

公 告 本

第 85111593 號 專 利 申 請 案
中 文 說 明 書 修 正 頁

386077

民國 88 年 12 月 修 正

726625

申請日期	85 年 9 月 20 日
案 號	85111593
類 別	C07C 67/08

88.12.18 修正
年 月 日
補充 A4
C4

386077

[Int. Cl.] (以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	芳香族碳酸酯之製造方法
	英 文	Process For Producing An Aromatic Carbonate
二、發明 創 作 人	姓 名	(1) 小宮強介 (2) 東條正弘 (3) 福岡伸典
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國岡山縣倉敷市神田二一七一一二
	住、居所	(2) 日本國岡山縣倉敷市東富井一〇〇五一一 旭化成大高アパート三六〇三 (3) 日本國岡山縣倉敷市吉岡三五九一一一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 旭化成工業股份有限公司 旭化成工業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 弓倉礼一

公 告 本

第 85111593 號 專 利 申 請 案
中 文 說 明 書 修 正 頁

386077

民國 88 年 12 月 修 正

726625

申請日期	85 年 9 月 20 日
案 號	85111593
類 別	C07C 67/08

88.12.18 修正
年 月 日
補充 A4
C4

386077

[Int. Cl.] (以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型	中 文	芳香族碳酸酯之製造方法
	英 文	Process For Producing An Aromatic Carbonate
二、發明 創 作 人	姓 名	(1) 小宮強介 (2) 東條正弘 (3) 福岡伸典
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國岡山縣倉敷市神田二一七一一二
	住、居所	(2) 日本國岡山縣倉敷市東富井一〇〇五一一 旭化成大高アパート三六〇三 (3) 日本國岡山縣倉敷市吉岡三五九一一一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 旭化成工業股份有限公司 旭化成工業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 弓倉礼一

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 1995 年 9 月 22 日 案號： 7-268036
，☐有 ☐無主張優先權
☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

1

本發明係有關芳香族碳酸酯之製造方法。更詳而言，係在含金屬之觸媒存在下，使選自碳酸二烷酯，碳酸烷芳酯及此等之混合物所成群之起始物質，與選自芳香族一羥基化合物，芳香族碳酸酯及此等混合物所成群之反應物質進行酯交換反應，以製造芳香族碳酸酯之方法中，其特徵為對酯交換反應系內之含觸媒液相混合物予以測定，一邊使至少一種選自起始物質，反應物質及／或酯交換反應之副生成物起因的特定芳香族多元羥基化合物與其殘基所成群之含芳香族基物質，對於觸媒金屬之重量比（WR）維持於2.0以下，一邊進行上述酯交換反應之方法。依本發明之方法時，可防止反應器或配管中發生觸媒之析出或附著等不良現象，藉此可長期間安定地製造芳香族碳酸酯者。

芳香族碳酸酯係做為不用有毒之碳醯氯以製造近年來做為工程用塑膠其有用性日漸昇高之芳香族聚碳酸酯的原料極為有用者。習知之芳香族碳酸酯之製造方法，有使用碳酸二烷酯，碳酸烷芳基酯或此等之混合物做為起始物質，以芳香族羥基化合物，碳酸烷芳基酯或此等之混合物做為反應物質，使起始物質與反應物質進行酯交換反應，以製造相對應之芳香族碳酸酯或芳香族碳酸酯之混合物的方法。

惟此等酯交換反應係均為平衡反應，且其平衡系較偏於原料系，更由於反應速度慢，所以工業上欲依此方法製造芳香族碳酸酯類常發生許多困難。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(2)

爲改善該方法曾有幾種提案被揭示，惟大部份均爲提高反應速度而開發觸媒者，有許多含金屬觸媒乃爲人所知者。使碳酸二烷酯與芳香族羥基化合物反應以製造碳酸烷芳酯，碳酸二芳酯或此等混合物之方法中，做爲此類觸媒被提案的有例如過渡金屬鹵化物等路易斯酸或生成路易斯酸之化合物類〔日本國特開昭51-105032號公報、日本國特開昭56-123948號公報、日本國特開昭56-123949號公報（相對應於西德專利公開公報第2528412號、英國專利第1499530號公報、美國專利第4182726號公報）、有機錫烷氧化物或有機錫氧化物類等之錫化合物、〔日本國特開昭54-48733號公報（對應西德專利公開公報第2736062號）、日本國特開昭54-63023號公報、日本國特開昭60-169444號公報（對應美國專利第4554110號公報）、日本國特開昭60-169445號公報（對應美國專利第4552704號公報）、日本國特開昭62-277345號公報、日本國特開平1-265063號公報〕、鹼金屬或鹼土類金屬之鹽類及烷氧化合物類（日本國特開昭56-25138號公報）、鉛化合物類（日本國特開昭57-176932號公報）、銅、鐵、鋅等金屬錯合物（日本國特開昭57-183745號公報）、鈦酸酯類〔日本國特開昭58-185536號公報（對應美專利第4410464號公報）〕，路易斯酸質子酸之混合物〔日本國特開昭60-1

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(3)

7 3 0 1 6 號公報 (對應美國專利第 4 6 0 9 5 0 1 號公報)] 、 S c 、 M o 、 M n 、 B i 、 T e 等化合物 [日本國特開平 1 - 2 6 5 0 6 4 號公報 (對應歐洲專利公開第 3 3 8 7 6 0 號公報、美國專利公報第 5 0 3 4 5 5 7 號公報)] 、乙酸鐵 (日本國特開昭 6 1 - 1 7 2 8 5 2 號公報) 等。

另外，藉由碳酸烷芳酯之同一種分子間酯交換反應，岐化爲碳酸二芳酯與碳酸二烷酯，予以製造碳酸二芳酯之方法中，做爲這種觸媒有例如路易斯酸或可發生路易斯酸之過渡金屬化合物 [日本國特開昭 5 1 - 7 5 0 4 4 號公報、(對應於西德專利公開第 2 5 5 2 9 0 7 號公報、美國專利第 4 0 4 5 4 6 4 號公報)] 、聚合物性錫化合物 [日本國特開昭 6 0 - 1 6 9 4 4 4 號公報 (對應於美國專利第 4 5 5 4 1 1 0 號公報、西德專利公開第 3 4 4 5 5 5 2 號公報)] 、一般式 $R - X(=O)OH$ (式中 X 係選自 S n 及 T i 、R 係選自 1 價烴基) 所示化合物 [日本國特開昭 6 0 - 1 6 9 4 4 5 號公報 (對應美國專利 4 5 5 2 7 0 4 號公報)] 、路易斯酸與質子酸之混合物 [日本國特開昭 6 0 - 1 7 3 0 1 6 號公報 (對應美國專利 4 6 0 9 5 0 1 號公報)] 、鉛觸媒 (日本國特開平 1 - 9 3 5 6 0 號公報) 、鈦或鋯化合物 [日本國特開平 1 - 2 6 5 0 6 2 號公報 (對應美國專利 5 1 6 6 3 9 3 號公報)] 、錫化合物 [日本國特開平 1 - 2 6 5 0 6 3 號公報 (對應歐洲專利公開第 3 3 8 7 6 0 號公報、美國專

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

利公報第5034557號公報)]、Sc、Mo、Mn、Bi、Te等之化合物〔日本國特開平1-265064號公報(對應歐州專利公開第338760號公報、美國專利第5034557號公報)]等。

另一方面，還有以藉由設計反應方式，儘量使平衡偏向生成系一邊以提高芳香族碳酸酯類的收率者。例如在碳酸二甲酯與酚之反應中，使副生之甲醇與共沸形成劑一起藉由共沸以除去之方法〔日本國特開昭54-48732號公報(對應西德專利公開第2736063號公報、美國專利第4252737號公報)、日本國特開昭61-291545號公報〕、以分子篩吸附副生之甲醇以除去之方法〔日本國特開昭58-185536號公報(對應美國專利第4410464號公報)]。

又，公知者還有藉由反應器上部設置之蒸餾塔的裝置，自反應混合物餾去副生之醇類的方法〔此方法可參照例如日本國特開昭56-123948號公報(對應美國專利4182726號公報)、日本國特開昭56-25138號公報、日本國特開昭60-169444號公報(對應美國專利4554110號公報)、日本國特開昭60-169445號公報(對應美國特許第4552704號公報)、日本國特開昭60-173016號公報(對應美國專利第4609501號公報)、日本國特開昭61-172852號公報、日本國特開昭61-291545號公報、日本國特開昭62-277345號公

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

五、發明說明(5)

報] 。

做為更佳之方法，本發明人等先前還曾提案連續地供給碳酸酯二烷酯與芳香族羥基化合物予多層蒸餾塔，在該塔內連續地進行酯交換反應，藉由蒸餾自塔上部連續地抽出含副生之醇類的低沸成份，同時自塔下部抽出含生成之碳酸烷芳酯成份之方法〔（日本特開平 3 - 2 9 1 2 5 7 號公報）（對應美國專利第 5 , 2 1 0 , 2 6 8 號公報及歐洲專利公開第 0 4 6 1 2 7 4 B 1 號公報）〕及連續地供給碳酸烷芳酯於多層蒸餾塔，在該塔內連續地進行酯交換反應，藉蒸餾自塔上部連續地抽出含副生之碳酸二烷酯的低沸成份，自塔下部抽出含所生成碳酸二芳酯之成份的方法〔（日本國特開平 4 - 9 3 5 8 號公報）（對應美國專利第 5 , 2 1 0 , 2 6 8 號公報及歐洲專利公開第 0 4 6 1 2 7 4 B 1 號公報）〕等。此等方法係首創揭示在效率，且可連續地製造芳香族碳酸酯類之製造方法者，其後以本發明人等所提案之方法為基礎，尚有同樣之連續式製造方法的申請案，即在管柱型反應器內接觸酯交換之方法〔日本特開平 6 - 4 1 0 2 2 號公報（對應西德專利公開第 4 2 1 8 0 6 1 號公報、歐洲專利公開第 5 7 2 8 7 0 號公報、美國專利第 5 3 6 2 9 0 1 號公報）、日本國特開平 6 - 1 5 7 4 2 4 號公報（對應西德專利公開第 4 2 2 6 7 5 5 號公報、歐洲專利公開第 5 8 2 9 3 1 號公報、美國專利 5 3 3 4 7 4 2 號公報）、日本國特開平 6 - 1 8 4 0 5 8 號公報（對應西德專利公開第 4 2 2 6 7 5

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(6)

6 號公報、歐洲專利公開第 5 8 2 9 3 0 號公報、美國專利第 5 3 4 4 9 5 4 號公報)]、或直列式連接複數反應槽之方法〔日本國特開平 6 - 2 3 4 7 0 7 號公報(對應西德專利公開第 4 3 0 1 8 9 9 號公報、歐洲專利公開第 6 0 8 7 1 0 號公報、美國特許第 5 4 6 3 1 0 2 號公報)、日本國特開平 6 - 2 6 3 6 9 4 號公報〕、使用氣泡塔反應器之方法〔日本國特開平 6 - 2 9 8 7 0 0 號公報(對應西德專利公開第 4 3 1 6 4 2 8 號公報、歐洲專利公開第 6 1 4 8 7 7 號公報、美國專利第 5 5 2 3 4 5 1 號公報)]、使用縱長型反應槽之方法(日本國特開平 6 - 3 4 5 6 9 7 號公報)等。

又有提案工業上製造芳香族碳酸酯類時可長期間安定地運轉之方法。在日本國特開平 6 - 1 5 7 4 1 0 號公報(對應歐洲專利公開第 5 9 1 9 2 3 號公報、美國專利第 5 3 8 0 9 0 8 號公報)中係揭示在於自碳酸二烷酯與芳香族羥基化合物製造芳香族碳酸酯類時，連續地供給原料與觸媒予具備蒸餾塔之反應器，自連接於反應器之蒸餾塔連續地抽出脂肪族醇，使反應器內之脂肪族醇類濃度為 2 重量%以下之方法，記載依此方法時可安定地連續運轉。該公報所記載方法之目的係在於使蒸餾塔內不發生觸媒析出的問題。此公報所揭示方法中在蒸餾塔內不會有觸媒析出係僅單純地不將觸媒放入蒸餾塔內為理由而已。即，此公報曾記載「由於供給觸媒予反應器，所以未見到蒸餾塔有堵塞之情形」，並記載供給觸媒予蒸餾塔時會有蒸餾塔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

之局部堵塞之情形。既然未供給觸媒予蒸餾塔，當然蒸餾塔內亦不會發生觸媒之析出，依該公報之方法不可能成為供給觸媒予蒸餾塔有效率地反應之方法，即，不可能進行反應蒸餾。又，在反應器及反應器周邊的配管或閥、觸媒分離手段等酯交換反應系內含觸媒之液狀物存在之處，對於觸媒析出之問題並未示有任何解決問題之方法。又，在該公報中亦未記載為何必須使反應器內之脂肪族醇濃度為2重量%以下的理由。根據推測可能係為使平衡反應偏向生成系一邊之反應所採取之手段，有關脂肪族醇濃度與觸媒析出之關係亦完全無任何之記載。

又，日本特開平6-116210號公報（對應歐洲專利公報第591923號公報，美國專利第5380908號公報）中係揭示自碳酸烷芳酯製造碳酸二芳酯時，連續地供給原料與觸媒予具備蒸餾塔之反應器，自連接於反應器之蒸餾塔連續地抽出碳酸二烷酯類以維持反應器內之碳酸二烷酯類濃度為2重量%以下之方法，記載可藉此方法安定地連續運轉。該公報所揭示亦為使在蒸餾塔內不發生觸媒析出之問題者。該公報揭示之方法中於蒸餾塔內不會有觸媒析出之理由僅為在蒸餾塔中不放入觸媒而已。即，此公報曾記載「由於供給觸媒予反應器，所以未見到蒸餾塔有堵塞之情形」，並記載供給觸媒予蒸餾塔時會有蒸餾塔之局部堵塞之情形。既然未供給觸媒予蒸餾塔，當然蒸餾塔內亦不會發生觸媒之析出，依該公報之方法不可能成為供給觸媒予蒸餾塔有效率地反應之方法，即，不可

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(8)

能進行反應蒸餾。又，在反應器及反應器周邊的配管或閥、觸媒分離手段等酯交換反應系內含觸媒之液狀物存在之處，對於觸媒析出之問題並未示有任何解決問題之方法。

自含有觸媒之液狀物析出觸媒，且該觸媒會附著於反應器或配管等時，對反應成績有不良之影響。即，附著之觸媒即使在反應器內亦無法顯示有效之觸媒性能。又，觸媒之析出及附著係表示反應器內之有效觸媒量降低，最後當然會降低反應成績。

在這種情況下，本發明人等係為解決以往技術之上述問題，乃針對在含金屬觸媒存在下，使選自碳酸二烷酯，碳酸烷芳酯及此等之混合物所成群之起始物質，與選自芳香族一羥基化合物，芳香族碳烷酯及此等混合物所成群之反應物質進行酯交換反應，以製造芳香族碳酸酯之方法進行再三深入之研究，結果意外地發現為對酯交換反應系內之含觸媒液相混合物予以測定，一邊使至少一種選自起因於起始物質，反應物質及／或酯交換反應之副生成物的特定芳香族多價羥基化合物與其殘基所成群之含芳香族基物質，對於觸媒金屬之重量比(W R)維持於2 . 0 以下，一邊進行上述酯交換反應時，即可極容易也解決上述問題，基於此發現遂而完成本發明。

