

(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2006-511667
(P2006-511667A)

(43) 公表日 平成18年4月6日(2006.4.6)

(51) Int. Cl.
C08G 64/20 (2006.01)

F I
C08G 64/20

テーマコード (参考)
4J029

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-565308 (P2004-565308)
 (86) (22) 出願日 平成15年12月9日 (2003.12.9)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年8月9日 (2005.8.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/039177
 (87) 国際公開番号 W02004/060963
 (87) 国際公開日 平成16年7月22日 (2004.7.22)
 (31) 優先権主張番号 10/248, 147
 (32) 優先日 平成14年12月20日 (2002.12.20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

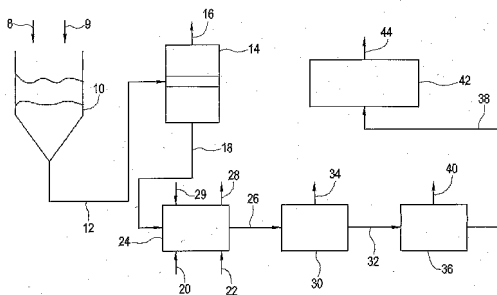
(71) 出願人 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
 GENERAL ELECTRIC CO
 MPANY
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタデイ、リバーロード、1番
 (74) 代理人 100093908
 弁理士 松本 研一
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100106541
 弁理士 伊藤 信和
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

本発明のポリカーボネートの製造方法は、分子量調節剤を適宜含む不活性有機溶媒中で、水性塩基の存在下、カーボネート前駆体をジヒドロキシ化合物と反応させてオリゴマー状ポリカーボネートを生成させる段階であって、オリゴマー状ポリカーボネート形成時にジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体との反応が約80～約99%完了している段階、不活性有機溶剤及び水性塩基を除去してオリゴマー状ポリカーボネートを単離する段階、及び、痕跡量の残留溶媒を除去するのに有効な温度及び圧力で、単離したオリゴマー状ポリカーボネートをエステル交換して高分子量ポリカーボネートを生成させる段階を含む。この方法は、面倒でエネルギー集約的で経費のかかる高分子量ポリカーボネートからの溶媒の除去のような従来技術の問題の幾つかを解消する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリカーボネートの製造方法であって、

分子量調節剤を適宜含む不活性有機溶媒中で、水性塩基の存在下、カーボネート前駆体をジヒドロキシ化合物と反応させてオリゴマー状ポリカーボネートを生成させる段階であって、オリゴマー状ポリカーボネート形成時にジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体との反応が約 80 ~ 約 99 % 完了している段階、

不活性有機溶剤及び水性塩基を除去してオリゴマー状ポリカーボネートを単離する段階、及び、

痕跡量の残留溶媒を除去するのに有効な温度及び圧力で、単離したオリゴマー状ポリカーボネートをエステル交換して高分子量ポリカーボネートを生成させる段階を含んでなる方法。

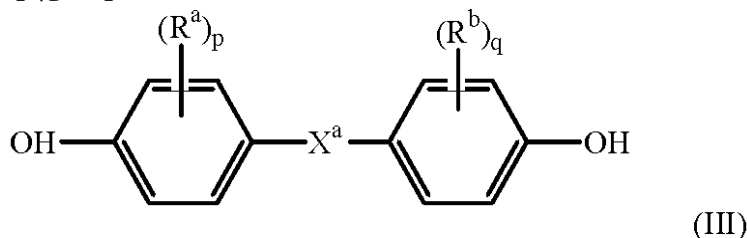
10

【請求項 2】

前記カーボネート前駆体が、塩化カルボニル、臭化カルボニル、二価フェノールのビス - ハロホルメート、ビスフェノール A のビス - ハロホルメート、ヒドロキノン のビス - ハロホルメート、エチレングリコールのビス - ハロホルメート、ネオペンチルグリコールのビス - ハロホルメート、ジアリールカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジ(トリル)カーボネート、ジ(ナフチル)カーボネート又はこれらのカーボネート前駆体の 1 種類以上を含む組合せであり、前記ジヒドロキシ化合物が次の式 (III) のビスフェノール化合物である、請求項 1 記載の方法。

