



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103328553 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201180064531. 1

C08K 5/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 11. 11

C08L 69/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08J 5/18 (2006. 01)

12/945, 866 2010. 11. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 07. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/060326 2011. 11. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02012/065039 EN 2012. 05. 18

(71) 申请人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公

司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 J-F. 莫里泽 T.L. 伊万斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

C08K 3/00 (2006. 01)

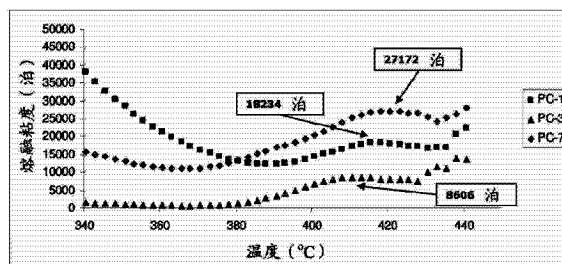
权利要求书3页 说明书32页 附图1页

(54) 发明名称

含有支化聚碳酸酯的组合物和制造制品

(57) 摘要

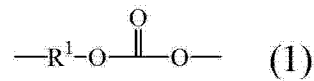
本申请披露了含有聚碳酸酯的组合物,其包含至少 8,000 泊的峰值熔融粘度,使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得,和其中该组合物的模制品在 1.0mm, 1.5mm, 2.0mm, 或 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。



1. 一种组合物,其包括:

阻燃剂;

聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯包括式(1):



其中 R¹ 基团的总数中至少 60% 含有芳族有机基团,和其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团;

其中所述聚碳酸酯包括封端剂和所述封端剂不是氰基苯酚;

其中所述聚碳酸酯包括支化剂;和

其中含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯的峰值熔融粘度为至少 7,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得,和其中所述组合物的模塑制品在 2.0mm 具有 UL94V0。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述封端剂的 pKa 为 8.3 至 11。

3. 权利要求 2 的组合物,其中所述封端剂的 pKa 为 8.3 至 10.2。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的组合物,其中所述封端剂基于所述聚碳酸酯的分子量和由所述支化剂赋予的所述支化水平选择。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项的组合物,其中所述封端剂包括苯酚或者含有一个或多个取代基的苯酚,所述取代基包括脂肪族基团、烯炔基团、芳族基团、卤素、酯基、醚基、或卤素、或其组合。

6. 权利要求 5 的组合物,其中所述封端剂包括苯酚,对叔丁基苯酚,对枯基苯酚,或其组合。

7. 权利要求 1 至 6 中任一项的组合物,其中所述聚碳酸酯的 MVR 大于或等于 3cm³/10min。

8. 权利要求 1 至 7 中任一项的组合物,其中所述组合物的所述聚碳酸酯的支化水平为大于或等于 1%。

9. 权利要求 8 的组合物,其中所述组合物的所述聚碳酸酯的支化水平为大于或等于 2%。

10. 权利要求 9 的组合物,其中所述组合物的所述聚碳酸酯的支化水平为大于或等于 3%。

11. 权利要求 1 至 10 中任一项的组合物,其中所述阻燃剂包括全氟化的 C₁₋₁₆ 烷基磺酸的碱金属盐;全氟丁烷磺酸钾;全氟辛烷磺酸钾;全氟己烷磺酸四乙基铵;二苯基砷磺酸钾,或其组合。

12. 权利要求 1 至 10 中任一项的组合物,其中所述阻燃剂包括大于约 0.04wt.% 的全氟丁烷磺酸钾盐,基于组合物中聚碳酸酯树脂的总重量。

13. 权利要求 1 至 12 中任一项的组合物,其中所述阻燃剂不含有含氯或溴的组分。

14. 权利要求 1 至 13 中任一项的组合物,其中所述支化剂包括 THPE, TMTc, 靛红-双-酚,或其组合。

15. 权利要求 1 至 14 中任一项的组合物,其中含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯的重均分子量为约 20,000g/mol 至约 40,000g/mol,通过凝胶渗透色谱使用聚碳酸

酯标样测得。

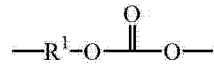
16. 权利要求 1 至 15 中任一项的组合物,其中所述聚碳酸酯是源自双酚的均聚碳酸酯。

17. 权利要求 16 的组合物,其中所述聚碳酸酯是源自不止一种双酚的共聚碳酸酯。

18. 权利要求 17 的组合物,其中所述聚碳酸酯是源自一种或多种双酚并且含有一个或多个脂肪族酯单元或芳族酯单元或硅氧烷单元的共聚物。

19. 权利要求 16 至 18 中任一项的组合物,其中所述聚碳酸酯包括源自双酚 A 的单元。

20. 权利要求 1 至 19 中任一项的组合物,还包括第二聚碳酸酯,其中所述第二聚碳酸酯包括式 (1):



其中所述第二聚碳酸酯与所述聚碳酸酯不同,并且其中 R¹ 基团的总数的至少 60% 含有芳族有机基团,并且其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团。

21. 权利要求 20 的组合物,其中所述第二聚碳酸酯包括源自双酚 A 的单元。

22. 权利要求 1 至 21 中任一项的组合物,其中所述组合物的雾度值为小于 1.5%,在 3.2mm 厚度通过 ASTM D1003 测得。

23. 权利要求 1 至 22 中任一项的组合物,还包括一种或多种添加剂。

24. 权利要求 23 的组合物,其中所述添加剂包括 UV 稳定添加剂,热稳定添加剂,脱模剂,着色剂,有机填料,无机填料,γ-稳定剂,或其组合。

25. 权利要求 1 至 24 中任一项的组合物,其中含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯的峰值熔融粘度为至少 7000 泊,从以下方程计算得到,其中所述峰值熔融粘度等于: $-57135.91+36961.39*BL+14001.13*MW^{1/3}-46944.24*pKa-322.51*BL*MW^{1/3}-2669.19*BL*pKa+215.83*MW^{1/3}*pKa+1125.63*BL^2-200.11*MW^{2/3}+2231.15*pKa^2$,其中 BL 是所述制剂中支化剂的摩尔比,其通过支化剂的摩尔数除以组合物中的一种双酚或多种双酚的总摩尔数确定,该 MW 是含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯的重均分子量,通过凝胶渗透色谱使用聚碳酸酯标样确定,和所述 pKa 是所述封端剂的 pKa;和其中所述组合物的模塑制品在 1mm, 1.5mm, 2.0mm, 或 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

26. 权利要求 1 至 25 中任一项的组合物,其中所述组合物的雾度值小于 1.5%,在 3.2mm 厚度通过 ASTM D1003 测得。

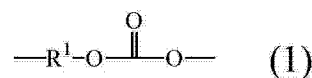
27. 权利要求 1 至 26 中任一项的组合物,其中所述模塑制品在 1.5mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

28. 权利要求 1 至 27 中任一项的组合物,其中所述模塑制品在 1.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

29. 包含权利要求 1 至 28 中任一项的组合物制品。

30. 制备在 1.5mm 至 2mm 的厚度具有 V094 等级的制造制品的方法,包括:

(a) 提供聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯包括式 (1):



其中 R¹ 基团的总数的至少 60% 含有芳族有机基团,和其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团;

封端剂,和其中所述封端剂不是氰基苯酚;
支化剂;和

(b) 基于所述聚碳酸酯的分子量和由所述支化剂赋予的所述支化水平选择所述封端剂,其中所述聚碳酸酯的所述 MVR 为约 1 至约 $15\text{cm}^3/10\text{min}$,和其中所述封端剂的 pKa 为约 8.3 至约 11;

(c) 形成含有所述封端剂和所述支化剂的聚碳酸酯,其峰值熔融粘度为至少 7,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得;和

(d) 将阻燃剂与该形成的聚碳酸酯共混。

31. 权利要求 30 的方法,其中形成含有所述支化剂和所述封端剂的聚碳酸酯,其峰值熔融粘度为至少 7,000 泊,从以下方程计算得到,其中所述峰值熔融粘度等于: $-57135.91 + 36961.39 * \text{BL} + 14001.13 * \text{MW}^{1/3} - 46944.24 * \text{pKa} - 322.51 * \text{BL} * \text{MW}^{1/3} - 2669.19 * \text{BL} * \text{pKa} + 215.83 * \text{MW}^{1/3} * \text{pKa} + 1125.63 * \text{BL}^2 - 200.11 * \text{MW}^{2/3} + 2231.15 * \text{pKa}^2$;和其中 BL 是所述制剂中支化剂的摩尔比,其通过支化剂的摩尔数除以组合物中的一种双酚或多种双酚的总摩尔数确定,该 MW 是所述形成的聚碳酸酯的重均分子量,通过凝胶渗透色谱使用聚碳酸酯标样确定,和所述 pKa 是所述封端剂的 pKa。

32. 权利要求 30 或 31 的方法,其中所述计算的峰值熔融粘度为至少 25,000 泊。

含有支化聚碳酸酯的组合物和制造制品

技术领域

[0001] 本公开涉及到聚碳酸酯组合物,尤其是涉及到封端的聚碳酸酯组合物,制造方法,及其用途。

背景技术

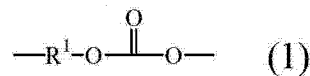
[0002] 聚碳酸酯是一种高性能塑料,具有良好的抗冲强度(延展性)。但是,聚碳酸酯常常具有有限的流动性,这在薄壁制品的制造中是需要的。中至高流动性聚碳酸酯等级遭受的事实是为了更好的流动性牺牲了低温延展性。此外,聚碳酸酯组合物常常需要使用阻燃剂来发现成功地用于制造各种制品和组件。

[0003] 因此现有技术中仍然需要高流动性的聚碳酸酯组合物,和由其制造的制品,其在工业可接受的水平上,尤其是对于薄壁 25,000p 泊应用,例如具有 1.5mm 厚的模塑制品而言是可接受的水平上,是透明的和阻燃性的。

发明内容

[0004] 本发明提供一种组合物,其包括:阻燃剂和聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯包括式(1):

[0005]



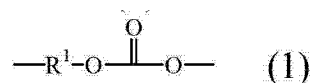
[0006] 其中 R¹ 基团的总数中至少 60% 含有芳族有机基团,和其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团;其中所述聚碳酸酯包括封端剂和所述封端剂不是氰基苯酚;其中所述聚碳酸酯包括所述支化剂和所述封端剂,并且所述组合物的峰值熔融粘度为至少 8,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得;和其中所述组合物的模塑制品在 1mm, 1.5mm, 2.0mm, 或 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

[0007] 在进一步的实施方式中,所述峰值熔融粘度为至少,使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得。

[0008] 还在进一步的实施方式中,所述组合物的峰值熔融粘度为至少 25,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得,所述组合物的模塑制品能够在 1.5mm, 2.0mm, 或 1.0mm 至 2.0mm 的厚度获得 UL94V0 等级。

[0009] 本发明也提供一种组合物,其包括:阻燃剂和聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯包括式(1):

[0010]



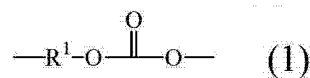
[0011] 其中 R¹ 基团的总数中至少 60% 含有芳族有机基团,和其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团;其中所述聚碳酸酯包括封端剂和所述封端剂选自苯酚,或取代有一个或多个烷基,

烷氧基,酯基,醚基或卤素的苯酚;其中所述聚碳酸酯包括选自以下的至少一种的支化剂: THPE, TMTc, 和靛红-双-酚;其中所述聚碳酸酯的支化水平为至少约 1%;其中所述聚碳酸酯的分子量为约 20,000g/mol 至约 40,000g/mol;其中所述封端剂的 pKa 为约 8.3 至约 11;其中所述阻燃剂包括全氟丁烷磺酸钾盐和任选的不含含氯或溴的组分;其中含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯的峰值熔融粘度为至少 8,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得;和其中所述组合物的模塑制品在 1.0, 1.5mm, 2.0mm, 或 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

[0012] 在进一步的实施方式中,所述峰值熔融粘度为至少 25,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得。

[0013] 本发明还提供制备在 1.5mm 至 2mm 的厚度具有 UL94V0 等级的制造制品的方法,包括:(a) 提供聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯包括式 (1):

[0014]

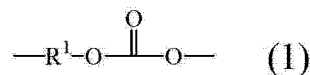


[0015] 其中 R¹ 基团的总数的至少 60% 含有芳族有机基团,和其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团;封端剂;支化剂;(b) 基于所述聚碳酸酯的分子量和由所述支化剂赋予的所述支化水平选择所述封端剂,其中所述聚碳酸酯的所述 MVR 为约 1 至约 15cm³/10min,和其中所述封端剂的所述 pKa 为约 8.3 至约 11;(c) 形成含有所述封端剂和所述支化剂的聚碳酸酯,其峰值熔融粘度为至少 8,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得;和 (d) 将阻燃剂与该形成的聚碳酸酯共混。

[0016] 在进一步的实施方式中,所述峰值熔融粘度为至少 25,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得。

[0017] 本发明还提供一种组合物,其包括:阻燃剂;聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯包括式 (1):

[0018]

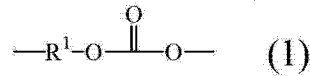


[0019] 其中 R¹ 基团的总数的至少 60% 含有芳族有机基团,和其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团,和其中所述聚碳酸酯含有一种或多种双酚;其中所述聚碳酸酯包括封端剂,所述封端剂不为氰基苯酚;其中所述聚碳酸酯包括支化剂;并且其中含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯的峰值熔融粘度为至少 7,000 泊,从以下方程计算得到,其中所述峰值熔融粘度等于: $-57135.91+36961.39*BL+14001.13*MW^{1/3}-46944.24*pKa-322.51*BL*MW^{1/3}-2669.19*BL*pKa+215.83*MW^{1/3}*pKa+1125.63*BL^2-200.11*MW^{2/3}+2231.15*pKa^2$, 其中 BL 是所述制剂中支化剂的摩尔比,其通过支化剂的摩尔数除以组合物中的一种双酚或多种双酚的总摩尔数确定,该 MW 是含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯的重均分子量,通过凝胶渗透色谱使用聚碳酸酯标样确定,和所述 pKa 是所述封端剂的 pKa;和其中所述组合物的模塑制品在 1mm, 1.5mm, 2.0mm, 或约 1.0mm 至约 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

[0020] 在进一步的实施方式中,所述峰值熔融粘度为至少 25,000 泊,从以上方程计算得到。

[0021] 本发明还提供制备在 1.5mm 至 2mm 的厚度具有 UL94V0 等级的制造制品的方法,包括:(a) 提供聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯包括式(1):

[0022]



[0023] 其中 R¹ 基团的总数的至少 60% 含有芳族有机基团,和其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团,和其中所述聚碳酸酯含有一种或多中双酚;封端剂,其不是氰基苯酚;支化剂;(b) 基于所述聚碳酸酯的分子量和由所述支化剂赋予的所述支化水平选择所述封端剂,其中所述聚碳酸酯的所述 MVR 为约 1 至约 15cm³/10min,和其中所述封端剂的所述 pKa 为约 8 至约 11;(c) 形成含有所述封端剂和所述支化剂的聚碳酸酯,其峰值熔融粘度为至少 7,000 泊,使用以下方程计算得到,其中所述峰值熔融粘度等于: $-57135.91+36961.39*BL+14001.13*MW^{1/3} - 46944.24*pKa-322.51*BL*MW^{1/3} - 2669.19*BL*pKa+215.83*MW^{1/3}*pKa+1125.63*BL^2-200.11*MW^{2/3}+2231.15*pKa^2$;和

[0024] 其中 BL 是所述制剂中支化剂的摩尔比,其通过支化剂的摩尔数除以组合物中的一种双酚或多种双酚的总摩尔数确定,该 MW 是形成的所述聚碳酸酯的重均分子量,通过凝胶渗透色谱使用聚碳酸酯标样确定,和该 pKa 是所述封端剂的 pKa;和 (d) 将阻燃剂与所述形成的聚碳酸酯共混。

[0025] 在进一步的实施方式中,所述峰值熔融粘度为至少 25,000 泊,从以上方程计算得到。

附图说明

[0026] 图 1 是含有不同的封端剂,支化水平和 MW(重均分子量)值的四种不同的聚碳酸酯的温度扫描数据的图示。该曲线使用具有平行板固定装置的动态流变学试验获得。峰值熔融粘度值使用这些和类似的曲线获得。

