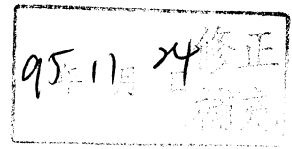
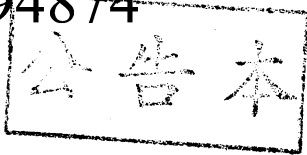


I294874



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95140363

※申請日期：95.10.31

※IPC 分類：C07C39/15, C08J11/18 (01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以聚碳酸酯或其廢料合成雙酚 A 雙烯醚化二元醇之方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立中興大學

代表人：(中文/英文) 蕭介夫

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台中市國光路 250 號

國 籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1-戴憲弘 2-林照興 3-林信佑 4-廖偉志

國 籍：(中文/英文)

1-中華民國 2-中華民國 3-中華民國 4-中華民國

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種以一鍋法之反應將聚碳酸酯或其回收之廢料、烷基烯二元醇及鹼性催化劑在高溫常壓下進行消化的程序，消化降解完成後生成雙酚 A、雙酚 A 單烯醚化二元醇及雙酚 A 雙烯醚化二元醇混合化合物；該混合化合物在高溫常壓下，再加入尿素化合物（或胺酯化合物或碳酸酯化合物）及金屬氧化物催化劑，將雙酚 A 及雙酚 A 單烯醚化二元醇進行烯醚化程序，反應完成後即可得產物雙酚 A 雙烯醚化二元醇化合物。該產物雙酚 A 雙烯醚化二元醇化合物可應用於聚合特殊用途之高分子材料如聚氨酯（polyurethane, PU）、聚酯（polyester）等化合物之反應起始物（raw materials）。

【先前技術】

目前光碟基材的主流材料主要為光學級聚碳酸酯（PC）樹脂，其具有優良的化學特性如透光性、機械強度及吸水率，且價格、加工技術及成本等皆較其他基板材料更具競爭優勢。台灣光碟片年產量約55億片，居全球之冠（約佔八成），而各生產廠之不良率因產品項目不同而有所差異，一般約在5-8%之間，因此廢棄光碟片不良品每年約有6億片，重量約達4200公噸以上。所回收的廢棄光碟片分別以破碎法、刨除法（研磨法）及噴砂法將廢棄光碟片之金屬分離。所分離之PC樹脂可與其他塑料參配，亦可充當二次料。

以德國拜耳公司在PC回收料之用途為例，主要應用於三方面：（1）再出售：將處理完之PC-CD料再出售給下游廠商供射出及混合用約佔15%的回收用途量；（2）再製料：將PC-CD回收料與較高分子量的PC原料混合，配製成不同成品規範供客戶再利用射出成品，此一用途佔拜耳回收料用途的65%；（3）塑膠合金（PC+ABS）：將PC回收料與不同

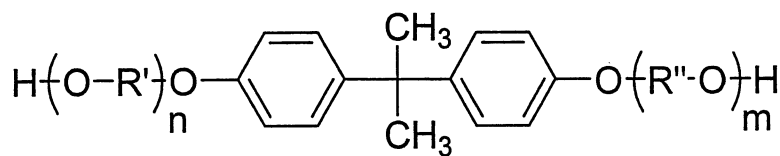
性質之塑膠結合製成塑膠合金以何有兩方材料之優點，此一用途佔拜耳回收料之20%。不論PC回收用途，都是以「二次料」之角色再行使用，無法使其再生作為新用途。

因此，本發明特別針對其他產業需求及特性，利用化學處理過的PC回收料，產生雙酚A雙烯醚化二元醇化合物。

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種雙酚A雙烯醚化二元醇及其合成方法，可經由聚碳酸酯或其廢料製造，具有環保及經濟利益的優點，並可應用於聚氨酯（PU）、聚酯（PE）等高分子材料之合成。

