



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108884217 A

(43)申请公布日 2018. 11. 23

(21)申请号 201780020047.6

(22)申请日 2017.04.28

(30)优先权数据

62/328,858 2016.04.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.09.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2017/052506 2017.04.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/187427 EN 2017.11.02

(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 保罗·迪安·西贝特

托尼·法雷尔 罗布·布恩曼

罗伯特·迪尔克·范·德·格兰佩

尔

马克·阿德里安·约翰内斯·

范·德·梅

(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 沈敬亭

(51)Int. Cl.

C08G 63/64(2006.01)

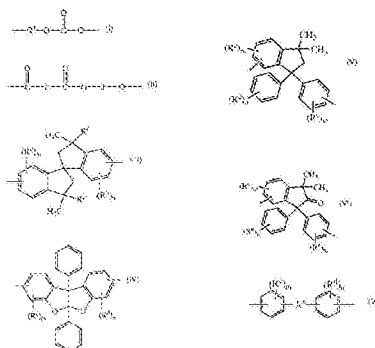
权利要求书4页 说明书15页

(54)发明名称

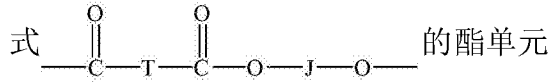
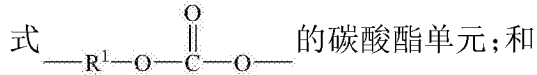
聚(酯-碳酸酯),由其形成的制品,和制备方法

(57)摘要

一种聚(碳酸酯-酯)共聚物,包含式(I)的碳酸酯单元;和式(II)的酯单元,其中:T为C₂₋₂₀亚烷基、C₆₋₂₀亚环烷基、或C₆₋₂₀亚芳基;并且R¹和J各自独立地为双酚A二价基团,或苯并吡咯酮二价基团或式(III)、(IV)、(V)、(VI)或(VII)的第三二价基团,其中X^a是C₆₋₁₂多环芳基、C₃₋₁₈单-或多环亚烷基、C₃₋₁₈单-或多环烷叉基、-(Q¹)_x-G-(Q²)_y-基团,其中Q¹和Q²各自独立地是C₁₋₃亚烷基,G是C₃₋₁₀亚环烷基,x为0或1,以及y为1,条件是在所述聚(碳酸酯-酯)共聚物中存在至少一个双酚A二价基团、至少一个苯并吡咯酮二价基团、和至少一个第三二价基团。

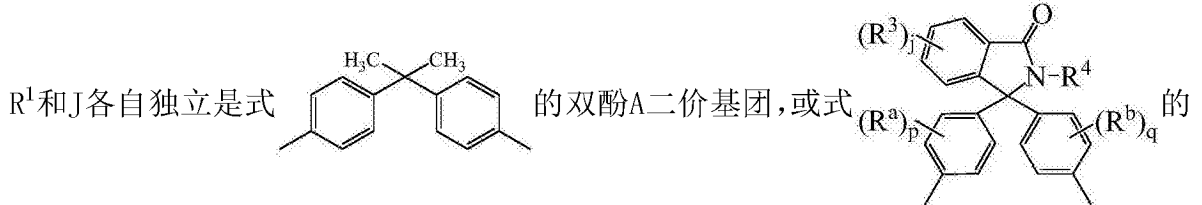


1. 一种聚(碳酸酯-酯)共聚物,包含



其中:

T为C₂₋₂₀亚烷基,C₆₋₂₀亚环烷基、或C₆₋₂₀亚芳基;和



苯并吡咯酮二价基团

其中

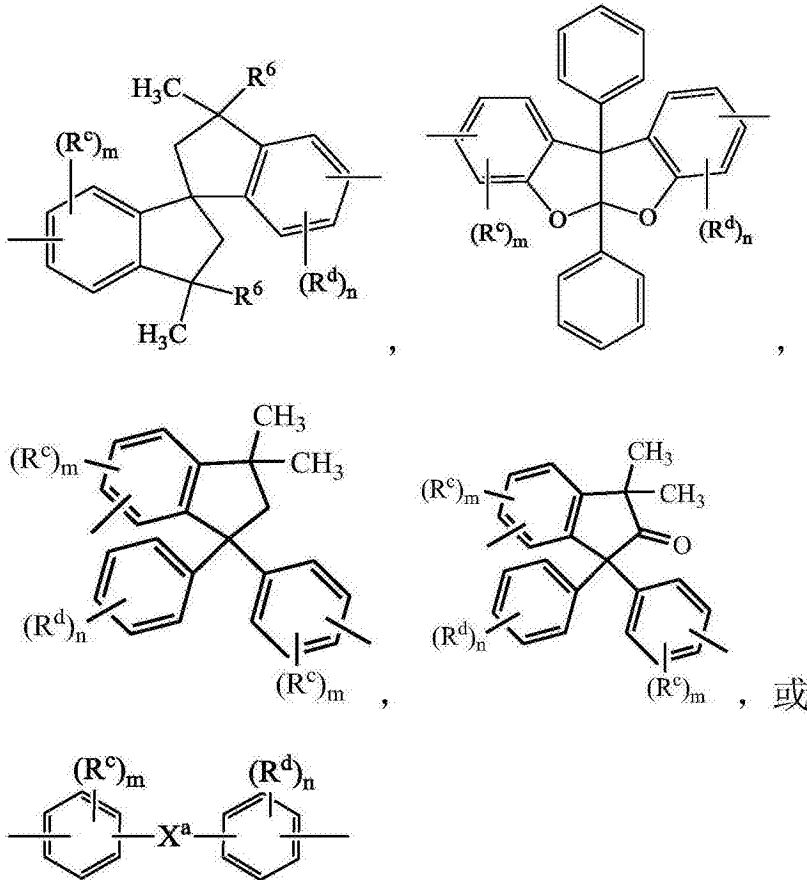
R^a和R^b各自独立地为C₁₋₁₂烷基、C₂₋₁₂烯基、C₃₋₈环烷基、或C₁₋₁₂烷氧基,

每个R³独立地为C₁₋₆烷基,

R⁴是氢、C₁₋₆烷基或可选地被1~5个C₁₋₆烷基取代的苯基,

p,q和j各自独立地为0~4,

或下式的第三二价基团



其中R^c和R^d各自独立地为C₁₋₁₂烷基、C₂₋₁₂烯基、C₃₋₈环烷基、或C₁₋₁₂烷氧基,

每个 R^6 独立地是 C_{1-3} 烷基或苯基，

X^a 是 C_{6-12} 多环芳基、 C_{3-18} 单-或多环亚烷基、 C_{3-18} 单-或多环烷叉基、 $-(Q^1)_x-G-(Q^2)_y-$ 基团，其中 Q^1 和 Q^2 各自独立地是 C_{1-3} 亚烷基， G 是 C_{3-10} 亚环烷基， x 为0或1，以及 y 为1，以及 m 和 n 各自独立地为0~4，

条件是在所述聚(碳酸酯-酯)共聚物中存在至少一个双酚A二价基团、至少一个苯并吡咯酮二价基团、和至少一个第三二价基团。

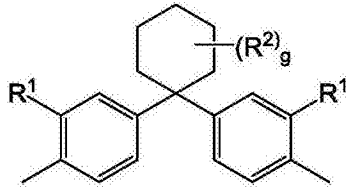
2. 根据权利要求1所述的聚(碳酸酯-酯)共聚物，其中 T 是 C_{6-20} 二价芳族基团。

3. 根据权利要求1或2所述的聚(碳酸酯-酯)共聚物，其中 T 为二价间苯二甲酰基、二价对苯二甲酰基、或它们的组合。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚(碳酸酯-酯)共聚物，其中所述碳酸酯单元相对于所述酯单元的摩尔比为2:1~1:2。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的聚(碳酸酯-酯)共聚物，其中 p 、 q 和 j 为0，以及 R^4 为氢、甲基、或苯基。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的聚(碳酸酯-酯)共聚物，其中所述第三二价基团具有以下结构式



