



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119744200 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 01

(21) 申请号 202480003392.9

(22) 申请日 2024.07.04

(30) 优先权数据

10-2023-0099505 2023.07.31 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2024/009452 2024.07.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02025/028825 KO 2025.02.06

(71) 申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

申请人 高丽大学校产学协力团

(72) 发明人 李汀彬 洪武鎬 徐知勋 徐绍晶

李承勋 李恩智 李俊范

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

专利代理师 李静

(51) Int.Cl.

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/04 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01)

B01J 38/48 (2006.01)

C08J 11/28 (2006.01)

C07C 37/055 (2006.01)

C07C 37/70 (2006.01)

C07C 39/16 (2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

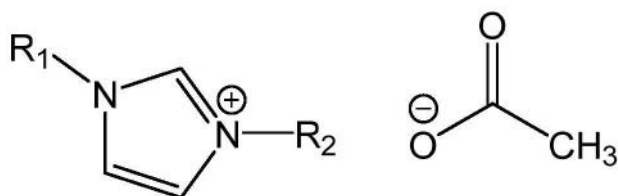
(54) 发明名称

聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂、制备方法、
聚碳酸酯类树脂的分解方法和催化剂的回收方法

(57) 摘要

本公开涉及一种包含由化学式1表示的化合物的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂、该催化剂的制备方法和聚碳酸酯类树脂的分解方法以及聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法。

1. 一种聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂, 包含由下面化学式1表示的化合物:
[化学式1]



其中, 在化学式1中, R_1 和 R_2 为具有1至3个碳原子的直链烷基。

2. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂, 其中:

R_1 和 R_2 为具有1至2个碳原子的直链烷基。

3. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂, 其中:

R_1 和 R_2 彼此不同。

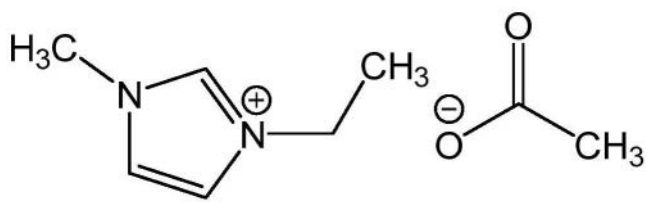
4. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂, 其中:

R_1 和 R_2 中的一个为乙基, 另一个为甲基。

5. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂, 其中:

由化学式1表示的所述化合物是由下面化学式1-1表示的化合物:

[化学式1-1]

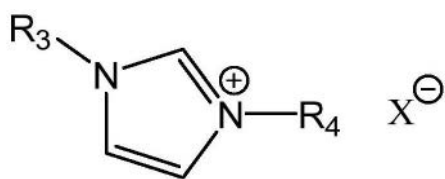


6. 一种聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的制备方法, 所述方法包括以下步骤:

使1-烷基-咪唑与烷基卤化物反应以制备由下面化学式4表示的化合物;

使由化学式4表示的所述化合物与碱金属乙酸盐反应:

[化学式4]

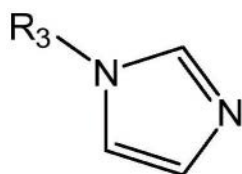


其中, 在化学式4中, R_3 和 R_4 为具有1至3个碳原子的直链烷基, X 为卤素。

7. 根据权利要求6所述的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的制备方法, 其中:

所述1-烷基-咪唑是由下面化学式7表示的化合物:

[化学式7]



其中, 在化学式7中, R_3 与化学式4中的 R_3 相同。

8. 根据权利要求6所述的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的制备方法, 其中:

所述烷基卤化物是由下面化学式8表示的化合物：

[化学式8]

R_4-X

其中，在化学式8中， R_4 与化学式4中的 R_3 相同，X为卤素。

9. 根据权利要求6所述的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的制备方法，

进一步包括在使由化学式4表示的所述化合物与碱金属乙酸盐反应之后，去除碱金属卤化物。

10. 一种聚碳酸酯类树脂的分解方法，所述方法包括在权利要求1所述的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的存在下，使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应。

11. 根据权利要求10所述的聚碳酸酯类树脂的分解方法，其中：

基于100重量份的所述聚碳酸酯类树脂，所述催化剂的含量为5重量份至90重量份。

12. 根据权利要求10所述的聚碳酸酯类树脂的分解方法，其中：

使聚碳酸酯类树脂解聚是在醇溶剂的存在下进行。

13. 根据权利要求12所述的聚碳酸酯类树脂的分解方法，其中：

基于100重量份的所述聚碳酸酯类树脂，所述醇的含量为50重量份至250重量份。

14. 根据权利要求12所述的聚碳酸酯类树脂的分解方法，其中：

所述醇为乙醇。

15. 根据权利要求10所述的聚碳酸酯类树脂的分解方法，其中：

使聚碳酸酯类树脂解聚在50°C至95°C的温度下进行1小时至100小时。

16. 根据权利要求10所述的聚碳酸酯类树脂的分解方法，

进一步包括在聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的存在下，使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应之后，得到芳族二醇化合物。

17. 根据权利要求16所述的聚碳酸酯类树脂的分解方法，其中：

所述得到芳族二醇化合物包括，

向解聚反应产物中加入水和有机溶剂；

分离包含芳族二醇化合物的有机溶剂层；以及

去除所述有机溶剂层中包含的有机溶剂。

18. 一种聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法，所述方法包括以下步骤：

在权利要求1所述的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的存在下，使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应；

向解聚反应产物中加入水和有机溶剂；

分离包含聚碳酸酯树脂解聚用催化剂的水层；以及

去除包含在所述水层中的水。

19. 根据权利要求18所述的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法，其中：

所述去除包含在所述水层中的水包括冷冻干燥水。

20. 根据权利要求19所述的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法，其中：

所述冷冻干燥水在-90°C至-70°C的温度下进行1小时至100小时。

聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂、制备方法、聚碳酸酯类树脂的分解方法和催化剂的回收方法

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2023年7月31日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2023-0099505的权益,该专利申请的公开通过引用全部并入本说明书中。

[0003] 本公开涉及一种聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂、该催化剂的制备方法、聚碳酸酯类树脂的分解方法以及聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法。

背景技术

[0004] 聚碳酸酯是一种具有高耐热性、耐冲击性和透明光学性能的塑料,因此被广泛应用于各个领域,不仅包括工业产品诸如各种光学产品、电子产品、建筑材料,还包括日常用品诸如水瓶和餐具。

[0005] 聚碳酸酯通常根据使用领域而生产成具有各种颜色和物理性能,因此,物理回收方法是不合适的,其局限性在于,即使由此生产的回收塑料也会显示出相对较大的物理性能劣化。

[0006] 解聚工艺是一种化学回收方法,其将聚碳酸酯废物作为原料双酚A回收,然后再用于塑料生产,这是一种回收方法,其不仅可以克服物理回收中发生的物理性能的劣化,还可以减少额外的双酚A的产生。

[0007] 常规解聚工艺在聚碳酸酯的解聚中使用酸或碱催化剂,但酸或碱催化剂存在腐蚀设备的问题,需要在工艺中进行废水处理和中和工艺。此外,酸或碱催化剂的缺点是反应被中和反应终止,催化剂不能回收,因此不经济。

