

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 64/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02101507.4

[43] 公开日 2002 年 9 月 4 日

[11] 公开号 CN 1367190A

[22] 申请日 2002.1.4 [21] 申请号 02101507.4

[30] 优先权

[32] 2001.1.5 [33] DE [31] 10100404.4

[71] 申请人 拜耳公开股份有限公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 U·赫克斯 K·哈伦伯格

S·克拉奇门 M·普林 S·库林

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 聚碳酸酯的制备方法

[57] 摘要

公开了一种对碳酸二芳酯与二羟基芳基化合物的熔体酯交换反应的改进,包括:(i)将形成的蒸气气流加入第一蒸馏塔的中部;(ii)将蒸气气流分离成含高纯度单羟基芳基化合物的塔顶产物和第一塔底产物;(iii)将步骤(ii)的高纯度单羟基芳基化合物循环至所述酯交换反应中;(iv)将第一塔底产物加至第二蒸馏塔的中部;(v)将所述第一塔底产物分离成高沸点的底部副产品和塔顶剩余组分;(vi)将所述塔顶剩余组分加至第三蒸馏塔的中部;(vii)将所述塔顶剩余组分分离成塔顶低沸点馏分和含碳酸二芳酯产物的塔底产物或侧流产物;和(viii)将所述碳酸二芳酯产物直接循环至所述酯交换反应中。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 在碳酸二芳酯与二羟基芳基化合物的熔体酯交换反应中, 其改进依次包括下列步骤:

5 (i) 将形成的蒸气气流加入第一蒸馏塔的中部;

 (ii) 将蒸气气流分离成含高纯度单羟基芳基化合物的塔顶产物和第一塔底产物;

 (iii) 将步骤(ii)的高纯度单羟基芳基化合物循环至所述反应中;

 (iv) 将第一塔底产物加至第二蒸馏塔的中部;

10 (v) 将所述第一塔底产物分离成高沸点的底部副产品和塔顶剩余组分;

 (vi) 将所述塔顶剩余组分加至第三蒸馏塔的中部;

 (vii) 将所述塔顶剩余组分分离成塔顶低沸点馏分和含碳酸二芳酯产物的塔底产物或侧流产物; 和

 (viii) 将所述碳酸二芳酯产物直接循环至所述酯交换反应中。

15 2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述高纯度单羟基芳基化合物超过 99%。

 3. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(vii)的碳酸二芳酯超过 99%。

 4. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤(vii)的碳酸二芳酯的特征
20 在于 Hazen 色小于 5。

说明书

聚碳酸酯的制备方法

5 发明的领域

本发明涉及通过酯交换制造聚碳酸酯的方法，并涉及由此制得的碳酸二芳酯的回收方法。

发明的概述

10 本发明涉及一种在碳酸二芳酯与二羟基芳基化合物的熔体中通过酯交换制造聚碳酸酯的方法。本发明方法过程中产生的含碳酸二芳酯(DAC)的蒸气气流被高质量地回收。回收的碳酸二芳酯可重复用于酯交换工艺。本发明要求保护的方法过程中高纯度分离的单羟基芳基化合物可重复用于制备碳酸二芳酯或者用于制备二羟基芳基化合物。

15

发明的背景

为了在熔体中通过酯交换制备聚碳酸酯，使二羟基芳基化合物与碳酸二芳酯反应，经酯交换后从碳酸二芳酯中分离单羟基芳基化合物。这种缩合反应起初形成低分子量的聚碳酸酯低聚物，该低聚物进一步反应，随着单羟基芳基组分的分离而形成高分子量的聚碳酸酯。可在合适的催化剂的帮助下进行该反应。另外，为了获得高的分子量，需要除去反应空间中形成的单羟基芳基组分，从而帮助反应的进行。在工业上采用各种方法以有效地除去单羟基芳基组分，例如提高反应介质的温度、降低反应介质上方气相空间的压力、在减压下使反应混合物闪蒸进入气相空间、加入惰性气体或挥发性溶剂的蒸气作为夹带剂、
20 以及使用特殊的反应装置，它通过连续地更新表面(尤其当制备高粘度熔体时)来帮助除去单羟基芳基组分。在所有上述实例中，均制得气态蒸气气流，该气流主要含碳酸二芳酯的单羟基芳基组分。根据使用的二羟基芳基化合物和碳酸二芳酯的类型，该蒸气气流的质量可大于制得的聚碳酸酯的质量。因此需要重复使用得到的蒸气气流以便使用熔体中的酯交换方法经济地制得聚碳酸酯。

30 一种非常重要的工业方法是由 2,2-二(4-羟苯基)丙烷(双酚 A，下面称为 BPA)和碳酸二苯酯(下面称为 DPC)制造高分子量的聚碳酸酯。在这种情况下，

