

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G11B 7/24

C08G 63/64



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01813589.7

[43] 公开日 2004 年 6 月 2 日

[11] 公开号 CN 1502101A

[22] 申请日 2001.6.15 [21] 申请号 01813589.7

[30] 优先权

[32] 2000.7.31 [33] US [31] 09/628,373

[86] 国际申请 PCT/US2001/019619 2001.6.15

[87] 国际公布 WO02/011134 英 2002.2.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.29

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 G·C·达维斯 I·德里斯

M·B·维斯努德尔 G·波文

J·J·C·范金尼肯

C·D·格维

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 王其灏

权利要求书 5 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 包含透明聚碳酸酯三元共聚物的数据存储介质

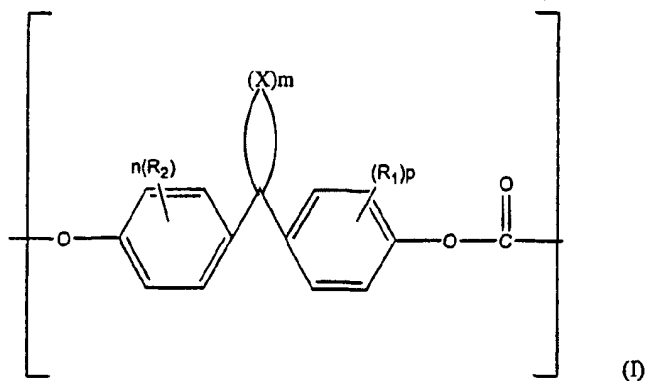
[57] 摘要

本发明涉及特别适用于高密度光学数据存储介质的三元共聚物。所述三元共聚物适用于 DVD 可记录和可再写介质。另外,本发明还涉及由这些三元共聚物制备 DVD 可记录和可再写介质的方法。

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

1. 一种含三元共聚物的高密度数据存储介质, 所述三元共聚物包含:

5 A) 相应于结构(I)的碳酸酯结构单元



式中 R_1 和 R_2 独立地选自 C_1-C_6 烷基;

X 表示 CH_2 ;

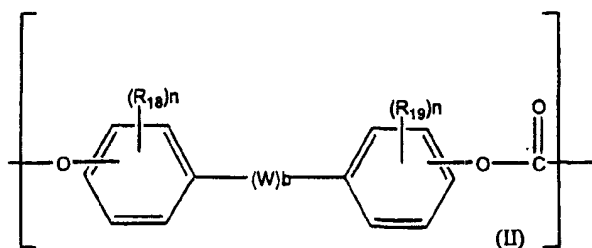
10 m 为 4-7 的整数;

n 为 1-4 的整数; 和

p 为 1-4 的整数,

前提条件是, R_1 或 R_2 至少之一在 3 或 3' 位; 并且其中式 (I) 的结构单元包含约 20-约 80 摩尔%的所述三元共聚物;

15 B) 相应于结构 (II) 的碳酸酯结构单元



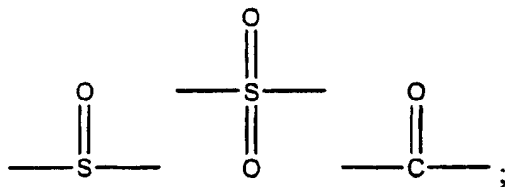
式中

R_{18} 独立地选自卤素、氢、一价 C_1-C_6 烃基、一价 C_1-C_6 烃氧基,

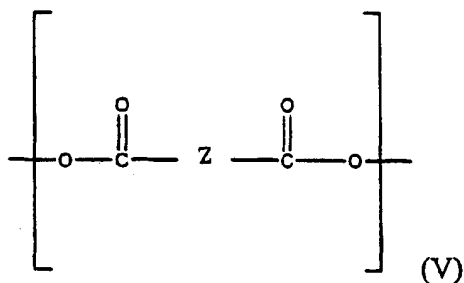
20 R_{19} 独立地选自卤素、氢、一价 C_1-C_6 烃基、一价 C_1-C_6 烃氧基;

W选自取代或未取代的二价 C_1-C_{18} 烃基,

$-S-$, $-S-S-$, $-O-$,



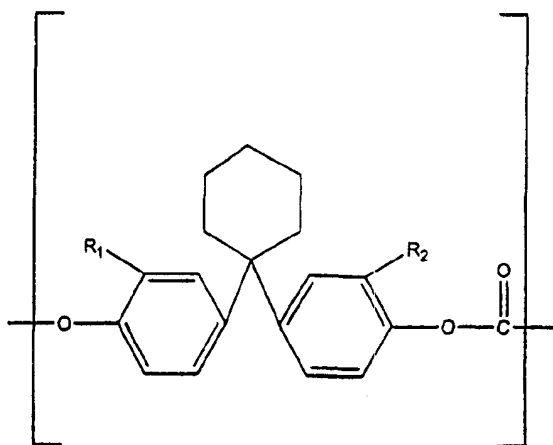
- 每个 n 独立地选自 0-4 (包括 0 和 4) 的整数; b 为 0 或 1; 其中结
5 构单元 (II) 包含约 20-约 80 摩尔%的三元共聚物; 和
C) 相应于结构 (V) 的结构单元



- 式中 Z 为 C_1-C_{40} 支化或非支化烷基或者支化或非支化环烷基, 并且
10 其中式 (V) 的结构单元包含约 0.5-约 10 摩尔%的三元共聚物。

2. 权利要求 1 的高密度数据存储介质, 其中, 三元共聚物的吸水性
低于约 0.33%, 并且 T_g 为约 120°C 至约 185°C 。

3. 权利要求 1 的高密度数据存储介质, 其中组分 A) 具有如下结构:



式中 R_1 和 R_2 为 CH_3 。

4. 权利要求1的高密度数据存储介质, 其中, 组分B) 包含BPA残基, 组分C) 包含DDDA残基。

5. 一种包含三元共聚物的数字式通用盘, 所述三元共聚物包含:

5 a) 1, 1-双(4-羟基-3-甲基苯基) 环己烷(BCC) 残基; 1, 1-双(4-羟基-3-甲基苯基) 环戊烷残基; 1, 1-双(4-羟基-3-甲基苯基) 环庚烷残基或其混合物;

b) 2, 2-双(4-羟基苯基) 丙烷(BPA) 残基; 2, 2-双(4-羟基苯基) 丁烷残基; 2, 2-双(4-羟基苯基) 戊烷残基; 2, 2-双(4-羟基-3-甲基苯基) 丙烷残基; 2, 2-双(3-乙基-4-羟基苯基) 丙烷残基; 或其混合物;

c) 十二烷二酸、癸二酸、己二酸、十八烷二酸、十八-9-烯二酸、9-羧基十八烷酸和10-羧基十八烷酸的残基或其混合物;

