

申請日期	91 年 7 月 12 日
案 號	91115566
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 詹姆士 席拉 Cella, James Anthony
	國 籍	(4) 美國紐約州克里夫頓公園萊斯巷三〇號
	住、居所	30 Lace Lane, Clifton Park, NY 12065, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

中華民國九十二年七月十二日

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 2001 年 7 月 24 日 09/911,527 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

本發明的背景

本發明關於酯－取代之碳酸二芳酯的無溶劑製備方法，尤其是，關於製造碳酸二（柳酸甲酯）酯的無溶劑方法。另外，本發明關於能將有機溶劑之使用降至最低的酯－取代之碳酸二芳酯的製備方法。

酯－取代之碳酸二芳酯（如：碳酸二（柳酸甲酯）酯）已經證明出可做為聚碳酸酯之製備方法中的起始物質，此製備方法係經由碳酸二芳酯與芳族二羥基化合物之熔融反應來進行。見，如：美國專利號 4 3 2 3 6 6 8，其中顯示出碳酸二（柳酸甲酯）酯與 2，2－二對－酚甲烷之聚合化作用速率較相對應之 2，2－二對－酚甲烷與未經取代之碳酸二芳酯，碳酸二苯酯的聚合化作用速率來得快。儘管其構造簡單，但酯－取代之碳酸二芳酯仍有數種已報告的製備方法。

碳酸二芳酯之傳統製備方法牽涉到羥基芳族化合物，如：酚、與光氣在二相反應系統中的反應，該二相反應系統含有水、酸接受體，如：氫氧化鈉、和溶劑，如：二氯甲烷或氯仿。典型之用來製備碳酸二苯酯（D P C）的界面條件係利用水和二氯甲烷相，以氫氧化鈉做為 pH 值的控制測量，並以三乙胺做為催化劑。在這類條件下，酚可能可以大體上定量產量的方式轉化成 D P C。本方法之特性包括：將光氣通入含酚及一有機溶劑的反應混合物中，並在光氣作用步驟完成後，藉由將一惰性氣體（如：氮）通入反應混合物中來將過量的光氣移除。在二種情況中，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

溶劑均係藉由流動之氣體來載離反應混合物，且需再將此溶劑捕捉並回收起來。用來預防揮發性有機溶劑之漏出（如：從反應容器散出之溶劑）的圍堵系統經常為化學製造工業中昂貴的儀器成本。

已知用來製備碳酸二芳酯（如：碳酸二苯酯）的方法在用來製備酯取代之碳酸二芳酯時會遭遇到僅有不太多之起始酯－取代的酚轉化成酯－取代之碳酸二芳酯產物的困擾，且這類已知方法係在最難圍堵溶劑的關鍵步驟中使用有機溶劑。使用不會利用到有機溶劑來產生化學轉化的反應系統對環境的保護是有需要的，而且也使降低製造成本成為可行。

因此，找出可有效地製備酯取代之碳酸二芳酯的方法是有需要的。另外，找出一種可在完全避免有機溶劑，或將有機溶劑之使用降至最少的反應系統中，從酯取代之酚和光氣製造酯取代之碳酸二芳酯的有效方法更是極度需要的。再者，亦有需要利用這類反應系統來從柳酸甲酯和光氣製造出碳酸二（柳酸甲酯）酯。

本發明的簡單摘述

本發明提供一種製備酯－取代之碳酸二芳酯的方法，該方法具有一接觸時間，該方法包含在不含溶劑之混合物中，讓酯－取代之酚與光氣和催化劑及一水相發生接觸。其中該水相在整個接觸時間中，其 pH 值係維持在至少約 8.3，該所使用之光氣量相當於每莫耳酯－取代之酚，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(3)

使用約 0 . 1 0 至 1 . 2 0 莫耳光氣。

本發明還關於一種製備碳酸二(柳酸甲酯) 酯的方法，此種酯一取代之碳酸二芳酯可做為併有柳酸甲酯端基團之聚碳酸酯的合成方法中的起始化合物。

本發明的詳細說明

本發明可藉由參考下列本發明之較佳體系的詳細說明及其中所包括之實例而更容易了解。在下列專利說明書及接下去之申請專利範圍中，需參考一些具下列定義之專有名詞：

除非內容中另外明確指明，否則單數型“一”和“該”係包括複數之指示對象。

“隨意的”或“隨意地”係指接下去說明的事項或情況可能或可能不會發生，且該說明包括該事項發生的情況，及沒有發生的情況。

本文所使用之“聚碳酸酯”一詞為併入從一或多個二羥基芳族化合物衍生得來之構造單位的聚碳酸酯，並包括共聚碳酸酯和聚酯碳酸酯類。

本文所使用之“熔融聚碳酸酯”係指藉由一包含了雙酚與碳酸二芳酯之酯基轉移作用的方法所製造出之聚碳酸酯。

“催化上之有效量”係指顯示出催化性能的催化劑量。

本文所使用之“接觸時間”一詞可與反應時間交換使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

用。

本文所使用之“不含溶劑”一詞可與“無溶劑”交換使用。

本文所使用之“烷基”一詞係指具至少一原子價，含有線性或支鏈型原子排列，而非環形的基團。其排列中可包含雜原子，如：氮、氧和硫，或僅由碳和氫所組成。烷基之實例包括：甲基、亞甲基、乙基、伸乙基、己基、伸己基，等。

