

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480015232.9

[51] Int. Cl.

C08G 64/14 (2006.01)

C08G 64/16 (2006.01)

C08G 64/02 (2006.01)

C07D 311/60 (2006.01)

C07D 311/64 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100413909C

[22] 申请日 2004.3.20

[21] 申请号 200480015232.9

[30] 优先权

[32] 2003.4.4 [33] DE [31] 10315290.3

[86] 国际申请 PCT/EP2004/002952 2004.3.20

[87] 国际公布 WO2004/087785 德 2004.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.1

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·-W·霍伊尔 R·维尔曼

M·埃尔克伦茨

[56] 参考文献

EP0811619 A1 1997.12.10

WO03020714 A1 2003.3.13

US4446298 A 1984.5.1

EP0598320 A1 1994.5.25

JP10-251395 A 1998.9.22

审查员 刘立勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 16 页

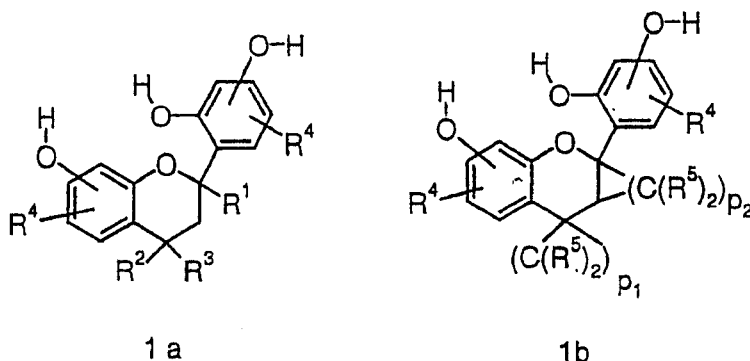
[54] 发明名称

具有改进的流动性的高度支化聚碳酸酯和共
聚碳酸酯和它们的生产和应用

[57] 摘要

本发明涉及支化的易于流动的聚碳酸酯和共聚碳酸酯,涉及其制备方法和其对于生产特定产品的应用和涉及由此产生的产品。

1. 具有下式 1a 和/或 1b 的化合物, 或这种作为支化作用剂的化合物的混合物在生产聚碳酸酯和共聚碳酸酯中的应用,



其中

R^1 , R^2 和 R^3 表示线性或支化的 C_1 - C_{10} 烷基, R^4 和 R^5 表示氢或线性或支化的 C_1 - C_{10} 烷基, p_1 和 p_2 彼此独立地表示 3-10 的整数, 或 R^2 和 R^3 形成共同的取代或未取代的 C_5 - C_{10} 环烷基基团。

2. 通过相界面方法生产聚碳酸酯的方法, 其特征在于: 具有如权利要求 1 中所定义的式 1a 和/或 1b 的化合物用作支化作用剂。

3. 包含支化作用剂结构的聚碳酸酯, 该支化作用剂结构衍生自具有如权利要求 1 中所定义的式 1a 和/或 1b 的化合物。

4. 通过注塑或挤出方法生产包含根据权利要求 3 的聚碳酸酯的产品。

5. 根据权利要求 4 的产品, 其为汽车面板、光学数据存储介质、片、膜或瓶子。

具有改进的流动性的高度支化聚碳酸酯和 共聚碳酸酯和它们的生产和应用

本发明提供了具有改进的流动性的支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯，它们的制备方法和它们对于生产特定产品的应用和由其可获得的产品。

芳族聚碳酸酯属于工业热塑性塑料类。它们的特征在于技术上重要的性能透明性，热稳定性和韧性的结合。

为了通过相界面方法获得高分子量的线性聚碳酸酯，双酚的碱金属盐与光气在两相混合物中反应。分子量可以通过单酚，例如苯酚或叔丁基苯酚的量控制。在这些反应中实际上只形成了线性聚合物。这可以通过端基分析确定。

为了通过相界面方法生产线性聚碳酸酯可以参考例如 H. Schell, *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, Polymer Reviews, 卷9, Interscience Publishers, 纽约 1964, 33 页及以下和参考 Polymer Reviews, 卷 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, 纽约 1965, 章 VIII, 325 页。

在 US B 4 185 009, DE A 25 00 092 和 JP B 79039040 中描述了这种方法，其中，从特殊的双酚和链终止剂和作为支化作用剂的靛红双酚的混合物出发，可以在相界面反应中通过与光气的反应获得支化的高分子量的聚碳酸酯。在 DE A 42 40 313 中描述了具有改进流动性的共聚碳酸酯，其基于以靛红双甲酚为支化作用剂的双酚 A 和双酚 TMC。

在 DE A 19913533 中描述了高度支化的聚碳酸酯，在其生产中使用低聚或聚合支化作用剂。在 DE A 19 943 642 中揭示了支化的聚碳酸酯，由于它们的特性粘度其适合用作水瓶的材料。

