



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104583316 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201380026875. 2

(22) 申请日 2013. 05. 24

(30) 优先权数据

61/651, 487 2012. 05. 24 US

61/651, 481 2012. 05. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 11. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/054325 2013. 05. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/175456 EN 2013. 11. 28

(71) 申请人 沙特基础创新塑料 IP 私人有限责任公司

地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72) 发明人 宋士杰 郑芸 程玉男

(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 余刚 张英

(51) Int. Cl.

C08L 69/00(2006. 01)

权利要求书3页 说明书30页

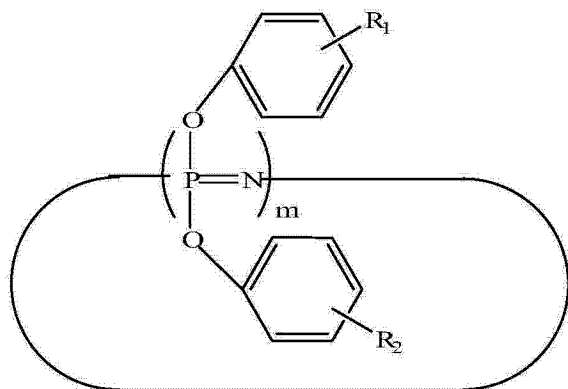
(54) 发明名称

阻燃聚碳酸酯组合物、其制造方法和包含其的制品

(57) 摘要

本文公开了阻燃组合物,包含:聚碳酸酯;5至10重量百分数的聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物;其中,聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物包含大于10重量百分数的量的聚硅氧烷,并且其中,聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物的分子量大于或等于25,000克/摩尔;5至20重量百分数的支链聚碳酸酯;5至60重量百分数的增强填料;和1至15重量百分数的磷腈化合物。本文还公开了包括以下的方法:共混聚碳酸酯;5至10重量百分数的聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物;5至20重量百分数的支链聚碳酸酯;5至60重量百分数的增强填料;其中,增强填料是玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、或包括上述增强填料中的至少一种的组合;和1至15重量百分数的磷腈化合物;以及挤出阻燃组合物。

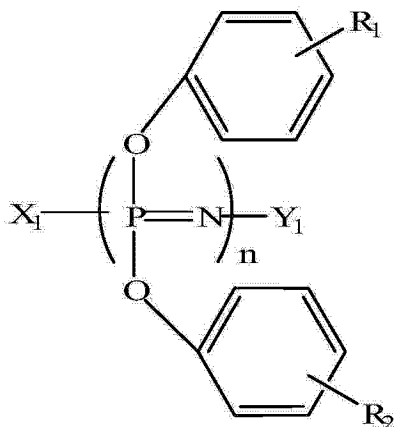
1. 一种阻燃组合物,包含:
聚碳酸酯;
5 至 10 重量百分数的聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物;其中,所述聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物包含大于 10 重量百分数的量的聚硅氧烷,并且其中所述聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物的分子量大于或等于 25,000 克/摩尔;
5 至 20 重量百分数的支链聚碳酸酯;
5 至 60 重量百分数的增强填料;和
1 至 15 重量百分数的磷腈化合物。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,所述聚碳酸酯是具有 15,000 至 60,000 克/摩尔的分子量的直链聚合物。
3. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,所述聚碳酸酯是共聚碳酸酯。
4. 根据权利要求 3 所述的阻燃组合物,其中,共聚碳酸酯共聚物包含第一聚碳酸酯共聚物和第二聚碳酸酯共聚物;其中,基于所述阻燃组合物的总重量,所述第一聚碳酸酯共聚物和所述第二聚碳酸酯共聚物各自分别以约 15wt% 至约 70wt% 的量存在。
5. 根据权利要求 4 所述的阻燃组合物,其中,所述第一聚碳酸酯共聚物包含 3 至 8 摩尔百分数的衍生自癸二酸的聚酯,并且其中,所述第一聚碳酸酯共聚物具有 15,000 至 28,000 道尔顿的分子量以及基于所述阻燃组合物的总重量以 20 至 55 重量百分数的量存在。
6. 根据权利要求 4 所述的阻燃组合物,其中,所述第二聚碳酸酯共聚物包含 7 至 12 摩尔百分数的衍生自癸二酸的聚酯,并且其中,所述第一聚碳酸酯共聚物具有 30,000 至 45,000 道尔顿的分子量以及基于所述阻燃组合物的总重量以 10 至 35 重量百分数的量存在。
7. 根据权利要求 1 所述的阻燃组合物,基于所述阻燃组合物的总重量,聚硅氧烷-碳酸酯共聚物以 15 至 25 重量百分数的量存在,并且其中,所述聚硅氧烷的重均分子量是使用凝胶渗透色谱利用双酚 A 聚碳酸酯绝对分子量标准测量的 25,000 至 30,000 道尔顿。
8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的阻燃组合物,包含 3 至 10 重量百分数的所述磷腈化合物。
9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的组合物,其中,所述增强填料是玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、晶须、玻璃片、矿物填料、或包括上述增强填料中的至少一种的组合。
10. 根据权利要求 1 所述的组合物,进一步包含矿物填料。
11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的组合物,其中,所述矿物填料是滑石。
12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的组合物,其中,所述阻燃剂是磷腈,所述磷腈具有式 (30) 的结构:



(30),

其中, m 代表 3 至 25 的整数, R₁和 R₂相同或不同并且独立地是氢、卤素、C₁₋₁₂烷氧基、C₁₋₁₂烷基、芳烷基或芳烷基。

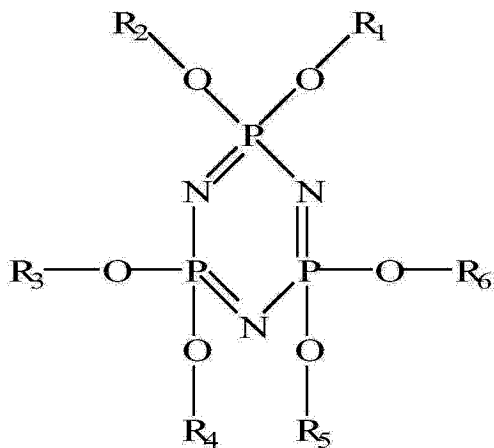
13. 根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的组合物,其中,所述磷腈化合物具有式 (31) 的结构:



(31),

其中, X¹代表 -N = P(OPh)₃基团或 -N = P(O)OPh 基团, Y¹代表 -P(O)Ph₄基团或 -P(O)(OPh)₂基团, n 代表 3 至 10000 的整数, Ph 代表苯基基团, R₁和 R₂相同或不同并且独立地是氢、卤素、C₁₋₁₂烷氧基、芳烷基或 C₁₋₁₂烷基。

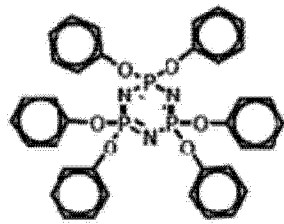
14. 根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的组合物,其中,所述磷腈化合物具有式 (33) 的结构:



(33),

其中, R₁至 R₆能够相同或不同并且能够是芳基基团、稠合的芳基基团、芳烷基基团、C₁₋₁₂烷氧基、C₁₋₁₂烷基、或它们的组合。

15. 根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的组合物,其中,所述磷腈化合物具有式 (34) 的结构:



(34)。

16. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,苯氧基磷腈化合物是苯氧基环三磷腈、八苯氧基环四磷腈、十苯氧基环五磷腈、或包括上述苯氧基磷腈化合物中的至少一种的组合。

17. 根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的组合物,其中,所述磷腈化合物是交联的苯氧基磷腈。

18. 根据权利要求 1 至 17 中任一项所述的组合物,其中,当在 300°C 的温度和 2.16 千克的力根据 ASTM D1238 测量时,所述组合物显示 6 至 30 立方厘米 /10 分钟的熔体粘度。

19. 根据权利要求 1 至 17 中任一项所述的组合物,其中,当根据 ASTM D256 测量时,所述组合物显示 90 至 300 焦耳 / 米的缺口悬臂梁冲击强度。

20. 根据权利要求 1 至 17 中任一项所述的组合物,其中,当根据 UL-94 测试时,所述组合物在 1.0 毫米的厚度显示小于 60 秒的火焰熄灭时间。

21. 一种方法,包括:

共混聚碳酸酯;5 至 10 重量百分数的聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物;5 至 20 重量百分数的支链聚碳酸酯;5 至 60 重量百分数的增强填料;其中,所述增强填料是玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、或包括上述增强填料中的至少一种的组合;和 1 至 15 重量百分数的磷腈化合物;以及,

挤出阻燃组合物。

22. 根据权利要求 17 所述的方法,进一步包括模制组合物。

23. 由权利要求 1 所述的组合物制成的制品。

阻燃聚碳酸酯组合物、其制造方法和包含其的制品

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请要求 2012 年 5 月 24 日提交的美国临时申请号 61/651, 481 和 2012 年 5 月 24 日提交的美国临时申请号 61/651, 487 的优先权, 通过引用将二者的全部内容结合于此。

技术领域

[0003] 本公开涉及阻燃聚碳酸酯组合物、其制造方法, 并且涉及包含其的制品。

背景技术

[0004] 在电子和电气设备如笔记本个人电脑、电子书、和平板个人电脑中, 金属主机面板被重量更轻并且提供稳健组合的机械性能的材料取代。这些更轻的材料导致节省重量、节省成本、并且能够制造复杂的设计。当这些更轻的材料可以用于制造具有较薄截面厚度的面板时, 期望改善材料的延展性以防止其断裂。还期望的是改善材料的阻燃性以降低与火相关的危害。

发明内容

[0005] 本文公开了阻燃组合物, 包含: 10 至 90 重量百分数的直链聚碳酸酯; 5 至 50 重量百分数的聚硅氧烷 - 聚碳酸酯共聚物; 其中, 聚硅氧烷 - 聚碳酸酯共聚物包含 10 重量百分数或更多的聚硅氧烷, 并且其中, 聚硅氧烷的分子量是 30, 000 克 / 摩尔或更高; 和 1 至 20 重量百分数的磷腈化合物; 其中, 所有重量百分数是基于组合物的总重量。

[0006] 本文还公开了包括以下的方法: 共混 10 至 90 重量百分数的直链聚碳酸酯; 5 至 50 重量百分数的聚硅氧烷 - 聚碳酸酯共聚物; 其中, 聚硅氧烷 - 聚碳酸酯共聚物包含 10 重量百分数或更多的聚硅氧烷, 并且其中, 聚硅氧烷的分子量是 30, 000 克 / 摩尔或更高; 和 1 至 20 重量百分数的磷腈化合物; 其中, 所有重量百分数是基于组合物的总重量; 以形成阻燃组合物; 其中, 所有重量百分数是基于组合物的总重量。

具体实施方式

[0007] 本文公开的是显示延展性及超薄壁阻燃性的合适组合的阻燃聚碳酸酯组合物。该阻燃聚碳酸酯组合物在电磁光谱的可见波长区域是不透明的。

[0008] 本文还公开的是制造不透明的阻燃聚碳酸酯组合物的方法。该阻燃聚碳酸酯组合物包含聚碳酸酯组合物、磷腈低聚物、聚硅氧烷 - 聚碳酸酯共聚物、和 / 或矿物填料、和抗滴落剂。阻燃聚碳酸酯组合物显示了性能的有利组合, 使它在电子商品如笔记本个人电脑、电子书、平板个人电脑等中是有用的。

[0009] 在实施方式中, 聚碳酸酯组合物包含聚碳酸酯均聚物和聚硅氧烷 - 聚碳酸酯共聚物 (也称为聚硅氧烷 - 碳酸酯共聚物)。用作均聚物的聚碳酸酯可以是直链聚合物、支链聚合物、或它们的组合。

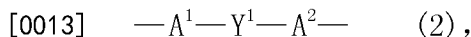
[0010] 术语“聚碳酸酯组合物”、“聚碳酸酯”和“聚碳酸酯树脂”是指具有式 (1) 的重复

结构碳酸酯单元的组合物：

[0011]

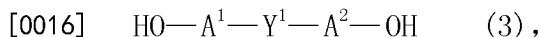


[0012] 其中，至少 60 百分数的总数的 R¹ 基团可以包含芳香族有机基团，并且其余量是脂肪族或脂环族、或芳香族基团。在式 (1) 的碳酸酯单元中的 R¹ 可以是 C₆-C₃₆ 芳香族基团，其中，至少一个部分是芳香族。每个 R¹ 可以是芳香族有机基团，例如，式 (2) 的基团：



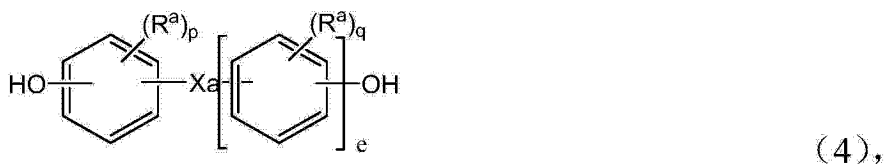
[0014] 其中，A¹ 和 A² 中的每个是单环的二价芳基基团，并且 Y¹ 是具有分离 A¹ 和 A² 的一个或两个原子的桥联基团。例如，一个原子可以分离 A² 和 A¹，这些基团的示例性实例包括 -O-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(O)-、亚甲基、环己基-亚甲基、2-[2.2.1]-双环庚叉基、乙叉基、异丙叉基、新戊叉基、环己叉基、环十五烷叉基、环十二烷叉基和金刚烷叉基。Y¹ 的桥联基团可以是烃基团或饱和的烃基团如亚甲基、环己叉基、或异丙叉基。