上述蒸气气流主要由苯酚组成。在循环操作中，这种方法过程中得到的苯酚可重复使用以制备碳酸二苯酯，这种方法首先公开在 Schnell Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol.9, J. Wiley and Sons, Inc(1964)，重复使用得到的苯酚的更详细描述可参见例如 WO 93/3084 和 LUA 88569。LUA88564 也描述了使用得到的苯酚与丙酮反应制造双酚 A。对于制造碳酸二苯酯和制造双酚 A，使用的苯酚的纯度有严格的要求以便获得高质量的产品。

US 5,922,827 描述了一种重复使用由双酚化合物和碳酸二芳酯的酯交换得到的苯酚的方法。在该文献中将得到的苯酚用于制备草酸二芳酯，它通过酯交换将草酸二烷酯转化成草酸二芳酯，随后通过脱羧将草酸二芳酯转化成碳酸二芳酯。

但是在上述专利中未提到重复使用碳酸二芳酯。在 US 6,277,945B1 和 JP 2000-053759A 和 2000-128976A 的日文说明书中，由酯交换法也回收得到苯酚并将其用于制造双酚 A 或碳酸二苯酯。在 EP A 992 522 中，同样由酯交换反应回收单羟基芳基化合物，但是它仅作为加入的催化剂的溶剂/载体。

在实际制造聚碳酸酯时，已发现除了碳酸二芳酯的单羟基芳基化合物主要组分以外，所述蒸气气流还含有其它组分，这些组分可以是直接存在于反应介质中的组分或者是在主要反应条件下反应介质各组分发生副反应形成的。次要组分的例子有例如可反应生成的组分，包括碳酸二芳酯、二羟基芳基化合物、催化剂残余物或用过的催化剂副产物，以及使用的碳酸二芳酯以及使用的二羟基芳基化合物的分解和重排反应产物，及其副产物。在工业上重要的由双酚 A 和碳酸二苯酯合成聚碳酸酯的情况下，蒸气气流中除了含有苯酚以外，还含有次要组分，例如碳酸二苯酯、双酚 A、双酚 A 和碳酸二苯酯的低分子量低聚物、水杨酸苯酯、异丙烯基苯酚及其二聚物和低聚物、羟基-1,2-二氢化茚、羟基苯并二氢吡喃、催化剂残余物及其副产物。具体地说，在某些缩聚反应条件下，在蒸气气流中碳酸二苯酯的含量可高于蒸气气流重量的 5%。在常规方法中，这种有价值的物质被大量损失。

另外，即便在分离聚碳酸酯以后，在主要反应条件下蒸气气流中也会产生其它副产品，这是由于上述次要组分的分解和/或再化合反应的缘故。因此，例如蒸气气流中异丙烯基苯酚和苯酚会发生反应形成双酚 A。

原则上，最好通过气相从聚碳酸酯熔体中分离上述次要组分，例如异丙烯

基苯酚、水杨酸苯酯或羟基-1,2-二氢化茚，因为除去这些组分可得到高纯度的聚碳酸酯。但是，在蒸气气流中存在这些次要组分意味着由蒸气气流冷凝得到的苯酚不能直接用于制造碳酸二苯酯或双酚 A 或者用于其它化学反应，因为用于这些反应的苯酚要满足极高的纯度标准。事实上用常规的纯化方法(例如简单的蒸馏或重结晶)可从蒸气气流中获得高纯度苯酚，但是这不能分离有价值的物质(例如作为次要组分存在的碳酸二苯酯)用于重复使用。

因此，上述方法的缺点在于过量使用的碳酸二苯酯与蒸馏回收苯酚后残留的塔底产物一起被焚化。在所述塔底产物中碳酸二苯酯的含量可约为 90 重量%，从而导致碳酸二苯酯大量浪费。

10 由于在所需的高塔底产物温度下会发生副反应，因此试图通过塔顶蒸馏获得高纯度碳酸二苯酯一般难以实现。

因此，鉴于现有技术的状况，本发明的目的是提供一种通过熔体中的酯交换法制造聚碳酸酯的方法，这种方法可从蒸气气流中回收高纯度的未反应的碳酸二芳酯，同时显著降低原料的消耗。

15 较好的是，用如下方法应能获得成功：通过适当地组合纯化操作可从在熔体中通过酯交换制备聚碳酸酯中分离蒸气气流，从而高产率地分离有价值的物质(一般是碳酸二芳酯的单羟基芳基化合物和碳酸二芳酯，作为例子，即在由双酚 A 和碳酸二苯酯制造聚碳酸酯时，它们是苯酚和碳酸二苯酯)，其中得到的单羟基芳基化合物具有足够的纯度以制备相应的碳酸二芳酯，并且分离的碳酸二芳酯具有足够的纯度以便直接作为原料循环至包括在熔体中酯交换的聚碳酸酯合成中，而不会使聚碳酸酯的质量受损。较好的是，在该方法中产生的次要组分应尽可能完全地除去，并且按引入蒸气综合处理段的物质的量计，对蒸气进行综合处理产生的不可重复使用的残余物质(必须丢弃的残余物)的量应小于 5%，较好小于 4%，最好小于 3.5%，以便达到低的不合需求的物质损
25 耗。

