

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00814848.1

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1322033C

[22] 申请日 2000.10.23 [21] 申请号 00814848.1

[30] 优先权

[32] 1999.11.3 [33] DE [31] 19952851.9

[86] 国际申请 PCT/EP2000/010400 2000.10.23

[87] 国际公布 WO2001/032754 德 2001.5.10

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.25

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

共同专利权人 拜尔安特卫普有限公司

[72] 发明人 M·贝蒂格尔 S·屈林

F·布鲁因塞尔斯 D·范梅尔文尼

R·德克莱因

[56] 参考文献

EP380002 1990.8.1

EP359953 1990.3.28

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 邵红

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

聚碳酸酯基材

[57] 摘要

本发明涉及基于 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷制备的聚碳酸酯基材及其在具有特别高纯度和非常高表面光泽度的模制品生产中的用途。本发明还涉及可以从本发明的聚碳酸酯基材生产的模制品。

1. 由基于 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷制备的、在 200 微米挤出薄膜中测量的缺陷数小于 $300 \text{ 个}/\text{m}^2$ 的聚碳酸酯基材,其平均分子量为 25,000-400,000,是通过相界面法制备的,其中在氢氧化钠溶液和有机溶剂的存在下,使 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷以其碱金属盐形式与光气在非均相中反应,其中

a) 原料中金属 Fe、Cr、Ni、Zn、Ca、Mg、Al 或它们的同系物含量低,

b) 分离出有机溶剂,

c) 对所得的聚碳酸酯进行后处理,

d) 分离在反应过程中产生的水相,所分离的有机聚碳酸酯相用水溶液洗涤,并且

e) 从洗液中分离出洗涤过的有机聚碳酸酯相。

2. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯基材,其中在 200 微米挤出薄膜中测量的缺陷数小于 $250 \text{ 个}/\text{m}^2$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯基材用于生产聚碳酸酯模制品的用途。

4. 一种制备具有少量缺陷的聚碳酸酯模制品的方法,其特征在于使用根据权利要求 1 或 2 的聚碳酸酯基材作为原料基材。

5. 由根据权利要求 1 或 2 的基于 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的、在 200 微米的挤出薄膜上测量的缺陷数小于 $300 \text{ 个}/\text{m}^2$ 的聚碳酸酯制备的模制品。

6. 根据权利要求 5 的模制品,其模糊度小于 0.5%。

7. 由根据权利要求 1 或 2 的基于 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的、在 200 微米的挤出薄膜上测量的缺陷数小于 $300 \text{ 个}/\text{m}^2$ 并且模糊度小于 0.5%的聚碳酸酯生产的薄盘。

8. 由根据权利要求 1 或 2 的基于 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的、在 200 微米的挤出薄膜上测量的缺陷数小于 $300 \text{ 个}/\text{m}^2$ 并且模糊度小于 0.5%的聚碳酸酯生产的板材。

聚碳酸酯基材

本发明涉及基于 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷制备的聚碳酸酯基材及其用于制备具有特别高纯度和特别高表面光泽的模制品的用途以及可由该聚碳酸酯基材制得的模制品。

对于一些模制品需要高纯度的聚碳酸酯，如机动车的窗玻璃和机动车反光镜的散射玻璃，其中模制件无缺陷的高透光是特别重要的。

聚碳酸酯通过所谓的相界法制备，对此，二羟基二芳基烷烃以其碱金属盐的形式，在无机碱如氢氧化钠溶液和产物聚碳酸酯可较好溶解的有机溶剂的存在下，在非均相中与光气反应。在反应过程中，水相分布在有机相内，在反应后，有机含聚碳酸酯相用含水液体洗涤，其中尤其应除去电解质，然后分离洗液。

日本专利申请 JP-A-07 19 67 83 描述了一种制备聚碳酸酯的方法，其中，为了产生有利的颜色特性，在所用的氢氧化钠溶液中铁的浓度应小于 2 ppm。

本发明的目的是提供一种用于制备纯聚碳酸酯基材的供选择的改进的方法，并且提供具有特别高纯度的聚碳酸酯模制品。

现已令人惊奇地发现，由基于 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷经过特殊方法制备的具有平均分子量为 25.000-400.000 的聚碳酸酯基材制备的聚碳酸酯模制品具有特别高的表面光泽和纯度。

