[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C08G 64/30

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94191574.3

[45]授权公告日 1999 年 11 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1046743C

[22]申请日 94.7.21 [24]颁证日 99.9.4
[21]申请号 94191574.3
[30]优先权
[32]93.7.23 [33]JP [31]182896/93
[86]国际申请 PCT/JP94/01202 94.7.21
[87]国际公布 WO95/03351 日 95.2.2
[85]进入国家阶段日期 95.9.25
[73]专利权人 旭化成工业株式会社
地址 日本大阪府
[72]发明人 小宫强介 河上佳史 冈本裕重
[56]参考文献

EP0475893	1992. 3.18	C08G64/30
JP53017569	1978. 2.17	C08G64/20
US3110547	1963.11.12	B01J19/24

审查员 高胜华

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄革生

权利要求书 4 页 说明书 78 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 制备芳族聚碳酸酯的方法

[57]摘要

一种生产芳族聚碳酸酯的方法,其包括向(具有孔板的)进 料区加入 a)熔融的芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯单体混合物 或者 b)通过将芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯反应获得的熔融 预聚物,令熔融状态下的单体混合物或预聚物向下通过所述孔板 并下落通过自由下落聚合反应区,以使所述单体混合物或预聚物 在下落过程中发生聚合反应。因此,利用在高真空下具有良好密 封性能并易于维修的设备,可在较长时期内以高聚合率稳定地生 产出无色且高质量的芳族聚碳酸酯。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 一种制备芳族聚碳酸酯的方法，其包括:

向具有孔板的进料区加入至少一种选自下列的聚合材料:

芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的熔融单体混合物，和

通过将芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯反应获得的熔融预聚物，和

令所述聚合材料向下通过所述孔板并下落通过下落聚合反应区，以使所述聚合材料在下落过程中发生聚合反应，在所述下落聚合反应区的底部得到聚合物，

所述下落是选自自由下落和延线下落中的至少一种下落，其中当所述下落是延线下落时，所述下落聚合反应区具有至少一根线，相应于孔板的至少一个孔来提供该线，其向下延伸穿过所述下落聚合反应区.

2. 根据权利要求 1 的方法，其中还包括将在所述下落聚合反应区底部获得的部分或全部所述聚合物再循环至所述具有孔板的进料区，令所述再循环的聚合物向下通过所述孔板并下落通过所述下落聚合反应区，从而在其下落过程中提高所述再循环聚合物的聚合度至预定的水平.

3. 根据权利要求 1 的方法，其中将聚合材料加入到具有孔板的进料区中的所述操作过程是连续进行的，并且此方法还包括将在所述下落聚合反应区底部获得的部分或全部所述聚合物连续地依次通入到所述具有孔板的进料区中，令所述连续加入的聚合材

料和再循环聚合物的混合物向下通过所述孔板并下落通过所述下落聚合反应区，使所述混合物在下落过程中连续地发生下落聚合反应，与此同时，连续地回收在所述下落聚合反应区底部获得的所述聚合物剩余物.

4.根据权利要求1的方法，其中所述聚合材料为熔融预聚物.

5.根据权利要求4的方法，其中所述熔融预聚物为通过下述方法获得的熔融的第二预聚物，所述方法包括在搅拌式聚合器中，搅拌下，使熔融状态下的起始原料聚合，从而使所述起始原料发生搅拌聚合反应，所述起始原料为至少一种选择下列的原料:

芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的单体混合物，和

通过将芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯反应获得的第一预聚物，和

其中所述熔融第二预聚物可进行所述下落聚合反应，以便在所述下落聚合反应区的底部得到所述聚合物.

6.根据权利要求5的方法，其中还包括将由所述下落聚合反应区底部获得的部分或全部所述聚合物再循环至所述进料区中，令所述再循环聚合物向下通过所述孔板并下落通过所述下落聚合反应区，从而在其下落过程中提高所述再循环聚合物的聚合度至预定的水平.

7.根据权利要求5的方法，其中，在所述第二预聚物的所述下落聚合反应中，将第二预聚物通入到所述具有孔板的进料区中的所述操作过程是连续进行的，并且此方法还包括将在所述下落聚合反应区底部获得的部分或全部所述聚合物连续地依次再循环

至所述进料区中，令所述连续加入的熔融态第二预聚物和再循环聚合物的混合物向下通过所述孔板并下落通过所述下落聚合反应区，使所述混合物在下落过程中连续地发生下落聚合反应，与此同时，连续地回收在所述下落聚合反应区底部获得的所述聚合物剩余物。

8. 根据权利要求 4 的方法，其中所述熔融预聚物为通过下述方法获得的熔融的第三预聚物，所述方法包括:

在搅拌式聚合器中，搅拌下，使熔融状态下的起始原料聚合，从而使所述起始原料发生搅拌聚合反应，得到第二预聚物，所述起始原料为至少一种选择下列的原料:

芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的单体混合物，和

通过将芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯反应获得的第一预聚物，和

将所述熔融态第二预聚物加到器壁的顶部，经过延壁下落聚合反应区，并使所述第二预聚物沿所述器壁表面下落并与器壁表面相接触，从而使所述第二预聚物在延壁下落过程中发生延壁下落聚合反应；并且

其中所述熔融第三预聚物可进行所述下落聚合反应，以便在所述下落聚合反应区的底部得到所述聚合物。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中还包括将在所述下落聚合反应区底部获得的部分或全部所述聚合物再循环至所述进料区中，令所述再循环聚合物向下通过所述孔板并下落通过所述下落聚合反应区，从而在其下落过程中提高所述再循环聚合物的聚合度至预定的水平。

10.根据权利要求8的方法，其中，在所述第三预聚物的所述下落聚合反应中，将第三预聚物通入到所述具有孔板的进料区中的所述操作过程是连续进行的，并且此方法还包括将在所述下落聚合反应区底部获得的部分所述聚合物连续地依次再循环至所述进料区中，令所述连续加入的熔融态第三预聚物和再循环聚合物的混合物向下通过所述孔板并下落通过所述下落聚合反应区，使所述混合物在下落过程中连续地发生下落聚合反应，与此同时，连续地回收在所述下落聚合反应区底部获得的所述聚合物剩余物。

11.根据权利要求1－9中任一权利要求的方法，其中所述穿过下落聚合反应区的下落是指离开所述孔板处后下落0.3m或更大的一段距离。

说　明　书

制备芳族聚碳酸酯的方法

本发明涉及一种制备芳族聚碳酸酯的方法。

近年来，芳族聚碳酸酯已在各个领域广泛用作具有优异耐热性能、耐冲击性能和透明性的工程塑料。就制备芳族聚碳酸酯而言，迄今为止业已进行了种种研究。在所研究的方法中，已在商业上使用的有如用芳族二羟基化合物，诸如2，2—双（4—羟基苯基）丙烷（本说明书中常称作“双酚A”）和碳酰氯间的界面缩聚法。

然而，界面缩聚法也具有下述问题：需使用有毒的碳酰氯；反应装置会被为副产品的氯化氢和氯化钠等含氯化合物所腐蚀和大量用作溶剂的二氯甲烷所腐蚀；和在分离和除去如氯化钠和残存的二氯甲烷这样一些对所制得的聚合物性质有着不利影响的杂质方面又存在着种种困难。

就由芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯制备芳族聚碳酸酯的方法而言，按惯常的熔体缩聚法，通过熔融态的双酚A和碳酸二苯酯间的酯交换反应来制备聚碳酸酯，同时去除副产物酚化合物（酚）。此种熔体缩聚法同界面缩聚法不同，该法有不需用溶剂的优点。然而，熔体缩聚法也存在着严重问题，例如：由于会随着聚合反应的进行而使所形成的聚合物粘度增加，从聚合反应体系中有效除去副产物酚就变得困难了，这样，对于所制得的聚碳酸酯而言，要获得

高的聚合度也困难了。

业已知道各种聚合器用于制备芳族聚碳酸酯，广泛使用的是带有搅拌器的搅拌型聚合容器。带有搅拌器的搅拌型聚合容器有着容积效率高和结构简单这样一些优点，这样便可有效地进行小规模的聚合作用。然而，搅拌型聚合容器也存在着如上所述的问题，在商业规模制备芳族聚碳酸酯时，难于从聚合反应体系中有效地除去副产物酚，这样，对于所制备的聚碳酸酯而言，难于获得高的聚合度。

和小规模的搅拌型聚合容器相比，尤其是大规模的搅拌型聚合容器具有较大的液体体积/汽化面积比。换言之，聚合器中反应混合物的深度也就大。这时，为了在搅拌容器底部获得高的聚合度，既使增加聚合反应区的真空度，由于反应混合物重量的原因，此聚合作用事实上仍是在高压下进行的，这样酚等就不能有效去除了。

为了解决上述问题，业已进行了种种努力来从所形成的高粘度聚合物中除去酚等杂质。例如，50—19600 号特公昭中公开了一种设有通气口的螺旋型聚合器。53—5718 号特开昭中披露了一种薄膜蒸发型反应容器，例如螺旋蒸发器和离心薄膜蒸发器。此外，2—153923 号特许公开中公开了一种把薄膜蒸发型设备同水平搅拌聚合容器结合起来使用的方法。包括搅拌型聚合容器在内的聚合容器等存在着共同的缺点。在容器主体上设有旋转驱动部件，此旋转驱动部件并不能完全密封。这样，如在高真空下进行聚合，不可避免会有少量的氧漏入反应体系，同时导致最终聚合物的退色。如使用密封剂来防止氧漏入反应体系，密封剂会不可避免的混入最终聚合物，这样最终聚合物的质量则会降低。这些聚合器也存在着严重的维修问题，例如，即使聚合器在开始运行时的密封效果好，在长期连续运行期

间，密封效果会不可避免地降低。

众所周知，自由下落聚合法是一种制备芳族聚碳酸酯和树脂的方法。此法中，让聚合材料向下穿过孔板并自由下落，聚合材料在自由下落过程中进行聚合（采用此法勿需使用其主体设备上配有旋转驱动部件的聚合器）。例如，US 3，110，547 中披露了一种制备所需分子量的聚酯的方法，采用此法时，让低聚合度聚酯从丝状自由下落通过真空区。在此美国专利中的方法，由于下落的聚合物和重复自由下落的再循环会使得最终聚酯的质量降低，所以一次自由下落而完成了聚合，而不再循环。然而，业已指出此方法有许多缺点。例如，关于让低聚合度的聚酯穿过抽丝板进入真空区来进行其缩聚的方法。48—8355 号特公昭中就有这样一段叙述，当聚合材料（无所要求的高的可抽丝性）送入反应器时，经聚合的长丝很有可能断，从而导致缩聚质量大大降低。从此长丝中分离出来的低分子量缩聚物粘附在抽丝板的表面弄脏抽丝板，于是要想让长丝笔直落下穿过抽丝板就变得困难了，这样就会使长丝彼此接触而受到损坏或相互粘连在一起，从而使聚合反应受到阻碍。而窥视窗又容易模糊不清，观察就困难，这样观察人员就难于弄清什么时候用新的抽丝板更换脏的抽丝板。在上述日本专利文献中还介绍道：由于上述原因，如制备聚酯和聚酰胺时，优选用其中让低聚合度的聚合物同垂直设置于反应容器中的多孔材料一道流下并与之接触的非自由下落法。然而上述日本专利文献并未涉及芳族聚碳酸酯。

对于从聚合产品中除去残存的单体的方法而言，除聚合方法外，US2，719，776 中还提出了一种对内酰胺聚合产物进行抽丝的方法，该法包括让所说产物穿过孔板并以长丝的形式自由落下，据此通过

蒸发除去残存的单体。然而，业已指出伴随此法带来了许多缺点。例如，53—17569 号特许公开指出，US 2，719，776 号中的方法有许多缺点。即使用该美国专利中的方法时，如在挥发性成分蒸发少时，可形成长丝，但当挥发性成分蒸发量大时，长丝相反会起泡，就使除去单体的操作难于平衡地进行。此法且仅可用于粘度范围相当窄的适宜于成丝的聚合产物。而且使用此法时，如将惰性气体送入实施该法的柱中，由于流动的惰性气体的湍流，会使长丝相互接触和粘连。为了克服这些缺点，53—17569 号特许公开提出了非自由下落法，该法包括提供一种垂直排列的线形载体，让高粘性材料同线形载体一道落下并同线形载体接触。该份日本专利文献提议将此非自由落下法作为一种制备如聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯等聚酯及耐纶 6 和耐纶 66 等聚酰胺的方法。然而，此份日本专利文献中并未提及芳族聚碳酸酯。

4—14127 号特公昭中对其实施有这样一段叙述：作为连续制备聚酯缩聚法，业已知道有二种类型自由下落缩聚法，即用抽丝板对聚合材料抽丝的抽丝法和让薄膜状的聚合材料通过一个缝进行挤压以实施其聚合的方法；然而，此两种方法均难于获得具有满意高分子量的聚合物。该份日本专利文献中提出了一种非自由下落法，其中让聚合材料通过一缝状供料口，把所得到的薄膜支撑于至少两根垂直且分开设置的铁丝间，让其薄膜在两铁丝间向下移动，据此实现聚合材料的缩聚。此份日本专利文献中并未叙及芳族聚碳酸酯。

如上所述，众所周知让聚合材料通过孔板并自由下落的自由下落聚合法为一种制备聚酯和聚酰胺的方法，但根本不知道这样的方法为一种制备芳族聚碳酸酯的方法。且还指出制备聚酯和聚酰胺的

自由下落聚合法存在有许多缺点。目此业已提出用各种非自由下落法来制备聚酯和聚酰胺。

本发明的主要目的是提供一种用在高真空条件下有优异密封性能且易于维修的设备以高的聚合速度和长期稳定地制备无色高质量芳族聚碳酸酯的熔体缩聚法。

为了解决上述现有技术中的种种问题，本专利申请发明人业已进行了广泛深入的研究。结果完全出乎意料之外地发现采用让聚合材料通过孔板并自由下落的自由下落聚合法即可实现本发明的目的。

本发明的主要特点和优选实施方案列举如下：

1. 一种制备芳族聚碳酸酯的方法，其包括:

向具有孔板的进料区加入至少一种选自下列的聚合材料:

芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的熔融单体混合物，和

通过将芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯反应获得的熔融预聚物，和

令所述聚合材料向下通过所述孔板并下落通过下落聚合反应区，以使所述聚合材料在下落过程中发生聚合反应，在所述下落聚合反应区的底部得到聚合物，

所述下落是选自自由下落和延线下落中的至少一种下落，其中当所述下落是延线下落时，所述下落聚合反应区具有至少一根线，相应于孔板的至少一个孔来提供该线，其向下延伸穿过所述下落聚合反应区。

2. 根据第 1 点的方法，其中还包括将在所述下落聚合反应区底部获得的部分或全部所述聚合物再循环至所述具有孔板的进料区，令所述再循环的聚合物向下通过所述孔板并下落通过所述下落聚合反应区，从而在其下落过程中提高所述再循环聚合物的聚合度至预定的水平。

3. 根据第 1 点的方法，其中将聚合材料加入到具有孔板的进料区中的所述操作过程是连续进行的，并且此方法还包括将在所述下落聚合反应区底部获得的部分或全部所述聚合物连续地依次通入到所述具有孔板的进料区中，令所述连续加入的聚合材料和再循环聚合物的混合物向下通过所述孔板并下落通过所述下落聚合反应区，使所述混合物在下落过程中连续地发生下落聚合反应，与此同时，连续地回收在所述下落聚合反应区底部获得的所

述聚合物剩余物。

4.根据第1点的方法，其中所述聚合材料为熔融预聚物。

5.根据第4点的方法，其中所述熔融预聚物为通过下述方法获得的熔融的第二预聚物，所述方法包括在搅拌式聚合器中，搅拌下，使熔融状态下的起始原料聚合，从而使所述起始原料发生搅拌聚合反应，所述起始原料为至少一种选择下列的原料:

芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的单体混合物，和

通过将芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯反应获得的第一预聚物，和

其中所述熔融第二预聚物可进行所述下落聚合反应，以便在所述下落聚合反应区的底部得到所述聚合物。

6.根据第5点的方法，其中还包括将由所述下落聚合反应区底部获得的部分或全部所述聚合物再循环至所述进料区中，令所述再循环聚合物向下通过所述孔板并下落通过所述下落聚合反应区，从而在其下落过程中提高所述再循环聚合物的聚合度至预定的水平。

7.根据第5点的方法，其中，在所述第二预聚物的所述下落聚合反应中，将第二预聚物通入到所述具有孔板的进料区中的所述操作过程是连续进行的，并且此方法还包括将在所述下落聚合反应区底部获得的部分或全部所述聚合物连续地依次再循环至所述进料区中，令所述连续加入的熔融态第二预聚物和再循环聚合物的混合物向下通过所述孔板并下落通过所述下落聚合反应区，使所述混合物在下落过程中连续地发生下落聚合反应，与此同时，连续地回收在所述下落聚合反应区底部获得的所述聚合物剩

余物。

8. 根据第 4 点的方法，其中所述熔融预聚物为通过下述方法获得的熔融的第三预聚物，所述方法包括:

在搅拌式聚合器中，搅拌下，使熔融状态下的起始原料聚合，从而使所述起始原料发生搅拌聚合反应，得到第二预聚物，所述起始原料为至少一种选择下列的原料:

芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的单体混合物，和

通过将芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯反应获得的第一预聚物，和

将所述熔融态第二预聚物加到器壁的顶部，经过延壁下落聚合反应区，并使所述第二预聚物沿所述器壁表面下落并与器壁表面相接触，从而使所述第二预聚物在延壁下落过程中发生延壁下落聚合反应；并且

