



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107849229 A

(43)申请公布日 2018.03.27

(21)申请号 201680040267.0

(22)申请日 2016.06.07

(30)优先权数据

62/190,292 2015.07.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/036208 2016.06.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/007562 EN 2017.01.12

(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 奈尔斯·理查德·罗森奎斯特

詹姆斯·富兰克林·霍韦尔

马诺杰伊库马尔·凯拉穆图

(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)

C08L 69/00(2006.01)

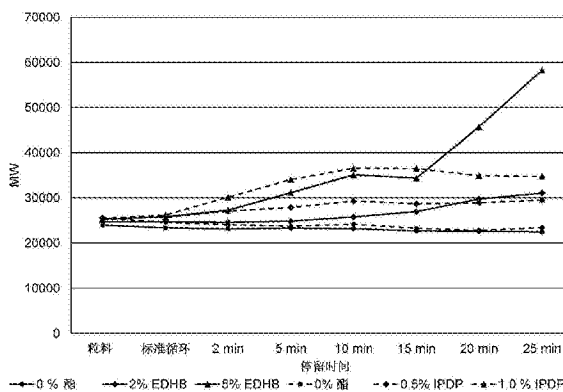
权利要求书2页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

具有改善的阻燃性的聚碳酸酯组合物

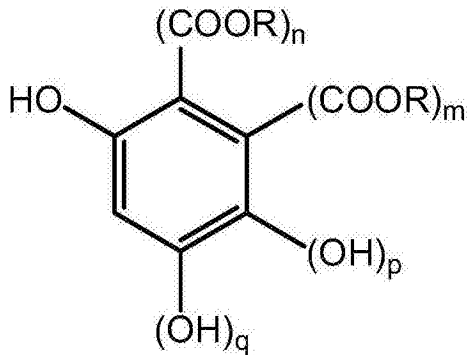
(57)摘要

公开了具有高阻燃性的聚碳酸酯组合物。该组合物包含具有衍生自带有酯侧基的单体的重复单元的聚碳酸酯,并且还包含阻燃添加剂。这些组合物可以进一步与另一种聚碳酸酯共混。所得到的组合物具有高阻燃性和改善的抗滴落性能。

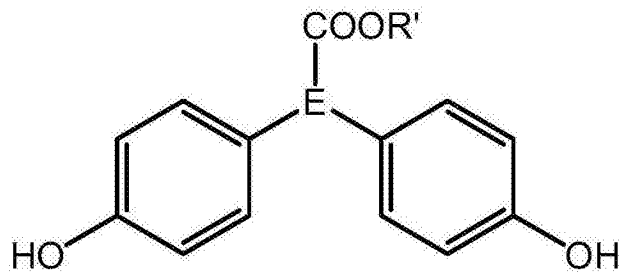


1. 一种阻燃组合物, 包含:

第一聚碳酸酯聚合物, 具有衍生自具有式 (A) 或式 (B) 的结构的单体的重复单元:



式 (A)



式 (B)

其中

R和R' 是C₂-C₁₅烷基;

m、n、p和q各自为0或1, m+n=1, 且p+q=1; 并且

E是C₁-C₁₅烷基; 以及

阻燃添加剂。

2. 根据权利要求1所述的阻燃组合物, 其中, 所述第一聚碳酸酯聚合物是共聚物。

3. 根据权利要求2所述的阻燃组合物, 其中, 所述单体是双酚酸异丙酯或乙基-3,5-二羟基苯甲酸酯。

4. 根据权利要求2所述的阻燃组合物, 其中, 所述第一聚碳酸酯聚合物进一步包含衍生自双酚A或衍生自支化剂的重复单元。

5. 根据权利要求2所述的阻燃组合物, 其中, 所述第一聚碳酸酯聚合物含有约0.25摩尔%至约25摩尔%的衍生自式 (A) 或式 (B) 的所述单体的所述重复单元。

6. 根据权利要求1所述的阻燃组合物, 其中, 所述第一聚碳酸酯聚合物具有约10,000至约50,000的重均分子量。

7. 根据权利要求1所述的阻燃组合物, 进一步包含第二聚碳酸酯聚合物。

8. 根据权利要求7所述的阻燃组合物, 其中, 所述第二聚碳酸酯聚合物是双酚A均聚物。

9. 根据权利要求7所述的阻燃组合物, 其中, 所述第二聚碳酸酯聚合物是含有衍生自双酚AP的重复单元的共聚物。

10. 根据权利要求9所述的阻燃组合物, 其中, 所述第二聚碳酸酯聚合物含有约15wt%至约30wt%的溴。

11. 根据权利要求7所述的阻燃组合物, 其中, 所述第二聚碳酸酯聚合物还具有衍生自式 (A) 或式 (B) 的所述单体的所述重复单元, 所述第一聚碳酸酯聚合物具有比所述第二聚碳酸酯聚合物更高的重均分子量。

12. 根据权利要求7所述的阻燃组合物, 其中, 所述第一聚碳酸酯聚合物与所述第二聚碳酸酯聚合物的重量比为约15:85至约99:1。

13. 根据权利要求1所述的阻燃组合物, 其中, 衍生自式 (A) 或式 (B) 的所述单体的所述重复单元为所述组合物的约0.25摩尔%至约5摩尔%。

14. 根据权利要求1所述的阻燃组合物, 进一步包含:

为双酚A均聚物的第二聚碳酸酯聚合物;和
第三聚碳酸酯聚合物,其是含有衍生自双酚A和衍生自四溴双酚A的重复单元的共聚物。

15. 根据权利要求14所述的阻燃组合物,含有:

约20重量份至约80重量份的所述第一聚碳酸酯聚合物;

约10重量份至约60重量份的所述第二聚碳酸酯聚合物;和

约1重量份至约2重量份的所述第三聚碳酸酯聚合物。

16. 根据权利要求1所述的阻燃组合物,其中,所述组合物含有约0.05wt%至约0.5wt%的所述阻燃添加剂。

17. 根据权利要求1所述的阻燃组合物,其中,所述阻燃添加剂是二苯砷-3-磺酸的盐或全氟丁基磺酸的盐。根据权利要求1所述的阻燃组合物,其中,所述组合物含有约0.05wt%至约0.5wt%的所述阻燃添加剂。

18. 根据权利要求1所述的阻燃组合物,其中,由所述组合物模制的制品在2.0mm厚度下可以达到UL94V0性能。

19. 根据权利要求1所述的阻燃组合物,其中,由所述组合物模制的制品在1.5mm厚度下可以达到UL94V0性能。

20. 根据权利要求1所述的阻燃组合物,其中,在根据ASTM D1238-10,停留6分钟测量时,所述组合物具有约 $3\text{cm}^3/10\text{min}$ 至约 $25\text{cm}^3/10\text{min}$ 的熔体体积速率(MVR)。

具有改善的阻燃性的聚碳酸酯组合物

[0001] 相关申请的引证

[0002] 本申请要求2015年7月9日提交的美国临时专利申请号62/190,292的优先权。该公开内容通过引证全部并入本文。

技术领域

[0003] 本公开涉及具有增加的阻燃性的聚碳酸酯组合物。一般地,该组合物包括具有酯侧基的聚碳酸酯聚合物,并且还包括阻燃添加剂。

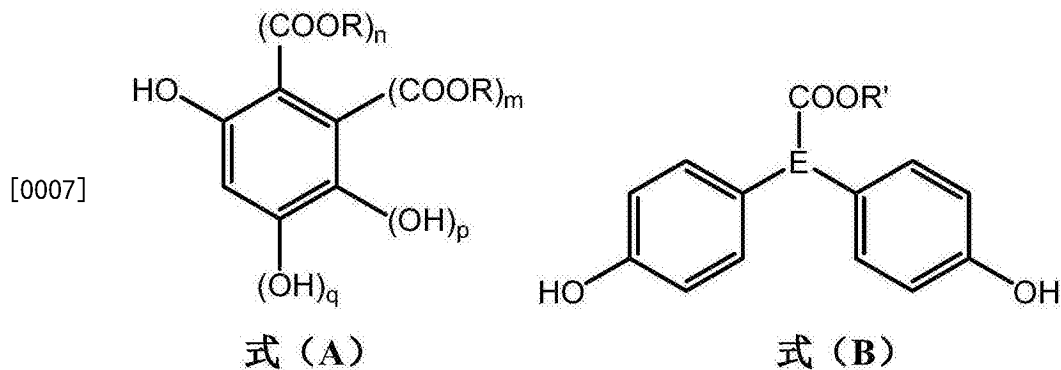
背景技术

[0004] 聚碳酸酯(PC)是具有许多期望的性质的热塑性树脂,但不是固有地不易燃的。UL 94 V0/V1可燃性测试包括短消焰时间和无燃烧颗粒滴落作为通过/不合格要求。聚碳酸酯在暴露于火焰时倾向于滴落,并且这种行为随着壁厚减小而恶化。当测试样品为薄规格和/或由具有高熔体体积速率(MVR)的树脂制备时,通常需要防滴落技术。为了整体最终产品的纤薄、重量减轻和尺寸减小,以及更复杂的设计,市场也在朝着具有薄壁的制品发展。

[0005] 提供具有改善的性能、透明度和高流动性并且即使在薄壁应用中也具有高阻燃性的聚碳酸酯组合物是期望的。这种材料的理想特征包括优异的物理和光学性能、老化性能和适当的加工窗口。

发明内容

[0006] 在各个实施方式中,公开了阻燃组合物,包含:第一聚碳酸酯聚合物,具有衍生自具有式(A)或式(B)的结构的单体的重复单元:



[0008] 其中R和R' 是C₂-C₁₅烷基;m、n、p,和q各自为0或1,m+n=1,且p+q=1;并且E是C₁-C₁₅烷基。

[0009] 在特定的实施方式中,第一聚碳酸酯聚合物是共聚物。第一聚碳酸酯聚合物可以进一步包含衍生自双酚A的重复单元。有时,第一聚碳酸酯聚合物还包含衍生自支化剂的重复单元,因此产生支化的聚碳酸酯。第一聚碳酸酯聚合物可以含有约0.25摩尔%至约25摩尔%的衍生自式(A)或式(B)的单体的重复单元。