因此，本发明提供基于 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷制备的聚碳酸酯基材，其具有在 200 μ m 的挤出箔上测得的每平方米小于 250，特别是小于 150 个缺陷。

本发明另外提供基于聚碳酸酯基材的模制品和箔，特别是机动车的窗玻璃和汽车反光镜的散射玻璃，其基于 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷制备且具有在 200 μ m 的挤出箔上测得每平方米小于 250，特别是小于 150 个缺陷。

当按一种特殊方法进行时将得到本发明的聚碳酸酯基材。

所以，本申请提供了一种通过相界法制备聚碳酸酯的方法，其中，在氢氧化钠溶液和有机溶剂的存在下，二羟基二芳基烷烃以其碱金属盐形式在非均相中与光气反应，其特征在于：

- a) 这些原料的金属 Fe、Cr、Ni、Zn、Ca、Mg、Al 或其化学同系物含量低
- b) 有机溶剂被分离出去
- c) 对所获得的聚碳酸酯进行后处理

在本发明的范围内，所述金属及其化学同系物含量低是指在原料中含有的总金属，尤其是上面所列出的金属及同系物优选不大于 2 ppm，更优选不大于 1 ppm，特别优选不大于 0.5 ppm，非常特别优选不大于 0.2 ppm。这些极限值不适用于碱金属。

原料氢氧化钠溶液优选含有低含量的所述金属。特别地，对于 100 重量%的 NaOH 含量，氢氧化钠溶液应该含有不大于 1 ppm，优选的是不大于 0.5 ppm，更优选的是不大于 0.3 ppm 的碱土金属及其同系物。特别地，对于 100 重量%的 NaOH 含量，原料氢氧化钠溶液应该含有不大于 1 ppm、优选的是不大于 0.5 ppm，更优选的是不大于 0.1 ppm 的铁。

在本发明方法中优选使用 20 - 55 重量%浓度，特别优选的是 30 - 50 重量%浓度的氢氧化钠溶液。

具有上述极限值的氢氧化钠溶液可由文献中已知的薄膜法获得。

在一种优选的实施方案中，除了氢氧化钠溶液以外，原料双酚，特别是双酚和水，非常特别优选的是双酚、水和有机溶剂的金属含量低，特别是 Fe、Cr、Ni、Zn、Ca、Mg、Al 的含量低。

还包括其中双酚钠(溶液)事先由氢氧化钠溶液与双酚(或多种双酚)制备的实施方案。

在一种优选的变体中，通过蒸馏溶剂、结晶双酚、优选的是结晶或蒸馏双酚数次并使用 VE 质量的水，以获得这些金属含量低的原料。

VE-水优选的是除去盐分、脱气和/或脱硅。使用例如电导率(来自仍然在水中痕量存在的盐的无机物的总参数)作为质量标准判据，其中，在根据本发明的方法中，VE-水的特征在于电导率为 0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (DIN 38404 C 8)， SiO_2 浓度为 0.02 mg/kg (VGB 3.3.1.1)，或者它们各自的值更低。

在 VE-水中溶解氧的浓度有利的是小于 1 ppm，优选的是小于 100 ppb。

在另一种优选的实施方案中，在反应开始前，在原料组中，至少

把氢氧化钠溶液，优选的是还有双酚，特别优选的是氢氧化钠、双酚和水，最优选的是氢氧化钠溶液、双酚、水和有机溶剂过滤至少一次，优选的是两次，特别优选的是三次逐步过滤。

本发明还提供一种通过相界面法制备聚碳酸酯的方法，其中，在氢氧化钠溶液和有机溶剂的存在下，二羟基二芳基烷烃以其碱金属盐形式与光气在非均相中反应，该方法特征在于：

a) 原料中金属 Fe、Cr、Ni、Zn、Ca、Mg、Al 或它们的同系物含量低

b) 分离出有机溶剂，且

c) 对所得的聚碳酸酯进行后处理

d) 分离在反应过程中产生的水相，所分离的有机聚碳酸酯相用水溶液洗涤，并且

e) 洗涤过的并从洗液中分离出的有机聚碳酸酯相任选在过滤后加热，并且热过滤至少一次；

在一种优选的实施方案中，在工艺步骤 d) 中，反应混合物在反应后直接过滤和/或过滤所获得并分离的有机聚碳酸酯相和/或过滤在工艺步骤 e) 中分离的有机聚碳酸酯相。

