

[ 19 ] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>  
C08G 64/14



# [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00804205.5

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1157435C

[22] 申请日 2000.2.3 [21] 申请号 00804205.5

[30] 优先权

[32] 1999.2.26 [33] US [31] 09/259646

[86] 国际申请 PCT/US2000/002834 2000.2.3

[87] 国际公布 WO2000/050488 英 2000.8.31

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.23

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 D·G·莱格兰德

P·J·麦克洛斯基

审查员 孙 红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 5 页

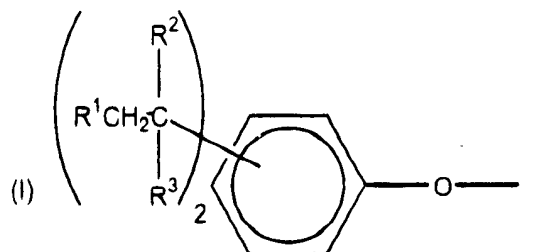
[54] 发明名称 具有二叔烷基苯基端基的抗静电聚碳酸酯

[57] 摘要

具有来自于二叔烷基苯酚例如 3,5-二叔丁基苯酚的端基的聚碳酸酯例如双酚 A 聚碳酸酯,具有非常低的静电荷。因而它们可用于静电荷成问题的应用领域,例如汽车前大灯和光学数据记录介质。

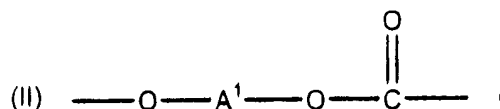
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、下式的端基在封端聚碳酸酯以降低聚碳酸酯积聚静电荷的趋势中的用途：



5

其中每一  $R^1$  是氢或  $C_{1-3}$  伯烷基，每一  $R^2$  和  $R^3$  独立地是  $C_{1-4}$  伯烷基，其中聚碳酸酯包含下式的结构单元：



10 其中  $A^1$  基团总数的至少 60% 是芳香有机基团，其余是脂族、脂环族或芳族基团。

2、权利要求 1 的用途，其中  $A^1$  具有下式：



15 其中每一  $A^2$  和  $A^3$  是单环二价芳基， $Y$  是其中一个或两个原子分隔  $A^2$  和  $A^3$  的桥基。

3、权利要求 2 的用途，其中  $A^2$  和  $A^3$  中的每一个都是对亚苯基且  $Y$  是亚异丙基。

4、权利要求 1 的用途，其中  $R^1$  是氢且  $R^2$  和  $R^3$  中的每一个都是甲  
20 基。

5、权利要求 4 的用途，其中叔烷基在 3-和 5-位。

## 具有二叔烷基苯基端基的抗静电聚碳酸酯

## 发明背景

- 5 本发明涉及聚碳酸酯，更具体地说，涉及高度抗静电荷形成性能的聚碳酸酯。

聚碳酸酯、尤其是芳族聚碳酸酯常用于建筑应用领域，例如以透明片材的形式作为玻璃替代物。它们也是用于生产光数据记录介质的普通材料，包括例如 CD 光盘和计算机中使用的 CD-ROM 盘。

- 10 许多聚碳酸酯具有积聚静电荷的趋势，这是此类应用中的一个问题。静电荷在数据记录介质中显然是有问题的。然而，在汽车部件例如机身段和前大灯散光玻璃中也存在静电荷的问题。例如，此类部件通常经过作为油漆替代物的静电粉末涂覆步骤，且此类步骤由于静电荷而变得非常复杂。

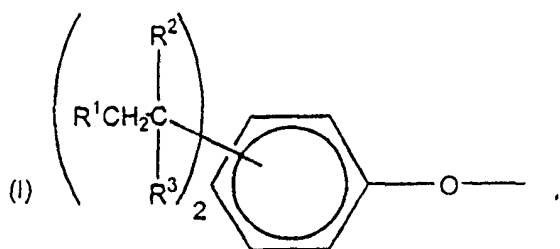
- 15 因此，开发具有高度抗静电荷形成性能的聚碳酸酯具有重要性。

## 发明概述

本发明涉及具有新型端基的聚碳酸酯，该聚碳酸酯的特征在于具有非常低的积聚静电荷的趋势。在其它方面，这些聚碳酸酯具有聚碳酸酯类的有利的物理和化学性能，并可使它们用作工程热塑性塑料。

