

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5508290号
(P5508290)

(45) 発行日 平成26年5月28日 (2014. 5. 28)

(24) 登録日 平成26年3月28日 (2014. 3. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 64/30 (2006.01)

C O 8 G 64/30

請求項の数 7 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2010-547992 (P2010-547992)	(73) 特許権者	504037346
(86) (22) 出願日	平成21年2月17日 (2009. 2. 17)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2011-513522 (P2011-513522A)		Bayer Material Scien ce AG
(43) 公表日	平成23年4月28日 (2011. 4. 28)		ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 6 8 レーフ エルクーゼン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/001086		
(87) 国際公開番号	W02009/106246	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成21年9月3日 (2009. 9. 3)		弁理士 田中 光雄
審査請求日	平成24年2月13日 (2012. 2. 13)	(74) 代理人	100101454
(31) 優先権主張番号	102008011903.2		弁理士 山田 卓二
(32) 優先日	平成20年2月29日 (2008. 2. 29)	(74) 代理人	100126789
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 後藤 裕子

最終頁に続く

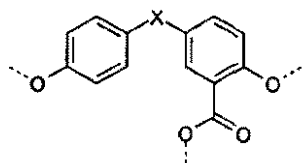
(54) 【発明の名称】 環状オリゴマーを有し、流動性が改良されたポリカーボネート

(57) 【特許請求の範囲】

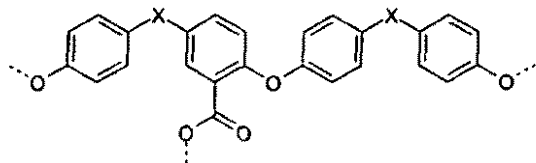
【請求項 1】

ポリカーボネートと環状オリゴマーを含有するポリカーボネート組成物であって、該ポリカーボネートが一般式 (I I) ~ (V)

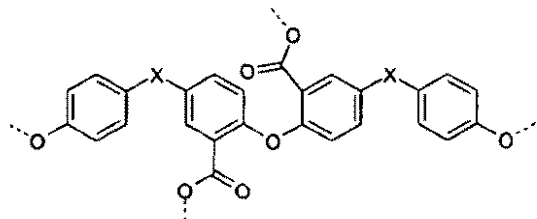
【化 1】



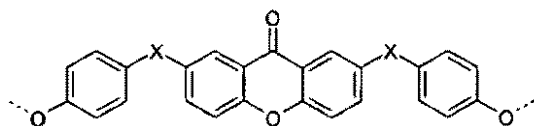
(II)



(III)



(IV)



(V)

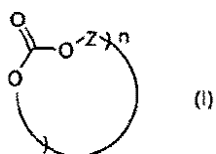
〔式中、

フェニル環は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキルおよびハロゲンから選択される置換基で1置換されていても2置換されていてもよく、

Xは、単結合、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン、 $C_2 \sim C_5$ アルキリデンまたは $C_5 \sim C_6$ シクロアルキリデンであり、 $C_1 \sim C_6$ アルキルで置換されていてもよい。〕

の1種類以上の構造を有するポリカーボネートであって、該構造ユニット(II)～(V)の量は、ベースポリカーボネートに対して全部で50～1210ppmであり、該環状オリゴマーが一般式(I)

【化 2】



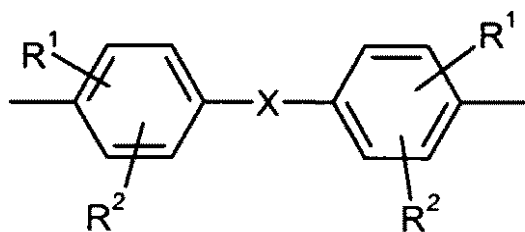
(I)

〔式中、

$n = 2 \sim 6$ の整数であり、その $n = 2 \sim 6$ のリングサイズの環が95%よりも多く含まれ、

Zは、式(1a)

【化 3】



(1a)

(式中、

R^1 および R^2 は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、

Xは、上記意味を有する。)

の基である。]

を有し、かつそれが組成物全体に対して0.1～1.2wt.%含まれる、ことを特徴とするポリカーボネート組成物。

【請求項2】

該構造ユニット(II)～(V)の量が70～750ppmである、請求項1に記載のポリカーボネート組成物。

【請求項3】

該構造ユニット(II)～(V)の量が100～600ppmである、請求項1に記載のポリカーボネート組成物。

【請求項4】

一般式(I)の環状オリゴマーが組成物全体に対して0.3～1wt.%である請求項1記載のポリカーボネート組成物。

【請求項5】

コンパウンドまたはブレンドの製造への、請求項1に記載のポリカーボネート組成物の使用。

【請求項6】

成形品または押出品の製造への、請求項1に記載のポリカーボネート組成物の使用。

【請求項7】

請求項1に記載のポリカーボネート組成物から得られる成形品または押出品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良されたレオロジー特性および電気特性を有し、転位構造を有し、環状オリゴマー含量が低減されたポリカーボネートベースの組成物並びに上記ポリカーボネート組成物から製造される成形品および押出品を提供する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネートの合成方法は一般的に知られており、数多くの刊行物に記載されている。

【0003】

EP-A 0 517 044、WO 2006/072344およびEP-A 1 609 818およびそこに列挙されている文献は、例えばポリカーボネートの製造に関する界面重縮合法および熔融法を記載している。

【0004】

原理的に、熔融エステル交換法による芳香族オリゴ-およびポリカーボネートの製造は、文献で知られており、以前にEncyclopedia of Polymer Science, 第10巻(1969年)、Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, 第9巻, John Wiley and Sons, Inc. (1964年)並びにDE-C 10 31 512、US-A 3,022,272、US-A 5,340,905およびUS-A 5,399,659に記載されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

界面重縮合法で得られるポリカーボネートの欠点は、環状オリゴマーが副成分としてかなりの割合で生成されることである。動力学的に制御されたプロセスであるので、このことは当然完全に避けることができない。生じる環状成分は、ポリカーボネートのレオロジー特性と電気特性とに悪影響を及ぼす。EP-A 0953605は、環部分を増加させることの実質的な教示を伴ってポリカーボネート組成物の流動性の改良を記載している。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

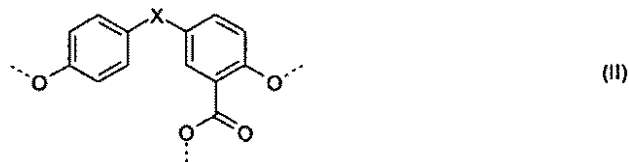
意外なことに、環状オリゴマーの含量が低下し、加えて、カーボネート構造から生じる転位構造が存在すると、ポリカーボネート組成物が上記欠点を同程度に示さず、同時に低い熔融粘度を有すること、すなわち、良好な流動性および従って射出成形において改良された加工性を示すこと、並びに改良された電気特性、好ましくは良好な絶縁を示すことがわかった。低いオリゴマー含量ではなく高いオリゴマー含量が流動性の改良をもたらすことが知られている（EP-A 0953605 参照。）ので、上記のことはなおさら意外である。加えて、多官能価転位構造は、分枝をもたらし、分枝は、通常、熔融粘度の増加および従って乏しい流動性をもたらす。従って、本発明による効果は当業者に予想され得なかった。

10

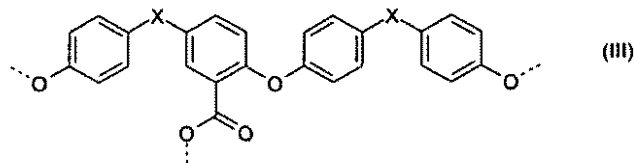
【 0 0 0 7 】

従って、本発明は、一般式（ⅠⅠ）～（Ⅴ）

【化 1】

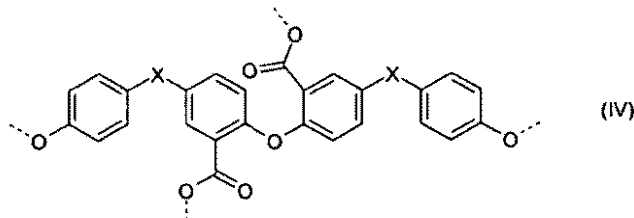


(II)



