明細書

芳香族カーボネートの製造方法

技術分野

本発明は、芳香族カーボネートの製造方法に関する。さらに詳しくは、ジアルキルカーボネート、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質とを金属含有触媒の存在下にエステル交換反応に付すことによって芳香族カーボネートを製造する方法において、出発物質、反応物質及び／又はエステル交換反応の副生成物に起因する特定の芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基からなる群より選ばれる少なくとも１種の芳香族基含有物質の、触媒の金属に対する重量比（ＷＲ）を、エステル交換反応系内の触媒含有液相混合物について測定して２．０以下に維持しながら上記エステル交換反応を行うことを特徴とする方法に関する。本発明の方法によれば、反応器や配管における触媒の析出や付着など、好ましくない現象の発生を防ぐことができ、それによって芳香族カーボネートを長期間安定に製造することができる。

従来技術

芳香族カーボネートは、近年エンジニアリングプラスチックとしてその有用性が高まりつつある芳香族ポリカーボネー

トを、有毒なホスゲンを用いないで製造するための原料等として有用である。芳香族カーボネートの製法については、ジアルキルカーボネート、アルキルアリールカーボネートまたはそれらの混合物を出発物質とし、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリールカーボネートまたはそれらの混合物を反応物質とし、出発物質と反応物質のエステル交換反応を行わせて対応する芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を製造する方法が知られている。

しかしながら、これらのエステル交換反応は全て平衡反応であって、しかもその平衡が原系に偏っていることに加えて、反応速度が遅いことから、この方法によって芳香族カーボネート類を工業的に製造するのは多大な困難を伴っていた。

これを改良するためにいくつかの提案がなされているが、その大部分は、反応速度を高めるための触媒開発に関するものであり、数多くの金属含有触媒が知られている。ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させてアルキルアリールカーボネート、ジアリールカーボネートまたはそれらの混合物を製造する方法では、このような触媒として、例えば、遷移金属ハライド等のルイス酸又はルイス酸を生成させる化合物類〔日本国特開昭５１－１０５０３２号公報、日本国特開昭５６－１２３９４８号公報、日本国特開昭５６－１２３９４９号公報（西独特許公開公報第２５２８４１２号、英国特許第１４９９５３０号公報、米国特許第４１８２

７２６号公報に対応）〕、有機スズアルコキシドや有機スズオキシド類等のスズ化合物〔日本国特開昭５４－４８７３３号公報（西独特許公開公報第２７３６０６２号に対応）、日本国特開昭５４－６３０２３号公報、日本国特開昭６０－１６９４４４号公報（米国特許第４５５４１１０号公報に対応）、日本国特開昭６０－１６９４４５号公報（米国特許第４５５２７０４号公報に対応）、日本国特開昭６２－２７７３４５号公報、日本国特開平１－２６５０６３号公報〕、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩類及びアルコキシド類（日本国特開昭５６－２５１３８号公報）、鉛化合物類（日本国特開昭５７－１７６９３２号公報）、銅、鉄、ジルコニウム等の金属の錯体類（日本国特開昭５７－１８３７４５号公報）、チタン酸エステル類〔日本国特開昭５８－１８５５３６号公報（米国特許第４４１０４６４号公報に対応）〕、ルイス酸とプロトン酸の混合物〔日本国特開昭６０－１７３０１６号公報（米国特許第４６０９５０１号公報に対応）〕、Ｓｃ、Ｍｏ、Ｍｎ、Ｂｉ、Ｔｅ等の化合物〔日本国特開平１－２６５０６４号公報（欧州特許公開第３３８７６０号公報、米国特許公報第５０３４５５７号公報に対応）〕、酢酸第２鉄（日本国特開昭６１－１７２８５２号公報）等が提案されている。

また、アルキルアリールカーボネートの同一種分子間エステル交換反応によってジアリールカーボネートとジアルキル

カーボネートに不均化させてジアリールカーボネートを製造する方法では、このような触媒として、例えば、ルイス酸およびルイス酸を発生しうる遷移金属化合物〔日本国特開昭５１－７５０４４号公報（西独特許公開第２５５２９０７号公報、米国特許第４０４５４６４号公報に対応）〕、ポリマー性スズ化合物〔日本国特開昭６０－１６９４４４号公報（米国特許第４５５４１１０号公報、西独特許公開第３４４５５５２号公報に対応）〕、一般式Ｒ－Ｘ（＝Ｏ）ＯＨ（式中ＸはＳｎ及びＴｉから選択され、Ｒは１価炭化水素基から選択される。）で表される化合物〔日本国特開昭６０－１６９４４５号公報（米国特許第４５５２７０４号公報に対応）〕、ルイス酸とプロトン酸の混合物〔日本国特開昭６０－１７３０１６号公報（米国特許第４６０９５０１号公報に対応）〕、鉛触媒（日本国特開平１－９３５６０号公報）、チタンやジルコニウム化合物〔日本国特開平１－２６５０６２号公報（米国特許第５１６６３９３号公報に対応）〕、スズ化合物〔日本国特開平１－２６５０６３号公報（欧州特許公開第３３８７６０号公報、米国特許公報第５０３４５５７号公報に対応）〕、Ｓｃ、Ｍｏ、Ｍｎ、Ｂｉ、Ｔｅ等の化合物〔日本国特開平１－２６５０６４号公報（欧州特許公開第３３８７６０号公報、米国特許第５０３４５５７号公報に対応）〕等が提案されている。

一方、反応方式を工夫することによって平衡をできるだけ

生成系側にずらし、芳香族カーボネート類の収率を向上させる試みもなされている。例えば、ジメチルカーボネートとフェノールの反応において、副生してくるメタノールを共沸形成剤とともに共沸によって留去する方法〔日本国特開昭５４－４８７３２号公報（西独特許公開第２７３６０６３号公報、米国特許第４２５２７３７号公報に対応）、日本国特開昭６１－２９１５４５号公報〕、副生してくるメタノールをモレキュラーシーブで吸着させて除去する方法〔日本国特開昭５８－１８５５３６号公報（米国特許第４４１０４６４号公報に対応）〕が提案されている。

また、反応器の上部に蒸留塔を設けた装置によって、反応で副生してくるアルコール類を反応混合物から留去する方法も知られている〔この方法については、例えば、日本国特開昭５６－１２３９４８号公報（米国特許第４１８２７２６号公報に対応）、日本国特開昭５６－２５１３８号公報、日本国特開昭６０－１６９４４４号公報（米国特許第４５５４１１０号公報に対応）、日本国特開昭６０－１６９４４５号公報（米国特許第４５５２７０４号公報に対応）、日本国特開昭６０－１７３０１６号公報（米国特許第４６０９５０１号公報に対応）、日本国特開昭６１－１７２８５２号公報、日本国特開昭６１－２９１５４５号公報、日本国特開昭６２－２７７３４５号公報を参照できる〕。

さらに好ましい方法として、本発明者らは、先に、ジアル

キルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を連続的に多段蒸留塔に供給し、該塔内で連続的にエステル交換反応させ、副生するアルコールを含む低沸成分を蒸留によって塔の上部から連続的に抜き出すと共に、生成したアルキルアリールカーボネートを含む成分を塔下部より抜き出す方法〔（日本国特開平３－２９１２５７号公報）（米国特許第５，２１０，２６８号公報及び欧州特許公開第０４６１２７４Ｂ１号公報に対応）〕、及びアルキルアリールカーボネートを連続的に多段蒸留塔に供給し、該塔内で連続的にエステル交換反応させ、副生するジアルキルカーボネートを含む低沸成分を蒸留によって塔の上部から連続的に抜き出すと共に、生成したジアリールカーボネートを含む成分を塔下部より抜き出す方法〔（日本国特開平４－９３５８号公報）（米国特許第５，２１０，２６８号公報及び欧州特許公開第０４６１２７４Ｂ１号公報に対応）〕等を提案した。これらの方法は、芳香族カーボネート類を効率よく、かつ連続的に製造する方法を初めて開示したものであり、その後本発明者らの提案をベースとする同様な連続的製造方法として、カラム型反応器内で接触エステル交換させる方法〔日本国特開平６－４１０２２号公報（西独特許公開第４２１８０６１号公報、欧州特許公開第５７２８７０号公報、米国特許第５３６２９０１号公報に対応）、日本国特開平６－１５７４２４号公報（西独特許公開第４２２６７５５号公報、欧州特許公開第５８２９３１号公

報、米国特許第５３３４７４２号公報に対応）、日本国特開平６－１８４０５８号公報（西独特許公開第４２２６７５６号公報、欧州特許公開第５８２９３０号公報、米国特許第５３４４９５４号公報に対応）〕や、複数の反応槽を直列につなぐ方法〔日本国特開平６－２３４７０７号公報（西独特許公開第４３０１８９９号公報、欧州特許公開第６０８７１０号公報、米国特許第５４６３１０２号公報に対応）、日本国特開平６－２６３６９４号公報〕、気泡塔反応器を用いる方法〔日本国特開平６－２９８７００号公報（西独特許公開第４３１６４２８号公報、欧州特許公開第６１４８７７号公報、米国特許第５５２３４５１号公報に対応）〕、縦長反応槽を用いる方法（日本国特開平６－３４５６９７号公報）等が出願されている。

また、芳香族カーボネート類を工業的に製造する場合において、長期間安定に運転する方法についても提案されている。日本国特開平６－１５７４１０号公報（欧州特許公開第５９１９２３号公報、米国特許第５３８０９０８号公報に対応）では、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物から芳香族カーボネート類を製造する際、蒸留塔を備えた反応器に原料と触媒を連続的に供給し、反応器内の脂肪族アルコール類の濃度を２重量％以下にするように反応器に繋がった蒸留塔から脂肪族アルコールを連続的に抜き出す方法が開示され、この方法によって安定した連続運転ができる事が記載

されている。該公報に記載されている方法の目的は、蒸留塔内における触媒析出の問題を生じさせないことにある。この公報に開示される方法において蒸留塔内で触媒が析出しないのは、単に、触媒を蒸留塔に入れないのが理由である。即ち、この公報には、「反応器に触媒を供給するため蒸留塔の閉塞は観察されなかった。」という記載があり、また、触媒を蒸留塔に供給する場合には蒸留塔の一部が閉塞すると記載されている。蒸留塔に触媒を供給しない以上、蒸留塔内での触媒の析出も起こらないのは当然のことであるが、該公報の方法では蒸留塔に触媒を供給して効率的に反応を行う方法、即ち反応蒸留を行うことは不可能である。また、反応器及び反応器周辺の配管やバルブ、触媒分離手段等、エステル交換反応系内で触媒を含む液状物が存在する箇所での触媒析出の問題についてはなんら解決の指針を与えていない。なお、反応器内の脂肪族アルコール濃度を２重量％以下にする理由について該公報では全く述べられていない。おそらく、平衡反応を生成系側にずらすための反応上の理由によるものと推定されるが、脂肪族アルコール濃度と触媒析出の関係については全く述べられていない。

また、日本国特開平６－１１６２１０号公報（欧州特許公開第５９１９２３号公報、米国特許第５３８０９０８号公報に対応）には、アルキルアリールカーボネートからジアリールカーボネートを製造する際、蒸留塔を備えた反応器に原料

と触媒を連続的に供給し、反応器内のジアルキルカーボネート類の濃度を２重量％以下にするように反応器に繋がった蒸留塔からジアルキルカーボネート類を連続的に抜き出す方法が開示され、この方法によって安定した連続運転ができる事が記載されている。該公報も、蒸留塔内における触媒析出の問題を生じさせないためのものである。この公報に開示される方法において蒸留塔内で触媒が析出しない理由は、単に、触媒を蒸留塔に入れないためである。即ち、この公報には、「反応器に触媒を供給するため蒸留塔の閉塞は観察されなかった。」という記載があり、また、触媒を蒸留塔に供給する場合には蒸留塔の一部が閉塞すると記載されている。蒸留塔に触媒を供給しない以上、蒸留塔内での触媒の析出も起こらないのは当然のことであるが、該公報の方法では蒸留塔に触媒を供給して効率的に反応を行う方法、即ち反応蒸留を行うことは不可能である。また、反応器及び反応器周辺の配管やバルブ、触媒分離手段等、エステル交換反応系内で触媒を含む液状物が存在する箇所での触媒析出の問題についてはなんら解決の指針を与えていない。

触媒を含む液状物から触媒が析出し、かつその触媒が反応器や配管等への付着を起こす場合には、反応成績に悪影響を生ずる。すなわち付着した触媒は例え反応器内にあっても有効な触媒性能を示すことができない。また触媒の析出及び付着は、反応器内の有効な触媒量の低下を意味するために結果

