



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104884501 B

(45)授权公告日 2018.06.29

(21)申请号 201380067438.5

(22)申请日 2013.12.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104884501 A

(43)申请公布日 2015.09.02

(30)优先权数据

61/740,062 2012.12.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/076798 2013.12.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/100535 EN 2014.06.26

(73)专利权人 沙特基础全球技术有限公司

地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72)发明人 保罗·迪安·西贝特

让-弗朗索瓦·莫里聚尔

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.

C08G 64/14(2006.01)

C08G 64/24(2006.01)

C08L 69/00(2006.01)

C08K 5/42(2006.01)

(56)对比文件

CN 1454914 A, 2003.11.12, 说明书第14页第13-17行、第15页第8-13, 16-17行、说明书第16-17页、实施例9.

CN 1454914 A, 2003.11.12, 说明书第14页第13-17行、第15页第8-13, 16-17行、说明书第16-17页、实施例9.

CN 102159643 A, 2011.08.17, 说明书第0006, 0054, 0098, 0124, 0137-0139段, 表1, 4.

审查员 姜海燕

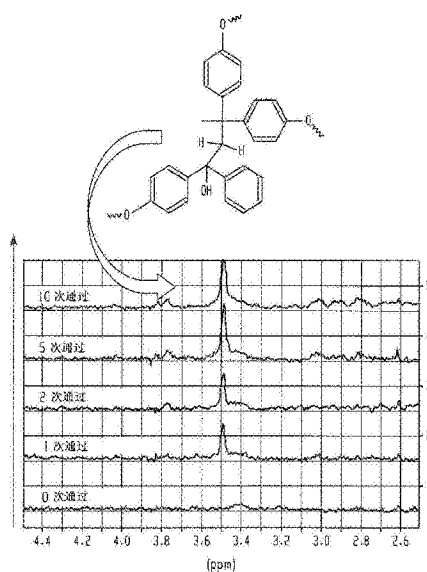
权利要求书4页 说明书59页 附图5页

(54)发明名称

具有改善的耐化学性和阻燃性的交联聚碳酸酯树脂

(57)摘要

本文中公开了包含交联聚碳酸酯的组合物。交联聚碳酸酯可以获得自具有约0.5mol%至约5mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团的聚碳酸酯。包含组合物的饰板可以达到UL945VA等级。本文中还公开了包含组合物的制品、使用组合物的方法以及用于制备组合物的工艺。



1. 一种具有改善的阻燃性的组合物, 包含:

交联聚碳酸酯, 所述交联聚碳酸酯获得自以下未交联聚碳酸酯, 所述未交联聚碳酸酯包括0.5mol%至5mol%的获得自选自2-羟基二苯甲酮、3-羟基二苯甲酮和4-羟基二苯甲酮组成的组的单羟基二苯甲酮的封端基团, 并且所有其它封端基团都获得自选自苯酚和C₁-C₂₂烷基取代的苯酚组成的组的封端剂;

阻燃剂; 以及

其中, 所述组合物不包含抗冲改性剂;

其中, 由所述组合物形成的饰板在 $1.5 \pm 10\%$ mm或更小的厚度达到UL94 5VA等级。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述未交联聚碳酸酯包括1mol%至3mol%的获得自所述单羟基二苯甲酮的封端基团。

3. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述阻燃剂是全氟丁烷磺酸钾、二苯砷-3-磺酸钾或它们的组合。

4. 根据权利要求1所述的组合物, 进一步包含环状硅氧烷。

5. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 基于所述组合物的总重量, 所述阻燃剂以0.08wt%或更少的量存在。

6. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 在不存在溴化和/或氯化阻燃剂的情况下, 所述组合物达到UL94 5VA等级。

7. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 包含所述组合物的所述饰板具有在3.2mm的厚度根据ASTM-D1003-00测定的70%或更大的透明度。

8. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 包含所述组合物的所述饰板在3.2mm的厚度具有根据ASTM D1003-00测定的小于10%的浊度值。

9. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 在-30℃在根据ASTM D3763的多轴冲击试验条件下, 包含所述组合物的ASTM部件具有使用4英寸直径、3.2毫米厚盘样品、1/2英寸直径标枪以及3.3米/秒的冲击速度测定的完整的延展性。

10. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 在23℃在1%应变下, 在暴露于丙酮之后, 以50mm/min使用ASTM D 638类型I方法, 包含所述组合物的ASTM类型1拉力试棒部件具有至少100%的断裂伸长率。

11. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 包含所述组合物的ASTM部件具有根据ASTM D 638的50%至200%的断裂伸长率。

12. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述未交联聚碳酸酯具有使用聚碳酸酯标准通过凝胶渗透色谱法测定的大于17,000道尔顿并且小于或等于80,000道尔顿的分子量。

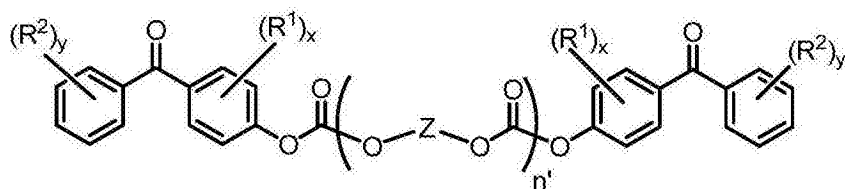
13. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 在300℃/1.2kg, 所述未交联聚碳酸酯具有范围从5cc/10min至30cc/10min的熔体体积流动速率。

14. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述单羟基二苯甲酮是4-羟基二苯甲酮。

15. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述交联聚碳酸酯包含获得自双酚A的重复单元。

16. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述未交联聚碳酸酯具有含支化基团的重复单元。

17. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, 所述未交联聚碳酸酯包含式(I)的化合物:

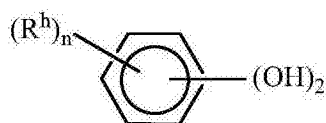


(I)

其中,每个重复单元 $-O-Z-OC(=O)-$ 独立地获得自碳酸酯源,以及

(i) 具有结构 $HO-A_1-Y_1-A_2-OH$ 的单体,其中, A_1 和 A_2 中的每一个包括单环二价亚芳基基团,并且 Y_1 是具有一个或多个原子的桥连基;或

(ii) 具有以下结构的单体:



其中, R^b 各自独立地是卤素原子、 C_1-C_{10} 烷基或卤素取代的 C_1-C_{10} 烷基,并且 n 是0至4;

R^1 是卤素、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_8 环烷基、芳基或芳基烷基;

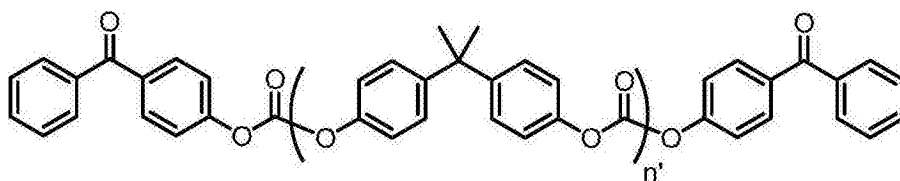
R^2 是卤素、 C_1-C_6 烷基、 C_3-C_8 环烷基、芳基或芳基烷基;

x 是0;

y 是0;并且

n' 范围为29至65。

18. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述未交联聚碳酸酯包含式(II)的化合物:



(II),

其中, n' 范围为29至65。

19. 根据权利要求1所述的组合物,其中,组合物在1mm厚的膜中包含至少5wt%的不可溶二氯甲烷不可溶分数。

20. 根据权利要求1所述的组合物,包含一种或多种另外的聚合物以及可选的一种或多种添加剂。

21. 根据权利要求20所述的组合物,包含对枯基苯酚封端的聚(间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(双酚A碳酸酯)聚合物或聚碳酸酯聚硅氧烷共聚物,其中,所述聚硅氧烷的含量是0.4wt%至25wt%。

22. 根据权利要求21所述的组合物,其中,所述聚碳酸酯聚硅氧烷共聚物是包含6wt%±10%硅氧烷至20wt%±10%硅氧烷的硅氧烷嵌段共聚碳酸酯。

23. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述交联聚碳酸酯不包含来自以下的任何软嵌段部分:脂肪族聚酯、脂肪族聚醚、脂肪族聚硫醚、脂肪族聚缩醛、脂肪族聚碳酸酯、C-C连接的聚合物或聚硅氧烷。

24. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述交联聚碳酸酯不包含获得自二羟基二苯

甲酮、三羟基二苯甲酮或四羟基二苯甲酮的任何重复单元。

25. 一种具有改善的阻燃性的组合物, 包含获得自未交联聚碳酸酯的交联聚碳酸酯和基于所述组合物的总重量0.05wt%至0.085wt%的量的全氟丁烷磺酸钾, 并且所述组合物不包含抗冲改性剂, 所述未交联聚碳酸酯包括0.5mol%至5mol%的获得自选自由2-羟基二苯甲酮、3-羟基二苯甲酮和4-羟基二苯甲酮组成的组的单羟基二苯甲酮的封端基团, 并且所有其它封端基团都获得自选自由苯酚和C₁-C₂₂烷基取代的苯酚组成的组的封端剂;

其中, 在不存在溴化和/或氯化阻燃剂的情况下, 由所述组合物形成的饰板在1.5±10%mm或更小的厚度达到UL94 5VA等级; 并且

其中, 由所述组合物形成的所述饰板具有在3.2mm的厚度根据ASTM-D1003-00测定的70%至90%的透明度。

26. 根据权利要求25所述的组合物, 其中, 全氟丁烷磺酸钾以0.06wt%至0.08wt%的量存在。

27. 一种包含权利要求1-26中任一项所述的组合物的制品。

28. 根据权利要求27所述的制品, 其中, 所述制品是以下中的至少一种: 汽车外部组件、汽车门用五金或其他内部装饰、发动机舱内的汽车部件、农用拖拉机设备部件、建筑装备车辆或设备部件、海上或私人水运工具部件、全地形车部件、管道设备、阀或泵、空调加热或冷却部件、炉子或热泵部件、大型办公/工业打印机部件、电子部件、投影仪部件、复印机部件、扫描仪部件、电子打印机碳粉匣、吹风机、熨斗、咖啡机、烤面包器、洗衣机或洗衣机部件、微波炉、烤箱、电动工具、电气组件、电气外壳、照明部件、医疗器械、飞机部件、火车或铁路部件、座位组件、天花板部件、炊具、动物笼子、纤维、光纤、自动和非自动透镜、温室组件、阳光房组件、救火头盔、安全屏障、安全眼镜、气泵部件、加湿器壳体、恒温器控制壳体、空调泄油槽、户外机柜、电信外壳或基础设施、简单网络检测系统装置、网络接口设备、烟雾探测器、增压空间中的组件或装置、X射线设备、建筑或农业设备以及涡轮叶片。

29. 根据权利要求27所述的制品, 其中, 所述制品是以下中的至少一种: 商用机器壳体或部件、电脑路由器、复印机、大型办公/工业打印机部件、灯具组件、恒温器控制壳体、空调泄油槽、户外机柜、电信外壳或基础设施、简单网络入侵检测系统装置、网络接口设备、烟雾探测器、增压空间中的组件或装置、医疗应用或装置的组件、电气箱以及电连接器。

30. 根据权利要求27所述的制品, 其中, 所述制品是以下中的至少一种: 汽车保险杠、汽车反射镜壳体、汽车车轮盖、汽车仪表盘或装饰、汽车手套箱、汽车外部灯、农用拖拉机部件、电脑部件、电脑路由器、台式打印机部件、电子显示部件、牙科仪器、医疗或牙科照明部件、医疗器械托盘、激光焊接医疗设备、手机部件以及医疗扫描仪。

31. 根据权利要求27所述的制品, 其中, 所述制品是以下中的至少一种: 电脑壳体或部件、监视器壳体或部件、台式打印机部件、手持设备壳体、加湿器壳体以及电气箱外壳。

32. 根据权利要求27所述的制品, 其中, 所述制品是手持电子设备壳体。

33. 一种用于制备包含权利要求1-26中任一项所述的组合物的制品的方法, 所述方法包括:

(a) 提供包含未交联聚碳酸酯的第一组合物, 所述未交联聚碳酸酯包含0.5mol%至5mol%的获得自选自由2-羟基二苯甲酮、3-羟基二苯甲酮和4-羟基二苯甲酮组成的组的单羟基二苯甲酮的封端基团, 并且所有其它封端基团都获得自选自由苯酚和C₁-C₂₂烷基取代

的苯酚组成的组的封端剂;以及阻燃剂;

(b) 将步骤(a)的所述组合物模制成制品,和/或用步骤(a)的所述组合物涂覆制品;以及

(c) 将步骤(b)的模制品和/或涂覆制品暴露于UV辐射,以进行所述未交联聚碳酸酯的交联。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中,步骤(c)包括使步骤(b)的所述制品通过UV箱、含UV光源,或将所述制品暴露于阳光。

35. 根据权利要求33所述的方法,其中,将所述制品用UV辐射处理90秒,提供3,000mJ/cm²的照射能量。

36. 根据权利要求33所述的方法,其中,步骤(b)包括挤出过程。

37. 根据权利要求33所述的方法,其中,步骤(b)的模制品和/或涂覆制品包括多层板或多层膜,其中,所述组合物以至少一个外层存在。

38. 根据权利要求33所述的方法,其中,步骤(b)包括多层挤出过程。

具有改善的耐化学性和阻燃性的交联聚碳酸酯树脂

[0001] 本申请要求于2012年12月20日提交的美国临时专利申请序列号61/740,062的优先权。在此,通过引用将该申请的公开内容全部合并于此。

技术领域

[0002] 本公开总体上涉及交联聚碳酸酯、包含交联聚碳酸酯的组合物、以及包含交联聚碳酸酯的制品。

背景技术

[0003] 聚碳酸酯是可以获得自双酚和光气、或它们的衍生物的聚合物。诸如通过模制、挤出、以及热成型工艺,它们可用于形成各种产品。这类产品包括制品和组件,所述制品和组件包括汽车部件、电子电器和手机组件。由于它们的广泛用途(尤其是在电子应用和汽车部件应用中),使得聚碳酸酯的期望性能包括高冲击强度和韧性、耐热性、耐候性和耐臭氧性、以及良好的延展性。

[0004] 双酚A类聚碳酸酯是固有阻燃剂,然而,当暴露于火焰时材料滴落,并且该性能随着材料厚度减小(例如,3mm或更小)而劣化。这大量减少了其在其中要求UL 94V0等级以及5VA等级的澄清薄壁应用中的用途。

[0005] 因此,对于表现出UL 94V0和5VA性能特性,同时维持适用于预期应用的物理性能和化学性能的改善的聚碳酸酯组合物存在需要。对于可以用于提供具有UL94 V0和5VA性能特性的透明、薄壁制品的聚碳酸酯组合物,同样存在需要。

发明内容

[0006] 本文中公开了包含交联聚碳酸酯的组合物、含有组合物的制品、以及用于制备组合物和制品的方法。

[0007] 在一个方面,公开的组合物包含交联聚碳酸酯,交联聚碳酸酯获得自包含约0.5mol%至约5mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团的未交联聚碳酸酯;以及阻燃剂;其中,在3.0mm($\pm 10\%$)或更小的厚度下,包含组合物的饰板达到UL94 5VA等级。

[0008] 在某些实施方式中,未交联聚碳酸酯包含约1mol%至约3mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团,或约2mol%至约2.5mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团。

[0009] 在某些实施方式中,在等于或小于2.5mm($\pm 10\%$)、等于或小于2.0mm($\pm 10\%$)、或等于或小于1.5mm($\pm 10\%$)的厚度下,包含组合物的饰板达到UL94 5VA等级。

[0010] 在某些实施方式中,阻燃剂是全氟丁烷磺酸钾(Rimar盐)、二苯砷-3-磺酸钾(KSS)、或它们的组合。

[0011] 在一个优选的实施方式中,阻燃剂是全氟丁烷磺酸钾(Rimar盐)。组合物可以进一步包含环状硅氧烷,其可以是八苯基环四硅氧烷。

[0012] 在某些实施方式中,基于组合物的总重量,阻燃剂以约0.08wt%或更少的量存在。

[0013] 在某些实施方式中,阻燃剂是二苯砷-3-磺酸钾(KSS)。

[0014] 在某些实施方式中,在不存在溴化和/或氯化阻燃剂的情况下,组合物达到UL94 5VA等级。

[0015] 在某些实施方式中,包含组合物的饰板具有在3.2mm的厚度下根据ASTM-D1003-00测定的70%或更高的透明度;或在3.2mm的厚度下根据ASTM-D1003-00测定的70%-90%的透明度。在某些实施方式中,根据ASTM D1003-00测定的,在3.2mm的厚度下,包含组合物的饰板具有小于10%的透明度。

[0016] 在某些实施方式中,在-30℃下在根据ASTM D3763的多轴冲击试验条件下,包含组合物的ASTM部件具有使用4英寸(10cm)直径、3.2毫米(mm)-厚盘样品、1/2英寸(12.7mm)直径标枪(飞镖,dart)、以及3.3米/秒(m/s)的冲击速度测定的完整的延展性。在某些实施方式中,在23℃下在1%应变下,在暴露于丙酮之后,以50mm/min使用ASTM D 638类型I方法,包含组合物的ASTM类型I拉力试棒部件具有至少100%的断裂伸长率。在某些实施方式中,根据ASTM D 638,包含组合物的ASTM部件具有50%至约200%的断裂伸长率。

[0017] 在某些实施方式中,未交联聚碳酸酯具有使用聚碳酸酯标准通过凝胶渗透色谱法测定的大于17,000道尔顿的分子量、使用聚碳酸酯标准通过凝胶渗透色谱法测定的大于17,000道尔顿并且小于或等于80,000道尔顿的分子量、或使用聚碳酸酯标准通过凝胶渗透色谱法测定的大于17,000道尔顿并且小于或等于35,000道尔顿的分子量。

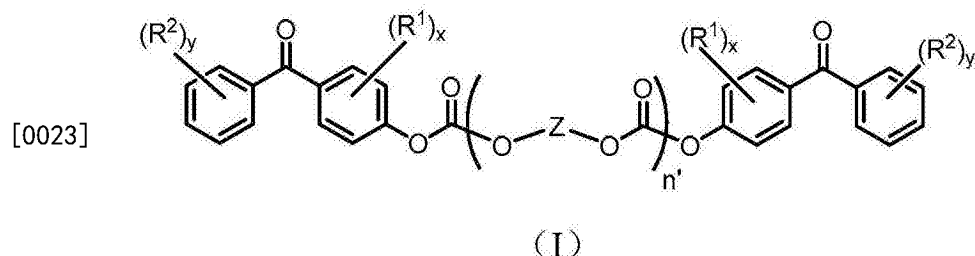
[0018] 在某些实施方式中,在300℃/1.2kg下,未交联聚碳酸酯具有范围从约5cc/10min至约30cc/10min的熔体体积流动速率。

[0019] 在某些实施方式中,单羟基二苯甲酮是4-羟基二苯甲酮。

[0020] 在某些实施方式中,交联聚碳酸酯包含获得自双酚A的重复单元。

[0021] 在某些实施方式中,未交联聚碳酸酯具有带支化基团的重复单元。

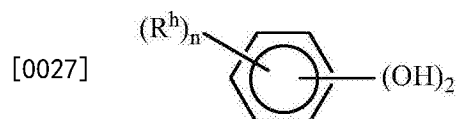
[0022] 在某些实施方式中,未交联聚碳酸酯树脂包含式(I)的化合物:



[0024] 其中,每个重复单元-O-Z-OC(=O)-独立地获得自碳酸酯源,以及

[0025] (i) 具有结构HO-A₁-Y₁-A₂-OH的单体,其中,A₁和A₂中的每一个包括单环二价亚芳基基团,并且Y₁是具有一个或多个原子的桥连基;或

[0026] (ii) 具有以下结构的单体:



[0028] 其中,Rᵇ各自独立地是卤素原子、C₁-C₁₀烷基、或卤素取代的C₁-C₁₀烷基,并且n是0至4;

[0029] R¹是卤素、C₁-C₆烷基、C₃-C₈环烷基、芳基、或芳基烷基;

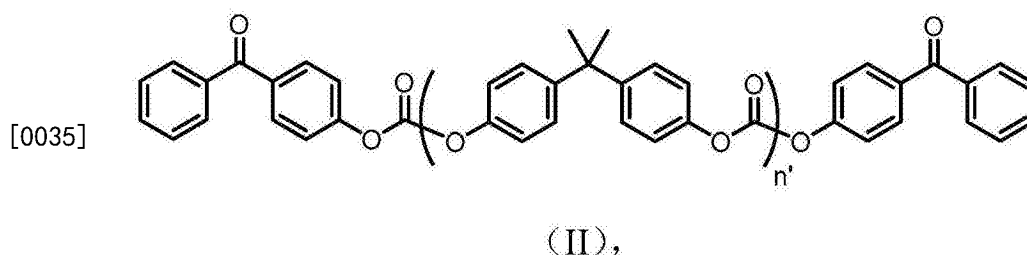
[0030] R²是卤素、C₁-C₆烷基、C₃-C₈环烷基、芳基、或芳基烷基;

[0031] x是0、1、2、3、或4；

[0032] y是0、1、2、3、4、或5；并且

[0033] n'范围为29至65。

[0034] 在某些实施方式中，未交联聚碳酸酯树脂包含式(II)的化合物：



[0036] 其中，n'范围为29至65。

[0037] 在某些实施方式中，组合物在1mm厚的膜中包含至少5wt%的不可溶二氯甲烷不可溶分数。

[0038] 在某些实施方式中，组合物是包含交联和/或可交联聚碳酸酯以及一种或多种其他组分的共混物。组合物可以包含一种或多种其他聚合物，以及可选地，一种或多种添加剂。组合物可以包含对枯基苯酚封端的聚(间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(双酚A碳酸酯)聚合物。组合物可以包含聚碳酸酯聚硅氧烷共聚物，其中，聚硅氧烷含量是从0.4wt%至25wt%。组合物可以包含聚碳酸酯聚硅氧烷共聚物，其中，聚硅氧烷含量是从约6wt%硅氧烷(±10%)至约25wt%硅氧烷(±10%)。聚碳酸酯聚硅氧烷共聚物可以是包含20wt%硅氧烷(±10%)的硅氧烷嵌段共聚碳酸酯。聚碳酸酯聚硅氧烷共聚物可以是包含6wt%硅氧烷(±10%)的硅氧烷嵌段共聚碳酸酯。在某些实施方式中，全氟丁烷磺酸钾(Rimar盐)以约0.06wt%至约0.08wt%的量存在。

[0039] 在某些实施方式中，交联聚碳酸酯不包含诸如来自以下的任何软嵌段部分：脂肪族聚酯、脂肪族聚醚、脂肪族聚硫醚、脂肪族聚缩醛、脂肪族聚碳酸酯、C-C连接的聚合物、或聚硅氧烷。在某些实施方式中，交联聚碳酸酯不包含获得自二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、或四羟基二苯甲酮的任何重复单元。

[0040] 在另一方面，公开了包含交联聚碳酸酯的组合物，所述交联聚碳酸酯获得自包含约0.5mol%至约5mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团的未交联聚碳酸酯，其中，在3.0mm(±10%)或更小的厚度下，包含基于组合物的总重量以约0.05wt%至约0.085wt%的量进一步包含全氟丁烷磺酸钾(Rimar盐)的组合物的饰板达到UL94 5VA等级。在某些实施方式中，在不存在溴化和/或氯化阻燃剂的情况下，组合物达到UL94 5VA等级。在某些实施方式中，根据ASTM-D1003-00测定的，在3.2mm的厚度下，包含组合物的饰板具有70%至90%的透明度。

[0041] 在另一个方面，公开了包含本文中公开的组合物的制品。

[0042] 在某些实施方式中，制品是以下中的至少一种：汽车保险杠、汽车外部组件、汽车反射镜壳体、汽车车轮盖、汽车仪表盘或装饰、汽车手套箱、汽车门用五金或其他内部装饰、汽车外部灯、发动机舱内的汽车部件、农用拖拉机或农用设备部件、建筑装备车辆或设备部件、海上或私人水运工具部件、所有地面运动车辆或所有地面运动车辆部件、管道设备、阀或泵、空调加热或冷却部件、炉子或热泵部件、电脑部件、电脑路由器、台式打印机、大型办

公/工业打印机、电子部件、投影仪部件、电子显示部件、复印机部件、扫描仪部件、电子打印机碳粉匣、吹风机、熨斗、咖啡机、烤面包器、洗衣机或洗衣机部件、微波炉、烤箱、电动工具、电气组件、电气外壳、照明部件、牙科仪器、医疗器械、医疗或牙科照明部件、飞机部件、火车或铁路部件、座位组件、侧壁、天花板部件、炊具、医疗器械托盘、动物笼子、纤维、激光焊接医疗设备、光纤、透镜(自动和非自动)、手机部件、温室组件、阳光房组件、救火头盔、安全屏障、安全眼镜、气泵部件、加湿器壳体、恒温器控制壳体、空调泄油槽、户外机柜、电信外壳或基础设施、简单网络检测系统(SNIDS)装置、网络接口设备、烟雾探测器、增压空间中的组件或装置、医疗扫描仪、X射线设备、建筑或农业设备、以及涡轮叶片。

[0043] 在某些实施方式中,以如由所述制品的外表面测定的制品的第一厚度包含组合物,第一厚度是20微米或更小。

[0044] 在某些实施方式中,制品或制品中的材料要求UL94 5VA等级性能。制品可以是以下中的至少一种:电脑壳体、电脑壳体或商用机器壳体或部件、监视器壳体或部件、电脑路由器、复印机、台式打印机、大型办公/工业打印机、手持电子设备壳体(如电脑或商用机器壳体)、手持设备壳体、灯具(包括LED夹具或者家用或办公用具)组件、加湿器壳体、恒温器控制壳体、空调泄油槽、户外机柜、电信外壳或基础设施、简单网络入侵检测系统(SNIDS)装置、网络接口设备、烟雾探测器、增压空间中的组件或装置、医疗应用或装置(如医疗扫描仪、X射线设备、或超声装置)的组件、电气箱或外壳、以及电连接器。

[0045] 在另一个方面,公开了用于制备包含本文中公开的组合物的制品的方法。方法可以包括:(a)提供包含未交联聚碳酸酯和阻燃剂的第一组合物,所述未交联聚碳酸酯包含约0.5mol%至约5mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团;(b)将步骤(a)的组合物模制成制品,和/或用步骤(a)的组合物涂覆制品;以及(c)将步骤(b)的模制品和/或涂覆制品暴露于UV辐射,以实现未交联聚碳酸酯的交联。

[0046] 在某些实施方式中,步骤(c)包括使步骤(b)的制品通过UV箱、含UV光源,或将制品暴露于阳光。

[0047] 在某些实施方式中,将制品用UV辐射处理90秒,提供3,000mJ/cm²的照射能量。

[0048] 在某些实施方式中,如通过二苯甲酮酮的损失由FTIR测定的,交联发生在模制品的表面处或涂层的表面处至20微米或更小的深度。

[0049] 在某些实施方式中,步骤(b)包括挤出过程、多层挤出过程、以及它们的组合。

[0050] 在某些实施方式中,步骤(b)的模制品和/或涂覆制品包括多层板或多层膜,其中,至少一个外层包含本文中公开的组合物。

[0051] 在某些实施方式中,由所述方法制备的制品是以下中的至少一种:汽车保险杠、汽车外部组件、汽车反射镜壳体、汽车车轮盖、汽车仪表盘或装饰、汽车手套箱、汽车门用五金或其他内部装饰、汽车外部灯、发动机舱内的汽车部件、农用拖拉机或农用设备部件、建筑装备车辆或设备部件、海上或私人水运工具部件、所有地面运动车辆或所有地面运动车辆部件、管道设备、阀或泵、空调加热或冷却部件、炉子或热泵部件、电脑部件、电脑路由器、台式打印机、大型办公/工业打印机、电子部件、投影仪部件、电子显示部件、复印机部件、扫描仪部件、电子打印机碳粉匣、吹风机、熨斗、咖啡机、烤面包器、洗衣机或洗衣机部件、微波炉、烤箱、电动工具、电气组件、电气外壳、照明部件、牙科仪器、医疗器械、医疗或牙科照明部件、飞机部件、火车或铁路部件、座位组件、侧壁、天花板部件、炊具、医疗器械托盘、动物

笼子、纤维、激光焊接医疗设备、光纤、透镜(自动和非自动)、手机部件、温室组件、阳光房组件、救火头盔、安全屏障、安全眼镜、气泵部件、加湿器壳体、恒温器控制壳体、空调泄油槽、户外机柜、电信外壳或基础设施、简单网络检测系统(SNIDS)装置、网络接口设备、烟雾探测器、增压空间中的组件或装置、医疗扫描仪、X射线设备、建筑或农业设备、以及涡轮叶片。

[0052] 在某些实施方式中,制品或制品中的材料要求UL94 5VA等级性能。制品可以是以下中的至少一种:电脑壳体、电脑壳体或商用机器壳体或部件、监视器壳体或部件、电脑路由器、复印机、台式打印机、大型办公/工业打印机、手持电子设备壳体(如电脑或商用机器壳体)、手持设备壳体、灯具(包括LED夹具或者家用或办公用具)组件、加湿器壳体、恒温器控制壳体、空调泄油槽、户外机柜、电信外壳或基础设施、简单网络入侵检测系统(SNIDS)装置、网络接口设备、烟雾探测器、增压空间中的组件或装置、医疗应用或装置(如医疗扫描仪、X射线设备、或超声装置)的组件、电气箱或外壳、以及电连接器。

