



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201936703 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：107145145

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl. : **C08G64/30 (2006.01)**

(30)優先權：2017/12/18 歐洲專利局 17207886.7

(71)申請人：德商科思創德意志股份有限公司 (德國) COVESTRO DEUTSCHLAND AG (DE)
德國

(72)發明人：歐麥斯 彼得 OOMS, PIETER (NL)；史路洋司 埃里克 SLUYTS, ERIK (BE)；海
傑羅 強恩 HEIJL, JAN (BE)；堯小新 YAO, XIAOXIN (CN)

(74)代理人：何愛文；王仁君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 28 頁

(54)名稱

使用基於氯烴的有機溶劑製造聚碳酸酯之方法 (一)

(57)摘要

本發明有關藉由熔融轉酯法從二酚或二或多種二酚及碳酸二芳基酯製造聚碳酸酯之方法。此處碳酸二芳基酯係藉由使單酚與羰基鹵化物反應得到。根據本發明的方法的特徵在於，其使用基於氯烴或兩種或更多氯烴的有機溶劑進行。

The present invention relates to a process for producing a polycarbonate from a diphenol or two or more diphenols and a diaryl carbonate by the melt transesterification process. The diaryl carbonate is obtained here by reacting a monophenol with a carbonyl halide. The process according to the invention is characterized in that it is carried out using an organic solvent based on a chlorohydrocarbon or two or more chlorohydrocarbons.

指定代表圖：



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 使用基於氯烴的有機溶劑製造聚碳酸酯之方法(一)
 【英文發明名稱】 PROCESS FOR PRODUCING A POLYCARBONATE
 USING AN ORGANIC SOLVENT BASED ON
 CHLOROHYDROCARBONS

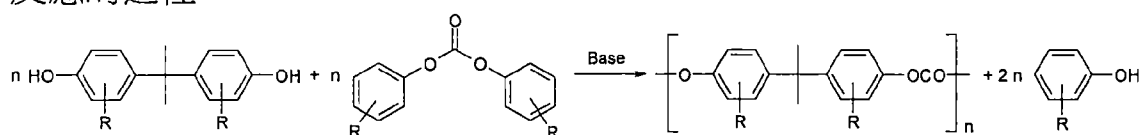
【技術領域】

【0001】 本發明有關藉由熔融轉酯法從二酚或二或多種二酚及碳酸二芳基酯製造聚碳酸酯之方法。二芳基碳酸酯係藉由使單酚與羰基鹵化物反應得到。根據本發明的方法的特徵在於，其使用基於氯烴或兩種或更多氯烴的有機溶劑進行。

【先前技術】

【0002】 聚碳酸酯及其藉由熔融轉酯法的製備二者在先前技術中是已知的。

【0003】 在藉由熔融轉酯製備聚碳酸酯時，二羥基芳基化合物與碳酸二芳基酯反應，其中，在轉酯反應的情況下，從碳酸二芳基酯中除去單羥基芳基化合物。縮合首先導致形成低分子量聚碳酸酯低聚物，其藉由繼續消除單羥基芳基化合物進一步反應得到高分子量聚碳酸酯。藉由使用合適的催化劑可以促進反應的進程。



【0004】 藉由熔融轉酯法製備芳族聚碳酸酯是已知的，並描述於例如 "Schnell" 的聚碳酸酯之化學與物理學 (Chemistry and Physics of Polycarbonates)，聚合物評論 (Polymer Reviews)，第 9 卷，Interscience 出版社，紐約、倫敦、雪梨，1964；紐澤西州 07960，莫里斯敦，聯合化學公司，公司研究中心 (Corporate

Research Center, Allied Chemical Corporation)的D.C. Prevorsek, B.T. Debona及Y. Kersten在聚合物科學雜誌(Journal of Polymer Science)，聚合物化學出版，第19卷，75-90 (1980)上刊載的"聚(酯)碳酸酯共聚物的合成"；D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG在聚合物科學和工程大全(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)，第11卷，第二版，1988，第648-718頁上刊登的"聚碳酸酯"；最後是Dres. U. Grigo, K. Kircher及P.R. Müller在Becker/Braun的塑料手冊，卷3/1，聚碳酸酯、聚縮醛、聚酯、纖維素酯，Carl Hanser出版社，慕尼黑，維也納，1992，第117-299頁上刊載的"聚碳酸酯"。

【0005】工業上非常重要的是由2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(也縮寫為雙酚A或BPA)和碳酸二苯酯(也縮寫為DPC)生產高分子量聚碳酸酯。

【0006】本發明上下文中聚碳酸酯不僅包含均聚碳酸酯，而且包含共聚碳酸酯及/或聚酯碳酸酯；聚碳酸酯可以已知方式呈直線或分支。根據本發明，亦可能使用聚碳酸酯混合物。

【0007】包含熱塑性芳香族聚酯碳酸酯之熱塑性聚碳酸酯具有(在25°C下CH₂Cl₂中以及每100 ml的CH₂Cl₂ 0.5 g的濃度下，由測量相對溶液黏度決定)20 000 g/mol至32 000 g/mol、較佳23 000 g/mol至31 000 g/mol、特別是24 000 g/mol至31 000 g/mol之平均分子量M_w。

【0008】根據發明使用的聚碳酸酯的碳酸酯基團的達80莫耳%、較佳20莫耳%至50莫耳%的部分可被芳族二羧酸酯基團取代。如此含有結合到分子鏈中的碳酸的酸基及芳族二羧酸的酸基兩者之聚碳酸酯被稱為芳族聚酯碳酸酯。本發明的上下文中，他們由熱塑性芳香族聚碳酸酯的總稱涵蓋。

【0009】聚碳酸酯係以已知方式從二酚、碳酸衍生物、視情況的鏈終止劑及視情況的分支劑製備，且聚酯碳酸酯係藉由，根據芳族聚碳酸酯中碳酸酯結構單元將被芳族二羧酸酯結構單元代替之程度，用芳族二羧酸或二羧酸的衍生物代替部分碳酸衍生物來製備。

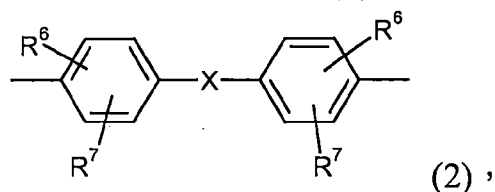
【0010】適合製造聚碳酸酯之二羥基芳基化合物包括式(1)的那些，



其中

Z 係芳族基團，其具有 6 至 30 個碳原子且可含有一或多個芳族環、可經取代及可含有脂族基團或環脂族基團或烷芳基或雜原子作為橋聯元素。

【0011】較佳地，式(2)中的Z係式(2)基團



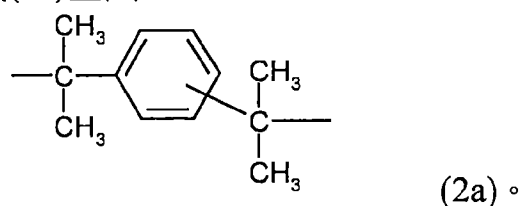
其中

R6 及 R7 獨立地係 H、C₁-至 C₁₈-烷基、C₁-至 C₁₈-烷氧基、鹵素，諸如 Cl 或 Br、或各情況中視情況經取代的芳基-或芳烷基，較佳係 H 或 C₁-至 C₁₂-烷基、更佳係 H 或 C₁-至 C₈-烷基且最佳係 H 或甲基，且

X 表示單鍵、-SO₂-、-CO-、-O-、-S-、C₁-至 C₆-伸烷基、C₂-至 C₅-亞烷基或 C₅-至 C₆-亞環烷基，其可被 C₁-至 C₆-烷基取代(較佳甲基或乙基)、或另外表示可視情況地與另外的含雜原子的芳族環稠合之 C₆-至 C₁₂-伸芳基。

【0012】X較佳表示單鍵、C₁-至C₅-伸烷基、C₂-至C₅-亞烷基、C₅-至C₆-亞環烷基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-

或式(2a)基團



【0013】二酚(二羥基芳基化合物)的實例係：二羥基苯、二羥基聯苯(dihydroxydiphenyls)、雙(羥基苯基)烷烴、雙(羥基苯基)環烷烴、雙(羥基苯基)芳基化合物、雙(羥基苯基)醚、雙(羥基苯基)酮、雙(羥基苯基)硫化物、雙(羥基苯基)砜、雙(羥基苯基)亞砜、1,1'-雙(羥基苯基)二異丙基苯、及其經環-烷基化與環-鹵化之化合物。

