

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成23年12月22日(2011.12.22)

【公開番号】特開2009-137952(P2009-137952A)

【公開日】平成21年6月25日(2009.6.25)

【年通号数】公開・登録公報2009-025

【出願番号】特願2008-295625(P2008-295625)

【国際特許分類】

C 0 7 C 68/06 (2006.01)

C 0 7 C 69/96 (2006.01)

C 0 7 C 68/08 (2006.01)

B 0 1 D 3/14 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 68/06 Z

C 0 7 C 69/96

C 0 7 C 68/08

B 0 1 D 3/14 A

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成23年11月9日(2011.11.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 0】

そのような芳香族ヒドロキシ化合物として、例えば、フェノール、o-、 m-もしくはp-クレゾール、クレゾールの混合物、ジメチルフェノール（混合物であってよく、また、ここでフェノール環上のメチル基の位置が所望のようになってよい。例えば、2,4-、2,6-、もしくは3,4-ジメチルフェノール）、o-、 m-もしくはp-クロロフェノール、o-、 m-もしくはp-エチルフェノール、o-、 m-もしくはp-n-プロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、4-n-ブチルフェノール、4-イソブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-イソオクチルフェノール、4-n-ノニルフェノール、o-、 m-もしくはp-メトキシフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、4-(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、ビフェニル-4-オール、1-ナフトール、2-1-ナフトール、4-(1-ナフチル)フェノール、4-(2-ナフチル)フェノール、4-フェノキシフェノール、3-ペンタデシルフェノール、4-トリチルフェノール、メチルサリチル酸、エチルサリチル酸、n-プロピルサリチル酸、イソプロピルサリチル酸、n-ブチルサリチル酸、イソブチルサリチル酸、tert-ブチルサリチル酸、フェニルサリチル酸およびベンジルサリチル酸が例示される。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 3】

本発明の範囲において、C₁-C₄-アルキルは、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イ

ソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチルを指す。加えて、 C_1 - C_6 -alkylは、例えば、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、シクロヘキシル、シクロペンチル、n-ヘキシル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピルまたは1-エチル-2-メチルプロピルを指す。加えて、 C_1 - C_{34} -アルキルは、例えば、n-ヘプチルおよびn-オクチル、ピナシル、アダマンチル、異性体のメンチル、n-ノニル、n-デシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル、またはn-オクタデシルを指す。同様のことは、対応するアルキルラジカル、例えば、アラールキルまたはアルキルアリールラジカルにも当てはまる。対応するヒドロキシアルキルまたはアラールキルもしくはアルキルアリールラジカルにおけるアルキレンラジカルは、例えば、上記のアルキルラジカルに対応するアルキレンラジカルである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

本発明で使用可能な別の触媒は、金属化合物であり、例えば、 AlX_3 、 TiX_3 、 UX_4 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 、 ZnX_2 、 FeX_3 、 PbX_2 および SnX_4 （ここで、Xは、ハロゲン、アセトキシ、アルコキシまたはアリーロキシラジカル（ドイツ公開A 2 58 412）を表す）である。特に、本発明で使用可能な好ましい触媒は、 AlX_3 、 TiX_4 、 PbX_2 および SnX_4 のような金属化合物であり、例えば、四塩化チタン、チタントトラメトキシド、チタントトラフェノキシド、チタントトラエトキシド、チタントトライソプロポキシド、チタントトラドデコキシド、錫トライソオクトキシド、およびアルミニウムトリイソプロポキシドである。非常に特に好ましいものは、金属化合物である TiX_4 である。ここで言及した金属化合物は、転化される反応混合物の重量を基準として、0.001~5重量%、好ましくは0.005~5重量%、より好ましくは0.01~5重量%の量で用いられる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

本発明の方法は、好ましくは、純度、即ち、精製されたジアリールカーボネートの全重量を基準として、純粋なジアリールカーボネートの含量が99~100重量%であり、より好ましくは99.5~100重量%、最も好ましくは99.9~100重量%である、ジアリールカーボネートを提供することができる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