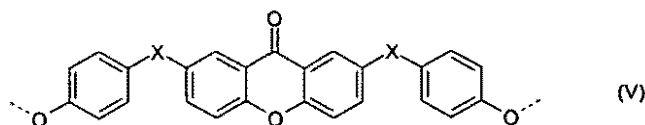
(III)

20



(IV)

30



(V)

〔式中、

フェニル環は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、ハロゲン、例えば塩素または臭素、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、特にメチルで 1 置換されていても 2 置換されていてもよく、

X は、式（1a）の X と同じ意味を有する。〕

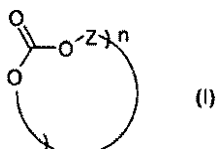
の 1 種類以上の構造を有するポリカーボネートであって、

40

構造ユニット（ⅠⅠ）～（Ⅴ）の量がベースポリカーボネートに対して全部で 50 ～ 1210 ppm であり、

一般式（Ⅰ）

【化 2】



(I)

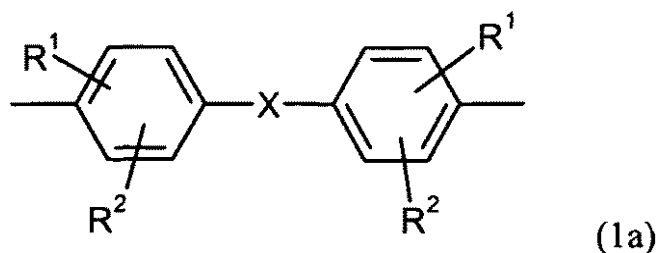
〔式中、

n は、2 ～ 6 の整数であり、

50

Zは、式(1a)

【化3】



(式中、

R^1 および R^2 は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、好ましくはHまたは $C_1 \sim C_4$ アルキル、特に好ましくは水素またはメチルであり、

Xは、単結合、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン、 $C_2 \sim C_5$ アルキリデンまたは $C_5 \sim C_6$ シクロアルキリデンであって、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくはメチルもしくはエチルで置換されていてよいものである。)

の基である。]

の環状オリゴマーを組成物全体に対して0.1~1.2wt.%含むポリカーボネートを提供する。

【0008】

本願との関連で、式(II)~(V)の構造ユニットを、単純化のために転位構造とも云う。上記構造ユニットは、ポリカーボネートの製造のために使用されるジフェノールまたはジフェノール混合物から誘導され、これに由来する。従って、例えば、ジフェノールとしてビスフェノールAの場合、転位構造のフェニル環は非置換である。

【0009】

本発明によるポリカーボネート組成物中に含まれる一般式(I)の環状オリゴマーは、好ましくは、0.2~1.2wt.%、特に好ましくは0.2~1.1wt.%、特別好ましくは0.3~1wt.%の量で含まれる。

【0010】

実質的に、すなわち、95%よりも多く、含まれる環のリングサイズは $n = 2 \sim 6$ である。好ましくは $n = 3$ および/または $n = 4$ 、特に好ましくは $n = 3$ のリングサイズが最も頻繁に生じる。

【0011】

上に規定した転位構造は、互いに異なる量および比で生じる。それらの量は、ポリカーボネート組成物の全鹼化によって測定されうる。

【0012】

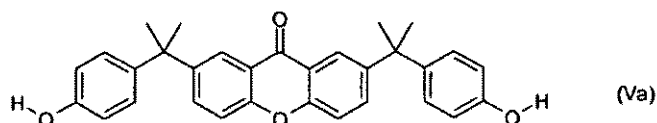
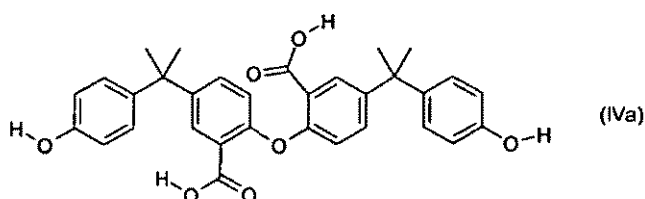
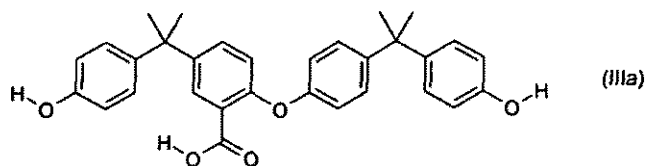
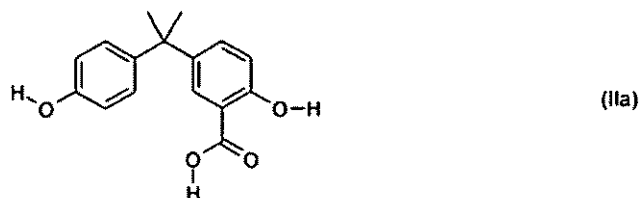
ジフェノールとしてのビスフェノールAに関する例の場合、すなわち、Xがイソプロピリデンである場合、分析のための分解中に、それぞれの転位構造に典型的な式(IIa)~(Va)の低分子量分解生成物が生じ、この量をHPLCによって測定する。

10

20

30

【化 4】



【 0 0 1 3 】

典型的には、上記プロセスの間に解離される式 (I I) または (I I a) の化合物の量は、50 ~ 800 ppm、好ましくは70 ~ 750 ppm、特に好ましくは100 ~ 700 ppm、特別好ましくは100 ~ 600 ppmである。

【 0 0 1 4 】

典型的には、上記プロセスの間に解離される式 (I I I) または (I I I a) の化合物の量は、0 (検出限界である5 ppmよりも少ない。) ~ 100 ppm、好ましくは0 ~ 80 ppm、特に好ましくは0 ~ 70 ppm、特別好ましくは0 ~ 60 ppmである。

【 0 0 1 5 】

典型的には、上記プロセスの間に解離される式 (I V) または (I V a) の化合物の量は、0 (検出限界である5 ppmよりも少ない。) ~ 60 ppm、好ましくは0 ~ 50 ppm、特に好ましくは0 ~ 40 ppm、特別好ましくは15 ~ 30 ppmである。

【 0 0 1 6 】

典型的には、上記プロセスの間に解離される式 (V) または (V a) の化合物の量は、0 (検出限界である5 ppmよりも少ない。) ~ 250 ppm、好ましくは5 ~ 200 ppm、特に好ましくは5 ~ 180 ppm、特別好ましくは10 ~ 150 ppmである。

【 0 0 1 7 】

転位構造および本発明に必須の低含量環状カーボネートを含む本発明による組成物を製造するために、特定の触媒および要すれば別の添加剤を用いて芳香族ジヒドロキシ化合物を溶融状態で炭酸ジエステルとエステル交換する。

【 0 0 1 8 】

本発明による、環状カーボネート含量が低く、転位構造を有するポリカーボネート組成物は、触媒としてのアンモニウムまたはホスホニウム塩の存在下において芳香族ジヒドロキシ化合物から炭酸ジエステルを用いる溶融エステル交換法によって製造される。

【 0 0 1 9 】

ポリカーボネートの製造に関して好適なジフェノールは、式 (1)



〔式中、

10

20

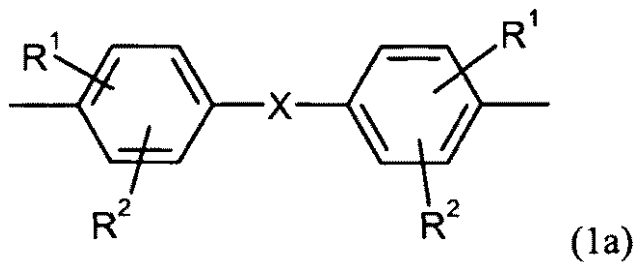
30

40

50

Zは、式(1a)

【化5】



(式中、

R^1 および R^2 は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキルまたは好ましくはHもしくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、特に好ましくは水素もしくはメチルであり、

Xは、単結合、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン、 $C_2 \sim C_5$ アルキリデンまたは $C_5 \sim C_6$ シクロアルキリデンであって、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくはメチルもしくはエチルで置換されていてもよいものである。)