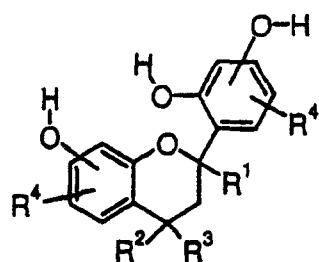
US B 5 367 044 描述了由支化的聚碳酸酯制成的瓶子，其中 1,1,1-三-(4-羟基苯基)乙烷 (THPE) 以 0.28 mol%-0.36 mol% 的量用作支化作用剂。

与线性聚碳酸酯相比由于它们的较好的流动性，支化聚碳酸酯对

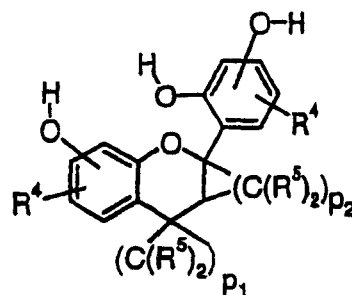
于其中要求在相对高的剪切速率下聚合物熔体良好流动的应用，即例如在复杂结构的注塑中是特别有用的。支化聚碳酸酯特征在于它们的特性粘度并且可以不再被认为是牛顿流体。

然而关于它们的制备在现有技术中前述支化聚碳酸酯和它们的制备方法是不能令人满意的或具有可取得的支化度受限的缺点。在某种浓度以上，支化作用剂的应用导致了胶凝，其表现出发生不希望的凝胶颗粒。用目前的支化作用剂根本不能获得高度支化的聚碳酸酯因为如果使用相对高浓度的支化作用剂不能搅拌反应批料。这样形成高粘度的附聚物，其也称作胶状物。

因此本发明的目的在于能够获得长链支化的聚碳酸酯和它们的避免这些缺点的产生方法。该目的惊人地通过使用具有以下通式(1a)和/或(1b)的支化作用剂取得



1 a



1b

其中

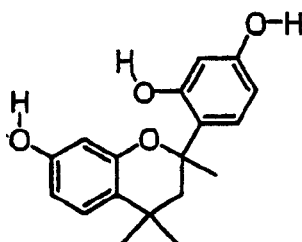
R^1 , R^2 和 R^3 表示线性或支化的 C_1 - C_{10} 烷基，优选线性或支化的 C_1 - C_8 烷基，特别优选线性或支化的 C_1 - C_6 烷基，

R^4 表示氢或线性或支化的 C_1 - C_{10} 烷基，优选线性或支化的 C_1 - C_8 烷基，特别优选氢或线性或支化的 C_1 - C_6 烷基，

R^5 表示氢或线性或支化的 C_1 - C_{10} 烷基，特别优选氢或甲基，

p_1 和 p_2 彼此独立地表示 3-10 的整数，优选 3-6，特别优选 3 或 4。

特别优选使用衍生自间苯二酚的具有通式(1a)的结构。最特别优选使用衍生自间苯二酚和丙酮的具有以下结构(1c)的支化作用剂。



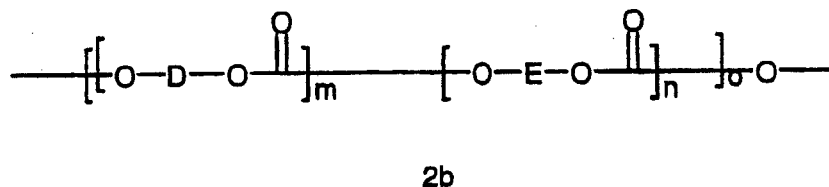
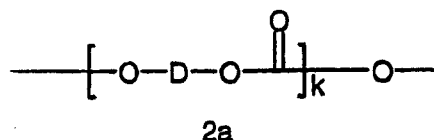
1c

还惊人地发现所述获得的聚碳酸酯的熔体粘度与在现有技术中获得的那些相比在低的和较高的剪切速率下具有较低值（另外具有可比的分子量和机械性能）。这对于生产相对大的注塑部件，例如汽车面板是特别重要的。通过这种方式易于使用常规注塑机械填模。

根据本发明这些支化作用剂可以在酸催化的反应中由间苯二酚衍生物或氢醌衍生物和酮，并且就最简单的情形，例如和丙酮制备（参见例如 P. Livant 等，J. Org. Chem. 1997, 62 737-742）。

