



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108884221 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 22

(21) 申请号 201780021178.6

(22) 申请日 2017.10.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108884221 A

(43) 申请公布日 2018.11.23

(30) 优先权数据
10-2016-0136729 2016.10.20 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2017/011409 2017.10.16

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/074796 KO 2018.04.26

(73) 专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

(72) 发明人 朴正濬 黄英荣 洪武镐 潘亨旻
李琪载

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 张培源 庞东成

(51) Int.Cl.
C08G 64/18 (2006.01)
C08G 64/04 (2006.01)
C08G 77/448 (2006.01)
C08G 77/24 (2006.01)
C08G 64/22 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105899575 A, 2016.08.24
CN 105899576 A, 2016.08.24
CN 105980446 A, 2016.09.28
D. O. Anashkin et al..Fluorine-Containing Poly (carbonate-block-siloxane) Copolymers.《Polymer Science, Ser. B》.2012,第54卷(第1-2期),第94-98页.

审查员 王海

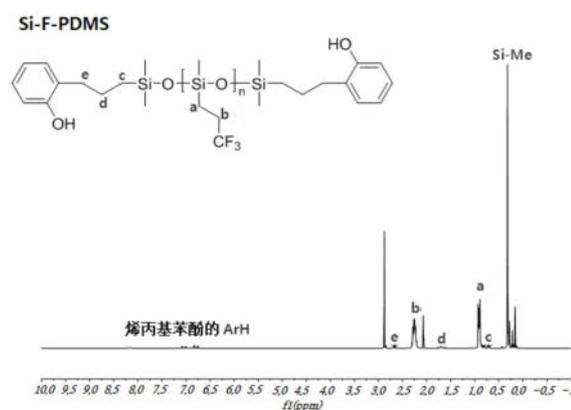
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

共聚碳酸酯和包含该共聚碳酸酯的组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种同时具有改善的低温冲击强度和YI (黄色指数) 的共聚碳酸酯和包含该共聚碳酸酯的组合物。



1. 一种共聚碳酸酯,其由以下第一重复单元、第二重复单元和第三重复单元组成:
 芳香族聚碳酸酯类第一重复单元,
 具有至少一个硅氧烷键的芳香族聚碳酸酯类第二重复单元,以及
 具有至少一个包含氟取代的 C_{1-15} 烷基的硅氧烷键的芳香族聚碳酸酯类第三重复单元,
 其中,所述共聚碳酸酯根据ASTM D1925的黄色指数YI为1至3.9,并且根据ASTM D256以
 1/8英寸,缺口悬臂梁式在 -30°C 下测量的低温冲击强度为750J/m至1000J/m,

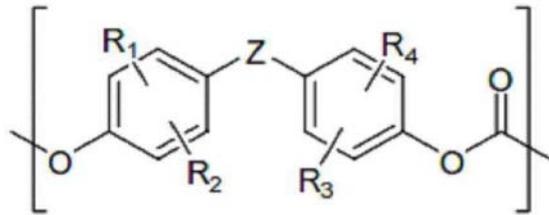
其中,所述第一重复单元由下面的化学式1表示,

所述第二重复单元由下面的化学式2表示,

所述第三重复单元由下面的化学式3-2表示,

其中,所述第二重复单元与所述第三重复单元的重量比为99:1至80:20,

[化学式1]

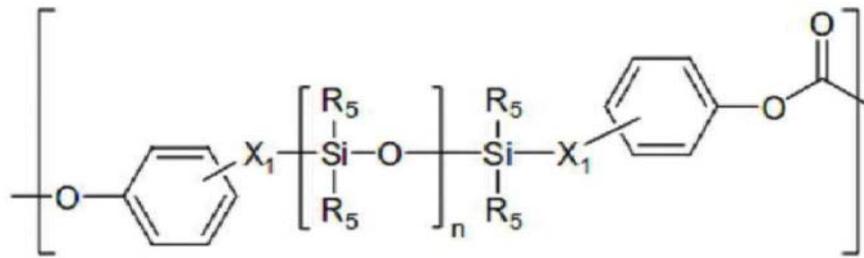


在化学式1中,

R_1 至 R_4 各自独立地是氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基或卤素,并且

Z是未被取代或被苯基取代的 C_{1-10} 亚烷基、未被取代或被 C_{1-10} 烷基取代的 C_{3-15} 亚环烷基、O、S、SO、 SO_2 或CO,

[化学式2]



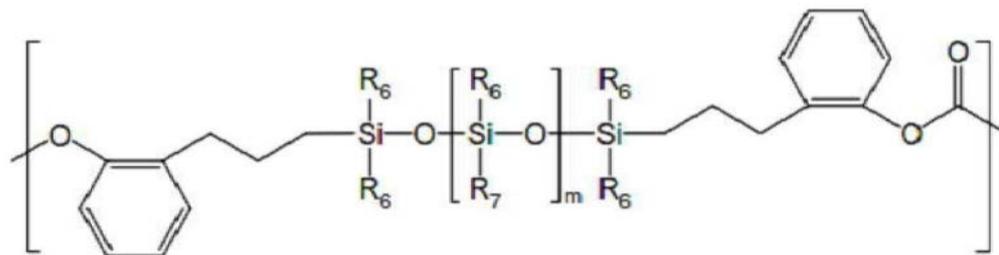
在化学式2中,

各个 X_1 独立地是 C_{1-10} 亚烷基,

各个 R_5 独立地是氢;或 C_{1-15} 烷基,并且

n是10至200的整数,

[化学式3-2]



