

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 64/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380109371.3

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100537634C

[22] 申请日 2003.12.10

[21] 申请号 200380109371.3

[30] 优先权

[32] 2002.12.23 [33] US [31] 10/326,933

[86] 国际申请 PCT/US2003/039139 2003.12.10

[87] 国际公布 WO2004/060962 英 2004.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.29

[73] 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

[72] 发明人 帕特里克·J·麦克洛斯基

简·P·伦斯 詹姆斯·A·塞拉

简·H·坎普斯 凯瑟琳·L·朗利

纳拉杨·拉米什 沃伦·W·赖利

小保罗·M·斯米格尔斯基

马克·B·威斯纽德尔

[56] 参考文献

EP0982340A1 2000.3.1

EP0719815A2 1996.7.3

审查员 叶晓林

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 黄益芬 巫肖南

权利要求书 7 页 说明书 26 页

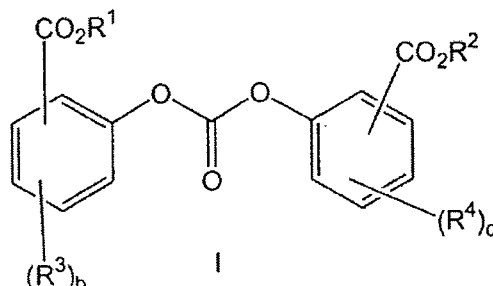
[54] 发明名称

聚碳酸酯的制备方法

[57] 摘要

弗利斯重排产物含量低或不能检测到并含有衍生自间苯二酚、氢醌、甲基氢醌、双酚 A、和 4,4'-联苯酚中的一种或多种重复单元的聚碳酸酯已通过前述这些二羟基芳族化合物中的一种或多种与酯取代的碳酸二芳基酯如碳酸双甲基水杨基酯的熔融聚合反应而制备。所得产物聚碳酸酯的弗利斯重排产物含量低或许多情况下不能检测到,这是由于抑制该弗利斯反应的高效催化剂体系和该熔融聚合所用的温度比用碳酸二苯酯的类似聚合反应所要求的温度低这两个因素组合的结果。

1. 一种制备聚碳酸酯的方法, 所述方法包括加热一种含有催化剂、至少一种碳酸二芳基酯、和至少一种二羟基芳族化合物的混合物, 以产生产物聚碳酸酯, 其中碳酸二芳基酯的结构为式I



式中

R^1 和 R^2 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基,
 R^3 和 R^4 在每一情况下独立地为卤原子、氰基、硝基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_4 - C_{20} 环烷氧基、 C_4 - C_{20} 芳氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_4 - C_{20} 环烷硫基、 C_4 - C_{20} 芳硫基、 C_1 - C_{20} 烷基亚磺酰基、 C_4 - C_{20} 环烷基亚磺酰基、 C_4 - C_{20} 芳基亚磺酰基、 C_1 - C_{20} 烷基磺酰基、 C_4 - C_{20} 环烷基磺酰基、 C_4 - C_{20} 芳基磺酰基、 C_1 - C_{20} 烷氧基羰基、 C_4 - C_{20} 环烷氧基羰基、 C_4 - C_{20} 芳氧基羰基、 C_2 - C_{60} 烷氨基、 C_6 - C_{60} 环烷氨基、 C_5 - C_{60} 芳基氨基、 C_1 - C_{40} 烷氨基羰基、 C_4 - C_{40} 环烷氨基羰基、 C_4 - C_{40} 芳氨基羰基、或 C_1 - C_{20} 酰基氨基, 以及b和c独立地为0-4的整数;

以及其中至少一种二羟基芳族化合物选自间苯二酚、甲基间苯二酚、氢醌、和甲基氢醌; 所述催化剂包括至少一种碱土离子或碱金属离子源、和至少一种季铵化合物、季磷化合物、或它们的混合物, 所述碱土离子或碱金属离子源的存在量应使得在该混合物中每摩尔所用的二羟基芳族化合物存在 1×10^{-5} 与 1×10^{-8} 摩尔之间的碱土离子或碱金属离子, 所述的季铵化合物、季磷化合物、或它们的混合物的存在量是每摩尔所用的二羟基芳族化合物存在 2.5×10^{-3} 与 1×10^{-6} 摩尔之间;

所述的产物聚碳酸酯包含衍生自间苯二酚、甲基间苯二酚、氢醌、和甲基氢醌中的至少一种重复单元。

2. 根据权利要求1的方法, 其中所述的产物聚碳酸酯含有衍生自间苯二酚的重复单元。

3. 根据权利要求1的方法, 其中所述的产物聚碳酸酯含有衍生自甲基间苯二酚的重复单元。

4. 根据权利要求1的方法, 其中所述的产物聚碳酸酯含有衍生自氢醌的重复单元。

5. 根据权利要求1的方法, 其中所述的产物聚碳酸酯含有衍生自甲基氢醌的重复单元。

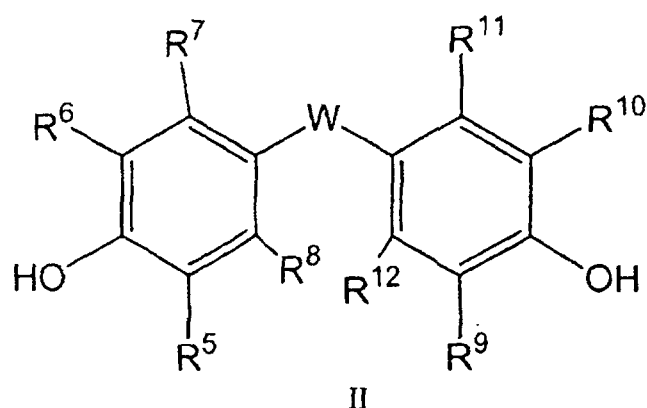
6. 根据权利要求1的方法, 其中所述的产物聚碳酸酯含有衍生自间苯二酚和氢醌的重复单元。

7. 根据权利要求1的方法, 其中所述的产物聚碳酸酯含有衍生自间苯二酚、氢醌和甲基氢醌的重复单元。

8. 根据权利要求1的方法, 其中所述的产物聚碳酸酯含有衍生自氢醌和甲基氢醌的重复单元。

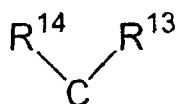
9. 根据权利要求1的方法, 其中所述的产物聚碳酸酯还含有衍生自至少一种二羟基芳族化合物的重复单元, 所述二羟基芳族化合物选自:

结构II双酚



其中 R^5 - R^{12} 各自是氢原子、卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_6 - C_{20} 芳基,

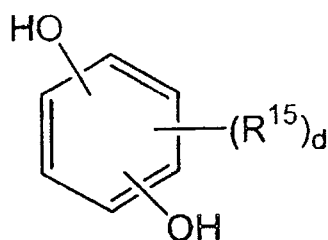
W 是键、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_6 - C_{20} 脂环基或以下基团



其中 R^{13} 和 R^{14} 各自是氢原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基, 或者

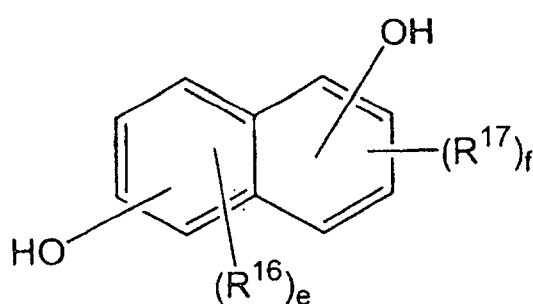
R^{13} 和 R^{14} 一起形成 C_4 - C_{20} 脂环族的环, 该环可任选地被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 环烷基或其组合取代;

结构 III 的二羟基苯

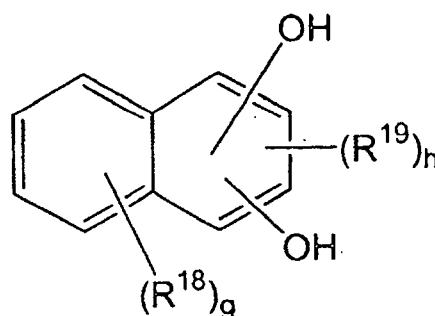


III

其中 R^{15} 在每种情况下均独立地为卤原子、硝基、氰基、 C_2 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基，和 d 为 1-4 的整数；和
结构IV和V的二羟基萘



IV



V

其中 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 每种情况下均独立地为卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基， e 和 f 为 0-3 的整数， g 为 0-4 的整数，和 h 为 0-2 的整数。

10. 根据权利要求9的方法，其中双酚II选自2,2-双(4-羟基苯基)丙烷 (双酚A)；双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷；2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷；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)丁烷；2,2-双(4-羟基苯基)辛烷；2,2-双(3-叔-丁基-4-羟基苯基)丙烷；1,1-双(3-仲-丁基-4-羟基苯基)丙烷；2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷；1,1-双(4-羟基苯基)环戊烷；1,1-双(4-羟基苯基)环己烷；和4,4'-二羟基二苯基醚。

11. 根据权利要求9的方法，其中结构II的二羟基芳族化合物选自双酚A和4,4'-联苯酚。

12. 根据权利要求9的方法，其中所述的结构III的二羟基苯选自5-苯基间苯二酚、5-丁基间苯二酚、4-己基间苯二酚、5-己基间苯二酚、乙基氢醌、丁基氢醌、和苯基氢醌。