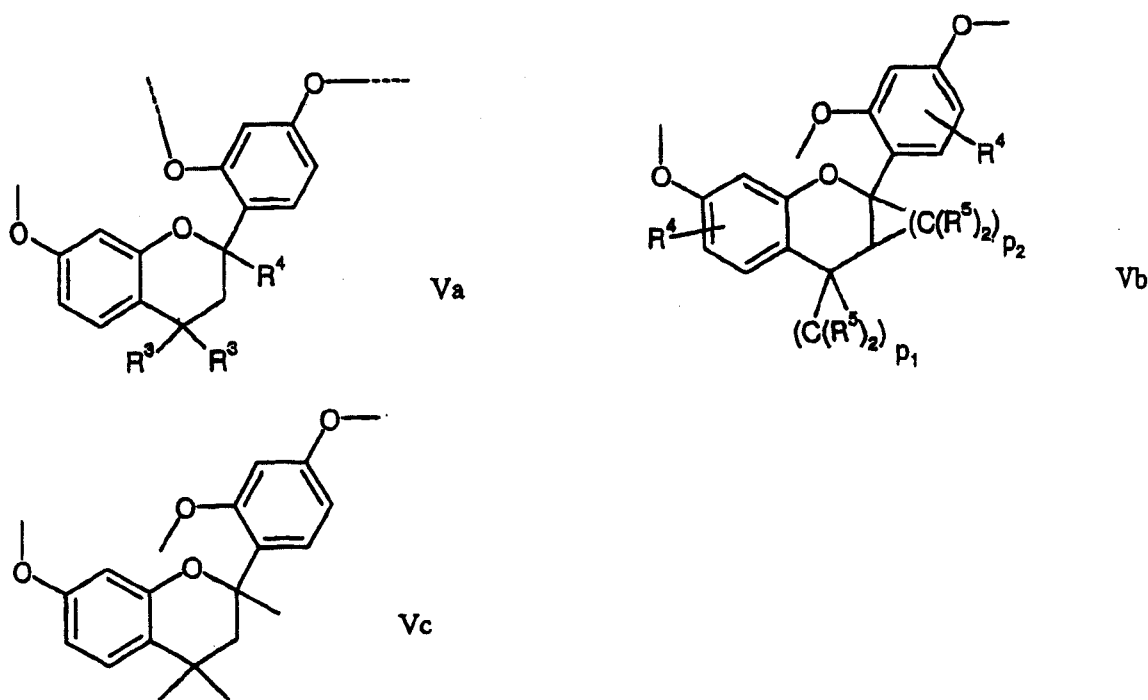
例如在非极性溶剂，优选甲苯，二甲苯或卤代烃，特别优选甲苯或二甲苯，最特别优选甲苯中作为线性或支化的 C_1 - C_{10} 烷基酮或 C_5 - C_{12} 环烷基酮，优选线性或支化的 C_1 - C_8 烷基酮或 C_5 - C_8 环烷基酮，特别优选线性或支化的 C_1 - C_6 烷基酮或 C_5 - C_6 环烷基酮与 C_1 - C_{10} ，优选 C_1 - C_8 ，特别优选 C_1 - C_6 烷基取代的间苯二酚衍生物或氢醌衍生物的缩合反应进行支化作用剂的合成，优选在酸性催化剂，特别优选酸性离子交换剂，浓硫酸或浓盐酸，非常特别优选酸性离子交换剂或浓硫酸，最优选酸性离子交换剂的帮助下，优选在 0°C - 180°C ，特别优选 0°C - 160°C ，最特别优选 0°C - 150°C 的温度下，间苯二酚衍生物或氢醌衍生物对酮衍生物的不足量（Unterschuss）是至多 1:2，优选至多 1:1.6，特别优选至多 1:1.5。

本发明还提供了使用根据本发明的支化作用剂制备的聚碳酸酯或共聚碳酸酯和对应的制备方法。使用根据本发明的支化作用剂制备并包含衍生自具有式 1a 和/或 1b 的化合物的支化作用剂结构的支化聚碳酸酯通过通过通式 (2a) 和 (2b) 示例性代表，但不局限于此：



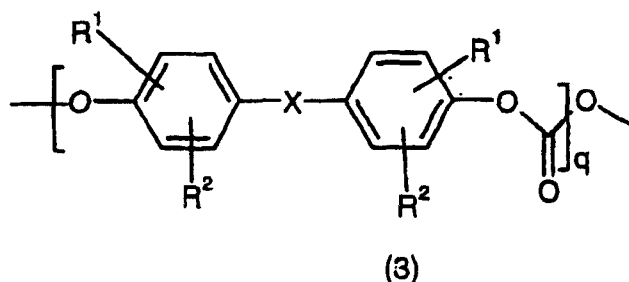
其中基团 O-D-O 或 O-E-O 表示任意的二酚盐基团，其中-D-和-E-彼此独立地是具有 6-40 个 C 原子的芳族基团，其可以包含一个或多个芳族或稠合的任选包含杂原子的芳环，并且任选被 C₁-C₁₂ 烷基基团或卤素取代和可以包含作为桥成员的脂族基团，环脂族基团，芳环或杂原子，并且其中 k 表示 1-4000，优选 2-2000，特别优选 2-1000 和非常特别优选 2-500 和最特别优选 2-300 的整数，m、n 和 o 在每一种情况下彼此独立地表示 1-4000，优选 1-2000，特别优选 1-1000 和非常特别优选 1-500 和最特别优选 1-300 的数，

