

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4021201号
(P4021201)

(45) 発行日 平成19年12月12日(2007.12.12)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int.Cl.

C08G 64/30 (2006.01)

F I

C08G 64/30

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-505 (P2002-505)	(73) 特許権者	591063187
(22) 出願日	平成14年1月7日(2002.1.7)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2002-226573 (P2002-226573A)		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成14年8月14日(2002.8.14)		ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン (
審査請求日	平成16年10月14日(2004.10.14)		番地なし)
(31) 優先権主張番号	10100404-4		D-51368 Leverkusen,
(32) 優先日	平成13年1月5日(2001.1.5)		Germany
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100062144
			弁理士 青山 稔
		(74) 代理人	100088801
			弁理士 山本 宗雄
		(72) 発明者	ウヴェ・フックス
			ドイツ連邦共和国46519アルペン、ア
			ム・マリーエンシュティフト30番
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートを製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の一連の工程を改良点として有するジアリールカーボネートとジヒドロキシアリアル化合物との溶融下エステル交換反応：

- (i) 生成する蒸気流を第1蒸留塔の中央高さに導入する工程、
- (ii) この蒸気流を高純度モノヒドロキシアリアル化合物を含有する頂部生成物と第1底部生成物とに分離する工程、
- (iii) (ii) の高純度モノヒドロキシアリアル化合物を該反応にリサイクルする工程、
- (iv) 第1底部生成物を第2蒸留塔の中央高さに導入する工程、
- (v) 第1底部生成物を高沸点底部副生成物と塔頂残留構成物とに分離する工程、
- (vi) 塔頂残留構成物を第3蒸留塔の中央高さに導入する工程、
- (vii) 該塔頂残留構成物を塔頂低沸点画分とジアリールカーボネート生成物を含有する底部生成物または側流生成物とに分離する工程、及び
- (viii) ジアリールカーボネート生成物を直接エステル交換反応にリサイクルする工程。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はエステル交換反応によってポリカーボネートを製造する方法に関し、そこで製造

20

されるジアリールカーボネートの回収に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

溶融状態のエステル交換反応によりポリカーボネートを製造するために、ジヒドロキシアリール化合物をジアリールカーボネートと反応させると、エステル交換反応の結果、ジアリールカーボネートからモノヒドロキシアリール化合物が分離される。この縮合反応によって最初低分子量ポリカーボネートオリゴマーが生成し、モノヒドロキシアリール化合物の分離が進んでさらに反応して高分子量ポリカーボネートが形成される。反応の進行は適当な触媒を用いることで促進される。さらに、高分子量を得るためには、生成したモノヒドロキシアリール化合物を反応空間から除去する必要がある、そのことで反応の進行が促進される。モノヒドロキシアリール成分を効果的に除去するため種々の手段が工業的に行われてきた。たとえば、反応媒体の温度を増大させる、反応媒体にわたり気体空間の圧力を下げる、減圧下気体空間中に反応混合物を投入する、同伴剤として不活性ガスまたは揮発性溶媒を導入する、および、特に高粘度溶融物が生成する場合には表面の連続的な更新によりモノヒドロキシアリール化合物の除去を補助する特別な反応装置の使用などである。上述のすべての実施態様において、ジアリールカーボネートのモノヒドロキシアリール成分を主として含有する気体蒸気流が製造される。使用されるジヒドロキシアリール化合物の種類および使用されるジアリールカーボネートの種類によっては、得られる蒸気流の質量が得られるポリカーボネートの質量よりも多くなる。従って、溶融下エステル交換法によるポリカーボネートの経済的な製造を達成するためには得られる蒸気流の再使用が必要である。

10

20

【 0 0 0 3 】

重要な工業的製法の一つは 2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンビスフェノール A (以降は B P A と称する。)、およびジフェニルカーボネート (以降は D P C と称する。) から高分子量ポリカーボネートを製造することである。この場合、上述の蒸気流は主としてフェノールからなる。この方法の過程で得られるフェノールは D P C を製造するためのリサイクル作業において再使用でき、このことは Schnell Chemistry and Physics of Polycarbonates、Polymer Reviews、H. Schnell、Vol. 9、J. Wiley and Sons、Jnc(1964)、に最初に発表されている。得られるフェノールの再使用についてのより詳細は、たとえば W O 9 3 / 3 0 8 4 および L U A 8 8 5 6 9 に記載されている。L U A 8 8 5 6 4 にはアセトンとの反応によって B P A を製造するために得られたフェノールを使用することも記載されている。D P C の製造についても、B P A の製造についても、高品質の生成物を得るために、使用されるフェノールの純度に厳しい要求が課されている。