【0014】適用於製備根據本發明使用的聚碳酸酯之二酚係例如氫醌、間苯二酚、二羥基聯苯、雙(羥基苯基)烷烴、雙(羥基苯基)環烷烴、雙(羥基苯基)硫化物、雙(羥基苯基)醚、雙(羥基苯基)酮、雙(羥基苯基)砜、雙(羥基苯基)亞砜、及 α,α' -雙(羥基苯基)二異丙基苯、及其經烷基化、環-烷基化與環-鹵化之化合物。

【0015】較佳之二酚係4,4'-二羥基聯苯、2,2-雙(4-羥基苯基)-1-苯基丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)苯基乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,4-雙(4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、1,3-雙[2-(4-羥基苯基)-2-丙基]苯(雙酚M)、2,2-雙(3-甲基-4-羥基苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)砜、2,4-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、1,3-雙[2-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-丙基]苯及1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷(亦簡稱為TMC)。

【0016】尤佳之二酚係4,4'-二羥基聯苯、1,1-雙(4-羥基苯基)苯基乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷及1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷。

【0017】等及進一步適合二酚敘述例如於US 2 999 835 A、US 3 148 172 A、US 2 991 273 A、US 3 271 367 A、US 4 982 014 A及US 2 999 846 A中，於德國公開說明書DE 1 570 703 A、DE 2 063 050 A、DE 2 036 052 A、DE 2 211 956 A及DE 3 832 396 A中，於法國專利說明書FR 1 561 518 A1中，於專論"H. Schnell的聚碳酸酯的化學及物理學，Interscience出版社，紐約，1964，第28頁以後；第102頁以後"，及於"D.G. Legrand, J.T. Bendler，聚碳酸酯科學與技術手冊，Marcel Dekker New York，2000第72頁以後"。

【0018】在均聚碳酸酯的情況中，僅使用一種二酚；在共聚碳酸酯的情況中，使用兩種或更多二酚。與所有其他添加到合成中之化學品及助劑相似，所利用的二酚可能被出自其自身合成、處理及貯存的雜質污染。然而，希望使用最純的原料。

【0019】將使用之任何分支劑或分支劑混合物係以相同方式添加到合成中。通常使用的化合物係三羧酸、四羧酸之參酚、肆酚或醯氯，或其他聚酚混合物或醯氯混合物。

【0020】可被用作分支劑的一些具有三個或大於三個酚系羥基之化合物係例如間苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥基苯基)庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥基苯基)庚烷、1,3,5-參(4-羥基苯基)苯、1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷、參(4-羥基苯基)苯基甲烷、2,2-雙[4,4-雙(4-羥基苯基)環己基]丙烷、2,4-雙(4-羥基苯基異丙基)酚、四(4-羥基苯基)甲烷。

【0021】一些其他三官能化合物係2,4-二羥基苄酸、苯均三甲酸(trimesic acid)、三聚氯化氰(cyanuric chloride)及3,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-2-側氧基-2,3-二氫吡啶。

【0022】較佳的分支劑係3,3-雙(3-甲基-4-羥基苯基)-2-側氧基-2,3-二氫吡啶及1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷。

【0023】用於視情況使用的分支劑的量係0.05莫耳%至2莫耳%，進而基於在各情況中所用二酚的莫耳數，其中最初將分支劑裝入二酚中。

【0024】所有這些用於製造聚碳酸酯的措施都是熟習該項技藝者熟悉的。

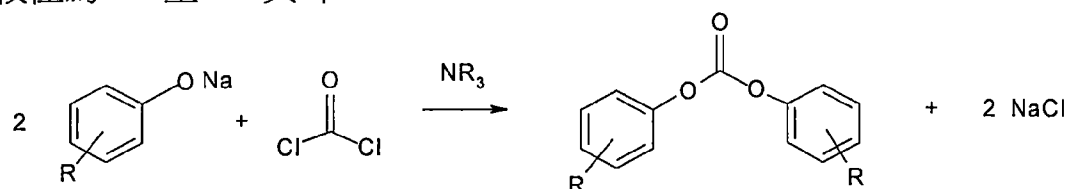
【0025】適合用於製造聚碳酸酯之芳族二羧酸係例如磷苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、第三丁基間苯二甲酸、3,3'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基酮二羧酸、3,4'-二苯基酮二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、4,4'-二苯基砜二羧酸、2,2-雙(4-羧基苯基)丙烷、三甲基-3-苯基茛烷-4,5'-二羧酸。

【0026】在芳族二羧酸中，尤佳使用對苯二甲酸及／或間苯二甲酸。

【0027】二羧酸的衍生物包括二羧基二鹵化物及二羧酸二烷酯，特別是二羧基二氯化物及二羧酸二甲酯。

【0028】碳酸酯基團基本上化學計量地並且也定量地被芳族二羧酸酯基團取代，因此共反應物的莫耳比也反映在最終的聚碳酸酯中。芳族二羧酸酯基團可以無規或嵌段併入。

【0029】 可用於藉由熔融轉酯法製造聚碳酸酯之二芳基碳酸酯是二-C₆-C₁₄-芳基酯，較佳酚或經取代酚的二酯，亦即例如碳酸二苯酯或碳酸雙柳基酯(bissalicyl carbonate)。基於1莫耳二酚，碳酸二芳基酯的用量為1.01至1.30莫耳，較佳為1.02至1.15莫耳。



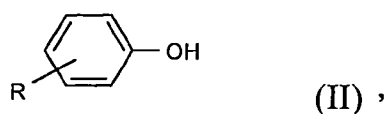
【0030】 使含有至多僅痕量(<2ppm)氯碳酸芳基酯之完全反應的至少兩相反應混合物沉降用於相分離。分離出鹼性水相(反應廢水)，用稀鹽酸與水萃取有機相。將合併水相加入至廢水後處理，其中藉由汽提或萃取分離出溶劑及催化劑餾分並再循環。隨後，例如藉由添加鹽酸，在調節至6至8之特定pH後，藉由用活性碳處理除去可能仍殘留的有機雜質，諸如例如單酚，並將水相供給至氯鹼電解。

【0031】 在後處理的另外變體中，反應廢水不與洗滌相結合，但在汽提或萃取移除溶劑與催化劑殘餘物後，藉由加入鹽酸將其調節至例如6至8之特定pH，以及在藉由活性碳處理移除仍然殘留的有機雜質(例如單酚)後，將其送至氯鹼電解。

【0032】 在藉由汽提或萃取移除溶劑及催化劑餾分後，洗滌相可視情況地再次供給至合成中。

【0033】 根據先前技術，藉由相界面法，在鹼金屬和氮催化劑的存在下使單酚和羰基氧化物在惰性溶劑中反應來製備碳酸二芳基酯，伴隨鹼金屬鹵化物，例如NaCl的形成。在這種情況下，羰基鹵化物可以是羰基二鹵化物，較佳是光氣、或雙光氣或三光氣；尤佳是光氣。在EP 1 219 589 A1、EP 1 216 981 A2、EP 1 216 982 A2及EP 784 048 A1中描述了藉由改進混合並保持窄的溫度和pH曲線以及分離碳酸二芳基酯來優化該方法。

【0034】 在步驟c)中用於製備碳酸二芳基酯的特別合適的單酚是式(II)的酚



其中

R 是氫、鹵素或分支或無分支的 C₁-至 C₉-烷基或烷氧基羰基基團。

【0035】 因此較佳係酚、烷基酚，諸如甲酚、對第三丁基酚、對異丙苯基酚、對正辛基酚、對異辛基酚、對正壬基酚及對異壬基酚，鹵酚，諸如對氯酚、2,4-二氯酚、對溴酚及2,4,6-三溴酚，以及水楊酸甲酯。尤佳係酚。

【0036】 用於形成酚鹽的鹼可以是來自以下系列的鹼金屬氫氧化物溶液：Na、K、Li的氫氧化物，較佳是氫氧化鈉水溶液，並且在該新方法中較佳使用10重量%至55重量%的鹼。

