

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 64/40 (2006.01)

B29B 15/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01814449.7

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100338114C

[22] 申请日 2001.8.10 [21] 申请号 01814449.7

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 23 [33] DE [31] 10052873.2

[86] 国际申请 PCT/EP2001/009245 2001. 8. 10

[87] 国际公布 WO2002/016470 德 2002. 2. 28

[85] 进入国家阶段日期 2003. 2. 21

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 C·施维姆勒 T·埃尔斯纳

J·霍伊泽尔 C·科尔兹

[56] 参考文献

DE - 3930673 A 1991. 3. 28

EP - 0723029 A 1996. 7. 24

WO - 0007684 A 2000. 2. 17

DE - 3409066 A 1984. 9. 20

审查员 孙丽芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

制造聚碳酸酯的方法以及其制品

[57] 摘要

本发明涉及由聚碳酸酯制造制品的方法及该制品本身。

1. 自聚碳酸酯制造制品的方法，其特征在于：将在按照相界面法制造聚碳酸酯期间生成的聚碳酸酯熔体或者按照熔体酯交换法或传统蒸发工艺制造聚碳酸酯期间生成的聚碳酸酯熔体，任选地将其冷却至适宜温度，直接加工成制品，而不经过程外的中间步骤，

其中，通过相界面法得到的聚碳酸酯溶液用含水洗涤液来洗涤，分离出洗涤液，蒸发出溶剂，以及其中，在除去洗涤液后得到的、有机聚碳酸酯溶液和残余洗涤液的混合物经间接热交换加热，以得到透明溶液，并且经过过滤以分离出固体物质，以及然后

A) 在第一步中，以一个或多个单独步骤，将聚合物含量为 5~20 重量%的溶液在 150℃~250℃的温度下浓缩成 60~75 重量%的溶液，所述步骤采用管壳式热交换器和薄膜蒸发器或者盘管蒸发器的组合，或者采用管壳式热交换器，在每种情况下具有下游分离器，分离器压力为约 0.1~0.4MPa，

B) 在下一步中，将所得溶液从 60~75 重量%浓缩到至少 95 重量%，该步骤采用具有下游分离器的管壳式热交换器在 250℃~350℃下进行，管壳式热交换器装有竖直加热直管，有或没有内置静态混合器，直管内径 5~30mm，长度为 0.5~4m，穿过这些管的每个热交换器管的物料通过量为 0.5~10kg/h，以聚合物为基准计，分离器内的压力为 0.5kPa 至 0.1MPa，

C) 在第三步中，除去溶液中的剩余溶剂和/或其它挥发性组分，直至溶剂和其它挥发性组分的含量为 5~500，该步骤采用另外的管壳式热交换器或挤出式蒸发器，在 250℃至 350℃下进行，管壳式热交换器装有竖直加热直管，其内径为 5~30mm，长度为 0.2~2m，穿过这些管的每个热交换器管的物料通过量为 0.5~10kg/h，以聚合物为基准计，分离器内的压力为 0.05kPa 至 0.1MPa。

2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于：在制造聚碳酸酯中的最后一步借助于一个或多个管式蒸发器或者挤出式蒸发器进行脱气。

3. 由聚碳酸酯制造的制品，其特征在于：其是按照权利要求 1 的方法制造的。

制造聚碳酸酯的方法以及其制品

本发明涉及自聚碳酸酯制造制品的改进方法和这样制造的制品本身。

为了通过所谓的相界面法制造聚碳酸酯，使二羟基二芳基烷烃以其碱金属盐的形式、在诸如氢氧化钠溶液之类的无机碱和有机溶剂存在下，与光气进行非均相反应，所述有机溶剂是聚碳酸酯产物在其中可迅速溶解的。在反应期间，水相分布在有机相中，并且在反应之后用含水液体洗涤含聚碳酸酯的有机相，这样做意欲除去尤其是电解质，并且在此之后分离出洗涤液体。

