



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01816204.5

[43] 公开日 2004 年 1 月 7 日

[11] 公开号 CN1466605A

[22] 申请日 2001.9.19 [21] 申请号 01816204.5

[30] 优先权

[32] 2000.9.26 [33] JP [31] 292470/2000

[32] 2001.7.27 [33] JP [31] 227560/2001

[86] 国际申请 PCT/JP01/08149 2001.9.19

[87] 国际公布 WO02/26863 日 2002.4.4

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.24

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 宫本正昭 久间清次 兵头成俊  
藤本英司

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 范 征

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 芳族聚碳酸酯的制备方法

[57] 摘要

本发明用比以往简化的步骤制备了物理性质和色调优异的芳族聚碳酸酯。制备芳族聚碳酸酯的方法，具有以下(1)至(3)的步骤：(1)在酸性催化剂的存在下，使苯酚与丙酮反应，将一部分苯酚转变成双酚 A，得到双酚 A/苯酚组合物的步骤；(2)将保持在熔融状态下的液体形式的双酚 A/苯酚组合物提供给芳族聚碳酸酯制备步骤的步骤；(3)使双酚 A 与碳酸酯原料进行聚合反应，制备芳族聚碳酸酯的步骤。

1. 一种制备芳族聚碳酸酯的方法，其特征在于，该方法具有以下(1)至(3)的步骤：
  - (1)在酸性催化剂的存在下，使苯酚与丙酮反应，将一部分苯酚转变成双酚 A，得到双酚 A/苯酚组合物的步骤；
  - 5 (2)将保持在熔融状态下的液体形式的双酚 A/苯酚组合物提供给芳族聚碳酸酯制备步骤的步骤；
    - (3)使双酚 A 与碳酸酯原料聚合反应，制备芳族聚碳酸酯的步骤。
2. 根据权利要求 1 所述的芳族聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，碳酸酯原料是碳酸二酯或光气。
- 10 3. 根据权利要求 2 所述的芳族聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，将碳酸二酯和双酚 A 进行聚合反应制备芳族聚碳酸酯时产生的副产物单羟基化合物作为碳酸二酯的制造原料进行重新使用。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的芳族聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，用碳酸二苯酯作为碳酸酯原料的碳酸二酯，将该碳酸酯原料和双酚 A 聚合反应制备芳族聚  
15 碳酸酯的上述步骤(3)中产生的副产物苯酚再循环至上述步骤(1)作为制备双酚 A 的原  
料。
5. 根据权利要求 1 至 4 任一项所述的芳族聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，保  
持在熔融状态下的液体形式的双酚 A/苯酚组合物的双酚 A 与苯酚的重量比为 95/5  
至 5/95。
- 20 6. 根据权利要求 1 至 5 任一项所述的芳族聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，从保  
持在熔融状态下的液体形式的双酚 A/苯酚组合物中除去苯酚，分离出双酚 A，然  
后使双酚 A 和碳酸酯原料聚合。
7. 根据权利要求 1 至 6 任一项所述的芳族聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，供  
给聚合反应的双酚 A 中的 4-异丙烯基苯酚的含量少于 1000ppm。
- 25 8. 根据权利要求 1 至 7 任一项所述的芳族聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，双  
酚 A/苯酚组合物在 160℃或以下的温度下以液体形式保持在熔融状态下。
9. 根据权利要求 8 所述的芳族聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，双酚 A/苯酚  
组合物在 40℃或以上的温度下以液体形式保持在熔融状态下。
10. 根据权利要求 1 所述的芳族聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，碳酸酯原料  
30 是碳酸二酯，双酚 A 和碳酸二酯通过熔融法来聚合。
11. 根据权利要求 1 所述的芳族聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，碳酸酯原料  
是光气，双酚 A 和光气通过界面法来聚合。

## 芳族聚碳酸酯的制备方法

5

### 技术领域

本发明涉及一种更有效的制造品质优异的芳族聚碳酸酯的方法。具体地说，本发明涉及一种可形成不仅有芳族聚碳酸酯固有的物理性质、而且色泽有所改善的成形品的芳族聚碳酸酯的制备方法，其中其原料双酚 A 的纯化步骤被简化。

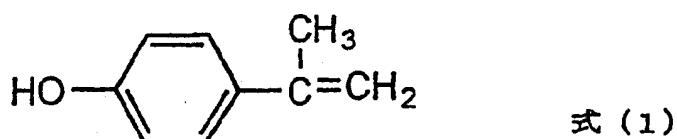
10

### 背景技术

在用双酚 A 作为原料的芳族聚碳酸酯(下文简称为聚碳酸酯)的制备方法中，在保持原料双酚 A 处于熔融状态的场合，由于双酚 A 单体的熔点(158°C)高，所以必须要采用更高的温度来维持该熔融状态。然而，如果双酚 A 在高温下保持熔融状态数小时，它会开始着色。将其用作聚碳酸酯原料而得到的制品的色泽变差，不能用作普通的聚碳酸酯制品。因此，以往通常总是使用单个固体粉末状双酚 A。

然而，固化的双酚 A 以粉末形式处理，发现这会带来因其性状而容易堵塞装置管道等以及在碱性水溶液中的溶解性变差等各种问题。因此，采用了各种方式来维持闭塞少、易溶解的形状，即丸状。即使如此，也难以连续作业一年，由于每几个月要清洗传送带等装置一次，其它的工作停止，从而导致相当大的生产损失。

解决该问题的最简略方法是不使双酚 A 固化而保持在熔融状态下进行聚合。然而，如上所述，由于双酚 A 单体的熔点高，为了保持在熔融状态下必须采用更高的温度。然而，在高温下保持于熔融状态的场合，在数小时内会生成 4-异丙烯基苯酚(下式(1)表示的化合物)，原料双酚 A 开始着色，将其作为原料制得的聚碳酸酯的色调变差，不能满足制品的品质。因此，迫切希望改进作为聚碳酸酯原料的双酚 A 的热稳定性。



