



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101362856 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 08

(21) 申请号 200810131298. 4

US 3647747 A, 1972. 03. 07, 实施例 1.

(22) 申请日 2008. 08. 06

JP 特开 2002-294058 A, 2002. 10. 09, 摘要、
权利要求第 1-4 项、实施例 4、说明书第 40, 44 段.

(30) 优先权数据

11/890, 664 2007. 08. 07 US

审查员 姜海燕

(73) 专利权人 拜耳材料科学有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 R·戈尼 P·R·莫里尼

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 白益华

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006. 01)

C08K 5/109 (2006. 01)

B64C 1/14 (2006. 01)

B29C 47/00 (2006. 01)

B29C 45/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 2431960 A, 2007. 05. 09, 摘要、说明书第
16 段.

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

飞机窗

(57) 摘要

本发明揭示了一种飞机窗, 其包括符合 OSU100/100 的最大放热速率和 2 分钟放热要求的透明窗玻璃。该窗玻璃包含 (共) 聚碳酸酯和溴取代的低聚碳酸酯, 其中所述低聚碳酸酯与所述 (共) 聚碳酸酯的重量比为 0. 1112-1。排除在本发明的 (共) 聚碳酸酯树脂范围之外的是相对于共聚碳酸酯的重量含有超过 37% 的 1, 1- 二-(4- 羟基苯基)-3, 3, 5- 三甲基环己烷残基的共聚碳酸酯。

1. 一种飞机窗,其包括符合 OSU 100/100 的最高放热速率和 2 分钟放热要求的透明窗玻璃,该窗玻璃包含聚碳酸酯和溴取代的低聚碳酸酯,其中所述低聚碳酸酯与所述聚碳酸酯的重量比值在 0.1112-1 的范围内,所述聚碳酸酯在其分子结构中包含相对于其重量大于 0% 但不超过 37% 的 1,1-二-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的残基。

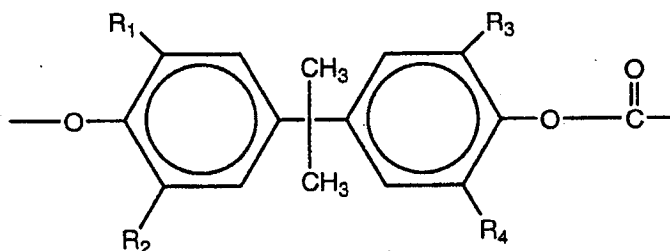
2. 如权利要求 1 所述的窗,其特征在于,所述聚碳酸酯是共聚碳酸酯。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的窗,其特征在于,所述比值为 0.176-0.667。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的窗,其特征在于,所述比值为 0.250-0.538。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的窗,其特征在于,所述比值为 0.351-0.493。

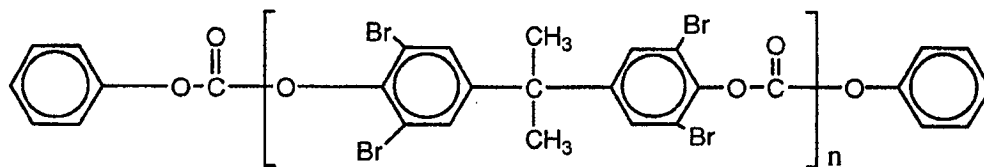
6. 如权利要求 1 或 2 所述的窗,其特征在于,所述低聚碳酸酯的结构符合下式:



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示 H、Br 或 CH_3 , 前提是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 中的至少一个是 Br。

7. 如权利要求 6 所述的窗,其特征在于,所述低聚碳酸酯包括选自下组的端基:苯基、对叔丁基苯基、枯基、壬基苯基和异壬基苯基。

8. 如权利要求 3 所述的窗,其特征在于,所述低聚碳酸酯的结构符合下式:



$n=3-5$

9. 如权利要求 1 或 2 所述的窗,其特征在于,所述窗玻璃是挤出产品。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的窗,其特征在于,所述窗玻璃是注塑产品。

飞机窗

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及飞机窗,特别涉及符合俄亥俄州立大学(The Ohio State University) OSU100/100 测试的耐燃性要求的窗。

