

[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 02819732.1

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289568C

[22] 申请日 2002.7.19 [21] 申请号 02819732.1

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 8 [33] US [31] 09/924,137

[86] 国际申请 PCT/US2002/023175 2002.7.19

[87] 国际公布 WO2003/014188 英 2003.2.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.5

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 P·J·麦克罗斯基 A·尼索利

W·W·赖利

审查员 李开扬

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 5 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

制备聚碳酸酯的方法

[57] 摘要

以两阶段法, 由二羟基芳族化合物(例如双酚 A)和碳酸二芳酯(例如碳酸二苯酯)制备高度封端且低 Fries 重排产物含量的聚碳酸酯, 所述两阶段法包括在第一反应阶段中用羧酸四烷基磷催化反应物低聚, 接着在聚合反应的第二反应阶段中加入碱金属氢氧化物助催化剂。在后面阶段中加入助催化剂提高了聚合反应速率, 这可从得到更高的聚碳酸酯分子量来判断。所述碱金属氢氧化物助催化剂的用量少, 因此避免形成过量的 Fries 产物。采用此方法提供的 Fries 产物含量为 200 到 1000ppm, 聚碳酸酯的 Mn 值为至少 7,500 道尔顿。

1. 一种制备聚碳酸酯的方法, 所述方法包括在第一反应阶段中, 在至少一种羧酸四烷基磷酯交换催化剂存在下, 使至少一种碳酸二芳酯与至少一种二羟基芳族化合物反应, 得到含有数均分子量小于 3000 道尔顿的低聚聚碳酸酯和酚类副产物的混合物, 然后在第二反应阶段中, 往所述混合物中加入至少一种碱金属氢氧化物酯交换助催化剂, 得到数均分子量为至少 7500 道尔顿的聚碳酸酯产物。

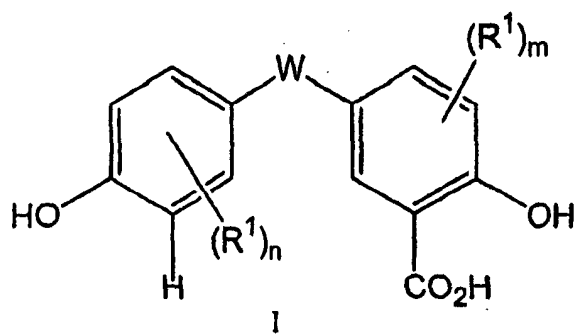
2. 权利要求 1 的方法, 其中所述第一反应阶段包括在 170℃ 到 280℃ 的温度下、在大气压到 10mmHg 的压力下进行加热。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述第二反应阶段包括在 260℃ 到 310℃ 的温度下、在 15mmHg 到 0.1mmHg 的压力下进行加热。

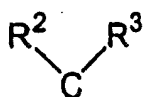
4. 权利要求 1 的方法, 其中所述酚类副产物在所述第一和第二反应阶段被从混合物中蒸馏出来。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述聚碳酸酯产物含有 100ppm 到 1000ppm 的 Fries 产物。

6. 权利要求 5 的方法, 其中所述 Fries 产物在聚碳酸酯产物完全水解时产生具有结构 I 的羧基双酚:

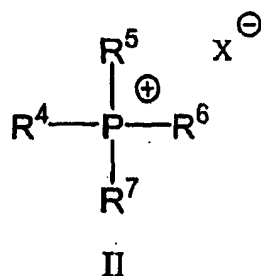


其中 R^1 每次出现时为卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_6 - C_{20} 芳基; n 和 m 分别为 0-3 的整数; W 为键、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 C_1 - C_{20} 脂基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_6 - C_{20} 脂环基或下式基团:



其中 R^2 和 R^3 分别为氢原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_4 - C_{20} 芳基；或者 R^2 和 R^3 一起组成 C_4 - C_{20} 脂环，所述环任选被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 环烷基或其组合取代。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述羧酸四烷基磷具有结构 II：



其中每一个 R^4 - R^7 独立为 C_1 - C_{20} 烷基， X 为结合有羧酸根的有机阴离子。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述羧酸四烷基磷的含量为每摩尔二羟基芳族化合物 1×10^{-6} 到 1×10^{-3} 摩尔。

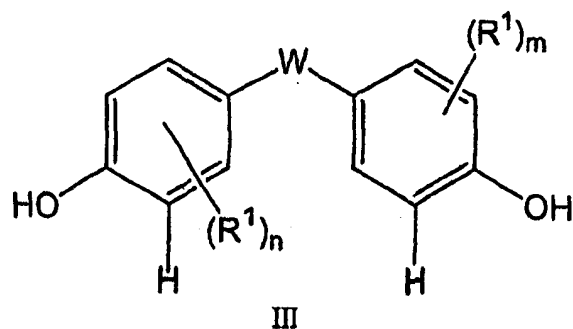
9. 权利要求 7 的方法，其中所述阴离子选自富马酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、苯甲酸根、草酸根、丙二酸根、琥珀酸根和对苯二甲酸根阴离子，及其混合物。

10. 权利要求 7 的方法，其中所述羧酸四烷基磷为乙酸四丁基磷。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述碱金属氢氧化物为氢氧化钠。