【0037】 碳酸二芳基酯的製備可以藉由催化劑諸如三及胺、N-烷基哌啶或鎘鹽加速。較佳使用三丁胺、三乙胺及N-乙基哌啶。

【0038】 所用的胺催化劑可以是開鏈或環狀的，尤佳係三乙胺及乙基哌啶。催化劑較佳以1重量%至55重量%溶液使用。

【0039】 鎘鹽在此應理解為表示諸如NR₄X的化合物，其中R可以是烷基及/或芳基基團及/或H且X為陰離子。

【0040】 羰基鹵化物(特別是光氣)可以以液體或氣體形式使用或溶於惰性溶劑中。

【0041】 由一氧化碳及氯製備光氣本身是已知的，例如在EP 881 986 B1或EP 1 640 341 A2。藉由使一氧化碳與氯反應轉化一氧化碳，得到光氣，例如在活性碳催化劑上。但是，也可以使用替代的催化劑。這裡可以參考先前技術(例如DE 332 72 74 A1; GB 583 477 A; WO 97/30932 A1; WO 96/16898 A1; US 6,713,035 B1)。在工業規模上，光氣主要藉由使一氧化碳與氯反應，較佳在作為催化劑的活化碳上反應來生產。高度放熱的氣相反應在至少100°C至最高600°C的溫度下進行，通常在管束式反應器(tube bundle reactor)中進行。反應熱可以以不同方式

除去，例如藉由諸如敘述於WO 03 / 072237A1中之液體熱交換介質，或藉由經由二次迴路蒸發冷卻，同時使用反應熱產生蒸汽，諸如例如敘述於US 4,764,308 A中。較佳使用活化碳作為催化劑，其中活性碳包含，基於催化劑的總重量，小於1重量%，特別是小於0.5重量%的總硫含量。此外，光氣的製備較佳在低於或等於300°C的溫度下進行，且此外光氣的產生與蒸氣的產生相結合。此外，催化劑較佳具有大於10 m²/g的比表面積。

【0042】 根據先前技術，較佳可用於生產碳酸二芳基酯(可用於製造聚碳酸酯)的惰性溶劑是基於氯烴的溶劑，諸如二氯甲烷、甲苯、各種二氯乙烷或氯丙烷化合物、氯苯或氯甲苯、或這些氯烴中兩種或更多的混合物。較佳使用基於二氯甲烷或二氯甲烷與氯苯的混合物之惰性溶劑。在本發明的上下文中，這種惰性溶劑或惰性溶劑之混合物單數統稱為「有機溶劑(organic solvent)」，複數為「有機溶劑(organic solvents)」。

【0043】 先前技術的方法的缺點是必須使用有機溶劑來製造碳酸二芳基酯，其雜質含量非常低，亦即它具有高純度，以獲得對應於品質要求的聚碳酸酯。

【0044】 取決於有機溶劑純度之品質要求係例如光學性質，諸如黃化指數(YI)、目視印象及標準相對溶液黏度。

【0045】 特別是，先前技術中的普遍觀點是四氯甲烷的存在使聚碳酸酯之光學性質惡化。因此，從這些碳酸二芳基酯製備碳酸二芳基酯及聚碳酸酯中的四氯甲烷含量應保持盡可能低。

【0046】 例如，WO 2015 / 119981 A2揭示用於生產碳酸二芳基酯的光氣中的四氯甲烷含量應為至多10 ppm。

【0047】 用於製備碳酸二芳基酯和聚碳酸酯的有機溶劑中的氯乙烷含量也被認為對於所獲得的聚碳酸酯的光學性質是關鍵的。

【0048】 可獲得具有高純度的有機溶劑，但其不方便且昂貴。例如，這些有機溶劑必須在使用前費力地純化或使用特殊方法製備，必須使用更高品質的

有機溶劑，或者在污染的情況下，更頻繁地更換或至少純化有機溶劑。這種純化可以藉由例如蒸餾來實現，這導致高能耗。然後必須在特殊設備中處理雜質，例如藉由燃燒，這也是不方便和昂貴的，特別是因為要避免環境污染。如果因為有機溶劑中的雜質而必須更換時，這通常會導致昂貴的操作停機時間。

【發明內容】

【0049】 因此本發明目的是提供一種用於製造聚碳酸酯之方法，其中，在溶於水相的單酚或溶於水相的兩種或更多單酚與溶於有機溶劑中的羰基鹵化物反應得到溶於有機溶劑中的碳酸二芳基酯或溶於有機溶劑中的兩種或更多的碳酸二芳基酯的情況下，可以使用具有提高的雜質含量，特別是提高的四氯化碳及/或氯乙烷的升高的有機溶劑，特別是含量升高的四氯甲烷及/或氯乙烷含量的有機溶劑，而不會使聚碳酸酯的光學及流變性質惡化。特別是，聚碳酸酯之黃化指數、目視印象及相對溶液黏度不應變差。在這種情況下，YI值較佳應不高於2.5、尤佳不高於2、特佳不高於1.7。藉由目視檢查根據本發明所製造的聚碳酸酯樣品測試之目視印象應與根據先前技術所製造的聚碳酸酯樣品一樣好。此外，相對溶液黏度應在標準範圍內。

【0050】 本發明的另一個目的是提供一種用於生產聚碳酸酯的方法，其中與先前技術相比，由於有機溶劑的交換而導致的操作停機時間必須較少，或者其中有機溶劑不必是在該方法期間費力地純化，或者其中在該方法期間不必部分地除去有機溶劑並用具有降低的雜質含量(特別是降低的四氯化碳及/或氯乙烷含量)的溶劑代替。

【0051】 令人驚奇的是，已經發現該目的是藉由根據請求項1的方法實現的。

【0052】 特別是，在從羰基鹵化物及單酚製造碳酸二芳基酯以及從這些碳酸二芳基酯製造聚碳酸酯中，藉由使用基於氯烴或兩種或更多的氯烴的具有0.05至7重量%的四氯甲烷含量及0.3至10重量%的氯乙烷含量之有機溶劑來實現該目的。

【0053】 有機溶劑較佳基於包含二氯甲烷、氯苯、氯仿或這些氯化烴的混合物的系列的氯烴來選擇。

【0054】 此外，根據本發明的有機溶劑包含一或多種其他組分，亦稱為次要組分。在沒有任何完整性要求下，次要組分係例如水、甲苯、苯乙烯、甲醇、苯、鄰二甲苯或四氯乙烯。

【圖式簡單說明】

【0055】 圖1是由實施例3(本發明)所製造的聚碳酸酯樣品的照片。

【0056】 圖2是由實施例2(先前技術)所製造的聚碳酸酯樣品的照片。

【實施方式】

【0057】 具體地說，根據本發明之藉由熔融轉酯法製造聚碳酸酯之方法包括至少以下步驟：

- (a) 使單酚溶於水相及使羰基鹵化物溶於有機溶劑，
- (b) 使溶於水相的單酚與溶於有機溶劑的羰基鹵化物反應，得到溶於有機溶劑的碳酸二芳基酯，
- (c) 將此溶於有機溶劑的碳酸二芳基酯加入步驟(d)，
- (d) 從在步驟(b)中獲得的碳酸二芳基酯中除去有機溶劑，並將此/這些碳酸二芳基酯加入步驟(e)並將有機溶劑再循環到步驟(a)，
- (e) 使一或多種二酚與來自步驟(d)的碳酸二芳基酯反應，得到聚碳酸酯和單酚或兩種或更多單酚，

其中有機溶劑包含以下組分：

二氯甲烷	0 重量%至 99.65 重量%，
氯苯	0 重量%至 99.65 重量%
氯仿	0 重量%至 99.65 重量%
氯乙烷	0.3 重量%至 10 重量%，

四氯甲烷 0.05 重量%至 7.0 重量%，

其他組分 0 重量%至 2.0 重量%，

其中二氯甲烷、氯苯及氯仿的總含量為至少 81.00 重量%且至多為 99.65 重量%，且其中二氯甲烷、氯苯及氯仿的總含量加上氯乙烷、四氯甲烷及其他組分的總含量為 100 重量%。在這種情況下，在有機溶劑中總是存在至少一種組分，其選自組分二氯甲烷、氯苯和氯仿。

