



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101519491 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200910117966. 2 CN 1402749 A, 2003. 03. 12, 权利要求 6, 图 2.

(22) 申请日 2009. 02. 27 CN 1071670 A, 1993. 05. 05, 说明书第 3 页 5 行 - 第 6 页 6 行 .

(30) 优先权数据 102008011473. 1 2008. 02. 27 DE US 5200091 A, 1993. 04. 06, 说明书第 2 栏 30 行 - 第 4 栏 11 行 .

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司  
地址 德国莱沃库森  
审查员 李曦

(72) 发明人 P·乌姆斯 A·巴兰 R·韦伯  
J·雷克纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
司 72001  
代理人 万雪松 韦欣华

(51) Int. Cl.  
C08G 64/24 (2006. 01)  
C02F 9/04 (2006. 01)  
C25B 1/34 (2006. 01)  
C02F 1/28 (2006. 01)  
C02F 1/66 (2006. 01)

(56) 对比文件  
WO 03/070639 A1, 2003. 08. 28, 权利要求 1-9.  
EP 1200359 B1, 2004. 02. 25, 说明书第 39-40 段 .  
权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

聚碳酸酯的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及聚碳酸酯的制备方法, 通过相界法制备聚碳酸酯与含氯化钠的工艺废水的下游电解的联合方法。

1. 通过相界法制备聚碳酸酯并在下游碱金属氯化物电解中加工至少一部分所得含碱金属氯化物的溶液的方法,包括:

a) 通过氯与一氧化碳的反应制备光气;

b) 使 a) 的光气与至少一种双酚在至少一种碱、任选至少一种碱性催化剂和任选至少一种有机溶剂存在下反应以产生聚碳酸酯和含碱金属氯化物的溶液;

c) 分离并后加工 b) 的聚碳酸酯;

d) 将 c) 中留下的含碱金属氯化物的溶液与溶剂残余物和任选催化剂残余物分离;其中通过用蒸汽汽提该溶液并将其用吸附剂处理来实现 d), 其中, 在 d) 中, 在用吸附剂处理前将该溶液调节至小于或等于 8 的 pH 值;

e) 电化学氧化 d) 的至少一部分含碱金属氯化物的溶液以形成氯、碱金属氢氧化物溶液和任选氢;和

f) 将至少一部分 e) 中制成的氯再循环至 a); 和 / 或

g) 将至少一部分 e) 中制成的碱金属氢氧化物溶液再循环至 b)。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述吸附剂是活性炭。

3. 权利要求 1 的方法, 其中使用气体扩散电极作为阴极以实现 e)。

4. 权利要求 1 的方法, 其中将 d) 的至少一部分纯化的含碱金属氯化物的溶液添加到用于制备氯、碱金属氢氧化物溶液和任选氢的膜电解的盐水循环中。

5. 权利要求 1 的方法, 其中向 e) 中的含碱金属氯化物的溶液中加入附加的碱金属氯化物以提高碱金属氯化物浓度。

6. 权利要求 1 的方法, 其中特别通过使用盐酸或氯化氢将 d) 中的含碱金属氯化物的溶液在用吸附剂处理之前调节至低于 7 的 pH 值。

7. 权利要求 1 的方法, 其中进入 e) 的该碱金属氯化物溶液的碱金属氯化物浓度为 100 至 280 克 / 升和 / 或在 e) 中获得的碱金属氢氧化物溶液的浓度为 13 至 33 重量%。

8. 权利要求 7 的方法, 其中进入 e) 的该碱金属氯化物溶液的碱金属氯化物浓度为 110 至 220 克 / 升和 / 或在 e) 中获得的碱金属氢氧化物溶液的浓度为 20 至 32 重量%。

9. 权利要求 1 的方法, 其中在 e) 中使用每摩尔钠离子的水传输大于 4 摩尔 H<sub>2</sub>O / 摩尔钠的离子交换膜。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述交换膜的每摩尔钠离子的水传输为 5.5 至 6.5 摩尔 H<sub>2</sub>O / 摩尔钠。

11. 权利要求 1 的方法, 其中 e) 的电化学氧化在 2 至 6kA/m<sup>2</sup> 的电流密度下运行, 作为计算电流密度的基础的面积是膜面积。

12. 权利要求 1 的方法, 其中 e) 的电化学氧化在 70 至 100°C 的温度下运行。

13. 权利要求 12 的方法, 其中 e) 的电化学氧化在 80 至 95°C 的温度下运行。

14. 权利要求 1 的方法, 其中 e) 的电化学氧化在 1.0 至 1.4 巴的绝对压力下运行。

15. 权利要求 14 的方法, 其中 e) 的电化学氧化在 1.1 至 1.3 巴的绝对压力下运行。

16. 权利要求 1 的方法, 其中 e) 的电化学氧化以 20 至 150 毫巴的阴极区与阳极区之间的压力差运行。

17. 权利要求 16 的方法, 其中 e) 的电化学氧化以 30 至 100 毫巴的阴极区与阳极区之间的压力差运行。

18. 权利要求 1 的方法,其中用以涂层形式含有氧化钨和元素周期表第 7 和第 8 副族和 / 或第 4 主族的至少一种其它贵金属化合物的阳极运行 e) 的电化学氧化。

19. 权利要求 1 的方法,其中在 e) 的电化学氧化中使用表面积比膜表面积大的阳极。

20. 权利要求 1 的方法,其中 d) 的含碱金属氯化物的溶液在 e) 之前通过膜法浓缩。

21. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种双酚是式 (I) 的二羟基二芳基链烷  
HO-Z-OH(I)

其中 Z 是含有一个或更多个芳基的具有 6 至 30 个碳原子的二价有机基团。

22. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种双酚选自:

4,4' - 二羟基联苯 ;2,2- 双 (4- 羟苯基) -1- 苯基丙烷 ;1,1- 双 (4- 羟苯基) 苯基乙烷 ;2,2- 双 (4- 羟苯基) 丙烷 ;2,4- 双 (4- 羟苯基) -2- 甲基丁烷 ;1,3- 双 [2-(4- 羟苯基) -2- 丙基] 苯 ;2,2- 双 (3- 甲基 -4- 羟苯基) 丙烷 ;双 (3,5- 二甲基 -4- 羟苯基) 甲烷 ;2,2- 双 (3,5- 二甲基 -4- 羟苯基) 丙烷 ;双 (3,5- 二甲基 -4- 羟苯基) 砜 ;2,4- 双 (3,5- 二甲基 -4- 羟苯基) -2- 甲基丁烷 ;1,3- 双 [2-(3,5- 二甲基 -4- 羟苯基) -2- 丙基] 苯 ;1,1- 双 (4- 羟苯基) 环己烷 ;和 1,1- 双 (4- 羟苯基) -3,3,5- 三甲基环己烷。

23. 权利要求 1 的方法,其中使用来自 b) 的反应废水的含碱金属氯化物的溶液,或至少部分与来自 c) 的聚碳酸酯洗水合并的来自 b) 的反应废水的含碱金属氯化物的溶液。

24. 权利要求 1 的方法,其中 c) 包含:

aa) 分离含聚碳酸酯的有机相和水性含碱金属氯化物的反应废水溶液;

bb) 将 aa) 中获得的含聚碳酸酯的有机相洗涤至少一次;

其中至少一部分来自 bb) 的洗液相在分离出催化剂残余物和任选有机溶剂残余物后,任选用于部分替代制备 b) 的碱金属氢氧化物溶液用的水。

## 聚碳酸酯的制备方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2008 年 2 月 27 日提交的德国专利申请 No. 102008011473.1 的权益，其出于所有有用的目的全文经此引用并入本文。

