

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480036316.0

[51] Int. Cl.

C08G 64/00 (2006.01)

C08G 64/20 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

C08G 64/40 (2006.01)

C08G 64/04 (2006.01)

C08G 64/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年6月17日

[11] 授权公告号 CN 100500732C

[51] Int. Cl. (续)

C08G 64/14 (2006.01)

[22] 申请日 2004.11.24

[21] 申请号 200480036316.0

[30] 优先权

[32] 2003.12.6 [33] DE [31] 10357161.2

[86] 国际申请 PCT/EP2004/013321 2004.11.24

[87] 国际公布 WO2005/054335 德 2005.6.16

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.6

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 U·哈克斯 M·莫特拉特

H·-W·霍伊尔 T·克尼希

L·西蒙 M·布茨

J·范登埃恩德

[56] 参考文献

US6271290 B1 2001.8.7

US5821322 A 1998.10.13

WO02077067 A1 2002.10.3

WO0160889 A1 2001.8.23

EP1253163 A1 2002.10.30

审查员 冯刚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周铁林 森

权利要求书1页 说明书22页

[54] 发明名称

由酯交换法制备具有低含量挥发性化合物的聚碳酸酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及按酯交换法生产低单体含量的聚碳酸酯的方法。该方法的特征在于,可通过在反应混合物进入到最终反应器之前抑制反应,在利用缩聚反应器的生产装置中生产出具有低挥发性化合物含量的聚碳酸酯。

1、制备具有低单体含量的聚碳酸酯的方法，该聚碳酸酯是通过纯磷催化按熔融酯交换法由二羟芳基化合物和碳酸二芳基酯获得的，该方法的特征在于：在现有的多阶段生产线中，在进入最后的反应阶段之前确定目标分子量，通过加入相对于所用催化剂量计低于化学计量的抑制剂来终止缩聚反应，和在最后的反应阶段中减少单体，其中所述抑制剂为 $pK_a < 5$ 的酸性物质。

2、根据权利要求1的方法，其特征不在于，最大分子量 M_w 30000作为终值获得。

3、根据权利要求1或2的方法，其特征不在于，羟端基含量在最后一个反应器之前被调节到70 - 500 ppm。

4、根据权利要求1或2的方法，其特征不在于，所述酸性物质选自正磷酸及其酯。

5、根据权利要求1或2的方法，其特征不在于，酸性物质的量 < 8 ppm。

6、根据权利要求1或2的方法，其特征不在于，单体从缩聚物中除去的工艺步骤的温度不超过 310°C 。

7、根据权利要求1或2的方法，其特征不在于，在终反应器中的停留时间为15 - 150分钟。

由酯交换法制备具有低含量挥发性化合物的聚碳酸酯的方法

本发明涉及一种由酯交换法制备具有低单体含量的聚碳酸酯的方法。该方法的特征在于，通过在反应混合物进入生产装置的最终反应器之前抑制反应的发生，使用最终反应器使残余单体含量降低，在该最终反应器中缩聚反应按常规方式进行，从而获得具有低含量挥发性化合物的聚碳酸酯。

在本发明的意义内，残余单体被理解是真正的单体，即二羟基芳基化合物和碳酸二芳基酯，以及各种类型的挥发性组分，例如低分子量反应产物，单羟基芳基化合物，以及在酯交换法中形成的分解和分裂产物，以及由上述原材料引入的所有次要化合物。与残余单体有关的低分子量反应产物应该被理解为其缩聚度高达3。如果在这些分子上的端基被考虑并加在一起，那么结果在形式上是单羟基芳基化合物或二羟基芳基化合物或碳酸二芳基酯。

聚碳酸酯的制备方法可从文献中获知并记载在许多申请中：

聚碳酸酯由熔融酯交换法制备。由熔融酯交换法制备芳族低聚碳酸酯或聚碳酸酯可从文献中获知并记载在例如 *Encyclopedia of Polymer Science, Vol.10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol.9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)*, 和 DE-C 1031512, US-B 3 022272, US-B 5340905 和 US-B 5399659。

由界面缩聚法制备的聚碳酸酯通常具有低含量的残余单体。

相反，酯交换法总是导致获得具有单羟基芳基化合物、二羟基芳基化合物和碳酸二芳基酯的残余单体含量的产物。

这些残余单体含量在特定应用中是令人讨厌的和不希望有的，例如在食品或药物领域中，和在光学数据载体的生产中。

因此，在按酯交换法进行制备时，一旦获得所需分子量就必须采取适当的措施，以便降低残余单体的含量。

具有碱性效果的催化剂一般用于由酯交换法生产聚碳酸酯的方法中。生产装置的设计使得各种催化剂或不同催化剂按变化量的结合是必要的。文献 (DE4312390A1, EP719816B1, US6228973B1) 在此作为例子

被引证)中主要描述了镧类化合物(该镧类化合物在下面被理解为指铈和镧化合物的组中的成员)与具有碱性效果的碱金属化合物或碱土金属化合物的结合物。虽然许多具有催化作用的镧类化合物在反应期间或多或少遭到破坏,但是具有碱性效果的碱金属化合物或碱土金属化合物甚至在反应完成后仍保留它们的活性形式。为了获得具有低残留单体含量的聚碳酸酯,必要的是在反应之后和在残余单体的后续分离之前停止反应或中和催化剂,尤其是碱金属化合物或碱土金属化合物。一般是利用相对于所用催化剂,尤其是相对于碱催化剂或碱土催化剂明显过当量的抑制剂来获得这一结果。

因此WO-A 00/77078描述了用镧催化剂与碱金属化合物或碱土金属化合物的组合制备聚碳酸酯的熔融酯交换反应。为获得具有低残留单体含量的聚碳酸酯,聚合物必须在反应后用相对于所用碱催化剂或碱土催化剂当量明显过量(如6当量)的酸性化合物如磺酸酯来淬灭,以便之后在挤出机或反应器的附加工艺步骤中将其脱除残余单体。同时,过渡金属清除剂如正磷酸以少量加入。

EP-A 1275677描述了聚碳酸酯的碱催化熔融酯交换方法,其中,反应后,用2当量(相对于碱催化剂当量)的磺酸酯淬灭碱催化剂,然后在附加工艺步骤中,在挤出机中除去残余单体。

然而,对于在电子领域和存储介质中的现代应用而言,目标是除使用具有低残留单体含量的聚碳酸酯之外,还使用基本上不含电解质或至少具有低电解质含量,即基本上不含离子或至少具有低离子含量的聚碳酸酯。在本发明的意义内,具有低电解质含量的聚碳酸酯是碱和碱土金属含量<60ppb,优选<40ppb和尤其优选<20ppb的那些聚碳酸酯。

然而,如上所述,碱或碱土催化剂仍然留在聚碳酸酯中,并作为杂质对聚合物性能具有负面影响。聚碳酸酯不适于某些产品的生产。此外,这些聚碳酸酯通常必须用合适的添加剂使其变稳定,从而引入了其它离子。