的に反応成績が低下する。

発明の概要

このような状況下にあって、本発明者らは、従来技術の上記の問題を解決すべく、ジアルキルカーボネート、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質とを金属含有触媒の存在下にエステル交換反応に付し、芳香族カーボネートを製造する方法について鋭意研究を行なった。その結果、意外にも、出発物質、反応物質及びエステル交換反応の副生成物よりなる群から選ばれる少なくとも１種に起因する、エステル交換反応系内の芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基から成る群より選ばれる少なくとも１種の芳香族基含有物質の、触媒の金属に対する重量比（ＷＲ）を、エステル交換反応系内の触媒含有液相混合物について測定して２．０以下に維持しながら上記エステル交換反応を行うことによって、前記の問題を容易に解決できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

したがって本発明の主な目的は、ジアルキルカーボネート、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる

群から選ばれる反応物質とを金属含有触媒の存在下にエステル交換反応に付し、芳香族カーボネートを製造する際、触媒含有液相混合物からの、反応器や配管等への触媒の析出及び付着等の好ましくない現象を生じることなく、長期間安定に芳香族カーボネートを製造する方法を提供する事にある。

本発明の上記及び他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、添付の図面を参照しながら述べる次の詳細な説明及び請求の範囲の図面の記載から明らかになる。

図面の詳細な説明

図面において：

図１は、本発明を実施するためのプロセスの一例である。

図２は、本発明を実施するためのプロセスの他の一例である。

図３は、本発明を実施するためのプロセスの更に他の一例である。

図４は、本発明を実施するためのプロセスの更に他の一例である。

図１～４において、同一及び類似の部材及び部品は、同一及び類似の参照番号で示す。

符号の説明

１、１０１　　連続多段蒸留塔

２、１０２　　連続多段蒸留塔の塔頂部

６、１０６　　連続多段蒸留塔の塔底

24　　蒸留塔

100　　反応釜

3、5、7、9、10、12、13、15、16、
18、19、20、21、23、25、27、
28、29、30、32、105、113、
115、116、118、119、120、
121、123、124、125、127、
128、129、130、132、224　　導管

4　　予熱器

8、14、114　　蒸発器

11、22、26、122、126　　凝縮器

17、31、117、131　　リボイラー

発明の詳細な説明

すなわち、本発明においては、一般式（１）：

$$R^1OCOR^1 \quad (1)$$
$$\|$$
$$O$$

で表されるジアルキルカーボネート、一般式（２）：

$$R^2OCOAr^2 \quad (2)$$
$$\|$$
$$O$$

で表されるアルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、一般式（３）：

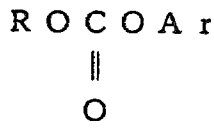
$$Ar^1OH \quad (3)$$

で表される芳香族モノヒドロキシ化合物、一般式（４）：

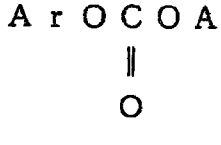
$$R^3OCOAr^3 \quad (4)$$
$$\|$$
$$O$$

で表されるアルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質〔但し、一般式（１）～（４）において、R^1、R^2及びR^3の各々は独立に炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０の脂環族基または炭素数６～１０のアラールキル基を表し、Ar^1、Ar^2、および

Ａｒ^{3}の各々は独立に炭素数５～３０の芳香族基を表す〕と
を金属含有触媒の存在下にエステル交換反応に付し、出発物
質と反応物質とに対応する一般式（５）及び一般式（６）：



（５）



（６）

よりなる群より選ばれる少なくとも１つの式によって表わされるアルキルアリールカーボネート及びジアリールカーボネートより選ばれる少なくとも１種の芳香族カーボネート（但し、Ｒ及びＡｒは、それぞれ、出発物質及び反応物質に対応してＲ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}およびＡｒ^{1}、Ａｒ^{2}、Ａｒ^{3}から選ばれる）を製造する方法において、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基から成る群より選ばれる少なくとも１種の芳香族基含有物質の、触媒の金属に対する重量比（ＷＲ）を２．０以下に維持しながら上記エステル交換反応を行い、該重量比（ＷＲ）はエステル交換反応系内の触媒含有液相混合物について測定したものであり、該芳香族基含有物質は、出発物質、反応物質及びエステル交換反応の副生成物よりなる群から選ばれる少なくとも１種に起因するものであって、

該芳香族多価ヒドロキシ化合物は下記の一般式（７）：

$$Ar^4-(OH)_m \qquad (7)$$

〔但し、式（７）において、Ar^4はｍ価の芳香族基を表わし、ｍは２以上の整数を表わし、各－ＯＨ基はAr^4基の芳香族環上のいずれの位置に結合していてもよい。）

で表わされ、

該芳香族多価ヒドロキシ化合物の残基は下記の一般式（８）：

$$-(O)_n-Ar^4-(OH)_{m-n} \qquad (8)$$

〔但し、式（８）において、Ar^4とｍは上記した通りであり、ｎは１～ｍの整数であって、－ＯＨ基及び－Ｏ－基は、各々、Ar^4基の芳香族環上のいずれの位置に結合していてもよい。）

で表わされ、且つ、該触媒の金属、該ジアルキルカーボネートまたは該アルキルアリールカーボネートに由来するアルコキシカルボニル基、該アルキルアリールカーボネートまたは該ジアリールカーボネートに由来するアリーロキシカルボニル基、及び該ジアルキルカーボネート、該アルキルアリールカーボネートまたは該ジアリールカーボネートに由来するカルボニル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種に化学的に結合した状態で存在していることを特徴とする方法が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び諸態様を列挙する。

1．一般式（1）：

$$R^1OCOR^1 \quad \| \quad O \qquad (1)$$

で表されるジアルキルカーボネート、一般式（2）：

$$R^2OCOAr^2 \quad \| \quad O \qquad (2)$$

で表されるアルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、一般式（3）：

$$Ar^1OH \qquad (3)$$

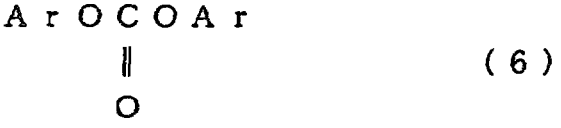
で表される芳香族モノヒドロキシ化合物、一般式（4）：

$$R^3OCOAr^3 \quad \| \quad O \qquad (4)$$

で表されるアルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質〔但し、一般式（1）～（4）において、R^1、R^2及びR^3の各々は独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10の脂環族基または炭素

数６～１０のアラールキル基を表し、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、およびＡｒ[3]の各々は独立に炭素数５～３０の芳香族基を表す〕とを金属含有触媒の存在下にエステル交換反応に付し、出発物質と反応物質とに対応する一般式（５）及び一般式（６）：

（５）



（６）

よりなる群より選ばれる少なくとも１つの式によって表わされるアルキルアリールカーボネート及びジアリールカーボネートより選ばれる少なくとも１種の芳香族カーボネート（但し、Ｒ及びＡｒは、それぞれ、出発物質及び反応物質に対応してＲ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]およびＡｒ[1]、Ａｒ[2]、Ａｒ[3]から選ばれる）を製造する方法において、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基から成る群より選ばれる少なくとも１種の芳香族基含有物質の、触媒の金属に対する重量比（ＷＲ）を２．０以下に維持しながら上記エステル交換反応を行い、該重量比（ＷＲ）はエステル交換反応系内の触媒含有液相混合物について測定したものであり、該芳香族基含有物質は、出発物質、反応物質及びエステル交換反応の副生成物よりなる群から選

ばれる少なくとも１種に起因するものであって、

該芳香族多価ヒドロキシ化合物は下記の一般式（７）：

$$Ar^4-(OH)_m \qquad (7)$$

〔但し、式（７）において、Ar^4はｍ価の芳香族基を表わし、ｍは２以上の整数を表わし、各－ＯＨ基はAr^4基の芳香族環上のいずれの位置に結合していてもよい。）

で表わされ、

該芳香族多価ヒドロキシ化合物の残基は下記の一般式（８）：

$$-(O)_n-Ar^4-(OH)_{m-n} \qquad (8)$$

〔但し、式（８）において、Ar^4とｍは上記した通りであり、ｎは１～ｍの整数であって、－ＯＨ基及び－Ｏ－基は、各々、Ar^4基の芳香族環上のいずれの位置に結合していてもよい。）

で表わされ、且つ、該触媒の金属、該ジアルキルカーボネートまたは該アルキルアリールカーボネートに由来するアルコキシカルボニル基、該アルキルアリールカーボネートまたは該ジアリールカーボネートに由来するアリーロキシカルボニル基、及び該ジアルキルカーボネート、該アルキルアリールカーボネートまたは該ジアリールカーボネートに由来するカルボニル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種に化学的に結合した状態で存在していることを特徴とする方法。

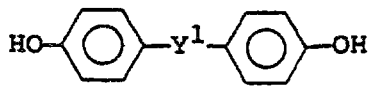
2．該芳香族多価ヒドロキシ化合物が、下記の（A）、（B）及び（C）より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記項目1に記載の方法。

（A）反応物質としての芳香族モノヒドロキシ化合物の酸化生成物、

（B）該エステル交換反応で得られるジアリールカーボネートのフリース転移による生成物及びその酸化生成物、

より選ばれる少なくとも1種、及び

（C）反応物質としてのフェノールに由来し、下記の一般式（9）：



（9）

（式中、Y^1は、単結合、炭素数1～30を有する2価のアルカン基、又は－O－、－CO－、－S－、－SO_2－、－SO－及び－COO－から選ばれる2価の基を表す。）

で表される芳香族ジヒドロキシ化合物及びその酸化生成物、よりなる群より選ばれる少なくとも1種。

3．該重量比（WR）の2．0以下への維持を、該芳香族多価ヒドロキシ化合物の含量をコントロールした芳香族モノヒ

ドロキシ化合物を反応物質として用い、且つ、該触媒含有液相混合物の一部をエステル交換反応系から抜き出すことによって行うことを特徴とする上記項目１または２に記載の方法。

４．該芳香族モノヒドロキシ化合物中の該芳香族多価ヒドロキシ化合物の濃度が４００重量ｐｐｍ以下であることを特徴とする上記項目３に記載の方法。

５．該少なくとも１種の芳香族カーボネートを連続的に製造し、該少なくとも１種の芳香族カーボネートを含有し且つ該触媒を含有するエステル交換反応混合物をエステル交換反応の反応器から連続的に抜き出すことを特徴とする上記項目１に記載の方法。

６．反応物質としての該芳香族モノヒドロキシ化合物が、新たな供給原料としての芳香族モノヒドロキシ化合物と、反応器からリサイクルされる未反応の芳香族モノヒドロキシ化合物との混合物からなり、新たな供給原料としての芳香族モノヒドロキシ化合物中の該芳香族多価ヒドロキシ化合物の濃度が４００重量ｐｐｍ以下であることを特徴とする上記項目５に記載の方法。

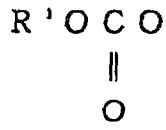
７．反応器から抜き出される触媒を含む該反応混合物の一部を蒸発させ、得られる触媒濃度を高めた濃縮液の少なくとも一部をエステル交換反応系外へ抜き出すことにより、該重量

比（ＷＲ）を２．０以下に維持することを特徴とする上記項目５または６に記載の方法。

８．該出発物質と該反応物質とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内において金属含有触媒の存在下に液相及び気－液相よりなる群より選ばれる少なくとも１種の相で両物質間のエステル交換反応を行わせると同時に、該少なくとも１種の芳香族カーボネートを含む高沸点反応混合物を該蒸留塔の下部から液状で抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物を蒸留によって該蒸留塔の上部からガス状で連続的に抜き出すことを包含することを特徴とする上記項目５～７のいずれかに記載の方法。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で出発物質として用いられているジアルキルカーボネートとは、一般式（１）で表されるものである。



（１）

ここで、Ｒ'は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０の脂環族基、炭素数６～１０のアラールキル基を表す。このようなＲ'としては、例えば、メチル、エチル、プロピル（各異性体）、アリル、ブチル（各異性体）、ブテニル（各異性体）、ペンチル（各異性体）、ヘキシル（各異性体）、ヘプチル（各異性体）、オクチル（各異性体）、ノニル

（各異性体）、デシル（各異性体）、シクロヘキシルメチル等のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等の脂環族基；ベンジル、フェネチル（各異性体）、フェニルプロピル（各異性体）、フェニルブチル（各異性体）、メチルベンジル（各異性体）等のアラールキル基が挙げられる。なお、これらのアルキル基、脂環族基、アラールキル基において、炭素数10を超えない範囲で、他の置換基、例えば低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよいし、不飽和結合を有していてもよい。