[0003] 发明背景

[0004] 现代商用飞机的内部包括若干含有聚合物树脂的部件。在这些部件中,包括形成飞机窗的内部部分的透明的镶嵌窗玻璃(glazing panes)(有时也称为“防尘罩”)。除了它们的光学性质(最大的透光性和最小的浊度值)外,这些窗玻璃的耐燃性需要符合严格的要求。

[0005] 聚碳酸酯树脂是用来制备这类窗玻璃的传统材料,该材料本身不符合对这些部件设定接受标准的放热测试方法(称为 OSU 100/100)所要求的标准。OSU100/100 中的 100/100 是指最大放热速率(Peak Heat Release Rate,下文中称为 PHRR)和 2 分钟放热(2min Heat Release,下文中称为 2MHR)。要成为可接受的材料,这两个参数都要求最多为 100 千瓦/米²。当然,窗玻璃的光学性质包括:总透光率至少为 60%,优选至少为 70%,更优选至少为 80%,浊度值最大为 10%,优选最大为 5%,根据 ASTM E-313 对 2 毫米厚的样品进行测试确定上述值。

[0006] 虽然符合众所周知的 UL-94 标准的阻燃性聚碳酸酯树脂可以购得,但是这些树脂达不到更严格的 OSU 测试的要求。也就是说,在 UL-94 测试情况下评定为优良的树脂不一定符合 OSU PHRR 和 2MHR 测试中列出的要求。例如,Makrolon 6485 聚碳酸酯是在 1.5 毫米厚度以上评定为 V-0、在 3 毫米厚度以上评定为 5VA 的产品,但是仍然不符合 2 毫米厚度时的 OSU 放热测试,因为该树脂的 PHRR 和 2MHR 值分别为 228 千瓦/米²和 190 千瓦/米²。此外,符合 OSU 100/100 要求的树脂不一定需要符合 UL94-V0 的标准。

[0007] 现有技术包括美国专利 6,872,798,该专利中揭示了一种热塑性成形耐火性聚碳酸酯复合材料,该复合材料包括两层或多层,至少一层包括低于 29 的极限氧指数(LOI),至少一层包括高于 29 的 LOI 值。任何已知的阻燃试剂可用于所揭示的复合材料中。

[0008] 美国专利申请 2006-0228558 提到具有由符合俄亥俄州立大学放热测试的 FAA 放热标准的聚碳酸酯制成的透明内层的飞机窗。该层的组成没有描述。

发明内容

[0009] 本发明揭示了一种飞机窗,其包括符合 OSU100/100 的最大放热速率和 2 分钟放热要求的透明窗玻璃。该窗玻璃包含(共)聚碳酸酯和溴取代的低聚碳酸酯,其中所述低聚碳酸酯与所述(共)聚碳酸酯的重量比为 0.1112-1。排除在本发明的(共)聚碳酸酯树脂范围之外的是相对于共聚碳酸酯的重量含有超过 37%的 1,1-二-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷残基的共聚碳酸酯。

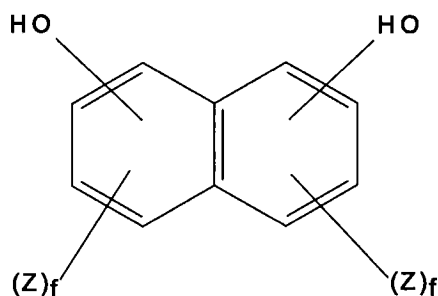
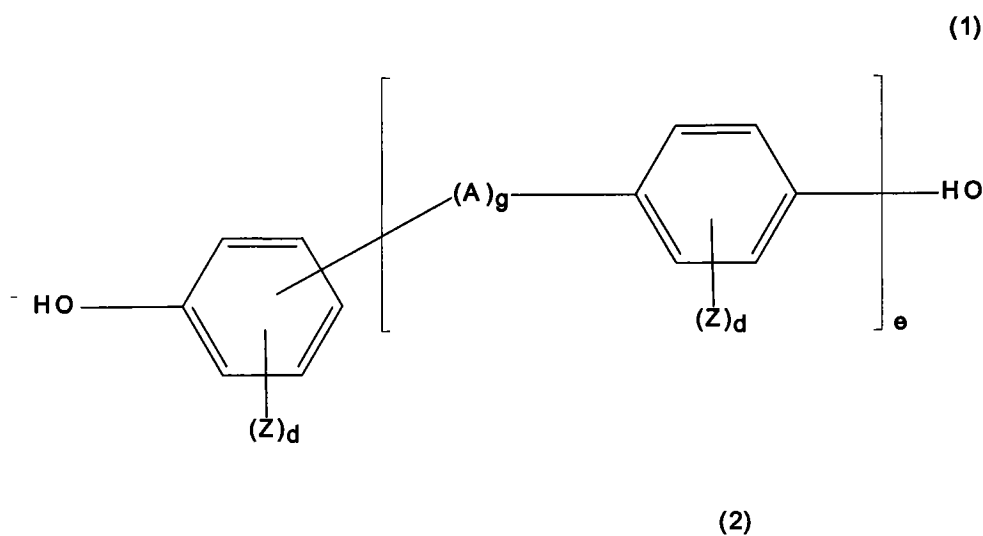
具体实施方式

