

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 64/20 (2006.01)

B01J 19/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02808794.1

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100335528C

[22] 申请日 2002.4.23 [21] 申请号 02808794.1

[30] 优先权

[32] 2001.4.24 [33] DE [31] 10119851.5

[86] 国际申请 PCT/EP2002/004442 2002.4.23

[87] 国际公布 WO2002/085967 德 2002.10.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.24

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 U·胡克斯 T·柯尼

S·克拉特施默

E·舒尔茨范恩德特 K·施罗德

H·-P·霍夫曼

[56] 参考文献

GB1435767A 1976.5.12

US3684458A 1972.8.15

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称

通过熔融酯交换工艺连续生产聚碳酸酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及使用特殊的反应器，通过熔融酯交换工艺，由寡聚碳酸酯连续生产聚碳酸酯的方法。

1. 一种由寡聚碳酸酯生产聚碳酸酯的方法，其中寡聚碳酸酯是通过在催化剂存在下，使碳酸二芳酯与二酚经酯交换而获得的，其中缩聚在大比表面积和高成膜速率下进行，其特征在于：

使用带有环形式的旋转有孔盘的反应器；

根据式 $A = x(\eta^2 / (\text{kg}^2 \text{m}^{-5} \text{s}^{-2}))^{1/3}$ 确定此环形盘元件的孔径大小，其中 x 在 2×10^{-3} 至 3×10^{-2} 之间变化，此处相当孔径 A 定义为面积相同的圆的直径； η 是单位 Pas 的动力学熔体粘度；

环形盘圆环总面积对孔隙之间的网状物所占据的面积之比为 2.2 - 6.5。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于环绕环形盘中的孔隙的金属表面的截面为正方形或长方形，其中各盘具有恒定的尺寸。

3. 权利要求 1 的方法，其特征在于反应器孔隙的大小和网状物的宽度从入口向着出口，根据权利要求 1，适合于粘度的增加。

4. 权利要求 1 的方法，其特征在于使用 以下反应器装置：

其为用于流体介质的反应器装置，其有水平放置的壳体，壳体有在其一端的用于介质进料的进口和在另一端的用于介质出料的出口，在壳体中有安装在壳体每一端的两个末端轴，在壳体中有通过末端轴可旋转地 安装的旋转体，和用于介质运动和/或传送的环形元件，

其中环形元件是这样相对于旋转轴倾斜安装的，使得其迹点在旋转体的长度上形成螺旋线，其中迹点表示位于每个环形元件的圆周上的一个点，其相对于壳体的两个端面中的一个具有最小的距离；

其特征在于，旋转体具有一个在其端处各和一末端轴连接的，和 设有开孔的空圆柱体，而所述环形元件固定在空圆柱体上；

其中在传送方向上环形元件的迎角随着介质粘度的提高而减小。

5. 权利要求 1 - 4 任何一项的方法，其特征在于在低粘度范围内反应器配有构式元件，用于在旋转过程中随后润湿环形盘元件。

6. 权利要求 1 - 4 任何一项的方法，其特征在于在较高粘度范围内，反应器定子配有水平横梁，并连在环形盘元件之间。

7. 权利要求 1 - 4 任何一项的方法，其特征在于反应器的加热分成垂直的盘状区域，以调节温度曲线。

8. 权利要求 1-4 任何一项的方法, 其特征在于反应器各单个段的加热水平地分开, 使得可在不同的温度操作蒸汽室和储槽室。

9. 权利要求 1-4 任何一项的方法, 其特征在于寡聚体熔体在进入反应器之前通过热交换器加热。

10. 权利要求 1-4 任何一项的方法, 其特征在于产品入口阀门放置在反应器的端部的盘内, 使得熔体在反应器室内降压。

11. 权利要求 1-4 任何一项的方法, 其特征在于在转子旋转方向上, 蒸汽出口以偏离垂直方向 15° 至 60° 安装在反应器。

12. 权利要求 1-4 任何一项的方法, 其特征在于反应器的与产物接触的所有部分是用铁含量小于 2%、镍含量介于 56 至 60% 和铬含量介于 22 至 24% 的合金制造的。

通过熔融酯交换工艺连续生产聚碳酸酯的方法

本发明涉及使用特殊的反应器，通过熔体酯交换 (melt transesterification) 工艺，由寡聚碳酸酯 (Oligocarbonate) 连续生产聚碳酸酯的方法。

