

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 64/30
C08G 64/16

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96103532.3

[45]授权公告日 2001 年 9 月 26 日

[11]授权公告号 CN 1071763C

[22] 申请日 1996. 2. 13
[21] 申请号 96103532.3
[30] 优先权
[32]1995. 2. 13 [33]DE [31]19504622. 6
[73] 专利权人 拜尔公司
地址 联邦德国莱沃库森
[72] 发明人 S · 屈林 U · 哈克斯 G · 扎比
C · 沃尔夫
[56] 参考文献
529093 1993. 3. 3 C08G64/30
DE2439552 1976. 2. 26 C08G63/62
DE4238123 1994. 5. 19 C08G64/30
DE4312390 1994. 10. 20 C08G64/30
EP481296 1992. 4. 22 C08G64/28
审查员 高胜华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 制造热塑性聚碳酸酯的两段法

[57] 摘要

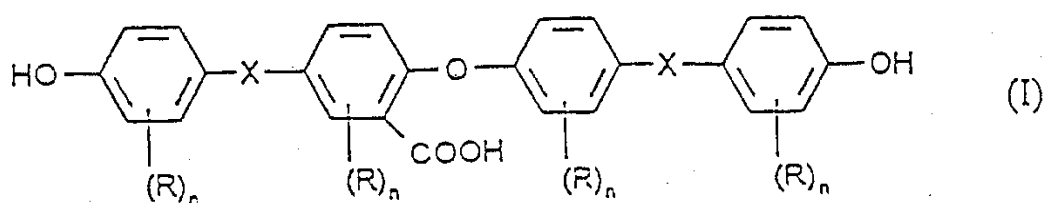
本发明提供在第一阶段使用铵或 催化剂、在第二阶段使用碱金属和碱土金属 催化剂制造低 OH 端基含量的热塑性、无溶剂、低支化的聚碳酸酯的两段法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.通过二酚、碳酸二芳基酯、催化剂和可选的支化剂在 80-400℃ 之间的温度和 1×10^5 Pa 至 1 Pa 的压力下的熔融酯基转移作用制造重均分子量为 18000 至 60000 和聚碳酸酯中的酚性 OH 基的含量低于 20% 的低支化的聚碳酸酯的两段法, 其中所用的二酚和碳酸二芳基酯在它们的制造/纯化后未经过固相, 其特征在于, 在第一步, 低聚碳酸酯的合成中, 氮或磷碱的用量相对于 1 摩尔二酚为 10^{-2} - 10^{-8} 摩尔, 加入催化剂并抽真空从大气压力至 50Pa 并升高温度至高达 300℃ 后, 蒸除一元酚便制得低聚碳酸酯; 在第二步中相对于 1 摩尔二酚加入 10^{-4} - 10^{-8} 摩尔碱金属盐和碱土金属盐使低聚碳酸酯缩聚得到聚碳酸酯, 其中温度在 250-400℃ 之间, 压力在少于 1 小时的短时间内低于 5×10^4 Pa 至 1 Pa, 形成的作为中间体的低聚碳酸酯的 OH 端基含量在 10-35% 之间。

2.根据权利要求 1 的制造熔融态芳族聚碳酸酯的方法, 其特征在于: 按照全皂化和 HPLC 测得的式(I)支化结构在聚碳酸酯中的含量不超过 75ppm, 式(I)如下:



式中, $X = C_1-C_8$ 亚烷基或亚环烷基, S 或单键; R = 甲基、氯或溴; n 是 0, 1 或 2。

3.根据权利要求 1 的制造熔融态芳族聚碳酸酯的方法, 其特征在于: 缩聚是在少于 15 分钟的短时间内进行的。

01.03.05

4.根据权利要求 1 的制造熔融态芳族聚碳酸酯的方法，其特征在于：缩聚是在高粘度反应器中用少于 10 分钟进行的。

5.根据权利要求 1 的制造熔融态芳族聚碳酸酯的方法，其特征在于：缩聚是在 ZSK 双螺杆捏合机中用少于 10 分钟进行的。

6.根据权利要求 1 的制造熔融态芳族聚碳酸酯的方法，其特征在于：将低聚碳酸酯分离然后缩聚。

7.根据权利要求 1 的制造熔融态芳族聚碳酸酯的方法，其特征在于：所用的碳酸二芳基酯在其制造/纯化后未经过固相。

8.根据权利要求 1 的制造熔融态芳族聚碳酸酯的方法，其特征在于：所用的二酚和碳酸二芳基酯在其制造/纯化后未经过固相。

制造热塑性聚碳酸酯的两段法

本发明提供从芳族二酚、碳酸二芳基酯、催化剂和可选的支化剂在80-400℃之间的温度和1000毫巴至0.01毫巴的压力下制造无溶剂、低支化的聚碳酸酯的两步熔融法，其特征在于，在第一步即低聚碳酸酯的合成中，氮或磷碱的用量为 10^{-2} - 10^{-8} 摩尔(相对于1摩尔二酚)，加入催化剂并抽真空(从大气压力至0.5毫巴)并升高温度后(可高达300℃)，蒸除一元酚便制得低聚碳酸酯；在第二步中加入 10^{-4} - 10^{-8} 摩尔碱金属盐和碱土金属盐(相对于1摩尔二酚)使低聚碳酸酯缩聚得到聚碳酸酯，其中温度在250-400℃之间，优选在275-360℃之间，压力短小时内(少于1小时)低于500毫巴至0.01毫巴，形成的作为中间体的低聚碳酸酯OH端基的含量在10-35%之间，优选在15-30%之间。

用本发明的方法制造的聚碳酸酯是低支化的和无溶剂的具有浅色本色和低的OH端基含量。

在US-P 3442854中，季铵/磷化合物被描述成熔融酯基转移的催化剂。然而，在缩聚阶段，为得到高分子量聚碳酸酯，要数小时(多于4小时)地采用超过300℃的反应温度。这些产物不是低支化的(见比较例1和2)并且时空产率不尽人意。

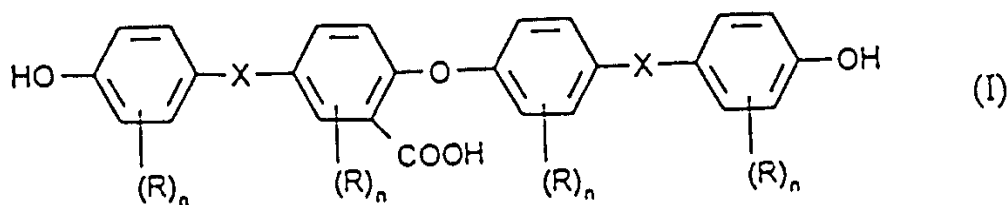
在DE-OS 4238123(Lc A29275)和美国专利5340905中，据报导，如果缩聚温度低于295℃并且仅使用一种催化剂，则宜采用季铵或磷化合物作为芳族二羟基化合物与碳酸二酯的酯基转移作用的催化剂，以制备无溶剂、低支化的聚碳酸酯。与本发明的方法相比，该方法在缩聚阶段需要较长的反应时间。

在DE-OS 4312390(Lc A29618)中，据报导用铵和磷催化剂可制得

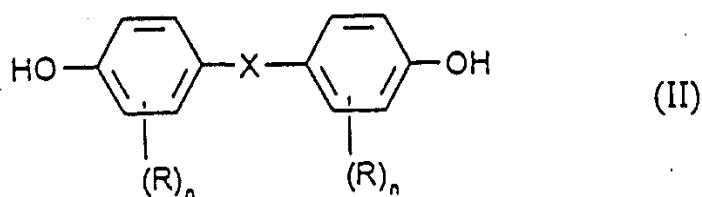
低聚碳酸酯，借助于碱金属盐和碱土金属盐可将后者在第二阶段短时缩聚，得到低支化的色彩明亮的聚碳酸酯。然而，如果在这一方法中不注意OH/碳酸芳基酯端基的比，便得到高OH端基比的聚碳酸酯（见比较例3），这必然导致产品在热老化中的劣化。

现在我们发现，通过调节作为中间体而形成的低聚碳酸酯的一定的OH/碳酸芳基酯端基比并通过两步催化，伴以强烈的表面更新，可在短的缩聚时间内获得OH端基含量低的低支化聚碳酸酯。

在本发明的方法中，低支化是指根据全皂化和HPLC测定，聚碳酸酯中式(I) 支化剂的含量不超过15ppm。式(I) 如下：



式中，X=C₁-C₈亚烷基或亚环烷基，S或单键；R=甲基、氯或溴；n是0, 1或2。适用于本发明方法的二酚是式(II) 二酚：



式中，X, R和n的定义与式(I) 的相同。

优选的二酚是例如：

- 4, 4' -二羟基联苯,
- 4, 4' -二羟基二苯基硫醚,
- 2, 2-二(4-羟基苯基) 丙烷,
- 2, 2-二(3, 5-二甲基-4-羟基苯基) 丙烷,

