



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94108476.0

[51]Int.Cl⁵

C08L 69/00

[43]公开日 1995 年 5 月 10 日

[22]申请日 94.7.19

[30]优先权

[32]93.7.19 [33]US[31]093,254

[71]申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 H·H·M·范豪特 K·M·施诺

C·J·M·里肯

T·W·霍瓦特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度 田舍人

C08K 5/49 G11B 7/24

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 基于芳香聚碳酸酯的聚合物组合物和以此制得的光盘底物

[57]摘要

在用聚碳酸酯组合物生产光盘时有时会出现一些问题。当使用短周期时可能会令人值得注意地发生云斑形成现象。现已发现当用于光盘生产的聚碳酸酯组合物不含添加的脱模剂时,就能消除云斑形成或使之减低到最低限度。本发明涉及包含重均分子量为15000至21000的芳香聚碳酸酯以及不含添加脱模剂的聚碳酸酯组合物。本发明也涉及用本发明的聚合物混合物生产的光盘底物。

1. 基于重均分子量为15000至231000的芳香聚碳酸酯的聚合物组合物，其中该组合物不含任何添加的脱模剂。

2. 按照权利要求1的聚合物组合物，其中该聚合物混合物包含芳香聚碳酸酯和含磷稳定剂。

3. 按照权利要求1的聚合物组合物，其中该聚合物混合物包含由熔融聚合获得的芳香聚碳酸酯和含磷稳定剂。

4. 按照权利要求3的聚合物组合物，其中该聚合物混合物包含由熔融聚合获得的芳香聚碳酸酯、 pK_a 值小于或等于3的酸化合物和/或其衍生物和含磷稳定剂。

5. 按照权利要求1的聚合物组合物，其中芳香聚碳酸酯的重均分子量为17000至19000。

6. 按照权利要求2的聚合物组合物，其中含磷稳定剂的含量是0.1至5000ppm。

7. 用按权利要求1的聚合物组合物生产的光盘底物。

8. 用按权利要求2的聚合物组合物生产的光盘底物。

9. 用按权利要求3的聚合物组合物生产的光盘底物。

10. 用按权利要求4的聚合物组合物生产的光盘底物。

11. 用按权利要求5的聚合物组合物生产的光盘底物。

12. 用按权利要求6的聚合物组合物生产的光盘底物。

13. 用包含熔融聚合而成的，重均分子量为15000至21000的芳香聚碳酸酯的 pK_a 值小于等于3的酸化合物和/或其衍生物的聚合物组合物生产的光盘底物。

基于芳香聚碳酸酯的聚合物组合物 和以此制得的光盘底物

本发明涉及以芳香聚碳酸酯为基础的聚合物组合物，这种组合物的重均分子量为15000至21000，而且不含脱模剂。

本发明还涉及用按本发明的聚合物组合物生产的光盘底物。

大家一般均熟知芳香聚碳酸酯及其制备方法。芳香聚碳酸酯具有一些特性，特别适合于用来作为生产光盘的底物，如在视听方面，还有在用作CD-ROM(光盘存储器)的光盘、微盘和其它数据存贮方面均有专利申请，例如下列专利公开中就描述了这种申请：EP-A-0177713，EP-A-0293769，EP-A-0305214，GB2114501。

在这些申请中，光盘底物是通过将聚碳酸酯组合物注塑而制得的。在注塑过程中，将聚碳酸酯组合物加热并注入到模具中。冷却后，打开模具并将所形成的物品从模具中取出。在这些申请中，往往都需要在聚合物混合物中加入少量如0.1—0.5%(重量)的脱模剂。脱模剂的作用是便于将所形成的物品从模具中分离出来。

在通过注塑来制造所需物品的过程中尽量减少模塑周期。即两次连续注塑的物品的脱模时间间距，对于浇铸生产率的最佳化是极为需要的。在光盘底物的生产中，已经使周期达到了约4至7秒的水平。

但是周期一旦缩短后，就可能出现对光盘性能产生负面影响的问题。例如，业已发现一旦缩短周期，终产品就会出现光学方面的问题，即新谓的“云斑形成”，有时光盘领域的技术人员也称之为“形成云斑”，“形成疵斑”或“形成刮痕”。在新制成的底物喷镀金属制成光盘后，在其表面有时会看到的称之为“云斑”的斑点。这些云斑

损害了光盘的性能：增加了新谓的“块误码率”（BLER）和“位误码率”（BER）。BLER和BER是衡量光盘质量的因素：它们的值越低，光盘的质量越好。BLER和BER的值越低一般意味着光盘具有更长的寿命。在The Philips Compact Disk Redbook中描述了有关BLER的情况。

