

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4249440号  
(P4249440)

(45) 発行日 平成21年4月2日 (2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月23日 (2009.1.23)

(51) Int.Cl.

C08G 64/30 (2006.01)

F I

C08G 64/30

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-201285 (P2002-201285)  
 (22) 出願日 平成14年7月10日 (2002.7.10)  
 (65) 公開番号 特開2003-48976 (P2003-48976A)  
 (43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)  
 審査請求日 平成17年6月29日 (2005.6.29)  
 (31) 優先権主張番号 10134480-5  
 (32) 優先日 平成13年7月16日 (2001.7.16)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 591063187  
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト  
 Bayer Aktiengesellschaft  
 ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン (番地なし)  
 D-51368 Leverkusen, Germany  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 篠  
 (74) 代理人 100088801  
 弁理士 山本 宗雄  
 (72) 発明者 ジルケ・クラチュマー  
 ドイツ連邦共和国 47829 クレーフェルト、アウグスタシュトラッセ 19 番  
 最終頁に続く

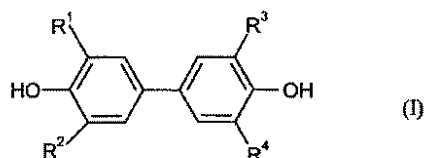
(54) 【発明の名称】 コポリカーボネートの調製方法、およびこれから得られる透明なコポリカーボネート樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種のジアリールカーボネートを、式 (I) の化合物：

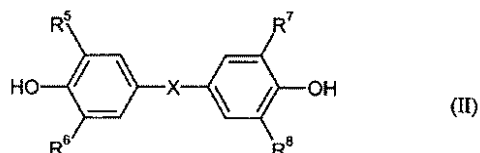
【化 1】



(ここで、 $R^1 \sim R^4$  は互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、置換フェニルまたはハロゲンを表す。)

35 ~ 60 モル % と式 (II) の化合物：

【化 2】



(ここで、 $R^5 \sim R^8$  は互いに独立して、 $H$ 、 $CH_3$ 、 $Cl$  または  $Br$  であり、および  $X$  は、 $C_1 \sim C_5$  アルキレン、 $C_2 \sim C_5$  アルキリデン、 $C_5 \sim C_6$  シクロアルキレンまたは  $C_5 \sim C_{10}$  シクロアルキリデンである。)

65 ~ 40 モル% を含有する混合物と溶融物中でエステル交換反応させることを包含するコポリカーボネートの調製方法において、前記百分率(%) が共に(Ⅰ)および(Ⅱ)の合計モル量に関するものであり、270 ~ 330 の温度が、220 ~ 240 の温度から40分以内に到達されることを特徴とするコポリカーボネートの調製方法。

【請求項2】

エステル交換反応がオニウム塩触媒の存在下で行われる請求項1記載の方法。

【請求項3】

エステル交換反応がテトラフェニルホスホニウムフェノレート触媒の存在下で行われる請求項1記載の方法。

【請求項4】

触媒が、ビスフェノールの合計モル量に対して  $10^{-3} \sim 10^{-8}$  モル% の量で存在する請求項2記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は、ポリカーボネートの調製方法、特にジヒドロキシジフェニレンから誘導される構造単位を35モル%以上含有する透明なコポリカーボネートに関する。

【0002】

【発明の要旨】

透明なコポリカーボネートの調製方法を開示している。このコポリカーボネートは、分子構造がジヒドロキシジフェニレンから誘導される構造単位を35モル%以上含有するものであって、反応の最終温度が出発温度に達した後40分以内に到達される溶融エステル交換法によって調製される。

【0003】

【発明の背景】

4,4'-ジヒドロキシジフェニルおよび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)をベースとするコポリカーボネートは、特開昭51-17382号公報、同昭62-227927号公報および同昭61-264020号公報から既に公知であり、欧州特許出願公開第A1-0544407号公報、米国特許第A-5,470,938号公報、同第A-5,532,324号公報および同第A-5,401,826号公報には、特に耐薬品性で熱安定性を有する難燃剤であると同時に、純粋なビスフェノールAからの市販のポリカーボネートと比較して、同様の機械特性や透明性を有するものとして開示されている。

