

公告本

申請日期	89. 12. 8
案 號	89126136
類 別	07F9/54

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製造酚磷之方法
	英 文	Process for the production of phosphonium phenolates
二、發明 創作人	姓 名	1. 卜洛爾 Lothar BUNZEL 2. 郝武偉 Uwe HUCKS 3. 康亞特 Annett KÖNIG 4. 柯塞克 Silke KRATSCHMER
	國 籍	1-4 皆德國
三、申請人	住、居所	1. 凱派城歐漢街 28 號 Otto-Hahn-Str. 28, 47906 Kempen, Germany 2. 德國安利潘城艾瑪街 30 號 Am Marienstift 30, 46519 Alpen, Germany 3. 德國柯瑞得城史奇街 83 號 Scheiblerstr. 83, 47800 Krefeld, Germany 4. 德國柯瑞得城歐格街 19 號 Augustastr. 19, 47829 Krefeld, Germany
	代 表 人 姓 名	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft 德國 德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany 白羅夫 (Dr. Rolf Braun) 羅勞斯 (Dr. Klaus Reuter)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

A6

B6

本案已向：

德國(地區) 申請專利，申請日期：西元1999年12月20日 案號：19961520.9，☒有 ☐無主張優先權

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)

本發明係關於製造酚磷之方法。

酚磷的製法已被揭示於 DE-A-197 273 51，然而，以此方法製得的酚磷，其含有的雜質不利於後續用途，已知可使用酚磷於熔融的轉酯化反應中做為轉酯化反應之催化劑，此種應用下，純度有其極重要的意義，乃因不純物將造成變色、活性改變或轉酯化過程中的二級反應，再者，此種製法產生相當大量的溶劑為廢棄物，增加廢棄物成本，產品更因在除去殘存溶劑時將曝露於高溫下，由於酚磷在曝露於高溫下時易與苯酚形成加成物，故應儘量避免升溫。

本申請案的目的乃是提供一種製法，能夠儘可能地不提高溫度與產生少量的溶劑，但酚磷的純度則儘可能地高。

本發明提供的製造酚磷之方法，係讓鹵化磷與苯酚在含水的鹼性溶液中反應，特點為：所產生得的酚磷是藉結晶從合成的混合液中分出。

反應宜於 0 至 55°C 的溫度下進行，特別是 15 至 50°C 的溫度下。

反應時，酚對鹵化磷的莫耳比例宜為 2:1 至 10:1，更好為 4.5:1 至 6:1，尤其是 5:1。

反應的酸鹼值宜在 pH 值介於 9.5 與 11 間，較佳為介於 9.5 至 10.5 間，且更佳為介於 10 至 10.5 間。

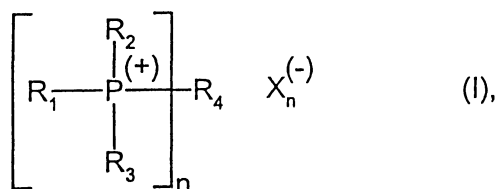
反應可選擇地在醇類存在量為 50%至 200%重量計下進行，更適宜在 66%至 125%重量計下反應，係相對水溶

五、發明說明 (2)

液相的總重量而言，其中的醇類在純水中的溶解度應至少達 15% 重量計。

依此製法產生的酚磷含有不超過 0.1% 重量計的鹵化物。

5 具式(I)的下述鹵化磷特別適於用於此反應



10 式中

R_1 至 R_4 為相同或相異基，各代表 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_6 環烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基或 C_6 - C_{14} 芳基殘基且

$X^{(-)}$ 代表鹵素離子，宜為 $F^{(-)}$ 、 $Cl^{(-)}$ 、或 $Br^{(-)}$ 且

n 代表 1 或 2 之數，其中，當 $n=2$ 時， R_4 代表 C_2 - C_{12}

15 亞烷基殘基。

較佳的 R_1 至 R_4 之殘基，宜為相同或相異基且各代表 C_6 - C_{14} 芳基殘基或是 R_1 至 R_3 各代表 C_6 - C_{14} 芳基殘基且 R_4 代表 C_2 - C_{12} 亞烷基殘基。

這類鹵化磷及其製法為已知且可依已知方法製得者
20 (參考，例如，*Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie* 3, volume XII/1, p.79 et seq. 與 Worrall, *J.Amer.Chem. Soc.* 52(1930). P.293 et seq.)。

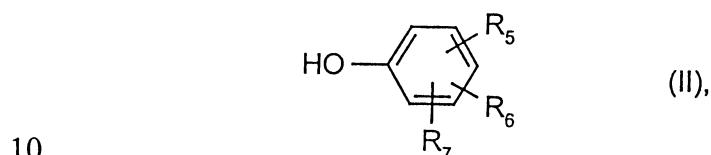
這些式(I)化合物的製法為：令三烷基-或三芳基磷(例如三苯基磷)與鹵代亞芳香基或鹵代亞烷基(例如苄基溴)，