所述三元共聚物的 T_g 为约 120°C 至约 185°C , 并且吸水性低于约0.33%, 所述数字式通用盘的IBR在约-100纳米至约100纳米的范围内。

15 6. 权利要求5的数字式通用盘, 其IBR在约-40纳米至约40纳米的范围内。

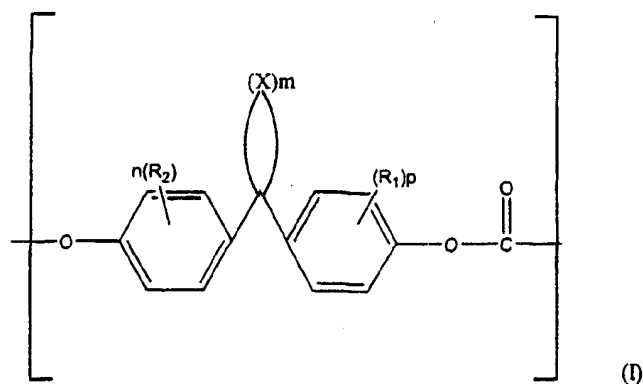
7. 一种高密度数据存储介质, 包含:

1) 数据层, 和

2) 与数据层相邻的透明覆盖层,

20 其中, 透明覆盖层的厚度小于约0.6毫米, 并且所述透明覆盖层包含三元共聚物, 所述三元共聚物包含:

A) 相应于结构(I)的碳酸酯结构单元



25 式中 R_1 和 R_2 独立地选自 C_1 - C_6 烷基;

X表示CH₂;

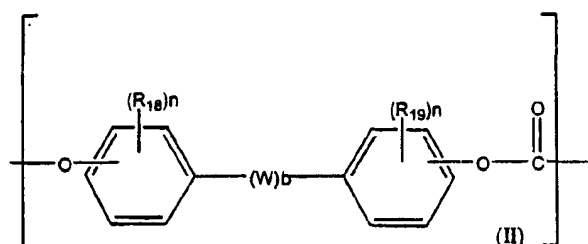
m为4-7的整数;

n为1-4的整数; 和

p为1-4的整数,

- 5 前提条件是, R₁或R₂至少之一在3或3'位; 并且其中式(I)的结构单元包含约20-约80摩尔%的三元共聚物;

B) 相应于结构(II)的碳酸酯结构单元



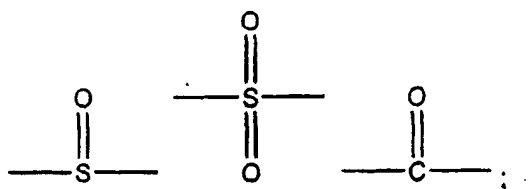
- 10 式中

R₁₈ 独立地选自卤素、氢、一价C₁-C₆ 烷基、一价C₁-C₆ 烷氧基,

R₁₉独立地选自卤素、氢、一价C₁-C₆ 烷基、一价C₁-C₆ 烷氧基;

W选自取代或未取代的二价C₁-C₁₈烷基,

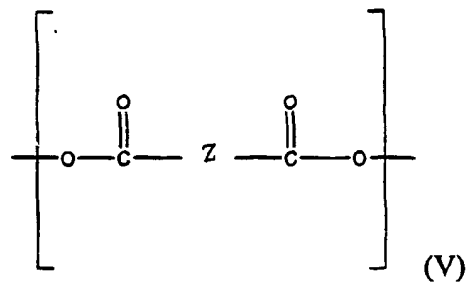
-S-, -S-S-, -O-,



- 15

每个 n 独立地选自 0-4 (包括 0 和 4) 的整数; b 为 0 或 1; 其中结构单元(II) 包含约 20-约 80 摩尔%的三元共聚物; 和

C) 相应于结构(V)的结构单元



式中Z为C₁-C₄₀支化或非支化烷基或者支化或非支化环烷基，并且其中式(V)的结构单元包含约0.5-约10摩尔%的三元共聚物。

8. 权利要求7的高密度数据存储介质，其中，高密度数据存储介质是DVD-RW；DVD+RW；DVD-RAM或一次写入DVD可记录材料。

9. 权利要求7的高密度数据存储介质，其中，组分A)包含BCC残基；组分B)包含BPA残基；组分C)包含DDDA残基。

10. 一种含三元共聚物的高密度数据存储介质，所述三元共聚物包含：

- a) BCC残基；
- b) BPA残基；和
- c) DDDA残基。

11. 权利要求9的高密度数据存储介质，其中数据存储介质是DVD。

包含透明聚碳酸酯三元共聚物的数据存储介质

发明领域

- 5 本发明涉及适用于高密度数据存储介质、例如DVD可记录和可再写材料的聚碳酸酯。另外，本发明还涉及由这些聚碳酸酯制得的DVD可记录和可再写材料，以及由这些聚碳酸酯制备DVD可记录和可再写材料的方法

发明背景

- 10 在光学数据存储介质、例如光盘中采用聚碳酸酯和其它聚合物。在光学数据存储介质中，关键的问题是：聚碳酸酯树脂具有良好的特性，如透明性、低的亲水性、良好的可加工性、良好的耐热性和低的双折射性。在高密度光学数据存储介质中，高的双折射是特别不希望的。

- 15 在光学数据存储介质中，特别希望的是对包括增加的数据存储密度等的改进，并且实现所述改进预期能够改进已确立的和新的计算机技术，如只读、只写一次、可再写、数字通用和磁光(MO)盘。

- 在CD-ROM技术的情况下，被读信息直接印记成可模压的、透明塑料材料，如双酚A(BPA)聚碳酸酯。所述信息以压印在聚合物表面中的浅凹痕的形式存储。所述表面用反射金属薄膜涂布，并且由凹痕的位置和长度表示的数字信息利用聚焦的低功率(5mW)激光束进行光学阅读。使用者只能从盘中提取信息(数字数据)而不能改变或添加任何数据。因此，可能“读”但不能“写”或“抹去”信息。
- 20

