

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 64/14 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02827449.0

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347219C

[22] 申请日 2002.10.30 [21] 申请号 02827449.0

[30] 优先权

[32] 2001.12.6 [33] US [31] 09/683,270

[86] 国际申请 PCT/US2002/035115 2002.10.30

[87] 国际公布 WO2003/050161 英 2003.6.19

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.22

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 汉斯·P·布拉克 丹尼斯·卡利克

亨德里克·维胡格特

约翰尼斯·M·D·戈森斯

[56] 参考文献

US4888400 A 1989.12.19

US6300459 B1 2001.10.9

审查员 刘立勇

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

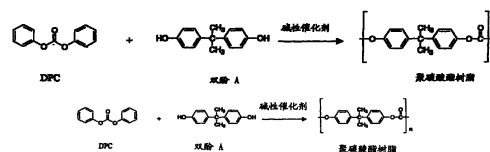
权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 2 页

[54] 发明名称

支链芳香聚碳酸酯的制备方法

[57] 摘要

一种生产支链芳香聚碳酸酯的方法，其包括向聚碳酸酯低聚物中加入支化剂，生产支链芳香聚碳酸酯，所生产的支链芳香聚碳酸酯比不加支化剂时，由聚碳酸酯低聚物生产的芳香聚碳酸酯的熔体指数比率高。支化剂的化学式为 (I)：AG_y，其中，A 是 C₁₋₂₀ 聚亚甲基、C₂₋₂₀ 烷撑基或烷叉基、C₅₋₃₆ 环烷撑基或环烷叉基、C₆₋₃₆ 亚芳基或烷基亚芳基或 C₆₋₃₆ 芳基烷撑基，其中 G 是至少有一个羟基直接键联在芳香环或脂环上的单价 C₆-C₃₀ 烃，y 是大于 2 的整数，其中每一个 G 都可以相同或不同。



1. 一种生产支链芳香聚碳酸酯的熔融反应方法, 该方法包括:

在碱性催化剂的存在下使碳酸二芳基酯和多元醇反应，生产聚碳酸酯低聚物；

向聚碳酸酯低聚物中加入支化剂和碳酸二酯:

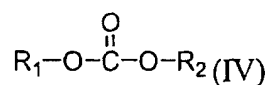
生产支链芳香聚碳酸酯，所生产的支链芳香聚碳酸酯比不加支化剂和碳酸二酯时，由聚碳酸酯低聚物生产的芳香聚碳酸酯的熔体指数比率高；

其中支化剂具有下述化学式(I):



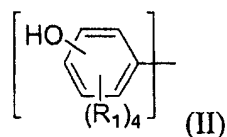
其中，A 是 C₁₋₂₀ 聚亚甲基、C₂₋₂₀ 烷撑基或烷叉基、C₅₋₃₆ 环烷撑基或环烷叉基、C₆₋₃₆ 亚芳基或烷基亚芳基或 C₆₋₃₆ 芳基烷撑基，其中，G 是至少有一个羟基直接键联在芳香基上的芳香部分，Y 是大于 2 的整数，其中，每一个 G 都可以相同或不同；

其中碳酸二酯包括选自具有下式(IV)的化合物:



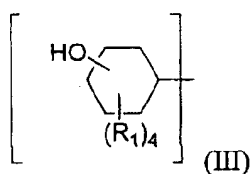
其中, R₁ 和 R₂ 可以相同或不同, 选自苯基、C₆₋₂₀ 芳基、C₆₋₂₀ 芳烷基、被活性基团取代的苯基、被活性基团取代的 C₆₋₂₀ 芳基和被活性基团取代的 C₆₋₂₀ 芳烷基。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中 G 具有下式(II):



其中, R_1 是氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{6-20} 芳基或 C_{6-20} 芳烷基, 所有的 R_1 都可以相同或不同。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中 G 具有下式(III):



其中, R_1 是氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{6-20} 芳基或 C_{6-20} 芳烷基, 所有的 R_1 都可以相同或不同。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中支化剂中没有苯环氢。
5. 根据权利要求 1 的方法, 其中支化剂是在挤出过程中加入的。
6. 根据权利要求 1 的方法, 其中聚碳酸酯低聚物中包括低于 2000ppm 的弗利斯枝点结构。
7. 根据权利要求 1 的方法, 其中聚碳酸酯低聚物中包括低于 1500ppm 的弗利斯枝点结构。
8. 根据权利要求 1 的方法, 其中聚碳酸酯低聚物中包括低于 1000ppm 的弗利斯枝点结构。
9. 根据权利要求 1 的方法, 其中聚碳酸酯低聚物中包括低于 500ppm 的弗利斯枝点结构。
10. 根据权利要求 1 的方法, 其中聚碳酸酯低聚物中包括低于 200ppm 的弗利斯枝点结构。
11. 根据权利要求 1 的方法, 其中支化剂的反应性官能团包括酚羟基部分。
12. 根据权利要求 1 的方法, 其中支化剂的加入量是基于聚碳酸酯低聚物的 0.1mol% 至 2mol%。
13. 根据权利要求 1 的方法, 其中在聚碳酸酯低聚物的分子量达到 4000 道尔顿以上后加入支化剂。
14. 根据权利要求 1 的方法, 其中熔体指数比率比不加支化剂时, 由聚碳酸酯低聚物生产的支链芳香聚碳酸酯的熔体指数比率高的支链芳香聚碳酸酯的分子量至少为 24000 道尔顿。
15. 根据权利要求 1 的方法, 其中支化剂包括选自 1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷、4,4'-[1-[4-[1-(4-羟苯基)-1-甲基乙基]苯基]次乙基]双酚、4,4',4''-次甲基三环己醇、2,6-双[(2-羟基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚、4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基环己基)-1-甲基乙基]苯基]次乙基]双环己醇和 4,4'-1-[4-[1-(4-羟苯基)-1-甲

基乙基]苯基]次乙基]双酚的化合物和至少包括一种上述化合物的组合物。

16. 根据权利要求1的方法, 其中A还包括至少一个羟基。

17. 根据权利要求1的方法, 其中生产的支链芳香聚碳酸酯的熔体指数比率大于1.5。

18. 根据权利要求1的方法, 其中生产的支链芳香聚碳酸酯的熔体指数比率大于1.7。

19. 根据权利要求1的方法, 其中生产的支链芳香聚碳酸酯的熔体指数比率大于1.8。

20. 根据权利要求1的方法, 其中支链芳香聚碳酸酯具有残余量的低于1500ppm的未反应的酚、支化剂和碳酸二酯。

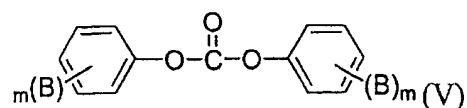
21. 根据权利要求1的方法, 其中支链芳香聚碳酸酯具有残余量的低于500ppm的未反应的酚。

