



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 109937197 B

(45) 授权公告日 2022.05.03

(21) 申请号 201780070941.4

(22) 申请日 2017.11.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109937197 A

(43) 申请公布日 2019.06.25

(30) 优先权数据
16198768.0 2016.11.15 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.05.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/078907 2017.11.10

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/091370 DE 2018.05.24

(73) 专利权人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 V. 德留 R. 韦伯
S.R. 瓦尔德福格尔 J. 海吉尔
T. 盖肖夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘维升 万雪松

(51) Int.Cl.
C25B 3/07 (2021.01)
C25B 3/20 (2021.01)

(56) 对比文件
EP 2650278 A1, 2013.10.16
CN 102586799 A, 2012.07.18
JP 2012153909 A, 2012.08.16
Shinsuke Fukuoka等. A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material.《Green Chemistry》.2003, 第5卷(第5期), 第497-507页.

Toru Murayama等. Phosgene-Free Method for Diphenyl Carbonate Synthesis at the PdO/Ketjenblack Anode.《The Journal of Physical Chemistry C》.2012, 第116卷(第19期), 第10607-10616页.

审查员 吴昊

权利要求书1页 说明书14页

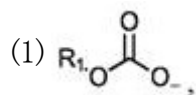
(54) 发明名称

用于制备碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯的电化学法

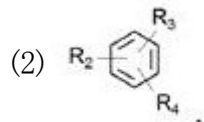
(57) 摘要

描述了电化学制备碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯的方法, 其中使芳族化合物与碳酸盐阳极反应, 以及碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯用于制备聚碳酸酯的用途。

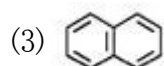
1. 电化学制备碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯的方法, 其特征在于式 (1) 的化合物



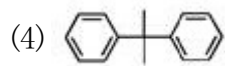
与式 (2) 的芳族化合物



其中基团 R_1 是烷基, 或环烷基, 或芳基, 且基团 R_2 、 R_3 和 R_4 互相独立地为氢或烷基, 或与式 (3) 的芳族化合物



或与式 (4) 的芳族化合物



在一种或多种溶剂存在下阳极反应。

2. 根据权利要求1的方法, 其特征在于基团 R_1 是叔丁基苯基, 枯基苯基或4-异丙基苯基。

3. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在于在作为阳极的硼掺杂的金刚石电极处进行所述阳极反应。

4. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在于使用乙腈、或乙腈与其它溶剂的混合物作为溶剂。

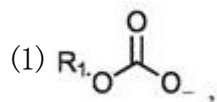
5. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在于式 (1) 的化合物中的基团 R_1 是甲基、乙基或苯基。

6. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在于式 (2) 的化合物中的基团 R_2 、 R_3 和 R_4 互相独立地为氢或甲基。

7. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在于所述阳极电化学反应在 $0.5-100 \text{ mA/cm}^2$ 的电流密度和 $10-80^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

8. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在于式 (1) 的化合物作为以阳离子季铵化合物为抗衡离子的盐使用。

9. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在于由相应的化合物 $R_1\text{OH}$ 起始通过在所述阳极反应之前在阴极处与二氧化碳反应, 电化学产生式 (1) 的化合物



其中基团 R_1 是烷基, 或环烷基, 或芳基。

10. 根据权利要求9的方法, 其特征在于基团 R_1 是叔丁基苯基, 枯基苯基或4-异丙基苯基。

11. 根据权利要求9的方法, 其特征在于在之前的阴极反应中使用选自: 甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇、环己醇、叔丁基酚、枯基酚、萘酚或苯酚的化合物作为化合物 $R_1\text{OH}$ 。

用于制备碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯的电化学法

[0001] 本发明涉及用于制备碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯的电化学法。

[0002] 本发明从用于制备碳酸二芳基酯的本身已知的电化学法出发。

[0003] 碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯是聚碳酸酯制备中的重要前体。

[0004] 通过熔体酯交换法制备芳族聚碳酸酯是已知的并例如描述在“Schnell”, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, 第9卷, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964; D.C. Prevorsek, B.T. Debona和Y. Kersten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, “Synthesis of Poly(ester) carbonate Copolymers”, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 第19卷, 75-90 (1980); D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, “Polycarbonates” in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第11卷, 第二版, 1988, 第648-718页以及最后Dres. U. Grigo, K. Kircher和P.R. Müller “Polycarbonate”, Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 第3/1卷, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1992, 第117-299页中。

[0005] 用于芳族聚碳酸酯的熔体酯交换法的碳酸二芳基酯的制备(例如通过相界面法)原则上描述在文献中, 参见例如Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, 第9卷, John Wiley and Sons, Inc. (1964), 第50/51页。碳酸二芳基酯的制备在此通过酚与由一氧化碳起始制备的羰基二卤(例如光气)的反应进行。

[0006] 碳酸二芳基酯的制备同样可通过氧化羰基化进行。在此, 酚直接与作为羰基化试剂的一氧化碳反应(Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 139, 109-119)。酚的氧化羰基化也已知具有电化学变体, 描述在J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 10607-10616, ACS Catal., 2013, 3, 389-392和Res. Chem. Intermed., 2015, 41, 9497-9508中。在用于制备碳酸二芳基酯的化学和电化学氧化羰基化中, 巨大的缺点都在于必须使用昂贵的基于钨的催化剂。用于制备碳酸二芳基酯的氧化羰基化迄今尚未在工业上采用。

[0007] 一般而言, 此处所述的方法中的一氧化碳的使用是不利的, 因为其主要由化石原材料制备, 因此不是可持续原材料。此外, 其应用也需要特定安全措施。

[0008] 更有利的是使用二氧化碳作为用于聚合物生产的替代性原材料。由此, 可以替代化石原材料并可将温室气体二氧化碳重新送回物质循环, 这通常也被称为关闭碳循环。总体上, 由此可减少二氧化碳足迹, 这会对全球气候保护目标作出贡献。二氧化碳在许多化学工艺中作为废品可得, 因此可以被认为是可持续原材料。另一优点在于二氧化碳作为不可燃气体比一氧化碳更容易操作。