【0004】

溶融エステル交換法によるコポリカーボネートの調製も周知である。これは、欧州特許出願公開第A1-0544407号公報またはドイツ特許出願公開第A-19646401号公報にも記載されている。しかし、ジヒドロキシジフェニル35モル%以上の混入は、ほとんど記載されておらず、しかも本発明者らの独自の調査によれば、透明でない生成物が得られる。さらに、この透明性の欠如を回避する方法は先行文献には全く示されていない。

【0005】

従って、本発明の課題は、ジヒドロキシジフェニル(以降、DODという)から誘導される構造単位を35モル%以上有する透明なコポリカーボネートの調製方法を開発することであった。

【0006】

驚くことに、DODを35モル%を超えて含有する透明なコポリカーボネートは、適度な粘度範囲の加熱相(heating-up phase)が最長40分までに制限される溶融エステル交換法で調製すれば生成されることを見出した。

【0007】

10

20

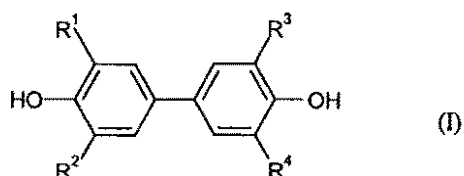
30

40

50

従って、本発明は、式(I)の化合物：

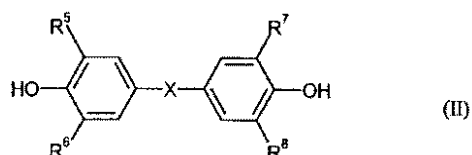
【化5】



(ここで、 $R^1 \sim R^4$  は互いに独立して、 $H$ 、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、フェニル、置換フェニルまたはハロゲン、好ましくは $H$ 、 $C_1 \sim C_4$  アルキルまたはハロゲンを表し、特に好ましくは $R^1 \sim R^4$  全てが同じ基、特に $H$ または $tert$ -ブチルを表す。)

35 ~ 60 モル%、好ましくは40 ~ 50 モル%と式(II)の化合物：

【化6】



(ここで、 $R^5 \sim R^8$  は互いに独立して、 $H$ 、 $CH_3$ 、 $Cl$ または $Br$ であり、および $X$ は、 $C_1 \sim C_5$  アルキレン、 $C_2 \sim C_5$  アルキリデン、 $C_5 \sim C_6$  シクロアルキレンまたは $C_5 \sim C_{10}$  シクロアルキリデンである。)

65 ~ 40 モル%、好ましくは60 ~ 50 モル%を含有する混合物をビスフェノールモノマーとして溶融エステル交換反応させることを包含する、透明なコポリカーボネートの調製方法に関する。ここで、前記百分率(%)は、(I)と(II)との合計モル量に対するものである。本発明の方法は、出発温度から最終温度に達するまでの時間が40分以内、好ましくは30分以内であることを更に特徴とする。

【0008】

220 ~ 240、好ましくは235の出発温度とは、反応混合物が、先行文献(例えば、ドイツ特許出願公開第A-19646401号公報)から公知のように、連続した縮合反応中に220 ~ 240、好ましくは235まで加熱されることを意味すると解されるべきである。本発明に拠れば、前記混合物は、透明なコポリカーボネートを生成するために、出発温度から最終温度である270 ~ 330、好ましくは280 ~ 320、特に好ましくは290 ~ 300まで40分以内、好ましくは30分以内で加熱されなければならない。

【0009】

式(I)の好ましい化合物は、4,4'-ジヒドロキシジフェニル(DOD)、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラ( $tert$ -ブチル)ジフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラ( $n$ -ブチル)ジフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラ(メチル)ジフェニル、および4,4'-ジヒドロキシジフェニルであり、4,4'-ジヒドロキシジフェニル(DOD)が特に好ましい。