20

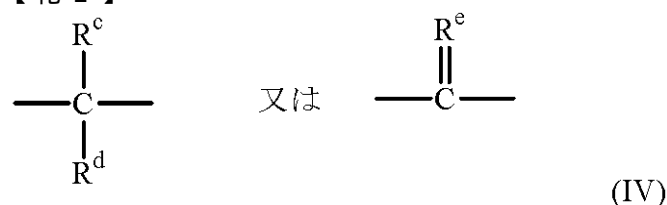
【化 1】



式中、 R^a 及び R^b は同一又は異なるもので、各々、塩素、臭素又は炭素原子数 1 ~ 10 の一価炭化水素基であり、 p 及び q は各々独立に 0 ~ 4 の整数であり、 X^a は次の式 (IV) のいずれかの基である。

30

【化 2】



式中、 R^c 及び R^d は各々独立に水素原子又は一価線状もしくは環状炭化水素基であり、 R^e は二価炭化水素基である。

40

【請求項 3】

前記カーボネート前駆体がホスゲンであり、前記ジヒドロキシ化合物が 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記水性塩基が水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、トリエチルアミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物又はこれらの水性塩基の 1 種類以上を含む組合せであり、前記分子量調節剤がフェノール、クロマン - 1、 p - t - ブチルフェノール、 p - プロモフェノール、 p - クミルフェノール又はこれらの分子量調節剤の 1 種類以上を含む組合せである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

50

前記水性塩基が水酸化ナトリウムであり、前記分子量調節剤がフェノールであり、該分子量調節剤がジヒドロキシ化合物に関して測定して約 1 ~ 約 10 モル% 過剰量で添加される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記エステル交換反応が 210 ~ 約 310 の温度及び約 0.2 ~ 約 20 mmHg の圧力で実施される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

エステル交換反応時に追加の触媒が添加され、該触媒が、水酸化ナトリウム、水素化リチウム、亜リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素セシウム、酢酸テトラメチルホスホニウム、酢酸テトラエチルホスホニウム、酢酸テトラプロピルホスホニウム、酢酸テトラブチルホスホニウム、酢酸テトラペンチルホスホニウム、酢酸テトラヘキシルホスホニウム、酢酸テトラヘプチルホスホニウム、酢酸テトラオクチルホスホニウム、酢酸テトラデシルホスホニウム、酢酸テトラドデシルホスホニウム、酢酸テトラトリルホスホニウム、酢酸テトラフェニルホスホニウム、安息香酸テトラメチルホスホニウム、安息香酸テトラエチルホスホニウム、安息香酸テトラプロピルホスホニウム、安息香酸テトラフェニルホスホニウム、ギ酸テトラメチルホスホニウム、ギ酸テトラエチルホスホニウム、ギ酸テトラプロピルホスホニウム、ギ酸テトラフェニルホスホニウム、プロピオン酸テトラメチルホスホニウム、プロピオン酸テトラエチルホスホニウム、プロピオン酸テトラプロピルホスホニウム、酪酸テトラメチルホスホニウム、酪酸テトラエチルホスホニウム、酪酸テトラプロピルホスホニウム又はこれらの 1 種類以上を含む組合せであって、オリゴマー状ポリカーボネート 1 モル当たり約 1×10^{-9} ~ 約 1×10^{-4} モルの量で添加される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

有機溶媒の除去後、有機溶媒を、沸点が 50 を超える高沸点溶媒で置換する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

前記高沸点溶媒が、フェノール、フェノールとジフェニルカーボネート及び 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンとのブレンド、フェノールとジフェニルカーボネートとのブレンド、又はフェノールと 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンとのブレンドであって、オリゴマー状ポリカーボネートの全重量を基準にして約 10 ~ 約 100 重量% の量で添加される、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

ポリカーボネートの製造方法であって、

分子量調節剤を含む不活性有機溶剤中で、水性塩基の存在下、カーボネート前駆体をジヒドロキシ化合物と反応させて、平均鎖長 P_n 約 30 未満のオリゴマー状ポリカーボネートを生成させる段階、

溶媒及び水性塩基を除去してオリゴマー状ポリカーボネートを単離する段階、及び痕跡量の残留溶媒が除去される温度及び圧力で、単離したオリゴマー生成物をエステル交換して、平均鎖長 P_n 約 30 以上の高分子量ポリカーボネートを生成させる段階を含んでなる方法。

【請求項 11】

前記分子量調節剤が、ジヒドロキシ化合物に関して測定して約 1 ~ 約 10 モル% 過剰の量で添加され、エステル交換反応が 210 ~ 約 310 の温度及び約 0.2 ~ 約 20 mmHg の圧力で実施される、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

