



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107108875 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201580061684.9

(22)申请日 2015.11.17

(30)优先权数据

2014-232876 2014.11.17 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.05.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/082228 2015.11.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/080382 JA 2016.05.26

(71)申请人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 长尾幸子 安田俊之 茂木广明

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 王永红

(51)Int.Cl.

C08G 64/18(2006.01)

权利要求书3页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,是制造聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的方法,具有:第一反应区,向其中导入聚碳酸酯低聚物、聚有机硅氧烷及苛性碱,得到含有与聚有机硅氧烷反应了的聚碳酸酯低聚物的反应液;和第二反应区,向其中导入从第一反应区得到的反应液、二元酚的碱水溶液、特定的封端剂、以及苛性碱而得到缩聚反应液,并且将导入第二反应区的苛性碱的全部量从第二反应区的导入口导入而进行反应。

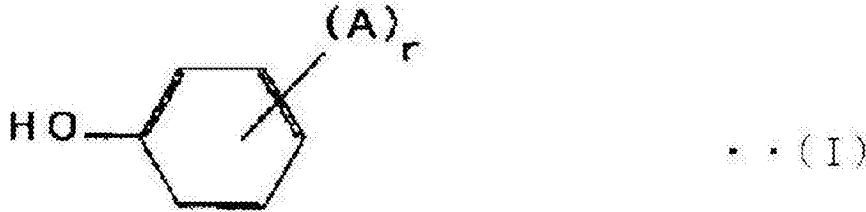
1. 一种聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法, 是制造聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的方法,

具有:

第一反应区, 向其中导入聚碳酸酯低聚物、聚有机硅氧烷及苛性碱, 得到含有与聚有机硅氧烷反应而得的聚碳酸酯低聚物的反应液; 和

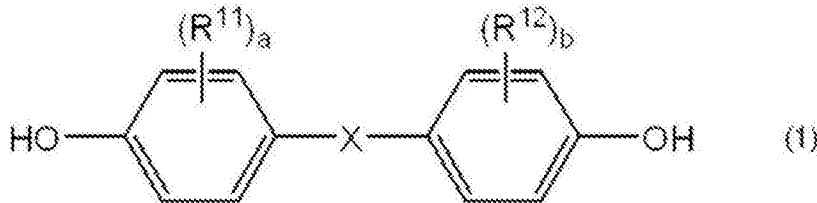
第二反应区, 向其中导入从所述第一反应区得到的所述反应液、二元酚的碱性水溶液、以下述通式 (I) 表示的封端剂、以及苛性碱而得到缩聚反应液, 并且

将导入所述第二反应区的苛性碱的全部量从第二反应区的导入口导入而进行反应;



式中, A 为碳原子数 1~14 的直链或支链的烷基或苯基取代烷基, r 为 0~5。

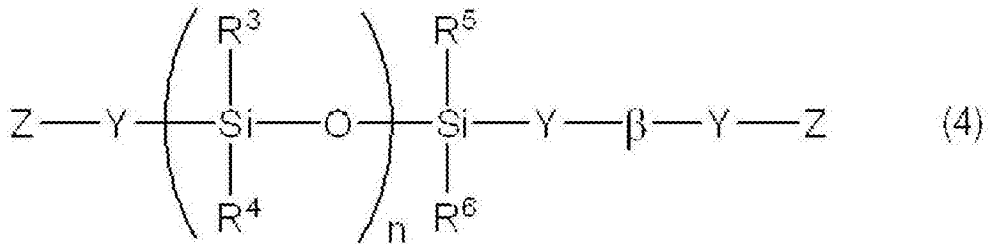
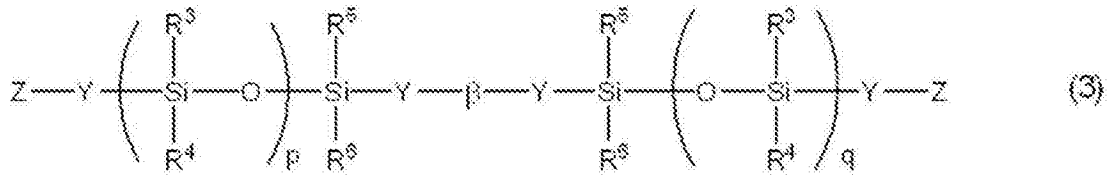
2. 根据权利要求 1 所述的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法, 其中, 所述二元酚为以下述通式 (I) 表示的二元酚;



式中, R^{11} 及 R^{12} 各自独立地表示碳原子数 1~6 的烷基; X 表示单键、碳原子数 1~8 的烷撑基、碳原子数 2~8 的烷叉基、碳原子数 5~15 的环烷撑基、碳原子数 5~15 的环烷叉基、—S—、—SO—、—SO₂—、—O—、或—CO—; a 及 b 各自独立地为 0~4 的整数。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法, 其中,

所述聚有机硅氧烷为以选自下述通式 (2)、(3) 及 (4) 中的至少 1 种表示的聚有机硅氧烷;



式中, $R^3 \sim R^6$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基或碳原子数6~12的芳基,多个 $R^3 \sim R^6$ 既可以相同也可以不同;Y表示 $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^7COO-R^9-O-$ 、或 $-R^7O-R^{10}-O-$,多个Y既可以相同也可以不同;所述 R^7 表示单键、直链、支链或环状亚烷基、芳基取代亚烷基、取代或未取代的亚芳基、或二亚芳基; R^8 表示烷基、烯基、芳基、或芳烷基; R^9 表示二亚芳基; R^{10} 表示直链、支链或环状亚烷基、或二亚芳基;Z表示氢原子或卤素原子,多个Z既可以相同也可以不同; β 表示来自于二异氰酸酯化合物的2价的基团、或来自于二羧酸或二酰卤的2价的基团;p和q分别为1以上的整数,p与q的和为20~500,n表示20~500的平均重复数。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,

所述封端剂为选自对叔丁基苯酚、对枯基苯酚及苯酚中的至少1种。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,

所述二元酚为双酚A。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,

所述苛性碱为氢氧化钠,所述碱性水溶液为氢氧化钠水溶液。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,

所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的聚有机硅氧烷部的含量为1~20质量%。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,

所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的粘均分子量为10000~30000。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其

中，

在第一反应区和/或第二反应区中使用管道混合器。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法，其中，

所述第一反应区中所用的聚碳酸酯低聚物的重均分子量小于5000。

聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法。具体而言,涉及一种利用界面聚合法以良好的生产效率制造聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的方法。

背景技术

[0002] 聚碳酸酯系树脂是透明性、耐热性、耐冲击性优异的聚合物,作为工程塑料,目前在工业领域得到广泛的使用。

[0003] 作为该聚碳酸酯系树脂的制造方法,已知使双酚A等芳香族二羟基化合物与碳酰氯直接反应的方法(界面聚合法)是制造高品质的聚碳酸酯的方法。

[0004] 作为基于界面聚合法的聚碳酸酯的工业制造方法,通常采用如下的方法,即,向双酚类的碱水溶液中吹入碳酰氯而生成具有反应性的氯甲酸酯基的聚碳酸酯低聚物,再将聚碳酸酯低聚物与双酚类的碱水溶液混合,在叔胺等聚合催化剂的存在下,进行缩聚反应。

