

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02818005.4

[51] Int. Cl.

C08L 83/00 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年12月9日

[11] 授权公告号 CN 100567398C

[22] 申请日 2002.6.26 [21] 申请号 02818005.4

[30] 优先权

[32] 2001.7.18 [33] US [31] 09/908,168

[86] 国际申请 PCT/US2002/020446 2002.6.26

[87] 国际公布 WO2003/008501 英 2003.1.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.15

[73] 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

[72] 发明人 J·A·马霍德

N·R·罗森奎斯特 R·K·辛

[56] 参考文献

US5449710A 1995.9.12

CN1133310A 1996.10.16

JP8-176427A 1996.7.9

CN1103079A 1995.5.31

US6072011A 2000.6.6

US5616674A 1997.4.1

US6133394A 2000.10.17

审查员 孙红

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴

权利要求书4页 说明书12页

[54] 发明名称

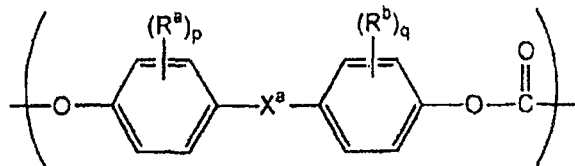
透明、耐火的聚碳酸酯组合物

[57] 摘要

含有聚碳酸酯、短链聚二有机基硅氧烷、支化剂和基本上不含溴或氯的阻燃剂的一种透明、耐火的支化聚碳酸酯-聚硅氧烷组合物，其中短链聚二有机基硅氧烷的含量约为1%重量或以下。

1. 一种透明、耐火、支化的聚碳酸酯-聚硅氧烷嵌段共聚物组合，所述组合物包含：

a) 具有下式的重复单元的聚碳酸酯嵌段：

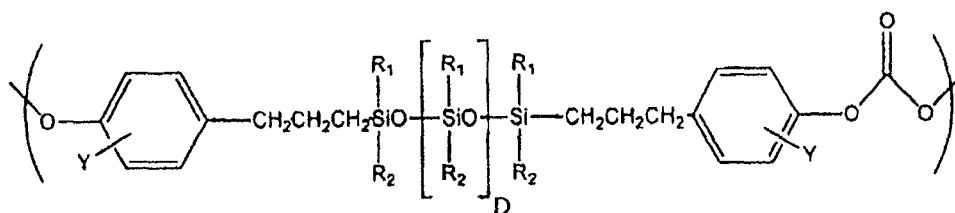


其中 R^a 和 R^b 各表示单价烃基团，其相同或不同； p 和 q 各独立表示 0 至 4 的整数； X^a 表示下式的一种基团：



其中 R^c 和 R^d 各独立表示氢原子或单价线性或环状烃基， R^c 为二价烃基；

b) 具有下式的聚硅氧烷重复单元的聚硅氧烷嵌段：



其中 R_1 和 R_2 是甲基， Y 是甲氧基，与苯酚取代基邻位， D 为 5 至 20 的整数；

c) 一种多官能团的有机支化剂，所述支化剂含有至少三个选自羟基、羧基、羧酸酐、羧酰氯的官能团；

d) 阻燃剂添加剂；

其中所述聚硅氧烷嵌段的量占所述支化的聚碳酸酯-聚硅氧烷嵌段共聚物总重量的 0.25%-1% 重量。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚硅氧烷嵌段的含量占所述支

化的聚碳酸酯-聚硅氧烷嵌段共聚物总重量的 0.25 至 0.75%重量。

3. 权利要求 2 的组合物，其中所述聚硅氧烷嵌段的含量占所述支化的聚碳酸酯-聚硅氧烷嵌段共聚物总重量的 0.25 至 0.50%重量。

4. 权利要求 1 的组合物，其中所述组合物在厚度大于或等于 4 毫米时具有 UL 94 5V 的耐火等级。

5. 权利要求 1 的组合物，其中所述阻燃剂包括选自下列的物质：无机质子酸的碱金属盐、无机质子酸碱土金属盐、有机布朗斯台德酸的碱金属盐、有机布朗斯台德酸的碱土金属盐。

