

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 64/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03825011. X

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100554309C

[22] 申请日 2003.7.17 [21] 申请号 03825011. X
[30] 优先权
[32] 2002.10.4 [33] US [31] 10/264,640
[86] 国际申请 PCT/US2003/023647 2003.7.17
[87] 国际公布 WO2004/033531 英 2004.4.22
[85] 进入国家阶段日期 2005.5.9
[73] 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公司
地址 荷兰贝亨奥普佐姆
[72] 发明人 詹姆斯·戴
帕特里克·J·麦克洛斯基
小保罗·M·斯米格尔斯基
[56] 参考文献
GB1182393A 1970.2.25
US4323668A 1982.4.6

审查员 叶晓林
[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 6 页 说明书 19 页 附图 1 页

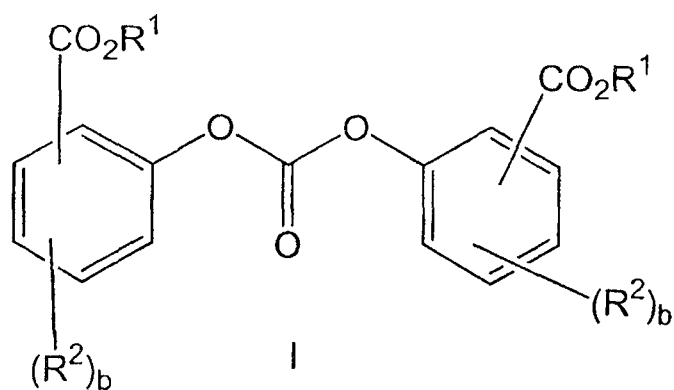
[54] 发明名称

制备高分子量熔融聚碳酸酯的方法和设备

[57] 摘要

通常，聚碳酸酯的聚合受限于能够从反应中除去抑制性的副产物如苯酚和水杨酸酯的速率。当聚合进行时，为了促进从反应中除去挥发性反应副产物，本发明提供了喷雾反应器(90)。喷雾聚合反应(90)的形成能够产生巨大的表面积，用于挥发性副产物的交换。本发明适用于从单体或低聚物(25)开始的聚碳酸酯和其共聚物的聚合。对于给定的熔融过程，尤其是快速反应二(甲基水杨酸酯)碳酸酯过程来说，本发明可以用于增加产量并最小化初期投资。

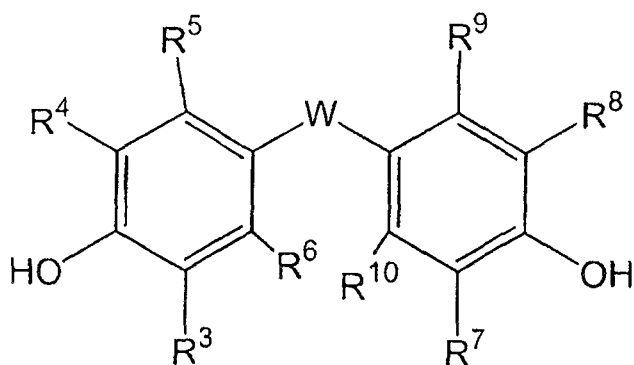
1. 制备高分子量聚碳酸酯的方法，包括：
 - (a)将包括酯取代的碳酸二芳酯和二羟基芳族化合物的单体(25)熔融，并与至少一种熔融聚合催化剂混合，生成预聚合反应混合物；
 - (b)处理反应混合物以形成雾，其中雾中大部分液滴的大小为 1 至 1,000 微米；
 - (c)减压下，在使单体聚合的条件下，将雾暴露于 200 - 400℃；和
 - (d)收集聚合的聚碳酸酯产物(100)。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中与单体分开地、但在形成雾之前加入至少一种催化剂。
3. 根据权利要求 1 的方法，其中从液滴中分离至少一种挥发性反应副产物的至少一部分。
4. 根据权利要求 3 的方法，还包括连续除去该至少一种挥发性副产物。
5. 根据权利要求 1 的方法，其中减压为 0.1 至 700 托。
6. 根据权利要求 1 的方法，其中减压为 0.1 至 50 托。
7. 根据权利要求 1 的方法，其中预聚合混合物熔融的温度在 125℃至 250℃范围内。
8. 根据权利要求 1 的方法，其中雾中大部分液滴的大小为 1 至 400 微米。
9. 根据权利要求 1 的方法，其中雾中大部分液滴的大小为 5 至 50 微米。
10. 根据权利要求 1 的方法，其中液滴的粘度在 0.5 至 500cp 范围内。
11. 根据权利要求 1 的方法，其中液滴的粘度在 1 至 200cp 范围内。
12. 根据权利要求 1 的方法，其中利用喷嘴或喷雾器(80)产生雾。
13. 根据权利要求 1 的方法，其中聚合所用温度为 250℃至 350℃。
14. 根据权利要求 1 的方法，其中聚合所用温度为 280℃至 320℃。
15. 根据权利要求 1 的方法，其中生成聚碳酸酯产物(100)的聚合进行了少于 5 分钟。
16. 根据权利要求 1 的方法，其中生成聚碳酸酯产物(100)的聚合进行了少于 3 分钟。
17. 根据权利要求 1 的方法，其中所述酯取代的碳酸二芳酯具有结构 I，



其中, R^1 在每一次出现时独立地为 C_1 - C_{30} 烷基, C_4 - C_{30} 环烷基, 或 C_4 - C_{30} 芳基, C_1 - C_{30} 烷氧基, C_6 - C_{30} 芳氧基, C_6 - C_{30} 芳烷基, C_6 - C_{30} 芳烷氧基; R^2 在每一次出现时独立地为卤原子, 氰基, 硝基, C_1 - C_{20} 烷基, C_4 - C_{20} 环烷基, C_4 - C_{20} 芳基, C_1 - C_{20} 烷氧基, C_4 - C_{20} 环烷氧基, C_4 - C_{20} 芳氧基, C_1 - C_{20} 烷硫基, C_4 - C_{20} 环烷硫基, C_4 - C_{20} 芳硫基, C_1 - C_{20} 烷亚磺酰基, C_4 - C_{20} 环烷亚磺酰基, C_4 - C_{20} 芳亚磺酰基, C_1 - C_{20} 烷磺酰基, C_4 - C_{20} 环烷磺酰基, C_4 - C_{20} 芳磺酰基, C_1 - C_{20} 烷氧羰基, C_4 - C_{20} 环烷氧羰基, C_4 - C_{20} 芳氧羰基, C_2 - C_{60} 烷氨基, C_6 - C_{60} 环烷氨基, C_5 - C_{60} 芳氨基, C_1 - C_{40} 烷氨基羰基, C_4 - C_{40} 环烷氨基羰基, C_4 - C_{40} 芳氨基羰基, 和 C_1 - C_{20} 酰氨基; b 在每一次出现时独立地为 0 至 4 的整数。

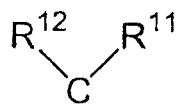
18. 根据权利要求 17 的方法, 其中酯取代的碳酸二芳酯包括碳酸二(甲基水杨基)酯、碳酸二(丙基水杨基)酯、或碳酸二(苄基水杨基)酯。

19. 根据权利要求 1 的方法, 其中二羟基芳族化合物是具有结构 II 的双酚,



II

其中, R^3 - R^{10} 独立地为氢原子、卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{30} 烷基、 C_4 - C_{30} 环烷基、或 C_6 - C_{30} 芳基、 C_1 - C_{30} 烷氧基, C_4 - C_{30} 环烷氧基、或 C_6 - C_{30} 芳氧基; W 是键、氧原子、硫原子、 SO_2 、 C_1 - C_{20} 脂肪烃基、 C_6 - C_{20} 芳烃基、 C_6 - C_{20} 环脂肪烃基或下述基团

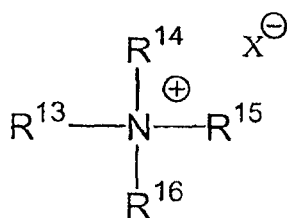


其中, R^{11} 和 R^{12} 独立地为氢原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基; 或者 R^{11} 和 R^{12} 一起形成 C_4 - C_{20} 环脂肪烃环, 该环任选地被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 环烷基或它们的组合取代。