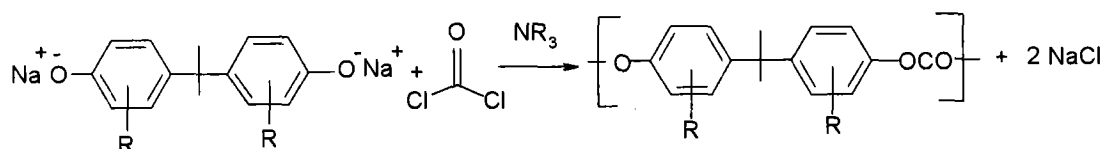
### 技术领域

[0003] 本发明涉及通过相界法制备聚碳酸酯与含氯化钠的工艺废水的电解的联合方法。

### 背景技术

[0004] 通过相界法制备聚碳酸酯是公知的。其通常在连续法中，通过光气的制备以及双酚与光气随后在碱和催化剂（优选氮催化剂）、链终止剂和任选支化剂存在下在碱性水相与有机溶剂相的混合物中在界面处的反应实现。

[0005]



[0006] 在文献中大体描述了聚碳酸酯的制备，例如通过相界法，参见 Schnell, “Chemistry and Physics of Polycarbonates”, Polymer Reviews, 第 9 卷, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, 第 33-70 页 ;D. C. Prevorsek, B. T. Debona 和 Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960 : “Synthesis of Poly(ester Carbonate) Copolymers”, 在 Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 第 18 卷, (1980), 第 75-90 页中 ; D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, N. Nouvertne', BAYER AG, “Polycarbonates”, 在 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 11 卷, 第二版, 1988, 第 651-692 页中, 以及最后 Dres. U. Grigo, K. Kircher 和 P. R-Müller 著的 “Polycarbonate”, 在 Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook], 第 3/1 卷, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester [Polycarbonates, polyacetals, polyesters, cellulose esters], Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1992, 第 118-145 页中。

[0007] 在聚碳酸酯的制备中，相界法，也称为两相界面法，已经证明其价值多年。该方法可以在许多应用领域中制备热塑性聚碳酸酯，例如，用于数据介质 (CD、DVD)、用于光学用途或用于医学用途。

[0008] 良好的热稳定性和低黄化程度常被描述为聚碳酸酯的重要品质特征。迄今极少关注在聚碳酸酯制备中获得的废水的品质。特别地，残余有机物质（例如，残余酚）对废水的污染对于废水的可能的进一步处理（例如通过废水处理厂或通过用于氧化残余有机物质的臭氧分解法）是重要的。在这方面，已有许多申请，但是，它们主要描述旨在降低酚类组分造成的污染的后继废水处理法——参见例如 :JP08245780A (Idemitsu) ;

DE 19510063A1 (Bayer) ;JP 03292340A (Teijin) ;JP 03292341A (Teijin) ;JP 02147628A (Teijin)。

[0009] 如果使用极大过量的光气,可以保持残余有机物质(例如双酚,或例如用作链终止剂的酚类)对废水的低污染。但是,出于经济原因,这是不理想的。

[0010] 在光气较少过量的聚碳酸酯的制备中,存在双酚或一元酚没有全部反应并污染废水的危险。此外,存在相分离和洗涤 (scrubbing) 变复杂的危险,因为表面活性酚类 OH 基团残留在聚合物中。结果可能未从有机相中萃取出所有水溶性杂质。这又会不利地影响产品品质。

[0011] 还要指出,在废水低污染的同时通过连续两相界面法制备高品质聚碳酸酯只有在光气极大过量或在产生相分离问题(与聚碳酸酯品质降低相关联)的情况下或通过废水后继处理(结果降低该方法的成本效率)才可行。

[0012] 申请人的 DE-A 4227372 被认为是最明显的现有技术,其中已经描述了本发明方法的装置的布置。但是,与本发明的教导相反,DE-A 4227372 完全没有提供关于量比率和尤其关于合并原材料时的循环比的教导,没有提到借助专门确立的量比率和循环比可以实现废水的特别低的残余有机物质(如酚和双酚)污染的事实。

[0013] 但是在这些已知方法中,在会污染环境并使废水处理厂面临更大废水问题的这些工艺的废水中,双酚或酚的更高残余含量——下文也称为残余酚含量——要求复杂的提纯操作。

[0014] 通常,必须从该含氯化钠的溶液中除去溶剂和有机残余物,且必须随后处置。

[0015] 但是,同样已知的是,根据 EP 1200359B 1(WO 2000/078682A1) 或 US-A 6,340,736,可以通过臭氧分解实现含氯化钠的废水的提纯,其随后适用于氯化钠电解。臭氧分解的缺点在于该方法非常昂贵。

[0016] 根据 EP 541114A2,蒸发含氯化钠的废水流直到完全除去水,对含有机杂质的残余盐施以热处理,从而分解有机成分。在此特别优选使用红外辐射。该方法的缺点在于必须完全蒸发水,以致该方法不能经济地进行。

[0017] 根据 WO 03/070639A1,通过用二氯甲烷萃取来提纯来自聚碳酸酯生产的废水,并随后进料到氯化钠电解中。但是,通过所述方法,只能从聚碳酸酯生产的废水中回收最多 14% 氯化钠,因为如果使用更大的量,随废水引入电解的水会使氯化钠电解的水平衡失衡。其前提是,使用 NaCl 含量为 10% 的废水,并在 NaCl 电解中通过离子交换膜实现每摩尔钠 4 摩尔水的水传输。

[0018] 在聚碳酸酯生产中获得的含氯化钠的溶液通常具有 6 至 10 重量%的氯化钠含量。因此,可能从未回收该溶液中存在的全部氯化钠。在 10 重量%的氯化钠浓度下,在采用市售离子交换膜(其表现出每摩尔钠 3.5 摩尔水的水传输)的标准氯化钠电解中,只能利用来自该含氯化钠的溶液的大约 13% 氯化钠。即使在大约 25 重量%的达到饱和氯化钠溶液的浓度下,也只能回收该含氯化钠的溶液中存在的 38% 比例的氯化钠。尚未公开该含氯化钠的溶液的完全回收。根据 WO-A 01/38419,可以通过热法蒸发该含氯化钠的溶液,从而可以将高度浓缩的氯化钠溶液供应到电解槽中。但是,蒸发是高能耗且昂贵的。

[0019] 由上述现有技术出发,目的在于提供一种方法,其以高纯度和良好收率获得产品,并同时通过获自聚碳酸酯生产的氯化钠和含氯化钠的工艺废水溶液的最大化回收来降低

环境污染或废水处理厂中的废水问题。

[0020] 特别地,在回收中应当考虑的是,必须在能量消耗最小化的情况下并因此以节约资源的方式实现氯化钠向氯和氢氧化钠溶液和任选氢的转化。

[0021] 现在已经发现,在通过双酚与光气在惰性溶剂或溶剂混合物中在碱(一种或更多种)和催化剂(一种或更多种)存在下的反应连续制备聚碳酸酯时,在将 pH 值调节至小于或等于 8 的 pH 值后并在用活性炭简单处理后,通过直接进料到将存在的氯化钠电化学氧化成氯、氢氧化钠和任选氢的过程中,可以在没有复杂提纯的情况下实现从在界面处获得的含氯化钠的废水溶液中改进的氯化钠回收,氯可再循环用于制备光气。

## 发明内容

[0022] 本发明的一个实施方案是通过相界法制备聚碳酸酯并在下游碱金属氯化物电解中加工至少一部分所得含碱金属氯化物的溶液的方法,包括:

[0023] a) 通过氯与一氧化碳的反应制备光气;

[0024] b) 使 a) 的光气与至少一种双酚在至少一种碱、任选至少一种碱性催化剂和任选至少一种有机溶剂存在下反应以产生聚碳酸酯和含碱金属氯化物的溶液;

[0025] c) 分离并后加工 b) 的聚碳酸酯;

[0026] d) 将 c) 中留下的含碱金属氯化物的溶液与溶剂残余物和任选催化剂残余物分离;

[0027] e) 电化学氧化 d) 的至少一部分含碱金属氯化物的溶液以形成氯、碱金属氢氧化物溶液和任选氢;

[0028] 其中,在 d) 中,在用吸附剂处理前将该溶液调节至小于或等于 8 的 pH 值;和

[0029] f) 将至少一部分 e) 中制成的氯再循环至 a);和 / 或

[0030] g) 将至少一部分 e) 中制成的碱金属氢氧化物溶液再循环至 b)。

[0031] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中通过用蒸汽汽提该溶液并将其用吸附剂处理来实现 d)。

[0032] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中所述吸附剂是活性炭。

[0033] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中使用气体扩散电极作为阴极以实现 e)。

[0034] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中将 d) 的至少一部分纯化的含碱金属氯化物的溶液添加到用于制备氯、氢氧化钠溶液和任选氢的膜电解的盐水循环中。

[0035] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中向 e) 中的含碱金属氯化物的溶液中加入附加的碱金属氯化物以提高碱金属氯化物浓度。

[0036] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中使用盐酸或氯化氢将该含碱金属氯化物的溶液调节至低于 7 的 pH 值。

[0037] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中进入 e) 的该碱金属氯化物溶液的碱金属氯化物浓度为 100 至 280 克 / 升和 / 或在 e) 中获得的氢氧化钠溶液的浓度为 13 至 33 重量%。

[0038] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中进入 e) 的该碱金属氯化物溶液的碱金属氯化物浓度为 110 至 220 克 / 升和 / 或在 e) 中获得的氢氧化钠溶液的浓度为 20 至 32 重量%。

[0039] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中在 e) 中使用每摩尔钠离子的水传输大于 4 摩尔 H<sub>2</sub>O/ 摩尔钠的离子交换膜。

[0040] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中所述交换膜的每摩尔钠离子的水传输为 5.5 至 6.5 摩尔 H<sub>2</sub>O/ 摩尔钠。

[0041] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 e) 的电化学氧化在 2 至 6kA/m<sup>2</sup> 的电流密度下运行,作为计算电流密度的基础的面积是膜面积。

[0042] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 e) 的电化学氧化在 70 至 100℃ 的温度下运行。

[0043] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 e) 的电化学氧化在 80 至 95℃ 的温度下运行。

[0044] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 e) 的电化学氧化在 1.0 至 1.4 巴的绝对压力下运行。

[0045] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 e) 的电化学氧化在 1.1 至 1.3 巴的绝对压力下运行。

[0046] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 e) 的电化学氧化以 20 至 150 毫巴的阴极区与阳极区之间的压力差运行。

[0047] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 e) 的电化学氧化以 30 至 100 毫巴的阴极区与阳极区之间的压力差运行。

[0048] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中用以涂层形式含有氧化钨和元素周期表第 7 和第 8 副族和 / 或第 4 主族的至少一种其它贵金属化合物的阳极运行 e) 的电化学氧化。

[0049] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中在 e) 的电化学氧化中使用表面积比膜表面积大的阳极。

[0050] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 d) 的含碱金属氯化物的溶液在 e) 之前通过膜法浓缩。

[0051] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中至少一种双酚是式 (I) 的二羟基二芳基链烷

[0052] HO-Z-OH(I)

[0053] 其中 Z 是含有一个或更多个芳基的具有 6 至 30 个碳原子的二价有机基团。

[0054] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中至少一种双酚选自 4,4'-二羟基联苯; 2,2-双(4-羟苯基)-1-苯基丙烷; 1,1-双(4-羟苯基)苯基乙烷; 2,2-双(4-羟苯基)丙烷; 2,4-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷; 1,3-双[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯; 2,2-双(3-甲基-4-羟苯基)丙烷; 双(3,5-二甲基-4-羟苯基)甲烷; 2,2-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷; 双(3,5-二甲基-4-羟苯基)砜; 2,4-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷; 1,3-双[2-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-丙基]苯; 1,1-双(4-羟苯基)环己炔(cyclohexyne); 和 1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷。

[0055] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中使用来自 b) 的反应废水的含碱金属氯化物的溶液,或至少部分与来自 c) 的聚碳酸酯洗水合并的来自 b) 的反应废水的含碱金属氯化物的溶液。

- [0056] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 c) 包含:
- [0057] aa) 分离含聚碳酸酯的有机相和水性 (aqueous) 含碱金属氯化物的反应废水溶液;
- [0058] bb) 将 aa) 中获得的含聚碳酸酯的有机相洗涤至少一次;
- [0059] 其中至少一部分来自 bb) 的洗液相 (一个或更多个) 在分离出催化剂残余物和任选有机溶剂残余物后,任选用于部分替代制备 b) 的氢氧化钠溶液用的水。
- [0060] 具体实施方案
- [0061] 本发明涉及通过相界法制备聚碳酸酯并在下游碱金属氯化物电解中加工至少一部分所得含碱金属氯化物的溶液的方法,包括下列步骤:
- [0062] (a) 通过氯与一氧化碳的反应制备光气,
- [0063] (b) 使根据步骤 (a) 生成的光气与至少一种双酚在至少一种碱,优选至少一种含碱金属的碱,特别是含钠的碱,任选至少一种碱性催化剂和任选至少一种有机溶剂存在下反应以产生聚碳酸酯和含碱金属氯化物的溶液,特别是含氯化钠的溶液,
- [0064] (c) 分离并后加工步骤 b) 中生成的聚碳酸酯;
- [0065] (d) 将根据步骤 c) 留下的含碱金属氯化物的溶液与溶剂残余物和任选催化剂残余物分离,特别通过用蒸汽汽提该溶液并用吸附剂,特别用活性炭处理,
- [0066] (e) 电化学氧化来自 d) 的至少一部分含碱金属氯化物的溶液,形成氯、碱金属氢氧化物溶液和任选氢;
- [0067] 其特征在于,在该溶液与溶剂和 / 或催化剂残余物的分离 d) 中,在用吸附剂处理前将该溶液调节至小于或等于 8 的 pH;和
- [0068] (f) 将至少一部分根据步骤 e) 制成的氯再循环至根据步骤 a) 的光气制备中,和 / 或
- [0069] (g) 将至少一部分根据步骤 e) 制成的碱金属氢氧化物溶液再循环至根据步骤 b) 的聚碳酸酯制备中。
- [0070] 优选使用来自步骤 b) 的反应废水的含碱金属氯化物的溶液,或至少部分与来自聚碳酸酯后加工 c) 的洗水合并的来自步骤 b) 的反应废水的含碱金属氯化物的溶液。
- [0071] 合适的双酚是通式 (I) 的二羟基二芳基链烷
- [0072] HO-Z-OH(I)
- [0073] 其中 Z 是含有一个或更多个芳基的具有 6 至 30 个碳原子的二价有机基团。本发明的方法的步骤 b) 中可用的此类化合物的实例是二羟基二芳基链烷,如氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、双(羟苯基)链烷、双(羟苯基)环烷、双(羟苯基)硫醚、双(羟苯基)醚、双(羟苯基)酮、双(羟苯基)砜、双(羟苯基)亚砜、 $\alpha, \alpha'$ -双(羟苯基)二异丙基苯、以及其被烷基化、在核上被烷基化和在核上被卤化的那些化合物。
- [0074] 优选的二羟基二芳基链烷是 4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟苯基)-1-苯基丙烷、1,1-双(4-羟苯基)苯基乙烷、2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚 A(BPA))、2,4-双(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,3-双[2-(4-羟苯基)-2-丙基]苯(双酚 M)、2,2-双(3-甲基-4-羟苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-羟苯基)甲烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-羟苯基)砜、2,4-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,3-双[2-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-丙基]苯、1,1-双(4-羟苯基)环己烷和 1,