[0053] 在本文中进一步描述了组合物、制品、方法、以及工艺。

附图说明

[0054] 图1描绘了作为UV曝光量的函数的聚碳酸酯组合物分子量。

[0055] 图2描绘了作为用UV辐射处理的聚碳酸酯组合物中的4-羟基二苯甲酮封端含量的函数的分子量构建(%)。

[0056] 图3描绘了证明在3.48ppm处峰强度增加的重叠NMR光谱,表明聚碳酸酯交联的进展。

[0057] 图4描绘了作为4-羟基二苯甲酮封端聚碳酸酯的UV处理的函数的3.48ppm处的NMR峰强度。

[0058] 图5描绘了作为阳光曝光时间的函数的聚碳酸酯组合物分子量。

[0059] 图6描绘了低流动BPA聚碳酸酯树脂的小振幅振荡流变性[平行板]。

[0060] 图7描绘了低流动二苯甲酮封端的BPA聚碳酸酯共聚物树脂的小振幅振荡流变性[平行板]。

[0061] 图8描绘了包含交联聚碳酸酯的拉伸试棒的表皮的场致发射显微镜图像。

具体实施方式

[0062] 本文中公开了包含交联聚碳酸酯的组合物。与传统澄清的聚碳酸酯相比,组合物具有改善的阻燃性,包括改善的耐火焰性能特性,如消焰时间(FOT)和滴落时间(TTD)。共混或纯的组合物可以用于提供符合UL94 5VA的薄壁材料。组合物可以用于提供符合5VA并且是高度透明的薄壁材料。组合物还可以表现出良好的耐化学性、耐刮擦性、耐撕裂性、冲击强度、延展性、水解稳定性、和/或耐气候性。

[0063] 本文中公开的组合物获得自包含单羟基二苯甲酮获得的封端的可交联聚碳酸酯。在交联之前,可以提供这些聚碳酸酯作为热稳定高熔融流动聚合物,并且因此,能够将其用于制造多种薄壁制品(例如,3mm或更小)。随后,可以处理(例如,用UV辐射)这些制品以实现交联,从而提供满足期望性能需求(例如,5VA性能、耐化学性、透明性)的薄壁材料。与交联之前的组合物相比,除了阻燃性和耐化学性之外,交联材料可以保留或表现出优越的机械性能(例如,耐冲击性、延展性)。

[0064] 相对于获得自二羟基二苯甲酮单体的聚碳酸酯结合重复单元,使用单羟基二苯甲酮获得的封端提供了几个优点。具体地,由于通常使用较少的单体,因此单羟基二苯甲酮封端更经济。此外,由于单羟基二苯甲酮将仅作为链终止剂起反应,因此尤其可以控制将单羟基二苯甲酮结合在聚碳酸酯中。因此,与相应二羟基二苯甲酮单体相比,使用单羟基二苯甲酮消除了对于仔细监测聚合动力学或如何结合单体的需要。

[0065] 包含单羟基二苯甲酮获得的封端的聚碳酸酯可以与其他聚合物和添加剂共混,并且仍充分交联以提供表现出以下中的一种或多种的组合物:UL 94 5VA合规性(依从性, compliance)、极度耐化学性、耐刮擦性、耐撕裂性、冲击强度、延展性、水解稳定性、以及耐气候性。例如,包含单羟基二苯甲酮获得的封端的聚碳酸酯可以与风化聚合物(例如,聚(间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(双酚A碳酸酯)共聚物)共混,并且随后交联以提供具有期望阻燃性(例如,V0、5VA)、耐化学性、耐刮擦性、耐撕裂性、冲击强度、延展性、水解稳定性、和/或耐气候性的材料和制品。

[0066] 本文中公开的组合物可用于制造具有改善的阻燃性和良好的物理性能的多种制品,尤其是薄壁制品,包括高度透明的薄壁制品。组合物可以用于提供材料和制品如,但不限于注射模制品、膜、挤出板、纤维、颗粒、弹性膜、耐撕裂性膜、以及PVD层压板。组合物可以用于提供具有耐刮擦性的材料和制品。组合物可以用于提供具有自密封性能(例如,在UV曝光时,刮擦制品可以进行交联,从而密封刮痕)的材料和制品。

[0067] 在本文中进一步描述了组合物、制品、方法、以及工艺。

[0068] 1. 定义

[0069] 除非另外定义,否则本文中使用的所有技术和科学术语具有与本领域普通技术人员所通常理解的相同含义。在冲突的情况下,包括定义的本文件将控制。尽管类似于或等同于本文描述的那些的方法和材料可以用于本发明的实施或测试,但以下描述了优选的方法和材料。通过引用,以其全部结合了本文中提及的所有出版物、专利申请、专利、以及其他参考文献。本文中公开的材料、方法和实施例仅是说明性的,而不旨在进行限制。

[0070] 如在本文中使用的,术语“包含”、“包括”、“具有”、“带有”、“能够”、“含有”、以及其变体旨在不排除结构的其他作用的可能性的开放式的过渡短语、术语、或词语。除非上下文另外清楚指明,否则单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指示物。无论是否明确给出,本公开还预期了其他实施方式“包括本文中呈现的实施方式或要素”,“由本文中呈现的实施方式或要素组成”、以及“基本上由本文中呈现的实施方式或要素组成”。

[0071] 使用的与数量有关的修饰语“约”包括所述值并且具有由上下文指示的含义(例如,其至少包括与具体数量的测量有关的误差度)。还应当认为修饰语“约”公开了通过两个端点的绝对值所限定的范围。例如,“从约2至约4”的表达也公开了范围“从2至4”。术语“约”可以是指加上或减去指定值的10%。例如,“约10%”可以表示9%至11%的范围,并且“约1”可以是指0.9-1.1。“约”的其他含义从上下文中可以是显而易见的,如四舍五入(rounding off,舍入),因此,例如“约1”还可以指0.5至1.4。

[0072] 如在本文中使用的,“烷基”可以指线性、支链、或环状烃基,如甲基基团、乙基基团、正丙基基团、异丙基基团、正丁基基团、异丁基基团、叔丁基基团、正戊基基团、异戊基基团、正己基基团、异己基基团、环戊基基团、环己基基团等。

[0073] 如在本文中使用的,“芳基”可以指包含从6至36个环碳原子的取代或未取代芳基

基团。芳基的实例包括,但不限于苯基基团、二环烃稠合环体系、或三环烃稠合环体系,其中,环中的一个或多个是苯基基团。

[0074] 如在本文中使用的,“芳基烷基”可以指通过如在本文中定义的烷基附加至母体分子部分的如在本文中定义的芳基。

[0075] 与获得自仅一个结构单元或单体的均聚物相反,如在本文中使用的,“共聚物”可以指获得自两种或更多种结构单元或单体种类的聚合物。

[0076] 如在本文中使用的,“C₃-C₆环烷基”可以指环丙基、环丁基、环戊基、或环己基。

[0077] 如在本文中使用的,“玻璃化转变温度”或“T_g”可以指聚合物如聚碳酸酯将具有一种或多种有用性能的最大温度。这些性能包括耐冲击性、硬度、强度、以及形状保持性。因此,聚碳酸酯的T_g可以是其有用温度上限的指示,尤其是在塑料应用中。T_g可以使用差式扫描量热法测量并且以摄氏度表示。

[0078] 聚合物如聚碳酸酯的玻璃化转变温度可以主要取决于聚合物的组成。由与双酚A相比具有更大刚性和更小柔性的化学结构的单体形成的聚碳酸酯通常具有比双酚A聚碳酸酯更高的玻璃化转变温度,而由与双酚A相比具有更小刚性和更大柔性的化学结构的单体形成的聚碳酸酯通常具有比双酚A聚碳酸酯更低的玻璃化转变温度。例如,由33mol%的刚性单体3,3-双(4-羟基苯基)-2-苯基异吡啶啉-1-酮(“PPBP”)以及67mol%的双酚A形成的聚碳酸酯具有198℃的玻璃化转变温度,而由双酚A形成但还具有6wt%的硅氧烷单元(柔性单体)的聚碳酸酯具有145℃的玻璃化转变温度。

[0079] 将具有不同玻璃化转变温度的两种或更多种聚碳酸酯混合可以产生介于混合的聚碳酸酯的玻璃化转变温度之间的混合物的玻璃化转变温度值。

[0080] 聚碳酸酯的玻璃化转变温度还可以是形成聚碳酸酯部件所需的模制或挤出温度的指示。聚碳酸酯的玻璃化转变温度越高,形成聚碳酸酯部件所需的模制或挤出温度越高。

[0081] 本文中描述的玻璃化转变温度(T_g)是例如聚碳酸酯和聚碳酸酯共混物的耐热性的量度。通过差示扫描量热法能够确定T_g。量热法可以使用TA Instruments Q1000仪器,例如设置为20℃/min升温速度,以及40℃开始温度和200℃结束温度。

[0082] 如在本文中使用的,“卤代”可以是利用一个或多个独立选择的卤素基团取代的该前缀连接至其的取代基。例如,“C₁-C₆卤代烷基”指其中利用独立选择的卤素基团取代一个或多个氢原子的C₁-C₆烷基取代基。C₁-C₆卤代烷基的非限制性实例包括氯甲基、1-溴乙基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、以及1,1,1-三氟乙基。应当认识到,如果通过超过一个卤素基团取代取代基,那些卤素基团可以是相同或不同的(除非另有说明)。

[0083] 如在本文中使用的,“卤素”或“卤素原子”可以指氟、氯、溴、或碘原子。

[0084] 如在本文中使用的,“浊度”可以指通过试样的透射光通过前向散射偏离入射光的百分比。百分比(%)浊度可以根据ASTM D 1003-07测量。

[0085] 如在本文中使用的,“杂芳基”可以指任何芳香族杂环,其可以包括具有从N、O、或S中选择的1至3个杂原子的可选苯并稠合5元或6元杂环。杂芳基基团的非限制性实例可以包括吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、异噻唑基、吡咯基、苯基-吡咯基、呋喃基、苯基-呋喃基、噁唑基、异噁唑基、吡唑基、噻吩基、苯并噻吩基、异二氢吡咯基、苯并咪唑基、喹啉基、异喹啉基、1,2,3-三唑基、1-苯基-1,2,3-三唑基等。

[0086] 如在本文中使用的,“受阻酚稳定剂”可以指3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十

八烷基酯。

[0087] 如在本文中使用的,“熔体体积速率”(MVR)可以指如使用ASTM1238-10方法测定的熔融相的聚合物的流动速率。通过在固定温度下使用标准重量测定在特定时间内流过特定温度毛细管的聚合物的量来测量熔融聚合物的MVR。MVR以立方厘米/10分钟表示。在特定温度下聚合物的MVR值越高,在该特定温度下该聚合物的流动越大。

[0088] 如在本文中使用的,“峰熔体粘度”可以指在聚碳酸酯树脂流变学测试过程中在350℃至450℃之间达到的最高熔体粘度值(以泊计)。

[0089] 如在本文中使用的,“透射百分比”或“透射%”可以指透射光相对于入射光的比率,并且其可以根据ASTM D 1003-07测量。

[0090] 如在本文中使用的,“PETS脱模剂”可以指四硬脂酸季戊四醇酯脱模剂。

[0091] 如在本文中使用的,“亚磷酸酯稳定剂”可以指三-(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

[0092] 如在本文中使用的,“聚碳酸酯”可以指包含通过碳酸酯键连接的一种或多种聚合物结构单元或单体的残基的低聚物或聚合物。

[0093] 如在本文中使用的,“直链或支链C₁-C₃烷基”或“直链或支链C₁-C₃烷氧基”可以指甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、以及异丙氧基。

[0094] 除非另外指明,否则上述基团中的每一种可以是未取代或取代的,条件是取代没有显著不利地影响化合物的合成、稳定性或用途。

[0095] 如在本文中使用的,术语“结构单元”和“单体”是可互换的。

[0096] 如在本文中使用的,“热稳定性”是指在热条件下,聚合物对分子量降解的耐性。因此,在热条件下,如在挤出、模制、热成型、热压等过程中的条件下,具有较差热稳定性的聚合物可以示出显著的分子量降解。分子量降解还可以通过颜色形成和/或在如以下的其他性能的劣化中证明:耐气候性、光泽、机械性能、和/或热性能。分子量降解还可以引起加工条件如熔体粘度改变的显著变化。

[0097] 对于本文中数值范围的叙述,明确考虑了具有相同精确度的其间的每个介入数。例如,对于范围6-9,除了6和9之外,还要考虑数值7和8;以及对于范围6.0-7.0,明确地考虑了数值6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、以及7.0。

[0098] 2.组合物

[0099] 本文中公开了包含交联聚碳酸酯的组合物。

[0100] 交联聚碳酸酯可以获得自未交联聚碳酸酯,所述未交联聚碳酸酯包含以下:约0.5mol%至约5mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团、约1mol%至约3mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团、约1.7mol%至约2.5mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团、或约2mol%至约2.5mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团。交联聚碳酸酯可以获得自未交联聚碳酸酯,所述未交联聚碳酸酯包含以下的单羟基二苯甲酮获得的封端含量:0.5mol%、0.6mol%、0.7mol%、0.8mol%、0.9mol%、1.0mol%、1.1mol%、1.2mol%、1.3mol%、1.4mol%、1.5mol%、1.6mol%、1.7mol%、1.8mol%、1.9mol%、2.0mol%、2.1mol%、2.2mol%、2.3mol%、2.4mol%、2.5mol%、2.6mol%、2.7mol%、2.8mol%、2.9mol%、3.0mol%、3.1mol%、3.2mol%、3.3mol%、3.4mol%、3.5mol%、3.6mol%、3.7mol%、3.8mol%、3.9mol%、4.0mol%、4.1mol%、4.2mol%、4.3mol%、4.4mol%、4.5mol%、4.6mol%、4.7mol%、4.8mol%、4.9mol%、或5.0mol%。

[0101] 组合物可以进一步包含阻燃剂,优选非溴化、非氯化阻燃剂。基于组合物的总重量,组合物可以包含以下量的阻燃剂:约0.09wt%或更少、约0.089wt%或更少、约0.088wt%或更少、约0.087wt%或更少、约0.086wt%或更少、约0.085wt%或更少、约0.084wt%或更少、约0.083wt%或更少、约0.082wt%或更少、约0.081wt%或更少、约0.080wt%或更少、约0.079wt%或更少、约0.078wt%或更少、约0.077wt%或更少、约0.076wt%或更少、约0.075wt%或更少、约0.074wt%或更少、约0.073wt%或更少、约0.072wt%或更少、约0.071wt%或更少、约0.070wt%或更少、约0.069wt%或更少、约0.068wt%或更少、约0.067wt%或更少、约0.066wt%或更少、约0.065wt%或更少、约0.064wt%或更少、约0.063wt%或更少、约0.062wt%或更少、约0.061wt%或更少、约0.060wt%或更少、约0.059wt%或更少、约0.058wt%或更少、约0.057wt%或更少、约0.056wt%或更少、约0.055wt%或更少、约0.054wt%或更少、约0.053wt%或更少、约0.052wt%或更少、约0.051wt%或更少、或约0.050wt%或更少。

[0102] 包含组合物的材料可以符合UL94 V0。包含组合物的火焰棒可以达到UL94 V0等级。可选地,在不存在溴化和/或氯化阻燃剂下,包含组合物的火焰棒在以下厚度下可以达到UL94 V0等级:3.0mm(±10%)或更小、2.9mm(±10%)或更小、2.8mm(±10%)或更小、2.7mm(±10%)或更小、2.6mm(±10%)或更小、2.5mm(±10%)、2.4mm(±10%)或更小、2.3mm(±10%)或更小、2.2mm(±10%)或更小、2.1mm(±10%)或更小、2.0mm(±10%)、1.9mm(±10%)或更小、1.8mm(±10%)或更小、1.7mm(±10%)或更小、1.6mm(±10%)或更小、1.5mm(±10%)、1.4mm(±10%)或更小、1.3mm(±10%)或更小、1.2mm(±10%)或更小、1.1mm(±10%)或更小、或1.0mm(±10%)或更小。包含组合物的火焰棒在以下厚度可以证明UL94 V0测试的高第一次通过概率(pFTP):3.0mm(±10%)或更小、2.9mm(±10%)或更小、2.8mm(±10%)或更小、2.7mm(±10%)或更小、2.6mm(±10%)或更小、2.5mm(±10%)、2.4mm(±10%)或更小、2.3mm(±10%)或更小、2.2mm(±10%)或更小、2.1mm(±10%)或更小、2.0mm(±10%)、1.9mm(±10%)或更小、1.8mm(±10%)或更小、1.7mm(±10%)或更小、1.6mm(±10%)或更小、1.5mm(±10%)、1.4mm(±10%)或更小、1.3mm(±10%)或更小、1.2mm(±10%)或更小、1.1mm(±10%)或更小、或1.0mm(±10%)或更小。

[0103] 包含组合物的材料可以符合UL94 5VA。包含组合物的饰板可以达到UL94 5VA等级。可选地,在不存在溴化和/或氯化阻燃剂下,包含组合物的饰板在以下厚度下可以达到UL94 5VA等级:3.0mm(±10%)或更小、2.9mm(±10%)或更小、2.8mm(±10%)或更小、2.7mm(±10%)或更小、2.6mm(±10%)或更小、2.5mm(±10%)、2.4mm(±10%)或更小、2.3mm(±10%)或更小、2.2mm(±10%)或更小、2.1mm(±10%)或更小、2.0mm(±10%)、1.9mm(±10%)或更小、1.8mm(±10%)或更小、1.7mm(±10%)或更小、1.6mm(±10%)或更小、1.5mm(±10%)、1.4mm(±10%)或更小、1.3mm(±10%)或更小、1.2mm(±10%)或更小、1.1mm(±10%)或更小、或1.0mm(±10%)或更小。

[0104] 包含组合物的材料可以是透明的。包含组合物的饰板可以具有以下透明度:70%或更大、71%或更大、72%或更大、73%或更大、74%或更大、75%或更大、76%或更大、77%或更大、78%或更大、79%或更大、80%或更大、81%或更大、82%或更大、83%或更大、84%或更大、85%或更大、86%或更大、87%或更大、88%或更大、89%或更大、90%或更大、91%或更大、92%或更大、93%或更大、94%或更大、95%或更大、96%或更大、97%或更大、98%

或更大、99%或更大、99.1或更大、99.2或更大、99.3或更大、99.4或更大、99.5或更大、99.6或更大、99.7或更大、99.8或更大、99.9或更大、或100%。透明度可以根据ASTM-D1003-00在以下厚度测量:2.0mm、2.2mm、2.4mm、2.6mm、2.8mm、3.0mm、3.2mm、3.4mm、3.6mm、3.8mm、或4.0mm。

[0105] 包含组合物的饰板可以具有以下透明度:70%至100%、70%至99%、70%至98%、70%至97%、70%至96%、70%至95%、70%至94%、70%至93%、70%至92%、70%至91%、70%至90%、75%至100%、75%至99%、75%至98%、75%至97%、75%至96%、75%至95%、75%至94%、75%至93%、75%至92%、75%至91%、75%至90%、80%至100%、80%至99%、80%至98%、80%至97%、80%至96%、80%至95%、80%至94%、80%至93%、80%至92%、80%至91%、80%至90%、85%至100%、85%至99%、85%至98%、85%至97%、85%至96%、85%至95%、85%至94%、85%至93%、85%至92%、85%至91%、85%至90%、90%至100%、90%至99%、90%至98%、90%至97%、90%至96%、90%至95%、90%至94%、90%至93%、90%至92%、90%至91%、91%至100%、92%至100%、93%至100%、94%至100%、95%至100%、96%至100%、97%至100%、98%至100%、或99%至100%。透明度可以根据ASTM-D1003-00在以下厚度测量:2.0mm、2.2mm、2.4mm、2.6mm、2.8mm、3.0mm、3.2mm、3.4mm、3.6mm、3.8mm、或4.0mm。

[0106] 包含组合物的饰板可以具有以下浊度值:小于10%、小于9%、小于8%、小于7%、小于6%、小于5%、小于4%、小于3%、小于2%、或小于1%。包含组合物的饰板可以具有以下浊度值:约0%至约10%、约0%至约9%、约0%至约8%、约0%至约7%、约0%至约6%、约0%至约5%、约0%至约4%、约0%至约3%、约0%至约2%、约0%至约1%、约1%至约10%、约2%至约10%、约3%至约10%、约4%至约10%、约5%至约10%、约6%至约10%、约7%至约10%、约8%至约10%、或约9%至约10%。浊度值可以根据ASTM D1003-00在以下厚度测量:2.0mm、2.2mm、2.4mm、2.6mm、2.8mm、3.0mm、3.2mm、3.4mm、3.6mm、3.8mm、或4.0mm。

[0107] 在-30℃下在根据ASTM D3763的多轴冲击试验条件下,包含组合物的ASTM部件可以具有使用4英寸(10cm)直径、3.2毫米(mm)-厚盘样品、1/2英寸(12.7mm)直径标枪、以及3.3米/秒(m/s)的冲击速度测定的完整的延展性。

[0108] 包含组合物的材料可以表现出极度耐化学性(例如,在暴露于溶剂如丙酮或甲苯时,对于破裂或收缩的耐性)。在1%应变下在暴露于丙酮之后,包含组合物的ASTM部件可以具有至少100%的断裂伸长率。

[0109] 包含组合物的材料可以包含不可溶二氯甲烷不可溶分数。材料在1mm厚的膜中可以包含至少5wt%的不可溶二氯甲烷分数。

[0110] 包含交联聚碳酸酯的组合物可以具有以下重均分子量(Mw):约18,000至约200,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约25,000至约120,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约30,000至约100,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、或约35,000至约80,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]。在某些实施方式中,交联聚碳酸酯具有以下重均分子量:约22,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约23,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约24,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约25,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约26,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约27,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约28,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约29,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约30,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约31,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约32,000道尔顿 $[\pm 1,000$ 道尔顿]、约33,000道尔顿 $[\pm 1,000$

道尔顿]、约34,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约35,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约36,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约37,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约38,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约39,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约40,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约41,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约42,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约43,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约44,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约45,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约46,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约47,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约48,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约49,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约50,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约51,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约52,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约53,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约54,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约55,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约56,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约57,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约58,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约59,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约60,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约61,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约62,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约63,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约64,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约65,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约66,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约67,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约68,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约69,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约70,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约71,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约72,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约73,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约74,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约75,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约76,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约77,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约78,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约79,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约80,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约81,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约82,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约83,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约84,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约85,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约86,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约87,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约88,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约89,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约90,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约91,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约92,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约93,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约94,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约95,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约96,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约97,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约98,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约99,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约100,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约101,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约102,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约103,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约104,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约105,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约106,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约107,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约108,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约109,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约110,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约111,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约112,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约113,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约114,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约115,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约116,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约117,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约118,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约119,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约120,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约121,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约122,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约123,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、约124,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 、或约125,000道尔顿 $[\pm 1,000\text{道尔顿}]$ 。可以使用凝胶渗透色谱法 (GPC), 使用交联苯乙烯-二乙烯基苯柱并且相对于聚碳酸酯参照校准, 使用设定在264nm的UV-VIS检测器进行分子量测定。可以以约1mg/ml的浓度制备样品, 并且以约1.0ml/min的流速洗脱。

[0111] (A) 可交联聚碳酸酯

[0112] 包含交联聚碳酸酯的组合物获得自一种或多种可交联聚碳酸酯(也称为“未交联聚碳酸酯”),所述可交联聚碳酸酯包含单羟基二苯甲酮获得的封端含量。可交联聚碳酸酯可以包含约0.5mol%至约5mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团、约1mol%至约3mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团、约1.7mol%至约2.5mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团、约2mol%至约2.5mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团、或约2.5mol%至约3.0mol%的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团。可交联聚碳酸酯可以具有以下单羟基二苯甲酮获得的封端含量:0.5mol%、0.6mol%、0.7mol%、0.8mol%、0.9mol%、1.0mol%、1.1mol%、1.2mol%、1.3mol%、1.4mol%、1.5mol%、1.6mol%、1.7mol%、1.8mol%、1.9mol%、2.0mol%、2.1mol%、2.2mol%、2.3mol%、2.4mol%、2.5mol%、2.6mol%、2.7mol%、2.8mol%、2.9mol%、3.0mol%、3.1mol%、3.2mol%、3.3mol%、3.4mol%、3.5mol%、3.6mol%、3.7mol%、3.8mol%、3.9mol%、4.0mol%、4.1mol%、4.2mol%、4.3mol%、4.4mol%、4.5mol%、4.6mol%、4.7mol%、4.8mol%、4.9mol%、或5.0mol%。

[0113] 本文中公开的可交联聚碳酸酯可以使用多种交联方法交联。在某些实施方式中,聚碳酸酯可以通过暴露于紫外(UV)辐射交联。在某些实施方式中,聚碳酸酯可以通过暴露于由阳光发射的辐射(例如,UV辐射)交联。在某些实施方式中,聚碳酸酯可以通过暴露于电子束交联。在某些实施方式中,使用 γ 辐射,聚碳酸酯没有交联。在某些实施方式中,使用 γ 辐射,聚碳酸酯不能交联。在某些实施方式中,使用电子束,聚碳酸酯没有交联。在某些实施方式中,使用电子束,聚碳酸酯不能交联。

[0114] 使用任何合适用量的UV辐射和任何合适的辐射源,可交联聚碳酸酯可以交联。在某些实施方式中,通过将聚碳酸酯暴露于一定用量的UV辐射,可交联聚碳酸酯交联。通过在UV源下一次或多次通过,或通过单次通过具有多个UV源的室、或它们的任何组合,可以获得适当用量。对于使聚碳酸酯交联还可以有利的是将聚碳酸酯暴露于阳光。

[0115] 在某些实施方式中,通过暴露于来自辐深紫外线系统公司(Fusion UV systems, Inc.)、具有从201nm至600nm的约796.5瓦特的输出规格的9mm D灯泡UV辐射,聚碳酸酯交联。在某些实施方式中,通过暴露于来自具有以下输出规格的9mm D灯泡的UV辐射,聚碳酸酯交联:从201nm至400nm的505瓦特、从201nm至450nm的657瓦特、从401nm至600nm的291瓦特、和/或从601nm至850nm的35瓦特。

[0116] 在某些实施方式中,通过使聚碳酸酯通过UV烘箱,或在UV灯下一次或多次,聚碳酸酯交联。在某些实施方式中,使包含可交联聚碳酸酯的材料通过UV烘箱,或在UV灯或UV灯组下1至10次、2至8次、或3至6次。在某些实施方式中,使包含聚碳酸酯的材料通过UV烘箱,或在UV灯下一次、两次、三次、四次、或五次。

[0117] 在某些实施方式中,通过阳光暴露,聚碳酸酯交联。在某些实施方式中,通过阳光暴露大于零小时的时间间隔,聚碳酸酯交联。在某些实施方式中,通过阳光暴露大于或等于四小时的时间间隔,聚碳酸酯交联。在某些实施方式中,通过阳光暴露大于或等于二十四小时的时间间隔,聚碳酸酯交联。在某些实施方式中,通过阳光暴露大于或等于四十八小时的时间间隔,聚碳酸酯交联。在某些实施方式中,通过阳光暴露大于或等于七十二小时的时间间隔,聚碳酸酯交联。在某些实施方式中,通过阳光暴露大于或等于一百四十四小时的时间间隔,聚碳酸酯交联。在某些实施方式中,通过阳光暴露大于或等于三百六十小时的时间间隔,聚碳酸酯交联。

隔,聚碳酸酯交联。在某些实施方式中,通过阳光暴露范围从约4小时至约360小时的时间间隔,聚碳酸酯交联。在某些实施方式中,通过阳光暴露约4小时、约24小时、约48小时、约72小时、约144小时、或约360小时的时间间隔,聚碳酸酯交联。

[0118] 可以进行交联至包含可交联聚碳酸酯的物质(如,由可交联聚碳酸酯注射模制的制品)的期望深度。在某些实施方式中,从材料的外表面测量的交联深度可以是30微米或更小、25微米或更小、20微米或更小、15微米或更小、10微米或更小、或5微米或更小。在某些实施方式中,从材料的外表面测量的交联深度可以是30微米或更小、29微米或更小、28微米或更小、27微米或更小、26微米或更小、25微米或更小、24微米或更小、23微米或更小、22微米或更小、21微米或更小、20微米或更小、19微米或更小、18微米或更小、17微米或更小、16微米或更小、15微米或更小、14微米或更小、13微米或更小、12微米或更小、11微米或更小、10微米或更小、9微米或更小、8微米或更小、7微米或更小、6微米或更小、5微米或更小、4微米或更小、3微米或更小、2微米或更小、或1微米或更小。交联深度可以通过场致发射显微镜或通过例如二苯甲酮酮的损失FTIR测定。

[0119] 交联深度可以由UV辐射用量减弱。可以影响交联深度的其他因素包括含有单羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯的结构变量、可以存在于组合物中的待交联的其他组分的性质、以及交联方法及与其相关的变量。

[0120] 本发明的可交联聚碳酸酯包括均聚碳酸酯、碳酸酯中包含不同部分的共聚物(称为“共聚碳酸酯”),包含碳酸酯单元和其他类型的聚合物单元如聚酯单元、聚硅氧烷单元的共聚物、以及包含均聚碳酸酯和共聚碳酸酯中的至少一种的组合。

[0121] 因此,可交联聚碳酸酯可以包含获得自一种或多种单体(例如,第二、第三、第四、第五、第六等其他单体化合物)的相同或不同重复单元。可以随机地将可交联聚碳酸酯的单体结合在聚碳酸酯中。例如,可以以遵循不依赖存在于聚合物链中的结构单元的摩尔比的统计分布的交替顺序,排列本发明的可交联聚碳酸酯共聚物。随机可交联聚碳酸酯共聚物可以具有能够由存在遵循统计分布的数个嵌段序列(I-I)和(O-O)以及交替序列(I-O)或(O-I)表示的结构。在随机的x:(1-x)的共聚物中,其中,x是第一单体的摩尔百分比,并且1-x是单体的摩尔百分比,人们可以使用例如由¹³C NMR测定的峰面积值计算每个单体的分布。

[0122] 本发明的可交联聚碳酸酯共聚物可以具有交替I和O单元(-I-O-I-O-I-O-I-O-),或以重复序列排列的I和O单元(例如,具有式(I-O-I-O-I-O-I-O-I-O-I-O-I-O-I-O)n的周期共聚物)。可交联聚碳酸酯共聚物可以是其中单体残基的序列遵循统计规则的统计共聚物。例如,如果在链中特定点处发现给定类型单体残基的概率等于该链中单体残基的摩尔分数,则聚合物可以称为真正的随机共聚物。可交联聚碳酸酯共聚物可以是包含两种或更多种由共价键连接的均聚物亚单元(-I-I-I-I-I-O-O-O-O-O-)的嵌段共聚物。均聚物亚单元的结合可能需要已知为连接嵌段的中间非重复性亚单元。分别将具有两种或三种不同嵌段的嵌段共聚物称为二嵌段共聚物和三嵌段共聚物。