之后-O-D-O 和-O-E-O 也可以彼此独立地表示衍生自式 1a 到 1c 支化剂的基团 Va，Vb 或 Vc，优选 Va 和 Vc，特别优选 Vc，



其中基团 R³，R⁴ 和 R⁵ 以及 p₁ 和 p₂ 具有以上提到的意思并且之后由此

第三偶合位置，在该位置上发生聚合物链的支化。



根据本发明支化的聚碳酸酯和共聚碳酸酯的优选二酚盐 (Diphenolate) 单元衍生自具有式 (3) 的一般结构，其中括号描述基本的二酚盐基团，其中 R^1 和 R^2 彼此独立地表示 H，线性或支化的 C_1 - C_{18} 烷基或烷氧基基团，卤素，例如 Cl 或 Br，或任选取代的芳基或芳烷基基团，优选 H 或线性或支化的 C_1 - C_{12} 烷基基团，特别优选 H 或 C_1 - C_8 烷基基团，和最特别优选 H 或甲基和 X 表示单个键， $-SO_2-$ ， $-CO-$ ， $-O-$ ， $-S-$ ， C_1 - C_6 亚烷基基团， C_2 - C_5 烷叉基 (alkyliden) 基团， C_5 - C_6 环烷叉基基团，其可以被 C_1 - C_6 烷基，优选甲基或乙基基团取代，或表示可以任选与其它包含杂原子的芳环稠合的 C_6 - C_{12} 亚芳基基团，其中 q 表示 1-4000，优选 2-2000，特别优选 2-1000 和非常特别优选 2-500 和最特别优选 2-300 的整数。

在式 (2) 和 (3) 中特别优选的二酚盐基团衍生自合适的在下文中提到的二酚。

可以提到的并形成通式 (3) 的基础的二酚的例子包括氢醌，间苯二酚，二羟基联苯，双-(羟基苯基) 烷，双-(羟基苯基) 环烷，双-(羟基苯基) 硫醚，双-(羟基苯基) 醚，双-(羟基苯基) 酮，双-(羟基苯基) 砜，双-(羟基苯基) 亚砜， α,α' -双-(羟基苯基) 二异丙基苯和它们的芳环烷基化的和芳环卤代的化合物和 α,ω -双-(羟基苯基) 聚硅氧烷。

优选的二酚是例如 4,4'-二羟基联苯 (DOD)，2,2-双-(4-羟基苯基) 丙烷 (双酚 A)，1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷 (双酚 TMC)，1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷，2,4-双-(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷，1,1-双-(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷，1,1-1,4-双-[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯，1,3-双-[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯 (双酚 M)，2,2-双-(3-甲

基-4-羟基苯基)丙烷, 2,2-双-(3-氯-4-羟基苯基)丙烷, 双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲烷, 2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷, 双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)砜, 2,4-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷, 2,2-双-(3-二氯-4-羟基苯基)丙烷和 2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷。

特别优选的二酚包括例如 2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷(二酚 A), 4,4'-二羟基联苯(DOD), 1,3-双-[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(双酚 M), 2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷, 1,1-双-(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷, 2,2-双-(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷和 2,2-双-(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷, 1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷和 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)。

最特别优选的是 2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A), 4,4'-二羟基联苯(DOD), 1,3-双-[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯(双酚 M)和 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)。

二酚既可以单独也可以彼此的混合物使用, 并且既可以使用均聚碳酸酯也可共聚碳酸酯。二酚在文献中是已知的或可以通过文献中已知的方法获得(参见例如 H.J. Buysch 等, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, 纽约 1991, 第五版, 卷 19, 348 页)。

特定少量的具有式(1)((1a), (1b)和/或(1c)或(Va), (Vb)和/或(Vc))的三官能化合物用作所谓的支化作用剂, 优选的量是 0.05-15 mol%, 特别优选 0.1-10 mol%和最特别优选 0.2-5 mol%, 以使用的二酚的摩尔数计。产生的长链支化导致了获得的聚碳酸酯的流变学性能, 其与线性类型相比表现出改进的流动性。

本发明还涉及具有式(2a)和(2b)的支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯的制备方法, 特征在于双酚和支化作用剂(1a)和/或(1b)溶解于碱性水溶液中并与碳酸酯源(例如光气)反应, 该碳酸酯源任选溶解在溶剂中, 反应在包含碱性水溶液、有机溶剂和催化剂、优选胺化合物的两相混合物中进行。反应也可以分几个阶段进行。

在碱性水溶液中双酚的浓度是 2-25 wt.%, 优选 2-20 wt.%, 特别优选 2-18 wt.%和最特别优选 3-15 wt.%. 碱性水溶液由其中溶解碱金属或碱土金属的氢氧化物的水构成。优选氢氧化钠和氢氧化钾。

当使用光气作为碳酸酯源时碱性水溶液与有机溶剂的体积比是

5:95-95:5, 优选 20:80-80:20, 特别优选 30:70-70:30 和最特别优选 40:60-60:40. 双酚与光气的摩尔比小于 1:10, 优选小于 1:6, 特别优选小于 1:4 和最特别优选小于 1:3. 有机相中根据本发明的支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯的浓度是 1.0-25 wt.%, 优选 2-20 wt.%, 特别优选 2-18 wt.% 和最特别优选 3-15 wt.%.

