

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5147847号
(P5147847)

(45) 発行日 平成25年2月20日 (2013. 2. 20)

(24) 登録日 平成24年12月7日 (2012. 12. 7)

(51) Int.Cl.

F I

CO 8 G 64/12 (2006. 01)

CO 8 L 69/00 (2006. 01)

CO 8 L 101/00 (2006. 01)

CO 7 D 209/36 (2006. 01)

CO 8 G 64/12

CO 8 L 69/00

CO 8 L 101/00

CO 7 D 209/36 C S P

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2009-529571 (P2009-529571)	(73) 特許権者	504037346
(86) (22) 出願日	平成19年9月15日 (2007. 9. 15)		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2010-505011 (P2010-505011A)		Bayer Material Scien ce AG
(43) 公表日	平成22年2月18日 (2010. 2. 18)		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/EP2007/008048	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開番号	W02008/037364		弁理士 田中 光雄
(87) 国際公開日	平成20年4月3日 (2008. 4. 3)	(74) 代理人	100101454
審査請求日	平成22年9月2日 (2010. 9. 2)		弁理士 山田 卓二
(31) 優先権主張番号	102006046330.7	(74) 代理人	100088801
(32) 優先日	平成18年9月28日 (2006. 9. 28)		弁理士 山本 宗雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100126789
			弁理士 後藤 裕子
		最終頁に続く	

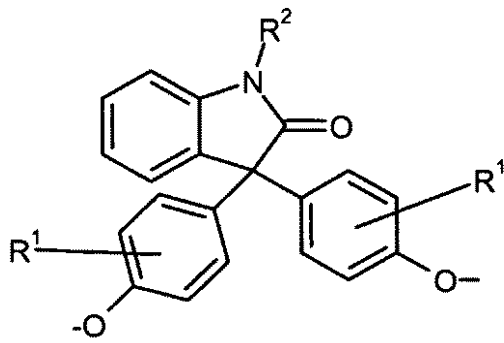
(54) 【発明の名称】 金属への接着が改良されたポリカーボネートおよびコポリカーボネート

(57) 【特許請求の範囲】

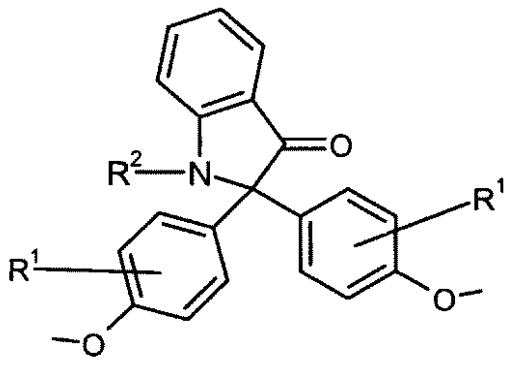
【請求項 1】

式 (1 a₁) および (1 b₁) (異性体混合物)

【化 1】

(1a₁)

10

(1b₁)

20

(式中、

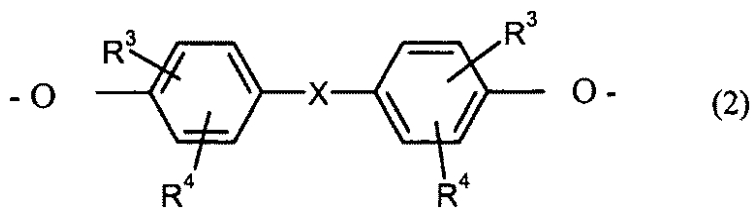
R¹ は、互いに独立して、水素または C₁ ~ C₁₀ - アルキルを示し、

R² は、C₁ ~ C₁₀ - アルキル、またはそれぞれ水素およびノもしくは C₁ ~ C₁₀ - アルキルによって置換されていてもよいフェニルもしくはベンジルを示す。) のビスフェノールを繰り返しモノマー単位として含む (コ) ポリカーボネート。

【請求項 2】

式 (2)

【化 2】



(2)

30

(式中、

R³ および R⁴ は、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₁₈ - アルキル、C₁ ~ C₁₈ - アルコキシ、ハロゲンまたはそれぞれ置換されていてもよいアリールもしくはアラルキルを示し、

40

X は、単結合、-SO₂-、-CO-、-O-、-S-、C₁- ~ C₆- アルキレン、C₂- ~ C₅- アルキリデンまたは、C₁- ~ C₆- アルキルによって置換されていてもよい C₅- ~ C₆- シクロアルキリデン、またはヘテロ原子を含む別の芳香環と縮合していてもよい C₆- ~ C₁₂- アリーレンを示す。) のジフェノールを (用いられるジフェノールの量に対して) 95 mol % 以下含む、請求項 1 に記載の (コ) ポリカーボネート。

【請求項 3】

式 (1a₁) および (1b₁) のビスフェノールを 20 mol % 以上および請求項 2 に記載の式 (2) のジフェノールを (用いられるジフェノールの量に対して) 80 mol % 以下含む、請求項 1 に記載の (コ) ポリカーボネート。

50

【請求項 4】

式(1a₁)および(1b₁)のビスフェノール40～60mol%および式(2)のジフェノール60～40mol%を含む、請求項3に記載の(コ)ポリカーボネート。

【請求項 5】

式(1a₁)および(1b₁)のビスフェノール45～55mol%および式(2)のジフェノール55～45mol%を含む、請求項3に記載の(コ)ポリカーボネート。

【請求項 6】

式(1a₁)および(1b₁)中、R¹が水素であり、R²がフェニルである、請求項1に記載の(コ)ポリカーボネート。

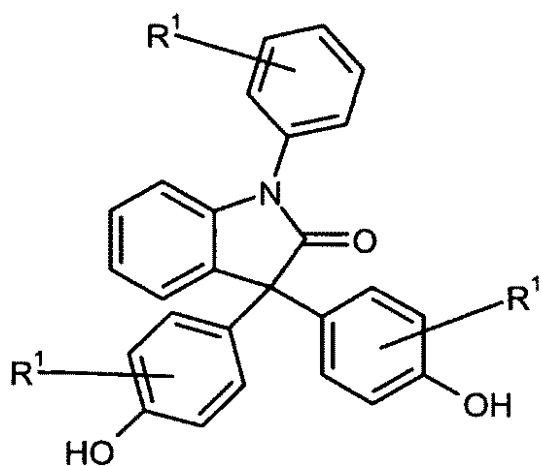
【請求項 7】

式(2)のジフェノールが、ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールMおよびビスフェノールTMCからなる群の少なくとも一種から選択される、請求項2に記載の(コ)ポリカーボネート。

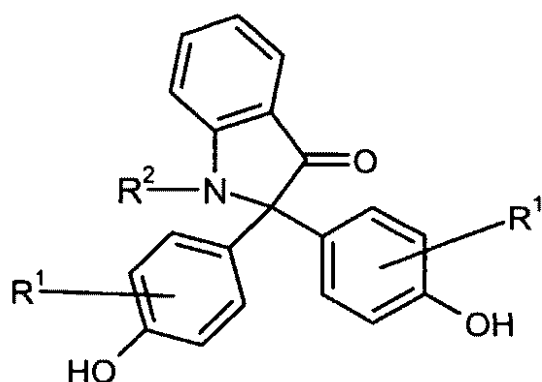
【請求項 8】

式(1a)および(1b)

【化 3】



(1a)



(1b)

(式中、

R¹ は、互いに独立して、水素またはC₁～C₁₀-アルキルを示し、

R² は、C₁～C₁₀-アルキルまたはそれぞれ非置換であっても置換されていてもよいフェニルもしくはベンジルを示し、R¹に関して言及される基がフェニルおよびベンジルの置換基である。)

の化合物。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の式 (1 a) の化合物をビスフェノールとして用いることを特徴とする、相界面法による、請求項 1 に記載の (コ) ポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、ガラス転移温度が比較的高く、従って更に使用温度が比較的高く、金属への接着が改良されたポリカーボネートおよびコポリカーボネート、それらの製造方法、並びにブレンドの製造へのそれらの使用、並びにそれらから得られる成形品および押出品を提供する。本発明は、更に、二種類の新規ビスフェノールおよびそれらの (コ) ポリカーボネートの製造への使用も提供する。