[0009] 二氧化碳在工业上已用作用于制备碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯的原材料, 如Green Chemistry, 2003, 5, 497-507中所述。此处的巨大缺点在于, 其中对于描述的合成, 需要许多合成步骤: 由乙烯制成的环氧乙烷起始, 首先在与二氧化碳反应后产生碳酸亚乙酯。碳酸亚乙酯然后借助甲醇进行酯交换以形成碳酸二甲酯。随后进行借助酚的进一步

酯交换以产生碳酸芳基烷基酯,其在最后反应中用酚歧化以产生碳酸二芳基酯。

[0010] 因此本发明的一个目的是开发使用二氧化碳作为原材料的合成,其中需要较少合成步骤。使二氧化碳可用作原材料的困难在于其反应缓慢(reaktionsträge)并且能量低。因此必须引入能量以将二氧化碳转化成可重新送回物质循环的更有价值的化学品。由此,如果另外引入的能量又造成尽可能少的二氧化碳排放,也可减少二氧化碳足迹。对此合适的是例如由具有低二氧化碳排放的可再生能源产生以电流形式可得的电流。因此本发明的一个特定目的是开发其中电流可直接用作能量源并且二氧化碳可用作前体的电化学法。

[0011] 最接近的现有技术在此被认为是其中使用一氧化碳作为羰基化来源的制备碳酸二芳基酯的电化学法。根据J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 10607-10616,在由< 2 nm的纳米粒子构成的钌催化剂上发生电催化反应。为了提高钌催化剂的催化活性,如ACS Catal., 2013, 3, 389-392, Res. Chem. Intermed., 2015, 41, 9497-9508和Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 6002-6010所述,同一组研究人员在后续研究中仅还使用均相钌络合物。

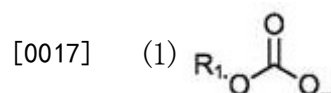
[0012] 如上文已经描述,昂贵的基于钌的催化剂的使用在此不利,尤其是当钌作为均相催化剂存在并且必须从产物中分离时。此外,如上所述,使用二氧化碳作为前体优于使用一氧化碳。

[0013] 本发明的一个目的是开发尤其使用二氧化碳作为用于制备碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯的前体的方法。特别地,在此不必使用像现有技术中那么多的合成步骤。

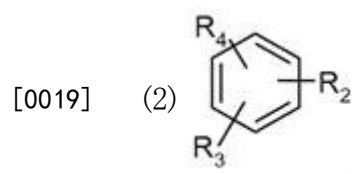
[0014] 本发明的一个特别目的是提供用于制备碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯的替代性电化学法,其中尤其使用二氧化碳作为前体。

[0015] 根据本发明,通过任选在非质子溶剂存在下使芳族化合物与碳酸盐直接阳极反应,实现该目的。所用碳酸盐可在之前的阶段中直接由二氧化碳制备。

[0016] 本发明提供电化学制备碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯的方法,其特征在于式(1)的化合物

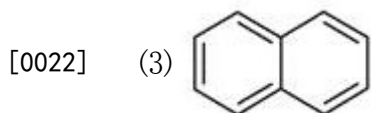


[0018] 与式(2)的芳族化合物

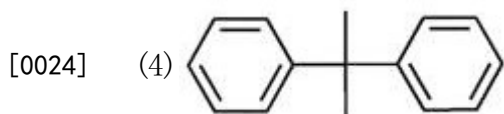


[0020] 其中基团R₁是烷基,优选选自:C₁-C₆-烷基,特别优选甲基、乙基或叔丁基,或环烷基,优选环己基的基团,或芳基,优选叔丁基苯基、枯基苯基、萘基或苯基,特别优选苯基,且基团R₂、R₃和R₄互相独立地为氢或烷基,优选选自:C₁-C₆-烷基、异丙基或叔丁基或环烷基,特别优选环己基的基团,

[0021] 或与式(3)的芳族化合物



[0023] 或与式(4)的芳族化合物

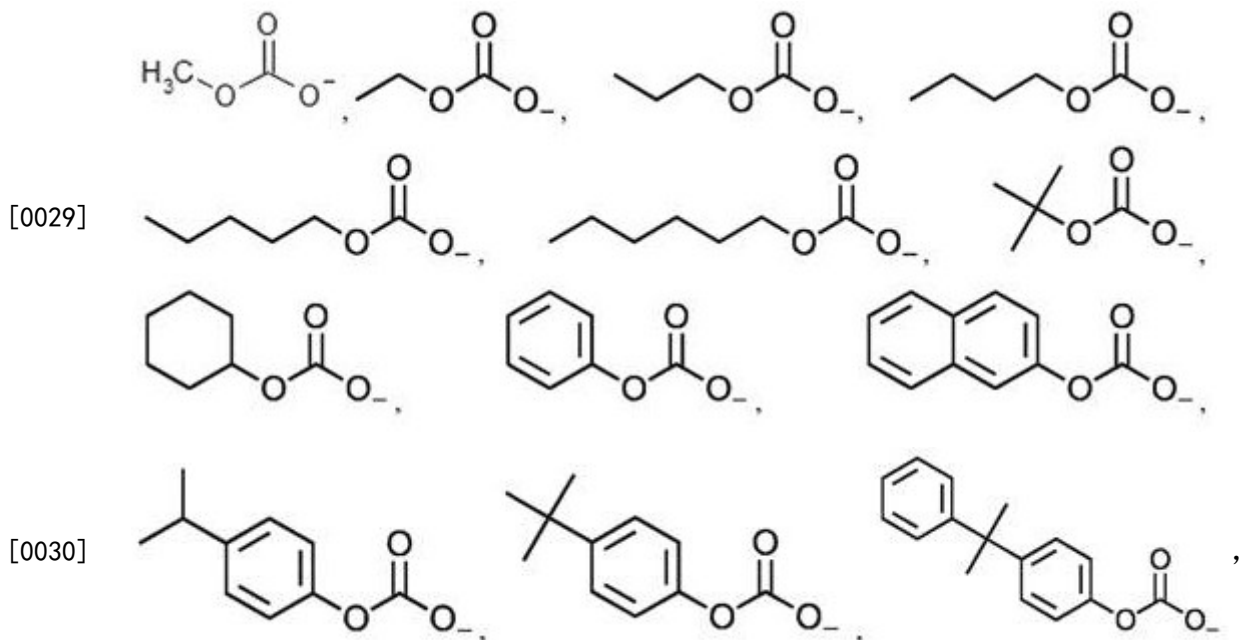


[0025] 在一种或多种溶剂,特别是非质子溶剂存在下阳极反应。

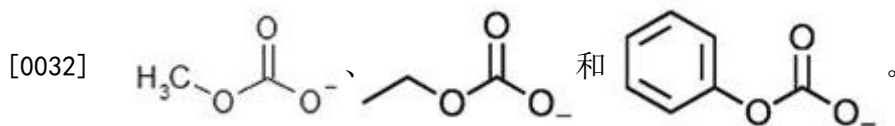
[0026] 式(1)的阴离子的合适抗衡离子通常是阳离子季铵化合物,特别是四烷基铵,优选四丁基铵。