2,2-二(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷,
2,2-二(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷,
1,1-二(4-羟基苯基)环己烷和
1,1-二(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

在上述二酚中特别优选的是2,2-二(4-羟基苯基)丙烷和1,1-二(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

在本发明中,碳酸二酯是二C₆-C₂₅芳基酯、优选苯酚或烷基取代的苯酚的二酯,这样的碳酸二苯酯或例如碳酸二甲苯酯。相对于1摩尔双酚,碳酸二酯的用量为1.01-1.30摩尔,优选1.02-1.15摩尔。

必须注意,第一阶段(低聚碳酸酯合成)的反应成分——即二酚和碳酸二芳基酯应不含碱金属和碱土金属离子,容许有低于0.1ppm的碱金属和碱土金属离子。通过将碳酸二芳基酯或二酚重结晶、洗涤和/或蒸馏可获得这样纯度的二酚。在本发明的方法中,碱金属和/或碱土金属离子在二酚和碳酸二酯中的含量均应低于0.1ppm。原料中总的氯含量不应超过2ppm,碳酸二酯的可皂化氯的含量不应超过0.05ppm。至于所得聚碳酸酯的颜色(YI值),有利的方法是如果原材料即二酚和/或碳酸二芳基酯(在制造的最后阶段中原材料的蒸馏纯化的情况)不经过固相而以熔体的形式直接用于酯基转移反应(比较例3至8)。

通过使用少量的支化剂可以有意地以控制的方式将聚碳酸酯支化。一些适宜的支化剂是:

间苯三酚,
4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烯-2,
4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷,
1,3,5-三(4-羟基苯基)苯,
1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷,
三(4-羟基苯基)苯基甲烷,

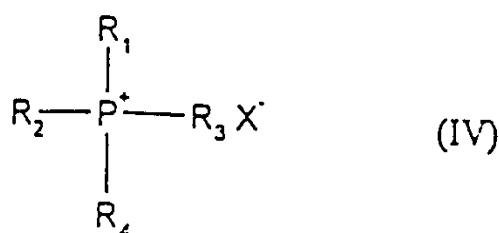
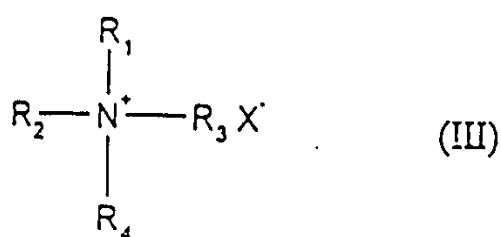
2,2-二[4,4-二(4-羟基苯基)环己基]丙烷,
 2,4-二(4-羟基苯基异丙基)苯酚,
 2,6-二(2-羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基苯酚,
 2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)丙烷,
 六(4-(4-羟基苯基异丙基)苯基)邻苯二甲酸酯,
 四(4-羟基苯基)甲烷,
 四(4-(4-羟基苯基异丙基)苯氧基)甲烷,
 1,4-二(4',4'-二羟基三苯基)甲基)苯,特别是
 α, α', α' -三(4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯。

其它可能的支化剂是2,4-二羟基苯甲酸、1,3,5-苯三酸、氰尿酸和3,3-二(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡嗪。

可以与二酚一起加入0.05-2% (摩尔) (相对于所用的二酚计) 产生伴生的光学用途的支化剂。

至于低聚碳酸酯的合成,用氮和磷碱作催化剂,优选铵和 催化剂(参见3和4)以及胍和胍碱。

优选的用于本发明的制备低聚碳酸酯中间体的方法的目的的催化剂是通式(III)和(IV)化合物:



式中, R_{1-4} 可以是相同或不同的 C_1 - C_{20} 烷基, C_6 - C_{10} 芳基或 C_3 - C_{20} 环烷基,

X^- 可以是阴离子, 其对应的酸碱对 $H^+ + X^- \rightleftharpoons HX$ 的 pK_B 小于11。

用于本发明方法的目的的催化剂是例如: 氢氧化四甲基铵、乙酸四甲基铵、氟化四甲基铵、四苯基硼酸四甲基铵、氟化四苯基磷、四苯基硼酸四苯基磷、氢氧化二甲基二苯基铵、氢氧化四乙基铵、DBU、DBN或胍体系, 例如1,5,7-三唑二环[4.4.0]癸-5-烯、7-苯基-1,5,7-三唑二环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三唑二环[4.4.0]癸-5-烯、7,7'-亚己基-二-1,5,7-三唑二环[4.4.0]癸-5-烯、7,7'-亚癸基-二-1,5,7-三唑二环[4.4.0]癸-5-烯和7,7'-亚十二烷基-二-1,5,7-三唑二环[4.4.0]癸-5-烯或磷腈如磷腈碱P -1-oct = 叔辛基亚氨基三(二甲氨基)正磷, 磷腈碱P -1-butyl = 叔丁基亚氨基三(二甲氨基)正磷和BEMP = 2-叔丁基亚氨基-2-二乙氨基-1,3-二甲基全氢化-1,3-二氮杂-2-磷。

