



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110719931 A

(43)申请公布日 2020.01.21

(21)申请号 201880038080.6

(22)申请日 2018.05.09

(30)优先权数据

17171555.0 2017.05.17 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/061977 2018.05.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/210652 EN 2018.11.22

(71)申请人 SABIC环球技术有限责任公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72)发明人 J·A·范登伯格 C·J·M·里肯

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 赵方鲜

(51)Int.Cl.

C08K 5/1515(2006.01)

C08K 5/527(2006.01)

C08L 69/00(2006.01)

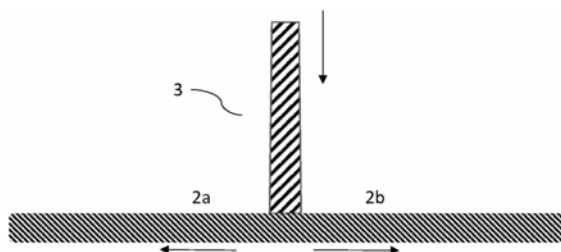
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

聚碳酸酯组合物的用途

(57)摘要

本发明涉及包含以下的聚碳酸酯组合物在制造注塑制品的注射模塑方法中用于减少所述注塑制品中气泡形成的用途:由界面法制造并且具有 $1-10\text{cm}^3/10\text{min}$ (ISO1133, 300°C , 1.2kg)的熔体体积速率(MVR)的芳族聚碳酸酯,基于所述聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂,和基于所述聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯。



1. 包含以下的聚碳酸酯组合物在制造注塑制品的注射模塑方法中用于减少所述注塑制品中气泡形成的用途：

-由界面法制造并且具有 $1-10\text{cm}^3/10\text{min}$ (ISO1133, 300°C , 1.2kg) 的熔体体积速率 (MVR) 的芳族聚碳酸酯，

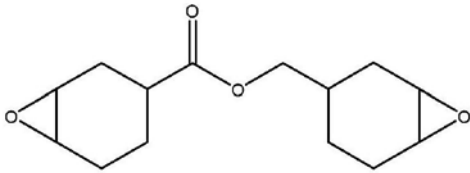
-基于所述聚碳酸酯组合物的重量计 0.01% 至 0.30% 的每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂，

-基于所述聚碳酸酯组合物的重量计 0.01% 至 0.30% 的衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯。

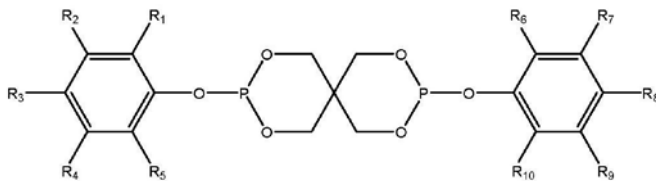
2. 根据权利要求1所述的用途，其中所述组合物不含有有机硅化合物。

3. 根据权利要求2所述的用途，其中所述环氧添加剂是羧酸酯环氧树脂，优选具有至多 600g/mol 的分子量的脂族环氧化物。

4. 根据权利要求1-3中任一项或多项所述的用途，其中所述环氧添加剂具有下式：



5. 根据权利要求1-4中任一项或多项所述的用途，其中所述酚系二亚磷酸酯是根据下式：



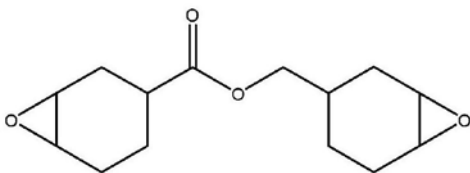
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_{10} 各自独立地表示氢或 C_{1-20} 有机基团。

6. 根据权利要求1-5中任一项或多项所述的用途，其中所述注塑制品是家具制品，优选家用或办公用家具制品，诸如桌子、椅子、凳子或沙发。

7. 包含以下的聚碳酸酯组合物在制造家具的注塑制品，优选家用或办公用家具制品，诸如桌子、椅子、凳子或沙发的注射模塑方法中的用途：

-由界面法制造并且具有 $1-10\text{cm}^3/10\text{min}$ (ISO1133, 300°C , 1.2kg) 的熔体体积速率 (MVR) 的芳族聚碳酸酯，

- $0.01-0.30\%$ 的具有下式的环氧添加剂，



- $0.01-0.30\%$ 的2,4-二枯基苯基季戊四醇二亚磷酸酯。

8. 根据权利要求1-6中任一项或多项的用途或根据权利要求7所述的用途，其中在注塑模具中所述聚碳酸酯组合物的至少一个流动长度为至少 50cm ，所述流动长度被定义为所述模具中注射的点与模具内壁之间的最短距离。

9. 根据权利要求6、7或8中任一项或多项所述的用途,其中所述家具制品是包括至少20、优选至少30、更优选至少40cm的座椅腿或凳腿的椅子或凳子。

10. 根据权利要求1-6或7-9中任一项或多项所述的用途,其中所述芳族聚碳酸酯具有根据ISO 1133 (300°C, 1.2kg) 测定的 $1-10\text{cm}^3/10\text{min}$ 的MVR。

11. 在包括至少50cm的至少一个流动长度的注塑模具中制造注塑制品的方法,所述流动长度被定义为所述模具中注射的点与模具内壁之间的最短距离,所述方法包括注射模塑包含以下的聚碳酸酯组合物:

-芳族聚碳酸酯,

-基于所述聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂,

-基于所述聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述注塑制品是家具制品,优选家用或办公用家具制品,诸如桌子、椅子、凳子或沙发。

13. 包括聚碳酸酯组合物或由聚碳酸酯组合物组成的制品,所述聚碳酸酯组合物包含:

-芳族聚碳酸酯,

-基于所述聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂,

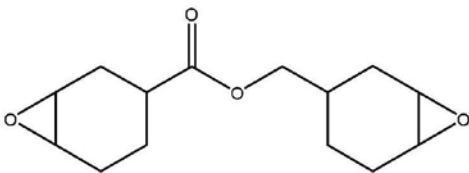
-基于所述聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯,

其中通过将所述组合物注射模塑来制造所述制品,并且其中在注塑模具中所述聚碳酸酯组合物的至少一个流动长度为至少50cm,所述流动长度被定义为所述模具中注射的点与模具内壁之间的最短距离。

14. 根据权利要求13所述的制品,其中所述聚碳酸酯组合物包含:

-由界面法制造并且具有 $1-10\text{cm}^3/10\text{min}$ (ISO1133, 300°C, 1.2kg) 的熔体体积速率 (MVR) 的芳族聚碳酸酯,

-0.01-0.30重量%的具有下式的环氧添加剂,



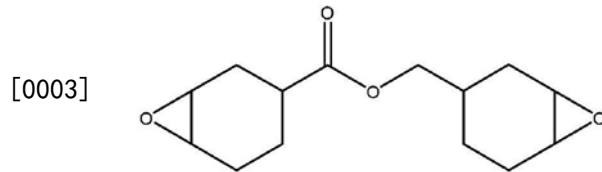
-0.01-0.30重量%的2,4-二枯基苯基季戊四醇二亚磷酸酯。

15. 根据权利要求13或14所述的制品,其中所述制品是家具的注塑制品,优选家用或办公用家具制品,诸如桌子、椅子、凳子或沙发,优选包括至少20、优选至少30、更优选至少40cm的座椅腿或凳腿的椅子或凳子。

聚碳酸酯组合物的用途

[0001] 本发明涉及包含芳族聚碳酸酯、0.01重量%至0.30重量%的每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂和0.01重量%至0.30重量%的衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯的聚碳酸酯组合物在制造注塑制品的注射模塑方法中的用途。

[0002] 本发明进一步涉及包含由界面法制造并具有 $1-10\text{cm}^3/10\text{min}$ (ISO 1133, 300°C , 1.2kg) 的熔体体积速率 (MVR) 的芳族聚碳酸酯, 和0.01-0.30重量%的具有下式的环氧添加剂,

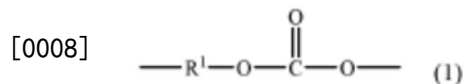


[0004] 以及0.01-0.30重量%的2,4-二枯基苯基季戊四醇二亚磷酸酯的聚碳酸酯组合物在注射模塑方法中的用途。

[0005] 本发明进一步涉及一种在包括至少50cm的至少一个流动长度的注塑模具中制造注塑制品的方法, 该流动长度被定义为模具中注射的点与模具内壁之间的最短距离。

[0006] 本发明进一步涉及一种包括聚碳酸酯组合物或由聚碳酸酯组合物组成的制品, 所述聚碳酸酯组合物包含芳族聚碳酸酯, 基于聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂, 和基于聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯。

[0007] 上述用途从现有技术中已知。例如, W02014/191942公开了一种由热塑性组合物成型的塑料制品, 所述热塑性组合物包含: 具有根据下式的重复结构碳酸酯单元的聚碳酸酯,



[0009] 其中 R^1 基团总数的至少60%含有芳族结构部分并且其余 R^1 为脂族、脂环族或芳族的; 聚碳酸酯通过界面聚合法由具有高于99.70重量%的有机纯度且具有以重量计低于150ppm的羟基含量的BPA单体来制备;

[0010] 基于热塑性组合物的总重量计0.01重量%至0.30重量%的每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂; 以及