本文所使用之“芳基”一詞係指具至少一原子價，含有至少一芳族基團的基。芳基之實例包括：苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、伸苯基、和聯苯基。此名詞包括含芳族和脂族一種成分的基團，如：苄基團。

本文所使用的“環烷基”一詞係指具至少一原子價，含有環形但非芳族之原子排列的基。其排列可包含雜原子，如：氮、硫和氧，或可僅由碳和氫所組成。環烷基之實例包括環丙基、環戊基、環己基、四氫呋喃基，等。

現已發現酯－取代之酚類（如：柳酸甲酯）可在不含溶劑之反應系統中，於溫和的反應條件下，有效地轉化成酯取代之碳酸二芳酯，如：碳酸二（柳酸甲酯）酯。本發明提供一種將酯－取代之酚轉化成酯－取代之碳酸二芳酯的方法，該方法包含在該無溶劑（除了水或酯取代之酚本身外）存在但可促進酯－取代之酚與光氣反應的條件下，讓反應混合物中之酯－取代的酚、催化劑、水相和光氣發生接觸。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

本發明之方法提供用來在不含溶劑之反應系統中，製備酯－取代之碳酸二芳酯的做法。“不含溶劑”一詞係指在該經由酯－取代之酚與光氣進行反應，以產生中間產物酯－取代之氯甲酸苯酯和產物酯－取代之碳酸二芳酯的反應中，除了水或起始之酯－取代的酚外，並無其它溶劑存在。例如：在本發明之體系中，其中光氣係與含有一水相、催化劑和酯－取代之酚的混合物進行接觸，在將光氣轉化成中間產物酯－取代之氯甲酸苯酯，和產物酯－取代之碳酸二芳酯的方作用期間，除了水或該酯取代之酚本身外並無其它溶劑存在。通常，光氣係經由將其加入有水相、催化劑和酯－取代之酚的混合物中來與該混合物接觸，如：藉由該含有將光氣加入混合物的步驟來進行。在其中光氣與酯－取代之酚反應後仍有過量或殘餘光氣存留的本發明體系中，可以一惰性氣體來滌淨產物混合物，以去除過量或殘餘之光氣。根據本發明之方法，當將該產物混合物以惰性氣體滌淨來去除過量或殘餘光氣時，該產物混合物中並沒有除了水或酯－取代之酚以外的溶劑。藉由在加入光氣和去除光氣之步驟中，排除水或酯－取代之酚本身以外的溶劑，本發明之方法可降低對溶劑圍堵措施的需要，因為，當這些步驟中存在著有機溶劑（如：二氯甲烷）時，即會需要該種圍堵措施。

當有微量之酯－取代的氯甲酸苯酯持續存在時，根據本發明之方法可加入如：二氯甲烷之類的溶劑，以協助中間產物酯－取代之氯甲酸苯酯完全轉化成產物酯－取代之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

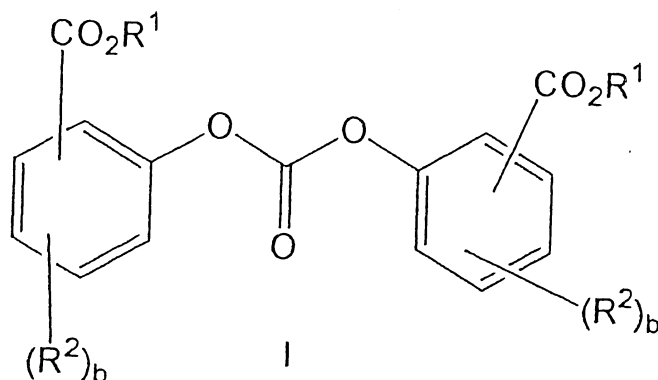
訂

線

五、發明說明 (6)

碳酸二芳酯。另外，可在分離出產物時使用一或多種溶劑。

一方面，本發明提供一種具構造 I 之酯—取代的碳酸二芳酯的有效製備方法，



其中 R^1 在各次出現時係獨立地為 $C_1 - C_{20}$ 烷基， $C_4 - C_{20}$ 環烷基、或 $C_4 - C_{20}$ 芳基， R_2 在各次出現時係獨立地為鹵素原子、氰基團、硝基團、 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷基、 $C_4 - C_{20}$ 芳基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷氧基、 $C_4 - C_{20}$ 芳氧基、 $C_1 - C_{20}$ 烷硫基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷硫基、 $C_4 - C_{20}$ 芳硫基、 $C_1 - C_{20}$ 烷基亞磺醯基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷基亞磺醯基、 $C_4 - C_{20}$ 芳基亞磺醯基、 $C_1 - C_{20}$ 烷基磺醯基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷基磺醯基、 $C_4 - C_{20}$ 芳基磺醯基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧羰基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷氧羰基、 $C_4 - C_{20}$ 芳氧羰基、 $C_2 - C_{60}$ 烷胺基、 $C_6 - C_{60}$ 環烷胺基、 $C_5 - C_6$ 芳胺基、 $C_1 - C_{40}$ 烷胺羰基、 $C_4 - C_{40}$ 環烷胺基羰基、 $C_4 - C_{40}$ 芳胺羰基、和 $C_1 - C_{20}$ 醯胺基；而 b 在各次出現時係獨立地為整數 $0 - 4$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

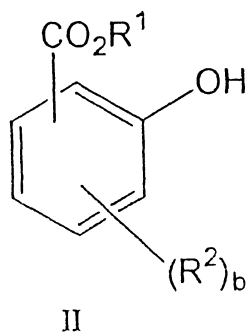
訂

線

五、發明說明(7)