在化学式3-2中,

各个 R_6 是甲基，

R_7 是 $-(CH_2)_2CF_3$ ，

并且

m 是1至200的整数。

2. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯，

其中，所述共聚碳酸酯根据ASTM D256以1/8英寸，缺口悬臂梁式在23℃下测量的室温冲击强度为800J/m至1100J/m。

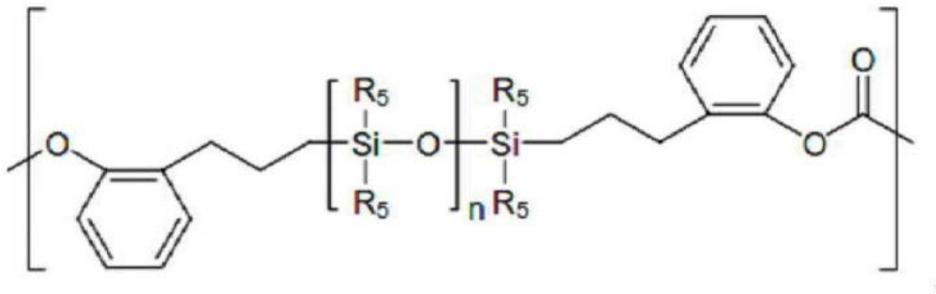
3. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯，

其中，重均分子量为1,000g/mol至100,000g/mol。

4. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯，

其中，由化学式2表示的所述第二重复单元由下面的化学式2-2表示：

[化学式2-2]



5. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯，

其中， n 是10至50的整数。

6. 根据权利要求1所述的共聚碳酸酯，

其中， m 是30至70的整数。

7. 一种聚碳酸酯组合物，包含根据权利要求1至6中任意一项所述的共聚碳酸酯，以及聚碳酸酯。

8. 根据权利要求7所述的聚碳酸酯组合物，

其中，所述聚碳酸酯的主链中未引入聚硅氧烷结构。

共聚碳酸酯和包含该共聚碳酸酯的组合物

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2016年10月20日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2016-0136729的权益,该申请的公开内容通过引用全部并入本说明书中。

[0003] 本公开涉及一种同时具有改善的低温冲击强度和YI(黄色指数)的共聚碳酸酯和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的芳香族二元醇与诸如光气的碳酸酯前体的缩聚制备,并且具有优异的冲击强度、尺寸稳定性、耐热性和透明度。因此,聚碳酸酯树脂具有广泛用途的应用,如电子和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到更多的不同领域,已经进行许多研究以通过使彼此具有不同结构的两种以上的芳香族二元醇化合物共聚并且在聚碳酸酯的主链中引入具有不同结构的单元来得到所需的物理性能。

[0006] 特别地,已经进行在聚碳酸酯的主链中引入聚硅氧烷结构的研究,但是,这些技术大多具有生产成本低和当提高冲击强度特别是低温冲击强度时诸如YI(黄色指数)的其它性能降低的缺点。

[0007] 因此,本发明人已经研究通过解决上述缺点而使共聚碳酸酯树脂同时具有改善的低温冲击强度和YI(黄色指数),并且发现,如下所述,在聚碳酸酯的主链中引入特定的聚硅氧烷结构的共聚碳酸酯满足上述条件,从而完成本发明。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本公开的一个目的是提供一种同时具有改善的低温冲击强度和YI(黄色指数)的共聚碳酸酯。

[0010] 本公开的另一目的是提供一种包含该共聚碳酸酯的组合物。

[0011] 技术方案

[0012] 为了实现上述目的,本公开提供一种共聚碳酸酯,包含:芳香族聚碳酸酯类第一重复单元,具有至少一个硅氧烷键的芳香族聚碳酸酯类第二重复单元,以及具有至少一个包含氟取代的C₁₋₁₅烷基的硅氧烷键的芳香族聚碳酸酯类第三重复单元,

[0013] 其中,所述共聚碳酸酯根据ASTM D1925的YI(黄色指数)为1至3.9,并且根据ASTM D256(1/8英寸,缺口悬臂梁式)在-30℃下测量的低温冲击强度为700J/m至1000J/m。

[0014] 优选地,YI(黄色指数)为1以上、1.5以上、2以上、2.2以上、2.3以上或2.5以上,并且为3.9以下、3.8以下或3.7以下。

[0015] 优选地,低温冲击强度(J/m)为700以上、710以上、720以上、730以上、740以上或750以上。此外,没有特定的上限,因为更高的低温冲击强度可以评价为更好。然而,例如,上

限可以为970以下、960以下或950以下。

[0016] 优选地,根据本公开的共聚碳酸酯根据ASTM D256 (1/8英寸,缺口悬臂梁式)在23℃下测量的室温冲击强度为800J/m至1100J/m。更优选地,室温冲击强度(J/m)为810以上、820以上、830以上、840以上或850以上。此外,没有特定的上限,因为更高的室温冲击强度可以评价为更好。然而,例如,上限可以为1050以下、1040以下、1030以下、1020以下、1010以下、1000以下或990以下。

[0017] 此外,所述共聚碳酸酯的重均分子量(g/mol)为1,000至100,000,优选为10,000至50,000,更优选为20,000至40,000,还更优选为25,000至35,000。

[0018] 所述聚合碳酸酯树脂通过诸如双酚A的芳香族二元醇与诸如光气的碳酸酯前体的缩聚制备,并且其本身具有优异的机械性能,但是,根据应用领域其需要同时满足多种物理性能。特别地,所述聚合碳酸酯树脂可以通过改变聚合碳酸酯树脂的结构来改善特定的物理性能。然而,在大多数情况下,当改善一种物理性能时,其它性能劣化。

[0019] 因此,除了常规的聚碳酸酯结构之外,本公开引入具有至少一个硅氧烷键的重复单元和具有至少一个包含氟取代的C₁₋₁₅烷基的硅氧烷键的重复单元以改善低温冲击强度和YI(黄色指数)。通过引入第二重复单元和第三重复单元,可以改善聚碳酸酯的多种物理性能而不使其它物理性能劣化。

