

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 64/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580012870. X

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100439416C

[22] 申请日 2005. 6. 14

[21] 申请号 200580012870. X

[30] 优先权

[32] 2004. 6. 14 [33] JP [31] 176207/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/010865 2005. 6. 14

[87] 国际公布 WO2005/121213 日 2005. 12. 22

[85] 进入国家阶段日期 2006. 10. 24

[73] 专利权人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 横田耕史郎 八谷广志

[56] 参考文献

JP2003 - 201343 A 2003. 7. 18

JP2003 - 183379 A 2003. 7. 3

CN1391591 A 2003. 1. 15

CN1286710 A 2001. 3. 7

审查员 王名松

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 李小梅

权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图 1 页

[54] 发明名称

生产芳族聚碳酸酯的方法

[57] 摘要

一种生产高质量芳族聚碳酸酯的方法，其包括使芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯熔融聚合，该方法的特征在于，混合芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯的步骤包括在惰性气体存在下，将固体和/或液体的芳族二羟基化合物以及催化剂溶于熔融态的碳酸二芳基酯中。

1. 一种生产芳族聚碳酸酯的方法，其包括使芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物在催化剂存在下进行熔融态聚合，

所述芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物通过混合步骤而得到，在该混合步骤中，将各自处于选自由固态和液态组成的组的至少一种状态的芳族二羟基化合物和催化剂在惰性气体存在下加入熔融态的碳酸二芳基酯中，由此将所述芳族二羟基化合物和所述催化剂溶于所述熔融的碳酸二芳基酯中。

2. 根据权利要求1的方法，其中所述混合步骤在碳酸二芳基酯与芳族二羟基化合物的摩尔比为1.05-1.20的情况下进行，其中摩尔比的容许变化范围为 ± 0.005 。

3. 根据权利要求2的方法，其中在所述混合步骤中的混合伴随着在所述芳族二羟基化合物和所述碳酸二芳基酯之间的酯交换反应，其中芳族二羟基化合物的转化率为10-80%。

4. 根据权利要求1的方法，其中所述混合步骤在80-250℃的温度下进行。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法，其中在所述混合步骤之前，用氧气浓度不超过10ppm的惰性气体处理所述芳族二羟基化合物。

6. 根据权利要求1-4中任一项的方法，其中所述混合步骤在其存在下进行的所述惰性气体的氧气浓度不超过10ppm。

生产芳族聚碳酸酯的方法

技术领域

本发明涉及一种生产高质量芳族聚碳酸酯的方法。本发明更特别涉及一种生产芳族聚碳酸酯的方法，其包括使芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物在催化剂存在下进行熔融态聚合，其中芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物通过混合步骤而得到，其中在该混合步骤中，将各自处于选自由固态和液态组成的组中的至少一种状态的芳族二羟基化合物和催化剂在惰性气体存在下加入熔融态的碳酸二芳基酯中，由此将芳族二羟基化合物和催化剂溶于熔融的碳酸二芳基酯中。通过本发明方法，可有效地生产高质量的芳族聚碳酸酯，该芳族聚碳酸酯没有变色并且仅表现出小的端羟基比例变化和分子量变化。

背景技术

近年来，芳族聚碳酸酯作为在耐热性、抗冲性和透明性方面具有优异性能的工程塑料已广泛用于各种领域。关于生产芳族聚碳酸酯的方法，到目前为止已进行了各种研究。在研究的方法中，一种利用在芳族二羟基化合物和光气之间界面缩聚的方法已经工业化，其中可提及 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(在下文中经常称为“双酚 A”)作为芳族二羟基化合物的代表性实例。

然而，界面缩聚方法的问题在于必须使用有毒的光气；含氯化合物如副产物氯化氢、副产物氯化钠以及大量用作溶剂的二氯甲烷有可能腐蚀反应装置；以及在分离和除去杂质(如氯化钠)和残留的二氯甲烷中遇到困难，所述杂质对生产的聚合物的性能有不利影响。

为解决这些问题，已提出了许多其中不使用光气而将碳酸二烷基酯或碳酸二芳基酯用于生产芳族聚碳酸酯的方法。其中将碳酸二烷基酯用于生产芳族聚碳酸酯的方法的实例包括：(i)一种其中将碳酸二烷基酯和芳族二羟基化合物进行酯交换由此得到芳族聚碳酸酯的方法(参见专利文献 1、2

和 3), 以及(ii)一种其中将碳酸二烷基酯和芳族二羟基化合物的脂族酯进行酯交换由此得到芳族聚碳酸酯的方法(参见专利文献 4)。在使用碳酸二烷基酯的方法的情况下, 在反应过程中, 从反应体系中得到含有脂族单羟基化合物或其衍生物以及碳酸二烷基酯或类似物的馏分, 并从蒸馏塔中作为塔顶馏出物取出。由于塔顶馏出物的这些组分在室温下通常为液体, 与使用碳酸二芳基酯的方法的情况相比, 易于处理所述各组分。然而, 上述方法(i)的缺陷在于, 反应速率低, 因此难以得到高分子量的聚合物, 以及上述方法(ii)的问题不仅在于在原料的生产中产生了不稳定且有毒的副产物物质如烯酮, 而且方法(ii)的程序复杂, 因此使方法(ii)在用作工业方法时不令人满意。此外使用碳酸二烷基酯的方法存在质量问题, 即, 所生产的芳族聚碳酸酯具有碳酸烷基酯基端基, 而且这种芳族聚碳酸酯的热稳定性差。

一种由芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯通过酯交换而生产芳族聚碳酸酯的方法通常是已知的。例如, 可通过在双酚 A 和碳酸二苯酯之间进行熔融态聚合而生产芳族聚碳酸酯。在这种方法中, 对于所生产的聚碳酸酯, 为得到高聚合度, 必须通过从高粘度的熔融聚碳酸酯中蒸馏除去芳族单羟基化合物(如苯酚或类似物)。该方法的缺陷例如在于: (1)由于在高温下进行聚合, 由于副反应可能发生支化和交联, 因此使得难以得到高质量的聚合物, 以及(2)不能防止变色(参见非专利文献 1)。

为克服这些缺陷, 已经对催化剂、稳定剂、聚合方法和类似因素提出了许多建议。例如在专利文献 5 中, 本发明人公开了一种其中将芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的熔融混合物或者将通过使芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯反应而得到的预聚物进行自由落下式聚合由此在自由落下过程中进行聚合的方法, 在所述自由落下聚合中允许预聚物或熔融混合物自由落下。通过这种方法, 可生产没有变色的高质量聚碳酸酯。

树脂的性能如颜色通过宽范围变化的指数表述。然而, 树脂的基本性能(如粘度)可能取决于树脂的分子量。因此, 开发一种可用于有效地生产具有所需分子量的树脂的技术是一项重要任务。此外, 树脂还具有不仅受到分子量的很大影响而且还受到例如端羟基比例的很大影响的性能(如模塑性能和耐热性)。为此, 建立一种可用于稳定控制树脂的端羟基比例的方

