

明 細 書

発明の名称：

カーボネート化合物および芳香族ポリカーボネートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボネート化合物および芳香族ポリカーボネートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性等に優れたエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に幅広く用いられている。

芳香族ポリカーボネートの製造方法としては、たとえば、下記の方法が知られている。

(i) ビスフェノールAとホスゲンとをアルカリ触媒存在下に界面重縮合させる方法（ホスゲン法）。

(ii) ビスフェノールAとジフェニルカーボネートとを溶融重縮合させる方法（エステル交換法）（特許文献1）。

[0003] (i) の方法では、低温で反応が進行することから、無色透明なポリカーボネートを得ることができる。しかし、有毒なホスゲンを用いる；反応により副生する塩化ナトリウム等の無機塩を洗浄除去しなければならない；塩化メチレン等の溶媒を用いるため、反応後のポリマー精製、溶媒の回収等の複雑なプロセスが必要となる等の問題がある。

一方、(ii) の方法では、ホスゲンを用いない；反応により無機塩が副生しない；溶媒を用いる必要がないため、反応系からのポリカーボネートの分離が容易である等の利点がある。

[0004] ジフェニルカーボネートの製造方法としては、芳香族ポリカーボネートの製造方法と同様に、下記の方法が知られている。

(iii) フェノールとホスゲンとを反応させる方法（ホスゲン法）。

(iv) フェノールとカーボネート化合物（ジアルキルカーボネートまた

は環状カーボネート）とを反応させる方法（エステル交換法）。

[0005] ジフェニルカーボネートの製造方法としても、ホスゲンを用いることのない（i v）の方法が、環境負荷の低さや安全性の点から好ましい。

[0006] カーボネート化合物の製造方法としては、下記の方法が知られている。

（v）触媒の存在下に、炭酸ガスとアルケンオキシドとを反応させて環状カーボネートを製造する方法（特許文献2）。

（v i）ホスゲンとアルコールとを反応させてジアルキルカーボネートまたは環状カーボネートを製造する方法（特許文献3）。

（v i i）エステル交換反応触媒の存在下に、環状カーボネートまたはジメチルカーボネートとアルコールのエステル交換反応によってジアルキルカーボネートを製造する方法（非特許文献1）。

（v i i i）クロロ蟻酸メチルとアルコールとの反応によってジアルキルカーボネートを製造する方法（特許文献3）。

[0007] しかし、（v）の方法では、環状カーボネートのみの製造しかできず、種々のカーボネート化合物を作りわけることができない問題がある。

（v i）の方法では、副生する塩化水素により製造設備が腐食する、ホスゲンは高い毒性を有する等の問題がある。

（v i i）の方法は、平衡反応であるため、目的物の収率を向上するためには大過剰のアルコールを用いなければならない、副生する非対称カーボネート化合物（中間体）の分離除去が困難である等の問題がある。

（v i i i）の方法では、副生する塩化水素により製造設備が腐食する等の問題がある。

[0008] 該問題を解決するカーボネート化合物の製造方法としては、下記の方法が提案されている。

（i x）触媒の存在下に、ヘキサクロロアセトンとアルコールとを反応させて、カーボネート化合物とクロロホルムとを製造する方法（特許文献4～6）。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：国際公開第2011/120198号
特許文献2：日本国特開平07-206847号公報
特許文献3：日本国特開昭60-197639号公報
特許文献4：米国特許第4353831号明細書
特許文献5：国際公開第2009/072501号
特許文献6：国際公開第2009/072502号

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：Journal of Catalysis、2006年、第241巻、第1号、p. 34-44

発明の概要

発明が解決しようとする課題

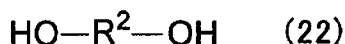
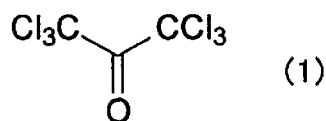
- [0011] (i x)の方法で得られるカーボネート化合物（カーボネート化合物組成物）には、原料であるヘキサクロロアセトン、中間体である1, 1, 1-トリクロロ酢酸エステル、副生物である1, 1-ジクロロ酢酸エステル及び1-クロロ酢酸エステル等の塩素含有化合物が微量残存している。該塩素含有化合物は、カーボネート化合物から得られるジフェニルカーボネートにも微量残存することになる。そして、該塩素含有化合物のうち、1, 1, 1-トリクロロ酢酸エステル、1, 1-ジクロロ酢酸エステル、1-クロロ酢酸エステルは、(i i)の方法によって芳香族ポリカーボネートを製造する際、ジフェニルカーボネートとビスフェノールAとの反応に影響を与える（具体的には反応速度を低下させる）ことが、本発明者らによって判明した。
- [0012] また、カーボネート化合物をリチウムイオン電池の電解液の媒体として用いる場合、塩素含有化合物の混入はできるだけ避けた方がよい。
- 以上のことから、塩素含有化合物の存在量が低減されたカーボネート化合物が求められている。
- [0013] 本発明は、ホスゲン等の毒性化合物を用いることなく、塩化水素等の腐食

性ガスを副生することなく、かつ塩素含有化合物の存在量が低減されたカーボネート化合物を製造できるカーボネート化合物の製造方法；ホスゲン等の毒性化合物を用いることなく、塩化水素等の腐食性ガスを副生することなく、かつジフェニルカーボネートとビスフェノールAとの反応に影響を与える塩素含有化合物の存在量が低減されたジフェニルカーボネートを製造できるジフェニルカーボネートの製造方法；および、ホスゲン等の毒性化合物を用いることなく、塩化水素等の腐食性ガスを副生することなく、かつ生産性よく芳香族ポリカーボネートを製造できる芳香族ポリカーボネートの製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明のカーボネート化合物の製造方法は、下式（１）で表わされる化合物と、下式（２１）で表わされる化合物または下式（２２）で表される化合物とを反応させてカーボネート化合物を含む反応混合物を得る第一工程、及び得られた反応混合物を強塩基性化合物と接触させる第二工程を含む。

[0015] [化1]

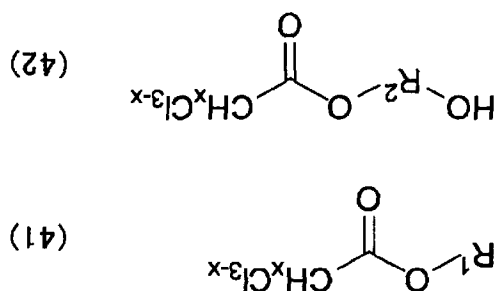


[0016] ただし、 R^1 は、１価の有機基であり、 R^2 は、２価の有機基である。

[0017] 前記反応混合物は、下式（４１）で表される化合物または下式（４２）で表される化合物を含み、第二工程において、前記反応混合物を前記強塩基性化合物と接触させることによって、前記下式（４１）で表される化合物または下式（４２）で表される化合物を分解することが好ましい。

[0018]

[化2]

[0019] ただし、 $\times$ は、0～2の整数である。

[0020] 本発明のカーボネート化合物の製造方法においては、前記式(41)で表

される化合物および前記式(42)で表される化合物の合計の含有量がカーボネート化合物の全量に対して5 ppm以下であるカーボネート化合物を得

ることが好ましい。

前記 R^1 は、炭素数1～10の1価の脂肪族炭化水素基であり、前記 R^2 は、炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

[0021] 本発明のカーボネート化合物の製造方法においては、第二工程において、前記反応混合物をアルコールの存在下に前記強塩基性化合物と接触させることが好ましい。

前記強塩基性化合物は、共役酸の pK_a が1以上である塩基とアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンとの塩であることが好ましく、アルカリ金属の水酸化物またはアルコキシド、もしくはアルカリ土類金属の水酸化物またはアルコキシドであることが好ましい。

[0022] 本発明のカーボネート化合物の製造方法においては、第一工程において、前記式(1)で表わされる化合物と、前記式(21)で表わされる化合物または前記式(22)で表される化合物とを下記のカーボネート化合物合成用触媒の存在下に反応させることが好ましい。

カーボネート化合物合成用触媒：弱塩基性化合物、相間移動触媒、イオン交換樹脂、ならびにスズ、チタン、アルミニウム、タンタラム、モリブデン、ジルコニウムおよび亜鉛からなる群から選ばれる1種以上の金属の化合物または酸化物からなる群から選ばれる1種以上。

