



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105980446 A

(43)申请公布日 2016.09.28

(21)申请号 201580002906.X

(22)申请日 2015.12.04

(30)优先权数据

10-2014-0173005 2014.12.04 KR

10-2015-0171768 2015.12.03 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/013246 2015.12.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/089171 KO 2016.06.09

(71)申请人 LG化学株式会社

地址 韩国首尔

(72)发明人 孙永旭 洪武镐 李琪载 朴正濬

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

代理人 李静 黄丽娟

(51)Int.Cl.

C08G 64/18(2006.01)

C08G 64/28(2006.01)

C08G 64/26(2006.01)

C08G 77/448(2006.01)

C08L 69/00(2006.01)

权利要求书4页 说明书13页

(54)发明名称

共聚碳酸酯以及含有该共聚碳酸酯的组合物

(57)摘要

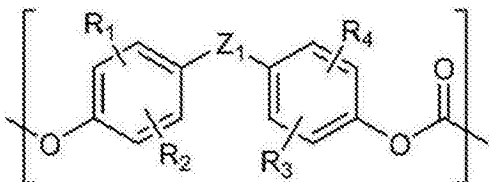
本发明涉及一种共聚碳酸酯和包含该共聚碳酸酯的组合物。根据本发明的共聚碳酸酯具有特定的硅氧烷化合物引入该聚碳酸酯的主链中的结构,因此具有同时提高低温冲击强度、YI(黄度指数)和熔体指数的效果。

1. 一种共聚碳酸酯, 包含:

i) 由下面化学式1表示的重复单元, ii) 由下面化学式2表示的重复单元, 以及iii) 由下面化学式3表示的重复单元和由下面化学式4表示的重复单元中的一种或多种,

其中, 所述共聚碳酸酯的重均分子量为1,000至100,000:

[化学式1]

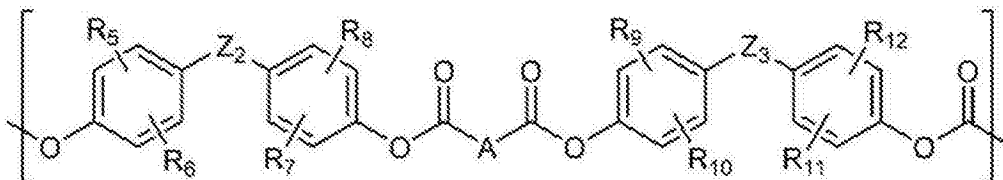


在化学式1中,

R1、R2、R3和R4各自独立地是氢、C1-10烷基、C1-10烷氧基或卤素, 并且

Z1是未被取代的或被苯基取代的C1-10亚烷基、未被取代的或被C1-10烷基取代的C3-15亚环烷基、O、S、SO、SO2或CO,

[化学式2]



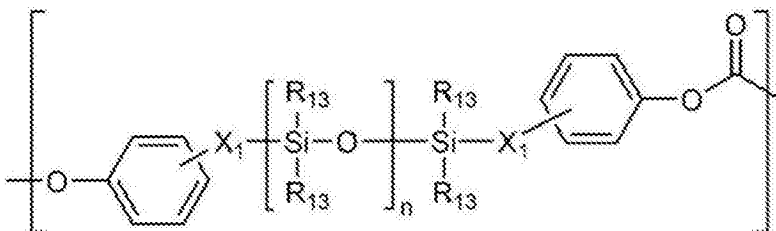
在化学式2中,

R5、R6、R7、R8、R9、R10、R11和R12各自独立地是氢、C1-10烷基、C1-10烷氧基或卤素, 以及

Z2和Z3各自独立地是未被取代的或被苯基取代的C1-10亚烷基、未被取代的或被C1-10烷基取代的C3-15亚环烷基、O、S、SO、SO2或CO, 以及,

A是C1-15亚烷基,

[化学式3]



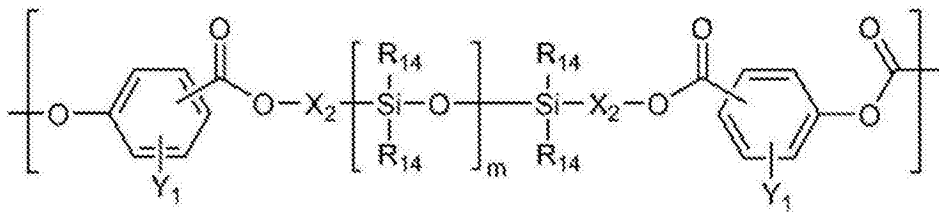
在化学式3中,

每个X1独立地是C1-10亚烷基,

每个R13独立地是氢; 未被取代的或被环氧乙烷基、被环氧乙烷基取代的C1-10烷氧基或被C6-20芳基取代的C1-15烷基; 卤素; C1-10烷氧基; 烯丙基; C1-10卤代烷基; 或C6-20芳基, 以及

n是10至200的整数,

[化学式4]



在化学式4中，

每个 X_2 独立地是 C_{1-10} 亚烷基，

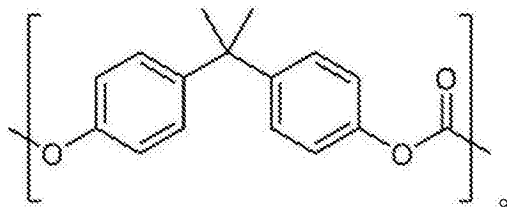
每个 Y_1 独立地是氢、 C_{1-6} 烷基、卤素、羟基、 C_{1-6} 烷氧基或 C_{6-20} 芳基，

每个 R_{14} 独立地是氢；未被取代的或被环氧乙烷基、被环氧乙烷基取代的 C_{1-10} 烷氧基或被 C_{6-20} 芳基取代的 C_{1-15} 烷基；卤素； C_{1-10} 烷氧基；烯丙基； C_{1-10} 卤代烷基或 C_{6-20} 芳基；以及
 m 是10至200的整数。

2. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯，其中，由化学式1表示的重复单元由选自下列物质中的一种以上的芳族二醇化合物得到：双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)砜、双(4-羟基苯基)亚砜、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)甲酮、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、双酚A、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯乙烷、双(4-羟基苯基)二苯基甲烷以及 α, ω -双[3-(邻羟基苯基)丙基]聚二甲基硅氧烷。

3. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯，其中，由化学式1表示的重复单元由下面化学式1-1表示：

[化学式1-1]



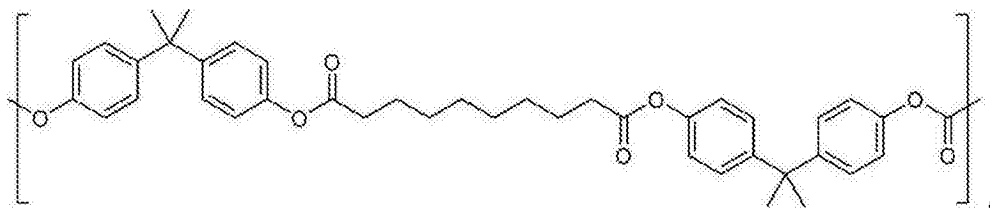
4. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯，其中， R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢、甲基、氯或溴。

5. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯，其中， Z_2 和 Z_3 各自独立地是未被取代的或被苯基取代的直链或支链的 C_{1-10} 亚烷基、环己烷-1,1-二基、O、S、SO、SO₂或CO。

6. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯，其中，A是直链 C_{1-10} 亚烷基。

7. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯，其中，由化学式2表示的重复单元由下面化学式2-1表示：

[化学式2-1]



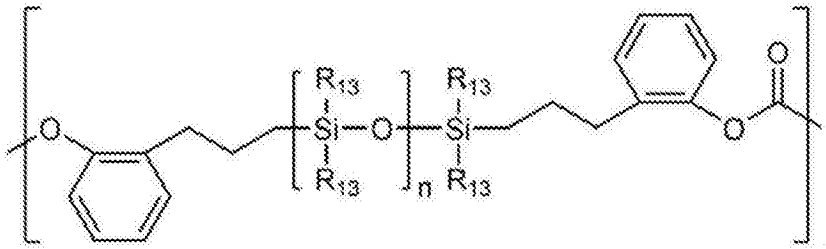
8. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯,其中,由化学式1表示的重复单元和由化学式2表示的重复单元的重量比是1:0.001至1:0.3。

9. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯,其中,由化学式1表示的重复单元的重量与由化学式3表示的重复单元和由化学式4表示的重复单元中的一种或多种的总重量之间的重量比是1:0.001至1:0.1。

10. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯,其中,所述共聚碳酸酯包含由化学式3表示的重复单元和由化学式4表示的重复单元。

11. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯,其中,由化学式3表示的重复单元由下面化学式3-2表示:

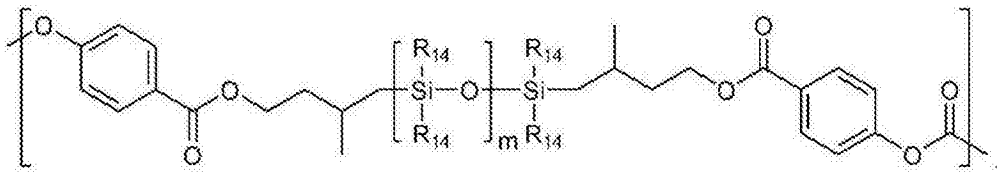
[化学式3-2]



12. 根据权利要求11所述的共聚碳酸酯,其中,R13是甲基。

13. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯,其中,由化学式4表示的重复单元由下面的化学式4-2表示:

[化学式4-2]



14. 根据权利要求13表示的共聚碳酸酯,其中,R14是甲基。

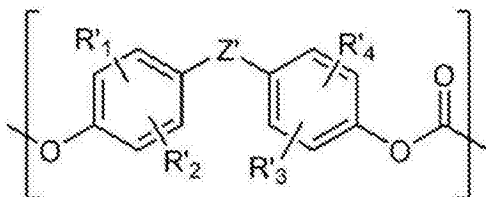
15. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯,其中,所述共聚碳酸酯的重均分子量为15,000至40,000g/mol。

16. 一种聚碳酸酯组合物,包含权利要求1至15中任一项所述的共聚碳酸酯和聚碳酸酯。

17. 根据权利要求16所述的聚碳酸酯组合物,其中,聚氧硅烷结构没有引入聚碳酸酯的主链中。

18. 根据权利要求16所述的聚碳酸酯组合物,其中,所述聚碳酸酯包含由下面化学式5表示的重复单元:

[化学式5]



在化学式5中,

R'₁、R'₂、R'₃和R'₄各自独立地是氢、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基或卤素,以及
Z'是未被取代的或被苯基取代的C₁₋₁₀亚烷基、未被取代的或被C₁₋₁₀烷基取代的C₃₋₁₅亚环烷基、O、S、SO、SO₂或CO。

共聚碳酸酯以及含有该共聚碳酸酯的组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2014年12月4日提交到韩国知识产权局的韩国专利申请10-2014-0173005和于2015年12月3日提交到韩国知识产权局的韩国专利申请10-2015-0171768的权益,通过引用将它们的全部公开内容并入本文中。

技术领域

[0003] 本申请涉及一种能被经济制造并能同时提高低温冲击强度、YI(黄度指数)以及熔体指数的共聚碳酸酯,以及包含该共聚碳酸酯的组合物。

背景技术

[0004] 聚碳酸酯树脂通过诸如双酚A的芳族二醇与诸如光气的碳酸酯前体的缩聚反应制备并具有优异的冲击强度、尺寸稳定性、耐热性和透明性。因此,聚碳酸酯树脂具有广泛的用途,例如电子、电气产品的外部材料、汽车部件、建筑材料和光学元件。

[0005] 近来,为了将这些聚碳酸酯树脂应用于更多的不同领域,已进行了很多研究以通过使彼此具有不同结构的两种以上的芳族二醇化合物共聚并将具有不同结构的单元引入聚碳酸酯的主链中来获得需要的物理性能。

[0006] 具体而言,已经进行了将聚硅氧烷结构引入聚碳酸酯的主链中的研究,但是,绝大多数的这些技术具有生产成本低,并在提高特定的物理性能时,其它物理性能反而下降的缺点。

[0007] 鉴于上述情况,本发明人已经进行了广泛的研究以克服现有技术中遇到的上述缺点,并开发了一种同时提高低温冲击强度、YI(黄度指数)和熔体指数的共聚碳酸酯。结果,发明人发现将特定的硅氧烷化合物引入如下所述的聚碳酸酯的主链中的共聚碳酸酯满足上述性能,由此完成了本发明。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明的一个目的是提供一种能同时提高低温冲击强度、YI(黄度指数)和熔体指数的共聚碳酸酯。

[0010] 本发明的另一个目的是提供一种包含上述共聚碳酸酯的组合物。

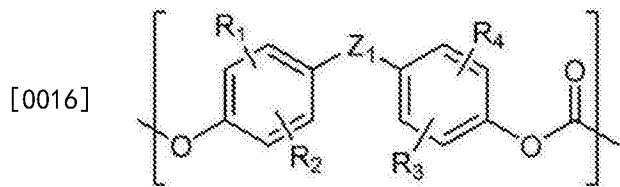
[0011] 技术方案

[0012] 为了实现上述目的,本发明提供一种共聚碳酸酯,包含:

[0013] i)由下面化学式1表示的重复单元,ii)由下面化学式2表示的重复单元,以及iii)由下面化学式3表示的重复单元和由下面化学式4表示的重复单元中的一种或多种,

