

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 77/448 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480029582.0

[45] 授权公告日 2008 年 6 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100393779C

[22] 申请日 2004.7.26

[21] 申请号 200480029582.0

[30] 优先权

[32] 2003. 8. 8 [33] US [31] 10/638,622

[86] 国际申请 PCT/US2004/024032 2004.7.26

[87] 国际公布 WO2005/016997 英 2005.2.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.10

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 J·M·西尔瓦 D·M·达达里斯

G·C·达维斯

[56] 参考文献

US5530083A 1996.6.25

CN1133310A 1996.10.16

CN1451022A 2003.10.22

审查员 李开杨

[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 李连涛

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

高透明度的共聚有机基硅氧烷碳酸酯的制备方法

[57] 摘要

制备共聚有机基硅氧烷碳酸酯的方法，该方法包括首先在作为唯一的催化物质的叔胺的存在下制备低聚芳族聚碳酸酯，例如低聚双酚 A 聚碳酸酯；让该低聚碳酸酯混合物与聚有机基硅氧烷双(芳基)氯甲酸酯，例如羟基终端的丁子香酚聚二甲基硅氧烷的双氯甲酸酯接触；再连续或分段引入光气和/或链终止剂。该方法的特征是二羟基芳族化合物在开始的仅一个加料中存在。产品具有优异的物理性能，包括透明性。

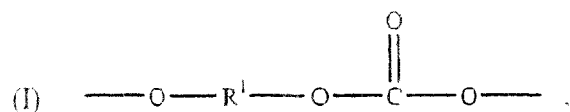
1. 制备共聚有机基硅氧烷碳酸酯的方法，该方法包括：

在作为唯一的催化物质的至少一种三烷基胺和任选的作为链终止剂的至少一种单羟基芳族化合物或其氯甲酸酯的存在下，让至少一种二羟基芳族化合物与光气在 pH9 - 12 的碱性混合水-有机液体中接触，光气与二羟基芳族化合物的摩尔比是 0.3-0.85:1，从而生成低聚芳族聚碳酸酯混合物；

将所述混合物与主要由至少一种聚有机基硅氧烷双(芳基)氯甲酸酯组成的试剂在 10.5 - 13.5 的 pH 下合并，任选另外引入(1)光气和(2)作为链终止剂的至少一种单羟基芳族化合物或其氯甲酸酯的至少一种，从而形成共聚有机基硅氧烷碳酸酯低聚物混合物；和

将光气和任选的链终止剂加入到所述含共聚有机基硅氧烷碳酸酯的混合物中，从而提供所需分子量的共聚有机基硅氧烷碳酸酯。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中低聚芳族聚碳酸酯包括下式的结构单元：



其中 R^1 是二价芳族基团。

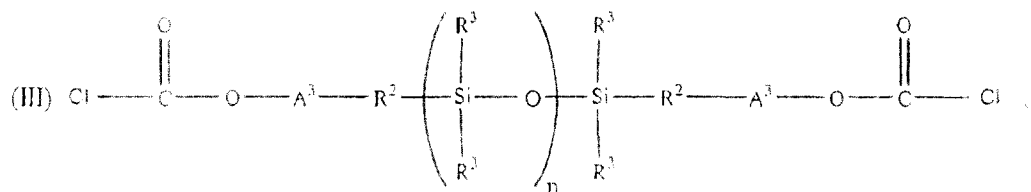
3. 根据权利要求 2 的方法，其中 R^1 为以下化学式：



其中 A^1 和 A^2 的每一个是单环二价芳族基团和 Y 是单键或其中一个或两个原子将 A^1 与 A^2 分开的桥基。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中低聚芳族聚碳酸酯是双酚 A 聚碳酸酯。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中聚有机基硅氧烷双(芳基)氯甲酸酯具有以下化学式：



其中:

A^3 是未取代或取代二价芳族基团,

R^2 是 C_{2-8} 二价脂族基团,

各 R^3 独立地是 C_{1-13} 有机基团, 和

n 是 1-1,000。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中 A^3 是具有在氧原子的邻位的甲氧基的 2-甲氧基-1,4-亚苯基, R^2 是三亚甲基, 各 R^3 是甲基, 以及 n 具有 10-100 的平均值。

