

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-529995  
(P2005-529995A)

(43) 公表日 平成17年10月6日(2005.10.6)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08G 64/30

C08G 64/14

F |

C O 8 G 64/30

C O 8 G 64/14

### テーマコード（参考）

4 J 029

審查請求 未請求 予備審查請求 未請求 (全 76 頁)

|               |                              |          |  |
|---------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号     | 特願2004-513013 (P2004-513013) | (71) 出願人 | 390041542<br>ゼネラル・エレクトリック・カンパニー<br>GENERAL ELECTRIC COMPANY<br>アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番 |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年5月23日 (2003. 5. 23)     |          |  |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成17年2月10日 (2005. 2. 10)     |          |  |
| (86) 國際出願番号   | PCT/US2003/016354            |          |  |
| (87) 國際公開番号   | W02003/106149                |          |  |
| (87) 國際公開日    | 平成15年12月24日 (2003. 12. 24)   |          |  |
| (31) 優先権主張番号  | 10/167, 901                  | (74) 代理人 | 100093908<br>弁理士 松本 研一   |
| (32) 優先日      | 平成14年6月12日 (2002. 6. 12)     | (74) 代理人 | 100105588<br>弁理士 小倉 博  |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      | (74) 代理人 | 100106541<br>弁理士 伊藤 信和   |
| (31) 優先権主張番号  | 10/389, 009                  | (74) 代理人 | 100129779<br>弁理士 黒川 俊久   |
| (32) 優先日      | 平成15年3月17日 (2003. 3. 17)     |          |  |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      |          |  |

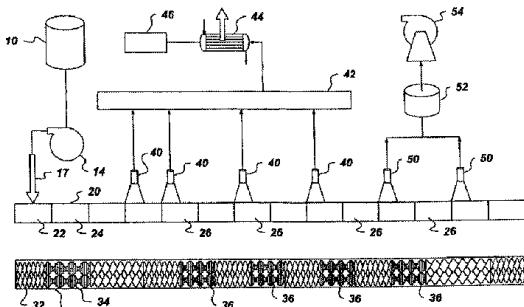
最終頁に続く

(54) [発明の名称] 芳香族ポリカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

## 【課題】 オリゴマー状ポリカーボネートの溶液からポリカーボネートを製造する押出方法。

【解決手段】 最初にビス(メチルサリチル)カーボネート(BMSC)、BPA及びエステル交換触媒の混合物を適度な温度で平衡化してポリカーボネートオリゴマーのサリチル酸メチル溶液を形成する。次にこの溶液を脱蔵型押出機に供給し、ここで重合反応を完了させるとともにサリチル酸メチル溶剤を除去する。オリゴマー状ポリカーボネートの溶液を加圧下でサリチル酸メチルの沸点より高い温度に予備加熱してから、溶剤の急速なフラッシング除去手段を設けた脱蔵型押出機に供給することもできる。本方法は、未反応のモノマーを押出機に供給する対応プロセスより効率よく、ポリカーボネートを生成する。その上、本発明の方法ではエステル置換フェノキシ末端基を有するポリカーボネート前駆体を単離する必要がない。



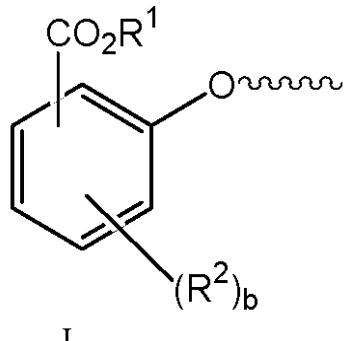
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶剤とオリゴマー状ポリカーボネートを含有する溶液をエステル交換触媒の存在下約100～約400の温度範囲の1以上の温度で押出す工程を含み、この押出工程を溶剤除去に適当な1以上のベントを設けた押出機で行い、前記オリゴマー状ポリカーボネートは1種以上のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導されたポリカーボネート繰返し単位を含み、かつ前記オリゴマー状ポリカーボネートが以下の構造式Iで表されるエステル置換フェノキシ末端基を含む、

ポリカーボネートの製造方法。

## 【化1】

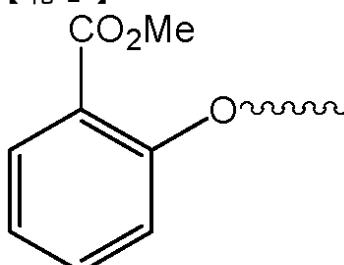


式中、 $R^1$ は $C_1 - C_{20}$ アルキル基、 $C_4 - C_{20}$ シクロアルキル基又は $C_4 - C_{20}$ アリール基を示し、 $R^2$ は各々独立にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、 $C_4 - C_{20}$ シクロアルキル基、 $C_4 - C_{20}$ アリール基、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ基、 $C_4 - C_{20}$ シクロアルコキシ基、 $C_4 - C_{20}$ アリールオキシ基、 $C_1 - C_{20}$ アルキルチオ基、 $C_4 - C_{20}$ シクロアルキルチオ基、 $C_4 - C_{20}$ アリールチオ基、 $C_1 - C_{20}$ アルキルスルフィニル基、 $C_4 - C_{20}$ シクロアルキルスルフィニル基、 $C_4 - C_{20}$ アリールスルフィニル基、 $C_1 - C_{20}$ アルキルスルホニル基、 $C_4 - C_{20}$ シクロアルキルスルホニル基、 $C_4 - C_{20}$ アリールスルホニル基、 $C_1 - C_{20}$ アルコキカルボニル基、 $C_4 - C_{20}$ シクロアルコキカルボニル基、 $C_4 - C_{20}$ アリールオキカルボニル基、 $C_2 - C_{60}$ アルキルアミノ基、 $C_6 - C_{60}$ シクロアルキルアミノ基、 $C_5 - C_{60}$ アリールアミノ基、 $C_1 - C_{40}$ アルキルアミノカルボニル基、 $C_4 - C_{40}$ シクロアルキルアミノカルボニル基、 $C_4 - C_{40}$ アリールアミノカルボニル基又は $C_1 - C_{20}$ アシルアミノ基を示し、 $b$ は0～4の整数である。

## 【請求項 2】

前記エステル置換フェノキシ末端基が構造式IIを有する、請求項1記載の方法。

## 【化2】



II

## 【請求項 3】

前記1種以上のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導されたポリカーボネート繰返し単位が構造式IIIで表される繰返し単位を含む、請求項1記載の方法。

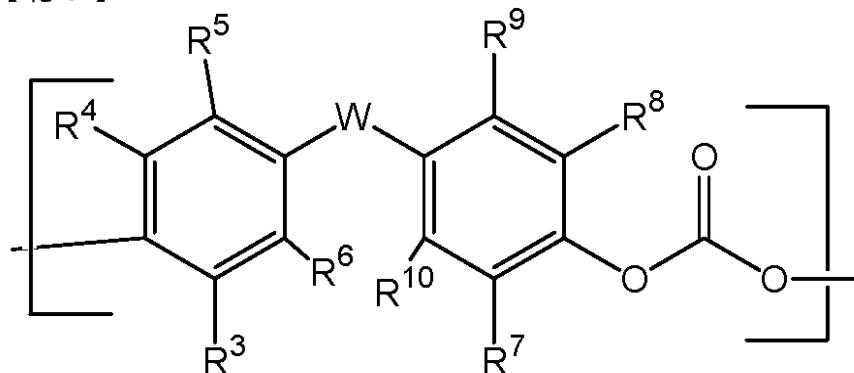
10

20

30

40

## 【化3】

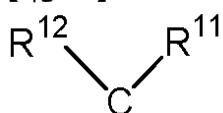


10

III

式中、 $R^3 \sim R^{10}$  は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、 $C_1 - C_{20}$  アルキル基、 $C_4 - C_{20}$  シクロアルキル基又は $C_6 - C_{20}$  アリール基を示し、Wは結合、酸素原子、硫黄原子、 $SO_2$  基、 $C_1 - C_{20}$  脂肪族基、 $C_6 - C_{20}$  芳香族基、 $C_6 - C_{20}$  脂環式基又は次式の基を示し、

## 【化4】



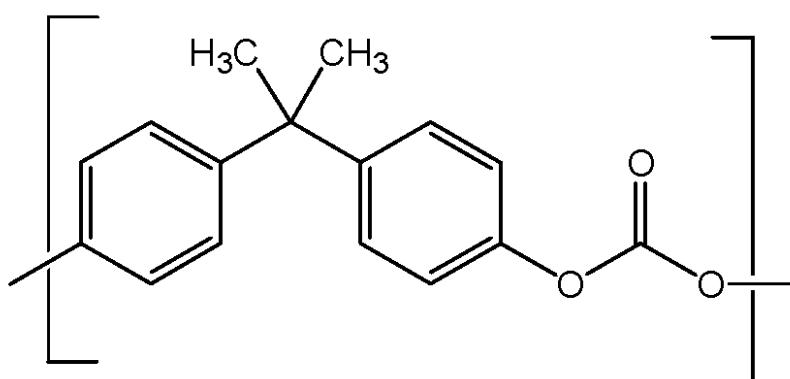
20

$R^{11}$  及び  $R^{12}$  は各々独立に水素原子、 $C_1 - C_{20}$  アルキル基、 $C_4 - C_{20}$  シクロアルキル基又は $C_4 - C_{20}$  アリール基を示すか、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は互いに結合して、1以上の $C_1 - C_{20}$  アルキル、 $C_6 - C_{20}$  アリール、 $C_5 - C_{21}$  アラルキル、 $C_5 - C_{20}$  シクロアルキル基又はこれらの組合せで置換されていてもよい $C_4 - C_{20}$  脂環式環を形成する。

## 【請求項4】

前記1種以上のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導されたポリカーボネート繰返し単位が、ビスフェノールAから誘導された構造式IVで表される繰返し単位と適宜構造式Vで表される繰返し単位を含む、請求項1記載の方法。

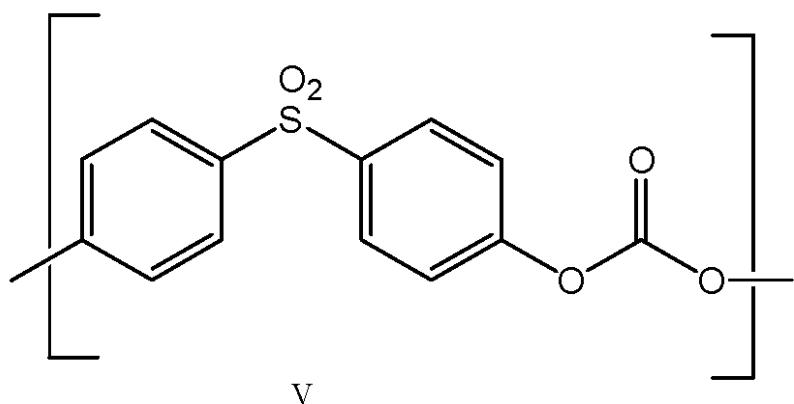
## 【化5】



40

IV

## 【化6】



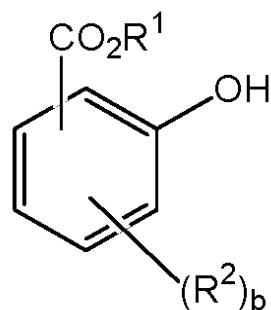
## 【請求項5】

前記溶剤が前記溶液の約10～約99重量%を占める、請求項1記載の方法。

## 【請求項6】

前記溶剤が構造式VIで表される1種以上のエステル置換フェノールを含有する、請求項1記載の方法。

## 【化7】



VI

式中、R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキル基又はC<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリール基を示し、R<sup>2</sup>は各々独立にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリール基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルコキシ基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリールオキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキルチオ基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキルチオ基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリールチオ基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキルスルフィニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキルスルフィニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリールスルフィニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキルスルホニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキルスルホニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリールスルホニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシカルボニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルコキシカルボニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリールオキシカルボニル基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルキルアミノ基、C<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>シクロアルキルアミノ基、C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>アリールアミノ基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルアミノカルボニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>シクロアルキルアミノカルボニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>アリールアミノカルボニル基又はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アシルアミノ基を示し、bは0～4の整数である。

## 【請求項7】

前記溶剤がさらに、ハロゲン化芳香族溶剤、ハロゲン化脂肪族溶剤、非ハロゲン化芳香族溶剤、非ハロゲン化脂肪族溶剤又はこれらの混合物を含有する、請求項6記載の方法。

## 【請求項8】

前記溶剤がサリチル酸メチルを含有する、請求項1記載の方法。

## 【請求項9】

前記溶剤がさらにo-ジクロロベンゼンを含有する、請求項8記載の方法。

## 【請求項10】

10

20

30

40

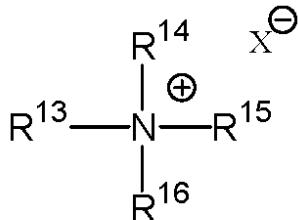
50

前記エスチル交換触媒が四級アンモニウム化合物、四級ホスホニウム化合物又はこれらの混合物を含有する、請求項1記載の方法。

【請求項11】

前記四級アンモニウム化合物が構造式VIIで表される、請求項10記載の方法。

【化8】



10

VII

式中、R<sup>13</sup> ~ R<sup>16</sup>は各々独立にC<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>アルキル基、C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub>シクロアルキル基又はC<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub>アリール基を示し、X<sup>-</sup>は有機又は無機アニオンを示す。

【請求項12】

前記アニオンがヒドロキシド、ハライド、カルボキシレート、フェノキシド、スルホネート、サルフェート、カーボネート及びビカーボネートからなる群から選択される、請求項11記載の方法。

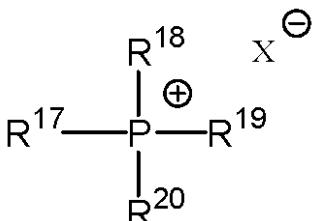
【請求項13】

前記四級アンモニウム化合物がテトラメチルアンモニウムヒドロキシドである、請求項11記載の方法。

【請求項14】

前記ホスホニウム化合物が構造式VIIIで表される、請求項10記載の方法。

【化9】



30

VIII

式中、R<sup>17</sup> ~ R<sup>20</sup>は各々独立にC<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>アルキル基、C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub>シクロアルキル基又はC<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub>アリール基を示し、X<sup>-</sup>は有機又は無機アニオンを示す。

【請求項15】

前記アニオンがヒドロキシド、ハライド、カルボキシレート、フェノキシド、スルホネート、サルフェート、カーボネート及びビカーボネートからなる群から選択される、請求項14記載の方法。

【請求項16】

前記四級ホスホニウム化合物が酢酸テトラブチルホスホニウムである、請求項14記載の方法。

【請求項17】

前記エスチル交換触媒がさらに、1種以上のアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物又はそれらの混合物を含有する、請求項10記載の方法。

【請求項18】

前記エスチル交換触媒がさらに、1種以上のアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物又はそれらの混合物を含有する、請求項1記載の方法。

【請求項19】

前記アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである、請求項18記載の方法。

40

50

**【請求項 2 0】**

前記エステル交換触媒が、1種以上のカルボン酸のアルカリ金属塩、カルボン酸のアルカリ土類金属塩又はそれらの混合物を含有する、請求項1記載の方法。

**【請求項 2 1】**

前記カルボン酸のアルカリ金属塩がNa<sub>2</sub>MgEDTAである、請求項20記載の方法。

**【請求項 2 2】**

前記エステル交換触媒が1種以上の非揮発性無機酸の塩を含有する、請求項1記載の方法。

**【請求項 2 3】**

前記非揮発性酸の塩がNaH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Cs<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、NaKHPO<sub>4</sub>、NaCsHPO<sub>4</sub>及びKCsHPO<sub>4</sub>なる群から選択される1種以上の塩である、請求項22記載の方法。

**【請求項 2 4】**

前記エステル交換触媒が、オリゴマー状ポリカーボネート中に存在する芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導されたポリカーボネート繰返し単位1モル当たり約1.0×10<sup>-8</sup>～約1×10<sup>-3</sup>モルのエステル交換触媒に相当する量存在する、請求項1記載の方法。

**【請求項 2 5】**

前記溶液がさらに単官能性フェノール連鎖停止剤を含有する、請求項1記載の方法。

**【請求項 2 6】**

前記連鎖停止剤がp-クミルフェノールである、請求項25記載の方法。

**【請求項 2 7】**

前記押出機があるスクリュー速度で回転し、前記溶液が前記押出機にある供給量で導入され、ここで供給量とスクリュー速度とがある比を有し、供給量(ポンド/時)対スクリュー速度(rpm)の比が約0.01～約100の範囲となるように前記押出機を運転する、請求項1記載の方法。

**【請求項 2 8】**

前記スクリュー速度が約50～約1200rpmの範囲にある、請求項27記載の方法。

**【請求項 2 9】**

前記押出機に1以上の真空ペントが設けられた、請求項27記載の方法。

**【請求項 3 0】**

前記押出機が、同方向回転噛合式二軸押出機、逆方向回転非噛合式二軸押出機、単軸往復押出機及び単軸非往復押出機からなる群から選択される、請求項27記載の方法。

**【請求項 3 1】**

さらに下記の工程：

(A) 溶剤及びオリゴマー状ポリカーボネートを含有する溶液を前記溶剤の沸点より高い温度に加熱する工程であって、前記沸点は前記溶剤の大気圧での沸点であり、前記加熱は大気圧より高い圧力で行ってオリゴマー状ポリカーボネートと溶剤の過熱混合物を形成する、加熱工程と、

(B) 前記オリゴマー状ポリカーボネートと溶剤の過熱混合物を押出機に1以上の圧力制御弁を通して導入する工程とを含む、請求項1記載の方法。

**【請求項 3 2】**

前記押出機が、同方向回転噛合式二軸押出機、逆方向回転非噛合式二軸押出機、単軸往復押出機及び単軸非往復押出機からなる群から選択される、請求項31記載の方法。

**【請求項 3 3】**

前記押出機に1以上の真空ペントと適宜ほぼ大気圧で作動する1つ又は複数のペントが設けられ、前記押出機に1以上の側方フィーダが設けられ、前記側方フィーダに大気圧で作動する1以上のペントが設けられた、請求項31記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 3 4】

前記押出機が、同方向回転噛合式二軸押出機、逆方向回転非噛合式二軸押出機、単軸往復押出機及び単軸非往復押出機からなる群から選択される、請求項 3 3 記載の方法。

## 【請求項 3 5】

さらに、前記押出機からポリカーボネート生成物を取り出す工程を含む、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3 6】

前記ポリカーボネート生成物を第 2 の押出機に導入し、前記第 2 押出機は 1 以上の真空ベントを有し、前記第 2 押出機は約 100 ~ 約 400 の範囲の温度及び約 50 rpm ~ 約 1200 rpm の範囲のスクリュー速度で運転される、請求項 3 5 記載の方法。 10

## 【請求項 3 7】

前記第 2 押出機が、同方向回転噛合式二軸押出機、逆方向回転非噛合式二軸押出機、単軸往復押出機及び単軸非往復押出機からなる群から選択される、請求項 3 6 記載の方法。

## 【請求項 3 8】

(I) 1 種以上のジヒドロキシ芳香族化合物、エステル置換ジアリールカーボネート及びエステル交換触媒を含有する混合物を約 100 ~ 約 300 の範囲の温度に加熱してオリゴマー状ポリカーボネートのエステル置換フェノール溶剤に溶解した溶液を形成する加熱工程と、

(II) 前記オリゴマー状ポリカーボネートのエステル置換フェノールに溶解した溶液を約 100 ~ 約 400 の範囲の 1 以上の温度及び約 50 rpm ~ 約 1200 rpm の範囲の 1 以上のスクリュー速度で押出し、この押出は溶剤除去に適当な 1 以上のベントを有する押出機で行う、押出工程 20

とを含む、ポリカーボネートの製造方法。

## 【請求項 3 9】

工程 (I) において、前記エステル置換ジアリールカーボネートを前記ジヒドロキシ芳香族化合物 1 モル当たり約 0.95 ~ 約 1.05 モルに相当する量使用する、請求項 3 8 記載の方法。

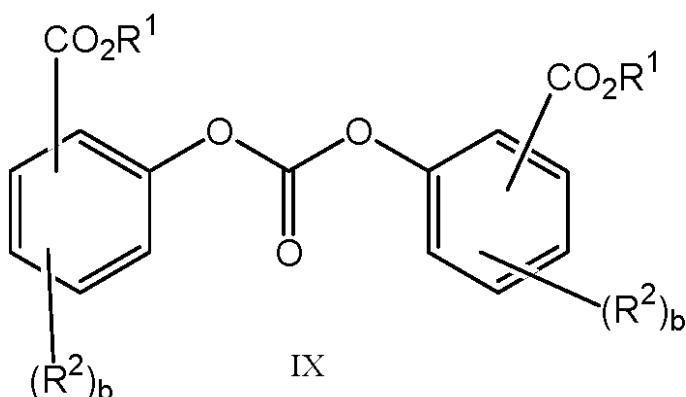
## 【請求項 4 0】

前記エステル交換触媒が、前記ジヒドロキシ芳香族化合物 1 モル当たり約 1.0 × 10<sup>-8</sup> ~ 約 1 × 10<sup>-3</sup> モルのエステル交換触媒に相当する量存在する、請求項 3 8 記載の方法。 30

## 【請求項 4 1】

前記エステル置換ジアリールカーボネートが構造式 IX で表される、請求項 3 8 記載の方法。

## 【化 1 0】



式中、R<sup>1</sup> は各々独立に C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキル基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> シクロアルキル基又は C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> アリール基を示し、R<sup>2</sup> は各々独立にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキル基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> シクロアルキル基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> アリール基、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルコキシ基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> シクロアルコキシ基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> アリールオキシ基 40

10

20

30

40

50

基、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキルチオ基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> シクロアルキルチオ基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> アリールチオ基、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキルスルフィニル基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> シクロアルキルスルフィニル基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> アリールスルフィニル基、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキルスルホニル基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> シクロアルキルスルホニル基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> アリールスルホニル基、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルコキシカルボニル基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> シクロアルコキシカルボニル基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> アリールオキシカルボニル基、C<sub>2</sub> - C<sub>60</sub> アルキルアミノ基、C<sub>6</sub> - C<sub>60</sub> シクロアルキルアミノ基、C<sub>5</sub> - C<sub>60</sub> アリールアミノ基、C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub> アルキルアミノカルボニル基、C<sub>4</sub> - C<sub>40</sub> シクロアルキルアミノカルボニル基、C<sub>4</sub> - C<sub>40</sub> アリールアミノカルボニル基又はC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アシルアミノ基を示し、bは各々独立に0 ~ 4の整数である。

10

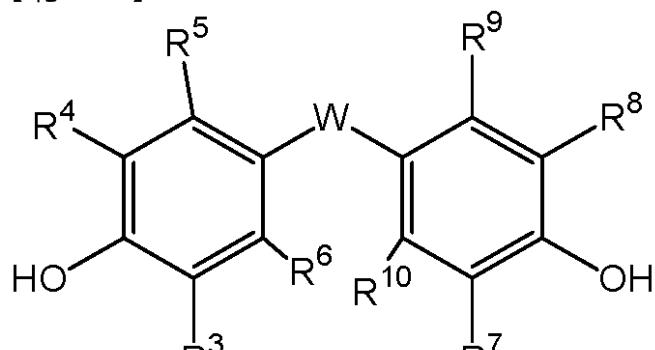
## 【請求項 4 2】

前記エステル置換ジアリールカーボネートがビス(メチルサリチル)カーボネートである、請求項4 1記載の方法。

## 【請求項 4 3】

前記ジヒドロキシ芳香族化合物が構造式Xで表される、請求項3 8記載の方法。

## 【化1 1】



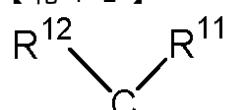
20

X

式中、R<sup>3</sup> ~ R<sup>10</sup>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキル基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> シクロアルキル基又はC<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> アリール基を示し、Wは結合、酸素原子、硫黄原子、SO<sub>2</sub>基、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 脂肪族基、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> 芳香族基、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> 脂環式基又は次式の基を示し、

30

## 【化1 2】



40

R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は各々独立に水素原子、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキル基、C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> シクロアルキル基又はC<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> アリール基を示すか、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は互いに結合して、1以上のC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> アリール、C<sub>5</sub> - C<sub>21</sub> アラルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub> シクロアルキル基又はこれらの組合せで置換されていてもよいC<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> 脂環式環を形成する。

## 【請求項 4 4】

前記1種以上のジヒドロキシ芳香族化合物がヒドロキノン及びビスフェノールAを含有する、請求項3 8記載の方法。

## 【請求項 4 5】

請求項4 4記載の方法により製造したポリカーボネート生成物。

## 【請求項 4 6】

請求項4 5記載のポリカーボネートを含有する成形物品。

## 【請求項 4 7】

50

前記 1 種以上のジヒドロキシ芳香族化合物がビスフェノール A 及び 4 , 4' - スルホニルジフェノールを含有する、請求項 3 8 記載の方法。

【請求項 4 8】

請求項 4 7 記載の方法により製造したポリカーボネート生成物。

【請求項 4 9】

請求項 4 8 記載のポリカーボネートを含有する成形物品。

【請求項 5 0】

( I ) ビスフェノール A 、ビス(メチルサリチル)カーボネート及びエステル交換触媒を含有する混合物を約 0 . 1 ~ 約 1 0 気圧の圧力下、1 0 0 ~ 3 0 0 の範囲の温度に加熱してビスフェノール A オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を形成し、ここで前記ビス(メチルサリチル)カーボネートがビスフェノール A 1 モル当たり約 0 . 9 5 ~ 約 1 . 0 5 モルのビス(メチルサリチル)カーボネートに相当する量存在し、前記エステル交換触媒がビスフェノール A 1 モル当たり  $1 \times 1 0 ^{-8}$  ~  $1 \times 1 0 ^{-3}$  モルのエステル交換触媒に相当する量存在し、前記オリゴマー状ポリカーボネートがメトキシカルボニルフェノキシ末端基を有する、加熱工程と、

( I I ) 前記ビスフェノール A オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を約 1 0 0 ~ 約 4 0 0 の範囲の 1 以上の温度及び約 5 0 r p m ~ 約 1 2 0 0 r p m の範囲の 1 以上のスクリュー速度で押出す工程

とを含む、ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 5 1】

前記エステル交換触媒が酢酸テトラブチルホスホニウムを含有する、請求項 5 0 記載の方法。

【請求項 5 2】

フリース生成物含量が 1 0 p p m 未満である、請求項 5 0 記載の方法により製造したポリカーボネート。

【請求項 5 3】

前記ポリカーボネートの末端封止率が約 9 0 % 以上である、請求項 5 0 記載のポリカーボネート。

【請求項 5 4】

前記ポリカーボネートの末端封止率が約 9 7 % 以上である、請求項 5 0 記載のポリカーボネート。

【請求項 5 5】

請求項 5 0 記載のポリカーボネートを含有する成形物品。

【請求項 5 6】

光ディスクである、請求項 5 5 記載の成形物品。

【請求項 5 7】

溶剤とポリカーボネートを含有する溶液をエステル交換触媒の存在下約 1 0 0 ~ 約 4 0 0 の温度範囲の 1 以上の温度で押出す工程を含み、この押出工程を溶剤除去に適当な 1 以上のベントを設けた押出機で行い、前記ポリカーボネートは 1 種以上のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導されたポリカーボネート繰返し単位を含み、かつ前記ポリカーボネートは構造式 I で表されるエステル置換フェノキシ末端基を含む、  
ポリカーボネートの製造方法。