其中所述熔融第三预聚物可进行所述下落聚合反应，以便在所述下落聚合反应区的底部得到所述聚合物。

9. 根据第 8 点的方法，其中还包括将在所述下落聚合反应区底部获得的部分或全部所述聚合物再循环至所述进料区中，令所述再循环聚合物向下通过所述孔板并下落通过所述下落聚合反应区，从而在其下落过程中提高所述再循环聚合物的聚合度至预定的水平。

10. 根据第 8 点的方法，其中，在所述第三预聚物的所述下落聚合反应中，将第三预聚物通入到所述具有孔板的进料区中的所述操作过程是连续进行的，并且此方法还包括将在所述下落聚合反应区底部获得的部分所述聚合物连续地依次再循环至所述进料

区中，令所述连续加入的熔融态第三预聚物和再循环聚合物的混合物向下通过所述孔板并下落通过所述下落聚合反应区，使所述混合物在下落过程中连续地发生下落聚合反应，与此同时，连续地回收在所述下落聚合反应区底部获得的所述聚合物剩余物。

11.根据第1－9点中任一点的方法，其中所述穿过下落聚合反应区的下落是指离开所述孔板处后下落0.3m或更大的一段距离。

如上所述，已知的其各自的主体设备上无旋转驱动部件的许多聚合器除可制备聚碳酸酯外，还可用于制备树脂．就此而言，应指出的是用于制备芳族聚碳酸酯的熔体缩聚反应同用于制备聚酯和聚酰胺的熔体缩聚反应之间差异很大，这样难于将用于制备聚酯和聚酰胺的聚合器用来制备芳族聚碳酸酯．芳族聚碳酸酯同聚酯间和同聚酰胺间的主要差别如下：首先，同聚酯和聚酰胺的粘度比，当设计芳族聚碳酸酯熔体缩聚聚合器重要因素的熔体粘度非常高．尤其在聚合温度下，在聚合的后面阶段无论是聚酰胺还是聚酯的熔体粘度一般为几百至几千Pa·s，不会升至3000Pa·s或3000Pa·s以上．而在聚合的后面阶段芳族聚碳酸酯的粘度高达几万Pa·s．其次，聚酰胺、聚酯和芳族聚碳酸酯的熔体缩聚反应均是平衡反应，但这些聚合物反应的平衡常数相差甚大．一般而言，聚酰胺反应的平衡常数为10^{2}量级，聚酯反应的平衡常数约为1，而芳族聚碳酸酯反应的平衡常数非常小，为10^{-1}量级．平衡常数越小，聚合反应就越难进行，这样，如不较为有效的从反应体系中除去副产物，反应就不能进行．因此在

进行芳族聚碳酸酯聚合反应时，必须远较进行聚酰胺和聚酯的聚合反应时更为有效的从反应体系中除去副产物。然而，如上所述，由于芳族聚碳酸酯的熔体粘度非常高，所以在制备芳族聚碳酸酯时有效地除去副产物是一件极难的工作。

然而，业已惊奇地发现如采用自由下落聚合技术来制备芳族聚碳酸酯，可十分方便的制备出高质量的芳族聚碳酸酯，且不会伴随聚酰胺和聚酯自由下落聚合反应的进行而带来上述种种问题。换言之，由于自由下落的长丝在自由下落期间不会受到损伤，所制的聚合物的质量是稳定的，所以采用本发明的方法即可稳定地生产出高质量的芳族聚碳酸酯。即由于抽丝板上堆积低分子量的聚碳酸酯的现象不会发生，所以长丝将会顺畅地向下注入，也就不会因用新的抽丝板更换弄脏的抽丝板而停止操作。所以该操作可稳定地操作很长一段时间。

至今为止还未对芳族聚碳酸酯自由下落聚合同聚酯的和聚酰胺的自由下落聚合间在行为方面不同的原因予以说明。据推测低分子量的聚碳酸酯为什么根本不堆积在抽丝板上的原因在于在芳族聚碳酸酯聚合期间，副产物酚有效地消耗了堆积在抽丝板上的低分子量聚碳酸酯，根本不同于其中的副产物是水和乙二醇的聚酰胺或聚酯的聚合反应。从聚酯和聚酰胺的聚合反应中根本不能推知副产物酚对芳族聚碳酯自由下落聚合反应的这种有益影响。

使用孔板的本发明的下落聚合法不需使用反应期间曝露于气相中的有旋转驱动部件的聚合器。这样，对用于实施下落聚合法

的聚合反应装置而言，即使高真空条件下密封性能也是很好的，该装置也易于维修．用本发明的方法还能方便地制备出无色、透明、高质量的芳族聚碳酸酯．即制备芳族聚碳酸酯的本发明方法解决了上述制备芳族聚碳酸酯熔体缩聚的惯常方法所带来的种种难题。

本发明的方法可有各种不同方式．这些方式包括：a)使用一个适宜于让聚合材料穿过孔板并让其下落的下落聚合器；b)使用多个下落聚合器，每一聚合器均适合于让聚合材料穿过孔板并下落；和c)把一个或多个适宜于让聚合材料穿过孔板并下落的下落聚合器同其他类型的一个或多个聚合器组合起来使用．

把使用孔板的下落聚合法同其他类型的一个或多个聚合法组合起来使用的实施方案的优选例子包括：用搅拌型聚合器容器对从a)和b)组成的一组原料中选出的原料进行搅拌聚合得到第二预聚物及用带孔板的下落聚合器对第二预聚物进行下落聚合的方法，所说a)为芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的单体混合物；b)为芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯反应所得到的第一预聚物．用此种方法可有效获得高质量的芳族聚碳酸酯．在搅拌聚合中，一般不需在高真空下进行反应，这样不会因使用搅拌型聚合器容器而降低所得到的第二预聚物的质量，也可在高容积效率下对原料进行聚合．在一系列的提高第二预聚物聚合度的步骤中，下落聚合特别有效．使用上述的将搅拌聚合同下落聚合组合起来的方法，可有效地制备出高质量的芳族聚碳酸酯．

作为本发明方法组合方式的另一优选实施方案可举出包括下

述步骤的方法：用搅拌型聚合器容器对上述原料进行搅拌聚合得第二预聚物；让所说第二预聚物沿器壁表面并同器壁表面接触下落以使第二预聚物进行湿壁下落聚合得第三预聚物；和用带孔板的下落聚合器使第三预聚进行下落聚合反应。在搅拌聚合反应中，一般不需在高真空下进行反应，所以如上所述，不会由于使用搅拌型聚合器容器而降低所得的第二预聚物的质量，并可使原料在高容积效率下进行聚合。由于有大的传热表面积可用于湿壁下落聚合法，所以有相当低聚合度的第二预聚物的湿壁下落聚合反应是有利的，可为芳族一羟基化合物等副产品有效提供蒸发潜热。在一系列进一步提高第三预聚物聚合度的步骤中，下落聚合是特别有效的。按上述方式把三个不同聚合方法结合起来，即可有效制备出高质量的芳族聚碳酸酯。

下面将对本发明作更加详细的介绍。

本发明中所用的技术术语“芳族二羟基化合物”意为下述式子代表的化合物：

HO - Ar - OH

其中的 Ar 代表二价芳族基因。

作为 Ar 的二价芳族基因的优选例子包括下式代表的基团：

$- Ar^1 - Y - Ar^2 -$

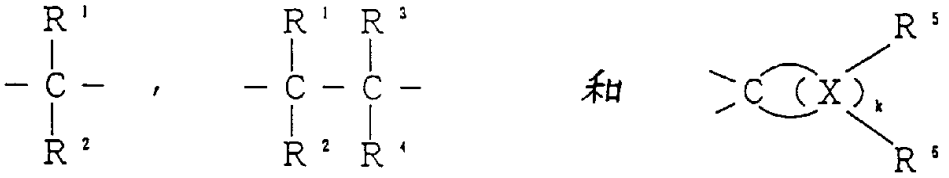
其中每个 Ar^1 和 Ar^2 可独立地代表有 5 - 70 个碳原子的二价碳环或杂环芳基；Y 为有 1 - 30 个碳原子的二价烷基。

在作为 Ar^1 和 Ar^2 的二价芳族基团中，至少有一个氢原子可为对反应无不良影响的下述取代基取代：卤原子、有1—10个碳原子的烷基、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。

杂环芳族基团的例子如至少有一个杂原子，例如氮原子、氧原子或硫原子的芳族基团。

至于 Ar^1 和 Ar^2 的二价芳族基团的例子包括未取代或取代的亚苯基、未取代或取代的二亚苯基和未取代或取代的亚吡啶基。Ar^1 和 Ar^2 的取代基如上所述。

作为Y的二价烷基的例子包括下式代表的有机基团：

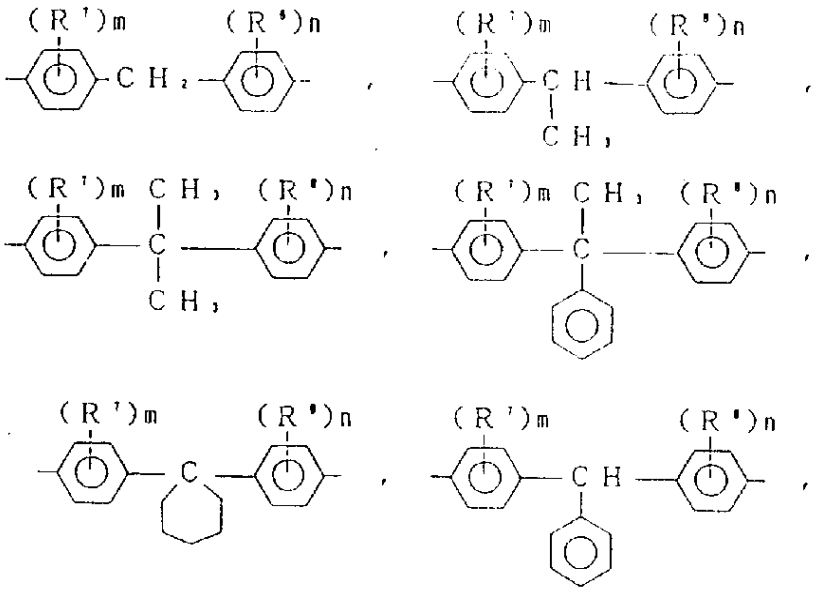


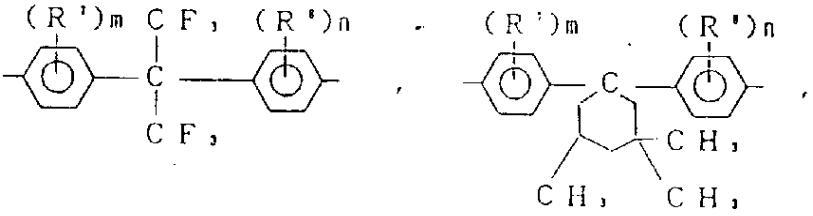
其中每一 R^1、R^2、R^3 和 R^4 均可独立地为氢原子、有1—10个碳原子的烷基、1—10个碳原子的烷氧基、有5—10个成环碳原子的环烷基、有5—10个成环碳原子的碳环芳基、有6—10个成环碳原子碳环芳烷基；k为3—11的整数；每一X均为碳原子且有与其连接的 R^5 和 R^6；每一 R^5 可独立地为氢原子或有1—6个碳原子的烷基，每一 R^6 可独立地为氢原子或有1—6个碳原子的烷基，其中的 R^5 和 R^6 可是相同的或不同的。

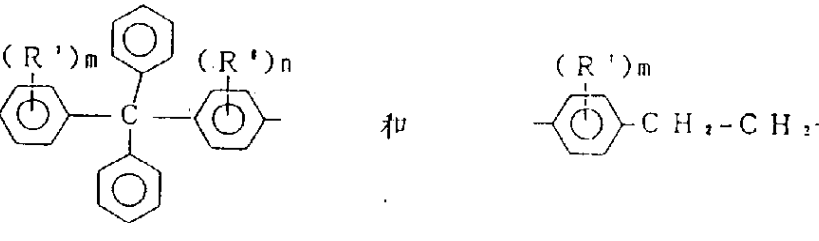
取代基 R^1、R^2、R^3、R^4、R^5 和 R^6 中，其每一取代基中至少有一个氢原子可被对其反应无不利影响的取代基所取代，这些取代基有

如卤原子、1—10 个碳原子的烷基、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。

作为 Ar 的二价芳基的具体例子各为下述结构式代表的基团：







和

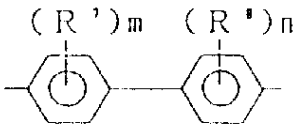
其中，R^7 和 R^8 可独立地为氢原子、卤原子、有 1—10 个碳原子的烷基、1—10 个碳原子的烷氧基、有 5—10 个成环碳原子的环烷基或苯基；m 和 n 均为 1—4 的整数，但是如 m 为 2—4 的整数，R^7 均为相同或不同，如 n 为 2—4 的整数，R^8 均为相同或不同。

作为 Ar 二价芳族基团的例子还包括下述式子代表的二价芳族基团：

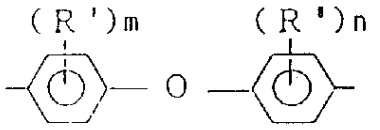
$$—Ar^1—Z—Ar^2—$$

其中，Ar^1 和 Ar^2 的定义同上；Z 为一价或二价基团，如—O—、—CO—、—S—、—SO_2、—SO—、—COO—或—CON(R^1)—，其中 R^1 定义同上。

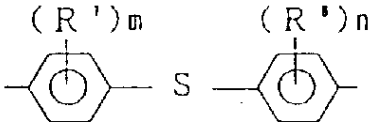
作为 Ar 的这样的二价芳族基团的例子包括下式代表的各基团：


(R')m
(R')n

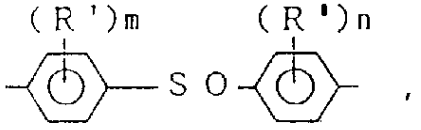
,


(R')m
O
(R')n

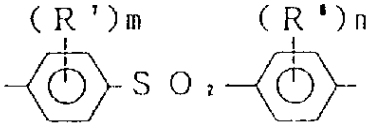
,


(R')m
S
(R')n

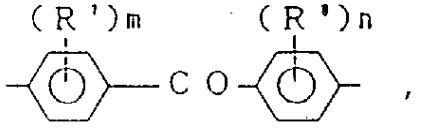
,


(R')m
SO
(R')n

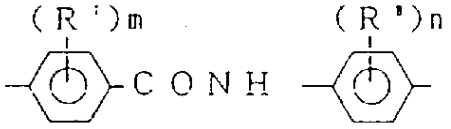
,


(R')m
SO2
(R')n

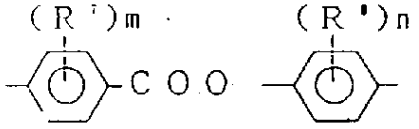
,


(R')m
CO
(R')n

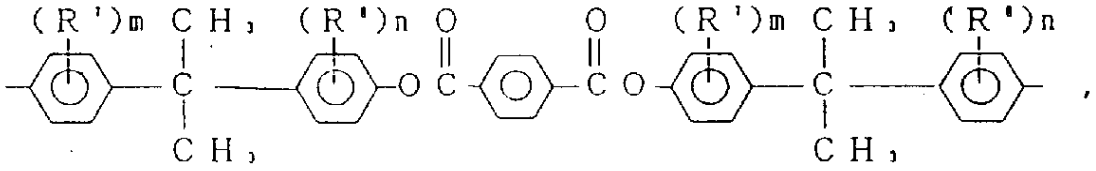
,


(R')m
CONH
(R')n

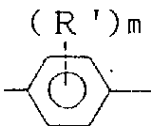
,


(R')m
COO
(R')n

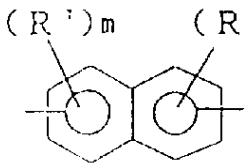
,


(R')m
CH3
C
CH3
(R')n
O
C
O
C
O
(R')m
CH3
C
CH3
(R')n

,


(R')m

和


(R')m
(R')n

其中 R^7、R^8、m 和 n 的定义同上。

本发明的方法中，芳族二羟基化合物可单独使用或合起来使用。有代表性的芳族二羟基化合物的例子包括双酚 A。

用于本发明的碳酸二芳基酯可用下式表示：

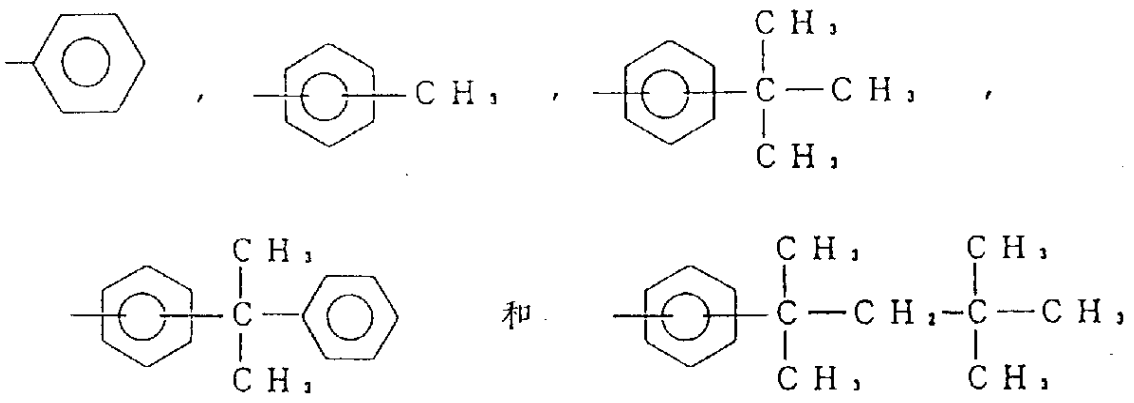
$$Ar^3-OCO-Ar^4$$

Ar^3 和 Ar^4 可独立地为一价芳族基团。

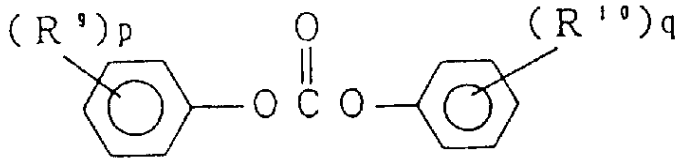
Ar^3 和 Ar^4 均可独立地为一价碳环或杂环芳族基团。Ar^3 和 Ar^4 中，每一个中至少有一个氢原子可被对其反应无不利影响的取代基取代，如卤原子、1—10 个碳原子的烷基、1—10 个碳原子的烷氧基、苯基、苯氧基、乙烯基、氰基、酯基、酰胺基和硝基。Ar^3 和 Ar^4 可为相同或不同的。