6. 权利要求 5 的组合物，其中所述阻燃剂包括全氟丁烷-磺酸钾。

7. 权利要求 1 的组合物，其中所述阻燃剂的含量占所述组合物总重量的 0.05%重量至 0.2%重量。

8. 权利要求 1 的组合物，所述组合物还含有以下物质的至少一种：热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、增塑剂、抗静电剂、脱模剂、补充树脂、发泡剂。

9. 权利要求 1 的组合物，其中所述多官能团的有机支化剂选自：偏苯三酸、偏苯三酸酐、偏苯三酰氯，三-对-羟基苯基乙烷、靛红-二苯酚、1,3,5-三((对羟基苯基)异丙基)苯、4(4(1,1-双(对羟基苯基)-乙基)- α,α -二甲苄基)苯酚、1,3,5-苯三酸和二苯甲酮四甲酸。

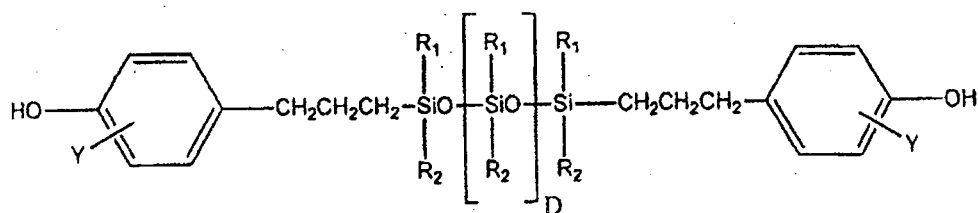
10. 一种制品，所述制品由权利要求 1 的组合物制备。

11. 一种制备热塑性无规支化聚碳酸酯-聚硅氧烷嵌段共聚物组合物的方法，所述方法包括：

a) 往反应器中加入以下物质，形成含有机相和水相的多相反应混合物：

i. 二羟苯；

ii. 具有下式的聚硅氧烷重复单元



其中 R_1 和 R_2 是甲基， Y 是甲氧基，与苯酚取代基邻位， D 为 5 至 20 的整数，其中所述聚硅氧烷嵌段的含量占所述支化聚碳酸酯-聚硅氧烷嵌段共聚物总重量的 0.25%-1% 重量；

iii. 水；

iv. 作为支化剂的多官能团有机化合物，所述化合物含至少三个选自羟基、羧基、羧酸酐、羧酰氯的官能团；

v. 催化量的催化剂；

b) 搅拌所述反应混合物以增加各相间的接触；

c) 往所述反应混合物中加入碳酸酯前体；和

d) 共聚反应所述二羟苯、所述支化剂和本权利要求 a) ii. 部分所述聚硅氧烷二醇。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述二羟苯为双酚-A。

13. 权利要求 11 的方法，其中所述的催化剂为三乙胺。

14. 权利要求 11 的方法，其中所述碳酸酯前体为碳酰氯。

15. 权利要求 11 的方法，其中所述聚硅氧烷重复单元的 D 值为 5 至 15 的整数。

16. 权利要求 11 的方法，所述方法还包括以下步骤：

往所述热塑性无规支化聚碳酸酯-聚硅氧烷嵌段共聚物组合中配混入盐基阻燃剂，所述盐基阻燃剂选自无机质子酸碱金属盐、无机质子酸碱土金属盐、有机布朗斯台德酸碱金属盐、有机布朗斯台德酸碱土金属盐。

17. 权利要求 11 的方法，所述方法还包括以下步骤：

往所述热塑性无规支化聚碳酸酯-聚硅氧烷嵌段共聚物组合中配混入以下物质的至少一种：热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、增