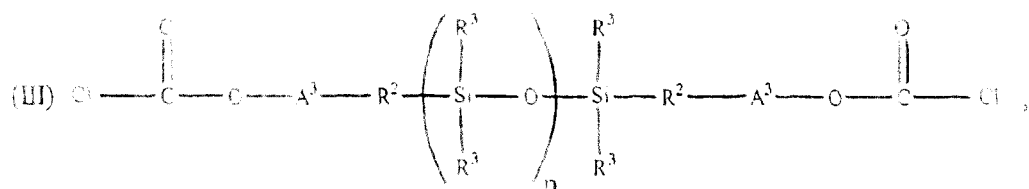
7. 根据权利要求 6 的方法, 其中在聚有机基硅氧烷双(芳基)氯甲酸酯中的氯甲酸酯端基的比例是至少 90%, 按基于全部端基的百分率计。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中羟基与氯甲酸酯基团的比率是至少 4:1。

9. 制备共聚有机基硅氧烷碳酸酯的方法, 该方法包括:

在作为唯一的催化物质的三乙胺和任选的作为链终止剂的苯酚、对枯基苯酚及其氯甲酸酯的至少一种的存在下, 让双酚 A 与光气在 pH9-12 的碱性含水二氯甲烷混合液体中接触, 光气与双酚 A 的摩尔比是 0.30-0.85:1, 从而生成低聚芳族聚碳酸酯混合物;

将所述混合物与主要由至少一种下式的聚有机基硅氧烷双(芳基)氯甲酸酯组成的试剂,



其中 A^3 是具有在氧原子的邻位的甲氧基的 2-甲氧基-1,4-亚苯基, R^2 是三亚甲基, 各 R^3 是甲基, 以及 n 具有 5-60 的平均值,

以及低聚双酚 A 聚碳酸酯在含水二氯甲烷混合液体中在作为唯一

催化物质的三乙胺的存在下在 10.5 - 13.5 的 pH 下合并, 任选另外引入光气和作为链终止剂的苯酚、对枯基苯酚或其氯甲酸酯的至少一种, 羟基与氯甲酸酯基的比率是 10:1 到 3,000:1, 所述聚有机基硅氧烷双(芳基)氯甲酸酯的比例应获得含有 0.1 - 30.0wt% 有机基硅氧烷单元的产物, 从而形成共聚有机基硅氧烷碳酸酯低聚物混合物; 和

将光气和任选的链终止剂加入到所述含共聚有机基硅氧烷碳酸酯的混合物中, 从而提供所需分子量的共聚有机基硅氧烷碳酸酯。

10. 制备共聚有机基硅氧烷碳酸酯的方法, 该方法包括:

在作为唯一的催化物质的至少一种三烷基胺和任选的作为链终止剂的至少一种单羟基芳族化合物或其氯甲酸酯的存在下, 让至少一种二羟基芳族化合物与光气在 pH9 - 12 的碱性混合水-有机液体中接触, 光气与二羟基芳族化合物的摩尔比是 0.3-0.85:1, 二羟基芳族化合物的量是所使用的总量的至少 90wt%, 从而生成低聚芳族聚碳酸酯混合物;

将所述混合物与主要由至少一种聚有机基硅氧烷双(芳基)氯甲酸酯组成的试剂在 10.5 - 13.5 的 pH 下合并, 任选另外引入(1)光气和(2)作为链终止剂的至少一种单羟基芳族化合物或其氯甲酸酯的至少一种, 从而形成共聚有机基硅氧烷碳酸酯低聚物混合物;

在所述初始引入之后的一个和一个以上的时间点, 引入所述二羟基芳族化合物的剩余部分, 至多 10wt%; 和

将光气和任选的链终止剂加入到所述含共聚有机基硅氧烷碳酸酯的混合物中, 从而提供所需分子量的共聚有机基硅氧烷碳酸酯。

高透明度的共聚有机基硅氧烷碳酸酯的制备方法

发明背景

本发明涉及共聚有机基硅氧烷碳酸酯(copolyorganosiloxanecarbonate)的制备方法,更具体地涉及提供了高光学透明度,即透明性的产品的它们的制备方法。

共聚有机基硅氧烷碳酸酯(还称为硅氧烷-聚碳酸酯共聚物,为了简便起见,下文常常称为“硅氧烷-PC”)具有相当重要的意义,因为它们能够结合聚碳酸酯的有利性能(包括延性、高抗冲击性和透明性)与聚有机基硅氧烷的有利性能。尤其,嵌段硅氧烷-PC以良好的阻燃性、脱模性能和低温延性为特征。