[0027] 因此,优选方法的特征在于,式(1)的化合物作为以阳离子季铵化合物,特别是四烷基铵,优选四丁基铵为抗衡离子的盐使用。

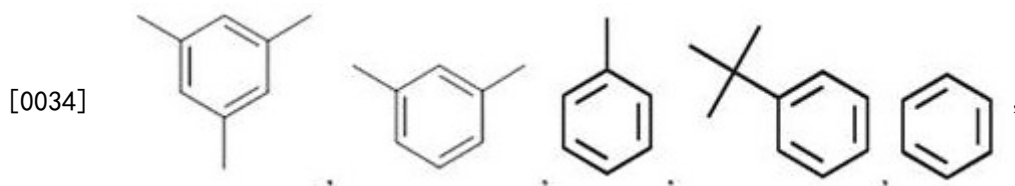
[0028] 优选的式(1)的起始化合物是选自以下的那些:

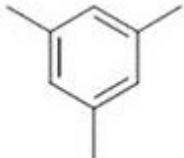


[0031] 特别优选选自以下的那些:

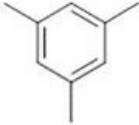
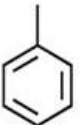
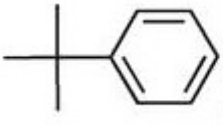
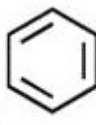
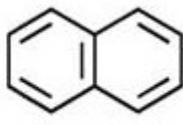


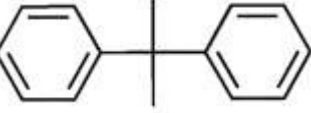
[0033] 特别优选的式(2)的起始化合物是选自以下的那些:



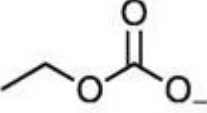
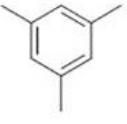
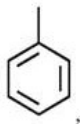
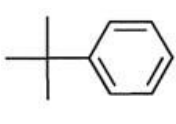
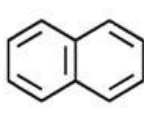
[0035] 特别优选式  和  的那些。

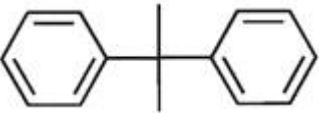
[0036] 特别优选的是

[0037] $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ 与选自： ,  ,  ,  , 

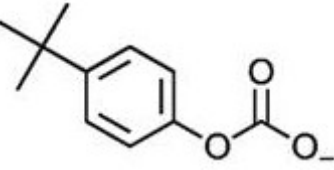
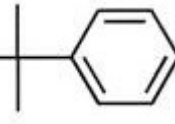
和  的化合物的阳极反应。

[0038] 特别优选的还有

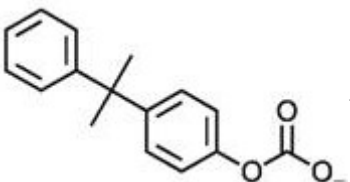
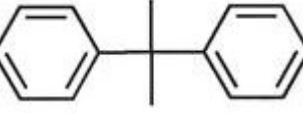
[0039]  与选自： ,  ,  ,  ,  和

 的化合物的阳极反应。

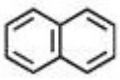
[0040] 特别优选的还有

[0041]  与  的反应

[0042] 和

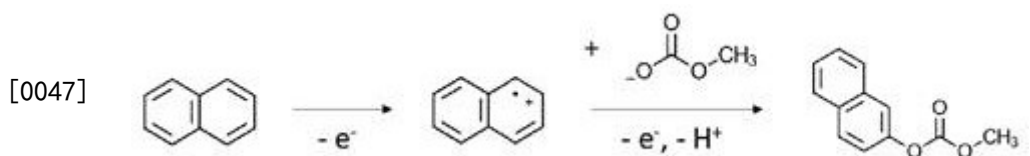
[0043]  与  的反应。

[0044] 本发明还提供可由所述新型方法获得的碳酸芳基烷基酯或碳酸二芳基酯用于制备聚碳酸酯的用途。

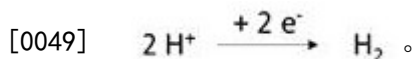
[0045] 可以 $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ 与  的反应为例示意性显示该新型电化学制备方法的

反应方程式

[0046] 阳极反应：



[0048] 从酸溶液中析氢例如充当阴极反应：



[0050] 该新型阳极电化学反应优选在0.5-100 mA/cm²的电流密度和10-80℃的温度下进行。

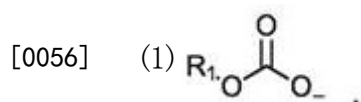
[0051] 为了进行该新型方法，可以使用优选商购常见的硼掺杂的金刚石电极，其作为阳极连接。硼掺杂的金刚石电极的优点在于其在阳极条件下非常化学稳定，特别是非常耐受电化学反应中的自由基中间体。

