

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09K 3/16
C08K 5/42



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01809407.4

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1207363C

[22] 申请日 2001.4.30 [21] 申请号 01809407.4
[30] 优先权
[32] 2000. 5.12 [33] DE [31] 10034945.5
[32] 2000.12.27 [33] DE [31] 10065439.8
[86] 国际申请 PCT/EP2001/004845 2001.4.30
[87] 国际公布 WO2001/085869 德 2001.11.15
[85] 进入国家阶段日期 2002.11.12
[71] 专利权人 拜尔公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 M·德布勒 W·克勒 S·纽曼
审查员 戴 妮

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠 马崇德

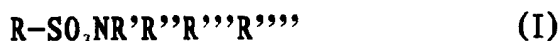
权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 抗静电剂
[57] 摘要

本发明涉及从特定，全氟烷基磺酸季铵盐和热塑性塑料制备的，具有抗静电性能和在加工时不显示变黄的模塑材料。

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

1. 通式(I)的季铵盐作为抗静电剂的用途



5 其中

R表示具有1-30个碳原子的全氟环状或线性，支化或未支化的碳链；

R'表示具有1-30个碳原子的环状或线性，支化或未支化的碳链，该碳链是未取代的或被如下基团取代：卤素、羟基、环烷基或烷基；

10 R'', R''', R''''在每种情况下彼此独立地表示具有1-30个碳原子的环状或线性，支化或未支化的碳链，该碳链是未取代的或被如下基团取代：卤素、羟基、环烷基或烷基，

条件是基团R'-R''''的至少一个不表示乙基。

2. 根据权利要求1的用途，其中

15 R表示具有4-8个碳原子的全氟环状或线性，支化或未支化的碳链，其中在环状基团的情况下，是具有5-7个碳原子的那些；

R'表示具有3-10个碳原子的环状或线性，支化或未支化的碳链，其中在环状基团的情况下，是具有5-7个碳原子的那些，该碳链是未取代的或被如下基团取代：卤素、羟基、环烷基或烷基；

20 R'', R''', R''''在每种情况下彼此独立地表示具有1-10个碳原子的环状或线性，支化或未支化的碳链，该碳链是未取代的或被如下基团取代：卤素、羟基、环烷基或烷基。

3. 根据权利要求2的用途，其中

25 R'表示具有3-10个碳原子的环状或线性，支化或未支化的碳链，其中在环状基团的情况下，是具有5-7个碳原子的那些，该碳链是未取代的或被如下基团取代：卤素、羟基、C₁-C₃烷基或C₅-C₇环烷基；

R'', R''', R''''在每种情况下彼此独立地表示具有1-10个碳原子的环状或线性，支化或未支化的碳链，该碳链是未取代的或被如下基团取代：卤素、羟基、C₁-C₃烷基或C₅-C₇环烷基。

30 4. 根据权利要求3的用途，其中

R'是丙基、1-丁基、1-戊基、己基、异丙基、异丁基、叔丁基、新戊基、2-戊基、异戊基、异己基、环己基、环己基甲基或环戊基；

R'', R''', R''''在每种情况下彼此独立地表示甲基、乙基、丙基、1-丁基、1-戊基、己基、异丙基、异丁基、叔丁基、新戊基、2-戊基、异戊基、异己基、环己基、环己基甲基或环戊基。

5 5. 根据权利要求 1-4 任一项的通式(I)的季铵盐用于赋予塑料以抗静电性的用途。

6. 一种塑料组合物,包含至少一种根据权利要求1-4任一项的通式(I)的季铵盐。

7. 权利要求 6 的塑料组合物的制备方法,其特征在于在塑料聚合之前,期间或之后加入至少一种全氟烷基磺酸的季铵盐。

10 8. 包含根据权利要求 1-4 任一项的通式(I)的季铵盐的塑料组合物用于模塑件生产的用途。

9. 具有抗静电效果的模塑件的生产方法,其特征在于至少一种权利要求 6 的塑料组合物用作起始材料。

15 10. 一种包含至少一种根据权利要求 1-4 任一项的通式(I)的季铵盐的塑料模塑件。

抗静电剂

本申请涉及从特定全氟烷基磺酸季铵盐和热塑性塑料制备的模塑
5 组合物，它具有抗静电效果和在工作时不变黄。

粉尘图案形成下的粉尘的沉积是塑料模塑品的广泛问题。在此方面参见，例如，Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, 26 版, Hanser Verlag, 1995, 慕尼黑, 140 页及以下。粉尘沉积物在透明模塑件中会引起特别麻烦并使功能受到限制。这样的模塑件，例如，用于光学
10 数据存储领域，电气工程，和汽车构造，建筑领域，用于液体容器或用于其它光学应用。粉尘的沉积在所有这些应用中不是希望有的并可损害功能。

