



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0040285

(43) 공개일자 2015년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 68/08 (2006.01) C07C 69/96 (2006.01)

C08G 64/26 (2006.01) C08G 64/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 68/08 (2013.01)

C07C 69/96 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7002647

(22) 출원일자(국제) 2013년08월06일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년01월30일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/071279

(87) 국제공개번호 WO 2014/024891

국제공개일자 2014년02월13일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-178327 2012년08월10일 일본(JP)

(71) 출원인

아사히 가라스 가부시카이가이사

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고

(72) 발명자

오카모토 히데카즈

일본 1008405 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고 아사히 가라스 가부시카이가이사 내

후지모리 아츠시

일본 1008405 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고 아사히 가라스 가부시카이가이사 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

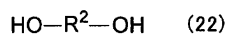
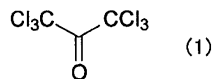
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 카르보네이트 화합물 및 방향족 폴리카르보네이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 하기 식(1)로 표시되는 화합물과, 하기 식(21)로 표시되는 화합물 또는 하기 식(22)로 표시되는 화합물을 반응시켜서, 카르보네이트 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 얻는 제1 공정, 및 얻어진 반응 혼합물을 강염기성 화합물과 접촉시키는 제2 공정을 포함하는, 카르보네이트 화합물의 제조 방법에 관한 것이다:



단, R¹은 1가의 유기기이며, R²는 2가의 유기기이다.

(52) CPC특허분류

C08G 64/266 (2013.01)

C08G 64/30 (2013.01)

(72) 발명자

다카하시 도루

일본 1258601 도쿄도 가츠시카쿠 니쥬쿠 6쵸메 1방
1고

시모카와 게이스케

일본 1258601 도쿄도 가츠시카쿠 니쥬쿠 6쵸메 1방
1고

히라시마 아츠시

일본 1258601 도쿄도 가츠시카쿠 니쥬쿠 6쵸메 1방
1고

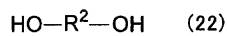
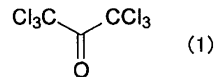
명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(1)로 표시되는 화합물과, 하기 식(21)로 표시되는 화합물 또는 하기 식(22)로 표시되는 화합물을 반응시켜서 카르보네이트 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 얻는 제1 공정, 및

얻어진 반응 혼합물을 강염기성 화합물과 접촉시키는 제2 공정을 포함하는, 카르보네이트 화합물의 제조 방법:



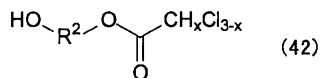
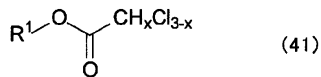
단, R^1 은 1가의 유기기이며, R^2 는 2가의 유기기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반응 혼합물이, 하기 식(41)로 표시되는 화합물 또는 하기 식(42)로 표시되는 화합물을 포함하고,

제2 공정에 있어서, 상기 반응 혼합물을 상기 강염기성 화합물과 접촉시킴으로써 상기한 하기 식(41)로 표시되는 화합물 또는 하기 식(42)로 표시되는 화합물을 분해하는, 카르보네이트 화합물의 제조 방법:



단, x 는 0 내지 2의 정수이다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 식(41)로 표시되는 화합물 및 상기 식(42)로 표시되는 화합물의 합계 함유량이 카르보네이트 화합물의 전량에 대하여 5ppm 이하인 카르보네이트 화합물을 얻는, 카르보네이트 화합물의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 R^1 은 탄소수 1 내지 10의 1가의 지방족 탄화수소기이며, 상기 R^2 는 탄소수 1 내지 10의 2가의 지방족 탄화수소기인, 카르보네이트 화합물의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 공정에 있어서, 상기 반응 혼합물을 알코올의 존재 하에 상기 강염기성 화합물과 접촉시키는, 카르보네이트 화합물의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 강염기성 화합물이, 공액산의 pKa가 11 이상인 염기와 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토류 금속 이온의 염인, 카르보네이트 화합물의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 강염기성 화합물이, 알칼리 금속의 수산화물 또는 알콕시드, 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물 또는 알콕시드인, 카르보네이트 화합물의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 공정에 있어서, 상기 식(1)로 표시되는 화합물과, 상기 식(21)로 표시되는 화합물 또는 상기 식(22)로 표시되는 화합물을 다음의 카르보네이트 화합물 합성용 촉매의 존재 하에 반응시키는, 카르보네이트 화합물의 제조 방법:

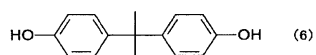
카르보네이트 화합물 합성용 촉매: 약염기성 화합물, 상간 이동 촉매, 이온 교환 수지, 및 주석, 티타늄, 알루미늄, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄 및 아연으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속의 화합물 또는 산 화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 카르보네이트 화합물을 제작하고, 얻어진 카르보네이트 화합물을 페놀과 에스테르 교환 반응시키는, 디페닐카르보네이트의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 기재된 제조 방법에 의해 디페닐카르보네이트를 제작하고, 얻어진 디페닐카르보네이트를 폴리카르보네이트 합성용 촉매의 존재 하에 하기 식(6)으로 표시되는 화합물과 반응시키는, 방향족 폴리카르보네이트의 제조 방법.



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 카르보네이트 화합물 및 방향족 폴리카르보네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 방향족 폴리카르보네이트는, 내열성, 내충격성, 투명성 등이 우수한 엔지니어링 플라스틱으로서 많은 분야에 폭 넓게 사용되고 있다.

[0003] 방향족 폴리카르보네이트의 제조 방법으로서, 예를 들어, 하기의 방법이 알려져 있다.

[0004] (i) 비스페놀 A와 포스젠을 알칼리 촉매 존재 하에 계면 중축합시키는 방법(포스젠법).

[0005] (ii) 비스페놀 A와 디페닐카르보네이트를 용융 중축합시키는 방법(에스테르 교환법)(특허문헌 1).

[0006] (i)의 방법에서는, 저온에서 반응이 진행되기 때문에, 무색 투명한 폴리카르보네이트를 얻을 수 있다. 그러나, 유독성 포스젠을 사용하고; 반응에 의해 부생하는 염화나트륨 등의 무기염을 세정 제거해야 하고; 염화메틸렌 등의 용매를 사용하기 때문에, 반응 후의 중합체 정제, 용매의 회수 등의 복잡한 프로세스가 필요해지는 등의

문제가 있다.

- [0007] 한편, (ii)의 방법에서는, 포스젠을 사용하지 않고; 반응에 의해 무기염이 부생하지 않고; 용매를 사용할 필요가 없기 때문에, 반응계로부터의 폴리카르보네이트의 분리가 용이하다는 등의 이점이 있다.
- [0008] 디페닐카르보네이트의 제조 방법으로서, 방향족 폴리카르보네이트의 제조 방법과 마찬가지로, 하기의 방법이 알려져 있다.
- [0009] (iii) 페놀과 포스젠을 반응시키는 방법(포스젠법).
- [0010] (iv) 페놀과 카르보네이트 화합물(디알킬카르보네이트 또는 환상 카르보네이트)을 반응시키는 방법(에스테르 교환법).
- [0011] 디페닐카르보네이트의 제조 방법으로서도, 포스젠을 사용하는 일이 없는 (iv)의 방법이, 환경 부하의 낮음이나 안전성의 점에서 바람직하다.
- [0012] 카르보네이트 화합물의 제조 방법으로서, 하기의 방법이 알려져 있다.
- [0013] (v) 촉매의 존재 하에, 탄산 가스와 알켄옥시드를 반응시켜서 환상 카르보네이트를 제조하는 방법(특허문헌 2).
- [0014] (vi) 포스젠과 알코올을 반응시켜서 디알킬카르보네이트 또는 환상 카르보네이트를 제조하는 방법(특허문헌 3).
- [0015] (vii) 에스테르 교환 반응 촉매의 존재 하에, 환상 카르보네이트 또는 디메틸카르보네이트와 알코올의 에스테르 교환 반응에 의해 디알킬카르보네이트를 제조하는 방법(비특허문헌 1).
- [0016] (viii) 클로로 포름산 메틸과 알코올의 반응에 의해 디알킬카르보네이트를 제조하는 방법(특허문헌 3).
- [0017] 그러나, (v)의 방법에서는, 환상 카르보네이트만 제조할 수 밖에 없어, 다양한 카르보네이트 화합물을 구분해서 만들 수 없다는 문제가 있다.
- [0018] (vi)의 방법에서는, 부생하는 염화수소에 의해 제조 설비가 부식되고, 포스젠은 높은 독성을 갖는 등의 문제가 있다.
- [0019] (vii)의 방법은, 평형 반응이기 때문에, 목적물의 수율을 향상시키기 위해서는 대 과잉의 알코올을 사용하지 않으면 안되고, 부생하는 비대칭 카르보네이트 화합물(중간체)의 분리 제거가 곤란하다는 등의 문제가 있다.
- [0020] (viii)의 방법에서는, 부생하는 염화수소에 의해 제조 설비가 부식되는 등의 문제가 있다.
- [0021] 이 문제를 해결하는 카르보네이트 화합물의 제조 방법으로서, 하기의 방법이 제안되어 있다.
- [0022] (ix) 촉매의 존재 하에, 헥사클로로아세톤과 알코올을 반응시켜서, 카르보네이트 화합물과 클로로포름을 제조하는 방법(특허문헌 4 내지 6).