【0058】 因此有機溶劑中氯乙烷、四氯甲烷及其它組分的總含量至少為 0.35 重量%且至多為 19.0 重量%。

【0059】 根據本發明，二氯甲烷含量相對於氯苯及氯仿的總含量為至少 98.0 重量%至 99.999 重量%、較佳 99.0 重量%至 99.995 重量%。

【0060】 替代地，根據本發明，二氯甲烷及氯苯的總含量相對於氯仿含量為至少 98.0 重量%至 99.999 重量%、較佳 99.0 重量%至 99.995 重量%。

【0061】 在這種情況下，二氯甲烷含量相對於氯苯含量的比例為 40 重量% 二氯甲烷：60 重量%氯苯至 60 重量%二氯甲烷：40 重量%氯苯，

較佳 45 重量%二氯甲烷：55 重量%氯苯至 55 重量%二氯甲烷：45 重量%氯苯，

尤佳 48 重量%二氯甲烷：52 重量%氯苯至 52 重量%二氯甲烷：48 重量%氯苯，

特佳 49 重量%二氯甲烷：51 重量%氯苯至 51 重量%二氯甲烷：49 重量%氯苯，

特別是 50 重量%二氯甲烷：50 重量%氯苯。

【0062】 此外，根據本發明，有機溶劑中氯乙烷的含量為 0.9 重量%至 8.0 重量%、較佳 2.0 重量%至 7.0 重量%、尤佳 2.5 重量%至 6.0 重量%。

【0063】 此外，根據本發明，有機溶劑中四氯甲烷的含量為 0.2 重量%至 7.0 重量%、較佳 0.5 重量%至 6.0 重量%、尤佳 1.0 重量%至 4.0 重量%。

【0064】 特別是，較佳在根據本發明的有機溶劑中

氯乙烷含量為 0.9 重量%至 8.0 重量%且四氯甲烷含量為 0.2 重量%至 7.0 重量%，

較佳氯乙烷含量為 2.0 重量%至 7.0 重量%且四氯甲烷含量為 0.5 重量%至 6.0 重量%，

尤佳氯乙烷含量為 2.5 重量%至 6.0 重量%且四氯甲烷含量為 1.0 重量%至 4.0 重量%。

【0065】 對於所有上述情況，情況是二氯甲烷、氯苯和氯仿的總含量加上氯乙烷、四氯甲烷和其它組分的總含量為100重量%。

【0066】 根據本發明的方法的特徵還在於在步驟(d)中藉由蒸餾除去有機溶劑。

【0067】 根據本發明的方法的特徵還在於在步驟(e)中得到的單酚在步驟(a)中重複使用。

【0068】 根據本發明的方法的特徵還在於，將在步驟(d)中除去的有機溶劑再次加入步驟(a)，而不進一步分離液體或氣體成分。

【0069】 根據本發明的方法的特徵還在於有機溶劑被引入與此溶劑有關的封閉迴路中。在這種情況下，進行該方法時溶劑的質量不會增加，但較佳保持恆定。

【0070】 較佳地，根據本發明，僅在其中根據步驟(a)至(d)每質量份有機溶劑製造1000至15000質量份、較佳1500至12000質量份、尤佳1750至8000質量份、特佳2000至6000質量份的碳酸二芳基酯的時間段之後，100%或更少、較佳70%或更少、尤佳50%或更少、特佳30%或更少的有機溶劑被替換或純化。

【0071】 結果，與先前技術相比，為了替換有機溶劑的操作停機之間的時間可以增加一倍以上。

【0072】 替代地、較佳地或額外地，根據本發明，在其中根據步驟(a)至(d)每質量份有機溶劑製造1000至15000質量份、較佳1500至12000質量份、尤佳1750至8000質量份、特佳2000至6000質量份的碳酸二芳基酯的時間段內，至多比例

為20重量%、較佳至多比例為10重量%、尤佳至多比例為5重量%、特佳至多比例為2重量%、尤佳至多比例為1重量%的有機溶劑從溶劑中被取出，且同時補充相當於所取出的有機溶劑的比例的量的溶劑混合物，其包含一或多種選自二氯甲烷、氯苯和氯仿之組分。在這種情況下，根據本發明較佳的是進一步加入的溶劑混合物的二氯甲烷與氯苯與氯仿的混合比例對應於時間段開始時存在的有機溶劑的二氯甲烷與氯苯與氯仿的混合比例。

【0073】 以此方式，與先前技術相比，首先進一步延長兩次操作停止之間的時間進一步延長，且其次，替換的經污染的有機溶劑量保持非常低。

【0074】 在較佳的變化中，根據本發明的方法的特徵在於將在步驟(d)中除去的有機溶劑再次饋送至步驟(a)而沒有進一步的純化。特別是，有機溶劑並未藉由移除液體或氣體成分(特別是四氯甲烷或氯乙烷)之進一步蒸餾或移除液體或氣體成分(特別是四氯甲烷或氯乙烷)之另外方法進行純化。然而，可能藉由篩子或過濾器從固體純化有機溶劑。

【0075】 省略進一步的蒸餾分離還能夠將較少量的熱載體添加到有機溶劑中，這有助於避免所謂的熱點。導致進一步簡化了方法並降低了方法成本。

【0076】 替代地或另外地，根據本發明方法的進一步特徵在於，在步驟(a)中，相對於一種單酚的莫耳比例或兩種或更多單酚的莫耳比例總和，羰基鹵化物的莫耳過量為2至10%、較佳2.5至4.5%、尤佳3至4%。

【0077】 替代地或另外地，根據本發明方法的特徵在於，在步驟(a)中，水相中單酚的含量或單酚含量的總和為20至40重量%、較佳25至35重量%、尤佳28至32重量%。

【0078】 替代地或另外地，根據本發明的方法的特徵在於水相採用鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物溶液的形式。

【0079】 替代地或另外地，根據本發明的方法的特徵在於步驟(a)中水相的pH為9.0至11.0、較佳9.5至10.5、尤佳9.8至10.2。

【0080】 替代地或另外地，根據本發明的方法的特徵在於，在步驟(c)中，有機溶劑中的碳酸二芳基酯的含量為30至50重量%、較佳35至45重量%、尤佳38至42重量%。

【0081】 替代地或另外地，根據本發明的方法的特徵在於，羰基鹵化物係選自包含以下的系列：羰基二鹵化物、雙光氣、三光氣，較佳羰基二鹵化物，尤佳光氣。

【0082】 藉由本發明方法製備的聚碳酸酯具有與藉由注射成型這些聚碳酸酯製備的模製品同樣良好的固有顏色，如藉由根據先前技術的方法製備的聚碳酸酯製成的注射器本體的固有顏色。此透明的新射出成型模製品之固有顏色的特徵在於非常低的黃度，其藉由所謂的所謂「黃度指數」(Y.I.)(根據ASTME313在限定厚度的射出成型板上)決定。關於聚碳酸酯的Y.I.的所有數字是關於此測定方法。根據本發明製造的聚碳酸酯的YI值最大為2.0、較佳最大為1.7。

【0083】 根據本發明方法所製造的聚碳酸酯亦具有與藉由先前技術的方法所製造的聚碳酸酯同樣良好且標準之相對溶液黏度。此等相對溶液黏度係在15至40、較佳20至35的標準範圍內。在這種情況下，藉由使用Proline PV24型Lauda Ubbelohde黏度計在25°C下在CH₂Cl₂中以及以每100ml CH₂Cl₂ 0.5g聚碳酸酯的濃度來測定相對溶液黏度。

【0084】 本發明因此還關於藉由根據本發明之方法製備的聚碳酸酯。此聚碳酸酯的特徵在於，尤其是，其具有至多2.0、較佳至多1.7的YI。根據本發明的聚碳酸酯的特徵亦在於其具有15至40、較佳20至35的相對溶液黏度。

【0085】 本發明亦有關一種適合用於進行根據本發明方法之有機溶劑。此有機溶劑具有以下組分：

二氯甲烷	0 重量%至 99.65 重量%，
氯苯	0 重量%至 99.65 重量%
氯仿	0 重量%至 99.65 重量%
氯乙烷	0.3 重量%至 10 重量%，

四氯甲烷 0.05 重量%至 7.0 重量%，

其他組分 0 重量%至 2.0 重量%，

其中二氯甲烷、氯苯及氯仿的總含量為至少 81.00 重量%且至多 99.65 重量%，

且其中二氯甲烷、氯苯和氯仿的總含量加上氯乙烷、四氯甲烷和其它組分的總含量為 100 重量%。在這種情況下，在有機溶劑中總是存在至少一種組分，其選自組分二氯甲烷、氯苯和氯仿。

