

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-90121

(P2010-90121A)

(43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 68/02 (2006.01)	C O 7 C 68/02	4 H 0 0 6
C O 7 C 69/96 (2006.01)	C O 7 C 69/96 A	4 H 0 3 9
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 C 69/96 Z	
	C O 7 C 68/02 A	
	C O 7 C 68/02 B	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L 外国語出願 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-214379 (P2009-214379)	(71) 出願人	504037346
(22) 出願日	平成21年9月16日 (2009.9.16)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	10 2008 050 828.4		Bayer Material Science AG
(32) 優先日	平成20年10月8日 (2008.10.8)		ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 6 8 レーフ エルクーゼン
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100100158
			弁理士 鮫島 睦
		(74) 代理人	100068526
			弁理士 田村 恭生
		(74) 代理人	100156085
			弁理士 新免 勝利
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ジアリアルカーボネートの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ジアリアルカーボネートの製造のために、容易に入手可能で有効な不均一触媒を開発・提供する。

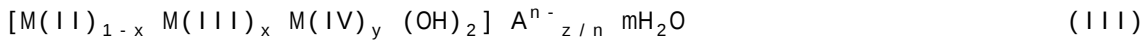
【解決手段】周期表 (IUPAC、新版) 2 - 1 4 族からの元素の混合ヒドロキシドの存在下、芳香族モノヒドロキシ化合物とホスゲンまたはアリアルクロロカーボネートとを、塩化水素を脱離させつつ反応させてジアリアルカーボネートを製造する方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノフェノールとホスゲンまたはアリール クロロカーボネートとを反応させることを含んで成るジアリールカーボネートの製造方法であって、
前記反応を、不均一触媒として一般式(III)



(式中、

M(II)は2価金属陽イオンであり、

M(III)は3価金属陽イオンであり、

M(IV)は4価金属陽イオンであり、

xは0.1から0.5までの数であり、

yは0から0.5までの数であり、

zは1+yであり、

mは0から32までの整数であり、

Aは陰イオンであり、および

nは1または2である。)、

の化合物の存在下で行なう、製造方法。

【請求項 2】

前記陰イオンを CO_3^{2-} 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CrO_4^{2-} 、または Cl^- から成る群から選択する、
請求項1に記載された方法。

【請求項 3】

前記反応を50から450 までの範囲の温度、および0.05から20 barの範囲の圧力で行なう、請求項1に記載された方法。

【請求項 4】

前記不均一触媒は、BET法によって求められる0.1～400 m²/gの表面積を有し、および前記モノフェノールの量に基づいて0.5～100重量%の量で、非完全連続方式で用いるか、または触媒1gにつき1時間あたりモノフェノール0.1～20gの空間速度で完全に連続方式で用いる、請求項1に記載された方法。

【請求項 5】

前記2価金属陽イオンM(II)はMg、NiまたはZnであり、前記3価金属陽イオンM(III)はAlであり、および前記4価金属陽イオンM(IV)はTiまたはZrである、請求項1に記載された方法。

【請求項 6】

前記ジアリールカーボネートを連続的に製造する、請求項1に記載された方法。

【請求項 7】

前記方法を、100から350 までの範囲の温度、および0.05から20 barの範囲の圧力で行なう、請求項1に記載された方法。

【請求項 8】

前記反応を気相で実施する、請求項1に記載された方法。

【請求項 9】

前記反応をトリクル相において向流で実施する、請求項1に記載された方法。

【請求項 10】

前記不均一触媒は一般式(III)の化合物の担持された活性相から成る、請求項1に記載された方法。

【請求項 11】

請求項1の方法によって得られたジアリールカーボネート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、ドイツ特許出願第10 2008 050 8284号(2008年10月8日出願)への利益を主

10

20

30

40

50

張し、その引用によって全ての有用な目的のためにその全体が本願明細書に組み入れられる。

本発明は、不均一触媒として周期表（IUPAC、新版）2～14族の元素の混合水酸化物（ヒドロキシド）の存在下、芳香族モノヒドロキシ化合物とホスゲンまたはアリールクロロカーボネートとを、塩化水素を脱離させつつ反応させてジアリールカーボネートを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ジアリールカーボネートは、溶融エステル交換反応法によるポリカーボネートの製造（例えば、Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews中のH. Schnell、Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)、を参照）、またはフェニルウレタンの製造に適しており、または製薬および作物保護セクターからの活性成分の先駆物質である。

10

【0003】

ジアリールカーボネートは、芳香族ヒドロキシ化合物の相間移動ホスゲン化反応（ショッテン-バウマン反応）によって得ることができることが知られている。この方法において、水性アルカリがホスゲンまたはクロロカーボネート類の部分加水分解を招く場合があるので、溶媒と水酸化ナトリウム溶液との使用は逆効果がある。各ケースにおいて、大量の塩化ナトリウムが副産物として得られる。さらに、溶媒の回収に留意することが必要である。

20

【0004】

従って、溶媒と水酸化ナトリウム溶液との使用なしで、触媒としてテトラメチルアンモニウム・ハロゲン化物の存在下での縮合が提案された（米国特許A-2 837 555号）。しかしながら、ここで必要とされる触媒の量は比較的多い。経済的に実施可能な反応速度を得るためには、触媒を、使用するフェノールの量に基づいて5～7重量%作用させることが一般に必要である；さらに、180 から215 の反応温度は、熱的に不安定なテトラメチルアンモニウム・ハロゲン化物の分解の危険を伴う。さらに、触媒は水洗によって除去しなければならず、相当にその回収を複雑にする。さらに、化学量的に必要とされる量よりはるかに多くのホスゲンが消費される。

【0005】

さらなる方法（米国特許A-3 234 263号）において、ジアリールカーボネートは、触媒として三級窒素塩基を用い、大量のアルカリ金属/アルカリ土類金属化合物の存在下でアリールクロロカーボネートを加熱することによって得られる。しかしながら、この方法には、とうてい許容から程遠い反応時間に到着するのでさえ、高温が必要であり、およびアルカリ金属/アルカリ土類金属化合物のような触媒を一部溶解しなければならないという欠点がある。この方法において、元来用いられるホスゲンの半分はCO₂の形で失われる。さらに、先立つ別個の工程段階で、クロロカーボネート類を合成しなければならない。

30

【0006】

米国特許A-2 362 865号によれば、ジアリールカーボネートは、金属状態のチタン、鉄、亜鉛およびスズ、またはその可溶性塩の形態で、特にクロリドおよびフェノキシドの形態での存在下に、モノフェノール類をホスゲン化することにより得ることができる。非常に好収率が得られるが、生成物から触媒を分離するのが難しい。蒸留の場合にさえ、これらの化合物のある揮発性、およびまた、これらの化合物による熱分解が予期されなければならない、汚染、質の低減、および収率損失につながる。

40

【0007】

かくして、不均一な不溶性触媒を用いることが望ましく思われ、不溶性触媒は、実質的に反応液の後処理を単純化する。この目的への提案も行なわれた。例えば、欧州特許-A-516 355号の教示は特にアルミニウム・トリフルオリドを推奨する。それは要すればアルミノケイ酸塩のような担体に担持される。しかしながら、弗化アルミニウムの合成は、フッ素またはフッ化水素酸を取り扱うために非常に複雑で高価である。さらに、国際特許公開91/06526号は、多孔質担体上の金属塩類を発明の転化用触媒として記載している。実験の実