在进一步加工过程中，除去溶剂，最后得到粒状聚碳酸酯，以便以后进一步加工成产品，例如，磁光制品，特别是激光可读数据贮存器，汽车工业用前灯灯玻璃、光学透镜、聚碳酸酯片材、薄膜等等。为了制造这些制品，必须再将粒料熔融，进一步加工熔体，例如，通过注塑工艺或挤塑工艺，这取决于所需要的制品。

同样，将通过熔体酯交换法制造的聚碳酸酯首先加工成颗粒，在该法中双酚与碳酸二芳基酯在熔融状态下反应释出羟芳基物；然后必须再将粒料熔融，以便通过诸如注塑工艺或挤塑工艺进行进一步加工。

本发明的目的是借助于改进的制造方法改进聚碳酸酯制品的质量。令人惊异的是，通过使聚碳酸酯熔体直接进入制造过程中，而不预先进行造粒，实现了这一目的；当然，在该加工之前，还可进行其它传统提纯步骤，例如，过滤。减少材料所受热应力，能够改进制品的质量。另外，省去额外的加工步骤也能够达到提供更简单和相应地更有效的制造聚碳酸酯制品的方法的目的。

本发明首先提供一种制造聚碳酸酯制品的方法，其中，通过相界面法得到的聚碳酸酯溶液用含水洗涤液来洗涤，分离出洗涤液，蒸发出溶剂，和其中，在除去洗涤液后得到的、有机聚碳酸酯溶液和残余洗涤液的混合物经间接热交换加热，以便得到透明溶液，并且经过过滤以便分离出固体物质，以及然后

A) 在第一步中，以一个或多个单独步骤，将聚合物含量为 5 ~ 20

重量%的溶液浓缩成 60~75 重量%的溶液,所述步骤采用管壳式热交换器和薄膜蒸发器或者盘管蒸发器的组合,或者采用管壳式热交换器,在 150℃~250℃下进行,在每种情况下具有下游分离器,分离器压力为约 0.1~0.4MPa,优选为环境压力(即约 0.1MPa);

B)在下一步中,将所得溶液从 60~75 重量%浓缩到至少 95 重量%,尤其是到 98~99.9 重量%,该步骤采用具有下游分离器的管壳式热交换器在 250℃~350℃下进行,管壳式热交换器装有竖直加热直管,有或没有内置静态混合器,直管内径 5~30mm,优选为 5~15mm,长度为 0.5~4m,优选为 1~2m,穿过这些管的每个热交换器管的物料通过量为 0.5~10kg/h,优选为 3~7kg/h,以聚合物为基准计,分离器内的压力为 0.5kPa 至 0.1MPa,尤其为 3kPa 至 0.1kPa,优选为 3kPa 至 10kPa;

C)在第三步中,除去溶液中的剩余溶剂和/或其它挥发性组分,直至溶剂和其它挥发性组分的含量为 5~500,该步骤采用另外的管壳式热交换器或挤出式蒸发器,在 250℃至 350℃、特别是 260℃至 320℃、最特别优选 270℃至 310℃、理想的是在 280 至 290℃下进行,管壳式热交换器装有竖直加热直管,其内径为 5~30mm,优选为 10~20mm,长度为 0.2~2m,优选为 0.5~1m,穿过这些管的每个热交换器管的物料通过量为 0.5~10kg/h,优选为 3~7kg/h,以聚合物为基准计,分离器内的压力为 0.05kPa 至 0.1MPa,优选为 0.1kPa 至 2kPa;和直接采用该熔体制造聚碳酸酯制品。

在直接应用熔体的情况下,在 C)中给出的温度是有利的,因为该温度明显低于在该步骤中传统采用的借助于挤出机进行的最后蒸发期间所具有的温度;结果制品所受热应力较低,因此制品质量也较高。省去了传统的粒料再熔融不仅简化了工序,而且制品所受热应力较低,因此改善了制品质量。

另外,自传统蒸发工艺,例如采用挤出式蒸发器,得到的聚碳酸酯熔体也能够直接进行进一步加工,其中任选将熔体冷却至适宜温度。同样地,自熔体酯交换法得到的聚碳酸酯熔体也能够直接进行进一步加工,其中任选将熔体冷却至适宜温度。