【0010】

式(II)の好ましい化合物は、2,2-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)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(ビスフェノールTMC)および1,3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンであり、特に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)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(ビスフェノールTMC)であるが、最も好ましいのは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)である。

## 【 0 0 1 1 】

式(I)の化合物のうちいずれか1種あるいは式(I)の化合物を数種使用して二元コポリカーボネートを形成することが可能である。

## 【 0 0 1 2 】

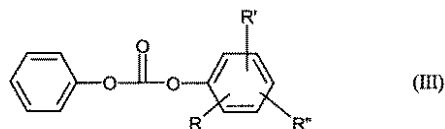
式(II)の化合物のうちいずれか1種あるいは式(II)の化合物を数種使用して二元コポリカーボネートを形成することも可能である。

## 【 0 0 1 3 】

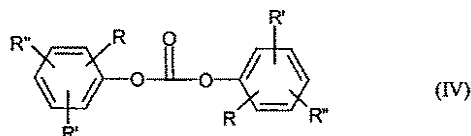
本発明に関し、ジアリールカーボネートは、式(III)および式(IV)の炭酸ジエステルである。

## 【化7】

10



## 【化8】



20

(上記式中、R、R'およびR''は互いに独立して、H、任意に分枝のC<sub>1</sub>~C<sub>34</sub>-アルキル/シクロアルキル、C<sub>7</sub>~C<sub>34</sub>-アルカリールまたはC<sub>6</sub>~C<sub>34</sub>-アリールを表し、例えば、ジフェニルカーボネート、ブチルフェニルフェニルカーボネート、ジ-ブチルフェニルカーボネート、イソブチルフェニルフェニルカーボネート、ジ-イソブチルフェニルカーボネート、tert-ブチルフェニルフェニルカーボネート、ジ-tert-ブチルフェニルカーボネート、n-ペンチルフェニルフェニルカーボネート、ジ-(n-ペンチルフェニル)カーボネート、n-ヘキシルフェニルフェニルカーボネート、ジ-(n-ヘキシルフェニル)カーボネート、シクロヘキシルフェニルフェニルカーボネート、ジ-シクロヘキシルフェニルカーボネート、フェニルフェノールフェニルカーボネート、ジ-フェニルフェノールカーボネート、イソオクチルフェニルフェニルカーボネート、ジ-イソオクチルフェニルカーボネート、n-ノニルフェニルフェニルカーボネート、ジ-(n-ノニルフェニル)カーボネート、クミルフェニルフェニルカーボネート、ジ-クミルフェニルカーボネート、ナフチルフェニルフェニルカーボネート、ジ-ナフチルフェニルカーボネート、ジ-tert-ブチルフェニルフェニルカーボネート、ジ-(ジ-tert-ブチルフェニル)カーボネート、ジクミルフェニルフェニルカーボネート、ジ-(ジクミルフェニル)カーボネート、4-フェノキシフェニルフェニルカーボネート(4-phenoxyphenyl phenyl carbonate)、ジ-(4-フェノキシフェニル)カーボネート、3-ペンタデシルフェニルフェニルカーボネート、ジ-(3-ペンタデシルフェニル)カーボネート、トリチルフェニルフェニルカーボネートおよびジ-トリチルフェニルフェニルカーボネートが挙げられ、好ましくはジフェニルカーボネート、tert-ブチルフェニルフェニルカーボネート、ジ-tert-ブチルフェニルフェニルカーボネート、フェニルフェノールフェニルカーボネート、ジ-フェニルフェノールカーボネート、クミルフェニルフェニルカーボネートおよびジ-クミルフェニルカーボネートであり、特に好ましくは、ジフェニルカーボネートである。)