の基である。]

のジフェノールである。

【0020】

Xは、好ましくは、単結合、メチレン、イソプロピリデン、シクロヘキシリデンまたは3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン、特に好ましくはイソプロピリデンまたは3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデンである。

【0021】

これらのジヒドロキシアリール化合物の例は、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシジフェニル、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、およびそれらの環アルキル化合物である。

【0022】

ジヒドロキシアリール化合物は、一般的に、既知であるかまたは一般的に知られている方法によって製造されうる(例えば、WO 2006/072344、EP-A 1609818およびそこに列挙されている文献。)。

【0023】

式(1)の好ましいジフェノールは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルである。

【0024】

ホモポリカーボネートの製造で1種類のジヒドロキシアリール化合物を使用するか、またはコポリカーボネートの製造で複数種類のジヒドロキシアリール化合物を使用することが可能である。後者は、特定の特性の組み合わせを有する生成物を製造する場合に特に重要である。

【0025】

モノマージヒドロキシアリール化合物の代わりに、低分子量の主にOH末端基停止オリゴカーボネートを出発化合物として使用することも可能である。

【0026】

上記ジヒドロキシアリール化合物は、これを製造した残留物含量のモノヒドロキシアリール化合物と共に使用してもよく、低分子量オリゴカーボネートは、このオリゴマーの製造中に削減された残留物含量のモノヒドロキシアリール化合物と共に使用してもよい。残留物含量のモノマーヒドロキシアリール化合物は、20%以下、好ましくは10%以下、特に好ましくは5%以下、特別好ましくは2%以下である(例えば、EP-A 1 240 232 参照。)。

【0027】

使用されるジヒドロキシアリール化合物は、別の原料、化学薬品および合成に添加され

10

20

30

40

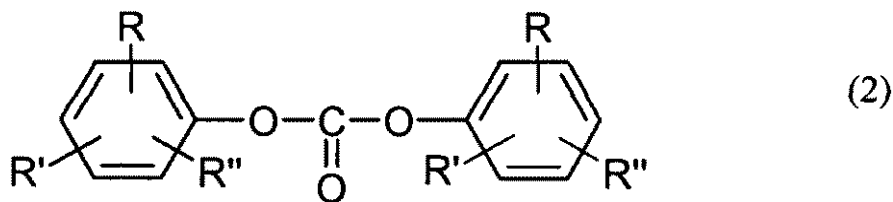
50

る助剤物質と同様に、その合成、取り扱いおよび貯蔵に由来する不純物で汚染されていてもよいが、できるだけ純粋な原料、化学薬品および助剤物質を用いて作業することが望ましく、意図されている。

【 0 0 2 8 】

ジヒドロキシアリール化合物との反応に好適なジアリールカーボネートは、式 (2)

【 化 6 】



10

〔式中、R、R'およびR''は、互いに独立して、同一であっても異なってもよく、水素、任意に分枝されていてもよいC₁～C_{3,4}アルキル、C₇～C_{3,4}アルキルアリールまたはC₆～C_{3,4}アリールであり、Rは更に-COOR''であっててもよく、R''は水素、任意に分枝していてもよいC₁～C_{3,4}アルキル、C₇～C_{3,4}アルキルアリールまたはC₆～C_{3,4}アリールである。〕

のジアリールカーボネートである。

【 0 0 2 9 】

そのようなジアリールカーボネートは、例えば、EP-A 1 609 818に記載されている。好ましいジアリール化合物は、ジフェニルカーボネート、4-tert-ブチルフェニルフェニルカーボネート、ジ-(4-tert-ブチルフェニル)カーボネート、ビスフェニル-4-イルフェニルカーボネート、ジ(ビスフェニル-4-イル)カーボネート、4-(1-メチル-1-フェニルエチル)フェニルフェニルカーボネートおよびジ-[4-(1-メチル-1-フェニルエチル)フェニル]カーボネートである。

20

【 0 0 3 0 】

ジフェニルカーボネートが特に好ましい。

【 0 0 3 1 】

ジアリールカーボネートは、更に、これを製造する残留物含量のモノヒドロキシアリール化合物と共に使用されてもよい。モノヒドロキシアリール化合物の残留物含量は、20

30

%以下、好ましくは10%、特に好ましくは5%以下、特別好ましくは2%以下である。

【 0 0 3 2 】

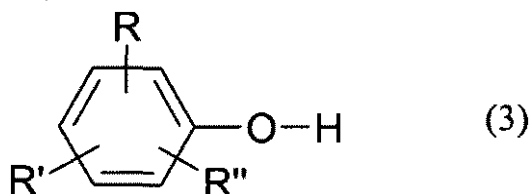
ジヒドロキシアリール化合物に対して、ジアリールカーボネートは、一般的に、ジヒドロキシアリール化合物1molに対して1.02～1.30mol、好ましくは1.04～1.25mol、特に好ましくは1.06～1.22mol、特別に好ましくは1.06～1.20molの量で使用される。上記ジアリールカーボネートの混合物を更に使用してもよい。

【 0 0 3 3 】

使用されるジアリールカーボネートを製造するために使用されなかったモノヒドロキシアリール化合物は、更に、末端基を制御するかまたは変性するために用いられうる。このモノヒドロキシアリール化合物は、下記一般式(3)

40

【 化 7 】



〔式中、R、R'およびR''は、式(2)において言及した意味を有する。但し、この場合、RはHであってはならず、R'およびR''はHであっててもよい。〕

によって示される。

50

【 0 0 3 4 】

そのようなモノヒドロキシアリール化合物は、例えば、E P - A 1 6 0 9 8 1 8 に記載されている。フェノールまたは *tert* - ブチルフェノールが好ましい。

【 0 0 3 5 】

モノヒドロキシアリール化合物は、用いられるジアリールカーボネートを製造するために使用されたモノヒドロキシアリール化合物の沸点よりも高い沸点を有するモノヒドロキシアリール化合物が選択されるべきである。上記モノヒドロキシアリール化合物は、反応の間の任意の時点で添加されうる。好ましくは、反応の開始時に添加されるか処理の間の任意の時点において添加される。フリーモノヒドロキシアリール化合物の割合は、ジヒドロキシアリール化合物に対して、0 . 2 ~ 2 0 m o l %、好ましくは0 . 4 ~ 1 0 m o l % である。

10

【 0 0 3 6 】

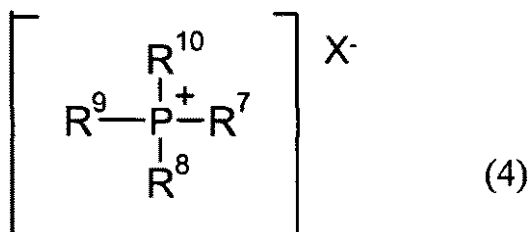
末端基は、更に、ジアリールカーボネートを混和することによって変性されてもよく、そのベースモノヒドロキシアリール化合物は、使用されるメインのジアリールカーボネートのベースモノヒドロキシアリール化合物よりも沸点が高い。ここでも、ジアリールカーボネートは、反応の過程における任意の時点において添加されうる。好ましくは、反応の開始時に添加されるかまたは処理の過程の任意のポイントで添加される。使用されるジアリールカーボネートの総量に対する高沸点ベースモノヒドロキシアリール化合物を有するジアリールカーボネートの割合は、1 ~ 4 0 m o l %、好ましくは1 ~ 2 0 m o l %、特に好ましくは1 ~ 1 0 m o l % である。

20

【 0 0 3 7 】

本発明に必須の溶融エステル交換法では、アンモニウムまたはホスホニウム塩（以下、オニウム塩という。）が触媒として使用される。ホスホニウム塩の使用が好ましい。本発明の意味の範囲内でホスホニウム塩は、一般式（ 4 ）