尽管在 A 和 B 中所用的蒸发器系统属市售设备,在步骤 C 中所遵循的温度需要使用特殊蒸发设备。依熔体进一步加工成的制品,诸如

制造聚碳酸酯片材，使用一个蒸发器也就足够了。在以前未发表的德国专利申请 No 19957458.8 中，作为非限制性实例提出了管式蒸发器和挤出蒸发器均适用于此目的。

按照本发明，术语“聚碳酸酯”包括均聚碳酸酯和共聚碳酸酯以及其混合物。按照本发明的聚碳酸酯可以是芳族聚酯碳酸酯或者与芳族聚酯碳酸酯的混合物形式的聚碳酸酯。下文将使用术语“聚碳酸酯”来代替上文所述的聚合物。

按照本发明的聚碳酸酯通过所谓的相界面法来得到 (H. Schnell, “Chemistry and Physics of Polycarbonates”, Polymerreview, Vol. IXS, 从 22 起, Interscience Publishers, New York 1964), 其中含有聚碳酸酯的溶液随后采用洗涤液洗涤, 分离出洗涤液, 并对所得溶液进行蒸发。

另外, 聚碳酸酯也可通过所谓的熔体酯交换法得到 (D. G. LeGrand 等, “Handbook of Polycarbonate Science and Technology”, Marcel Dekker Verlag, New York, Basel, 2000, 从 12 起)。

各个生产方法最终得到的熔体不再造粒, 而是直接进一步加工成最终产品。

按照本发明作为起始化合物优选使用的化合物是双酚, 其通式为 HO-Z-OH , 其中 Z 是二价有机基, 其含有 6 ~ 30 个碳原子, 含有一个或多个芳族基团。这些化合物的例子是包括下述的双酚, 如二羟基联苯、双(二羟基苯基)烷烃、二氢化茚双酚、双(羟苯基)醚、双(羟苯基)砜、双(羟苯基)酮和 α, α' -双(羟苯基)二异丙基苯。

属于上述化合物的特别优选的双酚是 2, 2-双-(4-羟苯基)-丙烷(双酚-A)、四烷基双酚-A、4, 4-(间亚苯基二异丙基)联苯酚(双酚 M)、1, 1-双-(4-羟苯基)-3, 3, 5-三甲基环己酮以及其任选混合物。特别优选的共聚碳酸酯是以双酚-A 和 1, 1-双-(4-羟苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷单体为基础的那些。使按照本发明使用的双酚化合物与碳酸的化合物, 尤其是光气和碳酸二苯酯进行反应。

按照本发明的聚酯碳酸酯借助于上文已经叙述的双酚、至少一种芳族二羧酸和任选碳酸的反应来得到。适宜的芳族二羧酸是, 例如, 邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、3, 3'-或 4, 4'-联苯二甲酸和二苯甲酮二甲酸。

在本方法中使用的惰性有机溶剂优选是二氯甲烷或者二氯甲烷和氯苯的混合物。

所述反应可通过催化剂，例如叔胺、N-烷基哌啶或𬝓盐加速。优选使用三丁胺、三乙胺和N-乙基哌啶。单官能酚如苯酚、异丙苯基苯酚、对叔丁基苯酚或4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚能够用作链终止剂和摩尔质量控制剂。诸如靛红双甲酚能够用作支化剂。

为了按照本发明通过相界面法制造高质量聚碳酸酯，将双酚溶解在含水碱相中，优选氢氧化钠溶液中。将生产共聚碳酸酯任选需要的链终止剂溶解在含水碱相中，其量为每摩尔双酚 1.0~20.0mol%，或者以在惰性有机相中的固体形式加入到后者中。然后将光气通入到含有其它反应组分的混合器中，并进行聚合反应。