[0010] 第一聚碳酸酯聚合物可以具有约10,000至约50,000或优选约18,000至约35,000

的重均分子量。

[0011] 在一些实施方式中,阻燃组合物进一步包含第二聚碳酸酯聚合物。第二聚碳酸酯聚合物可以是双酚A均聚物。可替换地,第二聚碳酸酯聚合物可以是含有衍生自双酚A的重复单元和衍生自四溴双酚A的重复单元的共聚物。第二聚碳酸酯聚合物可含有约15wt%至约30wt%的溴。

[0012] 在其它的实施方式中,第二聚碳酸酯聚合物还具有衍生自式(A)或式(B)的单体的重复单元,并且第一聚碳酸酯聚合物比第二聚碳酸酯聚合物具有更高的重均分子量。

[0013] 第一聚碳酸酯聚合物与第二聚碳酸酯聚合物的重量比可以是约15:85至约99:1。可替换地,当存在第二聚碳酸酯聚合物时,衍生自(A)或(B)的单体的重复单元(通常来自第一聚碳酸酯聚合物)为该组合物的约0.25摩尔%至约5摩尔%。

[0014] 在其它实施方式中,阻燃组合物进一步包含:双酚A均聚物的第二聚碳酸酯聚合物;和含有衍生自双酚A及衍生自四溴双酚A的重复单元的共聚物的第三聚碳酸酯聚合物。阻燃组合物可含有约20重量份至约80重量份的第一聚碳酸酯聚合物;约10重量份至约60重量份的第二聚碳酸酯聚合物;和约1重量份至约2重量份的第三聚碳酸酯聚合物。

[0015] 阻燃组合物可以含有约0.05wt%至约0.5wt%的阻燃添加剂。阻燃添加剂可以是二苯基砷-3-磺酸的盐或全氟丁烷磺酸的盐。

[0016] 阻燃组合物实现了多个有用的性质。由该热塑性组合物模制的制品可以在2.0mm的厚度或1.5mm的厚度下获得UL94V0性能。当根据ASTM D1238-10,6分钟停留测量时,该阻燃组合物可以具有约 $3\text{cm}^3/10\text{min}$ 至约 $25\text{cm}^3/10\text{min}$ 的熔体体积速率(MVR)。这些性质的组合也是可以预期的。

[0017] 下面进一步描述这些和其它非限制性的特征。

附图说明

[0018] 以下呈现的附图用于阐明本文公开的示例性实施方式,并且不限制它们。

[0019] 图1是显示在620°F下以延长的停留时间模制部件时,乙基-3,5-二羟基苯甲酸酯(EDHB)共聚物和双酚酸异丙酯(isopropyl diphenolate)(IPDP)共聚物的内建重均分子量相对酯含量的图表。圆圈表示共聚物中0%的酯,菱形表示共聚物中2摩尔%的酯,且三角形表示共聚物中5摩尔%的酯;实线表示共聚物中的EDHB,虚线表示共聚物中的IPDP。

具体实施方式

[0020] 在下面的说明书、实施例和随后的权利要求书中,将参考如下定义的一些术语。

[0021] 单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指代物,除非上下文另有明确规定。

[0022] 如在说明书和权利要求书中所使用的,开放式的过渡性短语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”及其变形要求存在指定的成分/步骤,并允许存在其它成分/步骤。这些短语也应该被解释为公开了只允许指定的成分/步骤和不可避免的杂质且排除其它成分/步骤的封闭式短语“由……组成”或“基本上由……组成”。

[0023] 聚合物或聚合物组合物的数值反映平均值。本文所用的所有数值包括在减少到相同有效数字数时相同的值,以及相差小于用于测试该值的常规技术的实验误差的值。

[0024] 本文公开的所有范围包括所述端点并且可独立地组合(例如,“2g到10g”包括端点

2g和10g以及所有中间值)。具有相同精确度的每个中间数字被明确预期,例如,对于范围6-9,数字7和8也被明确预期。

[0025] 术语“约”可以用于包括可以变化但不改变值的基本功能的任何数值。当与范围一起使用时,“约”还公开了由两个端点的绝对值所限定的范围,例如“约2至约4”还公开了范围“2至4”。术语“约”可以是指所指定数字的正负10%。

[0026] 使用标准命名法来描述化合物。任何未被指定基团取代的位置应被理解为由键或氢原子填满其化合价。不在两个字母之间的破折号(“-”)表示取代基的连接点,例如-CHO通过碳原子连接。

[0027] 术语“脂肪族”是指非芳香族的原子排列。脂肪族基团的主链完全由碳组成。脂肪族基团是被取代的或未被取代的。示例性的脂肪族基团是乙基和异丙基。

[0028] “芳香族”基团具有含有离域共轭 π 体系的环体系,具有一些符合休克尔规则的 π 电子。该环体系可以包括杂原子(例如N、S、Se、Si、O),或者可以完全由碳和氢组成。芳香族基团是未取代的。示例性的芳族基团包括但不限于苯基、吡啶基、咪唑基、噻吩基、萘基和联苯基。

[0029] 术语“烷基”是指完全由碳原子和氢原子组成的完全饱和的基团。烷基可以是直链、支链或环状的。术语“芳基”是指仅由碳和氢组成的芳族基团。示例性的芳基包括苯基、萘基和联苯基。术语“烃”是指仅由碳和氢组成的基团。烷基和芳基都被视为是烃基。

[0030] 术语“脂环族(cycloaliphatic)”和“脂环族(alicyclic)”是指环状但不是芳香族的原子排列。脂环族基团可以包括杂原子如N、S、Se、Si和O,或者可以仅由碳和氢组成。脂环族基团可以包含一个或多个非环状组分。例如,环己基甲基基团($C_6H_{11}CH_2$)包含亚甲基(非环状组分)。示例性的脂环族基团包括环丙基、环丁基、1,1,4,4-四甲基环丁基、哌啶基和2,2,6,6-四甲基哌啶基。

[0031] “酯”基团具有式-CO-O-,其中碳原子和氧原子两者键合到碳原子上。“碳酸酯”基团具有式-O-CO-O-,其中两个氧原子键合到碳原子上。需要注意的是,碳酸酯基团不是酯基团,并且酯基团是不是碳酸酯基团。

[0032] 术语“取代的”是指基团上的至少一个氢原子被另一个官能团(如卤素、-CN或-NO₂)取代。然而,该官能团不是羟基、羧基、酯、酰卤或酸酐。除了上述官能团之外,芳基也可以被烷基或烷氧基取代。示例性的取代的芳基是甲基苯基。

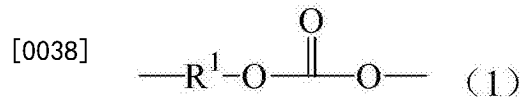
[0033] 术语“共聚物”是指具有衍生自不同单体的两种或更多种重复单元的聚合物。均聚物只有一种重复单元。

[0034] 术语“熔体体积速率”(MVR)或“熔体流动速率(MFR)”是指使用ASTM D1238-10的方法,在熔融相中的聚合物的流速。MVR的单位为:cc/10分钟,且MFR的单位为:g/10分钟。

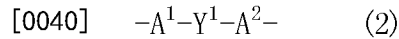
[0035] 术语“交联”及其变体是指在两种聚合物/低聚物之间形成稳定的共价键。该术语旨在包括导致网络形成的共价键的形成或导致链延伸的共价键的形成。术语“可交联的”是指聚合物/低聚物形成这种稳定共价键的能力。

[0036] 本发明涉及具有改善的阻燃性的聚碳酸酯组合物。该组合物含有(i)具有酯侧基的第一聚碳酸酯聚合物和(ii)阻燃添加剂。酯侧基被设计为在聚碳酸酯开始熔融并流动时的临界时间(即在滴落之前)通过交联树脂来抑制滴落。在附加的实施方式中,该组合物进一步包含(iii)第二聚碳酸酯聚合物;和(iv)第三聚碳酸酯聚合物。

[0037] 如本文所使用的术语“聚碳酸酯”和“聚碳酸酯聚合物”是指具有式(1)的重复结构碳酸酯单元的组合物:

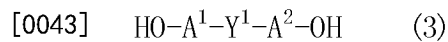


[0039] 其中, R^1 基团的总数的至少约60%是芳香族有机基团并且其余量是脂肪族、脂环族或芳族基团。在一个实施方式中, 每个 R^1 是芳香族有机基团, 例如式(2)的基团:

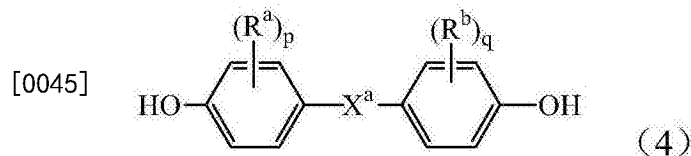


[0041] 其中, A^1 和 A^2 各自是单环二价芳基基团并且 Y^1 是将 A^1 与 A^2 分隔开的具有一个或两个原子的桥接基团。在示例性的实施方式中, 一个原子将 A^1 与 A^2 分隔开。这种类型的基团的示例性的非限制性实例是 ---O--- 、 ---S--- 、 ---S(O)--- 、 $\text{---S(O)}_2\text{---}$ 、 ---C(O)--- 、亚甲基、环己基-亚甲基和异丙叉基。桥接基团 Y^1 可以是烃基团, 如亚甲基、亚环己基或异亚丙基。

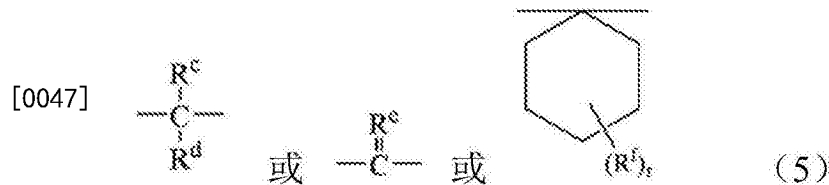
[0042] 聚碳酸酯可以通过具有式 $\text{HO---R}^1\text{---OH}$ 的二羟基化合物的界面反应来产生, 其中 R^1 如上所定义。适用于界面反应的二羟基化合物包括式(3)的化合物,



[0044] 其中 Y^1 、 A^1 和 A^2 如上所述。还包括通式(4)的双酚化合物:



[0046] 其中 R^a 和 R^b 各自表示卤素原子或单价烃基团并且可以相同或不同; p 和 q 各自独立地为0至4的整数; 并且 X^a 代表式(5)基团中的一种:



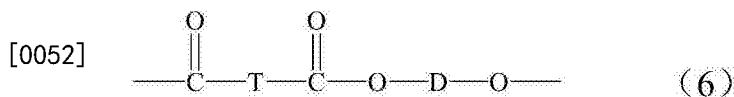
[0048] 其中 R^c 和 R^d 各自独立地表示氢原子或一价直链或环状烃基团; R^e 是二价烃基团; R^f 是一价直链烃基团; 并且 r 是0到5的整数。

[0049] 可以由式(4)表示的双酚化合物类型的具体实例可以包括2,2-双(4-羟苯基)丙烷(以下称为“双酚A”或“BPA”); 4,4'-(1-苯基乙烷-1,1-二基)二苯酚或1,1-双(4-羟苯基)-1-苯基-乙烷(双酚AP); 1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚TMC); 1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷(DMBPC); 和2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷(四溴双酚A)。

[0050] 支链聚碳酸酯也是有用的, 并且可以通过在聚合过程中加入支化剂来制备。这些支化剂包括含有选自羟基、羧基、羧酸酐、卤代甲酰基和前述官能团的混合物的至少三个官能团的多官能有机化合物。具体实例包括偏苯三酸、偏苯三酸酐、偏苯三酰氯、三对羟基苯基乙烷、靛红-双酚、三酚TC(1,3,5-三((对羟苯基)异丙基)苯)、三酚PA(4(4(1,1-双(对羟苯基)-乙基) α , α -二甲基苄基)苯酚)、4-氯甲酰邻苯二甲酸酐、均苯三甲酸和二苯甲酮四甲酸。支化剂可以约0.05wt%至约2.0wt%的水平添加。

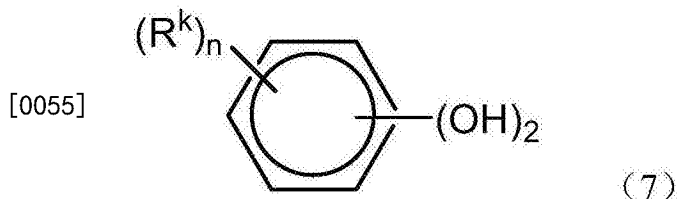
[0051] 如本文所用的“聚碳酸酯”和“聚碳酸酯聚合物”进一步包括包含碳酸酯链单元的共聚物。示例性的共聚物是聚酯碳酸酯, 也被称为共聚酯-聚碳酸酯。除了式(1)的重复碳酸

酯链单元之外,此种共聚物还含有式(6)的重复单元:



[0053] 其中D是衍生自二羟基化合物的二价基团,并且例如可以是C₂₋₁₀亚烷基基团、C₆₋₂₀脂环族基团、C₆₋₂₀芳香族基团或聚氧化烯基团,其中亚烷基基团含有2至约6个碳原子,具体地2、3或4个碳原子;并且T是衍生自二羧酸的二价基团,并且例如可以是C₂₋₁₀亚烷基基团、C₆₋₂₀脂环族基团、C₆₋₂₀烷基芳族基团或C₆₋₂₀芳香族基团。在其它实施方式中,含有C₄-C₃₆亚烷基基团的二羧酸可以用于形成式(6)的共聚物。此种亚烷基基团的实例包括己二酸、癸二酸或十二烷酸。

[0054] 在一个实施方式中,D是C₂₋₆亚烷基基团。在另一实施方式中,D衍生自式(7)的芳族二羟基化合物:



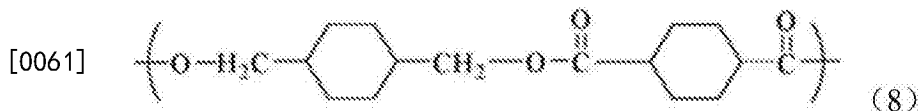
[0056] 其中,每个R^k独立地为C₁₋₁₀烃基团,并且n是0至4。卤素通常是溴。可以由式(7)表示的化合物的实例包括间苯二酚、取代的间苯二酚化合物;邻苯二酚;氢醌;取代的氢醌;或它们的组合。

[0057] 可以用来制备聚酯的芳族二羧酸的实例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'-二苯甲酸及它们的混合物。也可以存在含有稠环的酸,如1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸或2,6-萘二羧酸。具体的二羧酸是对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、环己烷二甲酸或它们的混合物。

[0058] 在其它实施方式中,可以使用聚(对苯二甲酸亚烷基酯)。合适的聚(对苯二甲酸亚烷基酯)的具体实例是聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)、聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯)(PBT)、聚(萘二甲酸乙二醇酯)(PEN)、聚(萘二甲酸丁二醇酯)(PBN)、聚(对苯二甲酸丙二醇酯)(PPT)、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯(PCT)以及它们的组合。

[0059] 包含对苯二甲酸亚烷基酯重复酯单元与其它酯基团的共聚物也可以是有用的。此种共聚物的具体实例包括聚(对苯二甲酸环己烷二甲醇酯)-共聚-聚(对苯二甲酸乙二醇酯),在聚合物包含大于或等于50mol%的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)时缩写为PETG,并且在聚合物包含大于50mol%的聚(对苯二甲酸1,4-环己烷二甲醇酯)时缩写为PCTG。

[0060] 聚(环亚烷基二酯)还可以包括聚(环己烷二甲酸亚烷基酯)。具体实例是聚(1,4-环己烷-二甲醇-1,4-环己烷二甲酸酯)(PCCD),具有式(8)的重复单元:

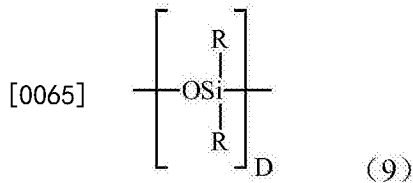


[0062] 其中,如使用式(6)描述的,D是衍生自1,4-环己烷二甲醇的1,4-环己烷二亚甲基基团,并且T是衍生自环己烷二甲酸酯或其化学等价物的环己烷环,并且可以包含顺式异构体、反式异构体或它们的组合。

[0063] 另一种示范性共聚物包含聚碳酸酯嵌段和聚二有机硅氧烷嵌段,也称为聚碳酸

酯-聚硅氧烷共聚物。共聚物中聚碳酸酯嵌段包含如上所述的式(1)的重复结构单元,例如其中R¹为如上所述的式(2)。这些单元可以衍生自如上所述的式(3)的二羟基化合物的反应。

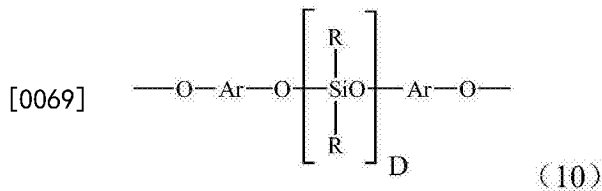
[0064] 聚二有机硅氧烷嵌段包含式(9)的重复结构单元(在本文中有时称为“硅氧烷”):



[0066] 其中每次出现的R相同或不同,并且为C₁₋₁₃单价有机基团。例如,R可以是C₁₋₁₃烷基基团、C₁₋₁₃烷氧基基团、C₂₋₁₃烯基基团、C₂₋₁₃烯氧基基团、C₃₋₆环烷基基团、C₃₋₆环烷氧基基团、C₆₋₁₀芳基基团、C₆₋₁₀芳氧基基团、C₇₋₁₃芳烷基基团、C₇₋₁₃芳烷氧基基团、C₇₋₁₃烷芳基基团或C₇₋₁₃烷芳氧基基团。上述R基团的组合可以用于相同的共聚物中。

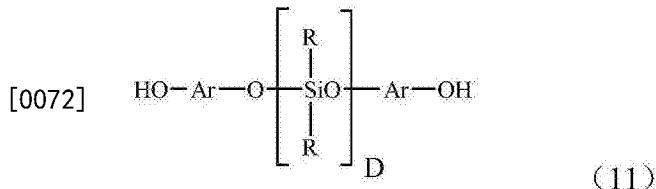
[0067] 取决于热塑性组合物中每种组分的类型和相对量、组合物的期望性质以及类似的考虑,式(9)中的D的值可以广泛地变化。通常,D可以具有2至约1000的平均值,具体地约2至约500,更具体地约5至约100。在一个实施方式中,D具有约10至约75的平均值,并且在又一个实施方式中,D具有约40至约60的平均值。可以使用第一和第二(或更多)聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物的组合,其中第一共聚物的D的平均值小于第二共聚物的D的平均值。

[0068] 在一个实施方式中,聚二有机硅氧烷嵌段由式(10)的重复结构单元提供:



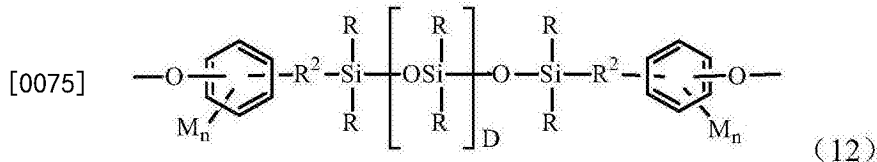
[0070] 其中D如上所定义;每个R可以相同或不同,并且如上所定义;并且Ar可以相同或不同,并且是取代或未取代的C₆₋₃₀亚芳基基团,其中键直接连接至芳香族部分。式(10)中适合的Ar基团可以衍生自C₆₋₃₀二羟基亚芳基化合物,例如上式(3)、(4)或(7)的二羟基亚芳基化合物。还可以使用包含前述二羟基亚芳基化合物中的至少一种的组合。适合的二羟基亚芳基化合物的具体实例是1,1-双(4-羟苯基)甲烷、1,1-双(4-羟苯基)乙烷、2,2-双(4-羟苯基)丙烷、2,2-双(4-羟苯基)丁烷、2,2-双(4-羟苯基)辛烷、1,1-双(4-羟苯基)丙烷、1,1-双(4-羟苯基)正丁烷和它们的组合。

[0071] 此种单元衍生自下式(11)的相应二羟基化合物:



[0073] 其中Ar和D如上所述。美国专利号4,746,701中进一步描述了此种化合物。

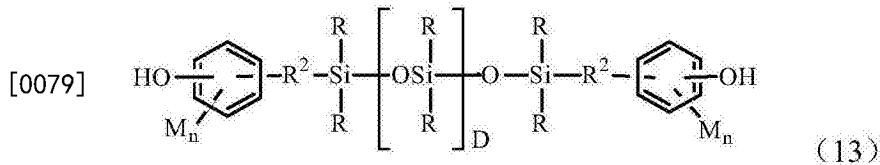
[0074] 在另一实施方式中,聚二有机硅氧烷嵌段包含式(12)的重复结构单元:



[0076] 其中R和D如上所定义。式(12)中R²的是二价C₂-C₈脂族基团。式(12)中的每个M可以相同的或不同,并且可以是氰基、硝基、C₁-C₈烷硫基、C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、C₂-C₈烯基、C₂-C₈烯氧基基团、C₃-C₈环烷基、C₃-C₈环烷氧基、C₆-C₁₀芳基、C₆-C₁₀芳氧基、C₇-C₁₂芳烷基、C₇-C₁₂芳烷氧基、C₇-C₁₂烷芳基或C₇-C₁₂烷芳氧基,其中每个n独立地为0、1、2、3或4。

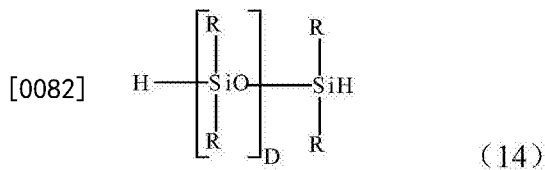
[0077] 在一个实施方式中,M是烷基基团、烷氧基基团或芳基基团;R²是二亚甲基、三亚甲基或四亚甲基基团;并且R是C₁-8烷基、卤代烷基、氰基烷基或芳基。在另一个实施方式中,R是甲基、或甲基与苯基的混合物。在又一个实施方式中,M是甲氧基,n是一,R²是二价C₁-C₃脂族基团,并且R是甲基。

[0078] 这些单元可以衍生自相应的二羟基聚二有机硅氧烷(13):



[0080] 其中R、D、M、R²和n如上所述。

[0081] 此种二羟基聚硅氧烷可以通过进行式(14)的硅氧烷氢化物与脂族不饱和一元酚之间的铂催化加成来制备,



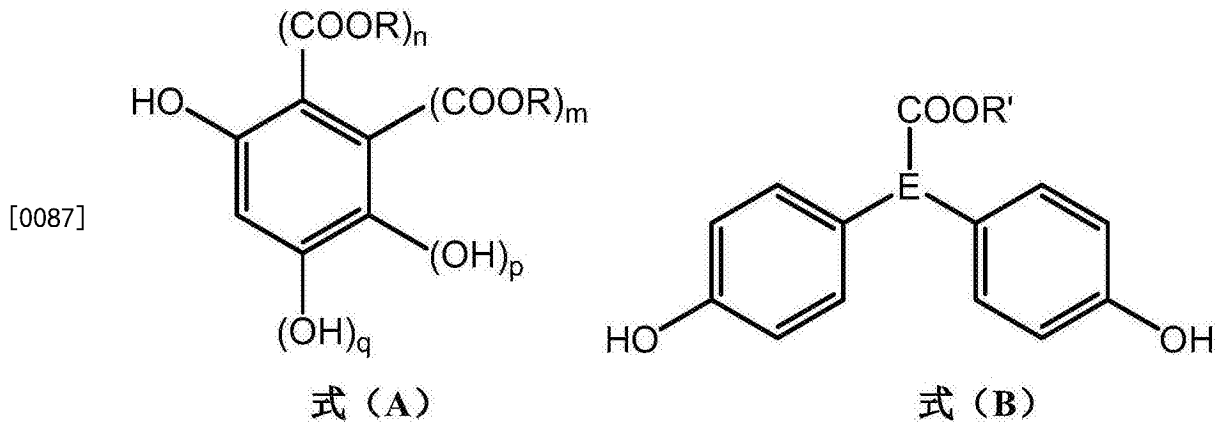
[0083] 其中R和D如先前所定义。适合的脂族不饱和一元酚包括例如丁香酚、2-烷基苯酚、4-烯丙基-2-甲基苯酚、4-烯丙基-2-苯基苯酚、4-烯丙基-2-叔丁氧基苯酚、4-苯基-2-苯基苯酚、2-甲基-4-丙基苯酚、2-烯丙基-4,6-二甲基苯酚、2-烯丙基-6-甲氧基-4-甲基苯酚和2-烯丙基-4,6-二甲基苯酚。还可以使用包含前述中至少一种的混合物。

[0084] 合适的聚碳酸酯可以通过界面聚合制造。尽管界面聚合的反应条件可能不同,但是示例性的方法通常包括将二元酚反应物溶解或分散于苛性钠或苛性钾水溶液中,将得到的混合物加入到合适的水不混溶的溶剂介质中,和在合适的催化剂如三乙胺或相转移催化剂存在下,在受控的pH条件下(例如约8至约10),使反应物与碳酸酯前体接触。最常用的水不混溶的溶剂包括二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、甲苯等。合适的碳酸酯前体包括,例如,碳酸酯如碳酸酯溴或碳酸酯氯,或卤代甲酸酯,如二元酚的双卤代甲酸酯(例如双酚A、氢醌等的双氯甲酸酯)或二醇的双卤代甲酸酯(例如乙二醇、新戊二醇、聚乙二醇等的双卤代甲酸酯)。还可以使用包含前述类型的碳酸酯前体中的至少一种的组合。

[0085] 在可以使用的相转移催化剂中,有式(R³)₄Q⁺X的催化剂,其中每个R³相同或不同并且为C₁-10烷基基团;Q是氮或磷原子;并且X是卤素原子或C₁-8烷氧基基团或C₆-18芳氧基基团。合适的相转移催化剂包括例如[CH₃(CH₂)₃]₄NX、[CH₃(CH₂)₃]₄PX、[CH₃(CH₂)₅]₄NX、[CH₃(CH₂)₆]₄NX、[CH₃(CH₂)₄]₄NX、CH₃[CH₃(CH₂)₃]₃NX和CH₃[CH₃(CH₂)₂]₃NX,其中X是Cl⁻、Br⁻、C₁-8烷

氧基基团或C₆₋₁₈芳氧基基团。基于光气化混合物中双酚的重量,相转移催化剂的有效量可以是约0.1至约10wt%,包括约0.5至约2wt%。

[0086] 最初,本公开的聚碳酸酯组合物含有(i)具有酯侧基的第一聚碳酸酯聚合物。特别地,该第一聚碳酸酯聚合物具有衍生自具有式(A)或式(B)的结构的单体的重复单元:



[0088] 其中R和R'是C₂-C₁₅烷基;m、n、p和q各自为0或1,m+n=1,且p+q=1;并且E是C₁-C₁₅烷基。在更具体的实施方式中,式(A)的单体是3,5-二羟基苯甲酸乙酯(EDHB)。在更期望的实施方式中,R和R'是支链烷基。在更具体的实施方式中,式(B)的单体是双酚酸乙酯(EDP)或双酚酸异丙酯(IPDP)。这些单体可以根据美国专利号4,999,408和4,960,863来制备,它们通过引证全部并入本文。

[0089] 通常,第一聚碳酸酯聚合物含有式(A)或式(B)的单体和至少一种其它单体,即第一聚碳酸酯聚合物是共聚物。在一些实施方式中,第一聚碳酸酯聚合物中的第二单体是双酚A。共聚物可以含有约0.25摩尔%至约25摩尔%的衍生自式(A)或式(B)的单体的重复单元,包括约0.5摩尔%至约15摩尔%。如果共聚物是二聚物(即仅两种单体),则第二单体可以以该二聚物的约75摩尔%至约99.75摩尔%,包括约85摩尔%至约99.5摩尔%的量存在。第一聚碳酸酯聚合物具有约10,000至约50,000道尔顿,包括约18,000至约35,000道尔顿的重均分子量。除非有相反的规定,如本文使用的,分子量是使用双酚A聚碳酸酯标准物通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的重均分子量。第一聚碳酸酯聚合物通常以使得总组合物含有约0.25摩尔%至约10摩尔%,包括约0.5摩尔%至约5摩尔%的衍生自式(A)或式(B)的单体的重复单元的量存在于组合物中。

[0090] 如果需要,第一聚碳酸酯聚合物可以是支化的。这可以通过在反应过程中包括如上所述的支化剂来实现,其形成含有酯侧基的第一聚碳酸酯聚合物。支化剂可以构成第一聚碳酸酯中重复单元的约0.01摩尔%至约0.5摩尔%。聚碳酸酯聚合物也可以与支化聚合物共混。

[0091] 聚碳酸酯组合物还包括(ii)阻燃添加剂。阻燃添加剂可以选自阻燃剂盐,如全氟化C₁-C₁₆烷基碳酸的碱金属盐,如全氟丁基磺酸钾(KPFBS)、全氟辛基磺酸钾、全氟己基磺酸四乙铵、二苯基砷磺酸钾(KSS)等,苯磺酸钠、甲苯磺酸钠(NaTS)等;和通过使用例如碱金属或碱土金属反应形成的盐(例如锂盐、钠盐、钾盐、镁盐、钙盐和钡盐)和无机酸复合物盐,例如含氧阴离子,如碳酸的碱金属和碱土金属盐,如Na₂CO₃、K₂CO₃、MgCO₃、CaCO₃和BaCO₃或氟-阴离子络合物,如Li₃AlF₆、BaSiF₆、KBF₄、K₃AlF₆、KAlF₄、K₂SiF₆和/或Na₃AlF₆等。

[0092] 可替换地,阻燃添加剂可以是例如单体或聚合芳族磺酸或其混合物的非卤素基金

属盐。金属盐是例如碱金属或碱土金属盐或混合金属盐。这些组的金属包括钠、锂、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶、钡和钡。阻燃剂的实例包括苯磺酸铯和对甲苯磺酸铯。参见例如US 3,933,734、EP 2103654和US2010/0069543A1,它们的公开通过引证以其全部并入本文。

[0093] 还可以使用也充当阻燃剂的环状硅氧烷。环状硅氧烷具有通式 $[(R)_2SiO]_y$,其中R是具有1至18个碳原子的单价烃或氟化烃,并且y是3至12的数。有用的环状硅氧烷是八苯基环四硅氧烷。

[0094] KPFBS和KSS在本文公开的组合物中是特别有用的,环状硅氧烷也是如此。还设想阻燃添加剂的组合。阻燃添加剂可以以聚碳酸酯组合物的约0.05wt%至约0.5wt%的量存在。