因此本發明之主要目的係在於提供於含金屬觸媒存在下，使選自碳酸二烷酯，碳酸烷芳酯及此等之混合物所成群之起始物質，與選自芳香族一羥基化合物，芳香族碳酸酯及此等混合物所成群之反應物質進行酯交換反應，以製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

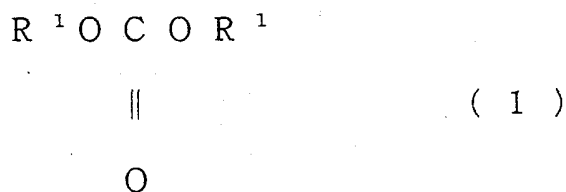
五、發明說明 (9)

造芳香族碳酸酯之方法時，可以不發生觸媒在反應器或配管等析出及附著等不良現象，長期間安定地製造芳香族碳酸酯者。

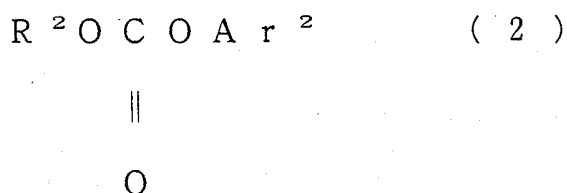
本發明之上述及其各目的，各種特徵以及各種利益，可由一邊參照所附圖面所敘述之以下詳細說明及申請專利範圍，圖面記載獲得瞭解。

即，本發明係在含金屬觸媒存在下，使選自式 (1)

:



所示碳酸二烷酯，式 (2) :



所示碳酸烷芳酯及此等之混合物所成群起始物質，與選自式 (3) :

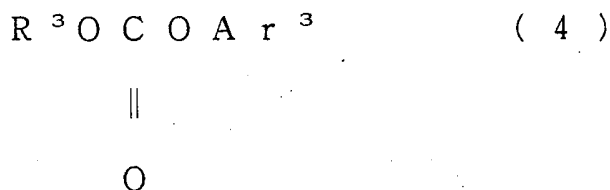


所示芳香族－羟基化合物，式 (4)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)



所示碳酸烷芳酯及此等之混合物所成群反應物質〔惟式 (1) ~ (4) 中， R^1 ， R^2 及 R^3 係分別獨立表示 C_1 ~ C_{10} 烷基， C_3 ~ C_{10} 脂環族基或 C_6 ~ C_{10} 芳烷基， $A r^1$ ， $A r^2$ 及 $A r^3$ 係各自獨立表示 C_5 ~ C_{30} 芳香族基〕進行酯交換反應，以製造相對應於起始物質與反應物質之至少一種選自式 (5) 及式 (6)：



所示碳酸烷芳酯及至少一種選自碳酸二芳酯的芳香族碳酸酯 (惟 R 及 $A r$ 係分別對應於起始物質及反應物質自 R^1 ， R^2 ， R^3 及 $A r^1$ ， $A r^2$ ， $A r^3$ 所選出) 的方法中，其特徵為使至少一種選自芳香族多元羥基化合物及其殘基所成群之含芳香族基物質對於觸媒之金屬的重量比 ($W R$)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(11)

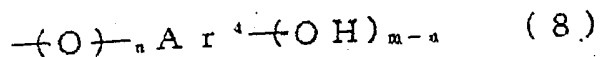
維持於 2 . 0 以下，同時進行上述酯交換反應，該重量比 (W R) 係針對酯交換反應系內之含觸媒液相混合物予以測定者，該含芳香族基之物質係由至少一種選自起始物質，反應物質及酯交換反應之副生成物所成群起因而來。

該芳香族多元羥基化合物係如下式 (7) 所示



[惟式 (7) 中，A r ⁴ 係表示 m 價之芳香族基，m 表示 2 以上整數，各 - O H 基可結合於 A r ⁴ 基之芳香族環上的任何位置) 。

該芳香族多元羥基化合物之殘基係如下式 (8) 所示

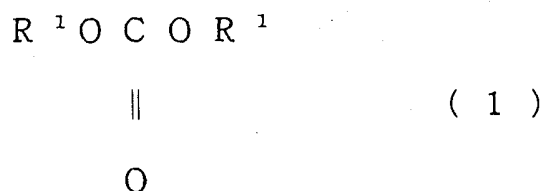


[惟式 (8) 中，A r ⁴ 與 m 係如上述，n 係 1 ~ m 整數，- O H 基及 - O - 基可分別結合於 A r ⁴ 基芳香族環上的任一位置)，且以化學上結合於至少一種選自該觸媒之金屬，該碳酸二烷酯或該碳酸烷芳酯由來的烷氧羰基，該碳酸烷芳酯或該碳酸二芳酯由來之芳氧基羰基，及該碳酸二芳酯或該碳酸二芳酯由來之羰基所成群的狀態下存在者。

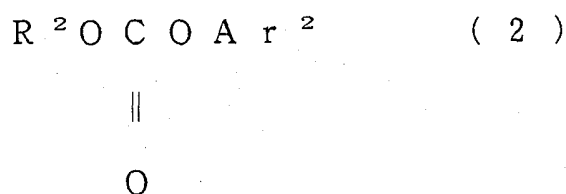
其次，為更容易理解本發明，首先列舉本發明之基本特徵及各實施形態如下。

五、發明說明 (12)

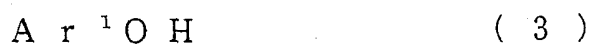
1. 一種芳香族碳酸酯之製造方法，係於含金屬觸媒存在下，使選自式 (1)：



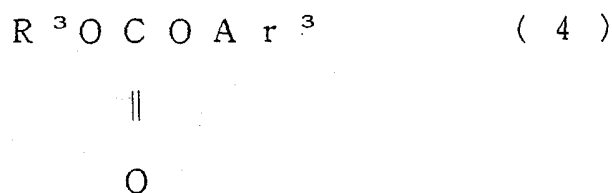
所示碳酸二烷酯，式 (2)：



所示碳酸烷芳酯及此等之混合物所成群起始物質，與選自式 (3)：



所示芳香族－羟基化合物，式 (4)



所示碳酸烷芳酯及此等之混合物所成群反應物質〔惟式 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

1) ~ (4) 中， R^1 ， R^2 及 R^3 係分別獨立表示 $C_1 - C_{10}$ 烷基， $C_3 \sim C_{10}$ 脂環族基或 $C_6 \sim C_{10}$ 芳烷基， $A r^1$ ， $A r^2$ 及 $A r^3$ 係各自獨立表示 $C_5 \sim C_{30}$ 芳香族基) 進行酯交換反應，以製造相對應於起始物質與反應物質之至少一種選自式 (5) 及式 (6)：



所示碳酸烷芳酯及至少一種選自碳酸二芳酯的芳香族碳酸酯 (惟 R 及 $A r$ 係分別對應於起始物質及反應物質自 R^1 ， R^2 ， R^3 及 $A r^1$ ， $A r^2$ ， $A r^3$ 所選出) 的方法中，其特徵為使至少一種選自芳香族多元羥基化合物及其殘基所成群之含芳香族基物質對於觸媒之金屬的重量比 ($W R$) 維持於 2 . 0 以下，同時進行上述酯交換反應，該重量比 ($W R$) 係針對酯交換反應系內之含觸媒液相混合物予以測定者，該含芳香族基之物質係由至少一種選自起始物質，反應物質及酯交換反應之副生成物所成群起因而來。

該芳香族多價羥基化合物係如下式 (7) 所示

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

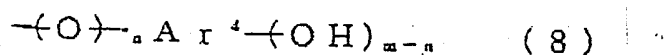
訂

五、發明說明 (14)



[惟式 (7) 中， Ar^4 係表示 m 價之芳香族基， m 表示 2 以上整數，各 $-\text{OH}$ 基可結合於 Ar^4 基之芳香族環上的任何位置) 。

該芳香族多元羥基化合物之殘基係如下式 (8) 所示



[惟式 (8) 中， Ar^4 與 m 係如上述， n 係 1 ~ m 整數， $-\text{OH}$ 基及 $-\text{O}-$ 基可分別結合於 Ar^4 基芳香族環上的任一位置)，且以化學上結合於至少一種選自該觸媒之金屬，該碳酸二烷酯或該碳酸烷芳酯由來的烷氧羰基，該碳酸烷芳酯或該碳酸二芳酯由來之芳氧基羰基，及該碳酸二芳酯或該碳酸二芳酯由來之羰基所成群的狀態下存在者。

2. 如上述 1 項之方法，其中該芳香族多元羥基化合物為至少一種選自以下 (A)，(B) 及 (C) 者。

(A) 起始物質芳香族一羥基化合物的氧化生成物，

(B) 至少一種選自藉由弗里斯重排 (Fries rearrangement) 該酯交換反應所得碳酸二芳酯所得生成物及其氧化生成物：

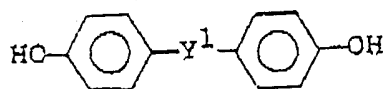
(C) 至少一種選自反應物質之酚由來，以如下式 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

9)



(9)

(式中 Y^1 表示選自單鍵，具有碳數 1 ~ 30 之二價鏈烷基，或 $-O-$ ， $-CO-$ ， $-S-$ ， $-SO_2-$ ， $-SO-$ 及 $-COO-$ 之二價基) 所示芳香族二羟基化合物及其氧化生成物。

3 . 如上述 1 或 2 項之方法，其中藉由使用控制該芳香族多羟基化合物含量的芳香族一羟基化合物做為反應物質，且自酯交換反應系抽出一部份該含觸媒液相混合物以使其重量比 (WR) 維持於 2 . 0 以下。

4 . 如上述 3 項之方法，其中該芳香族一羟基化合物中之該芳香族多元羟基化合物的濃度為 400 重量 ppm 以下。

5 . 如上述 1 項之方法，其中連續地製造該至少一種之芳香族碳酸酯，自酯交換反應之反應器連續地抽出含有該至少一種芳香族碳酸酯且含該觸媒之酯交換反應混合物。

6 . 如上述 5 項之方法，其中做為反應物質之該芳香族一羟基化合物係由重新做為供給原料之芳香族一羟基化合物，與自反應器被再循環之未反應芳香族一羟基化合物的混合物所成，重新做為供給原料之芳香族一羟基化合物中的該芳香族多元羟基化合物濃度為 400 重量 ppm 以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

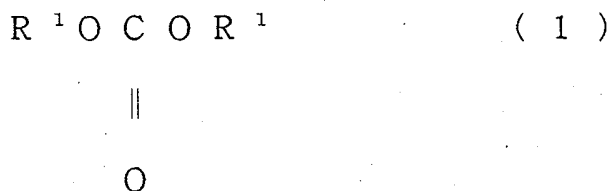
下者。

7. 如上述 5 或 6 項之方法，其中蒸發自反應器所抽出含有觸媒之一部份該反應混合物，將至少一部份所得已提觸媒濃度之濃縮液抽出至酯交換反應系以外，以維持該重量比 (W R) 為 2 . 0 以下。

8. 如上述 5 ~ 7 項中任一項之方法，其中包括連續地供給該起始物質與該反應物質於連續多層蒸餾塔內，於含金屬觸媒存在下，以至少一種選自液相及氣-液相所成群之相，在該蒸餾塔內進行兩物質間的酯交換反應，同時自該蒸餾塔下部以液狀相出該含至少一種芳香族碳酸酯的高沸點反應混合物，另一方面藉由蒸餾含生成副生物之低沸點反應混合物，連續地自該蒸餾塔上部連續地抽出者。

以下，詳細說明本發明。

做為本發明之起始物質被使用之碳酸二烷酯係以式 (1) 所表示者。



在此 R^1 係表示 $C_1 - C_{10}$ 烷基， $C_3 \sim C_{10}$ 脂環族基， $C_6 \sim C_{10}$ 芳烷基。這種 R^1 基有例如甲基，乙基，丙基（各異構物），烯丙基，丁基（各異構物），丁烯基（各異構物），戊基（各異構物），己基（各異構物），庚基

五、發明說明 (17)

(各異構物)，辛基(各異構物)，壬基(各異構物)，癸基(各異構物)，環己基甲基等烷基；環丙基，環丁基，環戊基，環己基，環庚基等脂環族基；苯甲基，苯乙基(各異構物)，苯丙基(各異構物)，苯丁基(各異構物)，甲基苯甲基(各異構物)等芳烷基。又，此等烷基，脂環族基，芳烷基中可以在不超出碳數10之範圍被其他取代基，例如低級烷基，低級烷氧基，氰基，鹵素原子等所取代，亦可具有不飽和鍵。

具有這種 R^1 之碳酸二烷酯有例如碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸二丙酯(各異構物)，碳酸烯丙酯(各異構物)，碳酸二丁烯酯(各異構物)，碳酸二丁酯(各異構物)，碳酸二戊酯(各異構物)，碳酸二己酯(各異構物)，碳酸二庚酯(各異構物)，碳酸二辛酯(各異構物)，碳酸二壬酯(各異構物)，碳酸二癸酯(各異構物)，碳酸二環戊酯，碳酸二環己酯，碳酸二環庚酯，碳酸二苯甲酯，碳酸二苯乙酯(各異構物)，碳酸二(苯丙基)酯(各異構物)，碳酸二(苯丁基)酯(各異構物)，碳酸二(氯苯甲基)酯(各異構物)，碳酸二甲氧(苯甲基)酯(各異構物)，碳酸二(甲氧甲基)酯(各異構物)，碳酸二(甲氧乙基)酯(各異構物)，碳酸二(氯乙基)酯(各異構物)，碳酸二(氰乙基)酯(各異構物)等。又，此等之混合物亦有用。

此等碳酸二烷酯中較適宜在本發明中被使用者係 R^1 為碳數4以下之烷基所成碳酸二烷酯，更佳係碳酸二甲酯

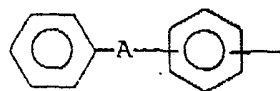
五、發明說明 (18)

。

本發明中做為反應物質被使用之芳香族一羥基化合物係以式 (3)



(式中 A r^1 表示碳數 5 ~ 30 之芳香族基) 所示者，只要芳香族基上直接結合有羥基者即可。此類 A r^1 可為例如苯基，甲苯基 (各異構物)，二甲苯基 (各異構物)，三甲苯基 (各異構物)，四甲苯基 (各異構物)，乙苯基 (各異構物)，丙苯基 (各異構物)，丁苯基 (各異構物)，二乙苯基 (各異構物)，甲基乙苯基 (各異構物)，戊苯基 (各異構物)，己苯基 (各異構物)，環己苯基 (各異構物) 等的苯基及各種烷苯基類；甲氧苯基 (各異構物)，乙氧苯基 (各異構物)，丁氧苯基 (各異構物)，等各種烷氧苯基類；氟苯基 (各異構物)，氯苯基 (各異構物)，溴苯基 (各異構物)，氯甲苯基 (各異構物)，二氯苯基 (各異構物) 等各種鹵化苯基類；以下式 (10)