선행기술문헌

특허문헌

- [0023] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2011/120198호
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평07-206847호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 소60-197639호 공보
- (특허문헌 0004) 미국 특허 제4353831호 명세서
- (특허문헌 0005) 국제 공개 제2009/072501호
- (특허문헌 0006) 국제 공개 제2009/072502호

비특허문헌

- [0024] (비특허문헌 0001) Journal of Catalysis, 2006년, 제241권, 제1호, p.34-44

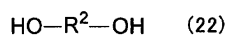
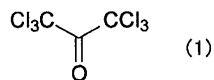
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0025] (ix)의 방법에서 얻어지는 카르보네이트 화합물(카르보네이트 화합물 조성물)에는, 원료인 헥사클로로아세톤, 중간체인 1,1,1-트리클로로아세트산 에스테르, 부생물인 1,1-디클로로아세트산 에스테르 및 1-클로로아세트산 에스테르 등의 염소 함유 화합물이 미량 잔존하고 있다. 이 염소 함유 화합물은, 카르보네이트 화합물로부터 얻어지는 디페닐카르보네이트에도 미량 잔존하게 된다. 그리고, 상기 염소 함유 화합물 중, 1,1,1-트리클로로아세트산 에스테르, 1,1-디클로로아세트산 에스테르, 1-클로로아세트산 에스테르는, (ii)의 방법에 의해 방향족 폴리카르보네이트를 제조할 때, 디페닐카르보네이트와 비스페놀 A의 반응에 영향을 주는(구체적으로는 반응 속도를 저하시키는) 것이, 본 발명자들에 의해 판명되었다.
- [0026] 또한, 카르보네이트 화합물을 리튬 이온 전지의 전해액의 매체로서 사용할 경우, 염소 함유 화합물의 혼입은 가능한 한 피하는 편이 낫다.
- [0027] 이상으로부터, 염소 함유 화합물의 존재량이 저감된 카르보네이트 화합물이 요구되고 있다.
- [0028] 본 발명은 포스겐 등의 독성 화합물을 사용하지 않고, 염화수소 등의 부식성 가스를 부생하지 않고, 또한 염소 함유 화합물의 존재량이 저감된 카르보네이트 화합물을 제조할 수 있는 카르보네이트 화합물의 제조 방법; 포스겐 등의 독성 화합물을 사용하지 않고, 염화수소 등의 부식성 가스를 부생하지 않고, 또한 디페닐카르보네이트와 비스페놀 A의 반응에 영향을 주는 염소 함유 화합물의 존재량이 저감된 디페닐카르보네이트를 제조할 수 있는 디페닐카르보네이트의 제조 방법; 및 포스겐 등의 독성 화합물을 사용하지 않고, 염화수소 등의 부식성 가스를 부생하지 않고, 또한 생산성 높게 방향족 폴리카르보네이트를 제조할 수 있는 방향족 폴리카르보네이트의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

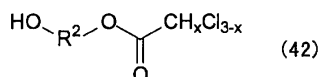
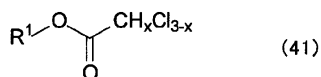
- [0029] 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법은, 하기 식(1)로 표시되는 화합물과, 하기 식(21)로 표시되는 화합물 또는 하기 식(22)로 표시되는 화합물을 반응시켜서 카르보네이트 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 얻는 제1 공정, 및 얻어진 반응 혼합물을 강염기성 화합물과 접촉시키는 제2 공정을 포함한다.



[0030]

- [0031] 단, R^1 은 1가의 유기기이며, R^2 은 2가의 유기기이다.

- [0032] 상기 반응 혼합물은, 하기 식(41)로 표시되는 화합물 또는 하기 식(42)로 표시되는 화합물을 포함하고, 제2 공정에 있어서, 상기 반응 혼합물을 상기 강염기성 화합물과 접촉시킴으로써 상기한 하기 식(41)로 표시되는 화합물 또는 하기 식(42)로 표시되는 화합물을 분해하는 것이 바람직하다.



[0033]

- [0034] 단, x 는 0 내지 2의 정수이다.

- [0035] 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법에 있어서는, 상기 식(41)로 표시되는 화합물 및 상기 식(42)로 표시되는 화합물의 합계 함유량이 카르보네이트 화합물의 전량에 대하여 5ppm 이하인 카르보네이트 화합물을 얻는

것이 바람직하다.

[0036] 상기 R^1 은 탄소수 1 내지 10의 1가의 지방족 탄화수소기이며, 상기 R^2 는 탄소수 1 내지 10의 2가의 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0037] 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법에 있어서는, 제2 공정에 있어서, 상기 반응 혼합물을 알코올의 존재 하에 상기 강염기성 화합물과 접촉시키는 것이 바람직하다.

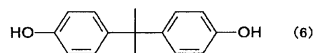
[0038] 상기 강염기성 화합물은, 공액산의 pKa가 11 이상인 염기와 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토류 금속 이온의 염인 것이 바람직하고, 알칼리 금속의 수산화물 또는 알콕시드, 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물 또는 알콕시드인 것이 보다 바람직하다.

[0039] 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법에 있어서는, 제1 공정에 있어서, 상기 식(1)로 표시되는 화합물과, 상기 식(21)로 표시되는 화합물 또는 상기 식(22)로 표시되는 화합물을 다음의 카르보네이트 화합물 합성용 촉매의 존재 하에 반응시키는 것이 바람직하다.

[0040] 카르보네이트 화합물 합성용 촉매: 약염기성 화합물, 상간 이동 촉매, 이온 교환 수지, 및 주석, 티타늄, 알루미늄, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄 및 아연으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속의 화합물 또는 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상.

[0041] 본 발명의 디페닐카르보네이트의 제조 방법은, 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법에 의해 카르보네이트 화합물을 제작하고, 얻어진 카르보네이트 화합물을 페놀과 에스테르 교환 반응시킨다.

[0042] 본 발명의 방향족 폴리카르보네이트의 제조 방법은, 본 발명의 디페닐카르보네이트의 제조 방법에 의해 디페닐카르보네이트를 제작하고, 얻어진 디페닐카르보네이트를 폴리카르보네이트 합성용 촉매의 존재 하에 하기 식(6)으로 표시되는 화합물과 반응시킨다.



[0043]

발명의 효과

[0044] 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법에 의하면, 포스겐 등의 독성 화합물을 사용하지 않고, 염화수소 등의 부식성 가스를 부생하지 않고, 또한 염소 함유 화합물의 존재량이 저감된 카르보네이트 화합물을 제조할 수 있다.

[0045] 본 발명의 디페닐카르보네이트의 제조 방법에 의하면, 포스겐 등의 독성 화합물을 사용하지 않고, 염화수소 등의 부식성 가스를 부생하지 않고, 또한 디페닐카르보네이트와 비스페놀 A의 반응에 영향을 주는 염소 함유 화합물의 존재량이 저감된 디페닐카르보네이트를 제조할 수 있다.

[0046] 본 발명의 방향족 폴리카르보네이트의 제조 방법에 의하면, 포스겐 등의 독성 화합물을 사용하지 않고, 염화수소 등의 부식성 가스를 부생하지 않고, 또한 생산성 높게 방향족 폴리카르보네이트를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 예 35 내지 40에 있어서의 디클로로아세트산 부틸 농도의 경시 변화를 도시하는 그래프이다.

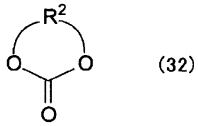
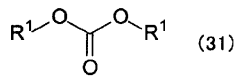
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 명세서에 있어서는, 식(1)로 표시되는 화합물을 화합물(1)이라고 기재한다. 다른 식으로 표현되는 화합물도 마찬가지로 기재한다.

[0049] <카르보네이트 화합물>

[0050] 본 발명의 제조 방법에서 얻어지는 카르보네이트 화합물은, 카르보네이트 결합 $\{-O-C(=O)-O-\}$ 을 갖는 화합물이다.

[0051] 상기 카르보네이트 결합을 갖는 화합물(이하, 카르보네이트 화합물이라고도 함)로서는, 화합물(31) 또는 화합물(32)를 들 수 있다.



[0052]

[0053]

(화합물(31))

[0054]

R¹은 1가의 유기기이며, 1가의 지방족 탄화수소기 또는 1가의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 후술하는 디페닐 카르보네이트의 제조 방법에 사용하는 원료로서는, 1가의 지방족 탄화수소기가 보다 바람직하다. 좌우의 R¹은, 동일한 기이어도 되고, 다른 기이어도 된다.

[0055]

1가의 지방족 탄화수소기는, 에테르성의 산소 원자를 포함하고 있어도 된다. 1가의 지방족 탄화수소기는, 직쇄상이어도 되고, 분지상이어도 되고, 환상이어도 된다.

[0056]

1가의 지방족 탄화수소기로서는, 탄소수가 1 내지 10인 1가의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 화합물(31)의 유용성의 관점에서, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 또는 부틸기가 보다 바람직하다.

[0057]

1가의 방향족 탄화수소기는, 방향핵에 지방족 탄화수소기나 방향족 탄화수소기의 치환기를 가져도 된다.

[0058]

1가의 방향족 탄화수소기로서는, 탄소수 6 내지 16의 1가의 방향족 탄화수소기가 바람직하다.

[0059]

1가의 방향족 탄화수소기로서는, 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있고, 화합물(31)의 유용성의 관점에서, 페닐기가 바람직하다.

[0060]

(화합물(32))

[0061]

화합물(32)은 환상 카르보네이트 화합물이다.

[0062]

R²는 2가의 유기기이며, 2가의 지방족 탄화수소기 또는 2가의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 화합물(32)의 유용성의 관점에서, 2가의 지방족 탄화수소기가 보다 바람직하다.

[0063]

2가의 지방족 탄화수소기는, 에테르성의 산소 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0064]

2가의 지방족 탄화수소기는, 직쇄상이어도 되고, 분지상이어도 되고, 환상이어도 된다.

[0065]

R²로서는, 탄소수가 1 내지 10인 2가의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 화합물(32)의 유용성의 관점에서, -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)- 또는 -CH₂CH₂CH₂-가 보다 바람직하다.

[0066]

화합물(32)로서는, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 1,3-프로필렌카르보네이트 등을 들 수 있다.

[0067]

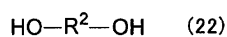
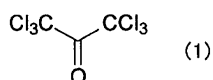
<카르보네이트 화합물의 제조 방법>

[0068]

화합물(31)은 화합물(1)과 화합물(21)을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0069]

화합물(32)은 화합물(1)과 화합물(22)을 반응시킴으로써 얻어진다.



[0070]

[0071]

본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법은, 화합물(1)과, 화합물(21) 또는 화합물(22)을 반응시켜서 카르보네이트 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 얻는 공정, 및 얻어진 반응 혼합물을 강염기성 화합물과 접촉시키는

공정을 포함하는 방법이다.