优选的是进行这些过滤过程的至少两个，特别是进行所有三个过滤过程。

在一种优选的变体中，特别是在热过滤的情况下，至少过滤混合物一次，优选的是两次，特别优选的是至少 3 次，特别是逐步进行。在逐步过滤的情况下，先使用较粗的过滤器，然后换成较细的过滤器。在步骤 (d) 中的两相介质的过滤过程优选使用较粗过滤器过滤。

在工艺步骤 e) 中，使用具有较小孔径的过滤器进行热过滤。在这种情况下，重要的是聚碳酸酯相以尽可能均匀的溶液存在。这可以通过加热一般仍然含有残余的水性洗液的有机聚碳酸酯相来完成。对此该洗液被溶解并形成澄清的溶液。之前溶解的杂质，特别是溶解的碱金属盐沉淀出来并被过滤掉。

为了获得均匀的溶液，除了上述方法以外，可以使用众所周知的冻结法。

为了进行根据本发明的过滤，可以使用薄膜过滤器和烧结金属过滤器或者袋滤器作为过滤器。过滤器的孔隙尺寸一般为 0.01 - 5 微

米, 优选的是 0.02 - 1.5 微米, 更优选的是约 0.05 - 1.0 微米。这些类型的过滤器是可以从市场上购得的, 例如从 Pall GmbH, D-63363 Dreieich, 和 Krebsböge GmbH, D-42477 Radevormwald (SIKA-R CU1AS 型) 购得。

通过根据本发明方法的联合, 获得了明显改善的过滤器寿命。

其它工艺步骤的进行一般是众所周知的。因此, 在反应过程中, 将含水相在有机相中乳化。从而产生不同尺寸的液滴。在反应后, 有机含聚碳酸酯相通常用含水液体洗涤数次, 并且在每次洗涤后尽可能与含水相分离。洗涤优选的是用具有非常低金属含量的非常细过滤的水进行。聚合物溶液在洗涤并与洗液分离后通常是浑浊的。作为洗液使用含水液体除去催化剂, 用稀无机酸如 HCl 或 H_3PO_4 , 以及完全去离子水用于进一步提纯。洗液中 HCl 或 H_3PO_4 的浓度例如可以为 0.5 - 1.0 重量%。有机相例如且优选的是洗涤 5 次。

原则上已知的分液漏斗、相分离器、离心机或聚结器或者这些装置的组合可以用作相分离装置, 以便使洗液与有机相分离。

蒸发出溶剂, 以获得高纯聚碳酸酯。蒸发可以在数个蒸发阶段进行。根据本发明的另一种优选的实施方案, 溶剂或部分溶剂可以通过喷雾干燥去除, 从而获得粉末状高纯聚碳酸酯。同样可以应用从有机溶液中通过沉淀得到高纯聚碳酸酯, 然后干燥滤出的沉淀。例如挤出是蒸发残余溶剂的合适的方法。挤出-蒸发工艺是另一种方法。

作为双酚可使用 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷及 2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷(BPA/双酚-A)任选其混合物, 其中 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷总是以大于 0.1 摩尔%的量存在。优选 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的浓度为 10-100 摩尔%。本发明所用双酚与碳酸化合物, 特别是光气反应。

聚酯碳酸酯通过已经叙述的双酚、至少一种芳香族二羧酸和任选二氧化碳的反应获得。合适的芳香族二羧酸是例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、3,3'-或 4,4'-联苯二甲酸和二苯甲酮二甲酸。

在该方法中使用的惰性有机溶剂是例如二氯甲烷、各种二氯乙烷和氯丙烷化合物、氯苯和氯甲苯。优选的是使用二氯甲烷以及二氯甲烷与氯苯的混合物。

反应被催化剂如叔胺、N-烷基吡啶或脲盐加速。优选的是使用三

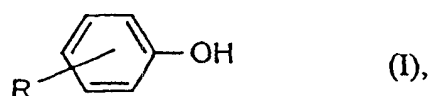
丁胺、三乙胺和 N-乙基哌啶。可以使用单官能团酚如苯酚、枯基酚、对叔丁基苯酚或 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚作为链终结剂和分子量调节剂。靛红-双甲酚例如可以用作支化剂。