[0008] 因此,需要开发一种可以替代常规使用的酸或碱催化剂的新型催化剂。

发明内容

[0009] 技术问题

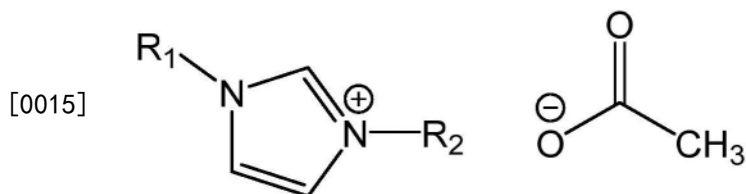
[0010] 本公开的一个目的是提供一种聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂及该催化剂的制备方法,其可以通过化学分解回收聚碳酸酯类树脂以高收率确保芳族二醇化合物,并且可以提高化学分解反应性和反应效率。

[0011] 本公开的另一目的是提供一种通过使用聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的聚碳酸酯类树脂的分解方法和聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法。

[0012] 技术方案

[0013] 为了实现上述目的,本文提供一种聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂,包含由下面化学式1表示的化合物:

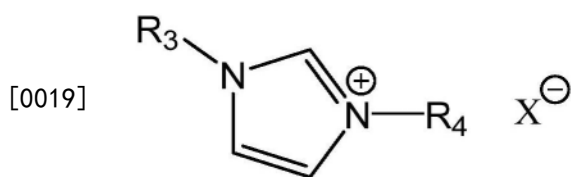
[0014] [化学式1]



[0016] 其中,在化学式1中, R_1 和 R_2 为具有1至3个碳原子的直链烷基。

[0017] 本文中还提供一种聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的制备方法,所述方法包括以下步骤:使1-烷基-咪唑与烷基卤化物反应以制备由下面化学式4表示的化合物;以及使由化学式4表示的化合物与碱金属乙酸盐反应:

[0018] [化学式4]



[0020] 其中,在化学式4中, R_3 和 R_4 为具有1至3个碳原子的直链烷基, X 为卤素。

[0021] 本文中进一步提供一种聚碳酸酯类树脂的分解方法,所述方法包括在所述聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的存在下,使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应。

[0022] 本文中还提供一种聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法,所述方法包括以下步骤:在所述聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的存在下,使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应;向解聚反应产物中加入水和有机溶剂;分离包含聚碳酸酯树脂解聚用催化剂的水层;并去除所述水层中包含的水。

[0023] 下面,将更详细地描述根据本公开的具体实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂、该催化剂的制备方法、聚碳酸酯类树脂的分解方法以及聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法。

[0024] 除非在本文中明确说明,否则在本文中使用的技术术语仅用于描述具体实施方案的目的,并不意在限制本发明的范围。

[0025] 除非上下文另有明确指示,否则在本文中使用的单数形式“一个”、“一种”和“所述”意在包括复数形式。

[0026] 应当理解,术语“包括”、“包含”、“具有”等在本文中用于说明所述特征、区域、整数、步骤、动作、要素和/或组分的存在,但不排除一个或多个其它特征、区域、整数、步骤、动作、要素、组分和/或群组的存在或加入。

[0027] 此外,包括序数诸如“第一”、“第二”等的术语仅用于区分一个组分与另一组分的目的,并且不受序数的限制。例如,在不背离本发明的范围的情况下,第一组分可以称为第二组分,或者类似地,第二组分可以称为第一组分。

[0028] 如本文所用,衍生物是指这样的化合物,其中,当有机化合物作为基质被包括时,其在不显著改变基质的结构和性能诸如官能团的引入、氧化、还原或原子的取代的限度内改变。

[0029] 在本公开中,下面描述取代基的实例,但不限于此。

[0030] 如本文所使用的,术语“取代的”是指化合物中的其它官能团而不是氢原子被键

合,并且对待取代的位置没有限制,只要该位置是氢原子被取代的位置,即,取代基可以被取代的位置即可,并且当两个或更多个被取代时,两个或更多个取代基可以彼此相同或不同。

[0031] 如本文所使用的,术语“取代的或未取代的”是指未取代的或被选自以下基团中的一个或多个取代基取代的:氘、卤素基团、氰基、硝基、羟基、羰基、酯基、酰亚胺基、酰胺基、伯氨基、羧基、磺酸基、磺酰胺基、氧化膦基、烷氧基、芳氧基、烷基硫氧基、芳基硫氧基、烷基亚砷基、芳基亚砷基、甲硅烷基、硼基、烷基、环烷基、烯基、芳基、芳烷基、芳烯基;烷基芳基;烷氧基甲硅烷基烷基;芳基膦基;或含有N、O和S原子中至少一个的杂环基,或者未取代的或被上述举例的取代基中两个或更多个取代基连接到其上的取代基取代。例如,“两个或更多个取代基连接到其上的取代基”可以是联苯基。即,联苯基还可以是芳基,并且可以理解为两个苯基连接到其上的取代基。

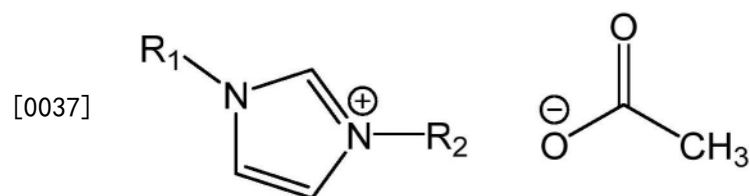
[0032] 如本文所使用的,烷基是来自烷烃的单价官能团,可以为直链或支链。对直链烷基的碳原子的数目没有特别限制,但是优选为1至20。此外,支链烷基的碳原子的数目为3至20。烷基的具体实例可以包括甲基、乙基、丙基、正丙基、异丙基、丁基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、1-甲基丁基、1-乙基丁基、戊基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、己基、正己基、1-甲基己基、2-甲基己基、4-甲基-2-己基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、庚基、正庚基、1-甲基庚基、2-乙基庚基、2-丙基庚基、正壬基、2,2-二甲基庚基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、异己基、2-甲基戊基、4-甲基己基、5-甲基己基、2,6-二甲基庚基-4-基等,但不限于此。烷基可以被取代或未被取代,当被取代时,取代基的实例与上述相同。

[0033] 如本文所使用的,卤素的实例包括氟、氯、溴或碘。

[0034] 1. 聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂

[0035] 根据本公开的一个实施方案,可以提供一种聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂,包含由下面化学式1表示的化合物:

[0036] [化学式1]



[0038] 其中,在化学式1中, R_1 和 R_2 为具有1至3个碳原子的直链烷基。

[0039] 本发明人通过实验证实,根据一个实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂可以通过化学分解回收聚碳酸酯类树脂以高收率确保芳族二醇化合物,并且可以提高化学分解反应性和反应效率,并且完成了本公开。

[0040] 具体地,根据一个实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂可以包含由化学式1表示的化合物。由化学式1表示的化合物是由咪唑鎓阳离子和乙酸根阴离子组成的盐,并且可以同时用作酸催化剂和碱催化剂两者。