寡聚碳酸酯通过在催化剂存在下，碳酸二芳酯与二酚的酯交换生产。在申请 DE-A-1 031 512、US-3 022 272、US-5 340 905、US-5 399 659、DE-A 4 312 390、US 5 912 318、US 5 932 683、US 5 912 289、WO 00/26 276 和 EP-A 620 240 中描述了聚碳酸酯的生产方法，其中也阐述了中间体寡聚碳酸酯的生产。在德国申请 No.1 01 14 808.9 中描述了生产寡聚碳酸酯的方法。在文献中通常得到熔融酯交换方法的具体细节 (参见，例如 Hermann Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vo. 9, 1964, 44 - 51 页)。

缩聚寡聚碳酸酯的各种装置已被公开。

在 DE-A-1 495 730 (Farbenfabriken Bayer AG) 中提出了用于卧式圆筒或卧式反应管的螺旋管，它在反应器壁上铺开熔体并输送熔体。缺点是由于重力作用导致上部外壳壁仅部分润湿，产品因此受到破坏。用于大规模工厂的螺旋管的稳定设计非常值得怀疑。

EP-A 0 711 597 (Hoechst Celanese Corporation and Hoechst AG) 提出卧式圆筒用作聚酯的反应器装置，它带有在其中旋转的搅拌器，不带中心线。支持连接元件位于搅拌器的外周。其缺点是外部支持结构，因为它可能导致薄膜桥连 (bridge)，并可与搅拌器叶片上的薄膜一起形成密闭腔室，于是损害裂解出 (cleaved) 的单体和其它产品的最佳清除。随着愈加变厚的熔体涂层所导致的膜表面对熔体体积之比的显著降低和受到损害，也影响较高粘度熔体的有效处理。

EP-A 0 778 078 (Teijin Limited) 公开了一种缩聚用的双轴反应器。此处的反应室窄，并且由于运动受约束，所以生产困难。因此，总的尺寸受到限制，不适于高生产量。此外，通过驱动引入能量，这导致温度非所需地升高。

US 5 932 683 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha) 公开了一种反应器装置，其中寡聚碳酸酯熔体通过多孔盘分配在多个垂直连

接的丝上，并沿它们下降流入到储槽内。在实施例 1 中，对于每小时正好 5kg 预聚物来说，需要 8m 长的 50 根丝。显然，这些是非常复杂的结构，难以大规模生产。除了真空之外，还使用氮气，以辅助反应的进展，且随后必须以复杂操作，从酚中将氮气释放出来。

US 5 767 224 (Bayer AG) 提出了缩聚寡聚碳酸酯的带动力自清洁的反应器。在 EP A 460 466、EP A 528 210 和 EP A 638 534 中公开了该反应器。对于在大规模工厂内的高生产量来说，这一结构是非常昂贵的，并且由于运动受约束，所以限制了它的总体尺寸。此外，通过驱动引入能量，这导致温度非所需地升高。由于可能存在不适当的平均停留时间，所以碱金属、碱土金属和过渡金属氢氧化物、醇盐、碳酸盐、醋酸盐、硼酸盐 (boranate)、磷酸盐和氢化物用作催化剂，以便降低反应时间。然而，这些对所形成的聚碳酸酯的质量具有负面影响。

WO-A 99/28 370 (Hitachi, Ltd.) 公开了一种由卧式圆柱形容器组成的反应器或反应器装置，它们配有单轴或双轴搅拌器。它们具有良好的级联 (cascade) 特征，与搅拌罐的级联相比，降低生产成本。缺点是在单轴搅拌器内的外部支持结构，因为它可能导致薄膜桥连，并可与搅拌器叶片上的薄膜一起形成密闭腔室，于是损害裂解出的酚和其它产品的最佳清除。对于较高的粘度来说，提出使用双轴搅拌器。在较高的粘度下，单轴搅拌器形成过厚的薄膜。结果，薄膜表面或材料交换面积急剧降低，反应器没有有效地操作。在带双轴搅拌器的反应器中，通过混合能量弥补这一缺陷，其中所述混合能被转化成捏合加工。然而，表面积对体积内容物的高比率的缺点仍然存在。另一缺点是通过捏合加工引入的能量且导致非所需的温度升高。

所有反应器装置的目的是提供反应进展所要求的停留时间和表面或表面更新。对于表面更新来说，捏合加工是必须的，特别地在较高的粘度下。所要求的停留时间显著地受到催化剂的使用和受到表面积或表面更新的强度影响，其中在所述表面上进行酚和碳酸二芳酯的蒸发。

在停留时间较短的反应器中，尝试通过使用碱金属、碱土金属和过渡金属氢氧化物、醇盐、碳酸盐、醋酸盐、硼酸盐、磷酸盐和氢化物作为催化剂和任选地通过升高的温度，来促进反应，例如通过强烈的