塑剂、抗静电剂、脱模剂、补充树脂、发泡剂。

透明、耐火的聚碳酸酯组合物

发明领域

本发明涉及耐火的聚碳酸酯组合物，更具体的是透明、耐火的聚碳酸酯组合物。

发明背景

由于聚碳酸酯具有优异的抗冲击强度、高的热扭曲温度和透明性，因而它们被广泛应用于制备模塑制品。已研制出阻燃级的聚碳酸酯，应用于那些需要考虑到耐火安全性的地方，如电器设备的外壳。制备这类阻燃碳酸酯的典型方法是使用含溴或含氯阻燃剂。最近，对含溴或含氯阻燃剂产生的环境污染问题的关注产生了对几乎不含或不含溴或氯的透明碳酸酯的需要。此外，随着模塑制品体积变得越来越大和包含更多的塑料，这就需要阻燃级别能通过更严格的阻燃测试，如通过 Underwriter's Laboratory 5VA 测试规程中制定的测试。

美国专利 5,449,710 和 6,184,312 中提及使用硅氧烷添加剂来提高聚碳酸酯的阻燃性，但在某些应用上可能会产生某些性能问题。硅氧烷添加剂可能会迁移到模塑制品的表面而影响它们的性能。它们可能会从制品中挥发出来而影响附近电元件的性能。在一个不同的实施方案中，美国专利 3,189,662、3,419,635、4,732,949 和 5,068,302 公开了多种聚碳酸酯/硅氧烷共聚物结构克服了由硅氧烷添加剂所产生的问题。可是在另一份美国专利 6,072,011 公开了基于 4-8%重量的丁子香酚封端的线性硅氧烷(嵌段长度为 45-55 个二甲基硅氧烷单元)的聚碳酸酯/硅氧烷共聚物。这种物质提供了优异的水解稳定性、低温延展性及 3mm 厚度 5V 阻燃性能，但该物质不透明。

本申请人令人惊讶地发现通过显著降低短链丁子香酚封端的硅氧烷的量，可获得透明的支化聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物，这种共聚物符合更严格的 UL 5V 等级，同时，它基本上不含挥发性的硅氧烷和含溴或氯阻燃剂。

发明概述

本发明涉及一种透明的支化聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物组合物，所述组合物含少于 1% 重量的嵌段长度为 5-15 个二甲基硅氧烷单元的丁子香酚封端的硅氧烷，其中，所述的聚碳酸酯组合物在厚度大于或等于约 4 毫米时具有 UL94 5V 等级。

本发明还涉及制备支化聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物组合物的方法，所述组合物含有少于 1% 重量的嵌段长度为 5-15 个二甲基硅氧烷单元的丁子香酚封端的硅氧烷。

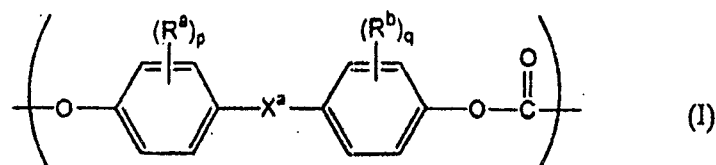
本发明的详细描述

本文中使用的术语“透明”定义为透射率约为 85 或更高，和按照 ASTM D1003 测量，3.2 毫米时的雾度约为 5 或以下，所述测试方法通过引用结合到本文中。

聚二有机基硅氧烷/聚碳酸酯嵌段共聚物为本领域所熟知，如美国专利 3,189,662、3,419,634、4,732,949 和 5,068,302 公开了含有聚碳酸酯和聚硅氧烷嵌段的树脂和制备聚碳酸酯-聚硅氧烷嵌段共聚物的方法，这些专利通过引用结合到本文中来。

聚碳酸酯嵌段

在本发明组合物中的聚碳酸酯嵌段含有式 1 的重复单元：



其中 R^a 和 R^b 各表示单价烃基团，并且可以相同或不同； p 和 q 各独

立表示 0 至 4 的整数; X^a 表示下式的一种基团:

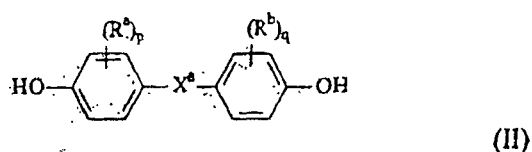


其中 R^c 和 R^d 各独立表示氢原子或单价线性或环状烃基, 而 R^e 为二价烃基。

所述聚碳酸酯嵌段可通过二羟基化合物(如双酚)和碳酸酯前体(如碳酸酐、卤代甲酸、碳酸盐或碳酸酯)的反应制得, 反应通常在酸受体和分子量调节剂存在下进行。所述嵌段共聚物还可通过其它本领域已知的制备聚碳酸酯方法(如在美国专利 3,154,008 公开的酯交换方法)制成。