[0005] 由于作为原料单体的双酚类通常是溶解于氢氧化钠水溶液中后供给,因此在将双酚类溶解在氢氧化钠水溶液中的溶解槽中调整为给定的氢氧化钠浓度,分别向聚碳酸酯低聚物制造工序及使聚碳酸酯低聚物缩聚反应的工序(缩聚反应工序)送液。从控制聚碳酸酯低聚物制造的反应的方面考虑,此时的双酚类的浓度及氢氧化钠的浓度非常重要。另一方面,在由该低聚物制造聚碳酸酯树脂时,由于与聚碳酸酯低聚物制造工序中所用的双酚类的氢氧化钠水溶液相比最佳的氢氧化钠浓度不同,因此加入氢氧化钠水溶液而进行调整。

[0006] 而且,在聚碳酸酯系树脂当中,聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物(以下有时称作“PC—POS”。)因具有高耐冲击性、耐药品性及阻燃性而受到关注,有望在电气电子设备领域、汽车领域等各种领域中得到广泛的利用。作为该PC—POS的制造方法,已知有使二元酚系化合物与碳酰氯反应而制造聚碳酸酯低聚物、并使该聚碳酸酯低聚物与聚有机硅氧烷(以下有时称作“POS”。)在二氯甲烷、碱性化合物水溶液、二元酚系化合物及聚合催化剂的存在下缩聚的方法(参照专利文献1)。

[0007] 在制造PC—POS的情况下,由于作为原料单体的双酚类通常也是溶解于氢氧化钠水溶液中后供给,因此在将双酚类溶解在氢氧化钠水溶液中的溶解槽中调整为给定的氢氧化钠浓度,分别向聚碳酸酯低聚物的制造工序及使聚碳酸酯低聚物缩聚反应的工序(缩聚反应工序)送液。此外,由于缩聚反应工序中所用的双酚类的氢氧化钠水溶液与聚碳酸酯低聚物的制造工序中所用的双酚类的氢氧化钠水溶液相比,最佳的浓度不同,因此加入氢氧化钠水溶液而进行调整。

[0008] 以往的PC—POS的制造方法中,未反应POS量增加,从而存在有制品的透明性降低及耐冲击性降低等品质恶化的问题。因而提出过如下的方案,即,在由聚碳酸酯低聚物生成PC—POS的缩聚反应工序中,从二元酚系化合物的溶解槽送来的二元酚系化合物的碱性化合物水溶液在与聚碳酸酯低聚物及POS接触前,先与碱性化合物水溶液混合而提高碱性化合物相对于二元酚系化合物的浓度,由此使未反应POS量减少,消除制品的透明性的降低及耐冲击性的降低等问题(参照专利文献2)。

- [0009] 现有技术文献
- [0010] 专利文献
- [0011] 专利文献1:日本特开平6-329781号公报
- [0012] 专利文献2:日本特开2014-80462号公报

发明内容

- [0013] 发明所要解决的问题
- [0014] 但是,在利用界面聚合法制造PC-POS时的缩聚反应工序中,为了促进缩聚反应需要使用苛性碱,而在从缩聚反应工序的途中添加苛性碱的情况下,在将所得的缩聚反应液(乳液溶液)分离为含有聚碳酸酯树脂的有机相和水相时,油水分离性恶化,存在生产率降低的问题。
- [0015] 本发明鉴于上述问题,目的在于,提供一种生产率优异的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法。
- [0016] 用于解决问题的方法
- [0017] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,在利用界面聚合法制造PC-POS时,通过对导入用于促进缩聚反应的苛性碱的时机进行设计,可以提供生产率优异的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,从而完成了本发明。
- [0018] 即,本发明涉及下述[1]~[10]。

[0019] [1]一种聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,是制造聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的方法,具有:第一反应区,向其中导入聚碳酸酯低聚物、聚有机硅氧烷及苛性碱,得到含有与聚有机硅氧烷反应了的聚碳酸酯低聚物的反应液;和第二反应区,向其中导入由所述第一反应区得到的所述反应液、二元酚的碱水溶液、以下述通式(I)表示的封端剂、以及苛性碱而得到缩聚反应液,并且将导入所述第二反应区中的苛性碱的全部量从所述第二反应区的导入口导入而进行反应。

[0020] [化1]



[0022] [式中,A为碳原子数1~14的直链或支链的烷基或苯基取代烷基,r为0~5。]

[0023] [2]根据[1]中记载的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,所述二元酚为以下述通式(1)表示的二元酚。

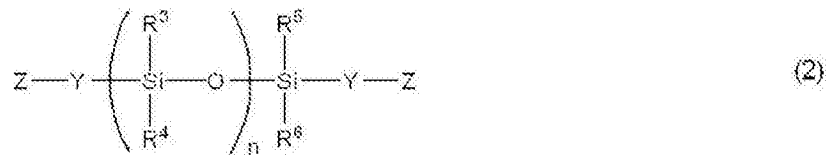
[0024] [化2]



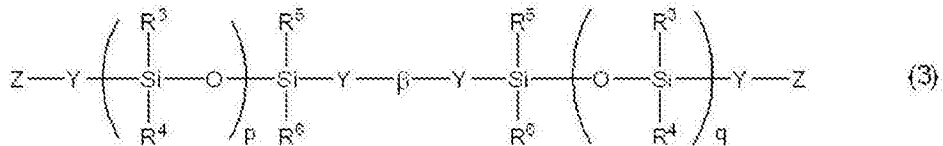
[0026] [式中,R¹¹及R¹²各自独立地表示碳原子数1~6的烷基。X表示单键、碳原子数1~8的烷撑基、碳原子数2~8的烷叉基、碳原子数5~15的环烷撑基、碳原子数5~15的环烷叉基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、或-CO-。a及b各自独立地为0~4的整数。]

[0027] [3]根据[1]或[2]中记载的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,所述聚有机硅氧烷为以选自下述通式(2)、(3)及(4)中的至少1种表示的聚有机硅氧烷。

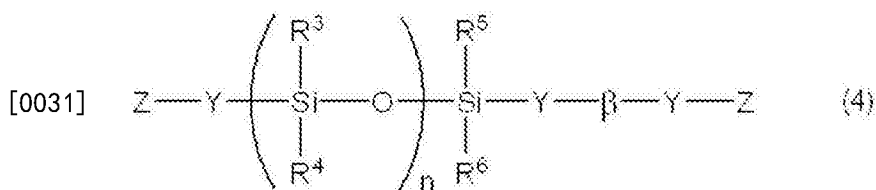
[0028] [化3]



[0029]



[0030] [化4]



[0032] [式中, $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基或碳原子数6~12的芳基,多个 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 既可以相同也可以不同。 Y 表示 $-\text{R}^7\text{O}-$ 、 $-\text{R}^7\text{COO}-$ 、 $-\text{R}^7\text{NH}-$ 、 $-\text{R}^7\text{NR}^8-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{R}^7\text{COO}-\text{R}^9-\text{O}-$ 、或 $-\text{R}^7\text{O}-\text{R}^{10}-\text{O}-$,多个 Y 既可以相同也可以不同。所述 R^7 表示单键、直链、支链或环状亚烷基、芳基取代亚烷基、取代或未取代的亚芳基、或二亚芳基。 R^8 表示烷基、烯基、芳基、或芳烷基。 R^9 表示二亚芳基。 R^{10} 表示直链、支链或环状亚烷基、或二亚芳基。 Z 表示氢原子或卤素原子,多个 Z 既可以相同也可以不同。 β 表示来自于二异氰酸酯化合物的2价的基团、或来自于二羧酸或二酰卤的2价的基团。 p 和 q 分别为1以上的整数, p 与 q 的和为20~500, n 表示20~500的平均重复数。]

