

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-536865
(P2004-536865A)

(43) 公表日 平成16年12月9日(2004.12.9)

| | | |
|---------------------------|------------|-------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | F 1 | テーマコード (参考) |
| C07C 68/02 | C07C 68/02 | A 4H006 |
| C07C 68/08 | C07C 68/08 | 4H039 |
| C07C 69/96 | C07C 69/96 | Z |
| // C07B 61/00 | C07B 61/00 | 300 |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2003-515485 (P2003-515485) | (71) 出願人 | 390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー GENERAL ELECTRIC COMPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番 |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年7月1日 (2002.7.1) | (74) 代理人 | 100093908 弁理士 松本 研一 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成16年1月23日 (2004.1.23) | (74) 代理人 | 100105588 弁理士 小倉 博 |
| (86) 國際出願番号 | PCT/US2002/020941 | (74) 代理人 | 100106541 弁理士 伊藤 信和 |
| (87) 國際公開番号 | W02003/010123 | (74) 代理人 | 100129779 弁理士 黒川 俊久 |
| (87) 國際公開日 | 平成15年2月6日 (2003.2.6) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 09/911,527 | | |
| (32) 優先日 | 平成13年7月24日 (2001.7.24) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国(US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エステル置換ジアリールカーボネットの無溶剤製造方法

(57) 【要約】

【課題】

ビス-メチルサリチルカーボネットを始めとするエステル置換ジアリールカーボネット一般の効率的な製造方法、特に無溶剤系での製造方法の提供。

【解決手段】

pH 8.3 以上に維持した水性相を含む無溶剤反応系において、相間移動触媒 (PTC) 及び適宜第三アミン触媒の存在下、エステル置換フェノールをホスゲンと縮合することによって、ビス-メチルサリチルカーボネットのようなエステル置換ジアリールカーボネットを高収率で得る。本発明の至適条件では、ホスゲンに対して過剰量のエステル置換フェノールを使用し、ホスゲンからエステル置換ジアリールカーボネットへの高い転化率を達成する。生成物のエステル置換ジアリールカーボネットは、固体物として濾過によって単離してもよいし、過剰のエステル置換フェノールが溶剤として機能する液体として単離してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

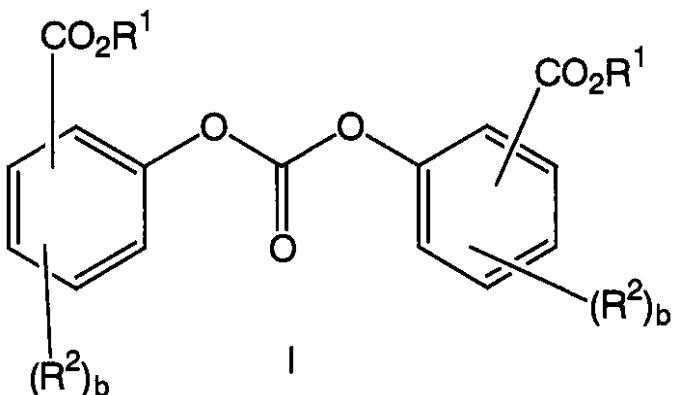
エステル置換ジアリールカーボネートの製造方法であって、当該方法が所定の接触時間をしており、当該方法が、溶剤を含まない混合物中でエステル置換フェノールをホスゲン、触媒及び水性相と接触させることを含んでおり、上記接触時間を通して終始水性相を約8.3以上のpHに維持し、ホスゲンをエステル置換フェノール1モル当たり約0.10～約1.20モルのホスゲンに相当する量で使用する、方法。

【請求項 2】

前記エステル置換ジアリールカーボネートが次の構造式Iのものである、請求項1記載の方法。

10

【化1】



20

式中、R¹は各々独立にC₁～C₂₀アルキル基、C₄～C₂₀シクロアルキル基又はC₄～C₂₀芳香族基であり、R²は各々独立にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、C₁～C₂₀アルキル基、C₄～C₂₀シクロアルキル基、C₄～C₂₀芳香族基、C₁～C₂₀アルコキシ基、C₄～C₂₀シクロアルコキシ基、C₄～C₂₀アリールオキシ基、C₁～C₂₀アルキルチオ基、C₄～C₂₀シクロアルキルチオ基、C₄～C₂₀アリールチオ基、C₁～C₂₀アルキルスルフィニル基、C₄～C₂₀シクロアルキルスルフィニル基、C₄～C₂₀アリールスルフィニル基、C₁～C₂₀アルキルスルフォニル基、C₄～C₂₀シクロアルキルスルフォニル基、C₄～C₂₀アリールスルフォニル基、C₁～C₂₀アルコキシカルボニル基、C₄～C₂₀シクロアルコキシカルボニル基、C₄～C₂₀アリールオキシカルボニル基、C₂～C₆₀アルキルアミノ基、C₆～C₆₀シクロアルキルアミノ基、C₅～C₆₀アリールアミノ基、C₁～C₄₀アルキルアミノカルボニル基、C₄～C₄₀シクロアルキルアミノカルボニル基、C₄～C₄₀アリールアミノカルボニル基又はC₁～C₂₀アシルアミノ基であり、bは各々独立に0～4の整数である。

30

【請求項 3】

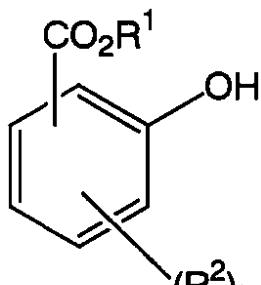
前記エステル置換ジアリールカーボネートがビス-メチルサリチルカーボネートである、請求項2記載の方法。

【請求項 4】

前記エステル置換フェノールが構造式IIのものである、請求項1記載の方法。

40

【化2】



II

10

式中、 R^1 は $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ アルキル基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ シクロアルキル基又は $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ 芳香族基であり、 R^2 は各々独立にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ アルキル基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ 芳香族基、 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ アルコキシ基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ シクロアルコキシ基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ アリールオキシ基、 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ アルキルチオ基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ シクロアルキルチオ基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ アリールチオ基、 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ アルキルスルフィニル基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ シクロアルキルスルフィニル基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ アリールスルフィニル基、 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ アルキルスルフォニル基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ シクロアルキルスルフォニル基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ アリールスルフォニル基、 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ アルコキシカルボニル基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ シクロアルコキシカルボニル基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ アリールオキシカルボニル基、 $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{60}$ アルキルアミノ基、 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{60}$ シクロアルキルアミノ基、 $\text{C}_5\text{-}\text{C}_{60}$ アリールアミノ基、 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{40}$ アルキルアミノカルボニル基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{40}$ シクロアルキルアミノカルボニル基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{40}$ アリールアミノカルボニル基又は $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ アシルアミノ基であり、 b は0~4の整数である。

【請求項5】

前記エステル置換フェノールがサリチル酸メチル、サリチル酸エチル、サリチル酸プロピル、サリチル酸イソプロピル及びサリチル酸ベンジルからなる群から選択される、請求項4記載の方法。

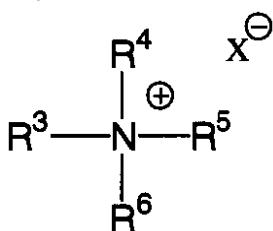
【請求項6】

前記相間移動触媒が脂肪族アミンの第四アンモニウム塩、芳香族アミンの第四アンモニウム塩、第四ホスホニウム塩及びスルホニウム塩からなる群から選択される、請求項1記載の方法。

【請求項7】

前記触媒が構造式IIIの第四アンモニウム塩を含む、請求項6記載の方法。

【化3】



40

III

式中、 $\text{R}^3\text{-}\text{R}^5$ は各々独立に $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ アルキル基、 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ シクロアルキル基又は $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ アリール基であり、 X^- は1種類以上の有機又は無機陰イオンである。適當な陰イオン X^- には、ヒドロキシド、ハロゲン化物、カルボン酸、スルホン酸、硫酸、炭酸又は重炭酸がある。

【請求項8】

前記触媒が塩化メチルトリブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム及び塩化デシルトリメチルアンモニウムからなる群から選択される、請求項7記載の方法。

【請求項9】

50

前記第四アンモニウム化合物がヘキサアルキルグアニジニウム化合物である、請求項 6 記載の方法。

【請求項 10】

前記ヘキサアルキルグアニジニウム化合物が塩化ヘキサエチルグアニジニウムである、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記水性相を約 8.3 ~ 約 1.2 の pH に維持する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

アルカリ金属水酸化物水溶液の添加によって水性相を約 8.3 ~ 約 1.2 の pH に維持する、請求項 11 記載の方法。

10

【請求項 13】

前記アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである、請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

前記触媒が第三アミンである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 15】

前記第三アミンがトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミン、4 - N, N - ジメチルアミノピリジン及び 1, 4 - ジアザビシクロオクタンからなる群から選択される、請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

前記第三アミンがトリエチルアミンである、請求項 15 記載の方法。

20

【請求項 17】

前記触媒がエステル置換フェノールのモル数を基準にして約 0.1 ~ 約 2 モル% の量で存在する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 18】

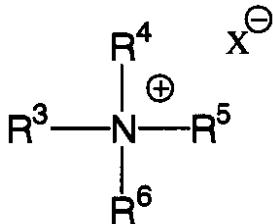
エステル置換ジアリールカーボネートの製造方法であって、当該方法が所定の接触時間をしており、当該方法が、溶剤を含まない混合物中でエステル置換フェノールを水性相の存在下でホスゲン、相間移動触媒及び第三アミンと接触させることを含んでおり、上記接触時間を通して終始水性相を約 8.3 以上の pH に維持し、ホスゲンをエステル置換フェノールを基準にして約 0.10 ~ 約 1.20 モル当量に相当する量で使用する、方法。

30

【請求項 19】

前記相間移動触媒が次の構造式 III の第四アンモニウム化合物を含む、請求項 18 記載の方法。

【化 4】



III

40

式中、R³ ~ R⁵ は各々独立に C₁ - C₂₀ アルキル基、C₄ - C₂₀ シクロアルキル基又は C₄ - C₂₀ アリール基であり、X⁻ は 1 種類以上の有機又は無機陰イオンである。適當な陰イオン X⁻ には、ヒドロキシド、ハロゲン化物、カルボン酸、スルホン酸、硫酸、炭酸又は重炭酸がある。

【請求項 20】

前記第三アミンがトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミン、4 - N, N - ジメチルアミノピリジン及び 1, 4 - ジアザビシクロオクタンからなる群から選択される、請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】