10

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

芳香族ポリカーボネートは、工業用熱可塑性樹脂の群に属する。それらは、透明性、耐熱変形性および靱性といった技術的に重要な特性の組み合わせに優れている。

【 0 0 0 3 】

相界面法 (phase interface process) によって高分子量ポリカーボネートを得るために、ビスフェノールのアルカリ金属塩をホスゲンと二相混合物中で反応させる。分子量は、モノフェノール、例えばフェノールまたは tert - ブチルフェノール、の量によって制御されうる。これらの反応において、実質的に直鎖ポリマーのみが形成される。このことは、末端基分析によって証明される。これに関連して、いわゆる分枝剤、一般的にはポリヒドロキシル化合物、の意図的な使用によって、分枝ポリカーボネートも更に得られる。

20

【 0 0 0 4 】

相界面法によるポリカーボネートの製造に関して、一例として、H . Schnell , Chemistry and Physics of Polycarbonates , Polymer Reviews , 第 9 巻 , Interscience Publishers , ニューヨーク 1964 年 33 頁以降および Polymer Reviews , 第 10 巻 , " Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods " , Paul W . Morgan , Interscience Publishers , ニューヨーク 1965 年 , 第 VII I 章 , 325 頁を挙げる。

30

【 0 0 0 5 】

溶融エステル交換法によるポリカーボネートの製造に関して、ビスフェノールを溶融物において、触媒、例えばアルカリ金属塩またはアンモニウムもしくはホスホニウム化合物の存在下において、ジアリールカーボネート、通常、ジフェニルカーボネート、と反応させる。

【 0 0 0 6 】

溶融エステル交換法は、例えば 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) および DE - C 10 31 512 に記述されている。

40

【 0 0 0 7 】

アニリン中、フェノールフタレインと塩酸アニリン誘導体とから合成によって製造される 2 - ヒドロカルビル - 3 , 3 - ビス (4 - ヒドロキシアリール) フタルイミジンモノマーベースのポリカーボネートが EP - A 1 582 549 で知られている。この製造は、非常に複雑であり、十分に進行しない。従って、このビスフェノールクラスは、非常に煩雑な方法でのみ入手可能であるという工業的な欠点を有する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 8 】

しかしながら、先行技術に既に記述されているポリカーボネートおよびコポリカーボネートは、それらの金属への接着力の欠如のため、限られた適性すなわち、例えば高温使用において金属化成分としての使用に最適でない適性しか有さないという欠点を有する。

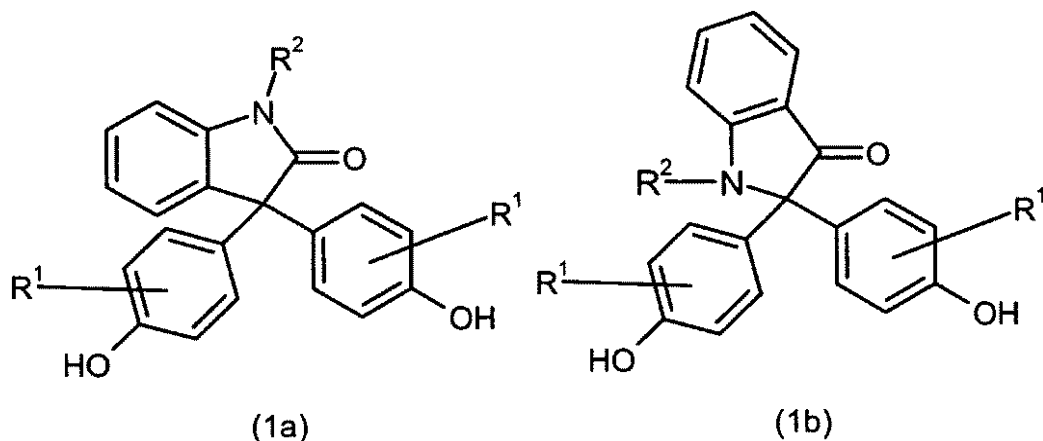
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

従って、本発明は、これらの欠点を避けるポリカーボネートまたはコポリカーボネートおよびそれらの製造方法を提供することを目的とする。この目的は、意外なことに、本発明による一般式 (1 a) および (1 b) (異性体混合物)

【化 1】

10



20

(式中、

R^1 は、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、好ましくは水素または $C_1 \sim C_6$ アルキル、特に好ましくは水素または $C_1 \sim C_4$ アルキル、より特に好ましくは水素またはメチルを示し、

R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、特に好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、またはそれぞれ任意に置換されていてもよいフェニルもしくはベンジル、特にメチル、フェニルまたはベンジルを示し、 R^1 に関して言及された基がフェニルおよびベンジルの置換基として好ましい。)

30

のビスフェノールのクラス (以下、更に式 (1) のビスフェノールとも云う。) の使用によって達成される。

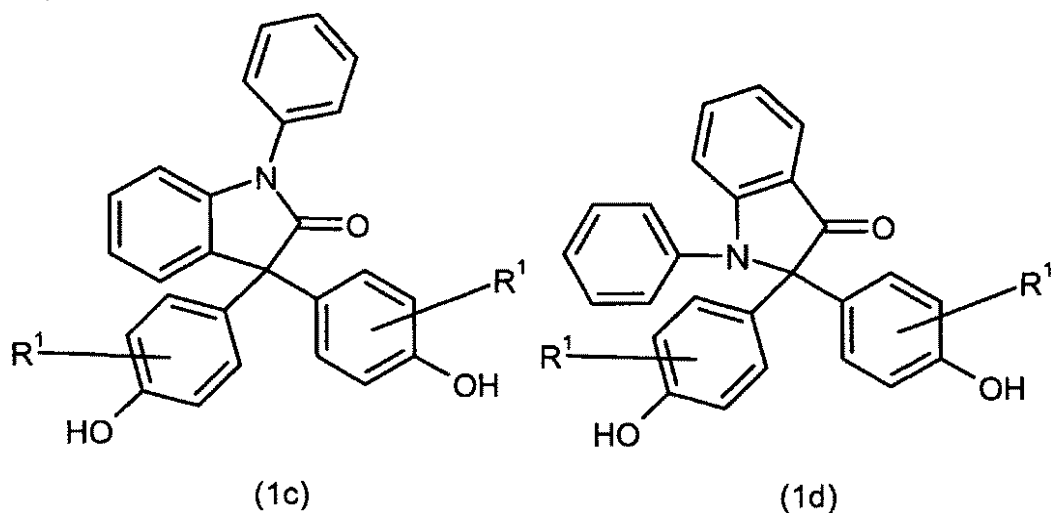
【 0 0 1 0 】

本発明の明細書中、アルキルは、それぞれ直鎖であるかまたは分枝されている。

【 0 0 1 1 】

特に好ましくは、 R^2 は、任意に R^1 において言及された基によって置換されていてもよいフェニルを示し、式 (1 c) および (1 d) (異性体混合物)