50

施例から明白なように、かかる触媒上のフェノールの完全に連続的なホスゲン化反応は気相においてだけ可能である。しかしながら、それは比較的高い反応温度、および敏感なフェニルクロロフォーマートの分解の危険を伴う。熱い液体フェノールが活性な触媒成分を洗い流してしまうため、液相においてこれらの触媒でフェノールのホスゲン化反応を実施することは明らかに不可能である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記のように、容易に入手可能で有効な不均一触媒を開発することを目的とした。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

周期表 (IUPAC、新しい) の第 2 - 14 族元素の混合水酸化物 (ヒドロキシド) が、ジアリールカーボネートを与えるホスゲンまたはアリール クロロカーボネートとモノフェノール類との反応に適している触媒であることをここに見出した。生成した塩化水素は他の方法における反応の原料として、または酸化によって塩素として、再使用可能である。

【0010】

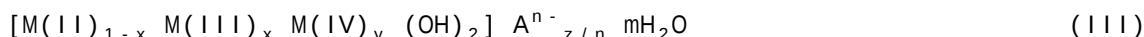
本発明による方法は、非常に高い選択率および良好なフェノール転化率を達成するという大きな長所を有し、かくして、高純度生成物に到達する。さらに、本触媒は非常に容易に除去することができ、それにより実質的に後処理を緩和することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の実施態様は、モノフェノールとホスゲンまたはアリール クロロカーボネートとを反応させることを含んで成るジアリールカーボネートの製造方法であって、前記反応を、不均一触媒として一般式(III)



(式中、

M(II)は2価金属陽イオンであり、

M(III)は3価金属陽イオンであり、

M(IV)は4価金属陽イオンであり、

30

xは0.1から0.5までの数であり、

yは0から0.5までの数であり、

zは1+yであり、

mは0から32までの整数であり、

Aは陰イオンであり、および

nは1または2である。)、

の化合物の存在下で行なう、製造方法である。

【0012】

本発明のもう一つの実施態様は、上記方法であって、前記陰イオンは CO_3^{2-} 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CrO_4^{2-} 、または Cl^- から成る群から選ばれる。

40

【0013】

本発明のもう一つの実施態様は、上記方法であって、前記反応を50から450 までの範囲の温度、および0.05から20 barの範囲の圧力で行なう。

【0014】

本発明のもう一つの実施態様は、上記方法であって、前記不均一触媒は、BET法によって決定される0.1~400 m²/gの表面積を有し、および前記モノフェノールの量に基づいて0.5~100重量%の量で非完全連続方式で用いるか、または触媒1 gにつき1時間当たりモノフェノール0.1~20 gの空間速度で完全に連続方式で用いる。

【0015】

本発明のもう一つの実施態様は、上記の方法であって、前記2価金属陽イオンM(II)はMg

50

、NiまたはZnであり、前記3価金属陽イオンM(III)はAlであり、および前記4価金属陽イオンM(IV)はTiまたはZrである。

【0016】

本発明のもう一つの実施態様は、上記の方法であって、前記ジアリールカーボネートを連続的に製造する。

【0017】

本発明のもう一つの実施態様は、上記の方法であって、前記方法を、100から350までの範囲の温度、および0.05から20 barの範囲の圧力で行なう。

【0018】

本発明のもう一つの実施態様は、上記の方法であって、前記反応を気相で実施する。

10

【0019】

本発明のもう一つの実施態様は、上記の方法であって、前記反応をトリクル（または灌液）相で実施する。

【0020】

本発明のもう一つの実施態様は、上記の方法であって、前記不均一触媒は一般式(III)の化合物の担持された活性相から成る。

【0021】

さらに、本発明のもう一つの実施態様は、上記の方法によって得られたジアリールカーボネートである。

20

【発明の詳細な説明】

【0022】

本発明は、モノフェノールとホスゲンまたはアリール クロロカーボネートとを反応させることを含んで成るジアリールカーボネートを製造する方法であって、該方法は不均一触媒として周期表（IUPAC、新版）の第2～14族元素の混合水酸化物（ヒドロキシド）の存在下で実施することの特徴とする。

【0023】

本発明による方法に用いるモノフェノールは式：

Ar-OH (I)

で示され、

式中、

30

Arはフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、インダニル、テトラヒドロナフチル、またはN、OおよびS基からの1個または2個のヘテロ原子を有する5または6員環から成る芳香族複素環の基であって、これらの同素環式およびヘテロ環式基は、直鎖または分岐状のC₁-C₄アルキル、直鎖または分岐状のC₁-C₄アルコキシ、直鎖または分岐状C₁-C₄アルコキシカルボニルのような1つまたは2つの置換基によって置換されてよく、それらはフェニル、シアノおよびハロゲン（例えばF、Cl、Br）によって置換されてもよく、さらにヘテロ環式基はベンゼン環に縮合して結合していてもよい。

【0024】

式(I)のモノフェノールの例は、フェノール、o-、m-およびp-クレゾール、o-、m-およびp-イソプロピルフェノール、p-クロロフェノールまたはp-メトキシフェノールのような対応するハロ-またはアルコキシフェノール、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、およびナフタレ、アントラセンおよびフェナントレンのモノヒドロキシ化合物、およびさらに4-ヒドロキシピリジンおよびヒドロキシキノリンである。好ましくは、フェノールおよび要すれば置換されたフェノールが用いられ、特に好ましくはフェノール自体の使用である。

40

【0025】

本発明による方法はホスゲン、またはアリール クロロカーボネートを用いて実施することができる。ホスゲンを用いる実施の場合には、アリール クロロカーボネートが最初に生成し、それが反応液中にあるさらなるモノフェノールと反応してジアリールカーボネートを与える。

50

【 0 0 2 6 】

出発物質がアリール クロロカーボネートおよびモノフェノールのときは、対称または非対称のジアリールカーボネートを得ることができる。

【 0 0 2 7 】

本発明による方法に適しているアリール クロロカーボネートは式(II)：

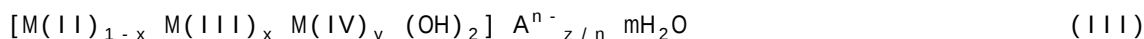


のものであり、

式中、Arは式(I)で定義されるものと同義である。

【 0 0 2 8 】

本発明における適切な混合水酸化物は一般式(III)：



(式中、

M(II)は2価金属陽イオンであり、

M(III)は3価金属陽イオンであり、

M(IV)は4価金属陽イオンであり、

xは0.1から0.5までの数であり、

yは0から0.5までの数であり、

zは1+yであり、

mは0から32までの整数であり、

Aは陰イオンであり、および

nは1または2である。)の化合物である。

10

20

【 0 0 2 9 】

金属陽イオンM(II)の例はBe、Mg、Ca、Zn、Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Cdの様な2価金属陽イオンを含み、好ましくはMg、Ni、ZnおよびFe、特に好ましくは、Mg、NiおよびZnである。

【 0 0 3 0 】

金属陽イオンM(III)の例はAl、Ga、Ni、Co、Fe、Mn、Al、Cr、Fe、Sn、Vのような3価金属陽イオンを含み、好ましくはAl、Cr、Fe、特に好ましくはAlである。