1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)。

[0075] 特别优选的二羟基二芳基链烷是 4,4'-二羟基联苯、1,1-双(4-羟苯基)苯基乙烷、2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚 A(BPA))、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、1,1-双(4-羟苯基)环己烷和 1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)。

[0076] 这些和其它合适的二羟基二芳基链烷描述在例如 US-A 2,999,835、US-A 3,148,172、US-A 2,991,273、US-A 3,271,367、US-A 4,982,014 和 US-A 2,999,846, 德国公开(Laid-Open)申请 DE-A 1570703、DE-A 2063050、DE-A 2036052、DE-A 2211956 和 DE-A 3832396、法国专利 FR-A 1561518, H. Schnell 的专著, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, 从第 28 页起, 从第 102 页起, 和 D. G. Legrand, J. T. Bendler 的专著 Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, 从第 72 页起。

[0077] 在根据本发明制备均聚碳酸酯的情况下, 仅使用一种双酚。在根据本发明制备共聚碳酸酯的情况下, 使用多种双酚, 对于所用双酚, 例如添加到该合成中的所有其它化学品和助剂当然可能被来自其自身的合成、操作和储存的杂质污染, 尽管使用尽可能纯净的原材料是理想的。

[0078] 在此应强调, 本发明的方法几乎可用于所有已知双酚。

[0079] 双酚在本发明的方法中用在碱性水溶液中, 且双酚浓度为溶液总重量的 10 至 20 重量%, 优选 12.5 至 17.5 重量%。该碱性水溶液中碱的量为每摩尔双酚 1.0 至 3.0 摩尔碱, 并取决于所用双酚的溶解度。

[0080] 光气优选以在至少一种有机溶剂中的溶液形式使用。该溶液中光气的浓度优选为 7 至 10 重量%, 特别优选采用 8 至 9.5 重量%。

[0081] 合适的链终止剂和支化剂是文献中已知的。一些描述在例如 DE-A3833953 中。优选使用的链终止剂是酚或烷基酚, 特别是苯酚、对叔丁基酚、异辛基酚、枯基酚、其氯碳酸酯或单羧酸的酰基氯或这些链终止剂的混合物。优选的链终止剂是苯酚、枯基酚、异辛基酚和对叔丁基酚。

[0082] 适合作为支化剂的化合物的实例是具有超过三个, 优选三或四个羟基的芳族或脂族化合物。特别合适的具有三个或超过三个酚式羟基的实例是间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟苯基)苯、1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷、三(4-羟苯基)苯基甲烷、2,2-双(4,4-双(4-羟苯基)环己基)丙烷、2,4-双(4-羟苯基异丙基)酚和四(4-羟苯基)甲烷。

[0083] 适合作为支化剂的其它三官能化合物的实例是 2,4-二羟基苯甲酸、苯均三酸、氰尿酸氯和 3,3-双(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧-2,3-二氢吡啶。

[0084] 特别优选的支化剂是 3,3-双(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧-2,3-二氢吡啶和 1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷。

[0085] 在步骤 b) 中用于生成双酚盐的碱可以是碱金属氢氧化物溶液, 该氢氧化物来自下列系列: Na、K 和 Li 氢氧化物, 也可以任选使用碱土金属氢氧化物溶液。含碱金属的碱, 例如氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或其混合物是优选的。氢氧化钠水溶液非常特别优选。在本发明的方法中, 优选使用市售氢氧化钠溶液, 特别是 NaOH 含量为 20 至 60 重量%的那些, 非常特别优选具有 30 至 50 重量%的 NaOH 含量。在本发明的方法的优选实施方案中, 使用

直接获自氯碱电解的汞齐或膜法的氢氧化钠溶液。

[0086] 适用于反应 b) 的碱性催化剂原则上是已知用于通过两相界面法制备聚碳酸酯的所有催化剂。适用于本发明的方法的步骤 b) 中的反应的催化剂优选为叔胺, 例如三乙胺、三丁胺、三辛胺; N-烷基哌啶, 例如 N-乙基哌啶、N-甲基哌啶或异丙基 / 正丙基哌啶; 吡啶; 季铵盐, 例如四丁铵、三丁基苄基铵、四乙基铵的氢氧化物、氯化物、溴化物、硫酸氢盐或四氟硼酸盐, 和与上述铵化合物对应的磷化合物。这些化合物在文献中作为典型的相界催化剂描述, 可购得并且是本领域技术人员熟悉的。所用催化剂总量为所用双酚 (一种或更多种) 摩尔数的 0.001 至 10 摩尔%, 优选 0.01 至 8 摩尔%, 特别优选 0.05 至 5 摩尔%。

[0087] 所用碱性催化剂可以是开链或环状的, 三乙胺和乙基哌啶非常特别优选。该催化剂优选作为在步骤 b) 中所用的有机溶剂中的 1 至 55 重量% 浓度溶液用在该新型方法中。

[0088] 光气可以以液体或气体形式或以在惰性溶剂中的溶液形式用在工艺步骤 b)。

[0089] 可优选用在本发明的方法的步骤 b) 中的惰性有机溶剂是能够在大约 20°C 的温度下将聚碳酸酯溶解至至少 5 重量% 程度的所有已知溶剂, 及其混合物。合适的溶剂是芳族和 / 或脂族氯代烃, 优选二氯甲烷、三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷和氯苯及其混合物。但是, 也可以使用芳烃, 如苯、甲苯、间- / 邻- / 对-二甲苯, 或芳族醚, 如苯甲醚, 或这些彼此的混合物或与上述氯代溶剂的混合物。例如, 二氯甲烷、甲苯、各种二氯乙烷和氯丙烷、氯苯和氯甲苯或其混合物是优选的。优选使用二氯甲烷或二氯甲烷与氯苯的混合物。特别优选的是二氯甲烷和二氯甲烷与一氯苯的混合物, 在非常特别优选的实施方案中为二氯甲烷与一氯苯的 20 : 80 重量份至 75 : 25 重量份比率的混合物。

[0090] 优选在整个反应中建立 8.5 至 14, 特别优选 9.5 至 13 的 pH 值。这通过下列程序实现, 其中: 在开始时一次性加入溶解该双酚所需的量的碱金属氢氧化物溶液, 此外, 可以在反应过程中进行进一步的后继计量供给。任选通过随后在光气计量供给过程之中或之后一次性或分几次计量加入碱金属氢氧化物溶液, 将该水相的 pH 值优选保持在碱性范围, 优选 8.5 至 12, 特别优选 9.5 至 12 内, 而在加入催化剂后应为 10 至 14, 特别优选 10 至 13。任选地, 碱金属氢氧化物溶液的后继计量供给也可以在碱金属氢氧化物溶液中的双酚溶液的后继计量供给形式来实现。

[0091] 可通过本发明的方法获得的聚碳酸酯可以在工业上以已知方式作为任何所需模制品或片材和薄膜使用, 例如在汽车部门中, 或在光学用途中或光学与磁光存储介质中。