22. 根据权利要求1的方法, 其中支链芳香聚碳酸酯具有残余量的低于500ppm的未反应的支化剂。

23. 根据权利要求1的方法, 其中熔体指数比率比不加支化剂和碳酸二酯时, 由聚碳酸酯低聚物生产的支链芳香聚碳酸酯的熔体指数比率高至少0.04。

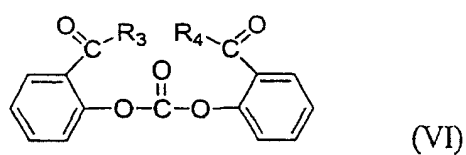
24. 根据权利要求1的方法, 其中, 熔体指数比率比不加支化剂和碳酸二酯时, 由聚碳酸酯低聚物生产的支链芳香聚碳酸酯的熔体指数比率高至少0.4。

25. 根据权利要求1的方法, 其中碳酸二酯包括如结构式(V)所示通式结构的带有活性邻位吸电子基团的碳酸二苯酯:



其中, B是电负性取代基, m是1-5的整数。

26. 根据权利要求1的方法, 其中碳酸二酯包括如结构式(VI)所示通式结构的带有活性邻位吸电子基团的碳酸二苯酯:



其中， R_3 和 R_4 可以相同或不同，选自 C_{1-8} 烷氧基、苯氧基、苯甲氧基、 C_{6-20} 芳氧基、苯基和 C_{6-20} 芳基。

27. 根据权利要求 1 的方法，其中支化剂的加入量是基于聚碳酸酯低聚物的 0.1mol% 至 2mol%，其中碳酸二酯的加入量是基于聚碳酸酯低聚物的 0.1mol% 至 2.5mol%。

支链芳香聚碳酸酯的制备方法

发明背景

本发明涉及支链聚碳酸酯的制备方法。

芳香聚碳酸酯由于具有优异的机械和物理性能，其中包括优异的抗冲击性和耐热性、强度和透明度而应用在各个领域中。如图 1-3 所示，有三种工业生产芳香聚碳酸酯的公知方法。如图 1 所示的传统界面法和图 2 所示的光气基熔融法是以光气与一氧化碳的反应开始的。开发第三种公知方法，即如图 3 所示的“非光气”熔融法的目的是在工艺流程中不使用高毒性的光气。在这些公知方法中，因为与界面法相比，“非光气”熔融法生产聚碳酸酯成本低，生成的聚碳酸酯具有更好的光学性能，并且不使用高毒性的光气，所以所示的“非光气”熔融法（也称为酯交换反应法）是优选的。

这两种熔融法(图 2 和 3)都用碳酸二芳基酯如碳酸二苯酯作为中间体，在碱性催化剂的存在下该中间体与二元酚如双酚 A 聚合，形成聚碳酸酯，其总的反应路线如图 4 所示。可以将这种聚碳酸酯挤出或进行其他加工，还可以与诸如染料和 UV 稳定剂的添加剂结合。

在某些领域中，要求使用熔体强度高的支链聚碳酸酯。例如，用聚碳酸酯吹塑瓶子和挤出薄片产品时要求聚碳酸酯具有高熔体强度。另外，支链聚碳酸酯树脂可以用在挤出工艺中生产型面、实心片材、多壁片材或波纹片材。

例如，授权于 Fritz 等人的 DE1570533 公开了一种制备支链聚碳酸酯的方法：加入 0.25-1.5mol%(相对于双酚)官能度大于 2 的酚。DE1570533 的实施例公开了 4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-2-庚烯或三聚异丙烯基苯酚的用途。但是应当注意的是，具有苯环氢（benzylic hydrogen）和双键的支化剂如三聚异丙烯基苯酚的使用会导致熔融加工的聚碳酸酯变色。

授权于 Bunzar 等人的 DE19727709 公开了一种用官能度为 3-6 的脂肪醇制备支链熔融聚碳酸酯的方法。特别是 DE19727709 的实施例中公开了将支化剂季戊四醇或二季戊四醇直接和单体双酚 A 和碳酸二苯酯聚合的方法。在熔融聚合过程中使用脂肪醇单体而不使用芳香酚单体会导致反应速

度的降低,使得到的聚合物的热稳定性降低,还会造成变色。另外,支化剂和芳香二羟基化合物和碳酸二芳基酯直接聚合时,如果将从反应器脱除的酚副产品和/或碳酸二芳基酯再循环,则在连续熔融反应器系统中一般要使用复杂的分离单元。再者,向连续反应器系统的第一反应器或低聚部分中加入支化剂时,从生产直链聚碳酸酯的稳定操作过渡到生产具有所需目标性能的支链聚碳酸酯的操作需要很长的操作时间。这种长过渡时间还会生产出大量支化度可变的过渡材料。

授权于 Priddy Jr.等人的 US5693722 公开了一种制备支链聚碳酸酯的方法:首先合成多环低聚碳酸酯,然后将多环低聚碳酸酯和聚碳酸酯树脂熔融混合。这种多步法需要单独且复杂的反应系统,以用于分别制备这两种反应物多环低聚碳酸酯和聚碳酸酯树脂及随后的反应。应当注意的是,多环低聚碳酸酯是用溶液形成的氯甲酸酯制备的;结果,熔融聚碳酸酯中含有残留溶剂和氯化化合物,从处理、环境和产品质量方面考虑,残留溶剂和氯化化合物都是不需要的。

授权于 King 等人的 EP708130 公开了一种制备可吹塑聚碳酸酯的方法:首先用熔体酯交换法生产含多官能支化剂的聚碳酸酯预制坯(preform),然后用第二种聚碳酸酯熔融平衡这种聚碳酸酯预制坯,生产可吹塑级的聚碳酸酯。这种多步法需要单独且复杂的反应系统,以用于分别制备这两种反应物聚碳酸酯预制坯和聚碳酸酯及它们的反应。

