



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101128509 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200580048579.8

(22) 申请日 2005.12.09

(30) 优先权数据

102004061714.7 2004.12.22 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.08.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/013216 2005.12.09

(87) PCT申请的公布数据

W02006/072346 DE 2006.07.13

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 A·迈耶 W·黑塞 S·康拉德

C·-L·舒尔茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 温宏艳 林森

(51) Int. Cl.

C08G 64/00 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 5/205 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1385453 A, 2002.12.18, 实施例1, 说明书第5页第3行, 第1页第8-10, 第5页第13行至第6页第21行.

CN 1088593, 1994.06.29, 全文.

审查员 叶坤

权利要求书 2 页 说明书 12 页

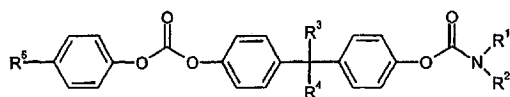
(54) 发明名称

具有良好润湿性的聚碳酸酯

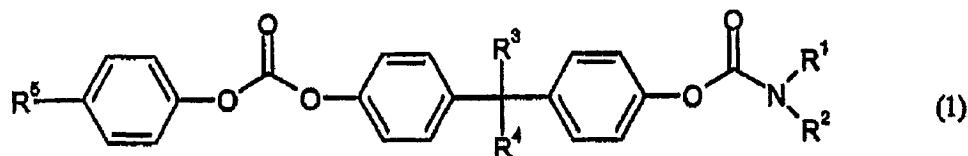
(57) 摘要

一种聚碳酸酯, 其特征在于, 以该聚碳酸酯树脂的丙酮萃取物测定, 该聚碳酸酯包含用量为 0.2 ~ 300ppm 通式 (1) 的氨基甲酸酯衍生物, 其中式 (1) 中, R^1 和 R^2 彼此独立地代表氢或 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基, 或者 R^1 和 R^2 合在一起代表 $C_4 \sim C_{12}$ 同位亚烷基, R^3 和 R^4 彼此独立地代表氢、 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基, 或苯基, 或者 R^3 和 R^4 与它们所连接的碳原子一起构成环己基或三甲基环己基, R^5 代表氢、 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基、 $C_5 \sim C_{12}$ -环烷基、苯基或枯基。

(1)



1. 一种聚碳酸酯,其特征在于,以该聚碳酸酯树脂的丙酮萃取物测定,该聚碳酸酯包含含量为 0.2 ~ 300ppm 通式 (1) 的氨基甲酸酯衍生物



其中

R^1 和 R^2 彼此独立地代表氢或 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基,或者

R^1 和 R^2 合在一起代表 $C_4 \sim C_{12}$ 同位亚烷基,

R^3 和 R^4 彼此独立地代表氢、 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基,或苯基,或者

R^3 和 R^4 与它们所键合的碳原子一起构成环己基或三甲基环己基,

R^5 代表氢、 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基、 $C_5 \sim C_{12}$ -环烷基、苯基或枯基,

其中,该聚碳酸酯是由连续相界面法,使用基于所用双酚总量计为 8-17mol% 的光气过量制备的,其中在光气加入期间和以后水相的 pH 值维持在碱性范围,而在加入催化剂以后将 pH 值调节至 10 ~ 14,光气化期间的温度是 $0^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 。

2. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其包含用量为 0.2 ~ 250ppm 通式 (1) 的化合物。

3. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其中通式 (1) 的化合物在丙酮萃取物中的含量是 0.2 ~ 200ppm。

4. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其中在通式 (1) 中,

R^1 和 R^2 彼此独立地代表氢、甲基、乙基、丙基或丁基或者

R^1 和 R^2 合在一起代表 $C_4 \sim C_5$ -同位亚烷基,

R^3 和 R^4 彼此独立地代表氢、 $C_1 \sim C_8$ -烷基或苯基或者 R^3 和 R^4 与它们所键合的碳原子一起构成环己基或三甲基环己基,

R^5 代表氢、叔丁基或枯基。

5. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其当作基材材料。

6. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其中静电场,从距由它生产的注塑件 100mm 距离处测定,不大于 18kV/m。

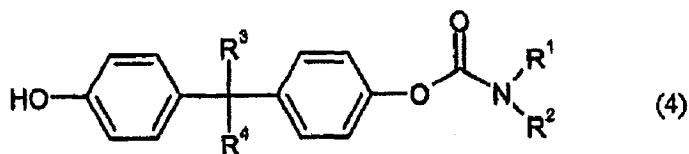
7. 权利要求 1 的聚碳酸酯用于生产注塑件的应用。

8. 注塑件,其包含权利要求 1 的聚碳酸酯,其中静电场,从 100mm 距离处测定,不大于 18kV/m。

9. 光盘载体,其包含权利要求 1 的聚碳酸酯。

10. 光学数据存储介质,其包含权利要求 1 的聚碳酸酯。

11. 一种聚碳酸酯,其特征在于,其含有含量为 0.2-500ppm 的通式 (4) 的氨基甲酸酯化合物,在以氢氧化钠溶液进行碱性水解后用 HPLC 从丙酮萃取物中测定,



其中

R^1 和 R^2 彼此独立地代表氢或 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基,或者

R^1 和 R^2 合在一起代表 $C_4 \sim C_{12}$ 同位亚烷基,并且

R^3 和 R^4 彼此独立地代表氢、 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基,或苯基,或者

R^3 和 R^4 与它们所键合的碳原子一起构成环己基或三甲基环己基,

其中,该聚碳酸酯是由连续相界面法,使用基于所用双酚总量计为 8-17mol% 的光气过量制备的,其中在光气加入期间和以后水相的 pH 值维持在碱性范围,而在加入催化剂以后将 pH 值调节至 10 ~ 14,光气化期间的温度是 $0^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