【 0 0 3 1 】

金属陽イオンM(IV)の例はTi、ZrおよびHfのような4価金属陽イオンを含み、好ましくはTiおよびZrであり、特に好ましくはTiである。

30

【 0 0 3 2 】

混合水酸化物において、複数の異なった金属陽イオンM(II)または金属陽イオンM(III)であること、または同じ元素で異なった原子価の複数の金属陽イオンM(II)または金属陽イオンM(III)であることが、それぞれに生じ得てよい。

【 0 0 3 3 】

本発明に従って用いられる混合水酸化物は、多価陽イオンおよび多価陰イオンからなる層状構造(例えばヒドロタルサイト)、または他の構造(例えばエトリンサイト)を有してよい。

【 0 0 3 4 】

有用な混合水酸化物は、自然起源、即ち様々な鉱物、例えば、

40

ヒドロタルサイト(hydrotalcite) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(4\text{H}_2\text{O})$

マナセイト(manasseite) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(4\text{H}_2\text{O})$

パイロオーライト(pyroaurite) $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(4.5\text{H}_2\text{O})$

スジョルゲナイト(sjorgrenite) $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(4.5\text{H}_2\text{O})$

スチタイト(stichtite) $\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(4\text{H}_2\text{O})$

バーバートナイト(barbertonite) $\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(4\text{H}_2\text{O})$

タコバイト(takovite) $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(\text{OH})(4\text{H}_2\text{O})$

リーベサイト(reevesite) $\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(4\text{H}_2\text{O})$

デソウテルサイト(desautelsite) $\text{Mg}_6\text{Mn}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(4\text{H}_2\text{O})$

ハイドロカルマイト(hydrocalumite) $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH}(6\text{H}_2\text{O})$

50

マガルドレート (magaldrate) $[\text{Mg}_{10}\text{Al}_5(\text{OH})_{31}](\text{SO}_4)_2(\text{mH}_2\text{O})$
 エトリンサイト (ettringite) $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3(26\text{H}_2\text{O})$ 、および、
 前駆物質 (例えば金属塩類または金属酸化物および塩基) の溶液からの析出によって一般
 に製造される合成混合水酸化物からのもの、の双方である。

【0035】

かかる混合水酸化物およびそれらの起源、またはかかる化合物の調製方法は、例えば、Clays and Clay Minerals 25 (1977) 14, 23(1975) 369、Catalysis Today 11 (1991) 173、Chimia 24 (1970) 99および欧州特許A 749 941号、欧州特許A 421 677号、欧州特許A 684 872号、欧州特許A 0749941号、ドイツ特許A 2 024 281号および国際特許公開95/17246号に記載されている。

10

【0036】

特に適切な不均一触媒は、ヒドロタルサイト構造を有する混合水酸化物、例えばマグネシウム、亜鉛、ニッケル、アルミニウム、コバルト、スズおよびチタンの混合水酸化物である。

【0037】

本発明において、混合水酸化物は様々な多形体にある結晶形態であってよい。それらは、完全にまたは部分的に無定形であってよく、または、脱水されまたは部分的に脱水されていてよく、または水和物として用いてよい。

【0038】

塩基存在下における80～100の温度での混合金属塩類の反応は、最初にヒドロキシカーボネートを生成し、それは比較的高い焼成温度で脱炭酸と逐次的脱水を伴って無水混合水酸化物に変換される。例えば、500以上の焼成の場合には、ヒドロタルサイト $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3(4\text{H}_2\text{O})$ は $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ に変換される。出発のヒドロキシドまたはヒドロキシド・カーボネートの形により、焼成は混合水酸化物の上述の多形体の多様性を通過することが可能である。

20

【0039】

好ましい混合水酸化物は、0.1～500 m^2/g のBET表面積を有し、より好ましくは0.5～450 m^2/g 、特に好ましくは1～300 m^2/g のBET表面積を有する。

【0040】

触媒は、例えば粉末または成型体の形態で用いることができ、および、例えば濾過、沈降分離または遠心分離によって反応の後に再び除去され得る。固定床としての配置の場合には、メタラート (metallates) が、好ましくは成型体の形態で、例えば、球、円筒、棒、中空円筒、環などとして用いられる。

30

【0041】

懸濁された触媒で実施するとき、混合水酸化物触媒は攪拌容器または気泡塔の中で、使用するモノフェノールの重量基準で0.5～100重量%、より好ましくは5～100重量%、さらに好ましくは5～50重量%の量で用いる。

【0042】

向流または並流での連続方式で、または固定床触媒上でのトリクル (または灌液) 相または気相中で、0.1～20 gモノフェノール/単位触媒 g/単位時間 h、好ましくは0.2～10 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、より好ましくは0.2～5 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ の触媒空時速度が用いられる。

40

【0043】

バッチ様の実験の中で用いられる混合水酸化物は、同じ供給原料を与えられた場合、精製なしで繰り返し用いることができる。供給原料が変化する場合には、混合水酸化物は、例えば、反応溶媒としてさらに流下するように特定された不活性溶媒で、またはメタノール、エタノール、イソプロパノールまたはブタノールで、または酢酸のエステルまたはアミドで抽出することにより、あるいは過熱蒸気または空気で処理することにより、適切に浄化される。

【0044】

50

連続方式において、用いられる混合水酸化物は長時間にわたり反応器の中に留まり得る。再生は、適切な場合には、例えば過熱蒸気に適切なら少量の空気（例えば、用いられる蒸気量に基づいて0.1～20重量%）を添加して150～800の温度で通過させて、または酸素含有希釈ガス（例えば窒素または二酸化炭素）を、または二酸化炭素のみを、200～800で0.01～20重量%の量で通過させて達成することができる。好ましい再生温度は150～700、より好ましくは200～600である。

【0045】

本発明による方法は、50～450、好ましくは100～400、より好ましくは100～350の温度範囲で実施される。本発明による方法の実施の間、温度は明示された範囲内で修正し、好ましくは増加することができる。

10

【0046】

本発明による方法は、0.05～20 bar、好ましくは1～5 barの圧力で実施される。

【0047】

本発明による方法は要すれば、脂肪族および芳香族炭化水素、例えばヘキサン、オクタン、ベンゼン、異性体混合物のキシレン、ジエチルベンゼン、アルキルナフタレン、ビフェニル、またはジクロロメタンおよびトリクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素、のような溶媒を用いて行なうことができる。

【0048】

本発明による方法は気相または液相中に行なうことができる。

【0049】

20

本方法は好ましくは、例えば、ホスゲンまたは式(II)のアリール クロロカーボネートを、式(I)のモノフェノール溶融物中の混合水酸化物の懸濁液へ導入することにより、溶融状態で実施され、反応が終了した後、濾過または遠心分離によって触媒は除去される。

【0050】

本方法は、ホスゲンおよびモノフェノールを蒸発させて、その混合物を、反応管中に小片状に並べられた触媒床を通過させることにより、気相中に行なわれる。

【0051】

合成のさらなる好ましい実施態様は、式(I)のモノフェノールの溶融物を、そこに懸濁された混合水酸化物触媒と共に、ホスゲンまたはホスゲン塩化水素混合物、または式(II)のアリール クロロカーボネートと共に、連続的な気泡塔または気泡塔カスケード中に散布することである。

30

【0052】

さらなる好ましい実施態様は並流法であって、式(I)のモノフェノール類およびホスゲンまたは式(II)のアリール クロロカーボネートが並流で、例えば塔頂から反応管中に並べられた触媒床へ適用され、および、塩化水素とホスゲン化反応の生成物は反応管の底から抜き出される。