50

前記アミンがトリエチルアミンである、請求項 20 記載の方法。

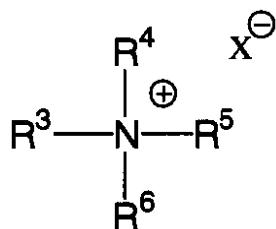
【請求項 22】

ビス - メチルサリチルカーボネートの製造方法であって、当該方法が所定の接触時間を有しており、当該方法が、溶剤を含まない混合物中でサリチル酸メチルと水性相の混合物を約 0.10 ~ 約 1.20 モル当量のホスゲン及び約 0.1 ~ 約 2 モル % の 1 種類以上の第四アンモニウム化合物（ただし、ホスゲンのモル当量及び第四アンモニウム化合物のモル % はサリチル酸メチルの使用モル数を基準とする。）と接触させることを含んでおり、水酸化ナトリウム水溶液の添加によって水性相を約 8.3 ~ 約 12 の pH に維持する、方法。

【請求項 23】

前記第四アンモニウム化合物が構造式 III のものである、請求項 22 記載の方法。

【化 5】



III

式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は各々独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキル基又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ アリール基であり、 X^\ominus は 1 種類以上の有機又は無機陰イオンである。適當な陰イオン X^\ominus には、ヒドロキシド、ハロゲン化物、カルボン酸、スルホン酸、硫酸、炭酸又は重炭酸がある。

【請求項 24】

前記構造式 III が塩化メチルトリブチルアンモニウムである、請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】

接触温度が約 5 ~ 約 15 である、請求項 22 記載の方法。

【請求項 26】

接触時間が約 5 ~ 約 60 分である、請求項 22 記載の方法。

【請求項 27】

生成物のビス - メチルサリチルカーボネートを反応混合物から濾過によって単離する、請求項 22 記載の方法。

【請求項 28】

生成物のビス - メチルサリチルカーボネートを塩化メチレンに溶解することを含む処理工程によって生成物のビス - メチルサリチルカーボネートを単離する、請求項 22 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はエステル置換ジアリールカーボネートの無溶剤製造方法に関し、具体的にはビス - メチルサリチルカーボネートの無溶剤製造方法に関する。本発明は、さらに、有機溶剤の使用量を最小限に抑えたエステル置換ジアリールカーボネートの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ビス - メチルサリチルカーボネートのようなエステル置換ジアリールカーボネートは、ジアリールカーボネートと芳香族ジヒドロキシ化合物との溶融反応によるポリカーボネートの製造に有用な出発原料であることが判明している。例えば、米国特許第 4,323,668 号には、ビス - メチルサリチルカーボネートとビスフェノール A との重合速度が、非置換ジアリールカーボネートであるジフェニルカーボネートとビスフェノール A との重合速度

10

20

30

40

50

よりも高かったと記載されている。単純な構造であるにもかかわらず、エステル置換ジアリールカーボネートの製造方法に関する報文はほとんどない。

【0003】

ジアリールカーボネートの従来の製造方法では、水と水酸化ナトリウムのような酸受容体と塩化メチレンやクロロホルムのような溶剤とを含む二相反応系において、フェノールのようなヒドロキシ芳香族化合物をホスゲンガスと反応させる。ジフェニルカーボネート(DPC)の製造に用いられる典型的な界面条件では、水相と塩化メチレン相を用い、pH調整手段として水酸化ナトリウム、触媒としてトリエチルアミンを使用する。かかる条件下では、フェノールをほぼ定量的な収率でDPCに転化することができる。このプロセスの特徴として、フェノールと有機溶剤を含む反応混合物にホスゲンガスを流すこと、ホスゲン化工程の完了後に反応混合物に窒素のような不活性ガスを流して反応混合物から過剰のホスゲンを除去することが挙げられる。いずれの場合も、溶剤はガス気流によって反応混合物から連行されるので、トラップして回収しなければならない。反応容器から発する溶剤のような揮発性有機化合物の逃散を防ぐための封じ込めシステムは、化学生産に用いられる装置のコストのかなりの部分を占めることが多い。

10

【0004】

ジフェニルカーボネートのようなジアリールカーボネートの公知の製造方法には、それらをエステル置換ジアリールカーボネートの製造に適用しても原料のエステル置換フェノールから生成物のエステル置換ジアリールカーボネートへの転化率がわずかで、しかもこうした公知の方法では溶剤の封じ込めが最も難しい重大なプロセス段階で有機溶剤を用いるという短所がある。化学的変換の実施に有機溶剤を使用しない反応系を用いることが環境向上と生産コスト削減が共に可能になるという点で望ましい。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、エステル置換ジアリールカーボネート一般の効率的な製造手段を見いだすことができれば望ましい。さらに、有機溶剤の使用を完全に又は最小限に抑える反応系においてエステル置換フェノールとホスゲンからエステル置換ジアリールカーボネートを製造する効率的な手段を見いだすことができれば極めて望ましい。さらに、サリチル酸メチルとホスゲンからのビス-メチルサリチルカーボネートの製造に、かかる反応系を使用できれば望ましい。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、エステル置換ジアリールカーボネートの製造方法を提供するが、この方法は所定の接触時間を有していて、この方法は、溶剤を含まない混合物中でエステル置換フェノールをホスゲン、触媒及び水性相と接触させることを含んでおり、上記接触時間を通して終始水性相を約8.3以上のpHに維持し、ホスゲンをエステル置換フェノール1モル当たり約0.10～約1.20モルのホスゲンに相当する量で使用する。

【0007】

本発明はさらにビス-メチルサリチルカーボネートの製造方法に関するが、この物質はメチルサリチル末端基の導入されたポリカーボネートの合成用原料として有望なエステル置換ジアリールカーボネートである。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下の本発明の好ましい実施形態の説明及び実施例を参照することにより、本発明の理解をさらに深めることができよう。本明細書及び特許請求の範囲では多くの用語に言及するが、以下の意味をもつものと定義される。

【0009】

単数形で記載したものであっても、前後関係から明らかでない限り、複数の場合も含めて意味する。

50

【0010】

「適宜」という用語は、その用語に統いて記載された事象又は状況が起きても起きなくてよいことを意味しており、かかる記載はその事象又は状況が起きた場合と起こらない場合とを包含する。

【0011】

本明細書中で用いる「ポリカーボネート」という用語は、1種類以上のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導された構造単位を有するポリカーボネートをいい、コポリカーボネート及びポリエステルカーボネートを包含する。

【0012】

本明細書中で用いる「溶融法ポリカーボネート」という用語は、ジアリールカーボネートとビスフェノールとのエステル交換反応を含むプロセス合成されたポリカーボネートをいう。

【0013】

「触媒有効量」とは、触媒作用が発揮される触媒の量をいう。

【0014】

本明細書中で用いる「接触時間」という用語は、反応時間と同義に用いられる。

【0015】

本明細書中で用いる「溶剤フリー」という用語は、「溶剤を含まない」及び「無溶剤」という用語と同義に用いられる。

【0016】

本明細書中で用いる「アルキル基」という用語は、環状でない線状又は枝分れ原子配列からなる原子価1以上の基をいう。この配列は、窒素、硫黄及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよいし、炭素と水素だけで構成されてもよい。アルキル基の具体例には、メチル、メチレン、エチル、エチレン、ヘキシル、ヘキサメチレンなどがある。

【0017】

本明細書中で用いる「芳香族基」という用語は、1以上の芳香族基を含む原子価1以上の基をいう。芳香族基の具体例には、フェニル、ピリジル、フラニル、チエニル、ナフチル、フェニレン及びビフェニルがある。この用語には、芳香族成分と脂肪族成分を共に含む基、例えばベンジル基も包含される。

【0018】

本明細書中で用いる「シクロアルキル基」という用語は、環状であるが、芳香族ではない原子配列からなる原子価1以上の基をいう。この配列は、窒素、硫黄及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよいし、炭素と水素だけで構成されてもよい。シクロアルキル基の具体例には、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、テトラヒドロフラニルなどがある。

【0019】

今回、サリチル酸メチルのようなエステル置換フェノールが、溶剤を含まない反応系において穏和な反応条件でビス-メチルサリチルカーボネートのようなエステル置換ジアリールカーボネートに効率的に転化されることが判明した。本発明は、エステル置換フェノールをエステル置換ジアリールカーボネートに転化する方法を提供するが、この方法は、水とエステル置換フェノール自体以外の溶剤の非存在下エステル置換フェノールとホスゲンとの反応を促進する条件下で、反応混合物中でエステル置換フェノール、触媒、水性相及びホスゲンを接触させることを含む。

【0020】

本発明の方法は、溶剤を含まない反応系でエステル置換ジアリールカーボネートを製造する手段を提供する。「溶剤を含まない」とは、中間体のエステル置換フェニルクロロホルメート及び生成物のエステル置換ジアリールカーボネートを生ずるエステル置換フェノールとホスゲンとの反応中に、水と原料エステル置換フェノール以外の溶剤は反応混合物中に存在しないことを意味する。例えば、水性相、触媒及びエステル置換フェノールを含む混合物にホスゲンを接触させる本発明の実施形態では、ホスゲンから中間体のエステル置

10

20

30

40

50

換フェニルクロロホルメート及び生成物のエステル置換ジアリールカーボネートへの転化中、水とエステル置換フェノール以外の溶剤は存在しない。典型的には、水性相、触媒及びエステル置換フェノールを含む混合物とホスゲンとの接触は、混合物へのホスゲンの添加、例えば混合物へのホスゲンガスの添加を含む工程によって行う。エステル置換フェノールとの反応後に過剰又は残留ホスゲンが残存する本発明の実施形態では、生成物混合物を不活性ガスでバージして過剰又は残留ホスゲンを除去してもよい。本発明の方法では、生成物混合物を不活性ガスでバージして過剰又は残留ホスゲンを除去する際も、生成物混合物は水とエステル置換フェノール以外の溶剤を含有しない。ホスゲン添加工程及びホスゲン除去工程の際に水とエステル置換フェノール自体以外の溶剤は存在しなくてよいので、本発明の方法は、かかる工程で塩化メチレンのような有機溶剤が存在すれば必要となるであろう溶剤封じ込め手段の必要性の低減に役立つ。

10

【0021】

痕跡量のエステル置換フェニルクロロホルメートが残存する場合、本発明の方法では、エステル置換フェニルクロロホルメート中間体からエステル置換ジアリールカーボネート生成物への完全な転化を促すため、塩化メチレンのような溶剤を添加してもよい。さらに、生成物の単離の際に1種類以上の溶剤を使用してもよい。