具有良好润湿性的聚碳酸酯

技术领域

[0001] 本发明的主题是作为基材材料用于生产透明注塑件,特别是用于生产待涂布的注塑件的聚碳酸酯,以及可由按照本发明的聚碳酸酯获得的模塑件。模塑件可包括,例如,透明片材、透镜、光学存储介质或光学存储介质用载体,或者还有汽车玻璃行业的制品,例如,前灯散射屏。特别是,本发明的主题是光学存储介质或光学存储介质用载体,例如,表现出良好涂布性和润湿性并且适合,例如,由溶液,特别是由非极性介质的着色剂上色的可写光学数据记录器。另外,本发明聚碳酸酯的光学注塑件具有较小沾脏的倾向。

背景技术

[0002] 透明注塑件尤其在玻璃和存储介质领域具有重要意义。

[0003] 光学数据记录材料越来越多地被用作大量数据用的可变记录和/或存档介质。此类型光学数据记录器的例子是 CD、超声频 -CD、CD-R、CD-RW、DVD、DVD-R、DVD+R、DVD-RW、DVD+RW 和 BD。

[0004] 透明热塑性塑料如聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯及其化学改性产物的典型用途是作为光学存储介质。作为基材材料的聚碳酸酯特别适合用于一次写入和多次读取光盘,以及用于多次写入光盘,也用于生产汽车玻璃行业中的模塑件,例如,前灯散射屏。该热塑性塑料具有优异力学稳定性,尺寸不容易变化并具有高透明度和冲击强度的特征。

[0005] 按照相界面法生产的聚碳酸酯可用于上述规格光学数据记录器的生产,例如,压缩盘(CD)或数字多用途盘(DVD)。这些盘往往具有在它们按注塑方法的生产期间积累起某种高静电场的特性。基材上的此种高场强度在光学数据记录器的生产期间导致,例如,从周围吸引灰尘或导致注塑制品粘连在一起,例如,盘与盘彼此粘连,从而降低最终模塑制品的质量并使注塑方法难以进行。

[0006] 另外还知道,静电荷,特别是盘(例如,光学数据载体)的,导致润湿性不足,特别是针对非极性介质,例如,非极性着色剂,或着色剂由溶剂,例如,二丁基醚、乙基环己烷、四氟丙醇、环己烷、甲基环己烷或八氟丙醇中的上色。因此,着色剂的施涂期间,基材表面的高电场,在可写数据记录器的情况下,将导致,例如,着色剂的不规则涂布,从而导致信息层中的缺陷。

[0007] 基材材料的带静电荷程度可通过,例如,测定距基材表面一定距离处的电场来量化。

[0008] 在通过旋涂法将某种染料组分施涂到表面上的光学数据记录器的情况下,为保证可写层的均匀施涂和保证顺利的生产过程,需要低绝对电场强度。

[0009] 另外,由于上面描述的因素,高静电场导致基材材料的成品率损失。这可导致特定生产步骤的停产并与高成本相联系。

[0010] 曾试探过许多方法,以便解决这一高静电荷问题。一般地,作为添加剂向基材材料中加入抗静电剂。抗静电聚碳酸酯组合物描述在,例如,JP 62 207 358-A 中。这里,作为抗静电剂在聚碳酸酯中加入,特别是,磷酸衍生物。EP 0922 728 描述各种各样抗静电剂如聚

亚烷基二醇衍生物、乙氧基化的脱水山梨醇的一月桂酸酯、聚硅氧烷衍生物、氧化膦,以及二(十八烷基)羟胺,可单独也可以混合物形式使用。日本申请 JP 62 207 358 描述亚磷酸酯作为添加剂。磺酸衍生物描述在美国专利 5,668,202 中。在 WO 00/50488 中,3,5-二叔丁基苯酚作为链终止剂被用于相界面法中。该链终止剂导致,与用传统链终止剂相比,对应基材材料较低的静电荷。JP 62 207 358-A 描述聚乙烯和聚丙烯衍生物作为聚碳酸酯的添加剂。

[0011] 然而,上面描述的添加剂可能对基材材料的性质也具有不利的影响,因为它们趋于从材料中浸析出,即到……表面。虽然,就抗静电性能而言这是一项所期望的效应,但它可导致沉积物的形成或缺陷的复制。另外,一定量的低聚物在聚碳酸酯中也可能导致力学性能的恶化以及玻璃化转变温度的下降。再者,这些添加剂可导致副反应。由酯交换方法获得的聚碳酸酯随后的“封端”既昂贵又得不到最佳结果。况且,在材料中引入新端基还涉及到高成本。

发明内容

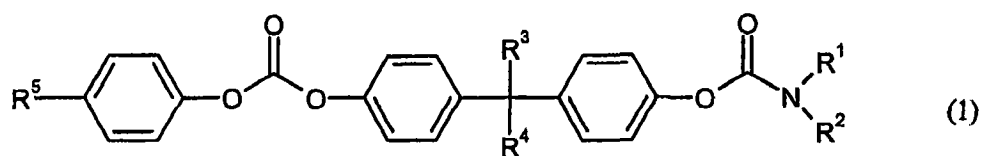
[0012] 因此,目的是提供一种满足基材表面的场强度尽可能低的要求和避免上述缺点的组合物或基材材料。

[0013] 该目的已令人惊奇地特别是采用这样的材料来生产光学数据记录器达到,如果,此材料含有尽可能少的缺陷结构,特别是含有尽可能少的特殊结构氨基甲酸酯化合物,以尽可能低分子的分子量含量,其能富集在溶剂萃取物中。

[0014] 一定含量氨基甲酸酯化合物可能由于添加剂的加入、前体含有的杂质,或者由于生产方法本身,而在基材材料中产生。

[0015] 本发明的主题是一种作为基材材料的聚碳酸酯,在其丙酮萃取物中用 HPLC 色谱法测定,包含 0.2 ~ 300ppm,优选 0.2 ~ 250ppm,特别优选 0.2 ~ 200ppm 一种或多种选自通式 (1) 的化合物