30

40

## 【 0 0 1 4 】

カーボネートとして用いられるフェノール性化合物は、前記カーボネート類に加えてヒドロキシアリールとして直接使用すると、ポリカーボネートの末端基に影響を及ぼし得る。好ましい混合物は、ジフェニルカーボネートを有するものである。本発明の方法では、ヒドロキシアリールまたはヒドロキシアリール-保有化合物を反応のちょうど良い時点で、好ましくは反応の出発時に添加することができ、しかもこの添加は、数回に分けてもよい

50

。遊離ヒドロキシアールの含量は、(ジヒドロキシ化合物に対して) 0.4 ~ 17 モル%、好ましくは 1.3 ~ 8.6 モル%であってよい。前記添加は、反応前に行っても、あるいは反応中に全体的にまたは部分的に行ってもよい。

【0015】

炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物は、1 : 1 ~ 1.1、好ましくは 1 : 1.0 ~ 1.07、特に好ましくは 1 : 1.02 ~ 1.06 の比率で使用される。上記炭酸ジエステルの混合物を用いてもよい。

【0016】

アンモニウムまたはホスホニウム化合物(以降、通常の名義であるオニウム塩ともいう)を合成のための触媒として用いてもよい。これらは、ジヒドロキシ化合物の総量に対して、好ましくは 0.0001 ~ 0.01 モル%の量、特に好ましくは 0.002 ~ 0.006 モル%の量で使用する。

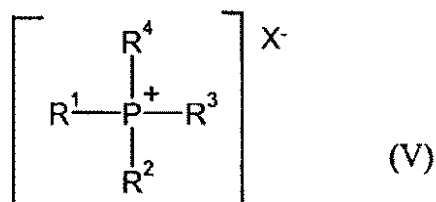
【0017】

ホスホニウム塩は、場合により、強い固有の色を導かない他の好適な触媒との組み合わせで、本発明のコポリカーボネートの調製のための触媒として好ましく使用される。

【0018】

本発明に関し、ホスホニウム塩は、式(V)で表されるものである。

【化9】



(式中、 $R^1 \sim R^4$  は、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$  アリール、 $C_7 \sim C_{10}$  アラルキルまたは  $C_5 \sim C_6$  シクロアルキル、好ましくはメチルまたは  $C_6 \sim C_{14}$  アリール、特に好ましくはメチルまたはフェニルであってよく、そして  $X^-$  は、ヒドロキシド、スルフェート、硫酸水素塩、重炭酸塩、カーボネート、ハライド(好ましくは塩素)などのアニオン、あるいは式ORで表されるアルコラートであってよく、ここでRは、 $C_6 \sim C_{14}$  アリールまたは  $C_7 \sim C_{12}$  アラルキル、好ましくはフェニルであってよい。)

【0019】

好ましい触媒は、テトラフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムヒドロキシドおよびテトラフェニルホスホニウムフェノラートであり、特に好ましくはテトラフェニルホスホニウムフェノラートである。

【0020】

コポリカーボネートは、制御された方法で枝分かれされてよく、そのため、(ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物の合計量に対して) 0.02 ~ 5 モル%という少量の枝分かれ剤を含有していてもよい。好適な枝分かれ剤は、ポリカーボネートの調製に適した化合物であり、しかも官能基を3個以上有する。好ましくはフェノール性OH基を3個以上有するものであって、例えば、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-ビスクレゾールである。

【0021】

式(I) ~ (V)の遊離体および触媒は、一般に公知であり、大抵の場合、市販されているか、または公知の方法で入手可能である。ビスフェノールの調製は、概して、欧州特許出願公開第A-720976号公報に記載されており、4,4'-ジヒドロキシジフェニルの調製は、特開昭61-200935号公報に記載されている。