开始，产生云斑的原因并不十分清楚。最初认为是底物上形成了沉积物新致。事实上并不是这种情况。用表面力显微镜检查法和扫描隧道显微镜检查法对带云斑的光盘进行显微检查测定出了云斑是什么东西。光盘在其表面包含有非常细的被称为刻痕的东西，其尺寸是非常微小的。在有云斑的地方，刻痕的边缘都不那么规则，其中通常一边的边缘稍为抬高一些。这种抬高的尺度为十分之几个微米。相信这些不规则的局部抬高的边缘是在注塑形成的底物在脱模（制光盘的模式常称为“压模”）时形成的。通过改善脱膜操作技术来减少云斑形成的各种尝试都以失败告终。

本发明人出乎意料地发现使用不含脱模剂的聚合物组合物可以在很大程度上减少云斑的形成。

本发明是一种聚合物组合物，它完全不含任何添加的脱模剂，它由重均分子量为15000至21000的芳香聚碳酸酯组成。

本发明还包括用本发明的聚合物组合物来生产的制做光盘的底物。

本发明的聚合物混合物最好包含芳香聚碳酸酯和含磷稳定剂，也就是说，聚合物组合物并不需要在芳香聚碳酸酯中添加其它组分，如果需要，只加含磷稳定剂就足以满足生产适当的光盘底物的要求了。

通过使用包含芳香聚碳酸酯的聚合物混合物已获得良好的效果，这种芳香聚碳酸酯是通过熔融法聚合而成的，其中含有含磷稳定剂。在制备聚碳酸酯时，熔融物中常常加入 pK_a 值不大于3的酸性化合物和/或它们的衍生物，如磺酸或磺酸衍生物。因此本发明也包括由通过熔

融法聚合而得到的芳香聚碳酸酯组成的聚合物组合物，在熔融物中使用了 pK_a 值小于等于3的酸性化合物和/或它们的衍生物如磺酸及其衍生物和含磷稳定剂。

芳香聚碳酸酯的重均分子量最好是17000至19000。

含磷稳定剂的含量最好是0.1至5000ppm，如果是在1至3000ppm之间则更好，最佳是在10至1000ppm之间。如果，使用高纯度的聚碳酸酯，则可能可以不用含磷稳定剂。

在本领域中，适合用于稳定聚碳酸酯的含磷稳定剂是大家都熟知的，例如亚磷酸盐、膦类、磷酸盐、膦酸盐和磷酸。

正如已陈述的那样，本发明的聚合物组合物包含芳香聚碳酸酯。对于这种聚碳酸酯来说，最重要的必要条件是重均分子量。当重均分子量高于21000时，以此生产良好的用于光盘的底物不易达到满意的生产率。发重均分子量低于15000时，以此生产的底物的机械性能是不能令人满意的。

另外在按本发明的聚合物组合物的制备中，最好使用尽可能高的纯度的芳香聚碳酸酯。

在聚碳酸酯中，重均分子量低于5000的组分最好不超过聚碳酸酯重量的15%，如果在10%以下则更佳，8.5%以下则最佳。

已知的制备的芳香聚碳酸酯的方法有多种。大体来说些方法均可使用。例如这种聚合物可通过将诸如光气之类的碳酸酯前体与诸如2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷(下文叫双酚-A)之类的二羟酚反应来制备，产物为通过碳酸酯键键合在一起的二羟酚衍生的单体组成的直键聚合物。这种聚合物可以是直键也可以是支链型的。在那些需要对聚合物进行封端的方法中，可使用常规的封端剂、如酚、叔丁酚、辛酚、枯基酚、苯并二氢吡喃酚等。最好的封端剂为对叔丁基酚、辛基酚、对枯基酚和苯并二氢吡喃酚。因此，对本发明来说，使用何种

方法来制备聚碳酸酯聚合物并不重要。但具体地说，一般常用的方法是界面聚合和熔融聚合。

在界面聚合法中，单酚化合物被用作封端剂加入以控制分子量。为使低聚物含量达到最低水平，在界面聚合中使用了特殊的方法。例如在一种优选的方法中，实际聚合反应用双氯甲酸酯来形成碳酸酯，反应中没用光气。熔融法是另一种优选的方法，因为用该法生产的聚碳酸酯具有很高的纯度。