因此,本领域目前需要一种改善的方法,在连续熔融反应系统中生产具有高熔体强度的支链聚碳酸酯。

发明概述

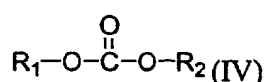
包括下述步骤的支链芳香聚碳酸酯的生产方法可以克服或缓解上述缺点或不足:在碱性催化剂的存在下使碳酸二芳基酯和多元醇反应,生产聚碳酸酯低聚物;向聚碳酸酯低聚物中加入支化剂;生产支链芳香聚碳酸酯,所生产的支链芳香聚碳酸酯比不加支化剂时,由聚碳酸酯低聚物生产的芳香聚碳酸酯的熔体指数比率高,其中支化剂具有下述化学式(I):



其中,A 是 C_{1-20} 聚亚甲基、 C_{2-20} 烷撑基(alkylene)或烷叉基(alkylidene)、 C_{5-36} 环烷撑基(cycloalkylene)或环烷叉基(cycloalkylidene)、 C_{6-36} 亚芳基

或烷基亚芳基或 C_{6-36} 芳基烷撑基 (aryllalkylene), 其中 G 是至少有一个羟基直接键联在芳香环或脂环上的单价 C_6-C_{30} 烃, y 是大于 2 的整数, 其中每一个 G 都可以相同或不同。

在一个实施方案中, 支化剂和碳酸二酯结合在一起加入到在聚碳酸酯聚合过程中产生的聚碳酸酯低聚物中。碳酸二酯包括选自具有下式(IV)的化合物:



其中, R_1 和 R_2 可以相同或不同, 选自苯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-20} 芳烷基, 其中 R_1 和 R_2 可以任选地被活性基团取代。

从下面的附图简述、发明详述及附图可以更清楚地看出这些特点和其他特点。

附图简述

现在参考下面的附图, 其中:

图 1 示出生产聚碳酸酯的界面法;

图 2 示出生产聚碳酸酯的光气基熔融法;

图 3 示出生产聚碳酸酯的非光气熔融法; 和

图 4 示出在碱催化熔融缩聚反应中进行的现有技术的工艺。

发明详述

一种支链聚碳酸酯的生产方法, 其一般包括向聚碳酸酯低聚物中加入支化剂, 所述的聚碳酸酯时在生产最终聚碳酸酯的过程中形成的。在另一个实施方案中, 支化剂和碳酸二酯化合物结合在一起加入聚碳酸酯低聚物中。

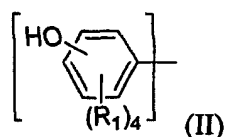
申请人出乎意料地发现: 向聚碳酸酯低聚物中加入支化剂时, 无论是单独加入还是和碳酸二酯结合在一起加入, 支化剂都能够迅速地掺入到聚碳酸酯中, 控制性地增加熔体强度。另外还发现: 向聚碳酸酯低聚物中加入支化剂时, 无论是单独加入还是和碳酸二酯结合在一起加入, 都能够在连续反应系统中简化反应副产品和单体的过渡和回收。

支化剂优选具有式(I)所示的通式结构:

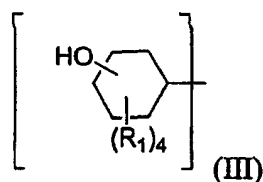


其中, A 是 C_{1-20} 聚亚甲基、 C_{2-20} 烷撑基或烷叉基、 C_{5-36} 环烷撑基或环烷叉基、 C_{6-36} 亚芳基或烷基亚芳基或 C_{6-36} 芳基烷撑基。A 可以任选地被其他羟基取代。G 是至少有一个羟基直接键联在芳香环或脂环上的单价 C_6-C_{30} 烃, y 是大于 2 的整数, 其中, 每一个 G 都可以相同或不同。

在一个实施方案中, G 包括下式(II)

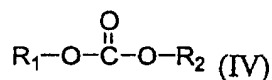


在另一个实施方案中, G 包括下式(III)



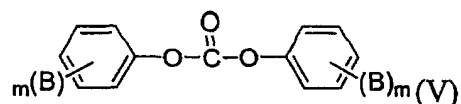
其中, 式(II)和(III)中的 R_1 是氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{6-20} 芳基或 C_{6-20} 芳烷基, 所有的 R_1 都可以相同或不同。在一个优选实施方案中, 支化剂的结构中没有苯环氢, 苯环氢的存在对最终的支链聚碳酸酯的着色没有好处, 这已经得到了证明。

在一个实施方案中, 支化剂和非活性碳酸二酯化合物结合在一起加入。碳酸二酯优选具有式(IV)所示的通式结构:



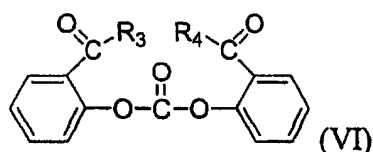
其中, R_1 和 R_2 可以相同或不同, 选自苯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-20} 芳烷基。 R_1 和 R_2 可以任选地被活性基团取代。非活性碳酸二酯优选是碳酸二苯酯。

一种替代方案是, 碳酸二酯是如结构式(V)所示的带有邻位吸电子基团的活性碳酸二苯酯:



其中，B 是电负性取代基，m 是 1-5 的整数。优选的电负性取代基包括含羰基的基团、硝基和卤原子。

一种优选的活性碳酸二苯酯的结构如结构式(VI)所示：



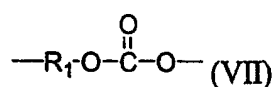
其中，R₃ 和 R₄ 可以相同或不同，选自 C₁₋₈ 烷氧基、苯氧基、苯甲氧基、C₆₋₂₀ 芳氧基、苯基和 C₆₋₂₀ 芳基。更优选地是，R₃ 和 R₄ 选自甲氧基、乙氧基、正丙氧基、苯甲氧基、苯氧基和苯基。合适的碳酸二酯的非限定性例子包括碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、双(氯苯基)碳酸酯、碳酸间甲苯酯、碳酸二萘酯和双(甲基水杨基)碳酸酯。

加入支化剂或者将支化剂和碳酸二酯结合加入的适用于生产聚碳酸酯的方法包括界面缩聚法、熔体酯交换法等。

优选的聚碳酸酯的生产方法是使芳香二羟基化合物与能够导入碳酸酯键的化合物反应。在这些方法中，最优选使用熔体酯交换法。

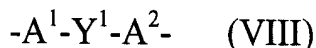
加入到聚碳酸酯低聚物中的支化剂的量优选是相对于聚碳酸酯低聚物的约 0.1mol% 至约 2mol%。如果存在有碳酸二酯，则碳酸二酯优选以相对于聚碳酸酯低聚物约 0.1mol% 至约 2.5mol% 的浓度加入；更优选地是，碳酸二酯的摩尔比是相对于支化剂官能度(x)的约 x/1 至约 x/3。