[0016]



[0017] 其中

[0018] R^1 和 R^2 彼此独立地代表氢或 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基,优选甲基、乙基、丙基、异丙基或丁基,或者

[0019] R^1 和 R^2 合在一起代表 $C_4 \sim C_{12}$ 同位亚烷基 (Alkyliden), 优选地 $C_4 \sim C_8$ -同位亚烷基,特别优选 $C_4 \sim C_5$ -同位亚烷基,

[0020] R^3 和 R^4 彼此独立地代表氢、 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基,优选 $C_1 \sim C_8$ -烷基,或苯基,或者 R^3 和 R^4 与它们所键合的碳原子一起构成环己基或三甲基环己基,

[0021] R^5 代表氢、 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基、 $C_5 \sim C_{12}$ -环烷基、苯基或枯基,优选氢、叔丁基或枯基。

[0022] 本发明聚碳酸酯,在加工成注塑制品,优选地光盘后,表现出低静电荷。这对于光学存储介质的生产特别重要。

[0023] 本发明聚碳酸酯/基材材料可通过选择合适的工艺参数制备:

[0024] 通式 1 或 4 的化合物的含量可以受多种因素的影响。例如,析出物 (Edukte) 和辅料物质的纯度很重要。另外,工艺参数如所用双酚和光气的摩尔比、反应期间的温度以及反应和停留时间可能具有决定作用。因此,对于本领域技术人员来说,目的是控制该过程,以便使基材材料中的氨基甲酸酯含量不超过本发明的极限值。

[0025] 为获得要求的基材材料的工艺参数的适当选择可给出如下:

[0026] 当着在传统连续聚碳酸酯合成中所用光气,相对于所用双酚总量而言,的过量介于 3 ~ 100mol%,优选 5 ~ 50mol% 时,本发明基材材料的生产却采用 5 ~ 20mol%,优选 8 ~ 17mol% 的光气过量。在此程序中,光气加入期间和以后水相的 pH 值通过随后一次或多次地随后计量加入氢氧化钠或恰当地随后计量加入双酚盐溶液维持在碱性范围,优选介于 8.5 ~ 12,而在加入催化剂以后,将 pH 值调节至 10 ~ 14。光气化期间的温度是 0℃ ~ 40℃,优选 5℃ ~ 36℃。

[0027] 本发明聚碳酸酯的制备采用相界面法实施。该聚碳酸酯合成方法大量描述在文献中;例如可参见

[0028] H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York 1964 S. 33 起,参见 Polymer Reviews, Vol. 10,, , Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods “, Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, Kap. VIII, S. 325, 参见 Dres. U. Grigo, K. Kircher und P. R-Müller " Polycarbonate " in Becker/ Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Cellulose-ester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, S. 118-145 以及参见 EP-A 0 517 044。

[0029] 按照该方法,双酚(或各种不同双酚的混合物)的二钠盐在碱性水溶液(或悬浮体)中的光气化是在形成第二相的惰性有机溶剂或溶剂混合物存在下实施的。生成并主要存在于有机相内的低聚碳酸酯,借助适当催化剂缩合生成溶解在有机相中的高分子量聚碳酸酯。该有机相最终分离并且聚碳酸酯利用各种各样后加工步骤从中离析出来。

[0030] 适合生产聚碳酸酯的是通式 (2) 的二羟基芳基化合物:

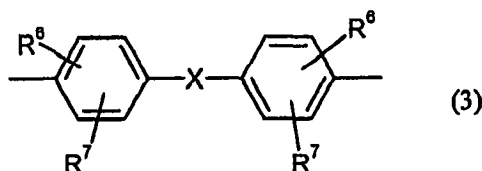
[0031] HO-Z-OH (2)

[0032] 其中

[0033] Z 代表 6 ~ 30 个碳原子的芳族残基,它可包含 1 或多个芳核,可以是取代的,并且可包含脂族或环脂族残基或烷基芳基或杂原子作为桥连部分。

[0034] 优选的是,通式 (2) 中的 Z 代表通式 (3) 的残基

[0035]



[0036] 其中

[0037] R^6 和 R^7 彼此独立地代表氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -烷氧基,卤素如 Cl 或 Br,或者每种情况是任选地取代的芳基或芳烷基,优选 H 或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -烷基,特别优选 H 或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -烷

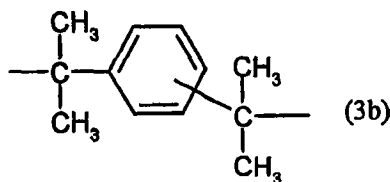
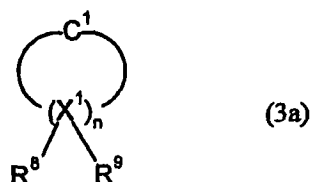
基,并且最特别优选 H 或甲基,以及

[0038] X 代表单键、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - 亚烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ - 同位亚烷基或 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ - 同位亚环烷基,它们可取代上 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - 烷基,优选甲基或乙基,并且还可代表 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ - 亚芳基,后者可任选地与含杂原子的其它芳环稠合。

[0039] 优选的是, X 代表单键, $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ - 亚烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ - 同位亚烷基, $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ - 同位亚环烷基, $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$,

[0040] 或者通式 (3a) 或 (3b) 的残基

[0041]



[0042] 其中

[0043] R^8 和 R^9 可针对每个 X^1 单独选择,并彼此独立地是氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - 烷基,优选氢、甲基或乙基,和