- 20 因而本发明的一个方面是具有二叔烷基苯基端基的聚碳酸酯。

本发明的另一方面是具有下式的二叔烷基苯基端基的聚碳酸酯：



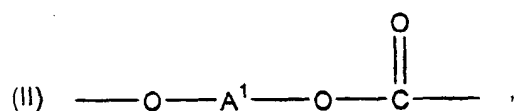
- 25 其中每一  $R^1$  是氢或  $C_{1-3}$  伯烷基，每一  $R^2$  和  $R^3$  独立地是  $C_{1-4}$  伯烷基。

本发明的其它方面是包含此类聚碳酸酯的制品，包括光学数据记录介质和例如汽车前大灯散光玻璃的透明体。

本发明的另一方面是改进聚碳酸酯积聚静电荷的趋势的方法,包括用二叔烷基苯基端基对聚碳酸酯进行封端。

发明详述; 优选的实施方案

本发明的聚碳酸酯包括均聚和共聚碳酸酯,一般包含下式的结构单元:



其中  $A^1$  基团总数的至少约 60% 是芳香有机基团,其余是脂族、脂环族或芳族基团。优选地,每一  $A^1$  是芳香有机基团,且更优选下式的基团:



III

其中每一  $A^2$  和  $A^3$  是单环二价芳基,  $Y$  是其中一个或两个原子分隔  $A^2$  和  $A^3$  的桥基。式 III 中自由价键通常在相对于  $Y$  的  $A^2$  和  $A^3$  的间位或对位。

在式 III 中,  $A^2$  和  $A^3$  可以是未取代的亚苯基或其取代的衍生物。优选未取代的亚苯基。虽然两者可以是邻或间亚苯基,或一个是邻或间亚苯基而另一个是对亚苯基,但  $A^2$  和  $A^3$  都优选是对亚苯基。

桥基  $Y$  是其中一个或两个原子,优选一个原子,使  $A^1$  与  $A^2$  分隔。最常见的是烃基,特别是饱和  $C_{1-12}$  脂族或脂环族基团诸如亚甲基、环己基亚甲基、[2.2.1]二环庚基亚甲基、1,2-亚乙基、亚乙基、亚异丙基、亚环己基、亚环十五烷基、亚环十二烷基或 2,2-亚金刚烷基,尤其是亚烷基。包括芳基取代的基团,如不饱和基团和含有除碳和氢外的原子的基团,例如氧基。前面列举的取代基可存在于  $Y$  基团的脂族、脂环族和芳族位上。

对应于式 III 的基团的二羟基化合物被分类为双酚。例举性双酚和用于本发明的其它二羟基芳族化合物列于美国专利 4,737,573 中,其公开内容引入本文供参考。为了简便起见,下面会经常使用术

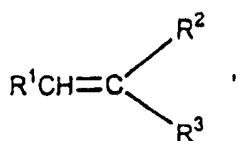
语“双酚”，但是应该理解，适当时，其它二羟基芳族化合物可以代替全部或部分的双酚。由于有效性且特别适合于本发明，其中 Y 是亚异丙基且 A<sup>2</sup> 和 A<sup>3</sup> 每一个都是对亚苯基的双酚 A 是尤其优选的。

本发明的一个重要方面是聚碳酸酯端基的结构。它们来自于二叔烷基苯酚。例举性的端基是式 I 的那些，其中 R<sup>1</sup> 是氢或 C<sub>1-3</sub> 伯烷基，且 R<sup>2-3</sup> 是 C<sub>1-4</sub> 伯烷基。最常见地，R<sup>1</sup> 是氢且 R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 每一个都是甲基。叔烷基可以在芳环上的任何位置。例举性的二叔烷基苯酚是 2,4-二叔丁基苯酚和 3,5-二叔丁基苯酚，由于抗静电效果特别有效，通常优选后者。

10 本发明的聚碳酸酯通常通过光气与至少一种二羟基有机化合物的常规界面反应而制备，其中二叔烷基苯酚用作链终止剂。此类反应的条件在本领域中是公知的：它们包括使用水和与水不互溶的有机液体例如二氯甲烷的混合物作为反应介质；存在叔胺，例如三乙胺，或相转移催化剂，例如四正丁基氯化铵或六乙基氯化胍；以及作为酸受体的和存在碱性试剂例如氢氧化钠的存在。链终止剂的比例通常是基于二羟基化合物的约 1-10 mol%。制备聚碳酸酯的界面反应可涉及如美国专利 US 4,737,573 中所述的二氯甲酸酯中间体，该专利在此引入作为参考。