有機溶媒の除去後、有機溶媒を、沸点が 50 を超える高沸点溶媒で置換し、高沸点溶媒がフェノール、フェノールとジフェニルカーボネート及び 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンとのブレンド、フェノールとジフェニルカーボネートとのブレンド、又はフェノールと 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンとのブレンドである、請求項 10 記載の方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリカーボネートの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

芳香族ポリカーボネートは周知の熱可塑性材料であり、例えば高い耐衝撃性、耐熱性、柔軟性及び透明性などの優れた機械的性質のため、多くの分野でエンジニアリングプラスチックとして広く使用されている。

【0003】

従来工業プラントでのポリカーボネートの合成は、界面重合、すなわち芳香族ジヒドロキシ化合物の有機溶液をホスゲンのようなカーボネート前駆体の水溶液と混合することによって行われている。非混和性の有機相と水相の混合によって、ジヒドロキシ化合物がカーボネート前駆体と相界面で反応する。通例、反応促進のため、水相に第三級アミンのような相間移動触媒が添加される。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ポリカーボネートの界面合成法には幾つかの固有の短所がある。有機相と水相を分離する必要があるためプラントの生産能力及び製品の品質が制限されることが多く、有機相（溶解した高分子量ポリカーボネート生成物を含む）の高い粘度のため分離が難しい。ポリカーボネートの単離も、濃厚で粘稠なポリカーボネート生成物から有機溶媒を完全に除去するには溶媒交換（例えばモノクロロベンゼンでの）、蒸発式押出又は水蒸気沈殿とそれに続く数段階の乾燥工程のような費用のかかる技術を要するので、問題が多い。そこで、当技術分野では、界面重合によるさらに効率的で効果的なポリカーボネートの大規模生産法に対するニーズが依然として存在する。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

ポリカーボネートの連続製造法は、分子量調節剤を適宜含む不活性有機溶媒中で、水性塩基の存在下、カーボネート前駆体をジヒドロキシ化合物と反応させてオリゴマー状ポリカーボネートを生成させる段階であって、オリゴマー状ポリカーボネート形成時にジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体との反応が約80～約99%完了している段階、不活性有機溶剤及び水性塩基を除去してオリゴマー状ポリカーボネートを単離する段階、及び、痕跡量の残留溶媒を除去するのに有効な温度及び圧力で、単離したオリゴマー状ポリカーボネートをエステル交換して高分子量ポリカーボネートを生成させる段階を含んでなる。この方法は、面倒でエネルギー集約的で経費のかかる高分子量ポリカーボネートからの溶媒の除去のような従来技術の問題の幾つかを解消する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

ポリカーボネートの改良界面合成法は、通常界面反応を完全に重合する前に停止し、オリゴマー状ポリカーボネート生成物を単離し、次いで単離したオリゴマー状ポリカーボネート生成物の重合を完了することを含む。この手順によって、水相と有機相が簡単に分離できるだけでなく、最終生成物から有機溶剤を完全に分離することができる。今回、本発明者らは、オリゴマー生成物の単離に伴う効率が、完全に重合した生成物と比較して二段階重合の必要性を十分に埋め合わせ、優れた効率で一段と清浄なポリマー生成物を生じるという予想外の知見を得た。好ましい実施形態では、初期界面重合、単離及び最終重合反応は連続プロセスである。

40

【0007】

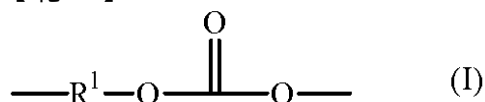
本明細書で用いる「ポリカーボネート」、「ポリカーボネート組成物」及び「芳香族ポリカーボネート鎖単位を含む組成物」という用語には、次の式(I)の構造単位を有する組成

50

物が包含される。

【0008】

【化1】



【0009】

式中、 R^1 基の総数の約60%以上は芳香族有機基であり、残りは脂肪族、脂環式又は芳香族基である。好ましくは R^1 は芳香族有機基であり、さらに好ましくは次の式(II)の基である。

10

【0010】



式中、 A^1 及び A^2 は各々単環式二価アリール基であり、 Y^1 は A^1 と A^2 を1又は2原子で隔てる橋かけ基である。ある例示的な実施形態では、 A^1 と A^2 の間には1原子が介在する。この種の基の非限定的な具体例は、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---S(O)--- 、 $\text{---S(O}_2\text{)---}$ 、 ---C(O)--- 、メチレン、シクロヘキシルメチレン、2-[2.2.1]-ピシクロヘプチリデン、エチリデン、イソプロピリデン、ネオペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデン及びアダマンチリデンである。橋かけ基 Y^1 は炭化水素基又はメチレン、シクロヘキシリデン又はイソプロピリデンのような飽和炭化水素基とし得る。