[0015] 可以由具有式 HO-R¹-OH 的二羟基化合物制备聚碳酸酯，其中，如上针对式 (1) 定义 R¹。式 HO-R¹-OH 包括式 (3) 的双酚化合物：



[0017] 其中，Y¹、A¹、和 A² 如以上所描述。例如，一个原子可以分离 A¹ 和 A²。每个 R¹ 可以包括通式 (4) 的双酚化合物：

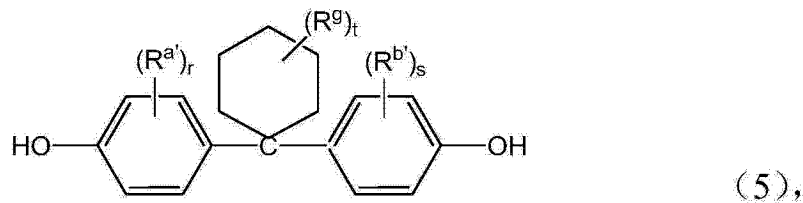
[0018]



[0019] 其中，X_a 是连接两个羟基取代的芳香族基团的桥联基团，其中，每个 C₆ 亚芳基基团的桥联基团和羟基取代基在 C₆ 亚芳基基团上彼此处于邻位、间位、对位（尤其是对位）。例如，桥联基团 X_a 可以是单键、--O--、--S--、--C(O)--、或 C₁₋₁₈ 有机基团。C₁₋₁₈ 有机桥联基团可以是环状或非环状、芳香族或非芳香族、并且能够进一步包含杂原子如卤素、氧、氮、硫、硅、或磷。C₁₋₁₈ 有机基团可以布置为使连接至其的 C₆ 亚芳基基团各自连接至 C₁₋₁₈ 有机桥联基团的相同的烷叉基碳或连接至不同的碳。R^a 和 R^b 可以各自代表卤素、C₁₋₁₂ 烷基基团、或它们的组合。例如，R^a 和 R^b 可以各自是与每个亚芳基基团上的羟基基团处于间位的 C₁₋₃ 烷基基团，尤其是甲基。下标 (e) 是 0 或 1。数 p 和 q 各自独立地是 0 至 4 的整数。将要理解的是，当 p 或 q 小于 4 时，氢填充任何可用的碳价。

[0020] X_a 可以是取代或未取代的 C₃₋₁₈ 环烷叉基、式 --C(R^c)(R^d)-- 的 C₁₋₂₅ 烷叉基，其中，R^c 和 R^d 各自独立地是氢、C₁₋₁₂ 烷基、C₁₋₁₂ 环烷基、C₇₋₁₂ 芳烷基、C₁₋₁₂ 杂烷基、或 C₇₋₁₂ 环状杂芳烷基、或式 --C(=R^e)-- 的基团，其中，R^e 是二价的 C₁₋₁₂ 烃基团。这可以包括亚甲基、环己基亚甲基、乙叉基、新戊叉基、异丙叉基、2-[2.2.1]-双环庚叉基、环己叉基、环戊叉基、环十二烷叉基和金刚烷叉基。其中 X_a 是取代的环烷叉基的具体实例是式 (5) 的环己叉基桥联的、烷基取代的双酚：

[0021]



[0022] 其中 R^a 和 R^b 各自独立地是 C_{1-12} 烷基, R^g 是 C_{1-12} 烷基或卤素, r 和 s 各自独立地是 1 至 4, 并且 t 是 0 至 10。 R^a 和 R^b 可以与环己叉基桥联基团处于间位。当包括适当数目的碳原子时, 取代基 R^a 、 R^b 和 R^g 可以是直链、环状、双环、支链、饱和或不饱和的。例如, R^g 可以各自独立地是 C_{1-4} 烷基, R^g 是 C_{1-4} 烷基, r 和 s 各自是 1, 并且 t 是 0 至 5。在另一个实施例中, R^a 、 R^b 和 R^g 可以各自是甲基, r 和 s 各自是 1, 并且 t 是 0 或 3。环己叉基桥联的双酚可以是 2 摩尔的邻甲酚与 1 摩尔的环己酮的反应产物。在另一个实例中, 环己叉基桥联的双酚可以是两摩尔的甲酚与一摩尔的氢化异佛尔酮 (例如, 1, 1, 3- 三甲基 -3- 环己烷 -5- 酮) 的反应产物。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, 可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。由 Bayer 有限责任公司提供 APEC* 商标名称的含环己基双酚的聚碳酸酯或包括上述中的至少一种与其他双酚聚碳酸酯的组合物。

[0023] 在一个实施方式中, X_a 是 C_{1-18} 亚烷基基团、 C_{3-18} 环亚烷基基团、稠合的 C_{6-18} 环亚烷基基团、或式 $--B_1-W-B_2--$ 的基团, 其中, B_1 和 B_2 是相同或不同的 C_{1-6} 亚烷基基团, 并且 W 是 C_{3-12} 环烷叉基 (亚环烷基, cycloalkylene) 基团或 C_{6-16} 亚芳基基团。

[0024] 在另一个实例中, X_a 可以是式 (6) 的取代 C_{3-18} 环烷叉基:

[0025]



[0026] 其中, R^r 、 R^p 、 R^q 、和 R^t 独立地是氢、卤素、氧、或 C_{1-12} 有机基团; I 是直键 (direct bond)、碳、或二价氧、硫、或 $-N(Z)-$, 其中, Z 是氢、卤素、羟基、 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷氧基、 C_{6-12} 芳基、或 C_{1-12} 酰基; h 是 0 至 2, j 是 1 或 2, i 是 0 或 1 的整数, 并且 k 是 0 至 3 的整数, 条件是 R^r 、 R^p 、 R^q 、和 R^t 中的至少两个一起是稠合的环脂肪族、芳香族、或杂芳香族环。应当理解的是, 当稠环是芳香族的时, 式 (5) 中所示的环在环稠合的接合处将具有不饱和的碳-碳键。当 i 是 0, h 是 0, 并且 k 是 1 时, 如式 (5) 中所示的环包含 4 个碳原子; 当 i 是 0, h 是 0, 并且 k 是 2 时, 所示的环包含 5 个碳原子, 并且当 i 是 0, h 是 0, 并且 k 是 3 时, 环包含 6 个碳原子。在一个实例中, 两个相邻的基团 (例如, R^q 和 R^t 一起) 形成芳香族基团, 并且在另一个实施方式中, R^q 和 R^t 一起形成一个芳香族基团, 并且 R^r 和 R^p 一起形成第二个芳香族基团。当 R^q 和 R^t 一起形成芳香族基团时, R^q 可以是双键的氧原子, 即酮。

[0027] 具有式 $HO-R^1-OH$ 的其他有用的二羟基化合物包括式 (7) 的芳香族二羟基化合物:

[0028]



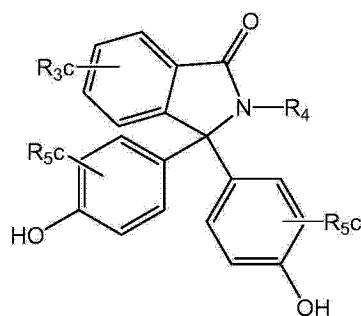
[0029] 其中,每个 R^b 独立地是卤素原子、 C_{1-10} 烷基如 C_{1-10} 烷基基团、卤素取代的 C_{1-10} 烷基如卤素取代的 C_{1-10} 烷基基团,并且 n 是 0 至 4。卤素通常是溴。

[0030] 双酚类二羟基芳香族化合物可以包括以下:4,4'-二羟基联苯、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)二苯基甲烷、双(4-羟基苯基)-1-萘基甲烷、1,2-双(4-羟基苯基)乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、2-(4-羟基苯基)-2-(3-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)苯基甲烷、2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷、1,1-双(羟基苯基)环戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)异丁烯、1,1-双(4-羟基苯基)环十二烷、反式-2,3-双(4-羟基苯基)-2-丁烯、2,2-双(4-羟基苯基)金刚烷、(α , α' -双(4-羟基苯基)甲苯、双(4-羟基苯基)乙腈、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-乙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-正丙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-异丙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-仲丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-环己基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-烯丙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-甲氧基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)六氟丙烷、1,1-二氯-2,2-双(4-羟基苯基)乙烯、1,1-二溴-2,2-双(4-羟基苯基)乙烯、1,1-二氯-2,2-双(5-苯氧基-4-羟基苯基)乙烯、4,4'-二羟基二苯甲酮、3,3-双(4-羟基苯基)-2-丁酮、1,6-双(4-羟基苯基)-1,6-己二酮、乙二醇双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)硫醚、二(4-羟基苯基)亚砷、双(4-羟基苯基)砷、9,9-双(4-羟基苯基)芴、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-双(4-羟基苯基)苯酐、2,6-二羟基二苯并-对-二恶英、2,6-二羟基蒽、2,7-二羟基酚黄素、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、和 2,7-二羟基咪唑等,及包括上述二羟基芳香族化合物中的至少一种的组合。

[0031] 由式(3)代表的类型的双酚化合物的实例可以包括 1,1-双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(下文的“双酚 A”或“BPA”)、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)辛烷、1,1-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)正丁烷、2,2-双(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基叔丁基苯基)丙烷、3,3-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮、2-苯基-3,3-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮(“PBPP”)、9,9-双(4-羟基苯基)芴、和 1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷(“DMBPC”)。还可以使用包括上述二羟基芳香族化合物中的至少一种的组合。

[0032] 式(3)的二羟基化合物可以以下式(8)的形式存在:

[0033]

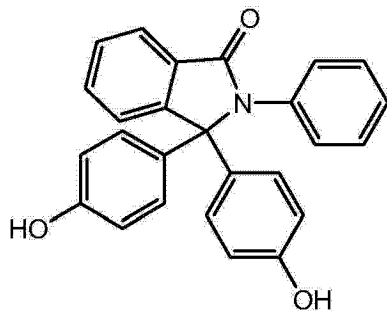


(8),

[0034] 其中, R_3 和 R_5 各自独立地是卤素或 C_{1-6} 烷基基团, R_4 是 C_{1-6} 烷基、苯基、或上达至 5 个卤素或 C_{1-6} 烷基基团取代的苯基, 并且 c 是 0 至 4。在一个具体的实施方式中, R_4 是 C_{1-6} 烷基或苯基基团。在又一个实施方式中, R_4 是甲基或苯基基团。在另一个具体的实施方式中, 每个 c 是 0。

[0035] 式 (3) 的二羟基化合物可以是下式 (9) :

[0036]

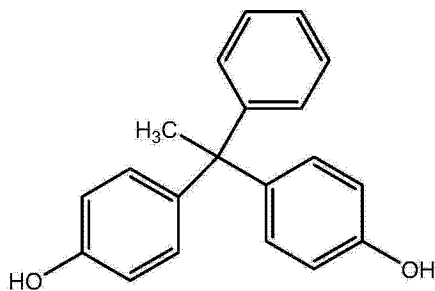


(9),

[0037] (也称为 3,3-二(4-羟基苯基)-2-苯基异吲哚啉-1-酮 (PPPBP))。

[0038] 可替代地, 式 (3) 的二羟基化合物可以具有下式 (10) :

[0039]

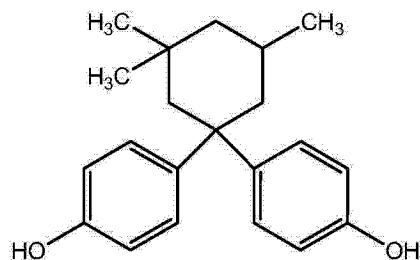


(10),

[0040] (也称为 4,4'-(1-苯乙烷-1,1-二基)双酚(双酚 AP) 或 1,1-二(4-羟基苯基)-1-苯基-乙烷)。

[0041] 可替代地, 式 (3) 的二羟基化合物可以具有下式 (11) :

[0042]



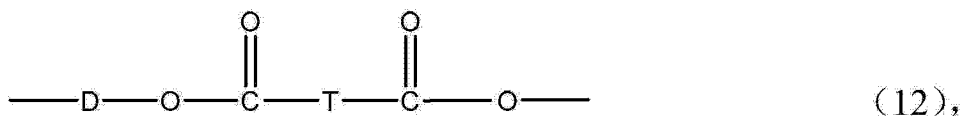
(11),

[0043] 其也称为 1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、或 4,4'-(3,3,5-三甲基环己烷-1,1-二基)双酚(双酚 TMC)。当包含衍生自式 (9)、(10) 和 (11) 的聚碳酸酯的共聚碳酸酯被用于阻燃组合物时, 基于阻燃组合物的总重量, 通常以 2 至 30wt%, 尤其是 3 至 25wt%, 以及更尤其是 4 至 20wt% 的量使用它。

[0044] 含聚碳酸酯单元的示例性共聚物可以衍生自双酚 A。在一个实施方式中, 聚碳酸酯组合物可以包含聚酯-聚碳酸酯共聚物。具体类型的共聚物可以是聚酯碳酸酯, 也称为聚酯-聚碳酸酯。如本文所使用的, 这些术语(即, 聚酯碳酸酯和聚酯-聚碳酸酯)是同义

的。除了重复如以上描述的式 (1) 的碳酸酯链单元之外,这类共聚物进一步包含式 (12) 的重复酯单元:

[0045]