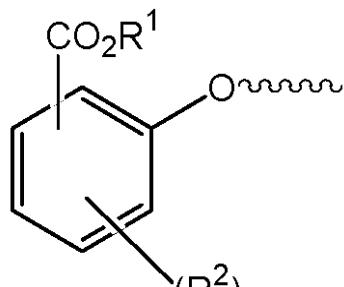
10

20

30

40

## 【化13】



10

式中、 $R^1$  は  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、 $C_4 - C_{20}$  シクロアルキル基又は  $C_4 - C_{20}$  アリール基を示し、 $R^2$  は各々独立にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $C_1 - C_{20}$  アルキル基、 $C_4 - C_{20}$  シクロアルキル基、 $C_4 - C_{20}$  アリール基、 $C_1 - C_{20}$  アルコキシ基、 $C_4 - C_{20}$  シクロアルコキシ基、 $C_4 - C_{20}$  アリールオキシ基、 $C_1 - C_{20}$  アルキルチオ基、 $C_4 - C_{20}$  シクロアルキルチオ基、 $C_4 - C_{20}$  アリールチオ基、 $C_1 - C_{20}$  アルキルスルフィニル基、 $C_4 - C_{20}$  シクロアルキルスルフィニル基、 $C_4 - C_{20}$  アリールスルフィニル基、 $C_1 - C_{20}$  アルキルスルホニル基、 $C_4 - C_{20}$  シクロアルキルスルホニル基、 $C_4 - C_{20}$  アリールスルホニル基、 $C_1 - C_{20}$  アルコキカルボニル基、 $C_4 - C_{20}$  シクロアルコキカルボニル基、 $C_4 - C_{20}$  アリールオキカルボニル基、 $C_2 - C_{60}$  アルキルアミノ基、 $C_6 - C_{60}$  シクロアルキルアミノ基、 $C_5 - C_{60}$  アリールアミノ基、 $C_1 - C_{40}$  アルキルアミノカルボニル基、 $C_4 - C_{40}$  シクロアルキルアミノカルボニル基、 $C_4 - C_{40}$  アリールアミノカルボニル基又は  $C_1 - C_{20}$  アシルアミノ基を示し、 $b$  は 0 ~ 4 の整数である。

20

## 【請求項 5 8】

前記ポリカーボネートの数平均分子量が 5000 ドルトン以上である、請求項 5 7 記載の方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、ポリカーボネートの製造方法に関する。特に、本発明は、溶媒とオリゴマー状ポリカーボネートを含有する溶液を脱蔵型押出機に導入し、同時に溶剤を除去しながら、オリゴマー状ポリカーボネートを高分子量ポリカーボネートに転化するとともに、ポリカーボネートの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、フリース転位生成物のレベルが非常に低く、末端封止レベルが高く、残留溶剤のレベルが低いポリカーボネートを穏和な条件下で製造する方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリカーボネート、例えばビスフェノール A ポリカーボネートは、代表的には、界面法か溶融重合法いずれかで製造されている。界面法では、ビスフェノール A (BPA) のようなビスフェノールをホスゲンと、水、塩化メチレンのような溶剤、水酸化ナトリウムのような酸結合剤及びトリエチルアミンのような相間移動触媒の存在下で反応させるのが代表的である。現在用いられている溶融重合法では、ビスフェノール A をジフェニルカーボネートのようなカーボネート単位の供給源と、高温で水酸化ナトリウムのような触媒の存在下で反応させるのが代表的である。両方法とも工業的に大規模に実施されているが、それぞれに重大な欠点がある。

## 【0003】

ポリカーボネートを製造する界面法にはいくつかの固有の難点がある。第一に、反応物質としてホスゲンを必要とするプロセスを行うのは、明らかな安全上の配慮から、不利である。第二に、大量の有機溶剤を必要とするプロセスを行うのは、環境への悪影響を避け

50

るために費用のかさむ予防手段を取らなければならないので、不利である。第三に、界面法は比較的大型の装置と多額の投資を必要とする。第四に、界面法により得られるポリカーボネートは、色のばらつき、高レベルの粒状物、そして腐食の原因となりうる高い塩素含量をもちやすい。

#### 【0004】

溶融法は、ホスゲンや塩化メチレンのような溶剤を用いる必要をなくすものの、高温と比較的長い反応時間を必要とする。その結果、高温で副生物、例えばポリマー鎖の成長に伴うカーボネート単位のフリース(Fries)転位により生じる生成物が形成される。フリース転位は望ましくない、制御できないポリマー分岐を引き起こし、このような分岐はポリマーの流動性や性能に悪影響を及ぼすことがある。さらに溶融法では、高温及び低圧で操作できる、かつ高分子量を達成するのに必要な比較的長い反応時間の間非常に粘稠なポリマー溶融物を効率よく攪拌できる、複雑な加工装置を用いる必要がある。10

#### 【0005】

以前に、米国特許第4323668号で、ビスフェノール、例えばBPAをホスゲンとサリチル酸メチルとの反応により形成されたジアリールカーボネートと反応させることにより比較的穏和な条件下でポリカーボネートを形成できることが報告された。この方法では、高分子量のポリカーボネートを製造するために比較的高レベルのエステル交換触媒、例えばステアリン酸リチウムを使用した。触媒添加量が多いことは、ポリカーボネート溶融反応に特に望ましくない。反応後のポリカーボネート生成物中に触媒が残留するからである。ポリカーボネート中にエステル交換触媒が存在すると、吸水の増加、高温でのポリマーディスク解離、それに変色を促すことで、ポリカーボネートから作成した物品の予想有効寿命が短くなるおそれがある。20

#### 【0006】

米国特許出願第09/911439号及び第10/167903号(現在米国特許第6420512号及び第6506871号として発行)では、エステル置換ジアリールカーボネート、例えばビス-メチルサリチルカーボネート、ジヒドロキシ芳香族化合物、例えばビスフェノールA、及びエステル交換触媒、例えば酢酸テトラブチルホスホニウム(TBPA)の混合物を押出すことにより、高分子量ポリカーボネートを得ている。使用する押出機には、エステル置換フェノール副生物を除去する1つ以上の真空ベントを設けた。同様に、エステル置換フェノキシ末端基、例えばメチルサリチル末端基を有するポリカーボネート前駆物質を押出すと、ポリカーボネート前駆物質と比較して著しく増大した分子量を有するポリカーボネートが得られた。より高い分子量のポリカーボネートを形成する反応は、ポリカーボネート前駆物質中に存在する残留エステル交換触媒により、或いは残留触媒と押出工程で導入される追加の触媒、例えばTBPAとの組合せにより促進することができる。ポリカーボネート生成物中にフリース転位生成物は認められなかった。30

#### 【0007】

米国特許出願第09/911439号及び第10/167903号(現在米国特許第6420512号及び第6506871号として発行)に記載された方法は、旧来の方法に対してポリカーボネート製造上の大きな前進であるが、さらなる改良が必要である。例えば、効率をさらに高めるために、押出機を通しての出発材料の処理量(押出量)を増加することが特に望ましい。また、高分子量ポリカーボネートを生成する押出前に、エステル置換フェノキシ末端基を有するポリカーボネート前駆物質を単離する必要をなくすのが特に望ましい。40

#### 【特許文献1】米国特許第4323668号

#### 【特許文献2】米国特許第6420512号

#### 【特許文献3】米国特許第6506871号

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

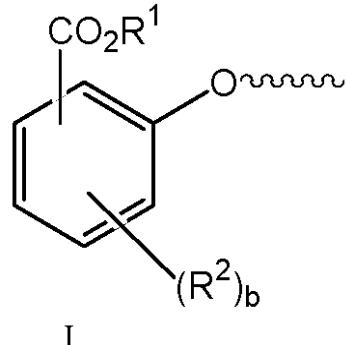
#### 【0008】

本発明はポリカーボネートの製造方法を提供する。本方法は、溶剤とオリゴマー状ポリ

カーボネートを含有する溶液をエステル交換触媒の存在下約100～約400の温度範囲の1以上の温度で押出す工程を含む。この押出工程を溶剤除去に適当な1以上のペントを設けた押出機で行う。前記オリゴマー状ポリカーボネートは1種以上のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導されたポリカーボネート繰返し単位を含み、かつ前記オリゴマー状ポリカーボネートは構造式Iで表されるエステル置換フェノキシ末端基を含む。

## 【0009】

## 【化1】



10

## 【0010】

式中、R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキル基又はC<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリール基を示し、R<sup>2</sup>は各々独立にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリール基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルコキシ基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリールオキシ基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキルチオ基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキルチオ基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリールチオ基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキルスルフィニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキルスルフィニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリールスルフィニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキルスルホニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキルスルホニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリールスルホニル基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシカルボニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルコキシカルボニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリールオキシカルボニル基、C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>アルキルアミノ基、C<sub>6</sub>-C<sub>60</sub>シクロアルキルアミノ基、C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>アリールアミノ基、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>アルキルアミノカルボニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>シクロアルキルアミノカルボニル基、C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>アリールアミノカルボニル基又はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アシリルアミノ基を示し、bは0～4の整数である。

20

30

40

## 【0011】

本発明はさらに、エステル置換フェノール溶剤とオリゴマー状ポリカーボネートとを含む溶液を製造し、同時に溶剤を除去しながら、前記オリゴマー状ポリカーボネートを高分子量ポリカーボネートに転化する方法に関する。本方法は、

(I) 1種以上のジヒドロキシ芳香族化合物、エステル置換ジアリールカーボネート及びエステル交換触媒を含有する混合物を約100～約300の範囲の温度に加熱してオリゴマー状ポリカーボネートのエステル置換フェノール溶剤に溶解した溶液を形成する加熱工程と、

(II) 前記オリゴマー状ポリカーボネートのエステル置換フェノールに溶解した溶液を約100～約400の範囲の1以上の温度及び約50 rpm～約1200 rpmの範囲の1以上のスクリュー速度で押し出し、この押し出しは溶剤除去に適当な1以上のペントを有する押出機で行う、押し出工程とを含む。

## 【0012】

別の観点では、本発明は、本発明の方法により製造した、末端封止レベルがきわめて高く、フリース生成物レベルが極めて低く、残留溶剤レベルが極めて低いポリカーボネートに関する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

50

本発明を一層よく理解できるように、以下に本発明の好適な実施態様および本発明の範囲に含まれる実施例を詳しく説明する。以下の明細書及び特許請求の範囲で、多数の用語に言及するが、これらの用語は以下の意味をもつと定義される。

【0014】

単数表現は、文脈上明らかにそうでない場合以外は、複数も含む。

【0015】

「適宜」は、後述する事象や状況が起こっても起らなくてもよいことを意味し、関連する説明は事象が起こった場合と事象が起らなかった場合両方を包含する。

【0016】

ここで用いる用語「オリゴマー状ポリカーボネート」は、数平均分子量5000ダルトン未満のポリカーボネートオリゴマーを示し、1種以上のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導されたポリカーボネート繰返し単位を含むオリゴマー状ポリカーボネートを包含する。  
10

【0017】

オリゴマー状ポリカーボネートを記述する際に用いる表現「1種以上のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導されたポリカーボネート繰返し単位」は、ジヒドロキシ芳香族化合物とカルボニル単位の供給源との反応、例えばビスフェノールAとビス(メチルサリチル)カーボネートとの反応によりオリゴマー状ポリカーボネートに組み込まれる繰返し単位を意味する。

【0018】

ここで用いる用語「高分子量ポリカーボネート」は、数平均分子量Mnが8000ダルトン以上のポリカーボネートを意味する。  
20

【0019】

ここで用いる用語「溶剤」は、単独溶剤又は複数溶剤の混合物を示すことができる。

【0020】

ここで用いる用語「溶剤及びオリゴマー状ポリカーボネートを含有する溶液」は、オリゴマー状ポリカーボネート及び10重量%以上の溶剤を含有する液体を示す。

【0021】

ここで用いる用語「溶融ポリカーボネート」は、ジアリールカーボネートとジヒドロキシ芳香族化合物とのエステル交換反応により形成したポリカーボネートを示す。  
30

【0022】

「BPA」はビスフェノールA、すなわち2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと定義される。

【0023】

ここで用いる用語「フリース生成物」は、ポリカーボネート生成物の加水分解時に、片方又は両方のヒドロキシ基に隣接するカルボキシ基を有するカルボキシ置換ジヒドロキシ芳香族化合物を生じるポリカーボネート生成物の構造単位と定義される。例えば、フリース反応が併発する溶融反応法により製造したビスフェノールAポリカーボネートにおいて、フリース生成物は、ポリカーボネート生成物の完全な加水分解時に2-カルボキシビスフェノールAを生じるポリカーボネートの構造要素を含む。  
40

【0024】

用語「フリース生成物」と「フリース基」は互換可能な用語である。

【0025】

用語「フリース反応」と「フリース転位」は互換可能な用語である。

【0026】

用語「二軸押出機」及び「二軸押出機」は互換可能な用語である。

【0027】

ここで用いる用語「単官能性フェノール」は、单一の反応性ヒドロキシ基を有するフェノール化合物を意味する。

【0028】

10

20

30

40

50

ここで用いる用語「ベントポート」及び「ベント」は互換可能な用語である。

【0029】

ここで用いる用語「大気圧ベント」は大気圧又は大気圧近くで作動するベントを示す。したがって、「棟内真空系統」と称されるもののようなわずかな減圧で作動する大気圧ベントは、この用語「大気圧ベント」の範囲内に入る。

【0030】

ここで用いる用語「脂肪族基」は、環状でない原子の直線状又は枝分れ配列を含む、原子価1以上の基を示す。この配列はヘテロ原子、例えば窒素、硫黄及び酸素を含んでも、或いは炭素と水素のみからなってもよい。脂肪族基の例としては、メチル、メチレン、エチル、エチレン、ヘキシル、ヘキサメチレンなどが挙げられる。

10

【0031】

ここで用いる用語「芳香族基」は、1以上の芳香族基を含む、原子価1以上の基を示す。芳香族基の例としては、フェニル、ピリジル、フラニル、チエニル、ナフチル、フェニレン及びビフェニルが挙げられる。この用語は芳香族成分と脂肪族成分両方を含む基、例えばベンジル基を包含する。芳香族基にはさらに、芳香族構造成分と脂環式構造成分両方を含む基がある。例えば、4-シクロヘキシルフェニル基は、本明細書では、脂環式基ではなく芳香族基として分類される。

【0032】

ここで用いる用語「脂環式基」は、環状であるが、芳香族ではない、原子の配列を含む、原子価1以上の基を示す。この配列はヘテロ原子、例えば窒素、硫黄及び酸素を含んでも、或いは炭素と水素のみからなってもよい。脂環式基の例としては、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、テトラヒドロフラニルなどが挙げられる。

20

【0033】

本発明が提供するポリカーボネートの製造方法では、溶剤中に構造式Iで表されるエステル置換フェノキシ末端基を含むオリゴマー状ポリカーボネートを含有する溶液を、溶剤を除去するように構成された押出機を通して押出す。本発明の方法は、オリゴマー状ポリカーボネートのより高分子量のポリカーボネート生成物への転化と、オリゴマー状ポリカーボネートの溶液中に最初から存在する溶剤のポリカーボネート生成物からの分離との両方を行う。さらに、本方法は、オリゴマー状ポリカーボネートの初期溶液中に存在するか、オリゴマー状ポリカーボネートが押出機内でポリカーボネート生成物に変換されるにつれて副生物として形成される他の揮発性材料の除去を行う。

30

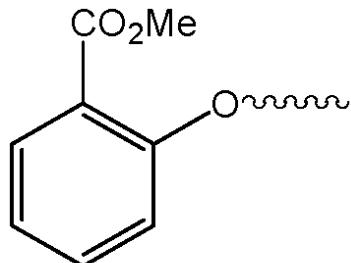
【0034】

オリゴマー状ポリカーボネートは、ポリカーボネート繰返し単位と構造式Iで表される終端フェノキシ末端基とを含む。構造式Iで表される終端フェノキシ末端基は、通常、エステル置換フェノキシ末端基を含む。エステル置換フェノキシ末端基の例には、2-エトキシカルボニルフェノキシ基、2-プロポキシカルボニルフェノキシ基、4-クロロ-2-メトキシカルボニルフェノキシ基及び4-シアノ-2-メトキシカルボニルフェノキシ基がある。種々のエステル置換フェノキシ末端基の中でも、多くの場合式IIの2-メトキシカルボニルフェノキシ基が好ましい。

40

【0035】

【化2】

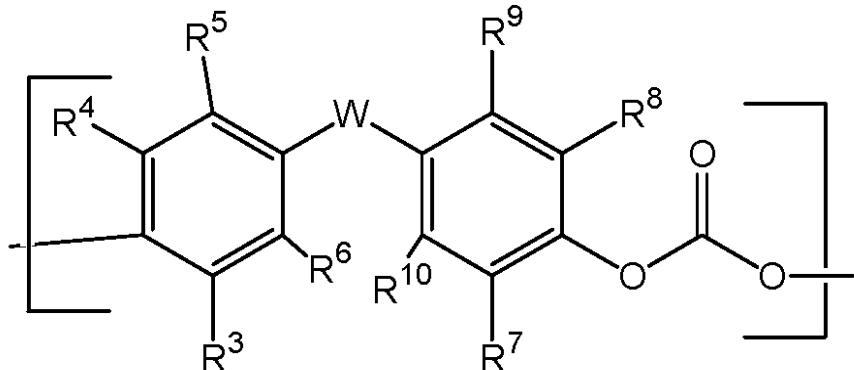


## 【0036】

オリゴマー状ポリカーボネートは、1種以上のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導された繰返し単位を含有する。ジヒドロキシ芳香族化合物は具体的に示すと、ジヒドロキシベンゼン化合物、例えばヒドロキノン(HQ)、2-メチルヒドロキノン、レゾルシノール、5-メチルレゾルシノールなど、ジヒドロキシナフタレン化合物、例えば1,4-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレンなど、ビスフェノール化合物、例えばビスフェノールA及び4,4'-スルホニルジフェノールがある。オリゴマー状ポリカーボネートは代表的には、1種以上のビスフェノールから誘導されたポリカーボネート繰返し単位を含有する。このポリカーボネート繰返し単位は構造式IIIで表される。

## 【0037】

## 【化3】



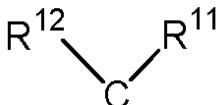
III

## 【0038】

式中、R<sup>3</sup>～R<sup>10</sup>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキル基又はC<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール基を示す。Wは結合、酸素原子、硫黄原子、SO<sub>2</sub>基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>脂肪族基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳香族基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>脂環式基、又は次式の基を示す。

## 【0039】

## 【化4】



## 【0040】

R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は各々独立に水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキル基又はC<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>アリール基を示すか、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は互いに結合して、1以上のC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール、C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub>アラルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキル基又はこれらの組合せで置換されていてもよいC<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>脂環式環を形成する。

## 【0041】

構造式IIIの繰返し単位の具体例には、ビスフェノールAポリカーボネート、ビスフェノールMポリカーボネート、ビスフェノールCポリカーボネートなどに存在する繰返し単位がある。

## 【0042】

本発明の1実施態様では、オリゴマー状ポリカーボネートは、ビスフェノールAから誘導された、構造式IVで表される繰返し単位を含有する。

## 【0043】

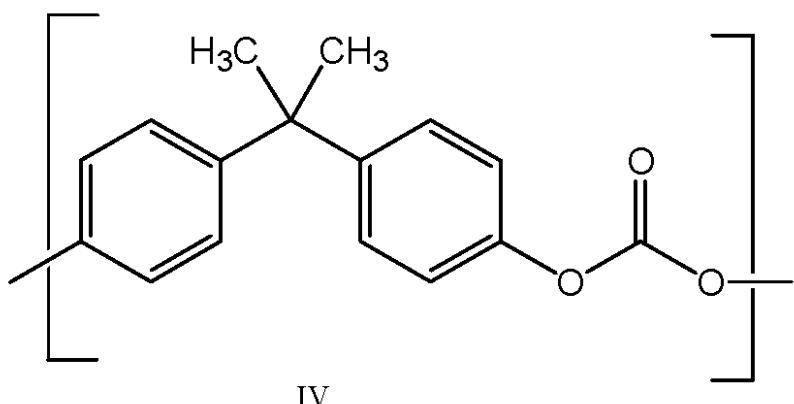
10

20

30

40

【化5】

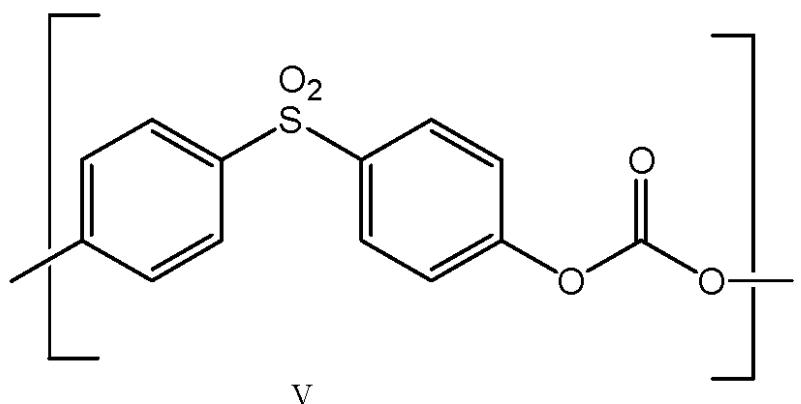


【0044】

本発明の別の実施態様では、オリゴマー状ポリカーボネートは、構造式IVで表される繰返し単位と4,4'-スルホニルジフェノールから誘導された、構造式Vで表される繰返し単位とを含有する。

【0045】

【化6】



【0046】

本発明の方法に用いるオリゴマー状ポリカーボネートの溶液は1種以上の溶剤を含有する。溶剤は単独の溶剤でも複数の溶剤の混合物でもよい。代表的には、オリゴマー状ポリカーボネートの溶液中に存在する溶剤は、溶液の約10重量%～約99重量%、好ましくは約10重量%～約70重量%を占める。例えば、フェノキシ末端基IIを有するオリゴマー状ビスフェノールAポリカーボネートをサリチル酸メチルに溶解した溶液では、溶液が約40重量%のオリゴマー状ポリカーボネートと約60重量%のサリチル酸メチルからなる。或いは、溶液が2種以上の溶剤を含んでもよく、例えばフェノキシ末端基IIを有するオリゴマー状ビスフェノールAポリカーボネートをo-ジクロロベンゼン(ODCB)とサリチル酸メチルの混合物に溶解した溶液があり、この溶液は約40重量%のオリゴマー状ポリカーボネート、30重量%のODCB及び約30重量%のサリチル酸メチルからなる。

【0047】

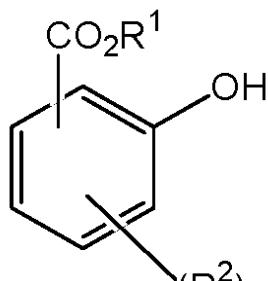
本発明の1実施態様で、本発明の方法に用いる溶剤は構造式VIで表される1種以上のエステル置換フェノールを含有する。

【0048】

30

40

## 【化7】



VI

10

## 【0049】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $b$ は構造式Iで定義した通り。構造式VIで表されるエステル置換フェノールの例には、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、サリチル酸ブチル、サリチル酸4-クロロメチル及びこれらの混合物がある。溶剤VIを回収し、再使用することができる。例えば、式VIのようなエステル置換フェノールを回収し、精製し、ホスゲンと反応させてエステル置換ジアリールカーボネートを形成し、これを用いて構造式Iで表されるフェノキシ末端基を有するオリゴマー状ポリカーボネートを製造することができる。代表的には、回収したエステル置換フェノールの精製を蒸留により行うのが効率的である。

20

## 【0050】

本発明の方法に用いる溶剤は、適宜、ハロゲン化脂肪族溶剤、ハロゲン化芳香族溶剤、非ハロゲン化芳香族溶剤、非ハロゲン化脂肪族溶剤又はこれらの混合物を含有する。ハロゲン化芳香族溶剤の具体例にはo-ジクロロベンゼン(ODCB)、クロロベンゼンなどがある。非ハロゲン化芳香族溶剤の具体例には、トルエン、キシレン、アニソール、フェノール、2,6-ジメチルフェノールなどがある。ハロゲン化脂肪族溶剤の具体例には、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどがある。非ハロゲン化脂肪族溶剤の具体例には、エタノール、アセトン、酢酸エチル、シクロヘキサンなどがある。

30

## 【0051】

本発明の1実施態様で使用する溶剤は、ハロゲン化芳香族溶剤とエステル置換フェノールとの混合物、例えばo-ジクロロベンゼン(ODCB)とサリチル酸メチルとの混合物を含有する。

30

## 【0052】

本発明で使用するエステル交換触媒は、押出中にオリゴマー状ポリカーボネートの連鎖成長を促進するのに有効であれば、どのような触媒でもよい。本発明の方法に使用するエステル交換触媒は、オニウム触媒、例えば四級アンモニウム化合物、四級ホスホニウム化合物又はこれらの混合物を含有することができる。

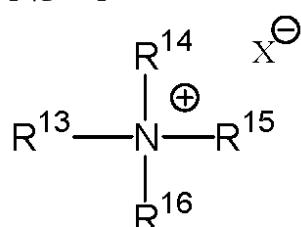
40

## 【0053】

本発明の方法でエステル交換触媒として用いるのに適当な四級アンモニウム化合物には、構造式VIIで表される四級アンモニウム化合物がある。

## 【0054】

## 【化8】



VII

50

## 【0055】

式中、 $R^{1^3} \sim R^{1^6}$  は各々独立に  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、 $C_4 - C_{20}$  シクロアルキル基又は  $C_4 - C_{20}$  アリール基を示し、 $X^-$  は有機又は無機アニオンを示す。

## 【0056】

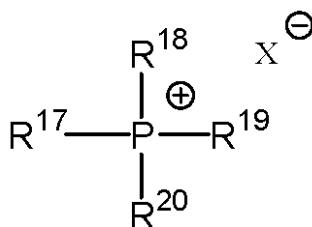
四級アンモニウム化合物VIIの具体例には、水酸化テトラメチルアンモニウム、酢酸テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムなどがある。

## 【0057】

本発明の方法でエステル交換触媒として用いるのに適当な四級ホスホニウム化合物には、構造式VIIIで表される四級ホスホニウム化合物がある。

## 【0058】

## 【化9】



VIII

## 【0059】

式中、 $R^{1^7} \sim R^{2^0}$  は各々独立に  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、 $C_4 - C_{20}$  シクロアルキル基又は  $C_4 - C_{20}$  アリール基を示し、 $X^-$  は有機又は無機アニオンを示す。

## 【0060】

四級ホスホニウム化合物VIIIの具体例には、水酸化テトラメチルホスホニウム、酢酸テトラブチルホスホニウム、水酸化テトラブチルホスホニウムなどがある。

## 【0061】

構造VII及びVIIIにおいて、アニオン $X^-$ は代表的には、ヒドロキシド、ハライド、カルボキシレート、フェノキシド、スルホネート、サルフェート、カーボネート及びビカーボネートからなる群から選択されるアニオンである。なお、 $X^-$ がカーボネートやサルフェートのような多価アニオンである構造VII及びVIIIで表されるエステル交換触媒について、構造VII及びVIII内の正電荷と負電荷とは適切に釣り合っている。例えば、構造VIII中の $R^{1^7} \sim R^{2^0}$ がそれぞれブチル基であり、 $X^-$ がカーボネートアニオンを示すテトラブチルホスホニウムカーボネートにおいて、 $X^-$ は $1/2(CO_3^{2-})$ を示す。

## 【0062】

1実施態様において、使用するエステル交換触媒は、四級アンモニウム化合物、四級ホスホニウム化合物又はこれらの混合物と、1種以上のアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物又はそれらの混合物との組合せである。例えば、酢酸テトラブチルホスホニウムと水酸化ナトリウムとの混合物。

## 【0063】

本発明の方法に使用できる他のエステル交換触媒に、カルボン酸のアルカリ金属塩1種以上、カルボン酸のアルカリ土類金属塩1種以上及びそれらの混合物がある。このようなエステル交換触媒の具体例には、カルボン酸の単純塩、例えば酢酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウムなどがある。ほかに、有機多酸のアルカリ金属及びアルカリ土類金属塩が本発明の方法に有効なエステル交換触媒となり得る。有機多酸のアルカリ金属及びアルカリ土類金属塩、例えばエチレンジアミンテトラカルボキシレートを使用できる。有機多酸の塩の具体例には、エチレンジアミン四カルボン酸二ナトリウムマグネシウム( $Na_2MgEDTA$ )がある。

## 【0064】

本発明の1実施態様では、エステル交換触媒は1種以上の非揮発性酸の塩を含む。「非

10

20

30

40

50

揮発性」とは、触媒を構成する酸が溶融重合条件下で明確な蒸気圧をもたないことを意味する。非揮発性酸の例としては、亜リン酸、リン酸、硫酸及び金属「オクソ酸」、例えばゲルマニウム、アンチモン、ニオブなどのオクソ酸がある。本発明の方法において溶融重合触媒として有用な非揮発性酸の塩には、亜リン酸のアルカリ金属塩、亜リン酸のアルカリ土類金属塩、リン酸のアルカリ金属塩、リン酸のアルカリ土類金属塩、硫酸のアルカリ金属塩、硫酸のアルカリ土類金属塩、金属オクソ酸のアルカリ金属塩及び金属オクソ酸のアルカリ土類金属塩がある。非揮発性酸の塩の具体例には、 $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaKHPO}_4$ 、 $\text{NaCsHPO}_4$ 、 $\text{KC}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaHSO}_4$ 、 $\text{NaSbO}_3$ 、 $\text{LiSbO}_3$ 、 $\text{KSbO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{SbO}_3)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{GeO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{GeO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ 、 $\text{MgGeO}_3$ 、 $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ 及びこれらの混合物がある。  
10