【 化 8 】



30

〔 式中、 $R^7 \sim R^{10}$ は、同一であっても異なってもよく、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール、 $C_7 \sim C_{15}$ アリールアルキルまたは $C_5 \sim C_6$ 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り、 X^- はアニオン、例えば水酸化物、硫酸塩、硫酸水素塩、炭酸水素塩、炭酸塩もしくはハロゲン化物、好ましくは塩化物、または式 - O R のアルキレートもしくはアリーレートであり、R は $C_6 \sim C_{14}$ アリール、 $C_7 \sim C_{15}$ アリールアルキルもしくは $C_5 \sim C_6$ シクロアルキル、好ましくはフェニルである。 〕

のホスホニウム塩である。

40

【 0 0 3 8 】

特に好ましい触媒は、テトラフェニルホスホニウム塩化物、テトラフェニルホスホニウム水酸化物およびテトラフェニルホスホニウムフェノレートであり、テトラフェニルホスホニウムフェノレートが特に好ましい。

【 0 0 3 9 】

これらは、好ましくは、ジヒドロキシアリール化合物 1 m o l に対して $10^{-8} \sim 10^{-3}$ m o l の量で、特に好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ m o l の量で使用される。

【 0 0 4 0 】

上記タイプのオニウム塩に加えて、別の触媒を重縮合の速度を増加させるために助触媒として使用してもよい。

50

【 0 0 4 1 】

これらとしては、アルカリ作用を有するアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩、例えばリチウム、ナトリウムおよびカリウムの水酸化物、アルコキシドおよびアリアルオキシド、好ましくはナトリウムの水酸化物、アルコキシドまたはアリアルオキシドが挙げられる。水酸化ナトリウムおよびナトリウムフェノレート並びに 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンの二ナトリウム塩が最も好ましい。

【 0 0 4 2 】

助触媒としてのアルカリ作用を有するアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩の量は、それぞれナトリウムとして、生成されるポリカーボネートに対して計算すると、1 ~ 5 0 0 p p b、好ましくは 5 ~ 3 0 0 p p b、最も好ましくは 5 ~ 2 0 0 p p b である。

10

【 0 0 4 3 】

アルカリ作用を有するアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩は、オリゴカーボネートの製造中に、すなわち、合成の開始時に、既に使用していても、望ましくない 2 次反応を抑制するために重縮合の前に初めて混合してもよい。

【 0 0 4 4 】

加えて、重縮合の前に同じタイプまたは別のタイプの補助量のオニウム触媒を添加することもまた可能である。

【 0 0 4 5 】

計量添加中の有害な過剰濃度を避けるために触媒を溶液で添加する。溶媒は、システムおよびプロセスに内在する化合物、例えばジヒドロキシアリアル化合物、ジアリアルカーボネートまたはモノヒドロキシアリアル化合物である。モノヒドロキシアリアル化合物が特に好ましい。なぜなら、当業者は、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がわずかに高い温度でも、特に触媒の影響下では、容易に変化し、分解することを認識しているからである。このことは、ポリカーボネートの品質に悪影響を及ぼす。ポリカーボネートの製造に関する産業的に重要なエステル交換法では、好ましい化合物はフェノールである。フェノールもまた理に適った選択である。なぜなら好ましく使用される触媒テトラフェニルホスホニウムフェノレートが製造中にフェノールとの混晶として単離されるからである。

20

【 0 0 4 6 】

ポリカーボネートの重量平均分子量は、一般的に、1 5 , 0 0 0 ~ 4 0 , 0 0 0 g / m o l、好ましくは 1 7 , 0 0 0 ~ 3 6 , 0 0 0 g / m o l、特に好ましくは 1 7 , 0 0 0 ~ 3 4 , 0 0 0 g / m o l であり、GPC によってポリカーボネートを用いる校正に対して決定される。

30

【 0 0 4 7 】

ポリカーボネートは、概して、それぞれ 6 0 p p b 未満、好ましくは 4 0 p p b 未満、特に好ましくは 2 0 p p b 未満 (Na カチオンとして計算。) の非常に低含量のカチオンおよびアニオンを有し、存在するカチオンは、例えば使用される原料からの混入に起因するアルカリ金属およびアルカリ土類金属のカチオン、およびそのホスホニウム塩およびアンモニウム塩である。別のイオン、例えば Fe、Ni、Cr、Zn、Sn、Mo、Al イオンおよびその同等物は原料に含まれたり、使用されるプラントの材料の磨耗や腐食から生じたりしうる。これらのイオンの含量の合計は、2 p p m 未満、好ましくは 1 p p m 未満、特に好ましくは 0 . 5 p p m 未満である。

40

【 0 0 4 8 】

存在するアニオンは、当量の、無機酸のアニオンおよび有機酸のアニオンである (例えば、塩化物、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、シュウ酸塩など。) 。

【 0 0 4 9 】

非常に低いレベルが望ましく、これは最も純粋な原料を使用することによって初めて達成される。そのような純粋な原料は、例えば精製プロセスによって、例えば再結晶、蒸留、再沈と洗浄などによって初めて得られる。

【 0 0 5 0 】

50

エステル交換法によるポリカーボネートの製造に関する本発明による方法は、バッチ式で行っても連続的に行ってもよい。一旦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が溶融物として存在すると、要すれば別の化合物と共に、反応は本発明に重要な触媒の存在下において開始する。転化率または分子量は、望ましい最終状態に到達するまで分離するモノヒドロキシアリアル化合物を取り出すことによって好適な装置およびデバイスの中で温度を上昇させ、圧力を低下させると増加する。末端基は、ジヒドロキシアリアル化合物対ジアリアルカーボネートの比、ポリカーボネートの製造に関する方法および/またはプラントの選択に起因する蒸気によるジアリアルカーボネートの損失速度並びに要すれば添加される化合物、例えば高沸点モノヒドロキシアリアル化合物の選択によって、種類および濃度条件が特徴付けられる。

10

【 0 0 5 1 】

このプロセスを行う方法、プラントおよび方法、に関して、限定や制限はない。更に、ジヒドロキシアリアル化合物とジアリアルカーボネートとの間の溶融エステル交換反応を行うために使用される温度、圧力および触媒、および要すれば更に別の添加される反応物、に関する特別な限定や制限もない。選択される温度、圧力および触媒が分離するモノヒドロキシアリアル化合物の適切に迅速な取り出しと共に行われる溶融エステル交換を可能にする限り、あらゆる条件が可能である。

【 0 0 5 2 】

プロセス全体の間の温度は、絶対圧力 1 5 b a r ~ 0 . 0 1 m b a r のもとで、一般的に 1 8 0 ~ 3 3 0 である。

20

【 0 0 5 3 】

連続処理モードが通常選択される。なぜなら、これが製品の品質に有利だからである。

【 0 0 5 4 】

ポリカーボネートの製造のための連続法は、好ましくは、1種類以上のジヒドロキシアリアル化合物とジアリアルカーボネート、要すれば更に別の添加反応物を、触媒の使用を伴い、生成されるモノヒドロキシアリアル化合物を分離しない予備縮合の後、複数の反応蒸発器 (r e a c t i o n - e v a p o r a t o r) 段階において分子量を所望のレベルに増加させ、次に段階的溫度上昇および段階的壓力低下が続くことを特徴とする。

【 0 0 5 5 】

処理の過程によると、個々の反応蒸発器段階に好適なデバイス、装置および反応器は、熱交換器、減圧ユニット、分離器、カラム、蒸発器、攪拌容器および反応器または選択温度および圧力において必要な滞留時間を提供する別の市販の装置である。選択されるデバイスは、必要な入熱を可能にし、連続的に増加する溶融粘度に対処するのに好適な方法で構成されなければならない。

30

【 0 0 5 6 】

全てのデバイスがポンプ、パイプおよびバルブによって互いに接続される。不必要に長い滞留時間を避けるために、全てのユニットの間のパイプは、当然、できるだけ短くなければならない。パイプの曲率はできるだけ低く維持されなければならない。化学プラントのアセンブリに関する外部の、すなわち技術的な、境界条件および要求を観察しなければならない。

40

【 0 0 5 7 】

好ましい連続処理モードによって処理を行うために、反応物を共に溶融しても、固体ジヒドロキシアリアル化合物をジアリアルカーボネート溶融物中に溶解しても、固体ジアリアルカーボネートをジヒドロキシアリアル化合物の溶融物中に溶解しても、両方の原料を溶融物として、好ましくは製造から直接、組み合わせてもよい。原料の個々の溶融物の滞留時間、特にジヒドロキシアリアル化合物の溶融物の滞留時間、をできるだけ短くする。他方、溶融物の混合物は、個々の原料と比較して原料の混合物の低い融点のため、対応する低い温度において品質の低下なしに長く存在しうる。