[0046] 其中, O-D-O 是衍生自二羟基化合物的二价基团,并且 D 可以是例如含 C₆-C₂₀ 芳香族基团的一个或多个烷基、或一个或多个 C₆-C₂₀ 芳香族基团、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亚烷基基团,其中,亚烷基基团含 2 至约 6 个碳原子,尤其是 2、3、或 4 个碳原子。D 可以是具有直链、支链、或环(包括多环)结构的 C₂₋₃₀ 亚烷基基团。O-D-O 可以衍生自以上式 (3) 的芳香族二羟基化合物。O-D-O 可以衍生自以上式 (4) 的芳香族二羟基化合物。O-D-O 可以衍生自以上式 (7) 的芳香族二羟基化合物。

[0047] 根据期望的最终组合物的性能,在共聚物中酯单元与碳酸酯单元的摩尔比可以广泛地变化,例如 1 : 99 至 99 : 1,尤其是 10 : 90 至 90 : 10,以及更尤其是 25 : 75 至 75 : 25。

[0048] 式 (12) 的 T 可以是衍生自二羧酸的二价基团,并且可以是例如 C₂₋₁₀ 亚烷基基团、C₂₋₁₀ 脂环族基团、C₂₋₁₀ 烷基芳香族基团、C₂₋₁₀ 芳香族基团、或衍生自二羟基化合物或其化学同等物的 C₆ 至 C₃₆ 二价有机基团。在一个实施方式中,T 是脂肪族基团。T 可以衍生自 C₆-C₂₀ 直链脂肪族 α-Ω (α Ω) 二羧酸酯。

[0049] 式 (12) 的酯单元中的 T 基团由其衍生的二酸包括 6 至 36 个碳原子,可选地 6 至 20 个碳原子的脂肪族二羧酸。C₆-C₂₀ 直链脂肪族 α-Ω (α Ω) 二羧酸酯可以衍生自己二酸、癸二酸、3,3-二甲基己二酸、3,3,6-三甲基癸二酸、3,3,5,5-四甲基癸二酸、壬二酸、十二烷二酸、二聚酸、环己烷二羧酸、二甲基环己烷二羧酸、降苾烷二羧酸、金刚烷二羧酸、环己烯二羧酸、C₁₄、C₁₈ 和 C₂₀ 二酸。

[0050] 在一个实施方式中,可以与双酚反应形成聚酯的脂肪族 α-Ω 二羧酸包括己二酸、癸二酸或十二烷二酸。癸二酸是具有下式 (13) 的二羧酸:

[0051]



[0052] 癸二酸具有 202.25g/mol 的分子量、1.209g/cm³ (25°C) 的密度、和在 100mmHg 下 294.4°C 的熔点。癸二酸可以衍生自蓖麻油。

[0053] 可用于制备聚酯单元的芳香族二羧酸的其他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'-二苯甲酸、和包括上述酸中的至少一种的组合。含稠环的酸还可以存在,如 1,4-、1,5-、或 2,6-萘二羧酸。具体的二羧酸可以是对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸、癸二酸、或它们的组合。

[0054] 还可以使用二酸的混合物。应当注意的是,虽然被称为二酸,但是可以使用任何酯前体如酰基卤,尤其是酰氯和二酸的二芳基如二苯基酯,例如癸二酸的二苯酯。二酸碳原子数不包括可以包括在酯前体部分例如联苯中的任何碳原子。可能期望的是至少四个、五个或者六个碳键将酸基团分离。这可以减少不期望和不需要的环物质的形成。可以组合使用

芳香族二羧酸与饱和的脂肪族 α - Ω 二羧酸来生成聚酯。在一个示例性的实施方式中,可以组合使用间苯二甲酸或对苯二甲酸与癸二酸来制备聚酯。

[0055] 总之,聚酯-聚碳酸酯的 D 可以是 C_{2-9} 亚烷基基团,并且 T 是对亚苯基、间亚苯基、萘基、二价脂环族基团、或它们的组合。这类聚酯包括聚(对苯二酸亚烷基酯)。

[0056] 基于聚碳酸酯组合物的总重量,聚酯-聚碳酸酯可以具有根据 ASTM-D-6866 的 2 重量百分数 (wt%) 至 65wt% 的生物能含量 (即,癸二酸含量)。在一个实施方式中,聚酯-聚碳酸酯可以具有根据 ASTM-D-6866 的以下由其衍生的组合物的生物能含量:至少 2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt% 或 65wt%。聚酯-聚碳酸酯可以具有根据 ASTM-D-6866 的至少 5wt% 的聚碳酸酯组合物的生物能含量。换句话说,聚碳酸酯组合物可以具有至少 5wt% 的癸二酸。

[0057] 在一个实施方式中,两种聚碳酸酯共聚物可以被用于阻燃组合物。第一聚碳酸酯共聚物包含衍生自与聚碳酸酯共聚的癸二酸的聚酯。第一聚碳酸酯聚合物用苯酚或叔丁基-苯酚封端。第二聚碳酸酯共聚物也包含衍生自与聚碳酸酯共聚的癸二酸的聚酯。第二聚碳酸酯共聚物用对枯基苯酚 (PCP) 封端。第一聚碳酸酯具有低于第二聚碳酸酯共聚物的分子量。

[0058] 第一聚碳酸酯共聚物具有使用聚碳酸酯标准通过凝胶渗透色谱测量的 15,000 至 28,000 道尔顿,尤其是 17,000 至 25,500 道尔顿,尤其是 19,000 至 23,000 道尔顿,以及更尤其是 20,000 至 22,000 道尔顿的重均分子量。第一聚碳酸酯共聚物可以包含 3.0 摩尔% 至 8.0 摩尔%,尤其是 4.0 摩尔% 至 7.5 摩尔%,以及更尤其是 5.0 摩尔% 至 6.5 摩尔% 的衍生自癸二酸的聚酯。

[0059] 基于阻燃组合物的总重量,以 10 至 60wt%,尤其是 15 至 58wt%,尤其是 20 至 55wt%,以及更尤其是 23 至 52wt% 的量使用第一聚碳酸酯共聚物。在一个示例性的实施方式中,基于阻燃组合物的总重量,第一聚碳酸酯共聚物以 35 至 55wt% 的量存在。

[0060] 在一个实施方式中,第二聚碳酸酯共聚物用对枯基苯酚封端,并且具有使用聚碳酸酯标准通过凝胶渗透色谱法测量的 30,000 至 45,000 道尔顿,尤其是 32,000 至 40,000 道尔顿,尤其是 34,000 至 39,000 道尔顿,更尤其是 35,000 至 38,000 道尔顿的重均分子量。第二聚碳酸酯共聚物可以包含 7 摩尔% 至 12 摩尔%,尤其是 7.5 摩尔% 至 10 摩尔%,以及更尤其是 8.0 摩尔% 至 9.0 摩尔% 的衍生自癸二酸的聚酯。

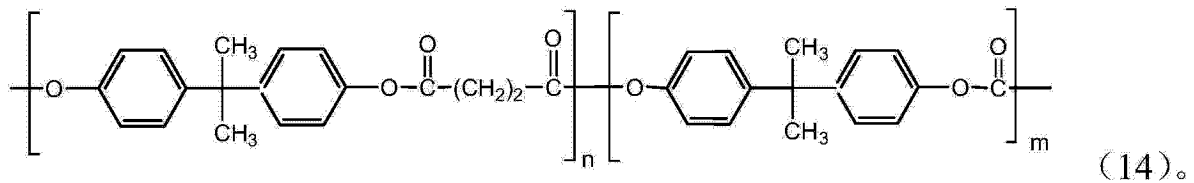
[0061] 基于阻燃组合物的总重量,以 10 至 35wt%,尤其是 12 至 60wt%,尤其是 13 至 58wt%,尤其是 14 至 57wt%,以及更尤其是 15 至 55wt% 的量使用第二聚碳酸酯共聚物。

[0062] 总之,第一和第二聚碳酸酯共聚物可以含 1 至 15wt%,尤其是 2 至 12wt%,尤其是 3 至 10wt%,尤其是 4 至 9wt%,以及更尤其是 5 至 8wt% 的衍生自癸二酸的聚酯。聚酯-聚碳酸酯共聚物可以包含 1.0wt%、2.0wt%、3.0wt%、4.0wt%、5.0wt%、6.0wt%、7.0wt%、8.0wt%、9.0wt%、10.0wt%、11.0wt%、12.0wt%、13.0wt%、14.0wt%、和 15.0wt% 的衍生自癸二酸的聚酯。

[0063] 在一个形式中,第一和第二聚碳酸酯共聚物是其中聚酯通过癸二酸与双酚 A 反应衍生并且其中聚碳酸酯由双酚 A 与光气反应得到的聚酯-聚碳酸酯共聚物。含该聚酯-聚

碳酸酯共聚物的第一和第二聚碳酸酯共聚物具有下式 (14) :

[0064]



[0065] 可以将式 (14) 设计为高流动延性 (flow ductile) (HFD) 的聚酯 - 聚碳酸酯共聚物 (HFD)。该高流动延性的共聚物具有衍生自癸二酸的低分子 (LM) 量的聚酯。在高流动延性的共聚物中衍生自癸二酸的聚酯以 6.0 摩尔%至 8.5 摩尔%的量存在。在一个实施方式中,衍生自癸二酸的聚酯具有 21,000 至 36,500 道尔顿的重均分子量。在一个示例性的实施方式中,高流动延性的聚酯 - 聚碳酸酯共聚物可以具有使用聚碳酸酯标准通过凝胶渗透色谱测量的 21,500 道尔顿的重均分子量。期望高流动延性的聚酯 - 聚碳酸酯共聚物含 6.0 摩尔%的衍生自癸二酸。

[0066] 包含聚酯 - 聚碳酸酯共聚物的第一和第二聚碳酸酯共聚物有利地具有低水平的羧酸酐基团。酸酐基团是其中两个脂肪族二酸或化学等同物反应形成的酸酐键。在这类酸酐键中结合的羧酸基团的量应当小于或等于共聚物中羧酸含量的总量的 10 摩尔%。在其他实施方式中,酸酐含量应当小于或等于共聚物中羧酸含量的 5 摩尔%,以及在又一其他实施方式中,共聚物中的羧酸含量应当小于或等于 2 摩尔%。

[0067] 通过开始在低 pH(4 至 6) 下进行二羧酸、双酚和光气的界面聚合反应可以实现低水平的酸酐基团,以得到聚合物中高结合的二酸,然后在一定比例的单体已经结合至增长聚合物链后,转换成高 pH(10 至 11) 以将任何的酸酐基团转化成酯键。可以通过多种方法测定酸酐键,如例如显示邻接羰基基团的氢的信号的正质子 NMR 分析。在一个实施方式中,第一和第二聚碳酸酯共聚物具有通过质子 NMR 分析确定的少量的酸酐键,如例如,小于或等于 5 摩尔%,尤其是小于或等于 3 摩尔%,以及更尤其是小于或等于 2 摩尔%。聚酯 - 聚碳酸酯共聚物中少量的酸酐键有助于共聚物的优异的熔体稳定性以及其他期望的性能。

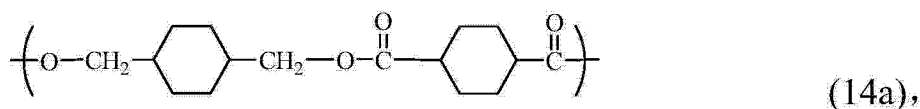
[0068] 可以与聚碳酸酯共聚的有用的聚酯可以包括芳香族聚酯、聚(亚烷基酯)包括聚(亚烷基芳酯)、和聚(亚环烷基二酯)。芳香族聚酯可以具有根据式 (12) 的聚酯结构,其中,D 和 T 各自是如上文描述的芳香族基团。在一个实施方式中,有用的芳香族聚酯可以包括例如聚(间苯二甲酸酯 - 对苯二甲酸酯 - 间苯二酚)酯、聚(间苯二甲酸酯 - 对苯二甲酸酯 - 双酚 A)酯、聚[(间苯二甲酸酯 - 对苯二甲酸酯 - 间苯二酚)酯 - 共聚 - (间苯二甲酸酯 - 对苯二甲酸酯 - 双酚 A)]酯、或包括这些中的至少一种的组合。还考虑了具有少量(例如基于聚酯的总重量 0.5 至 10wt%) 衍生自脂肪族二酸和/或脂肪族多元醇的单元的芳香族聚酯以制备共聚酯。聚(亚烷基芳酯)可以具有根据式 (12) 的聚酯结构,其中,T 包括衍生自芳香族二羧酸酯、脂环族二羧酸、或它们的衍生物的基团。具体有用的 T 基团的实例包括 1,2-、1,3-、和 1,4- 亚苯基;1,4- 和 1,5- 亚萘基;顺式或反式 1,4- 亚环己基等。尤其是,当 T 是 1,4- 亚苯基时,聚(亚烷基芳酯)是聚(对苯二甲酸亚烷基酯)。此外,对于聚(亚烷基芳酯),具体有用的亚烷基基团 D 包括,例如,亚乙基、1,4- 亚丁基和双-(亚烷基 - 二取代的环己烷)包括顺式和/或反式 -1,4-(亚环己基)二亚甲基。聚(对苯二甲酸亚烷基酯)的实例包括聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET)、聚(对苯二甲酸 1,4- 丁二酯)

(PBT)、和聚(对苯二甲酸丙二酯)(PPT)。还有用的是聚(萘甲酸亚烷基酯),如聚(萘甲酸乙二酯)(PEN)、和聚(萘甲酸丁二酯)(PBN)。具体有用的聚(亚环烷基二酯)是聚(对苯二甲酸环己二亚甲基酯)(PCT)。也可以使用包括上述聚酯的至少一种的组合。

