



(10) 申请公布号 CN 114746496 A

(43) 申请公布日 2022.07.12

(21) 申请号 202080083882.6

(22) 申请日 2020.12.04

(30) 优先权数据

62/944,084 2019.12.05 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.06.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2020/061537 2020.12.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/111411 EN 2021.06.10

(71) 申请人 高新特殊工程塑料全球技术有限公司

地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72) 发明人 马克·阿德里安乌斯·约翰内斯·范·德·梅

法布里齐奥·米奇凯

罗兰·塞巴斯蒂安·阿辛克

罗伯特·迪尔克·范·德·格兰佩尔

托尼·法雷尔

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

专利代理师 李杰

(51) Int.Cl.

C08K 5/42 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

(54) 发明名称

用于薄壁应用的透明阻燃高热聚碳酸酯组合物

(57) 摘要

一种阻燃剂组合物,包含:45.0-99.9wt%的高热共聚碳酸酯,所述高热共聚碳酸酯包含衍生自高热双酚单体的高热碳酸酯单元,并且任选地包含低热碳酸酯单元,其中,低热碳酸酯单元的均聚碳酸酯具有根据ASTMD3418通过差示扫描量热法,以20℃/min的加热速率测定的至高达150℃的玻璃化转变温度;0-55wt%的均聚碳酸酯;0.1-0.8wt%的Ci-i6烷基磺酸盐阻燃剂,各自基于阻燃剂组合物的总重量,其中阻燃剂组合物的模制样品具有在1.5毫米的厚度下V0的UL 94等级,以及大于80%、85%或88%的透射率,或小于2%、或1%的雾度,根据ASTM D1003在1.0毫米的厚度下测定透射率和雾度中的每个。

权利要求书2页 说明书16页

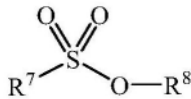
1. 一种阻燃剂组合物, 包含:

45.0-99.9wt%的高热共聚碳酸酯, 所述高热共聚碳酸酯包含衍生自高热双酚单体的高热碳酸酯单元, 所述高热双酚单体包括1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、N-苯基酚酞双酚、4,4'-(1-苯基乙叉基)双酚、4,4'-(3,3-二甲基-2,2-二氢-1H-茛-1,1-二基)联苯酚、1,1-双(4-羟基苯基)环十二烷、3,8-二羟基-5a,10b-二苯基-香豆满基-2',3',2,3-香豆满或它们的组合, 优选1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、N-苯基酚酞双酚或它们的组合; 并且任选地包含低热碳酸酯单元, 其中, 所述低热碳酸酯单元的均聚碳酸酯具有根据ASTMD3418通过差示扫描量热法以20°C/min的加热速率测定的至高达150°C的玻璃化转变温度;

0-55wt%的均聚碳酸酯;

0.1-0.8wt%的C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂;

任选地, 2-40ppm的下式的有机磺酸类稳定剂:



其中,

R<sup>7</sup>是C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>6-30</sub>芳基、C<sub>7-30</sub>烷基亚芳基、C<sub>7-30</sub>芳基亚烷基、或衍生自C<sub>2-32</sub>烯键式不饱和和芳香族磺酸或其酯的聚合物单元,

R<sup>8</sup>是氢、C<sub>1-30</sub>烷基; 或式-S(=O)<sub>2</sub>-R<sup>7</sup>的基团;

任选地, 0.1-5wt%的添加剂组合物,

其中, 所述高热共聚碳酸酯、所述C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂、所述均聚碳酸酯、任选的所述有机磺酸类稳定剂和任选的所述添加剂组合物的量基于所述阻燃剂组合物的总重量, 总计为100wt%;

其中, 所述阻燃剂组合物的模制样品具有:

在1.5毫米厚度下的V0的UL 94等级, 以及

根据ASTM D1003在1.0毫米的厚度下测定的大于80%、或大于85%、或大于88%的透射率, 或

根据ASTM D1003在1.0毫米的厚度下测定的小于2%、或小于1%的雾度。

2. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂组合物, 包含

45.0-99.9wt%、优选97.7-99.8wt%的所述高热共聚碳酸酯, 其中, 所述高热双酚单体包括1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、N-苯基酚酞双酚或它们的组合;

0.1-0.8wt%的所述C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂; 以及

任选地, 0.1-3wt%、优选0.1-2wt%的所述添加剂组合物。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂组合物, 其中, 低热芳香族碳酸酯单元存在并且包括双酚A碳酸酯单元。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂组合物, 其中, 基于所述组合物中的所述高热双酚单体的总摩尔数, 所述高热双酚单体包括15-49mol%的N-苯基酚酞双酚。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂组合物, 其中

所述C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂是全氟丁烷磺酸钾、全氟辛烷磺酸钾、全氟己烷磺酸四乙铵

或它们的组合,优选全氟丁烷磺酸钾;

所述高热共聚碳酸酯包括N-苯基酚酞双酚;并且

所述组合物具有0.005-0.017的所述C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂的wt%与N-苯基酚酞双酚的mol%的比率,其中,所述C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂的wt%基于所述组合物的总重量,并且所述N-苯基酚酞双酚的mol%基于所述组合物中的所述高热双酚单体的总摩尔数。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂组合物,其中,所述添加剂组合物存在并且包括抗冲改性剂、流动改性剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外光稳定剂、紫外吸收添加剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂、抗静电剂、防雾剂、抗微生物剂、着色剂、表面效应添加剂、辐射稳定剂、不同于所述C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂的阻燃剂、抗滴落剂或它们的组合。

7. 根据权利要求6所述的阻燃剂组合物,其中,不同于所述C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂的所述阻燃剂是有机磷阻燃剂,所述有机磷阻燃剂包含磷腈、磷酸酯、亚磷酸酯、膦酸酯、次膦酸酯、氧化膦、膦或它们的组合,优选包含芳香族基团。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂组合物,包含

96.7-99.8wt%的所述高热共聚碳酸酯,其中,所述高热共聚碳酸酯的所述高热双酚单体包括1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、N-苯基酚酞双酚或它们的组合;

0.1-0.8wt%的全氟丁烷磺酸钾作为所述C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂;以及

0.1-3wt%的所述添加剂组合物。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂组合物,其中,所述有机磺酸类稳定剂存在并且包括C<sub>7-12</sub>烷基亚芳基磺酸的C<sub>1-10</sub>烷基酯,优选对甲苯磺酸的C<sub>1-10</sub>烷基酯,更优选对甲苯磺酸的C<sub>1-6</sub>烷基酯,甚至更优选甲苯磺酸丁酯。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂组合物,其中,作为所述均聚碳酸酯的双酚A均聚碳酸酯存在并且具有

18,000-35,000克/摩尔、优选20,000-25,000克/摩尔的重均分子量;

25,000-35,000克/摩尔、优选27,000-32,000克/摩尔的重均分子量;或

它们的组合,

各自使用聚苯乙烯标准通过凝胶渗透色谱法测量并且针对聚碳酸酯计算。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂组合物,具有按重量计小于或等于100ppm、按重量计小于或等于75ppm、或按重量计小于或等于50ppm的溴或氯含量、或组合的溴和氯含量,各自基于所述组合物的总重量份。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂组合物,其中,所述阻燃剂组合物的模制样品具有根据ISO-75标准,对4毫米厚的样品棒使用5.5焦耳锤并使用1.8兆帕的负载测定的大于155°C、优选大于160°C、更优选大于165°C、最优选大于170°C的热变形温度。

13. 一种制品,包含前述权利要求中任一项所述的阻燃剂组合物。

14. 根据权利要求13所述的制品,其中,所述制品是透镜、光导、波导、准直器、光纤、窗、门、挡板、显示屏、电子装置、科学或医疗装置、安全防护罩、防火罩、电线或电缆护套、模具、盘、托盘、屏、外壳、窗玻璃、包装材料、气体屏障、防雾层或抗反射层。

15. 一种用于形成根据权利要求13或权利要求14所述的制品的方法,包括模制、铸造或挤出所述组合物以提供所述制品。

## 用于薄壁应用的透明阻燃高热聚碳酸酯组合物

[0001] 相关申请的引证

[0002] 本申请要求提交于2019年12月5日的美国临时申请号62/944,084的优先权,其内容以其整体通过引证结合在此。

### 技术领域

[0003] 本公开涉及聚碳酸酯组合物,并且具体地涉及透明阻燃高热聚碳酸酯组合物、其制备方法和用途。

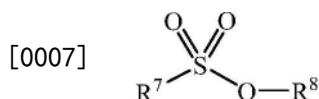
### 背景技术

[0004] 聚碳酸酯可以用于制造用于宽范围应用的制品和组件,从汽车部件到电子器具。由于它们的广泛应用,特别是在电子设备中,期望提供具有改善的耐热性的透明阻燃聚碳酸酯。

[0005] 因此,在本领域中仍然需要具有高耐热性的透明阻燃聚碳酸酯组合物。如果组合物在低厚度下具有改善的可燃性等级,这将是进一步的优点。

### 发明内容

[0006] 本领域的上述和其他缺点通过阻燃剂组合物得以满足,该阻燃剂组合物包含:45.0-99.9wt%的高热共聚碳酸酯,其包含衍生自高热双酚单体的高热碳酸酯单元,该高热双酚单体包括1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、N-苯基酚酞双酚、4,4'-(1-苯基乙叉基)双酚(4,4'-(1-phenylethylidene)bisphenol)、4,4'-(3,3-二甲基-2,2-二氢-1H-茛-1,1-二基)联苯酚、1,1-双(4-羟基苯基)环十二烷、3,8-二羟基-5a,10b-二苯基-香豆满基-2',3',2,3-香豆满(3,8-dihydroxy-5a,10b-diphenyl-coumarano-2',3',2,3-coumarane,3,8-二羟基-5a,10b-联基-香豆满基-2',3',2,3-香豆满)或其组合,优选1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、N-苯基酚酞双酚或其组合,并且任选地包含低热碳酸酯单元,其中,低热碳酸酯单元的均聚碳酸酯具有根据ASTM D3418通过差示扫描量热法以20°C/min的加热速率测定的至高达150°C的玻璃化转变温度;0-55wt%的均聚碳酸酯;0.1-0.8wt%的C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂(alkyl sulfonate salt flame retardant);任选地,2-40ppm(parts per million,份每百万份)的下式的有机磺酸类稳定剂(organo-sulfonic stabilizer):