附图简述

图 1 说明本发明方法；

在第一分离塔的中部(1)加入反应蒸气，在塔顶它分离成高纯度的苯酚(2)并被循环至例如碳酸二芳酯的合成段。塔底产物(3)被加至第二分离塔的中部，在该第二分离塔中高沸点的副产品分离为塔底产物(4)，剩余的组分作为

塔顶组分加至第三分离塔的中部(6)，在该第三分离塔得到的塔顶组分(7)是低沸点馏分，它与第二分离塔的塔底产物一起加至树脂焚化段，而从(8)中得到的是由优良 Hazen 色的碳酸二芳酯组成的第三分离塔的塔底产物，它直接循环至酯交换工艺。或者，可作为侧流从第三分离塔获得上述碳酸二芳酯。

5 图 2 是本发明方法一个例子的示意图。

发明的详细描述

令人惊奇的是，现已发现能达到本发明目的的聚碳酸酯制造方法。本发明方法的特征在于它包括一步合并的蒸气气流的综合加工步骤，使之能通过蒸馏
10 由反应蒸气分离单羟基芳基化合物、碳酸二芳酯和副产品，用这种方式回收的非常高质量的物质能直接重复用于合成碳酸二芳酯或二羟基芳基化合物(单羟基芳基化合物)或者用于在熔体(碳酸二芳酯)中进行酯交换。

因此本申请涉及一种聚碳酸酯的制造方法，它通过碳酸二芳酯和一种芳族二羟基芳基化合物的酯交换，分解出单羟基芳基化合物而形成低聚碳酸酯/聚
15 碳酸酯，其中形成的单羟基芳基化合物可重复用于制造碳酸二芳酯或二羟基芳基化合物，形成的化合物可用于所述酯交换反应，其特征在于所述单羟基芳基化合物以这样的方式蒸馏分离，即同时回收过量的碳酸二芳酯，其质量能使之直接循环至熔体酯交换工艺中。

所述方法以简化的方式示于图 2。

20 本发明分离单羟基芳基化合物和分离碳酸二芳酯是以特殊的分离段次序进行的，它与现有的分离次序的不同之处在于在最后一个分离塔中的碳酸二芳酯不是从塔顶获得的，而是作为高纯度的分离塔的塔底产物。令人惊奇的是，或者还可作为侧流从最后分离塔获得分离的碳酸二芳酯。

本领域普通技术人员熟知的分离段次序是在由双酚 A(BPA)和碳酸二苯酯
25 (DPC)制备聚碳酸酯的工业上重要的酯交换法中，其中低沸点苯酚由第一分离塔的塔顶获得，挥发性稍低的气化杂质从第二分离塔的塔顶被分离，并且在第三分离塔的塔顶蒸馏出碳酸二芳酯，而高沸点杂质保留在第三分离塔的塔底产物中。但是用这种方法难以得到高纯度的碳酸二芳酯。

令人惊奇的是，从塔底产物或从侧流中获得优异质量的碳酸二芳酯的可能
30 性使之可采用更低的分离塔温度，并且能防止碳酸二芳酯和其它存在的化合物的分解，不采用所述方法时可观察到这种分解并且至今为止这种分解妨碍了通

过蒸馏从蒸气中有效回收高质纯度的碳酸二芳酯。

本发明分离段次序如图 1 所示。

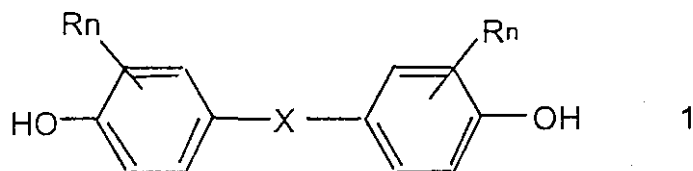
在第一分离塔的中部加入反应蒸气，经分离在塔顶获得高纯度单羟基芳基化合物(2)，该化合物被循环至例如碳酸二芳酯或二羟基芳基化合物合成段。塔底产物(3)再被加至第二分离塔的中部，它分离出塔底产物(4)，高沸点副产
5 品，其余的组分从塔顶流至第三分离塔的中部(6)，在该分离塔的塔顶获得低沸点馏分(7)，该馏分与第二分离塔的塔底产物一起被送至树脂焚化段，而第三分离塔的塔底产物(由优良的 Hazen 色和质量的碳酸二芳酯组成)通过(8)获得并被直接循环至酯交换工艺以制造聚碳酸酯。或者，可由第三分离塔作为侧
10 流获得上述碳酸二芳酯。