有代表性的一价芳族基团 Ar^3 和 Ar^4 的例子包括苯基、萘基、二苯基和吡啶基。

作为 Ar^3 和 Ar^4 的一价芳族基团的优选例子各为下述式子代表的基团：



碳酸二芳基酯的代表性例子包括下式代表的取代或未取代的碳酸二苯基酯：



上式中的R^9和R^{10}均可独立地为氢原子、1—10个碳原子的烷基、1—10个碳原子的烷氧基、有5—10个成环碳原子的环烷基或苯基；p和q均可独立地为1—5的整数，但其条件是当p为2或2以上的整数时，各R^9均为相同或不同；如q为2或2以上的整数，各R^{10}均为相同或不同。

碳酸二苯基酯化合物中，优选有对称构形的碳酸二芳基酯，如未取代的碳酸二苯基酯、碳酸二甲苯基酯及被低级烷基取代的碳酸二苯基酯，如碳酸二—叔丁基酯。特别优选碳酸二苯基酯，此碳酸酯是结构最简单的碳酸二芳基酯。

这些碳酸二芳基酯既可单独使用也可合并起来使用。

其中所用的芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的比（即投料比）依所用的芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的类型、聚合温度和其他聚合条件而定。相对于每摩尔芳族二羟基化合物而言，碳酸二芳基酯的一般用量为0.9—2.5摩尔，优选0.95—2.0摩尔、更优

选 0.98 - 1.5 摩尔。

根据本发明方法获得的芳族聚碳酸酯的数均分子量一般为 500 - 100,000，优选 500 - 30,000。

本发明中所用术语“芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的熔融单体混合物”意为边加热边对芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯进行混合所得的单体均质混合物。可在 150 - 200 ℃下边加热边对芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯进行混合即可得到该熔融化合物。本发明中所用术语“熔融预聚物”意为如经芳族二羟基化合物同碳酸二芳基酯进行反应的方法制得的且比本发明方法制得的最终芳族聚碳酸酯的分子量要小的缩聚物。用于本发明的熔融预聚物的分子量随待制备的最终芳族聚碳酸酯分子量而变化。例如，欲制备数均分子量为 10,000 的芳族聚碳酸酯，熔融预聚物的数均分子量则要小于 10,000；如欲制备 20,000 数均分子量的芳族聚碳酸酯，熔融预聚物的数均分子量则要小于 20,000。

制备芳族聚碳酸酯的本发明方法包括:

向具有孔板的进料区加入至少一种选自下列的聚合材料:

芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的熔融单体混合物，和

通过将芳族二羟基化合物与碳酸二芳基酯反应获得的熔融预聚物，和

令所述聚合材料向下通过所述孔板并下落通过下落聚合反应区，以使所述聚合材料在下落过程中发生聚合反应，在所述下落聚合反应区的底部得到聚合物，

所述下落是选自自由下落和延线下落中的至少一种下落，其中当所述下落是延线下落时，所述下落聚合反应区具有至少一根

线，相应于孔板的至少一个孔来提供该线，其向下延伸穿过所述下落聚合反应区。

本发明中所用的术语“自由下落”意即在真空或非真空条件下下落，下落过程中，下落的聚合材料不同阻止下落的物体，如导向材料或器壁接触。使聚合材料的薄膜、长丝、滴状、雾滴状等形式自由下落。自由下落过程中，除去缩聚反应中产生的酚等副产物。

用于本发明方法中的孔板上的孔的形状无特别要求，孔的形状可为圆形、椭圆形、三角形、狭缝、多边边、星形等。孔板的每一孔面积一般为 0.01 - 100cm^2、优选 0.05 - 10cm^2、更优选 0.1 - 5cm^2。孔板的孔可有喷嘴或导管，只要聚合材料穿过此喷嘴或导管后能自由下落就行。孔板相邻两孔中心间的距离一般为 1 - 500mm，优选 10 - 100mm，更优选 15 - 50mm。

孔板上孔的数目无特别限制，但孔数视反应温度和压力、催化剂的量、待制备的聚碳酸酯的分子量范围而定。例如，如欲按 100kg/小时的速度制备聚合物，一般需要 10 - 10^5个孔。聚合材料离开孔板后下落经过的距离优选 0.3-50m、更优选 0.5 - 20m。

聚合材料穿过孔板孔后的流速视聚合材料的分子量而定。流量/孔一般为 10^{-4} - 10^4升/小时，优选 10^{-2} - 10^2升/小时，更优选 0.1 - 50 升/小时。

下落时间无特别要求，但一般为 0.01 秒至 1 小时。

当进行延线下落聚合时，对于所述至少一根线和孔板之间的位置关系所述至少一根线和孔板的所述至少一个孔之间的相互关系没有特别限制，只要向进料区中引入的聚合材料能够向下通过

该孔板并与所述至少一根线接触及沿着它向线的下端下落即可。线和孔板可以相互接触或不接触。

下面用4个实例解释相应于孔板的孔提供线的方式，但该方式并不限于下列4个实例。第一个实例是，线的上端固定在位于孔板之上的支持杆上，该线向下延伸通过孔板的孔。第二个实例是，该线的上端固定在孔板孔的上环缘上，该线向下延伸通过孔板的孔。第三个实例是，该线的上端固定在孔板的下表面上，该线从孔板的该下表面向下延伸。第四个实例是，该线连接在如上述第一个实例所述的支持杆上，但该连接有线的支持杆不象第一个实例中那样位于孔板之上的位置，而是位于孔板之下的位置。在第四个实例中，因为线位于孔板之下，向下穿过板孔的聚合材料先自由下落再与该线接触并沿着它下落。

在本发明中，可排放出下落聚合反应所制得的聚合物，例如从聚合器中排出，但优选将聚合物再循环到设有孔板的供料区以再进行下落聚合反应。这种情况下，聚合物在下落聚合反应区底部贮料部分的停留时间或者说在循环管路中的停留时间可根据缩聚反应所需的时间而延长。如将获得的聚合物进行再循环并让其再下落聚合，单位时间内更新的流体的表面积变大，这样即可容易地得到所要的分子量。本发明方法实施方案的优选例子包括：根据上述第（1）项实施方案的方法，其中将熔融单体混合物或熔融预聚物（聚合材料）连续送到有孔板的进料区，该方法还包括，连续经过一系列步骤把下落聚合反应区底部得到的部分聚合物循环到有孔板的进料区；和让由连续送入的单体混合物或熔融态的预聚物和再循环的聚合物所组成的混合物向下穿过所说孔板

并下落贯通下落聚合反应区，据此以在下落期间使该混合物连续进行下落聚合反应，同时连续从下落聚合反应区底部排出所获得的剩余物。根据此实施方案，聚合反应可长时期地稳定进行。在孔板上不会发生堆积低分子量缩聚物等现象。这是本发明的最大优点之一。本发明中，芳族二羟基化合物同碳酸二芳基酯间反应的反应温度一般为 50 - 350 ℃，优选 100 - 290 ℃。

根据本发明的方法，芳族一羟基化合物是副产物。从反应体系中除去这些芳族一羟基化合物。反应速率则会增加。因此，在实施本发明方法时，优选使用下述方法；送入对反应无不利影响的惰性气体，如氮、氦、氩、二氧化碳和低级烃气体，这样惰性气体则载带了副产物芳族一羟基化合物。芳族一羟基化合物则会随着载带这些芳族一羟基化合物惰性气体的排出而除去；或减压进行所说反应。上述两方法可单独使用或合并起来使用。优选反应压力视熔融单体混合物或熔融预聚物的分子量而定。如熔融单体混合物或熔融预聚物的数均分子量小于 1,000，优选反应压力为 6650Pa 至大气压。如其数均分子量为 1,000 - 2,000，优选反应压力为 399 - 10640Pa。如其数均分子量大于 2,000，优选反应压力为 1330Pa 或 1330Pa 以下，更优选 665Pa 或 665Pa 以下。

特别优选的方法是，在减压下进行聚合反应，与此同时送入上述惰性气体。使用该法即可有效地获得高的聚合度而又不会有诸如由于气流湍流引起的相邻长丝间的相互接触一类的问题。

可在无催化剂的条件下进行熔体缩聚反应。然而如欲加速聚合

反应，又可在催化剂存在下进行此聚合反应。本领域中惯常使用的聚合催化剂均可使用，没有特别的限制。这样的催化剂的例子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；氢化硼的碱金属盐、氢化硼的碱土金属盐和氢化硼的季铵盐及氢化铝的碱金属盐、碱土金属盐和季胺盐，如氢化锂铝、氢化钠硼和氢化四甲基铵硼；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芳盐，如苯酚锂、苯酚钠、苯酚镁，其中的 Ar 为芳基的 LiO—Ar—OLi、其中的 Ar 定义同上的 NaO—ArONa；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、硼酸三苯基酯、由 $(R^1R^2R^3R^4)$ NB $(R^1R^2R^3R^4)$ 代表的硼酸铵，和由 $(R^1R^2R^3R^4)$ PB $(R^1R^2R^3R^4)$ 代表的磷鎓，其中的 R^1、R^2、R^3、R^4 定义同上；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；锗化合物，如氧化锗、四氯化锗、乙醇锗和苯酚锗；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，和有机锡化合物；铅化合物，如氧化铅、乙酸铅、碳酸铅、碱式碳酸铅、铅的醇盐和芳盐或有机铅；鎓类化合物，如季铵盐、季鎓盐和季钾盐；锑化合物，如氧化锑和乙酸锑；锰化合物，如乙酸锰、碳酸锰和硼酸锰；钛化合物，如氧化钛及钛的醇盐和芳盐；和锆化合物，乙酸锆的醇盐和芳盐及乙酰丙酮锆。

这些催化剂可单独使用或合起来使用。以芳族二羟基化合物的

重量为基准计，催化剂的用量一般为 10^{-8}—1%（重量计），优选 10^{-7}—10^{-1}%（重量计）。

下面将参照附图对本发明的其中使用自由下落聚合器的方法的优选实施方式进行说明。

图 1 和图 2 示出了适用于本发明方法的两种形式的聚合装置（每一装置均有自由下落聚合器）。如使用图 1 所示的聚合装置，使由 a）和 b）组成的一组聚合材料中选出的至少一种聚合材料馈通入口 1 并将其送到有孔板 3 的进料区，让其穿过孔板 3 并自由下落贯通聚合器 10 的聚合反应区。所说 a）为芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的熔融单体混合物；所说 b）为芳族二羟基化合物同碳酸二芳基酯反应所得的熔融预聚物。聚合材料 4 以薄膜、长丝、滴状或雾滴的形式自由下落。把自由下落聚合器 10 的内压控制在预定值之内。从排气口 6 把从聚合反应体系中蒸发出的芳族—羟基化合物等及从进气口 5 任意送入的氮一类惰性气体排走。用排料泵 8 把在自由下落聚合反应区底部获得的聚合物经出口 9 排出。用加热器和夹套装置把自由下落聚合器 10 的主体设备等加热到升温状态并使之保持在升温状态下。

如使用图 2 所示的聚合装置，使如上定义的聚合材料馈通入口 1 和再循环管路 2 并送到有孔板 3 的进料区，让其穿过孔板 3 再自由下落贯通聚合器 10 的自由下落聚合反应区。聚合材料 4 以薄膜、长丝、滴状或雾滴等形式自由下落。使自由下落聚合器 10 的内压保持在预定值的水平。把作为副产物的蒸出的芳族一羟基化合物等及从进气口任意送入的氮一类惰性气体从排气口 6 排走。把自由下落聚合反应区底部所得到的聚合物经有再循环泵 7 的再循环管路 2 再

循环至有孔板3的进料区，让其穿过孔板3，自由下落贯通聚合器10的自由下落聚合反应区，据此提高其自由下落期间的再循环聚合物的聚合度。达到预定水平的聚合度以后，用排料泵8把聚合物经出口9排走。用加热器和夹套把自由下落聚合器10的主体设备、再循环管线2等加热到升温状态并保持在升温状态下。

如用图2所示的自由下落聚合器10进行间歇式聚合，运行开始时，经入口1一次全部加入从熔融单体混合物和熔融预聚物中选出的聚合材料，在密闭体系中进行聚合，同时进行再循环，直至获得有预定聚合度的聚合物。经出口9把获得的聚合物排走。如用图2所示的自由下落聚合器10作连续聚合，则经入口1连续送入聚合材料以进行自由下落聚合反应，同时按所要求的速率连续从出口9排走具有预定分子量的所得聚合物，这样使在聚合器中存在有预定量的熔融缩聚物混合物。用于本发明的聚合器在底部设有搅拌器，但这样的搅拌器并不是必要部件，因为有可能使用在其主体上不设旋转驱动部件的自由下落聚合器，于是有可能在高密封条件下甚至在高真空下进行聚合反应，再循环管线上的再循环泵有旋转驱动部件，但循环管线上的再循环泵的旋转驱动部件是高度密封的，这与聚合器主体上设置的旋转驱动部件是有区别的，因为再循环泵是浸于堆积在主体底部熔融缩合混合物液体压头以下的。液体压头高度为0.3m或0.3m以上，优选0.5m或0.5m以上。

可用单个聚合器来实施本发明的方法，但如需要的话，也可用两个或多个聚合器。然而，可将单个聚合器的内部垂直或水平地分成多个小室，这样这些小室即可用作多级聚合器。

在本发明中，可仅通过使用孔板的自由下落聚合法来实施使芳

族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的熔融单体混合物进行聚合以制备有预定分子量的最终芳族聚碳酸酯的整个方法。但也可将自由下落聚合反应同其他聚合法结合起来使用。

下面将对把本发明自由下落聚合法同其他聚合反应法或方式结合起来使用的优选实施方案进行解释，但不能把这些实施方案认为是对本发明保护范围的限制。例如，可将自由下落聚合法同用薄膜型聚合器、螺旋式聚合器、水平搅拌聚合器等的聚合方法结合起来制备芳族聚碳酸酯。

(1) 把搅拌型聚合法同用孔板的自由下落聚合法结合起来的实施方案。

将本发明的自由下落聚合法同另一聚合法或其他几种聚合法结合起来的优选例子包括将搅拌聚合法和自由下落聚合法结合起来的方法。一般而言，搅拌型聚合器容器对低粘性材料有高容积效率和高搅拌效率。然而，使用搅拌型聚合器容器时，相对于液体体积而言，液体是有小的液体表面积，对于高粘性材料不会有高的搅拌效率。因此，如仅仅用搅拌型聚合器容器制备芳族聚碳酸酯，聚合反应进行越快，反应混合物的粘度就变得越高。因此，要从反应混合物中除去芳族一羟基化合物及促进聚合反应的进行的难度也更大了而且，由于搅拌型聚合器容器在其气相部分中有旋转驱动部件，在高真空下进行聚合反应时，聚合器会漏入氧，从而使最终聚合物的质量降低。然而，将搅拌聚合法（用搅拌型聚合器容器）同自由下落聚合法（使用孔板的）结合起来，即可有效地制备出高质量的聚碳酸酯。其原因如下。在聚合反应初期，反应不需要在高真空下进行，所以初期的聚合反应可满意地用有高搅拌效率（由于反应混合

物粘度低）和高容积效率的搅拌型聚合器容器来进行，最终聚合物的质量不会降低。另一方面，在聚合反应后期，用有孔板的自由下落聚合器来进行，能有效地除去芳族一羟基化合物，反应即能加速进行。而且由于用于自由下落聚合中的聚合器在高真空下有优异的密封性能，因而能容易地制得高质量的芳族聚碳酸酯。

可方便地将搅拌聚合反应用于本发明来由a）或b）制备数均分子量为300至5，000的第二预聚物，所说a）为芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯的熔融单体混合物；b）为芳族二羟基化合物同碳酸二芳基酯反应所得到的第一预聚物。如在搅拌聚合反应后进行自由下落聚合，则可用自由下落聚合反应来提高用搅拌聚合反应获得的第二预聚物的聚合度，据此制备比第二预聚物聚合度高的芳族聚碳酸酯。

“Kagaku kogyo kyoka”:(日本化学工程协会)(1989)编的“Kagaku Sohchi Binran”(化学设备手册)第二章中介绍的任何搅拌容器均可作搅拌型聚合器容器的搅拌容器。搅拌容器的结构无特别要求，垂直或水平圆柱型容器一般均可使用。搅拌叶片的形状也无特别要求，锚式的、涡轮式的、螺旋式的、带式的、双叶片式的等搅拌叶片均可使用。