本发明的目的是提供一种制造高品质聚碳酸酯的方法，该方法用抑制 4-异丙烯基苯酚生成的高纯度双酚 A 为原料。

30

本发明的另一目的是提供一种制备聚碳酸酯的方法，该方法可减少从双酚 A 的

制备到聚碳酸酯的制备中以往为双酚冷却固化和加热熔融提供的能量。

### 发明内容

如上所述，为了保持双酚 A 处于熔融状态，需要用高温，而保持在高温下会引  
5 起热分解，生成式(1)表示的 4-异丙烯基苯酚，成为着色的原因。因此，为了改善原  
料双酚 A 在熔融状态下的热稳定性，降低保持的温度、即降低双酚 A 的熔点是最有  
效的手段。

本发明者们就降低双酚 A 的熔点进行了深入的研究，发现双酚 A 和苯酚的组合  
10 物具有比双酚 A 单个物质更低的熔融温度，例如，双酚 A 和苯酚为 7/3(重量比)的加  
合物结晶(下文简称“加合物”)的熔点为 120°C。因此，如果将双酚 A 和苯酚的组合  
物保持在熔融状态下，熔融物可保持数日，当用保持在熔融状态下的双酚 A 来制造  
聚碳酸酯，得到的制品不比用未经保持的新的双酚 A 获得的聚碳酸酯逊色。

即，本发明的要旨是在芳族聚碳酸酯的制造方法中具有以下步骤(1)-(3)。

15 (1)在酸性催化剂的存在下，使苯酚与丙酮反应，一部分苯酚转变成双酚 A，得  
到双酚 A/苯酚组合物的步骤；

(2)将保持在熔融状态下的液体形式的双酚 A/苯酚组合物提供给芳族聚碳酸酯制  
备步骤的步骤；

(3)使双酚 A 与碳酸酯原料进行聚合反应，制备芳族聚碳酸酯的步骤。

### 20 具体实施方式

下面具体描述本发明。

本发明的芳族聚碳酸酯的制备方法至少具有以下步骤：(1)制备双酚 A(2,2-双(4-  
羟基苯基)丙烷)的步骤；(2)将双酚 A/苯酚组合物保持在熔融状态下的步骤；(3)制备  
芳族聚碳酸酯的步骤。

25 在本发明的高品质芳族聚碳酸酯的制备中，可采用公知的从双酚类制备芳族聚碳  
酸酯的方法，例如，可采用利用原料碳酸二酯和双酚类的酯交换反应的熔融法(酯交  
换法)、或利用双酚类与光气反应的界面法(光气法)中的任一种。

本发明中上述步骤(1)是制备双酚 A 的步骤。它没有特别限制，通常是使苯酚和  
30 丙酮在强酸性阳离子交换树脂等酸性催化剂存在下反应来制备双酚 A，然后纯化获得  
双酚 A/苯酚组合物。

在双酚 A 的制造反应中，苯酚和丙酮的用量比(摩尔比)通常为 8: 1 至 20: 1，  
较佳的为 10: 1 至 18: 1。反应温度通常为 50-90°C。

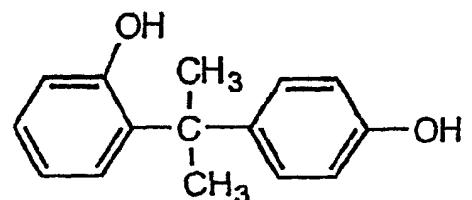
通过苯酚与丙酮的反应，至少一部分苯酚转变成双酚 A，结果，反应混合物中通常含有双酚 A、苯酚、丙酮、反应副产物水。

在本发明中，利用适当的方法进行纯化，从含双酚 A 的上述反应混合物得到双酚 A/苯酚组合物。该纯化方法例如是，除去未反应的丙酮、反应副产物水等低沸点物质，然后冷却，使双酚 A 与苯酚为 1: 1(摩尔比)的加合物(下文简称“加合物”)析出，使该结晶与母液分离，进行纯化。纯化后的加合物不作处理、或通过加入苯酚或蒸馏除去加合物的一部分的苯酚等将双酚 A 和苯酚调节成具有所希望范围的组成物，然后在熔融状态下保持在贮罐中。

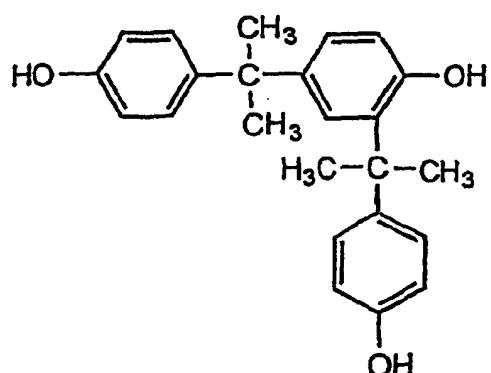
作为双酚 A/苯酚组合物中各组分的比例，在双酚 A/苯酚=95/5 至 5/95(重量比)的范围内。较佳的是，双酚 A/苯酚在 90/10 以下，更佳的在 70/30 以下，特别佳的在 65/35 以下。另外，较佳的至少在 10/90 以上，更佳的在 40/60 以上，特别佳的在 50/50 以上。如果组合物中双酚 A/苯酚的值明显小于上述范围(5/95)，则聚碳酸酯的生产性有降低的倾向，另外，如果该值明显大于上述范围(95/5)，组合物的熔融温度变高，在保持在熔融状态下时容易生成 4-异丙烯基苯酚。

在这样的双酚 A 制备方法中，回收的双酚 A 的纯度很大程度上依赖于该加合物的纯度，因此需要有高纯度加合物的制备方法。为此，已知可利用一系列结晶步骤进行处理的方法，该方法包括多级结晶步骤、且其中间结合了加合物的分离步骤和高纯度苯酚的再溶解步骤。本发明中所用的双酚 A 可以使用上述方法制得的双酚 A，但也可以是经过适宜的结晶步骤的双酚 A，没有特别的限制。

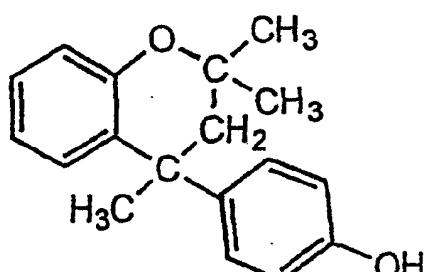
来自双酚 A 所含原料或来自双酚 A 的杂质有双酚 A 衍生物、双酚 A 异构体、苯并二氢吡喃类有机化合物以及三苯酚类等，下式(2)-(5)中列举了典型的化合物。这些杂质的总含量一般在数百 ppm 至 1000ppm。不用说该含量越低越好，然而从纯化程度和原料利用率平衡考虑，如果含有数百 ppm，可保持作为通常制品的聚碳酸酯的品质。



