



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108603021 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201780009559.2

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

(22)申请日 2017.10.17

代理人 王楠楠 张云志

(30)优先权数据

10-2016-0136731 2016.10.20 KR

10-2017-0134207 2017.10.16 KR

(51)Int.Cl.

C08L 69/00(2006.01)

C08G 64/18(2006.01)

C08G 77/448(2006.01)

C08G 64/22(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.08.02

C08G 77/398(2006.01)

C08G 64/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2017/011478 2017.10.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/074822 KO 2018.04.26

(71)申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 李琪载 朴正濬 洪武鎬 潘亨旼

黄英荣

权利要求书3页 说明书12页

(54)发明名称

聚碳酸酯树脂组合物

(57)摘要

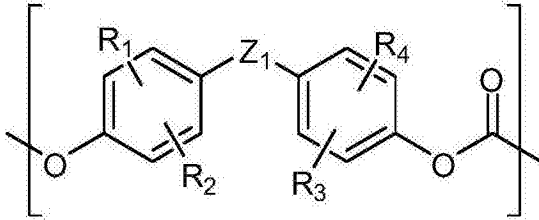
本发明涉及一种能够改善在聚碳酸酯的主链中引入聚硅氧烷结构的共聚碳酸酯的流动性的聚碳酸酯树脂组合物,同时改善其流动性。

1. 一种聚碳酸酯树脂组合物, 包含:

第一共聚碳酸酯, 包含由下面的化学式1表示的重复单元、由下面的化学式2表示的重复单元和由下面的化学式3表示的重复单元; 以及

第二共聚碳酸酯, 包含由下面的化学式1表示的重复单元和由下面的化学式4表示的重复单元:

[化学式1]

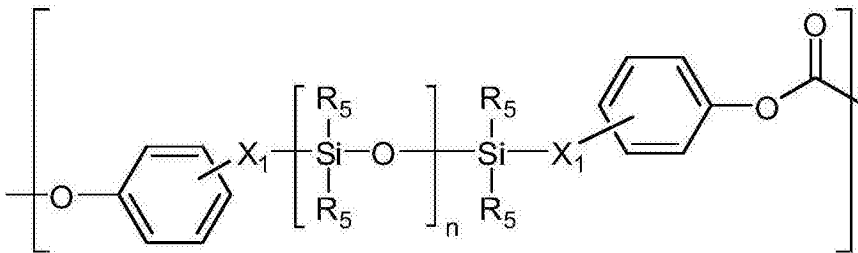


其中, 在化学式1中,

R₁至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;

[化学式2]



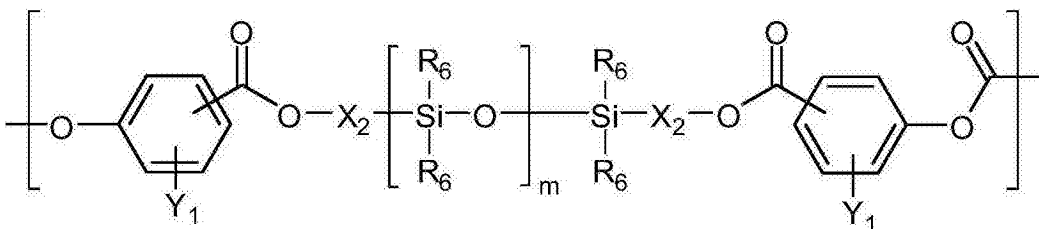
其中, 在化学式2中,

各个X₁独立地是C₁₋₁₀亚烷基,

各个R₅独立地是氢、未被取代或被环氧乙烷基取代的C₁₋₁₅烷基、被环氧乙烷基取代的C₁₋₁₀烷氧基、或C₆₋₂₀芳基; 卤素; C₁₋₁₀烷氧基; 烯丙基; C₁₋₁₀卤代烷基; 或C₆₋₂₀芳基, 并且

n是10至200的整数,

[化学式3]



其中, 在化学式3中,

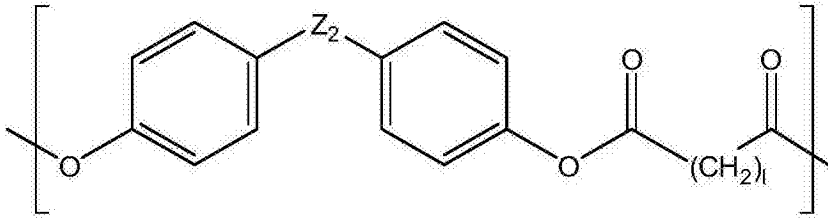
各个X₂独立地是C₁₋₁₀亚烷基,

各个Y₁独立地是氢、C₁₋₆烷基、卤素、羟基、C₁₋₆烷氧基、或C₆₋₂₀芳基,

各个R₆独立地是氢、未被取代或被环氧乙烷基取代的C₁₋₁₅烷基、被环氧乙烷基取代的C₁₋₁₀烷氧基、或C₆₋₂₀芳基; 卤素; C₁₋₁₀烷氧基; 烯丙基; C₁₋₁₀卤代烷基; 或C₆₋₂₀芳基, 并且

m是10至200的整数,

[化学式4]



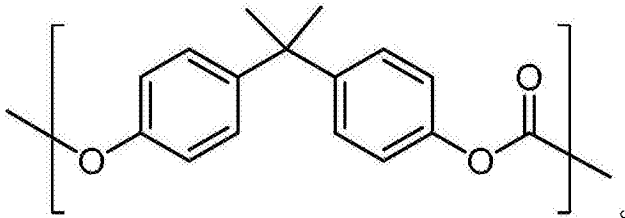
其中,在化学式4中,

Z₂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、S₀、S₀₂、或CO;并且

l是1至10的整数。

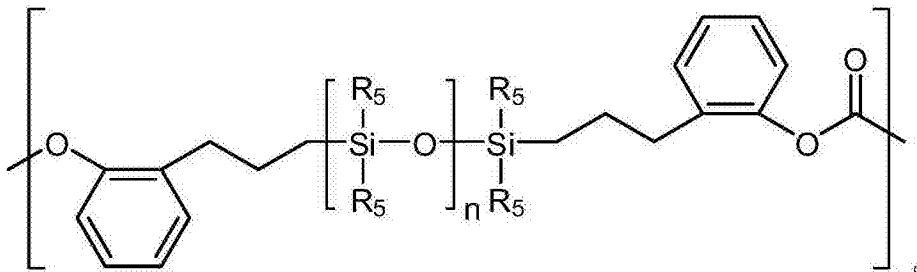
2. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯树脂组合物,其特征在于所述由化学式1表示的重复单元由下面的化学式1-1表示:

