酯相的界面处 (对比例2, 图4)。然而, 在本发明的组合中, 实施例1和2 (分别是图1和图2), 含硅接枝共聚物大部分只存在于聚酯相中。虽不受控于特定理论, 但我们相信, 决定含硅接枝共聚物在聚酯相的位置的是壳内的甲基丙烯酸缩水甘油酯官能团。该理论通过比较实施例1 (图1) 和对比例C (图5) 的形态而得到支持。

[0142] 对比例C具有与实施例1相同的组成, 并且也使用具有聚二甲基硅氧烷核和聚 (甲基) 甲基丙烯酸酯壳的含硅接枝共聚物。实施例1与对比例C之间的唯一不同是在对比例C中使用的含硅接枝共聚物的壳不含任何甲基丙烯酸缩水甘油酯。由图5可以看出, 含硅接枝共聚物的壳中缺少甲基丙烯酸缩水甘油酯, 使其大部分只在聚碳酸酯相中, 丧失其对聚酯相的选择性。

[0143] 令人意外和令人惊讶地发现, 与现有技术相比, 本发明组合中的含硅接枝共聚物优先位于聚酯相内, 导致本发明的碳酸酯共混物与现有技术相比具有一样好或更好的冲击、拉伸和热性能的组合。更令人惊讶的是, 本发明的碳酸酯共混组合物提供比对比例明显更好的对清洁剂和消毒剂的抗性。实施例1和实施例2保持对所有清洁剂和消毒剂的抗性。然而, 对比例呈现对一些或所有清洁剂和消毒剂的边缘或差的抗性。

