

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 64/20 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380109430.7

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100537635C

[22] 申请日 2003.12.9

[21] 申请号 200380109430.7

[30] 优先权

[32] 2002.12.20 [33] US [31] 10/248,147

[86] 国际申请 PCT/US2003/039177 2003.12.9

[87] 国际公布 WO2004/060963 英 2004.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.1

[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 鲁迪·F·A·J·皮曼斯

尤金·T·W·M·希珀

亨德里卡斯·F·泽克齐

简·H·坎普斯

[56] 参考文献

US5104963A 1992.4.14

EP1069146A 2001.1.17

US5132398A 1992.7.21

EP0801089A 1997.10.15

审查员 王东涛

[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

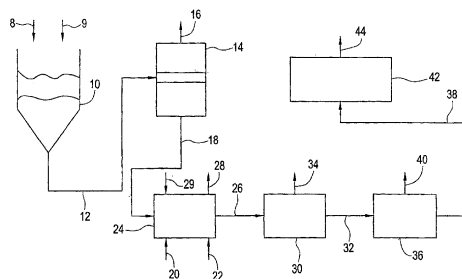
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

聚碳酸酯的制备方法

[57] 摘要

一种生产聚碳酸酯的方法，包括在含水碱存在条件下，在可任选地含有一种分子量调节剂的惰性有机溶剂中，使碳酸酯前体与二羟基化合物反应，以形成一种聚碳酸酯低聚物，其中，二羟基化合物与碳酸酯前体的反应完成约 80% ~ 约 99%；除去惰性有机溶剂和含水碱，以分离聚碳酸酯低聚物；以及分离后的聚碳酸酯低聚物在能有效除去痕量残留溶剂的温度和压力下进行酯交换反应，以形成聚合的聚碳酸酯。该方法消除了现有技术中的部分问题，如从高分子量聚碳酸酯中除去溶剂的问题，该操作麻烦、能量消耗大且成本高。



1. 一种生产聚碳酸酯的方法, 包括:

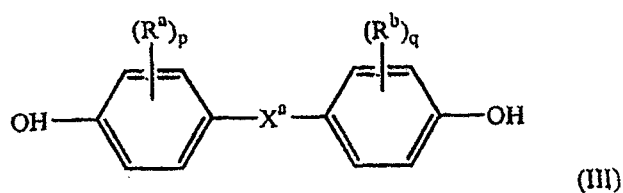
在含水碱存在条件下, 在可任选地含有一种分子量调节剂的惰性有机溶剂中, 使碳酸酯前体与二羟基化合物反应, 以形成一种聚碳酸酯低聚物, 其中, 二羟基化合物与碳酸酯前体之间形成聚碳酸酯低聚物的反应完成了80%~99%;

除去惰性有机溶剂和含水碱, 以分离聚碳酸酯低聚物; 和

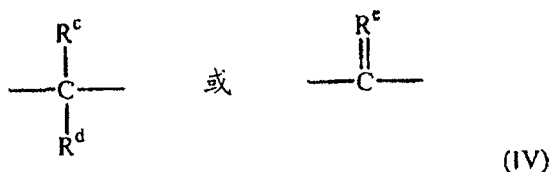
分离后的聚碳酸酯低聚物在能有效除去痕量残留溶剂的温度和压力下进行酯交换反应, 以形成聚合的聚碳酸酯,

其中在酯交换过程中以 1×10^{-9} 至 1×10^{-4} 摩尔/摩尔低聚聚碳酸酯的量加入催化剂。

2. 权利要求 1 的方法, 其中碳酸酯前体为碳酰氯、碳酰溴、二羟基酚的二卤代甲酸酯、双酚 A 的二卤代甲酸酯、氢醌的二卤代甲酸酯、乙二醇的二卤代甲酸酯、新戊二醇二卤代甲酸酯、碳酸二芳酯、碳酸二苯酯、碳酸二(甲苯基)酯、二(萘基)碳酸酯, 或者至少包含前述至少一种碳酸酯前体的组合, 以及其中二羟基化合物是具有通式 (III) 的双酚化合物:



其中, 每个 R^a 和 R^b 代表氯、溴或具有 1~10 个碳原子的单价烃基, 并且可以相同或不同; p 和 q 各自代表 0~4 的整数; 及其中 X^a 代表式 (IV) 基团中的一种:



其中， R^c 和 R^d 各自代表氢原子或单价、线型或环状烃基， R^e 是二价烃基。

3. 权利要求 1 的方法，其中碳酸酯前体为光气，二羟基化合物为 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷。

4. 权利要求 1 的方法，其中含水碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、三乙胺、季铵化合物、季磷化合物，或者包含前述至少一种含水碱的组合，以及其中分子量调节剂为苯酚、苯并二氢吡喃-1、对叔丁基苯酚、对溴苯酚、对异丙苯基苯酚，或者包含至少一种上述分子量调节剂的组合。

5. 权利要求 1 的方法，其中含水碱为氢氧化钠，分子量调节剂为苯酚，其中分子量调节剂的添加量相对于二羟基化合物过量 1~10 mol%。

6. 权利要求 1 的方法，其中酯交换反应在 210℃~310℃ 温度、0.2~20 mmHg 压力条件下进行。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂为氢氧化钠、氯化锂、亚磷酸二氢钠、磷酸二氢铯、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、丙酸四丙基磷、丁酸四甲基磷、丁酸四乙基磷、丁酸四丙基磷；或者含有前述至少一种的组合。

8. 权利要求 1 的方法，其中在除去有机溶剂之后，用沸点大于 50℃ 的较高沸点的溶剂对其进行置换。

9. 权利要求 8 的方法，其中较高沸点溶剂为苯酚、苯酚与碳酸二苯酯和 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷的混合物、苯酚与碳酸二苯酯的混合物或苯酚与 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷的混合物，并且其添加量基于聚碳酸酯低聚物的总量为 10~100 wt%。

10. 权利要求 1 的方法, 包括

其中在含水碱存在条件下, 在含有一种分子量调节剂的惰性有机溶剂中, 使碳酸酯前体与二羟基化合物反应, 形成一种平均链长 P_n 小于 30 的聚碳酸酯低聚物;

除去所述溶剂和含水碱, 以分离所述聚碳酸酯低聚物,

以及

在能除去痕量残留溶剂的温度和压力下, 酯交换分离后的聚碳酸酯低聚物, 形成平均链长 P_n 大于或等于 30 的聚合的聚碳酸酯。

11. 权利要求 10 的方法, 其中分子量调节剂的添加量相对于二羟基化合物过量 1~10 mol%, 并且其中酯交换反应在 210℃~310℃ 温度、0.2~20 mmHg 压力条件下进行。

12. 权利要求 10 的方法, 其中在除去有机溶剂之后, 用具有沸点大于 50℃ 的较高沸点的溶剂对其进行置换, 其中较高沸点溶剂为苯酚、苯酚与碳酸二苯酯和 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷的混合物、苯酚与碳酸二苯酯的混合物、或苯酚与 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷的混合物。

聚碳酸酯的制备方法

技术领域

本发明涉及聚碳酸酯的制备方法。芳香族聚碳酸酯是众所周知的热塑性材料，因其优异的机械性能，如高抗冲击性、耐热性、韧性和透明度，在许多领域作为工程塑料而被广泛应用。

背景技术

传统的工业装置通过界面聚合合成聚碳酸酯，即将一种芳香族二羟基化合物的水溶液与一种碳酸酯前体（如光气）的有机溶液一起混合。一旦不混溶的有机相与水相混合时，二羟基化合物与碳酸酯前体在相界面发生反应。一般地，添加相转移催化剂，如叔胺到水相中以增强反应。

制备聚碳酸酯的界面方法存在几个固有的缺点。设备生产能力和产品质量通常由于需要分离有机相和水相而受到限制，因为有机相的高粘度（其包含不溶性的高分子量聚碳酸酯产物），其分离可能很难。聚碳酸酯的分离也有问题，因为从粘稠的聚碳酸酯产物中完全除去有机溶剂需要用昂贵的技术，如溶剂交换（如采用单氯苯）、蒸发出或蒸汽沉降之后还要进行几个干燥步骤。因此，本领域仍然需要一些较为经济有效的与界面聚合相关的大规模生产聚碳酸酯的方法。