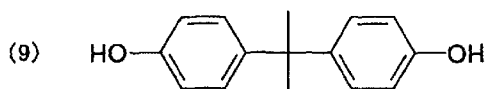
[0023] 本発明のジフェニルカーボネートの製造方法は、本発明のカーボネート化

化合物の製造方法によりカーボネート化合物を作製し、得られたカーボネート化合物をフェノールとエステル交換反応させる。

本発明の芳香族ポリカーボネートの製造方法は、本発明のジフェニルカーボネートの製造方法によりジフェニルカーボネートを作製し、得られたジフェニルカーボネートをポリカーボネート合成用触媒の存在下に下式(6)で

表される化合物と反応させる。

[0024] [化3]



発明の効果

[0025] 本発明のカーボネート化合物の製造方法によれば、ホスゲン等の毒性化合物を用いることなく、塩化水素等の腐食性ガスを副生することなく、かつ塩素含有化合物の存在量が低減されたカーボネート化合物を製造できる。

本発明のジフェニルカーボネートの製造方法によれば、ホスゲン等の毒性化合物を用いることなく、塩化水素等の腐食性ガスを副生することなく、かつジフェニルカーボネートとビスフェノールAとの反応に影響を与える塩素含有化合物の存在量が低減されたジフェニルカーボネートを製造できる。

本発明の芳香族ポリカーボネートの製造方法によれば、ホスゲン等の毒性化合物を用いることなく、塩化水素等の腐食性ガスを副生することなく、かつ生産性よく芳香族ポリカーボネートを製造できる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]図1は、例35～40におけるジクロロ酢酸ブチル濃度の経時変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

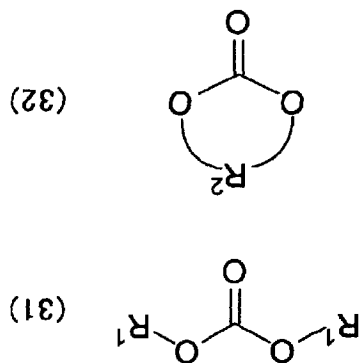
[0027] 本明細書においては、式(1)で表される化合物を化合物(1)と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

[0028] <カーボネート化合物>

本発明の製造方法で得られるカーボネート化合物は、カーボネート結合 { $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ } を有する化合物である。

該カーボネート結合を有する化合物 (以下、カーボネート化合物ともいう) としては、化合物 (31) または化合物 (32) が挙げられる。

[0029] [化4]



[0030] (化合物 (31))

R^1 は、1 価の有機基であり、1 価の脂肪族炭化水素基または 1 価の芳香族炭化水素基が好ましく、後述するジフェニルカーボネートの製造方法に用いる原料としては、1 価の脂肪族炭化水素基がより好ましい。左右の R^1 は、同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。

1 価の脂肪族炭化水素基は、エーテル性の酸素原子を含んでいてもよい。1 価の脂肪族炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状であってもよい。

1 価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数が 1 ~ 10 の 1 価の脂肪族炭化水素基が好ましく、化合物 (31) の有用性の点から、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基またはブチル基がより好ましい。

1 価の芳香族炭化水素基は、芳香核に脂肪族炭化水素基や芳香族炭化水素基の置換基を有してもよい。

1 価の芳香族炭化水素基としては、炭素数 6 ~ 16 の 1 価の芳香族炭化水素基が好ましい。

1 価の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、化合物（31）の有用性の点から、フェニル基が好ましい。

[0031]（化合物（32））

化合物（32）は、環状カーボネート化合物である。

R^2 は、2 価の有機基であり、2 価の脂肪族炭化水素基または2 価の芳香族炭化水素基が好ましく、化合物（32）の有用性の点から、2 価の脂肪族炭化水素基がより好ましい。

2 価の脂肪族炭化水素基は、エーテル性の酸素原子を含んでもよい。

2 価の脂肪族炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状であってもよい。

R^2 としては、炭素数が1～10の2 価の脂肪族炭化水素基が好ましく、化合物（32）の有用性の点から、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ または $-CH_2CH_2CH_2-$ がより好ましい。

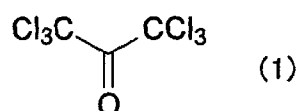
化合物（32）としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 3-プロピレンカーボネート等が挙げられる。

[0032] <カーボネート化合物の製造方法>

化合物（31）は、化合物（1）と化合物（21）とを反応させることによって得られる。

化合物（32）は、化合物（1）と化合物（22）とを反応させることによって得られる。

[0033] [化5]



[0034] 本発明のカーボネート化合物の製造方法は、化合物（１）と、化合物（２１）または化合物（２２）とを反応させてカーボネート化合物を含む反応混合物を得る工程、及び得られた反応混合物を強塩基性化合物と接触させる工程を含む方法である。

本発明における反応混合物は、目的のカーボネート化合物、目的外の副生成物を少なくとも含むものであり、未反応物、中間体、溶媒、触媒を含んでいてもよい。

[0035] 本発明のカーボネート化合物の製造方法は、具体的には、下記の工程（a）～（d）を有する方法である。

（a）化合物（１）と、化合物（２１）または化合物（２２）とを、必要に応じてカーボネート化合物合成用触媒の存在下に、反応させてカーボネート化合物を含む反応混合物を得る工程。

（b）必要に応じて、工程（a）で得られた反応混合物を精製し、精製された反応混合物を得る工程。

（c）工程（a）または工程（b）で得られたカーボネート化合物を含む反応混合物を、必要に応じてアルコールの存在下に、強塩基性化合物と接触させ、強塩基で処理された反応混合物を得る工程。

（d）必要に応じて、工程（c）で得られた反応混合物からカーボネート化合物を回収し、塩素含有化合物の存在量が低減されたカーボネート化合物を得る工程。

[0036] （工程（a））

化合物（１）：

化合物（１）は、ヘキサクロロアセトンである。

ヘキサクロロアセトンは、日本国特公昭６０－５２７４１号公報、及び日本国特公昭６１－１６２５５号公報に記載された、アセトンを塩素化する方法によって製造できる。

[0037] 化合物（２１）：

化合物（２１）としては、１価の脂肪族アルコール、１価のフェノール類

が挙げられる。

[0038] 1 価の脂肪族アルコールとしては、工業的に用いる上での汎用性の点から、飽和脂肪族アルコールが好ましく、炭素数 1 ～ 10 のアルカンモノオールがより好ましい。

炭素数 1 ～ 10 のアルカンモノオールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*s*-ブタノール、*t*-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-エチルブタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ネオペンチルアルコール、*n*-オクタノール、フルフリルアルコール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、アリルアルコール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル（3-オキサー *n*-ブタノール）、エチレングリコールモノメトキシメチルエーテル、エチレンクロロヒドリン、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレンクロロヒドリン等が挙げられる。

[0039] 1 価の脂肪族アルコールとしては、化合物（31）の有用性の点から、炭素数 1 ～ 4 のアルカンモノオールがより好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、3-オキサー *n*-ブタノールがより好ましい。

[0040] 1 価のフェノール類としては、フェノール、エチルフェノール、オクチルフェノール、ジメチルフェノール、オルトメトキシフェノール、クレゾール、ヒドロキシビフェニル、パラクミルフェノール、ナフトール、ベンジルフェノール等が挙げられ、化合物（31）の有用性の点から、フェノールが好ましい。

[0041] 化合物（22）：

化合物（２２）としては、２価の脂肪族アルコール、２価のフェノール類が挙げられる。

[0042] ２価の脂肪族アルコールとしては、工業的に用いる上での汎用性の点から、エチレングリコール、ジエチレングリコール（３－オキサー１，５－ペンタンジオール）、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、３－クロロ－１，２－プロパンジオール、２－クロロ－１，３－プロパンジオール、シクロヘキサジオール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，４－ブテンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール（ヘキシレングリコール）、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサジオール等が挙げられる。

[0043] ２価の脂肪族アルコールとしては、化合物（３２）の有用性の点から、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサジオール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオールが好ましく、１，２－プロピレングリコール（ $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ ）またはエチレングリコール（ $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ ）、３－オキサー１，５－ペンタンジオール（ $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ ）がより好ましい。

[0044] カーボネート化合物合成用触媒：

化合物（１）と化合物（２１）または化合物（２２）との反応性の点から、カーボネート化合物合成用触媒を用いることが好ましい。

カーボネート化合物合成用触媒としては、塩基性化合物、相間移動触媒、イオン交換樹脂、ならびにスズ、チタン、アルミニウム、タングステン、モリブデン、ジルコニウムおよび亜鉛からなる群から選ばれる１種以上の金属の化合物または酸化物からなる群から選ばれる１種以上を用いることが好ましい。