このようなR^1を有するジアルキルカーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート（各異性体）、ジアリルカーボネート、ジブテニルカーボネート（各異性体）、ジブチルカーボネート（各異性体）、ジペンチルカーボネート（各異性体）、ジヘキシルカーボネート（各異性体）、ジヘプチルカーボネート（各異性体）、ジオクチルカーボネート（各異性体）、ジノニルカーボネート（各異性体）、ジデシルカーボネート（各異性体）、ジシクロペンチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジシクロヘプチルカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジフェネチルカーボネート（各異性体）、ジ（フェニルプロピル）カーボネート（各異性体）、ジ（フェニルブチル）カーボネート（各異性体）ジ（クロロベ

ンジル）カーボネート（各異性体）、ジ（メトキシベンジル）カーボネート（各異性体）、ジ（メトキシメチル）カーボネート、ジ（メトキシエチル）カーボネート（各異性体）、ジ（クロロエチル）カーボネート（各異性体）、ジ（シアノエチル）カーボネート（各異性体）等があげられる。また、これらの混合物も有用である。

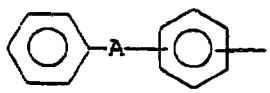
これらのジアルキルカーボネートの中で、本発明において好ましく用いられるのは、R'が炭素数４以下のアルキル基からなるジアルキルカーボネートであり、特に好ましいのはジメチルカーボネートである。

本発明で反応物質として用いられる芳香族モノヒドロキシ化合物とは、一般式（３）

$$Ar^1OH \qquad (3)$$

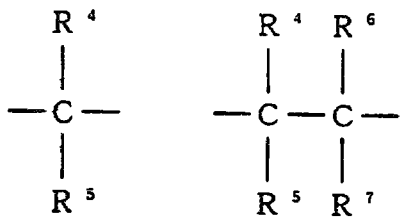
（Ar'は炭素数５～３０の芳香族基を表す。）で表されるものであって、芳香族基に直接ヒドロキシル基が結合しているものであれば、どの様なものであってもよい。このようなAr'としては例えば、フェニル、トリル（各異性体）、キシリル（各異性体）、トリメチルフェニル（各異性体）、テトラメチルフェニル（各異性体）、エチルフェニル（各異性体）、プロピルフェニル（各異性体）、ブチルフェニル（各異性体）、ジエチルフェニル（各異性体）、メチルエチルフェニル（各異性体）、ペンチルフェニル（各異性体）、ヘキ

シルフェニル（各異性体）、シクロヘキシルフェニル（各異性体）等の、フェニル基及び各種アルキルフェニル基類；メトキシフェニル（各異性体）、エトキシフェニル（各異性体）、ブトキシフェニル（各異性体）等の各種アルコキシフェニル基類；フルオロフェニル（各異性体）、クロロフェニル（各異性体）、ブロモフェニル（各異性体）、クロロメチルフェニル（各異性体）、ジクロロフェニル（各異性体）等の各種ハロゲン化フェニル基類；下記一般式（１０）



（１０）

〔ただし、Ａは単なる結合、又は－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－SO_2－等の２価の基、又は



等のアルキレン基又は置換アルキレン基

（ここでR^4、R^5、R^6、R^7はそれぞれ水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であって、場合により、ハロゲン原子、アルコキシ基で置換されていてもよい。）、

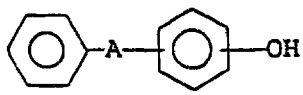
又は

などのシクロアルキレン基（ここでkは3～11の整数であって、水素原子は低級アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい）を表わし、又芳香環は低級アルキル基、低級アルコキシ基、エステル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ハロゲン、シアノ基等の置換基によって置換されていてもよい。]

で示される各種置換フェニル基類；ナフチル（各異性体）、メチルナフチル（各異性体）、ジメチルナフチル（各異性体）、クロロナフチル（各異性体）、メトキシナフチル（各異性体）、シアノナフチル（各異性体）等のナフチル基及び各種置換ナフチル基類；ピリジル（各異性体）、クマリル（各異性体）、キノリル（各異性体）、メチルピリジル（各異性体）、クロルピリジル（各異性体）、メチルクマリル（各異性体）、メチルキノリル（各異性体）等の置換及び無置換の各種ヘテロ芳香族基類等が挙げられる。

このようなAr'を有する芳香族モノヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール（各異性体）、キシレノール（各異性体）、トリメチルフェノール（各異性体）、テトラメチルフェノール（各異性体）、エチルフェノール

（各異性体）、プロピルフェノール（各異性体）、ブチルフェノール（各異性体）、ジエチルフェノール（各異性体）、メチルエチルフェノール（各異性体）、メチルプロピルフェノール（各異性体）、ジプロピルフェノール（各異性体）、メチルブチルフェノール（各異性体）、ペンチルフェノール（各異性体）、ヘキシルフェノール（各異性体）、シクロヘキシルフェノール（各異性体）等の各種アルキルフェノール類；メトキシフェノール（各異性体）、エトキシフェノール（各異性体）等の各種アルコキシフェノール類；一般式（１１）



（１１）

（Ａは前記の通りの基である。）で表される各種置換フェノール類；ナフトール（各異性体）及び各種置換ナフトール類；ヒドロキシピリジン（各異性体）、ヒドロキシクマリン（各異性体）、ヒドロキシキノリン（各異性体）等のヘテロ芳香族モノヒドロキシ化合物類等が用いられる。また、これらの混合物も有用である。

これらの芳香族モノヒドロキシ化合物の中で、本発明において好ましく用いられるのは、Ａｒ^{1}が炭素数６から１０の芳香族基からなる芳香族モノヒドロキシ化合物であり、特に好ましいのはフェノールである。

また、本発明で出発物質として用いられるアルキルアリールカーボネートとは、一般式（２）

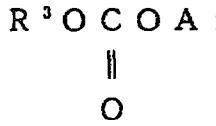
$$R^2OCOAr^2 \quad (2)$$
$$\parallel$$
$$O$$

で表されるものである。ここでR^2はR^1と同じでも異なっていてもよく、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０の脂環族基、炭素数６～１０のアラールキル基を表し、Ar^2はAr^1と同じでも異なっていてもよく、炭素数５～３０の芳香族基を表す。このようなR^2としては、前記のR^1に例示したものと同様な基が挙げられ、またAr^2としては、前記のAr^1に例示したものと同様なものが挙げられる。

このようなR^2およびAr^2を有するアルキルアリールカーボネートとしては、例えば、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート（各異性体）、アリルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート（各異性体）、ペンチルフェニルカーボネート（各異性体）、ヘキシルフェニルカーボネート（各異性体）、ヘプチルフェニルカーボネート（各異性体）、オクチルトリルカーボネート（各異性体）、ノニル（エチルフェニル）カーボネート（各異性体）、デシル（ブチルフェニル）カーボネート（各異性体）、メチルトリルカーボネート（各異性体）、エチルトリルカーボネート（各異性体）、プロピ

ルトリルカーボネート（各異性体）、ブチルトリルカーボネート（各異性体）、アリルトリルカーボネート（各異性体）、メチルキシリルカーボネート（各異性体）、メチル（トリメチルフェニル）カーボネート（各異性体）、メチル（クロロフェニル）カーボネート（各異性体）、メチル（ニトロフェニル）カーボネート（各異性体）、メチル（メトキシフェニル）カーボネート（各異性体）、メチルクミルカーボネート（各異性体）、メチル（ナフチル）カーボネート（各異性体）、メチル（ピリジル）カーボネート（各異性体）、エチルクミルカーボネート（各異性体）、メチル（ベンゾイルフェニル）カーボネート（各異性体）、エチルキシリルカーボネート（各異性体）、ベンジルキシリルカーボネート等が挙げられる。また、これらの混合物も有用である。これらのアルキルアリールカーボネートの中で、R^2が炭素数１～４のアルキル基であり、Ar^2が炭素数６～１０の芳香族基であるものが好ましく用いられ、さらに特に好ましいのはメチルフェニルカーボネートである。

また、本発明で反応物質として用いられるアルキルアリールカーボネートとは、一般式（４）



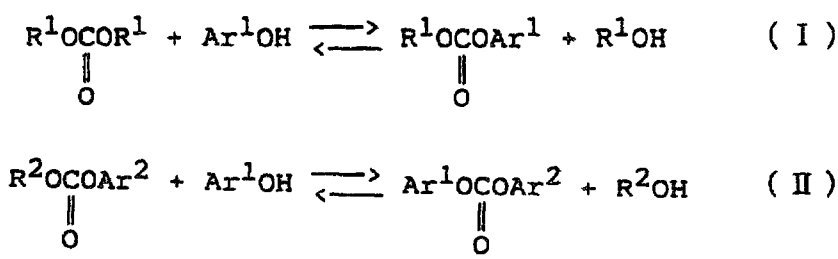
（４）

で表されるものである。ここでR³はR¹、R²と同じでも異なっていてもよく、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10の脂環族基、炭素数6～10のアラールキル基を表し、Ar³はAr¹、Ar²と同じでも異なっていてもよく、炭素数5～30の芳香族基を表す。このようなR³としては、前記のR¹に例示したものと同様な基が挙げられ、またAr³としては、前記のAr¹に例示したものと同様なものが挙げられる。

このようなR³およびAr³を有するアルキルアリールカーボネートとしては、前記の一般式（2）のアルキルアリールカーボネートの場合に例示したものと同様なものが挙げられる。

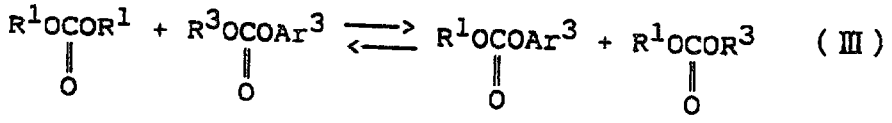
これらのアルキルアリールカーボネートの中で、R³が炭素数1～4のアルキル基であり、Ar³が炭素数6～10の芳香族基であるものが好ましく用いられ、さらに特に好ましいのはメチルフェニルカーボネートである。

本発明の方法に包含される反応は次のような反応式（I）、（II）、（III）、（IV）で代表される。

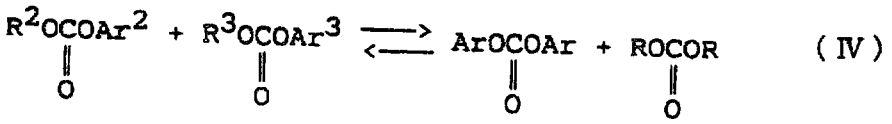


（I）

（II）



（Ⅲ）



（Ⅳ）

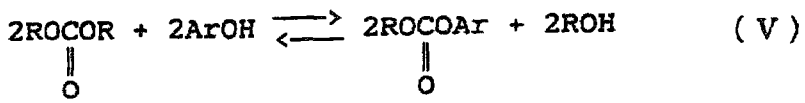
（R^1、R^2、R^3およびAr^1、Ar^2、Ar^3は上記に定義した通りである。式（Ⅳ）において各Arは独立にAr^2またはAr^3を示し、各Rは独立にR^2またはR^3を表す。式（Ⅳ）において$R^2=R^3$、$Ar^2=Ar^3$の場合、反応は同一種分子間エステル交換反応であって、通常不均化反応とも称される。）

本発明の方法により、式（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）、及び（Ⅳ）の各反応を行う場合、出発物質のジアルキルカーボネートおよびアルキルアリールカーボネートは、それぞれ1種でもよいし、2種以上混合して用いてもよい。また反応物質の芳香族モノヒドロキシ化合物およびアルキルアリールカーボネートも、それぞれ1種でもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

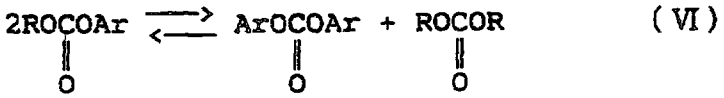
なお、式（Ⅳ）で表されるエステル交換反応において$R^2=R^3=R$、$Ar^2=Ar^3=Ar$である場合は、1種類のアルキルアリールカーボネートの同一種分子間エステル交換反応によりジアリールカーボネートとジアルキルカーボネートが得られることになり、好ましい方法である。

さらに、式（Ⅰ）および式（Ⅳ）において、$R^1=R^2=$

$R^3 = R$、$Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar$である場合は、式（I）で表される反応と式（IV）で表される反応とを組み合わせることによって、下記式（V）及び式（VI）で表されるようにジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物から、アルキルアリールカーボネートを経由してジアリールカーボネートが得られることになり、本発明の特に好ましい実施態様といえる。



（V）



（VI）

式（VI）で表される反応で副生してくるジアルキルカーボネートを式（V）で表される反応の出発物質として再循環すれば、結果的には1モルのジアルキルカーボネートと2モルの芳香族モノヒドロキシ化合物から、1モルのジアリールカーボネートと2モルの脂肪族アルコールが得られることになる。

