



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116375998 A

(43) 申请公布日 2023.07.04

(21) 申请号 202310001797.6

(22) 申请日 2023.01.03

(71) 申请人 万华化学集团股份有限公司
地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区重庆大街59号

(72) 发明人 李诚 隋东武 潘勇军 高俊民
刘祥家 王亚青

(51) Int.Cl.
C08G 64/24 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

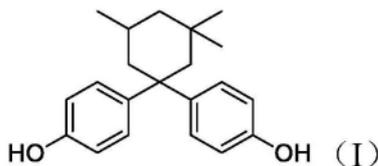
(54) 发明名称

一种耐热型聚碳酸酯及其制备方法

(57) 摘要

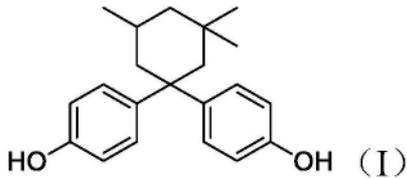
本发明涉及一种抗冲击性能改善的耐热型聚碳酸酯及其制备方法。其含有源自双酚化合物

(I) 的结构单元，



聚碳酸酯重均分子量为5000-300000,采用ASTM D1525标准测定所述聚碳酸酯的维卡软化点温度为170-200℃,采用ASTM D256标准测试其缺口冲击强度,为400-800J/m。

1. 一种耐热型聚碳酸酯,其特征在于,含有源自双酚化合物(I)的结构单元,



聚碳酸酯重均分子量为5000-300000,采用ASTM D1525标准测定所述聚碳酸酯的维卡软化点温度为170-200℃,采用ASTM D256标准测试其缺口冲击强度,为400-800J/m。

2. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯,其特征在于,所述聚碳酸酯另外含有源自双酚化合物(II)的结构单元,



其中Z表示芳族的或烷基芳族的残基,优选是双酚A。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的聚碳酸酯,其特征在于,源自双酚化合物(I)的结构单元占有源自双酚化合物的结构单元的比例为5-90mol%,优选20-70mol%。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述聚碳酸酯的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

工序A:将溶有双酚化合物(II)的碱金属氢氧化物水溶液与溶有光气的惰性有机溶剂混合进行反应,分离除去水相,得到溶有聚碳酸酯低聚物的有机相,继续与不良溶剂混合,得到低聚物固体沉淀物和有机相的混合体系,固液分离得到低聚物固体沉淀物;

所述不良溶剂是一种聚碳酸酯在其中不溶或难溶的溶剂,与水不互溶,与所述惰性有机溶剂互溶或部分互溶;优选地,不良溶剂相对惰性有机溶剂的质量比例为20-300wt%,优选50-200wt%。

工序B:将溶有双酚化合物(I)的碱金属氢氧化物水溶液与溶有光气的惰性有机溶剂混合进行反应,分离除去水相,得到溶有聚碳酸酯低聚物的有机相溶液;工序C:将工序A得到的低聚物固体沉淀物与来自工序B的有机相溶液继续混合反应,加入封端剂、催化剂、碱金属氢氧化物水溶液,完成缩聚得到聚碳酸酯。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,工序A得到的低聚物固体沉淀物的数均聚合度为5-20,采用凝胶色谱法测定得到的以 $\log(M)$ 为横轴, $dw/d\log(M)$ 为纵轴的分子量分布曲线中, $\log(M) \leq 3$ 部分的积分面积相对于整个曲线的积分面积为0-5%,且不为0。

6. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,工序B得到的聚碳酸酯低聚物数均聚合度为1-5。

7. 根据权利要求4-6中任一项所述的制备方法,其特征在于,惰性有机溶剂是氯代或溴代的烷烃或芳烃,优选是二氯甲烷,碱金属氢氧化物是氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种,优选是氢氧化钠;所述的不良溶剂为己烷、庚烷、甲苯、丙酮中的一种或多种,优选正庚烷。