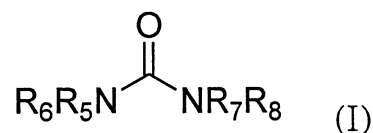
本發明之雙酚A雙烯醚化二元醇具有如下之結構式：



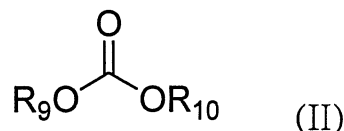
其中， n 為 1-5 的整數， m 為 1-5 的整數； R' 為 C1~C4 之烷基或具-OH 官能基之烷基， R'' 為 C1~C4 之烷基或具-OH 官能基之烷基。

上述之 R' 及 R'' 之結構可分別為 $[R', R''] = [CH_2CH_2, CH_2CH_2]$ 、 $[CH_2CH(CH_3), CH_2CH(CH_3)]$ 、 $[CH_2CH(CH_3), CH(CH_3)CH_2]$ 、 $[CH_2CH(CH_3), CH_2CH(CH_3)]$ 、 $[CH_2CH(CH_2CH_3), CH_2CH(CH_2CH_3)]$ 、 $[CH_2CH(CH_2CH_3), CH(CH_2CH_3)CH_2]$ 、 $[CH_2CH(CH_3), CH_2CH(CH_2CH_3)]$ 。

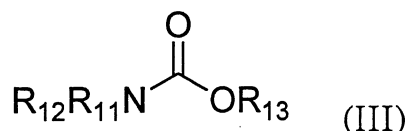
本發明合成雙酚A雙烯醚化二元醇之方法包括下列步驟：(a) 將聚碳酸酯或聚碳酸酯廢料、烷基二元醇及鹼性催化劑混合，在 100~250°C 及常壓下，使聚碳酸酯或聚碳酸酯廢料消化降解成低分子量化合物；(b) 加入化合物 A 及金屬氧化物催化劑，在 100~250°C 及常壓下，進行烯醚化（alkoxylation）反應，以合成雙酚A雙烯醚化二元醇，其中該化合物 A 為具有結構式(I)之尿素類化合物、具有結構式(II)之碳酸酯化合物、或具有結構式(III)之胺酯化合物，



其中， R_5 爲 H 或 C1~C6 之烷基， R_6 爲 H 或 C1~C6 之烷基， R_7 爲 H 或 C1~C6 之烷基， R_8 爲 H 或 C1~C6 之烷基；



其中， R_9 爲或 C1~C6 之烷基， R_{10} 爲或 C1~C6 之烷基；



其中， R_{11} 爲 H 或 C1~C6 之烷基， R_{12} 爲 H 或 C1~C6 之烷基， R_{13} 爲或 C1~C6 之烷基。

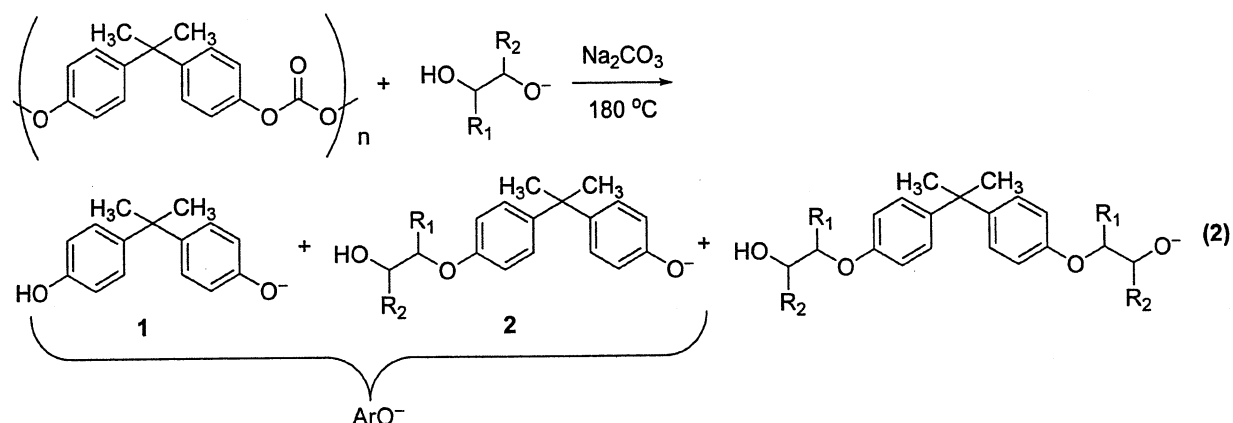
上述步驟 (a) 中，烷基二元醇可爲乙二醇、丙二醇、1,2-丁二醇、或其混合物；烷基二元醇與聚碳酸酯或其廢料之當量比較佳爲 2~100；鹼性催化劑較佳爲 NaOH、KOH、 Na_2CO_3 、 LiCO_3 、 K_2CO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 或 t-BuOK；鹼性催化劑與聚碳酸酯或聚碳酸酯廢料之重量比較佳爲 0.001~0.5；反應溫度範圍較佳爲 100~250°C；反應壓力範圍較佳爲 1~100 atm。