其中，

每个 R^1 独立地为氢或 C_{1-4} 烷基，

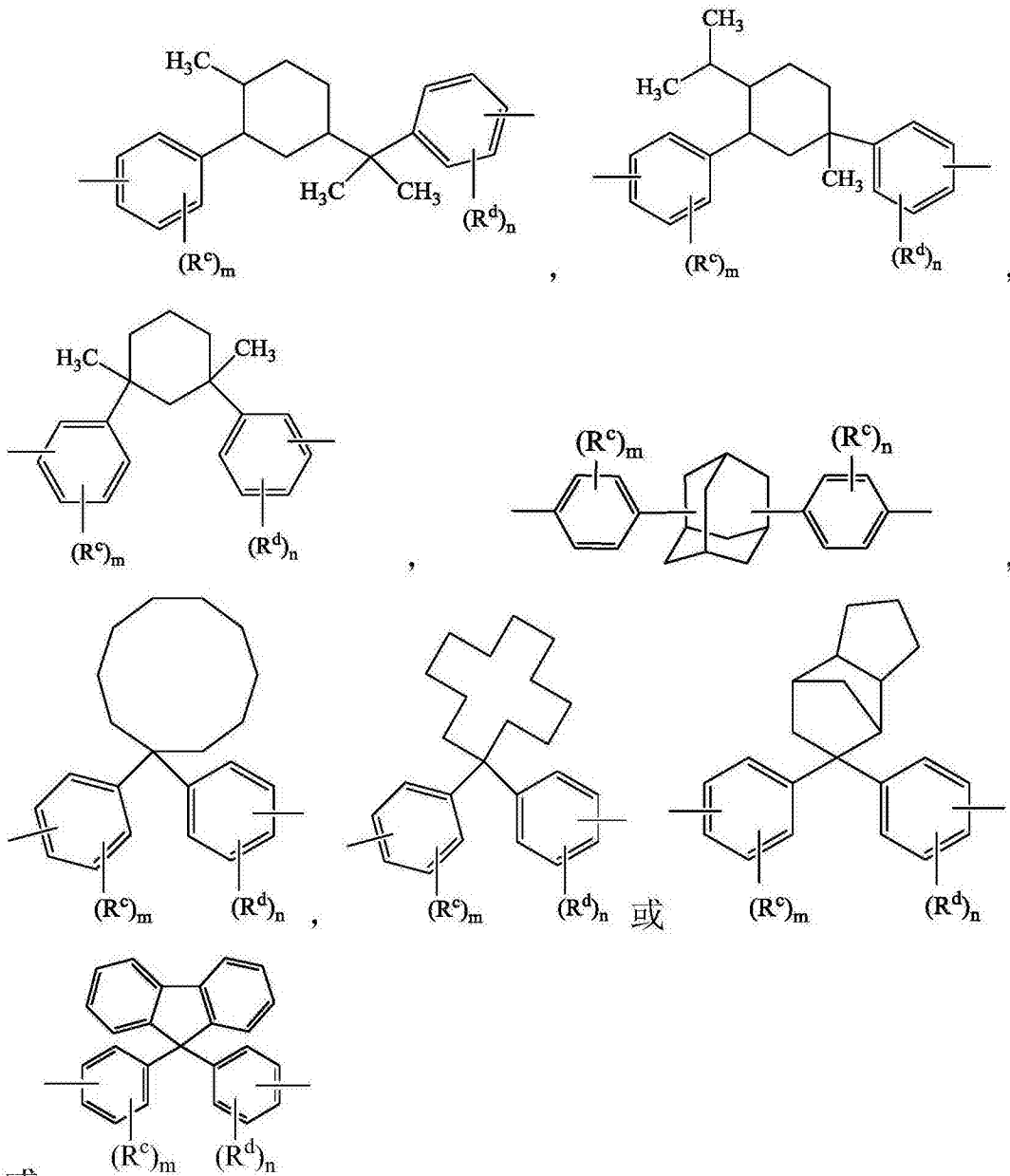
每个 R^2 独立地为 C_{1-4} 烷基或氢，以及

g 为0~10。

7. 根据权利要求6所述的聚(碳酸酯-酯)共聚物，其中 R^1 是甲基或氢， R^2 是甲基或乙基，以及 g 为0~3。

8. 根据权利要求1~7中任一项或多项所述的聚(碳酸酯-酯)共聚物，其中所述第三二价基团衍生自1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷。

9. 根据权利要求1~5中任一项或多项所述的聚(碳酸酯-酯)共聚物，其中所述第三二价基团具有以下结构式



其中 R^c 和 R^d 各自独立地为 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烯基、 C_{3-8} 环烷基、或 C_{1-12} 烷氧基；和 m 和 n 各自独立地为 $0\sim 4$ 。

10. 根据权利要求1~9中任一项或多项所述的聚(碳酸酯-酯)共聚物,其中基于所述双酚A二价基团、所述苯并吡咯酮二价基团、和所述第三二价基团的摩尔数总和,所述苯并吡咯酮二价基团以 $5\text{mol}\% \sim 30\text{mol}\%$ 的量存在。

11. 根据权利要求1~10中任一项或多项所述的聚(碳酸酯-酯)共聚物,其中基于所述双酚A二价基团、所述苯并吡咯酮二价基团、和所述第三二价基团的摩尔数总和,所述第三二价基团以 $2\text{mol}\% \sim 50\text{mol}\%$ 的量存在。

12. 根据权利要求1~11中任一项或多项所述的聚(碳酸酯-酯)共聚物,其中基于所述双酚A二价基团、所述苯并吡咯酮二价基团、和所述第三二价基团的摩尔数总和,所述双酚A二价基团以 $45\text{mol}\% \sim 70\text{mol}\%$ 的量存在。

13. 一种包含权利要求1~12中任一项或多项所述的聚(碳酸酯-酯)共聚物的热塑性组

合物。

14. 根据权利要求13所述的热塑性组合物,进一步包含聚碳酸酯均聚物、其它聚(酯-碳酸酯)、或包含前述中至少一种的组合。

15. 根据权利要求1~14中任一项或多项所述的聚(酯-碳酸酯)或组合物,其中所述聚(酯-碳酸酯)或所述组合物的金属化样品具有根据ISO75/Bf,在 $80 \times 10 \times 4$ mm棒上以64mm跨度在0.45MPa下平坦测定的处于所述聚(酯-碳酸酯)或组合物的热变形温度的 10°C 之内的缺陷起始温度。

16. 根据权利要求1~14中任一项或多项所述的聚(酯-碳酸酯)或组合物,其中所述聚(酯-碳酸酯)或所述组合物的金属化样品具有 $200 \sim 220^\circ\text{C}$ 的缺陷起始温度。

17. 根据权利要求1~16中任一项或多项所述的聚(酯-碳酸酯)或组合物,其中在给定温度下所述组合物具有在 644.5s^{-1} 下小于 $900\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的熔体粘度以及具有在小振幅振荡时间扫描流变学中以10弧度/秒的固定角频率测定的在氮气氛下30分钟内在给定温度下小于25%的熔体粘度变化。

18. 一种制品,其中所述制品是由权利要求1~17中任一项或多项所述的聚(酯-碳酸酯)或组合物制成的模塑成型制品、热成型制品、挤出膜、挤出片材、多层制品的一层或多层、涂覆制品的基材、和金属化制品的基材。

19. 一种包含权利要求1~17中任一项或多项所述的聚(酯-碳酸酯)或组合物的金属化制品,其中所述金属化制品的缺陷起始温度在根据ISO 75/Bf,在 $80 \times 10 \times 4$ mm棒上以64mm跨度在0.45MPa下平坦测定的所述聚(酯-碳酸酯)或组合物的热变形温度的 10°C 之内。

20. 一种金属化制品,包含

含有权利要求1~17中任一项所述的聚(酯-碳酸酯)或组合物的基材;和
设置于所述基材的至少一个侧面上的金属层。

聚(酯-碳酸酯), 由其形成的制品, 和制备方法

技术领域

[0001] 本公开涉及聚(酯-碳酸酯), 包含所述聚(酯-碳酸酯)的热塑性组合物, 由其成形的制品, 及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚碳酸酯用于制造用于广泛应用的制品和部件(从汽车部件到电子电器)。由于它们的广泛用途, 特别是在汽车, 照明和消费电子行业中, 合乎需要的是提供具有高热容量和良好表面性质如被金属化能力的聚碳酸酯。此外, 许多这些应用要求薄壁厚度或高流动长度(flow length)。因此, 还合乎需要的是, 这些组合物在加工条件下具有良好的熔体流动长度(melt flow length)(低熔体粘度)和良好的熔体稳定性(无熔体粘度变化(melt viscosity shift))。

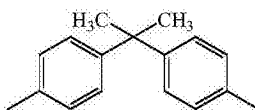
发明内容

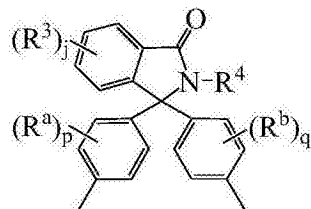
[0003] 聚(酯-碳酸酯)包含式 $\text{---R}^1\text{---O---C(=O)---O---}$ 的碳酸酯单元; 和式

$\text{---C(=O)---T---C(=O)---O---J---O---}$ 的酯单元

[0004] 其中:

