



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1972983 B

(45) 授权公告日 2011.06.15

(21) 申请号 200580020534. X

(22) 申请日 2005.04.12

(30) 优先权数据

102004019295.2 2004.04.21 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/003828 2005.04.12

(87) PCT申请的公布数据

W02005/103115 DE 2005.11.03

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 J·柯克霍夫 T·科尼格

K·科尔格鲁伯 S·库哈林

M·莫思拉思 D·范梅尔维尼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 温宏艳 林森

(51) Int. Cl.

C08G 64/40 (2006.01)

C08F 6/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1295590 A, 2001.05.16, 全文.

CN 1294606 A, 2001.05.09, 说明书第9页第2段, 第24页第1段, 实施例1, 表1.

W0 2001058984 A, 2001.08.16, 全文.

审查员 叶晓林

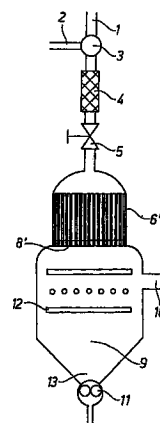
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54) 发明名称

制备聚碳酸酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过酯交换法制备聚碳酸酯的方法,它至少包括以下步骤:(a) 将至少一种芳族二羟基芳基化合物和碳酸二芳基酯在熔体中至少在一种催化剂存在下起反应;(b) 将在步骤(a)中生成的熔体与发泡剂混合;(c) 通过令熔体经过进料孔引入到沉降容器中使来自(b)的熔体脱气。该方法的特征在于,步骤(c)的脱气在发泡条件下进行,其中熔体被进料孔细分为0.1~20kg/h的部分流,而在刚进入进料孔时的温度介于250℃~340℃,并且沉降容器中的压力介于0.1~20mbar。



1. 一种通过酯交换法制备聚碳酸酯的方法,它至少包括以下步骤:

(a) 使至少一种芳族二羟基芳基化合物与碳酸二芳基酯在熔体中至少在一种催化剂存在下起反应,

(b) 将在步骤(a)中获得的熔体与发泡剂混合,

(c) 通过将熔体经过进料孔喂入到分离容器中使来自(b)的熔体脱气,

特征在于,

在步骤(a)中获得的聚碳酸酯熔体具有的相对粘度介于1.18~1.40,和步骤(c)的脱气在发泡条件下进行,其中熔体被进料孔细分为0.1~20kg/h的部分流,而在刚进入进料孔时的温度介于250℃~340℃,并且分离容器中的压力介于0.1~20mbar。

2. 权利要求1的方法,其特征在于,发泡剂在按照步骤(c)刚进入进料孔时是完全溶解的。

3. 权利要求1或2中任何一项的方法,其特征在于,发泡剂是水、二氧化碳或氮气。

4. 权利要求1的方法,其特征在于,在步骤(a)中获得的聚碳酸酯中的酚羟基基团浓度介于100~450ppm。

5. 权利要求1的方法,其特征在于,按照步骤(c)在分离容器中的停留时间最大为10min。

6. 权利要求1的方法,其特征在于,步骤(a)中的催化剂被钝化至至少80wt%的程度。

7. 权利要求1的方法,其特征在于,加入了抑制剂。

8. 权利要求1的方法,其特征在于,熔体在按照步骤(c)进入进料孔之前被加热到250~340℃的温度。

9. 权利要求1的方法,其特征在于,在分离容器中设有基本上平行布置的导流元件。

10. 聚碳酸酯,其按照权利要求1~9中任何一项的方法获得。

制备聚碳酸酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过酯交换法 (Umesterungsverfahren) 制备聚碳酸酯的方法, 该方法通过将芳族二羟基芳基化合物与碳酸二芳基酯在熔体中起反应, 随后加入发泡剂使熔体脱气来进行。

背景技术

[0002] 芳族低聚 -/ 聚碳酸酯按照熔体酯交换法的制备是熟知的并且此前曾描述过, 例如, 在 Encyclopedia of Polymer Science (聚合物科学大全), 卷 10 (1969); “聚碳酸酯的化学与物理”, 《聚合物综述》, H. Schnell, 卷 9, John Wiley and Sons 公司 (1964); 以及 DE-C 10 31 512。

[0003] 由于是化学平衡反应, 故酯交换法生产出的产物总是具有一定含量的残余单体, 即, 一羟基芳基化合物、二羟基芳基化合物和碳酸二芳基酯。譬如, 在具有低含量羟端基基团的聚碳酸酯的情况下, 与具有较高含量羟端基基团的聚碳酸酯的情况相比, 测定出较高含量碳酸二芳基酯和较低含量一羟基芳基和二羟基芳基化合物。在较高含量羟端基的聚碳酸酯的情况下, 碳酸二芳基酯含量虽较低, 但一羟基芳基和二羟基芳基化合物的含量则较高。还观察到, 残余单体含量随着分子量的增加而下降。残余单体是特别是通过使熔体脱气去除的。

[0004] 低含量残余单体是可心的, 因为残余单体导致聚碳酸酯加工期间在加工机器的模具表面的沉积物。另外, 残余单体的热稳定性低, 因此具有高残余单体含量的聚碳酸酯在热稳定性方面表现出较差的性能。再者, 残余单体对聚碳酸酯的机械断裂行为具有负面影响。就选择的应用领域而言, 例如, 在食品或医疗行业, 残余单体被认为讨厌和不可心。

[0005] 在按照熔体酯交换法制备聚碳酸酯的情况下, 占残余单体中最大比例的通常是碳酸二芳基酯组分, 尤其是碳酸二苯酯。因此, 希望在去除挥发性组分时尤其要除掉这些组分。特别大量的碳酸二芳基酯组分是在相对粘度介于 1.18 ~ 1.22 这样一种优选用于光学数据载体的较低分子量时生成的。

[0006] 另一个问题是, 在脱气期间由聚碳酸酯经化学反应再生成低分子量组分, 例如, 羟基芳基化合物、二羟基芳基化合物和碳酸二酯, 这使脱气变得困难得多。

[0007] 通过熔体酯交换法和随后经附加的脱气步骤去除残余单体制备聚碳酸酯已知有各种方法。在这些方法中优选的是, 脱气前降低聚碳酸酯中残余催化剂的活性。催化剂活性的降低优选通过加入酸性组分作为抑制剂, 例如磷酸、硫酸、亚硫酸、甲苯磺酸来实现。

[0008] 此类降低催化剂活性的组分的加入和混合要求增加技术花费。再者, 所提到的组分常常对制造实施聚合和脱气用的设备的材质具有高腐蚀作用。另外, 外加的组分, 例如, 磷酸, 可能在随后的脱气步骤中与其它挥发性组分一起从聚碳酸酯中分离出来, 在设施中积累并导致设施因腐蚀而损坏。当分离出来的挥发性组分, 包括催化剂 - 抑制组分, 被反馈到装置的回路中以后, 预计将对反应的进行再次造成负面影响, 因为以此方式催化剂 - 抑制组分将抑制聚合反应的反应步骤。

[0009] 通过熔体酯交换法制备聚碳酸酯的另一个问题是,在脱气阶段处于降低的分压下的停留时间太长。如果熔体反应性足够强,这将导致分子量在脱气步骤相当大的增加,这对于脱气是不可心的。

[0010] US 5 852 156 描述一种通过熔体酯交换法制备聚碳酸酯的方法,其中熔体在氮气流下但不发泡的情况下穿过低压区。在此区的停留时间由于熔体不是自由跌落而是沿垂直排列的金属丝向下流而延长。在此过程中,观察到分子量在脱气步骤期间有相当大的增高。

[0011] EP 1 095 957 A 和 EP 1 095 960 A 描述一种类似 US 5 852 156 的方法。一种惰性气体被溶解在低聚物熔体中。随后,将熔体减压到低压区,同时发泡。该发泡实现了反应产物的移出,致使聚合反应得以继续进行。停留时间借助垂直排列的金属丝而延长,结果分子量在脱气步骤中明显增加。在减压之前未向熔体提供加热。