[0044] X^1 代表碳并且

[0045] n 是 4 ~ 7 的整数,优选 4 或 5,条件是,在至少一个原子 X^1 上, R^8 和 R^9 同时是烷基。

[0046] 二羟基芳基化合物的例子是:二羟基苯、二羟基联苯、双-(羟苯基)-链烷烃、双-(羟苯基)-环烷烃、双-(羟苯基)-芳基、双-(羟苯基)-醚、双-(羟苯基)-酮、双-(羟苯基)-硫醚、双-(羟苯基)-砜、双-(羟苯基)-亚砜、1,1'-双(羟苯基)-二异丙基苯,以及它们的核-烷基化及核-卤化的化合物。

[0047] 适合生产本发明使用的聚碳酸酯的二酚是,例如,氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、双-(羟苯基)-链烷烃、双(羟苯基)-环烷烃、双-(羟苯基)-硫醚、双-(羟苯基)-醚、双-(羟苯基)-酮、双-(羟苯基)-砜、双-(羟苯基)-亚砜、 α, α' -双-(羟苯基)-二异丙基苯,以及它们的烷基化、核-烷基化和核-卤化的化合物。

[0048] 优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、2,2-双-(4-羟苯基)-1-苯基丙烷、1,1-双-(4-羟苯基)-苯基乙烷、2,2-双-(4-羟苯基)丙烷、2,4-双-(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,3-双[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯(双酚 M)、2,2-双-(3-甲基-4-羟苯基)-丙烷、双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)甲烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-砜、2,4-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,3-双-[2-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-丙基]-苯和 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)。

[0049] 特别优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、1,1-双-(4-羟苯基)-苯基乙烷、2,

2-双-(4-羟苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-丙烷、1,1-双-(4-羟苯基)-环己烷和1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)。

[0050] 这些以及其它合适的二酚描述在,例如:

[0051] US-A 2 999 835,3 148 172,2 991 273,3 271 367,4 982 014 和 2 999 846,在德国公开说明书 1 570 703,2 063050,2 036 052,2 211 956 和 3 832 396,法国专利说明书 1 561 518,在专题论文" H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, S. 28 起 ;S. 102 起 ", 和 在 "D. G. Legrand, J. T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, S. 72 起"。

[0052] 在均聚碳酸酯的情况下,只使用一种二酚,而在共聚碳酸酯的情况下,则使用 2 或更多种二酚。可使用的二酚,像所有其他该合成中使用的化学品和辅料一样,可能被由其本身合成、操作和储存派生的杂质污染。然而,希望的是,使用尽可能纯的原料。

[0053] 为调节分子量所需要的单官能链终止剂,例如,苯酚或烷基苯酚,特别是苯酚、对叔丁基苯酚、异辛基苯酚、枯基苯酚,其氯甲酸酯或单羧酸的酰氯或者这些链终止剂的混合物,可或者与一种或多种双酚盐一起加入到反应中,或者在合成的任意时刻加入,只要光气或氯甲酸端基基团依然存在于反应混合物中或者,在酰氯和氯甲酸酯作为链终止剂的情况下,只要有足够生成的聚合物的酚端基基团可供反应。然而,优选的是,一种或多种链终止剂在光气化以后被就地,或者在不再有光气存在但催化剂尚未计量加入的时刻加入,或者链终止剂可在催化剂之前,与催化剂一起或者平行地计量加入。

[0054] 以同样的方式,可能使用的支化剂或支化剂的混合物可加入到合成中,但传统上在链终止剂之前。通常使用三酚、四酚,或者三羧酸或四羧酸的酰氯,或者多酚或酰氯的混合物。

[0055] 某些可使用的含 3,或多于 3 个酚羟基基团的化合物例如是:

[0056] 间苯三酚,

[0057] 4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-庚烯-2,

[0058] 4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-庚烷,

[0059] 1,3,5-三-(4-羟苯基)-苯,

[0060] 1,1,1-三-(4-羟苯基)-乙烷,

[0061] 三-(4-羟苯基)-苯基甲烷,

[0062] 2,2-双-[4,4-双-(4-羟苯基)-环己基]-丙烷,

[0063] 2,4-双-(4-羟苯基异丙基)-苯酚,

[0064] 四-(4-羟苯基)-甲烷。

[0065] 某些其它三官能化合物是 2,4-二羟基苯甲酸、均苯三酸、氰尿酸和 3,3-双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

[0066] 优选的支化剂是 3,3-双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶和 1,1,1-三-(4-羟苯基)-乙烷。

[0067] 相界面合成中使用的催化剂是叔胺,特别是三乙基胺、三丁基胺、三辛基胺、N-乙基哌啶、N-甲基哌啶、N-异/正-丙基哌啶;季铵盐,例如,四丁基铵/三丁基苄基铵/四乙基铵的氢氧化物/氯化物/溴化物/硫酸氢盐/四氟硼酸盐;以及对应于铵化合物的磷鎓

化合物。这些化合物作为典型相界面催化剂描述在文献中,并有市售供应,同时也是本领域技术人员熟知的。这些催化剂可单独加入,作为混合物,或者可与合成一起或其后加入,任选地也可在光气化之前,尽管优选在光气化之后计量加入催化剂,除非采用鎘类化合物或鎘类化合物的混合物作为催化剂,因为在后一种工况中,优选在光气化之前加入。一种或多种催化剂的计量加入可以散料 (Substanz) 形式、在惰性溶剂中,优选在聚碳酸酯合成的溶剂中,或者也可以水溶液的形式,若是采用其与酸,特别是无机酸,特别是盐酸的铵盐形式的叔胺。当采用几种催化剂或者当计量加入催化剂总量中的部分数量时,当然也可在不同部位或不同时间采用不同的计量加入方法。所用催化剂的总量优选介于 0.001 ~ 10mol%, 相对于使用双酚的摩尔数而言,优选 0.01 ~ 8mol%, 特别优选 0.05 ~ 5mol%。