[0069] 包含具有其他酯基团的对苯二甲酸亚烷基酯重复酯单元的共聚物也可以是有用的。具体有用的酯单元可以包括不同的对苯二甲酸亚烷基酯单元,其可以作为单独的单元或作为聚(对苯二甲酸亚烷基酯)的嵌段存在于聚合物链中。这种类型的共聚物包括聚(对苯二甲酸环己二亚甲基酯)-共聚-聚(对苯二甲酸乙二酯),缩写为PETG(其中聚合物包含大于或等于50mol%的聚(对苯二甲酸乙二酯)),并且缩写为PCTG(其中聚合物包含大于50mol%的聚(对苯二甲酸1,4-环己二亚甲基酯))。

[0070] 聚(环亚烷基二酯)还可以包括聚(环己烷二羧酸亚烷基酯)。在这些中,具体的实例是具有式(14a)的重复单元的聚(1,4-环己烷二甲醇-1,4-环己二烷二羧酸酯)(PCCD):

[0071]



[0072] 其中,如使用式(12)所描述的,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是衍生自环己烷二羧酸酯或其化学等同物的环己烷环,并且可以包括顺式异构体、反式异构体、或包括上述异构体中的至少一种的组合。

[0073] 根据期望的功能和性质,可以以1:99至99:1,尤其是10:90至90:10,以及更尤其是30:70至70:30的重量比使用聚碳酸酯和聚酯。

[0074] 期望这种聚酯和聚碳酸酯的共混物具有根据ASTM D1238-04在300°C和1.2千克负载下测量的5至150cc/10min、尤其是7至125cc/10min、更尤其是9至110cc/10min、以及还更尤其是10至100cc/10min的MVR。

[0075] 在一个示例性的实施方式中,聚碳酸酯组合物包括包含聚(1,4-环己烷二甲醇-1,4-环己烷二羧酸酯)的共聚酯碳酸酯。基于阻燃组合物的总重量,共聚酯碳酸酯以5至25wt%,尤其是6至15wt%,以及更尤其是7至12wt%的量存在。

[0076] 通过如界面聚合和熔融聚合的方法可以制造聚碳酸酯。一般使用界面聚合制造具有高玻璃化转变温度的共聚碳酸酯。尽管用于界面聚合的反应条件可以变化,但是示例性的方法一般涉及将二元酚反应物溶解或分散在含水苛性钠或苛性钾中,将得到的混合物添加至与水不混溶的溶剂介质中,以及在催化剂如例如叔胺或相转移催化剂的存在下,在受制的pH条件例如8至10使反应物与碳酸酯前体接触。最常使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。

[0077] 示例性的碳酸酯前体可以包括,例如,羰基卤如羰基溴或羰基氯,或卤甲酸酯如二元酚的二卤甲酸酯(例如,双酚A、对苯二酚的二氯甲酸酯等)或二醇(例如,乙二醇、新戊二醇、聚乙二醇等的二卤甲酸酯)。还可以使用包括上述类型的碳酸酯前体中的至少一种的组合。例如,形成碳酸酯键的界面聚合反应使用光气作为碳酸酯前体,并且称为光气化反应。

[0078] 其中,能够使用的叔胺是脂肪族叔胺如三乙胺、三丁胺、脂环族胺如N,N-二乙基

环己胺和芳香族叔胺如 N, N- 二甲基苯胺。

[0079] 其中,可以使用的相转移催化剂是式 $(R^3)_4Q^+X$ 的催化剂,其中,每个 R^3 相同或不同并且是 C_{1-10} 烷基基团; Q 是氮或磷原子;并且 X 是卤素原子或 C_{1-8} 烷氧基基团或 C_{6-18} 芳氧基基团。例如,示例性的相转移催化剂包括 $[CH_3(CH_2)_3]_4NX$ 、 $[CH_3(CH_2)_3]_4PX$ 、 $[CH_3(CH_2)_5]_4NX$ 、 $[CH_3(CH_2)_6]_4NX$ 、 $[CH_3(CH_2)_4]_4NX$ 、 $CH_3[CH_3(CH_2)_3]_3NX$ 、和 $CH_3[CH_3(CH_2)_2]_3NX$,其中, X 是 Cl^- 、 Br^- 、 C_{1-8} 烷氧基基团或 C_{6-18} 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 0.1 至 10wt%。例如,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 0.5wt% 至 2wt%。

[0080] 可替代地,熔融方法可以用于制作聚碳酸酯。可以以间歇方法或以连续方法进行熔融聚合。在任一种情况下,使用的熔融聚合条件可以包括两个或更多个不同的反应阶段,例如,其中起始的二羟基芳香族化合物和碳酸二芳基酯转化成低聚聚碳酸酯的第一反应阶段,和其中第一反应阶段中形成的低聚聚碳酸酯被转化成高分子量的聚碳酸酯的第二反应阶段。这种“阶段的”聚合反应条件尤其适用于连续聚合体系,其中,起始单体在第一反应容器中被低聚并且其中形成的低聚聚碳酸酯被连续地转移至其中低聚聚碳酸酯被转化成高分子量的聚碳酸酯的一种或多种下游反应器。通常,在低聚阶段,制备的低聚聚碳酸酯具有 1,000 至 7,500 道尔顿的数均分子量。在一个或多个后续的聚合阶段中,聚碳酸酯的数均分子量 (M_n) 增加至 8,000 至 25,000 道尔顿之间(使用聚碳酸酯标准)。

[0081] 应理解地是,术语“熔融聚合条件”是指在酯交换催化剂存在下进行二羟基芳香族化合物与碳酸二芳基酯之间的反应所必须的那些条件。通常,在该方法中没有使用溶剂,并且反应物二羟基芳香族化合物和碳酸二芳基酯处于熔融状态。反应温度可以是 $100^\circ C$ 至 $350^\circ C$,尤其是 $180^\circ C$ 至 $310^\circ C$ 。在反应的初始阶段,压力可以在大气压、高于大气压、或大气压至 15 托的范围的压力下,而在后续阶段处于减压下,例如 0.2 至 15 托。反应时间一般是 0.1 小时至 10 小时。

[0082] 碳酸二芳基酯可以是碳酸二苯酯、或芳基基团上具有吸电子取代基的活化的碳酸二苯酯如双(4-硝基苯基)碳酸酯、双(2-氯苯基)碳酸酯、双(4-氯苯基)碳酸酯、双(甲基水杨基)碳酸酯、双(4-甲基羧基苯基)碳酸酯、双(2-乙酰苯基)羧酸酯、双(4-乙酰苯基)羧酸酯、或包括上述中至少一种的组合。

[0083] 用于聚碳酸酯的熔融聚合的催化剂可以包括 α 或 β 催化剂。在升高的温度下, β 催化剂通常挥发并且分解。因此,在早期低温聚合阶段优选使用 β 催化剂。通常, α 催化剂比 β 催化剂具有更高的热稳定性和更低的挥发性。

[0084] α 催化剂可以包括碱金属离子或碱土金属离子源。这些离子源包括碱金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾,以及碱土金属氢氧化物如氢氧化镁和氢氧化钙。碱金属和碱土金属离子的其他可能来源包括羧酸的相应盐(如乙酸钠)和乙二胺四乙酸(EDTA)的衍生物(如 EDTA 四钠盐和 EDTA 镁二钠盐)。其他 α 转移催化剂包括非挥发性无机酸的碱金属或碱土金属盐如 NaH_2PO_3 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_3 、 KH_2PO_4 、 CsH_2PO_4 、 Cs_2HPO_4 等,或磷酸的混盐如 $NaKHP_4$ 、 $CsNaHP_4$ 、 $CsKHP_4$ 等。可以使用包括任何上述催化剂中的至少一种的组合。

[0085] 可能的 β 催化剂可以包括季铵化合物、季磷化合物、或包括上述中的至少一种的组合。季铵化合物可以是结构 $(R^4)_4N^+X$ 的化合物,其中,每个 R^4 相同或不同并且是 C_{1-20} 烷基基团、 C_{4-20} 环烷基基团、或 C_{4-20} 芳基基团;并且 X^- 是有机或无机阴离子,例如氢氧根、卤

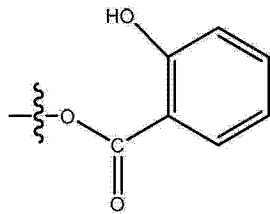
根、羧酸根、磺酸根、硫酸根、甲酸根、碳酸根、或碳酸氢根。有机季铵化合物的实例包括四甲基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四甲基乙酸铵、四甲基甲酸铵、四丁基乙酸铵、和包括上述中的至少一种的组合。经常使用的是四甲基氢氧化铵。季磷化合物可以是结构 $(R^5)_4P^+X^-$ 的化合物,其中,每个 R^5 相同或不同并且是 C_{1-20} 烷基基团、 C_{4-20} 环烷基基团、或 C_{4-20} 芳基基团;并且 X^- 是有机或无机阴离子,例如氢氧根、卤根、羧酸根、磺酸根、硫酸根、甲酸根、碳酸根、或碳酸氢根。当 X^- 是多价阴离子如碳酸根或硫酸根时,应当理解的是在季铵和季磷结构中的正电荷和负电荷恰好平衡。例如,当 R^{20} - R^{23} 各自是甲基基团并且 X^- 是碳酸根时,应当理解的是 X^- 代表 $2(CO_3^{2-})$ 。有机季磷化合物的实例包括四甲基氢氧化磷、四甲基乙酸磷、四甲基甲酸磷、四丁基氢氧化磷、四丁基乙酸磷 (TBPA)、四苯基乙酸磷、四苯基磷苯氧化物、和包含上述至少一种的组合。通常使用 TBPA。

[0086] 使用的 α 和 β 催化剂的量可以基于聚合反应中使用的二羟基化合物的摩尔总数。当提及 β 催化剂例如磷盐相对于聚合反应中使用的所有二羟基化合物的比率时,方便的是提及磷盐的摩尔数 / 摩尔二羟基化合物,是指磷盐的摩尔数除以存在于反应混合物中的每种单独的二羟基化合物的总摩尔数。可以以足以提供 1×10^{-2} 至 1×10^{-8} 摩尔,尤其是 1×10^{-4} 至 1×10^{-7} 摩尔的金属 / 使用的二羟基化合物的摩尔的量使用 α 催化剂。 β 催化剂 (例如,有机铵或磷盐) 的量可以是 1×10^{-2} 至 1×10^{-5} , 尤其是 1×10^{-3} 至 1×10^{-4} 摩尔 / 反应混合物中的二羟基化合物的总摩尔数。

[0087] 预期所有类型的聚碳酸酯端基可用于高和低玻璃化转变温度的聚碳酸酯,条件是这种端基不能显著不利地影响组合物的期望性能。封端剂 (也称为链终止剂) 可以用于限制分子量增长速率,并且由此控制第一和 / 或第二聚碳酸酯的分子量。示例性的链终止剂包括某些一元酚化合物 (即,具有单个自由羟基基团的苯基化合物)、一元羧酸氯化物和 / 或一氯甲酸酯。通过以下举例说明苯酚链终止剂:苯酚和 C_1 - C_{22} 烷基取代的苯酚如对枯基苯酚、间苯二酚单苯甲酸酯、和对叔丁基苯酚、甲酚、和联苯酚的单醚如对甲氧基苯酚。可以具体提及具有含有 8 至 9 个碳原子的支链烷基取代基的烷基取代的苯酚。在一个实施方式中,共聚物中的至少一个被对枯基苯酚 (PCP) 封端。

[0088] 端基可以源自来自单体比例的选择、不完全聚合、断链等的羰基源 (即碳酸二芳基酯) 以及任何添加的封端基团,并且可以包括可衍生的官能团如羟基基团、羧酸基团等。在一个实施方式中,聚碳酸酯的端基可以包括衍生自碳酸二芳基酯的结构单元,其中,结构单元可以是端基。在进一步的实施方式中,端基衍生自活化的碳酸酯。在羟基基团与来自活化的碳酸酯的酯羰基反应,而不与活化的碳酸酯的碳酸酯羰基反应的条件下,这类端基可以衍生自适当取代的活化碳酸酯的烷基酯与聚碳酸酯聚合物链末端的羟基基团的酯交换反应。这样,衍生自包含衍生自活化碳酸酯的化合物或子结构的酯和存在于熔融聚合反应中的结构单元可以形成酯端基。在一个实施方式中,衍生自水杨酸酯的酯端基可以是 BMSC 的残基或其他取代或未取代的双 (烷基水杨酸基) 碳酸酯如双 (乙基水杨酸基) 碳酸酯、双 (丙基水杨酸基) 碳酸酯、双 (苯基水杨酸基) 碳酸酯、双 (苄基水杨酸基) 碳酸酯等。在一个具体的实施方式中,其中, BMSC 用作活化羰基源,端基衍生自 BMSC 并且是 BMSC 的残基,并且是衍生自水杨酸酯的酯端基,酯端基具有式 (15) 的结构:

[0089]



(15)。

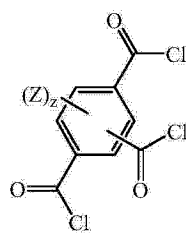
[0090] 可以将用于使用活化的芳香族碳酸酯的聚合反应的反应物以固态形式或熔融形式加入反应器中。在惰性气体气氛如氮气氛下,可以首先将反应物加入反应器中并且随后在聚合反应条件下混合这些材料。在聚合反应的稍后阶段还可以加入一种或多种反应物。通过搅拌或其他形式的搅动达到反应混合物的混合。反应条件包括时间、温度、压力和影响反应物聚合的其他因素。在一个实施方式中,相对于单体单元化合物的总摩尔数,以 0.8 至 1.3,以及更优选地 0.9 至 1.3,和其间的所有子范围的摩尔比添加活化的芳香族碳酸酯。在一个具体的实施方式中,活化的芳香族碳酸酯与单体单元化合物的摩尔比是 1.013 至 1.29,尤其是 1.015 至 1.028。在另一个具体的实施方式中,活化的芳香族碳酸酯是 BMSC。