[0005] T为C₂₋₂₀亚烷基, C₆₋₂₀亚环烷基或C₆₋₂₀亚芳基; 和

[0006] R¹和J各自独立地是式  的双酚A二价基团或式

 的苯并吡咯酮(phthalimidine)二价基团

[0007] 其中

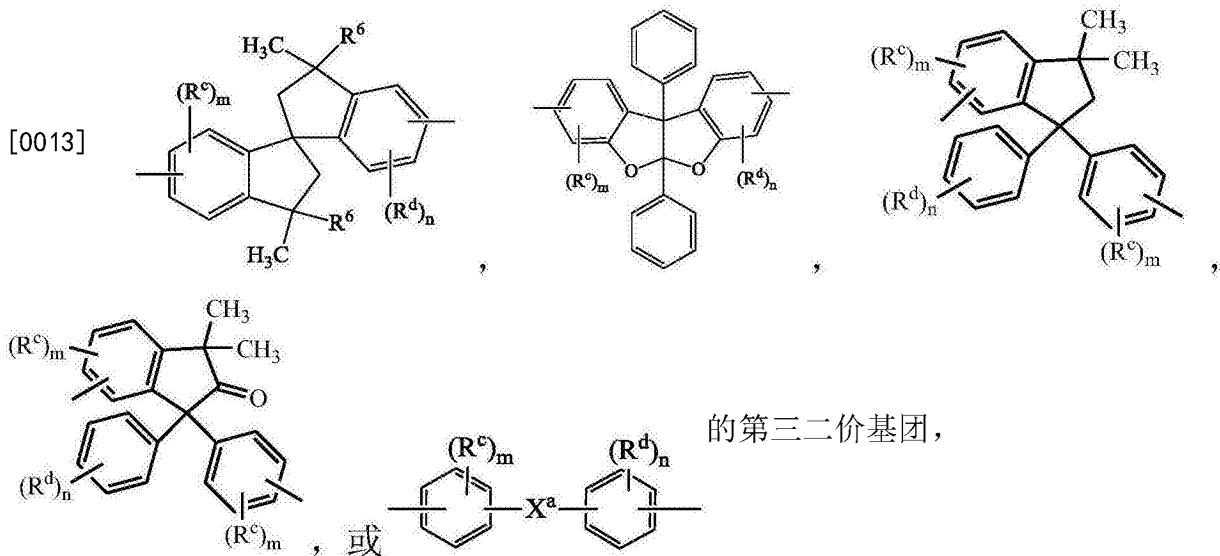
[0008] R^a和R^b各自独立地为C₁₋₁₂烷基, C₂₋₁₂烯基, C₃₋₈环烷基或C₁₋₁₂烷氧基,

[0009] 每个R³独立地为C₁₋₆烷基,

[0010] R⁴是氢, C₁₋₆烷基或可选地被1~5个C₁₋₆烷基取代的苯基,

[0011] p, q和j各自独立地为0~4,

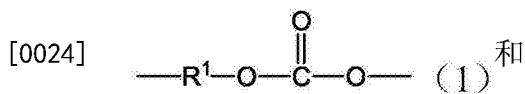
[0012] 或下式



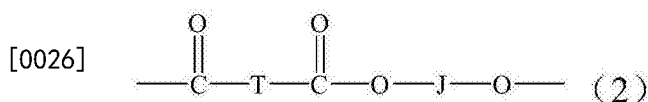
- [0014] 其中R^c和R^d各自独立地为C₁₋₁₂烷基，C₂₋₁₂烯基，C₃₋₈环烷基或C₁₋₁₂烷氧基，
- [0015] 每个R⁶独立地是C₁₋₃烷基或苯基，
- [0016] X^a是C₆₋₁₂多环芳基，C₃₋₁₈单-或多环亚烷基，C₃₋₁₈单-或多环烷叉基，-(Q¹)_xG-(Q²)_y-基团，其中Q¹和Q²各自独立地是C₁₋₃亚烷基，G是C₃₋₁₀亚环烷基，x为0或1，y为1，和
- [0017] m和n各自独立地为0~4，
- [0018] 条件是在所述聚(碳酸酯-酯)共聚物中存在至少一个双酚A二价基团，至少一个苯并吡咯酮二价基团和至少一个第三二价基团。
- [0019] 在另一个实施方式中，公开了包含所述聚(酯-碳酸酯)的热塑性组合物。
- [0020] 在另一个实施方式中，制品包含上述聚(酯-碳酸酯)或热塑性组合物。
- [0021] 在另一个实施方式中，生产制品的方法包括将上述聚(酯-碳酸酯)或热塑性组合物模塑成型(molding)，挤出成型或成形为制品。
- [0022] 上述和其他特征通过以下附图，详细描述，实施例和权利要求进行举例说明。

具体实施方式

[0023] 本发明人已发现本文公开的聚(酯-碳酸酯)能够具有高耐热性和良好的表面性质。所述聚(酯-碳酸酯)，也称为聚酯-聚碳酸酯，包含式(1)的碳酸酯单元



[0025] 式(2)的酯单元



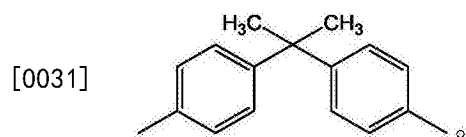
[0027] 其中T是衍生自二羧酸(包括其反应性衍生物)的二价基团，并能够是，例如，C₂₋₂₀亚烷基，C₆₋₂₀亚环烷基，或C₆₋₂₀亚芳基，优选C₆₋₂₀二价芳族基团如二价间苯二甲酰基，二价对苯二甲酰基，或其组合，以及R¹和J各自独立地为双酚A二价基团或苯并吡咯酮二价基团，或不同于所述双酚A二价基团和苯并吡咯酮二价基团的第三二价基团，条件是在所述聚(碳酸酯-酯)共聚物中存在至少一个双酚A二价基团，至少一个苯并吡咯酮二价基团和至少一个

第三二价基团。

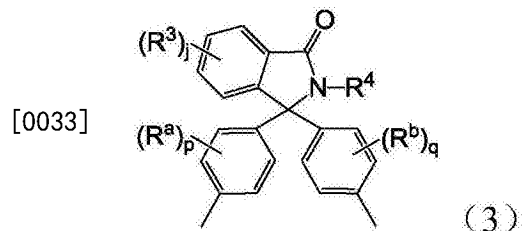
[0028] 能够用于制备所述聚酯单元的芳族二羧酸包括间苯二甲酸或对苯二甲酸,1,2-二(对羧基苯基)乙烷,4,4'-二羧基二苯醚,4,4'-二苯甲酸,或包含前述酸至少之一的组合。含稠环的酸也能够存在,如1,4-,1,5-或2,6-萘二羧酸。具体的二羧酸包括对苯二甲酸,间苯二甲酸,萘二羧酸,1,4-环己烷二羧酸,或包含前述酸至少之一的组合。一种具体的二羧酸包括间苯二甲酸和对苯二甲酸的组合,其中间苯二甲酸与对苯二甲酸的重量比为91:9~2:98。

[0029] 能够用于制备所述聚酯单元的脂族二羧酸包括直链C₆₋₂₀脂族二羧酸(它包括其反应性衍生物),优选直链C_{6-C12}脂族二羧酸(它包括其反应性衍生物)。具体的二羧酸包括正己二酸(己二酸),正癸二酸(癸二酸)和 α, ω -C₁₂二羧酸如十二烷二酸(DDDA)。

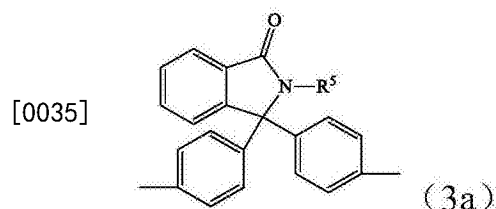
[0030] 所述双酚A二价基团具有式



[0032] 所述苯并吡咯酮二价基团具有式

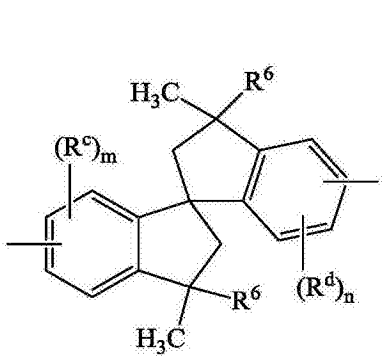


[0034] 其中R^a和R^b各自独立地为C₁₋₁₂烷基,C₂₋₁₂烯基,C₃₋₈环烷基或C₁₋₁₂烷氧基,优选C₁₋₃烷基,每个R³独立地为C₁₋₆烷基,R⁴为氢,C₁₋₆或C₂₋₆烷基或可选被1~5个C₁₋₆烷基取代的苯基,以及p,q和j各自独立地为0~4,优选0~1。例如,所述苯并吡咯酮碳酸酯单元能够具有式(3a)

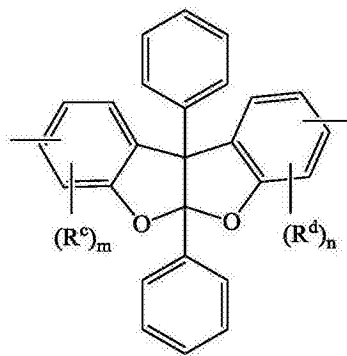


[0036] 其中R⁵是氢,可选地被至多五个C₁₋₆烷基取代的苯基,或C₁₋₄烷基,优选C₂₋₄烷基。在一个实施方式中,R⁵是氢或苯基。当R⁵是苯基时,R¹和J能够衍生自2-苯基-3,3'-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮(也称为3,3'-双(4-羟基苯基)-2-苯基异吲哚啉-1-酮,或N-苯基酚酞或“PPPBP”)。

[0037] 所述第三二价基团具有式(4),(5),(6),(16)或(17)