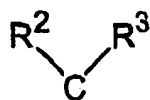
12. 权利要求 1 的方法，其中所述碱金属氢氧化物的加入量为每摩尔二羟基芳族化合物 1×10^{-8} 到 1×10^{-5} 摩尔。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述二羟基芳族化合物为含有结构 III 的双酚：



其中 R^1 每次出现时为卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷

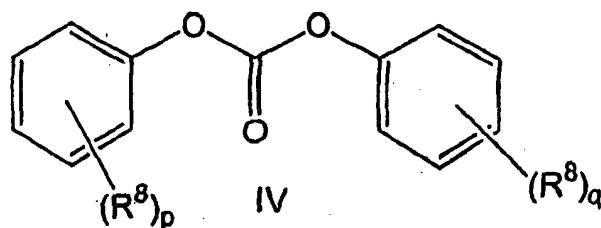
基或 C₆-C₂₀ 芳基；n 和 m 分别为 0-3 的整数；W 为键、氧原子、硫原子、SO₂ 基、C₁-C₂₀ 脂基、C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 脂环基或下式基团：



其中 R² 和 R³ 分别为氢原子、C₁-C₂₀ 烷基、C₄-C₂₀ 环烷基或 C₄-C₂₀ 芳基；或者 R² 和 R³ 一起组成 C₄-C₂₀ 脂环，所述环任选被一个或多个 C₁-C₂₀ 烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₅-C₂₁ 芳烷基、C₅-C₂₀ 环烷基或其组合取代。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述二羟基芳族化合物选自双酚 A；2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷；2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)丙烷；2,2-双(3-溴-4-羟基苯基)丙烷；2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷；1,1-双(4-羟基苯基)环己烷；1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷以及 1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

15. 权利要求 1 的方法，其中所述碳酸二芳酯具有结构 IV：



其中 R⁸ 每次出现时独立为卤原子、硝基、氰基、C₁-C₂₀ 烷基、C₄-C₂₀ 环烷基或 C₆-C₂₀ 芳基；p 和 q 分别为 0-5 的整数。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述碳酸二芳酯选自碳酸二苯酯、碳酸双(4-甲基苯基)酯、碳酸双(4-氯苯)酯、碳酸双(4-氟苯)酯、碳酸双(2-氯苯)酯、碳酸双(2-氟苯)酯、碳酸双(4-硝基苯)酯和碳酸双(2-硝基苯)酯。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述聚碳酸酯产物含有少于 40% 以羟基封端的聚合物链。

18. 权利要求 1 的方法，其中所述碳酸二芳酯的用量为每摩尔二羟基芳族化合物 0.95 到 1.20 摩尔的碳酸二芳酯。

19. 一种制备双酚 A 型聚碳酸酯的方法，所述方法包括在第一反

应阶段, 在至少一种羧酸四烷基磷酯交换催化剂存在下, 使碳酸二苯酯与双酚 A 进行接触, 得到含有数均分子小于 3000 道尔顿的低聚双酚 A 型聚碳酸酯和酚类副产物的混合物, 并随后在第二反应阶段, 往所述混合物中加入至少一种碱金属氢氧化物酯交换助催化剂, 得到数均分子量为至少 7500 道尔顿的双酚 A 型聚碳酸酯产物。

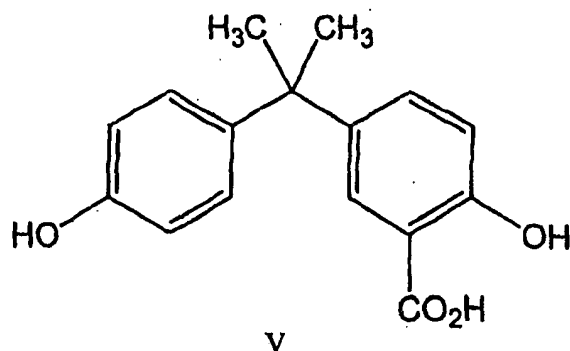
20. 权利要求 19 的方法, 其中所述第一反应阶段包括在 170℃ 到 280℃ 的温度下、在大气压到 10mmHg 的压力下进行加热。

21. 权利要求 19 的方法, 其中所述第二反应阶段包括在 260 到 310℃ 的温度下、在 15mmHg 到 0.1mmHg 的压力下进行加热。

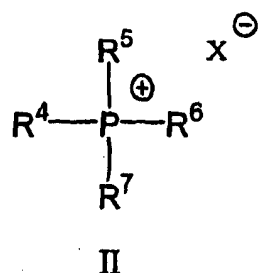
22. 权利要求 19 的方法, 其中所述酚类副产物在第一和第二反应阶段被从混合物中蒸馏出来。

23. 权利要求 19 的方法, 其中所述双酚 A 型聚碳酸酯产物含有 100ppm 到 1000ppm 的 Fries 产物。

24. 权利要求 23 的方法, 其中所述 Fries 产物在双酚 A 型聚碳酸酯产物完全水解时产生具有结构 V 的羧基双酚:



25. 权利要求 19 的方法, 其中所述羧酸四烷基磷具有结构 II:



其中 R^4 - R^7 各自独立为 C_1 - C_{20} 烷基, X 为结合有羧酸根的有机阴离子。

26. 权利要求 25 的方法, 其中所述羧酸四烷基磷的含量为每摩尔双酚 A 1×10^{-6} 到 1×10^{-3} 摩尔。

27. 权利要求 25 的方法, 其中所述阴离子选自富马酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、苯甲酸根、草酸根、丙二酸根、琥珀酸根和对苯二甲酸根阴离子, 及其混合物。

28. 权利要求 25 的方法, 其中所述羧酸四烷基磷为乙酸四丁基磷。

29. 权利要求 19 的方法, 其中所述碱金属氢氧化物为氢氧化钠。

30. 权利要求 19 的方法, 其中所述碱金属氢氧化物的加入量为每摩尔双酚 A 1×10^{-8} 到 1×10^{-5} 摩尔。

31. 权利要求 19 的方法, 其中所述碳酸二苯酯的用量为每摩尔双酚 A 0.95 到 1.20 摩尔碳酸二芳酯。

制备聚碳酸酯的方法

发明背景

本发明涉及用两阶段熔融聚合法制备聚碳酸酯，其中，在第一阶段使碳酸二芳酯和二羟基芳族化合物一起反应，得到聚碳酸酯低聚物，然后在第二阶段中，将所述聚碳酸酯低聚物转化为聚碳酸酯产物。所述方法在第一阶段中采用了羧酸四烷基磷作为催化剂。在第二阶段中加入碱金属氢氧化物作为助催化剂。与其它已知方法比较，所述方法提供了高度封端的、更低 Fries(弗利斯)产物含量的聚碳酸酯产物。

聚碳酸酯越来越多地通过在酯交换催化剂(例如氢氧化钠)存在下，使碳酸二芳酯与二羟基芳族化合物熔融反应制备。在“熔融”方法中，将反应物引入到能在超过 300℃ 的温度下将粘性聚碳酸酯熔体进行搅拌的反应器中。反应通常在减压下进行，以便于除去芳族羟基化合物副产物(在碳酸二芳酯与二羟基芳族化合物反应及聚合物链增长时形成)。通常需要制备具有高水平封端的聚合物链末端的聚碳酸酯，以提高聚合物的稳定性，减少由聚碳酸酯制备的模塑制品的静电积累的倾向性。因此，需要最大程度地提高用芳氧基封端的聚合物链(“封端”链)的百分比，同时最大程度地减少使用羟基封端的聚合物链的百分比。

Fries 重排为在“熔融”方法制备聚碳酸酯的过程中经常发生的副反应。所得“Fries 产物”为使聚碳酸酯链发生支化的部位，因此影响聚碳酸酯的流动性能和其它性能。尽管在通过熔融方法制备的聚碳酸酯产物中可以容许存在低含量的 Fries 产物，但存在高含量的 Fries 产物会对聚碳酸酯的性能特性，如模塑性和韧性造成不利影响。因此，最大程度减少形成 Fries 产物的制备聚碳酸酯的熔融聚合方法

代表了希望将此方法付诸实际的技术人员长期追求的目标。

通过能提供高封端水平并同时最大程度减少 Fries 产物形成的熔融聚合方法制备聚碳酸酯，将具有显著优点。

发明概述

本发明提供了一种制备聚碳酸酯的方法，所述方法包括在第一反应阶段中，在至少一种羧酸四烷基磷酯交换催化剂存在下，使至少一种碳酸二芳酯与至少一种二羟基芳族化合物反应，得到含有低聚聚碳酸酯和酚类副产物的混合物，然后在第二反应阶段中，往所述混合物中加入至少一种碱金属氢氧化物酯交换助催化剂，得到数均分子量为至少 7500 道尔顿的聚碳酸酯产物。

本发明还涉及具有高封端水平和低 Fries 产物含量的聚碳酸酯的方法。

发明详述

通过参考下文本发明的优选实施方案及其所包含的实施例的详细描述，以可更好地理解本发明。在下文说明书及其后的权利要求书中，很多参考术语的定义如下：

除非上下文有明确规定，否则所提及的物质均包括一类物质。

“任选的”或“任选地”是指随后描述的事件或条件可以发生或者可以不发生，该叙述还包括事件发生的情况以及事件不发生的情况。

本文所用的术语“聚碳酸酯”是指结合有衍生于一种或多种二羟基芳族化合物的结构单元的聚碳酸酯，并且包括共聚碳酸酯和聚酯聚碳酸酯共聚物。

本文所用的术语“熔融聚碳酸酯”是指通过包括碳酸二芳基酯和二羟基芳族化合物的酯交换的方法制备的聚碳酸酯。

用于本文中的术语“封端百分比”表示非羟基的聚碳酸酯链端

的百分比。在由碳酸二苯酯和双酚 A 制备的双酚 A 型聚碳酸酯的情况下, 大约 75%的“封端百分比”值表示大约 75%的所有聚碳酸酯链端包含苯氧基, 而大约 25%的所述链端含有羟基。术语“封端百分比(percent endcap)”和“封端的百分比(percent endcapping)”可交换使用。