[0020] 下文中,将更详细地描述根据本公开的一个具体实施方案的共聚碳酸酯和包含该共聚碳酸酯的组合物。

[0021] 第一重复单元

[0022] 芳香族聚碳酸酯类第一重复单元形成根据本公开的共聚碳酸酯树脂的基本结构,并且通过使芳香族二元醇化合物与碳酸酯前体反应形成。所述第一重复单元可以由下面的化学式1表示:

[0023] [化学式1]



[0025] 在化学式1中,

[0026] R₁至R₄各自独立地是氢、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基或卤素,并且

[0027] Z是未被取代或被苯基取代的C₁₋₁₀亚烷基、未被取代或被C₁₋₁₀烷基取代的C₃₋₁₅亚环烷基、O、S、SO、SO₂或CO。

[0028] 在化学式1中,优选地,R₁至R₄各自独立地是氢、甲基、氯或溴。

[0029] 此外,Z优选地是未被取代或被苯基取代的直链或支链C₁₋₁₀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-苯基乙烷-1,1-二基、或二苯基亚甲基。此外,优选地,Z是环己烷-1,1-二基、O、S、SO、SO₂或CO。

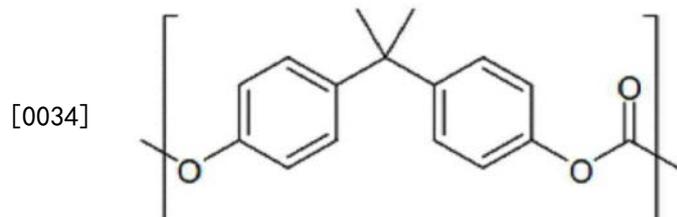
[0030] 优选地,由化学式1表示的重复单元可以衍生自选自双(4-羟苯基)甲烷、双(4-羟苯基)醚、双(4-羟苯基)砜、双(4-羟苯基)亚砜、双(4-羟苯基)硫醚、双(4-羟苯基)甲酮、1,1-双(4-羟苯基)乙烷、双酚A、2,2-双(4-羟苯基)丁烷、1,1-双(4-羟苯基)环己烷、2,2-双

(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-羟苯基)-1-苯基乙烷、双(4-羟苯基)二苯基甲烷和 α, ω -双[3-(邻羟苯基)丙基]聚二甲基硅氧烷中的一种或多种芳香族二元醇化合物。

[0031] 作为本文中使用的“衍生自芳香族二元醇化合物”是指使芳香族二元醇化合物的羟基与碳酸酯前体反应以形成由化学式1表示的重复单元。

[0032] 例如,当使作为芳香族二元醇化合物的双酚A与作为碳酸酯前体的三光气聚合时,由化学式1表示的重复单元由下面的化学式1-1表示:

[0033] [化学式1-1]

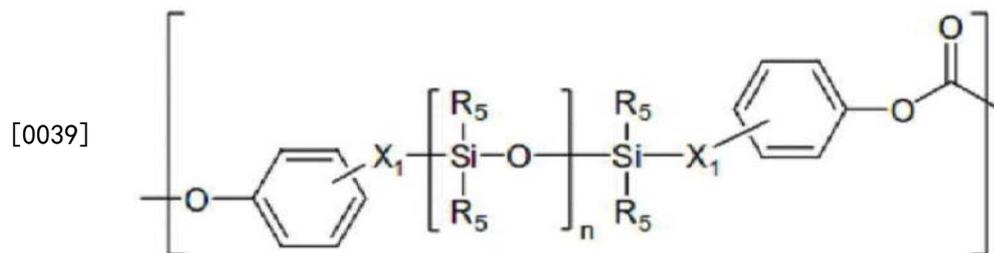


[0035] 本文中使用的碳酸酯前体可以包括选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二环己酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸双(氯苯基)酯、碳酸二间甲酚酯、碳酸二萘酯、碳酸双(联苯)酯、光气、三光气、双光气、溴光气和双卤代甲酸酯中的一种或多种。优选地,可以使用三光气或光气。

[0036] 第二重复单元

[0037] 可以将具有至少一个硅氧烷键的芳香族聚碳酸酯类第二重复单元引入到共聚碳酸酯中以改善各种物理性能。所述第二重复单元可以由下面的化学式2表示:

[0038] [化学式2]



[0040] 在化学式2中,

[0041] 各个 X_1 独立地是 C_{1-10} 亚烷基,

[0042] 各个 R_5 独立地是氢;未被取代或被环氧乙烷基、被环氧乙烷基取代的 C_{1-10} 烷氧基、或 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,并且

[0043] n 是10至200的整数。

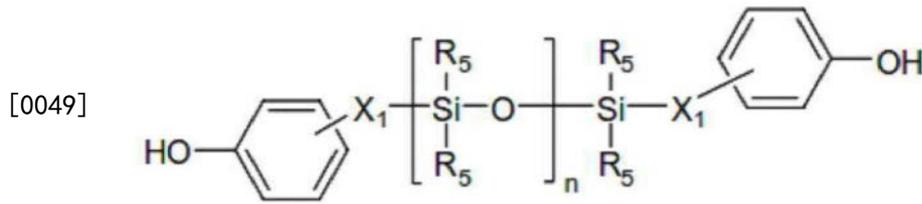
[0044] 在化学式2中,各个 X_1 独立地优选地是 C_{2-10} 亚烷基、更优选地是 C_{2-4} 亚烷基,最优选地是丙烷-1,3-二基。

[0045] 此外,优选地,各个 R_5 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,各个 R_5 独立地优选地是 C_{1-10} 烷基,更优选地是 C_{1-6} 烷基,还优选地是 C_{1-3} 烷基,最优选地是甲基。