【 0 0 5 8 】

次に、触媒（好ましくはフェノールに溶解されている。）を混合し、溶融物を反応温度

50

に加熱する。2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンおよびジフェニルカーボネートからのポリカーボネートの製造に関する産業的に重要なプロセスの開始において、この温度は180 ~ 220、好ましくは190 ~ 210、特別好ましくは190である。15 ~ 90分、好ましくは30 ~ 60分の滞留時間では、反応平衡は、生成されるヒドロキシアリアル化合物を除去してジヒドロキシアリアル化合物なしで達成される。反応は、大気圧において行われても、技術的理由から過圧で行われてもよい。産業プラントにおける好ましい圧力は、絶対2 ~ 15 barである。

【0059】

上記溶融混合物は、圧力が100 ~ 400 mbar、好ましくは150 ~ 300 mbarにセットされている第1真空室において減圧され、その直後に好適なデバイス中で同じ圧力において流入温度に再び加熱される。減圧プロセスにおいて、生成されるヒドロキシアリアル化合物を未だ存在するモノマーと共に蒸発させる。要すれば強制循環を用いる、同じ圧力および同じ温度におけるセトリングタンク (settling tank) における滞留時間5 ~ 30分の後、この反応混合物を、圧力が50 ~ 200 mbar、好ましくは80 ~ 150 mbarの第2真空室において減圧し、その直後に好適なデバイス中で同じ圧力において温度190 ~ 250、好ましくは210 ~ 240、特に好ましくは210 ~ 230に加熱する。ここでも、生成されるヒドロキシアリアル化合物を未だ存在するモノマーと共に蒸発させる。要すれば強制循環を用いる、同じ圧力および同じ温度におけるセトリングタンクにおける5 ~ 30分の滞留時間の後、反応混合物を圧力が30 ~ 150 mbar、好ましくは50 ~ 120 mbarの第3真空室において減圧し、その直後に好適なデバイス中で同じ圧力で温度220 ~ 280、好ましくは240 ~ 270、特に好ましくは240 ~ 260に加熱する。ここでも生成されるヒドロキシアリアル化合物を、未だ存在するモノマーと共に蒸発させる。要すれば強制循環を用いる、同じ圧力および同じ温度におけるセトリングタンクにおける5 ~ 20分の滞留時間の後に、この反応混合物を圧力が5 ~ 100 mbar、好ましくは15 ~ 100 mbar、特に好ましくは20 ~ 80 mbarの別の真空室中で減圧し、その直後に好適なデバイスにおいて同じ圧力で温度250 ~ 300、好ましくは260 ~ 290、特に好ましくは260 ~ 280に加熱する。ここでも、生成されるヒドロキシアリアル化合物を未だ存在するモノマーと共に蒸発させる。

【0060】

これらの段階の数 (上記の場合、一例として4段階) は、2 ~ 6の間で変化しうる。段階の数を変えると、同等の結果を生じるように温度および圧力を調節しなければならない。これらの段階で達成されるオリゴマーカーボネートの相対粘度は、1.04 ~ 1.20、好ましくは1.05 ~ 1.15、特に好ましくは1.06 ~ 1.10である。

【0061】

セトリングタンクにおける5 ~ 20分の滞留時間の後、要すれば強制循環を用いて、最終フラッシュ / 蒸発器段階と同じ圧力および同じ温度において、このように製造されるオリゴカーボネートをディスク型リアクターまたはバスケット型リアクターに供給し、更に250 ~ 310、好ましくは250 ~ 290、特に好ましくは250 ~ 280において、1 ~ 15 mbar、好ましくは2 ~ 10 mbarの圧力において、30 ~ 90分、好ましくは30 ~ 60分の滞留時間にわたって縮合する。この生成物は、1.12 ~ 1.28、好ましくは1.13 ~ 1.26、特に好ましくは1.13 ~ 1.24の相対粘度を達成する。

【0062】

このリアクターを出る溶融物を、別のディスク型もしくはバスケット型リアクターにおいて所望の最終粘度または最終分子量に調節する。温度は270 ~ 330、好ましくは280 ~ 320、特に好ましくは280 ~ 310であり、圧力は0.01 ~ 3 mbar、好ましくは0.2 ~ 2 mbarであり、滞留時間は60 ~ 180分、好ましくは75 ~ 150分である。相対粘度は意図される用途に必要とされるレベルに調節され、これは1.18 ~ 1.40、好ましくは1.18 ~ 1.36、特に好ましくは1.18 ~ 1.3

4である。

【0063】

更に、2つのバスケット型リアクターの機能を1つのバスケット型リアクターに組み合わせてもよい。

【0064】

全処理段階由来の蒸気をすぐに取り除き、収集し、処理する。この処理は、一般的に、回収された物質を高純度で得るために、蒸留によって行われる。これは、例えば、ドイツ国特許出願第10 100 404号に準拠して行われる。経済的および生態学的観点から、取り除かれるモノヒドロキシアリアル化合物を最も純粋な形態で回収し、単離しなければならないことは自明である。このモノヒドロキシアリアル化合物は、ジヒドロキシアリアル化合物またはジアリアルカーボネートの製造に直接使用されうる。

10

【0065】

ディスク型リアクターまたはバスケット型リアクターは、真空において高い滞留時間で非常に大きな常に回復する表面を提供するという事実によって区別される。ディスク型リアクターまたはバスケット型リアクターの形状は、生成物の溶融粘度によってデザインされる。例えば、DE 44 47 422 C2およびEP A 1 253 163に記載されているようなリアクターまたはWO A 99/28 370に記載されているようなツインスクリー・リアクターが好適である。

【0066】

オリゴカーボネート（分子量が非常に低いオリゴカーボネートも含む。）および完成ポリカーボネートは、一般的に、ギアポンプ、様々なデザインのスクリーまたは特別にデザインされた容積型ポンプによって運搬される。

20

【0067】

装置、リアクター、パイプ、ポンプおよび取付部品の製造に特に好適な材料は、CrNi(Mo)18/10タイプのステンレススチール、例えば1.4571または1.4541(D-71672マールバッハ、テオドル・ホイス・シュトラッセ36番在Stahlschluessel Wegst GmbH出版のStahlschluessel 2001)およびタイプCのNiベースの合金、例えば2.4605または2.4610(D-71672マールバッハ、テオドル・ホイス・シュトラッセ36番在Stahlschluessel Wegst GmbH出版のStahlschluessel 2001)である。ステンレススチールは、処理温度約290 以下で使用され、Niベースの合金は処理温度約290 以上において使用される。

30

【0068】

更に、得られるポリカーボネートは、別の常套の添加剤および充填剤（例えば助剤物質および強化材料）と共に提供して本発明による阻害剤の添加後の特性を変性してもよい。添加剤およびエキステンダーの添加は、耐用年数の増加（例えば加水分解安定剤または分解安定剤）、色安定性の改良（例えば熱安定剤および紫外線安定剤）、加工の簡素化（例えば離型剤、流れ調整剤）、機能特性の改良（例えば帯電防止剤）、防災加工性の改良、外観に影響を及ぼすこと（例えば有機着色剤、顔料）またはポリマーの特性を特定のストレスに適合させること（耐衝撃性改良剤、微細鋳物、繊維材料、石英粉、グラスファイバーおよびカーボンファイバー）に役立つ。それらは全てあらゆる方法で組み合わせて所望の特性に調節および達成してもよい。そのようなエキステンダーおよび添加剤は、例えば、“Plastics Additives”, R. Gaechter and H. Mueller, Hanser Publishers 1983年に記載されている。

40

【0069】

これらの添加剤およびエキステンダーは、ポリマー溶融物に、単独で、混合物でまたはいくつかの異なる混合物で、ポリマーの単離中に直接またはグラニユールの溶融後に、いわゆる配合段階において添加されうる。