[化学式1-1]



3. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯树脂组合物,其特征在于所述由化学式2表示的重复单元由下面的化学式2-2表示:

[化学式2-2]

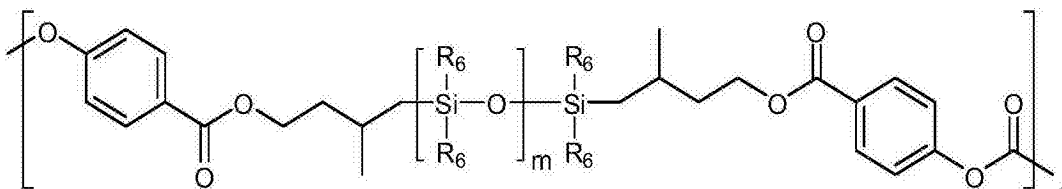


4. 根据权利要求3所述的聚碳酸酯树脂组合物,其特征在于R₅是甲基。

5. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯树脂组合物,其特征在于n是10至50的整数。

6. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯树脂组合物,其特征在于所述由化学式3表示的重复单元由下面的化学式3-2表示:

[化学式3-2]



7. 根据权利要求6所述的聚碳酸酯树脂组合物,其特征在于R₅是甲基。

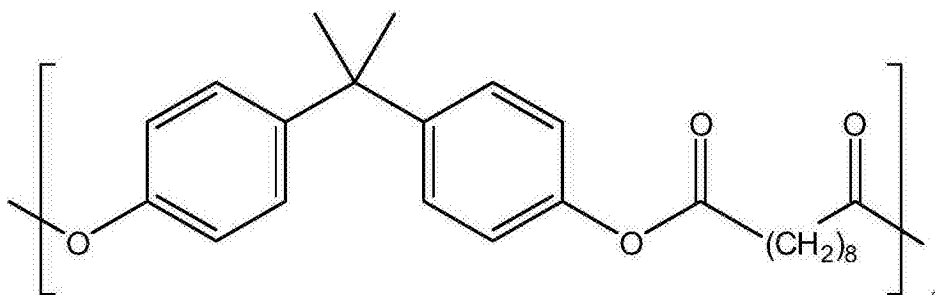
8. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯树脂组合物,其特征在于m是30至70的整数。

9. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯树脂组合物,其特征在于所述第一共聚碳酸酯的重

均分子量为1000g/mol至100,000g/mol。

10. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯树脂组合物,其特征在于所述由化学式4表示的重复单元由下面的化学式4-2表示:

[化学式4-2]



11. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯树脂组合物,其特征在于所述第二共聚碳酸酯的均分子量为1000g/mol至100,000g/mol。

12. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中,包含所述第一共聚碳酸酯和所述第二共聚碳酸酯的重量比为1:0.5至1:2。

13. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯树脂组合物,还包含聚碳酸酯,其特征在于在该聚碳酸酯的主链中未引入聚硅氧烷结构。

聚碳酸酯树脂组合物

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日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2016-0136731和2017年10月16日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2017-0134207的优先权和权益,这两项申请的全部内容通过引用并入本说明书中。

[0003] 本发明涉及一种能够改善在聚碳酸酯的主链中引入聚硅氧烷结构的共聚碳酸酯的流动性的聚碳酸酯树脂组合物。

背景技术

[0004] 聚碳酸酯树脂通过芳香族二元醇如双酚A与碳酸酯前体如光气的缩聚制备,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的用途,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体来得到所需的物理性能。

[0006] 特别地,已经进行在聚碳酸酯主链中引入聚硅氧烷结构的研究。然而,这些技术大多存在生产成本低,以及当耐化学性或冲击强度,特别是低温冲击强度得到改善时,流动性等劣化的缺点。

[0007] 因此,本发明人已经对在尽可能保持在聚碳酸酯主链中引入聚硅氧烷结构的共聚碳酸酯的物理性能的同时提高流动性的方法进行深入研究。结果,已经发现,如下所述,除了引入聚硅氧烷结构的共聚碳酸酯之外,包含引入癸二酰结构的共聚碳酸酯的聚碳酸酯树脂组合物满足上述要求。基于此发现已经完成本发明。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明的一个目的是提供一种能够改善在聚碳酸酯的主链中引入聚硅氧烷结构的共聚碳酸酯的流动性的聚碳酸酯树脂组合物。

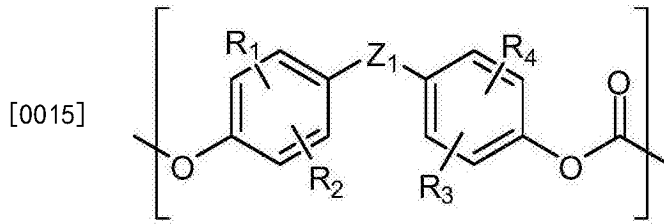
[0010] 技术方案

[0011] 本发明的一个示例性实施方案提供一种聚碳酸酯树脂组合物,包含:

[0012] 第一共聚碳酸酯,包含由下面的化学式1表示的重复单元、由下面的化学式2表示的重复单元和由下面的化学式3表示的重复单元;以及

[0013] 第二共聚碳酸酯,包含由下面的化学式1表示的重复单元和由下面的化学式4表示的重复单元:

[0014] [化学式1]