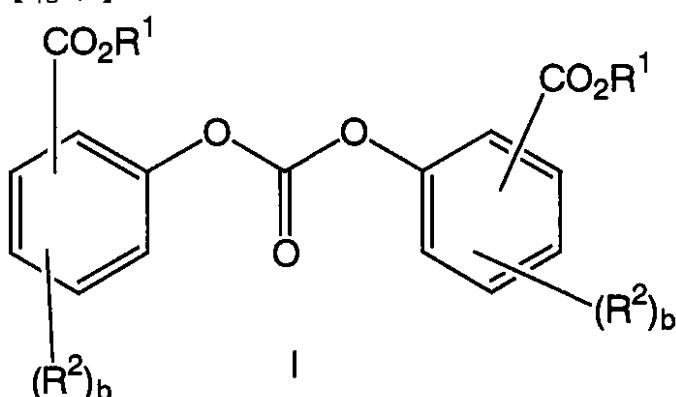
20

【0022】

一つの態様では、本発明は構造式Iのエステル置換ジアリールカーボネートの効率的な製造方法を提供する。

【0023】

【化1】



30

【0024】

式中、R¹は各々独立にC₁ - C₂₀アルキル基、C₄ - C₂₀シクロアルキル基又はC₄ - C₂₀芳香族基であり、R²は各々独立にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、C₁ - C₂₀アルキル基、C₄ - C₂₀シクロアルキル基、C₄ - C₂₀芳香族基、C₁ - C₂₀アルコキシ基、C₄ - C₂₀シクロアルコキシ基、C₄ - C₂₀アリールオキシ基、C₁ - C₂₀アルキルチオ基、C₄ - C₂₀シクロアルキルチオ基、C₄ - C₂₀アリールチオ基、C₁ - C₂₀アルキルスルフィニル基、C₄ - C₂₀シクロアルキルスルフィニル基、C₄ - C₂₀アリールスルフィニル基、C₁ - C₂₀アルキルスルフォニル基、C₄ - C₂₀シクロアルキルスルfonyl基、C₄ - C₂₀アリールスルfonyl基、C₁ - C₂₀アルコキシカルボニル基、C₄ - C₂₀シクロアルコキシカルボニル基、C₄ - C₂₀アリールオキシカルボニル基、C₂ - C₆₀アルキルアミノ基、C₆ - C₆₀シクロアルキルアミノ基、C₅ - C₆₀アリールアミノ基、C₁ - C₄₀アルキルアミノカルボニル基、C₄ - C₄₀シクロアルキルアミノカルボニル基、C₄ - C₄₀アリールアミノカルボニル基又はC₁ - C₂₀アシルアミノ基であり、bは各々独立に0 ~ 4の整数である。

40

【0025】

本発明の方法を用いて製造し得るエステル置換ジアリールカーボネートの具体例には、ビス-メチルサリチルカーボネート(CAS登録番号82091-12-1)、ビス-エチルサリチルカーボネート、ビス-プロピルサリチルカーボネート、ビス-ブチルサリチル

50

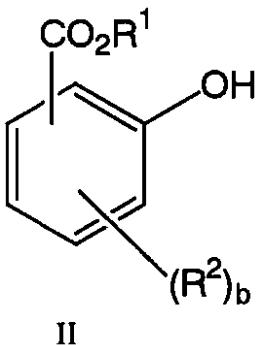
カーボネート、ビス・ベンジルサリチルカーボネート、ビス・メチル4-クロロサリチルカーボネートなどがある。通常、溶融法によるポリカーボネートの合成に使用するには、分子量が低く、蒸気圧が高いことから、ビス・メチルサリチルカーボネートが好ましい。

【0026】

本発明でのエステル置換フェノール原料には、構造式IIの1種類以上のフェノール化合物がある。

【0027】

【化2】



10

【0028】

式中、R¹及びR²は構造式Iで定義した通りであり、bは0～4の整数である。

20

【0029】

本発明の方法で出発原料として有用なエステル置換フェノールの具体例には、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、サリチル酸イソプロピル、サリチル酸プロピル、サリチル酸ブチル、サリチル酸ベンジル、4-クロロサリチル酸メチルなどがある。

【0030】

本発明の方法では、ホスゲン及びクロロホルム中間体とエステル置換フェノールとの反応を促進するため1種類以上の触媒を用いる。適当な触媒には、相間移動触媒及び第三アミン触媒がある。

【0031】

適当な相間移動触媒は広く利用可能であり、脂肪族アミンの第四アンモニウム塩、芳香族アミンの第四アンモニウム塩、第四ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ポリエーテルなどがある。脂肪族アミンの第四アンモニウム塩の具体例には、塩化メチルトリプチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウムなどがある。芳香族アミンの第四アンモニウム塩の具体例には、塩化N-ベンジルピリジニウム、塩化N-ベンジル4-N₂-ジメチルアミノピリジニウムなどがある。第四アンモニウム塩としては、塩化ヘキサエチルグアニジニウムなどのヘキサアルキルグアニジニウム化合物がある。第四ホスホニウム塩の具体例には、酢酸テトラブチルホスホニウムなどがある。スルホニウム塩の具体例には、塩化トリメチルスルホニウムなどがある。ポリエーテルの具体例には、ポリエチレングリコール、及び18-クラウン-6などのクラウンエーテルがある。

30

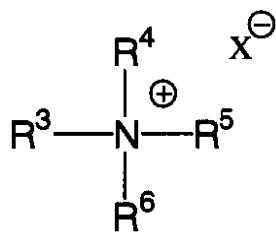
【0032】

本発明の一実施形態では、相間移動触媒は、構造式IIIの1種類以上の第四アンモニウム化合物である。

40

【0033】

【化3】



III

【0034】

式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は各々独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキル基又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ アリール基であり、 X^\ominus は 1 種類以上の有機又は無機陰イオンである。適当な陰イオン X^\ominus には、水酸化物、ハロゲン化物、カルボン酸、スルホン酸、硫酸、炭酸又は重炭酸がある。

【0035】

X^\ominus が炭酸又は硫酸のような多価陰イオンの場合、構造式 III における正電荷と負電荷は適切に釣り合っている。例えば、構造式 III における $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ が各々メチル基であり、 X^\ominus が炭酸である場合、 X は $1/2(\text{CO}_3^{2-})$ を表す。

【0036】

本発明の方法で相間移動触媒として用いるのに適した構造式 III の第四アンモニウム化合物の具体例には、塩化メチルトリプチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム及び塩化デシルトリメチルアンモニウムがある。

【0037】

相間移動触媒の使用量は、使用したエステル置換フェノール 1 モル当たり約 0.1 ~ 約 2 モル%、好ましくは約 0.25 ~ 約 1.0 モル% である。

【0038】

本発明の一実施形態では、第三アミンもエステル置換ジアリールカーボネート合成用の助触媒として含まれる。第三アミンはエステル置換ジアリールカーボネート生成物の生成を促し、生成物中のエステル置換フェニルクロロホルメート中間体の存在量を最小限にする作用をもつことが判明した。ホスゲンの添加が完了した後で反応混合物に第三アミンを導入すると、クロロホルメート中間体が残存する傾向のある反応系に有用であることが判明した。例えば、本発明の方法で水性相、酸受容体、エステル置換フェノール及び相間移動触媒を含む反応混合物にホスゲンを添加すると、時として、エステル置換ジアリールカーボネートとエステル置換フェニルクロロホルメート中間体とを含む生成物混合物を生じることがある。通例、エステル置換フェニルクロロホルメートの量は低く、使用したエステル置換フェノールの総モル数を基準にして 1 モル% 未満であるが、生成物中に存在するには望ましくない。ホスゲン化工程に続いて少量の第三アミンを添加すると、生成物混合物中に存在する残留クロロホルメートの除却手段となることが明らかとなった。第三アミン助触媒の使用量は、通例、使用したエステル置換フェノールの総モル数を基準にして約 0.01 ~ 約 1 モル% である。

【0039】

本発明の一実施形態では、相間移動触媒を使用せずに、1 種類以上の第三アミンを触媒として使用する。本発明のこの実施形態では、第三アミンは、ホスゲンの添加前、添加時又は添加後に添加し得る。第三アミン触媒の使用量は、通例、使用したエステル置換フェノールの総モル数を基準にして約 0.1 ~ 約 2 モル% である。

【0040】

本発明の方法で触媒又は助触媒として使用するのに適した第三アミンの具体例には、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリプチルアミン及び 1,4-ジアザビシクロオクタンがある。

【0041】

本発明の方法では、反応の間終始水性相の pH を約 8.3 以上に維持する。本発明の一実

10

20

30

40

50

施形態では、水性相のpHを約8.3～約12の範囲、好ましくは約8.3～約10.3の範囲、さらに好ましくは約9.3～約10.3の範囲内に維持する。水性相のpHは、金属水酸化物のような無機塩基の水溶液の添加によって調節し得る。適当な金属水酸化物には、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、並びに水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物がある。水酸化ナトリウムが好ましい。

【0042】

本発明の方法は、エステル置換ジアリールカーボネートの効率的生産が可能となる十分な反応速度でエステル置換フェノールをホスゲン及びクロロホルム中間体と反応させる手段を提供する。したがって、本発明の方法では、反応体間の接触期間が比較的短くて済み、通常は分のオーダーである。ホスゲンの使用量がエステル置換フェノールの使用量に対してモル過剰でない本発明の実施形態では、約5～約60分の反応体接触期間後に、ホスゲンのほぼ全量がエステル置換ジアリールカーボネート生成物及び残留エステル置換フェニルクロロホルムに転化される。「ホスゲンのほぼ全量」という表現は、反応混合物に導入したホスゲンの約95%以上を意味する。

【0043】

反応体間の接触期間は、接触時間とも反応時間ともいう。接触時間は約5～約60分の範囲、好ましくは約5～約45分の範囲、さらに好ましくは約5～約30分の範囲である。接触時間は、すべての反応体（すなわち、ホスゲン、エステル置換フェノール、触媒及びpH約8.3以上の水性相）を最初に接触させた時点から、HPLCなどの分析法でそれ以上反応が認められなくなるまでの時間として測定される。

【0044】

反応混合物の温度は通常約0～約100、好ましくは約0～約80、さらに好ましくは約0～約50に維持される。本発明のある実施形態では、反応混合物の温度は約5～約15であるのが好ましい。反応混合物の温度は接触時間中に変化させてもよい。例えば、反応混合物の温度は、ホスゲン添加工程では約5～約15に調整し、クロロホルム中間体が残らずエステル置換ジアリールカーボネートに転化される際の仕上げ処理の直前まで周囲温度に調整してもよい。

【0045】

本発明の方法では、ホスゲンとエステル置換フェノールとの比は、使用したエステル置換フェノール1モル当たりホスゲン約0.1～約1.2モルの範囲で変更し得る。一般に、ホスゲンの使用量に対して過剰のエステル置換フェノールを用いるのが好ましい。例えば、ホスゲンとエステル置換フェノールとの比は、エステル置換フェノール1モル当たりホスゲン約0.1～約0.95モルとするのが好ましく、好ましくはエステル置換フェノール1モル当たりホスゲン約0.2～約0.8モルである。