- [0072] 본 발명에 있어서의 반응 혼합물은, 원하는 카르보네이트 화합물, 목적 외의 부생성물을 적어도 포함하는 것이며, 미반응물, 중간체, 용매, 촉매를 포함하고 있어도 된다.
- [0073] 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법은, 구체적으로는, 하기의 공정(a) 내지 (d)를 갖는 방법이다.
- [0074] (a) 화합물(1)과, 화합물(21) 또는 화합물(22)을, 필요에 따라 카르보네이트 화합물 합성용 촉매의 존재 하에 반응시켜서 카르보네이트 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 얻는 공정.
- [0075] (b) 필요에 따라, 공정(a)에서 얻어진 반응 혼합물을 정제하고, 정제된 반응 혼합물을 얻는 공정.
- [0076] (c) 공정(a) 또는 공정(b)에서 얻어진 카르보네이트 화합물을 포함하는 반응 혼합물을, 필요에 따라 알코올의 존재 하에 강염기성 화합물과 접촉시켜, 강 염기로 처리된 반응 혼합물을 얻는 공정.
- [0077] (d) 필요에 따라, 공정(c)에서 얻어진 반응 혼합물로부터 카르보네이트 화합물을 회수하고, 염소 함유 화합물의 존재량이 저감된 카르보네이트 화합물을 얻는 공정.
- [0078] (공정(a))
- [0079] 화합물(1):
- [0080] 화합물(1)은 헥사클로로아세톤이다.
- [0081] 헥사클로로아세톤은, 일본 특허 공고 소60-52741호 공보, 및 일본 특허 공고 소61-16255호 공보에 기재된, 아세톤을 염소화하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0082] 화합물(21):
- [0083] 화합물(21)로서는, 1가의 지방족 알코올, 1가의 페놀류를 들 수 있다.
- [0084] 1가의 지방족 알코올로서는, 공업적으로 사용하는 데 있어서의 범용성의 관점에서, 포화 지방족 알코올이 바람직하고, 탄소수 1 내지 10의 알칸모노올이 보다 바람직하다.
- [0085] 탄소수 1 내지 10의 알칸모노올로서는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, s-부탄올, t-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 2-에틸부탄올, 테트라히드로푸르푸릴알코올, 네오펜틸알코올, n-옥탄올, 푸르푸릴알코올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-2-부탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 알릴알코올, 1-헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르(3-옥사-n-부탄올), 에틸렌글리콜모노메톡시메틸에테르, 에틸렌클로로히드린, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌클로로히드린 등을 들 수 있다.
- [0086] 1가의 지방족 알코올로서는, 화합물(31)의 유용성의 관점에서, 탄소수 1 내지 4의 알칸모노올이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, t-부탄올, 3-옥사-n-부탄올이 보다 바람직하다.
- [0087] 1가의 페놀류로서는, 페놀, 에틸페놀, 옥틸페놀, 디메틸페놀, 오르토메톡시페놀, 크레졸, 히드록시비페닐, 파라쿠밀페놀, 나프톨, 벤질페놀 등을 들 수 있고, 화합물(31)의 유용성의 관점에서, 페놀이 바람직하다.
- [0088] 화합물(22):
- [0089] 화합물(22)로서는, 2가의 지방족 알코올, 2가의 페놀류를 들 수 있다.
- [0090] 2가의 지방족 알코올로서는, 공업적으로 사용하는 데 있어서의 범용성의 관점에서, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜(3-옥사-1,5-펜탄디올), 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 3-클로로-1,2-프로판디올, 2-클로로-1,3-프로판디올, 시클로헥산디올, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,4-부텐디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올(헥실렌글리콜), 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올 등을 들 수 있다.
- [0091] 2가의 지방족 알코올로서는, 화합물(32)의 유용성의 관점에서, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올이 바람직하고, 1,2-프로필렌글리콜($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$) 또는 에틸렌글리콜($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$), 3-옥사-1,5-펜탄디올($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$)이 보다 바람직하다.

- [0092] 카르보네이트 화합물 합성용 촉매:
- [0093] 화합물(1)과 화합물(21) 또는 화합물(22)의 반응성의 관점에서, 카르보네이트 화합물 합성용 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0094] 카르보네이트 화합물 합성용 촉매로서는, 염기성 화합물, 상간 이동 촉매, 이온 교환 수지, 및 주석, 티타늄, 알루미늄, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄 및 아연으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속의 화합물 또는 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0095] 염기성 화합물로서는, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토류 금속 수산화물, 알칼리 금속 알콕시드, 알칼리 토류 금속 알콕시드, 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염 등을 들 수 있다.
- [0096] 알칼리 금속 수산화물로서는, LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH 등을 들 수 있다.
- [0097] 알칼리 토류 금속 수산화물로서는, Be(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ 등을 들 수 있다.
- [0098] 알칼리 금속 알콕시드로서는, 알칼리 금속과 화합물(21)의 염을 들 수 있다. 구체적으로는, LiOCH₃, NaOCH₃, KOCH₃, RbOCH₃, CsOCH₃, LiOCH₂CH₃, NaOCH₂CH₃, KOCH₂CH₃, RbOCH₂CH₃, CsOCH₂CH₃, LiOCH₂CH₂CH₃, NaOCH₂CH₂CH₃, KOCH₂CH₂CH₃, RbOCH₂CH₂CH₃, CsOCH₂CH₂CH₃, LiOCH(CH₃)₂, NaOCH(CH₃)₂, KOCH(CH₃)₂, RbOCH(CH₃)₂, CsOCH(CH₃)₂, LiOCH₂CH₂CH₂CH₃, NaOCH₂CH₂CH₂CH₃, KOCH₂CH₂CH₂CH₃, RbOCH₂CH₂CH₂CH₃, CsOCH₂CH₂CH₂CH₃, LiOC(CH₃)₃, NaOC(CH₃)₃, KOC(CH₃)₃, RbOC(CH₃)₃, CsOC(CH₃)₃, Li(OC₆H₅), Na(OC₆H₅), K(OC₆H₅), Rb(OC₆H₅), Cs(OC₆H₅) 등을 들 수 있다.
- [0099] 알칼리 토류 금속 알콕시드로서는, 알칼리 토류 금속과 화합물(21)의 염을 들 수 있다. 구체적으로는, Be(OCH₃)₂, Ca(OCH₃)₂, Sr(OCH₃)₂, Be(OCH₂CH₃)₂, Ca(OCH₂CH₃)₂, Sr(OCH₂CH₃)₂, Be(OCH₂CH₂CH₃)₂, Ca(OCH₂CH₂CH₃)₂, Sr(OCH₂CH₂CH₃)₂, Be(OCH(CH₃)₂)₂, Ca(OCH(CH₃)₂)₂, Sr(OCH(CH₃)₂)₂, Be(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₂, Ca(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₂, Sr(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₂, Be(OC(CH₃)₃)₂, Ca(OC(CH₃)₃)₂, Sr(OC(CH₃)₃)₂, Be(OC₆H₅)₂, Ca(OC₆H₅)₂, Sr(OC₆H₅)₂ 등을 들 수 있다.
- [0100] 알칼리 금속염으로서는, 할로젠염, 탄산염, 탄산수소염, 카르복실산염 등을 들 수 있다. 구체적으로는, LiF, LiCl, LiBr, NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl, KBr, RbF, RbCl, RbBr, CsF, CsCl, CsBr, Li₂(CO₃), LiHCO₃, (CH₃CO₂)Li, Na₂(CO₃), NaHCO₃, (CH₃CO₂)Na, K₂(CO₃), KHCO₃, (CH₃CO₂)K, Rb₂(CO₃), RbHCO₃, (CH₃CO₂)Rb, Cs₂(CO₃), CsHCO₃, (CH₃CO₂)Cs 등을 들 수 있다.
- [0101] 알칼리 토류 금속염으로서는, 할로젠염, 탄산염, 탄산수소염, 카르복실산염 등을 들 수 있다. 구체적으로는, BeF₂, BeCl₂, BeBr₂, CaF₂, CaCl₂, CaBr₂, SrF₂, SrCl₂, SrBr₂, BeCO₃, Be(HCO₃)₂, (CH₃CO₂)₂Be, CaCO₃, Ca(HCO₃)₂, (CH₃CO₂)₂Ca, SrCO₃, Sr(HCO₃)₂, (CH₃CO₂)₂Sr 등을 들 수 있다.
- [0102] 상간 이동 촉매로서는, 제4급 암모늄염, 제4급 포스포늄염, 제4급 아르소늄염, 솔포늄염을 들 수 있다. 구체적으로는, 테트라메틸암모늄플루오라이드, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라에틸암모늄플루오라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄브로마이드, 테트라-n-프로필암모늄플루오라이드, 테트라-n-프로필암모늄클로라이드, 테트라-n-프로필암모늄브로마이드, 테트라-n-부틸암모늄플루오라이드, 테트라-n-부틸암모늄클로라이드, 테트라-n-부틸암모늄브로마이드, 트리-n-옥틸메틸암모늄플루오라이드, 트리-n-옥틸메틸암모늄클로라이드, 트리-n-옥틸메틸암모늄브로마이드, 테트라에틸포스포늄플루오라이드, 테트라에틸포스포늄클로라이드, 테트라에틸포스포늄브로마이드, 테트라-n-부틸포스포늄플루오라이드, 테트라-n-부틸포스포늄클로라이드, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드, 트리-n-옥틸에틸포스포늄플루오라이드, 트리-n-옥틸에틸포스포늄클로라이드, 트리-n-옥틸에틸포스포늄브로마이드, 세틸트리에틸포스포늄플루오라이드, 세틸트리에틸포스포늄클로라이드, 세틸트리에틸포스포늄브로마이드, 세틸트리-n-부틸포스포늄플루오라이드, 세틸트리-n-부틸포스포늄클로라이드, 세틸트리-n-부틸포스포늄브로마이드, n-부틸트리페닐포스포늄플루오라이드, n-부틸트리페닐포스포늄클로라이드, n-부틸트리페닐포스포늄브로마이드, n-아밀트리페닐포스포늄플루오라이드, n-아밀트리페닐포스포늄클로라이드, n-아밀트리페닐포스포늄브로마이드, 메틸트리페닐포스포늄플루오라이드, 메틸트리페닐포스포늄클로라이드, 메틸트리페닐포스포늄브로마이드, 벤질트리페닐포스포늄플루오라이드, 벤질트리페닐포스포늄클로라이드, 벤질트리페닐포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄플루오라이드, 테트라페닐포스포늄클로라이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드, 트리페닐메틸아르소늄플루오라이드, 테트라페닐아르소늄플루오라이드, 트리페닐메틸아

르소늄클로라이드, 테트라페닐아르소늄클로라이드, 테트라페닐아르소늄브로마이드, 디-n-부틸메틸술포늄아이오다이드, 트리-n-부틸술포늄테트라플루오로보레이트, 디헥실메틸술포늄아이오다이드, 디시클로헥실메틸술포늄아이오다이드, 도데실메틸메틸술포늄클로라이드, 트리스(디에틸아미노)술포늄디플루오로트리메틸실리케이트 등을 들 수 있다.