捏合加工引起充分的表面更新。然而，这些催化剂的使用对所形成的聚碳酸酯的质量不具有有利的影响，因为它们仍残留在产物中。在上述酯交换催化剂存在下，升高的温度尤其对产物颜色不利。可能唯有通过带高动力输入的加强反应器结构，才能引起所要求的捏合加工。不能以任何尺寸建造这类反应器装置，这负面地影响经济的生产率。

因此，目的是寻找反应器的结构，一方面，通过产生大的熔体表面，它尤其允许酚和任选的碳酸二芳酯的良好蒸发，但是，另一方面，仍可大规模地经济操作它。

利用在重力影响下连续形成自由膜 (free film)，且具有高成膜速率的反应器装置，可令人惊奇地实现该目的。这通过使用环形式的旋转有孔盘实现，其中所述盘的环总面积对孔隙之间的网状物 (web) 所占据的面积之比为 2.2 - 6.5，优选 2.5 - 5。已证明，令薄膜的下落长度 (falling length) 随粘度增加是有利的。特别有利的是，根据式 $A = x (\eta^2 / (\text{kg}^2 \text{m}^{-5} \text{s}^{-2}))^{1/3}$ 选择相当孔径 (equivalent hole diameter)。此处相当孔径 A 定义为面积相同的圆的直径。无量纲的数值因子 x 可在 0.002 至 0.030 间变化，优选在 0.004 至 0.016 之间。随着粘度变化，x 的不同数值可认为同时处于反应装置的不同位置处。 η 是动力学熔体粘度 (单位 Pas)。

孔隙可设计成具有各种几何形状。优选等边的旋转对称的 n-角多边形 (它提供外围金属面的恒定的网状物宽度) 和长方形形式的孔隙。

可在环状圆盘的内缘和外缘处使用不同的形状，以便能形成圆形边缘。在高粘度下，相当孔径如此大，结果必须通过辐条 (spoke) 分开内外缘，任选地甚至通过中心圆环 (central ring) 细分内缘和外缘。于是通过辐条或辐条片段和圆环片段确定这些孔隙。

环绕孔隙的所有金属面或网状物的截面有利地为正方形或长方形。通过选择合适的网状物宽度，使当环形圆盘从熔体中出现时携带熔体的面积与周围孔隙之比得以最好调节成适合于熔体粘度和熔体的其它性能。已证明，选择环绕孔隙的所有金属表面或网状物，以便具有恒定相同的截面尺寸，对环形圆盘是有利的。

在不同的聚碳酸酯的生产过程中，在反应器装置内可预计具有各种粘度分布。在反应器内提供具有上述关系的有孔盘，并使之适合于在反应器内的粘度趋势。

原则上,可在一个反应器内进行寡聚碳酸酯的缩聚。然而,可以有利地依次排列两个或更多个反应器,因为所要达到的最终分子量由反应平衡决定,而反应平衡取决于温度、压力和聚碳酸酯的端基含量。在不足的压力下,被抽取的单体可能几乎没有缩合或可能根本没有缩合,这导致昂贵的、过大的真空体系。然而,低压的优点是可降低反应温度,而反应温度与停留时间一起决定质量。可通过在两个反应器之间分配来优化真空体系的气体暴露(gas exposure)和产品的热暴露(heat exposure)。

装置之间的管线应当尽可能短,管道的曲率保持尽可能低。在该工艺中应当考虑到工厂建筑的外部约束。

已发现,预聚寡聚碳酸酯的特别优选反应器装置是带有搅拌器的卧式圆柱形容器,如 DE 44 47 422 C2(Karl Fischer Industrieanlagen GmbH)中所述(第1栏,第63行-第7栏,第39行)。该反应器不具有上述反应器装置的缺点,可作成具有很高的处理量。

特别有利的是,支持有孔盘和形成反应器轴的圆柱体具有刚性极强的结构和形状。该圆柱体也具有缝隙或孔隙,因此所得蒸汽可不受阻碍地排出。转子安装的特点可令反应器在不同温度区运行,并因此允许调节温度曲线使之适合于反应的进展。该结构也限制因转子旋转导致较高粘度熔体的夹带,而夹带是由于在盘之间安装凸出的定子所导致的。因这一措施,特别是在较高粘度范围内,优化了盘上熔体表面对熔体体积之比。

然而,为了最佳地并因此优选地使用 DE 44 47 422 C2 中所述的反应器装置,用于生产聚碳酸酯,要求在上述申请中所述的结构上进一步改性。

因此可能的是,在低粘度下在反应器装置的入口处出现旋转圆盘的润湿不足。已证明有利的是,在外周上任选地配备达反应器长度一半的构式元件(scoop element),以便当构式元件上升时,有意地用低粘度熔体连续洗涤圆盘。