上述步驟 (b) 中，尿素、碳酸酯或胺酯化合物與聚碳酸酯或其廢料之當量比較佳爲 1~100；金屬氧化物催化劑可爲 ZnO、T-12 或 MgO；金屬氧化物催化劑與聚碳酸酯或其廢料之重量比較佳爲 0.001~0.5；反應壓力範圍較佳爲 1~100 atm；反應溫度範圍較佳爲 100~250°C。

【實施方法】

PG 10 30

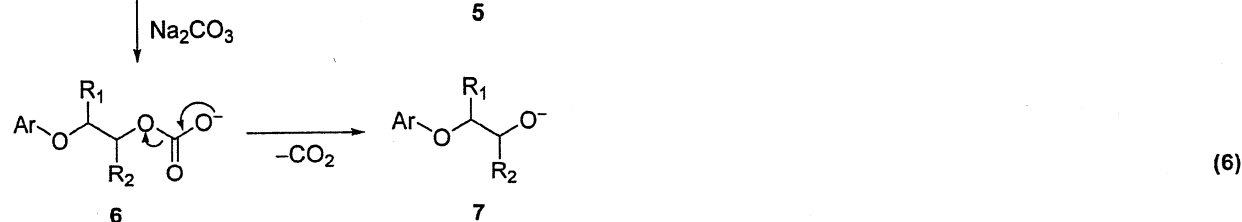
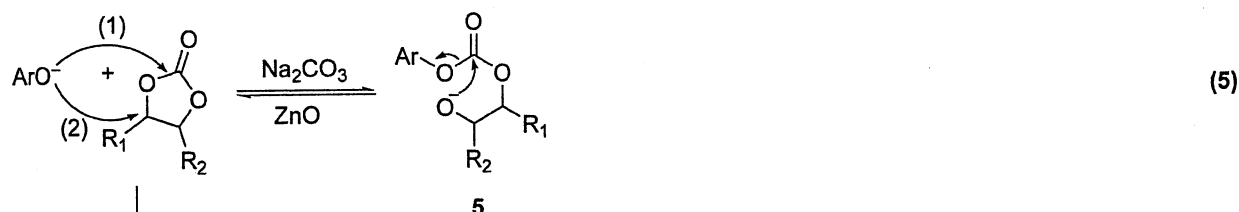
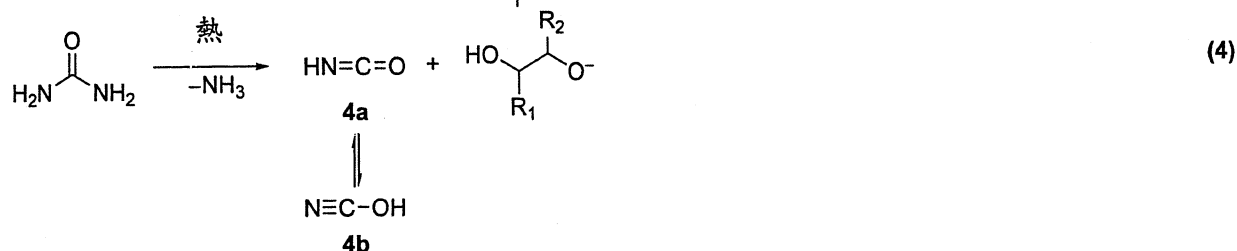
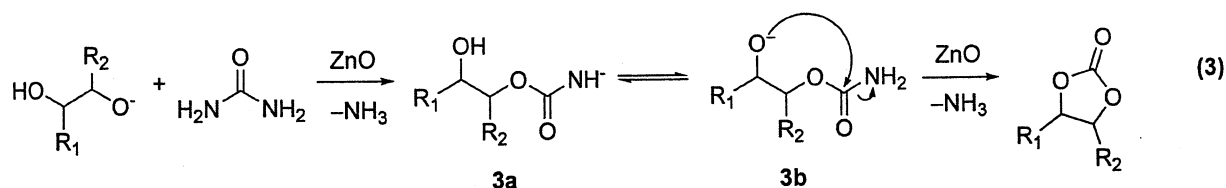
以聚碳酸酯、烷基烯二元醇、催化劑碳酸鈉及氧化鋅為例，
本發明之反應化學式如下所示：