8. 根据权利要求4-7中任一项所述的制备方法,其特征在于,工序A和B中,使用的碱金属氢氧化物与双酚化合物的摩尔比在2.0-3.0:1;和/或,双酚化合物在水相中的浓度为5-30wt%,优选10-20wt%;和/或,光气在有机相中的浓度为3~20wt%,优选为5~15wt%;和/或,相对双酚化合物,光气的比例为100-150mol%。

9. 根据权利要求4-8中任一项所述的制备方法,其特征在于,工序A反应温度为20-50℃,停留时间约10-30min;和/或,工序B中,反应温度5-50℃,反应停留时间为30s至10min。

10. 根据权利要求4-8中任一项所述的制备方法,其特征在于,工序C中,反应加入的碱

金属氢氧化物水溶液用于维持水相pH值在10以上,优选11-13。

一种耐热型聚碳酸酯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐热型聚碳酸酯及其制备方法,该聚碳酸酯具有改善的冲击韧性。

背景技术

[0002] 高耐热型聚碳酸酯非常适合暴露在高温负荷的场景使用,例如汽车前照灯的透镜,灯的光散射板等。

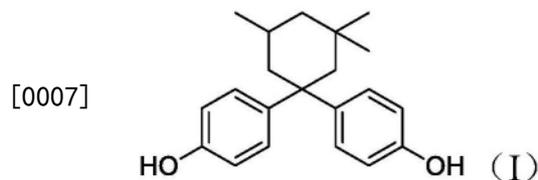
[0003] 专利EP 359953公开了一种由二羟基二芳基环烷烃制备的聚碳酸酯,特别是由1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(BPTMC)制备的聚碳酸酯有着突出的耐热性,广泛用于有更高耐性需求的领域。但该种类的聚碳酸酯对缺口冲击十分敏感,维卡软化点温度在170℃及以上规格的产品,其缺口冲击测试基本是脆性断裂,与双酚A型PC的结果差距较大。因此,期望开发能在保留耐热性的同时,改善其缺口冲击性能的聚碳酸酯。

发明内容

[0004] 为了解决现有技术的不足,通过调节制备过程中限定结构单元的聚碳酸酯低聚物的分子量及分布,可制备出一种冲击性能改善的耐热型聚碳酸酯,由此得到本发明。

[0005] 因此,本发明的内容在于提供一种耐热型聚碳酸酯及其制备方法,该聚碳酸酯具有改善的缺口冲击韧性。

[0006] 所述聚碳酸酯至少包含一种源自双酚化合物(I)的结构单元,即双酚TMC,或BPTMC。



[0008] 本发明所述的聚碳酸酯还另外含有源自双酚化合物(II)的结构单元,其中Z表示芳族的或烷基芳族的残基。

[0009] (II)

[0010] 优选的,双酚化合物(II)选自双酚A、1,1-双-(4-羟基苯基)苯基甲烷、1,1-双-(4-羟基苯基)苯基乙烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、4,4'-二羟基联苯,更优选双酚A。

[0011] 根据本发明的聚碳酸酯,源自双酚化合物(I)的结构单元占有源自双酚化合物的结构单元的比例为5-90mol%,优选20-70mol%。

[0012] 作为一种优选的方案,采用如下方法制备本发明所述的聚碳酸酯:

[0013] 工序A:将溶有双酚化合物(II)的碱金属氢氧化物水溶液与溶有光气的惰性有机溶剂混合进行反应,分离除去水相,得到溶有聚碳酸酯低聚物的有机相,继续与不良溶剂混合,得到低聚物固体沉淀物和有机相的混合体系,固液分离得到低聚物固体沉淀物;

[0014] 所述不良溶剂是一种聚碳酸酯在其中不溶或难溶的溶剂,与水不互溶,与所述惰性有机溶剂互溶或部分互溶;

[0015] 工序B:将溶有双酚化合物(I)的碱金属氢氧化物水溶液与溶有光气的惰性有机溶剂混合进行反应,分离除去水相,得到溶有聚碳酸酯低聚物的有机相溶液;