[0008] 其中,R<sup>7</sup>是C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>6-30</sub>芳基、C<sub>7-30</sub>烷基亚芳基、C<sub>7-30</sub>芳基亚烷基、或衍生自C<sub>2-32</sub>烯键式不饱和芳香族磺酸或其酯的聚合物单元,R<sup>8</sup>是氢、C<sub>1-30</sub>烷基;或式-S(=O)<sub>2</sub>-R<sup>7</sup>的基团;任选地,0.1-5wt%的添加剂组合物,其中,高热共聚碳酸酯、C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂、均聚碳酸酯、任选的有机磺酸类稳定剂和任选的添加剂组合物的量基于阻燃剂组合物的总重量,总计为100wt%;其中,阻燃剂组合物的模制样品具有在1.5毫米厚度下的V0的UL 94等

级,和根据ASTM D1003在1.0毫米厚度下测定的大于80%、或大于85%、或大于88%的透射率,或根据ASTM D1003在1.0毫米厚度下测定的小于2%、或小于1%的雾度。

[0009] 在另一个方面,制造方法包括组合上述组分以形成阻燃剂组合物。

[0010] 在又一个方面,制品包含上述阻燃剂组合物。

[0011] 在又一个方面,制品的制造方法包括将上述阻燃剂组合物模制、挤出或成形为制品。

[0012] 通过以下详细描述、实施例和权利要求举例说明上述和其他特征。

### 具体实施方式

[0013] 在聚碳酸酯组合物中通常使用阻燃剂(FR) 诸盐如Rimar盐以降低聚碳酸酯组合物的可燃性。在常规的制剂中,将低量的Rimar盐加入到聚碳酸酯组合物中,以保持透明制品的透明度并避免不利地影响其它性能,诸如熔融稳定性。因此,通过限制FR盐诸如Rimar盐的负载,这可以限制透明聚碳酸酯组合物的FR性能。

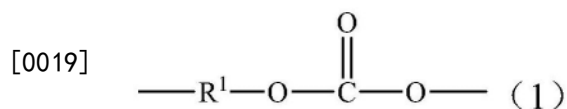
[0014] 本领域中需要具有薄壁阻燃性、高耐热性、足够的流动性和良好的美学平衡同时保持透明度的组合物。

[0015] 为了实现期望的燃烧测试等级,通常将抗滴落剂加入到组合物中,然而,加入抗滴落剂可能导致透明度的损失。本发明人发现,包括不包含抗滴落剂的高热共聚碳酸酯的聚碳酸酯组合物容忍高得多的FR盐负载,而不损害透射百分比。不包含抗滴落剂并且具有FR盐的常规负载(例如,0.08wt%)同时保持透明度的高热共聚碳酸酯的已知组合物不能表现出薄壁制品的期望的火焰测试等级。因此,包含高热共聚碳酸酯和高于FR盐的常规负载量的组合物产生具有V0阻燃测试等级同时保持透明度的薄壁制品的发现是令人惊讶和出乎意料的结果。

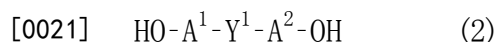
[0016] 此外,本发明人发现,高热共聚碳酸酯和聚碳酸酯均聚物的混合物容许较高的FR负载,以实现改善的火焰测试等级同时保持透明度。考虑到在保持透明度的同时低热聚碳酸酯诸如聚碳酸酯均聚物(小于0.1wt%)和聚(酯-碳酸酯)的FR盐的最大负载更低,例如,小于0.1wt%,该结果也是出乎意料的。

[0017] 下面进一步详细地描述聚碳酸酯组合物的各个组分。

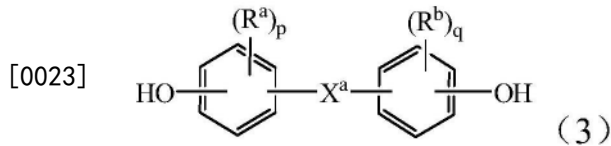
[0018] 如在本文中使用的,“聚碳酸酯”是指具有式(1)的重复结构碳酸酯单元的聚合物:



[0020] 其中,R<sup>1</sup>基团总数的至少60%包含芳香族部分,并且其余量是脂肪族、脂环族或芳香族的。在一个方面,每个R<sup>1</sup>是C<sub>6-30</sub>芳香族基团,即,包含至少一个芳香族部分。R<sup>1</sup>可以衍生自式HO-R<sup>1</sup>-OH,特别是式(2)的芳香族二羟基化合物:



[0022] 其中,A<sup>1</sup>和A<sup>2</sup>中的每个是单环二价芳香族基团,并且Y<sup>1</sup>是单键或具有将A<sup>1</sup>与A<sup>2</sup>分开的的一个或多个原子的桥连基。在一个方面,一个原子将A<sup>1</sup>与A<sup>2</sup>分开。优选地,每个R<sup>1</sup>可以衍生自式(3)的双酚:



[0024] 其中,  $R^a$  和  $R^b$  各自独立地是卤素、 $C_{1-12}$  烷氧基或  $C_{1-12}$  烷基, 并且  $p$  和  $q$  各自独立地是 0 至 4 的整数。应当理解, 当  $p$  或  $q$  小于 4 时, 环的每个碳的化合价由氢填充。同样在式 (3) 中,  $X^a$  是连接两个羟基取代的芳香族基团的桥连基, 其中, 桥连基和每个  $C_6$  亚芳基的羟基取代基在  $C_6$  亚芳基上彼此邻位、间位或对位 (优选对位) 布置。在一个方面, 桥连基  $X^a$  是单键、-O-、-S-、-S(O)-、-S(O)<sub>2</sub>-、-C(O)-、或  $C_{1-60}$  有机基团。有机桥连基可以是环状的或非环状的、芳香族的或非芳香族的, 并且可以进一步包含杂原子诸如卤素、氧、氮、硫、硅、或磷。可以布置  $C_{1-60}$  有机基团使得连接至其的  $C_6$  亚芳基各自连接至共同的烷叉基碳或连接至  $C_{1-60}$  有机桥连基的不同碳。在一个方面,  $p$  和  $q$  各自是 1, 并且  $R^a$  和  $R^b$  各自是  $C_{1-3}$  烷基, 优选甲基, 布置在每个亚芳基上的羟基的间位。

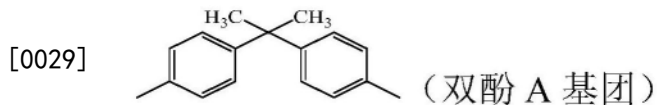
[0025] 阻燃剂组合物中的聚碳酸酯包括均聚碳酸酯 (其中, 聚合物中的每个  $R^1$  是相同的)、高热共聚碳酸酯和聚 (碳酸酯-硅氧烷)。在一个方面, 在阻燃剂组合物中的均聚碳酸酯衍生自式 (2) 的双酚, 优选双酚 A, 其中, 在式 (2) 中每个  $A^1$  和  $A^2$  是对亚苯基并且  $Y^1$  是异丙叉基。均聚碳酸酯可以具有如在 25°C 下在氯仿中测定的 0.3-1.5 分升/克 (dl/gm)、优选 0.45-1.0 dl/gm 的特性粘度。均聚碳酸酯可以具有 10,000-200,000 克/摩尔 (g/mol)、优选 20,000-100,000 g/mol 的重均分子量 (Mw), 如通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用交联的苯乙烯-二乙烯基苯柱和使用聚苯乙烯标准测量, 并针对聚碳酸酯计算的。以 1mg/ml 的浓度制备 GPC 样品并且以 1.5ml/分钟 的流速洗脱。如在本文中使用的, “使用聚苯乙烯标准并且针对聚碳酸酯计算的” 是指通过 GPC 测量保留时间, 将保留时间值拟合至聚苯乙烯的曲线并且计算聚碳酸酯的分子量。在一些方面, 均聚碳酸酯是具有 18,000-35,000 克/摩尔、优选 20,000-25,000 g/mol 的 Mw 的双酚 A 均聚碳酸酯; 或具有 25,000-35,000 g/mol、优选 27,000-32,000 g/mol 的重均分子量的双酚 A 均聚碳酸酯; 或其组合, 各自如上所述测量。

[0026] 阻燃剂组合物可以包含 0-55wt% 的均聚碳酸酯 (其中, 在聚合物中每个  $R^1$  相同)。在一个方面, 在阻燃剂组合物中的均聚碳酸酯衍生自式 (2) 的双酚, 优选双酚 A, 其中, 在式 (2) 中每个  $A^1$  和  $A^2$  是对亚苯基并且  $Y^1$  是异丙叉基。均聚碳酸酯可以具有如在 25°C 下在氯仿中测定的 0.3-1.5 分升/克 (dl/gm)、优选 0.45-1.0 dl/gm 的特性粘度。均聚碳酸酯可以具有 10,000-200,000 克/摩尔 (g/mol)、优选 20,000-100,000 g/mol 的重均分子量 (Mw), 如通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用交联的苯乙烯-二乙烯基苯柱和使用聚苯乙烯标准测量, 并对于聚碳酸酯计算的。以 1mg/ml 的浓度制备 GPC 样品并且以 1.5ml/分钟 的流速洗脱。在一些方面, 均聚碳酸酯是具有 18,000-35,000 克/摩尔、优选 20,000-25,000 g/mol 的 Mw 的双酚 A 均聚碳酸酯; 或具有 25,000-35,000 g/mol、优选 27,000-32,000 g/mol 的重均分子量的双酚 A 均聚碳酸酯; 或其组合, 各自如上所述测量。均聚碳酸酯可以以 0-55wt%、0.1-55wt%、0-24.5wt% 或 0.1-24.5wt% 存在, 各自基于阻燃剂组合物的总重量。在一些方面, 不存在均聚碳酸酯。