一种避免粉尘在塑料制品上的沉积的方法是使用抗静电剂。文献描述了用于热塑性塑料的抗静电剂(参见，例如，Gächter, Müller, 塑料添加剂, Hanser Verlag, 慕尼黑, 1996, 749 页及以下)，它限制
15 粉尘的沉积。这些抗静电剂改进塑料模塑组合物的电导率和因此消散在制造和使用期间形成的表面电荷。因此更少吸引粉尘粒子，和因此降低粉尘的沉积。

一般在抗静电剂中区分为内和外抗静电剂。在工作之后将外抗静电剂施
20 加到塑料模塑件上，将内抗静电剂作为添加剂加入到塑料模塑组合物中。由于经济原因一般需要使用内抗静电剂，这是由于不需要另外的处理步骤用于在工作之后施加抗静电剂。

迄今为止已经描述在文献中的用于热塑性塑料的那些内抗静电剂一般具有一个或多个如下缺点：

- 25 •热塑性塑料分子量的破坏
- 仅在高浓度(>0.5%)下的效率
- 透明热塑性塑料中的浑浊
- 为静电放电，例如在注塑之后不充分的效果，和因此避免粉尘的沉积。
- 30 •变色。

磺酸盐是通常描述用于热塑性塑料的一类抗静电剂。例如 JP-06228420 A 940816 描述了脂族磺酸铵盐在聚碳酸酯中作为抗静电剂。

然而，这些化合物导致分子量的破坏。

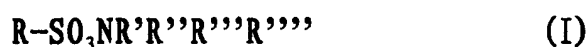
全氟烷基磺酸的季铵盐是已知的，同样它们在热塑性塑料中的用途是已知的，例如在 DE 2 506 726 中。在该申请中描述了作为聚碳酸酯脱模剂的全氟烷基磺酸的季铵盐。然而，在该申请中描述的实施例，导致在聚碳酸酯中在加工期间变黄，它对于透明和白色配制剂 (Einstellungen) 是特别不需要的。

因此本发明的目的是提供对塑料的材料性能没有消极影响的抗静电剂。

令人惊奇地发现，某些全氟烷基磺酸盐特别适于作为注塑和挤出模塑件生产的抗静电剂。甚至采用少量的全氟烷基磺酸盐，可以这样的生产模塑件，在其上不再有粉尘的沉积和它还不具有开头所述常规抗静电剂的那些缺点的任何一个。

因此本申请提供由如下物质组成的模塑组合物：

- 至少一种热塑性塑料和
- 至少一种类型 (I) 的全氟烷基磺酸季铵盐



其中

R 表示具有 1-30 碳原子，优选 4-8 个碳原子，在环状基团的情况下优选具有 5-7 个碳原子的全氟环状或线性，支化或非支化的碳链；

R' 表示具有 1-30 碳原子，优选 3-10 个碳原子，在环状基团的情况下优选具有 5-7 个碳原子的环状或线性，支化或非支化的碳链，该碳链是未取代的或被如下基团取代：卤素、羟基、环烷基或烷基，特别是 C₁-C₃ 烷基或 C₅-C₇ 环烷基，R' 特别优选表示丙基、1-丁基、1-戊基、己基、异丙基、异丁基、叔丁基、新戊基、2-戊基、异戊基、异己基、环己基、环己基甲基和环戊基；

R'', R''', R'''' 在每种情况下彼此独立地表示具有 1-30 个碳原子，优选 1-10 个碳原子，在环状基团的情况下优选具有 5-7 个碳原子的环状或线性，支化或非支化的碳链，该碳链是未取代的或被如下基团取代：卤素、羟基、环烷基或烷基，特别是 C₁-C₃ 烷基或 C₅-C₇ 环烷基，R'', R''', R'''' 特别优选表示甲基、乙基、丙基、1-丁基、1-戊基、己基、异丙基、异丁基、叔丁基、新戊基、2-戊基、异戊基、异己基、环己基、环己基甲基和环戊基，

条件是基团 $R'-R''''$ 的至少一个不表示乙基。

在此，这样的铵盐表示优选的选择，其中

R 表示具有 1-30 个碳原子，优选 4-8 个碳原子的全氟线性或支化碳链；

- 5 R' 表示具有 1-30 个碳原子，优选 3-10 个碳原子的卤代或非卤代线性或支化碳链；特别优选是丙基、1-丁基、1-戊基、己基、异丙基、异丁基、叔丁基、新戊基、2-戊基、异戊基、异己基；