## 【0065】

代表的には、エステル交換触媒を、オリゴマー状ポリカーボネート中に存在する芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導されたポリカーボネート繰返し単位1モル当たり約 $1 \cdot 0 \times 10^{-8}$ ～約 $1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは約 $1 \cdot 0 \times 10^{-6}$ ～約 $2 \cdot 5 \times 10^{-4}$ モルのエステル交換触媒に相当する量使用する。

## 【0066】

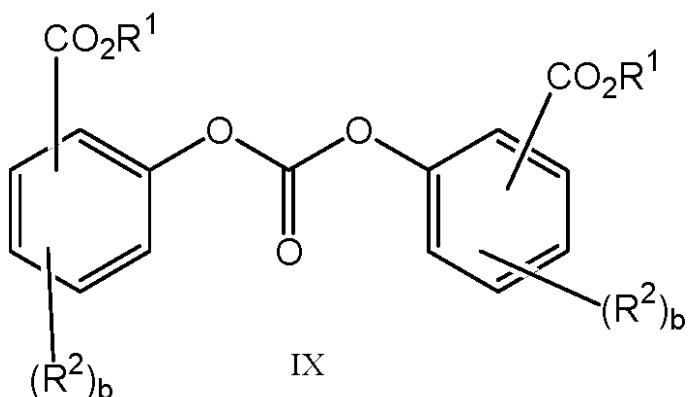
代表的には、ここで使用するオリゴマー状ポリカーボネートは、ジヒドロキシ芳香族化合物をエステル置換ジアリールカーボネートと共にエステル交換触媒の存在下で加熱することを含む工程で製造する。即ち、これらの反応物質を容器内で、ジヒドロキシ芳香族化合物1モル当たり約 $0 \cdot 95 \sim 1 \cdot 3$ モル、好ましくは約 $1 \cdot 0 \sim 1 \cdot 05$ モルのエステル置換ジアリールカーボネートの比で合わせる。エステル交換触媒の使用量は、使用したジヒドロキシ芳香族化合物1モル当たり約 $1 \cdot 0 \times 10^{-8}$ ～約 $1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは約 $1 \cdot 0 \times 10^{-6}$ ～約 $2 \cdot 5 \times 10^{-4}$ モルのエステル交換触媒である。上記混合物を約 $100 \sim 400$ 、好ましくは約 $100 \sim 300$ 、より好ましくは約 $100 \sim 250$ の範囲内のある温度もしくは2つ以上の温度に加熱すると、反応が起り、生成物としてのオリゴマー状ポリカーボネート、副生物としてのエステル置換フェノール(溶剤)、エステル交換触媒、及び低レベルの出発材料、即ちジヒドロキシ芳香族化合物及びエステル置換ジアリールカーボネートの平衡混合物を含有する溶液が生成する。これを、反応物質を「平衡化する」と言う。代表的には平衡化は、生成物としてのオリゴマー状ポリカーボネート及び副生物としてのエステル置換フェノールの形成を強力に優先し、痕跡量の出発材料しか認められない。「平衡化」生成混合物を次に脱蔵型押出機に導入して、副生物としてのエステル置換フェノール溶剤の除去を行うとともに、オリゴマー状ポリカーボネートをより高分子量のポリカーボネート生成物に転化することができる。エステル交換触媒は代表的には平衡化工程で消費されもしないし、押出前に除去されもしないので、代表的には押出中に追加の触媒を添加する必要はない。追加の触媒を添加しない場合、押出工程中に存在する触媒の量(オリゴマー状ポリカーボネート中のポリカーボネート繰返し単位1モル当たりの触媒のモル数で表示)は平衡化工程で用いる触媒の量(ジヒドロキシ芳香族化合物1モル当たりの触媒のモル数で表示)に極めて近くなる。  
20  
30  
40

## 【0067】

代表的には、エステル置換ジアリールカーボネートは構造式IXで表される。

## 【0068】

## 【化10】



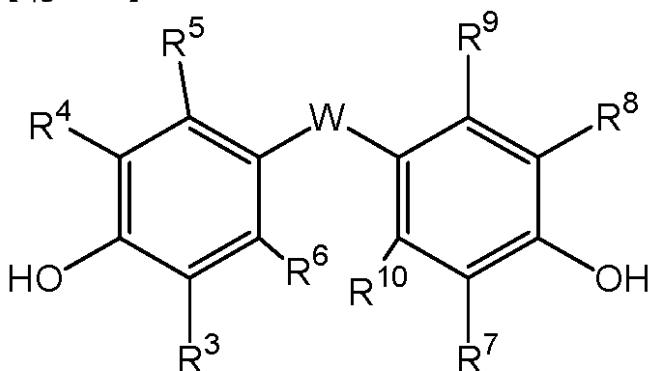
10

## 【0069】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $b$  は構造式 I で定義した通りである。さらに、ジヒドロキシ芳香族化合物は、必ずというわけではないが、代表的には、構造式 X で表されるビスフェノール 1種以上である。

## 【0070】

## 【化11】



20

X

30

## 【0071】

式中、 $R^3$  ~  $R^{10}$  及び  $W$  は構造式 III で定義した通りである。

## 【0072】

1 実施態様では、本発明の方法は、

(I) 1種以上のジヒドロキシ芳香族化合物、エステル置換ジアリールカーボネート及びエステル交換触媒を含有する混合物を約 100 ~ 約 300 の範囲の温度に加熱してオリゴマー状ポリカーボネートのエステル置換フェノール溶剤に溶解した溶液を形成する加熱工程と、

(II) 前記オリゴマー状ポリカーボネートのエステル置換フェノールに溶解した溶液を約 100 ~ 約 400 の範囲の 1 以上の温度及び約 50 rpm ~ 約 1200 rpm の範囲の 1 以上のスクリュー速度で押出す工程を含み、この押出は溶剤除去に適当な 1 以上のベントを有する押出機で行う。

## 【0073】

モノマーの平衡化中に、形成されるエステル置換フェノールの一部を除去するのが望ましいこともある。これは、モノマー及びエステル交換触媒の混合物を真空、代表的には約 0.01 気圧 ~ 約 0.9 気圧の減圧下で加熱し、エステル置換フェノールの一部を留去することにより行うのが好都合である。エステル置換フェノールを平衡化反応している混合物から蒸留するにつれて、オリゴマー状ポリカーボネートの分子量が増加する傾向がある。十分な量のエステル置換フェノール副生物を除去すると、ポリカーボネート生成物の数平均分子量 ( $M_n$ ) が 5000 ダルトン超え、場合によっては 8000 ダルトン超えとな

40

50

る。したがって、本発明の1観点では、1種以上のジヒドロキシ芳香族化合物を含有する混合物を1種以上のエステル置換ジアリールカーボネートとエステル交換触媒の存在下で約100～約300の温度で反応させ、副生するエステル置換フェノールの一部を蒸留により除去する。平衡化生成物は、エステル置換フェノール溶剤と、構造式Iで表されるフェノキシ末端基を有し、数平均分子量5000ダルトン超えのポリカーボネートとを含有する混合物となりうる。この平衡化生成物を次に脱蔵型押出機に供給し、そこでポリカーボネートをより高分子量のポリカーボネート生成物に転化する。このポリカーボネート生成物は、末端封止レベルが高く、フリース生成物レベルが低く、残留溶剤レベルが低い。本発明の1実施態様では、平衡化中に形成されるエステル置換フェノールの一部を平衡化反応している混合物から蒸留し、同様の量のODCBを添加して、数平均分子量5000ダルトン超えのポリカーボネート、エステル置換フェノール及びODCBを含有する溶液を形成する。この溶液を次に脱蔵型押出機に供給し、そこでポリカーボネートをより高分子量のポリカーボネート生成物に転化する。このポリカーボネート生成物は、フリース含量が10ppm未満、末端封止レベルが97%以上、溶剤が1重量%未満である。代表的には、平衡化反応で形成されたポリカーボネートの数平均分子量が5000ダルトン超えである場合、そのM<sub>n</sub>値は5000ダルトン～約15000ダルトンの範囲となる。

10

20

30

40

50

## 【0074】

エステル置換末端フェノキシ基Iを有するオリゴマー状ポリカーボネートは、上述した平衡化方法に加えて、種々の他の方法で製造してもよい。例えば、1種又は複数種のビスフェノールをホスゲンと塩化メチレン・水混合物中低pHで界面条件下で反応させることにより、ビスフェノールのオリゴマー状ビスクロロホルメートを製造できる。このようなビスクロロホルメートを次に、界面条件下でエステル置換フェノール、例えばサリチル酸メチルと反応させ、塩化メチレン溶液の形態のエステル置換末端フェノキシ基を有するオリゴマー状ポリカーボネートを生成する。こうして得た溶液状態のオリゴマー状ポリカーボネートを次に本発明の方法に供することができる。界面反応に用いる触媒は代表的には、オリゴマー状ポリカーボネートの塩化メチレン溶液を水で繰返し洗って塩化ナトリウムを除去する一連の洗浄工程で、オリゴマー状ポリカーボネートの溶液から除去される。このような状況では、追加の触媒が必要とされ、押出工程中又はその直前に添加すればよい。

## 【0075】

1実施態様では、上記平衡化法を用いて製造した、エステル置換フェノキシ末端基を有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液に、単官能性フェノール連鎖停止剤を添加する。溶液を次に押出脱蔵に供し、連鎖停止剤から誘導された末端フェノキシ基が組み込まれたポリカーボネート生成物を得る。単官能性フェノール連鎖停止剤としてはp-クミルフェノール及びカルダノールが適当である。

## 【0076】

本発明の方法に用いる押出機は、脱蔵型押出機である。即ち、ポリマー・溶剤混合物から相当量の溶剤を分離するよう構成された押出機である。したがって、押出機は溶剤除去に適当なベントを1以上、好ましくは多数もつ必要がある。図1、図2及び図3に、本発明の方法に用いるのに適当な脱蔵型押出機及び供給システムを示す。本発明の1実施態様(図1に示す)では、反応物質であるエステル置換ジアリールカーボネート、ジヒドロキシ芳香族化合物及びエステル交換触媒を反応容器10内で合わせ、約1気圧～約10気圧、好ましくは約1気圧～約2気圧の圧力下、約100～約300、好ましくは約150～約250の範囲内の温度に加熱して、オリゴマー状ポリカーボネートがエステル置換フェノールに溶解した溶液を形成する。この溶液を、歯車ポンプ14により、配管17を通して14バレルのベント付き二軸押出機20に移送する(配管17は押出機20に直接連結されている)。30は押出機のスクリュー設計を示す。押出機は、約100～約400、好ましくは約200～約350の温度で、約50～約1200rpmのスクリュー速度で運転する。溶液を1番バレル22の上流端に導入する。押出機に沿った区分線は、ある押出機バレルから次のバレルへの移行部を示す。2番バレルを24で示す

。（残りの 3 番から 14 番のバレルには符号を付していない。）押出機のスクリュー設計 30 は、搬送用スクリュー要素 32 と、初期混合セクション 34 及び 4 つの強力な混合区域 36 を含む混合セクションとからなる。押出機には 4 つの大気圧ベント 40 が設けられ、これらのベントはマニホールド 42 に連結され、押出機内でオリゴマー状ポリカーボネートをポリカーボネート生成物に転化するにつれて形成されるエステル置換フェノール溶剤及び他の揮発性副生物を除去する。溶剤蒸気及び他の揮発性副生物を、棟内真空系 46 に取り付けられた多管円筒式凝縮器 44 内で凝縮する。押出機にはさらに、2 つの真空ベント 50 が設けられている。真空ベント 50 はコールドトラップ 52 を介して真空ポンプ 54 に連結されている。上述したように、押出機は、押出機の内容物を強力に混合する混合セクション 4 つを含む。これらの混合セクションは、スクリュー設計 30 において、混合セクション 36 として示されている。スクリュー設計において 36 で示される混合セクションは押出機の反応区域 26 に対応する。これらの反応区域は、押出機内の他の領域と比較して、ポリカーボネート連鎖成長の速度を高めると考えられる。

#### 【0077】

本発明の別の実施態様（図 2 に示す）では、反応物質であるエステル置換ジアリールカーボネート、ジヒドロキシ芳香族化合物及びエステル交換触媒を反応容器 10 内で合わせ、約 0.0001 気圧～約 10 気圧、好ましくは約 0.001 気圧～約 2 気圧の圧力下、約 100 ～約 300 、好ましくは約 150 ～約 250 の範囲内の温度に加熱して、オリゴマー状ポリカーボネートがエステル置換フェノールに溶解した溶液を形成する。反応容器 10 は、周囲より低い圧力、周囲圧力又は高圧いずれでも運転できるように構成され、ミキサ 11 が設けられている。反応容器 10 は溶剤回収マニホールド 12 を介して凝縮器 44 に連結されている。上記溶液を歯車ポンプ 14 により熱交換器 15 に送り、ここで溶液を過熱する。熱交換器 15 は圧力制御弁 16 にリンクされ、制御弁は 14 バレルのベント付き二軸押出機 20 に直接連結されている。30 は押出機のスクリュー設計を示す。押出機は、約 100 ～約 400 、好ましくは約 200 ～約 350 の温度で、約 50 ～約 1200 rpm のスクリュー速度で運転する。溶液を 1 番バレル 22 の上流端に導入する。押出機に沿った区分線は、ある押出機バレルから次のバレルへの移行部を示す。2 番バレルを 24 で示す。（残りの 3 番から 14 番のバレルには符号を付していない。）押出機のスクリュー設計 30 は、搬送用スクリュー要素 32 と、初期混合セクション 34 及び 4 つの強力な混合区域 36 を含む混合セクションとからなる。押出機には 4 つの大気圧ベント 40 が設けられ、これらのベントはマニホールド 42 に連結され、押出機内でオリゴマー状ポリカーボネートをポリカーボネート生成物に転化するにつれて形成されるエステル置換フェノール溶剤及び他の揮発性副生物を除去する。溶剤蒸気及び他の揮発性副生物を、棟内真空系 46 に取り付けられた多管円筒式凝縮器 44 内で凝縮する。押出機にはさらに、2 つの真空ベント 50 が設けられている。真空ベント 50 はコールドトラップ 52 を介して真空ポンプ 54 に連結されている。上述したように、押出機は、押出機の内容物を強力に混合する混合セクション 4 つを含む。これらの混合セクションは、スクリュー設計 30 において、混合セクション 36 として示されている。スクリュー設計において 36 で示される混合セクションは押出機の反応区域 26 に対応する。これらの反応区域は、押出機内の他の領域と比較して、ポリカーボネート連鎖成長の速度を高めると考えられる。

#### 【0078】

本発明のさらに他の実施態様（図 3 に示す）では、モノマーであるエステル置換ジアリールカーボネート及びジヒドロキシ芳香族化合物を容器 1 内で合わせ、約 100 ～約 300 、好ましくは約 150 ～約 250 の範囲内の温度に加熱して、モノマーの溶融混合物を形成し、この混合物を歯車ポンプ 14 によりシステム内前方に移送する。容器 1 には溶融混合物を攪拌する手段を設けるのが適切である。流量計 2 によりモノマーの溶融混合物をシステムの下流部分へ正確に計量供給する。エステル交換触媒は、位置 3 でモノマーの溶融混合物に添加しても容器 1 に直接添加してもよい。適宜エステル交換触媒を含有するモノマーの溶融混合物をスタチックミキサ 4 を介して熱交換器 15 に導入し、そこ

10

20

30

40

50

から反応容器 10 に導入する。反応容器 10 は、1 以上のスターラ 11 を備え、モノマーが平衡化してエステル置換フェノキシ末端基を有するオリゴマー状ポリカーボネートを含有する溶液を形成するにつれて、エステル置換フェノール溶剤を除去するように構成されている。エステル置換フェノール溶剤を、凝縮器 44、コールドトラップ 52 及び真空ポンプ 54 に連結された溶剤除去マニホールド 12 へ取り出す。反応容器 10 はさらに、位置 17 及び 18 の 1 つ以上で追加のモノマー、触媒又は溶剤を導入できるように構成されている。代表的には、オリゴマー状ポリカーボネートの溶液を約 150 ~ 300 の温度に加熱する。オリゴマー状カーボネートの溶液を次に歯車ポンプ 14 及び圧力制御弁 16 を介して、14 バレルのベント付き脱蔵型二軸押出機 20 に移送する（圧力制御弁 16 は押出機 20 に直接連結されている）。30 は押出機のスクリュー設計を示す。押出機は、約 100 ~ 約 400 、好ましくは約 200 ~ 約 350 の温度で、約 50 ~ 約 1 200 rpm のスクリュー速度で運転する。溶液を 3 番バレルの上流端に導入する。押出機に沿った区分線は、ある押出機バレルから次のバレルへの移行部を示す。2 番バレルを 24 で示す。（残りの 3 番から 14 番のバレルには符号を付していない。）押出機のスクリュー設計 30 は、搬送用スクリュー要素 32 と、初期混合セクション 34 及び 4 つの強力な混合区域 36 を含む混合セクションとからなる。押出機には大気圧ベント 40 が設けられ、ベント 40 はマニホールド 42 に連結され、エステル置換フェノール溶剤及び他の揮発物を除去する。溶剤蒸気及び他の揮発性副生物を、棟内真空系に取り付けられるか、大気圧で運転される多管円筒式凝縮器 44 内で凝縮する。大気圧ベント 40 は、フィード入口区域（圧力制御弁 16 の直下の区域）と大気圧ベントとの間に 1 以上の混練ブロック 34 が介在するように配置されている。フィード入口区域と大気圧ベントとの間に混練ブロックが介在することは、大気圧ベントを通して固形物が逃げ出す溶剤蒸気に同伴されるのを防止する役目を果たす。押出機 20 にはさらに、4 つの真空ベント 50 が設けられている。この場合も、固形物がすばやく逃げ出す溶剤蒸気に同伴されるのを防止するために、混練ブロック 34 がフィード入口区域と真空ベントとの間に介在する。真空ベントを搬送要素 32 の上に配置して、ポリマーのベント内への移動を抑制する。真空ベント 50 は溶剤マニホールド 42 、凝縮器 44 及びコールドトラップ 52 を介して真空ポンプ 54 に連結されている。上述したように、押出機は、押出機の内容物を強力に混合する混合セクション 4 つを含む。これらの混合セクションは、スクリュー設計 30 において、混合セクション 36 として示されている。スクリュー設計において 36 で示される混合セクションは押出機の反応区域 26 に対応する。これらの反応区域 26 は、押出機内の他の領域と比較して、ポリカーボネート連鎖成長の速度を高めると考えられる。さらに、図 3 に示すシステムは、製造しているポリカーボネートからの揮発性成分の除去を促進する任意の水注入入口 60 を備える。最後に、押出機には、1 つ以上のセンサ 70 が設けられ、センサは溶融温度、ダイ圧力、トルク又は他のシステムパラメータをモニターするのに使用でき、一方これらのモニター値は、閉ループ制御方式にしたがってシステムを運転する場合などに使用できる。例えば、溶融温度、ダイ圧力及びトルクは生成物ポリカーボネートの分子量に大きく依存するので、溶融温度及びトルクをモニターするセンサは、押出機ダイ前面から出てくる生成物ポリカーボネートの分子量を増減するために、追加のモノマーか触媒を上流で（例えば入口 17 で）添加すべきであることを指示する。

#### 【 0 0 7 9 】

本発明の方法に使用する押出機は、一軸又は多軸スクリュー押出機いすれでもよく、代表的には約 100 ~ 約 400 の範囲内の 1 つ又は 2 つ以上の温度で、また約 50 rpm ~ 約 1 200 rpm ( 每分回転数 ) 、好ましくは約 50 rpm ~ 約 500 rpm のスクリュー速度範囲内の 1 つ又は 2 つ以上のスクリュー速度で運転する。

#### 【 0 0 8 0 】

本発明の方法に用いるのに適当な押出機には、同方向回転噛合式二軸押出機、逆方向回転非噛合式二軸押出機、単軸往復押出機及び単軸非往復押出機がある。

#### 【 0 0 8 1 】

押出機の一般的な運転原理は、供給量を増加するにつれて、供給される追加の材料に対

10

20

30

40

50

処するために対応してスクリュー速度を増加しなければならない、というものである。さらに、スクリュー速度は、押出機に供給されている材料、ここではオリゴマー状ポリカーボネート及びエステル交換触媒の溶液の滞留時間を決める。したがって、スクリュー速度と供給量は代表的には相互依存的である。供給量とスクリュー速度との関係を比として特定するのが有用である。代表的には、押出機に導入する出発材料（ポンド／時）対スクリュー速度（r p m）の比が約0.01～約100、好ましくは約0.05～約5の範囲となるように押出機を運転する。例えば、オリゴマー状ポリカーボネート及びエステル交換触媒を含有する溶液を1000ポンド／時で、400r p mで運転されている押出機に導入する場合、供給量対スクリュー速度の比は2.5である。供給量及び押出機スクリュー速度の上限と下限は、種々の要因の中でも、押出機のサイズによって決まり、一般的な法則として押出機が大きければ大きいほど、供給量の上限と下限が高くなる。

10

#### 【0082】

前述したように、本発明の1実施態様では、構造式Iで表される末端基を有するオリゴマー状ポリカーボネートと溶剤の混合物を圧力下で加熱して「過熱」溶液を生成する。これは、過熱溶液の温度が大気圧での溶剤の沸点より高いことを意味する。代表的には、過熱されたオリゴマー状ポリカーボネートの温度が、大気圧での溶剤の沸点より約2～約200高い。複数の溶剤が存在する場合には、オリゴマー状ポリカーボネートの溶液を、溶剤成分の1種以上に対して「過熱」する。オリゴマー状ポリカーボネートの溶液が有意な量の高沸点溶剤と低沸点溶剤両方を含有する場合、オリゴマー状ポリカーボネートの溶液を存在するすべての溶剤に対して過熱する（即ち、最高沸点溶剤の大気圧での沸点より高く）のが有利である。オリゴマー状ポリカーボネートの溶液の過熱は、混合物を圧力下で、代表的には約10気圧未満1気圧超えの圧力で、加熱することにより達成すればよい。過熱状態のオリゴマー状ポリカーボネート溶液は、加圧加熱フィードタンク、加圧熱交換器、押出機、加圧反応器などで製造するのが好都合である。過熱溶液を次に圧力制御弁を介して脱蔵型押出機に導入する。圧力制御弁は大気圧より高いクラッキング（開放開始）圧力を有する。圧力制御弁により発生する背圧は、溶液を押出機に導入する以前の、溶剤の蒸発を防止する。代表的には、圧力制御弁は押出機に直接取り付けられ（連結され）、押出機の主供給入口として働く。エステル置換フェノキシ末端基を有するオリゴマー状ポリカーボネートを脱蔵型押出機に過熱された溶液として導入する本発明の1実施態様では、押出機に1以上の側方フィーダを設ける。

20

#### 【0083】

1実施態様では、側方フィーダと組み合わせた押出機に、圧力制御弁から構成される主供給入口の近くで、1つ以上の大気圧ベントを設ける。側方フィーダは、代表的には、そこを通して過熱オリゴマー状ポリカーボネートを押出機に導入する圧力制御弁の近くに配置される。側方フィーダは1以上の大気圧ベントを有する。或いは、そこを通して過熱オリゴマー状ポリカーボネートを導入する圧力制御弁を側方フィーダ自身に取り付けてもよく、この場合、圧力制御弁を側方フィーダに、側方フィーダの押出機への取付点と側方フィーダ上に配置された大気圧ベントとの間の位置で、取り付ける。さらに他の実施態様では、オリゴマー状ポリカーボネートの過熱溶液を、側方フィーダ又は押出機又は押出機と側方フィーダ両方に取り付けられた多重圧力制御弁を通して導入してもよい。押出機の複数の加熱区域は、代表的には、約100～約400の間の1以上の温度で運転される。「押出機を約100～約400の間の温度で運転する」という表現は、押出機の複数の加熱区域に言及している。なお、押出機は加熱区域と非加熱区域両方を含んでもよい。

30

#### 【0084】

オリゴマー状ポリカーボネートの過熱溶液は圧力制御弁を通じて押出機の供給区域に入り、このとき供給区域は、上述した大気圧ベントが存在するため大気圧にある。オリゴマー状ポリカーボネートの過熱溶液中に存在する溶剤は突然かつ急速に蒸発し、オリゴマー状ポリカーボネートと溶剤との少なくとも部分的な分離が生じる。溶剤蒸気は大気圧ベントを通して出て行く。大気圧ベントは、溶剤を回収すると共に不用意な解放を防止するた

40

50

めに、溶剤蒸気マニホールド及び凝縮器に取り付けられている。さらに、押出機には、大気圧未満の圧力で作動し、大気圧ベントから除去されなかつた溶剤を除去する作用をなすベントが1つ以上設けられている。大気圧未満の圧力で作動するベントは、本明細書では、「真空ベント」と表記しており、(圧力を測定する圧力計ではなく) 真空を測定する真空計で測定して約1～約30インチHg、好ましくは約10～約29インチHgに維持される。代表的には2つ以上の真空ベントを設けるのが好ましい。

#### 【0085】

オリゴマー状ポリカーボネートの過熱溶液を供給する本発明の実施態様に用いるのに適当な押出機には、同方向回転噛合式二軸押出機、逆方向回転非噛合式二軸押出機、単軸往復押出機及び単軸非往復押出機がある。

10

#### 【0086】

場合によっては、本発明の方法により製造したポリカーボネート生成物が分子量の点で不十分であつたり、オリゴマー状ポリカーボネートの溶液中に当初から存在した溶剤の大部分を保持していることがある。このような場合、ポリカーボネート生成物を同じか異なる脱蔵型押出機での第2の押出に供するだけで、代表的には、分子量の増大した、残留溶剤レベルの低減したポリカーボネート生成物となる。したがって、本発明の1実施態様では、構造式Iで表される末端基を有するオリゴマー状ポリカーボネート及び溶剤を含有する溶液を、溶剤除去に適當な1以上のベントが設けられた押出機で、約100～約400の温度で脱蔵押出に供して、初期ポリカーボネート生成物を形成する。初期ポリカーボネート生成物を次に、1以上の真空ベントが設けられた第2の押出機に導入する。第2の押出機は、約100～約400の範囲の温度及び約50～約1200rpmの範囲のスクリュー速度で運転される。

20

#### 【0087】

本発明の方法は、バッチモードで行っても連続モードで行ってもよい。1実施態様では、本発明の方法をバッチプロセスとして行い、モノマー及びエステル交換触媒をバッチ式反応器内で平衡化してオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を形成する。この溶液を次に脱蔵型押出機に供給し、溶液がなくなるまでポリカーボネート生成物を単離する。或いは、本発明の方法を連続プロセスとして行ってもよく、この場合、モノマー及び触媒を連続反応器に連続的に供給し、オリゴマー状ポリカーボネートの溶液を反応器から連続的に取り出す。つまり、BMS C、BPA及びエステル交換触媒の混合物を、約160～約250の温度に加熱されたチューブ反応器の一端に供給すればよい。フェノキシ末端基IIを有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液がチューブ反応器の反対端から出てくる。これを脱蔵型押出機に供給すると、ポリカーボネート生成物が押出機から出てくる。

30

#### 【0088】

なお、特に本発明で提示したタイプの溶融反応の場合、使用するモノマーの純度がポリカーボネート生成物の特性に強く影響する。したがって、大抵の場合、使用するモノマーが、汚染物、例えば金属イオン、ハロゲンイオン、酸性不純物その他の有機種を含有しないか、極く限られた量しか含有しないのが望ましい。このことは、ポリカーボネート中に存在する汚染物がディスク性能に影響する光ディスク(例えばコンパクトディスク)のような用途で特にそうである。代表的には、モノマー中に存在する金属イオン、例えば鉄、ニッケル、コバルト、ナトリウム及びカリウムの濃度が約10ppm未満、好ましくは約1ppm未満、より好ましくは約100ppb未満でなければならない。ポリカーボネート生成物による吸水を阻止するとともに、ポリカーボネートの製造に用いる装置へのハロゲンイオンの腐食作用を回避するために、ポリカーボネート中に存在するハロゲンイオン、例えばフッ素、塩素及び臭素イオンの量は、最小限に抑えなければならない。ある種の用途、例えば光ディスク用途では、ハロゲンイオン汚染物のレベルが非常に低いことが必要とされる。使用する各モノマーに存在するハロゲンイオンのレベルが約1ppm未満であるのが好ましい。オリゴマー化及びそれに続く重合工程で塩基性触媒を少量しか使用しないので、酸性不純物の存在、例えばBPAのようなビスフェノール中に存在する可能性のある有機スルホン酸の存在は最小限に抑えなければならない。酸性不純物は、使用する

