

## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101456830 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 13

(21) 申请号 200810185913. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 04. 07

C07C 309/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 303/32 (2006. 01)

60/562, 010 2004. 04. 13 US

C07F 9/54 (2006. 01)

10/966, 774 2004. 10. 15 US

(62) 分案原申请数据

(56) 对比文件

200580012095. 8 2005. 04. 07

US 6592988 B1, 2003. 07. 15, 全文.

(73) 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限  
公司

审查员 刘彦明

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 T·L·霍克斯 C·A·里德斯  
R·D·范德格拉佩(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 吴培善

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 1 页

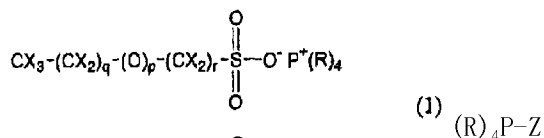
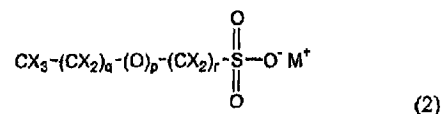
(54) 发明名称

一种抗静电剂的制备方法

(57) 摘要

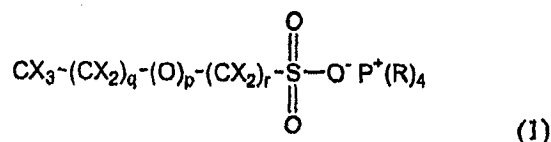
一种制备通式 (1) 的磺酸磷盐的方法: 其中各 X 独立为卤素或氢, 前提是卤素与氢的摩尔比大于约 0.90; p 是 0 或 1, q 和 r 是 0- 约 7 的整数, 前提是 q+r 小于 8, 且如果 p 不是 0, 则 r 大于 0; 各 R 是含有 1- 约 18 个碳原子的相同或不同的烃基, 所述方法包括在水介质中使通式 (2) 的化合物: 其中 M 是 Li 或 Na, X、q、p 和 r 如上定义, 与化学计算过量的通式 (3) 化合物混合: 其中 Z 是卤素, R 定义如上; 和从所述介质分离式 (1) 产

物。

(R)<sub>4</sub>P-Z

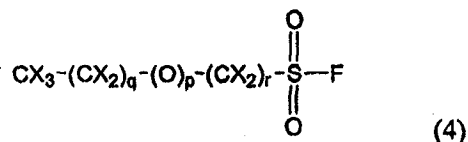
(3)。

1. 一种制备通式 (1) 的磺酸磷盐的方法：



其中各 X 独立为卤素或氢, 前提是卤素与氢的摩尔比大于 0.90 ; p 是 0 或 1, q 和 r 是 0-7 的整数, 前提是 q+r 小于 8, 且如果 p 不为 0, 则 r 大于 0 ; 各 R 为相同或不同的含有 1-18 个碳原子的烃基, 所述方法包括：

在水介质中, 使通式 (4) 的化合物与通式 (5) 的化合物混合：



其中 X、p、q 和 r 的意义与式 (1) 中的相同,



其中 R 的意义与式 (1) 中的相同 ; 和,

分离式 (1) 磺酸磷产物。

2. 权利要求 1 的方法, 其中 X 是氟 ; Z 溴或氯 ; 三个 R 基团为相同的含有 1-8 个碳原子的脂肪烃基或含有 6-12 个碳原子的芳烃基, 第四个 R 基团是含有 1-18 个碳原子的烃基。

3. 权利要求 2 的方法, 其中 p 是 0。

4. 权利要求 1 的方法, 其中的磺酸根是全氟甲磺酸根、全氟乙磺酸根、全氟丙磺酸根、全氟丁磺酸根、全氟戊磺酸根、全氟己磺酸根、全氟庚磺酸根、全氟辛磺酸根, 或含有至少一种前述磺酸根的组合 ; 其中所述磷是四甲基磷、四乙基磷、四丁基磷、三乙基甲基磷、三丁基甲基磷、三丁基乙基磷、三辛基甲基磷、三甲基丁基磷、三甲基辛基磷、三甲基十二烷基磷、三甲基硬脂基磷、三乙基辛基磷, 四苯基磷、三苯基甲基磷、三苯基苄基磷和三丁基苄基磷, 或包含至少一种前述磷的组合。

5. 权利要求 4 的方法, 其中的磺酸根是全氟甲磺酸根、全氟丁磺酸根、全氟己磺酸根、全氟庚磺酸根、全氟辛磺酸根或包含至少一种前述有机磺酸根阴离子的组合, 所述磷是四丁基磷。

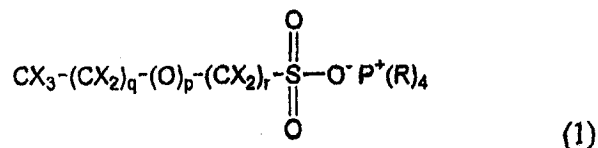
6. 权利要求 5 的方法, 其中式 (4) 化合物与式 (3) 化合物的摩尔比为 1 : 2.01-1 : 3。

7. 权利要求 1 的方法, 其中所述水介质包含少于 1 体积百分比的非水介质。

8. 权利要求 1 的方法, 其中磺酸磷产物从所述水介质沉淀出。

9. 权利要求 4 的方法, 其中所述磷选自四苯基磷、三苯基甲基磷、三苯基苄基磷和三丁基苄基磷。

10. 一种制备通式 (1) 的磺酸磷盐方法：

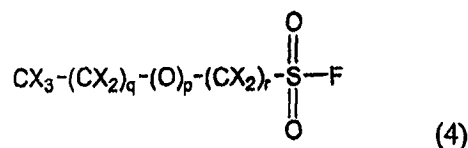


其中各 X 独立为卤素或氢, 前提是卤素与氢的摩尔比大于 0.90 ; p 是 0 或 1, q 和 r 是 0-7 的整数, 前提是 q+r 小于 8, 且如果 p 不为 0, 则 r 大于 0 ; 各 R 为相同或不同的含有 1-18

个碳原子的烃基,所述方法包括:

在水介质中,使氢氧化钠和 / 或氢氧化锂;

通式 (4) 的化合物与通式 (3) 的化合物混合:



其中 X、p、q 和 r 的意义与式 (1) 中的相同;



其中 Z 是卤素, R 的定义如上;和

分离式 (1) 的磺酸磷。

11. 权利要求 10 的方法,其中式 (4) 化合物与式 (3) 化合物的摩尔比为 1 : 2.01-1 : 3。

12. 权利要求 10 的方法,其中 X 是氟;Z 是溴或氯;三个 R 基团为相同的含有 1-8 个碳原子的脂肪烃基或含有 6-12 个碳原子的芳烃基,第四个 R 基团是含有 1-18 个碳原子的烃基。

13. 权利要求 10 的方法,其中 p 是 0。

14. 权利要求 10 的方法,其中磺酸根是全氟甲磺酸根、全氟乙磺酸根、全氟丙磺酸根、全氟丁磺酸根、全氟戊磺酸根、全氟己磺酸根、全氟庚磺酸根、全氟辛磺酸根,或含有至少一种前述磺酸根的组合;其中所述磷是四甲基磷、四乙基磷、四丁基磷、三乙基甲基磷、三丁基甲基磷、三丁基乙基磷、三辛基甲基磷、三甲基丁基磷、三甲基辛基磷、三甲基十二烷基磷、三甲基硬脂基磷、三乙基辛基磷,四苯基磷、三苯基甲基磷、三苯基苄基磷和三丁基苄基磷,或包含至少一种前述磷的组合。

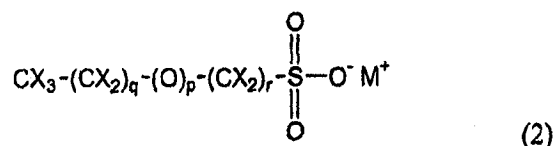
15. 权利要求 14 的方法,其中磺酸根是全氟甲磺酸根、全氟丁磺酸根、全氟己磺酸根、全氟庚磺酸根、全氟辛磺酸根或包含至少一种前述有机磺酸根阴离子的组合,所述磷是四丁基磷。