【0086】 因此有機溶劑中氯乙烷、四氯甲烷及其它組分的總含量至少為 0.35 重量%且至多為 19.0 重量%。

【0087】 根據本發明，二氯甲烷含量相對於氯苯及氯仿的總含量為至少 98.0 重量%至 99.999 重量%、較佳 99.0 重量%至 99.995 重量%。

【0088】 替代地，根據本發明，二氯甲烷及氯苯的總含量相對於氯仿含量為至少 98.0 重量%至 99.999 重量%、較佳 99.0 重量%至 99.995 重量%。

【0089】 在這種情況下，二氯甲烷含量相對於氯苯含量的比例為 40 重量% 二氯甲烷：60 重量%氯苯至 60 重量%二氯甲烷：40 重量%氯苯，

較佳 45 重量%二氯甲烷：55 重量%氯苯至 55 重量%二氯甲烷：45 重量%氯苯，

尤佳 48 重量%二氯甲烷：52 重量%氯苯至 52 重量%二氯甲烷：48 重量%氯苯，

特佳 49 重量%二氯甲烷：51 重量%氯苯至 51 重量%二氯甲烷：49 重量%氯苯，

特別是 50 重量%二氯甲烷：50 重量%氯苯。

【0090】 此外，根據本發明，有機溶劑中氯乙烷的含量為 0.9 重量%至 8.0 重量%、較佳 2.0 重量%至 7.0 重量%、尤佳 2.5 重量%至 6.0 重量%。

【0091】 此外，根據本發明，有機溶劑中四氯甲烷的含量為 0.2 重量%至 7.0 重量%、較佳 0.5 重量%至 6.0 重量%、尤佳 1.0 重量%至 4.0 重量%。

【0092】特別是，較佳在根據本發明的有機溶劑中

氯乙烷含量為 0.9 重量%至 8.0 重量%且四氯甲烷含量為 0.2 重量%至 7.0 重量%，

較佳氯乙烷含量為 2.0 重量%至 7.0 重量%且四氯甲烷含量為 0.5 重量%至 6.0 重量%，

尤佳氯乙烷含量為 2.5 重量%至 6.0 重量%且四氯甲烷含量為 1.0 重量%至 4.0 重量%。

【0093】對於所有上述情況，情況是二氯甲烷、氯苯和氯仿的總含量加上氯乙烷、四氯甲烷和其它組分的總含量為100重量%。

【0094】這樣的有機溶劑無須費力的純化即可獲得，且較具有低氯乙烷或四氯甲烷含量之有機溶劑便宜。然而，同樣適合作為用於製造具有良好光學性質的聚碳酸酯(尤其是具有至多2.0、較佳至多1.7的YI的聚碳酸酯)之具有相對低氯乙烷或四氯甲烷含量的有機溶劑。

【0095】本發明亦關於根據本發明之有機溶劑於藉由熔融轉酯法製造聚碳酸酯之用途。

【0096】本發明還關於有機溶劑在製備碳酸二芳基酯中的用途。

【0097】藉由參考以下實施例說明本發明，但發明不限於此等實施例。

【0098】這裡敘述之實驗是在連續操作的設備中進行的，用於藉由熔融轉酯法製造聚碳酸酯。所指定的負壓是絕對壓力。

實施例 1

a) 碳酸二苯基酯(DPC)的製備和後處理

【0099】在立式冷卻管式反應器中連續結合145.2 kg/h的藉由以79.4 kg/h的完全去礦物質水(DM水)稀釋65.8 kg/h的32.0%氫氧化鈉水溶液來製備的14.5%氫氧化鈉水溶液與48.3 kg/h的新的及/或回收的苯酚之混合物，以及86.2 kg/h的有機溶劑和27.5 kg/h的光氣(相對於苯酚過量8莫耳%)。將此反應混合物冷卻至33°C的溫度，在15秒的平均滯留時間後，測量pH為11.5。然後，在方法的第二階段

中，將5.4 kg/h的50.0% NaOH計量加入反應混合物中，使得在另外的5分鐘的滯留時間後，第二反應階段的pH為8.5。在方法的第二階段中，藉由帶有收斂管道的管使反應混合物不斷地混合。在進一步加入NaOH後，藉由冷卻將反應溫度調節至30°C。從水相(反應廢水)中分離出有機物後，用0.6%鹽酸和水洗滌所得到的碳酸二苯基酯溶液。除去溶劑後，得到55 kg/h的99.9%碳酸二苯基酯。反應廢水不與洗滌相結合，並藉由以蒸汽汽提除去溶劑殘餘物和催化劑。用鹽酸中和(pH7)並用活性碳處理後，反應廢水含有17.0% NaCl和< 2 ppm的苯酚。

【0100】 在每種情況下，使用不同組成的有機溶劑陸續進行上述方法。各種情況下的有機溶劑具有表1中列出的組成。

b) 聚碳酸酯的製造

【0101】 從儲存槽中，將107 kg/h的熔融混合物泵送通過熱交換器，加熱至190°C並通過延遲管柱在12巴和190°C下進行，該熔融混合物由55 kg/h的碳酸二苯基酯(257 莫耳/h)和52 kg/h的雙酚A (227莫耳/h)組成，加上6.5 g的溶於55.9 g 苯酚/h的包含65.5%苯氧化四苯基鏽(tetraphenylphosphonium phenoxide)/h (0.10 mmol/h；亦即0.0043莫耳%)的苯氧化四苯基鏽的苯酚加成物。平均(mean)滯留時間為50分鐘。

【0102】 然後使熔體通過減壓閥進入於200毫巴的分離器。將流出的熔體在同樣於200毫巴的降膜蒸發器中再次加熱至189°C，並收集在儲存槽中。在20分鐘的滯留時間之後，將熔體泵送入接下來的三個階段，其以相同的方式構造。在第2/第3/第4階段的條件為100/74/40毫巴mbar，218/251/276°C與20分鐘/ 10分鐘/10分鐘。所形成的低聚物具有1.09的相對溶液黏度。所有蒸汽均通過壓力調節器在減壓下進入管柱中，並作為冷凝物排出。

【0103】 然後，將低聚物在下游的籃式反應器中在278°C和3.0毫巴下冷凝45分鐘的滯留時間，得到更高分子量的產物。相對溶液黏度為1.195。冷凝蒸汽。

【0104】 使熔體流通入另一個籃式反應器中，並使用齒輪泵分流出1.86 kg/h的子流，向其中加入2.3 g/h的5重量%磷酸水溶液，並使用長徑比為20的靜態

混合器攪拌混合物並將其送回主熔體流中。在再結合後，直接藉由另外的靜態混合器使整個熔體流中的磷酸均勻分佈。

【0105】如此處理的熔體繼續在另一個284°C、0.7毫巴和130分鐘的平均滯留時間之籃式反應器中暴露於方法條件，並排出並造粒。

【0106】蒸汽在真空系統中和它之外冷凝。

【0107】所得到的聚碳酸酯具有以下特徵：相對溶液黏度1.201/酚性OH 255 [ppm]/DPC 71 [ppm]/BPA 6 [ppm]/苯酚 56 [ppm]。蒸餾出的苯酚再次再循環到碳酸二苯基酯的製備中。

【0108】作為聚碳酸酯製備中使用的有機溶劑的函數之聚碳酸酯的YI值列於表1中。

【0109】清楚明顯地，根據本發明所製造的聚碳酸酯具有卓越YI值。

【0110】根據本發明製造的聚碳酸酯的相對溶液黏度介於20和32，亦即是標準的。

實施例 2 (先前技術)

a) 碳酸二苯基酯(DPC)的製備和後處理

【0111】將102 g/h的氣態光氣連續地溶解在冷卻至-10°C的847 g/h純二氯甲烷中。在內聯過濾器(inline filter)/分散體元件中將此光氣溶液與751.45 g/h的25重量%酚氧化物溶液混合，其包含188.25 g/h的苯酚、593 g/h的完全去礦物質水和81.2 g/h的98.5重量%純NaOH丸粒。然後使所得到的反應混合物在-10°C的冷卻介質溫度下通過冷卻器，然後以15秒的滯留時間通入第一混合泵。然後將反應溶液通入相同類型的第二混合泵中，向其中加入14.94 g/h的溶於10.2 g/h的二氯甲烷中的32.15重量%的1.132 g/h的N-乙基哌啶鹼溶液，以在後續的攪拌釜反應器中的水溶液中保持9.5至10的pH。將所得到的溶液以10分鐘的滯留時間通入所述攪拌釜反應器中，然後通過齒輪泵進入重力分離器以除去水相。所得到的有機DPC溶液包含214 g/h的DPC，並用具有pH為3的10重量%鹽酸洗滌一次，以從有

