

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 64/30 (2006.01)

C08G 64/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817061.X

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1252127C

[22] 申请日 2002.8.5 [21] 申请号 02817061.X

[30] 优先权

[32] 2001.8.30 [33] US [31] 09/682,412

[86] 国际申请 PCT/US2002/025108 2002.8.5

[87] 国际公布 WO2003/020794 英 2003.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.1

[71] 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

审查员 李开扬

[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 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用于制备聚碳酸酯的方法

[57] 摘要

用于聚碳酸酯生产的催化剂的猝灭方法，所述的聚碳酸酯是通过二羟基化合物和二酯的熔融缩聚制备的。此方法包括将磺酸酯猝灭剂加入到聚碳酸酯中，并将聚碳酸酯挤出，其中加到聚碳酸酯中的磺酸酯的量应能有效地将聚碳酸酯挤出过程中所产生的支化物减至小于 100ppm。用于熔融缩聚反应中的催化剂选自亚磷酸二氢钠、磷酸二氢钠和乙二胺四乙酸二钠镁。

1. 用于聚碳酸酯生产的催化剂的猝灭方法, 所述方法包括在催化剂存在下, 使芳族二羟基化合物和碳酸二酯熔融缩聚来生产聚碳酸酯, 其中此催化剂由含磷碱金属无机盐或含磷碱土金属无机盐或其混合物所组成;
- 5 将磺酸酯猝灭剂加入到聚碳酸酯中; 以及
将聚碳酸酯挤出, 其中加到聚碳酸酯中的磺酸酯的量应能有效地将聚碳酸酯挤出过程中所产生的支化物减至小于 100ppm。
- 10 2. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂选自亚磷酸二氢钠、磷酸二氢铯和乙二胺四乙酸二钠镁。
3. 根据权利要求 1 的方法, 其中磺酸酯包括式 $R_1SO_3R_2$ 化合物, 其中 R_1 为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 芳基或 C_1 - C_{18} 烷基芳基; 并且 R_2 为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 芳基或 C_1 - C_{18} 烷基芳基。
- 15 4. 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, 其中碳酸二酯包括碳酸二苯酯。
5. 根据权利要求 1 的方法, 其中磺酸酯包括烷基甲苯磺酸酯。
6. 根据权利要求 1 的方法, 其中磺酸酯包括甲苯磺酸正丁酯。
7. 根据权利要求 1 的方法, 其中基于催化剂量一当量或更多的磺酸酯猝灭剂被加入用来猝灭亚磷酸二氢钠催化剂。
- 20 8. 根据权利要求 1 的方法, 其中基于催化剂量两当量或更多的磺酸酯猝灭剂被加入用来猝灭磷酸二氢铯催化剂。
9. 根据权利要求 1 的方法, 其中基于催化剂量两当量或更多的磺酸酯猝灭剂被加入用来猝灭乙二胺四乙酸二钠镁催化剂。
- 25 10. 根据权利要求 7 的方法, 其中加入磺酸酯产生的聚碳酸酯和挤出的聚碳酸酯之间的平均分子量改变少于 1000。
11. 根据权利要求 8 的方法, 其中聚碳酸酯和挤出的聚碳酸酯之间的平均分子量改变少于 1000。
12. 根据权利要求 9 的方法, 其中聚碳酸酯和挤出的聚碳酸酯之间的平均分子量改变少于 2500。
- 30

13. 根据权利要求 1 的方法，其中磺酸酯猝灭剂包括第一个载体和第二个载体，其中所述第一个载体具有低于磺酸酯猝灭剂的沸点，且所述第二个载体具有高于该磺酸酯猝灭剂的沸点。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中第一和第二个载体在猝灭剂
5 组合物中以约 4:1-1:4 的比例混合。

用于制备聚碳酸酯的方法

5 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酯的熔融缩聚作用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 FIG.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。