- R'' , R''' , R'''' 在每种情况下彼此独立地表示具有 1-30 个碳原子，
10 优选 1-10 个碳原子的卤代或非卤代线性或支化碳链；特别优选是甲基、乙基、丙基、1-丁基、1-戊基、己基、异丙基、异丁基、叔丁基、新戊基、2-戊基、异戊基、异己基，

条件是基团 $R'-R''''$ 的至少一个不表示乙基。

任选地，其他通常使用的聚合物添加剂包括在根据本发明的塑料模塑组合物中。

- 15 在本发明意义之内的优选季铵盐是：

- 全氟辛磺酸四丙基铵盐，
- 全氟丁磺酸四丙基铵盐，
- 全氟辛磺酸四丁基铵盐，
- 全氟丁磺酸四丁基铵盐，
- 20 - 全氟辛磺酸四戊基铵盐，
- 全氟丁磺酸四戊基铵盐，
- 全氟辛磺酸四己基铵盐，
- 全氟丁磺酸四己基铵盐，
- 全氟丁磺酸三甲基新戊基铵盐，
- 25 - 全氟辛磺酸三甲基新戊基铵盐，
- 全氟丁磺酸二甲基二新戊基铵盐，
- 全氟辛磺酸二甲基二新戊基铵盐，
- 全氟丁基磺酸 N-甲基三丙基铵，
- 全氟丁基磺酸 N-乙基三丙基铵，
- 30 - 全氟丁基磺酸四丙基铵，
- 全氟丁基磺酸二甲基二异丙基铵，
- 全氟丁基磺酸 N-甲基三丁基铵，

- 全氟丁基磺酸环己基二乙基甲基铵,
- 全氟丁基磺酸环己基三甲基铵,
- 全氟辛基磺酸 N-甲基三丙基铵,
- 全氟辛基磺酸 N-乙基三丙基铵,
- 5 - 全氟辛基磺酸四丙基铵,
- 全氟辛基磺酸二甲基二异丙基铵,
- 全氟辛基磺酸 N-甲基三丁基铵,
- 全氟辛基磺酸环己基二乙基甲基铵,
- 全氟辛基磺酸环己基三甲基铵。

10 特别地, 列举的那些盐的每一个单独也优选是合适的。
也优选是磺酸盐, 特别是以上列举的磺酸盐的混合物。

特别优选是全氟辛基磺酸四丙基铵盐、全氟辛基磺酸四丁基铵盐、全
氟辛基磺酸四戊基铵盐、全氟辛基磺酸四己基铵盐、全氟辛基磺酸 N-甲基
三丙基铵、全氟辛基磺酸二甲基二异丙基铵、全氟辛基磺酸 N-甲基三
15 丁基铵、全氟辛基磺酸环己基二乙基甲基铵、和全氟辛基磺酸环己基
三甲基铵以及相应的全氟丁磺酸盐。

全氟烷基磺酸铵盐是已知的或可以由已知方法制备。可以通过如
下方式制备磺酸盐: 在水中, 在室温下结合等摩尔量游离磺酸与相应
阳离子的羟基形式和浓缩溶液。其它制备方法描述在, 例如, DE1 966
20 931 和 NL7 802 830 中。

全氟烷基磺酸铵盐优选以 0.001-2wt%, 还优选以 0.1-1wt% 的量加
入塑料中。

理解适于本发明意义的热塑性塑料特别是透明热塑性塑料, 优选
烯属不饱和单体的聚合物和/或双官能反应性化合物的缩聚物。

25 特别合适的塑料是基于二酚的聚碳酸酯或共聚碳酸酯、聚丙烯酸
酯或共聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯或共聚甲基丙烯酸酯, 例如和优
选, 聚甲基丙烯酸甲酯、与苯乙烯的聚合物或共聚物, 例如和优选,
透明聚苯乙烯或聚苯乙烯丙烯腈(SAN)、透明热塑性聚氨酯, 以及聚
烯烃, 例如和优选, 透明聚丙烯类型或基于环状烯烃的聚烯烃(例如
30 来自 Hoechst 的 TOPAS®)、对苯二甲酸的缩聚物或共缩聚物, 例如和
优选, 聚对苯二甲酸乙二醇酯或共聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET 或 CoPET)
或二醇改性的 PET(PETG)。

特别优选是聚碳酸酯或共聚碳酸酯，特别是分子量 $\bar{M}_w$ 为 500-100 000，优选 10 000-50 000，特别优选 15000-40000 的非卤代聚碳酸酯和/或共聚碳酸酯。