40

50

塩基性触媒のかなりの部分を中和するので、少量であってもオリゴマー化及び重合の速度に大きく影響するおそれがある。最後に、ポリカーボネートが、例えば成形中に、高温で分解する傾向（分子量の低下と変色を伴う）は、ポリカーボネート中の汚染種の存在と強く関している。一般に、本発明のような溶融反応法を用いて製造したポリカーボネート生成物の純度レベルは、出発モノマーの純度レベルを忠実に反映する。

## 【0089】

本発明の方法により製造したポリカーボネート生成物は、しばしば、ごく低いレベルのフリース生成物しか含有しない。多くの場合、ポリカーボネートにフリース生成物分析を行っても、フリース生成物が検出されない。フリース生成物分析は、ポリカーボネートを完全に加水分解し、加水分解物をHPLCにより分析することによって行う。本発明の方法により製造したビスフェノールAポリカーボネートの場合、フリース生成物のレベルは、加水分解に供したビスフェノールAポリカーボネート生成物100万部当たりの2-カルボキシビスフェノールAの部数として表される値である。本発明の方法により製造したビスフェノールAポリカーボネートの場合、この値はしばしば0であるか0に極めて近い。

10

## 【0090】

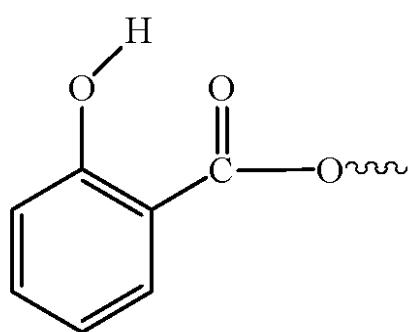
本発明の方法により製造したポリカーボネート生成物は、極めて高レベルの、多くの場合97%又はそれ以上の末端封止率を有することが認められた。代表的には、ポリカーボネート生成物は約97~約99%の末端封止率である。ポリカーボネート連鎖端にある遊離ヒドロキシル基は、代表的にはポリマー全重量の約100ppm未満である。代表的には、本発明の方法によりBPA及びBMSから製造したポリカーボネートについて、2タイプの遊離ヒドロキシル連鎖端、即ちBPA残基に結合したヒドロキシル基（「BPA-OH」）とサリチルエステル残基に結合したヒドロキシル基（「サリチルOH」）が観察される。代表的には、BPA-OH末端基の濃度は、生成物ポリマーの全重量に基づいて約100ppm未満である。同様に、サリチルOHの濃度は代表的には約100ppm未満である。サリチルOH基を有する末端基は構造XIで表される構造を有し、核磁気共鳴分光分析（NMR）により定量される。

20

## 【0091】

## 【化12】

30



XI

40

## 【0092】

なお、上述したヒドロキシル末端基の濃度及び末端封止率はポリカーボネート生成物に関するものであって、オリゴマー状ポリカーボネートに関するものではない。さらに、まず最初エステル置換ジアリールカーボネートと1種以上のジヒドロキシ芳香族化合物との混合物を平衡化してオリゴマー状ポリカーボネートを含有する溶液を得、次いでこの溶液を脱蔵型押出機で押出すことによりポリカーボネート生成物を製造した実施態様では、ポリカーボネート生成物中のヒドロキシル末端基の濃度及び末端封止率は、エステル置換ジアリールカーボネート対全ジヒドロキシ芳香族化合物のモル比を反映する。代表的には、この比は約1.01~約1.1の範囲に入るべきである。代表的には、本発明の方法により製造したポリカーボネート生成物は、極めて少量の残留する出発ジヒドロキシ芳香族化合

50

物（通常約20ppm未満）とエステル置換ジアリールカーボネート（通常約350ppm未満）しか含有しない。

#### 【0093】

本発明の方法により製造したポリカーボネート生成物は、適宜、成形品を作製するなどの熱可塑性プラスチック用途に用いられる慣例の添加剤と配合することができる。このような添加剤には、UV安定剤、酸化防止剤、熱安定剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、スリップ剤、粘着防止剤、滑剤、濁り防止剤、着色剤、天然油、合成油、ワックス、有機充填材、無機充填材及びこれらの混合物がある。代表的には、ポリカーボネートとブレンドを加工して光学物品などの所望の成形品を形成するのを容易にする添加剤とのブレンドを形成するのが好ましい。ブレンドは適宜、0.0001～1.0重量%の所望の添加剤、より好ましくは0.0001～1.0重量%の所望の添加剤を含有すればよい。

10

#### 【0094】

UV吸収剤の例には、サリチル酸UV吸収剤、ベンゾフェノンUV吸収剤、ベンゾトリアゾールUV吸収剤、シアノアクリレートUV吸収剤及びこれらの混合物があるが、これらに限定されない。

#### 【0095】

上述した耐熱安定剤の例には、フェノール安定剤、有機チオエーテル安定剤、有機ホスファイト安定剤、ヒンダードアミン安定剤、エポキシ安定剤及びこれらの混合物があるが、これらに限定されない。耐熱安定剤は固体形態で添加しても、液体形態で添加してもよい。

20

#### 【0096】

離型剤の例には、天然及び合成パラフィン、ポリエチレンワックス、フルオロカーボン、その他の炭化水素離型剤；ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、その他の高級脂肪酸、ヒドロキシ脂肪酸、その他の脂肪酸離型剤；ステアリン酸アミド、エチレンビスステアルアミド及び他の脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、その他の脂肪酸アミド離型剤；ステアリルアルコール、セチルアルコール、その他の脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、その他のアルコール系離型剤；ブチルステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、その他の脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、その他の脂肪酸エステル離型剤；シリコーン油及びその他のシリコーン離型剤、及び上述したもの任意の混合物があるが、これらに限定されない。

30

#### 【0097】

着色剤は顔料でも染料でもよい。本発明では無機着色剤及び有機着色剤を別々に用いても、組み合わせて用いてもよい。

#### 【0098】

本発明の方法により製造したポリカーボネートは、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよく、また枝分れでも直鎖状でもよい。ポリカーボネート生成物が枝分れである場合、適当な枝分かれ剤、例えばTHPE、9-カルボキシオクタデカン二酸又は1,3,5-トリヒドロキシベンゼンを使用する。例えば、本発明の方法にしたがって1モルのBPAと1.03モルのBMSととの平衡化反応を行ってオリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を形成し、次いでこの溶液を脱蔵型押出機で押出す際に、BPA 1モル当たり約0.02モルのTHPEを入れると、枝分かれしたビスフェノールAポリカーボネートが得られる。

40

#### 【0099】

本発明の方法により製造したポリカーボネートからなる成形物品、例えば成形光学物品は、通常の成形法、例えば射出成形や圧縮成形により得ることができる。さらに、ポリカーボネート生成物と1種以上の追加のポリマーとのブレンドから成形物品を製造してもよい。このようなブレンド、典型的には押出法により製造したブレンドは、通常の方法で成形することができる。成形物品を形成する方法として射出成形がより好適である。

#### 【0100】

50

本発明の方法により製造したポリカーボネートは、高い衝撃強さ、高い明橙度、低い吸水性、良好な加工性、低い複屈折などの有利な特性を有するので、光学物品を製造するのに用いるのが有利である。本発明の光学物品の最終用途には、デジタルオーディオディスク、デジタル汎用ディスク（D V D）、光記憶ディスク、コンパクトディスク（C D）、A S M O 装置など；光学レンズ、例えばコンタクトレンズ、眼鏡用レンズ、望遠鏡用レンズ及びプリズム；光ファイバ；光磁気ディスク；情報記録媒体；情報転送媒体；ビデオカメラ用ディスク、スチルカメラ用ディスクなどがあるが、これらに限定されない。

#### 【0101】

本発明の方法により製造したポリカーボネートは、データ記憶媒体として機能し得る。  
即ち、データをポリカーボネート上又は内部に固定することができる。ポリカーボネート  
は、その上にデータ記憶媒体を適用する基板としても機能しうる。さらに、例えばポリカ  
ー ボネートにトラッキング部を刻印し、ポリカーボネートに適用されたデータ記憶媒体の  
読み出しを助ける場合のように、両機能の適当な組合せを単一の装置に採用することもで  
きる。

#### 【実施例】

#### 【0102】

以下に実施例を示して、どのように本発明の方法を実施し評価するかについて当業者に  
十分に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を限定することを意図したものではな  
い。特記しない限り、部は重量部、温度は である。

#### 【0103】

分子量は数平均分子量（M<sub>n</sub>）又は重量平均分子量（M<sub>w</sub>）で表示し、ゲル浸透クロマトグラフィ（G P C）により測定した。ポリカーボネート分子量標準を用いて広い標準検量線を描き、これに基づいてポリマー分子量を求めた。ゲル浸透カラムの温度は 25 で  
、移動相はクロロホルムであった。

#### 【0104】

フリース含量は樹脂のKOHメタノリシスにより測定し、ppm単位で報告した。フリ  
ース含量は以下のようにして求めた。まず、0.50 g のポリカーボネートを 4.0 ml  
のT H F（内部標準として p - ターフェニルを含有）に溶解した。次にこの溶液に KOH  
の 18 % メタノール溶液 3.0 ml を加えた。得られた混合物を室温で 2 時間攪拌した。  
次に 1.0 ml の酢酸を加え、混合物を 5 分間攪拌した。酢酸カリウム副生物を 1 時間  
かけて晶出させた。固体分をろ過し、得られた濾液を、p - ターフェニルを内部標準として  
用いて高速液体クロマトグラフィ（H P L C）により分析した。

#### 【0105】

B P A - O H 及びサリチル O H 末端基の濃度は <sup>3</sup> <sup>1</sup> P - N M R により測定した。最初に  
末端ヒドロキシル基を 2 - クロロ - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホラン（A l d r i c h 製）  
で誘導体化した。残留サリチル酸メチルの濃度を <sup>3</sup> <sup>1</sup> P - N M R 又はゲル浸透クロマト  
グラフィにより測定した。

#### 【0106】

##### 実施例 1 ~ 5

オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を調製するに当たり、窒素雰囲  
気下のバッチ式溶融反応器内でビス（メチルサリチル）カーボネート（B M S C）、ビス  
フェノール A（B P A）及びエステル交換触媒としての酢酸テトラブチルホスホニウム（  
T B P A）の混合物を約 160 ~ 約 220 の範囲の温度で平衡化した。反応混合物を  
、平衡に達するまで、かきませ、加熱した。約 165 では約 80 分で、約 220 では  
約 10 分で平衡に達した。平衡状態で、B M S C（B P A 1 モル当たり 1 . 0 3 モルの B  
M S C）、B P A 及び T B P A（B P A 1 モル当たり 2 . 5 × 1 0 <sup>-4</sup> モル）の混合物から  
製造したオリゴマー状ポリカーボネートの溶液は、約 4.5 重量 % のポリカーボネートオリゴマーと約 5.4 ~ 約 5.5 重量 % のサリチル酸メチルであった。

#### 【0107】

10

20

30

40

## 【表1】

表1 オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液

| 例 | [BMSC]/[BPA] | BPA 1 モル<br>当たりの<br>TBPA 触媒の<br>モル数 | 平衡化温度 | 平衡到達時<br>間 | オリゴマー状<br>ポリカーボネ<br>ートの Mn |
|---|--------------|-------------------------------------|-------|------------|----------------------------|
| 1 | 1.03         | $2.5 \times 10^{-4}$                | 220°C | 10 min     | 1385                       |
| 2 | 1.03         | $2.5 \times 10^{-4}$                | 210°C | 18 min     | 1474                       |
| 3 | 1.03         | $2.5 \times 10^{-4}$                | 195°C | 30 min     | 1670                       |
| 4 | 1.03         | $2.5 \times 10^{-4}$                | 180°C | 52 min     | 1849                       |
| 5 | 1.03         | $2.5 \times 10^{-4}$                | 160°C | 90 min     | 2090                       |

## 【0108】

表1中の実施例1～5は、異なる温度での平衡化溶液の特性を示すとともに、押出機に供給される材料の真にオリゴマー的な性質のデータを示す。項目「BMSC」/[BPA]の欄は、平衡化反応に用いたBMSC対BPAのモル比を示す。項目「Mn」は、ポリカーボネート分子量標準を用いてゲル浸透クロマトグラフィで測定した数平均分子量を示す。Mnの値はダルトンで表示する。表1のデータは、反応物質の平衡化を達成できる速度を示す。実施例1は、固体反応物質をオリゴマー状ポリカーボネート及びエステル交換触媒のサリチル酸メチル溶剤への溶液に、10分のような短時間で転化できることを示している。押出機内の滞留時間が短い（以下の実施例で用いている装置では約0.5～約2分）ので、出発モノマーをポリカーボネート生成物に転化するプロセス全体を15分以内に達成できる。

## 【0109】

実施例6～101

オリゴマー状ビスフェノールAポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を、実施例1～5と同様に、約160の平衡化温度で、触媒としてTBPA単独（実施例1～5と同様）又はTBPAと水酸化ナトリウムの組合せを用いて、製造した。触媒の使用量は、BPA 1 モル当たり  $2.5 \times 10^{-4}$  モルのTBPA及び（存在する場合）BPA 1 モル当たり  $2 \times 10^{-6}$  モルの水酸化ナトリウムであった。平衡化反応後、溶液を窒素圧力（約80psi）により歯車ポンプに送り、このポンプで溶液を断熱パイプを介して、長さ／直径比が56である直径25mmの14バレル、同方向回転噛合式二軸押出機の1番バレルの上流端に送った（断熱パイプは上流端に直接連結、即ち密に配管されている）。押出機には6つのベントV1～V6が、4番バレル（V1、真空又は大気圧ベント）、5番バレル（V2、所望に応じて閉じられているが、状況により大気圧又は真空ベントとして作動）、7番バレル（V3、真空ベント）、9番バレル（V4、真空ベント）、11番バレル（V5、真空ベント）、13番バレル（V6、真空ベント）の上流端に配置されている。ベントV1は大気圧で或いはわずかに真空（真空計で測定して5～10inHg）で作動した。真空ベントV3及びV4は中程度の真空（10～28inHg）で作動した。真空ベントV5及びV6は中程度乃至高真空（>29inHg）で作動した。わずかに乃至中程度の真空（5～28inHg）での作動の場合、真空を棟内真空系からベントV2～V6に適用した。多くの例で、真空ベントV6又は真空ベントV5とV6を高（即ち「フル」）真空（真空計で測定して29inHg程度）で作動した。真空ベントは、溶剤回収マニホールド及び凝縮器システムを介して、それぞれの真空ソースに連結した。ベントV6だけもしくはベントV5及びV6を「フル」真空で作動する例では、「フル」真空で作動している1又は2つのベントをコールドトラップを介して真空ポンプに連結した。ベントV1及びV3～V6にC型ベントポートインサートを取り付けた。ベントポートインサ

10

20

30

40

50

ートはWerner & Pfleiderer社から入手できる。ベントポートインサー<sup>ト</sup>は、溶剤蒸気が押出機から逃げ出すのに利用できる断面積が異なる。A型インサー<sup>ト</sup>はもっとも限定的(最小断面)で、C型インサー<sup>ト</sup>はもっとも限定的でない(最大断面)。上述したように、ベントV2は、ある場合には閉じておき、別の場合には開けておく。スクリュー設計では、供給入口及びすべてのベントの下に搬送要素を備えた。スクリュー設計はさらに、ベント間に位置する4つの「反応区域」(強力な混合を行うスクリュー要素を有する区域)に混練ブロックを備えた。4つの反応区域は、ベントV2とV3の間、V3とV4の間、V4とV5の間、そしてV5とV6の間に配置した。下記の表2~5のデータは、反応条件の変化がポリカーボネート生成物の特性に与える影響を示す。

【0110】

10

【表2】

表2 オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液の押出 BMSC/BPA=1.017、

触媒=TBPA+NaOH

| 例  | ベントの真空レベル(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm) / (lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融温度<br>(°C) | スクリュー<br>速度<br>(rpm) | ダイ圧力<br>(psi) |
|----|-----------------|----|----|----|----|-------------------------|------------|--------------|----------------------|---------------|
|    | V1              | V3 | V4 | V5 | V6 |                         |            |              |                      |               |
| 6  | 大気圧             | 10 | 22 | 22 | 22 | 40 / 17.6               | 29         | 288          | 104                  | 163           |
| 7  | 大気圧             | 18 | 26 | 25 | 25 | 40 / 17.6               | 35         | 290          | 104                  | 242           |
| 8  | 大気圧             | 15 | 26 | 25 | 25 | 46 / 20.2               | 42         | 293          | 144                  | 329           |
| 9  | 大気圧             | 15 | 26 | 25 | 25 | 50 / 22.0               | 50         | 302          | 200                  | 347           |
| 10 | 大気圧             | 15 | 26 | 25 | 25 | 55 / 24.2               | 51         | 308          | 248                  | 342           |
| 11 | 大気圧             | 15 | 26 | 25 | 25 | 55 / 24.2               | 50         | 306          | 248                  | 316           |

表2(続き)

30

| 例  | 実バレル温度(°C)                          | 分子量 Mw / Mn / PDI     | 残留 MS (ppm) |
|----|-------------------------------------|-----------------------|-------------|
| 6  | 256/277/277/280/280/280/281/281/280 | 22779 / 10042 / 2.268 | 9792        |
| 7  | 254/278/277/280/280/280/281/280/280 | 25295 / 11167 / 2.265 | 6115        |
| 8  | 245/279/278/280/280/280/281/280/280 | 26930 / 11938 / 2.256 | 4419        |
| 9  | 241/279/279/280/280/280/284/281/280 | 27063 / 11921 / 2.270 | 4544        |
| 10 | 238/279/278/280/280/280/283/281/280 | 26683 / 11629 / 2.295 | 4989        |
| 11 | 236/280/279/280/280/280/280/280/280 | 26474 / 11622 / 2.278 | 4296        |

【0111】

40

実施例6~11(表2)において、平衡化反応に用いたBMSC/BPA比は1.017であった。平衡化反応に用いた触媒は、酢酸テトラブチルホスホニウムと水酸化ナトリウムの混合物であった。サリチル酸メチル(MS)溶液中のオリゴマー状ポリカーボネートが重量平均分子量(Mw)6865ダルトン、数平均分子量(Mn)2980ダルトン

50

であることを確かめた。実施例 6～11において、押出機から出てくるポリカーボネートを観察したところ、透明で、無色であった。ペレット化後、ポリカーボネート生成物中に存在する残留サリチル酸メチルのレベルをガスクロマトグラフィにより測定した。実施例 6～11で得られたデータから、本発明の方法を用いてポリカーボネートを製造でき、そのようにして得た生成物のサリチル酸メチル(MS)含量が約1重量%未満であることが分かる。

## 【0112】

## 【表3】

表3 オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液の押出、BMSC/BPA=1.02、触媒=TBPA+NaOH

10

20

30

40

| 例  | ベントの真空レベル(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm) /<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融温度<br>(°C) | スクリュ<br>一速度<br>(rpm) | ダイ圧力<br>(psi) |
|----|-----------------|----|----|----|----|----------------------------|------------|--------------|----------------------|---------------|
|    | V1              | V3 | V4 | V5 | V6 |                            |            |              |                      |               |
| 12 | 大気圧             | 26 | 27 | 25 | 29 | 40 / 17.6                  | 62         | 307          | 154                  | 520           |
| 13 | 5               | 27 | 27 | 25 | 29 | 40 / 17.6                  | 74         | 312          | 182                  | 558           |
| 14 | 15              | 28 | 28 | 28 | 29 | 40 / 17.6                  | 74         | 313          | 182                  | 576           |
| 15 | 12              | 28 | 28 | 28 | 29 | 40 / 17.6                  | 54         | 299          | 118                  | 562           |

表3(続き)

| 例  | 実バレル温度(°C)                          | 分子量 Mw / Mn / PDI     | OH<br>総量<br>(ppm) | 末端封<br>止率<br>(%) | 残留<br>MS<br>(ppm) |
|----|-------------------------------------|-----------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 12 | 249/303/282/280/281/280/280/282/281 | 31545 / 14191 / 2.223 | 115               | 95.2             | 1046.8            |
| 13 | 249/316/282/281/281/280/282/280/280 | 33106 / 14788 / 2.239 | 103               | 95.5             | 752.1             |
| 14 | 249/283/276/280/280/280/281/280/280 | 35070 / 15568 / 2.253 | 98                | 95.5             | 643.9             |
| 15 | 250/273/273/279/279/280/276/279/280 | 31437 / 14026 / 2.241 | 186               | 92.3             | 1403.2            |

## 【0113】

実施例 12～15では、BMSC と BPA の混合物からオリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を製造した。BMSC / BPA 比は 1.02 であった。平衡化工程に用いた触媒は、TBPA と水酸化ナトリウムの混合物であった。表3のデータから、より高レベルの真空を用いることにより、実施例 6～11 で認められるのより残留サリチル酸メチル含量レベルがさらに低い、さらに高分子量のポリカーボネートが得られることが分かる。

## 【0114】

## 【表4】

表4 オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液の押出、BMSC/BPA=1.025、  
触媒=TBPA+NaOH

| 例  | ベントの真空レベル<br>(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm) / (lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融温度<br>(°C) | スクリュー<br>速度<br>(rpm) | ダイ<br>圧力<br>(psi) |
|----|---------------------|----|----|----|----|-------------------------|------------|--------------|----------------------|-------------------|
|    | V1                  | V3 | V4 | V5 | V6 |                         |            |              |                      |                   |
| 16 | 12                  | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6               | 55         | 295          | 106                  | 486               |
| 17 | 10                  | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6               | 62         | 293          | 106                  | 508               |
| 18 | 10                  | 28 | 28 | 29 | 29 | 46 / 20.2               | 60         | 302          | 133                  | 592               |
| 19 | 5                   | 28 | 28 | 29 | 29 | 46 / 20.2               | 60         | 302          | 150                  | 599               |

10

表4(続き)

| 例  | 実バレル温度(°C)                          | 分子量 Mw / Mn / PDI     | 残留 MS (ppm) |
|----|-------------------------------------|-----------------------|-------------|
| 16 | 252/278/278/280/280/280/282/281/270 | 30670 / 13858 / 2.213 | 922.8       |
| 17 | 251/291/292/281/281/280/280/280/265 | 31436 / 14215 / 2.211 | 770.2       |
| 18 | 248/289/290/280/280/280/281/280/265 | 32470 / 14647 / 2.217 | 654.3       |
| 19 | 248/290/290/280/280/280/280/280/265 | 31944 / 14369 / 2.223 | 704.4       |

20

30

## 【0115】

実施例16～19では、BMSCとBPAの混合物からオリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を製造した。BMSC/BPAモル比は1.025であった。平衡化工程に用いた触媒は、TBPAと水酸化ナトリウムの混合物であった。押出工程中、ベントV5及びV6をコールドトラップを介して真空ポンプに連結した。ベントV1～V4を溶剤回収マニホールド及び凝縮器を介して「棟内真空系」に連結した。ベントV2を使用し、ベントV1、V3及びV4と同じ溶剤回収系及び棟内真空系に連結した。しかし、ベントV2が作動する真空レベルを調べなかった。

## 【0116】

## 【表5】

表5 オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液の押出、BMSC/BPA=1.03、触媒=TBPA+NaOH

| 例  | ベントの真空レベル(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm) / (lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリュー<br>速度 (rpm) | ダイ<br>圧力<br>(psi) |
|----|-----------------|----|----|----|----|-------------------------|------------|------------------|-------------------|-------------------|
|    | V1              | V3 | V4 | V5 | V6 |                         |            |                  |                   |                   |
| 20 | 13              | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6               | 37         | 284              | 114               | 250               |
| 21 | 13              | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6               | 37         | 285              | 114               | 235               |
| 22 | 12              | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6               | 50         | 301              | 230               | 181               |
| 23 | 10              | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6               | 56         | 313              | 351               | 152               |
| 24 | 10              | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6               | 58         | 325              | 464               | 123               |

表5(続き)

10

20

| 例  | 実バレル温度(°C)                          | 分子量 Mw / Mn / PDI     | OH 総量<br>(ppm) | 末端封<br>止率<br>(%) | 残留<br>MS<br>(ppm) |
|----|-------------------------------------|-----------------------|----------------|------------------|-------------------|
| 20 | 246/281/280/280/280/280/281/279/270 | 24456 / 11218 / 2.180 | 45             | 98.5             | 720.8             |
| 21 | 252/281/280/280/280/279/280/270     | 24237 / 11095 / 2.184 | 68             | 97.8             | 1003.9            |
| 22 | 253/280/280/280/281/280/284/281/271 | 25247 / 11527 / 2.190 | 48             | 98.4             | 559.4             |
| 23 | 252/280/280/280/281/280/285/280/270 | 26102 / 11891 / 2.195 | 23             | 99.2             | 307.1             |
| 24 | 251/281/281/281/281/280/283/281/270 | 26863 / 12030 / 2.233 | 18             | 99.4             | 183.4             |

30

## 【0117】

実施例20～24は、BMSC/BPAの初期モル比が1.03モル／モルであるBMSCとBPAの混合物から製造したオリゴマー状ポリカーボネートの溶液に、本発明の方法を適用した例を示す。平衡化反応に用いた触媒は、酢酸テトラブチルホスホニウムと水酸化ナトリウムの混合物であった。実施例16～19と同じく、実施例20～24のポリカーボネート生成物は、視覚検査で透明かつ無色であった。項目「OH総量(ppm)」の欄は、2-クロロ-1,3,2-ジオキサホスホランで誘導体化してから<sup>31</sup>P-NMRで測定した、ポリカーボネート生成物中に存在するBPA-OH及びサリチルOHの濃度を指す。項目「末端封止率」の欄は、BPA-OH又はサリチルOH基いずれでも終端していない生成物ポリカーボネート連鎖末端の割合(%)を指す。表5のデータは、本発明の方法を用いて極めて高レベルの末端封止を実現でき、ポリカーボネート生成物中の末端OH基の濃度が極めて低いことを証明している。

40

## 【0118】

## 【表6】

表6 オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液の押出、BMSC/BPA=1.03、

触媒=TBPAのみ

| 例  | ベントの真空レベル(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm) /<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリュー<br>速度(rpm) | ダイ<br>圧力<br>(psi) |
|----|-----------------|----|----|----|----|----------------------------|------------|------------------|------------------|-------------------|
|    | V1              | V3 | V4 | V5 | V6 |                            |            |                  |                  |                   |
| 25 | 14              | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6                  | 35         | 282              | 113              | 286               |
| 26 | 14              | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6                  | 35         | 283              | 113              | 280               |
| 27 | 12              | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6                  | 46         | 298              | 229              | 238               |
| 28 | 14              | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6                  | 54         | 313              | 355              | 183               |
| 29 | 14              | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6                  | 56         | 325              | 464              | 149               |
| 30 | 14              | 28 | 28 | 29 | 29 | 70 / 30.7                  | 48         | 323              | 464              | 209               |

10

表6(続き)

20

| 例  | 実バレル温度(°C)                          | 分子量 Mw / Mn / PDI     | 残留 MS (ppm) |
|----|-------------------------------------|-----------------------|-------------|
| 25 | 257/280/280/280/280/278/280/265     | 24549 / 11261 / 2.180 | 1134.4      |
| 26 | 258/280/280/280/280/279/280/265     | 24795 / 11367 / 2.181 | 959.5       |
| 27 | 257/280/280/280/280/283/280/265     | 25767 / 11797 / 2.184 | 402.2       |
| 28 | 256/280/280/280/281/280/284/281/265 | 26544 / 11656 / 2.277 | 216.8       |
| 29 | 255/280/281/281/281/280/283/281/265 | 26967 / 12255 / 2.200 | 148.9       |
| 30 | 251/276/277/278/278/280/280/280/265 | 26070 / 11877 / 2.195 | 435.9       |