以使用的双酚的量计, 胺化合物的浓度是 0.1-10 mol%, 优选 0.2-8 mol%, 特别优选 0.3-6 mol% 和最特别优选 0.4-5 mol%,

碳酸酯源是光气, 双光气或三光气, 优选光气. 在使用光气的情况下, 可以任选省略掉溶剂并且光气可以直接加入到反应混合物中.

叔胺, 例如三乙基胺或 N-烷基哌啶可以用作催化剂. 作为催化剂合适的是三烷基胺和 4-(二甲基氨基)哌啶. 特别合适的是三乙基胺, 三丙基胺, 三异丙基胺, 三丁基胺, 三异丁基胺, N-甲基哌啶, N-乙基哌啶和 N-丙基哌啶.

作为有机溶剂合适的是卤代烷烃, 例如二氯甲烷和/或氯苯, 二氯苯, 三氯苯或其混合物, 或芳族烃, 例如甲苯或二甲苯.

反应温度可以是 -5°C ~ 100°C, 优选 0°C ~ 80°C, 特别优选 10°C ~ 70°C 和最特别优选 10°C ~ 60°C.

根据本发明支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯的分子量 M_w 是 6000-200000 g/mol, 优选 6000-100000 g/mol, 特别优选 10000-80000 g/mol 和最特别优选 12000-70000 g/mol (通过凝胶渗透色谱和聚碳酸酯校准测定).

优选的, 特别优选的或最特别优选的是使用在下文中作为优选的, 特别优选的, 非常最特别优选的或极优选的等提到的参数, 化合物, 定义和解释的实施方案.

然而说明书的通常或优选范围给出的定义, 参数, 化合物和解释也可以任选彼此, 即在各个范围和优选的范围结合.

根据本发明支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯可以以已知的方式后处理并加工成任意的模制件, 例如通过挤出, 注塑或挤出吹模.

根据本发明支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯也可以以已知的方式 (例如通过混炼) 与其它芳族聚碳酸酯和/或其它芳族聚酯碳酸酯和/或其它芳族聚酯混合.

根据本发明支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯也可以以通常的量包含这

些热塑材料常规使用的添加剂，例如填料，UV 稳定剂，热稳定剂，抗静电剂和颜料；任选地可以通过添加脱模剂，流动改进剂和/或阻燃剂（例如亚磷酸烷基酯和亚磷酸芳基酯，磷酸烷基酯和磷酸芳基酯，烷基和芳基磷，烷基和芳基的低分子量的羧酸酯，卤化化合物，盐，白垩，石英粉，玻璃纤维和碳纤维，颜料和它们的组合混合物。这种化合物例如在 WO 99/55772, 15-25 页和在“Plastics Additive Handbook”, Ed. Hans Zweifel, 第五版 2000, Hanser Publishers, 慕尼黑的相应章节中描述）改进脱模性能，流动性和/或阻燃性。

根据本发明支化聚碳酸酯和共聚碳酸酯，任选与其它热塑性塑料和/或常规添加剂混合，可以加工成任意的模制件/挤出物并在已知的聚碳酸酯，聚酯碳酸酯和聚酯使用的任何地方使用。由于它们的性能状况它们特别作为较大的模制件，例如汽车面板和片材的注塑材料是合适的。然而它们作为光学数据存储介质，例如 CD、CD-R、DVD 或 DVD-R 的底材材料也是合适的，但是也可以用作例如电器部件中的膜，用作汽车构架中的模制件和用作安全部门用的覆盖板。根据本发明聚碳酸酯进一步可能的应用包括以下：