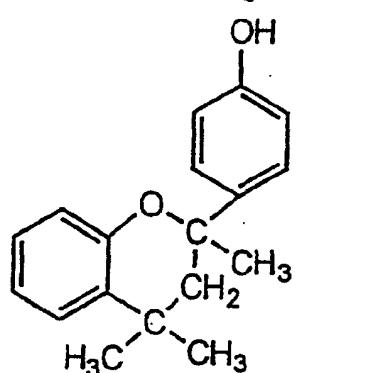
式 (2)



式 (3)



式 (4)



式 (5)

这样的双酚 A 中含有的杂质双酚 A 衍生物、双酚 A 异构体、苯并二氢吡喃类有机化合物以及三苯酚类的总含量可通过纯化降低。由于这些杂质中上述式(1)表示的 4-异丙烯基苯酚这样有不饱和官能团的化合物对制品的聚碳酸酯色调有很大影响，容易产生着色，所以宜尽可能降低其含量。然而，纯化过的双酚 A 单物质在熔融保持阶段也生成该物质，所以双酚 A 熔融物的保持条件极为重要，应该注意。

4-异丙烯基苯酚的含量宜尽可能低，在保持熔融情况下很难使其为零，因此该含

量宜在 1000ppm 以下，较佳的在 500ppm 以下，更佳的在 200ppm 以下，只要其中作为单苯酚的量不影响生成的聚碳酸酯的分子量，作为烯烃的量不致与副反应有关。

本发明上述第(2)步骤，熔融保持双酚 A/苯酚组合物的步骤，是指：在上述双酚 A 的制备步骤后，从得到双酚 A 和苯酚调节至合适比例的组合物并以液体形式保持熔融状态时起，到向用双酚 A 作原料的聚合步骤(制造聚碳酸酯的步骤)提供所述液状熔融组合物为止之间的一部分或全部步骤。  
5

在本发明中，为了获得 4-异丙烯基苯酚含量低的双酚 A，重要的是将双酚 A 在特定条件(即，与苯酚以特定组成比构成组合物，在预定温度下进行)下保持在熔融状态下。

10 就在熔融保持双酚 A 而言，其稳定的组成(重量比)和保持温度是双酚 A/苯酚为 95/5 至 5/95，此时的保持温度为 160℃至 40℃，更稳定的组成为 70/30 至 40/60，此时的保持温度为 130℃至 100℃，还要稳定的组成为 65/35 至 50/50，此时的保持温度为 120℃至 105℃。最佳的组成为双酚 A/苯酚为 65/35 至 55/45，这对步骤的简化是有利的，此时的保持温度为 120℃至 105℃。

15 由于双酚 A 的劣化反应速度是温度和时间的函数，所以保持时间宜短些。然而，在工业上，滞留数小时至数十小时是不能避免的，所以此程度的时间必须没有影响。更具体地说，在保持温度为 120℃至 105℃的场合，保持时间宜在 72 小时以下，更佳的在 48 小时以下；在保持温度为 130℃至 105℃的场合，保持时间宜在 48 小时以下，更佳的在 36 小时以下；在保持温度为 160℃至 105℃的场合，保持时间宜在 36 小时  
20 以下，更佳的在 24 小时以下。

25 熔融状态的双酚 A/苯酚组合物以不固化的液体形式靠管道或槽车等供给后面的聚合步骤。熔融组合物可以直接供给聚合反应装置，或可供给设在聚合反应装置前段的原料配制槽，该组合物在其中与聚碳酸酯原料和/或溶剂等混合，然后供给聚合反应装置。另外，该组合物可以不经处理就用于聚合，也可在聚合前通过减压蒸馏等操作除去苯酚，使熔融物的大部分是双酚 A(较佳的是熔融物的 99%以上是双酚 A)，将此熔融状态的双酚 A 送至原料配制槽进行聚合步骤。

30 在除去双酚 A 中的苯酚后送至原料配制槽的场合，若双酚 A 含有率升高，则熔融温度升高，保持熔融物的温度也要升高，在此阶段容易生成 4-异丙烯基苯酚，所以双酚 A 作为单物质熔融保持的时间宜尽可能地短，较佳的在 12 小时以下，更佳的在 6 小时以下，特别佳的在 4 小时以下。

对于该双酚 A/苯酚组合物的熔融保持条件，当然宜在氮气等惰性气体环境下。特别是，氧浓度尽可能低的气氛是较佳的，通常，使用氧浓度在 0.005%(体积)以下、

更佳的在 0.001%(体积)以下的气氛是有利的。作为容器的材质，一般的奥氏体型不锈钢的材质是较佳的。

另外，本发明不排除这样的情况，在熔融保持双酚 A/苯酚组合物的步骤中，组合物在该步骤期间暂时固化。例如在靠槽车等运输中，一部分组合物固化，但是从槽车向下一聚合步骤供给时可通过加热使其再熔融。然而，固化后的再加热要消耗能量和时间，所以较佳的是在保持熔融步骤的几乎整个步骤期间始终保持熔融状态。

下面描述本发明中上述第(3)个步骤，制备聚碳酸酯的步骤。

聚碳酸酯的制备步骤的较佳实施方式是，从供给的保持在熔融状态下的双酚 A/苯酚组合物中，通过减压蒸馏除去苯酚，使熔融物基本上为双酚 A，将其供给聚合反应。

双酚 A 中残留的苯酚含量宜尽可能地少，然而，不必象使双酚 A 固化得到粉末时那样将该含量降低至 ppm 级。该含量在不影响下述聚碳酸酯制备条件的水平，其作为单酚对生成的聚碳酸酯的分子量没有影响，对聚碳酸酯原料的供给比没有影响，通常在数%以下，较佳的在数千 ppm 以下，更佳的在数百 ppm 以下。