属于已知的制备硅氧烷-PC的方法之列的是其中碳酰卤,最通常光气与一种或多种二羟基芳族化合物,通常2,2-双(4-羟苯基)丙烷(即双酚A)和一种或多种双(羟基芳基)聚有机基硅氧烷进行反应。另外,一种或两种试剂可以是相应的双氯甲酸酯。常常使用的双(羟基芳基)聚有机基硅氧烷可以通过丁子香酚(2-甲氧基-4-烯丙基苯酚)与双(氢终端的)聚二甲基硅氧烷的铂催化的氢化硅烷化来制备。

虽然此类硅氧烷-PC常常具有优异的性能,但常常难以通过提供高度透明产品的方法来制备它们。透明性的缺乏以硅氧烷-PC的模塑板材的高浊度百分率为证据,并且常常以其溶液的类似高浊度为证据。一般,这类工业有价值的聚合物的浊度百分率应该不高于大约3%(对于3.18mm(0.125in)厚的模塑板材)。

已经开发了各种方法来制备具有低浊度的硅氧烷-PC。例如,US专利5,530,083公开了多步方法,其中低聚碳酸酯通过在相转移催化剂的存在下将双酚光气化以生成氯甲酸酯终端的低聚物,然后在没有光气的情况下将双(羟基芳基)聚有机基硅氧烷与该氯甲酸酯缩合,最后除去过量氯甲酸酯(通常通过添加催化剂胺)来制备。

另一种方法(公开在待审查、共同拥有的申请序号10/223,037中)包括首先让羟基终端的聚碳酸酯低聚物与硅氧烷双氯甲酸酯在界面反应条件下接触以提供含硅氧烷的聚碳酸酯中间产物,接着让所得中间产物在界面反应条件下与至少一种双酚和光气接触的步骤。虽然该方

法比在上述 US 专利 5,530,083 中公开的方法更简单，因为它不需要相转移催化剂，所以它需要两种固体双酚的加料，一种用于制备羟基终端的聚碳酸酯低聚物，而另一种用于最终步骤，因此比希望的周期时间更长。

理想的是，通过使用易回收的催化剂，例如普通三烷基胺，而非单独或与三烷基胺结合的相转移催化剂，生产低浊度硅氧烷-PC。还理想的是用固体反应剂添加不超过一次并且当需要时适于连续光气化，因此避免了处理复杂化和延长的周期时间的方法来生产它们。

发明内容

本发明提供了相对简单，仅需要易回收的催化剂材料并且需要最少的复杂处理步骤的硅氧烷-PC 制备方法。

本发明的一个主要实施方案是制备共聚有机基硅氧烷碳酸酯的方法，该方法包括：

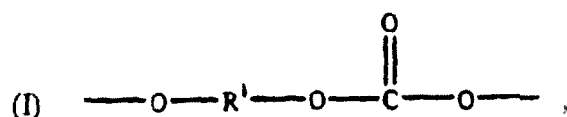
在作为唯一的催化物质的至少一种三烷基胺和任选的作为链终止剂的至少一种单羟基芳族化合物或其氯甲酸酯的存在下，让至少一种二羟基芳族化合物与光气在 pH 大约 9-12 的碱性混合水-有机液体中接触，光气与二羟基芳族化合物的摩尔比是大约 0.1-0.9:1，从而生成低聚芳族聚碳酸酯混合物；

将所述混合物与主要由至少一种聚有机基硅氧烷双(芳基)氯甲酸酯组成的试剂在大约 10.5-13.5 的 pH 下合并，任选另外引入(1)光气和(2)作为链终止剂的至少一种单羟基芳族化合物或其氯甲酸酯的至少一种，从而形成共聚有机基硅氧烷碳酸酯低聚物混合物；和

将光气和任选的链终止剂加入到所述含共聚有机基硅氧烷碳酸酯的混合物中，从而提供所需分子量的共聚有机基硅氧烷碳酸酯。

详述；优选实施方式

在本发明的方法中使用的试剂之一是低聚芳族聚碳酸酯。在所述低聚碳酸酯中的结构单元可以全部具有相同结构或可以具有不同结构；即，低聚碳酸酯是共聚碳酸酯。所述结构单元一般具有以下化学式：



其中 R^1 是二价芳族基团，它可以是芳族烃或取代芳族烃基，示例性取代基是烷基、环烷基、链烯基（例如可交联-可接枝的结构部分例如烯丙基），卤代（尤其氟，氯和/或溴），硝基和烷氧基。

优选的 R^1 值具有以下化学式：



其中 A^1 和 A^2 的每一个是单环二价芳族基团和 Y 是单键或桥基，其中一个或两个原子将 A^1 与 A^2 分开。在化学式 II 中的自由价键通常是在 A^1 和 A^2 的相对于 Y 的间位或对位。

