

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811700.4

[43]公开日 2002年9月18日

[11]公开号 CN 1370200A

[22]申请日 2000.8.3 [21]申请号 00811700.4

[30]优先权

[32]1999.8.16 [33]DE [31]19938735.4

[32]1999.9.13 [33]DE [31]19943637.1

[86]国际申请 PCT/EP00/07524 2000.8.3

[87]国际公布 WO01/12713 德 2001.2.22

[85]进入国家阶段日期 2002.2.10

[71]申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72]发明人 M·德布勒 W·克勒 P·比尔

W·埃贝特 R·戈尔尼

S·纽曼

[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 邵红

权利要求书1页 说明书9页 附图页数0页

[54]发明名称 抗静电剂

[57]摘要

本发明涉及氟化烷基磺酸盐尤其在塑料中作为抗静电剂的用途 以及含有氟化烷基磺酸盐的塑料和由所述塑料生产的模制体。

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

权 利 要 求 书

- 1、全氟烷基磺酸盐作为抗静电剂的用途。
- 2、全氟烷基磺酸盐用于赋予塑料以抗静电性能的用途。
- 3、含有至少一种全氟烷基磺酸盐的塑料组合物。
- 5 4、用于生产在权利要求 3 中定义的塑料组合物的方法，其特征在于在塑料的聚合之前，过程中或之后加入至少一种全氟烷基磺酸盐。
- 5、含有全氟烷基磺酸盐的塑料组合物用于生产模制品的用途。
- 6、用于生产具有抗静电性能的模制品的方法，其特征在于使用
- 10 在权利要求 3 中定义的至少一种塑料组合物作为起始原料。
- 7、含有至少一种全氟烷基磺酸盐的塑料模制品。



说明书

抗静电剂

5 本申请涉及氟化烷基磺酸盐尤其在塑料中作为抗静电剂的用途，含有氟化烷基磺酸盐的塑料和由此生产的模制品。

10 灰尘沉积形成灰尘图形是塑料模制品所具有的普遍问题，关于这方面，例如参阅 Saechtling Kunststoff-Taschenbuch, 26. Ausgabe, Hanser Verlag, 1995, München, pp. 140 以下所述。在透明模制品上的灰尘沉积是特别令人讨厌的，并限制了它们的功能。这些模制品例如用于光学数据储存介质，电气工程，汽车工程中的应用，以及用于建筑部门，液体容器或其它光学应用。灰尘沉积对于所有这些应用都是不希望有的，并可以损害它们的功能。

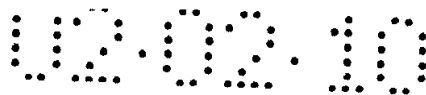
15 一种已知用于减少灰尘在塑料制品上的沉积的方法是使用抗静电剂。文献有关于抗静电剂用于热塑性塑料以限制灰尘沉积的描述（例如参阅 Gächter, Müller, Plastic Additives, Hanser Verlag, München, 1996, pp. 749 以下所述）。这些抗静电剂改进了塑料模塑组合物的导电率，因此消耗在生产和使用过程中产生的任何表面电荷。灰尘颗粒如此很少被吸引和灰尘沉积因此得到减低。

20 区别一般在内和外抗静电剂之间展开。外抗静电剂施涂于加工后的塑料模制品上，而内抗静电剂作为添加剂加到塑料模塑组合物中。从经济角度而言，通常希望使用内抗静电剂，因为在加工后不需要进行施涂抗静电剂的进一步操作。迄今为止，在文献中描述的还能够形成完全透明的模制品（尤其用聚碳酸酯）的内抗静电剂寥寥无几。JP-06228420 A 940816 描述了脂族磺酸铵盐作为聚碳酸酯中的抗静电剂。然而，这些化合物带来了分子量的降低。JP-62230835 描述了将 4% 的壬基苯基磺酸四丁基磷添加到聚碳酸酯中。