前記式（V）と式（VI）において、$R = CH_3$、$Ar = C_6H_5$の場合、最も簡単なジアルキルカーボネートであるジメチルカーボネートとフェノールから、ポリカーボネートや、

イソシアネートの原料として重要なジフェニルカーボネートが得られるため、特に重要である。

本発明で使用される金属含有触媒とは、上記式（Ｉ）から式（Ⅳ）の反応を促進する金属含有触媒であり、例えば下記の化合物から選択される。

（鉛化合物）

ＰｂＯ、PbO_2、Pb_3O_4等の酸化鉛類；ＰｂＳ、Pb_2S等の硫化鉛類；$Pb(OH)_2$、$Pb_2O_2(OH)_2$等の水酸化鉛類；Na_2PbO_2、K_2PbO_2、ＮａＨＰｂＯ$_2$、ＫＨＰｂO_2等の亜ナマリ酸塩類；Na_2PbO_3、$Na_2H_2PbO_4$、K_2PbO_3、$K_2[Pb(OH)_6]$、K_4PbO_4、Ca_2PbO_4、ＣａＰｂO_3等の鉛酸塩類；ＰｂＣO_3、$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$等の鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類；$Pb(OCOCH_3)_2$、$Pb(OCOCH_3)_4$、$Pb(OCOCH_3)_2 \cdot PbO \cdot 3H_2O$等の有機酸の鉛塩及びその炭酸塩や塩基性塩類；$Bu_4Pb$、$Ph_4Pb$、$Bu_3PbCl$、$Ph_3PbBr$、$Ph_3Pb$（又は$Ph_6Pb_2$）、$Bu_3PbOH$、$Ph_3PbO$等の有機鉛化合物類（Ｂｕはブチル基、Ｐｈはフェニル基を示す）；$Pb(OCH_3)_2$、$(CH_3O)Pb(OPh)$、$Pb(OPh)_2$等のアルコキシ鉛類、アリールオキシ鉛類；Ｐｂ－Ｎａ、Ｐｂ－Ｃａ、Ｐｂ－Ｂａ、Ｐｂ－Ｓｎ、Ｐｂ－Ｓｂ等の鉛の合金類；ホウエン鉱、センアエン鉱等の鉛鉱物類、及びこれらの鉛化合物の水和物；

（銅族金属の化合物）

CuCl、$CuCl_2$、CuBr、$CuBr_2$、CuI、CuI_2、$Cu(OAc)_2$、$Cu(acac)_2$、オレイン酸銅、Bu_2Cu、$(CH_3O)_2Cu$、$AgNO_3$、AgBr、ピクリン酸銀、$AgC_6H_6ClO_4$、Ag（ブルバレン）$_3NO_3$、$[AuC\equiv C-C(CH_3)_3]n$、$[Cu(C_7H_8)Cl]_4$等の銅族金属の塩及び錯体（OAcはアセチル基を、acacはアセチルアセトンキレート配位子を表す）；

(アルカリ金属の錯体)

Li（acac）、$LiN(C_4H_9)_2$等のアルカリ金属の錯体；

（亜鉛の錯体）

$Zn(acac)_2$等の亜鉛の錯体；

（カドミウムの錯体）

$Cd(acac)_2$等のカドミウムの錯体；

（鉄族金属の化合物）

$Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$、$Fe(CO)_5$、$Fe(C_3H_6)(CO)_3$、Co（メシチレン）$_2$（PEt_2Ph）$_2$、$CoC_5F_5(CO)_2$、$Ni-\pi-C_5H_5NO$、フェロセン等の鉄族金属の錯体；

（ジルコニウム錯体）

$Zr(acac)_4$，ジルコノセン等のジルコニウムの錯体；

（ルイス酸またはルイス酸形成化合物）

AlX_3、TiX_3、TiX_4、VOX_3、VX_5、ZnX_2、FeX_3、SnX_4（ここでXはハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基である）等のルイス酸及びルイス酸を発生する遷移金属化合物；

（有機スズ化合物）

$(CH_3)_3SnOCOCH_3$、$(C_2H_5)_3SnOCOC_6H_5$、$Bu_3SnOCOCH_3$、$Ph_3SnOCOCH_3$、$Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$、$Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$、$Ph_3SnOCH_3$、$(C_2H_5)_3SnOPh$、$Bu_2Sn(OCH_3)_2$、$Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$、$Bu_2Sn(OPh)_2$、$Ph_2Sn(OCH_3)_2$、$(C_2H_5)_3SnOH$、$Ph_3SnOH$、$Bu_2SnO$、$(C_8H_{17})_2SnO$、$Bu_2SnCl_2$、$BuSnO(OH)$等の有機スズ化合物；

等が用いられる。

もちろん、これらの触媒成分が反応系中に存在する有機化合物、例えば、脂肪族アルコール類、芳香族モノヒドロキシ化合物類、アルキルアリールカーボネート類、ジアリールカーボネート類、ジアルキルカーボネート類等と反応したものであっても良いし、反応に先立って原料や生成物で加熱処理されたものであってもよい。

これらの金属含有触媒は、反応系の液相への溶解度の高いものであることが好ましい。好ましい金属含有触媒としては、

PbO、Pb（OH）$_2$及びPb（OPh）$_2$等のPb化合物；TiCl$_4$及びTi（OPh）$_4$等のTi化合物；SnCl$_4$、Sn（OPh）$_4$、Bu$_2$SnO及びBu$_2$Sn（OPh）$_2$等のSn化合物；FeCl$_3$，Fe（OH）$_3$及びFe（OPh）$_3$等のFe化合物、並びにこれらを出発物質や反応物質、又は生成物で処理したもの等が挙げられる。

またこれらの金属含有触媒は、反応系の液相に完全には溶解しないものであってもよい。ただしその場合、反応系の液相に溶解していない触媒がスラリー状等、反応系内で触媒として有効に働く状態であることが工業的に重要である。

上記のように、本発明において、出発物質、反応物質及びエステル交換反応の副生成物よりなる群から選ばれる少なくとも1種に起因する芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基は、それぞれ下記式（7）と式（8）によって表わされる。

$$Ar^4-(OH)_m \qquad (7)$$

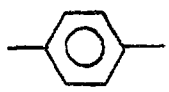
〔但し、式（7）において、Ar^{4}はm価の芳香族基を表わし、mは2以上の整数を表わし、各－OH基はAr^{4}基の芳香族環上のいずれの位置に結合していてもよい。〕

$$-(O)_n-Ar^4-(OH)_{m-n} \qquad (8)$$

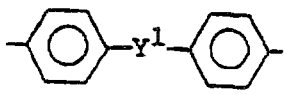
〔但し、式（８）において、Ａｒ⁴とｍは上記した通りであり、ｎは１～ｍの整数であって、－ＯＨ基及び－Ｏ－基は、各々、Ａｒ⁴基の芳香族環上のいずれの位置に結合していてもよい。〕

なお、式（８）の芳香族多価ヒドロキシ化合物の残基は、－Ｏ－基において、該触媒の金属、該ジアルキルカーボネートまたは該アルキルアリールカーボネートに由来するアルコキシカルボニル基、該アルキルアリールカーボネートまたは該ジアリールカーボネートに由来するアリーロキシカルボニル基、及び該ジアルキルカーボネート、該アルキルアリールカーボネートまたは該ジアリールカーボネートに由来するカルボニル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種に化学的に結合した状態で存在している。

式（７）と（８）のＡｒ⁴の例としては、下記の式（１２）、（１３）、（１４）、（１５）、（１６）で表わされる芳香族基が挙げられる。

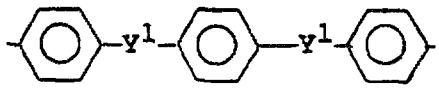


（１２）



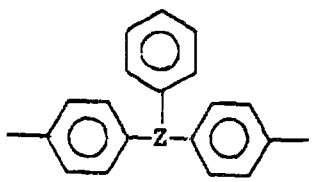
(13)

(式中、Y¹は前記の通りである。)



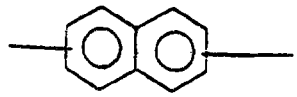
(14)

(式中、Y¹は前記の通りである。各Y¹は同じでも異なっていてもよい。)



(15)

(式中、Zは、炭素数1～30を有する3価のアルカン基、3価の芳香族基等の3価の基を表す。芳香環の1つ以上の水素原子が、他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されていてもかまわない。)



（１６）

このような、芳香族多価ヒドロキシ化合物の具体例としては、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、トリヒドロキシベンゼン（各異性体）、ビス－（ヒドロキシフェニル）－プロパン（各異性体）、ビス－（ヒドロキシフェニル）－メタン（各異性体）、ビス－（ヒドロキシフェニル）－エーテル（各異性体）、ビス－（ヒドロキシフェニル）－ケトン（各異性体）、ビス－（ヒドロキシフェニル）－スルホン（各異性体）、ビス－（ヒドロキシフェニル）－スルフィド（各異性体）、ジヒドロキシジフェニル（各異性体）、ビス－（ジヒドロキシフェニル）メタン（各異性体）、２－（ヒドロキシフェニル）－ヒドロキシプロピル－フェノール、ジヒドロキシ－（ヒドロキシフェニルジフェニル）（各異性体）、トリ－（ヒドロキシフェニル）エタン（各異性体）、トリ－（ヒドロキシフェニル）－ベンゼン（各異性体）、ジヒドロキシナフタレン（各異性体）、トリヒドロキシナフタレン（各異性体）等が挙げられる。

これらの芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基の中でも、本発明の芳香族カーボネートを製造する際に製造プロセス内に存在しやすいものは特に重要である。存在しやすい芳香族多価ヒドロキシ化合物としては、下記の（Ａ）、（Ｂ）

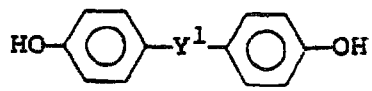
及び（C）より選ばれる少なくとも１種を挙げることができる。

（A）反応物質としての芳香族モノヒドロキシ化合物の酸化生成物、

（B）該エステル交換反応で得られるジアリールカーボネートのフリース転移による生成物及びその酸化生成物、

より選ばれる少なくとも１種、及び

（C）反応物質としてのフェノールに由来し、下記の一般式（９）：

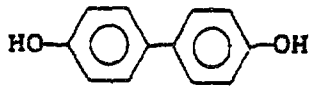


（９）

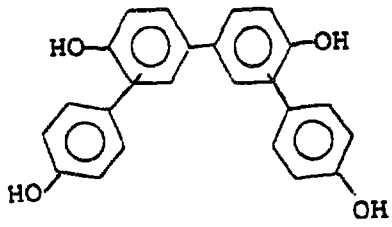
（式中、Y^1は、単結合、炭素数１～３０を有する２価のアルカン基、又は－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、－ＳＯ－及び－ＣＯＯ－から選ばれる２価の基を表す。）

で表される芳香族ジヒドロキシ化合物及びその酸化生成物、よりなる群より選ばれる少なくとも１種。

上記の、芳香族モノヒドロキシ化合物の酸化生成物（A）の例としては、下記式（１７）及び（１８）で表わされる化合物を挙げることができる。

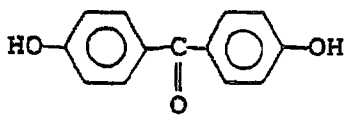


（１７）

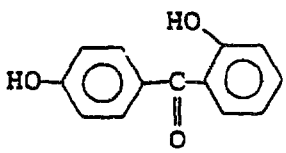


（１８）

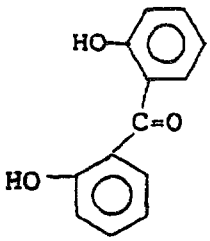
ジアリールカーボネートのフリース転移による生成物（Ｂ）の例としては、下記の式（１９）、（２０）及び（２１）で表わされる化合物を挙げることができる。



（１９）



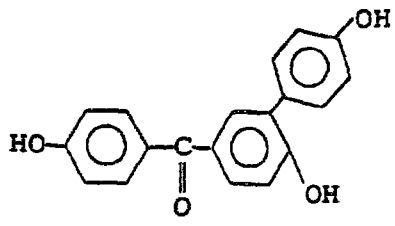
（２０）



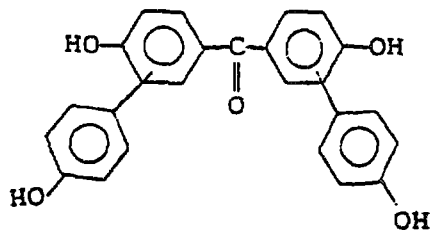
（２１）

上記式（１９）で表わされる化合物の酸化生成物の例としては、下式（２２）及び（２３）で表わされる化合物を挙げることができ、また、上記式（２０）及び（２１）で表わされ