因此,不附加使用具有碱性效果的碱金属化合物或碱土金属化合物而使用某些纯镧催化剂对于生产具有低电解质含量的聚碳酸酯是尤其有利的。相反,使用具有碱性效果的碱金属化合物或碱土金属化合物,即使未与镧催化剂结合使用,也不适于获得具有低电解质含量的

聚碳酸酯。

所选择的辅催化剂的特殊优点在于，由于其热不稳定性，在生产过程结束时它们在反应混合物中的浓度显著降低。在所选择的反应器中使用最高纯度的原料使得低聚碳酸酯发生缩合，例如在WO-A 02/077067, EP A1253163, JP2003155338, US6329495, WO A 9928370, WO02044244和KR0104915中所记载的那样。然而，如同其它方法一样，以这种方法制备的聚碳酸酯含有与聚合物相平衡的残余单体。

因此，从现有技术出发，本发明的目的是找到一种经济的方法，该方法能以尽可能低的技术复杂性提供具有低残留单体含量，同时不含电解质或至少具有低电解质含量的聚碳酸酯。

令人吃惊地发现，具有低残留单体含量，同时不含电解质或至少具有低电解质含量的聚碳酸酯可以由酯交换法在现有的多阶段生产线中以优异的质量制备，但没有附加的技术上的复杂性，在没有碱或碱土催化的情况下所进行的多阶段方法中，最终分子量较早地即在倒数第二个反应器中就已达到，并且在用极少量的酸性化合物停止或抑制反应之后，存在于该方法的最终阶段中，即在所谓的终反应器的最终反应器中的残余单体可以通过蒸发除去。抑制剂的所需量相对于最初使用的催化剂的量是低于化学计量的，而且相对于检测到的磷的剩余量也是低于化学计量的。

获得的高产品质量是更加令人惊讶的，因为在最终反应器或终反应器中的停留时间可以是从15分钟到几个小时，而在用于除去残余单体或挥发性杂质的常用装置，如挤出机，挤出蒸发器，薄膜蒸发器（filmtruder）等中，停留时间是在仅仅几分钟的范围。所属领域的技术人员会预期到，由于长的停留时间和高温，化学平衡不断再调整且分子量提高。

不希望的次要化合物的质量，变色和含量也已经预期明显变差。不希望有的次要化合物是例如支化剂，和酯交换法的分解和分裂产物，它们可以导致质量降低。

然而，由于工艺的原因，根据现有技术所需的短停留时间不能在用于缩聚反应的最终反应器中设定。因此，具有低单体含量的聚碳酸酯可以从没有用于清除残余单体或挥发性杂质的特殊设备的生产线以突出的质量获得决不是显而易见的。

描述在WO-A 02/077067, EP A1253163, JP2003155338, US6329495, WO A 99/28370, WO02044244和KR0104915中的反应器优选用作最终反应器。尤其优选使用描述在WO-A 02/077067, EP A1253163, JP2003155338, US6329495, WO A99/28370和WO02044244中的反应器, 最优选描述在WO-A 02/077067和EP A1253163中的反应器, 它们也被描述为篮式反应器。

在仅仅使用钨催化的方法中, 所用抑制剂的量令人吃惊地特别低。这对于产品质量特别有利, 因为来自催化和抑制的令人讨厌的化合物的残留物被降至最低。仅仅极其少量的抑制剂就足以淬灭反应这一事实不是显而易见的, 也不能由现有技术预测。

正如现有技术中提到的, 为了可靠地减活所有的催化活性物质, 对于碱或碱土催化剂必须使用至少化学计量的淬灭剂。令人吃惊的是, 另一方面, 在根据本发明的方法中, 相对于最初使用的催化剂的量低于化学计量和相对于被认为是催化剂的检测到的磷的剩余量也低于化学计量的淬灭剂的量即已是足够的。

简而言之, 如这里所描述的结果决不是显而易见的, 相反是非常惊人的。

在连续熔融酯交换反应中, 生产线的产量尤其依赖于贯穿全部生产阶段的温度和停留时间的分布。不使用附加设备降低残余单体含量对产量具有有害影响, 因为最终使反应器的生产能力丧失。这在一定程度上可以通过改变工艺过程中的温度和压力分布来得到补偿, 但是过度的改变容易导致质量损失。然而, 产量损失的幅度使得聚碳酸酯的经济生产仍然是可能的。

另一个可能性是用增加量的催化剂进行操作, 这将导致改进的产量, 但是也将导致具有提高的电解质含量即差的性能的产物。

用于混入添加剂(如挤出机或静态混合器)和通常紧接着在最终反应器之后设置的同样的装置可用于所生产聚碳酸酯的最终配制(混入添加剂), 不需要配置附加工艺步骤(在此情况下为单体减少步骤)。

另一个优点是具有不同要求的各种聚碳酸酯品质可以在不需要改变设备的装置中生产。

例如在WO02/077067中描述的生产线设计可用于进行所述方法。

用于制备聚碳酸酯的合适的二羟芳基化合物是通式为HO-Z-OH的

那些化合物，其中，Z是具有6-30个C原子的芳基，它可以含有一个或多个芳核，可以是被取代的，并且可以含有脂族或环脂族基团或烷芳基或杂原子作为桥连基。

二羟芳基化合物的例子是：二羟基苯，二羟基联苯，双(羟苯基)链烷烃，双(羟苯基)环烷烃，双(羟苯基)芳烃，双(羟苯基)醚，双(羟苯基)酮，双(羟苯基)硫化物，双(羟苯基)砜，双(羟苯基)亚砜，1,1'-双(羟苯基)二异丙基苯，以及它们的环烷基化和环卤代的化合物。

合适的这些和其它二羟芳基化合物例如已描述在US专利说明书2970131, 2991273, 2999835, 2999846, 3028365, 3062781, 3148172, 3271367, 3275601, 4982014, 德国专利说明书1570703, 2063050, 2036052, 2211956, 3832396, 法国专利说明书1561518和专题论文“H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964”第28页以下和第102页以下, 和“D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000”第72页以下中。

优选的二羟芳基化合物是例如：间苯二酚，4,4'-二羟基联苯，双-(4-羟苯基)甲烷，双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)甲烷，双-(4-羟苯基)二苯基甲烷，1,1-双-(4-羟苯基)-1-苯基乙烷，1,1-双-(4-羟苯基)-1-(1-萘基)乙烷，1,1-双-(4-羟苯基)-1-(2-萘基)乙烷，2,2-双-(4-羟苯基)丙烷，2,2-双-(3-甲基-4-羟苯基)丙烷，2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷，2,2-双-(4-羟苯基)-1-苯基丙烷，2,2-双-(4-羟苯基)六氟丙烷，2,4-双-(4-羟苯基)-2-甲基丁烷，2,4-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷，1,1-双-(4-羟苯基)环己烷，1,1-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)环己烷，1,1-双-(4-羟苯基)-4-甲基环己烷，1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷，1,3-双-[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯，1,1'-双-(4-羟苯基)-3-二异丙基苯，1,1'-双-(4-羟苯基)-4-二异丙基苯，1,3-双-[2-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-丙基]苯，双-(4-羟苯基)醚，双-(4-羟苯基)硫化物，双-(4-羟苯基)砜，双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)砜和2,2',3,3'-四氢-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双-[1H-茚]-5,5'-二醇。

