

[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 02126140.7

[51] Int. Cl.

C08G 64/00 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1250602C

[22] 申请日 2002.7.16 [21] 申请号 02126140.7

[30] 优先权

[32] 2001.7.16 [33] DE [31] 10134480.5

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 S·克拉特施默 L·邦策尔

H·德姆尔

审查员 艾变开

[74] 专利代理机构 中国专利代理（香港）有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 12 页

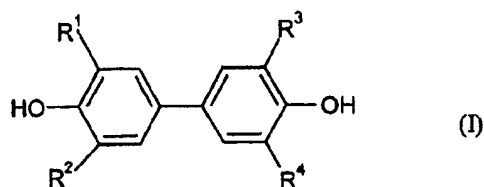
[54] 发明名称

共聚碳酸酯的制备

[57] 摘要

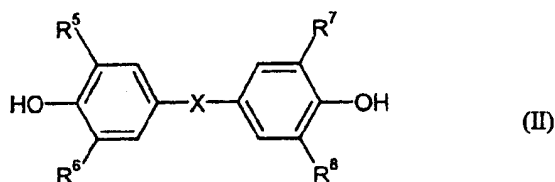
公开了一种用于制备透明共聚碳酸酯的方法。分子结构中含有 35mol% 以上衍生于二羟基二亚苯基的单元的共聚碳酸酯是由熔融酯交换方法制备的，其中，反应到达起始温度以后在少于 40 分钟内达到最终温度。

1. 一种共聚碳酸酯的制备方法，它包括将至少一种二芳基碳酸酯与一种混合物进行熔融酯交换，该混合物含有35-60 mol%的通式(I)的化合物和65-40 mol%的通式(II)的化合物，所述的百分数都以通式
- 5 (I)和(II)的总摩尔用量为基准计，通式(I)为：



其中R¹至R⁴互相独立地代表H、C₁-C₄-烷基或卤素，
通式(II)为：

10



其中R⁵至R⁸互相独立地是H、CH₃、Cl或Br以及X是C₁-C₅-亚烷基或C₂-C₅-次烷基，

其特征在于：在220至240℃的起始温度以后，在少于40分钟内达到270

15 至330℃的最终温度。

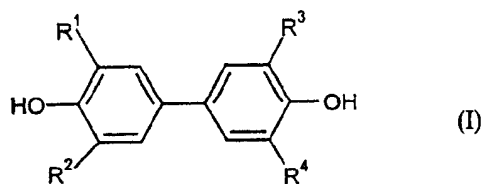
2. 权利要求1的方法，其中酯交换在𪛶盐催化剂的存在下进行。

3. 权利要求1的方法，其中酯交换在四苯基𪛶酚盐催化剂的存在下进行。

4. 权利要求2的方法，其中催化剂的加入量基于通式(I)和(II)

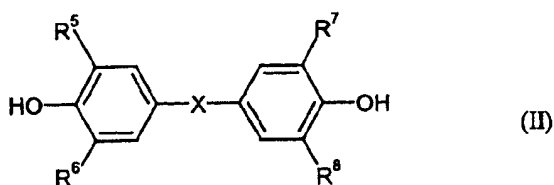
20 化合物的总摩尔用量为10⁻³-10⁻⁸ mol%。

5. 一种由权利要求1的方法获得的透明的共聚碳酸酯树脂，它的结构单元有40-60 mol%衍生于通式(I)的二羟基化合物和有60-40 mol%结构单元衍生于通式(II)的化合物，所述的百分数都以通式(I)和(II)的总摩尔用量为基准计，通式(I)为：



其中 R^1 至 R^4 互相独立地代表H、 C_1 - C_4 -烷基或卤素，
通式 (II) 为：

5



其中 R^5 至 R^8 互相独立地是H、 CH_3 、Cl或Br以及X是 C_1 - C_5 -亚烷基或 C_2 - C_5 -次烷基。

6. 权利要求5的共聚碳酸酯树脂，它的结构单元有40-50 mol%衍生于通式 (I) 的二羟基化合物和有60-50 mol%结构单元衍生于通式 (II) 的化合物。