法也是一项重要任务。

在其中将芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯进行熔融态聚合的情况下，为了实现使树脂具有这些所需性能，如稳定的分子量、稳定的端羟基比例以及没有变色，尤其重要的是提供芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯的稳定摩尔比。因此，通常已经尝试开发一种稳定芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯的摩尔比的技术(参见专利文献 6、7 和 8)。然而，还没有得到令人满意的技术。因此，需要进一步改进稳定芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯的摩尔比的技术。

[专利文献 1] 未审查的日本专利申请公开说明书 Sho 57-2334

[专利文献 2] 未审查的日本专利申请公开说明书 Sho 60-169444

[专利文献 3] 未审查的日本专利申请公开说明书 Sho 60-169445

[专利文献 4] 未审查的日本专利申请公开说明书 Sho 59-210938

[非专利文献 1] “Purasuchikku Zairyo Koza [5]: Porikaaboneito Jushi (塑料材料讲座[5]: 聚碳酸酯树脂)”，由 Mikio MATSUKANE 等人撰写，第 62-67 页，由日本的 The Nikkan Kogyo Shimbun Ltd. 在 1969 年出版

[专利文献 5] 国际公开文本 WO95/03351

[专利文献 6] 未审查的日本专利申请公开说明书 2003-183379

[专利文献 7] 未审查的日本专利申请公开说明书 2003-201343

[专利文献 8] 未审查的日本专利申请公开说明书 2003-192782

发明内容

本发明待解决的问题

本发明的任务是提供一种有效地生产没有变色并且仅表现出小的端羟基比例变化和分子量变化的高质量芳族聚碳酸酯的方法。

解决问题的手段

本发明人作出了广泛和深入的研究，以期解决上述伴随现有技术的问题。结果意想不到地发现，不仅希望在进行反应的同时稳定芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯的摩尔比，而且芳族二羟基化合物、碳酸二芳基酯和聚合催化剂混合在一起的顺序和时机也是重要的。本发明基于该新发现得

以完成。

因此，本发明的目的是提供一种有效地生产没有变色并且仅表现出小的端羟基比例变化和分子量变化的高质量芳族聚碳酸酯的方法。

本发明的上述和其它目的、特征和优点由如下详细描述并结合附图和所附权利要求书将变得显而易见。

本发明效果

根据本发明，可有效地生产没有变色并且仅表现出小的端羟基比例变化和分子量变化的高质量芳族聚碳酸酯。

附图简述

[图 1]显示了用于实施例 1 的系统的示意图。

参考数字说明

- 1: 原料
- 2: 混合容器
- 3: 第一搅拌式聚合器
- 4: 第二搅拌式聚合器
- 5: 第一金属丝润湿的流下式聚合器
- 6: 第二金属丝润湿的流下式聚合器

本发明的最佳实施方式

根据本发明，提供了一种生产高质量芳族聚碳酸酯的方法，其包括使芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物在催化剂存在下进行熔融态聚合，该芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物通过混合步骤而得到，在该混合步骤中，将各自处于选自由固态和液态组成的组中的至少一种状态的芳族二羟基化合物和催化剂在惰性气体存在下加入熔融态的碳酸二芳基酯中，由此将芳族二羟基化合物和催化剂溶于熔融的碳酸二芳基酯中。

为易于理解本发明，本发明的主要特征和各种优选实施方案如下所列。

1. 一种生产高质量芳族聚碳酸酯的方法，其包括使芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物在催化剂存在下进行熔融态聚合，

该芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物通过混合步骤而得到，在该混合步骤中，将各自处于选自由固态和液态组成的组中的至少一种状

态的芳族二羟基化合物和催化剂在惰性气体存在下加入熔融态的碳酸二芳基酯中，由此将芳族二羟基化合物和催化剂溶于熔融的碳酸二芳基酯中。

2. 根据上述第1项的方法，其中混合步骤在碳酸二芳基酯与芳族二羟基化合物的摩尔比为1.05-1.20的情况下进行，其中摩尔比的容许变化范围为 ± 0.005 。

3. 根据上述第2项的方法，其中在混合步骤中的混合伴随着在芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯之间的酯交换反应，其中芳族二羟基化合物的转化率为10-80%。

4. 根据上述1-3中任一项的方法，其中混合步骤在80-250℃的温度下进行。

5. 根据上述1-4中任一项的方法，其中在混合步骤之前，用氧气浓度不超过10ppm的惰性气体处理芳族二羟基化合物。

6. 根据上述1-4中任一项的方法，其中所述混合步骤在其存在下进行的惰性气体的氧气浓度不超过10ppm。

在下文中，详细描述本发明。

在本发明中，术语“芳族二羟基化合物”是指由下式表示的化合物：



其中 Ar 代表二价芳族基团。

二价芳族基团(Ar基)的优选实例包括由下式表示的基团：



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地代表具有5-70个碳原子的二价碳环或杂环芳族基团，Y代表具有1-30个碳原子的二价烷基。

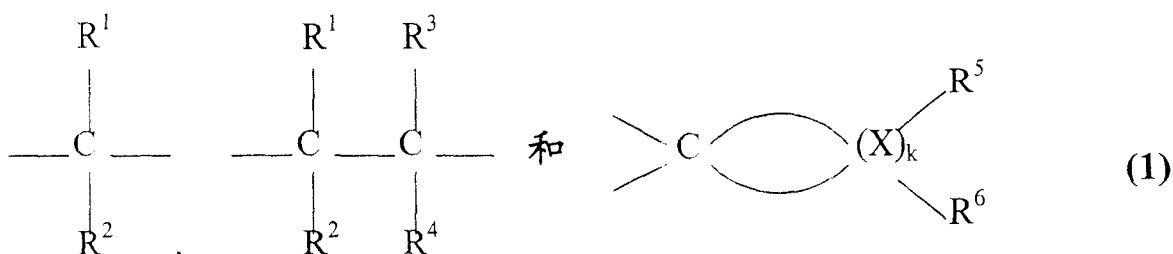
在二价碳环或杂环芳族基团 Ar^1 和 Ar^2 中，至少一个氢原子可由对反应无不利影响的取代基代替，所述取代基例如选自自由卤原子、具有1-10个碳原子的烷基、具有1-10个碳原子的烷氧基、苯基、苯氧基、乙烯基、氰基、酯基、酰胺基和硝基组成的组。