【0070】

添加剤およびエキステンダーまたはそれらの混合物は、ポリマー溶融物に、固体として

50

、言い換えるとパウダーとして、添加しても、溶融物として添加してもよい。添加の別の手段は、添加剤もしくは添加剤ブレンドのマスターバッチまたは添加剤もしくは添加剤ブレンドのマスターバッチの混合物の使用である。

【0071】

これらの物質は、好ましくは、常套のユニットを使用して完成ポリカーボネートに添加されるが、要求に依存して、これらはポリカーボネート製造プロセスの様々な段階で添加されてもよい。

【0072】

好適な添加剤は、例えば、Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, オックスフォード1999年またはPlastics Additives Handbook Hans Zweifel, Hanser、ミュンヘン2001年に記載されている。

10

【0073】

好適な熱安定剤は、好ましくはトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(Irgafos 168)、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジイルビスホスホナイト、トリスオクチルホスフェート、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(Irganox 1076)、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト(Doverphos S-9228)、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト(ADK STAB PEP-36)またはトリフェニルホスフィンである。これらは単独でまたは混合物で使用される(例えば、Irganox B900またはDoverphos S-92228とIrganox B900もしくはIrganox 1076)。

20

【0074】

好適な離型剤は、好ましくはペンタエリトリトールテトラステアレート、グリセロールモノステアレート、ステアリルステアレートまたはプロパンジオールステアレートである。それらは単独でまたは混合物で使用される。

【0075】

好適な光安定剤は、好ましくはベンゾトリアゾール、トリアジン、ベンゾフェノン、シアノアクリレート、シンナメートまたはオキサリアニリドである。これらは単独でまたは混合物で使用される。

30

【0076】

加えて、触媒残留物を不活性化するために、阻害剤(クエンチャー)を、純粋な形態で、不活性溶媒に溶解された形態でまたはマスターバッチとしてポリマー溶融物に添加してもよい。好適な阻害剤は、酸成分、例えばルイス酸もしくはブレンステッド酸または強酸のエステルである。阻害剤のpKa値は、5を超えないべきであり、好ましくは3未満であるべきである。酸成分またはそのエステルは、反応混合物を不活性化するために、言い換えると、理想的には、反応を完全に停止させるために添加される。上記酸成分は、20 ppm未満、好ましくは10 ppm未満、特に好ましくは5 ppm未満、特別好ましくは2.5 ppm以下の濃度で添加される。所望の分子量に到達すると、検出可能な量のPは1 ppm範囲である。しかしながら、本発明に準拠して使用される阻害剤のモル量は、P値から推定される触媒の残留モル量よりも低い。

40

【0077】

好適な酸成分の例は、オルトリン酸、亜リン酸、ピロリン酸、次リン酸、ポリリン酸、ベンゼンホスホン酸、リン酸二水素ナトリウム、ホウ酸、アリールボロン酸、塩化水素酸(塩化水素)、硫酸、アスコルビン酸、シュウ酸、安息香酸、サリチル酸、蟻酸、酢酸、アジピン酸、クエン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸およびあらゆる別のフェニル置換ベンゼンスルホン酸、硝酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ステアリン酸および別の脂肪酸、酸塩化物、例えばフェニルクロロホルマー

50

ト、ステアロイルクロリド、アセトキシ - B P - A、ベンゾイルクロリド並びに上記酸のエステル、半エステル (s e m i - e s t e r) およびブリッジエステル、例えばトルエンスルホン酸エステル、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ジメチルスルフェート、ハウ酸エステル、アリールポロン酸エステルおよび水の影響下で酸を生じる別の化合物、例えばトリイソオクチルホスフェート、U l t r a n o x ^{T M} 640 および B D P (ビスフェノールジホスフェートオリゴマー) である。

【 0 0 7 8 】

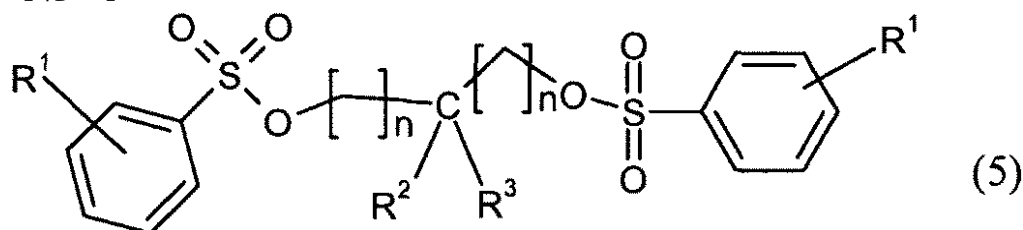
好ましい例は、オルトリン酸、亜リン酸、ピロリン酸、次リン酸、ポリリン酸、ベンゼンホスホン酸、リン酸二水素ナトリウム、ハウ酸、アリールポロン酸、安息香酸、サリチル酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸およびあらゆる別のフェニル置換ベンゼンスルホン酸、酸塩化物、例えばフェニルクロロホルメート、ステアロイルクロリド、アセトキシ - B P - A、ベンゾイルクロリド並びに上記酸のエステル、半エステルおよびブリッジエステル、例えばトルエンスルホン酸エステル、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ハウ酸エステル、アリールポロン酸エステルおよび水の影響下で酸を生じる別の成分、例えばトリイソオクチルホスフェート、U l t r a n o x ^{T M} 640 および B D P である。

【 0 0 7 9 】

好ましい好適な阻害剤は、

(a) 式 (5)

【 化 9 】

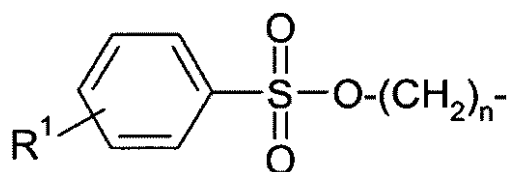


〔 式中、

R¹ は、独立して、水素または C₁ ~ C₂₀ アルキル、好ましくは C₁ ~ C₈ アルキル、特に好ましくは非置換 C₁ ~ C₆ アルキル、特別好ましくは C₁ ~ C₄ アルキルであり、アルキルはハロゲンによって置換されていてもよく、特別には水素またはメチルであり、

R² および R³ は、互いに独立して、水素、または C₁ ~ C₆ アルキル、C₄ ~ C₃₀ アルキルカルボキシル、好ましくは C₁ ~ C₄ アルキル、C₆ ~ C₂₅ アルキルカルボキシル、特に好ましくは C₈ ~ C₂₀ アルキルカルボキシル、特別には水素、C₁₇ アルキルカルボキシルまたは C₁₅ アルキルカルボキシルであるか、または下記基

【 化 1 0 】



(式中、

R¹ は、上記と同じ意味を有し、

n は、0 ~ 8 の整数、好ましくは 0 ~ 6 の整数、特別には 0、1 または 2 である。

。)

である。]

の少なくとも 1 種類の化合物から選択される有機硫黄含有酸のブリッジエステルである。

【 0 0 8 0 】

特に好ましい例は、オルトリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、ベンゼンホスホン酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸および

あらゆる別のフェニル置換ベンゼンスルホン酸並びに上記酸のエステル、半エステルおよびブリッジエステル、例えばトルエンスルホン酸エステル、リン酸エステル、亜リン酸、ホスホン酸エステルおよび水の影響下で酸を生じる別の成分、例えばトリイソオクチルホスフェート、UltranoxTM 640およびBDPである。

