



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95108626.X

[51]Int.Cl⁶

C08G 64/42

[43]公开日 1996年2月14日

[22]申请日 95.7.24

[30]优先权

[32]94.7.27 [33]US[31]280,956

[71]申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 小·J·A·金 P·J·麦克罗斯基

D·M·达达里斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 魏金玺

C08L 69/00

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚碳酸酯再分布的方法

[57]摘要

本发明涉及用羧酸四有机磷盐进行聚碳酸酯和聚碳酸酯共混物的再分布的方法。

权利要求书

1. 一种用于改变初始分子量在约 22,000 至约 100,000 范围内的聚碳酸酯源的分子量的聚碳酸酯再分布方法, 该方法包括在约 200°C 至约 340°C 的温度范围内使聚碳酸酯源和其量足以降低聚碳酸酯的分子量的羧酸四有机磷盐反应, 产物的熔体流动指数(克/10 分)在约 5.0 至约 80 的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的聚碳酸酯再分布方法, 其中聚碳酸酯源是双酚 A 聚碳酸酯。

3. 根据权利要求 1 所述的聚碳酸酯再分布方法, 其中羧酸四有机磷盐是乙酸四丁基磷。

4. 根据权利要求 1 所述的聚碳酸酯再分布方法, 其中聚碳酸酯源是聚碳酸酯均聚物。

5. 根据权利要求 1 所述的聚碳酸酯再分布方法, 其中聚碳酸酯源是主要由下列组分组成的熔融挤出的聚碳酸酯共混物:

(i) 100 份(重量)分子量在约 22,000 至约 100,000 范围内的聚碳酸酯;

(ii) 1 至约 100 份(重量)双酚或与(i)基本不同的聚碳酸酯, 它在氯仿中于 25°C 下测得的特性粘度在约 0.01 至约 1.0 分升/克的范围内。

6. 根据权利要求 5 所述的聚碳酸酯再分布方法, 其中熔融挤出的聚碳酸酯是水瓶级聚碳酸酯和光盘级聚碳酸酯的共混物。

说明书

聚碳酸酯再分布的方法

参考共同未决的申请 08/206,692 (1994 年 3 月 7 日提交)。

本发明涉及用有效量的羧酸四有机磷盐作再分布催化剂降低分子量为约 22,000 至约 68,000 的聚碳酸酯源的分子量的方法。术语“再分布”在本文中定义为将具有初始重均分子量的聚碳酸酯源转变成具有较低重均分子量的聚碳酸酯的方法。

聚碳酸酯的制造商常常生产分子量在约 16,000 至约 68,000 范围内的几种级别的聚碳酸酯。在很多情况下,为满足市场的特别需求而售罄一种或多种特定级别的聚碳酸酯,或者报废或回收聚碳酸酯存货的积压都会造成某种特定分子量范围的聚碳酸酯的过剩或短缺。

转化现有的存货以满足将来预计的需求或某一级别聚碳酸酯的紧急需求,包括废料或回收料的应用是经常采取的办法。聚碳酸酯的改性可以通过将一个级别的聚碳酸酯与不同级别的其它聚碳酸酯共混来进行。另一种可用的方法是使用再分布催化剂直接改变其分子量。

EP 0595608 (10-27-93) 公开了一种改性有机聚碳酸酯(如通过有机双羟基化合物如 2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚 A)进行异相界面缩聚制备的聚合物)的再分布方法。该专利例举了一系列再分布催化剂,包括四烷基铵碱,例如优选的氢氧化四烷基铵。Krabbenhoft 等在美国专利 5,021,521 中公开了另一种聚碳

酸酯再分布方法,所用的催化剂例如四苯基硼酸四丁基铵。

虽然现有的各种改变聚碳酸酯分子量的再分布方法可以满足市场的需求,但是聚碳酸酯的制造商业已发现,应用这些再分布催化剂常常会产生稳定性及环境方面的问题。例如已发现,四烷基铵碱(如氢氧化四烷基铵)能形成胺残基,它会导致聚碳酸酯降解。四苯基硼酸盐催化剂(如四苯基硼酸四丁基铵)降解时会产生副产物苯。

所以,希望能通过一种不会产生有害的或不利于环境的残余物的再分布方法由聚碳酸酯源生产一系列聚碳酸酯。

本发明基于发现有效量的羧酸四有机磷盐可以作为再分布催化剂用于改变聚碳酸酯源的分子量而不会产生有害的或不利于环境的副产物。这里所用的术语“聚碳酸酯源”意指选自下述物质的聚碳酸酯:

(a) 分子量在约 22,000 至约 100,000 范围内的聚碳酸酯均聚物;

(b) 主要由下列组分组成的熔融挤出的聚碳酸酯共混物:

(i) 100 份(重量)分子量在约 22,000 至约 100,000 范围内的聚碳酸酯;