在高粘度范围内,在反应器的末端,因旋转圆盘引起的产物过度夹带可能导致非所需的情况,如中止成膜。防止它的方法是在储槽的高度处将水平起模横梁(stripping beam)连接到定子上,该方法相对于 DE 44 47 422 C2 是一种改进。从而避免在转子的旋转方向上该横梁

的熔体向下游集中。可将这些横梁直接连接到外壳上，或可支承在也连到反应器壁的任选的其他横梁上。为此目的，可选择促进输送的起模横梁和/或支持横梁的结构，正如 DE 44 47 422 C2 中所述。在方便熔体向反应器出口聚集方面，它是特别重要且有利的。

为反应的进行和所得产品的质量，有利地将反应器分成多个盘状区，各区可彼此独立地加热，以便可遵循适合于分子量趋势的温度曲线。因此可尽可能减少聚碳酸酯的热暴露，并且这通常对诸如聚碳酸酯的颜色之类性能具有正面影响。

还有一种可能是，对蒸汽或气体区域作不同于位于其下方的熔体或储槽区域的加热。因此，有利的是，对上部的气体区域的加热程度低于其下方的熔体区域。在气体区域内壁上可能有的聚碳酸酯膜长时间地停留，因此较低的温度损坏较少。为此，可有利地水平地独立加热反应器的各部分。这一措施导致较高的反应器运行时间、较少的砂眼（由于龟裂的产品导致砂眼）和改进的最终产品颜色。

聚碳酸酯的加工温度通常为 250 - 330℃，优选 260 - 310℃，压力为 0.01 - 15mbar，优选 0.05 - 10 mbar，和平均停留时间为 30 - 240 分钟，优选 60 - 180 分钟。

若引入到反应器内的寡聚碳酸酯的温度显著低于反应器的所需操作温度，则在加入到反应器之前，可使用适于聚合物熔体的热交换器方便地加热熔体。结果，加热设备与反应器内产品之间的温差可降低，从而避免在反应器壁上的产品损坏。

根据本发明，将产品通过具有自动压力控制的阀门引入到反应器内，使得在在产品室内反应器的入口侧产生直接的降压。由于紧邻的围绕物的高热潜力之故，避免了冷却作用，而考虑到结晶特性的颗粒含量，冷却作用可能具有缺点。为此，产品入口阀门例如被连接到反应器的端面上。

为了降低熔体的回流，有利地移动反应器上的蒸汽出口，以便在转子的旋转方向上偏离垂直方向 15° - 60° 。

可使用不导致直接的产品损害的任何常规材料，生产和制造反应器和热交换器。然而，发现对于产品质量来说，有利地使用含小于 2% 铁、镍含量为 56 至 60% 和铬含量为 22 至 24% 的材料。优选使用材料 DIN 2.4605。

令人惊奇地发现,使用所述的反应器装置特别地非常适于由例如通过德国申请 No. 1 01 14 808.9 中所述的步骤,在催化剂存在下,通过碳酸二芳酯与二酚的酯交换而生产的寡聚碳酸酯,工业化生产很高质量的工业有用聚碳酸酯。所得聚碳酸酯的非常良好的颜色质量尤其令人惊奇。

以已知的方式,由二羟基化合物、碳酸二酯和任选的支化剂 (branching agent) 和/或单酚进行熔体酯交换方法。

适于生产寡聚体的二羟基化合物是分子式 (I) 的那些:



其中 Ar 是具有 6 - 30 个碳原子的芳基,它可含有一个或多个芳核,它可被取代,并可含有脂族或脂环族基团或烷芳基或杂原子作为桥连部分。

分子式 (I) 的二羟基化合物的实例是:

氢醌,

间苯二酚,

二羟基联苯,

双(羟苯基)烷烃,

双(羟苯基)环烷烃,

双(羟苯基)硫醚,

双(羟苯基)醚,

双(羟苯基)酮,

双(羟苯基)砜,

双(羟苯基)亚砜,

α, α' -双(羟苯基)二异丙基苯,

以及在核内烷化和在核内卤化的化合物。

在 US-PS 3 028 365、3 148 172、3 275 601、2 991 273、3 271 367、3 062 781、2 970 131 和 2 999 846, 在 DE-A 1 570 703、2 063 050、2 063 052、2 211 0956, 法国专利说明书 1 561 518 和在论文 “H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, 纽约 1964” 中公开了这些和其它合适的二酚。

优选的二酚是例如:

4, 4'-二羟基联苯,
 2, 2-双(4-羟苯基)丙烷,
 2, 2-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷,
 1, 1-双(4-羟苯基)环己烷,
 1, 1-双(4-羟苯基)-4-甲基环己烷,
 α, α' -双(4-羟苯基)对二异丙基苯,
 α, α' -双(4-羟苯基)间二异丙基苯,
 双(4-羟苯基)砒,
 双(4-羟苯基)甲烷,
 1, 1-双(4-羟苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷,
 双-(2, 6-(4-羟苯基))六氟丙烷,
 (4-羟苯基)-1-苯基乙烷,
 (4-羟苯基)二苯甲烷,
 二羟基二苯醚,
 4, 4'-硫代双酚,
 双(4-羟苯基)-1-(1-萘基)乙烷,
 双(4-羟苯基)-1-(2-萘基)乙烷,
 二羟基-3-(4-羟苯基)-1, 1, 3-三甲基-1H-5-茚酚,
 二羟基-1-(4-羟苯基)-1, 3, 3-三甲基-1H-5-茚酚,
 2, 2', 3, 3'-四氢-3, 3, 3', 3'-四甲基-1, 1'-螺双[1H-茚]-5, 5'-二
 酚。

特别优选:

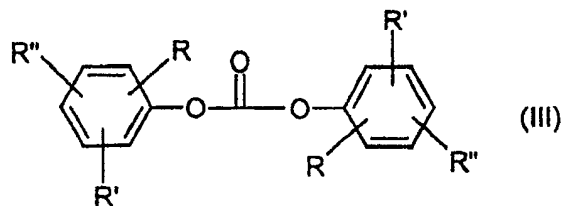
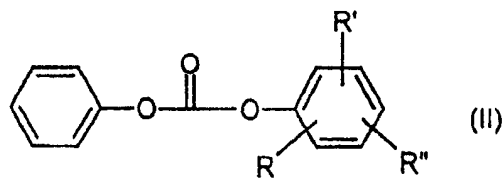
间苯二酚,
 双(4-羟苯基)-1-(1-萘基)乙烷,
 双(4-羟苯基)-1-(2-萘基)乙烷,
 2, 2-双(4-羟苯基)丙烷,
 α, α' -双(4-羟苯基)对二异丙基苯,
 α, α' -双(4-羟苯基)间二异丙基苯,
 1, 1-双(4-羟苯基)环己烷,
 双(4-羟苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷,
 双(4-羟苯基)二苯甲烷。

更特别优选:

双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷,
4,4'-二羟基联苯,
2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。

可使用分子式(I)的二酚形成均寡聚碳酸酯(homooligocarbonate)以及多个分子式(I)的二酚形成共寡聚碳酸酯(cooligocarbonate)。

碳酸二酯是分子式(II)和(III)的那些二芳酯:



其中 R、R'和 R''可以彼此独立地为 H, 任选地支化的 C₁-C₃₄ 烷基/环烷基、C₇-C₃₄ 烷芳基或 C₆-C₃₄ 芳基, 例如

碳酸二苯酯,
碳酸丁基苯基苯酯,
碳酸二丁基苯酯,
碳酸异丁基苯基-苯酯,
碳酸二异丁基苯酯,
碳酸叔丁基苯基-苯酯,
碳酸二叔丁基苯酯,
碳酸正戊基苯基-苯酯,
碳酸双(正戊基苯酯),
碳酸正己基苯基-苯酯,
碳酸双(正己基苯酯),

碳酸环己基苯基-苯酯,
碳酸二-环己基苯酯,
碳酸苯基苯酚-苯酯,
二-苯基苯酚碳酸酯,
碳酸异辛基苯基-苯酯,
碳酸二-异辛基苯酯,
碳酸正壬基苯基-苯酯,
碳酸双-(正壬基苯酯),
碳酸枯基苯基-苯酯,
碳酸二-枯基苯酯,
碳酸萘基苯基-苯酯,
碳酸二-萘基苯酯,
碳酸二-叔丁基苯基-苯酯,
碳酸双-(二叔丁基苯酯),
碳酸二枯基苯基-苯酯,
碳酸双-(二枯基苯酯),
碳酸 4-苯氧基苯基-苯酯,
碳酸双-(4-苯氧基苯酯),
碳酸 3-十五烷基苯基-苯酯,
碳酸双-(3-十五烷基苯基)-苯酯,
碳酸三苯甲基-苯酯,
碳酸双-三苯甲基苯酯,
优选

碳酸二苯酯,
碳酸叔丁基苯基-苯酯,
碳酸二叔丁基苯酯,
碳酸苯基苯酚-苯酯,
二-苯基苯酚碳酸酯,
碳酸枯基苯基-苯酯,
碳酸二-枯基苯酯,
特别优选碳酸二苯酯。

