

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **78100571.5**

⑱ Anmeldetag: **02.08.78**

⑥ Int. Cl.²: **C 07 C 69/96, C 07 C 68/06,**
C 07 C 68/08
// C08G63/62

⑳ Priorität: **10.08.77 DE 2736063**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.03.79**
Patentblatt 79/5

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB NL**

⑦① Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft, Zentralbereich**
Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090
Leverkusen 1 (DE)

⑦② Erfinder: **Krimm, Heinrich, Dr., Heyenbaumstrasse 65,**
D-4150 Krefeld (DE)
Erfinder: **Buysch, Hans-Josef, Dr., Brandenburger**
Strasse 28, D-4150 Krefeld (DE)
Erfinder: **Rudolph, Hans, Dr., Haydnstrasse 9, D-4150**
Krefeld (DE)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäureester.**

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäure-
ester durch Umesterung von Gemischen aus Dimethylcar-
bonat/Methanol und einem Azeotropbildner für Methanol,
der mit Methanol nicht mischbar ist, mit Phenolen in Ge-
genwart von Umesterungskatalysatoren.

EP 0 000 880 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen

Str-kl

Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäureester

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäureester aus Dimethylcarbonat und Phenolen durch Umesterung.

Die Umesterung aliphatischer Kohlensäureester mit Phenolen in Anwesenheit starker Basen bzw. von Alkaliverbindungen ist nach DBP 971 790, 1 020 184, 1 026 958 und 1 031 512 bekannt. Derart katalysierte Umesterungsverfahren haben den Nachteil, wenig selektiv zu sein, da in einer Nebenreaktion erhebliche Mengen an Kohlendioxid freigesetzt werden.

In der DOS 2 528 412 ist ein entsprechendes Umesterungsverfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäureester in Gegenwart von Lewissäuren, d. h. Übergangsmetallhalogeniden, oder den entsprechenden Acyloxy-, Alkoxy- oder Aryloxyverbindungen als Katalysatoren beschrieben. Wird hierbei als Ausgangsmaterial Dimethylcarbonat verwendet, dann muß eine aufwendige Reinigungs- und Trennoperation zur Gewinnung reinen Dimethylcarbonats vorgenommen werden

(USP 3 803 201, DBP 2 450 856 und OLS 2 607 003), da bei den bekannten Herstellungsverfahren von Dimethylcarbonat (USP 2 642 858 und DOS 2 615 665) ein etwa 30 Gew.-% Azeotrop mit Methanol anfällt.

- 5 Es stellte sich deshalb die Aufgabe, ein Umesterungsverfahren zu finden, das die Verwendung dieses Azeotrops bzw. eines sonstigen Gemisches aus Dimethylcarbonat und Methanol gestattet. Die Konzentration von Dimethylcarbonat in Methanol liegt im Bereich von 95 bis 10 Gew.-%. Bevorzugt wird
10 das technisch wichtige 30 Gew.-% Azeotrop.

Die Lösung dieser Aufgabe gelang durch die Mitverwendung von mit Methanol nicht mischbaren Azeotropbildnern für Methanol.

- Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäureester durch Umesterung
15 von Dimethylcarbonat mit Phenolen unter Abspaltung von Methanol in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zur Umesterung Gemische aus Dimethylcarbonat/ Methanol und mit Methanol
20 nicht mischbare Azeotropbildner für Methanol verwendet.

- Erfindungsgemäß geeignete Azeotropbildner sind vorzugsweise gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit C₅-C₈ und mit Siedepunkten von 40 - 130°C, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Isooctan, ferner technische Benzinfraktionen, die vorwiegend die genannten Kohlenwasserstoffe
25 enthalten, wie Petroläther, Ligroin und Leichtbenzin, sowie Gemische der genannten Kohlenwasserstoffe.

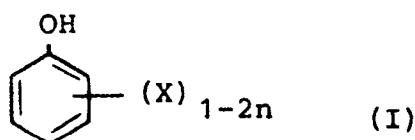
- Die Azeotropbildner werden zweckmäßig zumindest in einer solchen Menge eingesetzt, die ausreicht, sowohl das mit dem
30 Dimethylcarbonat/Methanol-Gemisch eingebrachte als auch das während der Umesterung gebildete Methanol überzudestillieren. Die zuzusetzende Menge an Azeotropbildner kann den bekannten Tabellen (z. B. in Handbook of Chemistry

and Physics, 51. Edit. (1970), the Rubber Comp.,
Cleveland/Ohio) mit den Angaben über die jewei-
ligen Azeotropzusammensetzungen entnommen oder
durch einfache Vorversuche ermittelt werden. Ein
5 Überschuß an Azeotropbildner schadet nicht, er
ist nur im Interesse einer ökonomischen Energie-
bilanz möglichst niedrig zu halten.