(ii) 1 至约 100 份(重量)双酚或与(i)基本不同的聚碳酸酯,它在氯仿中于 25°C 下测得的特性粘度在约 0.01 至约 1.0 分升/克(dl/g)的范围内。

令人惊奇的是,虽然羧酸四有机磷盐可以用作实施本发明的有效的再分布催化剂,但是相应的四有机磷卤化物(如氯化四有机磷)却不能作为再分布催化剂。

本发明提供了一种用于改变初始分子量为约 22,000 至约 100,000 的聚碳酸酯源的分子量的聚碳酸酯再分布方法,该方法包括在约 200°C 至约 340°C 的温度范围内使聚碳酸酯源与其量足以降低聚碳酸酯的分子量的羧酸四有机磷盐反应,并提供了熔体流动指数(克/10分)为约 5.0 至约 80 的产品。

本文中所用的“MFI”(熔体流动数)或“MFR”(熔体流动速率)是指聚碳酸酯熔体的流动性能,它是通过测定在 300°C 和 1200 克受控负荷下从标准模口中挤出的树脂重量而确定的。该方法适用于流动速率为 2.5 至 50 克/10 分的未增强聚碳酸酯。仪器可用带 300°C 温度计的 T-3 型 Tinius Olsen 熔体指数计。

可以用本发明的方法进行再分布的聚碳酸酯是那些在有或没有链终止剂(如苯酚或碳酸二芳基酯,如碳酸二苯酯)存在下通过将双酚光气化而制得的聚碳酸酯。在熔融聚合条件下通过酯交换法制备的聚碳酸酯也包括在本发明的实施范围中。特性粘度(IV)为 0.35 至 1.8 dl/g (氯仿, 25°C) 的双酚 A (BPA) 聚碳酸酯是优选的。此外,分子量为约 25,000 至约 65,000 的聚碳酸酯特别值得注意。

能用本发明的方法再分布的聚碳酸酯是基于下列双酚的聚合物:

间苯二酚

4-溴间苯二酚

对苯二酚

4,4'-二羟基联苯

1,6-二羟基萘

2,6-二羟基萘

双(4-羟基苯基)甲烷

双(4-羟基苯基)二苯基甲烷

双(4-羟基苯基)-1-萘基甲烷

1,1-双(4-羟基苯基)乙烷

1,2-双(4-羟基苯基)乙烷

1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷

2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(“双酚A”)

2-(4-羟基苯基)-2-(3-羟基苯基)丙烷

2,2-双(4-羟基苯基)丁烷

1,1-双(4-羟基苯基)异丁烷

1,1-双(4-羟基苯基)环己烷

1,1-双(4-羟基苯基)环十二烷

反-2,3-双(4-羟基苯基)-2-丁烯

2,2-双(4-羟基苯基)金刚烷

α, α' -双(4-羟基苯基)甲苯

双(4-羟基苯基)乙腈

2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷

2,2-双(3-乙基-4-羟基苯基)丙烷

2,2-双(3-正丙基-4-羟基苯基)丙烷

2,2-双(3-异丙基-4-羟基苯基)丙烷

2,2-双(3-仲丁基-4-羟基苯基)丙烷

2,2-双(3-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷

2,2-双(3-环己基-4-羟基苯基)丙烷

2, 2 - 双 (3 - 烯丙基 - 4 - 羟苯基) 丙烷
 2, 2 - 双 (3 - 甲氧基 - 4 - 羟苯基) 丙烷
 2, 2 - 双 (4 - 羟苯基) 六氟丙烷
 1, 1 - 二氯 - 2, 2 - 双 (4 - 羟苯基) 乙烯
 1, 1 - 二溴 - 2, 2 - 双 (4 - 羟苯基) 乙烯
 1, 1 - 二氯 - 2, 2 - 双 (5 - 苯氧基 - 4 - 羟苯基) 乙烯
 4, 4' - 二羟基二苯酮
 3, 3 - 双 (4 - 羟苯基) - 2 - 丁酮
 1, 6 - 双 (4 - 羟苯基) - 1, 6 - 己二酮
 乙二醇双 (4 - 羟苯基) 醚
 双 (4 - 羟苯基) 醚
 双 (4 - 羟苯基) 硫醚
 双 (4 - 羟苯基) 亚砷
 双 (4 - 羟苯基) 砷
 9, 9 - 双 (4 - 羟苯基) 芴
 2, 7 - 二羟基茈
 6, 6' - 二羟基 - 3, 3, 3', 3' - 四甲基螺 (双) 1, 2 - 二氢化茛
 (“螺二氢化茛双酚”)

3, 3 - 双 (4 - 羟苯基) - 2 - 苯并 [c] 呋喃酮
 2, 6 - 二羟基二苯并对二恶英
 2, 6 - 二羟基噻蒎
 2, 7 - 二羟基吩噻噻
 2, 7 - 二羟基 - 9, 10 - 二甲基吩嗪
 3, 6 - 二羟基二苯并呋喃