[0041] 即,根据一个实施方案,作为聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的由化学式1表示的化合物对应于离子液体,该离子液体是由于由阳离子和阴离子组成的离子之间的结构不对称

性而在宽的温度范围内保持液相的盐。

[0042] 常规用作聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的酸催化剂或碱催化剂具有以下问题：它腐蚀设备，并且在过程中需要废水处理和中和工艺，并且具有缺点：通过中和反应终止反应，不能回收催化剂，因此使其不经济。

[0043] 另一方面，由化学式1表示的化合物是离子液体，其中不需要由于反应器腐蚀引起的反应器管理和替换，不需要单独的中和工艺，并且催化剂可以在回收之后再循环，由此所述化合物可以充当经济和环境优于现有酸催化剂或碱催化剂的催化剂。

[0044] 此外，根据一个实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂是离子液体，其是由阳离子和阴离子组成的盐，其同时进行酸催化剂和碱催化剂的作用，由此当进行在根据一个实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚催化剂的存在下，使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应的步骤时，可以提高解聚反应性。

[0045] 此外，由化学式1表示的化合物具有高选择性溶解度并且是热稳定的和化学稳定的，使得能够以高收率和高效率使聚碳酸酯类树脂解聚。具体地，根据一个实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂在聚碳酸酯类树脂中具有高溶解度，使得解聚反应可以充分地进行而不加入除醇溶剂以外的任何有机溶剂。因此，可以减少需要单独的废水处理工艺的有机溶剂的使用，从而增加工艺效率。

[0046] 在化学式1中， R_1 和 R_2 可以为具有1至3个碳原子的直链烷基。即，在化学式1中， R_1 和 R_2 两者为具有1至3个碳原子的直链烷基。具有1至3个碳原子的直链烷基的实例包括甲基、乙基和丙基。

[0047] 在化学式1中，由于 R_1 和 R_2 满足具有1至3个碳原子的直链烷基并且由此具有结构上小的空间效应和化学上大的碱性，因此可以提高聚碳酸酯树脂的解聚反应性，可以提高聚碳酸酯类树脂的分解效率，并且还可以提高通过聚碳酸酯类树脂的分解而得到的双酚A的收率。此外，当在解聚反应之后回收并再使用聚碳酸酯类树脂时，其以高纯度和回收率回收，因此，即使其重复多次再使用，也可以将聚碳酸酯类树脂的解聚反应性和双酚A的收率保持在高水平。

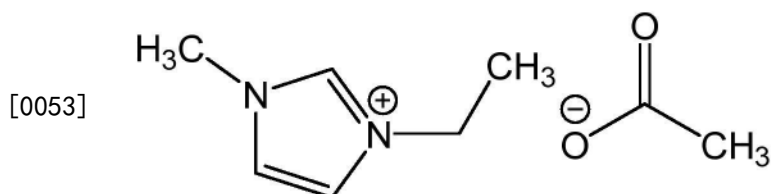
[0048] 另一方面，如果化学式1中的 R_1 和 R_2 中的至少一个是具有4个以上碳原子的直链烷基，则可能存在以下问题：聚碳酸酯类树脂的解聚反应性和双酚A的收率由于结构上大的空间效应和化学上低的碱性而降低。此外，当在解聚反应之后回收并再使用聚碳酸酯类树脂时，存在局限性，由于纯度和回收率的降低，当反复再使用时，难以将聚碳酸酯类树脂的解聚反应性和双酚A的收率保持在足够高的水平。

[0049] 具体地，在化学式1中， R_1 和 R_2 可以为具有1至2个碳原子的直链烷基。即，在化学式1中， R_1 和 R_2 两者为具有1至2个碳原子的直链烷基。具有1至2个碳原子的直链烷基的实例包括甲基和乙基。

[0050] 此外，在化学式1中， R_1 和 R_2 可以彼此不同。 R_1 和 R_2 中的一个可以是乙基，另一个可以是甲基。即，如果 R_1 是乙基，则 R_2 可以是甲基。或者，如果 R_1 是乙基，则 R_2 可以是甲基。

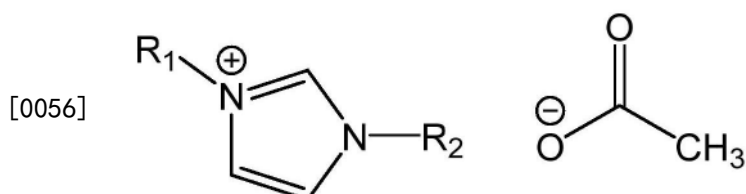
[0051] 更具体地，由化学式1表示的化合物可以由下面化学式1-1表示的化合物。

[0052] [化学式1-1]



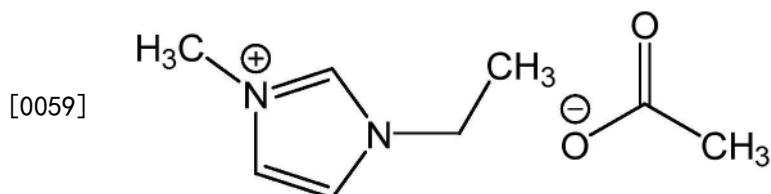
[0054] 另一方面,由化学式1表示的化合物可以是由下面化学式2表示的化合物。或者,聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂可以包含由下面化学式2表示的化合物。

[0055] [化学式2]



[0057] 其中,在化学式2中, R_1 和 R_2 按原样包括上述化学式1中所述的内容。更具体地,由化学式2表示的化合物可以是由下面化学式2-1表示的化合物。

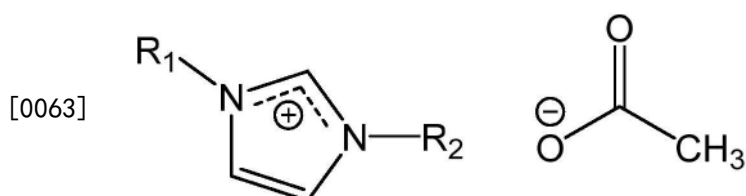
[0058] [化学式2-1]



[0060] 即,由化学式1表示的化合物和由化学式2表示的化合物对应于彼此的共振结构。

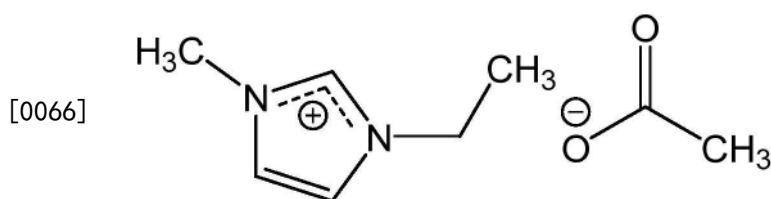
[0061] 即,由化学式1表示的化合物可以是由下面化学式3表示的化合物。或者,聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂可以包含由下面化学式3表示的化合物。

[0062] [化学式3]



[0064] 其中,在化学式3中, R_1 和 R_2 按原样包括上述化学式1中所述的内容。更具体地,由化学式3表示的化合物可以是由下面化学式3-1表示的化合物。

[0065] [化学式3-1]