[0068] 用于聚碳酸酯的传统上添加剂也可按传统用量加入到本发明聚碳酸酯中。添加剂的加入起到延长使用寿命或颜色 (稳定剂), 简化加工 (例如, 脱模剂、抗粘连剂、抗静电剂) 或者使聚合物的性质匹配特定应力 (冲击改性剂, 例如, 橡胶; 阻燃剂、着色剂、玻璃纤维)。

[0069] 这些添加剂可单独或者以任意混合物的形式或者作为多种不同混合物加入到聚合物熔体中, 更具体地说, 直接在聚合物离析时但也可在粒料在所谓混炼步骤中的熔融以后。就此而论, 添加剂或其混合物可作为固体, 即, 粉末, 或作为熔体, 加入到聚合物熔体中。另一种计量加入的方法是采用添加剂或添加剂混合物的母料或母料的混合物。

[0070] 合适的添加剂描述在, 例如, " Additives for Plastics Handbook, JohnMurphy, Elsevier, Oxford 1999", 在 " Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, München 2001"

[0071] 优选的热稳定剂是, 例如, 有机亚磷酸酯、磷酸酯和磷烷 (phosphane), 一般而言, 那些所含有机残基完全或部分地由任选取代的芳族残基组成的化合物。例如, 取代的苯并三唑, 可作为紫外稳定剂使用。这些以及其它稳定剂可单独或者组合并以上面提到的形式被加入到聚合物中。

[0072] 另外, 加工助剂如脱模剂, 通常为长链脂肪酸的衍生物, 也可加入。例如, 季戊四醇的四硬脂酸酯以及甘油的一硬脂酸酯是优选的。它们通常可单独或者作为混合物使用, 优选以 0.02 ~ 1wt%, 相对于组合物质量而言, 的数量使用。

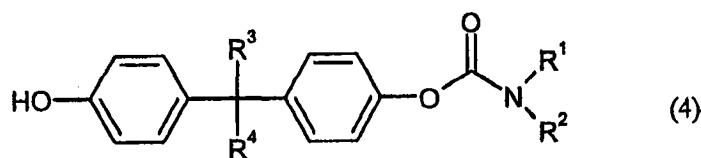
[0073] 合适的阻燃添加剂是磷酸酯, 即, 磷酸三苯酯、间苯二酚的二磷酸酯、含溴化合物如溴化磷酸酯、溴化低聚碳酸酯和聚碳酸酯, 以及优选地氟化有机磺酸的盐。

[0074] 合适的冲击改性剂是, 例如, 接枝聚合物, 含有 1 或多种接枝基础, 选自至少一种聚丁二烯橡胶、丙烯酸酯橡胶 (优选丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯橡胶), 乙丙橡胶, 和接枝单体, 选自至少一种选自苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸烷基酯 (优选甲基丙烯酸甲酯) 的单体, 或者互穿硅氧烷和丙烯酸酯网络, 其上面接枝了甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯 / 丙烯腈。

[0075] 另外, 着色剂如有机染料或颜料或者无机颜料、红外吸收剂, 可单独, 或者作为混合物加入, 或者以与稳定剂、玻璃纤维、(中空) 玻璃球或无机填料的组合形式加入。

[0076] 本发明聚碳酸酯另外还可包含通式 (4) 的氨基甲酸酯化合物

[0077]



[0078] 其中 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 具有针对通式 (1) 给出的含义。

[0079] 通式 (4) 的氨基甲酸酯化合物的含量是采用 HPLC 在以氢氧化钠溶液进行碱性水解后从丙酮萃取物中测定的, 一般介于 0.2 ~ 500ppm, 优选 0.2 ~ 400ppm, 特别优选 0.2 ~ 300ppm (还可参见实施例)。

[0080] 本申请的主题还是可由本发明聚碳酸酯制取的挤出物和模塑件, 特别是用于透明范围的那些挤出物和模塑件, 非常特别是光学用途行业中的, 例如, 片材, 多层壁片材、玻璃、散射板、灯罩或光学数据记录器, 例如, 声频 -CD、CD-R(W)、DVD、DVD-R(W), 小型盘, 以其各种各样只读格式, 或一次写入, 任选地也可能是反复可写的实施方案。

[0081] 本发明的主题另外还是本发明聚碳酸酯用于生产挤出物和模塑件的应用。

[0082] 进一步的应用是, 例如, 但不构成对本发明主题的限制:

[0083] 1. 安全板, 正如在许多领域中所知, 包括建筑物、机动车和飞机中所要求的以及作为头盔的面甲,

[0084] 2. 薄膜,

[0085] 3. 吹塑件 (参见, 例如, US-A 2 964 794), 例如, 1 ~ 5 加仑水瓶,

[0086] 4. 透明片材, 例如, 实心片材或, 特别是, 中空腔片材, 例如, 用于覆盖建筑物, 例如, 火车站、温室和照明设施,

[0087] 5. 光学数据存储介质, 例如, 声频 -CD' s、CD-R(W)' s、DCD' s、DVD-R(W)' s、微型盘、和下一代研发产品 (developments),

[0088] 6. 交通信号灯箱或路标,

[0089] 7. 具有开孔或闭孔, 任选地可印刷的表面的泡沫塑料,

[0090] 8. 线材和丝材 (参见, 例如, DE-A 11 37 167),

[0091] 9. 照明领域, 任选地采用玻璃纤维, 用于半透明范围,

[0092] 10. 半透明制剂, 包含一定含量的硫酸钡和 / 或二氧化钛和 / 或氧化锆或有机聚合物丙烯酸酯橡胶 (EP-A 0 634 445、EP-A 0 269 324) 用于生产光通透 (lichtdurchlässigen) 和光 - 散射模塑件,