已知的抗静电剂的一个缺点是它们必须以相对高的浓度使用以便获得抗静电效果。然而，这些添加量以不希望的方式改变了塑料的材料性能。

30 本发明的目的因此是提供对塑料的材料性能没有负面影响的抗静电剂。

已经令人惊奇地发现，全氟烷基磺酸盐特别适合作为抗静电剂用



于生产注塑和挤出模制品。甚至少量的全氟烷基磺酸盐也产生了不再吸引灰尘的模制品。

本申请因此提供了全氟烷基磺酸盐作为抗静电剂，尤其用于塑料，更尤其用于透明塑料的用途，以及含有至少一种全氟烷基磺酸盐的塑料，塑料模塑组合物和塑料模制品。

优选的是，适合的全氟烷基磺酸盐是式(I)的盐：



其中

R 是指具有 1-30 个碳原子，优选 4-8 个碳原子的全氟化线性或支化碳链；

A 是指直接键或者芳族核，例如和优选为氟化或非氟化邻-、间-或对-亚苯基；

X 是指烷基化和/或芳基化铵离子 $\text{NR}'\text{R}''\text{R}'''\text{R}''''$ ，磷离子 $\text{PR}'\text{R}''\text{R}'''\text{R}''''$ ，铈离子 $\text{SR}'\text{R}''\text{R}'''$ ，以及取代或非取代的咪唑啉鎓离子，吡啶鎓离子或者草鎓离子，其中 R' ， R'' ， R''' ， R'''' 各互相独立表示具有 1-30 个碳原子的，优选 1-4 个碳原子的卤化或非卤化、线性或支化碳链，尤其是甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，异丙基，异丁基，叔丁基，新戊基，或者芳族残基或烷芳族残基，例如和优选苯基，苄基，在各种情况下在烷基部分具有 1-4 个碳原子的烷基苯基。

以下是优选的：

- 全氟辛烷磺酸四乙基铵盐，
- 全氟丁烷磺酸四乙基铵盐，
- 全氟辛烷磺酸四丁基磷盐，
- 全氟丁烷磺酸四丁基磷盐，
- 全氟辛烷磺酸苄基三甲基铵盐，
- 全氟丁烷磺酸苄基三甲基铵盐，
- 全氟辛烷磺酸三甲基苯基铵盐，
- 全氟丁烷磺酸三甲基苯基铵盐，
- 全氟丁烷磺酸二甲基二苯基铵盐，
- 全氟辛烷磺酸二甲基二苯基铵盐，
- 全氟丁烷磺酸三甲基新戊基铵盐，
- 全氟辛烷磺酸三甲基新戊基铵盐，



- 全氟丁烷磺酸二甲基二新戊基铵盐,
- 全氟辛烷磺酸二甲基二新戊基铵盐,
- 全氟丁烷磺酸四丁基磷盐,
- 全氟辛烷磺酸四丁基磷盐.

5 磺酸盐的混合物, 尤其上述磺酸盐的混合物也是优选的。
全氟辛烷磺酸四乙基铵盐是特别优选的。

全氟烷基磺酸是已知的或者可以使用已知方法来生产。磺酸的盐可以通过在室温下在水中合并等摩尔量的游离磺酸与羟基形式的相应阳离子和浓缩溶液来生产。

10 全氟烷基磺酸优选以 0.001 - 2wt%, 优选 0.1 - 1wt% 的量加入到塑料中。

塑料优选指热塑性塑料, 尤其透明热塑性塑料, 优选烯属不饱和单体的聚合物和/或二官能反应性化合物的缩聚产物。

15 特别适合的塑料是基于二元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苯乙烯/丙烯腈共聚物 (SAN), 透明热塑性聚氨酯, 和聚烯烃, 例如和优选透明级的聚丙烯或基于环烯烃的聚烯烃 (例如, TOPAS[®], Hoechst), 对苯二甲酸的聚合或共缩聚产物, 例如和优选
20 聚或共聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET 或 CoPET) 或二醇改性的 PET (PETG)。