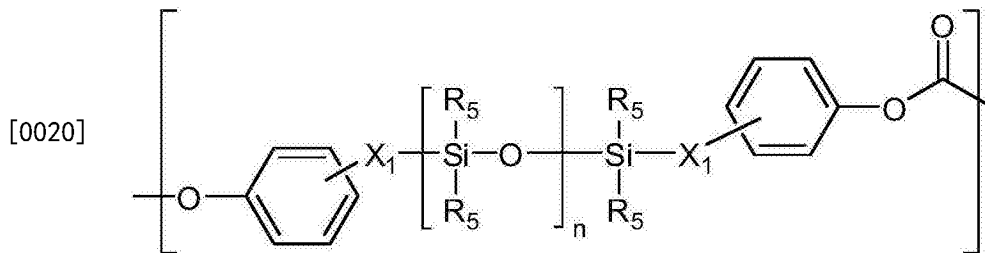


[0016] 其中,在化学式1中,

[0017] R₁至R₄各自独立地是氢、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基、或卤素,并且

[0018] Z₁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、S₀、S₀₂、或CO;

[0019] [化学式2]



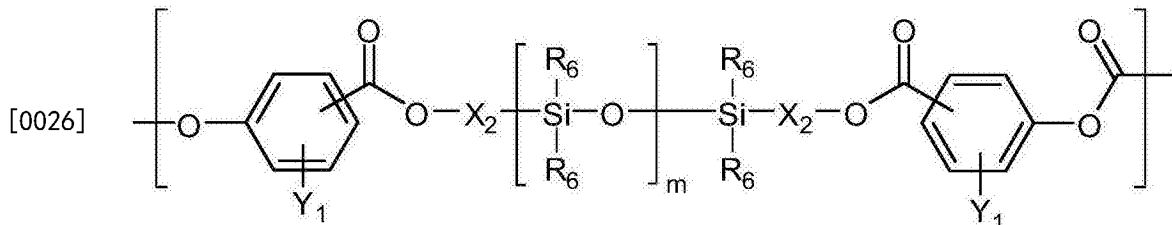
[0021] 其中,在化学式2中,

[0022] 各个X₁独立地是C₁₋₁₀亚烷基,

[0023] 各个R₅独立地是氢、未被取代或被环氧乙烷基(oxiranyl)取代的C₁₋₁₅烷基、被环氧乙烷基取代的(oxiranyl-substituted)C₁₋₁₀烷氧基、或C₆₋₂₀芳基;卤素;C₁₋₁₀烷氧基;烯丙基;C₁₋₁₀卤代烷基;或C₆₋₂₀芳基,并且

[0024] n是10至200的整数,

[0025] [化学式3]



[0027] 其中,在化学式3中,

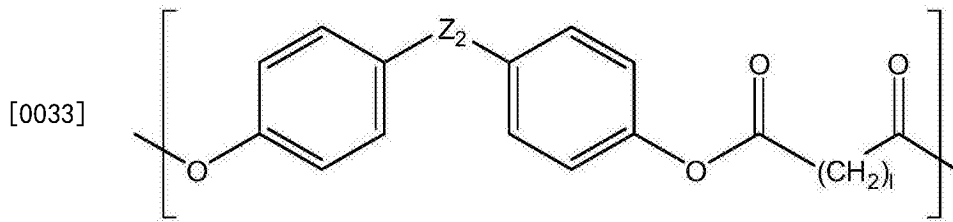
[0028] 各个X₂独立地是C₁₋₁₀亚烷基,

[0029] 各个Y₁独立地是氢、C₁₋₆烷基、卤素、羟基、C₁₋₆烷氧基、或C₆₋₂₀芳基,

[0030] 各个R₆独立地是氢、未被取代或被环氧乙烷基取代的C₁₋₁₅烷基、被环氧乙烷基取代的C₁₋₁₀烷氧基、或C₆₋₂₀芳基;卤素;C₁₋₁₀烷氧基;烯丙基;C₁₋₁₀卤代烷基;或C₆₋₂₀芳基,并且

[0031] m是10至200的整数,

[0032] [化学式4]



[0034] 其中,在化学式4中,

[0035] Z_2 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;并且

[0036] 1是1至10的整数。

[0037] 聚碳酸酯通过芳香族二元醇如双酚A与碳酸酯前体如光气的缩聚制备,并且具有优异的冲击强度、尺寸稳定性、耐热性和透明度。

[0038] 因此,这种聚碳酸酯具有广泛的用途,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。为了进一步改善聚碳酸酯的物理性能,可以在聚碳酸酯的主链中引入聚硅氧烷结构,从而改善各种物理性能。

[0039] 然而,引入聚硅氧烷结构的聚碳酸酯具有降低的流动性,这变成加工性能降低的一个因素。

[0040] 因此,由于本发明的聚碳酸酯树脂组合物包含引入癸二酰结构的第二共聚碳酸酯,以及在聚碳酸酯的主链中引入聚硅氧烷结构的第一共聚碳酸酯,因此,可以保持引入聚硅氧烷结构的共聚碳酸酯的最大物理性能并且同时改善熔融性能。

[0041] 下文中,将更详细地描述根据本发明的具体实施方案的聚碳酸酯树脂组合物。

[0042] 第一共聚碳酸酯

[0043] 根据本发明的第一共聚碳酸酯是指在聚碳酸酯的主链中引入聚硅氧烷结构的聚合物。

[0044] 聚碳酸酯的主链通过芳香族二元醇和碳酸酯前体的反应形成,具体地,它指由上述化学式1表示的重复单元。

[0045] 在化学式1中,优选地, R_1 至 R_4 各自独立地是氢、甲基、氯或溴。

[0046] 此外,优选地, Z_1 是未被取代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-苯基乙烷-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。

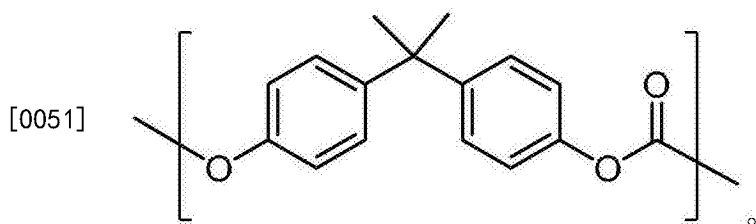
[0047] 优选地,由化学式1表示的重复单元可以是衍生自选自双(4-羟苯基)甲烷、双(4-羟苯基)醚、双(4-羟苯基)砜、双(4-羟苯基)亚砜、双(4-羟苯基)硫醚、双(4-羟苯基)甲酮、1,1-双(4-羟苯基)乙烷、双酚A、2,2-双(4-羟苯基)丁烷、1,1-双(4-羟苯基)环己烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟苯基)-1-苯基乙烷、双(4-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。