13. 根据权利要求11的方法，其中所述的聚碳酸酯含有衍生自氢醌和双

酚A的重复单元。

14. 根据权利要求11的方法，其中所述的聚碳酸酯含有衍生自间苯二酚和双酚A的重复单元。

15. 根据权利要求11的方法，其中所述的聚碳酸酯含有衍生自甲基氢醌和双酚A的重复单元。

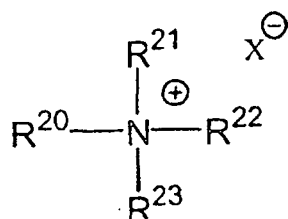
16. 根据权利要求11的方法，其中所述的聚碳酸酯含有衍生自甲基间苯二酚和双酚A的重复单元。

17. 根据权利要求11的方法，其中所述的聚碳酸酯含有衍生自间苯二酚、氢醌和双酚A的重复单元。

18. 根据权利要求11的方法，其中所述的聚碳酸酯含有衍生自间苯二酚、氢醌、甲基氢醌和双酚A的重复单元。

19. 根据权利要求11的方法，其中所述的聚碳酸酯含有衍生自4,4'-联苯酚的重复单元。

20. 根据权利要求1的方法，其中所述的季铵化合物含结构VI



VI

其中 R^{20} - R^{23} 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基，以及 X^- 为有机或无机阴离子。

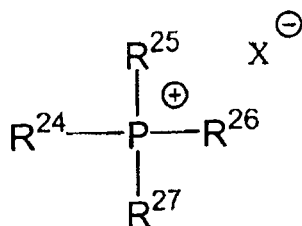
21. 根据权利要求20的方法，其中 R^{20} - R^{23} 独立地为 C_1 - C_5 烷基。

22. 根据权利要求21的方法，其中 R^{20} - R^{23} 每一均为甲基。

23. 根据权利要求20的方法，其中所述的阴离子选自氢氧根、卤化根、羧酸根、磺酸根、硫酸根、碳酸根、和碳酸氢根。

24. 根据权利要求1的方法，其中所述的季铵化合物是氢氧化四甲基铵。

25. 根据权利要求1的方法，其中所述的季磷化合物含结构VII



VII

其中 R^{24} - R^{27} 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基，以及 X^- 为有机或无机阴离子。

26. 根据权利要求25的方法，其中 R^{24} - R^{27} 独立地为 C_1 - C_5 烷基。

27. 根据权利要求26的方法，其中 R^{24} - R^{27} 每一均为甲基。

28. 根据权利要求25的方法，其中所述的阴离子选自氢氧根、卤化根、羧酸根、磺酸根、硫酸根、碳酸根、和碳酸氢根。

29. 根据权利要求1的方法，其中所述的季磷化合物是乙酸四丁基磷。

30. 根据权利要求1的方法，其中所述的碱土或碱金属离子源是碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、或它们的混合物。

31. 根据权利要求30的方法，其中所述的碱金属氢氧化物是氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、或它们的混合物。

32. 根据权利要求1的方法，其中所述的碱土或碱金属离子源是EDTA的盐。

33. 根据权利要求32的方法，其中所述的EDTA的盐是EDTA镁二钠盐。

34. 根据权利要求1的方法，其中所述的混合物被加热到的温度范围在 100°C 和 340°C 之间。

35. 根据权利要求34的方法，其中所述的混合物被加热到的温度范围在 100°C 和 280°C 之间。

36. 根据权利要求35的方法，其中所述的混合物被加热到的温度范围在 140°C 和 240°C 之间。

37. 根据权利要求1的方法，其中所述的混合物在低于大气压的压力下被加热。

38. 根据权利要求37的方法，其中所述的压力范围在0.00001和0.9大气压之间。

39. 根据权利要求1的方法，其中所述的混合物在大气压或高于大气压的压力下被加热。

40. 根据权利要求39的方法,其中所述的压力范围在1和2大气压之间。

41. 根据权利要求1的方法,其中所述的碳酸二芳基酯I是碳酸双甲基水杨基酯,以及所述的产物聚碳酸酯含甲基水杨基端基。

42. 根据权利要求1的制备聚碳酸酯的方法,其中所述的混合物还含有至少一种外源的单官能酚。

43. 根据权利要求42的方法,其中所述的聚碳酸酯含有衍生自所述外源单官能酚的端基。

44. 根据权利要求43的方法,其中所述的外源单官能酚是选自2,6-二甲酚、对-叔丁基苯酚、对-甲酚、腰果酚、对-枯基酚、对-壬基酚、对-十八烷基酚、1-萘酚、和2-萘酚。

45. 根据权利要求1的方法,其中所述的二羟基芳族化合物含钠离子、铁离子和氯离子,每种小于1.0 ppm。

46. 根据权利要求45的方法,其中所述的聚碳酸酯含钠离子、铁离子和氯离子,每种小于1.0 ppm。

47. 根据权利要求46的方法,其中所述的产物聚碳酸酯含小于100 ppm的酯取代的酚副产物。

48. 一种制备含有衍生自间苯二酚和双酚A重复单元的聚碳酸酯的方法,所述方法包括在催化剂的存在下加热间苯二酚和双酚A与每摩尔合并的间苯二酚和双酚A存在0.8 至1.10摩尔碳酸双甲基水杨基酯的一种混合物,加热温度范围在140°C和240°C之间,压力范围在0.01mmHg和760 mmHg之间,所述的催化剂含有氢氧化钠和一种季铵化合物或季磷化合物,所述氢氧化钠存在量的范围对于每摩尔合并的双酚A和间苯二酚来说存在 1×10^{-5} 和 1×10^{-8} 摩尔之间的氢氧化钠,所述季铵化合物或季磷化合物存在量的范围对于每摩尔合并的双酚A和间苯二酚来说存在 2.5×10^{-3} 和 2.5×10^{-6} 摩尔之间的季铵化合物或季磷化合物。

49. 根据权利要求48的方法,其中季铵化合物是氢氧化四甲铵。

50. 根据权利要求49的方法,其中季磷化合物是乙酸四丁基磷。

51. 一种制备含有衍生自间苯二酚、氢醌和双酚A的重复单元的聚碳酸酯的方法,所述方法包括在催化剂的存在下加热间苯二酚、氢醌和双酚A与每摩尔合并的双酚A、氢醌和间苯二酚存在0.8 至1.10摩尔碳酸双甲基水杨基酯的一种混合物,所述加热的温度范围在140°C和240°C之间,和压力范围在

0.01mmHg和760 mmHg之间,所述的催化剂含有氢氧化钠和一种季铵化合物或季磷化合物,所述氢氧化钠存在量的范围对于每摩尔合并的双酚A、氢醌和间苯二酚来说存在 1×10^{-5} 和 1×10^{-8} 摩尔之间的氢氧化钠,所述季铵化合物或季磷化合物存在量的范围对于每摩尔合并的双酚A、氢醌和间苯二酚来说存在 2.5×10^{-3} 和 2.5×10^{-6} 摩尔之间的季铵化合物或季磷化合物。

聚碳酸酯的制备方法

相关申请

本申请是2001年7月24日提交的美国申请号为09/91 1,443的部分继续申请，其在此作为参考文献引用。

发明背景

本发明涉及二羟基芳族化合物与酯取代的碳酸二芳基酯的熔融反应制备聚碳酸酯的方法。更具体地说，本发明涉及在温和的条件下生成的聚碳酸酯具有极低含量弗利斯重排产物和高封端量的聚碳酸酯。

聚碳酸酯，例如双酚A聚碳酸酯，通常是通过界面或熔融聚合方法制备的。双酚如双酚A(BPA)与光气在水、溶剂如二氯甲烷、酸受体如氢氧化钠、和相转移催化剂如三乙胺的存在下的反应是一种典型的界面方法。双酚A与原料碳酸酯单元如碳酸二苯酯在高温下在催化剂如氢氧化钠的存在下的反应是典型的最近所采用的熔融聚合方法。每种方法在工业上都是大规模地实施并且它们每一种都存在重大缺点。

制备聚碳酸酯的界面方法有若干固有的缺点。第一个缺点是该方法在操作中需要用光气作为反应剂，这显然关系到安全问题。第二个缺点该方法在操作中需要用大量的有机溶剂，必须采取昂贵的防护措施来防止对环境的负面影响。第三，界面方法需要较大量的设备和首期投资。第四，界面方法所生产的聚碳酸酯常有变颜色的倾向、颗粒含量高、以及较高的氯含量，这可能引起腐蚀。

熔融方法虽然避免了使用光气或二氯甲烷这样的溶剂，但需要用高温和较长的反应时间。结果，高温下可能生成副产品，例如碳酸酯单元沿着正在生长的聚合物链的弗利斯重排而产生的产物。弗利斯重排产生了不希望有的和无法控制的聚合物支化，这对该聚合物的流动性能和流动特征会有不利影响。

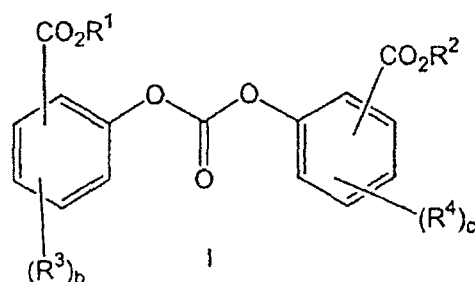
几年前，在U.S. 4,323,668中曾报导，聚碳酸酯可以在比较温和的条件下通过双酚如BPA与由光气与水杨酸甲酯反应所形成的碳酸二芳基酯反应而

生成。该方法为了获得高分子量聚碳酸酯，用了较高含量的酯交换催化剂如硬脂酸锂。在熔融聚合反应中尤其不希望有高的催化剂载量，因为这样反应后的产物聚碳酸酯中就有催化剂残留。在聚碳酸酯中有酯交换催化剂的存在，由于促进了水吸收的增加、聚合物高温降解和变色，因而可缩短由该聚碳酸酯制备的制品的寿命。