两种类型的熔融工艺(FIGS1B 和 1C)均利用二芳基碳酸酯如碳酸二苯酯(DPC)作为中间体，按照如 FIG.2 所示的一般反应图解，将其在碱性催化剂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。然而在许多情况下，聚碳酸酯成品中的残余催化剂的存在会对产物的质量有不利影响，导致色泽不良、分子量下降、透明度降低或不良的流变性质。残余的催化剂也可能会与添加剂相互作用，削弱其效果并且使得聚碳酸酯易于热解。因而，优选将残余催化剂的浓度减至使这些相互作用最小。此种减少称为“猝灭”。

努力改善聚碳酸酯成品的稳定性可以使用碱金属含磷无机盐和/或碱土金属含磷无机盐作为催化剂。在这些含磷盐中，优选将亚磷酸二氢钠和磷酸二氢铯用于熔融聚合方法。而且，本领域人员目前使用乙二胺四乙酸二钠镁作为催化剂。这些新催化剂材料需要加入有效的猝灭化合物来制备具有合适滞留稳定性的聚碳酸酯。

30

发明概述

- 用于聚碳酸酯生产的催化剂的猝灭方法包括在催化剂存在下使芳族二羟基化合物和碳酸二酯发生熔融缩聚来生产聚碳酸酯。此催化剂选自亚磷酸二氢钠、磷酸二氢铯和乙二胺四乙酸二钠镁。将磺酸酯猝灭剂加入到聚碳酸酯中，并将聚碳酸酯挤出。加到聚碳酸酯中的磺酸酯的量应能有效地将聚碳酸酯挤出过程中所产生的支化物减至小于 100ppm。

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 图解在碱催化的熔融缩聚反应中所进行的现有技术方法。

发明详述

- 在催化剂存在下通过二羟基化合物和碳酸二酯的熔融缩聚作用来制备聚碳酸酯的方法被记载。熔融缩聚反应利用二芳基碳酸酯作为中间体，将其在催化剂存在下与二羟酚聚合，所述催化剂选自亚磷酸二氢钠、磷酸二氢铯和乙二胺四乙酸二钠镁。将猝灭剂组合物加入到熔融缩聚反应的产物中可生成稳定的聚碳酸酯，克服了现有技术中所指出的问题。

- 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：



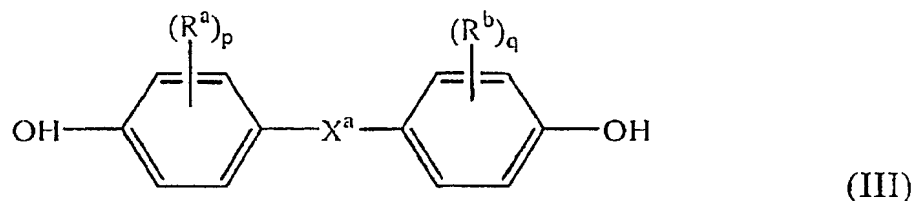
其中 R^1 基团总数中的至少约 60% 为芳族有机基，并且其余的为脂肪族、脂环族或芳族基。 R^1 优选为芳族有机基并且，更优选为式(II)基：



- 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)-、-S(O₂)-、-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-
5 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：



10

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：



25

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)
30 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作用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。优选的脂肪族二酸为十二烷二酸。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。

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(additional resins); 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。通常, 沿着反应釜串温度升高并且压力下降。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需要的或目标的分子量。反应优选在高于约 260°C 的温度下发生。温度更优选为约 270°C-310°C。反应的压力优选降至低于约 0.8torr 的压力。更优选将反应釜加压至约 0.2-0.6torr 的压力。当最终聚碳酸酯达到技术要求时, 加入猝灭剂组合物, 并将其将混合物通过挤出机并造粒。

猝灭剂组合物包括含通式(V)的磺酸酯:



其中 R_1 为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 芳基或 C_1 - C_{18} 烷基芳基; 并且 R_2 为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 芳基或 C_1 - C_{18} 烷基芳基。在一个优选实施方案中, 猝灭剂为烷基甲苯磺酸酯。猝灭剂更优选为甲苯磺酸丁酯。猝灭剂组合物中的猝灭剂量可在相当大的范围内变化, 因为此载体主要充当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,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%。