五、發明說明 (3)

在金屬鹽類存在下[弗瑞德-克來福特(Friedel-Crafts)烷基化反應]或在格里納(Grignard)化合物與氯化亞鈷存在下反應。

適宜供反應的酚類為酚、經取代的酚與雙酚類
5 (bisphenols)。

特佳的酚類為具式(II)者：

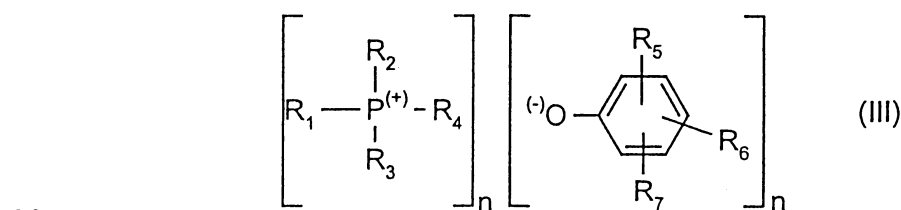


式中

R_5 至 R_7 各自獨立地代表 H、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_6 環烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基與 C_6 - C_{14} 芳基； R_5 至 R_7 宜代表氫。

這類酚類可得知自各種文獻。

15 最好製出如式(III)的酚磷：



式中， R_1 至 R_7 等殘基與 n 的含義同前。

宜使用完全的去離子水或蒸餾水製備此含水的鹼性溶液。

宜使用鹼性金屬氫氧化物水溶液(宜使用氫氧化鈉溶

五、發明說明（⁴）

液或氫氧化鉀溶液)調整其酸鹼值使介於 9.5 至 11.0，較佳者為介於 9.5 至 10.5，特別是介於 10 至 10.5 間，一方面也計入苯酚/苯酚鈉之緩衝作用。

本發明的製法可以連續的或斷續的方式進行，但以斷續的操作方式較佳。

舉一較佳方法來說，是先將苯酚、鹵化磷與醇呈溶液態置入並加入水，選擇地加以冷卻下，經添加鹼金屬氫氧化物水溶液，調整其 pH 為 9.5 至 11.0，宜調至 9.5 至 10.5，特別是 10.0 至 10.5，此操作中，宜在激烈攪拌反應成分下，將溫度維持在 0 至 55°C，更好在 15 至 50°C，反應持續的時間應少於 2 小時，更好少於一小時。

依本製法製得的酚磷被分離時，宜使用難溶解於水的醇(可自文獻中查得醇在水中的溶解度)將水溶液層與有機層分開並萃取有機層至少一次，宜使用完全去離子水或蒸餾水萃取三次，然後將溶液冷卻至 26 至 0°C，宜冷卻至 23 至 10°C，沉澱出的酚化物再經吸引過濾、洗滌予以純化，所得的產物可選擇地進行再結晶並乾燥。

適於供此製法做為反應溶液使用的醇類為分子式為 $C_nH_{2n+1}-OH$ 之脂族醇，其中 n 為 4 至 10 之數，例如正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、正戊醇、甲基丁醇、新戊醇、戊醇、分枝或不分枝的己醇、庚醇、辛醇、壬醇或癸醇。

適於供此製法做為反應溶液使用的醇類也可為分子式為 $C_nH_{2n-1}-OH$ 之環脂族醇，其中 n 為 5 至 10 之數，例如

五、發明說明（⁵）

環戊醇、甲基環戊醇、環戊烷甲醇、環戊基丙醇、環己醇、環己基乙醇、環己基丙醇、環己基丁醇、甲基-、乙基-、丙基-、與丁基己醇、環庚醇、環辛醇。

- 除了完全去離子的水，醇類也可被用來洗滌酚化物，
- 5 此時，除了上述供為反應溶液者，也可使用可溶解於水的醇類，例如乙醇，此情況下又以丙醇類，尤其是異丙醇更好。

多羥基脂族或環脂族醇也可用於本發明的製法。

- 較佳的脂族醇類為丙醇類、(異)丁醇類、戊醇類與己
- 10 醇類，特別是異丁醇與異丙醇。

較佳的環脂族醇類為環戊醇、環庚醇與環辛醇，特別是環己醇。

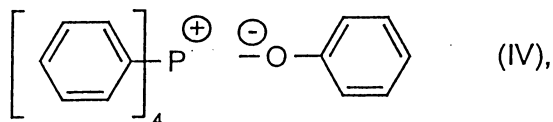
水對醇的重量比例為介於 2:1 與 1:2 間，宜為介於 1:1 與 1:2 間。