[0046] 优选地, n 为 10 以上、15 以上、20 以上、25 以上、30 以上、31 以上或 32 以上, 且为 50 以下、45 以下、40 以下、39 以下、38 以下或 37 以下的整数。

[0047] 由化学式 2 表示的重复单元衍生自由下面的化学式 2-1 表示的硅氧烷化合物:

[0048] [化学式 2-1]



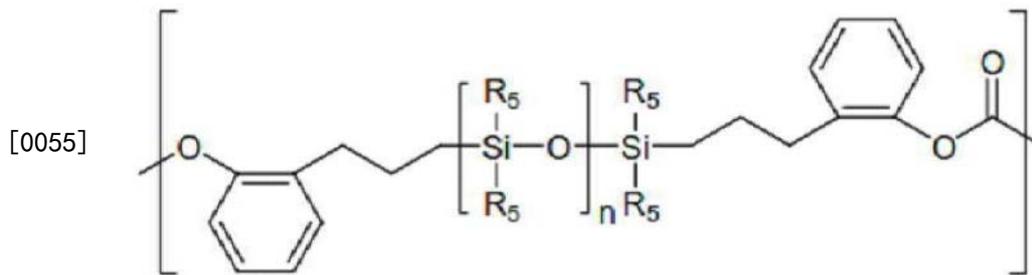
[0050] 在化学式 2-1 中,

[0051] X_1 、 R_5 和 n 与先前定义的相同。

[0052] 作为本文中使用的“衍生自硅氧烷化合物”是指各个硅氧烷化合物的羟基与碳酸酯前体反应以形成由化学式 2 表示的重复单元。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描述的那些碳酸酯前体相同。

[0053] 优选地, 所述由化学式 2 表示的重复单元由下面的化学式 2-2 表示:

[0054] [化学式 2-2]

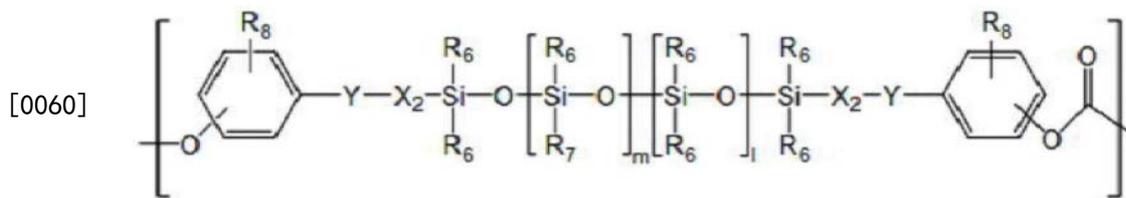


[0056] 在化学式 2-2 中, R_5 和 n 与先前定义的相同。优选地, R_5 是甲基。

[0057] 第三重复单元

[0058] 可以将具有至少一个包含氟取代的 C_{1-15} 烷基的硅氧烷键的芳香族聚碳酸酯类第三重复单元引入到共聚碳酸酯中以改善 YI。所述第三重复单元可以由下面的化学式 3 表示:

[0059] [化学式 3]



[0061] 在化学式 3 中,

[0062] 各个 X_2 独立地是 C_{1-10} 亚烷基,

[0063] 各个 Y 独立地是单键或 COO ,

[0064] 各个 R_6 独立地是氢; 未被取代或被环氧乙烷基、被环氧乙烷基取代的 C_{1-10} 烷氧基、或 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,

[0065] R_7 是被 1 至 3 个氟取代的 C_{1-15} 烷基,

[0066] 各个 R_8 独立地是氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{6-20} 芳基、羟基或卤素, 并且

[0067] m和1各自独立地是1至200的整数。

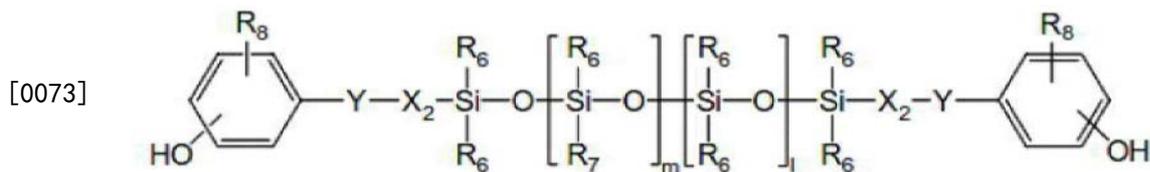
[0068] 在化学式3中,优选地,各个 R_6 独立地是氢、甲基、乙基、丙基、3-苯基丙基、2-苯基丙基、3-(环氧乙烷基甲氧基)丙基、氟、氯、溴、碘、甲氧基、丙氧基、烯丙基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基、或萘基。此外,优选地,各个 R_6 独立地是 C_{1-10} 烷基,更优选地是 C_{1-6} 烷基,还优选地是 C_{1-3} 烷基,最优选地是甲基。

[0069] 此外, R_7 优选地是 $-(CH_2)_pCH_qF_r$,其中,p是0至10的整数,q和r各自独立地是0至3的整数,并且 $q+r$ 是3。

[0070] 优选地,m与1的和是30以上、35以上、40以上、45以上、46以上、47以上或48以上,并且是70以下、65以下、60以下、55以下、54以下或53以下的整数。

[0071] 所述由化学式3表示的重复单元衍生自由下面的化学式3-1表示的硅氧烷化合物:

[0072] [化学式3-1]