聚碳酸酯或共聚碳酸酯是特别优选的, 尤其具有 500 - 100,000, 优选 10,000 - 50,000, 尤其优选 15,000 - 40,000 的分子量 \bar{M}_w 的非卤化聚碳酸酯和/或共聚碳酸酯。

25 对本发明来说, 热塑性、芳族聚碳酸酯包括均聚碳酸酯和共聚碳酸酯; 聚碳酸酯可以是按已知方式线性或分支化。

根据本发明的聚碳酸酯还可以完全或部分溴化的形式存在。

这些聚碳酸酯按已知方式从二元酚, 碳酸衍生物, 任选的链终止剂和任选的支化剂生产。

30 在过去大约 40 年里, 在许多专利中已经描述了生产聚碳酸酯的细节。纯粹作为实例, 可以参考 Schnell, "Chemistry & Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, vol. 9, Interscience

Publishers, 纽约, 伦敦, 悉尼 1964; D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, vol. 11, 2nd edition, 1988, pp. 648-718 以及 Dres. U. Grigo, K. Kirchner
 5 和 P. R. Müller, "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1992, pp. 117-299.

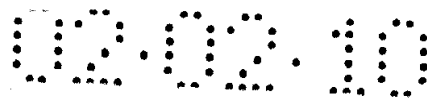
用于生产聚碳酸酯的优选二元酚是:

10 4, 4'-二羟基联苯, 2, 2-双-(4-羟苯基)丙烷, 2, 4-双-(4-羟基-苯基)-2-甲基丁烷, 1, 1-双-(4-羟苯基)-对二异丙基苯, 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)砒, 2, 4-双-(3, 5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲
 15 基丁烷, 1, 1-双-(3, 5-二甲基-4-羟苯基)-对二异丙基苯, 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。

尤其优选的二元酚是 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-
 20 -(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。

优选的支化剂是三元酚, 1, 3, 5-苯三酸(三酰氯), 氰尿三酰氯和 3, 3-双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2, 3-二氢吡啶。

改进的塑料组合物可以通过引入普通存在于热塑性塑料, 优选聚
 25 或共聚碳酸酯中的至少一种其它添加剂来获得, 这些添加剂例如是稳定剂(例如在 EP 0 839 623 A1 或者 EP0 500 496 A1 中所述), 尤其热稳定剂, 更尤其是有机亚磷酸酯(Phosphite)或膦, 例如和优选三苯基膦, 脱模剂, 例如和优选甘油或四甲醇甲烷的脂肪酸酯, 其中不饱和脂肪酸还可以完全或部分被环氧化, 尤其是甘油单硬脂酸酯
 30 或季戊四醇四硬脂酸酯(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或类似物, 它们的量在各种情况下优选为相对



于整个混合物的至多 5wt%，优选 0.01wt% - 5wt%，尤其优选相对于塑料量的 0.01wt% - 1wt%。

全氟烷基磺酸盐和任选的添加剂或添加剂的混合物一般例如在聚合之前或过程中按照通常方式引入或者通过与塑料随后混合来引入。

以这种方式获得的塑料组合物一般以溶液、分散体、乳液、细粉状固体，粉末，粒料，小片或碎屑的形式存在（模塑组合物），并用于生产成型制品（模制品）。

成型制品例如和优选是透光制品，例如和优选用于机动车辆的光漫射镜，透镜，例如眼镜镜片 (Brillengläser)，膜，带材，片材，多层片材 (Stegplatten)，多层片材 (Stegmehrfachplatten)，容器，管材和其它型材，它们可使用普通方法，例如热压缩，纺丝，挤出或注塑来生产。该聚合物组合物也可以转化成流延膜。

还有意义的是，使用根据本发明的塑料组合物生产多层体系。在这些情况下，根据本发明的塑料组合物以薄层施涂于没有抗静电罩面漆或添加剂的塑料成型制品上。施涂可以与模制品的成型同时或之后紧接着进行，例如通过共挤出或多组分注塑。然而，施涂也可以在成型基材上进行，例如通过用膜层压或通过用溶液涂敷。