[0033] [4]根据[1]~[3]中任一项记载的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,所述封端剂为选自对叔丁基苯酚、对枯基苯酚及苯酚中的至少1种。

[0034] [5]根据[1]~[4]中任一项记载的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,所述二元酚为双酚A。

[0035] [6]根据[1]~[5]中任一项记载的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,所述苛性碱为氢氧化钠,所述碱水溶液为氢氧化钠水溶液。

[0036] [7]根据[1]~[6]中任一项记载的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,所述聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物中的聚有机硅氧烷部的含量为1~20质量%。

[0037] [8]根据[1]~[7]中任一项记载的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,所述聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的粘均分子量为10000~30000。

[0038] [9]根据[1]~[8]中任一项记载的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,在第一反应区和/或第二反应区中使用管道混合器。

[0039] [10]根据[1]~[9]中任一项记载的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法,其中,所述第一反应区中所用的聚碳酸酯低聚物的重均分子量小于5000。

[0040] 发明效果

[0041] 根据本发明,可以提供生产率优异的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法。

附图说明

[0042] 图1表示本发明的实施方式反应工序的示意图。

[0043] 图2表示比较例1中使用的反应工序的示意图。

具体实施方式

[0044] 本发明的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法具有:第一反应区,向其中导入聚碳酸酯低聚物、聚有机硅氧烷及苛性碱,得到含有与聚有机硅氧烷反应了的聚碳酸酯低聚物的反应液(以下有时称作“PC—POS低聚物反应液”);和第二反应区,向其中导入由第一反应区得到的反应液、二元酚的碱水溶液、以下述通式(I)表示的封端剂、以及苛性碱而得到缩聚反应液,并且将导入第二反应区中的苛性碱的全部量从第二反应区的导入口导入而进行反应。

[0045] [化5]



[0047] 通式(I)中,A为碳原子数1~14的直链或支链的烷基或苯基取代烷基,r为0~5。r优选为1~3。

[0048] 以下,对本发明的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法进行详细说明。而且,本说明书中,可以任意地采用被认为是优选的规定,优选的规定之间的组合是更优选的。

[0049] [第一反应区]

[0050] 本发明中规定的第一反应区优选目的在于,使重均分子量小于5000的聚碳酸酯低聚物的末端基的一部分与聚有机硅氧烷反应,制造与聚有机硅氧烷反应了的聚碳酸酯低聚物。该第一反应区中,不进行缩聚反应。

[0051] <第一反应区中所使用的原料>

[0052] (i) 聚碳酸酯低聚物

[0053] 对于本发明的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的制造方法中所使用的聚碳酸酯低聚物的制造方法,没有特别限制,例如可以优选使用下面所示的方法。

[0054] 首先,制备二元酚的碱水溶液,将其与二氯甲烷等有机溶剂混合,一边搅拌一边在含有二元酚的碱水溶液和有机溶剂的共存下使碳酰氯反应,由此可以得到聚碳酸酯低聚物。

[0055] (二元酚)

[0056] 作为二元酚,优选以下述通式(1)表示的物质。

[0057] [化6]



[0059] 上述通式(1)中, R^{11} 及 R^{12} 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基。 X 表示单键、碳原子数1~8的烷撑基、碳原子数2~8的烷叉基、碳原子数5~15的环烷撑基、碳原子数5~15的环烷叉基、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、或 $-CO-$ 。 a 及 b 各自独立地表示0~4的整数。

[0060] 作为以通式(1)表示的二元酚, 没有特别限定, 适合为2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(通称: 双酚A)。

[0061] 作为双酚A以外的二元酚, 例如可以举出双(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、双(4-羟基苯基)苯基甲烷、双(4-羟基苯基)二苯基甲烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)萘基甲烷、1,1-双(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷等双(羟基芳基)烷烃类、1,1-双(4-羟基苯基)环戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,5,5-三甲基环己烷、2,2-双(4-羟基苯基)降冰片烷、1,1-双(4-羟基苯基)环十二烷等双(羟基芳基)环烷烃类、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基苯基醚等二羟基芳基醚类、4,4'-二羟基二苯基硫醚、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基硫醚等二羟基二芳基硫醚类、4,4'-二羟基二苯基亚砷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基亚砷等二羟基二芳基亚砷类、4,4'-二羟基二苯基砷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基砷等二羟基二芳基砷类、4,4'-二羟基联苯等二羟基联苯类、9,9-双(4-羟基苯基)芴、9,9-双(4-羟基-3-甲基苯基)芴等二羟基二芳基芴类、1,3-双(4-羟基苯基)金刚烷、2,2-双(4-羟基苯基)金刚烷、1,3-双(4-羟基苯基)-5,7-二甲基金刚烷等二羟基二芳基金刚烷类、4,4'-[1,3-亚苯基双(1-甲基亚乙基)]双酚、10,10-双(4-羟基苯基)-9-蒽酮、1,5-双(4-羟基苯基)-2,3-二氧杂戊烷等。

[0062] 这些二元酚可以单独使用或混合使用两种以上。

[0063] (碱水溶液)

[0064] 作为碱水溶液, 可以优选使用氢氧化钠、氢氧化钾等碱水溶液, 通常优选使用其浓度为1~15质量%的碱水溶液。另外, 碱水溶液中的二元酚的含量通常在0.5~20质量%的范围中选择。

[0065] (有机溶剂)

[0066] 作为聚碳酸酯低聚物的制造工序中所使用的有机溶剂, 可以举出溶解聚碳酸酯低聚物的非水溶性有机溶剂。具体而言可以举出二氯甲烷(氯化亚甲基)、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷、五氯乙烷、六氯乙烷、二氯乙烯、氯苯、二氯苯等卤化烃溶剂, 特别优选二氯甲烷。此外, 有机溶剂的使用量最好以使有机相与水相的容量比为5/1~1/7、优选为2/1~1/4的方式选择。

[0067] (碳酰氯)

[0068] 聚碳酸酯低聚物的制造工序中所使用的碳酰氯通常是使用活性炭作为催化剂使

氯及一氧化碳以相对于氯1摩尔而言一氧化碳为1.01~1.3摩尔的比例反应而得的化合物。在所使用的碳酰氯中,在以碳酰氯气体形式使用的情况下,可以使用含有1~30容量%左右的未反应的一氧化碳的碳酰氯气体。另外,也可以使用液化状态的碳酰氯。

[0069] (封端剂)

[0070] 在聚碳酸酯低聚物制造工序中,为了调整分子量,可以使用以所述通式(I)表示的封端剂。

[0071] 作为以所述通式(I)表示的封端剂,例如可以举出苯酚、对甲酚、对叔丁基苯酚、对叔辛基苯酚、对枯基苯酚、对苯基苯酚等。它们当中,优选对叔丁基苯酚、对枯基苯酚、对苯基苯酚,更优选对叔丁基苯酚。

