[19]中华人民共和国专利局　　[11]公开号 CN 1069740A

[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92109238.5　　[51] Int.Cl[5]
C08G 64/30

[43] 公开日 1993年3月10日

[22]申请日 92.8.7
[30]优先权
[32]92.8.8 [33]US [31]741,925
[71]申请人 陶氏化学公司
地址 美国密执安州
[72]发明人 H·E·图伊尼斯特拉
H·D·迈尔斯
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部
代理人 任宗华

说明书页数: 8　附图页数: 1

[54]发明名称 聚碳酸酯的制备方法

[57]摘要

一种制备聚碳酸酯的方法，它包括使碳酸二芳酯与双酚反应以生成聚碳酸酯和酚，通过使酚副产物与碳酰卤反应，以重新生成碳酸二芳酯，并采用金属氧化还原捕获卤素的摇摆式反应器体系任选地循环卤化氢。

1．一种制备聚碳酸酯的方法，它包括如下步骤：

A．使碳酸二芳酯与双酚反应以生成双酚型聚碳酸酯和酚；

B．将聚碳酸酯同酚分离；

C．使碳酰卤与来自步骤B的至少一部分酚反应以生成碳酸二芳酯，并将碳酸二芳酯循环到步骤A。

2．根据权利要求1的方法，其中双酚是双酚A、碳酸二芳酯是碳酸二苯酯，酚是苯酚。

3．根据权利要求1的方法，其中碳酰卤是光气。

4．根据权利要求2的方法，其中碳酰卤是光气。

5．一种制备聚碳酸酯的方法，它包括如下步骤：

A．使碳酸二芳酯与双酚反应以生成双酚型聚碳酸酯和酚；

B．将聚碳酸酯同酚分离；

C′．使碳酰卤与来自步骤B的至少一部分酚反应以生成卤化氢和碳酸二芳酯，并将碳酸二芳酯循环到步骤A；

D．使步骤C′中生成的至少一部分卤化氢与低氧化态的金属卤化物和氧化剂接触以生成水和相应的高氧化态金属卤化物；

E．在低氧化态的金属卤化物一经耗尽或耗尽之前，使一氧化碳与步骤D中生成的高氧化态金属卤化物接触，以生成碳酰卤并重新生成低氧化态金属卤化物；

F．将步骤E中生成的至少一部分碳酰卤循环用于步骤C′。

6．根据权利要求5的方法，其中高氧化态金属卤化物是氯化

铜（Ⅱ），低氧化态金属卤化物是氯化亚铜（Ⅰ），碳酰卤是光气，卤化氢是氯化氢。

7．根据权利要求5的方法，其中氧化剂是含氧的气体。

8．根据权利要求5的方法，其中双酚是双酚A，碳酸二芳酯是碳酸二苯酯，酚是苯酚。

9．根据权利要求5的方法，其中碳酰卤是光气。

10．根据权利要求8的方法，其中碳酰卤是光气。

聚碳酸酯的制备方法

本发明涉及一种制备聚碳酸酯的方法。更具体地说，本发明便于通过用双酚和光气作为反应物的联合法制备聚碳酸酯。

美国专利4，452，968公开了芳香族聚碳酸酯的联合制备方法，其中通过加热烷基酯使二乙酸双酚酯与碳酸二烷基酯的酯基转移反应中生成的乙酸甲酯副产物循环以生成烯酮，随后这种烯酮与双酚反应再转变成更多的二乙酸双酚酯。

由于涉及高温，而且过程中生成碳酸二烷基酯中间体，结果证明制备烯酮中间体是成本高而效率低，通常只能获得理论收率的约80%或更少，因此需要开发一种更为有效的聚碳酸酯树脂的制备方法。

美国专利4，954，613公开了另一种聚碳酸酯的联合制备法。在这个方法中，使碳酸二烷基酯与二羧酸双酚酯反应以制成聚碳酸酯低聚物。烷基酯副产物被羰基化生成酸酐、一般是乙　酐、这种酐与双酚反应再生成二羧酸双酚酯。该步骤释放出副产物羧酸，一般是乙酸。

由于该方法需要使用或处理副产物，因此不希望生成副产物。通常副产物在使用或者销售之前必须提纯，因此增加了总过程的复杂性和成本。由于副产物量是以固定的比例由所需要的产品决定而不是按照单独的市场计划来决定，因此，生产者在实施中很少能最