优选的杂环芳族基团 Ar^1 和 Ar^2 的实例包括具有至少一个杂原子如氮原子、氧原子或硫原子的芳族基团。

二价芳族基团 Ar^1 和 Ar^2 的实例包括未取代或取代的亚苯基、未取代

或取代的亚联苯基以及未取代或取代的亚吡啶基。 Ar^1 和 Ar^2 的取代基如上面所述。

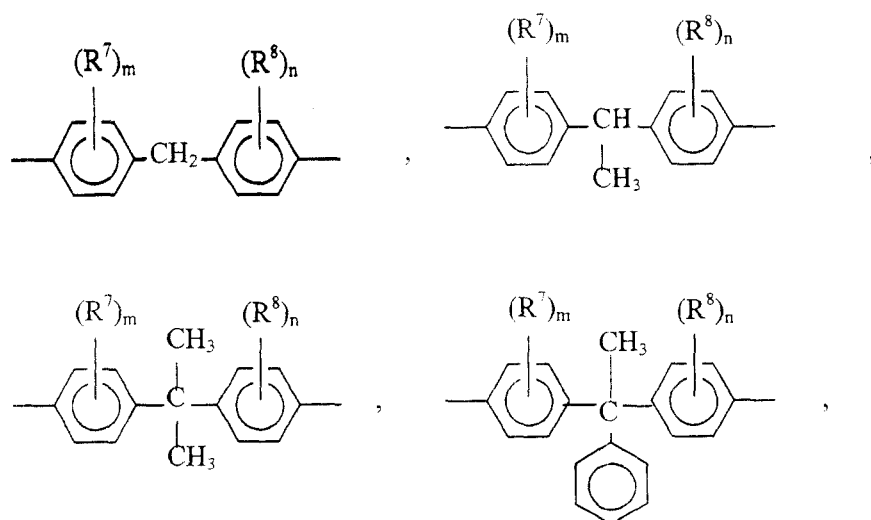
二价烷基(Y基)的实例包括分别由下面的式(1)表示的有机基团:

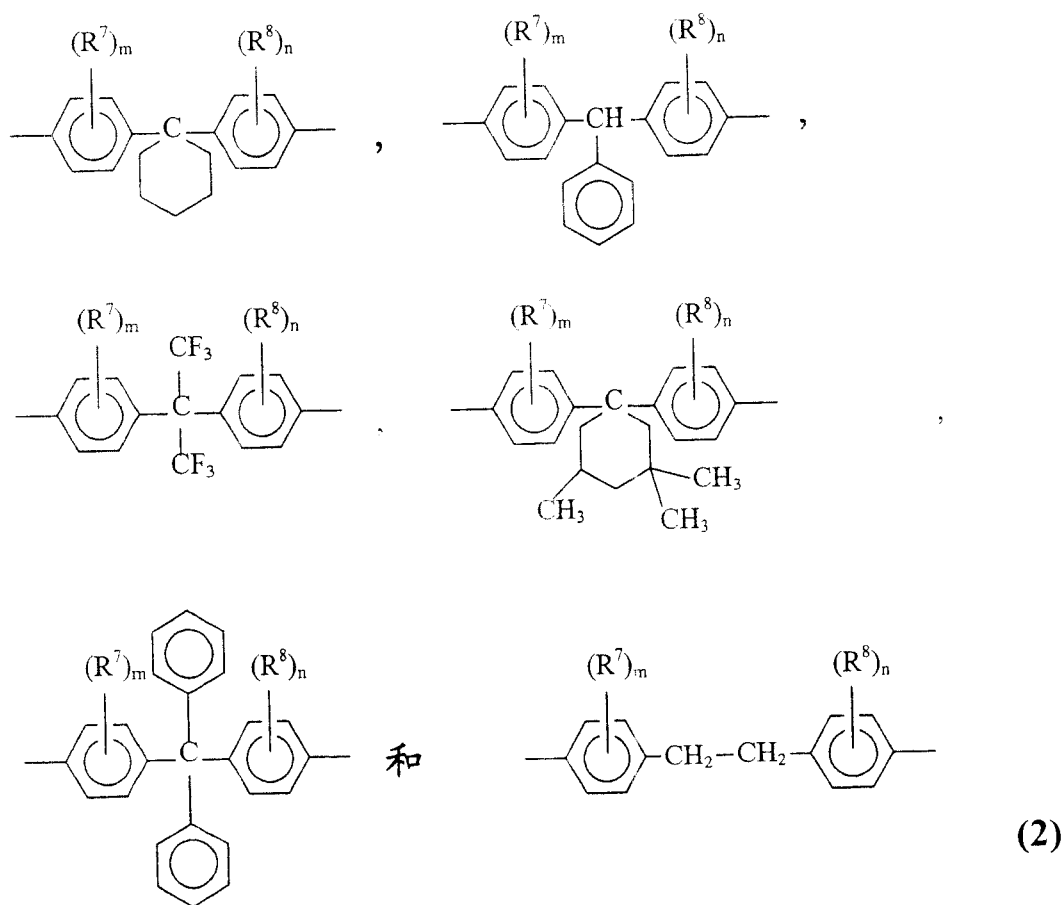


其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地代表氢原子、具有 1-10 个碳原子的烷基、具有 1-10 个碳原子的烷氧基、具有 5-10 个成环碳原子的环烷基、具有 5-10 个成环碳原子的碳环芳族基团或具有 6-10 个成环碳原子的碳环芳烷基; k 代表 3-11 的整数; 各个 X 代表碳原子且具有与之键合的 R^5 和 R^6 ; 各个 R^5 独立地代表氢原子或具有 1-6 个碳原子的烷基, 以及各个 R^6 独立地代表氢原子或具有 1-6 个碳原子的烷基, 其中 R^5 和 R^6 相同或不同; 以及

其中, 在各个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中, 至少一个氢原子可由对反应无不利影响的取代基代替, 所述取代基例如选自由卤原子、具有 1-10 个碳原子的烷基、具有 1-10 个碳原子的烷氧基、苯基、苯氧基、乙烯基、氰基、酯基、酰胺基和硝基组成的组。

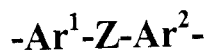
二价芳族基团(Ar基)的具体实例包括分别由下面的式(2)表示的基团:





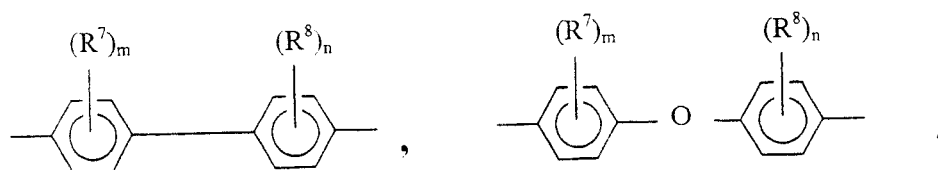
其中 R^7 和 R^8 各自独立地代表氢原子、卤原子、具有 1-10 个碳原子的烷基、具有 1-10 个碳原子的烷氧基、具有 5-10 个成环碳原子的环烷基或苯基； m 和 n 各自独立地代表 1-4 的整数，条件是当 m 为 2-4 的整数时， R^7 相同或不同，当 n 为 2-4 的整数时， R^8 相同或不同。