[0095] 在另外的实施方式中,如果需要,组合物可以进一步包含(iii)第二聚碳酸酯聚合物;和(iv)第三聚碳酸酯聚合物。如在本文中其它实施例中所看到的,这些附加的聚碳酸酯聚合物可以是以下的任何组合:(a)双酚A均聚物;(b)含有式(A)或式(B)的单体的另一种聚碳酸酯聚合物;或(c)具有衍生自双酚A和衍生自四溴双酚A的重复单元的共聚物。在一些实施方式中,第一聚碳酸酯聚合物与第二聚碳酸酯聚合物的重量比为约15:85至约99:1。

[0096] 当将双酚A均聚物用作第二聚碳酸酯聚合物时,双酚A均聚物可以具有约20,000至约40,000道尔顿的重均分子量。

[0097] 当将含有式(A)或式(B)的单体的另一种聚碳酸酯聚合物用作第二聚碳酸酯聚合物时,除了第一聚碳酸酯聚合物具有比第二聚碳酸酯聚合物更高的重均分子量,适用对第一聚碳酸酯聚合物的描述。重均分子量的差通常至少为2,000道尔顿。

[0098] 当具有衍生自双酚A(BPA)和衍生自四溴双酚A(TBBPA)的重复单元的共聚物用作第二聚碳酸酯聚合物时,四溴双酚A以使得该共聚物含有约15wt%至约30wt%的溴(由分子量确定)的量存在。含有TBBPA的这种特定共聚物由于存在溴而具有固有的阻燃性能。

[0099] 在特定的实施方式中,设想聚碳酸酯组合物含有(iii)双酚A均聚物的第二聚碳酸酯聚合物;和(iv)含有衍生自双酚A和衍生自四溴双酚A的重复单元的共聚物的第三聚碳酸酯聚合物。该聚碳酸酯组合物可以含有约20重复份至约80重量份的第一聚碳酸酯聚合物;约10重复份至约60重量份的第二聚碳酸酯聚合物;和约1重量份至约2重量份的第三聚碳酸酯聚合物。

[0100] 本公开的聚碳酸酯组合物具有良好的阻燃性。在这方面,由该聚碳酸酯组合物模制的制品在2.0mm或1.5mm的厚度下可以达到UL94V0性能。当根据ASTM D1238-10,6分钟停留测量时,该组合物可以具有约 $3\text{cm}^3/10\text{min}$ 至约 $25\text{cm}^3/10\text{min}$ 的熔体体积率(MVR)。

[0101] 不被理论所束缚,认为酯侧基促进了树脂交联。在足够高的温度下,发生酯的 β 消除反应,形成瞬时羧酸侧基。然后,在快速的第二步中,羧酸侧基插入到另一聚碳酸酯树脂链中以形成分支位点。另一聚碳酸酯树脂被切断。这种交联可以防止滴落。

[0102] 热塑性组合物可以通过本领域通常可用的方法制造。例如,可以在高速混合机或其他合适的混合机/共混机中共混组分。其他低剪切方法,包括但不限于手动混合,也可以完成这种共混。然后将混合物通过料斗加入到双螺杆挤出机的进料喉。可替换地,可以通过将组分中的一种或多种直接进料到挤出机的进料喉和/或通过侧喂料器进料到下游而并入组合物中。还可以将添加剂与期望的聚合物树脂混配成母料并进料到挤出机中。通常在高于导致组合物流动所需的温度下操作挤出机。挤出物立即在水浴中骤冷并造粒。如此制备

的粒料,如期望的,在切割挤出物时可以是四分之一英寸长或更小。此种粒料可以用于随后的模制、成型或成形。

[0103] 本公开的聚碳酸酯组合物可以造粒,然后模制成部件。可以通过已知的方法,如注射模制、包覆成型、挤出、旋转模制、吹塑和热成型,将所述组合物模制、发泡或挤出为各种结构或制品。

[0104] 组合物可以形成为制品,如例如计算机和商业机器外壳,如监视器的外壳,手持式电子设备的外壳如手机、电连接器的外壳,以及照明装置、装饰品、家用电器、屋顶、温室、日光室、游泳池围栏、电子设备壳体和标志等的组件。此外,聚碳酸酯组合物可用于机动车面板和装饰等应用。合适的制品的实例举例为但不限于飞机、汽车、卡车、军用交通工具(包括汽车、飞机和水上交通工具)、滑板车和摩托车的外部 and 内部组件,包括面板、后侧板(quarter panel)、门槛板(rocker panel)、装饰、挡泥板、门、行李箱盖(deck-lid)、尾箱盖(trunk lid)、发动机盖(hood)、引擎盖(bonnet)、车顶、保险杠、仪表板、格栅、镜子外壳、车柱装饰、包层、车身侧面模制品、车轮罩、轮毂罩、门把手、扰流板、窗框、前照灯框、车头灯、尾灯、尾灯外壳、尾灯框、车牌外壳、车顶架和踏板;用于户外交通工具和设备的壳体、外壳、面板和部件;电气和通信设备的外壳;户外家具;飞机部件;小船和船舶设备,包括装饰、壳体和外壳;舷外马达外壳;测深仪外壳;个人水上工具;水上摩托车;泳池;疗养池;热水浴缸;台阶;台阶覆层;建筑物和建筑应用,如镶嵌玻璃、屋顶、窗户、地板、装饰性窗户饰品或处理;用于图片、绘画、海报等展示用品的处理的玻璃盖;墙板和门;台面;受保护的图形;户外及室内标识;自动柜员机(ATM)的壳体、外壳、面板和零件;计算机;台式计算机;便携式计算机;膝上型计算机;手持式计算机外壳;监视器;打印机;键盘;FAX机;复印机;电话;电话的边框;手机;无线电发射机;无线电接收机;用于草坪和园林拖拉机、割草机和工具(包括草坪和园艺工具)的壳体、外壳、面板和部件;窗户和门装饰;运动器材和玩具;用于雪地车的壳体、外壳、面板和部件;娱乐车辆面板和组件;游乐场设备;鞋带;由塑料-木材组合制成的制品;高尔夫球场标记;公共设施井盖;灯具;照明设备;网络接口设备外壳;变压器外壳;空调外壳;公共交通用的包层或座椅;用于火车、地铁或公共汽车的包层或座椅;仪表外壳;天线外壳;卫星天线覆层;涂层头盔和个人防护装备;涂层合成或天然纺织品;涂层涂漆制品;涂层染色制品;涂层荧光制品;涂层泡沫制品等应用。

[0105] 本公开进一步设想了在所述制品上的附加制造操作,如但不限于模制、模内装饰、在烤漆炉中烘烤、层压和/或热成型。聚碳酸酯组合物特别有用于制造具有2.0mm或更小或者1.5mm或更小的壁厚的部件的制品。应当认识到,模制部件可以具有不同厚度的壁,并且这些值是指那些壁的最薄部分,或“最薄的厚度”。换言之,制品具有至少一个厚度为2.0mm/1.5mm或更小的壁。

[0106] 提供以下实施例来说明本公开的聚碳酸酯组合物、制品和方法。这些实施例仅仅是说明性的,并不意图将本公开限制于其中所述的材料、条件或工艺参数。

[0107] 实施例

[0108] 下表1广泛地描述了实施例中使用的树脂名称和描述以及所使用的其它成分。EDHB是指乙基-3,5-二羟基苯甲酸酯。IPDP是指双酚酸异丙酯。ED是指双酚酸乙酯。

[0109] 表1:树脂名称

[0110]

名称	描述	Mol% BPA	Mol% 酯	Mol% THPE	MW
PC-1	BPA 均聚物, 较高的 MW	100	0.0	0.00	30,000
PC-2	BPA 均聚物, 较低的 MW	100	0.0	0.00	22,000
PC-3	BPA/TBBPA 共聚物, 26 wt%的溴	71	0.0	0.00	23,600
PC-4	5/95 摩尔% EDHB-BPA 共聚物, 较高的 MW	95	5.0	0.00	24,600
PC-5	5/95 摩尔% EDHB-BPA 共聚物, 较低的 MW	95	5.0	0.00	22,500
PC-6	5/95 摩尔% EDHB-BPA 共聚物, 支化, 较高的 MW	95	5.0	0.35	28,400
PC-7	5/95 摩尔% EDHB-BPA 共聚物, 支化, 较低的 MW	95	5.0	0.35	25,200
PC-8	0.5/99.5 摩尔% IPDP-BPA 共聚物, 支化	99.5	0.5	0.35	25,400
PC-9	1/99 摩尔% IPDP-BPA 共聚物, 支化	99	1.0	0.35	25,100
PC-10	25/75 摩尔% EDP-BPA 共聚物, 较低的 Mw	25	75	0.00	24,450
PC-11	10/90 摩尔% EDP-BPA 共聚物	10	90	0.00	25,000
PC-12	25/75 摩尔% EDP-BPA 共聚物, 较高的 Mw	25	75	0.00	35,000
PC-13	35/65 摩尔% EDP-BPA 共聚物	35	65	0.00	34,250
PC-14	10/90 摩尔% EDHB-BPA 共聚物	90	10	0	25,151
PC-15	双酚 AP 均聚物	0	0	0	21,925
KSS	二苯砷磺酸钾		-	-	-
KPFBS	全氟丁烷磺酸钾		-	-	-
NaTS	甲苯磺酸钠				
硅氧烷	八苯基环四硅氧烷		-	-	-

[0111] 实施例1[0112] 5摩尔%EDHB-BPA共聚物 (PC-4)[0113] 材料和方法

[0114] 在500mL二氯甲烷中制备对枯基苯酚的溶液(157g, 0.74mol, 3.6摩尔%)。将对枯基苯酚(PCP)溶液置于通过计量泵连接到反应器的加料罐中。

[0115] 向配料罐中加入二氯甲烷(15L)、去离子水(8L)、3,5-EDHB(190克、1.0摩尔、5.1摩尔%)、双酚A(4310克、18.9摩尔)、三乙胺(36可、0.35摩尔)和葡萄糖酸钠(10克、铁清除剂)。将混合物搅拌5分钟,然后转移到配有顶置式冷凝器、循环回路、pH探头和各种材料添加喷嘴的70L间歇式反应器中。使用二氯甲烷(8L)冲洗配料罐,并且转移到间歇式反应器中。启动反应器搅拌器,并且将循环流量设定在80L/min。通过DCS启动至反应器的光气气流(80g/min流速)并且添加初始量(250g, 2.5mol)。通过DCS控制添加33%NaOH水溶液,将反应的pH保持在目标10.0。