- 在写一次读多次(WORM)驱动器中，其操作原理是使用聚焦的激光束(20-40mW)以在盘的薄膜上产生永久的标记。然后，以盘的光学性能例如反射率或吸光率改变而读出信息。这些改变可有不同的形式：“空穴烧制”是通过蒸发、熔融或剥落(有时称之为激光烧蚀)除去材料，一般是除去碲薄膜；形成气泡或凹痕包括表面变形、通常是金属反射物的聚合物外涂层的变形。
- 25

- 30 尽管已成功地开发出了CD-ROM和WORM格式并且其特别适合于特定的应用，但计算机工业正致力于用于光存储器(EODs)的可擦介质。有两种类型的EODs：相变(PC)和磁-光(MO)。在MO存储器中，信息位以约

1微米直径的磁畴储存,所述磁畴具有向上或向下的磁化强度。通过监测由磁性薄膜表面反射的光的平面偏振的旋转,能够读取信息。称之为磁-光克尔效应(Magneto-Optic Kerr Effect (MOKE))的这种旋转通常小于0.5度。用于MO存储器的材料通常是稀土和过渡金属的非晶合金。

5 由于非晶材料没有“颗粒噪音”,没有由多晶薄膜中颗粒取向的随机性造成的、反射光偏振平面内的假变化,因此,在MO存储器,所述材料具有独特的优点。通过在居里点(T_c)以上加热,和在磁场存在下的冷却,即热磁书写法,而写位。在相变材料中,信息储存在不同相位、通常是非晶形和结晶形的区域中。这些薄膜通常是能够通过熔融和快速冷却淬成非晶形态的铋合金或复合物。通过在结晶温度以上对薄膜加热,一开始使之结晶。在这些材料的绝大多数中,结晶温度接近玻璃化转变温度。当利用短、高功率聚焦激光脉冲对薄膜加热时,薄膜能够熔融并淬成非晶形态。非晶形化的点可表示数字式的“1”或一信息位。通过设置在较低功率的相同的激光对其进行扫描,并监测反射率而阅读信息。

在WORM和EOD技术的情况下,记录层通过透明、非干扰屏蔽层与环境分开。选作所述“审读”光学数据存储应用的材料必须有如下之一或其结合的突出的物理性能,如:可模塑性、延展性、与通常应用相容的强度、当暴露至高热或高湿中的耐变形性。当在存储装置中重新找到或添加信息时,所述材料还应当最小地被通过介质的激光通道干扰。

25 由于在光学数据存储介质中数据储存密度得到增加,以便适应更新的技术,如用于短期或长期数据档案的数字通用盘(DVD)和更高密度的数据盘,因此,对于光学数据存储装置的透明塑料元件的设计要求正变得日益严格。在许多这些应用中,先前使用的聚碳酸酯材料,如BPA聚碳酸酯材料是不适当的。在目前显示更低双折射率,以及在将来进一步地缩短“读-写”波长的材料已是光学数据存储装置领域中不断努力的目标。

30 仅仅低双折射率将不能满足供DVD可读材料和可再写材料使用的材料的所有设计要求;另外还要求高透明性、耐热性、低吸水性、延展性、高纯度和极低的不均匀性或颗粒。业已发现,目前使用的材料

缺少所述特性之一或多个，因此需要新的材料。

由聚合材料模制的制品中，双折射涉及其组成聚合物链的取向和变形。双折射有若干来源，包括聚合材料的结构和物理性能，聚合材料中分子取向度以及在加工的聚合材料中的热应力。例如，模制光学制品的双折射部分由其组成聚合物的分子结构和加工条件，如在模塑填充和冷却期间施加的力来确定，所述力是在产生热应力和聚合物链取向的生产中使用的。

因此，观察到的盘双折射通过确定特性双折射的分子结构和能够产生热应力和聚合物链取向的加工条件来确定。具体地说，观察到的双折射通常是特性双折射和在模塑制品如光盘时引入的双折射的函数。所观察到的光盘双折射通常利用“平面内双折射”或IBR来定量，所述“平面内双折射”或IBR将在下面更详细地描述。

就模塑光盘而言，IBR定义为：

$$IBR = (n_r - n_\theta) d = \Delta n_r d \quad (3)$$

式中 n_r 和 n_θ 是沿盘的 r 和 θ 圆柱轴的折射率； n_r 是通过沿径向偏振的光束观察到的折射率， n_θ 是与盘平面成方位角地偏振的光的折射率。盘的厚度为 d 。IBR确定散焦边缘，并且IBR的降低将减轻不可机械改正的问题。IBR是最终光盘的性能。IBR正式地称为“延迟”并且单位为纳米。

在要求更高存储密度的应用中，如DVD可记录和可再写材料中，能够由其生产出光学制品的聚合材料的低双折射和低吸水性性能变得更为关键。为了取得更高的数据存储密度，需要低双折射，以便当激光束通过光学制品例如光盘时，其干扰最小。

用于DVD可记录和可再写材料的材料要求低的平面内双折射，特别优选的是低于约 $\pm 40\text{nm}$ 单程；凹槽结构优异的复制，特别是大于约90%的压模；和与BPA聚碳酸酯相比减少的吸水性。

高数据存储密度应用、特别是DVD可记录和可再写材料所需的另一关键性能是盘的平整度。盘的平整度取决于恰好在注塑加工之后的聚碳酸酯基材的平整度以及在暴露至高湿度环境中所述基材的尺寸稳定性。已知的是，过量的吸湿将导致盘的偏移，这又将使盘的可靠性下降。由于盘的整体由聚合物材料组成，因此，盘的平整度取决于低的水溶性和水扩散入聚合材料中的低速率。此外，聚合物应当容易加

工, 以便通过注塑生产高质量盘。

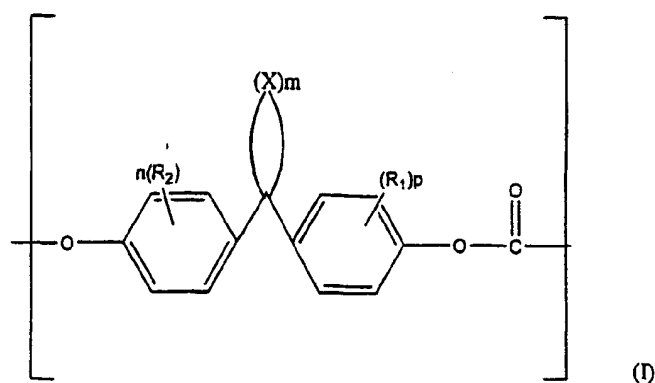
因此需要具有良好光学性能和良好加工性能的组合物, 并且其适用于高密度光学数据存储介质, 特别是 DVD 可记录和可再写材料。通过上述芳香二羟基化合物如双酚 A 与其它单体如 SBI 的共聚而制备的聚碳酸酯可以产生可接受的双折射; 然而, 玻璃化转变温度和熔体粘度常常太高, 导致差的加工特性。因此, 所得到的模制品具有低的抗冲击性和低的凹痕复制性。另外, 所述聚碳酸酯的吸水性对于较高密度应用而言是不可接受的。