図5aに示す形態において、カラム径は、凝縮の領域において、一定である。精留部、存在する場合には好ましくは上側精留部 K_3VT_1 から出て上昇する蒸気(10)は、一体化された塔頂の1または複数の凝縮器 K_3C_{1-N} にて凝縮される。凝縮液の一部は、還流(11

）として、上側蒸留塔セクションに戻される。凝縮液の残りは、留出液として、蒸留塔から出て行く。不活性物質および／または凝縮されなかった蒸気（１８）は、塔頂にて、蒸留塔から抜き出される。

【手続補正６】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００５６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００５６】

別の好ましい形態の塔頂凝縮器を、図４に示す。この形態において、精留部、存在する場合には好ましくは上側精留部 K_3VT_1 から出て上昇する蒸気（１０）は、１または複数の追加カラムセクション（または塔部）（ K_3CS_{1-N} ）において、外部回路にて凝縮液を冷却させながら、凝縮される。このカラムセクションの下側端部にて出て行く液体は、一部抜き出されて（２１）、得られる凝縮液の熱を取り除くために、１または複数の外部冷却器 K_3W_{1-N} に送られる。外部冷却器は、直列または並列のいずれで接続されてよい。残りの液体は、留出液（２）として排出されるか、あるいは還流（１１）として精留部、存在する場合には好ましくは上側精留部 K_3VT_1 に送られる。冷却後、液体（２２）は、追加のカラムセクション K_3CS_{1-N} よりも上方にて、蒸留塔に戻される。カラムにおける凝縮は、上述した棚板、ランダム充填物、または規則充填物にて行われる。凝縮されていない蒸気または不活性物質（１８）は、カラムセクション K_3CS_{1-N} よりも上方にて抜き出される。

【手続補正７】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００６８

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００６８】

この特に好ましい変形例において、ジアリールカーボネートは、既に図１．１に関連して説明した蒸留塔 K_3 、および追加の側流塔 K_4 において、精製される。蒸気の側流６は、側流塔 K_4 に供給され、好ましくはその下側部分に供給される。図１．１のものと比較して、蒸留塔 K_3 は、追加のフィード９を、下側回収部 K_3AT_2 よりも上方に有し、これを経由して、液体の缶出液が側流塔 K_4 から K_3 にリサイクルされる。

【手続補正８】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００８２

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００８２】

分割型蒸留塔は、同様に、混合物を、３つのフラクション、即ち、塔頂製品、缶出液および高純度の側流に分けるのに適している。分割型蒸留塔は、側流のための抜き出しサイドから、フィードサイドを互いに分割する、概して垂直の分割壁を有する。分割壁は、好ましくは、塔の全長にわたって連続していない。通常、分割壁の上に精製部、および分割壁の下に回収部がある。分割壁の領域において、供給サイドおよび側流の抜き出しサイドの両方に、少なくとも２つのセクションが好ましくは存在する。供給サイドにおいて、上側セクションは、フィードに存在する高沸点物を減少させる作用をし、下側セクションは、フィードに存在する低沸点物を減少させる作用をする。側流の抜き出しサイドにおいて、抜き出しよりも上に、上側セクションが同様に存在し、上側セクションは、精製部からの低沸点物を減少させる作用をする。抜き出しよりも下に配置される下側セクションは、分割壁よりも下の回収部から来る高沸点物を減少させる作用をする。

【手続補正９】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 9 4 】

そのような分割型蒸留塔の上側精留部は、好ましくは 0 ~ 4 0 の理論段数、より好ましくは 1 ~ 2 0 の理論段数、最も好ましくは 1 ~ 1 0 の理論段数の分離性能を有し、下側精留部は、好ましくは 1 ~ 4 0 の理論段数、より好ましくは 5 ~ 2 0 の理論段数、最も好ましくは 5 ~ 1 5 の理論段数を有し、回収部は、好ましくは 1 ~ 4 0 の理論段数、より好ましくは 2 ~ 2 0 の理論段数、最も好ましくは 2 ~ 1 5 の理論段数を有する。分割壁の抜き出しサイドの上側セクション K_3TLO および下側セクション K_3TLU 、ならびに分割壁の抜き出しサイドの上側セクション K_3TRO および下側セクション K_3TRU はそれぞれ、好ましくは 1 ~ 4 0 の理論段数、より好ましくは 2 ~ 2 0 の理論段数、最も好ましくは 5 ~ 2 0 の理論段数の分離性能を有する。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 9 8 】