[0045] 塩基性化合物としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化

物、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ土類金属アルコキシド、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等が挙げられる。

[0046] アルカリ金属水酸化物としては、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 等が挙げられる。

アルカリ土類金属水酸化物としては、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 等が挙げられる。

[0047] アルカリ金属アルコキシドとしては、アルカリ金属と化合物(21)との塩が挙げられる。具体的には、 LiOCH_3 、 NaOCH_3 、 KOCH_3 、 RbOCH_3 、 CsOCH_3 、 $\text{LiOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ 、 KOCH_2CH_3 、 $\text{RbOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CsOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{KOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{RbOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CsOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{LiOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{NaOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{KOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{RbOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CsOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{KOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{RbOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CsOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{LiOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{NaOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{RbOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CsOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Li}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{Na}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{K}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{Rb}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{Cs}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ 等が挙げられる。

[0048] アルカリ土類金属アルコキシドとしては、アルカリ土類金属と化合物(21)との塩が挙げられる。具体的には、 $\text{Be}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Be}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Be}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Be}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $\text{Be}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Be}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_2$ 、 $\text{Be}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 等が挙げられる。

[0049] アルカリ金属塩としては、ハロゲン塩、炭酸塩、炭酸水素塩、カルボン酸塩等を挙げることができる。具体的には、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 KF 、 KCl 、 KBr 、 RbF 、 RbCl 、 RbBr 、 CsF 、 CsCl 、 CsBr 、 $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ 、 LiHCO_3 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Li}$ 、 $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ 、 NaHCO_3 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Na}$ 、 $\text{K}_2(\text{CO}_3)$ 、 KHCO_3 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{K}$ 、 $\text{Rb}_2(\text{CO}_3)$ 、 RbHCO_3 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}_2(\text{CO}_3)$ 、 CsHCO_3 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Cs}$ 等が挙げられる。

アルカリ土類金属塩としては、ハロゲン塩、炭酸塩、炭酸水素塩、カルボン酸塩等が挙げられる。具体的には、 BeF_2 、 BeCl_2 、 BeBr_2 、 CaF_2 、 CaCl_2 、 CaBr_2 、 SrF_2 、 SrCl_2 、 SrBr_2 、 BeCO_3 、 $\text{Be}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Be}$ 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ca}$ 、 SrCO_3 、 $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Sr}$ 等が挙げられる。

[0050] 相間移動触媒としては、第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩、第4級アルソニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。具体的には、テトラメチルアンモニウムフロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムフロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラ- n -プロピルアンモニウムフロライド、テトラ- n -プロピルアンモニウムクロライド、テトラ- n -プロピルアンモニウムブロマイド、テトラ- n -ブチルアンモニウムフロライド、テトラ- n -ブチルアンモニウムクロライド、テトラ- n -ブチルアンモニウムブロマイド、トリ- n -オクチルメチルアンモニウムフロライド、トリ- n -オクチルメチルアンモニウムクロライド、トリ- n -オクチルメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルホスホニウムフロライド、テトラエチルホスホニウムクロライド、テトラエチルホスホニウムブロマイド、テトラ- n -ブチルホスホニウムフロライド、テトラ- n -ブチルホスホニウムクロライド、テトラ- n -

ブチルホスホニウムブロマイド、トリ-*n*-オクチルエチルホスホニウムフロライド、トリ-*n*-オクチルエチルホスホニウムクロライド、トリ-*n*-オクチルエチルホスホニウムブロマイド、セチルトリエチルホスホニウムフロライド、セチルトリエチルホスホニウムクロライド、セチルトリエチルホスホニウムブロマイド、セチルトリ-*n*-ブチルホスホニウムフロライド、セチルトリ-*n*-ブチルホスホニウムクロライド、セチルトリ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムフロライド、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムクロライド、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-アミルトリフェニルホスホニウムフロライド、*n*-アミルトリフェニルホスホニウムクロライド、*n*-アミルトリフェニルホスホニウムブロマイド、メチルトリフェニルホスホニウムフロライド、メチルトリフェニルホスホニウムクロライド、メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムフロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムフロライド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、トリフェニルメチルアルソニウムフロライド、テトラフェニルアルソニウムフロライド、トリフェニルメチルアルソニウムクロライド、テトラフェニルアルソニウムクロライド、テトラフェニルアルソニウムブロマイド、ジ-*n*-ブチルメチルスルホニウムアイオダイド、トリ-*n*-ブチルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジヘキシルメチルスルホニウムアイオダイド、ジシクロヘキシルメチルスルホニウムアイオダイド、ドデシルメチルエチルスルホニウムクロライド、トリス（ジエチルアミノ）スルホニウムジフルオロトリメチルシリケート等が挙げられる。

[0051] イオン交換樹脂としては、陽イオン型イオン交換樹脂、陰イオン型イオン交換樹脂が挙げられる。市販品としては、ダイヤイオン（登録商標）シリーズ（三菱化学社製）、アンバーライト（登録商標）シリーズ（ローム・アンド・ハース社製）、アンバーリスト（登録商標）シリーズ（ローム・アンド

・ハース社製）等が挙げられる。

イオン交換樹脂としては、反応速度の点から、ハロゲンイオンを陰イオンとする陰イオン型イオン交換樹脂が好ましい。

[0052] スズ、チタン、アルミニウム、タングステン、モリブデン、ジルコニウムおよび亜鉛からなる群から選ばれる１種以上の金属の化合物または酸化物としては、チタン化合物（テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラメチルチタネート等）、有機スズ化合物（オクチル酸スズ、モノブチルスズオキシド、モノブチルスズトリス（２－エチルヘキサノエート）、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート、モノブチルスズヒドロキシオキシド等）、酸化第１スズ、ハロゲン化スズ（塩化第１スズ、臭化第１スズ、ヨウ化第１スズ等）、塩化アルミニウム等が挙げられる。

[0053] カーボネート化合物合成用触媒としては、反応活性および目的物の選択性の観点と、工業的に安価に利用できるという観点から、塩基性化合物または相間移動触媒が好ましい。塩基性化合物のうち、強塩基性化合物（アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ土類金属アルコキシド）は、反応活性が高い一方で、反応を完結して目的物の収率を上げるために比較的厳しい条件で実施されるカーボネート化合物の合成反応においては、反応終期に目的のカーボネート化合物を分解する副反応も顕著となり、収率低下を招く。よって、塩基性化合物としては、弱塩基性化合物（アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩）がより好ましい。具体的には、共役酸の pK_a が 11 未満である塩基とアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンとの塩が好ましく、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ が特に好ましい。

[0054] 溶媒：

化合物（２１）または化合物（２２）は、化合物（１）との相溶性が低いものが多いため、反応初期は不均一系の反応となることがある。よって、反応の際には、反応を促進させる目的で、溶媒を用いてもよい。ただし、反応

器の容積効率、溶媒分離工程時の目的物のロスを考えると、可能であれば無溶媒で反応を実施することが好ましい。

[0055] 溶媒としては、反応温度で安定に存在し、原料の溶解性が高いものであればよく、反応後に蒸留によって化合物（１）、化合物（２１）または化合物（２２）、および副生物と分離できる点から、これら化合物と沸点が異なる溶媒を用いること、または、化合物（２１）または化合物（２２）を溶媒として用いることが好ましい。

[0056] 溶媒としては、沸点の異なるカーボネート化合物、化合物（２１）または化合物（２２）、比較的沸点の高いエーテル類等が好ましく、具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、ジブチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等が挙げられる。

[0057] 反応条件：

化合物（２１）のモル数と化合物（１）のモル数との比（化合物（２１）／化合物（１））は、化合物（３１）の収率を向上させる点から、２以上が好ましく、２．５以上がより好ましい。

化合物（２２）のモル数と化合物（１）のモル数との比（化合物（２２）／化合物（１））は、化合物（３２）の収率を向上させる点から、１以上が好ましく、１．５以上がより好ましい。

触媒の量は、化合物（１）１００質量部に対して０．０１～３０質量部が好ましく、反応活性および反応後の触媒除去工程を考慮すると、０．１～１０質量部がより好ましい。

[0058] 本発明のカーボネート化合物製造方法においては、前記反応の少なくとも一部を、４０～２００℃の反応温度で実施することが好ましい。該反応温度が４０℃未満では、カーボネート化合物の収率が極めて低くなる場合がある。該反応温度が２００℃を超えると、原料として用いる化合物（１）および目的物であるカーボネート化合物の分解による収率低下が著しくなる場合が