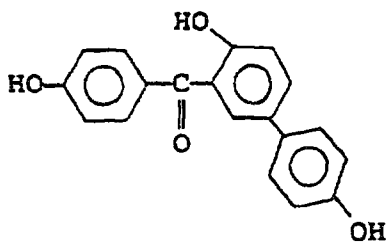
る化合物のそれぞれの酸化生成物の例としては、下記式（２４）及び（２５）で表わされる化合物を挙げることができる。



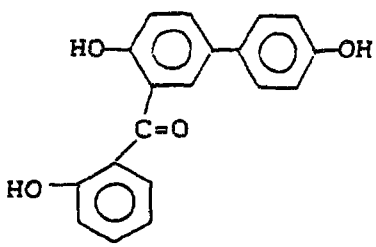
（２２）



（２３）

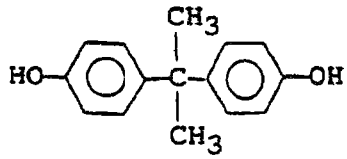


（２４）



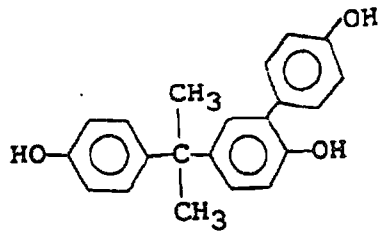
（２５）

上記の、式（９）によって表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物（Ｃ）の例としては、下記式（２６）で表わされる化合物を挙げることができる。

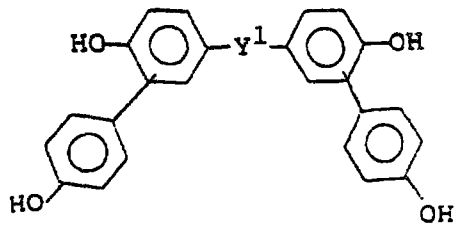


（２６）

上記の式（２６）で表わされる化合物の酸化生成物の例としては、下記式（２７）及び（２８）で表わされる化合物を挙げることができる。



（２７）



（２８）

（式中、Y'は前記の通りである。）

（Ａ）のタイプの芳香族多価ヒドロキシ化合物が、製造プロセス内に存在する原因としては、芳香族カーボネートを製造する際、系内への微量の酸素の混入により芳香族モノヒドロキシ化合物が酸化されて生成することによって存在する場

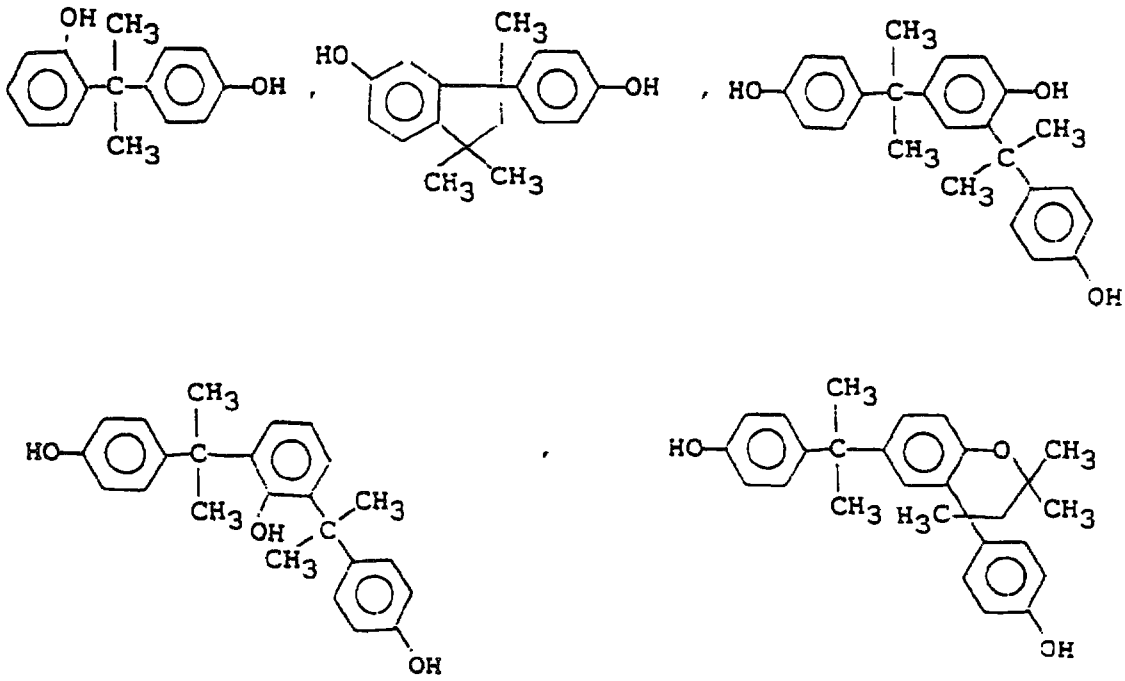
合や、原料の芳香族モノヒドロキシ化合物中に含まれる不純物として反応系に混入することによって存在する場合等が挙げられる。（A）の芳香族多価ヒドロキシ化合物の代表例としては、ジヒドロキシベンゼン（各異性体）、ジヒドロキシジフェニル（各異性体）等が挙げられる。

（B）のタイプのジアリールカーボネートのフリース転移による生成物は、ジアリールカーボネートを製造する際に副反応により生成しやすい。（B）の多価ヒドロキシ化合物の例としては、2，2'－ジヒドロキシベンゾフェノン、2，4'－ジヒドロキシベンゾフェノン、4，4'－ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

（C）のタイプの芳香族ジヒドロキシ化合物は、一般的に芳香族ポリカーボネートのモノマーとして用いられる化合物である。この芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとのエステル交換により芳香族ポリカーボネートを製造することができるが、エステル交換反応の際には芳香族モノヒドロキシ化合物が副生する。副生する芳香族モノヒドロキシ化合物を本発明の原料として使用する場合には、（C）のタイプの芳香族ジヒドロキシ化合物が混入しやすい。このような多価ヒドロキシ化合物の代表例としては、2，2－ビス－（4－ヒドロキシフェニル）－プロパン等が挙げられる。

また、2，2－ビス－（4－ヒドロキシフェニル）－プロ

パン中に通常混在する下記の様な芳香族多価ヒドロキシ化合物も、本発明の芳香族多価ヒドロキシ化合物に含まれる。



本発明においては、エステル交換反応系内の触媒含有液相混合物について測定して得られる、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基よりなる群から選ばれる少なくとも１種の芳香族基含有物質の、触媒の金属に対する重量比（ＷＲ）を２．０以下に維持しながらエステル交換反応を実施することが必要である。上記の重量比（ＷＲ）は、好ましくは１．０以下、更に好ましくは０．５以下である。「エステル交換反応系」とは、反応器のみならず、反応器周辺の配管及び機器、触媒回収系の機器及び配管等を含む系を示す。本発明の「触

媒含有液相混合物」とは、反応器に供給する触媒を含む液や、反応器中の触媒を含む反応液、反応器から排出される触媒を含む反応液、及びその反応液の一部を蒸発させ、得られる触媒濃度を高めた濃縮液等を意味し、触媒が全て溶解している場合もあり、スラリー状の場合もある。スラリー状の場合には、スラリー中の溶解していない部分も「触媒含有液相混合物」に含まれる。該重量比（ＷＲ）が２．０を越える場合には、金属含有触媒が、反応器や反応器周辺の配管等に析出して付着し、反応成績の低下等をもたらすので安定な運転ができなくなることが明らかになった。この理由については明らかではないが、上記の重量比（ＷＲ）が２．０を越えると、触媒の金属成分と多価ヒドロキシ化合物との反応により架橋構造を有する成分が形成され、反応液に不溶化して析出し、さらにこの析出物の反応器や配管等への付着力が強いためであると推定される。

本発明によって芳香族カーボネートを製造する場合、反応物質として用いる芳香族モノヒドロキシ化合物は、新たな供給原料としての芳香族モノヒドロキシ化合物と、反応器からリサイクルされる未反応の芳香族モノヒドロキシ化合物に大別される。新たな供給原料としての芳香族モノヒドロキシ化合物と反応器リサイクルされる芳香族モノヒドロキシ化合物の割合に特に制限はないが、通常重量比で１００：０～０．０００１：９９．９９９９の範囲である。エステル交換反応

系内の触媒含有液相混合物中について測って、該少なくとも１種の芳香族基含有物質の触媒の金属に対する重量比（ＷＲ）を２．０以下に保つためには、新たな供給原料としての芳香族モノヒドロキシ化合物中に含まれる該芳香族多価ヒドロキシ化合物の濃度を４００ｐｐｍ以下とする事が好ましく、３００ｐｐｍ以下とすることが更に好ましく、２００ｐｐｍ以下とすることが特に好ましい。

また、触媒含有液相混合物中の該少なくとも１種の芳香族基含有物質の量をコントロールして上記の重量比（ＷＲ）を本発明で規定する特定の範囲に保つ方法としては、エステル交換反応系内の触媒含有液相混合物の抜き出し操作を行う方法も好ましい。特に、反応器から抜き出される触媒を含む反応混合物の一部を蒸発させ、得られる触媒濃度を高めた濃縮液を反応器にリサイクルする場合、リサイクルする前に該濃縮液の少なくとも一部をエステル交換反応系外へ抜き出すことにより、該芳香族基含有物質の系内での蓄積をさけることができる。その他、反応系内等への空気の混入を極力避けることによって、芳香族モノヒドロキシ化合物の酸化生成物としての芳香族多価ヒドロキシ化合物の生成を抑制することも好ましい方法である。

出発物質と反応物質としては、芳香族多価ヒドロキシ化合物の含有量ができるだけ少ないものを使用することが有効である。

また、エステル交換反応系内への該芳香族基含有物質の混入及び発生の量が多い場合には、その量に応じて、上記の濃縮液の系外への抜き出しを開始する時間を早めたり、また抜き出す濃縮液の量を多くしたりして、系内での蓄積を避ける事が好ましい。このような抜き出し操作を適切に行うため、例えば、反応器出口に接続する配管にサンプリングノズルを設け、反応器から抜き出される触媒を含む液相混合物を一定時間毎にサンプリングして該芳香族基含有物質の量を測定することによってその量をモニターし、その量が本願で規定する特定の範囲を越えないように抜き出し開始時間及び抜き出し量を設定することが好ましい。

上記抜き出し操作の方法の例を図１に参照して説明する。図１は、連続多段蒸留塔を用いた芳香族カーボネート製造プロセスの一例である。シーブトレーを装着した連続多段蒸留塔１の塔頂２に、ジメチルカーボネート、フェノール、及び触媒からなる混合物を導管３より予熱器４及び導管５を経て液状で連続的に供給し、連続多段蒸留塔１内を流下させることによって反応及び蒸留が行われる。連続多段蒸留塔１の塔底６には、ジメチルカーボネートを導管７より蒸発器８及び導管９を経てガス状で供給する。塔頂２より留出するガス（メタノールとジメチルカーボネートを含む）は導管１０を経て、凝縮器１１で凝縮されて導管１２より連続的に抜き出される。塔底６から連続的に抜き出された反応混合物（製造

されたメチルフェニルカーボネートと触媒、及び芳香族多価ヒドロキシ化合物と、カーボネートに由来するカルボニル基や触媒に結合したその残基が含まれている）を導管１３を経て蒸発缶１４へ導入し、メチルフェニルカーボネートを蒸発させて濃縮液を得る。蒸発缶１４の濃縮液（触媒と芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基が含まれる）は導管１５を通って、一部は導管１６、リボイラー１７、導管１８を経て蒸発缶１４に循環される。蒸発缶に循環されない濃縮液を、導管１５と導管１９を経て再び連続多段蒸留塔１へ供給する。蒸発缶１４の蒸発物（メチルフェニルカーボネートを含む）を導管２１より凝縮器２２を経て導管２３より抜き出す。導管１９を通る濃縮液の一部を、導管２０より系外に抜き出す。系内の芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基の少なくとも一部が、この濃縮液の抜き出しにより系外に抜き出され、エステル交換反応系内の触媒含有液相混合物中の濃度を触媒の金属成分に対して重量比（ＷＲ）で２．０以下にコントロールすることができるのである。なお導管３より供給される触媒量は、導管２０から系外への抜き出し量に見合う量だけ供給され、エステル交換反応系内の触媒含有液相混合物中の触媒濃度は一定にコントロールされる。系外に抜き出す濃縮液の量に特に制限はないが、通常製造する芳香族カーボネート類に対して重量比で10^{-8}～０．１の範囲であり、好ましくは10^{-6}～０．０５の範囲である。

