

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08K 5/01

C08L 69/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00810320.8

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1158345C

[22] 申请日 2000.7.3 [21] 申请号 00810320.8

[30] 优先权

[32] 1999.7.13 [33] DE [31] 19932170.1

[86] 国际申请 PCT/EP2000/006178 2000.7.3

[87] 国际公布 WO2001/004199 德 2001.1.18

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.14

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 W·埃伯特 R·考夫曼

C·施维姆勒 W·海泽

P·菲舍尔 M·德布勒 J·根茨

审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 郁 红

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 具有良好脱模性能的聚碳酸酯模塑组合物及由它们生产的模制品和半成品

[57] 摘要

本发明涉及具有良好脱模性能的聚碳酸酯模塑组合物。所述模塑组合物除任选的其它常用聚碳酸酯的添加剂外，还含有甲基支化的烷烃或烷烃混合物作为脱模剂。

1. 聚碳酸酯模塑组合物，包含芳香族聚碳酸酯和六甲基二十四烷，其中芳香族聚碳酸酯包含 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷和作为链终止剂的苯酚，其中六甲基二十四烷的含量为模塑组合物总重量的 0.05-0.4%。

2. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯模塑组合物，其特征在于它们还非必要地含有常用于聚碳酸酯中的添加剂，选自热稳定剂、紫外/红外稳定剂、其它脱模剂、阻燃剂、防滴剂、润滑剂、流动促进剂、填料、着色剂、玻璃纤维、填料和共混组分。

3. 根据权利要求 2 的聚碳酸酯模塑组合物，其中着色剂选自颜料或浓色母粒。

4. 根据权利要求 2 的聚碳酸酯模塑组合物，其中共混组分选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯共聚物、三元乙丙橡胶或基于对苯二甲酸和二元醇的聚酯。

5. 由根据权利要求 1 的聚碳酸酯模塑组合物所生产的模制品。

6. 根据权利要求 5 的模制品，它们是固体薄片，复壁薄片，汽车上光板，头灯弥散器，灯罩。

7. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯模塑组合物用于制备光学数据存储器的用途。

具有良好脱模性能的聚碳酸酯模塑组合物  
及由它们生产的模制品和半成品

5 本发明提供具有良好脱模性能的聚碳酸酯模塑组合物，它以甲基  
支化的烷烃或烷烃混合物为脱模剂，并任选地加入其它常用的聚碳酸  
酯添加剂。

有许多专利和出版物一般性地描述了在大多数热塑性塑料中，特别  
是在聚碳酸酯中添加剂的脱模作用。最常用作脱模剂的物质是长链  
10 脂肪酸和醇的酯。在此以实施例的方式论及脂肪酸醇或多元醇的酯的  
用途，例如脂肪酸的季戊四醇酯，其已在 DE 33 12 158, EP 100 918,  
EP 103 107, EP 561 629, EP 352 458, EP 436 117 中描述过，或者  
利用格尔贝特醇，其已在 US 5 001 180, DE 33 12 157, US 5 744 626  
中描述过。所有这些酯均有的不足之处是：由于具有催化作用的杂质  
15 及加工温度使得它们和聚碳酸酯之间具有酯交换的趋势。在短循环时间  
所必需的高熔融温度下此趋势尤为明显。

没有此不足的其它脱模剂，如长链酮，由于自缩合而易于形成生  
色基团，并且十分不易得到 (EP 100 918)。

同样被使用的硅氧烷 (US 4 536 590, US 4 390 651, US 3 751  
20 519)，具有足够的耐温性，但它们与聚碳酸酯的相容性极差，并且在  
所需的有效浓度下它们会导致起雾。

含残余双键 (DE 32 44 499) 的  $\alpha$ -烯烃聚合物 (EP 561 630, EP  
230 015) 染色不牢固，并且在被氢化的体系，如含长链烷烃 (US 4 415  
696) 的情况下，存在与聚碳酸酯的相容性问题，并且这些蜡状的，通  
25 常部分是液态部分是蜡状的产品的稠度是有限制的。

当形状变得更为复杂时，由于需要更短的循环时间及更高的加工  
温度，在十分高级的表面不会劣化的聚碳酸酯模制品的无翘曲脱模面  
临着更大的挑战。很多问题通常可以仅仅通过精心设计的脱模剂配方  
来克服。因此存在着对新型潜在脱模剂的持续需要。因而目标是寻找  
30 一种脱模剂，它既没有和聚碳酸酯进行酯交换的趋势也没有在模制品  
上形成沉淀的趋势，并且在有效浓度下不会起雾及褪色。