機相中除去催化劑，並用完全去礦物質水洗滌一次以除去殘留的鹽。蒸發溶劑後，得到99.9重量%的純DPC。

b) 聚碳酸酯的製造

【0112】 在燒瓶底部裝有刮擦攪拌器的惰性三頸燒瓶中加入78.72 g的DPC和79.91 g的BPA以及120 μ l的5重量%之TPPP(苯氧化四苯基鏷)苯酚溶液。將燒瓶中的壓力降至410毫巴並將混合物加熱至205°C以熔化並混合該混合物。將攪拌器設定為400 rpm。45分鐘後，壓力降至200毫巴且溫度升至230°C，再過20分鐘後，壓力降至100毫巴且溫度升至245°C，再過20分鐘後，壓力降至25毫巴且溫度升至285°C，然後維持該壓力和該溫度20分鐘。對於最終聚縮合反應，將溫度升至315°C，將壓力降至4毫巴，5分鐘後，攪拌速度至250 rpm，然後維持這些條件20分鐘。然後將攪拌器速度降至100 rpm，然後維持20分鐘，在那之前，將溫度升至330°C並完全打開真空控制閥，藉此建立小於1毫巴的壓力。在這些條件下45分鐘後，將攪拌速度調節至50 rpm，再過75分鐘後，聚碳酸酯達到所需的相對溶液黏度。

實施例 3(本發明)

【0113】 實施例3以與實施例2相同的方式進行，不同之處在於，在製備DPC期間，代替作為光氣和N-乙基哌啶的溶劑之純二氯甲烷，使用含有90重量%的二氯甲烷、4重量%的四氯甲烷和6重量%的氯乙烷之有機溶劑混合物。

【0114】 從表2中可以看出，由實施例2和實施例3所製造的聚碳酸酯樣品的目視檢查顯示在品質方面沒有差異，例如在黃度方面。

【0115】 此外，由實施例2和實施例3所製造的聚碳酸酯樣品的相對溶液黏度在統計學偏差範圍內是相同的。

表 1

溶劑組成	1	2	3	4	5	6	7

二氯甲烷 [重量%]	99.53	99.45	99.03	98.77	98.51	98.49	98.32
氯仿 [重量%]	0	0	0.0031	0	0	0	0.0094
四氯甲烷 [重量%]	0.0778	0.1222	0.1805	0.2492	0.2905	0.2977	0.2333
氯乙烷 [重量%]	0.3578	0.4174	0.6781	0.9466	1.1127	1.1764	1.2669
其他次要組分 [重量%]	0.0344	0.0104	0.1083	0.0342	0.0868	0.0359	0.1704
YI	1.61	1.34	1.36	1.60	1.65	1.65	1.58

表 2

實施例	2	3
二氯甲烷 [重量%]	100	90
氯仿 [重量%]	0	0
四氯甲烷 [重量%]	0	4
氯乙烷 [重量%]	0	6
其他次要組分 [重量%]	0	0
目視評價	良好	良好
相對溶液黏度	28.5 +/- 0.38 ^(*1)	28.75 +/- 0.65 ^(*2)

(*1) 根據實施例 2 所製造的 3 個聚碳酸酯樣品的平均值和標準差。

(*2) 根據實施例 3 所製造的 2 個聚碳酸酯樣品的平均值和標準差。

【0116】 根據實施例2和實施例3所製造的聚碳酸酯品質沒有明顯的目視差異。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 使用基於氯烴的有機溶劑製造聚碳酸酯之方法(一)

【英文發明名稱】 PROCESS FOR PRODUCING A POLYCARBONATE
USING AN ORGANIC SOLVENT BASED ON
CHLOROHYDROCARBONS

【中文】

本發明有關藉由熔融轉酯法從二酚或二或多種二酚及碳酸二芳基酯製造聚碳酸酯之方法。此處碳酸二芳基酯係藉由使單酚與羰基鹵化物反應得到。根據本發明的方法的特徵在於，其使用基於氯烴或兩種或更多氯烴的有機溶劑進行。

【英文】

The present invention relates to a process for producing a polycarbonate from a diphenol or two or more diphenols and a diaryl carbonate by the melt transesterification process. The diaryl carbonate is obtained here by reacting a monophenol with a carbonyl halide. The process according to the invention is characterized in that it is carried out using an organic solvent based on a chlorohydrocarbon or two or more chlorohydrocarbons.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於藉由熔融轉酯法製造聚碳酸酯之方法，其包含至少以下步驟：

- (a) 使單酚溶於水相及使羰基鹵化物溶於有機溶劑，
- (b) 使溶於水相的單酚與溶於有機溶劑的羰基鹵化物反應，得到溶於有機溶劑的碳酸二芳基酯，
- (c) 將此溶於有機溶劑的碳酸二芳基酯加入步驟(d)，
- (d) 從在步驟(b)中獲得的碳酸二芳基酯中除去有機溶劑，並將此碳酸二芳基酯加入步驟(e)並將有機溶劑再循環到步驟(a)，
- (e) 使一或多種二酚與來自步驟(d)的碳酸二芳基酯反應，得到聚碳酸酯和單酚，

其中有機溶劑包含以下組分：

二氯甲烷	0 重量%至 99.65 重量%，
氯苯	0 重量%至 99.65 重量%
氯仿	0 重量%至 99.65 重量%
氯乙烷	0.3 重量%至 10 重量%，
四氯甲烷	0.05 重量%至 7.0 重量%，
其他組分	0 重量%至 2.0 重量%，

中二氯甲烷、氯苯及氯仿的總含量為至少 81.00 重量%且至多 99.65 重量%，且其中二氯甲烷、氯苯和氯仿的總含量加上氯乙烷、四氯甲烷和其它組分的總含量為 100 重量%。

【第2項】根據請求項1之方法，其中在該有機溶劑中氯乙烷含量為0.9重量%至8.0重量%、較佳2.0重量%至7.0重量%、尤佳2.5重量%至6.0重量%。

【第3項】根據請求項1或2之方法，其中在該有機溶劑中四氯甲烷含量為0.2重量%至7.0重量%、較佳0.5重量%至6.0重量%、尤佳1.0重量%至4.0重量%。

【第4項】根據請求項2或3之方法，其中在該有機溶劑中氯乙烷含量為0.9重量%至8.0重量%且四氯甲烷含量為0.2重量%至7.0重量%，較佳氯乙烷含量為2.0重量%至7.0重量%且四氯甲烷含量為0.5重量%至6.0重量%，尤佳氯乙烷含量為2.5重量%至6.0重量%且四氯甲烷含量為1.0重量%至4.0重量%。

【第5項】根據前述請求項中任一項之方法，其中在步驟(d)中藉由蒸餾除去有機溶劑。

【第6項】根據前述請求項中任一項之方法，其中在步驟(e)中得到的單酚在步驟(a)中再使用。

【第7項】根據前述請求項中任一項之方法，其中將在步驟(d)中除去的有機溶劑，不進一步分離液體或氣體成分，再次饋送至步驟(a)。

【第8項】根據前述請求項中任一項之方法，其中該有機溶劑被引入與此溶劑有關的封閉迴路中，

且其中在該方法實施過程中不增加該有機溶劑的量，

且其中，僅在其中根據步驟(a)至(d)每質量份有機溶劑製造 1000 至 15000 質量份、較佳 1500 至 12000 質量份、尤佳 1750 至 8000 質量份、特佳 2000 至 6000 質量份的碳酸二芳基酯的時間段之後，100%或更少、較佳 70%或更少、尤佳 50%或更少、特佳 30%或更少的有機溶劑被替換或純化。