另外,除了以上所述的碳酸酯之一之外,用作碳酸酯的酚类化合物

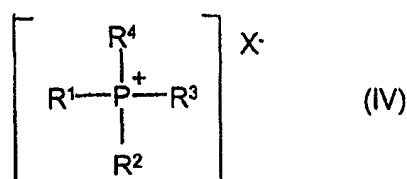
也可直接用作羟基芳基，以影响聚碳酸酯的端基。优选的混合物是含碳酸二芳酯的那些。可在任何时刻，优选在反应开始时，将羟基芳基或带羟基芳基的化合物加入到反应中，也可分多份添加。游离的羟基芳基含量可以是 0.4-17mol%，优选 1.3-8.6mol% (基于二羟基化合物)。可在反应之前添加，也可完全或部分地在反应过程中进行添加。

基于 1mol 二酚，使用 1.02-1.3mol，优选 1.04-1.25mol，特别优选 1.06-1.20mol 的碳酸二酯。也可使用上述碳酸二酯的混合物。

铵或磷催化剂被用于合成，其中对于本申请来说，所述铵或磷催化剂也共同地称为磷化合物。基于 1mol 双酚，它们优选以 10^{-8} - 10^{-3} mol 的用量，特别优选以 10^{-7} - 10^{-4} mol 的用量使用。

任选地与其它合适的催化剂如其它磷类化合物、碱金属或碱土金属化合物结合的磷盐，可用作生产寡聚碳酸酯的催化剂。

磷盐是分子式 (IV) 的那些，



其中 R^{1-4} 可以相同或不同，它代表 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 芳烷基或 C_5 - C_6 环烷基，优选甲基或 C_6 - C_{14} 芳基，特别优选甲基或苯基，和 X^- 可以是阴离子如氢氧化物、硫酸盐、硫酸氢盐、碳酸氢盐、碳酸盐、卤化物，优选氯化物或分子式 OR 的醇盐，其中 R 可以是 C_6 - C_{14} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基，优选苯基。优选的催化剂是：

氯化四苯基磷，

氢氧化四苯基磷，

四苯基磷酚盐，

特别优选四苯基磷酚盐。

磷盐催化剂的优选用量是 10^{-2} - 10^{-8} mol/mol 二酚，和催化剂的最优选用量是 10^{-4} - 10^{-6} mol/mol 二酚。为了增加聚合速率，除了磷盐之外，可任选地使用其他的助催化剂。这些包括碱金属和碱土金属的盐，如锂、钠和钾的氢氧化物、醇盐和芳氧化物，优选钠的氢氧化物、醇盐或芳氧化物盐。最优选氢氧化钠和苯酚钠。助催化剂的用量范围可

以是 1 - 2000ppb, 优选 5 - 1000ppb, 最优选 10 - 500ppb, 分别根据钠计算。这些可在寡聚碳酸酯的生产过程中使用, 或也可在缩聚之前首先添加它们。

可有意地支化寡聚碳酸酯, 因此可含有 0.02 - 3.6mol% (基于二羟基化合物) 的小量支化剂。合适的支化剂包括带有 3 个和更多个官能团的适于聚碳酸酯生产的化合物, 优选具有 3 个或大于 3 个酚羟基的那些化合物, 例如 1,1,1-三-(4-羟苯基)乙烷和 isatinbiscresol。

寡聚碳酸酯是缩聚成聚碳酸酯的起始化合物。为校正端酚羟基对端碳酸芳酯基的最终比, 并有意达到所需求的最终聚碳酸酯中的端基化, 碳酸芳酯或二酚化合物可在缩合之前加入。通过加入取代的单酚, 任选地也加入其碳酸二芳酯, 可部分地改变端碳酸苯酯基。

为了改良聚碳酸酯的性能, 可在合成高分子聚碳酸酯之前, 将助剂和增强剂加入到寡聚碳酸酯中。这些的实例包括: 热和 UV 吸收剂、流动促进剂、脱模剂、阻燃剂、颜料、细分散的矿物、纤维材料, 例如亚磷酸烷酯、亚磷酸芳酯、磷酸烷酯、磷酸芳酯、烷基磷烷 (phosphane)、芳基磷烷、低分子碳酸酯、卤素化合物、盐、白垩、石英粉、玻璃纤维和碳纤维、颜料及其结合。例如在 WO 99/55772 的 15 - 25 页和在 "Plastics Additives", R. Gächter 和 H. Müller, Hans Publishers 1983 中公开了这类化合物。