[0072] (支化剂)

[0073] 此外,在聚碳酸酯低聚物制造工序中,也可以使用支化剂,向聚碳酸酯低聚物中导入支链结构。该支化剂的添加量相对于上述的二元酚优选为0.01~3mol%,更优选为0.1~1.0mol%。

[0074] 作为支化剂,例如可以举出1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚、 α,α',α'' -三(4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯、1-[α -甲基- α -(4'-羟基苯基)乙基]-4-[α',α' -双(4''-羟基苯基)乙基]苯、间苯三酚、偏苯三酸、靛红双缩邻甲酚等具有3个以上的官能团的化合物。

[0075] 聚碳酸酯低聚物制造工序中,作为反应器可以使用槽型反应器,连续或者间歇地制造。另外,使用管型反应器连续地制造也是优选的制造方法。

[0076] 反应温度通常在0~80℃、优选在5~70℃的范围中选择。

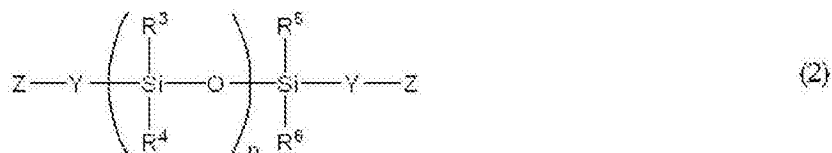
[0077] 利用上述记载的方法得到的反应液是以包含重均分子量小于5000的聚碳酸酯低聚物的有机相和包含氯化钠等杂质的水相的乳液状态的形式得到,通过对该乳液状态的反应液进行静置分离等,而分离为包含聚碳酸酯低聚物的有机相和水相,在第一反应区中使用所分离出的包含聚碳酸酯低聚物的有机相。重均分子量小于5000的聚碳酸酯低聚物的重均分子量的下限值通常约为500左右。所得的聚碳酸酯低聚物中的氯甲酸酯末端基浓度通常为0.6~0.9mol/L。

[0078] 第一反应区中所用的聚碳酸酯低聚物优选以包含重均分子量小于5000的聚碳酸酯低聚物的有机相的形式使用。作为有机相的有机溶剂,优选使用二氯甲烷。

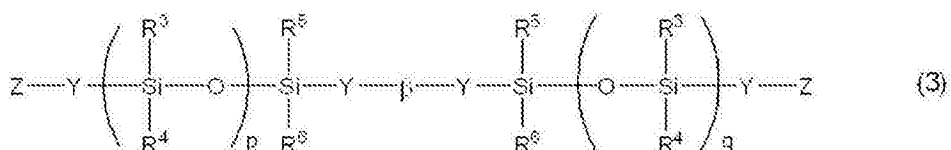
[0079] (ii) 聚有机硅氧烷

[0080] 作为第一反应区中所用的聚有机硅氧烷,优选以选自下述通式(2)、(3)及(4)中的至少1种表示的聚有机硅氧烷。

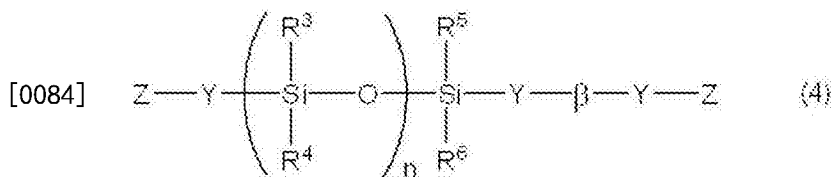
[0081] [化7]



[0082]



[0083] [化8]



[0085] 上述通式(2)、(3)及(4)中, $R^3 \sim R^6$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基或碳原子数6~12的芳基, 多个 $R^3 \sim R^6$ 既可以相同也可以不同。 Y 表示 $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^7COO-R^9-O-$ 、或 $-R^7O-R^{10}-O-$, 多个 Y 既可以相同也可以不同。 R^7 表示单键、直链、支链或环状亚烷基、芳基取代亚烷基、取代或未取代的亚芳基、或二亚芳基。 R^8 表示烷基、烯基、芳基、或芳烷基。 R^9 表示二亚芳基。 R^{10} 表示直链、支链或环状亚烷基、或二亚芳基。 Z 表示氢原子或卤素原子, 多个 Z 既可以相同也可以不同。 β 表示来自于二异氰酸酯化合物的2价的基团、或来自于二羧酸或二酰卤的2价的基团。 p 和 q 分别为1以上的整数, p 与 q 的和为20~500, n 表示20~500的平均重复数。

[0086] 作为 $R^3 \sim R^6$ 各自独立地表示的卤素原子, 可以举出氟原子、氯原子、溴原子、以及碘原子。作为 $R^3 \sim R^6$ 各自独立地表示的烷基, 可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基(所谓“各种”, 是指包括直链状及所有支链状的基团, 以下相同。)、各种戊基、以及各种己基。作为 $R^3 \sim R^6$ 各自独立地表示的烷氧基, 可以举出烷基部位为上述烷基的情况。作为 $R^3 \sim R^6$ 各自独立地表示的芳基, 可以举出苯基、萘基等。

[0087] 作为 $R^3 \sim R^6$, 均优选为氢原子、碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基或碳原子数6~12的芳基。

[0088] 作为以选自通式(2)、(3)及(4)中的至少1种表示的聚有机硅氧烷, 优选 $R^3 \sim R^6$ 均为甲基的聚有机硅氧烷。

[0089] 作为 Y 所表示的 $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^7COO-R^9-O-$ 、或 $-R^7O-R^{10}-O-$ 中的 R^7 所表示的直链或支链亚烷基, 可以举出碳原子数1~8、优选碳原子数1~5的亚烷基, 作为环状亚烷基, 可以举出碳原子数5~15、优选碳原子数5~10的环亚烷基。

[0090] 作为 R^7 所表示的芳基取代亚烷基, 可以在芳香环中具有烷氧基、烷基之类的取代基, 作为其具体的结构, 例如可以给出下述的通式(5)或(6)的结构。而且, 在具有芳基取代亚烷基的情况下, 亚烷基与Si键合。

[0091] [化9]



[0092]



[0093] 通式(5)及(6)中, c 表示正的整数, 通常为1~6的整数。

[0094] R^7 、 R^9 及 R^{10} 所表示的所谓二亚芳基, 是两个亚芳基直接、或借助二价的有机基连结

的基团,具体而言是具有以 $-\text{Ar}^1-\text{W}-\text{Ar}^2-$ 表示的结构基团。此处, Ar^1 及 Ar^2 表示亚芳基, W 表示单键、或2价的有机基。 W 所表示的2价的有机基例如为异亚丙基、亚甲基、二亚甲基、三亚甲基。

[0095] 作为 R^7 、 Ar^1 及 Ar^2 所表示的亚芳基,可以举出亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚蒽基等成环碳原子数6~14的亚芳基。这些亚芳基也可以具有烷氧基、烷基等任意的取代基。

[0096] 作为 R^8 所表示的烷基为碳原子数1~8、优选1~5的直链或支链的烷基。作为烯基,可以举出碳原子数2~8、优选2~5的直链或支链的烯基。作为芳基可以举出苯基、萘基等。作为芳烷基,可以举出苯基甲基、苯基乙基等。