30

【 0 0 0 4 】

U S 5 , 9 2 2 , 8 2 7 には、ジフェノールとジアリールカーボネートとのエステル交換から得られるフェノールの再使用のための方法が記載されている。得られるフェノールは、ジアルキルオキサレートをエステル交換によってジアリールオキサレートに変換することによる、ジアリールオキサレートの製造に用いられ、それは、その後脱カルボニル化されてジアリールカーボネートに変換される。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、上記特許には D A C の再使用について記載がない。U S 6 , 2 7 7 , 9 4 5 B 1、日本国明細書 J P 2 0 0 0 0 5 3 7 5 9 A、J P 2 0 0 0 1 2 8 9 7 6 A では、エステル交換過程からフェノールも回収されて B P A または D P C の製造に用いられている。E P A 9 9 2 5 2 2 では、エステル交換過程からモノヒドロキシアリール化合物が同様に回収されているが、これは添加される触媒の溶媒 / 支持剤としてのみ用いられている。

40

【 0 0 0 6 】

ポリカーボネートの実用的な製造方法において、主要な成分であるジアリールカーボネートのモノヒドロキシアリール化合物に加えて、蒸気流は反応媒体中に直接存在するか、または反応媒体の成分から二次的な反応によって主要な反応条件下で形成されるその他の成分も含有することが示されてきた。このようにして形成される二次的成分の例には、ジア

50

リールカーボネート、ジヒドロキシアリール化合物、触媒残物または使用後触媒の二次生成物、および使用されたジアリールカーボネートおよび使用されたジヒドロキシアリール化合物の開裂および再編成生成物、およびこれらの二次的生成物が含まれる。工業的に重要な、BPAおよびDPCからのポリカーボネートの合成では、蒸気流は、フェノールに加えて、DPC、BPA、BPAおよびDPC由来の低分子量オリゴマー、フェニルサリチレート、イソプロペニルフェノールおよびそれらのダイマーおよびオリゴマー、ヒドロキシインダン、ヒドロキシクロマン、触媒残物およびそれらの二次的生成物を含む。特に、蒸気流中のDPCの含有量は、いくつかの重縮合反応条件下で蒸気流中5重量%を上回る。従来の方法では、この貴重な物質が無視できない量で失われている。

【0007】

10

さらに、主要な条件下の蒸気流では、ポリカーボネートの分離後であっても、上述の二次的成分の開裂および/または再組換え反応によって、追加の副生成物も生じる。従って、たとえば、蒸気流中でイソプロペニルフェノールとフェノールとが反応するとBPAが生じる。

【0008】

原則的には、イソプロペニルフェノール、フェニルサリチレートまたはヒドロキシインダンのような上述の二次的成分は気体相を通じて溶融ポリカーボネートから分離することが望ましい。これらの化合物を除去することにより、より高純度のポリカーボネートが得られるからである。しかしながら、このような反応に用いられるフェノールには、一般に非常に高純度の基準が課されるため、蒸気流にこのような二次的成分が存在することは、蒸気流の縮合から得られるフェノールはDPCまたはBPAまたは他の化学反応を提供するために直接用いることができないことを意味する。高純度フェノールは、単純蒸留または再結晶のような従来の生成法によって蒸気流から得ることができるが、二次的成分として存在するDPCのような貴重な物質はこのような方法によっては再使用のために分離することができない。

20

【0009】

従って、上述の方法は、過剰に使用されたDPCが蒸留によるフェノールの回収から残された底部生成物と共に焼却されてしまうという欠点を有する。底部生成物中にはDPCが約90重量%の濃度で存在することもあり、このことはDPCのかなりの損失となる。

【0010】

30

塔頂蒸留(overhead distillation)によって高純度DPCを得る試みは、それに必要な高い底部生成物温度において生じる二次的な反応のために、一般に失敗に終わる。

【0011】

従って、従来技術から出発する本発明の目的は、蒸気流から高純度で未反応ジアリールカーボネートを回収することができ、同時に原料の消費がかなり低減できる溶融下エステル交換によるポリカーボネートを製造する方法を提供することにある。