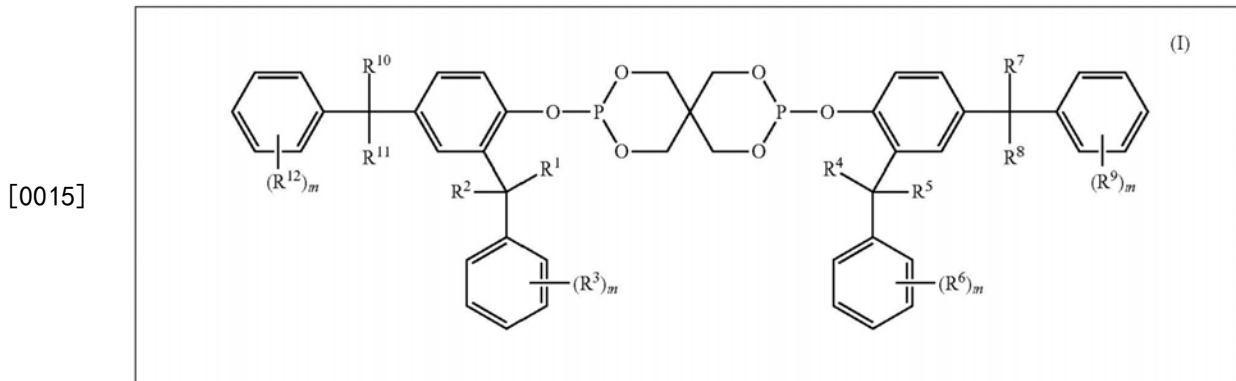
[0011] 基于热塑性组合物的总重量计0.01重量%至0.30重量%的衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯; 其中热塑性组合物具有低于2ppm的硫含量, 并且其中使用CIE光源D65和2.5mm厚的热塑性组合物的模塑板, 根据ISO 11664-4:2008 (E) /CIE S 0 14-4/E:2007测量, 在 130°C 热老化2000小时之后, 热塑性组合物展示低于2.0的dE (2000hr) 值。在该公布中的目标应用是透镜和光导, 并且W0 2014/191942的发明目的在于提供一种展示良好的初始颜色以及良好的长期颜色稳定性两者的聚碳酸酯组合物。

[0012] EP0885929公开了一种芳族聚碳酸酯组合物, 其具有改进的水解稳定性, 同时维持良好的加工性能, 并且其可在排放不足下 (underventing) 形成而不需要预干燥聚碳酸酯组合物, 所述组合物包含芳族聚碳酸酯和添加剂, 所述添加剂组合地包含至少一种双(芳烷基

苯基)季戊四醇二亚磷酸酯和至少一种具有高于255℃的起始温度的环氧树脂。

[0013] US2006/0263547公开了光漫射膜,制造其的方法和使用其的制品。在一个实施方案中,光漫射膜由包含以下的组合物形成:聚碳酸酯,亚磷酸酯稳定剂,环氧稳定剂,受阻酚稳定剂,以及具有约1.3至约1.7的折射率的光漫射颗粒。膜包括0至约0.5的遮盖力。在一个实施方案中,产生膜的方法包括将聚碳酸酯、亚磷酸酯稳定剂、环氧稳定剂和光漫射颗粒进行组合以形成结合体,并且将该结合体成型为膜。

[0014] US 2014/0350148公开了一种芳族聚碳酸酯树脂组合物,其包含:100质量份的芳族聚碳酸酯树脂(A),0.005至0.5质量份的由式(I)表示的亚磷酸酯化合物(B),和0.001至0.5质量份的脂环族环氧化合物(C),



[0016] 其中在式(I)中,

[0017] R1、R2、R4、R5、R7、R8、R10和R11各自独立地表示氢原子或可具有取代基的具有1至4个碳原子的烷基,R3、R6、R9和R12各自独立地表示选自由具有1至4个碳原子的烷基、具有6至12个碳原子的芳基和具有7至12个碳原子的芳烷基组成的组的基团,并且各m独立地表示0至3的整数。该文献进一步公开了其可能包括改性的有机硅化合物。更具体而言,公开了可根据需要将改性的有机硅化合物并入树脂组合物。所述改性的有机硅化合物具有选自烷氧基、乙烯基和苯基的官能团中的至少一者,并且优选为例如通过将选自甲氧基、乙烯基和苯基的基团中的至少一者引入有机硅化合物获得的含官能团的改性有机硅化合物(诸如有机硅氧烷)。改性的有机硅化合物有助于进一步改进组合物在其模塑时的热稳定性;例如,该化合物防止了外观损坏,诸如因模塑时热劣化所致的泛黄和银(银纹),和包含气泡。改性有机硅化合物的含量可优选酌情选自相对于100质量份的芳族聚碳酸酯树脂(A)计0.01至1质量份的范围。

[0018] US 4,066,611公开了一种稳定的聚碳酸酯组合物,其包含混合的芳族碳酸酯聚合物和稳定量的环状亚磷酸酯。组合物可另外含有诸如环氧化物或硅烷的助稳定剂。

[0019] US 2015/0070933公开了具有一个或多个塑性透光制品的照明设备,所述制品由包括具有根据下式的重复结构碳酸酯单元的聚碳酸酯的热塑性组合物成型:



[0021] 其中R¹基团总数的至少60%含有芳族结构部分,并且其余R¹为脂族、脂环族或芳族的。组合物还包括每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂和衍生自季戊四醇的酚系二

亚磷酸酯。使用CIE光源D65和2.5mm厚的热塑性组合物的模塑板,根据ISO11664-4:2008(E)/CIE S 014-4/E:2007测量,在130°C热老化2000小时之后,热塑性组合物展示低于1.5的dE(2000hr)值。

[0022] 在注射模塑过程中,循环时间可尤其受设定模具的温度影响。即,模具温度越低,注塑部件越快冷却至其尺寸稳定的温度,并且因此其可越快脱离模具。然而,对这一温度设定存在限制,因为过冷的模具可能产生不具有期望尺寸的模塑制品。例如,由于模具温度,待模塑的热塑性材料可能在模具被完全填充之前凝固。此外,由于热塑性材料的收缩,可能获得未准确对应于模具尺寸的模塑件。为了至少部分地克服该问题,可采用的对策是提高保持压力和/或注射模塑过程中施加保持压力的时间。然而,对于具有长流动长度的复杂模塑件,该对策的效率较低,因为在模具的注射点处引入保持压力。因此,特别是对于这类复杂的模塑件,始终存在尺寸准确度与注射模塑循环时间之间的权衡。