30

## 【0119】

実施例25～30は、酢酸テトラブチルホスホニウムのみを用い、水酸化ナトリウムを用いないで製造したオリゴマー状ポリカーボネートの溶液に、本発明の方法を適用した例を示す。ここでも、溶液の押出により、適当な高分子量のポリカーボネートが得られる。実施例16～19と同様に真空ベントV2を使用したが、そのベントが作動する正確な圧力を調べなかった。先行する実施例と同じく、実施例25～30のポリカーボネート生成物は、視覚検査で透明かつ無色であった。表6のデータは、ポリカーボネート生成物の分子量、供給量及び押出機スクリュー速度間の密な相関も示している。したがって、実施例25～30からとったデータについて、ポリカーボネート生成物の重量平均分子量Mwを供給量(1b/hr) / 押出機スクリュー速度(rpm)に対してプロットすると、明確な直線相関が認められる。同様に、残留サリチル酸メチル濃度(ppm)を供給量 / スクリュー速度に対してプロットすると、明確な直線相関が認められる。

40

## 【0120】

実施例31～37：コポリマーの製造

実施例31～37では、コポリマーを製造するのに、まず最初ビス(メチルサリチル)

50

カーボネート（B M S C）、ビスフェノールA（B P A）及びヒドロキノン（H Q）の混合物を平衡化した。ビス（メチルサリチル）カーボネート対ジヒドロキシ芳香族化合物であるビスフェノールA及びヒドロキノンの合計モル数の比は1.017であった。平衡化は実施例1～5と同様に行い、得られたサリチル酸メチル溶液を実施例6～11と同様の構成の押出機で押出した。触媒はT B P Aと水酸化ナトリウムの混合物であった。押出機に送るオリゴマー状ポリカーボネートの溶液の温度は約160℃で、容積形ポンプを用いて押出機に導入した。実施例31～35では、平衡化工程で（B P A及びH Qの合計モル数に基づいて）20モル%のヒドロキノンを使用した。実施例36及び37では、平衡化工程で（B P A及びH Qの合計モル数に基づいて）40モル%のヒドロキノンを使用した。コポリカーボネートの製造についてのデータを表7に示す。

10

20

30

【0121】

【表7】

表7 オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液の押出、  
BMSC/(BPA+HQ)=1.017、触媒=T B P A+NaOH

| 例  | ベントの真空レベル(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm) /<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリュー<br>速度 (rpm) | ダイ圧力<br>(psi) |
|----|-----------------|----|----|----|----|----------------------------|------------|------------------|-------------------|---------------|
|    | V1              | V3 | V4 | V5 | V6 |                            |            |                  |                   |               |
| 31 | 大気圧             | 21 | 21 | 21 | 25 | ~ 12                       | 57         | 315              | 138               | 347           |
| 32 | 大気圧             | 21 | 21 | 21 | 25 | ~ 12                       | 58         | 306              | 138               | 637           |
| 33 | 大気圧             | 21 | 21 | 21 | 23 | 30                         | 16         | 301              | 138               | 251           |
| 34 | 大気圧             | 21 | 21 | 21 | 24 | 20                         | 31         | 288              | 138               | 250           |
| 35 | 大気圧             | 21 | 21 | 21 | 25 | 36                         | 14         | 285              | 138               | 181           |
| 36 | 大気圧             | 22 | 22 | 22 | 25 | ~ 15                       | 43         | 315              | 140               | 275           |
| 37 | 大気圧             | 21 | 21 | 21 | 24 | 15                         | 17         | 308              | 118               | 31            |

表7(続き)

| 例  | 実バレル温度(°C)                          | 分子量<br>Mw / Mn / PDI |
|----|-------------------------------------|----------------------|
| 31 | 245/271/271/301/321/320/332/331/270 | 30600/13000/2.4      |
| 32 | 239/271/270/300/311/310/311/311/270 | 34700/14800/2.3      |
| 33 | 233/261/261/296/308/310/308/309/270 | 22500/9800/2.3       |
| 34 | 235/271/267/289/289/290/288/288/270 | 22400/9700/2.3       |
| 35 | 233/266/262/287/289/289/289/289/270 | 19400/8900/2.2       |
| 36 | 237/272/267/291/311/310/331/330/270 | 29400/13400/2.2      |
| 37 | 239/273/267/313/311/311/331/330/271 | 18900/8800/2.1       |

【0122】

40

50

実施例 3 1 ~ 3 7 はコポリカーボネートの製造に本発明を使用する例を示す。

【 0 1 2 3 】

実施例 3 8 ~ 5 0 は、本発明の方法の一貫性（ばらつきのなさ）を実証するために行った。オリゴマー状ポリカーボネートの溶液を実施例 5 と同様に製造した。B M S C / B P A モル比は 1 . 0 3 であった。エステル交換触媒は酢酸テトラブチルホスホニウム ( T B P A 、 B P A 1 モル当たり  $2 . 5 \times 1 0 ^ { - 4 }$  モルの T B P A ) であった。押出機は実施例 1 6 ~ 1 9 と同様の構成であった。表 8 に示すデータから、オリゴマー状ポリカーボネートをポリカーボネート生成物に転化する際に増成される分子量が一定であることが分かる。

【 0 1 2 4 】

【 表 8 】

表 8 オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液の押出、BMSC/BPA=1.03、触媒=TBPAのみ

| 例  | ベントの真空度(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm)/(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融温度<br>(°C) | スクリュー<br>速度 (rpm) | ダイ圧力<br>(psi) |
|----|---------------|----|----|----|----|-----------------------|------------|--------------|-------------------|---------------|
|    | V1            | V3 | V4 | V5 | V6 |                       |            |              |                   |               |
| 38 | 12            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 38         | 289          | 201               | 155           |
| 39 | 12            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 38         | 289          | 201               | 159           |
| 40 | 12            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 39         | 289          | 201               | 166           |
| 41 | 12            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 39         | 289          | 201               | 173           |
| 42 | 12            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 39         | 290          | 201               | 177           |
| 43 | 12            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 40         | 290          | 201               | 183           |
| 44 | 12            | 25 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 39         | 291          | 201               | 192           |
| 45 | 12            | 25 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 39         | 292          | 201               | 181           |
| 46 | 14            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 41         | 292          | 201               | 188           |
| 47 | 14            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 41         | 292          | 201               | 209           |
| 48 | 14            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 42         | 292          | 201               | 214           |
| 49 | 14            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 42         | 293          | 201               | 214           |
| 50 | 14            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 42         | 293          | 201               | 200           |

【 0 1 2 5 】

10

20

30

## 【表9】

表8(続き)

| 例  | 実バレル温度(°C)                          | 分子量 Mw / Mn / PDI     | 残留 MS (ppm) |
|----|-------------------------------------|-----------------------|-------------|
| 38 | 258/281/281/280/281/280/282/281/265 | 23194 / 10642 / 2.333 | 647.9       |
| 39 | 257/280/280/280/280/280/281/280/265 | 23551 / 10693 / 2.202 | 648         |
| 40 | 257/280/280/280/280/280/281/280/265 | 23978 / 10978 / 2.184 | 594.1       |
| 41 | 257/280/280/280/280/280/280/265     | 23926 / 11117 / 2.152 | 614.9       |
| 42 | 257/280/280/280/280/280/280/265     | 23861 / 10709 / 2.228 | 722         |
| 43 | 257/280/280/280/280/280/280/265     | 23961 / 10915 / 2.195 | 590.6       |
| 44 | 257/280/280/280/280/280/280/265     | 24318 / 11194 / 2.172 | 667         |
| 45 | 257/280/280/280/280/280/280/266     | 24192 / 11339 / 2.134 | 655.2       |
| 46 | 257/280/280/280/280/280/280/265     | 24348 / 11007 / 2.212 | 613.4       |
| 47 | 257/280/280/280/280/280/280/265     | 24717 / 11317 / 2.184 | 644.5       |
| 48 | 257/280/280/280/280/280/280/265     | 24826 / 11317 / 2.194 | 743.3       |
| 49 | 257/280/280/280/280/280/280/265     | 24987 / 11412 / 2.190 | 662.6       |
| 50 | 257/280/280/280/280/280/280/265     | 24878 / 11375 / 2.187 | 698         |

## 【0126】

実施例38～50では、オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液の単一バッチを押し出し、押出機から出てくるポリカーボネートを2時間のコースに渡って6分間隔でサンプリングした。

## 【0127】

実施例51～74では、実施例5と同様に製造したオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を実施例38～50で用いたのと同じ脱蔵型押出機で押し出した。BMS/C/BPA比は1.02であった。実施例51～71は実現される一貫性の程度を実証する。実施例38～50と同様に、オリゴマー状ポリカーボネートの単一溶液を押出機に約2時間の期間供給した。実施例51～74は、ポリカーボネート生成物が押出機から出てくるにつれて、ほぼ6分おきに採取したポリカーボネート生成物のサンプルを示す。各サンプルについて分子量及び残留サリチル酸メチルのレベルを測定した。実施例72～74は、本プロセスが、実施例51～71で用いた溶液の供給量17.61b/hrより高い供給量で実施できることを実証している。実施例72及び73は、35.1及び41.61b/hrの溶液のような高い供給量を使用しても、ポリカーボネート生成物の分子量を損なうことがないことを実証している。しかも、残留サリチル酸メチルのレベルを低く維持することができる。実施例74は、スクリュー速度がポリカーボネート生成物の分子量及びポリカーボネート生成物に含まれる残留サリチル酸メチルのレベルに与える影響に焦点を合わせている。

## 【0128】

10

20

30

40

【表10】

表9 オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液の押出、BMSC/BPA=1.02、

触媒=TBPAのみ

| 例  | ベントの真空度(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm)/(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融温度<br>(°C) | スクリュー速度<br>(rpm) | ダイ圧力<br>(psi) |
|----|---------------|----|----|----|----|-----------------------|------------|--------------|------------------|---------------|
|    | V1            | V3 | V4 | V5 | V6 |                       |            |              |                  |               |
| 51 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 65         | 302          | 200              | 477           |
| 52 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 65         | 304          | 199              | 486           |
| 53 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 66         | 304          | 199              | 506           |
| 54 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 304          | 199              | 488           |
| 55 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 305          | 199              | 496           |
| 56 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 66         | 305          | 199              | 504           |
| 57 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 305          | 199              | 507           |
| 58 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 306          | 199              | 521           |
| 59 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 306          | 199              | 512           |
| 60 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 306          | 199              | 519           |
| 61 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 307          | 199              | 523           |
| 62 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 307          | 199              | 550           |
| 63 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 308          | 199              | 500           |
| 64 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 308          | 199              | 524           |
| 65 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 308          | 199              | 496           |
| 66 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 308          | 199              | 550           |
| 67 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 308          | 199              | 535           |
| 68 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 308          | 199              | 523           |
| 69 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 309          | 199              | 548           |
| 70 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 308          | 199              | 562           |
| 71 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 67         | 309          | 199              | 596           |
| 72 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 80 / 35.1             | 62         | 372          | 655              |               |
| 73 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 95 / 41.6             | 53         | 368          | 655              |               |
| 74 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 69         | 369          | 650              |               |

【0129】

【表11】

表9(続き)

| 例  | 実バレル温度(°C)              | 分子量 Mw / Mn / PDI     | 残留 MS (ppm) | 末端封止率(%) | 全 OH/ "MS" OH |
|----|-------------------------|-----------------------|-------------|----------|---------------|
| 51 | 257/280x5/282/280/265   | 31417 / 14266 / 2.202 | 428.3       |          |               |
| 52 | 256/280x7/265           | 31470 / 13923 / 2.260 |             |          |               |
| 53 | 255/280x7/265           | 31597 / 13989 / 2.259 | 481.7       |          |               |
| 54 | 255/280x7/265           | 31678 / 14010 / 2.261 | 476.3       |          |               |
| 55 | 255/280x7/265           | 31766 / 14063 / 2.259 | 486.7       |          |               |
| 56 | 255/280x7/265           | 32002 / 14136 / 2.264 | 532.6       |          |               |
| 57 | 256/280x2/281/280x4/265 | 32008 / 14354 / 2.230 | 477.5       |          |               |
| 58 | 256/280x7/265           | 32109 / 14409 / 2.228 | 434.5       |          |               |
| 59 | 256/280x7/265           | 32631 / 14369 / 2.271 | 569.6       |          |               |
| 60 | 256/280x7/265           | 32569 / 14352 / 2.269 | 470.9       |          |               |
| 61 | 256/280x7/265           | 32314 / 14225 / 2.272 | 499.2       |          |               |
| 62 | 257/280x7/265           | 32964 / 14524 / 2.270 | 477.5       |          |               |
| 63 | 256/280x6/281/266       | 32417 / 14293 / 2.268 | 604.4       |          |               |
| 64 | 256/280x6/281/265       | 32884 / 14464 / 2.274 | 509.5       |          |               |
| 65 | 256/280x7/265           | 32725 / 14394 / 2.274 | 513.8       |          |               |
| 66 | 256/280x7/265           | 32930 / 14499 / 2.271 | 493.2       |          |               |
| 67 | 256/280x7/265           | 33647 / 14571 / 2.309 | 493.1       |          |               |
| 68 | 256/280x7/265           | 33752 / 16821 / 2.007 | 535.8       |          |               |
| 69 | 256/280x7/265           | 32809 / 14406 / 2.277 | 527.2       |          |               |
| 70 | 256/280x7/265           | 32794 / 14363 / 2.283 | 505.9       | 97.9     | 49/16         |
| 71 | 256/280x7/265           | 33202 / 14488 / 2.292 | 529.6       |          |               |
| 72 | 256/280x7/265           | 33604 / 14619 / 2.299 | 309.9       | 98.5     | 36/10         |
| 73 | 256/280x7/265           | 33143 / 15448 / 2.145 | 416.9       | 97.7     | 51/13         |
| 74 | 256/280x7/265           | 35339 / 14654 / 2.412 | 62.6        | 99.2     | 19/0          |

## 【0130】

表9において、項目「全OH / "MS" OH」の欄は、分子にポリカーボネート生成物中に存在するOH末端基の合計濃度(ppmで表示)、分母にサリチルOH基("MS" OH)の測定濃度(ppmで表示)を示す。データは、ポリカーボネート生成物の末端封止レベルがきわめて高いことを実証している。実施例70のポリカーボネート生成物を残留モノマーの存在について分析した。ポリカーボネート生成物中の残留BMS350ppm未満、残留BPA20ppm未満が認められた。

## 【0131】

実施例75～80は、平衡化工程に連鎖停止剤としてp-クミルフェノールを導入した本発明の方法を具体的に示す。実施例5と同様にBMS、BPA及びp-クミルフェノール(BPA1モル当たり0.03モル)を平衡化して、オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を形成した。BMS/BPAモル比は1.03であった。実施例38～50と同様に、オリゴマー状ポリカーボネートの単一溶液を実施例16～19と

10

20

30

40

50

同様の構成の押出機に供給した。実施例 75 ~ 80 は、約 1.5 時間の期間にわたって一定間隔で採取したポリカーボネート生成物のサンプルを示す。各サンプルについて分子量及び残留サリチル酸メチルのレベルを測定した。実施例 75 ~ 80 についてのデータは表 10 に集約されており、本発明の文脈内で連鎖停止剤を用いて分子量をうまく制御できることを実証している。

## 【0132】

## 【表 12】

表 10 PCP-連鎖停止オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液の押出、

PCP レベル=0.03 モル/モル BPA、BMSC/BPA=1.03、触媒=TBPA のみ

10

20

| 例  | ベントの真圧度<br>(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm)/(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融温度<br>(°C) | スクリュ<br>ー速度<br>(rpm) | ダイ圧力<br>(psi) |
|----|-------------------|----|----|----|----|-----------------------|------------|--------------|----------------------|---------------|
|    | V1                | V3 | V4 | V5 | V6 |                       |            |              |                      |               |
| 75 | 15                | 25 | 25 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 20         | 282          | 125                  | 65            |
| 76 | 22                | 28 | 27 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 30         | 288          | 200                  | 60            |
| 77 | 22                | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 35         | 296          | 299                  | 40            |
| 78 | 22                | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 39         | 304          | 402                  | 35            |
| 79 | 22                | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 41         | 311          | 503                  | 32            |
| 80 | 25                | 28 | 28 | 29 | 29 | 30 / 13.2             | 34         | 288          | 201                  | 65            |

表 10(続き)

30

| 例  | 実バレル温度(°C)                        | 分子量 Mw / Mn / PDI    | 残留 MS (ppm) |
|----|-----------------------------------|----------------------|-------------|
| 75 | 264/278/280x5/282/265             | 19572 / 8847 / 2.212 | 1442.8      |
| 76 | 260/280x2/281x2/280/281x2/265     | 20298 / 9185 / 2.210 | 1158.7      |
| 77 | 257/280/281x3/280/283/282/265     | 20546 / 9315 / 2.206 | 934.5       |
| 78 | 254/280/281x3/280/284/281/265     | 20922 / 9486 / 2.206 | 723.7       |
| 79 | 253/280/281x2/282/280/285/282/265 | 21007 / 9516 / 2.208 | 595.5       |
| 80 | 257/280/279x2/278/280/274/277/264 | 21718 / 9839 / 2.207 | 619.9       |

40

## 【0133】

実施例 81 ~ 86 は、本発明の方法を用いて、単一の押出工程でメチルサリチル末端基を有し、残留溶剤のレベルが極めて低いポリカーボネートを得る例を示す。実施例 5 と同様に BMSC 及び BPA を平衡化してオリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を形成した。BMSC / BPA モル比は 1.035 であった。実施例 38 ~ 50 と同様に、オリゴマー状ポリカーボネートの単一溶液を実施例 16 ~ 19 と同様の構成の押出機に供給した。実施例 81 ~ 86 は、約 1.5 時間の期間にわたって一定間隔で採取したポリカーボネート生成物のサンプルを示す。各サンプルについて分子量及び残留サリチル酸メチルのレベルを測定した。実施例 81 ~ 86 についてのデータは表 11 に集約されており、溶融温度及びスクリュー速度を上げることにより残留サリチル酸メチルのレベルをさらに低くできることを実証している。表 11 の実施例となる実験全体において、ポリカ

50

ー ポネート生成物は極めて透明かつ無色であった。

【 0 1 3 4 】

【表 1 3 】

表 11 スクリュー速度及び溶融温度のポリカーボネート生成物への影響、オリゴマー状

ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液の押出、BMSC/BPA=1.035、触媒=TBPAのみ

| 例  | ベントの真空度(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm)/(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融温度<br>(°C) | スクリュー<br>速度<br>(rpm) | ダイ圧<br>力 (psi) |
|----|---------------|----|----|----|----|-----------------------|------------|--------------|----------------------|----------------|
|    | V1            | V3 | V4 | V5 | V6 |                       |            |              |                      |                |
| 81 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 35         | 294          | 251                  | 31             |
| 82 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 26         | 281          | 125                  | 56             |
| 83 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 42         | 304          | 378                  | 17             |
| 84 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 43         | 315          | 500                  | 12             |
| 85 | 25            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 47         | 324          | 630                  | 8              |
| 86 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 99 / 43.4             | 37         | 324          | 630                  | 66             |

10

20

表 11(続き)

| 例  | 実バレル温度(°C)                          | 分子量 Mw / Mn / PDI     | 残留 MS (ppm) |
|----|-------------------------------------|-----------------------|-------------|
| 81 | 255/279/272/280/281/280/285/282/280 | 21711 / 9728 / 2.232  | 298.9       |
| 82 | 257/280/272/279/279/280/277/278/279 | 21815 / 9760 / 2.235  | 583.7       |
| 83 | 255/281/275/281x4/283/281           | 22417 / 10012 / 2.239 | 165.4       |
| 84 | 254/281/279/282x2/280/285/284/281   | 22589 / 9487 / 2.381  | 102.5       |
| 85 | 252/282/283x3/280/288/283/281       | 22874 / 10196 / 2.243 | 66.2        |
| 86 | 248/273/274/276/279/280/286/283/281 | 21689 / 9692 / 2.238  | 40.9        |

30

【 0 1 3 5 】

実施例 87 ~ 90 はさらに、本発明の方法を用いて、初期 BMSC / BPA モル比がさらに高い条件で、単一の押出工程でメチルサリチル末端基を有し、残留溶剤のレベルが極めて低いポリカーボネートを得る例を示す。実施例 5 と同様に BMSC 及び BPA を平衡化してオリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を形成した。BMSC / BPA モル比は 1.0375 であった。実施例 38 ~ 50 と同様に、オリゴマー状ポリカーボネートの単一溶液を実施例 16 ~ 19 と同様の構成の押出機に供給した。実施例 87 ~ 90 は、約 1.5 時間の期間にわたって一定間隔で採取したポリカーボネート生成物のサンプルを示す。各サンプルについて分子量及び残留サリチル酸メチルのレベルを測定した。実施例 87 ~ 90 についてのデータは表 12 に集約されており、溶融温度及びスクリュー速度を上げることにより残留サリチル酸メチルのレベルを極めて低くできることを実証している。ポリカーボネート生成物の低い分子量は BMSC の使用量が多いことを反映している。表 12 の実施例となる実験全体において、ポリカーボネート生成物は極めて透明かつ無色であった。

40

【 0 1 3 6 】

50

## 【表14】

表 12 スクリュー速度及び溶融温度のポリカーボネート生成物への影響、オリゴマー状  
ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液の押出、BMSC/BPA=1.0375、触媒=TBPA の  
み

| 例  | ベントの真空度(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm)/(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融温度<br>(°C) | スクリュー<br>速度<br>(rpm) | ダイ圧力<br>(psi) |
|----|---------------|----|----|----|----|-----------------------|------------|--------------|----------------------|---------------|
|    | V1            | V3 | V4 | V5 | V6 |                       |            |              |                      |               |
| 87 | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 15         | 276          | 125                  | 測定不能 *        |
| 88 | 17            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 25         | 282          | 250                  | 測定不能          |
| 89 | 20            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 30         | 290          | 374                  | 測定不能          |
| 90 | 21            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 33         | 297          | 501                  | 測定不能          |

\* 測定不能=低すぎて測定できない

表 12(続き)

| 例  | 実バレル温度(°C)                        | 分子量 Mw / Mn / PDI    | 残留 MS (ppm) |
|----|-----------------------------------|----------------------|-------------|
| 87 | 259/269/266/279/280x2/282/280/266 | 16233 / 7385 / 2.198 | 588         |
| 88 | 253/281/277/280x5/265             | 16500 / 7706 / 2.141 | 262         |
| 89 | 250/280/281x3/280/282/281/265     | 17008 / 7182 / 2.368 | 93.1        |
| 90 | 249/280/281x3/280/283/281/265     | 17149 / 7773 / 2.206 | 59.1        |

10

20

30

## 【0137】

実施例 91～94 は、本発明の方法を用いたコポリカーボネートの製造例を示す。コポリカーボネートは、高レベルのメチルサリチル末端基、極めて低いフリース基濃度及び低いレベルの残留溶剤を有することで特徴付けられる。実施例 91～93 で使用したオリゴマー状コポリカーボネートの溶液は次のようにして調製した。ヒドロキノン (BPA 0.8 モル当たり 0.2 モルの HQ)、BPA 及び BMSC (BPA 0.8 モル当たり 1.02 モルの BMSC) の混合物を実施例 5 と同様に平衡化した。触媒として TBPA (BPA 0.8 モル当たり 2.5 × 10⁻⁴ モルの TBPA) を使用して、オリゴマー状コポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を形成した。BMSC / (BPA + HQ) モル比は 1.02 であった。実施例 94 で使用したオリゴマー状ポリカーボネートの溶液は次のようにして調製した。ヒドロキノン (BPA 0.65 モル当たり 0.35 モルの HQ)、BPA 及び BMSC の混合物を実施例 5 と同様に平衡化した。触媒として TBPA (BPA 0.65 モル当たり 2.5 × 10⁻⁴ モルの TBPA) を使用して、オリゴマー状コポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を形成した。BMSC / (BPA + HQ) モル比は 1.015 であった。2つの溶液を次に実施例 16～19 と同様の構成の押出機に供給した。実施例 91～94 は、約 1.5 時間の期間にわたって一定間隔で採取したコポリカーボネート生成物のサンプルを示す。各サンプルについて分子量及び残留サリチル酸メチルのレベルを測定した。実施例 91～94 についてのデータは表 13 に集約されており、本発明の方法を用いたコポリカーボネートの形成を実証している。コポリカーボネート生成物は透明であったが、わずかに黄色であった。

40

50

【0138】

【表15】

表13 BPAとHQのコポリカーボネート、BMSC/(BPA+HQ)=1.02(例91~93)及び  
1.015(例94)、触媒=TBPAのみ

| 例  | ベントの真空度<br>(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm)/(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融温度<br>(°C) | スクリュー<br>速度<br>(rpm) | ダイ圧力<br>(psi) |
|----|-------------------|----|----|----|----|-----------------------|------------|--------------|----------------------|---------------|
|    | V1                | V3 | V4 | V5 | V6 |                       |            |              |                      |               |
| 91 | 15                | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 52         | 296          | 127                  | 447           |
| 92 | 15                | 28 | 28 | 29 | 29 | 50 / 22.0             | 53         | 315          | 250                  | 356           |
| 93 | 15                | 28 | 28 | 29 | 29 | 50 / 22.0             | 51         | 329          | 375                  | 254           |
| 94 | 21                | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 57         | 316          | 298                  | 325           |

表13(続き)

10

| 例  | 実バレル温度(°C)                          | 分子量 Mw / Mn / PDI     | 残留 MS<br>(ppm) |
|----|-------------------------------------|-----------------------|----------------|
| 91 | 229/282/272/280/279/280/278/278/280 | 30355 / 13295 / 2.283 | 1241.5         |
| 92 | 234/280/272/280x3/281/282/281       | 30242 / 13320 / 2.270 | 1076           |
| 93 | 244/280/273/281x3/283x2/281         | 30429 / 13338 / 2.281 | 1048.6         |
| 94 | 250/280/276/280x3/281/278/279       | 30156 / 13012 / 2.318 | 761.1          |

20

【0139】

30

実施例95～97は、ポリカーボネート繰返し単位の約30モル%がビフェノール(BP = 4,4'-ジヒドロキシビフェニル)から誘導され、約70モル%がビスフェノールA(BPA)から誘導されたコポリカーボネートの製造に、本発明の方法を用いる例を示す。実施例95～97で使用したオリゴマー状コポリカーボネートの溶液は次のようにして調製した。ビフェノール(BPA 0.7モル当たり0.3モルのBP)、BPA及びBMSC(BPA 0.7モル当たり1.015モルのBMSC)の混合物を実施例5と同様に平衡化した。触媒としてTBPA(BPA 0.7モル当たり $2.5 \times 10^{-4}$ モルのTBPA)を使用して、オリゴマー状コポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を形成した。BMSC対(BPA + HQ)合計モル数のモル比は1.015であった。溶液を実施例16～19と同様の構成の脱蔵型押出機に供給した。実施例95～97は、約1.5時間の期間にわたって一定間隔で採取したコポリカーボネート生成物のサンプルを示す。各サンプルについて分子量及び残留サリチル酸メチルのレベルを測定した。実施例95～97についてのデータは表14に集約されており、BP及びBPA残基両方を有するコポリカーボネートの形成に関してばらつきがない。コポリカーボネート生成物サンプルは透明で、目に見える黄色度をもたなかつた。コポリカーボネートサンプルについて観察された分子量は予想より低く、モノマーの初期平衡化を行った反応容器の押出後検査を促した。比較的不溶性のジヒドロキシ芳香族化合物であるビフェノールの一部が平衡化反応中に溶解しないことが分かった。このことは、BMSC対(BP + BPA)合計モル数のモル比を1.015より高くするのに有効であった。ポリカーボネート生成物について測定された分子量は、BMSC / (BP + BPA)モル比が約1.037で、より一定であった。

40

50

( 例えは、B M S C / B P A モル比が 1 . 0 3 7 5 であるビスフェノールAポリカーボネートの製造についての表 1 2 に報告したデータ参照。 )

## 【 0 1 4 0 】

## 【 表 1 6 】

表 14 BPA70%とビフェノール(BP)30%のコポリカーボネート、MSC/(BPA+BP)=1.015、  
触媒=TBPAのみ

| 例  | ベントの真空度(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm)/(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融温度<br>(°C) | スクリュー<br>速度 (rpm) | ダイ<br>圧力<br>(psi) |
|----|---------------|----|----|----|----|-----------------------|------------|--------------|-------------------|-------------------|
|    | V1            | V3 | V4 | V5 | V6 |                       |            |              |                   |                   |
| 95 | 24            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 45         | 302          | 350               | 106               |
| 96 | 24            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 44         | 302          | 350               | 94                |
| 97 | 26            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 42         | 300          | 401               | 40                |