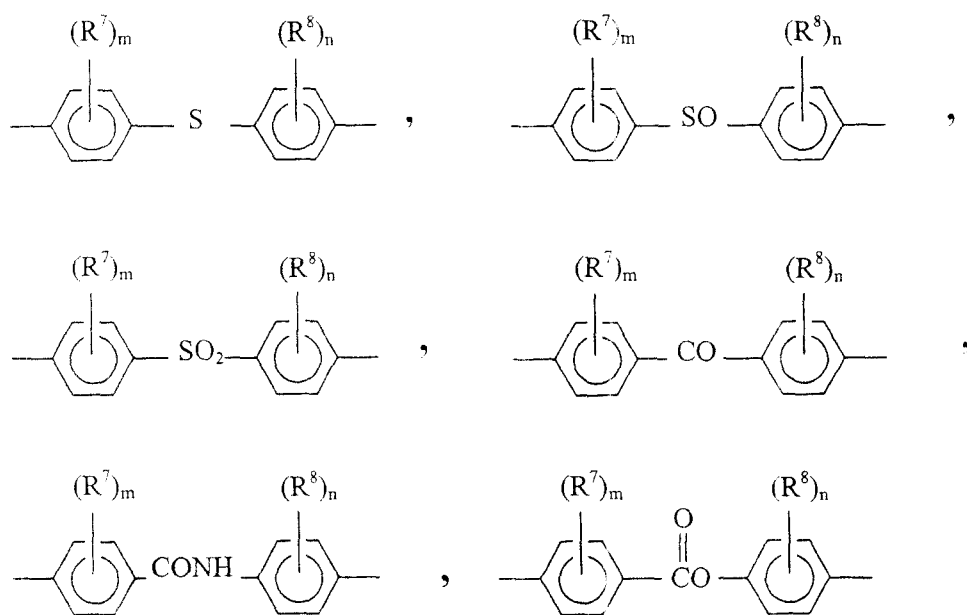
二价芳族基团(Ar 基)的其它实例包括由下式表示的基团：



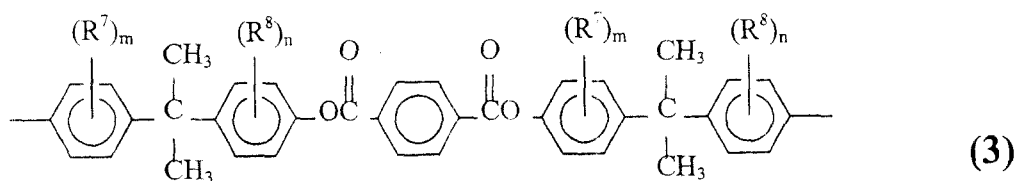
其中 Ar^1 和 Ar^2 如上所定义；以及 Z 代表单键或二价基团，例如 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CON}(\text{R}^1)-$ ，其中 R^1 如上所定义。

这类二价芳族基团(Ar 基)的具体实例包括分别由下面的式(3)表示的基团：





和



其中 R^7 、 R^8 、 m 和 n 如上所定义。

二价芳族基团(Ar 基)的其它具体实例包括未取代或取代的亚苯基、未取代或取代的亚萘基以及未取代或取代的亚吡啶基, 这里使用的取代基如上所定义。

在本发明方法中, 芳族二羟基化合物可处于固体或液态。当以固态使用时, 优选的是, 该芳族二羟基化合物呈薄片或小珠粒的形式。当以液态使用时, 优选的是, 该芳族二羟基化合物处于熔融态。

芳族二羟基化合物可单独使用或组合使用。然而必须的是, 该芳族二羟基化合物可普遍用于通过本发明方法生产的芳族聚碳酸酯。由于双酚 A 聚碳酸酯现在占主导, 因而优选单独使用双酚 A。

用于本发明的碳酸二芳基酯由下面的式(4)表示:

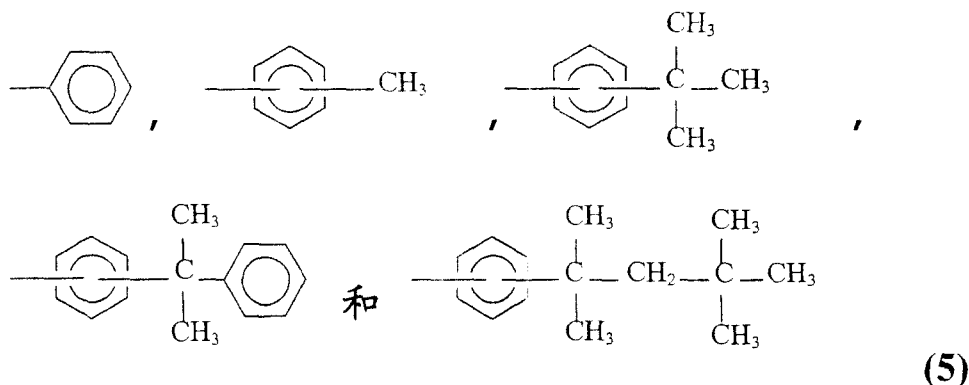


其中 Ar^3 和 Ar^4 各自独立地代表单价芳族基团。

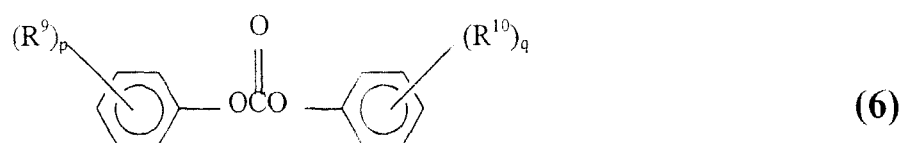
在各个独立地代表单价碳环或杂环芳族基团的 Ar^3 和 Ar^4 中, 至少一个氢原子可由对反应无不利影响的取代基代替, 所述取代基例如选自由卤原子、具有 1-10 个碳原子的烷基、具有 1-10 个碳原子的烷氧基、苯基、苯氧基、乙烯基、氰基、酯基、酰胺基和硝基组成的组。 Ar^3 和 Ar^4 相同或不同。

单价芳族基团 Ar^3 和 Ar^4 的代表性实例包括苯基、萘基、联苯基和吡啶基。这些基团可以是未取代或由上述基团单取代或多取代。

单价芳族基团 Ar^3 和 Ar^4 的优选实例包括分别由下面的式(5)表示的那些:



碳酸二芳基酯的代表性实例包括由下面的式(6)表示的未取代或取代的碳酸二苯酯化合物:



其中 R^9 和 R^{10} 各自独立地代表氢原子、具有 1-10 个碳原子的烷基、具有 1-10 个碳原子的烷氧基、具有 5-10 个成环碳原子的环烷基或苯基; p 和 q 各自独立地代表 1-5 的整数, 条件是当 p 为 2 或更大的整数时, R^9 相同或不同, 当 q 为 2 或更大的整数时, R^{10} 相同或不同。

在这些碳酸二芳基酯中, 优选具有对称结构的碳酸二芳基酯, 例如(未取代的)碳酸二苯酯以及用低级烷基取代的碳酸二苯酯如碳酸二甲苯酯和碳酸二叔丁基苯酯。尤其优选未取代的碳酸二苯酯, 其为具有最简单结构的碳酸二芳基酯。

这些碳酸二芳基酯可单独使用或组合使用。

在本发明中，其中所用芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯的比例(即进料比)可因芳族聚碳酸酯的所需分子量范围或端羟基比例、所用芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的类型、聚合条件(如聚合温度)和类似因素而异。碳酸二芳基酯的用量优选为 1.05-1.2 摩尔/摩尔芳族二羟基化合物。

优选上述摩尔比的容许变化范围为 ± 0.005 。

当摩尔比的变化超出 ± 0.005 的范围，易于发生的缺点为分子量或端羟基比例的变化变大，或者为获得所需分子量需要的聚合时间延长。

上述摩尔比的变化可通过常规方法控制。这种常规方法的优选实例为这样一种方法，其中将碳酸二苯酯(熔点：约 80°C)加热至约 100°C ，以液化碳酸二苯酯，然后在液态下使用质量流量计称重。可使用市购称重装置。然而，由于精确称重对本发明重要，希望使用其中误差容限在 $\pm 0.5\%$ 之内，优选在 $\pm 0.25\%$ 之内的称重装置。