本申请中使用的术语“聚碳酸酯低聚物”包括具有式(VII)结构单元的组合物：



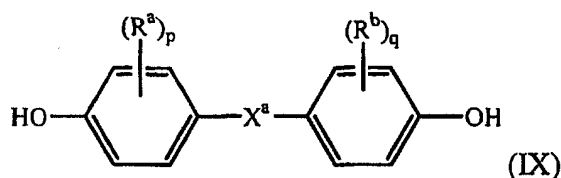
其中，在所有 R₁ 基团中，至少约 60% 是芳香有机基团，剩余的是脂肪族、

脂环族或芳香基团。 R_1 优选是芳香有机基团，更优选是式(VIII)的基团：

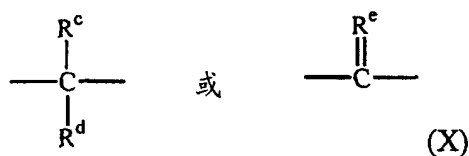


其中，每一个 A^1 和 A^2 都是单环二价芳基， Y^1 是有一个或两个原子将 A^1 和 A^2 分开的桥键，在一个例示性的实施方案中是一个原子将 A^1 和 A^2 分开。桥键 Y^1 可以是烃基或饱和烃基，如亚甲基、亚环己基 (cyclohexylidene) 或异亚丙基 (isopropylidene)。

还可以用只有一个原子将 A^1 和 A^2 分开的二羟基化合物的反应生产合适的聚碳酸酯低聚物。本申请中使用的术语“二羟基化合物”包括的例子有具有下述通式(IX)的双酚化合物：



其中， R^a 和 R^b 各自表示卤素原子或单价烃基，并且可以相同或不同； p 和 q 各自独立地是 0-4 的整数， X^a 表示式(X)基团中的一个：



其中， R^c 和 R^d 各自独立地表示氢原子或单价直链或环烷基， R^e 是二价烃基。

适合于形成聚碳酸酯低聚物的二羟基化合物的一些例示性的非限定性的例子包括 US4217438 中用化学名称或结构式(通式或具体式)公开的二羟基取代的芳香烃，此处引入该专利作为参考。可以用式(VI)表示的双酚类化合物的非穷举性的具体例子包括双(羟基芳基)烷烃如双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(也称为双酚 A)、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)辛烷、双(4-羟基苯基)甲苯、2,2-双(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷和 2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷；双(羟基芳基)环烷烃如 1,1-(4-羟基苯基)环戊烷和 1,1-双(4-羟基苯基)环己烷；二羟基芳基醚如 4,4'-二羟基二苯基醚和 4,4'-二羟基-3,3'-二甲基苯基醚；二羟基二芳

基硫化物如 4,4'-二羟基二苯基硫化物和 4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基硫化物；二羟基二芳基亚砷如 4,4'-二羟基二苯基亚砷和 4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基亚砷；及二羟基二芳基砷如 4,4'-二羟基二苯基砷和 4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基砷。

在需要使用聚碳酸酯共聚物而不是均聚物的情况下，还可以使用两种或多种不同的二元酚或二元酚与二醇或与羟基或酸端接的聚酯或与二元酸或与羟基的共聚物。还可以使用多芳基化合物和聚酯-碳酸酯树脂或其共混物。聚碳酸酯优选是根据本发明在加入支化剂时能够支化的直链均聚碳酸酯。

在制备聚碳酸酯低聚物时，每 1mol 芳香二羟基化合物一般使用约 1.0mol 至约 1.30mol 的碳酸二酯(类似于和支化剂一起使用的结构)。在一个实施方案中，使用约 1.01mol 至约 1.20mol 的碳酸二酯。任选地是，为了制备聚酯聚碳酸酯，用于制备低聚物的碳酸二酯组分中可任选含有少量如至多约为 50mol% 的二羧酸或其酯如对苯二甲酸或间苯二甲酸二苯酯。

为了促进酯交换反应，例如可以在催化剂的存在下合成聚碳酸酯。合适的催化剂的例子包括季铵化合物、季磷化合物、碱金属和碱土金属、氧化物、氢氧化物、酰胺化合物、醇化物和酚盐 (phenolate)、碱性金属氧化物如 ZnO、PbO 和 Sb₂O₃、有机钛化合物、可溶的锰化合物、含氮的碱性化合物和钙、镁、锌、铅、锡、锰、镉和钴的醋酸盐、复合催化剂体系如含氮的碱性化合物和硼化合物、含氮的碱性化合物和碱(碱土)金属化合物的组合物、含氮的碱性化合物、碱(碱土)金属化合物和硼化合物的组合物、或者包括至少一种上述催化剂的组合物。当使用一种以上的催化剂时，每一种可在反应的不同阶段掺入熔体中。

催化剂优选是季铵化合物或季磷化合物。其非限定性的例子包括氢氧化四甲铵、醋酸四甲铵、氟化四甲铵、四苯基硼酸四甲铵、氟化四苯基磷、四苯基硼酸四苯基磷、氢氧化四丁磷、醋酸四丁磷和氢氧化二甲基二苯铵。

催化剂的合适用量部分取决于使用了多少种催化剂。一般来说，每 mol 二羟基化合物使用的催化剂总量通常是约 1×10^{-8} mol 至约 1.0mol。任选地是，当使用一种以上的催化剂时，每一种催化剂可以在反应的不同阶段掺入熔体中。

在生产聚碳酸酯的过程中还可以使用终止剂 (terminator) 或封端剂

(endcapping agent)。终止剂的例子包括苯酚、对叔丁基苯酚、对枯基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚及本领域公知的其他终止剂。

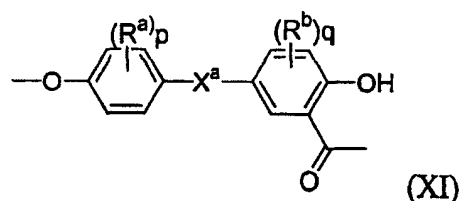
为了使聚碳酸酯低聚物的分子量快速和/或大量累积,还可以向聚碳酸酯低聚物中加入偶联剂(类似于和支化剂一起使用的结构),例如,双烷基水杨基碳酸酯如双甲基或乙基或丙基水杨基碳酸酯,双苯基或苯甲基水杨基碳酸酯、双(2-苯甲酰基苯基)碳酸酯, BPA-双-2-烷氧基苯基碳酸酯, BPA-双-2-芳氧基苯基碳酸酯或 BPA-双-2-苯甲酰基苯基碳酸酯。