16. 权利要求 10 的方法,其中所述水介质包含少于 1 体积百分比的非水介质。

17. 权利要求 10 的方法,其中的磺酸磷产物从所述水介质沉淀出。

18. 权利要求 10 的方法,其中氢氧化锂和 / 或氢氧化钠先于式 (3) 化合物加至式 (4) 化合物。

19. 权利要求 18 的方法,其中加入氢氧化锂和 / 或氢氧化钠后的产物是相应的碱性磺酸盐 (2)



其中 M 是 Li 或 Na,各 X 独立为卤素或氢,前提是卤素与氢的摩尔比大于 0.90;p 是 0 或 1,q 和 r 是 0-7 的整数,前提是 q+r 小于 8,且如果 p 不为 0,则 r 大于 0。

20. 权利要求 19 的方法,该方法还包括在加入式 (3) 化合物前分离盐 (2)。

21. 权利要求 14 的方法,其中所述磷选自四苯基磷、三苯基甲基磷、三苯基苄基磷和三

丁基苄基磷。

## 一种抗静电剂的制备方法

[0001] 本申请是申请日为 2005 年 4 月 7 日、申请号为 200580012095.8 (PCT/US2005/011756)、题目为“一种抗静电剂的制备方法”的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉参照

[0003] 本申请要求 2004 年 4 月 13 日提交的美国临时申请系列号 60/562,010 的优先权，它通过引用全文结合于本文中。

[0004] 发明背景

[0005] 本公开涉及一种制备抗静电剂的方法。

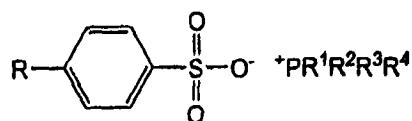
[0006] 热塑性塑料用于制备从汽车零件到电子器械的物品和组件的广泛应用。由于它们的广泛用途尤其在电器方面，希望提供含抗静电剂的热塑性树脂。许多聚合物或聚合物的混合物是相对绝缘的，在处理和使用所述聚合物期间，这可导致静电荷积聚。例如，带电的模制品可吸引小尘粒，从而可能例如通过使物品透明度下降，影响平滑表面的外观。此外，静电荷会成为这类聚合物制备过程中严重的障碍。

[0007] 抗静电剂是被添加到聚合物中，以减少其获取静电荷的趋势，或者，当存在电荷时，促进这类电荷消散的材料。有机抗静电剂本质上是亲水的或离子的。当存在于聚合材料的表面时，它们促进电子迁移，从而消除静电荷积聚。在进一步加工成物品前，已经将抗静电剂加至聚合物组合物，从而被称作“内部施加”。以这种方式施加的有用的抗静电剂在加工过程中是热稳定的并能迁移到表面。

[0008] 已经考虑和试验了大量的以表面活性剂作为其主要成分的抗静电剂。许多都遇到一种或多种缺陷，例如与所述聚合物无相容性（这影响均匀分散性）、热稳定性差和 / 或抗静电性差。尤其是，耐热性差会对工程热塑性塑料例如芳香族聚碳酸酯的光学性质产生不利影响。

[0009] 然而，已经表明某些磺酸的特定磷盐是有用的抗静电剂。美国专利号 4,943,380 公开了用含有 90-99.9% 重量的聚碳酸酯和 0.1-10% 重量的以下通式的耐热性磺酸磷的抗静电组合物，减少聚碳酸酯树脂上的电荷：

[0010]



[0011] 其中 R 是具有 1-18 个碳原子的直链或支链烷基； $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  相同，各为具有 1-8 个碳原子的脂肪烃基或具有 6-12 个碳原子的芳香烃基；而  $\text{R}_4$  是具有 1-18 个碳原子的烃基。

[0012] 美国专利号 6,194,497 公开了抗静电树脂组合物，具体为透明树脂组合物，它含有热塑性组合物和四取代的磷阳离子的卤化中链或短链烷基磺酸盐。通过卤代烷基磺酸钾的离子交换产生相应的酸，制备其中所述的抗静电剂。所述卤代烷基磺酸再与氢氧化四丁基磷反应生成所述抗静电剂。

[0013] 这种合成的一个优点是，合成期间采用离子交换步骤导致产物很纯，即，没含多少至完全不含会最终导致树脂例如聚碳酸酯降解的卤化化合物。尽管这适用于它的预期目标，但这种具体合成也有大量的缺点。例如，采用离子交换步骤增加了加工费用，并可能导

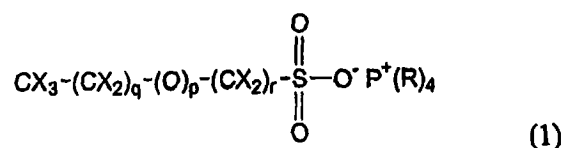
致需要处置程序的废物的产生。所述合成也采用钾盐作为开始产物,它由相应磺酰氟制备。因为过烷基磺酸钾的溶解度比较低,例如,20℃下约 5%,所以离子交换中需要水 / 乙醇混合物。乙醇的易燃性要求在合成中执行有效的安全防范措施。另外,选择合适的水 / 乙醇比例也是重要的。过量的乙醇会使最终产物溶解于反应溶剂中,以致可能需要进一步的萃取步骤分离产物。

[0014] 因此,本领域仍需要更有效的方法,尤其是一个步骤的方法,制备磺酸磷抗静电剂和掺入了这些抗静电剂的热塑性树脂组合物。还希望这类方法能以良好得率生成对所述方法的安全性和 / 或所述产物的纯度无不利影响的抗静电剂。

[0015] 发明简述

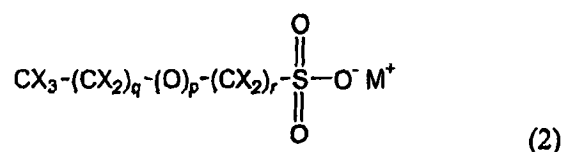
[0016] 制备式 (1) 的磺酸磷盐的方法解决了本领域的上述的和其它的缺陷:

[0017]



[0018] 其中各 X 独立为卤素或氢,前提是卤素与氢的摩尔比大于约 0.90;p 是 0 或 1,q 和 r 是 0-约 7 的整数,前提是 q+r 小于 8 且如果 p 不是 0,则 r 大于 0;各 R 独立为具有 1-约 18 个碳原子的烷基,所述方法包括在水介质中,使式 (2) 化合物:

[0019]



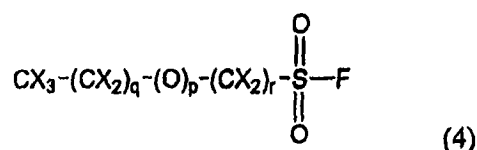
[0020] 其中 M 是 Li 或 Na, X、q、p 和 r 如上定义,与式 (3) 化合物混合:

[0021]  $(\text{R})_4\text{P}-\text{Z} \quad (3)$

[0022] 其中 Z 是卤素, R 定义如上;再从所述水介质中分离式 (1) 产物。

[0023] 在另一实施方案中,制备式 (1) 的磺酸磷盐的方法包括首先在水介质中,使式 (4) 化合物:

[0024]



[0025] 与化学计算过量的通式 (5) 的化合物混合:

[0026]  $(\text{R})_4\text{P}-\text{OH} \quad (5)$

[0027] 其中 X、p、q、r 和 R 的意义与式 (1) 中的相同;再从所述水介质中分离式 (1) 产物。

[0028] 在另一实施方案中,制备式 (1) 的磺酸磷盐的方法包括使氢氧化钠和 / 或氢氧化锂与上述通式 (4) 的化合物和上述通式 (3) 的化合物在水介质中混合,其中 X、q、p、r 和 R 如上定义;再从所述水介质中分离式 (1) 的磺酸磷。