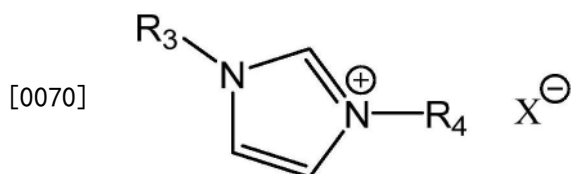


[0067] 2. 聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的制备方法

[0068] 根据本公开的其它实施方案,可以提供一种聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的制备方法,所述方法包括以下步骤:使1-烷基咪唑与烷基卤化物反应以制备由下面化学式4表示

的化合物;以及使由化学式4表示的化合物与碱金属乙酸盐反应:

[0069] [化学式4]

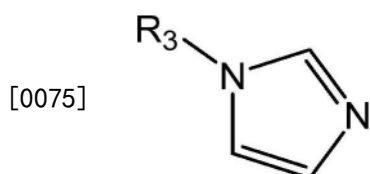


[0071] 其中,在化学式4中, R_3 和 R_4 为具有1至3个碳原子的直链烷基, X 为卤素。

[0072] 具体地,其它实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的制备方法可以包括使1-烷基咪唑与烷基卤化物反应以制备由化学式4表示的化合物的步骤。

[0073] 1-烷基咪唑是一种其中烷基键合到咪唑化合物的第一氮上的化合物,并且可以由下面化学式7表示。

[0074] [化学式7]



[0076] 其中,在化学式7中, R_3 与化学式4中的 R_3 相同。即,在化学式7中, R_3 的定义包括化学式4中 R_3 的所有定义。

[0077] 具体地, R_3 为具有1至3个碳原子的直链烷基。具有1至3个碳原子的直链烷基的实例包括甲基、乙基和丙基。具体地,在化学式7中, R_3 为具有1至2个碳原子的直链烷基。具有1至2个碳原子的直链烷基的实例包括甲基和乙基。作为更具体的实例,在化学式7中, R_3 可以是甲基。即,由化学式7表示的化合物的实例可以包括1-甲基咪唑。

[0078] 另一方面,烷基卤化物可以由下面化学式8表示。

[0079] [化学式8]

[0080] R_4-X

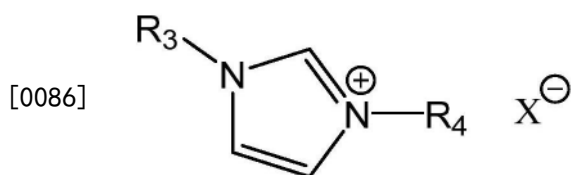
[0081] 其中,在化学式8中, R_4 与化学式4中的 R_3 相同。即,在化学式8中, R_4 的定义包括化学式4中 R_4 的所有定义。

[0082] 具体地, R_4 为具有1至3个碳原子的直链烷基。具有1至3个碳原子的直链烷基的实例包括甲基、乙基和丙基。具体地,在化学式8中, R_4 为具有1至2个碳原子的直链烷基。具有1至2个碳原子的直链烷基的实例包括甲基和乙基。作为更具体的实例,在化学式8中, R_4 可以是乙基。此外,在化学式8中, X 为卤素,卤素的实例包括氟、氯、溴或碘。

[0083] 即,由化学式8表示的化合物的实例可以包括溴乙烷或氯乙烷。

[0084] 通过使1-烷基咪唑与烷基卤化物反应得到的化合物可以由下面化学式4表示。

[0085] [化学式4]



[0087] 其中,在化学式4中, R_3 和 R_4 为具有1至3个碳原子的直链烷基, X 为卤素。

[0088] 在化学式4中, R_3 和 R_4 可以为具有1至3个碳原子的直链烷基。即, 在化学式1中, R_1 和 R_2 两者为具有1至3个碳原子的直链烷基。具有1至3个碳原子的直链烷基的实例包括甲基、乙基和丙基。

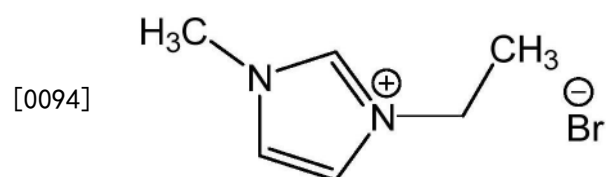
[0089] 具体地, 在化学式4中, R_3 和 R_4 可以为具有1至2个碳原子的直链烷基。即, 在化学式4中, R_3 和 R_4 两者为具有1至2个碳原子的直链烷基。具有1至2个碳原子的直链烷基的实例包括甲基或乙基。

[0090] 此外, 在化学式4中, R_3 和 R_4 可以彼此不同。 R_3 和 R_4 之一可以是乙基, 另一个可以是甲基。即, 如果 R_3 是乙基, 则 R_4 可以是甲基。或者, 如果 R_4 是乙基, 则 R_3 可以是甲基。

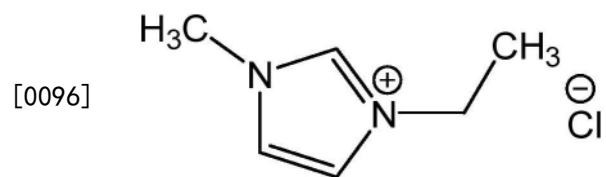
[0091] X为卤素, 卤素的实例包括氟、氯、溴或碘。

[0092] 更具体地, 由化学式4表示的化合物可以是由下面化学式4-1表示的化合物, 或由下面化学式4-2表示的化合物。

[0093] [化学式4-1]

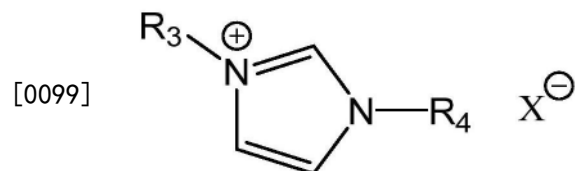


[0095] [化学式4-2]



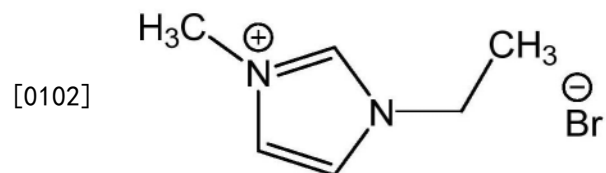
[0097] 另一方面, 由化学式4表示的化合物可以是由下面化学式5表示的化合物。

[0098] [化学式5]

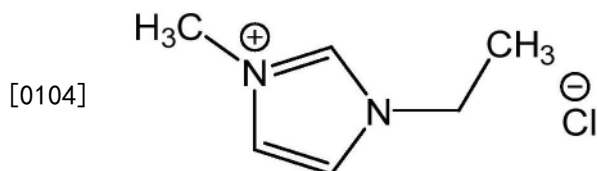


[0100] 其中, 在化学式5中, R_3 、 R_4 和X按原样包括上述化学式4中所示的内容。更具体地, 由化学式5表示的化合物可以是由下面化学式5-1表示的化合物, 或由下面化学式5-2表示的化合物。

[0101] [化学式5-1]