尤其优选的二羟芳基化合物是：间苯二酚，4,4'-二羟基联苯，双-(4-羟苯基)二苯甲烷，1,1-双-(4-羟苯基)-1-苯基乙烷，双-(4-羟苯基)-1-(1-萘基)乙烷，双-(4-羟苯基)-1-(2-萘基)乙烷，2,2-双-(4-羟苯基)

丙烷, 2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷, 1,1-双-(4-羟苯基)环己烷, 1,1-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)环己烷, 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷, 1,1'-双-(4-羟苯基)-3-二异丙基苯和1,1'-双-(4-羟苯基)-4-二异丙基苯。

最优选的是: 4,4'-二羟基联苯, 2,2-双-(4-羟苯基)丙烷和双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

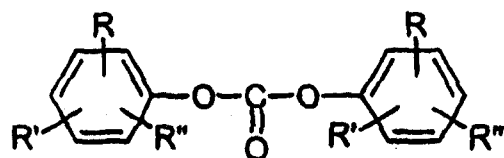
不仅可使用一种二羟芳基化合物制备均聚碳酸酯, 而且可使用多种二羟芳基化合物制备共聚碳酸酯。

代替单体二羟芳基化合物, 低分子量、主要是OH端基终止的低聚碳酸酯可用作起始化合物。

也能够使用二羟芳基化合物, 其含有残留含量的用于制备它们的单羟芳基化合物, 或者也能够使用低分子量低聚碳酸酯, 其含有残留含量的在低聚物制备过程中被除去的单羟芳基化合物。其含量可以高达20%, 优选10%, 尤其优选高达5%和最优选高达2%(例如, 参见EP-A 1240232)。

像被添加到合成中的所有其它原料、化学药品和助剂一样, 使用的二羟芳基化合物可以被来源于它们自身合成、处置和储存中的杂质所污染, 虽然所希望的是并且目的在于, 用尽可能纯净的原料、化学药品和助剂来进行操作。

适于与二羟芳基化合物反应的碳酸二芳基酯是具有以下通式的那些化合物:



其中, R、R'和R''相互独立地表示H, 视需要被支化的C₁-C₃₄烷基/环烷基, C₇-C₃₄烷芳基或C₆-C₃₄芳基且两各侧可以是不同的, R也可以表示-COO-R''', 其中, R'''可以是H, 视需要被支化的C₁-C₃₄烷基/环烷基, C₇-C₃₄烷芳基或C₆-C₃₄芳基。

此类碳酸二芳基酯是例如: 碳酸二苯酯, 碳酸甲基苯·苯酯和碳酸二(甲基苯)酯(也可以作为混合物, 其中, 甲基可以任意位于苯基环

上), 以及碳酸二甲基苯·苯酯和碳酸二(二甲基苯)酯(也可作为混合物, 其中, 甲基可以任意位于苯基环上, 碳酸-4-乙基苯·苯酯, 碳酸二-(4-乙基苯)酯, 碳酸-4-正丙基苯·苯酯, 碳酸二-(4-正丙基苯)酯, 碳酸-4-异丙基苯·苯酯, 碳酸二-(4-异丙基苯)酯, 碳酸-4-正丁基苯·苯酯, 碳酸二-(4-正丁基苯)酯, 碳酸-4-异丁基苯·苯酯, 碳酸二-(4-异丁基苯)酯, 碳酸-4-叔丁基苯·苯酯, 碳酸二-(4-叔丁基苯)酯, 碳酸-4-正戊基苯·苯酯, 碳酸二-(4-正戊基苯)酯, 碳酸-4-正己基苯·苯酯, 碳酸二-(4-正己基苯)酯, 碳酸-4-异辛基苯·苯酯, 碳酸二-(4-异辛基苯)酯, 碳酸-4-正壬基苯·苯酯, 碳酸二-(4-正壬基苯)酯, 碳酸-4-环己基苯·苯酯, 碳酸二-(4-环己基苯)酯, 碳酸-4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯·苯酯, 碳酸二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯]酯, 联苯-4-基苯基碳酸酯, 二(联苯-4-基)碳酸酯, 4-(1-萘基)苯基苯基碳酸酯, 4-(2-萘基)苯基苯基碳酸酯, 二-[4-(1-萘基)苯基]碳酸酯, 二-[4-(2-萘基)苯基]碳酸酯, 碳酸-4-苯氧基苯·苯酯, 碳酸二-(4-苯氧基苯)酯, 碳酸-3-十五烷基苯·苯酯, 碳酸二-(3-十五烷基苯)酯, 碳酸-4-三苯甲基苯·苯酯, 碳酸二-(4-三苯甲基苯)酯, 水杨酸甲酯苯基碳酸酯, 二(水杨酸甲酯)碳酸酯, 水杨酸乙酯苯基碳酸酯, 二(水杨酸乙酯)碳酸酯, 水杨酸正丙基酯苯基碳酸酯, 二(水杨酸正丙酯)碳酸酯, 水杨酸异丙酯苯基碳酸酯, 二(水杨酸异丙酯)碳酸酯, 水杨酸正丁基酯苯基碳酸酯, 二(水杨酸正丁酯)碳酸酯, 水杨酸异丁酯苯基碳酸酯, 二(水杨酸异丁酯)碳酸酯, 水杨酸叔丁酯苯基碳酸酯, 二(水杨酸叔丁酯)碳酸酯, 二(水杨酸苯酯)碳酸酯和二(水杨酸苄酯)碳酸酯。

优选的二芳基化合物是: 碳酸二苯酯, 碳酸-4-叔丁基苯·苯酯, 碳酸二-(4-叔丁基苯)酯, 联苯-4-基苯基碳酸酯, 二(联苯-4-基)碳酸酯, 碳酸-4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯·苯酯和碳酸二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯]酯。

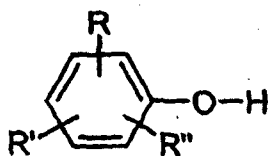
尤其优选的是: 碳酸二苯酯。

也能够使用碳酸二芳基酯, 其含有残留含量的用于制备它们的单羟芳基化合物。其含量可以高达20%, 优选10%, 尤其优选高达5%, 和最优选高达2%。

相对于二羟芳基化合物, 碳酸二芳基酯以1.02 - 1.30 mol, 优选1.04 - 1.25 mol, 尤其优选1.06 - 1.22 mol, 最优选1.06 - 1.20 mol每mol二羟