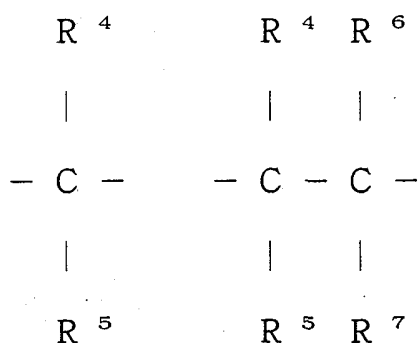
(10)

[惟 A 係僅為鍵結合，或 $-\text{O}-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{CO}-$ ， $-\text{SO}_2-$ 等二價基，或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)



等伸烷基或取代伸烷基

(在此 R^4 , R^5 , R^6 , R^7 係分別為氫原子, 低級烷基, 環烷基, 芳基, 芳烷基, 有時可被鹵素原子, 烷氧基所取代),

或表示

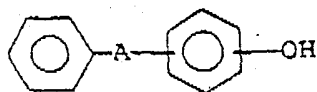


等之伸環烷基 (在此 k 係 3 ~ 11 之整數, 氫原子可被低級烷基, 芳基, 鹵素原子等所取代), 又芳香環可被低級烷基, 低級烷氧基, 酯基, 羥基, 硝基, 鹵素, 氰基等取代基所取代) 所示之各種取代苯基類; 萘基 (各異構物), 甲萘基 (各異構物), 二甲萘基 (各異構物), 氯萘基 (各異構物), 甲氧萘基 (各異構物), 氰萘基 (各異構物) 等萘基及各種取代萘基類; 吡啶基 (各異構物), 香豆基 (各異構物), 喹啉基 (各異構物), 甲吡啶基 (各異構物), 氯吡啶基 (各異構物), 甲基香豆基 (各異構物)

五、發明說明 (20)

物)，甲基喹啉基（各異構物）等取代或無取代之各種雜芳香族基類等。

具有此等 $A r^1$ 之芳香族一羥基化合物可用例如酚，甲酚（各異構物），二甲酚（各異構物），三甲酚（各異構物），四甲酚（各異構物），乙酚（各異構物），丙酚（各異構物），丁酚（各異構物），二乙酚（各異構物），甲基乙酚（各異構物），甲基丙酚（各異構物），二丙酚（各異構物），甲基丁酚（各異構物），戊酚（各異構物），己酚（各異構物），環己酚（各異構物）等各種烷基酚類；甲氧基酚（各異構物），乙氧基酚（各異構物）等各種烷氧基酚類，以式（11）



(1 1)

（A 係如上述所定義）所示各種取代酚類；萘酚（各異構物）及各種取代萘酚類；羥基吡啶（各異構物），羥基香豆素（各異構物），羥基喹啉（各異構物）等雜芳香族一羥基化合物類等。又，此等之混合物亦有用。

此等芳香族一羥基化合物中，在本發明較適於被使用者係 $A r^1$ 為碳數 6 ~ 10 之芳香族所成芳香族一羥基化合物，尤其最佳係酚。

又，做為本發明之起始物質所用碳酸烷基芳酯係以式（2）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (2)



所示者。在此 R^2 可與 R^1 相同亦可不同表示 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基， $C_3 \sim C_{10}$ 脂環族基， $C_6 \sim C_{10}$ 芳烷基， $A r^2$ 可與 $A r^1$ 相同亦可不同，表示 $C_5 \sim C_{30}$ 芳香族基。這種 R^2 可為上述 R^1 所列舉者一樣之基，又， $A r^2$ 亦可為上述 $A r^1$ 所例示之一樣者。

這種具有 R^2 及 $A r^2$ 之碳酸烷芳酯可為例如碳酸甲苯酯，碳酸乙苯酯，碳酸丙苯酯，碳酸烯丙苯酯（各異構物），碳酸丁苯酯（各異構物），碳酸戊苯酯（各異構物），碳酸己苯酯（各異構物），碳酸庚苯酯（各異構物），碳酸辛基甲苯酯（各異構物），碳酸壬基（乙苯基）酯（各異構物），碳酸癸基（丁苯基）酯（各異構物），碳酸甲基甲苯酯（各異構物），碳酸乙基甲苯酯（各異構物），碳酸丙基甲苯酯（各異構物），碳酸丁基甲苯酯（各異構物），碳酸烯丙基甲苯酯（各異構物），碳酸甲基二甲苯酯（各異構物），碳酸甲基（三甲苯基）酯（各異構物），碳酸甲基（氯苯基）酯（各異構物），碳酸甲基（硝苯基）酯（各異構物），碳酸甲基（甲氧苯基）酯（各異構物），碳酸甲基異丙苯酯（各異構物），碳酸甲基（萘基）酯（各異構物），碳酸甲基（吡啶基）酯（各異構物），碳酸乙基異丙苯酯（各異構物），碳酸甲基（苯甲醯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

給

五、發明說明 (22)

苯基) 酯 (各異構物) , 碳酸乙基二甲苯酯 (各異構物) , 碳酸苯甲基二甲苯酯等。又, 此等之混合物亦有用。此等碳酸烷芳酯中以使用 R^2 為 $C_1 \sim C_4$ 烷基, Ar^2 為 $C_6 \sim C_{10}$ 芳香族基者為宜, 更佳係碳酸甲苯酯。

又, 本發明中做為反應物質所用碳酸烷芳酯係以式 (4) 所示者。

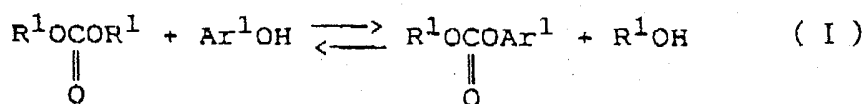


在此 R^3 可與 R^1 , R^2 一樣, 亦可不一樣, 表示 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基, $C_3 \sim C_{10}$ 脂環族基, $C_6 \sim C_{10}$ 芳烷基, Ar^3 可與 Ar^1 , Ar^2 相同亦可不同, 表示 $C_5 \sim C_{30}$ 芳香族基。這種 R^3 可與上述 R^1 所例示之同樣基, 又, Ar^3 可與上述 Ar^1 例示者一樣者。

具有這種 R^2 及 Ar^3 之碳酸烷芳酯可以與上述式 (2) 之碳酸烷芳酯所例示相同者。

此等碳酸烷芳酯中較佳係使用 R^3 為 $C_1 \sim C_4$ 烷基, Ar^3 為 $C_6 \sim C_{10}$ 芳香族基者為宜, 更佳係碳酸甲苯酯。

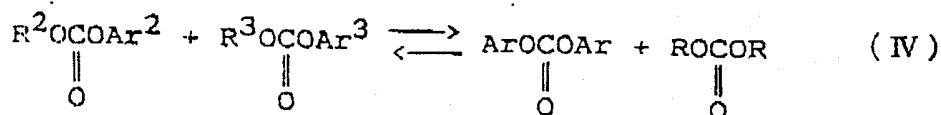
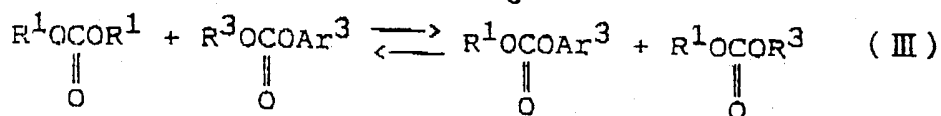
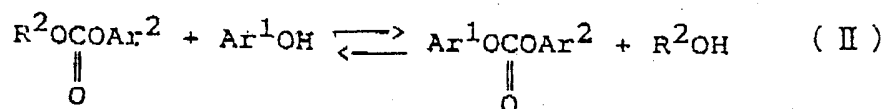
本發明之方法所包含反應可由如下所示反應式 (I) , (I I) , (I I I) , (I V) 所代表。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)



(R¹, R², R³及 A r¹, A r², A r³係如上所定義，式(IV)中各 A r 係獨立表示 A r²或 A r³，各 R 係獨立表示 R²或 R³。式(IV)中 R²=R³，A r²=A r³時反應係同種分子間的酯交換反應，通常亦被稱為不均化反應。

依本發明方法進行式(I)，(I I)，(I I I)及(I V)之各反應時，起始物質之碳酸二烷酯及碳酸烷芳酯可分別使用其一種，亦可混合二種以上使用。又，反應物質之芳香族一羥基化合物及碳酸烷芳酯亦可分別使用其一種，亦可混合其二種以上使用。

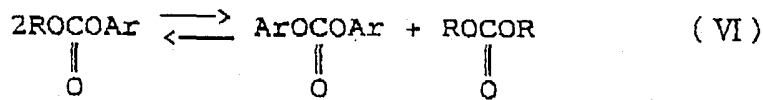
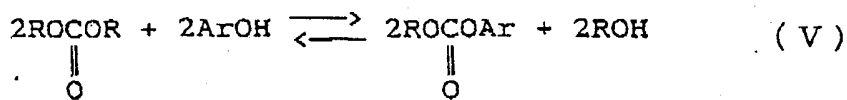
又，式(I I)所示酯交換反應中 R²=R³=R，A r²=A r³=A r 時，可藉由一種碳酸烷芳酯之同一種分子間酯交換反應以得到碳酸二芳酯與碳酸二烷酯，所以係較佳之方法。

又，式(I)及式(I V)中 R¹=R²=R³=R，A r¹=A r²=A r³=A r 時，可藉由組合式(I)所示反應與式(I V)所示反應，即可以如以下式(V)及式(V I)所示一樣自碳酸二烷酯與芳香族一羥基化合物，經由碳酸烷芳酯得到碳酸二芳酯，所以可謂在本發明中特別佳實施形態。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)



將式 (V I) 所示反應副生之碳酸二烷酯做為式 (V) 所示反應之起始物質再循環時，最後可以自 1 莫耳碳酸二烷酯與 2 莫耳芳香族一羥基化合物得 1 莫耳碳酸二芳酯與 2 莫耳脂肪族醇。

上述式 V 與式 V I 中， $R = \text{CH}_3$ ， $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ 時可以最簡單地自碳酸二烷酯之碳酸二甲酯與酚，得聚碳酸酯或做為異氰酸酯原料的極重要之碳酸二苯酯，所以極為重要。

本發明中所用之含金屬觸媒係可以促進上述式 (I) 至式 (I V) 之反應的含金屬觸媒，例如可由以下化合物選擇。

[鉛化合物]

PbO 、 PbO_2 、 Pb_3O_4 等氧化鉛類； PbS 、 Pb_2S 等硫化鉛類； Pb(OH)_2 、 $\text{Pb}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 等氫氧化鉛類； Na_2PbO_2 、 K_2PbO_2 、 NaHPbO_2 、 KHPbO_2 等亞鉛酸鹽類； Na_2PbO_2 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PbO}_4$ 、 K_2PbO_3 、 $\text{K}_2[\text{Pb(OH)}_6]$ 、 K_4PbO_4 、 Ca_2PbO_4 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

Ca Pb O_3 等鉛酸鹽類； Pb CO_3 、 $2 \text{ Pb CO}_3 \cdot$
 Pb (OH)_2 等鉛之碳酸鹽及其鹼式鹽類；
 $\text{Pb (OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Pb (OCOCH}_3)_4$ 、
 $\text{Pb (OCOCH}_3)_2 \cdot \text{Pb O} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ 等有機酸之鉛
 鹽及其碳鹽或鹼式鹽類； Bu_4Pb 、 Ph_4Pb 、
 $\text{Bu}_3\text{Pb Cl}$ 、 $\text{Ph}_3\text{Pb Br}$ 、 Ph_3Pb (或
 Ph_6Pb_2)、 $\text{Bu}_3\text{Pb OH}$ 、 $\text{Ph}_3\text{Pb O}$ 等有機鉛化
 合物類 (Bu 係丁基、 Ph 係苯基)； $\text{Pb (OCH}_3)_2$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})\text{Pb (OPh)}$ 、 Pb (OPh)_2 等烷氧
 基鉛類、芳氧基鉛類； Pb - Na 、 Pb - Ca 、 Pb -
 Ba 、 Pb - Sn 、 Pb - Sb 等鉛之合金類；方鉛礦、
 閃鋅礦等鉛礦物質、及此等之鉛化合物水合物；

(銅族金屬之化合物)

Cu Cl 、 Cu Cl_2 、 Cu Br 、 Cu Br_2 、
 Cu I 、 Cu I_2 、 Cu (OAc)_2 、
 Cu (acac)_2 、油酸銅、 Bu_2Cu 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cu}$ 、 Ag NO_3 、 Ag Br 、苦味酸銀、
 $\text{Ag C}_5\text{H}_6\text{ClO}_4$ 、 $\text{Ag (pluvalen)}_3\text{NO}_3$ 、
 $\text{Au C} \equiv \text{C - C (CH}_3)_3$] $_n$ 、
 $[\text{Cu (C}_7\text{H}_8)\text{C}]_4$ 等銅族金屬之鹽及錯合物 (
 OAc 表示乙鹽基、 acac 表示乙鹽丙酮鉗合配位基)
 ；(鹼金屬之錯合物)

Li (acac) 、 $\text{Li N (C}_4\text{H}_9)_2$ 等之鹼金屬
 錯合物；

五、發明說明 (20)

(鋅之錯合物)

 $Zn(acac)_2$ 等鋅之錯合物；

(鎘之錯合物)

 $Cd(acac)_2$ 等鎘之錯合物；

(鐵族金屬之化合物)

 $Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$ 、 $Fe(CO)_5$ 、 $Fe(C_3H_6)(CO)_3$ 、 $CO(均三甲苯基)_2(PEt_2Ph)_2$ 、 $CoC_5F_5(CO)_2$ 、 $Ni-\pi-C_5H_5NO$ 、二茂鐵等鐵族金屬之錯合物；

(銮錯合物)

 $Zr(acac)_4$ ；銮雙伍圈等銮之錯合物；

(路易斯酸或形成路易斯酸化合物)

 AlX_3 、 TiX_3 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 、 ZnX_2 、 FeX_3 、 SnX_4 (其中係鹵素、乙醯氧基、烷氧基、芳氧基) 等路易斯酸及可產生路易斯酸之過渡金屬化合物；

(有機錫化合物)

 $(CH_3)_3SnOCOCH_3$ 、 $(C_2H_5)_3SnOCOCH_3$ 、 $Bu_3SnOCOCH_3$ 、 $Ph_3SnOCOCH_3$ 、 $Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 Ph_3SnOCH_3 、 $(C_2H_5)_3SnOPh$ 、 $Bu_2Sn(OCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$ 、 $Bu_2Sn(OPh)_2$ 、

五、發明說明 (27)

$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ 、
 Ph_3SnOH 、 Bu_2SnO 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ 、
 Bu_2SnCl_2 、 $\text{BuSnO}(\text{OH})$ 等有機錫化合物；