ある。反応温度が前記範囲にあると、工業的に実施可能な反応速度でカーボネート化合物を高い収率で製造できる。

該反応温度は、40～160℃が好ましく、50～150℃がより好ましく、60～140℃が特に好ましい。

[0059] 反応の進行に伴い、低沸点のクロロホルムが生成する。よって、反応の平衡を化合物(31)または化合物(32)側にずらして反応収率を向上させ、反応を化学量論的に完結させるためには、反応系中から生成するクロロホルムを反応系中から留去しながら実施することが好ましい。クロロホルムを留去する方法としては、容易に実施できる点から、クロロホルムが化合物(21)、化合物(22)に比べ沸点が低いことを利用した反応蒸留形式が好ましい。

[0060] (工程(b))

工程(a)で得られた反応混合物の精製方法としては、工程(a)で得られた反応混合物から、蒸留によって目的のカーボネート化合物の濃度が高められた反応混合物を回収する方法等が挙げられる。

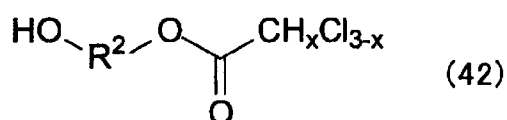
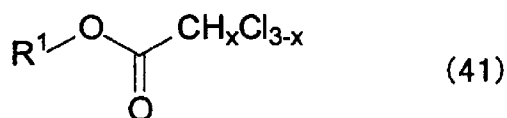
[0061] (工程(c))

塩素含有化合物：

工程(a)または工程(b)で得られた反応混合物には、目的のカーボネート化合物の他に塩素含有化合物が微量含まれる。

該塩素含有化合物としては、化合物(41)または化合物(42)が確認された。ただし、xは、0～2の整数である。

[0062] [化6]

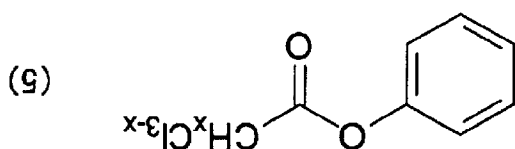


[0063] 化合物 (41) または化合物 (42) は、化合物 (1) の片側の $-CCl_3$

のみが化合物 (21) または化合物 (22) と反応した中間体、該中間体の塩素原子が反応中に化合物 (21) または化合物 (22) の水酸基の水素原子と交換反応することによって生成した副生物である。

[0064] 化合物 (41) または化合物 (42) は、反応混合物に含まれるカーボネート化合物をフェノールとエステル交換反応させて、芳香族ポリカーボネートの製造に用いられるジフェニルカーボネートを得る際に、フェノールとエステル交換反応することによって、化合物 (5) を生成することから確認されている。

[0065] [化7]



[0066] 化合物 (41)、化合物 (42) および化合物 (5) は、実施例に示すように、芳香族ポリカーボネートを製造する際、ジフェニルカーボネートとピスフェノール A との反応に影響を与える (具体的には反応速度を低下させる) ことが判明した。該影響を詳細に検討した結果、カーボネート化合物中に化合物 (41)、化合物 (42) および化合物 (5) が 50 ppm 含まれる物によっては、5 ppm または 1 ppm 含まれるだけで前記反応に影響を与えることが判明した。

[0067] よって、化合物 (1) と化合物 (21) または化合物 (22) とを反応させる方法で製造されるカーボネート化合物を、芳香族ポリカーボネートの製造に用いる場合、カーボネート化合物中に含まれる化合物 (41) および化合物 (42) の合計の含有量を 50 ppm 以下、好ましくは 5 ppm 以下、より好ましくは 1 ppm 以下にすることが重要である。

[0068] 強塩基性化合物：

化合物 (1) と化合物 (21) または化合物 (22) とを反応させて得ら

れたカーボネート化合物を含む反応混合物中に含まれる塩素含有化合物を低減する方法としては、強塩基性化合物と接触させて分解、除去する方法が、優れた効果を発揮することが分かった。

強塩基性化合物としては、共役酸の pK_a が 11 以上である塩基とアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンとの塩が好ましく、アルカリ金属の水酸化物またはアルコキシド、もしくはアルカリ土類金属の水酸化物またはアルコキシドがより好ましい。

[0069] 共役酸の pK_a が 11 以上である塩基とアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンとの塩を用いることによって、効果的に塩素含有化合物を分解、除去できる。共役酸のおおよその pK_a を表 1 に示す。なお、共役酸の pK_a が 11 未満である塩基とアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンとの塩であっても、反応温度を高くする、反応時間を長くする等、処理条件を最適化することによって、塩素含有化合物を分解、除去することが可能となる。

[0070] [表1]

塩基	共役酸	共役酸の pK_a
Cl^-	HCl	-7
HCO_3^-	H_2CO_3	3.7
$CH_3CO_2^-$	CH_3CO_2H	4.75
$C_6H_5O^-$	C_6H_5OH	9.9
CO_3^{2-}	HCO_3^-	10.2
$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_5)_2NH_2^+$	10.7
$(C_2H_5)_3N$	$(C_2H_5)_3NH^+$	10.7
HO^-	H_2O	15.7
$CH_3CH_2O^-$	CH_3CH_2OH	16
$CH_3CH_2CH_2CH_2O^-$	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	16
$(CH_3)_3CO^-$	$(CH_3)_3COH$	18

[0071] アルカリ金属水酸化物としては、 $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 KOH 、 $RbOH$ 、 $CsOH$ 等が挙げられる。

アルカリ土類金属水酸化物としては、 $Be(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Sr(OH)_2$ 等が挙げられる。

[0072] アルカリ金属アルコキシドとしては、アルカリ金属と化合物 (21) との塩が挙げられる。具体的には、 LiOCH_3 、 NaOCH_3 、 KOCH_3 、 RbOCH_3 、 CsOCH_3 、 $\text{LiOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ 、 KOCH_2CH_3 、 $\text{RbOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CsOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{KOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{RbOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CsOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{LiOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{NaOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{KOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{RbOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CsOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{KOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{RbOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CsOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{LiOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{NaOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{RbOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CsOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Li}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{Na}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{K}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{Rb}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{Cs}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ 等が挙げられる。

[0073] アルカリ土類金属アルコキシドとしては、アルカリ土類金属と化合物 (21) との塩が挙げられる。具体的には、 $\text{Be}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Be}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Be}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Be}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $\text{Be}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Be}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_2$ 、 $\text{Be}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 等が挙げられる。

[0074] 処理方法：

アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物を用いる場合は、水溶液を用いることが好ましい。カーボネート化合物を含む反応混合物とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液は、均一に混合しない場合が多いため、混合の際の液滴径が小さくなるような混合形式を採用することが好ましい。また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドを

用いる場合は、アルコール溶液を用いることが好ましい。アルコール溶液は、カーボネート化合物を含む反応混合物と均一な溶液となることもあるが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドが析出する場合もあるため、攪拌等の混合形式が重要となる。アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドが析出した不均一系になるか、溶解した均一系になるかは、アルコール濃度、カーボネート化合物とアルコール溶液の質量比に依存する。

[0075] アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液を用いる場合、水酸化物の濃度は1～50質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。水酸化物の濃度が低すぎると、処理時間が非常に長くなる場合がある。水酸化物の濃度が高すぎると、カーボネート化合物が分解する場合がある。

[0076] アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の量は、反応混合物中の塩素含有化合物に対して十分な量であればよく、カーボネート化合物100質量部に対して1～100質量部がより好ましい。水酸化物の量が少なすぎると、十分な除去速度を得ることが困難となる。水酸化物の量が多すぎると、水溶液中に溶解しない無駄な水酸化物が増えたり、カーボネート化合物が分解したりする場合がある。

[0077] アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液を用いる場合の処理温度としては、塩基の強度、水酸化物の濃度、水溶液の量によって異なるが、0～150℃が好ましく、20～120℃がより好ましい。処理温度が低すぎると、処理時間が非常に長くなる場合がある。処理温度が高すぎると、カーボネート化合物が分解する場合がある。