因此，需要减少由双酚与酯取代的碳酸二芳基酯如碳酸双甲基水杨基酯的熔融制备聚碳酸酯方法中所需的催化剂的量。本发明提出的方法对于通过熔融聚合过程制备聚碳酸酯提供了这些优点和其它优点。

发明概述

本发明提供了一种制备聚碳酸酯的方法，所述方法包括加热一种含催化剂、至少一种碳酸二芳基酯、和至少一种二羟基芳族化合物的混合物，以提供产物聚碳酸酯，其中碳酸二芳基酯的结构为式I



其中 R^1 和 R^2 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基， R^3 和 R^4 在每一情况下独立地为卤原子、氰基、硝基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_4 - C_{20} 环烷氧基、 C_4 - C_{20} 芳氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_4 - C_{20} 环烷硫基、 C_4 - C_{20} 芳硫基、 C_1 - C_{20} 烷基亚磺酰基、 C_4 - C_{20} 环烷基亚磺酰基、 C_4 - C_{20} 芳基亚磺酰基、 C_1 - C_{20} 烷基磺酰基、 C_4 - C_{20} 环烷基磺酰基、 C_4 - C_{20} 芳基磺酰基、 C_1 - C_{20} 烷氧基羰基、 C_4 - C_{20} 环烷氧基羰基、 C_4 - C_{20} 芳氧基羰基、 C_2 - C_{60} 烷氨基、 C_6 - C_{60} 环烷氨基、 C_5 - C_{60} 芳基氨基、 C_1 - C_{40} 烷氨基羰基、 C_4 - C_{40} 环烷氨基羰基、 C_4 - C_{40} 芳基氨基羰基、或 C_1 - C_{20} 酰基氨基，以及 b 和 c 独立地为0-4的整数；

其中至少一种二羟基芳族化合物选自间苯二酚、甲基间苯二酚、氢醌、和甲基氢醌，所述催化剂包括至少一种碱土离子或碱金属离子源、和至少一种季铵化合物、季磷化合物、或它们的混合物，所述碱土离子或碱金属离子源的存在量应使在该混合物中每摩尔所用的二羟基芳族化合物存在约 1×10^{-5} 与

约 1×10^{-8} 摩尔之间的碱土离子或碱金属离子,所述的季铵化合物、季磷化合物、或它们的混合物的存在量是每摩尔所用的二羟基芳族化合物存在约 2.5×10^{-3} 与约 1×10^{-6} 摩尔之间,以生成产物聚碳酸酯,所述的产物聚碳酸酯包含衍生自间苯二酚、甲基间苯二酚、氢醌、和甲基氢醌中的至少一种重复单元。

本发明还涉及一种通过酯取代的碳酸二芳基酯的反应来制备聚碳酸酯的方法,其中在该产物聚碳酸酯中弗利斯重排产物的含量是小于约1000份/百万(ppm)以及该产物聚碳酸酯中内酯碳酸酯键的含量约小于所用的二羟基芳族化合物总摩尔数的1%和该产物聚碳酸酯中端羟基酯基的含量约小于所用的二羟基芳族化合物总摩尔数的1%。

发明详述

参照如下对本发明优选实施方式及实施例的详细说明可以更容易地理解本发明。在本说明书和所附权利要求书中将要引用的许多术语应当有如下含义。

单数形式“一个(a)”、“一个(an)”、和“该(the)”包括复数指示物,除非文中另有清楚说明不是这样。

“可任选的”或“可任选地”指的是随后描述的事件或情况可发生或不发生,并且该描述包括了事件发生的情况和不发生的情况。

此处所用术语“聚碳酸酯”指的是包含衍生自一种或多种二羟基芳族化合物的聚碳酸酯,且包括共聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

此处所用术语“熔融聚碳酸酯”指的是通过碳酸二芳基酯与至少一种二羟基芳族化合物的酯交换反应而制备的聚碳酸酯。

“BPA”在此定义为双酚A,也称为2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。

此处所用术语“4,4'-二羟基-1,1-联苯基”和“4,4'-联苯酚”具有相同的含义,指的是相同的化合物(CAS No. 92-88-6)。

此处所用术语“甲基苯间二酚”指的是甲基苯间二酚的三种异构体 2-甲基苯间二酚、4-甲基苯间二酚、和 5-甲基苯间二酚中的任一种。间苯二酚的 5-甲基异构体,即 5-甲基苯间二酚,也称为红门兰醇。

“催化剂体系”在此是指在熔融方法中催化双酚与碳酸二芳基酯的酯交换反应所用的一种催化剂或几种催化剂。

在此所用的术语“二羟基芳族化合物”、“双酚”、“联苯酚”和“二元酚”的

含义相同。

“催化剂有效量”指的是发挥催化作用的催化剂的量。

在此所用的术语“弗利斯产物”定义为产物聚碳酸酯的一种结构单元，其在水解该产物聚碳酸酯时能够提供羧基取代的二羟基芳族化合物，它带有与该羧基取代的二羟基芳族化合物的一个或两个羟基相邻的羧基。例如，在由发生弗利斯反应的熔融反应方法所制备的双酚 A 聚碳酸酯中，产物聚碳酸酯中的弗利斯产物是那些结构单元，例如下面的结构 VIII，其在该产物聚碳酸酯完全水解时能提供 2-羧基双酚 A。

术语“弗利斯产物”和“弗利斯基团”在此交替使用。

术语“弗利斯反应”和“弗利斯重排”在此交替使用。

在此所用的术语“脂族基”指的是含有线型或支化排列的原子而不是环形的至少一价的基团。该排列可以包括杂原子，例如氮、硫和氧，或可以只由碳和氢组成。脂族基的例子包括甲基、亚甲基、乙基、1,2-亚乙基、己基、六亚甲基等。

在此所用的术语“芳族基”指的是至少一价且包含至少一个芳族基团的基。芳族基的例子包括：苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、亚苯基、和联苯基。该术语包括既包含芳香族成分又包含脂肪族成分的基团，例如苜基。

在此所用的术语“脂环基”指的是至少一价且包含原子排列为环状但非芳族的基团。该排列可以包括杂原子例如氮、硫和氧或可以只由碳和氢组成。脂环基的例子包括环丙基、环戊基、环己基、四氢呋喃基等。

在本发明中揭示了在酯取代的碳酸二芳基酯与二羟基芳族化合物用熔融反应制备聚碳酸酯的方法中可以用极低含量的催化剂。至少从二个观点看需要用很低的催化剂载量。首先，在熔融聚合过程中低催化剂用量能抑制不希望产生的弗利斯重排产物的形成。其次，聚合物中存在残余催化剂势必降低由该聚合物制备的制品的使用寿命，这是由于吸水性增加、热稳定性降低和促进了变色，因而希望残余催化剂的量达到最少。由本发明方法制备的聚碳酸酯通常不含弗利斯重排产物或者含不能检测到的弗利斯重排产物。此外，在没有加外源单官能酚的情况下，该产物聚碳酸酯大量地被小于50%的带游离羟基的端基封端。凡是加了外源单项官能酚的聚合混合物，都可观察到所述的酚有高含量的结合。在该方法中，聚合物端基的同一性(identity)和

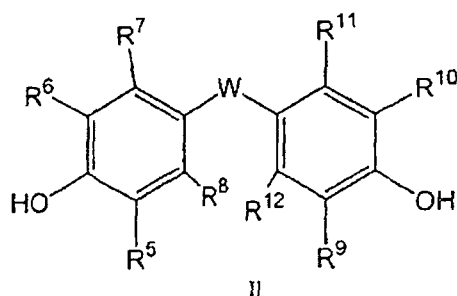
聚合物分子量两者均可在该熔融反应中得到控制。

在本发明的方法中,结构I的酯取代的碳酸二芳基酯在熔融反应条件下、在至少一种碱土离子或碱金属离子源、和有机铵化合物或有机磷化合物、或它们的组合物的存在下,与至少一种二羟基芳族化合物反应。酯取代的碳酸二芳基酯 I 的例子为双甲基水杨基碳酸酯(CAS Registry No. 82091 -1 2-I)、碳酸双乙基水杨基酯、碳酸双丙基水杨基酯、碳酸双丁基水杨基酯、碳酸双苄基水杨基酯、碳酸双甲基4-氯代水杨基碳酸酯、等等。通常优选的是碳酸双甲基水杨基酯。

本发明方法所用的二羟基芳族化合物包括选自间苯二酚、甲基苯间二酚、氢醌、和甲基氢醌的至少一种二羟基芳族化合物。因此本发明方法法制备的产物聚碳酸酯含有至少一种从间苯二酚、甲基苯间二酚、氢醌、和甲基氢醌衍生的重复单元。本发明提供了一种制备均聚聚碳酸酯、和含有从二种或多种二羟基芳族化合物衍生的重复单元的聚碳酸酯的方法。

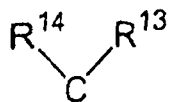
本发明方法制备的聚碳酸酯还可含有从除间苯二酚、甲基苯间二酚、氢醌、和甲基氢醌之外的各种不同二羟基芳族化合物衍生的重复单元。例如,本发明方法制备的聚碳酸酯还可含有衍生自二羟基芳族化合物的重复单元,该二羟基芳族化合物选自:

结构 II 的双酚



其中 R^5 - R^{12} 各自是氢原子、卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_6 - C_{20} 芳基,

W 是键、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_6 - C_{20} 脂环基或以下基团

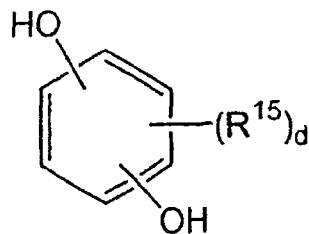


其中 R^{13} 和 R^{14} 各自是氢原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基,或者