芳基化合物的量使用。也可使用上述碳酸二芳基酯的混合物。

不用于制备所用的碳酸二芳基酯的单羟芳基化合物可以另外用来影响或改变端基。它们由下列通式表示：



其中，R，R'和R''与对于碳酸二芳基酯的定义相同，不过在这种特殊情况下，R不能为H，但是R'和R''可以为H。

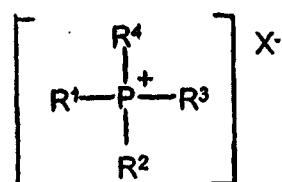
此类单羟芳基化合物是例如：1-、2-或3-甲基苯酚，2,4-二甲基苯酚，4-乙基苯酚，4-正丙基苯酚，4-异丙基苯酚，4-正丁基苯酚，4-异丁基苯酚，4-叔丁基苯酚，4-正戊基苯酚，4-正己基苯酚，4-异辛基苯酚，4-正壬基酚，3-十五烷基苯酚，4-环己基苯酚，4-(1-甲基-1-苯基乙基)酚，4-苯基苯酚，4-苯氧基苯酚，4-(1-萘基)苯酚，4-(2-萘基)苯酚，4-三苯甲基苯酚，水杨酸甲酯，水杨酸乙酯，水杨酸正丙酯，水杨酸异丙酯，水杨酸正丁酯，水杨酸异丁酯，水杨酸叔丁酯，水杨酸苯酯和水杨酸苄酯。

优选4-叔丁基苯酚，4-异辛基苯酚和3-十五烷基苯酚。

应该选择沸点高于用于制备所用碳酸二芳基酯的单羟芳基化合物的那些单羟芳基化合物。(在下文中，用于制备碳酸二芳基酯的单羟芳基化合物被认为是基础单羟芳基化合物)。单羟芳基化合物可以在反应过程的任何时候加入。优选在反应一开始的时候或在该过程的任一点被加入。相对于二羟芳基化合物，游离单羟芳基化合物的比例可以是0.2 - 20 mol%，优选0.4 - 10 mol%。

端基也可以通过引入碳酸二芳基酯进行改变，该碳酸二芳基酯的基础单羟芳基化合物具有比主要使用的碳酸二芳基酯的基础单羟芳基化合物更高的沸点。这里，碳酸二芳基酯也可以在反应过程的任何时候加入。优选在反应一开始的时候或在该过程的任一点被加入。相对于所用碳酸二芳基酯的总量，具有更高沸点基础单羟芳基化合物的碳酸二芳基酯的比例可以是1 - 40 mol%，优选1 - 20 mol%和尤其优选1 - 10 mol%。

从文献中已知的碱性催化剂如碱金属和碱土金属氢氧化物和氧化物以及铵盐或磷盐（以下被作为磷盐），被用作制备聚碳酸酯的熔融酯交换反应中的催化剂。合成时优选使用磷盐，尤其优选磷盐。本发明意义内的磷盐是具有以下通式的那些：



其中， R^{1-4} 可以相同或不同的 $C_1 - C_{10}$ 烷基， $C_6 - C_{14}$ 芳基， $C_7 - C_{15}$ 芳烷基或 $C_5 - C_6$ 环烷基，优选甲基或 $C_6 - C_{14}$ 芳基，尤其优选甲基或苯基， X 可以是阴离子如氢氧根，硫酸根，硫酸氢根，碳酸氢根，碳酸根或卤根（优选氯根），或具有通式 $-OR$ 的烷基化物或芳基化物，其中， R 可以是 $C_6 - C_{14}$ 芳基， $C_7 - C_{15}$ 芳烷基或 $C_5 - C_6$ 环烷基，优选苯基。

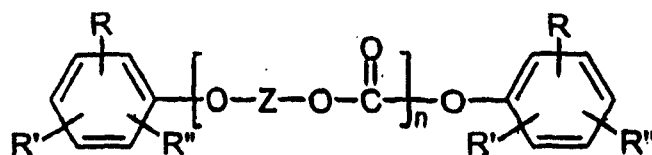
优选的催化剂是氯化四苯基磷，四苯基氢氧化磷和四苯基磷酚盐，特别优选四苯基磷酚盐。

相对于1mol二羟芳基化合物，它们优选以 $10^{-8} - 10^{-3}$ mol，尤其优选 $10^{-7} - 10^{-4}$ mol的量使用。

也可以在缩聚之前加入附加量的属于相同或不同类型的磷催化剂之中的磷催化剂。

催化剂以溶液形式加入，以避免在计量期间有害的过大浓度。溶剂是该体系和该过程固有的化合物，它早已是反应混合物的一部分，和/或在缩聚反应期间形成，如二羟芳基化合物，碳酸二芳基酯或单羟芳基化合物。因为所属领域的技术人员知道，二羟芳基化合物和碳酸二芳基酯甚至在稍微升高温度下，尤其是在催化剂的影响下，也容易发生变化和分解，因此特别优选单羟芳基化合物。这影响聚碳酸酯的质量。在制备聚碳酸酯的工业酯交换方法中，优选的化合物是苯酚。苯酚也是逻辑上的选择，因为当作为混合晶体被制备的时候，优选使用的催化剂四苯基磷磷酚盐用苯酚分离。

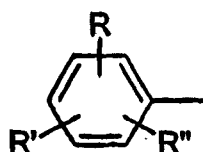
热塑性聚碳酸酯由以下通式描述



并且也可由本发明获得。

方括号表示结构单元重复n次。

Z已在上面对于二羟芳基化合物进行限定。



已在上面对于碳酸二芳基酯中进行限定，并且在这种情况下，作为完整的基团也能够是H并且在各侧上是不同的。

在各种情况下，聚碳酸酯具有低于60 ppb，优选< 40 ppb，尤其优选< 20 ppb（以Na阳离子计）的极低的阳离子和阴离子含量，其中存在碱金属和碱土金属阳离子，其例如作为杂质产生于所用原料和产生于磷盐和铵盐。其它离子如Fe离子，Ni离子，Cr离子，Zn离子，Sn离子，Mo离子，Al离子及其同系物可以包含在原料中或通过侵蚀或腐蚀从所用生产线的材料产生。这些离子的总含量低于2 ppm，优选低于1 ppm，和尤其优选低于0.5 ppm。

作为阴离子，存在无机酸和有机酸的阴离子（例如氯根，硫酸根，碳酸根，磷酸根，亚磷酸根，草酸根，等等），与上述阳离子的量相等。

因此，目的是实现最小的量，其只能通过使用最高纯度的原料实现。这种纯原料只能例如通过提纯工艺如再结晶、蒸馏、洗涤再沉淀等方法获得。

聚碳酸酯可以有目的地支化。合适的支化剂是已知用于聚碳酸酯生产中的具有三个或更多个官能团的化合物，优选具有三个或更多个羟基的那些化合物。

一些能被使用的具有三个或更多个酚羟基的化合物的例子是：间苯三酚，4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-2-庚烯，4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)庚烷，1,3,5-三-(4-羟苯基)苯，1,1,1-三-(4-羟苯基)乙

烷, 三-(4-羟苯基)苯基甲烷, 2,2-双-(4,4-双-(4-羟苯基)环己基)丙烷, 2,4-双-(4-羟苯基异丙基)苯酚和四-(4-羟苯基)甲烷。

一些其它三官能团化合物是: 2,4-二羟基苯甲酸, 苯均三酸, 氰尿酸和3,3-双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡嗪。

优选的支化剂是: 3,3-双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡嗪和1,1,1-三-(4-羟苯基)乙烷。