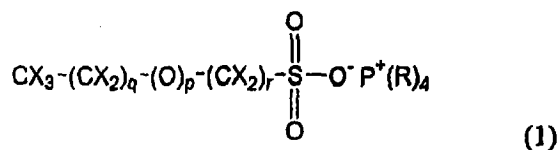
[0029] 另一实施方案包括由前述方法之一制备的式 (1) 的抗静电剂。

[0030] 在又一实施方案中,提供含有热塑性聚合物和由前述方法之一制备的抗静电剂的热塑性组合物。

[0031] 本发明包括：

[0032] 1. 一种制备通式 (1) 的磺酸磷盐的方法：

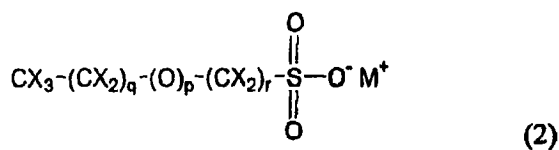
[0033]



[0034] 其中各 X 独立为卤素或氢,前提是卤素与氢的摩尔比大于约 0.90;p 是 0 或 1,q 和 r 是 0-约 7 的整数,前提是 q+r 小于 8,且如果 p 不是 0,则 r 大于 0;各 R 是含有 1-约 18 个碳原子的相同或不同的烃基,所述方法包括：

[0035] 在水介质中使通式 (2) 的化合物：

[0036]



[0037] 其中 M 是 Li 或 Na,X、q、p 和 r 如上定义,与化学计算过量的通式 (3) 化合物混合：

[0038]  $(\text{R})_4\text{P}-\text{Z} \quad (3)$

[0039] 其中 Z 是卤素,R 定义如上;和

[0040] 从所述水介质分离式 (1) 的磺酸磷。

[0041] 2. 项 1 的方法,其中 X 是氟;Z 是溴或氯;三个 R 基团可为相同的、含有 1-约 8 个碳原子的脂肪烃基或含有 6-约 12 个碳原子的芳烃基,第四个 R 基团是含有 1-约 18 个碳原子的烃基。

[0042] 3. 项 2 的方法,其中 p 是 0。

[0043] 4. 项 1 的方法,其中所述磺酸根是全氟甲磺酸根、全氟乙磺酸根、全氟丙磺酸根、全氟丁磺酸根、全氟戊磺酸根、全氟己磺酸根、全氟庚磺酸根、全氟辛磺酸根,或含有至少一种前述磺酸根的组合;并且其中所述磷是四甲基磷、四乙基磷、四丁基磷、三乙基甲基磷、三丁基甲基磷、三丁基乙基磷、三辛基甲基磷、三甲基丁基磷、三甲基辛基磷、三甲基十二烷基磷、三甲基硬脂基磷、三乙基辛基磷和芳族磷例如四苯基磷、三苯基甲基磷、三苯基苄基磷、三丁基苄基磷,或包含至少前述磷之一的组合。

[0044] 5. 项 4 的方法,其中磺酸根是全氟甲磺酸根、全氟丁磺酸根、全氟己磺酸根、全氟庚磺酸根、全氟辛磺酸根或包含至少一种前述有机磺酸根阴离子的组合,所述磷是四丁基磷。

[0045] 6. 项 1 的方法,其中式 (2) 化合物与式 (3) 化合物的摩尔比为约 1:1.001-约 1:1.5。

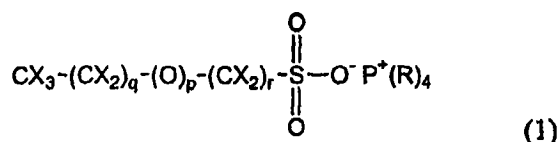
[0046] 7. 项 1 的方法,其中式 (2) 化合物与式 (3) 化合物的摩尔比为约 1.001:1-约 1.5:1。

[0047] 8. 项 1 的方法,其中所述水介质包含少于约 1 体积百分比的非水介质。

[0048] 9. 项 1 的方法,其中的磺酸磷产物从所述水介质沉淀出。

[0049] 10. 一种制备通式 (1) 的磺酸磷盐的方法：

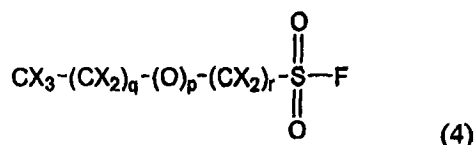
[0050]



[0051] 其中各 X 独立为卤素或氢,前提是卤素与氢的摩尔比大于约 0.90 ;p 是 0 或 1,q 和 r 是 0-约 7 的整数,前提是 q+r 小于 8,且如果 p 不为 0,则 r 大于 0 ;各 R 为相同或不同的含有 1-约 18 个碳原子的烃基,所述方法包括 :

[0052] 在水介质中,使通式 (4) 的化合物

[0053]



[0054] 其中 X、p、q 和 r 的意义与式 (1) 中的相同,与通式 (5) 的化合物混合 :

[0055]  $(\text{R})_4\text{P}-\text{OH} \quad (5)$

[0056] 其中 R 的意义与式 (1) 中的相同 ;和

[0057] 分离式 (1) 磺酸磷产物。

[0058] 11. 项 10 的方法,其中 X 是氟 ;Z 溴或氯 ;三个 R 基团为相同的含有 1-约 8 个碳原子的脂肪烃基或含有 6-约 12 个碳原子的芳烃基,第四个 R 基团是含有 1-约 18 个碳原子的烃基。

[0059] 12. 项 11 的方法,其中 p 是 0。

[0060] 13. 项 10 的方法,其中的磺酸根是全氟甲磺酸根、全氟乙磺酸根、全氟丙磺酸根、全氟丁磺酸根、全氟戊磺酸根、全氟己磺酸根、全氟庚磺酸根、全氟辛磺酸根,或含有至少一种前述磺酸根的组合 ;其中所述磷是四甲基磷、四乙基磷、四丁基磷、三乙基甲基磷、三丁基甲基磷、三丁基乙基磷、三辛基甲基磷、三甲基丁基磷、三甲基辛基磷、三甲基十二烷基磷、三甲基硬脂基磷、三乙基辛基磷和芳族磷例如四苯基磷、三苯基甲基磷、三苯基苄基磷、三丁基苄基磷或包含至少一种前述磷的组合。

[0061] 14. 项 13 的方法,其中的磺酸根是全氟甲磺酸根、全氟丁磺酸根、全氟己磺酸根、全氟庚磺酸根、全氟辛磺酸根或包含至少一种前述有机磺酸根阴离子的组合,所述磷是四丁基磷。

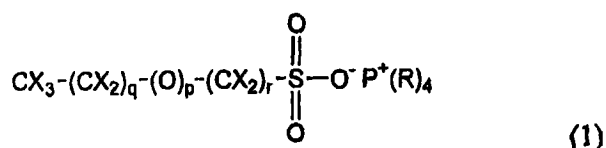
[0062] 15. 项 14 的方法,其中式 (4) 化合物与式 (3) 化合物的摩尔比为约 1:2.01-约 1:3。

[0063] 16. 项 10 的方法,其中所述水介质包含少于约 1 体积百分比的非水介质。

[0064] 17. 项 10 的方法,其中磺酸磷产物从所述水介质沉淀出。

[0065] 18. 一种制备通式 (1) 的磺酸磷盐方法 :

[0066]



[0067] 其中各 X 独立为卤素或氢,前提是卤素与氢的摩尔比大于约 0.90 ;p 是 0 或 1,q 和 r 是 0-约 7 的整数,前提是 q+r 小于 8,且如果 p 不为 0,则 r 大于 0 ;各 R 为相同或不同的

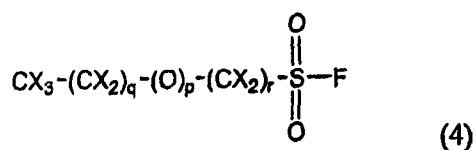


含有 1- 约 18 个碳原子的烃基,所述方法包括:

[0068] 在水介质中,使氢氧化钠和 / 或氢氧化锂;

[0069] 通式 (4) 的化合物

[0070]



[0071] 其中 X、p、q 和 r 的意义与式 (1) 中的相同;与

[0072] 通式 (3) 的化合物混合:

[0073]  $(\text{R})_4\text{P}-\text{Z} \quad (3)$

[0074] 其中 Z 是卤素, R 的定义如上;和

[0075] 分离式 (1) 的磺酸磷。

[0076] 19. 项 18 的方法,其中式 (4) 化合物与式 (3) 化合物的摩尔比为约 1:2.01- 约 1:3。

[0077] 20. 项 18 的方法,其中 X 是氟;Z 是溴或氯;三个 R 基团为相同的含有 1- 约 8 个碳原子的脂肪烃基或含有 6- 约 12 个碳原子的芳烃基,第四个 R 基团是含有 1- 约 18 个碳原子的烃基。

[0078] 21. 项 18 的方法,其中 p 是 0。

[0079] 22. 项 18 的方法,其中磺酸根是全氟甲磺酸根、全氟乙磺酸根、全氟丙磺酸根、全氟丁磺酸根、全氟戊磺酸根、全氟己磺酸根、全氟庚磺酸根、全氟辛磺酸根,或含有至少一种前述磺酸根的组合;其中所述磷是四甲基磷、四乙基磷、四丁基磷、三乙基甲基磷、三丁基甲基磷、三丁基乙基磷、三辛基甲基磷、三甲基丁基磷、三甲基辛基磷、三甲基十二烷基磷、三甲基硬脂基磷、三乙基辛基磷和芳族磷例如四苯基磷、三苯基甲基磷、三苯基苄基磷、三丁基苄基磷或包含至少一种前述磷的组合。

[0080] 23. 项 22 的方法,其中磺酸根是全氟甲磺酸根、全氟丁磺酸根、全氟己磺酸根、全氟庚磺酸根、全氟辛磺酸根或包含至少一种前述有机磺酸根阴离子的组合,所述磷是四丁基磷。

[0081] 24. 项 18 的方法,其中所述水介质包含少于约 1 体积百分比的非水介质。

[0082] 25. 项 18 的方法,其中的磺酸磷产物从所述水介质沉淀出。

[0083] 26. 项 18 的方法,其中氢氧化锂和 / 或氢氧化钠先于式 (5) 化合物加至式 (4) 化合物。

[0084] 27. 项 26 的方法,其中加入氢氧化锂和 / 或氢氧化钠后的产物是相应的碱性磺酸盐 (2)。

[0085] 28. 项 25 的方法,该方法还包括在加入式 (5) 化合物前分离盐 (2)。

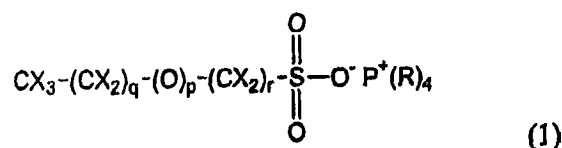
[0086] 发明详述

[0087] 本发明人出乎意料地发现,由相应的卤化四烷基磷和卤代烷基磺酸锂或钠盐,可容易地在水介质中以一个步骤得到适于用作抗静电剂的卤代烷基磺酸磷盐。作为选择,由相应的卤化或氢氧化四烷基磷和卤代烷基磺酰氟可用一个步骤在水介质中得到所述卤代烷基磺酸磷盐。反应物易于得到,且采用水作为反应溶剂加速了产物的分离。因此,凭借令

人惊奇的极其有益的特征, 本发明人已经发现, 使反应物简单混合会导致被作为目标的抗静电分子以高得率沉淀。

[0088] 一般而言, 所述卤代烷基磺酸磷盐具有通式 (1) :

[0089]



[0090] 其中 X 独立选自卤素或氢, 前提是卤素与氢的摩尔比大于约 0.90。卤素可独立地选自溴、氯、氟和碘。尤其是, 卤素为氟。

[0091] 此外, 在式 (1) 中, p 是 0 或 1, q 和 r 是 0- 约 7 的整数, 前提是 q+r 小于 8, 且如果 p 不是 0, 则 r 大于 0。在一个实施方案中, p 是 0。

[0092] 式 (1) 中的各 R 独立为含有 1- 约 18 个碳原子的烃基, 即, 各 R 相同或不同, 可为含有 1- 约 18 个碳原子的直链或支链脂肪烃基, 或含有 6- 约 18 个碳原子的芳烃基。用于本文的“芳族”基包括全芳基基团、芳烷基和烷基芳基。在一个实施方案中, 在有机磷阳离子中的三个 R 基团可为相同的含有 1- 约 8 个碳原子的脂肪烃基或含有 6- 约 12 个碳原子的芳烃基, 而第四个 R 基团可为含有 1- 约 18 个碳原子的烃基。

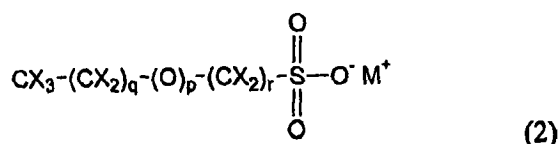
[0093] 因此, 所述抗静电剂可为含有有机磺酸根阴离子和四取代的有机磷阳离子的高度卤化的磺酸磷盐。具体实例为全氟化盐, 但由于氟化作用的制备方法 (电解), 有时生成仅部分氟化的化合物。

[0094] 适用的有机磺酸根阴离子的具体实例包括: 全氟甲磺酸根、全氟乙磺酸根、全氟丙磺酸根、全氟丁磺酸根、全氟戊磺酸根、全氟己磺酸根、全氟庚磺酸根和全氟辛磺酸根。还有前述的组合。

[0095] 具体磷阳离子的实例包括诸如以下的阳离子: 四甲基磷、四乙基磷、四正丙基磷、四异丙基磷、四丁基磷、三乙基甲基磷、三丁基甲基磷、三丁基乙基磷、三辛基甲基磷、三甲基丁基磷、三甲基辛基磷、三甲基十二烷基磷、三甲基硬脂基磷、三乙基辛基磷、四苯基磷、三苯基甲基磷、三苯基苄基磷和三丁基苄基磷。还有上述的组合。

[0096] 在一个实施方案中, 提供一种制备式 (1) 的磺酸磷方法, 它包括在水介质中使式 (2) 化合物:

[0097]



[0098] 其中 M 是选自锂 (Li) 或钠 (Na) 的碱金属, X、q、p 和 r 如上定义, 与化学计算过量的式 (3) 化合物混合:

[0099]  $(\text{R})_4\text{P}-\text{Z} \quad (3)$

[0100] 其中 Z 是卤素, R 定义如上; 再分离式 (1) 产物。Z 具体可为溴或氯。

[0101] 在一种实施方式中, 所述方法可包括使式 (2) 的全卤代烷基磺酸钠或锂盐溶解于水介质中。例如, 所述水介质可基本不含助溶剂例如乙醇。用于本文的“水介质”指水中的溶液、分散体或悬液。此外, 用于本文的“基本不含助溶剂”的水介质指, 含有少于约 1, 尤其

是少于约 0.5, 更特别是少于约 0.1 体积百分比的助溶剂的水介质。尽管在钾盐的情况下采用助溶剂是可能和必要的, 但采用基本不含助溶剂的水可生成更高纯度的产物, 避免因采用挥发溶剂而引起的安全性顾虑。采用时, 适用助溶剂有助于溶解磺酸碱金属盐, 包括低级醇例如甲醇、乙酸等和氯化溶剂例如二氯甲烷等。可采用助溶剂的混合物。

[0102] 含有全卤代烷基磺酸碱金属盐的水介质可再与卤化四取代磷反应。添加顺序看来并不重要, 即, 也可通过例如使卤化四取代磷溶解于水介质, 再加入全卤代烷基磺酸碱金属盐; 通过同时溶解和混合所述反应物; 通过分别溶解再混合所述反应物等方法完成反应。可以通过采用全卤代烷基磺酸碱金属盐和卤化四取代磷的混合物得到本文所得到的磺酸磷盐。

