

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 64/20



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016820.0

[43] 公开日 2005 年 11 月 9 日

[11] 公开号 CN 1693336A

[22] 申请日 2005.5.26

[21] 申请号 200510016820.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 苏朝晖

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 聚碳酸酯的制备方法

[57] 摘要

本发明属于高分子材料的制备技术领域，特别涉及通过光气界面法制备聚碳酸酯的方法。反应过程中，通过控制碱液的流量，相应调节光气的流量，以便控制反应体系的 pH 值在一个合适的范围内，从而提高反应速率以及光气和双酚的转化效率。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种聚碳酸酯的制备方法，包括控制 PH 值的步骤，其特征在于，将光气和碱液通入以双酚、分子量调节剂、催化剂、非水溶性惰性有机溶剂和水配制的反应体系中进行反应，设定控制碱液的流量，相应地调节光气的流量，能控制反应体系的 pH 值在 8 至 13，尤其是 10 至 11 的范围内。

2、一种根据权利要求 1 所述的聚碳酸酯的制备方法，其特征在于在不同的反应阶段碱液的流量可以控制在不同的设定值。

3、一种根据权利要求 1 或 2 所述的聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，将光气和碱液通入以双酚 A、分子量调节剂、催化剂、非水溶性惰性有机溶剂和水配制的反应体系中进行反应，控制碱液的流量，相应地调节光气的流量，能控制反应体系的 pH 值在 8 至 13，尤其是 10 至 11 的范围内。

4、一种根据权利要求 1、2 或 3 所述的聚碳酸酯的制备方法，其特征在于将光气和碱液通入以双酚、一元酚、催化剂、非水溶性惰性有机溶剂和水配制的反应体系中进行反应，控制碱液的流量，相应地调节光气的流量，从而能控制反应体系的 pH 值在 8 至 13，尤其是 10 至 11 的范围内。

5、一种根据权利要求 1 至 4 任意一个权利要求所述的聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，将光气和碱液通入以双酚、一元酚、催化剂、二氯甲烷和水配制的反应体系中进行反应，控制碱液的流量，相应地调节光气的流量，从而能控制反应体系的 pH 值在 8 至 13，尤其是 10 至 11 的范围内。

6、一种根据权利要求 1 至 5 任意一个权利要求所述的聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，将光气和氢氧化钠水溶液通入以双酚、一元酚、催化剂、二氯甲烷和水配制的反应体系中进行反应，控制碱液的流量，相应地调节光气的流量，从而能控制反应体系的 pH 值在 8 至 13，尤其是 10 至 11 的范围内。

7、一种根据权利要求 1 至 6 任意一个权利要求所述的聚碳酸酯的制备方法，其特征在于，将光气和氢氧化钠水溶液通入以双酚、一元酚、三乙胺、二氯甲烷和水配制的反应体系中进行反应，控制碱液的流量，相应地调节光气的流量，从而能控制反应体系的 pH 值在 8 至 13，尤其是 10 至 11 的范围内。

聚碳酸酯的制备方法

技术领域

本发明属于高分子材料的制备技术领域，特别涉及通过光气界面法制备聚碳酸酯的方法。

背景技术

聚碳酸酯是一种性能优异的工程塑料。它具有优越的光学透明性和很高的抗冲击强度，优良的热稳定性、耐蠕变性和耐寒性，以及良好的电绝缘性、阻燃性，因此在建筑透明板材、电子电器、光盘媒介和汽车工业等领域得到广泛应用。聚碳酸酯通常是通过界面方法制备的，其中光气和双酚（例如双酚 A）在一种非水溶性惰性有机溶剂（例如二氯甲烷）和一种水溶液（例如氢氧化钠）的两相介质中在催化剂作用下反应。根据已有的专利和文献报道，光气界面法制备聚碳酸酯总体可以分为两类方法。第一类方法，例如 US 4055544, US 4973664, JP 02133425, JP 02214722, JP 03109420, JP 07165899, NL9400785 等公开的方法，以光气和双酚在没有缩聚催化剂的条件下合成较低分子量的齐聚物，再加入催化剂和分子量调节剂进一步缩聚得到聚碳酸酯，得到的树脂分子量分布较窄，热稳定性好，但反应条件严格，不易控制，所需反应时间较长。第二类方法则是直接以光气与双酚在催化剂作用下通过界面缩聚得到聚碳酸酯，例如 CN 85102769, CN 1144815A, CN 1339517A, US 6646096 等公开的方法。在光气与双酚缩聚反应中，必须保持反应介质的 pH 值在一个合适的范围。当体系 pH 值偏低，光气与双酚的缩聚反应很慢，反应时间长，生产效率低。当反应体系 pH 值偏高，由于在缩聚反应的同时光气易于水解，增加了光气和碱的消耗。为了提高缩聚反应速率以及聚合物产率，通常必须使反应介质的 pH 值保持在 10 至 11 范围内，这对于聚碳酸酯的生产是极为重要的。然而现有的专利文献没有公开在生产聚碳酸酯流程中使反应介质的 pH 值保持在 10 至 11 范围内的具体实施方法。