【0012】

理想的には、有用な材料(一般に、ジアリールカーボネートおよびジアリールカーボネートのモノヒドロキシアリール化合物、および具体的に例示すればBPAおよびDPCからのポリカーボネートの生成では、これらはフェノールおよびDPCである。)が高収率で分離できるような精製操作の適当な組み合わせによって、溶融下エステル交換によるポリカーボネートの製造由来の蒸気流を分離するような方法で成功を得ることができ、その場合、得られるモノヒドロキシアリール化合物は対応するジアリールカーボネートの製造のために十分な純度のものであり、そして単離されるジアリールカーボネートは、ポリカーボネートの品質を損なうことなく溶融下エステル交換を含むポリカーボネート合成に直接用いられる原料としてリサイクルされるのに十分な純度のものである。理想的には、この方法から得られる二次的成分はできる限り完全な形で除去されるべきであり、廃棄しなければならない蒸気の処理物(work-up)由来の再使用できない残留物質の量は、材料の望ましくない損失のレベルを低くするために、蒸気処理段階(vapor work-up stage)に導入される量に対して5%以下、好ましくは4%以下、より好ましくは3.5%以下である

40

50

。

【 0 0 1 3 】

【 発明の要旨 】

本発明は、ジアリールカーボネートとジヒドロキシアリール化合物との熔融下エステル交換によってポリカーボネートを製造するための方法に関する。この方法の過程で生成される蒸気流は本発明によって高い品質で回収されるジアリールカーボネート（DAC）を含有する。この回収されたDACはエステル交換法に再使用することができる。本発明の方法の過程で高純度で単離されるモノヒドロキシアリール化合物はジアリールカーボネートの製造のため、およびジヒドロキシアリール化合物の製造のために再使用することができる。

10

【 0 0 1 4 】

【 発明の実施の形態 】

驚くべきことに、ポリカーボネートを製造する方法を、この目的が達成するように行うことができると確認された。本発明による方法は、混合物の蒸気流の処理（work-up）を包含する工程によって特徴付けられ、そのことによって蒸留により反応蒸気からモノヒドロキシアリール化合物、ジアリールカーボネートおよび副生成物を分離することが可能となり、このようにして回収された物質の驚くべき高品質によって、ジアリールカーボネートまたはジヒドロキシアリール化合物（モノヒドロキシアリール化合物）の合成、または熔融下エステル交換（ジアリールカーボネート）に直接再使用することが可能となる。

【 0 0 1 5 】

従って、本発明は、ジアリールカーボネートと芳香族ジヒドロキシアリール化合物とのエステル交換によってモノヒドロキシアリール化合物を分割してオリゴ - ノポリカーボネートを形成する、ポリカーボネートを製造する方法において、製造されるモノヒドロキシアリール化合物はジアリールカーボネートまたはジヒドロキシアリール化合物を製造するのに再使用することができ、そのモノヒドロキシアリール化合物は、過剰のジアリールカーボネートが熔融エステル交換法に直接リサイクルできる程度の品質で同時に回収できるような蒸留によって分離することができることを特徴とする方法に関する。

20

【 0 0 1 6 】

図 1 は、本発明の方法を単純な形で図示した工程図である。

【 0 0 1 7 】

本発明によるモノヒドロキシアリール化合物およびジアリールカーボネートの分離は、最終塔のジアリールカーボネートが塔頂から抜き取られず、その代わりに塔の底部生成物が高純度で抜き取られるという、従来の蒸留過程とは異なる特別な一連の分離段階において有効となる。驚くべきことに、最終塔から側流を取り出すことによりジアリールカーボネートの効果的な分離も可能となる。

30

【 0 0 1 8 】

工業的に重要なビスフェノール A（BPA）及びジフェニルカーボネート（DPC）からポリカーボネートを製造するためのエステル交換法の場合に当業者によく知られている分離段階の連続過程は、低沸点ビスフェノールが第 1 塔の塔頂から取り出され、幾分か低揮発性の揮発した不純物が第 2 塔の塔頂から分離され、そしてジアリールカーボネートが第 3 塔の塔頂から蒸留され、他方、高沸点不純物は第 3 塔の底部生成物として残される、というものである。しかしながら、この方法では高純度ジアリールカーボネートは得られない。

40

【 0 0 1 9 】

驚くべきことに、側流としてそれぞれの底部生成物から非常に良質のジアリールカーボネートを取り出すことで、使用する塔温を低くすることができ、それまで生じており、蒸気から高純度ジアリールカーボネートの蒸留による効率的回収を阻んできたジアリールカーボネートおよびその他の存在する化合物の分解が防止される。