[0052] 原则上特别适合于该新型方法的金刚石电极的特征在于将可能硼掺杂的导电金刚石层施加到合适的导电载体材料上。通常用于制造此类电极的方法是“热丝化学气相沉积”技术(HFCVD)以制造活性和稳定的硼掺杂的金刚石电极。在减压(10毫巴量级)和借助加热丝生成的高局部温度(> 2000℃)下，使用碳源(例如甲烷)和氢气。在这些工艺条件下形成的氢自由基使得有可能形成甲基自由基，其最终作为金刚石沉积在载体材料上 [M. Rüffer, “Diamond electrodes - properties, fabrication, applications,” AICHEM 2015的报告, Frankfurt am Main, 2015]。电化学用途需要导电电极，因此在制造过程中用硼掺杂金刚石层。对于硼掺杂，借助低浓度的乙硼烷、三甲基硼烷、三氧化二硼或硼酸盐 [L. Pan和D. Kanja, Diamond: Electronic Properties and Applications, Kluwer Academic Publishers: Boston, 1995]。将附加氢气料流送过甲醇/三氧化二硼溶液(具有特定的C/B比)也是常规的 [E. Brillas和C. A. Martinez-Huitile, Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications, John Wiley & Sons, 2001]。在本发明的一个优选实施方案中，在作为阳极的硼掺杂的金刚石电极处进行阳极反应，其中硼掺杂的金刚石层施加到各种基材上。因此，优选可以互相独立地使用钛、硅或铌作为金刚石层的载体材料。特别优选的载体材料是硅。原则上也可使用其它载体材料，金刚石层附着于其上并形成致密层。

[0053] 用于制造硼掺杂的金刚石层的导电载体原则上可以是网、无纺布、泡沫、机织物、编织物或拉伸金属网。优选使用拉伸金属网形式的载体。该载体可以为一层或多层。多层载体可由两个或更多个彼此叠置的网、无纺布、泡沫、机织物、编织物或拉伸金属网形成。这些网、无纺布、泡沫、机织物、编织物或拉伸金属网在此可以不同。它们可以例如具有不同厚度或不同孔隙率或具有不同的网孔。两个或更多个网、无纺布、泡沫、机织物、编织物或拉伸金属网可以例如通过烧结或焊接互相接合。

[0054] 在一个优选方法中，使用在基于选自：钽、硅和铌，优选硅的至少一种材料的载体上形成的硼掺杂的金刚石电极。

[0055] 该新型方法的另一个优选的实施方案的特征在于由相应的醇R₁OH起始通过在阳极反应之前在阴极处与二氧化碳反应，电化学产生式(1)的化合物



[0057] 其中基团 R_1 是烷基,优选选自: C_1 - C_6 -烷基或环烷基,优选环己基的基团,或芳基,优选叔丁基苯基、枯基苯基、萘基或苯基。

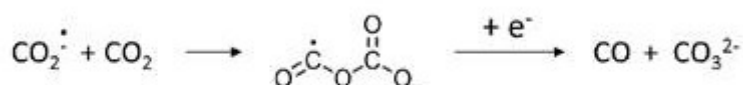
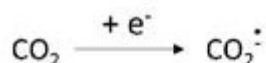
[0058] 在之前的阴极反应中,优选使用选自:甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇、环己醇、叔丁基酚、枯基酚、萘酚或苯酚的醇作为醇 R_1OH 。

[0059] 原则上可以类似于例如Tetrahedron Letters, 1997, 20. 3565-3568中描述的方式进行用于阴极形成碳酸单烷基酯的反应,其中省略在那里描述的烷基化试剂的添加。

[0060] 在此,例如用 CO_2 使 Et_4NClO_4 (0.1 mol/l)在乙腈中的溶液饱和。在连续引入 CO_2 的情况下, CO_2 在隔膜电解槽(geteilter Zelle)中使用每摩尔稍后使用的醇2F的电荷在铜或铂电极处在-2.1 V的电极电位(相对于作为参考的甘汞电极)下在室温下阴极反应。然后用氮气吹扫反应混合物并加入适当的醇,并在室温下搅拌90分钟。

[0061] 用于形成碳酸单烷基酯的阴极反应原则上描述在Novel Trends in Electroorganic Synthesis [International Symposium on Electroorganic Synthesis 呈现的文件], 第3版, Kurashiki, Japan, 9月24-27日, 1997 (1998), 193-196中。

[0062] 这是多个反应的复杂序列,在此可以甲醇为例举例显示:



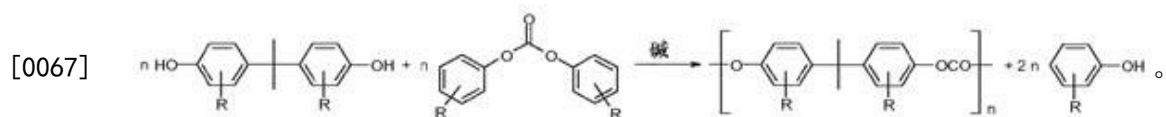
[0063]



[0064] 根据优选实施方案的之前的阴极反应特别在作为溶剂的乙腈中进行,但也可在其它非质子溶剂,如DMF、DMSO、1,2-二甲氧基乙烷或N-甲基-2-吡咯烷酮中进行。之前的阴极反应特别可在2-100 mA/cm²的电流密度和10-80℃的温度下进行。

[0065] 本发明还提供由本发明的方法获得的碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯用于通过熔体酯交换法制备聚碳酸酯的用途。

[0066] 酯交换反应可以例如通过下列方程式描述:



[0068] 下面提到可用于可获自本发明的方法的碳酸芳基烷基酯和碳酸二芳基酯的反应的本身已知用于制备聚碳酸酯的熔体酯交换法的优选其它原材料和工艺变体。

[0069] 在碳酸芳基烷基酯的情况下,在熔体酯交换过程之前还进行原则上已知的形成碳酸二芳基酯的反应。这例如描述在EP2650278和EP1837328中。

[0070] EP 2650278描述了用于制备聚碳酸酯的碳酸二芳基酯的制备方法,其中作为中间体制备碳酸芳基烷基酯。本发明的方法的一个变体直接获得碳酸芳基烷基酯,其根据EP 2650278中描述的方法可用于制备碳酸二芳基酯。在此,发生歧化反应,其中形成碳酸二烷基酯和碳酸二芳基酯。所得碳酸二烷基酯可与适当的芳基醇再次反应以形成碳酸芳基烷基酯,其中释放烷基醇。这样的方法是本领域技术人员已知的并且例如详细地描述在EP1837328中。