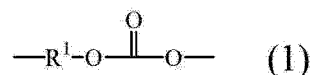
具体实施方式

[0027] 术语“约”应该理解为它的普通和惯常含义,应该是相对于它所修饰的术语或措词而言的。在 pKa 的上下文中,术语“约”在它修饰 pKa 时可以等于该数值的值,或者能够等于 +/-0.1 个该 pKa 单位的范围,例如 pKa 为约 8.3 能够包括 8.2。术语“约”在它修饰支化水平时能够等于该数值的值,或者能够等于该支化水平 +/-0.05% 的范围,例如约 1% 能够包括 0.95%。在上下文中,对于 pKa 和支化水平,术语约的描述不应该以任何方式对术语“约”修饰的其它语言/数值而言限制术语“约”的普通和惯常含义。

[0028] 聚碳酸酯标样是指聚碳酸酯树脂,其分子量认为是可靠的,并且通过各种分析方法证实了的。这些用于校准凝胶渗透色谱分子量测定方法。

[0029] 如上所述,本发明提供一种组合物,其包括:阻燃剂和聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯包括式(1):

[0030]

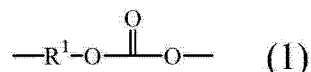


[0031] 其中 R¹ 基团的总数的至少 60% 含有芳族有机基团, 和其余为脂肪族, 脂环族, 或芳族基团; 其中所述聚碳酸酯包括封端剂和所述封端剂不是氰基苯酚; 其中所述聚碳酸酯包括所述支化剂和所述封端剂, 并且所述组合物的峰值熔融粘度为至少 8,000 泊, 使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得; 和其中所述组合物的模塑制品在 1mm, 1.5mm, 2.0mm, 或 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

[0032] A. 所述组合物的聚碳酸酯物质 / 结构主链

[0033] 各种类型的聚碳酸酯包括式 (1):

[0034]

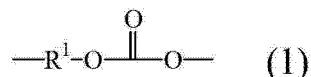


[0035] 其中 R¹ 基团的总数的至少 60% 含有芳族有机基团, 和其余为脂肪族, 脂环族, 和 / 或芳族基团, 和能够用于本公开所涵盖的权利要求的一个发明 / 多个发明。

[0036] 精选的聚碳酸酯主链的选择取决于许多因素, 例如最终用途和本领域普通技术人员理解的其它因素。

[0037] 在一种实施方式中, 所述聚碳酸酯包括式 (1):

[0038]



[0039] 其中 R¹ 基团的总数的至少 60% 含有芳族有机基团, 和其余为脂肪族, 脂环族, 或芳族基团。

[0040] 在另一实施方式中, 所述聚碳酸酯源自双酚 A。

[0041] 在另一实施方式中, 每个 R¹ 基团是二价芳族基团, 例如源自式 (2) 的芳族二羟基化合物的二价芳族基团:

[0042] HO - R¹ - OH (2)

[0043] 其中 R¹ 基团的总数的至少 60% 含有芳族有机基团, 和其余为脂肪族, 脂环族, 或芳族基团。

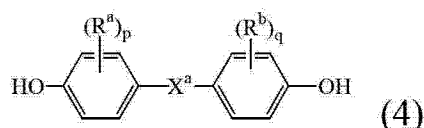
[0044] 在另一实施方式中, 每个 R¹ 基团是二价芳族基团, 例如源自式 (3) 的芳族二羟基化合物:

[0045] HO-A¹-Y¹-A²-OH (3)

[0046] 其中 A¹ 和 A² 各自独立地为单环二价亚芳基基团, 和 Y¹ 是单键或具有隔开 A¹ 和 A² 的一个或两个原子的桥接基团。在示例性实施方式中, 一个原子隔开 A¹ 和 A²。在另一实施方式中, 当 A¹ 和 A² 各自为亚苯基, Y¹ 位于亚苯基上的各个羟基的对位。这种类型的基团的说明性非限制性实例是 -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, 亚甲基, 环己基 - 亚甲基, 2-[2-2-1]- 双环庚叉, 乙叉, 异丙叉, 新戊叉, 环己叉, 环十五烷叉, 环十二烷叉, 和金刚烷叉。该桥接基团 Y¹ 可为烃基或饱和烃基如亚甲基, 环己叉, 或异丙叉。

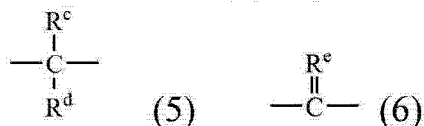
[0047] 包含在式 (3) 范围内的有通式 (4) 的双酚化合物:

[0048]



[0049] 其中 R^a 和 R^b 各自独立地为氢原子, 卤素原子, C_{1-12} 烷基, 或一价烃基, 并且可为相同或不同; p 和 q 各自独立地为 0 至 4 的整数; 和 X^a 表示单键, C_{3-20} 环烷叉, 或式 (5) 或 (6) 的基团之一:

[0050]

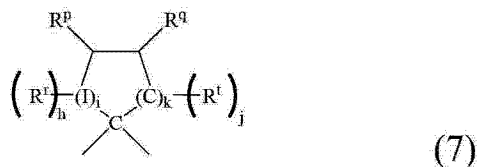


[0051] 其中 R^c 和 R^d 各自独立地为氢, C_{1-12} 烷基, C_{1-12} 环烷基, C_{7-12} 芳烷基, C_{1-12} 杂烷基, 环 C_{7-12} 杂芳烷基, 或一起表示 C_{3-20} 环亚烷基或含有碳原子和价键为 2 或更大的杂原子的含杂原子的 C_{3-20} 环亚烷基, 和 R^e 是二价 C_{1-12} 烃基。尤其是, R^c 和 R^d 各自为相同的氢或 C_{1-4} 烷基, 具体地相同的 C_{1-3} 烷基, 甚至更具体地, 甲基。

[0052] 在一种实施方式中, R^c 和 R^d 一起表示 C_{3-20} 环亚烷基或含有碳原子和价键为 2 或更大的杂原子的含杂原子的 C_{3-20} 环亚烷基。这些基团可为单饱和或不饱和的环的形式, 或稠合的多环系统, 其中所述稠合的环是饱和的, 不饱和的, 或芳族的。具体的含杂原子的环亚烷基包括至少一个价键为 2 或更大的杂原子, 和至少 2 个碳原子。在该含杂原子的环亚烷基中示例性的杂原子包括 $-O-$, $-S-$, 和 $-N(Z)-$, 其中 Z 是选自以下的取代基: 氢, 羟基, C_{1-12} 烷基, C_{1-12} 烷氧基, 或 C_{1-12} 酰基。

[0053] 在具体的示例性实施方式中, X^a 是式 (7) 的取代的 C_{3-18} 环烷叉:

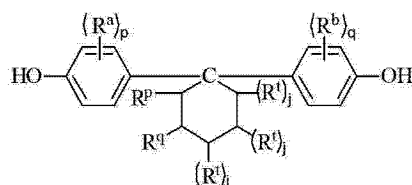
[0054]



[0055] 其中 R^r , R^p , R^q , 和 R^t 各自独立地为氢, 卤素, 氧, 或 C_{1-12} 烷基, 条件是 R^r , R^p , R^q , 和 R^t 中的至少 2 个能够一起形成稠合的脂环族, 芳族, 或杂芳族环; I 是直接键, 碳, 二价氧, 硫, 或 $-N(Z)-$, 其中 Z 是氢, 卤素, 羟基, C_{1-12} 烷基, C_{1-12} 烷氧基, 或 C_{1-12} 酰基; h 是 0 至 2, j 是 1 或 2, i 是 0 或 1 的整数, 和 k 是 0 至 3 的整数。将会理解, 当该稠合的环是芳族的时, 式 (7) 中所示的环将会具有不饱和的碳碳连接基, 其中所述环是稠合的。当 i 是 0 和 k 是 1 时, 式 (7) 中所示的环含有 4 个碳原子, 当 i 为 0 和 k 为 2 时, 所示的环含有 5 个碳原子, 和当 i 为 0 和 k 为 3 时, 该环含有 6 个碳原子。在一种实施方式中, 两个相邻的基团 (例如, R^q 和 R^t 一起) 形成芳族基团, 和在另一实施方式中, R^q 和 R^t 一起形成一个芳族基团, 和 R^r 和 R^p 一起形成第二芳族基团。

[0056] 当 k 是 3 并且 i 是 0 时, 使用含有取代的或未取代的环己烷单元的双酚, 例如式 (8) 的双酚:

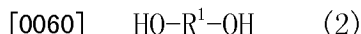
[0057]



(8)

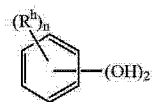
[0058] 其中 R^p , R^q , 和 R^l 各自独立地为氢, 卤素, 氧, 或 C_{1-12} 烷基, 条件是 R^p , R^q , 和 R^l 中的至少 2 个能够一起形成稠合的脂环族, 芳族, 或杂芳族环, R^a 和 R^b 各自独立地为氢原子, 卤素原子, 或一价烃基, p 和 q 各自独立地为 0 至 4 的整数, 和 j 为 1 或 2。在一种实施方式中, R^p , R^q , 和 R^l 各自独立地为氢, C_{1-12} 烷基, 或卤素; 和 R^a 和 R^b 各自独立地为氢或 C_{1-12} 烷基。当 R^p , R^q , 和 R^l 中的一个或多个为 C_{1-12} 烷基时, 该 C_{1-12} 烷基可为脂肪族的或芳族的, 直链, 环状, 双环, 支化的, 饱和的, 或不饱和的。使用这种含环己烷的双酚, 例如 2 摩尔的苯酚与 1 摩尔的氢化异佛尔酮的反应产物, 用于制备具有高玻璃化转变温度和高热变形温度的聚碳酸酯聚合物。含有环己基双酚的聚碳酸酯, 或包括至少一种前述物质与其它双酚碳酸酯的组合, 由 Bayer Co. 以 APEC** 商标名供应。

[0059] 具有式 (2) 的其它有用的二羟基化合物:



[0061] 包括式 (9) 的芳族二羟基化合物:

[0062]



(9)

[0063] 其中 R^h 各自独立地为卤素原子, C_{1-10} 烃基例如 C_{1-10} 烷基, 卤素取代的 C_{1-10} 烃基例如卤素-取代的 C_{1-10} 烷基, 和 n 为 0 至 4。该卤素通常为溴。

[0064] 二羟基化合物的一些说明性实例包括以下物质: 4, 4'-二羟基联苯, 1, 6-二羟基萘, 2, 6-二羟基萘, 二(4-羟基苯)甲烷, 二(4-羟基苯基)二苯基甲烷, 二(4-羟基苯基)-1-萘基甲烷, 1, 2-二(4-羟基苯基)乙烷, 1, 1-二(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷, 2-(4-羟基苯基)-2-(3-羟基苯基)丙烷, 二(4-羟基苯基)苯基甲烷, 2, 2-二(4-羟基-3-溴苯基)丙烷, 1, 1-二(羟基苯基)环戊烷, 1, 1-二(4-羟基苯基)环己烷, 1, 1-二(4-羟基苯基)异丁烯, 1, 1-二(4-羟基苯基)环十二烷, 反式-2, 3-二(4-羟基苯基)-2-丁烯, 2, 2-二(4-羟基苯基)金刚烷, α , α' -二(4-羟基苯基)甲苯, 二(4-羟基苯基)乙腈, 2, 2-二(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷, 2, 2-二(3-乙基-4-羟基苯基)丙烷, 2, 2-二(3-正丙基-4-羟基苯基)丙烷, 2, 2-二(3-异丙基-4-羟基苯基)丙烷, 2, 2-二(3-仲丁基-4-羟基苯基)丙烷, 2, 2-二(3-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷, 2, 2-二(3-环己基-4-羟基苯基)丙烷, 2, 2-二(3-烯丙基-4-羟基苯基)丙烷, 2, 2-二(3-甲氧基-4-羟基苯基)丙烷, 2, 2-二(4-羟基苯基)六氟丙烷, 1, 1-二氯-2, 2-二(4-羟基苯基)亚乙基, 1, 1-二溴-2, 2-二(4-羟基苯基)亚乙基, 1, 1-二氯-2, 2-二(5-苯氧基-4-羟基苯基)亚乙基, 4, 4'-二羟基苯甲酮, 3, 3-二(4-羟基苯基)-2-丁酮, 1, 6-二(4-羟基苯基)-1, 6-己二酮, 乙二醇二(4-羟基苯基)醚, 二(4-羟基苯基)醚, 二(4-羟基苯基)硫醚, 二(4-羟基苯基)亚砷, 二(4-羟基苯基)砷, 9, 9-二(4-羟基苯基)芴 (fluorine),

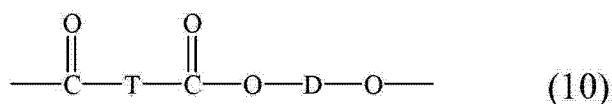
2,7-二羟基茚,6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基螺(二)茚满(“螺二茚满双酚”),3,3-二(4-羟基苯基)苯酐,2,6-二羟基二苯并-对-二噁英,2,6-二羟基噻蒎,2,7-二羟基酚噻蒎(phenoxathin),2,7-二羟基-9,10-二甲基吩嗪,3,6-二羟基二苯并呋喃,3,6-二羟基二苯并噻吩,及2,7-二羟基咪唑,间苯二酚,取代的间苯二酚化合物如5-甲基间苯二酚、5-乙基间苯二酚、5-丙基间苯二酚、5-丁基间苯二酚、5-叔丁基间苯二酚、5-苯基间苯二酚、5-枯基间苯二酚、2,4,5,6-四氟间苯二酚、2,4,5,6-四溴间苯二酚等;邻苯二酚;氢醌;取代的氢醌如2-甲基氢醌,2-乙基氢醌,2-丙基氢醌,2-丁基氢醌,2-叔丁基氢醌,2-苯基氢醌,2-枯基氢醌,2,3,5,6-四甲基氢醌,2,3,5,6-四叔丁基氢醌,2,3,5,6-四氟氢醌,2,3,5,6-四溴氢醌等,以及包括至少一种前述二羟基化合物的组合。

[0065] 可由式(3)表示的双酚化合物的具体实例包括1,1-二(4-羟基苯基)甲烷,1,1-二(4-羟基苯基)乙烷,2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(下文中的“双酚A”或“BPA”),2,2-二(4-羟基苯基)丁烷,2,2-二(4-羟基苯基)辛烷,1,1-二(4-羟基苯基)丙烷,1,1-二(4-羟基苯基)正丁烷,2,2-二(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷,1,1-二(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷,3,3-二(4-羟基苯基)苯并吡咯酮,2-苯基-3,3-二(4-羟基苯基)苯并吡咯酮(PPPBP),及1,1-二(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷(DMBPC)。也可以使用包含至少一种前述二羟基化合物的组合。

[0066] 本申请使用的“聚碳酸酯”包括均聚碳酸酯,碳酸酯中包含不同R¹部分的共聚物(本文中称之为“共聚碳酸酯”),和包含碳酸酯单元和其它类型聚合物单元如酯单元的共聚物。在一种具体的实施方式中,所述聚碳酸酯是线性均聚物或共聚物,其含有源自双酚A的单元,其中式(3)中,A¹和A²各自为对亚苯基,Y¹为异丙叉。更具体地,在该实施方式中,聚碳酸酯中R¹基团的至少60%,尤其是至少80%源自双酚A。

[0067] 共聚物的另一具体类型是聚酯碳酸酯,也称为聚酯-聚碳酸酯。这种共聚物,除了式(1)的碳酸酯链重复单元之外,还含有式(10)的重复单元:

[0068]



[0069] 其中D是源自二羟基化合物的二价基团,并且可为例如C₂₋₁₀亚烷基基团,C₆₋₂₀脂环族基团,C₆₋₂₀芳族基团或者聚氧亚烷基基团,其中亚烷基包含2~6个碳原子,特别是2、3或4个碳原子;及T为源于二羧酸的二价基团,并且可以为例如C₂₋₁₀亚烷基,C₆₋₂₀脂环族基团,C₆₋₂₀烷基芳族基团,C₆₋₃₀亚芳基基团或者C₆₋₂₀芳族基团。

[0070] 在一种实施方式中,D是C₂₋₃₀亚烷基,其具有直链、支链或环状(包括多环)结构。在另一实施方式中,D源自以上式(4)的芳族二羟基化合物。在另一实施方式中,D源自以上式(9)的芳族二羟基化合物。

[0071] 可用于制备所述聚酯单元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'-二羧基二苯基醚,4,4'-联苯甲酸,及包含至少一种前述酸的组合。也可以存在包含稠环的酸,例如1,4-、1,5-或2,6-萘二羧酸。具体的二羧酸为对苯二甲酸,间苯二甲酸,萘二羧酸,环己烷二羧酸,或其组合。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约91:9至2:98。在另一具体实施方案中,D为C₂₋₆亚烷基,T为对亚苯基、间亚苯基、亚萘基、二价脂环族基团或其