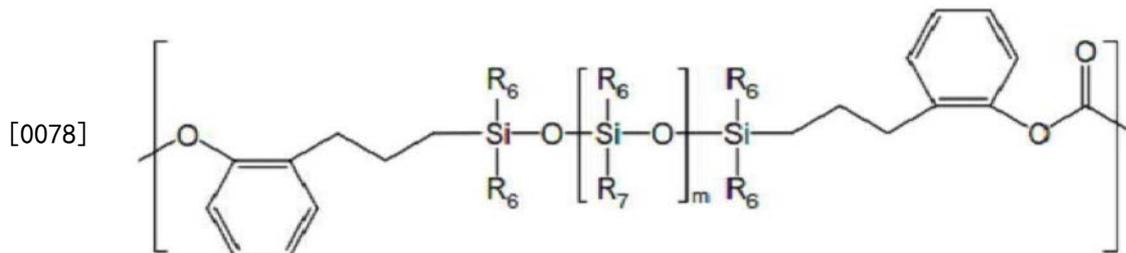


[0074] 在化学式3-1中,

[0075] X_2 、Y、 R_6 至 R_8 、m和1与先前定义的相同。

[0076] 优选地,所述由化学式3表示的重复单元由下面的化学式3-2表示:

[0077] [化学式3-2]



[0079] 在化学式3-2中,

[0080] R_6 至 R_7 和m与先前定义的相同。优选地, R_6 是甲基,并且 R_7 是 $-(CH_2)_2CF_3$ 。

[0081] 共聚碳酸酯

[0082] 根据本公开的共聚碳酸酯包含第一重复单元、第二重复单元和第三重复单元,并且优选地包含由化学式1表示的重复单元、由化学式2表示的重复单元和由化学式3表示的重复单元。优选地,所述共聚碳酸酯是无规共聚物。

[0083] 此外,通过控制各个重复单元的含量可以同时改善共聚碳酸酯的多种性能。所述具有至少一个硅氧烷键的芳香族聚碳酸酯类第二重复单元和具有至少一个包含氟取代的 C_{1-15} 烷基的硅氧烷键的芳香族聚碳酸酯类第三重复单元之间的重量比可以是99:1至1:99。优选地,所述重量比是99:1至70:30,更优选地是99:1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2-1表示的硅氧烷化合物和由化学式3-1表示的硅氧烷化合物。

[0084] 根据本公开的共聚碳酸酯可以通过包括聚合芳香族二元醇化合物、碳酸酯前体和两种硅氧烷化合物的步骤的方法来制备。

[0085] 芳香族二元醇化合物、碳酸酯前体和硅氧烷化合物与先前定义的相同。

[0086] 此外,聚合可以通过界面聚合法进行。在这种情况下,具有聚合反应可以在大气压力和低温下进行的优点,并且容易控制分子量。界面聚合优选地在酸结合剂和有机溶剂的存在下进行。此外,界面聚合可以包括,例如,预聚合,然后引入偶联剂,然后再次聚合。在这种情况下,可以得到高分子量的共聚碳酸酯。

[0087] 对在界面聚合中使用的物质没有特别限制只要其可以在聚碳酸酯的聚合中使用即可,并且其量可以根据需要调整。

[0088] 例如,酸结合剂可以是诸如氢氧化钠或氢氧化钾的碱金属氢氧化物、或者诸如吡啶的胺化合物。

[0089] 对有机溶剂没有特别限制只要其是可以在聚碳酸酯的聚合中常规使用的溶剂即可。例如,可以使用如二氯甲烷或氯苯的卤代烃。

[0090] 此外,还可以使用反应促进剂,例如,诸如三乙胺、四正丁基溴化铵和四正丁基溴化磷的叔胺化合物,季铵化合物或季磷化合物以促进界面聚合反应。

[0091] 反应温度优选为0°C至40°C,并且反应时间优选为10分钟至5小时。此外,在界面聚合反应过程中pH优选地保持在9以上或11以上。

[0092] 此外,界面聚合还可以包含分子量调节剂来进行。所述分子量调节剂可以在引发聚合之前、在引发聚合过程中或在引发聚合之后添加。

[0093] 作为上述分子量调节剂,可以使用单烷基苯酚。所述分子量调节剂可以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、二十二烷基苯酚和三十烷基苯酚中的一种或多种。优选地,是对叔丁基苯酚,并且在这种情况下,控制分子量的效果大。

[0094] 基于100重量份的所述芳香族二元醇化合物,所述分子量调节剂的含量为,例如,0.01重量份以上、0.1重量份以上或1重量份以上,并且为10重量份以下、6重量份以下或5重量份以下。在此范围内,可以得到所需的分子量。

[0095] 聚碳酸酯组合物

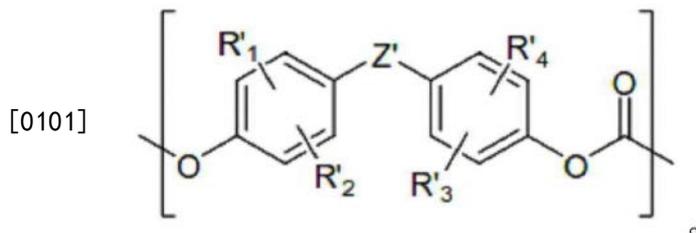
[0096] 此外,本公开提供一种包含上述共聚碳酸酯和聚碳酸酯的聚碳酸酯组合物。

[0097] 可以单独使用共聚碳酸酯,但是,根据需要其可以与聚碳酸酯一起使用以控制共聚碳酸酯的物理性能。

[0098] 上述聚碳酸酯与根据本公开的共聚碳酸酯的区别在于,在聚碳酸酯的主链中未引入聚硅氧烷结构。

[0099] 优选地,上述聚碳酸酯包含由下面的化学式4表示的重复单元:

[0100] [化学式4]



[0102] 在化学式4中,

[0103] R'₁至R'₄各自独立地是氢、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基或卤素,并且

[0104] Z' 是未被取代或被苯基取代的 C_{1-10} 亚烷基、未被取代或被 C_{1-10} 烷基取代的 C_{3-15} 亚环烷基、O、S、SO、SO₂或CO。