【 0 0 2 0 】

図 2 は、本発明による分離段階の連続過程を示す模式図である。

50

【 0 0 2 1 】

反応蒸気は第 1 塔の中央高さ (1) に導入され、これは塔頂から高純度のモノヒドロキシアリール化合物とともに分離され (2)、そして、たとえば、ジアリールカーボネートまたはジヒドロキシアリール化合物合成段階にリサイクルされる。底部生成物 (3) は第 2 塔の中央高さに導入され、その中で高沸点副生成物が底部生成物 (4) として分離され、そして残りの構成物が塔頂から第 3 塔の中央高さ (6) に供給され、その塔頂 (7) から低沸点画分が取り出され、第 2 塔由来の底部生成物と一緒に樹脂焼却段階に供給され、他方、良好なヘイズ色および品質のアリールカーボネートからなる第 3 塔由来の底部生成物は (8) から取り出され、そして直接エステル交換過程にリサイクルされてポリカーボネートが製造される。別法として、第 3 塔からの側流として上述のジアリールカーボネートを

10

【 0 0 2 2 】

本発明による方法で塔頂から分離されるモノヒドロキシアリール化合物の純度は 99 % 以上、好ましくは 99.8 % 以上、より好ましくは 99.95 % 以上である。ジアリールカーボネート (8) の純度は 99.0 % 以上、好ましくは 99.5 % 以上、より好ましくは 99.9 % 以上である。このように回収されるジアリールカーボネートは 5 以下のヘイズ色により特徴付けられる。

【 0 0 2 3 】

この方法で不純物として分離される第 2 成分の量は蒸気処理段階 (vapor work-up stage) に導入される蒸気の量に対して 5 % 以下、好ましくは 4 % 以下、より好ましくは 3.5 % 以下である。

20

【 0 0 2 4 】

エステル交換法の蒸気流からモノヒドロキシアリール化合物を除去することを包含する方法はこれまで知られてきたけれども、残った残渣は、その中に存在しているジアリールカーボネートを含め、焼却される。本発明による方法では、ジアリールカーボネートも高純度で単離され、工程にリサイクルされる。このことによって原料が節約され、放出気体およびエネルギーが共に低減される。

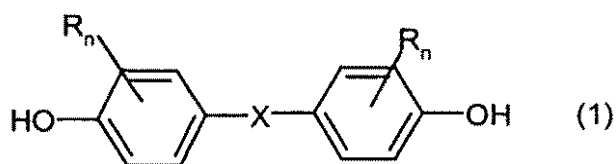
【 0 0 2 5 】

本発明による方法に適するジフェノールは、以下の式 (1) に示されるものである。

【 0 0 2 6 】

30

【 化 1 】



【 0 0 2 7 】

式中、X は $C_1 \sim C_8$ アルキリデンまたはシクロアルキリデン、S、 SO_2 、O、C=O または単結合であり、R は CH_3 、Cl または Br であり、そして n は 0、1 または 2 である。

40

【 0 0 2 8 】

好ましいジフェノールの例には、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2,2'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2'-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2'-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2'-ビス-(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、1,1'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、および 1,1'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが含まれる。

50

【0029】

上述のもののうち特に好ましいフェノールは4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル、
 -ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、2,2'-ビス-(
 4-ヒドロキシフェニル)-プロパンおよび1,1'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)
 -3,3,5-トリメチルシクロヘキサンである。2,2'-ビス-(4-ヒドロキシフェニ
 ル)-プロパンが最も好ましい。

【0030】

第1塔から回収されたモノヒドロキシアリール化合物をジヒドロキシアリール化合物の製
 造に直接用いた場合は、毎回使用されるアリール化合物が同一の置換基を有することを確認
 10 する必要がある。1種類の式(1)のジヒドロキシアリール化合物をホモポリカーボ
 ネートの形成に用いることができ、または複数の式(1)のジヒドロキシアリール化合物
 をコポリカーボネートの形成に用いることができる。

【0031】

本発明におけるジアリールカーボネートはジC₆~C₁₄アリールカーボネート、好まし
 くはフェノールまたはアルキル置換フェノールのカーボネート、すなわち、たとえば、ジ
 フェニルカーボネートまたはジクレシルカーボネートである。1モルのジヒドロキシアリ
 ール化合物に対して1.01~1.30モル、好ましくは1.02~1.2モルのジアリール
 カーボネートジエステルが用いられる。

【0032】

ジアリールカーボネートは、モノヒドロキシアリール化合物の(溶液、溶融、または気相
)ホスゲン化により公知の方法で製造できる(EPA0483632、同0635476
 20 、同0635477、および同0645364)。