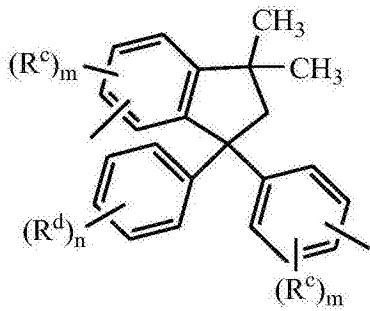


(4),

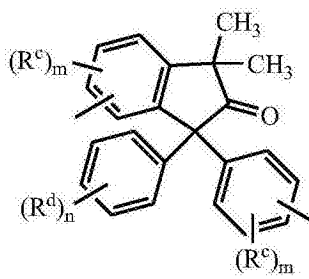


(5),

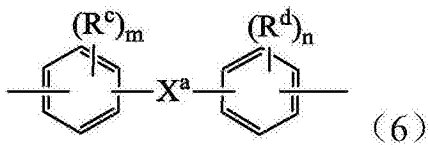
[0038]



(16),



(17), 或

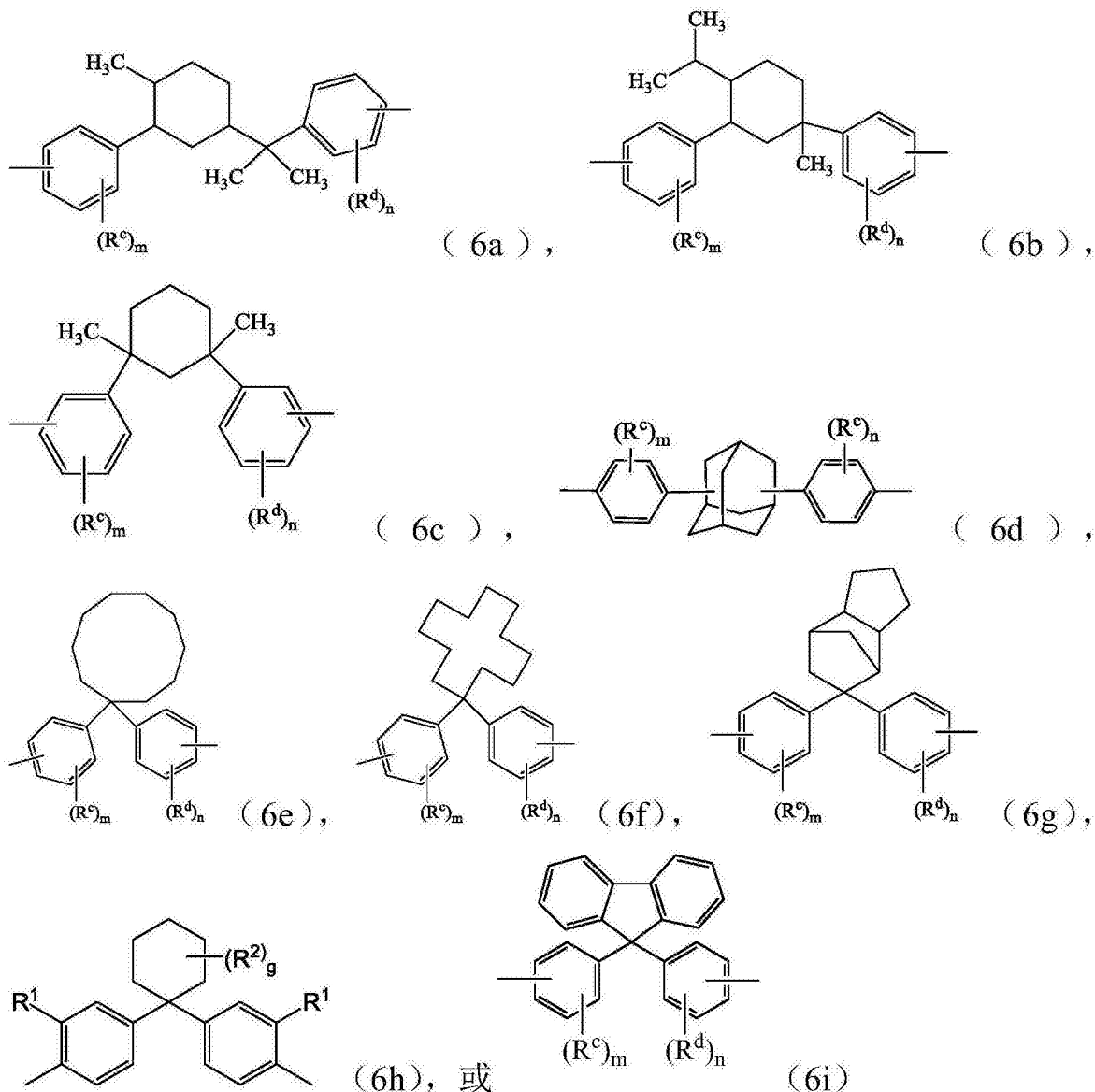


(6)

[0039] 其中R^c和R^d各自独立地为C₁₋₁₂烷基, C₂₋₁₂烯基, C₃₋₈环烷基或C₁₋₁₂烷氧基, 每个R⁶独立地为C₁₋₃烷基或苯基, 优选甲基, X^a为C₆₋₁₂多环芳基, C₃₋₁₈单-或多环亚烷基, C₃₋₁₈单-或多环烷叉基, -(Q¹)_x-G-(Q²)_y-基团, 其中Q¹和Q²各自独立地为C₁₋₃亚烷基, G为C₃₋₁₀亚环烷基, x为0或1, y为1; 并且m和n各自独立地为0~4。

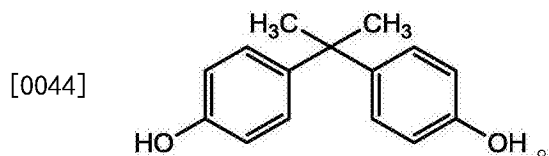
[0040] 示例性的第三二价基团包括以下这些:

[0041]

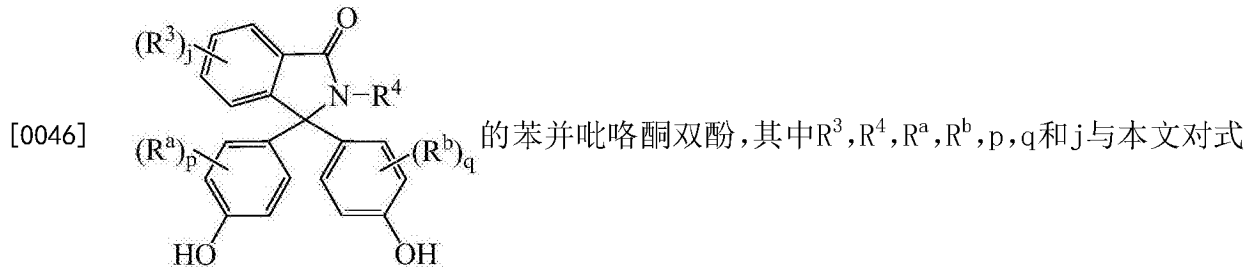


[0042] 其中 R^c 和 R^d 与本文对式(4)~(6), (16)和(17)的定义相同,每个 R^1 独立地为氢或 C_{1-4} 烷基, m 和 n 各自独立地为0~4,每个 R^2 独立地为 C_{1-4} 烷基或氢,并且 g 为0~10。在一个具体实施方式中,所述第三二价基团衍生自1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷,1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷,或其组合。优选所述第三二价基团衍生自1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷(BPATMC)。