[0092] 步骤 b) 的反应可以连续或分批进行; 其优选连续进行, 特别优选在没有严重回流的情况下用活塞流进行。例如, 这可以在管式反应器中进行。可以通过已知混合元件, 例如安装的孔板、静态混合器和 / 或例如泵, 实现两相 (水相和有机相) 的充分混合。

[0093] 特别优选以两个阶段进行步骤 b) 的反应。

[0094] 在优选方法中, 光气在步骤 b) 中相对于双酚以 1 : 1.12 至 1 : 2.22, 优选 1 : 1.14 至 1 : 1.20 的摩尔比使用。混入溶剂, 以致在反应后聚碳酸酯以溶液重量的 5 至 60% 浓度, 优选溶液重量的 20 至 45% 浓度存在。

[0095] 特别地, 在步骤 b) 的连续反应的情况下, 步骤 b) 中的总反应, 即光气与双酚 (一种或更多种) 的反应和进一步的缩合可以在搅拌釜、管式反应器、泵循环反应器或串联搅拌釜或其组合中进行, 如果使用混合元件混合水相和有机相以便在合成混合物已反应完全 (即不再有可水解的氯或光气或氯碳酸酯) 时水相和有机相尽可能分离, 则特别有利。

[0096] 在本发明的方法的步骤 b) 的特别优选的实施方案中,有机相与水相的连续合并并在包含具有泵循环回路的热交换器和随后一个或更多个驻留槽和一个或更多个驻留管(管式反应器)的装置系统中,任选采用一个或更多个混合元件进行。对于最佳程序,可以在该装置系统中建立特殊反应条件并且可以在泵送循环反应器中建立计量加入的原料组分与泵送循环的反应乳状液量的特定比率。这类方法是本领域技术人员已知的并例如描述在 EP-A 1249463 中。

[0097] 由此连续获得的聚碳酸酯特别以极好的产品品质 - 例如以黄度指数 (YI) 和末端酚式 OH 基团的含量衡量 - 为特征,并且同时可以实现较低的由残余有机物质(残余酚含量)引起的废水污染,这有利于废水电解。

[0098] 在反应 b) 后,在步骤 c) 中,通常用水性液体洗涤含聚碳酸酯的有机相并在各洗涤过程后与水相尽可能分离。该洗涤优选用脱盐水实现。在洗涤和分离洗液后,该聚碳酸酯溶液通常混浊。使用分离出催化剂用的水性液体,例如稀无机酸,如 HCl 或  $H_3PO_4$  作为洗液,并使用脱盐水进一步提纯。洗液中 HCl 或  $H_3PO_4$  的浓度可以为例如 0.5 至 1.0 重量%。有机相例如并优选至少洗涤两次。

[0099] 原则上,可以使用已知分离器、相分离器、离心机或聚结器或这些装置的组合作为用于将洗液与有机相分离的相分离装置。

[0100] 令人惊讶地,在不考虑仍要分离出的溶剂的情况下,由此获得 > 99.85% 的高纯度聚碳酸酯。

[0101] 在本发明的方法的优选实施方案中,步骤 c) 中分离出的洗液可以再循环到本发明的方法中,任选在分离催化剂残余物和 / 或有机溶剂残余物后。

[0102] 步骤 b) 中形成的聚碳酸酯根据步骤 c) 的分离和后加工可优选包含至少下列步骤:

[0103] aa) 分离含聚碳酸酯的有机相和水性含碱金属氯化物的反应废水溶液,

[0104] bb) 将步骤 aa) 中获得的含聚碳酸酯的有机相洗涤至少一次,优选至少两次,特别优选五次,并分离各自的洗液。

[0105] 可能必须通过添加至少一种碱性化合物将 pH 值调节至至少 9,优选至少 10,特别优选 10 至 11 来将根据步骤 c) bb) 获得的至少一种洗液与催化剂残余物和任选有机溶剂残余物分离,并随后用至少一种惰性有机溶剂对其施以萃取或优选随后用蒸汽汽提该溶液。适用于调节 pH 值的碱性化合物是例如,碱金属或碱土金属氢氧化物或碳酸盐。该碱性化合物可以以固体形式或其水溶液形式使用。优选使用碱金属氢氧化物溶液,特别优选氢氧化钠溶液。

[0106] 优选地,步骤 c) bb) 中的至少一部分洗液(一种或更多种)可用于部分替代在步骤 b) 中制备氢氧化钠溶液用的,特别是调节其浓度用的水。在本发明的方法的优选实施方案中,在根据步骤 e) 制成的碱金属氢氧化物溶液再循环到根据步骤 b) 的聚碳酸酯制备之前,可以使用来自步骤 c) bb) 的至少一部分洗液将其稀释。

[0107] 本发明的方法的优选实施方案(其中将步骤 c) 中分离出的洗液再循环到本发明的方法中)具有废水排放较低的附加优点。

[0108] 在合成聚碳酸酯后,以其在合成中所用的有机溶剂或溶剂混合物,例如二氯甲烷或二氯甲烷 / 氯苯中的溶液形式分离出聚碳酸酯。

[0109] 可以通过借助热、真空或加热的夹带气体蒸发溶剂来从溶液中分离聚碳酸酯。其它分离方法是例如结晶和沉淀。

[0110] 如果通过蒸馏出溶剂,任选通过过热和膨胀来实现聚碳酸酯溶液的浓缩以及可能聚碳酸酯的分离,使用术语“闪蒸法”。这种方法是本领域技术人员已知的并且描述在例如“Thermische Trennverfahren[Thermal separation methods]”, VCH Verlagsanstalt 1988, 第 114 页中。如果将加热的载气与要蒸发的溶液一起喷雾,使用术语“喷雾蒸发 / 喷雾干燥”,其例如描述在 Vauck, “ Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik[Basic operations of chemical process engineering] ”, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 2000, 第 11 版, 第 690 页中。所有这些方法都描述在专利文献和在教科书中并且是本领域技术人员熟悉的。

[0111] 在通过加热(蒸馏出)或技术上更有效的闪蒸法除去溶剂后,获得高度浓缩的聚碳酸酯熔体。在闪蒸法中,聚合物溶液在略微超大气压下反复加热至高于在大气压下的沸点的温度,然后将相对于大气压过热的这些溶液放入在较低压力(例如大气压)下的容器中。可能有利的是,不使浓缩阶段数,或换言之,过热的温度阶段数变得太大,但优选选择二至四阶段法。

[0112] 可以从由此获得的高度浓缩的聚碳酸酯熔体中除去溶剂残余物,这借助卸料(discharge)挤出机(参见例如 BE-A 866991、EP-A 0411510、US-A 4980105、DE-A 3332065)、薄膜蒸发器(参见例如 EP-A0267025)、降膜蒸发器或股蒸发器(strand evaporators)或通过摩擦压实(参见例如 EP-A 0460450),任选也添加夹带剂(entraining agent),如氮气或二氧化碳,或使用真空(参见例如 EP-A 003996、EP-A 0256003、US-A 4423207)直接从熔体中除去,或者也通过后继结晶(参见例如 DE-A 3429960)和/或经由在固相中加热以排出溶剂残余物(参见例如 US-A 3986269, DE-A 2053876)。在此目的所需的装置中的这些方法也描述在文献中并且是本领域技术人员熟悉的。

[0113] 如果可能,可以通过熔体的直接纺丝和随后造粒或通过使用卸料挤出机(从空中或在液体,通常水下实现纺丝)获得聚碳酸酯颗粒。如果使用挤出机,可以在挤出机之前,任选借助静态混合器或该挤出机中的侧面挤出机向该聚碳酸酯熔体中加入添加剂。