【0033】

また、ジアリールカーボネートはモノヒドロキシアリール化合物のCOおよび酸素または
 他の酸化剤による直接酸化によっても製造される(DEOS2738437、同2815
 512、同2738488、同2815501、同2949936、同2738487な
 30 ど)。

【0034】

ポリカーボネートは、所望により制御された方法で少量の分岐剤を用いることにより分岐
 させることができる。好ましい分岐剤のいくつかを以下に示す。フロログルシノール、4
 ,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1,3,5-
 トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン、1,1,1-トリ-(4-ヒドロキシフェ
 ニル)-エタン、トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、2,2'-ビス-
 [4,4'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-プロパン、2,4-ビス-
 (4-ヒドロキシフェニル-イソプロピル)-フェノール、2,6-ビス-(2-ヒ
 ドロキシ-5'-メチル-ベンジル)-4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフ
 ェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-プロパン、ヘキサ-(4-(4-ヒ
 ドロキシフェニル-イソプロピル)-フェニル)-オルトテレフタロ酸エステル、テトラ
 - (4-ヒドロキシフェニル)-メタン、テトラ-(4-(4-ヒドロキシフェニル-イ
 ソプロピル)-フェノキシ)-メタン、イサチン-ビス-クレゾール、ペンタエリスリト
 40 ール、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシック酸(trimesic acid)、シアヌル酸、
 1,4-ビス-(4',4"-ジヒドロキシトリフェニル)-メチル)-ベンゼン、および
 ,',"-トリス-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,4-トリイソプロペニルベンゼ
 ン。

【0035】

1,1,1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンおよびイサチン-ビス-クレゾー
 ルが特に好ましい。

【0036】

使用されるジヒドロキシアリール化合物に対して0.05~2モル%の分岐剤がジヒドロ
 キシアリール化合物と共に必要に応じて導入されてよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

第1工程、すなわちエステル交換のための反応成分、すなわちジヒドロキシアリアル化合物およびジアリアルカーボネートはアルカリおよびアルカリ土類カチオンを含有しないが、0.1 ppm以下のアルカリおよびアルカリ土類カチオンであれば許容される。このタイプの純粋なジアリアルカーボネートまたはジヒドロキシアリアル化合物はジアリアルカーボネートまたはジヒドロキシアリアル化合物を再結晶、洗浄または蒸留することによって得られる。本発明による方法では、ヒドロキシアリアル化合物およびジアリアルカーボネートの両方中のアルカリおよびアルカリ土類カチオンの含有量は0.1 ppm以下であるべきである。

【 0 0 3 8 】

芳香族ジヒドロキシアリアル化合物およびジアリアルカーボネートの溶融下エステル交換反応は、好ましくは2段階で行われる。ジフェニルカーボネート(DPC)とビスフェノールA(BPA)とを反応させることによるポリカーボネートを製造するのに工業的に適用される方法の第1段階は、常圧において、80~250、好ましくは100~230、より好ましくは120~190で0~5時間、好ましくは0.25~3時間かけてBPAおよびDPCを融解させる。触媒を添加した後、真空(2 mbarまで)を適用し、温度を上昇(260まで)をさせてフェノールを留去することにより、BPAとDPCとからオリゴカーボネート法が生成する。この操作の過程で大量の蒸気が生成する。このようにして生成されるオリゴカーボネートは2,000~18,000、好ましくは4,000~15,000の範囲の平均分子量Mw(光散乱により検定されたジクロロメタンまたは同一重量のフェノール/o-ジクロロベンゼン混合物中の相対溶液粘度の測定により決定)を有する。

【 0 0 3 9 】

第2段階では、2 mbar以下の圧力下で250~320、好ましくは270~295の温度にさらに上昇させることにより重縮合を行ってポリカーボネートを生成させる。この操作の過程で残りの蒸気が工程から除去される。混合物蒸気はその後本発明により処理され、好ましくは、フェノール及びDPCは工程にリサイクルされ、たとえば、フェノールについてはBPAまたはDPCの製造に、DPCについてはポリカーボネートの製造に戻されるが、他の用途に用いてもよい。