[0097] R^{10} 所表示的直链、支链或环状亚烷基与 R^7 相同。

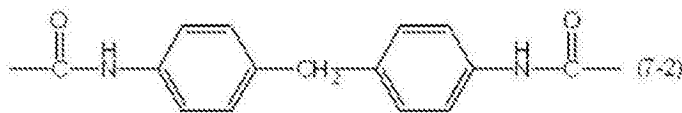
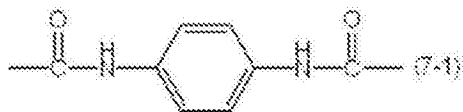
[0098] 作为 Y ,优选为 $-\text{R}^7\text{O}-$, R^7 为芳基取代亚烷基,特别优选为具有烷基的酚系化合物的残基,更优选为来自于烯丙基苯酚的有机残基或来自于丁子香酚的有机残基。

[0099] 而且,对于通式(3)中的 p 及 q ,优选 $p=q$,即, $p=n/2$ 、 $q=n/2$ 。

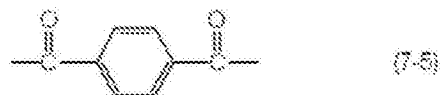
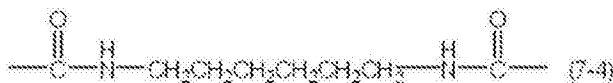
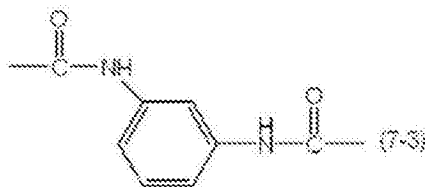
[0100] 平均重复数 n 优选为20~500,更优选为50~400,进一步优选为70~300。若 n 为20以上,则不仅可以获得优异的耐冲击特性,还可以实现耐冲击特性的大幅度的恢复。若 n 为500以下,则制造PC-POS时的处置性优异。而且,重复单元数 n 可以利用 $^1\text{H-NMR}$ 算出。

[0101] 另外, β 表示来自于二异氰酸酯化合物的2价的基团或来自于二羧酸或二酰卤的2价的基团,例如,可以举出以下面的通式(7-1)~(7-5)表示的2价的基团。

[0102] [化10]

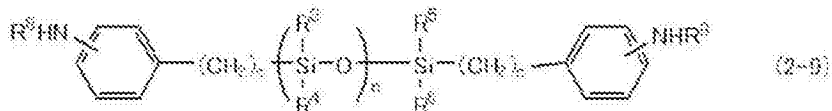
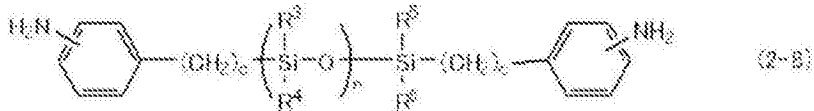
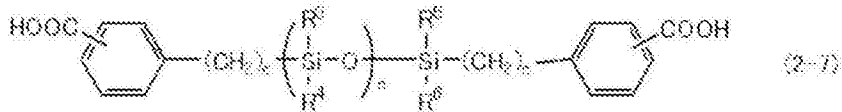
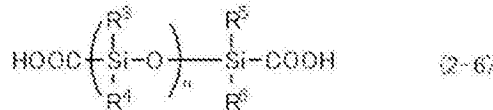
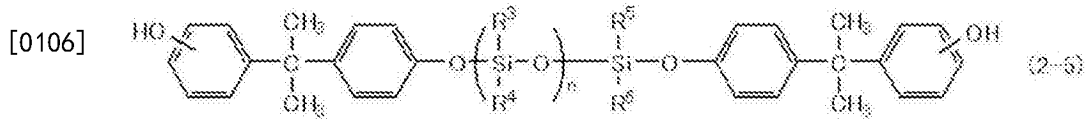
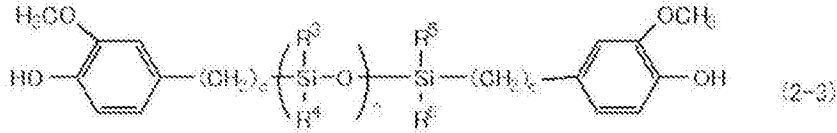
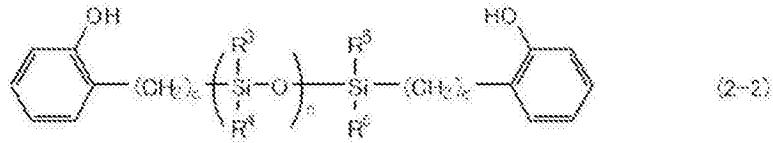
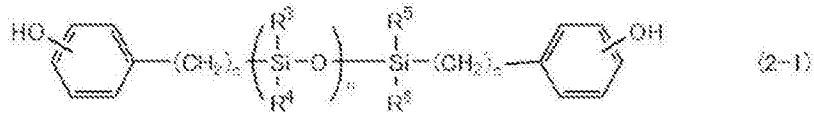


[0103]



[0104] 作为以通式(2)表示的聚有机硅氧烷,例如可以举出以下的通式(2-1)~(2-11)的化合物。

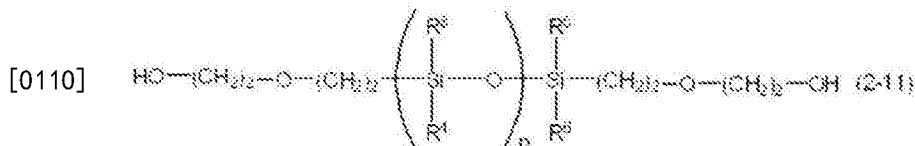
[0105] [化11]



[0107] [化12]



[0109] [化13]



[0111] 上述通式(2-1)~(2-11)中, R³~R⁶、n及R⁸如上述定义所示, 优选的例子也相同。c表示正的整数, 通常为1~6的整数。

[0112] 它们当中, 从聚合的容易度的观点考虑, 优选以上述通式(2-1)表示的苯酚改性聚有机硅氧烷。另外, 从获取的容易度的观点考虑, 优选作为以上述通式(2-2)表示的化合

物中的一种的 α, ω -双[3-(邻羟基苯基)丙基]聚二甲基硅氧烷、作为以上述通式(2-3)表示的化合物中的一种的 α, ω -双[3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙基]聚二甲基硅氧烷。

[0113] 由于聚有机硅氧烷与聚碳酸酯低聚物的相溶性低,因此在导入第一反应区时,优选使之溶解于有机溶剂、优选溶解于二氯甲烷中后使用。当事先制备好特定浓度的聚有机硅氧烷有机溶剂溶液,并连续地导入第一反应区时,由于每单位时间的导入量恒定,因此使得第一反应区中的连续的制造成为理想的制造。聚有机硅氧烷浓度通常最好在10~30质量%的范围内使用。

[0114] (iii) 苛性碱

[0115] 为了进行第一反应区中的聚碳酸酯低聚物与聚有机硅氧烷的反应,需要将反应系内保持为碱性(苛性碱浓度0.05~0.7N)。作为所使用的苛性碱,优选氢氧化钠、氢氧化钾。苛性碱优选以水溶液形式导入。