这些催化剂的用量为 10^{-2} — 10^{-8} 摩尔(相对于1摩尔二酚)。也可以将两种或多种催化剂相互结合使用。在第一阶段中使用的催化剂是挥发性物质, 它在低聚缩合后便无法再在低聚碳酸酯中测出来了。

第一阶段的低聚碳酸酯的平均分子量 M_w 为9000-24000, 优选12000-20000(分子量通过在二氯甲烷中或在等重量份苯酚和邻二氯苯的混合物中测量相对溶液粘度来测定, 用光散射法校正)。第一阶段低聚碳酸酯的分子量取决于期望的聚碳酸酯的最终粘度; 因而通过低分子低聚碳酸酯的缩合可在第二阶段获得低分子聚碳酸酯, 而通过相对高分子量低聚碳酸酯的缩合可获得相对高分子量的聚碳酸酯。如此制备的低聚碳酸酯的OH端基含量

OH端基的数目

$$X\% = \frac{\text{OH端基的数目}}{\text{端基的总数目}} \times 100$$

端基的总数目

必须在10-35%之间, 优选在15-30%之间。

低聚碳酸酯的OH/ 碳酸芳基酯端基比是分别通过一方面用四氯化钛进行光电测定OH端基, 另一方面用HPLC测定全皂化后形成的一元酚来测定碳酸芳基酯端基而确定的。

制备这些低聚碳酸酯的温度是在100-300℃之间, 优选在150-280℃之间。通过使用1巴至0.5毫巴、优选低于500毫巴至1毫巴的真空除去在向低聚碳酸酯的酯基转移作用中产生的一元酚。

在第二阶段, 即低聚碳酸酯的缩聚阶段, 通过向低聚碳酸酯中加入碱金属/碱土金属催化剂并进一步将温度升至250-400℃、优选275-360℃, 尤其是280-320℃并在低于500毫巴至0.01毫巴的压力下制得低支化的聚碳酸酯。

碱金属/碱土金属催化剂的用量为 10^{-4} - 10^{-8} 摩尔(相对于1摩尔二酚), 特别优选浓度为 10^{-5} - 10^{-7} M。它们是例如锂、钠、钾、铯、钙、钡和镁的氢氧化物、碳酸盐、卤化物、酚盐、二酚盐、氟化物、乙酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐和硼酸盐, 或者更一般地表达为所有 $x \cdot n^+ + y \cdot n^- = 0$ 且 X^{n+} 是对应于 pK_B 值小于11的酸碱对 $H^+ + X^- \rightleftharpoons HX$ 的阴离子的 $M_x^{n+} X_y^{n-}$ 。

碱金属/碱土金属催化剂可以以例如固体或者例如在水、苯酚、碳酸二芳基酯、低聚碳酸酯或聚碳酸酯中的溶液/母料的形式使用。

芳族二羟基化合物与碳酸二酯的反应可以用于本发明的两段法的目的, 可以连续或不连续地进行, 例如在搅拌罐、薄膜蒸发器、串联的搅拌罐式反应器、简单盘式反应器和高粘度盘式反应器中进行。

最后一步, 即缩聚步骤, 最好短时间内进行, 可以不到1小时, 优选不到30分钟, 特别优选不到15分钟, 尤其是不到10分钟。高粘度反应器, 特别是螺杆式混合机(例如ZSK双螺杆捏合机)适用于此目的。