【0053】

さらなる好ましい実施態様は、トリクル相での向流における発明反応の実行であって、その場合には、式(I)のモノフェノールは、溶融物としてまたは溶液の形態で、混合水酸化物床の塔頂へ導入され、およびホスゲンまたはアリール クロロカーボネートの流れがこの液体流に対向して下方から送られる。適切に、この実施態様は垂直の粗反応器の中で行なわれ、該反応器はまた、ガスと液体流れのよりよい分布用の中間トレーを含んでいてよい。

40

【0054】

さらなる好ましい実施態様は気相法であって、150～450、好ましくは200～350の温度で、0.05～20 bar、好ましくは0.1～4 bar、さらに好ましくは0.1～3 barの圧力である。

【0055】

この方法において、成分が気相中に止まって触媒床上で凝縮しないように、圧力は温度に応じて修正される。

50

【 0 0 5 6 】

式(I)のモノフェノール反応基質のホスゲン反応基質に対するモル比は、0.5～8:1、好ましくは1.5～3:1である。量論量のモル比はこの場合2:1である。

【 0 0 5 7 】

同様に、モノフェノールをアリール クロロカーボネートとモル比0.25～4:1、好ましくは0.8～1.5:1で反応させる。この場合、量論量のモル比は1:1である。

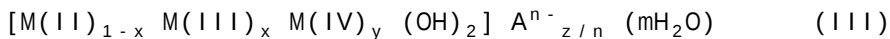
【 0 0 5 8 】

本発明に従って不均一系触媒作用によって得られた粗ジアリールカーボネートは、しばしば既に非常に純粋であり、残余の塩化水素または他の揮発性物質を除去するために脱ガスした後に、この形態で多くの目的に実際に用いることができる。より要求の高い用途にたいしては、該ジアリールカーボネートを、要すれば既知の方法によって、例えば蒸留または結晶化によって、さらに精製することができる。

10

【 0 0 5 9 】

本発明はさらに、担持された触媒を用いてジアリールカーボネートを製造する方法を提供する。適切な不均一触媒はこの場合特に、担体物質上の式(III)：



の化合物であり、それらはドーブされてもよい。

【 0 0 6 0 】

式(III)の化合物はまた、出来れば相乗効果を得るために触媒調合物の成分としてさらなる物質と混合し得る。この目的のための好適例は、二酸化ケイ素、黒鉛、ルチルまたはアナターゼ構造の二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、炭化ケイ素またはそれらの混合物であり、好ましくは二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムまたはそれらの混合物である。

20

【 0 0 6 1 】

ジアリールカーボネートを与える反応は複数のステージで行なうことができる。それはバッチ式で、好ましくは流動床または固定床方法として連続的に、好ましくは固定床方法として、より好ましくは管束リアクター中の不均一触媒上で行なうことができる。

【 0 0 6 2 】

好ましい実施態様は、触媒活性が流れ方向に生じる構造化した触媒床を用いることにある。触媒床のかかる構造化は、触媒担体の活物質による異なった担持 (different impregnation)、または不活性物質による触媒の異なった希釈 (different dilution) によって達成することができる。

30

【 0 0 6 3 】

反応熱は、高圧蒸気を発生させる有利な方法で利用することができる。

【 0 0 6 4 】

上述された引例は全て、参照することによって全ての有用な目的のためのそれらの全体が組み入れられる。

【 0 0 6 5 】

本発明を具体化するある特定構造が示され記述されるが、部分の様々な修飾および組み替えが基礎をなす発明概念の精神および範囲から逸脱することなく為され得ること、および、同じことは本願明細書に示され記述された特定の形態に制限されることのないことは、当業者にとって明白であろう。

40

【 0 0 6 6 】

実施例

用いた触媒は市販品であり、または既知の方法 (Catalysis Today 11 (1991) 173, 欧州特許-A 421 677号、欧州特許-A 749 941号、国際特許公開 95/17248号、欧州特許-A 68 4 872号およびドイツ特許-A 2 024 282号を参照) によって製造した。

【 0 0 6 7 】

実施例 1

じゃま板、散布型攪拌機および還流凝縮器を備えた平面フランジ・ポット中で、141 g

50

(1.50 mol) のフェノール中に、粉末状のヒドロタルサイト (Mg/Al モル比=2:1) 14.1 g (フェノール基準で10 wt%) の存在下、140 °C で0.75 mol/h のホスゲンを連続的に散布した。約2 h の反応時間の後、フェノールの転化率は29.8%であり、およびジフェニルカーボネートのみ (57.6 g) が生成した。カーボネートの選択率は>99.7%であった。

【0068】

実施例 2

粉末状の亜鉛アルミニウムヒドロキシド (Zn/Al モル比=2:1) 14.1 g を用いて、140 °C で実施例 1 を繰り返した。2 h の反応時間の後、フェノール転化率は15.2%であり、および0.03 g のフェニルクロロフォーマートおよび23.9 g のジフェニルカーボネートが生成した。カーボネートの選択率はおよそ90%であった。

10

【0069】

実施例 3

14.1 g の粉末状のニッケル(II)アルミニウムヒドロキシド (Ni/Al モル比率=2:1) を用いて、140 °C で実施例 1 を繰り返した。2 h の反応時間の後、フェノールの転化率は11.2%であり、および0.6 g のフェニルクロロフォーマートおよび17.4 g のジフェニルカーボネートが生成した。カーボネートの選択率はおよそ99%であった。

【0070】

実施例 4

Condea からの粉末状のヒドロタルサイト (Mg/Al モル比=7:3) 14.1 g を用いて、140 °C で実施例 1 を繰り返した。2 h の反応時間の後、フェノールの転化率は24.4%であり、および39.0 g のジフェニルカーボネートが生成した。カーボネートの選択率は>99%であった。

20

【0071】

実施例 5

14.1 g の粉末状のマグネシウム・スズ(II)ヒドロキシド (Mg/Sn モル率=1.0/0.034) を用いて、140 °C で実施例 1 を繰り返した。2 h の反応時間の後、フェノールの転化率は24.6%であり、および39.2 g のジフェニルカーボネートが生成した。カーボネートの選択率は99%以上であった。

【0072】

実施例 6

14.1 g の粉末状のマグネシウム・チタン(IV)ヒドロキシド (Mg/Ti モル比=1.0/0.050) を用いて、140 °C で実施例 1 を繰り返した。2 h の反応時間の後、フェノールの転化率は26.6%であり、および42.4 g のジフェニルカーボネートが生成した。カーボネートの選択率は>99%であった。

30

【0073】

実施例 7

Condea からの14.1 g の粉末状のヒドロタルサイト (Mg/Al モル比=7:3) を用いて、140 °C で実施例 1 を繰り返した。2 h の反応時間の後、フェノールの転化率は24.4%であり、および39.0 g のジフェニルカーボネートが生成した。カーボネートの選択率は>99%であった。

【0074】

実施例 8

14.1 g の粉末状のニッケル(II)マグネシウムアルミニウムヒドロキシド (Ni/Mg/Al モル比=0.14/2.34/1.0) を用いて、140 °C で実施例 1 を繰り返した。2 h の反応時間の後、フェノールの転化率は19.9%であり、および31.0g のジフェニルカーボネートが生成した。カーボネートの選択率はおよそ97%であった。