【化2】



10

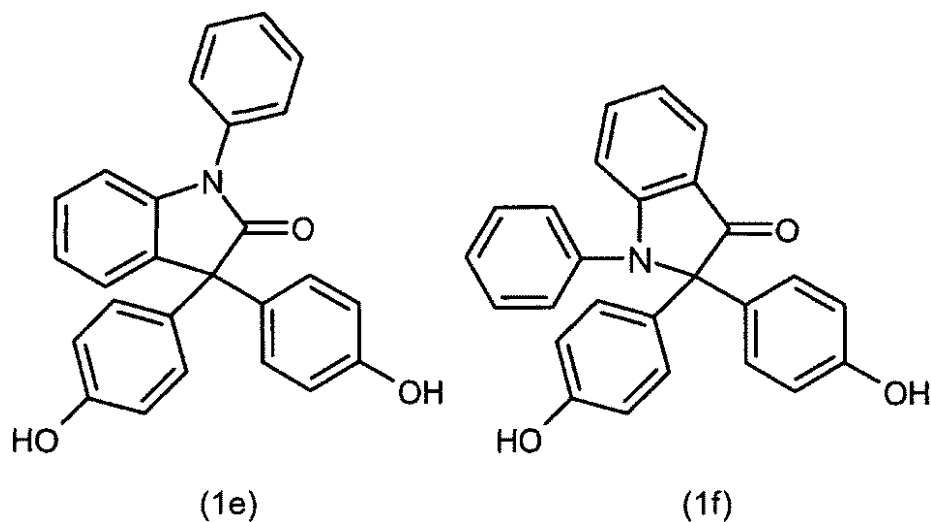
(式中、
 R^1 は、上で言及された意味を有する。)
 によって示される。

【0012】

式(1e)および(1f)(異性体混合物)

20

【化3】



30

のビスフェノールがより特に好ましい。

【0013】

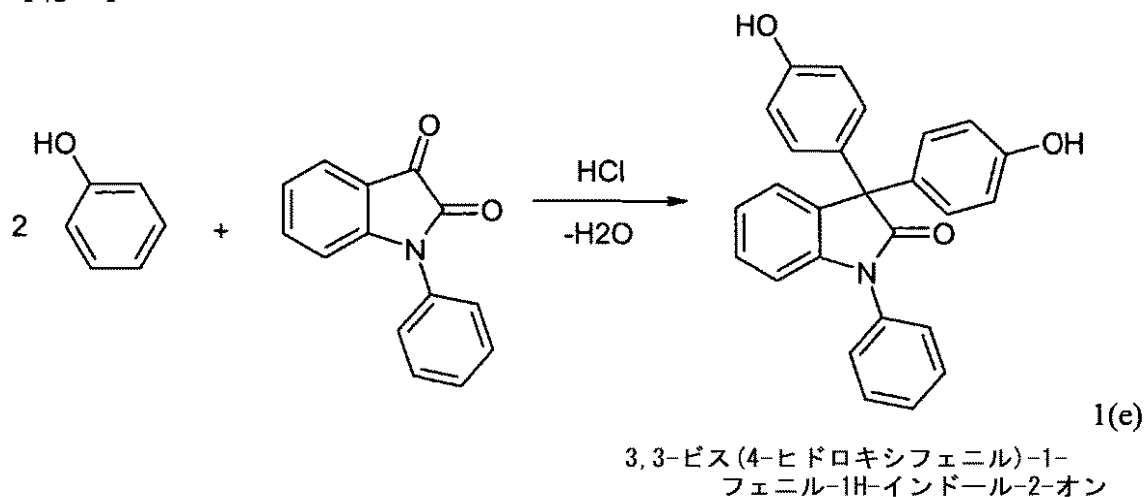
本発明によるこれらの式(1)のビスフェノールは、フェノール誘導体とN-置換イサチン誘導体から酸触媒反応において製造されうる。このことは、非置換イサチン-ビスフェノールの製造に関して記述されている反応(H. N. Songら, Synthetic Communications 1999年, 29(19), 3303およびR. Berndes, H. Kloes, 特許明細書第488760号, ドイツ国特許庁1930年)と類似の反応を用いて行われうる。

40

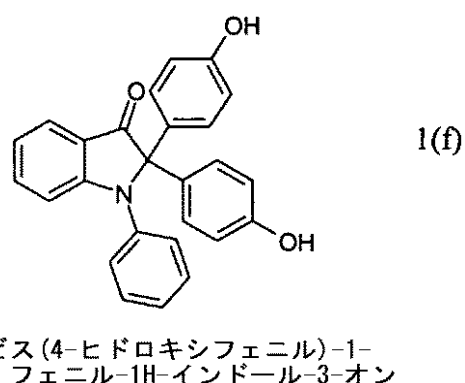
【0014】

本発明によるビスフェノールの合成は、好ましくは、対応するフェノールとイサチン誘導体との縮合反応として行われ、以下の例

【化 4】



10



20

が示すように異性体混合物が得られる。

【0015】

より特に好ましくは、縮合は、酸触媒として塩化水素酸を用いて、温度 0 ~ 60 において、フェノール誘導体対ケトン誘導体の化学量論比 10 : 1 において、好ましくはメルカプタンまたはチオカルボン酸化合物（例えばドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸またはチオ酢酸）が硫黄含有化合物として、好ましくはケトン化合物に対してわず

30

【0016】

縮合は、物質においてまたは溶液において行われる。これに関連して、不活性溶媒、例えば塩素化炭化水素、例えば塩化メチレンもしくはジクロロメタン、またはトルエン、キシレンもしくはクロロベンゼンが用いられる。

【0017】

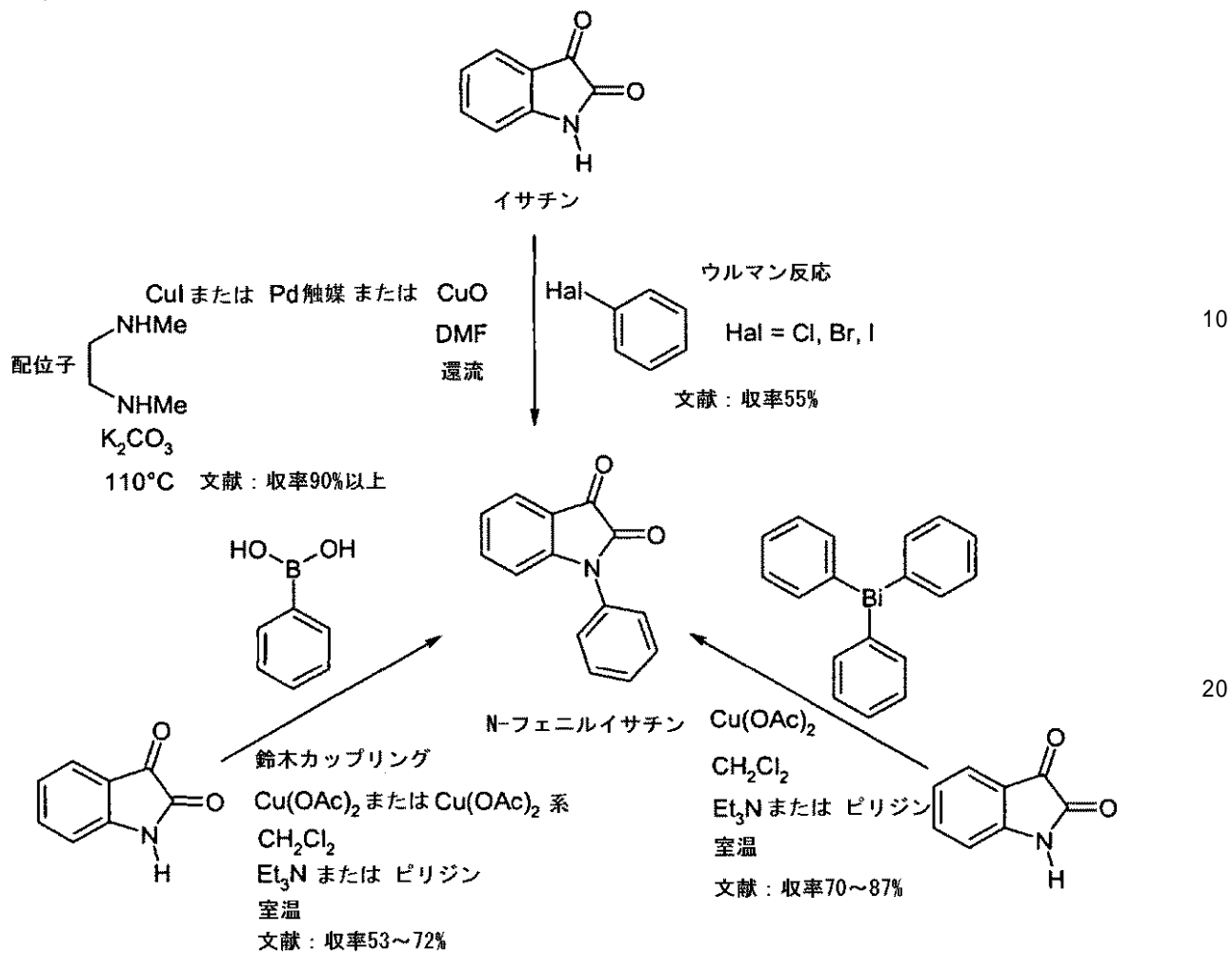
反応は、特に好ましくは、物質において過剰のフェノールを用いて行われる。

【0018】

N - フェニルイサチンの製造に関する更なる合成可能性は、N - アリール化反応の形態における市販のイサチン（例えば BASF AG）の使用である。文献で知られている以下の有機金属合成が本発明との関連で利用可能である。