[0010] 本发明所用的术语“聚碳酸酯”指均聚碳酸酯、共聚碳酸酯(包括聚酯碳酸酯),

排除如下所述的某些共聚碳酸酯。聚碳酸酯是已知的,例如,在美国专利 3,030,331、3,169,121、3,395,119、3,729,447、4,255,556、4,260,731、4,369,303、4,714,746 和 6,306,507 中揭示了它们的结构和制备方法,所有这些专利文献通过参考结合于此。聚碳酸酯的重均分子量通常为 10,000 至 200,000,优选为 20,000 至 80,000,依据 ASTM D-1238,所述聚碳酸酯在 300℃ 的熔体流动速率约为 1-65 克/10 分钟,优选约为 2-35 克/10 分钟。它们例如可通过已知的二相界面法由碳酸衍生物(例如光气)和二羟基化合物通过缩聚反应制得(参见,德国公开说明书 2,063,050、2,063,052、1,570,703、2,211,956、2,211,957 和 2,248,817;法国专利 1,561,518;H. Schnell 的专论“聚碳酸酯的化学和物理 (Chemistry and Physics of Polycarbonates)”, Interscience Publishers, 纽约州,纽约市,1964,所有文献通过参考结合于此)。

[0011] 在本发明中,适用于制备本发明的聚碳酸酯的二羟基化合物符合结构式 (1) 或 (2)。

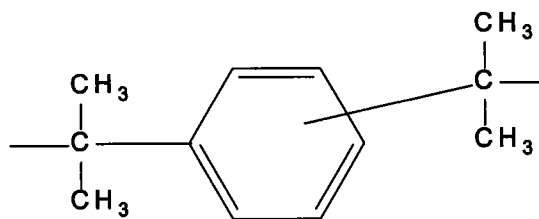
[0012]



[0013] 式中:

[0014] A 表示具有 1-8 个碳原子的亚烷基 (alkylene)、具有 2-8 个碳原子的烷叉基 (alkylidene)、具有 5-15 个碳原子的亚环烷基、具有 5-15 个碳原子的环烷叉基 (cycloalkylidene)、单键、羰基、氧原子、硫原子、-SO- 或 -SO₂ 或符合以下结构式的基,

[0015]



[0016] e 和 g 都表示数字 0-1；

[0017] Z 表示 F、Cl、Br 或 C_1-C_4 烷基，并且如果若干 Z 基是一个芳基的取代基，则它们可相互相同或不同；

[0018] d 表示 0-4 的整数；以及

[0019] f 表示 0-3 的整数。

[0020] 在用于实施本发明的二羟基化合物中有氢醌、间苯二酚、二-(羟基苯基)-烷烃、二-(羟基苯基)-醚、二-(羟基苯基)-酮、二-(羟基苯基)-亚砷、二-(羟基苯基)-硫醚、二-(羟基苯基)-砷和 α ， α' -二-(羟基苯基)-二异丙基苯，以及它们的环上烷基化的化合物。这些和其它合适的芳族二羟基化合物描述在例如美国专利 5,105,004、5,126,428、5,109,076、5,104,723、5,086,157、3,028,356、2,999,835、3,148,172、2,991,273、3,271,367 和 2,999,846 中，所有文献通过参考结合于此。

