

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4048241号  
(P4048241)

(45) 発行日 平成20年2月20日(2008.2.20)

(24) 登録日 平成19年12月7日(2007.12.7)

(51) Int.Cl. F I  
C O 8 G 64/20 (2006.01) C O 8 G 64/20

請求項の数 32 (全 22 頁)

|               |                               |           |                     |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2002-556645 (P2002-556645)  | (73) 特許権者 | 390041542           |
| (86) (22) 出願日 | 平成13年12月17日(2001.12.17)       |           | ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ  |
| (65) 公表番号     | 特表2004-523612 (P2004-523612A) |           | GENERAL ELECTRIC CO |
| (43) 公表日      | 平成16年8月5日(2004.8.5)           |           | MPANY               |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2001/048818             |           | アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ |
| (87) 国際公開番号   | W02002/055582                 |           | クタデイ、リバーロード、1番      |
| (87) 国際公開日    | 平成14年7月18日(2002.7.18)         | (74) 代理人  | 100093908           |
| 審査請求日         | 平成16年12月17日(2004.12.17)       |           | 弁理士 松本 研一           |
| (31) 優先権主張番号  | 09/760,101                    | (74) 復代理人 | 100064908           |
| (32) 優先日      | 平成13年1月12日(2001.1.12)         |           | 弁理士 志賀 正武           |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       | (74) 代理人  | 100105588           |
|               |                               |           | 弁理士 小倉 博            |
|               |                               | (74) 代理人  | 100106541           |
|               |                               |           | 弁理士 伊藤 信和           |

最終頁に続く

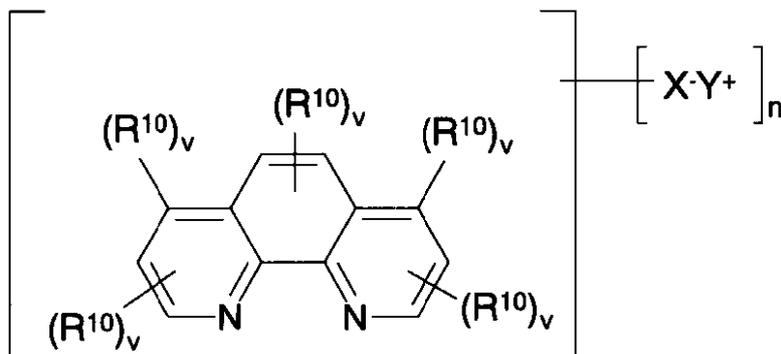
(54) 【発明の名称】 溶融ポリカーボネート触媒系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリカーボネートの製造方法であって、ポリカーボネート溶融重合条件下において、次式(I)の化合物の存在下、任意にはテトラアルキルアンモニウム及びテトラアルキルホスホニウム塩から選択される助触媒の存在下で、ジアリールオキシ化合物を二価フェノール化合物と接触させることを含んでなる方法。

【化1】



(I)

式中、Xは各々独立に硫酸基、カルボン酸基又はホスホン酸基から選択され、Yはアルカリ金属陽イオンであり、R<sup>10</sup>は各々独立にC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシ、ハロ、アリール、及び1又は2個のC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシ、ハロ、アリール又はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルアリールで置換されたアリールからなる群から選択され、vは0、1又は2であり、nは1、2、3又は4である。

【請求項2】

式(I)の化合物が、

バソフェナントロリンスルホン酸ナトリウム塩、

バソフェナントロリンスルホン酸カリウム塩、

バソフェナントロリンスルホン酸リチウム塩、

バソクプロインジスルホン酸ナトリウム塩、

バソクプロインジスルホン酸カリウム塩、

バソクプロインジスルホン酸リチウム塩、

バソフェナントロリンスルホン酸セシウム塩、及び

バソクプロインジスルホン酸セシウム塩、並びにこれらの混成カリウム、ナトリウム、リチウム及びセシウム塩からなる群から選択される、請求項1記載の方法。

【請求項3】

式(I)の化合物がバソフェナントロリンスルホン酸ナトリウム塩である、請求項1記載の方法。

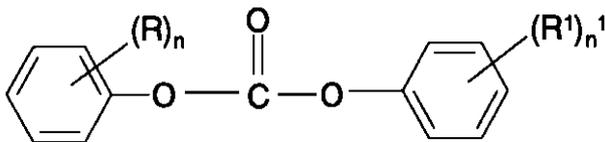
【請求項4】

式(I)の化合物がバソクプロインジスルホン酸ナトリウム塩である、請求項1記載の方法。

【請求項5】

ジアリールオキシ化合物が次式の化合物である、請求項1記載の方法。

【化2】



式中、Rはハロゲン、一価炭化水素及び一価炭化水素オキシ基から独立に選択され、

R<sup>1</sup>はハロゲン、一価炭化水素及び一価炭化水素オキシ基から独立に選択され、

n及びn<sup>1</sup>は0~4の値を有する整数から独立に選択される。

【請求項6】

R及びR<sup>1</sup>がC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル、C<sub>4</sub>~C<sub>8</sub>シクロアルキル、フェニル、ナフチル及びピフェニルから選択される、請求項5記載の方法。

【請求項7】

R及びR<sup>1</sup>が塩素及び臭素から選択される、請求項5記載の方法。

【請求項8】

ジアリールオキシ化合物が、ジアリールカーボネート化合物、ジアルキルカーボネート化合物及びアルキルアリールカーボネート化合物から選択される、請求項5記載の方法。

【請求項9】

ジアリールオキシ化合物が、ジフェニルカーボネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)カーボネート、ビス(2,4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)カーボネート、ビス(2-シアノフェニル)カーボネート、ビス(o-ニトロフェニル)カーボネート、ビス(o-メトキシカルボニルフェニル)カーボネート、ジトリルカーボネート、m-クレゾールカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項5記載の方法。

【請求項10】

10

20

30

40

50

二価フェノール化合物が次式の化合物である、請求項 1 記載の方法。

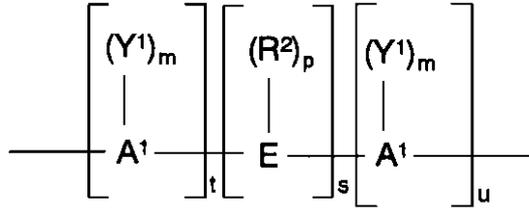


式中、D は二価芳香族基である。

【請求項 1 1】

D が次式を有する、請求項 1 0 記載の方法。

【化 3】



式中、A<sup>1</sup> はフェニレン、ピフェニレン及びナフタレンから選択される芳香族基を表し、E は、メチレン、エチレン、エチリデン、プロピレン、プロピリデン、イソプロピリデン、ブチレン、イソブチレン、アミレン及びイソアミリデンから選択されるアルキレンもしくはアルキリデン基、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシリデン、メチルシクロヘキシリデン、2 - [ 2 . 2 . 1 ] - ビシクロヘプチリデン、ネオペンチリデン、シクロペンタデシリデン、シクロデシリデン及びアダマンチリデンから選択される環式脂肪族基、スルフィド、スルホキシドもしくはスルホンから