[0123] 本发明的可交联聚碳酸酯可以包含任何合适mol%的选择单体单元,条件是聚碳酸酯包含一定mol%(例如,约0.5mol%至约5mol%)的获得自单羟基二苯甲酮的封端基团。聚合物可以包含以下选择单体单元:约1%至约99.5%、约5%至约95%、约10%至约90%、约15%至约85%、约20%至约80%、约25%至约75%、约30%至约70%、约35%至约65%、约40%至约60%、或约45%至约55%(mol%)。

[0124] 本发明的可交联聚碳酸酯可以具有使用差示扫描量热法测量的大于120℃、125℃、130℃、135℃、140℃、145℃、150℃、155℃、160℃、165℃、170℃、175℃、180℃、185℃、190℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、250℃、260℃、270℃、280℃、290℃、或300℃的玻璃化转变温度(Tg)。在某些实施方式中,聚碳酸酯具有范围从约120℃至约230℃、约140℃至约160℃、约145℃至约155℃、约148℃至约152℃、或约149℃至约151℃的玻璃化转变温度。在某些实施方式中,聚碳酸酯具有以下玻璃化转变温度:149.0℃、149.1℃、149.2℃、149.3℃、149.4℃、149.5℃、149.6℃、149.7℃、149.8℃、149.9℃、150.0℃、150.1℃、150.2℃、150.3℃、150.4℃、150.5℃、150.6℃、150.7℃、150.8℃、150.9℃、151.0℃、151.1℃、151.2℃、151.3℃、151.4℃、151.5℃、151.6℃、151.7℃、151.8℃、151.9℃、152.0℃、152.1℃、152.2℃、152.3℃、152.4℃、152.5℃、152.6℃、152.7℃、152.8℃、152.9℃、或153.0℃。

[0125] 本发明的可交联聚碳酸酯可以具有以下重均分子量(Mw):约1,500至约150,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约10,000至约50,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约15,000至约35,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、或约20,000至约30,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]。在某些实施方式中,可交联聚碳酸酯具有以下重均分子量:约15,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约16,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约17,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约18,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约19,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约20,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约21,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约22,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约23,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约24,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约25,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约26,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约27,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约28,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约29,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约30,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约31,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约32,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约33,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、约34,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]、或约35,000道尔顿[$\pm 1,000$ 道尔顿]。可以使用凝胶渗透色谱法(GPC),使用交联苯乙烯-二乙烯基苯柱并且相对于聚碳酸酯参照校准,使用设定在264nm的UV-VIS检测器进行分子量测定。可以以约1mg/ml的浓度制备样品,并且以约1.0ml/min的流速洗脱。

[0126] 本发明的可交联聚碳酸酯可以具有约1.0至约10.0、约2.0至约7.0、或约3.0至约6.0的多分散性指数(PDI)。在某些实施方式中,聚碳酸酯具有以下PDI:约2.50、约3.00、约3.50、约4.00、约4.50、约5.00、约5.50、约6.00、约6.50、约7.00、或约7.50。

[0127] 本发明的可交联聚碳酸酯可以具有在规定温度和负荷下测定通过孔口组合物的挤出速率的熔体体积流动速率(通常缩写为MVR)。在某些实施方式中,聚碳酸酯可以具有使用ASTM D1238方法、1.2kg负荷、300℃温度、360秒停留的以下MVR:2至70cm³/10min、2至50cm³/10min、2至40cm³/10min、2至30cm³/10min、2至25cm³/10min、2至20cm³/10min、5至70cm³/10min、5至50cm³/10min、5至40cm³/10min、5至30cm³/10min、5至25cm³/10min、5至20cm³/10min、10至170cm³/10min、10至50cm³/10min、10至40cm³/10min、10至30cm³/10min、10至25cm³/10min、或10至20cm³/10min。在某些实施方式中,聚碳酸酯可以具有使用ASTM D1238方法、1.2kg负荷、300℃温度、360秒停留测定的以下MVR:2.0cm³/10min、2.1cm³/10min、2.2cm³/10min、2.3cm³/10min、2.4cm³/10min、2.5cm³/10min、2.6cm³/10min、2.7cm³/10min、2.8cm³/10min、2.9cm³/10min、3.0cm³/10min、3.1cm³/10min、3.2cm³/10min、3.3cm³/10min、3.4cm³/10min、3.5cm³/10min、3.6cm³/10min、3.7cm³/10min、3.8cm³/10min、3.9cm³/10min、4.0cm³/10min、4.1cm³/10min、4.2cm³/10min、4.3cm³/10min、4.4cm³/10min、4.5cm³/10min、

[illegible]

10min、26.5cm³/10min、26.6cm³/10min、26.7cm³/10min、26.8cm³/10min、26.9cm³/10min、27.0cm³/10min、27.1cm³/10min、27.2cm³/10min、27.3cm³/10min、27.4cm³/10min、27.5cm³/10min、27.6cm³/10min、27.7cm³/10min、27.8cm³/10min、27.9cm³/10min、28.0cm³/10min、28.1cm³/10min、28.2cm³/10min、28.3cm³/10min、28.4cm³/10min、28.5cm³/10min、28.6cm³/10min、28.7cm³/10min、28.8cm³/10min、28.9cm³/10min、29.0cm³/10min、29.1cm³/10min、29.2cm³/10min、29.3cm³/10min、29.4cm³/10min、29.5cm³/10min、29.6cm³/10min、29.7cm³/10min、29.8cm³/10min、29.9cm³/10min、30.0cm³/10min、30.1cm³/10min、30.2cm³/10min、30.3cm³/10min、30.4cm³/10min、30.5cm³/10min、30.6cm³/10min、30.7cm³/10min、30.8cm³/10min、30.9cm³/10min、31.0cm³/10min、31.1cm³/10min、31.2cm³/10min、31.3cm³/10min、31.4cm³/10min、31.5cm³/10min、31.6cm³/10min、31.7cm³/10min、31.8cm³/10min、31.9cm³/10min、32.0cm³/10min、32.1cm³/10min、32.2cm³/10min、32.3cm³/10min、32.4cm³/10min、32.5cm³/10min、32.6cm³/10min、32.7cm³/10min、32.8cm³/10min、32.9cm³/10min、33.0cm³/10min、33.1cm³/10min、33.2cm³/10min、33.3cm³/10min、33.4cm³/10min、33.5cm³/10min、33.6cm³/10min、33.7cm³/10min、33.8cm³/10min、33.9cm³/10min、34.0cm³/10min、34.1cm³/10min、34.2cm³/10min、34.3cm³/10min、34.4cm³/10min、34.5cm³/10min、34.6cm³/10min、34.7cm³/10min、34.8cm³/10min、34.9cm³/10min、或35.0cm³/10min。

[0128] 本发明的可交联聚碳酸酯可以具有以下生物能含量：2重量%至90重量%、5重量%至25重量%、10重量%至30重量%、15重量%至35重量%、20重量%至40重量%、25重量%至45重量%、30重量%至50重量%、35重量%至55重量%、40重量%至60重量%、45重量%至65重量%、55重量%至70重量%、60重量%至75重量%、50重量%至80重量%、或50重量%至90重量%。可以根据ASTM D6866测定生物能含量。

[0129] 本发明的可交联聚碳酸酯可以具有通过ASTM D 790，以1.3mm/min、50mm跨度测定的以下弹性模量：大于或等于2200兆帕 (MPa)、大于或等于2310MPa、大于或等于2320MPa、大于或等于2330MPa、大于或等于2340MPa、大于或等于2350MPa、大于或等于2360MPa、大于或等于2370MPa、大于或等于2380MPa、大于或等于2390MPa、大于或等于2400MPa、大于或等于2420MPa、大于或等于2440MPa、大于或等于2460MPa、大于或等于2480MPa、大于或等于2500MPa、或大于或等于2520MPa。

[0130] 在一种实施方式中，本发明的可交联聚碳酸酯可以具有2,200MPa至2,500MPa，优选地，2,250MPa至2,450MPa，更优选地，2,300MPa至2,400MPa的弯曲模量。

[0131] 在另一种实施方式中，本发明的可交联聚碳酸酯可以具有2,300MPa至2,600MPa，优选地，2,400MPa至2,600MPa，更优选地，2,450MPa至2,550MPa的弯曲模量。

[0132] 本发明的可交联聚碳酸酯可以具有通过ASTM D 638类型I，以50mm/min测定的以下断裂拉伸强度：大于或等于60兆帕 (MPa)、大于或等于61MPa、大于或等于62MPa、大于或等于63MPa、大于或等于64MPa、大于或等于65MPa、大于或等于66MPa、大于或等于67MPa、大于或等于68MPa、大于或等于69MPa、大于或等于70MPa、大于或等于71MPa、大于或等于72MPa、大于或等于73MPa、大于或等于74MPa、大于或等于75MPa。

[0133] 根据ASTM D 256-10，在3.2mm厚度下，在-20℃、-15℃、-10℃、0℃、5℃、10℃、15℃、20℃、23℃、25℃、30℃、或35℃在缺口悬臂梁测试中，本发明的可交联聚碳酸酯可以具有以下延展性：大于或等于60%、大于或等于65%、大于或等于70%、大于或等于75%、大

于或等于80%、大于或等于85%、大于或等于90%、大于或等于95%、或100%。

[0134] 本发明的可交联聚碳酸酯可以具有根据ASTM D 256在23℃测定的以下缺口悬臂梁冲击强度(NII):大于或等于500J/m、大于或等于550J/m、大于或等于600J/m、大于或等于650J/m、大于或等于700J/m、大于或等于750J/m、大于或等于800J/m、大于或等于850J/m、大于或等于900J/m、大于或等于950J/m、或大于或等于1000J/m。

[0135] 本发明的可交联聚碳酸酯可以具有根据ASTM D 648在1.82MPa,利用3.2mm厚的未退火mm棒测定的以下热变形温度:大于或等于110℃、111℃、112℃、113℃、114℃、115℃、116℃、117℃、118℃、119℃、120℃、121℃、122℃、123℃、124℃、125℃、126℃、127℃、128℃、129℃、130℃、131℃、132℃、133℃、134℃、135℃、136℃、137℃、138℃、139℃、140℃、141℃、142℃、143℃、144℃、145℃、146℃、147℃、148℃、149℃、150℃、151℃、152℃、153℃、154℃、155℃、156℃、157℃、158℃、159℃、160、161℃、162℃、163℃、164℃、165℃、166℃、167℃、168℃、169℃、或170℃。

[0136] 本发明的可交联聚碳酸酯可以具有根据ASTM D 1003-07在一定厚度测定的以下浊度值百分比:小于或等于10.0%、小于或等于8.0%、小于或等于6.0%、小于或等于5.0%、小于或等于4.0%、小于或等于3.0%、小于或等于2.0%、小于或等于1.5%、小于或等于1.0%、或小于或等于0.5%。可以在2.0、2.2、2.4、2.6、2.8、3.0、3.2、3.4、3.6、3.8、或4.0毫米厚度下测定聚碳酸酯浊度。可以在0.125英寸厚度下测定聚碳酸酯。聚碳酸酯可以具有根据ASTM D 1003-07在一定厚度下测定的以下透光率:大于或等于50%、大于或等于60%、大于或等于65%、大于或等于70%、大于或等于75%、大于或等于80%、大于或等于85%、大于或等于90%、大于或等于95%、大于或等于96%、大于或等于97%、大于或等于98%、大于或等于99%、大于或等于99.1%、大于或等于99.2%、大于或等于99.3%、大于或等于99.4%、大于或等于99.5%、大于或等于99.6%、大于或等于99.7%、大于或等于99.8%、或大于或等于99.9%。可以在2.0、2.2、2.4、2.6、2.8、3.0、3.2、3.4、3.6、3.8、或4.0毫米厚度下测定聚碳酸酯透明度。

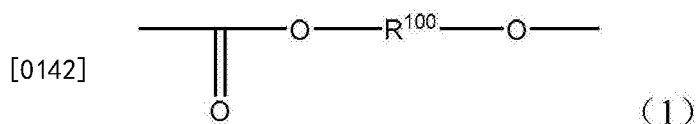
[0137] 在某些实施方式中,本发明的可交联聚碳酸酯在聚碳酸酯链中不包含软嵌段或软脂肪族片段。例如,可以从本发明的可交联聚碳酸酯排除的以下脂肪族软嵌段包括脂肪族聚酯、脂肪族聚醚、脂肪族聚硫醚、脂肪族聚缩醛、脂肪族聚碳酸酯、C-C连接的聚合物、以及聚硅氧烷。可以将脂肪族聚酯、脂肪族聚醚、脂肪族聚硫醚、脂肪族聚缩醛、脂肪族聚碳酸酯的软片段表征为具有大于600的数均MW(Mn)。

[0138] 在某些实施方式中,本发明的可交联聚碳酸酯不包含获得自芳香族二羟基酮、三羟基酮、或四羟基酮的单元。

[0139] 在某些实施方式中,本发明的可交联聚碳酸酯不包含获得自二羟基二苯甲酮单体、三羟基二苯甲酮单体、四羟基二苯甲酮单体、或其他多羟基二苯甲酮单体的单元。例如,从用于本发明的可交联聚碳酸酯和交联聚碳酸酯可以排除以下单体单元:4,4'-二羟基二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、以及4-(α,α -双(4-羟基苯基)乙基)-二苯甲酮。

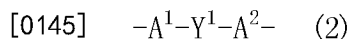
[0140] (i) 均聚碳酸酯/共聚碳酸酯

[0141] 本发明的可交联聚碳酸酯可以是均聚碳酸酯或共聚碳酸酯,条件是可交联聚碳酸酯包含获得自单羟基二苯甲酮的封端基团。术语“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:



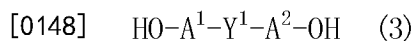
[0143] 其中, R^{100} 可以包括任何合适的有机基团, 如脂肪族基团、脂环族基团、或芳香族基团, 或它们的任何组合。在某些实施方式中, 式 (1) 的碳酸酯单元中的 R^{100} 可以是 C_6 - C_{36} 芳香族基团, 其中, 至少一个部分是芳香族的。

[0144] 在某些实施方式中, 每个 R^{100} 可以是芳香族有机基团, 例如式 (2) 的基团:



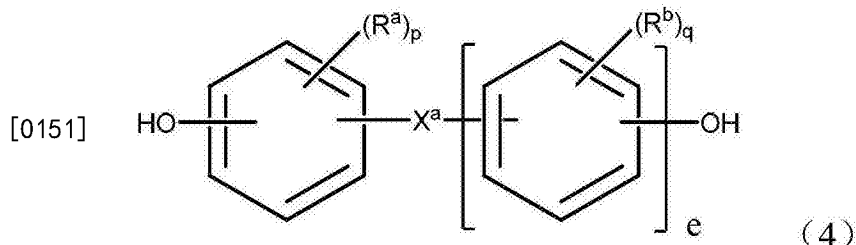
[0146] 其中, A^1 和 A^2 各自是单环二价芳基基团, 并且 Y^1 是具有使 A^1 与 A^2 分开的一个或两个原子的桥连基。例如, 一个原子可以将 A^1 与 A^2 分开, 这些基团的示例性实例包括 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、亚甲基、环己基-亚甲基、2-[2.2.1]-双环庚叉基、乙叉基、异丙叉基、新戊叉基、环己叉基、环十五烷叉基、环十二烷叉基、以及金刚烷叉基。桥连基 Y^1 可以是烃基或饱和烃基如亚甲基、环己叉基或异丙叉基。

[0147] 每个 R^{100} 可以获得自二羟基单体单元。二羟基单体单元可以具有式 (3):



[0149] 其中, A^1 和 A^2 各自是单环二价芳基基团, 并且 Y^1 是具有使 A^1 与 A^2 分开的一个或两个原子的桥连基。例如, 一个原子可以将 A^1 与 A^2 分开, 这些基团的示例性实例包括 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、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、以及金刚烷叉基。桥连基 Y^1 可以是烃基或饱和烃基如亚甲基、环己叉基或异丙叉基。

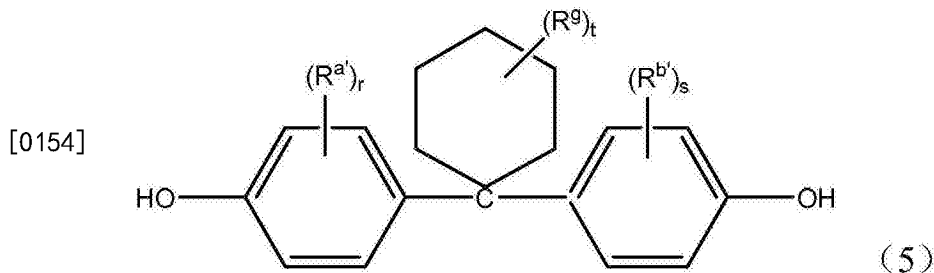
[0150] 式 (3) 的二羟基单体单元可以包括通式 (4) 的双酚化合物:



[0152] 其中, X^a 可以是连接两个羟基取代的芳香族基团的桥连基, 其中, 每个 C_6 亚芳基基团的桥连基和羟基取代基彼此排列在 C_6 亚芳基基团上的邻位、间位、或对位 (特别是对位)。例如, 桥接基 X^a 可以是单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、或 C_1 - C_{18} 有机基团。 C_1 - C_{18} 有机桥连基可以是环状或非环状、芳香族或非芳香族的, 并且可以进一步包括杂原子如卤素、氧、氮、硫、硅、或磷。可以排列 C_1 - C_{18} 有机基团, 使得连接至其的 C_6 亚芳基基团各自连接至普通的烷叉基碳或连接至 C_1 - C_{18} 有机桥连基的不同碳。 R^a 和 R^b 可以各自表示卤素、 C_1 - C_{12} 烷基基团、或它们的组合。例如, R^a 和 R^b 可以各自是相对每个亚芳基基团上的羟基基团间位排列的 C_1 - C_3 烷基基团, 具体地, 甲基。标号 (e) 是 0 或 1。数字 p 和 q 各自独立地是 0 至 4 的整数。将理解, 当 p 是 0 时, R^a 是氢, 并且同样地, 当 q 是 0 时, R^b 是氢。

[0153] 在某些实施方式中, X^a 可以是取代或未取代的 C_3 - C_{18} 环烷叉基; 式 $-\text{C}(\text{R}^c)(\text{R}^d)-$ 的 C_1 - C_{25} 烷叉基, 其中, R^c 和 R^d 各自独立地是氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 环烷基、 C_7 - C_{12} 芳基烷基、 C_1 - C_{12} 杂烷基、或环状的 C_7 - C_{12} 杂芳基烷基; 或式 $-\text{C}(=\text{R}^e)-$ 的基团, 其中, R^e 是二价 C_1 - C_{12} 烃基。

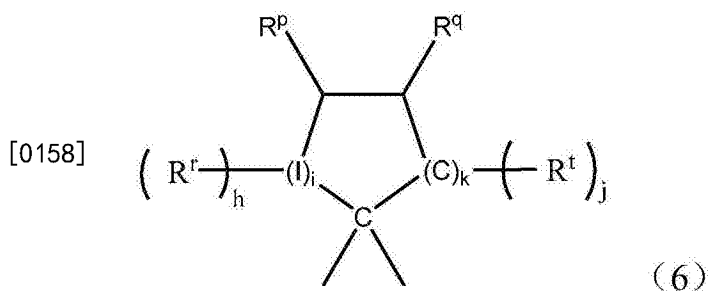
这可以包括亚甲基、环己基亚甲基、乙叉基、新戊叉基、和异丙叉基、以及2-[2.2.1]-双环庚叉基、环己叉基、环戊叉基、环十二烷叉基和金刚烷叉基。其中 X_a 是取代的环烷叉基的具体实例是式(5)的环己叉基桥连的、烷基取代的双酚：



[0155] 其中, $R^{a'}$ 和 $R^{b'}$ 各自独立地是 C_1 - C_{12} 烷基, R^g 是 C_1 - C_{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 $R^{b'}$ 可以排列在环己叉基桥连基的间位。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, $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 和 R^g 可以各自独立地是 C_1 - C_4 烷基, r 和 s 各自是1,并且 t 是0或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。环己叉基桥连双酚可以是两摩尔邻甲酚与一摩尔环己酮的反应产物。在另一个实施例中,环己叉基桥连的双酚可以是两摩尔甲酚与一摩尔氢化异佛尔酮(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,两摩尔苯酚与一摩尔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。由拜耳公司在APEC®商品名称下提供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。

[0156] X^a 可以是 C_1 - C_{18} 亚烷基基团、 C_3 - C_{18} 亚环烷基基团、稠合 C_6 - C_{18} 亚环烷基基团、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 - C_6 亚烷基基团,并且 W 是 C_3 - C_{12} 环烷叉基基团或 C_6 - C_{16} 亚芳基基团。

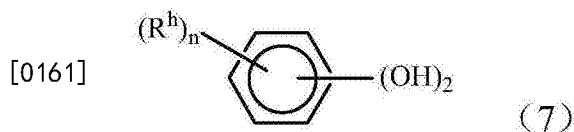
[0157] 在另一个实施例中, X^a 可以是式(6)的取代的 C_3 - C_{18} 环烷叉基：



[0159] 其中, R^f 、 R^p 、 R^q 和 R^t 各自独立地是氢、卤素、氧、或 C_1 - C_{12} 有机基团; I 是直键、碳、或二价氧、硫、或- $N(Z)$ -,其中, Z 是氢、卤素、羟基、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_6 - C_{12} 芳基、或 C_1 - C_{12} 酰基; h 是0至2, j 是1或2, i 是0或1的整数,以及 k 是0至3的整数,条件是: R^f 、 R^p 、 R^q 和 R^t 中的至少两个一起是稠合的脂环族、芳香族、或杂芳香族环。将理解,当稠环是芳香族时,在式(6)中示出的环将具有不饱和碳-碳键,其中,环是稠合的。当 i 是0, h 是0,以及 k 是1时,式(6)中示出的环包含4个碳原子;当 i 是0, h 是0,以及 k 是2时,示出的环包含5个碳原子;并且当 i 是0, h 是0,以及 k 是3时,环包含6个碳原子。在一个实施例中,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^f 和 R^p 一起形成第二芳香族基团。当 R^q 和 R^t 一起形成芳香族基团时, R^p 可以是双键氧原子,即

酮。

[0160] 其他有用的二羟基单体单元包括式 (7) 的芳香族二羟基化合物：

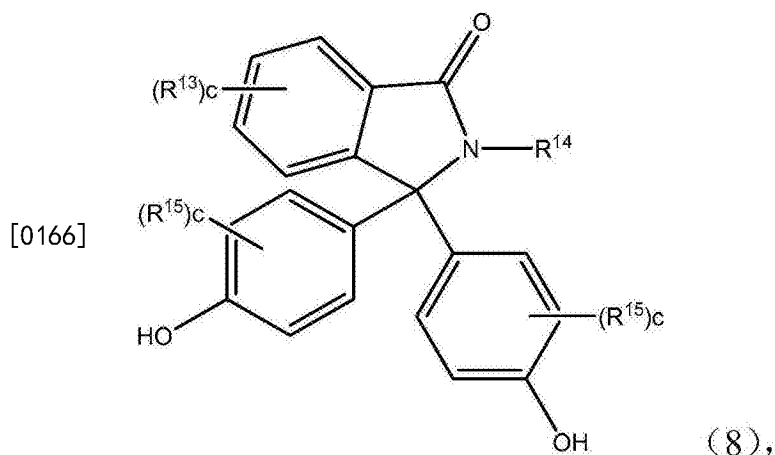


[0162] 其中,每个 R^h 独立地是卤素原子; C_1 - C_{10} 烃基如 C_1 - C_{10} 烷基基团;卤素取代的 C_1 - C_{10} 烃基如卤素取代的 C_1 - C_{10} 烷基基团,并且 n 是0至4。当存在时,卤素通常是溴。

[0163] 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、双(4-羟基苯基)亚砷、双(4-羟基苯基)砷、9,9-双(4-羟基苯基)芴、2,7-二羟基芘、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)四氯苯酐、2,6-二羟基二苯并-对二噁英、2,6-二羟基噻蒎、2,7-二羟基酚黄素、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、以及2,7-二羟基呋唑等,以及包含上述二羟基芳香族化合物中的至少一种的组合。

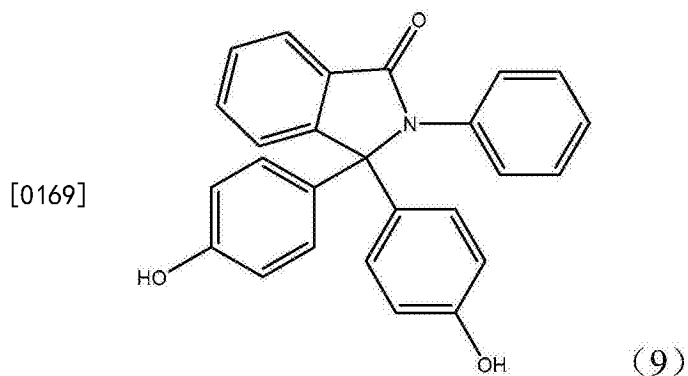
[0164] 由式(3)表示的双酚化合物的类型的实例可以包括:1,1-双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(也称为“双酚A”或“BPA”)、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)辛烷、1,1-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)正丁烷、2,2-双(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷、3,3-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮、2-苯基-3,3-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮(“PPPBP”)、9,9-双(4-羟基苯基)芴、以及1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷(“DMBPC”)。也可以使用包含上述二羟基芳香族化合物中的至少一种的组合。

[0165] 式(3)的二羟基化合物可以是用于高热应用的以下式(8)：



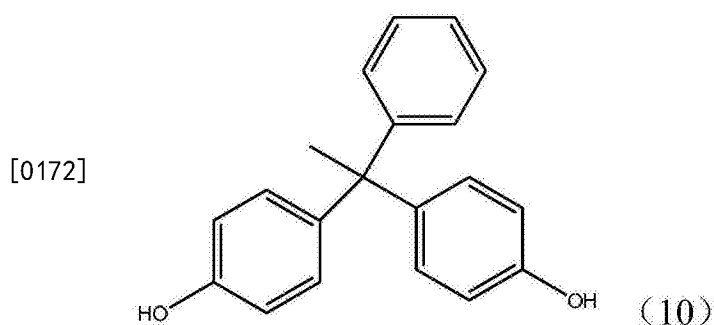
[0167] 其中, R^{13} 和 R^{15} 各自独立地是卤素或 C_1 - C_6 烷基基团, R^{14} 是 C_1 - C_6 烷基、苯基、或用高达五个卤素或 C_1 - C_6 烷基基团取代的苯基, 并且 c 是 0 至 4。在一个具体实施方式中, R^{14} 是 C_1 - C_6 烷基或苯基基团。在又一个实施方式中, R^{14} 是甲基或苯基基团。在另一个具体实施方式中, 每个 c 是 0。

[0168] 式 (3) 的二羟基化合物可以是用于高热应用的以下式 (9) :



[0170] (也称为 3,3-双(4-羟基苯基)-2-苯基异吲哚啉-1-酮 (PPPBP))。

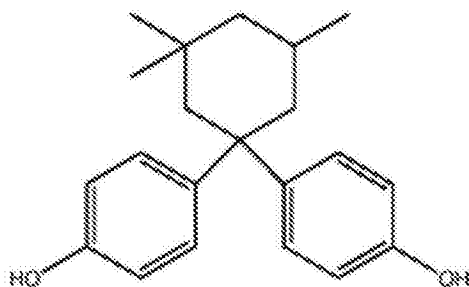
[0171] 可替代地, 式 (3) 的二羟基化合物可以是用于高热应用的以下式 (10) :



[0173] (也称为 4,4'-(1-苯乙烷-1,1-二基)联苯酚 (双酚AP) 或 1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基-乙烷)。

[0174] 可替代地, 式 (3) 的二羟基化合物可以是用于高热应用的以下式 (11) :

[0175]

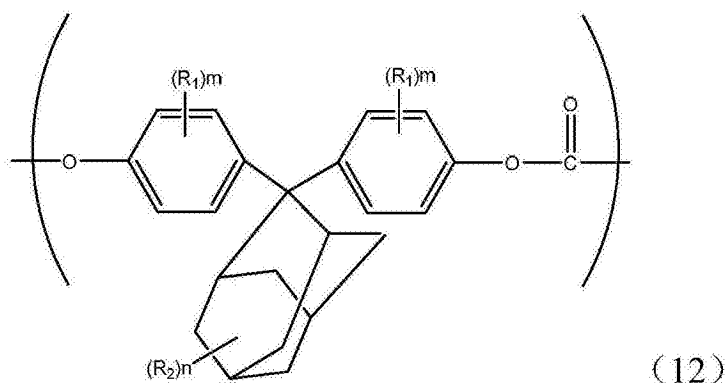


[0176] 4,4'-(3,3,5-三甲基环己烷-1,1-二基)二苯酚(11)

[0177] (双酚TMC)或1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷)。

[0178] 可以赋予作为共聚碳酸酯的聚碳酸酯高的 T_g 的其他二羟基化合物是在美国专利号7,112,644和美国专利号3,516,968中描述的并且通过引用将其全部合并于此的具有金刚烷单元的二羟基化合物。具有金刚烷单元的化合物可以具有用于高热应用的以下式(12)的重复单元:

[0179]

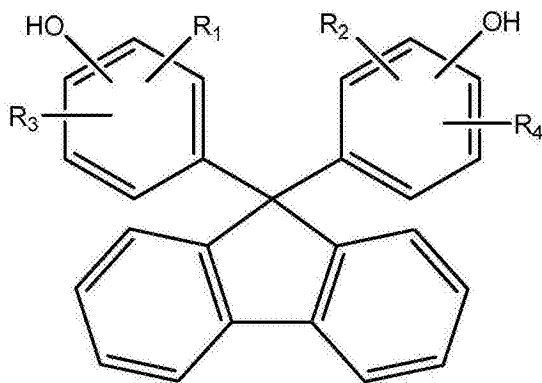


(12)