[0012] EP 914 355 A 描述将有限溶解度的分离剂向聚合物溶液中的引入和随后任选在发泡条件下减压该聚合物溶液,在分离器中在低压条件下进行。

[0013] US 6613128 描述了将在熔体中制备的聚碳酸酯在双轴挤出机中的脱气。这样的挤出机是奢侈而昂贵的机器,其具有沉重的活动部分。挤出机具有低的物质交换表面,因此需要分离出易挥发的组分,首先是碳酸二芳基酯,和极高的温度,这对于产率具有负面的作用。

[0014] 在薄膜蒸发器中从聚合物中分离出易挥发组分具有类似的缺点,就象例如在 DE 1 925 063 A1 或 EP 0 267 025 A1 中所述的那样。在脱气阶段对聚合物的脱气例如在 US 4 940 472 中所述,同样是昂贵的,而且因为聚合物熔体的粘度和所出现的离心力的原因,而具有不好的放大能力 (Scale-up-f   h  g)。

发明内容

[0015] 本发明的目的是提供一种通过熔体酯交换法制备聚碳酸酯的方法,其中聚碳酸酯具有低残余含量的单体和其它挥发性组分如一羟基芳基化合物、二羟基芳基化合物和碳酸二羟基芳基酯。在本发明范围内,低残余含量的单体和其它挥发性组分应理解为含量小于 200ppm,优选小于 100ppm。该方法应尽可能的在不加抑制剂,或者仅使用非常少量抑制剂的条件下实施。即,用于钝化催化剂的化学组分。少量抑制剂指的是用量少于 50ppm,优选少于 20ppm,特别优选少于 5ppm。另外,在该方法中应在脱气期间,仅略微再生成最高 100ppm 低分子量组分,如一羟基芳基化合物、二羟基芳基化合物和碳酸二羟基芳基酯,并且聚碳酸酯的分子量仅轻微地增加,即提高最大 2000g/mol。

[0016] 本发明提供一种通过酯交换法制备聚碳酸酯的方法,它至少包括以下步骤:

[0017] (a) 将至少一种芳族二羟基芳基化合物和碳酸二芳基酯在熔体中至少在一种催化剂存在下起反应,

[0018] (b) 将在步骤 (a) 中获得的熔体与发泡剂混合,

[0019] (c) 通过将熔体经过进料孔喂入到分离容器中使来自 (b) 的熔体脱气。

[0020] 该方法的特征在于,步骤 (c) 的脱气在发泡条件下进行,其中熔体被进料孔细分为 0.1 ~ 20kg/h 的部分流,而在刚进入进料孔时的温度介于 250 C ~ 340 C,并且分离容器中的压力介于 0.1 ~ 20mbar。

[0021] 本发明通过按照步骤 (a)、(b) 和 (c) 的熔体酯交换法制备聚碳酸酯的方法可以是

间歇或连续的。步骤 (a)、(b) 和 (c) 每一步可在一个阶段也可以在多个阶段中实施。

[0022] 就本发明方法的工艺技术而言,步骤 (a) 原则上可以在现有技术公知的条件下并采用现有技术公知的设备实施。作为例子,在这里可举出按照 DE 10 114 808 A 或 DE 10 119 851 A 的方法。连续方法的方式是优选的,因为优越的产品质量,例如粘度、色泽和端基含量的均一性。

[0023] 一旦至少一种二羟基芳基化合物和碳酸二芳基酯,以及任选地,其它化合物作为熔体形式存在,反应立即在适当催化剂存在下开始。酯交换反应的转化率或者聚碳酸酯的分子量不断增加,直至达到所需的最终聚合产物。这可例如通过提高温度和降低压力将聚合反应期间分离出来的一羟基芳基化合物带走来实现。端基性质和浓度取决于选择的二羟基芳基化合物与碳酸二芳基酯之间的比例、碳酸二芳基酯经过蒸汽损失的速率,后者又取决于实施聚合反应的方法方式和设备,乃至任选外加的化合物,例如,较高沸点的一羟基芳基化合物。

[0024] 制备聚碳酸酯的连续方法优选地在多个阶段中实施,包括,首先实施二羟基芳基化合物与碳酸二芳基酯和,任选地其它反应物在加入催化剂的情况下的预缩合,其间不分离生成的一羟基芳基化合物。随后,分子量在多个反应蒸发器阶段中在逐段提高的温度和逐段下降的压力下不断增加直至达到要求的数值。

[0025] 适合各个反应蒸发器阶段的装置、设备和反应器乃是现有技术熟知的。按照工艺顺序,它们是热交换器、减压设备、分离器、塔器、蒸发器、搅拌釜和反应器或者其它提供在选择温度和压力下所需停留时间的设备。选择的装置必须允许引入需要的热量并被制成使它们适应熔体粘度连续增加的结构。

[0026] 在优选的连续方法方式中,可将反应组分一起熔融,或者将固体二羟基芳基化合物溶解在碳酸二芳基酯的熔体中,或者将固体碳酸二芳基酯溶解在二羟基芳基化合物的熔体中。也可以将二羟基芳基化合物和碳酸二芳基酯各自以熔体形式合在一起,优选地直接从它们的制备场所。原料熔体在它们纯化之前的停留时间,尤其是二羟基芳基化合物熔体的停留时间应调节到尽可能短。另一方面,由于与单一原料相比,处在相应较低温度的原料混合物的熔点较低,因此熔体混合物能停留较长时间而不会发生任何质量上的损害。

[0027] 催化剂,优选地溶解在苯酚中,被混入到熔体中。随后,将熔体加热到反应温度。在由 2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷和碳酸二苯酯制备聚碳酸酯的工业上重要的方法中,温度从 180 ~ 220℃ 开始,优选 185 ~ 210℃,非常特别优选从 185 ~ 195℃。反应平衡在 15 ~ 90min,优选 30 ~ 60min 的停留时间内达到,其间不移出生成的羟基芳基化合物。该反应可在大气压压力下实施,但也可以,出于技术的原因,在超压下进行。在工业设施中的优选压力介于 2 ~ 15bar 绝对压力。

[0028] 随后,熔体混合物被减到第 1 真空室中,其中压力调节到 100 ~ 400mbar,优选 150 ~ 300mbar,随后直接在适当装置,例如,具有垂直布置管子的列管式热交换器设备中,产物自上而下流过,在相同压力下被重新加热至进口温度。在减压操作期间,生成的羟基芳基化合物连同依然存在的任何单体一起被蒸发出去。在集液池中,在同样压力和同样温度下经 5 ~ 30min 的停留时间,任选地用泵打循环,之后,反应混合物被减压到第 2 真空室中,其中压力介于 50 ~ 200mbar,优选 80 ~ 150mbar,随后直接在适当装置中,在同样压力下加热至 190 ~ 250℃,优选 210 ~ 240℃,特别优选 210 ~ 230℃ 的温度。在这里同样,生成的

羟基芳基化合物连同仍然存在的任何单体一起被蒸发出去。在集液池中在同样压力和同样温度下经过 5 ~ 30min 的停留时间,任选地用泵打循环,之后,反应混合物被减压到第 3 真空室中,其中压力介于 30 ~ 150mbar,优选 50 ~ 120mbar,随后直接在适当装置中,在同样压力下加热至 220 ~ 280℃,优选 240 ~ 270℃,特别优选 240 ~ 260℃ 的温度。在这里同样,生成的羟基芳基化合物连同仍然存在的任何单体一起被蒸发出去。在集液池中在同样压力和同样温度下经过 5 ~ 20min 的停留时间,任选地用泵打循环,之后,反应混合物被减压到进一步的真空室中,其中压力介于 5 ~ 100mbar,优选 15 ~ 100mbar,特别优选 20 ~ 80mbar,随后直接在适当装置中,在同样压力下加热至 250 ~ 300℃,优选 260 ~ 290℃,特别优选 260 ~ 280℃ 的温度。在这里同样,生成的羟基芳基化合物连同仍然存在的任何单体一起被蒸发出去。