選択される含イオウ結合、ホスフィニルもしくはホスホニル基、エーテル結合、カルボニル基、第三窒素基、又はシランもしくはシロキサンから選択される含ケイ素結合を表し、

R<sup>2</sup> は水素、又はアルキル、アリール、アラルキル、アルカリールもしくはシクロアルキルから選択される一価炭化水素基を表し、

Y<sup>1</sup> はハロゲン、ニトロ、上記で定義した R<sup>2</sup>、又は式 - OR<sup>2</sup> の基から選択され、

s、t 及び u は各々独立に零又は正の整数である。

【請求項 1 2】

二価フェノールが、

レゾルシノール、

4 - プロモレゾルシノール、

ヒドロキノン、

4, 4 - ジヒドロキシビフェニルエーテル、

4, 4 - チオジフェノール、

1, 6 - ジヒドロキシナフタレン、

2, 6 - ジヒドロキシナフタレン、

ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、

ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、

ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - ナフチルメタン、

1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、

1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、

1, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、

1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、

1, 1 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、

2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、

2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3 - ヒドロキシフェニル)プロパン、

2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、

1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)イソブテン、

1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)デカン、

1, 1 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、

1, 1 - ビス(3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、

1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、

10

20

30

40

50

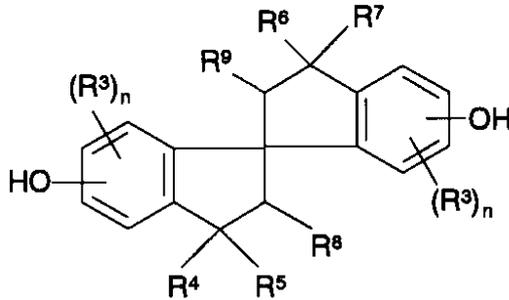
- 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロドデカン、  
 1, 1 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) シクロドデカン、  
 trans - 2, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ブテン、  
 4, 4 - ジヒドロキシ - 3, 3 - ジクロロジフェニルエーテル、  
 4, 4 - ジヒドロキシ - 2, 5 - ジヒドロキシジフェニルエーテル、  
 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) アダマンチン、  
 , - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) トルエン、  
 ビス (4 - ヒドロキシフェニル) アセトニトリル、  
 2, 2 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - エチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、 10  
 2, 2 - ビス (3 - n - プロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - sec - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - アリル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (2, 3, 5, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、 20  
 2, 2 - ビス (3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (2, 6 - ジブromo - 3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパ  
 ン、  
 , - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) トルエン、  
 , , - テトラメチル - , - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - p -  
 キシレン、  
 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、  
 1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エチレン、  
 1, 1 - ジブromo - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エチレン、  
 1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ビス (5 - フェノキシ - 4 - ヒドロキシフェニル) エチレン 30  
 、  
 4, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、  
 3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ブタノン、  
 1, 6 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 6 - ヘキサンジオン、  
 エチレングリコールビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、  
 ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、  
 ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルフィド、  
 ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホキシド、  
 ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、  
 ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、 40  
 9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオリン、  
 2, 7 - ジヒドロキシピレン、  
 6, 6 - ジヒドロキシ - 3, 3, 3, 3 - テトラメチルスピロ (ビス) インダン、  
 3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フタリド、  
 2, 6 - ジヒドロキシジベンゾ - p - ジオキシシ、  
 2, 6 - ジヒドロキシチアントレン、  
 2, 7 - ジヒドロキシフェノキサチン、  
 2, 7 - ジヒドロキシ - 9, 10 - ジメチルフェナジン、  
 3, 6 - ジヒドロキシジベンゾフラン、  
 3, 6 - ジヒドロキシジベンゾチオフェン、及び 50

2,7-ジヒドロキシカルバゾール  
 からなる群から選択される、請求項10記載の方法。

【請求項13】

二価フェノールが次式のスピロピインダン化合物から選択される、請求項10記載の方法。

【化4】



10

式中、各  $R^3$  は一価炭化水素基及びハロゲン基から独立に選択され、各  $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  及び  $R^7$  は独立に  $C_1 \sim C_6$  アルキルであり、各  $R^8$  及び  $R^9$  は独立に H 又は  $C_1 \sim C_6$  アルキルであり、各  $n$  は 0 ~ 3 の値を有する正の整数から独立に選択される。

【請求項14】

二価フェノール化合物が 6,6-ジヒドロキシ-3,3,3,3-テトラメチル-1,1-スピロピインダンである、請求項10記載の方法。

20

【請求項15】

ジアリールオキシ化合物がジフェニルカーボネートであり、二価フェノール化合物が 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである、請求項1記載の方法。

【請求項16】

さらに、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、p-クミルフェノールカーボネート、ウンデカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、フェニルクロロホルメート、t-ブチルフェニルクロロホルメート、p-クミルクロロホルメート、クロマンクロロホルメート、オクチルフェニルクロロホルメート、ノニルフェニルクロロホルメート又はこれらの混合物からなる群から選択される1種以上の末端封鎖モノマーを使用することを含む、請求項1記載の方法。

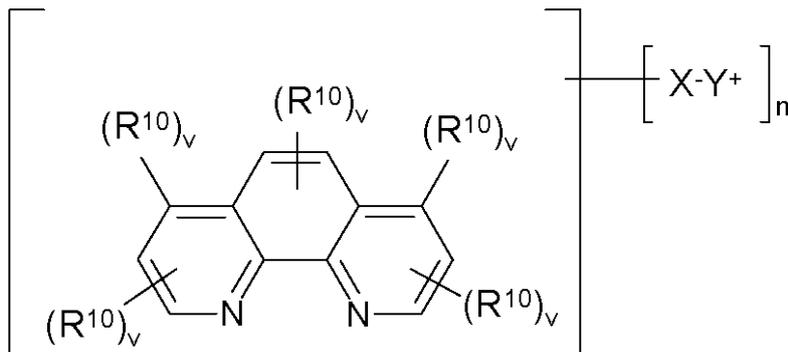
30

【請求項17】

ポリカーボネートの製造方法であって、

(a) 二価フェノール及びジアリールオキシ化合物を、メルトが形成するのに十分な時間溶融させた後、任意にはテトラアルキルアンモニウム及びテトラアルキルホスホニウム塩から選択される助触媒の存在下で、触媒有効量の次式の化合物を含む触媒組成物を導入する段階、

【化5】



40

(式中、Xは各々独立に硫酸基、カルボン酸基又はホスホン酸基から選択され、Yはアルカリ金属陽イオンであり、 $R^{10}$ は各々独立に  $C_1 \sim C_6$  アルキル、 $C_1 \sim C_6$  アルコキシ、ハ

50

ロ、アリール、及び1又は2個の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、ハロ、アリール又は $C_1 \sim C_6$ アルキルアリールで置換されたアリールからなる群から選択され、 $v$ は0、1又は2であり、 $n$ は1、2、3又は4である。) )

(b) 段階 (a) の生成物を、温度 210 ~ 290 で運転される直列の1以上の連続反応器を含む反応系でオリゴマー化する段階であって、該反応器から得られる生成物が1000 ~ 5500の数平均分子量を有する段階、及び

(c) 段階 (b) の生成物を、温度 280 ~ 315 で運転される直列の1以上の連続重合反応器を含む反応系で重合する段階であって、該段階 (c) で得られる生成物が6500以上の数平均分子量を有する段階

を含んでなる方法。

10

【請求項18】

式 (I) の化合物が、

バソフェナントロリンスルホン酸ナトリウム塩、

バソフェナントロリンスルホン酸カリウム塩、

バソフェナントロリンスルホン酸リチウム塩、

バソクプロインジスルホン酸ナトリウム塩、

バソクプロインジスルホン酸カリウム塩、

バソクプロインジスルホン酸リチウム塩、

バソフェナントロリンスルホン酸セシウム塩、及び

バソクプロインジスルホン酸セシウム塩、並びにこれらの混成カリウム、ナトリウム、リチウム及びセシウム塩からなる群から選択される、請求項17記載の方法。

20

【請求項19】

式 (I) の化合物がバソフェナントロリンスルホン酸ナトリウム塩である、請求項17記載の方法。

【請求項20】

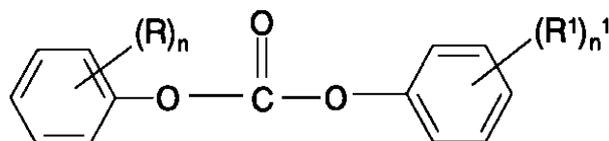
式 (I) の化合物がバソクプロインジスルホン酸ナトリウム塩である、請求項17記載の方法。