20. 根据权利要求 19 的方法, 其中双酚是双酚 A。

21. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂包括季铵化合物、季磷鎓化合物或它们的混合物。

22. 根据权利要求 21 的方法, 其中季铵化合物具有结构 V,

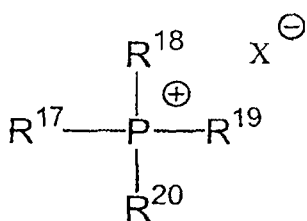


V

其中, R^{13} - R^{16} 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_4 - C_{20} 芳基, 且 X 是有机或无机阴离子。

23. 根据权利要求 21 的方法, 其中季铵化合物是氢氧化四甲基铵。

24. 根据权利要求 21 的方法, 其中所述季磷鎓化合物具有结构 VI,



VI

其中, R^{17} - R^{20} 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_4 - C_{20} 芳基, 且 X 是有机或无机阴离子。

25. 根据权利要求 21 的方法, 其中季磷鎓化合物是乙酸四丁基磷。

26. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂包括至少一种碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物或它们的混合物。

27. 根据权利要求 26 的方法, 其中碱金属氢氧化物是氢氧化钠。

28. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂包括羧酸的至少一种碱金属

盐、或羧酸的碱土金属盐、或它们的混合物。

29. 根据权利要求 28 的方法, 其中羧酸的碱金属盐是 Na_2MgEDTA 。

30. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述催化剂包括非挥发性无机酸的至少一种盐。

31. 根据权利要求 30 的方法, 其中非挥发性酸的盐包括 NaH_2PO_3 、 NaH_2PO_4 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 KH_2PO_4 、 CsH_2PO_4 或 $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

32. 根据权利要求 1 的方法, 还包括在反应混合物中混入至少一种支化剂。

33. 根据权利要求 1 的方法, 还包括在反应混合物中混入至少一种链终止剂。

34. 根据权利要求 1 的方法, 其中通过调整聚合反应混合物中存在的二羟基芳族化合物和碳酸二芳酯的相对量而控制产物聚碳酸酯(100)的分子量。

35. 根据权利要求 1 的方法, 其中聚合速率是通过调整所形成的喷雾液滴的大小控制的。

36. 根据权利要求 1 的方法, 其中聚合速率是通过从液滴中除去副产物的速率控制的。

37. 制备聚碳酸酯的方法, 包括:

(a) 将包括二羟基芳族化合物和碳酸二(甲基水杨基)酯的单体(25)熔融, 并与至少一种酯交换催化剂混合, 生成预聚合反应混合物;

(b) 处理该混合物以形成细的雾, 其中雾中大部分液滴的大小为 1 至 1,000 微米;

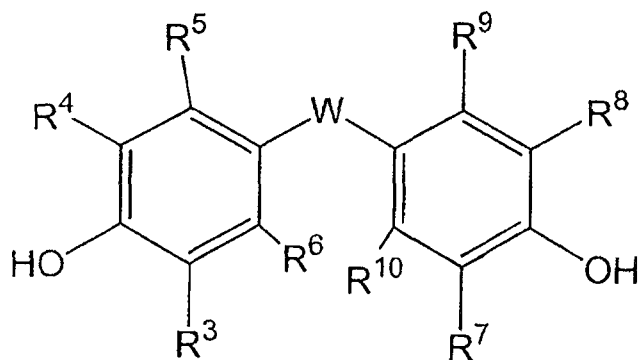
(c) 减压下, 在使单体聚合、并将至少一种挥发性反应副产物中的至少一部分从所述液滴中分离的条件下, 将雾暴露于 200 - 400 °C;

(d) 从液滴中除去该至少一种挥发性副产物的至少一部分; 和

(e) 收集聚合的聚碳酸酯产物(100)。

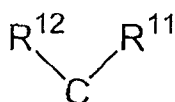
38. 根据权利要求 37 的方法, 其中与单体分开地、但在形成雾之前加入至少一种催化剂。

39. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述二羟基芳族化合物是具有结构 II 的双酚,



II

其中, R^3 - R^{10} 独立地为氢原子、卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{30} 烷基、 C_4 - C_{30} 环烷基、或 C_6 - C_{30} 芳基、 C_1 - C_{30} 烷氧基、 C_4 - C_{30} 环烷氧基、或 C_6 - C_{30} 芳氧基; W 是键、氧原子、硫原子、 SO_2 基团、 C_1 - C_{20} 脂肪烃基、 C_6 - C_{20} 芳烃基、 C_6 - C_{20} 环脂肪烃基或下述基团



其中, R^{11} 和 R^{12} 独立地为氢原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基; 或者 R^{11} 和 R^{12} 一起形成 C_4 - C_{20} 环脂肪烃环, 该环任选地被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 环烷基或它们的组合取代。

40. 根据权利要求 39 的方法, 其中双酚是双酚 A。

41. 根据权利要求 37 的方法, 还包括随着聚合的进行, 从液滴中连续除去挥发性水杨酸酯产物。

42. 根据权利要求 37 的方法, 其中减压为 0.1 至 700 托。

43. 根据权利要求 37 的方法, 其中减压为 0.1 至 50 托的真空。

44. 根据权利要求 37 的方法, 其中预聚合混合物熔融的温度在 $125^{\circ}C$ 至 $250^{\circ}C$ 范围内。

45. 根据权利要求 37 的方法, 其中雾中大部分液滴的大小为 1 至 400 微米。

46. 根据权利要求 37 的方法, 其中雾中大部分液滴的大小为 5 至 50 微米。

47. 根据权利要求 37 的方法, 其中液滴的粘度在 0.5 至 500cp 范围内。

48. 根据权利要求 37 的方法, 其中液滴的粘度在 1 至 200cp 范围内。

49. 根据权利要求 37 的方法，其中利用喷嘴或喷雾器(80)产生雾。

50. 根据权利要求 37 的方法，其中生成聚碳酸酯产物(100)的聚合进行了少于 5 分钟。

51. 根据权利要求 37 的方法，其中生成聚碳酸酯产物(100)的聚合进行了少于 3 分钟。

52. 根据权利要求 37 的方法，其中通过控制聚合反应混合物中二羟基芳族化合物和碳酸二(甲基水杨基)酯的相对量而控制产物聚碳酸酯(100)的分子量。

53. 根据权利要求 37 的方法，其中聚合速率是通过控制喷雾液滴的大小控制的。

54. 根据权利要求 37 的方法，其中聚合速率是通过从液滴中除去副产物的速率控制的。

制备高分子量熔融聚碳酸酯的方法和设备

发明背景

本发明涉及通过熔融聚合方法合成聚碳酸酯。更具体地说，本发明描述了用于作为喷雾(spray mist)聚合聚碳酸酯的方法和系统描述为喷雾，以促进抑制性的反应副产物的挥发，由此增加聚合速率。

通常，或者通过界面聚合或者通过熔融聚合方法制备聚碳酸酯如双酚 A 聚碳酸酯。双酚如双酚 A(BPA)与光气在水、溶剂(如二氯甲烷)、酸受体(如氢氧化钠)和相转移催化剂(如三乙胺)存在下的反应是界面法的典型。相转移催化剂提高了酚盐在有机相中的溶解度，因此大大地提高了反应速率。另外，聚碳酸酯可以通过如碳酸二甲酯或碳酸二苯酯的酯交换来制备。高温下，在催化剂如氢氧化钠存在下，双酚 A 与碳酸酯单元的来源如碳酸二苯酯的反应是目前采用的熔融聚合方法的典型。每一种方法都在商业上大规模运行，并且每一种方法都具有明显的缺陷。

制备聚碳酸酯的界面法具有几个内在的缺点。首先，操作需要光气作为反应物的方法由于已知的安全因素是个缺点。第二，由于该方法需要使用大量的有机溶剂，因此必须采取昂贵的预防措施来防止对环境的任何负面影响。第三，界面法需要较高的设备和资金投入。第四，界面法制备的聚碳酸酯易于形成不一致的颜色，较高的微粒含量和较高的氯化物含量，它们能够引起腐蚀。

熔融法尽管不需要使用光气或溶剂如二氯甲烷，但是要求高温和较长的反应时间。结果，高温下可能形成副产物，例如聚合过程中通过 Fries 重排产生的产物。Fries 重排产生不需要的且不受控制的聚合物支化，它将负面影响聚合物的流动性和表现。熔融法还需要使用复杂的工艺设备，它能够在高温低压下操作，并且能够在得到高分子量所需要的较长的反应过程中，有效地搅拌高粘聚合物熔体。