[0103] 所述方法可在广泛范围的温度和反应时间下进行, 并将取决于所用的具体反应物、助溶剂 (如果有的话)、所希望的得率、所希望的纯度、成本、便利性、易于制备等因素来考虑。例如, 各种方法的温度一般可为约 10°C - 约 100°C, 特别是约 20°C - 约 95°C, 更特别是约 30°C - 约 90°C。在一个实施方案中, 于一般约 20°C - 约 25°C 的室温或环境温度下进行所述反应。同样, 反应时间可不同, 但一般可为约 5 分钟 - 约 1 天, 特别是约 30 分钟 - 约 12 小时, 或更特别为约 60 分钟 - 约 4 小时。这些温度和时间可大不相同, 可由本领域的普通技术人员确定。

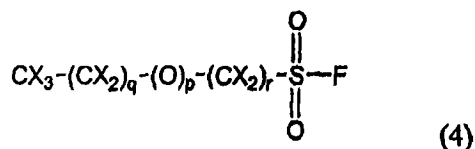
[0104] 可以相对于全卤代烷基磺酸盐至少等摩尔量使用卤化四取代磷, 更特别地, 式 (2) 的全卤代烷基磺酸盐与式 (3) 的卤化四取代磷之摩尔比可为约 1:1.001 - 约 1:1.5, 尤其是约 1:1.002 - 约 1:1.1, 更特别约 1:1.005 - 约 1:1.015。根据具体反应物、温度、助溶剂 (如果有的话) 和时间, 最适宜的比例有所不同, 并易于为本领域的普通技术人员所确定。

[0105] 在另一实施方案中, 式 (2) 的全卤代烷基磺酸盐与式 (3) 的卤化四取代磷的摩尔比可为约 1.001:1 - 约 1.5:1, 尤其是约 1.002:1 - 约 1.1:1, 更特别的量约 1.005:1 - 约 1.015:1。根据具体反应物、温度、助溶剂 (如果有的话) 和时间, 最适宜的比例有所不同, 并易于为本领域的普通技术人员所确定。

[0106] 根据非常有利的特点, 选择所述反应物和水介质, 以便磺酸磷盐 (1) 以高纯度从所述水介质沉淀, 并可通过简单的过滤和洗涤, 从杂质尤其是含卤素的杂质中分离。尤其需要除去含卤素的杂质 (例如溴化卤化四取代磷和 / 或氯化四取代磷), 既然已知这些杂质会降解树脂例如聚碳酸酯。因为所述杂质溶于水, 而所需产物不溶于水, 因此通过用水洗涤可容易和有效地除去杂质。

[0107] 在又一实施方案中, 提供一种制备式 (1) 磺酸磷的方法, 它包括在水介质中使通式 (4) 的磺酰氟:

[0108]



[0109] 其中 X、p、q 和 r 的意义如上, 与化学计算过量的式 (5) 的氢氧化四取代磷化合:

[0110]  $(\text{R})_4\text{P}-\text{OH} \quad (5)$

[0111] 其中 R 定义如上; 再从所述水介质分离式 (1) 产物。在一个实施方案中, 选择反应物和水介质, 以便从所述水介质沉淀出磺酸磷盐。

[0112] 在该实施方案中,可用一步法制备式(1)的磺酸磷盐,它可包括在单一容器中于水介质中使磺酰氟(4)与氢氧化四取代磷(5)反应。因此,化合物(4)可分散或溶解于含有助溶剂或如上所述的基本不含助溶剂的水介质中,再向其中加入氢氧化四取代磷(5)。添加顺序看来并不重要,即,也可通过例如使所述氢氧化四取代磷(5)溶解于水介质,再加入磺酰氟(4),或通过同时溶解/分散和混合所述反应物完成反应。可使不同磺酰氟(4)和/或不同氢氧化四取代磷(5)的组合发生反应。

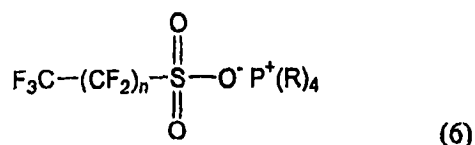
[0113] 如上所述,可采用大范围的反应时间、温度和其它工艺条件,但为易于制备优选室温。一般以每摩尔磺酰氟(4)至少约2摩尔的量使用氢氧化四取代磷(5),更特别地,式(4)化合物与式(5)的氢氧化磷的摩尔比可为约1:2.01-约1:3,特别是约1:2.1-约1:2.7,更特别为约1:2.2-约1:2.6。根据具体反应物、温度、助溶剂(如果有的话)和时间,最适宜的比例可有所不同,并易于为本领域的普通技术人员所确定。

[0114] 在又一实施方案中,提供一种制备式(1)的磺酸磷盐的方法,它包括在水介质中,使式(4)磺酰氟、式(3)的卤化四取代磷和碱金属或碱土金属碱混合;再从所述水介质分离式(1)的磺酸磷。适用的碱包括例如碱性氢氧化物例如氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化镁等。也可采用混合物。优选氢氧化钾、氢氧化钠和/或氢氧化锂。在一个实施方案中,选择反应物和水介质以便从所述水介质沉淀出磺酸磷盐。

[0115] 此外,添加顺序看来并不重要,因此,可同时混合所述各组分,或卤化四取代磷(3)可加至所述碱的水溶液/分散体,再将该介质/分散体加至磺酰氟(4)的溶液/分散体。在又一实施方案中,使磺酰氟(4)和所述碱混合,反应一段时间以有效形成碱性磺酸盐(2)。然后,无须分离碱性磺酸盐(2),将卤化磷(3)加到介质中形成产物。该方法简单、有效并将时间和原料减到最少。作为选择,在加入卤化磷(3)之前,可分离碱性磺酸盐(2)并用或不用助溶剂再溶解。可采用大范围的反应时间、温度和其它工艺条件,但为易于制备优选约25℃(室温)-约100℃。最佳反应物比例易于为本领域的普通技术人员所确定,例如可以是上述那些比例。

[0116] 可通过本文所述方法制备的磺酸磷盐包括具有通式(6)的那些盐:

[0117]



[0118] 其中F是氟;n是0-约7的整数,S是硫;各R是相同或不同的、含有1-约18个碳原子的脂肪烃基或含有6个-约18个碳原子的芳烃基。在一个实施方案中,有机磷阳离子中的三个R基团可为相同的、含有1-约8个碳原子的脂肪烃基或含有6个-约12个碳原子的芳烃基,而第四个R基团可为含有1-约18个碳原子的烃基。可用许多不同方式采用含有作为其主要组分的式(6)的氟化磺酸磷的抗静电组合物,以利用其抗静电性、相容性和耐热性,例如,向热塑性树脂提供这类抗静电特性。适用的热塑性树脂包括但不限于,聚碳酸酯、聚醚酰亚胺、聚酯、聚亚苯基醚/聚苯乙烯混合物、聚酰胺、聚酮、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS),或包含至少一种前述聚合物的混合物。磺酸磷盐是低熔的半固体材料,因此它们可作为熔化液体处理。本公开的某些实施方案室温(约15-约25℃)下是固体晶体材料,易于称重、处理并加至上述热塑性树脂。

[0119] 除热塑性树脂外,所述热塑性组合物还可含有通常掺入这类树脂组合物的各种添加剂。可采用添加剂的混合物。可在混合所述组分形成所述组合物过程中于适当时间混入这类添加剂。适用的添加剂的实例有,抗冲改性剂、填料、热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、增塑剂、脱模剂、紫外线吸收剂、润滑剂、颜料、染料、着色剂、发泡剂、防滴剂和阻燃剂。