[0029] 这些反应蒸发器阶段的数目,例如在此种情况中,是 4,可介于 2 ~ 6。如果段数改变了,则温度和压力也必须按照本领域技术人员公知的方式相应地调节,以便获得可比的结果。在这些阶段中达到的低聚碳酸酯的相对粘度介于 1.04 ~ 1.20,优选 1.05 ~ 1.15,特别优选 1.06 ~ 1.10。

[0030] 相对粘度是作为聚合物溶液的粘度与纯溶剂的粘度之比确定的。该相对粘度一般是在 25℃ 二氯甲烷中以 5g 聚合物每 1L 溶剂的浓度测定的。

[0031] 在与最后一个闪蒸或蒸发器阶段相同压力和相同温度下在集液池中任选地用泵打循环下经过 5 ~ 20min 的停留时间以后,如此生产的低聚碳酸酯被喂入到圆盘式或吊篮式反应器中并在 250 ~ 310℃,优选 250 ~ 290℃,特别优选 250 ~ 280℃,和在 1 ~ 15mbar,优选 2 ~ 10mbar 的压力下经过 30 ~ 90min,优选 30 ~ 60min 的停留时间进一步缩合。该聚碳酸酯达到 1.12 ~ 1.28,优选 1.13 ~ 1.26,特别优选 1.13 ~ 1.24 的相对粘度。

[0032] 离开该反应器的熔体在进一步的圆盘式或吊篮式反应器中被调节到所要求的最终粘度或要求的最终分子量。温度介于 270 ~ 330℃,优选 280 ~ 320℃,特别优选 280 ~ 310℃,压力介于 0.01 ~ 3mbar,优选 0.2 ~ 2mbar,停留时间介于 60 ~ 180min,优选 75 ~ 150min。相对粘度应调节到预期用途所要求的水平,介于 1.18 ~ 1.40,优选 1.18 ~ 1.36,特别优选 1.18 ~ 1.34。

[0033] 还可在吊篮式或圆盘式反应器中实施聚碳酸酯低聚物的单段聚合以替代在 2 台先后排列的吊篮式或圆盘式反应器中的两段程序。

[0034] 从所有工艺阶段中出来的蒸汽被立即抽出,汇总并后处理。后处理一般是通过蒸馏实施的,以便得到高纯度回收材料。这可,例如,按照 DE 10 100 404 A 实施。显然从经济和生态的角度,应以可能的最纯净形式回收和离析分离出的一羟基芳基化合物。该一羟基芳基化合物可直接用于二羟基芳基化合物或碳酸二芳基酯的制备中。

[0035] 圆盘式或吊篮式反应器的特征在于,在长停留时间内,它们能提供在真空下非常大的、不断更新的表面面积。从几何结构的角度,圆盘式或吊篮式反应器是根据产物的熔体粘度制造的。合适的反应器描述在,例如,DE 44 47 422 C2、WO 02/44244、WO 02/85967 或 EP-A1253 163 或者双轴反应器,如描述在 WO 99/28 370 中。

[0036] 低聚碳酸酯,包括分子量非常低的低聚碳酸酯以及聚碳酸酯一般依靠齿轮泵、不同类型螺杆挤出机或特殊型号的正位移泵来输送。

[0037] 特别适合生产这些设备、反应器、管道、泵和阀门的材质是 CrNi (Mo) 18/10 型号的

不锈钢以及型号 C 的 Ni-基合金。不锈钢在最高约 290℃的工艺温度下使用；而 Ni-基合金则用于约 290℃以上的工艺温度。

[0038] 从按照步骤 (a) 获得的聚碳酸酯熔体开始，一种具有低含量的低分子量组分的聚碳酸酯是按照步骤 (b) 加入发泡剂并按照步骤 (c) 在至少一个发泡脱气步骤中通过将聚碳酸酯熔体细分为部分流以及通过降低压力而最终获得的。在本发明范围内，低含量的低分子量组分应理解为小于 200ppm，优选小于 100ppm 的含量。

[0039] 要按照步骤 (c) 去除的低分子量组分包括一羟基芳基化合物、二羟基芳基化合物和碳酸二羟基芳基酯，例如，苯酚、双酚 A 和碳酸二苯酯。

[0040] 按照本发明的方法能通过在基本上抑制单体的有害生成和不显著增加分子量的条件下通过降低分压使聚碳酸酯熔体脱气。低分子量组分的再生成最多 100ppm。另外，在按照步骤 (c) 进行脱气期间，聚碳酸酯分子量的增加最多 2000g/mol。之所以能在降低分压的条件下通过熔体在真空中的短停留时间达到有效脱气，是因为在熔体中加入了发泡剂并将熔体流经过 1 或多个进料孔送入到分离容器（以下亦称作脱气容器）中。由于加入了发泡剂，一方面，熔体的表面面积急剧增加，另一方面，要去除的挥发性物质的分压被额外地降低。

[0041] 该发泡剂一般是一种具有高蒸汽压的易挥发物质。聚碳酸酯熔体的发泡由发泡剂的高蒸汽压引发。该泡沫导致表面面积的巨大增加，这对于脱气是有利的。另外，存在于聚合物中的残余溶剂或分离器气相中的其它挥发性组分的分压被降低，从而在原理上能达到较低的挥发性组分残余含量。

[0042] 作为发泡剂，优选采用惰性气体或惰性液体或惰性气体和 / 或液体的混合物作为发泡剂。合适的发泡剂的例子是氮气、二氧化碳、水、甲烷和氦气。特别优选采用水、二氧化碳或氮气作为发泡剂，非常特别优选采用氮气。

[0043] 在本发明范围内还发现，如果该泡沫脱气接连进行若干次，则脱气的彻底程度将明显改善。为此目的，可在每个泡沫脱气步骤 (c) 之前按照步骤 (b) 加入发泡剂。如果脱气在几个阶段中实施，则必须小心保证总停留时间应维持得短，以防止不可心的后聚合、低分子量物质的再生成、变色和降解。短停留时间可通过恰当的设备构造设计达到。如果泡沫脱气在几个阶段中实施，各个阶段不一定按照完全一样的方式实施。视具体场合而定，即，视产量、产物粘度和温度而定，各个段可以在就其部分流的分割、发泡剂的用量、温度，和进料孔的直径而言不同的条件下实施。

[0044] 为改善发泡剂在聚碳酸酯熔体中的分散和溶解，静态混合器中的压力可通过适当装置提高，例如，保压阀或节流阀。本领域技术人员公知，随着压力的增加，较大数量挥发性物质将可溶解在熔体中。

[0045] 发泡剂在步骤 (b) 中被分布在聚碳酸酯熔体中。静态混合器优选地被用于发泡剂的分布和溶解。针对高度粘稠聚碳酸酯熔体混合用的静态混合器的传统改造方案在现有技术中是熟知的。静态混合器优选地具有 SMX 混合器的结构，该结构详细描述在，例如，Arno Signer, Statisches Mischen in der Kunststoffverarbeitung und -herstellung, Plastverarbeiter 11(43), 1992 中。按照 EP 0 947 239 或 US 6 394 644 B 的静态混合器也优选使用。特别优选那些其自由内径沿着混合器的长度由于各种不同混合元件而不断变化的 SMX 混合器，其中更特别优选自由内径以，例如，以级联方式或阶梯的方式沿材料穿过

混合器的流动方向而缩小。

[0046] 为改善发泡剂在聚碳酸酯熔体中的分散和溶解,静态混合器内的压力可借助适当装置如保压阀或节流阀来提高。本领域技术人员公知,通过提高压力,较大数量挥发性物质可溶解在熔体中。

[0047] 聚碳酸酯熔体在按照步骤(c)刚进入进料孔中在减压之前的状态,即,1或多相的存在,是决定脱气的成功和过程稳定性的关键。特别好的脱气效果是当全部挥发性组分,包括发泡剂,在减压前完全溶解时达到的。完全溶解,在本发明的内容范围内,意味着,含有溶剂和外加发泡剂的聚碳酸酯熔体形成单相混合物。于是,在聚碳酸酯熔体刚进入进料孔中时不含有任何气泡或液滴。