本发明方法中从塔顶分离的单羟基芳基化合物的纯度大于 99%，较好大于 99.8%，更好大于 99.95%。碳酸二芳酯(8)的纯度大于 99.0%，较好大于 99.5%，更好大于 99.9%。如此回收的碳酸二芳酯的特征在于其 Hazen 色小于 5。

15 按加入蒸气综合处理段的蒸气量计，该方法中作为纯化物被分离的次要组分的量小于 5%，较好小于 4%，更好小于 3.5%。

因此，在已知现有的包括从酯交换方法的蒸气流中除去单羟基芳基化合物的方法中，剩余的残余物(包括其中存在的碳酸二芳酯)被焚化，在本发明方法中，碳酸二芳酯也被高纯度地分离并循环使用，从而节约了原料并减少废气和
20 降低能耗。

适用于本发明方法的二酚化合物是式(1)化合物：



其中，X=C₁-C₈ 亚烷基或亚环烷基、S、SO₂、O、C=O 或单键，R=CH₃、Cl 或 Br，n=0、1 或 2。

25 较好的二酚化合物的例子包括：

4, 4'-二羟基联苯；

α, α'-二(4-羟基苯基)-间二异丙苯；

4, 4'-二羟基二苯基硫醚；

2, 2'-二(4-羟基苯基)丙烷；

2, 2-二(3, 5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷;

2, 2-二(3, 5-二氯-4-羟基苯基)丙烷;

2, 2-二(3, 5-二溴-4-羟基苯基)丙烷;

1, 1-二(4-羟基苯基)环己烷; 和

5 1, 1-二(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷。

其中, 较好的酚是 4, 4'-二羟基联苯、 α, α' -二(4-羟基苯基)-间二异丙苯、2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷和 1, 1-二(4-羟基苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷, 更好的是 2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷。

当将第一分离塔回收的单羟基芳基化合物直接用于制造二羟基芳基化合物时, 必须确保总是使用带有相同取代基的该单羟基芳基化合物。可使用任何
10 一种式(1)的二羟基芳基化合物制造聚碳酸酯均聚物, 或者使用多种式(1)的二羟基芳基化合物制造聚碳酸酯共聚物。

本发明碳酸二芳酯是碳酸二(C_6-C_{14} 芳酯), 较好是苯酚或烷基取代的苯酚的碳酸酯, 即例如碳酸二苯酯或碳酸二(甲苯酯)。相对 1 摩尔二羟基芳基化合物,
15 使用 1.01-1.30 摩尔, 较好 1.02-1.2 摩尔碳酸二芳酯。

碳酸二芳酯可用已知的方法(EP A 0 483632, 0635476, 0635477 和 0645364)由单羟基芳基化合物光气化(在溶液中、在熔体中或在气相)制得。

还可用 CO 、氧或其它氧化剂直接氧化单羟基芳基化合物制得碳酸二芳酯(例如, 参见 DE OS 2738437、2815512、2738488、2815501、2949936、2738487
20 等)。

可使用少量支化剂以受控的方式故意支化聚碳酸酯。部分合适的支化剂的例子如下:

间苯三酚;

4, 6-二甲基-2, 4, 6-三(4-羟基苯基)-庚烷;

25 1, 3, 5-三(4-羟基苯基)-苯;

1, 1, 1-三(4-羟基苯基)-乙烷;

三(4-羟基苯基)苯基甲烷;

2, 2-二[4, 4-二(4-羟基苯基)环己基]-丙烷;

2, 4-二(4-羟基苯基异丙基)-苯酚;

30 2, 6-二(2-羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基苯酚;

2-(4-羟基苯基)-2-(2, 4-二羟基苯基)-丙烷;

六(4-(4-羟基苯基异丙基)苯基)-邻苯二甲酸酯;

四(4-羟基苯基)-甲烷;

四(4-(4-羟基苯基异丙基)苯氧基)-甲烷;

靛红二甲酚;

5 季戊四醇;

2,4-二羟基苯甲酸;

1,3,5-苯三酸;

三聚氰酸;

1,4-二(4',4''-二羟基三苯基)甲基)-苯; 和

10 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(4-羟基苯基)-1,3,4-三异丙烯基苯。

特别好的是 1,1,1-三(4-羟基苯基)-乙烷和靛红二甲酚。

可与二羟基芳基化合物一起加入任选使用的支化剂量按使用的二羟基芳基化合物计, 为 0.05-2 摩尔%。

15 必须确保用于第一步(即酯交换)的反应组分(即二羟基芳基化合物和碳酸二芳酯)中不含碱金属或碱土金属阳离子, 尽管可允许小于 0.1ppm 的碱金属和碱土金属阳离子量。可通过重结晶、洗涤或蒸馏所述碳酸二芳酯或二羟基芳基化合物制得这种类型的纯碳酸二芳酯或二羟基芳基化合物。在本发明方法中, 在二芳基羟基化合物和碳酸二芳酯中碱金属和碱土金属阳离子的含量应小于 0.1ppm。