[0014] 其中,所述共聚碳酸酯的重均分子量为1,000至100,000:

[0015] [化学式1]

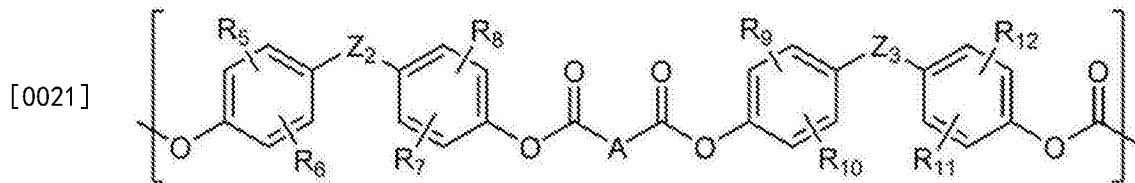


[0017] 在化学式1中,

[0018] R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地是氢、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基或卤素,并且

[0019] Z₁是未被取代的或被苯基取代的C₁₋₁₀亚烷基、未被取代的或被C₁₋₁₀烷基取代的C₃₋₁₅亚环烷基、O、S、SO、SO₂或CO,

[0020] [化学式2]



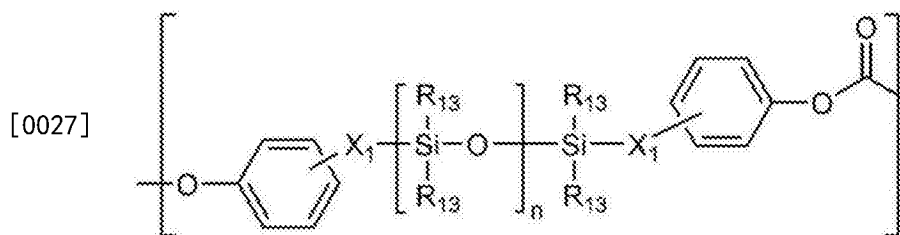
[0022] 在化学式2中,

[0023] R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂各自独立地是氢、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基或卤素,以及

[0024] Z₂和Z₃各自独立地是未被取代的或被苯基取代的C₁₋₁₀亚烷基、未被取代的或被C₁₋₁₀烷基取代的C₃₋₁₅亚环烷基、O、S、SO、SO₂或CO,以及,

[0025] A是C₁₋₁₅亚烷基,

[0026] [化学式3]



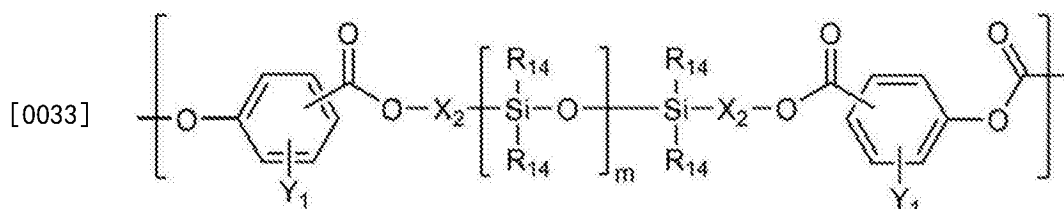
[0028] 在化学式3中,

[0029] 每个X₁独立地是C₁₋₁₀亚烷基,

[0030] 每个R₁₃独立地是氢;未被取代的或被环氧乙烷基、被环氧乙烷基取代的C₁₋₁₀烷氧基或被C₆₋₂₀芳基取代的C₁₋₁₅烷基;卤素;C₁₋₁₀烷氧基;烯丙基;C₁₋₁₀卤代烷基;或C₆₋₂₀芳基,以及

[0031] n是10至200的整数,

[0032] [化学式4]



[0034] 在化学式4中,

[0035] 每个X₂独立地是C₁₋₁₀亚烷基,

[0036] 每个Y₁独立地是氢、C₁₋₆烷基、卤素、羟基、C₁₋₆烷氧基、或C₆₋₂₀芳基,

[0037] 每个 R_{14} 独立地是氢;未被取代的或被环氧乙烷基、被环氧乙烷基取代的 C_{1-10} 烷基或被 C_{6-20} 芳基取代的 C_{1-15} 烷基;卤素; C_{1-10} 烷氧基;烯丙基; C_{1-10} 卤代烷基;或 C_{6-20} 芳基;以及

[0038] m 是10至200的整数。

[0039] 聚碳酸酯树脂是通过诸如双酚A的芳族二醇与诸如光气的碳酸酯前体的缩聚反应制备的树脂,该树脂本身具有优异的机械性能,但是需要根据应用领域同时满足不同的物理性能。具体而言,聚碳酸酯树脂通过改变部分结构可以提高特定的物理性能,但是其中绝大多数具有在提高任何一种物理性能时其它的性能反而下降的特点。

[0040] 因此,具体而言,为了同时提高低温冲击强度、YI(黄度指数)和熔体指数,本发明除了包含由化学式1表示的重复单元的常规聚碳酸酯结构外,还引入化学式2的重复单元和一种或多种的化学式3和4的重复单元。通过引入化学式2至4表示的重复单元,聚碳酸酯的各种物理性能在不牺牲其它性能的情况下得以提高。

[0041] 下文中,将详细描述本发明。

[0042] 由化学式1表示的重复单元

[0043] 由化学式1表示的重复单元形成根据本发明的共聚碳酸酯树脂的基本骨架,并且它通过芳族二醇化合物和碳酸酯前体的反应形成。

[0044] 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地是氢、甲基、氯或溴。

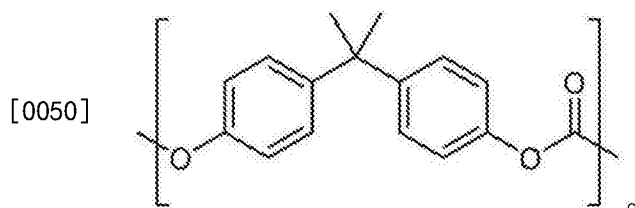
[0045] 而且, Z_1 优选是未被取代的或被苯基取代的直链或支链 C_{1-10} 亚烷基,更优选地是亚甲基、乙烷-1,1-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-2,2-二基、1-苯乙烷-1,1-二基、或二苯基亚甲基。此外,优选地, Z_1 是环己烷-1,1-二基、O、S、SO、SO₂或CO。

[0046] 优选地,由化学式1表示的重复单元由选自下列物质中的一种以上的芳族二醇化合物得到:双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)砜、双(4-羟基苯基)亚砜、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)甲酮、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、双酚A、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯乙烷、双(4-羟基苯基)二苯基甲烷以及 α 、 ω -双[3-(邻羟基苯基)丙基]聚二甲基硅氧烷。

[0047] 如在此所使用的,“由芳族二醇化合物得到”是指芳族二醇化合物的羟基和碳酸酯前体反应形成由化学式1表示的重复单元。

[0048] 例如,当芳族二醇化合物双酚A和碳酸酯前体三光气聚合时,由化学式1表示的重复单元由下面化学式1-1表示:

[0049] [化学式1-1]



[0051] 在此使用的碳酸酯前体可以包括选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸

二环己酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸双(氯苯)酯、碳酸二间甲酚酯、碳酸二萘酯、碳酸双(联苯)酯、光气、三光气、双光气、溴光气以及双卤甲酸酯中的一种或多种。优选地,可以使用三光气或光气。

[0052] 由化学式2表示的重复单元

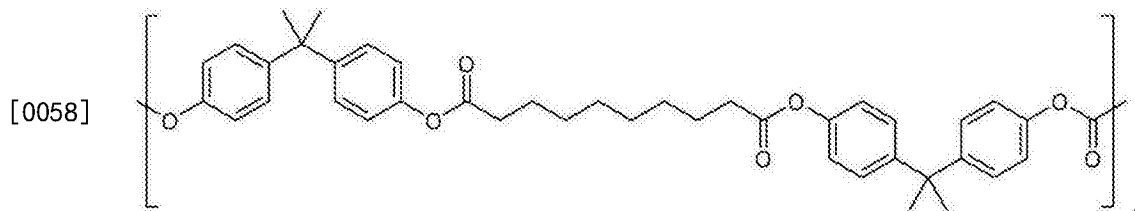
[0053] 在化学式2中,优选地, R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢、甲基、氯或溴。此外,优选地, R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 彼此相同。

[0054] 此外,优选地, Z_2 和 Z_3 各自独立地是未被取代的或被苯基取代的直链或支链 C_{1-10} 亚烷基,更优选地,亚甲基、乙烷-1,1-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-2,2-二基、1-苯乙烷-1,1-二基、或二苯基亚甲基。此外,优选地, Z_2 和 Z_3 是环己烷1,1-二基、O、S、SO、SO₂或CO。此外,优选地, Z_2 和 Z_3 彼此相同。

[0055] 此外,A优选是直链或支链的 C_{1-10} 亚烷基。此外,A优选是直链 C_{1-10} 亚烷基,更优选地是直链 C_{3-9} 亚烷基并且最优选是亚辛基。

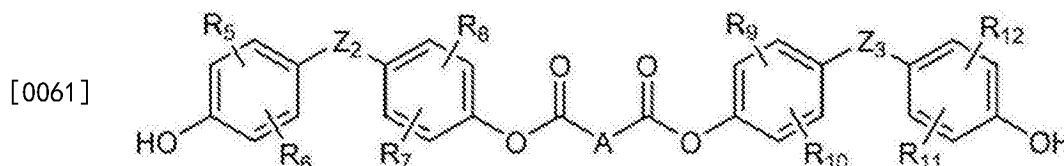
[0056] 优选地,由化学式2表示的重复单元由下面化学式2-1表示:

[0057] [化学式2-1]



[0059] 由化学式2表示的重复单元通过由化学式2-2表示的芳族二醇化合物和碳酸酯前体反应形成。

[0060] [化学式2-2]



[0062] 在化学式2-2中, R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 Z_2 、 Z_3 和A与前述定义相同。

[0063] 此外,可以用于形成由化学式2表示的重复单元的碳酸酯前体与可以用于形成上述由化学式1表示的重复单元的聚碳酸酯前体所描述的那些相同。

[0064] 由化学式1表示的重复单元和由化学式2表示的重复单元的重量比优选是1:0.001至1:0.3,更优选是1:0.004至0.1。在上述范围内,提高共聚碳酸酯的物理性能的效果优异。上述的重量比对应于用于形成化学式1和2的重复单元的芳族二醇化合物的重量比。

[0065] 由化学式3和4表示的重复单元

[0066] 由化学式3和4表示的重复单元具有聚有机硅氧烷的结构,将该结构引入共聚碳酸酯中提高各种物理性能。

[0067] 根据本发明的共聚碳酸酯包含由化学式3表示的重复单元和由化学式4表示的重复单元中的一种或多种,并且优选地,根据本发明的共聚碳酸酯同时包含由化学式3表示的重复单元和由化学式4表示的重复单元。

[0068] 在化学式3中,优选地每一个 X_1 独立地是 C_{2-10} 亚烷基,更优选地是 C_{2-4} 亚烷基,以及

最优选地是丙烷-1,3-二基。

[0069] 此外,优选地,每个 R_{13} 独立地是氢、甲基、乙基、丙基、3-苯基丙基、2-苯基丙基、3-(环氧乙烷基甲氧基)丙基、氟、氯、溴、碘、甲氧基、乙氧基、丙氧基、烯丙基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基或萘基。此外,优选地,每个 R_{13} 独立地是 C_{1-10} 烷基、更优选地是 C_{1-6} 烷基、更优选地是 C_{1-3} 烷基,以及最优选地是甲基。

[0070] 此外,优选地, n 是不小于10、不小于15、不小于20、不小于25、不小于30、不小于31、或不小于32;以及不大于50、不大于45、不大于40、不大于39、不大于38、或不大于37的整数。

[0071] 在化学式4中,优选地,每个 X_2 独立地是 C_{2-10} 亚烷基,更优选地是 C_{2-6} 亚烷基,以及最优选地是异亚丁基。

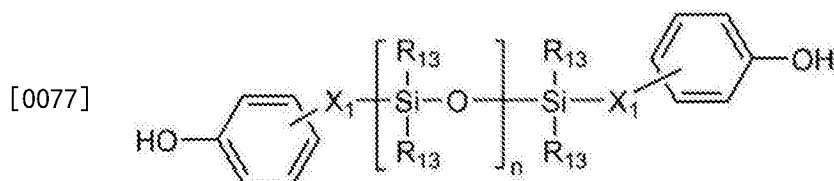
[0072] 此外,优选地, Y_1 是氢。

[0073] 此外,优选地,每个 R_{14} 独立地是氢、甲基、乙基、丙基、3-苯基丙基、2-苯基丙基、3-(环氧乙烷基甲氧基)丙基、氟、氯、溴、碘、甲氧基、乙氧基、丙氧基、烯丙基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基或萘基。此外,优选地,每个 R_{14} 独立地是 C_{1-10} 烷基,更优选地是 C_{1-6} 烷基,更优选地是 C_{1-3} 烷基,以及最优选地是甲基。

[0074] 优选地, m 是不小于40、不小于45、不小于50、不小于55、不小于56、不小于57、或不小于58;并且不大于80、不大于75、不大于70、不大于65、不大于64、不大于63、或不大于62的整数。

[0075] 由化学式3表示的重复单元和由化学式4表示的重复单元分别由下面化学式3-1表示的硅氧烷化合物和由下面化学式4-1表示的硅氧烷化合物得到:

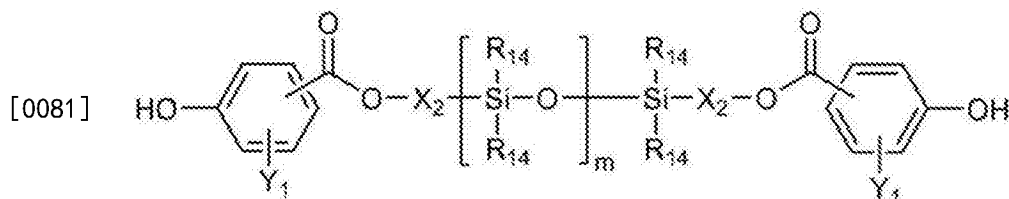
[0076] [化学式3-1]



[0078] 在化学式3-1中,

[0079] X_1 、 R_{13} 和 n 与前述定义相同。

[0080] [化学式4-1]



[0082] 在化学式4-1中,

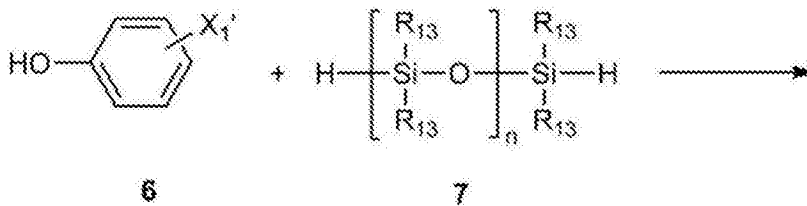
[0083] X_2 、 Y_1 、 R_{14} 和 m 与前述定义相同。

[0084] 如在此所使用的,“由硅氧烷化合物得到”是指每个硅氧烷化合物的羟基和碳酸酯前体反应形成由化学式3表示的重复单元和由化学式4表示的重复单元。此外,可以用于形成由化学式3和4表示的重复单元的碳酸酯前体与上述可以用于形成由化学式1表示的重复单元的碳酸酯前体所描述的那些相同。

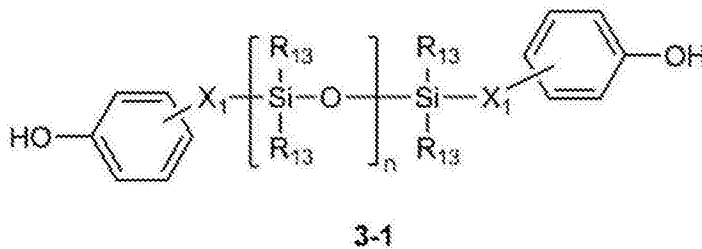
[0085] 制备由化学式3-1表示的硅氧烷化合物和由化学式4-1表示的硅氧烷化合物的方

法分别由下面的反应式1和2表示:

[0086] [反应式1]



[0087]

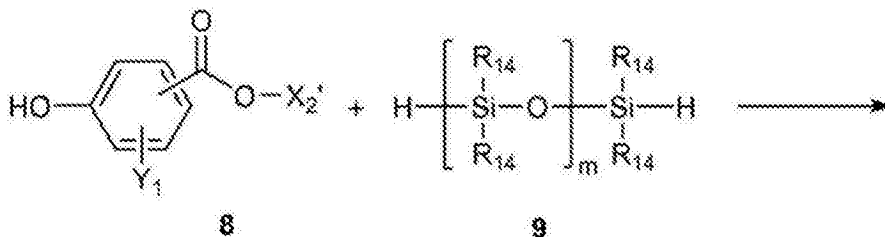


[0088] 在反应式1中,

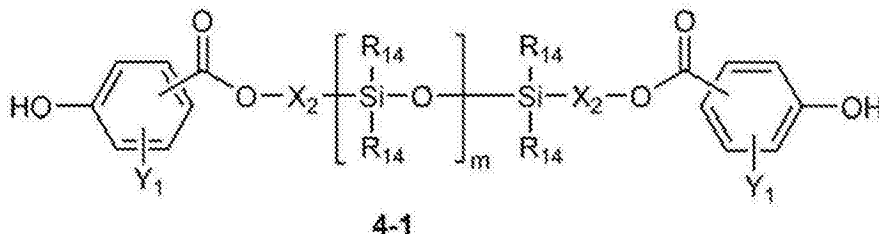
[0089] X_1' 是 C_{2-10} 烯基, 以及

[0090] X_1 、 R_{13} 和 n 与前面的定义相同,

[0091] [反应式2]



[0092]



[0093] 在反应式2中,

[0094] X_2' 是 C_{2-10} 烯基, 以及

[0095] X_2 、 Y_1 、 R_{14} 和 m 与前面的定义相同。

[0096] 在反应式1和反应式2中, 反应优选在金属催化剂的存在下进行。作为金属催化剂, 优选使用Pt催化剂。在此使用的Pt催化剂可以包括选自Ashby催化剂、Karstedt催化剂、Lamoreaux催化剂、Speier催化剂、 $PtCl_2(COD)$ 、 $PtCl_2$ (茱萸)₂和 H_2PtBr_6 中的一种或多种。基于100重量份的由化学式7或9表示的化合物, 金属催化剂的使用量可以为不小于0.001重量份、不小于0.005重量份、或不小于0.01重量份; 以及不大于1重量份、不大于0.1重量份、或不大于0.05重量份。

[0097] 而且, 上述反应温度优选为80至100℃。此外, 上述反应时间优选为1至5小时。

[0098] 此外, 由化学式7或9表示的化合物通过有机二硅氧烷和有机环硅氧烷在酸性催化

剂的存在下反应制备， n 和 m 通过调节使用的反应物的量进行调节。反应温度优选为50至70℃。反应时间优选为1至6小时。

[0099] 上述有机二硅氧烷可以包括选自四甲基二硅氧烷、四苯基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷以及六苯基二硅氧烷中的一种或多种。此外，上述有机环硅氧烷可以包括例如有机环四硅氧烷。作为一个实例，包括八甲基环四硅氧烷和八苯基环四硅氧烷等。

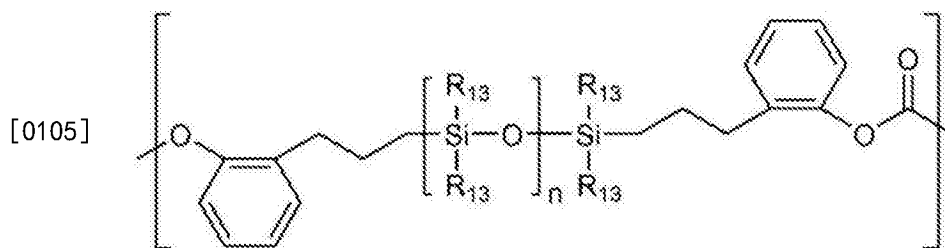
[0100] 基于100重量份的有机环硅氧烷，上述有机二硅氧烷的使用量可以为不小于0.1重量份、或不小于2重量份；并且不大于10重量份，或者不大于8重量份。