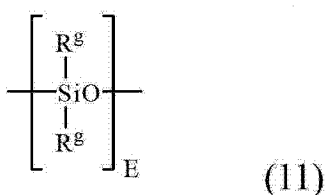
组合。这类聚酯包括聚(对苯二甲酸亚烷基酯)。

[0072] 共聚物中酯单元与碳酸酯单元的摩尔比可以根据最终组合物的期望性质而广泛地变化,例如 1:99 至 99:1,具体地 10:90 至 90:10,更具体地 25:75 至 75:25。

[0073] 在具体的实施方式中,聚酯-聚碳酸酯的聚酯单元可源自间苯二甲酸和对苯二甲酸(或其衍生物)的组合与间苯二酚的反应。在另一具体实施方式中,聚酯-聚碳酸酯的聚酯单元源自间苯二甲酸和对苯二甲酸的组合与双酚 A 的反应。在具体的实施方式中,该聚碳酸酯单元源自双酚 A。在另一具体的实施方式中,该聚碳酸酯单元源自间苯二酚和双酚 A,间苯二酚碳酸酯单元与双酚 A 碳酸酯单元的摩尔比为 1:99 至 99:1。

[0074] 聚碳酸酯-聚酯的具体实例是共聚碳酸酯-聚酯-聚硅氧烷三元共聚物,其包含式(1)的碳酸酯单元,式(10)的酯单元,和式(11)的聚硅氧烷(在本申请中也称为“聚二有机基硅氧烷”)单元:

[0075]

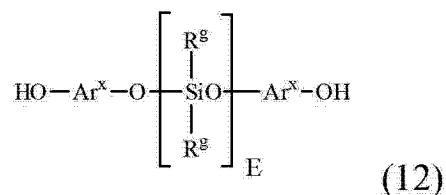


[0076] 其中 R^{g} 每次出现时独立地为 C_{1-13} 烷基, C_{1-13} 烷氧基, C_2-C_{13} 链烯基, C_2-C_{13} 链烯氧基, C_3-C_6 环烷基, C_3-C_6 环烷氧基, C_6-C_{14} 芳基, C_6-C_{10} 芳氧基, C_7-C_{13} 芳烷基, C_7-C_{13} 芳烷氧基, C_7-C_{13} 烷芳基, 或者 C_7-C_{13} 烷芳氧基, 其中任何前述基团可以全部或部分被氟、氯、溴、碘或其组合卤化。在同一共聚物中,可以使用前述 R^{g} 基团的组合。在一种实施方式中,该聚硅氧烷包括具有最小烃含量的 R^{g} 基团。在具体的实施方式中,具有最小烃含量的 R^{g} 是甲基。

[0077] 式(11)中 E 的值可以广泛地变化,这取决于热塑性组合物中各组分的类型和相对量,所需要的组合物性质,及其它需要考虑的事项。本申请中, E 的平均值为 4 至 50。在一种实施方式中, E 的平均值为 16 至 50,具体地 20 至 45,和更具体地 25 至 45。在另一实施方式中, E 的平均值为 4 至 15,具体地 5 至 15,更具体地 6 至 15,和仍然更具体地 7 至 12。

[0078] 在一种实施方式中,聚二有机基硅氧烷单元源自式(12)的二羟基芳族化合物:

[0079]

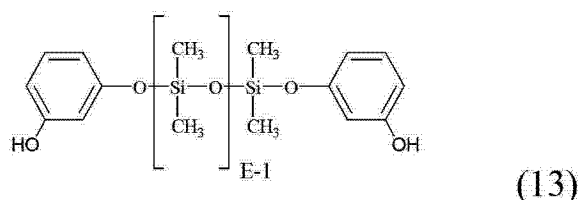


[0080] 其中 E 如上定义;每个 R^{g} 可独立地为相同或不同,并且如上所定义;和 Ar^{x} 可各自独立地为相同或不同,并且是取代的或未取代的 C_{6-30} 亚芳基,其中所述键直接连接至芳族部分。式(12)中合适的 Ar^{x} 基团可源自 C_{6-30} 二羟基芳族化合物,例如以上式(3),(4),(8),或(9)的二羟基芳族化合物。也可使用包括至少一种前述二羟基芳族化合物的组合。示例性的二羟基芳族化合物是间苯二酚(即,1,3-二羟基苯),4-甲基-1,3-二羟基苯,5-甲基-1,3-二羟基苯,4,6-二甲基-1,3-二羟基苯,1,4-二羟基苯,1,1-二(4-羟基苯基)甲烷,1,1-二(4-羟基苯基)乙烷,2,2-二(4-羟基苯基)丙烷,2,2-二(4-羟基苯基)丁

烷, 2, 2-二(4-羟基苯基)辛烷, 1, 1-二(4-羟基苯基)丙烷, 1, 1-二(4-羟基苯基)正丁烷, 2, 2-二(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷, 1, 1-二(4-羟基苯基)环己烷, 二(4-羟基苯基硫醚), 和 1, 1-二(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷。也可使用包括至少一种前述二羟基化合物的组合。在一种实施方式中, 所述二羟基芳族化合物是未取代的, 或者不取代有含非芳族烃的取代基, 例如, 烷基, 烷氧基, 或亚烷基取代基。

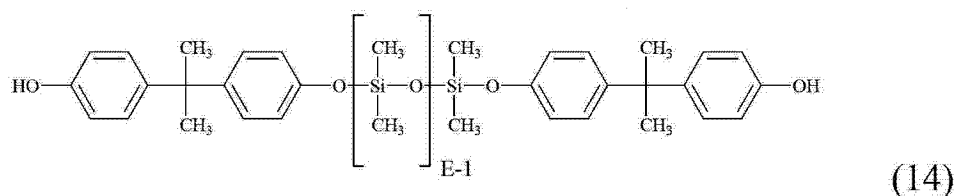
[0081] 在具体的实施方式中, 当 Ar^x 源自间苯二酚时, 所述聚二有机基硅氧烷重复单元源自式 (13) 的二羟基芳族化合物:

[0082]



[0083] 或者, 当 Ar^x 源自双酚 A 时, 源自式 (14) 的二羟基芳族化合物:

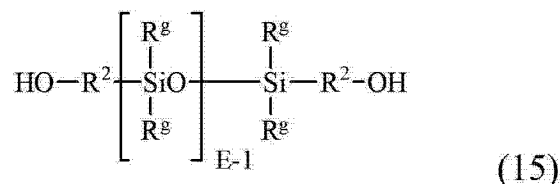
[0084]



[0085] 其中 E 如上所定义。

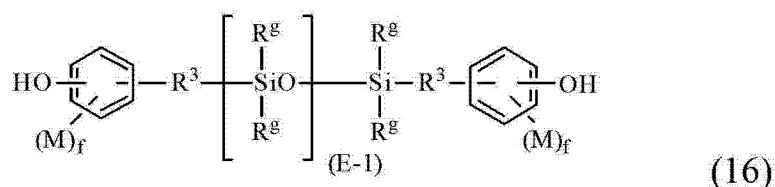
[0086] 在另一实施方式中, 聚二有机基硅氧烷单元源自式 (15) 的二羟基芳族化合物:

[0087]



[0088] 其中 R^g 和 E 如上所述, 并且 R^2 各自独立地为二价 C_{1-30} 亚烷基或 C_{7-30} 亚芳基-亚烷基, 和其中所述聚合的聚硅氧烷单元是它的相应的二羟基芳族化合物的反应残余物。在具体的实施方式中, 当 R^2 是 C_{7-30} 亚芳基-亚烷基时, 所述聚二有机基硅氧烷单元源自式 (16) 的二羟基芳族化合物:

[0089]

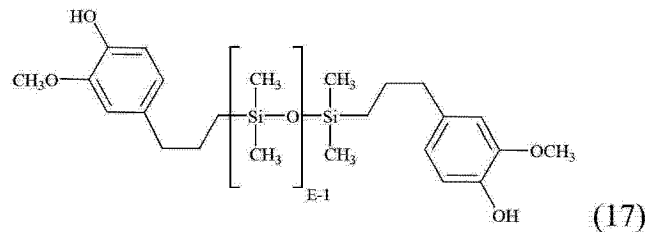


[0090] 其中 R^g 和 E 如上所定义。 R^3 各自独立地为二价 C_{2-8} 脂肪族基团。 M 各自独立地为卤素, 氰基, 硝基, C_1-C_8 烷硫基, C_1-C_8 烷基, C_1-C_8 烷氧基, C_2-C_8 链烯基, C_2-C_8 链烯氧基, C_3-C_8 环烷基, C_3-C_8 环烷氧基, C_6-C_{10} 芳基, C_6-C_{10} 芳氧基, C_7-C_{12} 芳烷基, C_7-C_{12} 芳烷氧基, C_7-C_{12} 烷芳基, 或者 C_7-C_{12} 烷芳氧基, 其中 f 各自独立地为 0, 1, 2, 3, 或者 4。

[0091] 在一种实施方式中, M 为溴或氯, 烷基如甲基、乙基或丙基, 烷氧基如甲氧基、乙氧基或丙氧基, 或者芳基如苯基、氯苯基或甲苯基; R^3 为二亚甲基, 三亚甲基或四亚甲基; 以及 R^6 为 C_{1-8} 烷基, 卤代烷基如三氟丙基、氰基烷基, 或者芳基如苯基、氯苯基或甲苯基。在另一个实施方案中, R^6 为甲基, 或者甲基与三氟丙基的组合, 或者甲基与苯基的组合。在又一实施方案中, M 为甲氧基, n 为 0 或 1, R^3 为二价的 C_1-C_3 脂族基团, 及 R^6 为甲基。

[0092] 在具体的实施方式中, 所述聚二有机基硅氧烷单元源自式 (17) 的二羟基芳族化合物:

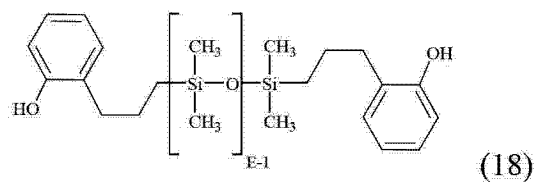
[0093]



[0094] 其中 E 如上所述。

[0095] 在另一具体实施方式中, 所述聚二有机基硅氧烷单元源自式 (18) 的二羟基芳族化合物:

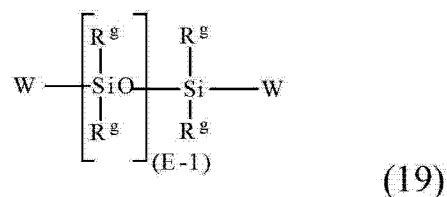
[0096]



[0097] 其中 E 如上所定义。

[0098] 二羟基聚硅氧烷通常可通过将式 (19) 的取代的硅氧烷低聚物官能化而制备:

[0099]



[0100] 其中 R^6 和 E 如前所定义, 和 W 为氢, 卤素 (Cl, Br, I), 或羧酸根。示例性的羧酸根包括乙酸根, 甲酸根, 苯甲酸根, 等。在示例性实施方式中, 当 W 为 H 时, 式 (19) 的化合物可通过与脂肪族不饱和的一元酚进行铂催化的加成而制备。合适的脂肪族不饱和的一元酚包括丁子香酚, 2-烯丙基苯酚, 4-烯丙基苯酚, 4-烯丙基-2-甲基苯酚, 4-烯丙基-2-苯基苯酚, 4-烯丙基-2-溴苯酚, 4-烯丙基-2-叔丁氧基苯酚, 4-苯基-2-烯丙基苯酚, 2-甲基-4-丙烯基苯酚, 2-烯丙基-4,6-二甲基苯酚, 2-烯丙基-4-溴-6-甲基苯酚, 2-烯丙基-6-甲氧基-4-甲基苯酚, 及 2-烯丙基-4,6-二甲基苯酚。也可以使用包含至少一种前述酚类的组合。当 W 是卤素或羧酸根时, 官能化可通过与式 (3), (4), (8), (9) 的二羟基芳族化合物, 或包括至少一种前述二羟基芳族化合物的组合的反应完成。在示例性实施方式中, 式 (12) 的化合物可从 α, ω -二乙酰氧基聚二有机基硅氧烷和二羟基芳族化合物在相

转移条件下形成。

[0101] 在具体的实施方式中,共聚碳酸酯三元聚合物包括具有式(1)的聚碳酸酯单元的那些,其中 R¹ 是 C₆₋₃₀ 亚芳基基团,源自式(14), (17) 或(18)的硅氧烷二醇的聚硅氧烷单元,和聚酯单元(其中 T 是 C₆₋₃₀ 亚芳基基团)。在一种实施方式中, T 源自间苯二甲酸和/或对苯二甲酸,或其反应性化学等价物。在另一实施方式中, R¹ 源自式(9)的间苯二酚或式(9)的间苯二酚和式(4)的双酚的组分的碳酸酯反应产物。

[0102] 前述三元聚合物中每种类型单元的相对量将会取决于该三元聚合物的期望性质,并且容易由本领域技术人员使用本申请提供的指导确定,而无需过多的实验。例如,该聚碳酸酯-聚酯-聚硅氧烷三元聚合物能够包括硅氧烷单元,其量为 0.1 至 25 重量%(wt. %),具体地 0.2 至 10wt. %,更具体地 0.2 至 6wt. %,甚至更具体地 0.2 至 5wt. %,和仍然更具体地 0.25 至 2wt. %,基于该聚碳酸酯-聚酯-聚硅氧烷三元聚合物的总重量,条件是该硅氧烷单元通过共价键合在聚碳酸酯-聚酯-聚硅氧烷三元聚合物的聚合物主链中的聚硅氧烷单元提供。该聚碳酸酯-聚酯-聚硅氧烷三元聚合物还能够包括 0.1 至 49.85wt. %的碳酸酯单元,50 至 99.7wt. %的酯单元,和 0.2 至 6wt. %的聚硅氧烷单元,基于聚硅氧烷单元,酯单元,和碳酸酯单元的总重量。或者,该聚碳酸酯-聚酯-聚硅氧烷三元聚合物包括 0.25 至 2wt. %聚硅氧烷单元,60 至 96.75wt. %酯单元,和 3.25 至 39.75wt. %碳酸酯单元,基于聚硅氧烷单元,酯单元,和碳酸酯单元的总重量。

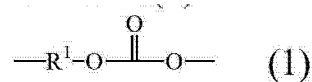
[0103] 各种类型的热塑性组合物都涵盖在本公开涵盖的权利要求的一个发明/多个发明中。

[0104] 在一种实施方式中,该聚碳酸酯选自至少以下物质:源自双酚的均聚碳酸酯;源自不止一种双酚的共聚碳酸酯;和源自一种或多种双酚并且具有一种或多种脂肪族酯单元或芳族酯单元或硅氧烷单元的共聚物。

[0105] 在另一实施方式中,除了以上所述的封端的聚碳酸酯之外,该热塑性组合物能够包括其它的热塑性聚合物,例如聚酯,聚酰胺,和其它的聚碳酸酯均聚物和共聚物,包括聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物和聚酯碳酸酯,也称为聚酯-聚碳酸酯,和聚酯。这种组合物的聚合物组分能够包括 1 至 99wt. %,具体地 10 至 90wt. %,更具体地 20 至 80wt. %的氰基苯基封端的聚碳酸酯,剩余的聚合物组分是其它的聚合物。

[0106] 在另一实施方式中,第二聚碳酸酯使用该组合物配制,其中所述第二聚碳酸酯包括式(1):

[0107]



[0108] 其中所述第二聚碳酸酯与所述聚碳酸酯不同,并且其中 R¹ 基团总数的至少 60% 含有芳族有机基团,其余量为脂肪族,脂环族,或芳族基团。

[0109] 在另一实施方式中,该第二聚碳酸酯源自双酚 A。

[0110] B. 支化剂

[0111] 所要求的发明的聚碳酸酯含有支化聚碳酸酯。可利用各种类型的支化剂用于本公开所涵盖的所要求的一个/多个发明。

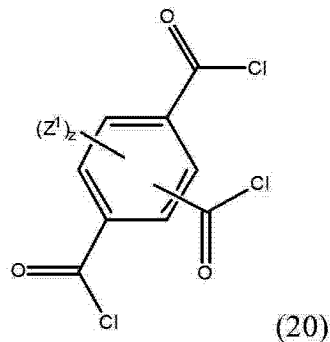
[0112] 支化聚碳酸酯嵌段能够通过添加支化剂而制备。这些支化剂包括

多官能有机化合物,其含有至少三个选自以下的官能团:羟基,羧基,羧酸酐,卤代甲酰基,和前述官能团的混合物。具体的实例包括偏苯三酸,偏苯三酸酐,偏苯三酰氯(TMTC),三对-羟基苯基乙烷(THPE),3,3-二-(4-羟基苯基)-羟吡啶(也称为靛红-二-苯酚),三-苯酚TC(1,3,5-三((对羟基苯基)异丙基)苯),三-苯酚PA(4(4(1,1-二(对羟基苯基)-乙基) α , α -二甲基苄基)苯酚),4-氯甲酰基邻苯二甲酸酐,均苯三酸,和二苯甲酮四羧酸。支化剂添加的水平可为0.05至2.0wt.%。可使用包括线性聚碳酸酯和支化聚碳酸酯的混合物。