[0016] 工序C:将工序A得到的低聚物固体沉淀物与来自工序B的有机相溶液继续混合反应,加入封端剂、催化剂、碱金属氢氧化物水溶液,完成缩聚得到聚碳酸酯。

[0017] 其中,工序A得到的低聚物固体沉淀物的数均聚合度为5-20,采用凝胶色谱法测定得到的以 $\log(M)$ 为横轴, $dw/d\log(M)$ 为纵轴的分子量分布曲线中, $\log(M) \leq 3$ 部分的积分面积相对于整个曲线的积分面积为0-5%,但不等于0。工序B得到的聚碳酸酯低聚物数均聚合度为1-5。

[0018] 根据本发明所制备的聚碳酸酯,可获得良好的耐热性,采用ASTM D1525标准测定所述聚碳酸酯的维卡软化点温度为170-200℃。同时,缺口冲击强度有相当显著的提升,采用ASTM D256标准测试其缺口冲击强度,为400-800J/m,优选600-800J/m。

[0019] 本发明的聚碳酸酯可广泛适用于暴露在高温负荷的场景,例如汽车前照灯的透镜,灯的光散射板等。

具体实施方式

[0020] 本发明工序A中,将溶有双酚化合物(II)的碱金属氢氧化物水溶液(水相)与溶有光气的惰性有机溶剂(有机相)混合进行反应,分离除去水相,得到溶有聚碳酸酯低聚物的有机相。

[0021] 双酚化合物(II)选自双酚A、1,1-双-(4-羟基苯基)苯基甲烷、1,1-双-(4-羟基苯基)苯基乙烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、4,4'-二羟基联苯,更优选双酚A。

[0022] 碱金属氢氧化物可以是氢氧化钠、氢氧化钾等,优选氢氧化钠。双酚化合物在水相中的浓度为5-30wt%,优选10-20wt%。使用的碱金属氢氧化物与双酚化合物的摩尔比在2.0-3.0:1。

[0023] 惰性有机溶剂可以是C1-C6氯代或溴代脂肪族烃、C4-C6氯代或溴代脂环族烃、C6-C8芳族烃、C6-C8氯代或溴代芳烃中的一种或多种的组合。优选是二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷、氯苯、氯仿中的一种或多种的组合,更优选是二氯甲烷。光气在有机相中的浓度为3~20wt%,优选为5~15wt%。

[0024] 在工序A水相与有机相的混合反应中,相对双酚化合物(II),光气的比例通常控制为100-150mol%。反应过程中通常可补加一部分碱金属氢氧化物,以维持反应体系呈碱性。为保持反应速率,水相pH一般不低于10,更优选不低于11。

[0025] 反应得到的聚碳酸酯低聚物的数均聚合度应不小于5,优选为5-20,数均聚合度可采用凝胶色谱法测定数均分子量,再结合结构单元分子量计算得到。聚合度可通过调节光气相对双酚化合物的比例、反应温度、停留时间、混合尺度、反应水相pH值等方法来调控。通常维持反应水相pH值不低于11,光气维持相对较低的过量率、反应温度越高、停留时间越长、混合尺度越大,得到低聚物的数均聚合度越大。通常可以调节光气相对双酚化合物比例为100-120mol%,反应温度为20-50℃,从反应效率考虑,停留时间约10-30min为宜,混合尺度以保持分散相的沙德直径(Sauter diameter)为微米级尺度为优选。

[0026] 聚碳酸酯低聚物达到预定的聚合度后,通常反应体系中已不含有光气,水相双酚化合物的转化率通常在95%以上,优选99%以上。反应液进一步油水分离,得到有机相。分离可采用已知的常规方法,例如静置分离、离心分离、聚结分离等。水相送入废水处理单元。

[0027] 将分离得到的有机相继续与不良溶剂混合,由于低聚物在惰性有机溶剂和不良溶剂组成的混合溶剂中的溶解度降低,一部分低聚物组分沉淀析出,得到低聚物固体沉淀物和有机相的混合体系。

[0028] 所述不良溶剂是一种聚碳酸酯在其中不溶或难溶的溶剂,与水不互溶,与所述惰性有机溶剂互溶或部分互溶。该溶剂包括但不限于己烷、庚烷、甲苯、丙酮等,可以是其中的一种或多种的组合。对于良溶剂是二氯甲烷的体系,惰性不良溶剂优选是正庚烷。不良溶剂相对惰性有机溶剂的质量比例为20-300wt%,优选50-200wt%。