[0180] 其中, R_1 表示卤素原子、具有1至6个碳原子的烷基基团、具有1至6个碳原子的烷氧基基团、具有6至12个碳原子的芳基基团、具有7至13个碳原子的芳基取代的烯基基团、以及具有1至6个碳原子的氟烷基基团; R_2 表示卤素原子、具有1至12个碳原子的烷基基团、具有1至12个碳原子的烷氧基基团、具有6至12个碳原子的芳基基团、具有7至13个碳原子的芳基取代的烯基基团、或具有1至12个碳原子的氟烷基基团; m 表示0至4的整数;并且 n 表示0至14的整数。

[0181] 可以赋予作为共聚碳酸酯的聚碳酸酯高的 T_g 的其他二羟基化合物是在美国专利号7,244,804中描述的具有茱单元的二羟基化合物。一种这类含茱单元的二羟基化合物由用于高热应用的以下式(13)表示:

[0182]



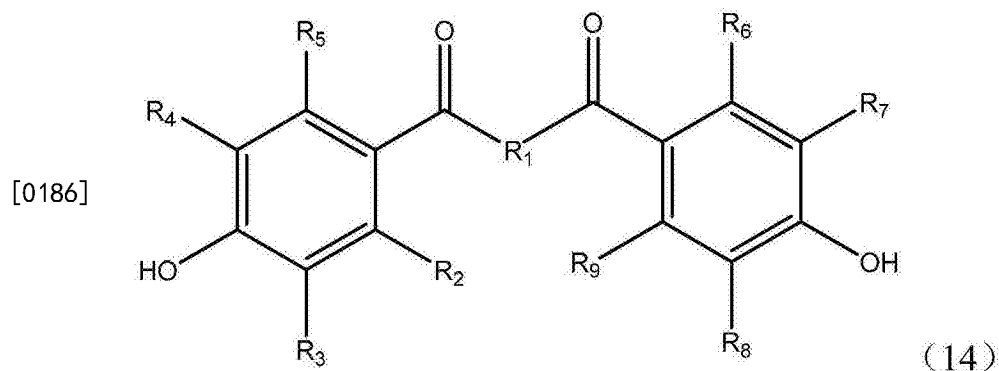
(13)

[0183] 其中, R_1 至 R_4 各自独立地是氢原子、具有1至9个碳原子的烃基,所述烃基可以包含

芳香族基团、或卤素原子。

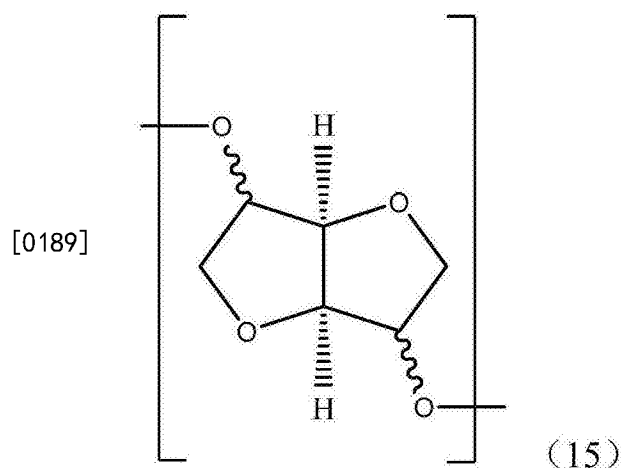
[0184] (ii) 含异山梨醇的聚碳酸酯

[0185] 本发明的可交联聚碳酸酯可以是包含以上描述的重复单元的共聚物以及其他类型的聚合物单元,如含异山梨醇的聚碳酸酯单元。在某些实施方式中,式(1)的 R^{100} 可以获得自单体单元,所述单体单元获得自异山梨醇。获得自异山梨醇的单体单元可以是式(14)的异山梨醇-双酚单元:



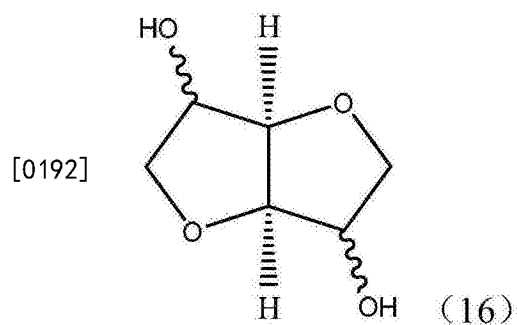
[0187] 其中, R_1 是异山梨醇单元,并且 R_2 - R_9 各自独立地是氢、卤素、 C_1 - C_6 烷基、甲氧基、乙氧基、或烷基酯。

[0188] R_1 异山梨醇单元可以由式(15)表示:

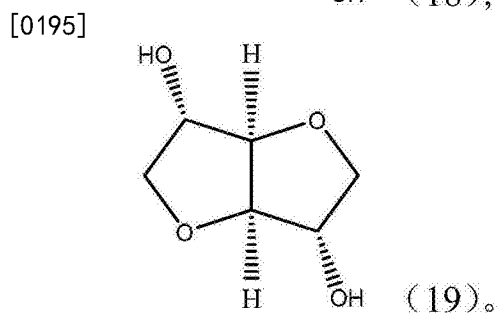
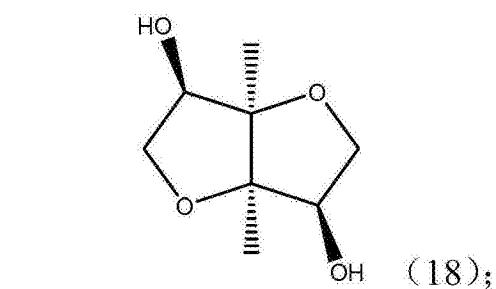
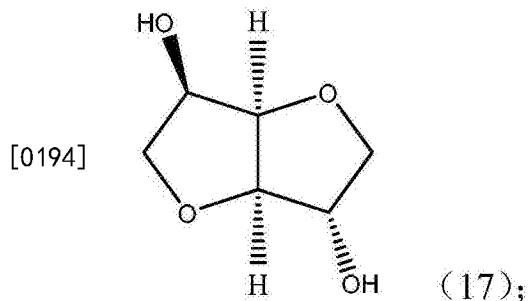


[0190] 异山梨醇单元可以获得自异山梨醇、异山梨醇的混合物、异山梨醇的异构体的混合物、和/或获得自异山梨醇的个别异构体。没有特别限制式(15)的异山梨醇类碳酸酯单元的立体化学。

[0191] R_1 异山梨醇单元可以获得自通式(16)的异山梨醇:



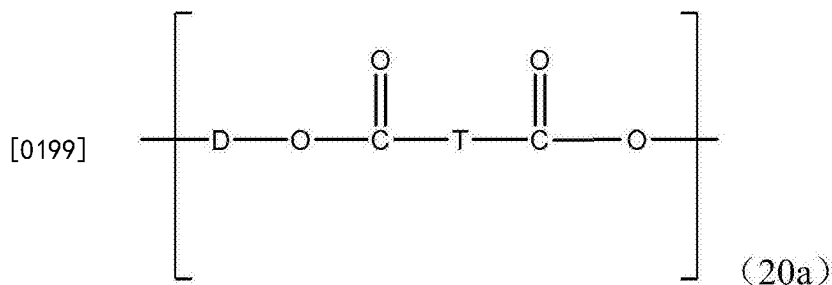
[0193] 并且可以是单个二醇异构体或二醇异构体的混合。也没有特别限制式(16)的异山梨醇的立体化学。可以通过相应己糖醇的脱水制备这些二醇。己糖醇由相应的糖(己醛糖)商业生产。式(16)的脂肪族二醇包括式(17)的1,4:3,6-二酐-D葡萄糖醇、式(18)的1,4:3,6-二酐-D甘露醇、和式(19)的1,4:3,6-二酐-L伊地醇、以及它们的任何组合。异山梨醇商业上可获得自不同的化学品供应商,包括Cargill、Roquette、以及Shanxi。



[0196] 式(17)的二醇可以是可期望的,这是因为其是可以用于生产较高Tg共聚物的刚性、化学和热稳定的脂肪族二醇。异山梨醇-双酚可以具有8至11之间的pKa。

[0197] (iii) 聚酯-聚碳酸酯

[0198] 本发明的可交联聚碳酸酯可以是包含以上描述的重复单元的共聚物以及其他类型的聚合物单元,如聚酯单元。共聚物的具体类型可以是聚酯-聚碳酸酯。聚酯-聚碳酸酯可以包含式(20a)的重复酯单元:



[0200] 其中,式(20a)的O-D-O是获得自二羟基化合物的二价基团,并且D可以是例如包含一个或多个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-C₁₀亚

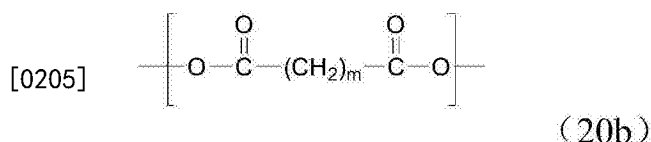
烷基基团、C₆-C₂₀脂环族基团、C₆-C₂₀芳香族基团或聚氧化亚烷基基团,其中,亚烷基基团包含2至约6个碳原子,具体地,2、3、或4个碳原子。D可以是具有直链、支链、或环状(包括多环)结构的C₂-C₃₀亚烷基基团。O-D-O可以获得自以上描述的式(3)的芳香族二羟基化合物。O-D-O可以获得自以上描述的式(4)的芳香族二羟基化合物。O-D-O可以获得自以上描述的式(14)的芳香族二羟基化合物。

[0201] 聚酯-聚碳酸酯中酯单元与碳酸酯单元的摩尔比可以广泛变化,例如,1:99至99:1,具体地,10:90至90:10,更具体地,25:75至75:25,根据最终组合物的期望性能可选地扩展。

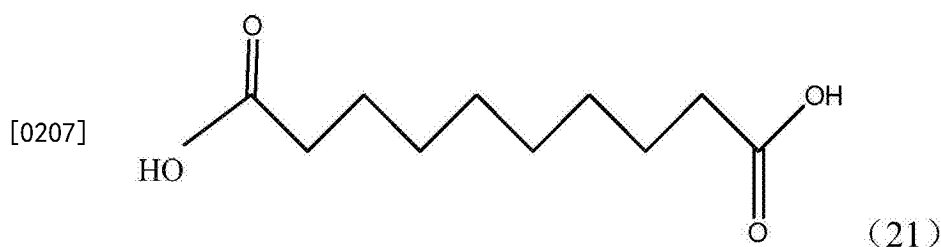
[0202] 式(20a)的T可以是获得自二羧酸的二价基团,并且可以是例如C₂-C₁₀亚烷基基团、C₆-C₂₀脂环族基团、C₆-C₂₀烷基芳香族基团、C₆-C₂₀芳香族基团、或获得自二羟基化合物或其化学等价物的C₆-C₃₆二价有机基团。T可以是脂肪族基团,其中,聚(脂肪族酯)-聚碳酸酯共聚物中式(20a)的碳酸酯单元与酯单元的摩尔比是从99:1至60:40,并且基于聚合物组分的总重量,是含聚合物的化合物的0.01至10重量百分数。T可以获得自C₆-C₂₀线性脂肪族阿尔法-欧米伽(α-ω)二羧酸酯。

[0203] 式(20a)中酯单元的T基团获得自其的二酸包括具有从6至约36个碳原子,可选地,从6至20个碳原子的脂肪族二羧酸。C₆-C₂₀线性脂肪族阿尔法-欧米伽(α-ω)二羧酸可以是己二酸、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、降苡烷二羧酸、金刚烷二羧酸、环己烯二羧酸,或C₁₄、C₁₈以及C₂₀二酸。

[0204] 式(20a)的聚酯-聚碳酸酯的酯单元可以进一步由式(20b)描述,其中,T是(CH₂)_m,其中,m是4至40。



[0206] 饱和脂肪族α-ω二羧酸可以是己二酸、癸二酸、或十二烷二酸。癸二酸是具有以下式(21)的二羧酸:



[0208] 癸二酸具有202.25道尔顿的分子量、1.209g/cm³的密度(25℃)、以及在100mmHg下294.4℃的熔点。癸二酸提取自在天然存在的蓖麻籽中发现的蓖麻籽油。

[0209] 可以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、以及包含上述酸中的至少一种的组合。还可以存在包含稠环的酸,如1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、或2,6-萘二羧酸。具体的二羧酸可以是对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸、或它们的组合。具体的二羧酸包括间苯二甲酸和对苯二甲酸的组合,其中,间苯二甲酸与对苯二甲酸

的重量比是约91:9至约2:98。

[0210] 式(20a)的重复单元的D还可以是C₂-C₆亚烷基基团并且T可以是对亚苯基、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(对苯二甲酸亚烷基酯)。

[0211] 还可以使用二酸的混合物。应当注意,尽管称为二酸,可以使用任何酯前体,如酰基卤,具体地,酰基氯,以及二酸的二芳香族酯,如二苯酯,例如,癸二酸的二苯酯。参考之前提及的二酸碳原子数目,这并不包括可以包括在酯前体部分例如二苯基中的任何碳原子。可以期望的是,至少四个、五个或六个碳键将酸性基团分开。这可以减少不期望和不需要的环物质的形成。

[0212] 聚酯-聚碳酸酯的聚酯单元可以获得自间苯二甲酸和对苯二甲酸(或其衍生物)的组合与间苯二酚的反应。在另一个实施方式中,聚酯-聚碳酸酯的聚酯单元可以获得自间苯二甲酸和对苯二甲酸的组合与双酚A的反应。在一种实施方式中,聚碳酸酯单元可以获得自双酚A。在另一种具体实施方式中,聚碳酸酯单元可以以1:99至99:1的间苯二酚碳酸酯单元与双酚A碳酸酯单元的摩尔比获得自间苯二酚和双酚A。

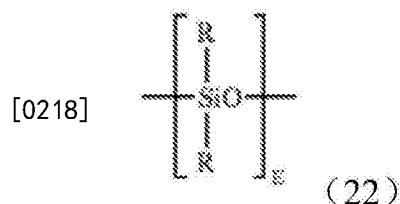
[0213] 有用的聚酯可以包括芳香族聚酯、聚(亚烷基酯)(包括聚(亚烷基芳酯))、以及聚(亚环烷基二酯)。芳香族聚酯可以具有根据式(20a)的聚酯结构,其中,D和T各自是在上文中描述的芳香族基团。有用的芳香族聚酯可以包括例如聚(间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚)酯、聚(间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-双酚A)酯、聚[(间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚)酯-共-(间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-双酚A)]酯、或包含这些中的至少一种的组合。

[0214] 根据ASTM-D-6866,聚酯-聚碳酸酯可以具有以下的获得自其的组合物的生物能含量:至少2重量%、至少3重量%、至少4重量%、至少5重量%、至少6重量%、至少7重量%、至少8重量%、至少9重量%、至少10重量%、至少11重量%、至少12重量%、至少13重量%、至少14重量%、至少15重量%、至少16重量%、至少17重量%、至少18重量%、至少19重量%、至少20重量%、至少25重量%、至少30重量%、至少35重量%、至少40重量%、至少45重量%、至少50重量%、至少55重量%、至少60重量%、或至少65重量%。聚合物、或由其获得的任何组合物可以具有至少5.0重量百分比的癸二酸含量。

[0215] (iv) 聚碳酸酯聚硅氧烷共聚物

[0216] 本发明的可交联聚碳酸酯可以是包含其他类型的聚合物单元(如,聚硅氧烷单元)的共聚物。聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物的聚碳酸酯结构单元可以包括获得自其他单体如以上描述的式(3)、式(4)、和/或式(14)的单体的碳酸酯单元。

[0217] 聚硅氧烷结构单元可以获得自包含式(22)的二有机硅氧烷单元嵌段的含硅氧烷的二羟基化合物(本文中也称为“羟基芳基封端聚硅氧烷”):

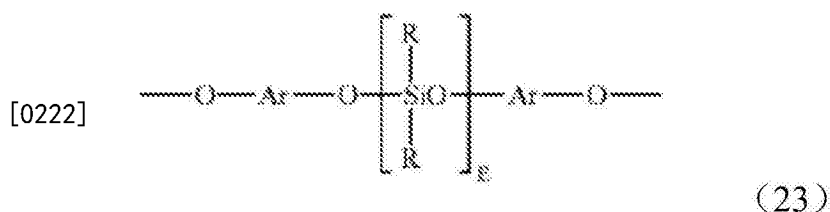


[0219] 其中,每次出现的R是相同或不同的,并且是C₁-C₁₃一价有机基团。例如,R可以是C₁-C₁₃烷基基团、C₁-C₁₃烷氧基基团、C₂-C₁₃烯基基团、C₂-C₁₃烯氧基基团、C₃-C₆环烷基基团、

C₃-C₆环烷氧基基团、C₆-C₁₄芳基基团、C₆-C₁₀芳氧基基团、C₇-C₁₃芳烷基基团、C₇-C₁₃芳烷氧基基团、C₇-C₁₃烷基芳基基团、或C₇-C₁₃烷基芳氧基基团。上述基团可以被氟、氯、溴、或碘、或它们的组合完全地或部分地卤化。在一种实施方式中,当期望透明聚碳酸酯时,R不包含任何卤素。上述R基团的组合能够用于同一聚碳酸酯中。

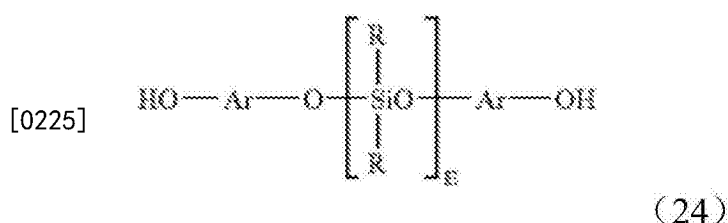
[0220] 式(22)中的E值可以根据聚碳酸酯中不同单元的每一种的类型和相对量、聚碳酸酯的期望性能等因素广泛变化。通常,E可以具有约2至约1000,具体地,约2至约500,更具体地,约2至约100的平均值。在一种实施方式中,E具有约4至约90,具体地,约5至约80,并且更具体地,约10至约70的平均值。当E是较低值,例如,小于约40时,可以期望使用相对较大的包含聚硅氧烷的单元。相反,当E是较高值,例如,大于约40时,可以期望使用相对较低量的包含聚硅氧烷的单元。

[0221] 在一个实施方式中,聚硅氧烷嵌段由式(23)的重复结构单元提供:



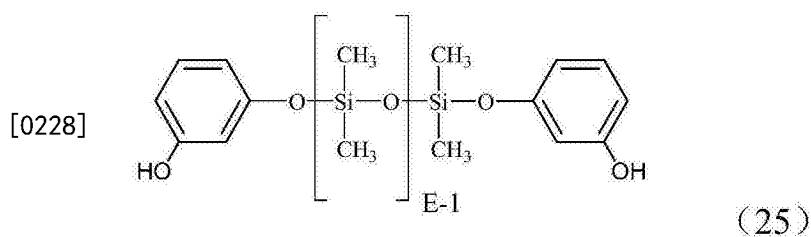
[0223] 其中,E如以上定义的;每个R是相同或不同的,并且如以上定义的;并且每个Ar是相同或不同的,并且Ar是一种或多种C₆-C₃₀芳香族基团、或一种或多种包含C₆-C₃₀芳香族基团的烷基,其中,键直接连接至芳香族部分。式(23)中的-O-Ar-O-基团可以获得自例如C₆-C₃₀二羟基芳香族化合物。还可以使用包含上述二羟基芳香族化合物中至少一种的组合。示例性二羟基芳香族化合物是1,1-双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)辛烷、1,1-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)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)、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、以及1,1-双(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷、或包含上述二羟基化合物中的至少一种的组合。

[0224] 包含此类单元的聚碳酸酯可以获得自式(24)的相应的二羟基化合物:

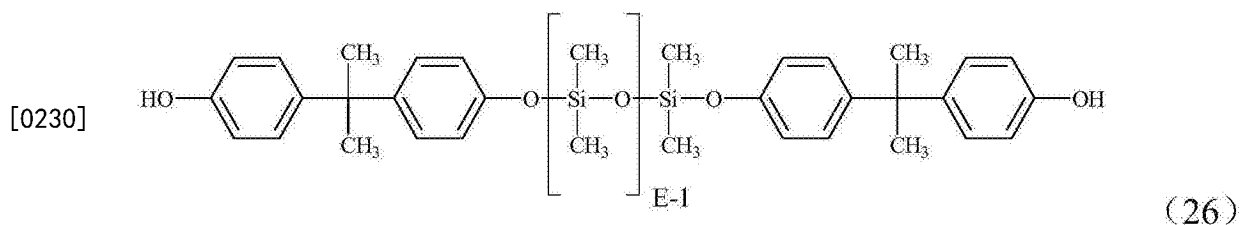


[0226] 其中,Ar和E如以上所描述的。式(24)的化合物可以在相转移条件下通过二羟基芳香族化合物与例如,α,ω-双乙酰氧基-聚二有机硅氧烷低聚物的反应获得。式(24)的化合物还可以在酸清除剂存在下由二羟基芳香族化合物与例如,α,ω-二氯聚二甲基硅氧烷低聚物的缩合产物获得。

[0227] 在一个具体实施方式中,式(24)中的Ar获得自间苯二酚,并且聚二有机硅氧烷重复单元是式(25)的二羟基芳香族化合物:

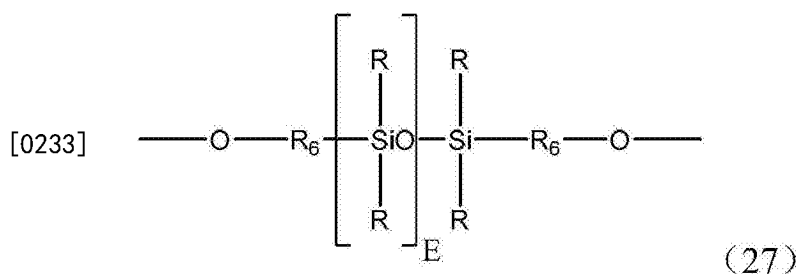


[0229] 或,其中,Ar获得自双酚A,并且聚二有机硅氧烷重复单元是式(26)的二羟基芳香族化合物:

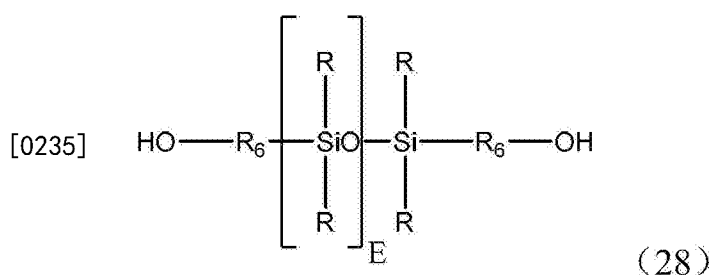


[0231] 其中,E具有20至75之间的平均值。

[0232] 在另一个实施方式中,聚二有机硅氧烷嵌段包括式(27)的单元:

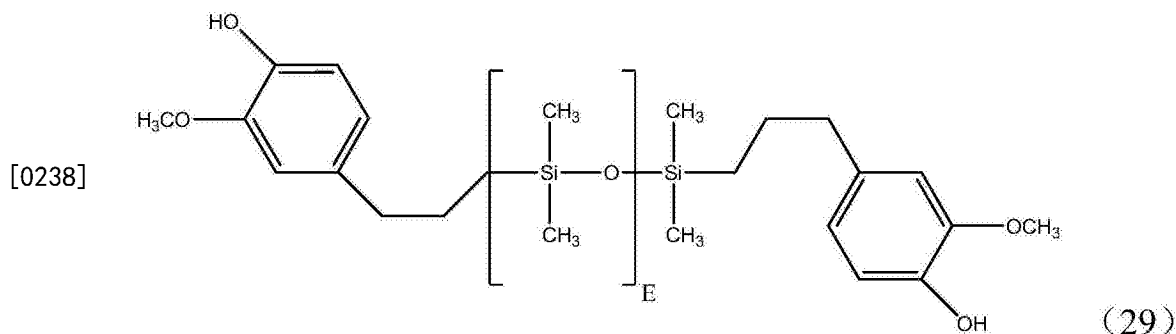


[0234] 其中,R和E如以上所描述的,并且每个R₆独立地是二价C₁-C₃₀有机基团如C₁-C₃₀烷基、C₁-C₃₀芳基、或C₁-C₃₀烷基芳基。对应于式(27)的聚硅氧烷嵌段获得自式(28)的相应的二羟基化合物:



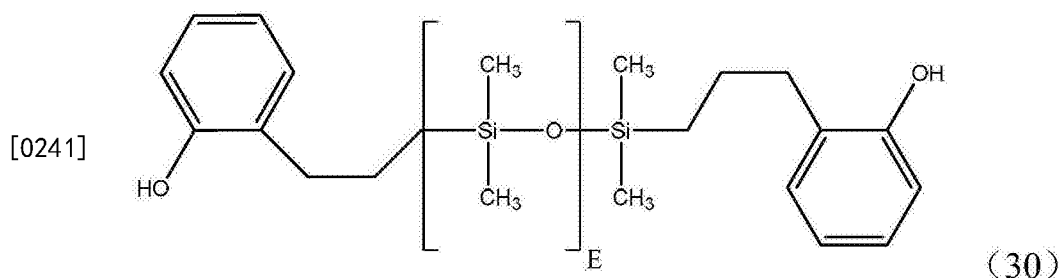
[0236] 其中,R和E以及R₆如针对式(27)所描述的。

[0237] 在一个具体实施方式中,聚二有机硅氧烷嵌段获得自具有结构(29)的聚硅氧烷单体:



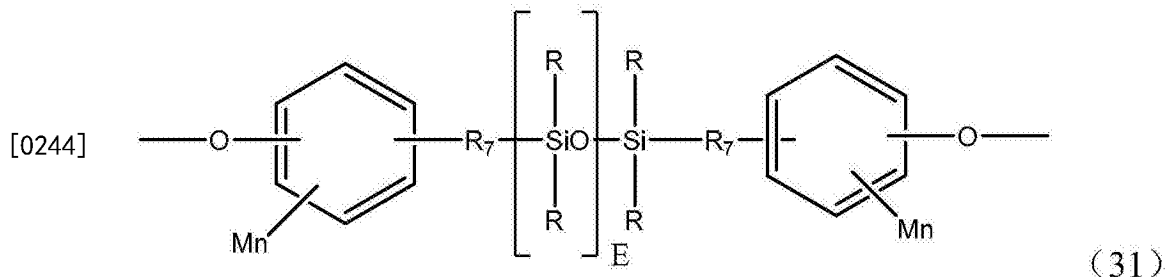
[0239] 其中,E是20至75之间的平均值。

[0240] 在另一个具体实施方式中,聚二有机硅氧烷嵌段获得自具有结构(30)的聚硅氧烷单体:



[0242] 其中,E是20至75之间的平均值。

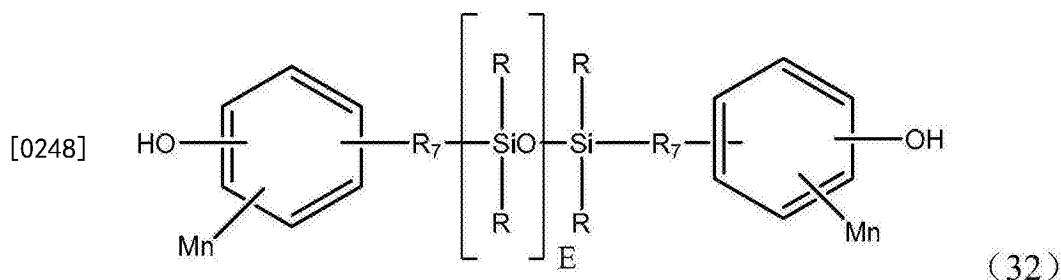
[0243] 在一个具体实施方式中,聚二有机硅氧烷嵌段由式(31)的重复结构单元提供:



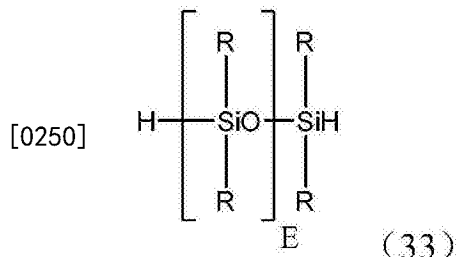
[0245] 其中,R和E如以上所定义的。式(31)中的R₇是二价C₂-C₈脂肪族基团。式(31)中的每个M可以相同或不同,并且是卤素、氰基、硝基、C₁-C₈烷硫基、C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、C₂-C₈烯基、C₂-C₈烯氧基基团、C₃-C₈环烷基、C₃-C₈环烷氧基、C₆-C₁₀芳基、C₆-C₁₀芳氧基、C₇-C₁₂芳烷基、C₇-C₁₂芳烷氧基、C₇-C₁₂烷基芳基、或C₇-C₁₂烷基芳氧基,其中,每个n独立地是0、1、2、3、或4。

[0246] 在一个实施方式中,式(31)的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;n是0至4,R₇是二亚甲基、三亚甲基或四亚甲基基团,并且R是C₁-C₈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,或甲基和三氟丙基的组合,或甲基和苯基的组合。在又一个实施方式中,M是甲氧基,n是1,R₇是二价C₁-C₃脂肪族基团,并且R是甲基。

[0247] 包含式(31)的单元的聚硅氧烷-聚碳酸酯可以获得自相应的二羟基聚二有机硅氧烷(32):



[0249] 其中,R、E、M、R₇、以及n中的每个是如以上所描述的。通过在式(33)的硅氧烷氢化物之间进行铂催化加成,可以制备这类二羟基聚硅氧烷:



[0251] 其中,R和E如之前所定义的,并且是脂肪族不饱和一元酚。示例性脂肪族不饱和一元酚包括例如丁香酚、2-烯丙基苯酚、4-烯丙基-2-甲基苯酚、4-烯丙基-2-苯基苯酚、4-烯丙基-2-溴苯酚、4-烯丙基-2-叔丁氧基苯酚、4-苯基-2-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、4-烯丙基苯酚、以及2-烯丙基-4,6-二甲基苯酚。也可以使用包含上述中的至少一种的组合。