进行搅拌聚合反应时，反应温度一般为50—350℃，优选100—290℃，反应时间一般为1分钟至100小时，优选30分钟至50小时。

搅拌聚合反应的反应压力视熔融单体混合物或第一预聚物的分子量而定，但一般为399Pa至大气压，优选665Pa至大气压。为了有效地从反应体中除去随反应进行而产生的副产品芳族一羟基化合物，优选采用把对反应无不良影响的诸如氮气、氩气、氦气、二

氧化碳和低级烃气体送入反应体系并随同惰性气体所载带的芳族一羟基化合一道把这些惰性气体排走的方法。

搅拌聚合反应既可间歇式进行也可连续进行；既可使用单个搅拌型聚合器容器，但也可以采取另一种方式，即把两个或多个搅拌型聚合器容器合并起来使用。

一般而言，搅拌聚合反应期间产生的芳族一羟基化合物的量大，因此优选用带热交换器或蒸发器的搅拌型聚合器容器以促进芳族一羟基化合物的蒸发。

关于实施本发明优选的将搅拌聚合反应和自由下落聚合反应结合起的实施方案的采用孔板的自由下落聚合反应的聚合反应装和聚合反应条件，请参阅本说明书中有关其主要特点部分的叙述。

下面将参照附图3，较详细的对该实施方案进行解释。

图3示出了实施本发明方法一种方式的体系的略图。该体系中，有三个聚合器用于搅拌聚合反应，两个聚合器用于自由下落聚合反应，该体系仅仅示出了一个例子，不应将其解释为对本发明保护范围的一种限制。

在图3的体系中，分别经聚合器3的入口1和聚合器3'的入口1'把由芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯组成的混合物或上述定义的第一预聚物送到第一搅拌型聚合器容器3和3'。第一搅拌型聚合器容器3和3'是相同的，可将其交替使用，例如当用这些容器3和3'中的每一个来间歇式制备预聚物时情况就是如此。3和3'均可充入惰性气体，如氮气，此两者的内压均可控制在大气压力左右的水平。分别经排气孔2和2'从聚合器容器3和3'中把附带产生及蒸发的副产物芳族一羟基化合物等排走。分别在3和3'中、于搅拌

条件下按预定反应时间进行聚合反应所得的预聚物 4 和 4' 分别经出口 5 和 5' 排走，经输送泵 6 通过入口 7 送到第二搅拌型聚合器 8 中。

使聚合器 8 的内部维持在负压下，附带产生的和蒸发的芳族一羟基化合物等经排气口 9 排走。上述定义的、在聚合器 8 中的搅拌下经预定反应时间聚合制得的第二预聚物 10 经出口 11 排出后，用输送泵 12 泵至有孔板的第一自由下落聚合器 16。

即，在第一自由下落聚合反应中，将在第二搅拌型聚合器容器 8 中通过搅拌聚合反应制得的第二预聚物 10 经设于再循环管路 14 上的入口 13 从其有孔板 15 的进料区送至第一自由下落聚合器 16、再让其通过孔板 15 自由贯通第一自由下落聚合器 16 中的自由下落聚合反应区。自由下落的第二预聚物是薄膜状的、长丝状的、滴状的或雾滴状的。把聚合器的内压控制在预定的水平。把附带产生并蒸发的芳族一羟基化合物等及从进气口 18 任意送入的氮气等惰性气体经排气口 19 排走。经有再循环泵 20 的再循环管路 14 把在自由下落聚合反应区底部所得的预聚物送到有孔板 15 的进料区，然后再让其通过孔板 15 并让其自由下落贯通自由下落聚合器中的自由下落聚合反应区，据此在其自由下落期间提高再循环预聚物的聚合度。通过输送泵 22、经出口 23 把有预定聚合度的预聚物 21 连续排出，经入口 24 从其有孔板 26 的进料区送至第二自由下落聚合器 27，让其通过孔板 26，自由落入第二自由下落聚合器 27 中的自由下落聚合反应区。第二预聚物 28 以薄膜形的、长丝形的、滴状或雾滴形自由下落的。聚合器的内压维持在预定水平之内。把附带产生的和蒸发的芳族一羟基化合物等及经进气口 29 任意送入的入氮一类惰性

气体经排气口 30 排走。把在自由下落聚合反应区底部获得的熔融聚合物 32 借助排料泵 33 经出口 34 排出。对搅拌和自由下落聚合反应而言均用加热器和夹套把各聚合器、再循环管线、输送管线、排放管线等加热至升温状态并保持在此状态之下。

(2) 把搅拌聚合反应、湿壁下落聚合反应和使用孔板的自由下落聚合反应结起来的实施方案。

自由下落聚合方法同其他聚合方法结合起来使用的另一例子是把搅拌聚合反应、湿壁下落聚合反应和自由下落聚合反应结合起来使用。

实施本方案中的湿壁下落聚合反应时，把熔融态的搅拌聚合反应法制得的上述定义的第二预聚物送至延伸至湿壁下落聚合反应区的器壁的上部，让此第二预聚物沿器壁表面并同器壁表面接触落下，其湿壁下落期间实现第二预聚物的湿壁下落聚合反应在湿壁下落聚合反应区底部得到第三预聚物。在湿壁上落聚合反应中，有大的传热表面积可以利用，所以可有效地为芳族一羟基化合物等的蒸发提供潜热。而且，由于有大的蒸发表面积可用于湿壁下落聚合反应，所以可有效地将芳族一羟基化合物等除去，所以此聚合反应可快速进行。

在此实施方案中，用搅拌聚合反应来由芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯组成的熔融单体混合物或由芳族二羟基化合物同碳酸二芳基酯反应得到的上述定义的第一预聚物制备数均分子量为 300—5，000 的第二预聚物；用湿壁下落聚合反应来制备分子量比搅拌聚合反应制得的第二预聚物更高的第三预聚物，尤其是一种数均分子量达约 10，000 的预聚物；用自由下落聚合法制备分子量比湿壁下

落聚合反应所制取的第三预聚物更高的芳族聚碳酸酯。

用于搅拌聚合反应的搅拌型聚合器容器及搅拌聚合反应的步骤和条件如上所述。

可用于湿壁下落聚合反应的装置包括如下述公知技术中披露的反应器：Kagaku Sohchi Binran（化学设备手册），Kagaku Kogaku Kyokai（日本化学工程协会）编，（1989）第二章461页。可用多级管式聚合器。而且，可将在湿壁下落聚合反应区底部得到的下落聚合物再循环到器壁顶部以通过湿壁下落聚合反应使所说聚合物进一步进行聚合反应。

湿壁下落聚合法中的反应温度一般为50—350℃，优选100—290℃，反应时间一般为1分至100小时，优选30分钟至50小时。

湿壁下落聚合反应的反应压力视熔融单体混合物或第二预聚物的分子量而定。如其数均分子量小于1，000，优选反应压力为665Pa至大气压，如其数均分子量1,000－2,000，反应压力优选399－10640Pa．如数均分子量大于2,000，反应压力优选1330Pa或1330Pa以下，更优选665Pa或665Pa以下．为了有效地从反应体系中除去随着反应的进行而产生的芳族一羟基化合物副产物，优选用将氮气、氩气、氦气、二氧化碳和低级烃气体一类对反应无不利影响的惰性气体送入此反应体系并将这些惰性气体同其所载带的芳族一羟基化合物一道排走。

即可间歇式也可连续式进行湿壁下落聚合反应。可用单个湿壁聚合器来进行湿壁下落聚合反应，但也可用另一种方式，即把两个或多个湿壁聚合器合并起来使用。

湿壁下落聚合反应期产生的芳族一羟基化合物的量一般是大

的，因此优选在湿壁聚合器上设置热交换器或蒸发器这样来促进芳族一羟基化合物的蒸发。

至于聚合反应装置和使用孔板的自由下落聚合反应的聚反应条件（将在搅拌聚合反应、湿壁下落聚合反应和自由下落聚合反应这些结来使用的优选实施方案中进行的），参见本发明主要特点部分的有关披露。

下面将参照附图 6 对该实施方案作较详细的说明。

图 6 为实施本发明方法另一方式的体系的略图。在图 6 所示的体系中，有三个聚合器用于搅拌聚合反应，一个聚合器用于湿壁下落聚合反应，两个聚合器用于自由下落聚合反应，但图 6 所示的体系仅仅是一个例子，不应将其视为一种对本发明保护范围的限制。

如使用图 6 的体系，经聚合器容器 3 的入 1 和聚合器容器 3' 的入口 1' 将芳族一羟基化合物和碳酸二芳基酯的混合物或上述定义的第一预聚物分别送自第一搅拌型聚合器容器 3 和 3'。第一搅拌型聚合器容器 3 和 3' 是相同的，当如欲用 3 和 3' 中的每一容器来间歇式制备预聚物时，两者均适宜于交替运行。3 和 3' 均充入氮一类惰性气体，每一聚合器容器的内压一般均约控制在大气压水平。附带产生的和蒸发的芳族一羟基化合物等经排气口 2 和 2' 分别从 3 和 3' 排走。分别经出口 5 和 5' 把在搅拌下在预定反应时间内分别在 3 和 3' 中产生的预聚物 4 和 4' 排走，再经输送泵 6 经入口 7 泵至第二搅拌型聚合器容器 8。

将聚合器 8 维持在负压下，经排气口 9 把附带产等到的及蒸发的芳族一羟基化合物等排走。把在聚合器 8 中、在搅拌下、经预定反应时间聚合反应所得的上述定义的第二预聚物 10 经出口 11 排

走，经输送泵 12 泵至湿壁下落聚合器 16。

即，在湿壁下落聚合反应中，经入口 13 和再循环管线 14 连续送入搅拌聚合反应所得的上述定义的第二预聚物 10，经溢流口 15 送入到湿壁聚合器 16。此输入的第二预聚物以其薄膜状预聚物 17 的形式沿管内壁并与内壁接触的情况下落下，据此实现湿壁下落聚合反应。使聚合器的内压维持在预定水平。经排气口 19 把附带产生的及蒸发的芳族一羟基化合物等及经供气口 18 任意送入的氮一类惰性气体排走。用循环泵 20 把聚合器底部的所得预聚物经再循环管线 14 再循环至湿壁聚合器溢流口 15，然后再送至湿壁下落聚合器。经出口 23 连续把有预定聚合度的第 3 预聚物 21 排出，用输送泵 22 泵至有孔板的第一自由下落聚合器 27。

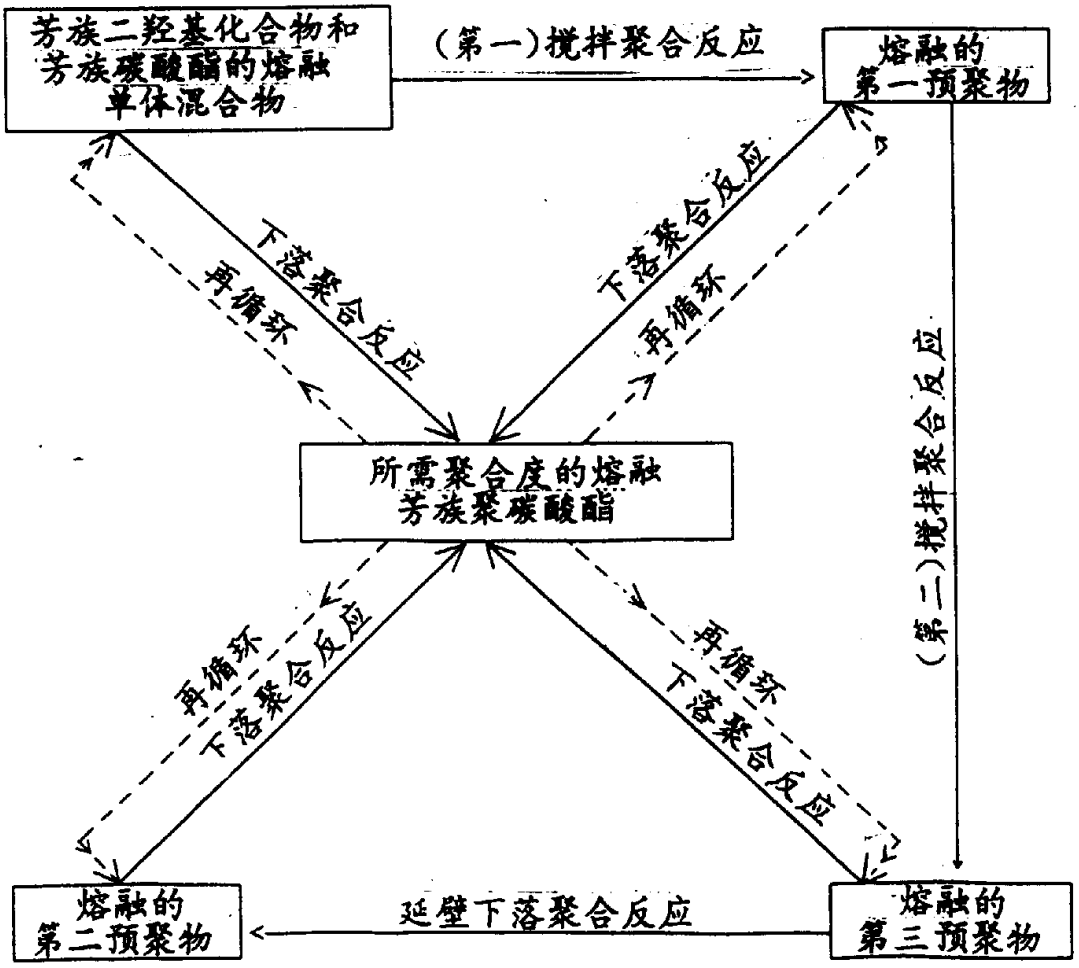
即，在第一自由下落聚合反应中，经设于再循环管线 25 上的入口 24 把在湿壁下落聚合器 16 中经湿壁下落聚合反应所得到的第三预聚物 21 送至在其进料区（有孔板的）的第一自由下落聚合器 27，让其穿过孔板 26 并自由下落贯通在第一自由下落聚合器 27 中的自由下落聚合反应区。第三预聚物 17 是以薄膜形式、长丝形式、滴状或雾滴状自由下落的。将聚合器的内压维持在预定水平。经排气口 30 把附带产生的和蒸发的芳族一羟基化合物等及经供气口任意送入的氮一类惰性气体排走。经设有再循环泵 31 的再循管线 14 把自由下落聚合反应区底部所得的预聚物再循环至有孔板 26 的进料区，穿过孔板 26，自由下落贯通自由下落聚合器中的自由下落聚合反应区，据此提高再循环预聚物在其自由下落期间的聚合度。用输送泵 33，把有预定聚合度的预聚物 32 经出口 34 连续排出，经入口 35 把其送至在其有孔板 37 的进料区的第二自由下落聚合器 38，让其穿

过孔板 37 自由下落贯通第二自由下落聚合器 38 的自由下落聚合反应区。预聚物 32 是以薄膜形式、长丝形式、滴状或雾滴状自由下落的。聚合器的内压维持在预定水平，附带产生的和蒸发的芳族一羟基化合物等及经进气口 40 任意送入的氮一类惰性气体经排气口 41 排走。自由下落聚合反应区底部所得的熔融聚合物 43 用排料泵 49 经出口 45 排出。搅拌时、湿壁下落和自由下落聚合反应时，各聚合器、再循环管路、输送管路、排放管路均用加热器和夹套加热至升温状态并维持在此状态下。

对于制备用于本发明方法的各聚合器的材料无特别要求，但至少一般用不锈钢、镍或玻璃作各聚合器的内壁部分的材料。

为了防止聚合器内壁附着上结垢，在本发明中也优选用部分再循环聚合物把聚合器内壁弄湿。

下文给出了一个流程图解，以说明本发明的优选实施方式。



由上述图解可以看出，通过下落聚合反应可以将单体混合物、第一预聚物、第二预聚物或第三预聚物聚合，得到所需聚合度的芳族聚碳酸酯，而且，为了提高聚合度，可将所得芳族聚碳酸酯再循环至下落聚合反应的进料区。