當然還可爲此等觸媒成份與反應系中存在之有機化合物，例如脂肪族醇類、芳香族一羥基化合物類，碳酸烷芳酯類等反應者，亦可爲反應前先以原料或生成物予以加熱處理者。

此等含金屬觸媒係以對反應系之液相其溶解度高者爲宜。較佳之含金屬觸媒係 PbO 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ 等 Pb 化合物； TiCl_4 及 $\text{Ti}(\text{OPh})_4$ 等 Ti 化合物； SnCl_4 、 $\text{Sn}(\text{OPh})_4$ 、 Bu_2SnO 及 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})_2$ 等 Sn 化合物； FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OPh})_3$ 等 Fe 化合物、以及以起始物質或反應物質、或生成物處理此等者等。

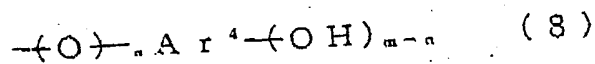
又，此等含金屬觸媒還可爲不完全溶解於反應系之液相者。惟這時在工業上較重要的是未溶解於反應系之液相的觸媒必須成爲漿狀等，在反應系內做爲觸媒有效發揮其作用之狀態。

如上述，本發明中起因於至少一種選自起始物質，反應物質及酯交換反應之副生成物所成群的芳香族多元羥基化合物及其殘基，可分別由以下式 (7) 與式 (8) 所示。

五、發明說明 (28)



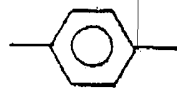
[惟式 (7) 中， Ar^4 係表示 m 價芳香族基， m 係 2 以上整數，各 $-\text{OH}$ 基可結合於 Ar^4 基之芳香族環上的任一位置]



[惟式 (8) 中， Ar^4 與 m 係如上述所定義， n 係 1 ~ m 之整數， $-\text{OH}$ 基及 $-\text{O}-$ 基可分別結合於 Ar^4 基之芳香族環上的任何位置]。

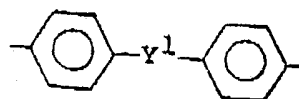
又，式 (8) 之芳香族多元羥基化合物的殘基係在 $-\text{O}-$ 基中，以化學結合於至少一種選自該觸媒之金屬，該碳酸二烷酯或該碳酸烷芳酯由來的烷氧羰基，該碳酸烷芳酯或該碳酸二芳酯由來之芳氧基羰基，及該碳酸二芳酯或該碳酸二芳酯由來之羰基所成群的狀態下存在者。

式 (7) 與 (8) 之 Ar^4 可為例如以下式 (1 2)、(1 3)、(1 4)、(1 5)、(1 6) 所示芳香族基。



(1 2)

(式中 Y^1 係如上述所定義)

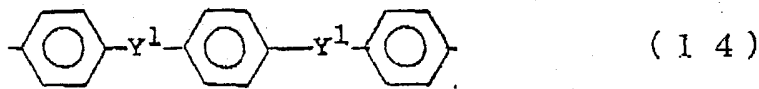


(1 3)

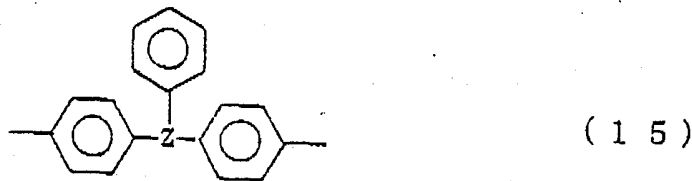
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

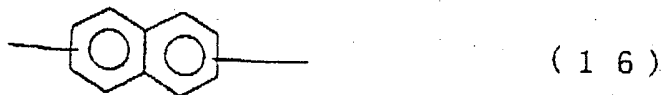
五、發明說明 (29)



(式中 Y¹ 係如上述所定義，各 Y¹ 可以相同亦可不同)



(式中 Z 表示 C₁ ~ C₃₀ 之三價鏈烷基、三價之芳香族基等三價基，芳香環之一個以上氫原子可被其他取代基，例如鹵素原子 C₁ ~ C₃₀ 烷基，C₁ ~ C₃₀ 烷氧基、苯基、苯氧基、乙烯基、氨基、酯基、鹽胺基、硝基等所取代)



具體言此等芳香族多元羥基化合物可為氫醌、間二酚、鄰二酚、三羥基苯（各異構物）、雙（羥苯基）-丙烷（各異構物）、雙（羥苯基）甲烷（各異構物）、雙（羥苯基）-乙醚（各異構物）、雙（羥苯基）-酮（各異構物）、雙（羥苯基）-砜（各異構物）、雙（羥苯基）硫醚（各異構物）、二羥基二苯基（各異構物）、雙（二羥苯基）甲烷（各異構物）、2-（羥苯基）-羥丙基-酚、二羥基-（羥苯基二苯基）（各異構物）、三（羥苯基）乙烷（各異構物）、三（羥苯基）苯（各異構物）、二羥苯（各異構物）三羥基苯（各異構物）。

此等芳香族多元羥基化合物及其殘基中，製造本發明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

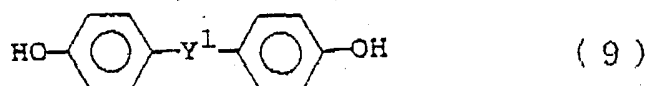
五、發明說明 (30)

之芳香族碳酸酯時易於存在於製造過程中者亦為極重要。易於存在之芳香族多元羥基化合物可為至少一種選自以下 (A) 、 (B) 及 (C) 所成群者。

(A) 起始物質芳香族一羥基化合物的氧化生成物，

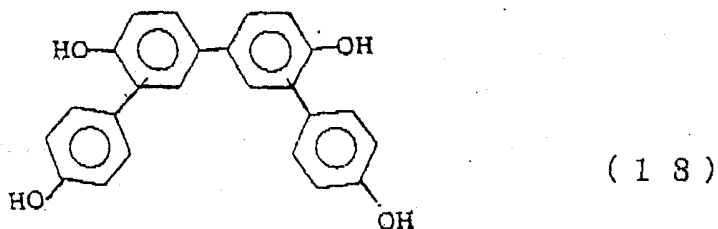
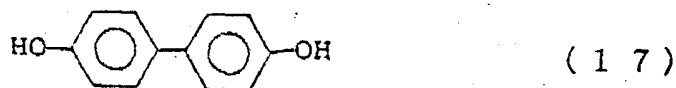
(B) 至少一種選自藉由弗里斯重排 (Fries rearrangement) 該酯交換反應所得碳酸二芳酯所得生成物及其氧化生成物，

(C) 至少一種選自反應物質之酚由來，以如下式 (9)



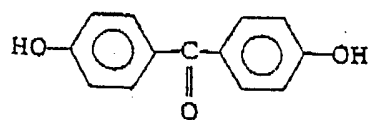
(式中 Y^1 表示選自單鍵，具有碳數 1 ~ 30 之二價鍵烷基，或 $-\text{O}-$ ， $-\text{CO}-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{SO}_2-$ ， $-\text{SO}-$ 及 $-\text{COO}-$ 之二價基) 所示芳香族二羥基化合物及其氧化生成物。

上述之芳香族一羥基化合物的氧化生成物 (A) 可為例如以下式 (17) 及 (18) 所示化合物。

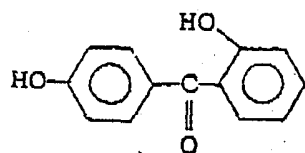


五、發明說明 (31)

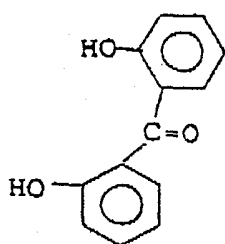
藉由碳酸二芳酯弗利斯重排所得生成物 (B) 係有例
如以下式 (19)、(20) 及 (21) 所示化合物。



(19)

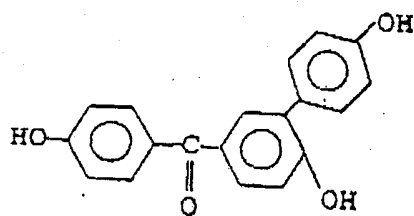


(20)

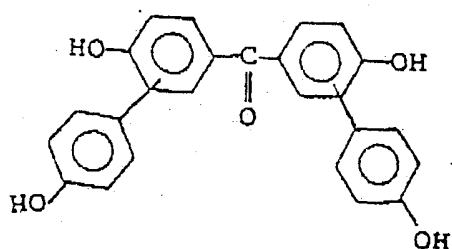


(21)

上述式 (19) 所示化合物之氧化生成物可爲例如以
下式 (22) 及 (23) 所示化合物，又，上述式 (20)
) 及 (21) 所示化合物之各氧化生成物可爲例如以下式
(24) 及 (25) 所示化合物。



(22)

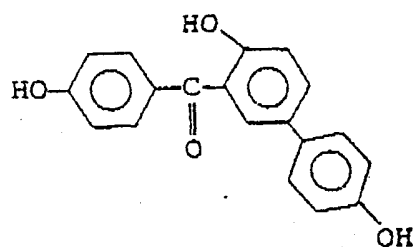


(23)

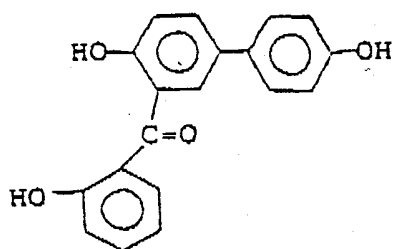
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (32)

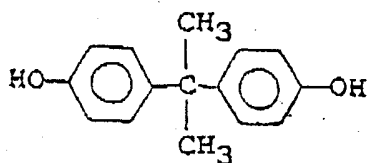


(2 4)



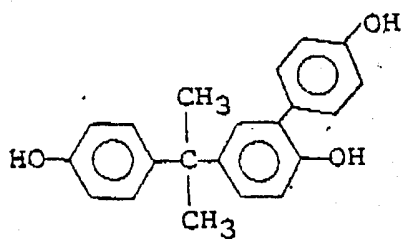
(2 5)

上述以式 (9) 所示芳香族二羥基化合物 (C) 可爲
例如以下式 (2 6) 所示化合物。

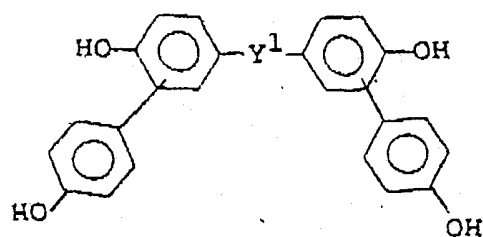


(2 6)

上述式 (2 6) 所示化合物之氧化生成物可爲例如以
下式 (2 7) 及 (2 8) 所示化合物。



(2 7)



(2 8)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (33)

(式中 Y^1 係如上述所定義)

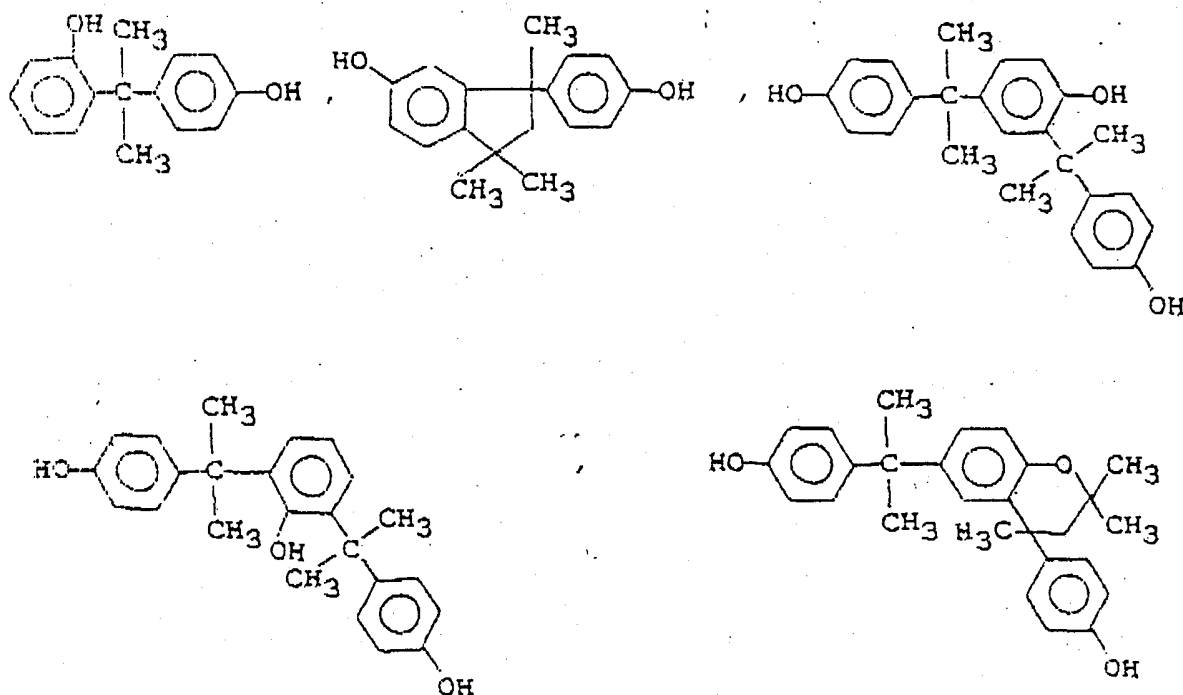
(A) 型之芳香族多元羥基化合物為何可存在於製造過程中，應為製造芳香族碳酸酯時，藉由混入於系內之微量氧而芳香族一羥基化合物會被氧化而生成，因而存在於其中，做為原料之芳香族一羥基化合物中所含雜質而混入反應系中，藉此存在於其中等為其原因。(A) 之芳香族多元羥基化合物的代表例可為二羥基苯 (各異構物)、二羥基二苯基 (各異構物) 等。

(B) 型之碳酸二芳酯的弗利斯重排所得生成物係製造碳酸二芳酯時極易因副反應而生成。(B) 之多元羥基化合物可為例如 2, 2' - 二羥基二苯甲酮, 2, 4' - 二羥基二苯甲酮, 4, 4' - 二羥基二苯甲酮等。

(C) 型之芳香族二羥基化合物係通常做為芳香族聚碳酸酯之單體被使用之化合物。藉由酯交換此芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯即可製造芳香族聚碳酸酯，惟酯交換反應時會副生芳香族一羥基化合物。使用副生之芳香族一羥基化合物做為本發明之原料時，極易混入 (C) 型之芳香族二羥基化合物。此等多元羥基化合物之代表例可為 2, 2 - 雙 (4 - 羥苯基) - 丙烷等。