[0252] 在某些实施方式中,本发明的可交联聚碳酸酯不包含聚硅氧烷单元。

[0253] (v) 单羟基二苯甲酮封端剂

[0254] 封端剂(也称为链终止剂)用于限制分子量增长速率,并且从而控制分子量。预期所有类型的聚碳酸酯末端基团可用于本发明的可交联聚碳酸酯,条件是这类末端基团不会显著不利地影响组合物的期望性能,并且条件是可交联聚碳酸酯包含获得自一种或多种单羟基二苯甲酮的至少一些封端基团含量。

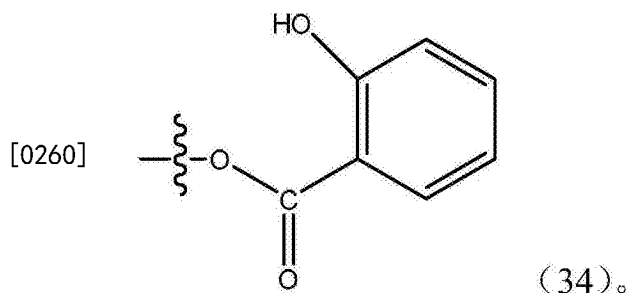
[0255] 可交联聚碳酸酯的单羟基二苯甲酮封端提供了用于使聚碳酸酯交联的反应性官能团。例如,如在本文中进一步描述的,用适当用量的紫外辐射处理本发明的可交联聚碳酸酯可以在组合物的相同聚合物或另一聚合物中的单羟基二苯甲酮羰基碳和另一官能团的碳原子(例如,如双酚A中的亚甲基碳原子)之间引发交联反应。

[0256] 合适的单羟基二苯甲酮链终止剂包括,但不限于2-羟基二苯甲酮、3-羟基二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、4-羟基苯甲酰基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-硬脂氧基二苯甲酮、4-十二烷氧基-2-羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮三水合物、以及2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸。在一个优选的实施方式中,单羟基二苯甲酮链终止剂是2-羟基二苯甲酮、3-羟基二苯甲酮、或4-羟基二苯甲酮,其中的每一个可以进一步用一种或多种其他取代基取代,条件是单羟基二苯甲酮仍起链终止剂的作用。在另一个优选的实施方式中,单羟基二苯甲酮是4-羟基二苯甲酮。

[0257] (vi) 其他封端剂

[0258] 可以将其他封端剂结合在可交联聚碳酸酯中。示例性链终止剂包括某些单酚化合物(即,具有单个游离羟基基团的苯基化合物)、单羧酸氯化物、单羧酸、和/或单氯甲酸酯。酚链终止剂由以下举例说明: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、以及二酚的单醚如对甲氧基苯酚。例如,示例性链终止剂还包含氰基苯酚,如4-氰基苯酚、3-氰基苯酚、2-氰基苯酚、以及多氰基苯酚。可以具体地使用具有带有8至9个碳原子的支链烷基取代基的烷基取代苯酚。

[0259] 末端基团可以获得自羰基源(即,碳酸二芳酯)、选择的单体比率、不完全聚合、断链等,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。在一种实施方式中,聚碳酸酯的末端基团可以包括获得自碳酸二芳酯的结构单元,其中,结构单元可以是末端基团。在进一步的实施方式中,末端基团获得自活化的碳酸酯。这种末端基团可以获得自在其中使羟基基团与来自活化的碳酸酯的酯羰基而不是与活化的碳酸酯的碳酸酯羰基反应的条件下,适当取代的活化的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。以这种方式,获得自含酯化合物的结构单元或获得自活化的碳酸酯并且存在于熔融聚合反应中的亚结构可以形成酯末端基团。在一种实施方式中,获得自水杨酸酯的酯末端基团可以是双(甲基水杨基)碳酸酯(BMSC)或其他取代或未取代的双(烷基水杨基)碳酸酯如双(乙基水杨基)碳酸酯、双(丙基水杨基)碳酸酯、双(苯基水杨基)碳酸酯、双(苄基水杨基)碳酸酯等的残基。在一个具体实施方式中,当将BMSC用作活化的羰基源时,末端基团获得自并且是BMSC的残基,并且是获得自水杨酸酯、具有式(34)的结构的酯末端基团:



[0261] (vii) 支化基团

[0262] 本发明的可交联聚碳酸酯可以包括支化基团,条件是这种支化并不显著不利地影响聚碳酸酯的期望性能。可以通过在聚合过程中添加支化剂来制备支化聚碳酸酯嵌段。这些支化剂包括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、以及上述官能团的混合。具体实例包括偏苯三酸、偏苯三酸酐、偏苯三酰氯、三对羟基苯基乙烷、靛红-双酚、三酚TC(1,3,5-三((对羟基苯基)异丙基)苯)、三酚PA(4(4(1,1-双(对羟基苯基)-乙基) α,α -二甲基苄基)苯酚)、4-氯甲酰基邻苯二甲酸酐、均苯三酸、以及二苯甲酮四羧酸。可以以约0.05wt%至约6.0wt%的水平添加支化剂。可以使用包含线性聚碳酸酯和支化聚碳酸酯的混合物。

[0263] (viii) 制备聚碳酸酯的方法

[0264] 通过诸如界面聚合和熔融聚合的方法,可以制备本发明的可交联聚碳酸酯。通常使用界面聚合制备高 T_g 共聚碳酸酯。尽管用于界面聚合的反应条件可以变化,示例性方法通常包括将一种或多种二元酚反应物(如,双酚A)溶解或分散在苛性钠或苛性钾溶液中,将

所得的混合物添加至与水不互溶的溶剂介质中,并且在催化剂如,例如叔胺或相转移催化剂存在下在控制的pH条件(例如,8至11)下使反应物与碳酸酯前体接触。最常用的与水不互溶的溶剂包括二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、甲苯等。

[0265] 示例性碳酸酯前体可以包括,例如:碳酰卤,如碳酰二溴或碳酰二氯(也称为光气);或卤代甲酸酯,如二元酚的双卤代甲酸酯(例如,双酚A、对苯二酚的双氯甲酸酯等)或二醇的双卤代甲酸酯(例如,乙二醇、新戊二醇、聚乙二醇的双卤代甲酸酯等)。还可以使用包含上述类型的碳酸酯前体中的至少一种的组合。在某些实施方式中,碳酸酯前体是光气、三光气、二酰基卤、二卤代甲酸酯、二氰酸酯、二酯、二环氧化物、二芳基碳酸酯,二酐、二羧酸、二酰氯、或它们的任何组合。形成碳酸酯键的界面聚合反应可以使用光气作为碳酸酯前体,并且将其称为光气化反应。

[0266] 可以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-环己基胺;以及芳香族叔胺,如N,N-二甲基苯胺。

[0267] 可以使用的相转移催化剂是式 $(R^{30})_4Q^+X^-$ 的催化剂,其中,每个 R^{30} 是相同或不同的,并且是 C_1 - C_{10} 烷基基团;Q是氮或磷原子;并且X是卤素原子、 C_1 - C_8 烷氧基基团、或 C_6 - C_{18} 芳氧基基团。示例性相转移催化剂包括,例如 $[CH_3(CH_2)_3]_4NX^-$ 、 $[CH_3(CH_2)_3]_4PX^-$ 、 $[CH_3(CH_2)_5]_4NX^-$ 、 $[CH_3(CH_2)_6]_4NX^-$ 、 $[CH_3(CH_2)_4]_4NX^-$ 、 $CH_3[CH_3(CH_2)_3]_3NX^-$ 、以及 $CH_3[CH_3(CH_2)_2]_3NX^-$,其中,X是 Cl^- 、 Br^- 、 C_1 - C_8 烷氧基基团、或 C_6 - C_{18} 芳氧基基团。基于在光气化混合物中的双酚的重量,相转移催化剂的有效量可以是0.1wt%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%。

[0268] 通过熔融聚合方法可以制备聚碳酸酯。通常,在熔融聚合方法中,在酯交换催化剂的存在下,在熔融状态下,通过使一种或多种二羟基反应物(例如,脂肪族二醇和/或脂肪族二酸、以及任何其他二羟基化合物)与碳酸二芳酯如碳酸二苯酯,或更具体地,在一种实施方式中,活化的碳酸酯如双(甲基水杨基)碳酸酯共反应来制备聚碳酸酯。可以在典型的聚合设备如一个或多个连续搅拌反应器(CSTR氏)、活塞流反应器、线湿落型聚合器、自由下落聚合器、刮膜聚合器、BANBURY®混合器、单螺杆或双螺杆挤出机、或上述的组合中进行反应。通过蒸馏从熔融反应物除去挥发性一元酚,并且以熔融剩余物分离聚合物。用于制备聚碳酸酯的特别有用的熔融方法使用芳基上具有吸电子取代基的碳酸二芳酯。具有吸电子取代基的特别有用的碳酸二芳酯的实例包括双(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-乙酰基苯基)羧酸酯、双(4-乙酰基苯基)羧酸酯、或包含上述中的至少一种的组合。

[0269] 可以以固体形式或熔融形式将使用活化的芳香族碳酸酯用于聚合反应的反应物进料至反应器。可以在惰性气体气氛如氮气氛下,首先进行将反应物进料至反应器并且随后在用于聚合的反应条件下混合这些材料。还可以在聚合反应的稍后阶段进行一种或多种反应物的进料。通过本领域中已知的任何方法,如通过搅拌,来完成反应混合物的混合。反应条件包括时间、温度、压力以及影响反应物聚合的其他因素。通常,相对于单体单元化合物的总摩尔数,以0.8至1.3,并且更优选地,0.9至1.3,以及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,具体地,1.015至1.028。

[0270] 5. 共混组合物

[0271] 如以上描述的本发明的可交联聚碳酸酯可以用于共混组合物。共混组合物可以经受交联条件(例如,UV辐射),以影响共混物中可交联聚碳酸酯的交联。因此,本发明的共混组合物包含交联之前和之后的共混物。

[0272] 共混组合物可以包含如在本文中描述的一种或多种不同的可交联聚碳酸酯,和/或如在本文中描述的一种或多种交联聚碳酸酯。共混组合物可以包含一种或多种另外的聚合物。共混组合物可以包含另外的组分,如一种或多种添加剂。在某些实施方式中,共混组合物包含本发明的可交联和/或交联聚碳酸酯(聚合物A)和第二聚合物(聚合物B)、以及可选的一种或多种添加剂。在另一个实施方式中,共混组合物包含本发明的可交联和/或交联聚碳酸酯(聚合物A)和第二聚碳酸酯(聚合物B)的组合,其中,第二聚碳酸酯不同于第一聚碳酸酯。

[0273] 在一个优选的实施方式中,本文中公开的组合物包含阻燃剂/抗滴落剂、阻燃剂添加剂、和/或抗冲改性剂。阻燃剂/抗滴落剂可以是全氟丁烷磺酸钾(Rimar盐)、二苯砷-3-磺酸钾(KSS)、或它们的组合。

[0274] (A) 第一聚合物(聚合物A)

[0275] 第一聚合物(聚合物A)是以上描述的任何可交联或交联聚碳酸酯。聚碳酸酯可以是例如均聚碳酸酯、共聚碳酸酯、含异山梨醇的聚碳酸酯、聚酯-聚碳酸酯、或聚碳酸酯聚硅氧烷,条件是可交联聚碳酸酯包含获得自单羟基二苯甲酮的至少一些封端基团。在某些实施方式中,第一聚合物在聚碳酸酯链中不包含软嵌段或软脂肪族片段。

[0276] (B) 第二聚合物(聚合物B)

[0277] 第二聚合物(聚合物B)可以是适用于共混组合物的不同于第一聚合物的任何聚合物。在某些实施方式中,第二聚合物可以是聚碳酸酯、聚酯、聚硅氧烷、聚酰胺酯、聚酰胺、聚醚酰胺、聚醚砜、聚环氧氧化物、聚交酯、聚乳酸(PLA)、或它们的任何组合。

[0278] 在某些实施方式中,第二聚合物可以是乙烯基聚合物、橡胶改性接枝共聚物、丙烯酸聚合物、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚烯烃、聚酯、聚酰胺酯、聚硅氧烷、聚氨酯、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚砜、聚环氧氧化物、聚醚、聚醚酰胺、聚醚酰亚胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚酮、聚醚醚酮、ABS树脂、ASA树脂、聚醚砜、聚苯砜、聚(烯基芳香族)聚合物、聚丁二烯、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯醚、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙酸乙烯酯、液晶聚合物、乙烯-四氟乙烯共聚物、芳香族聚酯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氯乙烯、四氟乙烯、聚交酯、聚乳酸(PLA)、聚碳酸酯-聚有机硅氧烷嵌段共聚物,或包含(i)芳香族酯、(ii)酯碳酸酯、以及(iii)碳酸酯重复单元的共聚物。共混组合物可以包含另外的聚合物(例如,第三、第四、第五、第六等聚合物)。

[0279] 在某些实施方式中,第二聚合物可以是均聚碳酸酯、共聚碳酸酯、聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物、聚酯-聚碳酸酯、或它们的任何组合。在某些实施方式中,第二聚碳酸酯是对枯基苯酚封端的聚(间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(双酚A碳酸酯)共聚物。在某些实施方式中,第二聚碳酸酯是聚碳酸酯聚硅氧烷共聚物。

[0280] 在某些实施方式中,第二聚合物可以是结合如在以下描述的一种或多种重复单元的聚碳酸酯:部分2(A)(i) (“均聚碳酸酯/共聚碳酸酯”)、部分2(A)(ii) (“含异山梨醇的聚碳酸酯”)、部分2(A)(iii) (“聚酯-聚碳酸酯”)、和/或部分2(A)(iv) (“聚碳酸酯聚硅氧烷共

聚物”)。

[0281] 在一个优选的实施方式中,第二聚合物是对枯基苯酚封端的聚(19mol%间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(75mol%双酚A碳酸酯)-共-(6mol%间苯二酚碳酸酯)共聚物(MW=29,000道尔顿)。在另一个优选的实施方式中,第二聚合物是对枯基苯酚封端的聚(10wt%间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(87wt%双酚A碳酸酯)-共-(3mol%间苯二酚碳酸酯)共聚物(MW=29,000道尔顿)。在另一个优选的实施方式中,第二聚合物是聚碳酸酯聚硅氧烷共聚物。在另一个优选的实施方式中,第二聚合物是具有按重量计20%的硅氧烷片段的PC-硅氧烷共聚物。在另一个优选的实施方式中,第二聚合物是对枯基苯酚封端的聚(65mol%BPA碳酸酯)-共-(35mol%3,3-双(4-羟基苯基)-2-苯基异吡啶啉-1-酮(PPBP)碳酸酯)共聚物(MW=25,000道尔顿)。

[0282] 在另一个优选的实施方式中,第二聚合物是聚膦酸酯聚合物、聚膦酸酯共聚物、或聚(聚膦酸酯)-共-(BPA碳酸酯)共聚物。

[0283] (C) 添加剂

[0284] 组合物可以包含另外的组分,如一种或多种添加剂。合适的添加剂包括,但不限于抗冲改性剂、UV稳定剂、着色剂、阻燃剂、热稳定剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂、填料、增强剂、抗氧化剂、抗静电剂、发泡剂、抗滴落剂、以及辐射稳定剂。

[0285] (i) 抗冲改性剂

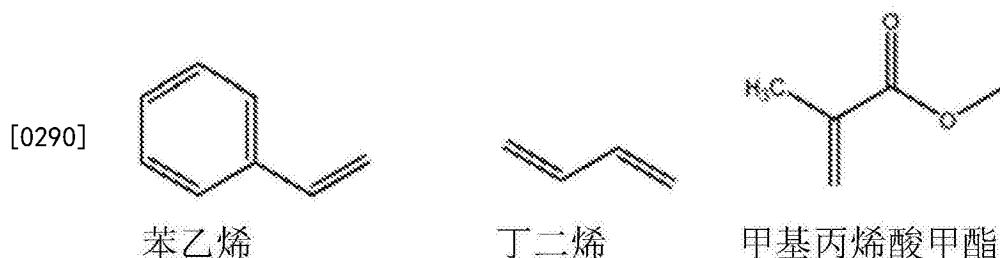
[0286] 组合物可以包含抗冲改性剂。例如,组合物可以进一步包含一种或多种抗冲改性剂,条件是选择添加剂以不显著地不利地影响组合物的期望性能。合适的抗冲改性剂可以是获得自烯烃、单乙烯基芳香族单体、丙烯酸和甲基丙烯酸和它们的酯衍生物、以及共轭二烯的高分子量弹性体材料。由共轭二烯形成的共混组合物可以完全或部分地氢化。弹性体材料可以是均聚物或共聚物的形式,包含无规、嵌段、径向嵌段、接枝、以及核-壳共聚物。可以使用抗冲改性剂的组合。

[0287] 抗冲改性剂的具体类型可以是弹性体改性的接枝共聚物,包括(i)具有小于约10℃、小于约0℃、小于约-10℃、或约-40℃至-80℃之间的T_g的弹性体(即,橡胶状)聚合物基板,以及(ii)接枝到弹性体聚合物基板上的刚性聚合物。适合用作弹性体相的材料包括,例如共轭二烯橡胶,例如聚丁二烯和聚异戊二烯;共轭二烯与小于50wt%的可共聚单体的共聚物,例如单乙烯基化合物如苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸正丁酯、或丙烯酸乙酯;烯烃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;硅酮橡胶;弹性体C₁-C₈烷基(甲基)丙烯酸酯;C₁-C₈烷基(甲基)丙烯酸酯与丁二烯和/或苯乙烯的弹性体共聚物;或包含上述弹性体中的至少一种的组合。适合用作刚性相的材料包括,例如,单乙烯基芳香族单体如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯,以及单乙烯单体如丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、以及丙烯酸和甲基丙烯酸的C₁-C₆酯,尤其是甲基丙烯酸甲酯。

[0288] 具体的抗冲改性剂包括苯乙烯-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)、以及苯乙烯-丙烯腈(SAN)。示例性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)。

[0289] MBS可以获得自以下单体：



[0291] SEBS可以是基于苯乙烯和乙烯/丁烯的线性三嵌段共聚物。每个共聚物链可以由以下三个嵌段构成：由两个聚苯乙烯嵌段围绕的随机乙烯/丁烯共聚物的中间嵌段。SEBS可以是苯乙烯-*b*-(乙烯-共-丁烯)-*b*-苯乙烯聚合物。

[0292] 基于100重量份的共混组合物中聚合物组分，抗冲改性剂可以以1至30重量份的量存在。优选的抗冲改性剂可以包括MBS和SBS。

[0293] 在某些实施方式中，组合物不包含抗冲改性剂。

[0294] (ii) UV稳定剂

[0295] 组合物可以包含用于改善UV稳定性能的UV稳定剂。UV稳定剂分散UV辐射能量。优选地，当存在时，UV稳定剂不会显著阻碍或阻止本发明的可交联聚碳酸酯的交联。可替代地，在某些实施方式中，UV稳定剂可以用于限制或控制存在于组合物中的可交联聚碳酸酯的交联水平。

[0296] UV稳定剂可以是羟基二苯甲酮、羟基苯基苯并三唑、氰基丙烯酸酯、草酰替苯胺、以及羟基苯基三嗪。UV稳定剂可以包括，但不限于聚[(6-吗啉代-*s*-三嗪-2,4-二基)[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚氨基]-六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮(Uvinul®3008)、6-叔丁基-2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基苯基(Uvinul®3026)、2,4-二叔丁基-6-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-苯酚(Uvinul®3027)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基苯酚(Uvinul®3028)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚(Uvinul®3029)、1,3-双[(2'-氰基-3',3'-二苯基丙烯酸酯)氧基]-2,2-双-{[(2'-氰基-3',3'-二苯基丙烯酸酯)氧基]甲基}-丙烷(Uvinul®3030)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基苯酚(Uvinul®3033)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯乙基)苯酚(Uvinul®3034)、乙基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯(Uvinul®3035)、(2-乙基己基)-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯(Uvinul®3039)、N,N'-双甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺(Uvinul®4050H)、双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯(Uvinul®4077H)、双-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯+甲基-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯(Uvinul®4092H)、或它们的组合。

[0297] 共混组合物可以包含一种或多种UV稳定剂，包括Cyasorb 5411、Cyasorb UV-3638、Uvinul 3030、和/或Tinuvin 234。

[0298] 应当认识到，可以用作用于可交联聚碳酸酯的单羟基二苯甲酮封端剂的某些单酚UV吸收剂可以用作一种或多种添加剂。

[0299] 在某些实施方式中,组合物不包含UV稳定剂。

[0300] (iii) 着色剂

[0301] 组合物可以包含着色剂如颜料和/或染料添加剂。有用的颜料可以包括,例如无机颜料如金属氧化物和混合的金属氧化物如氧化锌、二氧化钛、氧化铁等;硫化物,如硫化锌等;铝酸盐;硫代硅酸硫酸钠、铬酸盐等;炭黑;铁酸锌;群青;有机颜料,如偶氮类、重氮类、喹吖啶酮类、二萘嵌苯类、萘四羧酸类、黄烷士酮类、异吲哚啉酮类、四氯异吲哚啉酮类、蒽醌类、蒽嵌蒽醌类、二噁嗪类、酞菁类、以及偶氮色淀类;颜料红101、颜料红122、颜料红149、颜料红177、颜料红179、颜料红202、颜料紫29、颜料蓝15、颜料蓝60、颜料绿7、颜料黄119、颜料黄147、颜料黄150、以及颜料棕24;或包含上述颜料中的至少一种的组合。基于100重量份的共混组合物的聚合物组分,通常以0.01至10重量份的量使用颜料。

[0302] 示例性染料通常是有机材料并且包括,例如,香豆素染料如香豆素460(蓝)、香豆素6(绿)、尼罗红等;镧系络合物;烃染料和取代的烃染料;多环芳香烃染料;闪烁染料如噁唑或噁二唑染料;芳基-或杂芳基-取代的聚(C₂-C₈)烯烃染料;羰花青染料;阴丹酮染料;酞菁染料;噁嗪染料;羟基喹啉染料;萘四羧酸染料;卟啉染料;双(苯乙烯基)联苯染料;吡啶染料;蒽醌染料;花青染料;甲川染料;芳基甲烷染料;偶氮染料;靛类染料;硫靛类染料;重氮染料;硝基染料;醌亚胺染料;氨基酮染料;四唑染料;噻唑染料;二萘嵌苯染料;紫环酮(perinone)染料;双-苯并噁唑基噻吩(BBOT);三芳基甲烷染料;氧杂蒽(xanthene)染料;噻吨染料;萘酰亚胺染料;内酯染料;荧光团如反-斯托克司频移(anti-stokes shift)染料,其吸收近红外波长并发射可见波长等;发光染料如7-氨基-4-甲基香豆素;3-(2'-苯并噁唑基)-7-二乙基氨基香豆素;2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑;2,5-双-(4-联苯基)-噁唑;2,2'-二甲基-对四联苯;2,2'-二甲基-对三联苯;3,5,3'',5''-四叔丁基-对五联苯;2,5-二苯基呋喃;2,5-二苯基噁唑;4,4'-二苯基均二苯乙烯;4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-(对二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃;1,1'-二乙基-2,2'-羰花青碘化物;3,3'-二乙基-4,4',5,5'-二苯并硫代三羰花青碘化物;7-二甲基氨基-1-甲基-4-甲氧基-8-氮杂喹诺酮-2;7-二甲氨基-4-甲基喹诺酮-2;2-(4-(4-二甲氨基苯基)-1,3-丁二烯基)-3-乙基苯并噻唑高氯酸盐;3-二乙基氨基-7-二乙基亚氨基吩噻唑高氯酸盐;2-(1-萘基)-5-苯基噁唑;2,2'-对-亚苯基-双(5-苯基噁唑);罗丹明700;罗丹明800;苌;草屈;红荧烯;晕苯等;或包含上述染料中的至少一种的组合。基于100重量份的共混组合物的聚合物组分,通常以0.01至10重量份的量使用染料。

[0303] (iv) 阻燃剂

[0304] 组合物可以包含阻燃剂。可以将各种类型的阻燃剂用作添加剂。在一个实施方式中,阻燃剂添加剂包括,例如阻燃剂盐,如全氟化C₁-C₁₆烷基磺酸盐的碱金属盐,如全氟丁烷磺酸钾(Rimar盐)、全氟辛烷磺酸钾、全氟己烷磺酸四乙铵、二苯砷磺酸钾(KSS)等;苯磺酸钠、甲苯磺酸钠(NATS)等;以及由例如碱金属或碱土金属(例如锂盐、钠盐、钾盐、镁盐、钙盐和钡盐)与无机酸复盐反应形成的盐,例如,氧-阴离子,如碳酸的碱金属和碱土金属盐,如Na₂CO₃、K₂CO₃、MgCO₃、CaCO₃、以及BaCO₃,或氟-阴离子复合物如Li₃AlF₆、BaSiF₆、KBF₄、K₃AlF₆、KAlF₄、K₂SiF₆、和/或Na₃AlF₆等。Rimar盐和KSS和NATS,单独或与其他阻燃剂组合,在本文中公开的组合物中是特别有用的。

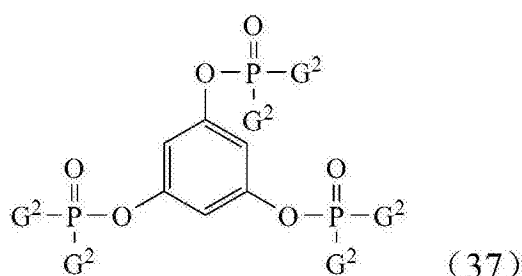
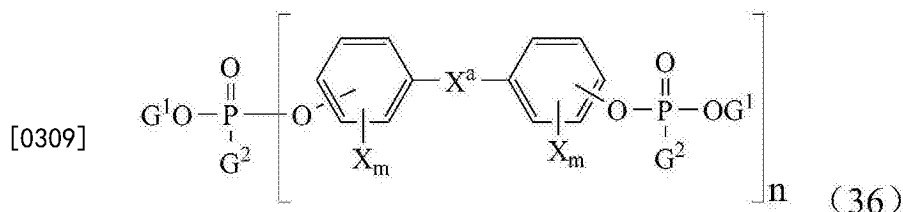
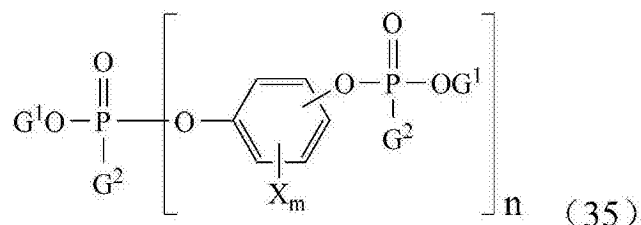
[0305] 阻燃剂可以选自以下中的至少一种:全氟化C₁-C₁₆烷基磺酸盐的碱金属盐、全氟丁

烷磺酸钾、全氟烷磺酸钾、全氟己烷磺酸四乙胺、以及二苯砷磺酸钾。

[0306] 阻燃剂添加剂可以包括含有磷、溴、和/或氯的有机化合物。

[0307] 在某些实施方式中,阻燃剂不是含溴或氯的组合物。非溴化和非氯化的含磷阻燃剂可以用在某些监管原因的应用中,例如有机磷酸酯和含有磷-氮键的有机化合物。示例性有机磷酸酯的一种类型是式 $(G^1)_3P=O$ 的芳香族磷酸酯,其中,每个G独立地是烷基、环烷基、芳基、烷基芳基、或芳基烷基基团,条件是至少一个G是芳香族基团。G基团中的两个能够连接到一起以提供环状基团,例如,二磷酸二苯基季戊四醇酯。示例性芳香族磷酸酯包括苯基双(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、磷酸三甲苯基酯、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、磷酸三甲酚酯、异丙基化磷酸三苯酯等。

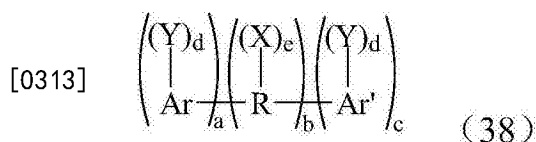
[0308] 二-或多-官能芳香族含磷化合物也可用作添加剂,例如,式(35)、(36)、以及(37)的化合物:



[0310] 其中,每个 G^1 独立地是具有1至30个碳原子的烃基;每个 G^2 独立地是具有1至30个碳原子的烃基或烃氧基;每个X独立地是溴或氯;m是0至4,并且n是1至30。示例性的二-或多官能的芳香族含磷化合物分别包括间苯二酚四苯基二磷酸酯(RDP)、对苯二酚的双(二苯基)磷酸酯和双酚A的双(二苯基)磷酸酯,它们的低聚和多聚对应物(counterpart)等。

[0311] 示例性阻燃剂添加剂包括氯化磷腈、磷酸酰胺、磷酸酰胺、磷酸酰胺、次磷酸酰胺、三(吡丙啶基)氧化膦、聚有机磷腈、以及聚有机膦酸酯。

[0312] 阻燃剂添加剂可以具有式(38):



[0314] 其中,R是C₁-C₃₆亚烷基、烷叉基或脂环族键,例如,亚甲基、亚乙基、亚丙基、异亚丙基、异丙叉基、亚丁基、异亚丁基、亚戊基、亚环己基、环戊叉基等;或氧醚、羰基、胺或含硫的键,例如,硫醚、亚砷、砷等。R也可以由通过这种基团,如芳香族、氨基、醚、羰基、硫醚、亚砷、砷等连接的两种或更多种亚烷基或烷叉基键连组成。

[0315] 式(38)中Ar和Ar'各自独立地是单-或多碳环芳香族基团如亚苯基、亚联苯基、三亚苯基、亚萘基等。

[0316] Y是有机、无机、或有机金属基团,例如卤素,例如,氯、溴、碘、氟;通式OB的醚基,其中,B是类似于X的一价烃基;由R表示的类型的一价烃基;或其他取代基,例如,硝基、氰基等,所述取代基基本上是惰性的,条件是每个芳基核存在大于或等于1,具体地,大于或等于2个卤素原子。Ar和Ar'之一或两者可以进一步具有一个或多个羟基取代基。

[0317] 当存在时,每个X独立地是一价烃基,例如,烷基基团如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、癸基等;芳基基团如苯基、萘基、联苯基、二甲苯基、甲苯基等;芳烷基基团如苄基、乙基苯基等;或脂环族基团如环戊基、环己基等。一价烃基自身可以包含惰性取代基。