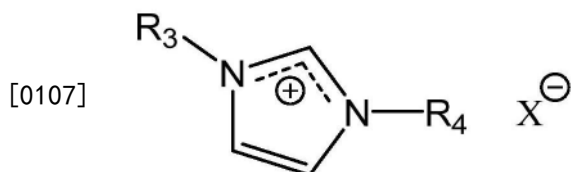


[0103] [化学式5-2]



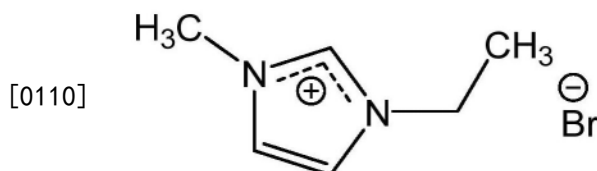
[0105] 即,由化学式4表示的化合物和由化学式5表示的化合物对应于彼此的共振结构。
即,由化学式4表示的化合物可以由下面化学式6表示的化合物。

[0106] [化学式6]

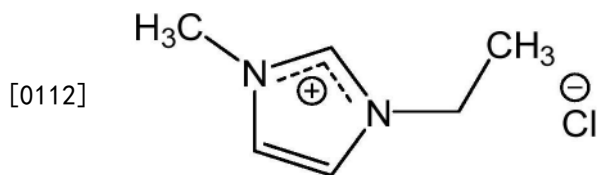


[0108] 在化学式6中, R_3 、 R_4 和X包括上述化学式4中所示的内容。更具体地,由化学式6表示的化合物可以由下面化学式6-1表示的化合物,或由下面化学式6-2表示的化合物。

[0109] [化学式6-1]



[0111] [化学式6-2]



[0113] 对1-烷基咪唑与烷基卤化物的反应进行的反应条件没有特别限制,但例如,反应可以在50℃至100℃的温度下进行1小时至100小时。

[0114] 另一方面,其它实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的制备方法可以包括使由化学式4表示的化合物与碱金属乙酸盐反应的步骤。

[0115] 碱金属乙酸盐可以包括乙酸钾。

[0116] 由化学式4表示的化合物的描述可以包括上述所有内容。

[0117] 对由化学式4表示的化合物与碱金属乙酸盐反应的步骤的反应条件的实例没有特别限制,但可以在例如室温(20-30℃)下在醇溶剂的存在下进行。

[0118] 另一方面,根据其它实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的制备方法可以进一步包括在由化学式4表示的化合物与碱金属乙酸盐反应的步骤之后去除碱金属卤化物的步骤。

[0119] 当由化学式4表示的化合物与碱金属乙酸盐反应时,可能会产生碱金属卤化物作为反应副产物。对去除碱金属卤化物的方法的实例没有特别限制,但包括例如过滤器去除方法。对碱金属卤化物的实例没有特别限制,但包括例如氯化钾(KCl)或溴化钾(KBr)。

[0120] 3. 聚碳酸酯类树脂的分解方法

[0121] 根据本公开的又一实施方案,可以提供一种聚碳酸酯类树脂的分解方法,所述方

法包括在根据一个实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的存在下,使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应。

[0122] 具体地,聚碳酸酯类树脂的分解方法可以包括在聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的存在下,使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应的步骤。

[0123] 聚碳酸酯类树脂的解聚通过酯化反应进行,其中,酯化反应包括使用酸催化剂的方法或使用碱催化剂的方法。酸催化剂反应,使氢阳离子与聚碳酸酯的羰基的氧反应,这有助于醇对羰基的亲核攻击。此外,碱催化剂反应,使其与醇的羟基的氢相互作用以形成烷氧基,这有助于对聚碳酸酯的羰基的亲核攻击。

[0124] 根据一个实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂是离子液体,其是由阳离子和阴离子组成的盐,其同时发挥酸催化剂和碱催化剂的作用,由此当在根据一个实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的存在下使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应的步骤进行时,可以提高解聚反应性。

[0125] 聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的含量包括上述一个实施方案中的所有含量。然而,基于100重量份的聚碳酸酯类树脂,催化剂的含量可以是5重量份至90重量份,或10重量份至88重量份。通过包含上述含量范围内的催化剂,具有催化反应可以经济地进行的优点。

[0126] 聚碳酸酯类树脂包含含有聚碳酸酯重复单元的均聚物和共聚物中的一种或两种,统称为通过包括芳族二醇化合物和碳酸酯前体的单体的聚合反应或共聚反应得到的反应产物。当包含通过仅使用一种芳族二醇化合物和一种碳酸酯前体得到的一种类型的碳酸酯重复单元时,可以合成均聚物。

[0127] 此外,当通过使用一种芳族二醇化合物和两种或更多种碳酸酯前体作为单体,或者使用两种或更多种芳族二醇化合物和一种碳酸酯前体,或者除了一种芳族二醇化合物和一种碳酸酯前体外还使用一种或多种其它二醇来包含两种或更多种碳酸酯时,可以合成共聚物。根据分子量范围,均聚物或共聚物可以包括所有低分子量化合物、低聚物和聚合物。

[0128] 可以应用聚碳酸酯类树脂,而不管各种形式和类型,诸如通过合成而生产的新型聚碳酸酯类树脂、通过再生工艺而生产的再生聚碳酸酯类树脂、或聚碳酸酯类树脂废物。

[0129] 然而,若需要,在进行聚碳酸酯类树脂的解聚反应之前,可以进行聚碳酸酯类树脂的预处理工艺,从而提高从聚碳酸酯类树脂中回收芳族二醇化合物和碳酸酯前体的工艺效率。预处理工艺的实例包括洗涤、干燥、粉碎和二醇分解,对各种预处理工艺的具体方法没有限制,可以应用在通过聚碳酸酯类树脂的解聚回收芳族二醇化合物和碳酸酯前体的工艺中广泛使用的各种方法而不受限制。

[0130] 此外,聚碳酸酯类树脂的解聚反应可以在醇溶剂的存在下进行。更具体地,醇可以是乙醇。本公开的优点在于,聚碳酸酯类树脂可以用包括乙醇的溶剂来分解,以稳定地得到高纯度单体双酚A,并进一步得到具有高附加值的碳酸二乙酯作为反应副产物。

[0131] 基于100重量份的聚碳酸酯类树脂,醇的含量可以为50重量份至250重量份。由于醇在双酚A中具有良好的溶解度,因此应该基本上包含上述范围内的醇。如果醇的含量相对于聚碳酸酯类树脂过度降低,则聚碳酸酯类树脂的醇分解不可能充分进行。另一方面,如果醇的含量相对于聚碳酸酯类树脂过度增加,则由于醇的过度使用,工艺的经济可行性可能降低。

[0132] 常规地,进行聚碳酸酯类树脂的解聚反应的溶剂,除了醇诸如乙醇以外,还使用有

机溶剂诸如四氢呋喃、甲苯、二氯甲烷、氯仿、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯或碳酸二丙酯,以提高聚碳酸酯类树脂的溶解度。

[0133] 然而,在根据其它实施方案的聚碳酸酯类树脂的分解方法中,由于使用了根据一个实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂,该催化剂在聚碳酸酯类树脂中的溶解度高,使得不用加入醇溶剂以外的任何有机溶剂解聚反应就可以充分进行。因此,可以减少需要单独的废水处理工艺的有机溶剂的使用,从而提高工艺效率。

