

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 64/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817056.3

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100336842C

[22] 申请日 2002.8.6 [21] 申请号 02817056.3
[30] 优先权
[32] 2001.8.30 [33] US [31] 09/682,410
[86] 国际申请 PCT/US2002/024907 2002.8.6
[87] 国际公布 WO2003/020793 英 2003.3.13
[85] 进入国家阶段日期 2004.3.1
[73] 专利权人 通用电气公司
地址 美国纽约州
[72] 发明人 安德烈·A·沃尔克斯
马塞尔·A·F·普伊恩
[56] 参考文献
WO0050489A1 2000.8.31
US6228973B1 2001.5.8
审查员 李开杨

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用于制备聚碳酸酯的方法

[57] 摘要

在碱性催化剂存在下通过二羟基化合物和碳酸二芳基酯化合物的熔融缩聚来制备聚碳酸酯的方法被记载。将支化猝灭剂化合物加入到由熔融缩聚反应所生成的中间体聚碳酸酯中，此猝灭剂化合物的加入量为可抑制或防止在随后的后缩聚处理过程中支化物生成的有效量。将支化猝灭剂化合物加入到熔融缩聚反应的产物中，生产含减少支化物、高可塑性和冲击强度的成品聚碳酸酯。

1. 用于生产含减少支化物的聚碳酸酯的方法，所述方法包括：
在反应釜中于碱性催化剂存在下，使芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯进行熔融缩聚来生产中间体聚碳酸酯；
在后缩聚前将支化猝灭剂化合物加入到中间体聚碳酸酯中；并
通过在反应釜中加热和/或减压，将中间体聚碳酸酯的分子量增至目标分子量来制备成品聚碳酸酯，其中加入到中间体聚碳酸酯中的支化猝灭剂化合物量可有效地减少在加热和/或减压过程中所生成的支化物量，同时使得目标分子量被获得。
2. 根据权利要求1的方法，其中加入到中间体聚碳酸酯中的支化猝灭剂化合物量可有效地使在加热和/或减压过程中所生成的支化物量减少至少 50 %。
3. 根据权利要求1的方法，其中芳族二羟基化合物包括双酚 A 并且，其中碳酸二芳基酯包括碳酸二苯酯。
4. 根据权利要求1的方法，其中支化猝灭剂化合物包括酸酯化合物。
5. 根据权利要求4的方法，其中酸酯化合物包括甲苯磺酸烷基酯化合物。
6. 根据权利要求5的方法，其中甲苯磺酸烷基酯化合物是甲苯磺酸正丁酯。
7. 根据权利要求6的方法，其中将 0.5 当量的甲苯磺酸正丁酯化合物加入到中间体聚碳酸酯中，使在成品聚碳酸酯中生成的支化物量减少至少 50 %。
8. 根据权利要求1的方法，其中支化猝灭剂化合物选自甲苯磺酸苄基酯、苯甲酸酐、原乙酸三乙酯、甲苯磺酸和 N-(2-羟乙基)哌嗪-N'-3-丙磺酸。
9. 根据权利要求1的方法，其中支化猝灭剂化合物包括酸生成化合物。
10. 根据权利要求1的方法，其中在反应釜中加热和/或减压过程中，聚碳酸酯的分子量增加至少 50 %。
11. 根据权利要求1的方法，其中在反应釜中加热和/或减压过程中，聚碳酸酯的分子量增加至少 100 %。

用于制备聚碳酸酯的方法

发明背景

本发明内容涉及用于制备聚碳酸酯的生产方法，并且更具体的说，涉及在催化剂存在下通过二羟基化合物和碳酸二芳基酯的催化熔融缩聚来制备聚碳酸酯的生产方法。

芳族聚碳酸酯被用于多种用途，由于其具有极好的机械和物理性能，其中包括耐冲击性和耐热性、强度和透明度。已知有三种用于芳族聚碳酸酯工业生产的常用方法，其在图1中被图解。如图1A中所示的传统的界面方法及如图1B中所示的光气基础的熔融工艺是由光气与一氧化碳的反应出发的。第三个常用的方法，如图1C中所示的“无光气”熔融方法，其被开发用于在工艺流程中排除了高毒性光气的使用。在这些常用的方法中，优选所示的“无光气”熔融工艺，因为其与界面工艺相比制备聚碳酸酯更便宜而且可以避免高毒性光气的使用。第三个方法通常在本领域称作为熔融缩聚方法或酯交换方法。