可用的聚合方法包括界面聚合、熔融聚合和再分布方法。

本文中使用的术语“二羟基化合物”包括如式 II 的双酚化合物:



其中 R^a 和 R^b 各表示单价烃基团, 并且可相同或不同; p 和 q 各独立表示 0 至 4 的整数; X^a 表示下式的一种基团:



其中 R^c 和 R^d 各独立表示氢原子或单价线性或环状烃基, R^e 为二价烃基。

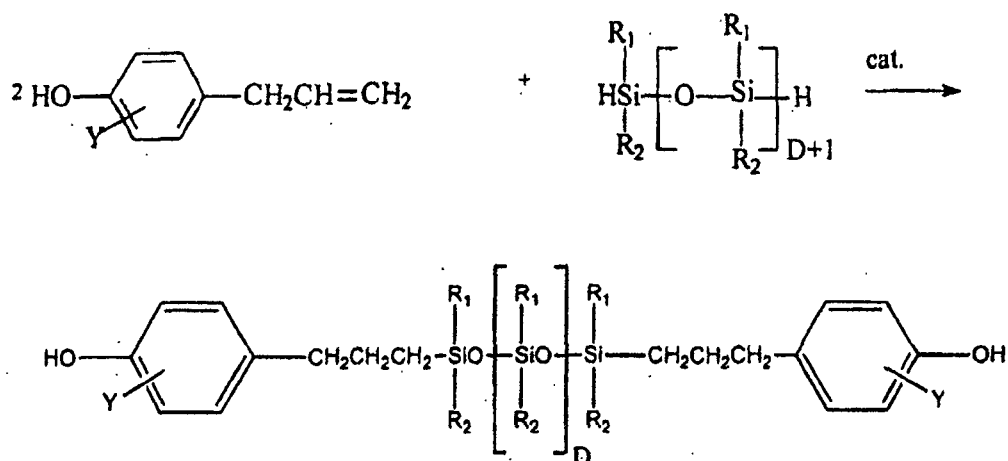
合适的二羟基化合物的一些示例性、非限定性实例包括在美国专利 4,217,438 中公开(名称或分子式(通称或具体名称))的二羟基取代的芳烃, 该专利通过引用结合到本文中来。可由式(II)代表的双酚化合物类型的非排他性具体实例包括: 1,1-双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(在下文称为“双酚 A”或“BPA”)、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)辛烷、1,1-

双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)正丁烷、双(4-羟基苯基)苯基甲烷、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、双(羟基芳基)烷烃如 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环戊烷和双(羟基芳基)环烷烃如 1,1-双(4-羟基苯基)环己烷。

还可使用两种或更多种不同的二羟基化合物或二羟基化合物与乙二醇、羟基或酸封端的聚酯、二元酸或羟基酸形成的共聚物，在这种情况下，碳酸酯共聚物比均聚物更适合使用。还可使用多芳基化合物和聚酯-碳酸酯树脂或它们的共混物。

硅氧烷嵌段

用于制备本发明的支化共聚物的硅氧烷嵌段可表述为双酚硅氧烷。这些双酚硅氧烷可以通过将聚二有机基硅氧烷添加至含链烯基取代基的苯酚中制备，如下反应式所示：



其中 R^1 和 R^2 是各独立为烃基，D 为约 5 至约 20 的整数。在一个实施方案中， R^1 是甲基且 R^2 是甲基或苯基，D 约为 5-15。

制备双酚硅氧烷的方法的主要特性由 Vaughn 在美国专利 3,419,635(1968 年 12 月)中描述。例如，在 Vaughn 专利的实施例 8 中举例说明了所述方法，其中描述了在 90-115℃ 下，在以氯铂酸-乙醇络合物为催化剂存在下，将氢封端聚二甲基硅氧烷添加至烯丙基苯酚中进行反应。