为了制备高纯聚碳酸酯，把双酚溶解在碱性水相中，优选的是氢氧化钠溶液中。将任选用于制备共聚碳酸酯需要的链终止剂溶解在碱性水相中或者同样加入到惰性有机相中，加入量为每摩尔双酚 1.0 - 20.0 摩尔%。然后将光气通入含有其余反应成分的混合器中，并进行聚合。

任选地使用的链终止剂是单酚或单羧酸。合适的单酚是苯酚本身、烷基酚如甲酚、对叔丁基苯酚、对枯基苯酚、对正辛基苯酚、对异辛基苯酚、对正壬基苯酚和对异壬基苯酚、卤代酚如对氯苯酚、2,4-二氯苯酚、对溴苯酚和 2,4,6-三溴苯酚及其混合物。

合适的单羧酸是苯甲酸、烷基苯甲酸和卤代苯甲酸。

优选的链终止剂是分子式 (I) 的酚



其中：

R 是氢、叔丁基或支化或未支化的 C₈-和/或 C₉-烷基。

优选的链终止剂是苯酚和对叔丁基苯酚。

相对于每一种情况下所用的二酚的摩尔数，所用的链终止剂的量为 0.1 摩尔% - 5 摩尔%。链终止剂的加入可在光气化作用之前、期间或之后进行。

任选地，还可以向反应中加入支化剂。优选的支化剂是由聚碳酸酯化学已知的三官能团或多于三官能团的化合物，特别是具有三个或三个以上的酚 OH 的化合物。

支化剂还例如且优选的是间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羟苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羟苯基)-乙烷、三-(4-羟苯基)-苯甲烷、2,2-双-[4,4-双-(4-羟苯基)-环己基]-丙烷、2,4-双-(4-羟苯基-异丙基)-苯酚、2,6-双-(2-羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-

羟苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)-丙烷、六-(4-(4-羟苯基-异丙基)-苯基)-邻对苯二甲酸酯 (Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-orthoterephthalsäureester)、四-(4-羟苯基)-甲烷、四-(4-(4-羟苯基-异丙基)-苯氧基)-甲烷和 1,4-双-(4',4''-二羟基三苯基)-甲基)-苯以及 2,4-二羟基苯甲酸、苯均三酸、氰尿酸氯和 3,3-双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

同样对于每次所用的双酚的摩尔数，任选使用的支化剂的量为 0.05 摩尔% - 2 摩尔%。

支化剂可以事先与双酚和链终止剂一起加入碱性水相中，或者溶解在有机溶剂中于光气化作用之前加入。

在聚碳酸酯中的一些碳酸酯基团，最多 80 摩尔%，优选的是 20 - 50 摩尔%，可以被芳香族二羧酸酯基取代。

根据本发明的聚碳酸酯是均聚碳酸酯或共聚碳酸酯或者它们的混合物。根据本发明的聚碳酸酯可以是芳香族聚酯碳酸酯或在具有芳香族聚酯碳酸酯的混合物中存在的聚碳酸酯。聚碳酸酯的概念表示可以由根据本发明的方法获得的聚碳酸酯基材。

该聚碳酸酯的平均分子量 M_w (通过在二氯甲烷中以每 100 毫升二氯甲烷含 0.5 克聚碳酸酯的浓度在 25°C 测量相对粘度而确定) 为 12,000 - 400,000，优选的是 23,000 - 80,000，特别是 24,000 - 40,000。

由根据本发明的高纯聚碳酸酯基材制造的根据本发明的模制品特别是机动车辆的窗玻璃和用于汽车反射镜的散射玻璃，其中在模制品中无缺陷的高透光是特别重要的。这些模制品使用根据本发明的具有合适分子量的聚碳酸酯通过注塑成型、挤出和挤出吹塑法制备。

本发明的模制品和箔由于在薄膜激光扫描试验中具有特别低的缺陷率和具有混浊度小于 0.5%，尤其是小于 0.4% 的特别低的混浊度而出众。在 200 微米的挤出薄膜上测量，本发明的模制品具有每平方米的缺陷数小于 300，尤其是小于 250，优选的是小于 150 个缺陷。