[0023] 在某些聚碳酸酯组合物、特别是包含衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯作为稳定剂的那些组合物的情况下存在的问题是,在对较复杂的部件注射模塑时,存在在模塑制品内形成气泡或空隙的风险。这类空隙是高度不期望的,因为它们使制品的美观受损,并且甚至可能影响其力学性质。在本发明的情形下,术语气泡和空隙可交换地使用。特别是在远离注射点的部分发现空隙的形成。在不希望受其约束的情况下,本发明人相信这是由于在注射模塑过程中这些远程位置附近模塑材料的压力相对较低。

[0024] 因为提高注射模塑压力并不总是可能的和/或并不非常有效,并且因为鉴于更长的循环时间而较不期望更高的模具温度,因此需要用于复杂注射模塑部件的不导致气泡形成的材料。

[0025] 因此,本发明涉及包含芳族聚碳酸酯的聚碳酸酯组合物在制造注塑制品的注射模塑方法中用于减少所述注塑制品中气泡形成的用途。

[0026] 本发明人已发现,包含芳族聚碳酸酯、0.01重量%至0.30重量%的每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂和0.01重量%至0.30重量%的衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯的组合物适合于该目的,并且相比于不具有这种材料组合的组合物,明显导致更少或甚至无气泡形成。

[0027] 因此,本发明涉及包含以下的聚碳酸酯组合物在制造注塑制品的注射模塑方法中用于减少所述注塑制品中气泡形成的用途:

[0028] -由界面法制造并且具有 $1-10\text{cm}^3/10\text{min}$ (ISO1133,300°C,1.2kg)的熔体体积速率(MVR)的芳族聚碳酸酯,

[0029] -基于聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂,

[0030] -基于聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯。优选聚碳酸酯组合物不含有有机硅化合物。

[0031] 更具体而言,优选本发明涉及上述用途,其中聚碳酸酯组合物不含有改性有机硅,其具有选自烷氧基、乙烯基和苯基的官能团中的至少一者,以及优选为例如通过将选自甲氧基、乙烯基和苯基的基团中的至少一者引入有机硅化合物获得的含官能团的改性有机硅化合物(诸如有机硅氧烷),并且其中改性有机硅化合物的含量优选相对于100质量份的芳族聚碳酸酯计在0.01至1质量份的范围内。

[0032] 因为气泡形成的问题对于更复杂的模塑件具有特定相关性,所以本发明具体而言可适用于其中在注塑模具中聚碳酸酯组合物的流动长度为至少50cm的模塑方法,该流动长度被定义为熔融的聚碳酸酯组合物在模具中从所述模具中注射的点起行进的距离。或者,参考实际模具,流动长度可被定义为模具中注射的点与模具内壁之间的最短距离。流动长度不限于单个几何平面中的长度。例如,如果模塑物是桌子并且模具的注射点对应于桌子的中部,则注射点到桌腿的最低部分的流动长度包括桌腿的长度以及桌腿起始点与桌子中心之间的距离。

[0033] 注塑制品可针对几乎任何应用来配置,诸如像,计算机和商用机外壳、诸如监视器的外壳,手持式电子装置外壳、诸如手机的外壳,电连接器,和照明器具的组件,装饰,家用电器,屋顶,温室,日光室,游泳池围墙,以及类似物。另外,热塑性组合物可用于诸如以下的应用:光源透镜或罩(包括发光二极管(LED)光源),光导,边光显示器面板,光学纤维,透明片材,漫射片材,显示器膜,或家具制品。

[0034] 优选注塑制品是家具制品,诸如椅子、凳子、沙发或桌子。家具制品可用于家庭或办公用途。家具制品可具有至少20cm、优选至少30cm、更优选至少40cm的座椅腿、凳腿或桌腿。在实施方案中,聚碳酸酯组合物的用途不包括用于玩具家具。

[0035] 如上文提及的,热塑性组合物包括芳族聚碳酸酯,意指在其骨架中具有芳族基团的聚碳酸酯。这类聚碳酸酯是本领域众所周知的,并且详细描述于例如WO 2014/191942中。根据本发明的聚碳酸酯可为均聚物或共聚物,优选均聚物。制造聚碳酸酯的方法不受限,并且根据界面法制造的聚碳酸酯和使用熔融法制造的聚碳酸酯均可适合于本发明。本发明在聚碳酸酯的分子量或分子量分布上不特别受限。然而,优选根据ISO 1133测定的熔体体积速率(MVR)为至多 $10\text{cm}^3/10\text{min}$ (300°C , 1.2kg)。优选MVR为0.1-10、更优选 $1-10\text{cm}^3/10\text{min}$ 。MVR可为2-9或 $5-9\text{cm}^3/10\text{min}$ 。