[0048] 特别是,混入的发泡剂应完全溶解。发泡剂的数量、压力和温度,应选择为使发泡剂完全溶解在聚碳酸酯熔体中。特定数量发泡剂完全溶解所需要的压力和温度取决于所述发泡剂的本性。本领域技术人员公知,在给定聚碳酸酯熔体温度的情况下,发泡剂可溶解的最高数量随压力的提高而增加。

[0049] 发泡剂应选择那些,哪怕少量也足以在卸压后,导致聚碳酸酯熔体在刚加入进料孔时就剧烈发泡的发泡剂。在本发明方法范围内,少量指的是在聚碳酸酯熔体中加入0.01~1质量%发泡剂,特别优选0.02~0.5质量%,更特别优选0.05~0.3质量%,以聚合物质量为基准计。尽管发泡剂数量如此少,减压仍可伴随聚碳酸酯的发泡成功地发生。

[0050] 在发泡剂在熔体中所调节的浓度下、脱气阶段(c)进料孔进口处的主导温度下,发泡剂的蒸气压介于1~100bar,优选2~60bar,特别优选10~40bar。

[0051] 发泡剂混入之前、期间或以后,聚碳酸酯熔体可加热或冷却,优选加热。温度的提高意味着较高的挥发性组分蒸气压,其结果是,在随后的脱气中气泡的形成得到促进,挥发性组分的分离更简单。用于加热或冷却聚合物熔体的合适的设备,例如,列管式热交换器、板式热交换器或者带静态混合器的热交换器,乃是本领域技术人员公知的。

[0052] 优选的是,从发泡剂的加入点直到按照步骤(c)的进料孔进入点的熔体温度变化应不大于100℃,优选不大于90℃。聚碳酸酯熔体在进料孔进入点的温度优选介于250℃~340℃,特别优选260℃~320℃。在进入进料孔以后直至进入脱气容器之间聚碳酸酯熔体的进一步加热也是可能的,如果采用,例如,可加热管作为进料孔和减压零件的话。优选的是,进料孔的进入点与分离容器的进入点之间的温差不大于100℃,特别优选不大于80℃。

[0053] 按照步骤(c),聚碳酸酯熔体以0.1~20kg/h,优选0.125~10kg/h,特别优选0.15~5kg/h的部分流形式通过进料孔引入到分离容器中。

[0054] 聚碳酸酯熔体减压到处于0.1~20mbar低压下,优选在0.3~10mbar,特别优选在0.5~5mbar下的分离容器中。按照本发明,聚碳酸酯熔体在刚进入到脱气容器时的温度介于250℃~340℃,优选260℃~320℃,特别优选270℃~300℃。

[0055] 聚碳酸酯熔体从上面通过进料孔被引入到分离容器中。因此,进料孔应位于分离容器的上部区域。进料孔,特别是布置在1个平面内,尽管它们也可布置在分离容器的上部区域中的不同平面内。

[0056] 进料孔起到减压零件的作用。此种减压零件的主要设计准则是由它们产生的压力损失。该压力损失由本身又取决于产物类型的聚合物熔体粘度、温度及挥发性组分和发泡

剂的浓度,以及减压零件的产量以及几何参数给出。钻孔内径、聚碳酸酯熔体的质量流率、粘度和压力损失之间的关系乃是本领域技术人员公知的。当解释压力损失时,本领域技术人员可忽略夹带剂的影响,因此可以按照技术上公知的定律设计。压力损失应调节到使进入进料孔之前的绝压高到足以防止在进入进料孔之前发泡的程度。发泡只有在进入到进料孔以后才发生。

[0057] 合适的进料孔是,例如,板(亦称作喷孔板)中的钻孔或狭缝,以下称作喷孔。喷孔优选地设计成在喷孔板中的钻孔形式。该板原则上可具有任何合适的厚度。

[0058] 在本发明方法的优选实施方案中,聚碳酸酯熔体的部分流在每种情况中被导引穿过水平布置的板中的喷孔。钻孔直接开在主要处于低压的分离容器中。优选的喷孔直径是 0.8 ~ 5mm,特别优选 1 ~ 4mm。

[0059] 管子也可用作进料孔。优选的是,管子垂直地排列,而聚碳酸酯熔体自上而下流经管子。优选的管径是 4 ~ 20mm,特别优选 5 ~ 15mm。

[0060] 在本发明方法的另一种优选的实施方案中,管子被用作热交换器(Wärmeübertragers)或热交换器。为此目的,它们排列成,特别是,平行管束的形式并被传热介质包围着,优选液体传热油或凝结水蒸气或传热油蒸汽。管子的长度优选介于 300 ~ 2500mm,特别优选 500 ~ 2000mm。

[0061] 于是,列管式热交换器的管子直接开在分离容器上。各根管子应制成使聚碳酸酯熔体刚进入列管式热交换器中时尚不发泡。管子可由喷孔变得更狭窄以便维持规定的压力损失。单根管内的压力损失,就此而论,取决于聚合物的性质、管子的进出口温度、产量和挥发性组分分别在管子进出口处的比例。聚合物泡沫仅在管子通往分离器的出口一侧,即,分离容器的进料孔处才发泡。管子的直径优选介于 4 ~ 20mm,特别优选 5 ~ 15mm。用于增加压力损失的喷嘴的直径介于 0.8 ~ 5mm,优选 1 ~ 4mm。每根管的质量流率是 0.1 ~ 20kg/h。

[0062] 本发明方法采用列管式热交换器的实施方案提供加热或冷却聚合物熔体的优选方法,正如此前描述的。

[0063] 进料孔彼此之间的间距,从中点到中点测定,因此也就是刚进入到分离容器后部分流的间距,是 5 ~ 50mm,优选 10 ~ 40mm,特别优选 15 ~ 25mm。

[0064] 聚碳酸酯熔体在分离容器中的停留时间必须,一方面,足够长以便允许充分的脱气。另一方面,该停留时间又不能过长以便使它不影响聚碳酸酯的质量。熔体在步骤(c)的分离容器中的停留时间优选最大 10min,特别优选最大 5min。

[0065] 在本发明方法的另一种实施方案中,停留时间可通过导流元件予以影响。导流元件的功能是延长停留时间且同时增加聚碳酸酯熔体表面面积。

[0066] 导流元件可由,例如,钻孔板、异型板、金属丝、金属丝网、连接链、任意要求断面的窄金属条等组成,并且优选地沿基本上水平排列。此种导流元件的例子描述在,例如, DE-A 10 144 233 或在 EP-A1095 960 中。特别优选的是,导流元件由在分离容器中沿基本水平方向布置的金属丝构成。聚碳酸酯熔体的脱气借此而明显改善却不发生有害的聚碳酸酯逆向裂解。

[0067] 金属丝实际上可以以任何要求的方式布置,只要金属丝不彼此接触并且基本上水平地排列。就本发明的内容而言,“基本上水平地”指的是与水平方向最大偏离为 20°。具

体地说,2 或更多根金属丝不应彼此接触,例如,通过交叉。多根金属丝可以,例如,设置在几个平面内,其中不论同一平面的金属丝抑或不同平面的金属丝都不彼此接触。如果多根金属丝设置在一个平面内,则它们可彼此基本平行地排列。具体地说,一个平面内的金属丝应具有最大 20° 的角。如果,进而,金属丝设置在几个平面内,则不同平面的金属丝可排列成彼此相交任意要求的角度。优选的是,不同平面的金属丝可排列成相交最大 180° ,特别优选 $30^\circ \sim 150^\circ$,更特别优选 $70^\circ \sim 110^\circ$ 的角。如果某一平面的个别金属丝不是平行地拉紧的,则不同平面金属丝的扭转角应根据角的平分线确定。

[0068] 优选的金属丝的直径介于 $1\text{mm} \sim 5\text{mm}$,特别优选 $2\text{mm} \sim 4\text{mm}$ 。