【0046】

本発明の方法は、回分法、連続法のいずれでも実施し得る。回分法で実施する本発明の実施形態では、攪拌槽反応器のような反応容器中で反応体を接触させる。典型的には、生成物のエステル置換ジアリールカーボネートが反応混合物から固体として沈殿するが、これを濾過などの方法又は遠心分離などの方法で回収すればよい。連続法で実施する本発明の実施形態では、反応体の連続的導入及び生成物流の連続取出しに適した管状反応器などの反応器に反応体を連続的に導入する。固体生成物のジアリールカーボネートは生成物流からBir dフィルタのような回転濾過装置での濾過によって回収し得る。

【0047】

本発明の回分法又は連続法の実施形態では、生成物のエステル置換ジアリールカーボネートを固体として回収せずに、液体として単離するのが好都合なこともある。これは特に、生成物混合物中での純度において生成物エステル置換ジアリールカーボネートが低い融点（例えば100未満）を有する場合にいえる。過剰のエステル置換フェノールを使用する場合には、生成物を液体として単離してもよく、このとき生成物混合物中の過剰のエステル置換フェノールは溶剤として作用する。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0048】

以下の実施例は、特許請求の範囲に記載した方法を如何に評価するかについて当業者に詳しく説明するためのものであり、本発明者らが発明として把握している範囲を限定するものではない。特記しない限り、部は重量部であり、温度は 単位である。生成物混合物の組成及び生成物の純度は逆相HPLCで測定した。幾つかの実施例では、ホスゲン化後の反応混合物中に痕跡量のクロロホルムが認められた。痕跡量を超えるクロロホルムは市販のホスゲン検出試験紙を用いて簡単に測定できる。

【0049】

実施例1

10

機械式攪拌機、pHプローブ、水酸化ナトリウム導入口、凝縮器、ホスゲン導入口、温度計、窒素導入口、及び高効率ホスゲンスクラバーに連結したガス排出口を備えた500m¹バッフル付五口丸底フラスコに、サリチル酸メチル(40.00g、0.2629モル)、水200m¹及び塩化メチルトリプチルアンモニウム(MTBA0.0013モル)を仕込んだ。混合物を氷浴で約7に冷却し、ホスゲンを反応混合物に0.5g/分の速度で導入し、合計0.092モル(すなわち原料サリチル酸メチルの約70%を生成物ビス-メチルサリチルカーボネートに転化するのに十分な)ホスゲンを添加した。ホスゲンの添加中、50%水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHをpH10.3に維持した。ホスゲンの添加が完了した後、反応混合物を窒素で5分間バージして反応器から未反応ホスゲンを除去した。反応混合物に窒素ガスを通した後、反応混合物中に存在する残留クロロホルムを消費すべく、トリエチルアミン(0.5モル%)を添加した。混合物をさらに3分間攪拌し、氷浴を取り外した。HPLCで測定したところ、サリチル酸メチルは卓越した収率でビス-メチルサリチルカーボネート(BMSC)に転化された。生成物のジアリールカーボネートは、固体物として反応混合物から直接濾過してもよいし、溶剤を加えて生成物と残留原料を溶解させる通常の仕上げ工程に付してもよい。得られた溶液を水性塩水混合物から分離し、1N塩酸で洗浄し、HPLCで分析して原料から生成物への転化率及び生成物選択率を求めた。

20

【0050】

表1～表5における「触媒量」という用語は、原料エステル置換フェノールのモル数に対する触媒のモル%を示し、「」は反応温度を示し、周囲温度乃至約48の範囲内(「室温-48」)又は約7～約15の温度(「<15」)に維持した。表1～表4の「pH」の欄はホスゲン化の際の反応混合物のpHを示す。「転化率(%)」という用語は、反応で消費されたエステル置換フェノールの百分率を示す。「選択率(%)」という用語は、生成物エステル置換ジアリールカーボネートのピーク面積を生成物全体の合計ピーク面積と対比した値である。実施例1～実施例22はすべてサリチル酸メチルを原料のエステル置換フェノールとして用いて実施した。

30

【0051】

表1にまとめたデータは、トリエチルアミン(Et₃N)又は塩化メチルトリプチルアンモニウム(MTBA)のいずれかを触媒として使用した本発明の方法を例証したものである。これらのデータは、トリエチルアミンとMTBAはいずれも本発明の方法の実施に有効な触媒であるが、これら2種類の触媒のうち、原料エステル置換フェノールから対応ジアリールカーボネートBMSCへの転化効率に関しては、MTBAの方が効果的であることを示している。

40

【0052】

【表1】

最大可能転化率が 70%の条件下での触媒の効果

| 実施例 | 触媒 | 触媒量 | °C | pH | 転化率(%) | 選択率(%) |
|-----|-------------------|-----|-------|------|--------|--------|
| 1 | Et ₃ N | 1% | 室温-48 | 10.3 | 48.65 | 96.8% |
| 2 | Et ₃ N | 1% | <15 | 10.3 | 46.2% | 99.5% |
| 3 | MTBA | 1% | 室温-48 | 10.3 | 61.4% | 91.7% |
| 4 | MTBA | 1% | <15 | 10.3 | 69.4% | 98.1% |

10

【 0 0 5 3 】

表 2 は、エステル置換フェノールから生成物ジアリールカーボネートへの転化に及ぼす pH の影響を示すデータである。エステル置換フェノール、すなわちサリチル酸メチルが B M S C に最も効率的に転化されるのは高い pH においてであり、特に約 9.3 を上回る pH で有効であることが分かる。実施例 5 ~ 実施例 8 では、原料サリチル酸メチルの半分を生成物ビス - メチルサリチルカーボネートに転化するのに十分な量のホスゲンを使用した。

【 0 0 5 4 】

【 表 2 】

最大可能転化率が 50%の条件下での pH の効果

| 実施例 | 触媒 | 触媒量 | °C | pH | 転化率(%) | 選択率(%) |
|-----|-------------------|-----|-------|------|--------|--------|
| 5 | MTBA | 1% | 室温-48 | 8.3 | 28.8% | 95.8% |
| 6 | Et ₃ N | 1% | 室温-48 | 8.3 | 29.6% | 99.3% |
| 7 | MTBA | 1% | 室温-48 | 9.3 | 42.8% | 99.2% |
| 8 | MTBA | 1% | 室温-48 | 10.3 | 47.1% | 97.0% |

20

30

【 0 0 5 5 】

実施例 9 ~ 実施例 12 に関するデータを表 3 に示すが、これはホスゲンの使用量が原料サリチル酸メチルの約 70%を生成物 B M S C に転化するのに丁度足りるときの本発明の方法を触媒量を種々変えて例証したものである。原料サリチル酸メチルを基準にして 0.25 モル%もの低レベルの M T B A でも非常に有効であることが分かる。実施例 10 は、トリエチルアミンを使用すると第四アンモニウム塩 M T B A よりも幾分効果が低いことを示している。

【 0 0 5 6 】

【 表 3 】

40

最大可能転化率が70%の条件下での触媒量の効果

| 実施例 | 触媒 | 触媒量 | °C | pH | 転化率(%) | 選択率(%) |
|-----|-------------------|-------|-----|------|--------|--------|
| 9 | MTBA | 1% | <15 | 10.3 | 69.4% | 98.1% |
| 10 | Et ₃ N | 1% | <15 | 8.3 | 48.6% | 96.9% |
| 11 | MTBA | 0.5% | <15 | 10.3 | 70.8% | 98.5% |
| 12 | MTBA | 0.25% | <15 | 10.3 | 69.9% | 99.0% |

10

【0057】

表4の実施例13～実施例15は、ホスゲン導入量に基づく最大可能転化率が約70%の条件下でサリチル酸メチルからBMS-Cを合成する際の反応温度が転化率及び選択率に与える影響を示す。各実施例の転化レベルは優れているが、高い転化率と高い選択率との最良の組合せは、表中の実施例15のように記号「<15」で表示した温度約7～約15で観察される。同様に、記号「<35」は約7～約35の反応温度を示す。

【0058】

【表4】

最大可能転化率が70%の条件下での温度の効果

20

| 実施例 | 触媒 | 触媒量 | °C | pH | 転化率(%) | 選択率(%) |
|-----|------|------|-------|------|--------|--------|
| 13 | MTBA | 0.5% | 室温-48 | 10.3 | 67.0% | 91.2% |
| 14 | MTBA | 0.5% | <35 | 10.3 | 64.6% | 97.9% |
| 15 | MTBA | 0.5% | <15 | 10.3 | 70.8% | 98.5% |

【0059】

表5の実施例16～実施例20は、本発明の方法を用いてエステル置換フェノールからエステル置換ジアリールカーボネートへの非常に高レベルの転化が可能であることを例証する。「理論転化率」という用語はホスゲンの総導入量に基づく最大可能転化率を示す。表5のデータから、当量未満のホスゲンを使用するときのホスゲン使用法が特に効率的であることが分かる。そこで、原料サリチル酸メチルの50～80%を生成物BMS-Cに転化するのに十分な量のホスゲンを用いた実施例16～実施例19では、生成物BMS-Cの収率が理論限界に近づく。例えば、実施例16の理論最大収率は50%であり、実際の収率は50%であった。「対理論値(%)」という用語は、実際の収率が理論限界にどれくらい近いかの指標となる。実施例16～実施例19では、最大収率として50%、60%、70%及び80%が得られており、従ってこれらの実施例の「対理論値(%)」は100%となる。非常に高い転化率と実際収率を追求する場合には、ある限界があるらしい。そこで、実施例20では、原料サリチル酸メチルの100%を生成物BMS-Cに転化するのに十分な量のホスゲンを導入した。こうした状況下での実際の収率は89%であり、「対理論値(%)」の値も89%となる。

30

40

【0060】

【表5】

温度 15°C 未満及び pH 10.3 において転化率が選択率に与える影響

| 実施例 | 触媒 | 触媒量 | 理論転化率 | 対理論値 (%) | 選択率 (%) |
|-----|------|------|-------|----------|---------|
| 16 | MTBA | 0.5% | 50% | 100% | 98.9% |
| 17 | MTBA | 0.5% | 60% | 100% | 98.6% |
| 18 | MTBA | 0.5% | 70% | 100% | 98.5% |
| 19 | MTBA | 0.5% | 80% | 100% | 98.9% |
| 20 | MTBA | 0.5% | 100% | 89% | 98.3% |

10

【 0 0 6 1 】

表 6 の実施例 21 及び実施例 22 は、反応の最初から混合触媒系を用いる本発明の方法の実施形態を例証する。実施例 21 及び実施例 22 では、MTBA とトリエチルアミンと共にホスゲン化の前に反応混合物に添加する。

【 0 0 6 2 】

【 表 6 】

pH 10.3 において混合触媒 (0.5 モル% MTBA 及び 0.25 モル% トリエチルアミン)

20

が転化率及び選択率に与える影響

| 実施例 | 触媒 | °C | 理論転化率 | 転化率 (%) | 選択率 (%) |
|-----|-------------------------|-------|-------|---------|---------|
| 21 | MTBA- Et ₃ N | 室温-48 | 70% | 56% | 93.6% |
| 22 | MTBA- Et ₃ N | <15 | 70% | 61.9% | 98.7% |

【 0 0 6 3 】

30

表 6 のデータから、相間移動触媒と第三アミン触媒の組合せが本発明の方法を実施するための有効な触媒系であることは明らかである。

【 0 0 6 4 】

以上、本発明をその好ましい実施形態を参照して詳細に説明してきたが、本発明の技術的思想及び技術的範囲内で様々な変形及び修正が可能であることは当業者には自明であろう。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
6 February 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/010123 A1(51) International Patent Classification⁵: C07C 68/02, 69/96

(74) Agents: WINTER, Catherine, J. et al.; Patent Counsel,

General Electric Company, 3135 Passon Turnpike (W3C),

Fairfield, CT 06438 (US).