利用碳酸水杨酯作为碳酸二苯酯的替代物能够明显提高反应速率，并且更有利于熔融聚合反应中的平衡。例如，有报导说，熔融聚碳酸酯可以在较温和的条件下，通过双酚如 BPA 与碳酸二芳酯的反应形成，所述碳酸

二芳酯是通过光气与水杨酸甲酯之间的反应形成的(美国专利 4,323,668 和 WO99/47580)。还有,包括水杨酸酯衍生物的聚碳酸酯可以制成具有优异的光色调和/或色彩(例如参见 WO00/63274, WO98/45246, JP10036497, JP10101786, JP10101787 和 JP11302228)和热稳定性(JP2001158821)。然而,利用所报导的方法通常需要较高含量的酯交换催化剂以制备高分子量聚碳酸酯。另一个明显的缺陷是作为反应副产物形成的水杨酸酯抑制了反应的进行。

人们所需要的是一种简单方法,利用允许在温和条件的碳酸二芳酯如碳酸二(甲基水杨基)酯来促进聚碳酸酯的形成,同时促进抑制性的副产物的除去。理想地,该方法能够利用已有的设备和方案结合到在商业上合适的聚碳酸酯制备过程中。同样理想地,该方法能够允许使用较温和(即低于 400 °C)的条件,并且聚合时间短,以最小化 Fries 副产物的形成和/或聚碳酸酯产物的断裂,同时仍然能够有效地挥发抑制性的水杨酸酯副产物。

发明简述

本发明描述了用于喷雾聚合(spray polymerization)聚碳酸酯和其共聚物的方法和新型反应器设计。通过促进除去聚合时产生的挥发性副产物,本发明能够增加任意给定熔融方法,尤其是快速反应碳酸二(甲基水杨基)酯(BSMC)方法的产量并最小化前期投资。

一方面,本发明提供了制备高分子量聚碳酸酯的方法,包括:

- (a)将包括酯取代的碳酸二芳酯和二羟基芳族化合物的单体熔融,并与至少一种熔融聚合催化剂混合,生成预聚合反应熔体;
- (b)处理反应混合物以形成规定液滴大小(droplet size)的雾(mist);
- (c)减压下,将雾暴露于高温环境中以使单体聚合;和
- (d)收集聚合的聚碳酸酯产物。

另一方面,本发明包括制备高分子量聚碳酸酯的设备,包括:

- (a)将包括至少一种酯取代的碳酸二芳酯和至少一种二羟基芳族化合物的单体熔融,并将所述单体与至少一种熔融聚合催化剂混合,生成预聚合反应混合物的装置;
- (b)由预聚反应混合物形成预定液滴大小的细雾的装置;
- (c)减压下,将雾暴露于高温环境中以使所述单体聚合,并且从所述液

滴中分离至少一种挥发性反应副产物的至少一部分的反应器；
(d)从液滴中除去至少一部分所述挥发性副产物的排气口；和
(e)从反应器中收集聚合的聚碳酸酯产物的装置。

附图简述

图 1 简要表示了根据本发明实施方案的喷雾聚合聚碳酸酯的设备，其中：10-加入单体的入口；20-混合加料器；25-单体；30-熔融罐；40-加热器；50-加热的泵；55-加热的输送管线；60-反应器；70-加热器；80-喷嘴；90-雾粒；100-聚合物颗粒；110-筛网；120-真空排气口；130-排空管；140-冷阱；150-冷凝器；155-真空泵；160-排气式挤出机；170-冷却槽；180-造粒机；和 190-聚碳酸酯产物颗粒。

发明详述

通过参考下面详细描述的本发明优选实施方案和其中包括的实施例，将更容易理解本发明。在后面的描述和权利要求中，将参考大量定义为具有下述含义的术语：

单数形式“一”、“一种”和“该”包括复数形式参考，除非说明书清楚地另作作了规定。

“任选的”或“任选地”表示后面描述的情况或情形可能发生或者可能不发生，而所述内容包括情况发生以及情况不发生时的情况。

本文中所用术语“聚碳酸酯”表示结合了来自于一种或多种二羟基芳族化合物的结构单元的聚碳酸酯，并包括共聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

本文中所用术语“熔融聚碳酸酯”表示通过碳酸二芳酯和二羟基芳族化合物的酯交换制备的聚碳酸酯。

本文中“BPA”定义为双酚 A 或 2,2-二(4-羟苯基)丙烷。

本文中所用“催化剂系统”表示在熔融方法中，催化双酚和碳酸二芳酯之间酯交换的催化剂。

“催化有效量”表示显示出催化效果的催化剂含量。

本文中所用术语“cp”定义为厘泊，粘度的量度。

本文中所用术语“Fries 产物”定义为下述产物聚碳酸酯的结构单元，当水解产物聚碳酸酯时，提供羧基取代的二羟基芳族化合物，该化合物带

有邻近所述羧基取代的二羟基芳族化合物的一个或两个羟基的羧基。例如，在其中发生 Fries 反应的熔融反应方法制备的双酚 A 聚碳酸酯中，Fries 产物包括下面结构 VII，当完全水解产物聚碳酸酯时，该结构 VII 提供 2-羧基双酚 A。

术语“Fries 产物”和“Fries 基团”在本文中可以互换。

术语“Fries 反应”和“Fries 重排”在本文中可以互换。

本文中所用术语“单官能酚”表示包括一个反应性羟基的酚。

术语“排气口”和“出气口”在本文中可以互换。

本文中所用术语“挥发性”表示所涉及的化合物在室温和大气压下具有相当可观的蒸汽压。尤其是，挥发性化合物在通常进行聚碳酸酯的熔融聚合的温度下蒸发。

本文中所用术语“挥发作用”表示促进一种化合物从非挥发性混合物中蒸发。

本文中所用术语“脂肪烃基”表示化合价至少为 1 的基团，包括直链或支链排列的原子，它不是环状的。排列可以包括杂原子如氮、硫和氧，或者可以仅仅由碳和氢组成。脂肪烃基的实例包括甲基、亚甲基、乙基、亚乙基、己基、六亚甲基等。

本文中所用术语“芳烃基”表示化合物至少为 1，且包括至少一个芳基的基团。芳烃基的实例包括苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、亚苯基和联苯基。该术语包括既含有芳烃又含有脂肪烃部分的基团，如苄基。

本文中所用术语“环脂肪烃基”表示化合价至少为 1 的基团，包括为环状但不是芳族的原子排列。该排列可以包括杂原子如氮、硫和氧，或者可以仅仅由碳和氢组成。环脂肪烃基的实例包括环丙基、环戊基、环己基、四氢呋喃基等。

通过熔融聚合方法制备聚碳酸酯的反应速率受限于能够从熔体中除去抑制性的副产物的速率，所述副产物例如，但不限于水杨酸酯和苯酚。为了促进挥发性副产物的除去速率，本发明描述了允许聚合随着喷雾进行的反应器。喷雾产生了大交换表面积，由此促进了反应副产物和其它挥发物从聚合反应中的除去。在 200 至 350℃ 下，通过形成小液滴产生的大的界面面积使水杨酸酯(或其它挥发性副产物)从液滴中扩散出来的路程较小，由此使聚合反应快速进行。液滴的停留时间根据反应器的设计和催化剂的“活性”，

在几秒至几分钟的数量级上。进一步的优点是可以采用比常规聚合反应温度更高的温度，因此材料经历的热历史将缩短。

一方面，本发明提供了制备高分子量聚碳酸酯的方法，包括：

- (a)将包括酯取代的碳酸二芳酯和二羟基芳族化合物的单体熔融，并与至少一种熔融聚合催化剂混合，生成预聚合反应混合物；
- (b)处理反应混合物以形成规定液滴大小的雾；
- (c)减压下，在使单体聚合的条件下，将雾暴露于高温环境中；和
- (d)收集聚合的聚碳酸酯产物。

另一方面，本发明包括制备聚碳酸酯的方法，包括：

- (a)将包括二羟基芳族化合物和碳酸二(甲基水杨基)酯的单体熔融，并与酯交换催化剂混合，生成预聚合反应混合物；
- (b)处理反应混合物以形成预定液滴大小的细雾；
- (c)减压下，在使单体聚合、并使至少一种挥发性反应副产物中的至少一部分从所述液滴中分离的条件下，将雾暴露于高温环境中；
- (d)从液滴中除去至少一部分所述挥发性副产物；和
- (e)收集聚合的聚碳酸酯产物。