[0078] アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドを用いる場合、カーボネート化合物の原料である化合物(21)または化合物(22)と同じアルコールのアルコキシドを用いることが好ましい。処理条件によっては、カーボネート化合物とアルコキシドとの間でエステル交換反応が進行するためであり、カーボネート化合物の原料とは異なるアルコールのアルコキシドを用いた場合、目的のカーボネート化合物をロスする原因となる。同様の理由

で、アルコキシドは、カーボネート化合物の原料である化合物（２１）または化合物（２２）と同じアルコールの溶液として用いることが好ましい。

[0079] アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドのアルコール溶液の調製法としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属とアルコールとを直接反応させる方法；アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水素化物とアルコールとを反応させる方法；水よりも沸点の高いアルコールや水と共沸組成物をつくるアルコールのアルコキシドを調製する場合は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液に大過剰のアルコールを添加した後、水の沸点または水とアルコールの共沸点まで温度を上げて、存在する水分がすべてなくなるまで、水または水の共沸組成物を留去させる方法；等が挙げられる。

[0080] アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドのアルコール溶液を用いる場合、アルコキシドの濃度は、１～４０質量％が好ましく、２～２０質量％がより好ましい。アルコキシドの濃度が低すぎると、処理時間が非常に長くなる場合がある。アルコキシドの濃度が高すぎると、カーボネート化合物が分解する場合があります、また、カーボネート化合物と混合した際に溶解度が下がりアルコキシドが析出することで処理時間が非常に長くなる場合もある。

[0081] アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドの量は、反応混合物中の塩素含有化合物に対して十分な量であればよく、カーボネート化合物１００質量部に対して１～１００質量部がより好ましい。アルコキシドの量が少なすぎると、十分な除去速度を得ることが困難となる。アルコキシドの量が多すぎると、カーボネート化合物とアルコキシドとの反応によるジアルキルエーテル等の副生物の量が多くなる場合がある。

[0082] アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドのアルコール溶液を用いる場合の処理温度としては、アルコキシド溶液の量、アルコキシドの濃度によって異なるが、０～１５０℃が好ましく、２０～１２０℃がより好ましい。処理温度が低すぎると、処理時間が非常に長くなる場合がある。処理

温度が高すぎると、カーボネート化合物が分解する場合がある。

[0083] 本発明のカーボネート化合物の製造方法においては、反応混合物をアルコールの存在下に強塩基性化合物と接触させることが好ましい。系内にアルコールが存在することによって、強塩基性化合物の溶解度が上がり、塩素含有化合物の分解を促進できる。

[0084] (工程 (d))

工程 (c) で得られた反応混合物から高純度カーボネート化合物を回収する方法としては、蒸留によってカーボネート化合物を回収する方法が挙げられる。なお、回収されるカーボネート化合物は、沸点が高いものが多いため、工程 (c) において用いた強塩基性化合物の存在下に蒸留を実施すると、カーボネート化合物の分解が進行する場合がある。そのため、高純度カーボネート化合物を回収する蒸留を実施する前に、強塩基性化合物を反応混合物から分離、除去することが好ましい。

[0085] アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液を用いた場合は、工程 (c) の後に相分離させて水相を分離、除去することによって水酸化物を分離、除去できる。水溶液として水酸化物の濃度の高い水溶液を用いた場合、相分離後にカーボネート化合物相を純水で洗浄することによって残存する水酸化物を十分に除去できる。

[0086] アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドのアルコール溶液を用いた場合、かつ低沸点のアルコールの場合は、アルコールを蒸留で留去した後、析出するアルコキシドをろ過によって分離、除去する方法が挙げられる。他の方法としては、反応混合物に水を投入してアルコキシドを水側に抽出した後、相分離によって水相を分離、除去する方法が挙げられる。後者の方法が、過剰のアルコキシドをアルコールとしてカーボネート化合物相に回収することが可能となるため、工業的には有用となる。

[0087] (作用効果)

以上説明した本発明のカーボネート化合物の製造方法にあつては、化合物 (1) と、化合物 (21) または化合物 (22) とを反応させてカーボネー

ト化合物を得ているため、ホスゲン等の毒性化合物を用いることなく、かつ塩化水素等の腐食性ガスを副生することなくカーボネート化合物を製造できる。また、得られたカーボネート化合物を含む反応混合物を、強塩基性化合物と接触させているため、塩素含有化合物の存在量が低減されたカーボネート化合物を製造できる。

[0088] <ジフェニルカーボネートの製造方法>

本発明のジフェニルカーボネートの製造方法は、本発明のカーボネート化合物の製造方法で得られたカーボネート化合物を、フェノールとエステル交換反応させる方法である。該エステル交換反応は、日本国特開平10-036321号公報、日本国特開2007-254311号公報等に記載の方法によって実施できる。エステル交換反応によって得られた反応混合物から高純度のジフェニルカーボネートを回収する方法としては、蒸留によってジフェニルカーボネートを回収する方法が挙げられる。

[0089] (作用効果)

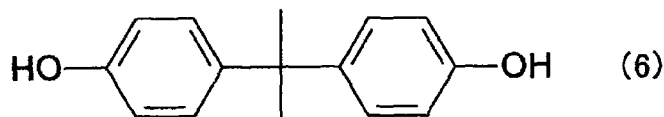
以上説明した本発明のジフェニルカーボネートの製造方法にあつては、本発明のカーボネート化合物の製造方法で得られたカーボネート化合物を用いているため、ホスゲン等の毒性化合物を用いることなく、塩化水素等の腐食性ガスを副生することなく、かつジフェニルカーボネートとビスフェノールAとの反応に影響を与える塩素含有化合物の存在量が低減されたジフェニルカーボネートを製造できる。

[0090] なお、本発明のカーボネート化合物の製造方法によって化合物(1)とフェノールとを反応させて直接ジフェニルカーボネートを得た場合、化合物(1)とフェノールとの反応速度が非常に遅いため、中間体である1, 1, 1-トリクロロ酢酸フェニルエステルが大量に副生し、塩素含有化合物の除去が困難になるが、本発明のカーボネート化合物の製造方法によって化合物(1)と脂肪族アルコールとを反応させて一旦、脂肪族カーボネートを得た後、該脂肪族カーボネートを、フェノールとエステル交換反応させてジフェニルカーボネートを得た場合、前記問題点を解決できる。

[0091] <芳香族ポリカーボネートの製造方法>

本発明の芳香族ポリカーボネートの製造方法は、本発明のジフェニルカーボネートの製造方法で得られたジフェニルカーボネートを、ポリカーボネート合成用触媒の存在下に化合物（６）と反応させる方法である。

[0092] [化8]



[0093] ジフェニルカーボネートをビスフェノールAと反応させることによって芳香族ポリカーボネートを製造する方法としては、特許文献１に記載の方法等が挙げられる。

ポリカーボネート合成用触媒としては、特許文献１に記載の触媒等が挙げられる。

[0094] （作用効果）

以上説明した本発明の芳香族ポリカーボネートの製造方法にあつては、ジフェニルカーボネートを、ポリカーボネート合成用触媒の存在下に化合物（６）と反応させる方法であるため、ホスゲン等の毒性化合物を用いることなく、かつ塩化水素等の腐食性ガスを副生することなく芳香族ポリカーボネートを製造できる。また、本発明のジフェニルカーボネートの製造方法で得られた、塩素含有化合物の存在量が低減されたジフェニルカーボネートを用いているため、塩素含有化合物によるジフェニルカーボネートとビスフェノールAとの反応への影響を抑えることができ、生産性よく芳香族ポリカーボネートを製造できる。

実施例

[0095] 以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

例３～８は合成例であり、例９～３１、３５～４０は実験例であり、例３２～３４、４１、４２は実施例であり、例１、２は比較例である。

[0096] (ガスクロマトグラフ)

ガスクロマトグラフ (以下、GCと記す。) による分析は、Agilent社製の6890シリーズを用いて行った。分析条件は、下記の条件とした。

カラム: DB-1301 (J&W社) 60 m、

内径: 0.25 mm、

膜厚: 1 μ m、

カラム温度: 40°C (10°C/分で昇温) 280°C、

インジェクション温度: 300°C、

検出器温度: 300°C、

検出法: FID。

[0097] (例1)

ジブチルカーボネートの合成:

工程 (a):