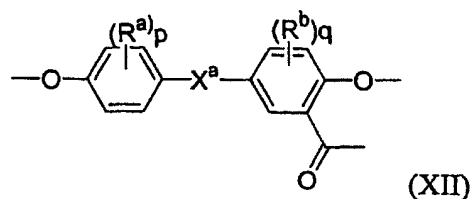
支链聚碳酸酯的生产过程一般在一系列反应器内进行。一般来说,在沿系列反应器的方向上,温度增加,而压力减小。因为反应是平衡反应,所以为了保证得到所需的或目标的分子量,需要不断地从反应器中移出副产品酚。反应优选在高于约 230℃ 的温度下进行,更优选约 270℃ 至约 310℃。优选将反应压力降低到低于约 0.8 托的压力,更优选 0.2 托至约 0.6 托。一旦达到最终的支链聚碳酸酯的目标规格,则加入猝灭组合物 (quencher composition),然后使混合物经过挤出机进行切粒。反应可以是间歇模式,也可以是连续模式。

得到的聚碳酸酯中还可以含有本领域常用的热稳定剂、紫外线吸收剂、脱模剂、着色剂、抗静电剂、润滑剂、防雾化剂、天然油、阻燃剂、抗氧化剂、合成油、蜡、有机填料和无机填料。

在包括从挤出到产生支链聚碳酸酯的加工过程中,可以在任何阶段向聚碳酸酯低聚物中加入支化剂和如果存在的碳酸二酯。在另一个实施方案中,在聚碳酸酯低聚物的分子量(Mw)达到 4000 道尔顿以上后,加入支化剂或加入支化剂和碳酸二酯的组合物。优选地是,最终的支链聚碳酸酯树脂的 Mw 至少约为 24000 道尔顿。

有利地是,可以将支化剂加入含有弗利斯(Fries)结构的聚碳酸酯低聚物中生产熔体强度性能可控的支链聚合物。本申请中使用的术语“弗利斯”和“弗利斯结构”表示在聚碳酸酯中具有式(XI)或(XII)的重复单元:





其中, R^a 、 R^b 、 p 、 q 和 X^a 与式(IX)和(X)中所述的相同。

在一个优选实施方案中, 弗利斯结构的存在量低于 2000ppm, 优选低于 1500ppm, 更优选低于 1000ppm, 最优选低于 500ppm。

应当注意的是, 支链芳香聚碳酸酯还可以含有残余量的未回收的酚、未反应的支化剂等。优选地是, 支链聚碳酸酯含有低于约 500ppm 的未回收的酚、低于约 500ppm 的未反应的支化剂和低于约 500ppm 的未反应的碳酸二酯。

在一些反应器系统和挤出机中, 可能会由于混合效果差、停留时间短或一种或多种组分的快速挥发而难以使支化剂达到所需的反应程度。在这种情况下, 通过下述方法可以有利地提高反应程度: 将支化剂或支化剂和碳酸二酯与少量碱性催化剂(如氢氧化四甲铵)熔融混合, 产生高分子量的支化剂碳酸二酯, 然后将其加入聚碳酸酯低聚物中。

对于吹塑树脂和片材应用中, 需要提高最终树脂的熔体强度。熔体强度的量度是熔体指数比率(MIR), 即, 在两种不同负荷下测定的熔体体积率(MVR)之比。任一实施方案生产的支链聚碳酸酯的熔体指数比率(MIR)优选大于约 1.3, 更优选大于约 1.5, 甚至更优选大于约 1.7, 最优选大于约 1.8。熔体指数比率还优选小于约 4, 更优选小于约 3, 甚至更优选小于约 2.75, 最优选小于约 2.6。最终树脂的 MIR 值优选至少比加入支化剂的聚碳酸酯低聚物的 MIR 值增加 0.04 个单位, 甚至更优选大于 0.4 个单位。

为了达到公开的目的, 根据国际标准组织(International Standards Organization)定义为 ISO 1133 的程序, MIR 是基于在两种不同负荷(压力)下熔体体积率的测量。一般熔体体积率(MVR)的定义如下: 当用已知的压力将热塑性树脂在升温下挤压给定时间时, 能够通过大小已知的孔的量, 单位为 cm^3 。

下面用非限定性实施例进一步说明本发明。在下面的实施例中, 将支化剂或支化剂和碳酸二酯的组合物加入聚碳酸酯低聚物, 研究其在熔体性

能方面的影响。这些实施例中还包括不加入支化剂或不加入支化剂和碳酸二酯的组合物但是进行了类似加工的聚碳酸酯低聚物的对比数据。表 1 示出用连续熔体酯交换法生产的本发明使用的聚碳酸酯低聚物的性能。用凝胶渗析色谱法(GPC)对 1mg/ml 的聚合物在二氯甲烷中的溶液进行分析,用聚苯乙烯作为标准,校正为聚碳酸酯,以此测定其重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)。在 280℃ 的温度下在 2.16kg 或 21.6kg 负荷下应用国际标准组织的标准条件(ISO-1133)测定聚碳酸酯的熔体体积率($\text{cm}^3/10\text{min}$)。用两种不同负荷下的 MVR 的比测定 MIR,其计算公式为: $\text{MIR}=(21.6\text{kg 下的 MVR}/2.16\text{kg 下的 MVR})/10$ 。一般来说, MIR 越高,熔体强度越大。

表 1: 不同原料聚碳酸酯的性能

聚碳酸酯(PC)低聚物	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	多分散度	MVR, 4min, 2.16kg, 280℃	MVR, 4min, 21.6kg, 280℃	MIR
A	8111	4050	2.003	NM	NM	NM
B	18522	8373	2.212	59.95	NM	NM
C	26365	11418	2.309	9.97	123	1.23

NM=不可测量

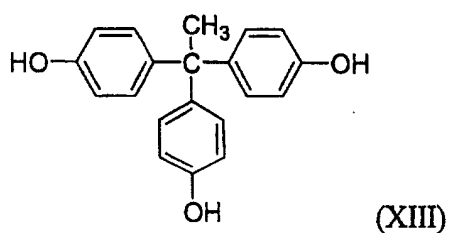
表 1 所示的聚碳酸酯低聚物是从连续反应器的不同阶段得到的,其中,聚碳酸酯 A(低分子量)表示在连续反应器工艺流程的早期阶段得到的低聚物。聚碳酸酯 B(中等分子量)是在工艺流程的中间阶段得到的。聚碳酸酯 C(高分子量)是在工艺流程的最后阶段的连续反应器中得到的。