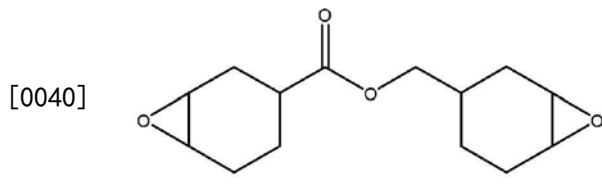
[0036] 考虑到更好的颜色,本文所述的聚碳酸酯优选由界面聚合制造。虽然界面聚合的反应条件可变化,但该方法通常涉及将诸如双酚A(BPA)的二羟基酚反应物溶解或分散于含水苛性钠或苛性钾中,将所得混合物加入不混溶水的溶剂介质,并且在例如8至12的受控pH条件下,在催化剂诸如三乙胺和/或相转移催化剂的存在下,使反应物与碳酸酯前体接触。最常使用的不混溶水的溶剂包括二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、甲苯和类似物。碳酸酯前体包括羰基卤化物,诸如羰基溴化物或羰基氯化物;或卤甲酸酯,诸如二羟基酚的双卤甲酸酯(例如,双酚A、氢醌或类似物的双氯甲酸酯),或二醇的双卤甲酸酯(例如,乙二醇、新戊二醇、聚乙二醇或类似物的双卤甲酸酯)。还可使用包含前述碳酸酯前体类型中的至少一者的组合。在被称为光气化反应的一种形成碳酸酯键的界面聚合反应中,光气也可为碳酸酯前体。优选使用双酚A和光气的界面聚合来制造本发明的聚碳酸酯。

[0037] 本发明的组合物包含基于组合物的重量计0.01-0.30重量%的每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂。优选地,环氧添加剂是羧酸酯环氧树脂,更优选每分子具有至少两个环氧基团并且分子量低于 600g/mol 的脂族环氧化物。可用作添加剂的环氧化合物包括:环氧改性的丙烯酸类低聚物或聚合物(诸如苯乙烯丙烯酸酯-环氧聚合物,由例如以下的组合制备:取代或未取代的苯乙烯,诸如苯乙烯或4-甲基苯乙烯; C_{1-22} 烷基醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,诸如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或类似物;和环氧官能化的丙烯酸酯,诸如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸2-(3,4-

环氧环己基)乙酯、甲基丙烯酸2-(3,4-环氧环己基)乙酯或类似物),或基于环脂族环氧化物的环氧羧酸酯低聚物(诸如像3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯,或类似物)。

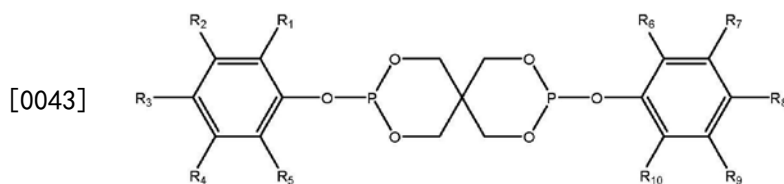
[0038] 环氧添加剂可包含另外的官能团,诸如羟基、羧酸、羧酸酯和类似物。可存在多于一种官能团。环氧稳定剂的特定实例包括:环氧化大豆油,环氧化亚麻籽油,苯基缩水甘油基醚,烯丙基缩水甘油基醚,叔丁基苯基缩水甘油基醚,3,4-环氧环己基甲基-3,4'-环氧环己基甲酸酯,3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3',4'-环氧-6'-甲基环己基甲酸酯,2,3环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基甲酸酯,4-(3,4-环氧-5-甲基环己基)丁基-3',4'-环氧环己基甲酸酯,3,4-环氧环己基氧化乙烯,环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯,3,4环氧-6-甲基环己基甲基-6'甲基环己基甲酸酯,双酚A缩水甘油基醚,四溴双酚A缩水甘油基醚,邻苯二甲酸二缩水甘油酯,六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯,双环氧二环戊二烯基醚,双环氧乙二醇,双环氧环己基己二酸酯,二环氧丁二烯,四苯基环氧化乙烯,环氧邻苯二甲酸辛酯,环氧化聚丁二烯,3,4-二甲基-1,2-环氧环己烷,3,5-二甲基-1,2-环氧环己烷,3-甲基-5叔丁基-1,2-环氧环己烷,十八烷基-2,2-二甲基3,4-环氧环己基甲酸酯,N-丁基-2,2-二甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯,环己基-2-甲基-3,4环氧环己基甲酸酯,N-丁基-2-异丙基-3,4环氧-5-甲基环己基甲酸酯,十八烷基-3,4环氧环己基甲酸酯,2-乙基己基-3',4'环氧环己基甲酸酯,4,6-二甲基-2,3环氧环己基-3',4'-环氧环己基甲酸酯,4,5环氧四氢邻苯二甲酸酐,3-叔丁基-4,5环氧四氢邻苯二甲酸酐,二乙基-4,5-环氧-顺式1,2-环己基二甲酸酯,以及二-正丁基-3-叔丁基-4,5-环氧-顺式-1,2-环己基二甲酸酯。环氧化合物可单独或组合使用。在这些之中,可使用环氧羧酸酯,诸如脂环族环氧羧酸酯(例如,3,4-环氧环己基甲基-3'4'-环氧环己基甲酸酯)。

[0039] 优选环氧添加剂是羧酸酯环氧树脂,并且更优选环氧添加剂是包括根据下式的羧酸酯二环氧化物的羧酸酯环氧树脂:



[0041] 具体的市售可得的示例性环氧官能化稳定剂包括由CT、Danbury的Union Carbide公司(Dow Chemical的子公司)供应的环脂族环氧树脂ERL-4221;和可从WI、Sturtevant的BASF公司购得的环氧官能丙烯酸类(共)聚合物,诸如**JONCRYL®** ADR-4300和**JONCRYL®** ADR-4368。环氧添加剂可以不同的量来使用,例如基于热塑性组合物的重量计0.01至0.25重量%,更明确而言0.02重量%至0.10重量%。

[0042] 热塑性组合物还包含基于组合物的重量计0.01-0.30重量%的衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯。优选酚系二亚磷酸酯是根据下式的化合物:



[0044] 其中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉和R₁₀各自独立地表示氢或C₁₋₂₀有机基团。在一些

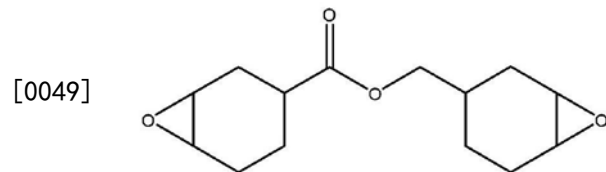
实施方案中,酚苯基上氧所连接的位置例如在邻位和对位处受阻。就上式而言,例如,在一些实施方案中, R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_9 和 R_{10} 为H,并且 R_1 、 R_3 、 R_6 和 R_8 各自独立地表示 C_{1-20} 有机基团,更明确而言4至13个碳原子的烷芳基,诸如枯基(例如,双(2,4-二枯基)季戊四醇二亚磷酸酯)。酚系二亚磷酸酯的实例公开于US5,364,895、US5,438,086、US6,613,823中,所述专利的公开内容以引用的方式整体并入本文。酚系二亚磷酸酯还可商购,例如以Doverphos*商标、例如Doverphos*S-9228和从ADK palmarole(例如ADK STAB PEP-36)商购。酚系二亚磷酸酯优选(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

[0045] 酚系二亚磷酸酯可以不同的含量存在于热塑性组合物中,例如基于热塑性组合物的重量计0.02重量%至0.30重量%,更明确而言0.05重量%至0.15重量%。

[0046] 在一个方面中,本发明涉及包含以下的聚碳酸酯组合物在制造家具制品的注射模塑方法中的用途:

[0047] -由双酚A和光气的界面聚合制造并且具有 $1-10\text{cm}^3/10\text{min}$ (ISO1133, 300°C , 1.2kg)的熔体体积速率(MVR)的芳族聚碳酸酯,

[0048] -0.01-0.30重量%的具有下式的环氧添加剂,



[0050] -0.01-0.30重量%的(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

[0051] 优选聚碳酸酯组合物不含有有机硅化合物、特别是不含有改性的有机硅化合物。

[0052] 术语家具应被理解为包括家用和办公用家具,因此不包括玩具家具。在本发明的这个方面中,(家用和/或办公用)家具制品可为桌子、椅子、凳子、沙发、橱柜和类似物。因为家具制品是家用或办公用家具制品,所以桌腿或座椅腿优选为至少30cm、更优选至少50cm,沙发高度为至少30cm,且橱柜高度为至少30cm。

[0053] 在用于模塑聚碳酸酯组合物的注塑模具中,流动长度优选为至少50cm,流动长度被定义为熔融的聚碳酸酯组合物在模具中从所述模具中注射的点起行进的距离。或者,参考实际模具,术语流动长度可被定义为模具中注射的点与模具内壁之间的最短距离。在优选实施方案中,流动长度为至少60cm、至少70cm、至少80cm、至少90cm或至少100cm。技术人员将理解的是,模具将具有多种流动长度。因此,模具可具有短于和长于50cm的流动长度。明确而言,本发明涉及具有长于50cm的至少一个流动长度的模具。

[0054] 为了避免怀疑,通过注射模塑制造的制品是由聚碳酸酯组合物组成的制品。然而,应理解和意识到的是,任何家具制品可与另外的材料的另外的部件进行组合。例如,如果制品是椅子,则椅子可具有用橡胶或织物材料填塞的臂腿。同样地,座椅腿或桌腿的外部件可被提供有用于保护桌子、椅子、凳子或沙发在其上使用的表面或者一条或两条腿的构件。例如,橡胶垫可位于腿的外边缘上以实现保护。

[0055] 热塑性组合物还可包含另外的添加剂,诸如增强剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂(包括紫外(UV)光稳定剂)、塑化剂、润滑剂、脱模剂、抗静电剂、表面效应添加剂、辐射稳定剂、阻燃剂和抗滴落剂。还可使用添加剂的组合。

[0056] 热塑性组合物可进一步含有着色剂,以实现特定的目标颜色空间值。着色剂包括

例如葱醌, 茈, 茈酮, 阴丹酮, 喹吡啶酮, 咕吨, 噁嗪, 噁唑啉, 噁吨, 靛青, 硫靛, 萘酰亚胺, 菁, 咕吨, 甲川, 内酯, 香豆素, 双苯并噁唑基噁吩 (BBOT), 萘四羧酸类衍生物, 单偶氮和双偶氮染料, 三芳基甲烷, 氨基酮, 双(苯乙烯基)联苯基衍生物, 和类似物, 以及包含前述着色剂中的至少两者的组合。