ArO^- = 聚碳酸酯之單酚鹽雙酚 A 部份(monophenoxide BPA moiety of PC)

乙烯基乙二醇(ethylene glycol) : $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$

丙烯基乙二醇(propylene glycol) : $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{H}/\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{CH}_3$



反應式 (1) 係於催化劑碳酸鈉、180℃ 及常壓下，先將烷基烯二元醇還原生成帶負電之共軛烷基烯二元醇。

反應式 (2) 係於催化劑碳酸鈉、180℃ 及常壓下，消化聚碳酸酯廢料，可獲得雙酚 A，單烯醚化雙酚 A 二元醇及雙烯醚化雙酚 A 二元醇。

反應式 (3) 係由帶負電之共軛烷基烯二元醇與完成分解反應後額外添加反應物尿素及催化劑氧化鋅，在 180℃ 及常壓下，反應生成環烷烯碳酸酯。

反應式 (4) 係表示部份尿素在高溫環境下 (180℃) 自行分解生成異氰酸鹽再與帶負電之共軛烷基烯反應合成環烷烯碳酸酯。

反應式 (5) 及 (6) 係表示雙酚 A 及單烯醚化雙酚 A 二元醇與碳酸烷烯酯進行酯交換反應再脫去二氧化碳後生成雙烯醚化之雙酚 A 二元醇。

以下則舉數較佳實施例說明實際操作條件及結果。

實施例 1 製備雙酚 A 雙乙烯醚化二元醇 (bishydroxyethyl ether of bisphenol A, BHE-BPA)

取一 500 毫升三頸圓底反應瓶，加入經回收處理之聚碳酸酯 (50.8 g, 0.2 mol)、乙二醇 (124.0 g, 2.0 mol) 及催化劑碳酸鈉 (0.4 g)，並置入磁石攪拌子、溫度計及冷凝管，於溫度 180 °C 及常壓下反應 20 分鐘。接著，加入尿素 (21.6 g, 0.36 mol) 及催化劑氧化鋅 (0.2 g)，於溫度 180 °C 及常壓下反應 2 小時。將反應混合物冷卻至室溫，過濾移除催化劑，再以減壓蒸餾方法移除過量之乙二醇 (88.4 g, 回收率 89 %)。最後，以甲苯 (50 mL) 為再結晶溶劑，可得 63.2 g 之雙酚 A 雙乙烯醚二元醇，產率為 99 %，其熔點為 112-113 °C。