Überraschenderweise gelingt es mit dem erfindungsgemäßen
Verfahren, das aus dem während der Umesterungsreaktion ge-
10 bildeten Methanol und einem der genannten Kohlenwasser-
stoffe bestehende Azeotrop abzutrennen, obwohl diese Koh-
lenwasserstoffe bekanntlich auch mit Dimethylcarbonat azeo-
tropsiedende Gemische bilden. Nach dem Verfahren der Er-
findung werden praktisch die gleichen Ausbeuten wie nach dem
15 bekannten Verfahren erzielt, ohne daß das eingesetzte Di-
methylcarbonat vor der Umesterungsreaktion isoliert werden
muß.

Als Phenole eignen sich vorzugsweise Verbindungen der
allgemeinen Formel (I)

20



in der X für Wasserstoff, einen Alkylrest mit C_1-C_3 ,
ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, oder eine Nitro-
25 gruppe und n für 1 oder 2 stehen, besonders bevorzugt
werden Phenol, o,m,p-Kresol, o,m,p-Chlorphenol, o,m,p-Äthyl-
phenol, o,m,p-Propylphenol, o,m,p-Nitrophenol, 2,6-Dimethyl-
phenol, 2,4-Dimethylphenol oder 3,4-Dimethylphenol verwendet.

Anstelle der einwertigen Phenole können auch Bisphenole
30 wie Dihydroxydiarylkane mit C_1-C_4 im Alkylrest wie z.B.
Bisphenol A, eingesetzt werden.

Als Katalysatoren können die bekannten Umesterungskatalysatoren verwendet werden. Vorzugsweise sind dies Alkaliverbindungen wie Lithium-, Natrium-, Kaliumhydroxide, -alkoholate, -phenolate, -carboxylate und -carbonate. Vorzugsweise
 5 werden auch zinnorganische Verbindungen wie Trimethylzinnacetat, Triäthylzinnbenzoat, Tributylzinnacetat, Triphenylzinnacetat, Dibutylzinnacetat, Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinnadipinat, Methoxytributylzinn, Methoxytriphenylzinn, Phenoxytriäthylzinn,
 10 Dimethyldibutylzinn, Dimethylzinnglykolat, Diäthoxydibutylzinn, Diphenoxydibutylzinn, Dimethoxydiphenylzinn, Triäthylzinnhydroxid, Triphenylzinnhydroxid, Hexaäthylstannoxan, Hexabutylstannoxan, Tetrabutylldiphenoxystannoxan, Dibutylzinnoxid und Dioctylzinnoxid und Titanverbindungen vom Typ des Tetrabutyl- oder Tetraphenyltitannats eingesetzt.

Die Katalysatoren werden in Konzentrationen von etwa 0,001 - 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmenge, eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von Dimethylcarbonat : Phenol
 20 kann in weiten Grenzen schwanken und zwischen etwa 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:9 und 9:1 liegen. Von diesem Verhältnis hängt es ab, ob im Endprodukt Arylphenylcarbonat oder Diarylcarbonat überwiegt.

Ohne Schwierigkeit kann das neben Diarylcarbonat gebildete
 25 Methylarylcarbonat durch Destillation abgetrennt und entweder mit frischem Phenol umgesetzt oder nach Abtrennung des Diarylcarbonats zur weiteren Umsetzung zurückgeführt werden.

Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt im Bereich von 50 - 250°C, besonders bevorzugt von 100 - 200°C. Vorteilhafterweise wird bei einem Druck von 1 Torr bis 20 Atms., vorzugsweise bei 1 - 5 Atms gearbeitet.