[0318] 每个d独立地是1至相当于在包含Ar或Ar'的芳香族环上取代的可置换氢的数目的最大值。每个e独立地是0至相当于在R上可置换氢的数目的最大值。a、b、以及c各自独立地是包括0的整数。当b不是0时,a或c均不可以是0。否则,a或c但不是两者可以是0。在b是0时,芳香族基团通过直接的碳-碳键连接。

[0319] 芳香族基团Ar和Ar'上的羟基和Y取代基可以在芳香族环上的邻位、间位或对位变化,并且基团可以相对于彼此处于任何可能的几何关系。

[0320] 在获得自式(38)的单羟基衍生物或二羟基衍生物的聚合物阻燃剂或低聚物阻燃剂的范围内包括:2,2-双-(3,5-二氯苯基)-丙烷、双-(2-氯苯基)-甲烷、双(2,6-二溴苯基)-甲烷、1,1-双-(4-碘苯基)-乙烷、1,2-双-(2,6-二氯苯基)-乙烷、1,1-双-(2-氯-4-碘苯基)乙烷、1,1-双-(2-氯-4-甲基苯基)-乙烷、1,1-双-(3,5-二氯苯基)-乙烷、2,2-双-(3-苯基-4-溴苯基)-乙烷、2,6-双-(4,6-二氯萘基)-丙烷、2,2-双-(2,6-二氯苯基)-戊烷、2,2-双-(3,5-二溴苯基)-己烷、双-(4-氯苯基)-苯基-甲烷、双-(3,5-二氯苯基)-环己基甲烷、双-(3-硝基-4-溴苯基)-甲烷、双-(4-羟基-2,6-二氯-3-甲氧基苯基)-甲烷、2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)-丙烷、以及2,2-双-(3-溴-4-羟基苯基)-丙烷。在以上结构式中还包括:1,3-二氯苯、1,4-二溴苯、1,3-二氯-4-羟基苯,以及联苯如2,2'-二氯联苯、多溴化1,4-二苯氧基苯、2,4'-二溴联苯、和2,4'-二氯联苯以及十溴二苯基氧化物等。

[0321] 另一类有用的阻燃剂是具有通式[(R)₂SiO]_y的环状硅氧烷,其中,R是具有从1至18个碳原子的一价烃或氟化烃,并且y是从3至12的数。氟化烃的实例包括,但不限于3-氟丙基、3,3,3-三氟丙基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基、氟苯基、二氟苯基、以及三氟甲苯基。合适的环状硅氧烷的实例包括,但不限于八甲基环四硅氧烷、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-四乙烯基环四硅氧烷、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-四苯基环四硅氧烷、八乙基环四硅氧烷、八丙基环四硅氧烷、八丁基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、十四甲基环七硅氧烷、十六甲基环八硅氧烷、二十甲基环十硅氧烷、八苯基环四硅氧烷等。特别有用的环

状硅氧烷是八苯基环四硅氧烷。

[0322] (v) 热稳定剂

[0323] 组合物可以包含热稳定剂。示例性热稳定剂添加剂包括例如有机亚磷酸酯,如亚磷酸三苯酯、三-(2,6-二甲基苯基)亚磷酸酯、三-(混合的单-和二壬基苯基)亚磷酸酯等;膦酸酯,如膦酸二甲基苯酯等;磷酸酯,如磷酸三甲酯等,或包含上述热稳定剂中的至少一种的组合。基于100重量份的共混组合物的聚合物组分,通常以0.0001至1重量份的量使用热稳定剂。

[0324] (vi) 增塑剂、润滑剂、脱模剂

[0325] 组合物可以包含增塑剂、润滑剂、以及脱模剂。脱模剂(MRA)将使得快速并且有效地除去材料。脱模能够减少循环时间、缺陷、以及成品的褐变。在这些类型的材料中存在相当大的重叠,其可以包括:例如,苯二甲酸酯,如二辛基-4,5-环氧-六氢邻苯二甲酸酯;三-(辛氧基羰基乙基)异氰脲酸酯;三硬脂酸甘油酯;二官能或多官能的芳香族磷酸酯,如间苯二酚四苯基二磷酸酯(RDP)、对苯二酚的双(二苯基)磷酸酯和双酚A的双(二苯基)磷酸酯;聚- α -烯烃;环氧化大豆油;硅酮,包括硅油;酯类,例如,脂肪酸酯类如烷基硬脂酸酯,例如,硬脂酸甲酯;硬脂酸十八烷基酯、四硬脂酸季戊四醇酯(PETS)等;硬脂酸甲酯与包含聚乙二醇聚合物、聚丙二醇聚合物、聚(乙二醇-共-丙二醇)共聚物、或包含上述二醇聚合物中的至少一种的组的亲水性和疏水性非离子表面活性剂的组合,例如,在合适溶剂中的硬脂酸甲酯与聚乙二醇-聚丙二醇共聚物;蜡类,如蜂蜡、褐煤蜡、石蜡等。基于100重量份的共混组合物的聚合物组分,通常以0.001至1重量份,具体地,0.01至0.75重量份,更具体地,0.1至0.5重量份的量使用这类材料。

[0326] (vii) 其他填料或增强剂

[0327] 组合物可以包含其他填料或增强剂。可能的填料或增强剂包括,例如硅酸盐(酯)和二氧化硅粉末如硅酸铝(莫来石)、合成的硅酸钙、硅酸锆、熔融二氧化硅、结晶二氧化硅石墨、天然硅砂等;硼粉末如硼-氮化物粉末、硼-硅酸盐粉末等;氧化物如TiO₂、氧化铝、氧化镁等;硫酸钙(为其酸酐、二水合物或三水合物);碳酸钙如白垩、石灰石、大理石、合成的沉淀碳酸钙等;滑石,包括纤维状、块状(modular)、针形、层状滑石等;硅灰石;表面处理的硅灰石;玻璃球如中空和实心玻璃球、硅酸盐(酯)球、空心微珠(cenosphere)、铝硅酸盐(销装球,armospheres)等;高岭土,包括硬质高岭土、软质高岭土、煅烧高岭土、包含本领域已知的用于促进与聚合物基质相容性的各种涂层的高岭土等;单晶纤维或“晶须(whiskers)”如碳化硅、氧化铝、碳化硼、铁、镍、铜等;纤维(包括连续的和切短的纤维)如石棉、碳纤维、玻璃纤维,如E、A、C、ECR、R、S、D或NE玻璃等;硫化物如硫化钼、硫化锌等;钡化合物如钛酸钡、铁酸钡、硫酸钡、重晶石等;金属和金属氧化物如粒状或纤维状铝、青铜、锌、铜和镍等;片状(flaked)填料如玻璃片、片状碳化硅、二硼化铝、铝片、钢片等;纤维状填料,例如短的无机纤维如获得自包含硅酸铝、氧化铝、氧化镁、和硫酸钙半水合物等中的至少一种的共混物的那些;天然填料和增强材料,如通过粉碎木材获得的木屑、纤维状产品如纤维素、棉花、剑麻、黄麻、淀粉、软木粉、木质素、花生壳、玉米、稻谷外壳等;有机填料如聚四氟乙烯;由能够形成纤维的有机聚合物形成的增强的有机纤维状填料,该有机聚合物如聚(醚酮)、聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚(苯硫醚)、聚酯、聚乙烯、芳香族聚酰胺、芳香族聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚四氟乙烯、丙烯酸类树脂、聚(乙烯醇)等;以及另外的填料和增强剂如云母、粘土、长

石、烟道灰、惰性硅酸盐微球(fillite)、石英、石英岩、珍珠岩、硅藻岩、硅藻土、炭黑等,或包含上述填料或增强剂中的至少一种的组合。

[0328] 填料和增强剂可以涂覆有金属材料层以促进导电性,或表面用硅烷处理以改善与聚合物基质的粘附和分散。此外,可以提供单纤丝或多纤丝纤维形式的增强填料,并且通过例如共编织或核/鞘、并排、橙型或矩阵和原纤维结构,或通过纤维制造领域中技术人员已知的其他方法,可以单独地或结合其他类型纤维使用。示例性的共编织结构包括,例如,玻璃纤维-碳纤维、碳纤维-芳香族聚酰亚胺(芳香族聚酰胺)纤维、以及芳香族聚酰亚胺玻璃纤维等。纤维状填料可以以,例如,粗纱(roving)、纺织的纤维状增强物,如0-90度织物等;无纺纤维增强材料,如连续原丝片(continuous strand mat)、短切原丝片(chopped strand mat)、绢纱(tissue)、纸和毛毯等;或三维增强材料如编带(braid)的形式提供。基于100重量份的共混组合物的聚合物组分,通常以0至80重量份的量使用填料。

[0329] (viii) 抗氧化剂添加剂

[0330] 组合物可以包含抗氧化剂添加剂。在某些实施方式中,共混组合物不包含抗氧化剂添加剂。示例性抗氧化剂添加剂包括例如有机亚磷酸酯,如三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(“IRGAFOS 168”或“I-168”)、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬酯基季戊四醇二亚磷酸酯等;烷基化单酚或多酚;多酚与二烯的烷基化反应产物,如四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷等;对甲酚或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;烷基化-双酚;苄基化合物; β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸与一元醇或多元醇的酯; β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)-丙酸与一元醇或多元醇的酯;硫代烷基或硫代芳基化合物的酯,如硫代丙酸二硬脂基酯、硫代丙酸二月桂基酯、硫代二丙酸双十三烷基酯、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、戊赤藓醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯等; β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸的酰胺等、或包含上述抗氧化剂中的至少一种的组合。基于100重量份的共混组合物的聚合物组分,通常以0.0001至1重量份的量使用抗氧化剂。

[0331] (ix) 抗静电剂

[0332] 组合物可以包含抗静电剂。单体抗静电剂的实例可以包括单硬脂酸甘油酯、二硬脂酸甘油酯、三硬脂酸甘油酯、乙氧基化胺类、伯胺、仲胺和叔胺、乙氧基化醇、烷基硫酸酯、烷基芳基硫酸酯、烷基磷酸酯、烷基胺硫酸酯、烷基磺酸盐(如十八烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠等)、季铵盐、季铵树脂、咪唑啉衍生物、脱水山梨糖醇酯、乙醇酰胺、甜菜碱等、或包含上述单体抗静电剂中的至少一种的组合。

[0333] 示例性聚合物抗静电剂可以包括某些聚酯酰胺聚醚-聚酰胺(聚醚酰胺)嵌段共聚物、聚醚酯酰胺嵌段共聚物、聚醚酯、或聚氨酯,各自包含聚亚烷基二醇部分、聚亚烷基氧化物单元,如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇等。这种聚合物抗静电剂是商业上可获得的,例如PELESTAT®6321(Sanyo)或PEBAX®MH1657(Atofina)、IRGASTAT®P18和P22(Ciba-Geigy)。可以用作抗静电剂的其他聚合材料是固有导电的聚合物,如聚苯胺(从Panipol作为PANIPOL®EB商业上可获得)、聚吡咯和聚噻吩(从Bayer商业上可获得),在高温熔融处理之后,其保留了它们的一些固有导电性。碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管、炭黑、或包括上述中的至少一种的组合可以用于包含化学抗静电剂的聚合物树脂中,以使组合物静电耗散。基于100重量份的共混组合物的聚合物组分,通常以0.0001至5重量份的量

使用抗静电剂。

[0334] (x) 发泡剂

[0335] 组合物可以包含发泡剂。泡沫可以有用的发泡剂。低沸点卤代烃和产生二氧化碳的那些可以用作发泡剂。可以使用在室温下是固体并且当加热至高于它们的分解温度的温度时产生气体(如,氮气、二氧化碳、以及氦气)的发泡剂,如偶氮二甲酰胺、偶氮二甲酰胺的金属盐、4,4'-氧双(苯磺酰肼)、碳酸氢钠、碳酸铵等、或包含上述发泡剂中的至少一种的组合。基于100重量份的共混组合物的聚合物成分,可以以0.01至20重量份的量使用发泡剂。

[0336] (xi) 抗滴落剂

[0337] 组合物可以包含抗滴落剂。抗滴落剂可以是纤丝形成或非纤丝形成的氟聚合物,如聚四氟乙烯(PTFE)。可以由如以上描述的刚性共聚物(例如,苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN))封装抗滴落剂。将封装在SAN中的PTFE称为TSAN。可以在含氟聚合物(例如,水分散体)的存在下,通过使封装聚合物聚合来制备封装的含氟聚合物。相对于PTFE,TSAN可以提供显著的优点,这是因为TSAN可以更容易地分散在组合物中。基于封装的含氟聚合物的总重量,示例性TSAN可以包含50wt%PTFE和50wt%SAN。例如,基于共聚物的总重量,SAN可以包括75wt%苯乙烯和25wt%丙烯腈。可替代地,例如,含氟聚合物可以以某种方式与第二聚合物如芳香族聚碳酸酯或SAN预共混,以形成用作抗滴落剂的凝聚材料。任一种方法可以用于生产封装的含氟聚合物。基于100重量份的共混组合物的聚合物组分,通常以按重量计0.1%至5%的量使用抗滴落剂。

[0338] (xii) 辐射稳定剂

[0339] 组合物可以包含辐射稳定剂。辐射稳定剂可以是 γ -辐射稳定剂。示例性 γ -辐射稳定剂包括亚烷基多元醇,如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、内消旋-2,3-丁二醇、1,2-戊二醇、2,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,4-己二醇等;亚环烷基多元醇,如1,2-环戊二醇、1,2-环己二醇等;支化的亚烷基多元醇,如2,3-二甲基-2,3-丁二醇(频哪醇)等,以及烷氧基取代的环状或无环烷烃。不饱和烯醇也是有用的,其实例包括4-甲基-4-戊烯-2-醇、3-甲基-戊烯-3-醇、2-甲基-4-戊烯-2-醇、2,4-二甲基-4-戊烯-2-醇、和9至癸烯-1-醇,以及具有至少一个羟基取代的叔碳的叔醇,例如,2-甲基-2,4-戊二醇(己二醇)、2-苯基-2-丁醇、3-羟基-3-甲基-2-丁酮、2-苯基-2-丁醇等,以及环状叔醇,如1-羟基-1-甲基-环己烷。还可以使用在芳香族环中连接至不饱和碳的饱和碳上具有羟基取代基的某些羟基甲基芳香族化合物。羟基取代的饱和碳可以是羟甲基($-\text{CH}_2\text{OH}$)或其可以是更复杂的烷基的一员如 $-\text{CR}^{24}\text{HOH}$ 或 $-\text{CR}^{24}_2\text{OH}$,其中 R^{24} 是复杂或简单的烃。具体的羟基甲基芳香族化合物包括二苯基甲醇、1,3-苯二甲醇、苄醇、4-苄氧基苄醇和苄基苄醇。通常将2-甲基-2,4-戊二醇、聚乙二醇、和聚丙二醇用于 γ -辐射稳定性。基于100重量份的共混组合物的聚合物组分,通常以0.1至10重量份的量使用 γ -辐射稳定化合物。

[0340] 在某些实施方式中,组合物不包含辐射稳定剂。

[0341] 6. 制备组合物的方法

[0342] 本文中公开的共混或纯组合物可以通过各种方法制备。例如,纯或共混组合物可以首先在高速HENSCHTEL-Mixer®中混合。其他低剪切方法,包括但不限于手动混合,也能够实现该共混。然后可以将混合的组合物通过漏斗进料至单螺杆或双螺杆挤出机的喉

部。可替代地,通过侧填充器在喉部和/或下游直接进料至挤出机,可以将组分中的至少一种结合至组合物中。还可以将添加剂混合至具有期望聚合物树脂的母料中并且进料至挤出机。挤出机通常可以在高于使得组合物流动所需的温度下操作。可以将挤出物在水浴中立即淬火并且造粒。当切割挤出物时,根据需要,如此制备的颗粒可以是四分之一英寸长或更短。这种颗粒可以用于后续的模制、成型或成形。

[0343] 7. 制品

[0344] 优选地,在交联之前,本文中公开的组合物可以形成、成型、模制、注射模制、挤出成为制品。可以通过各种方式如注射模制、包覆成型、共注射模制、挤出、多层挤出、旋转模制、吹塑和热成型,将组合物模制成有用的成型制品以形成制品。形成的制品可以随后经受交联条件(例如,UV辐射),以影响包含单羟基二苯甲酮获得的封端的聚碳酸酯的交联。

[0345] 可以由组合物形成的制品包括用于手机和手机保护壳的组件、用于电脑壳体的组件、电脑壳体、以及商用机器壳体和部件(如,用于监视器、电脑路由器、复印机、台式打印机的壳体和部件)、大型办公室/工业打印机、手持电子设备壳体如电脑或商用机器壳体、用于手持设备的壳体、用于灯具或家用或办公器具的组件、加湿器壳体、恒温器控制壳体、空调泄油槽、户外机柜、电信外壳或基础设施、简单网络入侵检测系统(SNIDS)装置、网络接口设备、烟雾探测器、增压空间中的组件或装置、医疗应用或装置的组件(如,医学扫描仪、X射线设备、以及超生设备)、用于汽车的内部或外部组件的组件、透镜(自动和非自动)如用于膜应用的组件、温室组件、阳光房组件、救火头盔、安全屏障、安全眼镜、具有耐刮擦性和耐冲击性的玻璃、挡泥板、气泵、用于电视机的膜如不具有卤素含量的环保膜、太阳应用材料、玻璃层压材料、用于玻璃填充系统的填料、涡轮叶片(例如,风力涡轮机)等。

[0346] 在某些实施方式中,可以包含组合物的制品包括:汽车保险杠、其他汽车、建筑和农业设备外部组件、汽车反射镜壳体、汽车车轮盖、汽车、建筑和农业设备仪表盘和装饰、汽车手套箱、汽车门用五金和其他内部装饰、汽车构造和农业设备外部灯、发动机舱内的汽车部件、管道设备、阀和泵、空调加热和冷却部件、炉子和热泵部件、电脑部件、电子部件、投影仪部件、电子显示部件、复印机部件、扫描仪部件、电子打印机碳粉匣、吹风机、熨斗、咖啡机、烤面包器、洗衣机、微波炉、烤箱、电动工具、电气组件、照明部件、牙科仪器和设备、医疗器械、炊具、医疗器械托盘、动物笼子、纤维、激光焊接医疗设备、以及光纤。

[0347] 在某些实施方式中,可以包含组合物的制品包括:汽车保险杠、其他汽车外部组件、汽车反射镜壳体、汽车车轮盖、汽车仪表盘和装饰、汽车手套箱、汽车门用五金和其他内部装饰、外部汽车装饰部件如支柱、汽车外部灯、发动机舱内的汽车部件、农用拖拉机或设备部件、建筑装备车辆或设备部件、海上或私人水运工具部件、所有地面运动车辆或所有地面运动车辆部件、管道设备、阀和泵、空调加热和冷却部件、炉子和热泵部件、电脑部件、电子部件、投影仪部件、电子显示部件、复印机部件、扫描仪部件、电子打印机碳粉匣、吹风机、熨斗、咖啡机、烤面包器、洗衣机、微波炉、烤箱、电动工具、电气组件、电气外壳、照明部件、牙科仪器、医疗器械、医疗或牙科照明部件、飞机部件、火车或铁路部件、座位组件、侧壁、天花板部件、炊具、医疗器械托盘、动物笼子、纤维、激光焊接医疗设备、光纤、透镜(自动和非自动)、手机部件、温室组件、阳光房组件、救火头盔、安全屏障、安全眼镜、气泵部件、以及涡轮叶片。

[0348] 在某些实施方式中,制品是要求或必须包括具有UL94 5VA等级性能的材料的一

种。要求UL94 5VA等级的制品包括,但不限于电脑壳体、电脑壳体以及商用机器壳体和部件(如,用于监视器、电脑路由器、复印机、台式打印机的壳体和部件)、大型办公室/工业打印机、手持电子设备壳体如电脑或商用机器壳体、用于手持设备的壳体、用于灯具(包括LED灯具)或家用或办公器具的组件、加湿器壳体、恒温器控制壳体、空调泄油槽、户外机柜、电信外壳或基础设施、简单网络入侵检测系统(SNIDS)装置、网络接口设备、烟雾探测器、增压空间中的组件和装置、医疗应用或装置的组件(如,医学扫描仪、X射线设备、以及超声设备)、电器盒和外壳、以及电连接器。

[0349] 在某些实施方式中,制品是要求水热稳定性的一种,如风轮机叶片、蒸汽可灭菌的医疗器械、食物服务托盘、器具和设备。

[0350] 在某些实施方式中,制品是要求透明性、阻燃性、和/或耐冲击性的组合的一种。例如,在某些实施方式中,制品可以是安全屏障、安全眼镜、气/燃料泵壳体、显示窗口或部件等。

[0351] 8. 制造制品的方法

[0352] 制品可以通过制造方法生产。所述方法可以包括以下步骤:(a) 提供包含如以上描述的一种或多种聚合物的组合物,其中,聚合物中的至少一种是如以上描述的包含单羟基二苯甲酮获得的封端的可交联聚碳酸酯。然后,可以将来自步骤(a)的组合物在挤出机中在200-400℃、225-350℃、250-310℃、或270-300℃(b)熔融。然后,可以将步骤(b)的熔融组合物(c)挤出,以及(d)可以将组合物分离或短切。制品可以进一步通过步骤(e)干燥组合物和(f)熔融形成组合物来生产。然后,如在本文中描述的,制品可以经受交联条件,以影响包含单羟基二苯甲酮获得的封端的聚碳酸酯的交联。在某些实施方式中,制品不是在制造之后立即经受交联条件,而是在稍后的时间(如当将制品引至太阳光时)交联。

[0353] 本发明具有由以下非限制性实例示出的多个方面。

[0354] 9. 实施例

[0355] 使用的所有溶剂和试剂是分析等级。

[0356] 使用凝胶渗透色谱法(GPC),使用交联苯乙烯-二乙烯基苯柱并且相对于聚碳酸酯参照校准,使用设定在264nm的UV-VIS检测器进行分子量测定。以约1mg/ml的浓度制备样品,并且以约1.0ml/min的流速洗脱。

[0357] 将使用20℃/min的温度扫描速度的差示扫描量热法(DSC)用于测定聚碳酸酯的玻璃化转变温度。

[0358] (A) 制备可交联聚碳酸酯

[0359] 实施例1

[0360] 4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯

[0361] “二苯甲酮-BPA共聚物-0.5mol%-23k”

[0362] 将以下添加至2升配备有顶部冷凝器、光气入口和在反应过程中用于检测pH的pH探针的玻璃反应器中:(a) 4,4-双-(羟基苯基)-2,2-丙烷(BPA) (30g, 131.6mmol); (b) 4-羟基二苯甲酮(0.13g, 0.7mmol); (c) 对枯基苯酚(0.7g, 3.3mmol); (d) 三乙胺(0.18g, 1.3mmol); (e) 二氯甲烷(500mL); (f) 去离子水(300mL)。使反应搅拌10分钟并通过加入30wt%的NaOH溶液将pH维持在pH=8。将混合物充以光气(18.6g, 2g/min, 0.188mol)。在添加光气过程中,将碱(去离子水中的30wt%的NaOH)同时进料至反应器,以将反应的pH维持

在9-10之间。在光气完全加入之后,将反应用氮气吹扫,并且萃取有机层。将有机萃取液用稀盐酸(HCl)洗涤一次,随后用去离子水洗涤三次。将有机层从二氯甲烷中沉淀至热水中。在分析之前,在烘箱中在110℃干燥聚合物。凝胶渗透色谱法(GPC)用于测定得到的聚合物的分子量。聚碳酸酯的Mw测定为22,877道尔顿(参考聚碳酸酯标准),并且多分散性指数=3.11。

[0363] 实施例2

[0364] 4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯

[0365] “二苯甲酮-BPA共聚物-2.5mol%-30k”

[0366] 将以下添加至2升配备有顶部冷凝器、光气入口和在反应过程中用于检测pH的pH探针的玻璃反应器中:(a) 4,4-双-(羟基苯基)-2,2-丙烷(BPA) (30g,131.6mmol); (b) 4-羟基二苯甲酮(0.65g,3.3mmol); (c) 对枯基苯酚(0.14g,0.7mmol); (d) 三乙胺(0.18g,1.3mmol); (e) 二氯甲烷(500mL); (f) 去离子水(300mL)。使反应搅拌10分钟并通过加入30wt%的NaOH溶液将pH维持在pH=8。将混合物充以光气(18.74g,2g/min,0.189mol)。在添加光气过程中,将碱(去离子水中的30wt%的NaOH)同时进料至反应器,以将反应的pH维持在9-10之间。在光气完全加入之后,将反应用氮气吹扫,并且萃取有机层。将有机萃取液用稀盐酸(HCl)洗涤一次,随后用去离子水洗涤三次。将有机层从二氯甲烷中沉淀至热水中。在分析之前,在烘箱中在110℃干燥聚合物。凝胶渗透色谱法(GPC)用于测定得到的聚合物的分子量。聚碳酸酯的Mw测定为30,255道尔顿(参考聚碳酸酯标准),并且多分散性指数=2.09。

[0367] 实施例3

[0368] 4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯

[0369] “二苯甲酮-BPA共聚物-1.7mol%-28k”

[0370] 将以下添加至配备有顶部冷凝器和具有40L/min的流速的循环泵的70L连续搅拌釜式反应器(CSTR):(a) 4,4-双-(羟基苯基)-2,2-丙烷(BPA) (4000g,17.52mol); (b) 4-羟基二苯甲酮(59g,0.297mol); (c) 对枯基苯酚(45g,0.212mol); (d) 三乙胺(42mL,0.415mol); (e) 二氯甲烷(23.4L); (f) 去离子水(10.8L)、以及(g) 葡萄糖酸钠(10g)。使反应搅拌10分钟,并且通过添加30wt%的NaOH溶液将pH维持在pH=9。将混合物充以光气(2500g,80g/min,25.3mol)。在添加光气过程中,将碱(去离子水中的30wt%的NaOH)同时进料至反应器,以将反应的pH维持在8.5-9之间。在光气完全加入之后,将反应用氮气吹扫,并且萃取有机层。将有机萃取液用稀盐酸(HCl)洗涤一次,随后用去离子水洗涤三次。将有机层从二氯甲烷中沉淀至热蒸汽中。在分析之前,在烘箱中在110℃干燥聚合物。聚碳酸酯的Mw测定为28,366道尔顿(参考聚碳酸酯标准),并且多分散性指数=3.78。

[0371] 实施例4

[0372] 4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯

[0373] “二苯甲酮-BPA共聚物-2.5mol%-27k”

[0374] 将以下添加至配备有顶部冷凝器和具有40L/min的流速的循环泵的70L CSTR:(a) 4,4-双-(羟基苯基)-2,2-丙烷(BPA) (4000g,17.52mol); (b) 4-羟基二苯甲酮(87g,0.438mol); (c) 对枯基苯酚(28g,0.132mol); (d) 三乙胺(60mL,0.593mol); (e) 二氯甲烷(23L); (f) 去离子水(10L)、以及(g) 葡萄糖酸钠(10g)。使反应搅拌10分钟,并且通过添加

30wt%的NaOH溶液将pH维持在pH=9。将混合物充以光气(2500g,80g/min,25.3mol)。在添加光气过程中,将碱(去离子水中的30wt%的NaOH)同时进料至反应器,以将反应的pH维持在8.5-9之间。在光气完全加入之后,将反应用氮气吹扫,并且萃取有机层。将有机萃取液用稀盐酸(HCl)洗涤一次,随后用去离子水洗涤三次。将有机层从二氯甲烷中沉淀至热蒸汽中。在分析之前,在烘箱中在110℃干燥聚合物。聚碳酸酯的Mw测定为27,106道尔顿(参考聚碳酸酯标准),并且多分散性指数=6.19。

[0375] 实施例5

[0376] 4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯

[0377] “二苯甲酮-BPA共聚物-0.5mol%-28k”

[0378] 将以下添加至配备有顶部冷凝器和具有40L/min的流速的循环泵的70L CSTR: (a) 4,4-双-(羟基苯基)-2,2-丙烷(BPA)(4000g,17.52mol); (b) 4-羟基二苯甲酮(18g,0.09mol); (c) 对枯基苯酚(105g,0.494mol); (d) 三乙胺(60mL,0.593mol); (e) 二氯甲烷(23L); (f) 去离子水(10L)、以及(g) 葡萄糖酸钠(10g)。使反应搅拌10分钟,并且通过添加30wt%的NaOH溶液将pH维持在pH=9。将混合物充以光气(2500g,80g/min,25.3mol)。在添加光气过程中,将碱(去离子水中的30wt%的NaOH)同时进料至反应器,以将反应的pH维持在8.5-9之间。在光气完全加入之后,将反应用氮气吹扫,并且萃取有机层。将有机萃取液用稀盐酸(HCl)洗涤一次,随后用去离子水洗涤三次。将有机层从二氯甲烷中沉淀至热蒸汽中。在分析之前,在烘箱中在110℃干燥聚合物。聚碳酸酯的Mw测定为27,482道尔顿(参考聚碳酸酯标准),并且多分散性指数=3.40。

[0379] 实施例6

[0380] 4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯

[0381] “二苯甲酮-BPA共聚物-0.5mol%-24k”

[0382] 将以下添加至配备有顶部冷凝器和具有40L/min的流速的循环泵的70L CSTR: (a) 4,4-双-(羟基苯基)-2,2-丙烷(BPA)(4000g,17.52mol); (b) 4-羟基二苯甲酮(18g,0.09mol); (c) 对枯基苯酚(120g,0.565mol); (d) 三乙胺(60mL,0.593mol); (e) 二氯甲烷(23L); (f) 去离子水(10L)、以及(g) 葡萄糖酸钠(10g)。使反应搅拌10分钟,并且通过添加30wt%的NaOH溶液将pH维持在pH=9。将混合物充以光气(2500g,80g/min,25.3mol)。在添加光气过程中,将碱(去离子水中的30wt%的NaOH)同时进料至反应器,以将反应的pH维持在8.5-9之间。在光气完全加入之后,将反应用氮气吹扫,并且萃取有机层。将有机萃取液用稀盐酸(HCl)洗涤一次,随后用去离子水洗涤三次。将有机层从二氯甲烷中沉淀至热蒸汽中。在分析之前,在烘箱中在110℃干燥聚合物。聚碳酸酯的Mw测定为24,379道尔顿(参考聚碳酸酯标准),并且多分散性指数=3.30。