表 14(続き)

10

20

| 例  | 実バレル温度(°C)                          | 分子量 Mw / Mn / PDI    | 残留 MS (ppm) |
|----|-------------------------------------|----------------------|-------------|
| 95 | 256/305/284/282/281/280/283/281/265 | 19691 / 9264 / 2.125 | 1835        |
| 96 | 261/302/290/280x3/281/280/265       | 19415 / 9031 / 2.150 | 2004        |
| 97 | 263/300/290/280x5/265               | 17867 / 8486 / 2.105 | 1942        |

## 【 0 1 4 1 】

実施例 9 8 ~ 1 0 1 は、4 , 4 ' - スルホニルジフェノール ( B P S ) 及びビスフェノール A ( B P A ) から誘導されたポリカーボネート繰返し単位を含有するコポリカーボネートの製造に、本発明の方法を用いた例を示す。実施例 9 8 ~ 9 9 で使用したオリゴマー状コポリカーボネートの溶液は次のようにして調製した。4 , 4 ' - スルホニルジフェノール ( B P A 0 . 8 モル当たり 0 . 2 モルの B P S ) 、 B P A 及び B M S C ( B P A 0 . 8 モル当たり 1 . 0 2 モルの B M S C ) の混合物を実施例 5 と同様に平衡化した。触媒として T B P A ( B P A 0 . 8 モル当たり  $2 . 5 \times 10^{-4}$  モルの T B P A ) を使用して、オリゴマー状コポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を形成した。B M S C 対 ( B P A + B P S ) モル比は 1 . 0 2 であった。実施例 1 0 0 ~ 1 0 1 で使用したオリゴマー状ポリカーボネートの溶液は次のようにして調製した。B P S ( B P A 0 . 6 0 モル当たり 0 . 4 0 モルの B P S ) 、 B P A 及び B M S C ( B P A 0 . 6 モル当たり 1 . 0 2 2 モルの B M S C ) の混合物を実施例 5 と同様に平衡化した。触媒として T B P A ( B P A 0 . 6 0 モル当たり  $2 . 5 \times 10^{-4}$  モルの T B P A ) を使用して、オリゴマー状コポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を形成した。B M S C 対 ( B P A + B P S ) モル比は 1 . 0 2 2 であった。2つの溶液を次に実施例 1 6 ~ 1 9 と同様の構成の押出機に供給した。実施例 9 8 ~ 1 0 1 は、約 3 . 0 時間の合計期間にわたって一定間隔で採取したコポリカーボネート生成物のサンプルを示す。各サンプルについて分子量及び残留サリチル酸メチルのレベルを測定した。実施例 9 8 ~ 1 0 1 についてのデータは表 1 5 に集約されており、本発明の方法を用いて B P A 及び B P S 由来の繰返し単位両方を含有するコポリカーボネートの形成に関して安定している。

30

40

## 【 0 1 4 2 】

50

## 【表17】

表 15 4,4'-スルホニルジフェノール(BPS)20%及び 40%のコポリカーボネート:  
BMSC/(BPA+BPS)=1.02~1.022、触媒=TBPAのみ

| 例   | ベントの真空度(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(rpm)/(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融温度<br>(°C) | スクリュー速度<br>(rpm) | ダイ圧力<br>(psi) |
|-----|---------------|----|----|----|----|-----------------------|------------|--------------|------------------|---------------|
|     | V1            | V3 | V4 | V5 | V6 |                       |            |              |                  |               |
| 98  | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 80         | 324          | 200              | 744           |
| 99  | 15            | 28 | 28 | 29 | 29 | 40 / 17.6             | 79         | 323          | 200              | 690           |
| 100 | 16            | 28 | 28 | 29 | 29 | 35 / 15.4             | 76         | 334          | 225              | 615           |
| 101 | 17            | 28 | 28 | 29 | 29 | 35 / 15.4             | 80         | 330          | 201              | 694           |

10

表 15(続き)

| 例   | 実バレル温度(°C)                        | 分子量 Mw / Mn / PDI    | 残留 MS (ppm) |
|-----|-----------------------------------|----------------------|-------------|
| 98  | 246/280/279/280x3/273/280x2       | 37069 / 15446 / 2.40 | 556         |
| 99  | 251/280x5/281/280/280             | 37031 / 15227 / 2.43 | 522         |
| 100 | 249/281/280/281x2/280/286/281/281 | 39014 / 13708 / 2.85 | 578         |
| 101 | 252/280x8                         | 38194 / 13843 / 2.76 | 563         |

20

## 【0143】

## 実施例 102

30

オリゴマー状ポリカーボネートの溶液を実施例 5 と同様に製造し、窒素雰囲気(50 ~ 60 psig の N<sub>2</sub>)下の供給タンク内で約 160 の温度に加熱する。窒素を用いて、加熱された移送ラインを介して供給タンクと連通した歯車ポンプのポンプヘッド(揚程)を発生するのに十分な圧力を付与する。その上、ポリマー・溶剤混合物はさらに市販の安定剤である IRGAFOS 168(オリゴマー状ポリカーボネートの重量に基づいて約 0.12 重量%)及び IRGANOX 1010(オリゴマー状ポリカーボネートの重量に基づいて約 0.10 重量%)を含有する。溶液を歯車ポンプにより、加熱された供給タンクから、毎時約 301 b の溶液の流量で、約 265 に維持された熱交換器に送る。溶液は熱交換器から約 240 の温度で出てきて、圧力制御弁を介して、長さ対直径(L/D)比が約 5.6 である 10 バレルの直径 25 mm の同方向回転噛合式二軸押出機の 3 番バレルの上流端に供給される。圧力開放弁のクラッキング圧力を電子制御して、オリゴマー状ポリカーボネートの過熱溶液の定常流れが押出機に送り込まれるようにし、押出機の複数の加熱区域を約 260 ~ 約 290 の範囲の温度に維持する。押出機への供給量は約 301 b / hr である。熱交換器と圧力制御弁間の移送ラインは、圧力制御弁を介して押出機に導入される際の溶液の温度がサリチル酸メチル(沸点 221)の沸点より約 20 高くなるように、加熱する。押出機はスクリュー速度約 460 rpm で運転する。押出機にはさらに 2 番バレルのところで、押出機のバレルに直角に位置する側方フィーダが設かれている。側方フィーダは加熱されず、L/D 比約 1.0 であり、前方搬送要素のみからなる 2 つのスクリューを有する。押出機バレルから最も離れた端部で、側方フィーダには单一大気圧ベント(V1)が設けられている。側方フィーダのスクリューの搬送要素は、押

40

50

出機に向かってかつ側方フィーダのベントから遠ざかる方向へ搬送する形状とされている。押出機にはさらに、1番バレル及び4番バレルの位置で2つの追加の大気圧ベントV2及びV3が、また6番バレル及び8番バレルの位置で真空ベント（大気圧より低い圧力で作動するベント）V4及びV5が設けられている。3つの大気圧ベント、即ち押出機上の2つと側方フィーダ上の1つはそれぞれ、溶剤蒸気除去ライン、凝縮器及び溶剤液体受け入れ容器を含む溶剤除去兼回収マニホールドに連結されている。真空ベントは同様に溶剤回収に適切な構成となっている。回収されたエステル置換フェノールは蒸留その他の手段により精製され、追加のエステル置換ジアリールカーボネートの製造にリサイクルされる。押出機スクリュー要素は、搬送要素及び混練要素両方からなる。押出機及び側方フィーダ両方の搬送要素のすべてが前向きねじの搬送要素である。混練要素は、機能に応じて、中立、前向きねじ及び後ろ向きねじの混練要素を含む。押出機の2番及び3番バレルでは、前向き及び中立ねじの混練要素からなる混練ブロックを使用する。押出機スクリューには、後ろ向きねじの混練要素から構成された混練ブロックよりなる溶融物シールが設けられている。溶融物シールは5番及び7番バレルに配置される。真空ベントは溶融物シールの下流で6番バレル及び8番バレル上に配置され、約28 in Hgの真空レベルで作動する（フル真空又はゼロ絶対圧力を示す真空計の読み取り値は約30 in Hgとなる）。押出機のダイ前面から出てくるポリカーボネート生成物（溶融温度約325<sup>10</sup>）をストランド化し、ペレット化する。ペレット状のポリカーボネート生成物は、重量平均分子量Mwが（GPC分析で）約20000ダルトン超えであり、残留エステル置換フェノール含量が約1重量%未満であることが分かる。ポリカーボネート生成物は末端封止レベルが高く、フリース生成物含量が約100 ppm未満である。<sup>20</sup>

#### 【0144】

##### 実施例103～181の概略手順

30ガロンのチタン反応器を用いて、モノマーを溶融し、溶融したモノマーを触媒と混合し、モノマーを触媒の存在下で予備反応（平衡化）して、オリゴマー状ポリカーボネートがサリチル酸メチルに溶解した溶液を形成した。モノマーの溶融、そして得られる溶液の所望温度への加熱に必要な熱は、反応器の加熱ジャケットの内側に循環させることができる約210<sup>30</sup>に加熱した加熱オイルの流れから得た。反応器は、窒素ガスで約80 psiの絶対圧力に加圧することができた。反応器はまた、平衡化反応で生成したサリチル酸メチル副生物の一部を、溶液の脱蔵型押出機への導入前に、溶液から除去する場合に用いるために、真空下での運転も可能なように構成されていた。反応容器を受器及び真空出口が取り付けられた多管円筒形凝縮器に連結した。反応容器から蒸留したサリチル酸メチルを受器に捕集した。受器を感度のよいはかりの上に装着し、このはかりでストリッピングを行う場合に反応器から除去されるサリチル酸メチルの量をモニターし測定した。反応器内部の強力攪拌機を用いてモノマー及び触媒の初期反応性混合物を均質にした。攪拌機は、本プロセスの運転中に追加のモノマー及び触媒を混入するのにも使用できた。フュームドシリカやナノクレイのような無機充填材をポリカーボネート生成物に練り込む必要のある実験では、効率的な混合が有利であることを確かめた。攪拌機は、オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液への無機充填材の均一な分散を実現し、この後溶液を押出機に導入すれば、無機充填材を含有する高分子量のポリカーボネートに転化した。反応器の底部に連結した容積形歯車ポンプを用いて、オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチル溶液を反応器から押出機に所望の流量で移送した。ある例では、オリゴマー状ポリカーボネートの溶液の温度を制御するために、長さ10フィートの二重管熱交換器をポンプと押出機の間に挿入した。代表的には、押出機に導入する溶液の温度は約170<sup>40</sup>～250であった。押出機に1番バレルにて密に連結した圧力制御弁（Badger Meter社から入手できるRESEARCH圧力制御弁）を熱交換器のすぐ下流に配置した。圧力制御弁を用いて押出機を原料送出システムから隔離した。代表的には原料送出システムと押出機を異なる圧力で運転した。即ち、圧力制御弁の上流側に位置する原料送出システムは代表的には正の圧力で運転し、一方押出機のフィード入口区域の圧力を代表的には大気圧より低くした。弁の「設定」又は「クラッキング」圧力は、熱交換器から出

50

てくる溶液の排出温度に基づいて調節でき、代表的には、溶液温度が高いほど、オリゴマー状ポリカーボネートの溶液が押出機のフィード入口区域に達した際のサリチル酸メチルのフラッシュ蒸発速度を制御するために、高い設定圧力が必要となる。押出機は、14バレルを有し、長さ対直径(L/D)比が約5.6であるZSK25mm同方向回転噸合式二軸押出機であった。押出機には6つのベントポートV1~V6を設けたが、これらのベントは、使用した各オリゴマー状ポリカーボネート溶液中に存在する相当な量のサリチル酸メチル溶剤を除去するために、異なる真空レベルで作動可能であった。これらのベントポートでの絶対圧力を調節して、脱蔵効率と溶剤の急激な蒸発による溶液の発泡の可能性との釣り合いをとった。ベントポートV1及びV2はわずかな真空で作動させ、一方ベントポートV3~V6はフル真空で作動させた。ベントポートV1~V6は押出機の長さに沿って、それぞれ4番バレル(V1)、5番バレル(V2)、7番バレル(V3)、9番バレル(V4)、11番バレル(V5)及び13番バレル(V6)に配置した。使用したスクリュー形状を図2に示す。

#### 【0145】

実施例103~105では、触媒の酢酸テトラブチルホスホニウム(TBPA)を使用したビスフェノールA1モル当たり約 $2.5 \times 10^{-4}$ モルの触媒に相当する量使用した。BMS C(BPA1モル当たり1.02モル)、BPA及び触媒の混合物を反応器に入れ、約180°の温度に約1時間加熱し、構造IIに対応するメチルサリチル末端基を有するオリゴマー状BPAポリカーボネートのサリチル酸メチルへの均質溶液を形成した。溶液は約5.5重量%のサリチル酸メチルであった。この溶液を、歯車ポンプを用いて、熱交換器及び圧力制御弁を通して脱蔵型押出機の入口区域に移送した。熱交換器から出てくる溶液の温度は反応器内の溶液の温度より約9~16°高かった。押出機ベントポート圧力、押出機への溶液の導入速度(表16の「質量流量(1b/hr)」参照)、その他の運転条件を表16に示す。2番ベントV2(図示せず)のベントポート圧力はV1のそれと同じであった。項目「ダイ圧力(psi)」の欄は押出機のダイ前面で測定した圧力を示す。

#### 【0146】

## 【表18】

表16 ビスフェノールAホモポリカーボネート:BMSC/BPA=1.02、触媒=TBPAのみ

| 例   | ベントの真密度(inHg) |    |    |    |    | 質量流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュー速<br>度<br>(rpm) | ダイ<br>圧力<br>(psi) | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制<br>御弁直<br>前の材<br>料温度<br>(°C) |
|-----|---------------|----|----|----|----|-----------------|------------|------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------------|
|     | V1            | V3 | V4 | V5 | V6 |                 |            |                  |                          |                   |                           |                                  |
| 103 | 13            | 28 | 28 | 29 | 29 | 25              | 56         | 304              | 194                      | 283               | 179                       | 188                              |
| 104 | 13            | 28 | 28 | 29 | 29 | 25              | 54         | 301              | 179                      | 298               | 179                       | 188                              |
| 105 | 16            | 28 | 28 | 29 | 29 | 20              | 58         | 300              | 150                      | 285               | 176                       | 192                              |

表16(続き)

| 例   | 実バレル温度(°C)                | Mw / Mn       | 残留<br>MS<br>(ppm) <sup>1</sup> | BPA-<br>OH<br>(ppm) <sup>1</sup> | サリチ<br>ルOH<br>(ppm) <sub>1</sub> | 末端封<br>止率(%) |
|-----|---------------------------|---------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|
| 103 | 251/281/280x6/281         | 29669 / 13122 | 1133                           | 88                               | 21                               | 96           |
| 104 | 254/280x5/278/279/280     | 29896 / 13239 | 1176                           | 105                              | 30                               | 95           |
| 105 | 258/281x2/280x3/279x2/280 | 31597 / 13912 | 851                            | 82                               | 27                               | 96           |

<sup>1</sup> <sup>31</sup>P-NMRで測定

## 【0147】

実施例103～105のデータから、選択した押出機条件下で高分子量ポリカーボネートが得られたことが分かる。さらに、ポリカーボネート生成物サンプル中の残留サリチル酸メチル(MS)溶剤のレベル(表16の「残留MS(ppm)」参照)は低い。ポリカーボネート生成物は末端封止(表16の「末端封止率(%)」参照)が高度(95～96%)である。ポリカーボネート生成物中に存在する遊離ヒドロキシル基は、<sup>31</sup>P-NMRにより、末端ビスフェノールA基(表16の「BPA-OH(ppm)」参照)及び末端サリチル基(即ち構造IXを有する基)(表16の「サリチルOH(ppm)」参照)に結合していることが確認された。

## 【0148】

実施例106～109は、触媒として使用したBPA1モル当たり $2.5 \times 10^{-4}$ モルの水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)と $1 \times 10^{-6}$ モルの水酸化ナトリウムの組合せを使用した以外は、実施例103～105と同様に行った。使用した押出機条件及びポリカーボネート生成物の特性についてのデータを下記の表17に示す。表17のデータは、エステル交換触媒としてTMAHと水酸化ナトリウムの組合せを使用して、選択した押出機条件下でメチルサリチル末端基IIを有する高分子量BPAポリカーボネートが得られることを実証している。

## 【0149】

10

20

30

40

## 【表19】

表17 ビスフェノールAホモポリカーボネート:BMSC/BPA=1.02、触媒=TMAH+NaOH

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュ一速<br>度<br>(rpm) | ダイ压<br>力<br>(psi) | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制御<br>弁直前の<br>材料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |                       |            |                  |                          |                   |                           |                              |
| 106 | 16             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20                    | 69         | 303              | 130                      | 564               | 180                       | 182                          |
| 107 | 16             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20                    | 73         | 309              | 130                      | 702               | 182                       | 182                          |
| 108 | 17             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20                    | 74         | 310              | 130                      | 781               | 175                       | 181                          |
| 109 | 17             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20                    | 77         | 311              | 130                      | 770               | 172                       | 179                          |

表17(続き)

| 例   | 実バレル温度(°C)    | Mw / Mn / PDI         | 残留 MS<br>(ppm) <sup>1</sup> |
|-----|---------------|-----------------------|-----------------------------|
| 106 | 255/280x8     | 31481 / 13033 / 2.415 | 980                         |
| 107 | 257/280x8     | 33766 / 14490 / 2.330 | 922                         |
| 108 | 258/280x8     | 34787 / 15086 / 2.306 | 1066                        |
| 109 | 259/281/280x7 | 34875 / 14052 / 2.482 | 1063                        |

<sup>1</sup> GPCで測定

10

20

30

40

## 【0150】

実施例110～112は、実施例103～105と同様の構成の押出機で行われ、本発明の方法を用いてコポリカーボネートを製造する具体例を示す。出発モノマーであるBPA、ヒドロキノン(HQ)及びBMSCを反応器に、エステル交換触媒である酢酸テトラブチルホスホニウム(TBPA、BPAとHQの合計1モル当たり $1.0 \times 10^{-4}$ モル)とともに仕込んだ。混合物を窒素雰囲気下約195℃に約1時間加熱し搅拌して、BPA構造単位、HQ構造単位及び構造IIのメチルサリチル末端基を含有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を生成した。ヒドロキノン対全ビスフェノール(BPA+HQの合計モル数)のモル比は約0.4であり、BMSCのモル数対BPA及びHQの合計モル数の比は約1.015であった。ダイ前面から出てくるポリカーボネートをペレット化し、特性決定した。分子量をゲル浸透クロマトグラフィで測定した。

## 【0151】

## 【表20】

表 18 ビスフェノール A-ヒドロキノンコポリカーボネート: BMSC/(BPA+HQ)=1.015、触媒=TBPA のみ、HQ/(HQ+BPA)=0.40

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                | 溶液質量流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融温度<br>(°C) | スクリュー速度<br>(rpm) | ダイ圧力<br>(psi) | 反応機内<br>の材料温度<br>(°C) | 圧力制御<br>弁直前の<br>材料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|------------|--------------|------------------|---------------|-----------------------|------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |                   |            |              |                  |               |                       |                              |
| 110 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20                | 40         | 303          | 201              | 89            | 195                   | 203                          |
| 111 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20                | 32         | 298          | 201              | 140           | 195                   | 203                          |
| 112 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20                | 22         | 292          | 202              | 89            | 194                   | 203                          |

表 18(つづき)

| 例   | 実バレル温度(°C)            | Mw / Mn       | 残留 MS<br>(ppm) <sup>1</sup> | BPA-OH<br>(ppm) <sup>2</sup> | HQ-OH<br>(ppm) <sup>2</sup> | サリチルOH<br>(ppm) <sup>2</sup> | 末端封止率<br>(%) |
|-----|-----------------------|---------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------|
| 110 | 266/280x5/283/280x2   | 25978 / 11411 | 1624.8                      | 364                          | 268                         | 157                          | 73           |
| 111 | 264/280x5/279/279/280 | 22091 / 9666  | 1987.5                      | 499                          | 353                         | 258                          | 68           |
| 112 | 262/280x8             | 19071 / 8033  | 1590.8                      | 673                          | 441                         | 384                          | 65           |

<sup>1</sup> GPCで測定 <sup>2</sup> <sup>31</sup>P-NMRで測定

## 【0152】

20

実施例 113 ~ 115 は、実施例 103 ~ 105 と同様の構成の押出機で行われ、本発明の方法を用いて、メチルヒドロキノン及び BPA から誘導された構造単位を含有するコポリカーボネートを製造する具体例を示す。出発モノマーである BPA、メチルヒドロキノン (MeHQ) 及び BMSC を反応器に、エステル交換触媒である酢酸テトラブチルホスホニウム (TBPA、BPA と MeHQ の合計 1 モル当たり  $1.0 \times 10^{-4}$  モル) とともに仕込んだ。混合物を約 175 ~ 190 に加熱し、窒素雰囲気下約 1 時間攪拌して、BPA 構造単位、MeHQ 構造単位及び構造 II のメチルサリチル末端基を含有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を生成した。メチルヒドロキノン対全ビスフェノール (BPA + MeHQ) のモル比は約 0.9 であり、BMSC のモル数対 BPA 及び MeHQ の合計モル数の比は約 1.02 であった。ダイ前面から出てくる透明なさかに暗色のポリカーボネートをペレット化し、特性決定した。分子量をゲル浸透クロマトグラフィで測定した。

30

40

## 【0153】

## 【表21】

表 19 BPA-メチルヒドロキノンコポリカーボネート: BMSC/(BPA+MeHQ)=1.02、触媒  
=TBPA、MeHQ/(BPA+MeHQ)=0.9

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュ一速<br>度<br>(rpm) | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制御<br>弁直前の<br>材料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |                       |            |                  |                          |                           |                              |
| 113 | 25             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20                    | 36         | 294              | 201                      | 188                       | 179                          |
| 114 | 25             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20                    | 36         | 295              | 201                      | 184                       | 194                          |
| 115 | 28             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20                    | 40         | 300              | 251                      | 173                       | 190                          |

表 19(続き)

| 例   | 実バレル温度(°C)                    | Mw / Mn / PDI         | 残留 MS<br>(ppm) <sup>1</sup> |
|-----|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 113 | 252/280x5/284/280x2           | 24818 / 10530 / 2.357 | 1525                        |
| 114 | 251/280x5/279/280x2           | 26949 / 11385 / 2.367 | 1466                        |
| 115 | 250/280x2/281/280x2/281x2/280 | 29145 / 11871 / 2.455 | 1078                        |

<sup>1</sup> GPCで測定

## 【0154】

30

実施例 116 ~ 117 は、実施例 103 ~ 105 と同様の構成の押出機で行われ、本発明の方法を用いて、メチルヒドロキノン及び BPA から誘導された構造単位を含有するコポリカーボネートを製造する具体例を示す。出発モノマーである BPA、メチルヒドロキノン (MeHQ) 及び BMSC を反応器に、エステル交換触媒である水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH、BPA と MeHQ の合計 1 モル当たり  $2.5 \times 10^{-4}$  モル) 及び水酸化ナトリウム (NaOH、BPA と MeHQ の合計 1 モル当たり  $1 \times 10^{-6}$  モルの NaOH) とともに仕込んだ。混合物を約 185 ℃ に加熱し、窒素雰囲気下約 1 時間攪拌して、BPA 構造単位、MeHQ 構造単位及び構造 II のメチルサリチル末端基を含有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を生成した。メチルヒドロキノン対全ビスフェノール (BPA + MeHQ のモル数) のモル比は約 0.8 であり、BMSC のモル数対 BPA 及び MeHQ の合計モル数の比は約 1.015 であった。ダイ前面から出てくる透明なかすかに桃色のポリカーボネートをペレット化し、特性決定した。分子量をゲル浸透クロマトグラフィで測定した。

40

## 【0155】

## 【表22】

表 20 BPA-MeHQ コポリカーボネート : BMSC/(BPA+MeHQ)=1.015、触媒  
=TMAH+NaOH、MeHQ/(BPA+MeHQ)=0.8

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュー速<br>度<br>(rpm) | ダイ压<br>力<br>(psi) | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制<br>御弁直<br>前の材<br>料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |                       |            |                  |                          |                   |                           |                                  |
| 116 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20                    | 57         | 303              | 145                      | 66                | 186                       | 187                              |
| 117 | 21             | 28             | 28             | 29             | 29             | 25                    | 44         | 303              | 177                      | 122               | 183                       | 184                              |

表 20(続き)

| 例   | 実バレル温度(°C)                    | Mw / Mn /PDI          | 残留 MS<br>(ppm) <sup>1</sup> |
|-----|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 116 | 246/280/281x2/280x2/286/281x2 | 45341 / 19373 / 2.340 | 571                         |
| 117 | 243/280x5/279/280x2           | 33964 / 15199 / 2.235 | 1203.8                      |

<sup>1</sup> GPCで測定

## 【0156】

実施例 118～120 は、実施例 103～105 と同様の構成の押出機で行われ、本発明の方法を用いて、ヒドロキノン及び BPA から誘導された構造単位を含有するコポリカーボネートを製造する具体例を示す。出発モノマーである BPA、ヒドロキノン (HQ) 及び BMSC を反応器に、エステル交換触媒である水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH、BPA と HQ の合計 1 モル当たり  $2.5 \times 10^{-4}$  モル) 及び水酸化ナトリウム (NaOH、BPA と HQ の合計 1 モル当たり  $2 \times 10^{-6}$  モルの NaOH) とともに仕込んだ。混合物を約 175 ℃ に加熱し、窒素雰囲気下約 1 時間攪拌して、BPA 構造単位、HQ 構造単位及び構造 II のメチルサリチル末端基を含有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を生成した。ヒドロキノン対 BPA のモル比は約 2 : 8 であり、BMSC のモル数対 BPA 及び HQ の合計モル数の比は約 1.024 であった。ダイ前面から出てくる透明な無色のポリカーボネートをペレット化し、特性決定した。分子量をゲル浸透クロマトグラフィで測定した。表 21 中の略語「測定不能」は低すぎて測定できないことを意味する。

## 【0157】

10

20

30

40

## 【表23】

表 21 ビスフェノール A-ヒドロキノンコポリカーボネート: BMSC/(BPA+HQ)=1.024、触媒=TMAH+NaOH、HQ/(BPA+HQ)=0.2

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュー速<br>度<br>(rpm) | ダイ压<br>力<br>(psi) | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制<br>御弁直<br>前の材<br>料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |                       |            |                  |                          |                   |                           |                                  |
| 118 | 19             | 28             | 26             | 29             | 29             | 20                    | 74         | 310              | 177                      | 測定<br>不能          | 174                       | 174                              |
| 119 | 19             | 28             | 26             | 29             | 29             | 20                    | 74         | 311              | 177                      | 測定<br>不能          | 173                       | 174                              |
| 120 | 19             | 28             | 26             | 29             | 29             | 20                    | 73         | 311              | 177                      | 測定<br>不能          | 174                       | 174                              |

表 21(続き)

| 例   | 実バレル温度(°C)    | Mw / Mn     | 残留 MS<br>(ppm) <sup>1</sup> | BPA-OH<br>(ppm) <sup>1</sup> | HQ-OH<br>(ppm) <sup>1</sup> | サリチルOH<br>(ppm) <sup>1</sup> | 末端封<br>止率(%) |
|-----|---------------|-------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------|
| 118 | 244/280x8     | 35511/15888 | 423                         | 48                           | 13                          | 13                           | 97           |
| 119 | 244/280x7/281 | 37028/16257 | 454                         | 55                           | 17                          | 13                           | 96           |
| 120 | 244/280x7/281 | 37684/16480 | 451                         | 73                           | 20                          | 24                           | 94           |

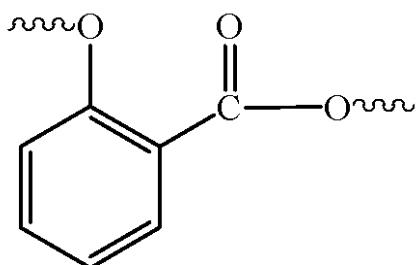
<sup>1</sup><sup>31</sup>P-NMRで測定

## 【0158】

実施例118のコポリカーボネート生成物を、さらにプロトン及び<sup>1</sup><sup>3</sup>C-NMRで特性決定した。これにより、サリチル酸メチルがポリカーボネート鎖の主鎖に完全に組み込まれている、下記構造XII:

## 【0159】

## 【化13】



XII

## 【0160】

で表される繰返し単位を(BPA由来の繰返し単位に基づいて)約0.8モル%含有することが分かった。さらに、これらのNMR分析から、実施例118のコポリカーボネート

10

20

30

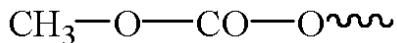
40

50

生成物中にメチルカーボネート末端基 X III I :

【0161】

【化14】



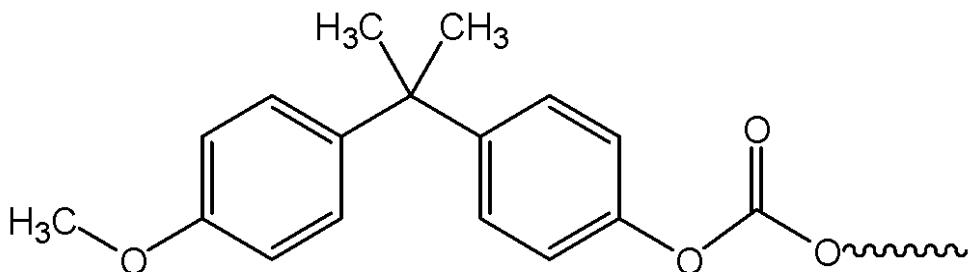
XIII

【0162】

が、BPA由来の繰返し単位に基づいて約0.93モル%（即ち、100モルのBPA由来の繰返し単位に対して0.93モルの構造単位X III I）に相当する量存在することが確認された。最後に、実施例118のコポリカーボネート生成物のNMR分析から、下記構造X IV :

【0163】

【化15】



XIV

【0164】

で表されるメチルエーテル末端基が、100モルのビスフェノールA由来の繰返し単位に対して約0.39モル（即ち、コポリカーボネート生成物中に存在する全BPA由来の繰返し単位に基づいて0.39モル%）に相当する量存在することが確認された。

【0165】

実施例119～121は、実施例103～105と同様の構成の押出機で行われ、本発明の方法を用いて、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン及びBPAから誘導された構造単位を含有するポリカーボネートターポリマーを製造する具体例を示す。出発モノマーであるBPA、ヒドロキノン(HQ)、メチルヒドロキノン(MeHQ)及びBMSMを反応器に、エステル交換触媒である水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH、BPAとHQとMeHQの合計1モル当たり $2.5 \times 10^{-4}$ モル)及び水酸化ナトリウム(NaOH、BPAとHQとMeHQの合計1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モルのNaOH)とともに仕込んだ。混合物を約195℃に加熱し、窒素雰囲気下約1時間攪拌して、BPA構造単位、HQ構造単位、MeHQ構造単位及び構造IIのメチルサリチル末端基を含有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を生成した。使用したビスフェノール混合物は約40モル%のBPA、40モル%のHQ及び20モル%のMeHQを含有した。BMSMのモル数対BPA、HQ及びMeHQの合計モル数の比は約1.015であった。即ち、(BMSMモル数)/(BPAモル数+HQモル数+MeHQモル数)=1.015。ダイ前面から出てくる透明な明るい色のポリカーボネートをペレット化し、特性決定した。分子量をゲル浸透クロマトグラフィで測定した。

【0166】

10

20

30

40

## 【表24】

表 22 BPA40%、HQ40%及び MeHQ20%を含有するポリカーボネートターポリマー:  
BMSC/(BPA+HQ+MeHQ)=1.015、触媒=TMAH+NaOH

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュー速<br>度<br>(rpm) | ダイ压<br>力<br>(psi) | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制<br>御弁直<br>前の材<br>料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |                       |            |                  |                          |                   |                           |                                  |
| 119 | 22             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20                    | 27         | 290              | 181                      | 22                | 195                       | 198                              |
| 120 | 18             | 25             | 27             | 29             | 29             | 20                    | 18         | 288              | 270                      | 13                | 195                       | 194                              |
| 121 | 25             | 28             | 28             | 29             | 29             | 18                    | 16         | 285              | 213                      | 10                | 192                       | 198                              |

表 22(続き)

| 例   | 実バレル温度(°C)                  | Mw / Mn / PDI        | 残留 MS<br>(ppm) <sup>1</sup> |
|-----|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 119 | 249/279/280x4/292/280x2     | 21054 / 8675 / 2.427 | 996                         |
| 120 | 248/280x3/279/280/279x2/280 | 17495 / 7187 / 2.434 | 804                         |
| 121 | 252/280x5/279/280x2         | 15809 / 6405 / 2.468 | 771                         |

<sup>1</sup> GPCで測定

## 【0167】

実施例122～124は、実施例103～105と同様の構成の押出機で行われ、本発明の方法を用いて、ビフェノール、メチルヒドロキノン及びBPAから誘導された構造単位を含有するポリカーボネートターポリマーを製造する具体例を示す。出発モノマーであるビフェノール(BP)、メチルヒドロキノン(MeHQ)、ビスフェノールA(BPA)及びBMSCを反応器に、エステル交換触媒である水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH、BPとMeHQとBPAの合計1モル当たり $2.5 \times 10^{-4}$ モル)及び水酸化ナトリウム(NaOH、BPとMeHQとBPAの合計1モル当たり $2.0 \times 10^{-6}$ モルのNaOH)とともに仕込んだ。混合物を約170℃に加熱し、窒素雰囲気下約1時間攪拌して、BP構造単位、MeHQ構造単位、BPA構造単位及び構造IIのメチルサリチル末端基を含有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を生成した。押出機に供給したオリゴマー状ポリカーボネートをGPCで特性決定した(Mw=5584、Mn=2115)。使用したビスフェノール混合物は約33モル%のBP、約33モル%のMeHQ及び約33モル%のBPAを含有した。BMSCのモル数対BP、MeHQ及びBPAの合計モル数の比は約1.028であった。即ち、(BMSCモル数)/(BPモル数+MeHQモル数+BPAモル数)=1.028。押出機に導入した溶液は約59重量%のサリチル酸メチルであった。ダイ前面から出てくる透明な明るい色のポリカーボネートをペレット化し、特性決定した。分子量をゲル浸透クロマトグラフィで測定した。

## 【0168】

10

20

30

40

## 【表25】

表23 BP33%、MeHQ33%及びBPA33%を含有するポリカーボネートターpolymer:

BMSC/(BP+MeHQ+BPA)=1.028、触媒=TMAH+NaOH

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュー速<br>度<br>(rpm) | ダイ压<br>力<br>(psi) <sup>1</sup> | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制<br>御弁直<br>前の材<br>料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |                       |            |                  |                          |                                |                           |                                  |
| 122 | 17             | 28             | 25             | 29             | 29             | 20                    | 57         | 300              | 145                      | 測定<br>不能                       | 173                       | 174                              |
| 123 | 22             | 28             | 25             | 29             | 29             | 20                    | 61         | 301              | 145                      | 測定<br>不能                       | 172                       | 174                              |
| 124 | 22             | 28             | 25             | 29             | 29             | 20                    | 54         | 301              | 145                      | 測定<br>不能                       | 172                       | 174                              |

表23(続き)

| 例   | 実バレル温度(°C)                    | Mw / Mn / PDI         | 残留 MS<br>(ppm) <sup>2</sup> |
|-----|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 122 | 252/280/272/280x3/279/280/290 | 29202 / 13381 / 2.182 | 605.1                       |
| 123 | 251/280/273/280x5/290         | 29555 / 13410 / 2.204 | 657                         |
| 124 | 250/280/272/280x5/290         | 30183 / 13445 / 2.245 | 726                         |

<sup>1</sup>「測定不能」はダイ圧力が低すぎて測定できない。<sup>2</sup>GPCで測定

## 【0169】

実施例125～127は、実施例103～105と同様の構成の押出機で行われ、本発明の方法を用いて、レゾルシノール、ヒドロキノン及びBPAから誘導された構造単位を含有するポリカーボネートターpolymerを製造する具体例を示す。出発モノマーであるレゾルシノール(RS)、ヒドロキノン(HQ)、ビスフェノールA(BPA)及びBMSを反応器に、エステル交換触媒である水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH、RSとHQとBPAの合計1モル当たり $2.5 \times 10^{-4}$ モル)及び水酸化ナトリウム(NaOH、RSとHQとBPAの合計1モル当たり $2.0 \times 10^{-6}$ モルのNaOH)とともに仕込んだ。混合物を約165℃に加熱し、窒素雰囲気下約1時間攪拌して、RS構造単位、HQ構造単位、BPA構造単位及び構造IIのメチルサリチル末端基を含有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を生成した。オリゴマー状ポリカーボネートをGPCで特性決定した(Mw=1778、Mn=645)。使用したビスフェノール混合物は約33モル%のRS、約33モル%のHQ及び約33モル%のBPAを含有した。BMSのモル数対RS、HQ及びBPAの合計モル数の比は約1.02であった。即ち、(BMSモル数)/(RSモル数+HQモル数+BPAモル数)=1.02。押出機に導入した溶液は約61重量%のサリチル酸メチルであった。ダイ前面から出てくる透明なかすかに橙色のコポリカーボネートをペレット化し、特性決定した。分子量をゲル浸透クロマトグラフィで測定した。

【0170】

【表26】

表24 RS33%、HQ33%及びBPA33%を含有するポリカーボネートマー:

BMSC/(RS+HQ+BPA)=1.02、触媒=TMAH+NaOH

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                |    | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュー速<br>度<br>(rpm) | ダイ压<br>力<br>(psi) <sup>1</sup> | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制<br>御弁直<br>前の材<br>料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |    |                       |            |                  |                          |                                |                           |                                  |
| 125 | 21             | 29             | 29             | 29             | 29             | 29 | 20                    | 39         | 298              | 175                      | 測定<br>不能                       | 168                       | 171                              |
| 126 | 22             | 29             | 29             | 29             | 29             | 29 | 20                    | 44         | 298              | 175                      | 測定<br>不能                       | 168                       | 173                              |
| 127 | 22             | 29             | 29             | 29             | 29             | 29 | 20                    | 40         | 299              | 175                      | 測定<br>不能                       | 163                       | 175                              |

10

20

表24(続き)

| 例   | 実バレル温度(°C)                    | Mw / Mn / PDI         | 残留 MS<br>(ppm) <sup>2</sup> |
|-----|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 125 | 246/277/267/280x3/284/281/280 | 30160 / 13521 / 2.231 | 417                         |
| 126 | 241/280/268/280x6             | 27410 / 12202 / 2.246 | 319                         |
| 127 | 241/280/268/280x5/279         | 29787 / 13423 / 2.219 | 1164                        |

30

<sup>1</sup>「測定不能」はダイ圧力が低すぎて測定できない。<sup>2</sup> GPCで測定

【0171】

実施例128～130は、実施例103～105と同様の構成の押出機で行われ、本発明の方法を用いて、ビフェノール及びBPAから誘導された構造単位を含有する枝分れコポリカーボネートを製造する具体例を示す。出発モノマーであるビフェノール(BP)、ビスフェノールA(BPA)、BMSC及び枝分かれ剤である1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェノール)エタン(THPE)を反応器に、エステル交換触媒である水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、BPとBPAの合計1モル当たり $2.5 \times 10^{-4}$ モル及び水酸化ナトリウム(NaOH)、BPとBPAの合計1モル当たり $2.0 \times 10^{-6}$ モルのNaOHとともに仕込んだ。混合物を約180℃に加熱し、窒素雰囲気下約1時間攪拌して、BP構造単位、BPA構造単位、THPE構造単位及び構造IIのメチルサリチル末端基を含有する分岐したオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を生成した。使用したビスフェノール混合物は約40モル%のBP及び約60モル%のBPAを含有した。THPE対全ビスフェノールの比は約0.0025であった(即ち、THPEモル数/(BPモル数+BPAモル数)=0.0025)。BMSCのモル数対BP及びBPAの合計モル数の比は約1.03であった(即ち、(BMSCモル数)/(BPモル数+BPAモル数)=1.03)。実験中、圧力制御弁の上流側の圧力は約20psiであった。ダイ前面から出てくる透明なかすかな色の枝分れコポリカーボネートをペレット化し

40

50

、特性決定した。分子量をゲル浸透クロマトグラフィで測定した。

【0172】

【表27】

表25 枝分れビスフェノールA-ビフェノールコポリカーボネート:

BMSC/(BPA+BP)=1.03、触媒=TMAH+NaOH、BPA60%、BP40%

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                |    | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュー速<br>度<br>(rpm) | ダイ压<br>力<br>(psi) | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制<br>御弁直<br>前の材<br>料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |    |                       |            |                  |                          |                   |                           |                                  |
| 128 | 19             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20 | 20                    | 49         | 304              | 200                      | 測定<br>不能          | 180                       | 185                              |
| 129 | 19             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20 | 20                    | 47         | 301              | 176                      | 測定<br>不能          | 179                       | 186                              |
| 130 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 20 | 20                    | 47         | 302              | 176                      | 測定<br>不能          | 176                       | 186                              |

10

20

表25(続き)

| 例   | 実バレル温度(°C)            | Mw / Mn       | 残留<br>MS<br>(ppm) <sub>1</sub> | BP/MS<br>-OH<br>(ppm) <sup>2</sup> | BPA-<br>OH<br>(ppm) <sub>2</sub> | サリチ<br>ルOH<br>(ppm) <sup>2</sup> | 末端封<br>止率(%) |
|-----|-----------------------|---------------|--------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|
| 128 | 253/280x6/281/290     | 23636 / 10760 | 562                            | 70                                 | 15                               | 3                                | 99           |
| 129 | 251/280x5/279/280/290 | 23551 / 10674 | 646                            | 83                                 | 19                               | 3                                | 99           |
| 130 | 251/280x7/290         | 23588 / 10533 | 693                            | 92                                 | 21                               | 3                                | 99           |

30

<sup>1</sup> GPCで測定 <sup>2</sup> <sup>31</sup>P-NMRで測定

40

【0173】

実施例128～130のポリカーボネートサンプルの特性を、2-クロロ-1,3,2-ジオキサホスホランで誘導体化してから、<sup>31</sup>P-NMRにより測定した。項目「B P / M S - O H ( p p m )」の欄は、残留サリチル酸メチル溶剤に由来するO H基とビフェノールO Hポリマー末端基に由来するO H基とのp p mで表示した合計量を指す。コポリカーボネート生成物中に存在するヒドロキシ基の濃度は、コポリカーボネート100万部当たりのO H基の部数で表示する。1,3,2-ジオキサホスホランで誘導体化した遊離サリチル酸メチル(M S)についての<sup>31</sup>P信号は、1,3,2-ジオキサホスホランで誘導体化したビフェノール末端基についての信号と重なるので、「遊離サリチル酸メチルO H」及び「ビフェノール末端基O H」の濃度はそれら2つの濃度の和となる。サリチル酸メチルO H基の濃度とは異なり、サリチル酸メチル自体の濃度はG P Cにより独立に測定した。同様に、項目「サリチルO H ( p p m )」及び「B P A - O H ( p p m )」の欄は、サリチルO H基(構造X I参照)に由来するO H基の濃度及びビスフェノールA末端基に結合したO H基の濃度(コポリカーボネート生成物100万部当たりのO H基(式量=17)の部数で表示)を指す。

50

【0174】

実施例 131～135 は、実施例 103～105 と同様の構成の押出機で行われ、本発明の方法を用いて、無機充填材であるフュームドシリカを含有するビスフェノール A ポリカーボネートを製造する具体例を示す。出発モノマーであるビスフェノール A (BPA) 及び BMSC 及び処理済みフュームドシリカを反応器に、エステル交換触媒である酢酸テトラブチルホスホニウム (TBPA、BPA 1 モル当たり  $1.5 \times 10^{-4}$  モル) 及び水酸化ナトリウム (NaOH、BPA 1 モル当たり  $2.0 \times 10^{-6}$  モルの NaOH) とともに仕込んだ。フュームドシリカは、5重量%のフュームドシリカを含有するポリカーボネート生成物が得られるように計算した量で添加した。混合物を約 190～195 に加熱し、窒素雰囲気下約 1 時間攪拌して、BPA 構造単位及び構造 II のメチルサリチル末端基を含有するオリゴマー状 BPA ポリカーボネートの溶液であって、フュームドシリカが懸濁した溶液を生成した。BMSC モル数対 BPA モル数の比は約 1.019 であった。実施例 131～135 の実験の間、圧力制御弁の上流側の圧力は約 20～50 psi であった。ダイ前面から出てくる不透明な白色のポリカーボネートをペレット化し、特性決定した。分子量をゲル浸透クロマトグラフィで測定した。

10

20

30

40

50

## 【0175】

## 【表 28】

表 26 フュームドシリカ含有 BPA ポリカーボネート: BMSC/BPA=1.019、触媒

=TBPA+NaOH、フュームドシリカ 5%

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュー速<br>度<br>(rpm) | ダイ压<br>力<br>(psi) | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制<br>御弁直<br>前の材<br>料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |                       |            |                  |                          |                   |                           |                                  |
| 131 | 25             | 28             | 28             | 29             | 29             | 22                    | 43         | 305              | 250                      | TLTM              | 192                       | 198                              |
| 132 | 23             | 28             | 28             | 29             | 29             | 22                    | 41         | 306              | 250                      | 14                | 193                       | 198                              |
| 133 | 23             | 28             | 28             | 29             | 29             | 22                    | 41         | 305              | 250                      | 21                | 192                       | 198                              |
| 134 | 23             | 28             | 28             | 29             | 29             | 22                    | 39         | 304              | 250                      | 23                | 194                       | 198                              |
| 135 | 22             | 28             | 28             | 29             | 29             | 22                    | 37         | 304              | 250                      | 31                | 193                       | 189                              |

表 26(続き)

| 例   | 実バレル温度(°C)                        | Mw / Mn       | 残留 MS<br>(ppm) <sup>1,2</sup> | BPA-OH<br>(ppm) <sup>2</sup> | サリチル<br>OH<br>(ppm) <sup>2</sup> | 末端封止<br>率(%) |
|-----|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------|
| 131 | 264/280/281/280/281/<br>280/281x3 | 25340 / 11005 | 1309 <sup>2</sup>             | 322                          | 130                              | 85           |
| 132 | 261/279/280x7                     | 25967 / 11013 | 1503 <sup>2</sup>             | 352                          | 171                              | 83           |
| 133 | 261/280x8                         | 25678 / 10749 | 3169 <sup>1</sup>             | ----                         | ----                             | ----         |
| 134 | 260/280x8                         | 24402 / 9806  | 1409 <sup>2</sup>             | 438                          | 252                              | 80           |
| 135 | 261/280x8                         | 24256 / 10107 | 1914 <sup>1</sup>             | ----                         | ----                             | ----         |

<sup>1</sup> GPCで測定 <sup>2</sup> <sup>31</sup>P-NMRで測定

## 【0176】

実施例131、132及び134のポリカーボネート生成物の特性を、2-クロロ-1,3,2-ジオキサホスホランで誘導体化してから、<sup>31</sup>P-NMRにより測定した。代表的には、<sup>31</sup>P-NMRを用いる分析により得られる残留サリチル酸メチル(「残留MS(ppm)」)の値は、GPCによる分析の値より低い。通常<sup>31</sup>P-NMRの値の方が、GPCを用いて得られた値より正確であると考えられる。実施例131、132及び134のポリカーボネート生成物をさらにプロトン及び<sup>13</sup>C-NMRで分析した。これにより、実施例132のポリカーボネート生成物は、サリチル酸メチルがポリカーボネート鎖の主鎖に完全に組み込まれている構造XIIの繰返し単位を(BPA由来の繰返し単位に基づいて)約1.5モル%含有することが分かった。実施例131、132及び134のポリカーボネート生成物は、これらのNMR分析により、メチルカーボネート末端基XIIIをBPA由来の繰返し単位に対して約0.80~0.85モル%(即ち、BPA由来の繰返し単位100モル当たり構造単位XIII約0.80~0.85モル)に相当する量含有することも分かった。<sup>10</sup>最後に、実施例131、132及び134のポリカーボネート生成物のNMR分析から、構造XIVのメチルエーテル末端基がビスフェノールA由来の繰返し単位100モル当たり構造XIV約0.30~約0.50モル(即ち、ポリカーボネート生成物中に存在する全BPA由来の繰返し単位に対して約0.30~0.50モル%)に相当する量存在することが確認された。さらに、実施例131~135より少量(ポリカーボネート生成物中に2%のフュームドシリカ)もしくは多量(ポリカーボネート生成物中に10%のフュームドシリカ)のフュームドシリカを使用した以外は、実施例131~135で用いたのと同じ仕方で重合を行った。結果は、実施例131~135について得られたのと実質的に同じであった。<sup>20</sup>

## 【0177】

実施例136~143は、実施例103~105と同様の構成の押出機で行われ、本発明の方法を用いて製造したポリカーボネート生成物の品質への、供給材料温度及び加熱時間の影響を示す。出発モノマーであるビスフェノールA(BPA)及びBMS-Cを反応器に、エステル交換触媒である酢酸テトラブチルホスホニウム(TBPA、BPA1モル当たり $2.5 \times 10^{-4}$ モル)及び水酸化ナトリウム(NaOH、BPA1モル当たり $1.0 \times 10^{-6}$ モルのNaOH)とともに仕込んだ。<sup>30</sup>実施例136~143となる一連の実験において、混合物を約180~220の範囲に加熱した。なお、実施例136~143のポリカーボネート生成物に変換されるオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を、一連の実験において、次第に高くなる温度にまた次第に長くなる時間加熱した。つまり、実施例136のポリカーボネート生成物がさらされた条件(比較的低い温度及び比較的短い加熱時間)は、実施例143のポリカーボネート生成物が受けた条件(比較的高い温度及び比較的長い加熱時間)よりはるかに穏和であった。一連の実験において、BPA構造単位及び構造IIのメチルサリチル末端基を有するオリゴマー状BPAポリカーボネートの溶液を、窒素雰囲気下で攪拌した。BMS-Cモル数対BPAモル数の比は約1.02であった。押出機に導入した溶液は約55重量%のサリチル酸メチルであった。実施例136~143となる実験の間、圧力制御弁の上流側の圧力は約46psiであった。ダイ前面から出てくるポリカーボネートをペレット化し、特性決定した。分子量をゲル浸透クロマトグラフィで測定した。<sup>40</sup>

## 【0178】

## 【表29】

表27 加熱時間及び温度のBPAポリカーボネート生成物への影響:BMSC/BPA=1.02、  
触媒=TBPA+NaOH

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュー速<br>度<br>(rpm) | ダイ压<br>力<br>(psi) | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制<br>御弁直<br>前の材<br>料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |                       |            |                  |                          |                   |                           |                                  |
| 136 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 25                    | 63         | 303              | 150                      | 521               | 179                       | 184                              |
| 137 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 25                    | 63         | 303              | 150                      | 561               | 179                       | 183                              |
| 138 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 25                    | 67         | 306              | 150                      | 701               | 191                       | 200                              |
| 139 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 25                    | 65         | 305              | 150                      | 651               | 196                       | 218                              |
| 140 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 25                    | 64         | 306              | 150                      | 663               | 205                       | 242                              |
| 141 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 25                    | 57         | 304              | 150                      | 631               | 210                       | 255                              |
| 142 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 25                    | 41         | 300              | 150                      | 393               | 214                       | 255                              |
| 143 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 25                    | 29         | 293              | 150                      | 263               | 219                       | 259                              |

表27(続き)

| 例   | 実バレル温度(°C)                            | Mw / Mn       | 残留<br>MS<br>(ppm) <sup>1</sup> | BPA-<br>OH<br>(ppm) <sup>2</sup> | サリチル<br>OH<br>(ppm) <sup>2</sup> | 末端封止<br>率(%) |
|-----|---------------------------------------|---------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|
| 136 | 256/280x8                             | 30065 / 14043 | 1049                           | 76                               | 19                               | 96           |
| 137 | 256/280x5/279/280x2                   | 30337 / 14010 | 1213                           | ----                             | ----                             | ----         |
| 138 | 261/281/280x7                         | 32273 / 14278 | 1297                           | ----                             | ----                             | ----         |
| 139 | 261/280x8                             | 35780 / 14787 | 1020                           | 90                               | 35                               | 95           |
| 140 | 263/281/280x7                         | 31389 / 14312 | 1015                           | ----                             | ----                             | ----         |
| 141 | 265/281/280x7                         | 30720 / 14112 | 999                            | ----                             | ----                             | ----         |
| 142 | 268/281/280x4/278/279<br>/280         | 29396 / 15083 | ----                           | 150                              | 192                              | 85           |
| 143 | 269/281/280x2/279/280<br>/277/279/280 | 23164 / 10580 | 1146                           | 266                              | 435                              | 78           |

<sup>1</sup> GPCで測定 <sup>2</sup> <sup>31</sup>P-NMRで測定

## 【0179】

ポリカーボネート生成物は、比較的高い温度及び比較的長い加熱時間の条件下では分子量の低減を蒙っていることが認められた（実施例142及び143参照）。さらに、2-クロロ-1,3,2-ジオキサホスホランで誘導体化してからの<sup>31</sup>P-NMRにより、実施例142及び143の比較的高い温度での長時間の加熱の結果、比較的多数のBPA及びサリチルヒドロキシ末端基を有し、それに対応する低い「末端封止率（%）」を有す

10

20

30

40

50

るポリカーボネート生成物が得られたことが確認された。その上、実施例 143 のポリカーボネート生成物は、<sup>1</sup>H-NMR 及び <sup>13</sup>C-NMR により、高レベルのメチルカーボネート末端基 X III (BPA 由来の繰返し単位 100 モル当たり構造単位 X III 約 1.7 モル)、構造 X IV のメチルエーテル末端基 (BPA 由来の繰返し単位 100 モル当たり構造単位 X IV 約 3.3 モル) 及び「内部」サリチル基 (サリチル酸メチルがポリカーボネート鎖の主鎖に完全に組み込まれている構造 X II の繰返し単位) を含有することが確認された。「内部」サリチル基は、BPA 由来の繰返し単位 100 モル当たり繰返し単位 X II 約 3.9 モルに相当する量存在することが分かった。これらのデータと表 27 に示したデータから、本発明の方法により製造したポリカーボネート生成物の構造的特徴は、平衡化反応を行う温度と、脱蔵型押出機への導入前にオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を加熱する時間の長さとを変えることにより、制御できることが分かる。ポリカーボネート生成物の構造的特徴は、使用するエステル交換触媒の慎重な選択によりさらに制御可能であると考えられる。

10

20

30

## 【0180】

実施例 144～153 は、実施例 103～105 と同様の構成の押出機で行われ、本発明の方法を用いて製造したポリカーボネート生成物の品質への、押出前のオリゴマー状ポリカーボネートの供給溶液を濃縮する影響と、押出機処理量の影響を示す。出発モノマーであるビスフェノール A (BPA) 及び BMS-C を反応器に、エステル交換触媒である酢酸テトラブチルホスホニウム (T BPA、BPA 1 モル当たり  $2.5 \times 10^{-4}$  モル) 及び水酸化ナトリウム (NaOH、BPA 1 モル当たり  $1.0 \times 10^{-6}$  モルの NaOH) とともに仕込んだ。混合物を最初約 190～195 に加熱して、約 5.5 重量 % のサリチル酸メチルを含有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を生成した。これを押出機に供給してベースライン性能を確立し (実施例 144 及び 145 参照)、その後押出を中断し、溶液中のサリチル酸メチルの濃度が約 3.5 重量 % に落ちるまで、サリチル酸メチルの一部を減圧下で反応器から蒸留した。次に押出を再開し、実施例 146 及び 147 のポリカーボネートを押出機ダイ前面で捕集した。押出を再び止め、追加のサリチル酸メチルを減圧下で反応器から蒸留した。得られたメチルサリチル末端基 II を有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液は以下の特性を有した。

40

## 【0181】

40

## 【表 30】

| 供給溶液<br>中の MS<br>の重量 %  | M <sub>w</sub> | M <sub>n</sub> | BPA-OH<br>(ppm) <sup>1</sup> | サリチル<br>OH<br>(ppm) <sup>1</sup> | 末端封止<br>率(%) |
|-------------------------|----------------|----------------|------------------------------|----------------------------------|--------------|
| 例 148～<br>153 の供<br>給材料 | 22.3           | 5941           | 2393                         | 2546                             | 929          |