[0029] 低聚物固体沉淀物的数均聚合度为5-20。另外,还需满足:采用凝胶色谱法测定得到的以 $\log(M)$ 为横轴, $dw/d\log(M)$ 为纵轴的分子量分布曲线中, $\log(M) \leq 3$ 部分的积分面积相对于整个曲线的积分面积为0-5%。若不符合以上要求,将显著影响最终聚合物的抗冲性能。

[0030] 可通过调节不良溶剂的比例,使 $\log(M) \leq 3$ 部分的积分面积符合0-5%的要求,通常不良溶剂的用量比例越大, $\log(M) \leq 3$ 部分的积分面积占比越小。低聚物固体沉淀物约占低聚物整体质量的50-95wt%。

[0031] 将混合体系固液分离得到低聚物固体沉淀物。固液分离可以采用传统的重力沉降方式,为了提高效率也可以采用水力旋流设备作为固液粗分,然后进行细致分离,也可以直接进行细致分离。还可以采用自动刮刀式过滤器,此类设备可以实现自动、连续化操作。细致分离设备可以采用固液离心机、真空或加压转鼓过滤器进行,也可以采用压滤、反吹的分离形式,压滤机可以采用板框式压滤机。

[0032] 混合体系分离得到的有机相,可在分离出不良溶剂后回用至工序A,循环参与反应。

[0033] 工序B中,将溶有光气的惰性有机溶剂与溶有双酚化合物(I)的碱金属氢氧化物的水溶液混合反应,

[0034] 双酚化合物(I)的使用量应满足最终缩聚完成后得到的聚碳酸酯中,双酚化合物(I)的结构单元占所有源自双酚化合物的结构单元的比例为5-90mol%。

[0035] 光气相对双酚化合物(I)的比例为100-150mol%。碱金属氢氧化物的种类及相对双酚化合物(I)的比例,双酚化合物在水相中的浓度,惰性有机溶剂的选用,以及光气在有机相中的浓度,均与工序A的要求相同。

[0036] 所制备的聚碳酸酯低聚物的数均聚合度应为1-5,聚合度过高也将影响最终聚合物的抗冲击性能。可通过提高光气的比例、降低混合尺度、减少反应停留时间等方式来控制聚合度,可采用的实现方式为本领域技术人员所知悉。光气相对双酚化合物(I)的比例,优选120-150%,混合尺度以保持分散相的沙德直径(Sauter diameter)为毫米级尺度可满足要求,反应停留时间为30s至10min左右。反应温度5-50℃。

[0037] 为提高双酚化合物(I)的使用效率,反应后水相中双酚化合物(I)的转化率应大于95%,优选大于99%。

[0038] 反应结束后,分离除去水相,得到溶有聚碳酸酯低聚物的有机相溶液。

[0039] 工序C中,将来自工序A的低聚物固体沉淀物与来自工序B的有机相混合反应,加入封端剂、催化剂、碱金属氢氧化物水溶液,完成缩聚得到聚碳酸酯。其中工序A的低聚物固体沉淀物与工序B有机相中的低聚物组分的比例,与最终完成缩聚得到的聚合物中双酚化合物的质量比例大致呈对应关系。该比例应满足最终聚合物中双酚化合物(I)的结构单元的占比要求。

[0040] 反应可额外加入惰性有机溶剂,其作用一是溶解低聚物固体,加快反应速率;二是调节聚碳酸酯在有机相的浓度,使工序C中反应最终结束后,聚碳酸酯在有机相中的浓度为3~40wt%,优选为5~30wt%。

[0041] 优选的,将低聚物固体沉淀物与额外加入的惰性有机溶剂混合先形成均相,再与来自工序B的两相溶液混合进行反应。

[0042] 封端剂可以是酚类化合物,例如苯酚、对叔丁基苯酚、异辛基苯酚、枯基苯酚,也可以是上述酚的氯甲酸酯或单羧酸的酰氯化物。封端剂可在任意时机加入,优选的,在催化剂之前加入到反应。封端剂用量视所需控制的分子量进行设计,通常为双酚化合物的1-10mol%。