因此实施方案中，该方法包括将至少一种挥发性反应副产物中的至少一部分从液滴中分离的步骤。同时在实施方案中，与单体分开地、但是在形成雾之前加入催化剂。优选地，本发明方法能够随着挥发性副产物的形成连续将它们除去。例如，在实施方案中，水杨酸酯副产物从聚合喷嘴中蒸发出来，并且将蒸汽通过排气口除去。然后将水杨酸酯冷凝，以液体形式排出。

优选地，聚合是在 0.1 至 700 托的真空下进行。更优选地，聚合是在 0.1 至 50 托的真空下进行。甚至更优选地，聚合是在 0.1 至 5 托的真空下进行。

同时，优选地，所述单体熔融的温度在 125℃ 至 250℃ 范围内。甚至更优选地，所述单体熔融的温度在 140℃ 至 200℃ 范围内。实施方案中，所述单体熔融的温度为约 150℃。

实施方案中，大部分液滴具有规定的大小以促进挥发性反应副产物的交换。优选地，雾中大部分液滴的大小为 1-1,000 微米。更优选地，雾中大部分液滴的大小为 1-400 微米。甚至更优选地，雾中大部分液滴的大小为

5-50 微米。

同样，实施方案中，雾中的液滴将具有优选的粘度范围，以促进挥发性副产物的交换。优选地，液滴粘度在 0.5 至 500cp 范围内。更优选地，液滴粘度在 1 至 200cp 范围内，甚至更优选地在 5 至 90cp 范围内。

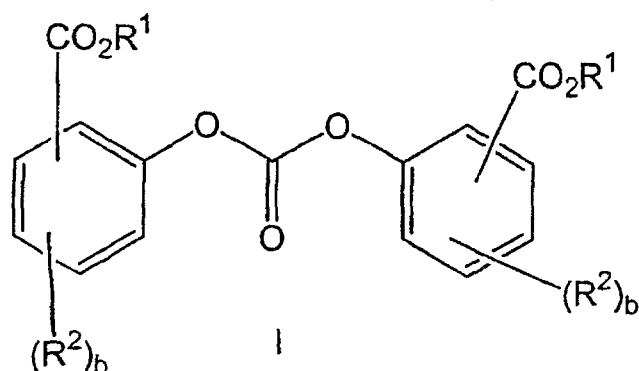
实施方案中，生成雾的装置包括喷嘴或喷雾器。优选地，生成雾的装置包括无空气喷嘴、喷雾器、旋转式喷雾器或能够增加流体表面积的任何其它装置。

本发明方法的独特之处在于，它能够使聚合非常快速地进行。因此，聚合物可以暴露于相当高的温度下，而在高温下仅仅停留短的“停留时间”。优选地，用于聚合的温度为 200 至 400℃。更优选地，用于聚合的温度为 250 至 350℃。甚至更优选地，用于聚合的温度为 280 至 320℃。

本发明方法的独特之处在于，高分子量聚碳酸酯通常在暴露于高温熔融条件下几分钟内，优选几秒钟内产生。实施方案中，预聚反应混合物单体部分聚合，以包括至少部分低聚物。同样，实施方案中，利用更高的聚合温度，可以更快地生成产物。因此，本发明的优点在于，聚合物被暴露于典型的熔融聚合高温下非常短的时间。

实施方案中，将聚合进行生成目标聚合物所需要的时间。优选地，聚合包括 5 分钟或更短的时限(time period)。更优选地，聚合包括 3 分钟或更短的时限。甚至更优选地，聚合包括 1 分钟或更短的时限。

根据本发明的酯取代的碳酸二芳酯包括结构 I 的碳酸二芳酯。

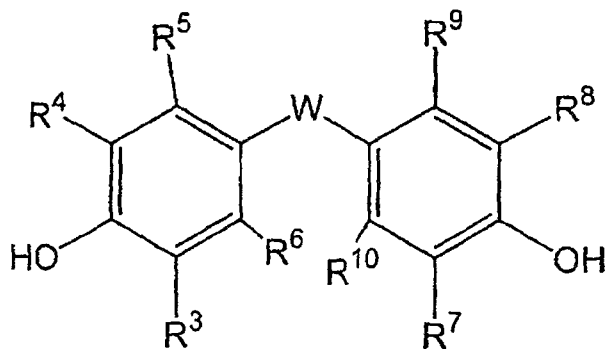


其中， R^1 在每一次出现时独立地为 C_1 - C_{30} 烷基， C_4 - C_{30} 环烷基，或 C_4 - C_{30} 芳基， C_1 - C_{30} 烷氧基， C_6 - C_{30} 芳氧基， C_6 - C_{30} 芳烷基， C_6 - C_{30} 芳烷氧基； R^2 在每一次出现时独立地为卤原子，氰基，硝基， C_1 - C_{20} 烷基， C_4 - C_{20} 环烷基， C_4 - C_{20} 芳基， C_1 - C_{20} 烷氧基， C_4 - C_{20} 环烷氧基， C_4 - C_{20} 芳氧基， C_1 - C_{20} 烷硫基，

C₄-C₂₀ 环烷硫基, C₄-C₂₀ 芳硫基, C₁-C₂₀ 烷亚磺酰基, C₄-C₂₀ 环烷亚磺酰基, C₄-C₂₀ 芳亚磺酰基, C₁-C₂₀ 烷磺酰基, C₄-C₂₀ 环烷磺酰基, C₄-C₂₀ 芳磺酰基, C₁-C₂₀ 烷氧羰基, C₄-C₂₀ 环烷氧羰基, C₄-C₂₀ 芳氧羰基, C₂-C₆₀ 烷氨基, C₆-C₆₀ 环烷氨基, C₅-C₆₀ 芳氨基, C₁-C₄₀ 烷氨基羰基, C₄-C₄₀ 环烷氨基羰基, C₄-C₄₀ 芳氨基羰基, 和 C₁-C₂₀ 酰氨基; b 在每一次出现时独立地为 0 至 4 的整数。实施方案中, 使用了如 WO99/47580 中所述的双官能团羰基化合物。

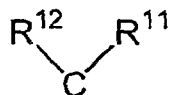
酯取代的碳酸二芳酯 I 的具体实例有碳酸二(甲基水杨基)酯(CAS 登记号 82091-12-1)、碳酸二(乙基水杨基)酯、碳酸二(丙基水杨基)酯、碳酸二(丁基水杨基)酯、碳酸二(苄基水杨基)酯、碳酸二(甲基 4-氯代水杨基)酯等。优选典型的碳酸二(甲基水杨基)酯。

根据本发明的二羟基芳族化合物包括具有结构 II 的双酚。



II

其中, R³-R¹⁰ 独立地为氢原子、卤原子、硝基、氰基、C₁-C₃₀ 烷基、C₄-C₃₀ 环烷基、或 C₆-C₃₀ 芳基、C₁-C₃₀ 烷氧基, C₄-C₃₀ 环烷氧基、或 C₆-C₃₀ 芳氧基; W 是键、氧原子、硫原子、SO₂、C₁-C₂₀ 脂肪烃基、C₆-C₂₀ 芳烃基、C₆-C₂₀ 环脂肪烃基或下述基团



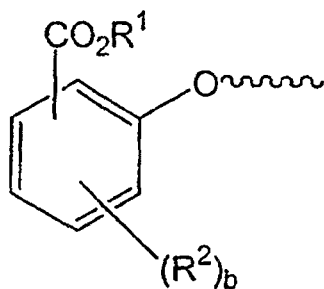
其中, R¹¹ 和 R¹² 独立地为氢原子、C₁-C₂₀ 烷基、C₄-C₂₀ 环烷基、或 C₄-C₂₀ 芳基; 或者 R¹¹ 和 R¹² 一起形成 C₄-C₂₀ 环脂肪烃环, 该环任选地被一个或多个 C₁-C₂₀ 烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₅-C₂₁ 芳烷基、C₅-C₂₀ 环烷基或它们的组合取代。实施方案中, 二羟基芳族化合物包括烷基或亚烷基酯。