实施例 1

在该实施例中,在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 A。然后将聚碳酸酯低聚物 A(没有加入任何支化剂,也没有加入支化剂和碳酸二酯的组合物)加热到 310℃,搅拌 20 分钟。熔融混合后,将系统抽真空至 0.5 毫巴的压力。反应再继续 30 分钟。然后从反应管中对最终的聚碳酸酯聚合物采样,其结果示于表 2。

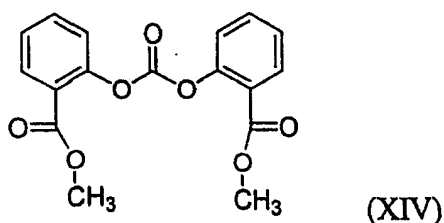
实施例 2

在该实施例中,向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 A 和 0.25g($0.816 \times 10^{-3}\text{mol}$)1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷(THPE),然后与实施例 1 一样进行加工。式(XIII)示出 THPE 的化学结构式。



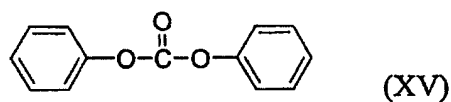
实施例 3

在该实施例中，在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 A、0.25g(0.816×10^{-3} mol)THPE 和 0.404g(1.223×10^{-3} mol)碳酸甲基水杨基酯(MSC)，然后与实施例 1 一样进行加工。式(XIV)示出 MSC 的化学结构式。



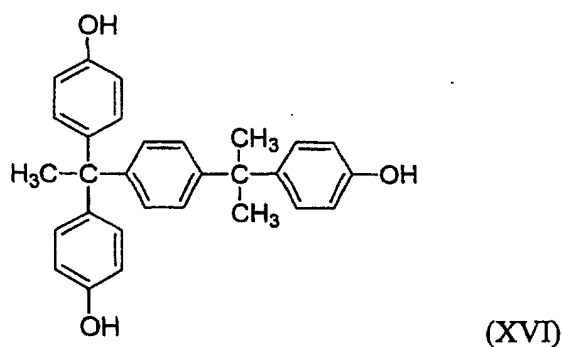
实施例 4

在该实施例中，在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 A、0.25g(0.816×10^{-3} mol)THPE 和 0.262g(1.223×10^{-3} mol)碳酸二苯酯(DPC)，然后与实施例 1 一样进行加工。式(XV)示出 DPC 的化学结构式。



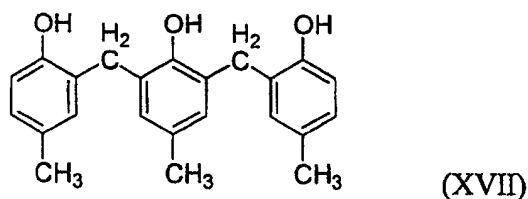
实施例 5

在该实施例中，在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 A、(0.589×10^{-3} mol)4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]次乙基]双酚(TrisP-PA)和 0.189g(0.883×10^{-3} mol)DPC，然后与实施例 1 一样进行加工。式(XVI)示出 TrisP-PA 的化学结构式。



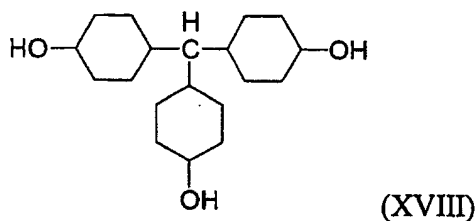
实施例 6

在该实施例中，在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 A、0.25g(0.718×10^{-3} mol)2,6-双[(2-羟基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚(MethyleneTrisP-CR)和 0.231g(1.076×10^{-3} mol)DPC，然后与实施例 1 一样进行加工。式(XVII)示出 MethyleneTrisP-CR 的化学结构式。



实施例 7

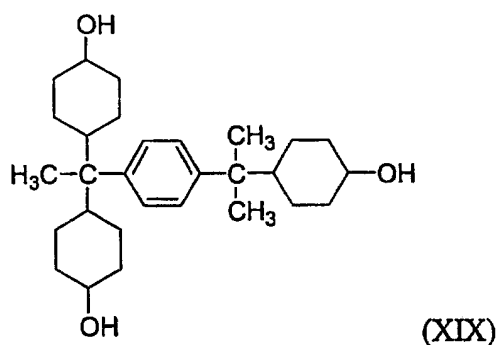
在该实施例中，在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 A、0.25g(0.805×10^{-3} mol)4,4',4''-次甲基三环己醇(9H-TPPHBA)和 0.259g(1.208×10^{-3} mol)DPC，然后与实施例 1 一样进行加工。式(XVIII)示出 9H-TPPHBA 的化学结构式。



实施例 8

在该实施例中，在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低

聚物 A、0.25g(0.565×10^{-3} mol)4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基环己基)-1-甲基乙基]苯基]次乙基]双环己醇(9H-TPPA)和 0.181g(0.847×10^{-3} mol)DPC, 然后与实施例 1 一样进行加工。式(XIX)示出 9H-TPPA 的化学结构式。



实施例 9

在该实施例中, 在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 B(没有加入任何支化剂, 也没有加入支化剂和碳酸二酯的组合物), 然后与实施例 1 一样进行加工。

实施例 10

在该实施例中, 在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 B 和 0.25g(0.816×10^{-3} mol)THPE, 然后与实施例 1 一样进行加工。

实施例 11

在该实施例中, 在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 B、0.25g(0.816×10^{-3} mol)THPE 和 0.262g(1.223×10^{-3} mol)DPC, 然后与实施例 1 一样进行加工。

实施例 12

在该实施例中, 在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 B、0.25g(0.816×10^{-3} mol)THPE 和 0.404g(1.223×10^{-3} mol)MSC, 然后与实施例 1 一样进行加工。

实施例 13

在该实施例中, 在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 C(没有加入任何支化剂, 也没有加入支化剂和碳酸二酯的组合物), 然后与实施例 1 一样进行加工。

实施例 14

在该实施例中，在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 C 和 0.25g(0.816×10^{-3} mol)THPE，然后与实施例 1 一样进行加工。