可利用本發明之方法製備的酯－取代之碳酸二芳酯的實例包括：碳酸二（柳酸甲酯）酯（C A S 註冊號碼 8 2 0 9 1 - 1 2 - 1），碳酸二（柳酸乙酯）酯、碳酸二（柳酸丙酯）酯、碳酸二（柳酸丁酯）酯、碳酸（二柳酸苄酯）酯、碳酸二（4－氯柳酸甲酯）酯，等。通常，由於碳酸二（柳酸甲酯）酯具較低分子量和較高蒸汽壓，因此，其較適合用於熔融聚碳酸酯合成法。

根據本發明之酯－取代的酚起始物質包括至少一種具構造 I I 之酚



其中 R^1 和 R^2 如構造 I 中之定義，而 b 為整數 0 - 4。

可做為本發明方法之起始物質的酯－取代之酚的實例包括：柳酸甲酯、柳酸乙酯、柳酸異丙酯、柳酸丙酯、柳酸丁酯、柳酸苄酯、4－氯柳酸甲酯、等。

本發明方法係倚賴至少一種催化劑來加速光氣和中間產物氯甲酸酯與酯取代之酚的反應。合適之催化劑包括相轉移催化劑及三級胺催化劑。

合適之相轉移催化劑很容易取得，包括：脂族胺之季銨鹽、芳香胺之季銨鹽、季磷鹽、銻鹽、聚醚，等。脂族胺之季銨鹽類係藉由氯化甲基三丁銨、氯化四甲銨，等來

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

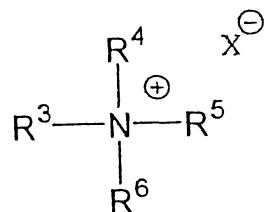
訂

線

五、發明說明(8)

說明。芳香胺之季銨鹽係藉由氯化 N - 苄基銨鎂、氯化 N - 苄基 4 - N' , N' - 二甲胺基銨鎂，等來說明。季銨鹽包括六烷基銨化合物，如：氯化六乙銨。季磷鹽係藉由四丁基磷醋酸鹽，等來說明。銻鹽係藉由氯化三甲銻，等來說明。聚醚類係藉由聚乙二醇及冠醚，如：18 - 冠 - 6，等來說明。

在本發明之一種體系中，相轉移催化劑係至少為一具構造 I I I 之季銨化合物。



III

其中 $\text{R}^3 - \text{R}^6$ 係獨立地為 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_4 - \text{C}_{20}$ 環烷基或 $\text{C}_4 - \text{C}_{20}$ 芳基，且 X^- 係至少為一有機或無機陰離子。合適之陰離子 X^- 包括氫氧根、鹵離子、羧酸根、磷酸根、硫酸根、碳酸根和碳酸氫根。

其中 X^- 係一多價陰離子，如：碳酸根或硫酸根時，可知構造 I I I 中之正電荷及負電荷為完全地平衡。例如，在構造 I I I 中 $\text{R}^3 - \text{R}^6$ 係各為甲基團，且 X^- 係碳酸根，可知 X^- 代表 $1/2 (\text{CO}_3^{-2})$ 。

適合做為根據本發明之方法的相轉移催化劑之具構造 I I I 的原銨化物可藉由氯化甲基三丁銨、氯化四丁銨、和氯化癸基三甲銨來說明。

所使用之相轉移催化劑的量係在約每莫耳酯 - 取代的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

酚，使用約 0 . 1 至約 2 莫耳百分比催化劑的範圍內，宜為介於約 0 . 2 5 和約 1 . 0 莫耳百分比之間。

在本發明的一種體系中，亦包括以三級胺做為形成酯－取代之碳酸二芳酯的輔催化劑。該三級胺已發現可加速形成酯－取代之碳酸二芳酯產物，並可用來將產物中所存在之中間產物酯－取代之氯甲酸苯酯降至最低。現已發現：在完全加入光氣後，將三級胺引入反應混合物中對其中該氯甲酸酯中間產物傾向持續存在的反應系統而言是有所助益的。因此，根據本發明之方法，將光氣加入包含一水相、酸接受體、酯－取代之酚和相轉移催化劑之反應混合物中有時可能會產生包含酯－取代之碳酸二芳酯及中間產物酯－取代之氯甲酸苯酯的產物混合物。通常，酯－取代之氯甲酸苯酯的量很低，少於所使用之酯－取代的酚的全部莫耳數之 1 莫耳百分比，但其存在於產物中却是令人不滿意的。現已發現，在光氣作用步驟之後加入少量之三級胺時可提供排除存在於產物混合物中之殘餘氯甲酸酯的方法。通常，根據所使用之酯－取代的酚的莫耳總數，所使用之三級胺輔催化劑的量係介於約 0 . 0 1 至約 1 莫耳百分比之間。

在本發明的一種體系中，不使用相轉移催化劑，但使用至少一種三級胺來做為催化劑。在本發明此體系中，該三級胺可在加入光氣之前，同時，或之後加入。通常，根據所使用之酯－取代的酚的全部莫耳數，所使用之三級胺催化劑的量係介於約 0 . 1 和約 2 莫耳百分比之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