7. 一种包含权利要求5或6的共聚碳酸酯的热塑性模塑组合物。

8. 一种包含权利要求7的组合物的模塑制品。

9. 权利要求5或6的共聚碳酸酯，其中通式 (I) 的二羟基化合物是
15 4,4'-二羟基联苯和其中通式 (II) 的化合物是双酚A。

10. 一种包含权利要求5或6的共聚碳酸酯的挤出制品。

共聚碳酸酯的制备

技术领域

- 5 本发明涉及聚碳酸酯的制备方法和更具体地说是涉及含有35mol%以上衍生于二羟基二亚苯基的结构单元的透明共聚碳酸酯。

背景技术

- 10 基于4,4'-二羟基联苯和2,2-双(四羟基苯基)丙烷(双酚A)的共聚碳酸酯特别耐化学品、热稳定和阻燃,但是与市场上可买到的由纯双酚A制备的聚碳酸酯相比较,具有相同的机械性能和透明度,这些共聚碳酸酯在JP-A 5117382、JP-A 62227927和JP-A 61264020中是已知的并且在EP-A10 544407、US-A 5,470,938、US-A 5,532,324和US-A 5,401,826中已有描述。

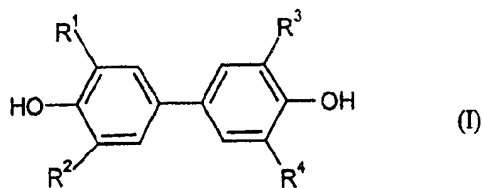
- 15 通过熔融酯交换的方法制备共聚碳酸酯也是众所周知的。这也在EP-A10 544407或DE-A 19646401中有描述。然而,迄今未曾展示过引入35 mol%以上二羟基联苯的,而且,依据我们自己的研究,这会形成不透明的产品。然而,在所有的现有技术中都根本没有指出过如何避免透明度不够的问题。

- 20 因此,本发明的目的就是开发一种具有35mol%以上衍生于二羟基联苯(以下简称DOD)结构单元的透明共聚碳酸酯的制备方法。

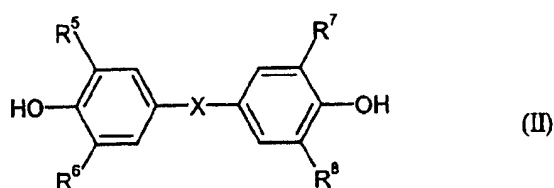
已经令人惊奇地发现,如果使用熔融酯交换的方法来制备共聚碳酸酯,若将中等粘性范围时的升温阶段限制在最大值40分钟,就可制得具有>35 mol% DOD的透明聚碳酸酯。

发明内容

- 25 本发明提供了一种共聚碳酸酯的制备方法,它包括将至少一种二芳基碳酸酯与一种混合物进行熔融酯交换,该混合物含有35-60 mol%的通式(I)的化合物和65-40 mol%的通式(II)的化合物,所述的百分数都以通式(I)和(II)的总摩尔用量为基准计,通式(I)为:



其中 R^1 至 R^4 互相独立地代表H、 C_1 - C_4 -烷基或卤素，
通式 (II) 为：



5

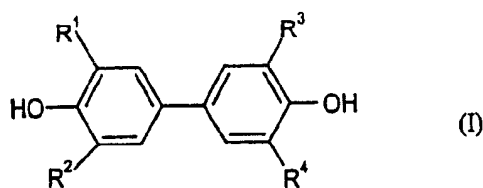
其中 R^5 至 R^8 互相独立地是H、 CH_3 、Cl或Br以及X是 C_1 - C_5 -亚烷基或 C_2 - C_5 -次烷基，