另一方面，与称重碳酸二芳基酯相比，难以称重芳族二羟基化合物，因为芳族二羟基化合物通常成型为薄片或小珠粒的形式；在处理时，芳族二羟基化合物的颗粒不可避免地留在漏斗或储罐中。然而，装置操作中优选的芳族二羟基化合物的实际称重例如可使用任一如下方法进行：一种其中引入到储罐中的芳族二羟基化合物的量由在将芳族二羟基化合物引入到储罐之前和引入到储罐之后的储罐的重量差而确定的方法，以及一种其中通过测压元件称重装置进行称重的方法。

优选的是，使用液体形式的芳族二羟基化合物，因为液体形式的芳族二羟基化合物可精确地直接称重，或可通过体积而精确地测量，然后通过使用其预先测量的比重而确定重量。

此外，在实验室规模的操作中，优选的是，在例如烘箱(通常在处理有机金属配合物时使用)中处理芳族二羟基化合物，同时在该烘箱中不断循环氮气。优选的是，在将从液氮钢瓶中供出的氮气在烘箱中循环之前，使氮气流过脱氧塔如 Large Oxygen Trap (商品名；由日本 GL Sciences Inc.生产和销售)以及填充有氢氧化钙或五氧化二磷的脱水塔，由此不断进行氮气的脱氧和脱水。

作为一种称重芳族二羟基化合物的方法的优选实例，还可提及一种其中将约98%所需量的芳族二羟基化合物粗略称重并引入储罐中，测定罐中芳族二羟基化合物的准确量，由此准确地确定缺少量，由此使用高精度的称重装置精确称重补足所述缺少量所必需的准确量的芳族二羟基化合物，并加入到储罐中，由此精确地补足所述缺少量。

本发明的一个重要要求是混合芳族二羟基化合物、碳酸二芳基酯和催化剂的顺序。

在本发明中，重要的是将各自处于固态和/或液态的芳族二羟基化合物和催化剂溶于熔融态的碳酸二芳基酯中。

当芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物通过将熔融态的碳酸二芳基酯加入固态的芳族二羟基化合物而得到时，产生的问题是，所得芳族聚碳酸酯变色并且芳族聚碳酸酯的端羟基比例的变化变大。

此外，当芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物通过将熔融态的碳酸二芳基酯加入液态的芳族二羟基化合物而得到时，产生的问题是，所得芳族聚碳酸酯发生变色。

此外，当将催化剂加入到芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物中时，产生的问题是，芳族聚碳酸酯的分子量分布变宽，在注塑时易于产生模垢，并且产生了降低树脂透明度的凝胶状高分子量聚合物。

芳族二羟基化合物和催化剂可通过分开的进口同时加入熔融态的碳酸二芳基酯中。此外，该加料还可通过一种其中首先得到芳族二羟基化合物和催化剂的混合物然后将所得混合物加入到熔融态的碳酸二芳基酯中的操作而进行。

要求在惰性气体存在下将芳族二羟基化合物和催化剂加入到熔融态的碳酸二芳基酯中。这也是本发明的重要要求。

对聚合反应无不利影响的惰性气体的实例包括氮气、二氧化碳气体、稀有气体(如氩气和氦气)以及低级烃气体。作为惰性气体，优选氮气，因为氮气可容易大量购得。

优选惰性气体的氧气浓度不超过10ppm，更有利的是不超过3ppm，还更有利的是不超过1ppm。

市购氮气通常通过将空气低温分离而得到。这种氮气的氧气浓度不超过 10ppm，因此在本发明中，优选这种氮气。

混合容器中的压力选自由减压、大气压和略微超计大气压组成的组。当使用减压时，可通过在混合和/或之后的搅拌时除去在聚合反应过程中产生的副产物芳族单羟基化合物而至少在一定程度上促进聚合反应。当使用大气压时，可通过工业上有利的简单装置进行混合步骤。当使用略微超计大气压时，可防止痕量的空气进入混合容器，由此使得易于满足混合步骤在惰性气体存在下进行的要求。

如上所述，当混合步骤伴随着酯交换反应时，可至少在一定程度上促进聚合反应。此外，优选的是，通过延长混合步骤中的搅拌时间，使混合步骤中的酯交换反应充分进行至所需程度，以得到芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的熔融混合物，然后将所得混合物送入随后的聚合步骤。

在这种可以预期的情况下，优选的是，不是无特定目的地简单促进酯交换反应，而是积极地促进酯交换反应，以获得接近于用于酯交换反应的原料的平衡转化率的转化率，该平衡转化率由用于混合步骤的反应条件如温度和压力进行计算。例如，芳族二羟基化合物在混合步骤中的优选转化率因该混合步骤中的操作条件而异。然而，优选的是，芳族二羟基化合物在混合步骤中的转化率为 10-80%。例如，当混合步骤在其中温度为 140℃、压力为大气压、碳酸二苯酯与双酚 A 的摩尔比为 1.10 且使用密闭的反应系统的条件下进行时，双酚 A 的平衡转化率为约 30%。在这种情况下，根据本发明人的经验预见到：通过数小时搅拌，可使酯交换反应进行至转化率接近于芳族二羟基化合物的平衡转化率(约 30%)。

优选将含有作为原料的芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合容器或储罐脱气至真空，然后用惰性气体如氮气吹扫。此外，还优选的是，至少一种选自由芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯组成的组的化合物以熔融态处理，以在无氧气存在下进行处理。尤其是当用于生产芳族二羟基化合物的装置和/或用于生产碳酸二芳基酯的装置与用于进行本发明方法的装置相邻设置时，优选例如用管道将这些用于生产原料的装置与用于进行本发明方法的装置连接，以将原料直接输送至用于本发明方法的混合容器。

此外，在将混合容器与混合步骤之后使用的反应器连接的管中，可提供过滤器。

芳族二羟基化合物通常成型为粉末的形式，因此空气吸附在粉末颗粒的表面上。通过本发明人的研究，他们发现通过使氮气简单地流入含有芳族二羟基化合物粉末的储罐中，不能从粉末中完全除去存在于芳族二羟基化合物粉末中的这种吸附的空气。

因此，在本发明中，术语“用惰性气体处理”并不是指如下限定的容易和被动的操作，其中将惰性气体在含有芳族二羟基化合物或碳酸二芳基酯的储存容器中简单地循环，或其中使芳族二羟基化合物或碳酸二芳基酯在惰性气体流下简单静置；术语“用惰性气体处理”而是指用于除去难以除去的空气如吸附在芳族二羟基化合物或碳酸二芳基酯上的空气的积极的操作。“用惰性气体处理”的实例为一种其中首先将含有芳族二羟基化合物或碳酸二芳基酯的储存容器真空脱气然后用氮气吹扫的操作，其中这种操作至少重复一次，优选重复多次。