【請求項21】

ジアリールオキシ化合物が次式の化合物である、請求項17記載の方法。

【化6】

30



式中、 $R$  はハロゲン、一価炭化水素及び一価炭化水素オキシ基から独立に選択され、

$R^1$  はハロゲン、一価炭化水素及び一価炭化水素オキシ基から独立に選択され、

$n$  及び  $n^1$  は 0 ~ 4 の値を有する整数から独立に選択される。

【請求項22】

$R$  及び  $R^1$  が  $C_1 \sim C_{12}$  アルキル、 $C_4 \sim C_8$  シクロアルキル、フェニル、ナフチル及びピフェニルから選択される、請求項21記載の方法。

40

【請求項23】

$R$  及び  $R^1$  が塩素及び臭素から選択される、請求項21記載の方法。

【請求項24】

ジアリールオキシ化合物が、ジアリールカーボネート化合物、ジアルキルカーボネート化合物及びアルキルアリールカーボネート化合物から選択される、請求項21記載の方法。

【請求項25】

ジアリールオキシ化合物が、ジフェニルカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)カーボネート、ビス(2,4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)カーボネート、ビス(2-シアノフェニル)カーボネート、ビス(*o*-ニトロフェニル)カーボネート、ビス(*o*-メトキシカルボニルフェニル)カーボネー

50

ト、ジトリルカーボネート、*m*-クレゾールカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 2 1 記載の方法。

【請求項 2 6】

二価フェノール化合物が次式の化合物である、請求項 2 1 記載の方法。

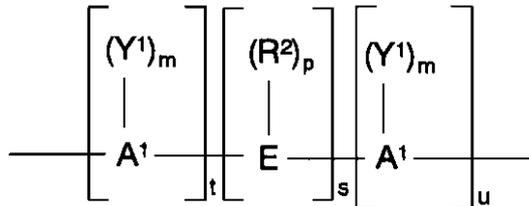


式中、D は二価芳香族基である。

【請求項 2 7】

D が次式を有する、請求項 2 6 記載の方法。

【化 7】



式中、A<sup>1</sup> はフェニレン、ピフェニレン及びナフタレンから選択される芳香族基を表し、E は、メチレン、エチレン、エチリデン、プロピレン、プロピリデン、イソプロピリデン、ブチレン、イソブチレン、アミレン及びイソアミリデンから選択されるアルキレンもしくはアルキリデン基、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシリデン、メチルシクロヘキシリデン、2-[2.2.1]-ビシクロヘプチリデン、ネオペンチリデン、シクロペンタデシリデン、シクロデシリデン及びアダマンチリデンから選択される環式脂肪族基、スルフィド、スルホキシドもしくはスルホンから選択される含イオウ結合、ホスフィニルもしくはホスホニル基、エーテル結合、カルボニル基、第三窒素基、又はシランもしくはシロキシから選択される含ケイ素結合を表し、R<sup>2</sup> は水素、又はアルキル、アリール、アラルキル、アルカリールもしくはシクロアルキルから選択される一価炭化水素基を表し、Y<sup>1</sup> はハロゲン、ニトロ、上記で定義した R<sup>2</sup>、又は式 -OR<sup>2</sup> の基から選択され、s、t 及び u は各々独立に零又は正の整数である。

【請求項 2 8】

二価フェノールが、

レゾルシノール、

4-プロモレゾルシノール、

ヒドロキノン、

4, 4-ジヒドロキシビフェニルエーテル、

4, 4-チオジフェノール、

1, 6-ジヒドロキシナフタレン、

2, 6-ジヒドロキシナフタレン、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフチルメタン、

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、

1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、

10

20

30

40

50

- 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) イソブテン、  
 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) デカン、  
 1, 1 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、  
 1, 1 - ビス (3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、  
 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、  
 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロドデカン、  
 1, 1 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) シクロドデカン、  
 trans - 2, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ブテン、  
 4, 4 - ジヒドロキシ - 3, 3 - ジクロロジフェニルエーテル、  
 4, 4 - ジヒドロキシ - 2, 5 - ジヒドロキシジフェニルエーテル、  
 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) アダマンチン、  
 , - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) トルエン、  
 ビス (4 - ヒドロキシフェニル) アセトニトリル、  
 2, 2 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - エチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - n - プロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - sec - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - アリル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (2, 3, 5, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3 - 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、  
 2, 2 - ビス (2, 6 - ジブromo - 3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパ  
 ン、  
 , - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) トルエン、  
 , , - テトラメチル - , - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - p -  
 キシレン、  
 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、  
 1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エチレン、  
 1, 1 - ジブromo - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エチレン、  
 1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ビス (5 - フェノキシ - 4 - ヒドロキシフェニル) エチレン  
 、  
 4, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、  
 3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ブタノン、  
 1, 6 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 6 - ヘキサンジオン、  
 エチレングリコールビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、  
 ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、  
 ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルフィド、  
 ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホキシド、  
 ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、  
 ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、  
 9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオリン、  
 2, 7 - ジヒドロキシピレン、  
 6, 6 - ジヒドロキシ - 3, 3, 3 , 3 - テトラメチルスピロ (ビス) インダン、  
 3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フタリド、  
 2, 6 - ジヒドロキシジベンゾ - p - ジオキシシ、

10

20

30

40

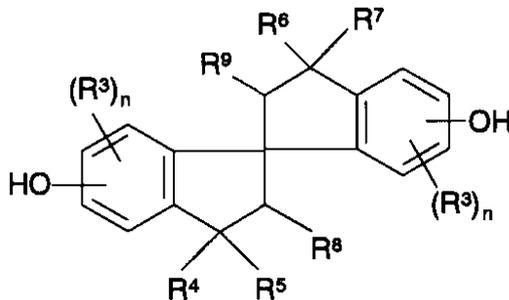
50

2, 6 - ジヒドロキシチアントレン、  
 2, 7 - ジヒドロキシフェノキサチン、  
 2, 7 - ジヒドロキシ - 9, 10 - ジメチルフェナジン、  
 3, 6 - ジヒドロキシジベンゾフラン、  
 3, 6 - ジヒドロキシジベンゾチオフェン、及び  
 2, 7 - ジヒドロキシカルバゾール  
 からなる群から選択される、請求項 26 記載の方法。

【請求項 29】

二価フェノールが次式のスピロピインダン化合物である、請求項 26 記載の方法。

【化 8】



式中、各  $R^3$  は一価炭化水素基及びハロゲン基から独立に選択され、各  $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  及び  $R^7$  は独立に  $C_1 \sim C_6$  アルキルであり、各  $R^8$  及び  $R^9$  は独立に H 又は  $C_1 \sim C_6$  アルキルで  
 あり、各  $n$  は 0 ~ 3 の値を有する正の整数から独立に選択される。

【請求項 30】

二価フェノール化合物が 6, 6 - ジヒドロキシ - 3, 3, 3, 3 - テトラメチル - 1, 1 - スピロピインダンである、請求項 26 記載の方法。

【請求項 31】

ジアリールオキシ化合物がジフェニルカーボネートであり、二価フェノール化合物が 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンである、請求項 17 記載の方法。