[0069] 基本平行排列的金属丝,优选地被夹紧在分离容器彼此相对器壁之间,这样做的优点是,金属丝的金属材料与聚碳酸酯熔体之间接触面积达到最小、表面有效地再生以及由此,使气体空间与聚碳酸酯熔体之间良好传质得以发生。而在垂直排列的金属丝的情况下,高度粘稠聚合物熔体的较大积聚 would 形成一种不利的情况,即,聚碳酸酯熔体在金属丝上形成积聚。这导致不利的停留时间分布或聚合物的降解以及分子量的提高和易挥发组分的再形式。所有这些情况都可能对产品质量不利。实验也表明,由金属丝制成的网络、筛网、针织结构之类,正如在,例如,EP-A 1 095 960 中描述的,趋于在金属丝节点形成聚碳酸酯熔体的较大积聚并导致聚合物的降解。被水平拉紧的金属丝另外还能导致泡沫线料很好地分离,并因此,与金属板之类相比,有效地扩大传质表面面积。

[0070] 较高聚碳酸酯熔体粘度,配合除此之外完全相同的导流元件,将导致较大的积聚,较大的层厚和较长停留时间。

[0071] 在分离容器中,聚碳酸酯熔体向下落入到集液池中并由适当排料装置,例如,齿轮泵或出料挤出机从那里抽走。该出料优选地用齿轮泵实施。分离容器的底部优选地设计成锥形,顶端朝下。相对于水平方向的锥角优选介于 $20^\circ \sim 60^\circ$,特别优选 $30^\circ \sim 45^\circ$ 。在产量非常大的情况下(例如,大于 12吨/小时),可选择分离器的底部由几个锥体组成的式样,每个锥体的最低点具有自己的出料装置。

[0072] 在步骤(c)中分离出的低分子量化合物可与发泡剂分离,并被送往后加工阶段。借此分离出的挥发性组分在很大程度上由方法中使用的碳酸二芳基酯组成,因此可循环至制备聚碳酸酯的工艺中。

[0073] 另外,在本发明方法中,在步骤(a)中获得的聚碳酸酯的酚羟基基团浓度优选介于 $100 \sim 450\text{ppm}$ 。

[0074] 步骤(a)中的催化剂优选至少有 $80\text{wt}\%$ 被钝化,尤其是利用加热钝化。催化剂的活性被降低到使该反应在步骤(b)中的继续被基本上制止的地步。

[0075] 为了避免在步骤(c)中进一步的反应,也可以,在本发明方法优选的实施方案中,在熔体中加入抑制剂。这尤其在步骤(a)中的催化剂尚未被钝化到至少 $80\text{wt}\%$ 的程度时实施。抑制剂应理解为能以决定性的方式抑制化学反应的动力学的化合物。借此,有碍聚合物质量的变化得以避免。例如,在聚合物制备后需要加入抑制剂,因为在聚合物反应后其中仍然含有单体以及反应产物,以便能够通过热方法降低低分子量化合物的含量。

[0076] 适合用于由熔体酯交换法制备的聚碳酸酯的抑制剂优选地是酸组分,例如,路易斯或布朗斯台德酸,或强酸的酯。酸的 pKa 值应不大于 5,优选小于 3。合适的酸组分的例子是:正磷酸、亚磷酸、焦磷酸、次磷酸、聚磷酸、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-取代的苯磺酸，硝酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、硬脂酸和其它脂肪酸，酰氯，例如，氯甲酸苯酯、硬脂酰氯、乙酰氧基-BP-A、苯甲酰氯，还有上面提到的酸的酯、半酯和桥连酯，例如，甲苯磺酸酯、磷酸酯、亚磷酸酯、膦酸酯、硫酸二甲酯、硼酸酯、芳基硼酸酯和其它在水的影响下生成酸的组分，例如，三-异-辛基膦，Ultranox 640 和 BDP（双酚二磷酸酯低聚物）。

[0077] 优选地合适的是正磷酸、亚磷酸、焦磷酸、次磷酸、聚磷酸、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-取代的苯磺酸，酰氯，例如，氯甲酸苯酯、硬脂酰氯、乙酰氧基-BP-A、苯甲酰氯，还有上面提到的酸的酯、半酯和桥连的酯，例如，甲苯磺酸酯、磷酸酯、亚磷酸酯、膦酸酯、硼酸酯、芳基硼酸酯和其它在水的影响下生成酸的组分，例如，三-异-辛基膦，Ultranox 640 和 BDP。

[0078] 特别优选地是正磷酸、焦磷酸、聚磷酸、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-取代的苯磺酸，还有上面提到的酸的酯、半酯和桥连的酯，例如，甲苯磺酸酯、磷酸酯、亚磷酸酯、膦酸酯和其它在水的影响下生成酸的组分，例如，三-异-辛基膦，Ultranox 640 和 BDP。非常特别优选的是采用正磷酸、焦磷酸、苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸和所有其它苯基-取代的苯磺酸，还有上面提到的酸的酯、半酯和桥连的酯，例如，甲苯磺酸酯和磷酸酯。

[0079] 抑制剂可以固态、液态或气态形式剂量加入。在优选的工艺方式中，酸组分作为抑制剂连续和均一地混入到例如要脱除单体的产物流中，例如，在制备过程中在一旦达到所要求的最终分子量后立即加入，以便随后可立即开始残余单体的蒸发。在特别优选的工艺方式中，为改善个别产物性能的添加剂的加入，在加酸和蒸发之后实施，并且不与蒸发步骤合并，因为通常使用的添加剂会在蒸发所必不可少的真空中挥发，于是便难以调节到所需要的在聚合物中的浓度。酸组分优选地以液态形式加入。因为要剂量加入的数量非常小，优选采用酸组分的溶液。合适的溶剂是不干扰工艺，化学上呈惰性并且蒸发快的那些。合适的溶剂的例子是水或甲醇。

[0080] 下表，作为例子，展示挥发性组分在由按照步骤 (a) 的熔体酯交换法制备的各种聚碳酸酯样品中的浓度。这里苯酚是一羟基芳基化合物；碳酸二苯酯 (DPC) 是碳酸二芳基酯；BPA（双酚 A）是二羟基芳基化合物。

[0081]

相对粘度	ppm OH- 端基	ppm 苯酚	ppmDPC	ppmBPA
1.2	330	65	570	5
1.2	500	95	520	12
1.295	300	35	190	4
1.295	400	45	170	8

[0082] 本发明还提供可由本发明方法获得的热塑性聚碳酸酯。它们具有以下残余含量：小于 100ppm 碳酸二酯、小于 50ppm 羟基芳基化合物和小于 10ppm 二羟基芳基化合物、极低含量阳离子和阴离子，各最大 60ppb，优选最大 40ppb，特别优选最大 20ppb（按 Na 阳离子计），其中所存在的阳离子是源于使用原料的杂质的碱金属和碱土金属阳离子，以及磷鎓和铵盐。其它离子，例如，Fe、Ni、Cr、Zn、Sn、Mo、Al 离子及其同系物，可能存在于原料中或者来源于所用设备的材质经磨耗或腐蚀产生的杂质。此类离子含量的总和最大 2ppm，优选

最大 1ppm, 特别优选最大 0.5ppm。

[0083] 为达到聚碳酸酯中杂质的最低含量, 应采用高纯度原料。此种纯原料只能通过, 例如, 提纯方法才能获得, 例如, 重结晶、蒸馏、沉淀, 辅以洗涤之类。

[0084] 存在的阴离子是等当量数量的无机酸和有机酸的阴离子 (例如, 氯化物、硫酸根、碳酸根、磷酸根、亚磷酸根、草酸根等)。

[0085] 该聚碳酸酯的特征还在于, 它们不含可检测数量结合的具有反应性端基基团的在酯交换方法期间生成的裂解或分解产物。此类裂解或分解产物是, 例如, 异丙烯基-羟基芳基或其二聚体。

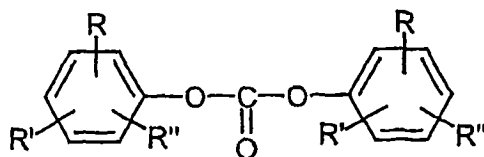
[0086] 获得的平均分子量介于 15,000 ~ 40,000g/mol, 优选 18,000 ~ 36,000 g/mol, 特别优选 18,000 ~ 34,000g/mol, 其中平均分子量通过相对粘度确定。具体地说, 相对粘度等于 1.18 ~ 1.22 的聚碳酸酯可按照本发明方法获得。