エステル交換反応系内の触媒含有液相混合物中の該芳香族基含有物質の量の下限についてはとくに限定されないが、このような物質の量を極端に低くすることは、出発物質や反応物質をエステル交換反応系内に導入する前に分離精製する設備の負荷が大きくなったり、抜き出し量が多くなりすぎたりするので好ましくない。従って、系内の触媒含有液相混合物中の該芳香族基含有物質の量は触媒の金属成分に対する重量比（ＷＲ）で、通常10^{-9}以上、好ましくは10^{-8}以上である。

芳香族カーボネートを製造する方式としてはバッチ式と連続式のいずれでもよいが、連続方式がより好ましい。連続方式の具体的方法としては、反応器内に出発物質と反応物質とを連続的に供給し、該反応器内において金属含有触媒の存在下に液相と気－液相より選ばれる少なくとも１種の相で両物質間のエステル交換反応を行わせると同時に、製造される芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を含む高沸点反応混合物を該反応器の下部から液状で抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物を反応器の上部からガス状で連続的に抜き出す方法が挙げられる。

連続方式の１つの具体例としては、図２に示すような撹拌機を備えた反応釜１００を用いる方法がある。この場合、出発物質と反応物質を導管３から連続的に供給し、該反応釜１００内において触媒の存在下に液相と気－液相より選ばれる

少なくとも１種の相でエステル交換反応を行わせると同時に、製造される芳香族カーボネートと触媒を含む反応混合物を反応釜１００の底部から導管１３を通して抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物は、反応釜１００の上部から導管３０と蒸留塔２４を経て導管２９から抜き出す。

また、連続方式の他の１つの具体例としては、図１に示すような連続多段蒸留塔１からなる反応器を用いる方法がある。この場合、出発物質と反応物質を連続多段蒸留塔１の塔頂２及び／または塔底６に連続的に供給し、該連続多段蒸留塔１内において触媒の存在下に液相と気－液相より選ばれる少なくとも１種の相で両物質間のエステル交換反応を行わせると同時に、製造される芳香族カーボネートと触媒を含む高沸点反応混合物を蒸留塔１の下部から導管１３を通して連続的に抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物は蒸留塔１の上部から導管１０と凝縮器１１を径て導管１２から連続的に抜き出す。

上記からも明らかなように、本発明においては、用いる反応器の形式に特に制限はなく、攪拌槽方式、多段攪拌槽方式、多段蒸留塔を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。これらの反応器はバッチ式、連続式のいずれにも使用できる。平衡を生成系側に効率的にずらすという点で、多段蒸留塔を用いる方法が好ましく、多段蒸留塔を用いた連続法が特に好ましい。多段蒸留塔とは、

蒸留の理論段数が２段以上の多段を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なものであるならばどのようなものであってもよい。このような多段蒸留塔としては、例えば泡鐘トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した棚段塔方式のものや、ラシヒリング、レッシングリング、ポールリング、ベルルサドル、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック、スルザーパッキング、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔方式のものなど、通常、多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。さらには、棚段部分と充填物の充填された部分とをあわせもつ棚段－充填混合塔方式のものも好ましく用いられる。なお、多段蒸留塔を用いた芳香族カーボネートの連続的製造方法については、例えば、米国特許第５，２１０，２６８号公報及びそれに対応する欧州特許公開第０４６１２７４Ｂ１号公報を参照することができる。

多段蒸留塔を用いて連続法を実施する場合の１つの好ましい態様においては、出発物質と反応物質とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内において金属含有触媒の存在下に液相と気－液相よりなる群より選ばれる少なくとも１種の相で両物質間のエステル交換反応を行わせると同時に、製造される芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を含む高沸点反応混合物を該蒸留塔の下部から連続的に

液状で抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物を蒸留によって該蒸留塔の上部からガス状で連続的に抜き出すことにより、芳香族カーボネート類を連続的に製造する。

本発明で用いる触媒の量は、使用する触媒の種類、原料の種類やその量比、反応温度並びに反応圧力などの反応条件の違いによっても異なるが、原料の合計重量に対する割合で表して、通常０．０００１～３０重量％で使用される。

本発明で行われる反応の反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく通常０．００１～５０時間、好ましくは０．０１～１０時間、より好ましくは０．０５～５時間である。

反応温度は、用いる原料化合物の種類によって異なるが、通常５０～３５０℃、好ましくは１００～２８０℃の範囲で行われる。また反応圧力は、用いる原料化合物の種類や反応温度などにより異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常０．１ｍｍＨｇ～２００ｋｇ／ｃｍ^{2}の範囲で行われる。

本発明においては、必ずしも溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えば、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化脂肪族炭化水類、ハロゲン化芳香族炭化水素類等を反応溶媒として用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

触媒の金属濃度はＩＣＰ（高周波誘導結合型プラズマ発光分析計；日本国、セイコー電子工業（株）製ＪＹ３８ＰⅡ））を用いて分析した。反応の組成及び成分の濃度は、高速液体クロマトグラフにより測定した。この方法により反応混合物中の芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基であって出発物質、反応物質または目的生成物としての芳香族カーボネートに由来するカルボニル含有基に結合しているもの、芳香族モノヒドロキシ化合物、芳香族カーボネート、アニソール等が測定できる。また、触媒に結合している芳香族多価ヒドロキシ化合物の残基の濃度については、トリフルオロ酢酸で配位子交換した後、高速液体クロマトグラフで測定した。

濃度は全て重量濃度で表した。

実施例１

（触媒の調製）

フェノール３０ｋｇ、メチルフェニルカーボネート１０ｋｇ、及びジブチル錫オキシド８ｋｇを１８０℃で１０時間加熱し、生成する水をフェノールと共に留去した。その後残存するフェノールやメチルフェニルカーボネートの大部分を減圧で留去し、窒素雰囲気下で放冷することにより触媒Ａを調

製した。

（芳香族カーボネートの製造）

塔高１ｍ塔径４インチの蒸留塔２４〔ディクソンパッキング（６ｍｍφ）を充填したもの〕と、攪拌機を備えた２００リットルの反応釜１００よりなる図２に示した装置を用いて芳香族カーボネートの製造を行った。

ジメチルカーボネート、フェノール（フェノール中の多価ヒドロキシ化合物としての４，４’－ジヒドロキシジフェニルの濃度：１００重量ｐｐｍ）、及び触媒Ａからなる混合物を反応釜１００に導管３から液状で連続的に２０ｋｇ／ｈｒで供給し、反応を行った。上記混合物中のジメチルカーボネートとフェノールの重量比は５０／５０であり、触媒Ａは、導管１３におけるＳｎ濃度が０．４重量％になるような量を用いた〔上記Ｓｎ濃度は導管１３上に設けたサンプリンググノズル（図示しない）より抜き出した反応混合物を用いて測定することができる〕。反応釜の温度は２００℃、蒸留塔２４の塔頂圧力は６．２ｋｇ／ｃｍ^2－Ｇであった。反応釜１００において形成されたメタノール及びジメチルカーボネートを含むガスを導管３０より蒸留塔２４に導入した。蒸留塔２４から、ジメチルカーボネートを導管３２を経て反応釜１００に還流した一方、蒸留塔２４の塔頂より留出するメタノールとジメチルカーボネートを含むガスを導管２５を経て、凝縮器２６で凝縮させた。得られた凝縮物の一部を還流比５

０で導管２７及び導管２８より還流させ、残りを導管２９より２．３ｋｇ／ｈｒで連続的に抜き出した。目的生成物であるメチルフェニルカーボネート、触媒及び、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基を含む反応混合物を、導管１３から１７．７ｋｇ／ｈｒで連続的に抜き出し蒸発器１４へ導入した。蒸発器１４のメチルフェニルカーボネートを含む蒸発物を導管２１より凝縮器２２を経て導管２３より１６．６７ｋｇ／ｈｒで抜き出した。一方、蒸発器１４中では触媒、及び芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基を含む濃縮液が形成された。この濃縮液の一部を導管１５及び導管１６からリボイラー１７に導入し、導管１８より蒸発器１４に循環した。濃縮液の残りを、蒸発器１４から導管１５、導管１９及び導管３を経て再び反応釜１００へ１ｋｇ／ｈｒで供給した。蒸発器１４で形成された上記の濃縮液の一部を、運転開始後３００～２，０００時間の間、導管２０より０．０３ｋｇ／ｈｒで連続的に系外に抜き出した。触媒を、導管２０からの系外への抜き出し量に見合う量、つまり導管１３でのＳｎ濃度が０．４重量％に維持できる量を、導管３より供給した。運転は２０００時間行った。その間触媒析出や触媒の付着等のトラブルはなく、各導管の流量、組成共安定に運転された。運転開始５００時間、１０００時間、１５００時間、２０００時間の各時間の経過した時点で導管１３に備けた上記サンプリングノズルから反応釜１００から抜き出される反応混合

物のサンプルを取り出した。各サンプルにおける芳香族基含有物質（すなわち、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基）としてジヒドロキシジフェニル及びジヒドロキシベンゾフェノン及びその残基の濃度を測定した。運転開始後５００時間、１０００時間、１５００時間及び２０００時間で得た、各サンプルの芳香族基含有物質のＳｎに対する重量比（ＷＲ）は、それぞれ０．１９、０．１９、０．２０及び０．２０であった。また、運転開始２０００時間経過した時点の導管１３中の、反応混合物の組成は、フェノール（以下しばしばＰｈＯＨ）５１重量％、メチルフェニルカーボネート（以下しばしばＭＰＣ）６重量％、ジフェニルカーボネート（以下しばしばＤＰＣ）０．４重量％、アニソール（以下しばしばＡＮＳ）０．６重量％、Ｓｎ　０．４重量％であった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、反応釜１００、蒸発器１４、リボイラー１７や周辺の配管等のいずれにも触媒の付着は認められなかった。

比較例１

蒸発器１４で形成された触媒、及び芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基を含む濃縮液の導管２０からの系外への抜き出しを行わないこと以外は、実施例１と実質的に同様に運転を行った。運転開始５００時間、１０００時間、１５００時間、２０００時間の各時間の経過した時点で導管１３に

備けた上記サンプリングノズルから反応釜１００から抜き出される反応混合物のサンプルを取り出した。各サンプルにおける芳香族基含有物質（すなわち、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基）としてジヒドロキシジフェニル及びジヒドロキシベンゾフェノン及びその残基の濃度を測定した。運転開始後５００時間、１０００時間、１５００時間及び２０００時間で得た、各サンプルの芳香族基含有物質のＳｎに対する重量比（ＷＲ）は、それぞれ０．４、１．０、１．５及び２．１であった。また、運転開始２０００時間経過した時点の導管１３中の、反応混合物の組成は、ＰｈＯＨ：５３重量％、ＭＰＣ：３．５重量％、ＤＰＣ：０．１重量％、ＡＮＳ：０．５重量％、Ｓｎ：０．３重量％であった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、反応釜１００、蒸発器１４及び周辺の配管の一部に触媒の付着が認められた。

比較例２

４，４’－ジヒドロキシジフェニルを６００重量ｐｐｍ含むフェノールを用いる以外は実施例１と実質的に同様に反応を行った。運転開始５００時間、１０００時間、１５００時間、２０００時間の各時間の経過した時点で導管１３に備けた上記サンプリングノズルから反応釜１００から抜き出される反応混合物のサンプルを取り出した。各サンプルにおける芳香族基含有物質（すなわち、芳香族多価ヒドロキシ化合物

及びその残基）としてジヒドロキシジフェニル及びジヒドロキシベンゾフェノン及びその残基の濃度を測定した。運転開始後５００時間、１０００時間、１５００時間及び２０００時間で得た、各サンプルの芳香族基含有物質のＳｎに対する重量比（ＷＲ）は、それぞれ０．９、１．５、２．０及び２．６であった。また、運転開始２０００時間経過した時点の導管１３中の、反応混合物の各組成は、ＰｈＯＨ：５３重量％、ＭＰＣ：３．３重量％、ＤＰＣ：０．１重量％、ＡＮＳ：０．５重量％、Ｓｎ：０．３重量％であった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、反応釜１００、蒸発器１４及び周辺の配管の一部に触媒の付着が認められた。

実施例２

（触媒の調製）

フェノール４０ｋｇ、及び四塩化チタン８ｋｇを窒素流通下５０℃で１０時間加熱し、生成する塩化水素を留去した。その後残存するフェノールの大部分を減圧で留去し、窒素雰囲気下で放冷することにより触媒Ｂを調製した。