因此目标是开发一种易脱模的模塑组合物，它不仅有出色的脱模

性能和透明性，而且具有不会褪色或酯交换的令人满意的耐温性。

该目标要通过利用在聚碳酸酯中有充分溶解度和稳定性的甲基支化的烷烃来实现。

本发明提供的聚碳酸酯模塑组合物含有具有 15-600 个碳原子的烃，其中这些烃的含量相对于整个模塑组合物的重量是 0.005-5.0 重量%，并且这些烃含有甲基支化的烷烃链，其中它们相对于链中碳原子的支化重量比在 5 重量% - 30 重量% 之间。

烃的优选含量是 0.01-2.0 重量%，特别优选 0.02-1.0 重量%。

含有 15-100 个碳原子的烃同样优选，特别优选含 15-40 个碳原子的烃。

根据本发明的烃特别优选由烷烃组成，其中支化甲基中的碳原子相对于链中碳原子的重量比在 10 重量% 到 30 重量% 之间；尤其优选的是构自异戊二烯单元的那些，在氢化前的情况下，尤其优选构自 90 % 以上被氢化的异戊二烯单元，最优选构自 95 % 以上被氢化的异戊二烯单元，任选地使用共聚单体，尤其是 2,3-二甲基丁二烯、丁二烯、丙烯和/或异丁烯，含量范围是 0-50mol %（相对于异戊二烯单元），但特别是由双键饱和前的异戊二烯单元构成的那些，因此优选含有 15, 20, 25, 30, 35 或 40 个碳原子或其混合物的那些，特别优选角鲨烷（30 个碳原子）。

聚碳酸酯模塑组合物可任选地加入聚碳酸酯中常用的其它添加剂，如热稳定剂、紫外/红外稳定剂、其它脱模剂、阻燃剂、防滴剂、润滑剂、流动促进剂、填料、着色剂如颜料或浓色母粒、玻璃纤维、填料及混合组分如 ABS、SAN、EPDM 或基于对苯二甲酸和二醇的聚酯。

由于在合成、处理、加工及贮存过程中模塑组合物的个别成分中含有杂质，本发明的模塑组合物可能被污染，同时本发明模塑组合物的生产或加工过程中亦可引起污染。然而我们旨在制造尽可能干净的产品。

本发明中的烷烃是那些天然的或合成的具有侧甲基且总数为 15-600 个碳原子，优选 15-100 个碳原子的烷烃，同时本专利也提供这些烃的混合物。优选的烃是由 50-100mol % 的异戊二烯单元正式构成或实际合成的烃，即它们含有聚合后残余的双键饱和之前的 C<sub>5</sub> 单元，附带条件是在支化甲基中的碳相对于链中碳的重量比为 10 重量% ~ 30 重

量%，优选 10 重量% ~ 30 重量%。除异戊二烯外可用的共聚单体是传统上用在橡胶生产及聚烯烃化学中的那些，尤其是 2,3-二甲基丁二烯，丁二烯、丙烯和/或异丁烯。尤其优选那些在残余双键饱和前纯数学意义上由异戊二烯通过“头-头”或“头-尾”连接而获得的饱和脂肪族化合物，其中两种连接方式也可以同时出现，尤其优选角鲨烷。

本发明中的烃的混合物也可以任选地与其它烷烃的混合物一起使用，包括线型在内，其含量相对于本发明的烷烃量在 0-30 重量% 之间。

所使用的烷烃应该含有尽可能少的双键残基；碘值低于 10，最好 10 低于 5。

本发明中的烷烃是市售的且可以在化工贸易中获得。

本发明意义上的热塑性芳族聚碳酸酯是均聚碳酸酯和共聚碳酸酯；聚碳酸酯可以是线型的或由已知方法支化的。

适于本发明的这些聚碳酸酯中的部分碳酸酯基，最高可达 80mol %，优选 20mol % 到 50mol %，可以被芳族二羧酸酯基代替。那些含有被接到分子链上的碳酸酸基和芳族二羧酸酸基的聚碳酸酯，严格说来是芳族聚酯碳酸酯。为简单起见，在本申请中将它们归为热塑性芳族聚碳酸酯类。

本发明中所使用的聚碳酸酯用已知方法从联苯酚、碳酸衍生物、任选地链终止剂和任选地链化剂生成，其中，为了生产聚酯碳酸酯，一部分碳酸酯衍生物要被芳族二羧酸或二羧酸的衍生物所代替，取决于芳族聚碳酸酯中要被芳族二羧酸酯结构单元代替的碳酸酯结构单元。