[0116] 在导入苛性碱水溶液的配管中,因苛性碱水溶液的温度降低而使苛性碱会在配管内析出,为了避免析出物堵塞配管而使苛性碱水溶液的流量变动,优选进行加温。例如,有效的做法是在配管中安装蒸汽伴管或电加热器,从运转管理上考虑,更优选使用电加热器。而且,对于后述的第二反应区中所使用的苛性碱也相同。

[0117] (iv) 其他原料

[0118] 为了促进第一反应区中的反应,可以使用界面聚合中所使用的公知的催化剂。作为催化剂,可以优选使用相转移催化剂,例如叔胺或其盐、季铵盐、季磷盐等。作为叔胺,例如可以举出三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基环己胺、吡啶、二甲基苯胺等,另外,作为叔胺盐,例如可以举出这些叔胺的盐酸盐、溴酸盐等。作为季铵盐,例如可以举出三甲基苄基氯化铵、三乙基苄基氯化铵、三丁基苄基氯化铵、三辛基甲基氯化铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵等,作为季磷盐,例如可以举出四丁基氯化磷、四丁基溴化磷等。这些催化剂可以分别单独使用,也可以组合使用两种以上。上述催化剂当中,优选叔胺,特别优选三乙胺。这些催化剂若为液体状态的物质,则可以直接、或者溶解于有机溶剂、水中后导入。另外,对于固体状态的物质可以使之溶解于有机溶剂、水中后导入。

[0119] <第一反应区中所使用的反应器及反应条件>

[0120] 作为第一反应区中使用的反应器,可以使用管道混合器、静态混合器、孔流混合器、搅拌槽等,连续或间歇地制造。这些反应器可以任意地组合,作为多个反应器使用。另外,这些反应器当中,特别是若使用管道混合器,则可以连续地制造,可以有效地推进反应的进行,因此优选。

[0121] 第一反应区中,优选如下的操作步骤,即,供给聚碳酸酯低聚物、聚有机硅氧烷、以及有机溶剂并混合,其后,根据需要供给催化剂,然后供给苛性碱并混合。由于聚有机硅氧烷与聚碳酸酯低聚物相溶性低,因此通过将它们事先混合后供给催化剂、苛性碱,可以避免聚碳酸酯低聚物与聚有机硅氧烷的反应在局部进行。第一反应区中的温度优选设为10~35℃。

[0122] [第二反应区]

[0123] 本发明中所规定的第二反应区是导入由第一反应区得到的包含与聚有机硅氧烷反应了的聚碳酸酯低聚物的反应液(PC-POS低聚物反应液)、以所述通式(I)表示的封端

剂、二元酚的碱水溶液及苛性碱,在第二反应区中进行反应。该第二反应区中的反应是使PC-POS低聚物与二元酚缩聚,将所得的PC-POS制成所需的粘均分子量。以下,对该第二反应区进行说明。

[0124] <第二反应区中所使用的原料>

[0125] (i) PC-POS低聚物反应液

[0126] 使用由前述的第一反应区得到的PC-POS低聚物反应液。

[0127] (ii) 二元酚的碱水溶液

[0128] 第二反应区中所使用的二元酚的碱水溶液是为了与由第一反应区得到的聚碳酸酯低聚物缩聚反应而使之高分子量化所使用的。

[0129] 作为所使用的二元酚,是制造聚碳酸酯低聚物时所使用的以上述通式(1)表示的二元酚,在作为以上述通式(1)表示的二元酚特别优选的二元酚中可以举出双酚A。

[0130] 另外,碱水溶液也可以优选使用制造聚碳酸酯低聚物时所使用的氢氧化钠、氢氧化钾等碱水溶液,对于该碱水溶液中的氢氧化钠、氢氧化钾等苛性碱的浓度,也同样优选使用其浓度为1~15质量%的碱水溶液。另外,对于碱水溶液中的二元酚的含量也相同,在0.5~20质量%的范围中选择。

[0131] (iii) 封端剂

[0132] 第二反应区中,为了调整反应结束后的PC-POS的分子量,导入以下述通式(I)表示的封端剂。

[0133] [化14]



[0135] 作为以上述通式(I)表示的封端剂,可以举出与上述相同的物质,例如可以举出苯酚、对甲酚、对叔丁基苯酚、对叔辛基苯酚、对枯基苯酚、对苯基苯酚等。它们当中,优选选自对叔丁基苯酚、对枯基苯酚、以及对苯基苯酚中的至少1种,更优选对叔丁基苯酚。

[0136] (iv) 苛性碱

[0137] 第二反应区中,使二元酚的碱水溶液与PC-POS低聚物反应液缩聚反应。该反应是如下的反应,即,在二元酚的碱水溶液中二元酚变为碱金属盐,通过使该二元酚的碱金属盐与溶解于有机溶剂中的PC-POS低聚物的氯甲酸酯基在有机相与水相的界面进行脱盐反应而使之缩聚,将其高分子量化。由于该界面缩聚反应是在碱性下进行反应,因此为了促进反应,需要追加氢氧化钠、氢氧化钾等苛性碱而使之反应。

[0138] 经由针对第二反应区的导入口导入的苛性碱如图1所示,需要经由针对第二反应区的导入口(在使用多个反应器的情况下,是最初使用的反应器的导入口)将其全部使用量导入。若从第二反应区的途中分割苛性碱的一部分后导入,则从所得的缩聚反应液(含有PC-POS的乳液溶液)中分离为水相和含有PC-POS的有机相时,油水分离性恶化,生产率变差,因此不够理想。

[0139] 从第二反应区的导入口导入的苛性碱优选为5~30质量%的浓度的溶液,优选以使反应液的水相中的苛性碱浓度为0.05~0.7当量(N)的方式供给该溶液。

[0140] (v) 其他原料

[0141] 为了促进缩聚反应,可以使用与第一反应区中所使用的相同的催化剂,其优选的形态也相同。

[0142] <第二反应区中所使用的反应器及反应条件>

[0143] 第二反应区中,根据所使用的反应器的能力情况,可以仅使用1台反应器来结束反应,然而根据需要可以还构建接在其后的第二台反应器、甚至第三台反应器等多个反应器,作为第二反应区。作为第二反应区中所使用的反应器,可以使用搅拌槽、多段塔型搅拌槽、无搅拌槽、静态混合器、管道混合器、孔流混合器、配管等。这些反应器可以任意组合,作为多个反应器使用。

[0144] 本发明的PC-POS的制造方法无论连续地还是间歇地实施都可以。在间歇地制造的情况下,首先,在作为第一反应区使用的反应器中,使用重均分子量小于5000的聚碳酸酯低聚物、聚有机硅氧烷、催化剂(TEA等)、苛性碱,进行聚碳酸酯低聚物与聚有机硅氧烷的反应,生成PC-POS低聚物。然后,向相同的反应器中加入苛性碱及二元酚的碱水溶液、以及以所述通式(I)表示的封端剂,设定为前述的第二反应区的条件(具体而言是苛性碱浓度0.05~0.7N)即可。即,只要使用相同反应器调节反应条件、依次设定为前述的第一反应区和第二反应区两个反应区的条件即可。

[0145] 第二反应区中的温度优选设为20~35℃。特别是若第二反应区中的温度大于35℃,则成形品的末端羟基百分率增加,成形品的YI值有可能变高,因此优选设为35℃以下。