图1B和1C所示的两种类型的熔融工艺均利用碳酸二芳基酯如碳酸二苯酯(DPC)作为中间体，按照如图2所示的一般反应图解，将其在碱性催化剂如氢氧化钠存在下，与二羟酚如双酚A(BPA)聚合形成聚碳酸酯。此聚碳酸酯可以被挤出或被另外加工，并且可与添加剂如染料和紫外稳定剂相结合。典型地，在初期反应后，将含由此获得聚碳酸酯的反应釜加热和/或减压，以便在成品聚碳酸酯中增加聚碳酸酯的分子量，并获得希望的特性。一旦获得了目标特性后，将加热和/或减压中止。

然而在许多情况下，用于酯交换反应的碱性催化剂会引起交联部分的形成而导致在加热和/或减压过程中支化聚碳酸酯结构的生成。支化物的生成会有害地影响成品聚碳酸酯的机械和物理性质。因而，希望抑制由碱性催化剂所引起的交联部分的形成，来最小化或防止成品聚碳酸酯中的支化物的形成。

发明概述

用于生产含减少支化物的聚碳酸酯的方法，所述方法包括在反应釜中于碱性催化剂存在下，使芳族二羟基化合物和碳酸二芳基酯进行熔融缩聚来生产中间体聚碳酸酯。然后在后缩聚前将支化猝灭剂化合物加入到中间体聚碳酸酯中。然后可通过在反应釜中加热和/或减压，将聚碳酸酯的分子量增至得到目标分子量，其中加入到聚碳酸酯中的支化猝灭剂化合物量可有效地减少在加热和/或减压过程中所生成的支化物量。

这些和其它的特征可结合附图从详细的描述中很好地被理解。

附图概述

目前引用附图作图解但并不限于此：

图 1 图解三个用于聚碳酸酯生产的现有技术方法。

图 2 图解制备聚碳酸酯的方法。

发明详述

在碱性催化剂存在下通过二羟基化合物和碳酸二芳基酯的熔融缩聚作用来制备聚碳酸酯的方法被记载。将支化猝灭剂化合物加入到由熔融缩聚反应所生成的中间体聚碳酸酯中，此猝灭剂化合物的加入量为可抑制或防止在随后的后缩聚处理过程支化物生成的有效量。将支化猝灭剂化合物加入到熔融缩聚反应的产物（即中间体聚碳酸酯）中，生产含减少支化物的成品聚碳酸酯，因此缓解了现有技术中所指出的问题。此合成得到的聚碳酸酯表现出高可塑性和冲击强度。

在本领域中，例如由美国专利 Nos. 5,717,057, 5,606,007 和 5,319,066 中可知通过熔融缩聚反应来制备聚碳酸酯组合物，其被引入作为参考。

如文中所使用的术语“聚碳酸酯”、“聚碳酸酯组合物”和“含芳族碳酸酯链结构单元的组合物”包括具有式(I)结构单元的组合物：

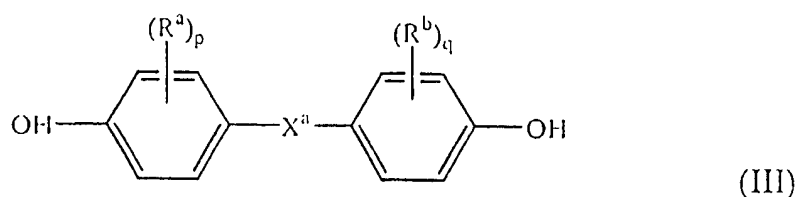


其中 R¹ 基团总数中的至少约 60% 为芳族有机基，并且其余的为脂肪族、脂环族或芳族基。R¹ 优选为芳族有机基并且，更优选为式(II)基：

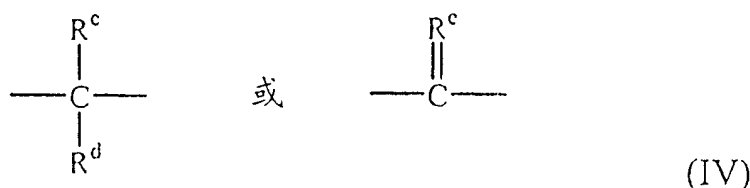


其中每个 A^1 和 A^2 为单环二价芳基, 并且 Y^1 为含 0、1 和 2 个原子的桥连基, 其将 A^1 和 A^2 分开。在一个可仿效的实施方案中, 一个原子将 A^1 和 A^2 分开。作为解释非限制性的此类型基的实例为 -O- 、 -S- 、 -S(O)- 、 $\text{-S(O}_2\text{)-}$ 、 -C(O)- 、亚甲基、环己基-亚甲基、2-[2,2,1]-二环亚庚基、亚乙基、异亚丙基、亚新戊基、亚环己基、亚环十五烷基、亚环十二烷基、亚金刚烷基等。在另一个实施方案中, 0 个原子将 A^1 和 A^2 分开, 一个说明性的实例为联酚(OH- 苯-苯- OH)。桥连基 Y^1 可为烃基或饱和的烃基如亚甲基、亚环己基或异亚丙基。