关于聚碳酸酯生产的细节在过去 40 年来有数百个专利说明书记载。这里仅列举一些实例供参考：

Schnell, “Chemistry and Physics of Polycarbonates (聚碳酸酯的化学和物理性质)”, Polymer Reviews (聚合物综述), Volume 9(卷 9), Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964;

D. C. Prevorsek, B. T. Debona and Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation (联合化学公司研究中心), Morristown, New Jersey (新泽西) 07960: “Synthesis of Poly(ester Carbonate) Copolymers (聚酯碳酸酯共聚物的合成)”，

Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition (聚合物科学期刊, 聚合物化学版), 19 卷, 75-90(1980);

5 D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, N. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates (聚碳酸酯)", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering(聚合物科学与工程全书), Volume 11(卷 11), Second Edition (第二版), 1988, 648-718 页, 以及最后

10 Drs U. Grigo, K. Kircher and P. R. Müller "Polycarbonate (聚碳酸酯)" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna, 1992, 117-299 页.

包括热塑性芳族聚酯碳酸酯在内的热塑性聚碳酸酯具有 12,000-120,000 的平均分子量  $M_w$ (通过 25°C 在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中和在 0.5g/100ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的浓度下测得的相对粘度获得), 优选 15,000-80,000, 尤其优选 15,000-60,000.

15 适用于生产本发明聚碳酸酯的联苯酚是, 例如, 对苯二酚、间苯二酚、二羟基联苯、二(羟基苯基)烷烃、二(羟基苯基)环烷、二(羟基苯基)硫化物、二(羟基苯基)醚、二(羟基苯基)酮、二(羟基苯基)砜、二(羟基苯基)亚砜、 $\alpha, \alpha'$ -二(羟基苯基)二异丙基苯、和它们的环烷基化及环卤化的化合物。

20 优选的联苯酚是 4,4'-二羟基联苯、2,2-二(4-羟基苯基)-1-苯基丙烷、1,1-二(4-羟基苯基)苯基乙烷、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、2,4-二(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-二(4-羟基苯基)-间/对-二异丙基苯、2,2-二(3-甲基-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)砜、2,4-二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-间/对-二异丙基苯、2,2-和 1,1-二(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

25 尤为优选的联苯酚是 4,4'-二羟基联苯、1,1-二(4-羟基苯基)苯基乙烷、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、1,1-二(4-羟基苯基)-间/对-二异丙基苯和 1,1-二(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

例如, 这些和其它合适的联苯酚在美国专利 3 028 635, 2 999 835,

3 148 172, 2 991 273, 3 271 367, 4 982 014 和 2 999 846, 在德国发明专利申请 1 570 703, 2 063 050, 2 036 052, 2 211 956 和 3 832 396, 法国专利说明书 1 561 518, 在专论 “H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates (聚碳酸酯的化学和物理性质), Interscience Publishers, New York 1964” 及在日本发明专利申请 62039/1986、62040/1986 和 105550/1986 中均有描述。

在均聚碳酸酯的情况下只使用一种联苯酚, 在共聚碳酸酯的情况下用几种联苯酚, 其中, 如同所有被加入合成体系中的其它化学物质和辅助物质一样, 所用的联苯酚当然会被源自它们本身合成的杂质所污染, 但最好使用尽可能最干净的原材料。

适用的链终止剂是一元苯酚和一元羧酸。适用的一元苯酚是苯酚、烷基苯酚如甲酚、对叔丁基苯酚、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、卤代苯酚如对氯苯酚、2, 4-二氯苯酚、对溴苯酚和2, 4, 6-三溴苯酚或它们的混合物。

适用的一元酸是苯甲酸、烷基苯甲酸和卤代苯甲酸。

优选的链终止剂是分子式如(I)的苯酚:



其中  $\text{R}^6$  代表 H 或支化或未支化的  $\text{C}_1\text{—C}_{18}$  的烷基基团。

在每种情况下, 链终止剂的用量相对于所用联苯酚的摩尔数是 0.5mol % - 10mol %。这些链终止剂可以在光气化之前、之中或之后加入。

适用的支化剂是那些在聚碳酸酯化学中已知的三官能度或超过三官能度的化合物, 尤其是那些含三个或超过三个酚 OH 基团的化合物。

例如适用的支化剂是间苯三酚、4, 6-二甲基-2, 4, 6-三(4-羟基苯基)亚庚基-2, 4, 6-三甲基-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, 2-二[4, 4-二(4-羟基苯基)环己基]丙烷、2, 4-二(4-羟基苯基异丙基)-苯酚、2, 6-二(2-羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2, 4-二羟基苯基)丙烷、六(4-(4-羟基苯基异丙基)苯基)正对苯二甲酸酯、四(4-羟基苯基)甲烷、四(4-(4-羟基苯基异丙基)苯氧基)甲烷和 1, 4-二(4', 4"-二羟基三苯基)甲基)苯, 还有 2, 4-二羟基苯甲