[0120] 实施该方法的常用方式是当聚合物生成或构成时直接向所述热塑性树脂加入所述添加剂,并使之混合。这可通过传统方式进行,包括挤出、喷射、模塑、压缩模塑或铸造。可通过本领域通常可用到的方法制备热塑性组合物,例如,在一个实施方案中的一种实施方式中,首先使成粉状的热塑性树脂、抗静电剂和 / 或其它任选的组分,任选与碎玻璃丝或其它填料一起在 Henschel 高速混合器中混合。其它低切变处理包括但不限于手动搅拌也可实现这种混合。再经进料斗将混合物喂入双螺杆压出机的入口。作为选择,一种或多种组分可通过在入口处和 / 或下游经侧面加料器 (sidestuffer) 直接喂入压出机,混合到所述组合物中。这类添加剂也可与所需的聚合树脂混合成母炼胶,进料到压出机中。一般在高于使所述组合物流动所需的温度下操作压出机。立即在水浴中猝灭压出物并制成丸状。当切割所述压出物,如此制备的丸料根据需要可为四分之一英寸长或更小。这类丸料可用于后继的模压、成型或形成。

[0121] 加到热塑性树脂的磺酸磷盐的量是有效减少或消除静电荷的量,并可在一定的范围内变化。已经发现,如果加至树脂的抗静电的取代磺酸磷盐太少,则在所述树脂制成的物品上可能还有静电荷积聚的趋势。如果抗静电添加剂的添加量太高,则这些量的添加是不经济的,并且在某种水平时,它会开始对所述树脂的其它性质产生不利影响。相对于抗静电剂和聚合物的总重量,采用约 0.01- 约 10% 重量,尤其是约 0.2- 约 2.0% 重量,更特别是约 0.5- 约 1.5% 重量的抗静电剂和约 90- 约 99.99% 重量,尤其是约 99- 约 99.8% 重量,更特别是约 98.5- 约 99.5% 重量的聚合物,可得到抗静电性质增强的热塑性组合物。在一个实施方案中,为经这类内部施加方法在透明聚碳酸酯级别方面得到良好的结果,所用的抗静电剂的量一般为模塑组合物的约 0.01- 约 3.0% 重量,特别是约 0.1- 约 1.5% 重量,或特别为约 0.4- 约 0.8% 重量。本文所提供的抗静电剂有更强的耐热性,它的添加量比传统的离子型表面活性剂例如烷基磺酸磷少,所述树脂组合物具有良好的透明性和机械性能。

[0122] 上述磷盐还可用于制备具有经改良的热稳定性的热塑性聚合物组合物。在一个实施方案中,130℃ 下老化 936 个小时后,含有经上述方法之一制备的抗静电剂的聚碳酸酯组合物的黄度指数低于约 15,特别是低于约 10,更特别地低于约 8,甚至更特别地低于约 6。

[0123] 例如,含有所述抗静电剂的热塑性组合物可用于做成物品,例如计算机和商业机器外壳例如监视器外壳、手持电子装置外壳例如手机、接线盒和照明器材零件外壳、装饰物、家用器具、房顶、温室、日光室、游泳池围栏、半导体包装材料的承载带、汽车零件等。

[0124] 采用工艺例如薄膜和薄片的挤出、喷射模塑、气助喷射模塑、挤压模塑、压缩模塑和吹塑,可使热塑性组合物转化为物品。薄膜和薄片的挤出工艺可包括但不限于熔融浇铸、吹制薄膜挤出和压延。共挤出和层压工艺可用于形成复合多层薄膜或薄片。还可对一层或多层基片进一步施加一层或多层涂布,以赋予额外性能,例如抗划伤性、抗紫外线性、美学吸引力等。可经涂敷技术例如辗压、喷雾、浸渍、涂刷或流涂,施加涂布。作为选择,可通过浇铸适用溶剂中的所述热塑性组合物的悬液至基片、传送带或辊筒上,随后除去所述溶剂,制备薄膜或薄片。

[0125] 可采用常规拉伸技术,在热变形温度附近,经吹制薄膜挤出或经拉伸浇铸或经压延的薄膜,制备定向膜。例如,可对多轴同时拉伸应用放射拉伸缩放仪;可使用 x-y 向拉伸缩放仪以在平面 x-y 方向同时或相续拉伸。也可使用带单轴向拉伸部件的装置,例如装有针对沿机器方向拉伸的差速辊部件和针对横向拉伸的拉幅框架部件的机器,以实现单轴向和双轴向拉伸。

[0126] 本发明的热塑性组合物也可被转化成多层薄片,它包括第一薄片和第二薄片,第一薄片具有第一面和第二面,第二薄片具有第一面和第二面,其中第一薄片含有热塑性聚合物,并且其中第一薄片的第一面放在多个肋板 (rib) 的第一面上;第二薄片具有第一面和第二面,其中第二薄片含有热塑性聚合物,其中第二薄片的第一面放在所述多个肋板的第二面上,并且其中所述多个肋板的第一面与所述多个肋板的第二面相对。

[0127] 经成形和模塑工艺,包括例如热成形、真空成形和压力成形、喷射模塑和压缩模塑,可进一步将上述薄膜和薄片热塑加工成成形物品。也可通过喷射模塑热塑性树脂至单层或多层薄膜或薄片基片上,例如通过提供表面任选有一种或多种颜色的单或多层热塑性基片(例如采用丝网印刷或转移染色);使基片与模的形状相符,例如模塑和成型基片成为三维形状,将基片装入其表面与基片的三维形状相符的模中;将热塑性树脂喷入基片后的模腔,制成多层成形物品,以便 (i) 形成一件永久粘结的三维制品,或 (ii) 从印刷基片传递图案或审美效果至喷入树脂,并除去印刷基片,从而给予模塑树脂审美效果。

[0128] 本领域的技术人员也会意识到,已知的固化和表面改性工艺,包括但不限于,热定型、纹饰、压花、电晕处理、火焰处理、等离子体处理和 / 或真空沉积会进一步应用于上述物品,以改变表面外观并赋予物品额外的功能。

[0129] 因此,本发明的另一实施方案涉及由上述热塑性组合物制备的物品、薄片和薄膜。

[0130] 用上述方法可快速和高纯度地生成磷盐 (1)。在一个实施方案中,离子杂质的总量小于约每百万 650 份 (ppm),更特别地小于约 500ppm,甚至更特别地小于约 100ppm,更特别地小于约 50ppm,最特别地小于约 10ppm。在又一实施方案中,所述产物含有小于约 5ppm 的碱金属,优选少于约 4ppm 的碱金属。在又一实施方案中,所述产物含有小于约 500ppm,优选小于约 100ppm,更优选小于约 50ppm,最优选小于约 10ppm 的卤化物。其它离子杂质,例如磷酸盐或硫酸盐,个别地以小于约 100ppm,优选小于约 50ppm,最优选小于约 10ppm 的量出现。

[0131] 通过下列非限制性实施例进一步说明本方法。

[0132] 实施例

[0133] 以 10°C /min 的扫描速度从 50°C -100°C 扫描样品,进行差示扫描量热法 (DSC) 测量。以 10°C /min 的扫描速度从 50°C -600°C 扫描样品,进行热重分析 (TGA)。经离子色谱法确定所述盐的离子含量。经采用 Propalette 软件的 Gretag McBeth Color-Eye 7000A 确定黄度指数 (YI)。

[0134] 在下列实施例中,“MQ 水”指去离子并经 MilliQ<sup>®</sup> 系统处理的水 (MilliQ<sup>®</sup> 是 Millipore 公司的商标)。“TBPBr”指溴化四丁基磷。

[0135] 实施例 1

[0136] 首先,称 5.00 克 (MW 302, 16.55mmol) 全氟化丁磺酰氟 (“A”) 于 100-mL 2-颈圆底烧杯中,用磁搅拌器搅拌并于 85°C 油浴中回流。