[0091] 在聚合期间,可以通过添加支化剂制备支链聚碳酸酯嵌段。这些支化剂包括包含选自以下的至少三种官能团的多官能有机化合物:羟基、羧基、羧酸酐、卤代甲酰基、和上述官能团的混合物。具体的实例包括偏苯三酸、偏苯三酸酐、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-双(对羟基苯基)乙基) α , α -二甲基苄基)苯酚)、4-氯代甲酰基邻苯二甲酸酐、均苯三酸和二苯甲酮四羧酸。可以使用包括直链聚碳酸酯和支链聚碳酸酯的组合。

[0092] 在一些实施方式中,特定类型的支化剂用于产生支链聚碳酸酯材料。这些支链聚碳酸酯材料在统计上具有两个以上的端基。以足以实现期望的支链含量的量(相对于双酚单体),即,两个以上端基的量加入支化剂。当添加支化剂时聚合物的分子量可以变得非常高,以及为了避免聚合期间的过度粘度,相对于当特别的支化剂不存在时的量,可以使用增加量的链终止剂。与双酚单体相比,使用的链终止剂的量一般大于 5 摩尔百分数且小于 20 摩尔百分数。

[0093] 这类支化剂包括芳香族三酰基卤化物,例如式(16)的三酰基氯:

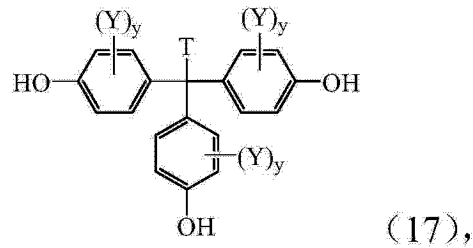
[0094]



(16),

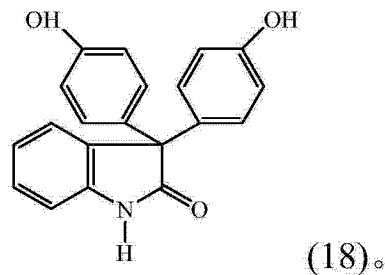
[0095] 其中,Z 是卤素、 C_{1-3} 烷基、 C_{1-3} 烷氧基、 C_{7-12} 芳基亚烷基、 C_{7-12} 烷基亚芳基、或硝基,并且 z 是 0 至 3;式(17)的三取代的苯酚:

[0096]



[0097] 其中, T 是 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 亚烷氧基 (烯氧基, alkyleneoxy)、 C_{7-12} 芳基烷基、或 C_{7-12} 烷基芳基, Y 是卤素、 C_{1-3} 烷基、 C_{1-3} 烷氧基、 C_{7-12} 芳基烷基、 C_{7-12} 烷基芳基、或硝基, s 是 0 至 4 ;或式 (18) 的化合物 (靛红双酚) :

[0098]



[0099] 在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)、和靛红双酚。

[0100] 在制造聚合物中使用的支化剂的量将取决于若干考虑因素, 例如 R^1 基团的类型、链终止剂例如氰基苯酚的量、和期望的聚碳酸酯的分子量。一般地, 支化剂的量有效提供每 100 个 R^1 单元 0.1 至 10 个支链单元, 尤其是每 100 个 R^1 单元 0.5 至 8 个支链单元, 以及更尤其是每 100 个 R^1 单元 0.75 至 5 个支链单元。对于具有式 (16) 的支化剂, 支化剂三酯基团以每 100 个 R^1 单元 0.1 至 10 个支链单元, 尤其是每 100 个 R^1 单元 0.5 至 8 个支链单元, 以及更尤其是每 100 个 R^1 单元 0.75 至 5 个支化剂三酯单元的量存在。对于具有式 (17) 或 (18) 的支化剂, 形成的支化剂碳酸三苯基酯基团以每 100 个 R^1 单元 0.1 至 10 个支链单元, 尤其是每 100 个 R^1 单元 0.5 至 8 个支链单元, 以及更尤其是每 100 个 R^1 单元 0.75 至 5 个碳酸三苯基酯单元的量存在。在一些实施方式中, 可以使用两种或更多种支化剂的组合。可替代地, 可以以 0.05wt. % 至 2.0wt. % 的水平添加支化剂。

[0101] 在一个实施方式中, 聚碳酸酯是包含以上描述的单元 ; 基于聚碳酸酯的总摩尔, 大于或等于 3 摩尔 % 的衍生自支化剂的部分 ; 和衍生自具有 8.3 至 11 之间的 pKa 的封端剂的封端基团的支链聚碳酸酯。支化剂可以包括偏苯三酰氯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷或偏苯三酰氯和 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷的组合, 并且封端剂是苯酚或包含氰基基团、脂肪族基团、烯基基团、芳香族基团、卤素、酯基团、醚基团或包括上述中的至少一种的取代基的苯酚。在一个具体的实施方式中, 封端剂是苯酚、对叔丁基苯酚、对甲氧基苯酚、对氰基苯酚、对枯基苯酚、或包括上述中的至少一种的组合。

[0102] 如以上指出的, 聚碳酸酯组合物可以包括直链聚碳酸酯、支链聚碳酸酯、或直链和支链聚碳酸酯的混合物。当聚碳酸酯组合物包含直链和支链聚碳酸酯的混合物时, 基于聚碳酸酯组合物的总重量, 以 5 至 95wt%, 尤其是 10 至 25wt%, 以及更尤其是 12 至 20wt% 的量使用支链聚碳酸酯。基于聚碳酸酯组合物的总重量, 以 5 至 95wt%, 尤其是 20 至 60wt%,

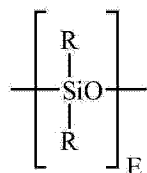
以及更尤其是 25 至 55wt% 的量使用直链聚碳酸酯。

[0103] 在一个实施方式中,聚碳酸酯组合物包含衍生自之前制造的包含聚碳酸酯的制品(例如,饮料瓶(soda bottle)、水瓶等)的消费后回收(post-consumer recycle)(PCR)的聚碳酸酯。PCR 材料有时包含聚酯,这降低阻燃特性。基于 PCR 聚碳酸酯的总重量,存在于 PCR 聚碳酸酯中的聚酯一般以 0.05 至 1wt%,尤其是 0.1 至 0.25wt% 的量存在。当 PCR 聚碳酸酯用于阻燃组合物时,基于阻燃组合物的总重量,它以 20 至 60wt%,尤其是 40 至 55wt% 的量存在。

[0104] 基于阻燃组合物的总重量,在聚碳酸酯组合物中可以以 30 至 90wt%,尤其是 35 至 85wt%,以及更尤其是 37 至 80wt% 的量使用直链聚碳酸酯,同时基于阻燃组合物的总重量,可以以 10 至 70wt%,尤其是 15 至 60wt% 的量,以及更尤其是 17 至 55wt% 的量使用支链聚碳酸酯。基于阻燃组合物的总重量,以 20 至 90wt%,尤其是 30 至 85wt%,以及更尤其是 40 至 80wt% 的量使用聚碳酸酯组合物。

[0105] 聚碳酸酯组合物可以进一步包含聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物,也称为聚硅氧烷-碳酸酯共聚物。共聚物的聚二有机硅氧烷(本文中也称为“聚硅氧烷”)嵌段包括如式(19)中的重复二有机硅氧烷单元:

[0106]



(19),

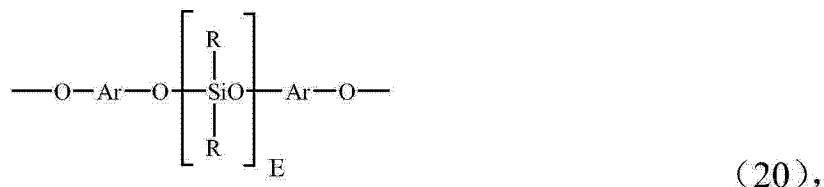
[0107] 其中,每个 R 独立地是 C_{1-13} 单价有机基团。例如, R 可以是 C_1-C_{13} 烷基、 C_1-C_{13} 烷氧基、 C_2-C_{13} 烯基基团、 C_2-C_{13} 烯氧基、 C_3-C_6 环烷基、 C_3-C_6 环烷氧基、 C_6-C_{14} 芳基、 C_6-C_{10} 芳氧基、 C_7-C_{13} 芳基烷基、 C_7-C_{13} 芳烷氧基、 C_7-C_{13} 烷基芳基、或 C_7-C_{13} 烷基芳氧基。上述基团可以被氟、氯、溴、或碘、或它们的组合完全或部分卤代。可以将上述 R 基团的组合用于相同的共聚物。

[0108] 式(19)中 E 的值可以根据阻燃组合物中各种组分的类型和相对量、期望的组合物的性能等考虑因素而广泛地变化。一般地, E 具有 2 至 1,000、尤其是 3 至 500、更尤其是 5 至 100 的平均值。在一个实施方式中, E 具有 10 至 75 的平均值,以及在又一个实施方式中, E 具有 40 至 60 的平均值。当 E 是较小值例如小于 40 时,可以期望使用相对大量的聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物。相反,当 E 是较大值例如大于 40 时,可以使用相对少量的聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物。

[0109] 可以使用第一和第二(或多种)聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物的组合,其中,第一共聚物的 E 平均值小于第二共聚物的 E 平均值。

[0110] 在一个实施方式中,聚硅氧烷嵌段具有式(20):

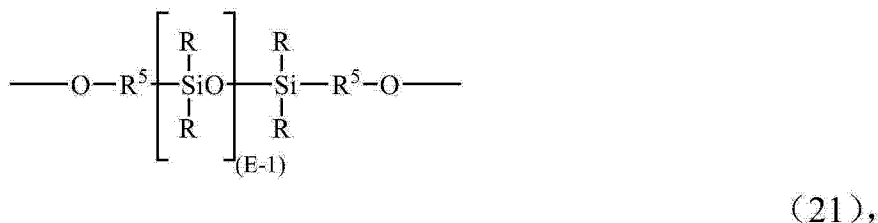
[0111]



[0112] 其中,E 如以上定义;每个R 可以相同或不同并且如以上定义;并且Ar 可以相同或不同,并且是取代或未取代的C₆-C₃₀亚芳基基团,其中,键直接连接至芳香族部分。式(20)中的Ar 基团可以衍生自C₆-C₃₀二羟基亚芳基化合物,例如以上式(4)或式(6)的二羟基亚芳基化合物。示例性的二羟基亚芳基化合物是1,1-双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)辛烷、1,1-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)正丁烷、2,2-双(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、双(4-羟基苯基硫醚)、和1,1-双(4-羟基叔丁基苯基)丙烷。也可以使用包括上述二羟基化合物中的至少一种的组合。

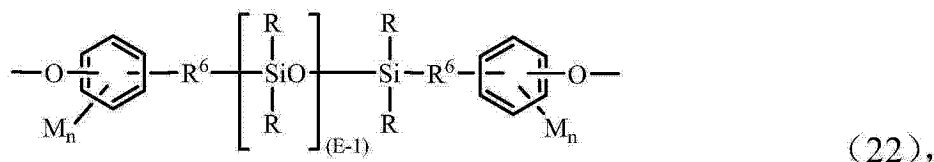
[0113] 在另一个实施方式中,聚硅氧烷嵌段具有式(21):

[0114]



[0115] 其中,R 和E 如上所述,并且各个R⁵独立地是二价的C₁-C₃₀有机基团,并且其中,聚合的聚硅氧烷单元是其相应的二羟基化合物的反应残基。在一个具体实施方式中,聚硅氧烷嵌段具有式(22):

[0116]

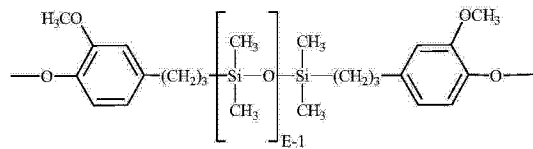


[0117] 其中,R 和E 如上定义。式(22)中的R⁶是二价的C₂-C₈脂肪族基团。式(22)中的每个M 可以相同或不同,并且可以是卤素、氰基、硝基、C₁-C₈烷基硫基、C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、C₂-C₈烯基、C₂-C₈烯氧基、C₃-C₈环烷基、C₃-C₈环烷氧基、C₆-C₁₀芳基、C₆-C₁₀芳氧基、C₇-C₁₂芳烷基、C₇-C₁₂芳烷氧基、C₇-C₁₂烷基芳基、或C₇-C₁₂烷基芳氧基,其中,每个n 独立地是0、1、2、3、或4。

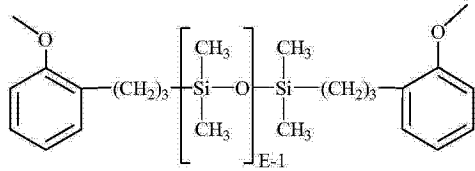
[0118] 在一个实施方式中,M 是溴或氯,烷基基团如甲基、乙基、或丙基,烷氧基基团如甲氧基、乙氧基、或丙氧基,或芳基基团如苯基、氯苯基、或甲苯基;R⁶是二亚甲基、三亚甲基或四亚甲基基团;并且R 是C₁₋₈烷基,卤代烷基如三氟丙基,氰基烷基,或芳基如苯基、氯苯基或甲苯基。在另一个实施方式中,R 是甲基、或甲基与三氟丙基的组合、或甲基与苯基的组合。在又一个实施方式中,M 是甲氧基,n 是1,R⁶是二价的C₁-C₃脂肪族基团,并且R 是甲基。