適合做為根據本發明方法之催化劑或輔催化劑的三級胺係藉由三乙胺、二異丙基乙胺、三丁胺、和 1, 4 - 二氮雜二環辛烷來說明。

根據本發明之方法，該水相在整個反應期間係維持在高於約 pH 8.3。在本發明的一種體系中，水相之 pH 值係維持在約 8.3 和約 12 之範圍間，宜為在約 8.3 和約 10.3 之間，而以在約 9.3 和約 10.3 之間更佳。水相之 pH 值可藉由加入一無機鹼的水溶液，如：金屬氫氧化物之水溶液來控制。合適之金屬氫氧化物包括鹼性金屬氫氧化物，如：氫氧化鈉、和氫氧化鋰、及鹼土金屬氫氧化物，如：氫氧化鈣和氫氧化鎂。氫氧化鈉為較佳者。

本發明之方法提供一種用於讓酯 - 取代之酚與光氣和中間產物氯甲酸酯能夠在足夠快速之反應速率下進行反應，以有效製備酯 - 取代之碳酸二芳酯的方法。因此，本發明方法需要相當短期之介於反應劑間的接觸時間，通常係在數分鐘內。在本發明之體系中，其中光氣之用量並非為所使用之酯 - 取代之酚用量的莫耳過量，在反應劑彼此接觸約 5 至約 60 分鐘後，大體上所有的光氣均轉換成產物酯 - 取代之碳酸二芳酯和殘餘之酯取代的氯甲酸苯酯。 “大體上所有的光氣” 一詞係指至少約為引入反應混合物中之光氣的百分之 95。

介於反應劑間之接觸期間係指接觸時間或反應時間。接觸時間係在約 5 至約 60 分鐘的範圍內，宜為介於約 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

至約 4 5 分鐘間，而更佳者為介於約 5 至約 3 0 分鐘之間。接觸時間係從所有反應劑間的第一次接觸點開始測量；光氣，酯－取代之酚、催化劑和水相之 pH 值係高於約 8 . 3，測量需要持續到藉由 H P L C 或類似之分析技術無法再觀察到進一步的反應。

反應混合物之溫度通常係介於約 0 °C 至約 1 0 0 °C 之間，宜為介於約 0 °C 至約 8 0 °C 之間，而以介於約 0 °C 和約 5 0 °C 間更佳。在本發明之某些體系中，反應混合物之溫度宜介於約 5 °C 至約 1 5 °C 間。反應混合物之溫度在接觸期間內可能會有不同變化。例如：在加入光氣之步驟的期間，可將該反應混合物控制在介於約 5 0 和約 1 5 °C 之間，而在最後之微量氯甲酸酯中間產物轉化成酯－取代之碳酸二芳酯後於診斷檢查前，則將溫度控制成周圍溫度。

光氣對酯－取代之酚的比例會根據本發明之方法而在每莫耳酯取代之酚使用約 0 . 1 至約 1 . 2 莫耳之光氣間有所變化。一般而言，所使用之酯－取代的酚相對於所使用之光氣量而言宜為過量。因此，光氣對酯－取代之酚的比例宜為每莫耳酯－取代之酚使用約 0 . 1 至約 0 . 9 5 莫耳之光氣，而以每莫耳酯－取代之酚使用約 0 . 2 至約 0 . 8 莫耳光氣較佳。

本發明之方法可以整批模式或連續型式來進行。在以整批模式操作之本發明體系中，反應劑係在一反應容器（如：攪拌槽反應器）中接觸。通常，來自反應混合物之固體產物酯－取代之碳酸二芳酯沈澱物可藉由過濾及類似技

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

術，或藉由離心及類似技術來回收。在那些本發明之方法係以連續型式操作的體系中，反應劑係以連續方式引入反應器中，如：適合用來連續引入反應劑並連續移除產物流的管式反應器。固體產物碳酸二芳酯可藉由在，如；旋轉之過濾系統（如：B i r d 濾器）上進行過濾來回收。

在某些本發明之整批模式或連續模式的體系中，產物酯－取代之碳酸二芳酯可能不是以固體型式回收，而是很方便地以液體型式分離出來。當在產物混合物中，純化狀態之酯－取代的碳酸二芳酯具有低熔點時（如：低於 100℃），尤其會有如此情形。當使用過量之酯－取代的酚時，該產物可以液體型式分離出來，其中該過量之酯－取代的酚在產物混合物中係做為一種溶劑。

實施例

下列實施例係用來提供本領域之技術熟習人士關於如何評估本文所提出之專利申請的方法的詳細說明，但這並不欲限制本發明者所認知之其發明的範圍。除非另外指出，否則份數係以重量計，溫度係以攝氏溫度計。產物混合物之組成物和產物純度係藉由逆相 H P L C 來決定。在光氣作用後，在某些情況中可在反應混合物內觀察到微量的氯甲酸酯，而微量和較多量之氯甲酸酯可很容易地利用可購得之光氣敏感試紙來測定。

實施例 1

五、發明說明 (13)