[0093] 11. 精密注塑件, 例如, 支架, 例如, 透镜架; 这里, 任选地所用这样的聚碳酸酯, 它具有含量玻璃纤维和任选附加地含有 1 ~ 10wt% 二硫化钼, 相对于总成形物质量而言,

[0094] 12. 光学仪器零件, 特别是, 用于照相和薄膜照相机的透镜 (DE-A 27 01 173),

[0095] 13. 光传输载体, 特别是光缆 (EP-A 0 089 801) 和照明条,

[0096] 14. 电气绝缘材料, 用于电缆和连接器外壳以及插座, 乃至电容器,

[0097] 15. 手机壳,

[0098] 16. 网络界面装置,

[0099] 17. 用于有机光导体的载体材料,

[0100] 18. 灯, 前灯, 散射屏或内透镜,

- [0101] 19. 医用,例如,透氧膜、透析机,
- [0102] 20. 食品用途,例如,瓶子,器皿和巧克力模具,
- [0103] 21. 在汽车行业中的应用,例如,玻璃或以与 ABS 的共混物形式作为保险杠,
- [0104] 22. 运动制品,例如,滑雪杆或滑雪靴线卡,
- [0105] 23. 日用品,例如,厨房水池、脸盆和信箱,
- [0106] 24. 外壳,例如,配电箱,
- [0107] 25. 外套,用于电气装置,例如,牙刷、吹风机、咖啡机、切削工具,例如,钻床、磨床,刨床和锯,
- [0108] 26. 透明洗衣机舷窗,
- [0109] 27. 防护眼镜、太阳镜、光学矫正眼镜及其镜片,
- [0110] 28. 灯罩,
- [0111] 29. 包装薄膜,
- [0112] 30. 芯片盒子、芯片架,硅晶片容器,
- [0113] 31. 其它用途,例如,育肥牲口棚门或动物笼子。

具体实施方式

[0114] 实施例

[0115] 下面描述测定丙酮萃取物中的氨基甲酸酯含量的方法：

[0116] 通式 (1) 的氨基甲酸酯双酚 A 低聚物在丙酮萃取物中的浓度按如下所述测定：

[0117] 50mg 萃取物溶解在 50mL 乙腈中,向 HPLC 仪器中注入 15 μ L 溶液。按照要求以二极管阵列检测器 (DAD)、荧光检测器 (FLD) 或者通过质谱法 (MS) 进行检测。标定按照外标法 (多点标定) 实施。

[0118] 测定对应注塑制品,在本例中是光盘,上的场强度的方法如下：

[0119] 为测定电场强度,采用由 Eltec 公司提供的场强仪 (EMF 581230)。注塑过程完成后立即由机械手取出模塑件 (光盘) 并存放起来。在此期间,光盘不得接触到任何金属,因为这将干扰测定结果。另外,可能存在的电离剂必须屏蔽掉。

[0120] 场强仪放在光盘上方距离光盘水平表面 100mm 的距离。场强仪的中心这样放置,使得场强仪在光盘上的投射物实际上的测定是在距光盘中心向外距离为 39mm 进行的。在此程序期间光盘不动。于是,在注塑过程完成后 3 ~ 10s 时间内进行场的测定。

[0121] 测定仪器连接在 x/y 打印机上,在打印机上打印出相应数值。于是,电场的具体积分数值便与每个测定的光盘相联系。为了限制数据的数量,在过程开始后实施 100 次测定,即,记录来自头 100 片光盘所对应的电场。在每种工况中,60min 后,再测定 100 次。在第 4 个测定系列,即,大约 3h 后,停止测定程序。

[0122] 实施测定时,应小心保证,测定期间的大气湿度是 30 ~ 60%,优选 35 ~ 50%,并且室温是 25°C ~ 28°C。

[0123] 在此种方法中,光盘表面上的电场是在注塑过程后直接借助探头测定的。如果电场超过 18kV/m 数值,则该光盘将视为难以涂布。

[0124] 实施例 1

[0125] 1-(4-叔丁基苯氧羰基氧基)-1'-(哌啶羧酸)-4,4'-同住亚异丙基二苯酯的

制备

[0126] 首先, 9.30g (0.025mol) 同位亚异丙基二苯基的双氯甲酸酯在氩气下加入到 150mL 二氯甲烷中并将混合物冷却至 0℃。48.49g (0.428mol) N-乙基哌啶溶解在 20mL 二氯甲烷中并在 0℃滴加到在 0℃下的该双氯甲酸酯溶液中。随后, 3.76g (0.025mol) 叔丁基苯酚溶解在 10mL 二氯甲烷中的溶液, 在 0℃滴加到该溶液中。让混合物暖至室温并搅拌 3h。随后, 在真空下赶出溶剂。残余物在 500mL 甲苯中沸腾, 并趁热过滤。冷却后, 从母液中沉淀出晶体。母液经过滤并蒸发 (95℃, 25mbar) 浓缩。得到 13.2g 高度粘稠红色油状物。将它溶解在 100mL 乙酸乙酯中并且, 在加入 10g 硅胶 (硅胶 60 ; 0.04 ~ 0.063 μm ; Merck 109385/Lt. : 948785 203) 后混合物浓缩, 并被引入到硅胶柱 (柱 Φ5cm, 充填高度约 25cm) 中。以正己烷 / 乙酸乙酯 (9 : 1) 的溶剂混合物进行色谱处理后, 获得 2.3g 玻璃状固体。

[0127] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ = 7.4-7.38 (m, 2H), 7.28-7.23 (m, 2H), 7.22-7.13 (m, 6H), 7.03-6.98 (m, 2H), 3.65-3.45 (m, 4H), 1.70-1.55 (m, 6H), 1.66 (s, 6H), 1.32 (s, 9H)。