R^{13} 和 R^{14} 一起形成 C_4 - C_{20} 脂环族的环,该环可任选地被一个或多个 C_1 - C_{20}

烷基、C₆-C₂₀芳基、C₅-C₂₁芳烷基、C₅-C₂₀环烷基或其组合取代；

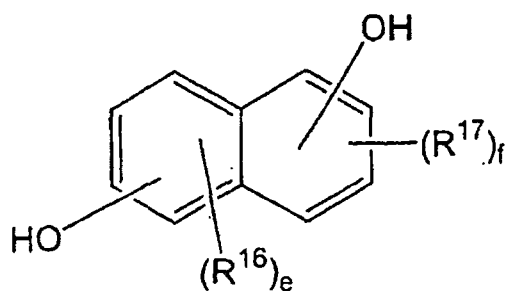
结构 III 的二羟基苯



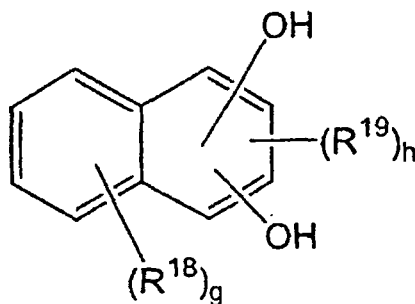
III

其中 R¹⁵ 在每种情况下均独立地为氢原子、卤原子、硝基、氰基、C₂-C₂₀烷基、C₄-C₂₀环烷基、或 C₄-C₂₀芳基，和 d 为 1-4 的整数；和

结构IV和V的二羟基萘



IV



V

其中 R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、和 R¹⁹ 在每种情况下均独立地为氢原子、卤原子、硝基、氰基、C₁-C₂₀烷基、C₄-C₂₀环烷基、或 C₄-C₂₀芳基，e 和 f 为 0-3 的整数，g 为 0-4 的整数，和 h 为 0-2 的整数；

合适的双酚II举例如下：

- 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷 (双酚A);
- 2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-溴-4-羟基苯基)丙烷;
- 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷;
- 2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-叔-丁基-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-苯基-4-羟基苯基)丙烷;

2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷;
2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷;
2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷;
2,2-双(3-氯-4-羟基-5-甲基苯基)丙烷;
2,2-双(3-溴-4-羟基-5-甲基苯基)丙烷;
2,2-双(3-氯-4-羟基-5-异丙基苯基)丙烷;
2,2-双(3-溴-4-羟基-5-异丙基苯基)丙烷;
2,2-双(3-叔-丁基-5-氯-4-羟基苯基)丙烷;
2,2-双(3-溴-5-叔-丁基-4-羟基苯基)丙烷;
2,2-双(3-氯-5-苯基-4-羟基苯基)丙烷;
2,2-双(3-溴-5-苯基-4-羟基苯基)丙烷;
2,2-双(3,5-二异丙基-4-羟基苯基)丙烷;
2,2-双(3,5-二叔-丁基-4-羟基苯基)丙烷;
2,2-双(3,5-二苯基-4-羟基苯基)丙烷;
2,2-双(4-羟基-2,3,5,6-四氯苯基)丙烷; 2,2-双(4-羟基-2,3,5,6-四溴苯基)丙烷;
2,2-双(4-羟基-2,3,5,6-四甲基苯基)丙烷;
2,2-双(2,6-二氯-3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷;
2,2-双(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷;
1,1-双(4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3-氯-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3-溴-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己基;
1,1-双(4-羟基-3-异丙基苯基)环己基;
1,1-双(3-叔-丁基-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3-苯基-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3-氯-4-羟基-5-甲基苯基)环己基;
1,1-双(3-溴-4-羟基-5-甲基苯基)环己基;
1,1-双(3-氯-4-羟基-5-异丙基苯基)环己基;

1,1-双(3-溴-4-羟基-5-异丙基苯基)环己基;
1,1-双(3-叔-丁基-5-氯-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3-溴-5-叔-丁基-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3-氯-5-苯基-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3-溴-5-苯基-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3,5-二异丙基-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3,5-二叔-丁基-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(3,5-二苯基-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(4-羟基-2,3,5,6-四氯苯基)环己基;
1,1-双(4-羟基-2,3,5,6-四溴苯基)环己基;
1,1-双(4-羟基-2,3,5,6-四甲基苯基)环己基;
1,1-双(2,6-二氯-3,5-二甲基-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羟基苯基)环己基;
1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3-氯-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3-溴-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(4-羟基-3-异丙基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3-叔-丁基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3-苯基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3-氯-4-羟基-5-甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3-溴-4-羟基-5-甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3-氯-4-羟基-5-异丙基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3-溴-4-羟基-5-异丙基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3-叔-丁基-5-氯-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3-溴-5-叔-丁基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3-氯-5-苯基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3-溴-5-苯基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;

1,1-双(3,5-二异丙基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(3,5-二苯基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(4-羟基-2,3,5,6-四氯苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(4-羟基-2,3,5,6-四溴苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(4-羟基-2,3,5,6-四甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(2,6-二氯-3,5-二甲基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
1,1-双(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;
4,4'-二羟基-1,1-联苯基(4,4'-联苯酚);
4,4'-二羟基-3,3'-二甲基-1,1-联苯;
4,4'-二羟基-3,3'-二辛基-1,1-联苯;
4,4'-二羟基二苯基醚;
4,4'-二羟基二苯基硫醚;
1,3-双(2-(4-羟基苯基)-2-丙基)苯;
1,3-双(2-(4-羟基-3-甲基苯基)-2-丙基)苯;
1,4-双(2-(4-羟基苯基)-2-丙基)苯;
1,4-双(2-(4-羟基-3-甲基苯基)-2-丙基)苯;
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)丁烷;
2,2-双(4-羟基苯基)辛烷; 和
1,1-双(4-羟基苯基)环戊烷。

合适的二羟基苯III举例如下: 5-苯基间苯二酚、5-丁基间苯二酚、2-己基间苯二酚、4-己基间苯二酚、5-己基间苯二酚、乙基氢醌、丁基氢醌、己基氢醌、苯基氢醌、4-苯基间苯二酚、和 4-乙基间苯二酚;

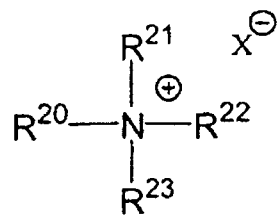
合适的二羟基萘IV举例如下: 2,6-二羟基萘; 2,6-二羟基-3-甲基萘; 和 2,6-二羟基-3-苯基萘。

合适的二羟基萘V举例如下: 1,4-二羟基萘; 1,4-二羟基-2-甲基萘; 1,4-

二羟基-2-苯基萘；和1,3-二羟基萘。

本发明方法所用的催化剂包括至少一种碱土离子或碱金属离子源,和至少一种季铵化合物、季磷化合物、或它们的混合物,所述碱土离子或碱金属离子源的用量是这样的,即在该反应混合物中每摩尔所用的二羟基芳族化合物中存在约 1×10^{-5} 与约 1×10^{-8} 之间范围的碱土离子或碱金属离子。

所述的季铵化合物选自结构VI的有机铵化合物

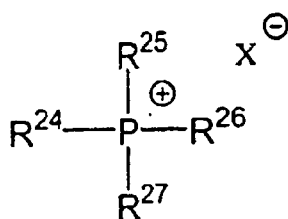


VI

其中 R^{20} - R^{23} 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基, X^- 为有机或无机阴离子。在本发明的一个实施方式中,阴离子 X 选自以下这组的离子: 氢氧根、卤根、羧酸根、磺酸根、硫酸根、甲酸根、碳酸根、和碳酸氢根。

含结构 VI 的合适的有机铵化合物举例如下: 氢氧化四甲铵、氢氧化四丁铵、乙酸四甲铵、甲酸四甲铵和乙酸四丁铵。

季磷化合物是选自结构 VII 的有机磷化合物



VII

其中 R^{24} - R^{27} 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基, 和 X^- 为有机或无机阴离子。在本发明的一个实施方式中,阴离子 X 选自以下这组的离子: 氢氧根、卤根、羧酸根、磺酸根、硫酸根、甲酸根、碳酸根、和碳酸氢根。

含结构 VII 的合适的有机磷化合物举例如下: 氢氧化四甲磷、氢氧化四

丁磷、乙酸四甲磷、甲酸四甲磷和乙酸四丁磷。

其中 X^- 为多价阴离子如碳酸根或硫酸根,结构 VI 和 VII 中的正和负电荷应当认为是适当平衡的。例如,在结构 VI 中的 R^{20} - R^{23} 都是甲基,和 X^- 表示碳酸根时,应当认为 X 表示 $1/2(CO_3^{-2})$ 。

合适的碱土离子源包括碱土氢氧化物如氢氧化镁和氢氧化钙。合适的碱金属离子源包括碱金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、和氢氧化钾。其它的碱土和碱金属离子源包括羧酸的盐例如乙酸钠,和乙二胺四乙酸(EDTA)的衍生物如 EDTA 四钠盐和 EDTA 镁二钠盐。

在本发明的方法中,将酯取代的碳酸二芳基酯 I,至少一种选自间苯二酚、甲基苯间二酚、氢醌、和甲基氢醌的二羟基芳族化合物,和催化剂在一个适合于进行熔融聚合的反应器中相接触。酯取代的碳酸二芳基酯和二羟基芳族化合物的相对用量是酯取代的碳酸二芳基酯 I 与二羟基芳族化合物的摩尔比的范围为约 1.2 和约 0.8 之间,优选为约 1.10 和约 0.9 之间,而还更优选为约 1.05 和约 1.01 之间。