“BPA”在本文中定义为双酚 A 或 2,2-双(4-羟苯基)丙烷。

用于本文中的“催化剂体系”表示在制备熔融聚碳酸酯时对二羟基芳族化合物与碳酸二芳酯的酯交换反应起催化作用的催化剂或各种催化剂。

“催化有效量”表示能表现出催化性能的催化剂的量。

用于本文中的术语“Fries 产物”定义为聚碳酸酯产物的结构单元, 所述单元在聚碳酸酯产物水解时产生羧基取代的二羟基芳族化合物(含与所述羧基取代的二羟基芳族化合物的一个或两个羟基相邻的羧基)。例如, 在通过熔融反应方法(其中伴随有 Fries 反应发生)制备的双酚 A 型聚碳酸酯中, 聚碳酸酯产物完全水解时, Fries 产物产生羧基双酚 A(结构 V)。

在本文中术语“Fries 产物”和“Fries 基团”可互用。

在本文中术语“Fries 反应”和“Fries 重排”可互用。

用于本文中的术语“羟基芳族化合物”是指含单个活性羟基的酚类, 如苯酚或对甲苯酚, 可与术语“酚类副产物”互用。

用于本文中的术语“脂基”表示包含线性或支化的、非环原子排列的至少为一价的基团。所述排列可包括杂原子如氮、硫和氧, 或者可只由碳和氢组成。脂基的实例包括甲基、亚甲基、乙基、亚乙基、己基、1,6-亚己基等。

用于本文中的术语“芳基”表示含有至少一个芳基的至少为一价的基团。芳基的实例包括苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、亚苯基和联苯基。所述术语包括芳族和脂族两种成分的基团, 例如苄基。

用于本文中的术语“脂环基”表示含有环状但非芳族原子排列的至少为一价的基团。所述排列可包括杂原子，如氮、硫和氧，或者可只由碳和氢组成。脂环基的实例包括环丙基、环戊基、环己基、四氢呋喃基等。

本发明的一个方面提供了一种制备含有衍生自至少一种二羟基芳族化合物和至少一种碳酸二芳酯结构单元的聚碳酸酯的方法，所述聚碳酸酯的数均分子量为至少大约 6,000 道尔顿，优选至少大约 7,500 道尔顿，并含有大约 200 到大约 1000ppm、优选大约 100 到大约 1000ppm 的 Fries 产物。

本发明的一个方面包括在第一反应阶段中，在至少一种羧酸四烷基磷酯交换催化剂存在下，使至少一种碳酸二芳酯与至少一种二羟基芳族化合物反应，得到含有低聚聚碳酸酯和酚类副产物的混合物，然后在第二反应阶段中，往所述混合物中加入至少一种碱金属氢氧化物酯交换催化剂，得到数均分子量为至少大约 6,000 道尔顿，优选至少大约 7,500 道尔顿的聚碳酸酯产物。

在第一反应阶段中，在羧酸四烷基磷酯交换催化剂存在下，在可使碳酸二芳酯与二羟基芳族化合物之间发生酯交换反应的条件 下，将碳酸二芳酯与二羟基芳族化合物进行接触，结果形成数均分子量为小于大约 3,000 道尔顿的低聚聚碳酸酯。二羟基芳族化合物与碳酸二芳酯之间的反应形成了羟基芳族化合物副产物，在第一和第二反应阶段将其从反应混合物中蒸馏出来，以促使聚合反应完成。

所述方法的第一和第二反应阶段可在相同或不同的反应容器中进行，且可以分批或连续方法进行。可采用任何反应容器，只要所述容器可以加热，可以在真空下除去羟基芳族化合物副产物，且装备有对第一反应阶段的相对低粘度的熔体、第二反应阶段的粘性聚合物熔体进行搅拌的装置。优选玻璃衬里的、已被钝化(意味着随后用酸和去离子水处理，以除去外来催化剂)的反应容器。可根据本发明的方法采用搅拌釜反应器(STR)、连续搅拌釜反应器(CSTR)、水平

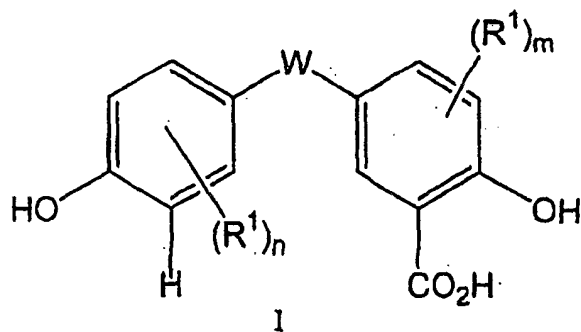
排列的刮板式薄膜反应器、垂直排列的刮板式薄膜反应器以及装备有混合装置的管状反应器。