图 1 和 2 分别示出了适用于本发明的两种形式的自由下落聚合反应装置。

图 3—8 为实施本发明方法的各种体系的略图。

在图 1 和图 2 中：

1：聚合材料入口

2：再循环管线

3：孔板

4：薄膜状、长丝状、滴状或雾滴状熔融单体混合物或预聚物

5：供气口

6：排气口

7：再循环泵

8：排放泵

9：出口

10：聚合器主体

图 3、4 和 5 中：

1：原料入口

1'：原料入口

2：排气口

2'：排气口

3：第一搅拌型聚合器容器

3'：第一搅拌型聚合器容器

4：预聚物

4'：预聚物

5：出口

5'：出口

6：输送泵

7：入口

8：第二搅拌型聚合器容器

9：排气口

10：预聚物

11：出口

12：输送泵

13：入口

14：再循环管线

15：孔板

16：第一自由下落聚合器

17：薄膜状、长丝状、滴状或雾滴状预聚物

18：供气口

19：排气口

20：再循环泵

21：预聚物

22：输送泵

23：出口

24：入口

25：再循环管线

26：孔板

27：第一自由下落聚合器

28：薄膜状、长丝状、滴状或雾滴状预聚物

29：供气口

30：排气口

31：再循环泵

32：熔融聚合物

33：排放泵

34：出口

在图 6 和 7 中：

1：原料入口

1'：原料入口

2：排气口

2'：排气口

3：第一搅拌型聚合器容器

3'：第一搅拌型聚合器容器

4：预聚物

4'：预聚物

5：出口

5'：出口

6：输送泵

7：入口

8：第二搅拌型聚合器容器

9：排气口

10：预聚物

11：出口

12：输送泵

13：入口

14：再循环管线

15：溢流口

16：湿壁聚合器

17：薄膜状预聚物

18：供气口

19：排气口

20：再循环泵

21：预聚物

22：输送泵

23：出口

24：进口

25：再循环管线

26：孔板

27：第一自由下落聚合器

28：薄膜状、长丝状、滴状或雾滴状预聚物

29：供气口

30：排气口

31：再循环泵

32：预聚物

33：输送泵

34：出口

35：进口

36：再循环管线

37：孔板

38：第二自由下落聚合器

39：薄膜状、长丝状、滴状或雾滴状预聚物

40：供气口

41：排气口

42：再循环泵

43：熔融预聚物

44：排料泵

45：出口

图 8 中：

1：原料进口

1'：原料进口

2：排气口

2'：排气口

3：第一搅拌型聚合器

3'：第一搅拌型聚合器

4：预聚物

4'：预聚物

5：出口

5'：出口

6：输送泵

7：入口

8：再循环管线

9：溢流口

10：湿壁聚合器

11：薄膜状预聚物

12：供气口

13：排气口

14：再循环泵

15：预聚物

16：输送泵

17：出口

18：入口

19：再循环管线

20：孔板

21：第一自由下落聚合器

22：薄膜状、长丝状、滴状或雾滴状预聚物

23：供气口

24：排气口

25：再循环泵

26：预聚物

27：输送泵

28：出口

29：入口

30：再循环管线

31：孔板

32：第二自由下落聚合器

33：薄膜状、长丝状、滴状或雾滴状预聚物

34：供气口

35：排气口

36：再循环泵

37：熔融聚物

38：排料泵

39：出口

本发明最佳实施方式

本发明将参照下列实施例更具体地说明。

在下列实施例中，分子量用根据凝胶渗透色谱法（GPC）测定的平均分子量的形式表示（下文只简单地记作" Mn"）。所得芳族聚碳酸酯的颜色根据 CIELAB 法用厚度为 3. 2cm 的样品进行测定，而样

品的黄色用 b* 一值形式表示。

实施例 1

用图 1 所示聚合设备进行自由下落聚合反应。自由下落聚合器 10（包含在聚合设备之中）装有孔板 3，此孔板具有 50 个直径为 7.5mm 的小孔并且以锯齿型排列，其中相邻小孔之间的距离（齿距），以相邻小孔中心之间的距离计算，为 30mm。自由下落距离为 4m。

通过将摩尔比为 1：1.05 的双酚 A 和碳酸二苯酯进行反应，制备 Mn 为 2,400 的预聚物，将其以 5 升/小时的速度连续地加入到自由下落聚合器 10 中，使其在下述聚合反应条件下在聚合器中进行自由下落聚合反应，其中所述聚合反应条件为：反应温度为 250℃，反应压力为 133Pa ，而氮气的流速为 2 升/小时。得到 Mn 为 3,100 和 b* 一值为 3.1 的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例 2

使用如图 1 所示并且与实施例 1 相同的聚合设备。通过将摩尔比为 1：1.08 的双酚 A 和碳酸二苯酯进行反应，制备 Mn 为 8,900 的预聚物，将其以 2 升/小时的速度连续地加入到自由下落聚合器 10 中，使其在下述聚合反应条件下进行自由下落聚合反应，其中所述聚合反应条件为：反应温度为 250℃，反应压力为 79.8Pa ，而氮气的流速为 1 升/小时。得到 Mn 为 11,300 和 b* 一值为 3.3 的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例 3

用图 2 所示聚合设备进行自由下落聚合反应。自由下落聚合器 10（包含在聚合设备之中）装有孔板 3，此孔板具有 50 个直径为 7.5mm 的小孔并且以锯齿型排列，其中相邻小孔之间的距离（齿距）为

30mm。自由下落距离为 4m。

将 20 升摩尔比为 1：1. 05 的双酚 A 和碳酸二苯酯的熔融混合物加入到自由下落聚合器 10 中，并在下述聚合反应条件下分批进行自由下落聚合反应 1 小时，得到聚合物，其中所述聚合反应条件为：反应温度为 250℃，反应压力为13300Pa ，而氮气的流速为 2 升/小时，此时将所得聚合物经过再循环管路 2 以 600 升/小时的再循环流速再循环至进料区（具有孔板 3）。反应在 1330Pa 压力下再继续进行 30 分钟。得到 Mn 为 2，100 和 b＊一值为 3. 0 的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例 4

使用如图 2 所示并且与实施例 3 相同的聚合设备。将通过摩尔比为 1：1. 05 的双酚 A 和碳酸二苯酯进行反应制备的 35 升 Mn 为 800 的预聚物加入到自由下落聚合器 10 中，并在下述聚合反应条件下分批进行自由下落聚合反应 1 小时，得到聚合物，其中所述聚合反应条件为：反应温度为 250℃，反应压力为1330 Pa，而氮气的流速为 2 升/小时，此时将所得聚合物经过再循环管路 2 以 400 升/小时的再循环流速再循环至进料区（具有孔板 3）。得到 Mn 为 2，400 和 b＊一值为 3. 0 的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例 5

使用如图 2 所示并且与实施例 3 相同的聚合设备。将 30 升如实施例 4 相同的方法获得的 Mn 为 2，400 的芳族聚碳酸酯用作预聚物，加入到自由下落聚合器 10 中，并在下述聚合反应条件下分批进行自由下落聚合反应 1. 5 小时，得到聚合物，其中所述聚合反应条件为：反应温度为 250℃，反应压力为 133Pa ，而氮气的流速为

2 升/小时，此时将所得聚合物经过再循环管路 2 以 100 升/小时的再循环流速再循环至进料区（具有孔板 3）。得到 Mn 为 4，700 和 b * 一值为 3. 2 的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例 6

使用如图 2 所示并且与实施例 3 相同的聚合设备。将 30 升如实施例 4 相同的方法获得的 Mn 为 2，400 的芳族聚碳酸酯用作预聚物，加入到自由下落聚合器 10 中，并在下述聚合反应条件下分批进行自由下落聚合反应 1. 5 小时，得到聚合物，其中所述聚合反应条件为：反应温度为 250℃，反应压力为 133Pa ，而氮气的流速为 2 升/小时，此时将所得聚合物经过再循环管路 2 以 400 升/小时的再循环流速再循环至进料区（具有孔板 3）。得到 Mn 为 6，000 和 b * 一值为 3. 2 的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例 7

使用如图 2 所示并且与实施例 3 相同的聚合设备。将 30 升如实施例 4 相同的方法获得的 Mn 为 2，400 的芳族聚碳酸酯用作预聚物，加入到自由下落聚合器 10 中，并在下述聚合反应条件下分批进行自由下落聚合反应 1. 5 小时，得到聚合物，其中所述聚合反应条件为：反应温度为 250℃，反应压力为 133Pa ，而氮气的流速为 2 升/小时，此时将所得聚合物经过再循环管路 2 以 20 升/小时的再循环流速再循环至进料区（具有孔板 3）。得到 Mn 为 4，200 和 b * 一值为 3. 2 的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例 8

使用如图 2 所示并且与实施例 3 相同的聚合设备。将 30 升如实施例 5 相同的方法获得的 Mn 为 4，700 的芳族聚碳酸酯用作预聚

物，加入到自由下落聚合器10中，并在下述聚合反应条件下分批进行自由下落聚合反应6小时，得到聚合物，其中所述聚合反应条件为：反应温度为250℃，反应压力为 133Pa ，而氮气的流速为2升/小时，此时将所得聚合物经过再循环管路2以20升/小时的再循环流速再循环至进料区（具有孔板3）。得到Mn为10，000和b*—值为3．3的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例9

使用如图2所示并且与实施例3相同的聚合设备。将30升如实施例5相同的方法获得的Mn为4，700的芳族聚碳酸酯用作预聚物，加入到自由下落聚合器10中，并在下述聚合反应条件下分批进行自由下落聚合反应2小时，得到聚合物，其中所述聚合反应条件为：反应温度为280℃，反应压力为 53.2Pa ，而氮气的流速为2升/小时，此时将所得聚合物经过再循环管路2以25升/小时的再循环流速再循环至进料区（具有孔板3）。得到Mn为11，000和b*—值为3．3的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例 10

使用如图 2 所示并且与实施例 3 相同的聚合设备。将 50 升按 1：1．15 摩尔比混合的双酚 A 和碳酸二苯酯熔融混合物加入到自由下落聚合器 10 中，并在下述聚合反应条件下分批进行自由下落聚合反应 1 小时，得到聚合物，其中所述聚合反应条件为：反应温度为 250℃，反应压力为 13300Pa ，而氮气的流速为 2 升/小时，此时将所得聚合物经过再循环管路 2 以 600 升/小时的再循环流速再循环至进料区（具有孔板 3）。反应在压力为 1330Pa 和再循环流速为 400 升/小时的条件下再继续进行 1 小时。得到 Mn 为 2，300 和 b＊一值为 3．0 的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例 11

使用如图 2 所示并且与实施例 3 相同的聚合设备。将通过摩尔比为 1：1.05 的双酚 A 和碳酸二苯酯进行反应制备的 30 升 Mn 为 2，200 的预聚物加入到自由下落聚合器 10 中。在下述聚合反应条件下连续进行自由下落聚合反应 1，000 小时，得到聚合物，其中所述聚合反应条件为：反应温度为 250℃，反应压力为 133Pa ，而氮气的流速为 2 升/小时，此时以 6 升/小时的流速向自由下落聚合器中连续地加入上述所用相同的预聚物，并将部分聚合物经过再循环管路 2 以 100 升/小时的再循环流速再循环至进料区（具有孔板 3），同时回收聚合物剩余物以经常性地维持自由下落聚合器底部储蓄池中的聚合物水平。自由下落聚合反应完成后，没有低分子量聚合物聚积，而且在孔板上也观察到了同样的情形。

实施例 12—15

用如图 2 所示并且与实施例 3 相同的聚合设备分别进行聚合反

应，只是采用如表 1 所示不同的聚合反应条件，而且不断地加入到自由下落聚合器 10 中的预聚物为 Mn 为 6，000 的芳族聚碳酸酯，其与实施例 11 中经过 1，000 小时自由下落聚合反应获得的聚合物相同。结果如表 1 所示。在实施例 12—15 中，当自由下落聚合反应完成后，均没有发现低分子量聚合物聚积，而且在孔板上也观察到了同样的情形。

实施例 16—20

在实施例 16—20 中的每一个实施例中，施用如图 2 所示并且与实施例 3 基本相同的聚合设备，只是自由下落进行的距离为 0. 2m（实施例 16）、0. 5m（实施例 17）、1m（实施例 18）、2m（实施例 19）和 8m（实施例 20）。在与实施例 13 所述基本相同的聚合反应条件下分别进行连续的自由下落聚合反应，只是自由下落的距离如上所述各不相同。结果如表 2 所示。在实施例 16—20 中，当自由下落聚合反应完成后，均没有发现低分子量聚合物聚积，而且在孔板上也观察到了同样的情形。

实施例 21

使用如图 2 所示并且与实施例 3 基本相同的聚合设备，只是自由下落聚合器中的孔板具有 110 个直径为 4. 4mm 的小孔并且以锯齿型排列，其中相邻小孔之间的距离（齿距）为 20mm。除了使用上述孔板以外，在实施例 13 中所述基本相同的聚合反应条件下进行连续的自由下落聚合反应。自反应开始后第 200 小时、400 小时、600 小时、800 小时和 1，000 小时回收的芳族聚碳酸酯产物中取样。自反应后第 200 小时、400 小时、600 小时、8000 小时和 1，000 小时回收的芳族聚碳酸酯产物中取得的样品均为无色和透明状，而且 b

a*一值为3.3和Mn分别为15，500、15，600、15，400、15，500和15，500。这表明聚合反应是在稳定状态下进行的。自由下落聚合反应完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在孔板上也观察到了同样的情形。

实施例22

使用如图2所示并且与实施例3基本相同的聚合设备，只是孔板是用50个4mm×10mm矩形小孔代替了50个直径为7.5mm的圆形小孔。除了使用上述孔板以外，在实施例13中所述基本相同的聚合反应条件下进行连续的自由下落聚合反应。自反应开始后第200小时、400小时、600小时、800小时和1，000小时回收的芳族聚碳酸酯产物中取样。自反应后第200小时、400小时、600小时、8000小时和1，000小时回收的芳族聚碳酸酯产物中取得的样品均为无色和透明状，而且b*一值为3.3和Mn分别为13，000、12，900、13，100、13，000和13，100。这表明聚合反应是在稳定状态下进行的。自由下落聚合反应完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在孔板上也观察到了同样的情形。

对比实施例2

用水平双螺杆搅拌式聚合器制备芳族聚碳酸酯。所述水平双螺杆搅拌式聚合器的容积为30升，D/L比为6，以及双螺杆搅拌叶片的旋转直径为140m。

在以6升/小时的流速连续地加入实施例15中所用相同的预聚物并且在始终保持水平双螺杆搅拌式聚合器中反应混合物体积为10升的条件下连续地回收所得芳族聚碳酸酯的情况下，连续地进行搅拌式聚合反应。搅拌式聚合反应的反应条件如下：反应进行1，000

小时，反应温度为250℃，反应压力为39.9Pa　。自反应开始后第200小时、400小时、600小时、800小时和1，000小时回收的芳族聚碳酸酯产物中取样。自反应后第200小时、400小时、600小时、8000小时和1，000小时回收的芳族聚碳酸酯产物中取得的样品的b＊—值分别为3. 6、3. 7、3. 7、3. 8和3. 9，而Mn分别为8，500、8，800、8，600、8，400和8，300。分子量的提高速度比实施例15中观测到的大大约1/2。

实施例23

使用如图2所示并且与实施例3相同的聚合设备。通过向双酚A和碳酸二苯酯熔融混合物（摩尔比为1：1. 05）中按每摩尔双酚A加入1×10摩尔氢氧化钠和3×10摩尔氢氧化四甲铵制备50升混合物，将所述混合物加入到自由下落聚合器10中，并在下述聚合反应条件下分批进行自由下落聚合反应1小时，得到聚合物，其中所述聚合反应条件为：反应温度为250℃，反应压力为13300Pa，而氮气的流速为2升/小时，此时将所得聚合物经过再循环管路2以200升/小时的再循环流速再循环至进料区（具有孔板3）。反应在压力为1330Pa 的条件下再继续进行30分钟。得到Mn为2，500和b＊—值为3. 0的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例24

使用如图2所示并且与实施例3相同的聚合设备。将30升如实施例23相同的方法获得的Mn为2，500的芳族聚碳酸酯用作预聚物，加入到自由下落聚合器10中，并在下述聚合反应条件下分批进行自由下落聚合反应2小时，得到聚合物，其中所述聚合反应条件为：反应温度为250℃，反应压力为133Pa　，而氮气的流速为2

升/小时，此时将所得聚合物经过再循环管路2以100升/小时的再循环流速再循环至进料区（具有孔板3）。反应再在循环流速为25升/小时的条件下继续进行4小时。得到Mn为10，500和b*—值为3.1的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例25

使用如图2所示并且与实施例3相同的聚合设备。在与实施例3中所述基本相同的聚合反应条件下，将自由下落聚合反应分批进行30分钟，只是用1，2—双—（4—羟苯基）—3，3，5—三甲基环己烷代替双酚A。在与实施例4中所述基本相同的聚合反应条件下，反应继续进行30分钟，只是用1，2—双—（4—羟苯基）—3，3，5—三甲基环己烷代替双酚A。得到Mn为2，300的无色透明的芳族聚碳酸酯。另外，除了用如上获得的芳族聚碳酸酯作为预聚物以外，在与实施例6中所述基本相同的条件下进行自由下落聚合反应。因而得到Mn为5，800和b*—为3.3的无色透明的芳族聚碳酸酯。

实施例26

按照图3所示的系统制备芳族聚碳酸酯。图3的系统包括第一搅拌聚合反应和第二搅拌聚合反应，以及第一自由下落聚合反应和第二自由下落聚合反应。

在第一搅拌聚合反应中，使用两个第一搅拌式聚合器3和3′。在第二搅拌聚合反应中，使用第二搅拌式聚合器8。在第一搅拌式聚合器3和3′中每个聚合器的容积为100升，而第二搅拌式聚合器8的容积为50升。这三种搅拌式聚合器中每一个聚合器的搅拌叶片均为锚式叶片。

在第一自由下落聚合反应中，使用第一自由下落聚合器16。在

第二自由下落聚合反应中，使用第二自由下落聚合器27。第一自由下落聚合器16和第二自由下落聚合器27中的每一个均装有孔板，所述孔板具有50个直径为7.5mm的小孔并以锯齿形排列，其中相邻小孔之间的距离（齿距）为30mm。自由下落距离为4m。只有第一自由下落聚合器16具有再循环管路。

在第一搅拌式聚合器3和3′中进行第一搅拌聚合反应，而第二搅拌聚合反应和第一和及第二自由下落聚合反应则分别在第二搅拌式聚合器8和第一及第二自由下落聚合器16和27中连续地进行。

第一搅拌式聚合器3和3′中聚合反应的条件如下：反应温度为180℃，反应压力为常压，而氮气的流速为1升/小时。

在操作过程中，将80kg按摩尔比1：1.10混合的双酚A和碳酸二苯酯的单体混合物加入到每一个第一搅拌式聚合器3和3′中。将聚合器3中的单体混合物以熔融态聚合，同时搅拌4小时，得到预聚物4。打开出口5，并以5升/小时的流速将预聚物4通入到第二搅拌式聚合器8中。