[0113] 在一些实施方式中,一种具体类型的支化剂用于产生支化聚碳酸酯材料。这些支化聚碳酸酯材料统计上具有不止2个端基。该支化剂添加的量(相对于该双酚单体)足以获得所期望的支化含量,也即,多于2个端基。该聚合物的分子量在添加支化剂时会变得非常高,并且可导致光气化期间的粘度问题。因此,在一些实施方式中,在聚合反应中使用增加的链终止剂的量。当使用该具体的支化剂时使用的链终止剂的量通常高于仅使用链终止剂时的量。相比于双酚单体而言,使用的链终止剂的量通常为高于5mol%和小于20mol%。

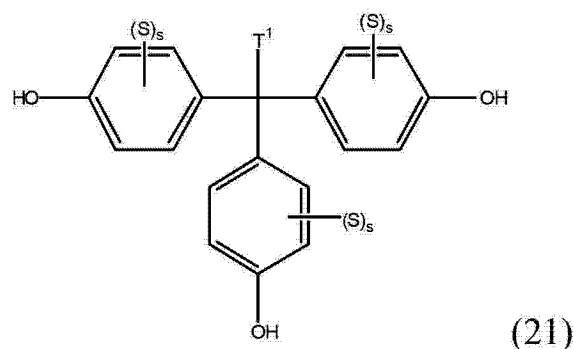
[0114] 在一些实施方式中,该支化剂是源自式(20)的三酰氯的结构:

[0115]



[0116] 其中 Z^1 是氢,卤素, C_{1-3} 烷基, C_{1-3} 烷氧基, C_{7-12} 芳烷基,烷基芳基,或硝基,和 x 为0至3;或者源自与式(21)的三取代的苯酚的反应的支化剂:

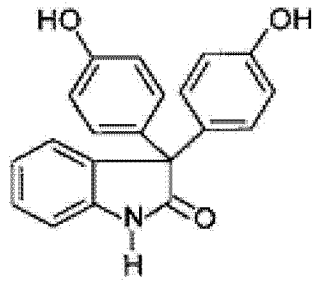
[0117]



[0118] 其中 T^1 是 C_{1-20} 烷基, C_{1-20} 亚烷基氧基, C_{7-12} 芳烷基,或烷基芳基, S 是氢,卤素, C_{1-3} 烷基, C_{1-3} 烷氧基, C_{7-12} 芳烷基,烷基芳基,或硝基, s 是0至4。

[0119] 在另一实施方式中,该支化剂是具有式(22)的结构:

[0120]



(22)

[0121] 在该组合物中特别有效的具体支化剂的实例包括偏苯三酰氯 (TMTC), 三 - 对羟基苯基乙烷 (THPE) 和靛红 - 二 - 苯酚。在一种实施方式中, 在式 (20) 中, Z 是氢和 z 是 3。在另一实施方式中, 在式 (21) 中, S 是氢, T¹ 是甲基和 s 是 4。

[0122] 该聚合物的制造中使用的支化剂的相对量将取决于许多考虑, 例如 R¹ 基团的类型, 氰基苯酚的量, 和聚碳酸酯的期望分子量。通常, 支化剂的量有效地提供约 0.1 至 10 个支化单元每 100R¹ 单元, 具体地约 0.5 至 8 支化单元每 100R¹ 单元, 和更具体地约 0.75 至 5 支化单元每 100R¹ 单元。对于具有式 (20) 的支化剂, 存在的支化三 - 酯单元的量约为 0.1 至 10 支化单元每 100R¹ 单元, 具体地约 0.5 至 8 支化单元每 100R¹ 单元, 和更具体地约 0.75 至 5 三 - 酯单元每 100R¹ 单元。对于具有式 (21) 的支化剂, 存在的支化三碳酸酯单元的量约为 0.1 至 10 支化单元每 100R¹ 单元, 具体地约 0.5 至 8 支化单元每 100R¹ 单元, 和更具体地约 0.75 至 5 三碳酸酯单元每 100R¹ 单元。在一些实施方式中, 可使用两种或更多种支化剂的组合。

[0123] 在一种实施方式中, 所述组合物的聚碳酸酯的支化水平为至少约 1% 或至少约 2%, 或至少约 3% 或约 1% 至约 3%。

[0124] C. 封端剂

[0125] 各种类型的封端剂都可用于本公开涵盖的所要求的一个或多个发明。

[0126] 在一种实施方式中, 封端剂基于所述聚碳酸酯的分子量和由所述支化剂赋予的支化水平选择。期望的目标是获得具有良好的阻燃性的薄壁制品, 例如一种组合物, 其中所述组合物的模塑制品在 1mm, 1.5mm, 2.0mm, 或者 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

[0127] 不受理论限制, 封端剂的 pKa 在获得具有 UL94V0 等级的薄壁制造制品中是重要的。封端剂的 pKa 是它的相对于酸度的量度。封端剂的 pKa 值越低, 封端剂的酸性越强。出乎意料地观察到封端剂的 pKa 是支化聚碳酸酯的阻燃性的一种指示。例如, 对于支化聚碳酸酯, 较低的 pKa 提供比较高 pKa 更好的阻燃性。

[0128] 在一种实施方式中, 封端剂的 pKa 为约 8.3 至约 11。在进一步的实施方式中, 封端剂的 pKa 为 9 至 11。

[0129] 在另一实施方式中, 封端剂选自以下的至少一种: 苯酚, 或者含有一个或多个取代基的苯酚, 所述取代基具有以下的至少一个: 脂肪族基团, 烯烃基团, 芳族基团, 卤素, 酯基, 和醚基。

[0130] 商业上特别有用的是, 在另一实施方式中, 该封端剂选自以下中的至少一种: 苯酚, 对 - 叔丁基苯酚或对 - 枯基苯酚。

[0131] D. 用于封端的聚碳酸酯组合物的添加剂

[0132] 各种类型的阻燃剂都可用于在本公开涵盖的所要求的一个发明 / 多个发明中。

[0133] 在一种实施方式中,阻燃添加剂包括例如阻燃剂盐例如全氟化的 C₁₋₁₆ 烷基磺酸的碱金属盐例如全氟丁烷磺酸钾 (Rimar 盐),全氟辛烷磺酸钾,全氟己烷磺酸四乙基铵,二苯基砷磺酸钾 (KSS),等;通过使例如碱金属或碱土金属(例如锂,钠,钾,镁,钙和钡盐)和无机酸络合物盐,例如,氧代阴离子的反应形成的盐,例如碳酸的碱金属和碱土金属盐,例如 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。Rimar 盐和 KSS,单独或者与其它阻燃剂组合,在本申请公开的聚碳酸酯组合物中是特别有用的。

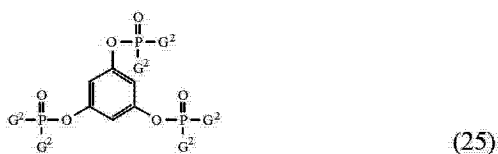
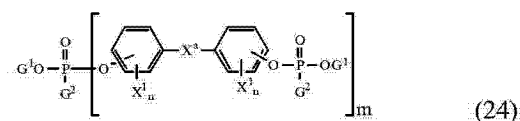
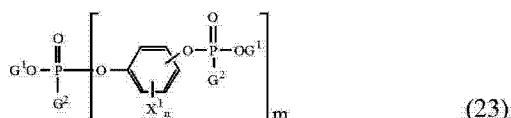
[0134] 在另一实施方式中,该阻燃剂选自以下的至少一种:全氟化 C₁₋₁₆ 烷基磺酸的碱金属盐;全氟丁烷磺酸钾;全氟辛烷磺酸钾;全氟己烷磺酸四乙基铵;和二苯基砷磺酸钾。

[0135] 在另一实施方式中,该阻燃剂不是含溴或者氯的组合物。

[0136] 在另一实施方式中,该阻燃添加剂包括含有磷,溴,和 / 或氯的有机化合物。因为规章的原因,非溴化的和非氯化的含磷阻燃剂可用于某些应用,例如有机磷酸酯和含有磷氮键的有机化合物。一种类型的示例性有机磷酸酯是式 (GO)₃P=O 的芳族磷酸酯,其中每个 G 独立地为烷基,环烷基,芳基,烷基芳基,或芳烷基,条件是至少一个 G 是芳族基团。G 基团中的两个可以结合到一起提供环状基团,例如,二苯基季戊四醇二磷酸酯。示例性的芳族磷酸酯包括苯基二(十二烷基)磷酸酯,苯基二(新戊基)磷酸酯,苯基二(3,5,5'-三甲基己基)磷酸酯,乙基二苯基磷酸酯,2-乙基己基二(对甲苯基)磷酸酯,二(2-乙基己基)对甲苯基磷酸酯,三甲苯基磷酸酯,二(2-乙基己基)苯基磷酸酯,三(壬基苯基)磷酸酯,二(十二烷基)对甲苯基磷酸酯,二丁基苯基磷酸酯,2-氯乙基二苯基磷酸酯,对甲苯基二(2,5,5'-三甲基己基)磷酸酯,2-乙基己基二苯基磷酸酯,等。具体的芳族磷酸酯是每个 G 都是芳族的那种,例如,三苯基磷酸酯,三甲苯基磷酸酯,异丙基化的三苯基磷酸酯,等。

[0137] 二-或多-官能芳族含磷化合物也是有用的,例如,下式的化合物:

[0138]



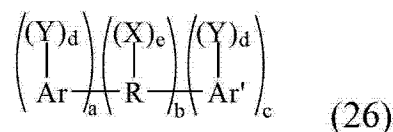
[0139] 其中 G¹ 各自独立地为具有 1 ~ 30 个碳原子的烃基;每个 G² 独立地为具有 1 ~ 30 个碳原子的烃基或烃氧基;每个 X¹ 独立地为溴或氯;n 为 0 ~ 4;及 m 为 1 ~ 30。示例性的二-或多-官能的芳族含磷化合物分别包括间苯二酚四苯基二磷酸酯 (RDP),氢醌的二(二苯基)磷酸酯和双酚 A 的二(二苯基)磷酸酯,以及它们的低聚和聚合的对应物(counterpart)等。X^a 表示单键, C₃₋₂₀ 环烷叉,或者以上定义的式 (5) 或 (6) 的基团之一。

[0140] 含有磷-氮键的示例性的阻燃添加剂包括氯化膦脒,磷酯酰胺,磷酸酰胺,磷酸酰

胺,次膦酰胺,三(氮杂环丙烷基)氧化膦。

[0141] 卤化的有机阻燃剂化合物也能够用作阻燃剂,例如式(26)的卤化的阻燃剂化合物:

[0142]



[0143] 其中 R 为 C₁₋₃₆ 亚烷基、烷叉或环脂族的连接基(linkage),例如,亚甲基,乙撑,丙撑,异丙撑,异丙叉,丁撑,异丁撑,戊撑,环己撑,环戊叉等;或者氧醚,羰基,胺,或者含硫的连接基如硫醚、亚砷、砷等;R 也可以由两个或更多个被诸如芳族、氨基、醚、羰基、硫醚、亚砷、砷等基团连接的烷撑或烷叉连接基构成。

[0144] 式(26)中的 Ar 和 Ar' 各自独立地为单-或多环芳族基团例如亚苯基,亚联苯,亚三联苯,亚萘基,等。

[0145] 当存在时,每个 X 独立地为一价烃基,例如烷基如甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,癸基,等;芳基例如苯基,萘基,联苯,二甲苯基,甲苯基,等;和芳烷基例如苄基,乙基苯基,等;脂环族基团例如环戊基,环己基,等。单价烃基本身可以含有惰性取代基。

[0146] Y 是有机的,无机的,或有机金属的基团,例如(1)卤素,如,氯,溴,碘,氟或(2)通式 OB 的醚基,其中 B 是类似于 X 的一价烃基,或(3)R 表示的类型的一价烃基,或(4)其它取代基,例如,硝基,氰基,等,所述取代基是基本上惰性的,条件是存在大于或等于 1 个,具体地大于或等于 2 个,卤素原子每个芳基核。

[0147] 每个 d 独立地为 1 至最大相当于构成 Ar 或 Ar' 的芳环上可取代的氢的数目。每个 e 独立地为 0 至最大相当于 R 上可取代的氢的数目。a、b 和 c 各自独立地为包括 0 的整数。当 b 不为 0 时, a 或 c 均不可以为 0。否则, a 或 c 但不是二者可以为 0。如果 b 为 0, 则芳族基团通过直接的碳-碳键结合。

[0148] 芳族基团 Ar 和 Ar' 上的羟基和 Y 取代基可以在芳族环上的邻、间或对位上变化,并且该集团可以彼此之间处于任何可能的几何关系。

[0149] 以下是包括在上式范围内的代表性的双酚:2,2-二-(3,5-二氯苯基)-丙烷;二-(2-氯苯基)-甲烷;二(2,6-二溴苯基)-甲烷;1,1-二-(4-碘苯基)-乙烷;1,2-二-(2,6-二氯苯基)-乙烷;1,1-二-(2-氯-4-碘苯基)乙烷;1,1-二-(2-氯-4-甲基苯基)-乙烷;1,1-二-(3,5-二氯苯基)-乙烷;2,2-二-(3-苯基-4-溴苯基)-乙烷;2,6-二-(4,6-二氯萘基)-丙烷;2,2-二-(2,6-二氯苯基)-戊烷;2,2-二-(3,5-二溴苯基)-己烷;二-(4-氯苯基)-苯基-甲烷;二-(3,5-二氯苯基)-环己基甲烷;二-(3-硝基-4-溴苯基)-甲烷;二-(4-羟基-2,6-二氯-3-甲氧基苯基)-甲烷;和 2,2-二-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷 2,2-二-(3-溴-4-羟基苯基)-丙烷。也包含在以上结构式中的是:1,3-二氯苯,1,4-二溴苯,1,3-二氯-4-羟基苯,和联苯例如 2,2'-二氯联苯,多溴化的 1,4-二苯氧基苯,2,4'-二溴联苯,和 2,4'-二氯联苯以及十溴二苯基醚,等。

[0150] 另一有用类型的阻燃剂是具有通式 (R₂SiO)_y 的环状硅氧烷类,其中 R 是一价烃或氟化的烃,其具有 1 至 18 个碳原子并且 y 为 3 至 12 的数。氟化烃的实例包括但不限于 3-氟

代丙基, 3, 3, 3- 三氟代丙基, 5, 5, 5, 4, 4, 3, 3- 七氟戊基, 氟苯基, 二氟苯基和三氟甲苯基。合适的环状硅氧烷的实例包括但不限于八甲基环四硅氧烷, 1, 2, 3, 4- 四甲基 -1, 2, 3, 4- 四乙基环四硅氧烷, 1, 2, 3, 4- 四甲基 -1, 2, 3, 4- 四苯基环四硅氧烷, 八乙基环四硅氧烷, 八丙基环四硅氧烷, 八丁基环四硅氧烷, 十甲基环五硅氧烷, 十二甲基环六硅氧烷, 十四甲基环七硅氧烷, 十六甲基环八硅氧烷, 二十甲基环十硅氧烷, 八苯基环四硅氧烷, 等。特别有用的环硅氧烷是八苯基环四硅氧烷。

[0151] 当存在时, 前述阻燃添加剂通常存在的量为 0.01 至 10wt. %, 更具体地 0.02 至 5wt. %, 基于 100 重量份的热塑性组合物的聚合物组分。

[0152] 在另一实施方式中, 该热塑性组合物还可以包括抗冲改性剂, 条件是选择该添加剂从而使得不显著有害地影响该热塑性组合物的期望性质。合适的抗冲改性剂通常是高分子量的弹性物质, 其源自烯烃, 单乙烯基芳族单体, 丙烯酸或甲基丙烯酸, 和它们的酯衍生物, 以及共轭二烯。由共轭二烯形成的聚合物能够完全或者部分被氢化。该弹性材料可以是均聚物或共聚物的形式, 包括无规, 嵌段, 径向嵌段, 接枝, 和芯-壳共聚物。可使用抗冲改性剂的组合。