【請求項 32】

さらに、フェノール、p - tert - ブチルフェノール、p - クミルフェノール、p - クミルフェノールカーボネート、ウンデカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、フェニルクロ  
 ロホルメート、t - ブチルフェニルクロロホルメート、p - クミルクロロホルメート、ク  
 ロマンクロロホルメート、オクチルフェニルクロロホルメート、ノニルフェニルクロロホル  
 メート又はこれらの混合物からなる群から選択される 1 種以上の末端封鎖モノマーを使用  
 することを含む、請求項 17 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばジアリールカーボネートと芳香族ビスヒドロキシ化合物とのエステル  
 交換反応によるポリカーボネートの製造方法に関する。具体的には、本発明は、ポリカー  
 ボネート製造のための溶融重合反応並びに特定のフェナントロリン化合物からなる新規ポ  
 リカーボネート触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネートの溶融重合に応用するための触媒系が多数検討されている。これらの  
 方法の多くは、各種の助触媒を必要とするか、ポリマーの安定性を確保するため触媒奪活  
 剤の後添加を必要とする。高純度・高品質の熱可塑性樹脂に対するニーズから、最終樹脂  
 中の残留不純物を低減することが必要とされている。こうした極めて低い残留不純物に対  
 するニーズは、光学品質(OQ)グレードのポリカーボネート樹脂で特に顕著である。残  
 留溶剤不純物、特に塩化メチレンをなくすための一つのアプローチは、無溶剤プロセス(  
 すなわち、溶融プロセス)の実施である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 3 】

溶融法では、一般に、例えばジフェニルカーボネートとビスフェノールAのようなジヒドロキシ化合物の塩基触媒重縮合が行われる。この反応は原料モノマーと生成物が溶融状態に保たれるような十分高い温度で実施され、反応器の圧力は重縮合反応の副生物であるフェノールが効果的に除去されるように設定される。

## 【 0 0 0 4 】

現在の大半の溶融技術では二成分触媒系が用いられている。第一の成分は、メルト中でのオリゴマー生成の開始に用いられる水酸化テトラアルキルアンモニウム ( T M A H ) 助触媒である。第二の触媒はアルカリ金属水酸化物 (すなわち、「触媒」) であり、触媒系全体の第二の部分となす。アルカリ金属塩は、その固有の熱安定性のため、重合終了時に奪活しなければならない。奪活プロセスでは、ポリマー生成系にさらに別の成分の添加する必要がある。奪活プロセスに由来する物質はすべて最終樹脂中に残留し、最終的な性質を損なう。

10

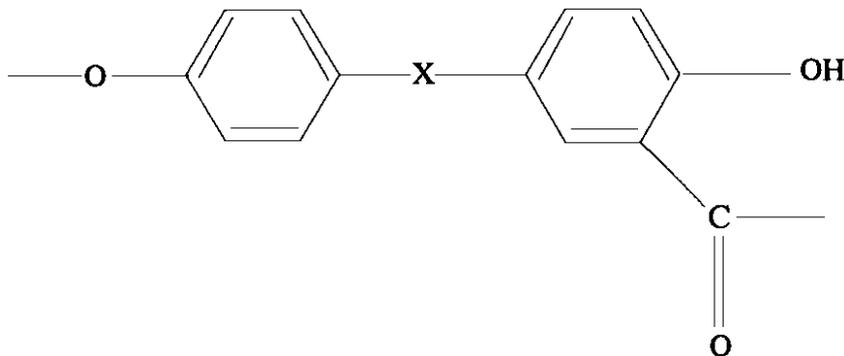
## 【 0 0 0 5 】

アルカリ金属水酸化物は一般に優れた溶融重合触媒であるが、以下に示す繰返し単位を有する枝分れポリカーボネート種 (通例、フリース生成物と呼ばれる。) である不都合な副生物をかなりの量生成する傾向がある。溶融法ポリカーボネート重合時にフリース生成物が生成すると、ポリマーの延性及び概してレオロジー特性に変化を生じる。溶融法で製造したポリカーボネートは、通例、界面法で製造したポリカーボネートよりもフリース含有量が高い。本明細書中で用いる「フリース ( F r i e s ) 」という用語はポリカーボネート中の次式の繰返し単位をいう。

20

## 【 0 0 0 6 】

## 【化1】



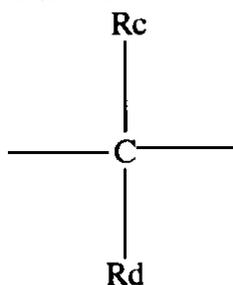
30

## 【 0 0 0 7 】

式中、X基は次式を表す。

## 【 0 0 0 8 】

## 【化2】



40

## 【 0 0 0 9 】

式中、基  $R_c$  及び  $R_d$  は各々独立に水素原子又は一価炭化水素基を表し、環構造を形成していてもよい。そこで、従来の触媒系よりもフリース生成物の生成量の少ない別の溶融法ポリカーボネート重合触媒を開発するニーズが存在する。

## 【発明の開示】

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明は、ある種のフェナントロリン化合物の塩である重縮合触媒を利用するポリカーボネートの製造方法に関する。本発明者らは、この新種の触媒が、ジフェニルカーボネートとビスフェノールAの溶融重合によるビスフェノールAポリカーボネートの製造で優れた重合速度を与えるという知見を得た。さらに、本発明の触媒は、溶融ポリカーボネート法に通常付随する枝分れ副反応（つまりフリース生成物の形成）のレベルを実質的に低減する点で非常に選択的であることも判明した。好ましい触媒の具体例には、バソフェナントロリンスルホン酸ナトリウム塩及びバソクプロインジスルホン酸ナトリウム塩がある。

## 【発明を実施するための最良の形態】

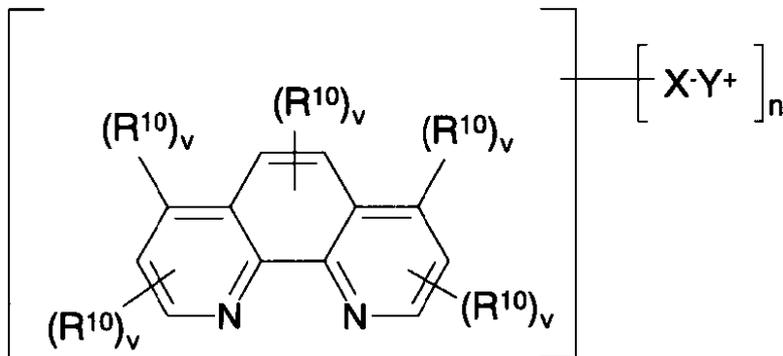
10

## 【0011】

本発明は、ポリカーボネートの製造方法であって、ポリカーボネート溶融重合条件下において、次式（I）の化合物の存在下、任意にはテトラアルキルアンモニウム及びテトラアルキルホスホニウム塩から選択される助触媒の存在下で、ジアリールオキシ化合物を二価フェノール化合物と接触させることを含んでなる方法を提供する。

## 【0012】

## 【化3】



20

(I)

30

## 【0013】

式中、Xは各々独立に硫酸基、カルボン酸基又はホスホン酸基から選択され、Yはアルカリ金属陽イオンであり、 $R^{10}$ は各々独立に $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、ハロ、アリール、及び1又は2個の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、ハロ、アリール又は $C_1 \sim C_6$ アルキルアリールで置換されたアリールからなる群から選択され、vは0、1又は2であり、nは1、2、3又は4である。

## 【0014】

上記の式（I）において、硫酸基、カルボン酸基及び/又はホスホン酸基は、フェナントロリン環構造の芳香族炭素原子上の利用可能な部位に共有結合している。

## 【0015】

40

本明細書中で用いる「アリール」という用語は、好ましくは、フェニル基又はナフチル基をいう。

## 【0016】

式（I）の特に好ましい化合物としては、以下のものがある。

バソフェナントロリンスルホン酸ナトリウム塩、  
 バソフェナントロリンスルホン酸カリウム塩、  
 バソフェナントロリンスルホン酸リチウム塩、  
 バソクプロインジスルホン酸ナトリウム塩、  
 バソクプロインジスルホン酸カリウム塩、  
 バソクプロインジスルホン酸リチウム塩、