[0146] 为了使第二反应区的温度为35℃以下,优选在第一反应区的出口设置热交换器,冷却由第一反应区得到的PC-POS低聚物反应液。作为该热交换器出口的反应液的温度,可以按照不使第二反应区的温度大于35℃的方式任意设定,通常为10~25℃。

[0147] 另外,作为用于使第二反应区的温度为35℃以下的方法,也优选使用降低导入第二反应区的二元酚的碱水溶液的温度做法。为了降低二元酚的碱水溶液的温度,有效的做法是根据需要设置热交换器,作为该热交换器出口的二元酚的碱水溶液的温度,可以考虑第二反应区的温度不高于35℃、另外不会析出二元酚及苛性碱而任意地设定,通常15~30℃。

[0148] [缩聚反应后的工序]

[0149] (i) 分离工序

[0150] 从第二反应区的出口,取出结束了缩聚反应的含有PC-POS的缩聚反应液。由第二反应区得到的缩聚反应液变为乳液状态,需要从该乳液中分离为含有PC-POS的有机相和水相。为此,向由第二反应区得到的缩聚反应液中加入二氯甲烷等惰性有机溶剂并适当地稀释后,利用静置或离心分离等操作,分离为水相和含有PC-POS的有机相。

[0151] (ii) 清洗工序

[0152] 对于像这样分离出的含有PC-POS的有机相,为了除去作为杂质的残留单体、催化剂、碱物质等,利用碱性水溶液、酸性水溶液及纯水等进行清洗处理。而且,清洗混合物被使用离心分离机、静置分离槽,分离为含有精制PC-POS的有机相和水相。

[0153] (iii) 浓缩工序

[0154] 为了利用捏合机、粉体床造粒器、温水造粒器等有效地进行粉末化、造粒化,含有经过清洗处理的精制PC-POS的有机相被浓缩为合适的浓度范围,优选浓缩为10~45质量%。

[0155] (iv) 粉末化工序、造粒化工序及干燥工序

[0156] 浓缩工序中得到的含有精制PC-POS的有机相被利用捏合机、粉体床造粒器、温水造粒器等公知的粉末化工序或造粒化方法进行粉末化及造粒化。在所得的粉末物及造粒物中,含有1~8质量%的经过使用的二氯甲烷等有机溶剂,最好再利用加热干燥、减压干燥等使残留的有机溶剂为1000ppm以下。

[0157] 本发明的制造方法中,在将缩聚反应液分离为有机相和水相时,由于油水分离性优异,因此可以提供生产效率优良的PC-POS的制造方法。

[0158] 上述的油水分离性可以利用有机相中的水分浓度的测定等进行评分,例如,可以将有机相加热到120℃并将产生的气体导入卡尔费休水分测定装置中测定。

[0159] 有机相中的水分浓度的上限值根据接在其后的清洗工序的能力而不同,然而从生产效率的观点考虑,有效的做法是在缩聚反应后的油水分离中尽可能将含有杂质的水相从有机相中除去,具体而言,优选10000质量ppm以下,更优选5000质量ppm以下,进一步优选2500质量ppm以下。

[0160] 对于利用本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法得到的PC-POS中的聚有机硅氧烷部的含量,从阻燃性赋予效果、耐冲击性赋予效果、以及经济性的平衡等观点考虑,优选为1~20质量%,更优选为3~12质量%,进一步优选为3~9质量%。

[0161] 利用本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法得到的PC-POS的粘均分子量优选为10000~30000,从处置性的观点考虑,更优选为15000~20000。

[0162] 聚碳酸酯树脂的粘均分子量(Mv)是使用乌氏型粘度计,测定20℃的二氯甲烷溶液的粘度,由此求出特性粘度 $[\eta]$,利用下式算出。

$$[0163] \quad [\eta] = 1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$$

[0164] 利用本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法得到的PC-POS可以与PC-POS以外的聚碳酸酯树脂以任意的比例混合,制成含有PC-POS的聚碳酸酯树脂组合物。

[0165] 作为所混合的聚碳酸酯树脂,没有特别限制,可以使用PC-POS以外的各种公知的聚碳酸酯树脂。

[0166] 在含有PC-POS或PC-POS的聚碳酸酯树脂组合物中,根据需要,可以根据作为目的用途所必需的特性使用抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、脱模剂、无机填充材料(玻璃纤维、滑石、氧化钛、云母等)、着色剂、光扩散剂等添加剂。上述含有PC-POS或PC-POS的树脂组合物可以利用注射成形、注射压缩成形、挤出成形、吹塑成形等各种成形方法制成成形体。

[0167] 作为将含有PC-POS或PC-POS的树脂组合物成形而成的成形体有望在电气电子领域、汽车领域等各种领域中得到广泛的利用。特别是也可以作为手机、便携式个人电脑、数码相机、摄像机、电动工具等壳体的材料、其他的日用品的材料等利用。

[0168] 实施例

[0169] 以下将举出实施例,对本发明进一步详细说明。而且,本发明并不受这些例子限定。而且,实施例及比较例中的缩聚反应液的油水分离性是通过测定静置60分钟后的有机相中的水分浓度而评价。水分浓度越大,则表示油水分离性越差。水分浓度是在120℃加热有机相并将所产生的气体导入卡尔费休水分测定装置(三菱化学Analytech(株)制CA-200

型)测定而得。

[0170] 实施例1

[0171] (聚碳酸酯低聚物的制造)

[0172] 向5.6质量%氢氧化钠水溶液中,加入相对于其后所要溶解的双酚A而言为2000质量ppm的连二亚硫酸钠,在该溶液中以使双酚A浓度为13.5质量%的方式溶解双酚A,制备出双酚A的氢氧化钠水溶液。

[0173] 以该双酚A的氢氧化钠水溶液40L/hr、二氯甲烷15L/hr、碳酰氯4.0kg/hr的流量,在内径6mm、管长30m的管型反应器中连续地流通。管型反应器具有夹套部分,在夹套中流通冷却水而将反应液的温度保持为40℃以下。

[0174] 流出管型反应器的反应液被连续地导入具备后掠叶片的内容积40L的带有挡板的槽型反应器,向其中再以双酚A的氢氧化钠水溶液2.8L/hr、25质量%氢氧化钠水溶液0.07L/hr、水17L/hr、1质量%三乙胺水溶液0.64L/hr的流量添加而进行了反应。连续地抽出从槽型反应器中溢出的反应液,通过静置而分离除去水相,采集了二氯甲烷相(聚碳酸酯低聚物溶液)。

[0175] 如此得到的聚碳酸酯低聚物溶液(二氯甲烷溶液)的浓度为318g/L、氯甲酸酯基浓度为0.75mol/L。另外,聚碳酸酯低聚物的重均分子量(Mw)为1190。

[0176] 而且,重均分子量(Mw)是作为展开溶剂使用THF(四氢呋喃),利用GPC(色谱柱:TOSOH TSK-GEL MULTIPORE HXL-M(2本)+Shodex KF801(1根)、温度40℃、流速1.0ml/分钟、检测器:RI),作为标准聚苯乙烯换算分子量(重均分子量:Mw)测定而得。

[0177] (第一反应区)