此外，有重要意义的是，使用根据本发明的塑料组合物生产电气和电子设备，例如电视，监视器，计算机，打印机，移动电话，时钟，高保真音响系统等的外壳，该组合物可以采用透明、半透明或不透明配制料，使用任何所需颜色，以及任选使用阻燃剂罩面漆或添加剂。

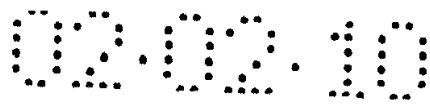
含有全氟烷基磺酸铵盐的塑料组合物优选用于生产机动车辆的光漫射镜。

还特别有意义的是，使用含有全氟烷基磺酸盐的塑料组合物来生产片材，双层片材，共挤出片材和膜。

用根据本发明的抗静电剂提供的塑料模制品的优点是这些模制品不再产生静电荷，例如在生产过程中，当通常使用的保护膜被剥脱时或在运输和贮存过程中。

下面的实施例解释本发明。本发明不限于这些实施例。下述百分数为重量百分数。

灰尘试验



为了在实验室试验中测试灰尘沉积，注塑片材暴露于含悬浮灰尘的气氛中。为此，装有三角形截面的 80mm 长的磁力搅拌器棒的 2 升烧杯用灰尘填充到大约 1cm 的深度（煤灰/20g 活性炭，Riedel-de Haem, Seelze, Deutschland, Artikel Nr. 18003）。用磁力搅拌器使灰尘悬浮于空气中。在停止搅拌器时，试样暴露于该灰尘气氛达 7 秒。各根据所使用的试样，大量或小量的灰尘沉积在试样上。

灰尘沉积（灰尘图形）评价用目测进行。有灰尘图形的片材被评定为(-)，而实际上没有灰尘的片材被评定为(+).

实施例 1

10 为了生产试样，平均分子量为大约 30,000 (Mw, 根据 GPC)，溶液粘度： $\eta = 1.293(340^\circ\text{C})$ 的不含添加剂、未加以稳定的聚碳酸酯 (Makrolon[®] 2808, 购自 Bayer, Leverkusen) 与表 1 所示用量的全氟辛酸磺酸四乙基铵盐 (Bayowet 248[®], 购自 Bayer AG, Leverkusen) 和其它规定添加剂在双螺杆挤出机中配混，然后造粒。

15 然后在各种熔化温度下由这些粒料注塑长方形片材 (155mm × 75mm × 2mm)，并进行灰尘试验。结果表示在表 2 中。

表 1: 塑料组合物

实施例	组合物
1.1	1% Bayowet 248 [®] +0.025%三苯基磷+0.3% 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑 (Tinuvin [®] 350, Ciba Spezialitätenchemie, Basel)
1.2	0.6% Bayowet 248 [®] +0.025%三苯基磷+0.3% 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑
1.3	0.4% Bayowet 248 [®] +0.025%三苯基磷+0.3% 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑
1.4	0.3% Bayowet 248 [®] +0.025%三苯基磷+0.3% 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑
1.5	0.25% Bayowet 248 [®] +0.025%三苯基磷+0.3% 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑
1.6	0.2% Bayowet 248 [®] +0.025%三苯基磷+0.3% 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑

1.7	0.15% Bayowet 248 [®] +0.025%三苯基膦+0.3% 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑
1.8	0.1% Bayowet 248 [®] +0.025%三苯基膦+0.3% 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苯基)苯并三唑

根据视觉检查，由实施例 1.1 - 1.8 的塑料组合物在熔化温度 a), b) 和 c) 下生产的所有颜色样品片材完全是透明的。

5 表 2: 灰尘试验的结果

实施例	a) 300℃	b) 320℃	c) 330℃
1.1	+		
1.2	+		
1.3	+	+	+
1.4	-	+	+
1.5	-	+	+
1.6	-	+	+
1.7	-	+	+
1.8	-	-	+

实施例 2:

10 通过在 280℃ 的熔化温度下挤出来生产以聚碳酸酯 Makrolon 3100[®] (购自 Bayer AG, Leverkusen) 和含量表示在表 3 中的抗静电剂为基础的厚度 0.25mm 的聚碳酸酯薄膜。抗静电作用根据 DIN IEC 93(Ω) 通过测定比表面电阻来测定。

表 3: 塑料膜组合物

实施例	组合物	灰尘试验	表面电阻
2.1	没有添加物	-	$1.0 \cdot 10^{17} \Omega$
2.2	0.3% Bayowet 248 [®]	+	$2.7 \cdot 10^{15} \Omega$
2.3	0.5% Bayowet 248 [®]	+	$8.2 \cdot 10^{13} \Omega$
2.4	1% Bayowet 248 [®]	+	$2.9 \cdot 10^{13} \Omega$
2.5	1.5 % Bayowet 248 [®]	+	$6.0 \cdot 10^{12} \Omega$

通过添加 0.3wt.% Bayowet® 248, 表面电阻降低几乎 2 个数量级, 通过添加 1.5wt%, 降低了 4 个数量级以上。这显著优于迄今在聚碳酸酯中的该浓度范围内的抗静电剂的所述值。

实施例 3

- 5 在表 4 中所述的组合物根据实施例 1 生产, 并进行灰尘试验。全氟丁烷磺酸和全氟辛烷磺酸可以通过浓硫酸对磺酸的钾盐的作用被释出和通过蒸馏来分离。该钾盐可以从 Aldrich 或从 Bayer AG, Leverkusen 获得。氢氧化三甲基苄基铵可以通过阴离子交换剂 Lewatit®500(Bayer AG)的离子交换从氯化三甲基苄基铵(Aldrich)
- 10 生产。氢氧化四乙基铵和氢氧化苄基三甲基铵可从 Aldrich 获得。

表 4: 塑料组合物

实施例	组合物	熔化温度	灰尘试验
3.1	0.3%全氟丁烷磺酸四乙基铵盐+0.025%三苄基磷+0.3% 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苄基)苯并三唑	320℃	+
3.2	0.3%全氟丁烷磺酸苄基三甲基铵盐+0.025%三苄基磷+0.3% 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苄基)苯并三唑	320℃	+
3.3	0.3%全氟辛烷磺酸三甲基苄基铵盐+0.025%三苄基磷+0.3% 2-(2'-羟基-3'-(2-丁基)-5'-(叔丁基)苄基)苯并三唑	300℃	+
3.4	1%全氟辛烷磺酸四乙基铵盐+1%二氧化钛 Cronos C12230+0.2%全氟丁烷磺酸钾盐(Bayer)+0.09%Teflon 6CN(DuPont)	300℃	+
3.5	1%全氟辛烷磺酸四乙基铵盐+1%二氧化钛 Cronos C12230	300℃	+

实施例 4:

与实施例 1 类似的方式, 用在表 5 中所述的抗静电剂的量和熔化温度, 从 Bayblend[®] (Bayer AG 的 ABS 和双酚 A 聚碳酸酯的共混物), Apec[®] (Bayer AG 的共聚碳酸酯) 和 Pocan[®] (Bayer AG 的非增强聚对苯二甲酸丁二醇酯) 生产塑料组合物, 并进行灰尘试验。结果在表 5 中给出。

表 5: 磺酸盐在其它热塑塑料中的作用

实施例	组合物	熔化温度	灰尘试验
4.1	Bayblend FR2000 [®] + 3%Bayowet 248 [®]	250℃	+
4.2	Bayblend FR2000 [®] + 1%Bayowet 248 [®]	250℃	+/-
4.3	Bayblend T45 [®] + 3%Bayowet 248 [®]	270℃	+
4.4	Pocan B1305 [®] +1% Bayowet 248 [®]	260℃	+
4.5	Apec [®] HT KU1-9201=9330+0.5% Bayowet 248 [®]	300℃	+
4.6	Apec [®] HT KU1-9201=9330+0.5% Bayowet 248 [®]	340℃	+