[0071] 在用于制备聚碳酸酯的熔体酯交换法中获得的聚碳酸酯可以通过使用少量链终止剂和支化剂而有意地且受控地改性。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-A 38 33 953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。

[0072] 适合作为支化剂的化合物的实例是具有多于三个,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多于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)-2-庚烯、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、四(4-羟苯基)甲烷。

[0073] 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-氧代-2,3-二氢吡啶。

[0074] 特别优选的支化剂是3,3-双(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶和1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷。

[0075] 可以与双酚一起使用基于所用双酚计0.05至2摩尔%的浓度的任选一起使用的支化剂。

[0076] 应注意用于酯交换的反应组分双酚和碳酸二芳基酯不含碱金属离子和碱土金属离子,其中能够容许小于0.1 ppm的量的碱金属离子和碱土金属离子。通过重结晶、洗涤或蒸馏双酚或碳酸二芳基酯,可获得这种纯的双酚或碳酸二芳基酯。在后续酯交换法中,双酚和碳酸二芳基酯两者中的碱金属离子和碱土金属离子的含量应该< 0.1 ppm。

[0077] 熔体中的双酚和碳酸二芳基酯的酯交换反应优选在两个阶段中进行。在第一阶段中,双酚和碳酸二芳基酯在80-250℃,优选100-230℃,特别优选120-190℃的温度下在标准压力下熔融0-5小时,优选0.25-3小时。在加入催化剂后,通过施加真空(低至2 mm Hg)和提高温度(高达260℃),通过蒸馏出单酚而由双酚和碳酸二芳基酯制备低聚碳酸酯。由此制备的低聚碳酸酯具有2000至18000,优选4000至15000的重均摩尔质量 M_w (这通过测量在二氯甲烷中或在等重量的苯酚/邻二氯苯的混合物中的相对溶液粘度测定,通过光散射校准)。在此,从该方法中回收大部分量的单酚(80%)。

[0078] 在第二阶段中,在缩聚中通过在< 2 mm Hg的压力下将温度进一步提高到250-320℃,优选270-295℃而制备聚碳酸酯。在此回收剩余单酚。由于聚碳酸酯中的端基和聚碳酸酯中的残留单酚所致,可发生< 5%,优选< 2%,特别优选< 1%的单酚的小损失。这些损失必须通过相应量的用于制备碳酸二芳基酯的单酚来补偿。

[0079] 在熔体酯交换法方面合适的催化剂是所有无机或有机碱性化合物,例如锂、钠、钾、铯、钙、钡、镁的氢氧化物、碳酸盐、卤化物、酚盐、二酚盐、氟化物、乙酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐、硼氢化物(borane),氮碱和磷碱,如四甲基氢氧化铵、四甲基乙酸铵、四甲基氟化铵、四苯基硼氢化四甲基铵、四苯基氟化磷、四苯基硼氢化四苯基磷、二甲基二苯基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、DBU、DBN,或胍体系,如1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯-7-苯基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯-7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯-7,7'-亚己基二-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯-7,7'-亚癸基二-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯-7,7'-亚十二烷基二-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯或磷腈,如磷腈碱P1-t-Oct = 叔辛基亚氨基三(二甲基氨基)正膦、磷腈碱P1-t-丁基 = 叔丁基亚氨基三(二甲基氨基)正膦、BEMP = 2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢化-1,3,2-二氮杂-2-正膦。

[0080] 这些催化剂特别以基于1摩尔双酚计 10^{-2} 至 10^{-8} mol的量使用。

[0081] 该催化剂也可以(两种或更多种)与彼此的组合使用。

[0082] 当使用碱金属/碱土金属催化剂时,可以有利地在稍晚的时间点(例如在低聚碳酸酯合成后在第二阶段的缩聚中)加入碱金属/碱土金属催化剂。碱金属/碱土金属催化剂可以例如作为固体或作为在水、酚、低聚碳酸酯或聚碳酸酯中的溶液加入。

[0083] 碱金属或碱土金属催化剂的一起使用与上文对反应配对物纯度的要求不相悖。

[0084] 在熔体酯交换法中,形成聚碳酸酯的双酚和碳酸二芳基酯的反应可以不连续或优选连续地进行,例如在搅拌釜、薄层蒸发器、降膜蒸发器、搅拌釜级联、挤出机、捏合机、简单盘式反应器和高粘度盘式反应器中。

[0085] 可获自熔体酯交换法的芳族聚碳酸酯应该特别具有18000至80000,优选19000至50000的重均摩尔质量 M_w ,这通过测量在二氯甲烷中或在等重量的苯酚/邻二氯苯的混合物中的相对溶液粘度测定,通过光散射校准。

[0086] 有利的是,在用于碳酸二芳基酯合成之前提纯从形成聚碳酸酯的双酚和碳酸二芳基酯的熔体酯交换法中消去和分离的单酚。在酯交换法中分离的粗制单酚可根据酯交换条件和蒸馏条件被尤其碳酸二芳基酯、双酚、水杨酸、异丙烯基酚、苯氧基苯甲酸苯酯、咕吨酮和碳酸羟基单芳基酯污染。可以通过常规提纯方法,即例如蒸馏或重结晶进行提纯。单酚的纯度随后为> 99%,优选> 99.8%,特别优选> 99.95%。

[0087] 下面借助实施例更详细阐述本发明,但是它们不构成本发明的限制。

实施例

[0088] 所用分析方法:

[0089] 气相色谱法(GC/GCMS)

[0090] 借助来自日本Shimadzu公司的气相色谱仪GC-2010进行气相色谱研究(GC)。在来自USA的Phenomenex公司的石英毛细管柱ZB-5MSi(长度:30 m;内径:0.25 mm;共价结合的固定相的膜厚度:0.25 μ m;预备柱:5 m,载气:氢气;注射器温度:250°C;检测器温度:310°C;程序:“硬(hart)”方法:50°C起始温度1分钟,加热速率:15°C/min,290°C最终温度8分钟)中进行样品与固定相的相互作用。借助与来自日本Shimadzu公司的质量检测器GCMS-QP2010组合的气相色谱仪GC-2010记录气相色谱质谱(GCMS)。在来自USA的Phenomenex公司的石英毛细管柱ZB-5MSi(长度:30 m;内径:0.25 mm;共价结合的固定相的膜厚度:0.25 μ

m; 预备柱: 5 m, 载气: 氦气; 注射器温度: 250℃; 检测器温度: 300℃; 程序: “硬”方法: 50℃起始温度1分钟, 加热速率: 15℃/min, 290℃最终温度8分钟; GCMS: 离子源温度: 200℃) 上进行测量。