【0022】

原材料はいずれも、当然、合成から得られる不純物を含んでいてよい。とはいえ、高純度

10

20

30

40

50

は、望ましくかつ目標であることから、前記遊離体は、できる限り高純度のものを用いる。

【 0 0 2 3 】

本発明のコポリカーボネートは、分子量  $M_w$  (重量平均分子量) が 10,000 ~ 60,000、好ましくは  $M_w$  20,000 ~ 55,000 であってよく、これらは、塩化メチレン中またはフェノール/*o*-ジクロロベンゼンの等量の混合液中での相対溶液粘度の測定により求められ、ハンス・ジョージ・イーリアス(Hans-Georg Elias)著、マクロモレキュラー、ヒューシグ・アンド・ウェップ・フェルラーク(Huthig & Wepf Verlag)、バーゼル、ニューヨーク1990年、第5版、第85 ~ 93頁に記載されているような光散乱法により較正される。

10

【 0 0 2 4 】

本発明のポリカーボネートは、熱可塑性材料として常套の方法で 240 ~ 380 の温度、好ましくは 260 ~ 360 において加工され得る。所望の形状の物品およびフィルムは、公知の方法で、射出成形または押出し成形により製造され得る。

【 0 0 2 5 】

本発明のポリカーボネートは、塩素化炭化水素(例えば、塩化メチレン)などの溶媒に容易に溶解し、そのため、加工されて公知の方法でフィルムに注入成形され得る。

【 0 0 2 6 】

特に、フィルムは、本発明の高分子量の芳香族ポリカーボネートから製造され得る。前記フィルムの厚さは、好ましくは 1 ~ 1,500  $\mu m$ 、特に好ましくは 10 ~ 900  $\mu m$  である。

20

【 0 0 2 7 】

得られるフィルムは、一軸方向または二軸方向に、好ましくは 1 : 1.5 ~ 1 : 5 の比率で自体公知の方法で引き伸ばされ得る。

【 0 0 2 8 】

前記フィルムは、公知のフィルム製造方法、例えば、スリットダイを通じてのポリマー溶液物の押出成形により、フィルムブロー成形機でのブロー成形により、熱成形により、または注入成形によって製造され得る。ここで、フィルムは、単独で 사용할ことができる。しかし、組成物フィルムの望ましい使用および最終特性に依存して、他のプラスチックフィルムを含む複合フィルムを常套の方法で使用することも当然可能であり、一般には、公知のフィルム全てをパートナーにできる。複合体は、2種以上のフィルムから製造され得る。

30

【 0 0 2 9 】

加えて、本発明のコポリカーボネートは、同時押出しシートなどの他の層系で使用されてもよい。

【 0 0 3 0 】

補助基質および強化基質を本発明のコポリカーボネートに混合して、その特性を変えることができる。使用可能な前記基質は、特に、熱およびUV安定化剤、流動助剤、離型剤、難燃剤、顔料、微粉碎鉱物、および繊維状基質であって、例えば、アルキルおよびアリール-ホスファイト、-ホスフェートおよび-ホスファン、低分子量カルボン酸エステル、ハロゲン化合物、塩、チョーク、石英粉(quartz flour)、ガラスおよび炭素繊維、顔料、およびこれらの組み合わせが挙げられる。前記化合物は、例えば、国際特許出願公開第W099/55772号公報、第15 ~ 25頁、および「プラスチック・アディティヴズ(Plastics Additives)」、アール・ゲヒター(R. Gächter)およびエイチ・ミュラー(H. Müller)著、ハンサー・パブリッシャーズ1983年に開示されている。

40

【 0 0 3 1 】

他のポリマー、例えば、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンおよびポリスチレンを、本発明のコポリカーボネートに更に混合してもよい。

【 0 0 3 2 】

50

これら基質は、好ましくは、完成したポリカーボネートに汎用の装置において加えられるが、必要に応じて、調製プロセスの別の段階で加えられてもよい。

【 0 0 3 3 】

本発明の方法により得られるポリカーボネートは、常套の方法でフィルムまたはシートなどの所望の形状の物品に、例えば押出し機もしくは射出成形機などの汎用の機械において加工されてよい。

