

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 64/30

C07F 9/54 B01J 27/20



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99803916.0

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1118503C

[22] 申请日 1999.3.1 [21] 申请号 99803916.0
[30] 优先权
[32] 1998. 3. 12 [33] DE [31] 19810745.5
[86] 国际申请 PCT/EP99/01330 1999.3.1
[87] 国际公布 WO99/46315 德 1999.9.16
[85] 进入国家阶段日期 2000.9.12
[71] 专利权人 拜尔公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 A·科尼格 M·普雷恩
审查员 高胜华

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 余 岚

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 四苯基磷式酚盐的液体配制物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种催化剂配制物，其在室温下为液体，且包含四苯基磷式酚盐和苯酚。本发明也涉及所述催化剂配制物作为酯交换催化剂的用途，特别是用于不使用溶剂情况下的热塑性聚碳酸酯的制备。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

-
1. 在室温下为液体的催化剂配制物，其包含 28-45wt%的四苯基磷式酚盐和 72-55wt%的苯酚。
- 5 2. 权利要求 1 的催化剂配制物用作酯基转移催化剂的用途。
3. 权利要求 2 的用途，其特征在于催化剂配制物的用量是 0.01-100,000 ppm。
4. 由芳族二酚、碳酸二芳基酯和任选的支化剂和/或一元酚类起始制备热塑性无溶剂聚碳酸酯的方法，其特征在于权利要求 1 的催化剂配制物作为酯基
- 10 转移催化剂的用量是每摩尔二酚 10^{-1} - 10^{-8} mol。

四苯基磷式酚盐的液体配制物的制备方法

本发明涉及一种四苯基磷式酚盐和苯酚的催化剂配制物，该配制物在室温下为液体，及其作为酯基转移催化剂的用途，特别是用于热塑性聚碳酸酯的无溶剂制备。

磷式酚盐的制备方法由 DE-OS 19635656 和德国专利申请 P 19727351.3 中已知。尤其从 US-PS 3,442,854 中已知的是，磷式酚盐和视具体情况而定共同使用的碱金属/碱土金属化合物是特别适合作为酯化反应和酯基转移反应的催化剂，特别是用于通过熔融酯基转移方法制备聚碳酸酯。由于在固体形式的催化剂中计量存在技术上的困难，因此需要在液体形式的催化剂中进行计量。例如，催化剂能够被溶解于液体苯酚中，即在高于 45℃ 的温度，一般在约 60℃，且能够以溶液形式被加入到工艺中。这需要加热的压缩空气贮罐并因而需要额外的技术投资。也从 J. Org. Chem. 32 (1967) 1060 中已知，磷式酚盐是热不稳定的，以致于特别是催化剂溶液在受热压缩空气贮罐中经过长的停留时间而无法避免其受热预先破坏。由苯酚和水的混合物(在室温下为液体)(90 wt%:10 wt%)的计量提供了另一可能性。这里缺点是水作为附加物质被引入到工艺中。Liebig's Ann. Chem. vol. 634(1960)1 另外描述了季磷盐在碱存在下分解成氧化三苯基磷。根据我们的研究，高温下少量的水也具有使四苯基磷式酚盐(TPP-P)分解成氧化三苯基磷的作用。

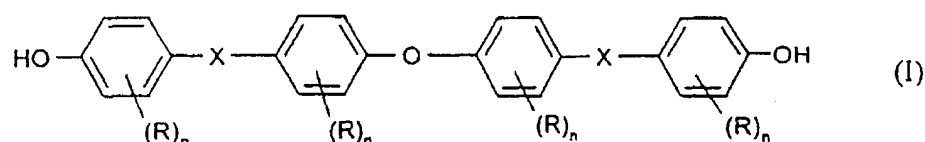
因而本发明的目的是提供一种四苯基磷式酚盐的液体计量的简易可行性。目前已经发现 TPP-P 或 TPP-P 与 2 分子苯酚的加合物(下文称为 TPP-P*2PhOH)与苯酚以组成为 28~45 wt% TPP-P(或 40~65 wt% TPP-P*2PhOH)和对应的 72~55 wt%(或 60~35 wt%)苯酚的混合物在室温下是液体。这使得能够以液体形式加入催化剂，而无需外来物质或添加剂且无需预先使催化剂受热。

按照本发明获得的四苯基磷式酚盐的液体配制物能够以本身已知的方式用作制备芳族聚碳酸酯的催化剂(参见例如 US-PS 3,442,854)。按照其公开的熔融酯基转移方法，例如，芳族聚碳酸酯由芳族二酚、碳酸二芳基酯和视具体情况而定的支化剂和/或一元酚类制备。

按照本发明制备的磷式酚盐能够被用作酯基转移催化剂，其用量是每摩尔二酚 $10^{-1} \text{ mol} \sim 10^{-8} \text{ mol}$ ，优选 $10^{-3} \text{ mol} \sim 10^{-7} \text{ mol}$ 。