[0153] 具体类型的抗冲改性剂是弹性体改性的接枝共聚物, 其包括 (i) 弹性 (即, 橡胶状) 聚合物基材, 该基材的玻璃化转变温度 (T_g) 小于 10°C , 更具体地小于 -10°C , 或者更具体地 -40°C 至 -80°C , 和 (ii) 接枝于该弹性聚合物基质的刚性聚合物上层基质。适合用作所述弹性相的材料包括例如共轭二烯橡胶, 例如聚丁二烯和聚异戊二烯; 共轭二烯与小于 50wt. % 的可共聚单体的共聚物, 例如单乙烯基化合物例如苯乙烯, 丙烯腈, 丙烯酸正丁酯, 或者丙烯酸乙酯; 烯烃橡胶例如乙烯丙烯共聚物 (EPR) 或乙烯-丙烯-二烯单体橡胶 (EPDM); 乙烯-乙酸乙烯酯橡胶; 有机硅橡胶; 弹性 (甲基) 丙烯酸 C_{1-8} 烷基酯; (甲基) 丙烯酸 C_{1-8} 烷基酯与丁二烯和 / 或苯乙烯的弹性共聚物; 或者包括至少一种前述弹性体的组合。适合用作刚性相的材料包括例如单乙烯基芳族单体例如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯, 和单乙烯基单体例如丙烯腈, 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 和丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_{1-6} 酯, 具体地甲基丙烯酸甲酯。如本申请所用的, 术语“(甲基) 丙烯酸酯”涵盖丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基团二者。

[0154] 具体的示例性弹性体改性的接枝共聚物包括由以下物质形成的那些: 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS), 苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR), 苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SEBS), ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯), 丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯 (AES), 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (SIS), 甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯 (MBS), 和苯乙烯-丙烯腈 (SAN)。

[0155] 抗冲改性剂, 当存在时, 通常存在的量为 1 至 30wt. %, 基于 100 重量份的该热塑性组合物的聚合物组分。

[0156] 除了该封端的聚碳酸酯和阻燃剂 (和在使用时的任何抗冲改性剂) 之外, 该热塑性组合物能够包括通常结合到这种类型的聚碳酸酯组合物中的各种添加剂, 条件是选择该添加剂, 从而使得不显著有害地影响聚碳酸酯的期望性质, 例如, 透明性和阻燃性。能够使用添加剂的组合。可将这种添加剂在混合用于形成该组合物的组分的过程中在合适的时间混合。

[0157] 可将各种添加剂结合到由本公开 / 所要求的发明所涵盖的物质的组合物中。

[0158] 在一种实施方式中, 一种或多种添加剂选自以下的至少一种: UV 稳定性添加剂,

热稳定添加剂,脱模剂,着色剂,有机和无机填料,和 γ -稳定剂。

[0159] 可能的填料或增强剂包括例如硅酸盐和二氧化硅粉末例如硅酸铝(莫来石),合成硅酸钙,硅酸锆,稠合的二氧化硅,结晶二氧化硅石墨,天然硅砂,等;硼粉末例如氮化硼粉末,硼-硅酸盐粉末,等;氧化物例如 TiO_2 ,氧化铝,氧化镁,等;硫酸钙(作为其无水物,二水合物或三水合物);碳酸钙如白垩,石灰石,大理石,合成沉淀的碳酸钙等;滑石,包括纤维状的,模块的(modular),针形,层状滑石等;硅灰石;表面处理的硅灰石;玻璃球如中空和实心玻璃球,硅酸盐球,空心煤胞,铝硅酸盐(armospheres)等;高岭土,包括硬高岭土,软高岭土,煅烧高岭土,包含本领域已知的用于促进与聚合物基质树脂的相容性的各种涂层的高岭土等;单晶纤维或“晶须”如碳化硅,氧化铝,碳化硼,铁,镍,铜等;纤维(包括连续的和切断的纤维)如石棉,碳纤维,玻璃纤维,如 E, A, C, ECR, R, S, D, 或 NE 玻璃等;硫化物如硫化钼,硫化锌等;钡化合物如钛酸钡,铁酸钡,硫酸钡,重晶石等;金属和金属氧化物如粒状或纤维状铝,青铜,锌,铜和镍等;薄片的填料如玻璃片,薄片碳化硅,二硼化铝,铝薄片,钢薄片等;纤维填料,例如,短的无机纤维如由包含硅酸铝、氧化铝、氧化镁和硫酸钙半水合物等中的至少一种的共混物获得的那些;天然填料和增强材料,如通过粉碎木材获得的木屑,纤维状产品如纤维素,棉花,剑麻,黄麻,淀粉,软木粉,木质素,花生壳,玉米,稻谷外壳等;有机填料如聚四氟乙烯;增强的有机纤维状填料,由能够形成纤维的有机聚合物形成,所述有机聚合物如聚(醚酮),聚酰亚胺,聚苯并噁唑,聚(亚苯基硫化物),聚酯,聚乙烯,芳族聚酰胺,芳族聚酰亚胺,聚醚酰亚胺,聚四氟乙烯,丙烯酸类树脂,聚(乙醇醇)等;以及其它填料和增强剂如云母,粘土,长石,烟灰,惰性硅酸盐微球,石英,石英岩,珍珠岩,硅藻石,硅藻土,碳黑等,或者包含至少一种前述填料或增强剂的组合。

[0160] 可用金属材料层涂布填料和增强剂,以促进导电,或者用硅烷表面处理,以改进粘合性和与聚合物基体树脂的分散。另外,该增强填料可以以单丝或复丝纤维形式来提供,且可以单独地或者与其它类型纤维通过以下例举的方法组合地使用:共编织或芯/皮、并列(side-by-side)、橙型或矩阵和原纤维结构,或纤维制造技术领域的技术人员已知的其他方法。示例性的共编织结构包括例如玻璃纤维-碳纤维、碳纤维-芳族聚酰亚胺(芳族聚酰胺)纤维和芳族聚酰亚胺玻璃纤维或类似物。纤维状填料可以以下列形式来提供,例如,粗纱(rovings)、纺织的纤维状增强物,如 0-90 度织物等;无纺纤维增强材料,例如连续原丝片(continuous strand mat)、短切原丝片(chopped strand mat)、绢纱(tissue)、纸和毛毯等;或者三维增强材料如编带(braids)。可基于 100 重量份的所述组合物的聚合物组分,通常使用 0-80 重量份的填料。

[0161] 示例性的抗氧化剂添加剂包括例如有机亚磷酸酯例如三(壬基苯基)亚磷酸酯,三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯(“IRGAFOS168”或“I-168”),二(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯等;烷基化的单酚或多酚;多酚与二烯的烷基化的反应产物,例如四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷,等;对-甲酚或者二环戊二烯的丁基化的反应产物;烷基化的氢醌;羟基化的硫联二苯基醚;烷叉-双酚;苄基化合物; β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸与一元醇或多元醇的酯; β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)-丙酸与一元醇或多元醇的酯;硫基烷基或硫基芳基化合物的酯例如二硬脂基硫基丙酸酯,二月桂基硫联丙酸酯,二十三烷基硫联二丙酸酯,十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯,季戊四醇基-四[3-(3,5-二

叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯等;β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸的酰胺等,或包括至少一种前述抗氧化剂的组合。抗氧化剂通常的用量为0.0001至1重量份,基于100重量份的所述热塑性组合物的聚合物组分(不包含任何填料)。

[0162] 示例性的热稳定剂添加剂包括例如有机亚磷酸酯例如三苯基亚磷酸酯,三-(2,6-二甲基苯基)亚磷酸酯,三-(混合的单和二壬基苯基)亚磷酸酯等;膦酸酯例如二甲基苯膦酸酯等,磷酸酯例如磷酸三甲基酯,等,或包括至少一种前述热稳定剂的组合。热稳定剂通常的用量为0.0001至1重量份,基于100重量份的该热塑性组合物的聚合物组分。

[0163] 也能够使用光稳定剂和/或紫外光(UV)吸收添加剂。示例性的光稳定添加剂包括例如苯并三唑如2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑,2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-苯并三唑和2-羟基-4-正辛基氧基二苯甲酮,等,或包括至少一种前述光稳定剂的组合。光稳定剂通常的用量为0.0001至1重量份,基于100重量份的所述热塑性组合物的聚合物组分。

[0164] 示例性的UV吸收添加剂包括例如羟基二苯甲酮;羟基苯并三唑;羟基苯并三嗪;氰基丙烯酸酯;草酰二苯胺类(oxanilides);苯并噁嗪酮类;2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚(CYASORB™5411);2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮(CYASORB™531);2-[4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)苯酚(CYASORB™1164);2,2'-(1,4-亚苯基)双(4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮)(CYASORB™UV-3638);1,3-双[(2-氰基-3,3-二苯基丙烯酰基)氧基]-2,2-双[[[(2-氰基-3,3-二苯基丙烯酰基)氧基]甲基]丙烷(UVINUL™3030);2,2'-(1,4-亚苯基)双(4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮);1,3-双[(2-氰基-3,3-二苯基丙烯酰基)氧基]-2,2-双[[[(2-氰基-3,3-二苯基丙烯酰基)氧基]甲基]丙烷;纳米尺寸的无机材料,例如氧化钛、氧化铈和氧化锌,所有这些的粒度小于或等于100nm;或类似物;或含至少一种前述UV吸收剂的组合。通常基于100重量份的热塑性组合物的聚合物组分,使用0.0001至1重量份的UV吸收剂。

[0165] 也可使用增塑剂、润滑剂和/或脱模剂添加剂。这些类型的材料存在显著的重叠,其中包括例如邻苯二甲酸酯,例如二辛基-4,5-环氧六氢邻苯二甲酸酯;三(辛氧基羰基乙基)异氰脲酸酯;三硬脂精;二-或多官能芳族磷酸酯,例如间苯二酚四苯基二磷酸酯(RDP)、氢醌的双(二苯基)磷酸酯和双酚A的双(二苯基)磷酸酯;聚-α-烯烃;环氧化大豆油;硅氧烷类,其中包括硅油;酯,例如脂肪酸酯,例如烷基硬脂酯,例如硬脂酸甲酯;硬脂酸硬脂酯、四硬脂酸季戊四醇酯(PETS)和类似物;硬脂酸甲酯和含聚乙二醇聚合物、聚丙二醇聚合物及其共聚物的亲水和疏水非离子表面活性剂的混合物,例如在合适溶剂内的硬脂酸甲酯和聚乙二醇-聚丙二醇共聚物;蜡,例如蜂蜡、褐煤蜡、石蜡或类似物。这些物质通常的用量为0.001至1重量份,具体地0.01至0.75重量份,更具体地0.1至0.5重量份,基于100重量份热塑性组合物中的聚合物组分。

[0166] 术语“抗静电剂”是指可加工于聚合物树脂中和/或喷于材料或制品上以提高导电性和整体物理性能的单体、低聚或聚合材料。单体抗静电剂的实例包括单硬脂酸甘油酯,二硬脂酸甘油酯,三硬脂酸甘油酯,乙氧化胺,伯、仲、叔胺,乙氧基化醇,烷基硫酸盐,烷基芳基硫酸盐,烷基磷酸盐,烷基胺硫酸盐,烷基磺酸盐如硬脂基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠

等,季铵盐,季铵树脂,咪唑啉衍生物,脱水山梨醇酯,乙醇酰胺,甜菜碱,等等,或者包含至少一种前述抗静电剂的组合。

[0167] 示例性的聚合抗静电剂包括某些聚酯酰胺聚醚聚酰胺(聚醚酰胺)嵌段共聚物,聚醚酯酰胺嵌段共聚物,聚醚酯,或者聚氨酯,各自包含聚亚烷基二醇部分聚氧化烯单元如聚乙二醇,聚丙二醇,聚1,4-丁二醇等。这种聚合抗静电剂可从商业上得到,例如Pelestat[®] 6321(Sanyo)或Pebax[®] MH1657(Atofina),Irgastat[®] P18和P22(Ciba-Geigy)。可以用作抗静电剂的其它聚合材料是固有导电的聚合物如聚苯胺(商业上以PANIPOL[®] EB得自Panipol),聚吡咯和聚噻吩(商业上得自Bayer),其在高温下熔体加工之后保持其一定的固有导电性。在一个实施方案中,可以在含化学抗静电剂的聚合树脂中使用碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管、炭黑或者包含至少一种前述材料的组合,以使组合物静电消散。抗静电剂通常的用量为0.0001至5重量份,基于100重量份的所述热塑性组合物的聚合物组分。

[0168] 也能够存在着色剂例如颜料和/或染料添加剂,条件是它们不有害地影响阻燃性。有用的颜料包括例如无机颜料,如金属氧化物和混合的金属氧化物如氧化锌、二氧化钛、氧化铁等;硫化物,如硫化锌等;铝酸盐;钠硫代硅酸盐、硫酸盐、铬酸盐等;炭黑;铁酸锌;群青蓝;有机颜料例如偶氮化合物,重氮,喹吡啶酮,茈,萘四羧酸,黄烷士酮,异吲哚啉酮,四氯异吲哚啉酮,蒽醌,蒽嵌蒽二醌,二噁嗪,酞菁,和偶氮色淀;颜料红101,颜料红122,颜料红149,颜料红177,颜料红179,颜料红202,颜料紫29,颜料蓝15,颜料蓝60,颜料绿7,颜料黄119,颜料黄147,颜料黄150,和颜料棕24;或包括至少一种前述颜料的组合。颜料通常的用量为0.01至10重量份,基于100重量份的所述热塑性组合物的聚合物组分。

[0169] 示例性的染料通常为有机材料,以及包括例如香豆素染料如香豆素460(蓝)、香豆素6(绿),尼罗红等;镧系络合物;烃和取代的烃染料;多环芳烃染料;闪烁染料,如噁唑或噁二唑染料;芳基或杂芳基取代的聚(C₂₋₈)烯烃染料;羰花青染料;阴丹酮染料;酞菁染料;噁嗪染料;喹诺酮(carbostyryl)染料;萘四羧酸染料;卟啉染料;二(苯乙烯基)联苯染料;吡啶染料;蒽醌染料;花青染料;甲川染料;芳基甲烷染料;偶氮染料;靛类染料、硫代靛类染料、重氮染料;硝基染料;醌亚胺染料;氨基酮染料;四唑染料;噻唑染料;茈染料;茈酮染料;二-苯并噁唑基噻吩(BBOT);三芳基甲烷染料;咕吨染料;噻吨染料;萘二甲酰亚胺染料;内酯染料;荧光团,如抗斯托克司频移染料,其吸收近红外波长并发射可见波长等;发光染料,如7-氨基-4-甲基香豆素;3-(2'-苯并噁唑基)-7-二乙基氨基香豆素;2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑;2,5-二-(4-联苯基)-噁唑;2,2'-二甲基-对-四联苯;2,2'-二甲基-对-三联苯;3,5,3''',5'''-四叔丁基-对-五联苯;2,5-二苯基咪喃;2,5-二苯基噁唑;4,4'-二苯基均二苯代乙烯;4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-(对二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃;1,1'-二乙基-2,2'-羰花青碘化物;3,3'-二乙基-4,4',5,5'-二苯并硫代三羰花青碘化物;7-二甲基氨基-1-甲基-4-甲氧基-8-氮杂喹诺酮-2;7-二甲基氨基-4-甲基喹诺酮-2;2-(4-(4-二甲基氨基苯基))-1,3-丁二烯基)-3-乙基苯并噻唑高氯酸盐;3-二乙基氨基-7-二乙基亚氨基吩噁唑高氯酸盐;2-(1-萘基)-5-苯基噁唑;2,2'-对-亚苯基-二(5-苯基噁唑);若丹明700;若丹明800;茈;1,2-苯并菲(chrysene);红荧烯;晕苯等,或者包含至少一种前述染料的组合。染料通常的用量为0.01至10重量份,基于100重量份热塑性组合物的聚合物组分。

[0170] 当期望泡沫体时,有用的发泡剂包括例如低沸点烃,和产生二氧化碳的那些;在室温为固体而当加热至高于他们的分解温度时产生气体如氮气、二氧化碳和氨气的气泡剂,如偶氮二酰胺,偶氮二酰胺的金属盐,4,4'-氧联二(苯砒基肼),碳酸氢钠,碳酸铵,等,或者包括至少一种前述发泡剂的组合。发泡剂通常的用量为 0.01 至 20 重量份,基于 100 重量份热塑性组合物的聚合物组分。

[0171] 也可在该热塑性组合物中使用防滴剂,例如形成原纤维或者不形成原纤维的氟聚合物如聚四氟乙烯 (PTFE)。该防滴剂能够通过上述的刚性共聚物包封,例如苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN)。包封在 SAN 中的 PTFE 称为 TSAN。包封的氟聚合物可通过在氟聚合物例如水性分散体中的存在下使该包封聚合物聚合而制备。TSAN 能够相对于 PTFE 提供显著的优点,其在于 TSAN 能够更加容易分散在该组合物中。示例性的 TSAN 能够包括 50wt.%PTFE 和 50wt.%SAN,基于包封的氟聚合物的总重量。该 SAN 能够包括例如 75wt.% 的苯乙烯和 25wt.% 的丙烯腈,基于该共聚物的总重量。或者,可以以某些方式将该氟聚合物与第二聚合物例如,芳族聚碳酸酯或者 SAN,预共混,形成用作防滴剂的聚集的物质。任一种方法都可以用来生产包封的氟聚合物。防滴剂通常的用量为 0.1 至 5wt.%,基于 100 重量份热塑性组合物的聚合物组分。