[0048] 本文使用的“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。

[0049] 例如,当使双酚A,即芳香族二元醇化合物和三光气,即碳酸酯前体聚合时,由化学

式1表示的重复单元可以由下面的化学式1-1表示:

[0050] [化学式1-1]



[0052] 作为碳酸酯前体,可以使用选自碳酸二甲酯、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至少一种。优选地,可以使用三光气或光气。

[0053] 此外,聚硅氧烷结构是指由化学式2表示的重复单元和由化学式3表示的重复单元。

[0054] 在化学式2中,优选地,各个 X_1 独立地是 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。

[0055] 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,优选地,各个 R_5 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。

[0056] 此外,优选地, n 是10以上、15以上、20以上、25以上、30以上、31以上、或32以上,且50以下、45以下、40以下、39以下、38以下、或37以下的整数。

[0057] 在化学式3中,优选地,各个 X_2 独立地是 C_{2-10} 亚烷基,更优选地是 C_{2-6} 亚烷基,最优选地是异丁烯。

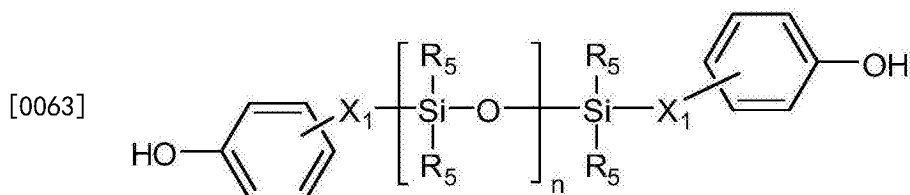
[0058] 此外,优选地, Y_1 是氢。

[0059] 此外,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,甚至更优选地是 C_{1-3} 烷基,最优选地是甲基。

[0060] 优选地, m 是30以上、40以上、45以上、50以上、53以上、55以上、或56以上,且70以下、65以下、63以下、62以下、61以下、或60以下的整数。

[0061] 由化学式2表示的重复单元和由化学式3表示的重复单元分别衍生自由下面的化学式2-1表示的硅氧烷化合物和由下面的化学式3-1表示的硅氧烷化合物。

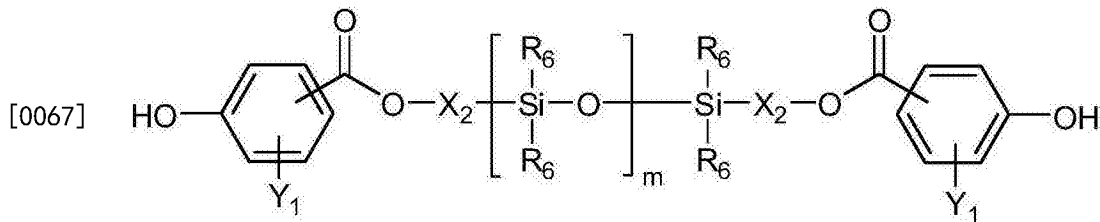
[0062] [化学式2-1]



[0064] 此处,在化学式2-1中,

[0065] X_1 、 R_5 和 n 与先前定义的相同。

[0066] [化学式3-1]



[0068] 此处,在化学式3-1中,

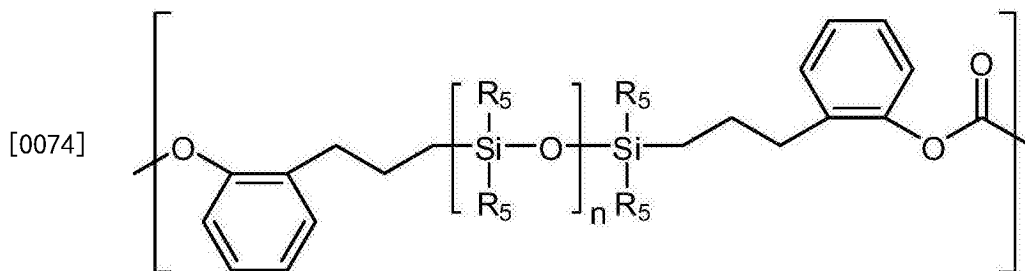
[0069] X₂、Y₁、R₆和m与先前定义的相同。

[0070] 本文使用的“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分别由化学式2表示的重复单元和由化学式3表示的重复单元。此外,可以用于形成由化学式2和化学式3表示的重复单元的碳酸酯前体的描述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相同。

[0071] 此外,第一共聚碳酸酯可以控制各重复单元的量,从而同时改善共聚碳酸酯的多种物理性能。重复单元之间的重量比可以为1:99至99:1。优选为3:97至97:3,更优选为5:95至95:5。所述重复单元的重量比相当于硅氧烷化合物,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的重量比。

[0072] 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。

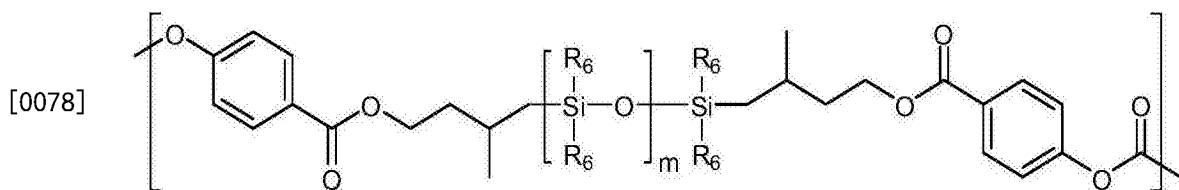
[0073] [化学式2-2]



[0075] 此处,在化学式2-2中,R₅和n与先前定义的相同。优选地,R₅是甲基。

[0076] 此外,优选地,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] 此处,在化学式3-2中,R₆和m与先前定义的相同。优选地,R₆是甲基。

[0080] 此外,由化学式1表示的重复单元与由化学式2表示的重复单元和由化学式3表示的重复单元的重量比(化学式1:(化学式2和化学式3))为1:0.001至1:0.2,更优选为1:0.01至1:0.1。所述重复单元的重量比相当于用于形成化学式2和化学式3的重复单元的芳香族二元醇化合物和硅氧烷化合物的重量比。