滴下ポートおよび冷却部を10°Cに冷却した留出ラインを設置した内容積10Lの三口のガラス製の反応器に、 K_2CO_3 (東京化成工業社試薬、P1748) の50gおよび1-ブタノール (東京化成工業社試薬、B0704) の3408g (46.0モル) を仕込んだ。オイルバスで30°Cに加温した後、攪拌を行いながら滴下ポートからヘキサクロアセトン (東京化成工業社試薬、H0335) の4154g (15.7モル) を反応器内の温度が50°Cを超えないように滴下速度を調整しながら全量滴下した。滴下終了後、充分な攪拌を行いながらオイルバス温度を2時間かけて徐々に100°Cまで昇温した。昇温途中で反応により生成するクロホルムは反応器に設置した留出ラインから液体として回収した。オイルバス温度が100°Cに到達した時点から、留出ラインに設置した圧力調整弁を経由して真空ポンプで徐々に系内の圧力を下げ、最終的に20mmHgになるまで減圧を継続した。反応器内の過剰の1-ブタノールおよび反応によって生成したジブチルカーボネートを留出ラインから抜き出し、最終的には反応器内に液体がない状態まで

留出を継続して反応混合物の全量（7486 g、回収率99%）を回収した。

[0098] 工程（b）：

反応混合物を理論段数20段の蒸留塔に仕込み、蒸留釜の内部温度が120℃以上にならないように圧力を調整しながら減圧下に蒸留を実施した。蒸留の結果、GC純度99.8%のジブチルカーボネート（以下、DBCと略記する。）を含む反応混合物の2614 g（収率95.5%）を回収した。回収した反応混合物に含まれる微量不純物についてGC-MASS（ガスクロマトグラフィー質量分析）で構造解析を行った結果、表2に示す塩素含有化合物の存在が確認された。

[0099] [表2]

化学構造	存在量(GC面積比率 vs DBC)
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	5ppm
$\text{CHCl}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2000ppm
$\text{CH}_2\text{ClC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1ppm

[0100] (例2)

ジフェニルカーボネートの合成：

日本国特開2006-335739号公報に記載の方法にしたがって、酸化バナジウムを出発原料にバナジウムフェノキシドを合成した。

バナジウムフェノキシドを触媒として、例1で合成したジブチルカーボネートについて公知の方法にしたがってエステル交換反応および不均化反応を行い、ジフェニルカーボネート（以下、DPCと略記する。）を合成した。蒸留によってGC純度99.5%のDPCを回収した。回収したDPCに含まれる微量不純物についてGC-MASSで構造解析を行った結果、あらたに表3に示す塩素含有化合物の存在が確認された。

[0101]

[表3]

化学構造	存在量(GC面積比率 vs DPC)
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$	3ppm
$\text{CHCl}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$	1500ppm
$\text{CH}_2\text{ClC}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$	1ppm

[0102] (例3)

トリクロロ酢酸ブチルの合成：

[0103] [化9]



[0104] 攪拌機、20℃の還流冷却器および滴下ロートを備えた3000mLのガラス製の反応器内に、トリクロロアセチルクロリド（東京化成工業社試薬、T0373）の1000g（5.50モル）、AK-225（旭硝子社製）の1000gを仕込んだ後、攪拌を行いながら60℃に昇温した。次に、1-ブタノール（東京化成工業社試薬、B0704）の448.40g（6.05モル）を、内温の上昇（ΔT）、塩化水素ガスの発生具合を見ながら速度を調整して滴下した。滴下終了後、80℃で9時間加熱した。反応終了後、室温まで粗液を冷却した後、粗液の一部を採取しGC-MASSによって組成を解析した。結果としてトリクロロ酢酸ブチル（以下、TCABと略記する。）が主生成物として生成していることを確認した（トリクロロアセチルクロリドベースの収率96.91%）。その後、アルカリ洗浄および水洗した後、蒸留によってGC純度99%以上の留分の1109g（5.05モル）を得た。生成物であるTCABについて、GC-MASSによって構造帰属を行った。TCABのMASSフラグメントを以下に示す。

TCAB : MS m/z : 57 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 117、119 (CCl_3) ; 183 ($\text{CCl}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)。

(例4)

ジクロロ酢酸ブチルの合成：

[0105] [化10]



[0106] 攪拌機、20℃の還流冷却器および滴下ロートを備えた3000mLのガラス製の反応器内に、ジクロロアセチルクロリド（東京化成工業社試薬、D0313）の811g（5.50モル）、AK-225（旭硝子社製）の1000gを仕込んだ後、攪拌を行いながら60℃に昇温した。次に、1-ブタノール（東京化成工業社試薬、B0704）の448.40g（6.05モル）を、内温の上昇（ΔT）、塩化水素ガスの発生具合を見ながら速度を調整して滴下した。滴下終了後、80℃で9時間加熱した。反応終了後、室温まで粗液を冷却した後、粗液の一部を採取しGC-MASSによって組成を解析した。結果としてジクロロ酢酸ブチル（以下、DCABと略記する。）が主生成物として生成していることを確認した（ジクロロアセチルクロリドベースの収率96.00%）。その後、アルカリ洗浄および水洗した後、蒸留によってGC純度99%以上の留分の916g（4.95モル）を得た。生成物であるDCABについて、GC-MASSによって構造帰属を行った。DCABのMASSフラグメントを以下に示す。

DCAB: MS m/z : 57 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 83、85 (CHCl_2); 149 ($\text{CHClCO(=O)OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)。

[0107] (例5)

モノクロロ酢酸ブチルの合成:

[0108] [化11]



[0109] 攪拌機、20℃の還流冷却器および滴下ロートを備えた3000mLのガラス製の反応器内に、モノクロロアセチルクロリド（東京化成工業社試薬、C0098）の621g（5.50モル）、AK-225（旭硝子社製）の

1000gを仕込んだ後、撹拌を行いながら60℃に昇温した。次に、1-ブタノール（東京化成工業社試薬、B0704）の448.40g（6.05モル）を内温の上昇（ΔT）、塩化水素ガスの発生具合を見ながら速度を調整して滴下した。滴下終了後、80℃で9時間加熱した。反応終了後、室温まで粗液を冷却した後、粗液の一部を採取しGC-MASSによって組成を解析した。結果としてモノクロ酢酸ブチル（以下、MCABと略記する。）が主生成物として生成していることを確認した（モノクロアセチルクロリドベースの収率98.00%）。その後、アルカリ洗浄および水洗した。後、蒸留によってGC純度99%以上の留分の768g（5.10モル）を得た。生成物であるMCABについて、GC-MASSによって構造帰属を行った。MCABのMASSフラグメントを以下に示す。

MCAB: MS m/z : 57 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 49, 51 (CH_2Cl); 115 ($\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)。

[0110] (例6)

トリクロ酢酸フェニルの合成:

[0111] [化12]



[0112] 撹拌機、20℃の還流冷却器および滴下ポートを備えた3000mLのガラス製の反応器内に、トリクロアセチルクロリド（東京化成社試薬、T0373）の1000g（5.50モル）、AK-225（旭硝子社製）の1000gを仕込んだ後、撹拌を行いながら60℃に昇温した。次に、フェノール（東京化成工業社試薬、P1610）の569.4g（6.05モル）を50℃に加温して液化した後に、内温の上昇（ΔT）、塩化水素ガスの発生具合を見ながら速度を調整して滴下した。滴下終了後、80℃で9時間加熱した。反応終了後、室温まで粗液を冷却した後、粗液の一部を採取しGC-MASSによって組成を解析した。結果としてトリクロ酢酸フェニル（

以下、T C A Pと略記する。)が主生成物として生成していることを確認した(トリクロロアセチルクロリドベースの収率95.91%)。その後、アルカリ洗浄および水洗した後、蒸留によってGC純度99%以上の留分の1198g(5.00mol)を得た。生成物であるT C A Pについて、GC-M A S S分析によって構造帰属を行った。T C A PのM A S Sフラグメントを以下に示す。

T C A P : M S m/z : 77 (C₆H₅) ; 117、119 (CCl₃) ; 203 (CCl₂C(=O)OC₆H₅)。

[0113] (例7)

ジクロロ酢酸フェニルの合成：

[0114] [化13]