在将第一搅拌式聚合器3中获得的预聚物4通入到第二搅拌式聚合器8的同时，进行第一搅拌式聚合器3′的操作并按在第一搅拌式聚合器3中搅拌聚合反应相同的方法，将双酚A和碳酸二苯酯的单体混合物进行聚合，得到预聚物4′。

当第一搅拌式聚合器3变空时，关闭聚合器3的出口5，相反地，打开聚合器3′的出口5′，以使预聚物4′以5升/小时的流速由第一搅拌式聚合器3′通入到第二搅拌式聚合器8中。此时，将如上所述相同的双酚A和碳酸二苯酯的单体混合物加入到聚合器3中。当将第一搅拌式聚合器3′中获得的预聚物4′通入到第二搅拌式聚

合器 8 中的通式，进行聚合器 3 中的操作，按照上述相同的方法，使加入到其中的单体混合物进行聚合反应。

至于在第一搅拌式聚合器 3 和 3′中分批进行聚合反应以及将由聚合器 3 和 3′获得的预聚物 4 和 4′交替地通入到第二搅拌式聚合器 8 中的操作，则重复上述相同的操作步骤，以使预聚物（即可以是预聚物 4，也可以是预聚物 4′，两者可以替代）不断地通入到第二搅拌式聚合器 8 中。

在第二搅拌式聚合器 8 中，在下述聚合反应条件下，对由第一搅拌式聚合器 3 或 3′中交替通入的预聚物 4 和 4′再连续地进行搅拌聚合反应，所述聚合反应条件为：反应温度为 230℃，反应压力为 13300Pa，氮气流速为 2 升/小时，从而得到预聚物 10。

当第二搅拌式聚合器 8 中的预聚物 10 的体积达到 20 升时，将部分预聚物 10 连续地通入到第一自由下落聚合器 16 中，以使第二搅拌式聚合器 8 中预聚物 10 的体积始终保持在 20 升。将预聚物 10 通入到第一自由下落聚合器 16 中的操作是通过通向聚合器 16 的再循环管路 14 中的入口 13 完成的。

在第一自由下落聚合器 16 中，在下述聚合反应条件下连续地进行预聚物 10 的自由下落聚合反应，所述反应条件为：反应温度为 250℃，反应压力为 266Pa，氮气流速为 1 升/小时，从而得到预聚物 21，与此同时，将所得部分预聚物 21 经过再循环管路 14 以 200 升/小时的再循环流速再循环至第一自由下落聚合器 16 中的进料区（具有孔板 15）中。

当第一自由下落聚合器 16 中的预聚物 21 的体积达到 10 升时，将部分预聚物 21 连续地通入到第二自由下落聚合器 27 中，以使第

一自由下落聚合器16中预聚物21的体积始终保持在10升。

在第二自由下落聚合器27中，在下述聚合反应条件下连续地进行自由下落聚合反应，所述反应条件为：反应温度为280℃，反应压力为 39.9Pa， 氮气流速为2升/小时，从而得到聚合物32。

当第二自由下落聚合器27中的聚合物32的体积达到2升时，由第二自由下落聚合器27中连续地回收聚合物32，以使第二自由下落聚合器27中聚合物32的体积始终保持在2升。

将上述一系列聚合反应连续地进行500小时。结果如表3所示。在所述一系列聚合反应连续地进行500小时完成以后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一自由下落聚合器16以及第二自由下落聚合器27的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例27—29

按照如图3所示并且与实施例26中相同的系统，以实施例26中所述基本相同的方法连续地进行聚合反应，只是聚合反应的条件如别3中所示。结果也如表3中所示。在所述一系列聚合反应完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一及第二自由下落聚合器16和27的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例30

按照如图4所示的系统制备芳族聚碳酸酯。图4的系统包括第一搅拌聚合反应和第二搅拌聚合反应，以及自由下落聚合反应。在第一搅拌聚合反应中，使用两个第一搅拌式聚合器3和3′。在第二搅拌聚合反应中，使用第二搅拌式聚合器8。在自由下落聚合反应中，使用自由下落聚合器16。

第一搅拌式聚合器3和3′以及第二搅拌式聚合器8如图3所

示并且与实施例 26 中所用的相同。自由下落聚合器 16 如图 3 所示并且与实施例 26 中所用的相同。

第一和第二搅拌聚合反应在与实施例 26 中所述相同的条件下进行，并且按照实施例 26 中所述相同的方法将预聚物 10 连续地通入到自由下落聚合器 16 中。

在自由下落聚合器 16 中，在下述聚合反应条件下连续地进行预聚物 10 的自由下落聚合反应，所述反应条件为：反应温度为 290℃，反应压力为 53.2Pa，氮气流速为 2 升/小时，从而得到聚合物 21，与此同时，将所得部分聚合物 21 经过再循环管路 14 以 400 升/小时的再循环流速再循环至自由下落聚合器 16 中的进料区（具有孔板 15）中。

当自由下落聚合器 16 中的聚合物 21 的体积达到 10 升时，由自由下落聚合器 16 中连续地回收聚合物 21，以使自由下落聚合器 16 中聚合物 21 的体积始终保持在 10 升。

将上述一系列聚合反应连续地进行 500 小时。在反应开始后 100 小时时，将预聚物 10 通入到 mN 为 700 的自由下落聚合物 16 中。在反应开始后第 100 小时、200 小时、300 小时、400 小时和 500 小时，由自由下落聚合器 16 中回收的所得芳族聚碳酸酯中取样，样品均为无色透明物，而且 Mn 值分别为 10，800、10，900、10，500、10，200 和 10，800。此结果表明，所述一系列聚合反应是在稳定状态下进行的。在所述一系列聚合反应进行 500 小时完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在自由下落聚合器 16 的孔板上也没有观测到同样的情形。

实施例 31

按照如图 4 所示并且与实施例 30 相同的系统，在与实施例 26 中所述相同的条件下，进行第一和第二搅拌聚合反应。在第二搅拌式聚合器 8 中所得预聚物 10 的 Mn 值为 700。将预聚物 10 以 10 升的量通入到自由下落聚合器 16 中，随后，在自由下落聚合器 16 中，在下列所述聚合反应条件下，分批进行自由下落聚合反应 3 小时，得到聚合物 21，所述反应条件为：反应温度为 280℃，反应压力为 53.2Pa，氮气流速为 2 升/小时，与此同时，将所得聚合物 21 经过再循环管路 14 以 300 升/小时的再循环流速再循环至自由下落聚合器 16 中的进料区（具有孔板 15）中。得到 Mn 为 12，400 和 b* —值为 3. 4 的无色透明的芳族聚碳酸酯。

实施例 32

按照如图 4 所示并且与实施例 30 相同的系统，在与实施例 26 中所述相同的条件下，进行第一和第二搅拌聚合反应。在第二搅拌式聚合器 8 中所得预聚物 10 的 Mn 值为 700。将预聚物 10 以 10 升的量通入到自由下落聚合器 16 中，随后，在自由下落聚合器 16 中，在下列所述聚合反应条件下，分批进行自由下落聚合反应 1 小时，得到聚合物 21，所述反应条件为：反应温度为 250℃，反应压力为 133Pa，氮气流速为 4 升/小时，与此同时，将所得聚合物 21 经过再循环管路 14 以 600 升/小时的再循环流速再循环至自由下落聚合器 16 中的进料区（具有孔板 15）中。得到 Mn 为 6，700 和 b* —值为 3. 1 的无色透明的芳族聚碳酸酯。

实施例 33

按照如图 4 所示并且与实施例 30 相同的系统，在与实施例 28 中所述相同的条件下，进行第一和第二搅拌聚合反应。在第二搅拌

式聚合器16中所得预聚物10的Mn值为900。将预聚物10以10升的量通入到自由下落聚合器16中，随后，在自由下落聚合器16中，在下列所述聚合反应条件下，分批进行自由下落聚合反应10小时，得到聚合物21，所述反应条件为：反应温度为290℃，反应压力为53.2Pa，氮气流速为4升/小时，与此同时，将所得聚合物21经过再循环管路14以80升/小时的再循环流速再循环至自由下落聚合器16中的进料区（具有孔板15）中。得到Mn为23，000和b*一值为3.5的无色透明的芳族聚碳酸酯。

实施例34

按照图5所示的系统制备芳族聚碳酸酯。图5的系统包括第一搅拌聚合反应和第二搅拌聚合反应，以及第一自由下落聚合反应和第二自由下落聚合反应。

在第一搅拌聚合反应中，使用两个第一搅拌式聚合器3和3′。在第二搅拌聚合反应中，使用第二搅拌式聚合器8。第一搅拌式聚合器3和3′以及第二搅拌式聚合器8如图3所示并且与实施例26的系统中所用的相同。

在第一自由下落聚合反应中，使用第一自由下落聚合器16。在第二自由下落聚合反应中，使用第二自由下落聚合器27。第一和第二自由下落聚合器16和27如图3所示并且与实施例26的系统中所用的相同。

在与实施例26所述相同的聚合反应条件下并按照实施例26中所述相同的方法，进行第一和第二搅拌聚合反应，只是将80kg按摩尔比为1：1.04混合的双酚A和碳酸二苯酯的单体混合物加入到每一个第一搅拌式聚合器3和3′中。

这样，在第二搅拌式聚合器8中得到预聚物10。然后由聚合器8中回收预聚物10并连续地加入到第一自由下落聚合器16中。

在第一自由下落聚合器16中，在下述聚合反应条件下连续地进行预聚物10的自由下落聚合反应，所述反应条件为：反应温度为240℃，反应压力为 199.5Pa，氮气流速为4升/小时，从而得到预聚物21，与此同时，将所得部分预聚物21经过再循环管路14以300升/小时的再循环流速再循环至第一自由下落聚合器16中的进料区（具有孔板15）中。

当第一自由下落聚合器16中的预聚物21的体积达到10升时，将部分预聚物21连续地通入到第二自由下落聚合器27中，以使第一自由下落聚合器16中预聚物21的体积始终保持在10升。

在第二自由下落聚合器27中，在下述聚合反应条件下连续地进行第二自由下落聚合反应，所述反应条件为：反应温度为250℃，反应压力为 39.9Pa，氮气流速为2升/小时，从而得到聚合物32。与此同时，将所得部分聚合物32经过再循环管路25以100升/小时的再循环流速再循环至第二自由下落聚合器27中的进料区（具有孔板26）中。

当第二自由下落聚合器27中的聚合物32的体积达到10升时，由第二自由下落聚合器27中连续地回收聚合物32，以使第二自由下落聚合器27中聚合物32的体积始终保持在10升。

将上述一系列聚合反应连续地进行1，000小时。在反应开始后200小时时，将预聚物10由第二搅拌式聚合器8中通入到Mn值为780的第一自由下落聚合物16中，并将预聚物21由第一自由下落聚合器16中通入到Mn值为5，400的第二自由下落聚合器27中。

在反应开始后第200小时、400小时、600小时、800小时和1000小时，由第二自由下落聚合器27中连续回收的所得芳族聚碳酸酯中取样，样品均为无色透明物，而且b*—值为3.2，而Mn值分别为12，100、11，800、11，900、12，300和12，100。此结果表明，所述一系列聚合反应是在稳定状态下进行的。在所述一系列聚合反应进行1000小时完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一和第二自由下落聚合器16和27的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例35

按照如图5所示并且与实施例34相同的系统，在与实施例34所述基本相同的条件下以及以实施例34所述基本相同的方法，进行一系列聚合反应，只是由第一搅拌式聚合器3和3′中选择性地回收预聚物4和4′，并将其以10升/小时的流速连续地通入到第二搅拌式聚合器8中。将上述一系列聚合反应连续地进行1，000小时。在反应开始后2000小时时，将预聚物10由第二搅拌式聚合器8中通入到Mn值为650的第一自由下落聚合物16中，并将预聚物21由第一自由下落聚合器16中通入到Mn值为3，900的第二自由下落聚合器27中。在反应开始后第200小时、400小时、600小时、800小时和1000小时，由第二自由下落聚合器27中连续回收的所得芳族聚碳酸酯中取样，样品均为无色透明物，而且b*—值为3.1，而Mn值分别为6，800、6，900、7，100、6，700和7，100。此结果表明，所述一系列聚合反应是在稳定状态下进行的。在所述一系列聚合反应完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一和第二自由下落聚合器16和27的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例 36

按照如图 5 所示并且与实施例 34 相同的系统，在与实施例 34 所述基本相同的条件下并且以实施例 34 中基本相同的方法，进行一系列聚合反应，只是在第二自由下落聚合器 27 中的第二自由下落聚合反应在下述聚合反应条件下进行，所述反应条件为：反应温度为 290℃，反应压力为 26.6Pa，氮气流速为 2 升/小时，预聚物 32 的体积始终保持在 10 升并且再循环流速为 100 升/小时。将上述一系列聚合反应连续地进行 1，000 小时。在反应开始后 200 小时时，将预聚物 10 由第二搅拌式聚合器 8 中通入到 Mn 值为 780 的第一自由下落聚合物 16 中，并将预聚物 21 由第一自由下落聚合器 16 中通入到 Mn 值为 5，400 的第二自由下落聚合器 27 中。在反应开始后第 200 小时、400 小时、600 小时、800 小时和 1000 小时，由第二自由下落聚合器 27 中连续回收的所得芳族聚碳酸酯中取样，样品均为无色透明物，而且 b* 一值为 3. 5，而 Mn 值分别为 21，100、21，400、21，900、22，300 和 21，600。此结果表明，所述一系列聚合反应是在稳定状态下进行的。在所述一系列聚合反应完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一和第二自由下落聚合器 16 和 27 的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例 37

按照如图 5 所示并且与实施例 34 相同的系统，在与实施例 34 所述基本相同的条件下并且以实施例 34 中基本相同的方法，进行一系列聚合反应，只是将按摩尔比为 1：1. 04 混合的双酚 A 和碳酸二苯酯的单体混合物与相对于每摩尔双酚 A1×10—6 摩尔氢氧化钠和相对于每摩尔双酚 A3×10—6 摩尔氢氧化四甲铵混合，将所得混

合物加入到每一个第一搅拌式聚合器3和3'中并以在熔融状态下进行聚合反应。将上述一系列聚合反应连续地进行1，000小时。在反应开始后200小时时，将预聚物10由第二搅拌式聚合器8中通入到Mn值为790的第一自由下落聚合物16中，并将预聚物21由第一自由下落聚合器16中通入到Mn值为5，800的第二自由下落聚合器27中。在反应开始后第200小时、400小时、600小时、800小时和1000小时，由第二自由下落聚合器27中连续回收的所得芳族聚碳酸酯中取样，样品均为无色透明物，而且b*—值为3.4，而Mn值分别为13，100、12，700、13，200、13，100和13，300。此结果表明，所述一系列聚合反应是在稳定状态下进行的。在所述一系列聚合反应完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一和第二自由下落聚合器16和27的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例38

按照如图5所示并且与实施例34相同的系统，在与实施例34所述基本相同的条件下并且以实施例34中基本相同的方法，进行一系列聚合反应，只是在第一搅拌式聚合反应中用1，1—双—（4—羟苯基）—3，3，5—三甲基环已烷代替双酚A。将上述一系列聚合反应连续地进行1，000小时。在反应开始后200小时时，将预聚物10由第二搅拌式聚合器8中通入到Mn值为590的第一自由下落聚合物16中，并将预聚物21由第一自由下落聚合器16中通入到Mn值为1，300的第二自由下落聚合器27中。在反应开始后第200小时、400小时、600小时、800小时和1000小时，由第二自由下落聚合器27中回收的所得芳族聚碳酸酯中取样，样品均为无色透明物，而且

b* —值为3. 2，而Mn值分别为9，800、10，000、10，100、9，700和9，900。此结果表明，所述一系列聚合反应是在稳定状态下进行的。在所述一系列聚合反应完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一和第二自由下落聚合器16和27的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例39

按照图6所示的系统制备芳族聚碳酸酯。图6的系统包括第一搅拌聚合反应和第二搅拌聚合反应，湿壁下落聚合反应，以及第一自由下落聚合反应和第二自由下落聚合反应。

在第一搅拌聚合反应中，使用两个第一搅拌式聚合器3和3′。在第二搅拌聚合反应中，使用第二搅拌式聚合器8。第一搅拌式聚合器3和3′以及第二搅拌式聚合器8如图3所示并且与实施例26的系统中所用的相同。

在湿壁下落聚合反应中，使用湿壁下落聚合反应器16。湿壁下落聚合反应器16具有一根直径为130mm、高5m的管，以及再循环管路14。

在第一自由下落聚合反应中，使用第一自由下落聚合器27。在第二自由下落聚合反应中，使用第二自由下落聚合器38。第一和第二自由下落聚合器27和38分别如图3所示并且与实施例26的系统中所用的相同。

在与实施例34所述相同的聚合反应条件下，并按照实施例34中所述相同的方法，进行第一和第二搅拌聚合反应。

这样，在第二搅拌式聚合器8中得到预聚物10。然后由聚合器8中回收预聚物10并连续地加入到湿壁下落聚合反应器16中，以

使第二搅拌式聚合器8中预聚物10的体积始终保持在20升。通过通向湿壁下落聚合反应器16的再循环管路14中的出口13将预聚物10通入到湿壁下落聚合反应器16中。

在湿壁下落聚合反应器16中，通过出口13和再循环管路14连续地通入预聚物10（由第二搅拌式聚合器中获得）并通过溢流口15加入到湿壁下落聚合反应器16中，从而进行湿壁下落聚合反应。通入的预聚物以膜状预聚物17的形式沿管子的内壁下落并与内壁相接触。湿壁下落聚合反应的反应条件如下：反应温度为240℃，反应压力为 399Pa，　氮气流速为5升/小时。将由湿壁下落聚合反应器16底部获得的部分预聚物21通过再循环管路14，以600升/小时的再循环流速再循环至湿壁下落聚合反应器16中溢流口15并通入到湿壁下落聚合反应器16中。当湿壁下落聚合反应器16底部预聚物21的体积达到10升时，将部分预聚物21连续地通入到第一自由下落聚合器27中，以使湿壁下落聚合反应器16中预聚物21的体积始终保持在10升。