1. 安全面板，其正如已知的是在建筑物，车辆和飞机的许多地方中必需的以及头盔的安全板。

2. 膜，特别是滑雪膜的生产。

3. 生产吹塑制品（参见例如美国专利 2 964 794），例如 1 加仑至 5 加仑水瓶。

4. 透光片材，特别是中空片材的生产，例如覆盖建筑物，例如火车站，温室和照明装置。

5. 光学数据存储器的生产。

6. 交通灯罩或交通标志的生产。

7. 发泡材料的生产（参见例如 DE-B 1 031 507）。

8. 丝和线的生产（参见例如 DE-B 1 137 167 和 DE-A 1 785 137）。

9. 作为具有玻璃纤维含量的半透明塑料用于光学应用（参见例如 DE-A 1 554 020）。

10. 作为具有硫酸钡，二氧化钛和/或氧化锆或有机聚合丙烯酸酯橡胶含量的半透明塑料（EP-A 634445, EP-A 269324）生产透光或光散射的模制件。

11. 精密模制件, 例如透镜固定器的生产。为此目的使用具有玻璃纤维含量的聚碳酸酯, 其还可以任选包含以总重量计大约 1-10 wt.% 的 MoS_2 。

12. 光学仪器部件, 特别是摄录机和照相机的镜头的生产 (参见例如 DE-A 2701173)。

13. 作为光传导载体, 特别是光导电缆 (参见例如 EP-A 0 089 801)。

14. 作为电导体和插头外壳和插座的电绝缘材料。

15. 对于香水, 须后水和汗具有改进的抗性的移动电话外壳的生产。

16. 网络接口设备。

17. 作为有机光电导体的载体材料。

18. 灯, 例如大灯, 作为所谓“头灯”, 散光板或内部透镜和远程灯的生产。

19. 用于医疗应用, 例如氧合器和透析机。

20. 用于食品应用, 例如瓶子, 陶器和巧克力模具。

21. 用于汽车部门中的应用, 其中可能发生与燃料和润滑油的接触的地方, 例如任选以与 ABS 或合适的橡胶的合适的共混物的形式的保险杠。

22. 用于体育用品, 例如障碍滑雪或滑雪靴紧固件。

23. 用于家庭用品, 例如厨房水槽组合件和信箱外壳。

24. 用于外壳, 例如配电柜。

25. 电动牙刷和吹风机的外壳。

26. 对于洗涤剂具有改进的抗性的透明洗衣机窥视孔。

27. 护目镜, 光学校正眼镜。

28. 对于厨房蒸汽, 特别是油蒸汽具有改进的抗性的厨房用具的灯罩。

29. 药物的包装箔。

30. 芯片容器和芯片载体。

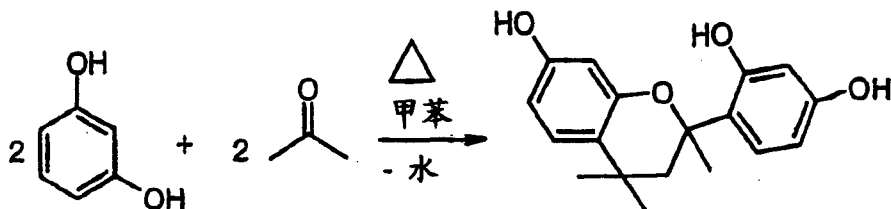
31. 对于其它应用, 例如带小门的门或动物笼子。

由根据本发明的聚合物制成的模制件和挤出物也是本申请的主题。

下面的实施例目的是解释本发明而非对其进行限制。

实施例

实施例 1



在氮气氛下向容器中添加 250 g (2.27 mol) 间苯二酚、197.8 g (3.41 mol) 丙酮和 1800 ml 甲苯并在 50℃ 下均匀溶解。添加 416 g 酸性离子交换剂 (Lewatit K1221, Bayer Leverkusen 公司) 并且之后物料加热到 82℃ 槽温 (130℃ 浴温)。大约 1 小时后形成些微浅褐色-浑浊悬浮液。悬浮液再搅拌 3 小时。冷却后, 通过过滤从反应溶液分离产物并在水喷射真空中干燥过夜。

产率: 140 g (理论值的 41%) 白色粉末。

分析:

· $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, TMS, DMSO) δ = 9.28 (s, 1H), 9.04 (s, 1H), 8.94 (s, 1H), 6.90-6.94 (d, 1H), 6.80-6.84 (d, 1H), 6.25-6.26 (d, 3H), 6.01-6.04 (d, 1H), 2.89-2.93 (d, 1H), 1.73-1.77 (d, 1H), 1.57 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 0.66 (s, 3H).

· 2D-HMBC 试验确定了实施例 1 给出的结构。检测到仅有一种异构体, 其在与氧原子相邻的季 C 原子上具有芳环。

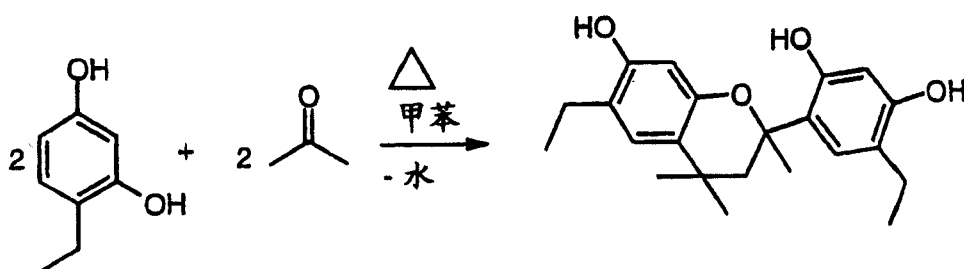
· 衍生后作为三甲代甲硅烷基衍生物的 GC-MS: 由此发现了作为单个产物峰的 516 的期望 TMS 分子量。