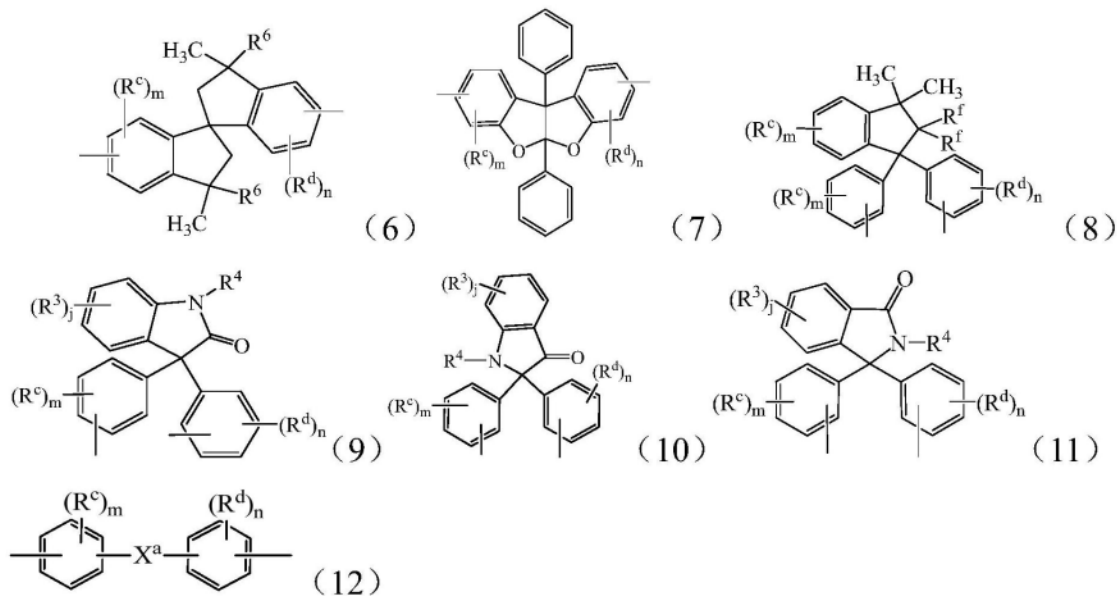
[0027] 阻燃剂组合物包含高热共聚碳酸酯, 其包含高热碳酸酯单元, 任选地连同低热碳酸酯单元。可以使用不同的高热碳酸酯单元或低热碳酸酯单元的组合。

[0028] 低热碳酸酯单元可以衍生自如上所述的式 (2) 的双酚, 其中,  $X^a$  是  $C_{1-18}$  桥连基。例如,  $X^a$  可以是  $C_{3-6}$  环烷叉基、式 -C( $R^c$ )( $R^d$ )- 的  $C_{1-6}$  烷叉基, 其中,  $R^c$  和  $R^d$  各自独立地是氢、 $C_{1-5}$  烷

基或式  $-C(=R^e)-$  的基团,其中,  $R^e$  是二价  $C_{1-5}$  烃基。可以用于制造低热单体单元的二羟基化合物的一些说明性实施例描述于例如 WO 2013/175448 A1、US 2014/0295363 和 WO 2014/072923 中。在一个方面,低热碳酸酯单元衍生自双酚 A,其提供下式的低热基团。



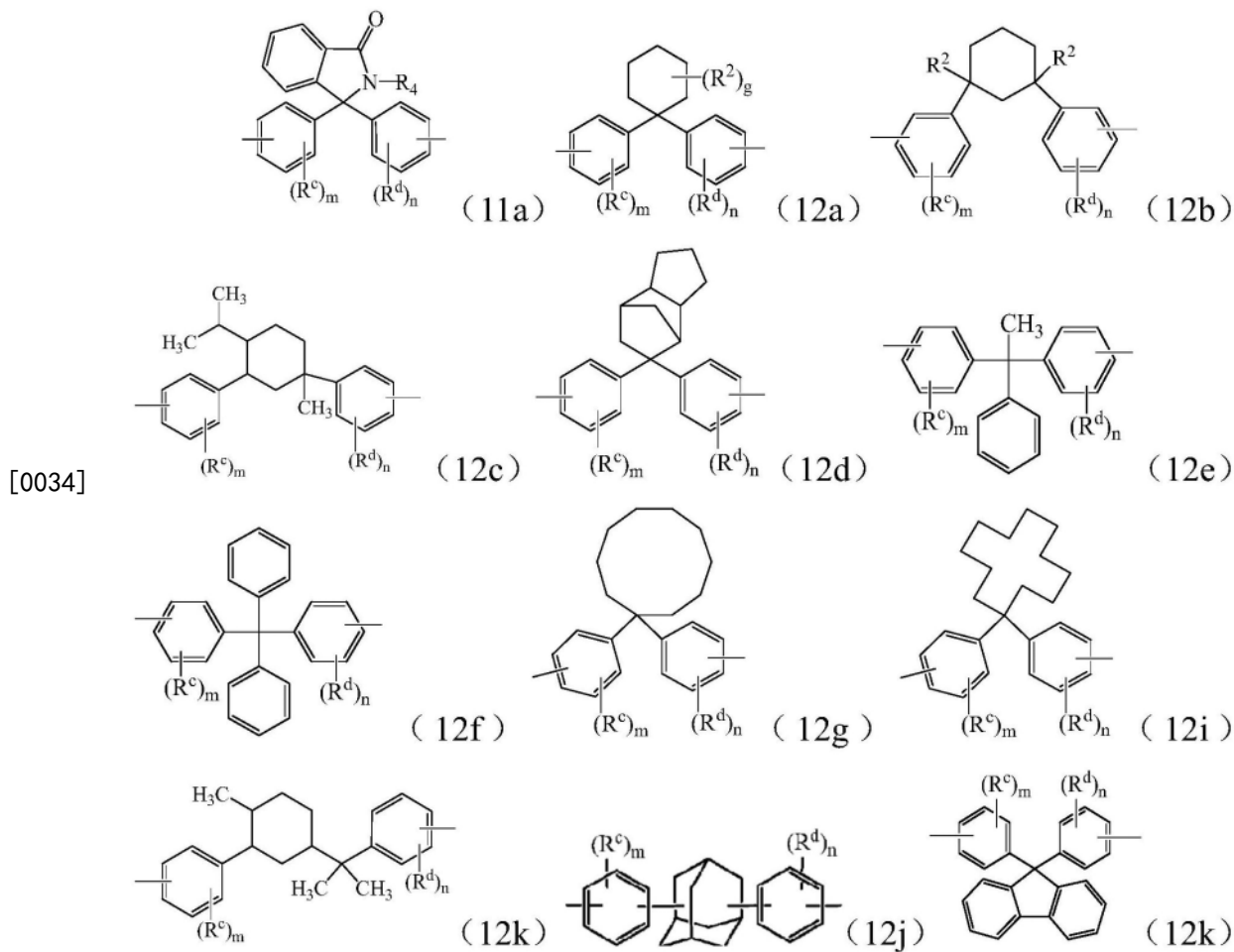
[0030] 高热碳酸酯单元衍生自高热双酚单体。如在本文中使用的,高热双酚单体是其中单体的相应均聚碳酸酯具有  $170^\circ\text{C}$  或更高的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的单体,所述玻璃化转变温度根据 ASTM D3418 以  $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的加热速率测定。此类高热双酚基团的实例包括式 (6) 至 (12) 的基团



[0031] 其中  $R^c$  和  $R^d$  各自独立地是  $C_{1-12}$  烷基、 $C_{2-12}$  烯基、 $C_{3-8}$  环烷基或  $C_{1-12}$  烷氧基,每个  $R^f$  是氢或两个  $R_f$  一起是羰基,每个  $R^3$  独立地是  $C_{1-6}$  烷基,  $R^4$  是氢、 $C_{1-6}$  烷基、或任选地被 1-5 个  $C_{1-6}$  烷基取代的苯基,每个  $R^6$  独立地是  $C_{1-3}$  烷基、或苯基、优选甲基,  $X^a$  是  $C_{6-12}$  多环芳基、 $C_{3-18}$  单环或多环亚烷基、 $C_{3-18}$  单环或多环烷叉基、 $-C(R^h)(R^e)-$ , 其中,  $R^h$  是氢、 $C_{1-12}$  烷基或  $C_{6-12}$  芳基,并且  $R^e$  是  $C_{6-10}$  烷基、 $C_{6-8}$  环烷基、或  $C_{6-12}$  芳基、或  $-(Q^1)_x-G-(Q^2)_y-$ , 其中,  $Q^1$  和  $Q^2$  各自独立地是  $C_{1-3}$  亚烷基,  $G$  是  $C_{3-10}$  亚环烷基,  $x$  是 0 或 1, 并且  $y$  是 1, 并且  $j$ 、 $m$  和  $n$  各自独立地是 0-4、或 0 或 1。可以使用高热双酚基团的组合。