实施例 15

在该实施例中，在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 C、0.25g(0.816×10^{-3} mol)THPE 和 0.262g(1.223×10^{-3} mol)DPC，然后与实施例 1 一样进行加工。

表 2

实 施 例	PC 类 型	支化剂/ 碳酸二酯	量 (mol)	M _w	M _n	Pd	MVR (4 minutes, 2.16kg at 280°C	MVR (4 minutes, 21.6kg at 280°C	MIR
1*	A	----- -----	----- -----	22046	9691	2.275	25.5	333.0	1.31
2	A	THPE -----	0.816×10^{-3} -----	29305	10983	2.668	5.66	99.3	1.75
3	A	THPE MSC	0.816×10^{-3} 1.233×10^{-3}	30082	10794	2.787	5.41	105.3	1.95
4	A	THPE DPC	0.816×10^{-3} 1.233×10^{-3}	36458	12473	2.923	2.04	54.6	2.68
5	A	TrisP-PA DPC	0.589×10^{-3} 0.883×10^{-3}	31866	11966	2.663	4.11	70.9	1.73
6	A	MeTrisP-CR DPC	0.718×10^{-3} 1.076×10^{-3}	28838	11024	2.616	7.79	140.1	1.80
7	A	9H-TPPHBA DPC	0.805×10^{-3} 1.208×10^{-3}	34354	13595	2.527	4.43	66.3	1.50
8	A	9H-TPPA DPC	0.565×10^{-3} 0.847×10^{-3}	27037	11447	2.362	10.3	143.0	1.39
9*	B	----- -----	----- -----	19704	8742	2.254	43.0	>350	>0.8
10	B	THPE	0.816×10^{-3}	22872	9299	2.460	20.5	316.0	1.54
11	B	THPE DPC	0.816×10^{-3} 1.233×10^{-3}	22964	8995	2.553	19.6	349.0	1.78
12	B	THPE MSC	0.816×10^{-3} 1.233×10^{-3}	25766	10148	2.539	10.7	179.0	1.67
13*	C	----- -----	----- -----	27760	11928	2.327	9.56	120.0	1.26
14	C	THPE -----	0.816×10^{-3} -----	27942	10601	2.636	30.5	398.0	1.30
15	C	THPE DPC	0.816×10^{-3} 1.233×10^{-3}	25745	9921	2.595	9.81	163.0	1.97

PC=聚碳酸酯；Pd=多分散度

*实施例 1, 9, 13: 没有加入支化剂，也没有加入支化剂和碳酸二酯的组合物时加工的聚碳酸酯。

如表 2 所示, 支化剂无论是单独加入还是和碳酸二酯结合在一起加入(实施例 2-8, 10-12, 14-15)与没有支化剂时加工聚碳酸酯低聚物(实施例 1, 9 和 13)相比都能够增加 MIR。向聚碳酸酯中单独加入支化剂产生的支链聚碳酸酯的熔体强度从约 0.04 增加到约 0.7MIR 单位。支化剂和碳酸二酯结合在一起加入时会使熔体强度协同增加 0.6 至约 1.3MIR 单位。另外, 在较高分子量的低聚物(聚碳酸酯 C)中也观察到 MIR 的增加意味着: 为了增加最终支链聚碳酸酯的熔体强度, 可以在工艺流程的各个阶段(包括挤出过程中)加入支化剂或支化剂和碳酸二酯的组合物。

对比实施例 16-21 示出了向聚碳酸酯低聚物中只加入碳酸二酯而不加入支化剂的效果。一般来说, 如表 3 所示, 不加入支化剂只加入碳酸二酯对熔体强度性能没有影响。表 3 还包括既不加入支化剂也不加入碳酸二酯时生产的支链聚碳酸酯(对比实施例 1, 9 和 13)的熔体指数的数据。

实施例 16

在该实施例中, 在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 A 和 0.262g(1.223×10^{-3} mol)DPC, 然后与实施例 1 一样进行加工。

实施例 17

在该实施例中, 在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 A 和 0.404g(1.223×10^{-3} mol)MSC, 然后与实施例 1 一样进行加工。

实施例 18

在该实施例中, 在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 B 和 0.262g(1.223×10^{-3} mol)DPC, 然后与实施例 1 一样进行加工。

实施例 19

在该实施例中, 在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 B 和 0.404g(1.223×10^{-3} mol)MSC, 然后与实施例 1 一样进行加工。

实施例 20

在该实施例中, 在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 C 和 0.262g(1.223×10^{-3} mol)DPC, 然后与实施例 1 一样进行加工。

实施例 21

在该实施例中, 在氮气保护下向间歇式反应管中加入 50g 聚碳酸酯低聚物 C 和 0.404g(1.223×10^{-3} mol)MSC, 然后与实施例 1 一样进行加工。

表 3

实 施 例	PC 类 型	支化剂/ 碳酸二酯	量 (mol)	M _w	M _n	Pd	MVR (4 minutes , 2.16kg at 280°C)	MVR (4 minutes , 21.6kg at 280°C)	MIR
1*	A	----- -----	----- -----	22046	9691	2.275	25.5	333.0	1.31
16	A	----- DPC	----- 1.233 x 10 ⁻³	22994	10065	2.280	21.2	280.0	1.33
17	A	----- MSC	----- 1.233 x 10 ⁻³	23982	10371	2.310	17.6	231.6	1.31
9*	B	----- -----	----- -----	19704	8742	2.254	43.0	>350	>0.8
18	B	----- DPC	----- 1.233 x 10 ⁻³	19836	8670	2.252	47.8	>350	>0.7
19	B	----- MSC	----- 1.233 x 10 ⁻³	22376	9936	2.252	25.6	333.3	1.30
13*	C	----- -----	----- -----	27760	11928	2.327	9.56	120.2	1.26
20	C	----- DPC	----- 1.233 x 10 ⁻³	26828	11602	2.310	11.3	146.3	1.30
21	C	----- MSC	----- 1.233 x 10 ⁻³	31085	13123	2.350	6.29	76.0	1.21

PC=聚碳酸酯；Pd=多分散度

*实施例 1, 9, 13: 没有加入支化剂, 也没有加入支化剂和碳酸二酯的组合物时加工的聚碳酸酯。

这些结果清楚地表明: 加入碳酸二酯生产的芳香聚碳酸酯的熔体强度性能与不加入支化剂也不加入碳酸二酯生产的芳香聚碳酸酯的熔体强度性能相当。

虽然前面参考例示性的实施方案描述了本发明, 但是本领域普通技术人员应当理解的是, 在不背离本发明保护范围的情况下可以进行各种变化, 也可以用等同物对其中的部分进行替代。另外, 在不背离本发明的基本范围的情况下, 根据本发明的教导可以进行一些改进以适应特殊的条件或材料。因此, 本发明并不限于作为本发明最佳实施方式的特定实施方案, 本发明包括所有落在本发明保护范围内的实施方案。