[0043] 催化剂可以采用叔胺或季铵盐,其中优选为叔胺,更优选为三乙胺。相对于使用的所有双酚化合物,催化剂的用量为0.001-10mol%,优选0.01-1mol%。催化剂优选在封端剂之后加入反应。

[0044] 通常情况下,上述封端剂、催化剂优选分别与惰性有机溶剂混合配制成溶液,再加入反应体系。

[0045] 反应加入的碱金属氢氧化物水溶液,目的是维持水相pH值在10以上,优选11-13,使氯甲酸酯在过量时能够结束反应。pH值超过13将导致氯甲酸酯基团水解过多,也将影响聚合物的抗冲击性能。碱金属氢氧化物的要求同工序A。

[0046] 完成缩聚反应后,得到至多只有痕量(<2ppm)氯甲酸酯残留的水油两相混合反应液。反应时间为10-100min,反应温度为5-50℃。

[0047] 工序A-C的反应可以采用釜式、管式、循环反应器,或者上述反应器的组合。可以用间歇或连续方式完成,优选使用连续方式。

[0048] 根据本发明的聚碳酸酯还可任选引入支化结构,支化结构由额外加入的支化剂引入。支化剂选自三酚、四酚、三元羧酸的酰氯化物、四元羧酸的酰氯化物中的一种或多种的组合,优选的支化剂是1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷。支化剂可在工序A、B中加入,优选在工序A中加入。相对制备中所使用的全部双酚化合物,支化剂的比例为0.01-3mol%。

[0049] 根据本发明制备的聚碳酸酯重均分子量为5000-300000(重均分子量,通过体积排除凝胶色谱法在用PS或聚碳酸酯校正物质预先校正后测定),优选10000-80000,更优选15000-40000。

[0050] 最终缩聚完成后得到的聚碳酸酯中,双酚化合物(I)的结构单元占有源自双酚化合物的结构单元的比例为5-90mol%,优选20-70mol%。

[0051] 聚合完成后,采用碟片式离心机分离反应液得到有机相,分别用1.5wt%浓度的氢氧化钠溶液、盐酸溶液洗涤有机相,以除去残留的酚类化合物、催化剂。然后用去离子水洗涤有机相,去除无机盐电解质等杂质。采用高压水蒸气絮凝方式除去有机溶剂,得到粗制粉料。进一步使用真空耙式干燥机,在120℃下干燥8小时,得到聚碳酸酯粉料。

[0052] 聚碳酸酯粉料添加助剂后经挤出造粒,可用于进一步制造各种成型品。可使用助剂包括但不限于热稳定剂、脱模剂、抗紫外剂等,在不损害本发明效果的范围内,还可添加其他常用助剂。

[0053] 实施例

[0054] 下面的实施例意在解释本发明,本发明不限于实施例的范围,还包括在本发明所要求的权利范围内的其他任何改变。

[0055] 数均聚合度,由体积排除凝胶色谱法(GPC)获得数均分子量结果,再除以结构单元分子量得到。分析设备厂商:Agilent Technologies,设备型号:1260Infinity,色谱柱型号:Plgel 5 μ m MIXED-C 300*7.5mm,流动相为二氯甲烷。

[0056] 低聚物固体沉淀物的GPC曲线中, $\log(M) \leq 3$ 部分的积分面积相对于整个曲线的积分面积定义为Area%。

[0057] 维卡软化点温度采用ASTM D1525标准测定,测试设备为ZWICK HIT25P

[0058] 悬臂梁缺口冲击强度(IZOD)采用ASTM D256标准测试,试片厚度采用3.2mm,测试设备为ZWICK HDT/Vicat A。

[0059] 在以下实施例中所用到的原料分别为:

[0060] 双酚A:工业级,购自江苏长春化工有限公司;氢氧化钠:分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;光气:工业级,万华化学集团股份有限公司;二氯甲烷:分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;对叔丁基苯酚:分析纯,购自北京百灵威科技有限公司;三乙胺:分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;双酚TMC,购买自江苏永星化工股份有限公司。

[0061] 实施例1

[0062] 工序A:

[0063] 将溶有双酚A的氢氧化钠水溶液以10kg/h的流量加入一个带有静态混合器和夹套的管式反应器,其中双酚A浓度为15wt%,氢氧化钠浓度为5.8wt%,将流量为10kg/h的二氯甲烷溶剂和流量为0.75kg/h的光气一同加入管式反应器。通过夹套换热控制反应温度为36 $^{\circ}$ C。

[0064] 管式反应器出口液导入一个带有高速搅拌桨的连续搅拌釜中,以500rpm的转速进行运转。以0.7kg/h的流量一同加入32wt%的氢氧化钠水溶液。反应温度保持38 $^{\circ}$ C,搅拌釜内平均停留时间约20min。

[0065] 从连续搅拌釜引出一股与加入物料质量流量相当的反应液,送入倾析器中,分离油水两相。分离出的水相中,检测双酚A转化率为99%以上。

[0066] 有机相引入一个带有搅拌的沉析槽中,同时加入正庚烷溶剂,正庚烷与二氯甲烷的质量比为1:1,沉析槽内处理时间约20min,将沉析后的固液混合体系送入固液离心机,分离出低聚物固体沉淀物。

[0067] 低聚物固体沉淀物通过GPC测试,计算得到数均聚合度为13, $\log(M) \leq 3$ 部分的积分面积相对于整个曲线的积分面积(以Area%指代)结果为3.4%。

[0068] 工序B:

[0069] 在一个带夹套和内置静态混合器的管式反应器中,以8.2kg/h的流量加入溶有BPTMC的氢氧化钠水溶液,其中BPTMC的浓度为14.3wt%,碱浓度为5wt%,将流量为8kg/h的

二氯甲烷和流量为0.5kg/h的光气一同加入管式反应器。

[0070] 管式反应器内停留时间约2min,通过夹套换热控制反应温度为28℃,出口反应液的有机相中,聚碳酸酯低聚物组分约占13wt%,水相BPTMC的转化率约为98%。出口反应液的有机相中低聚物的数均聚合度通过GPC测试,计算出结果为3.8。

[0071] 出口反应液送入碟片式离心机中,分离出的有机相送入储罐中。

[0072] 工序C:

[0073] 来自工序A的低聚物固体7kg与30kg二氯甲烷溶剂加入到一个搅拌釜中,混合溶解形成均相溶液。从工序B的储罐中引出43kg的有机相溶液,也加入搅拌釜中。

[0074] 继续加入0.35kg的对叔丁基苯酚和4kg的二氯甲烷组成的溶液,0.03kg的三乙胺和4kg的二氯甲烷组成的溶液。然后,向搅拌釜中缓慢滴加32%的氢氧化钠溶液,维持水相pH值不超过13。

[0075] 通过搅拌釜夹套换热控制反应温度约35℃,持续搅拌反应约60min,确认反应结束。

[0076] 反应结束后,将水相分离,有机相用稀盐酸洗涤,然后用去离子水清洗直到水洗液呈中性。将有机相在50℃浓缩,再倒入70℃热水中脱除溶剂,并用粉碎机破碎,于真空烘箱中120℃干燥4h,得到聚碳酸酯,重均分子量为31242。其中BPTMC重量比例约为44wt%,摩尔占比约为37mol%。

[0077] 实施例2

[0078] 参照实施例1进行操作。

[0079] 工序A中,管式反应器的反应操作同实施例1,管式反应器出口液导入一个带有搅拌桨的连续搅拌釜中,以200rpm的转速进行运转。不再额外加入氢氧化钠水溶液。反应温度保持35℃,搅拌釜内平均停留时间约15min。