[0087] 可按照本发明获得的聚碳酸酯的羟端基基团含量介于 100 ~ 450ppm, 优选 150 ~ 400ppm, 特别优选 200 ~ 350ppm。

[0088] 在按照本发明方法获得的聚碳酸酯中可加入用于改变性质的常规添加剂以及添加物质 (例如, 辅助物质和增强物质)。加入这些添加剂和添加的物质用于延长其使用寿命 (例如, 水解或降解稳定性), 改善其色泽稳定性 (例如, 热和紫外稳定剂), 简化加工 (例如, 脱模剂、抗粘连剂), 改善使用性能 (例如, 抗静电剂), 改善耐焰效果, 影响视觉印象 (例如, 有机着色剂、颜料), 或使聚合物性能与特定应力匹配 (冲击强度改进剂、精细粉碎的无机物、纤维物质、石英粉、玻璃纤维和碳纤维)。

[0089] 适合与二羟基芳基化合物起反应的碳酸二芳基酯是以下通式的那些

[0090]



[0091] 其中 R、R' 和 R'' 彼此独立地代表氢、任选支化的 C₁ ~ C₃₄-烷基 / 环烷基、C₇ ~ C₃₄-烷基芳基或 C₆ ~ C₃₄-芳基并且其两侧可以不同。R 还可代表 -C(=O)-R^{'''}, 其中 R^{'''} 可以是氢, 任选支化的 C₁ ~ C₃₄-烷基 / 环烷基、C₇ ~ C₃₄-烷基芳基或 C₆ ~ C₃₄-芳基。

[0092] 此类碳酸二芳基酯是, 例如: 碳酸二苯酯、碳酸甲基苯基-苯基酯和碳酸二-(甲基苯基)酯, 也可呈混合物形式, 其中甲基基团在苯环上的位置可以是任意的, 以及碳酸二甲苯基-苯基酯和碳酸二-(二甲苯基)酯, 也可呈混合物形式, 其中甲基基团在苯环上的位置可以是任意的, 碳酸 4-乙基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-乙基苯基)酯、碳酸 4-正丙基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-正丙基苯基)酯、碳酸 4-异丙基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-异丙基苯基)酯、碳酸 4-正丁基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-正丁基苯基)酯、碳酸 4-异丁基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-异丁基苯基)酯、碳酸 4-叔丁基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-叔丁基苯基)酯、碳酸 4-正戊基苯基-苯基酯、碳酸二-(正戊基苯基)酯、碳酸 4-正己基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-正己基苯基)酯、碳酸 4-异辛基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-异辛基苯基)酯、碳酸 4-正壬基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-正壬基苯基)酯、碳酸 4-环己基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-环己基苯基)酯、碳酸 4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基-苯基酯、碳酸二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基]酯、碳酸联苯-4-基-苯基酯、碳酸二-(联

苯-4-基)酯、碳酸4-(1-萘基)-苯基-苯基酯、碳酸4-(2-萘基)-苯基-苯基酯、碳酸二-[4-(1-萘基)苯基]酯、碳酸二-[4-(2-萘基)苯基]酯、碳酸4-苯氧基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-苯氧基苯基)酯、碳酸3-十五烷基苯基-苯基酯、碳酸二-(3-十五烷基苯基)酯、碳酸4-三苯甲基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-三苯甲基苯基)酯、碳酸水杨酸甲基酯-苯基酯、碳酸二-(水杨酸甲酯)酯、碳酸水杨酸乙酯-苯基酯、碳酸二-(水杨酸乙酯)酯、碳酸水杨酸正丙酯-苯基酯、碳酸二-(水杨酸正丙酯)酯、碳酸水杨酸异丙酯-苯基酯、碳酸二-(水杨酸异丙酯)酯、碳酸水杨酸正丁酯-苯基酯、碳酸二-(水杨酸正丁酯)酯、碳酸(水杨酸异丁酯)苯基酯、碳酸二-(水杨酸异丁酯)酯、碳酸水杨酸叔丁酯-苯基酯、碳酸二-(水杨酸叔丁酯)酯、碳酸二-(水杨酸苯酯)酯和碳酸二-(水杨酸苄酯)酯。

[0093] 优选的二芳基化合物是：碳酸二苯酯、碳酸4-叔丁基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-叔丁基苯基)酯、碳酸联苯-4-基-苯基酯、碳酸二-(联苯-4-基)酯、碳酸4-(1-甲基-1-苯乙基)-苯基-苯基酯和碳酸二-[4-(1-甲基-1-苯乙基)-苯基]酯。

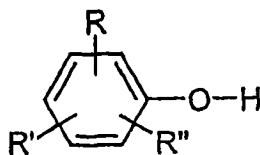
[0094] 碳酸二苯酯是特别优选的。

[0095] 也可使用具有残余含量的、其制备所源自的一羟基芳基化合物的碳酸二芳基酯。该含量可以最高是20%，优选10%，特别优选5%，非常特别优选最高2%。

[0096] 以二羟基芳基化合物为基准计，碳酸二芳基酯的用量介于1.02~1.30mol，优选1.04~1.25mol，特别优选1.06~1.22mol，非常特别优选1.06~1.20mol，每摩尔二羟基芳基化合物。也可使用上面提到的碳酸二芳基酯的混合物。

[0097] 为影响或改变端基基团，另外可使用未曾用于制备该使用的碳酸二芳基酯的一羟基芳基化合物。它由以下通式代表：

[0098]



[0099] 其中R、R'和R''根据碳酸二芳基酯来定义，但在此种情况下R可以不是H，尽管R'和R''可以是H。

[0100] 此类一羟基芳基化合物是，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-正壬基苯酚、3-十五烷基苯酚、4-环己基苯酚、4-(1-甲基-1-苯乙基)-苯酚、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。

[0101] 优选使用：4-叔丁基苯酚、4-异辛基苯酚和3-十五烷基苯酚。

[0102] 该一羟基芳基化合物应选择沸点高于用于制备所使用的碳酸二芳基酯所使用的一羟基芳基化合物的那些。该一羟基芳基化合物可在反应期间任何时刻加入。优选在反应开始加入或者在反应期间的任何要求的时刻加入。游离一羟基芳基化合物的用量可以介于0.2~20摩尔%，优选0.4~10mol%，以二羟基芳基化合物为基准计。

[0103] 端基基团也可通过伴随使用这样的碳酸二芳基酯来改变，后者的基础一羟基芳基化合物的沸点高于所使用的主要碳酸二芳基酯的基础一羟基芳基化合物。这里同样，该碳

酸二芳基酯可在反应期间的任何时刻加入。优选在反应开始加入或者在反应期间的任何要求的时刻加入。具有沸点较高的基础一羟基芳基化合物的碳酸二芳基酯在所用碳酸二芳基酯总量中所占比例可介于 1 ~ 40mol%，优选 1 ~ 20mol%，特另优选 1 ~ 10mol%。

[0104] 适合制备聚碳酸酯的二羟基芳基化合物是以下通式的那些

[0105] HO-Z-OH

[0106] 其中 Z 是 6 ~ 30 个碳原子的芳族基团、可含有 1 或多个芳核，可以是取代的并且可含有脂族或环脂族基或烷芳基或杂原子作为桥连环节。

[0107] 二羟基芳基化合物的例子是：二羟基苯、二羟基联苯、双-(羟基苯基)-链烷烃、双-(羟基苯基)-环烷烃、双-(羟基苯基)-芳基、双-(羟基苯基)醚、双-(羟基苯基)酮、双-(羟基苯基)硫醚、双-(羟基苯基)-砜、双-(羟基苯基)亚砜、1,1'-双-(羟基苯基)-二异丙基苯及其在核上烷基化和核上卤化的化合物。