40

【0075】

実施例 9

1.41 g の粉末状のチタン(IV)マグネシウムアルミニウムヒドロキシド (Ti/Mg/Al モル比=0.26/2.63/1.0) を用いて、140 °C で実施例 1 を繰り返した。2 h の反応時間の後、フェノールの転化率は22.8%であり、および36.5 g のジフェニルカーボネートが生成した。カーボネートの選択率は>99%であった。

50

【 0 0 7 6 】

実施例 1 0

温度計と還流凝縮器とを備えた三口フラスコ中で、フェノール9.4 g (0.10mol) およびフェニルクロロフォーマート15.7 g (0.10mol) の混合物を、粉末状のヒドrotalサイト (Mg/Alモル比=2/1) 0.94 g (フェノール基準で10重量%) の存在下で140 に加熱した。5 hの反応時間の後、フェノールの90.7%がジフェニルカーボネートに転化した。

【 0 0 7 7 】

実施例 1 1

0.94 gの粉末状の亜鉛アルミニウムヒドロキシド (Zn/Alモル比=2:1) を用いて、140 で実施例 1 0 を繰り返した。1 hの反応時間の後、ジフェニルカーボネートへのフェノールの転化率は99.8%であった。カーボネートの選択率は>99%であった。

10

【 0 0 7 8 】

実施例 1 2

0.94 gのニッケル(II)アルミニウムヒドロキシド (モル比=2:1) を用いて、140 で実施例 1 0 を繰り返した。3 hの反応時間の後、ジフェニルカーボネートへのフェノールの転化率は97.5%であった。カーボネートの選択率は>99%であった。

【 0 0 7 9 】

実施例 1 3

0.94 gの粉末状のマグネシウム錫ヒドロキシド (モル比=1.0/0.034) を用いて、140 で実施例 1 0 を繰り返した。2 hの反応時間の後、ジフェニルカーボネートへのフェノールの転化率は49.7%であった。カーボネートの選択率は>99%であった。

20

【 0 0 8 0 】

実施例 1 4

0.94 gの粉末状のマグネシウム・チタン(IV)ヒドロキシド (モル比=1.0/0.050) を用いて、140 で実施例 1 0 を繰り返した。反応時間の2 hの後、ジフェニルカーボネートへのフェノールの転化率は86.1%であった。カーボネートの選択率は>99%であった。

【 0 0 8 1 】

実施例 1 5

0.94 gのCondeaからの粉末状のヒドrotalサイト (モル比Mg/Al=7:3) を用いて、140 で実施例 1 0 を繰り返した。1 hの反応時間の後、ジフェニルカーボネートへのフェノールの転化率は98.8%であった。カーボネートの選択率は>99%であった。

30

【 0 0 8 2 】

実施例 1 6

0.94 gの粉末状のチタン(IV)マグネシウムアルミニウムヒドロキシド (モル比=0.26/2.63/1.0) を用いて、実施例 1 0 を繰り返した。1 hの反応時間の後、ジフェニルカーボネートへのフェノールの転化率は98.6%であった。カーボネートの選択率は>99%であった。

【 0 0 8 3 】

比較例 1

混合ヒドロキシドの添加なしで、140 で実施例 1 を繰り返した。2 hの反応時間の後、フェノールの転化率は0.2%未満であった。

40

【 0 0 8 4 】

比較例 2

粉末状の酸化アルミニウム507-C-I存在下、140 で実施例 1 を繰り返した。2 hの反応時間の後、フェノールの転化率は41%であり、およびカーボネートの選択率は>99.5%であった。

【 0 0 8 5 】

比較例 3

粉末状の酸化アルミニウム507-C-Iの存在下、140 で実施例 1 1 を繰り返した。2 hの反応時間の後、フェノールの転化率は90%であり、およびカーボネートの選択率は>99%であった。

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 ピーター・オームス

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 0 クレーフェルト、デルバーホーフシュトラッセ 1 6 番

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC48 BA06 BA07 BA09 BA10 BA21 BA29 BA30 BA32
BA34 BA36 BA37 BC10 BC11 BC13 BE52
4H039 CA66 CD20

【外国語明細書】

- 1 -

TITLE OF THE INVENTION

Process for Preparing Diaryl Carbonates

RELATED APPLICATIONS

This application claims benefit to German Patent Application No. 10 2008 050 828.4, filed
5 October 8, 2008, which is incorporated herein by reference in its entirety for all useful
purposes.

BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention relates to a process for preparing diaryl carbonates by reacting aromatic
monohydroxyl compounds with phosgene or aryl chlorocarbonates with elimination of
10 hydrogen chloride in the presence of mixed hydroxides of elements from groups 2 – 14 of
the periodic table (IUPAC, new) as heterogeneous catalysts.

Diaryl carbonates are suitable for preparing polycarbonates by the melt transesterification
process (see, for example, in Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews,
H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)) or for preparing phenylurethanes, or
15 are precursors of active ingredients from the pharmaceuticals and crop protection sector.

It is known that diaryl carbonates can be obtained by phase interface phosgenation
(Schotten-Baumann reaction) of aromatic hydroxyl compounds. In this method, the use of
solvents and sodium hydroxide solution has an adverse effect, since the aqueous alkali can
result in partial hydrolysis of phosgene or chlorocarbonic ester. In each case, large amounts
20 of sodium chloride are obtained as a by-product. Moreover, it is necessary to take care that
the solvent is recovered.

A condensation has therefore been proposed without use of solvents and sodium hydroxide
solution in the presence of tetramethylammonium halides as catalysts (US-A-2 837 555).
Here, though, the amounts of catalyst required are relatively large. It is generally necessary
25 to work with 5 to 7% by weight of catalyst, based on the amount of phenol used, in order
to obtain economically viable reaction rates; the reaction temperatures of 180°C to 215°C
additionally entail the risk of decomposition of the thermally labile tetramethylammonium
halides. The catalyst additionally has to be removed by washing with water, which
considerably complicates its recovery. Furthermore, far more than the stoichiometrically

- 2 -

necessary amount of phosgene is consumed.

In a further method (US-A-3 234 263), diaryl carbonates are obtained by heating aryl chlorocarbonates in the presence of large amounts of alkali metal/alkaline earth metal compounds with tertiary nitrogen bases as catalysts. However, this process has the
5 disadvantage that high temperatures have to be employed and the catalysts such as alkali metal/alkaline earth metal compounds have to be partly dissolved, in order to arrive at even remotely acceptable reaction times. In this process, half of the phosgene originally used is lost in the form of CO₂. Moreover, the chlorocarbonic ester has to be synthesized in a preceding separate process step.

- 10 According to US-A-2 362 865, diaryl carbonates are obtained by phosgenating monophenols in the presence of metallic titanium, iron, zinc and tin, or in the form of soluble salts thereof, particularly of the chlorides and phenoxides. Even though very good yields are obtained, it is difficult to separate the catalysts from the products. Even in the case of distillations, a certain volatility of these compounds and also thermal
15 decompositions by these compounds have to be expected, which lead to contamination, reduction in quality and yield losses.

It thus appears to be advisable to use heterogeneous insoluble catalysts, which substantially simplify workup of the reaction mixture. Proposals to this end have also been made. For instance, the teaching of EP-A-516 355 recommends aluminium trifluoride in particular,
20 which is optionally applied to supports such as aluminosilicates. The synthesis of aluminium fluoride is, however, very complicated and expensive due to the handling of fluorine or hydrofluoric acid. Moreover, WO 91/06526 describes metal salts on porous supports as catalysts for the inventive conversions. As is evident from the experimental examples, fully continuous phosgenation of phenol over such catalysts is possible only in
25 the gas phase, which, though, entails relatively high reaction temperatures and the risk of decomposition of the sensitive phenyl chloroformate. It is obviously impossible to perform phosgenation of phenol with these catalysts in the liquid phase, since the hot liquid phenol washes out the active catalyst constituents.