又，通常混合存在於 2, 2 - 雙 (4 - 羥苯基) 丙烷中之如下述之芳香族多元羥基化合物亦包含於本發明之芳香族多元羥基化合物。

五、發明說明 (34)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本發明中必須對於酯交換反應系內之含觸媒液相混合物測定所得，至少一種選自芳香族多元羥基化合物及其殘基所成群的含芳香族物質對於金屬觸媒之重量比 (WR) 一邊維持於 2.0 以下，一邊進行酯交換反應。上述重量比 (WR) 係較佳為 1.0 以下，更佳係 0.5 以下。所稱「酯交換反應系」不但包含反應器，還包含反應器周邊之配管及機器，觸媒回收系之機器及配管等系。本發明之「含觸媒之液相混合物」係指含供給予反應器之液，或含反應器中觸媒之反應液，含自反應器所排出之觸媒的反應液，以及蒸發一部份該反應液，提高所得觸媒濃度之濃縮液等，有時係全部觸媒液溶解之狀態，亦可成為漿狀之狀態。成為漿狀時，在漿料中未被溶解之「含觸媒液相混合物」部份亦包含於其中。該重量 (WR) 為 2.0 以上時，獲知含金屬觸媒會在反應器或反應器周邊之配管等析出

五、發明說明 (35)

而附著於其上，導致降低反應成績，而無法安定地運轉。其理由雖未詳，但據測可能係上述重量比 (W R) 為 2 . 0 以上時，觸媒之金屬成份會與多元羥基化合物反應而被形成為具有交連構造之成份，不溶解於反應液中而被析出，此析出物對反應器或配管等之附著力極強所致。

藉由本發明以製造芳香族碳酸酯時，做為反應物質使用之芳香族一羥基化合物大體上可分為做為新供給之原料的芳香族一羥基化合物，與自反應器被再生循環之未反應芳香族一羥基化合物。對於新供給原料之芳香族一羥基化合物與反應器中被再生循環之芳香族一羥基化合物間之比率並無特別限制，但通常為重量比 1 0 0 : 0 ~ 0 . 0 0 0 1 : 9 9 . 9 9 9 9 範圍。對酯交換反應系內之含觸媒液相混合物予以測定，欲使至少一種含芳香族基物質對於觸媒金屬之重量比 (W R) 為 2 . 0 以下時，最好係使做為新供給原料之芳香族一羥基化合物中所含該芳香族多元羥基化合物的濃度為 4 0 0 p p 以下，更佳係 3 0 0 p p m 以下，尤佳係 2 0 0 p p m 以下。

又，控制含觸媒液相混合物中之至少一種含芳香族基物質之量，使上述重量比 (W R) 保持於本發明中規定之特定範圍的方法係最好施行抽出酯交換反應系內之含觸媒液相混合物的操作為宜。尤其使一部份自反應器所抽出之含觸媒反應物予以蒸發，將所得提高觸媒濃度之濃縮液再循環於反應器時，在再循環前可藉由將至少一部份該濃縮液抽出至酯交換反應系以外，而可以防止該含芳香族基物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (36)

質蓄積於系內。其他還可儘量防止空氣混入反應系內等，藉此抑制生成爲做爲芳香族一羥基化合物之氧化生成物的芳香族多元羥基化合物，此亦爲較佳之方法。

做爲起始物質與反應物質係最好儘量使用含芳香族多羥基化合物較少者更爲有效。

又，對酯交換反應系內之該含芳香族基物質的混入及發生量多時，最好配合該量，提早開始抽出上述濃縮液至系外的時間，或增加抽出濃縮液之量，以避免蓄積於系內爲宜。爲適當地施行此等抽出之操作，最好例如在連接於反應出口之配管處設置取樣噴嘴，每隔一定時間取樣自反應器被抽出之含觸媒液相混合物，藉由測定該含芳香族基物質之量以監視該量，設定開始抽出之時間及抽出量使該量不致於超出本案規定之特定範圍爲宜。

在此參照圖 1 說明上述抽出操作之方法的一例。圖 1 係使用連續多層蒸餾塔之製造芳香族碳酸酯的過程一例。在裝配滲出盤之連續多層蒸餾塔 1 之塔頂 2，藉由導管 3 經由預熱器 4 及導管 5 以液狀連續地供給碳酸二甲酯酚及觸媒所成混合物，流下連續多層蒸餾塔 1 內，以進行反應及蒸餾。連續多層蒸餾塔之塔 1 底 6 係藉導管 7 經由蒸發器 8 及導管 9 以氣體狀供給碳酸二甲酯。自塔頂 2 餾出之氣體（含甲醇及碳酸二甲酯）係經由導管 10，以冷凝器 11 被冷凝，經由導管 12 連續地被抽出。經由導管 13 導入自塔底 6 連續地被抽出的反應混合物（包含所製造之碳酸甲苯酯與觸媒，及芳香族多元羥基化合物與碳酸酯由

五、發明說明 (37)

來之結合於羰基或觸媒之該殘基)於蒸發罐 1 4, 蒸發碳酸甲苯酯得濃縮液。蒸發罐 1 4 之濃縮液(包含觸媒與芳香族多元羥基化合物及其殘基)係通過導管 1 5, 一部份係經由導管 1 6, 再沸器 1 7, 導管 1 8 被循環至蒸發罐 1 4。使不被循環至蒸發罐的濃縮液經由導管 1 5 與導管 1 9 再供給予連續多層蒸餾塔 1。藉由導管 2 1 經過冷凝器 2 2 自導管 2 3 抽出蒸發罐 1 4 之蒸發物(含碳酸甲苯酯)。藉由導管 2 0 抽出一部份通過導管 1 9 之濃縮液至系外。這時至少一部份系內之芳香族多元羥基化合物及其殘基會藉由此濃縮液之抽出而被抽至系外, 而可控制酯交換反應系內之含觸媒液相混合物中濃度對觸媒金屬成份為重量比(WR) 2.0 以下。又, 自導管 3 被供給之觸媒量係配合自導管 2 0 被抽出至系外之量予以供給, 酯交換反應系內之含觸媒液相混合物中的觸媒濃度可被控制為一定。被抽出至系外的濃縮液量並不特別限制, 惟通常係對製造之芳香族碳酸酯類而言為 $10^{-8} \sim 0.1$ 範圍重量比, 較佳係 $10^{-6} \sim 0.05$ 範圍。

酯交換反應系內之含觸媒液相混合物中的該含芳香族基物質質量之下限並不特別限制, 但欲極端地減少此類物質質量時, 會增加導入起始物質或反應物質予酯交換反應系前之分離精製用之設備上負擔, 或致使抽出量過多, 所以並不適宜。因此, 系內含觸媒液相混合物中之該含芳香族基物質的量係對觸媒之金屬成份而言, 以重量比為通常 10^{-9} 以上, 較佳係 10^{-8} 以上。

五、發明說明 (38)

製造芳香族碳酸酯之方式可為分批式與連續式之任一方式，惟以連續方式為宜。具體言，連續方式之方法可為連續地供給起始物質與反應物質於反應器內，在含金屬觸媒存在下在該反應器內以至少一種選自液相與氣-液相之相進行兩物質間的酯交換反應，同時自該反應器之下部以液狀抽出含所製造芳香族碳酸酯或芳香族碳酸酯混合物的高沸點反應混合物，另一方面自反應器之上部以氣體狀連續地抽出含所生成副生物的低沸點反應混合物之方法。

連續方式之一個具體例可為使用如圖 2 所示具備攪拌機之反應釜 1 0 0 的方法。這時係自導管 3 連續地供給起始物質與反應物質，在觸媒存在下，於該反應釜 1 0 0 內以至少一種選自液相與氣-液相之相進行酯交換反應，同時自反應釜 1 0 0 之底部通過導管 1 3 抽出含所製造芳香族碳酸酯與觸媒的反應混合物，另一方面含所生成副生物之低沸點反應混合物係自反應釜 1 0 0 之上部經由導管 3 0 與蒸餾塔 2 4 從導管 2 9 被抽出。

又，連續方式之另一具體例可為使用如圖 1 所示連續多層蒸餾塔 1 所成反應器之方法。這時係連續地供給起始物質與反應物質於連續多層蒸餾塔 1 之塔頂 2 及／或塔底 6，於該連續多層蒸餾塔 1 內，在觸媒存在下，於該連續多層蒸餾塔 1 內，以至少一種選自液相與氣-液相之相進行兩物質間的酯交換反應，同時自蒸餾塔 1 之下部通過導管 1 3 連續地抽出含所製造芳香族碳酸酯與觸媒的反應混合物，另一方面含所生成副生物之低沸點反應混合物係自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (39)

蒸餾塔 1 之上部經由導管 1 0 與冷凝器 1 1 下從導管 1 2 被抽出。

由上述亦可知，本發明中所用反應器之形式並無特別限制，可用攪拌槽方式，多層攪拌槽方式，用多層蒸餾塔之方式，及組合此等之方式等公知之各種方式。此等反應器可任意使用於分批方式，連續式。為使平衡有效地偏向生成物系一邊，以使用多層蒸餾塔之方法為宜，更以使用多層蒸餾塔之連續法為宜。多層蒸餾塔係具有蒸餾之理論層數為 2 層以上的多層蒸餾塔，只要可以連續地蒸餾即任何形式者均可。此類多層蒸餾塔有例如使用泡罩塔板，多孔板塔板，閥式塔板，對流塔板等塔板之塔板式塔方式者，或填充拉西環，萊辛環，波爾環，鞍型填料，短鞍型填料，狄克遜填料，麥克馬洪填料，希里填充物，蘇魯札填充物，美拉填充物等各種填充物之填充塔方式者等，通常被使用做為多層蒸餾者即任何方式均可使用。另外兼具有層段部份與填充填充物部份之層段一填充混合塔方式者適於使用。又，使用多層蒸餾塔之連續製造芳香族碳酸酯的方法可例如參照美國專利第 5, 210, 268 號公報及其對應之歐洲專利公開第 0 461 274 B 1 號公報。

使用多層蒸餾塔以實施連續法之較佳一個實施形態係連續地供給起始物質與反應物質於連續多層蒸餾塔內，在含金屬觸媒存在下，於該蒸餾塔內以至少一種選自液相與氣-液相之相進行兩物質間的酯交換反應，同時自該蒸餾塔之下部以液狀抽出含所製造芳香族碳酸酯或芳香族碳酸

五、發明說明 (40)

酯混合物的高沸點反應混合物，另一方面藉蒸餾自蒸餾塔之上部以氣體狀連續地抽出含所生成副生物的低沸點反應混合物以連續地製造芳香族碳酸酯類。

本發明中使用之觸媒量係視使用之觸媒種類，原料之種類或其量比，反應溫度及反應壓力等反應條件之不同而異，惟通常以對原料合計重量比使用 0 . 0 0 0 1 ~ 3 0 重量 % 為宜。

本發明中施行之反應所需反應時間（連續法時係滯留時間）並無特別限制，通常係 0 . 0 0 1 ~ 5 0 小時，較佳係 0 . 0 1 ~ 1 0 小時，更佳係 0 . 0 5 ~ 5 小時。

反應溫度係視所用原料之種類而不一樣，通常係 5 0 ~ 3 5 0 °C，較佳在 1 0 0 ~ 2 8 0 °C 範圍施行。又，反應壓力係說使用之原料化合物的種類或反應溫度等而異，可任意為減壓，常壓加壓下進行，通常在 0 . 1 m m H g ~ 2 0 0 k g / c m ² 範圍進行。

本發明中未必需要使用溶媒，但為使反應操作更易於進行等目的可使用適當之惰性溶媒，例如醚類，脂肪族烴類，芳香族烴類，鹵化脂肪族烴類，鹵化芳香族烴類等做為反應溶媒。

以下藉由實施例及比較例具體說明本發明，惟本發明之範圍並不限定於此。

觸媒之金屬濃度係使用 I C P（高頻感應結合型電漿發光分析計；日本，Seiko電子工業公司製

J Y 3 8 P I I)) 分析。反應之組成及成份之濃度係以

五、發明說明 (4)

高速流體層析測定。藉此方法可以測定反應混合物中的芳香族多元羥基化合物及殘基的起始物質，反應物質或目的生成物之結合於芳香族碳酸酯由來的羰基者，芳香族一羥基化合物，芳香族碳酸酯，苯甲醚等。又，結合於觸媒之芳香族多元羥基化合物之殘基濃度係以三氟乙酸配位基交換後以高速液體層析予以測定。

濃度均以重量濃度表示。

實施例 1

(調製觸媒)

於 180 °C 加熱 10 小時 30 kg 酚，10 kg 碳酸甲苯酯，及 8 kg 氧化二丁基錫，與酚一起餾去生成之水。其後於減壓下餾去殘留之酚或大部份之碳酸甲苯酯，於氮氣氛下放冷以調製觸媒 A。

(製造芳香族碳酸酯)

使用具備 1 m 塔馬 4 吋塔徑之蒸餾塔 24 [填充 6 m m ϕ 狄克遜填充物者] 與攪拌機之 200 公升反應釜 100 所成圖 2 所示裝置以製造芳香族碳酸酯。

自導管 3 以液狀連續地供給 20 kg / 小時之碳酸二甲酯，酚 (做為酚中之多元羥基化合物的 4,4'-二羥基二苯基濃度：100 重量 PPM) 及觸媒 A 所成混合物，進行反應。上述混合物中之碳酸二甲酯與酚之重量比係 50 / 50，觸媒 A 係使用導管 13 之錫濃度可成為

五、發明說明 (42)

0.4 重量 % 之量 [可藉由導管 13 上設置之取樣噴嘴 (未圖示) 測定所抽出反應混合物獲知上述錫濃度] 。反應釜之溫度係 200 °C , 蒸餾塔 24 之塔頂壓力係 6.2 kg / cm²-G 。經由導管 30 將反應釜 100 中所形成含甲醇及碳酸二甲酯之氣體導入蒸餾塔 24 。自蒸餾塔 24 經由導管 32 將碳酸二甲酯回流至反應釜 100 , 另一方面, 經由導管 25 使蒸餾塔 24 之塔頂餾出之含甲醇與碳酸二甲酯的氣體在冷凝器 26 中冷凝。以回流比 50 , 藉由導管 27 及導管 28 回流一部份所得之冷凝物, 其餘則以每小時 2 kg 連續地自導管 29 抽出。自導管 13 以每小時 17.7 kg 連續地抽出含目的生成物之碳酸甲苯酯, 觸媒及芳香族多元羥基化合物及其殘基之反應混合物, 導入蒸發器 14 。藉由導管 21 經冷凝器 22 , 經由導管 23 , 以每小時 16.67 kg 抽出蒸發器 14 之含碳酸甲苯酯的蒸發物。另一方面, 在蒸發器 14 中係形成含有觸媒, 及芳香族多元羥基化合物及其殘基的濃溶液。自導管 15 及導管 16 將一部份此濃縮液導入再沸器 17 , 藉導管 18 循環至蒸發器 14 。自蒸發器 14 經由導管 15 , 導管 19 及導管 3 , 以每小時 1 kg 供給其餘之濃縮液予反應釜 100 。開始運轉後 300 ~ 2000 小時之間, 自導管 20 以每小時 0.03 kg 連續地抽出一部份蒸發器 14 中所形成之上述濃縮液至系外。自導管 13 供給相對應於自導管 20 抽出至系外之量的觸媒量, 即可維持導管 13 中之錫濃度為 0.4 重量 % 之量。進行 2000 小時之運

五、發明說明 (43)