[0081] 第一共聚碳酸酯的重均分子量(g/mol)为1000至100,000,优选为30,000至70,000,更优选为50,000至60,000。

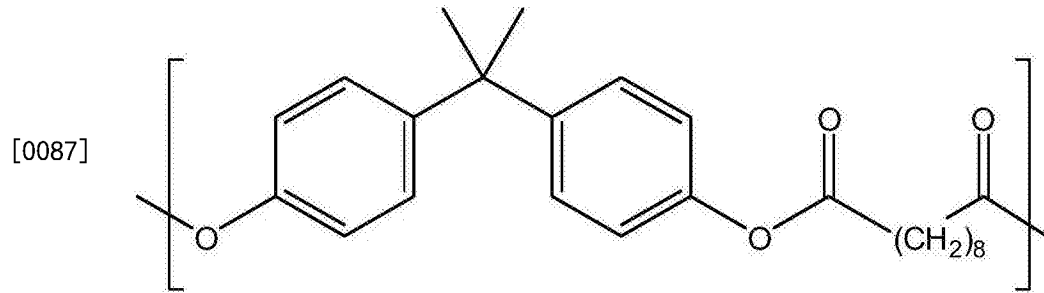
[0082] 第二共聚碳酸酯

[0083] 第二共聚碳酸酯是引入癸二酰结构,并且包含由化学式1表示的重复单元和由化学式4表示的重复单元的聚合物。

[0084] 在化学式4中,优选地, Z_2 是未被取代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-苯基乙烷-1,1-二基、或二苯基亚甲基。此外,优选地, Z_2 是环己烷-1,1-二基、O、S、SO、SO₂、或CO。

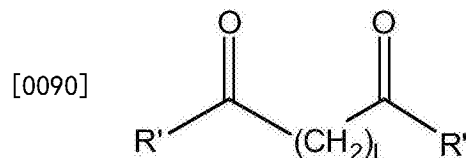
[0085] 优选地,所述由化学式4表示的重复单元由下面的化学式4-1表示。

[0086] [化学式4-1]



[0088] 第二共聚碳酸酯可以通过使包含由下面的化学式4-2表示的化合物、芳香族二元醇化合物和碳酸酯前体的组合物聚合来制备。

[0089] [化学式4-2]



[0091] 此处,在化学式4-2中,

[0092] R' 是氢、OH、 C_{1-10} 烷基、或卤素,并且1与先前定义的相同。

[0093] 在这种情况下,基于100重量份的芳香族二元醇化合物,由化学式4-2表示的化合物的含量可以为0.001重量份以上、0.01重量份以上、或0.1重量份以上,且为10重量份以下、5重量份以下、或4重量份以下。在此聚合步骤中,可以调节化学式4-2的含量,从而调节由化学式1表示的重复单元和由化学式4表示的重复单元的重量比。

[0094] 此外,所述芳香族二元醇化合物和碳酸酯前体的描述与可以用于形成上述化学式1的重复单元的芳香族二元醇化合物和碳酸酯前体描述的那些相同。

[0095] 聚合反应优选通过界面聚合进行。在界面聚合过程中,聚合物反应可以在常压低温下进行,因此可以容易控制分子量。

[0096] 聚合温度优选地为0℃至40℃,反应时间优选地为10分钟至5小时。此外,在反应过程中,pH优选地保持在9以上或11以上。

[0097] 对在聚合中可以使用的溶剂没有特别地限制,只要是在聚碳酸酯的聚合中通常使用的溶剂即可。作为一个实例,可以使用卤代烃,如二氯甲烷、氯苯等。

[0098] 此外,聚合可以优选在酸粘合剂的存在下进行。酸粘合剂可以包括,例如,诸如氢氧化钠、氢氧化钾等的碱金属氢氧化物,或者诸如吡啶等的胺化合物。

[0099] 为了在聚合过程中控制共聚碳酸酯的分子量,需要在分子量调节剂的存在下进行聚合。作为分子量调节剂,可以使用 C_{1-20} 烷基苯酚。其具体实例包括对叔丁基苯酚、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、或三十烷基苯酚。

[0100] 分子量调节剂可以在聚合引发之前、聚合引发过程中、或聚合引发之后加入。基于100重量份的芳香族二元醇化合物，分子量调节剂的含量可以为0.01重量份以上、0.1重量份以上、或1重量份以上，且为10重量份以下、6重量份以下、或5重量份以下。在上述范围内，可以得到所需的分子量。

[0101] 此外，还可以使用用于促进聚合反应的反应促进剂，例如，叔胺化合物如三乙胺、四正丁基溴化铵、四正丁基溴化磷等；季铵化合物、季磷化合物等。

[0102] 第二共聚碳酸酯的重均分子量(g/mol)为1000至100,000，优选为30,000至70,000，更优选为50,000至60,000。

[0103] 聚碳酸酯树脂组合物

[0104] 根据本发明的聚碳酸酯树脂组合物包含第一共聚碳酸酯和第二共聚碳酸酯。

[0105] 可以控制第一共聚碳酸酯和第二共聚碳酸酯的混合比，从而调节聚碳酸酯树脂组合物的熔融性能。优选地，在所述聚碳酸酯树脂组合物中，第一共聚碳酸酯和第二共聚碳酸酯的重量比可以为1:0.1至1:10、1:0.25至1:5、1:0.5至1:3、1:5至1:2.5、1:0.5至1:2、或1:1至1:2。

[0106] 即，在上述优选的重量比范围内可以同时改善聚碳酸酯树脂组合物的机械性能和熔融性能(流动性)。然而，当重量比在上述范围之外时，难以同时改善组合物的机械性能和流动性。例如，当组合物中包含的第二共聚碳酸酯的重量比过高时，该组合物在低温(例如，-30℃)下的冲击强度会突然降低。

[0107] 此外，聚碳酸酯树脂组合物的重均分子量(g/mol)为1000至100,000，优选为30,000至70,000，更优选为40,000至60,000。