根据本发明的方法，在第一反应阶段将至少一种二羟基芳族化合物、至少一种碳酸二芳酯和至少一种羧酸四烷基磷酯交换催化剂加入到所述反应器内反应，反应条件包括在大约 150℃ 到大约 300℃，优选大约 170℃ 到大约 280℃ 的温度下加热，压力为大约 2 个大气压到大约 1.0mmHg，优选为大约大气压到大约 10mmHg，时间为大约 15 分钟到大约 3 小时，优选大约 30 分钟到大约 2 小时。在第一反应阶段中发生的反应得到含有衍生自所用的碳酸二芳酯和二羟基芳族化合物的结构单元的低聚聚碳酸酯，数均分子量(M_n)为小于大约 3,000 道尔顿。所用碳酸二芳酯和二羟基芳族化合物的量为每摩尔二羟基芳族化合物大约 0.90 到大约 1.30，优选大约 0.95 到大约 1.20 摩尔碳酸二芳酯。所用羧酸四烷基磷酯交换催化剂的量为每摩尔二羟基芳族化合物大约 1×10^{-7} 到大约 1×10^{-3} ，优选大约 1×10^{-6} 到大约 1×10^{-3} 摩尔所述羧酸四烷基磷。

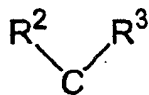
在第一反应阶段后，根据本发明的方法在第二反应阶段中将含有低聚聚碳酸酯的反应混合物进一步反应，反应条件包括在大约 250℃ 到大约 350℃，优选大约 260℃ 到大约 310℃ 的温度下加热，压力为大约 100mmHg 到大约 0.1mmHg，优选大约 15mmHg 到大约 0.1mmHg，时间为大约 15 分钟到大约 3 小时，优选大约 1 小时到大约 2 小时。除了温度和压力条件不同于第一反应阶段中所采取的温度和压力条件外，第二反应阶段还包括往所述反应混合物中加入碱金属氢氧化物助催化剂。所述碱金属氢氧化物助催化剂通常在第二反应阶段开始时加入，但可在第二反应阶段的任何时候加入，只要在所述第二反应阶段中有足够的时间以使所述碱金属氢氧化物助催化剂的效果得以发挥。所述碱金属氢氧化物助催化剂的加入量为催化有效量，但最好加入尽可能少量的助催化剂，因为已知碱金属氢氧化物会催化聚碳酸酯中的 Fries 重排。通常，碱金属氢氧化物助催

化剂的用量为每摩尔二羟基芳族化合物大约 1×10^{-8} 到大约 1×10^{-4} , 优选大约 1×10^{-8} 到大约 1×10^{-5} 摩尔碱金属氢氧化物。在第一反应阶段中产生的部分酚类副产物在第二反应阶段中仍存在。此外, 第二反应阶段的聚合反应还将产生更多的酚类副产物。因此, 第二反应阶段包括将酚类副产物从反应混合物中蒸馏出来, 以促使聚合反应完成。在第二反应阶段中发生的聚合反应得到含有衍生自所用的碳酸二芳酯和二羟基芳族化合物的结构单元的低聚聚碳酸酯, 数均分子量(M_n)为至少大约 6,000 道尔顿, 优选至少大约 7,500 道尔顿。

在一个实施方案中, 根据本发明方法制备的聚碳酸酯产物含有大约 200ppm(百万分之一份)到大约 1000ppm、优选大约 100ppm 到大约 1000ppm 的 Fires 产物, 所述 Fires 产物在聚碳酸酯产物完全水解时生成具有结构 I 的羧基双酚:



其中 R^1 每次出现时为卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_6 - C_{20} 芳基; n 和 m 分别为 0-3 的整数; W 为键、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 C_1 - C_{20} 脂基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_6 - C_{20} 脂环基或下式基团:

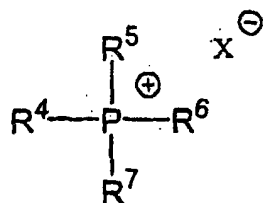


其中 R^2 和 R^3 分别为氢原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_4 - C_{20} 芳基; 或者 R^2 和 R^3 一起组成 C_4 - C_{20} 脂环, 所述环任选被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 环烷基或其组合取代。

具有结构 I 的羧基双酚的实例包括 2-(3-羧基-4-羟苯基)-2-(4-羟苯基)丙烷、2-(3-羧基-4-羟基-5-甲基苯基)-2-(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷和 2-(3-羧基-4-羟基-6-甲基苯基)-2-(4-羟基-2-甲基苯基)丙烷。2-(3-羧基-

4-羟苯基)-2-(4-羟苯基)丙烷代表的羧基双酚也称为羧基双酚 A。

根据本发明方法，在第一反应阶段中采用的酯交换催化剂为具有结构 II 的羧酸四烷基磷：



II

其中 R^4 - R^7 各自独立为 C_1 - C_{20} 烷基，X 为结合有羧酸根的有机阴离子。

在本发明的一个实施方案中，阴离子 X 为羧酸根阴离子。羧酸根阴离子的例子有富马酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、苯甲酸根、草酸根、丙二酸根、琥珀酸根和对苯二甲酸根阴离子。在某些情况下，羧酸四烷基磷可包含各种阴离子的混合物，如富马酸四丁基磷和乙酸四丁基磷的混合物。