[0134] 同时,对进行聚碳酸酯类树脂的解聚反应的温度没有特别限制,但反应可以在例如50°C至95°C、或60°C至95°C、或85°C至95°C下进行。此外,聚碳酸酯类树脂的解聚反应可以进行1小时至100小时、或1小时至30小时、或2小时至24小时。

[0135] 具体地,相对于现有加压/高温工艺,上述条件是温和的工艺条件,并且通过在上述条件下进行搅拌,与加压/高温工艺相比,工艺可以在温和的过程中进行。具体地,当在50°C至70°C下进行搅拌4小时至6小时时,具有在再现性和可识别性方面可以获得最有效结果的优点。

[0136] 即,本公开的优点在于,即使不使用有机催化剂,也可以调节混合溶剂的类型和量以及碱催化剂的类型和含量,从而在温和条件下不使用加压/高温工艺而得到高纯度芳族二醇化合物(例如,双酚A),并且通过使用乙醇溶剂可以得到碳酸二乙酯作为副产物。

[0137] 同时,根据其它实施方案的聚碳酸酯类树脂的分解方法可以进一步包括在聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的存在下,使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应的步骤之后,得到芳族二醇化合物的步骤。

[0138] 芳族二醇化合物的具体实例包括双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)砜、双(4-羟基苯基)亚砜、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)酮、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷(双酚Z)、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯乙烷、或它们中的两种或更多种的混合物。优选地,芳族二醇化合物可以是2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)。

[0139] 芳族二醇化合物的特征在于,它是从聚碳酸酯类树脂中回收的。即,除了从聚碳酸酯类树脂中回收外,当从外部加入新的芳族二醇化合物时,它不包括在本公开的芳族二醇化合物的类别中。“从聚碳酸酯类树脂中回收”是指通过聚碳酸酯类树脂的解聚反应而得到。

[0140] 得到芳族二醇化合物的步骤可以包括向解聚反应产物中加入水和有机溶剂的步骤;分离包含芳族二醇化合物的有机溶剂层的步骤;以及去除有机溶剂层中包含的有机溶剂的步骤。

[0141] 在向解聚反应产物中加入水和有机溶剂的步骤中,作为有机溶剂,可以使用乙酸酯类溶剂或醚类溶剂,更具体地,可以使用二乙醚。随着向解聚反应产物中加入水和有机溶剂,解聚反应产物可以形成分为包含催化剂的水层和包含芳族二醇化合物的有机溶剂层的层。

[0142] 在分离包含芳族二醇化合物的有机溶剂层的步骤中,可以在分成包含催化剂的水层和包含芳族二醇化合物的有机溶剂层的层中从水层分离有机溶剂层。对于从水层分离

有机溶剂层的具体分离条件没有特别限制,并且对于具体分离装置和方法,可以应用本领域先前已知的各种纯化技术而没有限制。然而,作为一个实例,可以使用排水装置。

[0143] 在去除有机溶剂层中包含的有机溶剂的步骤中,对具体的有机溶剂去除条件没有特别限制,但是作为实例,可以使用蒸发器。对于具体的蒸发器和方法,可以应用本领域中已知的各种蒸发器而无限制。然而,作为实例,可以使用旋转蒸发器。

[0144] 以上得到的芳族二醇化合物可以不经单独的分离和纯化工艺而回收,或者如果必要,可以在经历分离和纯化诸如常规的萃取、吸附和干燥之后回收。对具体的纯化条件没有特别限制,并且对于具体的纯化设备和方法,可以应用本领域中先前已知的各种纯化技术而无限制。

[0145] 此外,如果必要,该方法可以进一步包括干燥得到的芳族二醇化合物的步骤。

[0146] 可以通过干燥去除剩余的溶剂,对具体的干燥条件没有特别限制,但是例如,干燥可以在10°C至100°C或10°C至50°C的温度下进行。至于在干燥的过程中使用的具体干燥设备和方法,可以应用各种已知的干燥技术而没有限制。

[0147] 4. 聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法

[0148] 根据本公开的又一实施方案,可以提供一种聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法,所述方法包括以下步骤:在根据一个实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的存在下,使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应;向解聚反应产物中加入水和有机溶剂;分离包含聚碳酸酯树脂解聚用催化剂的水层;并去除水层中包含的水。

[0149] 具体地,根据其它实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法,可以包括在根据一个实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的存在下,使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应的步骤。

[0150] 关于聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的含量包括上述一个实施方案中的所有含量。此外,关于在根据一个实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的存在下,使聚碳酸酯类树脂进行解聚反应的步骤的内容,包括上述聚碳酸酯类树脂的分解方法中的所有内容。

[0151] 根据其它实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法可以包括向解聚反应产物中加入水和有机溶剂的步骤。在向解聚反应产物中加入水和有机溶剂的步骤中,作为有机溶剂,可以使用乙酸酯类溶剂或醚类溶剂,更具体地,可以使用二乙醚。随着向解聚反应产物中加入水和有机溶剂,解聚反应产物可以形成为包含催化剂的水层和包含芳族二醇化合物的有机溶剂层的层。

[0152] 根据其它实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法可以包括,分离包含聚碳酸酯树脂解聚用催化剂的水层的步骤。在分离包含聚碳酸酯树脂解聚用催化剂的水层的步骤中,可以在分为包含催化剂的水层和包含芳族二醇化合物的有机溶剂层的层中,将水层与有机溶剂层分离。对用于将水层与有机溶剂层分离的具体的分离条件没有具体限制,并且对于具体的分离装置和方法,可以应用本领域中先前已知的各种纯化技术而没有限制。然而,作为实例,可以使用排水装置。

[0153] 另一方面,根据其它实施方案的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法可以包括去除包含在水层中的水的步骤。因此,可以回收包含在水层中的聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂。

[0154] 具体地,去除包含在水层中的水的步骤可以包括冷冻干燥水的步骤。冷冻干燥水

的步骤可以在-90℃至-70℃的温度下进行1小时至100小时。通过这种冷冻干燥回收的催化剂即使在聚碳酸酯的分解反应中重复使用多次时,也可以具有高纯度,因此可以将聚碳酸酯的分解速率保持高水平。

[0155] 有益效果

[0156] 根据本公开,可以提供:一种聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂及该催化剂的制备方法,其可以通过化学分解回收聚碳酸酯类树脂以高收率确保芳族二醇化合物,并且可以提高化学分解反应性和反应效率;以及通过使用该催化剂的聚碳酸酯类树脂的分解方法和聚碳酸酯类树脂解聚用催化剂的回收方法。