在本发明意义之内的热塑性芳族聚碳酸酯是均聚碳酸酯和共聚碳酸酯，以已知方式聚碳酸酯可以是线性或支化的。

根据本发明的聚碳酸酯可以完全或部分溴化的形式存在。

以已知方式，从二酚，碳酸衍生物，非必要地链终止剂和非必要地支化剂制备这些聚碳酸酯。

在约 40 年时间内的许多专利说明书已经详细描述了聚碳酸酯的制备。例如，在此仅参考 Schnell, “聚碳酸酯的化学和物理”, Polymer Reviews, Vol.9, Interscience Publishers, 纽约, 伦敦, 悉尼 1964; D.Freitag, U.Grigo, P.R.Müller, H.Nouvertné, BAYER AG, 在《聚合物科学和工程百科全书》中的“聚碳酸酯”, Vol.11, 第二版, 1988, 648-718 页, 和最终参考 Dres.U.Grigo, K.Kirchner 和 P.R.Müller 在 Becker/Braun 中的“聚碳酸酯”, Kunststoff-Handbuch, Vol.3/1, 聚碳酸酯, 聚缩醛, 聚酯, 纤维素酯, Carl Hanser Verlag, 慕尼黑, 维也纳 1992, 117-299 页。

用于聚碳酸酯制备的二酚优选是:

4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟苯基)丙烷、2,4-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-羟苯基)-对-二异丙苯、2,2-双(3-甲基-4-羟苯基)丙烷、2,2-双(3-氯-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、1,1-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)-对-二异丙苯、2,2-双(3,5-二氯-4-羟苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷和 1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

特别优选的二酚是 2,2-双(4-羟苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二溴-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。

优选的支化剂是三酚、1,3,5-苯三酸(三酰氯)、氰尿酸三酰氯和 3,3-双(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

为达到改进的塑料组合物，在本发明的意义之内还可以引入另外至少一种其它添加剂，该添加剂通常存在于热塑性塑料，优选聚碳酸酯和共聚碳酸酯中，例如稳定剂（例如，在 EP 0 839 623A1 或 EP0 500 496A1 中描述的那些），特别是热稳定剂，特别是有机亚磷酸酯或磷，
5 例如和优选，三苯基磷，脱模剂，例如和优选，甘油或四甲醇甲烷（Tetramethanolmethans）的脂肪酸酯，其中不饱和的脂肪酸可以是完全或部分环氧化的，特别是单硬脂酸甘油酯或四硬脂酸季戊四醇酯（PETS），阻燃剂，UV 吸收剂，例如和优选，羟基苯并三唑和羟基三嗪，填料、发泡剂、染料、颜料、荧光增白剂、酯交换催化剂和成核剂等，
10 优选在每种情况下的数量至多为 5wt%，优选 0.01-5wt%，相对于总混合物，特别优选 0.01-1wt%，相对于塑料的数量。

一般以常规的方式，例如在聚合前或期间或通过与塑料的随后混合，引入全氟烷基磺酸盐以及非必要的添加剂或添加剂混合物。

这样获得的塑料组合物一般以溶液、分散体、乳液、粉尘、粉末、
15 颗粒、粒料或薄片的形式存在（模塑组合物）和用于生产模塑制品（模塑件）。

模塑制品是，例如和优选，透明制品如，例如和优选，用于机动车的光漫射盘、透镜，例如，眼镜、膜、带、片、多层片、多表面片、容器、管子和由常规方法，例如，热压挤、纺丝、挤出或注塑生产的
20 其它型材。也可以加工聚合物组合物以形成铸塑膜。

根据本发明的塑料组合物的可能用途是：

1. 安全玻璃，它在建筑物、机动车和航行器的许多领域中是已知要求，以及作为钢盔面罩；
2. 用于显示器或电子监视器的挤出和溶液铸塑膜和滑雪衬托
25 (Skifolien) 的制造；
3. 吹塑件的制造（参见，例如，US 专利 2 964 794）；
4. 透明片，特别是双壁片，例如用于屋顶结构如火车站、温室和照明装置的双壁片的制造；
5. 用于交通灯外壳或道路标志的制造；
- 30 6. 用于泡沫材料的制造（参见，例如，DE-AS 1 031 507）；
7. 用于线和丝线的制造（参见，例如 DE-AS1 137 167 和 DE-OS1 785 137）；