[0119] 具体的聚二有机硅氧烷嵌段具有下式:

[0120]

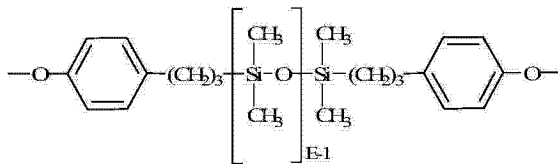


(22a)、



(22b)、

[0121]

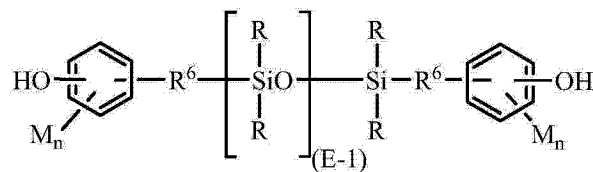


(22c)、

[0122] 或包括上述中的至少一种的组合,其中,E具有2至200、2至125、5至125、5至100、5至50、20至80、或5至20的平均值。

[0123] 在一个实施方式中,式(19)的嵌段可以衍生自相应的二羟基聚硅氧烷(23):

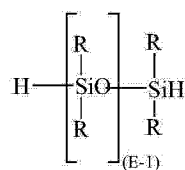
[0124]



(23),

[0125] 其中,R、E、M、R⁶和n如上所述。通过在式(24)的硅氧烷氢化物与脂肪族不饱和一元苯酚之间进行铂催化的加成可以制备这种二羟基聚硅氧烷。

[0126]



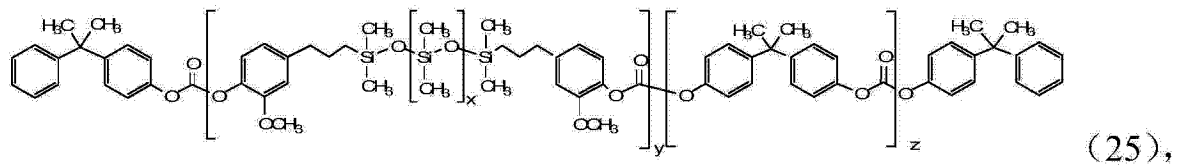
(24),

[0127] 其中,R和E如之前定义。示例性的脂肪族不饱和一元酚包括丁香酚、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-溴苯酚、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-4-溴-6-甲基苯酚、2-烯丙基-6-甲氧基-4-甲基苯酚以及2-烯丙基-4,6-二甲基苯酚。还可以使用包括上述中至少一种的组合。

[0128] 聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物可以包含50至99重量百分数的碳酸酯单元和1至50重量百分数的硅氧烷单元。在这个范围内,聚有机硅氧烷-聚碳酸酯共聚物可以包含70至98重量百分数、更尤其是75至97重量百分数的碳酸酯单元和2至30重量百分数、更尤其是3至25重量百分数的硅氧烷单元。在一个示例性的实施方式中,聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物用对枯基苯酚封端。

[0129] 在一个实施方式中, 示例性的聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物是具有以下式 (25) 所示的结构嵌段共聚物:

[0130]



[0131] 其中聚硅氧烷嵌段用丁香酚封端, 其中 x 是 1 至 100, 尤其是 5 至 85, 尤其是 10 至 70, 尤其是 15 至 65, 以及更尤其是 40 至 60。在一个实施方式中, y 是 1 至 90 并且 z 是 1 至 600。聚硅氧烷嵌段可以无规分布或受控分布在聚碳酸酯嵌段中。在一个实施方式中, x 是 30 至 50, y 是 10 至 30 并且 z 是 450 至 600。

[0132] 在一个实施方式中, 基于聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物的总重量, 聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物包含 10wt% 以下, 尤其是 6wt% 以下, 以及更尤其是 4wt% 以下的聚硅氧烷。含 10wt% 以下的聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物一般是光学透明的, 并且有时称作 EXL-T, 从 Sabic Innovative Plastics 商业可获得。

[0133] 在另一个实施方式中, 基于聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物的总重量, 聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物包含 10wt% 以上, 尤其是 12wt% 以上, 以及更尤其是 14wt% 以上的聚硅氧烷共聚物。含 10wt% 以上的聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物一般是光学不透明的, 并且有时称作 EXL-P, 从 Sabic Innovative Plastics 商业可获得。

[0134] 当聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物包含丁香酚封端的聚硅氧烷时, 阻燃组合物包含 5 至 85wt% 的聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物。基于聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物的总重量, 聚硅氧烷含量是 1 至 25wt%, 尤其是 1 至 16wt%, 尤其是 2 至 14wt%, 以及更尤其是 3 至 6wt%。在一个实施方式中, 聚硅氧烷嵌段的平均分子量是使用凝胶渗透色谱与双酚 A 聚碳酸酯绝对分子量标准测量的 25,000 至 30,000 道尔顿。在一个示例性的实施方式中, 基于聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物的总重量, 聚硅氧烷含量是 15 至 25wt%。

[0135] 利用聚碳酸酯标准校准, 在 1 毫克/毫升试样浓度, 使用交联苯乙烯-二乙烯苯柱, 聚硅氧烷-聚碳酸酯可以具有通过凝胶渗透色谱测量的 2,000 至 100,000 道尔顿, 尤其是 5,000 至 50,000 道尔顿的平均分子量。在一个实施方式中, 利用聚碳酸酯标准校准, 在 1 毫克/毫升试样浓度, 使用交联苯乙烯-二乙烯苯柱, 聚硅氧烷-聚碳酸酯可以具有通过凝胶渗透色谱测量的大于或等于 30,000 道尔顿, 尤其是大于或等于 31,000 道尔顿, 以及更尤其是大于或等于 32,000 道尔顿的平均分子量。

[0136] 聚硅氧烷聚碳酸酯共聚物可以具有在 300°C / 1.2kg 下测量的 1 至 50 立方厘米 / 10 分钟 (cc/10min), 尤其是 2 至 30cc/10min 的熔体体积流动速率。可以使用具有不同流动性质的聚硅氧烷聚碳酸酯共聚物的混合物以实现总体期望的流动性质。

[0137] 基于阻燃组合物的总重量, 以 5 至 50wt% 的量, 尤其是以 7 至 22wt% 的量, 以及更尤其是以 8 至 20wt% 的量使用聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物。

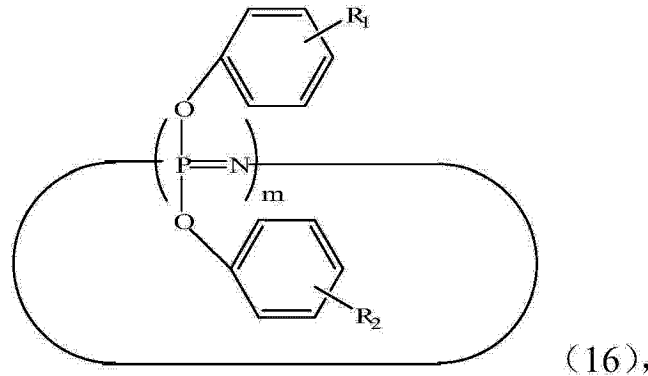
[0138] 阻燃组合物还可以可选地包含添加剂如抗氧化剂、抗臭氧剂、稳定剂、热稳定剂、脱模剂、染料、着色剂、颜料、流动改性剂等, 或包括上述添加剂中的至少一种的组合。

[0139] 如以上指出, 阻燃组合物包含阻燃剂。阻燃剂是磷腈化合物。在一个实施方式中,

阻燃剂是磷腈低聚物。

[0140] 用于阻燃组合物的磷腈化合物是在分子中具有 $-P=N-$ 键的有机化合物。在一个实施方式中,磷腈化合物包括选自以下组成的组的化合物中的至少一种物质:由以下式(16)代表的环状苯氧基磷腈;由以下式(17)代表的链状苯氧基磷腈;和通过使选自由以下式(16)和(17)代表的那些的至少一种苯氧基磷腈与由以下式(18)代表的交联基团交联得到的交联苯氧基磷腈:

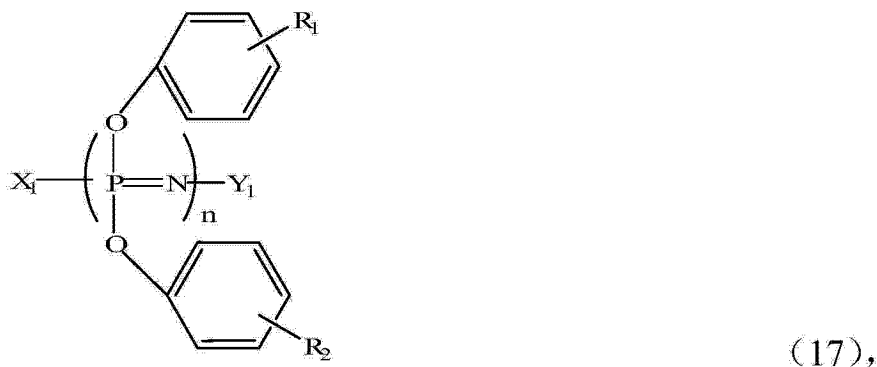
[0141]



[0142] 在式(16)中, m 代表 3 至 25 的整数;以及 Ph 代表苯基基团, R_1 和 R_2 相同或不同并且独立地是氢、羟基、 C_{1-12} 烷氧基、或 C_{1-12} 烷基。

[0143] 链状苯氧基磷腈由以下式(17)代表:

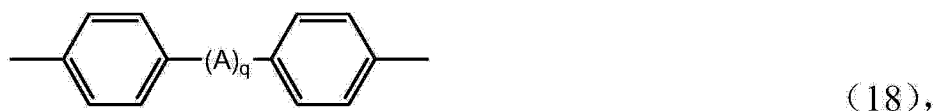
[0144]



[0145] 在式(17)中, X^1 代表 $-N=P(O)Ph_3$ 基团或 $-N=P(O)OPh$ 基团, Y^1 代表 $-P(O)Ph_4$ 基团或 $-P(O)(OPh)_2$ 基团, n 代表 3 至 10000 的整数, Ph 代表苯基基团, R_1 和 R_2 相同或不同并且独立地是氢、卤素、 C_{1-12} 烷氧基或 C_{1-12} 烷基。

[0146] 苯氧基磷腈还可以具有由以下式(18)代表的交联基团:

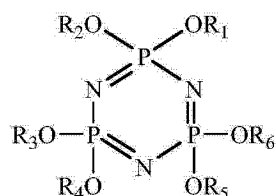
[0147]



[0148] 在式(18)中, A 代表 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、或 $-O-$, 并且 q 是 0 或 1。

[0149] 在一个实施方式中,苯氧基磷腈化合物具有由式(19)代表的结构:

[0150]

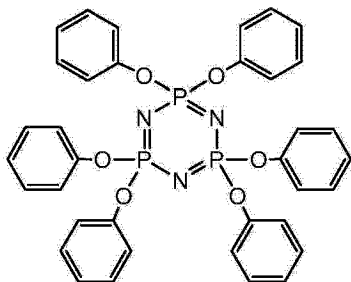


(19),

[0151] 其中, R1 至 R6 相同或不同并且可以是芳基基团、芳烷基基团、C₁₋₁₂烷氧基、C₁₋₁₂烷基、或它们的组合。

[0152] 在一个实施方式中, 苯氧基磷腈化合物具有由式 (20) 代表的结构:

[0153]



(20)。

[0154] 具有上述结构的商业可获得的苯氧基磷腈是由 Lanyin Chemical Co., Ltd 制造和销售的 **LY202[®]**, 由 Fushimi Pharmaceutical Co., Ltd. 制造和销售的 **FP-110[®]**, 和由 Otsuka Chemical Co., Ltd 制造和销售的 **SPB-100[®]**。

[0155] 可以通过以下化合物举例说明由式 (16) 代表的环状苯氧基磷腈化合物: 如苯氧基环三磷腈、八苯氧基环四磷腈、和十苯氧基环五磷腈, 环状苯氧基磷腈化合物通过以下得到: 使氯化铵和五氯化磷在 120 至 130°C 反应以得到包含环状和直链氯化磷腈的混合物, 萃取环状氯化磷腈如六氯化环三磷腈、八氯化环四磷腈、和十氯化环五磷腈, 然后用苯氧基基团取代它。环状苯氧基磷腈化合物可以是其中式 (16) 中的 m 代表 3 至 8 的整数的化合物。

[0156] 通过由以下得到的化合物举例说明由式 (17) 代表的链状苯氧基磷腈化合物: 使由上述方法得到的六氯环三磷腈在 220 至 250°C 经受开环反应, 然后用苯氧基基团取代由此得到的具有 3 至 10000 的聚合程度的链状二氯磷腈。该链状苯氧基磷腈化合物在式 (17) 中具有 3 至 1000, 尤其是 5 至 100, 以及更尤其是 6 至 25 的 n 值。