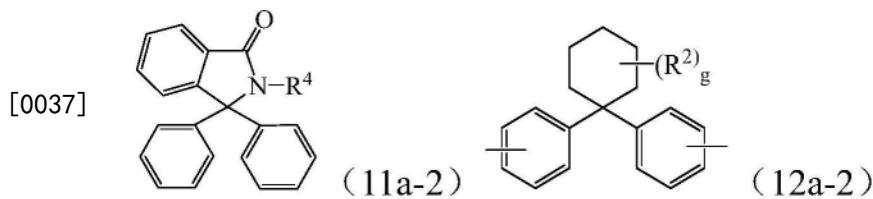
[0032] 在一个方面,在式 (6) - (12) 中,  $R^c$  和  $R^d$  各自独立地是  $C_{1-3}$  烷基或  $C_{1-3}$  烷氧基,每个  $R^6$  是甲基,每个  $R^3$  独立地是  $C_{1-3}$  烷基,  $R^4$  是甲基或苯基,每个  $R^6$  独立地是  $C_{1-3}$  烷基或苯基、优选甲基,  $X^a$  是  $C_{6-12}$  多环芳基、 $C_{3-18}$  单或多环亚烷基、 $C_{3-18}$  单或多环烷叉基、 $-C(R^f)(R^e)-$ , 其中,  $R^f$  是氢、 $C_{1-12}$  烷基或  $C_{6-12}$  芳基,并且  $R^e$  是  $C_{6-10}$  烷基、 $C_{6-8}$  环烷基、或  $C_{6-12}$  芳基、或  $-(Q^1)_x-G-(Q^2)_y-$  基团,其中,  $Q^1$  和  $Q^2$  各自独立地是  $C_{1-3}$  亚烷基并且  $G$  是  $C_{3-10}$  亚环烷基,  $x$  是 0 或 1, 并且  $y$  是 0 或 1, 并且  $j$ 、 $m$  和  $n$  各自独立地是 0 或 1。

[0033] 示例性的高热双酚基团如下所示

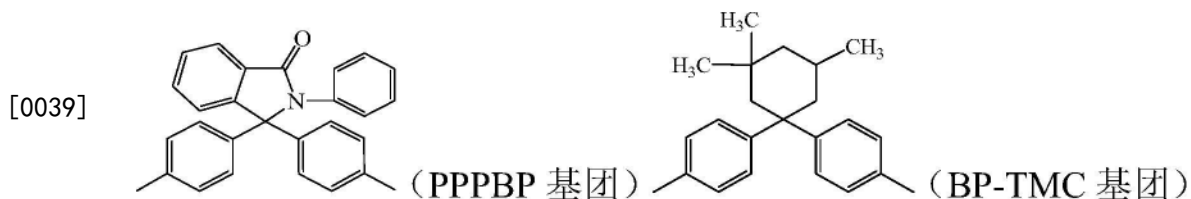


[0035] 其中,  $R^c$  和  $R^d$  与对式 (6) 至 (12) 定义的相同, 每个  $R^2$  独立地是  $C_{1-4}$  烷基,  $m$  和  $n$  各自独立地是 0-4, 每个  $R^3$  独立地是  $C_{1-4}$  烷基或氢,  $R^4$  是  $C_{1-6}$  烷基或任选地用 1-5 个  $C_{1-6}$  烷基取代的苯基, 并且  $g$  是 0-10。在一个具体方面, 双酚基团的每个键位于连接基团也就是  $X^a$  的对位。在一个方面,  $R^c$  和  $R^d$  各自独立地是  $C_{1-3}$  烷基或  $C_{1-3}$  烷氧基, 每个  $R^2$  是甲基,  $x$  是 0 或 1,  $y$  是 1, 并且  $m$  和  $n$  各自独立地是 0 或 1。

[0036] 高热双酚基团优选式 (11a-2) 或 (12a-2)



[0038] 其中  $R^4$  是甲基或苯基, 每个  $R^2$  是甲基, 并且  $g$  是 1-4。优选地, 该高热双酚基团衍生自 N-苯基酚酞双酚 (PPPBP, 也称为 2-苯基-3,3'-双(4-羟基苯基)) 或衍生自 1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷 (BP-TMC)。





[0040] 这种高热共聚碳酸酯可以包含0-90mol%、或10-80mol%的低热芳香族碳酸酯单元,优选双酚A碳酸酯单元;和10-100mol%、优选20-90mol%的高热芳香族碳酸酯单元,甚至更优选地,其中,高热碳酸酯单元衍生自1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、4,4'-(1-苯基乙叉基)双酚、4,4'-(3,3-二甲基-2,2-二氢-1H-茚-1,1-二基)联苯酚,1,1-双(4-羟基苯基)环十二烷、3,8-二羟基-5a,10b-二苯基-香豆满基-2',3',2,3-香豆满或其组合,其中,每个量基于碳酸酯单元的总摩尔数,总计为100mol%。

[0041] 在某些方面,高热共聚碳酸酯包含60-80mol%的双酚A碳酸酯单元和20-40mol%的衍生自1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、N-苯基酚酞双酚或其组合的高热芳香族碳酸酯单元,其中,每个量基于碳酸酯单元的总摩尔数,总计为100mol%。

[0042] 高热共聚碳酸酯可以包含衍生自高热双酚单体的高热碳酸酯单元,高热双酚单体包括N-苯基酚酞双酚。在一些方面,N-苯基酚酞双酚以15-49mol%、20-49mol%、25-49mol%、30-49mol%、35-49mol%、40-49mol%、15-45mol%、15-40mol%、15-35mol%、15-30mol%、15-25mol%或15-20mol%存在,各自基于阻燃剂组合物中高热双酚单体的总摩尔数。

[0043] 高热共聚碳酸酯可以以45.0-99.9wt%、45.0-85.0wt%、45.0-80.0wt%、45.0-75.0wt%、45.0-70.0wt%、45.0-65.0wt%、45.0或96.7-99.8wt%存在,各自基于阻燃剂组合物的总重量。

[0044] 可以通过方法诸如界面聚合和熔融聚合制备聚碳酸酯,这些方法是已知的并且描述于例如WO 2013/175448 A1和WO 2014/072923 A1中。在聚合期间可以包含封端剂(也称为链停止剂或链终止剂)以提供端基,例如单环酚诸如苯酚、对氰基苯酚和C<sub>1-22</sub>烷基取代酚诸如对枯基苯酚、间苯二酚单苯甲酸酯、和对丁基苯酚和叔丁基苯酚,二元酚的单醚诸如对甲氧基苯酚,二元酚的单酯诸如间苯二酚单苯甲酸酯,脂肪族一元羧酸的官能化氯化物诸如丙烯酰氯和甲基丙烯酰氯,和单氯甲酸酯诸如氯甲酸苯酯、烷基取代的氯甲酸苯酯、对枯基苯基氯甲酸酯和甲苯氯甲酸酯。可以使用不同端基的组合。支链聚碳酸酯嵌段可以通过在聚合过程中加入支化剂来制备,例如偏苯三酸、偏苯三酸酐、偏苯三酰氯、三对羟基苯基乙烷、靛红-双酚、三酚TC(1,3,5-三((对-羟基苯基)异丙基)苯)、三酚PA(4(4(1,1-双(对-羟基苯基)-乙基) $\alpha,\alpha$ -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。可以以0.05-2.0wt%的水平添加支化剂。可以使用包括直链聚碳酸酯和支链聚碳酸酯的组合。

[0045] 包含高热碳酸酯单元的高热共聚碳酸酯可以具有10,000-50,000g/mol、或16,000-300,000g/mol的M<sub>w</sub>,如通过凝胶渗透色谱法(GPC),使用交联的苯乙烯-二乙烯基苯柱和使用聚苯乙烯标准测量,并针对聚碳酸酯计算的。以1mg/ml的浓度制备GPC样品并且以1.5ml/分钟的流速洗脱。

[0046] 除了高热共聚碳酸酯和均聚碳酸酯之外,阻燃剂组合物还包含C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂。实例包括全氟丁烷磺酸钾(Rimar盐)、全氟辛烷磺酸钾和全氟己烷磺酸四乙铵。在某些方面,还可以使用二苯砷磺酸钾或盐诸如Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>和BaCO<sub>3</sub>,或氟阴离子复合物诸如Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、BaSiF<sub>6</sub>、KBF<sub>4</sub>、K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、KAlF<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>或Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>。例如,C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂可以以0.1-0.8wt%、大于0.3至0.8wt%或0.4-0.8wt%存在,各自基于阻燃剂组合物的总重量。

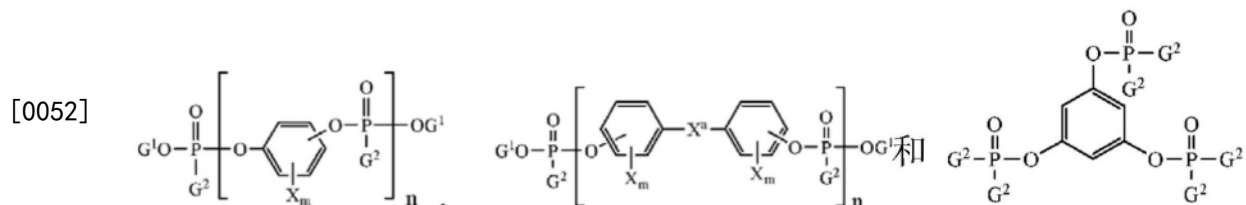
[0047] 阻燃剂组合物可以包含N-苯基酚酞双酚作为高热双酚单体。N-苯基酚酞双酚可以是存在于高热共聚碳酸酯中的仅有的高热双酚单体。N-苯基酚酞双酚可以与另一种高热双酚单体组合存在。在一些方面， $C_{1-16}$ 烷基磺酸盐阻燃剂的wt%与N-苯基酚酞双酚的mol%的比率是0.005-0.017、0.005-0.015或0.005-0.010。 $C_{1-16}$ 烷基磺酸盐阻燃剂的wt%基于阻燃剂组合物的总重量，并且N-苯基酚酞双酚的mol%基于高热双酚单体的总摩尔数。

[0048] 可以存在不同于 $C_{1-16}$ 烷基磺酸盐阻燃剂的另外的阻燃剂。在一些方面，不同于 $C_{1-16}$ 烷基磺酸盐阻燃剂的阻燃剂是有机磷阻燃剂。在具有至少一个有机芳香族基团的有机磷阻燃剂中，芳香族基团可以是包含一个或多个单环或多环芳香族部分(其可以任选地含有至多达三个杂原子(N、O、P、S或Si))并且任选地进一步含有一个或多个非芳香族部分(例如烷基、烯基、炔基或环烷基)的取代或未取代的 $C_{3-30}$ 基团。芳香族基团的芳香族部分可以直接键合至有机磷阻燃剂，或经由另一个部分(例如亚烷基)键合。芳香族基团的芳香族部分可以直接键合至有机磷阻燃剂，或经由另一个部分(例如亚烷基)键合。在一个方面，芳香族基团与聚碳酸酯主链的芳香族基团相同，诸如双酚基团(例如，双酚A)、单亚芳基(例如，1,3-亚苯基或1,4-亚苯基)或包含前述中的至少一种的组合。