实施例

使用四苯基磷酚盐催化剂, 由双酚 A 和碳酸二苯酯在 270℃ 的温度下生产的寡聚碳酸酯熔体, 其相对粘度为 1.081, 端羟基含量为 0.55%, 将它如上所述地通过压力维持装置, 进入到反应器中。将反应器加热到 270℃, 并处于 7.3mbar 的真空。转子速度为 2.5rpm; 平均停留时间为 45 分钟。借助齿轮泵从反应器中连续取出的产物的相对粘度为 1.171, 其端羟基含量为 0.13%, 并通过在 295℃ 下用热油加热的热交换器, 将它输送到如上所述的进一步的反应器中, 但该反应器设计成用于较高的熔体粘度。蒸汽物流部分缩合, 而其余则吸收在真空站内。

将第二个反应器调节到 295℃ 并处于 1.3mbar 的真空。转子速度为 0.8rpm; 平均停留时间为 130 分钟。将蒸汽转移到真空站内。借助齿轮泵连续取出的聚碳酸酯的相对粘度为 1.287, 其端羟基含量为

290ppm。在聚碳酸酯上测量 YI 值，它为 1.42。

根据 ASTM E 313，在 4mm 厚的注塑样品上确定 YI。注射温度为 300℃。

综上所述，本发明提供的部分技术方案如下：

1. 一种由寡聚碳酸酯生产聚碳酸酯的方法，其中寡聚碳酸酯是通过在催化剂存在下，使碳酸二芳酯与二酚经酯交换而获得的，其中缩聚在大比表面积和高成膜速率下进行，其特征在于：

使用带有环形式的旋转有孔盘的反应器；

根据式 $A = x(\eta^2 / (\text{kg}^2 \text{m}^{-5} \text{s}^{-2}))^{1/3}$ 确定此环形盘元件的孔径大小，其中 x 在 2×10^{-3} 至 3×10^{-2} 之间变化，此处相当孔径 A 定义为面积相同的圆的直径； η 是单位 Pas 的动力学熔体粘度；

环形盘圆环总面积对孔隙之间的网状物所占据的面积之比为 2.2 - 6.5。

2. 前述技术方案的方法，其特征在于环绕环形盘中的孔隙的金属表面的截面为正方形或长方形，其中各盘具有恒定的尺寸。

3. 前述技术方案的方法，其特征在于反应器孔隙的大小和网状物的宽度从入口向着出口，根据技术方案 1，适合于粘度的增加。

4. 前述技术方案的方法，其特征在于使用 以下反应器装置：

其为用于流体介质的反应器装置，其有水平放置的壳体，壳体有在其一端的用于介质进料的进口和在另一端的用于介质出料的出口，在壳体中有安装在壳体每一端的两个末端轴，在壳体中有通过末端轴可旋转地 安装的旋转体，和用于介质运动和/或传送的环形元件，

其中环形元件是这样相对于旋转轴倾斜安装的，使得其迹点在旋转体的长度上形成螺旋线，其中迹点表示位于每个环形元件的圆周上的一个点，其相对于壳体的两个端面中的一个具有最小的距离；

其特征在于，旋转体具有一个在其端处各和一末端轴连接的，和 设有开孔的空圆柱体，而所述环形元件固定在空圆柱体上；

其中在传送方向上环形元件的迎角随着介质粘度的提高而减小。

5. 前述技术方案的方法，其特征在于在低粘度范围内反应器配有构式元件，用于在旋转过程中随后润湿环形盘元件。

6. 前述技术方案的方法，其特征在于在较高粘度范围内，反应器定子配有水平横梁，并连在环形盘元件之间。

7. 前述技术方案的方法，其特征在于反应器的加热分成垂直的盘状区域，以调节温度曲线。

8. 前述技术方案的方法，其特征在于反应器各单个段的加热水平地分开，使得可在不同的温度操作蒸汽室和储槽室。

9. 前述技术方案的方法，其特征在于寡聚体熔体在进入反应器之前通过热交换器加热。

10. 前述技术方案的方法，其特征在于产品入口阀门放置在反应器的端部的盘内，使得熔体在反应器室内降压。

11. 前述技术方案的方法，其特征在于在转子旋转方向上，蒸汽出口以偏离垂直方向 15° 至 60° 安装在反应器。

12. 前述技术方案的方法，其特征在于反应器的与产物接触的所有部分是用铁含量小于 2%、镍含量介于 56 至 60% 和铬含量介于 22 至 24% 的合金制造的。