在一 5 0 0 毫升，配備有機械攪拌器、p H 探測器、氫氧化鈉入口、凝結器、光氣入口、溫度計、氮氣入口和連接至一有效之光氣清除劑的氣體出口的裝有擋板之 5 - 頸圓底燒瓶內填入柳酸甲酯 (4 0 . 0 0 克，0 . 2 6 9 莫耳)，2 0 0 毫升水、和氯化甲基三丁基鉍 (0 . 0 0 1 3 莫耳 M T B A)。將混合物在冰浴中冷卻至約 7 °C，此時，以每分鐘 0 . 5 克之速率，將光氣引入反應混合物中，直到全部共加入 0 . 0 9 2 莫耳之足夠光氣來將約 7 0 % 之起始柳酸甲酯轉化成產物雙 - 甲基柳基碳酸酯。在光氣加入之期間，藉由相對加入在水中之 5 0 % 的氫氧化鈉溶液來將 p H 值維持在 p H 1 0 . 3。在將氮氣通過反應混合物後，加入三乙胺 (0 . 5 莫耳 %) 以消耗任何存在於反應混合物中之剩餘的氯甲酸酯，將混合物再繼續攪拌 3 分鐘，移除冰浴。藉由 H P L C 之測定可知柳酸甲酯以非常好的產量轉換成碳酸二 (柳酸甲酯) 酯 (B M S C)。產物碳酸二芳酯可以固體型式直接從反應混合物濾出，或進行標準之檢查，其中需加入一溶劑，以將產物和剩餘之起始物質溶解。將所產生之溶液從含水之鹽混合物中分離出來，以 1 N H C l 清洗之，再以 H P L C 分析，以決定起始物質轉化成產物的百分比，以及產物選擇性。

表 1 - 5 中 " 催化劑濃度 " 一詞係指相對於起始之酯取代的酚之莫耳數的催化劑莫耳百分比，" °C " 係指反應溫度，其係在周圍溫度至約 4 8 °C 之範圍內 ("

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

r . t . - 4 8 ") , 或係維持在介於約 7 至 1 5 °C 之間 (" < 1 5 ") 。在表 1 - 4 中之標題 " p H " 係指在光氣作用期間 , 反應混合物的 p H 。 " 轉化 % " 一詞係指在反應中消耗之酯 - 取代之酚的百分比 。 " 選擇性 % " 係酯 - 取代之碳酸二芳酯所產生之波峰面積與所有產物之全部波峰面積的比較 。實施例 1 - 2 2 係全部利用柳酸甲酯來做為起始之酯 - 取代的酚 。

在表 1 中收集之數據說明利用三乙胺 (E t ₃ N) 或氯化甲基三丁基銨 (M T B A) 做為催化劑之本發明的方法 。該數據指出雖然三乙胺和 M T B A 均為實行本發明方法之有效催化劑 , 但 M T B A 在將起始之酯 - 取代的酚轉換成相對應之碳酸二芳酯 , B M S C , 方面為二種催化劑中較有效者 。

表 1

在最大可能轉化為 7 0 % 的情況中催化劑的效果

實施例	催化劑	催化劑濃度	°C	pH	轉換 %	選擇性 %
1	Et ₃ N	1 %	r . t . - 4 8	10 . 3	4 8 . 6 5	9 6 . 8 %
2	Et ₃ N	1 %	< 1 5	10 . 3	4 6 . 2 %	9 9 . 5 %
3	MTBA	1 %	r . t . - 4 8	10 . 3	6 1 . 4 %	9 1 . 7 %
4	MTBA	1 %	< 1 5	10 . 3	6 9 . 4 %	9 8 . 1 %

表 2 提供用來說明 p H 值在酯 - 取代之酚轉化成產物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

碳酸二芳酯之作用中的效果之數據。該酯－取代之酚（柳酸甲酯）顯示出在較高之 pH 值的情況下可取得最佳之轉化成 B M S C 的效率，尤其是當 pH 高於約 9 . 3 時特別有效。在實施例 5 至 8 中係使用足夠量之光氣來將一半量之起始柳酸甲酯轉換成產物碳酸二（柳酸甲酯）酯。

表 2

在最大可能之轉化為 5 0 % 的情況中 pH 值的效果

實施例	催化劑	催化劑濃度	℃	pH	轉換 %	選擇性 %
5	MTBA	1 %	r.t.-48	8.3	28.8 %	95.8 %
6	Et ₃ N	1 %	r.t.-48	8.3	29.6 %	99.3 %
7	MTBA	1 %	r.t.-48	9.3	42.8 %	99.2 %
8	MTBA	1 %	r.t.-48	10.3	47.1 %	97.0 %

表 3 中所呈現之有關實施例 9 - 1 2 的數據係說明當使用剛好足以將 7 0 % 之起始柳酸甲酯轉換成產物 B M S C 的光氣量時，使用不同量之催化劑的本發明方法。當 M T B A 之濃度低至為起始柳酸甲酯之 0 . 2 5 莫耳百分比時，其顯示出具最高效率。實施例 1 0 指出使用三乙胺轉使用季銨鹽 M T B A 來得無效。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (16)

表 3

在最大可能之轉化為 70 % 的情況中的催化劑濃度效果

實施例	催化劑	催化劑濃度	℃	pH	轉換 %	選擇性 %
9	MTBA	1 %	<15	10.3	69.4 %	98.1 %
10	Et ₃ N	1 %	<15	8.3	48.6 %	96.9 %
11	MTBA	0.5 %	<15	10.3	70.8 %	98.5 %
12	MTBA	0.25 %	<15	10.3	69.9 %	99.0 %

表 4 之實施例 13 - 15 說明在其中最高可能轉化為引入之光氣量的 70 % 之情況中，溫度對從柳酸甲酯形成 B M S C 之轉化程度和選擇性的效果。雖然在各情況中之轉化程度均很優良，但最佳之高轉化和高選擇性的組合係發生在溫度介於約 7 °C 和約 15 °C 之間時，在其中係藉由如實施例中之符號 “ < 15 ” 來表示。類似地，符號 “ < 35 ” 係表示介於約 7 °C 和約 35 °C 間之反應溫度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