- 5 Die bevorzugte Verfahrensweise besteht darin, das Um-
esterungsgemisch an einer längeren Kolonne auf die
gewünschte Reaktionstemperatur zu bringen, das
Methanol in dem Maße, wie es im Reaktionsgut freige-
setzt wird, zusammen mit dem Azeotropbildner gegebenen-
10 falls mit Hilfe eines inerten Gasstromes abzutrennen und
Dimethylcarbonat mit dem Azeotropbildner in dem Maße,
wie das Reaktionsgut an beiden Stoffen verarmt, dem unter-
ren Teil der Kolonne zuzuführen.

- Die Verfahrensprodukte können in bekannter Weise zu Poly-
15 carbonaten umgesetzt werden oder dienen als Ausgangsstoffe
für Pflanzenschutzmittel.

Beispiel

- a) An einer mit Glasringen beschickten 2,9 m hohen verspiegelten Füllkörperkolonne werden 940 g (10 Mol) Phenol, 150 g 30 proz. Dimethylcarbonat/Methanol-Azeotrop (0,5 Mol), 100 g n-Heptan und 2 g Tetra-butyltitanat erhitzt, so daß bei 58 - 59°C ein im wesentlichen aus Heptan und Methanol bestehendes zweiphasiges Azeotrop abgenommen werden kann. Im Laufe der 45 stdg. Reaktionszeit wird die dem abdestillierten Methanol/Heptan-Gemisch entsprechende Menge Dimethylcarbonat und Heptan in der Mitte der Kolonne so zugesetzt, daß die Sumpftemperatur 160°C beträgt. Insgesamt werden auf diese Weise 340 g Dimethylcarbonat/Methanol-Azeotrop mit 400 g Heptan entsprechend 1,13 Mol Dimethylcarbonat eingesetzt. Das Reaktionsgut wird über eine 1 m hohe Kolonne fraktioniert. Nach einem aus Methanol, Dimethylcarbonat und Heptan bestehenden Vorlauf gehen bei 69 - 74°C/8 Torr 887 g nicht umgesetztes Phenol, bei 83 - 93°C/8 Torr 30,6 g Methylphenylcarbonat und bei 146 - 160°C/8 Torr 32,5 g Diphenylcarbonat über. Somit beträgt die Ausbeute an aromatischen Carbonaten, bezogen auf umgesetztes Phenol 94 % d. Th.
- b) Ein Gemisch von 45,6 g (0,2 Mol) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 47,1 g (0,22 Mol) des nach a) hergestellten Diphenylcarbonats und 0,008 g Natriummethylat wird langsam bis auf 210°C unter 20 Torr erhitzt, wobei die Hauptmenge des abgespaltenen Phenols abdestilliert. Dann wird der Druck auf 0,2 Torr ermäßigt und

die Temperatur während einer Stunde auf 250°C und während zweier weiterer Stunden auf 280°C erhöht, bis die Schmelze so zäh geworden ist, daß sie sich kaum mehr rühren läßt. Beim Abkühlen erhält man einen klaren, farblosen, elastischen Kunststoff, aus dessen Schmelze Formkörper mit hervorragenden Festigkeitseigenschaften hergestellt werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäure-
ester durch Umesterung von Dimethylcarbonat mit Phe-
nolen unter Abspaltung von Methanol in Gegenwart von
5 Umesterungskatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß
man zur Umesterung Gemische aus Dimethylcarbonat/Me-
thanol und Azeotropbildnern für Methanol, die mit Me-
thanol nicht mischbar sind, verwendet und während der
Umsetzung das Methanol/Azeotropbildner-Gemisch ab-
10 destilliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als Aezotropbildner gesättigte aliphatische Koh-
lenwasserstoffe mit C_5-C_8 oder technische Benzinfrak-
tionen, die vorwiegend die genannten Kohlenwasserstof-
15 fe enthalten, verwendet.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die Konzentration des Dimethylcarbonats in Methanol
im Bereich von 10 bis 95 Gew.-% liegt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet,
20 daß die Umesterung bei Temperaturen von $50 - 250^{\circ} C$
durchgeführt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

00008800

EP 73 10 0571

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
DX	<u>DE - A - 2 528 412 (SNAMPROGETTI)</u> * Seite 2, Absätze 4,5; Seite 3, Absatz 5; Beispiel 9 *	1,2,4	C 07 C 59/96 68/06 68/08// C 08 C 63/62
A	<u>FR - A - 2 291 967 (ANIC)</u> * Beispiel 2 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 07 C 59/96 68/06 68/08
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	14-12-1978	VAN GHEINWE	