在一个实施方案中，所述聚硅氧烷嵌段由双酚聚硅氧烷制成，

其中 R^1 和 R^2 是甲基, Y 是甲氧基, 与苯酚取代基邻位。它们很容易通过将氢封端聚硅氧烷添加至两摩尔当量的丁子香酚(4-烯丙基-2-甲氧基苯酚)中进行反应制得, 反应最好由铂或其化合物催化。

在上述反应式中的烯丙基苯酚也是众所周知的化合物, Tarbell, Chemical Reviews 27,495ff(1940)对这些化合物连同它们的制备方法一起进行了描述。在一个实施方案中, 所述烯丙基苯酚是丁子香酚(4-烯丙基-2-甲氧基苯酚), 因为它很容易作为合成的或天然产品获得, 同时提供了有利于反应的双酚聚硅氧烷。

所述聚硅氧烷嵌段和任选的盐基阻燃剂的含量足以使组合物获得 4mm 时 UL94 5V 等级。在一个实施方案中, 所述聚硅氧烷嵌段的含量少于 1%重量, 在第二个实施方案中, 所述含量为约 0.25 至 0.75%重量, 基于树脂总重量计算。在第三个实施方案中, 所述含量约为 0.5%重量。

支化剂

本发明的支化共聚物通过在聚合过程中加入支化剂制得。支化剂为本领域技术人员所熟知, 可包括含至少三个官能团的多官能团有机化合物, 其中所述官能团可为羟基、羧基、羧酸酐、羧酰氯及其混合物。

具体的例子包括偏苯三酸、偏苯三酸酐、偏苯三酰氯, 三-对-羟基苯基乙烷(“THPE”)、靛红-二苯酚、三-苯酚 TC(1,3,5-三((对羟基苯基)异丙基)苯、三-苯酚 PA(4(4(1,1-双(对-羟基苯基)-乙基)- α,α -二甲苄基)苯酚、1,3,5-苯三酸和二苯甲酮四甲酸。

所述支化剂的加入量约为 0.05-2.0%重量。

任选的阻燃剂

本发明组合物还可包含非挥发性的硅氧烷阻燃剂盐基阻燃剂, 包括无机质子酸以及至少含有一个碳原子的有机布朗斯台德酸的碱金

属或碱土金属盐。在一个实施方案中，所述盐基阻燃剂是选自二苯砷-3-磺酸钾(KSS)、全氟丁烷-磺酸钾(KPFBS)和含有至少一种前述物质的组合物的磺酸盐。

盐基阻燃剂的用量约占树脂总重量的 0.01%重量至 1.0%重量。在一个实施方案中，所述盐基阻燃剂为 KPFBS，其量约占树脂总重量的 0.05%重量至 0.12%重量。在第二个实施方案中，所述盐基阻燃剂为 KSS，其量约占树脂总重量的 0.35%重量或以下。

任选的添加剂

本发明组合物可包括常用于这类树脂组合物的不同的添加剂。这些添加剂如热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、增塑剂、抗静电剂、脱模剂、补充树脂、发泡剂等。

这些添加剂为塑料配混领域所熟知，可以包括如约 0.01 至约 0.1 重量份的热稳定剂、约 0.01 至约 0.2 重量份的抗氧化剂、约 0.1 至约 0.7 重量份的光稳定剂、约 0.5 至约 3 重量份的增塑剂、约 0.1 至约 3 重量份的抗静电剂和约 0.1 至约 1 重量份的脱模剂。上述添加剂的量基于 100 重量份的树脂组合物计算。