聚碳酸酯可通过只有一个原子分开 A^1 和 A^2 的二羟基化合物的反应来制备。如上文中所使用的术语“二羟基化合物”包括例如, 具有下文通式(III)的双酚化合物:



其中 R^a 和 R^b 每个独立地代表氢、卤原子或单价烃基; p 和 q 每个独立地为 0-4 的整数; 并且 X^a 代表式(IV)基团中的一个:



其中 R^c 和 R^d 每个独立地代表氢原子或单价直链或环状烃基, 并且 R^c 为二价烃基。

一些作为解释非限制性的合适二羟基化合物的实例包括二羟酚和二羟基取代的芳族烃, 如美国专利 No. 4, 217, 438 中以名称或式(通用的或特定的)所公开的那些化合物。由式(III)所代表的双酚化合物类型的具体实例不完全的列举包括下列: 1,1-双(4-羟苯基)甲烷; 1,1-双(4-羟苯基)乙烷; 2,2-双(4-羟

苯基)丙烷(下文中“双酚 A”或“BPA”); 2,2-双(4-羟苯基)丁烷; 2,2-双(4-羟苯基)辛烷; 1,1-双(4-羟苯基)丙烷; 1,1-双(4-羟苯基)正丁烷; 双(4-羟苯基)苯基甲烷; 2,2-双(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷; 1,1-双(4-羟基叔丁基苯基)丙烷; 双(羟芳基)链烷烃如 2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷; 1,1-双(4-羟苯基)环戊烷; 4,4'-双酚和双(羟芳基)环烷烃如 1,1-双(4-羟苯基)环己烷等以及至少含一个前述双酚化合物的混合物。

也可使用由两个或更多不同二羟酚的聚合或二羟酚与乙二醇或者与羟基-或酸封端聚酯或者与二元酸或者与羟基酸或者与脂肪族二酸的共聚物所生成的聚碳酸酯, 结果希望使用碳酸酯共聚物而不是均聚物。通常, 有用的脂肪族二酸具有约 2-40 个碳。

尽管优选的碳酸二芳基酯使用的脂肪族二酸为十二烷二酸。但多芳基化合物和聚酯-碳酸酯树脂或它们的共混物也可被使用。

优选的聚碳酸酯是基于双酚 A, 其中每个 A^1 和 A^2 为对亚苯基, 并且 Y^1 为异亚丙基。聚碳酸酯的重均分子量优选为约 5,000-100,000 原子质量单位, 更优选约 10,000-65,000 原子质量单位, 并且最优选约 15,000-35,000 原子质量单位。在本发明的方法中为碳酸二苯酯, 其它的碳酸二芳基酯可被用于制造特种聚碳酸酯。由例如美国专利 Nos. 5,210,268, 5,834,615 和 5,713,453 中可知用于合成碳酸二芳基酯的不同方法, 其被引入作为参考。

聚碳酸酯组合物也可包括不同的添加剂, 所述添加剂通常被混入到此类型的树脂组合物中。此添加剂为, 例如, 填料或增强剂; 热稳定剂; 抗氧化剂; 光稳定剂; 增塑剂; 抗静电剂; 脱模剂; 附加树脂; 发泡剂等, 及其至少含一个前述添加剂的混合物。

熔融缩聚反应通常在连续的反应釜中发生。首先将碳酸二芳基酯和二羟醇在反应釜容器中混合。向此反应釜容器中加入催化剂形成中间体聚碳酸酯。用于本发明方法中来形成中间体组合物的催化剂为碱性催化剂, 如碱金属或碱土金属化合物或含氮的碱性化合物, 其可有效地催化通过碳酸二芳基酯和二羟酚的熔融缩聚来生产聚碳酸酯。可以使用对此目的有益的任何已知的碱性催化剂。

因为此反应为平衡反应, 不断地将副产物苯酚从反应釜中除去以确保得到成品聚碳酸酯需要的或目标的分子量。例如, 在组分的最初混合后, 即中间体聚碳酸酯, 的分子量可为约 5,000-8,000 道尔顿。在除去副产物苯酚后,