[0114] 或者,可以对该聚碳酸酯溶液施以喷雾蒸发。在喷雾过程中,该聚碳酸酯溶液任选在加热后,在减压下喷到容器中,或在大气压下借助喷嘴用加热的载气,例如氮气、氩气或蒸汽喷到容器中。在这两种情况下,都根据聚合物溶液的浓度获得聚合物粉末(稀)或薄片(浓),也任选必须如上所述从该粉末或薄片除去最后的溶剂残余物。此后,可以通过配混挤出机和随后的纺丝获得颗粒。在此,也可以在外围或向挤出机本身中加入上述添加剂。由于粉末和薄片的低堆密度,聚合物粉末通常必须在挤出之前通过压实步骤。

[0115] 通过添加聚碳酸酯的非溶剂,可以从洗过且任选也浓缩的聚碳酸酯溶液中基本沉淀出该聚合物。该非溶剂充当沉淀剂。在此有利地首先加入少量非溶剂,并任选也在非溶剂批的添加之间留出等待时间。也可以有利地使用不同非溶剂。例如,在此使用脂族或脂环族烃,特别是庚烷、异辛烷或环己烷;醇,例如甲醇、乙醇或异丙醇;酮,例如丙酮,或这些的混合物作为沉淀剂。在沉淀中,通常,将聚合物溶液缓慢添加到沉淀剂中。由此获得的聚碳酸酯如喷雾蒸发的情况中所述的那样加工成颗粒并任选引入添加剂。

[0116] 根据其它方法,通过穿过聚碳酸酯的一种或更多种非溶剂的蒸气且同时在低于玻

璃化转变温度下加热,使沉淀和结晶产物或非晶凝固产物以细粒形式结晶,并进一步缩合产生更高分子量。如果这些是任选具有不同端基(酚式和链终止剂端基)的低聚物,使用术语固相缩合。

[0117] 由此纯化的聚碳酸酯以极好的产品性质为特征,从而可以随后由其制造具有优异品质的成型制品。

[0118] 有利地例如通过蒸馏或汽提从根据步骤 c) 留下的含碱金属氯化物的反应废水溶液中除去易挥发的有机杂质,例如合成中所用的有机溶剂残余物和任选催化剂。随后留下具有高含量的溶解氯化钠(5-10 重量%)和溶解碳酸钠(0.3-1.5 重量%)的废水。例如通过作为聚碳酸酯制备的副反应的光气水解,形成碳酸盐。此外,废水被有机化合物,例如被酚(例如未取代酚、烷基酚)污染。

[0119] 然后优选用活性炭实现用吸附剂处理预纯化的废水。

[0120] 根据优选方法,用盐酸或氯化氢进行工艺步骤 d) 中的 pH 调节(降低)。原则上可行但在本方法中不合意的更经济的硫酸的使用会在 pH 值降低时导致形成硫酸钠,其在后继电解过程中在阳极电解液循环中变浓。由于例如根据制造商的数据,离子交换膜只许运行至阳极电解液中的一定硫酸钠浓度,因此与使用盐酸或氯化氢(其反应产物是所需氯化钠)时相比,必须排出更多阳极电解液。

[0121] 下面更详细描述碱金属氯化物电解法。针对氯化钠的电解举例作出下列描述,因为原则上可以如上所述在该方法中使用任何碱金属氯化物(特别是 LiCl、NaCl 和 KCl);但是,氯化钠或氢氧化钠溶液在前述阶段中的使用是该方法的优选实施方案。

[0122] 通常,膜电解法用于例如含氯化钠的溶液的电解(在这方面参见 Peter Schmittinger, CHLORINE, Wiley-VCH Verlag, 2000)。在此,使用由含阳极的阳极区和含阴极的阴极区构成的两部件电解槽。阳极区和阴极区被离子交换膜隔开。将氯化钠浓度通常大于 300 克/升的含氯化钠的溶液引入阳极区。在阳极处,将氯离子氧化成氯,将其以贫化的含氯化钠的溶液(大约 200 克/升)从该槽中除去。钠离子在电场影响下透过离子交换膜迁移到阴极区中。在这种迁移过程中,每摩尔钠携带 3.5 至 4 摩尔水,这取决于膜。因此,阳极电解液中的水被消耗。与阳极电解液不同,在阴极侧上通过水的电解消耗水以产生氢氧根离子和氢。与钠离子一起到达阴极电解液的水足以保持 31-32 重量%的流出物中氢氧化钠溶液的浓度,30%的流入浓度和  $4\text{kA/m}^2$  的电流密度。在阴极区中,水被电化学还原,形成氢氧根离子和氢。

[0123] 或者,所用阴极也可以是气体扩散电极,在此氧被电子转化成氢氧根离子,没有形成氢。氢氧根离子与已经经由离子交换膜到达阴极区的钠离子形成氢氧化钠溶液。通常,将浓度为 30 重量%的氢氧化钠溶液加入阴极室,并移出浓度为 31-32 重量%的氢氧化钠溶液。目的是实现尽可能高的氢氧化钠溶液浓度,因为氢氧化钠溶液通常以 50 重量%碱浓度储存或运输。但是,市售膜目前对浓度高于 32 重量%的碱不稳定,以致必须通过热蒸发浓缩氢氧化钠溶液。

[0124] 在氯化钠电解的情况下,经由这种含氯化钠的溶液向阳极电解液中引入额外的水,但只有水经由膜排出到阴极电解液中。如果经由含氯化钠的溶液以高于可传输到阴极电解液中的量引入水,该阳极电解液中的氯化钠变少,且电解不能连续运行。在极低氯化钠浓度下,氧形成的副反应开始。

[0125] 为了将大量的含氯化钠的溶液经济地送入氯化钠电解中,如果提高经由该膜的水传输,可能是有用的。这可以通过如 US-A-4025405 中所述选择合适的膜来实现。提高水传输的作用在于,可能无需 (dispense with) 如常添加水以保持碱浓度。

[0126] 根据 US-A-3773634,当使用 31 至 43 重量%的碱浓度和 120 至 250 克/升的氯化钠浓度时,可以以高的透膜水传输进行电解。

[0127] 这两种方法的缺点在于,这些方法的电流效率较低。

[0128] 根据优选方法,在相分离和通过用蒸汽汽提除去溶剂和任选用过的催化剂后,并在 pH 调节后通过活性炭处理,实现含氯化钠的反应废水的分离 d)。

[0129] 此后,该含碱金属氯化物的废水可以直接送入电解 e)。

[0130] 与现有技术 (WO 03/70639A1) (其中在 NaCl 电解中可以使用聚碳酸酯生产的废水中存在的不多于 13%的氯化钠) 相比,通过本发明的方法可以从废水中回收多于 13%的氯化钠。

[0131] 进一步优选的方法变体在于,通过浓缩法从含碱金属氯化物的废水中除去水。以在电解 e) 之前通过膜蒸馏法、渗透蒸馏或反渗透法浓缩来自 d) 的含碱金属氯化物的溶液为特征的方法因此是优选的。

[0132] 例如,在此可以使用反渗透或特别优选地,膜蒸馏或膜接触器 (参见 MELIN; RAUTENBACH, Membranverfahren [Membrane processes]; SPRINGER, BERLIN, 2003)。通过电解槽的根据本发明的运行与浓缩法的组合,理论上可以从废水中回收最多 68%的氯化钠。当氯化钠电解仅产生光气制备所需的氯和聚碳酸酯制备所需的氢氧化钠溶液并且没有为其它用途提供氯时,情况如此。