20 在熔体中芳族二羟基芳基化合物和碳酸二芳酯之间的酯交换反应较好分两步进行。在工业上采用的由碳酸二苯酯(DPC)与双酚 A(BPA)反应制造聚碳酸酯的方法的第一步中, 在常压下使双酚 A 和碳酸二苯酯在 80-250°C, 较好 100-230°C, 更好 120-190°C 的温度下熔融 0-5 小时, 较好 0.25-3 小时。加入催化剂后, 通过抽真空(最高抽至 2 毫巴)和提高温度(最高至 260°C)来蒸去苯酚, 由双酚 A 和碳酸二苯酯制得碳酸酯低聚物。在制备过程中由该方法产生大量蒸气。如此制得的碳酸酯低聚物的平均分子量 M_w (由二氯甲烷中或同样重量的苯酚/邻二氯苯的混合物中通过光散射校准测得溶液的相对粘度而得到)为 2,000-18,000, 较好为 4,000-15,000。

25 在第二步, 将温度再加至 250-320°C, 较好 270-295°C, 在小于 2 毫巴的压力下通过缩聚制得聚碳酸酯。从该方法步骤中除去剩余的蒸气。根据本发明将合并的蒸气依次综合处理, 并且苯酚和碳酸二苯酯较好循环至该工艺中, 例

如，将苯酚循环至制备双酚 A 或碳酸二苯酯的制造中，将碳酸二苯酯循环回聚碳酸酯制造中，但是也可以用于其它用途。

本发明方法中的催化剂包括所有无机或有机碱性化合物，例如：锂、钠、钾、钙、钡和镁的氢氧化物、碳酸盐、卤化物、酚盐、双酚盐、氟化物、醋酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐和硼氢化物，含氮和含磷化合物，如氢氧化四甲铵、乙酸四甲铵、氟化四甲铵、四苯基硼酸四甲铵、氟化四苯磷鎓、四苯基硼酸四苯磷鎓、苯酚四苯磷鎓、氢氧化二甲基二苯基铵、氢氧化四乙铵、DBU、DBN 或胍体系，例如 1,5,7-三氮杂二环-[4,4,0]-5-癸烯、7-苯基-1,5,7-三氮杂二环-[4,4,0]-5-癸烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环-[4,4,0]-5-癸烯、7,7-亚己基-二-1,5,7-三氮杂二环-[4,4,0]-5-癸烯、7,7'-亚癸基-二-1,5,7-三氮杂二环-[4,4,0]-5-癸烯、7,7'-亚十二烷基-二-1,5,7-三氮杂二环-[4,4,0]-5-癸烯或者磷腈，如磷腈基 $P_t-t-Oct$ =叔辛基亚氨基三(二甲基氨基)正膦，磷腈基 P_t-t -丁基=叔丁基亚氨基三(二甲基氨基)正膦，或者 BEMP=2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基-全氢-1,3-二氮杂-2-正膦(phosphorine)。特别好的是苯酚四苯基磷鎓和/或氢氧化钠、苯酚钠和联苯酚(bisphenolate)钠。

按 1 摩尔二羟基芳基化合物计，这些催化剂的用量为 10^{-2} - 10^{-8} 摩尔。

还可以两种或多种组合使用催化剂。

当使用碱金属/碱土金属催化剂时，较好稍后加入碱金属/碱土金属催化剂(例如，合成碳酸酯低聚物后在第二步通过缩聚)。加入的碱金属/碱土金属催化剂可例如固体或水溶液、酚溶液、碳酸酯低聚物溶液或聚碳酸酯溶液。由于此时加入特定量的特定化合物，因此使用碱性的碱金属或碱土金属催化剂与前面提到的对反应试剂的纯度要求并不矛盾。

可例如在搅拌容器、薄膜蒸发器、降膜蒸发器、串联的搅拌容器、挤出机、捏合机、简易圆盘反应器和高粘度圆盘反应器中间歇地或连续地进行本发明方法中二羟基芳基化合物与碳酸二芳酯形成聚碳酸酯的反应，较好连续进行该反应。

本发明方法制得的芳族聚碳酸酯由二氯甲烷中或同样重量的苯酚/邻二氯苯的混合物中通过光散射校准测得溶液的相对粘度而得到的平均分子量 M_w 为 18,000-80,000，较好为 19,000-50,000。

在工业上使用的通过双酚 A 和碳酸二苯酯的酯交换制造聚碳酸酯的方法中，一般在下列条件下(参见图 1))对蒸气气流实施本发明碳酸二苯酯和苯酚的

分离：

在分离次序的第一分离塔，由蒸气进料制得苯酚。该分离塔的运行压力为 5-100 毫巴，相应的温度范围为 65℃（塔顶）至 220℃（分离塔塔底产物）。较好的工作范围为 20-30 毫巴，相应的温度范围为 80-190℃。为获得高纯苯酚所需的回流比为 0.2-2，较好为 0.2-0.5。