【第9項】根據前述請求項中任一項之方法，其中該有機溶劑被引入與此溶劑有關的封閉迴路中，

且其中在進行該方法時不增加該有機溶劑的量，

且其中，在其中根據步驟(a)至(d)每質量份有機溶劑製造 1000 至 15000 質量份、較佳 1500 至 12000 質量份、尤佳 1750 至 8000 質量份、特佳 2000 至 6000 質量份的碳酸二芳基酯的時間段內，至多比例為 20 重量%、較佳至多比例為 10 重量%、尤佳至多比例為 5 重量%、特佳至多比例為 2 重量%、特別是至多比例為 1 重量%的有機溶劑從溶劑中被取出，且同時補充相當於所取出的有機溶劑混

合物的比例的量的溶劑混合物，其包含一或多種選自二氯甲烷、氯苯和氯仿之組分。

【第10項】一種可藉由前述請求項中任一項之方法獲得的聚碳酸酯。

【第11項】根據請求項10之聚碳酸酯，其中該聚碳酸酯具有小於或等於2、較佳小於或等於1.7之YI。

【第12項】根據請求項10或請求項11之聚碳酸酯，其中該聚碳酸酯具有15至40、較佳20至35之相對溶液黏度。

【第13項】一種適合用於製造根據請求項1至15中任一項之聚碳酸酯之有機溶劑，其中該有機溶劑具有以下組分：

二氯甲烷	0 重量%至 99.65 重量%，
氯苯	0 重量%至 99.65 重量%
氯仿	0 重量%至 99.65 重量%
氯乙烷	0.3 重量%至 10 重量%，
四氯甲烷	0.05 重量%至 7.0 重量%，
其他組分	0 重量%至 2.0 重量%，

其中二氯甲烷、氯苯及氯仿的總含量為至少 81.00 重量%且至多 99.65 重量%，

且其中二氯甲烷、氯苯和氯仿的總含量加上氯乙烷、四氯乙烷和其它組分的總含量為 100 重量%。

【第14項】一種根據請求項13的有機溶劑之用途，其係用於藉由熔融轉酯法製造聚碳酸酯。

【第15項】一種根據請求項13的有機溶劑之用途，其係用於製造碳酸二芳基酯。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 使用基於氯烴的有機溶劑製造聚碳酸酯之方法(一)
 【英文發明名稱】 PROCESS FOR PRODUCING A POLYCARBONATE
 USING AN ORGANIC SOLVENT BASED ON
 CHLOROHYDROCARBONS

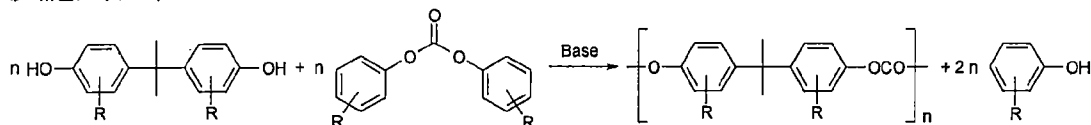
【技術領域】

【0001】 本發明有關藉由熔融轉酯法從二酚或二或多種二酚及碳酸二芳基酯製造聚碳酸酯之方法。二芳基碳酸酯係藉由使單酚與羰基鹵化物反應得到。根據本發明的方法的特徵在於，其使用基於氯烴或兩種或更多氯烴的有機溶劑進行。

【先前技術】

【0002】 聚碳酸酯及其藉由熔融轉酯法的製備二者在先前技術中是已知的。

【0003】 在藉由熔融轉酯製備聚碳酸酯時，二羥基芳基化合物與碳酸二芳基酯反應，其中，在轉酯反應的情況下，從碳酸二芳基酯中除去單羥基芳基化合物。縮合首先導致形成低分子量聚碳酸酯低聚物，其藉由繼續消除單羥基芳基化合物進一步反應得到高分子量聚碳酸酯。藉由使用合適的催化劑可以促進反應的進程。



【0004】 藉由熔融轉酯法製備芳族聚碳酸酯是已知的，並描述於例如 "Schnell" 的聚碳酸酯之化學與物理學 (Chemistry and Physics of Polycarbonates)，聚合物評論 (Polymer Reviews)，第 9 卷，Interscience 出版社，紐約、倫敦、雪梨，1964；紐澤西州 07960，莫里斯敦，聯合化學公司，公司研究中心 (Corporate

Research Center, Allied Chemical Corporation)的D.C. Prevorsek, B.T. Debona及Y. Kersten在聚合物科學雜誌(Journal of Polymer Science)，聚合物化學出版，第18卷，75-90 (1980)上刊載的"聚(酯)碳酸酯共聚物的合成"；D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG在聚合物科學和工程大全(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)，第11卷，第二版，1988，第648-718頁上刊登的"聚碳酸酯"；最後是Dres. U. Grigo, K. Kircher及P.R. Müller在Becker/Braun的塑料手冊，卷3/1，聚碳酸酯、聚縮醛、聚酯、纖維素酯，Carl Hanser出版社，慕尼黑，維也納，1992，第117-299頁上刊載的"聚碳酸酯"。

【0005】工業上非常重要的是由2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(也縮寫為雙酚A或BPA)和碳酸二苯酯(也縮寫為DPC)生產高分子量聚碳酸酯。

【0006】本發明上下文中聚碳酸酯不僅包含均聚碳酸酯，而且包含共聚碳酸酯及/或聚酯碳酸酯；聚碳酸酯可以已知方式呈直線或分支。根據本發明，亦可能使用聚碳酸酯混合物。

【0007】包含熱塑性芳香族聚酯碳酸酯之熱塑性聚碳酸酯具有(在25°C下CH₂Cl₂中以及每100 ml的CH₂Cl₂ 0.5 g的濃度下，由測量相對溶液黏度決定)20 000 g/mol至32 000 g/mol、較佳23 000 g/mol至31 000 g/mol、特別是24 000 g/mol至31 000 g/mol之平均分子量M_w。

【0008】根據發明使用的聚碳酸酯的碳酸酯基團的達80莫耳%、較佳20莫耳%至50莫耳%的部分可被芳族二羧酸酯基團取代。如此含有結合到分子鏈中的碳酸的酸基及芳族二羧酸的酸基兩者之聚碳酸酯被稱為芳族聚酯碳酸酯。本發明的上下文中，他們由熱塑性芳香族聚碳酸酯的總稱涵蓋。

【0009】聚碳酸酯係以已知方式從二酚、碳酸衍生物、視情況的鏈終止劑及視情況的分支劑製備，且聚酯碳酸酯係藉由，根據芳族聚碳酸酯中碳酸酯結構單元將被芳族二羧酸酯結構單元代替之程度，用芳族二羧酸或二羧酸的衍生物代替部分碳酸衍生物來製備。

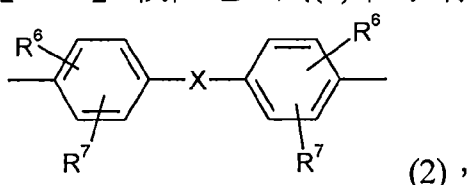
【0010】適合製造聚碳酸酯之二羥基芳基化合物包括式(1)的那些，



其中

Z 係芳族基團，其具有 6 至 30 個碳原子且可含有一或多個芳族環、可經取代及可含有脂族基團或環脂族基團或烷芳基或雜原子作為橋聯元素。

【0011】較佳地，式(1)中的Z係式(2)基團



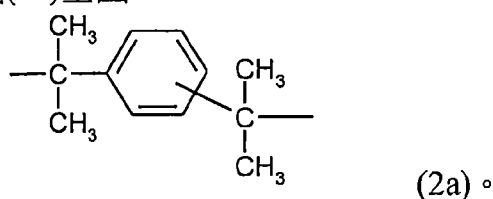
其中

R6 及 R7 獨立地係 H、C₁-至 C₁₈-烷基、C₁-至 C₁₈-烷氧基、鹵素，諸如 Cl 或 Br、或各情況中視情況經取代的芳基-或芳烷基，較佳係 H 或 C₁-至 C₁₂-烷基、更佳係 H 或 C₁-至 C₈-烷基且最佳係 H 或甲基，且

X 表示單鍵、-SO₂-、-CO-、-O-、-S-、C₁-至 C₆-伸烷基、C₂-至 C₅-亞烷基或 C₅-至 C₆-亞環烷基，其可被 C₁-至 C₆-烷基取代(較佳甲基或乙基)、或另外表示可視情況地與另外的含雜原子的芳族環稠合之 C₆-至 C₁₂-伸芳基。