其特征在于：在220至240℃的起始温度以后，在少于40分钟内达到270至330℃的最终温度。

10 在本发明的一个实施方案中，其中酯交换在镧盐催化剂的存在下进行。

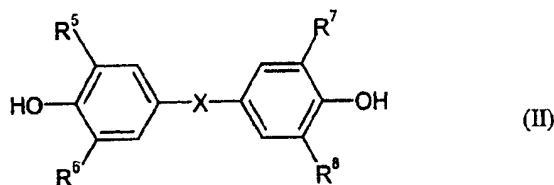
在本发明的一个实施方案中，其中酯交换在四苯基磷酚盐催化剂的存在下进行。优选其中催化剂的加入量基于通式 (I) 和 (II) 化合物的总摩尔用量为 10^{-3} - 10^{-8} mol%。

15 本发明还提供了一种由本发明上述方法获得的透明的共聚碳酸酯树脂，它的结构单元有40-60 mol%衍生于通式 (I) 的二羟基化合物和有60-40 mol%结构单元衍生于通式 (II) 的化合物，所述的百分数都以通式 (I) 和 (II) 的总摩尔用量为基准计，通式 (I) 为：



20

其中 R^1 至 R^4 互相独立地代表H、 C_1 - C_4 -烷基或卤素，
通式(II)为：



5 其中 R^5 至 R^8 互相独立地是H、 CH_3 、Cl或Br以及X是 C_1 - C_5 -亚烷基或 C_2 - C_5 -次烷基。优选它的结构单元有40-50 mol%衍生于通式(I)的二羟基化合物和有60-50 mol%结构单元衍生于通式(II)的化合物。优选其中通式(I)的二羟基化合物是4,4'-二羟基联苯和其中通式(II)的化合物是双酚A。

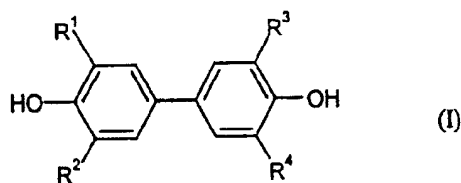
10 本发明还提供了一种包含上述共聚碳酸酯的热塑性模塑组合物。

本发明还提供了一种包含上述热塑性模塑组合物的模塑制品。

本发明还提供了一种包含上述共聚碳酸酯的挤出制品。

15 本发明公开了一种透明共聚碳酸酯的制备方法。这种分子结构中含有35 mol%以上衍生于二羟基二亚苯基的单元的共聚碳酸酯是由熔融酯交换方法制备的，其中，反应到达起始温度以后在少于40分钟内达到最终温度。

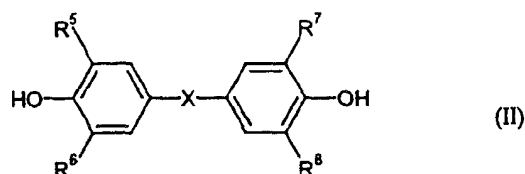
20 因此，本发明涉及制备透明共聚碳酸酯的方法，它包括混合物的熔融酯交换作用，该混合物含有式(I)和式(II)化合物作为双酚单体的混合物，其中含式(I)化合物35-60 mol%，优选40-50 mol%，并含65至40 mol%，优选60至50 mol%的式(II)化合物，其中的百分数以式(I)和(II)的总摩尔量为基准计，式(III)的化合物具有通式：



其中, R^1 至 R^4 互相独立地表示 H、C₁-C₄-烷基、苯基、取代苯基或卤素, 优选 H、C₁-C₄-烷基或卤素, 特别优选全部代表相同的基团, 特别是 H 或叔丁基。

式 (I) 的化合物具有通式:

5



其中 R^5 至 R^8 互相独立地是 H、CH₃、Cl 或 Br 和 X 是 C₁-C₅-亚烷基、C₂-C₅-次烷基、C₅-C₆-环亚烷基或 C₅-C₁₀-环次烷基。本发明方法的更进一步特征于从起始温度到最终温度之间的时间间隔少于 40 分钟, 优选少于 30 分钟。

起始温度为 220 至 240℃, 优选 235℃, 其意思应被理解为按照现有技术已知的方法 (例如 DE-A 19646401), 在连续的缩合反应中, 首先将反应混合物加热至 220 至 240℃, 优选 235℃。按照本发明, 为了得到透明的共聚碳酸酯, 必须从起始温度开始在少于 40 分钟, 优选少于 30 分钟内加热混合物使其达到 270 至 330℃ 的最终温度, 优选 280 至 320℃, 特别优选 290 至 300℃。