[0049] 有机磷阻燃剂可以包括磷酸酯( $P(=O)(OR)_3$ )、亚磷酸酯( $P(OR)_3$ )、麟酸酯( $RP(=O)(OR)_2$ )、亚麟酸酯( $R_2P(=O)(OR)$ )、氧化磷( $R_3P(=O)$ )或磷( $R_3P$ )，其中在前述有机磷阻燃剂中的每个R可以相同或不同，条件是至少一个R是芳香族基团。可以使用不同的有机磷阻燃剂的组合。芳香族基团可以直接或间接键合至有机磷阻燃剂(即酯)的磷或氧。

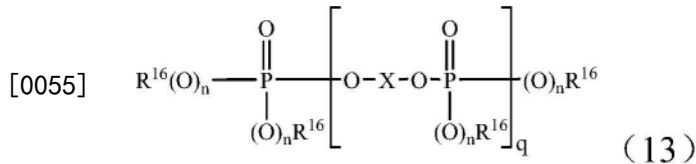
[0050] 在一个方面，有机磷阻燃剂是单体磷酸酯。代表性的单体芳香族磷酸酯具有式 $(GO)_3P=O$ ，其中，每个G独立地是烷基、环烷基、芳基、烷基亚芳基、或具有至高达30个碳原子的芳基亚烷基，条件是至少一个G是芳香族基团。两个G基团可以连接在一起以提供环状基团。在一些方面，G对应于用于形成聚碳酸酯的单体，例如，间苯二酚。示例性磷酸酯包括苯基双(十二烷基)磷酸酯、苯基双(新戊基)磷酸酯、苯基双(3,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、乙基二苯基磷酸酯、2-乙基己基二(对甲苯基)磷酸酯、双(2-乙基己基)对甲苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、双(2-乙基己基)苯基磷酸酯、三(壬基苯基)磷酸酯、双(十二烷基)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、对甲苯基双(2,5,5'-三甲基己基)磷酸酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯等。具体的芳香族磷酸酯是其中每个G是芳香族的磷酸酯，例如，磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯等。

[0051] 二-或多官能的有机磷阻燃剂也是有用的，例如，下式的化合物：

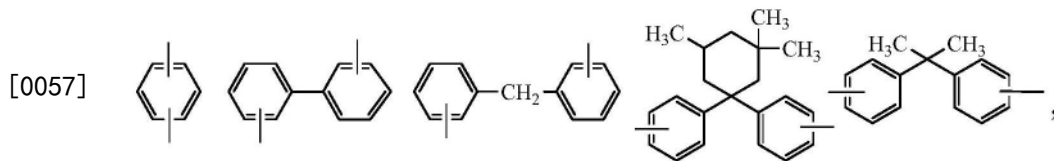


[0053] 其中，每个 $G^1$ 独立地是 $C_{1-30}$ 烷基；每个 $G^2$ 独立地是 $C_{1-30}$ 烷基或烷氧基； $X^a$ 如式(3)或式(4)中所定义；每个X独立地是溴或氯；m是0至4，并且n是1至30。在一个具体方面， $X^a$ 是单键、亚甲基、异丙叉基或3,3,5-三甲基环己叉基。

[0054] 具体的有机磷阻燃剂包括式(13)的酸酯：

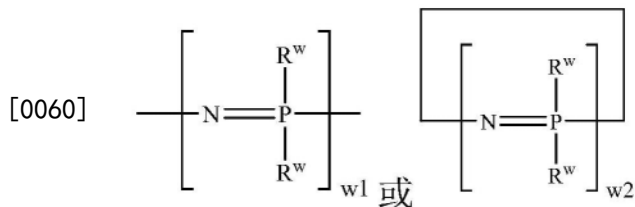


[0056] 其中,每个 $\text{R}^{16}$ 独立地是 $\text{C}_{1-8}$ 烷基、 $\text{C}_{5-6}$ 环烷基、 $\text{C}_{6-20}$ 芳基、或 $\text{C}_{7-12}$ 芳基亚烷基,每个任选地被 $\text{C}_{1-12}$ 烷基、具体地被 $\text{C}_{1-4}$ 烷基取代,并且X是单或多核芳香族 $\text{C}_{6-30}$ 部分或直链或支链 $\text{C}_{2-30}$ 脂肪族基团,其可以是OH-取代的并且可以包含至多达8个醚键,条件是至少一个 $\text{R}^{16}$ 或X是芳香族基团;每个n独立地是0或1;并且q是0.5至30。在一些方面,每个 $\text{R}^{16}$ 独立地是 $\text{C}_{1-4}$ 烷基、萘基、苯基( $\text{C}_{1-4}$ )亚烷基、任选地被 $\text{C}_{1-4}$ 烷基取代的芳基;每个X是单或多核芳香族 $\text{C}_{6-30}$ 部分,每个n是1;并且q是0.5至30。在一些方面,每个 $\text{R}^{16}$ 是芳香族的,例如,苯基;每个X是单或多核芳香族 $\text{C}_{6-30}$ 部分,包括衍生自式(2)的部分;n是1;并且q是0.8至15。在其他方面,每个 $\text{R}^{16}$ 是苯基;X是甲苯基、二甲苯基、丙基苯基或丁基苯基,以下二价基团中的一个

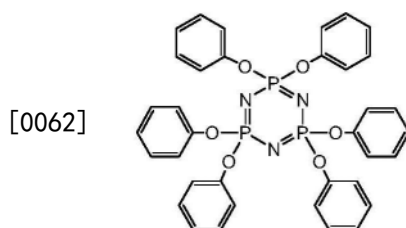


[0058] 或包含前述一种或多种的组合;n是1;并且q是1至5、或1至2。在一些方面,至少一个 $\text{R}^{16}$ 或X对应于用于形成聚碳酸酯的单体,例如,双酚A、间苯二酚等。这种类型的有机磷阻燃剂包括氢醌的双(二苯基)磷酸酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)、和双酚A双(二苯基)磷酸酯(BPADP)、以及它们的低聚和聚合对应物。

[0059] 包含磷-氮键的有机磷阻燃剂可以是磷腈、氯化磷腈、磷酯酰胺、磷酸酰胺、膦酸酰胺、次膦酸酰胺、或三(氮丙啶基)氧化膦。这些阻燃添加剂可商购获得。在一个方面,包含磷-氮键的有机磷阻燃剂是下式的磷腈或环磷腈:



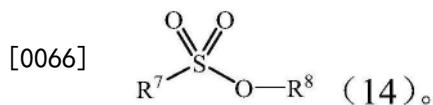
[0061] 其中, $w_1$ 是3至10,000; $w_2$ 是3至25、或3至7;并且每个 $\text{R}^w$ 独立地是 $\text{C}_{1-12}$ 烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基或聚氧亚烷基。在上述基团中,这些基团中的至少一个氢原子可以被具有N、S、O或F原子的基团、或氨基取代。例如,每个 $\text{R}^w$ 可以是取代或未取代的苯氧基、氨基或聚氧亚烷基。任何给定的 $\text{R}^w$ 可以进一步是至另一个磷腈基团的交联。示例性交联包括双酚基团,例如双酚A基团。实例包括苯氧基环三磷腈、八苯氧基环四磷腈、十苯氧基环五磷腈等。在一个方面,磷腈具有由下式表示的结构:



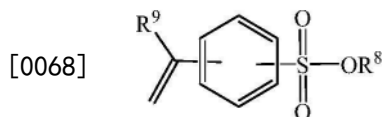
[0063] 具有上述结构的可商购的苯氧基磷腈是由Lanyin Chemical Co.,Ltd制造和销售的LY202、由Fushimi Pharmaceutical Co.,Ltd制造和销售的FP-110、以及由Otsuka Chemical Co.,Ltd制造和销售的SPB-100。

[0064] 有机磺酸类稳定剂可以是芳基或脂肪族磺酸,包括其聚合物,芳基或脂肪族磺酸酐、或芳基或脂肪族磺酸的芳基或脂肪族酯、或其聚合物。具体地,有机磺酸类稳定剂是C<sub>1-30</sub>烷基磺酸、C<sub>6-30</sub>芳基磺酸、C<sub>7-30</sub>烷基亚芳基磺酸、C<sub>7-30</sub>芳基亚烷基磺酸或芳香族磺酸聚合物;C<sub>1-30</sub>烷基磺酸、C<sub>6-30</sub>芳基磺酸、C<sub>7-30</sub>烷基亚芳基磺酸或C<sub>7-30</sub>芳基亚烷基磺酸的酸酐;或C<sub>1-30</sub>烷基磺酸、C<sub>6-30</sub>芳基磺酸、C<sub>7-30</sub>烷基亚芳基磺酸、C<sub>7-30</sub>芳基亚烷基磺酸、或芳香族磺酸聚合物的C<sub>6-30</sub>芳基酯;或C<sub>1-30</sub>烷基磺酸、C<sub>6-30</sub>芳基磺酸、C<sub>7-30</sub>烷基亚芳基磺酸、C<sub>7-30</sub>芳基亚烷基磺酸、芳香族磺酸聚合物或其组合的C<sub>1-30</sub>脂肪族酯。

[0065] 当存在时,有机磺酸类稳定剂优选由式(14)表示:



[0067] 在式(14)中,R<sup>7</sup>各自独立地是C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>6-30</sub>芳基、C<sub>7-30</sub>烷基亚芳基、C<sub>7-30</sub>芳基亚烷基、或衍生自C<sub>2-32</sub>烯键式不饱和芳香族磺酸或其相应的C<sub>1-32</sub>烷基酯的聚合物单元。C<sub>2-32</sub>烯键式不饱和芳香族磺酸可以具有下式:



[0069] 其中,R<sup>9</sup>是氢或甲基,并且R<sup>8</sup>如式(14)中所定义。优选地,烯键式不饱和基团和磺酸或酯基团位于苯环的对位。

[0070] 进一步地,在式(14)中,R<sup>8</sup>是氢;或R<sup>8</sup>是C<sub>1-30</sub>烷基;或R<sup>8</sup>是式-S(=O)<sub>2</sub>-R<sup>7</sup>的基团。当R<sup>8</sup>是式-S(=O)<sub>2</sub>-R<sup>7</sup>的基团时,式(8)的化合物中的每个R<sup>7</sup>可以是相同或不同的,但优选每个R<sup>7</sup>是相同的。

[0071] 在一个方面,在式(14)中,R<sup>7</sup>是C<sub>6-12</sub>芳基、C<sub>7-24</sub>烷基亚芳基、或衍生自C<sub>2-14</sub>烯键式不饱和芳香族磺酸或其酯的聚合物单元;并且R<sup>8</sup>是氢、C<sub>1-24</sub>烷基、或式-S(=O)<sub>2</sub>-R<sup>7</sup>的基团,其中,R<sup>7</sup>是C<sub>6-12</sub>芳基或C<sub>7-24</sub>烷基亚芳基。

[0072] 在一个优选的方面,R<sup>7</sup>是C<sub>7-10</sub>烷基亚芳基或衍生自C<sub>2-14</sub>烯键式不饱和芳香族磺酸的聚合物单元,并且R<sup>8</sup>是氢、C<sub>1-25</sub>烷基、或式-S(=O)<sub>2</sub>-R<sup>7</sup>的基团,其中R<sup>7</sup>是C<sub>7-10</sub>烷基亚芳基。在一个具体的实施方式中,R<sup>7</sup>是C<sub>7-10</sub>烷基亚芳基并且R<sup>8</sup>是氢或C<sub>1-6</sub>烷基。在还另一个实施方式中,R<sup>7</sup>是C<sub>7-10</sub>烷基亚芳基并且R<sup>8</sup>是氢或C<sub>12-25</sub>烷基,或者R<sup>8</sup>是C<sub>14-20</sub>烷基。

[0073] 在一个方面,R<sup>7</sup>是衍生自C<sub>2-14</sub>烯键式不饱和芳香族磺酸、优选对-苯乙烯磺酸或对-甲基苯乙烯磺酸的聚合物单元,使得在式(14)中R<sup>8</sup>是氢。

[0074] 在一个方面,有机磺酸类稳定剂是C<sub>7-12</sub>烷基亚芳基磺酸、优选对甲苯磺酸的C<sub>1-10</sub>烷基酯。更优选地,稳定剂是对甲苯磺酸的C<sub>1-6</sub>烷基酯,并且甚至更优选地是甲苯磺酸丁酯。

[0075] 在另一个方面,有机磺酸类稳定剂是C<sub>7-12</sub>烷基亚芳基磺酸的酸酐,优选如表13中所示的对甲苯磺酸酐。

[0076] 在还另一个方面,R<sup>7</sup>是C<sub>11-24</sub>烷基亚芳基磺酸,并且R<sup>8</sup>是氢。可替代地,R<sup>7</sup>是C<sub>16-22</sub>烷基亚芳基磺酸,并且R<sup>8</sup>是氢。

[0077] 有机磺酸类稳定剂的用量可以是按重量计2至40ppm、更优选2至20ppm、还更优选4至15ppm、或4至10ppm、或4至8ppm,基于组合物的总重量。

[0078] 阻燃剂组合物可以进一步包括包含通常结合至这种类型的聚合物组合物中的各种添加剂的添加剂组合物,条件是选择添加剂以不显著不利地影响阻燃剂组合物的期望特性,尤其是耐热性、透明度和阻燃性。可以使用添加剂的组合。添加剂组合物可以包括抗冲改性剂、流动改性剂、颗粒填料(例如,颗粒聚四氟乙烯(PTFE)、玻璃、碳、矿物、或金属)、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外(UV)光稳定剂、UV吸收添加剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂(诸如离型剂)、抗静电剂、防雾剂、抗微生物剂、着色剂(例如,染料或颜料)、表面效应添加剂、辐射稳定剂、不同于C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂的阻燃剂、抗滴落剂或其组合。在一些方面,阻燃剂组合物中不存在抗滴落剂。

[0079] 在增塑剂、润滑剂和脱模剂中存在相当大的重叠,其包括,例如,邻苯二甲酸酯(例如,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、二-或多官能芳香族磷酸酯(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- $\alpha$ -烯烃;环氧化大豆油;硅酮,包括硅油(例如,聚(二甲基二苯基硅氧烷));脂肪酸酯(例如,C<sub>1-32</sub>烷基硬脂基酯,诸如硬脂酸甲酯和硬脂酸硬脂基酯以及硬脂酸的酯,诸如季戊四醇四硬脂酸酯、三硬脂酸甘油酯(GTS)等)、蜡(例如,蜂蜡、褐煤蜡、石蜡等),或包含上述增塑剂、润滑剂和脱模剂中的至少一种的组合。通常以0.01-5wt%的量使用这些,基于阻燃剂组合物的总重量(总计为100wt%)。

[0080] 抗氧化剂添加剂包括有机亚磷酸酯诸如三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、双(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;烷基化单酚或多酚;多酚与二烯的烷基化反应产物,诸如四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷;对甲酚或二环戊二烯的丁基化反应产物;烷基化对苯二酚;羟基化硫代二苯醚;烷基-双酚;苯基化合物; $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸与一元醇或多元醇的酯; $\beta$ -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)-丙酸与一元醇或多元醇的酯;硫代烷基或硫代芳基化合物的酯,诸如二硬脂基硫代丙酸酯、二月桂基硫代丙酸酯、双十三烷基硫代二丙酸酯、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]; $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸的酰胺,或包含至少一种前述抗氧化剂的组合。以0.01-0.2、或0.01-0.1重量份的量使用抗氧化剂,基于阻燃剂组合物的总重量,总计为100wt%。

[0081] 添加剂组合物可以以0.1-5wt%、0.1-3wt%、0.1-2wt%、0.1-1wt%、0.1-0.5wt%或0.1-0.2wt%存在,各自基于阻燃剂组合物的总重量。

[0082] 阻燃剂组合物基本上不含氯和溴。“基本上不含氯和溴”是指在没有故意添加氯或溴或含氯或含溴材料的情况下产生的材料。然而,应当理解,在加工多种产品的设施中,可能发生一定量的交叉污染,导致溴或氯的水平按重量计通常为ppm的水平。在这种理解下,可以容易地理解,“基本上不含溴和氯”可以被定义为具有小于或等于按重量计100份每百万份(ppm)、小于或等于75ppm、或小于或等于50ppm的溴或氯含量。在一些方面,“基本上不含溴和氯”是指按重量计小于或等于100ppm、或小于或等于75ppm、或小于或等于50ppm的总溴和氯含量。当将该定义应用于阻燃剂时,其是基于阻燃剂的总重量。当将该定义应用于阻燃剂组合物时,其是基于阻燃剂组合物的总重量份。

[0083] 阻燃剂组合物可以通过各种方法制造。例如,在HENSCHTEL-Mixer高速混合器中,任选地与填料首先共混粉末状聚碳酸酯、阻燃剂或其他任选的组分。其他低剪切方法,包括但不限于手工混合,也可以实现这种共混。然后通过料斗将共混物进料至双螺杆挤出机的喉部。可替换地,至少一种组分,例如增强填料,可以通过在喉部或下游通过侧填充器直接进料至挤出机而结合至组合物中。添加剂也可以与期望的聚合的聚合物混合成母料并且进料至挤出机。通常在高于引起组合物流动所必需的温度下操作挤出机。在水浴中立即骤冷挤出物并造粒。根据需要,如此制备的粒料可以是四分之一英寸长或更小。此类粒料可以用于随后的模制、成形、或成型。

[0084] 可以通过操作用于制造阻燃剂组合物的过程来生产透明的阻燃剂组合物。在美国专利申请号2003/0032725中描述了生产透明聚碳酸酯组合物的这种过程的一个实例。

[0085] 如根据ASTM D1003在1.0毫米的厚度下测定的,阻燃剂组合物的模制样品可以具有高于80%、或高于85%、或高于88%的透射率。

[0086] 如根据ASTM D1003在1.0毫米的厚度下测定的,阻燃剂组合物的模制样品可以具有小于2%、或小于1%的雾度。

[0087] 阻燃剂组合物的模制样品可以具有根据ISO-75标准对4毫米厚的样品棒使用5.5焦耳锤(joule hammer)并使用1.8兆帕的负载测定的大于155°C、优选大于160°C、更优选大于165°C、最优选大于170°C的热变形温度。

[0088] 如根据UL-94在1.5毫米的厚度下测量的,阻燃剂组合物的模制样品可以具有V0的阻燃测试等级。

[0089] 阻燃剂组合物可以用于包括模制品、热成型制品、挤出膜、挤出片、多层制品的一个或多个层、用于涂覆制品的基板或用于金属化制品的基板的制品中。任选地,当制品经受二次操作诸如包覆成型、无铅焊接、波峰焊接、低温焊接、或涂覆或其组合时,制品没有显著的零件变形或变色。制品可以部分或完全涂覆有例如硬涂层、UV保护涂层、抗反射涂层、抗反射涂层、防刮涂层或其组合,或金属化。

[0090] 示例性制品包括透镜、光导、波导、准直器、光纤、窗、门、挡板、显示屏、电子装置、科学或医疗装置、安全防护罩、防火罩、电线或电缆护套、模具、盘、托盘、屏、外壳、窗玻璃、包装材料(packaging)、气体屏障、防雾层或抗反射层。