[0043] R^1 和 J 二价基团能够衍生自所述相应的双酚。所述双酚A二价基团衍生自双酚A



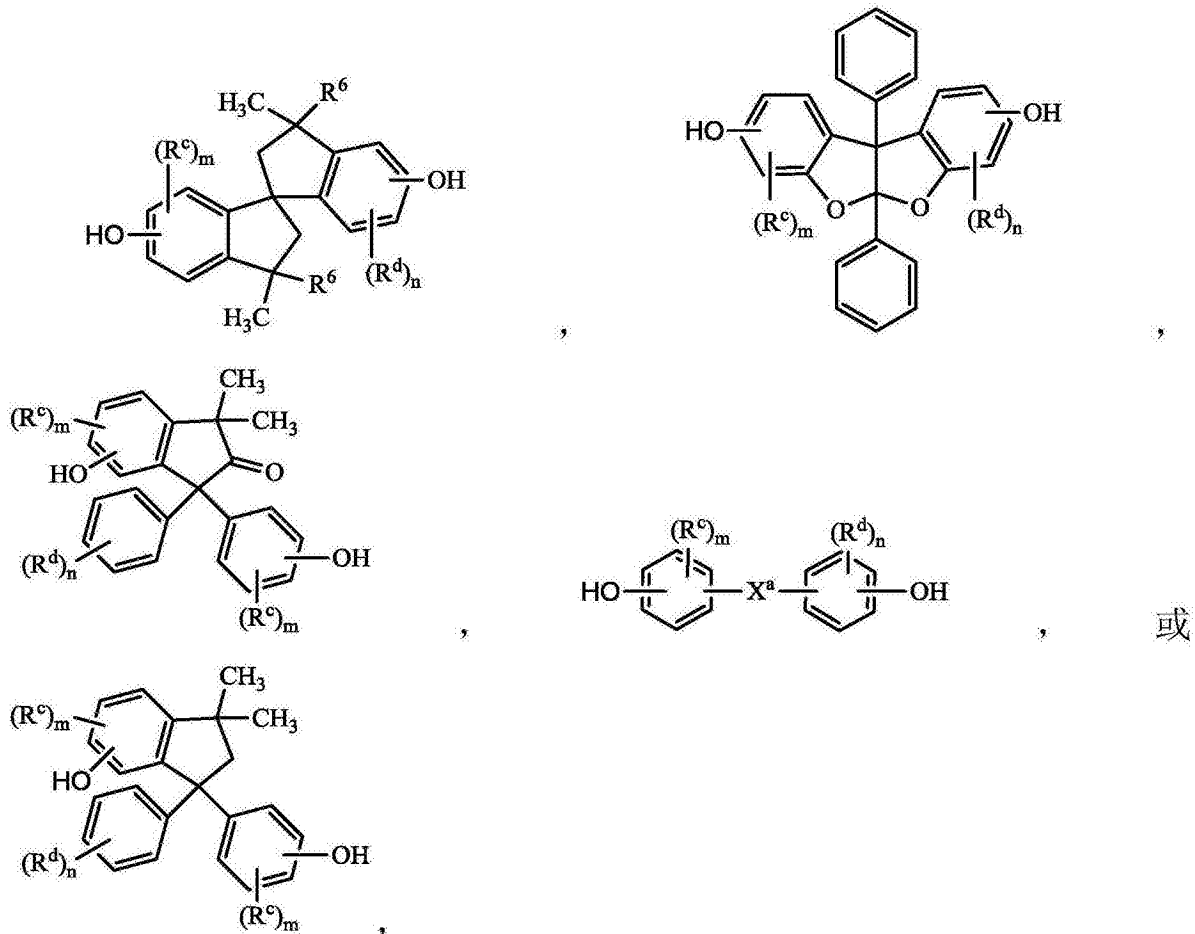
[0045] 所述苯并吡咯酮二价基团衍生自下式



(3) 的定义相同。

[0047] 所述第三二价基团衍生自下式的双酚

[0048]



[0049] 其中R^c,R^d,R⁶,m和n与本文对式(4)~(6),(16)和(17)的定义相同。

[0050] 所述共聚物中的酯单元与碳酸酯单元的摩尔比能够在宽范围内变化,例如,1:99~99:1,优选10:90~90:10,更优选25:75~75:25,或2:98~15:85或2:1~1:2,这取决于所述最终组合物的所需性质。

[0051] 所述聚(酯-碳酸酯)包含45mol%~70mol%的所述双酚A二价基团,2mol%~50mol%的所述苯并吡咯酮二价基团,和5mol%~30mol%的所述第三二价基团,各自都基于所述双酚A二价基团,所述苯并吡咯酮二价基团和所述第三二价基团摩尔数之和。在具体的实施方式中,所述聚(酯-碳酸酯)包含50mol%~65mol%的所述双酚A二价基团,4mol%~20mol%的所述苯并吡咯酮二价基团和3mol%~28mol%的所述第三二价基团,各自都基于所述双酚A二价基团,所述苯并吡咯酮二价基团和所述第三二价基团摩尔数之和。

[0052] 所述聚(酯-碳酸酯)能够具有通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用交联的苯乙烯-二乙烯基苯柱并针对双酚A均聚碳酸酯参考标准物校准而测量的10,000~50,000道尔顿,优选18,000~24,000道尔顿的重均分子量。GPC样品以1mg/mL的浓度制备,并以1.5mL/min的流速洗脱。

[0053] 在一个实施方式中,所述聚(酯-碳酸酯)具有适用于制造薄制品的流动性能。熔体体积流速(通常缩写为MVR)测量在规定温度和负荷下通过孔口的热塑性塑料挤出速率。用于形成薄制品的聚(酯-碳酸酯)能够具有根据ASTM D1238-04在337°C,6.7kg载荷下测量的2~50,优选5~40cm³/10min的MVR。

[0054] 所述聚(酯-碳酸酯)具有高玻璃化转变温度(Tg)。所述聚(酯-碳酸酯)的Tg为根据ASTM D3418通过差示扫描量热法(DSC)以20°C/min的加热速率测定的195~235°C,优选200~230°C。

[0055] 所述聚(酯-碳酸酯)能够具有高耐热性。所述聚(酯-碳酸酯)的热变形温度(HDT)为根据ISO 75/Bf在80×10×4mm棒上以64mm跨度在0.45MPa下平坦测定的180~215°C,优选200~210°C。

[0056] 所述聚(酯-碳酸酯)能够具有高维卡软化温度。在一个实施方式中,所述聚(酯-碳酸酯)具有根据ISO 306测量的195~235°C,优选200~230°C的维卡(Vicat)B120。

[0057] 所述聚(酯-碳酸酯)能够具有优异的金属化性质。在一个实施方式中,所述聚(酯-碳酸酯)的所述金属化样品具有处于所述共聚碳酸酯的热变形温度的20°C之内的缺陷起始温度(defect onset temperature),其中所述HDT是根据ISO 75/Bf在80×10×4mm棒上以64mm跨度在0.45MPa下平坦测定。在另一个实施方式中,所述聚(酯-碳酸酯)的金属化样品具有处于所述共聚碳酸酯的热变形温度的10°C之内的缺陷起始温度,其中所述HDT是根据ISO 75/Bf在80×10×4mm棒上以64mm跨度在0.45MPa下平坦测定。在另一个实施方式中,所述金属化样品具有200~220°C的缺陷起始温度。

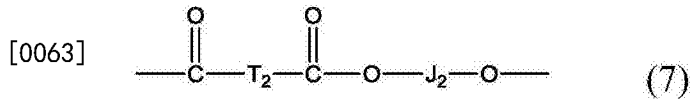
[0058] 所述聚(酯-碳酸酯)能够具有在来自BYK-Gardner instruments的HAZE-GUARD plus上测定的70%~90%的视觉透射率(visual transmission)(Tvis)。

[0059] 所述聚(酯-碳酸酯)能够进一步具有根据ISO 180在3mm厚的样品板上在5.5J载荷下于23°C测定的5~10KJ/m²切口伊佐德冲击强度(Notched Izod Impact)。

[0060] 聚碳酸酯能够通过诸如界面聚合和熔体聚合的方法制备,这些方法是已知的,并且描述于,例如,W02013/175448A1和W02014/072923A1中。在聚合期间可以包括封端剂(也称为链停止剂或链终止剂)以提供端基,例如,单环酚如苯酚,对氰基苯酚和C₁₋₂₂烷基取代的酚如对枯基苯酚,间苯二酚单苯甲酸酯和对-和叔-丁基苯酚,二酚的单醚如对甲氧基苯酚,二酚的单酯如间苯二酚单苯甲酸酯,脂族单羧酸的官能化氯化物例如丙烯酰氯和甲基丙烯酰氯,和单氯甲酸酯如氯甲酸苯酯,氯甲酸烷基取代苯基酯,氯甲酸对枯基苯基酯和氯甲酸甲苯酯。不同端基的组合都能够使用。支化的聚碳酸酯嵌段能够通过加入支化剂,例如,偏苯三酸,偏苯三酸酐,偏苯三酰氯,三-(对羟基苯乙烷),靛红-双酚,三酚TC(1,3,5-三((对羟基苯基)异丙基)苯),三酚PA(4(4(1,1-双(对羟基苯基)-乙基) α,α -二甲基苯基)苯酚),4-氯甲酰基苯二甲酸酐,苯均三酸和二苯甲酮四羧酸而制备。所述支化剂能够以0.05wt%~2.0wt%的水平加入。包含直链聚碳酸酯和支链聚碳酸酯的组合都能够使用。

[0061] 本发明还公开了包含所述聚(酯-碳酸酯)的热塑性组合物。除了所述聚(酯-碳酸酯)之外,所述热塑性组合物能够进一步包含聚碳酸酯均聚物如双酚A均聚碳酸酯,其它聚(酯-碳酸酯),或包含前述至少之一的组合。所述聚(酯-碳酸酯)能够以40wt%~90wt%的量存在,而所述聚碳酸酯均聚物,所述其它聚(酯-碳酸酯)或其组合能够以30wt%~60wt%的量存在,各自都基于所述热塑性组合物的总重量。

[0062] 除了衍生自二羟基化合物的重复碳酸酯链单元之外,所述其它聚(酯-碳酸酯)能够进一步含有式(7)的重复酯单元



[0064] 其中J₂是衍生自二羟基化合物(它包括其反应性衍生物)的二价基团,并能够是,例如,C₂₋₁₀亚烷基,C₆₋₂₀亚环烷基,C₆₋₂₀亚芳基,或聚氧亚烷基,其中所述亚烷基含有2~6个碳原子,优选2,3或4个碳原子;以及T₂是衍生自二羧酸(它包括其反应性衍生物)的二价基团,并能够是,例如,C₂₋₂₀亚烷基,C₆₋₂₀亚环烷基或C₆₋₂₀亚芳基。含有不同T或J基团的组合的共聚酯都能够使用。所述聚酯单元能够是支化的或直链的。