【0012】X較佳表示單鍵、C₁-至C₅-伸烷基、C₂-至C₅-亞烷基、C₅-至C₆-亞環烷基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-

或式(2a)基團



【0013】二酚(二羥基芳基化合物)的實例係：二羥基苯、二羥基聯苯(dihydroxydiphenyls)、雙(羥基苯基)烷烴、雙(羥基苯基)環烷烴、雙(羥基苯基)芳基化合物、雙(羥基苯基)醚、雙(羥基苯基)酮、雙(羥基苯基)硫化物、雙(羥基苯基)砒、雙(羥基苯基)亞砒、1,1'-雙(羥基苯基)二異丙基苯、及其經環-烷基化與環-鹵化之化合物。

【0014】適用於製備根據本發明使用的聚碳酸酯之二酚係例如氫醌、間苯二酚、二羥基聯苯、雙(羥基苯基)烷烴、雙(羥基苯基)環烷烴、雙(羥基苯基)硫化物、雙(羥基苯基)醚、雙(羥基苯基)酮、雙(羥基苯基)砒、雙(羥基苯基)亞砒、及 α,α' -雙(羥基苯基)二異丙基苯、及其經烷基化、環-烷基化與環-鹵化之化合物。

【0015】較佳之二酚係4,4'-二羥基聯苯、2,2-雙(4-羥基苯基)-1-苯基丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)苯基乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,4-雙(4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、1,3-雙[2-(4-羥基苯基)-2-丙基]苯(雙酚M)、2,2-雙(3-甲基-4-羥基苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)砒、2,4-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、1,3-雙[2-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-丙基]苯及1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷(亦簡稱為TMC)。

【0016】尤佳之二酚係4,4'-二羥基聯苯、1,1-雙(4-羥基苯基)苯基乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷及1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷。

【0017】等及進一步適合二酚敘述例如於US 2 999 835 A、US 3 148 172 A、US 2 991 273 A、US 3 271 367 A、US 4 982 014 A及US 2 999 846 A中，於德國公開說明書DE 1 570 703 A、DE 2 063 050 A、DE 2 036 052 A、DE 2 211 956 A及DE 3 832 396 A中，於法國專利說明書FR 1 561 518 A1中，於專論"H. Schnell的聚碳酸酯的化學及物理學，Interscience出版社，紐約，1964，第28頁以後；第102頁以後"，及於"D.G. Legrand, J.T. Bendler，聚碳酸酯科學與技術手冊，Marcel Dekker New York，2000第72頁以後"。

【0018】在均聚碳酸酯的情況中，僅使用一種二酚；在共聚碳酸酯的情況中，使用兩種或更多二酚。與所有其他添加到合成中之化學品及助劑相似，所利用的二酚可能被出自其自身合成、處理及貯存的雜質污染。然而，希望使用最純的原料。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於藉由熔融轉酯法製造聚碳酸酯之方法，其包含至少以下步驟：

- (a) 使單酚溶於水相及使羰基鹵化物溶於有機溶劑，
- (b) 使溶於水相的單酚與溶於有機溶劑的羰基鹵化物反應，得到溶於有機溶劑的碳酸二芳基酯，
- (c) 將此溶於有機溶劑的碳酸二芳基酯加入步驟(d)，
- (d) 從在步驟(b)中獲得的碳酸二芳基酯中除去有機溶劑，並將此碳酸二芳基酯加入步驟(e)並將有機溶劑再循環到步驟(a)，
- (e) 使一或多種二酚與來自步驟(d)的碳酸二芳基酯反應，得到聚碳酸酯和單酚，

其中有機溶劑包含以下組分：

二氯甲烷	0 重量%至 99.65 重量%，
氯苯	0 重量%至 99.65 重量%
氯仿	0 重量%至 99.65 重量%
氯乙烷	0.3 重量%至 10 重量%，
四氯甲烷	0.05 重量%至 7.0 重量%，
其他組分	0 重量%至 2.0 重量%，

中二氯甲烷、氯苯及氯仿的總含量為至少 81.00 重量%且至多 99.65 重量%，且其中二氯甲烷、氯苯和氯仿的總含量加上氯乙烷、四氯甲烷和其它組分的總含量為 100 重量%。

【第2項】根據請求項1之方法，其中在該有機溶劑中氯乙烷含量為0.9重量%至8.0重量%、較佳2.0重量%至7.0重量%、尤佳2.5重量%至6.0重量%。

【第3項】根據請求項1或2之方法，其中在該有機溶劑中四氯甲烷含量為0.2重量%至7.0重量%、較佳0.5重量%至6.0重量%、尤佳1.0重量%至4.0重量%。

【第4項】根據請求項2或3之方法，其中在該有機溶劑中氯乙烷含量為0.9重量%至8.0重量%且四氯甲烷含量為0.2重量%至7.0重量%，較佳氯乙烷含量為2.0重量%至7.0重量%且四氯甲烷含量為0.5重量%至6.0重量%，尤佳氯乙烷含量為2.5重量%至6.0重量%且四氯甲烷含量為1.0重量%至4.0重量%。

【第5項】根據前述請求項中任一項之方法，其中在步驟(d)中藉由蒸餾除去有機溶劑。

【第6項】根據前述請求項中任一項之方法，其中在步驟(e)中得到的單酚在步驟(a)中再使用。

【第7項】根據前述請求項中任一項之方法，其中將在步驟(d)中除去的有機溶劑，不進一步分離液體或氣體成分，再次饋送至步驟(a)。

【第8項】根據前述請求項中任一項之方法，其中該有機溶劑被引入與此溶劑有關的封閉迴路中，

且其中在該方法實施過程中不增加該有機溶劑的量，

且其中，僅在其中根據步驟(a)至(d)每質量份有機溶劑製造 1000 至 15000 質量份、較佳 1500 至 12000 質量份、尤佳 1750 至 8000 質量份、特佳 2000 至 6000 質量份的碳酸二芳基酯的時間段之後，100%或更少、較佳 70%或更少、尤佳 50%或更少、特佳 30%或更少的有機溶劑被替換或純化。

【第9項】根據前述請求項中任一項之方法，其中該有機溶劑被引入與此溶劑有關的封閉迴路中，

且其中在進行該方法時不增加該有機溶劑的量，

且其中，在其中根據步驟(a)至(d)每質量份有機溶劑製造 1000 至 15000 質量份、較佳 1500 至 12000 質量份、尤佳 1750 至 8000 質量份、特佳 2000 至 6000 質量份的碳酸二芳基酯的時間段內，至多比例為 20 重量%、較佳至多比例為 10 重量%、尤佳至多比例為 5 重量%、特佳至多比例為 2 重量%、特別是至多比例為 1 重量%的有機溶劑從溶劑中被取出，且同時補充相當於所取出的有機溶劑混

合物的比例的量的溶劑混合物，其包含一或多種選自二氯甲烷、氯苯和氯仿之組分。

【第10項】一種可藉由前述請求項中任一項之方法獲得的聚碳酸酯。

【第11項】根據請求項10之聚碳酸酯，其中該聚碳酸酯具有小於或等於2、較佳小於或等於1.7之YI。

【第12項】根據請求項10或請求項11之聚碳酸酯，其中該聚碳酸酯具有15至40、較佳20至35之相對溶液黏度。

【第13項】一種適合用於製造根據請求項1至15中任一項之聚碳酸酯之有機溶劑，其中該有機溶劑具有以下組分：

二氯甲烷	0 重量%至 99.65 重量%，
氯苯	0 重量%至 99.65 重量%
氯仿	0 重量%至 99.65 重量%
氯乙烷	0.3 重量%至 10 重量%，
四氯甲烷	0.05 重量%至 7.0 重量%，
其他組分	0 重量%至 2.0 重量%，

其中二氯甲烷、氯苯及氯仿的總含量為至少 81.00 重量%且至多 99.65 重量%，

且其中二氯甲烷、氯苯和氯仿的總含量加上氯乙烷、四氯甲烷和其它組分的總含量為 100 重量%。

【第14項】一種根據請求項13的有機溶劑之用途，其係用於藉由熔融轉酯法製造聚碳酸酯。

【第15項】一種根據請求項13的有機溶劑之用途，其係用於製造碳酸二芳基酯。