用于除去高沸点馏分的第二分离塔运行的压力范围为 5-100 毫巴，等于整个分离塔的温度范围为 140-230℃。较好的压力范围为 10-20 毫巴，即相应的温度范围为 160-200℃。

用于形成碳酸二苯酯塔底产物的第三分离塔的工作范围为其压力 5-100 毫巴，相应于温度为 120-220℃。较好的工作范围落在 15-25 毫巴，相应于较好的温度范围为 135-195℃。为了分离中间沸点的组分，回流比落在 2-40，较好为 10-20。

苯酚的纯度大于 99%，较好大于 99.8%，最好大于 99.95%，碳酸二苯酯的纯度大于 99.0%，较好大于 99.5%，最好大于 99.9%。

下列实施例说明本发明方法，但是不是对其进行限定。

实施例

实施例 1

以 22.8kg/hr 的流量由制造 SPC 的中试装置得到反应蒸气。用 180mm 直径的分离塔进行苯酚的分离。浓缩部和汽提部填充精细真空填料。用利用 40℃ 冷却水的冷凝器进行冷凝。苯酚塔的塔顶压力为 23 毫巴，相应于沸点温度为 83℃。选定的回流比为 0.54。苯酚的纯度大于 99.95%。在 175℃ 塔底产物仍含 1% 苯酚。碳酸二苯酯含量为 94.9%。其流量为 4kg/hr。使用蒸汽加热的降膜蒸发器运行该分离塔。

将该塔塔底产物加入分离塔的中部以除去高沸点馏分。该分离塔的浓缩部和汽提部各自由 1 米实验室精细真空填料组成，沿分离塔是整个长度其直径为 80mm。使用 80℃ 的水进行冷凝。塔顶压力为 18 毫巴，相应于 174℃ 的温度。随着反应进行苯酚的浓度增至 3%，蒸馏物中碳酸二苯酯的浓度为 96.8%。

在 198℃ 的塔底产物中，塔底产物出料的流量为 338g/hr，它仍含 48% 碳酸二苯酯。后反应还一直导致塔底产物中苯酚的浓度为 0.8%。分离塔用玻璃降膜蒸发器加热，该蒸发器采用 220℃ 的二甘醇蒸气。将来自高沸点馏分塔的

蒸馏物加入碳酸二苯酯分离塔。该分离塔的浓缩部装有 2.5m 实验室精细真空填料，汽提部装有 2m 实验室精细真空填料。冷凝也是使用 80℃的水进行的，并且塔底产物的蒸发也是在玻璃降膜蒸发器中进行的。向该分离塔的塔顶施加 34 毫巴的真空，塔顶温度为 170℃，回流比为 15。在以 90g/hr 流量出料的蒸馏物中，碳酸二苯酯的浓度为 45%。在试验过程中高沸点馏分塔中低聚物的后反应导致苯酚和碳酸二苯酯的流量上升。以 3500g/hr 流量作为 195℃塔底产物出料的碳酸二苯酯被循环至所述反应。经过一星期循环周期后，最终聚碳酸酯产物的浓度大于 99.95%，Hazen 色约为 5，并且未测定到其颜色发生变化。

用碳酸二苯酯在酯交换过程中的性质作为附加特征，评价其制造聚碳酸酯的适合性。在 100ml 烧瓶中用 0.0001 摩尔% (相对 2,2-二(4-羟基苯基)-丙烷计) NaOH (以 1% 水溶液的形式) 处理含 17.1g (0.075mol) 2,2-二(4-羟基苯基)-丙烷和 17g (0.07945mol) 碳酸二苯酯的要试验的反应混合物，随后将其放入预热至 270℃的油浴中。测定苯酚开始分离的温度，和浸入油浴后至开始所述分离的时间；将这些参数与标准值 (列于下列括号中) 进行比较。作为塔底产物得到的含碳酸二苯酯的反应混合物在经过 12.5 分钟 (<15 分钟) 后在 257℃ (<260℃) 开始蒸馏苯酚。根据分析结果、中试装置试验结果和其在酯交换过程中的性质，通过蒸馏依次分离的碳酸二苯酯适合制造聚碳酸酯。