[0091] 本公开内容通过以下实施例进一步说明,该实施例是非限制性的。

[0092] 实施例

[0093] 在实施例中使用以下组分。除非另有具体说明,否则基于组合物的总重量,每种组分的量是以wt%计。

[0094] 使用表1中所示的材料。

[0095] 表1

组分	描述(商品名)	来源
[0096] PPPBP-BPA	聚(N-苯基酚酞基双酚, 2,2-双(4-氢)碳酸酯-双酚 A 碳酸酯), 33mol% PPPBP 单元, Mw=22,000-24,000 g/mol, 通过 GPC 使用对聚碳酸酯计算的聚苯乙烯标准测定, 通过界面聚合制备, PCP 封端的, PDI=2-3	SABIC

[0097]	PPC	聚(双酚 A 碳酸酯-双酚 A 邻苯二甲酸酯), 具有 19-21wt% 的双酚 A 碳酸酯单元和 79-81wt% 的双酚 A 邻苯二甲酸酯基团, 间苯二甲酸酯:对苯二甲酸酯比率为 93:7; Tg=174°C; Mw=27,000-29,000, 通过 GPC 使用聚苯乙烯标准测定并且对于聚碳酸酯计算	SABIC
	PC	直链聚(双酚 A 碳酸酯); Mw=20,000-22,000g/mol, 通过 GPC 使用聚苯乙烯标准测定并且对于聚碳酸酯计算; 通过界面聚合生产	SABIC
	Rimar	全氟丁烷磺酸钾	3M
	KSS	二苯砷磺酸钾	Sloss Inds.
	PETS	季戊四醇四硬脂酸酯, >90%酯化	Faci
	PEPQ	芳基亚膦酸酯, CAS 号 119345-01-6	Clariant
	亚磷酸酯	三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯 (IRGAFOS 168)	BASF
	AO	受阻酚抗氧化剂 (IRGANOX 1076)	BASF

[0098] 如下所述制备测试样品并且使用以下测试方法。

[0099] 使用油漆搅拌器, 将所有粉末添加剂与聚碳酸酯粉末混合在一起, 并通过一个进料器进料至挤出机。所有组合的挤出使用 270-320°C 的熔体温度和 300 转/分钟 (rpm) 在 25mm 双螺杆挤出机上进行, 然后造粒。将这些粒料在 135°C 下干燥 4-6 小时。在 270-320°C 的温度下注射模制干燥的粒料以形成用于以下大多数测试的样品。

[0100] 根据 ISO-75 标准, 使用 5.5J 锤, 使用 4mm 厚的 ISO 棒的平坦侧面和 1.8MPa (A/f) 的负载测量热变形温度。

[0101] 熔体体积速率根据 ISO-1133 标准在 300°C 下使用 1.2kg 的力测量 300 秒 (s)。在测试之前将这些粒料在 120°C 下干燥 3 小时。

[0102] 根据 ISO-306 标准, 在 50N 的负载和 120°C/小时 (B120) 的速度下, 在 4mm 厚的 ISO 棒上测量维卡软化温度。

[0103] 根据 ASTM D1003, 在来自 BYK-Gardner 仪器的 HAZE-GUARD plus 上在 1.0mm 厚的部件上获得透射百分比。

[0104] 根据 ASTM D1003, 在来自 BYK-Gardner 仪器的 HAZE-GUARD plus 上在 1.0mm 厚的部件上获得雾度百分比。

[0105] 根据保险商实验室 (UL) UL 94 标准, 在 1.5mm 下进行可燃性测试。在一些情况下, 测试第二组 5 根棒以给出评级的稳健性的指示。本报告使用如表 2 所示的以下定义。确定所有 5 根棒的总消焰时间 (FOT = t<sub>1</sub>+t<sub>2</sub>)。对于每组 5 根棒获得 V 等级。

[0106] 表 2

	t <sub>1</sub> 和/或 t <sub>2</sub>	5-棒 FOT	燃烧滴落
V0	<10	<50	否
V1	<30	<250	否
V2	<30	<250	是
N.R. (无等级)	>30	>250	

[0108] 比较例 1-9 和实施例 1-4 的制剂和特性示于表 3 中。

[0109] 表 3

[0110]

组分	单位	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*	1	2	3	4
PPPBP-BPA	wt%				99.4 1	99.2 6	99.1 1	99.4 6	99.3 6	99.2 6	99.1 6	99.0 6	98.9 6	98.7 6
PPC	wt%	99.4 1	99.2 6	99.1 1										
PETS	wt%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
AO	wt%	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
亚磷酸酯	wt%	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
KSS	wt%	0.15	0.3	0.45	0.15	0.3	0.45							
Rimar	wt%							0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8
总计	wt%	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00
特性														
MVR	cm <sup>3</sup> / 10min	21	22	22	20	21	21	28	31	30	32	28	27	28
VICAT	°C	152	151	151	191	191	190	191	189	189	188	189	189	190
透射率, 1mm	%	92	92	92	89	88	91	88	88	88	88	88	89	88

[0111]

组分	单位	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*	1	2	3	4
雾度, 1.0mm	%	0.9	1	1.2	0.7	1	1	0.6	0.5	0.4	0.5	0.7	0.7	0.7
UL 94, 1.5 mm, 23°C, 48 h														
t1	s	23	42	64	20	15	13	5	5	5	6	5	7	6
t2	s	20	31	19	20	20	16	22	17	11	9	12	14	12
无燃烧滴落		4	4	5	5	3	2	2	2	1	0	0	0	0
等级		V2	V2	V2	V2	V2	V2	V2	V2	V2	V0	V0	V0	V0

[0112] \*比较例

[0113] 比较例1-6示出PPPBP-BPA和KSS或者PPC和KSS的组合在1.5mm厚度下未能提供V0的UL-94燃烧测试等级。比较例7-9表明,在1.5mm厚度下,PPPBP-BPA与Rimar盐(0.1-0.3wt%)的组合也不能提供V0的UL-94燃烧测试等级。然而,如实施例1-4所示,表明PPPBP-BPA与Rimar盐(0.4-0.8wt%)的组合在1.5mm厚度下产生V0的UL-94燃烧测试等级。

[0114] 比较例10-20的制剂和特性示于表4中。

[0115] 表4

[0116]

组分	单位	10*	11*	12*	13*	14*	15*	16*	17*	18*	*19	*20
PPPBP-BPA	wt%							74.76	49.6	24.5		
PC	wt%							24.5	49.66	74.76	99.26	99.46
PPC	wt%	99.46	99.36	99.26	99.16	98.96	98.76					
PETS	wt%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
AO	wt%	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
亚磷酸酯	wt%	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Rimar	wt%	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
总计	wt%	100.0 0	100.0 0	100.0 0	100.0 0	100.0 0	100.0 0	100.0 0	100.0 0	100.0 0	100.0 0	100.0 0
特性												
MVR	cm <sup>3</sup> / 10min	18	21	22	22	21	21	35	54	70	112	100
VICAT	°C	155	152	151	151	151	151	178	166	153	143	143
透射率, 1mm	%	92	91	87	83	74	67	91	92	89	85	93
雾度, 1.0mm	%	0.7	2.5	49.9	79.3	96.4	101	0.4	0.4	30.2	68.4	0.3
UL 94, 1.5 mm, 23°C, 48 h												
t1	s	9	8	8	8	12	8	10	8	10	15	13
t2	s	29	9	15	9	18	12	7	19	16	26	21
无燃烧滴落		38	18	23	17	29	20	17	26	26	41	33
等级		V2	V0	V0	V0	V0	V0	V2	V2	V2	V2	V2

[0117] \*比较例

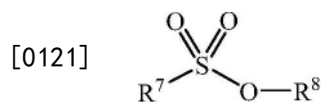
[0118] 比较例10-15表明,PPC和负载范围为0.1至0.8wt%的Rimar盐的组合未能提供在



1.5mm厚度下V0的UL-94测试等级、以及在1mm厚度下小于1%的雾度百分比或在1mm厚度下大于80%的透射百分比。比较例16-18表明,PPPBP-BPA和BPA均聚碳酸酯(“PC”)的组合在1.5mm厚度下不能提供V0的UL-94测试等级。当在没有PPPBP-BPA的情况下单独使用时,BPA均聚碳酸酯未能提供在1.5mm厚度下V0的UL-94测试等级,以及在1mm厚度下小于1%的雾度百分比或在1mm厚度下大于80%的透射百分比(比较例19-20)。因此,如表3和表4所示,高热聚碳酸酯和Rimar盐(即,0.4-0.8wt%)的组合提供了期望的特性的组合。

[0119] 本公开进一步涵盖以下方面。

[0120] 方面1.一种阻燃剂组合物,包含:45.0-99.9wt%的高热共聚碳酸酯,其包含衍生自高热双酚单体的高热碳酸酯单元,该高热双酚单体包括1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷,N-苯基酚酞双酚、4,4'-(1-苯基乙叉基)双酚、4,4'-(3,3-二甲基-2,2-二氢-1H-茚-1,1-二基)联苯酚、1,1-双(4-羟基苯基)环十二烷、3,8-二羟基-5a,10b-二苯基-香豆满基-2',3',2,3-香豆满或其组合,优选1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、N-苯基酚酞双酚或其组合;并且任选地包含低热碳酸酯单元,其中,低热碳酸酯单元的均聚碳酸酯具有如根据ASTM D3418通过差示扫描量热法以20°C/min的加热速率测定的至高达150°C的玻璃化转变温度;0-55wt%的均聚碳酸酯;0.1-0.8wt%的C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂;任选地,2-40ppm的下式的有机磺酸盐稳定剂:



[0122] 其中,R<sup>7</sup>是C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>6-30</sub>芳基、C<sub>7-30</sub>烷基亚芳基、C<sub>7-30</sub>芳基亚烷基、或衍生自C<sub>2-32</sub>烯键式不饱和芳香族磺酸或其酯的聚合物单元,R<sup>8</sup>是氢、C<sub>1-30</sub>烷基;或式-S(=O)<sub>2</sub>-R<sup>7</sup>的基团;任选地,0.1-5wt%的添加剂组合物,其中,高热共聚碳酸酯、C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂、均聚碳酸酯、任选的有机磺酸盐稳定剂和任选的添加剂组合物的量基于阻燃剂组合物的总重量,总计为100wt%;其中,阻燃剂组合物的模制样品具有在1.5毫米厚度下的V0的UL 94等级,和根据ASTM D1003在1.0毫米厚度下测定的大于80%、或大于85%、或大于88%的透射率,或根据ASTM D1003在1.0毫米厚度下测定的小于2%、或小于1%的雾度。