50

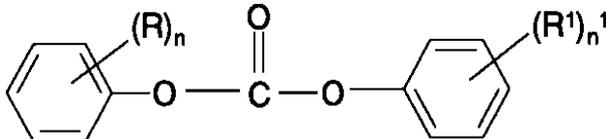
バソフェナントロリンスルホン酸セシウム塩、  
バソクプロインジスルホン酸セシウム塩、並びに  
これらの混成カリウム、ナトリウム、リチウム及びセシウム塩（つまり、各金属塩が独立  
にカリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩及びセシウム塩から選択されるもの）。

【0017】

本発明の方法において、本発明のポリカーボネートの製造に有用な幾つかのジアリール  
オキシ化合物は次の一般式で表すことができる。

【0018】

【化4】



10

【0019】

式中、

Rはハロゲン、一価炭化水素及び一価炭化水素オキシ基から独立に選択され、  
R<sup>1</sup>はハロゲン、一価炭化水素及び一価炭化水素オキシ基から独立に選択され、  
n及びn<sup>1</sup>は0～4の値を有する整数から独立に選択される。

【0020】

R及びR<sup>1</sup>で表される一価炭化水素基には、アルキル、シクロアルキル、アリール、ア  
ラルキル及びアルカリール基がある。好ましいアルキル基は炭素原子数1～約12のもの  
である。好ましいシクロアルキル基は環炭素原子数4～約8のものである。好ましいアリ  
ール基は環炭素原子数6～12のもの、つまりフェニル、ナフチル及びビフェニルである  
。好ましいアルカリール及びアラルキル基は炭素原子数7～約14のものである。

20

【0021】

R及びR<sup>1</sup>で表される好ましいハロゲン基は塩素及び臭素である。

【0022】

で表される二価炭化水素基には、アルキレン、アルキリデン、シクロアルキレン及びシ  
クロアルキリデン基がある。好ましいアルキレン基は炭素原子数2～約30のものである  
。好ましいアルキリデン基は炭素原子数1～約30のものである。好ましいシクロアルキ  
レン及びシクロアルキリデン基は環炭素原子数6～約16のものである。

30

【0023】

R及びR<sup>1</sup>で表される一価炭化水素オキシ基は式 -OR<sup>1</sup> で表すことができ、この式の  
R<sup>1</sup> は本明細書に記載した種類の一価炭化水素基である。好ましい一価炭化水素オキシ  
基はアルコキシ及びアリールオキシ基である。

【0024】

特に好ましいジエステルは炭酸のジエステルである。炭酸のジエステルとしては、特に  
限定されないが、ジアリールカーボネート化合物、ジアルキルカーボネート化合物及びア  
ルキルアリールカーボネート化合物を始めとする様々な化合物を使用し得る。好ましい炭  
酸のジエステルには、特に限定されないが、ジフェニルカーボネート、ビス(4-t-ブ  
チルフェニル)カーボネート、ビス(2,4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(2,4,6-  
トリクロロフェニル)カーボネート、ビス(2-シアノフェニル)カーボネート、ビス(o-  
ニトロフェニル)カーボネート、ビス(o-メトキシカルボニルフェニル)カーボネート、ジ  
トリルカーボネート、m-クレゾールカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジ  
フェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカー  
ボネート、ジシクロヘキシルカーボネート及びこれらの混合物がある。これらのうち、  
ジフェニルカーボネートが好ましい。これらの化合物の2種以上を使用する場合には、少  
なくとも1種はジフェニルカーボネートであるのが好ましい。

40

【0025】

好ましい二価フェノールには、次式で表されるものがある。

50

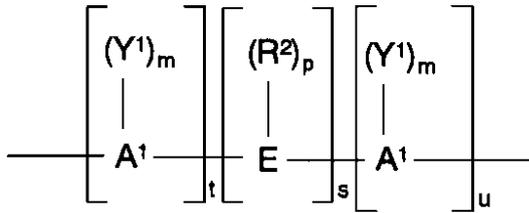
## 【 0 0 2 6 】



式中、Dは二価芳香族基である。好ましくは、Dは次式を有する。

## 【 0 0 2 7 】

## 【化5】



10

## 【 0 0 2 8 】

式中、A<sup>1</sup>はフェニレン、ビフェニレン、ナフタレンなどの芳香族基を表し、Eはメチレン、エチレン、エチリデン、プロピレン、プロピリデン、イソプロピリデン、ブチレン、イソブチレン、アミレン、イソアミリデンなどのアルキレン又はアルキリデン基を表す。Eがアルキレン又はアルキリデン基のときは、Eは2以上のアルキレン又はアルキリデン基が、アルキレン又はアルキリデンとは異なる原子団、例えば芳香族結合、第三アミノ結合、エーテル結合、カルボニル結合、含ケイ素結合、含イオウ結合（スルフィド、スルホキシド、スルホンなど）又は含リン結合（ホスフィニル、ホスホニルなど）で連結したものであってもよい。さらに、Eは、環式脂肪族基（例えば、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシリデン、メチルシクロヘキシリデン、2 - [ 2 . 2 . 1 ] - ビシクロヘプチリデン、ネオペンチリデン、シクロペンタデシリデン、シクロデシリデン、アダマンチリデンなど）、スルフィド、スルホキシド、スルホンのような含イオウ結合、ホスフィニル、ホスホニルのような含リン結合、エーテル結合、カルボニル基、第三窒素基、又はシラン、シロキシのような含ケイ素結合であってもよい。R<sup>2</sup>は水素、又はアルキル、アリール、アラルキル、アルカリールもしくはシクロアルキルのような一価炭化水素基を表す。Y<sup>1</sup>は、ハロゲン（フッ素、臭素、塩素又はヨウ素）のような無機原子、ニトロのような無機基、上述のR<sup>2</sup>のような有機基、又は - OR<sup>2</sup>のようなオキシ基であればよく、唯一必要とされることはY<sup>1</sup>がポリエステルカーボネートの製造に用いられる反応体及び反応条件に対して不活性でそれらの影響を受けないこと

20

30

## 【 0 0 2 9 】

Dが上記の式で表される二価フェノール化合物で、2以上のY置換基が存在する場合、Yは同一でも異なるものでもよい。R<sup>2</sup>置換基についても同様である。上記式におけるsが零で、uが零でないときは、芳香族環同士がアルキリデンその他の橋かけ基又は結合を介さずに直接結合する。炭化水素残基の2以上の環炭素原子がY<sup>1</sup>基及びヒドロキシル基で置換されている場合、芳香核残基A<sup>1</sup>上のヒドロキシル基とY<sup>1</sup>の位置はオルト位、メタ位又はパラ位で種々異なってもよく、これらの基同士は隣接、対称又は非対称のいずれの関係にあってもよい。

40

## 【 0 0 3 0 】

その他の二価フェノールの具体例には、米国特許第4217438号に開示されたジヒドロキシ置換芳香族炭化水素があり、その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。

## 【 0 0 3 1 】

さらに好ましい二価フェノールには、以下のものがある。

レゾルシノール、

4 - プロモレゾルシノール、

ヒドロキノン、

50

- 4, 4 - ジヒドロキシビフェニルエーテル、  
 4, 4 - チオジフェノール、  
 1, 6 - ジヒドロキシナフタレン、  
 2, 6 - ジヒドロキシナフタレン、  
 ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、  
 ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、  
 ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - ナフチルメタン、  
 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、  
 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 1, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、 10  
 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、  
 1, 1 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、  
 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、  
 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、  
 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)イソブタン、  
 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)デカン、  
 1, 1 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、  
 1, 1 - ビス(3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、  
 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、 20  
 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、  
 1, 1 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、  
 trans - 2, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ブテン、  
 4, 4 - ジヒドロキシ - 3, 3 - ジクロロジフェニルエーテル、  
 4, 4 - ジヒドロキシ - 2, 5 - ジヒドロキシジフェニルエーテル、  
 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン、  
 , - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)トルエン、  
 ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アセトニトリル、  
 2, 2 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 2, 2 - ビス(3 - エチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、 30  
 2, 2 - ビス(3 - n - プロピル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 2, 2 - ビス(3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 2, 2 - ビス(3 - sec - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 2, 2 - ビス(3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 2, 2 - ビス(3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 2, 2 - ビス(3 - アリル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 2, 2 - ビス(3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 2, 2 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 2, 2 - ビス(2, 3, 5, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 2, 2 - ビス(3, 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、 40  
 2, 2 - ビス(3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、  
 2, 2 - ビス(2, 6 - ジブromo - 3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパ  
 ン、  
 , - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)トルエン、  
 , , - テトラメチル - , - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - p -  
 キシレン、  
 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、  
 1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エチレン、  
 1, 1 - ジブromo - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エチレン、  
 1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ビス(5 - フェノキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)エチレン 50