发明概要

本发明解决了这些问题, 并且还提供了令人惊奇的性能。本发明的这些和其它的目的, 当考虑了下面内容和所附权利要求书时将变得更易理解。

一方面, 本发明涉及含三元共聚物、适用于高密度数据存储介质的材料, 所述三元共聚物包含:

A) 相应于结构 (I) 的碳酸酯结构单元



式中 R_1 和 R_2 独立地选自 C_1-C_6 烷基;

X 表示 CH_2 ;

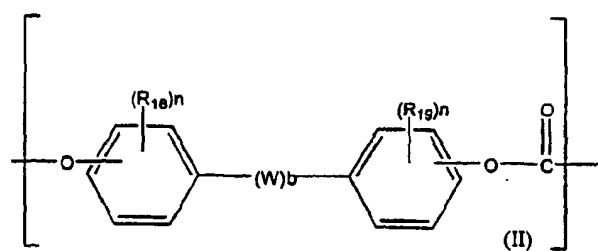
m 为 4-7 的整数;

n 为 1-4 的整数; 和

p 为 1-4 的整数,

前提条件是, R_1 或 R_2 至少之一在 3 或 3' 位; 并且其中式 (I) 的结构单元包含 20-80、更优选约 40-约 60 摩尔%的三元共聚物;

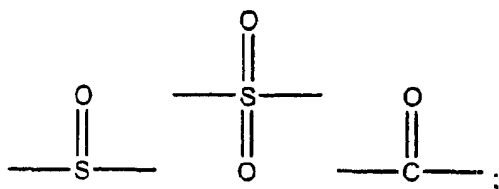
B) 相应于结构 (II) 的碳酸酯结构单元



式中

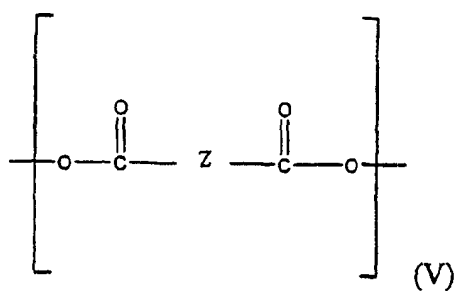
- 5 R_{18} 独立地选自卤素、氢、一价 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基、一价 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷氧基，
 R_{19} 独立地选自卤素、氢、一价 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基、一价 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷氧基；
 W 选自取代或未取代的二价 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 烷基，

-S-, -S-S-, -O-,



- 10 每个 n 独立地选自 0-4 (包括 0 和 4) 的整数； b 为 0 或 1；其中结构单元 (II) 包含约 20-约 80、更优选约 40-约 60 摩尔%的三元共聚物；
 和

C) 相应于结构 (V) 的结构单元



- 15 式中 Z 为 $\text{C}_1 - \text{C}_{40}$ 支化或非支化烷基或者支化或非支化环烷基，并且其中式 (V) 的结构单元包含约 0.5-约 10 摩尔%的三元共聚物。优选的是，三元共聚物的玻璃化转变温度 T_g 为约 120℃ 至约 185℃，并且吸水性低于约 0.33。

另一方面，本发明涉及具有数据存储层和相邻透明覆盖层的高密度数据存储介质，其中，在射至所述数据层上之前，数据存储层能够反射射至所述透明覆盖层上的能场。具体地说，本发明的这方面涉及数据存储介质，该介质具有确定的可混透明掺合组分的透明覆盖层。

- 5 如上所述，DVD是数据存储介质。DVD通常有两个基材，每个基材的半径为约120mm，并且厚度仅约为0.6mm。将这些基材粘结在一起以制备双面光学介质。

另外，本发明还涉及由这些透明掺合组分制备数据存储介质的方法。在本发明的一实施方案中，结构(I)是1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷(BCC)残基，结构(II)是BPA残基，并且结构(III)是DDDA残基。

发明详述

通过参考本发明优选实施方案的下面详细说明和包括在其中的实施方案，本发明将更容易理解。

- 15 在本发明材料的组分和方法披露之前，应当理解的是，本发明并不局限于特定配方的具体合成方法，因为这些配方当然是可以改变的。另外还应当理解的是，在本发明中使用的术语是仅用于描述特定的实施方案并不是进行限定。

在本说明书中和随后的权利要求书中，所参考的许多术语应当具有下面含义。

除非文中明确指出以外，单数形式的“一个”和“该”包括复数指示物。

“任选的”或“任选地”意指：随后描述的事情或事项可以发生或可以不发生，并且说明包括事情或事项发生和不发生的例子。

- 25 在本发明中“BPA”定义为双酚A或2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。

在本发明中“BCC”定义为1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷。

在本发明中使用的“聚碳酸酯”包括共聚碳酸酯、均聚碳酸酯和(共)聚多酯碳酸酯。

- 30 在本发明中使用的“DVD可记录和可再写介质”包括：DVD-RW，DVD+RW，DVD-Ram，以及一次写入可记录DVD(DVD-R)。

在此使用的“高密度”意指：比标准CD的面密度高约四倍的面密度(标准CD，640兆字节，约120毫米直径)。

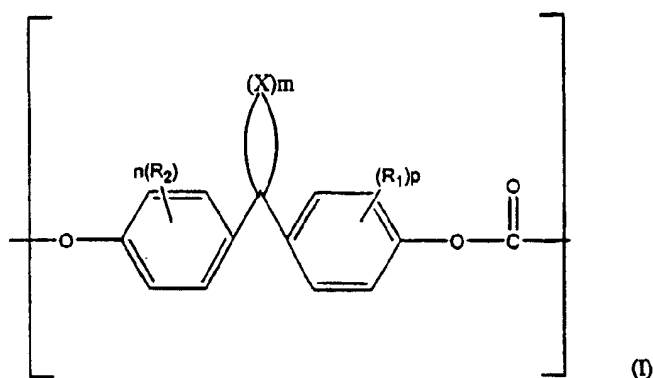
除非另外指出，在本说明书中，在参考聚碳酸酯组分时，“摩尔%”以 100 摩尔%聚碳酸酯的重复单元为基础。例如，“含 90 摩尔% BCC 的聚碳酸酯”指的是：其中 90 摩尔%重复单元是由 BCC 双酚或其相应衍生物衍生得到的残基的聚碳酸酯。相应的衍生物包括但不限于相应的双酚低聚物；双酚及其低聚物的相应酯；以及双酚及其低聚物的相应氯甲酸酯。