8. 作为含有玻璃纤维用于照明工程目的的半透明塑料(参见, 例如, DE-OS 1 554 020);
9. 用于精确注塑部件, 例如, 透镜框的制造。对于此目的, 使用含有玻璃纤维的聚碳酸酯, 它非必要地包括另外大约 1-10wt%的 MoS₂, 相对于总重量;
10. 光学应用, 如光学存储器(CD, DVD)、保护镜或用于摄影和电影拍摄的透镜(参见, 例如, DE-OS2 701 173);
11. 作为光传输载体, 特别是作为光缆(参见, 例如, EP-A10 089 801)
12. 作为用于导电体和用于插头外壳的电绝缘材料以及销和套连接件;
13. 作为用于有机光电导体的载体材料;
14. 用于发光体, 例如探照灯的制造, 作为所谓的前灯或漫射光盘或灯罩;
15. 用于医疗应用, 例如充氧器、透析器;
16. 用于食品应用, 例如, 瓶子、餐具和巧克力模;
17. 用于机动车领域应用, 其中可能有与燃料和润滑剂的接触;
18. 用于运动制品, 例如障碍滑雪杆;
19. 用于家庭制品, 例如, 厨房水槽和邮筒外壳;
20. 用于外壳, 例如, 配电箱、电器、家用器具;
21. 家用制品, 电和电子设备的组件;
22. 用于摩托车头盔和保护头盔的制造;
23. 机动车组件如玻璃窗、仪表盘、车体部件和减振器;
24. 用于其它应用, 例如, 用于厩养, 或动物笼的门;
- 在此优选根据本发明塑料组合物用于如下的用途:
1. 安全玻璃, 它在建筑物、机动车和航空器的许多领域中是已知要求, 以及作为钢盔面罩;
2. 透明片, 特别是双壁片, 例如用于屋顶结构如火车站、温室和照明装置的双壁片的制造;
3. 光学应用, 如光学存储器(CD, DVD)、保护镜或用于摄影和电影拍摄的透镜(参见, 例如, DE-OS2 701 173);
4. 用于外壳, 例如, 配电箱、电器、家用器具;

5. 用于发光体，例如探照灯的制造，作为所谓的前灯或漫射光盘或灯罩；

6. 用于摩托车头盔和保护头盔的制造。

根据本发明的塑料组合物的使用对于多层体系的生产也是有吸引力的。在此，将根据本发明的塑料组合物以薄层施加到不赋以抗静电的塑料模塑制品上。可以与模塑同时或直接在模塑完模塑件之后，例如通过共挤出或多组分注塑而施加。然而，也可以在模塑之后施加到完成的基体上，例如通过与膜的层压或采用溶液的涂敷。

包含全氟烷基磺酸铵盐的塑料组合物优选用于机动车用光漫射盘的生产。

包含全氟烷基磺酸盐的塑料组合物的使用对于片、双层片、共挤出片和膜的生产是特别有吸引力的。此外，本发明的全氟烷基磺酸盐的使用在阻燃热塑性模塑组合物中是有吸引力的。

采用根据本发明的抗静电剂的塑料模塑件的优点是不再带静电荷，例如，在生产期间，在常规使用的保护膜的拉离期间或在运输和贮存期间。

根据本发明的全氟烷基磺酸铵盐特别适于热塑性塑料的透明配制剂，然而不透明配制剂也可借助于这些添加剂将不透明配制剂配制成抗静电的。

也可通过所谓的母炼胶获得根据本发明的塑料组合物，其中已经预混合所需的添加剂组合物。然后，根据塑料的所需组成，仅将相应数量的母炼胶加入到聚碳酸酯中，例如在混炼期间或在注塑之前。

以下的实施例用于解释本发明。本发明并不限于这些实施例。下文中的百分比以重量百分比计。

25 实施例

粉尘测试

为研究粉尘在实验室测试中的沉积，将注塑片曝露于流化粉尘气氛下。为此目的，采用粉尘(煤粉/20g 活性炭, Riedel-de Haen, Seelze, 德国, 产品 No. 18003)将含有三角横断面的 80mm 长磁力搅拌棒的 2 升烧杯填充到大约 1cm 的高度。借助于磁力搅拌器将粉尘流态化。在停止搅拌器之后，将测试模塑件曝露于此粉尘气氛下 7 秒。根据使用的测试模塑件，更大或更少数量的粉尘沉积在测试模塑件上。

粉尘沉积的评价(粉尘的图案)是通过视觉进行的。具有粉尘图案的片得到负(-)评分,基本没有粉尘图案的片得到正(+)评分。

实施例 1

将 6.25g 新戊胺, 28g 三丁胺和 22g 的 DMF 预先引入 500ml 三颈
5 烧瓶中。将与 14ml 的 DMF 一起的 40.8g 碘甲烷滴加到此混合物中,
和在室温下再搅拌 12 小时。将溶液在乙酸乙酯中沉淀和干燥,获得 2.4g
无色晶体。从 Pfaltz&Bauer, Waterbury, CT, USA 获得新戊胺。

实施例 2

将来自实施例 1 的 9.6g 化合物溶于 96ml 水中并通过装填 260g
10 羟基形式的 Lewatit M 500。将获得的溶液采用全氟辛磺酸(来自 Fluka)
中和及浓缩到干燥。获得全氟丁磺酸三甲基新戊基铵盐。