【 0 0 3 4 】

本発明は、本発明のポリカーボネートの使用、および成形品および押出し成形品（特に光学物品、フィルムおよびシート）の製造のための対応する成形用組成物の使用、および本発明のポリカーボネートから製造される対応する成形品、特に光学物品も提供する。

10

【 0 0 3 5 】

耐熱性や耐薬品性などの特性の組み合わせは、本発明のコポリマーの広範な使用を可能にする。本発明のポリカーボネートの考えられ得る用途は、制限されるものではないが、以下の通りである。

- 1．建物、自動車および航空機の多くの分野において、必要であると知られているセイフティパン(safety panes)およびヘルメットにおけるシールド。
- 2．ホイル(foils)、特にスキーホイル(ski foils)の製造。
- 3．ブロー成形品の製造（例えば、米国特許第2964794号公報参照）、例えば、1～5ガロンの水用ボトル。
- 4．鉄道の駅、温室および照明プラントなどの屋根の有る建物のための透明シート、特にキャビティシート(cavity sheets)の製造。
- 5．光学データ記憶装置の製造。
- 6．交通信号のハウジングまたは交通標識の製造用。
- 7．発泡体の製造用（例えば、ドイツ特許出願公開第AS-1031507号公報）。
- 8．トレッドおよびワイヤーの製造用（例えば、ドイツ特許出願公開第AS-1137167号公報および同第OS-1785137号公報）。
- 9．照明目的のためのガラス繊維内容物を含む半透明のプラスチックとして。

20

【 0 0 3 6 】

10．透明な光散乱成形品の製造のための、硫酸バリウム、二酸化チタンおよび/または酸化ジルコニウムまたは有機ポリマーアクリレートゴム（欧州特許第634445号および同第269324号）などの内容物を含む半透明のプラスチックとして。

30

11．レンズホルダーなどの精密な射出成形部品の製造用。ガラス繊維内容物を含み、場合により合計重量に対して約1～10重量%の $\text{MoS}_2$ を更に含有するポリカーボネートをこのために使用する。

12．光学装置部品、特に写真およびフィルムカメラ用のレンズの製造（例えば、ドイツ特許出願公開第OS-2701173号公報参照）。

13．光透過性キャリア、特に光伝導性ケーブルとして（例えば、欧州特許出願公開第特許A-10089801号公報参照）。

14．導電体用およびプラグシェルおよびプラグインコネクタ用の電気絶縁性材料。

15．香水、シェービングローションおよび皮膚発汗に対して高い耐性を有する携帯電話の製造。

40

16．ネットワークインターフェース装置。

17．有機光伝導体用のキャリア材料として。

18．サーチライト（いわゆる「ヘッドランプ」）などのランプまたは散乱光パン(scattered light panes)またはインターナルレンズ(internal lenses)の製造用。

19．酸素処理器、透析器などの医用用途のため。

【 0 0 3 7 】

20．容器、台所用品およびチョコレートなどの食品用途のため。

21．バンパーなどのように燃料や潤滑剤との接触が生じ得る自動車分野において、場合によりABSもしくは好適なゴムとの適したブレンドの形態での使用のため。

50

- 22. スラロームのポールまたはスキーブーツのバックルなどのスポーツ物品のため。
- 23. 台所のシンクおよび郵便受のハウジングなどの家庭用物品のため。
- 24. 配電盤室などのハウジング用。
- 25. 電気歯ブラシ用ケーシングやヘアドライヤーケーシング。
- 26. 洗浄液に対して高い耐性を有する、透明な洗濯機 - のぞき窓。
- 27. 安全なガラス、光学補正ガラス。
- 28. 台所の蒸気、特に油蒸気に高い耐性を有する台所用器具のためのランプカバー。
- 29. 薬剤用包装フィルム。
- 30. チップボックスおよびチップ支持体。
- 31. 飼育用の馬屋(fattening stable doors)または動物用のケージなどの他の用途のため。