- 15 依本發明被使用的醇類是用來改善作業，由於酚/醇混合物的密度較水溶液的密度低，而有機層因此在水溶液層之上，則水溶液層可在有機層之下面被排出，含有酚化物之有機層可在同一分液管中以完全的去離子水洗滌，洗滌的水可再次從下面排放出去。

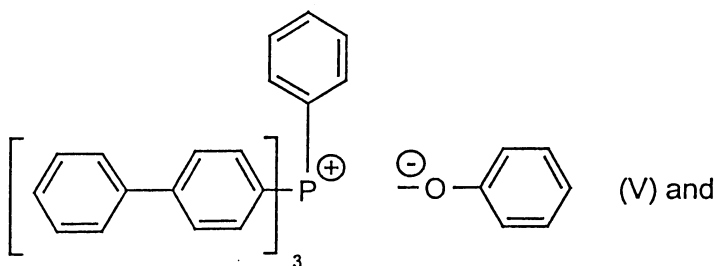
- 20 如果不加入醇，僅有含水的鹽溶液較有機層重，且可能於下面排放時被排出去，於進一步以去離子水洗滌時，可能發生相倒轉，有機層變成較重，因而在水溶液層之下，此種作業法更費工乃因需要第二個處理管。

依本製法可製得四級之酚磷，特別是具下式者：

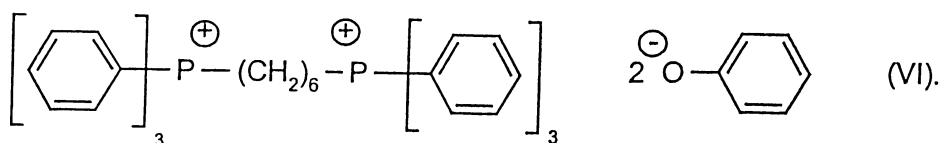
五、發明說明 (6)



5



10



15 使用本發明製法，有可能提高酚磷的產率及提高其純度。

以此方式製得的酚磷特別適於在酯化反應及轉酯化反應中供為催化劑使用，特別是適用於利用熔融的轉酯化反應製法中製備聚碳酸酯類的方法(參考 US-3 442 854)。

20 就如所知，熔融的轉酯化反應開始於，例如，芳族雙酚類、碳酸二芳基酯類與選擇地分枝劑及/或單酚類。

依本發明法製得的酚磷類在此情況下被做為催化劑使用的量為，相較每莫耳的雙酚，使用 10^{-1} 莫耳至 10^{-8} 莫耳，宜為 10^{-3} 莫耳至 10^{-7} 莫耳之量。

有關熔融的轉酯化反應之更詳細說明可參見文獻(參

五、發明說明 (7)

考 Hermann Schnell , *Chemistry and Physics of Polycarbonates* , *Polymer Reviews* , volume 9 , 1964 , pages 44 至 51 , DE-A-1 -31 512 , US-3 022 3272 , US-5 340 905 與 US-5 399 659)。

- 5 依本發明製法的酚磷為催化劑製得的熱塑性聚碳酸酯類為不含溶劑、淺色且大部分無瑕疵的聚碳酸酯。

以此方式製得的聚碳酸酯類可在工業上被使用於目前各種應用到熱塑性聚碳酸酯類所製備的最多種類的模塑物上，例如電工程方面，如電燈罩、安全罩或做為光數據儲存媒體，例如 CD 材料。

10

實例部分

對照實例 1

- 將 376 克(4.0 莫耳)酚、800 毫升去離子水、335.44 克(0.8 莫耳)溴化四苯基磷與 640 克的異丁醇先置入容量為
- 15 二公升、附有攪拌器、溫度計與滴液漏斗的圓底燒瓶中，在 20°C 至 25°C 的溫度下攪拌之，以約五分鐘的期間，逐滴加入 79 克(0.97 莫耳)的 49%氫氧化鈉溶液，利用玻璃電極檢測 pH 值，應使介於 9.5 至 11.0 間，然後在 45°C 下攪拌混合物經半小時，待分層後，從下方排除水溶液層，
- 20 以完全去離子的水將有機層洗滌三遍，可於每次洗滌後就由下方排去較重的洗滌水，然後在 50°C、以水抽真空下將異丁醇蒸餾除去。

將殘留之結晶物置於 100°C 之真空中乾燥，利用 P-NMR 方法檢測，收率為理論值收率之 98.2%。

五、發明說明 (8)