[0137] 接着,向 25mL MQ 水加入 0.95 克氢氧化锂 (LiOH) (24.83mmol) 并溶解,再缓慢加至 A。随后使所述混合物回流约一小时,再加入 25mL MQ 水并搅拌。再滤去未溶解残余物,收集于另一 100-mL 2-颈圆底烧杯中,于 85℃油浴中再加热一次。接着将 8.43 克 TBPBr (24.83mmol) 溶解于 25mL MQ 水中,并缓慢加入至所述滤液,生成抗静电剂产物。在全部溶解 TBPBr 加入后,再搅拌所述混合物 15 分钟。接着优选在冰 / 水浴中冷却所述混合物,再离心水。接着,加入 100mL MQ 水,在 85℃油浴中加热的同时搅拌 15 分钟。随后冷却所述混合物至室温,经过滤分离产物并用 25mL MQ 水冲洗。于 50℃在真空干燥炉中干燥所述产物。理论得率为 9.24 克抗静电剂;得到 3.8g。

#### [0138] 实施例 2

[0139] 首先,室温下,使 54.8 克 (180.837mmol) 全氟化丁磺酸锂 (“Li Rimar”) 加入并溶于 300mL MQ 水,室温下使 60.8 克 (179.062mmol) TBPBr 加入并溶于 200mL MQ 水。过滤 TBPBr 溶液,再边用螺旋搅拌器搅拌,边渐渐倾入 Li Rimar 盐溶液中,生成抗静电剂产物。加入全部 TBPBr 后,再搅拌反应混合物 15 分钟。反应最后,经过滤分离抗静电剂产物,并用 50mL MQ 水冲洗,以除去大部分杂质。通过使抗静电剂产物悬浮于 MQ 水并加热至 80℃,搅拌几分钟,再冷却混合物,使抗静电剂产物再结晶,完成进一步的纯化。然后可经过滤分离抗静电剂产物,于 50℃在真空干燥炉内干燥。理论得率为 100.0 克抗静电剂;得到 87.1 克。

#### [0140] 实施例 3

[0141] 首先,称取 5.00 克 (MW 302, 16.55mmol) 全氟化丁磺酰氟 (“A”) 于 100-mL 2-颈圆底烧杯,用磁搅拌器搅拌,在 85℃油浴中回流。

[0142] 接着缓慢加入 32% 重量 NaOH 溶液,是 A 的量的 2.4 倍。即,39.72mmol 对应于 1.58 克 NaOH (4.94 克 32% 重量溶液)。然后回流混合物 1 小时,再加入 50mL MQ 水,搅拌至全部溶解。接着,使 5.62 克 TBPBr (16.55mmol) 溶解于 25mL MQ 水,缓慢加入至所述溶液,生成抗静电剂产物。在加入全部溶解 TBPBr 后,再搅拌混合物 15 分钟。接着,冷却冷却混合物,优选在冰 / 水浴中冷却,再离心水。然后加入 100mL MQ 水,边在 85℃油浴中加热,边搅拌 15 分钟。冷却混合物至室温,经过滤分离抗静电剂产物,用 25mL MQ 水冲洗。抗静电剂产物再经 50℃真空干燥炉干燥。理论得率为 9.24 克抗静电剂;得到 5.8 克。

#### [0143] 实施例 4

[0144] 首先,室温下,将 5.77 克 (18.083mmol) 全氟化丁磺酸钠 (“Na Rimar”) 加入并溶解于 50mL MQ 水,室温下,将 6.08 克 (17.906mmol) TBPBr 加入并溶解于 20mL MQ 水。过滤 TBPBr 溶液,再边用强磁力搅拌器搅拌,边渐渐倾入 Na Rimar 盐溶液中,生成抗静电剂产物。加入全部 TBPBr 后,再搅拌所述反应混合物 15 分钟。反应结束时,经过滤分离抗静电剂产物,并用 50mL MQ 水冲洗,以除去大部分杂质。通过搅拌 MQ 水中的抗静电剂产物,并加热至 80℃,再搅拌几分钟,再冷却混合物,使抗静电剂产物再结晶,可实现进一步的纯化。再经过滤分离抗静电剂产物,于 50℃在真空干燥炉内干燥。理论得率为 10.0 克抗静电剂;得到 8.10 克。

#### [0145] 实施例 5

[0146] 首先,称取 5.00 克 (MW 302, 16.55mmol) 全氟化丁磺酰氟 (“A”) 于 100-mL 2-颈圆底烧杯中,用磁搅拌器搅拌,在 85℃油浴中回流。接着,缓慢加入 4.46g 50% 重量 KOH 溶液,得到 2.4 当量的 KOH (2.23g, 39.72mmol) (4.46 克 50% 重量溶液)。回流混合物 1 小时,再

加入 75mL 乙醇 /MQ ( 体积比为 3/4 ), 搅拌至全部溶解。接着, 使 5.56 克 TBPBr (16.38mmol) 溶解于 25mL MQ 水, 再缓缓加到所述溶液, 生成抗静电剂产物。加入全部溶解 TBPBr 后, 使混合物冷却至室温前, 再搅拌混合物 15 分钟。用 75mL 二氯甲烷经分液漏斗萃取抗静电剂产物, 用 50mL MQ 水洗涤 3 次。真空 (50℃,  $p_{\text{起始}} = 475\text{mbar}$  和  $p_{\text{结束}} = 125\text{mbar}$ ) 除去有机层。通过搅拌 MQ 水中的抗静电剂产物, 并加热至 80℃, 搅拌几分钟, 再冷却混合物, 使抗静电剂产物再结晶, 可实现进一步的纯化。再经过滤分离抗静电剂产物, 在 50℃ 真空干燥炉内干燥。理论得率为 9.24 克抗静电剂; 得到 6.04 克。

[0147] 比较实施例 6

[0148] 首先, 室温下, 将 6.06 克 (17.9mmol) 全氟化丁磺酸钾 ( “K Rimar” ) 加入并溶解于 75mL 乙醇 /MQ 体积比为 3/4 的水溶液中, 将 6.01 克 (17.7mmol) TBPBr 加入并溶解于 25mL MQ 水。边搅拌边将 TBPBr 溶液渐渐倾入 KRimar 盐溶液, 生成抗静电剂产物。加入全部 TBPBr 后, 再搅拌反应混合物 15 分钟。再用 75mL 二氯甲烷经分液漏斗萃取抗静电剂产物, 用 50mL MQ 水洗涤 3 次。真空 (50℃,  $p_{\text{起始}} = 475\text{mbar}$  和  $p_{\text{结束}} = 125\text{mbar}$ ) 除去有机层。通过搅拌 MQ 水中的抗静电剂产物, 并加热至 80℃, 搅拌几分钟, 再冷却混合物, 使抗静电剂产物再结晶, 可实现进一步的纯化。再经过滤分离抗静电剂产物, 在 50℃ 真空干燥炉内干燥。理论得率为 10.0 克抗静电剂; 得到 8.91 克。

[0149] 实施例 7

[0150] 首先, 称 5.00 克 (MW 302, 16.55mmol) A 于 100-mL 2- 颈圆底烧杯, 用磁搅拌器搅拌, 在 85℃ 油浴中回流。接着, 加入 10.98 克 (39.72mmol) 40% 重量氢氧化四丁基磷。再回流混合物 1 小时。接着加入 50mL MQ 水, 再搅拌 15 分钟。接着冷却混合物, 优选在冰 / 水浴中冷却, 再离心水。然后加入 100mL MQ 水, 边于 85℃ 油浴中加热, 边搅拌 15 分钟。接着冷却混合物至室温, 过滤分离抗静电剂产物, 用 25mL MQ 水冲洗。接着, 在 50℃ 真空干燥炉中干燥抗静电剂产物。其理论得率为 9.24 克抗静电剂; 得到 7.4 克。

[0151] 表 1 提供了经上述实施例 1-7 详述的各种合成路线所制备的抗静电剂的特性。基准样品是得自 Dupont 的商品名为 Zonyl <sup>®</sup> FASP-I 的全氟化丁磺酸盐抗静电剂。经差示扫描量热法 (DSC) 确定熔点。经热重分析 (TGA) 确定抗静电剂的热降解, 在该温度下进行测量, 其中先测定降解。

[0152] 表 1.