所用的催化剂量是这样:碱土金属离子或碱金属离子在反应混合物中存在的量的范围,相对于每摩尔所用的二羟基芳族化合物,存在的碱土离子或碱金属离子为约 1×10^{-5} 与约 1×10^{-8} 摩尔之间,优选约 5×10^{-5} 与约 1×10^{-7} 摩尔之间,而还更优选为约 5×10^{-5} 与约 5×10^{-7} 摩尔之间。所述的季铵化合物、季磷化合物、或它们的混合物的用量,相对于每摩尔所用的二羟基芳族化合物,在约 2.5×10^{-3} 与约 1×10^{-6} 摩尔之间。

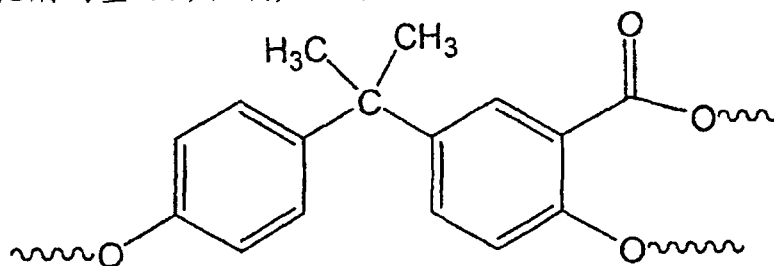
通常,酯取代的碳酸二芳基酯、一种或多种二羟基芳族化合物和催化剂是在一个已经被处理而除去了外来污染物的反应器中相混合,所述污染物能催化在碳酸二芳酯与二羟基芳族化合物的未受控制的熔融聚合中出现的酸交换和弗利斯反应。典型的污染物是例如粘在反应器玻璃衬里壁上的钠离子,因而把反应器浸在温和的酸如3当量的盐酸中可以除去该污染物,接着除去该酸,并把反应器浸在高纯度的水,如去离子水中。

在本发明的一个实施方式中,将酸取代的碳酸二芳基酯如碳酸双甲基水杨基酯、一个或多个二羟基芳族化合物、和催化剂装到一个反应器中,该催化剂包括碱金属离子如氢氧化钠、和季铵化合物如氢氧化四甲基铵、或季磷化合物如乙酸四丁基磷,用惰性气体如氮或氩清洗该反应器。然后将反应器加热到温度范围为约 100°C 与约 340°C 之间,优选约 100°C 与约 280°C 之间,而

还更优选约140°C与240°C之间,加热时间为约0.25至约5小时,优选约0.25至约2小时,而还更优选约0.25至约1.25小时。虽然加热反应混合物,但该反应混合物上的压力却从环境压力逐渐降低,最终压力范围在约0.001 mmHg与约400 mmHg之间,优选在约0.01mmHg与约100mmHg之间,而更优选在约0.1mmHg与10mmHg之间。

控制反应混合物上的压力能顺着除去酚副产品,该酚副产品是由二羟基芳族化合物与一种能释放酚副产品的物质,例如碳酸双甲基水杨基酯,或一种由甲基水杨基封端的生长的聚合物链进行酯交换反应时形成的。如上所述,该反应可以在略低于大气压的压力下进行。在本发明的另一个实施方式中,该反应可以在稍高压下如约1-约2大气压的压力范围内进行。

如所指出的那样,过量使用催化剂对熔融聚合条件下制备的聚碳酸酯的结构和性能有不利的影 响。本发明提供了一种采用高效催化剂体系的熔融聚合的方法,该催化剂体系含有至少一种碱土或碱金属离子源和一种季铵化合物或季磷化合物或它们的混合物,在很低的催化剂浓度下产生有用的反应速率,从而最大限度地减少了在产物聚碳酸酯中残留的催化剂量。限制本发明方法所用催化剂的量也为控制产物聚碳酸酯结构



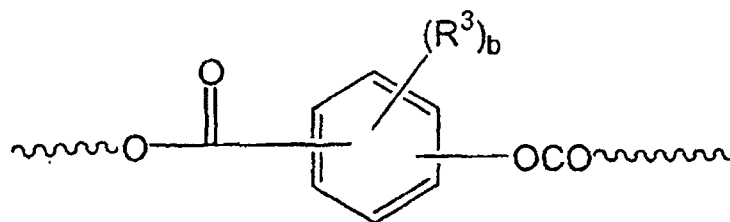
VIII

的完整性提供了一种新的有用的方法。因此,在一个实施方式中,本发明的方法提供了一种产物聚碳酸酯,其重均分子量范围(用凝胶渗透色谱法测定)在约10,000和约100,000道尔顿之间,优选在约15,000和约60,000道尔顿之间,而还更优选在约15,000和约50,000道尔顿之间,所述产物聚碳酸酯的弗利斯产物含量小于约1000,优选小于约500,而还更优选小于约100份/每百万份(ppm)。结构VIII说明了由双酚A制得的聚碳酸酯中存在的弗利斯产物的结构。

正如所表示的那样,该弗利斯产物可以用作为聚合物支化的位点,该波

浪形线显示聚合物链的结构。

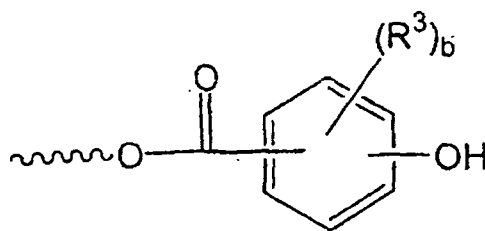
本发明的方法除了提供一种只含很少量弗利斯产物的产物聚碳酸酯之外，还提供了含很少量的不希望有的其它结构特征的聚碳酸酯，该聚碳酸酯是在酯取代的碳酸二芳基酯 I 与二羟基芳族化合物之间进行熔融聚合反应过程中发生副反应而产生的。这种不希望产生的结构特征具有结构IX，称其为内酯碳酸酯键合。在结构IX中，“R³”和“b”如结构I所定义的。结构IX被认为是通过酯取代的酚副产品，如甲基水杨酸酯，在它的酯羰基上与二羟基芳族化合物或正在增长的聚合物链的羟基之间的反应而产生的。该酯取代的酚羟基的进一步反应导致形成下式IX的碳酸酯键合



IX

因此，在线型聚碳酸酯的主链中可能结合有酯取代的碳酸二芳基酯与二羟基芳族化合物反应的这种酯取代的酚的副产品。在聚碳酸酯聚合物主链中非控制量的聚酯碳酸酯是不希望有的。

在酯取代的碳酸二芳基酯与二羟基芳族化合物之间熔融聚合反应中另一种不希望存在的结构特征是具有游离羟基的结构X的酯连接的端基。在结构X中，“R³”和“b”如结构I所定义。结构X被认为是以与结构I相同的方式产生的，但该酯取代的酚羟基基团



X

没有进一步反应，像X这样非控制量的羟端基是不希望有的。在结构VIII、IX、和X中，波浪形线



代表该产物聚碳酸酯聚合物链结构。

与酯取代的碳酸二芳基酯和二羟基芳族化合物之间发生熔融聚合反应的已知方法有明鲜不同的是,本发明提供的方法限制了熔融聚合过程中具有结构IX内酯碳酸酯和具有结构X酯键合的端基基团的形成。因此在使用本发明方法制备的产物聚碳酸酯中,结构IX和X,如果存在,则表示是小于由采用作为该聚合物合成的原料的二羟基芳族化合物所衍生的产物聚碳酸酯中存在的全部结构单元总量的1%摩尔。

本发明方法与早期的酯取代的碳酸二芳基酯和二羟基芳族化合物之间发生熔融聚合反应方法相比的另一个优点可从这样的事实看出,即:产物聚合物是被酯取代的苯氧基封端的并且包含很低量(小于约50%,优选小于约10%,且还更优选小于约1%)的带游离羟基的聚合物链。该酯取代的端基有足够的活性使它们可被其它酚(如对枯基酚)代替。因此,熔融聚合之后,产物聚碳酸酯可用一种或多种外源酚处理以提供一种结合了从该外源酚衍生的端基的聚碳酸酯。该酯取代的端基与外源酚的反应可以在第一次形成的聚合物熔体中进行,或者在一个分开的步骤中进行。

在本发明的一个实施方式中,外源性单官能酚,如对-枯基酚,是在酯取代的碳酸二芳基酯和二羟基芳族化合物之间开始反应时加入的。这样,产物聚碳酸酯就含有从该外源单官能酚衍生的端基。该外源单官能酚用来控制产物聚碳酸酯的分子量,并且也用来确定聚合物端基的同一性。该外源性单官能酚的加入量的范围,可以从约0.1到约10%摩尔,优选从约0.5到约8%摩尔,而还更优选从约1到约6%摩尔之间,均以该聚合所用的二羟基芳族化合物的总摩尔量计。除了加入对催化聚合反应的发生有效的量之外,不需要附加的催化剂。适宜的外源性单官能酚的例子有:对-枯基酚;2,6-二甲苯酚;4-叔丁基苯酚;对甲酚;1-萘酚;2-萘酚;腰果酚;3,5-二-叔丁基酚;对-壬基酚;对-十八烷基酚;和苯酚。在一些可替代的实施方式中,该外源的单官能酚可以在聚合反应中间阶段加入,或在反应结束后加入。在这些可替代的实施方式中,该外源酚对产物聚合物的分子量可能发挥控制作用并将控制聚合物端基的同一性。