相对于二羟芳基化合物, 支化剂以0.02-3.6 mol%的量使用。

按酯交换法制备聚碳酸酯的工艺可以连续或间歇进行。二羟芳基化合物和碳酸二芳基酯任选地与其它化合物一起作为熔体形式存在后, 反应就在合适的催化剂的存在下开始发生。转化率或分子量随着在合适的装置和设备中通过引出所消去的单羟芳基化合物而导致的升温而降压而增加, 直到达到想要的最终状态为止。端基的类型和浓度受二羟芳基化合物与碳酸二芳基酯的比率的选择, 碳酸二芳基酯经由蒸气的损失率的选择, 和任选加入的化合物如高沸点单羟芳基化合物的选择的影响, 所述损失率由生产聚碳酸酯的加工模式或装置的选择来确定。

对所述方法的类型和性质, 使用装置和运行模式没有限制。

另外, 对用于在二羟芳基化合物和碳酸二芳基酯和任何其它任选加入的反应物之间进行熔融酯交换反应的温度、压力和所用催化剂没有特殊的限制。任何条件都是可能的, 前提条件是所选择的温度、压力和催化剂允许进行熔融酯交换的同时相应酸快速地除去所消去的单羟烷基化合物。

整个过程的温度为180-330℃, 压力为15 bar (绝对压力) - 0.01 mbar (绝对压力)。

通常选择连续生产工艺模式, 因为它对产品质量有利。

生产聚碳酸酯的连续工艺的特征优选在于: 通过使用催化剂, 在预缩合但未分离所形成的单羟芳基化合物之后, 在几个后续反应-蒸发器阶段中逐步升高的温度和逐步降低的压力条件下, 使一种或多种二羟芳基化合物与碳酸二芳基酯以及任选的其它所添加的反应物进行反应, 直到分子量增至想要的水平为止。

根据该方法的过程, 用于各个反应-蒸发器阶段中的合适的设备、装置和反应器是热交换器, 减压装置, 分离器, 塔器, 蒸发器, 搅拌

容器和反应器或在选定温度和压力下提供必要的停留时间的其它工业设备。所选择的设备必须容许必要的热输入，其构成方式应使它们可以应对连续提高的熔体粘度。

所有的设备通过泵、管道和阀门彼此相连。所有单元间的管道自然地应该尽可能短，管道的曲率保持尽可能低，以免不必要地延长停留时间。必须遵守外部的，即用于化工装置组装的技术上的边界条件和要求。

为了通过一种优选连续生产模式进行该工艺，反应伙伴可一起熔化，或者固态二羟芳基化合物溶于碳酸二芳基酯熔体中，或者固态碳酸二芳基酯溶于二羟芳基化合物熔体中，或者两原料以优选直接来自生产过程的熔体形式进行混合。原料的单独熔体的停留时间，尤其二羟芳基化合物的熔体的停留时间应该尽可能短。相反，由于原料的混合物与单一原料相比具有较低的熔点，因而熔体混合物在相应较低的温度下可以停留较长时间而无质量损失。

在下一步中，引入优选溶于苯酚中的催化剂，并将熔体加热到反应温度。在从2,2-双-(4-羟苯基)丙烷和碳酸二苯酯生产聚碳酸酯的工业方法的开始阶段，该反应温度是180 - 220℃，优选190 - 210℃，最优选190℃。对于15 - 90min，优选30 - 60min的停留时间，反应平衡是在没有除去所形成的羟芳基化合物的情况下建立的。反应可以在大气压力下或由于技术原因在超压下进行。工业生产线的优选压力是2 - 15bar绝对压力。

熔体混合物减压进入压力设定为100 - 400 mbar，优选150 - 300 mbar的第一真空室中，然后立即在合适的设备、相同的压力下被再次加热到入口温度。在降压过程中，形成的羟芳基化合物与仍然存在的单体一起被蒸发。在一个任选带有强制循环的沉降槽内，在相同的压力和相同的温度下经过5 - 30min的停留时间之后，反应混合物减压进入压力为50 - 200 mbar，优选80 - 150 mbar的第二真空室中，然后在合适的设备中在相同压力下立即被加热到190 - 250℃，优选210 - 240℃，尤其优选210 - 230℃的温度。这里，所形成的羟芳基化合物也与仍然存在的单体一起被蒸发。在一个任选带有强制循环的沉降槽内，在相同的压力和相同的温度下经过5 - 30min的停留时间之后，反应混合物减压进入压力为30 - 150 mbar，优选50 - 120 mbar的第三真空室

中，然后在合适的设备中在相同压力下立即被加热到220 - 280℃，优选240 - 270℃，尤其优选240 - 260℃的温度。这里，所形成的羟芳基化合物也与仍然存在的单体一起被蒸发。在一个任选带有强制循环的沉降槽内，在相同的压力和相同的温度下经过5 - 20min的停留时间之后，反应混合物减压进入压力为5 - 100 mbar，优选15 - 100 mbar，尤其优选20 - 80 mbar的另一真空室中，然后在合适的设备中在相同压力下立即被加热到250 - 300℃，优选260 - 290℃，尤其优选260 - 280℃的温度。这里，形成的羟芳基化合物也与仍然存在的单体一起被蒸发。

这些阶段的数目可以在2 - 6之间变化，在这种情况下例如为4。如果阶段的数目改变，则温度和压力也应该相应调节以获得类似的结果。低聚碳酸酯的相对粘度在这些阶段达到1.04 - 1.20，优选1.05 - 1.15，尤其优选1.06 - 1.10。

在一个任选具有强制循环的沉降槽内经历5 - 20min的停留时间后，在与最后的闪蒸/蒸发阶段中相同的压力和相同的温度下，以这种方法制备的低聚碳酸酯被提供给盘式反应器或篮式反应器，之后在250 - 310℃，优选250 - 290℃，尤其优选250 - 280℃的温度下，在1 - 15 mbar，优选2 - 10 mbar的压力下，经过30 - 90min，优选30 - 60min的停留时间进一步进行缩合。产品达到1.12 - 1.28，优选1.13 - 1.26，尤其优选1.13 - 1.24的相对粘度。

离开这些反应器的熔体在另一个盘式或篮式反应器中被调节到想要的最终粘度或最终分子量。温度是270 - 330℃，优选280 - 320℃，尤其优选280 - 310℃，压力为0.01 - 3 mbar，优选0.2 - 2 mbar，停留时间为60 - 180 min，优选75 - 150min。相对粘度被调节到预期应用所需要的水平，并且是1.18 - 1.40，优选1.18 - 1.36，尤其优选1.18 - 1.34。

两个篮式反应器的功能也可以被结合于一个篮式反应器中。这是本发明优选实施方案的情况。

来自所有工艺阶段中的蒸气被立即排出，收集和加工。为了获得高纯度的回收物质，这一加工过程通常通过蒸馏来进行。这可以例如根据德国专利申请10100404来实施。从经济和生态学观点考虑，不言而喻的是，所除去的单羟芳基化合物应该被回收和以最纯的形式分离。所述单羟芳基化合物可以直接用于二羟芳基化合物或碳酸二芳基酯的生产。