[0157] 可以通过具有 4,4' - 亚联苯基基团交联结构的化合物如具有 4,4' - 磺酰基亚联苯基 (双酚 S 残基) 交联结构的化合物、具有 2,2-(4,4' - 亚联苯基) 异丙叉基基团交联结构的化合物、具有 4,4' - 氧亚联苯基基团交联结构的化合物、和具有 4,4' - 硫代亚联苯基基团交联结构的化合物举例说明交联的苯氧基磷腈。基于在由式 (16) 代表的环状磷腈化合物和 / 或由式 (17) 代表的链状苯氧基磷腈化合物中包含的苯基基团和亚苯基基团的总数, 交联的苯氧基磷腈化合物中的亚苯基基团含量一般是 50 至 99.9wt%, 以及更尤其是 70 至 90wt%。如果交联的苯氧基磷腈化合物在其分子中不具有任何自由的羟基基团, 它可以是特别优选的。在一个示例性的实施方式中, 磷腈化合物包括环磷腈。

[0158] 基于阻燃组合物的总重量, 期望阻燃组合物以 1 至 20wt%, 尤其是 2 至 15wt%, 以及更尤其是 2.5wt% 至 10wt% 的量包含磷腈化合物。

[0159] 阻燃组合物可以可选地包含抗冲改性剂。合适的抗冲改性剂通常是衍生自烯烃、

单乙烯基芳香族单体、丙烯酸和甲基丙烯酸和它们的酯衍生物、以及共轭二烯的高分子量的弹性体材料。由共轭二烯形成的聚合物可以完全或部分氢化。弹性材料可以以均聚物或共聚物的形式,包括无规、嵌段、径向嵌段、接枝和核-壳共聚物。可以使用抗冲改性剂的组合。

[0160] 具体类型的抗冲改性剂是弹性体改性的接枝共聚物,包含:(i) 具有小于 10°C、更尤其是小于 -10°C、或更尤其是 -40°C 至 -80°C 的 T_g 的弹性体(即,橡胶状)聚合物基体,和(ii) 接枝至弹性体聚合物基体的刚性聚合物壳。例如,适合用作弹性体相的材料包括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% 的可共聚单体例如单乙烯基化合物如苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸正丁酯、或丙烯酸乙酯的共聚物;烯烴橡胶如乙烯丙烯共聚物(EPR)或乙烯-丙烯-二烯单体橡胶(EPDM);乙烯-乙酸乙烯酯橡胶;硅橡胶;弹性体 C_{1-8} 烷基(甲基)丙烯酸酯; C_{1-8} 烷基(甲基)丙烯酸酯与丁二烯和/或苯乙烯的弹性体共聚物;或包括上述弹性体中的至少一种的组合。例如,适合用作刚性相的材料包括单乙烯基芳香族单体如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯,和单乙烯基单体如丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、和丙烯酸与甲基丙烯酸的 C_1-C_6 酯,尤其是甲基丙烯酸甲酯。

[0161] 具体示例性的弹性体改性的接枝共聚物包括由以下形成的那些: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)。

[0162] 基于阻燃组合物中的聚合物的总重量,抗冲改性剂一般以 1 至 30wt%,尤其是 3 至 20wt% 的量存在。基于阻燃组合物中的总重量,示例性的抗冲改性剂以 2 至 15wt%,尤其是 3 至 12wt% 的量包含丙烯酸聚合物。

[0163] 在一个实施方式中,阻燃组合物可以包含抗滴落剂。氟化的聚烯烴和/或聚四氟乙烯可以用作抗滴落剂。还可以使用抗滴落剂,例如原纤维(纤丝, fibril)形成的或非原纤维形成的氟聚合物如聚四氟乙烯(PTFE)。可以通过刚性聚合物如例如苯乙烯丙烯腈(SAN)包封抗滴落剂。包封在 SAN 中的 PTFE 被称为 TSAN。例如,可以通过在氟聚合物存在下在水性分散体中使包封聚合物聚合来制备包封的氟聚合物。TSAN 可以提供优于 PTFE 的显著优点,因为 TSAN 可以更容易地分散在组合物中。例如,基于包封的氟聚合物的总重量,合适的 TSAN 可以包含 50wt% 的 PTFE 和 50wt% 的 SAN。例如,基于共聚物的总重量, SAN 可以包含 75wt% 的苯乙烯和 25wt% 的丙烯腈。可替代地,可以以某种方式使氟聚合物与第二聚合物如芳香族聚碳酸酯树脂或 SAN 预共混以形成用作抗滴落剂的聚集材料。可以使用任一种方法来制备包封的氟聚合物。

[0164] 可以以具有 0.3 至 0.7mm,尤其是 0.4 至 0.6 毫米的数均颗粒大小的相对大颗粒的形式添加抗滴落剂。基于阻燃组合物中的总重量,可以以 0.01wt% 至 5.0wt% 的量使用抗滴落剂。

[0165] 阻燃组合物还可以包含矿物填料。在一个实施方式中,矿物填料用作增效剂。在一个实施方式中,除了增效剂,可以将少量部分的可以是另一种矿物填料的矿物填料添加至阻燃组合物。当添加增效剂至阻燃组合物时,相比除了增效剂以相同的量包含所有相同组分的比较组合物,增效剂有助于改善阻燃性能。矿物填料的实例是云母、滑石、碳酸钙、白云石、硅灰石、硫酸钡、二氧化硅、高岭土、长石、重晶石等,或包括上述矿物填料中的至少一

种的组合。矿物填料可以具有 0.1 至 20 微米,尤其是 0.5 至 10 微米,以及更尤其是 1 至 3 微米的平均颗粒大小。

[0166] 基于阻燃聚碳酸酯组合物的总重量,矿物填料以 0.1 至 20wt%,尤其是 0.5 至 15wt%,以及更尤其是 1 至 5wt%的量存在。示例性的矿物填料是具有 1 至 3 微米的颗粒大小的滑石。

[0167] 在一个实施方式中,阻燃组合物可以包含硅油。硅油是包含直链硅酮流体和溶解在流体中的硅酮树脂的组合的高粘度硅酮。

[0168] 基于阻燃组合物的总重量,硅油以 0.5 至 10wt%,尤其是 1 至 5wt%的量存在。在一个实施方式中,硅油包含用三甲基硅烷封端的聚硅氧烷聚合物;其中,硅油具有在 25℃ 下 20,000 至 900,000 平方毫米/秒的粘度。用于阻燃组合物的商业可获得的硅油是由 Momentive 商业可获得的 SFR[®]-100。

[0169] 在一个实施方式中,阻燃组合物可以可选地包含除了苯氧基磷腈之外或代替其的其他阻燃剂。这些另外的阻燃剂可以是双酚 A 二磷酸酯、间苯二酚二磷酸酯、溴化聚碳酸酯、Rimar 盐(全氟丁基磺酸钾)、KSS(二苯砷磺酸钾)等。基于阻燃组合物的总重量,可以以 0.5 至 10wt%,尤其是 1 至 5wt%的量使用这些另外的阻燃剂。

[0170] 其他添加剂是如抗氧化剂、抗臭氧剂、脱模剂、热稳定剂、流平剂、粘度调节剂、自由基淬灭剂,其它聚合物或共聚物如抗冲改性剂等。

[0171] 通过在产生紧密共混的条件下共混组分,可以实现阻燃组合物的制备。开始时可以将所有的组分添加至处理系统,或可以使某些添加剂与一种或多种主要组分预混合。

[0172] 在一个实施方式中,通过使聚碳酸酯共聚物与磷腈化合物共混制造阻燃组合物。共混可以是干燥共混、熔融共混、溶液共混、或包括上述共混形式中的至少一种的组合。

[0173] 在一个实施方式中,在进料至混合物在其中被熔融共混的挤出机之前,可以在装置如亨舍尔混合机或 Waring 掺混机中干燥共混阻燃组合物以形成混合物。在另一个实施方式中,可以使一部分聚碳酸酯共聚物与磷腈化合物预混合以形成干燥的预共混物。然后使干燥的预共混物与挤出机中剩余的聚酰胺组合物熔融共混。在一个实施方式中,可以首先在挤出机的开口处进料一些阻燃组合物,而通过开口下游的口进料剩余部分的阻燃组合物。

[0174] 共混阻燃组合物涉及使用剪切力、拉伸力、压缩力、超声波能、电磁能、热能或包括上述力或能的形式中的至少一种的组合,并且在处理设备中进行,其中,通过以下施加上述的力:单螺杆、多螺杆、啮合同向旋转或反向旋转螺杆、非啮合同向旋转或反向旋转螺杆、往复螺杆、具有销的螺杆、具有钉(pin)、辊、锤、螺旋转子的料筒或包括上述中的至少一种的组合。

[0175] 可以在机器如单螺杆或多螺杆挤出机、Buss 捏合机、亨舍尔混合机(Henschel)、螺旋混合机(helicone)、Ross 混合机、密炼机(Banbury)、辊磨机、模制机(如注射模制机、真空模制机、吹塑模制机)等,或包含上述机器中的至少一种的组合中进行涉及上述力的共混。

[0176] 可以以母料形式将阻燃组合物引入至熔融共混设备。在该方法中,可以将母料从引入剩余的阻燃组合物的下游的点引入至共混设备。

[0177] 在一个实施方式中,本文公开的阻燃组合物被用于制备模制品如例如耐久制品、

电气和电子组件、汽车部件等。使用通常的热塑性方法如膜和片材挤出、注射模制、气体辅助注射模制、挤出模制、压缩模制和吹塑模制,可以将组合物转化至制品。

[0178] 在一个实施方式中,当阻燃组合物被制备成具有至少 1.2mm 的厚度的测试样品时,其显示根据 Uderwriters 实验室 (Uderwriters Laboratories Inc.) UL-94 的至少 V-2,更尤其是至少 V-1,以及再更尤其是至少 V-0 的可燃性级别等级。在另一个实施方式中,当阻燃组合物被制备成具有至少 2.0 毫米的厚度的样品时,其显示根据 Uderwriters 实验室 UL-94 的至少 V-2,更尤其是至少 V-1,以及再更尤其是至少 V-0 的可燃性级别等级。

[0179] 按照题目为“用于塑料材料的可燃性测试,UL94”的 Uderwriter 实验室公告 94 的步骤进行可燃性测试。基于燃烧速率、熄灭时间、抗滴落的能力、和滴落物是否燃烧,可以应用若干等级。用于测试的样品是具有 125mm 长度 × 13mm 宽度和不大于 13mm 厚度的尺寸的棒。棒厚度是 0.6mm 或 0.8mm。基于得到的五个样品的测试结果,根据该步骤 UL 94HB (水平燃烧) 可以将材料分类为 V0、V1、V2、5VA 和 / 或 5VB;然而,测试本文的组合物并仅将其分类为 V0、V1 和 V2,其中每个的标准如以下所描述。

[0180] V0:在放置以致其长轴相对于火焰是 180 度的试样中,在除去点燃火焰以后,燃烧和 / 或闷烧的时间不超过十 (10) 秒,并且垂直放置的试样没有产生引燃脱脂棉的燃烧颗粒的滴落物。五根棒的熄灭时间是对于五个棒的熄灭时间,每个点燃两次,其中,第一 (t1) 和第二 (t2) 点燃的熄灭时间的和小于或等于 50 秒的最大熄灭时间 (t1+t2)。

[0181] V1:在放置使得其长轴相对于火焰是 180 度的试样中,在除去点燃火焰以后,燃烧和 / 或闷烧的时间不超过三十 (30) 秒,并且垂直放置的试样没有产生点燃脱脂棉的燃烧颗粒的滴落物。五根棒的熄灭时间是对于五个棒的熄灭时间,每个点燃两次,其中,第一 (t1) 和第二 (t2) 点燃的熄灭时间的和小于或等于 250 秒的最大熄灭时间 (t1+t2)。

[0182] V2:在放置使得其长轴相对于火焰是 180 度的试样中,在除去点燃火焰以后,燃烧和 / 或闷烧的平均时间不超过三十 (30) 秒,但是垂直放置的试样产生点燃棉花的燃烧颗粒的滴落物。五根棒的熄灭时间是对于五个棒的熄灭时间,每个点燃两次,其中,第一 (t1) 和第二 (t2) 点燃的熄灭时间的和小于或等于 250 秒的最大熄灭时间 (t1+t2)。

[0183] 在一个实施方式中,阻燃组合物在制造通过 UL94 垂直燃烧测试、特别是 UL94 5VB 标准的阻燃制品中具有特别的效用。在 UL94 垂直燃烧测试中,将火焰施加在放置在脱脂棉垫上的垂直固定的测试样品上。为了实现 5VB 等级,在将火焰应用至测试棒五次后,燃烧必须在 60 秒内停止,并且不能存在点燃垫的滴落物。

[0184] 如果试样可以通过 5VB,那么可以根据 5VA 继续测试试样以得到 5VA 列表。关于 5VA 描述的组合物不同实施方式满足 UL94 5VB 标准。如下进行测试:

[0185] 在水平面上通过环支架上的夹子支撑基板样品 (150±5mm×150±5mm)。然后从垂直方向以 20±5° 的角度将火焰施加在基板的底表面的中心,使得蓝色焰晕的尖端正好接触样品。施加火焰 5±0.5 秒,然后移去 5±0.5 秒。重复操作直到基板样品已经经受五次施加测试火焰。当期望时,为了完成测试,手握燃烧器和夹具,使得内部蓝色焰晕的尖端保持与基板的表面接触。在施加第五次测试火焰之后,并且在所有燃烧或闷烧已经停止之后,观察和记录火焰是否贯穿 (烧穿) 基板。

[0186] VXT00L 测试用于估计 p (FTP),即,当经受火焰时一次通过的概率。在 VXT00L 测试中,按照 UL94 测试试验协议燃烧 20 个火焰棒并且分析火焰数据以估计 p (FTP) 值。p (FTP)