本发明可用来制备很低含量(小于1 ppm)的痕量杂质如铁、氯离子、和钠离子聚碳酸酯产物。凡是需要这样的极低水平的痕量杂质的,使用具有相应的低水平的所述痕量杂质的酯取代的碳酸二芳基酯和二羟基芳族化合物作为原料,就足以实施本发明。例如,制备含有小于1 ppm的铁、氯离子、

或钠离子的双酚A聚碳酸酯可使用含有小于1 ppm的铁、氯离子、或钠离子的碳酸双甲基水杨基酯原料，用本发明的方法制成。

本发明的方法可以按间歇或连续方式进行。反应可以用任一种需要用的设备。对本发明所用反应器的材料和结构没有特殊的限制，只要该反应器具有正常的搅拌能力并能控制外来催化剂的存在就行。优选的是，当在反应后阶段反应体系的粘度升高时反应器能在高粘度条件下进行搅拌。

用本发明方法制备的聚碳酸酯可以与常规的添加剂如热稳定剂、脱模剂和UV稳定剂共混，以及模塑成各种模制品如光盘、光学透镜、汽车灯组件等等。另外，用本发明方法制备的聚碳酸酯可以与其它聚合物材料，例如别的聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯、和烯烃聚合物如ABS共混。在一个实施方式中，用本发明方法制备的聚碳酸酯与一种或多种聚合物的物质共混，形成一种聚合物的共混物，然后该共混物可模塑成模制品。因此，本发明的一个方面包括由含本发明方法制备的聚碳酸酯的聚合物共混物制成的模制品。模制品的例子有：光盘、汽车车头灯罩、足球安全帽等等。

实施例

以下实施例是向本领域技术人员详细描述了所要求保护的方法是如何实施和评价的，但这并不是要限制本发明人所要求保护的本发明的范围。除非另有说明，份数是指重量，温度是指℃。

一般实验方法

分子量是记录为数均分子量(M_n)或重均分子量(M_w)，由凝胶渗透色谱法(GPC)测定，并且(除非另有指出)是用聚碳酸酯分子量标准物构成一条宽的标准标定曲线，对照该曲线来测定聚合物的分子量。凝胶渗透柱的温度约为25℃，流动相为氯仿。

弗利斯含量是由树脂的 KOH 甲醇分解作用测出的，记录为每百万的份数(ppm)。表 I 所列出的每一种熔融聚碳酸酯的弗利斯含量按如下测量。首先，0.50 克的聚碳酸酯溶解于 4.0ml 的 THF(含对-三联苯作为内部标准)。接下来将 3.0mL 的 18% KOH 的甲醇中加入到该溶液中。室温下将所得混合物搅拌 2 小时。然后加入 1.0mL 的乙酸，混合物搅拌 5 分钟。使副产品乙酸钾结晶 1 小时。滤出固体，所得滤液用对-三联苯作为内部标准通过高性能液体色谱

法(HPLC)分析。

内酯-碳酸酯和端羟基-酯基分别用 ^{13}C -和 ^{31}P -NMR 测定。首先用 2-氯-1,3,2-二噁磷烷(-dioxaphospholane) (Aldrich)衍生出端羟基酯基团。

熔融聚合反应一般在适用于真空蒸馏的一个 100 mL 玻璃反应器中进行。反应器配置有实心镍螺旋搅拌器。反应器被设定为这样：将副产品酚或水杨酸甲酯蒸馏出反应釜并在冷却的接收器中冷凝。反应器在其使用之前浸在 3N 的 HCl 中至少 12 小时，接着再浸在 18 Mohm 去离子水中至少 12 小时并放在炉子中干燥过夜。将反应器浸在配有 PID 温度控制器的流砂浴中来控制反应温度。在反应器与砂浴界面监控反应温度。反应釜的压力是通过与氮气流出处相连接的真空泵来控制。反应器中的压力用 MKS 皮拉尼真空计测量。将氢氧化钠(J.T. Baker, 1×10^{-6} 摩尔/每摩尔二羟基芳族化合物)和氢氧化四甲铵(Sachem, 2.5×10^{-4} 摩尔/ 每摩尔二羟基芳族化合物)或乙酸四丁基磷(Sachem, 2.5×10^{-4} 摩尔/ 每摩尔二羟基芳族化合物) 作为在去离子(18 Mohm)水中的溶液加入。在催化剂含量变化的情况下，调节催化剂溶液的浓度，以使在催化剂输入这步中所输入的水体积保持恒定。

实施例1-3和比较例1-4

在环境温度和压力下的反应器中装入固体双酚A(General Electric Plastics Japan Ltd., 0.08761摩尔)和固体碳酸双甲基水杨基酯(0.0880-0.0916摩尔)或固体碳酸二苯酯(General Electric Plastics Japan Ltd., 0.0946摩尔)。在某些情况下为了限制聚合物的分子量和控制链端基的同一性而加入一种单官能酚如对-枯基酚(0.0027-0.0088摩尔)。然后将催化剂注入双酚A层并将该反应器装好。然后再将该反应器简单排空并再通入氮气。这一步重复做三次。然后将该反应器下降到维持在180°C的砂浴中。5分钟后开始以250 rpm搅拌。一共过10分钟之后,反应混合物已全部融化。在5分钟内将浴温升至210°C。然后将反应器中的压力降至180 mmHg, 在此点开始从反应釜中蒸馏出酚的副产品,进入接收器中。将该反应混合物保持在210°C和180 mmHg经20分钟。然后将压力降到100 mmHg再搅拌20分钟, 此后在5分钟之内将温度升到240°C。然后将压力降到 15 mmHg 并将反应混合物在240°C和15 mmHg下搅拌20分钟。然后在5分钟内将温度升至270°C并再将压力降到 2mmHg。在270°C 和 2 mmHg下搅拌反应混合物10分钟。然后在10分钟内将温度升至310°C并再将

压力降到1.1mmHg。在310°C 和1.1 mmHg下搅拌反应混合物30分钟,此后将反应釜从砂浴中升起,并将熔融的聚合产物从反应釜汲到液氮浴中以使反应淬灭。

实施例1-3和比较例1-5的数据收集在表1中并说明了本发明方法的应用。在实施例1-3和比较例1-5中没有加对-枯基酚作为链终止剂。表中的栏头“DAC”表示是使用碳酸二芳基酯。“DPC”是比较例1(CE-1)中所用的碳酸二苯酯。“BMSC”是碳酸双甲基水杨基酯。“DAC/BPA”之比值代表该反应中所用的碳酸二芳基酯与双酚A的开始摩尔比。“ M_n ”代表聚合产物的数均分子量。“弗利斯含量”表示聚合产物中存在的弗利斯重排产物的浓度。弗利斯含量是通过聚合产物的完全溶剂解(KOH催化的甲醇解)以及经HPLC后出现的弗利斯产物2-羧基双酚A (CAS No. 101 949-49-9)的定量测试来确定的。“EC(%)”代表未封端羟基的聚合链端的百分比。羟端基浓度通过定量的红外光谱测定。酚端基和水杨基端基在产物溶剂解之后经HPLC分析测定。

表1 BPA 与碳酸二芳基酯(DAC)的反应

实施例	DAC	DAC/BPA	M_n	弗利斯含量 ppm	EC(%)
比较例-1	DPC	1.08	6250	946	41%
实施例-1	BMSC	1.08	4293	未检出	>99%
实施例-2	BMSC	1.04	8499	未检出	>99%
实施例-3	BMSC	1.02	13762	未检出	98%
比较例-2 ¹	BMSC	1.04	7683	43	
比较例-3 ²	BMSC	1.04	7892	282	
比较例-4 ³	BMSC	1.04	凝胶	8502	
比较例-5 ³	BMSC	1.0	5910	98	47%

¹催化剂是NaOH, 1×10^{-6} 摩尔/每摩尔BPA ²催化剂是乙酸四丁基锡, 2.5×10^{-4} 摩尔/每摩尔BPA

³催化剂是硬脂酸锂, 1×10^{-3} 摩尔/每摩尔BPA

比较例1表明,DPC和BMSC在与双酚A反应中的熔融聚合行为之间有显著差别。用BMSC的熔融聚合(实施例1)能产生不可检测的弗利斯产物含量和很高封端程度,而在与实施例1-3相同条件下用相同催化剂的熔融聚合中使

用DPC却导致高含量(946 ppm)的弗利斯产物和低得多的封端程度。实施例1-3说明了BMSC与BPA的根据本发明方法的熔融聚合能产生弗利斯产物含量不可检测出的和很高封端程度的聚碳酸酯。

根据本发明的方法, 催化剂包括至少一种原料碱土离子或碱金属离子, 和至少一种季铵化合物、季磷化合物、或它们的混合物。比较例2和3举例说明了这个要求。在比较例2中, 碱金属离子源是用NaOH, 而不是季铵化合物或季磷化合物。在比较例3中, 用的是季铵化合物、乙酸四丁基磷, 而无碱金属离子源存在。在这二种情况中都没有出现可检测到的弗利斯产物。

表1的数据进一步说明了本发明的方法优于使用BMSC的早期聚合方法。比较例4和5显示了US4, 323, 668所指出的使用硬脂酸锂(用量 1×10^{-3} 摩尔/每摩尔BPA)的效果。比较例4是用实施例1-3所用的方案运作的, 并且所显示的产物聚碳酸酯的弗利斯产物含量是如此之高以致于因产生很高的支化程度而无法测定其分子量。回收的产物聚碳酸酯是一种凝胶, 用于凝胶渗透色谱时不能将它溶解。比较例5是在中等温度方案的条件下运作的, 最高温度为260°C (见下面), 高于实施例1-3和比较例1 - 4所用的温度, 然而产物聚碳酸酯仍然含有显著量的弗利斯产物, 98 ppm。