在整个说明书中，在参考聚碳酸酯成分时所用的术语“残基”和“结构单元”是同义词。

在整个申请中，其中参考了一些出版物，在此将其全部内容引入本申请中作为参考，以便更充分地描述本发明涉及的现有技术状况。

正如所提及的那样，一方面，本发明涉及包含三元共聚物的高密度数据存储介质，所述三元共聚物包含：

A) 相应于结构 (I) 的碳酸酯结构单元



式中 R_1 和 R_2 独立地选自 C_1-C_6 烷基；

X 表示 CH_2 ；

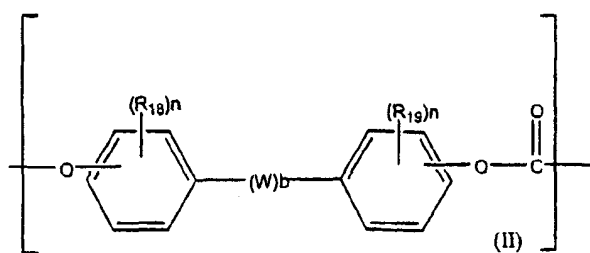
m 为 4 - 7 的整数；

n 为 1-4 的整数； 和

p 为 1-4 的整数，

前提条件是， R_1 或 R_2 至少之一在 3 或 3' 位；并且其中式 (I) 的结构单元包含约 20-约 80、更优选约 40-约 60 摩尔%的三元共聚物；

B) 相应于结构 (II) 的碳酸酯结构单元



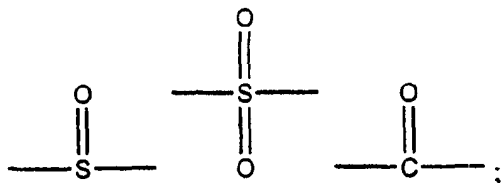
式中

R_{18} 独立地选自卤素、氢、一价 C_1-C_6 烷基、一价 C_1-C_6 烷氧基，

R_{19} 独立地选自卤素、氢、一价 C_1-C_6 烷基、一价 C_1-C_6 烷氧基；

5 W 选自取代或未取代的二价 C_1-C_{18} 烷基，

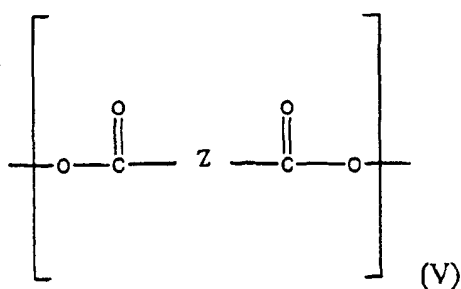
$-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{O}-$,



每个 n 独立地选自 0-4 (包括 0 和 4) 的整数; b 为 0 或 1; 式中结构单元 (II) 包含约 20-约 80、更优选约 40-约 60 摩尔%的三元共聚物;

10 和

C) 相应于结构 (V) 的结构单元



15 式中 Z 为 C_1-C_{40} 支化或非支化烷基或者支化或非支化环烷基，并且其中结构式 (V) 的结构单元包含约 0.5-10 摩尔%的三元共聚物。

申请人惊奇地发现，本发明的三元共聚物具有特别适用于高密度数据存储介质，特别是 DVD 可记录和可再写材料的性能，包括低的平面

内双折射(优选低于 ± 40 -50纳米单程),大于90%印模的凹槽结构的优异复制性。此外,三元共聚物具有低的吸水性,这是对于盘平整度至关重要的性能。三元共聚物也适用于MO应用,包括但不限于小型磁盘,8X和16X应用。

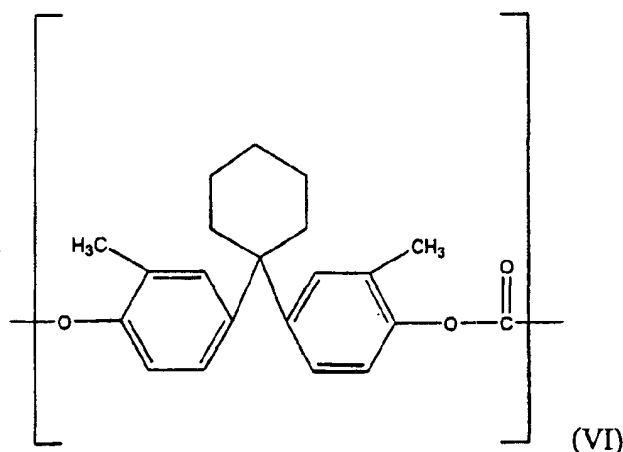
- 5 如上所述,三元共聚物具有适用于高数据存储密度介质,特别是DVD可记录介质的性能。本发明三元共聚物的玻璃化转变温度范围优选在 100°C 至 185°C ,更优选在 125°C 至 165°C ,更为优选的是在 130°C - 150°C 。在平衡状态时,三元共聚物吸水率优选低于0.33%,更为优选低于约0.2%。得自三元共聚物的高数据存储密度介质的IBR值为约-
- 10 100纳米至约100纳米,优选为约-50纳米至50纳米,更为优选的是从约-40纳米至约40纳米。

- 当借助相对于聚苯乙烯的凝胶渗透色谱法进行测量时,三元共聚物的数均分子量(Mn)优选为约10,000至约100,000,更优选在约10,000至约50,000之间,更为优选的是在约12,000至约40,000之间。
- 15 三元共聚物的透光率优选至少约85%,更优选至少约90%。

三元共聚物的特定组分可以根据许多因素来进行调节,包括掺混物的最终用途以及其希望的性能。结构I的残基优选包含约20-约80摩尔%的三元共聚物,优选约40-约60摩尔%的三元共聚物,更优选约40-约50摩尔%的三元共聚物。