[0108] 此外，优选地，根据本发明的聚碳酸酯树脂组合物根据ASTM D256(1/8英寸，缺口悬臂梁式)在23℃下测得的室温冲击强度为800J/m至1100J/m。更优选地，所述室温冲击强度(J/m)为800以上或840以上。室温冲击强度的值越高越好。因此，不限定其上限，但是上限可以是，例如，1050以下或1000以下。

[0109] 此外，优选地，根据本发明的共聚碳酸酯根据ASTM D256(1/8英寸，缺口悬臂梁式)在-30℃下测得的低温冲击强度为600J/m至1000J/m。更优选地，所述低温冲击强度(J/m)为630以上或650以上。低温冲击强度的值越高越好。因此，不限定其上限，但是上限可以是，例如，950以下或900以下。

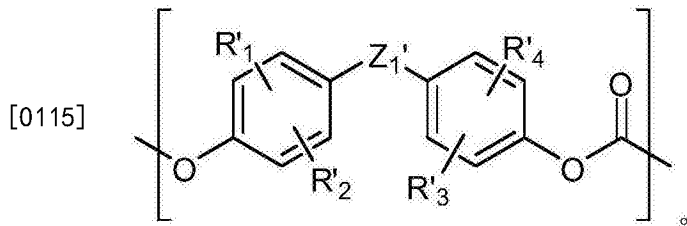
[0110] 此外，优选地，根据本发明的共聚碳酸酯根据ASTM D1238(在300℃和1.2kg的条件下)测得的流动性为7g/10min至30g/10min。更优选地，所述流动性(g/10min)为7.2以上、7.3以上、或7.4以上，且为18以下、15以下、或13以下。

[0111] 此外，优选地，根据本发明的共聚碳酸酯根据微型夹具测量方法测得的耐化学性为18分钟至50分钟。更优选地，所述耐化学性(min)为19以上、或20以上，并且为40以下、30以下或28以下。

[0112] 所述聚碳酸酯树脂组合物还可以包含聚碳酸酯，该聚碳酸酯的特征在于在聚碳酸酯的主链中未引入聚硅氧烷结构。

[0113] 优选地，所述聚碳酸酯包含由化学式5表示的重复单元：

[0114] [化学式5]



[0116] 其中,在化学式5中,

[0117] 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

[0118] Z1'是未被取代或被苯基取代的C1-10亚烷基,是未被取代或被C1-10烷基取代的C3-15亚环烷基、O、S、SO、SO2、或CO。

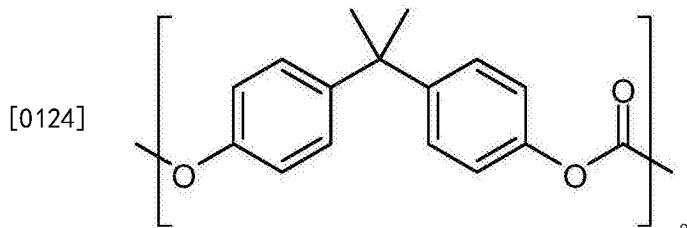
[0119] 此外,优选地,所述聚碳酸酯的重均分子量为1000g/mol至100,000g/mol,优选地为20,000g/mol至60,000g/mol。

[0120] 由化学式5表示的重复单元通过使芳香族二元醇化合物和碳酸酯前体反应而形成。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上述由化学式1表示的重复单元描述的那些相同。

[0121] 优选地,化学式5中的R'1至R'4和Z1'分别与化学式1中的R1至R4和Z1相同。

[0122] 此外,优选地,所述由化学式5表示的重复单元由下面的化学式5-1表示。

[0123] [化学式5-1]



[0125] 根据需要,所述聚碳酸酯树脂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、颜料和染料中的至少一种。

[0126] 此外,本发明提供一种包含聚碳酸酯树脂组合物的制品。优选地,所述制品为注塑制品。

[0127] 所述制品的制造方法可以通过使用混合器将根据本发明的聚碳酸酯树脂组合物与任选的上述添加剂混合,将混合物挤出成型到挤出机中以制备颗粒,干燥颗粒,然后用注塑机注射干燥后的颗粒。

[0128] 有益效果

[0129] 如上所述,由于根据本发明的聚碳酸酯树脂组合物包含引入癸二酰结构的共聚碳酸酯,以及在聚碳酸酯的主链中引入聚硅氧烷结构的共聚碳酸酯,因此,可以最大地保持共聚碳酸酯的优异物理性能同时改善其熔融性能。

具体实施方式

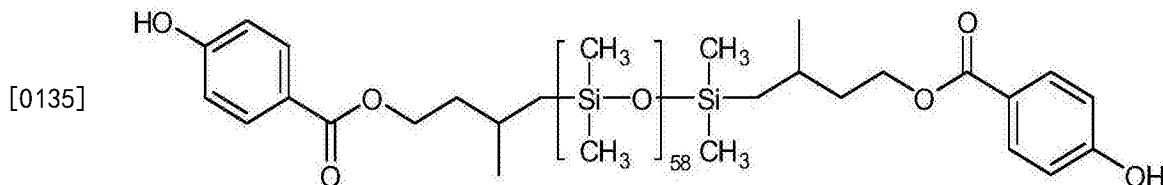
[0130] 将通过实施例来描述本发明。然而,下面的实例实施例仅用于说明的目的,并且不意在将本发明的范围限定于此。

[0131] 制备例1:AP-PDMS (n=34)

[0132] 将47.6g (160mmol)的八甲基环四硅氧烷和2.40g (17.8mmol)的四甲基二硅氧烷彼此混合后,基于100重量份的八甲基环四硅氧烷,将混合物加入到具有1重量份的酸性粘土(DC-A3)的3L烧瓶中,然后在60℃下反应4小时。反应终止后,用乙酸乙酯稀释该混合物,并使用硅藻土快速过滤。通过¹H NMR确定上述得到的未改性的聚有机硅氧烷的重复单元数(n)为34。

[0133] 向所得到的末端未改性的聚有机硅氧烷中添加4.81g (35.9mmol)的2-烯丙基苯酚和0.01g (50ppm)的Karstedt's铂催化剂,然后在90℃下反应3小时。反应终止后,在120℃和1托的条件下通过蒸发除去未反应的硅氧烷。将如上所述得到的末端改性的聚有机硅氧烷指定为AP-PDMS (n=34)。该AP-PDMS为淡黄色油,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。