[0103] 이온 교환 수지로서는, 양이온형 이온 교환 수지, 음이온형 이온 교환 수지를 들 수 있다. 시판품으로서, 다이아 이온(등록 상표) 시리즈(미쯔비시 가가꾸사제), 앰버 라이트(등록 상표) 시리즈(롬·앤드·하스사제), 앰버리스트(등록 상표) 시리즈(롬·앤드·하스사제) 등을 들 수 있다.

[0104] 이온 교환 수지로서는, 반응 속도의 관점에서, 할로젠 이온을 음이온으로 하는 음이온형 이온 교환 수지가 바람직하다.

[0105] 주석, 티타늄, 알루미늄, 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄 및 아연으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속의 화합물 또는 산화물로서는, 티타늄 화합물(테트라부틸티타네이트, 테트라프로필티타네이트, 테트라에틸티타네이트, 테트라메틸티타네이트 등), 유기 주석 화합물(옥틸산 주석, 모노부틸 주석 옥시드, 모노부틸 주석 트리스(2-에틸헥사노에이트), 디부틸 주석 옥시드, 디부틸 주석 라우레이트, 디부틸 주석 디아세테이트, 모노부틸 주석 히드록시옥시드 등), 산화 제1 주석, 할로젠화 주석(염화 제1 주석, 브롬화 제1 주석, 요오드화 제1 주석 등), 염화알루미늄 등을 들 수 있다.

[0106] 카르보네이트 화합물 합성용 촉매로서는, 반응 활성 및 목적물의 선택성의 관점과, 공업적으로 저렴하게 이용할 수 있다는 관점에서, 염기성 화합물 또는 상간 이동 촉매가 바람직하다. 염기성 화합물 중, 강염기성 화합물(알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토류 금속 수산화물, 알칼리 금속 알콕시드, 알칼리 토류 금속 알콕시드)은, 반응 활성이 높은 한편, 반응을 완결하여 목적물의 수율을 올리기 위하여 비교적 엄격한 조건에서 실시되는 카르보네이트 화합물의 합성 반응에 있어서는, 반응 종기에 원하는 카르보네이트 화합물을 분해하는 부반응도 현저해져, 수율 저하를 초래한다. 따라서, 염기성 화합물로서는, 약염기성 화합물(알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염)이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 공액산의 pKa가 11 미만인 염기와 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토류 금속 이온의 염이 바람직하고, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $KHCO_3$, $NaHCO_3$ 이 특히 바람직하다.

[0107] 용매:

[0108] 화합물(21) 또는 화합물(22)은 화합물(1)과의 상용성이 낮은 것이 많기 때문에, 반응 초기는 불균일계의 반응으로 되는 경우가 있다. 따라서, 반응 시에는, 반응을 촉진시킬 목적으로, 용매를 사용해도 된다. 단, 반응기의 용적 효율, 용매 분리 공정 시의 목적물의 손실을 생각하면, 가능하면 무용매로 반응을 실시하는 것이 바람직하다.

[0109] 용매로서는, 반응 온도에서 안정적으로 존재하고, 원료의 용해성이 높은 것이면 되고, 반응 후에 증류에 의해 화합물(1), 화합물(21) 또는 화합물(22), 및 부생물과 분리할 수 있다는 점에서, 이들 화합물과 비점이 상이한 용매를 사용하는 것, 또는, 화합물(21) 또는 화합물(22)을 용매로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0110] 용매로서는, 비점이 상이한 카르보네이트 화합물, 화합물(21) 또는 화합물(22), 비교적 비점이 높은 에테르류 등이 바람직하고, 구체적으로는, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 디프로필카르보네이트, 디부틸카르보네이트, 디옥틸카르보네이트, 글라임, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임 등을 들 수 있다.

[0111] 반응 조건:

[0112] 화합물(21)의 몰수와 화합물(1)의 몰수의 비(화합물(21)/화합물(1))는, 화합물(31)의 수율을 향상시키는 점에서, 2 이상이 바람직하고, 2.5 이상이 보다 바람직하다.

[0113] 화합물(22)의 몰수와 화합물(1)의 몰수의 비(화합물(22)/화합물(1))는, 화합물(32)의 수율을 향상시키는 점에서, 1 이상이 바람직하고, 1.5 이상이 보다 바람직하다.

[0114] 촉매의 양은, 화합물(1) 100질량부에 대하여 0.01 내지 30질량부가 바람직하고, 반응 활성 및 반응 후의 촉매 제거 공정을 고려하면, 0.1 내지 10질량부가 보다 바람직하다.

[0115] 본 발명의 카르보네이트 화합물 제조 방법에 있어서는, 상기 반응의 적어도 일부를, 40 내지 200℃의 반응 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 상기 반응 온도가 40℃ 미만에서는, 카르보네이트 화합물의 수율이 매우 낮아지는 경우가 있다. 상기 반응 온도가 200℃를 초과하면, 원료로서 사용하는 화합물(1) 및 목적물인 카르보네이트

트 화합물의 분해에 의한 수율 저하가 현저해지는 경우가 있다. 반응 온도가 상기 범위에 있으면, 공업적으로 실시 가능한 반응 속도로 카르보네이트 화합물을 높은 수율로 제조할 수 있다.

[0116] 상기 반응 온도는, 40 내지 160℃가 바람직하고, 50 내지 150℃가 보다 바람직하고, 60 내지 140℃가 특히 바람직하다.

[0117] 반응의 진행에 수반하여, 저비점의 클로로포름이 생성한다. 따라서, 반응의 평형을 화합물(31) 또는 화합물(32) 측으로 치우치게 하여 반응 수율을 향상시키고, 반응을 화학양론적으로 완결시키기 위해서는, 반응계 중에서 생성하는 클로로포름을 반응계 중에서 증류 제거하면서 실시하는 것이 바람직하다. 클로로포름을 증류 제거하는 방법으로서, 용이하게 실시할 수 있다는 점에서, 클로로포름이 화합물(21), 화합물(22)에 비해 비점이 낮은 것을 이용한 반응 증류 형식이 바람직하다.

[0118] (공정(b))

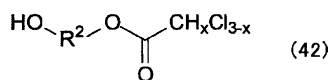
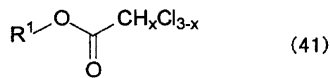
[0119] 공정(a)에서 얻어진 반응 혼합물의 정제 방법으로서, 공정(a)에서 얻어진 반응 혼합물로부터, 증류에 의해 원하는 카르보네이트 화합물의 농도가 높아진 반응 혼합물을 회수하는 방법 등을 들 수 있다.

[0120] (공정(c))

[0121] 염소 함유 화합물:

[0122] 공정(a) 또는 공정(b)에서 얻어진 반응 혼합물에는, 원하는 카르보네이트 화합물 이외에 염소 함유 화합물이 미량 포함된다.

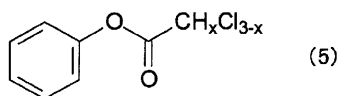
[0123] 상기 염소 함유 화합물로서는, 화합물(41) 또는 화합물(42)이 확인되었다. 단, x는 0 내지 2의 정수이다.



[0124]

[0125] 화합물(41) 또는 화합물(42)은, 화합물(1)의 한쪽의 -CCl₃만이 화합물(21) 또는 화합물(22)과 반응한 중간체, 이 중간체의 염소 원자가 반응 중에 화합물(21) 또는 화합물(22)의 수산기의 수소 원자와 교환 반응함으로써 생성한 부생물이다.

[0126] 화합물(41) 또는 화합물(42)은, 반응 혼합물에 포함되는 카르보네이트 화합물을 페놀과 에스테르 교환 반응시켜서, 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 사용되는 디페닐카르보네이트를 얻을 때, 페놀과 에스테르 교환 반응함으로써, 화합물(5)을 생성하는 것으로부터 확인되고 있다.



[0127]

[0128] 화합물(41), 화합물(42) 및 화합물(5)은, 실시예에 나타내는 바와 같이, 방향족 폴리카르보네이트를 제조할 때, 디페닐카르보네이트와 비스페놀 A의 반응에 영향을 주는(구체적으로는 반응 속도를 저하시키는) 것이 판명되었다. 이 영향을 상세하게 검토한 결과, 카르보네이트 화합물 중에 화합물(41), 화합물(42) 및 화합물(5)이 50ppm 포함되는 것만으로 상기 반응에 영향을 주는 것이 확인되고 있고, 또한 염소 함유 화합물에 따라서는, 5ppm 또는 1ppm 포함되지만 하면 상기 반응에 영향을 주는 것이 판명되었다.

[0129] 따라서, 화합물(1)과 화합물(21) 또는 화합물(22)을 반응시키는 방법으로 제조되는 카르보네이트 화합물을, 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 사용하는 경우, 카르보네이트 화합물 중에 포함되는 화합물(41) 및 화합물(42)의 합계의 함유량을 50ppm 이하, 바람직하게는 5ppm 이하, 보다 바람직하게는 1ppm 이하로 하는 것이 중요하다.

[0130] 강염기성 화합물:

[0131] 화합물(1)과 화합물(21) 또는 화합물(22)을 반응시켜서 얻어진 카르보네이트 화합물을 포함하는 반응 혼합물 중

에 포함되는 염소 함유 화합물을 저장하는 방법으로서, 강염기성 화합물과 접촉시켜서 분해, 제거하는 방법이, 우수한 효과를 발휘하는 것을 알았다.

[0132] 강염기성 화합물로서는, 공액산의 pKa가 11 이상인 염기와 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토류 금속 이온의 염이 바람직하고, 알칼리 금속의 수산화물 또는 알콕시드, 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물 또는 알콕시드가 보다 바람직하다.

[0133] 공액산의 pKa가 11 이상인 염기와 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토류 금속 이온의 염을 사용함으로써, 효과적으로 염소 함유 화합물을 분해, 제거할 수 있다. 공액산의 대강의 pKa를 표 1에 나타낸다. 또한, 공액산의 pKa가 11 미만인 염기와 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토류 금속 이온의 염이어도, 반응 온도를 높게 하고, 반응 시간을 길게 하는 등, 처리 조건을 최적화함으로써, 염소 함유 화합물을 분해, 제거하는 것이 가능하게 된다.