（芳香族カーボネートの製造）

触媒として触媒Ｂを導管１３におけるＴｉ濃度が０．２重量％になるような量用いる以外は、実施例１と実質的に同様にして反応を行った。運転は２０００時間行なった。その間触媒析出や触媒の付着等のトラブルはなく、各導管の流量、

組成共安定に運転された。運転開始５００時間、１０００時間、１５００時間、２０００時間の各時間の経過した時点で導管１３に備けた上記サンプリングノズルから反応釜１００から抜き出される反応混合物のサンプルを取り出した。各サンプルにおける芳香族基含有物質（すなわち、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基）としてジヒドロキシジフェニル及びジヒドロキシベンゾフェノン及びその残基の濃度を測定した。運転開始後５００時間、１０００時間、１５００時間及び２０００時間で得た、各サンプルの芳香族基含有物質のＴｉに対する重量比（ＷＲ）は、それぞれ０．３７、０．３８、０．３９及び０．４０であった。また、運転開始２０００時間経過した時点の導管１３中の、反応混合物の各組成は、ＰｈＯＨ：５１重量％、ＭＰＣ：６重量％、ＤＰＣ：０．４重量％、ＡＮＳ：０．４重量％、Ｔｉ：０．２重量％であった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、反応釜１００、蒸発器１４、リボイラー１７や周辺の配管等のいずれにも触媒の付着は認められなかった。

実施例３

（触媒の調整）

フェノール４０ｋｇと一酸化鉛８ｋｇを１８０℃で１０時間加熱し、生成する水をフェノールと共に留去することにより触媒Ｃを調製した。

（芳香族カーボネートの製造）

段数２０のシーブトレーを装着した塔高６ｍ塔径６インチの棚段塔からなる連続多段蒸留塔１よりなる図１に示した装置を用いて芳香族カーボネートの製造を行なった。

連続多段蒸留塔１の塔頂２から０．５ｍの位置へジメチルカーボネート、フェノール（フェノール中の多価ヒドロキシ化合物としての４，４’－ジヒドロキシジフェニルの濃度：１５０重量ｐｐｍ）、及び触媒Ｃからなる混合物を導管３から予熱器４及び導管５を経て液状で連続的に３２ｋｇ／ｈｒで供給し、連続多段蒸留塔１内を流下させることによって反応を行った。上記混合物中のジメチルカーボネートとフェノールの重量比は６２／３８であり、触媒Ｃは、導管１３におけるＰｂ濃度が０．１重量％になるような量を用いた〔上記Ｐｂ濃度は導管１３上に設けたサンプリングノズル（図示しない）より抜き出した反応混合物を用いて測定することができる〕。連続多段蒸留塔１の塔底６には、ジメチルカーボネートを導管７より蒸発器８に導入し、ガス状にしたジメチルカーボネートを導管９より２６ｋｇ／ｈｒで供給した。連続多段蒸留塔１の塔底温度は２０３℃、塔頂圧力は６．５ｋｇ／ｃｍ^2－Ｇであった。塔頂２より留出するガスを導管１０を経て、凝縮器１１で凝縮して導管１２より２５ｋｇ／ｈｒで連続的に抜き出した。塔底６から３４ｋｇ／ｈｒで連続的に抜き出した、目的生成物であるメチルフェニルカーボネー

ト、触媒及び、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基を含む反応混合物を導管１３を経て蒸発器１４へ導入した。蒸発器１４のメチルフェニルカーボネートを含む蒸発物を導管２１より凝縮器２２を経て導管２３より３２．９５ｋｇ／ｈｒで抜き出した。一方、蒸発器１４中では触媒、及び芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基を含む濃縮液が形成された。この濃縮液の一部を導管１５及び導管１６からリボイラー１７に導入し、導管１８より蒸発器１４に循環した。濃縮液の残りを、蒸発器１４から導管１５、導管１９、及び導管３を経て再び連続多段蒸留塔１へ１ｋｇ／ｈｒで供給した。蒸発器１４で形成された濃縮液の一部を、運転開始後４００時間～３０００時間の間、導管２０より０．０５ｋｇ／ｈｒで連続的に系外に抜き出した。触媒を導管２０からの系外への抜き出し量に見合う量つまり導管１３でのＰｂ濃度が０．１重量％に維持できる量を、導管３より供給した。運転は３０００時間行なった。その間触媒析出や触媒の付着等のトラブルはなく、各導管の流量、組成共安定に運転された。運転開始５００時間、１２００時間、２１００時間、３０００時間の各時間の経過した時点で導管１３に備けた上記サンプリングノズルから連続多段蒸留塔１から抜き出される反応混合物のサンプルを取り出した。各サンプルにおける芳香族基含有物質（すなわち、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基）としてジヒドロキシジフェニル及びジヒドロキシベンゾ

フェノン及びその残基の濃度を測定した。運転開始後５００時間、１２００時間、２１００時間及び３０００時間で得た、各サンプルの芳香族基含有物質のＰｂに対する重量比（ＷＲ）は、それぞれ０．１１、０．１１、０．１２及び０．１２であった。また、運転開始３０００時間経過した時点の導管１３中の、反応混合物の各組成は、ＰｈＯＨ：３１重量％、ＭＰＣ：９重量％、ＤＰＣ：０．５重量％、ＡＮＳ：０．１重量％、Ｐｂ：０．１重量％であった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、連続多段蒸留塔１、蒸発器１４、リボイラー１７や周辺の配管等のいずれにも触媒の付着は認められなかった。

比較例３

蒸発器１４で形成された触媒、及び芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基を含む濃縮液の導管２０からの系外への抜き出しを行わないこと以外は、実施例３と実質的に同様に反応を行った。運転開始５００時間、１２００時間、２１００時間、３０００時間の各時間の経過した時点で導管１３に備けた上記サンプリングノズルから連続多段蒸留塔１から抜き出される反応混合物のサンプルを取り出した。各サンプルにおける芳香族基含有物質（すなわち、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基）としてジヒドロキシジフェニル及びジヒドロキシベンゾフェノン及びその残基の濃度を測定した。

運転開始後５００時間、１２００時間、２１００時間及び３０００時間で得た、各サンプルの芳香族基含有物質のＰｂに対する重量比（ＷＲ）は、それぞれ０．２、０．７、１．４及び２．１であった。また、運転開始３０００時間経過した時点の導管１３中の、反応混合物の各組成は、ＰｈＯＨ：３３重量％、ＭＰＣ：６．５重量％、ＤＰＣ：０．２重量％、ＡＮＳ：０．１重量％、Ｐｂ：０．１重量％であった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、連続多段蒸留塔１、蒸発器１４、及び周辺の配管の一部に触媒の付着が認められた。

比較例４

ジフェニルカーボネートとビスフェノールＡとのエステル交換法でポリカーボネートを製造する際副生するフェノールを原料として使用する以外は、実施例３と実質的に同様に反応を行った。但し、フェノール中には、ジフェニルカーボネートが１５重量％、ビスフェノールＡが５００重量ｐｐｍ含まれていた。運転開始５００時間、１２００時間、２１００時間、３０００時間の各時間の経過した時点で導管１３に備けた上記サンプリングノズルから連続多段蒸留塔１から抜き出される反応混合物のサンプルを取り出した。各サンプルにおける芳香族基含有物質（すなわち、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基）としてジヒドロキシジフェニル及びジ

ヒドロキシベンゾフェノン及びその残基の濃度を測定した。運転開始後５００時間、１２００時間、２１００時間及び３０００時間で得た、各サンプルの芳香族基含有物質のＰｂに対する重量比（ＷＲ）は、それぞれ０．７、１．７、２．６及び４．０であった。また、運転開始３０００時間経過した時点の導管１３中の、反応混合物の組成は、ＰｈＯＨ：３４重量％、ＭＰＣ：５．８重量％、ＤＰＣ：０．２重量％、ＡＮＳ：０．１重量％、Ｐｂ：０．１重量％であった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、連続多段蒸留塔１、蒸発器１４、及び周辺の配管の一部に触媒の付着が認められた。

実施例４

実施例３で得た触媒Ｃを用い、段数２０のシーブトレーを装着した塔高６ｍ塔径４インチの棚段塔からなる連続多段蒸留塔１よりなる図３に示した装置を用いて、メチルフェニルカーボネートからジフェニルカーボネートを製造した。

連続多段蒸留塔１の塔頂２から２．０ｍの位置へメチルフェニルカーボネート及び触媒Ｃからなる混合物を導管３から予熱器４及び導管５を経て液状で連続的に１０ｋｇ／ｈｒで供給し、連続多段蒸留塔１内で流下させて反応を行った。触媒Ｃは、導管１３におけるＰｂ濃度が０．１重量％になるような量を用いた〔上記Ｐｂ濃度は導管１３上に設けたサンプ

リンググノズル（図示しない）より抜き出した反応混合物を用いて測定することができる〕。連続多段蒸留塔１の塔底温度は１９５℃、塔頂圧力は１９４ｍｍＨｇであった。塔頂２より留出するガスは導管２５を経て凝縮器２６で凝縮されて、一部は導管２７及び導管２８より塔頂２に再循環し、残りの凝縮液を導管２７及び導管２９より２．４ｋｇ／ｈｒで連続的に抜き出した。連続多段蒸留塔１の塔底６の反応混合物の一部を、導管３０からリボイラー３１及び導管３２を経て塔底６に再循環し、残りの反応混合物は導管１３から７．６ｋｇ／ｈｒで蒸発器１４へ供給した。蒸発器１４のジフェニルカーボネートを含む蒸発物を導管２１より凝縮器２２を経て導管２３より５．５５ｋｇ／ｈｒで抜き出した。一方、蒸発器１４中では触媒、及び芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基を含む濃縮液が形成された。この濃縮液の一部を導管１５及び導管１６からリボイラー１７及び導管１８を経て蒸発器１４に循環した。濃縮液の残りを、蒸発器１４から導管１５、導管１９及び導管３を経て再び連続多段蒸留塔１へ、２ｋｇ／ｈｒで供給した。蒸発器１４で形成された上記の濃縮液の一部を、運転開始後４００～３０００時間の間、導管２０より０．０５ｋｇ／ｈｒで連続的に系外に抜き出した。触媒を、４００時間以降は導管２０からの系外への抜き出し量に見合う量つまり導管１３のＰｂ濃度が０．１重量％に維持できる量を、導管３より供給した。運転は３０００時間行

なった。その間触媒詰まり等のトラブルはなく、各導管の流量、組成共安定に運転された。運転開始５００時間、１２００時間、２１００時間、３０００時間の各時間の経過した時点で導管１３に備けた上記サンプリングノズルから連続多段蒸留塔１から抜き出される反応混合物のサンプルを取り出した。各サンプルにおける芳香族基含有物質（すなわち、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基）としてジヒドロキシジフェニル及びジヒドロキシベンゾフェノン及びその残基の濃度を測定した。運転開始後５００時間、１２００時間、２１００時間及び３０００時間で得た、各サンプルの芳香族基含有物質のＰｂに対する重量比（ＷＲ）は、それぞれ０．２０、０．２１、０．２１及び０．２１であった。また、運転開始後３０００時間経過した時点の導管１３中の、反応混合物の各組成は、ＭＰＣ：２４．１重量％、ＤＰＣ：７５．６重量％、Ｐｂ：０．１重量％であった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、連続多段蒸留塔１、蒸発器１４、リボイラー１７や周辺の配管等のいずれにも触媒の付着は認められなかった。

実施例５

実施例３で得た触媒Ｃを用い、図４に示した装置を用いて、ジフェニルカーボネートを製造した。

段数４０のシーブトレーを装着した塔高１２ｍ塔径８イン

チの棚段塔からなる連続多段蒸留塔１の塔頂２から０．５ｍの位置へジメチルカーボネート、フェノール（フェノール中の芳香族多価ヒドロキシ化合物としての４，４’－ジヒドロキシジフェニルの濃度：２００重量ｐｐｍ）、及びメチルフェニルカーボネートからなる混合物を導管３から予熱器４及び導管５を経て液状で連続的に３１ｋｇ／ｈｒで供給し、連続多段蒸留塔１内を流下させることによって反応を行った。上記混合物の各成分は、運転時の導管５における液（導管５の液は、蒸発器１４から回収される導管１９の液と、連続多段蒸留塔１０１から回収される導管１２９の液、導管３から導入する上記混合物が集合して形成される）の組成が、ジメチルカーボネート４９．９重量％、フェノール４４．７重量％、メチルフェニルカーボネート４．９重量％になるような量用いた。連続多段蒸留塔の塔底６には、ジメチルカーボネートを導管７より蒸発器８に導入してガス状にしたジメチルカーボネートを導管９を経て５５ｋｇ／ｈｒで供給した。なお触媒Ｃは、導管１３におけるＰｂ濃度が０．２重量％になるような量を触媒導入の為の導管２２４より供給した〔上記Ｐｂ濃度は導管１３上に設けたサンプリンググノズル（図示しない）より抜き出した反応混合物を用いて測定することができる〕。連続多段蒸留塔１の塔底温度は２０３℃、塔頂圧力は６．５ｋｇ／ｃｍ^2－Ｇであった。なお、連続多段蒸留塔１は、断熱材で保温しており、一部はヒーター（図示しな