5 优选将猝灭剂组合物制成两个载体组分系统从而可以有效地将猝灭剂释放到熔融缩聚反应的产物中,没有前述的加工难题。第一个载体组分为低沸点溶剂(比猝灭剂的沸点低),其可溶解磺酸酯猝灭剂但本质上在高温高真空下不与缩聚产物发生反应。适于用作第一个载体组分的具体物质的实例包括二甲苯、甲苯、苯、氯苯、苯甲醚和乙基苯。

10 第二组分被选具有比磺酸猝灭剂的沸点更高,并且可溶于第一组分中。此第二组分通常为熔融缩合反应的一个组分,因而可避免杂质的引入。因而,用作第二组分的合适的物质包括碳酸二苯酯、苯酚、双酚 A、聚碳酸酯低聚物、双酚 A 衍生物和碳酸亚丙基酯。

15 将第一和第二组分在猝灭剂组合物中以约 4:1-1:4 优选约 1:1 的比例混合。将得到的猝灭剂组合物注入到熔融缩聚反应产物流中,并经处理(例如通过挤出)将猝灭剂组合物分散于全部的熔融物中。得到的产物为高质量的聚碳酸酯,并且在加工工艺中没有观察到当只使用低沸点溶剂时的流速的不稳定性。当要由理论解释时(While to wanting to be bound by theory),据信在聚碳酸酯中的碱性催化剂是被中和的且被稳定化的;因此,当加入不同类型的添加剂时,此添加剂的碱性不会失去,并且可生成具有高耐热性、耐久性和抗湿性的聚碳酸酯组合物。

20 已经发现用于降低残余催化剂浓度的猝灭剂量是由所使用的具体猝灭剂来决定的。加到聚碳酸酯中的猝灭剂量优选为可防止挤出后的分子量改变或支化化合物数量增加的有效量。聚碳酸酯中残余催化剂的存在会在挤出过程中引起交联发生。抑制聚碳酸酯成品中的催化剂活性可导致改良的工艺和滞留稳定性。

实施例 1

30 在此实施例中,将碳酸二苯酯和双酚 A 与亚磷酸二氢钠催化剂在小型反应釜中于 300℃和 1 毫巴的操作条件下聚合。亚磷酸二氢钠催化剂的浓度为 1×10^{-6} mole/mole BPA 或 3×10^{-6} mole/mole BPA。在室温下将含 1 份甲苯磺酸正丁酯和 99 份甲苯的液体溶液注入到熔融聚碳酸酯的反应釜中。猝灭剂总量在 0 当量-10 当量的催化剂量之间变化。将反应继续并监控分子量和支化

物的改变。此结果如表 I 所示。

表 I.亚磷酸二氢钠催化剂

	甲苯磺酸正丁酯(当量)	重均分子量 Mw 的改变(g/mole)	支化物的改变(ppm)	催化剂的 mol 数/mol 芳族二羧化合物
A*	---	12,900	1,200	1×10^{-6}
B	1	650	40	3×10^{-6}
C	2	1,550	10	1×10^{-6}
D	6	20	25	3×10^{-6}
E	10	270	90	3×10^{-6}

*对照物

此结果显示当没有加入猝灭剂时,分子量改变和支化物的增加是最大的。
5 的。为猝灭亚磷酸二氢钠所加入的甲苯磺酸正丁酯的有效量确定为约 1 当量。

实施例 2.

在此实施例中,将碳酸二苯酯和双酚 A 与亚磷酸二氢钠催化剂在小型反应釜中于 300℃和 1 毫巴的操作条件下聚合。磷酸二氢钠催化剂的浓度为
10 1×10^{-6} mole/mole BPA 或 3×10^{-6} mole/mole BPA。在室温下将含 1 份甲苯磺酸正丁酯和 99 份甲苯的液体溶液注入到熔融聚碳酸酯的反应釜中。猝灭剂总量在 0 当量-10 当量的催化剂量之间变化。按照实施例 1 来监控分子量和支化物的改变。此结果如表 II 所示。