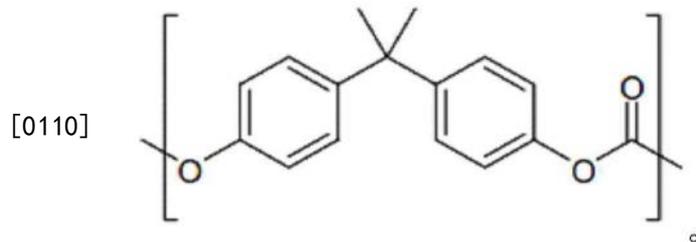
[0105] 此外,上述聚碳酸酯的重均分子量优选是1,000g/mol至100,000g/mol,更优选是10,000g/mol至35,000g/mol。

[0106] 所述由化学式4表示的重复单元通过使芳香族二元醇化合物与碳酸酯前体反应形成。此处可以使用的芳香族二元醇化合物和碳酸酯前体与用于由化学式1表示的重复单元的先前描述相同。

[0107] 优选地,化学式4中的R'₁至R'₄和Z' 分别与用于化学式1中的R₁至R₄和Z的先前描述相同。

[0108] 此外,优选地,所述由化学式4表示的重复单元由下面的化学式4-1表示:

[0109] [化学式4-1]



[0111] 此外,所述聚碳酸酯组合物还可以包含选自抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、增塑剂、抗静电剂、成核剂、阻燃剂、润滑剂、冲击增强剂、荧光增白剂、紫外线吸收剂、颜料和染料中的一种或多种。

[0112] 此外,本公开提供一种包含上述聚碳酸酯组合物的制品。优选地,所述制品是注塑制品。

[0113] 所述制品的制备方法可以包括如下步骤:根据需要,使用混合器混合根据本公开的聚碳酸酯组合物和添加剂,用挤出机将混合物挤出成型以生成颗粒,干燥颗粒,然后使用注塑机注射干燥后的颗粒。

[0114] 如上所述,根据本公开的共聚碳酸酯可以在聚碳酸酯的主链中引入特定的聚硅氧烷结构,从而改善聚碳酸酯的耐化学性,同时保持优异的物理性能。

附图说明

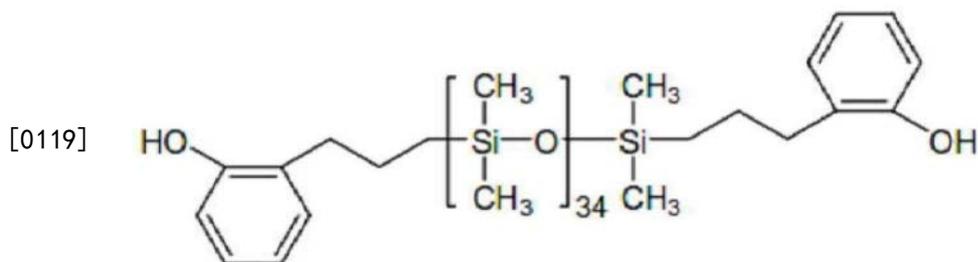
[0115] 图1是制备例2中制备的化合物的¹H NMR图像;

[0116] 图2是制备例1中制备的化合物的¹H NMR图像(上部)和实施例1中使用该化合物制备的共聚碳酸酯的¹H NMR图像(下部)。

具体实施方式

[0117] 将参照下面的实施例更详细地描述本发明。然而,下面的实施例仅用于说明的目的,并且本发明不旨在通过下面的实施例来限制。

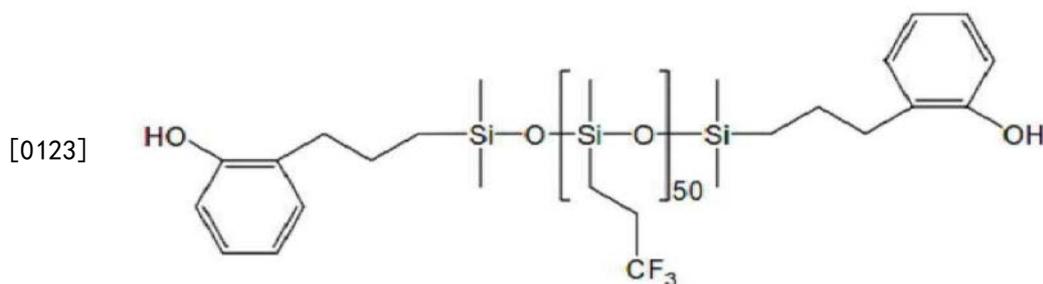
[0118] 制备例1:AP-PDMS (n=34)



[0120] 将47.60g (160mmol) 的八甲基环四硅氧烷与2.40g (17.8mmol) 的四甲基二硅氧烷混合。然后,相对于100重量份的八甲基环四硅氧烷,将混合物与1重量份的酸性粘土(DC-A3)一起加入到3L烧瓶中,并且在60℃下反应4小时。反应完成后,用乙酸乙酯稀释反应产物并使用硅藻土快速过滤。通过¹H NMR确定由此制备的未改性的聚有机硅氧烷的重复单元(n)为34。

[0121] 向得到的末端未改性的聚有机硅氧烷中加入4.81g (35.9mmol) 的2-烯丙基苯酚和0.01g (50ppm) 的Karstedt铂催化剂并且在90℃下反应3小时。反应完成后,在120℃和1托的条件下通过进行蒸发来除去未反应的硅氧烷。将由此制备的末端改性的聚有机硅氧烷指定为AP-PDMS (n=34)。AP-PDMS为淡黄色油并且使用Varian 500MHz通过¹H NMR确定重复单元(n)为34,并且不需要进一步纯化。

[0122] 制备例2:Si-F-PDMS (m+1=50)