<sup>1</sup><sup>31</sup>P-NMR で測定

50

## 【0182】

押出機処理量の影響は、実施例 144～153 の過程においてオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を押出機に供給する速度を次第に増加することによって調べた。実施例 144～153 のそれぞれで、ダイ前面から出てくるポリカーボネートをペレット化し、特性決定した。分子量をゲル浸透クロマトグラフィで測定した。処理量を増すにつれて、ポリカーボネート生成物中の残留サリチル酸メチルの量が増加するのが確かめられた。さらに、処理料が比較的高いと、ポリカーボネート生成物の分子量が比較的低く、末端封止 (「末端封止率 (%)」) が比較的低くなつた。実施例 144～153 となる実験全体を約 6 時間にわたって行った。

50

## 【0183】

【表31】

表28 供給材料濃縮と処理量のBPAポリカーボネート生成物への影響:

BMSC/BPA=1.02、触媒=TBPA+NaOH

10

20

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                |      | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュー速<br>度<br>(rpm) | ダイ压<br>力<br>(psi) | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制<br>御弁直<br>前の材<br>料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |      |                       |            |                  |                          |                   |                           |                                  |
| 144 | 12             | 25             | 28             | 29             | 29             | 45   | 52                    | 331        | 350              | 557                      | 193               | 204                       |                                  |
| 145 | 12             | 25             | 28             | 29             | 29             | 30   | 54                    | 316        | 235              | 562                      | 197               | 215                       |                                  |
| 146 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 23   | 59                    | 320        | 236              | 477                      | 218               | 214                       |                                  |
| 147 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 34.6 | 50                    | 326        | 351              | 393                      | 220               | 214                       |                                  |
| 148 | 23             | 28             | 28             | 29             | 29             | 18.8 | 46                    | 311        | 233              | 367                      | 215               | 214                       |                                  |
| 149 | 21             | 28             | 28             | 29             | 29             | 28.1 | 43                    | 318        | 350              | 353                      | 216               | 216                       |                                  |
| 150 | 21             | 28             | 28             | 29             | 29             | 35   | 39                    | 323        | 451              | 311                      | 218               | 216                       |                                  |
| 151 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 42   | 35                    | 324        | 550              | 279                      | 218               | 216                       |                                  |
| 152 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 50   | 33                    | 329        | 675              | 244                      | 216               | 217                       |                                  |
| 153 | 20             | 28             | 28             | 29             | 29             | 60   | 30                    | 334        | 800              | 214                      | 215               | 217                       |                                  |

【0184】

【表32】  
表28(続き)

| 例   | 供給溶液中のMSの重量% | 実バレル温度(°C)                        | Mw / Mn     | 残留MS(ppm) <sup>1</sup> | BPA-OH(ppm) <sup>1</sup> | サリチルOH(ppm) <sup>1</sup> | 末端封止率(%) |
|-----|--------------|-----------------------------------|-------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|----------|
| 144 | 55           | 252/278x2/280x3/286/282/280       | 29276/12666 | 1333                   | 136                      | 38                       | 94       |
| 145 | 55           | 256/282/280x4/278x2/280           | 30833/13256 | 1379                   | 151                      | 44                       | 92       |
| 146 | 35           | 272/278/280x2/281/280/288/284/282 | 31373/13398 | 1260                   | 205                      | 113                      | 87       |
| 147 | 35           | 266/279/280x4/282/280/279         | 28495/12172 | 1493                   | 289                      | 170                      | 84       |
| 148 | 22           | 276/278/280x2/281/280/288/284/282 | 26929/11515 | 1419                   | 316                      | 240                      | 81       |
| 149 | 22           | 273/279/280x4/285/281/280         | 24844/10682 | 1851                   | 367                      | 264                      | 80       |
| 150 | 22           | 272/279/280x4/283/281/280         | 23079/9926  | 2136                   | 411                      | 307                      | 79       |
| 151 | 22           | 270/280x7/279                     | 22021/9480  | 2597                   | 484                      | 341                      | 77       |
| 152 | 22           | 269/279/280x5/281/280             | 21060/9068  | 2937                   | 537                      | 372                      | 76       |
| 153 | 22           | 267/279/280x4/281x2/280           | 19614/8420  | 3433                   | 601                      | 411                      | 75       |

131 □ NISSO ブラシ

【0185】

実施例154～163は、実施例103～105と同様の構成の押出機で行われ、オリゴマー状ポリカーボネートのサリチル酸メチルへの濃縮供給溶液を用いて本発明の方法を安定に操作する例を示す。さらに、実施例154～163は、ポリカーボネート生成物の分子量への供給材料温度及び処理量の影響を示す。出発モノマーであるビスフェノールA(BPA)及びBMS-Cを反応器に、エステル交換触媒である水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH、BPA1モル当たり $1.0 \times 10^{-4}$ モル)及び水酸化ナトリウム(NaOH、BPA1モル当たり $2.0 \times 10^{-6}$ モルのNaOH)とともに仕込んだ。混合物を最初約175～180に加熱して、約55重量%のサリチル酸メチルを含有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を生成した。次にこの溶液を押出機に供給してベースライン性能を確立し(実施例154参照)、その後押出を中断し、溶液中のサリチル酸メチルの濃度が約35重量%に落ちるまで、サリチル酸メチルの一部を減圧下で反応器から蒸留した。こうして得られたメチルサリチル末端基IIを有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液から、実施例155～163となる実験の間2回サンプルを採取し、結果を製造直後の、出発モノマーの平衡化中に形成されたサリチル酸メチルの除去前の溶液と比較した(「実施例154の供給材料」参照)。データから明らかなように、オリゴマー状ポリカーボネートの分子量は一連の実験の間適切に安定である(「実施例155の供給材料」と「実施例163の供給材料」とを比較)。

【0186】

10

20

30

40

【表33】

| 供給溶液<br>中の MS<br>の重量% |      | $M_w$ | $M_n$ |
|-----------------------|------|-------|-------|
| 例 154 の<br>供給材料       | 56   | 5483  | 2566  |
| 例 155 の<br>供給材料       | 37.2 | 5839  | 2722  |
| 例 163 の<br>供給材料       | 35.5 | 5789  | 2658  |

10

20

## 【0187】

供給溶液の濃縮後、押出を再開し、実施例 155～163 のポリカーボネートを押出機ダイ前面で捕集した。実施例 154～163 のそれぞれで、ダイ前面から出てくるポリカーボネートをペレット化し、特性決定した。分子量をゲル浸透クロマトグラフィで測定した。表 29 のデータから、濃縮した供給溶液を用いて高品質なポリカーボネートの安定な製造が可能であること、また比較的低い反応器温度の有利な影響が分かる。本発明の方法に用いる押出機は 2 つの役割を果たす、即ち(1)押出機が溶剤除去を行う、そして(2)押出機がオリゴマー状ポリカーボネート出発材料を高分子量ポリカーボネートに転化する重合反応器として機能する。押出機に供給する溶液の濃縮は、これら 2 つの機能を分担する余裕を広げる点で有利なことが分かる。

## 【0188】

【表34】

表29 オリゴマー状ポリカーボネート溶液の濃縮のBPAポリカーボネート生成物への

影響: BMSC/BPA=1.025、触媒=TMAH+NaOH

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュー速<br>度<br>(rpm) | ダイ压<br>力<br>(psi) | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制<br>御弁直<br>前の材<br>料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |                       |            |                  |                          |                   |                           |                                  |
| 154 | 20             | 28             | 26             | 29             | 29             | 20                    | 56         | 301              | 200                      | 測定<br>不能          | 176                       | 175                              |
| 155 | 17             | 28             | 26             | 29             | 29             | 15                    | 67         | 309              | 218                      | 測定<br>不能          | 179                       | 212                              |
| 156 | 17             | 28             | 26             | 29             | 29             | 20                    | 60         | 308              | 218                      | 測定<br>不能          | 176                       | 208                              |
| 157 | 17             | 28             | 26             | 29             | 29             | 25                    | 62         | 324              | 357                      | 測定<br>不能          | 175                       | 206                              |
| 158 | 20             | 28             | 26             | 29             | 29             | 30                    | 58         | 322              | 357                      | 測定<br>不能          | 174                       | 204                              |
| 159 | 17             | 28             | 26             | 29             | 29             | 35                    | 58         | 328              | 429                      | 測定<br>不能          | 174                       | 203                              |
| 160 | 16             | 28             | 26             | 29             | 29             | 40                    | 56         | 340              | 554                      | 測定<br>不能          | 175                       | 202                              |
| 161 | 17             | 28             | 25             | 29             | 29             | 45                    | 54         | 345              | 626                      | 測定<br>不能          | 176                       | 201                              |
| 162 | 17             | 28             | 25             | 29             | 29             | 45                    | 53         | 351              | 700                      | 測定<br>不能          | 178                       | 202                              |
| 163 | 25             | 28             | 26             | 29             | 29             | 15                    | 69         | 305              | 218                      | 測定<br>不能          | 178                       | 211                              |

【0 1 8 9】

10

20

30

## 【表35】

表29(続き)

| 例   | 供給溶液中のMSの重量%      | 実バレル温度(°C)                          | Mw / Mn       | 残留 MS (ppm) <sup>1</sup> |
|-----|-------------------|-------------------------------------|---------------|--------------------------|
| 154 | 56                | 250/278/273/280/281/280/285/282/281 | 27668 / 12470 | 491                      |
| 155 | 37.2              | 268/279/281x2/282/280/287/281/280   | 30826 / 13653 | 465                      |
| 156 | 測定せず <sup>2</sup> | 265/277/279x2/281/280/285/281/280   | 29905 / 13342 | 672                      |
| 157 | 測定せず <sup>2</sup> | 262/278/280x2/282/280/287/284/280   | 29434 / 13090 | 567                      |
| 158 | 測定せず <sup>2</sup> | 259/278/279/280x3/284/282/280       | 28690 / 12756 | 688                      |
| 159 | 測定せず <sup>2</sup> | 257/278/279x2/281/280/283/282/280   | 28214 / 12481 | 1071                     |
| 160 | 測定せず <sup>2</sup> | 255/278/280/279/281/280/284/285/280 | 28831 / 12815 | 639                      |
| 161 | 測定せず <sup>2</sup> | 253/279/280x4/283/284/280           | 28308 / 12609 | 1410                     |
| 162 | 測定せず <sup>2</sup> | 252/280/281/280x3/283x2/280         | 28540 / 12604 | 803                      |
| 163 | 35.5              | 257/283/281x2/279/280/272/271/279   | 31133 / 13788 | 345                      |

<sup>1</sup> <sup>31</sup>P-NMRで測定<sup>2</sup> 値を測定しなかったが、サリチル酸メチル約37.2~35.5重量%

の間に相当すると考えられる。

## 【0190】

## 【表36】

表29(続き)

| 例   | BPA-OH (ppm) <sup>1</sup> | サリチルOH (ppm) <sup>1</sup> | 末端封止率 (%) | サリチルOH <sup>2</sup> | MS <sup>2</sup> | 構造XIII <sup>2</sup> | 構造XIV <sup>2</sup> | 構造XII <sup>2</sup> |
|-----|---------------------------|---------------------------|-----------|---------------------|-----------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 154 | 27                        | 12                        | 99        | 0.018               | 0.11            | 0.21                | 0.04               |                    |
| 155 | 29                        | 5                         | 99        | 0.007               | 0.15            | 0.31                | 0.09               |                    |
| 156 | 42                        | 13                        | 98        | 0.020               | 0.15            | 0.32                | 0.09               |                    |
| 157 | 40                        | 13                        | 98        | 0.019               | 0.16            | 0.28                | 0.09               | 0.5                |
| 158 | 60                        | 19                        | 97        | 0.029               | 0.20            | 0.27                | 0.09               |                    |
| 159 | 72                        | 20                        | 97        | 0.030               | 0.21            | 0.30                | 0.10               | 0.8                |
| 160 | 64                        | 19                        | 97        | 0.028               | 0.22            | 0.35                | 0.11               |                    |
| 161 | 75                        | 21                        | 96        | 0.031               | 0.23            | 0.37                | 0.10               | 0.6                |
| 162 | 61                        | 15                        | 97        | 0.022               | 0.21            | 0.38                | 0.13               |                    |
| 163 | 29                        | 11                        | 98        | 0.016               | 0.11            | 0.42                | 0.17               | 1.0                |

<sup>1</sup> <sup>31</sup>P-NMRで測定<sup>2</sup> BPA含有構造単位100モル当たりのモル数で表示

## 【0191】

10

20

30

40

50

時間経過につれて、構造 X I I 、 X I I I 及び X I V の副生物の濃度がポリカーボネート生成物中で増加していることに注意すべきである。これは、比較的高い温度での長時間加熱がこれらの副生物構造の出現の原因であるとの仮説の強力な証拠である。

#### 【 0 1 9 2 】

実施例 1 6 4 ~ 1 8 1 は、実施例 1 0 3 ~ 1 0 5 と同様の構成の押出機で行われ、本発明のプロセスの安定な運転の一貫性を示すとともに、本発明の方法を用いる場合に押出機トルクと押出機溶融温度を重要なプロセス制御因子として用いる可能性を示す。出発モノマーであるビスフェノール A ( B P A ) 及び B M S C を反応器に、エステル交換触媒である水酸化テトラメチルアンモニウム ( T M A H 、 B P A 1 モル当たり  $2.5 \times 10^{-4}$  モル ) とともに仕込んだ。水酸化ナトリウムは使用しなかった。混合物を最初約 1 6 0 ~ 1 6 5 に加熱して、約 5 5 重量 % のサリチル酸メチルを含有するオリゴマー状ポリカーボネートの溶液を生成した。実施例 1 6 4 ~ 1 7 0 では、反応器中のオリゴマーの平衡化混合物に B M S C モノマーを添加することにより、 B M S C / B P A モル比を約 1 . 0 1 8 から約 1 . 0 3 まで変えた。それについてポリカーボネート生成物の分子量も変動した。実施例 1 7 0 ~ 1 8 1 では、 B M S C / B P A モル比を 1 . 0 3 で一定に保った。プロセスの短期一貫性を調べるために、プロセスを B M S C / B P A モル比 1 . 0 3 にて約 1 時間続行した。押出機ダイ前面から出てくる生成物を 5 分おきにサンプル採取し、合計で 1 2 個のポリカーボネート生成物サンプル ( 実施例 1 7 0 ~ 1 8 1 ) を得、これらをゲル浸透クロマトグラフィで分析した。データから、本発明のプロセスが格段に安定であることが分かる。重量平均分子量 M w の標準偏差は、実施例 1 7 0 ~ 1 8 1 について M w の平均値の 1 % 未満であった。残留サリチル酸メチル値の標準偏差は幾分高かったが、これは G P C によるサリチル酸メチル定量と関連した比較的高い標準偏差を反映している。 ( 1 0 0 0 p p m のサリチル酸メチルを含有するクロロホルム溶液の測定における標準偏差は、約 7 5 p p m 、即ち測定される平均値の約 7 . 5 % であった。 ) 表 3 0 において、記号「 ” 」は、値は記録しなかったが、それに先立つ値から大きく異なるはずはないことを示す。

#### 【 0 1 9 3 】

【表37】

表 30 溶融温度及びトルクを重要なプロセス制御因子として用いるプロセス制御:触媒

=TMAH

| 例   | ベントの真空度(inHg)  |                |                |                |                | 溶液質量<br>流量<br>(lb/hr) | トルク<br>(%) | 溶融<br>温度<br>(°C) | スクリ<br>ュー速<br>度<br>(rpm) | 反応機<br>内の材<br>料温度<br>(°C) | 圧力制<br>御弁直<br>前の材<br>料温度<br>(°C) |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|------------|------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|
|     | V <sub>1</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> | V <sub>6</sub> |                       |            |                  |                          |                           |                                  |
| 164 | 20             | 29             | 29             | 29             | 29             | 20                    | 53         | 313              | 179                      | 163                       | 168                              |
| 165 | 20             | 29             | 29             | 29             | 29             | 20                    | 51         | 310              | 179                      | 162                       | 168                              |
| 166 | 20             | 29             | 29             | 29             | 29             | 20                    | 46         | 306              | 174                      | 163                       | 168                              |
| 167 | 20             | 29             | 29             | 29             | 29             | 20                    | 42         | 304              | 174                      | 164                       | 168                              |
| 168 | 20             | 29             | 29             | 29             | 29             | 20                    | 39         | 301              | 174                      | 164                       | 168                              |
| 169 | 20             | 29             | 29             | 29             | 29             | 20                    | 34         | 299              | 175                      | 162                       | 168                              |
| 170 | 20             | 29             | 29             | 29             | 29             | 20                    | 31         | 297              | 175                      | 163                       | 168                              |
| 171 | "              | "              | "              | "              | "              | "                     | "          | "                | "                        | "                         | "                                |
| 172 | "              | "              | "              | "              | "              | "                     | "          | "                | "                        | "                         | "                                |
| 173 | "              | "              | "              | "              | "              | "                     | "          | "                | "                        | "                         | "                                |
| 174 | "              | "              | "              | "              | "              | "                     | "          | "                | "                        | "                         | "                                |
| 175 | "              | "              | "              | "              | "              | "                     | "          | "                | "                        | "                         | "                                |
| 176 | "              | "              | "              | "              | "              | "                     | "          | "                | "                        | "                         | "                                |
| 177 | "              | "              | "              | "              | "              | "                     | "          | "                | "                        | "                         | "                                |
| 178 | "              | "              | "              | "              | "              | "                     | "          | "                | "                        | "                         | "                                |
| 179 | 21             | 29             | 29             | 29             | 29             | 20                    | 30         | 296              | 175                      | 163                       | 168                              |
| 180 | "              | "              | "              | "              | "              | "                     | "          | "                | "                        | "                         | "                                |
| 181 | "              | "              | "              | "              | "              | "                     | "          | "                | "                        | "                         | "                                |

【0194】

10

20

30

【表38】

表30(続き)

| 例   | BMSC/BPA<br>比 | 実バレル温度(°C)                          | Mw / Mn / PDI <sup>2</sup> | 残留 MS<br>(ppm) <sup>1,3</sup> |
|-----|---------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 164 | 1.018         | 235/283/275/281/281/280/296/283/281 | 35893 / 15144 / 2.370      | 1247                          |
| 165 | 1.02          | 239/281x2/280x3/286/280x2           | 34685 / 14716 / 2.357      | 1360                          |
| 166 | 1.022         | 242/280x8                           | 32795 / 13974 / 2.347      | 1528                          |
| 167 | 1.024         | 243/280x8                           | 30469 / 13134 / 2.320      | 1595                          |
| 168 | 1.026         | 244/280x5/271/280x2                 | 28457 / 12386 / 2.298      | 1983                          |
| 169 | 1.028         | 245/280x8                           | 26980 / 11774 / 2.291      | 1515                          |
| 170 | 1.03          | 246/280x5/281/280x2                 | 25535 / 11184 / 2.283      | 1465                          |
| 171 | 1.03          | "                                   | 25234 / 11068 / 2.280      | 1523                          |
| 172 | 1.03          | "                                   | 25142 / 11052 / 2.275      | 1545                          |
| 173 | 1.03          | "                                   | 25111 / 11033 / 2.276      | 1687                          |
| 174 | 1.03          | "                                   | 24891 / 10916 / 2.280      | 1727                          |
| 175 | 1.03          | "                                   | 24922 / 10937 / 2.279      | 1825                          |
| 176 | 1.03          | "                                   | 25039 / 10988 / 2.279      | 1759                          |
| 177 | 1.03          | "                                   | 25254 / 11048 / 2.286      | 1488                          |
| 178 | 1.03          | "                                   | 25449 / 11148 / 2.283      | 1504                          |
| 179 | 1.03          | 247/280x8                           | 25479 / 11133 / 2.289      | 1557                          |
| 180 | 1.03          | "                                   | 25301 / 11061 / 2.287      | 1499                          |
| 181 | 1.03          | "                                   | 25184 / 11015 / 2.286      | 1796                          |

<sup>1</sup> GPCで測定<sup>2</sup> 重量平均分子量Mwの標準偏差は例 170~181について計算して208 ダルトンであった。 <sup>3</sup> ポリカーボネート生成物中に存在する残留サリチル酸メチルの

標準偏差は例 170~181について計算して 134ppmであった。

## 【0195】

表30のデータから、本発明の方法により製造したポリカーボネート生成物の分子量をモニターし制御する閉ループ制御方式の一部として、溶融温度及びトルクを使用できることが明らかである。この制御方式を用いて異なるモル比のカーボネート / ビスフェノールを含有する混合物によりもたらされる分子量の差を定量する場合に、実施例164~181となる実験において、約1%より大きい分子量の差は統計的に有意と考えられる。これらの測定値がプロセス自体に関連したばらつきを含んでいただけでなく、これらのサンプルの分子量及び残留サリチル酸メチル含量の評価に関連した誤差も含んでいたことを考慮すると、これらの測定値に見られる標準偏差は大きいとみなすことができる。

## 【0196】

以上、本発明を特にその好適な実施態様について詳細に説明したが、本発明の要旨の範囲内で種々の変更や改変が可能であることが、当業者に明らかである。

## 【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

## 【0197】

【図1】本発明の方法に用いるのに適当な脱蔵型押出機及び供給システムの線図である。

【図2】本発明の方法に用いるのに適当な脱蔵型押出機及び供給システムの別の構成の線図である。

【図3】本発明の方法に用いるのに適当なさらに他の脱蔵型押出機及び供給システムの線図である。

## 【符号の説明】

## 【0198】

10 10 反応容器

11 ミキサ

12 溶剤回収マニホールド

14 歯車ポンプ

15 熱交換器

16 圧力制御弁

20 20 二軸押出機

22 1番バレル

24 2番バレル

26 反応区域

30 スクリュー設計

34 混合セクション

36 強力混合区域

40 大気圧ベント

42 マニホールド

44 凝縮器

46 棟内真空系

50 真空ベント

52 コールドトラップ

54 真空ポンプ

10

20

【図1】

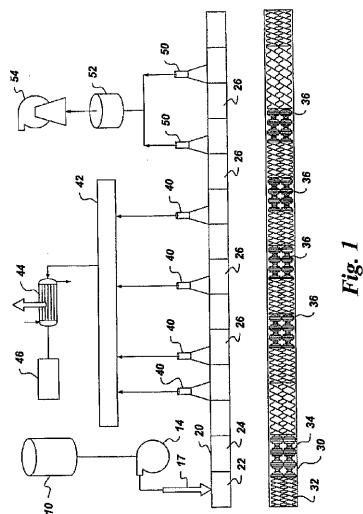


Fig. 1

【図2】

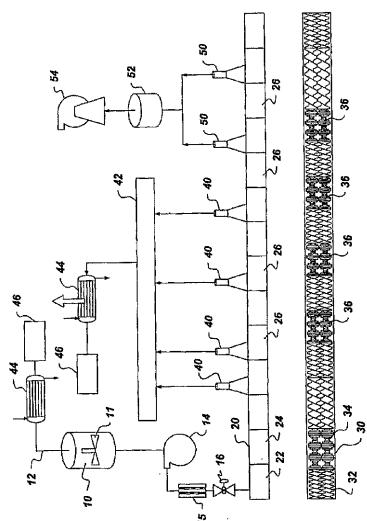


Fig. 2

【図3】

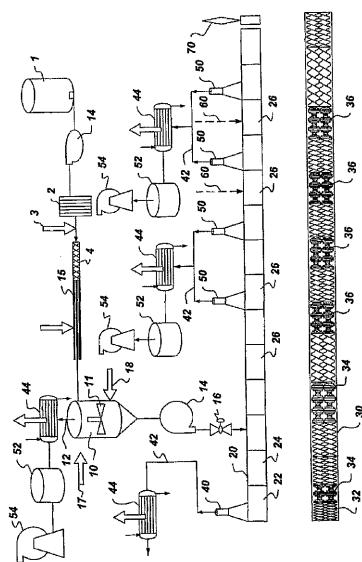


Fig. 3

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT   |   | International Application No<br>PCT/US 03/16354                                |
|---|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>IPC 7 B29C67/24 B29C47/76 C08G64/30  |   |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |  |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 B29C C08G  |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, RAPRA   |   |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |   |  |
| Category <sup>a</sup>   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                              | Relevant to claim No.  |
| A   | EP 0 738 579 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 23 October 1996 (1996-10-23)<br>page 2, paragraph 2; claim 1<br>--- | 1  |
| A   | US 4 323 668 A (BRUNELLE DANIEL J) 6 April 1982 (1982-04-06)<br>the whole document<br>---                       | 1  |
| A   | EP 0 976 772 A (TEIJIN LTD) 2 February 2000 (2000-02-02)<br>paragraphs '0068!-'0070!; claim 1<br>---            | 1  |
| P,A   | WO 02 060855 A (GEN ELECTRIC) 8 August 2002 (2002-08-08)<br>claim 1<br>---                                      | 1<br>-/-   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.  |   | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
| Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   |   |  |
| "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search   | Date of mailing of the International search report  |  |
| 16 September 2003   | 23/09/2003  |  |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.O. Box 5618 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Authorized officer<br>Van Nieuwenhuize, O   |  |

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                          |   | International Application No.<br>PCT/US 03/16354 |
|--|---|--|
| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |  |
| Category °   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                    | Relevant to claim No.                            |
| A  | US 6 339 109 B1 (ACHARYA HARISH<br>RADHAKRISHNA ET AL)<br>15 January 2002 (2002-01-15)<br>column 12, line 47<br>_____ | 52   |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

|                              |
|------------------------------|
| International Application No |
| PCT/US 03/16354              |

| Patent document cited in search report |    | Publication date |                            | Patent family member(s)  |  | Publication date   |
|--|----|------------------|----------------------------|--|--|--|
| EP 0738579                             | A  | 23-10-1996       | JP<br>JP<br>EP<br>US       | 8259688 A<br>8259687 A<br>0738579 A2<br>5777064 A                  |  | 08-10-1996<br>08-10-1996<br>23-10-1996<br>07-07-1998               |
| US 4323668                             | A  | 06-04-1982       |                            | NONE   |  |  |
| EP 0976772                             | A  | 02-02-2000       | EP<br>US<br>CN<br>WO<br>TW | 0976772 A1<br>6252036 B1<br>1252817 T<br>9847938 A1<br>409131 B    |  | 02-02-2000<br>26-06-2001<br>10-05-2000<br>29-10-1998<br>21-10-2000 |
| WO 02060855                            | A  | 08-08-2002       | US<br>WO                   | 2002132957 A1<br>02060855 A2                                       |  | 19-09-2002<br>08-08-2002   |
| US 6339109                             | B1 | 15-01-2002       | AU<br>CN<br>EP<br>JP<br>WO | 5331600 A<br>1378498 T<br>1218159 A1<br>2003510441 T<br>0110622 A1 |  | 05-03-2001<br>06-11-2002<br>03-07-2002<br>18-03-2003<br>15-02-2001 |

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 シルヴィ , ノルベルト

アメリカ合衆国、12065、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、カントリー・クノールズ・ウェスト、ミュールフィールド・レーン、10番

(72)発明者 ギアマッティ , マーク・ハワード

アメリカ合衆国、12158、ニューヨーク州、セルカーク、フォックス・ストリート、21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 ニソリ , アルベルト

アメリカ合衆国、12309、ニューヨーク州、ニスカユナ、エーピーティー・ナンバーイー - 40、ヴァン・アントワープ・ロード、1365番

(72)発明者 ディ , ジェームズ

アメリカ合衆国、12302、ニューヨーク州、スコウシャ、スプリング・ロード、136番

(72)発明者 ラメシュ , ナラヤン

アメリカ合衆国、12309、ニューヨーク州、ニスカユナ、ナンバーイー 47、ヒルサイド・アベニュー、1197番

(72)発明者 スミゲルスキー , ポール・マイケル , ジュニア

アメリカ合衆国、12303、ニューヨーク州、スケネクタディ、チェプストー・ロード、2104番

(72)発明者 ウィルソン , ポール・ラッセル

アメリカ合衆国、12110、ニューヨーク州、ラザム、バンデンブルグ・レーン、35番

F ターム(参考) 4J029 AA09 AA10 AB02 AB04 AB07 AC01 AC02 AD01 AE04 AE05

BB13A BH02 DB12 DB13 HC05A JA091 JA251 JB062 JB063 JC061  
JC631 KB15 KD01 KD02 KE02 LA01 LA05