表 II.磷酸二氢钠催化剂

	甲苯磺酸正丁酯(当量)	重均分子量 Mw 的改变(g/mole)	支化物的改变(ppm)	催化剂的 mol 数/mol 芳族二羧化合物
A*	---	12,950	500	1×10^{-6}
B	1	2000	0	1×10^{-6}
C	2	630	0	1×10^{-6}
D	6	120	0	1×10^{-6}
E	10	80	0	3×10^{-6}

15 *对照物

此结果显示当没有加入猝灭剂时,分子量改变和支化物的增加是最大的。
的。为猝灭磷酸二氢钠所加入的甲苯磺酸正丁酯的有效量确定为约 2 当量。

实施例 3.

在此实施例中,将碳酸二苯酯和双酚 A 与乙二胺四乙酸二钠镁催化剂在小型反应釜中于 300℃和 1 毫巴的操作条件下聚合。乙二胺四乙酸二钠镁催
5 化剂的浓度为 1×10^{-6} mole/mole BPA 或 3×10^{-6} 或 3.3×10^{-7} mole/mole BPA。在室温下将含 1 份甲苯磺酸正丁酯和 99 份甲苯的液体溶液注入到熔融聚碳酸酯的反应釜中。猝灭剂总量在 0 当量-10 当量的催化剂量之间变化。作为加入到熔融聚碳酸酯的猝灭剂量的函数来监控分子量和支化物的改变。此结果如表 III 所示。

10 表 III.乙二胺四乙酸二钠镁催化剂

	甲苯磺酸正丁酯(当量)	重均分子量 Mw 的改变(g/mole)	支化物的改变(ppm)	催化剂的 mol 数/mol 芳族二羟化合物
A*	---	11,000	140	3.3×10^{-7}
B	1	10,700	30	3.3×10^{-7}
C	2	2,370	60	3.3×10^{-7}
D	6	1,150	0	3.3×10^{-7}
E	10	0	0	3.3×10^{-7}