在化学式 II 中， A^1 和 A^2 值可以是未取代的亚苯基或它们的取代衍生物，其中取代基如对于 R 所定义。未取代亚苯基是优选的。 A^1 和 A^2 优选均是对亚苯基，虽然二者可以是邻亚苯基或间亚苯基，或一个是邻或间亚苯基，而另一个是对亚苯基。

桥基 Y 是其中一个或两个原子，优选一个原子将 A^1 与 A^2 分开的基团。它最通常是烃基，尤其饱和 C_{1-12} 脂族或脂环族基团，例如亚甲基，环己基亚甲基，[2.2.1]双环庚基亚甲基，亚乙基，亚乙基，2,2-亚丙基，1,1-(2,2-二甲基亚丙基)，亚环己基，亚环十五烷基，亚环十二烷基或 2,2-亚金刚烷基，尤其亚烷基。包括芳基取代的基团，还包括不饱和基团和含有除了碳和氢以外的基团；例如氧基。取代基例如先前列举的那些可以存在于 Y 基团的脂族、脂环族和芳族部分上。

含有其中 Y 是桥基的化学式 II 的基团的化合物被分类为双酚。US 专利 4,737,573 列举了用于本发明的示例性双酚和其它二羟基芳族化合物，该专利的公开内容并入这里供参考。为了简短起见，下文常常使用术语“双酚”，但应该理解的是，视需要，其它二羟基芳族化合物可以代替全部或一部分的双酚。双酚 A（其中 Y 是亚异丙基， A^1 和 A^2 各自是对亚苯基）常常是特别优选的，鉴于易获得性和特别适于本发明的目的。

可用于本发明的低聚碳酸酯可以通过任何已知的聚碳酸酯制备方法来制备。包括界面、酯交换和再分配方法。一种常常优选的方法包括在作为唯一的催化物质的至少一种三烷基胺和任选的作为链终止剂的至少一种单羟基芳族化合物或其氯甲酸酯的存在下，让至少一种二羟基芳族化合物与光气在 pH 大约 9-11 的碱性混合水-有机液体中接触，光气与二羟基芳族化合物的摩尔比是大约 0.1-0.9:1，优选大约 0.3

- 0.85:1, 最优选大约 0.5 - 0.8:1. 该方法在本发明的一个可供选择的实施方案中是第一步。

可以在低聚物制备中使用的示例性有机液体是脂族烃类例如正己烷和正庚烷; 氯化脂族烃类, 例如二氯甲烷, 氯仿, 四氯化碳, 二氯乙烷, 三氯乙烷, 四氯乙烷, 二氯丙烷和 1,2-二氯乙烯; 芳族烃类, 例如苯, 甲苯和二甲苯; 取代芳族烃类例如氯苯, 邻二氯苯, 氯甲苯类, 硝基苯, 和乙酰苯; 和二硫化碳。氯化脂族烃类, 尤其二氯甲烷是优选的。

该催化剂是叔胺, 通常三烷基胺, 例如三乙胺或高度亲核杂环胺, 例如 4-二甲氨基吗啉。三乙胺是优选的。还可以使用叔胺混合物。

低聚物形成反应通常在大约 15 - 50°C 的温度下进行。反应混合物的水相的 pH 通过引入适合的碱, 最通常碱金属氢氧化物和优选氢氧化钠而保持在大约 9 - 12。

单羟基芳族化合物或其氯甲酸酯可以作为链终止剂存在于低聚物制备方法中。示例性链终止剂是苯酚、对枯基苯酚和它们的氯甲酸酯。

关于低聚物制备, 光气与苯酚的摩尔比适宜保持在大约 0.1-0.9:1 的范围内。为了制备透明产物, 大约 0.3-0.85:1, 优选大约 0.5-0.8:1 的摩尔比是适合的。反应混合物的水相的 pH 保持在大约 9 - 11 的范围内。叔胺比例通常是基于双酚的大约 0.05-2.0mol%。低聚物浓度是基于低聚物加溶剂的大约 5 - 30wt%。如果存在的话, 链终止剂可以是基于双酚的至多大约 10mol% 的量。然而, 如下文所述, 设想了在该方法的各个阶段引入链终止剂, 并且如果有的话, 用于低聚物制备的量可以明显低于从头到尾使用的总量。