[0134] 制备例2:MBHB-PDMS (m=58)



[0136] 将47.60g (160mmol)的八甲基环四硅氧烷和1.5g (11mmol)的四甲基二硅氧烷彼此混合后,基于100重量份的八甲基环四硅氧烷,将混合物加入到具有1重量份的酸性粘土(DC-A3)的3L烧瓶中,然后在60℃下反应4小时。反应终止后,用乙酸乙酯稀释该混合物,并使用硅藻土快速过滤。通过¹H NMR确定上述得到的未改性的聚有机硅氧烷的重复单元(m)为58。

[0137] 向所得到的末端未改性的聚有机硅氧烷中添加6.13g (29.7mmol)的3-甲基丁-3-烯基-4-羟基苯甲酸酯和0.01g (50ppm)的Karstedt's铂催化剂,然后在90℃下反应3小时。反应终止后,在120℃和1托的条件下通过蒸发除去未反应的硅氧烷。如上所述,将所得到的末端改性的聚有机硅氧烷指定为MBHB-PDMS (m=58)。该MBHB-PDMS为淡黄色油,使用Varian 500Mhz通过¹H NMR确定重复单元(m)为58,并且不需要进一步纯化。

[0138] 实施例1 (7% PDMS (95:5) :0.5% SBC PC=1:1)

[0139] i) PC-A的制备

[0140] 向配置有氮气吹扫装置和冷凝器,并能够使用循环器维持在室温下的2L主反应器中添加620g的H₂O、116.47g的双酚A (BPA)、11.66g的制备例1中制备的AP-PDMS、0.61g的制备例2中制备的MBHB-PDMS、102.5g的NaOH和200ml的MeCl₂,然后搅拌数分钟。

[0141] 停止氮气吹扫,将62g的三光气和120g的MeCl₂加入到1L的圆底烧瓶中,三光气溶解在其中,然后将溶解后的三光气缓慢地添加到含有BPA溶液的主反应器中。反应完成后,加入2.12g的PTBP并搅拌10分钟。搅拌完成后,加入97g的40重量%的NaOH水溶液,并加入1.16g的TEA作为偶联剂。此时,反应pH保持在11至13。

[0142] 使反应溶液在预定的时间内充分反应后,通过添加HCl使pH下降至3-4以完成反应。然后,停止搅拌,将聚合物层从水层中分离,除去水层,再用纯H₂O洗涤残留物,重复以上过程共计3至5次。

[0143] 洗涤完全进行后,仅萃取聚合物层,通过使用甲醇、H₂O等非溶剂的再沉淀得到共聚碳酸酯晶体(PC-A)。

[0144] 使用GPC (40℃, THF, 聚苯乙烯标准品) 测得的共聚碳酸酯(PC-A) 的重均分子量(Mw) 为55,000g/mol。

[0145] ii) PC-B的制备

[0146] 向配置有氮气吹扫装置和冷凝器, 并能够使用循环器维持在室温下的2L主反应器中添加620g的H₂O、116.47g的BPA、0.93g的癸二酰氯、102.5g的NaOH和200ml的MeCl₂, 然后搅拌数分钟。

[0147] 停止氮气吹扫, 将62g的三光气和120g的MeCl₂加入到1L的圆底烧瓶中, 三光气溶解在其中, 然后将溶解后的三光气缓慢地添加到含有BPA溶液的主反应器中。反应完成后, 加入2.12g的PTBP并搅拌10分钟。搅拌完成后, 加入97g的40重量%的NaOH水溶液, 并加入1.16g的TEA作为偶联剂。此时, 反应pH保持在11至13。

[0148] 使反应溶液在预定的时间内充分反应后, 通过添加HCl使pH下降至3-4以完成反应。然后, 停止搅拌, 将聚合物层从水层中分离, 除去水层, 再用纯H₂O洗涤残留物, 重复以上过程共计3至5次。

[0149] 洗涤完全进行后, 仅萃取聚合物层, 通过使用甲醇、H₂O等非溶剂的再沉淀得到共聚碳酸酯晶体(PC-B)。

[0150] 使用GPC (40℃, THF, 聚苯乙烯标准品) 测得的共聚碳酸酯(PC-B) 的重均分子量(Mw) 为55,000g/mol。

[0151] iii) 混合PC-A和PC-B

[0152] 将上面制备的PC-A和PC-B以1:1的重量比混合并挤出。

[0153] 实施例2 (7% PDMS (95:5) :1% SBC PC=1:1)

[0154] 除了在PC-B的制备过程中将癸二酰氯的使用量改变为1.87g之外, 以与实施例1中相同的方式分别制备PC-A和PC-B。

[0155] 此处, 使用GPC (40℃, THF, 聚苯乙烯标准品) 测得的PC-B的重均分子量为55,200g/mol。

[0156] 将上述制备的PC-A和PC-B以1:1的重量比混合并挤出。

[0157] 实施例3 (7% PDMS (95:5) :3% SBC PC=1:1)

[0158] 除了在PC-B的制备过程中将癸二酰氯的使用量改变为5.6g之外, 以与实施例1中相同的方式分别制备PC-A和PC-B。

[0159] 此处, 使用GPC (40℃, THF, 聚苯乙烯标准品) 测得的PC-B的重均分子量为55,000g/mol。

[0160] 将上述制备的PC-A和PC-B以1:1的重量比混合并挤出。

[0161] 实施例4 (7% PDMS (90:10) :1% SBC PC=1:1)

[0162] 除了在PC-A的制备过程中将AP-PDMS的使用量改变为11.05g和将MBHB-PDMS的使用量改变为1.23g之外, 以与实施例1中相同的方式制备PC-A。

[0163] 然后, 除了在PC-B的制备过程中将癸二酰氯的使用量改变为1.87g之外, 以与实施例1中相同的方式制备PC-B。

[0164] 此处, 使用GPC (40℃, THF, 聚苯乙烯标准品) 测得的PC-A的重均分子量为55,300g/mol, PC-B的重均分子量为54,500g/mol。

[0165] 将上述制备的PC-A和PC-B以1:1的重量比混合并挤出。

[0166] 实施例5 (7% PDMS (90:10) :3% SBC PC=1:2)