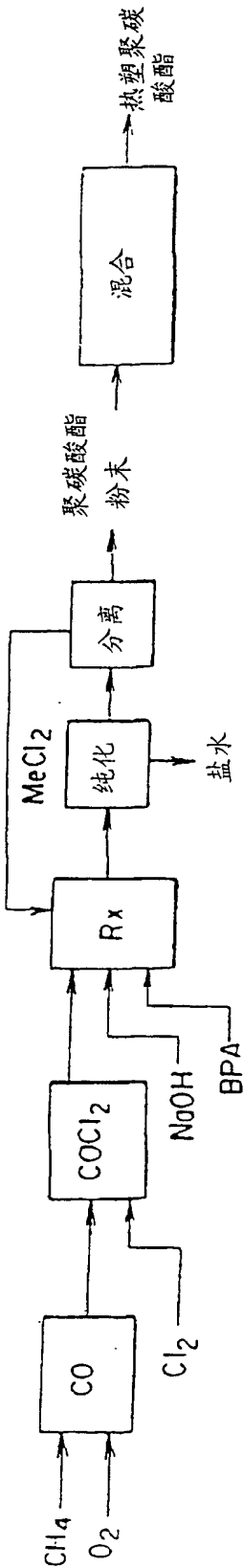
*对照物

此结果显示当没有加入猝灭剂时,分子量改变和支化物的增加是最大的。聚合和交联物(支化物)的形成被加入约 2 当量的甲苯磺酸正丁酯所抑制。

15 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。

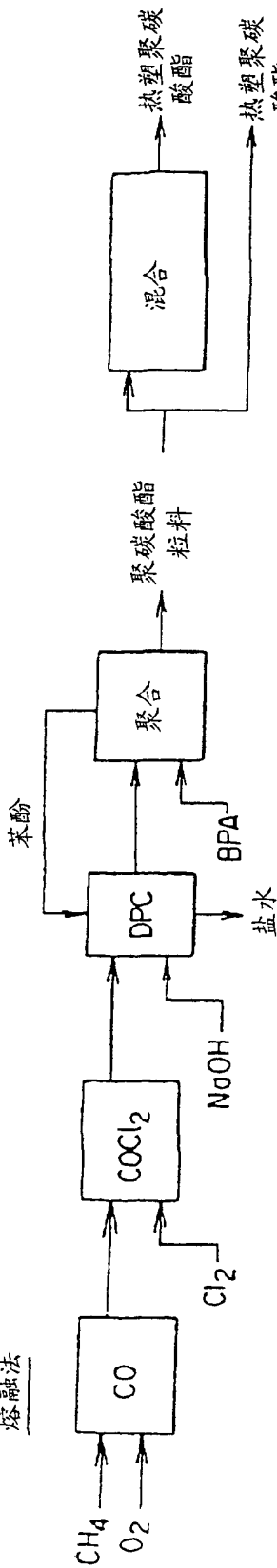
传统的界面法

图 1A



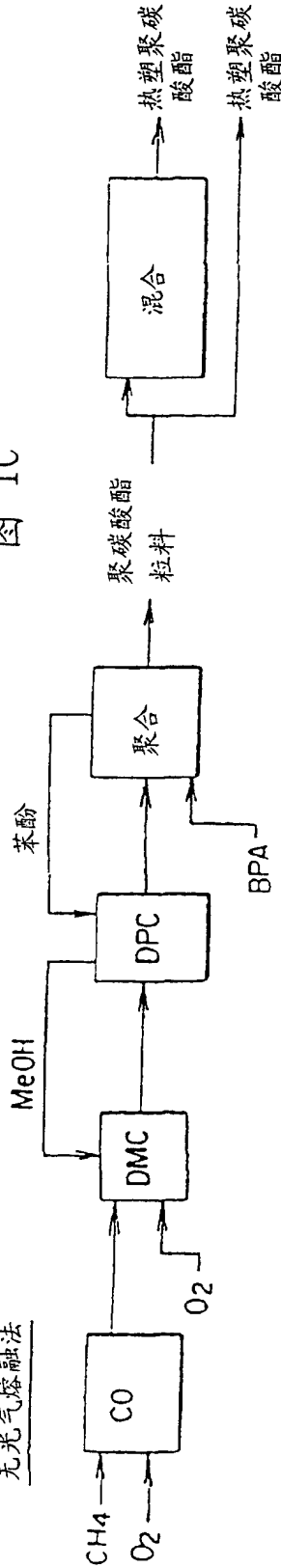
熔融法

图 1B



无光气熔融法

图 1C



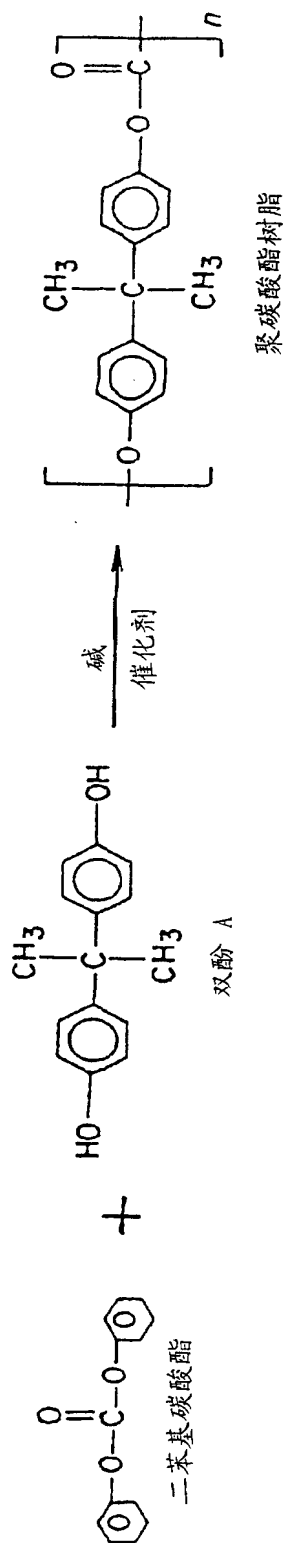


图 2