附图说明

图1是平均链长（ P_n ）和聚合度的关系图。例如数均分子量 $M_n = P_n \times 254$ ，其中聚碳酸酯重复单元的分子量为254。

图2是制备聚碳酸酯的改进的方法示意图。

发明概述

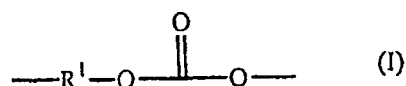
一种连续生产聚碳酸酯的方法，包括在含水碱存在条件下，在可任选地含有一种分子量调节剂的惰性有机溶剂中，使碳酸酯前体与二羟基化合物反应，以形成一种聚碳酸酯低聚物，其中，二羟基化合物与碳酸酯前体的反应

完成程度为完成了约 80%~约 99%；除去惰性有机溶剂和含水碱，以分离聚碳酸酯低聚物；分离后的聚碳酸酯低聚物在能有效除去痕量残留溶剂的温度和压力下进行酯交换反应，以形成聚合的聚碳酸酯。该方法消除了现有技术中的某些缺点，如从高分子量聚碳酸酯中脱除溶剂的问题，该操作麻烦、能量消耗大且成本高。

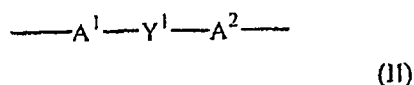
优选实施方式的详细描述

一种界面制备聚碳酸酯的改进方法，包括在完全聚合之前抑制正常的界面反应，分离出聚碳酸酯低聚产物，然后使分离的聚碳酸酯低聚产物完全聚合。该工序能使水相和有机相容易分离，以及从最终产物中的完全分离有机溶剂。本发明人意想不到地发现，与完全聚合的产物相比，分离低聚产物伴随的效率完全补偿了两步聚合的需求，更有效地生产出较纯的聚合产物。在一个优选的具体实施方式中，初始的界面聚合、分离和最终聚合是一个连续的过程。

这里使用的术语“聚碳酸酯”“聚碳酸酯组合物”和“含芳香族碳酸酯链单元的组合物”包括具有式 (I) 结构单元的组合物：



其中， R^1 基团总数的至少约 60% 是芳香族有机基团，其余为脂肪族、脂环族或芳香族基团。 R^1 优选为芳香族有机基团，更加优选为结构式 (II) 的基团：

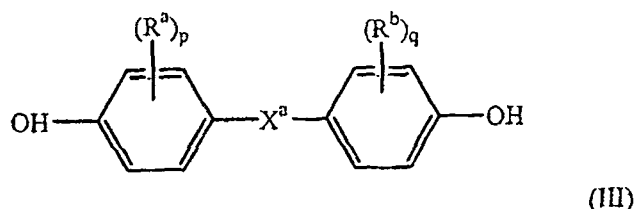


其中，每个 A^1 和 A^2 为单环、二价的芳基， Y^1 是具有将 A^1 与 A^2 分离的一个或两个原子的桥接基团。在一个典型的实施例中，一个原子将 A^1 与 A^2 分隔。这类基团示意性而非限制性的例子有 ---O--- 、 ---S--- 、 ---S(O)--- 、 $\text{---S(O}_2\text{)---}$ 、 ---C(O)--- 、亚甲基、环己基-亚甲基、2-[2.2.1]-双环亚庚基、亚乙基、亚异丙基、亚新戊基、亚环己基、亚环十五烷基、亚环十二烷基、亚金刚烷基。桥接基团 Y^1 可以为烃基或饱和烃基，如亚甲基、亚环己基或亚异丙基。

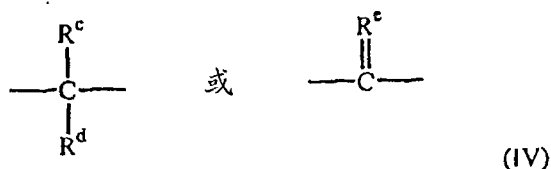
聚碳酸酯可以通过碳酸酯前体与二羟基化合物的 Schotten-Baumann (斯科顿-褒曼) 界面反应制得。通常，含水碱 (如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等) 与水不混溶的有机溶剂 (如苯、甲苯、二硫化碳或二氯甲烷) 混合，

其含有二羟基化合物。通常使用相转移剂促进反应。分子量调节剂可以单独或以混合物形式加入到反应试剂混合物中。立刻将要介绍的支化剂也可以单独或以混合物形式加入。

作为在这使用的术语“二羟基化合物”例如包括具有如下的通式 (III) 的双酚化合物:



其中, 每个 R^a 和 R^b 表示卤原子, 例如氯或溴, 或单价烃基, 优选具有 1~10 个碳原子, 并且可以相同或不同; p 和 q 每个独立地是 0~4 的整数; 优选地, X^a 表示式 (IV) 中的一种:



其中, 每个 R^c 和 R^d 独立地表示氢原子或单价、线型或环状烃基, R^c 是二价烃基。

适合的二羟基化合物的部分示意性而非限制性的例子包括美国专利 4,217,438 中以名称或分子式 (一般的或特殊的) 公开的二羟基取代的芳香族烃, 在此作为参考文献引用。式 (III) 可代表一系列双酚类化合物的非排他性的特定例子, 包括: 1,1-二 (4-羟基苯基) 甲烷; 1,1-二 (4-羟基苯基) 乙烷; 2,2-二 (4-羟基苯基) 丙烷 (后面称之为“双酚 A”或“BPA”); 2,2-二 (4-羟基苯基) 丁烷; 2,2-二 (4-羟基苯基) 辛烷; 1,1-二 (4-羟基苯基) 丙烷; 1,1-二 (4-羟基苯基) 正丁烷; 二 (4-羟基苯基) 苯基甲烷; 2,2-二 (4-羟基-1-甲基苯基) 丙烷; 1,1-二 (4-羟基-叔丁基苯基) 丙烷; 二 (羟基芳基) 链烷烃 (如 2,2-二 (4-羟基-3-溴苯基) 丙烷); 1,1-二 (4-羟基苯基) 环戊烷; 和二 (羟基芳基) 环烷烃 (如 1,1-二 (4-羟基苯基) 环己烷)。也可以使用两个或多个不同的二羟基酚。

典型的碳酸酯前体包括碳酸酯卤化物, 例如碳酸酯氯 (光气) 和碳酸酯溴; 二卤代甲酸酯, 例如二羟基酚 (如双酚 A、氢醌等) 的二卤代甲酸酯, 以及二醇 (如乙二醇和新戊二醇) 的二卤代甲酸酯; 和碳酸二芳酯, 如碳酸二苯酯、

碳酸二(甲苯基)酯和碳酸二(萘基)酯。

也可以向反应混合物中加入典型的支化剂,如 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四(3-甲基-4-羟基苯基)-对二甲苯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四(2-甲基-4-羟基苯基)-对二甲苯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四(2,5-二甲基-4-羟基苯基)-对二甲苯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四(2,6-二甲基-4-羟基苯基)-对二甲苯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四(4-羟基苯基)-对二甲苯等。

适合的相转移剂的部分示意性而非限制性的例子包括,但不限于叔胺(如三乙胺)、季铵化合物和季磷化合物。

为了抑制聚合反应的进度,可向混合物中任选地加入分子量调节剂或链终止剂。可以单独或以混合物形式加入典型的分子量调节剂,如苯酚、苯并二氢吡喃-1、对叔丁基苯酚、对溴苯酚、对异丙苯基苯酚等,一般添加量为相对 BPA 过量约 1~约 10 mol%。

在一个优选的具体实施方式中,基于二羟基化合物总量添加摩尔过量约 1 至接近 10 wt% 的分子量调节剂,如苯酚。在 Schotten Baumann 步骤中,可以添加沸点低于 BPA 或低于碳酸二苯酯(后面也称之为 DPC)的任何单官能团苯酚或醇作为链终止剂。这将会生成一种 PC 低聚物、BPA 低聚物、BPA、DPC 和游离苯酚(取决于所用光气的过量程度)的低分子量混合物。在移除残留溶剂和含水碱之后,低聚物混合物可以运送通过一个酯交换反应器,以形成完全聚合的聚碳酸酯。

本方法的一个重要特征是,在低聚反应后界面聚合的进度被抑制,其中反应进行到反应完成约 80~约 99%。应当注意,术语“反应程度”和“聚合度”可以互换使用,以反映反应的进度。即使在反应完成到 99%,低聚产物的平均链长 P_n 一般也小于约 30,优选小于约 20,但大于约 5。这是由于聚合的阶梯特性,在 F. W. Billmeyer、John Wiley And Sons 等著教科书《聚合物科学》(1984 年出版)中有详细说明。其在图 1 中也清晰地进行了描绘,其中可以看到当聚合度增大到 0.8 以上时,平均链长 P_n 呈指数增加。在反应的 Schotten Baumann 步骤中,控制平均链长的适合方法可以通过称量 BPA 的量、在反应初始添加分子量调节剂和基于 BPA 和链终止剂的质量计量固定量的光气。