比较例5 (CE-5, 表1)

反应器的配置和钝化如上所述, 在该反应器中在环境温度和压力下装入固体双酚A(General Electric Plastics Japan Ltd., 0.100 摩尔)和碳酸二甲苯基酯(0.100摩尔)。加入固体硬脂酸锂催化剂(Kodak, 1×10^{-3} 摩尔/每摩尔双酚A)并将反应器装好。然后再将该反应器简单排空并再通入氮气。除气这一步重复做三次。然后将该反应器下降到150°C的砂浴中。5分钟后开始以250 rpm 搅拌。在这些条件下保持60分钟。然后将浴温升高到260°C。然后将反应器中的压力降至10 mmHg, 在此点开始从反应釜中蒸馏出酚的副产品水杨酸甲酯, 并进入接收器中。将该反应混合物保持在260°C和10 mmHg 10分钟。此后将反应釜从砂浴中升起并将熔融的聚合产物从反应釜汲到液氮浴中以使反应淬灭。产物聚碳酸酯经凝胶渗透色谱法鉴定, 测得 $M_w = 14353$ 以及 $M_n = 5910$ 。测出的弗利斯产物含量为 98 ppm。

如上所述, 根据本发明方法在双酚A与酯取代的碳酸二芳基酯的熔融反应中, 加有如对-枯基酚那样的外源酚时, 能得到含对-枯基酚端基的聚碳酸酯。

表2中汇集的数据证实,这种转变相对于用碳酸二苯酯(DPC)的类似反应来说具有意想不到的效果。比较例7说明了当一种双酚DPC和一种封端剂对-枯基酚(PCP)的混合物进行熔融反应时遇到的情况是在产物聚碳酸酯中含有低含量的PCP。相反,用本发明方法做的实施例5揭示了有高含量的PCP。在比较例7中形成的聚碳酸酯产物中,由NMR测得的大约有一半端基是从PCP衍生的而另一半是从酚衍生的。

表2 在PCP存在下BPA与DAC的反应

实施例	DAC	DAC/BPA	PCP	M _n	EC(%)	%PCP
比较例 6	DPC	1.08	---	6250	41%	---
比较例 7	DPC	1.08	3.05	5674	60%	25%
实施例 4	BMSC	1.04	---	8499	100%	---
实施例 5	BMSC	1.03	5.07	9744	99%	97%

实施例6-12 聚碳酸酯的形成(BPA- 间苯二酚)

实施例6

在如General Experimental Methods部分所述的那样装配好的玻璃反应器先前已经酸洗、漂洗和用氮气干燥而钝化,向其中装入12.15 g的BPA、1.46 g的间苯二酚、25.01g 的BMSC、以及100 μ l TMAH水溶液(2.5×10^{-4} 摩尔/每摩尔BPA和间苯二酚组合)和NaOH (1.5×10^{-6} 摩尔/每摩尔BPA和间苯二酚组合)。聚合反应如实施例1-3所述的进行,分以下阶段:阶段(1) 15 分钟(min), 180°C, 大气压;阶段(2) 45 分钟, 230°C, 170 mbar; 阶段(3) 30 分钟, 270°C, 20 mbar, 以及阶段(4) 30 分钟, 300°C, 0.5-1.5 mbar。在最后反应阶段之后,从反应管中取出聚合物样品。结合到产物聚碳酸酯中的间苯二酚百分数(该间苯二酚在此是共聚单体)是通过产物聚碳酸酯的完全水解,接着经HPLC测定水解产物中间苯二酚和BPA的量。HPLC测定的这一结果与含BPA/间苯二酚的摩尔百分比约为82/18所衍生的重复单元的聚碳酸酯是一致的。因此,大约有90.3% 的间苯二酚单体结合进入产物聚碳酸酯中。再用凝胶渗透色谱法

鉴定该产物聚碳酸酯。

实施例7

聚合反应同实施例6一样进行但BMSC用量和聚合条件不同。所用的反应剂是12.15 g的BPA, 1.47 g的间苯二酚 和22.60g的BMSC。将催化剂加到100 μ l的乙酸四丁基磷(TBPA, 2.5×10^{-4} 摩尔/每摩尔BPA和间苯二酚的组合)和氢氧化钠(NaOH, 1.5×10^{-6} 摩尔/每摩尔BPA和间苯二酚的组合)的水溶液加入。聚合反应分以下阶段进行: 阶段(1) 15 分钟, 180°C, 大气压; 阶段(2) 15 分钟, 220°C, 100 mbar; 和阶段(3) 10 分钟, 280°C, 0.1-1.5mbar。产物聚碳酸酯用凝胶色谱法鉴定, 结合到产物聚碳酸酯中的间苯二酚百分数与实施例6一样测定。HPLC测定结果与含BPA/间苯二酚的摩尔百分比约为81/19所衍生的重复单元的聚碳酸酯是一致的。因此, 大约有94%的间苯二酚单体结合进入产物聚碳酸酯中。

比较例8

聚合反应同实施例7一样进行, 但用碳酸二苯酯(DPC)代替BMSC。每种试剂的用量是: 19.73 g的BPA, 2.38 g 的间苯二酚, 和25.00 g 的DPC。催化剂是TMAH (2.5×10^{-4} 摩尔/每摩尔BPA和间苯二酚的组合)和氢氧化钠(NaOH, 1.5×10^{-6} 摩尔/每摩尔BPA和间苯二酚的组合)。聚合反应分四阶段进行: 阶段(1) 15 分钟, 180°C, 大气压; 阶段(2) 60 分钟, 230°C, 170 mbar; 阶段(3) 30 分钟, 270°C, 20 mbar, 以及阶段(4) 30 分钟, 300°C, 0.5-1.5 mbar。产物聚碳酸酯与实施例6一样加以鉴定。HPLC测定结果与含BPA/间苯二酚的摩尔百分比约为87/13所衍生的重复单元的聚碳酸酯是一致的。因此, 大约有65%的间苯二酚单体结合进入产物聚碳酸酯中以及大约有35%的间苯二酚单体作为酚损失并从聚合混合物中蒸馏出过量的碳酸二苯酯。

实施例8

在一个如General Experimental Methods部分所述的一样钝化和配置的玻璃反应器中装入158.37 g的BPA, 19.10 g的间苯二酚, 和295.00 g的BMSC。催化剂由乙二胺四羧酸二钠镁盐(EDTAMgNa₂)和TBPA组成。加(173 μ l) EDTAMgNa₂的0.001摩尔的水溶液。加TBPA, 其量与 2.5×10^{-4} 摩尔TBPA/

每摩尔BPA和间苯二酚的组合相当。这些反应剂在下面这两个阶段中进行低聚；在阶段(1)中将反应剂加热并在220°C和在大气压的惰性气氛下搅拌30分钟。在接着的阶段(2)中温度保持在约220°C，同时反应器内的压力在20-30分钟内逐渐降低至约30 mbar，并得到低聚的聚碳酸酯在水杨酸甲酯中的溶液(水杨酸甲酯是作为该低聚反应的副产品生成的)。将该混合物在220°C和30 mbar下加热，直到除掉大约80%水杨酸甲酯副产品。结合到产物低聚聚碳酸酯中的间苯二酚共聚单体的百分比，如同实施例6一样进行测定。HPLC测定结果与含BPA/间苯二酚的摩尔百分比约为81/19所衍生的重复单元的聚碳酸酯是一致的。因此，大约有95%的间苯二酚单体结合进入产物低聚聚碳酸酯中。该产物低聚聚碳酸酯再用凝胶色谱法鉴定，并且结果显示，相对于聚苯乙烯分子量标准物，其重均分子量 M_w 约为8800道尔顿。

实施例9

将实施例8制备(但规模更大)的重均分子量 M_w 约为8800道尔顿的低聚聚碳酸酯磨成粉末并在WE 20mm双螺杆挤出机中挤出，该挤出机有三个加热段，分布的温度范围从约275°C 到约300°C。该挤出机配有二个真空排气口以除去水杨酸甲酯副产品。产物聚碳酸酯在挤出机模头表面的温度为约300°C。在挤出机中，低分子量低聚聚碳酸酯转变成高分子量聚碳酸酯的停留时间，大约为2分钟。用凝胶渗透色谱法鉴定产物聚碳酸酯，测得的重均分子量约为20,000道尔顿。

实施例10

将实施例9用挤出法制备的聚碳酸酯(聚碳酸酯挤出物)(35.0 g)置于如General Experimental Methods所述配置的经钝化的玻璃反应器中，并使其再经受如下的熔融聚合条件：阶段(1) 15分钟，260°C，大气压；阶段(2)15分钟，280°C，20-0 mbar；阶段(3) 30分钟，280°C，0.5 mbar。由凝胶渗透色谱法鉴定产物聚碳酸酯，测得的重均分子量约为26,400道尔顿。

实施例11

以相同的方式重复实施例10的方法，不同的是在反应中另外加入含催化剂组分(30 μ l EDTAMgNa₂(0.001 M))的金属离子。由凝胶渗透色谱法鉴定产

物聚碳酸酯,测得的重均分子量约为26,400道尔顿。

实施例12

将实施例8制备的低聚聚碳酸酯($M_w=8800$ 道尔顿, 35.0 g)置于如General Experimental Methods所述配置的经钝化的玻璃反应器中,并使其再经受如下的熔融聚合条件:阶段(1) 15 分钟, 260°C, 大气压; 阶段(2) 15 分钟, 280°C, 20-0 mbar; 和阶段(3) 30 分钟, 280°C, 0.5 mbar。由凝胶渗透色谱法鉴定产物聚碳酸酯,并测得的重均分子量约为20,800道尔顿。