熔融酯基转移方法在文献中有更详细描述，（参见例如 Hermann Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, 9 卷, 1964, 44-51 页, DE-AS 1031512, US-PS 3022272, US-PS 5340905 和 US-PS 5399659）。

用本发明的 TPP-P 液体配制物制备的热塑性聚碳酸酯是无溶剂的，具有浅的固有颜色，且基本上不含聚碳酸酯中不希望的缺陷。在本发明方法的范围内，基本上不含聚碳酸酯中不希望的缺陷指的是聚碳酸酯中下式 (I) 的支化剂的含量不超过 300 ppm 的数值（根据总的水解和 HPLC 测定）：



其中

15 $X = C_1-C_9$ -亚烷基（ $RCH =$ ）或亚环烷基，S 或单键和

$(R)_n =$ 每种情况下相互独立地是 $COOH$ 、 CH_3 、 Cl 或 Br ，其中几个不同的 $(R)_n$ 也能够存在于一个苯环上

$n = 0, 1, 2$ 或 3 。

实施例

20 各种苯酚/TPP-P*2PhOH 混合物的制备

在 N_2 气氛下，按照表 1 的组成将苯酚和 TPP-P*2PhOH 称重（每种情况中总的重量是 10 g）加入到 20 ml 卷边瓶中，该瓶装有磁力搅拌器并用隔板密封。这些瓶固定在自动振动装置中，并浸入可加热的水浴中。将水浴的温度逐步升高（ $5^\circ C/h$ ）直到混合物呈液体形式，同时
25 振动装置确保最佳的混合。熔融后，将试样从水浴中取出，并冷却到室温。试样 4a、5、6 和 7 保持液态，其它的形成固体和液相，或固化。所有试样的熔融温度（ $T_{\text{熔融}}$ ）都总结于表 1 中。这些通过一种方法测定，其中已经熔融并冷却到室温的试样通过水浴加热（ $5^\circ C/h$ ）直到它们又呈液体形式。

表 1
催化剂配制物的组成和它们的熔点

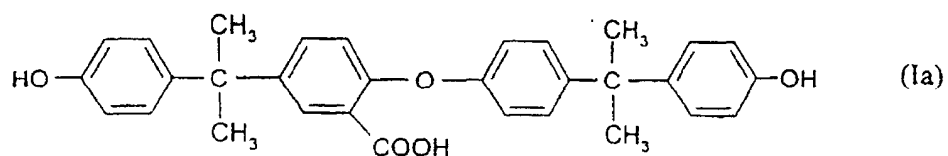
试样号码	PhOH[Gew.-%]	TPP-P[Gew.-%]	PhOH(g)	TPP-P*2PhOH(g)	T _{熔融} [°C]
1	100	0	10.00	0.00	42
2	85	15	7.86	2.14	39
3	80	20	7.14	2.86	34
4	75	25	6.43	3.57	28
4a	72	28	6.00	4.00	≤23
5	70	30	5.71	4.29	≤15
6	60	40	4.29	5.71	≤15
7	55	45	3.57	6.43	≤18
8	50	50	2.86	7.14	52
9	40	60	1.43	8.57	90
10	30	70	0.00	10.00	143

用途实施例

用液体 TPP-P*2PhOH/PhOH 催化剂溶液制备熔融聚碳酸酯

实施例 1

将 114.15 g (0.500 mol) 的双酚 A 和 113.54 g (0.530 mol) 的碳酸二苯酯称重加入到装有搅拌器、内置温度计和带桥的 Vigreux 柱 (30 cm, 敷金属的) 500 ml 三颈烧瓶中。通过施加真空并用氮气吹扫 (3 次) 使设备避免与大气氧接触, 将混合物加热到 150℃。然后加入以 6 号液体混合物形式的基于双酚 A 的 4×10^{-3} mol% 四苯基磷式酚盐, 并在 100 毫巴下蒸馏出形成的苯酚。同时, 将温度升高到 250℃。逐步提高真空度使之降到 1 毫巴, 并将温度升高到 260℃。然后将温度升高到 300℃, 在 0.1 毫巴下将混合物搅拌 1.5 小时。获得相对溶液粘度为 1.260 (二氯甲烷, 25℃, 5 g/l) 的浅色无溶剂聚碳酸酯。所得聚碳酸酯中式 (Ia) 的支化剂的含量是 25 ppm。聚碳酸酯的酚 OH 值是 70 ppm。



实施例 2

如实施例 1, 只是使用 5 号催化剂溶液. 获得相对溶液粘度为 1.275 (二氯甲烷, 25℃, 5 g/l) 的浅色无溶剂聚碳酸酯. 所得聚碳酸酯中式 (Ia) 的支化剂的含量是 18 ppm. 聚碳酸酯的酚 OH 值是 55 ppm.