[0124] 将总计37.50g的八甲基环四硅氧烷和聚(甲基-三氟丙基)二甲基硅氧烷与2.40g (17.8mmol) 的四甲基二硅氧烷混合,相对于100重量份的八甲基环四硅氧烷和聚(甲基-三氟丙基)二甲基硅氧烷,将混合物与1重量份的酸性粘土(DC-A3)一起加入到3L烧瓶中,并且在60℃下反应4小时。反应完成后,用乙酸乙酯稀释反应产物并且使用硅藻土快速过滤。通过¹H NMR确定由此制备的末端未改性的聚有机硅氧烷的重复单元(m与1的和)为50。

[0125] 向得到的末端未改性的聚有机硅氧烷中加入0.01g (50ppm) 的Karstedt铂催化剂并且在90℃下反应1小时。然后,向其中进一步加入4.81g (35.9mmol) 的2-烯丙基苯酚并且反应3小时。反应完成后,在120℃和1托的条件下通过进行蒸发来除去未反应的硅氧烷。以这种方式得到液体型的淡黄色透明的末端改性的聚有机硅氧烷。

[0126] 此后,将1000mL (基于液体相) 的氯仿(CHCl₃) 加入到可回流的2,000mL的三颈烧瓶中,并且在保持氮气气氛的同时在室温(20℃至26℃)下经1小时缓慢地溶解7.1g的对苯二甲酰氯。然后,向其中加入25g的三乙胺并反应1小时。向其中加入175g的末端改性的聚有机硅氧烷,并充分反应以制备由上式表示的化合物,并且其通过¹H NMR确定。

[0127] 实施例1

[0128] 将1784g的水、385g的NaOH和232g的BPA(双酚A)在N₂气氛下加入到聚合反应器中,并且混合和溶解。将4.3g的PTBP(对叔丁基苯酚)、16.7g的制备例1中制备的AP-PDMS (n=

34)和0.17g的Si-F-PDMS ($m+1=50$) (重量比为99:1) 溶解在MC(二氯甲烷)中,并且加入到反应器中。此后,将128g的TPG(三光气)溶解在MC中,并且将其加入到反应器中以在保持pH在11或更高的同时进行反应1小时。10分钟后,将46g的TEA(三乙胺)加入到反应器中以进行偶联反应。在1小时20分钟的总反应时间后,将pH降低至4以除去TEA并且用蒸馏水洗涤3次以将得到的聚合物的pH调节至6至7、中性。将上面得到的聚合物在甲醇和己烷的混合溶液中再沉淀,然后在120°C下干燥以得到最终的共聚碳酸酯。

[0129] 实施例2

[0130] 除了以16g的量使用AP-PDMS和以0.85g的量使用Si-F-PDMS(重量比为95:5)之外,以与实施例1中相同的方式制备共聚碳酸酯。

[0131] 实施例3

[0132] 除了以15.2g的量使用AP-PDMS和以1.69g的量使用Si-F-PDMS(重量比为90:10)之外,以与实施例1中相同的方式制备共聚碳酸酯。

[0133] 实施例4

[0134] 除了以14.3g的量使用AP-PDMS和以2.54g的量使用Si-F-PDMS(重量比为85:15)之外,以与实施例1中相同的方式制备共聚碳酸酯。

[0135] 实施例5

[0136] 除了以15.2g的量使用AP-PDMS和以1.69g的量使用Si-F-PDMS(重量比为90:10)之外,以与实施例1中相同的方式制备共聚碳酸酯。然后将上述共聚碳酸酯与分子量为约29,000的常规PC(比较例1)以8:2的重量比混合。

[0137] 比较例1

[0138] 将1784g的水、385g的NaOH和232g的BPA(双酚A)在N₂气氛下加入到聚合反应器中,并且混合和溶解。将4.86g的PTBP(对叔丁基苯酚)溶解在MC(二氯甲烷)中,然后加入到反应器中。此后,将128g的TPG(三光气)溶解在MC中,并且将其加入到反应器中以在保持pH在11或更高的同时进行反应1小时。10分钟后,将46g的TEA(三乙胺)加入到反应器中以进行偶联反应。在1小时20分钟的总反应时间后,将pH降低至4以除去TEA并且用蒸馏水洗涤3次以将得到的聚合物的pH调节至6至7、中性。将上面得到的聚合物在甲醇和己烷的混合溶液中再沉淀,然后在120°C下干燥以得到最终的共聚碳酸酯。

[0139] 比较例2

[0140] 将1784g的水、385g的NaOH和232g的BPA(双酚A)在N₂气氛下加入到聚合反应器中,并且混合和溶解。将4.3g的PTBP(对叔丁基苯酚)和16.9g的在制备例1中制备的AP-PDMS($n=34$)溶解在MC(二氯甲烷)中,然后加入到反应器中。此后,将128g的TPG(三光气)溶解在MC中,并且将其加入到反应器中以在保持pH在11或更高的同时进行反应1小时。10分钟后,将46g的TEA(三乙胺)加入到反应器中以进行偶联反应。在总计1小时20分钟的反应时间后,将pH降低至4以除去TEA并且用蒸馏水洗涤3次以将得到的聚合物的pH调节至6至7、中性。将上面得到的聚合物在甲醇和己烷的混合溶液中再沉淀,然后在120°C下干燥以得到最终的共聚碳酸酯。