It was thus an object of the present invention to develop easily obtainable, effective
30 heterogeneous catalysts.

- 3 -

It has now been found that mixed hydroxides of elements from groups 2-14 of the periodic table (IUPAC, new), for example hydrotalcite, are suitable catalysts for the reaction of phosgene or aryl chlorocarbonates with monophenols to give diaryl carbonates, the hydrogen chloride formed being reusable as a reactant in other processes or by oxidation to chlorine.

The process according to the invention has the great advantage of achieving very high selectivities and good phenol conversions, in order thus to arrive at a product with high purity. Furthermore, the catalyst can be removed very readily, thus substantially easing the workup.

10 EMBODIMENTS OF THE INVENTION

An embodiment of the present invention is process for preparing a diaryl carbonate comprising reacting a monophenol with phosgene or an aryl chlorocarbonate, wherein said reaction is performed in the presence of a compound of general formula (III)



15 wherein

M(II) is a divalent metal cation;

M(III) is a trivalent metal cation;

M(IV) is a tetravalent metal cation;

x is a number from 0.1 to 0.5;

20 y is a number from 0 to 0.5;

z is 1 + y;

m is an integer from 0 to 32;

A is an anion; and

n is 1 or 2

25 as a heterogeneous catalyst.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said anion is selected from the group consisting of CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-} , and Cl^- .

- 4 -

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said reaction is performed at a temperature in the range of from 50 to 450 °C and at a pressure in the range of from 0.05 to 20 bar.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said
5 heterogeneous catalyst has a surface area, as determined by the BET method, of from 0.1 to 400 m²/g and is used in an amount of from 0.5 to 100 % by weight, based on the amount of said monophenol, in not fully continuous mode, or with a space velocity of from 0.1 to 20 g of monophenol per g of catalyst per hour in fully continuous mode.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said divalent
10 metal cation M(II) is Mg, Ni, or Zn, said trivalent metal cation M(III) is Al, and said tetravalent metal cation M(IV) is Ti or Zr.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said diaryl carbonate is prepared continuously.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said process is
15 conducted at a temperature in the range of from 100 to 350 °C and at a pressure in the range of from 0.05 to 20 bar.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said reaction is effected in the gas phase.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said reaction is
20 effected in countercurrent in the trickle phase.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said heterogenous catalyst consists of a supported active phase of the compound of general formula (III).

Yet another embodiment of the present invention is a diaryl carbonate obtained by the
25 above process.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention accordingly provides a process for preparing diaryl carbonates by

$$5 \quad \text{Ar-OH} \quad (\text{I})$$

Ar is phenyl, naphthyl, anthryl, phenanthryl, indanyl, tetrahydronaphthyl or the radical of a 5- or 6-membered aromatic heterocycle with 1 or 2 heteroatoms from the group of N, O and S, where these isocyclic and heterocyclic radicals may be substituted by 1 or 2 substituents such as straight-chain or branched C₁-C₄-alkyl, straight-chain or branched C₁-C₄-alkoxy, straight-chain or branched C₁-C₄-alkoxycarbonyl, which may be substituted by phenyl, cyano and halogen (e.g. F, Cl, Br) and where, in addition, the heterocyclic radicals may be joined to a fused-on benzene ring.

The process according to the invention can be performed either with phosgene or with aryl chlorocarbonates. In the case of performance with phosgene, the aryl chlorocarbonate is formed first, which is reacted with further monophenol present in the reaction mixture to give diaryl carbonate.

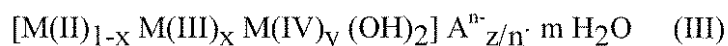
Suitable aryl chlorocarbonates for the process according to the invention are those of the formula (II)



- 6 -

in which Ar is as defined in formula (I).

Suitable mixed hydroxides in the context of the invention are compounds of the general formula (III)



5 in which

M (II) is a divalent metal cation and

M (III) is a trivalent metal cation and

M(IV) is a tetravalent metal cation and

x is from 0.1 to 0.5 and

10 y is from 0 to 0.5

z is 1 + y and

m is from 0 to 32

A is an anion such as CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-} or Cl^- , preferably CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-}

15 n is 1 or 2.

Examples of metal cations M(II) include:

divalent metal cations such as Be, Mg, Ca, Zn, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, preference being given to Mg, Ni, Zn and Fe, particular preference to Mg, Ni and Zn.

Examples of metal cations M(III) include:

20 trivalent metal cations such as Al, Ga, Ni, Co, Fe, Mn, Al, Cr, Fe, Sn, V, preference being given to Al, Cr, Fe, particular preference to Al.

Examples of metal cations M(IV) include: tetravalent metal cations such as Ti, Zr and Hf, preference being given to Ti and Zr, particular preference to Ti.

25 In the mixed hydroxides, it is also possible for a plurality of different metal cations M(II) or metal cations M(III), or else metal cations M(II) or metal cations M(III) of the same element in different valency, to occur alongside one another.

- 7 -

The mixed hydroxides used in accordance with the invention may possess a layer structure composed of polycations and -anions, for example hydrotalcite, or a different structure, for example ettringite.

Useful mixed hydroxides are both those from natural sources, i.e. various minerals, for example

hydrotalcite $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

manasseite $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

pyroaurite $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

sjörgrenite $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

10 stichtite $\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

barbertonite $\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

takovite $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

reevesite $\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

desautelsite $\text{Mg}_6\text{Mn}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

15 hydrocalumite $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

magaldrate $[\text{Mg}_{10}\text{Al}_5(\text{OH})_{31}](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$

ettringite $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$,

and synthetic mixed hydroxides, generally prepared by precipitation from solutions of precursors, for example metal salts or metal oxides, and bases.

20 Such mixed hydroxides and their origin or preparation processes for such compounds are described, for example, in Clays and Clay Minerals 25 (1977) 14, 23(1975) 369, Catalysis Today 11 (1991) 173, Chimia 24 (1970) 99, and EP-A 749 941, EP-A 421 677, EP-A 684 872, EP-A 0749941, DE-A 2 024 281 and WO 95/17246.

Particularly suitable heterogeneous catalysts are mixed hydroxides with hydrotalcite
25 structure, for example mixed hydroxides of magnesium, zinc, nickel, aluminium, cobalt, tin and titanium.

The mixed hydroxides in the context of the invention may be present in crystalline form in various polymorphs. They may be entirely or partly amorphous and be dried or partly dried or be used as hydrates.

Reaction of mixed metal salts in the presence of bases at temperatures of 80 to 100°C first
5 forms hydroxycarbonates, which are converted to the anhydrous mixed hydroxides at relatively high calcination temperatures with decarboxylation and with progressive dewatering. For instance, in the event of calcination above 500°C, hydrotalcite $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is converted to $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$. According to the type of starting hydroxide or hydroxide carbonate, it is possible for the calcination to pass through
10 various of the abovementioned polymorphs of the mixed hydroxide.

Preferred mixed hydroxides possess BET surface areas of 0.1 to 500 m²/g, more preferably those of 0.5 to 450 m²/g and most preferably those of 1 to 300 m²/g.