40

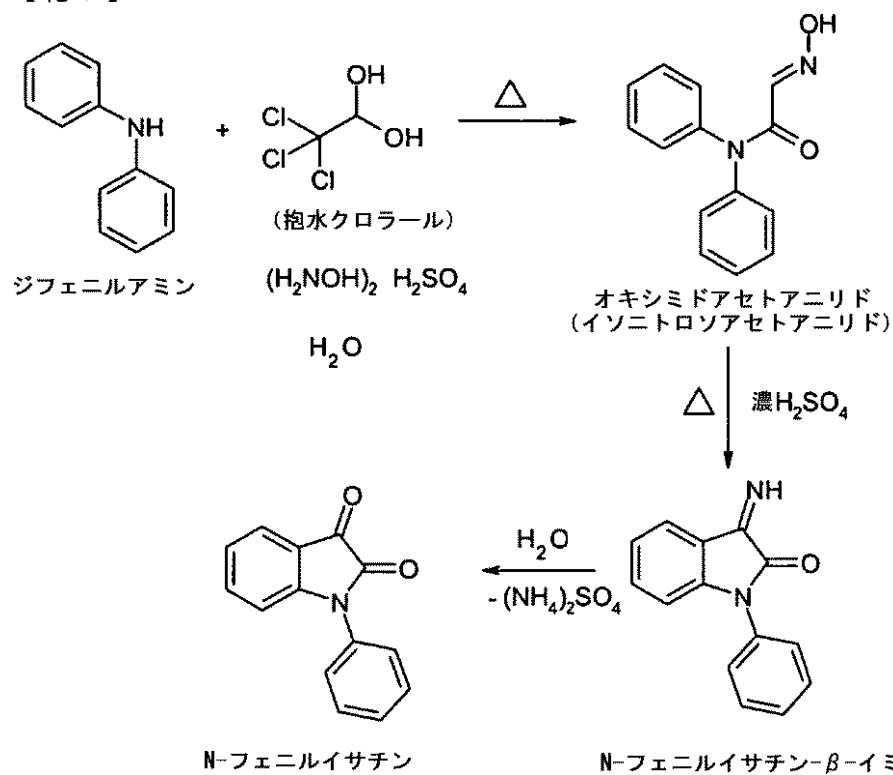
【化5】



【0019】

N - フェニルイサチンの製造に関する更なる合成可能性は、イソニトロソアセトアニリドイサチン法（もともとインジゴの製造に関する、Traugott Sandmeyer, Geigy Basel 1919）の使用である。以下の反応工程がここで行われる。

【化6】



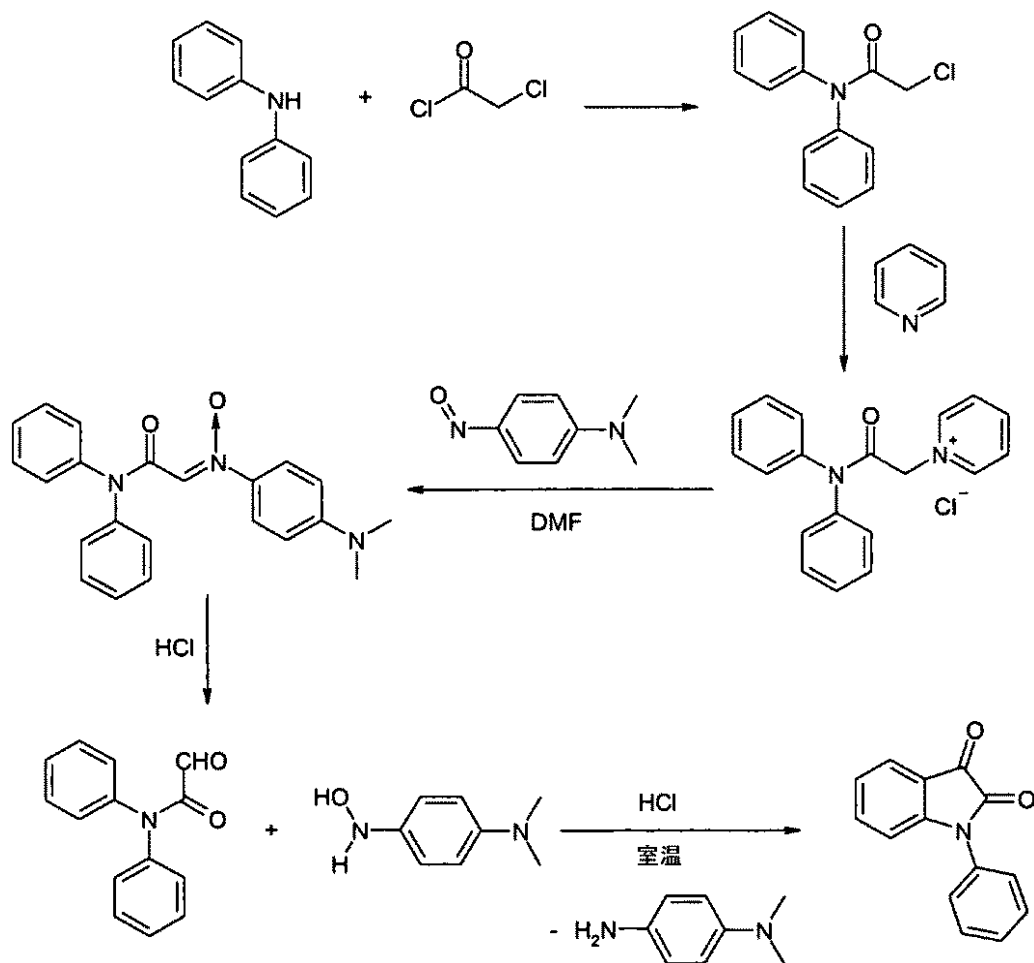
10

20

【0020】

N-フェニルイサチンの製造に関する更なる合成可能性は、ニトロンの反応段階を経由する。以下の反応工程がここで行われる。

【化7】



30

40

50

【0021】

用いられるフェノールは既知であるかまたは文献で既知の方法、例えばフリーデル - クラフツアルキル化 (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, corrected reprint of the 20th edition, Wiley-VCH, Weinheim, 355頁, 1999年) によって製造される。非常に多くのフェノールもまた市販されている (供給業者、例えばAldrich、Fluka、Acrosなど。)。

【0022】

使用されるイサチン誘導体は、同様に既知であるかまたは文献で知られている方法によって、例えば対応するイサチン出発原料のアルキル化によって、製造される。例えば、それらは、無水アルコール中、ハロゲン化アルキルとの反応によってイサチン出発原料の対応するナトリウム塩またはカリウム塩から入手可能である (G. Heller, O. Noetzel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1907, 40, 1294)。別の合成可能性は、O - アルキル化イソ尿素誘導体を經由するアルキル化によって提供される (E. Vowinkel, Chem. Ber. 1966, 99, 1479、またはL. J. Mathia, Synthesis 1979, 561)。これらは、N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミドとアルコールとの塩化銅 (I) の存在下における反応によって得られる (E. Schmidt, F. Moosmüller, Liebigs Ann. Chem. 1955, 597, 235)。いくつかのN - 置換イサチンもまた市販されている (供給業者、例えばドイツ カールスルーエのChempur GmbH、もしくはドイツ カールスルーエのAlfa AesarまたはイギリスのSigma - Aldrichもしくはイギリス ニューゲートのLancaster Synthesis Ltd.)。