、  
 4, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、  
 3, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ブタノン、  
 1, 6 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 6 - ヘキサンジオン、  
 エチレングリコールビス(4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、  
 ビス(4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、  
 ビス(4 - ヒドロキシフェニル) スルフィド、  
 ビス(4 - ヒドロキシフェニル) スルホキシド、  
 ビス(4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、  
 ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、  
 9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン、  
 2, 7 - ジヒドロキシピレン、  
 6, 6 - ジヒドロキシ - 3, 3, 3, 3 - テトラメチルスピロ(ビス)インダン(「スピロインダンビスフェノール」)、  
 3, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) フタリド、  
 2, 6 - ジヒドロキシジベンゾ - p - ジオキシン、  
 2, 6 - ジヒドロキシチアントレン、  
 2, 7 - ジヒドロキシフェノキサチン、  
 2, 7 - ジヒドロキシ - 9, 10 - ジメチルフェナジン、  
 3, 6 - ジヒドロキシジベンゾフラン、  
 3, 6 - ジヒドロキシジベンゾチオフェン、  
 2, 7 - ジヒドロキシカルバゾール。

10

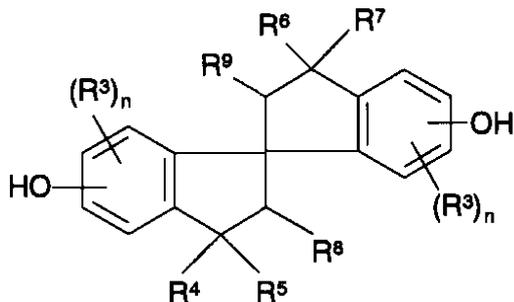
20

## 【0032】

その他の適当な二価フェノールの例として、次式で表されるもののようなスピロインダン構造単位を含むものがある。

## 【0033】

## 【化6】



30

## 【0034】

式中、 $R^3$ は各々独立に一価炭化水素基及びハロゲン原子から選択され、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は各々独立に $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 $R^8$ 及び $R^9$ は各々独立にH又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 $n$ は各々独立に0～3の値を有する正の整数から選択される。 $R^3$ で表される一価炭化水素基は好ましくは炭素原子数約1～12のものであり、枝分れアルキル基及び直鎖アルキル基がある。アルキル基の非限定的な具体例を幾つか挙げると、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル及びヘキシルがある。 $R^3$ で表されるシクロアルキル基は好ましくは環炭素原子数約3～約12のものである。シクロアルキル基の非限定的な具体例を幾つか挙げると、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル及びシクロヘプチルがある。 $R^3$ で表されるアリール基は好ましくは環炭素原子数6～12のものである。アリール基の非限定的な具体例を幾つか挙げると、フェニル、ビフェニル及びナフチルがある。 $R^3$ で表される好ましいアラルキル及びアルカリール基は炭素原子数7～約14のものである。これらには、特に限定されないが、ベンジル、エチルフェニル、フェニルブチル、フェニルプロピル、プロピルフェニル及びフェニルエチルがある。 $R^3$ で表される好まし

40

50

いハロゲン原子はフッ素、塩素及び臭素である。

【0035】

上記の式の二価フェノールにおいて、2以上のR<sup>3</sup>置換基が存在する場合、それらは同一であっても異なるものであってもよい。芳香核残基上のヒドロキシ基とR<sup>3</sup>の相対的な位置はオルト位又はメタ位と異なることがある。各ヒドロキシ基の位置は独立に各芳香族環上のいずれかの非置換部位にある。さらに好ましくは、各ヒドロキシ基は独立に各芳香族環の5位又は6位並びに5位及び6位にある。

【0036】

上記式のスピロピインダン二価フェノールは当技術分野で公知の化合物であって、市販されているし、公知の方法で容易に製造できる。製造方法としては、米国特許第4701566号、R. F. Curtis及びK. O. Lewis, Journal of the Chemical Society (England), 1962, p. 420、及びR. F. Curtis, Journal of the Chemical Society (England), 1962, p. 417に記載されたものがある。ある非限定的な具体例では、これらのスピロ二価フェノールは、(i)フェノール化合物2モルをアセトンのような含カルボニル化合物1モルと反応させ、(ii)しかる後、(i)の生成物3モルを酸性条件下で共反応させてスピロ二価フェノールと4モルのフェノール化合物を生成させることで簡便に製造できる。(ii)で使用し得る酸には、無水メタンスルホン酸、無水塩酸などの酸がある。

【0037】

ポリカーボネート製造に最も好ましいスピロ二価フェノールは6,6-ジヒドロキシ-3,3,3,3-テトラメチル-1,1-スピロピインダン(「SBI」)であるが、これは上記の式においてnが0で、ポリマー分子の残りの部分との結合が芳香族環上の特定位置にあるものである。

【0038】

上記二価フェノールは単独で使用してもよいし、2種以上の二価フェノールの混合物として使用してもよい。入手が容易で数多くの最終用途に特に適していることから、好ましい二価フェノールは好ましい二価フェノールはビスフェノールA又は「BPA」としても知られる2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

【0039】

任意には、所望生成物が枝分れポリカーボネートであるときは多官能性化合物を使用してもよい。かかる枝分れ材料は、例えば包装用フィルムのような幾つかの用途に好ましい。枝分れポリカーボネートの重合に使用される適当な多官能性化合物には、特に限定されないが、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4-[4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-エチル]-ジメチルベンジル]、トリメリト酸無水物、トリメリト酸又はその酸塩化物誘導体、トリメチロールプロパン、グリセロールなどがある。

【0040】

本発明の方法においては、任意成分として末端封鎖剤を使用してもよい。適当な末端封鎖剤には、一価芳香族ヒドロキシ化合物、一価芳香族ヒドロキシ化合物のハロホルメート誘導体、一価カルボン酸、一価カルボン酸のハロゲン化誘導体及びこれらの混合物がある。

【0041】

適当な末端封鎖剤には、特に限定されないが、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、p-クミルフェノールカーボネート、ウンデカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、フェニルクロロホルメート、t-ブチルフェニルクロロホルメート、p-クミルクロロホルメート、クロマンクロロホルメート、オクチルフェニルクロロホルメート、ノニルフェニルクロロホルメート及びこれらの混合物がある。

【0042】

末端封鎖剤が存在する場合、二価フェノール1モル当たり約0.01~約0.20モル

10

20

30

40

50

、好ましくは約0.02~約0.15モル、さらに一段と好ましくは約0.02~約0.10モルの量で存在するのが好ましい。

【0043】

式(I)のフェナントロリン化合物を含む触媒系は、水酸化ナトリウムのようなアルカリ金属水酸化物に匹敵する重合速度を与える一方で、枝分れ副生物が少ないことが判明した。枝分れ副生物には、特に限定されないが、フリース生成物がある。触媒系は、上記触媒に加えて、任意成分として第四アンモニウム塩及び/又はホスホニウム助触媒を含んでもよい。適当な第四アンモニウム塩の例には、特に限定されないが、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)及び水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAH)のように、アルキル基、アリール基及びアルカリール基を有するアンモニウムの水酸化物がある。適当なホスホニウム塩としては、特に限定されないが、水酸化テトラエチルホスホニウム及び水酸化テトラブチルホスホニウムがある。