(21) International Application Number: PCT/US02/20941

(22) International Filing Date: 1 July 2002 (01.07.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/911,527 24 July 2001 (24.07.2001) US

(71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY
[US/US]; One River Road, Schenectady, NY 12345 (US).(72) Inventors: BURNELL, Timothy, Brydon; 8 Reising
Road, Schenectady, NY 12309 (US); MCCLOSKEY,
Patrick, Joseph; 10 Meadowbrook Road, Waterlyct,
NY 12189 (US); KAILASAM, Ganesh; c/o No.1 Mariano
Palerio, 18 Verdolay, 13-30150 La Alberca, Murcia (ES);
CELLA, James, Anthony; 30 Lace Lane, Clifton Park,
NY 12065 (US).

(81) Designated States (national): AL, AG, AL, AM, AT, AU,

AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,

CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

GM, IIR, IIU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,

LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,

SI, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,

YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GII, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Bunessian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK,
TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



A1

(54) Title: SOLVENTLESS PREPARATION OF ESTER-SUBSTITUTED DIARYL CARBONATES

(57) Abstract: High yields of ester-substituted diaryl carbonates such as bis-methyl salicyl carbonate were obtained by the condensation of ester-substituted phenols with phosgene in the presence of a phase transfer catalyst (PTC) and optionally a tertiary amine catalyst in a solvent free reaction system comprising an aqueous phase held at a pH of 8.3 or higher. The optimized conditions of the present invention use an excess of ester-substituted phenol relative to phosgene and high conversion of phosgene to ester-substituted diaryl carbonate is observed. The product ester-substituted diaryl carbonate may be conveniently isolated as a solid by filtration or as a liquid in which the excess ester-substituted phenols serves as solvent. The method represents an attractive route for the manufacture of bis methyl salicyl carbonate and ester-substituted diaryl carbonates generally.

WO 03/010123 A1

WO 03/010123

PCT/US02/20941

SOLVENTLESS PREPARATION OF ESTER-SUBSTITUTED DIARYL CARBONATES

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates to the solventless preparation of ester-substituted diaryl carbonates and in particular to a solventless method of making bis- methyl salicyl carbonate. In addition the present invention relates to a methods of preparing ester-substituted diaryl carbonates which minimize the use of organic solvents.

Ester-substituted diaryl carbonates such as bis-methyl salicyl carbonate have proven to be useful starting materials in the preparation of polycarbonates via the melt reaction of a diaryl carbonate with aromatic dihydroxy compounds. See for example, US U.S. Patent No. 4,323,668 in which rates of polymerization of bis-methyl salicyl carbonate with bisphenol A were shown to be higher than the corresponding rates of polymerization of bisphenol A with an unsubstituted diaryl carbonate, diphenyl carbonate. Notwithstanding the simplicity of its structure there are few reported preparations of ester-substituted diaryl carbonates.

A classical preparation of diaryl carbonates involves the reaction of a hydroxy aromatic compound such as phenol with phosgene gas in a two phase reaction system comprising water, an acid acceptor such as sodium hydroxide and a solvent such as methylene chloride or chloroform. Typical interfacial conditions used to prepare diphenyl carbonate (DPC) utilize water and methylene chloride phases, sodium hydroxide as a pH control measure and triethylamine as a catalyst. Under such conditions it is possible to convert phenol to DPC in essentially quantitative yield. Features of this process include the passage of phosgene gas into a reaction mixture comprising phenol and an organic solvent, and the removal of excess phosgene from the reaction mixture by passage of an inert gas such as nitrogen through the reaction mixture following completion of the phosgenation step. In both instances, solvent is entrained out of the reaction mixture by the flowing gases and must be trapped and recovered. Containment systems for preventing the escape of volatile organic

WO 03/010123

PCT/US02/20941

compounds such as solvent emanating from reaction vessels frequently represents a significant cost of equipment used in chemical manufacturing.

Known methods for the preparation of diaryl carbonates such as diphenyl carbonate suffer in that their application to the preparation to ester-substituted diaryl carbonates results in only modest conversion of starting ester-substituted phenol to product ester-substituted diaryl carbonate and such known methods employ organic solvents during critical stages of the process where solvent containment is most difficult. The use of reaction systems which do not employ organic solvents to effect chemical transformations is desirable in that both environmental enhancements and reduction in manufacturing costs are made possible.

It would be desirable, therefore, to discover means for the efficient preparation of ester-substituted diaryl carbonates generally. In addition, it would be highly desirable to discover an efficient means of making ester-substituted diaryl carbonates from ester-substituted phenols and phosgene in a reaction system which avoids entirely or minimizes the use of organic solvents. Moreover, it would be desirable to use such a reaction system for the preparation of bis-methyl salicyl carbonate from methyl salicylate and phosgene.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a method of preparing ester-substituted diaryl carbonates, said method having a contact time, said method comprising contacting an ester-substituted phenol with phosgene and a catalyst and an aqueous phase in a mixture free of solvent, wherein the aqueous phase is maintained at a pH of at least about 8.3 throughout the contact time, said phosgene being used in an amount corresponding to between about 0.10 and about 1.20 moles of phosgene per mole of ester-substituted phenol.

The present invention further relates to a method of preparing bis-methyl salicyl carbonate, an ester substituted diaryl carbonate showing promise as a starting material for the synthesis of polycarbonates incorporating methyl salicyl endgroups.

WO 03/010123

PCT/US02/20941

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention may be understood more readily by reference to the following detailed description of preferred embodiments of the invention and the examples included therein. In the following specification and the claims which follow, reference will be made to a number of terms which shall be defined to have the following meanings:

The singular forms "a", "an" and "the" include plural referents unless the context clearly dictates otherwise.

"Optional" or "optionally" means that the subsequently described event or circumstance may or may not occur, and that the description includes instances where the event occurs and instances where it does not.

As used herein the term "polycarbonate" refers to polycarbonates incorporating structural units derived from one or more dihydroxy aromatic compounds and includes copolycarbonates and polyester carbonates.

As used herein, the term "melt polycarbonate" refers to a polycarbonate made by a process comprising the transesterification of a diaryl carbonate with a bisphenol.

"Catalytically effective amount" refers to the amount of the catalyst at which catalytic performance is exhibited.

As used herein the term "contact time" is used interchangeably with reaction time.

As used herein the term "solvent free" is used interchangeably with the terms "free of solvent" and "solventless".

As used herein the term "alkyl radical" refers to a radical having a valence of at least one comprising a linear or branched array of atoms which is not cyclic. The array may include heteroatoms such as nitrogen, sulfur and oxygen or may be composed exclusively of carbon and hydrogen. Examples of alkyl radicals include methyl, methylene, ethyl, ethylene, hexyl, hexamethylene and the like.

WO 03/010123

PCT/US02/20941

As used herein the term "aromatic radical" refers to a radical having a valence of at least one comprising at least one aromatic group. Examples of aromatic radicals include phenyl, pyridyl, furanyl, thieryl, naphthyl, phenylene, and biphenyl. The term includes groups containing both aromatic and aliphatic components, for example a benzyl group.

As used herein the term "cycloalkyl radical" refers to a radical having a valence of at least one comprising an array of atoms which is cyclic but which is not aromatic. The array may include heteroatoms such as nitrogen, sulfur and oxygen or may be composed exclusively of carbon and hydrogen. Examples of cycloalkyl radicals include cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl, tetrahydrofuranyl and the like.

It has been discovered that ester-substituted phenols such as methyl salicylate are efficiently converted to ester-substituted diaryl carbonates such as bis-methyl salicyl carbonate under mild reaction conditions in a reaction system which is free of solvent. The present invention provides a method of converting an ester-substituted phenol to an ester-substituted diaryl carbonate, said method comprising contacting in a reaction mixture the ester-substituted phenol, a catalyst, an aqueous phase, and phosgene under conditions which promote the reaction of the ester-substituted phenol with the phosgene in the absence of a solvent other than water or the ester-substituted phenol itself.

The method of the present invention provides a means for the preparation of ester-substituted diaryl carbonates in a reaction system which is free of solvent. By "free of solvent" it is meant that no solvent other than water or starting ester-substituted phenol is present in the reaction mixture during the reaction of ester-substituted phenol with phosgene to afford intermediate ester substituted phenyl chloroformate and product ester-substituted diaryl carbonate. For example, in embodiments of the present invention wherein phosgene is contacted with a mixture comprising an aqueous phase, a catalyst and an ester-substituted phenol, no solvent other than water or the ester-substituted phenol itself is present during the conversion of the phosgene to intermediate ester-substituted phenyl chloroformate and product ester-substituted diaryl carbonate. Typically, the phosgene is contacted with the mixture comprising an

WO 03/010123

PCT/US02/20941

aqueous phase, a catalyst and an ester-substituted phenol by addition of the phosgene to said mixture, for example by a step comprising addition of the phosgene gas to the mixture. In embodiments of the present invention wherein excess or residual phosgene remains following reaction with the ester-substituted phenol, the product mixture may be purged with an inert gas to remove the excess or residual phosgene. According to the method of the present invention the product mixture contains no solvent other than water or ester-substituted phenol while the product mixture is being purged with an inert gas to remove excess or residual phosgene. The method of the present invention, by eliminating the presence of solvents other than water or the ester-substituted phenol itself during phosgene addition and phosgene removal steps, serves to reduce the need for the solvent containment measures which would be required if an organic solvent such as methylene chloride were present during these steps.

In instances where traces of ester-substituted phenyl chloroformates are persistent, a solvent such as methylene chloride may be added according to the method of the present invention in order to aid the complete conversion of intermediate ester-substituted phenyl chloroformates to product ester-substituted diaryl carbonates. Additionally, one or more solvents may be used during the isolation of the product.