合适的双酚 II 通过下述化合物举例说明: 2,2-二(4-羟苯基)丙烷(双酚 A); 2,2-二(3-氯-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(3-溴-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(4-羟基-3-甲苯基)丙烷; 2,2-二(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷; 2,2-二(3-叔丁基-4-羟苯

基)丙烷; 2,2-二(3-苯基-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(3,5-二氯-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(3-氯-4-羟基-5-甲苯基)丙烷; 2,2-二(3-溴-4-羟基-5-甲苯基)丙烷; 2,2-二(3-氯-4-羟基-5-异丙基苯基)丙烷; 2,2-二(3-溴-4-羟基-5-异丙基苯基)丙烷; 2,2-二(3-叔丁基-5-氯-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(3-溴-5-叔丁基-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(3-氯-5-苯基-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(3-溴-5-苯基-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(3,5-二异丙基-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(3,5-二苯基-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(4-羟基-2,3,5,6-四氯苯基)丙烷; 2,2-二(4-羟基-2,3,5,6-四溴苯基)丙烷; 2,2-二(4-羟基-2,3,5,6-四甲基苯基)丙烷; 2,2-二(2,6-二氯-3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷; 2,2-二(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷; 1,1-二(4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3-氯-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3-溴-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(4-羟基-3-甲苯基)环己烷; 1,1-二(4-羟基-3-异丙基苯基)环己烷; 1,1-二(3-叔丁基-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3-苯基-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3,5-二氯-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3,5-二溴-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3,5-二甲基-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3-氯-4-羟基-5-甲苯基)环己烷; 1,1-二(3-溴-4-羟基-5-甲苯基)环己烷; 1,1-二(3-氯-4-羟基-5-异丙基苯基)环己烷; 1,1-二(3-溴-4-羟基-5-异丙基苯基)环己烷; 1,1-二(3-叔丁基-5-氯-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3-溴-5-叔丁基-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3-氯-5-苯基-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3-溴-5-苯基-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3,5-二异丙基-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(3,5-二苯基-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(4-羟基-2,3,5,6-四氯苯基)环己烷; 1,1-二(4-羟基-2,3,5,6-四溴苯基)环己烷; 1,1-二(4-羟基-2,3,5,6-四甲基苯基)环己烷; 1,1-二(2,6-二氯-3,5-二甲基-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羟苯基)环己烷; 1,1-二(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3-氯-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3-溴-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(4-羟基-3-甲苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(4-羟基-3-异丙基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3-叔丁基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3-苯基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3,5-二氯-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3,5-二溴-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3,5-二甲基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3-氯-4-羟基-5-甲苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3-溴-4-羟基-5-甲苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3-氯-4-

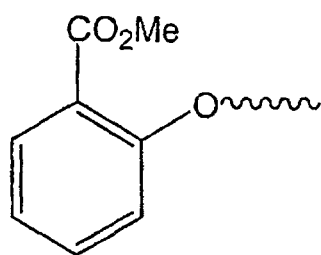
羟基-5-异丙基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3-溴-4-羟基-5-异丙基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3-叔丁基-5-氯-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3-溴-5-叔丁基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 二(3-氯-5-苯基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3-溴-5-苯基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3,5-二异丙基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(3,5-二苯基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(4-羟基-2,3,5,6-四氯苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(4-羟基-2,3,5,6-四溴苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(4-羟基-2,3,5,6-四甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(2,6-二氯-3,5-二甲基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 1,1-二(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷; 4,4'-二羟基-1,1-联苯; 4,4'-二羟基-3,3'-二甲基-1,1-联苯; 4,4'-二羟基-3,3'-二辛基-1,1-联苯; 4,4'-二羟基二苯醚; 4,4'-二羟基二苯硫醚; 1,3-二(2-(4-羟基苯基)-2-丙基)苯; 1,3-二(2-(4-羟基-3-甲苯基)-2-丙基)苯; 1,4-二(2-(4-羟基苯基)-2-丙基)苯; 和 1,4-二(2-(4-羟基-3-甲苯基)-2-丙基)苯。优选双酚 A。

根据本发明方法制备的聚碳酸酯包括具有结构 III 的酯取代苯氧端基,



III

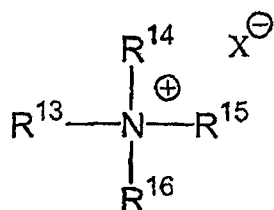
其中, R^1 和 R^2 的定义同结构 I, b 是 0 至 4 的整数; 或由结构 III 衍生的端基, 例如通过单官能苯酚如对枯基苯酚置换结构 III 的酯取代苯氧端基引入的端基。本发明一实施方案中, 结构 III 是甲基水杨基 IV。优选甲基水杨基端基 IV。



IV

酯交换催化剂可以在形成雾之前的任何时候加入。因此，实施方案中，催化剂在单体熔融之前加入，并随着熔融进行与单体混合。可选择地，催化剂可以在熔融过程中或者刚好在单体熔融后加入。本发明还包括下述实施方案，其中催化剂(或几种催化剂)可以在熔融单体被泵入形成雾滴的容器时加入。例如，催化剂可以在刚好形成雾之前加入到熔融单体中。

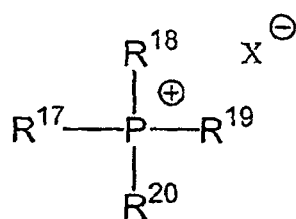
根据本发明方法，合适的酯交换催化剂包括碱土金属盐、碱金属盐、季铵化合物、季磷鎓离子、和它们的混合物。合适的酯交换催化剂包括含有结构 V 的季铵化合物：



V

其中， R^{13} - R^{16} 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_4 - C_{20} 芳基， X^- 是有机或无机阴离子。阴离子 X^- 包括氢氧根、卤化物、乙酸根、羧酸根、酚盐、磺酸根、硫酸根、碳酸根和碳酸氢根。本发明一实施方案中，酯交换催化剂包括氢氧化四甲基铵。

合适的酯交换催化剂包括含有结构 VI 的季磷化合物，



VI

其中， R^{17} - R^{20} 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_4 - C_{20} 芳基， X^- 是如结构 V 中定义的有机或无机阴离子。本发明一实施方案中，酯交换催化剂包括乙酸四丁基磷。

当 X^- 是多价阴离子如碳酸根或硫酸根时，应当理解，结构 V 和 VI 中的正负电荷应当正好平衡。例如，当结构 VI 中 R^{17} - R^{20} 分别是甲基而 X^- 是碳酸根时，应当理解， X^- 表示 $1/2(\text{CO}_3^{2-})$ 。

根据本发明方法，酯交换催化剂可以包括至少一种碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物或它们的混合物。实施方案中，除了季铵化合物如 V、

季磷化合物如 VI 或它们的混合物之外, 还加入氢氧化物。氢氧化钠与乙酸四叔丁基磷举例说明了该混合催化剂体系。在包括季“鎔”化合物如 V 或 VI 连同金属氢氧化物如氢氧化钠的催化剂体系中, 往往优选, “鎔”化合物的量过量于金属氢氧化物, 优选相当于所用金属氢氧化物的含量的约 10 倍至约 250 倍。

本发明实施方案中, 酯交换催化剂包括羧酸的至少一种碱金属盐、羧酸的碱土金属盐或它们的混合物。乙二胺四羧酸的盐(EDTA)被发现特别有效, 其中如 Na_2MgEDTA 。

本发明又一实施方案中, 酯交换催化剂包括非挥发性无机酸的盐。“非挥发性”表示, 所涉及的化合物在室温和大气压下不具有可察觉的蒸汽压。尤其是, 这些化合物在通常进行聚碳酸酯的熔融聚合的温度下没有挥发性。根据本发明, 非挥发性酸的盐是碱金属的亚磷酸盐、碱土金属亚磷酸盐、碱金属磷酸盐、碱土金属磷酸盐。合适的非挥发性酸的盐包括 NaH_2PO_3 、 NaH_2PO_4 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 KH_2PO_4 、 CsH_2PO_4 、 $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 、和它们的混合物。一实施方案中, 非挥发性酸的盐是 CsH_2PO_4 。本发明一实施方案中, 酯交换催化剂既包括非挥发性酸的盐又包括碱性助催化剂如碱金属氢氧化物。该概念将通过组合使用 NaH_2PO_4 和氢氧化钠作为酯交换催化剂来举例说明。