10

#### 【0038】

以降の実施例は、本発明を例示するものであるが、本発明を限定するものではない。

#### 【0039】

##### 【実施例】

相対溶液粘度は、塩化メチレン中、5 g / リットルの濃度において25 で求め、光散乱により校正した。

フェノール性OHの含量はIR測定により得られる。この目的のために、ポリマー2 gの50 mL塩化メチレン溶液と純粋な塩化メチレンとの差を測定し、 $3,582\text{ cm}^{-1}$ での吸光度を求める。

20

#### 【0040】

##### 実施例 1

ビスフェノールA 27.40 g (0.12 モル)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル 14.88 g (0.08 モル)、ジフェニルカーボネート 44.99 g (0.21 モル) およびテトラフェニルホスホニウムフェノラート (混成結晶に対してフェノールを30重量%含有する混成結晶として計量する) 4.9 mg ( $8 \times 10^{-6}$  モル) を、攪拌器、内部温度計、およびブリッジ付きピゴークラム (30 cm、反射型(mirrored)) を装備した500 mL 3つ口フラスコ内に秤量する。装置は、真空にして窒素を (3回) パージすることによって雰囲気酸素を排除し、そして前記混合物を150 で溶融する。温度を190 に上げて、形成したフェノールを30分間留去する。次に真空を100 barに調節し、混合物を20分間攪拌する。温度を235 に上げ、15分後に真空を60 mbarにし、更に15分後、温度を270 に調節する。更に15分後、真空を5 mbarに上げ、15分後に温度を280 に上げる。15分後、0.5 mbarにして、混合物を15分間攪拌し、そして300 で30分間攪拌する。結果を表1にまとめる。

30

#### 【0041】

##### 実施例 2

ビスフェノールA 26.94 g (0.118 モル)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル 15.25 g (0.082 モル)、ジフェニルカーボネート 46.70 g (0.22 モル) およびフェノール/水9:1中のテトラフェニルホスホニウムフェノラートの5%溶液 69  $\mu\text{L}$  を、攪拌器、内部温度計、およびブリッジ付きピゴークラム (30 cm、反射型) を装備した500 mL 3つ口フラスコ内に秤量する。装置は、真空にして窒素を (3回) パージすることによって雰囲気酸素を排除し、そして前記混合物を150 で溶融する。真空を100 mbarに調節し、温度を190 に上げ、そして形成するフェノールを30分間留去する。温度を235 に上げ、15分後に温度を10分で300 に調節する。蒸留が静まるとすぐに、真空を段階的に0.5 mbarまで上げる。次いで、混合物を300 で30分間攪拌する。結果を表1にまとめる。

40

#### 【0042】

##### 実施例 3

ビスフェノールA 62.78 g (0.28 モル)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル 41.85 g (0.23 モル)、ジフェニルカーボネート 110.32 g (0.52 モル) お

50



よびテトラフェニルホスホニウムフェノラート（混成結晶に対してフェノールを30重量%含有する混成結晶として計量したもの）12.3mg（ $2 \times 10^{-5}$ モル）を、攪拌器、内部温度計、およびブリッジ付きピゴークラム（30cm、反射型）を装備した500mL3つ口フラスコ内に秤量する。装置は、真空にして窒素を（3回）パージすることによって雰囲気酸素を排除し、そして前記混合物を150℃で熔融する。真空を100mbarに調節し、温度を190℃に上げ、そして形成するフェノールを60分間留去する。温度を235℃に上げ、30分後に温度を300℃に調節する。蒸留が静まるとすぐに、真空を段階的に0.5mbarまで上げる。次いで、混合物を300℃で30分間攪拌する。結果を表1にまとめる。

【0043】

10

#### 実施例4

ビスフェノールA 57.07g（0.25モル）、4,4'-ジヒドロキシジフェニル46.50g（0.25モル）、ジフェニルカーボネート112.47g（0.53モル）およびテトラフェニルホスホニウムフェノラート（混成結晶に対してフェノールを30重量%含有する混成結晶として計量したもの）12.3mg（ $2 \times 10^{-5}$ モル）を前記フラスコに秤量したこと以外は、実施例3と同様に行った。結果を表1にまとめる。