实施例 2-8

在改变关于间苯二酚与丙酮的化学计量比率的条件下与实施例 1 类似地进行支化作用剂的合成。在下表中给出了产率:

序号	以g表示 的量 间苯二酚	以mol表示 的量 间苯二酚	以g表示 的量 丙酮	以mol 表示的量 丙酮	摩尔比率 间苯二酚/ 丙酮	离子 交换剂 g	甲苯 ml	产量 g	产率 %
2	500	4.54	395.6	6.81	1 : 1.5	833.3	4000	200.99	(681.82g) 29.5%
3	250	2.27	197.8	3.41	1 : 1.5	416	1800	63.16	(340g) 18.6%
4	250	2.27	197.8	3.41	1 : 1.5	416	1800	140	(340g) 41%
5	1750	15.89	593.4	10.22	1 : 0.6	1248	5400	240	(2386.4g) 10.1%
6	1000	9.08	791.2	13.62	1 : 1.5	1664	8000	390	(1363g) 28.6%
7	1000	9.08	791.2	13.62	1 : 1.5	1664	8000	370	(1363g) 27.1%
8	1000	9.08	791.2	13.62	1 : 1.5	1664	8000	420	(1363g) 30.8%

实施例 9



在氮气氛围下向容器中添加 37.31 g (0.27 mol) 4-乙基间苯二酚 (Aldrich 公司), 23.52 g (0.405 mol) 丙酮和 300 ml 甲苯并在 50℃ 下均匀溶解。添加 50 g 酸性离子交换剂 (Lewatit K1221, Bayer Leverkusen 公司) 并且之后在回流下加热物料。大约 1 天后形成黄色的澄清溶液, 2 天后形成具有许多沉淀的浑浊橙色溶液。冷却后, 通过过滤除去沉淀。通过蒸发浓缩滤液, 获得了 29.0 g 棕色粗产物, 其在二氯甲烷和石油醚 (1:1) 的混合物中再结晶。以这种方法获得了 13 g 亮浅褐色到黄色的固体, 其在二氯甲烷和石油醚 (1:1) 的混合物中再

结晶。在 60℃ 下在水喷射真空中干燥过夜后，获得了希望的产物。

产率：7.0 g（理论值的 14.5%）的白色粉末。

分析：

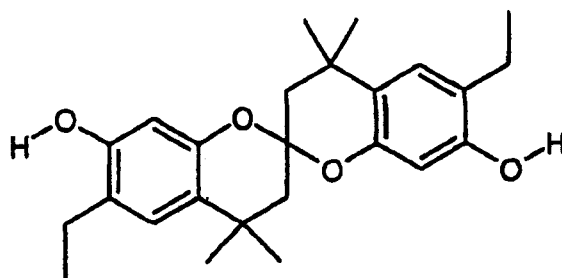
· $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, TMS, DMSO) $\delta = 9.02$ (s, 1H), 8.92 (s, 1H), 8.75 (s, 1H), 6.90-6.94 (d, 1H), 6.80 (s, 2H), 6.33-6.27 (d, 2H), 2.86-2.82 (d, 1H), 2.15-2.45 (m, 4 H), 1.79-1.75 (d, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.04 (t, 3H), 0.89 (t, 3H) 0.67 (s, 3H).

· 通过 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, TMS, DMSO)（开始分离的沉淀）

确定的副产物具有下列结构：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, TMS, DMSO) $\delta = 8.84$ (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 5.97 (s, 2H), 2.42-2.50 (m, 4H), 2.0-1.85 (m, 4 H), 1.46 (s, 6H), 1.25 (s, 6H), 1.07-1.1 (t, 6H).

实施例 10



向 4096.3 g (17.94 mol) 双酚 A 和 1584 g (39.6 mol) 氢氧化钠在 28.4 l 水中的用氨惰性的溶液中添加 28.4 l 二氯甲烷和 9 l 氯苯。在一阶段步骤中添加 17.30 g (0.0576 mol 或以双酚 A 计 0.32 mol%) 实施例 1 的支化作用剂和 91.92 g (0.612 mol 或以双酚 A 计 3.4 mol%) 作为链终止剂的对-叔丁基苯酚 (BUP)。在 13.4 的 pH 和 21℃ 下经过 1 小时 20 分钟添加 3560 g (36 mol) 光气。为了 pH 值不降到 12.6 以下，在光气化期间添加 25% 的氢氧化钠溶液。光气化和用氨冲洗完成后，添加 24.7 ml (0.18 mol, 以双酚 A 计 1 mol%) 作为催化剂的正-乙基哌啶并且反应混合物搅拌 1 小时。分离含水相后用磷酸酸化有机相并用蒸馏水洗涤至中性和不含盐。通过氯苯替换溶剂后产物通过蒸发挤出机挤出。