表 4

在最大可能之轉化為 70 % 時的情況中溫度的效果

實施例	催化劑	催化劑濃度	℃	pH	轉換 %	選擇性 %
13	MTBA	0.5 %	r.t. - 48	10.3	67.0 %	91.2 %
14	MTBA	0.5 %	<35	10.3	64.6 %	97.9 %
15	MTBA	0.5 %	<15	10.3	70.8 %	98.5 %

表 5 中之實施例 16 - 20 係說明藉由本發明方法可能得到高度之酯 - 取代的酚轉化成酯 - 取代之碳酸二芳酯的轉化率。 "理論上之轉化" 一詞係指根據所引入之全部光氣量的最大可能轉化。在表 5 中之數據說明當使用較完全等量之光氣來得少的光氣量時，其作用特別有效。因此，在其中係使用足夠將 50 至 80 % 之起始柳酸甲酯轉換成產物 B M S C 的光氣量的實施例 16 - 19 中，產物 B M S C 的產量係接近理論值極限。例如：在實施例 16 中，理論上其最大產量為 50 %，而實際產量亦為 50 %。 "理論值 %" 一詞為提供實際產量有多接近理論值極限的測量。在實施例 16 - 19 中，其各取得 50、60、70 和 80 % 之最大產量，因此使得各實施例中之 "理論值 %" 為 100 %。這在可發現非常高之轉化和確實產量的情況中似乎為一極限。因此，在實施例 20 中係引入足夠量之光氣，以將 100 % 之起始柳酸甲酯轉化成產物 B M S C。在這些情況下，確實產量為 89 %，因此，使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

得 “理論值 %” 之值亦為 89 %。

表 5

在溫度低於 15℃，且 pH 值為 10.3 的條件下，轉化 % 對選擇性的效果

實施例	催化劑	催化劑濃度	理論轉換率	理論值 %	選擇性 %
16	MTBA	0.5%	50%	100%	98.9%
17	MTBA	0.5%	60%	100%	98.6%
18	MTBA	0.5%	70%	100%	98.5%
19	MTBA	0.5%	80%	100%	98.9%
20	MTBA	0.5%	100%	89%	98.3%

表 6 中之實施例 21 和 22 說明一種本發明方法之體系，其中係在反應開始時，使用一混合的催化劑系統。在實施例 21 和 22 中，MTBA 和三乙胺均係在光氣作用前加入反應混合物中。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

表 6

在 p H 1 0 . 3 下，混合之催化劑 0 . 5 莫耳 %

M T B A 和 0 . 2 5 莫耳 % 三乙胺對轉化和選擇性的效果

實施例	催化劑	℃	理論轉 換率	轉換 %	選擇性 %
21	MTBA-Et ₃ N	r.t.-48	70%	56%	93.6%
22	MTBA-Et ₃ N	<15	70%	61.9%	98.7%

在表 6 中之數據透露出相轉移催化劑和三乙胺催化劑之組合係一種用來實行本發明方法的有效催化劑系統。

本發明已特別參考其較佳體系來做詳細說明，但本領域之技術熟習人士會了解可在本發明之精神和範圍內做一些變化和改良。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:酯取代之碳酸二芳酯的無溶劑製備方法)

藉由將酯－取代之酚與光氣在含有一水相之不含溶劑的反應系統中，於相轉移催化劑（PTC）及隨意地一種三級胺催化劑之存在下，進行凝縮反應來取得高產量之酯－取代的碳酸二芳酯，如：碳酸二（柳酸甲酯）酯，反應中，pH值係維持在8.3或更高。本發明之最優化條件係使用相當於光氣而言為過量之酯－取代的酚，並且可觀察到光氣高度轉化成酯－取代之碳酸二芳酯。產物酯－取代之碳酸二芳酯可以固體型式藉由過濾法很容易地分離出，或以液體型式分離出來，其中該過量之酯－取代的酚係做為溶劑。一般而言，此方法代表一用於製造碳酸二（柳酸甲酯）酯和酯－取代之碳酸二芳酯的具吸引力之途徑。

英文發明摘要(發明之名稱: SOLVENTLESS PREPARATION OF ESTER-SUBSTITUTED DIARYL CARBONATES)

High yields of ester-substituted diary carbonates such as bis-methyl salicyl carbonate were obtained by the condensation of ester-substituted phenols with phosgene in the presence of a phase transfer catalyst (PTC) and optionally a tertiary amine catalyst in a solvent free reaction system comprising an aqueous phase held at a pH of 8.3 or higher. The optimized conditions of the present invention use an excess of ester-substituted phenol relative to phosgene and high conversion of phosgene to ester-substituted diaryl carbonate is observed. The product ester-substituted diaryl carbonate may be conveniently isolated as a solid by filtration or as a liquid in which the excess ester-substituted phenols serves as solvent. The method represents an attractive route for the manufacture of bis methyl salicyl carbonate and ester-substituted diaryl carbonates generally.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

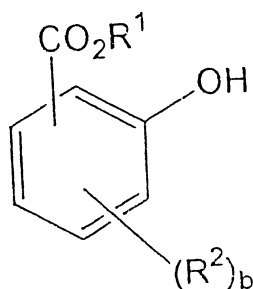
六、申請專利範圍 2

基亞磺醯基、 $C_1 - C_{20}$ 烷基磺醯基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷基磺醯基、 $C_4 - C_{20}$ 芳基磺醯基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧羰基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷氧羰基、 $C_4 - C_{20}$ 芳氧羰基、 $C_2 - C_{60}$ 烷胺基、 $C_6 - C_{60}$ 環烷胺基、 $C_5 - C_6$ 芳胺基、 $C_1 - C_{40}$ 烷胺羰基、 $C_4 - C_{40}$ 環烷胺基羰基、 $C_4 - C_{40}$ 芳胺羰基、和 $C_1 - C_{20}$ 醯胺基；