根据本发明, 酯交换催化剂的含量在约 1×10^{-8} 至约 1×10^{-3} , 优选在约 1×10^{-7} 至约 1×10^{-3} , 甚至更优选在约 1×10^{-6} 至约 5×10^{-5} 摩尔催化剂每摩尔二羟基芳族化合物的范围内。

实施方案中, 在低粘度熔体中混入少量支化剂。因此, 实施方案中, 本发明可以包括至少一种支化剂如三官能或更高官能的醇、三官能或更高官能的羧酸、或三官能或更高官能的酚。合适的支化剂包括, 例如三官能或更高官能的酰氯, 均苯三酸三氯化物、氰尿酸三氯化物、3,3',4,4'-二苯酮四甲酸四氯化物、1,4,5,8-萘四甲酸四氯化物或均苯四酸四氯化物; 和三官能或更高官能的酚如间苯三酚、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、2,2-二-[4,4-二-(4-羟苯基)-环己基]-丙烷、2,4-二-(4-羟苯基异丙基)-苯酚、四-(4-羟苯基)-甲烷、2,6-二-(2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟苯基)-2-(2,4-二羟苯基)-丙烷、四-(4-[4-羟苯基异丙

基]-苯氧基)-甲烷、1,4-二-[(4,4-二羟基三苯基)甲基]-苯。

本发明一实施方案中，待聚合的混合物还包括链中止剂。链中止剂可以用于限制产物聚合物的分子量，或者改变其物理性能如玻璃化转变温度或携带静电荷性能。合适的链中止剂包括单官能的酚，如对枯基苯酚、2,6-二甲酚、4-叔丁基苯酚、对甲酚、1-萘酚、2-萘酚、腰果酚、3,5-二叔丁基苯酚、对壬基苯酚、对十八烷基苯酚和苯酚。本发明可供选择的实施方案中，可以在：(1)开始反应前；(2)聚合中间阶段；或(3)完成反应后加入链中止剂。在该可供选择的实施方案中，链中止剂将对产物聚碳酸酯的分子量产生控制作用，并且将控制聚合物端基的同一性(identity)。

本发明提供了非常快速、高产量聚合方法。通过允许以连续方式除去抑制性的副产物，本发明提供了利用连续反应器系统聚合聚碳酸酯的方法。

原料组分：酯取代碳酸二芳酯、至少一种二羟基芳族化合物、酯交换催化剂和任意的单官能苯酚链中止剂，可以通过同一个或分开的原料入口加入到混合室。可以改变所述组分和所述任意的单官能酚的加入速率(introduction rate)，来控制反应物的摩尔比，并以此方式控制产物聚碳酸酯的物理性能如分子量和端基同一性。因此，本发明方法能够在连续方法的基础上调整产物聚碳酸酯的分子量。

实施方案中，产物聚碳酸酯的分子量是通过调整所述二羟基芳族化合物和所述碳酸二芳酯的相对量控制的。优选地，混合物中，相对于每摩尔二羟基芳族化合物，原料包括约 0.8 至约 1.2，优选约 0.95 至约 1.05，甚至更优选约 1.01 至 1.04 摩尔的酯取代的碳酸二芳酯。

此外实施方案中，要控制催化剂与原料的比例。相对于每当量双酚，优选地包括 25 至 500 微当量(microequivalent)催化剂，更优选 100 至 250 微当量催化剂，甚至更优选约 150 微当量催化剂。

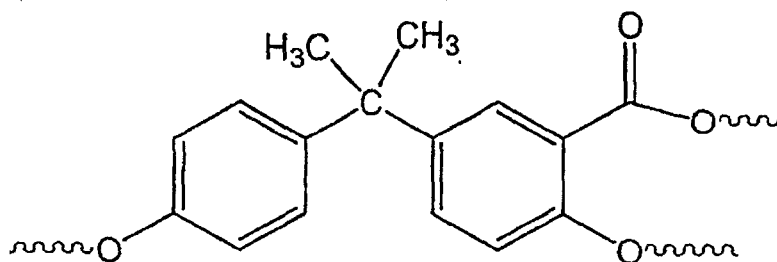
因此，一优选实施方案中，相对于每摩尔双酚 A，混合物包括约 0.95 至约 1.05 摩尔碳酸二(甲基水杨基)酯和约 100 微摩尔(150ppm)乙酸四丁基磷(TPBA)催化剂，以根据聚合温度的不同，得到具有 16k 至 105k 分子量(Mw)的聚碳酸酯产物。

还有，反应速率是通过除去水杨酸酯副产物来调节的。通常，水杨酸酯抑制反应。因此，水杨酸酯副产物的除去大大影响了所制备聚合物的分子量。优选地，抑制性的副产物速率随着液滴接触反应器壁而进一步增加，

并流向处理聚合产物的收集管。

另外，反应速率也受液滴大小的影响。通常，较小的液滴将增加抑制性的水杨酸酯副产物的扩散，因此反应速率比较大液滴的快。因此，本发明方法中，液滴优选是微米级。

优选地，产物聚碳酸酯包括低于约 1000，更优选低于约 500，甚至更优选低于约 100 份/百万(ppm)的 Fries 产物。下面结构 VII 说明了由双酚 A 制备的聚碳酸酯中存在的 Fries 产物的结构。如该结构所示，Fries 产物可以作为聚合物支化的点，结构 VII 中的曲线表示聚合物链结构。



VII

本发明所得到的产物聚碳酸酯，根据凝胶渗透色谱所测定的重均分子量在约 10,000 至约 150,000 道尔顿，优选约 15,000 至约 120,000 道尔顿，甚至更优选约 18,000 至约 50,000 道尔顿。

本发明还提供了作为细雾熔融聚合的反应器系统。另一方面，本发明包括生成高分子量聚碳酸酯的设备，包括：

(a)使包括至少一种酯取代的碳酸二芳酯和至少一种二羟基芳族化合物的单体熔融，并使所述单体与至少一种熔融聚合催化剂混合，生成预聚合反应混合物的装置；

(b)由预聚反应混合物形成预定液滴大小的细雾的装置；

(c)减压下，将雾暴露于高温环境中以使所述单体聚合，并且从液滴中分离至少一种挥发性反应副产物中至少一部分的反应器；

(d)从液滴中除去至少一部分所述挥发性副产物的排气口；和

(e)从反应器中收集聚合的聚碳酸酯产物的装置。

单体可以在一个容器如加热罐中熔融。另外，单体可以预先熔融并输送到用于混合的罐中，和/或与酯交换催化剂混合。或者，单体可以在输往(加热的输送管中)反应器的同时混合，无需使用单独的罐。

实施方案中，本发明的反应器系统还包括在形成雾之前，与单体分开

地加入至少一种催化剂的装置。因此，实施方案中，催化剂是在熔融单体之前加入，并随着熔融的进行与单体混合。可选择地，催化剂可以在熔融过程中或者单体刚刚熔融后加入。本发明还包括其中催化剂(或几种催化剂)随着熔融单体泵往形成液滴的容器时加入的实施方案。例如，催化剂可以刚好在熔融单体形成雾之前注入。因此，本发明考虑了熔融单体并在形成雾之前与催化剂混合的各种方式。

实施方案中，提供本发明的反应器系统用于随着挥发性副产物的形成连续地将它们除去。例如，实施方案中，从液滴中蒸发水杨酸酯副产物并通过排气口除去蒸汽。然后将水杨酸酯冷凝并以液体形式排出。

优选地，聚合是在 0.1 至 700 托的真空下进行。更优选地，聚合是在 0.1 至 50 托的真空下进行。甚至更优选地，聚合是在 0.1 至 5 托的真空下进行。

同时，优选地，所述单体熔融的温度在 125°C 至 250°C 范围内。甚至更优选地，所述单体熔融的温度在 140°C 至 200°C 范围内。实施方案中，所述单体熔融的温度为约 150°C。

优选地，大部分液滴具有规定的大小以促进挥发性反应副产物的交换。优选地，雾中大部分液滴的大小为 1-1,000 微米。更优选地，雾中大部分液滴的大小为 1-400 微米。甚至更优选地，雾中大部分液滴的大小为 5-50 微米。