實施例 2 製備雙酚 A 雙丙烯醚化二元醇 (bishydroxypropoxyl ether of bisphenol A, BHP-BPA)

重複實施例 2-1 的操作步驟，惟反應物種類及計量、反應溫度及時間不同之處如表 1 所示，且最後純化步驟改以乙酸乙酯 (50 mL) 萃取純化之。

表 1

實 施 例	BPA 聚碳酸酯 (mol)	二元醇 (mol)	聚碳酸酯 分解時間 (分鐘)	尿素 (mol)	烯醚化 反應時間 (小時)	產率 (%)
1	0.200	乙二醇 (2)	20	0.36	2	99
2	0.118	丙二醇 (12)	30	0.24	3	91

此外，於第一段反應於消化及降解後，檢測實施例 1 之混合產物組成包括 BPA (26 %)、雙酚 A 單乙烯醚化二元醇 (monohydroxyethyl ether, MHE-BPA, 40 %) 及雙酚 A 雙乙烯醚化二元醇 (bishydroxyethyl ether of bisphenol A, BHE-BPA, 25 %)；實施例 2 第一段反應於消化降解後之混合產物組成包括 BPA (27 %)、雙酚 A 單丙烯醚化二元醇 (monohydroxypropoxyl ether, MHP-BPA, 53 %) 及雙酚 A 雙丙烯醚化二元醇 (bishydroxypropoxyl ether of bisphenol A, BHP-BPA, 21 %)。

本發明之特色是以新穎的一鍋 (one-pot) 合成方法，將聚碳酸酯與二元醇化合物進行在碳酸鈉的催化下進行消化及降解，待消化完全後，另加尿素及催化劑氧化鋅經酯交換反應進行烯醚化程序，以製備化合物 BPA 雙烯醚二元醇。其優點尚包括：

1. 反應所使用之催化劑可在反應結束後以過濾方法移除，無催化劑殘留問題；
2. 使用過量之二元醇化合物在反應過程中可當溶劑使用，反應結束後以減壓蒸餾方法與產物分離，所分離之二元醇可回收再行使用，降低產生成本；
3. 使用廉價之尿素為反應原料，可降低生產成本、提昇市場競爭力；
4. 使用回收之聚碳酸酯（PC）廢料與反應原料，成本低廉且環保。
5. 反應可在常壓下進行，並無氣體或高反應應之化合物。

合成 PU 之應用

為證明本發明所合成完成之雙酚 A 雙烯醚二元醇，可作為高分子聚合之原料，以合成 PU 製程實施例如下。

應用例 1 以 BHE-BPA 合成 PU 彈性體

使 BHE-BPA、二苯基甲基二異氰酸酯（MDI）及聚四甲基醚二醇（PTMEG）以表 2 所示之比例，於二甲基甲醯胺（DMF）中反應，得 PU 彈性體。

應用例 2 以 BHP-BPA 合成 PU 彈性體

同應用例 3，但反應物改為 BHP-BPA，添加比例如表 2 所示。

應用例 3 以 BHE-BPA 合成 PU 塑膠料（plastic）

使 BHE-BPA 及二苯基甲基二異氰酸酯（MDI）以表 2 所示之比例，於二甲基甲醯胺（DMF）中反應，得 PU 塑料產物。

應用例 4 以 BHP-BPA 合成 PU 塑料

同應用例 1，但反應物改爲 BHP-BPA，添加比例如表 2 所示。

表 2

應用例	組成 (莫耳比)
1	MDI/BHE-BPA/PTMEG 2000 (1/0.8/0.2)
2	MDI/BHP-BPA/PTMEG 2000 (1/0.8/0.2)
3	MDI/BHE-BPA (1/1)
4	MDI/BHP-BPA (1/1)

分子量測量

在分子量測量之過程中，所合成之高分子（應用例 1-4）無法以一般之四氫呋喃（THF）當溶媒，而需改以 DMF 爲溶媒，充分溶解後再以 GPC 測量之。其結果表示如表 3。