轉。其間完全沒有觸媒之析出或觸媒之附著等問題，各導管之流量，組成均被穩定地運轉。開始運轉後經過 5 0 0 小時，1 0 0 0 小時，1 5 0 0 小時，2 0 0 0 小時之各時段自導管 1 3 所具備上述取樣噴嘴取出自反應釜 1 0 0 所抽出之反應混合物試樣。測定各試樣中做為含芳香族基物質（即，芳香族多元羥基化合物及其殘基）的二羥基二苯基及二羥基苯乙酮及其殘基的濃度。開始運轉後 5 0 0 小時，1 0 0 0 小時，1 5 0 0 小時及 2 0 0 0 小時所得各試樣之含芳香族基物質對 S n 之重量比（W R）係分別為 0 . 1 9，0 . 1 9，0 . 2 0 及 0 . 2 0。又，開始運轉經 2 0 0 0 小時之導管 1 3 中反應混合物組成係 5 1 重量 % 酚（以下稱為 P h O H），6 重量 % 碳酸甲苯酯（以下稱 M P C），0 . 4 重量 % 碳酸二苯酯（以下稱 D P C），0 . 6 重量 % 苯甲醚（以下稱 A N S），0 . 4 重量 % 錫。停止運轉後開放系內檢查，結果反應釜 1 0 0，蒸發器 1 4，再沸器 1 7 或周邊之配管等均未看出有觸媒附著於其上。

比較例 1

除不施行自導管 2 0 抽出蒸發器 1 4 所形成含觸媒，及芳香族羥基化合物及其殘基之濃縮液至系外之操作以外，其他均實質與實施例 1 一樣進行運轉。開始運轉後經 5 0 0 小時，1 0 0 0 小時，1 5 0 0 小時，2 0 0 0 小時之各時段，自具備導管 1 3 之上述取樣噴嘴取出自反應

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (44)

釜 1 0 0 所抽出反應混合物試樣。測定各試樣中做為含芳香族基物質 (即 , 芳香族多元羥基化合物及其殘基) 的二羥基二苯基及二羥基苯乙酮及其殘基的濃度。開始運轉後 5 0 0 小時 , 1 0 0 0 小時 , 1 5 0 0 小時及 2 0 0 0 小時所得各試樣之含芳香族基物質對 S n 之重量比 (W R) 係分別為 0 . 4 , 1 . 0 , 1 . 5 及 2 . 1 % 。又 , 開始運轉經 2 0 0 0 小時之導管 1 3 中反應混合物組成係 5 3 重量 % P h O H , 3 . 5 重量 % M P C , 0 . 1 重量 % D P C , 0 . 5 重量 % A N S , 0 . 3 重量 % 錫。停止運轉後開放系內檢查 , 結果反應釜 1 0 0 , 蒸發器 1 4 , 周邊之配管等一部份有觸媒附著於其上。

比較例 2

除使用含 6 0 0 重量 p p m 4 , 4 ' - 二羥基二苯基之酚以外 , 其他均實質與實施例 1 一樣進行反應。開始運轉後經 5 0 0 小時 , 1 0 0 0 小時 , 1 5 0 0 小時 , 2 0 0 0 小時之各時段 , 自具備導管 1 3 之上述取樣噴嘴取出自反應釜 1 0 0 所抽出反應混合物試樣。測定各試樣中做為含芳香族基物質 (即 , 芳香族多元羥基化合物及其殘基) 的二羥基二苯基及二羥基苯乙酮及其殘基的濃度。開始運轉後 5 0 0 小時 , 1 0 0 0 小時 , 1 5 0 0 小時及 2 0 0 0 小時所得各試樣之含芳香族基物質對 S n 之重量比 (W R) 係分別為 0 . 9 , 1 . 5 , 2 . 0 及 2 . 6 。又 , 開始運轉經 2 0 0 0 小時之導管 1 3 中反應混合物組

五、發明說明 (45)

成係 5 3 重量 % P h O H , 3 . 5 重量 % M P C ,
0 . 1 重量 % D P C , 0 . 5 重量 % A N S , 0 . 3 重量
% 錫。停止運轉後開放系內檢查,結果反應釜 1 0 0 , 蒸
發器 1 4 , 周邊之配的等一部份有觸媒附著於其上。

實施例 2

(調製觸媒)

氮流通下,於 5 0 °C 加熱 1 0 小時 4 0 kg 酚及 8 kg 四
氯化鈦,餾去生成之氯化氫。其後減壓下餾去大部份殘存
之酚,於氮氣氛下放冷,調製為觸媒 B。

(製造芳香族碳酸酯)

除以導管 1 3 中之鈦濃度可成為 0 . 2 重量 % 之量使
用觸媒 B 做為觸媒以外,其他均實施例 1 一樣進行反應。
運轉係進行 2 0 0 0 小時,其間完全沒有觸媒之析出或觸
媒之附著等問題,各導管之流量,組成均被穩定地運轉。
開始運轉後經過 5 0 0 小時, 1 0 0 0 小時, 1 5 0 0 小
時, 2 0 0 0 小時之各時段自導管 1 3 所具備上述取樣噴
嘴取出自反應釜 1 0 0 所抽出之反應混合物試樣。測定各
試樣中做為含芳香族基物質(即,芳香族多元羥基化合物
及其殘基)的二羥基二苯基及二羥基苯乙酮及其殘基的濃
度。開始運轉後 5 0 0 小時, 1 0 0 0 小時, 1 5 0 0 小
時及 2 0 0 0 小時所得各試樣之含芳香族基物質對 T i 之
重量比 (W R) 係分別為 0 . 3 7 , 0 . 3 8 , 0 . 3 9

五、發明說明 (46)

及 0 . 4 0 。又，開始運轉經 2 0 0 0 小時之導管 1 3 中反應混合物組成係 5 1 重量 % P h O H ， 6 重量 % M P C ， 0 . 4 重量 % D P C ， 0 . 4 重量 % A N S ， 0 . 2 重量 % 鈦。停止運轉後開放系內檢查，結果反應釜 1 0 0 ，蒸發器 1 4 ，再沸器 1 7 或周邊之配管等均未見到觸媒附著於其上。

實施例 3

(調製觸媒)

於 1 8 0 °C 加熱 1 0 小時 4 0 kg 酚與 8 kg 一氧化鉛，生成之水與酚一起餾去，調製為觸媒 C 。

(製造芳香族碳酸酯)

使用裝配 2 0 層滲出塔板之塔高 6 m ，塔經 6 吋之塔板式塔所成連續多層蒸餾塔 1 所成圖 1 所示裝置，以製造芳香族碳酸酯。

自導管 3 經由預熱器 4 及導管 5 ，以液狀連續地每小時供給 3 2 kg 碳酸二甲酯，酚（酚中做為多元羥基化合物之 4 ， 4 ' - 二羥基二苯基的濃度：1 5 0 重量 p p m ）及觸媒 C 所成混合物於距連續多層蒸餾塔 1 之塔頂又為 0 . 5 m 之位置，於連續多層蒸餾塔 1 內流下，以進行反應。上述混合物中之碳酸二甲酯與酚之重量比係 6 2 / 3 8 ，觸媒 C 係使用導管 1 3 中之 P b 濃度可成為 0 . 1 重量 % 之量〔上述 P b 濃度可以使用自導管 1 3 上所設取

五、發明說明 (47)

樣噴嘴 (不圖示) 所抽出之反應混合物予以測定]。在連續多層蒸餾塔 1 之塔底係藉由導管 7 導入碳酸二甲酯於蒸發器 8，自導管 9 以每小時 26 kg 供給成為氣體狀之碳酸二甲酯。連續多層蒸餾塔 1 之塔底溫度係 203℃，塔頂壓力係 6.5 kg/cm²-G。經由導管 10 以冷凝器 11 冷凝自塔頂餾出之氣體，自導管 12 連續地每小時抽出 25 kg。自塔底 6 連續地每小時抽出 34 kg。經由導管 13 將含目的生成物的碳酸甲苯酯，觸媒，及芳香族多元羥基化合物與其殘基的反應混合物導入蒸發器 14。自導管 21 經由冷凝器 11 自導管 23 以每小時抽出 32.95 kg 蒸發器 14 之含碳酸甲苯酯的蒸發物。另一方面在蒸發器 14 中係形成含觸媒，及芳香族多元羥基化合物與其殘基的濃縮液。自導管 15 及導管 16 將一部份此濃縮液導入再沸器 17，藉由導管 18 循環至蒸發器 14。自蒸發器 14 經由導管 15，導管 19，及導管 3，以每小時 1 kg 供給其餘之濃縮液至連續多層蒸餾塔 1。在開始運轉後 400 小時～3000 小時之間，經由導管 20 以每小時 0.05 kg 連續地將蒸發器 14 中所形成之一部份濃縮液抽出至系外。自導管 3 供給相對應於自導管 20 被抽出至系外之量，即可維持導管 13 中之 Pb 濃度為 0.1 重量%之量的觸媒。進行 3000 小時之運轉。其間完全沒有觸媒之析出或觸媒之附著等問題，各導管之流量，組成均被穩定地運轉。開始運轉後經過 500 小時，1200 小時，2100 小時，3000 小時之各時

五、發明說明 (48)

段自導管 1 3 所具備上述取樣噴嘴取出連續多層蒸餾塔 1 所抽出之反應混合物。測定各試樣中做為含芳香族基物質 (即 , 芳香族多元羥基化合物及其殘基) 的二羥基二苯基及二羥基苯乙酮及其殘基的濃度。開始運轉後 5 0 0 小時 , 1 2 0 0 小時 , 2 1 0 0 小時及 3 0 0 0 小時所得各試樣之含芳香族基物質對 P b 之重量比 (W R) 係分別為 0 . 1 1 , 0 . 1 1 , 0 . 1 2 及 0 . 1 2 。又 , 開始運轉經 3 0 0 0 小時之導管 1 3 中反應混合物組成係 3 1 重量 % P h O H , 9 重量 % M P C , 0 . 5 重量 % D P C , 0 . 1 重量 % A N S , 0 . 4 重量 % P b , 停止運轉後開放系內檢查結果連續多層蒸餾塔 1 , 蒸發器 1 4 , 再沸器 1 7 或周邊之配管等均未見有觸媒附著於其上。

比較例 1 3

除不施行自導管 2 0 將蒸發器 1 4 所形成含觸媒 , 及芳香族多元羥基化合物與其殘基之濃縮液抽出至系外 , 其他均實質與實施例 3 一樣進行反應。開始運轉後經 5 0 0 小時 , 1 2 0 0 小時 , 2 1 0 0 小時 , 3 0 0 0 小時之各時段 , 自具備導管 1 3 之上述取樣噴嘴取出自連續多層蒸餾塔 1 所抽出反應混合物試樣。測定各試樣中做為含芳香族基物質 (即 , 芳香族多元羥基化合物及其殘基) 的二羥基二苯基及二羥基苯乙酮及其殘基的濃度。開始運轉後 5 0 0 小時 , 1 2 0 0 小時 , 2 1 0 0 小時及 3 0 0 0 小時所得各試樣之含芳香族基物質對 P b 之重量

五、發明說明 (49)

比 (W R) 係分別為 0 . 2 , 0 . 7 , 1 . 4 及 2 . 1 。
又，開始運轉經 3 0 0 0 小時之導管 1 3 中反應混合物組成係 3 3 重量 % P h O H , 6 . 5 重量 % M P C , 0 . 2 重量 % D P C , 0 . 1 重量 % A N S , 0 . 1 重量 % P b 。停止運轉後開放系內檢查結果連續多層蒸餾塔 1 , 蒸發器 1 4 , 及周邊之配管之一部份可看出有觸媒附著於其上。

比較例 4

除使用以碳酸二苯酯與雙酚 A 之酯交換法製造聚碳酸酯時副生之酚做為原料以外，其他均實質上與實施例 3 一樣進行反應。惟酚中係包含 1 5 重量 % 碳酸二苯酯，5 0 0 重量份 p p m 雙酚 A 。開始運轉後 5 0 0 小時，1 2 0 0 小時，2 1 0 0 小時 3 0 0 0 小時之各時段，自具備導管 1 3 之上述取樣噴嘴取出自連續多層蒸餾塔 1 被抽出之反應混合物試樣。測各試樣中做為含芳香族基物質 (即，芳香族多元羥基化合物及其殘基) 的二羥基二苯基及二羥基苯乙酮及其殘基的濃度。開始運轉後 5 0 0 小時，1 2 0 0 小時，2 1 0 0 小時及 3 0 0 0 小時所得各試樣之含芳香族基物質對 P b 之重量比 (W R) 係分別為 0 . 7 , 1 . 7 , 2 . 6 及 4 . 0 。又，開始運轉經 3 0 0 0 小時之導管 1 3 中反應混合物組成係 3 4 重量 % P h O H , 5 . 8 重量 % M P C , 0 . 2 重量 % D P C , 0 . 1 重量 % A N S , 0 . 1 重量 % P b 。停止運轉後開

五、發明說明 (50)

放系內檢查，結果連續多層蒸餾塔 1，蒸發器 14，及周邊配管的一部份可看到有觸媒附著於其上。

實施例 4

使用實施例 3 所得觸媒，使用裝配 20 層滲出塔板之塔高 6 m，塔經 4 吋之塔板式塔所成連續多層蒸餾塔 1 所成圖 3 所示裝置，自碳酸甲苯酯製造碳酸二苯酯。

自導管 3 經由預熱器 4 及導管 5，以液狀連續地每小時供給 10 kg 碳酸甲苯酯，及觸媒 C 所成混合物於距連續多層蒸餾塔 1 之塔頂又為 2.0 m 之位置，於連續多層蒸餾塔 1 內流下，以進行反應。觸媒 C 係使用導管 13 中之 Pb 濃度可成為 0.1 重量 % 之量〔上述 Pb 濃度可以使用自導管 13 上所設取樣噴嘴（不圖示）所抽出之反應混合物予以測定〕。在連續多層蒸餾塔 1 之塔底溫度係 195℃，塔頂壓力係 194 mm Hg。自塔頂 2 餾出之氣體係經過導管 25 以冷凝器 26 予以冷凝，一部份係藉導管 27 及導管 28 再循環至塔頂 2，其餘之冷凝液則經由導管 27 及導管 28，連續地以每小時 2.4 kg 被抽出。自導管 30 經由再沸器 31 及導管 32，將一部份連續多層蒸餾塔 1 之塔底 6 的反應混合物再循環至塔底 6，其餘之反應混合物係以每小時 7.6 kg 自導管 13 供給予蒸發器 14。自導管 21 經由冷凝器 22 自導管 23 以每小時 5.55 kg 抽出蒸發器 14 之含碳酸二苯酯的蒸發物。另一方面在蒸發器 14 中係形成含觸媒，及芳香族多元羧

五、發明說明 (51)