【0023】

本発明は、同様に、本発明によるビスフェノールを使用して製造されるポリカーボネートまたはコポリカーボネート、および対応する製造方法も提供する。

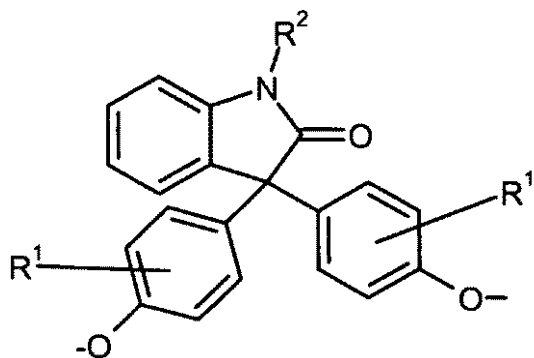
【0024】

本発明による (コ) ポリカーボネートは、繰り返しモノマー単位として一般式 (1a₁) および (1b₁) (異性体混合物)

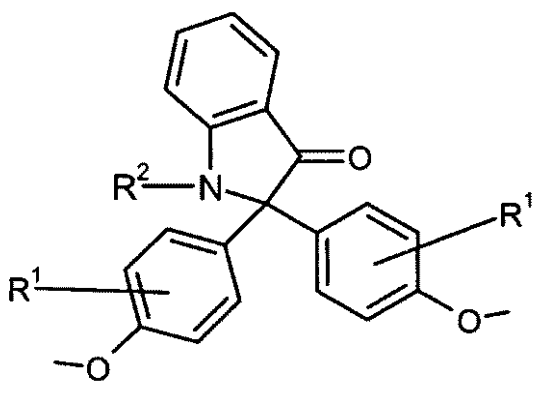
10

20

【化 8】

(1a₁)

10

(1b₁)

20

(式中、 R^1 および R^2 は、前記意味を有する。)
のビスフェノールをベースとする。

【0025】

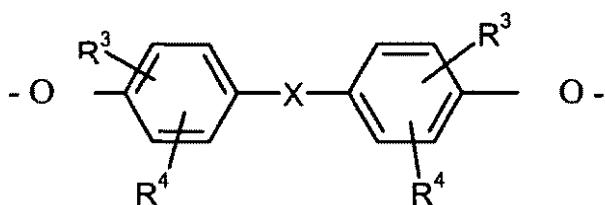
好ましいビスフェノールは、同様に上記のものである。

【0026】

(コ) ポリカーボネートの場合、一種類以上の式(1)のビスフェノールに加えて、別のモノマーユニットとして式(2)

30

【化 9】



(2)

(式中、

R^3 および R^4 は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、ハロゲン、例えばClもしくはBr、またはそれぞれ任意に置換されていてもよいアリールもしくはアラルキル、好ましくはHまたは $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、特に好ましくはHまたは $C_1 \sim C_8$ -アルキル、より特に好ましくはHまたはメチルを示し、

40

X は、単結合、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $C_1 \sim C_6$ -アルキレン、 $C_2 \sim C_5$ -アルキリデンまたは、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、好ましくはメチルもしくはエチルによって置換されていてもよい $C_5 \sim C_6$ -シクロアルキリデン、または更にヘテロ原子を含む別の芳香環と任意に縮合していてもよい $C_6 \sim C_{12}$ -アリーレンを示す。)

のビスフェノールを含みうる。

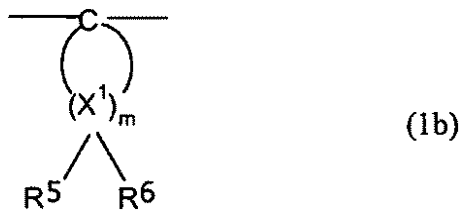
【0027】

好ましくは、Xは、単結合、 $C_1 \sim C_5$ -アルキレン、 $C_2 \sim C_5$ -アルキリデン、C

50

$C_5 \sim C_6$ - シクロアルキリデン、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または式 (1b)

【化 10】



(式中、

R^5 および R^6 は、各 X^1 に関してそれぞれ選択され、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_6$ - アルキル、好ましくは水素、メチルまたはエチルであり、

X^1 は、炭素であり、

m は、4 ~ 7 の整数、好ましくは 4 または 5 であり、但し、少なくとも一つの原子 X^1 において、 R^5 と R^6 は同時にアルキルである。)

の基を示す。

【0028】

本発明による式 (1) のビスフェノールに加えて用いられる式 (2) のジフェノールに関して言及される例は、ヒドロキノン、レソルシノール、ジヒドロキシビフェニル、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、ビス - (ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス - (ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス - (ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス - (ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス - (ヒドロキシフェニル) スルホキシド、
、
' - ビス - (ヒドロキシフェニル) - ジイソプロピルベンゼンおよびそれらの核アルキル化合物および核ハロゲン化合物、および更に
、
- ビス - (ヒドロキシフェニル) - ポリシロキサンである。

【0029】

好ましい式 (2) のジフェノールは、例えば、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル (DOD)、4, 4' - ジヒドロキシビフェニルエーテル (DODエーテル)、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)、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)、1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、2, 4 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチルブタン、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 [2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] - ベンゼン、1, 3 - ビス [2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] - ベンゼン (ビスフェノール M)、2, 2 - ビス - (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、2, 2 - ビス - (3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、ビス - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - メタン、2, 2 - ビス - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、ビス - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、2, 4 - ビス - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチルブタン、2, 2 - ビス - (3, 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンおよび 2, 2 - ビス - (3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンである。

【0030】

特に好ましいビスフェノールは、例えば、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)、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル (DOD)、4, 4' - ジヒドロキシビフェニルエーテル (DODエーテル)、1, 3 - ビス [2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] - ベンゼン (ビスフェノール M)、2, 2 - ビス - (3, 5 - ジメチル - 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) - 1 - フェニルエタン、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

10

20

30

40

50

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(ビスフェノールTMC)である。

【0031】

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)、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル(DOD)、1, 3 - ビス[2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] - ベンゼン(ビスフェノールM)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)がより特に好ましい。

【0032】

式(1)のビスフェノールは、単独で使用されても互いの混合物において使用されても式(2)のビスフェノール一種以上との混合物において使用されてもよい。本発明との関連でのポリカーボネートは、ホモポリカーボネートとコポリカーボネートの両方を意味すると理解されるべきである。

【0033】

コポリカーボネートは、一般的に、式(1)の化合物から選択されるジフェノールに加えて、式(2)の化合物から選択される少なくとも一種の別のジフェノールを95mol%以下、好ましくは80mol%以下、特に好ましくは70mol%以下(用いられるジフェノールのモルの合計に対する。)含む。コポリカーボネートは、好ましくは、式(2)の化合物から選択される下限として少なくとも5mol%、特に10mol%(用いられるジフェノールのモルの合計に対する。)含む。特に好ましいコポリカーボネートは、式(1)のジフェノールを40~60、特に45~55mol%、式(2)のジフェノールを60~40、特に45~55mol%(用いられるジフェノールのモルの合計に対する。)含む。

【0034】

コポリカーボネートは、更に、特に、三種類のビスフェノール、N - 置換イサチン - ビスフェノールのクラス由来の一種および前記ビスフェノール由来の別の二種類、の混合物からも製造される。これは、より特に好ましくは、ビスフェノール構造(1b)とビスフェノールAおよびビスフェノールTMCとの組み合わせである。この関連で、ビスフェノールA50mol%、N - 置換イサチン - ビスフェノールのクラスからのビスフェノール25mol%およびTMC25mol%の組成物がより特に好ましい。