实施例 2

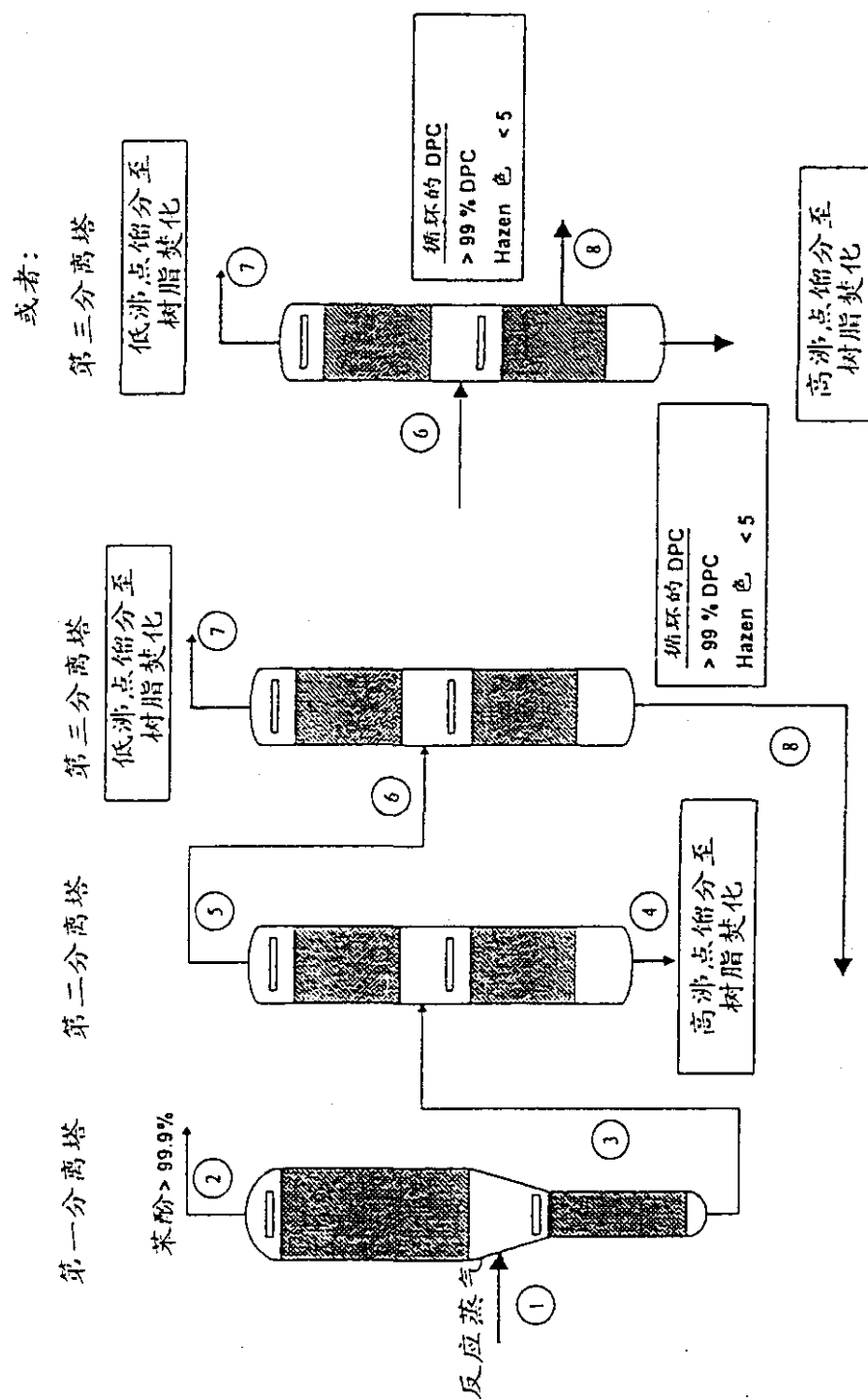
侧流获得的碳酸二苯酯：

苯酚分离塔中的量和运行条件与实施例 1 的相同。差别在于仅将来自苯酚分离塔的 3kg/hr 塔底产物加至高沸点馏分分离段，过量的物料被丢弃。高沸点馏分塔的运行条件改至塔顶压力为 12 毫巴，它相应于 163℃的温度。在塔底产物中，碳酸二苯酯的浓度为 52% 时温度为 190℃。塔底产物的流量为 251g/hr，与实施例 1 的条件相当。将来自高沸点馏分分离塔的蒸馏物加至碳酸二苯酯分离塔。由碳酸二苯酯分离塔出料的蒸馏物的流量为 65g/hr，因此与实施例 1 的条件大致相当。不同之处在于在降膜蒸发器上方取出碳酸二苯酯蒸气。冷凝的碳酸二苯酯的流量为 2.6kg/hr，浓度大于 99.95%，Hazen 色小于 5。使用 80℃的水进行该侧流的冷凝，并且将碳酸二苯酯出料至可拆卸的容器中。由标准酯交换试验得到良好的结果。起始温度为 256℃，起始时间为 12.5 分钟。塔底产物 84g/hr 的超额流量 (运行降膜蒸发器必须的流量) 使之呈现稍

黄的色调，这是因为其在降膜蒸发器中长的停留时间。

尽管上面出于说明的目的详细描述了本发明，但是应理解这种详细描述仅用于说明的目的，在不偏离权利要求限定的本发明精神和范围的情况下，本领域的普通技术人员可对其进行各种变化。