[0116] 加入初始量的光气后,通过DCS控制以250mL/min的流速向反应器中添加PCP溶液,

同时持续向反应器的光气流。继续加入光气,直至达到总设定点(2500克,25.3摩尔)。光气添加完成后,获取反应器的样品并验证其不含未反应的BPA且不含氯甲酸酯。使用UV检测器通过GPC确定反应样品的Mw ($M_w = 24937$, $PDI = 2.9$)。向反应器中加入另外加载的光气(200g, 2.0mol)。用氮气吹扫反应器,然后将批料转移到离心机进料罐中。

[0117] 向处于离心机进料罐中的批料中加入稀二氯甲烷(8L),然后使用一系列液-液离心机纯化混合物。离心机一分离盐水相。离心机二通过用盐酸水溶液(pH 1)萃取树脂溶液来除去三乙胺催化剂。离心机三至八通过用去离子水提取树脂溶液除去残留离子。测试树脂溶液的样品,并且验证氯离子和残余三乙胺均低于5ppm。

[0118] 将树脂溶液转移到沉淀进料罐中。通过蒸汽沉淀随后在加热的氮气(210F)下在锥形容器中干燥,树脂被分离成白色粉末。粉末产量3289g。 $M_w = 24767$, $PDI = 2.7$ 。

[0119] 实施例2

[0120] 5摩尔%EDHB-BPA共聚物(PC-5)

[0121] 应用与实施例1中相同的材料、方法和程序,但是制备的溶液由500mL二氯甲烷和174g对枯基苯酚(0.82摩尔,4.0摩尔%)组成。

[0122] 实施例3

[0123] 5摩尔%支化的EDHB-BPA共聚物(PC-6)

[0124] 应用与实施例1中相同的材料、方法和程序,但是所制备的溶液由500mL二氯甲烷、166g对枯基苯酚(0.78摩尔,3.8摩尔%) and 21.8g三羟苯基乙烷(THPE)支化剂(0.072摩尔,0.35摩尔%)组成。

[0125] 实施例4

[0126] 5mol%支化的EDHB-BPA共聚物(PC-7)

[0127] 应用与实施例1中相同的材料、方法和程序,但是所制备的溶液由500mL二氯甲烷、188g对枯基苯酚(0.88摩尔,4.3摩尔%) and 21.8g的THPE支化剂(0.072摩尔,0.35摩尔%)组成。

[0128] 复合共混物的测试:挤出和模制,MVR测试

[0129] 所有配方均通过干式共混制备,并且使用Werner Pfeedlere 30mm双螺杆在520°F至550°F的温度分布下挤出,切成粒料,并在540°F至580°F下进行注射模制。所有的量均基于聚碳酸酯的总重量以重量份(pbw)给出。使用ASTM D1238-10在1.2kg和300°F下进行熔体体积流速测试(MVR)。

[0130] 在配有两根Water's linear Ultra-styragel (Mixed Bed) GPC柱的Waters Associates Model 2695仪器上,使用二氯甲烷为流动相,以甲苯为参比峰,进行凝胶渗透色谱分析。使用聚苯乙烯窄标准物校准仪器,随后用双酚A聚碳酸酯树脂标准物形成队列。使用UV检测器来确定样品的Mw。

[0131] 火焰测试

[0132] 典型地,根据保险商实验所公报94来进行可燃性测试。基于对于给定厚度的样品获得的测试结果,材料可以被分类为V-0、V-1或V-2。假定在给定厚度下满足给定标准的材料也可以在更大厚度下达到相同的标准(例如,在0.8mm厚度下获得V0性能的材料也可以在1.0mm厚度、1.5mm等下获得V0性能)。通常,样品在23°C下老化48小时后以垂直方向燃烧。每个UL测试燃烧至少10个注塑成型棒。下面描述了每个测试的可燃性分类标准。

[0133] V0:在放置为使其长轴与火焰成180度角的样品中,移开点火火焰后的平均燃烧时间和/或阴燃时间不超过5秒钟,并且垂直放置的样品没有产生点燃脱脂棉的燃烧颗粒滴落物,并且没有样本在火焰燃烧或无焰燃烧之后燃烧到夹持夹。五个试棒的消焰时间(FOT)是五个试棒各点燃两次,每次十(10)秒的消焰时间的总和,最大消焰时间50秒。FOT1是第一次点燃之后的平均消焰时间。FOT2是第二次点燃后的平均消焰时间。

[0134] V-1、V-2:在放置为使得长轴与火焰成180度角的样品中,移开点火火焰后的平均燃烧时间和/或阴燃时间不超过二十五秒,并且对于V-1等级,垂直放置的样品没有产生点燃脱脂棉的燃烧颗粒滴落物。除了允许点燃棉花的燃烧滴落物,V2标准与V-1相同。五个试棒的消焰时间(FOT)是五个棒各点燃两次,每次十(10)秒的消焰时间的总和,最大消焰时间为250秒。

[0135] 从多个样品(通常20个试棒)采集数据,然后通过计算平均消焰时间、消焰时间标准偏差和滴落物总数分析,并通过使用统计方法将该数据转换为首次通过概率的预测或“p(FTP)”,即特定样品配方在常规5试棒UL94 V0或V1测试中达到“通过”等级的概率。可以根据以下公开来确定在第一次提交时首次通过的概率(pFTP):

[0136] $P_{FTP} = (P_{t1 > mbt, n=0} \times P_{t2 > mbt, n=0} \times P_{\sum \leq mbt} \times P_{\text{滴落}, n=0})$

[0137] 其中, $P_{t1 > mbt, n=0}$ 是没有第一次燃烧时间超过最大燃烧时间值的概率, $P_{t2 > mbt, n=0}$ 是没有第二燃烧时间超过最大燃烧时间值的概率, $P_{\sum \leq mbt}$ 是燃烧时间总和小于或等于最大总燃烧时间值的概率,并且 $P_{\text{滴落}, n=0}$ 是在火焰测试期间没有样品表现出滴落的概率。第一次和第二次燃烧时间分别指第一次和第二次施加火焰后的燃烧时间。

[0138] 可以由下式来确定没有第一次燃烧时间超过最大燃烧时间值的概率 $P_{t1 > mbt, n=0}$:
 $P_{t1 > mbt, n=0} = (1 - P_{t1 > mbt})^5$,其中 $P_{t1 > mbt}$ 是 $t1 > mbt$ 的对数正态分布曲线下的面积,并且其中指数“5”是指所测试的棒的数目。没有第二燃烧时间超过最大燃烧时间值的概率可以由下式来确定:
 $P_{t2 > mbt, n=0} = (1 - P_{t2 > mbt})$,其中 $P_{t2 > mbt}$ 是 $t2 > mbt$ 的正态分布曲线下的面积。如上,使用燃烧时间数据组的平均值和标准偏差来计算正态分布曲线。对于UL-94V-0等级,最大燃烧时间是10秒。对于V-1或V-2等级,最大燃烧时间是30秒。在火焰测试期间无样品表现出滴落的概率 $P_{\text{滴落}, n=0}$ 可以通过下式来估算:
 $(1 - P_{\text{滴落}})^5$,其中 $P_{\text{滴落}} = (\text{滴落的棒数} / \text{测试的棒数})$ 。

[0139] 燃烧时间总和小于或等于最大总燃烧时间值的概率 $P_{\sum \leq mbt}$ 可以由模拟的5试棒总燃烧时间的正态分布曲线确定。可以使用上面确定的燃烧时间数据的分布,由1000组五试棒的蒙特卡罗模拟产生分布。用于蒙特卡罗模拟的技术在本领域中是众所周知的。可以使用模拟的1000组的平均值和标准偏差来生成5试棒总燃烧时间的正态分布曲线。因此,可以由总燃烧时间 \leq 最大总燃烧时间的1000个蒙特卡罗模拟的5试棒总燃烧时间的对数正态分布曲线下的面积确定 $P_{\sum \leq mbt}$ 。对于UL-94V-0等级,最大总燃烧时间是50秒。对于V-1或V-2等级,最大总燃烧时间是250秒。

[0140] 通过首次的概率为90%(即p(FTP)为0.9)被认为是可以接受的性能。显著低于0.9的数值被认为是不可接受的。

[0141] 结果

[0142] 在下面的所有表格中,测试是针对一系列壁厚进行的。对于观察到通过性能的最薄的壁厚报告结果。所有测试均不通过的厚度未包括在内。

[0143] 表2-5中给出了酯侧基树脂的UL 94p(FTP)测试结果。这三种共聚物配方根据需要

与聚碳酸酯均聚物共混而达到了2摩尔%、3.5摩尔%和5摩尔%的酯含量。两个对照以不同比例的PC均聚物进行,以确定MVR对火焰结果的影响与酯含量无关。对照在下表中标为“C”,并且实施例标以字母“E”。

[0144] 在具有作为阻燃添加剂的KSS与BPA/TBBPA共聚物,使用EDHB-BPA共聚物(非支化的)的组合物上进行可燃性和MVR测试。结果如表2所示。

[0145] 还在使用EDHB-BPA共聚物(非支化的)和作为阻燃添加剂的KPFBS和环状硅氧烷的组合物上进行可燃性和MVR测试。结果如表3所示。

[0146] 如表2和表3所示,含酯样品的性能比对照好得多。另外,除酯侧基外含有KSS盐和溴添加剂的聚合物样品均未滴落。含有KPFBS和环状硅氧烷添加剂的聚合物样品也显示出显著更少的滴落。对照显示出显著更多的燃烧滴落物,并且对照的低p(FTP)结果主要是由于该额外的滴落导致。在2mm厚度和13cm³/10min的MVR下,实施例样品实现了稳健的UL V0性能。

[0147] 表2

[0148]

成分	单位	C1	E1	E2	E3	E4	E5	C2
PC-1	pbw	40	24	12	0	12	0	28
PC-2	pbw	60	36	18	0	48	30	72
PC-4	pbw	0	40	70	100	40	70	0
KSS	pbw	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
PC-3	pbw	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
摩尔%酯		0	2	3.5	5	2	3.5	0
MVR, 停留 6 min	cm ³ /10 min	13	13.6	13.4	13.8	16.4	16.1	16.3
MVR, 停留 18 min	cm ³ /10 min	13.2	13.8	13.4	12.7	17.1	16.6	15.6
V0, 2.0mm p (FTP)		未通过	0.9965	0.9986	0.9721	0.9958	0.9887	未通过
燃烧滴落物		8	0	0	0	0	0	14
非燃烧滴落物		10	3	0	1	10	9	5