【0035】

本発明によるポリカーボネートおよびコポリカーボネートは、一般的に、平均分子量(重量平均)2,000~200,000、好ましくは3,000~150,000、特に5,000~100,000、より特に好ましくは8,000~80,000、特に12,000~70,000を有する(GPCによってポリカーボネート校正をして決定。)

【0036】

ジフェノールは文献で知られているかまたは文献で知られている方法によって製造される(例えば、H. J. Buysch等, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, ニューヨーク1991年, 第5版, 第19巻, 348頁参照。)

【0037】

ポリカーボネートおよびコポリカーボネートは、更に分枝していてもよい。所定の少量、好ましくは0.05~5mol%、特に好ましくは0.1~3mol%、より特に好ましくは0.1~2mol%(用いられるジフェノールのモルに対する。)の三官能性化合物、例えばイサチン - ビスクレゾール(IBC)または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) - ヘプト - 2 - エン; 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) -

10

20

30

40

50

ル) - エタン (THPE) ; 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) - オルトテレフタル酸エステル ; 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 ; , , , - トリス - (4 - ヒドロキシ - フェニル) - 1 , 3 , 5 - トリイソプロピルベンゼン ; 2 , 4 - ジヒドロキシ安息香酸 ; トリメシン酸 ; 塩化シアヌル ; 3 , 3 - ビス - (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - オキソ - 2 , 3 - ジヒドロインドール ; 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、特に 1 , 1 , 1 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - エタンおよびビス - (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - オキソ - 2 , 3 - ジヒドロ - インドールが、この目的に関していわゆる分枝剤として用いられる。イサチン - ビスクレゾールおよび 1 , 1 , 1 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - エタンおよびビス - (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - オキソ - 2 , 3 - ジヒドロインドールが分枝剤として好ましく用いられる。

【0038】

これらの分枝剤の使用は、分枝構造をもたらす。生じる長鎖分枝は、それ自体、直鎖タイプと比較して構造粘度を示す、得られるポリカーボネートのレオロジー特性をもたらす。

【0039】

本発明は、更に、ビスフェノールおよび、適切であれば、分枝剤をアルカリ水溶液に溶解し、カーボネート源、例えばホスゲン、(任意に溶媒中に溶解されていてもよい)と、アルカリ水溶液、有機溶媒および触媒、好ましくはアミン化合物、の二相混合物中で反応させることを特徴とする、本発明によるポリカーボネートおよびコポリカーボネートの製造方法にも関する。この反応手順は更に数段階であってもよい。そのようなポリカーボネートの製造方法は、原理上、二相界面法として、例えば H . S c h n e l l , C h e m i s t r y a n d P h y s i c s o f P o l y c a r b o n a t e s , P o l y m e r R e v i e w s , 第 9 巻 , I n t e r s c i e n c e P u b l i s h e r s , ニューヨーク 1964 年 33 頁以降および Polymer Reviews , 第 10 巻 , " C o n d e n s a t i o n P o l y m e r s b y I n t e r f a c i a l a n d S o l u t i o n M e t h o d s " , P a u l W . M o r g a n , I n t e r s c i e n c e P u b l i s h e r s , ニューヨーク 1965 年 , 第 VII I 章 , 325 頁で知られており、従って、当業者はこの基本的な条件をよく知っている。

【0040】

これに関連して、アルカリ水溶液中のビスフェノールの濃度は、2 ~ 25 wt . %、好ましくは 2 ~ 20 wt . %、特に好ましくは 2 ~ 18 wt . %、より特に好ましくは 3 ~ 15 wt . % である。このアルカリ水溶液は、アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物が溶解されている水を含有する。水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましい。

【0041】

ホスゲンがカーボネート源として使用される場合、アルカリ水溶液対有機溶媒の体積比は、5 : 95 ~ 95 : 5、好ましくは 20 : 80 ~ 80 : 20、特に好ましくは 30 : 70 ~ 70 : 30、より特に好ましくは 40 : 60 ~ 60 : 40 である。ビスフェノール対ホスゲンのモル比は、1 : 10 以下、好ましくは 1 : 6 以下、特に好ましくは 1 : 4 以下、より特に好ましくは 1 : 3 以下である。本発明による分枝ポリカーボネートおよびコポリカーボネートの有機相中の濃度は、1 . 0 ~ 25 wt . %、好ましくは 2 ~ 20 wt . %、特に好ましくは 2 ~ 18 wt . %、より特に好ましくは 3 ~ 15 wt . % である。

【0042】

用いられるビスフェノールの量に対するアミン化合物の濃度は、0 . 1 ~ 10 mol %

、好ましくは0.2～8mol%、特に好ましくは0.3～6mol%、より特に好ましくは0.4～5mol%である。

【0043】

ビスフェノールは、上記分枝剤を含む上記ジフェノールを意味すると理解される。カーボネート源は、ホスゲン、ジホスゲンまたはトリホスゲン、好ましくはホスゲンである。ホスゲンが用いられる場合、溶媒が任意に省かれていてもよく、ホスゲンが直接反応混合物に入れられてもよい。

【0044】

第三級アミン、例えばトリエチルアミンまたはN-アルキルピペリジンが、触媒として用いられうる。トリアルキルアミンおよび4-(ジメチルアミノ)ピリジンが触媒として好適である。トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリスプロピルアミン、トリブチルアミン、トリスブチルアミン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジンおよびN-プロピルピペリジンが特に好適である。

【0045】

ハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレンおよび/もしくはクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンもしくはそれらの混合物、または芳香族炭化水素、例えばトルエンもしくはキシレン、が有機溶媒として可能である。

【0046】

反応温度は、-5～100、好ましくは0～80、特に好ましくは10～70、より特に好ましくは10～60である。

【0047】

代わりに、本発明によるポリカーボネートは、更に溶融エステル交換法によって製造されてもよい。溶融エステル交換法は、例えば、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)およびDE-C 10 31 512に記述されている。

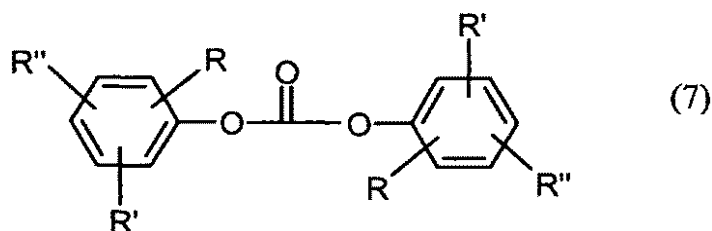
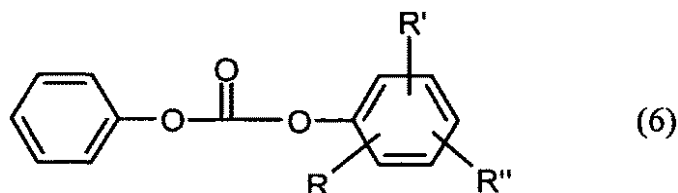
【0048】

溶融エステル交換法において、既に相界面法に関して記述された芳香族ジヒドロキシ化合物を溶融物において好適な触媒および要すれば更なる添加剤を用いて炭酸ジエステルとエステル交換する。

【0049】

本発明との関連で炭酸ジエステルは、式(6)および(7)

【化11】



(式中、

R、R'およびR''は、互いに独立して、H、任意に分枝していてもよいC₁～C₃₄-アルキル/シクロアルキル、C₇～C₃₄-アルカールまたはC₆～C₃₄-ア

10

20

30

40

50

リールを示す。)

の炭酸ジエステル、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、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、ジ-トリチルフェニルカーボネート、

10

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、ジ-クミルフェニルカーボネート、

20

特に好ましくはジフェニルカーボネート

である。

【0050】

上記炭酸ジエステルの混合物も更に用いられうる。

【0051】

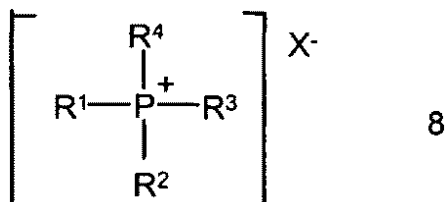
炭酸エステルの含量は、ジヒドロキシ化合物に対して、100~130mol%、好ましくは103~120mol%、特に好ましくは103~109mol%である。