熱力學特性分析

以 TGA 分析應用例 1~4 的 PU 產物，其熱裂解溫度 T_d （5 %質量損失）分別爲 291 °C、289 °C、285 °C 及 279 °C。再以熱微差分析儀（DSC）分析其他熱性質，操作程序中採用第一次冷卻過程（cooling trace）及第二次加熱過程（heating trace）之數據作圖，表示如第 1 圖的(A)（應用例 3）及(B)（應用例 4）所示。測量之硬鏈段玻璃轉化溫度（ $T_{g, h}$ ）分別爲 81 °C 及 123 °C，如表 3 所示。另在應用例 1 及 2 的 PU 彈性體並無明顯熔化或結晶情形，顯示爲完全相混合之的高分子聚合物。

表 3

應用例	T _d ^a (°C)	T _{g, h} ^b (°C)
1	291	未觀察到
2	289	未觀察到
3	285	81
4	279	123

^a 升溫速率為 10°C/min^b h 為硬段 (hard segment)機械特性分析

將應用例 1 及 2 的 PU 高分子製成薄膜，其紹氏 (shore) 硬度經量測分別為 D43 及 A86，如表 4 所示。100 %楊氏模數、抗拉強度及斷裂延伸度皆表示於表 4。應用例 1 無法測得其 100 %楊氏模數 (Young's modulus)，由硬度測量為 D43 之資料顯示，應用例 1 之高分子為塑膠體 (plastic)，不同於應用例 2 之高分子彈性體。

表 4

應用例	硬度 (shore)	100%楊氏模數 (MPa)	強度 (MPa)	斷裂強度 (%)	分子量 (克莫耳)	分子分散指數
1	D 43	--	10.9	48	27,590	1.8
2	A 86	6.6	15.0	340.6	64,959	3.1
3	--	--	--	--	188,106	1.6
4	--	--	--	--	45,870	1.8

由上述應用例所得之高分子經機械及熱性質分析結果所知，本發明以聚碳酸酯為原料經消化後再經由烯醚化所製造的雙酚 A 雙烯醚二元醇，確實與二異氰酸二苯甲烷反應聚合成高分子量之 PU 產品。

本發明以一鍋法 (one-pot reaction) 將聚碳酸酯或其廢料，經消化程序及烯醚化程序合成雙酚 A 雙烯醚化二元醇化合物。本發明之第一階段消化程序系利用過量之烷基烯二元醇及鹼性催化劑的存在並於高溫常壓反應環境下，將聚碳酸酯或其廢料消化，因聚碳酸酯本身俱有之碳酸酯官能基特性，在消化過程中即有 50 % 當量官能基之化合物亦進行烯醚化轉化，則在第二階段烯醚化程序系以與額外添加之尿素及金屬氧化物催化劑與原反應化合物中存在之過量烷基烯二元醇，在高溫常壓反應環境下反應生成之環烯碳酸酯化合物，第二階段所生成之環烯碳酸酯化合物則與第一階段反應剩餘尚未進行烯醚化之 50 % 當量官能基之未完成烯醚化之化合物完全進行烯醚化轉化；最終反應完成，即可獲得雙酚 A 雙烯醚化二元醇化合物。一鍋法反應及低單價之原物料，使本發明具有製程簡單及低成本之優點。

【圖式簡單說明】

第一圖：以熱微差分析儀（DSC）分析應用例的 PU 產物熱性質，操作程序中採用第一次冷卻過程（cooling trace）及第二次加熱過程（heating trace）之應用例 3 為圖(A)及應用例 4 為圖 B 之硬鏈段玻璃轉化溫度（ $T_{g,h}$ ）。