在聚碳酸酯中至多 80mol%，优选 20~50mol%的碳酸酯基团部分，可被芳族二羧酸酯基团所代替。

在本发明的另一实施方案中，热塑性聚碳酸酯具有平均分子量 M_w ，外来粒子指数小于 $2.5 \cdot 10^4 \mu m^2/g$ 。钠含量优选小于 30ppb，以原子吸收光谱测定。

在反应期间，将水相乳化在有机相中。在该过程中，形成了不同尺寸的液滴。在反应之后，将含有聚碳酸酯的有机相通常用含水液体洗涤数次，并且在每次洗涤之后尽可能分出水相。用稀的无机酸如 HCl 或 H_3PO_4 作洗涤液以分离催化剂，并用软化水来进一步提纯。在洗涤液中的 HCl 或 H_3PO_4 的浓度可以是，例如，0.5~1.0 重量%。

原则上已知分离容器、相分离器、离心机或聚结器，或者这些设备的组合均能够用作相分离设备以从有机相中除去洗涤液。

将上述 A 至 C 步中的溶剂蒸发出，以得到高纯度聚碳酸酯。

除了所述 LPC 方法（溶液聚碳酸酯法）之外，SPC 方法（熔体酯交换法）也可用来生产聚碳酸酯熔体。

在熔体酯交换法中，例如以二步法，自芳族双酚、碳酸二基芳酯和催化剂，在温度为 80℃ 至 320℃，压力为 1000mbar 至 0.01mbar 下生产聚碳酸酯，在该法低聚碳酸酯合成的第一步中，引入季铵化合物和/或磷化合物，其量以 1mol 双酚为基准计为 $10^{-4} \sim 10^{-8} mol$ ，在第一步中在 80℃~180℃ 下，优选在 100℃~150℃、大气压下熔融反应物至多 5 小时，优选 0.25~3 小时，在加入催化剂、抽真空（1bar~

0.5mbar)并升温(至290℃)之后,通过蒸馏出单酚得到低聚碳酸酯。在第二步中,加入以1mol双酚为基准计的 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ mol碱金属盐和碱土金属盐,在240℃~320℃下,优选在260℃~300℃下,在压力小于500mbar至0.01mbar下,使所得低聚碳酸酯在短时间(<3小时)内缩聚形成聚碳酸酯。

正如自上文可以了解的那样,熔体酯交换法在不存在溶剂的条件下实施。因此,与溶液聚碳酸酯法不同,该法不需要管形蒸发器/挤出式蒸发器或挤出机。

然后将如此通过不同方法得到的聚碳酸酯熔体进一步直接加工成所需的制品,而不再经诸如造粒和再熔融之类的中间步骤;在该加工之前,当然可进行诸如过滤之类的其它传统提纯步骤。

这些制品可通过诸如注塑、挤塑或流延(薄膜)工艺来制造。这些制品的非限制性例子包括温室玻璃用的、具有双壁片材或中空片材的聚碳酸酯片材,实体片材,磁光数据存储器/微型盘(magneto-optische Datenspeicher/Mini Disk)、紧密盘(Compact Disk)、DVD、光学透镜和棱镜、光学纤维、汽车玻璃、前灯、薄膜、医疗设备、包装(如用于食品和医疗制品等),电气制品和电子制品外壳(如计算机外壳、移动电话零件等),眼镜片和眼镜架、家庭用品(例如电气制品、如熨斗等)、玩具等。

按照本发明的方法特别适于制造必须满足在光学质量方面高标准,即透明度和无色方面的制品;例如温室和汽车玻璃、前灯、磁光数据存储器/微型盘、紧密盘、DVD、光学透镜和棱镜、光学纤维、眼镜片等。

按照本发明的方法非常适于制造温室、汽车和前灯玻璃。

另一种非常适宜的用途是制造磁光数据存储器/微型盘、紧密盘和DVD。

再一个非常适宜的用途是制造光学透镜和棱镜、光学纤维和眼镜片。

数据载体的优选分子量范围为12,000至22,000,透镜和玻璃的为22,000至32,000,实体片材和中空片材的为28,000至40,000。关于分子量的所有数据均指摩尔质量的重均数值。