[0065] 具体的二羟基化合物包括间苯二酚,用于制备所述式(1)的碳酸酯单元的双酚,C₁₋₈脂族二醇如乙二醇、正丙二醇、异丙二醇、1,4-丁二醇,1,6-环己二醇,1,6-羟甲基环己烷,或包含前述二羟基化合物中至少一种的组合。

[0066] 能够用于制备所述聚酯单元的芳族二羧酸包括间苯二甲酸或对苯二甲酸,1,2-二(对羧基苯基)乙烷,4,4'-二羧基二苯醚,4,4'-二苯甲酸,或包含前述酸至少之一的组合。含稠环的酸也能够存在,如1,4-,1,5-或2,6-萘二羧酸。能够使用的脂族二羧酸包括C₆₋₂₀脂族二羧酸(其包括末端羧基),优选直链C₈₋₁₂脂族二羧酸如正癸二酸(癸二酸);和 α,ω -C₁₂二羧酸如十二烷二酸(DDDA)。能够使用的具体二羧酸包括对苯二甲酸,间苯二甲酸,萘二羧酸,1,6-环己烷二羧酸,或包含前述酸至少之一的组合。能够使用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为91:9~2:98。

[0067] 具体的酯单元包括对苯二甲酸乙二酯单元,对苯二甲酸正丙二酯单元,对苯二甲酸正丁二酯单元,衍生自间苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二酚的酯单元(ITR酯单元),以及衍生自癸二酸和双酚A的酯单元。所述聚(酯-碳酸酯)中的酯单元与碳酸酯单元的摩尔比能够广泛变化,例如1:99~99:1,优选10:90~90:10,更优选25:75~75:25,或2:98~15:85。在一些实施方式中,所述聚(酯-碳酸酯)中的酯单元与碳酸酯单元的摩尔比能够为1:99~30:70,优选2:98~25:75,更优选3:97~20:80,或5:95~15:85。

[0068] 所述热塑性组合物能够包括通常引入这种类型的聚合物组合物中的各种添加剂,条件是所述添加剂经过选择使之不会显著不利地影响所述热塑性组合物的所需的性质,特别是熔体流速,热性质和表面性质。这些添加剂能够在用于形成所述组合物的所述组分混合期间的合适时间混合。添加剂包括填料,增强剂,抗氧化剂,热稳定剂,光稳定剂,紫外(UV)光稳定剂,增塑剂,润滑剂,脱模剂,抗静电剂,着色剂如二氧化钛、碳黑和有机染料,表面效果添加剂,辐射稳定剂,阻燃剂和防滴剂。能够使用添加剂的组合,例如,热稳定剂、脱模剂和紫外光稳定剂的组合。通常而言,所述添加剂以通常已知有效的量使用。例如,基于所述热塑性组合物的总重量,所述添加剂(除了任何抗冲改性剂,填料或增强剂之外)的总量能够为0.01wt%~5wt%。所述热塑性组合物能够通过本领域已知的各种方法制造。例

如,首先将粉末状聚碳酸酯和其它可选组分在高速混合器中或通过手动混合,可选地与任何填料共混。然后通过料斗将所述共混物进料至双螺杆挤出机的喉部。可替代地,至少一种组分能够通过将其在所述喉部或通过侧进料机在下游直接进料至所述挤出机中,或通过希望的聚合物混炼(compound)于母料中并进料至所述挤出机中而结合至所述组合物中。所述挤出机通常在高于使所述组合物流动所需温度的温度下运转。所述挤出物能够立即在水浴中骤冷并造粒。如此制备的所述粒料能够根据需要为长度1/4英寸或更短。这种粒料能够用于随后的模塑,成形或成型。

[0069] 所述热塑性组合物可以具有根据ASTM D1238-04,在337°C,6.7kg载荷下测定的2~50,优选5~35cm³/10min的MVR。

[0070] 所述热塑性组合物通常在提供合适的熔体流动而没有显著劣化或改变熔体粘度的条件下进行处理。在一个实施方式中,所述热塑性组合物在给定温度下能够具有在644.5s⁻¹下小于1000Pa.s的熔体粘度(根据ISO11443)和在动态振荡时间扫描流变学中以10弧度/秒固定角频率测量的在氮气氛下在该温度下在30分钟内小于30%的熔体粘度变化。

[0071] 在另一个实施方式中,所述热塑性组合物在给定温度下能够具有在644.5s⁻¹下小于900Pa.s的熔体粘度和在小振幅振荡时间扫描流变学中以10弧度/秒的固定角频率测定的在该温度下在氮气氛下30分钟内小于25%的熔体粘度变化。

[0072] 所述热塑性组合物可以具有根据ISO 75/Bf以64mm的跨度在0.45MPa下在80×10×4mm棒上平坦测定的180~215°C的热变形温度(HDT)。

[0073] 所述热塑性组合物可以具有优异的金属化性能。在一个实施方式中,热塑性组合物的金属化样品具有处于共聚碳酸酯的热变形温度的10°C内的缺陷起始温度,其中所述HDT是根据ISO 75/Bf在80×10×4mm棒上采用64mm的跨度在0.45MPa下平坦测定。

[0074] 本发明还提供了包含所述聚(酯-碳酸酯)或所述热塑性组合物的成型、成形或模塑制品。所述聚(酯-碳酸酯)和组合物能够通过各种方法,如注塑成形,挤出成形,旋转模塑成形,吹塑成形和热成型以模塑成形为有用的成型制品。制品的一些实例包括计算机和商用机器外壳,如用于监视器的外壳,手持式电子设备外壳诸如用于手机的外壳,电连接器,以及照明装置的组件、装饰品、家用电器、屋顶、温室、阳光房、游泳池外封(enclosure)等。其它示例性制品包括插头,插头壳体,开关,电导体,连接器,电路板,灯座(lamp holder),灯罩,灯座圈(lamp bezel),反射器,信号指示器,玻璃窗(glazing),透镜,透镜架(lens holder),波导元件(waveguide element),准直器(collimator),发光二极管,漫射板,安全板(safety pane),膜,膜层压板,安全护目镜和遮阳板(visor)。

[0075] 包含所述聚(酯-碳酸酯)或所述热塑性组合物的制品能够是金属化制品。金属化制品包括,例如,包含所述聚(酯-碳酸酯)或所述热塑性组合物的基材,金属层设置于所述基材的至少一个侧面上。

[0076] 所述基材能够是,例如,膜。所述基材能够通过模塑成形所述聚(酯-碳酸酯)或所述热塑性组合物而制备。所述模塑成型方法没有特别限制,并能够列举出各种已知的模塑成型方法,例如,注塑成型,气体辅助注塑成型,真空模塑成型,挤出成型,压制成型,压延成型,旋转模塑成型等。其中,模塑成型通常通过注塑成型进行实施。

[0077] 借助于电涂层沉积,物理气相沉积或化学气相沉积或这些方法的适当组合,能够将所述金属层设置于所述基材的表面上。溅射方法也能够使用。由所述金属化方法(例如,

通过气相沉积)产生的所述金属层能够具有0.001~50微米(μm)厚度。

[0078] 底涂层能够存在于所述基材和所述金属层之间。然而,有利的是直接在所述基材表面上形成所述金属层而不形成底涂层(undercoat)。所述基材的表面是光滑的,并且即使通过直接金属气相沉积而不用底漆处理基材也能够获得良好的光泽(gloss)。此外,所述注塑成型期间的所述模塑成型基材的剥离性能(release property)是良好的。因此,所述模塑成型基材的表面性能优异,而不会复制模具不均匀性。

[0079] 铬、镍、铝等能够列举为汽化金属的实例。在一个实施方式中,铝气相沉积被用作金属气相沉积。在气相沉积之前,所述模塑成型的基材表面能够用等离子体处理,清洁或脱脂,以增加附着力。

[0080] 所述金属化制品能够具有设置于所述金属层上的保护层。“保护层”是指,例如,由粘合剂或高分子量聚合物制成并形成于最外层(例如,UV阻挡层)上的层,从而发挥防止所述多层制品损坏和改善机械性能的效果。所述保护层能够是透明的或着色的,并且,例如,用经过配置以通过蒸发快速干燥而不与它们布置于其上的层发生化学反应的硝化纤维素或合成聚合物配制,提供固体保护层。所述保护性涂层材料能够进一步用醇稀释(thin)。在某些应用中,所述保护层的厚度被最小化。所述保护层的厚度能够为,例如,0.2 μm 或更小。

[0081] 所述金属化制品能够具有较小的模具收缩,即使在金属层直接气相沉积时也具有良好的表面光泽,并且即使在加热气相沉积表面时,所述气相沉积的表面也不会变浑浊或具有彩虹图案。具体而言,所述金属化制品能够没有肉眼可见的表面缺陷。

[0082] 通过举例说明的方式,所述金属化制品具有金属化的表面,其中所述表面能够表现出使用三角度光泽仪(trigloss meter)在20度下测定的大于95单位或大于1700单位的光泽,。在150 $^{\circ}\text{C}$ 下热老化1小时后,所述金属化表面还能够保持其光泽度的85%,88%,90%,95%或更高(使用微型三角度光泽仪在20度下测定)。基底涂层(base coat)(底涂层(undercoat))能够存在于所述制品和所述金属化表面之间,或所述制品的表面能够直接金属化。