酸、1,3,5-苯三甲酸、氯尿酰氯和3,3-二(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧-2,3-二氢吲哚。

在每种情况下，可任选使用的文化剂的用量相对于所用联苯酚的摩尔数是0.05mol%-2.5mol%。

5 文化剂或者可以与含水碱相中的联苯酚和链终止剂一起加入，或者溶于有机溶剂中于光气化之前加入。

本领域的技术人员对所有这些制造聚碳酸酯的方法都很熟悉。

适用于生产聚酯碳酸酯的芳族二羧酸是，例如，邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、叔丁基间苯二甲酸、3,3'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4-二苯甲酮二羧酸、3,4'-二苯甲酮二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、4,4'-二苯基砜二羧酸、2,2-二(4-羧基苯基)丙烷、三甲基-3-苯基二氢化茚-4,5'-二羧酸。

在这些芳族二羧酸中，尤其优先选用对苯二甲酸和/或间苯二甲酸。

15 二羧酸的衍生物是二羧酸二卤化物和二羧酸二烷基酯，尤其是二羧酸二氯化物和二羧酸甲基酯。

碳酸酯基团基本上是化学计量地且定量地被芳族二羧酸酯基团代替，以致于在最终的聚酯碳酸酯中也具有反应组分的摩尔比。芳族二羧酸酯基团可以无规地和以嵌段形式结合在一起。

本发明中使用的聚碳酸酯包括聚酯碳酸酯在内的优选生产方法是已知的界面法和已知的熔体酯交换法。

第一种情况下优先选用作碳酸衍生物的是光气，第二种情况下是碳酸二苯酯。对聚碳酸酯生产的催化剂、溶剂、反应步骤、反应条件等等在每种情况下都有详细描述并已知。

本发明的模塑组合物是通过下述方法生产的：在合成过程中把本发明的烷烃加入熔体，或者在相界面法的情况下，将其加入到反应步骤或浓缩步骤之一中，或者此外在溶液的情况下，向溶于聚碳酸酯溶剂的聚碳酸酯中同时或相继加入本发明的烷烃和其它任选的添加剂，然后蒸去聚碳酸酯溶剂。

因此，本发明还提供一种生产本发明的聚碳酸酯模塑组合物的方法，其特征在于以本体或溶液，将聚碳酸酯同时或相继地与本发明的烷烃混合，然后让这些混合物在260℃-360℃的温度之间熔融化合，或在250℃-320℃之间熔体挤出，或者蒸发聚碳酸酯溶液，然后将所获得

的混合物进行造粒。

本发明中的聚碳酸酯模塑组合物也可以含有传统的添加剂，如按热塑性聚碳酸酯的传统用量加入的玻璃纤维、填料、颜料、紫外线和热稳定剂、抗氧剂和其它脱模剂。

5 适用的玻璃纤维都是商业级别和类型的玻璃纤维，也就是说短切丝束和碾磨纤维，条件是以合适的方式处理纤维以使它们与聚碳酸酯有相容性。

10 用来生产模塑组合物的玻璃纤维由低碱玻璃制成。根据 DIN 1259，低碱玻璃是一种氧化碱含量低于 1 重量 % 的铝-硼-硅玻璃。通常使用直径为  $8-20 \mu\text{m}$ ，长度为 3-6mm（短切丝束）的玻璃纤维。也可用碾磨纤维，合适的玻璃珠同样可以使用。

15 用在聚碳酸酯及同样可以用在本发明模塑组合物中的阻燃剂之类是有机和无机酸的碱盐，尤其是磺酸如全氟丁烷磺酸钠或钾、六氟铝酸钾、六氟铝酸钠、二苯基砜磺酸钾、2-甲酰苯磺酸钠、(N-苯磺酰)苯氨基磺酰钠，通常与其它阻燃剂如卤化的有机化合物、冰晶石和特氟龙结合。所述添加剂的混合物同样也适用。