20

【0011】

ポリカーボネートは、カーボネート前駆体とジヒドロキシ化合物とのSchotten-Bauman界面反応で製造できる。通例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムのような水性塩基を、ベンゼン、トルエン、二硫化炭素又はジクロロメタンのような水と非混和性の有機溶媒(ジヒドロキシ化合物を含有している。)と混合する。反応促進のため、一般に相間移動剤が使用される。反応体混合物には、分子量調節剤を単独又は混合物として添加してもよい。枝分れ剤も単独又は混合物として添加し得るが、枝分れ剤については後述する。

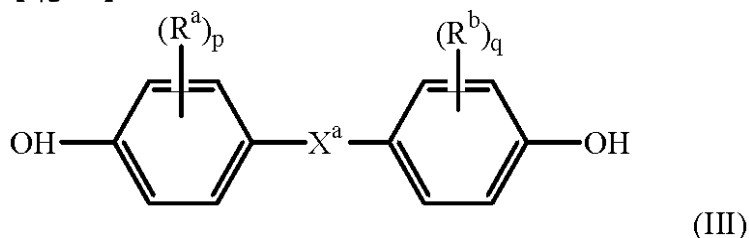
【0012】

本明細書で用いる「ジヒドロキシ化合物」という用語には、例えば次の一般式(III)のビスフェノール化合物が包含される。

30

【0013】

【化2】



40

【0014】

式中、 R^a 及び R^b は同一又はことなるもので、各々、ハロゲン原子(塩素、臭素など)又は一価炭化水素基(好ましくは炭素原子数1~10のもの)であり、 p 及び q は、各々独立に0~4の整数であり、 X^a は好ましくは次の式(IV)のいずれかの基を表す。

【0015】

【化 3】



(IV)

【0016】

式中、 R^c 及び R^d は各々独立に水素原子又は一価線状もしくは環状炭化水素基を表し、 R^e は二価炭化水素基である。

10

【0017】

適当なジヒドロキシ化合物の非限定な幾つかの例は、米国特許第4217438号に名称又は式（一般式又は具体的な式）が開示されているジヒドロキシ置換芳香族炭化水素があり、その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。式(III)で表すことのできるビスフェノールの具体例を幾つか挙げると、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（以下「ビスフェノールA」又は「BPA」という。）、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、並びに1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカンがある。2種類以上の異なる二価フェノールも使用し得る。

20

【0018】

典型的なカーボネート前駆体としては、例えば、塩化カルボニル（ホスゲン）及び臭化カルボニルのようなハロゲン化カルボニル類、ビスハロホルメート類、例えばビスフェノールAのような二価フェノールのビスハロホルメート、ヒドロキノン類、並びにエチレングリコール及びネオペンチルグリコールのようなグリコール類のビスハロホルメート、並びにジフェニルカーボネート、ジ(トリル)カーボネート及びジ(ナフチル)カーボネートのようなジアリールカーボネート類が挙げられる。

30

【0019】

、 、 、 -テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、 、 、 、 -テトラキス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、 、 、 、 -テトラキス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、 、 、 、 -テトラキス(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、 、 、 、 -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレンのような典型的な枝分れ剤も、反応混合物に添加することができる。

40

【0020】

適当な相間移動触媒の非限定的な具体例を幾つか挙げると、特に限定されないが、トリエチルアミンのような第三級アミン、第四級アンモニウム化合物及び第四級ホスホニウム化合物が挙げられる。

【0021】

分子量調節剤つまり連鎖停止剤は任意成分であり、重合の進行を止めるため反応混合物に添加される。フェノール、クロマン-1、p-t-ブチルフェノール、p-プロモフェノール、p-クミルフェノールなどの典型的分子量調節剤を単独又は混合物として添加することができる。通例、そのBPAに対して約1~約10モル%過剰量で添加される。