大限度地收回成本。

根据本发明，现在提供一种包括如下步骤的双酚型聚碳酸酯的制备方法。：

A．使碳酸二芳酯和双酚反应生成双酚型聚碳酸酯和酚。

B．将聚碳酸酯同酚分离；

C．使碳酰卤与来自步骤B的至少一部分酚反应以生成碳酸二芳酯，将碳酸二芳酯循环到步骤A。

术语“酚”是指含一个同芳香环相连的羟基并含有6至20个碳原子的芳香族化合物。术语“双酚”是指含两个同芳香环相连的羟基并含有6至20个碳原子的芳香族化合物。合适的双酚反应物的实例包括双酚－A，双酚－F，双酚－K，联苯二酚，和卤代，或C1－6烷基取代的上述物质的衍生物。双酚同碳酸二芳酯的反应可借助下式图示说明。

$$Ar(OH)_2 + (Ar'O)_2CO \longrightarrow HO\{ArOCO\}_mOAr' + Ar'OH$$

其中Ar表示由双酚除去两个羟基后形成的双酚剩余部分，Ar′表示由酚除去一个羟基后形成的酚的剩余部分。这种方法优选适合在没有溶剂的条件下实施。

用于酯基转移反应的合适催化剂包括碱金属盐，例如氢氧化锂，酚的锂盐，双酚－A二锂盐等。用于反应的合适温度是从150℃到380℃。按照酯基转移反应步骤A生成的初始聚碳酸酯通常是含5到15个重复单元的较低分子量的低聚物。只要加热这种预聚物就能使这种低分子量的预聚物演变成分子量较高的聚合

物。被称之为“固态演变”的另一种提高聚合物分子量的技术是使用已被转化成结晶态的预聚物。这后一种技术已在美国专利4，948，871中公开。两种方法都生成可同聚合物分离的更多的酚，并将其循环到步骤C。

尤其是在本发明基本上不使用溶剂的优选操作条件下，酚同聚碳酸酯的分离是比较简单的。通常从混合物中蒸馏出酚，也可选择减压蒸馏以保证将酚完全除去。

在步骤C中，将酚类化合物同碳酰卤在催化剂存在下于高温接触。可以采用均相催化剂也可采用非均相催化剂。均相催化剂的实例包括金属酚盐，四甲基卤化铵，芳香族杂环的碱性含氮化合物，它们的盐或者加成物以及被羟基取代的吡啶。

合适的非均相催化剂的实例是Lewis（路易斯）酸或者能产生路易斯酸的过渡金属化合物，载有金属盐的催化剂，以及三氟化铝。

本方法的这一步骤可用下列图示说明：

$$2Ar'OH + COCl_2 \longrightarrow (Ar'O)_2CO + 2HCl$$

其中Ar和Ar′定义同上文。

因为在该方法中酚稍有损失，因此需要补充一定量的酚。优选的是从步骤B循环的酚中为步骤A提供至少95%，尤其是提供至少99%的酚。

本发明优选使用的碳酰卤是光气、羰酰溴以及它们的混合物。最优选的碳酰卤是光气。借助本方法还可制备卤代甲酸芳酯，它可

以看作是由碳酰卤同酚类化合物反应所生成的中间产物。在本发明的一个具体实施方案中，可将它们同所需要的碳酸二芳酯分离开，并通过与相同的或另一种酚类化合物接触而被循环使用。

酚类化合物与碳酰卤合意的摩尔比是1：1到3：1。碳酰卤对酚类化合物的较高摩尔比将导致较大量的卤代甲酸芳酯生成。酚类化合物与碳酰卤的优选摩尔比是从1．8：1到2．1：1。

通常，步骤C反应所采用的温度从25℃到450℃，尤以100℃到130℃为宜。本方法可用光气在液相或气相反应条件下实施。所用的压力可从0．01大气压（atm）（1千帕）到50atm（5兆帕），尤以从0．1atm（10kpa）到5atm（500kpa）为宜。如果需要，还可含有惰性稀释剂例如氮气、甲苯、二氧化碳等。

在上述制备碳酸二芳酯的技术中，优选的方法是使用均相催化剂，特别是AlCl$_3$，温度从120℃到150℃，并且没有用溶剂，即采用未搀杂的反应条件。

步骤C的过程可以在任何合适的反应器中进行，这些反应器包括固定床反应器，流化床反应器或者循环流化床反应器，在循环流化床反应器中，催化剂宜使用可流动的粉末。在这些反应器中合意的停留时间是从1到3000秒。尤以1到60秒的停留时间为宜。最合适的停留时间是1到10秒。反应器的结构材料必须能承受高腐蚀性的碳酰卤。合适的材料是玻璃、搪玻璃的钢材和耐蚀镍基合金（商标为Hastalloy）。