盘式或篮式反应器的特征在于：它们在真空和高停留时间下提供非常大的、不断更新的表面。所述盘式或篮式反应器的几何结构根据产品的熔体粘度设计。描述在DE 4447422C2和EP A 1253163中的那些反应器或描述在WO A 99/28370中的那些双螺杆反应器例如是合适的。

低聚碳酸酯，甚至那些具有极低分子量的低聚碳酸酯，和成品聚碳酸酯通常通过齿轮泵，各种构型的螺杆或特殊构型的活塞泵进行输送。

尤其适合制备所述装置，反应器，管道，泵和配件的材料是Cr Ni (Mo) 18/10型不锈钢，例如1.4571或1.4541 (Stahlschlüssel 2001, Stahlschlüssel Wegst GmbH出版, Th - Heuss Straße 36, D - 71672 Marbach)和C型Ni基合金，例如2.4605或2.4610 (Stahlschlüssel 2001, Stahlschlüssel Wegst GmbH出版, Th - Heuss-Straße 36, D - 71672 Marbach)。不锈钢可以在高达约290℃的工艺温度下使用，Ni基合金可以在高于约290℃的工艺温度下使用。

重要的工艺参数如碳酸二芳基酯与二羟芳基化合物在过程开始时的比率，压力，温度和停留时间应该在最终反应器或终反应器之前的整个生产线上进行选择，从而在反应熔体进入到最终反应器或终反应器中之前实现对于所制备产物的预期用途而言足够的分子量和低的OH端基含量。

最终分子量主要取决于所选择的反应器的出口温度，压力和OH端基浓度。因此这些条件必须在倒数第二个反应器进行选择，以便可以制得想要的最终产物。

设定重均分子量Mw，以便获得最高的Mw为28000，优选最高的Mw为26000和尤其优选最高的Mw为24000。

聚碳酸酯中的羟端基含量为50 - 750 ppm，优选70 - 500 ppm，尤其优选90 - 400 ppm和最优选100 - 300 ppm。

离开倒数第二反应器之后，熔体应与合适的抑制剂充分混合以停止反应。然后在终反应器中除去单体。

在清除残余单体的常规设备中，停留时间是短的。然而，因为动力学是缓慢的和因此不能终止反应，在清除残余单体之后聚合物可以容易地在后续加工中重整单体，如果这不能被适当地抑制的话。这一

缺点不出现在根据本发明的方法中。

合适的抑制剂是酸组分如路易斯酸或布朗斯特酸或强酸的酯。所述酸的pKa值不应超过5，优选应该低于3。添加酸组分或其酯来减活反应混合物，即理想地促使反应完全趋于静态。酸组分以< 20 ppm, 优选< 10 ppm, 尤其优选< 5 ppm和最优选< 2.5 ppm的浓度添加。令人吃惊的是，这些量是足够的，即使所属领域的技术人员估计该必要的量应该至少等于所用的、即待中和的催化剂的量。事实上，如上所述，现有技术甚至要求相对于所用催化剂的量多倍过量的抑制剂。在根据本发明方法的优选实施方案中，对于每mol使用的二羟芳基化合物将0.00004mol的磷催化剂，优选四苯基磷酚盐，在反应前加入。当达到想要的分子量后，可检测出的P量在1ppm的范围内。然而，根据本发明使用的淬灭剂的摩尔量低于由P值推断的催化剂的残留摩尔量。

优选的，尤其优选的或最优选的实施方案中，使用了列举为优选，尤其优选或最优选的参数，化合物，定义和解释。

然而，以一般术语或优先范围在说明书中给出的定义，参数，化合物和解释也可以任何方式，换言之，在各种范围和优先范围内彼此结合。

合适的酸组分的例子是：正磷酸，亚磷酸，焦磷酸，连二磷酸，多磷酸，苯膦酸，磷酸二氢钠，硼酸，芳基硼酸，盐酸(氯化氢)，硫酸，抗坏血酸，草酸，苯甲酸，水杨酸，甲酸，乙酸，己二酸，柠檬酸，苯磺酸，甲苯磺酸，十二烷基苯磺酸和所有其它苯基取代苯磺酸，硝酸，对苯二甲酸，间苯二甲酸，硬脂酸和其它脂肪酸，酰氯如氯甲酸苯酯，硬脂酰氯，乙酰氧基-BP-A，苯甲酰氯和上述酸的酯、半酯和桥连酯，如甲苯磺酸酯，磷酸酯，亚磷酸酯，膦酸酯，硫酸二甲酯，硼酸酯，芳基硼酸酯和在水的影响下产生酸的其它组分，如三异辛基膦，Ultranox 640和BDP（二苯酚二磷酸酯低聚物）。

优选的是：正磷酸，亚磷酸，焦磷酸，连二磷酸，多磷酸，苯膦酸，磷酸二氢钠，硼酸，芳基硼酸，苯甲酸，水杨酸，苯磺酸，甲苯磺酸，十二烷基苯磺酸和所有其它苯基取代苯磺酸，酰氯如氯甲酸苯酯，硬脂酰氯，乙酰氧基-BP-A, 苯甲酰氯和上述酸的酯、半酯和桥连酯，如甲苯磺酸酯，磷酸酯，亚磷酸酯，膦酸酯，硼酸酯，芳基硼酸酯和在水的影响下产生酸的其它组分，如三异辛基膦，Ultranox 640和

BDP.

尤其优选的是正磷酸，焦磷酸，多磷酸，苯膦酸，苯甲酸，苯磺酸，甲苯磺酸，十二烷基苯磺酸和所有其它苯基取代苯磺酸和上述酸的酯、半酯和桥连酯如甲苯磺酸酯，磷酸酯，亚磷酸酯，膦酸酯和在水的影响下产生酸的其它组分，如三异辛基膦，ultranox 640和BDP。

最优选的是正磷酸，焦磷酸，苯磺酸，甲苯磺酸，十二烷基苯磺酸和所有其它苯基取代苯磺酸和上述酸的酯、半酯和桥连酯，如甲苯磺酸酯和磷酸酯。

酸组分可以固态，液态或气态的形式加入。在一个优选工艺操作模式中，酸组分直接在达到所需最终分子量之后被连续地和均匀地添加到在生产过程中的需要脱除单体的产物料流中，以便紧接着在这之后开始蒸发残余单体。在一个特别优选的工艺操作模式中，为改进各产品性能而需要的添加剂的添加是在计量添加酸和减少残余单体后进行并且不与残余单体减少步骤相结合，因为通常使用的添加剂在对于降低残余单体必不可少的真空下具有挥发性，因此它们难于以必要的浓度在聚合物中确定。

酸组分优选以液态添加。因为计量添加量是非常小的，优选使用酸组分的溶液。

合适的溶剂是不干扰该过程，具有化学惰性且蒸发迅速的那些溶剂。

合适的溶剂是在常压下具有30 - 300℃，优选30 - 250℃，尤其优选30 - 200℃的沸点的所有有机溶剂以及水（包括结晶水）。优选选择在各个过程中存在的那些化合物。依据所制备产物的要求性质，任何残余量都不降低质量。