3,6-二羟基二苯并噻吩

2,7-二羟基吡唑

可以用于实施本发明的一些羧酸四有机磷盐的实例如下:

乙酸四甲基磷

乙酸四乙基磷

乙酸四丙基磷

乙酸四丁基磷

乙酸四戊基磷

乙酸四己基磷

乙酸四庚基磷

乙酸四辛基磷

乙酸四癸基磷

乙酸四十二烷基磷

乙酸四甲基苯基磷

乙酸四苯基磷

苯甲酸四甲基磷

苯甲酸四乙基磷

苯甲酸四丙基磷

苯甲酸四苯基磷

甲酸四甲基磷

甲酸四乙基磷

甲酸四丙基磷

甲酸四苯基磷

丙酸四甲基磷

丙酸四乙基磷

丙酸四苯基磷

丁酸四甲基磷

丁酸四乙基磷

丁酸四丙基磷

羧酸四有机磷盐的有效用量为约 0.0001% (重量) 至约 0.20% (重量) (按聚碳酸酯和羧酸四有机磷盐的熔融挤出混合物的总重量计)。

实施本发明时,聚碳酸酯与羧酸四有机磷盐或“催化剂”间的接触最好在无有机溶剂存在的条件下进行。可在熔融条件下将催化剂和聚碳酸酯分别加到挤出机中进行共混。已发现聚碳酸酯源和催化剂的母料形式的预掺混料使得向挤出机或 Helicone 熔融反应器中加料更为方便。

为了使本领域的技术人员能更好地实施本发明,给出下述实施例进行说明,但不是对本发明的限制。除非另有说明,所有的份数均按重量计。羧酸四有机磷盐催化剂(均是一水合物)是通过相应的四芳基磷或四烷基磷氯化物或溴化物(Aldrich 化学公司)与乙酸银或苯甲酸银反应制得的。

实施例 1

在汉歇尔混合机中单独制备几个丙酸四苯基磷与聚碳酸酯树脂粉末的共混物。聚碳酸酯树脂的初始分子量约为 48,387。各个共混物在装有真空排气装置的 W & P 28mm 双螺杆挤出机中熔融挤出。挤出条件如下:料桶设定温度为 260°C, 供料速度为 12 磅/小时, 螺杆速度为 325rpm。催化剂用量为 200ppm 至 600ppm。

丙酸四苯基磷作为再分布催化剂的有效性可以通过树脂分子量随催化剂浓度的增加而降低看出。得到的结果如下：

表 1

<u>催化剂用量</u>	M_w	M_n	M_w/M_n	M_z
-	48,387	17,763	2.724	78,310
200ppm	46,144	17,020	2.711	74,982
400ppm	44,993	16,662	2.707	73,406
600ppm	43,257	16,098	2.687	70,497

上述结果表明，当催化剂浓度增加时，树脂的分子量 (M_w) 和分散性 (M_w/M_n) 降低。

实施例 2

将 MIF 约为 4.4 (克/10 分) 的回用水瓶级聚碳酸酯和 MFI 约为 68 (克/10 分) 的光盘回用料聚碳酸酯的共混物进行熔融挤出，并测定挤出物的 MFI。其结果如下：

表 2

<u>水瓶</u>	<u>光盘回用料</u>	<u>M. F. I(克/10 分)</u>
100%	- - -	4.4
90	10	6.7
80	20	8.7
70	30	8.8
50	50	10.9
30	70	25.0

上述结果表明，要想得到 MFI 在约 8.5 至约 25 的优选范围内的产物，需要大量的回收光盘回用料。将表 2 中某些回收聚碳

酸酯共混物与 300ppm 乙酸四丁基磷 $((n\text{Bu})_4\text{P.OAC})$ 熔融挤出。得到的结果如下：

表 3

<u>水瓶</u>	<u>光盘回用料</u>	<u>$(n\text{Bu})_4\text{P.OAC}$</u>	<u>M. F. I.</u>
90	10	300ppm	8.8 (克/10 分)
70	30	""	17.4
50	50	""	49.2

上述结果显示，在共混物中加入 300ppm 乙酸四丁基磷可使 MFI 显著增加。因此，仅有少量光盘回收聚碳酸酯树脂存货的聚碳酸酯制造厂家每使用 100 份共混物仅用 10 份光盘回收树脂而不是 20 份光盘回收树脂就能得到 MFI 为 8.8 的聚碳酸酯。

虽然上面的实施例仅涉及众多的可用于实施本发明方法的羧酸四有机磷盐和聚碳酸酯中的几个实例，但是应该理解，本发明涉及如实施例之前的描述中所示的更广范围的这类材料的应用。