同样，实施方案中，雾中液滴将具有优选的粘度范围，以促进挥发性副产物的交换。优选地，液滴粘度在 0.5 至 500cp 范围内。更优选地，液滴粘度在 1 至 200cp 范围内，甚至更优选地在 5 至 90cp 范围内。

实施方案中，生成雾的装置包括喷嘴或喷雾器。优选地，生成雾的装置包括无空气喷嘴、喷雾器、旋转式喷雾器或能够增加流体表面积的任何其它装置。

本发明方法的独特之处在于，它能够使聚合非常快速地进行。因此，聚合物可以暴露于相当高的温度下，而在高温下仅仅停留短的“停留时间”时。优选地，用于聚合的温度为 200 至 400°C。更优选地，用于聚合的温度在 250 至 350°C。甚至更优选地，用于聚合的温度在 280 至 320°C。

本发明方法的独特之处在于，高分子量聚碳酸酯通常在暴露于高温熔融条件下几分钟内，优选几秒钟内产生。实施方案中，利用更高聚合温度，

可以更快地生成产物。因此，本发明的优点在于，聚合物被暴露于典型的熔融聚合高温下非常短的时间。本发明的附加优点是，聚合进一步随着液滴接触反应器壁并落到用于收集的反应器底部而增加。

实施方案中，将聚合进行生成目标聚合物所需要的时间。优选地，聚合包括5分钟或更短的时限。更优选地，聚合包括3分钟或更短的时限。甚至更优选地，聚合包括1分钟或更短的时限。

实施方案中，产物聚碳酸酯的分子量是通过调整所述二羟基芳族化合物和所述碳酸二芳酯的相对量控制的。优选地，混合物中，相对于每摩尔二羟基芳族化合物，原料包括约0.8至约1.2，优选约0.95至约1.05，甚至更优选约1.01至1.04摩尔的酯取代的碳酸二芳酯。此外，如本文所述，催化剂的优选量为，相对于每当量双酚，使用25至500微当量催化剂，更优选100至250微当量催化剂，甚至更优选约150微当量催化剂。

此外，反应速率是通过除去挥发性副产物调节的。实施方案中，蒸发的副产物以液体形式收集。通常，挥发性副产物如水杨酸酯和苯酚抑制反应。因此，当使用碳酸二(甲基水杨基)酯时，除去水杨酸酯副产物明显影响聚合速率。例如，水杨酸酯的除去速率可以通过降低反应器中蒸汽压或增加暴露于排气口的表面积来增加。

另外，反应速率也可以受液滴大小的影响。通常，与较大的液滴相比，较小的液滴将增加抑制性的水杨酸酯副产物的扩散，因此反应更快。因此，本发明方法中，液滴优选是微米级。

实施方案中，本发明反应器所用的酯取代碳酸二芳酯具有本文所述的结构I。优选地，酯取代的碳酸二芳酯选自碳酸二(甲基水杨基)酯、碳酸二(丙基水杨基酯)和碳酸二(苄基水杨基)酯。

另外实施方案中，本发明反应器所用的二羟基芳族化合物是具有本文所述的结构II的双酚。优选地，双酚是双酚A。

同样优选地，本发明的设备适合使用本文所述的酯交换催化剂。本发明设备中还包括本文所述的支化剂、链中止剂和聚碳酸酯聚合领域通用的其它添加剂。

本发明提供了非常快速、高产量聚合。通过以连续方式除去抑制性的副产物，本发明提供了利用连续反应器系统的聚碳酸酯聚合方法。因此，本发明描述了具有下述特点的反应器：(1)熔点以上加热单体；(2)以雾的形

式将熔融的预聚混合物加入反应器；(3)使熔融聚合以雾的形式、并在真空高温下的反应器壁上、通过提供预定的反应停留时间来进行；(4)随着聚合的进行，从聚合反应中除去抑制性的挥发性副产物；和(5)以连续方式输送并排放所得聚合物。优选地，快速有效地从熔体中除去挥发性反应副产物。

例如，以明显快得多的反应速率并利用比其它熔融聚合方法更低的温度，聚合双酚 A 和碳酸二(甲基水杨基)酯(BMSC)，生成高分子量聚碳酸酯。然而，水杨酸酯是聚合时生成的抑制性的副产物，并且如果不除去水杨酸酯，反应将不能进行。因此，本发明反应器大大提高了由双酚 A 和 BMSC 制备聚碳酸酯的效率。可选择地，反应器可以用于除去苯酚、熔融聚合中通常出现的其它挥发性副产物。因此，本发明方法可以用于 BMSC 中介的聚合之外的其它聚碳酸酯聚合。

通过随聚合进行除去抑制性的副产物，本发明的反应器降低了聚合物必须暴露于高温条件下的时间，因此增加了反应速率并降低了不利副产物的含量。这还降低了非挥发性副产物如 Fries 副产物。

本发明相对于现有技术具有多个优点。粘度低并且反应产物的排出容易时，熔融法聚合通常涉及在开始聚合反应时连续搅拌的罐式反应器(CSTR)。随着聚合的进行，粘度变大，需要产生大的界面积。有时，大的界面积是通过在混合物中包括混合器来实现的。这些混合器在反应器内可以获得的表面积上保持低膜厚度。可选择地，反应器被设计成利用熔融物滴技术(melt drop technology)产生界面积，该熔融物滴技术是使低分子量聚合物沿着金属丝流下，或者以细流形式流过多孔板。较大的界面积有助于提供用于苯酚从聚合物中扩散出来的路程长度。

与其它已知反应器相比，本发明反应器利用了低粘度熔融单体的优势以便以喷雾形式进行聚合。本发明反应器能够挤出几乎不需要加工的聚合物珠粒。本发明的反应器降低了操作费用，这是由于在聚碳酸酯的制备产率更大的原因。利用相同的反应器，稍微改变参数，还能够制备聚碳酸酯的共聚物。

本发明的概略图表示在图 1 中。单体 25 如双酚 A(BPA)和碳酸二(甲基水杨基)酯(BMSC)与适当的催化剂和任选的其它共聚单体如己二酸、十二碳二酸(DDDA)等被引入入口 10，并通过混合加料器 20 携带到熔融罐 30 中，该熔融罐 30 被加热器 40 加热。然后，预聚混合物低温下(约 150℃)熔融，

并利用加热的泵 50 和加热的管线 55 泵入反应室 60，并通过喷嘴或喷雾器 80 产生细雾 90。反应室由玻璃或对用于聚合的化学品和反应条件(高温、减压)稳定的任何其它材料制成。优选地，反应室包括加热器 70 如油夹套或电加热器，来加热反应室到适当聚合温度。

同样优选地，反应器 60 安装了一个或多个真空排气口 120。真空排气口 120 通过管线 130 连接到冷阱 140 和真空泵 155 上。真空排气口 120 是在减压下工作，通常在约 1 至约 700mm Hg 范围内工作，优选在约 10 至约 50mm Hg 范围内工作。排气口能够使副产物挥发以及从聚合混合物中除去。因此，该设备提供了以液体冷凝液 150 形式收集副产物以用于随后的加工的装置。在优选实施方案中，利用筛网 110 芳酯聚合物雾回流进入真空排气口 120。

喷嘴/喷雾器 80 被设计成生成微米级液滴大小的雾。优选地，液滴包括非常大的表面积和约 5 至 90cp 的粘度。同样优选地，视需要，在初始的低粘度熔体中可以混入少量支化剂和/或链中止剂。一旦形成了雾，就使聚合在反应室 60 内进行预定时间。

通常，使聚合物在反应室 60 内进行产生目标聚合物所需要的时间。如本文实施例部分所示，3 分钟或更短的聚合时间得到的聚合物具有 16k 至 100k 以上的 Mw(表 1)。

设定的聚合时间后，聚合物熔体 100 流向加热的排气式挤出机 160 中，并输送到冷却槽 170。然后聚合物产物用造粒机 180 造粒，得到颗粒形式的最终聚碳酸酯 190。当然，本发明还包括其它形式的产物(例如以大片形式挤出)。

因此，本发明提供了快速和有效高产率地合成聚碳酸酯的方法和反应体系。由于抑制性的副产物被连续地除去，因此本发明方法和体系提供了在几秒至少于 10 分钟的聚合时间内得到高分子量的聚碳酸酯的能力。另外，因为在反应过程中稳定地转移出聚碳酸酯颗粒，因此避免了诸如加工大量高粘度产物的问题。此外，从聚碳酸酯产物中分离出来的挥发性副产物的处理也大大简化。