[0133] 该新型方法也可以在碱金属氯化物电解下进行,其中在阴极处没有产生氢,但将阴极换成气体扩散电极,在此将氧还原成氢氧根离子。

[0134] 如果例如在集成 (integrated) 位置,化学反应不需要氢,可以省略该不可避免的产物氢。优点是电解中的能量节省,这可归因于使用气体扩散电极时较低的电解电压。

[0135] 如果其是反应废水,来自聚碳酸酯生产的含氯化钠的溶液通常具有最多 10 重量%的氯化钠含量。如果将反应废水与洗水合并,该 NaCl 浓度为例如大约 6 重量%。如果该电解仅为聚碳酸酯生产提供氯和氢氧化钠溶液,该含氯化钠的废水可以仅小程度用在电解中。因此,在常规离子交换膜和氯化钠-电解的标准操作参数的情况下,可以利用 6 重量%浓度的含氯化钠的聚碳酸酯废水溶液的仅大约 7%的氯化钠。NaCl 电解的标准操作参数为 200 至 240 克/升的流出物中的盐水浓度和 31-32 重量%的 NaOH 浓度。因此在此之前不可能实现所得氯化钠的完全回收。通过水的热蒸发进行的浓缩目前不经济,因为氯化钠可作为非常便宜的产品获得。

[0136] 使用本发明的方法,如果氯化钠电解仅为聚碳酸酯生产提供氯和氢氧化钠溶液,可以在 10 重量%的浓度下从所得废水中回收明显大于 13%的氯化钠。通常,氯化钠电解在具有多个氯消耗装置的集成化学位置运行,以致含氯化钠的溶液不可从所有消耗装置中再循环。如果氯化钠电解不必仅为聚碳酸酯生产提供氢氧化钠溶液和氯,来自废水的可再用氯化钠的比例提高。

[0137] 该新型方法的进一步优选变体在于,用固体碱金属氯化物浓缩聚碳酸酯生产的废水并送入碱金属氯化物电解中。因此,可以再利用来自聚碳酸酯废水的多于 13%的碱金属

氯化物。

[0138] 但是,这要求氯和碱金属氢氧化物溶液不完全用于聚碳酸酯生产。

[0139] 特别优选地,使用 pH 值小于 7 的含碱金属氯化物的废水并送入电解 e) 中。优选用盐酸实现 pH 调节,但也可以用气态氯化氢实现。

[0140] 根据进一步优选的方法,进行 NaCl 电解以使来自该槽的 NaCl 溶液具有小于 200 克/升的 NaCl 浓度。同时,流出该槽的碱浓度可以小于 30 重量%。

[0141] 经由该膜的水传输不仅取决于操作参数,还取决于所用膜类型。根据本发明的方法,优选使用能在根据本发明的氯化钠条件和碱浓度下实现透过膜的大于 4.5 摩尔水/摩尔钠的水传输的那些离子交换膜。

[0142] 相对于膜面积计算电流密度,并且特别为 2 至 6kA/m<sup>2</sup>。特别优选使用具有相对较大表面积的阳极。具有相对较大表面积的阳极被认为是指物理表面积明显大于投影表面积的那些。具有相对较大表面积的阳极是例如具有泡沫或毛毡状组成的电极。这在阳极提供极大电极表面积并极大降低局部电流密度。优选选择阳极的表面积以使基于电极的物理表面积的局部电流密度小于 3kA/m<sup>2</sup>。表面积越大且局部电流密度越低,就可以选择盐水中越低的氯化钠浓度,并可以从废水中回收越高比例的氯化钠。

[0143] 在电解 e) 之前,含碱金属氯化物的废水的 pH 值应该优选小于 7,特别优选为 0.5 至 6。

[0144] 应该运行碱金属氯化物电解以使出自该槽的碱金属氯化物溶液的碱金属氯化物浓度为 100 至 280 克/升的氯化钠和/或出自该槽的碱溶液浓度为 13 至 33 重量%。

[0145] 允许在较低电压下运行该槽的浓度特别优选。为此,出自该槽的碱金属氯化物溶液的浓度应该优选为 110 至 220 克/升的碱金属氯化物和/或出自该槽的碱溶液浓度应该为 20 至 30 重量%。

[0146] 电解中所用的离子交换膜应该优选具有大于 4.0 摩尔 H<sub>2</sub>O/摩尔钠,特别优选为 5.5 至 6.5 摩尔 H<sub>2</sub>O/摩尔钠的每摩尔钠的水传输。

[0147] 优选进行该方法以使电解 e) 在 70 至 100°C,优选 80 至 95°C 的温度下运行。

[0148] 该电解在 1 至 1.4 巴的绝对压力下,优选在 1.1 至 1.2 巴的压力下运行。

[0149] 特别选择阳极区与阴极区之间的压力条件以使阴极区中的压力高于阳极区中的压力。

[0150] 在特别优选的方法中,阴极区与阳极区之间的压力差应该为 20 至 150 毫巴,优选 30 至 100 毫巴。

[0151] 在较低碱金属氯化物浓度的情况下,也可以使用特殊的阳极涂层。特别地,除了氧化钨外,阳极涂层还可以进一步含有元素周期表第 7 和第 8 副族的贵金属组分。例如,阳极涂层可以被钨化合物掺杂。也可以使用基于金刚石的涂层。

[0152] 本申请中提到的一般或优选参数或解释也可任意彼此组合,即在各自的范围和优选范围之间。

[0153] 下列实施例旨在例证而非限制本发明。

[0154] 上述所有参考文献均出于所有有用的目的全文经此引用并入本文。

[0155] 尽管显示和描述了具体表现本发明的某些具体结构,但本领域技术人员显而易见的是,可以在不背离构成本发明的原理的精神和范围的情况下作出部件的各种修改和重新

配置,并且这不限于本文所示和所述的具体形式。

[0156] 实施例

[0157] 这些实施例旨在参照聚碳酸酯制备中获得的含氯化钠的废水描述本发明的方法。

[0158] 实施例 1

[0159] 将含氯化钠的反应废水添加到氯化钠电解中 - 来自聚碳酸酯制备的 10 重量%浓度氯化钠溶液的进料

[0160] 在泵之前经由 T 形管计量加入 24000 千克 / 小时的含有 15 重量%双酚 A(BPA) 的碱性双酚 A 溶液和每摩尔 BPA2.1 摩尔氢氧化钠溶液,并将溶解在 20400 千克 / 小时由 50 重量%二氯甲烷和 50 重量%单氯苯构成的溶剂中的 1848 千克 / 小时的光气经由另一 T 形管计量加入泵送循环反应器。

[0161] 为保持碱度,计量加入 360 千克 / 小时的 32%浓度氢氧化钠溶液,并将反应混合物经由热交换器和非搅拌驻留容器送回泵,计量加入上述材料流。

[0162] 通过流速测量,测得泵送循环的量为 260 立方米 / 小时。

[0163] 温度为 36°C。

[0164] 在 BPA 和光气的计量点之前,将与流入的原材料一样大的一部分乳状液从驻留容器通入另一泵并泵送通过管式反应器。在该流中计量加入溶解在 536 千克溶剂混合物中的 1050 千克 / 小时的氢氧化钠溶液 (32 重量%) 和 134 千克 / 小时的对叔丁基酚。在 10 分钟停留时间后,计量加入 18 千克 / 小时的在溶剂混合物 (50 份二氯甲烷和 50 份单氯苯) 中的 4.8%浓度溶液形式的 N- 乙基哌啶,并借助另一泵将该乳状液泵送通过另一管式反应器。