[0108] 另一些合适的二羟基芳基化合物是现有技术公知的。

[0109] 优选的二羟基芳基化合物是，例如：间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、双-(4-羟基苯基)-甲烷、双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲烷、双-(4-羟基苯基)-二苯甲烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-1-(1-萘基)-乙烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-1-(2-萘基)-乙烷、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3-甲基-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(4-羟基苯基)-1-苯基-丙烷、2,2-双-(4-羟基苯基)-六氟-丙烷、2,4-双-(4-羟基苯基)-2-甲基-丁烷、2,4-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷、1,1-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-环己烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-4-甲基-环己烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、1,3-双-[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]-苯、1,1'-双-(4-羟基苯基)-3-二异丙基苯、1,1'-双-(4-羟基苯基)-4-二异丙基苯、1,3-双-[2-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-丙基]-苯、双-(4-羟基苯基)醚、双-(4-羟基苯基)硫醚、双-(4-羟基苯基)-砜、双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-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。

[0110] 特别优选的二羟基芳基化合物是：间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、双-(4-羟基苯基)-二苯甲烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、双-(4-羟基苯基)-1-(1-萘基)-乙烷、双-(4-羟基苯基)-1-(2-萘基)-乙烷、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-丙烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷、1,1-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-环己烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、1,1'-双-(4-羟基苯基)-3-二异丙基苯和 1,1'-双-(4-羟基苯基)-4-二异丙基苯。

[0111] 非常特别优选：4,4'-二羟基联苯、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷和双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷。

[0112] 也可使用，或者一种二羟基芳基化合物，生成均聚碳酸酯；或者使用多种二羟基芳基化合物，则生成共聚碳酸酯。

[0113] 替代单体二羟基芳基化合物，也可使用低分子量、主要是羟端基终止的低聚碳酸酯作为原料化合物。

[0114] 也可使用具有残余含量的、由其进行制备的一羟基芳基化合物的二羟基芳基化合物，或者具有残余含量的、在制备该低聚物中裂解生成的一羟基芳基化合物的低分子量低

聚碳酸酯。这些含量可最高为 20%，优选 10%，特别优选最高 5%，非常特别优选最高 2%。

[0115] 聚碳酸酯可按照特定方式支化。合适的支化剂是具有 3 或更多官能团的化合物，优选具有 3 或更多羟基基团的那些，它们是聚碳酸酯的制备所公知的。

[0116] 可使用的某些具有 3 或更多酚羟基基团的化合物的例子是：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。

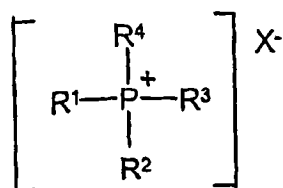
[0117] 某些其它三官能化合物是：2,4-二羟基苯甲酸、均苯三酸、氰尿酸氯和 3,3-双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

[0118] 支化剂的用量介于 0.02 ~ 3.6mol%，以二羟基芳基化合物为基准计。

[0119] 优选的支化剂是：3,3-双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶和 1,1,1-三-(4-羟苯基)-乙烷。

[0120] 在制备聚碳酸酯的熔体酯交换方法中使用的催化剂是文献中公知的碱性催化剂，例如，碱金属和碱土金属氢氧化物和氧化物，以及铵或磷鎓盐，以下称作鎓盐。鎓盐优选地用于该合成中，特别优选磷鎓盐。在本发明范围内的磷鎓盐是以下通式的那些：

[0121]



[0122] 其中 R^{1-4} 可以是相同或不同的 $C_1 \sim C_{10}$ -烷基、 $C_6 \sim C_{14}$ -芳基、 $C_7 \sim C_{15}$ -芳烷基或 $C_5 \sim C_6$ -环烷基，优选甲基或 $C_6 \sim C_{14}$ -芳基，特别优选甲基或苯基，而 X^- 可以是阴离子如氢氧根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸氢根、碳酸根或卤离子，优选氯化物或通式 -OR 的烷基化物或芳基化物，其中 R 可以是 $C_6 \sim C_{14}$ -芳基、 $C_7 \sim C_{15}$ -芳烷基或 $C_5 \sim C_6$ -环烷基，优选苯基。

[0123] 优选的催化剂是氯化四苯基磷鎓、氢氧化四苯基磷鎓和四苯基磷鎓的酚盐；四苯基磷鎓的酚盐是特别优选的。

[0124] 它们优选地以 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ mol，以 1mol 二羟基芳基化合物为基准计，特别优选 $10^{-7} \sim 10^{-4}$ mol 的用量使用。

[0125] 另一些催化剂可单独使用或者配合鎓盐作为助催化剂使用，以便提高缩聚的速率。

[0126] 这些催化剂包括碱金属和碱土金属的碱性作用的盐，例如，锂、钠和钾的氢氧化物、醇盐和酚盐 (Aryloxyde)，优选钠的氢氧化物、醇盐或酚盐。最优选氢氧化钠和苯酚钠，以及 2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷的二钠盐。

[0127] 碱金属和碱土金属的碱性作用的盐单独使用或作为助催化剂使用的用量可介于 1 ~ 500ppb，优选 5 ~ 300ppb，最优选 5 ~ 200ppb，每种情况均作为钠计算并以要形成的聚碳酸酯为基准计。

[0128] 碱金属和碱土金属的碱性作用的盐可在低聚碳酸酯的制备期间使用，就是说，在

合成开始时,或者它们可在缩聚前首先混合,以便抑制不需要的副反应。

[0129] 也可在缩聚前加入相同类型或不同类型补充数量的镓催化剂。

[0130] 催化剂加入到溶液中,旨在避免加入期间有害的局部过浓。溶剂是体系中或方法中固有的化合物,例如,二羟基芳基化合物、碳酸二芳基酯或一羟基芳基化合物。一羟基芳基化合物是特别优选的,因为本领域技术人员公知,二羟基芳基化合物和碳酸二芳基酯在哪怕略微提高的温度即容易变化和分解,尤其是在催化剂作用下。结果,将损害聚碳酸酯的质量。在制备聚碳酸酯的工业上重要的酯交换方法中,优选的化合物是苯酚。苯酚之所以特别合适,还因为该优选使用的催化剂,四苯基磷镓的酚盐,在制备期间将以与苯酚的混合晶体形式离析出来。

[0131] 本发明在下面将借助附图更详细地加以讨论,

[0132] 附图的简要说明

[0133] 其中:

[0134] 图 1 示意地显示用于实施本发明方法的分离容器的第一种实施方案,

[0135] 图 2 示意地显示分离容器的第二种实施方案。

[0136] 在图 1 中,表示出分离容器 9,它的上部区域具有水平布置的具有进料孔 8 的板 7。分离容器 9 具有挥发性组分的出口 10 以及在下部区域指向下面的锥形出口 13,该出口 13 备有出料装置 11。金属丝 12 形式的导流元件设置在分离容器 9 的内部。金属丝 12 沿基本上水平方向布置,其中在每种工况中几根金属丝 12 构成一个平面。一个平面的金属丝彼此基本上平行地排列。此种平行排列的金属丝 12 设有多个平面(在图 1 中是 3 个平面),其中 2 个上下布置的平面的金属丝沿着彼此基本上呈直角的方向排列。

[0137] 聚碳酸酯熔体通过进料管线 1 加入到分离容器 9 中。借助进料管线 2,发泡剂通过计量加料装置 3 混入到聚碳酸酯熔体中。聚碳酸酯/发泡剂混合物首先被导引通过静态混合器 4,随后通过热交换器 6。熔体通过保压阀 5 流到设有进料孔 8 的板 7 上面。借此,该熔体被分成部分流。熔体的部分流穿过进料孔 8 并进入到分离容器 9 中。在分离容器 9 的底部 13 上,脱气的聚碳酸酯熔体经过排料装置 11 被抽出。

[0138] 与图 1 所示实施方案形成对照,图 2 显示在分离容器 9 的上部区域中的垂直布置、列管式热交换器形式的热交换器 6'。朝下的列管构成进料孔 8'。

[0139] 按照图 2,聚碳酸酯熔体经进料管线 1 喂入到分离容器 9 中。借助进料管线 2,发泡剂通过计量加入装置 3 混入到聚碳酸酯熔体中。聚碳酸酯/发泡剂混合物首先流经静态混合器 4。随后,熔体流过保压阀 5 进入到列管式热交换器 6'的进料孔 8',借此,熔体流被细分为多个部分流。进料孔 8'开在分离容器 9 中。在分离容器 9 的底部 13,脱气的聚碳酸酯熔体经由出料装置 11 抽出。