30

【0052】

本発明との関連で熔融エステル交換法において用いられる触媒は、上記文献において記述されるような塩基性触媒、例えば、アルカリおよびアルカリ土類金属水酸化物および酸化物、および更に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。)である。この関連で、オニウム塩、特に好ましくはホスホニウム塩が、好ましく用いられる。本発明との関連でホスホニウム塩は、式(8)

【化12】



40

(式中、

$R^1 \sim R^4$ は、同一であっても異なってもよく、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール、 $C_7 \sim C_{10}$ -アラキルまたは $C_5 \sim C_6$ -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、バイカーボネート、カーボネート、ハロゲン化物、好ましくは塩化物、または式OR(式中、Rは、 $C_6 \sim C_{14}$

50

- 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る。) のアルコレートである。)

のホスホニウム塩である。

【0053】

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、

テトラフェニルホスホニウムフェノレート、

特に好ましくはテトラフェニルホスホニウムフェノレートである。

【0054】

触媒は、好ましくはビスフェノール 1 mol に対して $10^{-8} \sim 10^{-3}$ mol の量で、特に好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ mol の量で用いられる。

【0055】

重合速度を増加させるために、更なる触媒が、単独でまたは任意にオニウム塩に加えて使用される。これらとしては、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ールオキシド、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ールオキシド塩が挙げられる。水酸化ナトリウムおよびナトリウムフェノレートが最も好ましい。助触媒の量は、1 ~ 200 ppb、好ましくは 5 ~ 150 ppb、最も好ましくは 10 ~ 125 ppb である (いずれもナトリウムとして計算する。)。

【0056】

芳香族ジヒドロキシ化合物および炭酸ジエステルの溶融体におけるエステル交換反応は、好ましくは二段階で行われる。第一段階において、芳香族ジヒドロキシ化合物および炭酸ジエステルの溶融を、温度 $80 \sim 250$ 、好ましくは $100 \sim 230$ 、特に好ましくは $120 \sim 190$ において、常圧のもと、0 ~ 5 時間、好ましくは 0.25 ~ 3 時間行う。触媒の添加後、オリゴカーボネートを、芳香族ジヒドロキシ化合物および炭酸ジエステルから、真空 (2 mmHg まで) を適用し、温度を上昇させる (260 まで) ことによってモノフェノールを留去することによって製造する。この方法からの主な量の蒸気がここで得られる。このようにして製造されるオリゴカーボネートの重量平均分子量 M_w (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重量混合物中で相対溶液粘度を測定し、光散乱によって校正することによって決定される) は、2,000 g/mol ~ 18,000 g/mol、好ましくは 4,000 g/mol ~ 15,000 g/mol である。

【0057】

第二段階において、ポリカーボネートは、2 mmHg 以下の圧力のもとで温度を更に $250 \sim 320$ 、好ましくは $270 \sim 295$ に上昇させることによる重縮合において製造される。残りの蒸気はこのプロセスによって除去される。

【0058】

触媒は、更に互いの組み合わせ (二種類以上) でも用いられうる。

【0059】

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を後の時点 (例えば、オリゴカーボネート合成後、第二段階における重縮合中。) で添加することが有利である。

【0060】

本発明による方法との関連で、ポリカーボネートを生じる芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応は、例えば、攪拌タンク、薄膜式蒸発器 (thin film evaporators)、流下液膜式蒸発器 (falling film evaporators)、攪拌タンクカスケード、押出機、ニーダー、シンプルディスクリアクター (simple disc reactor) および高粘度ディスクリアクター中で、不連続に行われても好ましくは連続的に行われてもよい。

【 0 0 6 1 】

相界面法と同様に、分枝ポリ - またはコポリカーボネートが、多官能性化合物の使用によって製造されうる。

【 0 0 6 2 】

好ましい、特に好ましいまたはより特に好ましいまたは好ましくは等のもとで言及されるパラメータ、化合物、定義および説明を利用する態様が好ましいか、特に好ましいかまたはより特に好ましい。

【 0 0 6 3 】

しかしながら、本明細書中で一般的に言及されるかまたは好ましい範囲において言及される定義、パラメータ、化合物および説明は、更に、互いに所望のとおり、すなわち特定の範囲と好ましい範囲との間で、組み合わせられてもよい。

10

【 0 0 6 4 】

本発明によるポリカーボネートおよびコポリカーボネートは、ワークアップされ、既知の方法で、例えば押出、射出成形または押出吹込成形によって、あらゆる望ましい成形物品に処理されうる。

【 0 0 6 5 】

更に、別の芳香族ポリカーボネートおよび / または別の芳香族ポリエステルカーボネートおよび / または別の芳香族ポリエステルを、既知の方法で、例えば配合によって、本発明によるポリカーボネートおよびコポリカーボネートと混合してもよい。

【 0 0 6 6 】

20

これらの熱可塑性樹脂用の常套の添加剤、例えば充填剤、紫外線安定剤、熱安定剤、帯電防止剤および顔料、を更に常套の量で本発明によるポリカーボネートおよびコポリカーボネートに添加してもよい。離型特性、流動性および / または耐燃性が、要すれば更に外部離型剤、流動化剤および / または防災加工剤（例えばアルキルおよびアリールホスファイトおよびホスフェート、アルキル - およびアリールホスファンおよび低分子量カルボン酸アルキルおよびアリールエステル、ハロゲン化合物、塩、チョーク、石英粉末（*quartz flour*）、ガラス繊維およびカーボンファイバー、顔料およびそれらの組み合わせ。そのような化合物は、例えば、WO 99 / 55772, 15 ~ 25 頁、および “*Plastics Additives Handbook*”, Hans Zweifel 編, 第5版, 2000年, Hanser Publishers, ミュンヘンの対応する章に記述されている。）の添加によって改良される。

30

【 0 0 6 7 】

本発明によるポリカーボネートおよびコポリカーボネート（任意に別の熱可塑性樹脂、例えばアクリロニトリル / ブタジエン / スチレンベースのグラフトポリマーまたはアクリレートゴムベースのグラフトコポリマー（例えば、EP - A 640 655 に記述されているグラフトポリマー参照。））、および / または常套の添加剤との混合物中にあるのもよい。）は、いずれかの所望の成形物品 / 押出品に加工されると、既に知られているポリカーボネート、ポリエステルカーボネートおよびポリエステルが用いられる全ての場合に用いられる。本発明によるポリカーボネートの更なる可能な使用は、以下のものである。

1. 建築、乗物および航空機の多くの部分に、並びにヘルメットのバイザーとして必要とされることが知られている、セイフティペイン（*safety pene s*）

40

2. フィルム、特にスキー用フィルムの製造

3. 吹込成形体（更に米国特許 2 964 794 参照。））、例えば 1 ~ 5 ガロンの採水器、の製造

4. 透明シート、特に中空チャンバーシート（*hollow chamber sheets*）、例えば建物（例えば鉄道の駅）、温室および照明装置の覆い用のシート、の製造

5. 光学データ記憶媒体の製造

6. 交通信号のハウジングまたは交通標識の製造

7. フォーム（*foams*）の製造（例えば DE - B 1 031 507 参照。）

50

8. 糸 (threads) およびワイヤーの製造 (例えば DE - B 1 1 3 7 1 6 7 および DE - A 1 7 8 5 1 3 7 参照。)

9. 照明用途用の所定の量のガラス繊維を有する半透明プラスチック (例えば DE - A 1 5 5 4 0 2 0 参照。)

10. 透光光散乱成形品の製造に関する所定の量の硫酸バリウム、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を有する半透明プラスチック (EP - A 0 6 3 4 4 4 5、EP - A 2 6 9 3 2 4)