20 本发明的聚碳酸酯也可通过其它方法制备。例如，可将二叔烷基苯酚转变成相应的碳酸酯，其可经历与由酯交换作用（例如通过二羟基有机化合物与碳酸二芳基酯的熔融反应）制备的聚碳酸酯或与其前体的反应。聚碳酸酯也可通过如美国专利 US 5,414,057 中所述的再分布方法进行改性和封端，该专利在此引入作为参考。

25 用作链终止剂的二叔烷基苯酚可通过下式烯烃与羟基芳族化合物优选苯酚的亲电芳香取代反应而制备：



其中 R<sup>1-3</sup> 如上所定义。产物一般是富含 2,4-和 3,5-叔烷基苯酚的混合物其用本领域公认的步骤分成单独的异构体。3,5-二叔丁基苯酚

(下文有时称为“35DTBP”)可由 Aldrich Chemical Co. 商购。

模塑部件和片材制品可通过常规方法由本发明的聚碳酸酯制备，包括注塑、压塑和挤出。聚碳酸酯可与各种公知和有效的添加剂混合，例如抗氧剂；抗静电助剂；惰性填料例如玻璃、滑石、云母和粘土；紫外线吸收剂例如二苯酮类和苯并三唑类；水解稳定剂例如全部引入本文供参考的美国专利 US 3,489,716、3,839,247 和 4,138,379 中公开的环氧化物；颜色稳定剂例如有机亚磷酸酯；热稳定剂例如亚磷酸酯；阻燃剂；以及脱模剂。

通过下面的实施例说明本发明。

#### 10 实施例 1

将 12 升二氯甲烷、7 升去离子水、1824 克(g) (8 mol) 双酚 A、66 g (320 mmol) 的 35DTBP 和 15 毫升(ml) (108 mmol) 三乙胺加入到 30 升玻璃容器中。在氮气气氛中，搅拌混合物，以 15 g/min 的速率通入总量为 935 g (9.44 mol) 的光气，加入氢氧化钠使 pH 值保持在 10-11。持续搅拌直到已经消耗掉所有的光气，之后分离出水相，有机相用稀释盐酸水溶液洗涤并用去离子水洗涤三次。通过沉淀入甲醇中分离所需的 35DTBP-封端的聚碳酸酯，收集并在 110℃ 氮气下在真空中干燥。

#### 实施例 2

20 对与实施例 1 相似的 35DTBP-封端的聚碳酸酯和具有可比分子量的几种双酚 A 聚碳酸酯的物理性能进行测试，该聚碳酸酯通过常规方法制备(包括界面制备的三种不同聚碳酸酯)并含有有效量的常规抗静电脱模剂。在所测试的性能中，有静电荷，在模塑后立刻使用用于落镖(Dynatup)冲击强度试验(ASTM 方法 D3763)的试样板上的 Meech field meter; 以及表面折射率，使用 Bausch & Lomb Abbé 折光计和硅氧烷接触流体，两者都在室温下进行。结果在下面的表中给出。

| 制备方法  | 链终止剂   | 玻璃化转变温度, °C | 密度, g/cc | 表面折射率  | 静电荷, 伏特 |
|-------|--------|-------------|----------|--------|---------|
| 界面    | 35DTBP | 148         | 1.183    | 1.5814 | 100     |
| 界面    | PCP*   | 145         | 1.184    | 1.5829 | 200     |
| 界面    | PCP    | 140         | 1.190    | 1.5858 | 400     |
| 双氯甲酸酯 | PCP    | 140         | 1.190    | 1.5859 | 400     |
| 酯交换   | 无      | 140         | 1.190    | 1.5858 | -1,200  |
| 再分布   | PCP    | 140         | 1.190    | 1.5855 | 500     |

\*对枯基苯酚。

- 如上表中所示, 所有的聚碳酸酯在玻璃化转变温度、密度和折射率方面基本上相同。除酯交换方法外制备的聚碳酸酯具有正电荷值, 而酯交换产物的相应数值则是负值; 然而, 重要的这些数值的绝对值。关于那一点, 本发明的产物比任何作为比较的产物具有明显更低的静电荷。尽管作为比较的产物含有常规抗静电剂而本发明的产物不含抗静电剂, 但是实际情况便是如此。