50

【0022】

好ましい実施形態では、フェノールのような分子量調節剤は、ヒドロキシ化合物の全重量を基準にして、約1～約10重量% (wt%) モル過剰で添加される。BPA又はジフェニルカーボネート(以下DPCという。)よりも沸点の低い単官能性フェノール又はアルコールを、Schotten-Bauman段階で連鎖停止剤として添加することができる。これによって、使用したホスゲンの過剰量に応じて、PCオリゴマー、BPAオリゴマー、BPA、DPC及び遊離フェノールの低分子量混合物が生成する。残留溶媒と水性塩基の除去後、オリゴマー混合物をエステル交換反応器に送って完全に重合したポリカーボネートを生成させればよい。

【0023】

本発明の方法の重要な特徴として、反応の進行が約80%～約99%完了したオリゴマー化後に界面重合を止める。なお、「反応進行度」という用語と「重合度」という用語は、反応の進行を表わすため互換的に用いられる。99%完了でも、オリゴマー生成物の平均鎖長 P_n は概して約30未満であり、好ましくは約20未満であるが、約5を上回る。これは重合の段階的性質によるものであり、F. W. Billmeyer著、Textbook of Polymer Science (John Wiley & Sons, 1984) に詳細に記載されている。これについては図1にもはっきりと示されており、重合度が0.8以上に増大すると、平均鎖長 P_n は指数関数的に増加することが分かる。反応のSchotten-Bauman段階で平均鎖長を制御する適当な方法として、反応開始時のBPA、分子量調節剤の添加量を秤量し、BPAと連鎖停止剤重量を基準にして一定量のホスゲンを計量することが挙げられる。

【0024】

界面重合が最も一般的なポリカーボネートの工業的生産法であるが、本発明の方法は、有機溶液からポリカーボネートを分離する必要のある他のポリカーボネート製造方法にも有用である。

【0025】

重合の停止は、完全な重縮合生成物ではなく、オリゴマー状の縮合生成物を生じるので、オリゴマー生成物を含む有機相の粘度は、完全な重合が起こった有機相の粘度よりも格段に低い。その結果、オリゴマー生成物を含む有機相を効率的に取扱うことができ、溶媒の除去が一段と効率的になる。したがって、蒸発式押出又は水蒸気沈殿とその後の数段階の乾燥工程のような経費のかかる技術を使用しなくても、簡単なデカンテーション又は遠心分離によってオリゴマーを含む有機相を水相から分離することができ、適宜洗浄して反応副生物を除去すればよい。ただし、オリゴマーを含む有機相からの水相の分離法はこれらのプロセスに限定されない。

【0026】

洗浄した溶液を次いで重合反応器内で化学量論量又は若干過剰量のDPCとエステル交換触媒で処理して、オリゴマー種を高分子量ポリマーへと転化させる。エステル交換反応触媒は当技術分野で公知であり、特に限定されないが、水酸化ナトリウム(NaOH)、水素化リチウム(LiH)のような塩基性触媒、並びに亜リン酸二水素ナトリウム(NaH₂PO₃)及びリン酸二水素セシウム(CsH₂PO₄)のような酸性触媒が挙げられる。他の適当なエステル交換反応触媒は、カルボン酸テトラオルガノホスホニウム又はその誘導体である。適当なカルボン酸テトラオルガノホスホニウム又はその誘導体の具体例としては、特に限定されないが、酢酸テトラメチルホスホニウム、酢酸テトラエチルホスホニウム、酢酸テトラプロピルホスホニウム、酢酸テトラブチルホスホニウム、酢酸テトラペンチルホスホニウム、酢酸テトラヘキシルホスホニウム、酢酸テトラヘプチルホスホニウム、酢酸テトラオクチルホスホニウム、酢酸テトラデシルホスホニウム、酢酸テトラドデシルホスホニウム、酢酸テトラトリルホスホニウム、酢酸テトラフェニルホスホニウム、安息香酸テトラメチルホスホニウム、安息香酸テトラエチルホスホニウム、安息香酸テトラプロピルホスホニウム、安息香酸テトラフェニルホスホニウム、ギ酸テトラメチルホスホニウム、ギ酸テトラエチルホスホニウム、ギ酸テトラプロピルホスホニウム、ギ酸テト