표 1

염기	공액산	공액산의 pKa
Cl^-	HCl	-7
HCO_3^-	H_2CO_3	3.7
CH_3CO_2^-	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4.75
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9.9
CO_3^{2-}	HCO_3^-	10.2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	10.7
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$	10.7
HO^-	H_2O	15.7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	16
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18

[0134]

[0135] 알칼리 금속 수산화물로서는, LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH 등을 들 수 있다.

[0136] 알칼리 토류 금속 수산화물로서는, Be(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ 등을 들 수 있다.

[0137] 알칼리 금속 알콕시드로서는, 알칼리 금속과 화합물(21)의 염을 들 수 있다. 구체적으로는, LiOCH₃, NaOCH₃, KOCH₃, RbOCH₃, CsOCH₃, LiOCH₂CH₃, NaOCH₂CH₃, KOCH₂CH₃, RbOCH₂CH₃, CsOCH₂CH₃, LiOCH₂CH₂CH₃, NaOCH₂CH₂CH₃, KOCH₂CH₂CH₃, RbOCH₂CH₂CH₃, CsOCH₂CH₂CH₃, LiOCH(CH₃)₂, NaOCH(CH₃)₂, KOCH(CH₃)₂, RbOCH(CH₃)₂, CsOCH(CH₃)₂, LiOCH₂CH₂CH₂CH₃, NaOCH₂CH₂CH₂CH₃, KOCH₂CH₂CH₂CH₃, RbOCH₂CH₂CH₂CH₃, CsOCH₂CH₂CH₂CH₃, LiOC(CH₃)₃, NaOC(CH₃)₃, KOC(CH₃)₃, RbOC(CH₃)₃, CsOC(CH₃)₃, Li(OC₆H₅), Na(OC₆H₅), K(OC₆H₅), Rb(OC₆H₅), Cs(OC₆H₅) 등을 들 수 있다.

[0138] 알칼리 토류 금속 알콕시드로서는, 알칼리 토류 금속과 화합물(21)의 염을 들 수 있다. 구체적으로는, Be(OCH₃)₂, Ca(OCH₃)₂, Sr(OCH₃)₂, Be(OCH₂CH₃)₂, Ca(OCH₂CH₃)₂, Sr(OCH₂CH₃)₂, Be(OCH₂CH₂CH₃)₂, Ca(OCH₂CH₂CH₃)₂, Sr(OCH₂CH₂CH₃)₂, Be(OCH(CH₃)₂)₂, Ca(OCH(CH₃)₂)₂, Sr(OCH(CH₃)₂)₂, Be(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₂, Ca(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₂, Sr(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₂, Be(OC(CH₃)₃)₂, Ca(OC(CH₃)₃)₂, Sr(OC(CH₃)₃)₂, Be(OC₆H₅)₂, Ca(OC₆H₅)₂, Sr(OC₆H₅)₂ 등을 들 수 있다.

[0139] 처리 방법:

[0140] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물을 사용하는 경우에는, 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 카르보네이트 화합물을 포함하는 반응 혼합물과 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물의 수용액은, 균일하게 혼합하지 않는 경우가 많기 때문에, 혼합 시의 액적(液滴) 직경이 작아지는 혼합 형식을 채용하는 것이 바람직하다. 또한, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 알콕시드를 사용하는 경우에는, 알코올 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 알코올 용액은, 카르보네이트 화합물을 포함하는 반응 혼합물과 균일한 용액이 되는 경우도 있지만, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 알콕시드가 석출되는 경우도 있기 때문에, 교반 등의 혼합 형식이 중요해진다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 알콕시드가 석출된 불균일계가 될지, 용해된 균일계가

될지는, 알코올 농도, 카르보네이트 화합물과 알코올 용액의 질량비에 의존한다.

[0141] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물의 수용액을 사용하는 경우, 수산화물의 농도는 1 내지 50질량%가 바람직하고, 5 내지 30 질량%가 보다 바람직하다. 수산화물의 농도가 너무 낮으면, 처리 시간이 매우 길어지는 경우가 있다. 수산화물의 농도가 너무 높으면, 카르보네이트 화합물이 분해되는 경우가 있다.

[0142] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물의 양은, 반응 혼합물 중의 염소 함유 화합물에 대하여 충분한 양이면 되고, 카르보네이트 화합물 100질량부에 대하여 1 내지 100질량부가 보다 바람직하다. 수산화물의 양이 너무 적으면, 충분한 제거 속도를 얻는 것이 곤란해진다. 수산화물의 양이 너무 많으면, 수용액 중에 용해되지 않는 불필요한 수산화물이 증가하거나, 카르보네이트 화합물이 분해되거나 하는 경우가 있다.

[0143] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물의 수용액을 사용하는 경우의 처리 온도로서는, 염기의 강도, 수산화물의 농도, 수용액의 양에 따라 상이하지만, 0 내지 150℃가 바람직하고, 20 내지 120℃가 보다 바람직하다. 처리 온도가 너무 낮으면, 처리 시간이 매우 길어지는 경우가 있다. 처리 온도가 너무 높으면, 카르보네이트 화합물이 분해되는 경우가 있다.

[0144] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 알콕시드를 사용하는 경우, 카르보네이트 화합물의 원료인 화합물(21) 또는 화합물(22)과 동일한 알코올의 알콕시드를 사용하는 것이 바람직하다. 처리 조건에 따라서는, 카르보네이트 화합물과 알콕시드 사이에서 에스테르 교환 반응이 진행되기 때문이며, 카르보네이트 화합물의 원료와는 상이한 알코올의 알콕시드를 사용한 경우, 원하는 카르보네이트 화합물을 잃는 원인이 된다. 마찬가지로의 이유에서, 알콕시드는, 카르보네이트 화합물의 원료인 화합물(21) 또는 화합물(22)과 동일한 알코올의 용액으로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0145] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 알콕시드의 알코올 용액의 제조법으로서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속과 알코올을 직접 반응시키는 방법; 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수소화물과 알코올을 반응시키는 방법; 물보다 비점이 높은 알코올이나 물과 공비 조성물을 만드는 알코올의 알콕시드를 제조하는 경우에는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물의 수용액에 대 과잉의 알코올을 첨가한 후, 물의 비점 또는 물과 알코올의 공비점까지 온도를 올려, 존재하는 수분이 모두 없어질 때까지, 물 또는 물의 공비 조성물을 증류 제거시키는 방법; 등을 들 수 있다.

[0146] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 알콕시드의 알코올 용액을 사용하는 경우, 알콕시드의 농도는, 1 내지 40 질량%가 바람직하고, 2 내지 20 질량%가 보다 바람직하다. 알콕시드의 농도가 너무 낮으면, 처리 시간이 매우 길어지는 경우가 있다. 알콕시드의 농도가 너무 높으면, 카르보네이트 화합물이 분해되는 경우가 있고, 또한, 카르보네이트 화합물과 혼합했을 때 용해도가 떨어져 알콕시드가 석출됨으로써 처리 시간이 매우 길어지는 경우도 있다.

[0147] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 알콕시드의 양은, 반응 혼합물 중의 염소 함유 화합물에 대하여 충분한 양이면 되고, 카르보네이트 화합물 100질량부에 대하여 1 내지 100질량부가 보다 바람직하다. 알콕시드의 양이 너무 적으면, 충분한 제거 속도를 얻는 것이 곤란해진다. 알콕시드의 양이 너무 많으면, 카르보네이트 화합물과 알콕시드의 반응에 의한 디알킬에테르 등의 부생물의 양이 많아지는 경우가 있다.

[0148] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 알콕시드의 알코올 용액을 사용하는 경우의 처리 온도로서는, 알콕시드 용액의 양, 알콕시드의 농도에 따라 상이하지만, 0 내지 150℃가 바람직하고, 20 내지 120℃가 보다 바람직하다. 처리 온도가 너무 낮으면, 처리 시간이 매우 길어지는 경우가 있다. 처리 온도가 너무 높으면, 카르보네이트 화합물이 분해되는 경우가 있다.

[0149] 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법에 있어서는, 반응 혼합물을 알코올의 존재 하에 강염기성 화합물과 접촉시키는 것이 바람직하다. 계 내에 알코올이 존재함으로써, 강염기성 화합물의 용해도가 올라가, 염소 함유 화합물의 분해를 촉진할 수 있다.

[0150] (공정(d))

[0151] 공정(c)에서 얻어진 반응 혼합물로부터 고순도 카르보네이트 화합물을 회수하는 방법으로서, 증류에 의해 카르보네이트 화합물을 회수하는 방법을 들 수 있다. 또한, 회수되는 카르보네이트 화합물은, 비점이 높은 경우가 많기 때문에, 공정(c)에 있어서 사용한 강염기성 화합물의 존재 하에 증류를 실시하면, 카르보네이트 화합물의 분해가 진행되는 경우가 있다. 그로 인해, 고순도 카르보네이트 화합물을 회수하는 증류를 실시하기 전에, 강염기성 화합물을 반응 혼합물로부터 분리, 제거하는 것이 바람직하다.

[0152] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물의 수용액을 사용한 경우에는, 공정(c) 후에 상분리시켜서 수상을 분리, 제거함으로써 수산화물을 분리, 제거할 수 있다. 수용액으로서 수산화물의 농도가 높은 수용액을 사용한 경우, 상분리 후에 카르보네이트 화합물상을 순수로 세정함으로써 잔존하는 수산화물을 충분히 제거할 수 있다.

[0153] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 알콕시드의 알코올 용액을 사용한 경우, 또한 저비점의 알코올의 경우에는, 알코올을 증류로 증류 제거한 후, 석출되는 알콕시드를 여과에 의해 분리, 제거하는 방법을 들 수 있다. 다른 방법으로서, 반응 혼합물에 물을 투입하여 알콕시드를 물 층으로 추출한 후, 상분리에 의해 수상을 분리, 제거하는 방법을 들 수 있다. 후자의 방법이, 과잉의 알콕시드를 알코올로서 카르보네이트 화합물상에 회수하는 것이 가능하게 되기 때문에, 공업적으로는 유용하게 된다.