对于各自已经用惰性气体处理的芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的保存，优选将这种化合物保存在密封的充满氮气的储存容器罐中，或保存在氮气在其中循环的储存容器中。

在本发明方法中，还优选的是，混合步骤在其存在下进行的惰性气体的氧气浓度不超过 10ppm。

在本发明方法中，术语“混合步骤在其存在下进行的惰性气体”不仅包括作为气相存在于混合容器或储存容器中的惰性气体，而且包括以溶解或吸附于装入混合容器的碳酸二芳基酯或芳族二羟基化合物中的气体的形式被顺带引入到混合容器中的气体。因此，在进行混合步骤之前，优选的是，用惰性气体吹扫或在真空中除去溶解或吸附于装入混合容器的碳酸二芳基酯或芳族二羟基化合物中的气体。在本发明方法中，在这方面还优选重复上述真空脱气和用氮气吹扫的循环的操作。

这种其中将惰性气体如氮气不断吹入储存容器中以使该储存容器中的气氛的氧气浓度维持在极低的水平的操作通常优选用于本领域，也优选用于本发明方法。在该方法中，不断吹入储存容器中的惰性气体也称为“混

合步骤在其存在下进行的情性气体”。因此，在本发明方法中，也优选将氧气浓度不超过 10ppm 的情性气体不断吹入储存容器中。

在本发明方法中，对于将芳族二羟基化合物和催化剂溶于熔融态的碳酸二芳基酯的温度没有特别限制，只要所得混合物维持在均匀的熔融态即可；然而，温度的上限通常为 250℃，优选 200℃，更优选 180℃。在另一方面，温度的下限通常为 80℃，优选 100℃，更优选 120℃。

当上述温度(将芳族二羟基化合物和催化剂溶于熔融态的碳酸二芳基酯的温度)高于 250℃时，产生的问题是，所得芳族聚碳酸酯极可能表现出发生显著变色，这可能是由于碳酸二芳基酯发生热降解的缘故。在另一方面，当温度低于 80℃时，产生的问题是，芳族二羟基化合物可能不能溶于熔融态的碳酸二芳基酯中。

对于催化剂没有特别限制，只要该催化剂常用于本领域即可。催化剂的实例包括：碱金属和碱土金属的氢氧化物，如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙；硼氢化物和铝氢化物的碱金属盐、碱土金属盐和季铵盐，如氢化铝锂、硼氢化钠和四甲基硼氢化铵；碱金属和碱土金属的氢化物，如氢化锂、氢化钠和氢化钙；碱金属和碱土金属的醇盐，如甲醇锂、乙醇钠和甲醇钙；碱金属和碱土金属的酚醇盐，如苯酚锂、苯酚钠、苯酚镁、其中 Ar 代表芳基的 LiO-Ar-OLi 以及其中 Ar 如上所定义的 NaO-Ar-ONa；碱金属和碱土金属的有机酸盐，如乙酸锂、乙酸钙和苯甲酸钠；锌化合物，如氧化锌、乙酸锌和苯酚锌；硼化合物，如氧化硼、硼酸、硼酸钠、硼酸三甲酯、硼酸三丁酯、硼酸三苯酯，由式 $(R^1R^2R^3R^4)NB(R^1R^2R^3R^4)$ 代表的硼酸铵，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 如上述式 (1) 所定义，例如四甲基硼氢化铵、四丁基硼氢化铵、四苯基硼酸四丁基铵、四苯基硼酸四甲基铵，以及由式 $(R^1R^2R^3R^4)PB(R^1R^2R^3R^4)$ 代表的硼酸磷，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 如上述式 (1) 所定义；硅化合物，如氧化硅、硅酸钠、四烷基硅、四芳基硅和二苯基、乙基、乙氧基硅；锆化合物，如氧化锆、四氯化锆、乙醇锆和苯酚锆；锡化合物，如氧化锡、氧化二烷基锡、羧酸二烷基锡、乙酸锡，锡上键合有烷氧基或芳氧基的锡化合物，如三丁氧基、乙基锡以及有机锡化合物；铅化合物，如氧化铅、乙酸铅、碳酸铅、碱式碳酸

铅, 以及铅或有机铅的醇盐和酚醇盐; 镱化合物, 如季铵盐、季磷盐和季锷盐; 铈化合物, 如氧化铈和乙酸铈; 锰化合物, 如乙酸锰、碳酸锰和硼酸锰; 钛化合物, 如二氧化钛、钛的醇盐和酚醇盐; 以及锆化合物, 如乙酸锆、氧化锆、锆的醇盐和酚醇盐以及乙酰基丙酮酸锆; 具有烷基、芳基或烷基芳基的氢氧化铵, 如氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化三甲基苄基铵; 叔胺, 如三甲胺、三乙胺、二甲基苄基胺、三苯胺; 仲胺, 如二甲胺、二乙胺、二苯胺、乙基苄基胺; 伯胺, 如甲胺、乙胺、苯胺和甲苯基胺(toluyllamine); 咪唑类化合物, 如 2-甲基咪唑和 2-苄基咪唑。

这些催化剂可单独使用或组合使用。在上述催化剂中, 优选单独使用或组合使用碱金属盐、碱土金属盐、含氮化合物(如氢氧化铵类)和硼化合物。催化剂的用量相对于 100 重量份芳族二羟基化合物通常为 10^{-8} -1 重量份, 优选 10^{-7} - 10^{-2} 重量份, 尤其优选 10^{-6} - 10^{-4} 重量份。

在本发明方法的混合步骤之后, 将所得芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物在催化剂存在下进行熔融态聚合。对于聚合反应, 可使用任何类型的用于生产聚碳酸酯的常规反应器。反应器的实例包括搅拌式反应器容器; 刮板式薄膜型反应器; 离心刮板式薄膜蒸发型反应器; 表面更新式双螺杆捏合反应器; 双螺杆水平搅拌式反应器; 壁润湿的流下式反应器; 具有多孔板的自由落下式聚合器; 以及具有多孔板且至少一根金属丝与多孔板连接安装的金属丝润湿的流下式聚合器(例如参见 GB 1,007,302、美国专利 No. 3,888,826、未审查的日本专利申请公开说明书 Hei 2-153923、审查的日本专利申请公告号 Sho 50-19600、审查的日本专利申请公告号 52-36159、审查的日本专利申请公告号 Sho 48-8355 和美国专利 No. 5,589,564)。对于用于制造反应器的材料没有特别限制。然而, 优选使用铁含量为 20 重量%或更高的材料。尤其优选使用 SUS304、SUS316 和 SUS316L。在另一方面, 为防止所生产的芳族聚碳酸酯变色, 可使用铁含量为 20 重量%或更低材料, 或可使用非铁金属材料如镍和钛。