10

20

30

40

50

ラフェニルホスホニウム、プロピオン酸テトラメチルホスホニウム、プロピオン酸テトラエチルホスホニウム、プロピオン酸テトラプロピルホスホニウム、酪酸テトラメチルホスホニウム、酪酸テトラエチルホスホニウム、酪酸テトラプロピルホスホニウム、さらにこれらの化合物の1種類以上を含む組合せが挙げられる。触媒は、エステル交換反応の実施に適した量で添加される。触媒は概してオリゴマー状ポリカーボネート1モル当たり約 1×10^{-9} ~ 約 1×10^{-4} モルの量で添加される。触媒は、オリゴマー状ポリカーボネート1モル当たり、好ましくは約 1×10^{-8} 以上の量、さらに好ましくは約 1×10^{-7} モル以上の量で添加される。触媒は、好ましくはオリゴマー状ポリカーボネート1モル当たり約 1×10^{-5} 以下の量で添加される。

【0027】

エステル交換反応時の温度及び圧力は、得られるポリカーボネートの分子量が最適となるように調整される。有益な特徴として、エステル交換反応の実施に使用される温度及び圧力は、界面縮合に用いた溶媒の除去にも有効である。

【0028】

エステル交換反応の好ましい温度は約210 ~ 約310 であり、最も好ましくは約270 である。好ましい圧力は一般に減圧であり、約20 mmHg未満、好ましくは約0.2 ~ 約20 mmHgである。

【0029】

別の実施形態では、所望の重合度が得られるように、エステル交換反応器に化学量論量又は若干過剰量の末端封鎖剤を添加してもよい。末端封鎖剤は、米国特許第6140457号に記載の通りジ-*t*-アルキルフェノールから誘導することができ、その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。3-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ-ベンゼンプロパン酸又はその構造変形体のような末端封鎖剤も使用することができ、米国特許第5962558号明細書(その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。)に記載されている。

【0030】

ここで、図2を参照すると、ポリカーボネート製造のプロセス工程を表す例示的かつ非限定的なブロックフローダイアグラムを示す。反応器10は連続式又は回分式界面反応器である。カーボネート前駆体(例えばホスゲン)を含む溶液8と1種以上のジヒドロキシ化合物(例えばビスフェノール化合物)を含む溶液9を反応器10に導入する。得られたオリゴマー状反応生成物流12を相分離器14に導入し、そこで水相16を除去し、有機相18を適宜洗浄して単離する。

【0031】

洗浄した溶液18を次に重合反応器24内で、供給触媒22で示すエステル交換反応触媒と共に流れ20で示す化学量論量又は若干過剰量のジフェニルカーボネートで処理する。次いで、エステル交換反応時の温度及び圧力を、ポリカーボネート流26で示す生成ポリカーボネートの分子量が至適化されるように調整する。有益な特徴として、エステル交換反応の実施に用いられる温度及び圧力は、界面縮合に用いた溶媒の除去(例えば、溶媒流28による)にも有効である。任意のプロセス段階として、界面重合用溶媒を、溶媒出口流28を通して除去し、高沸点溶媒を溶媒入口流29を通して導入する。

【0032】

多段階反応によって、高粘度の高分子量ポリマー生成物から水相と有機溶剤を除去するよりも、比較的low粘度のオリゴマー生成物及び低分子量のポリマー生成物の処理が容易になる。多段階プロセスでは、ポリカーボネート流26を追加の重合反応器30に導入する。適宜、追加のエステル交換反応触媒を導入してもよい。圧力及び温度は所望の分子量のポリカーボネートが生成してポリカーボネート流32として排出され、適宜溶媒が溶媒流34として除去されるように至適化される。

【0033】

別の好ましい実施形態では、ポリカーボネート流32をさらに追加の重合反応器36に導入し、任意成分のエステル交換反応触媒が導入してもよい。圧力及び温度は、この場

10

20

30

40

50

合も、所望の分子量のポリカーボネートが生成してポリカーボネート流 38 として排出され、適宜溶媒が溶媒流 40 として除去されるように至適化される。所望の重合度に達するように、エステル交換反応器 24, 30, 36 のいずれか 1 以上に化学量論量又は若干過剰量の末端封鎖剤を添加してもよい。