[0021] 其它合适的双酚的例子是 2,2-二-(4-羟基苯基)-丙烷(双酚 A)、2,4-二-(4-羟基苯基)-2-甲基-丁烷、1,1-二-(4-羟基苯基)-环己烷、 α ， α' -二-(4-羟基苯基)-对-二异丙基苯、2,2-二-(3-甲基-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-二-(3-氯-4-羟基苯基)-丙烷、二-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-甲烷、2,2-二-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-丙烷、二-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-硫醚、二-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-亚砷、二-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-砷、二羟基-二苯甲酮、2,4-二-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-环己烷、 α ， α' -二-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-对-二异丙基苯、1,1-二-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基联苯和 4,4'-磺酰基联苯酚。

[0022] 重要的是，从本发明的(共)聚碳酸酯树脂范围中排除相对于(共)聚碳酸酯树脂的重量含有超过 37%、优选超过 25%、最优选超过 15% 的 1,1-二-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的残基的共聚碳酸酯(术语“残基”是指相关的二羟基化合物除去其羟基上的氢原子后残留的结构)。

[0023] 特别优选的双酚的例子是 2,2-二-(4-羟基苯基)-丙烷、2,2-二-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-丙烷、1,1-二-(4-羟基苯基)-环己烷和 4,4'-二羟基联苯。

[0024] 最优选的双酚是 2,2-二-(4-羟基苯基)-丙烷(双酚 A)。

[0025] 本发明的聚碳酸酯要求其结构单元来自一种或多种芳族二羟基化合物。

[0026] 也可以通过缩合反应结合少量，例如(相对于双酚)为 0.05-2.0 摩尔%的多羟基化合物作为支化剂而使本发明的聚碳酸酯支化。适用于本发明的聚碳酸酯的这类支化剂是已知的，包括通过参考结合于此的美国专利 4,185,009、5,367,044、6,528,612 和 6,613,869 所揭示的支化剂，优选的支化剂包括靛红双甲酚(isatinbiscresol)和 1,1,1-三-(4-羟基苯基)乙烷(THPE)。

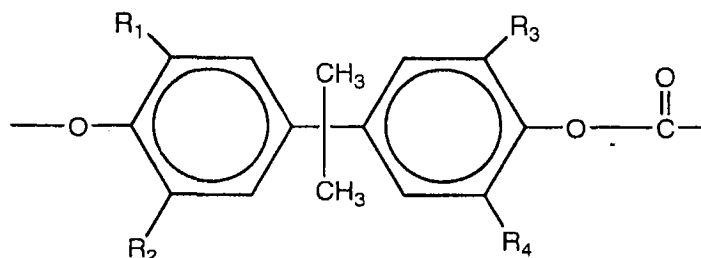
[0027] 此类聚碳酸酯描述在例如德国公开说明书 1,570,533、2,116,974 和 2,113,374；英国专利 885,442 和 1,079,821 以及美国专利 3,544,514 中。以下是可用于此目的的多羟基化合物的一些例子：间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基-苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羟基苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羟基苯基)-乙烷、三-(4-羟基苯基)-苯基甲烷、2,2-双-[4,4-(4,4'-二羟基二苯基)]-环己基-丙烷、2,4-双-(4-羟基-1-异丙叉(isopropylidene))-苯酚、2,6-双-(2'-二羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基-苯酚、2,4-二羟基苯甲酸、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基-苯基)-丙烷和 1,4-双-(4,4'-二羟基三苯基甲基)-苯。其它一些多官能化合物是 2,4-二羟基苯甲酸、均苯三酸、氰尿酸氯和 3,3-双-(4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

[0028] 除了上述的缩聚方法外，其它用于制备本发明聚碳酸酯的方法是均相缩聚反应和酯交换反应。合适的方法揭示在美国专利 3,028,365、2,999,846、3,153,008 和 2,991,273 中，它们均通过参考结合于此。

[0029] 优选的制备聚碳酸酯的方法是界面缩聚法。也可以使用其它合成方法形成本发明的聚碳酸酯，诸如公开在美国专利 3912688 中的方法，其通过参考结合于此。合适的聚碳酸酯树脂可从市场上购得，例如以 Makrolon 商品名从宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科学有限公司 (Bayer MaterialScienceLLC of Pittsburgh, Pennsylvania) 购得。