[0154] (작용 효과)

[0155] 이상 설명한 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법에 있어서는, 화합물(1)과, 화합물(21) 또는 화합물(22)을 반응시켜서 카르보네이트 화합물을 얻고 있기 때문에, 포스겐 등의 독성 화합물을 사용하지 않고, 또한 염화수소 등의 부식성 가스를 부생하지 않고 카르보네이트 화합물을 제조할 수 있다. 또한, 얻어진 카르보네이트 화합물을 포함하는 반응 혼합물을, 강염기성 화합물과 접촉시키고 있기 때문에, 염소 함유 화합물의 존재량이 저감된 카르보네이트 화합물을 제조할 수 있다.

[0156] <디페닐카르보네이트의 제조 방법>

[0157] 본 발명의 디페닐카르보네이트의 제조 방법은, 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법에서 얻어진 카르보네이트 화합물을, 페놀과 에스테르 교환 반응시키는 방법이다. 이 에스테르 교환 반응은, 일본 특허 공개 평 10-036321호 공보, 일본 특허 공개 2007-254311호 공보 등에 기재된 방법에 의해 실시할 수 있다. 에스테르 교환 반응에 의해 얻어진 반응 혼합물로부터 고순도의 디페닐카르보네이트를 회수하는 방법으로서, 증류에 의해 디페닐카르보네이트를 회수하는 방법을 들 수 있다.

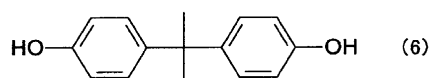
[0158] (작용 효과)

[0159] 이상 설명한 본 발명의 디페닐카르보네이트의 제조 방법에 있어서는, 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법에서 얻어진 카르보네이트 화합물을 사용하고 있기 때문에, 포스겐 등의 독성 화합물을 사용하지 않고, 염화수소 등의 부식성 가스를 부생하지 않고, 또한 디페닐카르보네이트와 비스페놀 A의 반응에 영향을 주는 염소 함유 화합물의 존재량이 저감된 디페닐카르보네이트를 제조할 수 있다.

[0160] 또한, 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법에 의해 화합물(1)과 페놀을 반응시켜서 직접 디페닐카르보네이트를 얻은 경우, 화합물(1)과 페놀의 반응 속도가 매우 느리기 때문에, 중간체인 1,1,1-트리클로로아세트산 페닐에스테르가 대량으로 부생하여, 염소 함유 화합물의 제거가 곤란해지지만, 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법에 의해 화합물(1)과 지방족 알코올을 반응시켜서 일단, 지방족 카르보네이트를 얻은 후, 이 지방족 카르보네이트를, 페놀과 에스테르 교환 반응시켜서 디페닐카르보네이트를 얻은 경우, 상기 문제점을 해결할 수 있다.

[0161] <방향족 폴리카르보네이트의 제조 방법>

[0162] 본 발명의 방향족 폴리카르보네이트의 제조 방법은, 본 발명의 디페닐카르보네이트의 제조 방법에서 얻어진 디페닐카르보네이트를, 폴리카르보네이트 합성용 촉매의 존재 하에 화합물(6)과 반응시키는 방법이다.



[0163]

[0164] 디페닐카르보네이트를 비스페놀 A와 반응시킴으로써 방향족 폴리카르보네이트를 제조하는 방법으로서, 특허문헌 1에 기재된 방법 등을 들 수 있다.

[0165] 폴리카르보네이트 합성용 촉매로서, 특허문헌 1에 기재된 촉매 등을 들 수 있다.

[0166] (작용 효과)

[0167] 이상 설명한 본 발명의 방향족 폴리카르보네이트의 제조 방법에 있어서는, 디페닐카르보네이트를, 폴리카르보네이트 합성용 촉매의 존재 하에 화합물(6)과 반응시키는 방법이기 때문에, 포스겐 등의 독성 화합물을 사용하지

않고, 또한 염화수소 등의 부식성 가스를 부생하지 않고 방향족 폴리카르보네이트를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 디페닐카르보네이트의 제조 방법에서 얻어진, 염소 함유 화합물의 존재량이 저감된 디페닐카르보네이트를 사용하고 있기 때문에, 염소 함유 화합물에 의한 디페닐카르보네이트와 비스페놀 A의 반응에의 영향을 억제할 수 있어, 생산성 높게 방향족 폴리카르보네이트를 제조할 수 있다.

[실시예]

이하, 본 발명을, 실시예를 들어서 더욱 구체적으로 설명하겠지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

예 3 내지 8은 합성예이며, 예 9 내지 31, 35 내지 40은 실험예이며, 예 32 내지 34, 41, 42는 실시예이며, 예 1, 2는 비교예이다.

(가스 크로마토그래프)

가스 크로마토그래프(이하, GC라고 기재함)에 의한 분석은, Agilent사제의 6890 시리즈를 사용하여 행하였다. 분석 조건은, 하기의 조건으로 하였다.

칼럼: DB-1301(J&W사) 60m,

내경: 0.25mm,

막 두께: 1μm,

칼럼 온도: 40℃(10℃/분으로 승온) 280℃,

인젝션 온도: 300℃,

검출기 온도: 300℃,

검출법: FID.

(예 1)

디부틸 카르보네이트의 합성:

공정(a):

적하 깔때기 및 냉각부를 10℃로 냉각한 유출 라인을 설치한 내용적 10L의 3구의 유리로 만든 반응기에, K₂CO₃ (도쿄 가세이 고교사 시약, P1748) 50g 및 1-부탄올(도쿄 가세이 고교사 시약, B0704) 3408g(46.0몰)을 투입하였다. 오일 베스에서 30℃로 가온한 후, 교반을 행하면서 적하 깔때기로부터 헥사클로로아세톤(도쿄 가세이 고교사 시약, H0335) 4154g(15.7몰)을 반응기 내의 온도가 50℃를 초과하지 않도록 적하 속도를 조정하면서 전량 적하하였다. 적하 종료 후, 충분한 교반을 행하면서 오일 베스 온도를 2시간에 걸쳐 서서히 100℃까지 승온하였다. 승온 도중에 반응에 의해 생성하는 클로로포름은 반응기에 설치한 유출 라인으로부터 액체로서 회수하였다. 오일 베스 온도가 100℃에 도달한 시점부터, 유출 라인에 설치한 압력 조정 밸브를 경유하여 진공펌프에서 서서히 계 내의 압력을 낮추고, 최종적으로 20mmHg이 될 때까지 감압을 계속하였다. 반응기 내의 과잉의 1-부탄올 및 반응에 의해 생성한 디부틸 카르보네이트를 유출 라인으로부터 배출하고, 최종적으로는 반응기 내에 액체가 없는 상태까지 유출을 계속하여 반응 혼합물의 전량(7486g, 회수율 99%)을 회수하였다.

공정(b):

반응 혼합물을 이론단수 20단의 증류탑에 투입하고, 증류 가마의 내부 온도가 120℃ 이상이 되지 않도록 압력을 조정하면서 감압 하에 증류를 실시하였다. 증류의 결과, GC순도 99.8%의 디부틸 카르보네이트(이하, DBC라고 약기함)를 포함하는 반응 혼합물 2614g(수율95.5%)을 회수하였다. 회수한 반응 혼합물에 포함되는 미량 불순물에 대하여 GC-MASS(가스 크로마토그래프-질량 분석)로 구조 해석을 행한 결과, 표 2에 나타내는 염소 함유 화합물의 존재가 확인되었다.

표 2

화학 구조	존재량(GC 면적 비율 vs DBC)
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	5ppm
$\text{CHCl}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2000ppm
$\text{CH}_2\text{ClC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1ppm

[0186]

[0187]

(예 2)

[0188]

디페닐카르보네이트의 합성:

[0189]

일본 특허 공개 2006-335739호 공보에 기재된 방법에 따라서, 산화바나듐을 출발 원료로 바나듐 페녹시드를 합성하였다.

[0190]

바나듐 페녹시드를 촉매로 해서, 예 1에서 합성한 디부틸카르보네이트에 대하여 공지된 방법에 따라서 에스테르 교환 반응 및 불균화 반응을 행하고, 디페닐카르보네이트(이하, DPC라고 약기함)를 합성하였다. 증류에 의해 GC순도 99.5%의 DPC를 회수하였다. 회수한 DPC에 포함되는 미량 불순물에 대하여 GC-MASS로 구조 해석을 행한 결과, 새롭게 표 3에 나타내는 염소 함유 화합물의 존재가 확인되었다.

표 3

화학 구조	존재량(GC 면적 비율 vs DPC)
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$	3ppm
$\text{CHCl}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$	1500ppm
$\text{CH}_2\text{ClC}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$	1ppm

[0191]

[0192]

(예 3)

[0193]

트리클로로아세트산 부틸의 합성:



[0194]

[0195]

교반기, 20℃의 환류 냉각기 및 적하 깔때기를 구비한 3000mL의 유리로 만든 반응기 내에, 트리클로로아세틸클로라이드(도쿄 가세이 고교사 시약, T0373) 1000g(5.50몰), AK-225(아사히 가라스사제) 1000g을 투입한 후, 교반을 행하면서 60℃로 승온하였다. 이어서, 1-부탄올(도쿄 가세이 고교사 시약, B0704) 448.40g(6.05몰)을, 내온의 상승(ΔT), 염화수소 가스의 발생 상태를 보면서 속도를 조정하여 적하하였다. 적하 종료 후, 80℃에서 9시간 가열하였다. 반응 종료 후, 실온까지 조액을 냉각한 후, 조액의 일부를 채취하여 GC-MASS에 의해 조성을 해석하였다. 결과로서 트리클로로아세트산 부틸(이하, TCAB라고 약기함)이 주 생성물로서 생성된 것을 확인하였다(트리클로로아세틸클로라이드 베이스의 수율 96.91%). 그 후, 알칼리 세정 및 수세한 후, 증류에 의해 GC순도 99% 이상의 유분 1109g(5.05몰)을 얻었다. 생성물인 TCAB에 대해서, GC-MASS에 의해 구조 귀속을 행하였다. TCAB의 MASS 프래그먼트를 이하에 나타낸다.