10

【0044】

好ましい実施形態では、ジエステルと二価フェノール化合物の実質的に等モル、好ましくはモル基準で1.0~1.2、最も好ましくは1.04~1.14の混合物を、実質的に不活性な雰囲気中で、大気圧において150~210の温度に加熱する。成分が溶融し始めたら直ちに混合物の攪拌を開始してもよい。良好な熱交換を促すべく系をゆっくりと攪拌してもよい。系を熱平衡に至らしめた後、任意には上記助触媒の存在下で、本発明の触媒を有効量加えればよい。助触媒はポリカーボネートオリゴマーの生成を触媒し、このオリゴマーが後でさらに重縮合して本発明のポリカーボネートを形成する。これに関して、式(I)の触媒は、重縮合反応の開始時、後段又は重合段階において、一回又は数回に分けて添加し得る。有効量はBPA1モル当たり触媒約 $1 \times 10^{-6}$ モル比以上、好ましくはBPA1モル当たり触媒約 $1 \times 10^{-6}$ ~ $1 \times 10^{-5}$ モル比である。

20

【0045】

得られた溶液は触媒が分散するまで攪拌すればよく、混合物の反応温度を180~210に上げて、圧力を175~250 Torrに下げればよい。芳香族ヒドロキシ化合物(つまり重縮合副生物)の留去を行ってもよく、芳香族ヒドロキシ化合物をさらに分離すべく圧力を連続的に下げてもよい。温度を220~250に高めながら反応の圧力をさらに70~130 Torrに下げてもよい。反応の最終段階は、縮合生成物を0.1~5 Torrの高真空下270~350の温度に0.5~3時間に付すことによって開始できる。理論量の芳香族モノヒドロキシ化合物が回収されたら、最終ポリカーボネートの回収を行えばよい。

30

【0046】

溶融重合の反応条件に特に制限はなく、広範な作業条件下で実施できる。そのため、「ポリカーボネート溶融重合条件」という用語は、ジアリールオキシ化合物と二価フェノール化合物との反応を起こすのに必要な条件を意味する。反応温度は通例約100~約350、さらに好ましくは約180~約310である。圧力は大気圧でもよいし、或いは反応の初期段階では大気圧~約15 Torrの加圧とし、後段で例えば約0.2~約15 Torrの減圧としてもよい。反応時間は一般に約0.1~約10時間である。

【0047】

溶融重合は、他の触媒に関して当該技術分野で公知の通り、1以上の段階で実施できる。溶融重合を2以上の段階で実施する場合、本発明の触媒は同一の段階で添加してもよいし、異なる段階で添加してもよい。任意成分の助触媒はどの段階で加えてもよいが、プロセスの初期に添加するのが好ましい。塩基性助触媒を利用する場合、好ましくは、使用する触媒のモル数を基準にして1~500倍モル当量で使用される。

40

【0048】

さらに好ましい実施形態では、このプロセスは二段階プロセスとして実施される。この実施形態の第一段階では、二価フェノール化合物とジアリールオキシ化合物を含む反応系に本発明の触媒を導入する。第一段階は、270以下、好ましくは80~250、さらに好ましくは100~230の温度で実施される。第一段階の期間は、大気圧~10

50

0 Torrの圧力下で好ましくは0～5時間、さらに一段と好ましくは0～3時間であり、窒素雰囲気好ましい。

【0049】

第二段階では、第一段階の生成物に触媒を導入し、さらに重縮合を実施する。触媒はその全量を第二段階で添加してもよいし、或いは全量が上記範囲に収まるように幾つかのバッチに分けて第二段階とそれ以降の段階で添加してもよい。

【0050】

重縮合の第二段階及びそれ以降の段階では、反応系を第一段階よりも圧力を下げ反応温度を上げて二価フェノール化合物とジアリールオキシ化合物との反応を引き起こし、最終的には二価フェノールとジアリールオキシ化合物を5 mmHg以下、好ましくは1 mmHg以下の減圧下で240～320 で重縮合反応させるのが好ましい。

10

【0051】

上述の通り溶融重合を2以上の段階で実施する場合、水酸化テトラメチルアンモニウムのような助触媒塩基は本発明の触媒よりも早い段階で加えるのが好ましい。特に、温度が220 に達する前、好ましくは200 に到達する前に、反応器に塩基を添加するのが好ましい。

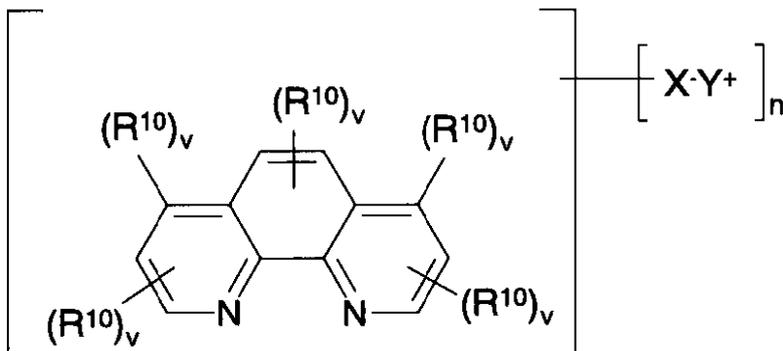
【0052】

そこで、別の実施形態では、本発明はポリカーボネートの製造方法であって、(a)二価フェノール及びジアリールオキシ化合物を、メルトが形成するのに十分な時間溶融させた後、任意にはテトラアルキルアンモニウム及びテトラアルキルホスホニウム塩から選択される助触媒の存在下で、触媒有効量の次式の化合物を含む触媒組成物を導入する段階、

20

【0053】

【化7】



30

【0054】

(式中、Xは各々独立に硫酸基、カルボン酸基又はホスホン酸基から選択され、Yはアルカリ金属陽イオンであり、 $R^{10}$ は各々独立に $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、ハロ、アリール、及び1又は2個の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、ハロ、アリール又は $C_1 \sim C_6$ アルキルアリールで置換されたアリールからなる群から選択され、 $v$ は0、1又は2であり、 $n$ は1、2、3又は4である。)

40

(b)段階(a)の生成物を、温度約210～約290 で運転される直列の1以上の連続反応器を含む反応系でオリゴマー化する段階であって、該反応器から得られる生成物が約1000～約5500の数平均分子量を有する段階、及び

(c)段階(b)の生成物を、温度約280～315 で運転される直列の1以上の連続重合反応器を含む反応系で重合する段階であって、該段階(c)で得られる生成物が約6500以上の数平均分子量を有する段階

を含んでなる方法を提供する。

【0055】

生成物の性状に悪影響を与えない限り、ポリカーボネート生成物に添加剤を添加してもよい。添加剤には、様々な目的のためポリカーボネートに通常添加されている広範な物質

50

が包含される。具体例としては、熱安定剤、エポキシ化合物、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、スリップ剤、粘着防止剤、滑剤、曇り防止剤、天然油、合成油、ワックス、有機充填材、難燃剤、無機充填材その他公知の種類 of 添加剤が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

反応は回分法としても、連続法としても実施できる。反応にはあらゆる所望の装置を使用できる。本発明で用いる反応器の材料及び構造は、反応器が通常の攪拌能力を有する限り、特に制限はない。反応系の粘度は反応後期に増大するので、反応器は高粘度条件下で攪拌できるものが好ましい。