本发明方法的芳族聚碳酸酯的重均分子量 M_w 应为18000-60000, 优选19000-40000 (通过在二氯甲烷中或在等重量份苯酚和邻二氯苯

的混合物中测量相对溶液粘度来测定，用光散射法校正）。

这可通过最好蒸除一元酚将低分子量低聚碳酸酯缩聚得到低粘度聚碳酸酯和将高分子量低聚碳酸酯缩聚得到高粘度聚碳酸酯而得到。

聚碳酸酯的OH端基含量低于20%，优选低于15%，特别优选低于10%，尤其是低于5%。

也可以将低聚碳酸酯分离，例如造粒，然后在分开的步骤中缩聚。

为限制聚合物的重均分子量 M_w ，可以采用已知的方法(EP360578)使用计算量的分子量调节剂(例如烷基苯酚)。

为改善性能，可以在本发明制造的聚碳酸酯中混入助剂和增强物质。可以考虑的物质包括：稳定剂、助流剂、脱模剂、防火剂、颜料、细分散矿物质、纤维材料，例如亚磷酸、磷酸和phosphanes烷基酯和芳基酯、低分子量羧酸酯、卤素化合物、盐、白垩、石英粉和玻璃及碳纤维。

此外，也可将其它聚合物例如聚烯烃、聚氨酯或聚苯乙烯与本发明的聚碳酸酯混合。

最好在常规设备中将这些物质加到成品聚碳酸酯中，但也可根据需要，在本发明方法的其它阶段加入。

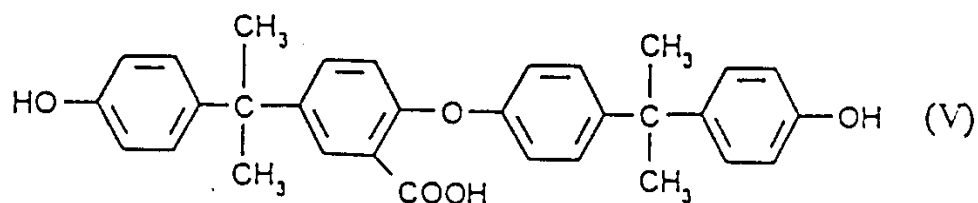
此外，对于具体的应用，也可以通过缩合混入嵌段、链段和共聚单体将聚碳酸酯改性，例如混入带有OH端基的硅氧烷嵌段，混入带有OH和羧酸端基的芳族和脂族聚酯，混入带有OH端基的聚亚苯基硫醚嵌段和混入带有OH端基的聚苯醚嵌段。

实施例

比较例1:

称取114.15g(0.500摩尔)双酚A和113.54g(0.530摩尔)碳酸二苯酯，加入一个装有搅拌器、内部温度计和带桥的Vigreux柱(

30cm, 金属化的) 的三颈烧瓶中。通过抽真空和用氮气吹扫(3 次) 将空气中氧气排除, 将混合物加热至150℃。这时投入0.0039g 固体 $N(CH_3)_4 B(C_6H_5)_4$ (2×10^{-3} % (摩尔)), 相对于双酚A) 并在100 毫巴蒸除形成的苯酚。同时将温度增加至250℃。1小时后, 将真空提高到10 毫巴。通过将真空降低至0.5 毫巴和将温度升高至 310℃使缩聚进行4 小时。得到相对溶液粘度为1.276(二氯甲烷, 25℃, 5g/l) 的浅色无溶剂聚碳酸酯。式(V) 支化剂在制得的聚碳酸酯中的含量为 210ppm。



比较例2:

与实施例1 相同, 只是缩聚温度为320℃。得到相对溶液粘度为 1.335(二氯甲烷, 25℃, 5g/l) 的浅色无溶剂聚碳酸酯。式(V) 支化剂在制得的聚碳酸酯中的含量为410ppm。

实施例1:

称取5130g(22.5 摩尔) 双酚A、5104g(23.85 摩尔) 碳酸二苯酯和148mg $PPh_4 BPh_4$ (1×10^{-3} % (摩尔)), 加入一个25 升的搅拌容器中。用氮使容器为惰性, 加热至200℃使原料在15分钟内熔化。当物料温度达100℃时, 开动搅拌并抽至300 毫巴的真空。将温度在200℃保持1 小时, 通过蒸馏柱蒸除释放的苯酚。在随后的1 小时中, 将温度升至250℃, 将真空提高至100 毫巴, 然后在250℃在 30 分钟内提高至5

毫巴。在通入氮气后，从容器中取出低聚碳酸酯并造粒。得到相对溶液粘度为1.156(二氯甲烷, 25℃, 5g/l)的低聚碳酸酯。该低聚碳酸酯的酚OH含量为930ppm(即22%)。在低聚碳酸酯上迅速旋转加入 $5 \times 10^{-4}\%$ (摩尔)酚钠后, 在ZSK 32 双螺杆捏合机(100rpm; 280℃; 4.5kg/h)中以两分钟的停留时间进行缩聚。如此分离的聚碳酸酯的相对溶液粘度为1.286(二氯甲烷, 25℃, 5g/l), 式(V)支化剂的含量为14ppm, OH端基的含量为260ppm, 即11%。