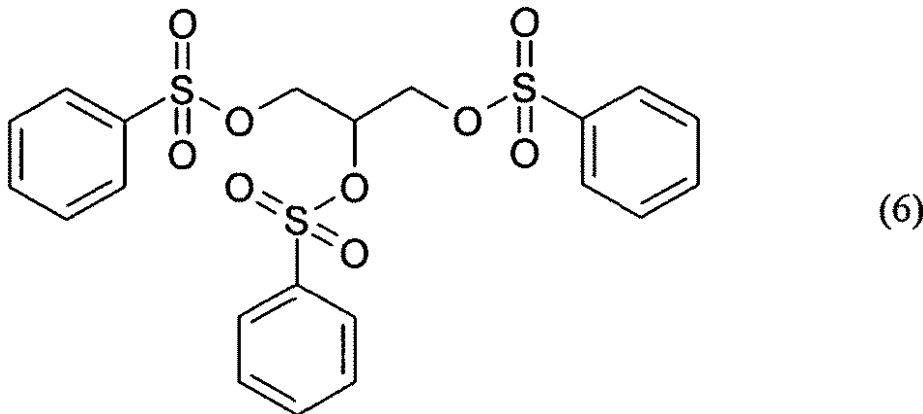
【0081】

特別に好ましい例は、オルトリン酸、ピロリン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸およびあらゆる別のフェニル置換ベンゼンスルホン酸並びに上記酸のエステル、半エステルおよびブリッジエステル、例えばトルエンスルホン酸エステルおよびリン酸エステルである。

【0082】

下記式(6)：

【化11】



の阻害剤が特別に好ましい。

【0083】

上記酸成分は、固体の形態で添加しても、液体の形態で添加しても、ガスの形態で添加してもよい。好ましい方法では、直後に残留モノマーを蒸発させることができるように、製造プロセスにおいて所望の最終分子量に到達した直後にモノマーが除かれる生成物ストリームに酸成分を連続的に均質に添加する。特に好ましい方法では、個々の生成物の特性を改良するための添加剤の添加を、酸の添加および残留モノマー削減の後に行い、残留モノマー削減工程と組み合わせて行わない。なぜなら、残留モノマーの削減に必須の真空中で揮発性の添加剤がしばしば使用され、従ってポリマーに必須の濃度を確立することが困難になるからである。

【0084】

酸成分は、好ましくは液体の形態で添加される。計量添加される量が非常に少ないので、酸成分の溶液が好ましく使用される。

【0085】

好適な溶媒は、本発明の方法に悪影響を及ぼさず、化学的に不活性であり、素速く蒸発する溶媒である。

【0086】

好適な溶媒の例は、常圧のもとでの沸点が30～300、好ましくは30～250、特に好ましくは30～200のあらゆる有機溶媒および更に水(結晶水を含む)である。好ましくは、それぞれのプロセスにおいて生じる化合物が選択される。製造される生成物への要求の範囲に依存して、いずれの残留量も品質を低下させない。

【0087】

溶媒は、水に加えて、置換されていてもよいアルカン、シクロアルカンおよび芳香族化合物である。上記置換基は、さまざまな組み合わせの脂肪族基であっても、脂環式基であっても芳香族基であってもよく、ハロゲンであってもヒドロキシル基であってもよい。ヘテロ原子、例えば酸素もまた脂肪族基、脂環式基または芳香族基の間の結合リンクであり、上記基は同一であっても異なってもよい。別の溶媒は、ケトンおよび有機酸のエス

10

20

30

40

50

テル、および環状カーボネートであってもよい。

【 0 0 8 8 】

例は、水に加えて、*n* - ペンタン、*n* - ヘキサン、*n* - ヘプタンおよびそれらの異性体、シクロヘキサン、トルエンおよびキシレン、塩化メチレン、塩化エチル、塩化エチレン、クロロベンゼン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールおよびそれらの異性体、フェノール、*o* - 、*m* - および *p* - クレゾール、ジエチルエーテル、ジメチルケトン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチルアセテート、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートである。

【 0 0 8 9 】

水、フェノール、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびトルエンがポリカーボネート処理に好ましく好適である。

10

【 0 0 9 0 】

水、フェノールおよびプロピレンカーボネートが特に好ましく好適である。

【 0 0 9 1 】

スタティックミキサーまたは均質混合をもたらす別のミキサー、例えば押出機、が阻害剤の有効な混合に好適である。

【 0 0 9 2 】

本出願は、更に、本発明による組成物から得られる押出品および成形品、特に透明な領域における使用のための押出品および成形品、も提供する。

20

【 0 0 9 3 】

適用のエリアは、セイフティガラス、ヘルメットバイザー、フィルム、吹込成形品、例えば特に水筒、例えば建物、例えばステーション、温室および照明システムを覆うための半透明シート、例えばソリッドシート (solid sheets) もしくは特にセルラーシート (cellular sheets)、信号灯ハウジングまたは交通標識、任意に印刷可能面を有していてもよい連続または独立のフォーム、スレッドおよびワイヤー (更に DE - A 11 37 167 も参照。)、半透明領域における適用のために任意にグラスファイバーを使用していてもよい照明技術用途、透明の光散乱成形品の製造のための所定の量の硫酸バリウムおよび/または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を有する半透明配合物 (EP - A 0 634 445、EP - A 0 269 324)、精密射出成形品、例えばホルダー (例えばレンズホルダー) (この場合ポリカーボネートは要すればグラスファイバーおよび任意の追加量の 1 ~ 10 wt. % の二硫化モリブデン (成形組成物全体に対する。)) と共に使用してもよい。)、光学部品、特に写真カメラおよび映画カメラ用のレンズ (DE - A 27 01 173)、光透過キャリア、特に光導体ケーブル (EP - A 0 089 801) および照明ストリップ、導電体およびプラグハウジングおよびプラグコネクタ並びにコンデンサ用電気絶縁材料、携帯電話のハウジング、ネットワークインターフェース装置、ハードディスクおよびデータ貯蔵システム用ハウジング、有機光伝導体用キャリア材料、ランプ、ヘッドライト、光拡散体または内部レンズ、医療用途、例えば人工肺、透析装置、食品用途、例えばボトル、台所用品およびチョコレート の型、自動車分野における用途、例えばグレージングまたはバンパーとして ABS とのブレンドの形態、スポーツ用品、例えばスラロームポール (slalom poles)、スキーブーツバックル、家庭用品、例えば、キッチンシンク、洗面台、郵便受け、ハウジング、例えば、配電盤、電気装置 (例えば、歯ブラシ、ヘアドライヤー、コーヒーマシーン、工具、例えばドリル、フライス盤、平削り盤および鋸) のハウジング、洗濯機覗き窓、保護眼鏡、サングラス、矯正眼鏡およびそのレンズ、ランプカバー、包装フィルム、チップ入れ、チップキャリア、シリコンウェーハのボックス、およびその他の用途、例えば肥育馬屋の戸または動物の檻である。

30

40

【実施例】

【 0 0 9 4 】

相対溶液粘度 η_{rel} を、ジクロロメタン中で濃度 5 g / L において 25 で U b e l

50

o h d e 粘度計を用いて測定した。

【 0 0 9 5 】

フェノール性 O H の含量を赤外線測定によって得た。このために、5 0 m L ジクロロメタン中の 2 g ポリマーの溶液対純粋なジクロロメタンに示唆測定を行い、 3582 cm^{-1} における消光差を測定した。

【 0 0 9 6 】

ポリマー溶融物の流動性を、I S O 11443 に準拠して毛管レオメータ中で様々な温度において測定する。このために、ポリカーボネートサンプルを予め 130 において一晩乾燥する。

【 0 0 9 7 】

表面比抵抗を、D I N I E C 60093 に準拠して標準試験片に対して測定する。

【 0 0 9 8 】

(環を含む) オリゴマーの測定 :

塩化メチレンを用いてサンプルを溶解する。アセトンを添加することによって大部分のポリマーを沈殿させる。非溶解部分を濾別し、濾液を蒸発乾固する。T H F を用いてこの乾いた残留物を溶解し、H P L C を用いて紫外線検出でオリゴマーを測定する。

【 0 0 9 9 】

欠陥構造 (I I ~ V) の測定 :

【 0 1 0 0 】

サンプルを還流下でナトリウムメチレートを用いて鹼化する。この鹼化溶液を酸性化し、蒸発乾固する。アセトニトリルを用いてこの乾いた残留物を溶解し、H P L C を用いて紫外線検出でフェノール系化合物 (I I a ~ V a) を測定する。