In one aspect, the present invention provides a method for the efficient preparation of an ester-substituted diaryl carbonate having structure I

wherein R¹ is independently at each occurrence C₁ - C₂₀ alkyl radical, C₄-C₂₀ cycloalkyl radical or C₄-C₂₀ aromatic radical, R² is independently at each occurrence a halogen atom, cyano group, nitro group, C₁ - C₂₀ alkyl radical, C₄-C₂₀ cycloalkyl radical, C₄-C₂₀ aromatic radical, C₁ - C₂₀ alkoxy radical, C₄-C₂₀ cycloalkoxy radical, C₄-C₂₀ aryloxy radical, C₁ - C₂₀ alkylthio radical, C₄-C₂₀ cycloalkylthio radical, C₄-C₂₀ arylthio radical, C₁ - C₂₀ alkylsulfinyl radical, C₄-C₂₀ cycloalkylsulfinyl radical, C₄-C₂₀ arylsulfinyl radical, C₁ - C₂₀ alkylsulfonyl radical, C₄-C₂₀ cycloalkylsulfonyl radical, C₄-C₂₀ arylsulfonyl radical, C₁ - C₂₀ alkoxy carbonyl radical, C₄-C₂₀ cycloalkoxycarbonyl radical, C₄-C₂₀ aryloxycarbonyl radical, C₂ - C₆₀ alkylamino radical, C₆-C₆₀ cycloalkylamino radical, C₅-C₆₀ arylamino radical, C₁ - C₄₀

WO 03/010123

PCT/US02/20941

alkylaminocarbonyl radical, C₄-C₄₀ cycloalkylaminocarbonyl radical, C₄-C₄₀ arylaminocarbonyl radical, and C₁ - C₂₀ acylamino radical; and b is independently at each occurrence an integer 0-4.

Examples of ester-substituted diaryl carbonates which may be prepared using the method of the present invention include bis-methyl salicyl carbonate (CAS Registry No. 82091-12-1), bis-ethyl salicyl carbonate, bis-propyl salicyl carbonate, bis-butyl salicyl carbonate, bis-benzyl salicyl carbonate, bis-methyl 4-chlorosalicyl carbonate and the like. Typically bis-methyl salicyl carbonate is preferred for use in melt polycarbonate synthesis due to its lower molecular weight and higher vapor pressure.

The ester-substituted phenol starting materials according to the present invention include at least one phenol having structure II

wherein R¹ and R² are defined as in structure I, and b is an integer 0-4.

Examples of ester-substituted phenols which may serve as starting materials for the method of the present invention include methyl salicylate, ethyl salicylate, isopropyl salicylate, propyl salicylate, butyl salicylate, benzyl salicylate, methyl 4-chlorosalicylate and the like.

The method of the present invention relies upon at least one catalyst to accelerate the reactions of phosgene and intermediate chloroformates with ester substituted phenols. Suitable catalysts include phase transfer catalysts and tertiary amine catalysts.

Suitable phase transfer catalysts are widely available and include quaternary ammonium salts of aliphatic amines, quaternary ammonium salts of aromatic amines, quaternary phosphonium salts, sulfonium salts, polyethers and the like. Quaternary ammonium salts of aliphatic amines are illustrated by methyl tributyl ammonium chloride, tetramethyl ammonium chloride and the like. Quaternary ammonium salts of aromatic amines are illustrated by N-benzyl pyridinium chloride, N-benzyl 4-N', N'-dimethylamino pyridinium chloride and the like. Quaternary ammonium salts include hexaalkyl guanidinium compounds such as hexaethyl guanidinium chloride. Quaternary phosphonium salts are illustrated by tetrabutyl phosphonium acetate and

WO 03/010123

PCT/US02/20941

the like. Sulfonium salts are illustrated by trimethyl sulfonium chloride and the like. Polyethers are illustrated by polyethylene glycol and crown ethers such as 18-crown-6 and the like.

In one embodiment of the present invention the phase transfer catalyst is at least one quaternary ammonium compound having structure III

wherein $R^3 - R^6$ are independently a C_1-C_{20} alkyl radical, C_4-C_{20} cycloalkyl radical or a C_4-C_{20} aryl radical and X^- is at least one organic or inorganic anion. Suitable anions X^- include hydroxide, halide, carboxylate, sulfonate, sulfate, carbonate and bicarbonate.

Where X^- is a polyvalent anion such as carbonate or sulfate it is understood that the positive and negative charges in structure III are properly balanced. For example, where $R^3 - R^6$ in structure III are each methyl groups and X^- is carbonate, it is understood that X^- represents $\frac{1}{2} (CO_3^{2-})$.

Quaternary ammonium compounds having structure III which are suitable for use as phase transfer catalysts according to the method of the present invention are illustrated by methyl tributyl ammonium chloride, tetrabutyl ammonium chloride, and decyl trimethyl ammonium chloride.

The amount of phase transfer catalyst employed is in a range between about 0.1 and about 2 mole percent, preferably between about 0.25 and about 1.0 mole percent catalyst per mole of ester-substituted phenol employed.

In one embodiment of the present invention a tertiary amine is also included as a co-catalyst for the formation of ester-substituted diaryl carbonates. The tertiary amine has been found to accelerate the formation of ester-substituted diaryl carbonate product and to act to minimize the presence of the intermediate ester-substituted phenyl chloroformate in the product. The introduction of a tertiary amine into the reaction mixture after phosgene addition has been found useful in reaction systems in which the chloroformate intermediates tend to persist. Thus, phosgene addition to reaction mixtures comprising an aqueous phase, an acid

WO 03/010123

PCT/US02/20941

acceptor, an ester-substituted phenol and a phase transfer catalyst according to the method of the present invention may at times result in a product mixture comprising ester-substituted diaryl carbonate and the intermediate ester-substituted phenyl chloroformate. Typically, the amount of ester-substituted phenyl chloroformate is low, less than 1 mole percent based upon the total number of moles of ester-substituted phenol employed, but its presence in the product is undesirable. It has been found that a small amount of a tertiary amine added following the phosgenation step provides a means of eliminating residual chloroformates present in the product mixture. Typically, the amount of tertiary amine co-catalyst used is in a range between about 0.01 mole and about 1 mole percent based upon the total number of moles of ester-substituted phenol employed.

In one embodiment of the present invention no phase transfer catalyst is employed and at least one tertiary amine is used as the catalyst. In this embodiment of the present invention the tertiary amine may be added prior to, concurrently with, or following phosgene addition. Typically, the amount of tertiary amine catalyst used is in a range between about 0.1 mole and about 2 mole percent based upon the total number of moles of ester-substituted phenol employed.

Tertiary amines suitable for use as catalysts or co-catalysts according to the method of the present invention are illustrated by triethylamine, diisopropyl ethyl amine, tributylamine, and 1,4-diazabicyclooctane.

According to the method of the present invention the aqueous phase is maintained at a pH above about 8.3 throughout the reaction. In one embodiment of the present invention the pH of the aqueous phase is maintained in a range between about 8.3 and about 12, preferably between about 8.3 and about 10.3 and still more preferably between about 9.3 and about 10.3. The pH of the aqueous phase may be controlled by the addition of an aqueous solution of an inorganic base such as a metal hydroxide. Suitable metal hydroxides include alkali metal hydroxides such as sodium hydroxide and lithium hydroxides, and alkaline earth metal hydroxides such as calcium hydroxide and magnesium hydroxide. Sodium hydroxide is preferred.

WO 03/010123

PCT/US02/20941

The method of the present invention provides a means for the reaction of ester-substituted phenols with phosgene and intermediate chloroformates at reaction rates which are sufficiently rapid to allow the efficient preparation of ester-substituted diaryl carbonates. Thus, the method of the present invention requires a relatively short period of contact between the reactants, usually on the order of minutes. In embodiments of the present invention wherein the amount of phosgene employed is not in a molar excess over the amount of ester-substituted phenol employed, substantially all of the phosgene is converted to product ester-substituted diaryl carbonate and residual ester-substituted phenyl chloroformate after a period of contact between the reactants of between about 5 and about 60 minutes. The expression "substantially all of the phosgene" means at least about 95 percent of the phosgene introduced into the reaction mixture.

The period of contact between the reactants is referred to as the contact time or the reaction time. Contact times are in a range between about 5 and about 60 minutes, preferably between about 5 and about 45 minutes, and still more preferably between about 5 and about 30 minutes. Contact time is measured from the point of first contact between all of the reactants; phosgene, the ester substituted phenol, the catalyst and the aqueous phase having a pH of above about 8.3, until no further reaction is observed by HPLC or like analytical technique.

The temperature of the reaction mixture is typically maintained between about 0°C and about 100°C, preferably between about 0°C and about 80°C, and still more preferably between about 0°C and about 50°C. In some embodiments of the present invention a temperature of the reaction mixture between about 5°C and about 15°C is preferred. The temperature of the reaction mixture may be varied during the contact time. For example, the reaction mixture may be controlled at temperature of between about 5°C and about 15°C during a phosgene addition step and at ambient temperature just prior to workup as the last traces of chloroformate intermediate are converted to ester-substituted diaryl carbonate.

The ratio of phosgene to ester substituted phenol may be varied according to the method of the present invention between about 0.1 to about 1.2 moles of phosgene per

WO 03/010123

PCT/US02/20941

mole of ester-substituted phenol employed. Generally it is preferred to use an excess of the ester-substituted phenol relative to the amount of phosgene employed. Thus it is preferable that the ratio of phosgene to ester-substituted phenol be in a range between about 0.1 and about 0.95 moles phosgene per mole ester-substituted phenol, preferably between about 0.2 and about 0.8 moles phosgene per mole ester-substituted phenol.

The method of the present invention may be carried out in either a batch mode or a continuous fashion. In embodiments of the present invention operated in a batch mode the reactants are contacted in a reaction vessel such as a stirred tank reactor. Typically, the product ester-substituted diaryl carbonate precipitates from the reaction mixture as a solid which may be recovered by filtration and like techniques or by centrifugation and like techniques. In embodiments of the method of the present invention is operated in a continuous mode, the reactants are introduced in a continuous fashion into a reactor, such as a tubular reactor, adapted for continuous introduction of reactants and continuous removal of a product stream. Solid product diaryl carbonate may be recovered from the product stream by filtration as on a rotary filtration system such as a Bird filter.

In some instances of batch mode or continuous mode embodiments of the present invention, the product ester-substituted diaryl carbonate may not be recovered as a solid and may be conveniently isolated as a liquid. This is particularly so in cases where the product ester-substituted diaryl carbonate at its state of purity in the product mixture has a low melting point, for example less than 100°C. In instances where excess ester-substituted phenol is employed the product may be isolated as a liquid wherein the excess ester-substituted phenol in the product mixture acts as a solvent.

Examples

The following examples are set forth to provide those of ordinary skill in the art with a detailed description of how the methods claimed herein are evaluated, and are not intended to limit the scope of what the inventors regard as their invention. Unless indicated otherwise, parts are by weight, temperature is in ° C. Product mixture

WO 03/010123

PCT/US02/20941

compositions and product purity were determined by reverse phase HPLC. Trace amounts of chloroformates were in some instances observed in the reaction mixtures following phosgenation. Trace levels and higher levels of chloroformates are readily determined using commercially available phosgene sensitive test paper.