[0153]

|             | 单位 | 实施例编号 |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------|----|-------|------|------|------|------|------|------|------|
|             |    | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 基准样品 |
| 得率          | %  | 41.1  | 87.1 | 62.8 | 81.0 | 65.4 | 89.1 | 80.1 | -    |
| 熔点<br>(DSC) | °C | 77.5  | 75.9 | 77.6 | 77.4 | 75.1 | 78.0 | 77.3 | 76.7 |
| TGA<br>起始温度 | °C | 387   | 386  | 384  | 388  | 385  | 390  | 380  | 386  |

[0154] 从上表 1 可见, 实施例 3 的方法因得率高特别有利。此外, 合成步骤简单。

[0155] 表 2 表明, 经实施例 1-2 详述的不同合成路线制得的抗静电剂, 在用 80℃ 水洗涤后, 所含离子杂质少。

[0156] 表 2



[0157]

| 离子                            | 单位  | 实施例编号 |    |     |    |     |    |     | 基准样品 |
|-------------------------------|-----|-------|----|-----|----|-----|----|-----|------|
|                               |     | 1     | 2  | 3   | 4  | 5   | 6  | 7   |      |
| Li <sup>+</sup>               | ppm | <1    | <1 | <1  | <1 | <1  | <1 | <1  | <1   |
| Na <sup>+</sup>               | ppm | <2    | <2 | <2  | <2 | <2  | <2 | <2  | <2   |
| K <sup>+</sup>                | ppm | <2    | <2 | <2  | <2 | <2  | <2 | <2  | 2.1  |
| F <sup>-</sup>                | ppm | <2    | <1 | <2  | <2 | <1  | <1 | 4.3 | <2   |
| Cl <sup>-</sup>               | ppm | <2    | <1 | <2  | <2 | <1  | <1 | <2  | <2   |
| Br <sup>-</sup>               | ppm | 85    | 10 | 4.6 | <2 | 81  | <1 | <4  | <4   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | ppm | 3.5   | <1 | <2  | <1 | 6.7 | <2 | 2.8 | <2   |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | ppm | <6    | <1 | <6  | <1 | <4  | <4 | <6  | <6   |

[0158] 已知通常发现的抗静电剂中的某些副产物会有害于混合热塑性聚合物例如聚碳酸酯的性质。例如,图1所示,提高量的溴的存在会导致于130℃加热老化936小时后聚碳酸酯泛黄增加。表3进一步表示加热老化后,含有指定量的离子杂质的聚碳酸酯的YI(ΔYI)的变化。在经加热老化的聚碳酸酯中观察到斑点,它可能因钾和钠杂质引起。

[0159] 表3.

[0160]

| PC中的离子浓度(ppm)   |                 |                 |                | 130℃下老化后的ΔYI |     |     |     |      |
|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|--------------|-----|-----|-----|------|
| Br <sup>-</sup> | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | 0            | 65  | 166 | 569 | 936  |
| 0               | 0               | 0               | 0              | 0            | 0.7 | 1.1 | 3.3 | 5.6  |
| 0.1             | -               | 0.1             | <0.15          | 0            | 0.6 | 1.1 | 2.8 | 5.1  |
| 12.4            | -               | -               | -              | 0            | 0.7 | 1.7 | 3.9 | 6.2  |
| 21.8            | -               | 1.0             | 1.4            | 0            | 0.6 | 1.8 | 4.6 | 8.1  |
| 22.5            | 2.1             | 0.1             | <0.15          | 0            | 1.1 | 2   | 5.2 | 9.4  |
| 24.7            | -               | -               | -              | 0            | 0.9 | 1.8 | 5.8 | 10.5 |
| 37.0            | -               | -               | -              | 0            | 1   | 1.9 | 8.7 | 19.1 |

[0161] 为确定洗涤上述实施例的抗静电剂的效果,称取10.02克上述实施例2制备的未洗涤抗静电剂于150mL烧杯中,加入100mL MQ水。对其搅拌,以使抗静电剂在水中均匀分散,室温下继续搅拌15分钟。再过滤、干燥抗静电剂并测试其离子杂质。

[0162] 在第二项测试中,称取10.06克上述实施例2制备的未洗涤抗静电剂于150mL烧杯中,向其中加入100mL MQ水。充分搅拌以使抗静电剂均匀分散于水中,80℃下继续搅拌15分钟。实施例2的抗静电剂于此温度下熔化,边搅拌边形成乳液。冷却混合物,滤出固体,干燥并测试离子纯度。表4表明洗涤后的得率,表5表明离子色谱结果。

[0163] 表4

[0164]

|        | 单位 | 洗涤    |       |
|--------|----|-------|-------|
|        |    | 室温下   | 80℃下  |
| 洗涤前的量  | 克  | 10.02 | 10.06 |
| MQ水用量  | mL | 100   | 100   |
| 洗涤后的得率 | 克  | 9.35  | 9.72  |
| 洗涤后的得率 | %  | 93.3  | 96.6  |

[0165] 表 5

[0166]

| 离子                 | 单位  | 未洗   | 已洗  |        |
|--------------------|-----|------|-----|--------|
|                    |     |      | 室温下 | 80°C 下 |
| $\text{Li}^+$      | Ppm | 279  | 16  | <1     |
| $\text{Na}^+$      | Ppm | <2   | <2  | <2     |
| $\text{K}^+$       | Ppm | <2   | <2  | <2     |
| $\text{F}^-$       | Ppm | 1.0  | <1  | <1     |
| $\text{Cl}^-$      | Ppm | <1   | <1  | <1     |
| $\text{Br}^-$      | Ppm | 2766 | 165 | 10     |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | Ppm | 14   | 2.3 | <1     |
| $\text{PO}_4^{3-}$ | Ppm | <1   | <1  | <1     |

[0167] 按照上述所有实施例可合成抗静电剂。室温或 80°C 下用水洗涤该抗静电剂可洗去任何离子杂质。

[0168] 单数形式“一”、“一种”和“该”包括复数对象，除非上下文明确另有所指。本文中的术语“第一”、“第二”等，不表示任何顺序、数量或重要性，而用于使一种要素与另一要素相区别。列举同一特性的整个范围的端点可结合并包含所列端点。用于量的修饰语“约”包含所述值，并具有上下文所述意义（例如，包括与具体量的测量有关的误差程度）。通过引用，所有参考文献结合于本文中。

[0169] 尽管为说明起见，已阐明典型的实施方案，但前述说明不应该被认为是对本文范围的限制。因此，对本领域技术人员来说，不脱离本文的精神和范围的各种修饰、修改和替换是可能。

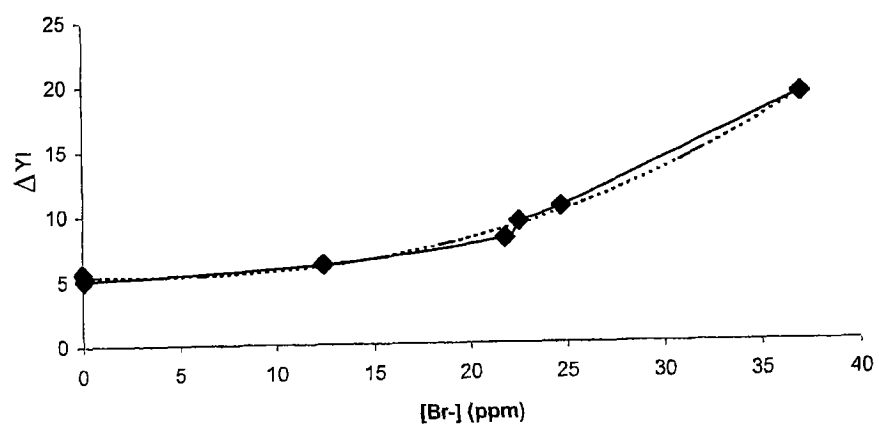


图 1