[0383] 实施例7

[0384] 4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯

[0385] “二苯甲酮-BPA共聚物-0.5mol%-21k”

[0386] 将以下添加至配备有顶部冷凝器和具有40L/min的流速的循环泵的70L CSTR: (a) 4,4-双-(羟基苯基)-2,2-丙烷(BPA)(4000g,17.52mol); (b) 4-羟基二苯甲酮(18g,0.09mol); (c) 对枯基苯酚(148g,0.697mol); (d) 三乙胺(60mL,0.593mol); (e) 二氯甲烷(24.4L); (f) 去离子水(10.8L)、以及(g) 葡萄糖酸钠(10g)。使反应搅拌10分钟,并且通过添

加30wt%的NaOH溶液将pH维持在pH=9。将混合物充以光气(2500g, 80g/min, 25.3mol)。在添加光气过程中, 将碱(去离子水中的30wt%的NaOH)同时进料至反应器, 以将反应的pH维持在8.5-9之间。在光气完全加入之后, 将反应用氮气吹扫, 并且萃取有机层。将有机萃取液用稀盐酸(HCl)洗涤一次, 随后用去离子水洗涤三次。将有机层从二氯甲烷中沉淀至热蒸汽中。在分析之前, 在烘箱中在110℃干燥聚合物。聚碳酸酯的Mw测定为21,171道尔顿(参考聚碳酸酯标准), 并且多分散性指数=3.22。

[0387] 实施例8

[0388] 4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯

[0389] “二苯甲酮-BPA共聚物-2.5mol%-26k”

[0390] 将以下添加至配备有顶部冷凝器和具有40L/min的流速的循环泵的70L CSTR: (a) 4,4-双-(羟基苯基)-2,2-丙烷(BPA)(4000g, 17.52mol); (b) 4-羟基二苯甲酮(87g, 0.438mol); (c) 对枯基苯酚(35g, 0.165mol); (d) 三乙胺(80mL, 0.79mol); (e) 二氯甲烷(23L); (f) 去离子水(10L)、以及(g) 葡萄糖酸钠(10g)。使反应搅拌10分钟, 并且通过添加30wt%的NaOH溶液将pH维持在pH=9。将混合物充以光气(2700g, 80g/min, 27.3mol)。在添加光气过程中, 将碱(去离子水中的30wt%的NaOH)同时进料至反应器, 以将反应的pH维持在8.5-9之间。在光气完全加入之后, 将反应用氮气吹扫, 并且萃取有机层。将有机萃取液用稀盐酸(HCl)洗涤一次, 随后用去离子水洗涤三次。将有机层从二氯甲烷中沉淀至热蒸汽中。在分析之前, 在烘箱中在110℃干燥聚合物。聚碳酸酯的Mw测定为25,916道尔顿(参考聚碳酸酯标准), 并且多分散性指数=5.21。

[0391] 实施例9

[0392] 4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯

[0393] “二苯甲酮-BPA共聚物-2.5mol%-27k”

[0394] 将以下添加至配备有顶部冷凝器和具有40L/min的流速的循环泵的70L CSTR: (a) 4,4-双-(羟基苯基)-2,2-丙烷(BPA)(4000g, 17.52mol); (b) 4-羟基二苯甲酮(18g, 0.09mol); (c) 对枯基苯酚(105g, 0.49mol); (d) 三乙胺(60mL, 0.59mol); (e) 二氯甲烷(23L); (f) 去离子水(10L)、以及(g) 葡萄糖酸钠(10g)。使反应搅拌10分钟, 并且通过添加30wt%的NaOH溶液将pH维持在pH=9。将混合物充以光气(2700g, 80g/min, 27.3mol)。在添加光气过程中, 将碱(去离子水中的30wt%的NaOH)同时进料至反应器, 以将反应的pH维持在8.5-9之间。在光气完全加入之后, 将反应用氮气吹扫, 并且萃取有机层。将有机萃取液用稀盐酸(HCl)洗涤一次, 随后用去离子水洗涤三次。将有机层从二氯甲烷中沉淀至热蒸汽中。在分析之前, 在烘箱中在110℃干燥聚合物。聚碳酸酯的Mw测定为27,055道尔顿(参考聚碳酸酯标准), 并且多分散性指数=3.19。

[0395] 实施例10

[0396] 4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯

[0397] “二苯甲酮-BPA共聚物-0.5mol%-27k”

[0398] 将以下添加至配备有顶部冷凝器和具有40L/min的流速的循环泵的70L CSTR: (a) 4,4-双-(羟基苯基)-2,2-丙烷(BPA)(4000g, 17.52mol); (b) 4-羟基二苯甲酮(18g, 0.09mol); (c) 对枯基苯酚(148g, 0.698mol); (d) 三乙胺(42mL, 0.41mol); (e) 二氯甲烷(23L); (f) 去离子水(10L)、以及(g) 葡萄糖酸钠(10g)。使反应搅拌10分钟, 并且通过添加

30wt%的NaOH溶液将pH维持在pH=9。将混合物充以光气(2700g,80g/min,27.3mol)。在添加光气过程中,将碱(去离子水中的30wt%的NaOH)同时进料至反应器,以将反应的pH维持在8.5-9之间。在光气完全加入之后,将反应用氮气吹扫,并且萃取有机层。将有机萃取液用稀盐酸(HCl)洗涤一次,随后用去离子水洗涤三次。将有机层从二氯甲烷中沉淀至热蒸汽中。在分析之前,在烘箱中在110℃干燥聚合物。聚碳酸酯的Mw测定为27,256道尔顿(参考聚碳酸酯标准),并且多分散性指数=3.23。

[0399] 实施例11

[0400] 4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯

[0401] “二苯甲酮-BPA共聚物-0.5mol%-26k”

[0402] 将以下添加至配备有顶部冷凝器和具有40L/min的流速的循环泵的70L CSTR: (a) 4,4-双-(羟基苯基)-2,2-丙烷(BPA)(4000g,17.52mol); (b) 4-羟基二苯甲酮(87g,0.439mol); (c) 对枯基苯酚(35g,0.165mol); (d) 三乙胺(42mL,0.41mol); (e) 二氯甲烷(23L); (f) 去离子水(10L)、以及(g) 葡萄糖酸钠(10g)。使反应搅拌10分钟,并且通过添加30wt%的NaOH溶液将pH维持在pH=9。将混合物充以光气(2700g,80g/min,27.3mol)。在添加光气过程中,将碱(去离子水中的30wt%的NaOH)同时进料至反应器,以将反应的pH维持在8.5-9之间。在光气完全加入之后,将反应用氮气吹扫,并且萃取有机层。将有机萃取液用稀盐酸(HCl)洗涤一次,随后用去离子水洗涤三次。将有机层从二氯甲烷中沉淀至热蒸汽中。在分析之前,在烘箱中在110℃干燥聚合物。聚碳酸酯的Mw测定为25,999道尔顿(参考聚碳酸酯标准),并且多分散性指数=6.98。

[0403] 实施例12

[0404] 4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯

[0405] “二苯甲酮-BPA共聚物-0.5mol%-27k”

[0406] 将以下添加至配备有顶部冷凝器和具有40L/min的流速的循环泵的70L CSTR: (a) 4,4-双-(羟基苯基)-2,2-丙烷(BPA)(4000g,17.52mol); (b) 4-羟基二苯甲酮(87g,0.439mol); (c) 对枯基苯酚(28g,0.132mol); (d) 三乙胺(42mL,0.41mol); (e) 二氯甲烷(23L); (f) 去离子水(10L)、以及(g) 葡萄糖酸钠(10g)。使反应搅拌10分钟,并且通过添加30wt%的NaOH溶液将pH维持在pH=9。将混合物充以光气(2700g,80g/min,27.3mol)。在添加光气过程中,将碱(去离子水中的30wt%的NaOH)同时进料至反应器,以将反应的pH维持在8.5-9之间。在光气完全加入之后,将反应用氮气吹扫,并且萃取有机层。将有机萃取液用稀盐酸(HCl)洗涤一次,随后用去离子水洗涤三次。将有机层从二氯甲烷中沉淀至热蒸汽中。在分析之前,在烘箱中在110℃干燥聚合物。聚碳酸酯的Mw测定为27,084道尔顿(参考聚碳酸酯标准),并且多分散性指数=7.26。

[0407] 表1总结了实施例1-12的聚碳酸酯的成分和重均分子量。

[0408] 表1

[0409]

实施例编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
组分												
BPA	30 g	30 g	4 kg	4 kg	4 kg	4 kg	4 kg	4 kg	4 kg	4 kg	4 kg	4 kg
HBP	0.13 g	0.65 g	59 g	87 g	18 g	18 g	18 g	87 g	87 g	18 g	18 g	18 g
PCP	0.7 g	0.14 g	45 g	28 g	105 g	120 g	148 g	35 g	105 g	105 g	35 g	28 g
Na glu	-	-	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g
NEt ₃	0.18 g	0.18 g	42 mL	60 mL	60 mL	60 mL	60 mL	80 mL	60 mL	60 mL	42 mL	42 mL
光气	18.6 g	18.74g	2.5 kg	2.5 kg	2.5 kg	2.5 kg	2.5 kg	2.7 kg	2.7 kg	2.7 kg	2.7 kg	2.7 kg
水	300 mL	300 mL	10.8 L	10 L	10 L	10 L	10.8 L	10 L	10 L	10 L	10 L	10 L
CH ₂ Cl ₂	500 mL	500 mL	23.4 L	23 L	23 L	23 L	24.4 L	23 L	23 L	23 L	23 L	23 L
Mw, 道尔顿	22,877	30,255	28,366	27,106	27,482	24,379	21,171	25,916	27,055	27,256	25,999	27,084
PDI	-	-	3.78	6.19	3.40	3.30	3.22	5.21	3.19	3.23	6.98	7.26
mol% HBP 封端	0.5%	2.5%	1.7%	2.5%	0.5%	0.5%	0.5%	2.5%	2.5%	0.5%	0.5%	0.5%

[0410] BPA=双酚A;HBP=4-羟基二苯甲酮;PCP=对枯基苯酚;Na glu=葡萄糖酸钠;NEt₃=三乙胺;CH₂Cl₂=二氯甲烷;PDI=多分散性指数

[0411] 可选地,使用在表2中示出的一种或多种组分,以组合物制备实施例1-12的4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯。使用表2的组分,还制备了比较例。参考组合物通过使选择的成分一起混合并且预共混制备。在标准聚碳酸酯加工条件下进行挤出和模制。

[0412] 表2

[0413]

组分	说明	商品名称,来源
20:80 ITR-PC	聚(19 mol%间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(75 mol%双酚 A 碳酸酯)-共(6 mol%间苯二酚碳酸酯)共聚物 (Mw = 31,000, PC 标准)	SABIC-IP
HF-PC 或高流动 PC	双酚 A 类聚碳酸酯树脂 (Mw=22,000 道尔顿, PC 标准)	SABIC-IP
LF-PC 或低流动 PC	双酚 A 类聚碳酸酯树脂 (Mw=30,000 道尔顿, PC 标准)	SABIC-IP
KSS	二苯砷-3-磺酸钾	Arichem LLC
Rimar 盐	全氟丁烷磺酸钾	Lanxess
PETS	四硬脂酸季戊四醇酯	Faci
UV 稳定剂	2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑	CYASORB UV 5411,

[0414]

		Cytec
热稳定剂	四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯	PEPQ, Ciba Specialty Chemicals
水解稳定剂	脂环族环氧树脂, 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基羧酸酯	ERL4221, 各种
	着色剂 1	
	着色剂 2	
亚磷酸酯稳定剂	三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯	Irgaphos 168
	受阻酚	

[0415] (B) 交联结果

[0416] 用紫外 (UV) 辐射, 使实施例1-12的4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯的组合物交联。用由UV灯产生的紫外辐射、或在阳光暴露时接收的辐射能量 (包括UV), 处理聚碳酸酯组合物。

[0417] (i) 使用UV灯使4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯交联

[0418] 紫外辐射用于使实施例1和2的纯树脂组合物交联。首先, 通过在550°F熔融挤压相应粉末, 形成实施例1和2的膜。每个膜的厚度为约0.5mm。然后, 用由具有从在表3中示出的201nm至600nm的约796.5瓦特的输出规格的9mm D灯泡发射的UV辐射, 辐射每个膜。辐射时间是90秒, 提供了使用UV Power Puck™ aletro-optic辐射计测定的3,000mJ/cm²的辐射能量。

[0419] 表3

[0420]

区间 (nm)	功率 (瓦特)	区间 (nm)	功率 (瓦特)	区间 (nm)	功率 (瓦特)	区间 (nm)	功率 (瓦特)
201-210	2.3	251-260	17.7	301-310	28.6	351-360	50.8
211-220	4.2	261-270	13.6	311-320	21.5	361-370	57.5
221-230	4.9	271-280	20.3	321-330	21.0	371-380	74.9
231-240	5.8	281-290	11.6	331-340	11.0	381-390	72.2
241-250	10.8	291-300	24.3	341-350	24.4	391-400	27.9
区间 (nm)	功率 (瓦特)	区间 (nm)	功率 (瓦特)	区间 (nm)	功率 (瓦特)	区间 (nm)	功率 (瓦特)
401-410	30.6	451-460	4.9	501-510	7.2	551-560	5.3
411-420	26.2	461-470	3.5	511-520	12.7	561-570	3.8
421-430	34.8	471-480	2.7	521-530	16.7	571-580	8.7
431-440	40.4	481-490	9.0	531-540	17.2	581-590	3.4

[0421]

441-450	19.5	491-500	15.3	541-550	27.3	591-600	2.2
---------	------	---------	------	---------	------	---------	-----

[0422] 表4表明分子量作为实施例1和实施例2的辐射时间的函数增加。这些数据表明,每个膜的分子量作为UV用量的函数急剧增加。数据还表明,存在于树脂中的4-羟基二苯甲酮封端越多,分子量增加越大,这是因为与实施例1(0.5mol% HBP封端)在5次通过之后具有30%的分子量增加相比,实施例2(2.5mol% HBP封端)在5次通过之后示出了144%的分子量增加。

[0423] 表4

[0424]

	单位	实施例1	实施例2
4-羟基二苯甲酮量	mol%	0.5	2.5
未处理的膜MW	道尔顿	22,877	30,255
1次通过UV处理膜MW	道尔顿	25,784	53,346
5次通过UV处理膜MW	道尔顿	29,664	73,945
在5次通过之后的MW增加	%	30	144

[0425] 图1和图2也表明,分子量作为针对本发明的4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯的辐射时间的函数增加。这些图示出了在0.5mol%羟基二苯甲酮封端、1.5mol%羟基二苯甲酮封端、以及2.5mol%羟基二苯甲酮封端下,在使4-羟基二苯甲酮-BPA聚碳酸酯交联时的分子量增加。三种聚碳酸酯中的每一种都包含了充足的对枯基苯酚封端,以使总封端mol%达到3mol%。

[0426] 实施例2(二苯甲酮-BPA共聚物-2.5mol%-30k)的交联反应通过¹H核磁共振光谱法(NMR)监测,如在图3和图4中示出的。在不受理论限制的情况下,据信如在重复双酚A单元中发现的,交联发生在二苯甲酮羰基碳原子和甲基碳原子之间。通过追踪组合物的NMR谱中的3.48ppm处的峰强度增加,可以监测交联反应,其中,峰相应于新形成的碳-碳键处的亚甲基氢。图3和图4示出了UV灯下的每一次通过、3.48ppm处的峰强度增加,表明了交联过程的进行。

[0427] (ii) 通过阳光暴露使4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯交联

[0428] 阳光暴露用于使聚碳酸酯交联。通过在550°F熔融挤压相应粉末,形成可交联聚碳酸酯的膜。每个膜的厚度为约0.5mm。然后,在360小时的时期内,将每个膜暴露于从阳光发射的UV辐射。

[0429] 以下示出的表5和图5表明,在暴露于来自阳光的辐射能量时,4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯进行交联,并且分子量增加。因此,阳光暴露可以用作使本文中公开的包含单羟基二苯甲酮获得的封端的聚碳酸酯交联的方法。

[0430] %凝胶数据表明了作为阳光暴露时间的函数的交联程度。通过用样品的总重量除暴露材料的交联部分的重量,测定%凝胶。交联部分相应于浸湿在二氯甲烷中12小时后样品的不能溶解的部分。该数据表明,HBP的量越高,在阳光暴露之后交联材料的量将越大。

[0431] 表5

[0432]

	阳光暴露时间 (小时)								
	0	4	24	48	72	144	360		
HBP (%)	MW	MW	MW	MW	MW	MW	MW	Δ MW (%)	% 凝胶
0.5	21620	25900	25098	25324	25703	26202	26013	16	0
0.5	26118	31130	33305	36826	32371	35363	34994	28	1
0.5	27549	31145	34172	36231	34756	36235	36517	24	1
2.5	25458	41086	59852	60745	60224	69605	78980	135	15
2.5	24245	46183	79350	65228	67150	45841	58211	227	27
2.5	26145	45112	64941	51008	63437	63819	34831	148	52

[0433] HBP=羟基二苯甲酮;MW=分子量

[0434] (C) 阻燃性

[0435] 按照题目为“塑料材料的可燃性测试,UL94 (Tests for Flammability of Plastic Materials,UL94)”的保险商实验室公告94的程序进行可燃性测试。基于燃烧速率、熄灭时间、抗滴落能力、以及无论液滴燃烧与否,可以应用几种等级。根据该程序,基于对五个样品所获得的测试结果,可以将材料分类为HB、V0、V1、V2、5V、5VA、和/或5VB。用于可燃性分级或“阻燃性”的标准描述如下。

[0436] V0:将试样支撑在垂直位置,并且将火焰施加于试样的底部。施加火焰持续十秒,然后除去直至火焰停止,此时再次施加火焰持续另外的十秒,然后除去。测试了两个组的五个试样。将两个组放置在不同的条件下。

[0437] 为了达到V0等级,在任一测试火焰施加之后,试样不能在火焰燃烧下燃烧超过10秒。对于每组的5个试样,总火焰燃烧时间不能超过50秒。试样不能在火焰或灼热燃烧下燃烧直至试样的固定夹具。试样不能低落点燃棉花的火焰颗粒。在除去测试火焰之后,没有试样可以具有超过30秒的灼热燃烧保持。

[0438] 5VA:测试在棒试样和饰板试样上进行。针对棒的过程:将棒试样支撑在垂直位置,并且以20°角将火焰施加于试样的较低角落之一。施加火焰持续5秒,并且将其除去持续5秒。火焰施加和除去重复五次。针对饰板的过程:除了将饰板试样水平固定以及将火焰施加至饰板的下表面的中心之外,针对饰板的过程与针对棒的过程相同。

[0439] 为了达到5VA等级,在五次火焰施加之后,试样不能具有超过60秒的任何火焰或灼热燃烧。试样不能低落点燃棉花的火焰颗粒。饰板试样不能表现出烧穿(洞)。

[0440] 与高流动BPA-聚碳酸酯纯组合物和共混组合物相比,针对UL 94V0和5VA性能,评价了包含本文中公开的交联聚碳酸酯的组合物(纯的和共混的)。在以下示出的表6-9中,提供了测试的组合物和火焰测试结果。

[0441] (i) V0性能

[0442] 在由表6中描述的标记为样品1(S1)、比较样品2(CS2)、样品3(S3)、以及比较样品4(CS4)的组合物制备的火焰棒上进行可燃性测试。S1是包含实施例8的二苯甲酮-BPA共聚物和对枯基苯酚封端的聚(20wt%间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(80wt%双

酚A碳酸酯)共聚物的共混组合物。CS2是包含高流动BPA-聚碳酸酯和对枯基苯酚封端的聚(20wt%间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(80wt%双酚A碳酸酯)共聚物的共混组合物。S3是包含实施例8的二苯甲酮-BPA共聚物的纯树脂组合物。CS4是包含高流动BPA-聚碳酸酯的纯树脂组合物。

[0443] 表6

[0444]

成分		单位	样品			
			S1	CS2	S3	CS4
实施例8	二苯甲酮-BPA 共聚物-2.5 mol% - 26k	%	55		100	
20:80 ITR-PC	对枯基苯酚封端的聚(20wt%间 苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯 二酚酯)-共-(80wt%双酚 A 碳酸 酯)共聚物 (Mw = 60,000, PS 标	%	45	45		

[0445]

	准)					
HF-PC	双酚 A 类聚碳酸酯树脂 (Mw=22,000 道尔顿, PS 标准)	%		55		100
UV 稳定 剂	2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三 唑	%	0.20	0.20	0.20	0.20
PEPQ 粉 末	亚磷酸酯 (CAS 号 119345-01-6)	%	0.06	0.06	0.06	0.06
	脂环族环氧树脂(3,4-环氧环己基 甲基-3,4-环氧环己基羧酸酯), ERL4221	%	0.03	0.03	0.03	0.03
KSS	二苯砷-3-磺酸钾	%	0.03	0.03	0.03	0.03
PETS	四硬脂酸季戊四醇酯	%	0.30	0.30	0.30	0.30
	着色剂 1	%	0.13	0.13	0.13	0.13
	着色剂 2	%	0.13	0.13	0.13	0.13
MVR	熔体体积流动速率	cc/10 min	9.5	15.9	8.1	25.9
滥用 MVR	滥用熔体体积流动速率	cc/10 min	11.4	21.7	8.5	27.7

[0446] 除了测试20根棒,而不是通常的5根棒之外,使用标准保险商实验室UL 94测试方法(7天调节)进行可燃性测试。在测试之前,在70±1℃的空气循环烘箱中预调节试样168小时,然后在室温下,在干燥器中冷却至少4小时。一旦从干燥器中取出,在30分钟内测试试样。数据通过平均熄火时间、火焰熄灭时间的标准偏差和液滴的总数的计算进行分析。统计

方法用来将数据转换成特定制剂将达到在5根棒的标准UL94测试中的首次V0通过概率或“p (FTP)”。优选地,p (FTP) 值将是高可信度的1或非常接近1,在UL 94测试中样品制剂将实现V0等级。

[0447] 表7呈现了包含二苯甲酮-BPA共聚物和对枯基苯酚封端的ITR-PC的共混物(S1)以及纯二苯甲酮-BPA共聚物(S3)的p (FTP) 值。在将火焰棒暴露于UV辐射前后,提供p (FTP) 值。将来自S1和S3的结果与来自自由包含高流动BPA聚碳酸酯和对枯基苯酚封端的ITR-PC的共混物(CS2)以及纯高流动BPA-聚碳酸酯(CS4)制备的火焰棒的结果进行比较。制备S3和CS4,以比较S1和CS2的共混物与纯树脂组合物的火焰性能。将砷磺酸钾结合在测试组合物中作为火焰毒物。

[0448] 表7

[0449]

	阻燃性	样品			
		S1 (共混物) (HBP-BPA / ITR-PC)	CS2 (共混物) (HF-BPA / ITR-PC)	S3 (纯的) (HBP-B PA)	CS4 (纯的) (HF-B PA)
在UV之前	在 2.00 mm 的 p(FTP)	0	0	0	0
在UV之后	在 2.00 mm 的 p(FTP)	0.99	0	0.8	0
	在 1.50 mm 的 p(FTP)	0.2	0	0.3	-
	在 1.00 mm 的 p(FTP)	0.1	0	-	-

[0450] HBP-BPA=二苯甲酮-BPA共聚物-2.5mol%-26k;

[0451] HF-BPA=高流动双酚A类聚碳酸酯树脂;

[0452] HBP-BPA/ITR-PC=二苯甲酮-BPA共聚物-2.5mol%-26k/对枯基苯酚封端的聚(20wt%间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(80wt%双酚A碳酸酯)共聚物;

[0453] HF-BPA/ITR-PC=高流动双酚A类聚碳酸酯树脂/对枯基苯酚封端的聚(20wt%间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(80wt%双酚A碳酸酯)共聚物。

[0454] 表7的数据表明,结合4-羟基二苯甲酮封端的UV处理的组合物的p (FTP) 值的急剧增加,而具有高流动聚碳酸酯的相应对照在它们各自的概率值中没有示出任何变化。令人惊讶地,即使在共混物中,交联二苯甲酮-BPA共聚物也赋予2mm厚度下的测试棒V0性能。

[0455] (ii) 5VA性能

[0456] 在由表8中描述的标记为样品5(S5)、比较样品6(CS6)、样品7(S7)、以及比较样品8(CS8)的组合物制备的火焰棒和饰板上进行可燃性测试。S5是具有300℃、1.2kg、360s下的2.81cm³/10min的熔体体积流动速率(MVR)和300℃、1.2kg、1080s下的2.89cm³/10min的滥用MVR的低流动二苯甲酮-BPA共聚物组合物。CS6是具有300℃、1.2kg、360s下的6.35cm³/10min的MVR和300℃、1.2kg、1080s下的6.52cm³/10min的滥用MVR的低流动BPA-聚碳酸酯组合物。S7是具有300℃、1.2kg、360s下的11.5cm³/10min的熔体体积流动速率(MVR)和300℃、

1.2kg、1080s下的 $11.7\text{cm}^3/10\text{min}$ 的滥用MVR的高流动二苯甲酮-BPA共聚物组合物。CS8是具有 300°C 、1.2kg、360s下的 $27.6\text{cm}^3/10\text{min}$ 的MVR和 300°C 、1.2kg、1080s下的 $27.7\text{cm}^3/10\text{min}$ 的滥用MVR的高流动BPA-聚碳酸酯组合物。

[0457] 表8

成分	单位	样品			
		S5	CS6	S7	CS8
高流动二苯甲酮-BPA 共聚物	%			100	
低流动二苯甲酮-BPA 共聚物	%	100			
高流动双酚 A 类聚碳酸酯树脂	%				100
低流动双酚 A 类聚碳酸酯树脂	%		100		
全氟丁烷磺酸钾	%	0.08	0.08	0.08	0.08
Irgaphos 稳定剂	%	0.06	0.06	0.06	0.06
熔体体积流动速率	cc/10 min	2.81	6.35	11.5	27.6
滥用熔体体积流动速率	cc/10 min	2.89	6.52	11.7	27.7

[0459] 使用标准保险商实验室UL 94测试方法(7天调节),进行可燃性测试。测试了5根棒和3个饰板。在测试之前,在 $70\pm 1^\circ\text{C}$ 的空气循环烘箱中预调节试样168小时,然后在室温下,在干燥器中冷却至少4小时。一旦从干燥器中取出,在30分钟内测试试样。针对棒的数据通过平均熄火时间、火焰熄灭时间的标准偏差和液滴的总数的计算进行分析。统计方法用来将数据转换成特定制剂将达到在5根棒的标准UL94测试中的首次通过概率或“p (FTP)”。优选地,p (FTP)值将是高可信度的1或非常接近1,在UL 94测试中样品制剂将实现5VA等级。

[0460] 表9呈现了与缺少二苯甲酮封端的低流动和高流动BPA-聚碳酸酯组合物相比,低流动和高流动二苯甲酮-BPA共聚物组合物S5和S7的5VA测试结果。表9的数据表明,结合4-羟基二苯甲酮封端的UV处理的高流动和低流动组合物(例如,S5和S7)在2.5mm或更小、2.0mm或更小、以及1.5mm或更小的厚度下可以满足5VA材料要求,而具有高流动和低流动BPA-聚碳酸酯的相应对照(例如,CS6和CS8)在UV处理之后,在它们各自的耐燃性中没有示出任何变化。1.5mm下的UV处理的样品7(S7)的未通过表明,封端mol%和聚合物分子量可以平衡以达到5VA性能。

[0461] 表9

[0462]

	阻燃性	样品			
		S5	CS6	S7	CS8
在 UV 之前	在 3 mm 的 5VA	F	F	F	F
	在 2.5 mm 的 5VA	F	F	F	F

[0463]

在 UV 之后	在 2 mm 的 5VA	F	F	F	F
	在 1.5 mm 的 5VA	F	F	F	F
	在 2.5 mm 的 5VA	P	F	P	F
	在 2 mm 的 5VA	P	F	P	F
	在 1.5 mm 的 5VA	P	F	F	F

[0464] P=通过5VA测试的试样;F=未通过5VA测试的试样

[0465] 表7和表9的结果表明,本文中公开的交联聚碳酸酯(无论是纯的还是共混组合物中)赋予包含交联聚碳酸酯的制品阻燃性(V0和5VA)。特别地,组合物可以用于提供符合5VA的材料和制品。

[0466] 结果还表明,甚至结合UV吸收聚合物(例如,对枯基苯酚封端的ITR-PC)的二苯甲酮-BPA组合物也可以进行充分的交联,以提供表现出根据UL 94的V0和5VA性能的组合物。

[0467] 令人惊讶地,结果进一步表明,使用0.08wt%或更少的非溴化、非氯化阻燃剂,可以达到5VA性能。这使得能够制备包含具有高透明性和低浊度值的交联聚碳酸酯的组合物。特别地,在2.5mm或更小、2mm或更小、以及1.5mm或更小下,交联组合物可以用于提供符合5VA的材料,材料具有高透明性和低浊度值。相比之下,在没有结合显著量的阻燃剂的情况下,传统的聚碳酸酯不能达到5VA性能,这可能降低所得聚碳酸酯的透明性并且影响全部物理性能。

[0468] (D) 机械和物理性能

[0469] 如果组合物还具有最终应用所需要的机械性能的过度损耗,以上表明的交联组合物的改善的阻燃性通常毫无益处。如以下表明的,在UV处理之后,交联组合物保留了冲击性能和拉伸性能。

[0470] 表10提供了样品5(S5)、比较样品6(CS6)、样品7(S7)、以及比较样品8(CS8)的组合物的机械和物理性能,在以上表8中描述了它们的配方。在表10中提供的性能涉及在UV处理之前的样品。表10表明,结合二苯甲酮封端树脂的组合物表现出与结合传统的BPA-聚碳酸酯树脂的那些类似的机械性能。

[0471] 表10

性能 (在 UV 处理之前)	单位	样品			
		S5	CS6	S7	CS8
弹性模量	MPa	2354	2332	2388	2372

[0472]

[0473]