[0196]

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

[0197]

(예 4)

[0198]

디클로로아세트산 부틸의 합성:



[0199]

[0200]

교반기, 20℃의 환류 냉각기 및 적하 깔때기를 구비한 3000mL의 유리로 만든 반응기 내에, 디클로로아세틸클로

라이트(도쿄 가세이 고교사 시약, D0313) 811g(5.50몰), AK-225(아사히 가라스사제) 1000g을 투입한 후, 교반을 행하면서 60℃로 승온하였다. 이어서, 1-부탄올(도쿄 가세이 고교사 시약, B0704) 448.40g(6.05몰)을, 내온의 상승(ΔT), 염화수소 가스의 발생 상태를 보면서 속도를 조정하여 적하하였다. 적하 종료 후, 80℃에서 9시간 가열하였다. 반응 종료 후, 실온까지 조액을 냉각한 후, 조액의 일부를 채취하여 GC-MASS에 의해 조성을 해석하였다. 결과로서 디클로로아세트산 부틸(이하, DCAB라고 약기함)가 주 생성물로서 생성된 것을 확인하였다(디클로로아세틸클로라이드 베이스의 수율 96.00%). 그 후, 알칼리 세정 및 수세한 후, 증류에 의해 GC순도 99% 이상의 유분 916g(4.95몰)을 얻었다. 생성물인 DCAB에 대해서, GC-MASS에 의해 구조 귀속을 행하였다. DCAB의 MASS프래그먼트를 이하에 나타낸다.

DCAB: MS m/z: 57(CH₃CH₂CH₂CH₂); 83, 85(CHCl₂); 149(CHClC(=O)OCH₂CH₂CH₂CH₃).

(예 5)

모노클로로아세트산 부틸의 합성:



교반기, 20℃의 환류 냉각기 및 적하 깔때기를 구비한 3000mL의 유리로 만든 반응기 내에, 모노클로로아세틸클로라이드(도쿄 가세이 고교사 시약, C0098) 621g(5.50몰), AK-225(아사히 가라스사제) 1000g을 투입한 후, 교반을 행하면서 60℃로 승온하였다. 이어서, 1-부탄올(도쿄 가세이 고교사 시약, B0704) 448.40g(6.05몰)을, 내온의 상승(ΔT), 염화수소 가스의 발생 상태를 보면서 속도를 조정하여 적하하였다. 적하 종료 후, 80℃에서 9시간 가열하였다. 반응 종료 후, 실온까지 조액을 냉각한 후, 조액의 일부를 채취하여 GC-MASS에 의해 조성을 해석하였다. 결과로서 모노클로로아세트산 부틸(이하, MCAB라고 약기함)이 주 생성물로서 생성된 것을 확인하였다(모노클로로아세틸클로라이드 베이스의 수율 98.00%). 그 후, 알칼리 세정 및 수세한 후, 증류에 의해 GC순도 99% 이상의 유분 768g(5.10몰)을 얻었다. 생성물인 MCAB에 대해서, GC-MASS에 의해 구조 귀속을 행하였다. MCAB의 MASS프래그먼트를 이하에 나타낸다.

MCAB: MS m/z: 57(CH₃CH₂CH₂CH₂); 49, 51(CH₂Cl); 115(CH₂C(=O)OCH₂CH₂CH₂CH₃).

(예 6)

트리클로로아세트산 페닐의 합성:



교반기, 20℃의 환류 냉각기 및 적하 깔때기를 구비한 3000mL의 유리로 만든 반응기 내에, 트리클로로아세틸클로라이드(도쿄 가세이 고교사 시약, T0373) 1000g(5.50몰), AK-225(아사히 가라스사제) 1000g을 투입한 후, 교반을 행하면서 60℃로 승온하였다. 이어서, 페놀(도쿄 가세이 고교사 시약, P1610) 569.4g(6.05몰)을 50℃로 가온하여 액화한 후에, 내온의 상승(ΔT), 염화수소 가스의 발생 상태를 보면서 속도를 조정하여 적하하였다. 적하 종료 후, 80℃에서 9시간 가열하였다. 반응 종료 후, 실온까지 조액을 냉각한 후, 조액의 일부를 채취하여 GC-MASS에 의해 조성을 해석하였다. 결과로서 트리클로로아세트산 페닐(이하, TCAP과 약기함)이 주 생성물로서 생성된 것을 확인하였다(트리클로로아세틸클로라이드 베이스의 수율 95.91%). 그 후, 알칼리 세정 및 수세한 후, 증류에 의해 GC순도 99% 이상의 유분 1198g(5.00몰)을 얻었다. 생성물인 TCAP에 대해서, GC-MASS 분석에 의해 구조 귀속을 행하였다. TCAP의 MASS프래그먼트를 이하에 나타낸다.

TCAP: MS m/z: 77(C₆H₅); 117, 119(CCl₃); 203(CCl₂C(=O)OC₆H₅).

(예 7)

디클로로아세트산 페닐의 합성:



[0215] 교반기, 20℃의 환류 냉각기 및 적하 깔때기를 구비한 3000mL의 유리로 만든 반응기 내에, 디클로로아세틸클로라이드(도쿄 가세이 고교사 시약, D0313) 811g(5.50몰), AK-225(아사히 가라스사제) 1000g을 투입한 후, 교반을 행하면서 60℃로 승온하였다. 이어서, 페놀(도쿄 가세이 고교사 시약, P1610) 569.4g(6.05몰)을 50℃로 가온하여 액화한 후에, 내온의 상승(ΔT), 염화수소 가스의 발생 상태를 보면서 속도를 조정하여 적하하였다. 적하 종료 후, 80℃에서 9시간 가열하였다. 반응 종료 후, 실온까지 조액을 냉각한 후, 조액의 일부를 채취하여 GC-MASS에 의해 조성을 해석하였다. 결과로서 디클로로아세트산 페닐(이하, DCAP과 약기함)이 주 생성물로서 생성된 것을 확인하였다(디클로로아세틸클로라이드 베이스의 수율 95.00%). 그 후, 알칼리 세정 및 수세한 후, 증류에 의해 GC순도 99% 이상의 유분 1035g(5.05몰)을 얻었다. 생성물인 DCAP에 대해서, GC-MASS 분석에 의해 구조 귀속을 행하였다. DCAP의 MASS프래그먼트를 이하에 나타낸다.

[0216] DCAP: MS m/z: 77(C₆H₅); 83, 85(CHCl₂); 169(CHClC(=O)OC₆H₅).

[0217] (예 8)

[0218] 모노클로로아세트산 페닐의 합성:



[0219]

[0220] 교반기, 20℃의 환류 냉각기 및 적하 깔때기를 구비한 3000mL의 유리로 만든 반응기 내에, 모노클로로아세틸클로라이드(도쿄 가세이 고교사 시약, C0098) 621g(5.50몰), AK-225(아사히 가라스사제) 1000g을 투입한 후, 교반을 행하면서 60℃로 승온하였다. 이어서, 페놀(도쿄 가세이 고교사 시약, P1610) 569.4g(6.05몰)을 50℃로 가온하여 액화한 후에, 내온의 상승(ΔT), 염화수소 가스의 발생 상태를 보면서 속도를 조정하여 적하하였다. 적하 종료 후, 80℃에서 9시간 가열하였다. 반응 종료 후, 실온까지 조액을 냉각한 후, 조액의 일부를 채취하여 GC-MASS에 의해 조성을 해석하였다. 결과로서 모노클로로아세트산 페닐(이하, MCAP과 약기함)이 주 생성물로서 생성된 것을 확인하였다(모노클로로아세틸클로라이드 베이스의 수율 96.00%). 그 후, 알칼리 세정 및 수세한 후, 증류에 의해 GC순도 99% 이상의 유분 870g(5.10몰)을 얻었다. 생성물인 MCAP에 대해서, GC-MASS 분석에 의해 구조 귀속을 행하였다. MCAP의 MASS프래그먼트를 이하에 나타낸다.

[0221] MCAP: MS m/z: 77(C₆H₅); 49, 51(CH₂Cl); 135(CH₂C(=O)OC₆H₅).

[0222] (예 9 내지 26)

[0223] 염소 함유 화합물 첨가 시험:

[0224] DPC(폴리카르보네이트 수지 그레이드), 비스페놀 A(이하, BPA라고 약기함) 및 예 3 내지 8에서 합성한 염소 함유 화합물을 사용하여, 이하에 기재된 방법에 의해, 염소 함유 화합물에 의한 DPC와 BPA와의 반응에의 영향을 조사하였다.

[0225] 내용적 5mL의 시험관 중에, DPC 300mg(0.0014몰), BPA 319mg(0.0014몰), BPA 1몰에 대하여 5μ몰량의 NaHCO₃을 투입한 후, DPC에 대하여 표 4에 나타내는 농도로 별도 합성한 염소 함유 화합물을 투입하였다. 로터리 펌프로 시험관 내를 감압하여 1시간 건조시키고, 분위기를 질소 가스로 치환한 후, 밀폐 하에 180℃로 가열하였다. 반응의 진행은, 경시적으로 계 내의 DPC 농도를 GC분석하고, 염소 함유 화합물을 첨가하지 않는 예와 비교함으로써 행하였다. 염소 함유 화합물이 반응에 미치는 영향을 평가한 결과를 표 4에 정리하였다. 평가는, 180℃에서 20분간 가열한 후의 DPC 잔존율로 행하였다. 염소 함유 화합물 무첨가의 결과(예 9)의 잔존율보다도 높은 수치인 경우에는, 반응 속도에 영향이 있는 것을 나타내고 있다.

표 4

예	염소 함유 화합물	첨가물 (ppm vs DPC)	20분 후의 DPC 잔류율 (%)
9	없음	—	40
10	MCAP	5	40
11	DCAB	5	45
12	TCAB	5	45
13	MCAP	5	41
14	DCAP	5	60
15	TCAP	5	41
16	DCAB	50	50
17	TCAB	50	50
18	MCAP	50	50
19	DCAP	50	92
20	TCAP	50	55
21	MCAB	500	45
22	DCAB	500	80
23	TCAB	500	60
24	MCAP	500	80
25	DCAP	500	90
26	TCAP	500	80

(예 27 내지 31)

염소 함유 화합물 첨가 시험:

축매로서 사용하는 NaHCO_3 을 BPA의 1몰에 대하여 1μ몰량 사용하는 것 이외는, 예 9 내지 26과 마찬가지로 하여 시험을 실시하였다. 염소 함유 화합물이 반응에 미치는 영향을 평가한 결과를 표 5에 정리하였다. 평가는, 180℃에서 20분간 가열한 후의 DPC 잔존율로 행하였다. 염소 함유 화합물 무첨가의 결과(예 27)의 잔존율보다도 높은 수치인 경우, 반응 속도에 영향이 있는 것을 나타내고 있다.