【 0 0 4 0 】

本発明による方法の意味する触媒には、すべての無機または有機塩基化合物が含まれる。たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウムおよびマグネシウムの、ヒドロキシド、カーボネート、ハライド、フェノレート、ビスフェノレート、フルオリド、アセテート、ホスフェート、ハイドロゲンホスフェート、およびボロヒドリド；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラメチルアンモニウムフルオリド、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムフルオリド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムフェノレート、ジメチルジフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、DBU、DBNのような窒素およびリン含有化合物；1,5,7-トリアザピシクロ-[4,4,0]-デセ-5-エン、7-フェニル-1,5,7-トリアザピシクロ-[4,4,0]-デセ-5-エン、7-メチル-1,5,7-トリアザピシクロ-[4,4,0]-デセ-5-エン、7,7'-ヘキシリデン-ジ-1,5,7-トリアザピシクロ-[4,4,0]-デセ-5-エン、7,7'-デシリデン-ジ-1,5,7-トリアザピシクロ-[4,4,0]-デセ-5-エン、7,7'-ドデシリデン-ジ-1,5,7-トリアザピシクロ-[4,4,0]-デセ-5-エンのようなグアニジン系；またはホスファジン塩基 $P_1-t-Oct = tert$ -オクチルイミノ-トリス-(ジメチルアミノ)-ホスホラン、ホスファジン塩基 $P_1-t-Bu = tert$ -ブチルイミノ-トリス-(ジメチルアミノ)-ホスホラン、またはBEMP = 2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1,3-ジメチル-パーヒドロ-1,3-ジアザ-2-ホスホリンのようなホスファゼンである。テトラ-フェニルホスホニウムフェノレートおよび/ま

10

20

30

40

50

たはナトリウムのヒドロキシド、フェノレートおよびビスフェノレートが特に好ましい。

【0041】

この触媒は1モルのジヒドロキシアリール化合物に対して $10^{-2} \sim 10^{-8}$ モルの量で用いられる。この触媒は相互に組み合わせて(2種以上)用いてもよい。

【0042】

アルカリ/アルカリ土類金属触媒を用いる場合、アルカリ/アルカリ土類金属触媒は後に(たとえば、第2段階における重縮合によるオリゴカーボネートの合成の後に)添加されることが好ましい。たとえば、アルカリ/アルカリ土類金属触媒は固体または水、フェノール、オリゴカーボネート、またはポリカーボネートの溶液として添加してよい。ここでは特定量の決められた特別の化合物が添加されるため、塩基性アルカリまたはアルカリ土類金属触媒を組み合わせて使用することは上述の純度の要求と食い違うことはない。

10

【0043】

本発明による方法におけるポリカーボネートを形成するためのジヒドロキシアリール化合物およびジアリールカーボネートの反応は回分式で行ってもよいし、連続的に行ってもよい。好ましくは、たとえば攪拌ベッセル、薄層(thin film)エバポレータ、落層(falling film)エバポレータ、攪拌ベッセルのカスケード、押出機、混練機、単純ディスクリアクタ、高粘度ディスクリアクタ中で連続的に行われる。

【0044】

本発明による方法で調製された芳香族ポリカーボネートは、光散乱により検定されたジクロロメタン中または同一重量のフェノール/o-ジクロロベンゼン混合物中の相対溶液粘度を測定することにより決定された、 $18,000 \sim 80,000$ 、好ましくは $19,000 \sim 50,000$ の平均分子量 M_w を有するべきである。

20

【0045】

BPAおよびDPCのエステル交換によるポリカーボネートを製造する工業的に適用可能な方法において、本発明によるDPCとフェノールとの分離は主として以下の条件における蒸気流で有効になる(図2参照)。

【0046】

分離シーケンスの第1塔では、蒸気の供給からフェノールが製造される。この塔は、塔の頂上の $65 \sim$ 底部生成物の 220 の温度範囲に対応して、 $5 \sim 700$ mbarの圧力範囲で運転される。好ましい作用範囲は $80 \sim 190$ の温度範囲に対応して $20 \sim 30$ mbarである。高純度フェノールを得るために要求されるリフラックス比は $0.2 \sim 2$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.5$ の範囲である。

30

【0047】

高沸点画分の除去のために用いられる第2塔では、塔にわたって $140 \sim 230$ の温度範囲に対応して $5 \sim 100$ mbarの圧力範囲内で運転される。より好ましくは、圧力範囲は $160 \sim 200$ の温度範囲に対応して $10 \sim 20$ mbarである。

【0048】

底部生成物としてDPCが得られる第3塔の作用範囲は、 $120 \sim 220$ の温度範囲に対応して $5 \sim 100$ mbarの圧力範囲内に入る。好ましい作用範囲は $135 \sim 195$ の温度範囲に対応して $15 \sim 25$ mbarの圧力範囲内である。成分を中間沸点範囲から分離するためには、リフラックス比は $2 \sim 40$ の範囲、好ましくは $10 \sim 20$ の範囲内である。