[0115] 攪拌機、20℃の還流冷却器および滴下ロートを備えた3000mLのガラス製の反応器内に、ジクロロアセチルクロリド(東京化成工業社試薬、D0313)の811g(5.50mol)、AK-225(旭硝子社製)の1000gを仕込んだ後、攪拌を行いながら60℃に昇温した。次に、フェノール(東京化成工業社試薬、P1610)の569.4g(6.05mol)を50℃に加温して液化した後に、内温の上昇(ΔT)、塩化水素ガスの発生具合を見ながら速度を調整して滴下した。滴下終了後、80℃で9時間加熱した。反応終了後、室温まで粗液を冷却した後、粗液の一部を採取しGC-M A S Sによって組成を解析した。結果としてジクロロ酢酸フェニル(以下、D C A Pと略記する。)が主生成物として生成していることを確認した(ジクロロアセチルクロリドベースの収率95.00%)。その後、アルカリ洗浄および水洗した後、蒸留によってGC純度99%以上の留分の1035g(5.05mol)を得た。生成物であるD C A Pについて、GC-M A S S分析によって構造帰属を行った。D C A PのM A S Sフラグメントを以

下に示す。

DCAP: MS m/z : 77 (C_6H_5); 83, 85 ($CHCl_2$); 169 ($CHClC(=O)OC_6H_5$)。

(例8)

モノクロロ酢酸フェニルの合成:

[0117] [化14]



[0118] 攪拌機、20℃の還流冷却器および滴下ロートを備えた3000mLのガ

ラス製の反応器内に、モノクロロアセチルクロリド (東京化成工業社試薬、

C0098) の621g (5.50モル)、AK-225 (旭硝子社製) の

1000g を仕込んだ後、攪拌を行いながら60℃に昇温した。次に、フェ

ノール (東京化成工業社試薬、P1610) の569.4g (6.05モル

) を50℃に加温して液化した後に、内温の上昇 (ΔT)、塩化水素ガスの

発生具合を見ながら速度を調整して滴下した。滴下終了後、80℃で9時間

加熱した。反応終了後、室温まで粗液を冷却した後、粗液の一部を採取しG

C-MASSによって組成を解析した。結果としてモノクロロ酢酸フェニル

(以下、MCAPと略記する。) が主生成物として生成していることを確認

した (モノクロロアセチルクロリドベースの収率96.00%)。その後、

アルカリ洗浄および水洗した後、蒸留によってGC純度9%以上の留分の

870g (5.10モル) を得た。生成物であるMCAPについて、GC-

MASS分析によって構造帰属を行った。MCAPのMASSフラグメント

を以下に示す。

MCAP: MS m/z : 77 (C_6H_5); 49, 51 (CH_2Cl); 135 ($CH_2C(=O)OC_6H_5$)。

[0119] (例9~26)

塩素含有化合物添加試験:

DPC（ポリカーボネート樹脂グレード）、ビスフェノールA（以下、BPAと略記する。）および例3～8で合成した塩素含有化合物を用い、以下に記載の方法によって、塩素含有化合物によるDPCとBPAとの反応への影響を調べた。

[0120] 内容積5 mLの試験管中に、DPCの300 mg（0.0014 mol）、BPAの319 mg（0.0014 mol）、BPAの1 molに対して5 μ mol量のNaHCO₃を仕込んだ後、DPCに対して表4に示す濃度で別途合成した塩素含有化合物を仕込んだ。ロータリーポンプにて試験管内を減圧して1時間乾燥させ、雰囲気を窒素ガスで置換した後、密閉下に180℃で加熱した。反応の進行は、経時的に系内のDPC濃度をGC分析し、塩素含有化合物を添加しない例と比較することによって行った。塩素含有化合物が反応に与える影響を評価した結果を表4にまとめた。評価は、180℃で20分間加熱した後のDPC残存率で行った。塩素含有化合物無添加の結果（例9）の残存率よりも高い数値の場合は、反応速度に影響があることを示している。

[0121]

[表4]

例	塩素含有化合物	添加量 (ppm vs DPC)	20分後のDPC残留率 (%)
9	なし	—	40
10	MCAP	5	40
11	DCAB	5	45
12	TCAB	5	45
13	MCAP	5	41
14	DCAP	5	60
15	TCAP	5	41
16	DCAB	50	50
17	TCAB	50	50
18	MCAP	50	50
19	DCAP	50	92
20	TCAP	50	55
21	MCAB	500	45
22	DCAB	500	80
23	TCAB	500	60
24	MCAP	500	80
25	DCAP	500	90
26	TCAP	500	80

[0122] (例27～31)

塩素含有化合物添加試験：

触媒として用いる NaHCO_3 をBPAの1モルに対して1 μ モル量用いる以外は、例9～26と同様にして試験を実施した。塩素含有化合物が反応に与える影響を評価した結果を表5にまとめた。評価は、180℃で20分間加熱した後のDPC残存率で行った。塩素含有化合物無添加の結果（例27）の残存率よりも高い数値の場合、反応速度に影響があることを示している。

[0123]

[表5]

例	塩素含有化合物	添加量 (ppm vs DPC)	20分後のDPC残留率 (%)
27	なし	—	50
28	DCAB	1	51
29	TCAB	1	70
30	DCAP	1	55
31	TCAP	1	65

[0124] (例32)

工程(c) :

攪拌器およびジムロート(10℃に冷却)を設置した内容積200mlの
パイレックス(登録商標)製の三つ口フラスコに、例1で得られたDBCを
含む反応混合物の100gおよび25質量%のNaOH水溶液の5gを仕込
んだ後に、攪拌を行いながら内温80℃まで昇温した。内温が80℃に到達
した後、10時間攪拌を行った。

[0125] 工程(d) :

攪拌終了後、室温まで冷却し、回収した有機相(DBC)をGC分析し、
表6に示すように塩素含有化合物が検出下限以下(1ppm以下)まで分解
、除去されていることを確認した。

[0126] [表6]

化学構造	存在量(GC面積比率 vs DBC)	
	処理前	処理後
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	5ppm	<1ppm
$\text{CHCl}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2000ppm	<1ppm
$\text{CH}_2\text{ClC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1ppm	<1ppm

[0127] (例33)

工程(c) :

25質量%のKOH水溶液の5gを用いること、および処理を室温(20
℃)で10時間行うこと以外は、例32と同様にしてDBCを含む反応混合
物を処理した。

[0128] 工程 (d) :

攪拌終了後、室温まで冷却し、DBCを回収した。回収したDBCをGC分析し、表7に示すように塩素含有化合物が検出下限以下（1 ppm以下）まで分解、除去されていることを確認した。

[0129] [表7]

化学構造	存在量(GC面積比率 vs DBC)	
	処理前	処理後
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	5ppm	<1ppm
$\text{CHCl}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2000ppm	<1ppm
$\text{CH}_2\text{ClC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1ppm	<1ppm

[0130] (例34)

工程 (a) ~ (b) :

例1と同様にしてDBCを含む反応混合物の6000gを得た。

[0131] 工程 (c) :

3Lの内容積を持つパイレックス（登録商標）製の釜を有する蒸留塔に、1-ブタノールの2600gおよび48質量%のKOH水溶液の203gを仕込んだ後、加熱して留分として1-ブタノールと水の共沸組成物を抜き出すことによって釜内部の水を除去した。カールフィッシャー法によって水分の定量を行い、釜内部の水分が1000 ppm以下になったことを確認した後、室温に冷却し、蒸留釜から $\text{KOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ （以下、n-BuOKと略記する。）の1-ブタノール溶液の2000gを回収した。

[0132] n-BuOKの1-ブタノール溶液の2000gおよびDBCを含む反応混合物の6000gを、20℃に冷却したジムロートを設置した10Lのパイレックス（登録商標）製の三つ口フラスコに仕込んだ。フラスコ全体をオイルバス内に設置し、攪拌を行いながらオイルバス温度を120℃まで昇温した。オイルバスの温度が120℃に上昇した後、攪拌を1時間継続し、処理を終了した。処理後、フラスコをオイルバスから取り出し、水浴で室温まで冷却した。冷却後、フラスコ内に200gの水を添加して攪拌を行い、静置後に有機相の8070gを回収した。

[0133] 工程 (d) :

回収した有機相を蒸留することによって、DBCの5800gを回収した。回収したDBCをGC分析し、DBCの純度が99.8%であること、および表8に示すように塩素含有化合物が検出下限以下(1ppm以下)であることを確認した。

[0134] [表8]

化学構造	存在量(GC面積比率 vs DBC)	
	処理前	処理後
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	5ppm	<1ppm
$\text{CHCl}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2000ppm	<1ppm
$\text{CH}_2\text{ClC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1ppm	<1ppm

[0135] (例35～40)

分解処理試験:

まず、分解処理試験に用いるカーボネート試験液を調製した。

例34で高純度化したDBCに、例4で合成したDCABを、DBCに対して1000ppm(質量濃度)になるように添加して試験液を調製した。

[0136] 300mLの内容積を持つパイレックス(登録商標)製の三つ口フラスコに、攪拌装置、10℃に冷却した冷媒を循環させたジムロートおよびサンプリング用のセプタムゴムを設置した。フラスコ中に試験液の150gを仕込んだ。さらに表9に示す塩基性化合物を仕込んだ後に攪拌を行いながら所定の温度に加熱して分解処理試験を実施した。所定の時間ごとに内容液の一部をサンプリングし、有機成分のGC分析を実施し、DCABの分解速度を評価した。DCAB濃度の経時変化を図1に示す。

[0137] [表9]

例	塩基性化合物	共役酸	共役酸 pKa	質量比 (塩基/DBC)	温度 (℃)
35	10%NaOH水溶液	H ₂ O	15.7	1/99	80
36	10%NaOH水溶液	H ₂ O	15.7	3/97	80
37	25%NaOH水溶液	H ₂ O	15.7	1/99	80
38	10%KOH水溶液	H ₂ O	15.7	1/2	20
39	25%K ₂ CO ₃ 水溶液	HCO ₃ ⁻	10.2	1/99	80
40	(C ₂ H ₅) ₃ N	(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺	10.7	1/99	80

[0138] (例 4 1)

例 3 4 の D B C からの D P C 製造例：

D P C の製造は、エステル交換反応、不均化反応の 2 段階反応により実施した。

1. エステル交換反応：

エステル交換反応には、真空ジャケット付きガラス製充填塔型蒸留塔（内径：25 mm ϕ 、充填材：スルザーラボパッキング、理論段数：10 段、リボイラーおよびコンデンサー含まず。）を用いた。蒸留塔の塔底に 5 L の 4 ッコフラスコを取り付け、D B C の 1160 g、フェノールの 1820 g、D B C に対して 0.9 モル% のテトラブチルチタネートからなる原料溶液を仕込み、マグネット攪拌子により攪拌した。そのまま、塔底部の加熱を開始し、塔底温度 193℃ まで昇温した。その後、塔頂の温度を 117℃ に保つよう還流比 (R/D) を 0 から 36 に変化させながら塔頂よりブタノールを合計 204 g 抜き出した。このときのボトム液 2790 g を次の反応に用いた。

[0139] 2. 不均化反応：

1 のボトム液を用い、1 と同じ装置を用いて不均化反応を実施した。塔底温度を 190～200℃ に保ち、系を常圧から徐々に 100 mmHg まで減圧し、フェノール、D B C を主とする留出液 2360 g を留去した。D P C 約 50% を含む粗生成物 420 g をボトム液として得た。

[0140] 3. 精製：

2 のボトム液を、薄膜式エバポレーター（東京理科器械社製、MF-10C）に連続的に投入し、温度：197℃、圧力：2 mmHg で触媒を主成分とする高沸点物を取り除いた。その後、得られた留出液を、温度：180～200℃、圧力：19～5 mmHg で減圧蒸留し、低沸点成分を取り除いた後、温度：180～200℃、圧力：5～2 mmHg で再度蒸留を実施し、留出物として精製 D P C の 80 g（GC 純度 99.9%）を得た。

[0141] (例 4 2)

例 35 の D P C を用いた芳香族ポリカーボネート製造例：

空冷管（15 mm ϕ × 200 mm）および受器からなる留去部を装着し、攪拌機（中村科学器械工業社製、MS-8）および攪拌翼を備えた 300 mL の丸底四つ口フラスコに B P A の 31.19 g、D P C の 30.00 g（0.140 モル）、B P A の 31.19 g（0.137 モル）、NaHCO₃（1.0 μ モル／B P A-モル）を仕込んだ。ロータリーポンプにて系内を減圧して 1 時間乾燥させた後、窒素ガスにより常圧にし、180℃のオイルバスに浸した。

[0142] 内容物が溶融した後、オイルバス温度：205℃、圧力：200 mmHg として重合を開始した。系内で発生するフェノール量により重合の進行を確認しながら、オイルバス温度および系内圧力を徐々に変化させた。最終到達条件は、オイルバス温度：280℃、系内圧力 1 mmHg 未満とした。重合開始後約 4 時間で粘度上昇により攪拌が不可能になった時点で重合終了とした。重合物はほぼ無色で、質量平均分子量 Mw は約 60000 であった。

[0143] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2012 年 8 月 10 日出願の日本特許出願 2012-178327 に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

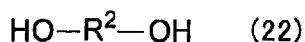
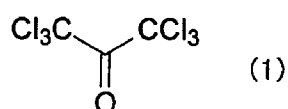
[0144] 本発明のカーボネート化合物の製造方法によれば、ホスゲン等の毒性化合物を用いることなく、塩化水素等の腐食性ガスを副生することなく、芳香族ポリカーボネートの製造に用いることが可能な高純度のカーボネート化合物を製造できる。本発明のカーボネート化合物の製造方法で製造されたカーボネート化合物は、原料として用いたヘキサクロロアセトン由来の塩素含有化合物の含有量が低く、塩素含有化合物の混入を嫌うリチウムイオン電池の電解液の媒体として用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下式（１）で表わされる化合物と、下式（２１）で表わされる化合物または下式（２２）で表される化合物とを反応させてカーボネート化合物を含む反応混合物を得る第一工程、及び、

得られた反応混合物を強塩基性化合物と接触させる第二工程、を含む、カーボネート化合物の製造方法：

[化1]

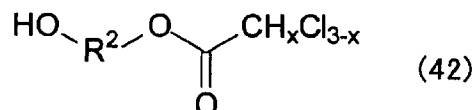
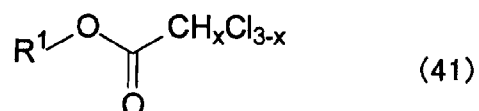


ただし、 R^1 は、１価の有機基であり、 R^2 は、２価の有機基である。

[請求項2] 前記反応混合物が、下式（４１）で表される化合物または下式（４２）で表される化合物を含み、

第二工程において、前記反応混合物を前記強塩基性化合物と接触させることによって、前記下式（４１）で表される化合物または下式（４２）で表される化合物を分解する、請求項１に記載のカーボネート化合物の製造方法：

[化2]



ただし、 x は、０～２の整数である。

- [請求項3] 前記式(41)で表される化合物および前記式(42)で表される化合物の合計の含有量がカーボネート化合物の全量に対して5ppm以下であるカーボネート化合物を得る、請求項1または2に記載のカーボネート化合物の製造方法。
- [請求項4] 前記R¹は、炭素数1～10の1価の脂肪族炭化水素基であり、前記R²は、炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基である、請求項1～3のいずれか一項に記載のカーボネート化合物の製造方法。
- [請求項5] 第二工程において、前記反応混合物をアルコールの存在下に前記強塩基性化合物と接触させる、請求項1～4のいずれか一項に記載のカーボネート化合物の製造方法。
- [請求項6] 前記強塩基性化合物が、共役酸のpKaが1以上である塩基とアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンの塩である、請求項1～5のいずれか一項に記載のカーボネート化合物の製造方法。
- [請求項7] 前記強塩基性化合物が、アルカリ金属の水酸化物またはアルコキシド、もしくはアルカリ土類金属の水酸化物またはアルコキシドである、請求項6に記載のカーボネート化合物の製造方法。
- [請求項8] 第一工程において、前記式(1)で表される化合物と、前記式(21)で表される化合物または前記式(22)で表される化合物とを下記のカーボネート化合物合成用触媒の存在下に反応させる、請求項1～7のいずれか一項に記載のカーボネート化合物の製造方法：
カーボネート化合物合成用触媒：弱塩基性化合物、相間移動触媒、イオン交換樹脂、ならびにスズ、チタン、アルミニウム、タンタラム、モリブデン、ジルコニウムおよび亜鉛からなる群から選ばれる1種以上の金属の化合物または酸化物からなる群から選ばれる1種以上。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の製造方法によりカーボネート化合物を製し、得られたカーボネート化合物をフェノールとエタール交換反応させる、ジフェニルカーボネートの製造方法。

[請求項10] 請求項9に記載の製造方法によりジフェニルカーボネートを作製し、得られたジフェニルカーボネートをポリカーボネート合成用触媒の存在下に下式（6）で表される化合物と反応させる、芳香族ポリカーボネートの製造方法。

[化3]