【 0 1 0 1 】

ポリカーボネート P C 1 を以下のように溶融法で製造した。

【 0 1 0 2 】

受け器からジフェニルカーボネート 4 , 425 k g / 時間 (20 , 658 m o l / 時間) およびビスフェノール A 4 , 175 k g / 時間 (18 , 287 m o l / 時間) からなる溶融物混合物 8 , 600 k g / 時間をポンプによって、フェノール 4 . 5 k g / 時間に溶解されたテトラフェニルホスホニウムフェノレート 65 . 5 % / 時間 (0 . 786 m o l / 時間 ; すなわち 0 . 0043 m o l %) を有するテトラフェニルホスホニウムフェノレートのフェノール付加物 0 . 52 k g の添加を伴って熱交換器に通し、190 に加熱し、12 b a r および 190 において遅延カラム (d e l a y c o l u m n) に通す。平均滞留時間は 50 分である。

【 0 1 0 3 】

次に、この溶融物を、膨張弁を通じて 200 m b a r の圧力下のセパレータに入れる。流出する溶融物を、200 m b a r の圧力下の流下液膜式蒸発器 (f a l l i n g f i l m e v a p o r a t o r) において 190 に再度加熱し、受け器で制御する。20 分の滞留時間の後、溶融物をポンプによって次の同様に構成される 3 段階に押し出す。第 2 / 第 3 / 第 4 段階の条件は、100 / 74 / 40 m b a r ; 220 / 225 / 273 および 20 / 10 / 10 分である。生じるオリゴマーの相対粘度は 1 . 08 である。全ての蒸気を、圧力制御装置を通じて真空下のカラムに入れ、凝縮液として排出する。

【 0 1 0 4 】

次に、オリゴマーを取り付けられたディスク型リアクター中で 280 および 3 . 0 m b a r において 45 分の滞留時間にわたって縮合して高分子量生成物を生成する。相対粘度は 1 . 195 である。蒸気を凝縮する。

【 0 1 0 5 】

別のバスケット型リアクターに通される溶融ストリームから、ギアポンプを使用して部分ストリーム溶融物 150 k g / 時間を分岐させ、式 6 のクエンチャーの 5 % フェノール溶液 150 g / 時間を添加し、このストリームを長さ対直径比 20 のスタティックミキサーに通し、メイン溶融ストリームに戻す。このストリームを一緒にした直後に、添加され

10

20

30

40

50

たクエンチャーを、別のスタティックミキサーを使用して溶融物ストリーム全体にわたって均質に分散させる。

【 0 1 0 6 】

このように処理された溶融物を更に、別のディスク型リアクター中で 2 9 0 、 0 . 7 m b a r において平均滞留時間 1 2 0 分にわたって処理条件にさらし、排出し、グラニュール化する。

【 0 1 0 7 】

蒸気を、真空装置中で、およびその後に凝縮する。

【 0 1 0 8 】

ポリカーボネート P C 2 および P C 3 を、P C 1 と同様に製造する。

10

【 0 1 0 9 】

P C 4 および P C 5 は比較例であり、ポリカーボネート（ジフェノールとしてビスフェノール A ）を界面重縮合法によって製造した。

【 0 1 1 0 】

下記表 1 に、欠陥構造およびつくられる環の割合を含む、上記試験によって製造したポリカーボネート組成物のデータを再現する。

【 0 1 1 1 】

【表 1】

		PC 1	PC 2	PC 3	PC 4 比較例	PC 5 比較例
η_{rel}		1. 195	1. 263	1. 285	1. 195	1. 293
M_n^* g/mol		7938	11048	11799	7941	10865
M_w^* g/mol		16614	24500	26820	16940	28553
転位構造 (IIa)	ppm	186	430	304	< 5	< 5
転位構造 (IIIIa)	ppm	< 5	20	13	< 5	< 5
転位構造 (IVa)	ppm	< 5	9	< 5	< 5	< 5
転位構造 (Va)	ppm	19	52	43	< 5	< 5
□						
全ての環 (I)	%	0. 444	0. 540	0. 523	1. 124	1. 304
n = 2	%	0. 002	0. 002	0. 002	0. 000	0. 001
n = 3	%	0. 204	0. 224	0. 224	0. 237	0. 227
n = 4	%	0. 133	0. 158	0. 154	0. 342	0. 381
n = 5	%	0. 077	0. 098	0. 090	0. 297	0. 361
n = 6	%	0. 028	0. 059	0. 053	0. 248	0. 335

*GPCによって測定（ポリカーボネート校正）

【0112】

結果は、本発明によるポリカーボネート組成物PC 1、PC 2およびPC 3中の全ての環含量がPC 4およびPC 5と比較して著しく減少し、転位構造が生じることを示す。

【0113】

別の例：PC 6～PC 13（ジフェノールとしてビスフェノールA）

【0114】

PC 1～PC 3およびPC 4およびPC 5の製造と同様に、粘度の異なる別のポリカーボネートを製造する。結果を下記表2にまとめる。

【0115】

表2から、環を含み転位構造を含むPC 6、PC 8、PC 10およびPC 12は、高い剪断速度においても、それぞれ、これらの構造を有さない相当する生成物よりも低い溶融粘度と同等の溶液粘度、すなわち良好な流動性、従って、射出成形法における改良された加工性を有することが分かる。官能価の高い転位構造は、通常、分枝をもたらし、従って高い溶融粘度をもたらすので、このことは意外である。

【 0 1 1 6 】

更に、本発明によるポリカーボネート組成物 P C 6、P C 8、P C 1 0 および P C 1 2 は、著しく高い表面抵抗を示し、従って良好な絶縁性を有することが明らかである。

【 0 1 1 7 】

【 表 2 】

		PC 6	PC 7 比較例	PC 8	PC 9 比較例	PC 10	PC 11 比較例	PC 12	PC 13 比較例
全ての環	%	0.610	1.140	0.570	1.180	0.620	1.270	0.630	1.440
n=2	%	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001
n=3	%	0.240	0.230	0.230	0.250	0.240	0.280	0.250	0.290
n=4	%	0.170	0.340	0.160	0.360	0.170	0.380	0.180	0.430
n=5	%	0.100	0.300	0.100	0.310	0.110	0.340	0.110	0.400
n=6	%	0.094	0.270	0.070	0.270	0.100	0.270	0.095	0.320
転位構造									
Ia	ppm	91	<5	363	<5	298	<5	375	<5
IIa	ppm	13	<5	56	<5	35	<5	50	<5
IIIa	ppm	<5	<5	17	<5	12	<5	15	<5
Iva	ppm	14	<5	255	<5	103	<5	170	<5
イータrel		1.257	1.255	1.282	1.285	1.295	1.293	1.317	1.323
熔融粘度 280°C									
50	Pas			744	742	883	925	1334	1542
100	Pas	413	468	718	737	837	898	1247	1456
200	Pas	402	467	670	711	766	839	1085	1310
500	Pas	356	417	554	593	617	676	813	951
1000	Pas	300	338	425	450	462	499	577	645
1500	Pas	256	283	345	362	370	396	490	500
5000	Pas	129	137	158	164	168	175	250	219
熔融粘度 300°C									
50	Pas	-	-	-	412	-	-	653	752
100	Pas	-	-	359	401	436	470	617	731
200	Pas	204	244	348	397	427	459	566	672
500	Pas	198	232	309	356	370	403	467	531
1000	Pas	178	205	263	300	305	330	371	448
1500	Pas	163	183	227	258	259	277	312	365
5000	Pas	97	104	121	131	131	136	165	167
熔融粘度 320°C									
50	Pas	-	-	-	-	-	-	-	-
100	Pas	-	-	-	223	-	-	304	415
200	Pas	128	132	190	221	238	262	295	395
500	Pas	126	130	178	213	223	246	263	357
1000	Pas	119	123	163	191	193	216	216	301
1500	Pas	112	115	148	173	167	192	194	266
5000	Pas	70	76	91	102	100	108	112	137
表面抵抗	Ω	2.30E +17	2.20E +17	1.90E +17	1.60E +17	2.30E +17	2.10E +17	2.10E +17	1.70E +17

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 ロルフ・ヴェーアマン

ドイツ47800クレーフェルト、シャイブラーシュトラッセ101番

(72)発明者 ヘルムート・ヴェルナー・ホイヤー

ドイツ47829クレーフェルト、カスタニエンシュトラッセ7番

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特表2004-523633(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 64