- 20 代表性的单元结构I包括但不限于1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷(BCC)残基;1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环戊烷残基;1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环庚烷残基及其混合。作为结构单元I,BCC残基是最为优选的。

- 在本发明的一个实施方案中,在三元共聚物中结构(I)的残基由
- 25 BCC残基组成。BCC可以容易地由环己酮和邻甲酚合成。



在本发明中，至关重要是，式(I)的结构单元应在3或3'位被至少一个 R_1 或 R_2 取代。优选的是 n 和 p 等于1，并且 R_1 和 R_2 分别存在于3位和3'位。 R_1 和 R_2 优选为 C_1 - C_6 烷基，更优选为 C_1 - C_3 烷基，更为优选的是

5 CH_3 。

结构II的残基优选包含约20-约80摩尔%的三元共聚物；优选约40-约60摩尔%的三元共聚物。在一实施方案中，三元共聚物中结构(II)的残基仅由BPA残基组成。

结构II的代表性单元包括但不限于如下物质的残基：2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(BPA)；2,2-双(4-羟基苯基)丁烷；2,2-双(4-羟基苯基)戊烷；2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷；2,2-双(3-乙基-4-羟基苯基)丙烷；及其混合物。

10

结构式(V)的残基优选包含约0.5-约10摩尔%的三元共聚物；优选约2-约7摩尔%的三元共聚物。在一实施方案中，三元共聚物中结构(V)的残基由十二烷二酸(DDDA)的残基组成。

15

结构(V)的代表性单元包括但不限于如下物质的残基：十二烷二酸、癸二酸、己二酸、十八烷二酸、十八-9-烯二酸、9-羧基十八烷酸和10-羧基十八烷酸及其混合物。

在一实施方案中，三元共聚物包含a)约40-约60摩尔%的BCC残基；更优选为约45-50摩尔%的BCC残基；b)约40-60摩尔%的BPA残基；更优选为约45-50摩尔%的BPA残基；和c)约1-约10摩尔%的DDDA残基；更优选为约2-约10摩尔%的DDDA残基。在一实施方案中，三元共聚物由47摩尔% BCC残基、47摩尔% BPA残基和6摩尔% DDDA残基组成。

20

三元共聚物可以通过界面法或熔融法来制备。如果使用界面法，

那么各种相转移催化剂的添加是任选的。合适的相转移催化剂包括但不限于叔胺，如三乙胺，铵盐，如四丁基溴化铵；或六乙基氯化胍。可以将单官能酚，如对枯基苯酚和4-丁基苯酚；长链烷基苯酚，如腰果酚和壬基酚；以及二官能酚用作链终止剂。以重复单元的总摩尔计，任选地可以将1-10摩尔%，更优选4-10摩尔%，更为优选4-7摩尔%的链终止剂掺入第一或第二聚碳酸酯中。

在有些情况下，光气化作用条件必须进行调节。特别是，在由于单体的特性反应性而有利于形成不希望的环状低聚物的情况下，应当调节光气化作用条件；所述特性反应性涉及单体在反应介质中的溶解性和单体结构。例如，在BCC的情况下，在标准界面聚合条件下，与例如在BPA的情况相比，将更大程度地形成环状低聚物。在包含明显大于约20摩尔% BCC的聚碳酸酯中，使用过量光气以促进线性二氯甲酸酯低聚物的形成将是有利的，所述低聚物通过部分水解和缩聚将转换成高分子量聚合物。优选的是，使用约20-200摩尔%过量的光气。

所述聚碳酸酯也可以通过熔体法或酯交换法来制备。该方法不需要利用光气或溶剂并且使低分子量杂质，如在成品聚合物中环状和线性低分子量低聚物的形成最小化。将单体与碳酸酯源，如二芳基碳酸酯，以及少量催化剂如碱金属氢氧化物或氢氧化铵混合，并根据规程在真空中进行加热，其中，温度通过一系列步骤升高，与此同时将在反应混合物上面顶部空间的压力从常压降至约1托。

合适的碳酸酯源、催化剂和反应条件披露于US5,880,248, 和Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (第四版, 第19卷, 第585-600页), 在此将其引入作为参考。各阶段的时间和温度以避免通过发泡等等的材料机械损失为准。在顶上除去苯酚和过量的碳酸二苯酯, 以完成聚合过程。然后, 在造粒之前, 以可以与其它添加剂如稳定剂和脱模剂混合的熔体的形式分离产物高聚物。相对于界面法生产的产物, 由熔体法生产的产物具有减少数量的不溶颗粒和降低含量的低分子量杂质, 如环状低聚物。

本发明的三元共聚物可以任选地与光学应用中使用的任何常规添加剂混合以形成光学制品, 所述添加剂包括但不限于: 染料、紫外稳定剂、抗氧化剂、热稳定剂、和脱模剂。特别优选的是, 形成聚碳酸酯和添加剂的掺混物, 所述添加剂有助于掺混物的加工以形成希望

的光学制品。所述掺混物可任选地含有0.0001-10重量%希望的添加剂，更优选为0.0001-1.0重量%希望的添加剂。

可以添加至本发明聚碳酸酯中的物质或添加剂包括但不限于：
5 耐热稳定剂、紫外吸收剂、脱模剂、抗静电剂、滑爽剂、防粘连剂、
润滑剂、防晕剂、着色剂、天然油、合成油、蜡、有机填料、无机填
料、及其混合物。合适的抗静电剂包括三硬脂酰羧基胺、三苯基胺、
三-正辛基氧化膦、三苯基氧化膦、吡啶N-氧化物、乙氧基化脱水山梨
糖醇单月桂酸酯、和聚(亚烷基二醇)化合物。

上述耐热稳定剂的例子包括但不限于苯酚稳定剂、有机硫醚稳
10 定剂、有机磷化物稳定剂、受阻胺稳定剂、环氧稳定剂及其混合物。
耐热稳定剂可以固体或液体形式添加。

紫外吸收剂的例子包括但不限于：水杨酸紫外吸收剂、二苯甲
酮紫外吸收剂、苯并三唑紫外吸收剂、氰基丙烯酸酯紫外吸收剂及其
混合物。

15 脱模剂的例子包括但不限于：天然和合成石蜡、聚乙烯蜡、碳
氟化合物、以及其它烃脱模剂；硬脂酸、羧基硬脂酸、以及其它高级
脂肪酸、羧基脂肪酸、及其其它脂肪酸脱模剂；硬脂酸酰胺、亚乙基
二硬脂酰胺、以及其它脂肪酸酰胺、亚烷基二脂肪酸酰胺，以及其它
20 脂肪酸酰胺脱模剂；硬脂醇、鲸蜡醇、以及其它脂族醇，多元醇、聚乙
二醇、聚甘油、以及其它醇脱模剂；硬脂酸丁酯、季戊四醇四硬脂酸
酯、以及其它脂肪酸的低级醇酯、脂肪酸的多元醇酯、脂肪酸的聚乙
二醇酯、以及其它脂肪酸酯脱模剂；硅油以及其它硅氧烷脱模剂、以
及上述任意的混合物。