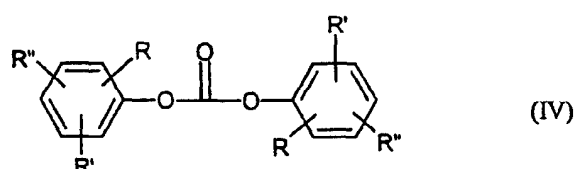
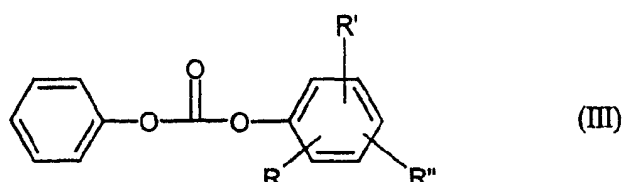
优选的式 (I) 化合物是 4, 4'-二羟基联苯 (DOD)、4, 4'-二羟基-3, 3', 5, 5'-四 (叔丁基) 联苯、4, 4'-二羟基-3, 3', 5, 5'-四 (正丁基) 联苯、4, 4'-二羟基-3, 3', 5, 5'-四 (甲基) 联苯和 4, 4'-二羟基联苯, 特别优选 4, 4'-二羟基联苯 (DOD)。

优选的式 (II) 化合物是 2, 2-双 (4-羟基苯基) 丙烷、1, 1-双 (4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷 (双酚 TMC) 和 1, 3-双 [2-(4-羟基苯基)-2-丙基] 苯、1, 1-双 (4-羟基苯基)-1-苯乙烷、1, 1-双 (4-羟基苯基)-环己烷, 特别是 2, 2-双 (4-羟基苯基) 丙烷 (双酚 A) 和 1, 1-双 (4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷 (双酚 TMC), 非常特别优选 2, 2-双 (4-羟基苯基) 丙烷 (双酚 A)。

有可能使用一种式 (I) 的化合物或者几种式 (I) 的化合物制成二元的共聚碳酸酯。

也有可能使用一种式(II)的化合物或者几种式(II)的化合物制成二元的共聚碳酸酯。

本发明上下文中的二芳基碳酸酯是式(III)和式(IV)的碳酸二酯：



5

其中R, R'和R''互相独立地代表H、任选支化的C₁-C₃₄-烷基/环烷基、C₇-C₃₄-烷芳基或C₆-C₃₄-芳基, 例如碳酸二苯酯、丁苯基苯基碳酸酯、二丁苯基碳酸酯、异丁苯基苯基碳酸酯、二异丁苯基碳酸酯、叔丁苯基苯基碳酸酯、二叔丁苯基碳酸酯、正戊苯基苯基碳酸酯、二(正戊苯基)碳酸酯、正己苯基苯基碳酸酯、二(-正己苯基)碳酸酯、环己苯基苯基碳酸酯、二环己苯基碳酸酯、苯基苯酚苯基碳酸酯、二苯基苯酚碳酸酯、异辛苯基苯基碳酸酯、二异辛苯基碳酸酯、正壬苯基苯基碳酸酯、二-(正壬苯基)碳酸酯、异丙苯基苯基苯基碳酸酯、二异丙苯基苯基碳酸酯、萘基苯基苯基碳酸酯、二萘基苯基碳酸酯、二叔丁苯基苯基碳酸酯、二-(二叔丁苯基)碳酸酯、二异丙苯基苯基苯基碳酸酯、二-(二异丙苯基苯基)碳酸酯、4-苯氧基苯基苯基碳酸酯、二(4-苯氧基苯基)碳酸酯、3-十五烷基苯基苯基碳酸酯、二(3-十五烷基苯基)碳酸酯、三苯甲基苯基苯基碳酸酯和二-三苯甲基苯基碳酸酯, 优选碳酸二苯酯、叔丁苯基苯基碳酸酯、二叔丁苯基碳酸酯、苯基苯酚苯基碳酸酯、二苯基苯酚碳酸酯、异丙苯基苯基苯基碳酸酯和二异丙苯基苯基碳酸酯, 特别优选的是碳酸二苯酯。