[0128] 实施例 2

[0129] 1-(4-叔丁基苯氧羰基氧基)-1'-(4,4'-同位亚异丙基二苯基)-N,N-二乙基的氨基甲酸酯的制备

[0130] 5.0g (0.013mol) 同位亚异丙基二苯基双氯甲酸酯首先在 0℃、氩气下加入到 100mL 二氯甲烷中。随后, 4.29g (0.042mol) 三乙胺溶解在 30mL 二氯甲烷中的溶液在 0℃滴加到该溶液中。接着, 滴加 2.02g (0.013mol) 叔丁基苯酚溶解在 30mL 二氯甲烷中的溶液。让混合物暖至室温并搅拌 3h。随后, 在真空下赶出溶剂。残余物在 500mL 甲苯中沸腾并趁热过滤。

[0131] 在真空下赶出溶剂。粗产物在硅胶 (高度 : 16cm, Φ5cm, 溶剂正己烷 / 乙酸乙酯 9 : 1) 上接受色谱处理。

[0132] 得到 2.1g 黄色高度粘稠树脂。

[0133] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ = 7.45-7.38 (m, 2H), 7.28-7.15 (m, 8H), 7.05-6.98 (m, 2H), 3.50-3.30 (m, 4H), 1.67 (s, 6H), 1.32 (s, 9H), 1.28-1.15 (m, 6H)。

[0134] 实施例 3

[0135] 哌啶羧酸 4-[1-(4-羟苯基)-1-甲基乙基]-苯基酯的制备

[0136] 0.5g 1-(4-叔丁基苯氧羰基氧基)-1'-(哌啶羧酸)-4,4'-同位亚异丙基二苯酯溶解在 20g THF 中, 加入 0.5g 32% 浓度氢氧化钠和 5g 水, 混合物在摇动下水解过夜 (至少 15h)。

[0137] 后加工 :

[0138] 分离出 THF 溶液的水相, 随后, 有机相蒸发浓缩。残余物以乙醚吸收并以水洗涤多次。有机相在硫酸镁上干燥, 滤去干燥剂, 并在真空下赶出溶剂。得到 1.46g 粗产物, 后者在硅胶 (硅胶 60 ; 0.04 ~ 0.063 μm ; Merck 109385/Lt. : 948 785 203) 上以己烷 / 乙酸乙酯 (9 : 1) 的溶剂混合物进行色谱 (柱 Φ5cm, 充填高度约 25cm) 处理。在进一步后加工期间, 采用己烷 / 乙酸乙酯 (5 : 1) 作为溶剂混合物。得到 1.0g 白色固体。

[0139] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ = 7.20-7.15 (m, 2H), 7.10-7.05 (m, 2H), 7.02-6.95 (m, 2H), 6.75-6.68 (m, 2H), 3.65-3.45 (m, 4H), 1.63 (s, 6H)。

[0140] 实施例 4

[0141] 二乙基氨基甲酸 4-[1-(4-羟苯基)-1-甲基乙基]-苯基酯的制备

[0142] 0.5g 1-(4-叔丁基苯氧羰基氧基)-1'-(4,4'-同位亚异丙基二苯基)-N,N-二乙基的氨基甲酸酯溶解在 20g THF 中,加入 0.5g32%浓度氢氧化钠和 5g 水,混合物在摇动下水解过夜(至少 15h)。

[0143] 后加工:

[0144] 分离 THF 溶液的水相,并将有机相蒸发浓缩。残余物在乙醚中吸收并以水洗涤多次。有机相在硫酸镁上干燥,滤去干燥剂,并在真空下赶出溶剂。粗产物在硅胶(硅胶 60; 0.04 ~ 0.063 μm ; Merck 109385/Lt.: 948785 203) 上以己烷/乙酸乙酯(9:1)的溶剂混合物进行色谱(柱 Φ 3cm, 充填高度约 25cm) 处理。在进一步后加工期间,采用己烷/乙酸乙酯(1:1)作为溶剂混合物。得到 0.29g 白色固体。

[0145] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ = 7.26-7.22(m, 2H), 7.12-7.08(m, 2H), 7.04-6.98(m, 2H), 6.72-6.68(m, 2H), 3.55-3.35(m, 4H), 1.67(s, 6H), 1.35-1.15(m, 6H)。

[0146] 实施例 5

[0147] 按照公知的相界面法实施聚碳酸酯的制备。采用连续方法加工。

[0148] 双酚盐溶液(双酚 A; 碱含量 2.12mol NaOH/mol BPA) 以 750kg/h(14.93wt%) 的速率喂入,溶剂(二氯甲烷/氯苯 1:1) 以 646kg/h 的速率喂入,同时光气以 56.4kg/h 的速率喂入,然后混合物起反应。反应器中的温度是 35℃。另外,氢氧化钠(32wt%) 也以 9.97kg/h 的速率计量加入。在缩合期间,第二用量的氢氧化钠(32wt%) 以 29.27kg/h 的速率,还有链终止剂溶液(11.7wt%叔丁基苯酚在二氯甲烷/氯苯 1:1 中) 以 34.18kg/h 的速率计量加入。继而,N-乙基哌啶溶解在二氯甲烷/氯苯(1:1; 2.95wt% N-乙基哌啶) 中的溶液作为催化剂以 33.0kg/h 的速率喂入。分离两相,有机相以稀盐酸洗涤一次并以水洗涤 5 次。随后,该聚碳酸酯溶液通过蒸发进行浓缩,结果被浓缩在蒸发容器中,然后聚合物熔体通过排气挤出机挤出并切粒。

[0149] 300g 以如此方式生产的聚碳酸酯(参见表 1) 以 500mL 丙酮进行索格斯利特萃取处理(Fluka, ACS 紫外光谱用)。萃取物含量为约 5g。将 50mg 萃取物溶解在 50mL 乙腈中并将 10 μL 该溶液注入到 HPLC 仪器中。用 MS 进行检测。标定按照外标法(多点标定) 采用来自实施例 1 的参照物实施。