い）で加熱した。塔頂２より留出するガスを導管１０を経て、凝縮器１１で凝縮させて導管１２より５５ｋｇ／ｈｒで連続的に抜き出した。塔底６から３１ｋｇ／ｈｒで連続的に抜き出した反応混合物は導管１３を経て蒸発器１４へ導入した。蒸発器１４では触媒、及び芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基を含む濃縮液が形成された。この濃縮液の一部を導管１５及び導管１６からリボイラー１７及び導管１８を経て蒸発器１４に循環した。濃縮液の残りを、蒸発器１４から導管１５、導管１９及び導管３を経て再び連続多段蒸留塔１へ、１ｋｇ／ｈｒで供給した。蒸発器１４で形成された上記の濃縮液の一部は、運転開始後４００～３０００時間の間、導管２０より０．０５ｋｇ／ｈｒで連続的に系外に抜き出した。触媒Ｃを、導管２０からの系外への抜き出し量に見合う量、つまり導管１３でのＰｂ濃度が０．２重量％に維持できる量を、導管２２４より供給した。一方、蒸発器１４の蒸発物を導管２１より凝縮器２２にて凝縮し、得られた凝縮物を導管２３、導管１０５を経て、段数２０のシーブトレイを装着した塔頂６ｍ塔径１０インチの棚段塔からなる連続多段蒸留塔１０１に、塔頂１０２から２．０ｍの位置に供給し、連続多段蒸留塔１０１内で反応を行った。導管１０５の液（導管１０５の液は、導管２３と蒸発器１１４から回収される導管１１９の液が集合して形成される）の組成は、ジメチルカーボネート４３．１重量％、フェノール２４．５重量％、メチル

フェニルカーボネート２７．１重量％、ジフェニルカーボネート４．５重量％であった。なお触媒は、導管１１３におけるＰｂ濃度が０．２重量％になるような量を導管１２４より供給した。〔上記Ｐｂ濃度は導管１１３上に設けたサンプリングノズル（図示しない）より抜き出した反応混合物を用いて測定することができる〕連続多段蒸留塔１０１の塔底温度は１９８℃、塔頂圧力は２８０ｍｍＨｇであった。塔頂１０２より留出するガスを導管１２５を経て凝縮器１２６で凝縮させて、一部は導管１２８より塔頂１０２にリサイクルさせ、残りの凝縮液は導管１２７及び導管１２９より予熱器４、導管５を経て、連続多段蒸留塔１に再循環させた。導管１２９から、連続多段蒸留塔１へのリサイクルを開始させてからは、導管５の液組成が上述の組成になるように、導管３からフェノールを新たに供給した。新たに供給するフェノール中に芳香族多価ヒドロキシ化合物として、４，４’－ジヒドロキシジフェニルが２００重量ｐｐｍ含まれていた。連続多段蒸留塔の塔底１０６の反応混合物の一部を、導管１３０からリボイラー１３１及び導管１３２を経て塔底１０６に再循環させ、残りの反応混合物を導管１１３から６．９ｋｇ／ｈｒで蒸発器１１４へ供給させた。蒸発器１１４では触媒、及び芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基を含む濃縮液が形成された。この濃縮液の一部を導管１１５及び導管１１６からリボイラー１１７及び導管１１８を経て蒸発器１１４に循環させ

た。濃縮液の残りを、蒸発器１１４から導管１１５、導管１１９及び導管１０５を経て再び連続多段蒸留塔１０１へ２ｋｇ／ｈｒで供給させた。蒸発器１１４で形成された上記の濃縮液の一部は、運転開始後４００～３０００時間の間、導管１２０より０．１ｋｇ／ｈｒで系外に抜き出した。触媒を導管１２０からの系外への抜き取り量に見合う量、つまり導管１１３におけるＰｂ濃度が０．２重量％に維持できる量を導管１２４から供給した。蒸発器１１４の蒸発物を導管１２１より凝縮器１２２を経て導管１２３より６．８ｋｇ／ｈｒで抜き出した。導管１２３の液組成は９８％がジフェニルカーボネートであった。運転は３０００時間行なった。この間触媒詰まり等のトラブルはなく、各導管の流量、組成共安定に運転された。運転開始５００時間、１２００時間、２１００時間、３０００時間の各時間の経過した時点で導管１３及び導管１１３に備けたサンプリングノズルから連続多段蒸留塔１及び１０１からそれぞれ抜き出される反応混合物のサンプルを取り出した。各サンプルにおける芳香族基含有物質（すなわち、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基）としてジヒドロキシジフェニル及びジヒドロキシベンゾフェノン及びその残基の濃度を測定した。運転開始後５００時間、１２００時間、２１００時間及び３０００時間で得た、各サンプルの芳香族基含有物質のＰｂに対する重量比（ＷＲ）は、導管１３において、それぞれの時間で０．４０、０．４１、０．

４２、０．４２であり、導管１１３においては、それぞれの時間で０．１６、０．１７、０．１７、０．１８であった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、連続多段蒸留塔１、蒸発器１４、リボイラー１７や周辺の配管等のいずれにも触媒の付着は認められなかった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、金属含有触媒の存在下での出発物質と反応物質とのエステル交換反応により芳香族カーボネートを製造する方法において、出発物質、反応物質及び／又はエステル交換反応の副生成物に起因する特定の芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基からなる群より選ばれる少なくとも1種の芳香族基含有物質の、触媒の金属に対する重量比（ＷＲ）を、エステル交換反応系内の触媒含有液相混合物について測定して２．０以下に維持しながら上記エステル交換反応を行う。本発明の方法によれば、反応器や配管における触媒の析出や付着など、好ましくない現象の発生を防ぐことができ、それによって芳香族カーボネートを長期間安定に製造することができる。

本発明の方法は、芳香族ポリカーボネートの原料などとして重要な芳香族カーボネート製造のためのエステル交換反応をバッチ式あるいは連続式のいずれの方式で行なう際にも有用である。特に連続式により芳香族カーボネートの製造を行なう場合、該触媒含有液相混合物の一部をエステル交換反応系から抜き出すことによって、芳香族カーボネートの連続的製造を長期間に亘って極めて効率的に実施することができる。

請求の範囲

１．一般式（１）：

$$R^1O\underset{\underset{O}{\|}}{C}OR^1 \qquad (1)$$

で表されるジアルキルカーボネート、一般式（２）：

$$R^2O\underset{\underset{O}{\|}}{C}OAr^2 \qquad (2)$$

で表されるアルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、一般式（３）：

$$Ar^1OH \qquad (3)$$

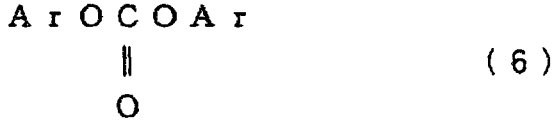
で表される芳香族モノヒドロキシ化合物、一般式（４）：

$$R^3O\underset{\underset{O}{\|}}{C}OAr^3 \qquad (4)$$

で表されるアルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質〔但し、一般式（１）～（４）において、R^1、R^2及びR^3の各々は独立に炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０の脂環族基または炭素数６～１０のアラールキル基を表し、Ar^1、Ar^2、および

Ａｒ[3]の各々は独立に炭素数５～３０の芳香族基を表す〕とを金属含有触媒の存在下にエステル交換反応に付し、出発物質と反応物質とに対応する一般式（５）及び一般式（６）：

（５）



（６）

よりなる群より選ばれる少なくとも１つの式によって表わされるアルキルアリールカーボネート及びジアリールカーボネートより選ばれる少なくとも１種の芳香族カーボネート（但し、Ｒ及びＡｒは、それぞれ、出発物質及び反応物質に対応してＲ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]およびＡｒ[1]、Ａｒ[2]、Ａｒ[3]から選ばれる）を製造する方法において、芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基から成る群より選ばれる少なくとも１種の芳香族基含有物質の、触媒の金属に対する重量比（ＷＲ）を２．０以下に維持しながら上記エステル交換反応を行い、該重量比（ＷＲ）はエステル交換反応系内の触媒含有液相混合物について測定したものであり、該芳香族基含有物質は、出発物質、反応物質及びエステル交換反応の副生成物よりなる群から選ばれる少なくとも１種に起因するものであって、

該芳香族多価ヒドロキシ化合物は下記の一般式（７）：

$$Ar^4-(OH)_m \qquad (7)$$

〔但し、式（７）において、Ar^4はｍ価の芳香族基を表わし、ｍは２以上の整数を表わし、各－ＯＨ基はAr^4基の芳香族環上のいずれの位置に結合していてもよい。）

で表わされ、

該芳香族多価ヒドロキシ化合物の残基は下記の一般式（８）：

$$-(O)_n-Ar^4-(OH)_{m-n} \qquad (8)$$

〔但し、式（８）において、Ar^4とｍは上記した通りであり、ｎは１～ｍの整数であって、－ＯＨ基及び－Ｏ－基は、各々、Ar^4基の芳香族環上のいずれの位置に結合していてもよい。）

で表わされ、且つ、該触媒の金属、該ジアルキルカーボネートまたは該アルキルアリールカーボネートに由来するアルコキシカルボニル基、該アルキルアリールカーボネートまたは該ジアリールカーボネートに由来するアリーロキシカルボニル基、及び該ジアルキルカーボネート、該アルキルアリールカーボネートまたは該ジアリールカーボネートに由来するカルボニル基よりなる群から選ばれる少なくとも１種に化学的に結合した状態で存在していることを特徴とする方法。

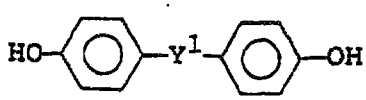
2．該芳香族多価ヒドロキシ化合物が、下記の（A）、（B）及び（C）より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

（A）反応物質としての芳香族モノヒドロキシ化合物の酸化生成物、

（B）該エステル交換反応で得られるジアリールカーボネートのフリース転移による生成物及びその酸化生成物、

より選ばれる少なくとも1種、及び

（C）反応物質としてのフェノールに由来し、下記の一般式（9）：



（9）

（式中、Y^1は、単結合、炭素数1～30を有する2価のアルカン基、又は－O－、－CO－、－S－、－SO_2－、－SO－及び－COO－から選ばれる2価の基を表す。）

で表される芳香族ジヒドロキシ化合物及びその酸化生成物、

よりなる群より選ばれる少なくとも1種。

3．該重量比（WR）の2．0以下への維持を、該芳香族多価ヒドロキシ化合物の含量をコントロールした芳香族モノヒ

ドロキシ化合物を反応物質として用い、且つ、該触媒含有液相混合物の一部をエステル交換反応系から抜き出すことによって行うことを特徴とする請求項１または２に記載の方法。

４．該芳香族モノヒドロキシ化合物中の該芳香族多価ヒドロキシ化合物の濃度が４００重量ｐｐｍ以下であることを特徴とする請求項３に記載の方法。

５．該少なくとも１種の芳香族カーボネートを連続的に製造し、該少なくとも１種の芳香族カーボネートを含有し且つ該触媒を含有するエステル交換反応混合物をエステル交換反応の反応器から連続的に抜き出すことを特徴とする請求項１に記載の方法。

６．反応物質としての該芳香族モノヒドロキシ化合物が、新たな供給原料としての芳香族モノヒドロキシ化合物と、反応器からリサイクルされる未反応の芳香族モノヒドロキシ化合物との混合物からなり、新たな供給原料としての芳香族モノヒドロキシ化合物中の該芳香族多価ヒドロキシ化合物の濃度が４００重量ｐｐｍ以下であることを特徴とする請求項５に記載の方法。

７．反応器から抜き出される触媒を含む該反応混合物の一部を蒸発させ、得られる触媒濃度を高めた濃縮液の少なくとも一部をエステル交換反応系外へ抜き出すことにより、該重量

比（ＷＲ）を２．０以下に維持することを特徴とする請求項５または６に記載の方法。

８．該出発物質と該反応物質とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内において金属含有触媒の存在下に液相及び気－液相よりなる群より選ばれる少なくとも１種の相で両物質間のエステル交換反応を行わせると同時に、該少なくとも１種の芳香族カーボネートを含む高沸点反応混合物を該蒸留塔の下部から液状で抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物を蒸留によって該蒸留塔の上部からガス状で連続的に抜き出すことを包含することを特徴とする請求項５～７のいずれかに記載の方法。