回収部 K_3AT_1 から流出する液体 (1 2) は、一段または多段 (N 段) の蒸発により蒸発させられて濃縮され、得られる液体 / 液体混合物 (1 3) の蒸気は、下側回収部 K_3AT_1 に戻される。蒸発は、1 0 0 ~ 2 5 0 、好ましくは 1 5 0 ~ 2 4 0 、より好ましくは 1 8 0 ~ 2 2 0 の温度範囲内にて、実施されることが好ましい。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 1 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 1 0 】

これは、9 9 . 9 3 重量 % の DPC および 僅か 6 0 0 p p m の salol を含む留出液をもたらす。側流塔の塔頂にて流出する液体 9 は、第一蒸留塔 K_3 の下側回収部 K_3AT_2 よりも上方で、精留に送られる。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 2 7 】

側流に抜き出され、続いて凝縮されるジフェニルカーボネート (5) は、9 9 . 9 7 重量 % の純度を有し、僅か 2 9 0 p p m の salol を含む。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 2 9 】

当業者は、上述の実施形態に広い発明概念から逸脱することなく変更を加えうることが理解されよう。従って、本発明は、開示された特定の形態に限定されず、添付の請求の範囲によって規定される本発明の精神および範囲内の変形例をカバーすることを意図していることが理解される。

本発明の態様には以下のものが含まれる。

(態様 1)

ジアルキルカーボネートおよび芳香族ヒドロキシル化合物をトランスエステル化触媒の存在下でトランスエステル化して、不純物としてのトランスエステル化触媒を含むジアリールカーボネート生成物を与えること

ジアリールカーボネート生成物を、上側部分および下側部分を有し、上側部分が精留部を含み、下側部分が回収部を含む第一蒸留塔において、蒸留に付すこと、および精製されたジアリールカーボネートを含む第一側流を第一蒸留塔から抜き出すことを含む、方法

(態様 2)

蒸留塔が分割型蒸留塔を含む、態様 1 に記載の方法。

(態様 3)

精製されたジアリールカーボネートを、第二蒸留塔において追加の蒸留に付すことをさらに含む、態様 1 に記載の方法。

(態様 4)

第二蒸留塔が回収部を有しない、態様 3 に記載の方法。

(態様 5)

第二蒸留塔が第一蒸留塔に組み込まれている、態様 3 に記載の方法。

(態様 6)

第一側流を第一蒸留塔から蒸気として抜き出す、態様 1 に記載の方法。

(態様 7)

ジアリールカーボネート生成物が、アルキルアリールカーボネートであるトランスエステル化の副生物、およびジアリールカーボネートとアルキルアリールカーボネートとの間の沸点を有する化合物を含み、

第一蒸留塔からの当該化合物を含む第二側流を抜き出すことをさらに含む、態様 1 に記載の方法

(態様 8)

第二側流を、第一蒸留塔から第一側流よりも上方から抜き出す、態様 7 に記載の方法。

(態様 9)

回収部が上側回収部および下側回収部を含む、態様 1 に記載の方法。

(態様 10)

精留部が上側精留部および下側精留部を含む、態様 1 に記載の方法。

(態様 11)

分割型蒸留塔が、分割壁、供給サイドおよび抜き出しサイドを有する分割部を含み、供給サイドが上側供給サイドセクションおよび下側供給サイドセクションを含み、抜き出しサイドが上側抜き出しサイドセクションおよび下側抜き出しサイドセクションを含み、

ジアリールカーボネート生成物を、上側供給サイドセクションと下側供給サイドセクションとの間で、第一蒸留塔に供給し、

第一側流を、上側抜き出しセクションと下側抜き出しセクションとの間で、第一蒸留塔から抜き出す、態様 2 に記載の方法。

(態様 12)