界面反应

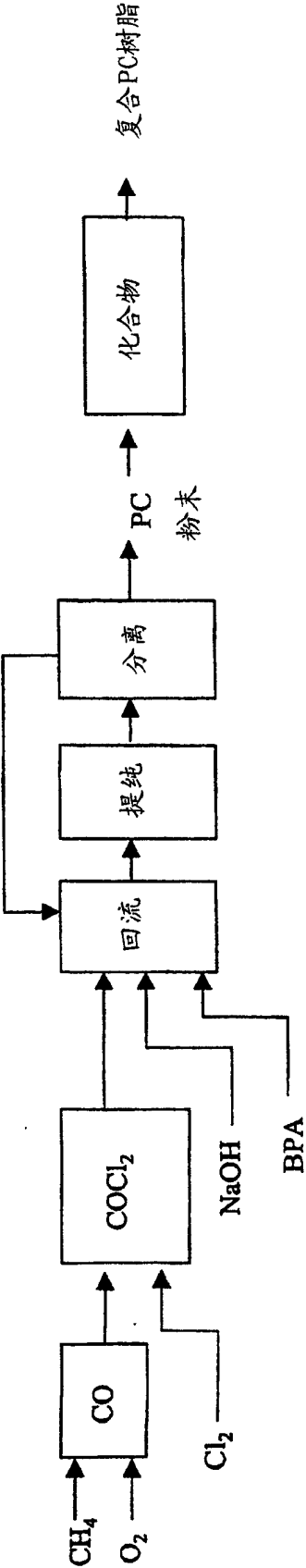


图 1

熔融反应

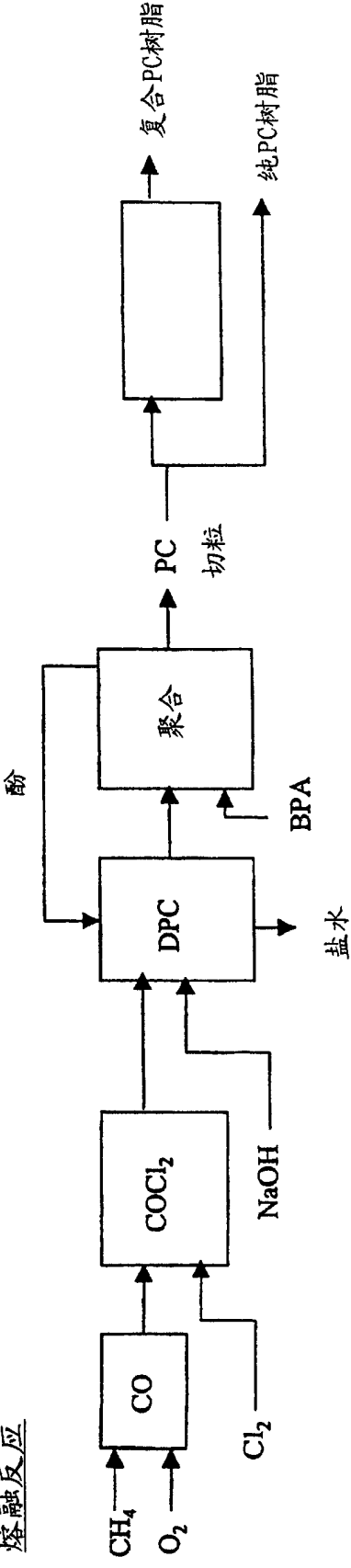


图 2

非光气熔融法

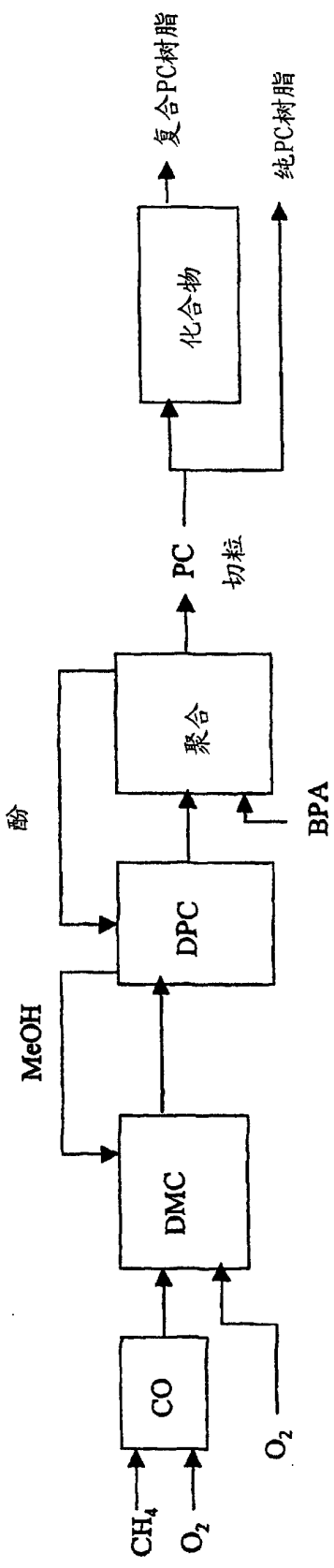


图 3

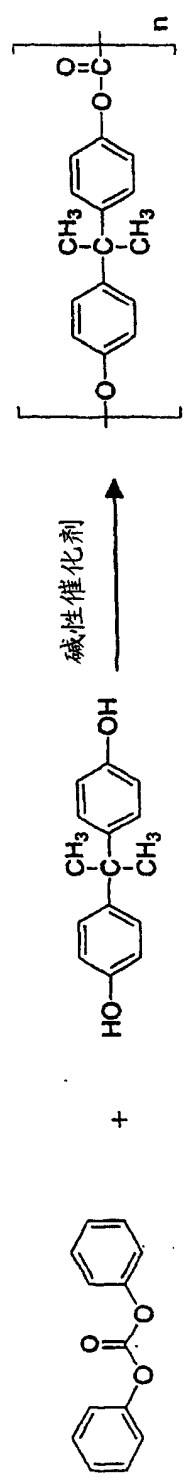


图 4