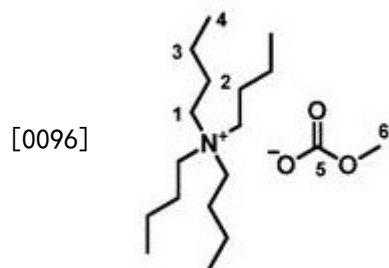
[0091] NMR谱法

[0092] 在来自Karlsruhe的Bruker, Analytische Messtechnik公司的AV II 400型多核共振谱仪上进行NMR谱研究。在每种情况下示出所用溶剂。所有¹H和¹³C谱根据USA的Cambridge Isotopes Laboratories公司的NMR溶剂数据图表根据未氘化溶剂的残留含量校准。如果必要, 借助H, H-COSY、H, C-HSQC和H, C-HMBC谱进行¹H和¹³C信号的赋值。化学位移作为以ppm为单位的δ值示出。使用程序MestReNova (版本: v10.0.1-14719) 进行NMR谱的评估。下列缩写用于NMR信号的多重性: s (单峰)、bs (宽单峰)、d (双重峰)、t (三重峰)、q (四重峰)、m (多重峰), 以及这些缩写的所有可设想的组合。所有耦合常数J以赫兹(hz)为单位与包括的键的数目一起示出。

[0093] 实施例1

[0094] 碳酸均三甲苯基甲基酯的制备

[0095] 第一步骤: 甲基碳酸四丁基铵的制备

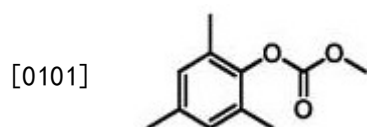


[0097] 根据Feroci等人的规程(*J. Org. Chem.* 2002, 67, 8287-8289)进行合成。将29.3克21%甲醇四丁基铵的甲醇溶液(6.16克, 22.50毫摩尔)在氩气下预先放置在单颈烧瓶中并配备进气管。在搅拌的同时经两个洗气瓶引入二氧化碳气体4小时。在引入完成后, 在减压下除去溶剂。该粘性固体仍含有甲醇, 其在球管蒸馏装置中在室温下在高真空中除去。形成的白色固体在高真空中干燥并储存在氩气下。获得5.2克(16.40毫摩尔)无色固体。基于所用甲醇四丁基铵的摩尔量计的收率为73%。

[0098] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.50 (s, 3H, H-6), 3.39-3.28 (m, 8H, H-1), 1.66-1.58 (m, 8H, H-2), 1.42 (h, J = 7.3 Hz, 8H, H-3), 0.98 (t, J = 7.3 Hz, 12H, H-4)。

[0099] ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 158.27 (C-5), 58.72 (C-1), 52.12 (C-6), 23.98 (C-2), 19.67 (C-3), 13.61 (C-4)。

[0100] 第二步骤: 在2 mA/cm²下制备碳酸均三甲苯基甲基酯



[0102] 1毫摩尔均三甲苯与3.5毫摩尔甲基碳酸四丁基铵以溶解在5毫升乙腈中的形式引入无隔膜5毫升特氟隆电解槽并在硼掺杂的金刚石电极(DIACHEM®, 15 μm金刚石层在硅载体材料上, CONDIAS GmbH, Itzehoe, 德国)处阳极反应。铂阴极充当对电极。电极间距为

0.5 cm。使用2.0 mA/cm²的电流密度和3.5 F的电荷量在室温(20℃)和大气压(1 atm)下恒电流进行电解。在电解完成后,在分液漏斗中将电解槽内容物在50毫升水和50毫升乙酸乙酯之间分离。有机相用50毫升水洗涤两次,使用硫酸钠干燥并在旋转蒸发器上在减压下除去溶剂。

[0103] 所得粗产物通过在C18柱(KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH, 德国, Eurospher II, 孔径: 100 Å, 粒度: 5 μm, 长度: 250 mm, 直径: 30 mm)上的制备型HPLC提纯。方法: 流速20 ml/min, 洗脱剂是乙腈(A)和水95%/乙腈5%/磷酸(1 ml/1000 ml) (B), 0-40 min 15% A + 85% B, 40-120 min 100% A。

[0104] 作为无色液体获得10毫克产物(0.05毫摩尔)。基于所用均三甲苯的摩尔量计的收率为5%。

[0105] 借助NMR表征得出下列结果:

[0106] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.87 (s, 2H, H-3), 3.91 (s, 3H, H-8), 2.27 (s, 3H, H-6), 2.16 (s, 6H, H-5)。

[0107] ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.76 (C-7), 146.15 (C-1), 135.59 (C-4), 129.66 (C-2), 129.32 (C-3), 55.49 (C-8), 20.75 (C-6), 15.93 (C-5)。

[0108] MS (EI, GCMS): m/z 194 [M]⁺, 150 [M - 3 CH₃]⁺, 135 [M - CO₂CH₃]⁺, 119 [M - CO₃CH₃]⁺。

[0109] 第二步骤: 在3 mA/cm²下制备碳酸均三甲苯基甲基酯

[0110] 2毫摩尔均三甲苯与2毫摩尔甲基碳酸四丁基铵以溶解在20毫升乙腈中的形式引入无隔膜25毫升玻璃电解槽并在硼掺杂的金刚石电极(DIACHEM®, 15 μm金刚石层在硅载体材料上, CONDIAS GmbH, Itzehoe, 德国)处阳极反应。硼掺杂的金刚石阴极充当对电极。电极间距为0.4 cm。使用3.0 mA/cm²的电流密度和4.5 F的电荷量在室温(20℃)和大气压(1 atm)下恒电流进行电解。在电解完成后,在分液漏斗中将电解槽内容物在50毫升水和50毫升乙酸乙酯之间分离。有机相用50毫升水洗涤,使用硫酸镁干燥并在旋转蒸发器上在减压下除去溶剂。