虽然界面聚合是最常见的制备聚碳酸酯的工业方法,然而本方法可以应用于必须将产生的聚碳酸酯从有机溶液中分离的其它生产方法中。

因为对聚合反应的抑制导致低聚物的形成，而不是形成完全聚合的缩合产物，所以相应地，含低聚产物有机相的粘度显著低于发生完全聚合时有机相的粘度。这导致对含低聚物有机相的处理更加有效，并使溶剂的除去更加有效。从而，不需要采用昂贵的技术（如蒸发出或蒸汽沉降）之后再进行多次干燥步骤，含低聚物的有机相可以通过简单地倾倒或离心而从水相分离，还可任选地进行漂洗除去反应副产物。从含低聚物的有机相中分离水相的方法并不是以任何方式来限制以上提到的这一简单方法。

随后，可以在一个聚合反应器中用化学等当量或稍微过量的 DPC 和酯交换催化剂处理清洗后的溶液，以使低聚物转化成高分子量聚合物。酯交换催化剂是本领域公知的，包括但不限于碱性催化剂如氢氧化钠 (NaOH)、氢化锂 (LiH) 和酸性催化剂如亚磷酸二氢钠 (NaH_2PO_3) 和磷酸二氢铯 (CsH_2PO_4)。其它适合的酯交换催化剂为四有机磷羧酸盐及其衍生物。适合的四有机磷羧酸盐及其衍生物的例子包括，但不限于乙酸四甲基磷、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、丙酸四丙基磷、丁酸四甲基磷、丁酸四乙基磷、和丁酸四丙基磷；以及含有前述至少一种的组合。该催化剂可以添加适合进行酯交换反应的量。该催化剂添加量一般为约 1×10^{-9} 至约 1×10^{-4} 摩尔/摩尔低聚聚碳酸酯。该催化剂添加量优选为大于或等于约 1×10^{-8} ，进一步优选为大于或等于约 1×10^{-7} 摩尔/摩尔低聚聚碳酸酯。该催化剂添加量也优选为小于或等于约 1×10^{-5} 摩尔/摩尔低聚聚碳酸酯。

随后，调节酯交换反应过程中的温度和压力，从而使得到的聚碳酸酯的分子量最优。一个有利的特征是，用于进行酯交换反应的温度和压力也有利于去除界面缩合时所使用的溶剂。

酯交换反应的优选温度为约 210°C ~约 310°C ，最优选为 270°C 左右。通常优选的压力为减压，低于约 20 毫米汞柱 (mmHg)，优选为约 0.2 mmHg~约 20 mmHg。

在另一个具体实施例中，可以向酯交换反应器中添加等化学当量或稍微过量的封端剂，从而得到理想的聚合度。封端剂可以如这里作为参考文献引

用的美国专利 6,140,457 所述的从对叔烷基苯酚衍生。也可以使用如这里作为参考文献引用的美国专利 5,962,558 所述的封端剂,如 3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯-丙酸或其结构变体。

现在参考图 2,其提供了表示生产聚碳酸酯的工艺步骤的示意性而非限制性的方框流程图。反应器 10 是连续或批量界面反应器。将含有碳酸酯前体(如光气)的溶液 8 和含有一种或多种二羟基化合物的溶液 9 导入反应器 10。得到的低聚反应产物流 12 导入相分离器 14,其中除去水相 16,并可任选地对有机相进行洗涤和分离。

随后在聚合反应器 24 中,对洗过的溶液 18 用流体 20 表示的等化学当量或稍微过量的碳酸二苯酯及催化剂进料液 22 表示的酯交换反应催化剂处理。随后调节在酯交换反应期间的温度和压力,以使用聚碳酸酯流 26 表示的所得聚碳酸酯的分子量最优。一个有利的特征是,用于进行酯交换反应的温度和压力也对在界面缩合期间除去溶剂(如通过溶剂流 28)有效。作为可任选的工艺步骤,界面溶剂通过溶剂出口流 28 除去,高沸点溶剂通过溶剂入口流 29 导入。