基化合物與其殘基的濃縮液。自導管 1 5 及導管 1 6 將一部份此濃縮液導入再沸器 1 7，藉由導管 1 8 循環至蒸發器 1 4。自蒸發器 1 4 經由導管 1 5，導管 1 9，及導管 3，以每小時 1 kg 供給其餘之濃縮液至連續多層蒸餾塔 1。在開始運轉後 4 0 0 小時～3 0 0 0 小時之間，經由導管 2 0 以每小時 0 . 0 5 kg 連續地將蒸發器 1 4 中所形成之一部份濃縮液抽出至系外。4 0 0 小時以後係自導管 3 供給相對應於自導管 2 0 被抽出至系外之量，即可維持導管 1 3 中之 P b 濃度為 0 . 1 重量 % 之量的觸媒。進行 3 0 0 0 小時之運轉。其間完全沒有觸媒阻塞等問題，各導管之流量，組成均被穩定地運轉。開始運轉後經過 5 0 0 小時，1 2 0 0 小時，2 1 0 0 小時，3 0 0 0 小時之各時段自導管 1 3 所具備上述取樣噴嘴取出自連續多層蒸餾塔 1 所抽出之反應混合物。測定各試樣中做為含芳香族基物質（即，芳香族多元羥基化合物及其殘基）的二羥基二苯基及二羥基苯乙酮及其殘基的濃度。開始運轉後 5 0 0 小時，1 2 0 0 小時，2 1 0 0 小時及 3 0 0 0 小時所得各試樣之含芳香族基物質對 P b 之重量比（W R）係分別為 0 . 2 0，0 . 2 1，0 . 2 1 及 0 . 2 1。又，開始運轉經 3 0 0 0 小時之導管 1 3 中反應混合物組成係 2 4 . 1 重量 % M P C，7 5 . 6 重量 % D P C，0 . 1 重量 % P b，停止運轉後開放系內檢查結果連續多層蒸餾塔 1，蒸發器 1 4，再沸器 1 7 或周邊之配管等均未見有觸媒附著於其上。

五、發明說明 (52)

實施例 5

使用實施例 3 所得觸媒 C，使用圖 4 所示裝置，製造碳酸二苯酯。

對於自裝配 40 層滲出塔板之塔高 12 m，塔經 8 吋之塔板式塔所成連續多層蒸餾塔 1 塔頂 2 距離 0.5 m 位置，自導管 3 經由預熱器 4 及導管 5，以液狀連續地每小時供給 31 kg 碳酸二甲酯，酚（酚中做為多元經基化合物之 4，4'-二經基二苯基的濃度：200 重量 ppm）及碳酸甲苯酯所成混合物於連續多層蒸餾塔 1 內流下，以進行反應。上述混合物中之各成份係使用運轉時導管 5 中的液（導管 5 之液係集合自蒸發器 14 所回收導管 19 之液，與自連續多層蒸餾塔 101 所回收導管 129 之液，自導管 3 導入之上述混合物所形成）之組成可成為碳酸二甲酯 49.9 重量%，酚 44.7 重量%，碳酸甲苯酯 4.9 重量%之量。在連續多層塔 1 之塔底 6 係藉由導管 7 導入碳酸二甲酯於蒸發器 8，自導管 9 以每小時 55 kg 供給成為氣體狀之碳酸二甲酯。又，觸媒 C 係使用導管 13 中之 Pb 濃度可成為 0.2 重量%之量，藉由導入觸媒用之導管供給。〔上述 Pb 濃度可以使用自導管 13 上所設取樣噴嘴（不圖示）所抽出之反應混合物予以測定〕。連續多層蒸餾塔 1 之塔底溫度係 203℃，塔頂壓力係 6.5 kg/cm²-G。又，連續多層蒸餾塔 1 係以隔熱材料保溫，一部份則以加熱器（不圖示）予以

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (53)

加熱。經由導管 1 0 以冷凝器 1 1 冷凝自塔頂餾出之氣體，自導管 1 2 連續地每小時抽出 5 5 kg。自塔底 6 連續地每小時抽出 3 1 kg 之反應混合物係經由導管 1 3 導入蒸發器 1 4。在蒸發器 1 4 中係形成含觸媒，及芳香族多元羥基化合物與其殘基的濃縮液。自導管 1 5 及導管 1 6 將一部份此濃縮液導入再沸器 1 7，藉由導管 1 8 循環至蒸發器 1 4。自蒸發器 1 4 經由導管 1 5，導管 1 9，及導管 3，以每小時 1 kg 供給其餘之濃縮液至連續多層蒸餾塔 1。在開始運轉後 4 0 0 小時～3 0 0 0 小時之間，經由導管 2 0 以每小時 0 . 0 5 kg 連續地將蒸發器 1 4 中所形成之一部份濃縮液抽出至系外，自導管 2 2 4 供給相對應於自導管 2 0 被抽出至系外之量，即可維持導管 1 3 中之 P b 濃度為 0 . 2 重量 % 之量的觸媒 C。另外，經由導管 2 1 以冷凝器 2 2 冷凝蒸發器 1 4 之蒸發物，經由導管 2 3，導管 1 0 5 供給所得冷凝物於裝配層數 2 0 之滲出塔板，塔高 6 m 塔經 1 0 吋之塔板塔所成連續多層蒸餾塔 1 0 1 中距塔頂 1 0 2 為 2 . 0 m 位置，在連續多層蒸餾塔 1 0 1 內進行反應。導管 1 0 5 之液（導管 1 0 5 之液係集合自導管 2 3 與蒸發器 1 1 4 所回收之導管 1 1 9 液所形成）之組成係碳酸二甲酯 4 3 . 1 重量 %，酚 2 4 . 5 重量 %，碳酸甲苯酯 2 7 . 1 重量 %，碳酸二苯酯 4 . 5 重量 %。又，觸媒係自導管 1 2 4 供給導管 1 1 3 中之 P b 濃度可成為 0 . 2 重量 % 之量〔上述 P b 濃度係可藉由導管 1 1 3 上設置之取樣噴嘴（不圖示）所

五、發明說明 (54)

抽出之反應混合物予以測定〕。連續多層蒸餾塔 1 0 1 之塔底溫度係 1 9 8 °C，塔頂壓力係 2 8 0 m m H g。經由導管 1 2 5 以冷凝器 1 2 6 冷凝自塔頂 1 0 2 餾出之氣體，一部份係自導管 1 2 8 再循環至塔頂 1 0 2，其餘之冷凝液則藉導管 1 2 7 及導管 1 2 9 至預熱器 4，經導管 5 有循環至連續多層蒸餾塔 1。開始再循環至連續多層蒸餾塔 1 後，為使導管 5 之液組成可成為上述組成，自導管 3 新供給酚。新供給之酚中係含 2 0 0 重量 p p m 做為芳香族多元羥基化合物的 4，4'-二羥基二苯基。自導管 1 0 3 經由再沸器 1 3 1 及導管 1 3 2 再循環一部份連續多層蒸餾塔之塔底 1 0 6 的反應混合物，自導管 1 1 3 以每小時 6 . 9 kg 將其餘之反應混合物供給予蒸發器 1 1 4。蒸發器 1 1 4 中係形成含觸媒，及芳香族多元羥基化合物及其殘基之濃縮液。自導管 1 1 5 及導管 1 1 6 將一部份此濃縮液導入再沸器 1 1 7，藉由導管 1 1 8 循環至蒸發器 1 1 4。自蒸發器 1 1 4 經由導管 1 1 5，導管 1 1 9，及導管 1 0 5，以每小時 2 kg 供給其餘之濃縮液至連續多層蒸餾塔 1 0 1。在開始運轉後 4 0 0 小時～3 0 0 0 小時之間，經由導管 1 2 0 以每小時 0 . 0 5 kg 連續地將蒸發器 1 1 4 中所形成之一部份濃縮液抽出至系外。自導管 1 2 4 供給相對應於自導管 1 2 0 被抽出至系外之量，即可維持導管 1 1 3 中之 P b 濃度為 0 . 2 重量 % 之量的觸媒。自導管 1 2 1 經由冷凝器 1 2 2 以導管 1 2 3 每小時 6 . 8 kg 抽出蒸發器 1 1 4 之蒸發物。導管

五、發明說明 (55)

1 2 3 之液組成係 9 8 % 為碳酸二苯酯。運轉 3 0 0 0 小時。其間完全沒有觸媒之析出或觸媒之附著等問題，各導管之流量，組成均被穩定地運轉。開始運轉後經過 5 0 0 小時，1 2 0 0 小時，2 1 0 0 小時，3 0 0 0 小時之各時段自導管 1 3 及導管所具備上述取樣噴嘴取出自連續多層蒸餾塔 1 及 1 0 1 所抽出之反應混合物。測定各試樣中做為含芳香族基物質（即，芳香族多元羥基化合物及其殘基）的二羥基二苯基及二羥基苯乙酮及其殘基的濃度。開始運轉後 5 0 0 小時，1 2 0 0 小時，2 1 0 0 小時及 3 0 0 0 小時所得各試樣之含芳香族基物質對 P b 之重量比（W R）係在導管 1 3 中分別為 0 . 4 0，0 . 4 1，0 . 4 2，0 . 4 2。導管 1 1 3 中係各時間為 0 . 1 6，0 . 1 7，0 . 1 7，0 . 1 8。停止運轉後開放系內檢查結果連續多層蒸餾塔 1，蒸發器 1 4，再沸器 1 7 或周邊之配管等均未見有觸媒附著於其上。

產業上之可利用性：

係本發明時可藉由含金屬之觸媒存在下之起始物質與反應物質的酯交換反應以製造芳香族碳酸酯方法中，對酯交換反應系內之含觸媒液相混合物予以測定，一邊使至少一種選自起始物質，反應物質及／或酯交換反應之副生成物起因的特定芳香族多元羥基化合物與其殘基所成群含芳香族基物質，對於觸媒金屬之重量比（W R）維持於 2 . 0 以下，一邊進行上述酯交換反應。依本發明之方法時，可防止反應器或配管中發生觸媒之析出或附著等不良

五、發明說明 (56)

現象，藉此可以長期間安定地製造芳香族碳酸酯。

本發明之方法係在於以分批式或連續式之任一方式進行製造做為芳香族聚碳酸酯原料極重要之芳香族碳酸酯用之酯交換反應時亦極有用者。尤其以連續式製造芳香族碳酸酯時，自酯交換反應系抽出一部份該含觸媒液相混合物，即可以長期間極有效率地連續製造芳香族碳酸酯。

圖面之簡單說明：

圖面中

第 1 圖係實施本發明製造方法之一側。

第 2 圖係實施本發明之製造方法的另一側。

第 3 圖係實施本發明之製造方法的另一側。

第 4 圖係實施本發明之製造方法之的另一側。

第 1 圖至第 4 圖中相同或類似之元件及零件係以相同及類似之號碼表示。

各記號代表：

- | | |
|---------------------------|-------------|
| 1、101 | 連續多層蒸餾塔 |
| 1、102 | 連續多層蒸餾塔之塔頂部 |
| 1、106 | 連續多層蒸餾塔之塔底 |
| 24 | 蒸餾塔 |
| 100 | 反應釜 |
| 3、5、7、9、10、12、13、15、16、 | |
| 18、19、20、21、23、25、27、28、 | |
| 29、30、32、105、113、115、116、 | |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (57)

1 1 8 、 1 1 9 、 1 2 0 、 1 2 1 、 1 2 3 、 1 2 4 、
1 2 5 、 1 2 7 、 1 2 8 、 1 2 9 、 1 3 0 、 1 3 2 、
2 2 4 導 管
4 預 熱 器
8 、 1 4 、 1 1 4 蒸 發 器
1 1 、 2 2 、 2 6 、 1 2 2 、 1 2 6 冷 凝 縮 器
1 7 、 3 1 、 1 1 7 、 1 3 1 再 沸 器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

386077

88.12.18 修正
年 月 日 補充A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

芳香族碳酸酯之製造方法

本發明係有關芳香族碳酸酯之製造方法。係在含金屬之觸媒存在下，使選自碳酸二烷酯，碳酸烷芳酯及此等之混合物所成群之起始物質，與選自芳香族一羥基化合物，芳香族碳酸酯及此等混合物所成群之反應物質進行酯交換反應，以製造芳香族碳酸酯之方法中，其特徵為對酯交換反應系內之含觸媒液相混合物予以測定，一邊使至少一種選自起始物質，反應物質及／或酯交換反應之副生成物起因的特定芳香族多元羥基化合物與其殘基所成群含芳香族基物質，對於觸媒金屬之重量比(WR)維持於2.0以下，一邊進行上述酯交換反應。依本發明之方法時，可防止反應器或配管中發生觸媒之析出或附著等不良現象，藉此可以長期間安定地製造芳香族碳酸酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

Process For Producing An Aromatic Carbonate

Disclosed is a process for producing an aromatic carbonate which comprises transesterifying, in the presence of a metal-containing catalyst, a starting material selected from the group consisting of a dialkyl carbonate, an alkyl aryl carbonate and a mixture thereof with a reactant selected from the group consisting of an aromatic monohydroxy compound, an alkyl aryl carbonate and a mixture thereof, wherein the transesterification is conducted while maintaining a weight ratio (WR) of at least one aromatic group-containing substance selected from the group consisting of a specific aromatic polyhydroxy compound and a residue thereof to the metal of the metal-containing catalyst at 2.0 or less, wherein the weight ratio (WR) is

訂

386077

88.12.18 修正
年 月 日 補充A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

芳香族碳酸酯之製造方法

本發明係有關芳香族碳酸酯之製造方法。係在含金屬之觸媒存在下，使選自碳酸二烷酯，碳酸烷芳酯及此等之混合物所成群之起始物質，與選自芳香族一羥基化合物，芳香族碳酸酯及此等混合物所成群之反應物質進行酯交換反應，以製造芳香族碳酸酯之方法中，其特徵為對酯交換反應系內之含觸媒液相混合物予以測定，一邊使至少一種選自起始物質，反應物質及／或酯交換反應之副生成物起因的特定芳香族多元羥基化合物與其殘基所成群含芳香族基物質，對於觸媒金屬之重量比(WR)維持於2.0以下，一邊進行上述酯交換反應。依本發明之方法時，可防止反應器或配管中發生觸媒之析出或附著等不良現象，藉此可以長期間安定地製造芳香族碳酸酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

Process For Producing An Aromatic Carbonate

Disclosed is a process for producing an aromatic carbonate which comprises transesterifying, in the presence of a metal-containing catalyst, a starting material selected from the group consisting of a dialkyl carbonate, an alkyl aryl carbonate and a mixture thereof with a reactant selected from the group consisting of an aromatic monohydroxy compound, an alkyl aryl carbonate and a mixture thereof, wherein the transesterification is conducted while maintaining a weight ratio (WR) of at least one aromatic group-containing substance selected from the group consisting of a specific aromatic polyhydroxy compound and a residue thereof to the metal of the metal-containing catalyst at 2.0 or less, wherein the weight ratio (WR) is

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要(發明之名稱：)

measured with respect to a catalyst-containing liquid-phase mixture in a system for the transesterification, and wherein the aromatic group-containing substance originates from the starting material, the reactant and/or a by-product of the transesterification. According to the process of the present invention, the transesterification reaction can be conducted without suffering disadvantageous phenomena, such as the deposition of the catalyst from the catalyst-containing liquid-phase mixture and the adhesion of the deposited catalyst to the inner walls of the reactor, pipes and the like, so that the desired aromatic carbonate can be produced stably for a prolonged period of time.