五、中文發明摘要：

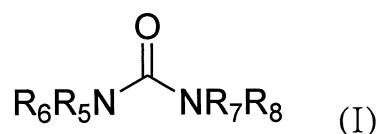
本發明提出一種以一鍋法反應 (one-pot reaction)，利用過量之烷基烯二元醇並添加鹼性催化劑如碳酸鈉及碳酸鉀，在 180 °C 常壓下消化聚碳酸酯廢料。當完成消化程序後，反應之初產混合物雙酚 A、部分雙酚 A 單烯醚化二元醇及雙酚 A 雙烯醚化二元醇再加入胺酯、碳酸酯化合物或尿素及金屬氧化物催化劑如氧化鋅在 180 °C 常壓下，會將雙酚 A 及部分雙酚 A 單烯醚化二元醇合成高產率之雙酚 A 雙烯醚化二元醇之方法。產生的雙酚 A 雙烯醚化二元醇則可應用於聚合特殊用途之高分子材料如聚氨酯 (polyurethane, PU)、聚酯 (polyester) 等化合物之反應起始物 (raw materials)。

六、英文發明摘要：

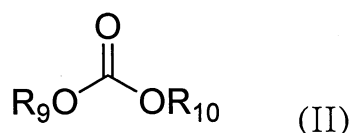
十、申請專利範圍：

1. 一種合成雙酚 A 雙烯醚化二元醇之方法，包括下列步驟：

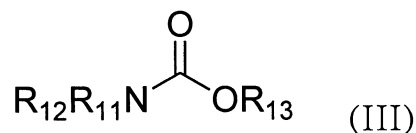
- (a) 將聚碳酸酯或聚碳酸酯廢料、C1~C4 之烷基二元醇及鹼性催化劑混合，在 100~250℃ 及常壓下，使聚碳酸酯或聚碳酸酯廢料消化；
- (b) 加入化合物 A 及金屬氧化物催化劑，在 100~250℃ 及常壓下，進行烯醚化（alkoxylation）反應，以合成雙酚 A 雙烯醚化二元醇，其中該化合物 A 為具有結構式(I)之尿素類化合物、具有結構式(II)之碳酸酯化合物、或具有結構式(III)之胺酯化合物，