10

15

20

另外, 除上述一种碳酸酯之外, 用作碳酸酯的酚类化合物也可以直接作为羟芳基使用, 以此来影响聚碳酸酯的端基。优选的混合物是

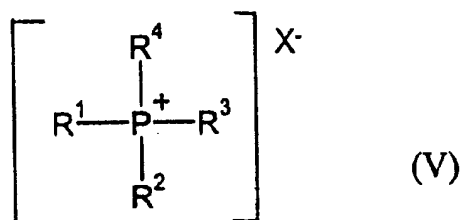
具有碳酸二苯酯的那些。根据本发明的方法，有可能在该反应过程中的任一点加入羟芳基或带有羟芳基的化合物，优选在反应开始时加入，并且这种加入可以分成几部分。游离羟芳基的含量可以是0.4-17 mol%，优选1.3-8.6 mol% (基于二羟基化合物计)。这种加入既可在反应以前进行也可完全地或部分地在反应中进行。

碳酸二酯和二羟基化合物的使用比例是1:1-1.1，优选1:1.0-1.07，特别优选1:1.02-1.06。也可以使用上述碳酸二酯的混合物。

铵或磷化合物，以后也共同称为𐝑盐，可以作为催化剂用于这种合成。它们的用量为 10^{-3} - 10^{-8} mol%，优选用量是0.0001-0.01 mol%，基于二羟基化合物的总量计，特别优选的用量是0.002-0.006 mol%。

𐝑盐，任选与其它不导致增加固有的颜色的合适催化剂结合，优选地用作根据本发明制备共聚碳酸酯的催化剂。

本发明上下文中的𐝑盐是式(V)的那些：



15

其中 R^{1-4} 可以是相同的或不同的 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{10} -芳基、 C_7 - C_{10} -芳烷基或 C_5 - C_6 -环烷基，优选甲基或 C_6 - C_{14} -芳基，特别优选甲基或苯基，和 X^- 可以是一种阴离子，例如氢氧化物、硫酸根、硫酸氢根、碳酸氢根、碳酸根，卤化物，优选氯化物或通式OR的醇化物，其中R可以是 C_6 - C_{14} -芳基或 C_7 - C_{12} -芳烷基，优选苯基。

20

优选的催化剂是氯化四苯基𐝑、四苯基𐝑氢氧化物和四苯基𐝑酚盐，特别优选四苯基𐝑酚盐。

25

共聚碳酸酯可以在一种控制方式下支化并且因此可以含有少量的支化剂，其含量可为0.02-5 mol% (基于二羧酸和二羟基化合物的和计)。合适的支化剂是适合于制备聚碳酸酯的化合物并且具有3个或更多的官能团，优选具有3个或多于3个酚OH基团的那些，例如1,1,1-三-(4-羟基苯基)乙烷和靛红-双甲酚。

通式(I)至(V)的离析物和催化剂一般都是已知的并且其中大部

分是可买到的商品或用已知的方法可获得的商品。在EP-A 720 976中有制备双酚的概括描述和在例如JP 61200935中有制备4,4'-二羟基联苯的叙述。

5 所有的原料当然都可能含有由于合成造成的杂质。然而，希望使用高纯度的原料并且这是追求的目标，因此使用的离析物要具有尽可能高的纯度。

根据本发明的共聚碳酸酯可能有Mw(重均分子量)在10,000至60,000之间，优选Mw为20,000至55,000，这是通过在二氯甲烷或等份重量的苯酚/邻二氯化苯混合物中测定相关溶液粘度而得到的，该测定用光散射校准，见在Hans-Georg Elias, Makromoleküle, Hüthig & Wepf Verlag, Basle, New York 1990, 第五版, 85-93页的描述。

根据本发明的聚碳酸酯可以作为热塑性塑料用常规的方式在240℃至380℃，优选260℃至360℃的温度下进行加工。通过注塑法或通过挤出法可以用已知的方式加工成任何需要形状的制品和薄膜。