[0057] 着色剂的量取决于制品的目标颜色性质, 一种或多种着色剂的光谱吸收性质, 以及热塑性组合物中聚碳酸酯和任何其他材料或添加剂的固有颜色性质。该量可变化, 前提是其保持低于L*降到目标规格(在一些实施方案中95.65的L*值, 在一些实施方案中95.75的L*值, 并且在一些实施方案中98.85的L*值)以下所处的水平。L*值是使用CIE光源D65和2.5mm厚的热塑性组合物的模塑板, 根据ISO11664-4:2008 (E) /CIE S 014-4/E:2007测定的CIELAB 1976颜色空间值。

[0058] 着色剂的示例量可为每100重量份的聚碳酸酯树脂0.00005至0.01重量份。

[0059] 在又一个方面中, 本发明涉及一种在包括至少50cm的至少一个流动长度的注塑模具中制造注塑制品的方法, 流动长度被定义为模具中注射的点与模具内壁之间的最短距离, 所述方法包括注射模塑包含以下的聚碳酸酯组合物:

[0060] -芳族聚碳酸酯,

[0061] -基于聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂,

[0062] -基于聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯。

[0063] 该方法的优选实施方案类似于如本文所公开的用途的优选实施方案。即, 以举例方式, 注塑制品优选家具制品, 优选家用或办公用家具制品, 诸如桌子、椅子、凳子或沙发。

[0064] 同样地, 优选聚碳酸酯组合物不含有有机硅化合物、特别是不含有改性的有机硅化合物。

[0065] 在又一个方面中, 本发明涉及包括聚碳酸酯组合物或由聚碳酸酯组合物组成的制品, 所述聚碳酸酯组合物包含:

[0066] -芳族聚碳酸酯,

[0067] -基于聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的每分子具有至少两个环氧基团的环氧添加剂,

[0068] -基于聚碳酸酯组合物的重量计0.01重量%至0.30重量%的衍生自季戊四醇的酚系二亚磷酸酯,

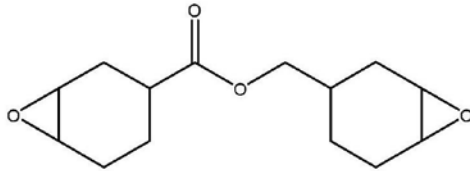
[0069] 其中通过将所述组合物注射模塑来制造制品, 并且其中在注塑模具中聚碳酸酯组合物的至少一个流动长度为至少50cm, 流动长度被定义为模具中注射的点与模具内壁之间的最短距离。

[0070] 制品的优选实施方案类似于如本文所公开的用途的优选实施方案。以举例方式, 制品优选包括聚碳酸酯组合物或由聚碳酸酯组合物组成, 所述聚碳酸酯组合物包含:

[0071] -由界面法制造并且具有 $1-10\text{cm}^3/10\text{min}$ (ISO1133, 300°C , 1.2kg) 的熔体体积速率 (MVR) 的芳族聚碳酸酯,

[0072] -0.01-0.30重量%的具有下式的环氧添加剂,

[0073]



[0074] -0.01-0.30重量%的2,4-二枯基苯基季戊四醇二亚磷酸酯。

[0075] 制品优选为注射模塑的家具制品,诸如家用或办公用家具制品,诸如桌子、椅子、凳子或沙发,优选包括至少20、优选至少30、更优选至少40cm的座椅腿或凳腿的椅子或凳子。

实施例

[0076] 使用以下材料:

[0077]

PC	用界面法制备的聚碳酸酯均聚物,具有约 30,000 g/mol 的分子量(使用 PC 标准物的 GPC), 6 g/10 min 的 MFR (ISO1133, 300℃, 1.2 kg)
CAEP	环脂族环氧树脂, 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯
TDP	Irgaphos 168, 三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯
S-9228	Doverphos S-9228, 双(2,4-二枯基)季戊四醇二亚磷酸酯
脱模剂(Release)	二季戊四醇的棕榈酸/硬脂酸(50/50)酯

[0078] 使用制造拉力试棒的试件的定制模具,将所有实施例的组合物模塑成测试部件。图1和2示意性地显示出包括拉力试棒2a和2b以及流道3、2a和2b的试件。在注射模塑过程中,聚碳酸酯组合物沿着如经由箭头指示的方向流动。图2中引入流道3的顶部对应于熔融聚碳酸酯组合物被注入模具的位置。换言之,该点是聚碳酸酯组合物的注射点。引入流道3连接至流道2a和2b,如图1和2中示意性显示的。流道2a和2b以及拉力试棒4a和4b的尺寸相同。流道3和2a的组合长度等于流道3和2b的组合长度,并且为约190mm。流道3的直径在注射点处为5.9mm,并且在分成流道2a和2b的点处为7.7mm。流道2a和2b具有平锥截面形状,其中直基底具有8.1mm的宽度和5.5mm的高度。锥体处直径为约7.5mm。拉力试棒4a和4b具有4mm的标准厚度,并且满足ISO 527-2标准的要求。