实施例2

与实施例1相同, 只是要称量加入89.2毫克 $\text{NM}_{\text{C}_4\text{BPh}_4}$ ($1 \times 10^{-3}\%$ (摩尔))。得到相对溶液粘度为1.164(二氯甲烷, 25℃, 5g/l)酚OH含量为830ppm(即20%)的低聚碳酸酯, 在制得的低聚碳酸酯中式(V)支化剂的含量为小于2ppm。在290℃通气后, 加入7.8毫克酚钠($3 \times 10^{-4}\%$ (摩尔)), 如实施例1所述那样将低聚碳酸酯缩聚。分离得到的聚碳酸酯的相对溶液粘度为1.295(二氯甲烷, 25℃, 5g/l), 式(V)支化剂的含量为16ppm, 酚OH含量为210ppm, 即9%。

比较例3

与实施例1相同, 只是要使用5130g(22.5摩尔)双酚A和5013g(23.43摩尔)碳酸二苯酯。在通入氮气后, 从容器中取出低聚碳酸酯并造粒。得到相对溶液粘度为1.171(二氯甲烷, 25℃, 5g/l)的低聚碳酸酯。该低聚碳酸酯的酚OH含量为1800ppm(即46%)。在聚碳酸酯上迅速旋转加入 $5 \times 10^{-4}\%$ (摩尔)酚钠后, 在ZSK 32 双螺杆捏合机(100rpm; 280℃; 4.5kg/h)中以两分钟的停留时间进行缩聚。如此分离的聚碳酸酯的相对溶液粘度为1.322(二氯甲烷, 25℃, 5g/l), 式(V)支化剂的含量为24ppm, OH端基的含量为750ppm, 即36%。

实施例3-8

在半技术试验工厂中，将原料碳酸二苯酯和双酚A 分别或一起在数个经氮气惰性化的容器中熔化。也可以接收液态原料。可以将熔体分别或以混合物的形式连续计量。

在分别计量的情况下，每小时提供49.37kg BPA和52.83kg DPC，和102.2kg 混合物熔体(由175重量份BPA和187.25重量份DPC组成) 。

PPh BPh 在进入反应器之前以1%的苯酚溶液的形式作为催化剂连续混入(142g 溶液/h，对应于 1×10^{-3} % (摩尔)) 。

用热交换器将熔体加热至190℃，经过20分钟的停留时间后，闪蒸通过管式蒸发器进入保持在150毫巴真空的带有搅拌器的分离器中，同时加热至240℃。在分离器中的停留时间是25分钟。蒸汽通过一个柱子进入冷凝器中。将低聚碳酸酯从分离器转移至盘式反应器中。将温度调节至280℃ 并将真空调节至1.5毫巴。停留时间是35分钟。将形成的低聚碳酸酯连续与 5×10^{-4} % (摩尔) 酚钠催化剂(在聚碳酸酯中以0.1% (重量) 母料的形式) (126g/h) 混合并送入双螺杆捏合机(ZSK 57) 中。在0.2毫巴、310℃的温度和100rpm的条件下缩聚成为高分子量聚碳酸酯。停留时间为3分钟。在上述两种情况下均将蒸汽引入冷却的分离器中。取出硬毛状聚碳酸酯并造粒。

实验	BPA	DPC	η_{sp} 低聚 碳酸酯	-OH (ppm)	OH 端基 的摩尔 百分数	η_{sp} 聚 碳酸酯	-OH (ppm)	OH 端基 的摩尔 百分数	式(V) 支化剂 (ppm)	YI
3	分别熔化 (170°C)	分别熔化 (110°C)	1.205	960	29	1.281	260	11	26	5.4
4	液体 (170°C)	液体 (110°C)	1.210	790	24	1.283	190	8	11	0.9
5	液体 (170°C)	分别熔化 (110°C)	1.206	1020	31	1.279	295	12	21	1.7
6	分别熔化 (170°C)	液体 (110°C)	1.208	820	25	1.280	320	13	30	4.9
7	与 DPC 一起熔化	-	1.203	910	27	1.281	315	13	18	1.8
8	固体 BPA, 用氮气纯化, 溶于 DPC 熔体中 (140°C)	分别熔化 (140°C)	1.208	830	25	1.282	270	11	13	1.3