[0101] 在此使用的上述酸性催化剂可以包括选自 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $SnCl_4$ 和酸性粘土（漂白土）中的一种或多种。此外，基于100重量份的有机环硅氧烷，酸性催化剂的使用量可以为不小于0.1重量份、不小于0.5重量份、或不小于1重量份；以及不大于10重量份、不大于5重量份、不大于3重量份。

[0102] 当根据本发明的共聚碳酸酯同时包括由化学式3表示的重复单元和由化学式4表示的重复单元时，各个重复单元的含量可以调整以同时提高共聚碳酸酯的各种物理性能。上述重复单元之间的重量比可以为从1:99至99:1。优选地，重量比为从3:97至97:3、从5:95至95:5、从10:90至90:10、或从15:85至85:15，更优选地从20:80至80:20。上述重复单元的重量比对应于硅氧烷化合物的重量比，例如由化学式3-1表示的硅氧烷化合物和由化学式4-1表示的硅氧烷化合物。

[0103] 优选地，由化学式3表示的重复单元由下面化学式3-2表示：

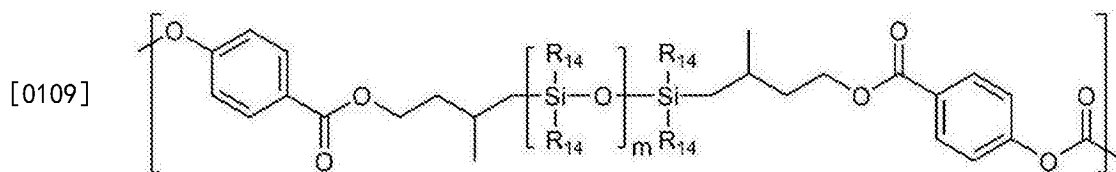
[0104] [化学式3-2]



[0106] 在化学式3-2中， R_{13} 和 n 与前述定义相同。优选地， R_{13} 是甲基。

[0107] 此外，优选地，由化学式4表示的重复单元由下面化学式4-2表示：

[0108] [化学式4-2]



[0110] 在化学式4-2中， R_{14} 和 m 与前述定义相同。优选地， R_{14} 是甲基。

[0111] 优选地，由化学式1表示的重复单元的重量与由化学式3表示的重复单元和由化学式4表示的重复单元中的一种或多种的总重量的重量比（化学式1：（化学式3和/或化学式4））是1:0.001至1:0.2，更优选地是1:0.01至1:0.1。重复单元的重量比与化学式1的重复单元形成中使用的芳族二醇化合物和化学式3和4的重复单元形成中使用的硅氧烷化合物的重量比相对应。

[0112] 共聚碳酸酯

[0113] 根据本发明的共聚碳酸酯包含：i)由化学式1表示的重复单元，ii)由化学式2表示

的重复单元,以及iii)由化学式3表示的重复单元和由化学式4表示的重复单元中的一种或多种。优选地,共聚碳酸酯是无规共聚物。

[0114] 根据本发明的共聚碳酸酯通过包括聚合两种芳族二醇化合物、碳酸酯前体和一种以上的硅氧烷化合物的步骤的制备方法制备。

[0115] 芳族二醇化合物、碳酸酯前体和硅氧烷化合物与前述定义相同。

[0116] 在聚合反应时,基于100wt%的全部的两种芳族二醇化合物、碳酸酯前体和硅氧烷化合物,硅氧烷化合物的使用量可以为不小于0.1wt%、不小于0.5wt%、不小于1wt%、或不小于1.5wt%;而且不大于20wt%、不大于10wt%、不大于7wt%、不大于5wt%、不大于4wt%、不大于3wt%或者不大于2wt%。

[0117] 此外,基于100wt%的全部的两种芳族二醇化合物、碳酸酯前体和硅氧烷化合物,上述两种芳族二醇化合物的使用量可以为不小于40wt%、不小于50wt%、或不小于55wt%;而且不大于80wt%、不大于70wt%、或者不大于65wt%。

[0118] 基于100wt%的全部的两种芳族二醇化合物、碳酸酯前体和硅氧烷化合物,上述碳酸酯前体的使用量可以为不小于10wt%、不小于20wt%、或者不小于30wt%;而且不大于60wt%、不大于50wt%、或者不大于40wt%。

[0119] 此外,作为聚合方法,可以使用界面聚合法作为一个实例。在这种情况下,具有聚合反应在低温和大气压下进行,并可以容易地控制分子量的效果。上述界面聚合反应优选在酸结合剂和有机溶剂的存在下进行。此外,上述界面聚合反应可以包括例如进行预聚合,然后加入偶联剂并再次进行聚合的步骤。在这种情况下,可以获得具有高分子量的共聚碳酸酯。

[0120] 在界面聚合反应中使用的物质没有特别限制只要它们可以使用在聚碳酸酯的聚合反应中即可。其使用量可以根据需要调节。

[0121] 酸结合剂可以包括例如碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠或氢氧化钾,或者胺类化合物例如吡啶。

[0122] 有机溶剂没有特别地限制只要它是通常可以用于聚碳酸酯聚合反应中的溶剂即可。作为一个实施例,可以使用卤代烃,例如二氯甲烷或氯苯。

[0123] 此外,在界面聚合反应中,为了加速反应,还可以使用反应加速剂,例如,诸如三乙胺的叔胺化合物、四正丁基溴化铵或四正丁基溴化磷或季铵化合物或季磷化合物。

[0124] 在界面聚合反应中,反应温度优选是0至40°C,反应时间优选从10分钟至5小时。此外,在界面聚合反应中,pH优选保持在9以上或11以上。

[0125] 此外,界面聚合反应可以通过进一步包含分子量调节剂进行。分子量调节剂可以在引发聚合反应之前、在引发聚合反应中或引发聚合反应之后加入。

[0126] 作为上述分子量调节剂,可以使用单烷基苯酚。作为一个实例,所述单烷基酚是选自对叔丁基苯酚、对枯基苯酚、癸基苯酚、十二烷基苯酚、十四烷基苯酚、十六烷基苯酚、十八烷基苯酚、二十烷基苯酚、二十二烷基苯酚以及三十烷基苯酚中的一种或多种,优选地是对叔丁基苯酚。在这种情况下,调节分子量的效果好。

[0127] 基于100重量份的芳族二醇化合物,上述分子量调节剂的含量例如可以为不小于0.01重量份、不小于0.1重量份、或者不小于1重量份;且不大于10重量份、不大于6重量份、或者不大于5重量份。在该范围内,可以获得需要的分子量。