实施例 3

通过在水溶液中中和全氟丁磺酸和氢氧化三甲基苯基铵而制备全
氟丁磺酸三甲基苯基铵盐。可以通过浓硫酸对磺酸钾盐的作用释放出
15 并通过蒸馏分离全氟丁磺酸。钾盐可从 Aldrich 获得。可以从氯化三
甲基苯基铵(来自 Aldrich), 经通过阴离子交换树脂 Lewatit®500(来
自 Bayer AG)的离子交换, 制备氢氧化三甲基苯基铵。

实施例 4

通过在水溶液中中和全氟丁磺酸和氢氧化苄基三甲基铵而制备全
20 氟丁磺酸苄基三甲基铵盐。氢氧化苄基三甲基铵可从 Aldrich 获得。

实施例 5

通过在水溶液中中和全氟丁磺酸和氢氧化四甲基铵而制备全氟丁
磺酸四甲基铵盐。氢氧化四甲基铵可从 Aldrich 获得。

实施例 6

25 通过在水溶液中中和全氟丁磺酸和氢氧化四丙基铵而制备全氟丁
磺酸四丙基铵盐。氢氧化四丙基铵可从 Aldrich 获得。

实施例 7

通过在水溶液中中和全氟丁磺酸和氢氧化四己基铵而制备全氟丁
磺酸四己基铵盐。氢氧化四己基铵可从 Fluka 获得。

30 实施例 8: 制备测试模塑件

为制备测试模塑件, 在双螺杆挤出机中, 将平均分子量大约为 30
000(Mw 由 GPC 测量), 在 290-300℃下溶液粘度: $\eta=1.293$ 的无添加剂,

未稳定化的聚碳酸酯(Bayer AG, Leverkusen 的 Makrolon®2808)与表 1 所示数量的磺酸盐(根据实施例 2-7)和其它所示的添加剂混炼, 和然后造粒。

- 5 然后在 300 或 320℃的材料温度下, 从此颗粒材料注塑矩形片(155mm x 75mm x 2mm)。然后将矩形片的颜色与不含有根据本发明磺盐的矩形片(实施例 8.1)(它已经并列制备)目测比较。最后, 将矩形片进行粉尘测试。结果见表 2。

表 1: 塑料组合物

实施例	组合物	用于注塑的材料温度
8.1	0.025%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑	300
8.2	0.3%全氟辛磺酸四甲基铵盐+0.025%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑	320
8.3	0.4%全氟辛磺酸四乙基铵盐(Bayower248®, Bayer AG, Leverkusen)+0.025%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑 (Tinuvin®350, Ciba Spezialitätenchemie, Basle)	300
8.4	0.3%全氟丁磺酸四丙基铵盐+0.04%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑	300
8.5	0.3%全氟丁磺酸四丁基铵盐(Fluka)+0.04%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑	300

实施例	组合物	用于注塑的材料温度
8.6	0.4%全氟丁磺酸四己基铵盐 +0.04%三苯基膦+0.3%的 2- (2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔 丁基)苯基)苯并三唑	320
8.7	1%全氟丁磺酸三甲基新戊基 铵盐+0.025%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'- (叔丁基)苯基)苯并三唑	300
8.8	0.3%全氟丁磺酸苄基三甲基铵 盐+0.025%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'- (叔丁基)苯基)苯并三唑	300
8.9	1%全氟丁磺酸三甲基苯基铵 盐+0.025%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'- (叔丁基)苯基)苯并三唑	300

表 2: 粉尘测试的结果和光学检查

实施例	粉尘测试的结果	与实施例 8.1 比较的变色
8.1	-	-
8.2	-	无变化, 轻微的浑浊
8.3	+	更黄
8.4	+	无变化
8.5	+	无变化
8.6	+	无变化
8.7	+	无变化
8.8	+	更黄
8.9	+	更黄

表 2 的结果显示, 与常规铈盐比较, 仅有根据本发明的铈盐达到
5 如下两个目的: 既具有在注塑之后无粉尘沉积意义内的抗静电效果,

又有在加工期间也不显示另外的变黄。

实施例 9

将在 70ml 干燥叔丁基甲基醚(Aldrich)中的 30.2g 全氟丁磺酰氟(0.1 摩尔, Aldrich)和 6.0g 二甲基二甲氧基硅烷(0.05 摩尔, Fluka)引入 250ml 三颈烧瓶中, 和在室温下在氮气下缓慢加入 14.3g 三丙胺(0.1 摩尔, Aldrich)。然后将反应溶液在回流下加热 3h, 和然后将沉淀的产物过滤出, 采用醚洗涤和干燥。产量: 32.6g 全氟丁基磺酸 N-甲基三丙基铵的白色固体。