【0044】

#### 比較例1

ビスフェノールA 627.810g（2.75モル）、4,4'-ジヒドロキシジフェニル418.50g（2.25モル）、ジフェニルカーボネート1,103.23g（5.16モル）およびテトラフェニルホスホニウムフェノラート（混成結晶に対してフェノールを30重量%含有する混成結晶として計量したもの）0.123g（ $2 \times 10^{-4}$ モル）を、攪拌用容器に秤量する。この容器は、真空にして窒素を（3回）パージすることによって雰囲気酸素を排除し、そして前記混合物を100mbar下、150℃で熔融する。温度を190℃に上げて、形成するフェノールを45分間留去する。温度を45分で330℃に上げる。蒸留が静まるとすぐに、真空を段階的に0.5mbarまで上げる。次いで、混合物を330℃で30分間攪拌する。結果を表1にまとめる。

20

【0045】

#### 比較例2

ビスフェノールA 22.83g（0.1モル）、4,4'-ジヒドロキシジフェニル18.60g（0.1モル）、ジフェニルカーボネート44.99g（0.21モル）およびテトラフェニルホスホニウムフェノラート（混成結晶に対してフェノールを30重量%含有する混成結晶として計量したもの）4.9mg（ $8 \times 10^{-6}$ モル）を、攪拌器、内部温度計、およびブリッジ付きピゴークラム（30cm、反射型）を装備した500mL3つ口フラスコ内に秤量する。この器具は、真空にして窒素を（3回）流すことによって雰囲気酸素を排除し、そして前記混合物を150℃で熔融する。真空を100mbarに調節し、温度を190℃に上げて、形成するフェノールを20分間留去する。温度を235℃に上げ、15分後に真空を60mbarに調節し、混合物を15分間攪拌する。270℃まで加熱し、15分後に真空をゆっくりと5mbarまで上げる。更に15分後、温度を10分で300℃に調節する。15分後、真空を0.5mbarに上げる。次いで、温度を320℃に設定し、15分後、混合物を30分間攪拌する。結果を表1にまとめる。

30

40

【0046】

【表1】

No.	内容物 BPA : DOD	相対溶液粘度	透明性
実施例 1	60 : 40	1.316	透明
実施例 2	59 : 41	1.309	透明
実施例 3	55 : 45	1.388	透明
実施例 4	50 : 50	1.336	透明
比較例 1	55 : 45	1.238	非透明
比較例 2	50 : 50	不溶	非透明

10

表 1 : コポリカーボネートの比較

BPA : ビスフェノール A

DOD : 4,4'-ジヒドロキシジフェニル

## 【 0 0 4 7 】

前記結果は、公知の方法を考慮した本願クレームの方法が驚くほど優れていることを示している。

比較例 1 では、より高い終点温度を用いても、実施例 1 ~ 4 で達成し得るような良好な粘度を有する透明な材料（相応する分子量）を達成することができない。

比較例 2 では、不溶でかつ通常の非熱可塑性不透明材料のみが生成される。

従って、本発明のクレームされた主題は、新規でかつ発明性がある。

20

## 【 0 0 4 8 】

本発明は、例示目的のために先に詳細に記載したが、これは、単にこの目的のためであって、しかも本願クレームによって限定され得ることを除き、本発明の精神および範囲から逸脱することなく当業者により変更が可能であると解されるべきである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ロタル・ブンツェル

ドイツ連邦共和国47906ケムペン、オットー - ハーン - シュトラーセ28番

(72)発明者 ハンス・デムル

ドイツ連邦共和国47800クレーフェルト、ボーデルシュヴィングフシュトラーセ18番

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開平05 - 117382 (JP, A)

特開昭61 - 264020 (JP, A)

国際公開第99 / 019380 (WO, A1)

特開昭62 - 227927 (JP, A)

特開平10 - 147637 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G64/00-64/42