[0150] 实施例 1 的氨基甲酸酯化合物在该聚碳酸酯样品中的含量是 160mg/kg(160ppm)。

[0151] 实施例 6

[0152] 对比例

[0153] 按照实施例 5 所述实施聚碳酸酯的制备。然而,双酚盐溶液(双酚 A) 以 750kg/h(14.93wt%) 的速率喂入,溶剂(二氯甲烷/氯苯 1:1) 以 646kg/h 的速率喂入,并且光气以 58.25kg/h 的速率喂入到反应器中。另外,氢氧化钠(32wt%) 也以 12.34kg/h 的速率计量加入。第二用量的氢氧化钠的数量是 36.20kg/h;链终止剂的用量是 34.18kg/h,在按照实施例 5 中规定的各种浓度下。催化剂进料量是 33kg/h。后加工按照实施例 5 所述实施。

[0154] 300g 如此生产的聚碳酸酯(参见表 1) 以 500mL 丙酮进行索格斯利特萃取处理(Fluka, ACS 紫外光谱用)。萃取物含量为约 5g。将 50mg 萃取物溶解在 50mL 乙腈中并将 10 μL 该溶液注入到 HPLC 仪器中。用 MS 进行检测。标定按照外标法(多点标定) 采用来

自实施例 1 的参照物实施。

[0155] 该聚碳酸酯样品中实施例 1 的氨基甲酸酯化合物含量是 600mg/kg (600ppm)。

[0156] 实施例 7

[0157] 按照公知的相界面法实施聚碳酸酯的制备。采用连续方法加工。

[0158] 双酚盐溶液 (双酚 A ;碱含量 2.12mol NaOH/mol BPA) 以 750kg/h (14.93wt%) 的速率喂入,溶剂 (二氯甲烷 / 氯苯 1 : 1) 以 646kg/h 的速率喂入,同时光气以 56.4kg/h 的速率喂入,然后混合物起反应。反应器中的温度是 35℃。另外,氢氧化钠 (32wt%) 也以 9.97kg/h 的速率计量加入。在缩合期间,第二用量的氢氧化钠 (32wt%) 以 29.27kg/h 的速率,还有链终止剂溶液 (11.7wt% 叔丁基苯酚在二氯甲烷 / 氯苯 1 : 1 中) 以 34.18kg/h 的速率计量加入。继而,N- 乙基哌啶溶解在二氯甲烷 / 氯苯 (1 : 1 ;2.95wt% N- 乙基哌啶) 中的溶液作为催化剂以 33.0kg/h 的速率喂入。分离两相,有机相以稀盐酸洗涤一次并以水洗涤 5 次。随后,该聚碳酸酯溶液通过蒸发进行浓缩,结果被浓缩在蒸发容器中,然后聚合物熔体通过排气挤出机挤出并切粒。

[0159] 300g 以如此方式生产的聚碳酸酯 (参见表 1) 以 500mL 丙酮进行索格斯利特萃取处理 (Fluka,ACS 紫外光谱用)。萃取物含量为约 5g。将 50mg 萃取物溶解在 2g THF 中,然后加入 0.19g 32% 浓度氢氧化钠溶液和 0.5g 水并在摇动下水解过夜 (至少 15h)。水解后,溶液以盐酸进行酸化并以 THF 充满至 5mL。15 μ l 该溶液注入到 HPLC 仪器中。用 FLD 进行检测。

[0160] 标定按照外标法 (多点标定) 采用来自实施例 3 的参照物实施。

[0161] 该聚碳酸酯样品中实施例 3 的氨基甲酸酯化合物含量是 220mg/kg (220ppm)。

[0162] 实施例 8

[0163] 对比例

[0164] 按照实施例 7 所述实施聚碳酸酯的制备。然而,双酚盐溶液 (双酚 A) 以 750kg/h (14.93wt%) 的速率喂入,溶剂 (二氯甲烷 / 氯苯 1 : 1) 以 646kg/h 的速率喂入,并且光气以 58.25kg/h 的速率喂入到反应器中。另外,氢氧化钠 (32wt%) 也以 12.34kg/h 的速率计量加入。第二用量的氢氧化钠的数量是 36.20kg/h ;链终止剂的用量是 34.18kg/h,在按照实施例 5 中规定的各种浓度下。催化剂进料量是 33kg/h。后加工按照实施例 7 所述实施。

[0165] 300g 如此生产的聚碳酸酯 (参见表 1) 以 500mL 丙酮进行索格斯利特萃取处理 (Fluka,ACS 紫外光谱用)。萃取物含量为约 5g。将 50mg 萃取物溶解在 2g THF 中,然后加入 0.19g 32% 浓度氢氧化钠溶液和 0.5g 水并在摇动下水解过夜 (至少 15h)。水解后,溶液以盐酸进行酸化并以 THF 充满至 5mL。15 μ l 该溶液注入到 HPLC 仪器中。用 FLD 进行检测。

[0166] 标定按照外标法 (多点标定) 采用来自实施例 3 的参照物实施。

[0167] 该聚碳酸酯样品中实施例 3 的氨基甲酸酯化合物含量是 1,200mg/kg (1,200ppm)。

[0168] 表 1

[0169]

实施例 编号	分子量	Tg[°C]	水解后实施例 3 的 氨基甲酸酯衍生物 [mg/kg]	实施例 1 的 氨基甲酸酯 衍生物 [mg/kg]	3 小时后 盘上的电场 [KV/m]
5	17.500	145	—	160	< 18
6(对比)	17.500	145	—	600	> 18
7	17.500	145	220	—	< 18
8(对比)	17.700	145	1200	—	> 18

[0170] 正如从表中可以明显地看出,本发明聚碳酸酯表现出落在所需范围内的氨基甲酸酯浓度和相联系的良好静电性能。