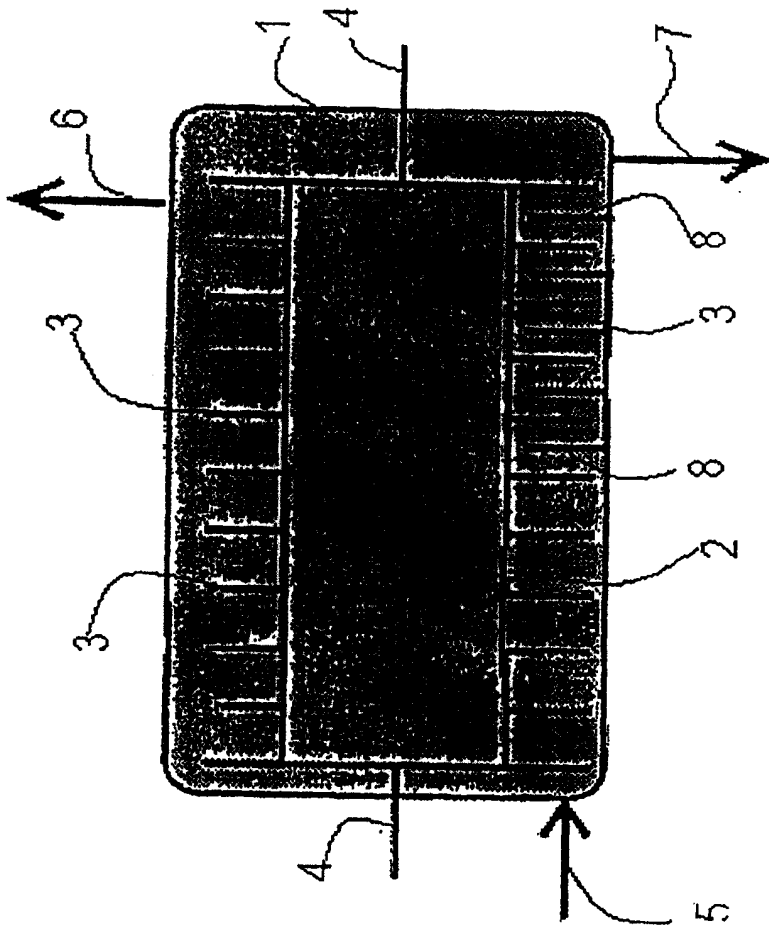


图 1

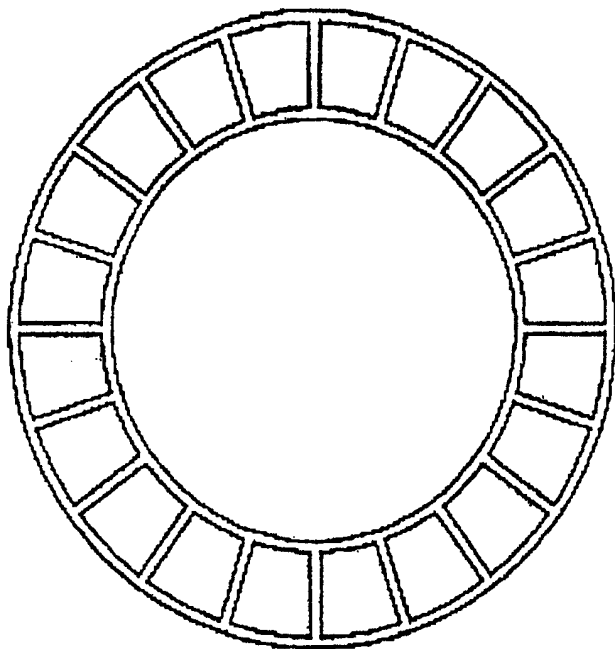
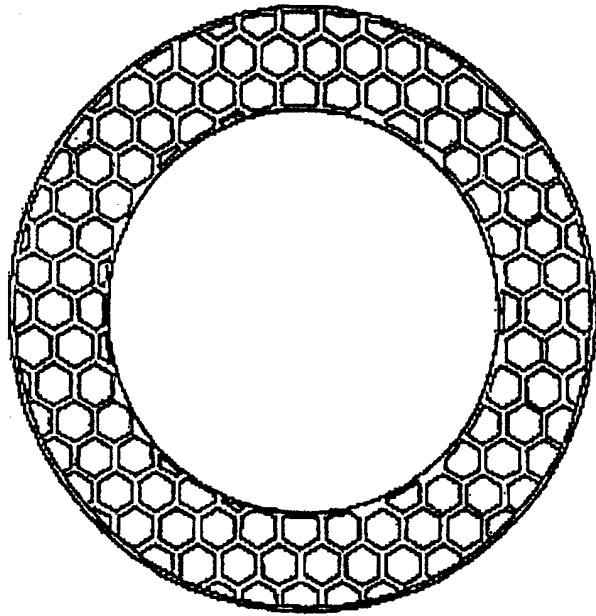


图 2