对非均相催化剂来说，催化剂的定期再生能移改善从初始材料

到产物的转化率。可借助用甲醇或水在400℃到600℃的高温条件下处理催化剂来完成再生。

在步骤C中还生成卤化氢付产物。它可以被循环，出售或用于其它加工中。在一个优选的实施方案中，将卤化氢付产物重新转化成碳酰卤并且重复用于本方法中。用于该过程的一种技术是使用金属氧化还原摇摆式反应器或者其它合适的系统以将卤化氢转化成卤素。在金属氧化还原摇摆式方法中，可使用两个反应器或者单个反应器的两个单独的区域交替将从步骤C产生的卤化氢在氧化剂存在下同具有低氧化态的金属卤化物接触，以转化成高氧化态的同种金属卤化物。随后高氧化态的金属卤化物与一氧化碳反应再生成低氧化态的金属卤化物并释放出碳酰卤。

用于这种摇摆式反应器系统的合适的金属氧化还原对是氯化亚铜（Ⅰ）／氯化铜（Ⅱ）体系。在氧化循环期间，氯化亚铜（Ⅰ）通过与氯化氢和氧化剂反应转化成氯化铜（Ⅱ）。水是反应唯一的副产物。优选的氧化剂是含氧的气体，特别是空气。将卤化氢转化成相应的高氧化态金属卤化物的优选反应条件是温度从100℃到500℃，压力从常压(100KPa）到10大气压（1MPa）。在还原循环期间，氯化铜（Ⅱ）通过与一氧化碳反应生成光气，而转化成氯化亚铜（Ⅰ）。使低氧化态金属卤化物再生的优选反应条件是温度从50到500℃，一氧化碳的压力从常压（100KPa）到10大气压（1MPa）。净反应是卤化氢同一氧化碳转化成碳酰氯和水。

需要检测氧化床流出的产物流中所含的氧化剂。为了这个目

的，可以采用氧传感器，从而使它一旦检测到用来将金属从低氧化态转化为高氧化态的床层面临氧的穿透，便倒转摇摆式反应器中的流动方向。也可以在还原床出口用一氧化碳检测器发出何时倒转摇摆式反应器流动方向的信号

在其优选的实施方案中，卤化氢同样被循环的本方法包括如下步骤：

A．使碳酸二芳酯与双酚反应以生成双酚型聚碳酸酯和酚；

B．将聚碳酸酯同酚分离；

C′．使碳酰卤与来自步骤B的至少一部分酚反应以生成卤化氢和碳酸二芳酯；并将其中的碳酸二芳酯循环到步骤A；

D．使步骤C′中生成的至少一部分卤化氢与低氧化态的金属卤化物和氧化剂接触以生成水和相应的高氧化态金属卤化物；

E．在低氧化态的金属卤化物一经耗尽或耗尽之前，使一氧化碳与步骤D中生成的高氧化态金属卤化物接触，以生成碳酰卤并重新生成低氧化态金属卤化物；和

F．将步骤E中生成的至少一部分碳酰卤循环用于步骤C′。

用这种金属氧化还原摇摆式体系循环卤化氢来制备聚碳酸酯树脂的联合方法将参照图1作进一步说明，图1例示的一种二级反应器体系，它包含经管线3提供碳酰卤的碳酸二芳酯初级反应器1。来自步骤C′的碳酸二芳酯经管线7输送到聚合反应器8，来自步骤A的酚副产物经管线5输送并补给必需的新的酚到初级反应器1中。双酚经管线10输送到聚合反应器8。所想要的聚碳酸酯经管线6排出。如果需要的话，还可以进一步演变成分子量较高的聚碳

酸酯。来自步骤C′的卤化氢产物经管线9输送到摇摆式反应器11和12其中的一个。在反应器11的内部是一个吸氧层13和低氧化态金属卤化物层15。卤化氢穿过层13，没有反应，而在合适的氧化剂存在下与下层的低氧化态金属卤化物反应生成高氧化态金属卤化物，并释放出水，而水则经管线17排出。氧化剂经管线19提供。同时，摇摆式反应器12以还原方式运转。一氧化碳经管线23提供并与高氧化态金属卤化物反应生成碳酰卤和低氧化态金属卤化物。碳酰卤经管线3排入初级反应器。氧传感器25放在金属卤化物层和吸氧层界面前一点的地方，以检测出面临氧的穿透，从而表明必须倒转体系的流动方向。能够吸收氧化剂的层13应稍稍穿入下层。