而 b 在各次出現時係獨立地為整數 0 - 4。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該酯 - 取代之碳酸二芳酯為碳酸二（柳酸甲酯）酯。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該酯 - 取代之酚具構造 I I



II

其中 R^1 係 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷基、或 $C_4 - C_{20}$ 芳基， R_2 在各次出現時係獨立地為鹵素原子、氰基團、硝基團、 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷基、 $C_4 - C_{20}$ 芳基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷氧基、 $C_4 - C_{20}$ 芳氧基、 $C_1 - C_{20}$ 烷硫基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷硫基、 $C_4 - C_{20}$ 芳硫基、 $C_1 - C_{20}$ 烷基亞磺醯基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷基亞磺醯基、 $C_4 - C_{20}$ 芳基亞磺醯基、 $C_1 - C_{20}$ 烷基磺醯基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷基磺醯基、 $C_4 - C_{20}$

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

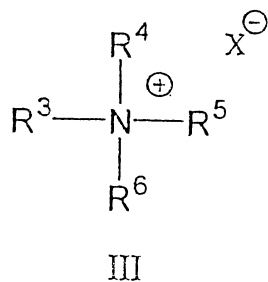
六、申請專利範圍 ³

芳基磺醯基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧羰基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷氧羰基、 $C_4 - C_{20}$ 芳氧羰基、 $C_2 - C_{60}$ 烷胺基、 $C_6 - C_{60}$ 環烷胺基、 $C_5 - C_6$ 芳胺基、 $C_1 - C_{40}$ 烷胺羰基、 $C_4 - C_{40}$ 環烷胺基羰基、 $C_4 - C_{40}$ 芳胺羰基、和 $C_1 - C_{20}$ 醯胺基；而 b 為整數 $0 - 4$ 。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該酯—取代之酚係選自如下群體：柳酸甲酯、柳酸乙酯、柳酸丙酯、柳酸異丙酯和柳酸苄酯。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該相轉移催化劑係選自如下群體：脂族胺之季銨鹽類、芳香胺之季銨鹽類、季磷鹽類和銻鹽類。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該催化劑含有一具構造 I I I 之季銨化合物



其中 $R^3 - R^6$ 係獨立地為 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷基或 $C_4 - C_{20}$ 芳基，且 X^- 係至少一有機或無機陰離子，合適之陰離子 X^- 包括氫氧根、鹵離子、羧酸根、磺酸根、硫酸根、碳酸根和碳酸氫根。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該催化劑係選自如下之群體：氯化甲基三丁銨、氯化四丁銨、和氯化癸基三甲銨。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍 4

9 . 如申請專利範圍第6項之方法，其中該季銨化合物係一六烷基銨化合物。

10 . 如申請專利範圍第9項之方法，其中該六烷基銨化合物係氯化六乙銨。

11 . 如申請專利範圍第1項之方法，其中該水相之pH值係藉由加入鹼金屬氫氧化物水溶液來維持在介於8.3和12之範圍間。

12 . 如申請專利範圍第11項之方法，其中該鹼金屬氫氧化物係氫氧化鈉。

13 . 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑係三級胺。

14 . 如申請專利範圍第13項之方法，其中該三級胺係選自如下群體：三乙胺、二異丙基乙胺、三丁胺、4-N,N-二甲胺基吡啶和1,4-二氮雜雙環辛烷。

15 . 如申請專利範圍第14項之方法，其中該三級胺係三乙胺。

16 . 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑之存在量，根據酯取代之酚的莫耳數，係介於0.1和2莫耳百分比之間的範圍內。

17 . 一種製備酯-取代之碳酸二芳酯之方法，該方法包含在不含水以外溶劑之混合物中，讓酯-取代之酚與光氣、相轉移催化劑（選自如下群體：脂族胺之季銨鹽類、芳香胺之季銨鹽類、季磷鹽類、銻鹽類和聚醚類）、及三級胺，在水相的存在下接觸，其中該水相之pH值在整

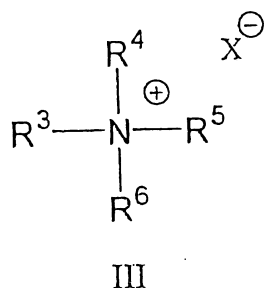
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍 5

個 5 至 60 分鐘的接觸時間中係維持在 8 . 3 至 12 , 該所使用之光氣量根據該酯—取代之酚, 係相當於介在 0 . 10 和 1 . 20 莫耳當量之間。

18 . 如申請專利範圍第 17 項之方法, 其中該相轉移催化劑包含一具構造 I I I 之季銨化合物



其中 $\text{R}^3 - \text{R}^6$ 係獨立地為 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_4 - \text{C}_{20}$ 環烷基或 $\text{C}_4 - \text{C}_{20}$ 芳基, 且 X^- 係至少一有機或無機陰離子, 合適之陰離子 X^- 包括氫氧根、鹵離子、羧酸根、磺酸根、硫酸根、碳酸根和碳酸氫根。

19 . 如申請專利範圍第 18 項之方法, 其中該三級胺係選自如下群體: 三乙胺、二異丙基乙胺、三丁胺、4 - N, N - 二甲胺基吡啶及 1, 4 - 二氮雜雙環辛烷。