具体实施方式

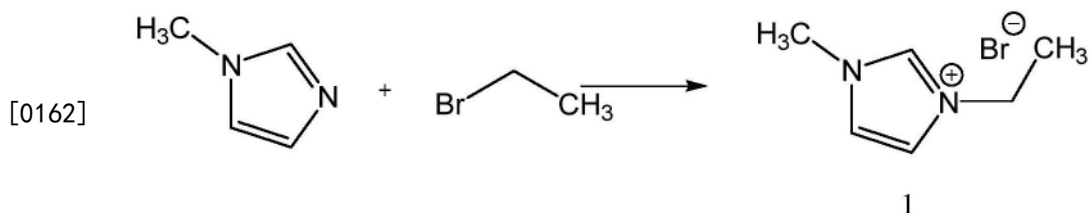
[0157] 在下文中,将参照下面实施例更详细地描述本公开的示例性实施方案。然而,提供下面实施例仅是为了说明的目的,并且本公开的范围不意在限制于此。

[0158] <合成实施例和比较合成实施例:催化剂的制备>

[0159] 合成实施例1

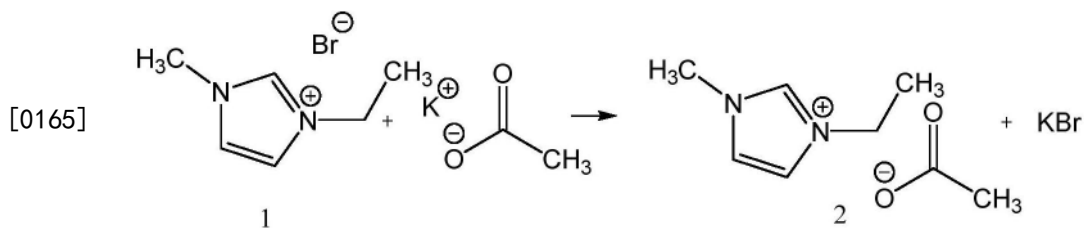
[0160] 将1-甲基咪唑和溴乙烷加入至20ml小瓶中,并且在70℃下搅拌24小时。当反应根据下面反应方案1来完成时,得到呈淡黄色液体的化合物1。

[0161] [反应方案1]



[0163] 将化合物1和乙酸钾以相同摩尔数加入到甲醇中并搅拌。将根据下面反应方案2产生的KBr盐通过过滤器去除,以得到呈浅黄色液体的化合物2(1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐([EMIM][Ac]))。

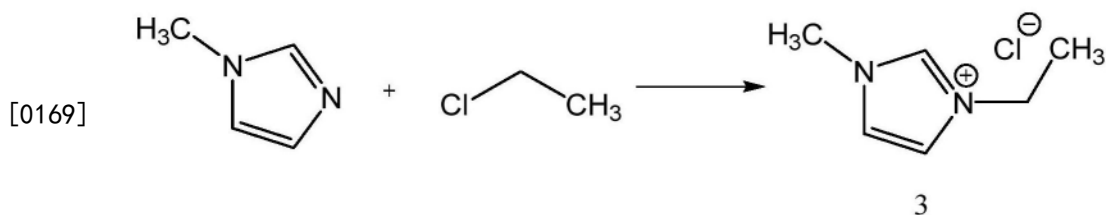
[0164] [反应方案2]



[0166] 合成实施例2

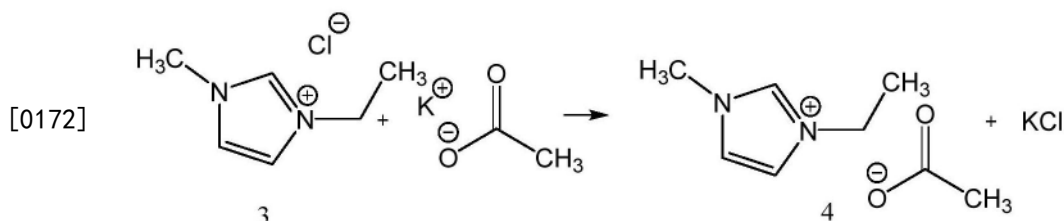
[0167] 除了使用氯乙烷代替合成实施例1中的溴乙烷之外,根据下面反应方案3以与合成实施例1中相同的方式得到化合物3。

[0168] [反应方案3]



[0170] 将化合物3和乙酸钾以相同摩尔数加入到甲醇中并搅拌。将根据下面反应方案4产生的KCl盐通过过滤器去除,以得到呈浅黄色液体的化合物4(1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐([EMIM][Ac]))。

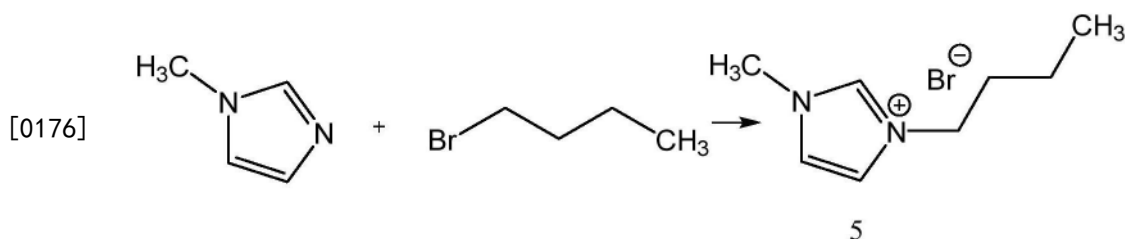
[0171] [反应方案4]



[0173] 比较合成实施例1

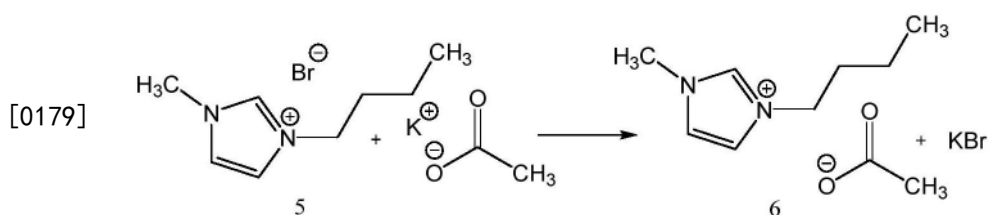
[0174] 除了使用1-溴丁烷代替合成实施例1中的溴乙烷之外,根据下面反应方案5以与合成实施例1中相同的方式得到化合物5。

[0175] [反应方案5]



[0177] 将化合物5和乙酸钾以相同摩尔数加入到甲醇中并搅拌。将根据下面反应方案6产生的KBr盐通过过滤器去除,以得到呈浅黄色液体的化合物6(1-正-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐,[BMIM][Ac])。

[0178] [反应方案6]



[0180] <实施例和比较例>

[0181] 实施例1

[0182] (1) 聚碳酸酯的分解

[0183] 在20ml小瓶中,以聚碳酸酯:[EMIM][Ac]=2:1(重量比)的比率加入聚碳酸酯(PC)和在合成实施例1或合成实施例2中得到的催化剂[EMIM][Ac],并且相对于PC,以50重量%的量加入EtOH,并且在90℃的反应温度下搅拌混合物10小时以进行解聚反应。

[0184] (2) 得到双酚A

[0185] 将水(1~5当量)和二乙醚加入到解聚反应完成的溶液中。此时,催化剂[EMIM][Ac]分离成水层,解聚反应产物即双酚A(BPA)分离成二乙醚层,使得水层和二乙醚层分离。使用旋转蒸发器,得到包含在分离的二乙醚层中的双酚A。