多阶段的反应有利于处理较低粘度的低聚产物和低分子量聚合产物,胜过从高粘度、高分子量聚合产物中除去水相和有机相。在多阶段方法中,聚碳酸酯流 26 再引入另一个聚合反应器 30。可任选地加入额外的酯交换反应催化剂。进一步优化温度和压力,以产生存在于聚碳酸酯流 32 中的理想分子量的聚碳酸酯,并可任选地通过溶剂流 34 除去溶剂。

在又一个优选具体实施方式中,聚碳酸酯流 32 可以进一步引入另一个聚合反应器 36,在这里可以任选地加入酯交换反应催化剂。再次优化温度和压力,以产生存在于聚碳酸酯流 38 中的理想分子量的聚碳酸酯,并可任选地通过溶剂流 40 除去溶剂。封端剂可以以等化学当量或稍微过量地加入任何一个或多个酯交换反应反应器 24、30、36 中,从而得到理想的聚合度。

对于最终处理,聚碳酸酯流 38 通过一个或多个挤出机 42 挤出,并以高粘度聚碳酸酯产物 44 的形式存在。在又一个作为选择的具体实施例中,如果需要,在任何一个反应器 24、30 或 36 或全部反应器中,例如可以通过蒸发和用具有沸点高于约 50℃ 的更高沸点溶剂置换来除去界面工艺中使用的有机溶剂。高沸点溶剂可以为苯酚,或苯酚与 DPC 的混合物,或苯酚与 DPC 和 BPA 的混合物,一般基于低聚的聚碳酸酯的总量,其添加量为约 10~约

100 wt %。在该范围内，一般理想的是溶剂添加量大于或等于低聚的聚碳酸酯的约 20 wt%，优选为大于或等于约 30 wt%。在该范围内同样理想的是，用量小于或等于低聚的聚碳酸酯的约 90 wt%，优选为小于或等于约 85 wt%。随后在升高的温度和/或减压下进行的酯交换反应导致聚碳酸酯产物基本上不含有来自界面缩聚的残余有机溶剂。通过现有技术的测得残余溶剂的量一般小于约 75 ppm，进一步优选为小于约 50 ppm。

在又一个具体实施方式中，在从反应混合物中除去残余溶剂和含水碱相之后得到的低聚物可以与在挤出机喉部或下游端添加的附加酯交换反应催化剂和 DPC 一起直接进料到挤出机中，以形成完全聚合的聚碳酸酯。在挤出机中还可以采用适当的真空条件对痕量的溶剂进行进一步地抽提。

本方法具有很多优点。该方法很容易适应于目前的制造设备，并导致减少的反应器停留时间。光气的效率也得到改善，由于在 Schotten-Baumann 反应过程中，在光气化作用步骤的最终，光气效率一般最低。（通常需要用比理论值过量 2~8% 的光气）。这就消除了现有技术复杂而效率低下的处理过程，并且不需要干燥步骤，从而节省了时间，也消除了该方法中的薄弱环节。此外，酯交换反应中所用的典型的高温、低真空的条件导致聚碳酸酯产物基本上不含溶剂。只需要很少量的 DPC，相当于全部聚碳酸酯产物的约 10%。

本发明进一步通过下面非限制性的实施例进行描述。

实施例 1

将 100 克 BPA 在水、二氯甲烷和氢氧化钠的混合物中与光气聚合。在聚合期间，加入苯酚链终止剂和额外的氢氧化钠。在添加了 98% 理论量的所需光气之后，聚合反应终止。

用水洗涤二氯甲烷—聚合物混合物以除去痕量的含水碱。随后，蒸发掉二氯甲烷以得到数均分子量 $M_n=6900$ 克/摩尔的低聚聚碳酸酯。 M_n 用凝胶渗透色谱（尺寸排阻 HPLC）技术来测量。随后，将低聚聚碳酸酯的温度升高到 270℃，此时聚碳酸酯开始进一步聚合。聚碳酸酯在 100 bbp（份/十亿）NaOH 催化剂存在下、在 0.375 mmHg 压力条件下反应 30 分钟后，移除产物。最终物料温度为 310℃。最终产物即聚合的聚碳酸酯的数均分子量 $M_n=8300$ 克/摩尔。

实施例 2

将 26.7 克 BPA 在水、二氯甲烷和含水碱的混合物中与光气反应。在反应期间，加入 0.38 克的苯酚链终止剂和额外的 7.6 克含水碱氢氧化钠。在添加了 80%理论量的完成反应所需的光气之后，反应终止。