这些传统的添加剂可以通过已知的方式与本发明的组分一起或之后加到聚碳酸酯中使后者具有阻燃性。

20 本发明的聚碳酸酯模塑组合物，可以用已知的方法，在传统的加工机器上，按传统的聚碳酸酯加工参数，加工成模制品。

因此本发明还提供由本发明模塑组合物制成的模制品及半成品之  
类的零部件。

例如，模制品可用在电气、电子、光学、计算机、建筑、汽车和/  
或航空零部件上。

25 因此本发明还提供由它们生产的注塑成型和挤出制品，如光学数  
据存储器，如 CD，DVD 和它们的开发品，薄膜、薄片、复壁薄片、电  
灯、灯罩、家电外壳、计算机或汽车设备如盘和头灯弥散器、仪表板  
部件、装饰品、汽车上光板之类，尤其是透明用途，如 CD，DVD 和它  
们的开发品、薄膜、固体薄片、复壁薄片、电灯、或汽车设备如盘和  
30 头灯弥散器，尤其是光学数据存储器，如 CD，DVD 和它们的开发品。

### 实施例

在实施例中以重量 % 表示的量，是指占整个混合物的重量。

### 实施例 1-7

将 0.05% -4.0ppm 本发明的烷烃加到由 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(相对  $\eta = 1.293$ )与苯酚为链终止剂构成的芳族聚碳酸酯中, 然后在 280°C 下用带真空排气的双辊挤出机(ZSK 32/2)熔化。或者本发明的添加剂, 任选地与其它添加剂一起, 直接计量加入聚碳酸酯熔体中。冷却挤出的模塑组合物条缕并造粒。粒料在真空干燥箱内 80°C 下干燥 24 小时, 然后在 300°C 熔融温度下从注射模塑机中挤出以形成工件, 工件在 100°C 模具温度下通常具有相同的轴对称性。根据顶出模制品或在模具中转动模制品所需的力量来测定作为脱模作用量度的静摩擦和滑动摩擦的摩擦系数。因此低数值比高数值更好。

### 实验 1-5: 在 CD 制造中常用的 0.05% 脱模剂范围内进行的脱模实验

实验		1	2	3	4	5
聚碳酸酯 相对 $\eta = 1.193$	%	100	99.95-	99.95-	99.95-	99.95-
脱模剂 I	%	-	0.050		-	-
脱模剂 II	%			0.050	-	-
脂肪族化合物 A	%			-	0.050	-
脂肪族化合物 A (再生品)	%					0.050
摩擦系数的确定						
静摩擦系数	N/mm <sup>2</sup>	1.15	0.62	1.17	0.77	0.70
滑动摩擦系数	N/mm <sup>2</sup>	0.84	0.67	0.93	0.76	0.73

15

脱模剂 I: 对比: 先有技术中很好的脱模剂, 但有高的酯交换活性(GMS=单硬脂酸甘油酯)

脱模剂 II: 对比: 先有技术中良好的脱模剂, 但有较低的酯交换活性(PETS=四硬脂酸季戊四醇酯)

20 脂肪族化合物 A: 根据本发明, 六甲基二十四烷, “角鲨烷”如实验所示, 本发明中的脱模剂, 六甲基二十四烷或“角鲨烷”,

在浓度大约为 500ppm 是十分有效的脱模剂，正如制造光学数据存储器，即 CD 和 DVD 用的模型组合物中常用的那样。

在试验工厂里生产 CD 的实验：

在试验工厂里，由上述本发明的模型组合物在循环时间为 4 秒，  
5 熔融温度为 320°C，按实验 4 和 5 在 CD 模具中生产 CD。

没有检测到脱模问题、沉积或其它缺陷。

**实验 6-12：在注塑成型常用的 0.1% - 0.4% 脱模剂范围内进行脱模实验**

10

实验		6	7	8	9	10	11	12
聚碳酸酯 相对 $\eta = 1.293$	%	100	99.8	99.8	99.9	99.8	99.7	99.6
脱模剂 I	%		0.2					
脱模剂 II	%			0.2				
脂肪族化合物 A	%				0.1			
脂肪族化合物 A						0.2		
脂肪族化合物 A							0.3	
脂肪族化合物 A								0.4
<b>摩擦系数的确定</b>								
静摩擦系数		0.97	0.32	0.47	0.64	0.56	0.50	0.49
滑动摩擦系数		0.73	0.39	0.58	0.65	0.58	0.50	0.49

### 关键词同实施例 1-5

实验证明，本发明的脱模剂，六甲基二十四烷或“角鲨烷”，在浓度约为 1000-4000ppm 时也是十分有效的脱模剂，正如制备注塑成型制品或通过挤出生产半成品用的模型组合物中常用的那样，所述制品例如，汽车用头灯弥散器和上光薄片、薄片、薄膜、电灯、外壳（如计算机用的）。