[0172] 也能够存在辐射稳定剂,具体地 γ -辐射稳定剂。示例性的 γ -辐射稳定剂包括亚烷基多元醇例如乙二醇,丁二醇,1,3-丙二醇,1,2-丁二醇,1,4-丁二醇,中间-2,3-丁二醇,1,2-戊二醇,2,3-戊二醇,1,4-戊二醇,1,4-己二醇,等;环亚烷基多元醇例如 1,2-环戊二醇,1,2-环己二醇,等;支化的亚烷基多元醇例如 2,3-二甲基-2,3-丁二醇(频哪醇),等,以及烷氧基-取代的环或者非环完成。不饱和的烯醇也是有用的,其实例包括 4-甲基-4-戊烯-2-醇,3-甲基-戊烯-3-醇,2-甲基-4-戊烯-2-醇,2,4-二甲基-4-戊烯-2-醇,和 9-癸烯-1-醇,以及具有至少一个羟基取代的叔碳原子的叔醇,例如 2-甲基-2,4-戊烷二醇(己二醇),2-苯基-2-丁醇,3-羟基-3-甲基-2-丁醇,2-苯基-2-丁醇,等,和环状叔醇如 1-羟基-1-甲基-环己烷。也可使用具有在连接至芳环中不饱和的碳的饱和的碳上的羟基取代基的某些羟基甲基芳族化合物。该羟基-取代的饱和的碳可为羟甲基(-CH₂OH)或者它可为更复杂的羟基的一员,如 -CR₄H₂OH 或 -CR₂HOH,其中 R₄ 是复杂或简单的烃。具体的羟基甲基芳族化合物包括二苯甲醇,1,3-苯二甲醇,苄基醇,4-苄氧基苄基醇和苄基苄基醇。2-甲基-2,4-戊烷二醇,聚乙二醇,和聚丙二醇常常用于 γ -辐射稳定。 γ -辐射稳定化合物通常的用量为 0.1 至 10 重量份,基于 100 重量份热塑性组合物中的聚合物组分。

[0173] 包含该封端的聚碳酸酯和阻燃剂的热塑性组合物可通过各种方法制造。例如,将封端的聚碳酸酯,阻燃剂,抗冲改性剂(如果存在),和/或其它任选的组分首先在 HENSCHTEL-Mixer* 高速混合机中共混。其它低剪切工艺(其中包括,但不限于手混)也可完成这一混合。然后借助料斗将共混物进料到单螺杆或双螺杆挤出机的进料喉内。或者,可通过在进料喉处和/或通过下游的侧进料段(sidestuffer)直接进料到挤出机内,将至少一种组分掺入到组合物中。也可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。该挤出机通常操作在高于使组合物流动所需的温度的温度,其中模头温度可以不同。挤出物立即在水浴内骤冷并造粒。当切割挤出物时,如此制备的粒料可以视需要为小于或等于 1/4 英寸长。这种粒料随后可用于模塑、成型或成形。

[0174] 在一些如上所述的实施方式中,能够通过调节封端的聚碳酸酯的分子量或者通过添加某些阻燃剂盐,尤其是全氟 C₁₋₁₆ 烷基磺酸的碱金属盐来控制高温交联的开始。在一种实施方式中,该无机阻燃剂(例如, KSS) 的添加会增加聚碳酸酯中交联/支化的开始温度 20 至 80° C,具体地 40 至 60° C。

[0175] 也提供包括该热塑性组合物的成形的、成型的或模塑的制品。也可将该热塑性组合物通过各种方式例如注塑,挤出,旋转模塑,吹塑和热成型而模塑成有用的成形制品,从而形成制品例如计算机和商业机器外壳如监视器外壳,手持电子设备外壳例如手机外壳,电连接器,和照明设备的组件,装饰品,家用器具,屋顶,温室,日光浴室,游泳池围栏,等。该组合物尤其可用于制造薄壁制品例如电子组件的外壳。能够由该组合物形成的制品的另外的实例包括电子部件,如继电器,和围栏,消费电子产品如手提电脑的围栏和部件、课桌、笔记本泊位、PDA、数码相机、课桌和通讯部件如基站终端的部件。

[0176] E. 聚碳酸酯合成方法

[0177] 聚碳酸酯可通过诸如界面聚合和熔体聚合等方法制备。尽管界面聚合的反应条件可以变化,但是示例性的方法通常包括溶解或分散二元酚反应物于苛性钠或苛性钾水溶液中,将所得混合物加到适宜的与水不混溶的溶剂介质中,及在受控 pH(如约 8 ~ 11) 条件和催化剂(如三乙胺)或相转移催化剂存在下使该反应物与碳酸酯前体接触。最常用的与水不混溶的溶剂包括二氯甲烷,1,2-二氯乙烷,氯苯,甲苯等。

[0178] 适宜的碳酸酯前体包括例如碳酰卤如碳酰溴或碳酰氯,或者卤代甲酸酯例如二元酚的二卤代甲酸酯(如双酚 A、氢醌等的二氯甲酸酯)或者二醇的二卤代甲酸酯(如乙二醇、新戊二醇、聚乙二醇等的二卤代甲酸酯)。也可以使用包含至少一种前述类型的碳酸酯前体的组合。在示例性的实施方案中,形成碳酸酯连接的界面聚合采用光气作为碳酸酯前体,并且被称之为光气化反应。

[0179] 在相转移催化剂中,可以使用式 (R⁵)₄Q+X² 的催化剂,其中 R⁵ 各自独立地为 C₁₋₁₀ 烷基;Q 为氮或磷原子;及 X² 为卤原子或者 C₁₋₈ 烷氧基或 C₆₋₁₈ 芳氧基。示例性的相转移催化剂包括例如 [CH₃(CH₂)₃]₄NX², [CH₃(CH₂)₃]₄PX², [CH₃(CH₂)₅]₄NX², [CH₃(CH₂)₆]₄NX², [CH₃(CH₂)₄]₄NX², CH₃[CH₃(CH₂)₃]₃NX², and CH₃[CH₃(CH₂)₂]₃NX², 其中 X² 为卤素、C₁₋₈ 烷氧基或 C₆₋₁₈ 芳氧基。在一种实施方式中, X² 为 Cl 或 Br。相转移催化剂的有效量可以为约 0.1 ~ 10wt%, 基于光气化混合物中双酚的重量。在另一实施方式中,有效量的相转移催化剂可为 0.5 至 2wt. %, 基于光气化反应混合物中双酚的重量。

[0180] 或者,熔体方法可用于制备封端的聚碳酸酯。一般地,在熔体聚合法中,聚碳酸酯可以在熔融状态和酯交换催化剂存在下,通过二羟基反应物与二芳基碳酸酯如碳酸二苯酯在 Banbury[®] 混合器、双螺杆挤出机等中共同反应制备,以形成均匀的分散体。通过蒸馏,从熔融反应物中除去挥发性一元酚,并以熔融的剩余物的形式分离聚合物。制备聚碳酸酯特别有用的熔体方法采用芳基上具有吸电子取代基的二芳基碳酸酯。特别有用的具有吸电子取代基的二芳基碳酸酯的实例包括二(4-硝基苯基)碳酸酯,二(2-氯苯基)碳酸酯,二(4-氯苯基)碳酸酯,二(甲基水杨基)碳酸酯,二(4-甲基羧基苯基)碳酸酯,二(2-乙酰基苯基)羧酸酯,二(4-乙酰基苯基)羧酸酯,或者包含至少一种这些物质的组合。

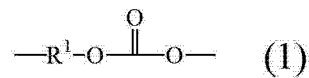
[0181] 用于使用熔体方法的制备聚碳酸酯的示例性酯交换催化剂包括各种金属的乙酸盐、碳酸盐、硼酸盐、硼氢化物、氧化物、氢氧化物、氢化物、和醇化物,所述金属包括碱金属

如锂、钠、和钾,和碱土金属如镁、钙和钡以及其它金属如锌、镉、锡、铋、铅、锰、钴或镍。此外,其他有用的酯交换催化剂包括氮或磷的碱式盐如四丁基铵氢氧化物,甲基三丁基铵氢氧化物,乙酸四丁基铵,四丁基磷氢氧化物,乙酸四丁基磷,四丁基磷酚盐。至少一种前述的组合也是有用的。

[0182] 可以调整方案从而获得在本公开范围内的期望产物,并且这可以在无需过多实验的情况下完成。在一种实施方式中,期望的产品是获得所述组合物的模塑制品,其在 1mm, 1.5mm, 2.0mm, 或者约 1.0mm 至约 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

[0183] 在一种实施方式中,本发明提供制备制造制品的方法,所述制品在 1.5 至 2mm 的厚度具有 UL94V0 等级,包括:(a) 提供聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯具有式 (1) 的重复结构背景:

[0184]



[0185] 其中 R₁ 基团总数的至少 60% 含有芳族有机基团,其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团;封端剂;支化剂;(b) 基于所述聚碳酸酯的分子量和由所述支化剂赋予的所述支化水平选择封端剂,其中所述聚碳酸酯的 MVR 为约 1 至约 15cm³/10min,和其中所述封端剂的 pKa 为约 8.3 至约 11;(c) 形成峰值熔融粘度为至少 8,000 泊的含有所述封端剂和所述支化剂的聚碳酸酯,所述峰值熔融粘度使用平行板熔体流变学试验以 10°C /min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得;和 (d) 将阻燃剂与所述形成的聚碳酸酯共混。

[0186] 在进一步的实施方式中,所述峰值熔融粘度为至少 25,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 10°C /min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得。

[0187] 在另一实施方式中,所述封端剂的 pKa 为约 8.3 至约 11。

[0188] F. 性能性质

[0189] 对于由聚碳酸酯树脂制成的薄壁制品(例如 2mm 和更薄),获得优良的火焰性质,(UL94V0) 需要获得短的消焰时间,同时防止在 UL94 试验过程中有燃烧着的滴落物。短的消焰时间通常通过使用阻燃剂获得,而燃烧着的滴落物通过添加防滴剂例如聚四氟乙烯 (PTFE) 来防止。此外,对于透明的薄壁制品获得优良的火焰性质是特别具有挑战性的,因为防滴剂例如 PTFE 使得制品半透明或者不透明。因此,对于透明的薄壁制品,防止滴落必须通过其它方式获得。

[0190] 减少滴落的一种方式增加聚碳酸酯树脂的分子量,但是这一方法减少了树脂在模塑过程中的流动,并且因此具有长的流动长度或复杂设计的薄壁模塑对于填充是难的,而不增加模塑温度和危及聚碳酸酯分子量降解和颜色的形成。支化聚碳酸酯树脂能够给流动问题提供部分的解决方案,因为支化提供一种方式使聚碳酸酯链缠结,由此减少滴落,而不在模塑的过程中丧失同样多的流动性。但是,具有较高水平的支化(1% 支化或更高)的支化聚碳酸酯会难以制造,因为当支化太高时该聚碳酸酯在制造工艺中和有时在模塑过程中形成凝胶。凝胶损害了冲击性质和透明聚碳酸酯制品的美观,并且那么高支化的聚碳酸酯通常在聚碳酸酯制造和产品制剂中是避免的。

[0191] 附接至支化聚碳酸酯链的末端的某些类型的端基,例如对-氰基苯酚,也能够 UL 试验过程中提供防滴益处。但是不是所有的支化聚碳酸酯都由对-氰基苯酚封端剂形

成。

[0192] 已经通过平衡分子量,支化水平和端基类型,发现了一种通常的方式来设计聚碳酸酯,从而产生透明的聚碳酸酯制剂,其容易模塑成薄壁制品,并且通过 UL94V0 试验。这涉及到在 350°C 至 450°C 之间在熔体流变学试验过程中测量聚碳酸酯的峰值熔融粘度。该“峰值熔融粘度”是在聚碳酸酯树脂的流变学试验过程中在 350°C 至 450°C 获得的最高的熔融粘度值(以泊计)。

[0193] 已经发现,当含有所述支化剂和所述封端剂的聚碳酸酯树脂在 350°C 至 450°C 的峰值熔融粘度为或者高于 25,000 泊时,由该树脂和阻燃添加剂制备的模塑制品,总是会在 1.0mm 厚度或以上通过 UL94V0 试验。在 350°C 至 450°C 的峰值熔融粘度为 7,000 泊的聚碳酸酯树脂,当与阻燃添加剂一起配制时,提供在 1.5mm 或更高的厚度总是通过 UL94V0 试验的模塑制品。

[0194] 此外,在测量具有不同水平的支化, MW (含有所述封端剂和所述支化剂的聚碳酸酯的重均分子量) 和不同类型的封端剂的许多聚碳酸酯树脂的峰值熔融粘度之后,已经发现了支化水平, BL (摩尔支化剂 / 摩尔一种或多种双酚), MW (通过 GPC 使用聚碳酸酯标样获得) 和封端剂的 pKa 之间的关系。这个关系表示在以下的多项式方程中:

[0195] 峰值熔融粘度 =

$$[0196] \quad -57135.91 + 36961.39 * BL + 14001.13 * MW^{1/3} - 46944.24 * pKa - 322.51 * BL * MW^{1/3} - 2669.19 * BL * pKa + 215.83 * MW^{1/3} * pKa + 1125.63 * BL^2 - 200.11 * MW^{2/3} + 2231.15 * pKa^2$$

[0197] 其中 BL 是制剂中支化剂的摩尔比,通过支化剂的摩尔数除以组合物中一种或多种双酚的总摩尔数而确定, MW 是含有所述支化剂和所述封端剂的聚碳酸酯的重均分子量,通过凝胶渗透色谱使用聚碳酸酯标样测定,和该 pKa 是该封端剂的 pKa。

[0198] 以上的方程允许设计宽范围的聚碳酸酯树脂,其将会在薄壁厚度通过 UL94V0 试验。设计该聚碳酸酯树脂涉及到在制造方法中选择封端剂和调节该树脂的 MW 和树脂的支化水平,从而使得计算的或者测量的峰值熔融粘度,例如对于 1.5mm 或者更高,具有高的值 7000 泊或者更高,和对于 1.0mm 或者更高,具有 25,000 泊或者更高。如果封端剂的 pKa 具有低的值(例如,对羟基苯甲酸甲酯, pKa 为 8.), 那么需要获得 UL94V0 性能的 MW 和总支化水平可以降低。如果封端剂的 pKa 高(例如对叔丁基苯酚, pKa 为 10.3), 那么该 MW 和支化水平将需要比较高。此外,在选择封端剂之后,可在制造方法中选择分子量与支化剂水平之间的平衡。可以完成这些因子之间的平衡而无需过多的实验。

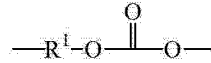
[0199] 不受理论限制,含有所述支化剂和所述封端剂的聚碳酸酯树脂在通过 350°C 至 450°C 的温度范围时的粘性性质反应了建立聚合网络的开始,这影响在 UL94 火焰试验过程中树脂的滴落性质。将这种网络建立至较高度度的聚碳酸酯树脂(反映在流变学试验中较高的峰值熔融粘度值)似乎在薄壁 UL 火焰试验中表现较好的性能。对于通过 UL94V0 而言,峰值熔融粘度的值越高,壁厚度能够越薄。

[0200] 出乎意料的是,具有高值熔融粘度的聚碳酸酯与其它聚碳酸酯的共混也提供具有优良的流动性和良好的在薄壁厚度的阻燃 (FR) 性能的共混物。对于共混最有效的聚碳酸酯是那些聚碳酸酯,其测量的峰值测量熔融粘度为 25,000 泊,或计算的峰值熔融粘度为 25,000 泊或以上。因此,在一种实施方式中,将重均 MW 为 35,526g/mol 和计算的峰值熔融粘度为 23,923 泊的聚碳酸酯与重均 MW 为 22,999g/mol 的第二聚碳酸酯以 1:1 的比共混。

Rimar 盐阻燃剂,八苯基环四硅氧烷,热稳定剂和脱模剂也存在于该共混物中。该共混物的 MVR 为 13.8(300C/1.2.Kg.360s)。该共混物在 1.5mm 的厚度显示出 UL94V0 等级。

[0201] 在一种实施方式中,本发明还提供一种组合物,其包括:阻燃剂;聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯包括式(1):