值可以在 0 和 1 之间的范围内,并且表明当第一批的 5 个棒用于 V-0 或 V-1 UL94 测试时通过的概率。较高的 p(FTP) 值表示通过的较大可能性和因此改善的阻燃性。因此,1.0 的 VXT00L p(FTP)V-0 表明得到 V-0 火焰等级的非常高的置信率/概率,然而 0.0 的 p(FTP)V-0 表示得到 V-0 火焰等级的非常小的概率。

[0187] 悬臂梁冲击强度用于比较塑料材料的耐冲击性。在 23°C 和 0°C 下使用 3.2mm 厚的模制的缺口悬臂梁冲击棒确定悬臂梁冲击强度。按照 ASTM D256 确定悬臂梁冲击强度。在室温 (23°C) 和在低温 (-20°C) 进行测试。

[0188] 热挠曲温度 (HDT) 是当支撑负载时在升高的温度下短时间进行的材料的能力的相对测量。测试测量温度对硬度的影响:给出标准测试样品限定的表面应力并且以均一的速率升温。根据 ASTM D648,在 1.82MPa 的负载下,用 3.2mm 厚的棒在平放的状态下确定 HDT。结果用 °C 报告。

[0189] 按照 ASTM D 1238,以 300°C /1.2kg 测量熔融体积速率 (MVR)。

[0190] 阻燃组合物显示性质如延展性、熔体加工性、冲击强度、和阻燃性的有利组合。

[0191] 以下实施例,其旨在示例而非限制,示出了阻燃组合物和制造一些本文描述的多个实施方式中的阻燃组合物的方法。

[0192] 实施例

[0193] 进行以下实施例以说明公开的组合物和制造包含含有衍生自癸二酸和双酚 A 的重复单元的聚碳酸酯共聚物的阻燃组合物的方法。

[0194] 表 1 列出了用于以下实施例的组分和对这些组分的简短说明。表 2 列出了混合条件以及表 3 列出了模制条件。

[0195] 表 1

[0196]

项目	说明	功能
1	癸二酸/BPA 共聚物	第一聚碳酸酯共聚物; 包含 6 摩尔百分数的癸二酸; 具有通过 GPC 确定的 $M_w=21,500$ 和 2.6 的多分散性指数
2	癸二酸/BPA/PCP 聚酯碳酸酯	包含 8.25 摩尔百分数的癸二酸的第二聚碳酸酯共聚物; 具有通过 GPC 确定的 $M_w=36,000$ 和 2.7 的多分散性指数
3	PCP1300	用对枯基苯酚封端的双酚 A 聚碳酸酯 (直链), 具有 M_w 目标

[0197]

		值=21900 和在 300° C/1.2 kg 下 23.5 至 28.5 g/10min 的 MVR
4	100 等级的 PCP	用对枯基苯酚封端的双酚 A 聚碳酸酯 (直链), 具有 Mw 目标值=29900 和在 300° C/1.2 kg 下 5.1 至 6.9 g/10min 的 MVR
5	支链 THPE、HBN 封端的	用 THPE 支化的支链聚碳酸酯; 用对氨基苯酚 (结构在以下示出) 封端
6	PC 20% PC/硅氧烷共聚物、PCP	包含按重量计 20% 的硅氧烷、按重量计 80% 的 BPA 并且用对枯基苯酚封端的具有 Mw 目标值=28500-30000 克/摩尔的双酚 A 聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物。
7	Nittobo, CSG 3PA-380, 扁平纤维 8 季戊四醇	填料
8	四硬脂酸酯	脱模剂
9	受阻苯酚抗氧化剂	热稳定剂
10	亚磷酸酯稳定剂	热稳定剂
11	ADR 4368 (cesa 9900)	热稳定剂
12	[苯氧基磷腈]	阻燃剂
13	T-SAN	抗滴落剂
14	双酚 A 双(磷酸二 苯酯)	比较阻燃剂

[0198] 表 2

[0199]

参数	测量单位	设置
电脑类型	无	Toshiba TEM-37BS
料筒尺寸	mm	1500
模具	mm	4
区 1 温度	°C	50
区 2 温度	°C	100
区 3 温度	°C	200
区 4 温度	°C	250
区 5 温度	°C	260
区 6 温度	°C	260
区 7 温度	°C	260
区 8 温度	°C	260

区 9 温度	°C	260
区 10 温度	°C	260
区 11 温度	°C	260
模具温度	°C	265
螺杆速度	转 / 分	300
产量	kg/hr	40
真空度	MPa	-0.08
侧进料器速度	转 / 分	300
侧进料器 1		料筒 7

[0200] 表 3

[0201]

参数	单位	设置
预干燥时间	小时	4
预干燥温度	°C	100
漏斗温度	°C	50
区 1 温度	°C	280
区 2 温度	°C	300
区 3 温度	°C	300
喷嘴温度	°C	290
模制温度	°C	80-100
螺杆速度	转 / 分	60-100
背压	kgf/cm ²	30-50
冷却时间	S	20
成型机	无	运行

注塑体积	mm	84
注射速度 (mm/s)	mm/s	60
保持压力	kgf/cm ²	800
最大注射压力	kgf/cm ²	

[0202] 在具有 11 个料筒的 Toshiba SE37mm 双螺杆挤出机上进行混合。用于每个料筒的温度在表 2 中详细列出。从上游从主喉管进料所有组分。在超级共混机中预共混剩余的添加剂（抗冲改性剂、抗滴落剂、阻燃剂）与聚碳酸酯粉末，然后将其进料至挤出机。通过侧进料器从下游将玻璃纤维、碳纤维和炭黑进料至料筒 7。模制条件在表 3 中详细列出。

[0203] 组合物及性质在表 4 中详细列出。表 4 中的组合物是所有比较组合物，因为它们不包含增效剂滑石。对于测量的性质的测试标准在相关性质表中详细列出。

[0204] 表 4

[0205]

项目号	项目说明	单位	#1	#2	#3	#4
1	PCP 1300	wt%	30	26	15	15.5
2	100 等级的 PCP	wt%	30	26	30	21.5
3	20% PC/硅氧烷共聚物，PCP 封端的	wt%		8		8
4	SAN 包封的 PTFE-中间体树脂	wt%	0.6	0.6	0.6	0.6
5	四硬脂酸季戊四醇酯	wt%	0.6	0.6	0.6	0.6
6	支链的 THPE、HBN 封端的 PC	wt%			15	15
7	Nittobo, CSG	wt%	30	30	30	30

[0206]

	3PA-830, 扁平纤维					
8	BPADP	wt%	8	8	8	8
9	抗氧化剂, 着色剂, 脱模剂	wt%	1.9	1.9	1.9	1.9
性质	测试方法	单位	#1#	#2	#3	#4
在 280°C /2.16Kg 的 MVR	ASTM D1238	cm ³ /10 min	16.7	15	13.8	12.9
在 300°C /2.16Kg 下的 MVR	ASTM D1238	cm ³ /10 min	28.1	25.2	24.2	23.3
拉伸模量	ISO 527	MPa	10048. 4	9808.8	1029 2.4	10050. 2
拉伸强度	ISP 527	Pa	120.1	119	134.6	130.5
拉伸伸长率	ISO 527	%	1.91	1.99	2.2	2.23
缺口悬臂梁冲 击强度	ASTM D256	J/m	82.5	96.8	94.5	127
无缺口悬臂梁 冲击强度	ASTM D4812	J/m	387	356	487	503
缺口简支梁冲 击强度	ISO 179	kJ/m ²	8.3	10.21	9.82	11.27
无缺口简支梁 冲击强度	ISO 179	kJ/m ²	21.93	29.18	30.98	35.81
FOT (10 巴)	UL 94, 1.0mm	秒	V0 (60.6)	V0 (52.7)	V0 (61. 1)	V0 (44.1)

[0207] 从表 4 中可以看出, 结合聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物(项目号 3) 或单独添加支链聚碳酸酯对于冲击强度没有显著的改善(参考样品 2# 和 3#)。然而, 当添加这两种材料时, 注意到冲击强度改善了大于 50%, 同时, 火焰熄灭时间减少。这使得阻燃组合物比聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物或支链聚碳酸酯更有用。

[0208] 表 5 和表 6 举例说明了具有增强填料(例如, 玻璃纤维)的阻燃组合物。

[0209] 表 5

[0210]

项目#	项目说明	单位	#5	#6	#7	#8	#9
1	癸二酸/BPA/PCP 聚 酯碳酸酯	wt%	17.4	14.1	10.7	14.1	10.7
2	癸二酸/BPA 共聚物	wt%	34.7	28	21.4	18	11.4
3	20% PC/硅氧烷共聚 物, PCP 封端的	wt%	8	8	8	8	8
4	ADR 4368 (cesa 9900)	wt%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0211]

5	[苯氧基磷腈]	wt%	8	8	8	8	8
6	SAN 包封的 PTFE-中间 体树脂	wt%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
7	支链的 THPE、HBN 封端的 PC	wt%	0	0	0	10	10
8	Nittobo, CSG 3PA-830, 扁平纤维	wt%	30	40	50	40	50
9	抗氧化剂, 着色剂, 脱模剂	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
性质	测试方法	单位	#5	#6	#7	#8	#9
MVR	ASTM 1238, @300°C /2 16Kg	cm ³ /10 min	24.7	26.1	14.6	22.9	15.9
缺口悬臂梁冲击 强度	ASTM D256	J/m	139	97.4	121	155	139
无缺口悬臂梁冲 击强度	ASTM D4812	J/m	443	287	318	503	408
拉伸模量	ASTM D638	MPa	8994.8	11779. 4	15023. 6	11913. 6	15221.8
拉伸强度	ASTM D638	MPa	113.4	126.4	133.8	136	138.4
拉伸伸长率	ASTM D638	MPa	2.33	2.11	1.74	2.37	1.8
HDT	ASTM C648	°C	103	98.5	95.5	101	96
熔体粘度@300°C	100.01		279.61	268.56	390.13	290.66	317.19
	200		227.13	220.5	267.47	225.47	214.97
	500		191.65	185.9	164.02	196.51	173.74
	1000.01		150.62	143.52	129.97	143.96	118.42
	1500		128.19	123.74	110.27	121.37	105.9
	3000		91.71	90.97	80.94	89.68	75.42
	5000		72.77	69.39	64.58	69.37	58.05
	10000		50.27	48.24	46.61	48.38	X

[0212] 表 5 示出添加聚硅氧烷 - 聚碳酸酯共聚物和支链聚碳酸酯（具有用于增强的 30 至 50wt% 的玻璃纤维）至阻燃聚碳酸酯组合物产生改善的冲击韧性，同时改善火焰熄灭时间。当分别比较试样 #6 与试样 #8 并且比较试样 #7 与试样 #9 时，可以看出不存在冲击韧性的显著改善。

[0213] 表 6

[0214]

项目#	项目说明	单位	#10	#11	#12	#13
1	PCP 1300	%	15.5	17.5	14.5	9
2	100 等级的 PCP	%	21.5	21.5	14.5	10
3	20% PC/硅氧烷共聚物, PCP 封端的	%	8	6	6	6
4	SAN 包封的 PTFE-中间体树脂	%	0.6	0.6	0.6	0.6
5	支链的 THPE、HBN 封端的 PC	%	15	15	15	15
6	Nittobo, CSG 3PA-830, 扁平纤维	%	30	30	40	50
7	BPADP	%	8	8	8	8

[0215]

8	抗氧化剂, 着色剂, 脱模剂	%	1.9	1.9	1.9	1.9
性质	测试方法	单位	#10	#11	#12	#13
MVR@280°C /2.16Kg	ASTM D1238	cm ³ /10 min	11.2	12.3	12.3	6.01
MVR@300°C /2.16Kg	ASTM D1238	cm ³ /10 min	21.4	22.8	25.5	6.38
拉伸模量	ISO 527	MPa	9642.2	9580.4	12597.2	14811.8
拉伸强度	ISP 527	MPa	131.6	134.4	152.4	152.7
拉伸伸长率	ISO 527	%	2.27	2.34	2.14	1.77
缺口悬臂梁冲击强度	ASTM D256	J/m	126	117	123	111
无缺口悬臂梁冲击强度	ASTM D4812	J/m	476	463	397	480
缺口简支梁冲击强度	ISO 179	kJ/m ²	11.42	11.18	10.92	9.94
无缺口简支梁冲击强度	ISO 179	kJ/m ²	35.76	31.28	32.26	32.6

[0216] 上述数据示出当添加聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物和支链聚碳酸酯至包含苯氧基磷腈的聚碳酸酯均聚物时, 得到的阻燃聚碳酸酯组合物产生优异的耐冲击性能, 同时显示良好的阻燃性。

[0217] 从表 4-6 可以看出, 当按照 ASTM D256 测量时, 阻燃组合物具有 100 至 140 焦耳/米 (J/m), 尤其是 105 至 135J/m, 以及更尤其是 110 至 125J/m 的缺口悬臂梁冲击强度。从表 4-6 还可以看出, 当引入阻燃磷腈化合物时, 阻燃组合物没有经受热变形温度的显著降低。当按照 ASTM D648 测量时, 阻燃组合物的热变形温度是 100°C 至 140°C, 尤其是 110°C 至 130°C。

[0218] 虽然已经参考一些实施方式描述了本发明, 但本领域技术人员将要理解, 在不偏

离本发明的范围的条件下,可以做出不同变化并且其中元素可以被等价物取代。此外,在不偏离本发明的基本范围的条件下,可以做出许多修改使特定情形或材料适应本发明的教导。因此,旨在本发明不限于作为完成本发明所考虑的最佳方式所公开的具体实施方式,但是,本发明将包括落在所附权利要求范围内的所有实施方式。