40

【0049】

フェノールの純度は99%以上、好ましくは99.8%以上、より好ましくは99.95%以上であり、DPCの純度は99.0%以上、好ましくは99.5%以上、より好ましくは99.9%以上である。

【0050】

【実施例】

以下の実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0051】

実施例 1

50

S P C の製造のためのパイロットプラントから反応蒸気を 22.8 kg / hour の速度で提供した。直径 180 mm の塔を用いてフェノールを分離した。濃縮部分および分割 (stripping) 部分を微細 (fine) 真空容器に密封した。凝結は、40 の冷却水を用いて操作される凝結器を用いて行った。フェノール塔の頂圧は、83 の沸点に対応して 23 mbar とした。リフラックス比は 0.54 に設定した。フェノールの純度は 99.95 % 以上であった。底部生成物は 175 の温度で 1 % のフェノールを含んでいた。D P C 含有量は 94.9 % であり、物質流量は 4 kg / hour であった。この塔は蒸気加熱落層エバポレータで操作した。

【0052】

高沸点画分を排出するために底部生成物を塔の中央に充填した。塔の濃縮および分割部はそれぞれ 1 メーターの実験用微細真空容器であり、塔の塔径はその長さ全体にわたって 80 mm であった。凝結は 80 の水を用いて行った。174 の温度に対応して 18 mbar の頂圧とした。反応が進行するにつれてフェノール濃度は 3 % に増加し、留出物の D P C 濃度は 96.8 % であった。

【0053】

198 の底部生成物温度において、338 g / hour の底部生成物の物質流は 48 % の D P C を含んでいた。反応後は、底部生成物中のフェノール濃度は 0.8 % の結果となった。塔は、220 でジエチレングリコール蒸気が供給されるガラス落層エバポレータで加熱した。高沸点画分塔からの留出物は D P C 塔に充填した。2.5 m の実験用微細真空容器を塔の濃縮部に装着し、2 m の実験用微細真空容器をストリップ部に装着した。80 の水を用いて凝結を行い、ガラス落層エバポレータ中で底部生成物の蒸発を再び行った。塔頂に 34 mbar の真空度を適用し、頂温は 170 とし、リフラックス比は 15 とした。90 g / hour で排出された留出物中の D P C 濃度は 45 % であった。高沸点画分塔中での反応後オリゴマーは、試験中、フェノールおよび D P C の両方の物質流が増加する結果となった。195 の底部生成物として排出された 3500 g / hour の D P C の物質流は反応にリサイクルした。1 週間のリサイクル期間の後に、最終ポリカーボネート生成物は 99.95 % 以上の濃度および約 5 のヘイズ色を有し、それらの色は変化しなかった。

【0054】

エステル交換の間のジフェニルカーボネートの挙動を、ポリカーボネートを製造するためのそれらの適合性を評価する追加の特徴として採用した。17.1 g (0.075 モル) の 2,2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンおよび 17 g (0.07945 モル) の試験されるジフェニルカーボネートを 1 % 水溶液としての 2,2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン) に対して 0.0001 モル % の NaOH と共に 100 ml フラスコ中で処理し、これをオイルバスに入れて 270 に予備加熱した。フェノールの分離が始まった温度を決定し、これを、オイルバス中に浸けた後から分離の開始までの時間とし、このパラメータを標準値 (ブラケットの下で与えられる) と比較した。底部生成物として得られたジフェニルカーボネートを含む反応混合物由来のフェノールの蒸留は 257 (260 以下) において 12.5 分 (15 分以下) 後に始まった。この分析結果、パイロットプラント試験結果、およびそのエステル交換の間の挙動に基づいて、蒸留による分離のシーケンスで製造されたジフェニルカーボネートはポリカーボネートの製造に適していた。

【0055】

実施例 2

D P C の側流取り出し

フェノール塔中の量的なおよび操作的な条件は実施例 1 と同様とした。相違点は、3 kg / hour のフェノール塔からの底部生成物のみを高沸点画分分離段階に供給し、過剰分は捨てたことである。高沸点画分塔の操作条件は、163 の温度に対応して 12 mbar の頂温に変更した。底部生成物中、D P C 濃度は 52 %、温度は 190 であった。底部生成物の物質流は実施例 1 の条件に対応して 251 g / hour であった。高沸点画分塔からの留出物を D P C 塔に供給した。D P C 塔からの留出物の取り出し速度は 65 g / hour であり、従