【実施例】

【 0 0 5 7 】

本発明者らは、本発明の触媒が、この枝分れ副反応生成物（一般にフリース生成物と呼ばれる。）の低減に対する選択性を大幅に高めることを見出した。

【 0 0 5 8 】

トシル酸ナトリウムと対比すると、図 1 a 及び図 1 b に示す 2 種類のバソフェナントロリンは、分子量にみられる通り反応速度が大きく増大する。触媒として 2, 2 - ビキノリン - 4, 4 - ジカルボン酸二ナトリウム塩を用いると、触媒分子における陰イオン及び構造の変化に対するフリース及び分子量の依存性が劇的に認められる。NaOH を用いたときの結果と対比すると、この触媒は、高分子量のポリマーを生成し、フリース生成物が大幅に高かった。これらの結果は、NaOH よりも若干劣る反応速度を維持したまま、非枝分れポリカーボネートの生成に対する選択性が大きく改善されることを示している。NaOH と対比したときのこれらの触媒のもう一つの魅力的な特徴は、溶液中で中性乃至幾分酸性であるので、NaOH の腐食性がないことである。幾つかの触媒についてフリース及び分子量を対比した結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 1】

表 1

| 添加した塩 <sup>1</sup>             | Mn   | フリース |    |
|--------------------------------|------|------|----|
| NaOH                           | 8800 | 3200 | 30 |
| ナトリウムトシレート                     | 5938 | 240  |    |
| バソフェナントロリンスルホン酸ナトリウム塩          | 6788 | 168  |    |
| バソクプロインジスルホン酸ナトリウム塩            | 7619 | 510  |    |
| 2,2'-ビスキノリン-4,4'-ジカルボン酸二ナトリウム塩 | 9104 | 6297 | 40 |

<sup>1</sup>触媒量は  $5.0 \times 10^{-6}$  モル/モル BPA

【 0 0 6 0 】

## 【化 8】

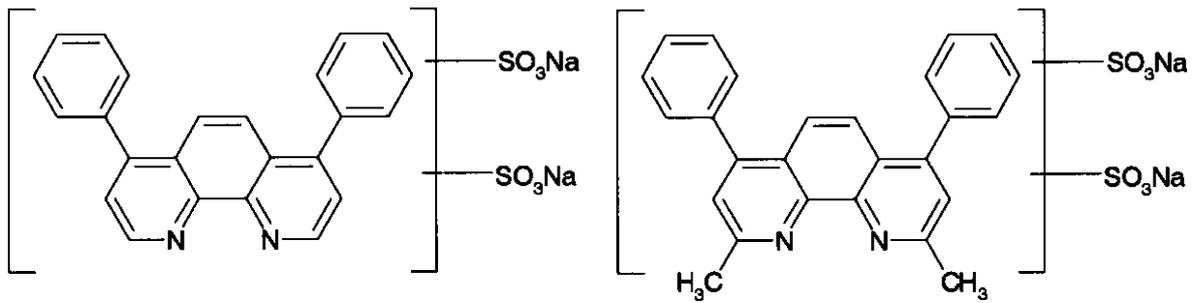


図1a

ビスフェノールA-2,8-ジカルボン酸ナトリウム塩

図1b

ビスフェノールA-2,8-ジカルボン酸ナトリウム塩

10

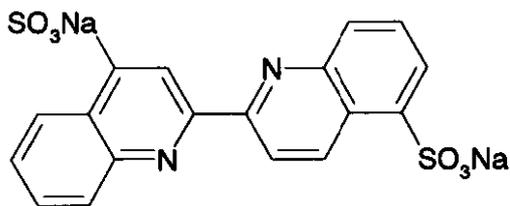


図1c

2,2'-イソキナリン-4,4'-ジカルボン酸二ナトリウム塩

20

## 【0061】

表1に示す通り、本発明の触媒を使用すると、かなりのフリース低減を達成できる。

## 【0062】

## 一般手順

観察を容易にし、純度を確保するため、中実ニッケル製螺旋式攪拌機を備えた1リットルガラス製回分式反応器で溶融エステル交換反応を行った。反応器の底には最終メルトを取り出すための離脱式ガラスニップルが備えてあった。ガラスからナトリウムをすべて除去するため、反応器を3NのHClに12時間以上浸漬し、続いて18Mの水に12時間以上浸漬した。次いで、オープンで反応器を一晩乾燥し、使用時まで覆いをして保存した。PIDコントローラ付流動式砂浴を用いて反応器の温度を維持し、温度は反応器と砂浴の境界付近で測定した。反応器の圧力は、留出液回収用フラスコの下流の真空ポンプへの窒素抽気によって制御し、高圧(760~40mmHg)では水銀気圧計で測定し、低圧(40~1mmHg)ではEdwards製ピラニ真空計で測定した。

30

## 【0063】

反応器を組み立てる前に、反応器に固体ビスフェノールA(日本GEプラスチック株式会社、0.6570モル)と固体ジフェニルカーボネート(日本GEプラスチック株式会社、0.7096モル)を仕込んだ。次いで、反応器を組み立てて密閉し、雰囲気窒素で3回交換した。最後の窒素交換で反応器をほぼ大気圧とし、180の流動浴に沈めた。5分後に、250rpmで攪拌を開始した。さらに10分後、反応体は完全に溶解し、均質混合物をなしていると思われた。水酸化テトラメチルアンモニウム(Sachem社製原液、 $1.32 \times 10^{-4}$ モル)及び本発明の触媒を表2に示す適正な濃度に希釈した後、順次添加した。

40

## 【0064】

## 【表 2】

表 2 18M $\Omega$ 水中の反応体量

| 条件            | TMAH                 | 本発明の触媒                     |
|---------------|----------------------|----------------------------|
| 濃度 / M        | 0.220                | $1.0 - 5.0 \times 10^{-3}$ |
| 添加量 / $\mu$ l | 740                  | 660                        |
| 触媒 / BPA      | $2.5 \times 10^{-4}$ | $1.0 - 5.0 \times 10^{-6}$ |

10

## 【 0 0 6 5 】

最後の触媒を加えた後、時間計測を開始し、温度を5分間で210 に上げた。この温度に達した時点で圧力を180 mmHgに下げると、直ちにフェノールが留出した。25分後に、再び圧力を100 mmHgに下げ、45分間維持した。次いで、温度を5分間で240 に上げ、圧力を15 mmHgに下げた。この条件を45分間維持した。次いで、温度を5分間で270 に上げ、圧力を2 mmHgに下げた。この条件を10分間維持した。次いで、温度を5分間で仕上げ温度に上げ、圧力を1.1 mmHgに下げた。仕上げ温度は310 であった。30分後、反応器を砂浴から取り出し、メルトを液体窒素中に押出して反応を停止させた。

20

## 【 0 0 6 6 】

フリースの測定値 (ppm) は、溶融縮合で製造したポリカーボネートのKOH触媒メタノリシスの液体クロマトグラフィー分析で求めた。

## 【 0 0 6 7 】

Mn (数平均分子量) は、溶融重合で製造したポリカーボネートのGPC分析で得た。ポリスチレン標準を用いて汎用検量線を作成し、この検量線にMark-Houwink式を用いればポリカーボネートの分子量を求めることができる。カラムの温度は25、移動相はクロロホルムであった。

30

## フロントページの続き

- (72)発明者 レモン, ジョン・パトリック  
アメリカ合衆国、12053、ニューヨーク州、デランソン、パートン・ヒル・ロード、615番
- (72)発明者 マックロスキー, パトリック・ジョセフ  
アメリカ合衆国、12189、ニューヨーク州、ウォーターブリート、メドウブルック・ロード、  
10番
- (72)発明者 プロチンスキー, ロナルド・ジェームズ  
アメリカ合衆国、12303、ニューヨーク州、スケネクタディ、ピンセンザ・レーン、209番

審査官 中島 芳人

- (56)参考文献 特開平07-138358(JP, A)  
特開平07-053708(JP, A)  
特開平07-003001(JP, A)  
特開平07-026004(JP, A)  
特開平11-100497(JP, A)  
特開昭63-314235(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 64/20

CA(STN)