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要(發明之名稱：)

measured with respect to a catalyst-containing liquid-phase mixture in a system for the transesterification, and wherein the aromatic group-containing substance originates from the starting material, the reactant and/or a by-product of the transesterification. According to the process of the present invention, the transesterification reaction can be conducted without suffering disadvantageous phenomena, such as the deposition of the catalyst from the catalyst-containing liquid-phase mixture and the adhesion of the deposited catalyst to the inner walls of the reactor, pipes and the like, so that the desired aromatic carbonate can be produced stably for a prolonged period of time.

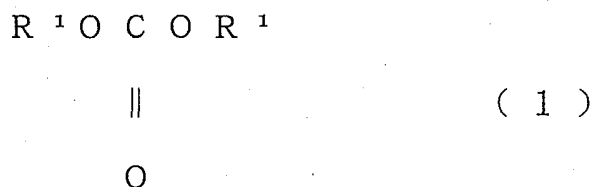
六、申請專利範圍

第 85111593 號專利申請案

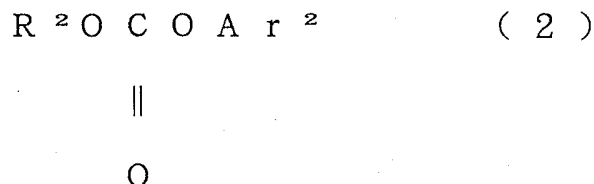
中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 12 月修正

1. 一種芳香族碳酸酯之製造方法，係於含金屬觸媒存在下，使選自式 (1)：



所示碳酸二烷酯，式 (2)：



所示碳酸烷芳酯及此等之混合物所成群起始物質，與選自式 (3)：



所示芳香族一羟基化合物，式 (4)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

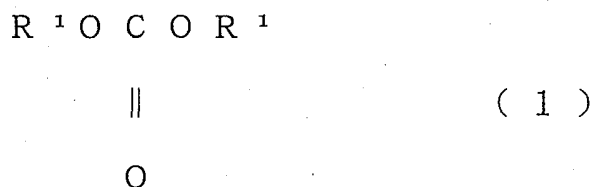
六、申請專利範圍

第 85111593 號專利申請案

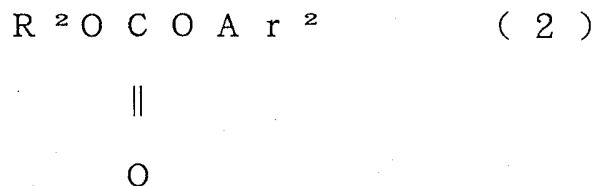
中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 12 月修正

1. 一種芳香族碳酸酯之製造方法，係於含金屬觸媒存在下，使選自式 (1)：



所示碳酸二烷酯，式 (2)：



所示碳酸烷芳酯及此等之混合物所成群起始物質，與選自式 (3)：



所示芳香族一羟基化合物，式 (4)

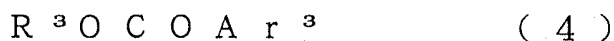
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

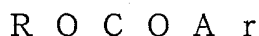
訂

線

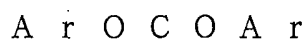
六、申請專利範圍



所示碳酸烷芳酯及此等之混合物所成群反應物質〔惟式(1)~(4)中， R^1 ， R^2 及 R^3 係分別獨立表示 C_1 ~ C_{10} 烷基， C_3 ~ C_{10} 脂環族基或 C_6 ~ C_{10} 芳烷基， $A r^1$ ， $A r^2$ 及 $A r^3$ 係各自獨立表示 C_5 ~ C_{30} 芳香族基〕進行酯交換反應，以製造相對應於起始物質與反應物質之至少一種選自式(5)及式(6)：



(5)



(6)

所示碳酸烷芳酯及至少一種選自碳酸二芳酯的芳香族碳酸酯〔惟 R 及 $A r$ 係分別對應於起始物質及反應物質自 R^1 ， R^2 ， R^3 及 $A r^1$ ， $A r^2$ ， $A r^3$ 所選出〕的方法中，其特徵為使至少一種選自芳香族多價羥基化合物及其殘基所成群之含芳香族基物質對於觸媒之金屬的重量比($W R$)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

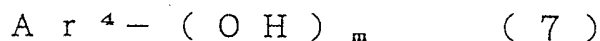
訂

線

六、申請專利範圍

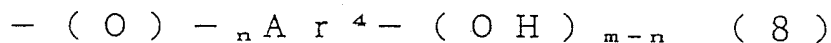
維持於 2.0 以下，同時進行上述酯交換反應，該重量比 (WR) 係針對酯交換反應系內之含觸媒液相混合物予以測定者，該含芳香族基之物質係由至少一種選自起始物質反應物質及酯交換反應之副生成物所成群起因而來。

該芳香族多價羥基化合物係如下式 (7) 所示



[惟式 (7) 中， Ar^4 係表示 m 價之芳香族基， m 表示 2 以上整數，各 $-\text{OH}$ 基可結合於 Ar^4 基之芳香族環上的任何位置)，

該芳香族多價羥基化合物之殘基係如下式 (8) 所示



[惟式 (8) 中， Ar^4 與 m 係如上述， n 係 1 ~ m 整數， $-\text{OH}$ 基及 $-\text{O}-$ 基可分別結合於 Ar^4 基芳香族環上的任一位置)，且以化學上結合於至少一種選自該觸媒之金屬，該碳酸二烷酯或該碳酸烷芳酯由來的烷氧羰基，該碳酸烷芳酯或該碳酸二芳酯由來之芳氧基羰基，及該碳酸二芳酯或該碳酸二芳酯由來之羰基所成群的狀態下存在者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該芳香族多價羥基化合物為至少一種選自以下 (A)、(B) 及 (C)

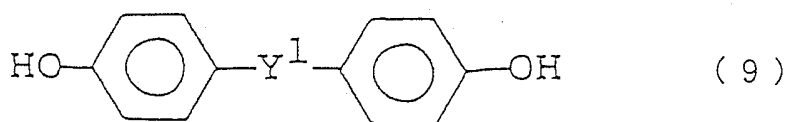
六、申請專利範圍

) 者，

(A) 起始物質芳香族一羥基化合物的氧化生成物，

(B) 至少一種選自藉由弗利斯重排 (Fries rearrangement) 該酯交換反應所得碳酸二芳酯所得生成物及其氧化生成物：

(C) 至少一種選自反應物質之酚由來，以如下式 (9)



(式中 Y^1 表示選自單鍵，具有碳數 1 ~ 30 之二價鏈烷基，或 $-\text{O}-$ ， $-\text{CO}-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{SO}_2-$ ， $-\text{SO}-$ 及 $-\text{COO}-$ 之二價基) 所示芳香族二羥基化合物及其氧化生成物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中藉由使用控制該芳香族多羥基化合物含量的芳香族一羥基化合物做為反應物質，且自酯交換反應系抽出一部份該含觸媒液相混合物以使其重量比 (WR) 維持於 2.0 以下。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該芳香族一羥基化合物中之該芳香族多價羥基化合物的濃度為 400 重量份 ppm 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中連續地製造該至少一種之芳香族碳酸酯，自酯交換反應之反應器連續地抽出含有該至少一種芳香族碳酸酯且含該觸媒之酯交換

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

反應混合物。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中做為反應物質之該芳香族－羥基化合物係由重新做為供給原料之芳香族－羥基化合物，與自反應器被再循環之未反應芳香族－羥基化合物的混合物所成，重新做為供給原料之芳香族－羥基化合物中的該芳香族多價羥基化合物濃度為400重量ppm以下者。

7. 如申請專利範圍第5或6項之方法，其中蒸發自反應器所抽出含有觸媒之一部份該反應混合物，將至少一部份所得已提觸媒濃度之濃縮液抽出至酯交換反應系以外，以維持該重量比(WR)為2.0以下。

8. 如申請專利範圍第5項之方法，其中包括連續地供給該起始物質與該反應物質於連續多層蒸餾塔內，於含金屬觸媒存在下，以至少一種選自液相及氣－液相所成群之相，在該蒸餾塔內進行兩物質間的酯交換反應，同時自該蒸餾塔下部以液狀相出該含至少一種芳香族碳酸酯的高沸點反應混合物，另一方面藉由蒸餾含生成副生物之低沸點反應混合物，連續地自該蒸餾塔上部連續地抽出者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

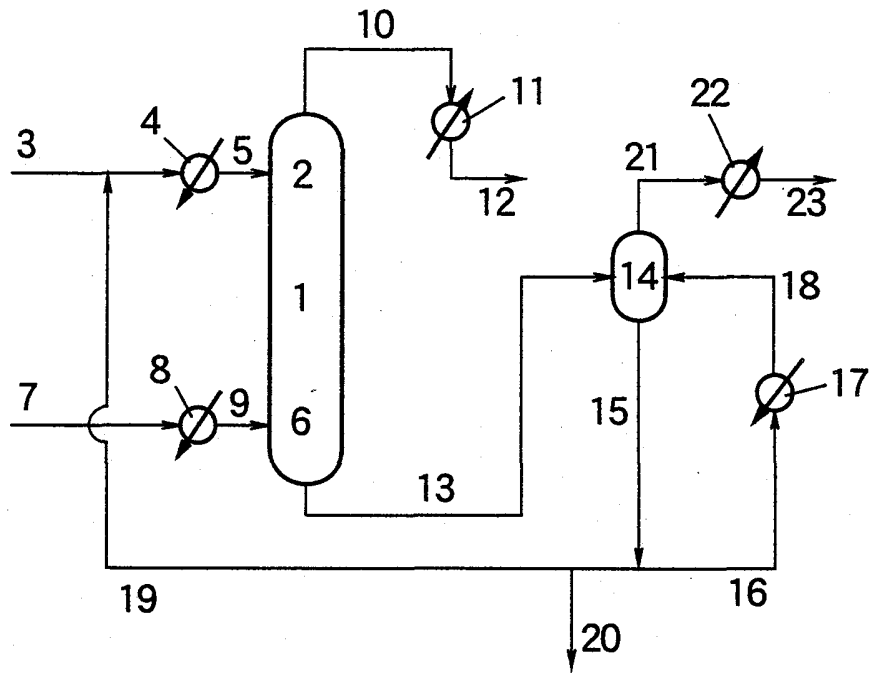
85111593

公告本

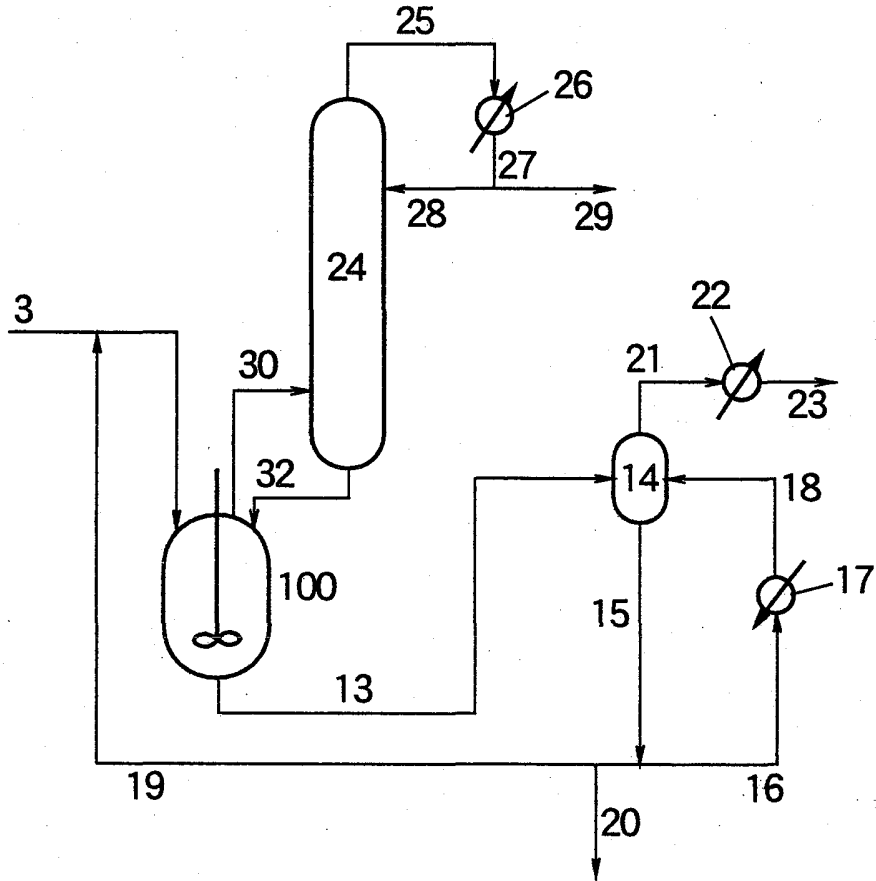
386077

726625

第 1 圖

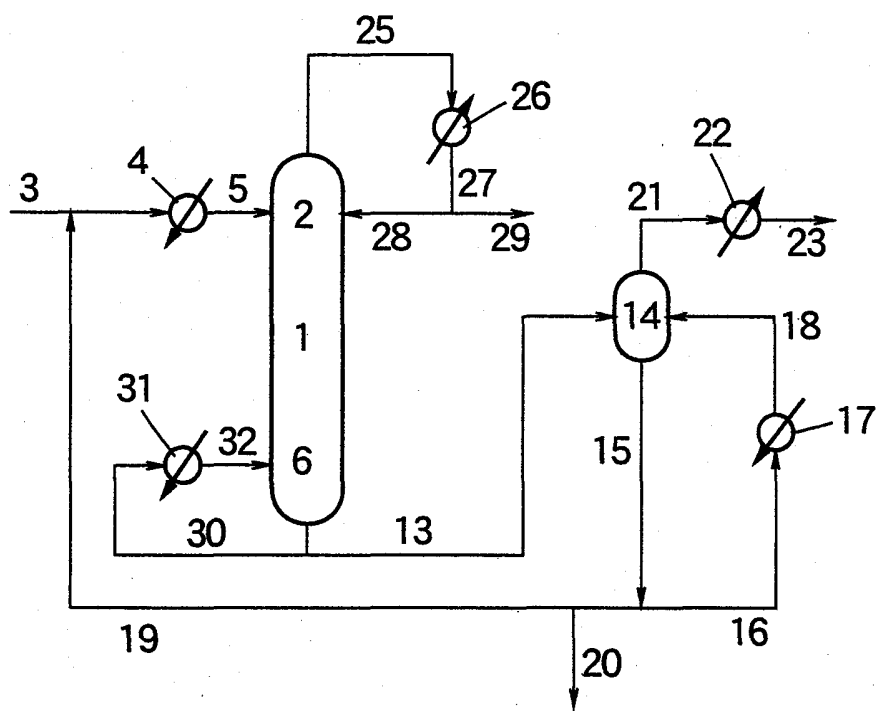


第 2 圖



386077

第 3 圖



第 4 圖