热稳定剂的例子包括亚磷酸三苯酯、亚磷酸三-(2,6-二甲基苯基)酯、亚磷酸三-(2,4-二叔丁基-苯基)酯、亚磷酸三-(混合单-和二-壬基苯基)酯、磷酸二甲基·苯基酯和磷酸三甲酯。抗氧化剂的例子包括 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯和季戊四醇-四-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]。光稳定剂的例子包括 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑和 2-羟基-4-邻-辛氧基-二苯甲酮。增塑剂的例子包括 4,5-环氧-六氢化邻苯二甲苯酯二辛酯、异氰尿酸三(辛氧基羰基乙基酯)、三硬脂酸甘油酯和环氧化大豆油。抗静电剂的例子包括甘油单硬脂酸酯、十八烷基磺酸钠和十二烷基苯基磺酸钠。脱模剂的例子包括季戊四醇四硬脂酸酯、硬脂酸十八烷基酯、蜂蜡、褐煤蜡和石蜡。可以使用上述添加剂的任意

组合。这些添加剂可在混合组份以形成所述组合物的过程中的合适时间混合。

制备

将双酚聚硅氧烷、二羟基化合物如双酚和支化剂转化成本发明的支化聚碳酸酯/硅氧烷嵌段共聚物可通过已知的制备支化聚碳酸酯的方法来进行，该方法如美国专利 3,635,895 和 4,001,184(所述专利通过引用结合到本文中)中所描述。聚碳酸酯端基的所有类型均在本发明的领域内。

在一个实施方案中，所述透明、耐火的聚碳酸酯组合物可通过如下方法合成：将聚硅氧烷、芳族或脂族二羟基化合物、有机溶剂、水、封端剂和叔胺加入到反应容器中；剧烈搅拌所述反应混合物；往溶液中通入碳酰氯鼓泡，同时添加苛性碱水溶液维持 pH 值在约 8 至 11 之间。

当反应结束时，将有机层与水层分离，依次用稀盐酸和去离子水洗涤。通过如蒸汽沉淀或反-溶剂沉淀等方法除去溶剂，然后将聚合物干燥。

本发明的组合物和任选添加剂可使用任何已知的混合方法混合。在一个实施方案中，通过独立的进料系统直接将原料加入融熔混合装置(如挤出机)的进料部分。在融熔混合步骤中，通常将各组份在单螺杆或双螺杆挤出机中融熔捏合，并以小丸粒挤出。

本发明组合物可用于任何需要其透明、耐热、韧性、UV 稳定性和阻燃性的重要特性的应用中。通过挤塑或注塑可制得模塑制品。

实施例

通过以下非限制性实施例对本发明作出进一步举例说明。在所有的实施例中，除非有另外指明，否则所有量均为基于树脂总重量计算的重量百分比。

制备 D10 流体

在该实施例中，制备了聚合度为每摩尔含约 10 个 Me_2SiO 单元的丁子香酚封端的聚甲基硅氧烷流体(以下称为“D10 流体”)。在一个 12L 烧瓶中混合八甲基环四硅氧烷(8.3kg, 28.0 摩尔)、四甲基二硅氧烷(1.7kg, 12.3 摩尔)和 Filtrol 20(172g,1% 重量, 购自 Harshaw/Filtrol Clay Products), 并加热至 45℃ 下反应 2 小时。然后把温度升至 100℃, 快速搅拌 5 小时。使混合物冷却, 然后经 Celite 柱过滤设备过滤。以约 40g/min 的速度往所得粗制产物中加入丁子香酚(3.9kg, 23.6 摩尔)和 Karstedt 的铂催化剂(3.0g, 100ppm Pt)的混合物。采用红外光谱监测, 硅氧烷上氢吸收的消失表明反应结束。通过在 200℃ 和 1.5 托下操作的降膜式蒸发器汽提脱去反应产物中挥发性物质。分离后的聚硅氧烷物质是聚合度约为 10 个硅氧烷单元的淡棕色油状物, 不用进一步提纯直接使用。

树脂 A (不存在聚硅氧烷)

往 100L 带搅拌器的反应器中加入双酚 A(8969g, 39.3 摩尔)和 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷(30g, 0.10mol, 以下称为 THPE), 以及二氯甲烷(40L)、水(23L)、三乙胺(70ml)、葡糖酸钠(17g)和对-枯基苯酚(376g, 4.5%摩尔)。在下一个步骤中, 以 150g/min 的速度加入碳酰氯(4582g, 46.3 摩尔), 同时通过添加 50%苛性碱溶液控制 pH 值在 10.0-10.5。