Example 1

A 500 milliliter, 5-neck baffled round bottom flask equipped with a mechanical stirrer, pH probe, sodium hydroxide inlet, condenser, phosgene inlet, thermometer, nitrogen inlet and gas outlet connected to an efficient phosgene scrubber, was charged with methyl salicylate (40.00 g, 0.2629 moles), 200 milliliters of water, and methyl tributyl ammonium chloride (0.0013 mole MTBA). The mixture was cooled in an ice bath to about 7°C whereupon phosgene gas was introduced into the reaction mixture at a rate of 0.5 grams per minute until a total of 0.092 moles, enough phosgene to convert about 70 percent of the starting methyl salicylate to product bis-methyl salicyl carbonate, had been added. During the phosgene addition the pH was maintained at pH 10.3 with the counter addition of 50% sodium hydroxide solution in water. Upon completion of the phosgene addition, the reaction mixture was purged with nitrogen for 5 minutes to remove any unreacted phosgene from the reactor. Following passage of the nitrogen gas through the reaction mixture triethylamine (0.5 mole%) was added in order to consume any remaining chloroformates present in the reaction mixture. The mixture was stirred for an additional three minute period, the ice bath was removed. Methyl salicylate was converted to bis-methyl salicyl carbonate (BMSC) in excellent yield as determined by HPLC. The product diaryl carbonate could be filtered directly from the reaction mixture as a solid or subjected to a standard workup in which a solvent was added to dissolve the product and residual starting material. The resultant solution was separated from the aqueous brine mixture, washed with 1 N HCl and analyzed by HPLC to determine percent conversion of starting material to product and product selectivity.

The term "Cat. Level" in Tables 1-5 refers to the mole percent catalyst relative to moles of starting ester-substituted phenol, "°C" refers to the reaction temperature which was in a range between ambient temperature and about 48°C ("r.t. - 48") or was

WO 03/010123

PCT/US02/20941

maintained at a temperature between about 7 and about 15 °C ("<15"). The heading "pH" in Tables 1-4 indicates the pH of the reaction mixture during phosgenation. The term "% Conversion" indicates percentage of ester-substituted phenol consumed in the reaction. The term "% Selectivity" compares the peak area generated by the product ester substituted diaryl carbonate with the total peak area of all products. Examples 1-22 were all carried out using methyl salicylate as the starting ester-substituted phenol.

The data gathered in Table 1 illustrate the method of the present invention using either triethylamine (Et₃N) or methyl tributyl ammonium chloride (MTBA) as the catalyst. The data indicate that while both triethylamine and MTBA are effective catalysts for the practice of the method of the present invention, MTBA is the more effective of the two catalysts in terms of effectiveness at converting starting ester-substituted phenol to the corresponding diaryl carbonate, BMSC.

TABLE 1

EFFECT OF CATALYST UNDER CONDITIONS WHEREIN THE MAXIMUM POSSIBLE CONVERSION WAS 70%

| Examp le | Catalyst | Cat. Level | °C | pH | %Conversi on | %Selectivi ty |
|----------|-------------------|------------|---------|------|--------------|---------------|
| 1 | Et ₃ N | 1% | r.t.-48 | 10.3 | 48.65 | 96.8% |
| 2 | Et ₃ N | 1% | <15 | 10.3 | 46.2% | 99.5% |
| 3 | MTBA | 1% | r.t.-48 | 10.3 | 61.4% | 91.7% |
| 4 | MTBA | 1% | <15 | 10.3 | 69.4% | 98.1% |

Table 2 provides data illustrating the effect of pH on the conversion of ester-substituted phenol to product diaryl carbonate. The ester substituted phenol, methyl

WO 03/010123

PCT/US02/20941

salicylate, is shown to be converted most efficiently to BMSC at the higher pH's and is particularly effective at pH greater than about 9.3. In Examples 5-8 an amount of phosgene sufficient to convert half of the starting methyl salicylate to product bis-methyl salicyl carbonate was employed.

TABLE 2

EFFECT OF pH UNDER CONDITIONS WHEREIN THE MAXIMUM POSSIBLE CONVERSION WAS 50%

| Example | Catalyst | Cat. Level | °C | pH | % Conversion | % Selectivity |
|---------|-------------------|------------|---------|------|--------------|---------------|
| 5 | MTBA | 1% | r.t.-48 | 8.3 | 28.8% | 95.8% |
| 6 | Et ₃ N | 1% | r.t.-48 | 8.3 | 29.6% | 99.3% |
| 7 | MTBA | 1% | r.t.-48 | 9.3 | 42.8% | 99.2% |
| 8 | MTBA | 1% | r.t.-48 | 10.3 | 47.1% | 97.0% |

Data are presented in Table 3 for Examples 9-12 which illustrate the method of the present invention using different amounts of catalyst when the amount of phosgene employed was just sufficient to convert about 70% of the starting methyl salicylate to product BMSC. Levels of MTBA as low as 0.25 mole percent based on starting methyl salicylate were shown to be highly effective. Example 10 indicates that the use of triethylamine is somewhat less effective than the quaternary ammonium salt MTBA.

TABLE 3

EFFECT OF CATALYST LEVEL UNDER CONDITIONS WHEREIN THE MAXIMUM POSSIBLE CONVERSION WAS 70%

| Example | Catalyst | Cat. Level | °C | pH | %Conversion | %Selectivity |
|---------|-------------------|------------|-----|------|-------------|--------------|
| 9 | MTBA | 1% | <15 | 10.3 | 69.4% | 98.1% |
| 10 | Et ₃ N | 1% | <15 | 8.3 | 48.6% | 96.9% |
| 11 | MTBA | 0.5% | <15 | 10.3 | 70.8% | 98.5% |
| 12 | MTBA | 0.25% | <15 | 10.3 | 69.9% | 99.0% |

Examples 13-15 of Table 4 illustrate the effect of reaction temperature on conversion and selectivity in the formation of BMSC from methyl salicylate under conditions in which the highest conversion possible is about 70% based upon the amount of phosgene introduced. Although the level of conversion in each case is excellent, the best combination of high conversion and high selectivity occurs at temperatures between about 7°C and about 15°C, indicated in the Tables by the symbol "<15" as in Example 15. Similarly, the symbol "<35" indicates a reaction temperature between about 7°C and about 35°C.

TABLE 4

EFFECT OF TEMPERATURE UNDER CONDITIONS WHEREIN THE MAXIMUM POSSIBLE CONVERSION WAS 70%

| Example | Catalyst | Cat. Level | °C | pH | %Conversion | %Selectivity |
|---------|----------|------------|---------|------|-------------|--------------|
| 13 | MTBA | 0.5% | r.t.-48 | 10.3 | 67.0% | 91.2% |
| 14 | MTBA | 0.5% | <35 | 10.3 | 64.6% | 97.9% |
| 15 | MTBA | 0.5% | <15 | 10.3 | 70.8% | 98.5% |

Examples 16-20 of Table 5 illustrate that very high levels of conversion of ester-substituted phenol to ester-substituted diaryl carbonate are possible using the method of the present invention. The term "Theoretical Conversion" indicates the maximum conversion possible based upon the total amount of phosgene introduced. The data in Table 5 illustrate that phosgene usage is especially efficient when less than a full equivalent of phosgene is employed. Thus, in Examples 16-19 wherein an amount of phosgene sufficient to convert between 50 and 80 percent of the starting methyl salicylate to product BMSC is employed the yield of product BMSC approaches the theoretical limit. For instance, the theoretical maximum yield in Example 16 was 50% and the actual yield was 50%. The term "% of Theory" provides a measure of how close the actual yield approached the theoretical limit. In Examples 16-19 the maximum yields of 50, 60, 70 and 80 percent respectively were obtained thus making the "% of theory" in each case 100%. There appears to be a limitation where very high conversions and actual yields are sought. Thus, in Example 20 sufficient phosgene was introduced in order to convert 100 percent of the starting methyl salicylate to product BMSC. Under these circumstances the actual yield was 89% thus making the value of "% of theory" also 89%.

TABLE 5

EFFECT OF % CONVERSION ON SELECTIVITY AT TEMPERATURES BELOW 15°C AND pH 10.3

| Example | Catalyst | Cat. Level | Theoretical Conversion | % of Theory | % Selectivity |
|---------|----------|------------|------------------------|-------------|---------------|
| 16 | MTBA | 0.5% | 50% | 100% | 98.9% |
| 17 | MTBA | 0.5% | 60% | 100% | 98.6% |
| 18 | MTBA | 0.5% | 70% | 100% | 98.5% |
| 19 | MTBA | 0.5% | 80% | 100% | 98.9% |
| 20 | MTBA | 0.5% | 100% | 89% | 98.3% |

Examples 21 and 22 in Table 6 illustrate an embodiment of method of the present invention wherein a mixed catalyst system is employed at the outset of reaction. In Examples 21 and 22 both MTBA and triethylamine are added to the reaction mixture prior to phosgenation.

TABLE 6

EFFECT OF MIXED CATALYST 0.5 MOLE % MTBA AND 0.25 MOLE% TRIETHYLAMINE ON CONVERSION AND SELECTIVITY AT pH 10.3

| Example | Catalyst | °C | Theoretical Conversion | % Conversion | % Selectivity |
|---------|-------------------------|---------|------------------------|--------------|---------------|
| 21 | MTBA- Et ₃ N | r.t.-48 | 70% | 56% | 93.6% |
| 22 | MTBA- Et ₃ N | <15 | 70% | 61.9% | 98.7% |

The data in Table 6 reveal that a combination of phase transfer catalyst and tertiary amine catalyst is an effective catalyst system for the practice of the method of the present invention.

The invention has been described in detail with particular reference to preferred embodiments thereof, but it will be understood by those skilled in the art that variations and modifications can be effected within the spirit and scope of the invention.

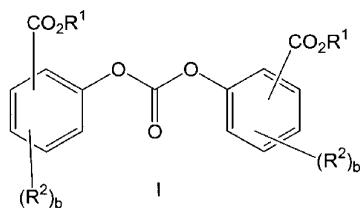
WO 03/010123

PCT/US02/20941

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method of preparing ester-substituted diaryl carbonates, said method having a contact time, said method comprising contacting an ester-substituted phenol with phosgene and a catalyst and an aqueous phase in a mixture free of solvent, wherein the aqueous phase is maintained at a pH of at least about 8.3 throughout the contact time, said phosgene being used in an amount corresponding to between about 0.10 and about 1.20 moles of phosgene per mole of ester-substituted phenol.