【0034】

最終処理のため、ポリカーボネート流 38 を 1 以上の押出機 42 で押出し、非常に粘稠なポリカーボネート生成物 44 として吐出される。別の実施形態では、界面反応プロセスに使用した有機溶剤を例えば蒸発によって除去して、反応器 24, 30 又は 36 のいずれか又は所望によりそれらの全てで、沸点が約 50 を超える的高沸点溶媒で置換する。高沸点溶媒は、フェノール又はフェノールと DPC の混合物、或いはフェノールと DPC 及び BPA との混合物であり、一般にオリゴマー状ポリカーボネートの全重量を基準にして約 10 ~ 約 100 重量% の量で添加される。この範囲内で、オリゴマー状ポリカーボネートの全重量の約 20 重量% 以上の量の溶媒を添加するのが概して望ましく、好ましくは約 30 重量% 以上の量の溶媒を添加する。同じく上記の範囲内で、オリゴマー状ポリカーボネートの全重量の約 90 重量% 以下の量が望ましく、約 85 重量% 以下の量が好ましい。続いての高温及び / 又は減圧でのエステル交換反応で得られるポリカーボネート生成物は、界面縮合からの残留有機溶剤を実質的に含まない。残留溶媒の量は、現行技術で測定して、通例約 100 ppm 未満、好ましくは約 75 ppm 未満、さらに好ましくは約 50 ppm 未満である。

10

【0035】

別の実施形態では、反応混合物から残留溶媒及び水性塩基相を除去して得られるオリゴマー種を押出機に直接供給して、完全に重合したポリカーボネートを形成するため追加のエステル交換反応触媒及び DPC をスロート又は下流で押出機に添加してもよい。適当な減圧条件を利用することによって押出機で痕跡溶媒をさらに抽出することができる。

20

【0036】

本発明の方法は数多くの利点を有する。この方法は既存の製造設備に容易に適応でき、反応器滞留時間の短縮をもたらす。ホスゲン効率は一般に Schotten-Baumann 反応のホスゲン化段階の終点で最も低いので、ホスゲン使用量も改善される。(理論量の 2 ~ 8% 過剰のホスゲンが必要とされることが多い)。従来技術の複雑で非効率的な仕上作業がなくなり、乾燥段階が不要となるので、時間の短縮となるだけでなく、プロセスから隘路が除かれる。典型的な高温に加えてエステル交換反応に用いられる低真空条件によって、溶媒を実質的に含まないポリカーボネート生成物が得られる。DPC の必要量も、全ポリカーボネート生産量の約 10% のオーダーの少量で済む。

30

【実施例】

【0037】

以下の非限定的な実施例で本発明をさらに例示する。

【0038】

実施例 1

水と塩化メチレンと水酸化ナトリウムの混液中で、100 g の BPA をホスゲンと重合させた。重合中、フェノール連鎖停止剤及び追加の水酸化ナトリウムを添加した。理論所要量の 98% のホスゲンの添加後、重合を停止した。

40

【0039】

痕跡量の水性塩基を除去するため、塩化メチレン - ポリマー混合物を水洗した。次いで、塩化メチレンを蒸発させ、数平均分子量 $M_n = 6900$ g / モルのオリゴマー状ポリカーボネートを得た。 M_n はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (サイズ排除 HPLC) 法で求めた。次に、オリゴマー状ポリカーボネートの温度を 270 に上げると、ポリカーボネートのさらなる重合が始まった。100 ppb の NaOH 触媒の存在下、0.375 mmHg の圧力でポリカーボネートを 30 分間反応させた後、生成物を取り出した。最終バッチ温度は 310 であった。最終生成物、すなわち高分子ポリカーボネートの数平均分子量 M_n は 8300 g / モルであった。

50

【 0 0 4 0 】

実施例 2

水と塩化メチレンと水酸化ナトリウムの混液中で、26.7gのBPAをホスゲンと反応させた。反応中、0.38gのフェノール連鎖停止剤と7.6gの追加の水性塩基水酸化ナトリウム(NaOH)を添加した。反応完了に必要なとされる理論量の80%のホスゲンの添加後、反応を停止した。

【 0 0 4 1 】

塩化メチレン-ポリマー混合物を水洗し、痕跡量の水性塩基を除去した。次いで、塩化メチレンを蒸発させて、数平均分子量 M_n 3300g/モルのオリゴマー状ポリカーボネート30gを得た。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた。

10

【 0 0 4 2 】

次に、オリゴマー状ポリカーボネートを270 で溶融し、0.375mmHgの圧力で、100ppbのNaOH及び1.94gのDPCの存在下オリゴマーを30分間反応させてさらに重合させた。最終生産物の数平均分子量 M_n は5700g/モルであった。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した。