断裂拉伸强度	MPa	64	66	70.6	68
弯曲模量	MPa	2310	2290	2360	2360
弯曲模量	-	77.4	53.1	7.36	16.3
弯曲模量	%	3.35	2.32	0.312	0.692
NII 延展性	%	100	100	100	100
NII 冲击强度	J/m	920	911	845	685
HDT	°C	135.8	133.8	131.5	129.6
MVR	cm ³ /10 min	2.81	6.35	11.5	27.6
滥用 MVR	cm ³ /10 min	2.89	6.52	11.7	27.7

[0474] NII=缺口悬臂梁冲击;HDT=热变形温度;

[0475] MVR=熔体体积流动速率

[0476] 低流动二苯甲酮-BPA共聚物树脂(S5)和低流动双酚A类聚碳酸酯树脂(CS6)的动态振荡流变曲线在使用频率扫描法的ARES应变控制流变仪上运行,以测定作为恒温(300℃)下的频率的函数的材料的粘度或模量。利用1mm的固定间隙,在20%的应变(线性状态)下,使用25mm的平行板几何进行频率扫描测量。频率从0.1rad/s变化至500rad/s。

[0477] 在图6中示出了低流动双酚A类聚碳酸酯树脂的动态振荡流变曲线,在图7中示出了可交联的低流动二苯甲酮-BPA共聚物树脂的动态振荡流变曲线。使用D灯泡,在作为通过具有LC-6B台式传送带(Benchtop Conveyor)的UV Fusion FS300S的函数的树脂颗粒上,测定动态振荡流变。辐射时间是约90秒,提供了约3,000mJ/cm²的辐射能量。图7示出了,对于二苯甲酮封端材料,存在弹性模量的动态增加。例如,在0.1rad/s下,从0至5次通过,弹性模量从10Pa增长至10000Pa(三个数量级),而在低流动BPA聚碳酸酯材料(图6)中,不考虑UV通过,弹性模量仅是2Pa。作为UV暴露的函数的二苯甲酮封端材料的弹性模量的动态增加表明,二苯甲酮封端聚碳酸酯中交联的形成。

[0478] 表11示出了在UV暴露之前和之后的组合物的多轴冲击(MAI)数据。如在表11中示出的,在没有重要机械性能显著损失的情况下,实现了包含交联聚碳酸酯的本发明组合物的改善的阻燃性。

[0479] 表11

[0480]

测试(3.2 mm 盘)	单位	样品		
		S7	S7	S7
UV 用量	mJ/cm ²	0	1000	2000
MAI-最大负荷的能量	J	75.4	62.4	62.9

[0481]

MAI-未通过的能量	J	80.5	69.1	67.5
MAI-能量, 总计	J	80.5	69.1	67.6
MAI-最大负荷	kN	7.14	6.653	6.209
MAI-最大负荷下的挠曲	mm	21.3	19.6	19.9
MAI-延展性	%	100	100	100

[0482] 表12表明通过阳光暴露制备的交联聚碳酸酯组合物的拉伸性能不受UV暴露影响。

在T₀(零小时暴露)时,样品S5的组合物具有141.22%的断裂伸长率(50mm/min伸长速度)。在168小时,断裂伸长率是126.23%。通过比较,100g的PC在T₀时具有119.21%的断裂伸长率。因此,在UV暴露之后,保留了交联组合物的拉伸强度。

[0483] 表12

阳光暴露 (h)	断裂伸长率 (%)	
	实施例 S5	100 g PC
0	141.22%	119.21%
24	121.08%	-
48	123.04%	-
168	126.23%	-

[0485] 图8表明交联限于处理的制品的表面。伸长由S5制备的拉伸棒,并且其后在场致发射显微镜(FEM)下检查。图8示出了在拉伸伸长过程中形成的微裂纹是约20微米深或更小。评估交联深度是约20微米或更小、15微米或更小、10微米或更小、或5微米或更小。

[0486] (E)耐化学性

[0487] 评价包含本文中公开的交联聚碳酸酯的组合物的耐化学性。使用亚磷酸酯稳定剂和受阻酚配制的4-羟基二苯甲酮封端的聚碳酸酯(实施例3-5)的粉末各自稳定,并且随后制粒,以提供组合物样品S9-S11。以3.2mm色片的形式,模制所得的颗粒。表13呈现了每个样品的成分、玻璃化转变温度(T_g)、以及熔体体积流动速率(MVR)。

[0488] 表13

[0489]

成分		单位	样品		
			S9	S10	S11
实施例 3	二苯甲酮-BPA 共聚物-1.7 mol% - 28k	%	100		
实施例 4	二苯甲酮-BPA 共聚物-2.5	%		100	

[0490]

	mol% - 27k				
实施例 5	二苯甲酮-BPA 共聚物-0.5 mol% - 28k	%			100
	亚磷酸酯稳定剂	%	0.06	0.06	0.06
	受阻酚稳定剂	%	0.05	0.05	0.05
MVR	熔体体积流动速率	cc/10 min	5.3	4.8	8.1
滥用 MVR	滥用熔体体积流动速率	cc/10 min	5.4	5.6	8.6
T _g	玻璃化转变温度	°C	151.7	151.7	152.1

[0491] 将S9-S11的色片插入测试流体中5分钟的持续时间,以评价对于流体的耐化学性。

表14示出了各组合物S9-S11对于甲苯、丙酮、以及 Windex®的耐化学性。表14表明,4-羟基二苯甲酮封端的较高量(例如,如在S10中的2.5mol%)导致了改善的耐化学性、树脂分子量的独特性。当用丙酮或甲苯处理时,无UV处理的色片在色片表面上表现出结晶和收缩。

[0492] 表14

	耐化学性	样品		
		S9	S10	S11
[0493] 在 UV 之前	甲苯	-	-	-
	丙酮	-	-	-
	Windex®	+++	+++	+++
在 UV 之后	甲苯	+	++	+
	丙酮	+	++	+
	Windex®	+++	+++	+++

[0494] “-”观察到破裂/起泡;

[0495] “+”=观察到较低的光泽;

[0496] “++”=观察到溶剂印;

[0497] “+++”=没有观察到视觉变化

[0498] 表15表明,与各自的对照样品CS2和CS4相比,UV辐射的样品S1和S3、在以上表6中描述的它们的配方在暴露于UV辐射之后对于化学处理具有耐性。令人惊讶地,甚至包含UV吸收聚合物(例如,对枯基苯酚封端的ITR-PC)的二苯甲酮-BPA共混物如S1,也进行充分的交联,以提供表现出极度耐化学性(例如,对丙酮的耐性)的组合物。

[0499] 表15

[0500]

	耐化学性	样品			
		S1 (共混物) (HBP-BPA / ITR-PC)	CS2 (共混物) (HF-BPA / ITR-PC)	S3 (纯的) (HBP-BPA)	CS4 (纯的) (HF-BPA)
在 UV 之前	甲苯	-	-	-	-
	丙酮	-	-	-	-
	Windex®	+++	+++	+++	+++
在 UV 之后	甲苯	+++	-	+++	-
	丙酮	++	-	++	-
	Windex®	+++	+++	+++	+++

[0501] “-”=观察到破裂/起泡;“+”=观察到较低的光泽;“++”=观察到溶剂印;

[0502] “+++”=没有观察到视觉变化;

[0503] HBP-BPA=二苯甲酮-BPA共聚物-2.5mol%-26k;

[0504] HF-BPA=高流动双酚A类聚碳酸酯树脂;

[0505] HBP-BPA/ITR-PC=二苯甲酮-BPA共聚物-2.5mol%-26k/对枯基苯酚封端的聚(20wt%间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(80wt%双酚A碳酸酯)共聚物;

[0506] HF-BPA/ITR-PC=高流动双酚A类聚碳酸酯树脂/对枯基苯酚封端的聚(20wt%间苯二甲酸酯-对苯二甲酸酯-间苯二酚酯)-共-(80wt%双酚A碳酸酯)共聚物。

[0507] 在应变条件下,进一步评价交联聚碳酸酯组合物S5的耐化学性。在应变夹具中,放置了四个拉伸棒。以550°F机筒温度、180°F模制温度、以及0.5in/s注射速度,模制拉力棒。两根棒包括交联聚碳酸酯组合物S5,以及两根棒在UV处理之前包括S5组合物。夹具的曲率在拉伸棒上引起了1%的应变水平。通过将溶剂滴在拉伸棒的顶部上,将棒的一部分暴露于丙酮。如在表16中示出的,没有UV处理的样品的拉伸棒在暴露于丙酮时折断,而包括交联聚碳酸酯的拉伸棒没有折断。

[0508] 表16

	测试条件				样品
	应变	温度	暴露时间	溶剂	S5
[0509] 在UV之前	1%	23°C	直至溶剂蒸发	丙酮	棒折断
在UV之后	1%	23°C	直至溶剂蒸发	丙酮	棒没有折断

[0510] 表14-表16的耐化学性结果表明,本文中公开的交联聚碳酸酯(无论是纯的还是共混组合物中)赋予包含交联聚碳酸酯的制品耐化学性。结果还表明,甚至具有UV吸收聚合物的共混物也能够达到充分的交联,以提供表现出极度耐化学性的组合物。

[0511] (F) 浊度

[0512] 评价本文中公开的包含交联聚碳酸酯的组合物的浊度值。测定样品S5和S7的组合物百分比浊度(%浊度),在以上表8中描述了它们的配方。每个样品的百分比浊度小于2%,使用Color-Eye 7000A光谱仪,在2.54mm厚的色片上测定浊度值。

[0513] 应当理解,上述详细描述和所附实施例仅是说明性的,而不应被视为限制本发明的范围,其仅由所附权利要求和它们的等效陈述所限定。

[0514] 对于本领域技术人员而言,对于所公开的实施方式的各种变化和改进将是显而易见的。可以进行这样的变化和改进,包括但不限于涉及化学结构、取代基、衍生物、中间体、合成、组合物、配方或本发明的应用方法的那些变化和改进,而不偏离其精神和范围。

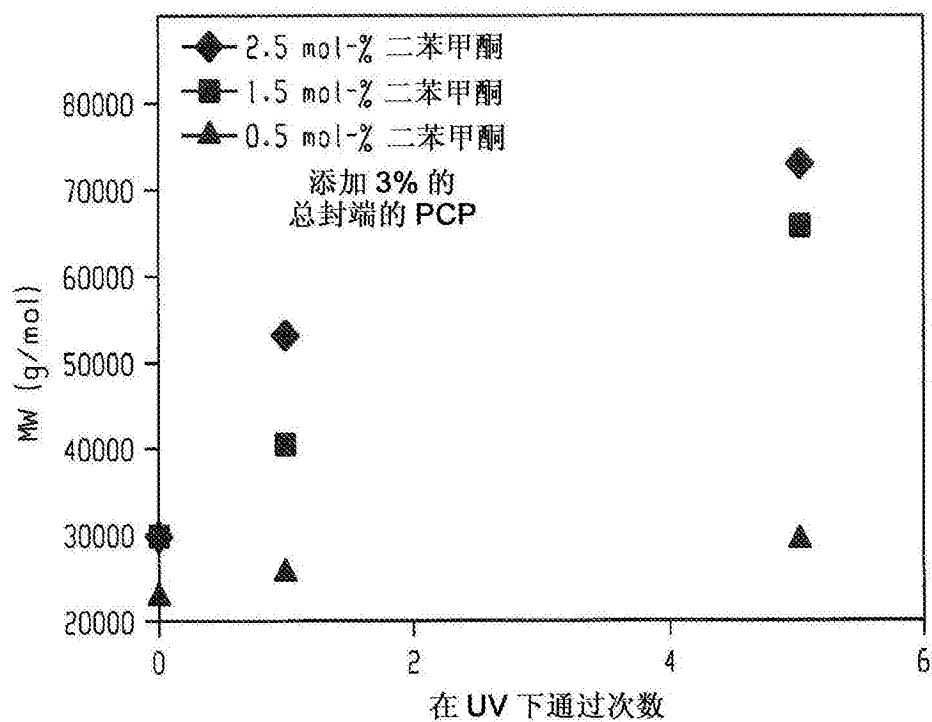


图1

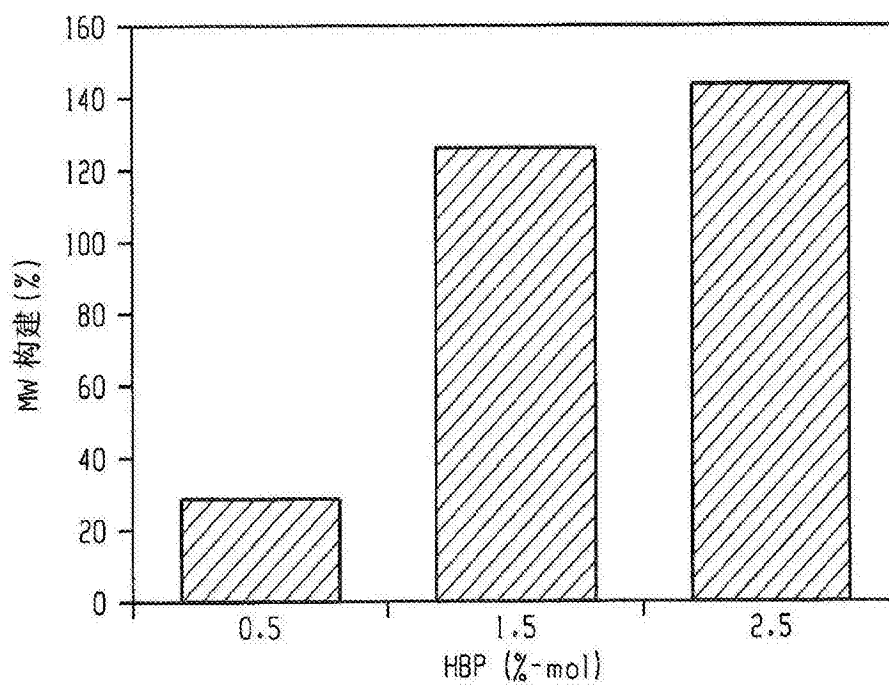


图2

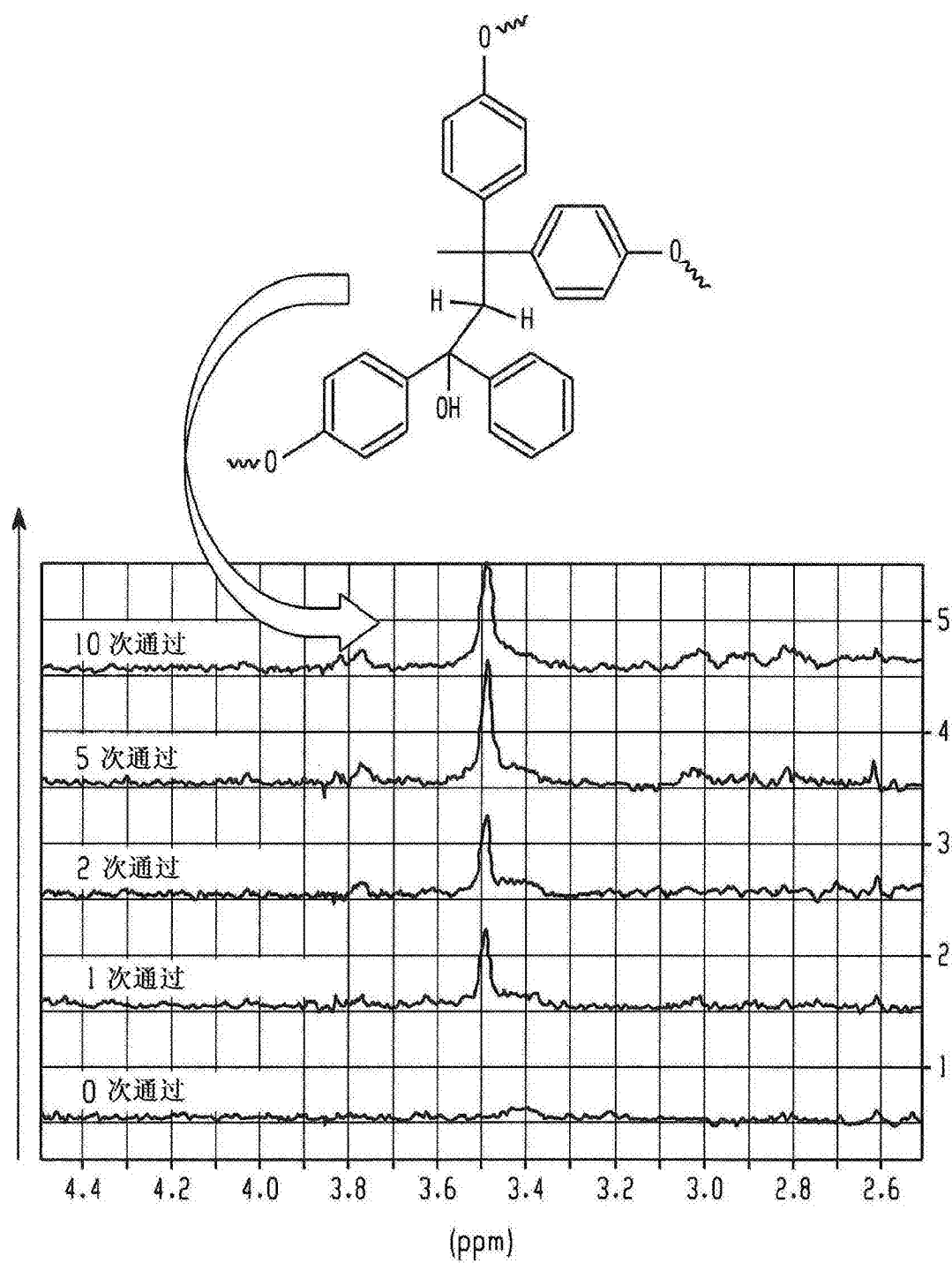


图3

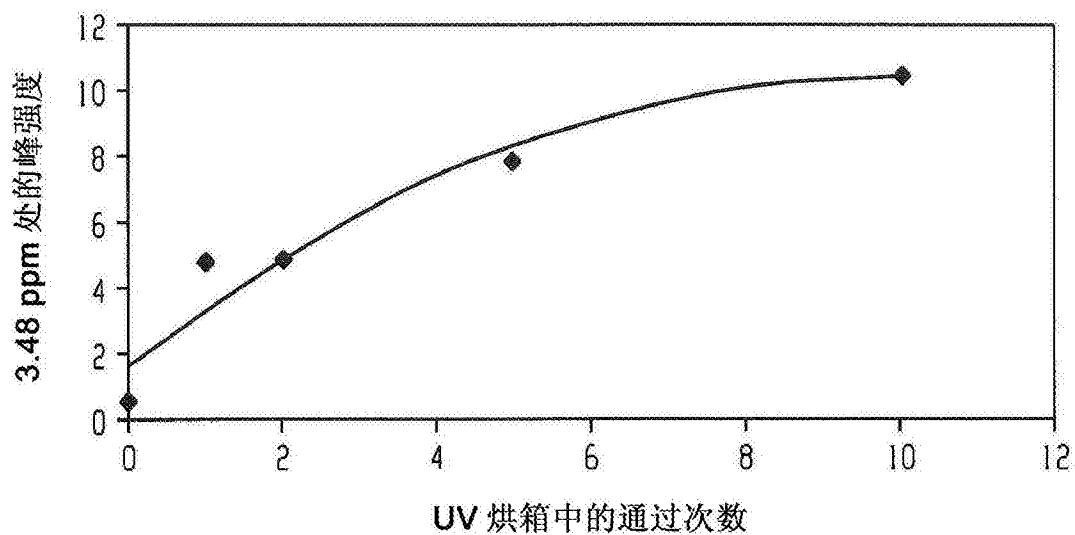


图4

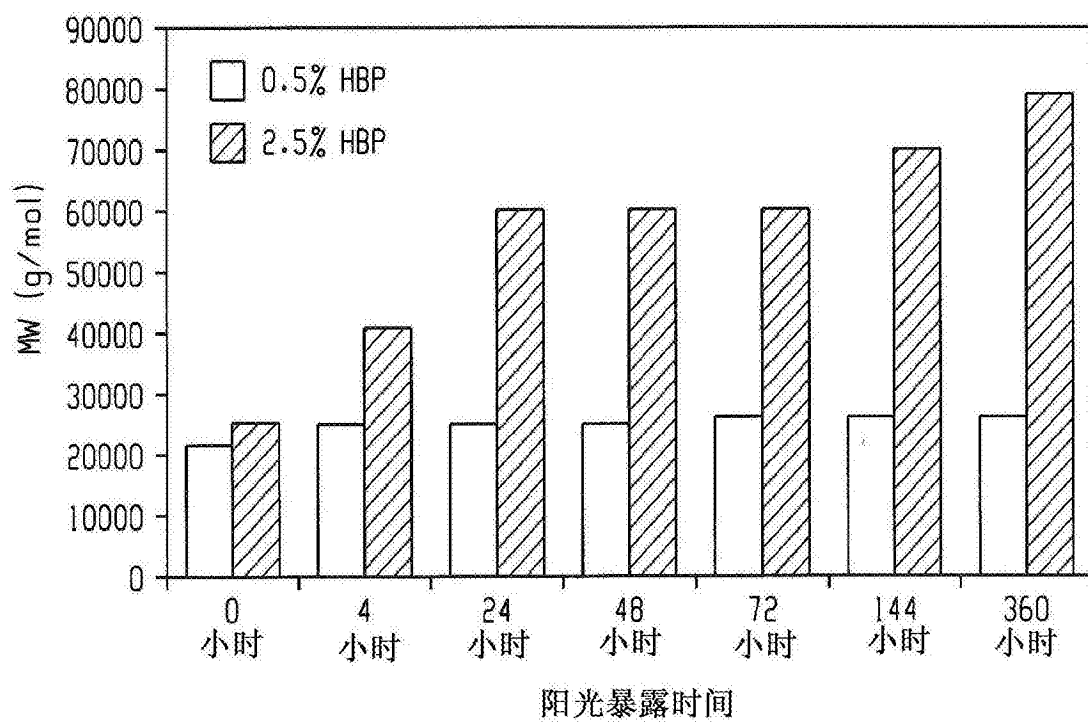


图5

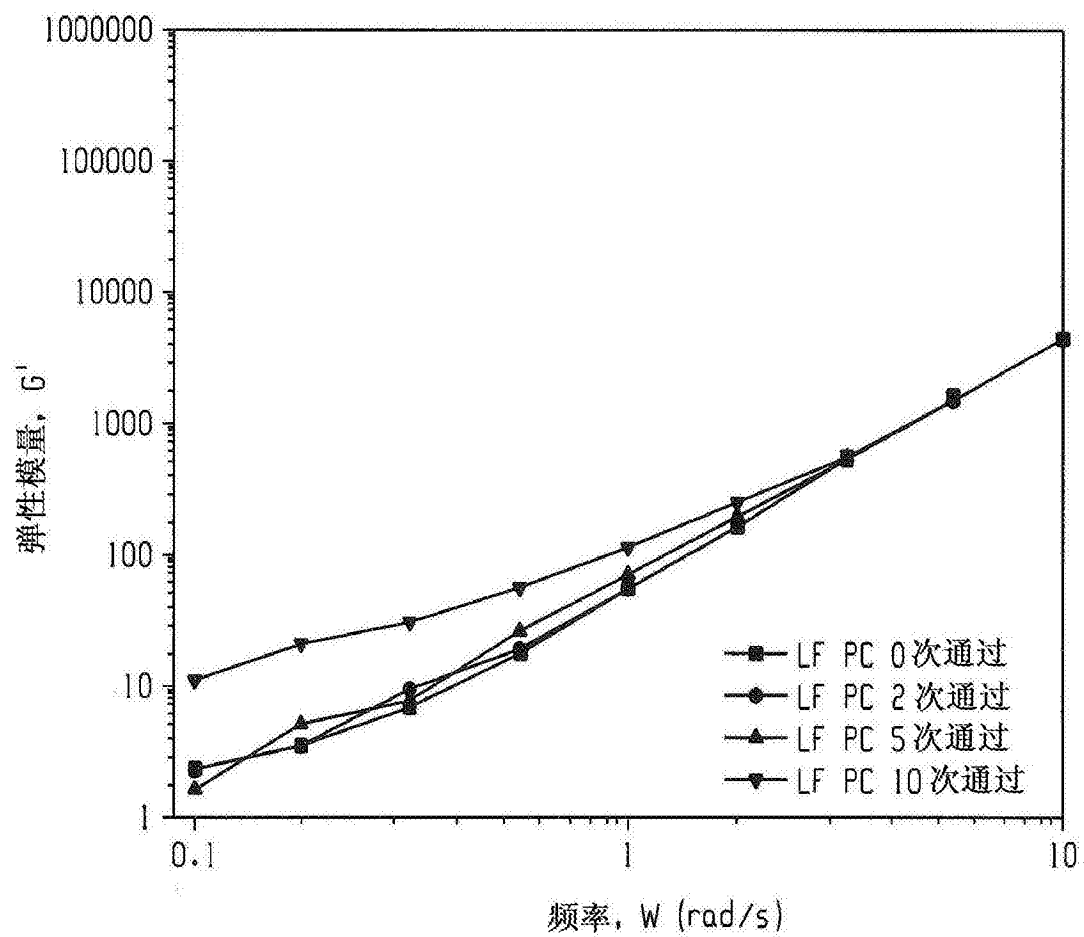


图6

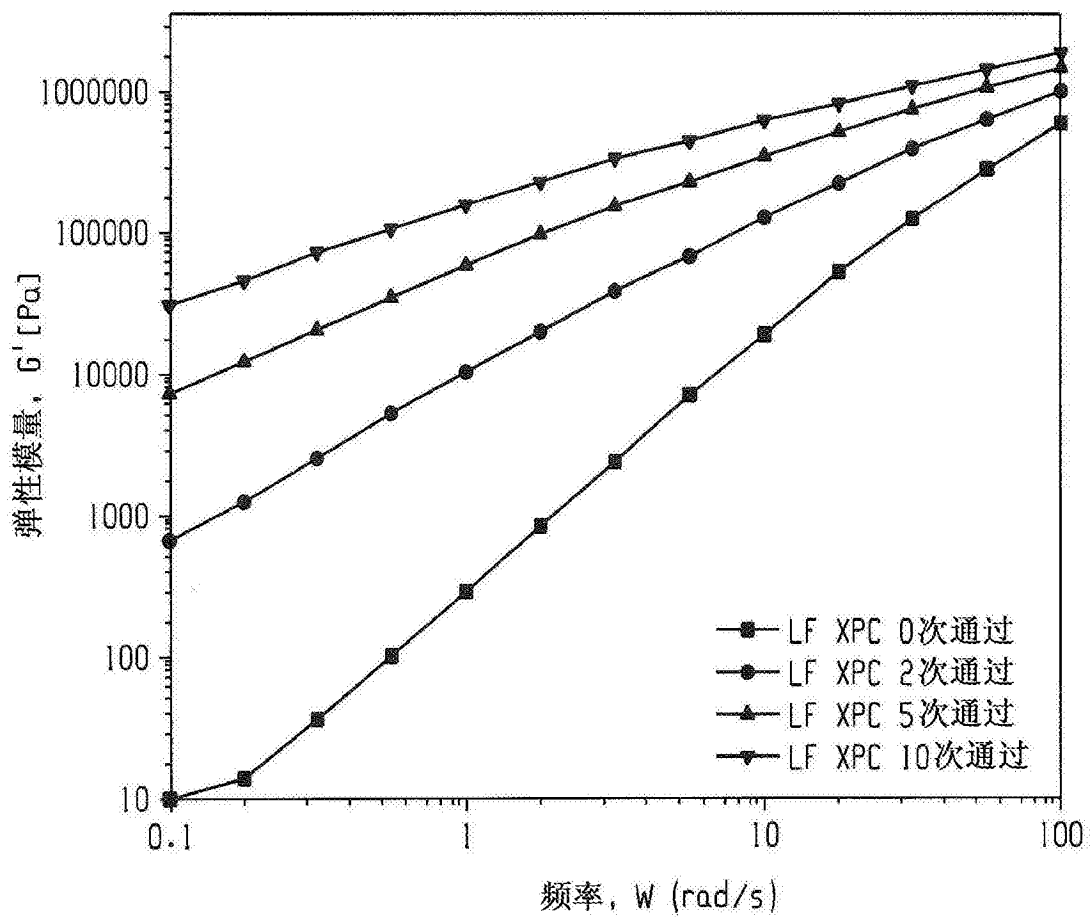


图7

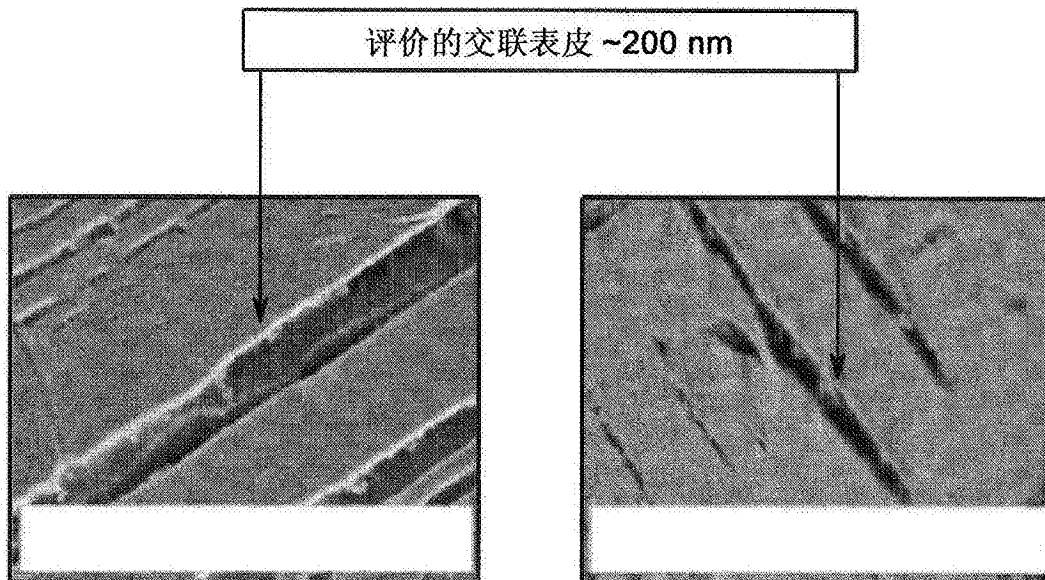


图8