[0111] 所得粗产物通过球管蒸馏装置(BÜCHI Labortechnik GmbH, Essen, 德国)提纯。

[0112] 作为无色液体获得71毫克产物(0.37毫摩尔)。基于所用均三甲苯的摩尔量计的收率为18%。

[0113] 借助NMR表征得出下列结果:

[0114] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.87 (s, 2H, H-3), 3.91 (s, 3H, H-8), 2.27 (s, 3H, H-6), 2.16 (s, 6H, H-5)。

[0115] ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.76 (C-7), 146.15 (C-1), 135.59 (C-4), 129.66 (C-2), 129.32 (C-3), 55.49 (C-8), 20.75 (C-6), 15.93 (C-5)。

[0116] MS (EI, GCMS): m/z 194 [M]⁺, 150 [M - 3 CH₃]⁺, 135 [M - CO₂CH₃]⁺, 119 [M - CO₃CH₃]⁺。

[0117] 实施例2

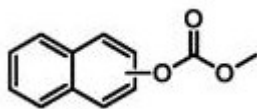
[0118] 碳酸萘基甲酯的制备

[0119] 第一步骤: 甲基碳酸四丁基铵的制备

[0120] 如实施例1在步骤1下所述进行作为前体的甲基碳酸四丁基铵的制备。

[0121] 第二步骤：碳酸萘基甲酯的制备

[0122]



[0123] 1.0毫摩尔萘与3.5毫摩尔甲基碳酸四丁基铵以溶解在5毫升乙腈中的形式引入无隔膜5毫升特氟隆电解槽并在硼掺杂的金刚石电极(DIACHEM®, 15 μm金刚石层在硅载体材料上, CONDIAS GmbH, Itzehoe, 德国)处阳极反应。铂阴极充当对电极。电极间距为0.5 cm。使用2.0 mA/cm²的电流密度和2 F的电荷量在室温(20℃)和大气压(1 atm)下恒电流进行电解。借助GC-MS进行反应混合物的分析。

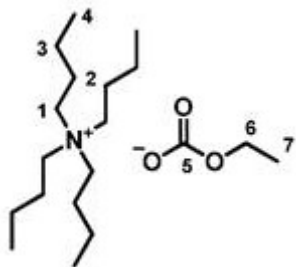
[0124] MS (EI, GCMS): m/z 208 [M]⁺, 135 [M - CO₂CH₂CH₃]⁺, 119 [M - CO₃CH₂CH₃]⁺。

[0125] 实施例3

[0126] 碳酸均三甲苯基乙基酯的制备

[0127] 第一步骤：乙基碳酸四丁基铵的制备

[0128]



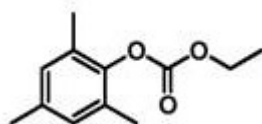
[0129] 根据Feroci等人的规程(*J. Org. Chem.* 2002, 67, 8287-8289)进行合成。将20毫升37.6%乙醇四丁基铵的乙醇溶液(7.52克, 26.15毫摩尔)在氩气下预先放置在单颈烧瓶中并配备进气管。在搅拌的同时经两个洗气瓶引入二氧化碳气体4小时。在引入完成后,在减压下除去溶剂。该粘性固体仍含有甲醇,其在球管蒸馏装置中在室温下在高真空中除去。形成的白色固体在高真空中干燥并储存在氩气下。获得3.7克(11.12毫摩尔)无色固体。基于所用乙醇四丁基铵的摩尔量计的收率为43%。

[0130] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.90 (q, J = 7.1 Hz, 3H, H-6), 3.39-3.31 (m, 8H, H-1), 1.70-1.57 (m, 8H, H-2), 1.41 (h, J = 7.4 Hz, 8H, H-3), 1.15 (t, J = 7.1 Hz, 3H, H-7), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 12H, H-4)。

[0131] ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 157.91 (C-5), 59.73 (C-7), 58.77 (C-1), 24.04 (C-2), 19.71 (C-3), 15.60 (C-7), 13.64 (C-4)。

[0132] 第二步骤：碳酸均三甲苯基乙基酯的制备

[0133]



[0134] 1.0毫摩尔均三甲苯与3.5毫摩尔乙基碳酸四丁基铵以溶解在5毫升乙腈中的形式引入无隔膜5毫升特氟隆电解槽并在硼掺杂的金刚石电极(DIACHEM®, 15 μm金刚石层在硅载体材料上, CONDIAS GmbH, Itzehoe, 德国)处阳极反应。铂阴极充当对电极。电极间距为0.5 cm。使用2.0 mA/cm²的电流密度和2 F的电荷量在室温(20℃)和大气压(1 atm)下恒电流进行电解。借助GC-MS进行反应混合物的分析。

[0135] MS (EI, GCMS): m/z 208 $[M]^+$, 135 $[M - CO_2CH_2CH_3]^+$, 119 $[M - CO_3CH_2CH_3]^+$ 。

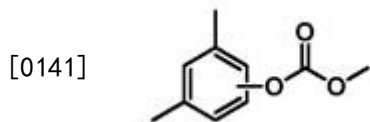
[0136] 实施例4

[0137] 碳酸二甲苯基甲基酯的制备

[0138] 第一步骤: 甲基碳酸四丁基铵的制备

[0139] 如实施例1在步骤1下所述进行作为前体的甲基碳酸四丁基铵的制备。

[0140] 第二步骤: 碳酸二甲苯基甲基酯的制备



[0142] 0.5毫摩尔二甲苯与0.5毫摩尔甲基碳酸四丁基铵以溶解在5毫升乙腈中的形式引入无隔膜5毫升特氟隆电解槽并在硼掺杂的金刚石电极(DIACHEM®, 15 μm 金刚石层在硅载体材料上, CONDIAS GmbH, Itzehoe, 德国)处阳极反应。硼掺杂的金刚石阴极充当对电极。电极间距为0.5 cm。使用2.0 mA/cm²的电流密度和2 F的电荷量在室温(20℃)和大气压(1 atm)下恒电流进行电解。借助GC-MS进行反应混合物的分析。