作为蒸发装置，可用蒸馏塔、汽提装置、填料塔、薄膜蒸发器等。较佳的是在其使用之前实施除去机器表面氧的处理。可用在一級或多級蒸发装置，作为其操作条件，使用一級时的该一級蒸发装置以及使用多級时的最終級蒸发装置的操作条件采用 150-220℃ 的温度(较佳的为 170-200℃)，100 托以下(较佳为 40 托以下)的压力，氛围气中的氧浓度为 0.005%(体积)以下(较佳为 0.001%(体积)以下)。另外，从蒸发器下部吹入蒸汽进行水蒸汽蒸馏(蒸汔汽提)也是有效的。

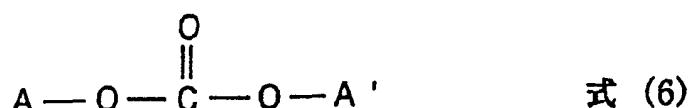
根据采用的聚合方法，使从该双酚 A/苯酚的熔融组合物蒸馏除去苯酚所得的双酚 A 熔融物继续与碳酸二苯酯等碳酸二酯混合(熔融法)或与碱水溶液和光气混合，进入随后的聚合步骤。

另一方面，蒸馏除去的苯酚根据不同场合进行精制，然后作为双酚 A 的制造原  
25 料再循环使用，也可作为碳酸二酯、尤其是碳酸二苯酯的制造原料再利用。

在本发明中所用的聚碳酸酯制备方法中，有熔融法(酯交换法)和界面法(光气法)。

在用熔融法(酯交换法)制备聚碳酸酯的方法中，用碳酸二酯作为碳酸酯原料。

本发明中使用的碳酸二酯用下述式(6)表示。



30 (式中 A 和 A' 是 1-18 个碳原子的可有取代基的脂族基团或芳族基团，A 和 A' 可相同或不同。)

上述式(6)表示的碳酸二酯例如可列举碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二叔丁酯等碳酸二烷酯类、碳酸二苯酯和碳酸二甲苯酯等的有取代的碳酸二苯酯类等，其中较佳的是碳酸二苯酯、有取代的碳酸二苯酯，特别佳的是碳酸二苯酯。这些碳酸二酯可单独或两种以上混合使用。

5 作为本发明中使用的碳酸二酯的制造方法，各种制造方法是已知的，没有特别限制。例如，可采用碱性水溶液中单羟基化合物的相界面光气化反应、在催化量的芳族杂环碱性含氮化合物或其盐存在下的单羟基化合物的光气化反应、碳酸二烷酯和芳族单羟基化合物的酯交换反应等。

10 在本发明中通过熔融法制备芳族聚碳酸酯时，采用双酚 A 和碳酸二酯(如碳酸二苯酯)，碳酸二苯酯的用量宜为，相对于 1 摩尔双酚 A 而言，1.01-1.30 摩尔，更佳的为 1.02-1.20 摩尔。

双酚 A 熔融物以及碳酸二苯酯以该用量比加入原料配制槽并混合。该组合物足可降低双酚 A 的熔点，发现供给聚合的组合物熔点降低至约 120°C。因此，熔融保持该混合物比保持单个物质更好。

15 在用熔融法(酯交换法)制备芳族聚碳酸酯时，通常使用酯交换催化剂。作为本发明中使用的酯交换催化剂，主要是使用碱金属化合物和/或碱土金属化合物，也可辅助性地并用碱性硼化合物、碱性磷化合物、碱性铵化合物或胺型化合物等碱性化合物。这些催化剂可以一种使用，或两种以上合用。

作为催化量，其用量为每 1 摩尔双酚 A 在  $1 \times 10^{-9}$  至  $1 \times 10^{-3}$  摩尔范围内，尤其是在物理性质和操作角度上有利的碱金属化合物和/或碱土金属化合物，其用量为相对于 1 摩尔双酚 A 为  $1 \times 10^{-8}$  至  $1 \times 10^{-5}$  摩尔，较佳的在  $2 \times 10^{-8}$  至  $8 \times 10^{-6}$  摩尔的范围内。如果少于该用量，则不能获得制造预定分子量和末端羟基量的聚碳酸酯所需的聚合活性，如果多于该用量，则聚合物色泽劣化，分枝变多。

25 作为碱金属化合物，例如可列举氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸氢铯、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸铯、乙酸钠、乙酸钾、乙酸锂、乙酸铯、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸锂、硬脂酸铯、硼氢化钠、硼氢化钾、硼氢化锂、硼氢化铯、苯基硼酸钠、苯基硼酸钾、苯基硼酸锂、苯基硼酸铯、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸锂、苯甲酸铯、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、磷酸氢二铯、苯基磷酸二钠、苯基磷酸二钾、苯基磷酸二锂、苯基磷酸二  
30 铯：醇、酚的钠、钾、锂、铯盐；双酚 A 的二钠盐、二钾盐、二锂盐、二铯盐等。

另外，作为碱土金属化合物，例如可列举氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁、氢氧化锶、碳酸氢钙、碳酸氢钡、碳酸氢镁、碳酸氢锶、碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁、碳酸

锶、乙酸钙、乙酸钡、乙酸镁、乙酸锶、硬脂酸钙、硬脂酸钡、硬脂酸镁、硬脂酸锶等。

作为碱性硼化合物的具体例子，可列举四甲基硼、四乙基硼、四丙基硼、四丁基硼、三甲基乙基硼、三甲基苄基硼、三甲基苯基硼、三乙基甲基硼、三乙基苄基硼、  
5 三乙基苯基硼、三丁基苄基硼、三丁基苯基硼、四苯基硼、苄基三苯基硼、甲基三苯基硼、丁基三苯基硼等的氢氧化物。

作为碱性含磷化合物，例如可列举三乙膦、三正丙膦、三异丙膦、三正丁膦、三苯膦、三丁膦或季𬭸盐。

作为碱性铵化合物，例如可列举氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、氢氧化四丙铵、  
10 氢氧化四丁铵、氢氧化三甲基乙铵、氢氧化三甲基苄铵、氢氧化三甲基苯铵、氢氧化三乙基甲铵、氢氧化三乙基苄铵、氢氧化三乙基苯铵、氢氧化三丁基苄铵、氢氧化三丁基苯铵、氢氧化四苯铵、氢氧化苄基三苯铵、氢氧化甲基三苯铵、氢氧化丁基三苯铵等。