[0165] 在另外 10 分钟停留时间后,在分离器中分离该乳状液,并通过已知方法,例如通过离心技术,从聚碳酸酯溶液中洗除电解质。

[0166] 将该聚碳酸酯溶液在蒸发装置中浓缩并在排气式挤出机 (vented extruder) 中除去残余溶剂。

[0167] 针对聚碳酸酯颗粒测定下列分析数据:

[0168] 黄度指数 (YI) = 1.35 (根据 ASTM E313 测量)

[0169] 相对粘度 ( $\eta_{rel}$ ) = 1.195 (根据 ISO1628/4 测量)

[0170] 末端酚式 OH 基团的含量 = 85ppm (在末端酚式基团与  $TiCl_4$  的显色反应后通过 UV 光谱法在 546nm 下测量)

[0171] 在此,反应废水不与洗液相合并并通过用蒸汽汽提从中除去溶剂残余物和催化剂。在用盐酸中和和用活性炭处理后,通过水相在 294 纳米下的 UV 光谱法 (例如在来自 Perkin-Elmer 的光谱仪中) 测得,反应废水含有 10 重量% NaCl 和少于 2ppm 游离 BPA 和酚。

[0172] 其可以在不进一步提纯的情况下送入氯化钠电解槽。

[0173] 例如在阳极面积为 0.01 平方米的实验室电解槽中进行电解。电流密度为  $4kA/m^2$ , 阴极侧上的流出温度为 88°C 且阳极侧上的流出温度为 89°C。使用来自 DENORA, Germany 的具有标准阳极涂层和阴极涂层的电解槽。使用来自 DuPont 的 Nafion<sup>®</sup> 982WX 离子交换膜。电解电压为 3.02V。将含氯化钠的溶液以 1.0 千克 / 小时的质流速率泵送通过阳极室。加入阳极室的溶液的浓度为 25 重量% NaCl。可以从阳极室中取出 20 重量%浓度的 NaCl 溶

液。在从阳极室中取出的 NaCl 溶液中加入来自聚碳酸酯制备的 0.125 千克 / 小时的 10 重量%浓度的反应废水和 0.076 千克 / 小时的固体氯化钠。然后将该溶液送回阳极室。经由膜的水传输为每摩尔钠 3.5 摩尔水。丢弃来自该槽的 1% NaCl 溶液,相当于 0.008 千克 / 小时的 20 重量%浓度的含 NaCl 的溶液。

[0174] 在阴极侧,使该氢氧化钠溶液以 1.107 千克 / 小时的质流速率泵送循环。加入阴极侧的氢氧化钠溶液的浓度为 30 重量% NaOH,从阴极侧取出的氢氧化钠溶液具有 31.9 重量% NaOH 的浓度。从该体积流中除去 0.188 千克 / 小时的 31.9 重量%浓度的碱,并将残留物用 0.0664 千克 / 小时的水补充并再循环到阴极元件中。

[0175] 反应的 14%的氯化钠来自聚碳酸酯反应废水。

[0176] 实施例 2

[0177] 将含氯化钠的反应废水添加到气体扩散电极的氯化钠电解中 - 添加来自聚碳酸酯制备的 10 重量%浓度氯化钠溶液 (反应废水)

[0178] 该废水在品质上符合根据实施例 1 的废水。由于聚碳酸酯的制备不需要氢,可以省略电解中的氢形成。该电解因此用气体扩散电极进行。电流密度为  $4\text{kA}/\text{m}^2$ ,阴极侧上的流出温度为  $88^\circ\text{C}$  且阳极侧上的流出温度为  $89^\circ\text{C}$ 。使用来自 DENORA, Germany 的具有标准阳极涂层的电解槽。使用来自 DuPont 的 Nafion<sup>®</sup> 982WX 离子交换膜。电解电压为 2.11V。将 0.65 千克 / 小时的 25 重量%浓度的 NaCl 溶液加入阳极室,且从阳极室中取出的溶液含有 18 重量% NaCl。在从阳极室中取出的 NaCl 溶液中加入 0.163 千克 / 小时的 10 重量%浓度的反应废水和 0.0715 千克 / 小时的固体氯化钠。然后将该溶液送回阳极室。经由膜的水传输为每摩尔钠 4.9 摩尔水。

[0179] 在阴极侧,使氢氧化钠溶液以 1.107 千克 / 小时的质流速率泵送循环。加入阴极侧的氢氧化钠溶液的浓度为 30 重量% NaOH,从阴极侧取出的氢氧化钠溶液具有 31.0 重量% NaOH 的浓度。从该体积流中除去 0.192 千克 / 小时的 31.0 重量%浓度的碱,并将残留物用 0.0345 千克 / 小时的水补充并再循环到阴极元件中。

[0180] 来自聚碳酸酯反应废水的反应的氯化钠的比例为 18.6%。

[0181] 实施例 3

[0182] 将含氯化钠的反应废水添加到使用气体扩散电极的氯化钠电解中 - 添加来自聚碳酸酯制备的 10 重量%浓度氯化钠溶液 (反应废水)

[0183] 该废水在品质上符合根据实施例 1 的废水。由于聚碳酸酯的制备不需要氢,可以省略电解中的氢形成。该电解因此用气体扩散电极进行。电流密度为  $4\text{kA}/\text{m}^2$ ,阴极侧上的流出温度为  $88^\circ\text{C}$  且阳极侧上的流出温度为  $89^\circ\text{C}$ 。使用来自 DENORA, Germany 的具有标准阳极涂层的电解槽。使用来自 DuPont 的 Nafion<sup>®</sup> 2030 离子交换膜。电解电压为 1.96V。将 0.65 千克 / 小时的 NaCl 溶液加入阳极室,加入阳极室的 NaCl 溶液的氯化钠浓度为 25 重量%,且从阳极室中取出的溶液浓度为 16.3 重量% NaCl。丢弃从该阳极室中取出的 1% 含 NaCl 的溶液,即 0.00309 千克 / 小时。在从阳极室中取出的 NaCl 溶液中加入 0.173 千克 / 小时的 10 重量%浓度的反应废水和 0.0703 千克 / 小时的固体氯化钠。然后将该溶液送回阳极室。经由膜的水传输为每摩尔钠 5.26 摩尔水。

[0184] 在阴极侧,使氢氧化钠溶液以 1.107 千克 / 小时的质流速率泵出循环。加入阴极侧的氢氧化钠溶液的浓度为 30 重量% NaOH,从阴极侧取出的氢氧化钠溶液具有 30.7 重量%

NaOH 的浓度。从该体积流中除去 0.194 千克 / 小时的 30.7 重量%浓度的碱,并将残留物用 0.0263 千克 / 小时的水补充并再循环到阴极元件中。

[0185] 来自聚碳酸酯反应废水的反应的氯化钠的比例为 19.8%。

[0186] 实施例 4

[0187] 来自聚碳酸酯后加工(步骤 c)的洗液相再循环到聚碳酸酯制备中 - 将废水相添加到聚碳酸酯制备中

[0188] 该程序如实施例 1 中那样,差别在于,在步骤 c) aa) 中将有机物与水性含碱金属氯化物的反应废水溶液分离后,将有机的含聚碳酸酯的溶液用水、0.6%浓度盐酸洗涤,然后用水洗涤几次。

[0189] 将来自聚碳酸酯后加工的各个或合并的洗液相用 NaOH 水溶液调节至 pH10,然后通过用二氯甲烷萃取或通过用蒸汽汽提来除去溶剂残余物和催化剂。相分离后获得的水相可以再用于部分替代制备 NaOH 溶液(用于制备聚碳酸酯)用的水。

[0190] 第一洗液相可以另外与反应废水合并,并在除去溶剂残余物和催化剂后,送入 NaCl 电解中。