当反应结束时, 从盐水层中分离出所得到的聚合物溶液, 再用 23L 二氯甲烷稀释, 用稀 HCl 溶液洗涤, 然后用水洗涤至滴定检测出的氯离子的量少于 3ppm。通过蒸汽沉淀分离并干燥得到白色粒状的聚合物。

树脂 B (约存在 1%重量聚硅氧烷)

往 100L 带搅拌器的反应器中加入双酚 A(8969g, 39.3 摩尔)、D10

流体(如上制备, 88g, 0.21 摩尔)和 THPE(30g, 0.10 摩尔), 以及二氯甲烷(40L)、水(23L)、三乙胺(70ml)、葡糖酸钠(17g)和对-枯基苯酚(376g, 4.5%摩尔)。在下一个步骤中, 以 150g/min 的速度加入碳酰氯(4582g, 46.3 摩尔), 同时通过加入 50%苛性碱溶液将 pH 值控制在 10.0-10.5。

当反应结束时, 从盐水层中分离出所得到的聚合物溶液, 再用 23L 二氯甲烷稀释, 用稀 HCl 溶液洗涤, 然后用水洗涤至滴定检测出的氯离子的量少于 3ppm。通过蒸汽沉淀分离并干燥得到白色粒状的聚合物。

树脂 C (约存在 3%重量聚硅氧烷)

往 100L 带搅拌器的反应器中加入双酚 A(8969g, 39.3 摩尔)、D10 流体(如上制备, 254g, 0.63 摩尔)和 THPE(30g, 0.10 摩尔), 以及二氯甲烷(40L)、水(23L)、三乙胺(70ml)、葡糖酸钠(17g)和对-枯基苯酚(376g, 4.5%摩尔)。在下一个步骤中, 以 150g/min 的速度加入碳酰氯(4582g, 46.3 摩尔), 同时通过加入 50%苛性碱溶液将 pH 值控制在 10.0-10.5。

当反应结束时, 从盐水层中分离出所得到的聚合物溶液, 再用 23L 二氯甲烷稀释, 用稀 HCl 溶液洗涤, 然后用水洗涤至滴定检测出的氯离子的量少于 3ppm。通过蒸汽沉淀分离并干燥得到白色粒状的聚合物。

测试树脂 D (约存在 5%重量聚硅氧烷)

往 100L 带搅拌器的反应器中加入双酚 A(8969g, 39.3 摩尔)、D10 流体(如上制备, 440g, 1.05 摩尔)和 THPE(30g, 0.10 摩尔), 以及二氯甲烷(40L)、水(23L)、三乙胺(70ml)、葡糖酸钠(17g)和对-枯基苯酚(376g, 4.5%摩尔)。在下一个步骤中, 以 150g/min 的速度加入碳酰氯(4582g, 46.3 摩尔), 同时通过加入 50%苛性碱溶液将 pH 值控制在

10.0-10.5。

当反应结束时,从盐水层中分离出所得到的聚合物溶液,再用 23L 二氯甲烷稀释,用稀 HCl 溶液洗涤,然后用水洗涤至滴定检测出的氯离子的量少于 3ppm。通过蒸汽沉淀分离并干燥得到白色粒状的聚合物。

测试树脂 E (约存在 0.5%重量聚硅氧烷)

往 100L 带搅拌器的反应器中加入双酚 A(8969g, 39.3mol)、D10 流体(如上制备, 44g, 0.105 摩尔)和 THPE(30g, 0.10 摩尔), 以及二氯甲烷(40L)、水(23L)、三乙胺(70ml)、葡糖酸钠(17g)和对-枯基苯酚(376g, 4.5%摩尔)。在下一个步骤中,以 150g/min 的速度加入碳酰氯(4582g, 46.3 摩尔),同时通过加入 50%苛性碱溶液将 pH 值控制在 10.0-10.5。

当反应结束时,从盐水层中分离出所得到的聚合物溶液,再用 23L 二氯甲烷稀释,用稀 HCl 溶液洗涤,然后用水洗涤至滴定检测出的氯离子的量少于 3ppm。通过蒸汽沉淀分离并干燥得到白色粒状的聚合物。