표 5

예	염소 함유 화합물	첨가물 (ppm vs DPC)	20분 후의 DPC 잔류율 (%)
27	없음	—	50
28	DCAB	1	51
29	TCAB	1	70
30	DCAP	1	55
31	TCAP	1	65

(예 32)

공정(c):

교반기 및 덤로스(10℃로 냉각)를 설치한 내용적 200ml의 파이렉스(등록 상표)제의 3구 플라스크에, 예 1에서 얻어진 DBC를 포함하는 반응 혼합물에 100g 및 25질량%의 NaOH 수용액 5g을 투입한 후에, 교반을 행하면서 내온 80℃까지 승온하였다. 내온이 80℃에 도달한 후, 10시간 교반을 행하였다.

공정(d):

교반 종료 후, 실온까지 냉각하고, 회수한 유기상(DBC)을 GC분석하고, 표 6에 나타내는 바와 같이 염소 함유 화합물이 검출 하한 이하(1ppm 이하)까지 분해, 제거되어 있는 것을 확인하였다.

표 6

화학 구조	존재량(GC 면적 비율 vs DBC)	
	처리전	처리후
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	5ppm	<1ppm
$\text{CHCl}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2000ppm	<1ppm
$\text{CH}_2\text{ClC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1ppm	<1ppm

(예 33)

공정(c):

25질량%의 KOH 수용액 5g을 사용하는 것, 및 처리를 실온(20℃)에서 10시간 행하는 것 이외는, 예 32와 마찬가지로 하여 DBC를 포함하는 반응 혼합물을 처리하였다.

공정(d):

교반 종료 후, 실온까지 냉각하고, DBC를 회수하였다. 회수한 DBC를 GC분석하고, 표 7에 나타내는 바와 같이 염소 함유 화합물이 검출 하한 이하(1ppm 이하)까지 분해, 제거되어 있는 것을 확인하였다.

표 7

화학 구조	존재량(GC 면적 비율 vs DBC)	
	처리전	처리후
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	5ppm	<1ppm
$\text{CHCl}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2000ppm	<1ppm
$\text{CH}_2\text{ClC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1ppm	<1ppm

(예 34)

공정(a) 내지 (b):

예 1과 마찬가지로 하여 DBC를 포함하는 반응 혼합물 6000g을 얻었다.

공정(c):

3L의 내용적을 갖는 파이렉스(등록 상표)제의 가마를 갖는 증류탑에, 1-부탄올 2600g 및 48질량%의 KOH 수용액 203g을 투입한 후, 가열하여 유분으로서 1-부탄올과 물의 공비 조성물을 발출함으로써 가마 내부의 물을 제거하였다. 칼 피셔법에 의해 수분의 정량을 행하고, 가마 내부의 수분이 1000ppm 이하로 된 것을 확인한 후, 실온으로 냉각하고, 증류 가마로부터 $\text{KOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (이하, n-BuOK라고 약기함)의 1-부탄올 용액 2000g을 회수하였다.

n-BuOK의 1-부탄올 용액 2000g 및 DBC를 포함하는 반응 혼합물 6000g을, 20℃로 냉각한 덤로스를 설치한 10L의 파이렉스(등록 상표)제의 3구 플라스크에 투입하였다. 플라스크 전체를 오일 베스 내에 설치하고, 교반을 행하면서 오일 베스 온도를 120℃까지 승온하였다. 오일 베스의 온도가 120℃로 상승된 후, 교반을 1시간 계속하고, 처리를 종료하였다. 처리 후, 플라스크를 오일 베스로부터 취출하고, 수욕에서 실온까지 냉각하였다. 냉각 후, 플라스크 내에 200g의 물을 첨가하여 교반을 행하고, 정지 후에 유기상 8070g을 회수하였다.

공정(d):

회수한 유기상을 증류함으로써, DBC 5800g을 회수하였다. 회수한 DBC를 GC분석하고, DBC의 순도가 99.8%인 것, 및 표 8에 나타내는 바와 같이 염소 함유 화합물이 검출 하한 이하(1ppm 이하)인 것을 확인하였다.

표 8

화학 구조	존재량(GC 면적 비율 vs DBC)	
	처리전	처리후
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	5ppm	<1ppm
$\text{CHCl}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2000ppm	<1ppm
$\text{CH}_2\text{ClC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1ppm	<1ppm

[0251]

[0252]

(예 35 내지 40)

[0253]

분해 처리 시험:

[0254]

먼저, 분해 처리 시험에 사용하는 카르보네이트 시험액을 제조하였다.

[0255]

예 34에서 고순도화한 DBC에, 예 4에서 합성한 DCAB를, DBC에 대하여 1000ppm(질량 농도)가 되도록 첨가하여 시험액을 제조하였다.

[0256]

300mL의 내용적을 갖는 파이렉스(등록 상표)제의 3구 플라스크에, 교반 장치, 10℃로 냉각한 냉매를 순환시킨 덤로스 및 샘플링용 세프탐 고무를 설치하였다. 플라스크 중에 시험액 150g을 투입하였다. 또한 표 9에 나타내는 염기성 화합물을 투입한 후에 교반을 행하면서 소정의 온도로 가열하여 분해 처리 시험을 실시하였다. 소정의 시간마다 내용액의 일부를 샘플링하고, 유기 성분의 GC분석을 실시하고, DCAB의 분해 속도를 평가하였다. DCAB 농도의 경시 변화를 도 1에 도시한다.

표 9

예	염기성 화합물	공액산	공액산 pKa	질량비 (염기/DBC)	온도 (℃)
35	10%NaOH 수용액	H ₂ O	15.7	1/99	80
36	10%NaOH 수용액	H ₂ O	15.7	3/97	80
37	25%NaOH 수용액	H ₂ O	15.7	1/99	80
38	10%KOH 수용액	H ₂ O	15.7	1/2	20
39	25%K ₂ CO ₃ 수용액	HCO ₃ ⁻	10.2	1/99	80
40	(C ₂ H ₅) ₃ N	(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺	10.7	1/99	80

[0257]

[0258]

(예 41)

[0259]

예 34의 DBC로부터의 DPC 제조예:

[0260]

DPC의 제조는, 에스테르 교환 반응, 불균화 반응의 2단계 반응에 의해 실시하였다.

[0261]

1. 에스테르 교환 반응:

[0262]

에스테르 교환 반응에는, 진공 재킷이 부착된 유리제 충전탑형 증류탑(내경: 25mmφ, 충전재: 스루 더 라보 패킹, 이론단수: 10단, 리보일러 및 콘덴서를 포함하지 않음.)을 사용하였다. 증류탑의 탑 바닥에 5L의 4구 플라스크를 부착하고, DBC 1160g, 페놀 1820g, DBC에 대하여 0.9몰%의 테트라부틸티타네이트를 포함하는 원료 용액을 투입하고, 마그네트 교반자에 의해 교반하였다. 그대로, 탑저부의 가열을 개시하고, 탑저 온도 193℃까지 승온하였다. 그 후, 탑정의 온도를 117℃로 유지하도록 환류비(R/D)를 0에서부터 36으로 변화시키면서 탑정으로부터 부탄올을 합계 204g 발출하였다. 이때의 보텀액 2790g을 다음의 반응에 사용하였다.

[0263]

2. 불균화 반응:

[0264]

1의 보텀액을 사용하고, 1과 동일한 장치를 사용하여 불균화 반응을 실시하였다. 탑저 온도를 190 내지 200℃로 유지하고, 계를 상압에서부터 서서히 100mmHg까지 감압하고, 페놀, DBC를 주로 하는 유출액 2360g을 증류 제거하였다. DPC 약 50%를 포함하는 조생성물 420g을 보텀액으로서 얻었다.

[0265]

3. 정제:

[0266] 2의 보팀액을, 박막식 증발기(도쿄 리카 기카이사제, MF-10C)에 연속적으로 투입하고, 온도: 197℃, 압력: 2mmHg로 촉매를 주성분으로 하는 고비점물을 제거하였다. 그 후, 얻어진 유출액을, 온도: 180 내지 200℃, 압력: 19 내지 5mmHg로 감압 증류하고, 저비점 성분을 제거한 후, 온도: 180 내지 200℃, 압력: 5 내지 2mmHg로 다시 증류를 실시하고, 유출물로서 정제 DPC의 80g(GC순도 99.9%)을 얻었다.

[0267] (예 42)

[0268] 예 35의 DPC를 사용한 방향족 폴리카르보네이트 제조예:

[0269] 공냉관(15mmφ×200mm) 및 수기(受器)를 포함하는 증류 제거부를 장착하고, 교반기(나까무라 가가꾸 기카이 교교사제, MS-8) 및 교반 날개를 구비한 300mL의 바닥이 둥근 4구 플라스크에 BPA의 31.19g, DPC 30.00g(0.140몰), BPA 31.19g(0.137몰), NaHCO₃(1.0μ몰/BPA-몰)을 투입하였다. 로터리 펌프로 계 내를 감압하여 1시간 건조시킨 후, 질소 가스에 의해 상압으로 하고, 180℃의 오일 배스에 침지하였다.

[0270] 내용물이 용융된 후, 오일 배스 온도: 205℃, 압력: 200mmHg으로서 중합을 개시하였다. 계 내에서 발생하는 페놀량에 의해 중합의 진행을 확인하면서, 오일 배스 온도 및 계내 압력을 서서히 변화시켰다. 최종 도달 조건은, 오일 배스 온도: 280℃, 계내 압력 1mmHg 미만으로 하였다. 중합 개시 후 약 4시간 동안 점도 상승에 의해 교반이 불가능해진 시점에서 중합 종료로 하였다. 중합물은 거의 무색이고, 질량 평균 분자량 Mw는 약 60000이었다.

[0271] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시 형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 여러 변형이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 명확하다.

[0272] 본 출원은, 2012년 8월 10일 출원된 일본 특허 출원 2012-178327에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

산업상 이용가능성

[0273] 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법에 의하면, 포스겐 등의 독성 화합물을 사용하지 않고, 염화수소 등의 부식성 가스를 부생하지 않고, 방향족 폴리카르보네이트의 제조에 사용하는 것이 가능한 고순도의 카르보네이트 화합물을 제조할 수 있다. 본 발명의 카르보네이트 화합물의 제조 방법으로 제조된 카르보네이트 화합물은, 원료로서 사용한 헥사클로로아세톤 유래의 염소 함유 화합물의 함유량이 낮고, 염소 함유 화합물의 혼입을 싫어하는 리튬 이온 전지의 전해액의 매체로서 사용할 수 있다.

도면

도면1