[0202]

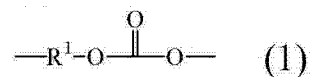


[0203] 其中 R¹ 基团的总数中至少 60% 含有芳族有机基团,和其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团;和其中所述聚碳酸酯含有一种或多种双酚;其中所述聚碳酸酯包括不为氰基苯酚的封端剂;其中所述聚碳酸酯包括支化剂;和其中所述封端剂的峰值熔融粘度为至少 7,000 泊,从以下方程中计算,其中所述峰值熔融粘度等于: $-57135.91+36961.39*BL+14001.13*MW^{1/3}-46944.24*pKa-322.51*BL*MW^{1/3}-2669.19*BL*pKa+215.83*MW^{1/3}*pKa+1125.63*BL^2-200.11*MW^{2/3}+2231.15*pKa^2$, 其中 BL 为所述制剂中支化剂的摩尔比,其通过支化剂的摩尔数除以组合物中的一种双酚或多种双酚的总摩尔数确定,该 MW 是含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯的重均分子量,通过凝胶渗透色谱使用聚碳酸酯标样确定,和所述 pKa 是所述封端剂的 pKa;和其中所述组合物的模塑制品在 1mm, 1.5mm, 2.0mm, 或 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

[0204] 在进一步的实施方式中,所述峰值熔融粘度为至少 25,000,通过以上方程计算。

[0205] 在另一实施方式中,本发明还提供一种制备制造制品的方法,所述制造制品在 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级:(a) 提供聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯包括式(1):

[0206]



[0207] 其中 R¹ 基团总数的至少 60% 含有芳族有机基团,其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团,和其中所述聚碳酸酯含有一种或多种双酚;不为氰基苯酚的封端剂;支化剂;(b) 基于所述聚碳酸酯的分子量和由所述支化剂赋予的所述支化水平选择所述封端剂,其中所述聚碳酸酯的所述 MVR 为约 1 至约 15cm³/10min,和其中所述封端剂的所述 pKa 为约 8 至约 11;(c) 形成含有所述封端剂和所述支化剂的聚碳酸酯,其峰值熔融粘度为至少 7,000 泊,从以下的方程计算得到,其中所述峰值熔融粘度等于: $-57135.91+36961.39*BL+14001.13*MW^{1/3}-46944.24*pKa-322.51*BL*MW^{1/3}-2669.19*BL*pKa+215.83*MW^{1/3}*pKa+1125.63*BL^2-200.11*MW^{2/3}+2231.15*pKa^2$;和

[0208] 其中 BL 是所述制剂中支化剂的摩尔比,其通过支化剂的摩尔数除以组合物中的一种双酚或多种双酚的总摩尔数确定,该 MW 是该形成的聚碳酸酯的重均分子量,通过凝胶渗透色谱使用聚碳酸酯标样确定,和所述 pKa 是所述封端剂的 pKa;和 (d) 将阻燃剂与该形成的聚碳酸酯共混。

[0209] 在进一步的实施方式中,峰值熔融粘度为至少 25,000 泊,从以上方程计算得到。

[0210] 具有良好阻燃性的薄壁制品是所要求的本公开的目的。确定一种物质组合物是否具有良好阻燃性的一种方式看它的 UL94 等级。

[0211] 在一种实施方式中,组合物的模塑制品在 1.5mm, 2.0mm, 或 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

- [0212] 在另一实施方式中,组合物的模塑制品在 2mm 的厚度具有 UL94V0 等级。
 [0213] 在另一实施方式中,组合物的模塑制品在 1.5mm 的厚度具有 UL94V0 等级。
 [0214] 在另一实施方式中,组合物的模塑制品在 1.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。
 [0215] 在另一实施方式中,组合物的模塑制品在 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

[0216] 体积流动速率(常常简称为“MVR”)测量的是热塑性物质在预定的温度和载荷挤出通过孔口的速率。封端的聚碳酸酯的 MVR 可为 0.1 至 200 立方厘米每 10 分钟($\text{cm}^3/10\text{min}$),具体地 1 至 $100\text{cm}^3/10\text{min}$,在 300°C 在 1.2kg 的载荷测得。MVR 通过 ASTM D1238 测量。

[0217] 在一种实施方式中,所述聚碳酸酯的 MVR 为至少约 $3\text{cm}^3/10\text{min}$ 。在进一步的实施方式中,聚碳酸酯的 MVR 为约 3 至约 30 或约 3 至约 $10\text{cm}^3/10\text{min}$,或者约 1 至约 $15\text{cm}^3/10\text{min}$ 。

[0218] 通过所要求的发明/公开所涵盖的以下的聚碳酸酯具有各种雾度值。

[0219] 在一种实施方式中,所述组合物的雾度值为在 3.2mm 厚度小于 1.5%,通过 ASTM D1003 测得。

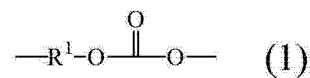
[0220] 含有所述支化剂和所述封端剂的聚碳酸酯的分子量可根据各种最终用途或其它性能性质而变化。

[0221] 在一种实施方式中,含有所述支化剂和封端剂的聚碳酸酯为 $20,000\text{g/mol}$ 至 $40,000\text{g/mol}$,通过凝胶渗透色谱使用聚碳酸酯标样测得。

[0222] 以下实施方式也涵盖在所要求的发明中。

[0223] 在一种实施方式中,一种组合物,其包括:阻燃剂;聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯包括式(1):

[0224]

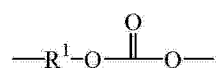


[0225] 其中 R^1 基团的总数中至少 60% 含有芳族有机基团,和其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团;其中所述聚碳酸酯包括封端剂,所述封端剂选自苯酚,或者取代有一个或多个烷基,烷氧基,酯基,醚基或卤素的苯酚;其中所述聚碳酸酯包括支化剂,所述支化剂选自以下的至少一种:THPE,TMTC,和靛红-二-苯酚;其中所述聚碳酸酯的支化水平为至少约 1%;其中所述聚碳酸酯的分子量为约 $20,000\text{g/mol}$ 至约 $40,000\text{g/mol}$;其中所述封端剂的 pKa 为约 8.3 至约 11;其中所述阻燃剂包括全氟丁烷磺酸钾盐,和任选地不含含氯或溴的组分;其中含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯的峰值熔融粘度为至少 8,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得;和其中所述组合物的模塑制品在 1.0,1.5mm,2.0mm,或 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

[0226] 在进一步的实施方式中,所述聚碳酸酯源自双酚 A。

[0227] 还在进一步的实施方式中,所述组合物包括不同于所述聚碳酸酯的第二聚碳酸酯,和其中所述第二聚碳酸酯包括以下重复结构:

[0228]

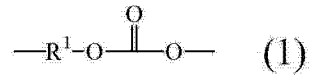


[0229] 其中所述第二聚碳酸酯不同于所述聚碳酸酯,和其中 R₁ 基团总数的至少 60% 含有芳族有机基团,其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团。

[0230] 还在进一步的实施方式中,该第二聚碳酸酯是双酚 A 聚碳酸酯。

[0231] 在另一实施方式中,含有大于约 0.04wt.% 的全氟丁烷磺酸钾盐的阻燃剂,基于组合物中聚碳酸酯树脂的总重量;聚碳酸酯,其中所述其中所述聚碳酸酯包括式 (1):

[0232]



[0233] 其中 R¹ 基团的总数的至少 60% 含有芳族有机基团,并且其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团;其中所述聚碳酸酯包括不为氰基苯酚的封端剂;其中所述聚碳酸酯包括支化剂;其中含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯为 20,000g/mol 至 40,000g/mol;

[0234] 其中所述聚碳酸酯的 MVR 为约 3 至约 10cm³/10min;其中所述支化剂提供的支化水平为约 1% 至约 3%;其中所述封端剂的 pKa 为约 8.3 至约 10.2;其中含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯的峰值熔融粘度为至少 8,000 泊或至少 25,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得;其中所述组合物的模塑制品在 1mm, 1.5mm, 2.0mm, 或 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级;和其中所述模塑制品在 3.2mm 厚度的雾度为小于 1.5%,通过 ASTM D1003 测得。

[0235] 将所有的热塑性组合物(除了指出的之外)都在 Werner&Pfleiderer 同向旋转双螺杆挤出机(长度/直径(L/D)比=30/1,位于模头表面附近的真空口)上,用足够分配性的和分散性的混合元件混配,从而在聚合物组合物的组分之间产生良好的混合。接着,将组合物根据 ISO294 在 Husky 或者 BOY 注塑机上模塑。将组合物在 270 至 330°C 的温度混配和模塑,但是本领域技术人员将会认识到该方法不限于这些温度。

[0236] 对于财产目的和权利要求目的,清楚地在本公开中说明的范围,例如数字/值,应该包括公开了在该范围内的单独的点、子范围内,及其组合。

[0237] 本公开要素的各种组合也涵盖在本发明中,例如从属于相同独立权利要求的从属权利要求的要素的组合。

[0238] 通过以下非限制性实施例进一步说明本发明。

[0239] 实施例

[0240] A1. 试验过程和试验组分的描述

[0241] 将阻燃添加剂和 PC 的不同组合物混合在一起,并且预共混。挤出和模塑在常规聚碳酸酯加工条件进行。

[0242] 可燃性试验使用标准 Underwriters Laboratory UL94 试验方法(7 天适应)进行,所不同的是试验 20 根试条而不是通常的 5 根试条。将样品在空气循环炉中在 70±1°C 预适应 168 小时,然后在干燥器中在室温冷却至少 4 小时,然后进行实验。一旦从干燥器取出,样品就应该在 30 内进行试验。数据通过计算平均消焰时间、消焰时间的平均偏差,和滴落的总数进行分析。使用统计方法来将该数据转化成具体的制剂在 5 个试条的标准 UL94 试验中获得第一次 V0 通过的概率或“p(FTP)”。对于该样品制剂在 UL94 试验中会获得 V0 等级的高置信水平,优选 p(FTP) 值为 1 或非常接近于 1。认为对于样品制剂而言低于 0.85 的 p(FTP) 值太低,从而不能预测该制剂具有 V0 的 UL94 等级。

[0243] 树脂样品上的峰值熔融粘度值在动态流变仪上使用 Rheometrics ARES, 使用平行板固定件, 以 10°C /min 的加热速率以 3rad/s 的频率和 9% 的应变幅度, 并且通过热空气加热而获得。峰值熔融粘度从熔融粘度随着流变学试验过程中温度而变化的函数的图确定。在该图上在 350°C (在聚合物软化之后) 至 450°C (在聚合物降解之前) 的温度的最高绝对熔融粘度值 (以泊计) 定义为峰值熔融粘度 (参见图 1)。

[0244] 分子量的值通过凝胶渗透色谱 (GPC), 使用交联的苯乙烯 - 二乙烯基苯柱获得, 并且校准至聚碳酸酯参考样。GPC 样品在约 1mg/ml 的浓度制备, 并且以约 1.5ml/min 的流动速率使用二氯甲烷作为溶剂洗脱。

[0245] 可燃性试验根据 Underwriter's Laboratory Bulletin94 题为 "Tests for Flammability of Plastic Materials, UL94." 的方法进行。可基于燃烧速率、熄灭时间、抗滴落能力、和滴落物是否燃烧应用几个等级。根据这个方法, 可将材料分类为 UL94HB, V0, V1, V2, 基于从 5 个样品获得的试验结果。这些可燃性分类的各个标准描述如下。

[0246] HB: 将 5- 英寸样品放置使得样品的长轴与火焰成水平方向, 样品的烧掉速率小于 3 英寸每分钟, 而该火焰在烧掉 4 英寸样品之前熄灭。

[0247] V0: 在其长轴与火焰成 180 度放置的试样中, 移去点火火焰后燃烧和 / 或闷烧的平均周期应当不超过 10 秒, 并且垂直放置的试样无一产生点燃脱脂棉的燃烧颗粒的滴落物。5 试条消焰时间 (FOT) 是 5 个试条的消焰时间之和, 其各自点燃两次, 最大消焰时间为 50 秒。

[0248] V1: 在其长轴与火焰成 180 度放置的试样中, 移去点火火焰后燃烧和 / 或闷烧的平均周期应当不超过 25 秒, 并且垂直放置的试样无一产生点燃脱脂棉的燃烧颗粒的滴落物。5 试条消焰时间是 5 个试条的消焰时间之和, 其各自点燃两次, 最大消焰时间为 250 秒。

[0249] V2: 在其长轴与火焰成 180 度放置的试样中, 移去点火火焰后燃烧和 / 或闷烧的平均周期应当不超过 25 秒, 但是垂直放置的试样产生点燃脱脂棉的燃烧颗粒的滴落物。5 试条消焰时间是 5 个试条的消焰时间之和, 其各自点燃两次, 最大消焰时间为 250 秒。

[0250] B1. 制备具有高支化含量和不同的封端剂的聚碳酸酯样品的一般方法

[0251] 以下描述的实验方法说明制备含有约 1%THPE 支化水平和使用对羟基苯甲酸甲酯作为封端剂的聚碳酸酯的过程。

[0252] 将以下物质添加到安装有顶部冷凝器和流速为 40L/ 分钟的循环泵的 70L CSTR(连续搅拌的反应器) 中: (a) 4, 4- 二-(羟基苯基)-2, 2- 丙烷 (BPA) (4500g, 19.73mol); (b) 对羟基苯甲酸甲酯 (135g, 0.89mol); 1, 1, 1- 三(4-羟基苯基) 乙烷 (THPE, 63g, 0.2mol); (c) 三乙基胺 (20mL, 0.197mol); (d) 二氯甲烷 (24.3L); (e) 去离子水 (10.7L), 和 (f) 葡萄糖酸钠 (10g)。使反应搅拌 10 分钟, 并通过添加 30wt. %NaOH 溶液将 pH 保持在 8 至 9。向混合物中填充光气 (2708.1g, 80g/min, 27.37mol)。在添加光气的过程中, 同时将碱 (30wt. % 在去离子水中的 NaOH) 添加到反应器中从而保持反应的 pH 在 9 至 10 之间。在完全添加光气之后, 将反应用氮气吹洗, 并且萃取有机层。有机萃取物用稀盐酸 (HCl) 洗涤一次, 并且接着用去离子水洗涤三次。将该有机层从二氯甲烷沉淀到热蒸汽中。在分析之前将聚合物在炉中在 110°C 干燥。聚碳酸酯的 Mw 测量为 47, 428g/mol (参照聚碳酸酯标样)。

[0253] 以类似的方式, 支化聚碳酸酯使用其他的支化水平、其他的封端剂制备, 并且具有

各种分子量。本申请描述的聚合物的实验细节列于下表 1 中。

[0254] 表 1

[0255]

组分	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4	PC-5	PC-6	PC-7	PC-8	PC-9
双酚 A, g	4500	4500	4500	4500	4500	4500	4500	4500	4500
封端剂, g	MHB, 135	Ph, 129.9	TBP, 159.5	MP, 130	PCP, 225	Ph, 120.6	Ph, 168	TBP, 251	TBP, 177.6
葡萄糖酸钠, g	10	10	10	10	10	10	10	10	10
三乙胺, mL	42	42	42	42	42	42	42	42	42
光气, g	2404	2405	2504	2506.3	2608	2407	2508	2404	2406
三(羟苯基)乙烷, g	63	129.1	64	64	167.4	128.5	196	196	126
三(羟苯基)乙烷, mol-%	0.97	1.99	0.99	0.99	2.58	1.98	3.02	3.02	1.94
水, L	10	10	10.6	10.9	10.5	10	10	10.6	10.2
二氯甲烷, L	23	23	24.3	24.6	24.4	23	23	24.4	24.5
分子量, g/mol	47428	37165	30283	29376	41680	41701	50299	54843	50599

[0256] 在下表 2 中,列出了来自表 1 的聚合物 PC-1 至 PC-9 的熔融粘度峰值性质和火焰性质(表示为 p(FTP) 值和实际 UL94 实验结果)。在表 2 中以“熔融粘度峰值”给出的峰值熔融粘度值在干聚碳酸酯粉末上获得,而 p(FTP) 和 UL94V0 结果在模塑的聚碳酸酯试条上获得,所述模塑的聚碳酸酯试条从制剂模塑,所述制剂含有聚碳酸酯粉末 PC-1 至 PC-9,亚磷酸酯热稳定剂 (0.06wt.%) 和受阻胺光稳定剂 (0.08wt.%) 和由 Rimar 盐、全氟丁烷磺酸钾 (0.08wt.%) 和八苯基环四硅氧烷 (0.05wt.%) 组成的阻燃剂包,基于 100wt.% 聚碳酸酯的重量。

[0257] 表 2

[0258]