测试树脂 F (线性共聚物-无支化)

往 100L 带搅拌器的反应器中加入双酚 A(8969g, 39.3mol)和 D10 流体(如上制备, 44g, 0.105 摩尔), 以及二氯甲烷(40L)、水(23L)、三乙胺(70ml)、葡糖酸钠(17g)和对-枯基苯酚(376g, 4.5%摩尔)。在下一个步骤中,以 150g/min 的速度加入碳酰氯(4582g, 46.3 摩尔),同时通过加入 50%苛性碱溶液将 pH 值控制在 10.0-10.5。

当反应结束时,从盐水层中分离出所得到的聚合物溶液,再用 23L 二氯甲烷稀释,用稀 HCl 溶液洗涤,然后用水洗涤至滴定检测出的氯离子的量少于 3ppm。通过蒸汽沉淀分离并干燥得到白色粒状的聚合物。

在各实施例中，将所得树脂配制成以下制剂：100 份树脂、0.08 份全氟丁烷-磺酸钾(KPFBS)、0.05 份环八苯基四硅氧烷和 0.35 份季戊四醇四硬脂酸酯。使用双螺杆挤出机进行配混和造粒。在 235℃ 下干燥粒状树脂 4 小时，然后注塑成用于焰烧测试的 12.7mm×1.27mm×4mm 的条状物。

UL 测试

在 UL 94 V0 焰烧测试中，各样品均以 20mm 高的火焰烧灼 10 秒钟两次。如果符合以下标准，则将耐火热塑性塑料分类在燃烧等级 UL 94 V0：在施加火焰后，一套 5 个样品均能持续燃烧；在对 5 个样品施加 10 次火焰后，燃烧时间总和必须不超过 50 秒，并且没有单个的燃烧时间能超过 10 秒；必须没有样品滴下燃烧颗粒；完全燃烧或余烬燃烧不超过 30 秒。分类在燃烧等级 UL 94 V1 中，燃烧时间必须不超过 30 秒，并且对 5 个样品施加 10 次火焰后，燃烧时间的总和必须不超过 250 秒，余烬燃烧必须从不超过 60 秒。其它标准与上面提到的那些相同。燃烧等级 UL94 V2 的物质完全符合上述 UL 94 V1 等级标准，并发生火焰颗粒滴下。

在 5V 焰烧测试中，对样品施加 5 次持续 5 秒的焰高 127mm、内部蓝色锥形焰高 40mm 的火焰。两次连续的施加火焰相隔 5 秒钟。如果对样品施加最后一次火焰后，其燃烧时间或余烬燃烧的时间没有超过 60 秒，则评价为燃烧等级 UL94 5V。必须不发生燃烧或无燃烧颗粒滴下，也不发生完全燃烧。

4mm 厚燃烧条的 UL-94 测试结果和在各实施例中的制剂如下:

测试树脂	A	B	C	D	E	F	支化% 硅氧烷		V-0	5V
							摩尔	%重量		
实施例 1	50	50	0	0	0	0	0.25	0.5	通过	通过
实施例 2	0	0	0	0	100	0	0.25	0.5	通过	通过
对比实施 例 1	100	0	0	0	0	0	0.25	0	通过	不通过
对比实施 例 2	0	100	0	0	0	0	0.25	1	不通过	通过
对比实施 例 3	0	0	100	0	0	0	0.25	3	不通过	不通过
对比实施 例 4	0	0	0	100	0	0	0.25	5	不通过	不通过
对比实施 例 5	0	0	0	0	0	100	0	0.5	不通过	不通过

由实施例 1 和 2 可见, 即使不含卤代聚碳酸酯和含溴和/或氯阻燃剂, 具有相对低量(约 0.5%重量)的聚硅氧烷的支化聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物提供了优异的阻燃性, 同时保持了透明度。不含硅氧烷或高硅氧烷含量的对比实施例无法通过 UL 5V 测试或 UL V0 测试, 而没有支化的对比实施例无法通过 UL 5V 测试。