[0167] 除了在PC-A的制备过程中将AP-PDMS的使用量改变为11.05g和将MBHB-PDMS的使用量改变为1.23g之外,以与实施例1中相同的方式制备PC-A。

[0168] 然后,除了在PC-B的制备过程中将癸二酰氯的使用量改变为1.87g之外,以与实施例1中相同的方式制备PC-B。

[0169] 此处,使用GPC (40℃, THF, 聚苯乙烯标准品) 测得的PC-A的重均分子量为55,300g/mol, PC-B的重均分子量为54,500g/mol。

[0170] 将上述制备的PC-A和PC-B以1:2的重量比混合并挤出。

[0171] 实施例6 (7% PDMS (90:10) :3% SBC PC=1:0.5)

[0172] 除了在PC-A的制备过程中将AP-PDMS的使用量改变为11.05g和将MBHB-PDMS的使用量改变为1.23g之外,以与实施例1中相同的方式制备PC-A。

[0173] 然后,除了在PC-B的制备过程中将癸二酰氯的使用量改变为1.87g之外,以与实施例1中相同的方式制备PC-B。

[0174] 此处,使用GPC (40℃, THF, 聚苯乙烯标准品) 测得的PC-A的重均分子量为55,300g/mol, PC-B的重均分子量为54,500g/mol。

[0175] 将上述制备的PC-A和PC-B以1:0.5的重量比混合并挤出。

[0176] 比较例1 (7% PDMS (95:5) :NPC=1:1)

[0177] 除了在PC-B的制备过程中不使用癸二酰氯之外,以与实施例1中相同的方式分别制备PC-A和PC-B。

[0178] 此处,使用GPC (40℃, THF, 聚苯乙烯标准品) 测得的PC-B (纯PC) 的重均分子量 (Mw) 为54,900g/mol。

[0179] 将上述制备的PC-A和PC-B以1:1的重量比混合并挤出。

[0180] 比较例2 (3.5% PDMS (95:5))

[0181] 除了在PC-A的制备过程中将AP-PDMS的使用量改变为5.5g和将MBHB-PDMS的使用量改变为0.29g之外,以与实施例1中相同的方式制备PC-A。然而,没有制备PC-B。

[0182] 此处,使用GPC (40℃, THF, 聚苯乙烯标准品) 测得的PC-A的重均分子量为55,200g/mol。

[0183] 单独挤出上述制备的PC-A。

[0184] 比较例3 (0.5% SBC PC)

[0185] 单独挤出根据实施例1的PC-B。

[0186] 参考例1 (7% PDMS (90:10) :3% SBC PC=1:3)

[0187] 除了在PC-A的制备过程中将AP-PDMS的使用量改变为11.05g和将MBHB-PDMS的使用量改变为1.23g之外,以与实施例1中相同的方式制备PC-A。

[0188] 然后,除了在PC-B的制备过程中将癸二酰氯的使用量改变为1.87g之外,以与实施例1中相同的方式制备PC-B。

[0189] 此处,使用GPC (40℃, THF, 聚苯乙烯标准品) 测得的PC-A的重均分子量为55,300g/mol, PC-B的重均分子量为54,500g/mol。

[0190] 将上述制备的PC-A和PC-B以1:3的重量比混合并挤出。

[0191] 参考例2 (7% PDMS (90:10) :3% SBC PC=1:5)

[0192] 除了在PC-A的制备过程中将AP-PDMS的使用量改变为11.05g和将MBHB-PDMS的使用量改变为1.23g之外,以与实施例1中相同的方式制备PC-A。

[0193] 然后,除了在PC-B的制备过程中将癸二酰氯的使用量改变为1.87g之外,以与实施例1中相同的方式制备PC-B。

[0194] 此处,使用GPC(40℃,THF,聚苯乙烯标准品)测得的PC-A的重均分子量为55,300g/mol,PC-B的重均分子量为54,500g/mol。

[0195] 将上述制备的PC-A和PC-B以1:5的重量比混合并挤出。

[0196] 实验例

[0197] 通过下面的方法测量各个样品的物理性能,其结果在下面的表1和表2中示出。

[0198] 1) 重均分子量:使用Agilent 1200系统,通过GPC使用PC标准品测量。

[0199] 2) 室温和低温冲击强度:根据ASTM D256 (1/8英寸,缺口悬臂梁式)在室温和-30℃(低温)下测量。

[0200] 3) 流动性(熔融指数:MI):根据ASTM D1238(在300℃和1.2kg的条件下)测量。

[0201] 4) 耐化学性(夹具测试):将尺寸为13mm*64mm*1/8英寸的样品紧密地粘附在微型夹具(58.5R)上。将5mm*13mm的棉花升高至中心之后,在其上放置0.5ml的尼维雅太阳喷雾剂。测量紧密粘附的样品产生间隙所需的时间。

[0202] [表1]

[0203]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
Mw (g/mol)	55,400	55,200	55,000	54,900	55,000	55,000
室温冲击强度 (J/mol)	850	850	840	850	840	860
低温冲击强度 (J/mol)	710	670	680	710	640	770
MI (g/10 min)	7.4	9.2	10.4	9.1	11.2	9.0
耐化学性 (min)	20	24	22	25	20	29

[0204] [表2]

[0205]

	比较例1	比较例2	比较例3	参考例1	参考例2
Mw (g/mol)	54,800	55,200	55,000	55,000	55,000
室温冲击强度 (J/mol)	840	850	770	810	800
低温冲击强度 (J/mol)	680	620	240	420	270
MI (g/10 min)	6.3	6.8	12	11.5	11.7
耐化学性 (min)	20	18	10	20	18

[0206] 参照上述表1和表2,可以确认,实施例1至实施例6中得到的聚碳酸酯树脂组合物包含在聚碳酸酯的主链中引入聚硅氧烷结构的共聚碳酸酯和一同引入癸二酰结构的共聚碳酸酯,并且与仅包含在聚碳酸酯的主链中引入聚硅氧烷结构的共聚碳酸酯的比较例2,以及通过将其与常规聚碳酸酯混合得到的比较例1相比,它表现出显著优异的流动性和流动度,同时表现出相当水平的室温冲击强度和低温冲击强度。