2. A method according to claim 1 wherein said ester-substituted diaryl carbonate has structure I



wherein R¹ is independently at each occurrence C₁ – C₂₀ alkyl radical, C₄–C₂₀ cycloalkyl radical or C₄–C₂₀ aromatic radical, R² is independently at each occurrence a halogen atom, cyano group, nitro group, C₁ – C₂₀ alkyl radical, C₄–C₂₀ cycloalkyl radical, C₄–C₂₀ aromatic radical, C₁ – C₂₀ alkoxy radical, C₄–C₂₀ cycloalkoxy radical, C₄–C₂₀ aryloxy radical, C₁ – C₂₀ alkylthio radical, C₄–C₂₀ cycloalkylthio radical, C₄–C₂₀ arylthio radical, C₁ – C₂₀ alkylsulfinyl radical, C₄–C₂₀ cycloalkylsulfinyl radical, C₄–C₂₀ arylsulfinyl radical, C₁ – C₂₀ alkylsulfonyl radical, C₄–C₂₀ cycloalkylsulfonyl radical, C₄–C₂₀ arylsulfonyl radical, C₁ – C₂₀ alkoxy carbonyl radical, C₄–C₂₀ cycloalkoxycarbonyl radical, C₄–C₂₀ aryloxycarbonyl radical, C₂ – C₆₀ alkylamino

WO 03/010123

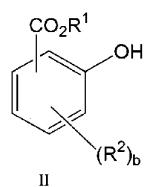
PCT/US02/20941

radical, C₆-C₆₀ cycloalkylamino radical, C₅-C₆₀ arylamino radical, C₁ - C₄₀ alkylaminocarbonyl radical, C₄-C₄₀ cycloalkylaminocarbonyl radical, C₄-C₄₀ arylaminocarbonyl radical, and C₁ - C₂₀ acylamino radical; and

b is independently at each occurrence an integer 0-4.

3. A method according to claim 2 wherein the ester-substituted diaryl carbonate is bis-methyl salicyl carbonate.

4. A method according to claim 1 wherein said ester-substituted phenol has structure II



wherein R¹ is C₁ - C₂₀ alkyl radical, C₄-C₂₀ cycloalkyl radical or C₄-C₂₀ aromatic radical, R² is independently at each occurrence a halogen atom, cyano group, nitro group, C₁ - C₂₀ alkyl radical, C₄-C₂₀ cycloalkyl radical, C₄-C₂₀ aromatic radical, C₁ - C₂₀ alkoxy radical, C₄-C₂₀ cycloalkoxy radical, C₄-C₂₀ aryloxy radical, C₁ - C₂₀ alkylthio radical, C₄-C₂₀ cycloalkylthio radical, C₄-C₂₀ arylthio radical, C₁ - C₂₀ alkylsulfinyl radical, C₄-C₂₀ cycloalkylsulfinyl radical, C₄-C₂₀ arylsulfinyl radical, C₁ - C₂₀ alkylsulfonyl radical, C₄-C₂₀ cycloalkylsulfonyl radical, C₄-C₂₀ arylsulfonyl radical, C₁ - C₂₀ alkoxy carbonyl radical, C₄-C₂₀ cycloalkoxy carbonyl radical, C₄-C₂₀ aryloxy carbonyl radical, C₂ - C₆₀ alkylamine radical, C₆-C₆₀ cycloalkylamino radical, C₅-C₆₀ arylamino radical, C₁ - C₄₀ alkylaminocarbonyl radical, C₄-C₄₀ cycloalkylaminocarbonyl radical, and C₁ - C₂₀ acylamino radical; and b is an integer 0-4.

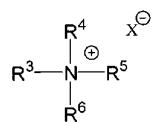
WO 03/010123

PCT/US02/20941

5. A method according to claim 4 wherein said ester-substituted phenol is selected from the group consisting of methyl salicylate, ethyl salicylate, propyl salicylate, isopropyl salicylate and benzyl salicylate.

6. A method according to claim 1 in which the phase transfer catalyst is selected from the group consisting of quaternary ammonium salts of aliphatic amines, quaternary ammonium salts of aromatic amines, quaternary phosphonium salts and sulfonium salts

7. A method according to claim 6 wherein said catalyst comprises a quaternary ammonium compound having structure III



III

wherein R^3 – R^6 are independently a C_1 – C_{20} alkyl radical, C_4 – C_{20} cycloalkyl radical or a C_4 – C_{20} aryl radical and X^- is at least one organic or inorganic anion. Suitable anions X^- include hydroxide, halide, carboxylate, sulfonate, sulfate, carbonate and bicarbonate.

8. A method according to claim 7 wherein said catalyst is selected from the group consisting of methyl tributyl ammonium chloride, tetrabutyl ammonium chloride and decyl trimethyl ammonium chloride.

9. A method according to claim 6 wherein said quaternary ammonium compound is a hexaalkyl guanidinium compound.

10. A method according to claim 9 wherein said hexalkyl guanidinium compound is hexaethyl guanidinium chloride.

11. A method according to claim 1 wherein said aqueous phase is maintained at a pH in a range between about 8.3 and about 12.

WO 03/010123

PCT/US02/20941

12. A method according to claim 11 wherein said aqueous phase is maintained at a pH in a range between about 8.3 and about 12 by the addition of aqueous alkali metal hydroxide.

13. A method according to claim 12 wherein the alkali metal hydroxide is sodium hydroxide.

14. A method according to claim 1 wherein said catalyst is a tertiary amine.

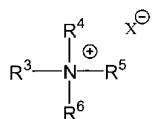
15. A method according to claim 14 wherein said tertiary amine is selected from the group consisting of triethylamine, diisopropyl ethyl amine, tributyl amine, 4-N,N-dimethylaminopyridine and 1,4-diazabicyclooctane.

16. A method according to claim 15 wherein said tertiary amine is triethylamine

17. A method according to claim 1 wherein the catalyst is present in a range between about 0.1 and about 2 mole percent based upon the number of moles of ester-substituted phenol.

18. A method of preparing ester-substituted diaryl carbonates, said method having a contact time, said method comprising contacting an ester-substituted phenol with phosgene, a phase transfer catalyst, and a tertiary amine, in the presence of an aqueous phase in a mixture free of solvent, wherein the aqueous phase is maintained at a pH of at least about 8.3 throughout the contact time, said phosgene being used in an amount corresponding to between about 0.10 and about 1.20 molar equivalents based on said ester-substituted phenol.

19. A method according to claim 18 wherein said phase transfer catalyst comprises a quaternary ammonium compound having structure III



III
 wherein R^3 – R^6 are independently a C_1 – C_{20} alkyl radical, C_4 – C_{20} cycloalkyl radical or a C_6 – C_{20} aryl radical and x^\ominus is at least one organic or inorganic anion. Suitable anions x^\ominus include hydroxide, halide, carboxylate, sulfonate, sulfate, carbonate and bicarbonate.

20. A method according to claim 19 wherein the tertiary amine is selected from the group consisting of triethylamine, diisopropyl ethyl amine, tributyl amine, 4-N,N-dimethylaminopyridine and 1,4-diazabicyclooctane.

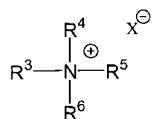
21. A method according to claim 20 wherein the amine is triethylamine.

22. A method of preparing bis-methyl salicyl carbonate, said method having a contact time and contact temperature, said method comprising contacting a mixture of methyl salicylate and an aqueous phase, with from about 0.10 to about 1.20 molar equivalents of phosgene and from about 0.1 to about 2 mole percent of at least one quaternary ammonium compound in a mixture free of solvent, said molar equivalents of phosgene and said mole percent of quaternary ammonium compound being based on the number of moles of methyl salicylate employed, said aqueous phase being maintained at a pH of between about 8.3 and about 12 by the addition of aqueous sodium hydroxide solution.

23. A method according to claim 22 wherein said quaternary ammonium compound has structure III

WO 03/010123

PCT/US02/20941



III

wherein R^3 – R^6 are independently a C_1 – C_{20} alkyl radical, C_4 – C_{20} cycloalkyl radical or a C_4 – C_{20} aryl radical and X^- is at least one organic or inorganic anion. Suitable anions X^- include hydroxide, halide, carboxylate, sulfonate, sulfate, carbonate and bicarbonate.

24. A method according to claim 23 wherein structure III is methyl tributyl ammonium chloride.

25. A method according to claim 22 wherein the contact temperature is in a range between about 5 and about 15°C.

26. A method according to claim 22 wherein the contact time is in a range between about 5 and about 60 minutes.

27. A method according to claim 22 wherein the product bis-methyl salicyl carbonate is isolated by filtration from the reaction mixture.

28. A method according to claim 22 wherein the product bis-methyl salicyl carbonate is isolated by a process step comprising dissolution of the product bis-methyl salicyl carbonate in methylene chloride.

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | PCT/US 02/20941 |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C68/02 C07C69/96 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP 0 990 861 A (TEIJIN LTD) 23 February 2000 (2000-02-23) page 25; example 6; table 3 page 26; example 7; table 4 --- | 1-28 |
| A | US 6 175 017 B1 (BUYSCHE HANS-JOSEF ET AL) 16 January 2001 (2001-01-16) column 4, line 52 -column 5, line 6 claims; example 5 --- | 1-28 |
| A | US 2 837 555 A (LEE JOHN M) 3 June 1958 (1958-06-03) column 2, line 3 - line 10; example I ----- | 1-28 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
| <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* document published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*T* later document published after the international filing date or in the case and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other specific documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*A* document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the International search report | |
| 25 October 2002 | 31/10/2002 | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2 L-2923, L-2923, F-2923 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 681 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Bede1, C | |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1996)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/US 02/20941

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|----|------------------|--|--|
| EP 0980861 | A | 23-02-2000 | JP 10279537 A JP 10306060 A JP 3249426 B2 JP 10306158 A JP 11228503 A EP 0980861 A1 US 6410777 B1 WO 9845246 A1 | 20-10-1998 17-11-1998 21-01-2002 17-11-1998 24-08-1999 23-02-2000 25-06-2002 15-10-1998 |
| US 6175017 | B1 | 16-01-2001 | NONE | |
| US 2837555 | A | 03-06-1958 | NONE | |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1996)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 バーネル, ティモシー・ブライドン

アメリカ合衆国、12309、ニューヨーク州、スケネクタディ、ライスリング・ロード、8番

(72)発明者 マックロスキー, パトリック・ジョセフ

アメリカ合衆国、12189、ニューヨーク州、ウォーターブリート、メドウブルック・ロード、10番

(72)発明者 カイラサム, ガーネシュ

スペイン、ムルシア、エ-30150・ラ・アルベルカ、エル・ヴェルドレイ、マリアノ・パレリア、セ/エネオ1番

(72)発明者 セラ, ジェームズ・アンソニー

アメリカ合衆国、12065、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、レース・レーン、30番

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC48 AD16 BA51 BB12 BC16 BC19 BC31 BC34 BJ50

KA52

4H039 CA66 CD10 CD20 CL25