作为胺类化合物，例如可列举 4-氨基吡啶、2-氨基吡啶、N,N-二甲基-4-氨基吡啶、4-二乙基氨基吡啶、2-羟基吡啶、2-甲氧基吡啶、4-甲氧基吡啶、2-二甲基氨基咪唑、2-甲氧基咪唑、咪唑、2-巯基咪唑、2-甲基咪唑、氨基喹啉等。  
15

酯交换反应通常在两阶段以上的多阶段步骤中进行。具体地说，第一阶段的反应在减压下、120-260℃(较佳为 180-240℃)的温度下反应 0.1-5 小时(较佳为 0.1-3 小时)。然后，提高反应体系的减压度同时提高反应温度，最终在 1mmHg 以下的减压下和  
20 240-320℃的温度下进行缩聚反应。

反应的形式可以是分批、连续或分批与连续组合的任一反应形式，使用装置可以是槽型、管型或塔型的任一种形式。缩聚反应后所得的聚碳酸酯的粘度平均分子量(Mv)通常为 10000 至 100000 左右。

酯交换反应中产生的副产物单羟基化合物可根据情况在通过蒸馏等纯化后重新  
25 用作上述碳酸二酯的制造原料。在所用的碳酸二酯是碳酸二苯酯时，聚合形成的副产物单羟基化合物是苯酚，在根据情况通过蒸馏等方法纯化后，它可循环至上述步骤 1) 中作为制备碳酸二酯以及双酚 A 的原料。

下面，在用界面法(光气法)制备聚碳酸酯的方法中，用光气作为碳酸酯原料。

界面法通常是使双酚 A 和光气在惰性有机溶剂(即碱金属或碱土金属的氢氧化物  
30 等酸结合剂以及通过反应生成的聚碳酸酯的溶剂)存在下，简言之在缩合催化剂的存在下反应。反应时可根据需要加入任意的链终止剂和/或文化剂。

作为合适的链终止剂，可列举各种单苯酚，例如除通常的苯酚外，还有枯基苯酚、

异辛基苯酚、p-叔丁基苯酚和 p-甲酚这样的 C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> 烷基苯酚类，以及对氯苯酚和 2,4,6-三溴苯酚这样的卤代苯酚类。其中苯酚、枯基苯酚、异辛基苯酚和 p-叔丁基苯酚是较佳的链终止剂。链终止剂的用量因目标物聚碳酸酯的分子量而异，但是通常的用量为水相中双酚的量的 0.5-10%(重量)。

5 作为可使用的文化剂，可选自具有 3 个或更多官能团的各种化合物。作为合适的文化剂，可列举具有 3 个或更多苯酚类羟基的化合物，例如 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-羟基苯基)-丙烷以及 1,4-二-(4,4'-二羟基三苯基甲基)-苯。另外，作为具有 3 个官能团的化合物，  
10 例如可列举 2,4-二羟基苯甲酸、苯均三酸、氰尿酰氯、二-(4-羟基苯基)-2-氧化-2,3-二羟基(hydroxy)吲哚和 3,3-二-(4-羟基-3-甲基苯基)-2-氧化-2,3-二氢吲哚。其中，具有 3 个或更多苯酚类羟基的化合物是较佳的。文化剂的用量因目标物的文化度而异，但通常的用量为水相中双酚 A 的量的 0.05-2%(摩尔)。

本发明方法中的有机相需要含有任意的惰性有机溶剂，该溶剂在反应温度和反应压力下溶解光气、碳酸酯寡聚物(下文简称寡聚物)和聚碳酸酯等反应产物，但与水不互溶(即不和水形成溶液)。  
15

作为典型的惰性有机溶剂，可列举己烷和正庚烷这样的脂族烃、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷、二氯丙烷和 1,2-二氯乙烯这样的氯代脂族烃，苯、甲苯和二甲苯之类的芳烃，氯苯、o-二氯苯和氯甲苯这样的氯代芳族烃，其它如硝基苯或苯乙酮这样的取代的芳族烃。其中特别宜使用氯代烃如二氯甲烷或氯苯。  
20

这些惰性有机溶剂可单独或作为与其它溶剂的混合物形式使用。

在单独使用氯苯的场合，为了在氯苯中获得技术上有用的聚碳酸酯浓度，反应和洗涤时必须使用高的操作温度。另外，在以工业上重要的双酚 A 为基础制备聚碳酸酯时的较佳溶剂组合是二氯甲烷和甲苯的混合物，如果有必要，本发明方法也可使用该组合。  
25

本发明方法中的水相必须含有水、双酚 A 和碱金属氢氧化物至少这 3 种组分。在水相中，双酚 A 和碱金属氢氧化物(如氢氧化钠或氢氧化钾)反应，生成水中可溶的碱金属盐。因此，在原料配制槽中，将双酚 A 熔融物逐步加入预先配制的碱金属水溶液中，生产碱金属盐。水相中双酚 A 和碱金属的摩尔比通常宜为 1: 1.8 至 1: 3.5，  
30 更佳的为 1: 2.0 至 1: 3.2。在配制这样的水溶液时，温度宜在 20℃ 以上，更佳的在 30-40℃。但如果太高，双酚 A 会氧化，因此必须用最低温度且在氮气氛下进行，或者宜加入少量亚硫酸氢盐等还原剂。

在本发明的方法中，在与光气接触前，在水相和有机相接触时提供缩合催化剂。然而，可根据情况在与光气接触时供给缩合催化剂。缩合催化剂可从用于二相界面缩合法的各种缩聚催化剂任意选择。作为较佳的缩聚催化剂，例如可列举三烷基胺、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基哌啶、N-乙基吗啉、N-异丙基哌啶和 N-异丙基吗啉。特别佳的是三乙胺和 N-乙基哌啶。