15 根据本发明的聚碳酸酯容易溶解在溶剂中，例如氯化烃类，如二氯甲烷，并且可以用已知的方式加工成流延薄膜。

特别地，可以用本发明的高分子量芳族聚碳酸酯生产薄膜。这种薄膜优选的厚度在1和1,500 μm之间，特别优选厚度在10和900 μm之间。

20 得到的薄膜可以以一种本身已知的方式单轴或双轴拉伸，优选的比例是1:1.5至1:5。

可以通过已知的薄膜生产方法制造这种薄膜，例如使聚合物熔体经过一个缝型模头挤出，通过薄膜吹塑机吹出，通过热成型或通过铸塑。这里有可能单独地使用这些薄膜。然而，当然也可以通过常规方法与其它塑料薄膜一起制造复合薄膜，所有已知的薄膜基本上都可以作为配合物，这取决于使用要求和需要的复合薄膜最终性能。可以用两种或更多种薄膜生产复合薄膜。

另外，根据本发明的共聚碳酸酯也可以用于其它的层状体系，例如用于共挤出片材。

30 辅助的物质和增强的物质可以与本发明的共聚碳酸酯混合以改进性能。这些认为可能加入的物质，其中有：热和紫外稳定剂、流动助剂、脱模剂、阻燃剂、颜料、细分散的无机物和纤维性物质，例如

亚磷酸的烷基和芳基酯、磷酸盐和-磷酸盐(-phosphanes)、低分子量羧酸酯、卤素化合物、盐类、白垩、石英粉、玻璃和碳纤维、颜料及其混合物。这些化合物在W0 99155772第15-25页和“塑料添加剂”, R. Gächter and H. Müller, Hanser Publishers 1983中都有描述。

5 其它聚合物, 例如聚烯烃、聚氨基甲酸酯、聚酯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯和聚苯乙烯、也可与本发明的共聚碳酸酯混合。

优选在常规的装置中将这些物质加入到制成的聚碳酸酯里, 但是也可以在制备过程的另一个阶段中将其加入, 这取决于需要。

可由本发明方法可制得的聚碳酸酯可以用常规的方式加工成任何需要形状的制品, 例如薄膜或片材, 可使用常规的机械, 例如用挤出机或注塑成型机。

本发明也另外提供利用本发明聚碳酸酯和相应模塑组合物以生产成形制品和挤出物, 特别是用本发明的聚碳酸酯生产的光学制品、薄膜和片材以及相应的成形制品, 优选光学制品。

15 这些性能, 例如耐热性和耐化学品性的结合使本发明的共聚物具有广泛的用途。本发明聚碳酸酯的可能用途包括但不限于以下方面:

1. 安全窗玻璃, 已知它在建筑物、车辆和飞机的许多部位是必需的, 也可用作头盔上的面罩。

2. 生产薄片, 特别是滑雪的薄片。

20 3. 生产吹塑制品(参见, 例如美国专利2 964 794), 例如1至5加仑的水瓶。

4. 生产透明的片材, 特别是棚洞用片材, 例如用于覆盖建筑物, 例如铁路车站、温室和采光车间。

5. 生产光数据存储器件。

25 6. 生产交通灯外罩或交通标志信号。

7. 生产泡沫塑制品(参见, 例如DE-AS 1 031 507)