[0083] 金属化制品在光学反射器中具有应用,并且可用于汽车前照灯,前灯扩展件(headlight extension)和前照灯反射器,用于室内照明,用于车辆内部照明等。

[0084] 以下阐述的是本公开的各种实施方式。

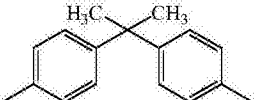
[0085] 实施方式1.一种聚(碳酸酯-酯)共聚物,包含

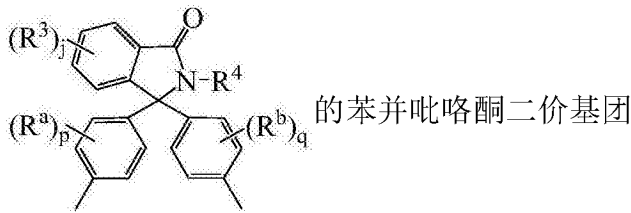
[0086] 式 $\text{---R}^1\text{---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---O---}$ 的碳酸酯单元;和

[0087] 式 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---T---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---O---J---O---}$ 的酯单元

[0088] 其中:

[0089] T为 C_{2-20} 亚烷基, C_{6-20} 亚环烷基或 C_{6-20} 亚芳基;和

[0090] R^1 和J各自独立是式  的双酚A二价基团,或式



[0091] 其中

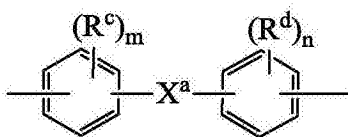
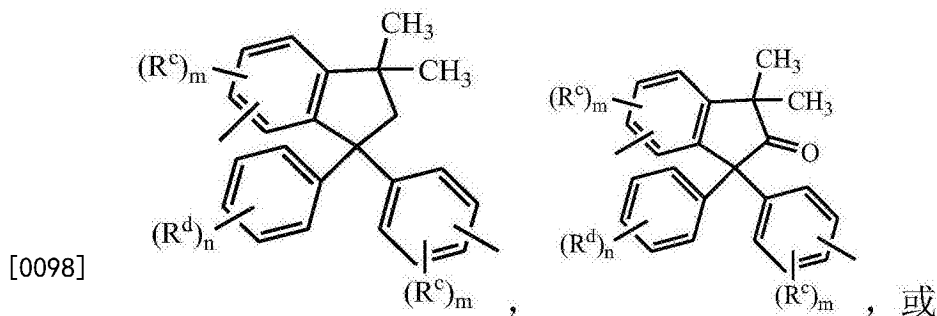
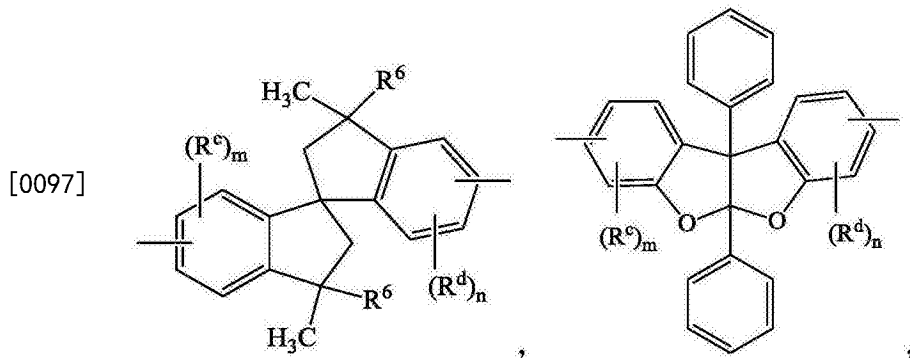
[0092] R^a 和 R^b 各自独立地为 C_{1-12} 烷基, C_{2-12} 烯基, C_{3-8} 环烷基或 C_{1-12} 烷氧基,

[0093] 每个 R^3 独立地为 C_{1-6} 烷基,

[0094] R^4 是氢, C_{1-6} 烷基或可选地被1~5个 C_{1-6} 烷基取代的苯基,

[0095] p,q 和 j 各自独立地为0~4,

[0096] 或下式的第三二价基团



[0099] 其中 R^c 和 R^d 各自独立地为 C_{2-12} 烷基, C_{1-12} 烯基, C_{3-8} 环烷基或 C_{1-12} 烷氧基,

[0100] 每个 R^6 独立地是 C_{1-3} 烷基或苯基,

[0101] X^a 是 C_{6-12} 多环芳基, C_{3-18} 单-或多环亚烷基, C_{3-18} 单-或多环烷叉基, $-(Q^1)_xG-(Q^2)_y-$ 基团,其中 Q^1 和 Q^2 各自独立地是 C_{1-3} 亚烷基, G 是 C_{3-10} 亚环烷基, x 为0或1, y 为1,以及

[0102] m 和 n 各自独立地为0~4,

[0103] 条件是在所述聚(碳酸酯-酯)共聚物中存在至少一个双酚A二价基团,至少一个苯并吡咯酮二价基团和至少一个第三二价基团。

[0104] 实施方式2.实施方式1的所述聚(碳酸酯-酯)共聚物,其中 T 是 C_{6-20} 二价芳族基团。

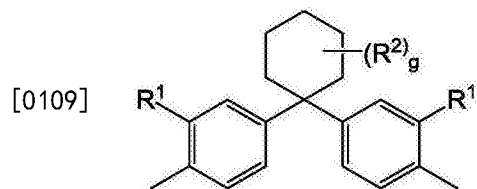
[0105] 实施方式3.实施方式1或实施方式2的所述聚(碳酸酯-酯)共聚物,其中 T 为二价间

苯二甲酰基,二价对苯二甲酰基,或其组合。

[0106] 实施方式4.实施方式1~3中任一项的所述聚(碳酸酯-酯)共聚物,其中所述碳酸酯单元相对于所述酯单元的摩尔比为2:1~1:2。

[0107] 实施方式5.实施方式1~4中任一项的所述聚(碳酸酯-酯)共聚物,其中p,q和j为0,以及R⁴为氢,甲基或苯基。

[0108] 实施方式6.实施方式1~5中任一项的所述聚(碳酸酯-酯)共聚物,其中所述第三二价基团具有以下结构式



[0110] 其中,

[0111] 每个R¹独立地为氢或C₁₋₄烷基,

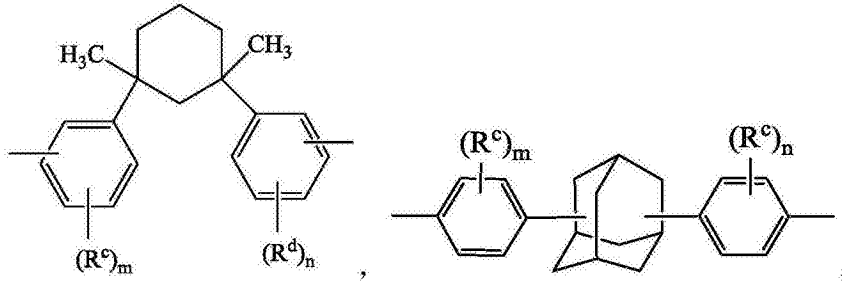
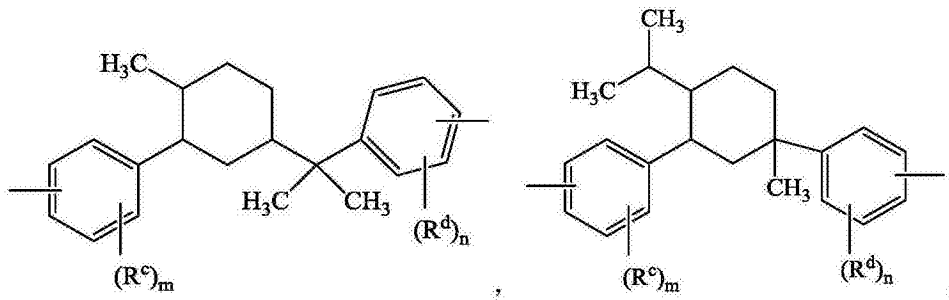
[0112] 每个R²独立地为C₁₋₄烷基或氢,以及