在混合步骤之后, 可以分批方式和连续方式中的任何方式进行聚合步骤。

聚合步骤通常在 100-350℃，优选 150-290℃ 的温度下进行。尤其优选聚合步骤在 180-280℃ 的温度下进行。随着反应的进行，产生了副产物芳族单羟基化合物。通过从反应体系中除去芳族单羟基化合物，可增加反应速率。因此，在本发明方法中，优选使用一种其中将对反应无不利影响的惰性气体如氮气、氩气、氦气、二氧化碳气体或低级烃气体引入以通过惰性气体带出的这种方式除去副产物芳族单羟基化合物的方法；或者一种其中在减压下进行反应的方法。合适的反应压力根据反应系统中的芳族聚碳酸酯的分子量进行选择。在聚合初期，优选聚合反应在 10 托至大气压力的压力下进行。在聚合后期，优选聚合反应在 20 托或更小，尤其是 10 托或更小，更优选 2 托或更小的压力下进行。

通过本发明方法得到的芳族聚碳酸酯的数均分子量通常为 5000-100000，优选 5000-30000。

具有不同分子量的芳族聚碳酸酯可通过改变聚合条件如温度、压力和停留时间而生产。此外，在聚合步骤中，可将上述芳族二羟基化合物、具有端羟基的聚碳酸酯预聚物(具有低聚合度的聚碳酸酯)、上述碳酸二芳基酯、具有碳酸芳基酯基端基的聚碳酸酯预聚物或常规末端调节剂如单官能的酚类化合物(如对丁基苯酚或对辛基苯酚)加入反应体系中，由此得到具有各种端羟基比例或各种末端结构的芳族聚碳酸酯。

此外，在聚合步骤中，可通过向反应系统中加入上述芳族二羟基化合物或其聚合物，或者在其两端同时具有羟基或羧基的化合物而生产具有不同重复单元类型或比例的芳族聚碳酸酯。

在通过本发明方法得到的芳族聚碳酸酯中，可加入催化剂钝化剂。

任何常规催化剂钝化剂都可有效地作为催化剂钝化剂用于本发明，但优选磺酸铵盐和磺酸磷盐。更优选十二烷基苯磺酸铵盐和十二烷基苯磺酸磷盐，例如十二烷基苯磺酸四丁基磷；和对甲苯磺酸铵盐和对甲苯磺酸磷盐，例如对甲苯磺酸四丁基铵。此外，作为催化剂钝化剂，可优选使用磺酸酯，例如苯磺酸甲酯、苯磺酸乙酯、苯磺酸丁酯、苯磺酸辛酯、苯磺酸苯酯、对甲苯磺酸甲酯、对甲苯磺酸乙酯、对甲苯磺酸丁酯、对甲苯磺酸辛酯和对甲苯磺酸苯酯。在上述化合物中，本发明最优选十二烷基苯磺酸

四丁基铈。

催化剂铈化剂的用量基于每摩尔聚合催化剂可以为 0.5-50 摩尔，优选 0.5-10 摩尔，更优选 0.8-5 摩尔。

在本发明中，可将其它树脂如 ABS 或 PET，以及任何各种添加剂如稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、脱模剂、着色剂和阻燃剂加入芳族聚碳酸酯中，由此得到适用于各种用途的聚碳酸酯组合物。

此外，可通过组合使用上述树脂和添加剂而生产各种芳族聚碳酸酯。

热稳定剂或抗氧化剂的实例包括含磷化合物、酚类化合物、有机硫醚型化合物和位阻胺型化合物。光稳定剂或紫外线吸收剂的实例包括水杨酸型化合物、二苯甲酮型化合物、苯并三唑型化合物和氰基丙烯酸酯型化合物。

作为脱模剂，可将任何常规的脱模剂用于本发明。例如，可提及烃类如石蜡；脂肪酸如硬脂酸；脂肪酸酰胺如硬脂酸酰胺；醇如硬脂醇和季戊四醇；脂肪酸酯如甘油单硬脂酸酯；以及聚硅氧烷化合物如硅油。

有机和无机颜料和染料可用作着色剂。

除上述添加剂之外，还可根据芳族聚碳酸酯的所需性能而使用任何金属铈化剂、抗静电剂、润滑剂和成核剂。

这些添加剂可组合使用。

添加剂可直接以固态形式或以在合适溶剂或熔融聚合物中的溶液或分散体的形式加入到熔融芳族聚碳酸酯中。或者，添加剂可以母粒的形式使用，其中将母粒加入到熔融芳族聚碳酸酯中，然后捏合。对于用于进行上述操作的装置没有特别限制，但例如优选双螺杆挤出机。当以溶液形式加入添加剂时，可使用分配泵如活塞泵。当以母粒形式加入添加剂时，通常使用侧进料器。当在溶解于溶剂或分散于分散介质之后使用添加剂时，尤其优选使用具有排气口的双螺杆挤出机。

实施例

在下文中，将参考如下实施例和对比例更详细描述本发明。

芳族聚碳酸酯的数均分子量(在下文中，经常缩写为“Mn”)通过凝胶渗透色谱法(GPC)(溶剂：四氢呋喃；柱：聚苯乙烯凝胶)，利用对单分散的

标准聚苯乙烯试样得到的分子量转化校正曲线而测量，其中分子量转化校正曲线由下式表示：

$$M_{PC}=0.3591M_{PS}^{1.0388}$$

其中 M_{PC} 代表芳族聚碳酸酯的分子量，和 M_{PS} 代表标准聚苯乙烯的分子量。

按如下测量芳族聚碳酸酯的端羟基比例。将 0.3g 芳族聚碳酸酯溶于 5ml 氘代氯仿中，得到试样。然后将所得试样在 23℃ 下通过使用 NMR 装置 EX-400(由日本 JEOL Ltd.生产和销售)进行 $^1\text{H-NMR}$ 测量，以测定芳族聚碳酸酯的端羟基的量。相对于所有端基的量，以端羟基的量计算端羟基比例(摩尔%)。

用于实施例和对比例的系统的示意图如图 1 所示。

在图1所示的系统中，将原料 1(即芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯)和催化剂供入混合容器 2 中并在其中混合，由此得到混合物。以分批方式进行原料和催化剂的混合。将所得混合物引入第一搅拌式聚合器 3 中，然后引入第二搅拌式聚合器 4 中，以进行聚合反应。随后，将所得反应混合物引入第一金属丝润湿的流下式聚合器 5 中，然后引入第二金属丝润湿的流下式聚合器 6 中，以进一步进行聚合反应，直至所生产的芳族聚碳酸酯的分子量达到所需水平。从第二金属丝润湿的流下式聚合器 6 中取出所得的具有所需分子量的芳族聚碳酸酯。在第一搅拌式聚合器 3 和位于聚合器 3 的下游的聚合器中进行的聚合反应以连续的方式进行。

第一搅拌式聚合器 3 和第二搅拌式聚合器 4 用于进行搅拌聚合。操作第一搅拌式聚合器 3，以使其中含有的反应混合物的体积维持在 40 升，以及操作第二搅拌式聚合器 4，以使其中含有的反应混合物的体积维持在 20 升。第一金属丝润湿的流下式聚合器 5 是装有多孔板和作为导管的金属丝的聚合器，其中多孔板具有 20 个孔(直径: 5mm)，各个孔具有穿过孔的中心向下延伸至聚合器底部的 SUS 金属丝(直径: 2mm)，其中反应混合物在聚合器底部汇集。第二金属丝润湿的流下式聚合器 6 与第一金属丝润湿的流下式聚合器 5 基本相同，不同之处在于其多孔板具有 50 个孔。