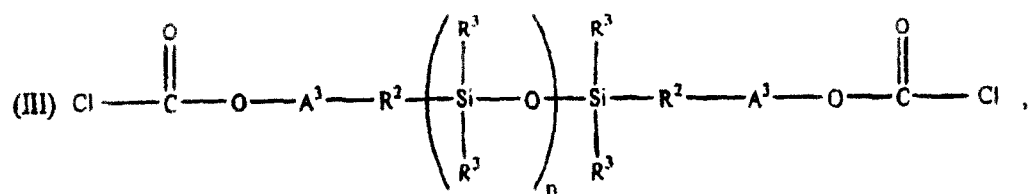
根据本发明使用的低聚碳酸酯的分子量(相对于聚苯乙烯的重均, 通过凝胶渗透色谱法测定, 在本文的任何时候任何背景下使用的)不是关键的。然而, 它们当然低于工业聚碳酸酯的相应分子量。在很大程度上, 示例性分子量可以是大约 1,000 - 8,000。

本发明的方法的一个重要特征是采用仅一种双酚加料获得低浊度产品的能力, 该双酚在大多数情况下为固态, 因此难以连续或半连续计量加入到反应混合物中。因此, 在本发明的优选实施方案中, 在该方法中所使用的全部双酚由低聚碳酸酯提供。其它试剂可以在该方法的各个阶段供应, 但双酚衍生的试剂在开始全部存在。

在本发明的一个可供选择的实施方案中，全部双酚的小部分，通常总量的至多大约 10wt% 可以在其初始引入之后的一个或一个以上的时间点引入。这种引入的一个或多个时间点可以从初始引入双酚 A 之后的即时到硅氧烷-BCF(如下文所定义)引入之后的任何时候。后来引入双酚的主要目的常常是适应各种工艺料流，尤其在连续反应方案中。

低聚碳酸酯然后与主要由至少一种聚有机基硅氧烷双(芳基)氯甲酸酯(下文为了简便起见，有时称为“硅氧烷-BCF”)合并。硅氧烷-BCF 可以是先前合成的批料的全部或一部分，或者可以视需要及时制备。尤其在后一种情况下，不需要分离或储存，可以以其制备的形式使用。

典型硅氧烷-BCF 具有以下化学式：



其中：

A^3 是未取代或取代二价芳族基团，

R^2 是 C_{2-8} 二价脂族基团，

各 R^3 独立地是 C_{1-13} 有机基团，和

n 是 1 - 1,000。

示例性 A^3 基团是 1,4-亚苯基，1,3-亚苯基，2-甲基-1,4-亚苯基和 2-甲氧基-1,4-亚苯基，2-甲氧基-1,4-亚苯基由于丁子香酚容易获得而常常是优选的，因此是用于制备硅氧烷-BCF 的优选反应剂。因为相同的原因， R^2 常常优选是 1,3-亚丙基，但其它示例性基团是亚乙基，1,2-亚丙基和 1,4-亚丁基。

R^3 基团可以是脂族或芳族的，并且可以含有取代基，通常是卤素和尤其氟。示例性 R^3 基团是甲基、苯基和 3,3,3-三氟丙基；甲基通常是优选的。

如前所述，通常优选的硅氧烷-BCF 可以通过丁子香酚用氢终端的聚二甲基硅氧烷的铂催化的氢化硅烷化，随后光气化来制备；光气

化步骤可以有效地在管式反应器中进行。该硅氧烷-BCF 在下文时常被称为“EuBCF”。 A^3 这里是具有在氧原子的邻位的甲氧基的 2-甲氧基-1,4-亚苯基， R^2 是三亚甲基，各 R^3 是甲基和 n 最通常具有大约 10 - 100，优选大约 25 - 75 和最优选大约 30 - 60 的平均值。最通常，氯甲酸酯端基在硅氧烷-BCF 中的比例（作为总端基的百分率）是至少大约 90%。

低聚碳酸酯与硅氧烷-BCF 的结合物一般通过将硅氧烷-BCF（通常是在有机液体诸如先前确定的那些中的溶液）加入到含有粗反应混合物或纯化产物形式的低聚碳酸酯的水-有机混合物中，同时保持水相的 pH 在大约 10.5-13.5 的范围内（视需要，这可以通过添加碱水来保持）来获得。

硅氧烷-BCF 相对于低聚碳酸酯的比例可以大幅度变化。在最广的意义上，低聚物羟基与双氯甲酸酯的当量比，即羟基与氯甲酸酯基的比率高于 1:1。它优选是至少大约 4:1，更优选至少大约 10:1。它通常可以高达大约 3,000:1。为了获得透明产品，通常适当的是保持有机基硅氧烷单元的比例在大约 0.1-30.0wt% 的范围内和 n 的值在大约 5-60 的范围内。