[0149] 表3

[0150]

成分	单位	C3	E6	E7	E8	E9	E10	C4
PC-1	pbw	40	24	12	0	12	0	28
PC-2	pbw	60	36	18	0	48	30	72
PC-4	pbw	0	40	70	100	40	70	0
KPFBS	pbw	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
硅氧烷	pbw	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
摩尔%酯		0	2	3.5	5	2	3.5	0
MVR, 停留6min	cm ³ /10min	15.7	15.2	14.1	14.3	18.9	17.7	19.5
MVR, 停留18min	cm ³ /10min	16.6	14.4	13.3	12.5	16.8	16	20.1
V0, 2.0mm		未通过	0.7533	0.9916	0.5620	未通过	0.9920	未通过
燃烧滴落物		12	0	0	2	6	0	14
非燃烧滴落物		5	3	0	0	1	0	2

[0151] 在表4中,使用各种阻燃添加剂测试了高Mw和低Mw EDHB-BPA的共混物以试图增加

MVR。使用KSS和BPA/TBBPA共聚物的实施例一般比使用KPFBS和环状硅氧烷的实施例具有更好的性能。

[0152] 表4

[0153]

成分	单位	C5	E11	E12	E13	C6	E14	E15	E16
PC-1	pbw	40				40			
PC-2	pbw	60				60			
PC-4	pbw	0	60	40	20		60	40	20
PC-5	pbw		40	60	80		40	60	80
KPFBS	pbw	0.08	0.08	0.08	0.08				
硅氧烷	pbw	0.10	0.10	0.10	0.10				
KSS	pbw					0.30	0.30	0.30	0.30
PC-3	pbw					1.25	1.25	1.25	1.25
摩尔%酯		0	5	5	5	0	5	5	5
MVR, 停留 6 min	cm ³ /10 min	17.3	16.7	18	17.7	13	15.9	17.2	19.4
MVR, 停留 18 min	cm ³ /10 min	17	16.3	17.5	17.9	13.3	16.9	18.5	19.5
V0, 2.0mm p (FTP)		未通过	0.9863	未通过	0.5992	未通过	0.9783	0.9969	0.7582
燃烧滴落物		9	0	5	1	12	0	0	1
非燃烧滴落物		3	0	2	0	3	4	0	5

[0154] 在表5A和表5B中,测试了支化的EDHB-BPA共聚物。结果与表2-4的结果相比改善,在于样品通过了1.8mm厚度的V0测试。在1.5mm较窄的厚度下,仅含有3.5摩尔%酯含量的实施例未通过,并且在5摩尔%酯含量下未通过一次。当共混物含有较高Mw的支化的共聚物(E24-26)时,未发生未通过。

[0155] 表5A

[0156]

成分	单位	C7	E17	E18	E19	E20
PC-1	pbw	40	12		12	
PC-2	pbw	60	18		18	30
PC-3	pbw	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
PC-4	pbw		70	100		
PC-5	pbw					
PC-7	pbw				70	70
PC-6	pbw					
KSS	pbw	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
摩尔%酯		0	3.5	5	3.5	3.5
摩尔%支化		0	0	0	0.245	0.245
MVR, 停留6min	cm ³ /10min	12.8	13.4	13.9	12.2	14.5
MVR, 停留18min	cm ³ /10min	12.96	13.54	13.99	12.16	15.81

V0,1.8mm p (FTP)		未通过	未通过	未通过	1.0000	0.9997
燃烧滴落物		8	11	6	0	3
非燃烧滴落物		6	4	4	0	0
V0,1.5mm p (FTP)		-	-	-	未通过	未通过
燃烧滴落物					3	3
非燃烧滴落物					6	10

[0157] 表5B

[0158]

成分	单位	C7	E21	E22	E23	E24	E25	E26
PC-1	pbw	40				12		
PC-2	pbw	60				18	30	
PC-3	pbw	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
PC-4	pbw			50	25			
PC-5	pbw				25			
PC-7	pbw		100	50	50			
PC-6	pbw					70	70	100
KSS	pbw	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
摩尔%酯		0	5	5	5	3.5	3.5	5
摩尔%支化		0	0.350	0.175	0.175	0.245	0.245	0.350
MVR, 停留 6 min	cm ³ /10 min	12.8	11.7	12.9	13.5	8.04	9.2	6.26
MVR, 停留 18 min	cm ³ /10 min	12.96	12.83	12.57	14.45	8.69	9.34	6.5
V0, 1.8mm p (FTP)		未通过	1.0000	0.9979	0.9958	1.0000	1.0000	0.9985
燃烧滴落物		8	0	0	2	0	0	0
非燃烧滴落物		6	0	0	0	0	0	0
V0, 1.5mm p (FTP)		-	0.7496	0.9209	未通过	1.0000	0.9830	0.9944
燃烧滴落物			1	0	5	0	0	0
非燃烧滴落物			4	8	7	0	0	0

[0159] 测试树脂的稳定性

[0160] 为了评估树脂在恶劣模制条件下的稳定性,将不含阻燃添加剂的树脂样品造粒并在620°F下用标准和延长的停留时间(驻留时间)模制。树脂含有不同量的二羟基苯甲酸乙酯(EDHB)或双酚酸异丙酯(IPDP)。主要通过对模制部件的重均分子量测量来确定稳定性。

[0161] 如图1和下表6所示,重均分子量确实随着时间增加,但仅在极端的不实际的停留时间下才如此。正常循环时间和短暂停留的样品显示出可忽略的重均分子量增长。来自延长的停留模制的部件表现出由于在反应中放出的气体导致的大量的外胀而没有联。所有部件,即使是非常高的重均分子量的部件,都能够毫无困难地从成型机中排出。值得注意的观察是,在整个实验过程中,含有5%EDHB的样品的分子量持续增加,直到在25分钟时被终止,而1%IPDP样品与5%EDHB一样快速地增加分子量直到15分钟,但在15分钟之后保持稳定。

[0162] 表6

[0163]

	粒料	标准循环	2min	5min	10min	15min	20min	25min
0摩尔%酯	23932	23327	23133	23266	23166	22648	22563	22432
2摩尔%EDHB	24730	24677	24558	24822	25755	26924	29723	31035
5摩尔%EDHB	25254	25789	27249	31116	35087	34358	45741	58290
0摩尔%酯	25459	24561	24043	23710	24135	23240	22797	23380
0.5mol%IPDP	25540	25630	27031	27833	29275	28673	28892	29491
1.0mol%IPDP	25440	26162	30119	34049	36540	36493	34876	34731

[0164] 讨论

[0165] 如上所示,阻燃剂盐与酯侧基结合的添加出乎意料地在2.0mm的厚度和13的MVR下产生稳健的UL V0性能,并且没有滴落,表明在更薄规格和更高MVR下的潜在用途。可以将阻燃剂盐加入到含有支化的或未支化的酯侧基的共聚物中,具有相似的结果。

[0166] 实施例5[0167] 10摩尔%EDHB-BPA共聚物

[0168] 制备了含有9.9摩尔%的3,5-二羟基苯甲酸乙酯(3,5-EDHB)的聚碳酸酯树脂(PC-14)。应用与实施例1中相同的材料、方法和程序,但是制备的溶液由375g的3,5-EDHB(2.1摩尔,9.9摩尔%)和4125克双酚A(18.1摩尔)组成。粉末产量2858g。 $M_w=25151$, $PDI=2.8$ 。

[0169] 实施例6

[0170] 制备了含有0.5摩尔%的双酚酸异丙酯(IPDP)的支化的聚碳酸酯树脂(PC-8)。应用与实施例4中相同的材料、方法和程序,但是添加IPDP(33.5克,0.10摩尔)替代EDHB,并且使用了444克的BPA(19.5摩尔)。

[0171] 实施例7

[0172] 制备了含有1.0摩尔%的IPDP的支化的聚碳酸酯树脂(PC-9)。应用与实施例6中相同的材料、方法和程序,但是使用IPDP(67克,0.20摩尔)和4410克的BPA(19.3摩尔)。

[0173] 随后,使用PC-8和PC-9IPDP-BPA共聚物与不同的阻燃剂制备了组合物。结果如表7所示。

[0174] 表7

[0175]

成分	单位	C8	E27	E28	E29	E30	E31	C9	E32	E33	E34	E35	E36
PC-1	pbw	40						40					
PC-2	pbw	60						60					
PC-4	pbw		100						100				
PC-7	pbw			100						100			
PC-8	pbw				100	50					100	50	
PC-9	pbw					50	100					50	100
KPFBS	pbw							0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
硅氧烷	pbw							0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
KSS	pbw	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3						
PC-3	pbw	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25						
摩尔%酯		0	5	5	0.5	0.75	1.0	0	5	5	0.5	0.75	1.0
摩尔%支化		0	0	0.35	0.35	0.35	0.35	0	0	0.35	0.35	0.35	0.35
MVR, 停留 6 min	cm ³ /10 min	14.2	13.9	11.8	9.88	9.83	10.8	15.4	13.6	11.8	9.96	10.1	10.4
MVR, 停留 18 min	cm ³ /10 min	15.6	14	12.4	10.2	11.8	15.4	19.5	15.4	13.4	12.9	19.7	19.9
1.8 mm p (FTP), V0		未通过	未通过	1.0	0.86	0.93	0.89	未通过	未通过	1.0	0.85	0.68	0.80
燃烧滴落物		13	3	0	0	0	1	19	10	0	0	0	0
非燃烧滴落物		5	4	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0

[0176] 实施例8

[0177] 制备含有25摩尔%双酚酸乙酯 (EDP) 和双酚A (BPA) 的共聚物 (PC-10)。遵循实施例1的程序,但是制备的溶液含有二氯甲烷 (23L)、去离子水 (10L)、BPA (3075克, 13.5摩尔)、EDP (1425克, 4.53摩尔) 和三乙胺 (55ml, 40克, 0.395摩尔)。

[0178] 实施例9

[0179] 使用与实施例6基本相同的程序,但是以157克PCP (0.74摩尔)、3900克BPA (17.1摩尔) 和600克EDP (1.91摩尔) 起始,制备了10摩尔%EDP-BPA共聚物 (PC-11)。

[0180] 实施例10

[0181] 使用与实施例6基本相同的程序,但以105克PCP (0.495摩尔) 为起始,制备了高分子量 (HMW) 的25摩尔%EDP-BPA共聚物 (PC-12)。