[0141] 实验例

[0142] 通过下面的方法测量各个性能。结果在下面的表1中给出。

[0143] 1) 重均分子量(Mw):使用Agilent 1200系列,通过GPC用PS标准品测量。

[0144] 2) 室温和低温冲击强度:根据ASTM D256 (1/8英寸, 缺口悬臂梁式) 在室温下和-30℃ (低温) 下测量。

[0145] 3) 流动性(熔融指数):根据ASTM D1238 (300℃、1.2kg的条件下) 测量。

[0146] 4) YI (黄色指数):根据ASTM D1925测量。

[0147] [表1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
[0148] Mw(g/mol)	30,000	30,000	30,000	30,000	28,000	30,000	30,000
室温冲击强度(J/mol)	900	950	980	990	850	870	750
低温冲击强度(J/mol)	850	910	940	950	750	200	600
YI	3.2	3.3	3.5	3.7	2.5	1.2	4

[0149] 参照表1, 可以确定, 与比较例1的常规聚碳酸酯和在聚碳酸酯的主链中引入一种聚硅氧烷结构的比较例2的共聚碳酸酯相比, 在聚碳酸酯的主链中引入两种特定的聚硅氧烷结构的实施例1至5中制备的共聚碳酸酯表现出相同水平的室温和低温冲击强度。

[0150] 此外, 可以确定, 与在聚碳酸酯的主链中引入一种聚硅氧烷结构的比较例2的共聚碳酸酯相比, 实施例1至5中制备的共聚碳酸酯表现出改善的YI (黄色指数)。

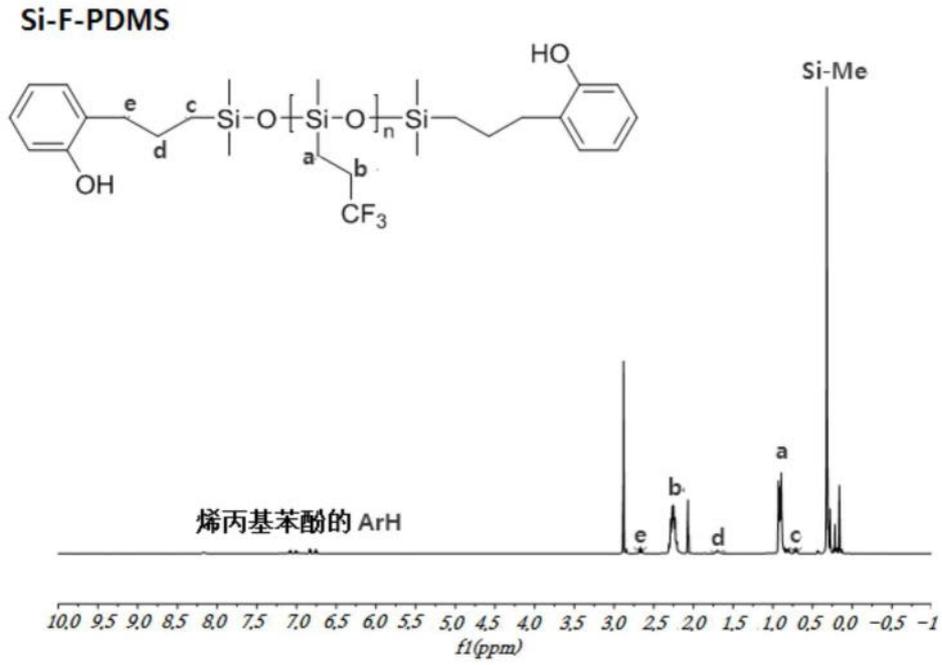


图1

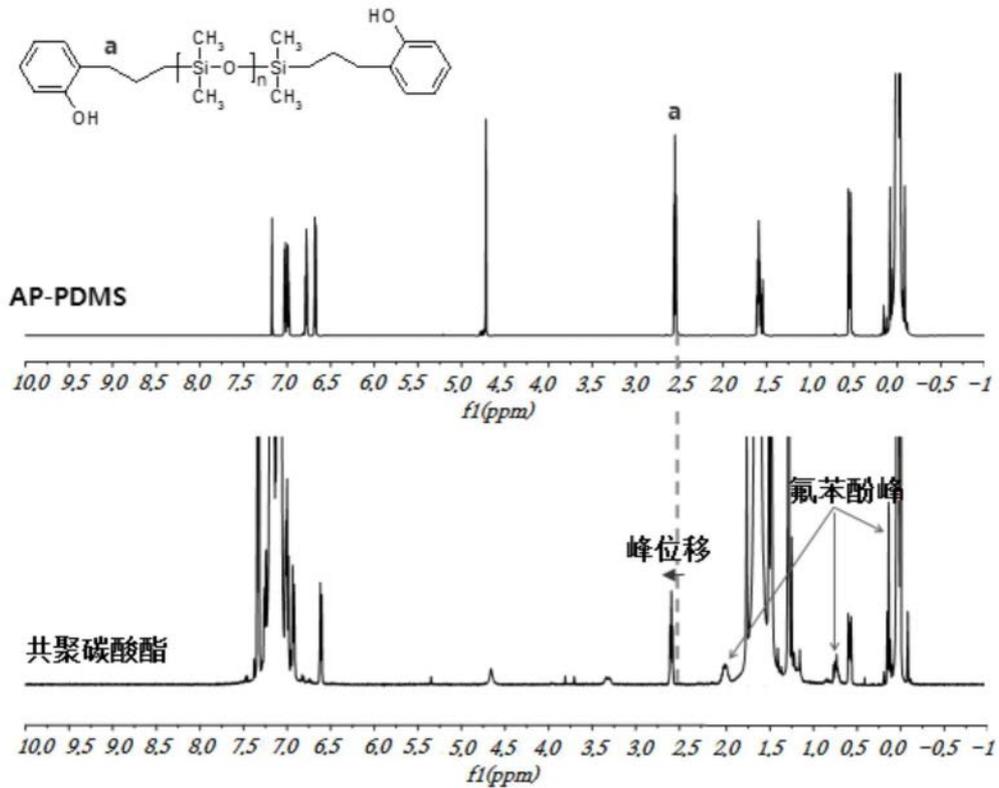


图2