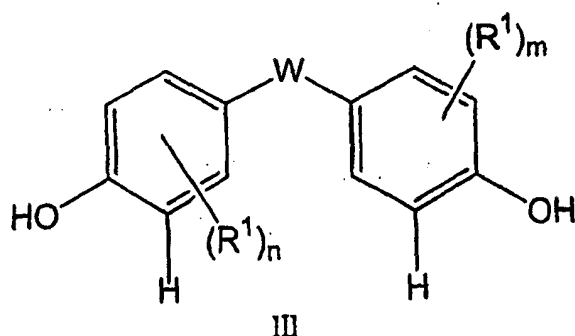
适用于本发明方法的羧酸四烷基磷的实例包括乙酸四甲基磷、丙酸四甲基磷、乙酸四乙基磷、乙酸四丙基磷、苯甲酸四丙基磷、乙酸四异丙基磷、乙酸四丁基磷、苯甲酸四丁基磷、富马酸四丁基磷、丙酸四丁基磷、草酸四丁基磷、丙二酸四丁基磷、琥珀酸四丁基磷以及对苯二甲酸四丁基磷。在本发明的一个实施方案中，采用不同的羧酸四烷基磷的混合物，例如，乙酸四丁基磷和乙酸戊基三丁基磷的混合物。

当 X 为多价阴离子如二羧酸根或三羧酸根时，应理解的是结构 II 中的正电荷和负电荷是刚好平衡的。例如，在结构 II 中的 R^4 - R^7 均为丁基且 X 为草酸根二价阴离子时，可以理解 X 代表 $1/2(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 。

在第二反应阶段中采用的碱金属氢氧化物可为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷和氢氧化铯中的任何一种。氢氧化钠为既便宜又有效的助催化剂。

适用于本发明方法的二羟基芳族化合物包括具有结构 III 的双

酚:

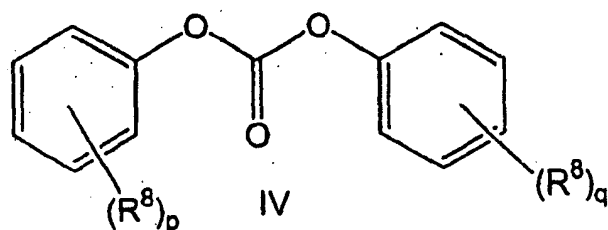


其中 R^1 、W、m 和 n 定义同结构 I。

适用于本发明方法的双酚的实例包括双酚 A；2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷；2,2-双(4-羟基-2-甲基苯基)丙烷；2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)丙烷；2,2-双(3-溴-4-羟基苯基)丙烷；2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷；1,1-双(4-羟基苯基)环己烷；1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷以及 1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

在本发明的一个实施方案中，采用二羟基芳族化合物的混合物，例如双酚 A 和 1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷的混合物，以得到含有衍生自所述双酚结构单元的共聚碳酸酯产物，所述共聚碳酸酯的玻璃化转变温度高于大约 150°C 。当采用二羟基芳族化合物的混合物时，所述催化剂的用量以所用二羟基芳族化合物的总摩尔数为基准。其它可根据本发明方法制备的共聚碳酸酯的实例包括双酚 A、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-2-甲基苯基)丙烷、2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-溴-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷和 1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷的共聚碳酸酯。

根据本发明方法采用的碳酸二芳酯包括具有结构 IV 的碳酸二芳酯：



其中 R^8 每次出现时独立为卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_6 - C_{20} 芳基； p 和 q 分别为 0-5 的整数。

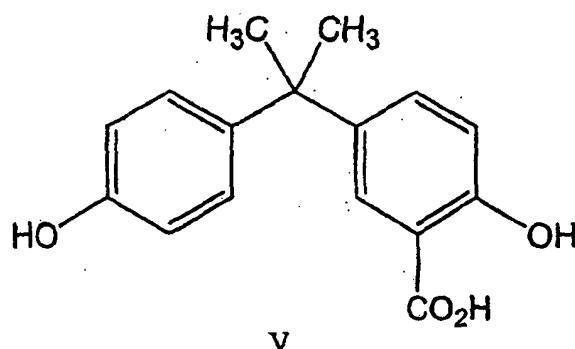
适用于本发明方法的碳酸二芳酯的实例包括碳酸二苯酯、碳酸双(4-甲基苯基)酯、碳酸双(4-氯苯)酯、碳酸双(4-氟苯)酯、碳酸双(2-氯苯)酯、碳酸双(2-氟苯)酯、碳酸双(4-硝基苯)酯、碳酸双(2-硝基苯)酯等。

本发明提供了一种制备高度封端的聚碳酸酯的方法。这意味着大部分聚碳酸酯链端都衍生自所用碳酸二芳酯，而非衍生自双酚。表示该概念的其它方式是大部分端基为芳氧基，例如苯氧基，而非羟基。在本发明方法的一个实施方案中，提供了一种聚碳酸酯，其中少于大约 40%、优选少于大约 30% 的聚碳酸酯链端为羟基。