着色剂可以是颜料或染料。在本发明中，可以单独地或相结合地
25 使用无机着色剂和有机着色剂。

所述三元共聚物可以是无规共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物。
当制备接枝共聚物和其它支化的聚合物时，在制备期间使用合适的支
化剂。

希望的制品即DVD可记录和可再写介质可以借助注塑法、压缩法、
30 挤塑法和溶液涂布法对三元共聚物进行铸塑而得到。注塑法是形成所
述制品更为优选的方法。

由于本发明的三元共聚物具有有利的性能如低吸水性、良好的加

工性和低的双折射，因此，它们能够有利地用来生产高密度数据存储介质，如 DVD 可记录材料。

此外，三元共聚物可以与改性聚合物掺混。合适的改性聚合物是与三元共聚物形成可混溶掺混物的那些聚合物。可能的改性聚合物包括：其它的聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氨酯、聚丙烯酸酯、液晶聚合物、乙烯基聚合物等等，及其混合物。合适的改性聚合物可以借助与可能的改性聚合物进行常规的混溶性试验，由本领域普通技术人员来确定。

实施例

列出下面的实施例，以便对于本领域普通技术人员来说充分公开并说明在本发明中所要求保护的物质的组分和方法，并且并不意味着局限于发明人所认为的其发明的范围内。业已作出了种种努力，以保证有关数字(例如用量、温度等等)的准确，但是也应当考虑某些误差和偏差。除非另有说明，份数为重量份，温度为℃或为室温，而压力为或接近大气压。

在此所示结果所使用的材料和测试步骤如下：

分子量以克/摩尔单位，以数均(Mn)和重均(Mw)表示。利用带两个 Polymer Labs Mixed Bed C 柱(35℃)的 HP 1090 HPLC，流速为 1ml/min，利用氯仿作为溶剂并基于聚苯乙烯标准进行校正，通过凝胶渗透色谱法测量分子量。

通过类似于 ASTM D570 的下列方法测量吸水性(% H₂O)。在真空中将塑料部件或盘干燥1周以上。周期性地取出试样并称重，以便确定是否其是干燥的(不损失质量)。从烘箱中取出试样，在干燥器中使其平衡至室温，并记录干重量。将试样浸入23℃的水浴中。周期性地从水浴中取出试样，表面是吸干干燥的，并记录重量。尽可能快地完成该步骤，以致使该测量时间与各测量之间的时间相比是很短的。重复地浸渍试样并测量重量，直至试样基本上饱和为止。当在2周周期内重量的平均增加量低于总重量增加量的1%时，认为该试样基本饱和或处于“平衡”(如 ASTM 方法 D-570-98 section 7.4)。

T_g值利用 PERKIN ELMER DSC7 通过差视扫描量热法测量。T_g利用每分钟 20℃ 的加热斜率，以 1/2Cp 法为基础进行计算。

在如下实施例中，除非另有说明，在组合物中标明的百分数为重

量百分数。 "CS" 表示链终止剂并且以摩尔%对枯基苯酚计。

粘度值单位为泊并以 1250秒^{-1} 的剪切速率于 350°C 测量, 如利用流变动态分光计进行测量。

HDT是热变形温度。

- 5 DMA 翻转温度是储能模量是如通过扭转动态机械分析测量的平稳储能模量的70%时的温度。

在下表中的组分均以摩尔%计。例如, 47/47/6 BCC/BPA/DDDA表示: 以聚合物中重复单元计, 47摩尔% BCC, 47摩尔% BPA和6摩尔% DDDA。

- 10 下面三个程序阐明三元共聚物的制备方法。

程序1

BCC/BPA/DDDA (47/47/6) 三元共聚酯-碳酸酯-碳酸酯的制备

- 向100 L的光气化器(phosgenator)中装入BCC(6563 g, 22.2 mol), BPA (5052 g, 22.2 mol), DDDA (651 g, 2.83 mol), 二氯甲烷(42 L), 蒸馏水(42 L), 对-枯基苯酚(600 g, 2.83 mol, 6.0 mol%), 三乙胺(89mL, 1.35 mol%)和甲基三丁基氯化铵(1067mL的33wt%水溶液, 3.18 mol%)。添加氢氧化钠(500 g, 50 wt% 水溶液)并使反应混合5分钟。通过添加氢氧化钠溶液将pH保持在8.5的同时, 以125克/分的速率添加光气(3273 g, 33.1 mol, 70 mol% 当量)。在1.5分钟内将pH
- 15 渐升至10.5并继续添加光气, 直至添加6087 g (61.5 mol, 30 mol% 过量)为止。用二氯甲烷(35L)稀释聚合物溶液, 从盐水中分离, 用1N HCl洗涤两次并用蒸馏水洗涤六次。借助蒸汽沉淀分离聚合物并在氮气氛下于 120°C 干燥过夜。干燥聚合物的 T_g 为 127°C , 并且 M_w 为18,200(聚碳酸酯标准)。
- 20

- 25 程序2

BCC/BPA/DI)DA (48/48/4) 三元共聚酯-碳酸酯-碳酸酯的制备

- 向100 L的光气化器(phosgenator)中装入BCC (6710 g, 22.7 mol), BPA (4169 g, 22.7mol), DDDA(435 g, 1.89 mol), 二氯甲烷(42 L), 蒸馏水(42 L), 对-枯基苯酚(575 g, 2.71 mol, 5.75 mol%), 三乙胺(89mL, 1.35 mol%)和甲基三丁基氯化铵(1067 mL的33 wt%水溶液, 3.18 mol%)。添加氢氧化钠(500 g, 50 wt% 水溶液)并使反应混合5分钟。通过添加氢氧化钠溶液将pH保持在8.5的同时, 以
- 30