[0080] 从连续搅拌釜引出一股与加入物料质量流量相当的反应液,送入倾析器中,分离油水两相。分离出的水相中,检测双酚A转化率为98%。

[0081] 有机相引入一个带有搅拌的沉析槽中,同时加入正庚烷溶剂,正庚烷与二氯甲烷的质量比为1.5:1,沉析槽内处理时间约20min,将沉析后的固液混合体系送入固液离心机,分离出低聚物固体沉淀物。

[0082] 低聚物固体沉淀物通过GPC测试,计算得到数均聚合度为5.5,Area%结果为2.9%。

[0083] 工序B中,管式反应器内停留时间约5min,通过夹套换热控制反应温度为35℃,出口反应液的有机相中,聚碳酸酯低聚物组分约占13wt%,水相BPTMC的转化率约为99%。低聚物的数均聚合度通过GPC测试,计算出结果为4.5。

[0084] 工序C的操作同实施例1。

[0085] 反应结束后的后处理环节同实施例1。得到的聚碳酸酯,重均分子量为30580。BPTMC重量比例为44wt%,摩尔占比约为37mol%。

[0086] 实施例3

[0087] 参照实施例1进行操作。

[0088] 工序A中,管式反应器的反应操作同实施例1,管式反应器出口液导入一个带有高速搅拌桨的连续搅拌釜中,以800rpm的转速进行运转。以0.9kg/h的流量一同加入32wt%的

氢氧化钠水溶液。反应温度保持38℃,搅拌釜内平均停留时间约30min。

[0089] 从连续搅拌釜引出一股与加入物料质量流量相当的反应液,送入倾析器中,分离油水两相。分离出的水相中,检测双酚A转化率为99%。

[0090] 有机相引入一个带有搅拌的沉析槽中,同时加入正庚烷溶剂,正庚烷与二氯甲烷的质量比为1:1,沉析槽内处理时间约20min,将沉析后的固液混合体系送入固液离心机,分离出低聚物固体沉淀物。

[0091] 低聚物固体沉淀物通过GPC测试,计算得到数均聚合度为19,Area%结果为3.8%。

[0092] 工序B中,管式反应器内停留时间约1min,通过夹套换热控制反应温度为30℃,出口反应液的有机相中,聚碳酸酯低聚物组分约占13wt%,水相BPTMC的转化率约为99%。低聚物的数均聚合度通过GPC测试,计算出结果为3.2。

[0093] 工序C的操作同实施例1。

[0094] 反应结束后的后处理环节同实施例1。得到的聚碳酸酯,重均分子量为29873。BPTMC重量比例为44wt%,摩尔占比约为37mol%。

[0095] 实施例4

[0096] 工序A、B参照实施例1进行,工序C操作如下。

[0097] 来自工序A的低聚物固体约16kg与80kg二氯甲烷溶剂加入到一个搅拌釜中,混合溶解形成均相溶液。从工序B的储罐中引出43kg的有机相溶液,也加入搅拌釜中。

[0098] 继续加入0.35kg的对叔丁基苯酚和4kg的二氯甲烷组成的溶液,0.03kg的三乙胺和4kg的二氯甲烷组成的溶液。然后,向搅拌釜中缓慢滴加32%的氢氧化钠溶液,维持水相pH值不超过13。

[0099] 通过搅拌釜夹套换热控制反应温度约35℃,持续搅拌反应约60min,确认反应结束。

[0100] 反应结束后,将水相分离,有机相用稀盐酸洗涤,然后用去离子水清洗直到水洗液呈中性。将有机相在50℃浓缩,再倒入70℃热水中脱除溶剂,并用粉碎机破碎,于真空烘箱中120℃干燥4h,得到聚碳酸酯,重均分子量为30655。其中BPTMC在双酚化合物中的摩尔占比约为20mol%。

[0101] 实施例5

[0102] 工序A、B参照实施例4进行,工序C操作如下。

[0103] 来自工序A的低聚物固体约1.8kg与9kg二氯甲烷溶剂加入到一个搅拌釜中,混合溶解形成均相溶液。从工序B的储罐中引出43kg的有机相溶液,也加入搅拌釜中。