[0186] (3) 催化剂的回收

[0187] 在-80℃的温度下将在步骤(2)中分离的水层冷冻干燥72小时以去除水,并且回收[EMIM][Ac]催化剂。

[0188] 实施例2至实施例15,比较例1至比较例3

[0189] (1) 聚碳酸酯的分解

[0190] 除了解聚反应条件如下面表1中所述改变之外,解聚反应以与实施例1的(1)相同的方式进行。

[0191] (2) 得到双酚A

[0192] 以与实施例1的(2)相同的方式得到双酚A。

[0193] (3) 催化剂的回收

[0194] 以与实施例1的(3)相同的方式回收催化剂。

[0195] <实验例1>

[0196] 1. PC的分解

[0197] 通过对部分分解的反应物取样并且通过¹H NMR测量它来确认聚碳酸酯的分解程度。具体地,反应开始后,通过¹H NMR测量在反应过程中以规则的时间间隔(约2小时)总共24小时可以产生的未反应的材料量。

[0198] 2. 双酚A(BPA)的收率

[0199] 测量当反应中使用的聚碳酸酯100%分解时产生的BPA的重量,并测量所得BPA的重量以根据下面等式1计算BPA的收率。

[0200] [等式1]

[0201] 收率(%) = $(W_1/W_0) \times 100(\%)$

[0202] 其中,在等式1中, W_0 是在100%分解时得到的BPA的质量, W_1 是实际得到的BPA的质量。具体地,当约100g的聚碳酸酯分解时,理论上100%分解时得到的BPA的质量为89g。若实际得到的BPA的质量为80g,则收率 $(80/89) \times 100 = 90\%$ 。

[0203] [表1]

[0204] 实验例1的测量结果

类别	催化剂	溶剂	PC:催化剂:溶剂 (重量比)	反应温度 (℃)	反应时间 (小时)	PC 分解	BPA 收率 (%)	
[0205]	实施例 1	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:1	90	10	100	96.5
	实施例 2	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:2	90	10	100	98.6
	实施例 3	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	10	100	99.9
	实施例 4	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:4	90	10	100	99.9
	实施例 5	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:5	90	10	100	99.9
	实施例 6	[EMIM][Ac]	EtOH	2:0.2:3	90	10	83.7	96.4
	实施例 7	[EMIM][Ac]	EtOH	2:0.5:3	90	10	91.0	90.1
	实施例 8	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1.25:3	90	10	100	99.9
	实施例 9	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1.5:3	90	10	100	99.9
	实施例 10	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1.75:3	90	10	100	99.9
	实施例 11	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	2	19.7	99.8
	实施例 12	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	6	100	96.9
	实施例 13	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	14	100	99.9
	实施例 14	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	18	100	99.9
[0206]	实施例 15	[EMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	24	100	99.9
	比较例 1	[BMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	2	12.5	14.6
	比较例 2	[BMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	6	94.4	96.9
	比较例 3	[BMIM][Ac]	EtOH	2:1:3	90	10	99.5	98.8

[0207] 如表1所示,可以证实,实施例3示出了100%的PC分解和99.9%的BPA收率,而在相同的反应条件下仅将催化剂改变为[BMIM][Ac]的比较例3,示出了99.5%的PC分解和98.8%的BPA收率,其比实施例3的那些差。

[0208] 在相同的原理下,当将实施例11与比较例1、或实施例12与比较例2进行比较时,在相同的反应条件下仅将催化剂改变为[BMIM][Ac]的比较例显示出比实施例中差的结果。

[0209] <实验例2>

[0210] 1.回收的催化剂的性能评估

[0211] 对于在实施例3中回收的[EMIM][Ac]催化剂和在比较例3中回收的[BMIM][Ac]催化剂,将聚碳酸酯分解和催化剂回收重复总计5次,并且针对各个催化剂再利用循环测量下面物理性能以评估催化剂性能。对于实施例3中回收的催化剂,以与实施例3中相同的方式重复,以及对于比较例3中回收的催化剂,以与比较例3中相同的方式,重复聚碳酸酯分解和催化剂回收总计5次的过程。

[0212] (1)PC的分解

[0213] 通过对完成分解的反应物的一部分取样并且通过¹H NMR对其进行测量来确认聚碳酸酯的分解程度。具体地,反应开始后,通过¹H NMR测量在反应过程中以规则的时间间隔(约2小时)总共24小时可以产生的未反应的材料量。

[0214] (2) 双酚A(BPA)的收率

[0215] 测量当反应中使用的聚碳酸酯100%分解时产生的BPA的重量,并测量所得BPA的重量以根据下面等式1计算BPA的收率。

[0216] [等式1]

[0217] $\text{收率}(\%) = (W_1/W_0) \times 100(\%)$

[0218] 其中,在等式1中, W_0 是在100%分解时得到的BPA的质量, W_1 是实际得到的BPA的质量。具体地,当约100g的聚碳酸酯分解时,理论上100%分解时得到的BPA的质量为89g。若实际得到的BPA的质量为80g,则收率 $(80/89) \times 100 = 90\%$ 。

[0219] (3) 催化剂回收率

[0220] 通过将反应后回收的催化剂的重量除以反应前加入的催化剂的重量,并且将结果值乘以100来计算催化剂回收率。

[0221] (4) 催化剂纯度

[0222] 将回收的催化剂用DMSO-d₆稀释至10mg/ml的浓度以制备样品,并且得到通过¹H NMR装置检测的NMR光谱。测量催化剂峰和双酚A(BPA)峰中的催化剂峰的面积比,并且用作催化剂纯度。

[0223] 具体地,对于[EMIM][Ac],催化剂的目标峰为9.9~9.6ppm(s,1H)和7.8:7.7ppm(t,1H);对于[BMIM][Ac],峰为9.6~9.5ppm(s,1H),7.8:7.7(t,1H)ppm;以及对于双酚A(BPA),峰为6.67ppm(d,4CH),并且使用下面等式2计算催化剂纯度。

[0224] [等式2]

[0225] $\text{催化剂纯度}(\%) = \{(\text{催化剂的峰面积})/3 \times 100\} / (\text{催化剂的峰面积}/3 + \text{BPA的峰面积}/4)$ 。

[0226] [表2]

[0227] 实验例2的测量结果

[0228]

类别	重复使用次数	PC 分解 (%)	BPA 收率 (%)	催化剂回收率 (%)	催化剂纯度 (%)
实施例 3	1	100	97.6	100	99
	2	100	96.6	99.9	99
	3	100	96.2	99.9	99
	4	100	96.3	99.9	99
	5	100	95.2	99.9	99
比较例 3	1	99.5	95.08	99.7	99
	2	100	93.26	99.7	98
	3	100	88.98	99.3	98
	4	100	90.16	99.5	99
	5	100	90.14	98.3	99

[0229] 如表2所示,可以证实,即使当催化剂重复使用五次时,实施例3也具有95.2%的高双酚A收率和99.9%的高催化剂回收率。

[0230] 另一方面,可以证实,当催化剂重复使用五次时,比较例3具有90.14%的双酚A收率,其低于实施例3,以及98.3%的催化剂回收率,其低于实施例3。