在添加硅氧烷-BCF 的过程中继续反应混合物的光气化和/或添加链终止剂是在本发明的范围内。可供选择的实施方案包括间断光气化，初始阶段是在低聚芳族聚碳酸酯的制备过程中，而后续阶段是在添加一些或全部的硅氧烷-BCF 之后开始，在引入全部硅氧烷-BCF 之后具有任选的延迟，当使用时，所述延迟优选是在大约 1 - 5 分钟的范围内。类似地，链终止剂可以在低聚芳族聚碳酸酯制备之前或期间全部或部分添加，或者在这种制备和后来的步骤之间分开。因此，这两种试剂的添加在低聚碳酸酯和硅氧烷-PC 低聚物制备整个步骤中可以是连续的或者按计划的时间表进行。

在最终步骤中，引入光气和任选的链终止剂以提供所需分子量的产物。该步骤最通常在大约 9.5-11.5，优选大约 10-11 的 pH 下进行。在该步骤中可以获得任何期望的分子量，其中大约 20,000-100,000 的重均分子量是典型的。

用本发明的方法制备的硅氧烷-PC 可以通过普通方式来分离；例如通过抗溶剂沉淀，随后真空干燥。这样获得的产物可以模制成具有

高透明度和其它优异性能的制品。

本发明的方法可以提供硅氧烷-PC，这能够模制成如由模塑板材的低浊度所证明的高透明度的制品。溶液浊度测量在评价模塑制品的透明度中也具有一些意义。在很大程度上，然而，溶液和板材浊度仅仅对应于低溶液浊度伴随低板材浊度的程度。高溶液浊度可能不是板材浊度也高的指示。因此，低于大约 50% 或在某些情况下甚至更高的任何溶液浊度可以伴有适合的低板材浊度。一般，低于大约 4% 和尤其低于大约 2% 的板材浊度值对于本发明的目的来说是优异的。

虽然本发明的硅氧烷-PC 按其本质来说是嵌段共聚物，其中有机基硅氧烷嵌段与碳酸酯嵌段交替，但据信从透明度的观点来看，有机基硅氧烷嵌段的分布尽可能无规是重要的。本发明是有利的，因为它似乎提供了具有很大无规度的硅氧烷-PC。

用以下实施例来说明本发明。所有份和百分率按重量计。分子量是重均分子量，通过以聚苯乙烯为基准的凝胶渗透色谱法来测定。浊度测量采用 BYK Gardner Haze-Gard Plus 仪器。板材浊度测量用 ASTM 3.18mm(1/8in)板材进行；溶液浊度用在厚度 1cm 和宽度足以完全覆盖仪器的 25mm（直径）圆形浅口的溶液池中含有的样品测定，所述样品含有溶于二氯甲烷中的 15wt% 硅氧烷-PC。

在实施例中使用的 EuBCF 溶液的批料通过用丁子香酚封端的聚二甲基硅氧烷在 CH_2Cl_2 中的 20% 溶液、NaOH 水溶液和 COCl_2 进给管式反应器来制备。分析显示它们是几乎 100% 双氯甲酸酯，没有可检测到的碳酸酯。

实施例 1-3

反应容器是装有两个相同的六叶叶轮、再循环管路、回流冷凝器、光气进口管、引入氢氧化钠水溶液的进口管和 pH 探头的 2L 玻璃反应器。pH 探头连接于反馈机构，该机构控制随反应混合物 pH 变化而添加的氢氧化钠溶液 的量。

在反应器中添加 630ml 的二氯甲烷，525ml 的去离子水，140g 的双酚 A，1.55ml 的三乙胺和不同量的 50% 氢氧化钠水溶液。以 0.049mol/min/mol 双酚 A 的速率添加光气，达到 1.0 的光气与双酚 A 的摩尔比（下文“光气比”），再以 0.033mol/min/mol 双酚 A 的速率

添加光气使光气比从 1.0 增加到 1.1, 再以 0.0165mol/min/mol 双酚 A 的速率添加光气使光气比从 1.1 增加到 1.2 的最终光气比。在光气化期间, 发生了放热, 使温度升高到回流。