获得了 3951.5 g 聚碳酸酯。

分析：

· $^1\text{H-NMR}$ 支化作用剂的含量：0.28 mol%

链终止剂的含量: 3.28 mol%

· 在二氯甲烷中的相对溶液粘度 (0.5 g/100 ml 溶液): 1.30

· 凝胶渗透色谱 (用 BPA 聚碳酸酯校准): 分子量 $M_w=31768$,
不均匀性 $D=2.55$)

实施例 11

测定作为剪切速率的函数的粘度 (ISO 11443) .

在实施例 10 中获得的支化聚碳酸酯在 300℃ 下进行流变学试验。
获得下列数据:

剪切梯度 [s^{-1}]	粘度 [Pas]
50	851
100	727
200	612
500	459
1000	343
1500	276
5000	134

实施例 12 (对比实施例)

为了对比目的与实施例 11 类似地使用具有分子量 $M_w=31000$ 的线性聚碳酸酯 (Makrolon 3108, Bayer AG) .

剪切梯度 [s^{-1}]	粘度 [Pas]
50	789
100	764
200	704
500	571
1000	448
1500	351
5000	172

正如从实施例 11 和实施例 12 的粘度数据的对比中看到的, 在相同的分子量下在 300℃ 下的熔体粘度几乎在剪切梯度的整个范围较小 (除了在非常低的剪切速率下)。在更高的剪切速率下 (注塑应用) 实施例 2 的支化聚碳酸酯对比材料更易流动。

实施例 13-31

与实施例 2 类似地制备下列支化聚碳酸酯，其特征在于加入的来自实施例 1 的支化作用剂含量更高。

实施例	Mol%BUP	Mol % 来自实施例1的 支化作用剂	比率 <u>%BUP</u> %支化作用剂	相对溶液 粘度	Tg (°C)	Mw	Mn
13	3	0.5	6	1.304	147.7	36400	12230
14	5	0.7	7.1	1.267	144	29800	9870
15	7	1	7	1.215	140	23450	7223
16	10	1.5	6.7	1.172	132	20150	5380
17	12	3	4	1.162	129	22600	4740
18	3	0.7	4.3	1.44	151	66460	14000
19	5	1.25	4	1.361	148	57000	11800
20	8	1.5	5.3	1.219	141	27700	7400
21	10	3	3.3	1.288	139	59200	7800
22	5	0.7	7.1	1.283	148.6	31600	11500
23	3	0.8	3.76	1.548	154		
24	3	1	3	1.638	154		
25	3	1.2	2.5	1.794	151		
26	8	1.5	5.33	1.21	144.8	24400	6830
27	5	0.6	8.33	1.257	147.4	27300	9100
28	6	0.8	7.5	1.255	147.9	28800	9200
29	4	0.5	8	1.322	151.1	36860	11500
30	4	0.3	13.33	1.307	150.3	33100	11300
31	3	0.3	10	1.385	152.3	43700	15500

BUP=对-叔丁基苯酚

令人惊讶地，在根据本发明的实施例中在合成中不存在任何表现出胶状物形式的问题。

实施例 32

测定作为剪切速率的函数的粘度 (ISO 11443)。

在实施例 26 中获得的支化聚碳酸酯在 300℃ 下进行流变学试验。
获得下列数据：

剪切梯度 [s^{-1}]	粘度 [Pas]
50	138
100	138
200	129
500	110
1000	91
1500	80
5000	49

实施例 33

测定作为剪切速率的函数的粘度 (ISO 11443)。

在实施例 27 中获得的支化聚碳酸酯在 300℃ 下进行流变学试验。
获得下列数据：

剪切梯度 [s^{-1}]	粘度 [Pas]
50	207
100	203
200	191
500	163
1000	137
1500	121
5000	73

实施例 34

测定作为剪切速率的函数的粘度 (ISO 11443)。

在实施例 28 中获得的支化聚碳酸酯在 300℃ 下进行流变学试验。
获得下列数据：

剪切梯度 [s^{-1}]	粘度 [Pas]
50	420
100	385
200	328
500	249
1000	193
1500	165
5000	89

实施例 35

以实施例 10 中类似的方式产生 70 mol% BPA, 30 mol% 4,4'-二羟基联苯 (DOD), 0.3 mol% 实施例 1 的支化作用剂和 4.9 mol% 作为链终止剂的对-丁基苯酚的聚碳酸酯。

分析:

M_w : 28700 g/mol; M_n : 11200 g/mol

Vicat VSTB 120: 140 °C