发明内容

本发明的目的在于提供一种制备聚碳酸酯的方法，在反应过程中能够方便地控制体系的 pH 值，使其保持在一个合适的范围，尤其使其保持在 10 至 11 范围内，从而得到高的反应速率和聚合物产率。该方法反应时间短且易于控制，双酚转化完全。

本发明的目的可以通过以下技术方案实现：将双酚、分子量调节剂、催化剂、水、非水溶性惰性有机溶剂加入反应器中，开启搅拌，以合适的方法，例如 pH 在线分析仪，测量体系的 pH 值。以设定控制的流量往体系中通入碱液。碱液的流量取决于反应体系的大小、混合效率、传热速率、碱液的浓度和所需的反应速度。在通入碱液的同时通入光气，调节光气流速使体系的 pH 值保持在一个合适的范围。如果测量得到的体系 pH 值低于合适的范围下限，则减小光气流速，如果测量得到的体系 pH 值高于合适的范围上限，则增大光气流速，从而使体系的 pH 值能够保持在一个合适的范围。在反应中可以根据需要改变碱液的流量设定，同时相应调节光气流速使体系的 pH 值不超出合适的范围。

反应体系的 pH 值的合适的范围是 8 至 13，特别是在 9 至 12，最好是 10 至 11。其中的双酚可以是双酚 A；分子量调节剂可以是一元酚，如苯酚、对叔丁基苯酚、对枯基酚等；催化剂可以是有机叔胺，如三乙胺；非水溶性惰性有机溶剂可以是二氯甲烷；使用的碱可以是氢氧化钠水溶液；使用的光气可以是液态光气，气态光气，或者其溶液。

本发明具有如下特点和有益效果：

1. 本发明采用控制碱液流量的方法控制反应进程，碱液的流量取决于反应体系的大小、混合效率、传热速率、碱液的浓度和所需的反应速度，通过调节光气流速使体系 pH 值保持在合适范围，如果测量得到的体系 pH 值低于合适的范围下限，则减小光气流速，如果测量得到的体系 pH 值高于合适的范围上限，则增大光气流速；从而使体系的 pH 值能够保持在一个合适的范围。由于碱液流量可以方便并准确地控制，从而能方便准确地控制光气化反应的进度，而不受光气温度、压力波动和光气流量计准确度的影响，反应条件容易控制。

2. 本发明由于控制碱液流量，并相应地通过调节光气流速使体系 pH 值

保持在合适范围，提高了反应物转化效率，包括光气使用效率和双酚转化率，使用低于 1.10:1（摩尔比，相对于双酚）的光气量反应即可达到终点，反应结束水相中基本无残余酚，并且反应时间短。

3. 本发明无须预先全部溶解双酚，进一步缩短了流程所需时间，不需使用抗氧化剂，无须预加碱液，加料方式简单，易于连续化操作和实现自动化控制。

具体实施方式

下列实施例是本发明的说明，不应该认为是对本发明的限制。

实施例 1

往一个 2L 反应釜中加入 150.0g 双酚 A，2.01g 苯酚，1.10mL 三乙胺，730mL 二氯甲烷，580mL 去离子水，开动搅拌。以 8.08g/min 的流速往反应釜中通入 30.0wt% 的氢氧化钠水溶液，同时通入光气，并调节光气流速使反应介质的 pH 值保持在 10~11，反应进行 22 min 后，改变氢氧化钠水溶液的流速为 12.1g/min，并调节光气流速使反应介质的 pH 值保持在 10~11，继续反应 4 min，结束反应。静置使混合物分层，取水相酸化后无酚类沉淀析出。取有机相，经洗涤、沉析，过滤得白色聚碳酸酯树脂粉末，其重均分子量为 4.07 万。

实施例 2

往一个 2L 反应釜中加入 100.0g 双酚 A，1.65g 苯酚，0.73mL 三乙胺，490mL 二氯甲烷，390mL 去离子水，开动搅拌。以 5.39g/min 的流速往反应釜中通入 30.0wt% 的氢氧化钠水溶液，同时通入光气，并调节光气流速使反应介质的 pH 值保持在 10~11，反应进行 22 min 后，改变氢氧化钠水溶液的流速为 8.08g/min，并调节光气流速使反应介质的 pH 值保持在 10~11，继续反应 6 min，结束反应。静置使混合物分层，取水相酸化后无酚类沉淀析出。取有机相，经洗涤、沉析，过滤得白色树脂粉末，其重均分子量为 2.92 万。

实施例 3

往一个 2L 反应釜中加入 100.0g 双酚 A，1.13g 苯酚，0.61mL 三乙胺，520mL 二氯甲烷，360mL 去离子水，开动搅拌。以 5.39g/min 的流速往反应釜中

通入 30.0wt%的氢氧化钠水溶液，同时通入光气，并调节光气流速使反应介质的 pH 值保持在 9~11，反应进行 25 min 后，改变氢氧化钠水溶液的流速为 8.10g/min，并调节光气流速使反应介质的 pH 值保持在 10~11，继续反应 2 min，结束反应。静置使混合物分层，取水相酸化后无酚类沉淀析出。取有机相，经洗涤、沉析，过滤得白色聚碳酸酯树脂粉末，其重均分子量为 4.37 万。