随后，在与实施例26中所述基本相同的聚合反应条件下，进行第一和第二自由下落聚合反应，只是用通过湿壁下落聚合反应中获得的预聚物代替通过搅拌聚合反应获得的预聚物进行聚合反应。

在第一自由下落聚合器27中，在下述聚合反应条件下连续地进行预聚物21的自由下落聚合反应，所述反应条件为：反应温度为250℃，-反应压力为266Pa，　氮气流速为1升/小时，从而得到预聚物32，与此同时，将所得部分预聚物32经过再循环管路25以200升/小时的再循环流速再循环至第一自由下落聚合器27中的进料区（具有孔板26）中。

当第一自由下落聚合器27中的预聚物32的体积达到10升时，将部分预聚物32连续地通入到第二自由下落聚合器38中，以使第一自由下落聚合器27中预聚物32的体积始终保持在10升。

在第二自由下落聚合器38中，在下述聚合反应条件下连续地进行第二自由下落聚合反应，所述反应条件为：反应温度为280℃，反应压力为39.9Pa，　　氮气流速为2升/小时，从而得到聚合物43。

当第二自由下落聚合器38中的聚合物43的体积达到2升时，由第二自由下落聚合器38中连续地回收聚合物43，以使第二自由下落聚合器38中聚合物43的体积始终保持在2升。

将上述一系列聚合反应连续地进行1，000小时。结果如表4所示。在所述一系列聚合反应进行1，000小时完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一和第二自由下落聚合器27和38的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例40—42

按照如图6所示并且与实施例39相同的系统，以实施例39所述基本相同的方法，进行一系列聚合反应，只是聚合反应的条件如表4中所示。结果也如表4所示。在所述一系列聚合反应完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一和第二自由下落聚合器27和38的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例43

按照图7所示的系统制备芳族聚碳酸酯。图7的系统包括第一搅拌聚合反应和第二搅拌聚合反应，湿壁下落聚合反应，以及第一自由下落聚合反应和第二自由下落聚合反应。

在第一搅拌聚合反应中，使用两个第一搅拌式聚合器3和3′。在

第二搅拌聚合反应中，使用第二搅拌式聚合器8。第一搅拌式聚合器3和3′以及第二搅拌式聚合器8如图3所示并且与实施例26的系统中所用的相同。

在湿壁下落聚合反应中，使用湿壁下落聚合反应器16。湿壁下落聚合反应器16如图6中所示并且与实施例39的系统中所用的相同。

在第一自由下落聚合反应中，使用第一自由下落聚合器27。在第二自由下落聚合反应中，使用第二自由下落聚合器38。第一和第二自由下落聚合器27和38分别如图5所示并且与实施例34的系统中所用的第一和第二聚合器16和17相同。

在与实施例39所述基本相同的聚合反应条件下，并按照实施例39中所述基本相同的方法，进行第一和第二搅拌聚合反应以及湿壁下落聚合反应。

这样，在湿壁下落聚合反应器16中得到预聚物21。然后由湿壁下落聚合反应器16中回收预聚物21并连续地通入到第一自由下落聚合器27中。

在第一自由下落聚合器27中，在下述聚合反应条件下连续地进行预聚物21的第一自由下落聚合反应，所述反应条件为：反应温度为260℃，反应压力为266Pa，　　氮气流速为2升/小时，从而得到预聚物32，与此同时，将所得部分预聚物32经过再循环管路25以150升/小时的再循环流速再循环至第一自由下落聚合器27中的进料区（具有孔板26）中。

当第一自由下落聚合器27中的预聚物32的体积达到10升时，将部分预聚物32连续地通入到第二自由下落聚合器38中，以使第

一自由下落聚合器 27 中预聚物 32 的体积始终保持在 10 升。

在第二自由下落聚合器 38 中，在下述聚合反应条件下连续地进行第二自由下落聚合反应，所述反应条件为：反应温度为 280℃，反应压力为 79.8Pa，氮气流速为 2 升/小时，从而得到聚合物 43。与此同时，将所得部分聚合物 43 经过再循环管路 36 以 100 升/小时的再循环流速再循环至第二自由下落聚合器 38 中的进料区（具有孔板 37）中。

当第二自由下落聚合器 38 中的聚合物 43 的体积达到 10 升时，由第二自由下落聚合器 38 中连续地回收聚合物 43，以使第二自由下落聚合器 38 中聚合物 43 的体积始终保持在 10 升。

将上述一系列聚合反应连续地进行 1，000 小时。在反应开始后 200 小时时，将预聚物 10 由第二搅拌式聚合器 8 中通入到 Mn 值为 780 的湿壁下落聚合反应器 16 中，预聚物 21 由湿壁下落聚合反应器 16 中通入到 Mn 值为 4，100 的第一自由下落聚合物 27 中，并将预聚物 32 由第一自由下落聚合器 27 中通入到 Mn 值为 10，100 的第二自由下落聚合器 38 中。在反应开始后第 200 小时、400 小时、600 小时、800 小时和 1000 小时，由第二自由下落聚合器 38 中回收的所得芳族聚碳酸酯中取样，样品均为无色透明物，而且 b* 一值为 3. 4，而 Mn 值分别为 18，300、17，900、18，400、18，200 和 18，000。此结果表明，所述一系列聚合反应是在稳定状态下进行的。在所述一系列聚合反应进行 1000 小时完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一和第二自由下落聚合器 27 和 38 的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例 44

按照如图 7 所示并且与实施例 43 相同的系统，在与实施例 43 所述基本相同的条件下以及以实施例 43 所述基本相同的方法，进行一系列聚合反应，只是将由第一搅拌式聚合反应中获得的预聚物（即可以是由第一搅拌式聚合器 3 中获得的预聚物 4，也可以是由第二搅拌式聚合器 3′ 中获得预聚物 4′，两者可供选择）以 10 升/小时的流速连续地通入到第二搅拌式聚合器 8 中。

将所述一系列聚合反应连续地进行 1，000 小时。在反应开始后 200 小时时，将预聚物 10 由第二搅拌式聚合器 8 中通入到 Mn 值为 650 的湿壁下落聚合反应器 16 中，预聚物 21 由湿壁下落聚合反应器 16 中通入到 Mn 值为 3，400 的第一自由下落聚合物 27 中，并将预聚物 32 由第一自由下落聚合器 27 中通入到 Mn 值为 7，900 的第二自由下落聚合器 38 中。在反应开始后第 200 小时、400 小时、600 小时、800 小时和 1000 小时，由第二自由下落聚合器 38 中回收的所得芳族聚碳酸酯中取样，样品均为无色透明物，而且 b* 一值为 3.2，而 Mn 值分别为 11，800、12，100、11，900、12，300 和 12，200。此结果表明，所述一系列聚合反应是在稳定状态下进行的。在所述一系列聚合反应进行 1000 小时完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一和第二自由下落聚合器 27 和 38 的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例 45—48

按照如图 7 所示并且与实施例 44 相同的系统，在与实施例 44 所述基本相同的条件下以及以实施例 44 所述基本相同的方法，进行一系列聚合反应，只是除了双酚 A 以外，用双酚 A 和芳族二羟基化合物的混合物（如表 5 所示）代替双酚 A。在上述混合物中，双酚 A

与其它芳族二羟基化合物间的摩尔比为1:1，并使用与实施例44中所用双酚A等当量的混合物。结果如表5所示。

实施例49

按照如图7所示并且与实施例43相同的系统，以实施例43所述基本相同的方法，进行一系列聚合反应，只是在第二自由下落聚合器38中，聚合反应的条件如下：反应温度为290℃，反应压力为26.6Pa，　氮气流速为2.5升/小时，第二自由下落聚合器38中聚合物43的体积始终保持在10升，并且再循环流速为75升/小时。

将所述一系列聚合反应连续地进行1，000小时。在反应开始后200小时时，将预聚物10由第二搅拌式聚合器8中通入到Mn值为780的湿壁下落聚合反应器16中，预聚物21由湿壁下落聚合反应器16中通入到Mn值为4，100的第一自由下落聚合物27中，并将预聚物32由第一自由下落聚合器27中通入到Mn值为10，100的第二自由下落聚合器38中。在反应开始后第200小时、400小时、600小时、800小时和1000小时，由第二自由下落聚合器38中回收的所得芳族聚碳酸酯中取样，样品均为无色透明物，而且b*一值为3.5，而Mn值分别为23，800、24，100、23，900、24，800和24，200。此结果表明，所述一系列聚合反应是在稳定状态下进行的。在所述一系列聚合反应进行1000小时完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一和第二自由下落聚合器27和38的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例50

按照如图7所示并且与实施例43相同的系统，在与实施例43所述基本相同的条件下以及以实施例43所述基本相同的方法，进行

第一和第二搅拌聚合反应、湿壁下落聚合反应，以及第一和第二自由下落聚合反应。

这样，由第一自由下落聚合器27中得到Mn为10，000的预聚物26。然后，由聚合器26中回收预聚物26并以10升的量连续地通入到第二自由下落聚合器32中。随后，在如下所述聚合反应条件下，在第二自由下落聚合器32中分批地进行第二自由下落聚合反应7小时，所述反应条件为：反应温度为280℃，反应压力为 53.2Pa，氮气流速为2升/小时，与此同时，将所得聚合物37经再循环管路37，以100升/小时的再循环流速再循环至自由下落聚合器32中的进料区（具有孔板31）中。得到Mn为24，900和b*—值为3. 5的无色透明芳族聚碳酸酯。

实施例51

按照图8所示的系统制备芳族聚碳酸酯。除了省略了第二搅拌式聚合器以外，图8所示的系统基本上与图7中所示的相同。

除了省略了如上所述第二搅拌式聚合器以外，在与实施例43所述基本相同的反应条件下并以与实施例出43基本相同的方法，进行一系列聚合反应，湿壁下落聚合反应中的反应温度和压力分别为230℃和 13300Pa，而第一自由下落聚合反应中的反应压力为665Pa.

将上述一系列聚合反应连续地进行1，000小时。在反应开始后第200小时、400小时、600小时、800小时和1000小时，由第二自由下落聚合器32中回收的所得芳族聚碳酸酯中取样，样品均为无色透明物，而且b*—值为3. 4，而Mn值分别为14，800、14，600、14，900、14，800和14，700。此结果表明，所述一系列聚合反应

是在稳定状态下进行的。在所述一系列聚合反应进行1000小时完成后，没有发现有低分子量聚合物聚积，而且在第一和第二自由下落聚合器21和32的孔板上均没有观测到同样的情形。

实施例52

使用如图2所示并且与实施例3基本相同的聚合设备，只是将50股0.1mmφ SUS 316线由孔板上相应的小孔垂直下垂至自由下落聚合器底部的储蓄池中，以使预聚物不能自由下落（非自由落体的形式），但可以沿着线并且与线相接触地下落（延线下落）。除了用延线下落替代自由下落以外，在与实施例9所述相同的反应条件下，分批进行聚合反应2小时．得到Mn为5,500和b*-值为3.3的芳族聚碳酸酯．由此可以发现，分子量的提高速度比实施例9中所观测到的大大约1/8．

表 1

			实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
预聚物分子量			2,200	6,000	6,000	6,000	6,000
通入到启始自由下落聚合反应中的预聚物的量（升）			30	30	30	30	30
连续通入预聚物的流速（升／小时）			6	4	1.5	1.2	5
反应温度（℃）			250	250	250	285	250
反应压力 (Pa)			133	53.2	53.2	53.2	39.9
氮气流速（升／小时）			2	2	2	2	2
再循环流速（升／小时）			100	20	20	20	100
芳族聚碳酸酯	200 hrs	Mn	6,000	10,810	13,000	21,800	12,100
		b*-值	3.3	3.3	3.3	3.3	3.2
	400 hrs	Mn	6,100	10,790	13,200	21,800	11,900
		b*-值	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2
	600 hrs	Mn	6,000	10,800	13,100	21,900	12,000
		b*-值	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2
	800 hrs	Mn	5,900	10,790	13,200	21,700	11,900
		b*-值	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2
	1,000 hrs	Mn	6,000	10,780	13,200	21,800	12,100
		b*-值	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2

表 2

	自由下落距离（m）	芳族聚碳酸酯（经自由下落聚合反应1，000小时后获得）	
		b*- 值	Mn
实施例16	0.2	3.3	7,200
实施例17	0.5	3.3	10,800
实施例18	1	3.3	12,600
实施例19	2	3.3	12,900
实施例20	8	3.3	13,400

表 3

			实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29
搅拌聚合反应	第一搅拌聚合反应	碳酸二苯酯／双酚A（摩尔比）	1.10	1.20	1.05	1.05
		通入到第二搅拌式聚合器8中的预聚物4或4'的流速（升／小时）	5	5	2	2
	第二搅拌聚合反应	第二搅拌式聚合器8中预聚物10的体积（升）	20	20	20	20
		反应温度（℃）	230	230	235	235
		反应压力 (Pa)	13300	13300	6650	6650
		氮气流速（升／小时）	2	2	1	1
自由下落聚合反应	第一自由下落聚合反应	通入到第一自由下落聚合器16中的预聚物10的Mn（第一搅拌聚合反应开始后100小时）	700	670	900	900
		反应温度（℃）	250	250	250	250
		反应压力 (Pa)	266	332.5	332.5	332.5
		氮气流速（升／小时）	1	2	1	0
		第一自由下落聚合器16中预聚物21的体积（升）	10	10	10	10
		再循环流速（升／小时）	200	400	300	300
	第二自由下落聚合反应	通入到第二自由下落聚合器27中的预聚物的Mn（第一搅拌聚合反应开始后100小时）	5,500	5,200	6,900	6,100
		反应温度（℃）	280	260	285	285
		反应压力 (Pa)	39.9	66.5	39.9	39.9
		氮气流速（升／小时）	2.0	2.5	2.0	0
		第二自由下落聚合器27中所得预聚物32的体积（升）	2	2	2	2

表　3（续）

			实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29
芳族聚碳酸酯	100 小时	Mn	10,300	7,200	16,100	14,500
		b*-值	3.3	3.0	3.4	3.4
	200 小时	Mn	10,200	7,350	15,900	14,700
		b*-值	3.3	3.0	3.4	3.4
	300 小时	Mn	10,400	6,950	16,500	14,600
		b*-值	3.3	3.0	3.4	3.4
	400 小时	Mn	10,100	7,100	16,200	14,700
		b*-值	3.3	3.0	3.4	3.4
	500 小时	Mn	10,200	7,300	16,300	14,600
		b*-值	3.3	3.0	3.4	3.4

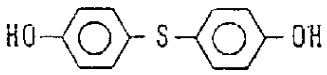
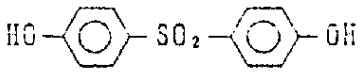
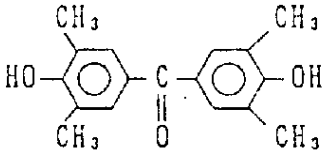
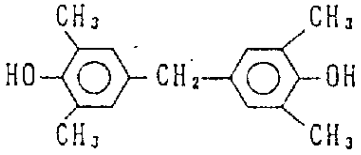
表 4

			实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42
搅拌聚合反应	第一搅拌聚合反应	碳酸二苯酯／双酚A（摩尔比）	1.04	1.04	1.04	1.04
		通入到第二搅拌式聚合器8中的预聚物4或4'的流速（升／小时）	5	10	5	5
	第二搅拌聚合反应	第二搅拌式聚合器8中预聚物10的体积（升）	20	20	20	20
		反应温度（℃）	230	230	230	230
		反应压力 (Pa)	13300	13300	13300	13300
		氮气流速（升／小时）	2	2	2	2
湿壁下落聚合反应		通入到湿壁下落聚合器16中的预聚物10的Mn（第一搅拌聚合反应开始后100小时）	780	650	780	780
		反应温度（℃）	240	240	240	250
		反应压力 (Pa)	399	399	399	332.5
		氮气流速（升／小时）	5	5	5	2
		湿壁下落聚合器16中预聚物21的体积	10	10	10	10
		再循环流速（升／小时）	600	600	600	800

表 4（续）

				实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42
自由下落聚合反应	第一自由下落聚合反应	通入到第一自由下落聚合器中的预聚物21的Mn（第一步聚合反应开始后100小时）		4,100	3,400	4,100	4,800
		反应温度（℃）		250	250	270	250
		反应压力 (Pa)		266	266	266	266
		氮气流速（升／小时）		1	1	2	1
		第一自由下落聚合器27中所得预聚物32的体积		10	10	10	10
		再循环流速（升／小时）		200	400	150	200
	第二自由下落聚合反应	通入到第二自由下落反应器38中的预聚物10的Mn（第一搅拌聚合反应开始后100小时）		8,800	7,300	10,400	9,800
		反应温度（℃）		280	280	290	280
		反应压力 (Pa)		39.9	39.9	39.9	39.9
		氮气流速（升／小时）		2.0	2.0	2.5	2.0
		第二自由下落聚合器38中所得预聚物43的体积		2	2	2	2
芳族聚碳酸酯		200 hrs	Mn	13,100	9,600	17,200	15,500
			b*-值	3.3	3.2	3.5	3.4
		400 hrs	Mn	12,900	9,800	17,600	15,000
			b*-值	3.3	3.2	3.5	3.4
		600 hrs	Mn	13,200	9,500	17,400	14,900
			b*-值	3.3	3.2	3.5	3.4
		800 hrs	Mn	13,400	9,700	17,300	15,300
			b*-值	3.3	3.2	3.5	3.4
		1,000 hrs	Mn	13,000	9,600	17,700	15,400
			b*-值	3.3	3.2	3.5	3.4