在一个实施方案中，可采用本发明的方法由双酚 A 和碳酸二苯酯制备双酚 A 型聚碳酸酯，所述实施方案包括在第一反应阶段中，在至少一种羧酸四烷基磷酯交换催化剂存在下，使碳酸二苯酯和双酚 A 接触，得到含有低聚双酚 A 型聚碳酸酯和酚类副产物的混合物，然后在第二反应阶段中，往所述混合物中加入至少一种碱金属氢氧化物酯交换催化剂，得到数均分子量为至少大约 6,000 道尔顿、优选至少大约 7500 道尔顿的双酚 A 型聚碳酸酯。

第一反应阶段包括在大约 150°C 至大约 300°C ，优选大约 170°C 至大约 280°C 的温度下加热、压力为大约 2 个大气压至大约 1.0mmHg，优选为大约大气压至大约 10mmHg，时间为大约 15 分钟至大约 3 小时，优选大约 30 分钟至大约 2 小时。在第一反应阶段中产生的低聚聚碳酸酯的数均分子量小于大约 3,000 道尔顿。然后在第二反应阶段中，将在第一反应阶段中形成的反应混合物用碱金属氢

氧化物处理,其条件包括在大约 250℃ 至大约 350℃,优选在大约 260℃ 至大约 310℃ 间的温度下加热、压力为大约 100mmHg 至大约 0.1mmHg,优选大约 15mmHg 至大约 0.1mmHg,时间为大约 15 分钟至大约 3 小时,优选大约 1 小时至大约 2 小时。在第二反应阶段中,碱金属氢氧化物的用量为每摩尔双酚 A 大约 1×10^{-8} 到大约 1×10^{-4} ,优选大约 1×10^{-8} 到大约 1×10^{-5} 摩尔。在所述第一反应阶段和第二反应阶段中,分别将在各阶段中生成的酚类副产物从反应混合物中蒸馏出来,以促使聚合反应完成。在第二反应阶段中得到的双酚 A 型聚碳酸酯产物含有大约 200ppm 到大约 1000ppm,优选大约 100ppm 到大约 1000ppm 的 Fries 产物,所述 Fries 产物在双酚 A 型聚碳酸酯完全水解时产生羧基双酚 A(结构 V)。



可根据本发明方法采用羧酸四烷基磷 II 制备双酚 A 型聚碳酸酯,所述羧酸四烷基磷用量为每摩尔双酚 A 大约 1×10^{-7} 到大约 1×10^{-3} ,优选大约 1×10^{-6} 到大约 1×10^{-3} 摩尔。在本发明的一个实施方案中,在第一反应阶段中采用乙酸四丁基磷作羧酸四烷基磷,在第二反应阶段中采用氢氧化钠作碱金属氢氧化物助催化剂制备双酚 A 型聚碳酸酯,所述氢氧化钠用量为每摩尔双酚 A 1×10^{-8} 到 1×10^{-5} 摩尔。

在本发明的一个实施方案中,采用每摩尔双酚 A 大约 0.90 到大约 1.30,优选大约 0.95 到大约 1.20 摩尔的碳酸二苯酯制备双酚 A 型聚碳酸酯。

用本发明方法制备的聚碳酸酯可与常规添加剂,如热稳定剂、脱模剂和 UV 稳定剂混合,并模塑成多种模塑制品,如光盘、光学镜

片、汽车灯件等。此外，用本发明方法制备的聚碳酸酯可与其它聚合物材料，如其它聚碳酸酯、聚酯聚碳酸酯共聚物、聚酯和烯烃聚合物如 ABS 混合。

实施例

以下阐述的实施例为本领域普通技术人员详细描述了如何实施本发明所要求保护的方法，但并非是对发明人发明范围的限定。除非特别说明，否则份数为重量份数，温度为℃。

实施例 1-3 和对比实施例 1-6

为便于观察和保证纯度，将熔融酯交换反应在装有实心镍螺旋搅拌器的 1 升玻璃分批反应器中进行。所述反应器的底部有断开式玻璃接口，以移出最终熔体。为从玻璃容器中去除所有钠，将所述反应器在 3N HCl 中浸泡至少 12 小时，然后在 18Mohm 水中浸泡至少 12 小时。接着将所述反应器在烘箱中干燥过夜，遮盖保存，直至使用。用带 PID 控制器的流化砂浴保持所述反应器的温度，在靠近反应器和砂浴界面之处测量温度。反应器内的压力控制通过将氮气引入蒸馏收集烧瓶下游的真空泵得以控制，高压(760mmHg-40mmHg)时用水银气压计测量、低压(40mmHg-1mmHg)时用 Edwards 热压力计测量。

在安装之前，往反应器中装入固体双酚-A(通用电气日本有限公司，0.6570mol)和固体碳酸二苯酯(通用电气日本有限公司，0.7096mol)。然后安装反应器，密封并用氮气置换反应器内气体三次。最后一次氮气置换后，使反应器内压接近大气压，浸入 180℃下的流化浴内。5 分钟后，以 250rpm 开始搅拌。再过 10 分钟后，反应物完全熔融，得到均相混合物。在实施例 1-3 和对比实施例 2 和 4 中，在此时加入酯交换催化剂，乙酸四丁基磷(Sachem, 1.32×10^{-4} 摩尔)的水溶液。在对比实施例 1、3、5 和 6 中，在此时加入酯交换催化剂