表3 BPA-间苯二酚聚碳酸酯的制备

	共聚单体	% BPA: %共聚单体	DAC	DAC/ DHA ¹	M_w ²	结合的共聚 单体%
实施例 6	间苯二酚	80:20	BMSC	1.14	8400	90.3%
实施例 7	间苯二酚	80:20	BMSC	1.03	37200	94.0%
比较例 8	间苯二酚	80:20	DPC	1.08	36500	65.4%
实施例 8	间苯二酚	80:20	BMSC	1.03	8800	95.2%
实施例 9 ³	---	---	---	---	20000	---
实施例 10 ⁴	---	---	---	---	26400	---
实施例 11 ⁵	---	---	---	---	35900	---
实施例 12 ⁶	---	---	---	---	20800	---

¹碳酸二芳基酯(DAC)与当初加入的全部二羟基芳族化合物(DHA)之比。 ²相对于聚苯乙烯分子量标准物的以道尔顿表示的重均分子量。 ³原料是实施例8制备的低聚聚碳酸酯。 ⁴原料是实施例9制备的挤出的聚碳酸酯。 ⁵原料是实施例9制备的挤出的聚碳酸酯,其中再加催化剂。 ⁶原料是实施例8制备的同一种低聚聚碳酸酯。

实施例6-8和比较例8说明了本发明方法的主要优点。当本发明方法使用

BMSC, 即酯取代的碳酸二芳基酯时, 观察到了大量的共聚单体结合进入产物聚碳酸酯中(实施例6: 90.3%, 实施例7: 94%, 实施例8: 95.2%)。尽管间苯二酚是高挥发性的, 但在产物聚碳酸酯中还是结合了高含量的共聚单体。实施例6-8的结果与比较例8(CE-8)的结果有着明显的不同, 在比较例8中, 起初所加的大量的间苯二酚共聚单体在它将要反应和结合进入产物聚碳酸酯之前就与副产物酚一起曳出反应混合物。因此, 当用碳酸二苯酯(DPC)代替酯取代的碳酸二芳基酯如BMSC时, 起初所加的间苯二酚只有65.4%结合进入了产物聚碳酸酯中。

实施例13-18 和比较例9和10 聚碳酸酯的形成(BPA-氢醌)

采用以下的实验方法制备由BPA和氢醌(HQ)衍生的聚碳酸酯。该熔融聚合反应是在如General Experimental Methods配置的钝化的玻璃反应器中进行的。在该反应器中在室温下加入反应剂BMSC、BPA 和 HQ。然后排空反应器并用氮气冲洗三次。表4的摩尔比为在每摩尔合并的BPA和HQ中的BMSC摩尔数。例如, 对于用1.5 摩尔碳酸双甲基水杨基酯(BMSC)、1.3 摩尔双酚A (BPA)、和0.17摩尔氢醌(HQ)进行的聚合反应来说, BMSC摩尔/每摩尔合并的BPA和HQ的该摩尔比应是(1.5 摩尔 BMSC)/(1.3摩尔 BPA + 0.17摩尔 HQ), 或者1.02摩尔BMSC/每摩尔“合并的”BPA和HQ。在实施例13-18中, BMSC 与合并的BPA和HQ的摩尔比的范围, 即对于每摩尔合并的BPA与HQ来说为1.017-1.038摩尔BMSC。加到反应器中的反应剂的合并重量应足以产生约100至约200克的产物聚碳酸酯。加到反应器中的含碱金属离子的催化剂组分是0.005摩尔EDTAMgNa₂在水中的一种溶液, 其含量与浓度为每摩尔合并的BPA和HQ有 1×10^{-6} 摩尔EDTAMgNa₂相应。季磷化合物催化剂组分是以40重量%的TBPA水溶液加入, 其含量相应于浓度为每摩尔合并的BPA和HQ有 2.5×10^{-4} 摩尔TBPA。熔融聚合反应按以下几个阶段进行: 阶段(1)在约180到约220°C和大气压的氮中使反应物熔融并使其平衡, 阶段(2)抽真空, 并从反应混合物中蒸馏出水杨酸甲酸, 阶段(3)在高真空(小于1托)下在最终温度范围约280和300°C之间加热“结束”聚合反应。分子量以道尔顿值给出, 用凝胶色谱法(GPC)相对于聚碳酸酯分子量标准物来测定。由HQ衍生的重复单元大于约40%的组合物, 在用GPC测量分子量时, 在含产物聚碳酸酯和氯仿的分析样品中若不加六氟异丙醇就不能在氯仿中充分溶解。在产物聚碳酸酯中残留的

水杨酸甲酯用气相色谱法测定。在产物聚碳酸酯中结合的氢醌共聚单体的百分含量由¹H-NMR测定。

实施例13-18和比较例9和10的数据汇集在下表4中。这些数据揭示起初加到反应器中的BPA与氢醌的比率不能正确地在聚碳酸酯的成分中重现。通常，观察到的是在聚碳酸酯中结合有高含量的有相当挥发性的HQ。制得的聚碳酸酯成分的全部重复单元中有约10摩尔%至约50摩尔%是从HQ衍生的。在重复单元由HQ衍生的含BPA和HQ的聚碳酸酯成分中发现，在全部重复单元中有约大于50摩尔%是结晶的。这些数据进一步表明，在产物聚碳酸酯中只有少量的残留水杨酸甲酯存在。比较例9和10的聚碳酸酯是由与实例例13-18所用的常用方法相同的方法制备的，除了用了碳酸二苯酯(DPC)代替BMSC之外。

表4 BPA-氢醌聚碳酸酯的制备

	%BPA %HQ ¹	DAC/ DHA ²	M _w ³	M _n ³	Mw/ M _n	T _g °C	% EC ⁴	MS ⁵ (ppm)	结合的共聚 单体%
实施例 13	90:10	1.017	38000	15900	2.39	149	97	19	92%
实施例 14	80:20	1.028	29300	11800	2.48	144	>99	nd ⁶	95%
实施例 15	80:20	1.030	23900	1020	2.34	142	>99	nd	95%
实施例 16	80:20	1.033	21100	9300	2.27	139	nd	nd	100%
实施例 17	60:40	1.035	19800	9000	2.20	133	>99	15	94%
实施例 18	50:50	1.038	20900	6900	3.03	136	nd	nd	nd
比较例 9	80:20	1.100	15200	7200	2.11	nd	87	15 ⁷	100%
比较例 10	80:20	1.030	20200	10100	2.00	nd	42	20 ⁷	100%

¹起初加到反应器中的BPA与氢醌的百分比。²碳酸二芳基酯(DAC)与起初加入的全部二羟基芳族化合物(DHA)的摩尔比。³以道尔顿表示的重均和数均分子量是相对于聚苯乙烯分子量标准物。⁴“%EC”表示不是羟基封端的产物聚碳酸酯链端的百分数。⁵“MS (ppm)”表示以每百万份中的份数(ppm)给出的在

产物聚碳酸酯中残留水杨酸甲酯(MS)副产物的存在量。⁶“nd”表示所给出的值不是为所指出的聚碳酸酯测定的。⁷对于用碳酸二苯酯代替BMSC所制备的比较例9和10(CE-9和CE-10)而言,表头中所示的“MS (ppm)”是表示在产物聚碳酸酯中以ppm给出的残留酚副产物的存在量。.

实施例19-26 聚碳酸酯三元共聚物(间苯二酚、氢醌、4,4'-联苯酚、甲基氢醌、BPA)

含有至少三种选自间苯二酚、氢醌、4,4'-联苯酚、甲基氢醌、双酚A的二羟基芳族化合物作为重复单元的聚碳酸酯三元共聚物,是用与实施例13-18中描述的常用方法相同的方法制备的。所制的组合物和相关的物理数据汇集于下表5中。

表5 聚碳酸酯三元共聚物的制备

实施例	Mole % R ¹	Mole % HQ	Mole % BiP ²	Mole % MHQ ³	Mole % BPA	M _w , M _n ⁴	Tg, Tm (°C)
实施例 19	20	20	0	60	0	nd ⁵	93, 244
实施例 20	20	40	0	40	0	nd	97, 265
实施例 21	0	33	0	33	34	25200, 11200	125, 无 Tm ⁶
实施例 22	0	60	0	10	30	nd	131, 320
实施例 23	0	0	33	33	34	34500, 15900	141, 无 Tm
实施例 24	0	0	20	60	20	25200, 11500	117, 无 Tm
实施例 25	10	50	0	0	40	18400, 7300	125, 290
实施例 26	20	40	0	0	40	21300, 9100	121, 无 Tm

¹“R”指间苯二酚。²“BiP”指4,4'-联苯酚。³“MHQ”指甲基氢醌。⁴M_w和M_n分别指产物三元共聚物的重均分子量和数均分子量,其值相对于聚苯乙烯分子量标准物以道尔顿表示。⁵“nd”指所给出的值不是为所指出的聚碳酸酯三元共聚物测定的。⁶用“无Tm”这词是表示聚碳酸酯三元共聚物是无定型的并且在此不具有熔融温度(Tm)。

该三元共聚物的这些数据说明了本发明在制备含有从至少三种不同二羟基芳族化合物衍生的重复单元的聚碳酸酯中的一般应用。该数据揭示了本发明方法可用来制备结晶的(实施例19、20、22、和25)和无定型的(实施例21、23、和26)聚碳酸酯三元共聚物。该聚碳酸酯三元共聚物封端程度高和弗利斯产物含量非常低。

以上具体参考优选的实施方式对本发明已作了详述, 虽然如此, 但本领域技术人员将会理解在本发明的构思和范围内可以对发明进行改变和修饰。