所有这些已知的制备聚碳酸酯的方法均适合用于本发明的聚合物组合物的芳香聚碳酸酯的制备。

例如在前这文述及的专利公开中公开的方法均是适宜的方法。下文的实施例将会对所述的专利公开提供进一步的参考材料。

实施例1和比较例A

按照一并在此收入参考文献中的USA-4743676中所描述的方法来制备双酚A衍生的芳香聚碳酸酯。在该方法中双氯甲酸酯被用作碳酸酯形成剂(former) 而对枯基酚被用作封端剂。聚碳酸酯产物的重均分子量(通过凝胶渗透色谱测定) 是17400。在该聚合反应中，反应产物除了聚碳酸酯聚合物外还有少量碳酸酯低聚物。按该实施例的聚碳酸酯包含分子量最低的低聚物二对枯基酚碳酸酯(分子量450) 。对二枯基酚碳酸酯的含量低于100ppm(通过凝胶渗透色谱测定) 。重均分子量低于5000的组分点总重量的8.5%左右。

上述的芳香聚碳酸酯和300ppm的亚磷酸盐稳定剂一起在挤出机上混合并制成粒状物。不加任何脱模剂。

将制得的粒子在120℃先干燥二小时，然后在Kraus Maffei注塑和上注塑成致密盘的光盘底物。其周期是5.5-6.5秒；聚碳酸酯熔融温度为310-330℃，模温为70℃。

几个系列的光盘底物—每个系列至少一百片—以上文描述的方式

进行注塑。制成的底物用常规的方法喷镀金属。然后测定表面质量。这种测定是由两个在光盘评价领域有经验的人员独立进行的。当喷镀了金属的盘表面上的云斑清楚可见时，这张盘就报废。先前已说过，云斑是与盘上其周围的部分相比具有表观差异(颜色或亮度)的点或面。

经测定后，不同系列的光盘报废率从0至10%不等。

在比较例A中，各种工艺步骤均是与前文所述的一样，唯一的不同之处在于当芳香聚碳酸酯进行混合和制粒时，加入了占重量0.3%的称为四硬脂酸季戊四醇酯的脱模剂。

光盘同样用这种方式将得到的粒状物进行注塑(与前文所述方式一样)来生产。这种光盘经测定后，其废品率为60-100%。

在一定的测试条件，即相当于实际使用的生产条件下，不用脱模剂将会带来相当大程度的改善：废品率从60-100%降低至0-10%。

实施例2和比较例B

按照常规使用的界面聚合法，每批重均分子量为17500的芳香聚碳酸酯均通过初始物双酚A和光气来制备。对枯基酚被用作封端剂。

所用的方法大致上与在此一并收到参考文献中的USA-3028365中描述的方法一致。

制成的芳香聚碳酸酯粉含有1500ppm的二对枯基酚碳酸酯(作为一种最低分子量的低聚糖)。重均分子量小于5000的组分含量大约为总重量的8.5%。

这种聚碳酸酯再进一步用与实施例1所描述的同样方式进行处理加工(即不加脱模剂)。光盘底物再次用粒状物来注塑制备；制成的底物被喷镀上金属并通过肉眼评价。其所用的方法与实施例1是一样的。

在比较例B中，进行聚碳酸酯的混合和制粒时，加入与对比例A中

所用的一样的脱模剂，用量为总重量的0.3%。

在本发明的实施例2中，废品率为0-10%；而在对比例B中，废品率为60-100%。

实施例3和比较例C

在这些实施例中，重均分子量为17500的芳香聚碳酸酯是用熔融法进行碳酸二苯酯和双酚A的聚合来得到的。在熔融物中制备芳香聚碳酸酯的方法，其过程如在EPA 520806中所描述的那样，是一种普遍为人熟悉的方法。

然而，这里特别用了一种大致与EP-A-520806中的实施例7一致的方法。其反应是在连续生产过程中进行的。与实施例7一样，这里没有含磷稳定剂。

用这种方法制得的粒状产物含有600ppm的碳酸二苯酯。碳酸二苯酯的分子量为214，在聚碳酸酯产物所含的低聚物中其分子量是最低的。重均分子量低于5000的组分含量约占重量的7.5%左右。两种物质的含量通过凝胶渗透色谱来测定。

用粒状注塑来制备底物，然后将底物喷镀上金属并进行测定。所有这些过程均按实施例1所描述的方式进行。

在对比例C中，在熔融聚合的最后一步加入了占重量0.1%的脱模剂（一种支链的烯低聚物）和0.2%的其它添加剂。

按本发明的实施例3中所制得的喷镀金属后的光盘，其废品率为0%。按对比例C制得的喷镀金属后的光盘废品率为80-100%。

在本专利申请中提及的所有专利的公开均在此一并收到参考文献中。