倒转体系流动方向之后，改变了这一对摇摆式反应器的运转状态。先前转化卤化氢的反应器被再生，与此同时，它向初级反应器供给碳酰卤，反之亦然。

可以容易地观察到本体系能便于利用碳酰卤将双酚完全转化成相应的聚碳酸酯。付产物卤化氢可用一氧化碳和氧反应剂重新转化为碳酰卤。这样基本上排除了制备碳酰卤时需要购买，贮藏，处理和使用卤素的要求，以用于制备聚碳酸酯。酚的循环和卤化氢及碳酰氯的任意附带利用可使最终的方法具有很好的经济性和简便性。

在本发明的更优选的实施例中，除了各步骤采用的所列举反应物以外基本上没有溶剂。尤其在熔融状态进行聚合，使它不存在溶剂同酚副产物的分离。另外也不含传统的溶液法或界面缩聚法制备聚碳酸酯所产生的液体／含水的废弃物。这就使得该方法明显地改

善了对环境的影响。

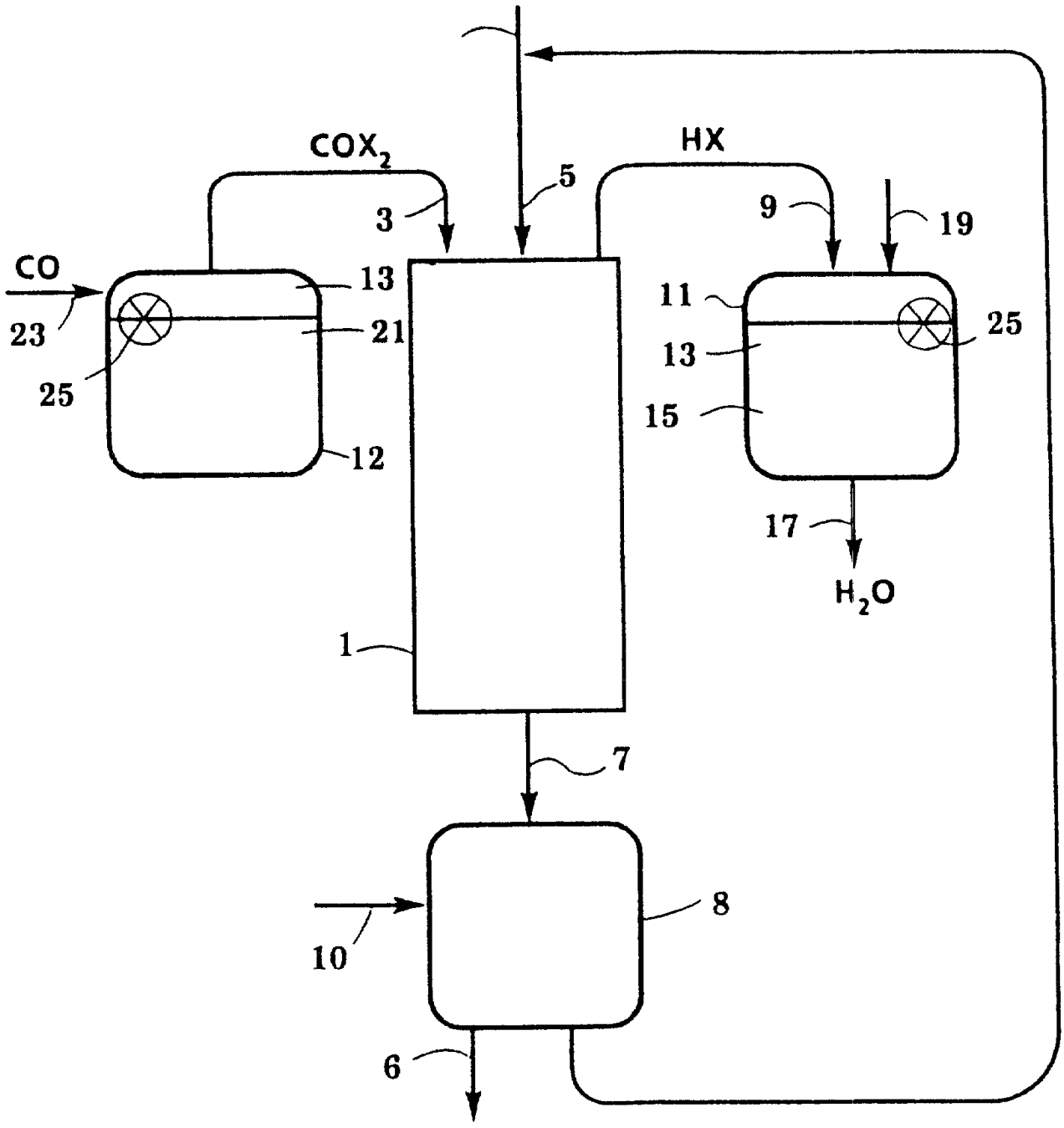

图. 1