[0113] g为0~10。

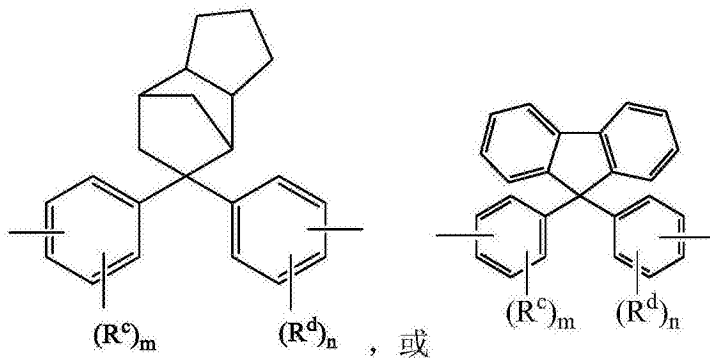
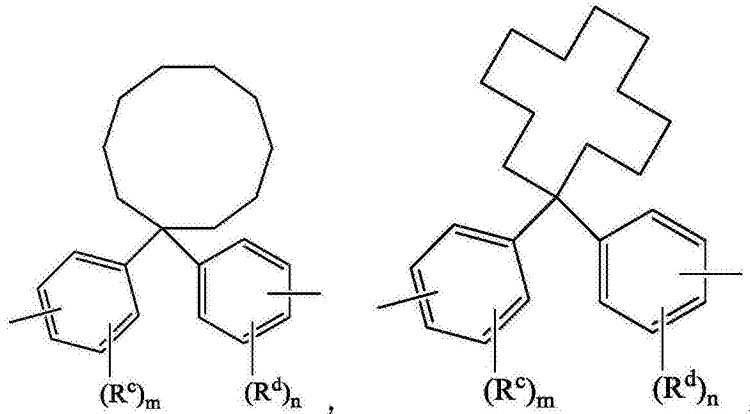
[0114] 实施方式7.实施方式6的所述聚(碳酸酯-酯)共聚物,其中R¹是甲基或氢,R²是甲基或乙基,以及g为0~3。

[0115] 实施方式8.实施方式1~7中任一项或多项的所述聚(碳酸酯-酯)共聚物,其中所述第三二价基团衍生自1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷。

[0116] 实施方式9.实施方式1~5中任一项或多项的所述聚(碳酸酯-酯)共聚物,其中所述第三二价基团具有以下结构式



[0117]



[0118] 其中R^c和R^d各自独立地为C₁₋₁₂烷基, C₂₋₁₂烯基, C₃₋₈环烷基或C₁₋₁₂烷氧基; 并且m和n各自独立地为0~4。

[0119] 实施方式10. 实施方式1~9中任一项或多项的所述聚(碳酸酯-酯)共聚物, 其中所述苯并吡咯酮二价基团以基于所述双酚A二价基团、所述苯并吡咯酮二价基团和所述第三二价基团总摩尔数5mol%~30mol%的量存在。

[0120] 实施方式11. 实施方式1~10中任一项或多项的所述聚(碳酸酯-酯)共聚物, 其中所述第三二价基团以基于所述双酚A二价基团、所述苯并吡咯酮二价基团和所述第三二价基团的总摩尔数2mol%~50mol%的量存在。

[0121] 实施方式12. 实施方式1~11中任一项或多项的所述聚(碳酸酯-酯)共聚物, 其中

所述双酚A二价基团以基于所述双酚A二价基团、所述苯并吡咯酮二价和所述第三二价基团的总摩尔数45mol%~70mol%的量存在。

[0122] 实施方式13.一种包含实施方式1~12中任一项或多项的所述聚(碳酸酯-酯)共聚物的热塑性组合物。

[0123] 实施方式14.实施方式13的所述热塑性组合物,进一步包含聚碳酸酯均聚物,其它聚(酯-碳酸酯),或包含前述至少之一的组合。

[0124] 实施方式15.实施方式1~14中任一项或多项的所述聚(酯-碳酸酯)或所述组合物,其中所述聚(酯-碳酸酯)或所述组合物的金属化样品具有根据ISO 75/Bf在80×10×4mm棒上以64mm跨度在0.45MPa下平坦测量的处于所述聚(酯-碳酸酯)或组合物的热变形温度的20℃之内,优选10℃之内的缺陷起始温度。

[0125] 实施方式16.实施方式1~14中任一项或多项的所述聚(酯-碳酸酯)或组合物,其中所述聚(酯-碳酸酯)或所述组合物的金属化样品具有200~220℃的缺陷起始温度。

[0126] 实施方式17.实施方式1~16中任一项或多项的所述聚(酯-碳酸酯)或所述组合物,其中在给定温度下所述组合物具有在644.5s⁻¹下小于900Pa.s的熔体粘度和在小幅度振荡时间扫描流变学中以10弧度/秒的固定角频率测量的在氮气气氛下30分钟内在给定温度下小于25%的熔体粘度变化。

[0127] 实施方式18.一种制品,其中所述制品是模塑成型制品,热成型制品,挤出膜,挤出片材,多层制品的一层或多层,涂覆制品的基材和由实施方式1~17中任一项或多项的所述聚(酯-碳酸酯)或组合物制成的金属化制品的基材。

[0128] 实施方式19.一种包含实施方式1~17中任一项或多项的所述聚(酯-碳酸酯)或组合物的金属化制品,其中所述金属化制品的所述缺陷起始温度在根据ISO 75/Bf在80×10×4mm棒上以64mm跨度在0.45MPa下平坦测定的处于所述聚(酯-碳酸酯)或所述组合物的热变形温度的20℃之内,优选10℃之内。

[0129] 实施方式20.一种金属化制品,其包含含有实施方式1~17中任一项的所述聚(酯-碳酸酯)或组合物的基材;设置于所述基材至少一个侧面上的金属层。

[0130] 实施方式21.实施方式20的所述制品,进一步包括设置于所述金属层上的保护层。

[0131] 除非上下文另有明确规定,否则所述单数形式“一种”,“一个”和“该”包括复数指示物。“或”表示“和/或”。针对相同组分或属性的所有范围的端点是包含性的,并可独立组合。除非另外定义,否则本文使用的技术和科学术语具有与本发明所属领域的技术人员通常理解的含义相同的含义。正如本文所用,“组合”包括共混物,混合物,合金,反应产物等。

[0132] 化合物使用标准命名法描述。例如,任何未被任何所指示的基团取代的位置都应该理解为由所示的键或氢原子填充的其化合价。不在两个字母或符号之间的破折号(“-”)用于表示取代基的连接点。例如,-CHO通过羰基的碳连接。

[0133] 正如本文所用,所述术语“烃基”和“烃”泛指可选地具有1~3个杂原子,例如,氧,氮,卤素,硅,硫或其组合的含碳和氢的取代基;“烷基”是指直链或支链的饱和一价烃基;“亚烷基”是指直链或支链的饱和二价烃基;“烷叉基”是指在单个共同碳原子上具有两个价态的直链或支链饱和二价烃基;“烯基”是指具有至少两个通过碳-碳双键连接的碳的直链或支链一价烃基;“环烷基”是指具有至少三个碳原子的非芳族单价单环或多环烃基;“亚环烷基”是指通过从环烷基的一个或多个环上的两个不同碳原子上除去两个氢原子而形成的

二价基团；“芳基”是指芳族环或多个环中仅含有碳的芳族一价基团；“亚芳基”是指在芳族环或多个环中仅含有碳的芳族二价基团；“烷基芳基”是指被如上定义的烷基取代的芳基，4-甲基苯基是示例性的烷基芳基；“芳基烷基”是指被如上定义的芳基取代的烷基，苄基是示例性的芳基烷基；“酰基”是指具有通过羰基碳桥(-C(=O)-)连接的指定碳原子数的如上定义的烷基；“烷氧基”是指具有通过氧桥(-O-)连接的指定碳原子数的如上定义的烷基；以及“芳氧基”是指具有通过氧桥(-O-)连接的指定碳原子数的如上定义的芳基。

[0134] 除非另有说明，否则每一个前述基团都可以是未取代的或取代的，条件是所述取代不会显著不利地影响所述化合物的合成、稳定性或使用。本文所用的所述术语“取代的”是指所述指定的原子或基团上的至少一个氢被另一个基团取代，条件是不会超过所指定的原子的正常价。当所述取代基是氧代(即=O)时，则所述原子上的两个氢都被取代。取代基或变量的组合是允许的，条件是所述取代不会显著不利地影响所述化合物的合成或使用。能够存在于取代位置上的基团包括硝基(-NO₂)，氰基(-CN)，羟基(-OH)，卤素，巯基(-SH)，硫氰基(-SCN)，C₂₋₆烷酰基(例如，酰基(H₃CC(=O)-))；甲酰胺基；C₁₋₆或C₁₋₃烷基，环烷基，烯基和炔基(包括具有至少一个不饱和键和2~8个或2~6个碳原子的基团)；C₁₋₆或C₁₋₃烷氧基；C₆₋₁₀芳氧基如苯氧基；C₁₋₆烷硫基；C₁₋₆或C₁₋₃烷基亚磺酰基；C₁₋₆或C₁₋₃烷基磺酰基；氨基二(C₁₋₆或C₁₋₃)烷基；具有至少一个芳环的C₆₋₁₂芳基(例如，苯基，联苯基，萘基等，每个环是取代或未取代的芳族)；具有1~3个单独的或稠合的环和6~18个环碳原子的C₇₋₁₉芳基烷基；或具有11~3个单独的或稠合的环和6~18个环碳原子的芳基烷氧基。

[0135] 本文所引用的所有参考文献都以其全部内容结合于本文中作为参考。尽管已经出于举例说明的目的阐述了典型的实施方式，但前述描述不应该视为对本文范围的限制。因此，在不脱离本文的精神和范围的情况下，本领域技术人员能够想到各种修改，改编和替代方案。