The catalysts can be used, for example, in the form of powder or shaped bodies, and be removed again after the reaction, for example by filtration, sedimentation or centrifugation.
15 In the case of arrangement as a fixed bed, the metallates are preferably used in the form of shaped bodies, for example as spheres, cylinders, rods, hollow cylinders, rings etc.

When working with suspended catalyst, the mixed hydroxide catalysts are used in stirred vessels or bubble columns in amounts of 0.5 to 100% by weight, preferably of 5 to 100% by weight and more preferably of 5 to 50% by weight, based on the amount of monophenol
20 used.

In the case of continuous mode in countercurrent or cocurrent or in the trickle phase or in the gas phase over a fixed bed catalyst, catalyst hourly space velocities of 0.1 to 20 g of monophenol per g of catalyst per hour, preferably 0.2 to 10 g · g⁻¹ · h⁻¹ and more preferably of 0.2 to 5 g · g⁻¹ · h⁻¹ are used.

25 The mixed hydroxides used in batchwise experiments, given the same feedstocks, can be used repeatedly without purification. In the case of a change in the feedstocks, the mixed hydroxides are appropriately purified by extracting with inert solvents, as specified, for example, further down as reaction media, or with alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol or butanol, with esters or amides of acetic acid, or by treatment with

superheated steam or air.

In continuous mode, the mixed hydroxides used can remain in the reactor over a long period. A regeneration can, if appropriate, be effected, for example, by passing over superheated steam, if appropriate with addition of minor amounts of air (for instance 0.1 to 5 20% by weight, based on the amount of steam used) at 150 to 800°C or by passing over 0.01 to 20% by weight of oxygen-containing diluent gases such as nitrogen or carbon dioxide, or by means of carbon dioxide alone at 200 to 800°C. The preferred regeneration temperature is 150 to 700°C, more preferably 200 to 600°C.

The process according to the invention is performed at a temperature in the range from 50 10 to 450°C, preferably 100 to 400°C, more preferably 100 to 350°C. During the performance of the process according to the invention, the temperature can be varied within the range specified, preferably increased.

The process according to the invention is performed at a pressure of 0.05 to 20 bar, preferably 1 to 5 bar.

15 The process according to the invention can optionally be performed using solvents such as aliphatic and aromatic hydrocarbons, e.g. hexane, octane, benzene, isomeric xylenes, diethylbenzene, alkylnaphthalenes, biphenyl or halogenated hydrocarbons such as dichloromethane and trichloroethylene.

The process according to the invention can be performed either in the gas phase or in the 20 liquid phase.

The process is preferably performed in the melt, for example by introducing phosgene or an aryl chlorocarbonate of the formula (II) into a suspension of a mixed hydroxide in a melt of the monophenol of the formula (I) and, after the reaction has ended, removing the catalyst, for example by filtration or centrifugation.

25 The process is performed in the gas phase by evaporating phosgene and monophenol, and passing the mixture over a bed of a catalyst in piece form arranged in a tube.

A further preferred embodiment of the synthesis is the sparging of a melt of the monophenol of the formula (I), with mixed hydroxide catalyst suspended therein, with phosgene or phosgene-hydrogen chloride mixtures or with aryl chlorocarbonates of the

- 10 -

formula (II) in a continuous bubble column or bubble column cascade.

A further preferred embodiment is the cocurrent method, in which monophenols of the formula (I) and phosgene or aryl chlorocarbonate of the formula (II) are applied in cocurrent, for example from the top, to a catalyst bed arranged in a tube, and hydrogen chloride and phosgenation products are drawn off at the bottom of the tube.

A further preferred embodiment is the performance of the inventive reaction in countercurrent in the trickle phase, in which case the monophenol of the formula (I) is introduced as a melt or in the form of a solution to the top of a bed of mixed hydroxide, and a stream of phosgene or aryl chlorocarbonate is sent counter to this liquid stream from below. Appropriately, this embodiment is performed in a vertical crude reactor, which may also contain intermediate trays for better distribution of gas and liquid flow.

A further preferred embodiment is the gas phase method at temperatures of 150 to 450°C, preferably 200 to 350°C, with pressures of 0.05 to 20, preferably 0.1 to 4 bar, more preferably 0.1 to 3 bar.

In this process, the pressure is varied with the temperature such that the components remain in the gas phase and do not condense on the catalyst bed.

The molar ratio of the monophenol reactant of the formula (I) to the phosgene reactant is 0.5 to 8:1, preferably 1.5 to 3:1. The equivalent molar ratio in this case is 2:1.

In a corresponding manner, the monophenol is reacted with an aryl chlorocarbonate in a molar ratio of 0.25 to 4:1, preferably 0.8 to 1.5:1. In this case, the molar ratio is 1:1.

The crude diaryl carbonate obtained in accordance with the invention by heterogeneous catalysis is frequently already very pure and can, after degassing to remove residual hydrogen chloride or other volatile substances, be used for many purposes actually in this form. For more demanding applications, the diaryl carbonate can optionally be purified further by known methods, for example by distillation or crystallization.

The invention further provides a process for preparing diaryl carbonates using supported catalysts. Suitable heterogeneous catalysts in this case are especially compounds of the formula (III)

- 11 -



on support materials, which may also be doped.

The compounds of the formula (III) can also be mixed with further substances as a constituent of a catalyst formulation, in order possibly to generate synergistic effects.

- 5 Suitable examples for this purpose are silicon dioxide, graphite, titanium dioxide with rutile or anatase structure, zirconium dioxide, aluminium oxide, silicon carbides or mixtures thereof, preferably titanium dioxide, zirconium dioxide, aluminium oxide or mixtures thereof.

- 10 The reaction to give the diaryl carbonate can be performed in a plurality of stages. It can be performed batchwise, preferably continuously as a fluidized bed or fixed bed method, preferably as a fixed bed method, more preferably in tube bundle reactors over the heterogeneous catalysts.

- 15 A preferred embodiment consists in using a structured catalyst bed in which the catalyst activity rises in flow direction. Such structuring of the catalyst bed can be effected by different impregnation of the catalyst supports with active material or by different dilution of the catalyst with inert material.

The heat of reaction can be utilized in an advantageous manner to raise high-pressure steam.

- 20 All the references described above are incorporated by reference in their entireties for all useful purposes.

- 25 While there is shown and described certain specific structures embodying the invention, it will be manifest to those skilled in the art that various modifications and rearrangements of the parts may be made without departing from the spirit and scope of the underlying inventive concept and that the same is not limited to the particular forms herein shown and described.

EXAMPLES

The catalysts used are commercially available products or were prepared by known methods (see Catalysis Today 11 (1991) 173, EP-A 421 677, EP-A 749 941, WO 95/17248, EP-A 684 872, DE-A 2 024 282).

- 12 -

Example 1

In a flat-flange pot with baffles, a sparging stirrer and reflux condenser, 141 g (1.50 mol) of phenol were sparged continuously in the presence of 14.1 g (10% by weight based on phenol) of a pulverulent hydrotalcite (molar Mg/Al ratio = 2:1) at 140°C with 0.75 mol/h of phosgene. After about 2 h of reaction time, the phenol conversion was 29.8%, and only 5 diphenyl carbonate (57.6 g) had formed. The selectivity for the carbonate was >99.7%.