表 5

	除双酚A以外的芳族二羟基化合物	芳族聚碳酸酯（经自由下落聚合反应1，000小时后获得）	
		b*-值	Mn
实施例45		3.3	10,500
实施例46		3.3	11,500
实施例47		3.4	11,000
实施例48		3.4	12,000

工业实用性

根据本发明的方法，利用在高真空下具有良好密封性能并易于维修的设备，可在较长时期内以高聚合率稳定地生产出无色且高质量的芳族聚碳酸酯

说　明　书　附　图

图.1

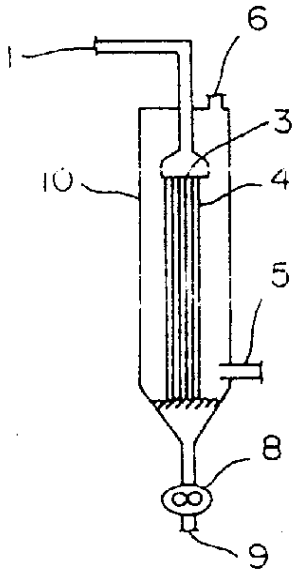


图.2

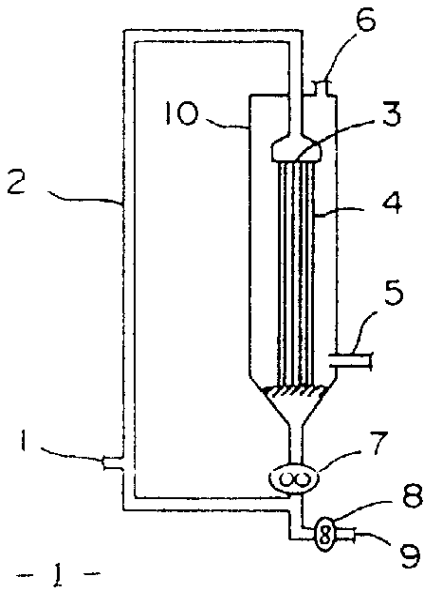


图.3

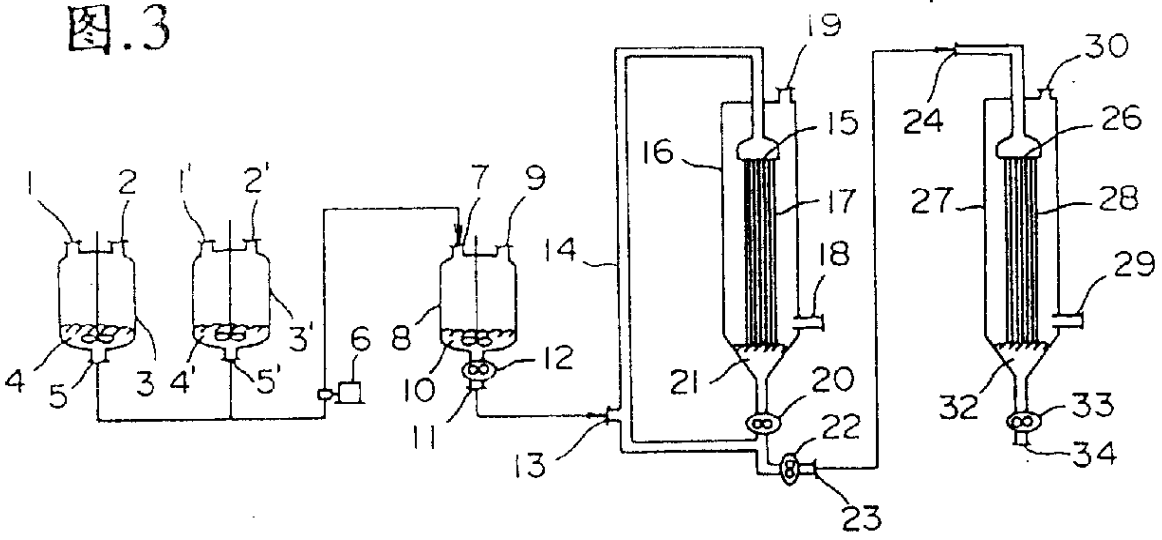

1
2
1'
2'
7
9
14
19
15
16
17
18
24
26
30
27
28
29
3'
6
8
12
4
5
3
4'
5'
10
11
13
21
20
22
23
32
33
34

图.4

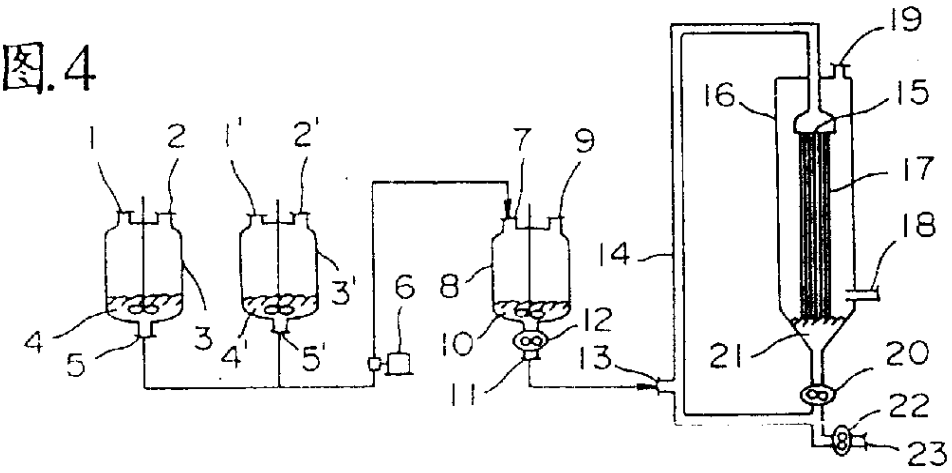
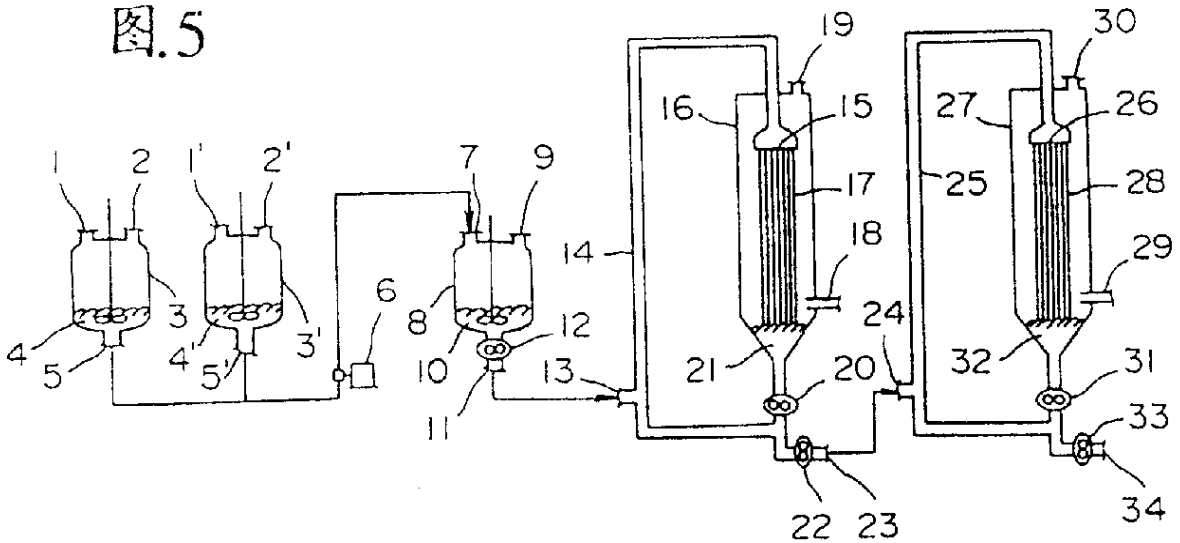

1
2
1'
2'
7
9
19
16
15
17
18
14
3'
6
8
12
4
5
3
4'
5'
10
13
11
21
20
22
23

图.5


1
2
1'
2'
7
9
19
30
16
15
27
26
17
25
28
18
14
29
3
6
8
12
24
4
5
3'
4'
5'
10
13
21
20
32
31
33
11
22
23
34

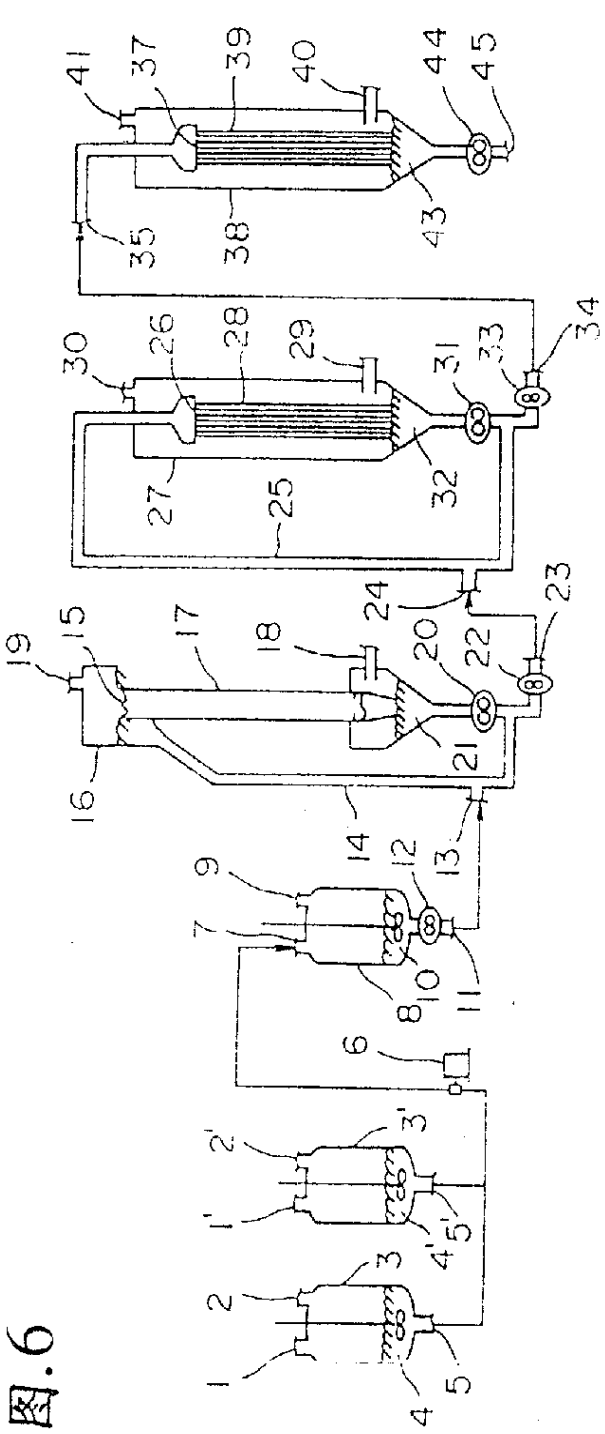


图.6

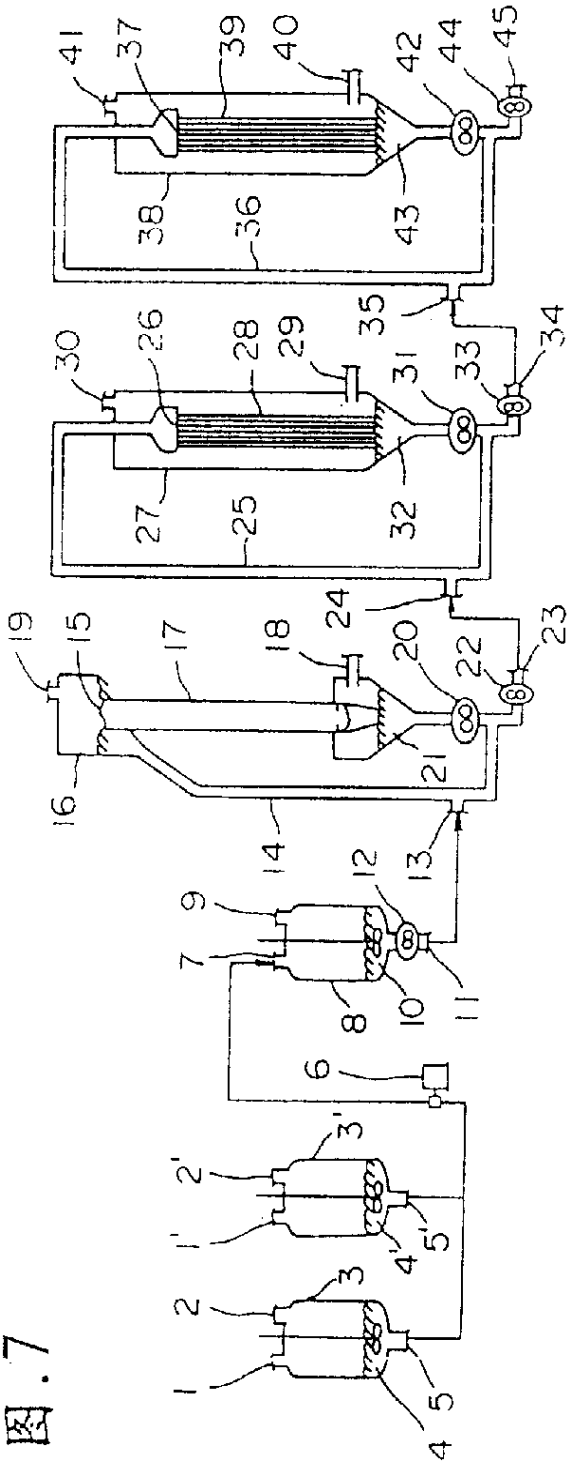


图.7

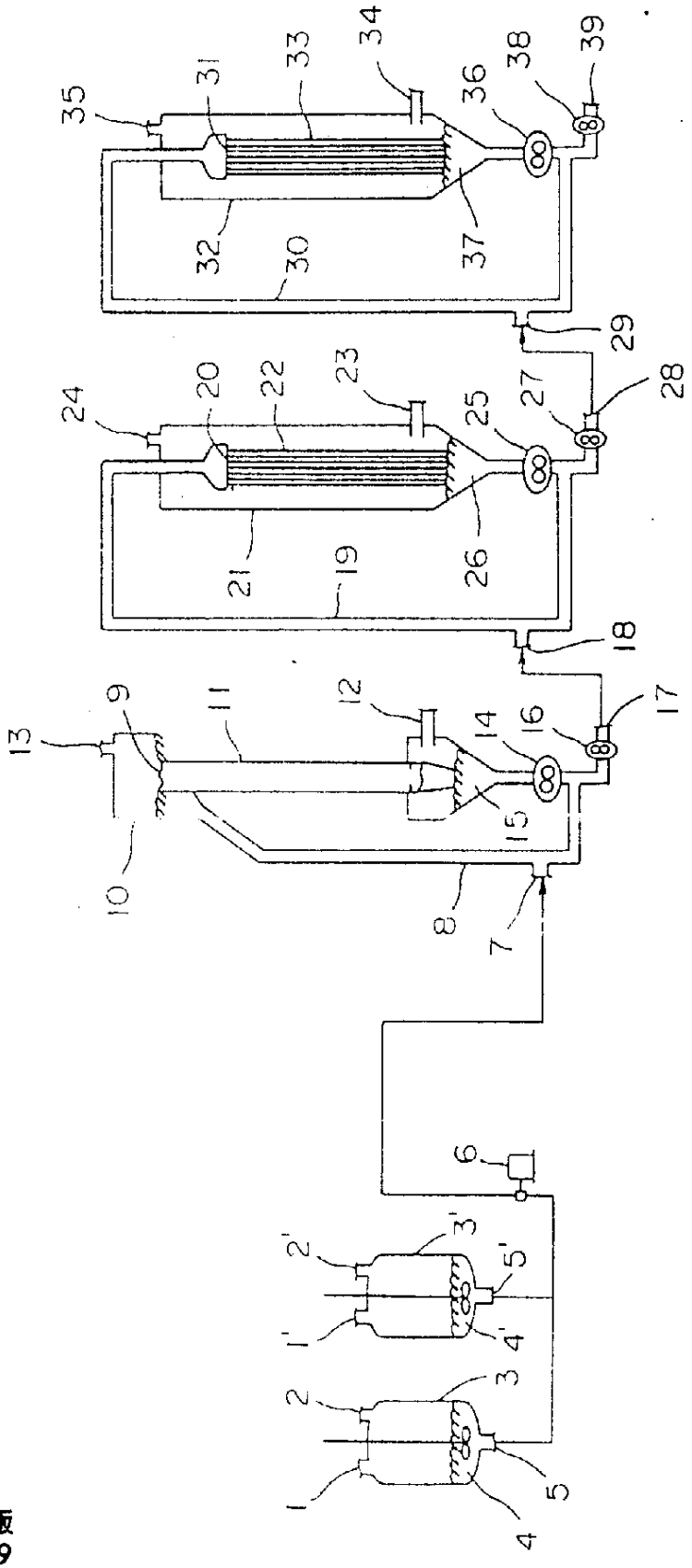


图.8

专利文献出版社出版
ISBN 7-980008-04-9