[0128] 优选地,根据本发明的共聚碳酸酯的重均分子量(g/mol)为1,000至100,000。更优选地,上述重均分子量(g/mol)为不小于15,000、不小于16,000、不小于17,000、不小于18,000、不小于19,000、不小于20,000、不小于21,000、不小于22,000、不小于23,000、不小于24,000、或不小于25,000;并且不大于40,000、不大于39,000、不大于38,000、不大于37,000、不大于36,000、不大于35,000或不大于34,000。

[0129] 此外,优选地,根据本发明的共聚碳酸酯根据ASTM D256(1/8英寸,缺口悬臂梁法)在23℃测定的室温下的冲击强度为700至1100J/m。更优选地,室温下的冲击强度(J/m)不小于750、不小于800、或不小于850。此外,当该值越高时,室温下的冲击强度(J/m)越优异,因此没有限制到任何上限。然而,作为一个实例,可以不高于1050或不高于1000。

[0130] 优选地,根据本发明的共聚碳酸酯根据ASTM D256(1/8英寸,缺口悬臂梁法)在-30℃测定的低温下的冲击强度为600至1000J/m。更具体而言,低温下的冲击强度(J/m)不小于650、不小于700、不小于750、不小于800、不小于850、不小于900或不小于950。此外,当该值越高时,低温下的冲击强度(J/m)越优异,因此没有限定到任何上限。然而,作为一个实施例,可以不高于990、或不高于980。

[0131] 优选地,根据本发明的共聚碳酸酯根据ASTM D1925测定的YI(黄度指数)不高于2。更优选地,YI(黄度指数)不大于1.9、或不大于1.8,并且大于0。

[0132] 此外,优选地,根据本发明的共聚碳酸酯根据ASTM D1238(在300℃和1.2kg的条件下)测定的熔体指数为5至20g/10min。更优选地,熔体指数(g/10min)为不小于6、不小于7、或不小于8;且不大于19、不大于18、不大于17、不大于16、不大于15或不大于14。

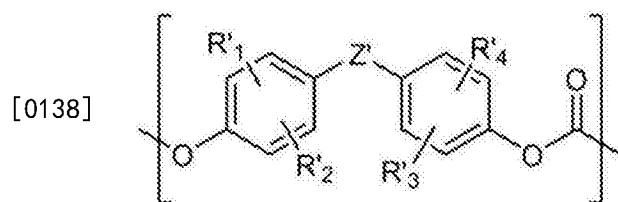
[0133] 此外,本发明提供包含上述共聚碳酸酯和聚碳酸酯的聚碳酸酯组合物。

[0134] 所述共聚碳酸酯可以单独使用,也可以根据与聚碳酸酯一起使用以控制该共聚碳酸酯的物理性能。

[0135] 上述聚碳酸酯与根据本发明的共聚碳酸酯的区别在于聚硅氧烷结构没有引入所述聚碳酸酯的主链中。

[0136] 优选地,上述聚碳酸酯包含由下面化学式5表示的重复单元:

[0137] [化学式5]



[0139] 在化学式5中,

[0140] R'1、R'2、R'3和R'4各自独立地是氢、C1-10烷基、C1-10烷氧基、或卤素,以及

[0141] Z'是未被取代的或被苯基取代的C1-10亚烷基、未被取代的或被C1-10烷基取代的C3-15亚环烷基、O、S、SO、SO2或CO。

[0142] 此外,优选地,上述聚碳酸酯具有15,000至35,000g/mol的重均分子量。更优选地,上述重均分子量(g/mol)不小于20,000、不小于21,000、不小于22,000、不小于23,000、不小于24,000、不小于25,000、不小于26,000、不小于27,000或不小于28,000。此外,上述重均分子量(g/mol)为不大于34,000、不大于33,000或不大于32,000。

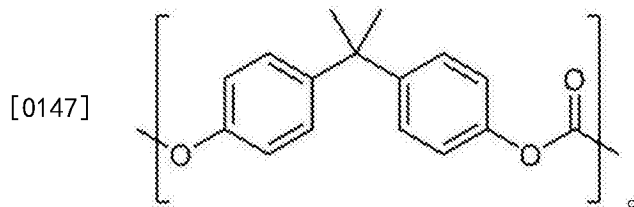
[0143] 由化学式5表示的重复单元通过芳族二醇化合物和碳酸酯前体反应形成。可以在

此使用的芳族二醇化合物和碳酸酯前体与前述用于化学式1表示的重复单元的芳族二醇化合物和碳酸酯前体相同。

[0144] 优选地,化学式5中的R'1、R'2、R'3、R'4和Z'分别与前述化学式1中的R1、R2、R3、R4和Z相同。

[0145] 此外,优选地,由化学式5表示的重复单元由下面的化学式5-1表示:

[0146] [化学式5-1]



[0148] 在聚碳酸酯组合物中,共聚碳酸酯和聚碳酸酯的重量比优选为从99:1至1:99、更优选地为从90:10至50:50、并且最优选地为从80:20至60:40。

[0149] 此外,本发明提供一种含有上述共聚碳酸酯或聚碳酸酯组合物的制品。

[0150] 优选地,上述制品是注射成型制品。此外,所述制品还可以包含例如选自抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、塑化剂、抗静电剂、成核剂、阻燃剂、润滑剂、抗冲击增强剂、荧光增白剂、紫外吸收剂、颜料和染料中的一种或多种。

[0151] 用于制备制品的方法可以包括以下步骤:使用混合机混合根据本发明的共聚碳酸酯和诸如抗氧化剂的添加剂,使用挤出机使混合物挤出成型以制造颗粒,干燥颗粒,然后使用注模机注射经干燥的颗粒。

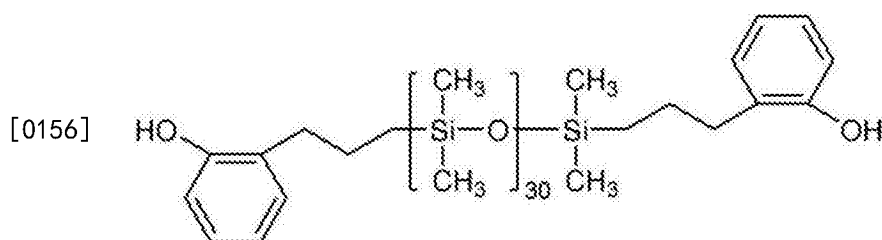
[0152] 有益效果

[0153] 如前所述,由于根据本发明的共聚碳酸酯引入特定的结构,因此具有同时提高低温冲击强度、YI(黄度指数)和MI(熔体指数)的效果。

具体实施方式

[0154] 下面,将提供优选实施方案以帮助理解本发明的公开内容。然而,提供这些实施例仅用于说明本发明,而不应该解释为将本发明限制到这些实施例。

[0155] 制备实施例1:制备聚有机硅氧烷(AP-30)