[0030] 适用于本发明的阻燃剂是溴取代的低聚碳酸酯。特别合适的是分子结构中含有至少一些符合以下结构式的单元的低聚碳酸酯：

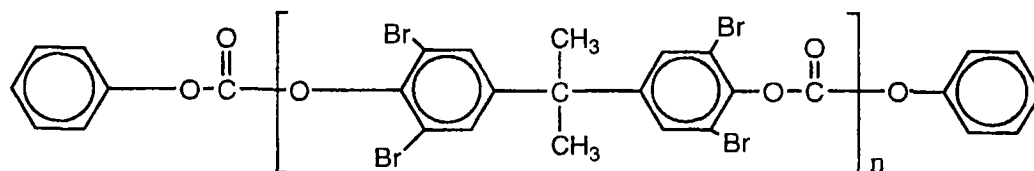
[0031]



[0032] 式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立的表示 H、Br 或 CH_3 ，前提是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 中的至少一个表示 Br。优选的低聚碳酸酯包括作为端基的至少一个选自下组的基团：苯基、对叔丁基苯基、枯基、壬基苯基和异壬基苯基。

[0033] 最合适的是相对于低聚碳酸酯的重量溴含量大于 40%、优选 50-55% 的符合以下结构式的低聚碳酸酯：

[0034]



$n=3-5$

[0035] 包含的溴取代的低聚碳酸酯的重量与（共）聚碳酸酯的重量的比值为 0.1112-1，

优选为 0.176-0.667,更优选为 0.250-0.538,最优选为 0.351-0.493。

[0036] 本发明的组合物还含有一种或多种常规的功能添加剂,例如抗静电剂、抗氧化剂、其它阻燃剂、润滑剂、脱模剂、着色剂、荧光增白剂和紫外稳定剂。合适的紫外吸收剂包括羟基二苯甲酮、羟基苯并三唑、羟基苯并三嗪、氰基丙烯酸酯、草酰替苯胺和苯并噁嗪酮。合适的稳定剂包括碳二亚胺,例如二-(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺和聚碳二亚胺;位阻胺光稳定剂;位阻酚(例如 Irganox1076 (CAS 号 2082-79-3)、Irganox 1010 (CAS 号 6683-19-8);亚磷酸盐(例如 Irgafos168, CAS 号 31570-04-4;Sandostab P-EPQ, CAS 号 119345-01-6; Ultrinox 626, CAS 号 26741-53-7; Ultrinox 641, CAS 号 161717-32-4; Doverphos S-9228, CAS 号 154862-43-8),三苯膦和亚磷酸。合适的水解稳定剂包括环氧化物,例如 Joncryl ADR-4368-F、Joncryl ADR-4368-S、Joncryl ADR-4368-L、脂环族环氧树脂 ERL-4221 (CAS 号 2386-87-0)。合适的其它阻燃剂包括磷化合物,例如磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸二苯基甲苯酯、磷酸二苯基辛基酯、磷酸二苯基-2-乙基甲苯酯、磷酸三(异丙基苯基)酯、甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二苯酯、苯基膦酸二乙酯、三苯基氧化膦、三甲苯基氧化膦和卤代化合物。

[0037] 这类稳定添加剂是本领域中已知的,在标准参考书如“塑料添加剂手册 (Plastics Additives Handbook) (第 5 版,由 H. Zweifel 编辑,汉森出版社 (Hanser Publishers))”中进行了揭示,该参考文献的内容通过参考结合与此。添加剂可以有效的量使用,优选相对于聚碳酸酯的总重量为 0.01%至总共约 30%。

[0038] 本发明的模塑组合物适用于通过任何热塑方法制备飞机窗的透明窗玻璃(“防尘罩”),热塑方法包括注塑和挤出。

[0039] 放热的标准测试方法是 FAR 25.853,附录 F,第 IV 部分 (FAR 25.853, Appendix F, Part IV) 所述的俄亥俄州立大学放热测试。OSU100/100 中的 100/100 指最大放热速率(在下文中称为 PHRR)和 2 分钟放热(下文中称为 2MHR)。要成为可接受的材料,所检测材料的这两个参数都必需最多为 100 千瓦/米²。

[0040] 实施例

[0041] 按照常规制备以下所述的组合物,并进行测试。

[0042] 用于制备组合物的物质是:

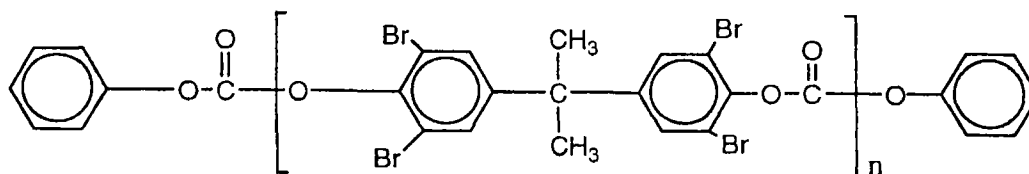
[0043] PC-A:Makrolon 1239,一种基于双酚 A 的支化均聚碳酸酯,其重均分子量为 33000-36500,熔体流动指数为 3.5 克/10 分钟,是来自拜尔材料科学有限公司的产品(所述流体流动指数的数值依据 ASTM D-1238 在 300°C 和 1.2 千克负载下测得)。

[0044] PC-B:Makrolon 2808,一种基于双酚 A 的线型均聚碳酸酯,其重均分子量为 27500-29500,熔体流动指数为 10 克/10 分钟,是来自拜尔材料科学有限公司的产品。

[0045] PC-C:Makrolon 3208,一种基于双酚 A 的线型均聚碳酸酯,其重均分子量为 32000-34000,熔体流动指数为 4.5 克/10 分钟,是来自拜尔材料科学有限公司的产品。

[0046] BOC:符合以下结构式的基于双酚 A 的四溴代低聚碳酸酯:

[0047]



$n=3-5$

[0048] 是克马图公司 (Chemtura Corporation) 的产品。

[0049] 用于下文所述的几种组合物中的以下材料在本发明的热塑性聚碳酸酯模塑组合物中的作用是已知的。在本发明中,不使用这些材料,单独使用这些材料或将这些材料与其它材料组合使用据信是非常重要的。

[0050] 盐:碱金属磺酸盐。

[0051] UVA:常规紫外吸收剂。

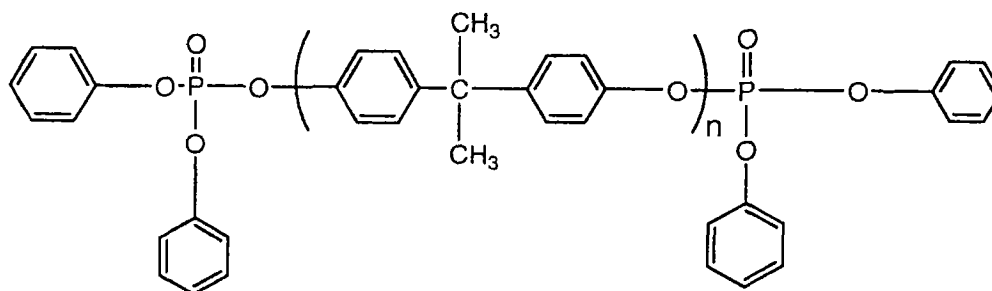
[0052] PBT:聚对苯二甲酸丁二酯。

[0053] MRA:脱模剂。

[0054] THS:热稳定剂。

[0055] 各对比例含有 PC 和本发明范围之外的阻燃剂。术语 PFR 指符合以下结构式的磷酸酯阻燃剂:

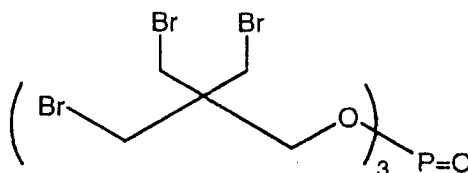
[0056]



[0057] 其中 n 是 1-5,

[0058] BFR 指符合以下结构式的溴取代的磷酸酯 (三 (3-溴-2,2(溴乙基)丙基)磷酸酯):

[0059]



[0060] 表 1 所示的实施例 1、2 和 5 的聚碳酸酯 (PC) 是 PC-A。实施例 3 和 4 的聚碳酸酯树脂分别是 PC-C 和 PC-B。

[0061] 表 1

[0062]