[0182] 实施例11

[0183] 使用与实施例6基本相同的程序,但以105克PCP (0.495摩尔)、2575克BPA (11.3摩尔) 和1925克EDP (6.12摩尔) 为起始,制备了35摩尔%EDP-BPA共聚物 (PC-13)。

[0184] 表8提供了关于实施例6-9的代表性样品的一些数据。

[0185] 表8

[0186]

	PC-10	PC-11	PC-12	PC-13
目标摩尔%酯	25	10	25	35
摩尔%酯, NMR	24	10	-	34.2

Mw	24448	25035	35003	34251
Mn	9574	9857	11736	11436
PDI	2.55	2.54	2.98	3
Tg (°C)	132.8	142.9	135.3	129.8

[0187] 随后,使用PC-12EDP-BPA共聚物和不同的阻燃剂制备组合物。结果如表9A和表9B所示。

[0188] 表9A

[0189]

成分	单位	C10	C11	C12	C13	C14	E37	E38	E39
PC-1	pbw	40	40	40	40	40	36.8	36.8	36.8
PC-2	pbw	60	60	60	60	60	55.2	55.2	55.2
PC-12	pbw						8	8	8
KSS	pbw	0.30	0.30			0.02	0.30	0.30	
KPFBS	pbw			0.08					0.08
NaTS	pbw				0.1	0.013			
硅氧烷	pbw			0.10					0.10
PC-3	pbw	1.25	5				1.25	5	
摩尔%酯		0	0	0	0	0	2	2	2
MVR, 停留 6 min	cm ³ /10 min	15	13.8	16.2	15.4	15.3	14.5	13.9	16
MVR, 停 留 18 min	cm ³ /10 min	15.6	14.2	17.4	16.6	15.8	14	14.1	16.7
3.0 mm p (FTP), V0		未通过	0.7527	1	0.5358	0.243	0.8923	0.699	0.8358
燃烧滴落物	10个中 6个		0	0	19个中2 个	2	0	0	0
非燃烧滴落物		0	0	0	0	0	0	0	0
2.5 mm p (FTP), V0		未通过	0.5219	0.9803	未通过	未通过	0.1612	0.0159	0.4791
燃烧滴落物	5个中 5个		2	0	10个中7 个	5个中5 个	2	3	2
非燃烧滴落物							4	4	

[0190] 表9B

[0191]

成分	单位	E40	E41	E42	E43	E44	E45	E46
PC-1	pbw	36.8	36.8	32	32	32	32	32
PC-2	pbw	55.20	55.20	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00
PC-12	pbw	8.00	8.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
KSS	pbw		0.02	0.30	0.30			0.02
KPFBS	pbw					0.08		
NaTS	pbw	0.1	0.013				0.1	0.013
硅氧烷	pbw					0.10		
PC-3	pbw			1.25	5.00			
摩尔%酯		2	2	5	5	5	5	5
MVR, 停留 6 min	cm ³ /10 min	15.3	14.8	13.6	13.3	15.6	14.5	14
MVR, 停留 18 min	cm ³ /10 min	16.3	14.5	13.5	13.3	15.2	15.9	14.6
3.0 mm p (FTP), V0		0.7769	未通过	0.9226	0.9888	0.9731	0.5719	0.1532
燃烧滴落物		5	5 个中 5 个	0	0	0	1	19 个中 4 个
非燃烧滴落物		0	0	0	0	0	0	0
2.5 mm p (FTP), V0		未通过	未通过	0.2535	0.3149	0.8126	未通过	未通过
燃烧滴落物		5 个中 5 个	5 个中 5 个	0	0	0	5 个中 5 个	5 个中 5 个
非燃烧滴落物				3				

[0192] MVR数据如预期。在FR测试中,当与C10相比时,E37和E42在3.0mm下完全抑制滴落,并且在2.5mm下基本抑制滴落。预期含有EDP的树脂使用某些阻燃剂是有效的,而使用其它阻燃剂则是无效的。

[0193] 实施例12

[0194] 表10和表11含有关于EDHB-BPA共聚物与双酚AP均聚物的共混物的数据。与使用双酚A均聚物的对照相比,使用EDHB-BPA共聚物的所有实验批次均表现出抑制滴落,其中含有较高水平双酚AP树脂的样品在1.5mm厚度下显示出的V0性能为0.73至0.99。

[0195] 表10

[0196]

成分	单位	C15	C16	C17	E47	E48	E49
PC-2	pbw	50	60	70			
PC-5	pbw				50	60	70
PC-15	pbw	50	40	30	50	40	30
KPFBS	pbw	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
硅氧烷	pbw	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
摩尔%酯		0	0	0	2.5	3	3.5
wt%双酚AP		50	40	30	50	40	30
MVR, 停留6min	cm ³ /10min	10.9	14.2	16.8	10.1	12.3	14.3
MVR, 停留18min	cm ³ /10min	11.45	14.72	17.87	10.32	12.93	14.42

V0, 1.5mm	p (FTP)	未通过	未通过	未通过	0.737	未通过	未通过
燃烧滴落物		8	14	19	1	8	7
非燃烧滴落物		2	3	1	0	5	6

[0197] 表11

[0198]

成分	单位	C18	C19	C20	E50	E51	E52	E53	E54	E55
PC-2	pbw	50	40	30						
PC-15	pbw	50	60	70	50	60	70	50	60	70
PC-5	pbw				50	40	30			
PC-14	pbw							50	40	30
KPFBS	pbw	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
硅氧烷	pbw	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
摩尔%酯		0	0	0	2.5	2	1.5	5	4	3
MVR, 停留 6 min	cm ³ /10 min	10.9	8.43	7.34	9.76	8.28	7.14	8.99	8.04	6.79
MVR, 停留 18 min	cm ³ /10 min	11.1	9.11	7.41	9.87	8.54	6.7	9.1	7.85	6.82
V0, 1.5 mm p (FTP)		未通过	未通过	未通过	0.826	0.698	0.861	0.892	0.983	0.999
燃烧滴落物		14	2	9	0	1	0	0	0	0
非燃烧滴落物		4	11	4	0	0	0	0	0	0
V0, 1.2 mm p (FTP)			未通过		未通过	未通过	未通过	未通过	未通过	0.351
燃烧滴落物			16		12	5	4	11	5	2
非燃烧滴落物			2		4	1	3	2	1	1

[0199] 虽然已经描述了特定的实施方式,但对于申请人或本领域其他技术人员而言,可能出现未预料到的或目前未预料的替代、修改、变化、改进和实质等同物。因此,所提交的以及可能被修改的所附权利要求旨在涵盖所有此类替代、修改、变化、改进和实质等同物。

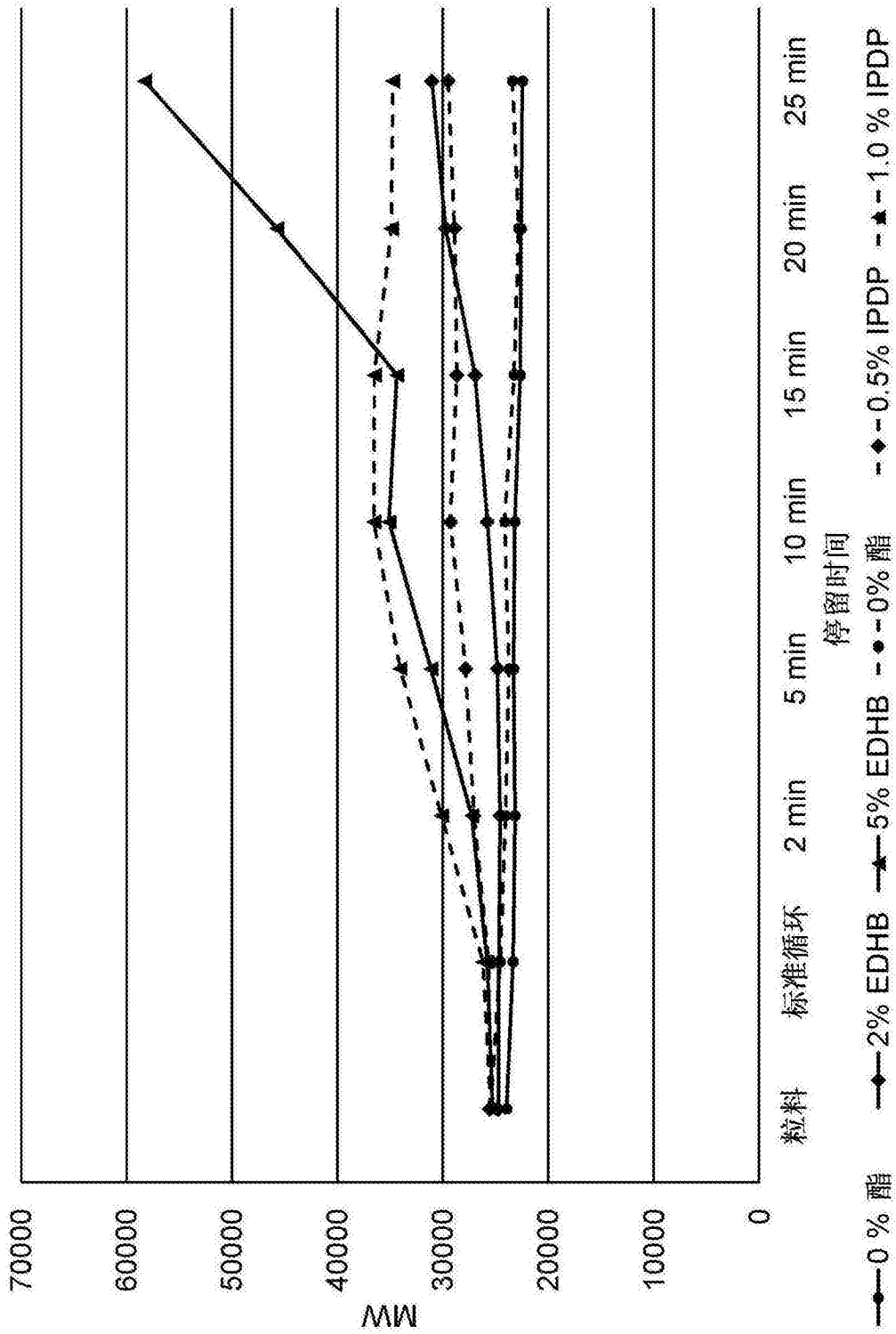


图1