实施例 10

将在 70ml 干燥叔丁基甲基醚(Aldrich)中的 30.2g 全氟丁磺酰氟(0.1 摩尔, Aldrich)和 8.8g 二乙基二乙氧基硅烷(0.05 摩尔, Fluka)引入 250ml 三颈烧瓶中, 和在室温下在氮气下缓慢加入 14.3g 三丙胺(0.1 摩尔, Aldrich)。然后将反应溶液在回流下加热 3h, 和然后将沉淀的产物过滤出, 采用醚洗涤和干燥。产量: 8g 全氟丁基磺酸 N-乙基三丙基铵的白色固体。

实施例 11

将在 70ml 干燥叔丁基甲基醚(Aldrich)中的 30.2g 全氟丁磺酰氟(0.1 摩尔, Aldrich)和 7.3g 甲基三丙氧基硅烷(0.033 摩尔, Aldrich)引入 250ml 三颈烧瓶中, 和在室温下在氮气下缓慢加入 14.3g 三丙胺(0.1 摩尔, Aldrich)。然后将反应溶液在室温下搅拌 8h, 和然后将沉淀的产物过滤出, 采用醚洗涤和干燥。产量: 19.3g 全氟丁基磺酸四丙基铵的白色固体。

实施例 12

将在 100ml 干燥环己烷(Aldrich)中的 30.2g 全氟丁磺酰氟(0.1 摩尔, Aldrich)和 6.0g 二甲基二甲氧基硅烷(0.05 摩尔, Fluka)引入 250ml 三颈烧瓶中, 和在室温下在氮气下缓慢加入 11.52g 的 N,N-二异丙基甲胺(0.1 摩尔, Fluka)。然后将反应溶液在室温下搅拌 7h, 和然后将沉淀的产物过滤出, 采用环己烷和叔丁基甲基醚洗涤和干燥。产量: 14.4g 全氟丁基磺酸二甲基二异丙基铵的白色固体。

实施例 13

将在 100ml 干燥环己烷(Aldrich)中的 30.2g 全氟丁磺酰氟(0.1 摩尔, Aldrich)和 6.0g 二甲基二甲氧基硅烷(0.05 摩尔, Fluka)引入

250ml 三颈烧瓶中,和在室温下在氮气下缓慢加入 18.4g 的三丁胺(0.1 摩尔, Aldrich)。然后将反应溶液在室温下搅拌 4h,然后在回流下加热 1h,和然后将沉淀的产物过滤出,采用醚洗涤和干燥。产量: 6.5g 全氟丁基磺酸 N-甲基三丁基铵的白色固体。

5 实施例 14

将在 70ml 干燥叔丁基甲基醚(Aldrich)中的 30.2g 全氟丁磺酰氟(0.1 摩尔, Aldrich)和 6.0g 二甲基二甲氧基硅烷(0.05 摩尔, Fluka)引入 250ml 三颈烧瓶中,和在室温下在氮气下缓慢加入 15.5g 的 N,N-二乙基环己胺(0.1 摩尔, Aldrich)。然后将反应溶液在室温下搅拌 1h, 10 然后在回流下加热 3h,和接着将沉淀的产物过滤出,采用醚洗涤和干燥。产量: 40g 全氟丁基磺酸环己基二乙基甲基铵的白色固体。

实施例 15

将在 70ml 干燥叔丁基甲基醚(Aldrich)中的 30.2g 全氟丁磺酰氟(0.1 摩尔, Aldrich)和 6.0g 二甲基二甲氧基硅烷(0.05 摩尔, Fluka) 15 引入 250ml 三颈烧瓶中,和在室温下在氮气下缓慢加入 12.7g 的 N,N-二甲基环己胺(0.1 摩尔, Aldrich)。然后将反应溶液在室温下搅拌 8h,和然后将沉淀的产物过滤出,采用醚洗涤和干燥。产量: 39g 全氟丁基磺酸环己基三甲基铵的白色固体。

实施例 16

20 将在 100ml 干燥叔丁基甲基醚(Aldrich)中的 30.2g 全氟丁磺酰氟(0.1 摩尔, Aldrich)和 6.0g 二甲基二甲氧基硅烷(0.05 摩尔, Fluka)引入 250ml 三颈烧瓶中,和在室温下在氮气下缓慢加入 8.7g 的 N,N-二甲基异丙胺(0.1 摩尔, Aldrich)。然后将反应溶液在室温下搅拌 8h,和然后将沉淀的产物过滤出,采用醚洗涤和干燥。产量: 33g 全氟丁 25 基磺酸异丙基三甲基铵的白色固体。