实施例	组合物	PHRR	2MHR	BOC/PC 重量比
1	PC-A+20% BOC	80	44.8	0.25
2	PC-A+30% BOC	62	27.9	0.429
3	PC-C+30% BOC	83.0	46.3	0.429
4	PC-B+30% BOC	72.0	35.7	0.429
5	PC-A+10% BOC	86.9	111.4	0.1111

[0063] 表 1 所示的实施例 1、2、3 和 4 的组合物是本发明的代表。其中低聚碳酸酯与（共）聚碳酸酯的重量比在本发明范围之外的实施例 5 不符合 2MHR 相关的耐燃性要求，因此不适合制造本发明的窗。

[0064] 表 2 所示的实施例 6-12 的组合物含有支化的 PC 和 BOC，它们的重量比如表中所示。这些组合物还含有上述常规添加剂。

[0065] 表 2

[0066]

实施例	6	7	8	9	10	11	12
盐	0.27	—	—	—	—	—	—
UVA	—	0.25	1.0	—	—	—	—
MRA	—	0.23	—	—	—	—	—
PFR	—	0.1	—	—	—	—	—
PBT	—	—	—	20.0	2.0	—	—
BFR	—	—	—	—	—	5.0	5.0
PHRR	91	97	83.5	86	68	97	61
2MHR	67.5	22.7	46.5	69.5	40.1	39	34.8
BOC/PC 重量比	0.1114	0.1118	0.435	0.143	0.441	0.118	0.269

[0067] 本发明范围之外的组合物 13-15（表 3）包括支化聚碳酸酯和所示量的磷酸酯阻燃剂（实施例 13 和 14）或本发明范围之外的溴取代的磷酸酯阻燃剂（实施例 15）。这些组合物不符合 OSU100/100 的要求，因此不适合制备本发明的窗。

[0068] 表 3

[0069]

实施例	13	14	15
PFR	10	15	10
BFR	—	—	5
PHRR	105	110	107
2MHR	66	59.8	52.2
BOC/PC 重量比	0	0	0

[0070] 表 4 所示的实施例 16-18 的组合物是基于支化聚碳酸酯, 含有以比例表示的量的本发明的溴取代的低聚碳酸酯 (BOC)。这些组合物符合 OSU100/100 的严格要求, 因此适合制备本发明的窗。

[0071] 表 4

[0072]

实施例	16	17	18
盐	0.07	0.07	0.07
PFR	10.0	10.0	—
BFR	—	—	10.0
PHRR	77	66	88
2MHR	36.1	34	68.7
BOC/PC 重量比	0.125	0.286	0.500

[0073] 表 5 所示的实施例 19-21 的组合物含有双酚 A 和 1,1-二-(4-羟基-苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的共聚碳酸酯 (1,1-二-(4-羟基-苯基)-3,3,5-三甲基环己烷在共聚碳酸酯中的量相对于共聚碳酸酯的重量为 42%), 以及以比例表示的量的溴取代的低聚碳酸酯 (BOC)。这些组合物不符合 OSU100/100 的要求, 因此不适合制备本发明的窗。

[0074] 表 5

[0075]

实施例	19	20	21
PHRR	159	112	112

2MHR	115.6	98.2	94.4
BOC/PC 重量比	0.111	0.250	0.429

[0076] 表 6 所示的实施例 24-26 的组合物含有双酚 A 与 30 摩尔% 4,4'-二羟基联苯的共聚碳酸酯(该百分含量是以芳族二羟基化合物的总摩尔数为基准计),以及以比例表示的量的溴取代的低聚碳酸酯(BOC)。在实施例 22 和 23 中,这些比例在本发明保护的范围内,这些组合物不符合 OSU100/100 的要求,因此不适合制备本发明的窗。实施例 24 表示依据本发明的可接受的材料。

[0077] 表 6

[0078]

实施例	22	23	24
UVA	—	0.1	0.1
THS	—	0.05	0.05
PHRR	103	108	86
2MHR	47.5	9	43
BOC/PC 重量比	0.111	0.083	0.145

[0079] 虽然在前文中为了说明起见对本发明进行了详细的描述,但应理解,这些详细描述仅仅是为了说明,在不偏离本发明的精神和范围的情况下本领域技术人员可对其进行修改,本发明仅由权利要求书限定。