[0079] 以300℃的熔融温度进行注射模塑,并且模具温度被设定在70℃。注射压力保持相对较低,但足以完全填充模具。不施加保持压力。发现这些条件模拟了在用于诸如像凳子腿的复杂部件的模具的外端附近施加的压力条件。目测检查试件是否存在空隙。

[0080] 下表显示出所制造的样品。

[0081]

	CE1	CE2	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
PC	99.55	99.50	99.49	99.48	99.47	99.46	99.45	99.42	99.40
CAEP		0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.08	0.10

TPP	0.05								
S-9228		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
脱模剂	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
空隙	+	+	+/-	-	-	-	-	-	-

[0082] 组分的量是基于组合物计的重量百分数。“+”指示材料中存在空隙，而“-”指示未观察到空隙。

[0083] 如表中所表明的，二亚磷酸酯S-9228和CAEP的组合产生了不含有空隙的模塑件或至少其中空隙形成被降至最低的模塑件。就实施例1而言，观察到一些样品包含空隙，而其他样品不包含。

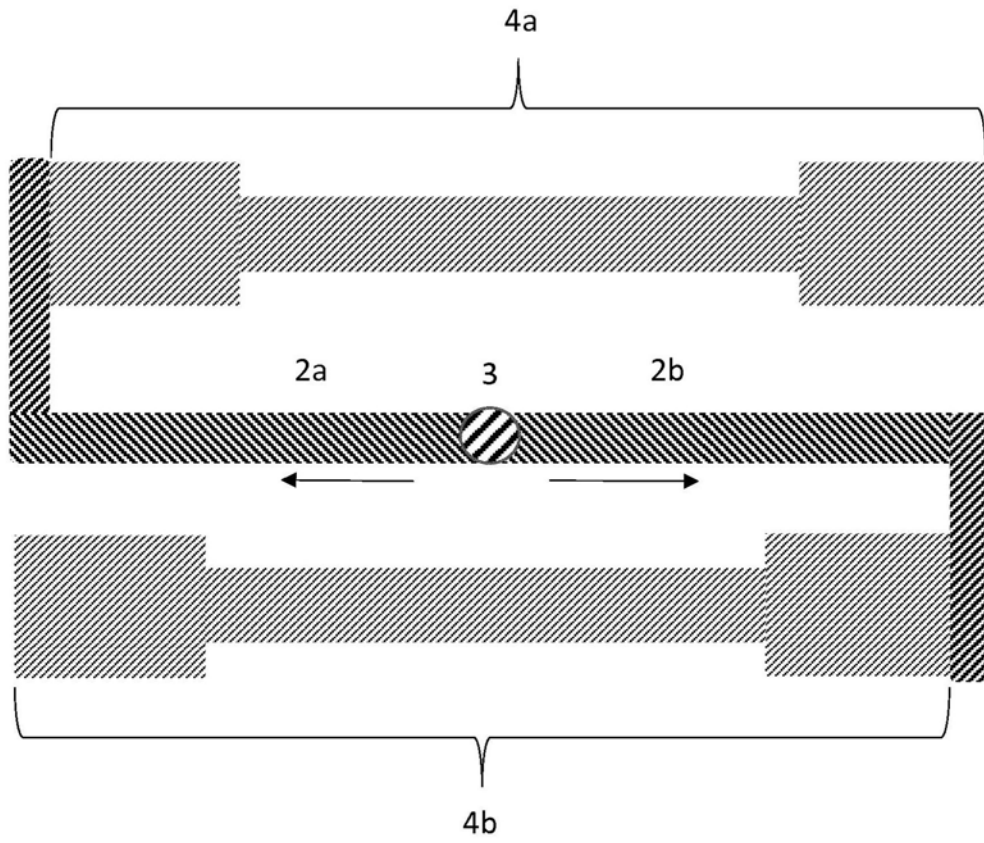


图1

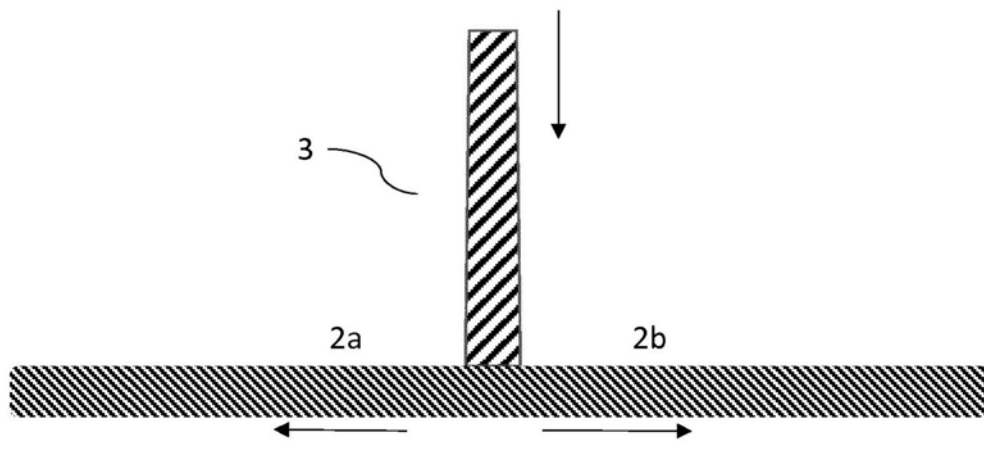


图2