8. 生产细丝和线材(参见, 例如DE-AS 1 137 167和DE-OS 1 785 137)。

30 9. 作为具有一定玻璃纤维含量的半透明塑料用于照明目的(参见, 例如, DE-OS 1 554 020)。

10. 作为具有一定含量的硫酸钡、二氧化钛和/或氧化锆或有机聚合物丙烯酸酯橡胶的半透明塑料(EP 634 445, EP 269 324)用于生产

透明的和光散射的模塑件。

11. 生产精密注塑零件，例如，透镜支架。具有一定含量玻璃纤维，任选另外包含约1-10 wt% MoS₂（基于总重量计）的聚碳酸酯用于这种产品。

5 12. 生产光学设备零件，特别是用于照相和胶片摄影机的镜头（见，例如DE-OS 2 701 173）。

13. 作为光传输载体，特别是用作光缆（见，例如，EP-A1 0 089 801）。

10 14. 作为电气绝缘材料用于电导体和用于插头外壳和插塞连接器。

15. 生产具有改进的耐香水、刮脸洗液和皮肤汗液的移动电话机壳。

16. 网络接口装置。

17. 作为用于有机光导体的载体材料。

15 18. 生产灯，例如探照灯，作为所谓的“头灯”或散射光的窗玻璃或内部镜头。

19. 用于医疗用途，例如充氧器、透析器。

20. 用于食品用途，例如瓶子、器皿和装巧克力的模压件。

20 21. 用于与燃气和润滑剂接触的汽车部件，例如减震器，任选以与ABS或合适的橡胶的合适共混物形式。

22. 用于运动制品，例如障碍滑雪标杆或滑雪靴扣。

23. 用于家用制品，例如洗碗槽和信箱外壳。

24. 用于外壳，例如配电柜。

25. 用于电动牙刷的机壳和吹风机机壳。

25 26. 透明的洗衣机-具有改进的耐洗液性的视窗。

27. 防护眼镜，视力校正眼镜。

28. 用于厨房用具的灯罩，具有改进的耐厨房蒸气特别是油蒸气的性能。

29. 用于药剂包装薄膜。

30 30. 集成电路片箱和集成电路片支撑物。

31. 其它用途，例如加入油脂的带小门的门或动物笼子。

以下实施例是用来说明本发明，而不限其范围：

具体实施方式

相关溶液的粘度是在25℃, 5克/升浓度的二氯甲烷中测定, 通过光散射校准。

- 5 酚的OH含量通过红外测量方法得到。为此目的, 测定2克聚合物在50毫升二氯甲烷中的溶液和纯二氯甲烷之间的差值和测定在3,582 cm^{-1} 处消光值的差值。

实施例1

- 称量27.40克(0.12摩尔)双酚A, 14.88克(0.08摩尔)4,4'-二羟基联苯, 44.99克(0.21摩尔)碳酸二苯酯和4.9毫克(8×10^{-6} 摩尔)四苯基磷酚盐(以具有30 wt%苯酚(基于混合晶体)的混合晶体计量)加入500毫升的三颈瓶, 三颈瓶带有搅拌器、内部温度计和具有桥路的维格罗分馏柱(30厘米, 镜面式)。通过施加真空和用氮气吹扫(3次)使装置脱除空气氧, 混合物在150℃温度下熔化。升温至190℃, 形成的苯酚在30分钟时间里蒸出, 然后调节真空至100巴并搅拌混合物20分钟。
- 15 此刻升温至235℃, 15分钟以后真空增至60毫巴, 再一个15分钟以后温度调节至270℃。在另一个15分钟以后真空升至5毫巴, 15分钟以后温度升至280℃。15分钟以后, 施加0.5毫巴的真空并且搅拌混合物15分钟, 然后在300℃搅拌30分钟。结果概括成表1。

实施例2

- 20 称量26.94克(0.118摩尔)双酚A, 15.25克(0.082摩尔)4,4'-二羟基联苯, 46.70克(0.22摩尔)碳酸二苯酯和69 μl 四苯基磷酚盐在苯酚/水(9:1)的5%溶液加入500毫升三颈瓶, 三颈瓶带有搅拌器、内部温度计和带有桥路的维格罗分馏柱(30厘米, 镜面式)。通过施加真空和用氮气吹扫(3次)使装置脱除空气氧, 混合物在150℃温度下熔化。调节真空至100毫巴, 升温至190℃, 形成的苯酚在30分钟时间里蒸出。
- 25 此刻温度升至235℃, 15分钟以后温度在10分钟过程中调节至300℃。一当蒸馏停息就将真空逐步提高至0.5毫巴。然后在300℃搅拌混合物30分钟。结果概括在表1。

实施例3

- 30 称量62.78克(0.28摩尔)双酚A, 41.85克(0.23摩尔)4,4'-二羟基联苯, 110.32克(0.52摩尔)碳酸二苯酯和12.3毫克(2×10^{-5} 摩尔)四苯基磷酚盐(以具有30 wt%苯酚(基于混合晶体)的混合晶体计量)加入