[0123] 方面2:根据方面1的阻燃剂组合物,包含45.0-99.9wt%、优选97.7-99.8wt%的高热共聚碳酸酯,其中,高热双酚单体包括1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、N-苯基酚酞双酚或其组合;0.1-0.8wt%的C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂;和任选的0.1-3wt%、优选0.1-2wt%的添加剂组合物。

[0124] 方面3:根据前述方面中任一项的阻燃剂组合物,其中,低热芳香族碳酸酯单元存在并且包含双酚A碳酸酯单元。

[0125] 方面4:根据前述方面中任一项的阻燃剂组合物,其中,基于组合物中高热双酚单体的总摩尔数,高热双酚单体包含15-49mol%的N-苯基酚酞双酚。

[0126] 方面5:根据前述方面中任一项的阻燃剂组合物,其中,C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂是全氟丁烷磺酸钾、全氟辛烷磺酸钾、和全氟己烷磺酸四乙铵或其组合,优选全氟丁烷磺酸钾;高热共聚碳酸酯包括N-苯基酚酞双酚,并且组合物具有0.005-0.017的C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂的wt%与N-苯基酚酞双酚的mol%的比率,其中,C<sub>1-16</sub>烷基磺酸盐阻燃剂的wt%基于组合物的总重量,N-苯基酚酞双酚的mol%基于组合物中高热双酚单体的总摩尔数。

[0127] 方面6:根据前述方面中任一项的阻燃剂组合物,其中,存在添加剂组合物并且该

添加剂组合物包含抗冲改性剂、流动改性剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外光稳定剂、紫外吸收添加剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂、抗静电剂、防雾剂、抗微生物剂、着色剂、表面效应添加剂、辐射稳定剂、不同于 $C_{1-16}$ 烷基磺酸盐阻燃剂的阻燃剂、抗滴落剂或其组合。

[0128] 方面7:根据方面6的阻燃剂组合物,其中,不同于 $C_{1-16}$ 烷基磺酸盐阻燃剂的阻燃剂是有机磷阻燃剂,该有机磷阻燃剂包含磷腈、磷酸酯、亚磷酸酯、膦酸酯、次膦酸酯、氧化膦、膦或其组合,优选包含芳香族基团。

[0129] 方面8:根据前述方面中任一项的阻燃剂组合物,包含:96.7-99.8wt%的高热共聚碳酸酯,其中,高热共聚碳酸酯的高热双酚单体包含1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、N-苯基酚酞双酚或其组合;0.1-0.8wt%的全氟丁烷磺酸钾作为 $C_{1-16}$ 烷基磺酸盐阻燃剂;和0.1-3wt%的添加剂组合物。

[0130] 方面9:根据前述方面中任一项的阻燃剂组合物,其中,有机磺酸类稳定剂存在并且包括 $C_{7-12}$ 烷基亚芳基磺酸的 $C_{1-10}$ 烷基酯,优选对甲苯磺酸的 $C_{1-10}$ 烷基酯,更优选对甲苯磺酸的 $C_{1-6}$ 烷基酯,甚至更优选甲苯磺酸丁酯。

[0131] 方面10:根据前述方面中任一项的阻燃剂组合物,其中,双酚A均聚碳酸酯作为均聚碳酸酯存在并且具有18,000-35,000克/摩尔、优选20,000-25,000克/摩尔的重均分子量;25,000-35,000克/摩尔、优选27,000-32,000克/摩尔的重均分子量;或其组合,各自通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯标准测量并且针对聚碳酸酯计算。

[0132] 方面11:根据前述方面中任一项的阻燃剂组合物,具有按重量计小于或等于100ppm、按重量计小于或等于75ppm、或按重量计小于或等于50ppm的溴或氯含量、或组合的溴和氯含量,各自基于组合物的总重量份。

[0133] 方面12:根据前述方面中任一项的阻燃剂组合物,其中,阻燃剂组合物的模制样品具有根据ISO-75标准,对4毫米厚的样品棒使用5.5焦耳锤并使用1.8兆帕的负载测定的大于155°C、优选大于160°C、更优选大于165°C、最优选大于170°C的热变形温度。

[0134] 方面13:一种包含前述方面中任一项的阻燃剂组合物的制品。

[0135] 方面14:根据方面13的制品,其中制品是透镜、光导、波导、准直器、光纤、窗、门、挡板、显示屏、电子装置、科学或医疗装置、安全防护罩、防火罩、电线或电缆护套、模具、盘、托盘、屏、外壳、窗玻璃、包装材料、气体屏障、防雾层或抗反射层。

[0136] 方面15:一种用于形成根据方面13或方面14的制品的方法,包括模制、铸造或挤出组合物以提供制品。

[0137] 可替代地,组合物、方法和制品可以包含本文公开的任何合适的材料、步骤或组分,由其组成或基本上由其组成。组合物、方法和制品可以另外地、或可替代地被配制以便不含或基本上不含任何材料(或种类)、步骤、或组分,否则这些材料(或种类)、步骤、或组分对于实现组合物、方法和制品的功能或目的是不必要的。

[0138] 本文公开的所有范围包括端点,并且端点可以彼此独立地组合(例如,“至多达25wt%,或更具体地,5wt%至20wt%”的范围包括端点和“5wt%至25wt%”范围的所有中间值等)。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。术语“第一”、“第二”等不表示任何顺序、数量或重要性,而是用于区分一个元件与另一个元件。除非在本文中另外指出或与上下文明显矛盾,否则术语“一个”、“一种”和“该”不表示数量的限制,而是解释为覆盖单数和复数。除非另有明确说明,“或”是指“和/或”。贯穿说明书提及“一些实施方式”、“一个实施方

式”等是指结合所述实施方式描述的特定要素包括在本文中描述的至少一个实施方式中，并且可以存在或不存在于其他实施方式中。此外，应当理解的是，所描述的元件可以以任何合适的方式组合在各种实施方式中。“其组合”是开放的并且包括任何组合，其包含所列出的组分或性质中的至少一种，任选地连同未列出的类似或等同的组分或性质。

[0139] 除非在本文中相反地指定，否则所有测试标准均为从本申请的申请日起生效的最新标准，或者如果要求优先权，则为测试标准出现的最早优先权申请的申请日。

[0140] 除非另外定义，在此使用的技术和科学术语具有与本申请所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。所有引用的专利、专利申请、以及其他参考文献通过引用以其全部内容结合在此。然而，如果本申请中的术语与结合的参考文献中的术语相矛盾或冲突，则来自本申请的术语优先于来自结合的参考文献的冲突术语。

[0141] 使用标准命名法描述化合物。例如，未被任何指示基团取代的任何位置应理解为其化合价被如所指示的键或氢原子填充。不在两个字母或符号之间的破折号(“-”)用于指示取代基的连接点。例如，-CHO通过羰基的碳连接。

[0142] 术语“烷基”是指支链或直链、不饱和的脂肪族烃基，例如，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、以及正己基和仲己基。“烯基”是指具有至少一个碳-碳双键的直链或支链单价烃基(例如，乙烯基(-HC=CH<sub>2</sub>))。“烷氧基”是指经由氧连接的烷基(即，烷基-O-)，例如甲氧基、乙氧基和仲丁氧基。“亚烷基”是指直链或支链的、饱和的、二价脂肪族烃基(例如，亚甲基(-CH<sub>2</sub>-)或亚丙基(-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-))。“亚环烷基”是指二价环状亚烷基基团，-C<sub>n</sub>H<sub>2n-x</sub>，其中x是由环化取代的氢的数目。“环烯基”是指具有一个或多个环以及在该环中的一个或多个碳-碳双键的单价基团，其中所有环成员是碳(例如，环戊基和环己基)。“芳基”是指包含指定数目的碳原子的芳香族烃基，诸如苯基、环庚三烯酮、茛满基或萘基。“亚芳基”是指二价芳基。“烷基亚芳基”是指被烷基取代的亚芳基。“芳基亚烷基”是指被芳基(例如，苄基)取代的亚烷基。前缀“卤代”是指包括氟、氯、溴、或碘取代基中的一个或多个的基团或化合物。可以存在不同卤素基团(例如，溴和氟)或仅氯基团的组合。前缀“杂”是指化合物或基团包括杂原子(例如，1、2或3个杂原子)的至少一个环成员，其中，杂原子各自独立地是N、O、S、Si或P。“取代的”是指化合物或基团被至少一个(例如，1、2、3或4个)取代基取代，该取代基可以各自独立地是C<sub>1-9</sub>烷氧基，C<sub>1-9</sub>卤代烷氧基、硝基(-NO<sub>2</sub>)、氰基(-CN)、C<sub>1-6</sub>烷基磺酰基(-S(=O)<sub>2</sub>-烷基)、C<sub>6-12</sub>芳基磺酰基(-S(=O)<sub>2</sub>-芳基)硫醇(-SH)，硫氰基(-SCN)、甲苯磺酰基(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>-)、C<sub>3-12</sub>环烷基、C<sub>2-12</sub>烯基、C<sub>5-12</sub>环烯基、C<sub>6-12</sub>芳基、C<sub>7-13</sub>芳基亚烷基、C<sub>4-12</sub>杂环烷基，以及C<sub>3-12</sub>杂芳基取代氢，条件是不超过取代原子的正常化合价。基团中指示的碳原子数不包括任何取代基。虽然已经描述了具体的实施方式，但是申请人或本领域的其他技术人员可以想到目前无法预见或可能无法预见的替代、修改、变化、改进和实质等效物。因此，如提交的和如它们可以被修改的所附权利要求旨在涵盖所有此类替代方案、修改、变化、改进、和实质等效物。