聚碳酸酯的分子量可根据反应条件增至 15,000-18,000。为了有效地从容器中除去副产物苯酚，后缩聚反应优选在高于约 260℃ 的温度下发生。温度更优选为约 270℃-310℃。反应压力优选降至低于约 106.66Pa(0.8torr)的压力。更优选将反应釜加压至约 26.66-79.99Pa(0.2-0.6torr)的压力。在一个实施方案中，当最终聚碳酸酯达到技术要求时，加入猝灭剂组合物以便完全中和或钝化碱性催化剂，并且然后将混合物通过挤出机或经另外处理。在另一个实施方案中，在后缩聚之前将猝灭化合物加入。即在加热和/或减压获得具有目标分子量的产品聚碳酸酯之前。

有利地，已发现在聚碳酸酯的后缩聚过程前或中，将支化猝灭剂化合物加入到中间体聚碳酸酯中可最小化或防止支化物的形成，不会有害地影响聚合反应，如目标分子量。此成品聚碳酸酯优选包含少于 600ppm 的支化物，少于 75ppm 的更优选。

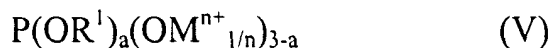
有利地，在反应系列的最后可将用于猝灭即钝化或中和碱性催化剂的猝灭剂化合物用作有效的支化猝灭剂化合物，其可有效地最小化或防止在成品聚碳酸酯中支化物种的形成。通常支化猝灭剂化合物优选包括可有效钝化或中和碱性催化剂的酸酯或酸化合物。对猝灭剂的结构没有特殊的限制。用于本发明中的猝灭剂可以为 Lewis 酸化合物、Bronsted 酸化合物或强酸酯，只要其能中和用于熔融缩聚反应的碱性催化剂化合物。

合适的 Bronsted 酸化合物的实例包括磷酸、亚磷酸、次磷酸、焦磷酸、聚磷酸、硼酸、氢氯酸、氢溴酸、硫酸、亚硫酸、己二酸、壬二酸、正十二烷酸、L-抗坏血酸、天冬氨酸、苯甲酸、苯甲酸酐、蚁酸、乙酸、柠檬酸、谷氨酸、水杨酸(salicylic acid)、烟酸(nicotinic acid)、富马酸、马来酸、草酸、苯亚磺酸、甲苯亚磺酸、和磺酸如苯磺酸、对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、萘磺酸(naphthalene naphthalene sulfonic acid)、磺化聚苯乙烯和丙烯酸甲酯-磺化苯乙烯共聚物。

合适的强酸酯的实例包括如磺酸二甲酯、原乙酸三乙酯、磺酸二乙酯、对甲苯磺酸甲基、乙基、丁基、辛基或苯基酯和苯磺酸甲基、乙基、丁基、辛基或苯基酯化合物。

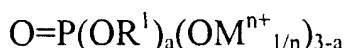
其它合适的酯交换猝灭剂包括一、二和三氢亚磷酸酯和其金属盐；一、二和三氢磷酸酯和其金属盐；一和二氢胂酸酯和其金属盐；焦磷酸酯和其金属盐；含至少一个前述猝灭剂的混合物等。

一、二和三氢亚磷酸酯和其金属盐具有式(V):



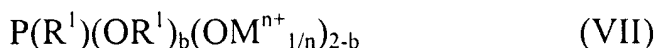
其中每个 R^I 独立地为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 芳基或 C_1 - C_{18} 烷基芳基；每个 M 独立地为氢或选自周期表族 IA、IIA、IB 或 IIB 的金属原子； a 为 0-2；并且 n 为 1 或 2。此类优选的化合物包括亚磷酸， H_3PO_3 。

一、二和三氢磷酸酯和其金属盐具有式(VI):



其中 R^I 、 M 、 a 和 n 如上的亚磷酸酯所定义。此类优选的化合物包括其中 $a=0$ 并且 M 为选自周期表族 IB 或 IIB 的金属原子那些化合物。更优选的化合物为磷酸一锌(MZP; $ZnHPO_4$)。

一和二氢磷酸酯和其金属盐具有式(VII):



其中 R^I 、 M 和 n 如上定义，并且 $b=0$ 或 1。

焦磷酸酯和其金属盐具有式(VIII):



其中 M 如上的亚磷酸酯所定义， x 为 1-12， y 为 1-12， q 为 2-10 并且 z 为 1-5，条件是 $xz+y$ 之和等于 $q+2$ 。 M 优选为族 IA 或 IIA 金属。此类优选的化合物包括 $Na_3HP_2O_7$ ； $K_2H_2P_2O_7$ ； $KNaH_2P_2O_7$ 和 $Na_2H_2P_2O_7$ 。多元酸焦磷酸酯的粒子尺寸应为小于 75 微米，优选小于 50 微米并且最优选小于 20 微米。