说明书附图



图

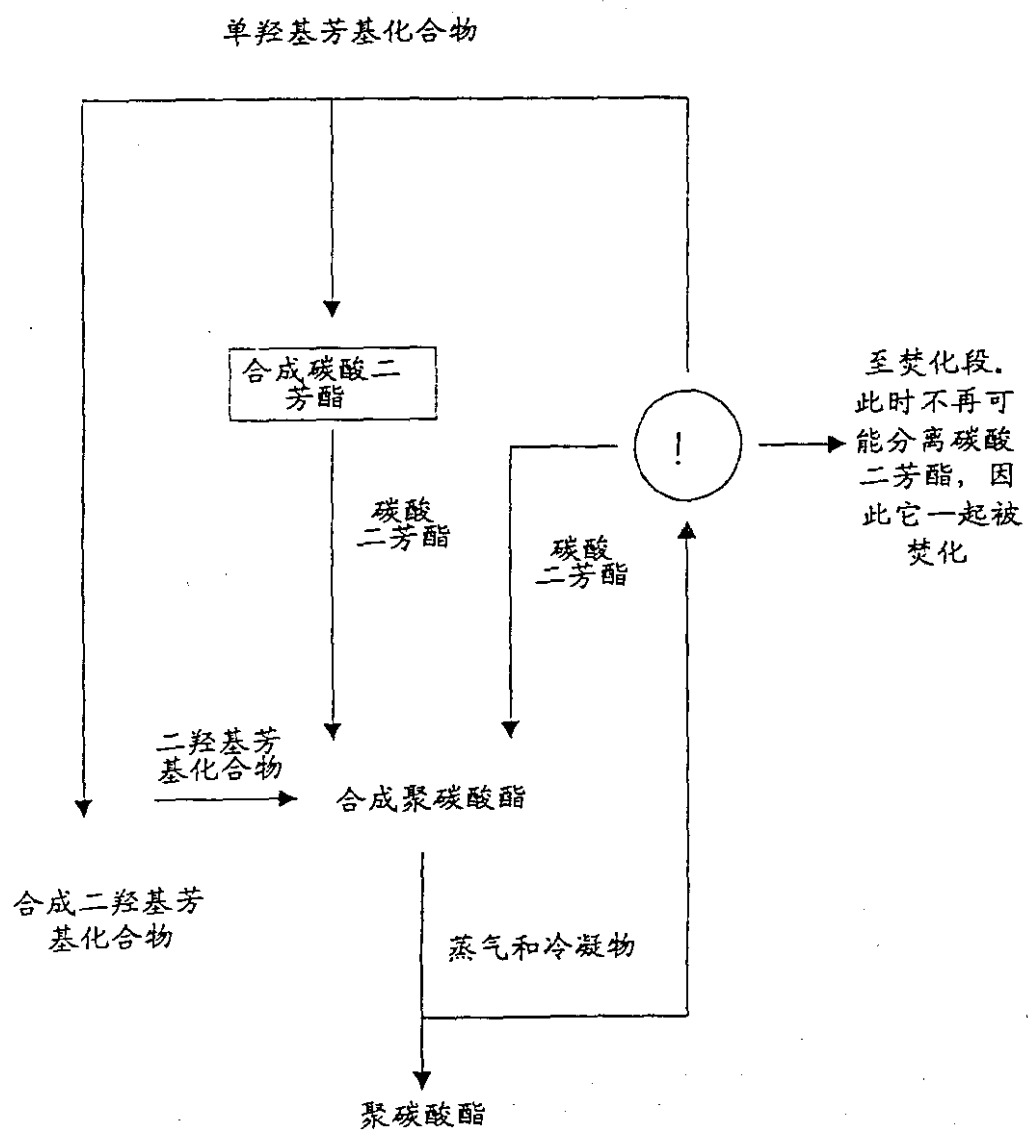


图 2

A PROCESS FOR PRODUCING POLYCARBONATE

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

An improvement to the melt transesterification reaction of diaryl carbonate with dihydroxy aryl compound is disclosed. The improvement entails the following steps (i) introducing the resulting vapor stream at the mid-height of a first distillation column, and (ii) separating the vapor stream into a top product containing high purity monohydroxy aryl compound and a first bottom product, and (iii) recycling the high purity monohydroxy aryl compound of (ii) to the reaction, and (iv) introducing the first bottom product at mid-height of a second distillation column, and (v) separating said first bottom product into high boiling bottom by-product and overhead remaining constituents, and (vi) introducing the overhead remaining constituents at mid-height of a third distillation column, and (vii) separating said overhead remaining constituents into overhead low-boiling fractions and bottom or product side stream that contains diaryl carbonate product, and (viii) recycling the diaryl carbonate product directly to the transesterification reaction.

14-