Example 2

Example 1 was repeated with 14.1 g of a pulverulent zinc aluminium hydroxide (molar Zn/Al ratio = 2:1) at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion was 15.2%, 10 and 0.03 g of phenyl chloroformate and 23.9 g of diphenyl carbonate had formed. The selectivity for the carbonate was approx. 90%.

Example 3

Example 1 was repeated with 14.1 g of a pulverulent nickel(II) aluminium hydroxide (molar Ni/Al ratio = 2:1) at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion was 15 11.2%, and 0.6 g of phenyl chloroformate and 17.4 g of diphenyl carbonate had formed. The selectivity for the carbonate was approx. 99%.

Example 4

Example 1 was repeated with 14.1 g of a pulverulent hydrotalcite (molar Mg/Al ratio 7:3) from Condea at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion was 24.4%, and 20 39.0 g of diphenyl carbonate had formed. The carbonate selectivity was >99%.

Example 5

Example 1 was repeated with 14.1 g of a pulverulent magnesium tin(II) hydroxide (molar Mg/Sn ratio = 1.0/0.034) at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion was 24.6%, and 39.2 g of diphenyl carbonate had formed. The selectivity for the carbonate was 25 greater than 99%.

Example 6

Example 1 was repeated with 14.1 g of a pulverulent magnesium titanium(IV) hydroxide

- 13 -

(molar Mg/Ti ratio = 1.0/0.050) at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion was 26.6%, and 42.4 g of diphenyl carbonate had formed. The carbonate selectivity was >99%.

Example 7

- 5 Example 1 was repeated with 14.1 g of a pulverulent hydrotalcite (molar ratio = Mg/Al 7:3) from Condea at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion was 24.4%, and 39.0 g of diphenyl carbonate had formed. The carbonate selectivity was >99%.

Example 8

- 10 Example 1 was repeated with 14.1 g of a pulverulent nickel(II) magnesium aluminium hydroxide (molar Ni/Mg/Al ratio = 0.14/2.34/1.0) at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion was 19.9%, and 31.0 g of diphenyl carbonate had formed. The selectivity for the carbonate was approx. 97%.

Example 9

- 15 Example 1 was repeated with 1.41 g of a pulverulent titanium(IV) magnesium aluminium hydroxide (molar Ti/Mg/Al ratio = 0.26/2.63/1.0) at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion was 22.8%, and 36.5 g of diphenyl carbonate were formed. The selectivity for the carbonate was >99%.

Example 10

- 20 In a three-neck flask with thermometer and reflux condenser, a mixture of 9.4 g (0.10 mol) of phenol and 15.7 g (0.10 mol) of phenyl chloroformate was heated to 140°C in the presence of 0.94 g (10% by weight based on phenol) of a pulverulent hydrotalcite (molar ratio = Mg/Al 2:1). After 5 h of reaction time, 90.7% of the phenol had been converted to diphenyl carbonate.

Example 11

- 25 Example 10 was repeated with 0.94 g of a pulverulent zinc aluminium hydroxide (molar ratio = 2:1) at 140°C. After 1 h of reaction time, the phenol conversion to diphenyl carbonate was 99.8%. The carbonate selectivity was >99%.

Example 12

Example 10 was repeated with 0.94 g of nickel(II) aluminium hydroxide (molar ratio = 2:1) at 140°C. After 3 h of reaction time, the phenol conversion to diphenyl carbonate was 97.5%. The carbonate selectivity was >99%.

5 Example 13

Example 10 was repeated with 0.94 g of a pulverulent magnesium tin hydroxide (molar ratio = 1.0/0.034) at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion to diphenyl carbonate was 49.7%. The selectivity for the carbonate was >99%.

Example 14

- 10 Example 10 was repeated with 0.94 g of a pulverulent magnesium titanium(IV) hydroxide (molar ratio = 1.0/0.050) at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion to diphenyl carbonate was 86.1%. The carbonate selectivity was >99%.

Example 15

- 15 Example 10 was repeated with 0.94 g of a pulverulent hydrotalcite (molar ratio = Mg/Al 7:3) from Condea at 140°C. After 1 h of reaction time, the phenol conversion to diphenyl carbonate was 98.8%. The selectivity for the carbonate was >99%.

Example 16

- 20 Example 10 was repeated with 0.94 g of a pulverulent titanium(IV) magnesium aluminium hydroxide (molar ratio = 0.26/2.63/1.0). After 1 h of reaction time, the phenol conversion to diphenyl carbonate was 98.6%. The selectivity for the carbonate was >99%.

Comparative Example 1

Example 1 was repeated without addition of mixed hydroxide at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion was less than 0.2%.

Comparative Example 2

- 25 Example 1 was repeated in the presence of pulverulent aluminium oxide 507-C-I at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion was 41% and the carbonate selectivity

- 15 -

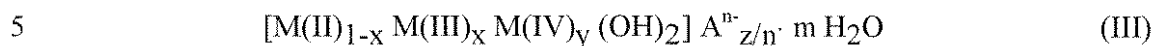
was > 99.5%.

Comparative Example 3

Example 11 was repeated in the presence of pulverulent aluminium oxide 507-C-I at 140°C. After 2 h of reaction time, the phenol conversion was 90% and the selectivity for
5 the carbonate was > 99%.

CLAIMS

1. A process for preparing a diaryl carbonate comprising reacting a monophenol with phosgene or an aryl chlorocarbonate, wherein said reaction is performed in the presence of a compound of general formula (III)



wherein

M(II) is a divalent metal cation;

M(III) is a trivalent metal cation;

M(IV) is a tetravalent metal cation;

10 x is a number from 0.1 to 0.5;

y is a number from 0 to 0.5;

z is $1 + y$;

m is an integer from 0 to 32;

A is an anion; and

15 n is 1 or 2

as a heterogeneous catalyst.

2. The process of claim 1, wherein said anion is selected from the group consisting of CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-} , and Cl^- .
3. The process of claim 1, wherein said reaction is performed at a temperature in the range of from 50 to 450 °C and at a pressure in the range of from 0.05 to 20 bar.
4. The process of claim 1, wherein said heterogeneous catalyst has a surface area, as determined by the BET method, of from 0.1 to 400 m²/g and is used in an amount of from 0.5 to 100 % by weight, based on the amount of said monophenol, in not fully continuous mode, or with a space velocity of from 0.1 to 20 g of monophenol per g of catalyst per hour in fully continuous mode.
5. The process of claim 1, wherein said divalent metal cation M(II) is Mg, Ni, or Zn,

- 17 -

said trivalent metal cation M(III) is Al, and said tetravalent metal cation M(IV) is Ti or Zr.

6. The process of claim 1, wherein said diaryl carbonate is prepared continuously.
7. The process of claim 1, wherein said process is conducted at a temperature in the
5 range of from 100 to 350 °C and at a pressure in the range of from 0.05 to 20 bar.
8. The process of claim 1, wherein said reaction is effected in the gas phase.
9. The process of claim 1, wherein said reaction is effected in countercurrent in the trickle phase.
10. The process of claim 1, wherein said heterogenous catalyst consists of a supported
10 active phase of the compound of general formula (III).
11. A diaryl carbonate obtained by the process of claim 1.

- 18 -

ABSTRACT

The invention relates to a process for preparing diaryl carbonates by reacting monophenols with phosgene or aryl chlorocarbonates with elimination of hydrogen chloride in the presence of mixed hydroxides of elements from groups 2-14 of the periodic table (IUPAC, new) as heterogeneous catalysts.