[0104] 继续加入0.1kg的对叔丁基苯酚和4kg的二氯甲烷组成的溶液,0.03kg的三乙胺和4kg的二氯甲烷组成的溶液。然后,向搅拌釜中缓慢滴加32%的氢氧化钠溶液,维持水相pH值不超过13。

[0105] 通过搅拌釜夹套换热控制反应温度约35℃,持续搅拌反应约60min,确认反应结束。

[0106] 反应结束后,将水相分离,有机相用稀盐酸洗涤,然后用去离子水清洗直到水洗液呈中性。将有机相在50℃浓缩,再倒入70℃热水中脱除溶剂,并用粉碎机破碎,于真空烘箱中120℃干燥4h,得到聚碳酸酯,重均分子量为32366。其中BPTMC在双酚化合物中的摩尔占比约为70mol%。

[0107] 对比例1

[0108] 参照实施例1进行操作。

[0109] 工序A中,管式反应器的反应操作同实施例1,管式反应器出口液导入一个带有搅拌桨的连续搅拌釜中,以100rpm的转速进行运转。不再额外加入氢氧化钠水溶液。反应温度保持25℃,搅拌釜内平均停留时间约5min。

[0110] 从连续搅拌釜引出一股与加入物料质量流量相当的反应液,送入倾析器中,分离油水两相。分离出的水相中,检测双酚A转化率为96%。

[0111] 有机相引入一个带有搅拌的沉析槽中,同时加入正庚烷溶剂,正庚烷与二氯甲烷的质量比为0.5:1,沉析槽内处理时间约20min,将沉析后的固液混合体系送入固液离心机,分离出低聚物固体沉淀物。

[0112] 低聚物固体沉淀物通过GPC测试,计算得到数均聚合度为4,Area%结果为5.6%。

[0113] 工序B中,管式反应器内停留时间约8min,通过夹套换热控制反应温度为38℃,出口反应液的有机相中,聚碳酸酯低聚物组分约占13wt%,水相BPTMC的转化率约为99%。低聚物的数均聚合度通过GPC测试,计算出结果为6。

[0114] 工序C的操作同实施例1。

[0115] 反应结束后的后处理环节同实施例1。得到的聚碳酸酯,重均分子量为30706,BPTMC重量比例为44wt%,摩尔占比约为37mol%。

[0116] 对比例2

[0117] 工序A、B的操作参照对比例1进行,工序C的操作参照实施例4工序C进行。制备出的聚碳酸酯,其中BPTMC在双酚化合物中的摩尔占比约为20mol%。

[0118] 对比例3

[0119] 工序A、B的操作参照对比例1进行,工序C的操作参照实施例5工序C进行。制备出的聚碳酸酯,其中BPTMC在双酚化合物中的摩尔占比约为70mol%。

[0120] 对比例4

[0121] 参照专利CN 201180029108的实施例1,将流量等比例缩小100倍,其他步骤参照实施例进行,得到BPTMC重量比例为44%的聚碳酸酯,摩尔占比为37mol%。

[0122] 实施例中低聚物的数均聚合度结果,以及所有样品的性能测试结果列于下表,通过对比可以看出,本发明所制备的聚碳酸酯可以提高获得良好耐热性的同时,改善缺口冲击性能。

[0123] 表1中间品测试结果

[0124]

	工序 A 低聚物固体沉淀物数均聚合度	$\log(M) \leq 3$ 的积分面积占比 Area%	工序 B 低聚物数均聚合度
实施例 1	13	3.4%	3.8
实施例 2	5.5	2.9%	4.5
实施例 3	19	3.8%	3.2
实施例 4	12.5	3.3%	3.8
实施例 5	13.3	3.4%	3.9
对比例 1	4	5.6%	6
对比例 2	4.2	5.3%	5.8
对比例 3	4.1	5.5%	6

[0125] 表2耐热性和缺口冲击性能测试

[0126]

	维卡软化点温度(°C)	缺口冲击强度(J/m)
实施例1	192°C	608
实施例2	191°C	595
实施例3	191°C	623
实施例4	171°C	790
实施例5	210°C	446
对比例1	188°C	158
对比例2	169°C	177
对比例3	205°C	66
对比例4	188°C	142