光气可用液体或气体状。在该原料光气中， $\text{Cl}_2$  的浓度在 10ppm 以下，较佳的在 5ppm 以下，更佳的在 1ppm 以下。原料光气中  $\text{Cl}_2$  的除去方法是利用活性炭吸附除去或利用沸点差蒸馏分离除去等，用任一方法除去均可。但是，在蒸馏除去的场合，由于除去量的等级数极低，需要相当的蒸馏塔板数，这很不利。所以说吸附除去是有利的。从温度控制的角度看，光气宜为液状，特别在吸附除去的场合，光气为液状是有利的。当其以液体状态导入反应时，选择在各反应温度下可保持液状的反应压力。光气的较佳用量受反应条件、尤其是反应温度和水相中双酚 A 碱金属盐的浓度的影响，对于 1 摩尔的双酚 A，光气的摩尔数通常为 1-2 摩尔，较佳的为 1.05-1.5 摩尔。如果该比例太高，未反应的光气变多，经济性非常差。另一方面，如果太小，则因 CO 基团不足不能进行合适的分子量伸长而不好。

在获得寡聚物的阶段，有机相中寡聚物的浓度可在所得寡聚物可溶的范围，具体而言为 10-40%(重量)的水平。另外，有机相的比例宜相对于水相(即双酚 A 的碱金属盐水溶液)为 0.2-1.0(体积比)。在这样的缩合条件下得到的寡聚物的粘度平均分子量( $M_v$ )通常为 500-10000，较佳的为 1600-4500，但不局限于该分子量。

如此得到的寡聚物根据常规方法在缩聚条件下变成高分子的聚碳酸酯。使其高分子化的缩聚反应可根据下文的实施方案进行。首先，将溶解有该寡聚物的有机相与水相分离，根据需要加入上述惰性有机溶剂，调节该寡聚物的浓度。即，调节溶剂的量使缩聚反应后所得有机相中聚碳酸酯的浓度为 5-30%(重量)。然后，重新加入含有水和碱金属氢氧化物的水相，为了调节缩聚条件，宜进一步加入上述缩合催化剂，根据二相界面缩合法完成所希望的缩聚。缩聚时有机相和水相的体积比宜为有机相：水相 = 1: 0.2-1。

缩聚完成后，用氢氧化钠等碱洗涤处理有机相，直至残余的氯甲酸基团在  $0.01\mu\text{eq/g}$  以下。然后，进一步洗涤有机相至没有电解质盐，最终从有机相中任意除去惰性有机溶剂，分离聚碳酸酯。如此得到的聚碳酸酯的粘度平均分子量( $M_v$ )通常为 10000 至 100000。

在本发明说明书中，粘度平均分子量( $M_v$ )是用以下两式根据寡聚物或聚碳酸酯浓度( $C$ )为 0.6g/dl 的二氯甲烷溶液在 20°C 下用 Ubbelohde 型粘度计测得的相对粘度

( $\eta_{sp}$ )计算出来的。

$$\eta_{sp}/C = [\eta](1+0.28\eta_{sp})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} (Mv)^{0.83}$$

在将本发明方法获得的芳族聚碳酸酯从反应器分离出来的过程中或在其加工前  
5 或加工时，其中可加入有效量的各种添加剂如稳定剂、脱模剂、缓燃剂、抗静电剂、  
填充剂、纤维和冲击强度改性剂等。

用本发明方法得到的高品质芳族聚碳酸酯具有通常的 10000 至 100000 的粘度平  
均分子量(Mv)，而且在高温成型中的热稳定性显著提高，所以该成型制品不仅有聚碳  
酸酯固有的优良物性，而且还有着色少的优秀特性。因此，与以往的制品相比，它具  
10 有用途范围扩大的优点。

根据该优秀特性，本发明的芳族聚碳酸酯可通过注模或挤出等方法加工制成各种  
成型制品，例如膜材、线材、板材等，可用于各种技术领域，例如在电子部件或建  
筑行业中，也可作照明器具用材料和光学仪器材料，尤其是灯罩、光学镜头、光盘和  
唱片等。

15

### 实施例

根据以下实施例更详细地描述本发明。然而，只要不超过本发明的精神，本发明  
不局限于这些实施例。

实施例中的%和份只要没有特别指明即指%(重量)或重量份。另外，在下述实施  
20 例中所得的芳族聚碳酸酯的物理性质如下测定。

(1)色调(YI):

[样品板的成形]

用注射成形机(日本制钢所株式会社，产品名 JSW J75EII)在 360℃下将实施例所  
得聚碳酸酯颗粒塑化，然后在圆筒内停留 180 秒，成形成厚 3.2 毫米、60 毫米四方形  
25 样品板。测定成形中第 1 次注射和第 10 次注射的样品板的 YI，将其差( $\Delta YI$ )作为热稳  
定性的尺度。

[色调的测定]

用色差计(Minolta Co., Ltd.生产，商品名为 CM-3700D)测定上述样品板的色调(YI  
值)。在测定值中，第一次注射的 YI 值小表示稳定成形时的色调是良好的，第一次注  
30 射和第 10 次注射的 YI 值( $\Delta YI$ )小表示高温下的热稳定性好。

(2)双酚 A 中所含双酚 A 衍生物、双酚 A 异构体、色满类有机化合物以及三苯酚  
I 的定量测定：

在柱中用 Waters 公司的 $\mu$ -Bondasphere，用高效液相色谱测定。

(3)文化度(MIR 值):

聚碳酸酯的文化度从 21.6kg 载荷下的 MI(260°C)与 2.16kg 载荷下的 MI(260°C)之比算出。

5 MIR=[MI(260/21.6)/MI(260/2.16)]

### 实施例 1

#### [双酚 A 的合成]

使苯酚和丙酮以苯酚/丙酮=13(摩尔比)通过填充有具有磺酸基的离子交换树脂 10 的柱型反应器，通过入口温度 55°C、出口温度 75°C 的反应，得到丙酮转化率为 95% 的双酚 A 反应液。然后，蒸馏处理上述反应液，除去未反应的丙酮、反应副产物水等低沸点物质，然后通过外部冷却在 50°C 晶析处理，得到含有双酚 A/苯酚的加合物结晶(加合物)的浆料。用装有具有 106 微米孔径的滤布的过滤机在浆料温度保持在 50 °C 的同时对该结晶加合物浆料进行减压过滤，所得结晶加合物饼用精制苯酚洗净。最终得到的加合物是由双酚 A/苯酚=7/3(重量比)组成的混合物。此阶段的加合物中的杂质有 84ppm 的 2,4-双酚 A、5ppm 的色满-1、30ppm 的三苯酚，未检出 4-异丙烯基苯酚。为了将该加合物以熔融状态、表 1 记载的温度和时间条件下保持在贮罐(SUS316 制)中，加入苯酚，得到调节成具有表 1 记载的组成的组合物。然后，在表 1 记载的条件下在常压、氮气密封下保持熔融，然后测定组合物中所含 4-异丙烯基苯酚(IPP) 15 的含量。其结果示于表 1。