除水之外的溶剂是链烷烃，环烷烃和芳族烃，它们也可以被取代。取代基可以是不同组合的脂族，环脂族或芳族基团以及卤素或羟基。杂原子如氧也可以是在脂族，环脂族或芳族基之间的桥连基，其中，所述基团可相同或不同。其它溶剂也可以是酮和有机酸的酯以及环状碳酸酯。

除水之外的例子是正戊烷，正己烷，正庚烷及其异构体，环己烷，甲苯和二甲苯，二氯甲烷，乙基氯，氯乙烯，氯苯，甲醇，乙醇，丙醇，丁醇及其异构体，苯酚，邻-、间-和对甲酚，二乙醚，二甲基酮，

聚乙二醇，聚丙二醇，乙酸乙酯，碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯。

水，苯酚，碳酸亚丙酯，碳酸亚乙酯和甲苯优选适于聚碳酸酯工艺。

尤其优选适合的是水，苯酚和碳酸亚丙酯。

静态混合器或其它导致均匀混合的混合器（如挤出机），适用于抑制剂的引入。

优选的工艺模式通过举例的方式列举，但没有限制意义：通过使用齿轮泵，从在倒数第二个反应器和终反应器之间的熔体流中引出分支流，将抑制剂计量加入该分支流中。之后紧接着将混合物泵回到主料流中，流过静态混合器使之充分混合。进料点的下流方向是另一个静态混合器，它确保在主熔体流中的均匀分布，然后将其提供到最终反应器中。

在用于减少残余单体的最终反应器中，残余单体在260 - 310℃，优选265 - 300℃，尤其优选270 - 290℃的温度，和0.01 - 3 mbar，优选0.2 - 2.5 mbar，尤其优选0.4 - 2 mbar的压力被减少。最终反应器中的灌装水平被设定到技术上尽可能的低。

在最终反应器或终反应器中的停留时间是几分钟至几小时，优选15 - 180min，尤其优选15 - 150min，最优选15 - 120min。

可能在残余单体进行蒸发的终反应器中发生的轻微的分子量提高可以通过将入口分子量降低一定量，使得在蒸发残余单体之后准确获得最终分子量来加以平衡。

成品聚碳酸酯用泵设备从最后一个反应器中排出，需要时通过已知方法用添加剂处理以改进性能，作为粗硬纤维抽出，冷却和造粒。

齿轮泵通常被用作泵设备。各种构型的螺杆或专门构型的活塞泵也可以作为备选。

由此获得的聚碳酸酯理想地含有低于350 ppm的碳酸二苯酯(DPC)，40 ppm的2,2-双-(4-羟苯基)丙烷(PA)和150 ppm的苯酚，优选低于300 ppm的DPC，30 ppm的BPA和100 ppm的苯酚，尤其优选低于250 ppm的DPC，20 ppm的BPA和80 ppm的苯酚，尤其特别优选低于200 ppm的DPC，15 ppm的BPA和70 ppm的苯酚。

获得的聚碳酸酯可以用普通添加剂和辅助物质（例如助剂和增强材料）处理以进行改性。添加剂和填充剂的添加用于延长使用寿命(例

如水解或降解稳定剂), 提高颜色稳定性(例如热和UV稳定剂), 简化加工(例如脱模剂, 流动助剂), 改进功能(例如抗静电剂), 改进阻燃性, 改变视觉印象(例如有机着色剂, 颜料)或调整聚合物的性能以适应特定的应力(抗冲改性剂, 细碎的矿物, 纤维材料, 石英粉, 玻璃纤维和碳纤维)。它们全部可以任意方式掺混以调节和实现想要性能。这样的填充材料和添加剂描述在例如"塑料添加剂 (Plastics Additives)", R. Gächter和H. Müllle, Hanser Publishers 1983, 塑料添加剂手册(Additives for Plastics Handbook), John Murphy, Elsevier, Oxford 1999或塑料添加剂手册(Plastics Additives Handbook), Hans Zweifel, Hanser, München 2001中。

这些添加剂和填充剂可以分别或以任何混合物或以几种不同的混合物的形式直接在聚合物的分离过程中或在所谓的配混阶段中的粒料熔融之后加入到聚合物熔体中。

添加剂和填充剂或它们的混合物可以作为固体物, 即作为粉末, 或作为熔体加入到聚合物熔体中。另一种计量添加方式是使用添加剂或添加剂混合物的母料或母料混合物。

这些物质优选使用已知的计量装置加入到成品聚碳酸酯中, 但是依据要求它们也可以在聚碳酸酯生产过程的不同阶段被添加。为此在已知设备如螺杆或静态混合器中进行与聚合物的混合。

可以由本发明所述方法获得的聚碳酸酯可以在已知的机器, 如挤出机或注塑成型机中加工成各种模塑制品。

依据分子量和用何种类型的添加剂进行处理, 由本发明所述方法制得的聚碳酸酯的可能应用是, 例如:

-用于显示器, 电动机, 滑雪板膜, 药物制剂包装膜等的挤出和溶液膜

-吹塑体, 如1-5加仑的水瓶(参见如US2964794)

-光学数据存储介质, 如CD和DVD, 和其它数据存储介质

-芯片盒和芯片载体

-医药中的氧发生器, 透析器等

-护目镜, 矫正眼镜, 相机和摄影机的透镜(参见如DE-A 2701173)

等

-精密注射模塑部件, 如透镜支架, 通常宜用玻璃纤维增强的聚碳

酸酯（其任选包含1 - 10重量% MoS₂）

-光载体如光学纤维(参见如EP-A1 0089801)

-有机光导体的载体材料

具有改进的耐香水、剃须水和汗的移动电话壳体

-网络接口装置

-用于电缆，插座壳和插座连接器的电绝缘材料

-用于例如配电柜，电子设备，家用电器的外壳

-用于家用物品，电气和电子设备的构件

-用于食品应用的瓶子，陶器，巧克力模具等

-厨房水槽和信箱

-透明洗衣机，具有改进的耐洗涤液的圆窗

-具有改进的耐厨房蒸气，尤其是油汽的厨房用具的灯罩

-用于建筑，车辆，飞机和头盔观察窗的安全玻璃

-半透明片材，尤其是中空片材，例如用于覆盖建筑如火车站，会堂和温室

-包含照明用玻璃纤维的半透明塑料(参见例如DE - A 1554020)

-包含硫酸钡，二氧化钛和/或氧化锆的半透明塑料或用于制备半透明的和光散射模塑部件的有机聚合丙烯酸酯橡胶(参见如EP - A 634 445和EP-A 269324)

-泡沫材料(参见如DE-A 1 031 507)

-纱线和丝(参见如DE-A 1137 167和DE-A 1 785 137)