当汇集在第一金属丝润湿的流下式聚合器 5 的底部的反应混合物(熔融聚合物)的量达到 20 升时，将部分反应混合物连续输送至第二金属丝润湿

的流下式聚合器 6 中，以使在第一金属丝润湿的流下式聚合器 5 的底部的反应混合物的量维持在 20 升。当汇集在第二金属丝润湿的流下式聚合器 6 的底部的熔融聚合物的量达到 20 升时，从第二金属丝润湿的流下式聚合器 6 中连续取出部分汇集的熔融聚合物，以使在聚合器 6 的底部的熔融聚合物的量维持在 20 升。

在如下条件下，进行聚合反应。

在 235℃ 的反应温度和 98 托的反应压力下操作第一搅拌式聚合器 3。

在 252℃ 的反应温度和 6 托的反应压力下操作第二搅拌式聚合器 4。

在 270℃ 的反应温度和 3 托的反应压力下操作第一金属丝润湿的流下式聚合器 5。

在 272℃ 的反应温度和 0.8 托的反应压力下操作第二金属丝润湿的流下式聚合器 6。

将双酚 A 和碳酸二苯酯分别用作芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯。将这两种化合物均在 50 托下单独进行真空脱气，然后进行其中用氧气含量为 0.5ppm 的氮气吹扫化合物的惰性气体处理。该真空脱气和该惰性气体处理的循环进行 5 次。使用微动质量流量计(由日本 Emerson Japan, Ltd. 生产和销售)粗略称重碳酸二苯酯，然后使用由日本 Kubota Corporation 生产并销售的测压元件重量指示器(低地板型盘秤)精确称重。微动质量流量计的称重精度为 $\pm 0.2\%$ 或更小，而测压元件重量指示器的称重精度为 $\pm 0.05\%$ 或更小。将双酚 A 的重量与漏斗一起测量并将测量的双酚 A 供入混合容器中。

实施例 1

在温度预设为 140℃ 的混合容器中引入氧气浓度为 0.5ppm 的氮气，由此使该容器的内压力略微增至比大气压高 50 托的水平。将 40.81kg 碳酸二苯酯粉末装入混合容器中并熔融。此外，将 7mg 氢氧化钠和 39.19kg 双酚 A 粉末以前面的列举顺序加入混合容器中。碳酸二苯酯和双酚 A 的摩尔比为 1.11。前述将双酚 A 加入到含有熔融碳酸二苯酯和氢氧化钠的混合物的混合容器中在约 1.5 小时内进行，然后在该容器中将所得混合物搅拌 5.5 小时，由此充分溶解双酚 A。

结果，聚合反应进行，并得到了熔融预聚物作为反应混合物。发现双酚 A 的转化率为约 30%。

将如此制备的熔融预聚物以 20kg/小时的速率输送至第一搅拌式反应容器并进行进一步聚合反应。

使用混合容器和第一搅拌式反应容器的上述程序总共进行 5 次，其中混合步骤在碳酸二苯酯与双酚 A 的摩尔比的容许变化为 ± 0.005 的情况下进行，由此得到 5 种芳族聚碳酸酯。然后，在如此得到的芳族聚碳酸酯之间，对聚合物的分子量变化和端羟基比例变化以及聚合物的变色程度进行比较。

结果发现，各芳族聚碳酸酯的分子量在 12400 ± 400 的范围内并且端羟基比例在 $17\% \pm 1\%$ 的范围内。此外，芳族聚碳酸酯没有表现出变色。因此，稳定地得到了具有优异性能的芳族聚碳酸酯。

对比例 1

以与实施例 1 中基本相同的方式生产芳族聚碳酸酯，不同之处在于按如下进行混合步骤。首先，将双酚 A 粉末装入混合容器中。然后，在混合容器中加入氢氧化钠，随后加入熔融态的碳酸二苯酯。

结果发现，所生产的各芳族聚碳酸酯的端羟基比例在 $17\% \pm 2\%$ 的范围内。此外，肉眼观察芳族聚碳酸酯，发现它们变色，呈浅棕色。

对比例 2

以与对比例 1 中基本相同的方式生产芳族聚碳酸酯，不同之处在于在混合步骤中，改变碳酸二苯酯和双酚 A 的摩尔比，至表现出的变化为 ± 0.02 ，由此得到 5 种芳族聚碳酸酯。结果发现，各芳族聚碳酸酯的分子量在 12600 ± 900 的范围内并且端羟基比例在 $16\% \pm 5\%$ 的范围内。芳族聚碳酸酯没有表现出变色。

对比例 3

以与对比例 1 中基本相同的方式生产芳族聚碳酸酯，不同之处在于将氧气浓度为 100ppm 的氮气用于处理双酚 A 和碳酸二苯酯以及用于在进行混合步骤之前吹扫混合容器。结果发现，所生产的芳族聚碳酸酯变色，呈红棕色。

工业实用性

通过本发明方法，可有效生产高质量的芳族聚碳酸酯，其中芳族聚碳酸酯没有表现变色，并且端羟基比例和分子量这两者仅仅具有小的变化。

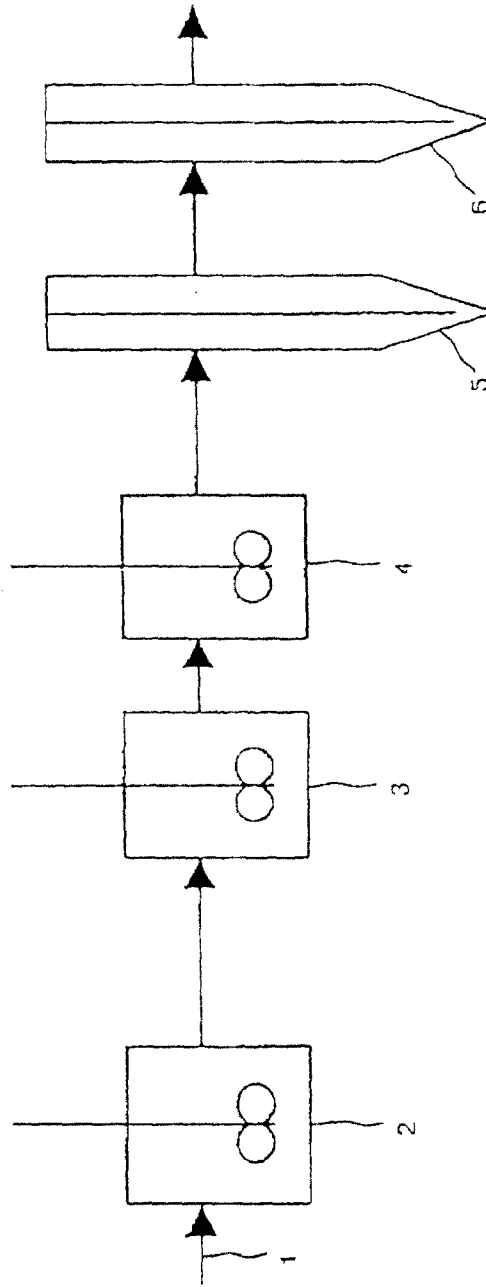


图 1