用水洗涤二氯甲烷—聚合物混合物以除去痕量的含水碱。随后，蒸发掉二氯甲烷，得到 30 克数均分子量 M_n 为 3300 克/摩尔的低聚聚碳酸酯。分子量通过采用凝胶渗透色谱来测量。

随后在 270°C 熔融低聚聚碳酸酯，并在 100 bbp (份/十亿) NaOH 和 1.94 克 DPC 存在下、在 0.375 mmHg 压力条件下进一步聚合 30 分钟。最终产物的数均分子量 M_n 为 5700 克/摩尔。分子量通过采用凝胶渗透色谱来测量。

应当理解，将上述的每一个要素或两个或多个要素结合在一起都可以在不同领域找到区别于这里所描述的各种应用。虽然本发明已经以改进聚碳酸酯组合物生产效率的方法中的一种具体方式进行了描述和说明，但这并不意味着将限于所述的细节，而是可以以不偏离本发明构思的任何方式作出各种修改和替换。因此，对本领域技术人员来说，不需要再进行常规的试验就可以对这里公开的发明作更进一步的修改和等同替换，并且所有这样的修改和等同替换都认为是在所附权利要求所定义的本发明构思和范围之内。

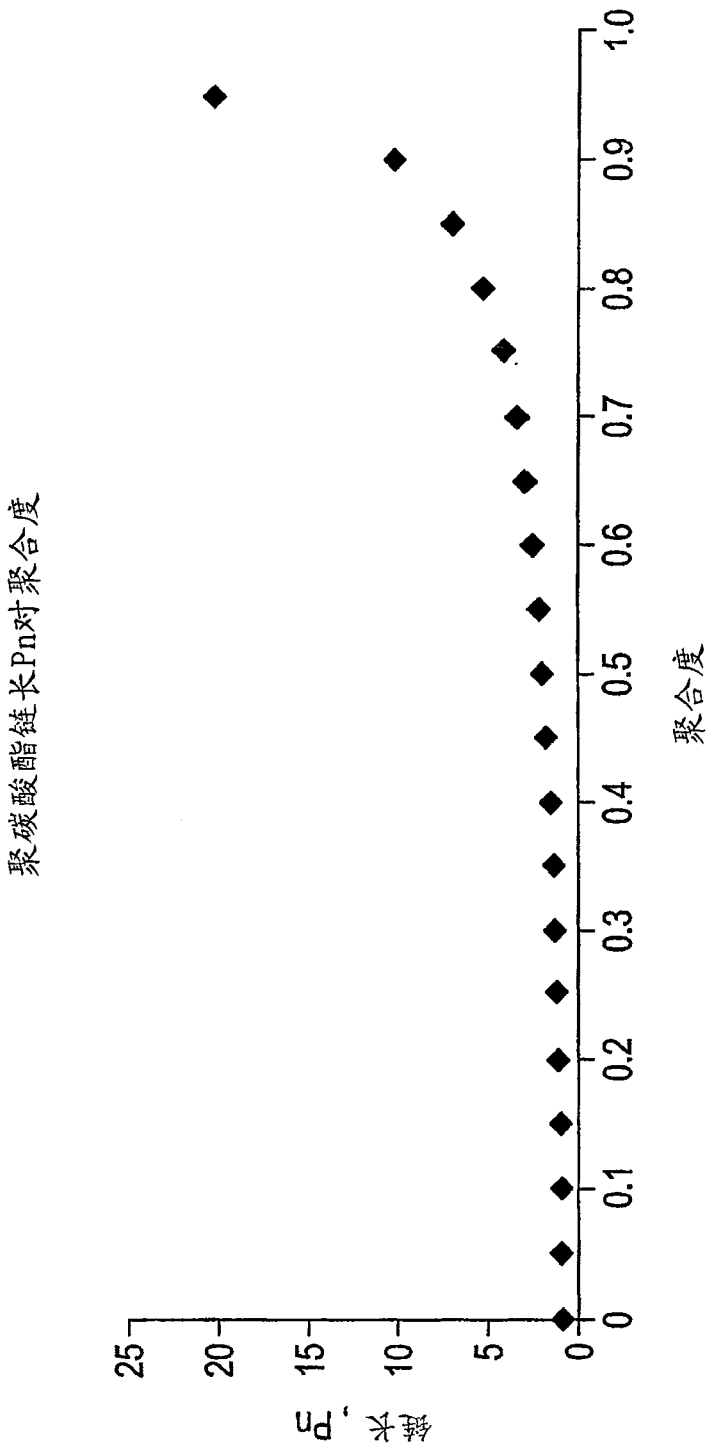


图 1

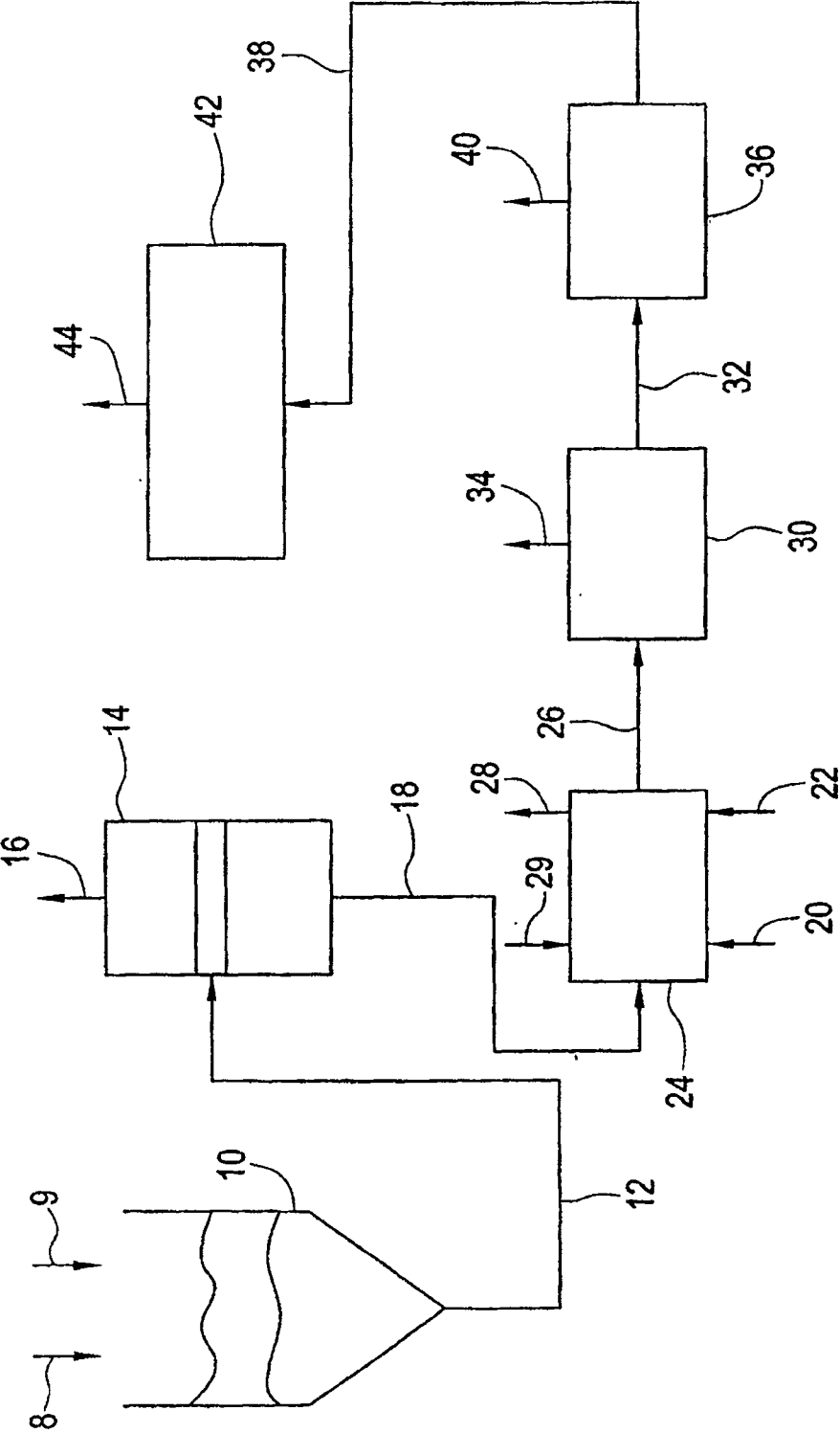


图 2