在光气添加的第一次递增中, 以 2:1 的相对于光气添加的固定摩尔比添加氢氧化钠溶液, 获得大约 11.5 的 pH。然后, 通过引入氢氧化钠溶液将 pH 调至 12.12, 并在不同时期添加不同量的 EuBCF (具有平均 48 个硅氧烷单元) (作为在二氯甲烷中的 22.64% 固体溶液), 同时保持 pH 在 12.0-12.1。

在 EuBCF 添加结束后三分钟时, 对有机相取样, 氯甲酸酯测试呈阴性。然后, 将 7.16g 的对枯基苯酚 (基于双酚 A 的 5.5mol%) 加入到反应器中。引入另外部分的光气, 并保持 pH 在 10.5。

在光气化完成后, 将 pH 保持在 10.5 达 1 分钟, 然后从反应器中排出产物。丢弃水相, 有机相用 1N 盐酸水溶液洗涤 2 次, 再用去离子水洗涤 3 次。然后通过去离子水中沉淀来分离产物。

实施例 4-5

工序与实施例 1-3 相似, 但有以下不同之处。在初始加料中不存在氢氧化钠水溶液; 相反, 它视需要在第一次光气化操作中添加以保持 pH 在 10.5。在第一次光气加料结束时的光气比在实施例 4 中是 0.75, 在实施例 5 中是 0.85。

实施例 6

在 30L 反应器中重复实施例 4 的工序, 使用 2,280g 的双酚 A 和按比例的其他试剂, 其中 EuBCF 在液面下输送。

实施例 7-8

重复实施例 4-5 的工序, 只是对枯基苯酚存在于初始加料中。

实施例 9-10

重复实施例 4 和 1 的工序, 只是有以下不同之处。在整个工艺期间光气化是连续的。链终止剂是氯甲酸苯酯, 其存在于初始加料中。给出了两个低聚物光气比值, 一个是在 EuBCF 添加的开始, 另一个

是在 EuBCF 添加的结束时。

表 I 给出了与 5 个对照物比较的实施例 1-10 的反应参数和结果。对照物 1-4 使用在序号 No. 10/223,037 中公开的方法制备，采用两份相等的双酚 A 加料。对于这些对照物，低聚物光气比是在第一次加料中添加的光气的摩尔数/每摩尔的第一加料中的 BPA。对照物 5 是实验室制备的双酚 A 聚碳酸酯。

表 I

实施例	初始 NaOH, g	光气, 第一加料, g	光气, 第二加料, g	EuBCF 添加时间, sec	低聚物 光气比	低聚物 MW	产物 MW	硅氧烷, %	溶液浊度, %	板材浊度, %
1	59.33	20	52.88	122	0.33	5,900	37,380	55	77.8	-
2	46.60	25	47.88	122	0.41	3,150	34,950	52	54.0	-
3	0	33	39.88	117	0.54	2,150	35,580	59	7.93	-
4	0	45.55	27.30	120	0.75	2,970	35,510	49	4.23	-
5	0	51.62	21.20	120	0.85	6,160	38,350	42	99	-
6	0	841	345	120	0.75	2,730	37,390	27	99	3.35
7	0	45.55	27.30	120	0.75	2,290	36,920	59	4.31	-
8	0	51.62	21.20	120	0.85	3,190	39,220	53	22.0	-
9	0	72.85	-	206	0.33-0.50	-	36,550	23	11.5	-
10	59.33	72.88	-	206	0.33-0.50	-	42,370	12	16.0	-
对照物 1	-	22.76	50.09	110	0.75	2,790	34,420	32	-	-
对照物 2	-	22.76	50.09	122	0.75	2,930	35,400	27	2.14	-
对照物 3	-	371	815	187	0.75	3,140	33,110	81	1.70	1.70
对照物 4	-	25.80	47.05	124	0.85	2,560	36,300	56	3.96	-
对照物 5	-	-	-	-	-	-	35,100	-	1.58	-

实施例 1-10 证明了本发明的方法用于制备硅氧烷-PC 的有效性。实施例 6 与对照物 3 的对比显示，所述方法提供了具有充分低的板材浊度的产品。从溶液浊度与板材的浊度的比较（尤其参考实施例 6）可以看出，即使具有高溶液浊度的产品也能够具有充分低的板材浊度。与对照物 5 比较显示，本发明的产品比得上以其透明性著称的双酚 A 聚碳酸酯。

实施例 11

在实施例 6 的反应器中加入 2280g 的双酚 A，10.25L 的二氯甲烷，8.5L 的去离子水，116.6g 对枯基苯酚和 25.3mL 的三乙胺。通过添加 10mL 的 50% 氢氧化钠水溶液将 pH 调至 10.5。光气在整个反应中以大约 26g/min 的速率添加，没有间断。加入另外的氢氧化钠溶液以保持 pH 在 10.5，直到光气比是 0.28 为止，在此时，引入另外的氢氧化钠溶液，直到达到 0.53 的光气比，11.9 的 pH 为止。