#### [酯交换缩聚反应]

为了将如上所得保持熔融后的组合物(双酚 A/苯酚=50/50：重量比)供给聚合，用 3 台离心式薄膜蒸发器进行连续减压蒸馏(190°C，减压度设定为使最终残留苯酚在 100ppm 以下)，除去苯酚直至 100ppm 以下，得到双酚 A 熔融物，立即加入原料配制 25 槽中，与碳酸二苯酯混合(摩尔比为 1/1.07)，保持于 130°C 下。

在氮气下在该混合熔融物中加入 0.01N 氢氧化钠 1 毫升(相对于 1 摩尔双酚 A 为 1 微摩尔)作为催化剂，在 210°C/100mmHg 下反应 60 分钟，在 240°C/15mmHg 下反应 60 分钟，在 280°C/0.5mmHg 下反应 2 小时，同时随时蒸馏除去作为副产物产生的苯酚，进行缩聚反应，得到粘度平均分子量为 20000 的芳族聚碳酸酯。用切粒机切成颗粒。用上述方法将该颗粒形成样品板，测定其色调。

进一步测定 260°C 下的文化度(MIR 值)。MIR 值越高，表示有越强的非牛顿性流动，文化度增加。结果示于表 1。

### 实施例 2-6

与上述实施例 1 一样制造聚碳酸酯，不同的是，对于与上述实施例 1 一样调节的双酚 A 与苯酚的组成物(60/40：重量比)，保持表 1 所示的双酚 A/苯酚在一定比例，  
5 改变保持温度和时间。结果示于表 1。

### 实施例 7-10

与实施例 1 一样制造聚碳酸酯，不同的是，关于双酚 A 和苯酚的组合物，在保持温度改变而保持时间一定下保持组合物，该组合物通过控制上述实施例 1 中记载的  
10 组合物调节条件(例如苯酚的添加或蒸馏除去)而得到，具有表 1 所示的双酚 A/苯酚比例。  
15 结果示于表 1

### 实施例 11

在以下条件下连续蒸馏上述实施例 1 中聚合时蒸馏得到的苯酚，得到纯化的苯  
15 酚。

第一级蒸馏(低沸点馏分)：200 托，回流比：3，理论塔板数：4

第二级蒸馏(高沸点馏分)：25 托，回流比：0.3，理论塔板数：4

用所得纯化的苯酚通过以下条件制备碳酸二苯酯。

将上述纯化的苯酚以 716 克/小时、吡啶以 30 克/小时分别连续供入第一反应器，  
20 同时升温至 150℃。充分搅拌同时向第一反应器连续供给与所提供的苯酚的摩尔比为 0.48 的光气(361 克/小时)。将从第一反应器流出的反应混合物经由溢留管供给第二反应器，将从第二反应器流出的反应混合物以同样方式供给第三反应器。将从第三反应器流出的反应混合物抽吸至聚丙烯接受器。第三反应器中设置了氮气吹入管，向反应混合物中连续供给 70 Nl/小时的氮气。

25 组成充分稳定后，抽出 1 千克反应混合物(组成：碳酸二苯酯 89%(重量)，苯酚 6% (重量)，盐酸吡啶 5%(重量)，氯甲酸苯酯未检出)，将其加入连接有油循环型外部加热装置的夹套式玻璃反应器中，升温至 85℃。加入加温至 85℃、浓度为 5%(重量)的氢氧化钠水溶液 372 克，搅拌 5 分钟后，静置 30 分钟，分别抽取水相和有机相。  
30 添加氢氧化钠水溶液后的 pH 为 9。将抽取出的有机相再次加入连接有油循环型外部加热装置的夹套式玻璃反应器中，升温至 85℃。加入加温至 85℃的脱盐水 300 克，搅拌 5 分钟后，静置 5 分钟，分别抽取水相和有机相。

在填充了 15 个 Sumitomo/Throuzer 实验室用填料(住友重机工业制)的 SUS304 的

真空蒸馏塔中蒸馏纯化所分离的有机相。具体地说，在 10-20 托真空气度、约 180℃ 的再沸器温度和回流比为 1 的蒸馏条件下，蒸馏除去游离的吡啶和苯酚，然后在 10 托的真空气度、约 180℃ 的再沸器温度和回流比为 0.5 的蒸馏条件下获得 750 克纯化的碳酸二苯酯。

5 进行与实施例 1 相同的操作制备芳族聚碳酸酯，只是用上述方法得到的碳酸二苯酯代替实施例 1 中使用的碳酸二苯酯。所得聚碳酸酯的品质与实施例 1 相当。

### 实施例 12

在以下条件下连续蒸馏上述实施例 1 中聚合时蒸馏得到的苯酚，得到纯化的苯酚。

第一级蒸馏(低沸点馏分)：200 托，回流比：3，理论塔板数：4

第二级蒸馏(高沸点馏分)：25 托，回流比：0.3，理论塔板数：4

用所得纯化的苯酚合成双酚 A。即，进行与实施例 1 相同的操作制备芳族聚碳酸酯，只是用上述方法得到的纯化的苯酚代替实施例 1 中[双酚 A 合成]中使用的苯酚。

15 所得聚碳酸酯的品质与实施例 1 相当。

### 实施例 13

#### [界面缩聚反应]

用 3 台离心式薄膜蒸发器对实施例 1 得到的用于提供给聚合的组成为双酚 A/苯酚 = 50/50(重量比)的保持熔融状态的混合物进行连续减压蒸馏(190℃，减压度设定为使最终残留苯酚在 100ppm 以下)，除去苯酚直至 100ppm 以下，得到双酚 A 熔融物，直接开始以 16.31 千克/小时加入原料配制槽中。同时，在 0.018 千克/小时的亚硫酸氢盐存在下将 5.93 千克/小时的氢氧化钠和 101.1 千克/小时的水溶解在原料配制槽中，冷却至 25℃。将该水相和冷却至 5℃ 的 68.0 千克/小时二氯甲烷的有机相分别供给内径为 6 毫米、外径为 8 毫米的不锈钢管，在同一管内混合，然后用均匀混合器(特殊机化株式会社制，产品名 T. K Homomic Lineflow LF-500 型)，乳化，调制成乳液。