精製されたジアリールカーボネートを、第二蒸留塔において、追加の蒸留に付すことをさらに含む、態様 11 に記載の方法。

(態様 13)

第一蒸留塔が直径 D_1 を有し、第一蒸留塔に組み込まれた塔頂凝縮器および第一蒸留塔から塔頂凝縮器に至る蒸気ラインをさらに有し、蒸気ラインが直径 d_1 を有し、比 d_1 / D_1 が $0.2 \sim 1$ である、態様 1 に記載の方法。

(態様 14)

第二蒸留塔が直径 D_2 を有し、第二蒸留塔に組み込まれた塔頂凝縮器および第二蒸留塔

から塔頂凝縮器に至る蒸気ラインをさらに有し、蒸気ラインが直径 d_2 を有し、比 d_2 / D_2 が $0.2 \sim 1$ である、態様 3 に記載の方法。

(態様 15)

缶出液を第一蒸留塔の塔底から抜き出し、

缶出液の少なくとも 50 % を、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシル化合物のトランスエステル化に戻して再利用することを含む、

態様 1 に記載の方法。

(態様 16)

缶出液の再利用されない部分を濃縮して、触媒回収に付する、態様 15 に記載の方法。

(態様 17)

蒸留塔が分割型蒸留塔を含む、態様 15 に記載の方法。

(態様 18)

分割型蒸留塔が、分割壁、供給サイドおよび抜き出しサイドを有する分割部を含み、供給サイドが上側供給サイドセクションおよび下側供給サイドセクションを含み、抜き出しサイドが上側抜き出しサイドセクションおよび下側抜き出しサイドセクションを含み、

ジアリールカーボネート生成物を、上側供給サイドセクションと下側供給サイドセクションとの間で、第一蒸留塔に供給し、

第一側流を、上側抜き出しセクションと下側抜き出しセクションとの間で、第一蒸留塔から抜き出す

態様 17 に記載の方法。

(態様 19)

精製されたジアリールカーボネートを、第二蒸留塔において、追加の蒸留に付することをさらに含む、態様 18 に記載の方法。

(態様 20)

缶出液の再利用されない部分を濃縮して、触媒回収に付する、態様 17 に記載の方法。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジアルキルカーボネートおよび芳香族ヒドロキシル化合物をトランスエステル化触媒の存在下でトランスエステル化して、不純物としてのトランスエステル化触媒を含むジアリールカーボネート生成物を与えること

ジアリールカーボネート生成物を、上側部分および下側部分を有し、上側部分が精留部を含み、下側部分が回収部を含む第一蒸留塔において、蒸留に付すこと、および

精製されたジアリールカーボネートを含む第一側流を第一蒸留塔から抜き出すことを含む、方法

【請求項 2】

ジアリールカーボネート生成物が、アルキルアリールカーボネートであるトランスエステル化の副生物、およびジアリールカーボネートとアルキルアリールカーボネートとの間の沸点を有する化合物を含み、

第一蒸留塔からの当該化合物を含む第二側流を抜き出すことをさらに含む、請求項 1 に記載の方法

【請求項 3】

缶出液を第一蒸留塔の塔底から抜き出し、

缶出液の少なくとも 50 % を、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシル化合物のトランスエステル化に戻して再利用することを含む、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

蒸留塔が分割型蒸留塔を含み、

分割型蒸留塔が、分割壁、供給サイドおよび抜き出しサイドを有する分割部を含み、供給サイドが上側供給サイドセクションおよび下側供給サイドセクションを含み、抜き出しサイドが上側抜き出しサイドセクションおよび下側抜き出しサイドセクションを含み、

ジアリールカーボネート生成物を、上側供給サイドセクションと下側供給サイドセクションとの間で、第一蒸留塔に供給し、

第一側流を、上側抜き出しセクションと下側抜き出しセクションとの間で、第一蒸留塔から抜き出す

請求項 3 に記載の方法。