其中，R₅ 為 H 或 C1~C6 之烷基，R₆ 為 H 或 C1~C6 之烷基，R₇ 為 H 或 C1~C6 之烷基，R₈ 為 H 或 C1~C6 之烷基；



其中，R₉ 為 C1~C6 之烷基，R₁₀ 為 C1~C6 之烷基；

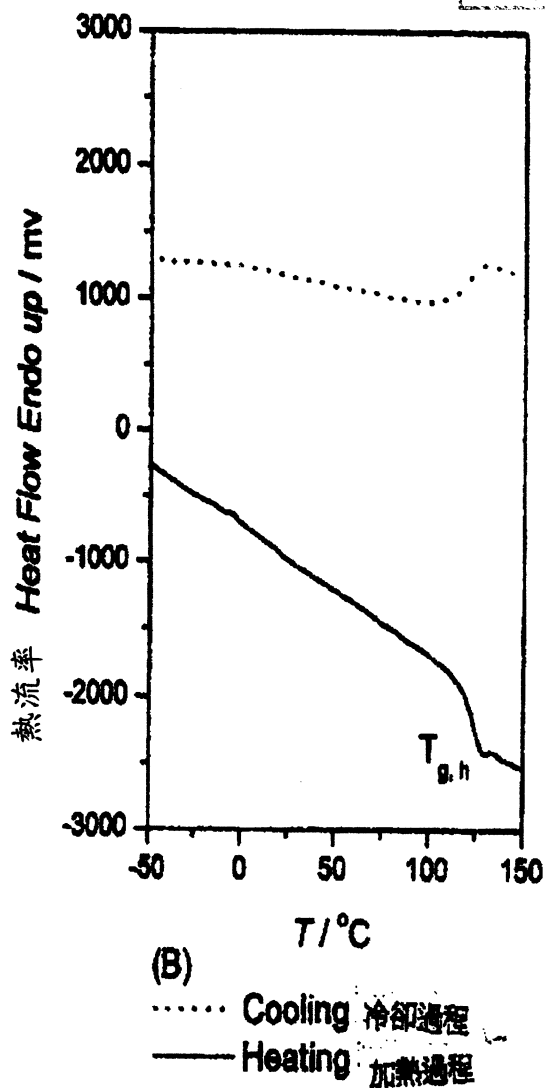
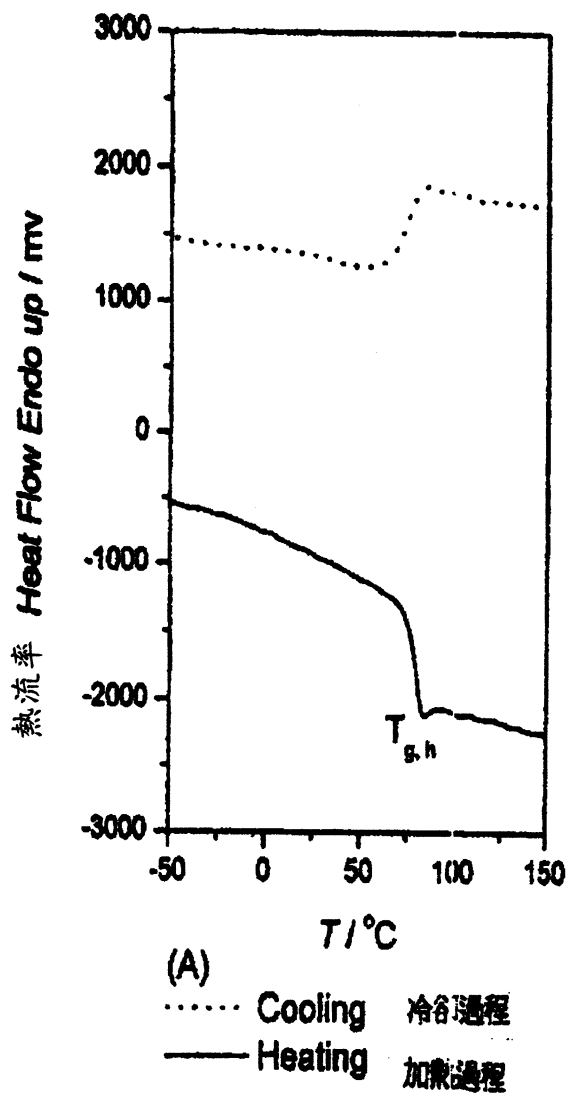


其中，R₁₁ 為 H 或 C1~C6 之烷基，R₁₂ 為 H 或 C1~C6 之烷基，R₁₃ 為 C1~C6 之烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該步驟（a）之烷基二元醇，係選自乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、甘油或其

混合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該步驟 (a) 之烷基二元醇與聚碳酸酯或其廢料之當量比為 2~100。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該步驟 (a) 之鹼性催化劑為 NaOH、KOH、Na₂CO₃、LiCO₃、K₂CO₃、NaHCO₃、KHCO₃ 或 t-BuOK。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該步驟 (a) 之鹼性催化劑與聚碳酸酯或聚碳酸酯廢料之重量比為 0.001~0.5。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該步驟 (a)，反應溫度範圍為 100~250°C。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該步驟 (a) 之反應壓力範圍為 1~100 atm。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該步驟 (b) 之尿素、碳酸酯或胺酯化合物與聚碳酸酯或其廢料之當量比為 1~100。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該步驟 (b) 之金屬氧化物催化劑為 ZnO、T-12 或 MgO。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該步驟 (b) 之金屬氧化物催化劑與聚碳酸酯或其廢料之重量比為 0.001~0.5。
11. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該步驟 (b) 之反應壓力範圍為 1~100 atm。
12. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該步驟 (b)，反應溫度範圍為 100~250°C。



第 1 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無代表圖）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