-厩舍饲料门和动物笼

-运动用品，如回旋标杆，滑雪靴夹等

-灯，如探照灯，汽车前灯，散光玻璃，内透镜和灯罩

-减震器，任选以同ABS或合适的橡胶的合适共混物形式，它与燃料和润滑剂发生接触

-摩托车头盔和安全帽

-汽车部件如窗，仪表板，车身部件和冲击吸收器

-交通灯箱和路标

由根据本发明的聚碳酸酯制造的产品也是本发明的组成部分。

列举的分析特性的测定：

相对粘度：

相对粘度是作为溶剂粘度与溶于该溶剂的聚合物粘度的比值来测定的。它在二氯甲烷中浓度为5 g/l的溶液中在25℃下测定。

重均分子量:

重均分子量Mw由光散射测量法测定。

可选择地，重均分子量Mw可以借助于已知的Mark-Houwink关系式通过测量特性粘度来计算(J. Brandrup, E.H. Immergut -聚合物手册)。在限制的分子量范围内，Mw的一个良好近似求算值可以使用已知关系式从相对粘度计算。

重均分子量Mw也可以由凝胶渗透色谱法(GPC)测定。这要求测量系统用合适的标准聚碳酸酯校准，或者它可以通过GPC的直接分子量测定数据借助于附加的光散射检测来测定。

羟端基:

酚羟基的含量通过IR测量获得。为此目的，与纯二氯甲烷相比较，对于在50ml二氯甲烷中含有2 g聚合物的溶液实行差示测量，吸收差在 3582 cm^{-1} 下测定。

残余单体:

为了测定残余单体，将样品溶于二氯甲烷中，然后用丙酮/甲醇沉淀。分离出沉淀聚合物之后，滤液被浓缩。残余单体通过反相色谱分析法在流动剂梯度0.04 %磷酸-乙腈中测量。通过UV检测。

下述实施例用于解释本发明，但不限制本发明：

对比实施例1:

将45.66 g (0.2 mol)双酚A, 46.27 g (0.216 mol)碳酸二苯酯和0.0053g (4×10^{-3} mol%)包含35 %苯酚(相对于双酚A计)的四苯基磷酚盐(TPP- P)的苯酚加合物称量加入到装有搅拌器、内部温度计和带有桥连管的维格罗柱(Vigreuxkolonne, 30 cm, 有反光镜)的500ml三颈烧瓶中。该装置通过应用真空和用氮气冲洗(三次)来脱除空气氧, 混合物在150℃和100 mbar下熔融。将温度升高至190℃, 形成的苯酚经过30分钟蒸馏出来。然后升温至235℃, 形成的苯酚经过10分钟蒸馏出来。然后, 将真空在10分钟内调节到60 mbar, 温度同时被调节到300℃。再过10分钟后, 真空被降至0.5 mbar, 连续搅拌30分钟。样品1在常压下的氮气逆流中抽取, 从它测得相对粘度, 酚羟端基的含量和残余单体。

反应批料在没有进一步加料的情况下，在300℃和0.5 mbar下再搅拌两个小时以蒸发残余单体（样品2）。结果示于表1。

实施例1:

与对比实施例1相同，只是在样品1取出之后添加2.5 ppm 10%磷酸水溶液，在300℃和0.5 mbar下再继续搅拌两个小时以蒸发残余单体。结果示于表1中。

对比实施例2：

将136.98 g (0.6 mol)双酚A, 134.96 g (0.63 mol)碳酸二苯酯和0.0159g (4×10^{-3} mol%)含有35 %苯酚（相对于双酚A计）的四苯基磷酚盐的苯酚加合物称量加入到装有搅拌器、内部温度计和带有桥连管的维格罗柱（30 cm, 有反光镜）的500ml三项烧瓶中。该装置通过采用真空和用氮气冲洗（三次）脱除空气氧，混合物在190℃下熔融，形成的苯酚被蒸馏出来。然后，使用100 mbar的真空，再继续蒸馏20分钟。然后升温至235℃，形成的苯酚用15分钟馏出。然后将真空在5分钟内调节到60 mbar，并保持15分钟。温度升高到250℃，并保持平稳15分钟。然后将压力在15分钟内降至5 mbar，之后将温度升高至280℃。再经过15分钟后，真空被降至0.5 mbar，再继续搅拌15分钟。然后温度升至300℃并保持30分钟。在常压和氮气氛中抽取样品1，由其测定相对粘度，酚羟端基的含量和残余单体。

反应批料在没有进一步加料的情况下，在300℃和0.5 mbar下再搅拌两个小时以蒸发残余单体（样品2）。结果示于表1中。

实施例2:

与对比实施例2相同，只是在样品1取出之后添加2.5 ppm 10%磷酸水溶液，在300℃和0.5 mbar下再继续搅拌两个小时以蒸发残余单体。结果示于表1中。

实施例3:

由4425 kg碳酸二苯酯/h (20658 mol / h)和4175 kg双酚A / h (18287 mol / h)组成的、添加有四苯基磷酚盐与65.5%四苯基磷酚盐/h(0.786 mol / h, 即0.0043 mol%)溶于4.5kg苯酚/ h中)的8600kg/h中的0.52kg苯酚加合物的熔体混合物经热交换器从罐中泵抽出来，加热到190℃，并在12 bar和190℃下通过滞留塔。平均停留时间是50分钟。

然后，熔体通过泄压阀进入到处于200 mbar的分离器中。从分离

器中流出的熔体再次在同样处于200 mbar的降膜式蒸发器中加热至189℃并收集在一个罐内。经过20分钟的停留时间后，将熔体泵入到同样构造的下三个阶段。第二/第三/第四阶段的条件分别是100 / 74 / 40 mbar; 218 / 251 / 276℃和20 / 10 / 10分钟。形成的低聚物具有1.09的相对粘度。所有蒸气通过压力调节器进入到处于真空的塔中，并作为冷凝物排出。

然后低聚物在相邻的篮式反应器内在278℃和3.0 mbar下45分钟的停留时间内缩合成更高分子量的产物。相对粘度是1.195。蒸气被冷凝。

利用齿轮泵从被导入另一篮式反应器的熔体流中分支出了150 kg 熔体/h的分支流，加入185 g的5%磷酸水溶液/h，通过一长径比为20的静态混合器将其导回到主熔体流中。在料流汇合后，立即利用另一个静态混合器将磷酸均匀地分布在整個熔体流中。

以这种方法处理的熔体在另一篮式反应器内于284℃，0.7 mbar和平均停留时间130分钟经进一步的工艺条件，排出，造粒。

其后，蒸气在真空装置内冷凝。

获得的聚碳酸酯具有表1所列特性：

表1:

		相对粘度	酚羟基 [ppm]	DPC [ppm]	BPA [ppm]	苯酚 [ppm]
对比实施 例 1	样品 1	1.26	640	190	25	70
	样品 2	1.31	380	68	17	45
对比实施 例 2	样品 1	1.21	420	245	15	84
	样品 2	1.25	310	192	5	36
实施例 1	样品 1	1.26	380	183	20	52
	样品 2	1.27	330	31	18	48
实施例 2	样品 1	1.20	390	234	17	72
	样品 2	1.20	350	64	7	39
实施例 3		1.201	255	71	6	56

正如可以从实施例中看到的，根据本发明的方法令人吃惊地没有导致分子量的进一步提高，同时最终产品具有低单体含量。