这些和其它猝灭剂，包括猝灭剂混合物，例如在美国专利 Wooten 等人的 Nos.4,401,804, Jaquiss 等人的 4,532,290 和 Gallucci 的 5,354,791, Sakashita 等人的 5,606,007, Crosby 等人的 5,608,027 和 Hamilton 的 5,922,816 中被记载。

如上文所提及的，特定猝灭剂使用量的确定可通过制备含有或没有特定支化猝灭剂化合物的组合物，并确定其对分子量、熔体粘度、气体发生或颜色稳定度或共聚物形成的影响来很容易的确定。在一个优选的实施方案中，猝灭剂为甲苯磺酸烷基酯。此猝灭剂更优选为甲苯磺酸正丁酯。

猝灭剂组合物中的猝灭剂量可在相当大的范围内变化，因为此载体可用作稀释剂来促使将少量的猝灭剂均匀加入到熔融缩聚反应的产物中。含较高浓度猝灭剂的猝灭剂组合物可以较少量的被使用，然而含较低猝灭剂浓度的

猝灭剂组合物应较大量的被使用以便达到相同的猝灭剂最终浓度。通常，支化猝灭剂组合物中的猝灭剂浓度按体积计为约 0.1-10%，优选约 1%。

已经发现用于降低残余催化剂浓度的支化猝灭剂化合物的量是由所使用的具体猝灭剂来决定的。加到聚碳酸酯中的支化猝灭剂化合物的量优选为可防止在反应容器中加热和/或减压过程中支化化合物数量增加的有效量。而且，在成品聚碳酸酯中的催化剂活性可通过使用猝灭剂化合物来抑制，该猝灭剂化合物是在反应容器中加热和/或减压后加入的，此抑制导致了改进的工艺和滞留稳定性。

实施例

在此实施例中，将碳酸二苯酯和双酚 A 与氢氧化钠催化剂聚合，得到具有分子量 5,000-8,000 道尔顿的中间体聚碳酸酯。在此反应中所用的催化剂量为 1×10^{-6} mole/mole 双酚 A，并且为了确定支化猝灭剂的加入量将其定为 1 当量。除了文中所指出的，然后将聚碳酸酯在小型反应釜中于 300℃ 进一步处理。将反应釜中的压力逐步降至 1 毫巴，并在 30 分钟后得到具有分子量 15,000-18,000 道尔顿的成品聚碳酸酯。用作为加入到熔融聚碳酸酯中的支化猝灭剂化合物当量数（基于催化剂浓度）的函数来监控支化物的相对改变。此结果如表 I 所示。

表 I

项目	支化猝灭剂	每摩尔催化剂的当量数	%猝灭效率
1*	没有猝灭剂加入的成品聚碳酸酯	---	0
2	没有猝灭剂加入的半成品聚碳酸酯	---	100
3	对甲苯磺酸丁酯	0.5	51
4	对甲苯磺酸丁酯	1.0	94
5	苯甲酸酐	10.0	58
6	苯甲酸酐	100.0	88
7	苯甲酸	10.0	65
8	原乙酸三乙酯	10.0	58
9	甲苯磺酸	0.5	67

10	EPPS	3.0	76
----	------	-----	----

*对照物

对照项目，即项目 1 和 2，不含支化猝灭剂。项目 1 为成品聚碳酸酯而项目 2 为半成品聚碳酸酯。如上文所讨论的，在后缩聚之后可观察到最大量的支化物。因为没有支化猝灭剂化合物的成品聚碳酸酯含有最大量的支化物，将其猝灭效果定为 0%。相反地，项目 2 的半成品聚碳酸酯含有最少量的支化物，因为并不将其暴露于后缩聚过程中的苛刻处理条件下。将项目 2 的%猝灭效率定为 100%。项目 3-10 表明对于不同支化猝灭剂化合物，及其在聚碳酸酯的后缩聚前加入的当量数下的相对效率。通过加入所指出的支化猝灭剂可以明显地抑制聚合和交联物(支化物)形成。然而，应当指出尽管加入 1 当量的甲苯磺酸正丁酯导致了 94%的猝灭效率，但没有获得 15,000-18,000 的目标分子量。在所有的其它项目中，获得了目标分子量。猝灭效率和聚合活性间的细微平衡是必须的。加入太多的猝灭化合物会导致聚合活性的降低。

尽管已经对优选的实施方案进行了说明和描述，但可对其进行不同的修饰和替换，不会脱离本发明的本质和范围。因此，应当理解本发明只是以解释说明的方式被描述，并且在文中所公开的这些图表和实施方案不能解释为对权利要求的限制。