[0178] 将所得的聚碳酸酯低聚物溶液(PCO)20升/hr与二氯甲烷9.5升/hr混合后,以2.6kg/hr加入二甲基硅氧烷单元的重复数(n)为90的烯丙基苯酚末端改性聚二甲基硅氧烷(PDMS)的20质量%二氯甲烷溶液(PDMS/MC),其后,用静态混合器充分地混合后,利用热交换器将混合液冷却为19~22℃。

[0179] 向冷却了的混合液中,加入三乙胺的1质量%二氯甲烷溶液0.5kg/hr而混合后,加入8.0质量%氢氧化钠水溶液1.4kg/hr,作为第一反应区,向具有直径43mm和直径48mm的蜗轮叶片的内容积0.3升的T.K管道均质混合器2SL型(PRIMIX株式会社制)(作为第一反应区使用的管道混合器)供给,在转速4400rpm的搅拌下,使聚碳酸酯低聚物与聚二甲基硅氧烷反应,得到含有与聚二甲基硅氧烷反应了的聚碳酸酯低聚物的反应液(PC-PDMS低聚物反应液)。

[0180] (第二反应区)

[0181] 接下来,将所得的PC-PDMS低聚物反应液用热交换器冷却到17~20℃。向冷却后的PC-PDMS低聚物反应液中,加入双酚A的氢氧化钠水溶液10.2kg/hr和15质量%氢氧化钠水溶液1.5kg/hr,再加入对叔丁基苯酚的8质量%的二氯甲烷溶液1.3kg/hr后,作为第二反应区,向具有直径43mm和直径48mm的蜗轮叶片的内容积0.3升的T.K管道均质混合器2SL型(PRIMIX株式会社制)[作为第二反应区的第一台反应器使用的管道混合器]供给,在转速4400rpm的搅拌下,进行了聚合反应。而且,在第二反应区中被导入的苛性碱是上述15质量%氢氧化钠水溶液,从针对第二反应区的导入口(作为第二反应区的第一台反应器使用的、所述T.K管道均质混合器2SL型的导入口)将其全部使用量导入。

[0182] 继而为了使反应完成,向带有夹套的50升桨式叶片三段的塔型搅拌槽[作为第二反应区的第二台反应器使用]供给,进行缩聚,得到含有聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷的缩聚反应液。在塔型搅拌槽的夹套中流过15℃的冷却水,将缩聚反应液的出口温度设为35℃。

[0183] 将该缩聚反应液35L和稀释用的二氯甲烷10L加入具备挡板及桨型搅拌叶片的50L槽型清洗槽中,以240rpm搅拌10分钟后,静置1小时,由此分离为含有PC-PDMS的有机相和含有过剩的双酚A及氢氧化钠的水相。测定出从静置起60分钟后的有机相中的水分浓度,其结果为2000质量ppm。

[0184] 对如此得到的PC-PDMS的二氯甲烷溶液(有机相)依次用相对于该溶液为15容积%的0.03mol/L氢氧化钠水溶液、0.2mol/L盐酸进行清洗。然后用纯水反复进行清洗,使清洗后的水相中的电导率为0.1mS/m以下。

[0185] 将如此得到的PC-PDMS的二氯甲烷溶液浓缩后,进行粉碎,在减压下在120℃干燥。

[0186] 所得的聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物(PC-PDMS)的聚二甲基硅氧烷部的含量为6质量%,粘均分子量(M_v)为17000。

[0187] 比较例1

[0188] 在实施例1中,将导入第二反应区的15质量%氢氧化钠水溶液分别以0.5kg/hr、1.0kg/hr的流量导入针对第二反应区的导入口、和第二反应区的第一台反应器的出口。如上所述地分割氢氧化钠水溶液后导入,除此以外,与实施例1相同地实施了缩聚反应。将从上述第一反应区到第二反应区的反应工序的示意图表示于图2中。

[0189] 将由此得到的缩聚反应液35L和稀释用的二氯甲烷10L加入具备挡板及桨型搅拌叶片的50L槽型清洗槽中,以240rpm搅拌10分钟后,静置1小时,其结果是,即使从静置起经过60分钟,有机相与水相也完全不分离。

[0190] 产业上的可利用性

[0191] 本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造方法的缩聚反应液的油水分离性良好,可以有效地获得聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

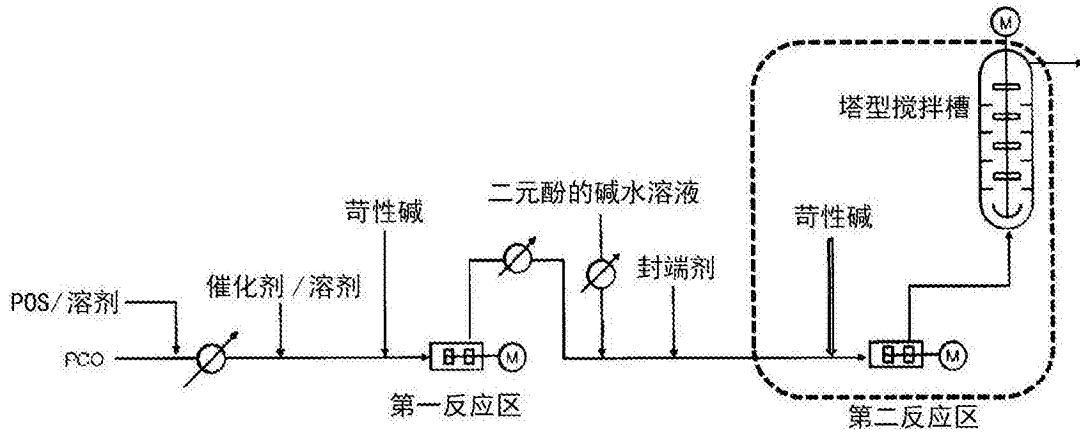


图1

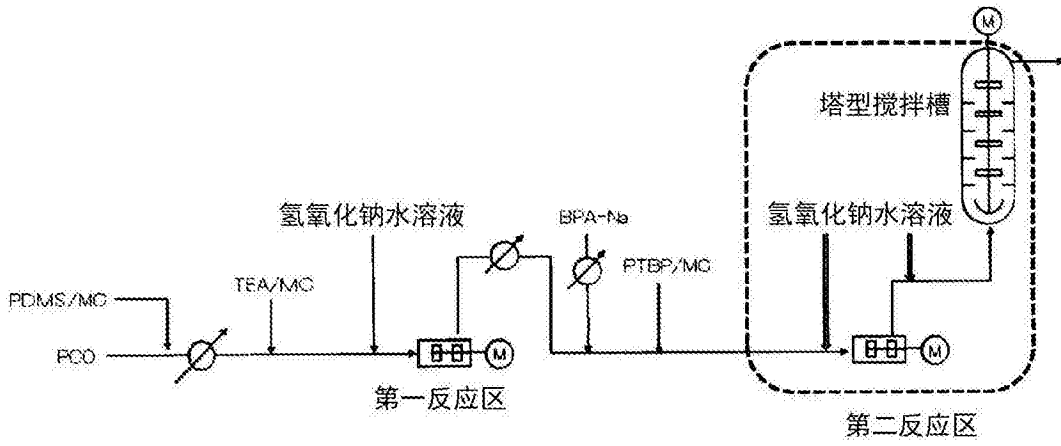


图2