具体实施方式

[0140] 实施例

[0141] 以下所描述的实验是针对双酚 A 的聚碳酸酯进行的。要赶出的挥发性组分是碳酸二苯酯。

[0142] 导流元件由 10 根水平布置的直径 3mm 的金属丝组成,它们按照彼此相距 10cm 的距离被张紧在进料孔底下。2 根上下布置的金属丝在水平平面内彼此转过 90°。

[0143] 表 1 总括了工艺条件和试验结果。在表 1 中,每个孔的质量流率是指一股部分流的质量流率。术语夹带剂和发泡剂在此作为同义词使用。分离容器在下面被称为分离器并被略作“sep.”。导流元件被称作挡板,而进料孔称作喷孔。温度是在进料孔进口处的温度。在列 8 中,描述了发泡剂在进料孔进口的状态。

[0144] 表 1 显示,在实施例 3、4、7、10、13 和 17 中没有使用发泡剂。因此,挥发性组分碳酸二苯酯只能非常不充分地移出。

[0145] 在实施例 1 和 2 中,发泡剂在刚进入进料孔进口时没有完全溶解。这导致,与发泡剂刚进入进料孔时已溶解了的实施例 8、9、11 和 12 相比脱气效果较差。

[0146] 实施例 14、15、16 和 18、19 和 20 显示导流元件的特殊优势。

[0147]

编号	每孔质量 流量	发泡剂	夹带剂 用量	温度	分离器 压力	进口 压力	发泡剂 进入	喷嘴 长度	喷嘴/管子 直径	热交 换器	相对 粘度	档板	残余含量DPC	
													入口	出口
	kg/h			°C	mba	bar		mm	mm				ppm	ppm
1	5	N2	0.1%	292	2	6.2	未溶解	1150	10	ja	1.196	nein	600	194
2	5	N2	0.1%	290	2	6.4	未溶解	1150	10	ja	1.196	nein	600	176
3	5	-	0.0%	290	2	5.5	-	1150	10	ja	1.196	nein	600	337
4	2	-	0.0%	290	1	36.3	-	100	3	nein	1.203	nein	400	285
5	2	N2	0.1%	290	1	34.2	溶解	100	3	nein	1.205	nein	400	155
6	2	N2	0.2%	290	1	38.1	溶解	100	3	nein	1.208	nein	400	100
7	1	-	0.0%	290	0.6	15.1	-	300	4	ja	1.2	nein	500	295
8	1	N2	0.1%	290	1	14.8	溶解	300	4	ja	1.2	nein	500	125
9	1	N2	0.2%	290	1.1	16.1	溶解	300	4	ja	1.2	nein	500	128
10	1	-	0.0%	270	0.7	30.5	-	300	4	ja	1.2	nein	500	300
11	1	N2	0.1%	270	1	27.7	溶解	300	4	ja	1.2	nein	500	145
12	1	N2	0.2%	270	1.2	27.7	溶解	300	4	ja	1.2	nein	500	130
13	5	-	0.0%	290	1	27.8	-	50	3.5	nein	1.2	ja	550	175
14	5	N2	0.1%	290	1.1	22.6	溶解	50	3.5	nein	1.2	ja	550	115
15	5	N2	0.2%	290	0.8	23.1	溶解	50	3.5	nein	1.2	ja	550	50
16	5	N2	0.3%	290	1	23	溶解	50	3.5	nein	1.2	ja	550	55
17	3	-	0.0%	270	0.8	15.2	-	50	3.5	nein	1.2	ja	550	125
18	3	N2	0.1%	270	0.8	13.7	溶解	50	3.5	nein	1.2	ja	550	30
19	3	N2	0.2%	270	0.8	14.5	溶解	50	3.5	nein	1.2	ja	550	30
20	3	N2	0.3%	270	0.7	14.1	溶解	50	3.5	nein	1.2	ja	550	35

表 1

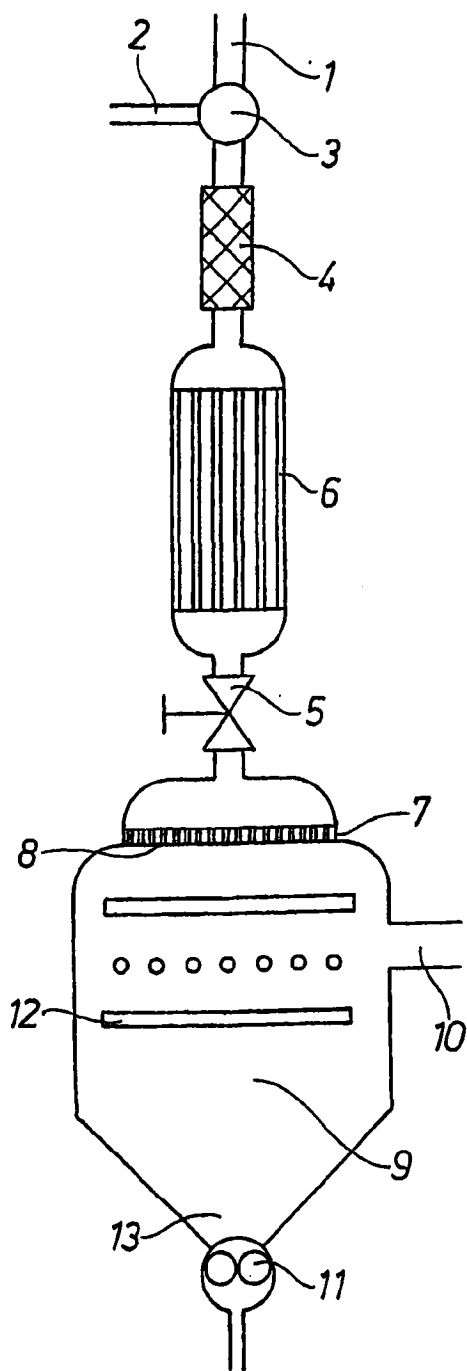


图 1

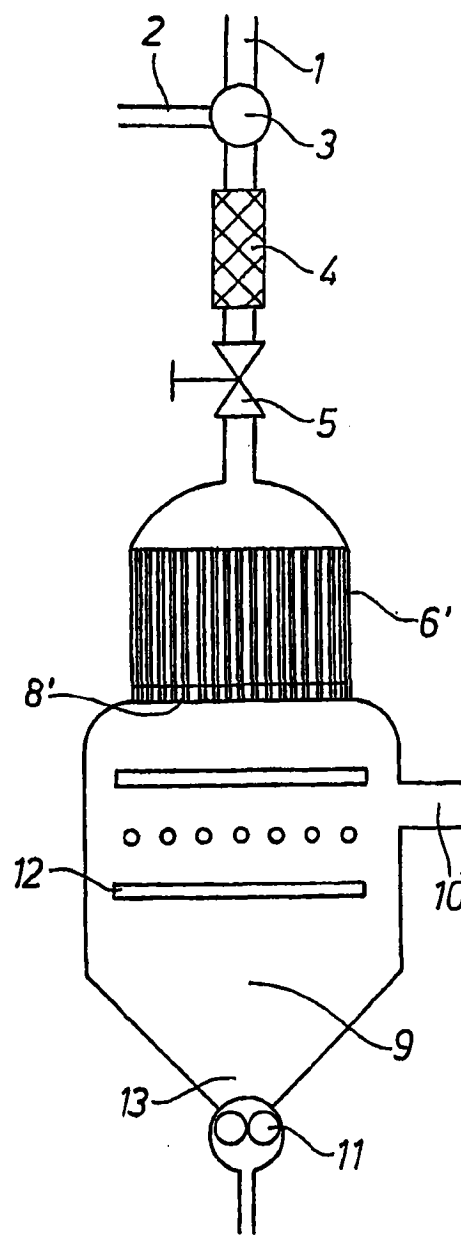


图 2