結果示於表 1。

實例 1

- 將 376 克(4.0 莫耳)酚、800 毫升去離子水、335.44 克
(0.8 莫耳)溴化四苯基磷與 640 克的異丁醇先置入容量為
5 二公升、附有攪拌器、溫度計與滴液漏斗的圓底燒瓶
中，在 20℃ 至 25℃ 的溫度下攪拌之，以約五分鐘的期
間，逐滴加入 79 克(0.97 莫耳)的 49% 氫氧化鈉溶液，將
其 pH 值調整成自 9.5 至 11.0，然後在 45℃ 下攪拌混合物
經半小時，待分層後，從下方排除水溶液層，以完全去離
10 子的水將有機層洗滌三遍，於每次洗滌後即從下方排去較
重的洗滌水，然後在攪拌下將有機層冷卻至室溫，此作業
下產物會結晶出來，經至少四小時的結晶時間後，真空吸
引分出結晶，經 NMR 分析其中苯酚、異丁醇與四苯基磷
酚化物之含量後，將濾液送回反應，結晶物以 2-丙醇洗滌
15 後，在 100℃、以水抽真空下乾燥。

結果示於表 1。

表 1

	對照實例 1	實例 1
Na[ppm]	0.7	<0.5
Br[ppm]	0.7	0.01
顏色	淺灰	無色

使用實例

- 20 B1) 將 114.15 克(0.500 莫耳)的雙酚 A(bisphenol A)與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

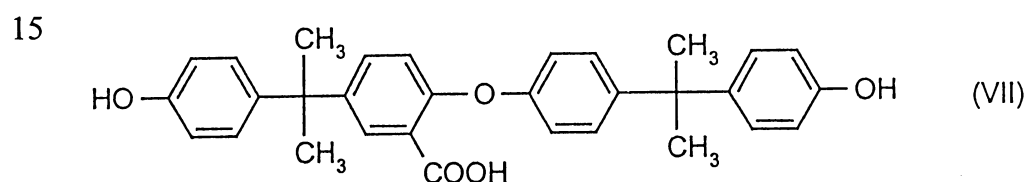
五、發明說明 (9)

113.54(0.530 莫耳)碳酸二苯基酯一起秤入附有攪拌器、內溫度計與帶架橋的 Vigreux 柱層(30 公分，鏡面)的 500 毫升之三頸燒瓶中，將裝置中的氧氣經三次抽真空並灌入氮氣的方式除去，並將混合物加熱至 150°C，然後加入配成

5 3%酚溶液的 0.0173 克(4×10^{-3} 莫耳%)的四苯基磷酚化物 (TPP-P)[依實例 1 製得的，相對於雙酚 A 而言]，在 100 毫巴下將所產生的酚蒸餾除去，溫度同時上升至 250°C，將真空度逐步調至 1 巴且溫度上升至 260°C，溫度再上升至 280°C，，將混合物在 0.1 巴下攪拌經 1.5 小時，可製得淺

10 色的、無溶劑的聚碳酸酯，相對的溶液粘性為 1.250(二氯甲烷，25°C，5 克/升)。

在所得的聚碳酸酯中，式(VII)的分枝劑的含量為 25ppm，聚碳酸酯的酚性 OH 值為 70ppm。



B2) 如實例 B1)，除了是將溫度由 260°C 升至 300°C

20 且混合物是在 0.1 巴下攪拌 1.5 小時外，所得的淺色的、無溶劑的聚碳酸酯具有的相對溶液粘度為 1,300(二氯甲烷，25°C，5 克/升)，在所得的聚碳酸酯中，式(VII)的分枝劑的含量為 18ppm，聚碳酸酯的酚性 OH 值為 55ppm。

四、中文發明摘要（發明之名稱：

製造酚磷之方法

）

本申請案係關於由鹵化磷與酚類製造酚磷之方法。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

英文發明摘要（發明之名稱：Process for the production of phosphonium phenolates

）

This application relates to a process for the production of phosphonium phenolates from phosphonium halides and phenols.

六、申請專利範圍

專利申請案第 89126136 號
ROC Patent Appln. No. 89126136
修正後無劃線之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
Amended Claims in Chinese - Encl. I
5 (民國 94 年 1 月 20 日 送呈)
(Submitted on January 20, 2005)

1. 一種在含水的鹼性溶液中令鹵化磷與酚類反應以製造
酚磷的方法，特點為，所產生的酚磷係從合成的混合
10 物中在 26°C 至 0°C 結晶溫度下藉結晶作用分離出來，
及
在 pH 值為 9.5 至 11 下進行反應，
在醇性溶液中進行結晶作用。
2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，特點為，在 0 至 55
15 °C 的溫度下進行反應。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，特點為，酚對
鹵化磷的莫耳比例為 2:1 至 10:1 下進行反應。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，特點為反應是
在醇類存在量為 66%重量計至 125%重量計下進行。
- 20 5. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，特點為使用的醇為
異丁醇。
6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，特點為所用的
有機層係連續地再循環使用。
7. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中酚磷具有鹵化
25 物含量不超過 0.1%重量計。
8. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中酚磷做為轉酯
化反應中的催化劑。

六、申請專利範圍

9. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中酚璜做為轉酯化反應中的催化劑用以製備聚碳酸酯。

裝
訂
線