500毫升的三颈瓶，三颈瓶带有搅拌器、内部温度计和具有桥路的维格罗分馏柱(30厘米，镜面式)。通过施加真空和用氮气吹扫(3次)使装置脱除空气氧，混合物在150℃温度下熔化。调节真空至100毫巴，升温至190℃并且将形成的苯酚在60分钟时间里蒸出。此刻升温至235℃，30分钟以后温度调节至300℃。一当蒸馏停息就将真空逐步提高至0.5毫巴。然后在300℃搅拌混合物30分钟。结果概括在表1。

实施例4

如同实施例3，但是称量57.07克(0.25摩尔)双酚A，46.50克(0.25摩尔)4,4'-二羟基联苯，112.47克(0.53摩尔)碳酸二苯酯和12.3毫克(2×10^{-5} 摩尔)四苯基磷酚盐(以具有30 wt%苯酚(基于混合晶体)的混合晶体计量)加入烧瓶。结果概括在表1。

比较例1

称量627.810克(2.75摩尔)双酚A，418.50克(2.25摩尔)4,4'-二羟基联苯，1,103.23克(5.16摩尔)碳酸二苯酯和0.123克(2×10^{-4} 摩尔)四苯基磷酚盐(以具有30 wt%苯酚(基于混合晶体)的混合晶体计量)加入一个搅拌容器。通过施加真空和用氮气吹扫(3次)使容器脱除空气氧，混合物在150℃温度，100毫巴下熔化。升温至190℃并且将形成的苯酚在45分钟时间里蒸出。这时温度在45分钟过程中升至330℃。一当蒸馏停息就将真空逐步提高至0.5毫巴。然后在330℃温度下搅拌混合物30分钟。结果概括在表1。

比较例2

称量22.83克(0.1摩尔)双酚A，18.60克(0.1摩尔)4,4'-二羟基联苯，44.99克(0.21摩尔)碳酸二苯酯和4.9毫克(8×10^{-6} 摩尔)四苯基磷酚盐(以具有30 wt%苯酚(基于混合晶体)的混合晶体计量)加入500毫升的三颈瓶，三颈瓶带有搅拌器、内部温度计和具有桥路的维格罗分馏柱(30厘米，镜面式)。通过施加真空和用氮气吹扫(3次)使装置脱除空气氧，混合物在150℃温度下熔化。调节真空至100毫巴，升温至190℃并且将形成的苯酚在20分钟时间里蒸出。这时温度升至235℃，15分钟以后真空调节至60毫巴并且搅拌混合物15分钟。加热到270℃，15分钟以后真空慢慢地增加至5毫巴。再一个15分钟以后，温度在10分钟过程中调节至300℃。15分钟以后，真空提高至0.5毫巴。15分钟以后，将温度设置在320℃，搅拌混合物30分钟。结果概括在表1。

表1 共聚碳酸酯的对比

编号	含量 BPA: DOD	相关溶液粘度	透明性
实施例1	60: 40	1. 316	透明
实施例2	59: 41	1. 309	透明
实施例3	55: 45	1. 388	透明
实施例4	50: 50	1. 336	透明
对比例1	55: 45	1. 238	不透明
对比例2	50: 50	不溶解	不透明

BPA: 双酚A

DOD: 4, 4'-二羟基联苯

5 该结果显示出本权利要求的方法对于已知的方法具有令人惊奇的优越性。

在比较例1中，即使是使用更高的最终温度也不能获得具有良好粘性(对应于分子量)的透明材料，而根据实施例1至4这是可能的。

10 比较例2仅得到一种不溶解的，因此通常是非热塑性的，不透明的材料。

因此本申请的主题是新的和有创造性的。

虽然在上文中为了说明的目的已经详细描述了本发明，但是应该理解这些细节仅用于说明目的，本领域的技术人员能够在其中做出的变化除可被本权利要求书限定之外仍然不会脱离本发明的实质和范围。

15