30 将如此得到的双酚 A 的钠盐(以下称为“BPA-Na”)水溶液和二氯甲烷(有机相)的乳液通过从均匀混合器分支的内径为 6 毫米、外径为 8 毫米的管子取出，在与其相连的内径为 6 毫米、长 34 米的特氟隆管式反应器中，该乳液与通过分开导入的冷却至 0℃ 的管供给的 7.38 千克/小时的液化光气接触。该液化光气是靠通过直径 55 毫米、高 500 毫米的圆筒型容器来纯化的，该容器中填充了粒度为 30-60 目、真密度为 2.1 克/cc、空隙率为 40%、比表面积 1200m<sup>2</sup>/g、细孔体积 0.86cc/g 的活性炭(Yashicoal S，

大平化学制), 保持于-5℃, SV=3。

使上述乳液和光气以 1.7 米/秒的线速度在 20 秒内通过管反应器, 进行光气化和寡聚化反应。此时, 调节每个反应的反应温度为 60℃, 在将乳液加入随后的寡聚槽中之前进行外部冷却至 35℃。

- 5 将从管式反应器得到的寡聚的乳液进一步导入装有搅拌器的内部容积为 50 升的反应槽, 在氮气氛、30℃下搅拌进行寡聚反应, 在水相中存在的未反应的 BPA-Na 完全被消耗后, 使水相和有机相静置分离, 得到寡聚物的二氯甲烷溶液。在寡聚反应时, 在寡聚反应槽中分别加入 0.005 千克/小时的催化剂三乙胺和 0.65 千克/小时的分子量调节剂对叔丁基苯酚, 获得氯甲酸酯浓度为 0.36N 的寡聚物。
- 10 将 23 千克上述寡聚物的二氯甲烷溶液加入内容积为 70 升、带有 Faudler 搅拌桨的反应槽中, 在其中加入 10 千克二氯甲烷进行稀释, 再加入 1.8 千克 25%(重量)的氢氧化钠水溶液、6 千克水和 2.2 克三乙胺, 在氮气氛、30℃下搅拌, 进行缩聚反应 60 分钟, 得到聚碳酸酯。

15 在该反应液中加入 30 千克二氯甲烷和 7 千克水, 搅拌 20 分钟后, 停止搅拌, 使水相和有机相分离。在分离的有机相中加入 0.1N 盐酸 20 千克, 搅拌 15 分钟, 从中萃取出三乙胺和少量残存的碱性成分, 停止搅拌, 使水相和有机相分离。进而, 在分离的有机相中加入 20 千克纯水, 搅拌 15 分钟后停止搅拌, 使水相和有机相分离。重复该操作直至萃取的排水液中没有检测出氯离子(3 次)。

20 用捏合机将所得纯化的聚碳酸酯溶液粉末化, 干燥后得到粒状粉末(薄片)。得到 Mv 为 15000 的正常的聚碳酸酯, 测得该薄片中的 IPP 浓度残余量为 20ppm。

#### 比较例 1-3

和实施例 1 一样制造聚碳酸酯, 只是单单用双酚 A 单物质代替实施例 1 中的双酚 A/苯酚组合物并改变保持温度和保持时间, 结果如表 1 所示。

#### 比较例 4

25 在实施例 1 中, 在蒸馏除去组成为双酚 A/苯酚=50/50(重量比)的混合物中的苯酚后, 在造粒塔中经空气冷却获得双酚 A 粉末。在将所得双酚 A 粉末加入原料配制槽中时产生了大量粉尘, 甚至在减压时替换氮气的阶段中, 产生了真空管道堵塞等各种问题。然后加入熔融的碳酸二苯酯, 加热至 150℃, 进行与实施例 1 一样的聚合操作, 但是链伸长不能达到不伸长至预定的分子量, 在 Mv=13000 下达到平衡状态。估计这是因为加入的双酚 A 呈粉末飘走的缘故。发现在双酚 A 以常规采用的粉末使用的场合, 需要操作上特殊的装置, 且热量损失明显。

#### 比较例 5

进行和实施例 13一样的操作制造聚碳酸酯，只是在比较例 1 的条件下使用熔融保持的双酚 A。结果得到的薄片中的 IPP 浓度少达 50ppm，但得到的分子量  $M_v=9000$ ，发现大多数 IPP 作为分子末端终止剂起作用。

表 1

	组成 (BPA/P HOH)	温 度 (℃)	时间 (小时)	IPP 生成 量(ppm)	最初 YI	$\Delta YI$	MIR 值
实施例 1	50/50	110	580	100	1.76	0.52	12.5
实施例 2	60/40	120	340	100	1.80	0.45	12.7
实施例 3	60/40	130	200	100	1.82	0.40	13.1
实施例 4	60/40	140	120	100	1.72	0.48	13.3
实施例 5	60/40	150	80	100	1.77	0.51	12.3
实施例 6	60/40	160	50	100	1.83	0.60	12.0
实施例 7	95/5	160	300	840	2.21	0.55	14.6
实施例 8	90/10	155	300	630	2.01	0.53	14.4
实施例 9	80/20	140	300	300	1.95	0.50	13.9
实施例 10	60/40	110	300	60	1.65	0.37	12.1
比较例 1	100/0	160	300	2.14%	没有正常的 $M_v$ 升高	-	-
比较例 2	100/0	170	300	4.34%	没有正常的 $M_v$ 升高	-	-
比较例 3	100/0	160	50	3500ppm	3.86	1.06	21.6

5 注: BPA 双酚 A

PHOH 苯酚

IPP 4-异丙烯基苯酚

### 产业上的利用可能性

10 根据本发明的芳族聚碳酸酯的制备方法，可从高纯度原料双酚 A 得到聚碳酸酯，其成型制品具有聚碳酸酯固有的优秀物理性质，而且色泽优异，可广泛用于各种应用。另外，在本发明的芳族聚碳酸酯的制备方法中，可以简化原料双酚 A 的纯化步骤，因此它是经济性好的制造方法，在工业上有很大的优点。