20 . 如申請專利範圍第 19 項之方法, 其中該胺係三乙胺。

21 . 一種製備碳酸二(柳酸甲酯)酯的方法, 該方法包含在不含水以外溶劑之混合物中讓柳酸甲酯與一水相之混合物與從 0 . 10 至 1 . 20 莫耳當量之光氣與從 0 . 1 至 2 莫耳百分比之至少一種季銨化合物接觸, 該光氣之莫耳當量與該季銨化合物之莫耳百分比係根據所使用之柳酸甲酯的莫耳數, 該水相在整個 5 至 60 分鐘的接觸

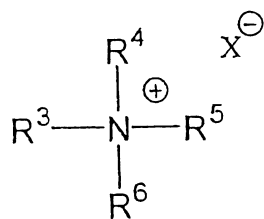
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍 6

時間中係藉由加入氫氧化鈉水溶液來將 pH 值維持在介於 8.3 和 12 之間，該混合物的溫度係維持在 0℃ 與 100℃ 之間。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該季銨化合物具構造 III



III

其中 $R^3 - R^6$ 係獨立地為 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷基或 $C_4 - C_{20}$ 芳基，且 X^- 係至少一有機或無機陰離子，合適之陰離子 X^- 包括氫氧根、鹵離子、羧酸根、磺酸根、硫酸根、碳酸根和碳酸氫根。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中構造 III 係氯化甲基三丁銨。

24. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該接觸溫度係在介於 5 和 15℃ 之間的範圍內。

25. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中產物碳酸二（柳酸甲酯）酯係藉由從反應混合物中濾出而分離出來。

26. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中產物碳酸二（柳酸甲酯）酯係藉由一包含將產物碳酸二（柳酸甲酯）酯溶於二氯甲烷中之步驟的方法而分離出來。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

附件 1b: 第 91115566 號專利申請案 民國 93 年 2 月 13 日呈
中文說明書(含申請專利範圍)無劃線替換本

公 證 日 期		本	91	年	7	月	12	日
案	號	91115566						
類	別	C07C 68/02, 69/96						

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 I224095		
一、發明 名稱	中 文	酯取代之碳酸二芳酯的無溶劑製備方法
	英 文	Solventless preparation of ester-substituted diaryl carbonates
二、發明 創作人	姓 名	(1) 蒂牡隸 柏內爾 Burnell, Timothy Brydon (2) 派崔克 麥克勞斯基 McCloskey, Patrick Joseph (3) 甘納奇 凱雷森 Kailasam, Ganesh
	國 籍	(1) 美國紐約州斯克奈塔第雷辛琳路八路 8 Reisling Road, Schenectady, NY 12309, USA
	住、居所	(2) 美國紐約州雷森麥道布克路十號 10 Meadowbrook Road, Watervliet, NY 12189, U.S.A.
		(3) 美國麻州匹茲菲塑膠道一號 c/o GE Plastics Cartagena, 1 Plastics Ave., Pittsfield, MA 01201, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 通用電機股份有限公司 General Electric Company
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 伯納特 辛德 Snyder, Bernard

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

公告本

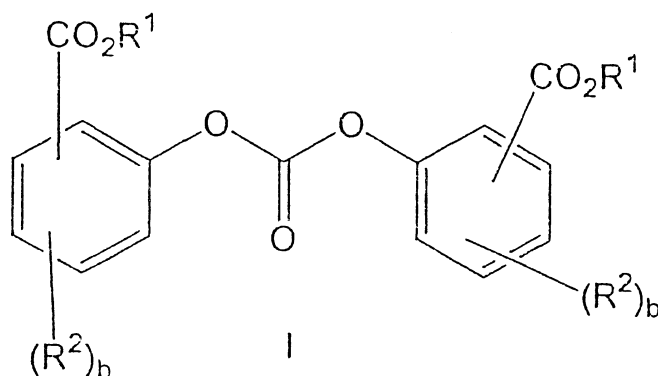
 修正 93.2.13
 本 年 月 日
 補充
 A8
 B8
 C8
 D8

六、申請專利範圍 1

1. 一種製備酯－取代之碳酸二芳酯之方法，該方法包含在不含水以外溶劑之混合物中，讓酯－取代之酚與光氣和催化劑（至少一種選自相轉移催化劑、三級胺及其混合物）及水相接觸，其中該水相在整個 5 至 60 分鐘的接觸時間中係維持在 8.3 至 12 之 pH 值，該所使用之光氣量相當於約每莫耳酯－取代之酚使用介於 0.10 和

1.20 莫耳之間的光氣，其中該相轉移催化劑係選自如下群體：脂族胺之季銨鹽類、芳香胺之季銨鹽類、季磷鹽類、銻鹽類和聚醚類。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該酯－取代之碳酸二芳酯具構造 I



其中 R^1 在各次出現時係獨立地為 $C_1 - C_{20}$ 烷基， $C_4 - C_{20}$ 環烷基、或 $C_4 - C_{20}$ 芳基， R_2 在各次出現時係獨立地為鹵素原子、氰基團、硝基團、 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷基、 $C_4 - C_{20}$ 芳基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷氧基、 $C_4 - C_{20}$ 芳氧基、 $C_1 - C_{20}$ 烷硫基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷硫基、 $C_4 - C_{20}$ 芳硫基、 $C_1 - C_{20}$ 烷基亞磺基、 $C_4 - C_{20}$ 環烷基亞磺基、 $C_4 - C_{20}$ 芳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