实施例 17

将在 100ml 干燥叔丁基甲基醚(Aldrich)中的 30.2g 全氟丁磺酰氟(0.1 摩尔, Aldrich)和 6.0g 二甲基二甲氧基硅烷(0.05 摩尔, Fluka) 30 引入 250ml 三颈烧瓶中,和在室温下在氮气下缓慢加入 19.5g 的 N,N-甲基二环己胺(0.1 摩尔, Aldrich)。然后将反应溶液在室温下搅拌 8h,和然后将沉淀的产物过滤出,采用醚洗涤和干燥。产量: 38g 全氟丁基磺酸二环己基二甲基铵的白色固体。

实施例 18

将在 490ml 干燥叔丁基甲基醚(Aldrich)中的 212.5g 全氟丁磺酰氟(0.7 摩尔,Aldrich)和 42.2g 二甲基二甲氧基硅烷(0.35 摩尔,Fluka)引入 1000ml 三颈烧瓶中,和在室温下在氮气下缓慢加入 91g 的 N,N-二异丙基乙胺(0.7 摩尔,Aldrich)。然后将反应溶液在室温下搅拌 8h,和然后将沉淀的产物过滤出,采用醚洗涤和干燥。产量: 159g 全氟丁基磺酸甲基乙基二异丙基铵的白色固体。

实施例 19

以实施例 8 类似的方式,根据表 3,将矩形片通过混炼,随后注塑而制备,和进行粉尘测试。结果见表 4。

表 3: 塑料组合物

实施例	组合物	用于注塑的材料温度
19.1	0.05%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑(Tinuvin®350, Ciba Spezialitätenchemie, Basel)+0.05%十八烷基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯(Irganox1076, Ciba Spezialitätenchemie, Basel)+0.3%全氟丁基磺酸 N-甲基三丙基铵(实施例 9)	320
19.2	0.04%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑+0.4%全氟丁基磺酸 N-乙基三丙基铵(实施例 10)	300
19.3	0.05%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑+0.1%全氟丁基磺酸二甲基二异丙基铵(实施例 12)	310

实施例	组合物	用于注塑的材料温度
19.4	0.05%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑+0.2%全氟丁基磺酸 N-甲基三丁基铵(实施例 13)	320
19.5	0.05%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑+0.2%全氟丁基磺酸环己基二乙基甲基铵(实施例 14)	300
19.6	0.05%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑+0.3%全氟丁基磺酸环己基三甲基铵(实施例 15)	320
19.7	0.05%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑+0.05%十八烷基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯+0.5%三氟甲磺酸四丁基铵(Aldrich)	300
19.8	0.05%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑+0.3%全氟丁基磺酸异丙基三甲基铵(实施例 16)	320

实施例	组合物	用于注塑的材料温度
19.9	0.05%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑+0.3%全氟丁基磺酸二环己基二甲基铵(实施例 17)	320
19.10	0.05%三苯基膦+0.3%的 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑+0.2%全氟丁基磺酸甲基乙基二异丙基铵(实施例 18)	320

表 4: 粉尘测试的结果和光学检查

实施例	粉尘测试的结果	与实施例 8.1 比较的变色
19.1	+	无变化
19.2	+	轻微地更黄
19.3	+	无变化
19.4	+	无变化
19.5	+	无变化
19.6	+	无变化
19.7	+	轻微地更黄
19.8	+	无变化
19.9	+	无变化
19.10	+	无变化

- 5 表 4 的结果显示, 与常规铯盐比较, 根据本发明的铯盐达到如下两个目的: 既具有在注塑之后无粉尘沉积意义内的抗静电效果, 又在加工期间也不显示另外的变黄。

实施例 20

如实施例 8 中所述, 将 Makrolon2808 与 0.05%三苯基膦, 0.3%的
 10 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑, 0.1%十八烷基-

3-(3', 5'-二-叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯和 1.5%全氟丁基磺酸二甲基二异丙基铵(实施例 12)混炼。

实施例 21

5 根据表 5 将来自实施例 20 的颗粒通过与来自 Bayer AG 的聚碳酸酯产品 Makrolon A12647 振动而混合，和以相似于实施例 8 的方式注塑以形成矩形片并进行粉尘测试。

表 5: 矩形片的组成和粉尘测试

实施例	颗粒 实施例 20	Makrolon A12647	用于注塑的 材料温度	粉尘测试的 结果
21.1	0%	100%	320	-
21.2	6.7%	93.3%	320	+
21.3	10%	90%	320	+
21.4	13.3%	86.7%	300	+

10 表 5 显示也可以借助于抗静电浓缩物(预混合，母炼胶)制备根据本发明的模塑组合物。