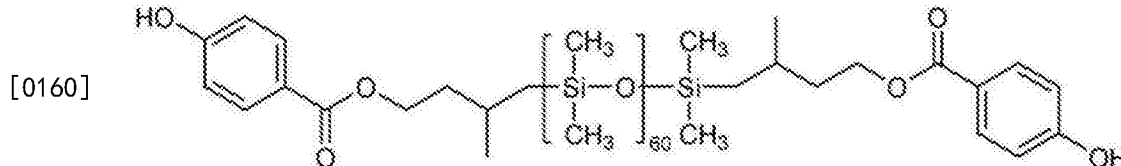


[0157] 将42.5g(142.8mmol)的八甲基环四硅氧烷和2.26g(16.8mmol)的四甲基二硅氧烷混合。然后将混合物和1重量份(相对于100重量份的八甲基环四硅氧烷)的酸性粘土(DC-A3)一起放入3L烧瓶中,并在60℃下反应4小时。反应完成后,使用乙酸乙酯稀释反应产物并使用硅藻土快速过滤。如此制备的未改性聚有机硅氧烷的重复单元(n)通过¹H NMR证实是30。

[0158] 将9.57g(71.3mmol)的2-烯丙基苯酚和0.01g(50ppm)的Karstedt铂催化剂加入到

所得到的末端未改性聚有机硅氧烷中并在90℃反应3小时。反应完成后,在120℃和1托的条件下通过进行蒸发除去未反应的聚有机硅氧烷。由此制备的末端改性聚有机硅氧烷被命名为AP-30。AP-30是浅黄色油,使用Varian500MHz通过¹H NMR证实重复单元(n)为30,而且不需要进一步纯化。

[0159] 制备实施例2:制备聚有机硅氧烷(MB-60)



[0161] 将47.60g(160mmol)的八甲基环四硅氧烷和1.5g(11mmol)的四甲基二硅氧烷混合。然后将混合物和1重量份(相对于100重量份的八甲基环四硅氧烷)的酸性粘土(DC-A3)一起加入3L烧瓶中,并在60℃下反应4小时。反应完成后,使用乙酸乙酯稀释反应产物并使用硅藻土快速过滤。如此制备的末端未改性聚有机硅氧烷的重复单元(m)通过¹H NMR证实是60。

[0162] 将6.13g(29.7mmol)的3-甲基-3-丁烯基4-羟基苯甲酸酯和0.01g(50ppm)的Karstedt铂催化剂加入到所得到的末端未改性聚有机硅氧烷中并在90℃反应3小时。反应完成后,在120℃和1托的条件下通过进行蒸发除去未反应的硅氧烷。由此制备的末端改性聚有机硅氧烷被命名为MB-60。MB-60是浅黄色油,使用Varian 500MHz通过¹H NMR证实重复单元(m)为60,而且不需要进一步纯化。

[0163] 实施例1

[0164] 将978.4g的双酚A(BPA)、3.927g的BPDA(双(4-(2-(4-羟基苯基)丙烷-2-基)苯基)癸二酸二酯)、1,620g的32%的NaOH水溶液以及7,500g的蒸馏水加入到20L玻璃反应器中。在证实BPA在氮气气氛下完全溶解后,加入3,670g的二氯甲烷、17.9g的对叔丁基苯酚(PTBP)以及44.028g的先前制备的聚有机硅氧烷和4.892g的制备实施例2的聚有机硅氧烷(MB-60)并混合。向该混合物中滴加3,850g的溶解有542.5g三光气的二氯甲烷1小时。此时,NaOH水溶液保持在pH12。在滴加完成后,使反应产物老化15分钟,将195.7g的三乙胺溶解在二氯甲烷中并加入其中。10分钟后,使用1N盐酸水溶液将pH调节到3,然后用蒸馏水洗涤三次。接下来,分离二氯甲烷相,然后在甲醇中沉淀以得到粉末形式的共聚碳酸酯树脂。

[0165] 实施例2至6和对比实施例1至4

[0166] 除了以下面表1所示的含量使用反应物质外,以与实施例1的相同方法制备共聚碳酸酯树脂。

[0167] [表1]

[0168]

	BPA(g)	BPDA(g)	AP-30(g)	MB-60(g)
实施例 1	978.4	3.927	44.028	4.892
实施例 2	974.4	14.66	43.848	4.872
实施例 3	961.8	48.17	43.281	4.809
实施例 4	974.4	14.66	46.284	2.436
实施例 5 ¹⁾	974.4	14.66	43.281	4.809
实施例 6	974.4	14.66	43.848	4.872
对比实施例 1	979.9	-	-	-
对比实施例 2	961.8	-	41.031	4.559
对比实施例 3	969.0	29.06	-	-
对比实施例 4	979.9	-	48.995	-
1) 使用 31.92 g 的 PTBP				

[0169] 试验实施例:确定共聚碳酸酯的特性

[0170] 在实施例和对比实施例中制备的共聚碳酸酯的重均分子量使用Agilent1200系列和PC标准通过GPC测量。

[0171] 此外,相对于1重量份的实施例和对比实施例中制备的各个共聚碳酸酯,向其中加入0.050重量份的三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯、0.010重量份的十八基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯以及0.030重量份的季戊四醇四硬脂酸酯,使用配有孔的Φ30mm双螺杆挤出机对所得到的混合物造粒,使用注模机N-20C(由JSW,Ltd.制造)在300℃的料筒温度和80℃的成型温度下注射成型以制备需要的试样。

[0172] 上述试样的特性通过下面的方法确定,结果显示在下面表2中。

[0173] 1)室温冲击强度:根据ASTM D256(1/8英寸,缺口悬臂梁)在23℃下测量。

[0174] 2)低温冲击强度:根据ASTM D256(1/8英寸,缺口悬臂梁)在-30℃下测量。

[0175] 3)YI(黄度指数):通过注射成型制备试样(宽度/长度/厚度=60mm/40mm/3mm)并且根据ASTM D1925使用Color-Eye 7000A(由X-Rite Ltd.制造)测量YI(黄度指数)。测量条件如下。

[0176] -测量温度:室温(23℃)

[0177] -孔径尺寸:大孔径(Large area of view)

[0178] -测量方法:在光谱范围(360nm至750nm)内测量透光率

[0179] 4)熔体指数(MI):根据ASTM D1238测量(300℃和1.2kg的条件)。

[0180] [表2]

[0181]

	Mw (g/mol)	室温冲击强度 (J/m)	低温冲击强度 (J/m)	YI	MI (g/10 min)
实施例 1	34000	1000	980	1.79	6.1
实施例 2	34000	960	924	1.78	7.5
实施例 3	34000	890	830	1.75	13.2
实施例 4	34000	840	635	1.76	7.2
实施例 5	27000	780	600	1.69	19.3
实施例 6	34000	834	685	1.79	8.3
对比实施例 1	34000	950	190	1.75	5.7
对比实施例 2	34000	1090	980	5.9	4.1
对比实施例 3	34000	820	230	0.93	14.4
对比实施例 4	34000	890	484	5.3	4.2