使用下列实施例来解释本发明，但本发明不限于这些实施例。

实施例

为了制备聚碳酸酯将 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3-二甲基-5-甲基环己烷(在溶解前在搅拌反应釜中通过 5 次抽真空和通氮气排除氧气)和氢氧化钠溶液在排除氧的条件下溶解并将其与 BPA 在氢氧化钠中的溶液在排除氧的条件下混合(将融态的 BPA 连续地与氢氧化钠的溶液混合),以制备含水双酚钠/1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3-二甲基-5-甲基环己烷的二钠盐溶液(57 Mol-% : 43 Mol-%)。所用氢氧化钠溶液具有不同浓度和纯度(见表 1),其中为溶解双酚,将原始氢氧化钠溶液再稀释到 6.5%的氢氧化钠溶液。此时将该双酚钠溶液经过一 0.6 μm 的过滤器过滤并加到聚碳酸酯反应中。反应后将该反应液经过一 1.0 μm 的袋滤器过滤并加入洗液,此时用 0.6%的盐酸洗涤,然后再用过滤的 VE-水洗涤 5 次。将有机溶液与水相分开并在将有机溶液加热到 55 °C 后,先用 0.6 μm 的过滤器,然后用 0.2 μm 的过滤器过滤。分离后得到聚-1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3-二甲基-5-甲基环己烷-共-2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷碳酸酯。该得到的聚碳酸酯的平均分子量 Mw 为 31,000。

表 1

氢氧化钠溶液质量			
	1	2	3
% NaOH	50	50	32
Fe (ppm)	0.7	0.46	0.02
Ca (ppm)	2.0	0.4	< 0.1
Mg (ppm)	0.5	0.2	< 0.1
Ni (ppm)	0.2	0.2	< 0.01
Cr (ppm)	0.4	0.25	< 0.01
Zn (ppm)	0.1	0.05	0.06
总量 (ppm)	3.9	1.56	< 0.3

在 100% NaOH 中的浓度	1	2	3
Fe (ppm)	1.4	0.9	0.06
Ca (ppm)	4.0	0.8	< 0.3
Mg (ppm)	1.0	0.4	< 0.3

Ni (ppm)	0.4	0.4	< 0.03
Cr (ppm)	0.8	0.5	< 0.03
Zn (ppm)	0.2	0.1	0.19
总量 (ppm)	7.8	3.1	< 0.9

在各种情况下不同过滤器位置的过滤器寿命:

表 2

过滤器寿命	制备氢氧化钠的实验编号		
	1	2	3
反应前 0.6 μa -过滤器	12 h	10 d	30 d
反应后 1.0 μa -过滤器	24 h	30 d	>60 d
终滤器 1=0.6 μa -过滤器 终滤器 2=0.2 μa -过滤器	12 h	3 d	21 d

由实验 1 - 3 用氢氧化钠制备的聚碳酸酯挤出薄膜, 这些薄膜使用已知方法进行薄膜激光扫描测试。所挤出的薄膜为 200 微米厚, 60 毫米宽。用 He/Ne 激光器 (“光斑直径” 为 0.1 毫米) 以 5000 Hz 的扫描频率在宽度上扫描该薄膜, 并且使用长度方向上为 5m/s 的传送速度。使用光电倍增管检测引起所发射激光散射的所有缺陷 (0.10 毫米直径以上) 并使用软件计数。每千克聚碳酸酯或每平方米薄膜的光学缺陷数为这些薄膜的表面质量和 PC 的纯度的量度。

用激光扫描器对挤出薄膜进行分析				
		用氢氧化钠溶液制备 PC 的实验编号		
		1	2	3
#每平方米表面				
0.10 - 0.30 mm		194	99	53
> 0.30 mm		216	128	72
总数		410	227	125

用由实验 1-3 用氢氧化钠溶液制得的聚碳酸酯制备用于汽车玻璃

和汽车前灯的实心板材。由实验 3 用氢氧化钠溶液制得的聚碳酸酯具有较少的闪光部分和较高的发光效率。

由不同质量的聚碳酸酯生产彩色样品板。根据 ASTM D1003, 彩色样品板具有不同的模糊度, 其中, 由实验 3 用氢氧化钠溶液制备的聚碳酸酯生产的彩色样品板(4 毫米厚)具有 0.4%的特别低的模糊度, 在用作窗玻璃/散射玻璃时, 这导致更少地漫散射光。