氢氧化四甲铵, TMAH(Sachem, 1.32×10^{-4} 摩尔)的水溶液。在对比实施例 3 和 4 中, 将氢氧化钠水溶液与 TMAH 一起加入, 其量为每摩尔双酚 A 加入 1×10^{-6} 摩尔 NaOH。加入催化剂后, 在 5 分钟内将温度升高到 230°C 。将压力减小到 180mmHg, 开始从反应混合物内蒸出酚。25 分钟后将压力减小到 100 mmHg, 将反应混合物保持在 230°C 和 100 mmHg 下达 45 分钟。在实施例 1-3 中, 在此阶段反应混合物含有 Mn 小于大约 3,000 道尔顿的低聚聚碳酸酯。然后在 5 分钟内将温度升高到 260°C , 将压力降低到 15 mmHg。当反应混合物的温度达到 260°C 时, 往实施例 1-3 和对比实施例 5 和 6 中加入氢氧化钠的水溶液。维持这些条件 45 分钟。接着在 5 分钟内将温度升高到 270°C , 将压力降低到 2mmHg。维持这些条件 10 分钟。接着在 5 分钟内将温度升高到 310°C , 将压力降低到 1.1mmHg。维持这些条件 30 分钟, 接着将反应器从砂浴中移出来, 将熔融的聚碳酸酯产物倾倒入液态氮气浴内, 猝灭反应物。

通过用 KOH 介导聚碳酸酯产物水解, 接着用 HPLC 测量存在的羧基双酚 A(结构 V)的含量来测定 Fries(ppm)。

用 GPC 分析测定熔融聚合制备的聚碳酸酯的 Mn(数均分子量)。用聚苯乙烯标准物建立普适校正曲线, 由此采用 Mark-Houwink 方程测定聚碳酸酯。柱温为 25°C , 流动相为氯仿。

在表 1 中, 对比实施例以 CE-1 到 CE-6 表示。“阳离子催化剂 (Onium Catalyst)”表示两种有机阳离子酯交换催化剂, 对比实施例 1、3、5 和 6 中采用“TMAH”表示氢氧化四甲基铵; “TBPA”表示乙酸四丁基磷。在对比实施例 1-6 和实施例 1-3 中使用的 TMAH 或 TBPA 的量为每摩尔双酚 A 2.00×10^{-4} 摩尔 TMAH 或 TBPA。表头“NaOH 助催化剂”表示是否使用氢氧化钠作为助催化剂。所给值代表每摩尔双酚 A 所用氢氧化钠的摩尔数。在对比实施例 3 和 4 中, 氢氧化钠在聚合反应的阶段 1(第一反应阶段)中加入。在对比实施例 5 和 6 以及实施例 1-3 中, 氢氧化钠助催化剂在聚合反应的阶段 2(第二反应

阶段)中加入。表头“ M_n ”代表聚合反应的阶段 2 后的聚碳酸酯产物的数均分子量，其值单位为道尔顿。表头“[OH]”表示聚碳酸酯产物中羟基的浓度，用定量红外光谱测量。所给值单位为 ppm。表头“%EC”表示链端不是羟基的聚碳酸酯产物的百分比。“Fries 含量”表示在产物聚合物中的 Fries 产物的含量。所给值的单位为 ppm。聚碳酸酯产物中的 Fries 产物的量通过将所述聚碳酸酯产物完全水解，并测量所释放出来的羧基双酚 A(结构 V)的含量而确定。

表 1

实施例	阳离子 催化剂	NaOH 助催化剂	M_n	[OH]	%EC	Fries 含量
CE-1	TMAH	无	675	30900	---	---
CE-2	TBPA	无	6176	2360	---	---
阶段 1 中加入的 NaOH 助催化剂						
CE-3	TMAH	1×10^{-6}	6883	653	86.8	700
CE-4	TBPA	1×10^{-6}	7925	390	90.9	---
阶段 1 中加入的 NaOH 助催化剂						
CE-5	TMAH	1×10^{-6}	7952	2330	45.5	
CE-6	TMAH	0.5×10^{-6}	2387	3378	67	
实施例 1	TBPA	1×10^{-6}	8240	402	90.2	750
实施例 2	TBPA	0.5×10^{-6}	7634	286	93.6	216
实施例 3	TBPA	0.6×10^{-6}	8158	374	91	359

表 1 中所示结果表明按照本发明方法，联合使用羧酸四烷基磷-氢氧化钠催化剂的优异性能。与替代的催化剂体系(对比实施例 1、2、3、5 和 6)和替代的催化剂加入方式(对比实施例 4)相比，在本发明两阶段法中，“后”加入氢氧化钠作为助催化剂提供了更高的分子量和更高的封端百分比(%EC)。此外，可减小碱金属氢氧化物的量，从而减小了聚碳酸酯产物中 Fries 产物的含量。实施例 1 与实施例 2 和 3 对比，表明可通过调节所用碱金属氢氧化物助催化剂的含量而不须

牺牲聚碳酸酯产物的摩尔重量来显著减小 Fries 产物含量。

已经具体参考本发明优选的实施方案对其作出详细描述，但是本领域技术人员会理解，在本发明的宗旨和范围内可以作出各种变化和修改。