125克/分的速率添加光气(3273 g, 33.1 mol, 70 mol% 当量)。在1.5分钟内将pH渐升至10.5并继续添加光气, 直至添加6087 g (61.5 mol, 30 mol% 过量)为止。用二氯甲烷(35L)稀释聚合物溶液, 从盐水中分离, 用1N HCl洗涤两次并用蒸馏水洗涤六次。借助蒸汽沉淀分离聚合物并在氮气氛下于120℃干燥过夜。干燥聚合物的 T_g 为129℃, 并且Mw为18,300(聚碳酸酯标准)。

程序3

BCC/BPA/DDDA (49/49/2) 三元共聚酯-碳酸酯-碳酸酯

向 100 L 的光气化器(phosgenator)中装入 BCC (6850 g, 23.1 mol), BPA(5277 g, 23.1 mol), DDDA(217 g, 0.94 mol), 二氯甲烷(42 L), 蒸馏水(42 L), 对-枯基苯酚(625 g, 2.95 mol, 6.25 mol%), 三乙胺(89mL, 1.35 mol%)和甲基三丁基氯化铵(1067 mL, 33 wt% 水溶液, 3.18 mol%)。添加氢氧化钠(500 g 的 50 wt% 水溶液)并使反应混合 5 分钟。通过添加氢氧化钠溶液将 pH 保持在 8.5 的同时, 以 125 克/分的速率添加光气(3273 g, 33.1 mol, 70 mol% 当量)。在 1.5 分钟内将 pH 渐升至 10.5 并继续添加光气, 直至添加 6087g (61.5 mol, 30 mol% 过量)为止。用二氯甲烷(35L)稀释聚合物溶液, 从盐水中分离, 用 1N HCl 洗涤两次并用蒸馏水洗涤六次。借助蒸汽沉淀分离聚合物并在氮气氛下于 120℃干燥过夜。干燥聚合物的 T_g 为 132℃, 并且 Mw 为 17,000(聚碳酸酯标准)。

表 1

实施例	材料 (mol%)	%PCP 链终止剂	MW (PC) gm/mol	粘度 (泊) @350C, 1250秒 ⁻¹	Tg (C)	DMA 翻转温度 (C)	HDT (C)	%H2O 平衡吸收
1	BPA-PC	6%	17,500	260.16	142	140	126.5	0.37
2	BPA-DDDA (92/8)		19102	130.2	122	115	105.2	
3	BCC/BPA/DDDA 47/47/6	5.25%	19,729	198.22	126.2	122	111.3	0.24
4	BCC/BPA/DDDA 47/47/6	6.25%	17,467	104.41	125.9	122	108.3	0.26
5	BCC/BPA/DDDA 48/48/4	5.75%	18,295		129	127	114	0.26
6	BCC/BPA/DDDA 49/49/2	5.25%	19,158	214.83	133.6	134	118	0.27
7	BCC/BPA/DDDA 49/49/2	6.25%	17,067	141.64	131.2	130	116	0.27
8	BCC		18,036	320	138	123	117.3	0.22

- 用NETSTALL DISKJET 600, DVD模具(0.6mm厚度的模具)和标称槽深40nm的DVD+RW印模, 对上面制得的材料进行模塑。对试验进行设计, 改变模具, 熔融温度。未金属化的、未粘结的单一基材的代表性结果列于表2中。通过DR. SCHENK PROMETEUS 光盘测试仪测量双折射。DVD基材上的槽深在三个半径位置(28mm, 38mm和53mm)处, 通过AFM (原子力显微镜法) 进行测量并取平均值, 然后与印模槽深进行对比。

表II

实施例	材料	%PCP 链终止剂	熔融/模塑 温度(℃)	平均槽深 (nm)	%复制	最小双折射 (nm)	最大双折射 (nm)
9	BCC/BPA/DDDA 47/47/6	6.25%CS	350/100	36.87	92.17	5.4	36.8
10	BCC/BPA/DDDA 47/47/6	6.25%CS	370/100	37.07	92.67	3.8	40.2
11	BCC/BPA/DDDA 47/47/6	5.25%CS	350/100	38.13	95.33	3.2	31.2
12	BCC/BPA/DDDA 47/47/6	5.25%CS	370/100	39.67	99.17	2.4	24.4
13	BCC/BPA/DDDA 48/48/4	5.75% CS	350/100	39.13	97.83	-1	26.4
14	BCC/BPA/DDDA 48/48/4	5.75% CS	350/115	37.57	93.92	-1.8	44.6
15	BCC/BPA/DDDA 48/48/4	5.75% CS	370/100	38.17	95.42	-2.4	18.4
16	BCC/BPA/DDDA 48/48/4	5.75% CS	370/115	40.53	101.33	-12	51.4
17	BCC/BPA/DDDA 49/49/2	6.25%CS	350/100	36.50	91.25	-4.2	23.6
18	BCC/BPA/DDDA 49/49/2	6.25%CS	350/115	36.90	92.25	-3.8	38.6
19	BCC/BPA/DDDA 49/49/2	6.25%CS	370/100	38.53	96.33	-5	18
20	BCC/BPA/DDDA 49/49/2	6.25%CS	370/115	46.37	115.92	-9.8	40.8
21	BCC/BPA/DDDA 49/49/2	5.25%CS	350/100	34.37	85.92	-7.4	46
22	BCC/BPA/DDDA 49/49/2	5.25%CS	350/115	39.60	99.00	4.2	41.2
23	BCC/BPA/DDDA 49/49/2	5.25%CS	370/100	34.53	86.33	-2.2	34.6
24	BCC/BPA/DDDA 49/49/2	5.25%CS	370/115	38.03	95.08	3.8	31
25	BPA-PC	6% CS	350/100	13.20	33.00	-5	39
26	BPA-PC	6% CS	350/115	39.40	98.50	1.2	32.2
27	BPA-PC	6% CS	370/100	18.00	45.00	-4.8	37
28	BPA-PC	6% CS	370/115	36.97	92.42	0.6	28.8

如表II所示,本发明的三元共聚物组分的复制大大好于BPA聚碳酸酯,尤其在更高的DDDA组合物时更是如此。此外,IBR值良好,并且通常要好于BPA聚碳酸酯的IBR值。

希望具有低于约110℃的模塑温度,以便使循环时间最小化,另

外，更低的熔体温度还将给出更好的倾斜性能，即更平整的盘。

虽然已参考本发明优选的实施方案进行了描述，但应当理解的是，在本发明的精神或范围下能够作出各种改进和变更。