[0143] MS (EI, GCMS): m/z 180 $[M]^+$, 136 $[M - 3 CH_3]^+$, 121 $[M - CO_2CH_3]^+$ 。

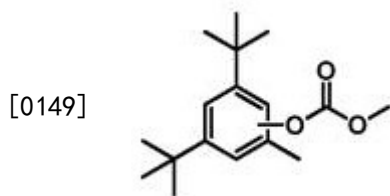
[0144] 实施例5

[0145] 碳酸(1,3-二(1,1-二甲基乙基)-5-甲基苯基)-甲基酯的制备

[0146] 第一步骤: 甲基碳酸四丁基铵的制备

[0147] 如实施例1在步骤1下所述进行作为前体的甲基碳酸四丁基铵的制备。

[0148] 第二步骤: 碳酸(1,3-二(1,1-二甲基乙基)-5-甲基苯基)-甲基酯的制备



[0150] 0.5毫摩尔5-甲基-1,3-二(1,1-二甲基乙基)-苯与0.5毫摩尔甲基碳酸四丁基铵以溶解在5毫升乙腈中的形式引入无隔膜5毫升特氟隆电解槽并在硼掺杂的金刚石电极(DIACHEM®, 15 μm 金刚石层在硅载体材料上, CONDIAS GmbH, Itzehoe, 德国)处阳极反应。硼掺杂的金刚石阴极充当对电极。电极间距为0.5 cm。使用2.0 mA/cm²的电流密度和4.5 F的电荷量在室温(20℃)和大气压(1 atm)下恒电流进行电解。借助GC-MS进行反应混合物的分析。

[0151] MS (EI, GCMS): m/z 278 $[M]^+$, 263 $[M - CH_3]^+$, 219 $[M - CO_2CH_3]^+$ 。

[0152] 实施例6

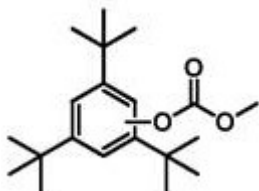
[0153] 碳酸(1,3,5-三(1,1-二甲基乙基)-苯基)-甲基酯的制备

[0154] 第一步骤: 甲基碳酸四丁基铵的制备

[0155] 如实施例1在步骤1下所述进行作为前体的甲基碳酸四丁基铵的制备。

[0156] 第二步骤: 碳酸(1,3,5-三(1,1-二甲基乙基)-苯基)-甲基酯的制备

[0157]



[0158] 0.5毫摩尔1,3,5-三(1,1-二甲基乙基)-苯与0.5毫摩尔甲基碳酸四丁基铵以溶解在5毫升乙腈中的形式引入无隔膜5毫升特氟隆电解槽并在硼掺杂的金刚石电极(DIACHEM[®], 15 μm金刚石层在硅载体材料上, CONDIAS GmbH, Itzehoe, 德国)处阳极反应。硼掺杂的金刚石阴极充当对电极。电极间距为0.5 cm。使用2.0 mA/cm²的电流密度和4.5 F的电荷量在室温(20℃)和大气压(1 atm)下恒电流进行电解。借助GC-MS进行反应混合物的分析。

[0159] MS (EI, GCMS): m/z 320 [M]⁺, 305 [M - CH₃]⁺, 261 [M - CO₂CH₃]⁺。

[0160] 实施例7

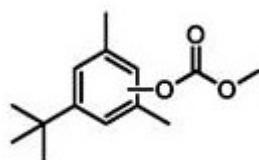
[0161] 碳酸(1-(1,1-二甲基乙基)-3,5-二甲基苯基)-甲基酯的制备

[0162] 第一步骤: 甲基碳酸四丁基铵的制备

[0163] 如实施例1在步骤1下所述进行作为前体的甲基碳酸四丁基铵的制备。

[0164] 第二步骤: 碳酸(1-(1,1-二甲基乙基)-3,5-二甲基苯基)-甲基酯的制备

[0165]



[0166] 0.5毫摩尔3,5-二甲基-1-(1,1-二甲基乙基)-苯与0.5毫摩尔甲基碳酸四丁基铵以溶解在5毫升乙腈中的形式引入无隔膜5毫升特氟隆电解槽并在硼掺杂的金刚石电极(DIACHEM[®], 15 μm金刚石层在硅载体材料上, CONDIAS GmbH, Itzehoe, 德国)处阳极反应。硼掺杂的金刚石阴极充当对电极。电极间距为0.5 cm。使用2.0 mA/cm²的电流密度和4.5 F的电荷量在室温(20℃)和大气压(1 atm)下恒电流进行电解。借助GC-MS进行反应混合物的分析。

[0167] MS (EI, GCMS): m/z 236 [M]⁺, 221 [M - CH₃]⁺, 177 [M - CO₂CH₃]⁺, 161 [M - CO₃CH₃]⁺。

[0168] 实施例8

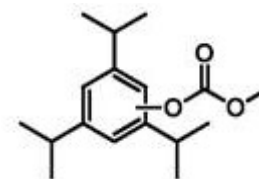
[0169] 碳酸(1,3,5-三(1-甲基乙基)-苯基)-甲基酯的制备

[0170] 第一步骤: 甲基碳酸四丁基铵的制备

[0171] 如实施例1在步骤1下所述进行作为前体的甲基碳酸四丁基铵的制备。

[0172] 第二步骤: 碳酸(1,3,5-三(1-甲基乙基)-苯基)-甲基酯的制备

[0173]



[0174] 0.5毫摩尔1,3,5-三(1-甲基乙基)-苯与0.5毫摩尔甲基碳酸四丁基铵以溶解在5毫升乙腈中的形式引入无隔膜5毫升特氟隆电解槽并在硼掺杂的金刚石电极(DIACHEM[®],

15 μm 金刚石层在硅载体材料上, CONDIAS GmbH, Itzehoe, 德国) 处阳极反应。硼掺杂的金刚石阴极充当对电极。电极间距为 0.5 cm。使用 $2.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 2.5 F 的电荷量在室温 (20°C) 和大气压 (1 atm) 下恒电流进行电解。借助 GC-MS 进行反应混合物的分析。

[0175] MS (EI, GCMS): m/z 278 $[\text{M}]^+$, 263 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 219 $[\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3]^+$, 203 $[\text{M} - \text{CO}_3\text{CH}_3]^+$ 。