[0144] 可以看出, 本发明的碳酸酯共混物呈现对用于消毒医疗器件的普通清洁剂和消毒剂的改进的耐化学性, 同时提供更好或相当的冲击、拉伸和热性能。

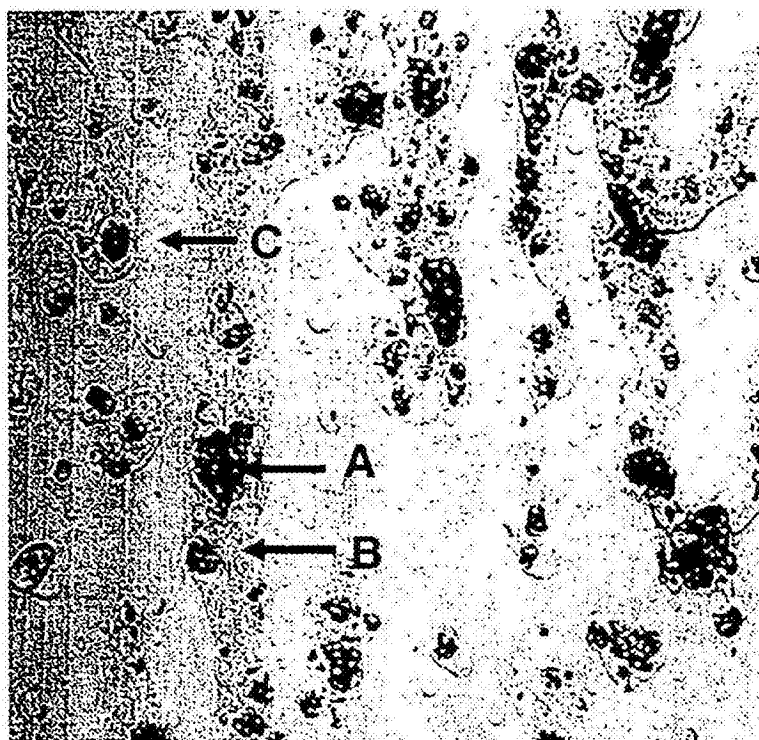


图1

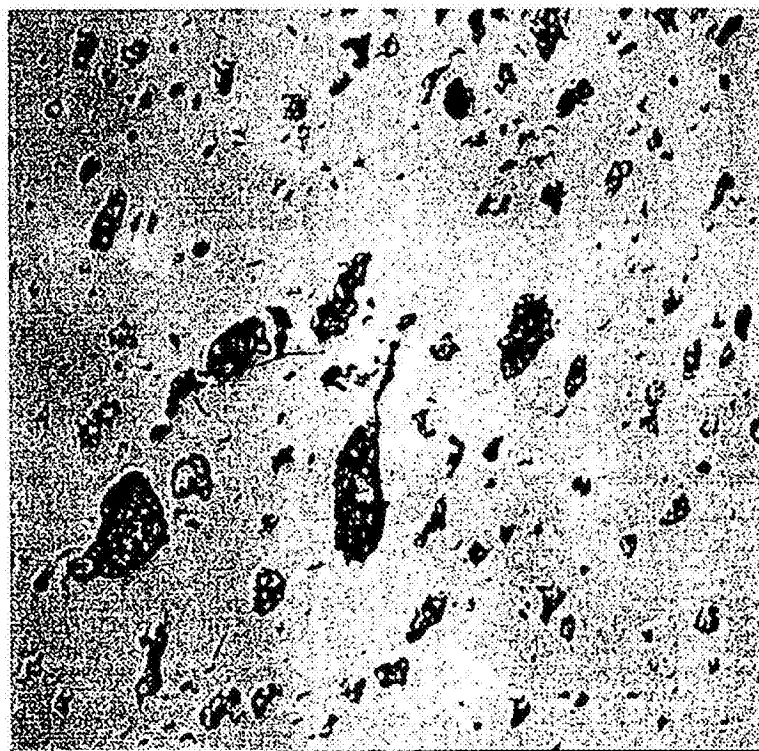


图2

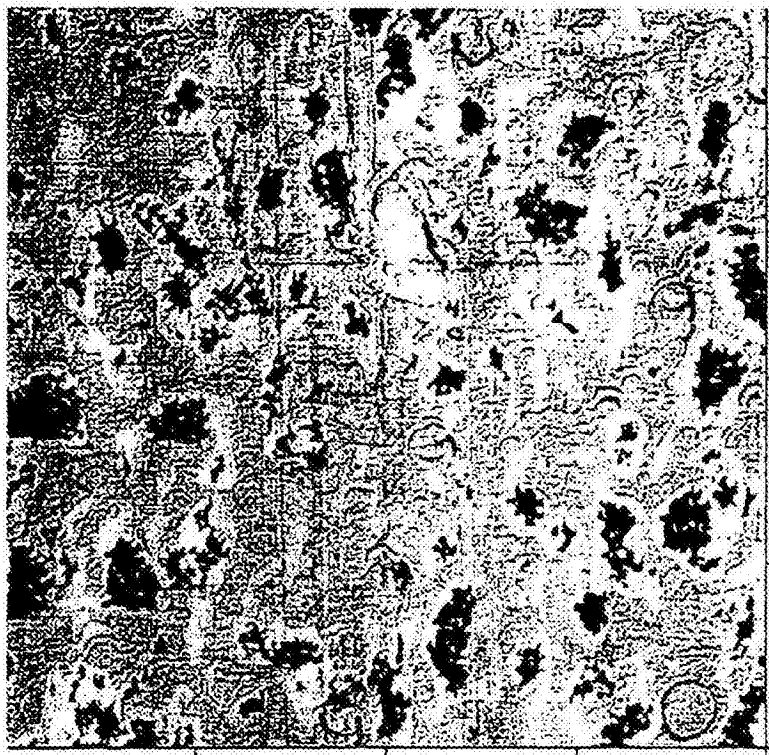


图3

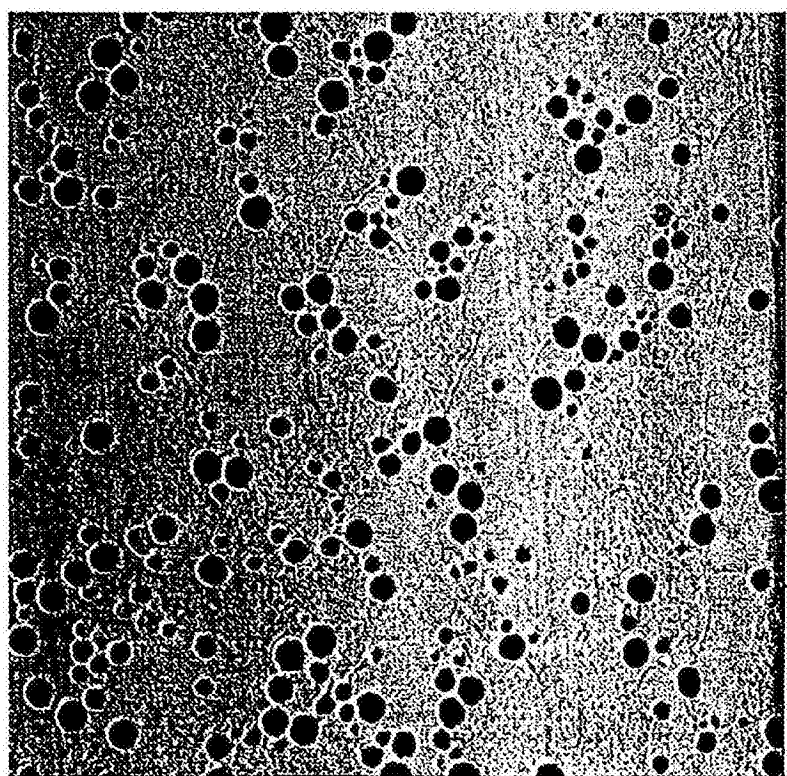


图4

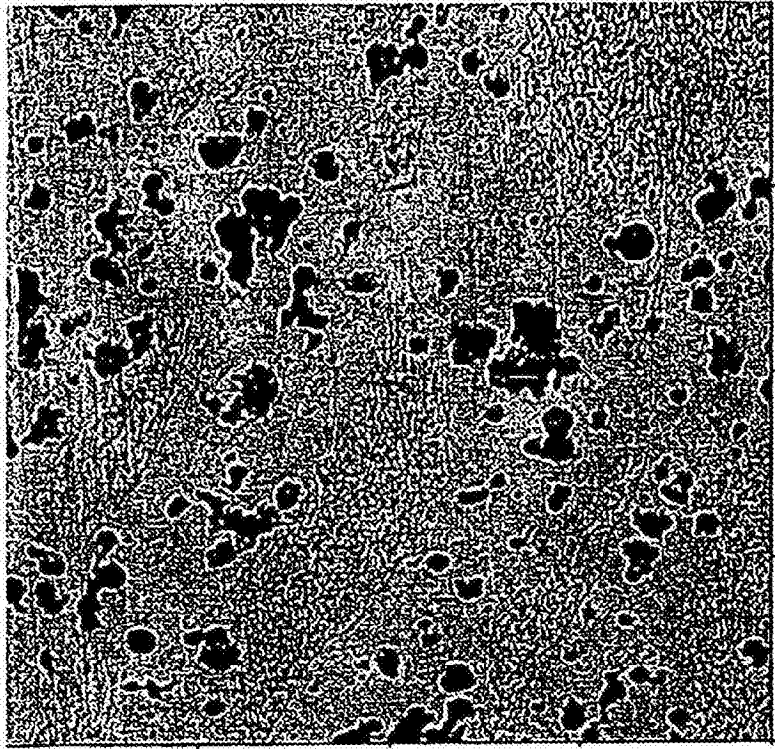


图5