在反应混合物的表面下经 205 分钟添加 EuBCF（具有平均 41 个硅氧烷单元）在二氯甲烷中的 20% 溶液，同时保持 pH 在 11.9-12.2。继续光气化，不再添加碱，直到光气比达到 0.87，此后，视需要添加碱以保持 pH 在 10.5。当已达到 1.2 的光气比时，关掉光气。

用 1N 盐酸水溶液将有机相洗涤 2 次，再用去离子水洗涤 3 次。一部分的硅氧烷-PC 溶液沉淀到热去离子水中，在真空烘箱中干燥过夜。溶液浊度是 1.49%，硅氧烷水平是 4.52%。剩余部分的溶液沉淀到甲醇中，在 105℃ 和真空下干燥 16 小时，再模制成板材，该板材具有 1.7% 的板材浊度。

实施例 12

重复实施例 11 的工序，只是有以下不同。以大约 22-12g/min 的速率添加光气；初始速率是 22g/min，但速率在光气化过程中稳定下降到 12.4g/min 的最终值。在 0.40 的光气比下，pH 升高到 12。在 0.51 的光气比下，pH 计指示 11.6，经 244 秒将 EuBCF 加入到反应器的顶空中；在 EuBCF 添加过程中 pH 保持在 11.6-12.0。到 EuBCF 添加结束时，光气比是 0.58。继续添加碱，以保持 pH 在 12 达 2 分钟。在此时，光气比是 0.616，pH 下降到 10.5。不添加另外的碱，直到光气

比达到 0.913 为止；从此时起，视需要添加碱以保持 10.5 的 pH。当光气比达到 1.2 时，关掉光气。在如实施例 11 那样后处理之后，获得了具有 6.34% 的硅氧烷水平、1.00% 的溶液浊度和 1.83% 的板材浊度的硅氧烷-PC。

实施例 13 - 15

以工业规模在管式反应器中制备作为 20% 二氯甲烷溶液的 EuBCF（具有平均 41 个硅氧烷单元），视需要输送到装有冷凝器、用于 pH 测量的再循环管路和引入光气、氢氧化钠溶液和 EuBCF 的装置的 1135L 搅拌反应器中。

在反应器中加入 90.7kg 的双酚 A，提供所列举的固体百分率（即，产品在二氯甲烷溶液中的百分率）的按比例的二氯甲烷和水以及与实施例 1-12 中的那些相似的相对于双酚 A 的比例的对枯基苯酚和三乙胺。刚好在光气化之前，在反应器中加入 2.72kg 的 50% 氢氧化钠水溶液。然后，以 68 - 136kg/hr 的速率添加光气，再添加 50% 氢氧化钠水溶液以保持 pH 在 10.0。光气以基本恒定的速率添加，直到添加了 47.2kg 为止。在 0.5 的光气比下，pH 增加到 10.8-11.2 的值。该 pH 保持到 0.8 的光气比，此后在光气化的持续时间，pH 返回到 10.0。

当已经达到大约 0.6 的光气比时，起动并运行该管式反应器，直到引入了所需量的 EuBCF 为止。然后，停止管式反应器。继续光气化，直到达到所需光气比为止，此后，产品如实施例 11 所述那样后处理。

表 II 给出了实施例 13 - 15 的反应参数和产品性能。“初始”和“最终”光气比以 EuBCF 引入为基准。

表 II

实施例	光气添 加速 率， kg/hr	%固体	pH	光气 比， 初始	光气 比，最 终	硅氧 烷， %	产 品 MW	溶 液 浊度， %	板材浊 度，%
13	68	14.9	10.8-11.2	0.62	0.72	5.37	39,400	5.35	1.7
14	136	15.8	10.8	0.58	0.80	6.2	38,600	3.57	3.2
15	136	18.2	10.8	0.59	0.81	6.1	39,600	12.9	1.7

可以看出，实施例 13 - 15 的产品的板材浊度比得上其它通过不太便利的方法制备的硅氧烷-PC 的浊度。

虽然为了举例说明的目的阐述了典型实施方案，但以上说明和实施例应该不被认为是本发明范围的限制。因此，在不偏离本发明的主旨和范围的情况下，本领域的技术人员可以做出各种改变、调整和替代。