利用本发明方法制备的聚碳酸酯可以与常规添加剂如热稳定剂、脱模剂和 UV 稳定剂混合，并成型为多种模制品如光盘、光学透镜、汽车灯组件等。此外，利用本发明方法制备的聚碳酸酯可以与其它聚合物如其它聚碳

酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯和烯烃聚合物混合。

实施例

实施例 1

图 1 图解说明了喷雾熔融聚合的反应器。因此如图所示，利用漏斗型口(10)将组分引入体系中。利用加料器(20)将单体和催化剂从口(10)输送到混合器(30)。本发明的混合器(30)是带有搅拌器和底口的 1000cc 玻璃烧瓶(或玻璃釜)，并利用缠绕在釜上的柔软的 Omega 加热线圈(40)加热。然后，熔融单体和催化剂的混合物重力作用加入到 Zenith 齿轮泵(50)中，该齿轮泵的泵速为 24 磅/小时。利用 Wattlow 温度控制器控制泵和管线的温度，使熔体温度维持在约 150℃。

熔融的预反应混合物在压力(150PSI)下通过不锈钢柔性波纹输送管线(内径(ID)1/4 英寸)(55)泵入反应器(60)，并通过喷嘴(80)产生喷雾(90)。设备中所用喷嘴是 HAGO Precision Nozzle(100PSI 下，速率为 2 加仑/小时)。反应器是能够保持真空的 2000cc 玻璃反应器。另外，反应器包括两排气口顶盖和一个底部排气口。聚合过程中，反应器通过恒温迫风烘箱(forced air oven)(1ft³)(70)加热至 280℃至 320℃。反应器包括筛网导流板(110)以防止聚合物进入排气口(120)。排气口(120)连接到真空泵(155)上以从反应中除去挥发性组分(通过 ID 为 3/4 英寸的真空管线(130))。这允许利用冷阱(140)回收冷凝的副产物(即水杨酸酯)(150)。该体系中，冷阱是保持在冰点或 0℃的釜。玻璃反应器底部有一出口，该出口连接到加热的、排气式挤出机(160)和冷却槽(170)上。因此，收集的聚合产物(100)沿着反应器壁流下，并通过反应烧杯的底部排气口进入 16mm 双螺杆 PRISM 挤出机(160)中。在 280℃至 320℃下操作的挤出机对任何残留的水杨酸甲酯进行最后的脱挥发作用，并将聚合物珠粒通过冷却浴(170)送入 PRISM 造粒机(180)中，在此于室温下切成小料粒。

实施例 2

进行三个实验，其中将重量比为 1.0000/1.4735 的双酚 A(BPA)和碳酸二(甲基水杨基)酯(BMSC)(228.3gBPA 和 330.6gBMSC)和 150ppm 乙酸四丁基磷(TBPA)催化剂加入到“熔融罐”中。从熔融罐到喷嘴的泵和管线维持在

150°C。利用泵速为 24 磅/小时的容积 Zenith 齿轮泵将熔体输送到位于 5 托真空的玻璃反应器内的喷嘴。在真空管线上安装了冷阱来捕获游离的水杨酸酯。在大容量迫风烘箱中，将反应器保持在恒定温度下。

发现，在 3 分钟至 24 秒的聚合时间范围，制备了 Mw 为 16k 至 105k 的聚合物。尤其是，增加聚合温度伴随着降低聚合所需要的时间。因此，280°C 下，制备 Mw 为 16.6k 的产物的聚合时间为 3 分钟，而 300°C 下，制备 Mw 为 23.7k 的产物所需要的时间仅仅为 24 秒，320°C 下，制备 Mw 超过 100k 的产物所需要的时间仅仅为 30 秒。

表 1

实验	烘箱温度(°C)	喷射量	运行周期	回收的水杨酸酯	Mn	Mw	Mw/Mn
1	280	50g	3 分钟	21g	7.9k	16.6k	2.25
2	300	67g	24 秒	27g	11.5k	23.7k	2.3
3	320	50g	30 秒	27g	36k	105k	2.9

尽管用典型实施方案举例说明并描述了本发明，但是决不意图将本发明限定到所示细节上，因为在不偏离本发明精神的前提下，可以作出多种改变和替换。因此，本领域技术人员仅仅利用常规试验，可以对本文所述发明进行进一步改变和等价替换，并且认为，所有这些改变和等价替换都在本发明权利要求所限定的精神和范围内。

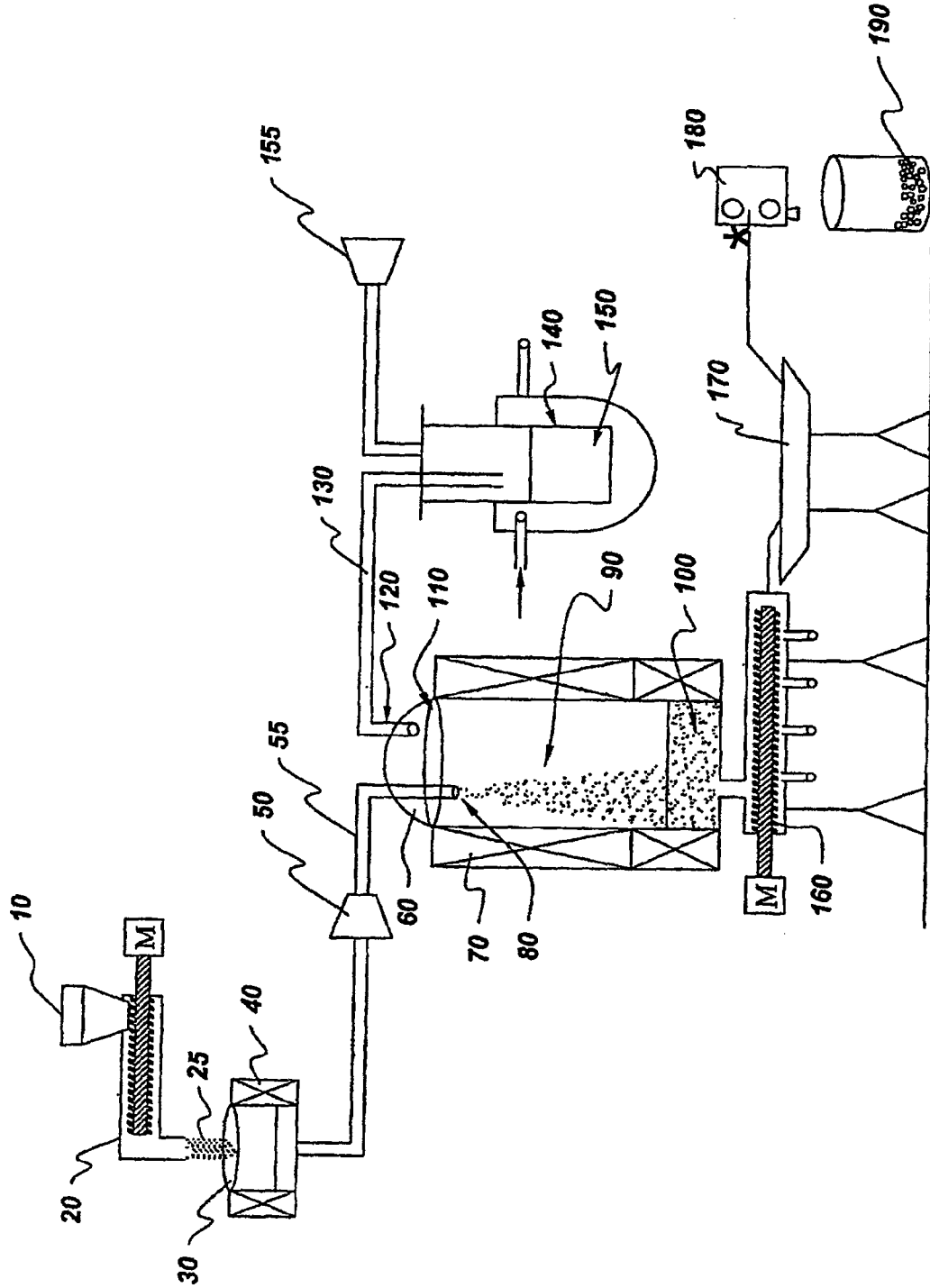


图 1