10

20

30

40

50

ってこれは実施例 1 の条件に近い。この変動は落層エバポレータ上の蒸気として D P C を取り出すことによる。凝結した D P C の物質流は 2 . 6 kg / hour であり、濃度は 9 9 . 9 5 % 以上であり、そしてヘイズ色は 5 以下であった。側流の凝結は 8 0 の水を用いて行い、D P C は交換可能容器の中に排出された。標準エステル交換試験からよい結果が得られた。開始温度は 2 5 6 であり、開始時間は 1 2 . 5 分であった。8 4 g / hour の過剰物質流は底部生成物と一緒に取り出された。これは落層エバポレータの運転に必ず出るものであり、長時間落層エバポレータ中に留まっていたためにわずかに黄色の色相を示していた。

【 0 0 5 6 】

これまで発明の詳細を説明してきたが、例示のみを目的としており、このような詳細やその変更は、特許請求の範囲によって制限される本発明の範囲から離れることなく当業者に成されてよいことが理解されるべきである。

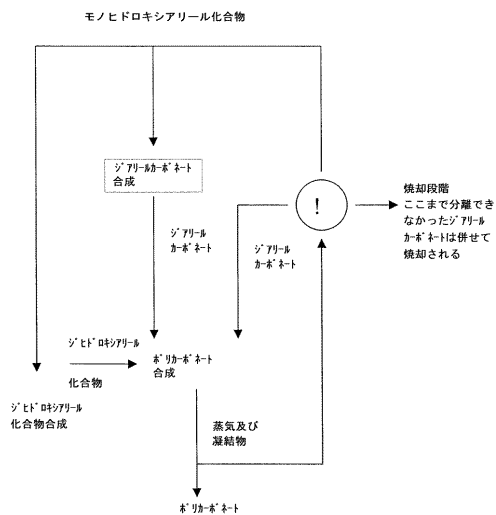
10

【図面の簡単な説明】

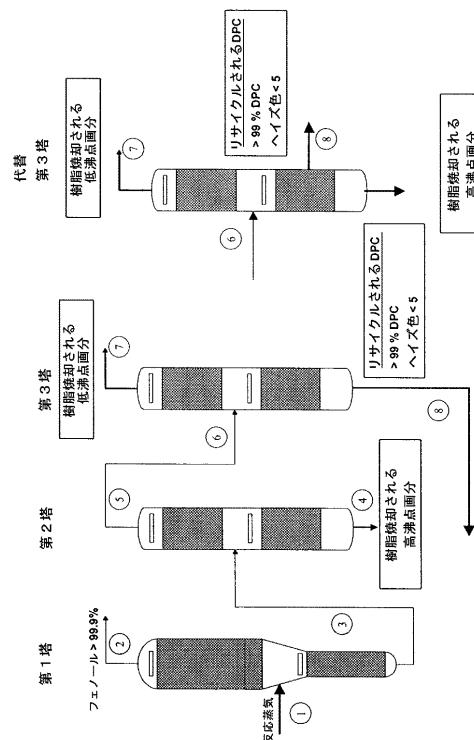
【図 1】 本発明の方法を単純な形で図示した工程図である。

【図 2】 本発明による分離段階の連続過程を示す模式図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 カスパル・ハレンベルガー
ドイツ連邦共和国5 1 3 7 5レーフェルクーゼン、ヴィンセント・ファン・ゴッホ・シュトラッセ
4 4番
- (72)発明者 ジルケ・クラッチュマー
ドイツ連邦共和国4 7 8 2 9クレーフェルト、アウグスタシュトラッセ1 9番
- (72)発明者 ミハエル・プライン
ベルギー2 9 3 0プラスハート、オウデ・フーフエウェッヒ9番
- (72)発明者 シュテフェン・キューリング
ドイツ連邦共和国4 0 6 7 0メーアブッシュ、ゴッヒャー・ヴェーク5番

審査官 宮本 純

- (56)参考文献 特開平1 1 - 2 2 8 5 0 4 (J P , A)
特開平1 1 - 0 1 2 2 3 0 (J P , A)
特開平0 7 - 1 3 8 2 0 8 (J P , A)
特開平0 7 - 2 0 7 0 5 9 (J P , A)
特開平0 9 - 2 5 5 7 7 2 (J P , A)
特開2 0 0 0 - 2 5 6 4 5 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08G 64/00- 64/42
C08C 68/00- 68/08
C07C 69/96