【 0 0 4 3 】

上述の要件は各々又は2以上の組合せとして本明細書に記載したものとは異なる用途にも有用性を見出すことができよう。ポリカーボネート組成物の生産効率を向上させる方法で具体化されるものとして本発明を例示し、説明してきたが、本発明の技術的思想から逸脱することなく様々な変形及び置換をなすことができるので、本発明は本明細書に記載した詳細に限定されるものではない。本明細書に開示した本発明のその他の変形及び均等は、当業者が単なるルーチン実験で想到することができ、かかる変形及び均等は各請求項に規定される本発明の技術的思想及び技術的範囲に属する。

20

【 図面の簡単な説明 】

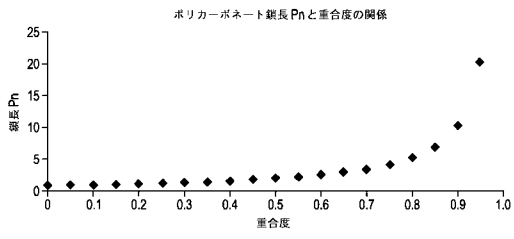
【 0 0 4 4 】

【 図 1 】 平均鎖長 (P_n) と重合度の関係を示すグラフ。例えば、ポリカーボネート繰返し単位の分子量が254のとき、数平均分子量 $M_n = P_n \times 254$ 。

【 図 2 】 ポリカーボネートの改良生産法の概略図。

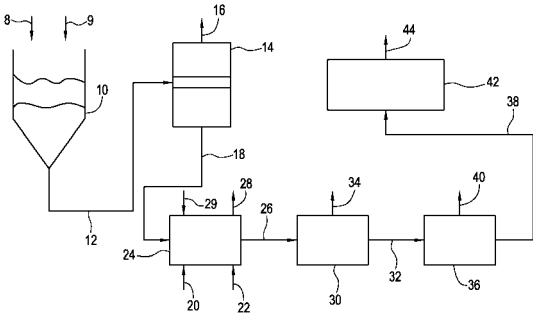
【 図 1 】

FIG. 1



【 図 2 】

FIG. 2



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/39177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G64/20 C08G64/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 069 146 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 17 January 2001 (2001-01-17) paragraph '0055! - paragraph '0067!; claims 1-15	1,2,4-7, 10-12
X	EP 0 801 089 A (COUNCIL SCIENT IND RES) 15 October 1997 (1997-10-15) claims 1-18; examples 1-8	1,2,4-6, 10-12
X	US 5 104 963 A (FENGLER GERD ET AL) 14 April 1992 (1992-04-14) claims 1-6; examples 1-5	1-6, 10-12
X	US 5 132 398 A (KRABENHOFT HERMAN O) 21 July 1992 (1992-07-21) claims 1-20	1-6, 10-12
<input 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 : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *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 *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 *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. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 April 2004		Date of mailing of the international search report 20/04/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/39177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1069146	A	17-01-2001	JP 2000186137 A EP 1069146 A1 US 6462165 B1 CN 1295590 T WO 9948947 A1 TW 517066 B	04-07-2000 17-01-2001 08-10-2002 16-05-2001 30-09-1999 11-01-2003
EP 0801089	A	15-10-1997	EP 0801089 A1	15-10-1997
US 5104963	A	14-04-1992	DE 3941014 A1 DE 59008586 D1 EP 0432580 A2 ES 2069662 T3 JP 2904914 B2 JP 3190924 A	13-06-1991 06-04-1995 19-06-1991 16-05-1995 14-06-1999 20-08-1991
US 5132398	A	21-07-1992	NONE	

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, 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, SI, 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, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ベーマンズ, ルディ・フランソア・アラン・ジョス

ベルギー、ビー - 3 0 7 1・エルプス - クウェルプス、バルケンストラート・6 0 番

(72) 発明者 シッパー, ユージーン・セオドラス・ヴィルヘルマス・マリア

オランダ、エンエル - 2 0 1 1・イエーテーエル・ハーレム、ベイケネッサーグラハト・3 1 番

(72) 発明者 ツィルクゼジー, ヘンドリクス・フランシスカス

オランダ、エンエル - 4 4 2 3・アーイー・ショール、フリソストラート・1 5 番

(72) 発明者 カンプス, ヤン・ヘンク

オランダ、エンエル - 4 6 1 1・イエーイクス・ベルゲン・オブ・ゾーム、カーツバーン・7 6 番

F ターム(参考) 4J029 AA09 AB04 AD01 BB12A BB13A BB13B BB18 BD09A BG08X HB04B

HB05 HC01 HC05A HC05B HD07 JA091 JA251 JC631 JF031 JF051

KB25 KE15