性质	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4	PC-5	PC-6	PC-7	PC-8	PC-9
p(FTP), 在 1.5mm	0.93	0.99	0.93	0.88	0.96	0.97	0.99	0.99	0.99
p(FTP), 在 1.0mm	-	-	-	-	0.15	0.56	0.99	0.99	0
UL 等级, 在 1.5mm	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	-
UL 等级, 在 1.0mm	-	-	-	-	none	none	V0	V0	-
分子量, g/mol	47428	37165	30283	29376	41680	41701	50299	54843	50599
熔融粘度峰值 (泊)	18234	17712	8606	8159	20622	20705	27172	25692	20570
熔融粘度峰值-模型 (泊)	20048	16490	7564	7081	21090	18910	25959	25562	21683

[0259] 从 PC-1 至 PC-9 模塑的制品在 1.5mm 显示出优良的 UL94V0 性能。不具有支化而具有苯酚封端和 25,139 的 MW 值以及仅 6,142 的峰值熔融粘度值的线性聚碳酸酯对照没有通过 UL94V0 试验,仅获得了在 1.5mm 的 V1 等级。

[0260] 当在 1.0mm 试验由 PC-5 至 PC-9 制备的模塑制品时,观察到聚碳酸酯的区别。PC-7 和 PC-8 没有通过 UL94V0 试验,并且 p(FTP) 值在 1.0mm 时远低于 0.9,而 PC-8 和 PC-9 在 1.0mm 通过了,其 p(FTP) 值为 0.99。PC-8 和 PC-9 具有比 PC-7 和 PC-8 高的 MW (<47,000 相比于 >55,000),和比其高的峰值熔融粘度 (<22,000 泊相比于 >25,000 泊)。

[0261] C1. 峰值熔融粘度预测方程

[0262] 为了帮助设计在薄壁厚度总是通过 UL94V0 试验的聚碳酸酯,需要一种预测工具。基于来自 35 种不同聚碳酸酯(和 2 个重复)的熔融粘度峰值(以泊计),获得了一个多项式方程,该方程提供对峰值熔融粘度数据的模型模拟(Design-Expert* 版本 7.0.3,来自 Stat-Ease, Inc.),所述 35 种不同聚碳酸酯(和 2 个重复)在以下方面不同:MW, % 支化剂

和在 pKa 值方面不同的封端剂类型（对氰基苯酚，对羟基苯甲酸甲酯，苯酚，对甲氧基苯酚，对叔丁基苯酚，和对枯基苯酚）。该方程中的参数包括支化水平，BL（基于支化剂的总摩尔数 / 双酚的总摩尔数），含有封端剂和支化剂的聚碳酸酯的 MW（通过 GPC 使用聚碳酸酯标样测得）和封端剂的 pKa。该方程如下所示：

$$[0263] \quad \text{峰值熔融粘度} = -57135.91 + 36961.39 * BL + 14001.13 * MW^{1/3} - 46944.24 * pKa - 322.51 * BL * MW^{1/3} - 2669.19 * BL * pKa + 215.83 * MW^{1/3} * pKa + 1125.63 * BL^2 - 200.11 * MW^{2/3} + 2231.15 * pKa^2$$

[0264] 该模型的特征示于下表 3 中：

[0265] 表 3.

[0266] 模型特征

[0267]

R 平方	0.87
调整的 R 平方	0.82
预测的 R 平方	0.70
足够的精度	14.34

[0268] 0.70 的“预测的 R 平方”与 0.82 的“调整的 R 平方”相互是合理地一致的。“足够的精度”测量的是信噪比。大于 4 的比率通常是理想的。此处，14.34 的比率表明有足够的信号，并且因此这种模型能够用于在设计空间使用。

[0269] 封端剂的模型中使用的 pKa 值列于下表 4 中：

[0270] 表 4

[0271]

<u>封端剂</u>	<u>pKa*</u>
对氰基苯酚	8.2
对羟基苯甲酸甲酯	8.4
苯酚	9.9
对叔丁基苯酚	10.2
对甲氧基苯酚	10.4

[0272]

对枯基苯酚	10.5
-------	------

[0273] 除了对叔丁基苯酚和对枯基苯酚之外，所有的封端剂的 pKa* 值都来自以下参考文献：J. AM. CHEM. SOC. 2002, 6424。在该参考文献中选择的值在参考文献的表 3 中列于 S7 类型中。对叔丁基苯酚的 pKa 值得自以下参考文献：Journal of Molecular Structure: THEOCHEM805, 2006, 31。对羟基苯甲酸甲酯的 pKa 得自以下参考文献：Chromatographia Vol. 39, No. 5/6, September 1994。对枯基苯酚的 pKa 值是基于类似

结构的值近似得到的。

[0274] 然后该模型用来计算峰值熔融粘度值,确定为表 2 中的熔融粘度峰 - 模型(泊)。在模型和实际峰值熔融值之间的相关性总的来说是非常好的,当测量值超过 20,000 泊时尤其是这样。高于 20,000 泊,测量和计算的熔融粘度值之差总是小于 10%。

[0275] 计算的熔融粘度峰值测量在预测聚碳酸酯 PC-5, PC-6, PC-7 和 PC-8 在 1.0mm 的厚度的 p(FTP) 和 UL94V0 性能是出乎意料地有效的。峰值熔融粘度计算值或测量值低于约 25,000 泊的聚碳酸酯没有在 1.0mm 通过 UL94V0 试验,并且 p(FTP) 值低于 0.9,如所说明的(PC-5 和 PC-6),而峰值熔融粘度值的测量值或计算值大于约 25,000 的聚碳酸酯通过了在 1.0mm 的 UL94V0 试验,并且具有的 p(FTP) 值为 0.99(PC-7 和 PC-8)。

[0276] D1. 具有高峰值粘度聚碳酸酯的共混物

[0277] 使用以上所述的方法制备聚碳酸酯 PC-10, PC-11 和 PC-12,使用 3%THPE 支化水平,和封端剂苯酚、对羟基苯甲酸甲酯和对枯基苯酚。基于该 wt. %THPE 水平,封端剂的 pKa 和该聚碳酸酯的 MW,对于峰值熔融粘度,从以上方程计算的值为 22,960(PC-10), 25,683(PC-11) 和 12,527(PC-12)。具有高流动性聚碳酸酯的共混物制剂(通过界面方法制备,并且具有对枯基苯酚封端剂,其中平均 MW 为 22,000g/mol,和 MVR 为 25)与 PC-10, PC-11 和 PC-12 一起挤出。该共混物制剂,得到的共混物的 MVR 值和共混物的阻燃性列于下表 5 中。

[0278] 表 5

组分				MW	PMV(计算的)
PC-10, wt-%	50			35526	22960
PC-11, wt-%		50		41167	25683
PC-12, wt-%			50	31458	12527
高流动性 PC, wt-%	50	50	50		
八苯基环四硅氧烷, wt-% *	0.05	0.05	0.05		
Rimar 盐, wt-% *	0.08	0.08	0.08		
热稳定剂, wt-% *	0.06	0.06	0.06		
脱模剂, wt-% *	0.27	0.27	0.27		

[0279]

* 占共混的聚碳酸酯树脂的总量的 wt-%

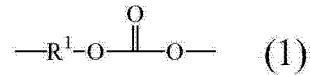
性质			
MVR (300C, 1.2Kg, 360s)	13.8	4.2	13.3
p(FTP)(V0@1.5mm/70C 168Hr)	0.97	0.99	0.2
p(FTP)(V0@1.0mm/70C 168Hr)	0	0	0
UL 94 等级 @ 1.5mm	V0	V0	无

[0280] 表 5 的结果说明对于需要薄壁燃烧性质的应用,使用具有高峰值熔融粘度值的聚碳酸酯制备共混物的重要性。PC-10 和 PC-12 具有非常类似的 MW(35,526vs. 31,458g/mol),并且从它们混配的共混物具有非常类似的 MVR(13.8vs. 13.3),但是该两个共混物是使用具有非常不同的计算峰值熔融粘度(22,960vs. 12,527)的聚碳酸酯(PC-10 和 PC-12)混配的。对于这两种共混物,这种不同似乎导致非常不同的燃烧性质,一个通过了在 1.5mm 的 UL94V0 试验(从具有 22,960 的非常高的计算峰值熔融粘度的 PC-10 制备),另一个共混的 PC-12 没有通过在 1.5mm 的 UL94V0 试验(从具有 12,527 的低计算峰值熔融粘度的 PC-12 制备)。

[0281] 虽然已经为了说明的目的列举了典型的实施方式,但是以上描述不应该认为是对其中范围的限制。因此,本领域技术人员能够想到各种改进,适应性修改,和替换方式,而不偏离本发明的精神和范围。

[0282] 在一种实施方式中,申请人要求一种组合物,其包括:阻燃剂;聚碳酸酯,其中所述其中所述聚碳酸酯包括式(1):

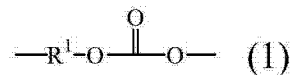
[0283]



[0284] 其中 R¹ 基团总数的至少 60% 含有芳族有机基团,其余是脂肪族,脂环族,或芳族基团;其中所述聚碳酸酯包括封端剂,和所述封端剂不是氰基苯酚;其中所述聚碳酸酯包括支化剂;和其中含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯的峰值熔融粘度为至少 7,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得;和其中所述组合物的模塑制品具有在 2.0mm 厚度的 UL94V0 等级。

[0285] 在另一实施方式中,本申请要求制备制造制品的方法,该制造制品具有在 1.5mm 至 2mm 的 UL94V0 等级,该方法包括:(a) 提供聚碳酸酯,其中所述聚碳酸酯包括式(1):

[0286]

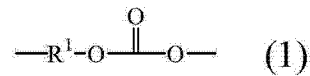


[0287] 其中 R¹ 基团总数的至少 60% 含有芳族有机基团,其余为脂肪族,脂环族,或芳族基团;封端剂和其中封端剂不是氰基苯酚;支化剂;和 (b) 基于所述聚碳酸酯的分子量和由所述支化剂赋予的所述支化水平选择所述封端剂,其中所述聚碳酸酯的所述 MVR 为约 1 至约 15cm³/10min,和其中所述封端剂的 pKa 为约 8.3 至约 11;(c) 形成含有所述封端剂和所述支化剂的聚碳酸酯,其峰值熔融粘度为至少 7,000 泊,使用平行板熔体流变学试验以 10°C/min 的加热速率在约 350°C 至约 450°C 的温度测得;和 (d) 将阻燃剂与该形成的聚碳酸酯共混。

[0288] 在任一以上提及的实施方式中:(i) 所述封端剂的 pKa 为约 8.3 至约 11,或者 pKa 为约 8.3 至约 10.2;和/或(ii) 所述封端剂基于所述聚碳酸酯的分子量和由所述支化剂赋予的支化水平进行选择;和/或(iii) 所述封端剂包括苯酚,或含有一个或多个取代基的苯酚,所述取代基包括脂肪族基团,烯基基团,芳族基团,卤素,酯基,醚基,或卤素,或其组合,或者更具体地,所述封端剂包括苯酚,对叔丁基苯酚,对枯基苯酚,或其组合;和/或所述聚碳酸酯的 MVR 大于或等于 3cm³/10min;和/或(iv) 所述聚碳酸酯的支化水平为大于或等于 1% 或大于或等于 2%,或大于或等于 3%;和/或(v) 所述阻燃剂包括全氟化 C1-16 烷基磺酸的碱金属盐;全氟丁烷磺酸钾;全氟辛烷磺酸钾;全氟己烷磺酸四乙基铵;二苯基砷磺酸钾,或其组合,或者更具体地,所述阻燃剂包括大于约 0.04wt.% 的全氟丁烷磺酸钾盐,基于组合物中聚碳酸酯树脂的总重量;和/或(vi) 所述阻燃剂不含有含氯或溴的组分;和/或(vii) 所述支化剂包括 THPE, TMTC, 靛红-二-苯酚,或其组合;和/或(viii) 含有所述支化剂和所述封端剂的聚碳酸酯的重均分子量为约 20,000g/mol 至约 40,000g/mol,通过凝胶渗透色谱使用聚碳酸酯标样测得;和/或(ix) 所述聚碳酸酯是源自双酚的均聚碳酸酯,或者源自不止一种双酚的共聚碳酸酯,或者源自一种或多种双酚并且含有一个或多个脂肪

族酯单元或芳族酯单元或硅氧烷单元的共聚物；和 / 或 (x) 所述聚碳酸酯包括源自双酚 A 的单元；和 / 或所述组合物还包括第二聚碳酸酯，其中所述第二聚碳酸酯包括式 (1)：

[0289]



[0290] 其中所述第二聚碳酸酯与所述聚碳酸酯不同，并且其中 R¹ 基团的总数的至少 60% 含有芳族有机基团，并且其余为脂肪族，脂环族，或芳族基团；和 / 或 (xi) 第二聚碳酸酯包括源自双酚 A 的单元；和 / 或 (xii) 所述组合物在 3.2mm 厚度的雾度值为小于 1.5%，通过 ASTM D1003 测得；和 / 或 (xiii) 所述组合物还包括一种或多种添加剂，更具体地，所述组合物还包括 UV 稳定添加剂，热稳定添加剂，脱模剂，着色剂，有机填料，无机填料，γ-稳定剂，或其组合；和 / 或 (xiv) 含有所述支化剂和所述封端剂的聚碳酸酯的峰值熔融粘度为至少 7000 泊或者至少 25,000 泊，从以下方程计算得到，其中所述峰值熔融粘度等于： $-57135.91 + 36961.39 * BL + 14001.13 * MW^{1/3} - 46944.24 * pKa - 322.51 * BL * MW^{1/3} - 2669.19 * BL * pKa + 215.83 * MW^{1/3} * pKa + 1125.63 * BL^2 - 200.11 * MW^{2/3} + 2231.15 * pKa^2$ ，其中 BL 是所述制剂中支化剂的摩尔比，其通过支化剂的摩尔数除以组合物中的一种双酚或多种双酚的总摩尔数确定，该 MW 是含有所述支化剂和所述封端剂的所述聚碳酸酯的重均分子量，通过凝胶渗透色谱使用聚碳酸酯标样确定，和所述 pKa 是所述封端剂的 pKa；和其中所述组合物的模塑制品在 1mm，1.5mm，2.0mm，或 1.0mm 至 2.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级；和 / 或 (xv) 所述组合物的雾度值小于 1.5%，在 3.2mm 厚度通过 ASTM D1003 测得；和 / 或 (xvi) 包括所述组合物的制品；和 / 或 (xvii) 所述模塑制品在 1.5mm 的厚度具有 UL94V0 等级；和 / 或 (xviii) 所述模塑制品在 1.0mm 的厚度具有 UL94V0 等级。

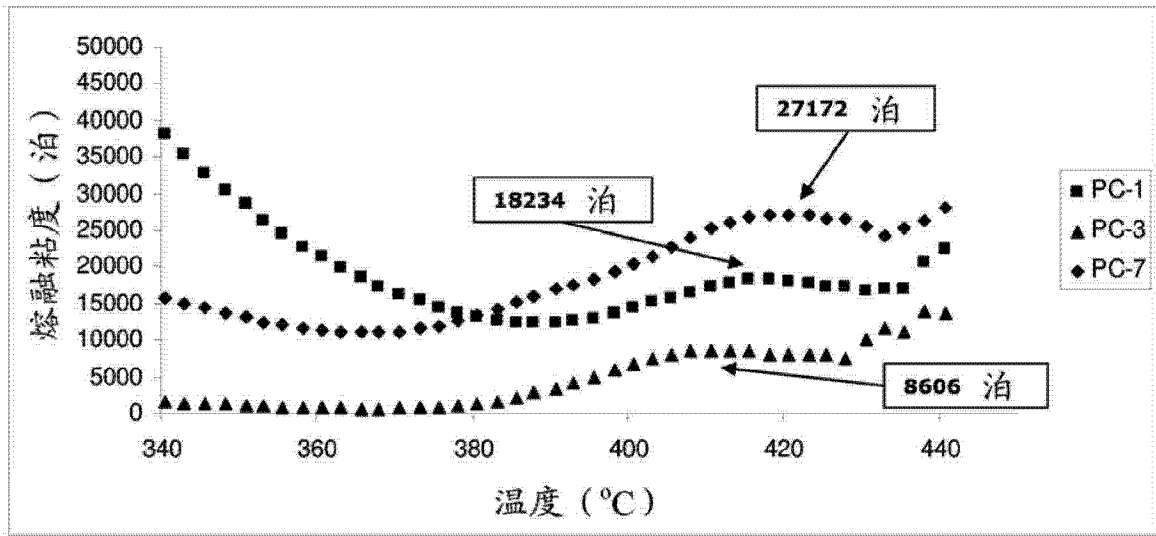


图 1