11. 精密射出成形品、例えばレンズホルダー、の製造。任意に更に MoS_2 を、総重量に対して、約 1 ~ 10 wt. % 含んでいてもよい所定の量のガラス繊維を有するポリカーボネートをこの目的に使用する。

10

12. 光学機器部品、特に写真カメラおよびフィルムカメラ (film cameras) 用のレンズの製造 (例えば DE - A 2 7 0 1 1 7 3 参照)

13. 光透過キャリア、特に光導体ケーブル (EP - A 0 0 8 9 8 0 1)

14. 導電体およびプラグハウジングおよびプラグコネクタ用電気絶縁材料

15. 香水、シェービングローションおよび汗 (skin perspiration) への改良された耐性を有する携帯電話ハウジングの製造

16. ネットワークインターフェースデバイス

17. 有機光伝導体用キャリア材料

18. ランプ、例えばサーチライト、いわゆるヘッドライト、光拡散ペイン (light - diffusing panes) または内部レンズ、並びに長距離ランプ (long - distance lamps) の製造

20

19. 医療用途、例えば酸素供給器、透析装置

20. 食品用途、例えばボトル、台所用品およびチョコレート型

21. 燃料および滑剤との接触が起こる自動車分野、例えば任意に ABS または好適なゴムとの好適なブレンドの形態であってもよいバンパー、における使用

22. スポーツ用品、例えばスラロームポールまたはスキーブーツバックル

23. 家庭用品、例えばキッチンシンクおよびレターボックスハウジング

24. ハウジング、例えば配電盤

25. 電動歯ブラシ用ハウジングおよびヘアドライヤーハウジング

26. 洗浄液に対する改良された耐性を有する透明の洗濯機のぞき窓

30

27. 安全めがね、バイザー、または矯正めがね

28. 台所のヒューム、特にオイル蒸気、への改良された耐性を有する台所用品用ランブカパー

29. 薬剤用包装フィルム

30. チップボックス (chip boxes) およびチップ支持体

31. 別の用途、例えば肥育用家畜小屋のドアまたは動物の檻

32. 安全ヘルメット

【 0 0 6 8 】

本願は、同様に、本発明によるポリマーからの成形物品および成形品および押出品も提供する。

40

【 実施例 】

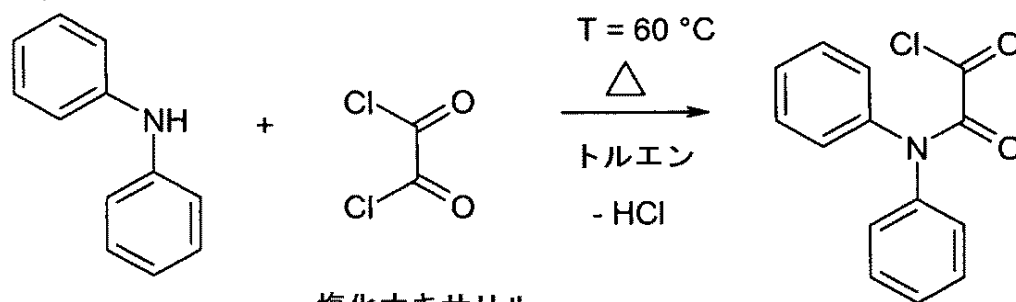
【 0 0 6 9 】

A) 式 (1) のビスフェノールの製造

実施例 1 :

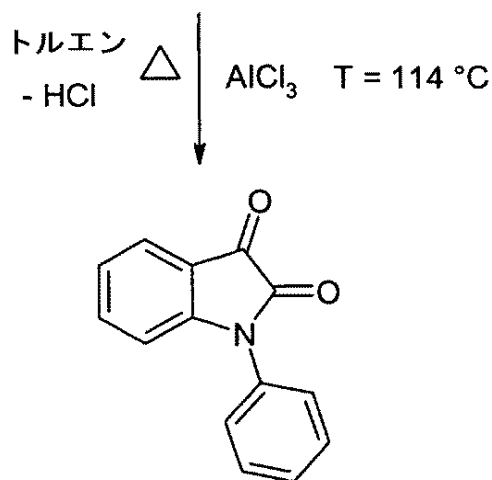
N - フェニルイサチンの製造

【化 13】



ジフェニルアミン 塩化オキサリル

10



N-フェニルイサチン

20

【0070】

最初に、無水トルエン 1,600 ml 中に溶解されたシュウ酸二塩化物 660 g (5.20 mol) を、予め加熱した装置に室温において導入する。

【0071】

同様に無水トルエン 1,200 ml 中に溶解されたジフェニルアミン 798 g (4.72 mol) を、テラプンプ (Telab pump) (設定: 10 ストローク/分 30%) を用いて激しく攪拌しながら 1.5 時間かけて投入する。この手順の間、反応バッチを 45 の恒温に制御する。反応の熱によって到達する最大温度は 50 である。

30

【0072】

ジフェニルアミン溶液を投入した直後、環化の前の中間段階においてガスクロマトグラフィー (GC) を用いて反応の進行をチェックする (分子量 259.69 g/mol; 転化率 98.4 面積%; 事前 GC-MS による保持時間の決定)。環化を行うために、ドライ塩化アルミニウム 15 g を添加する。次に、この混合物を還流温度に加熱する。この温度を 3 時間維持し、生成する HCl ガスをアルカリ分解容器 (alkaline destruction reservoir) に通す。

40

【0073】

反応の終了後、望ましい最終生成物 N-フェニルイサチン (分子量 223.23 g/mol) 90 面積% 以上の反応進行が GC を用いて測定される。

【0074】

ワークアップ (working up):

反応混合物を水中で沈殿させ、この粗生成物を吸引濾過し、蒸留水で 3 回洗浄し、強い吸引のもとで再度濾過し、次に真空乾燥機中 70 において乾燥する。

【0075】

収量:

融点 138 の橙色固体 977.1 g (理論収量の 92.7%) が得られる (GC 純度

50

98.7%)。

【0076】

分析：

- GC-MS：分子量 223 g/mol

- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, TMS CDCl_3) = 7.71 - 7.69 (d, 1H), 7.58 - 7.52 (m, 3H), 7.47 - 7.41 (m, 3H), 7.19 - 7.15 (t, 1H), 6.91 - 6.88 (d, 1H)

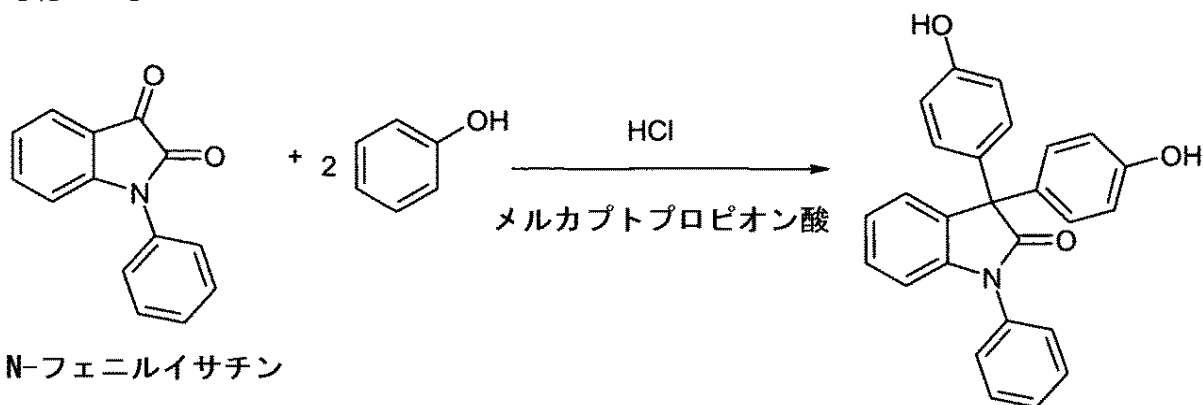
【0077】

実施例 2

式 (1) のビスフェノール

3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-インドール-2-オンの製造

【化14】



【0078】

実施例 1 の N-フェニルイサチン 1,400 g (6.27 mol)、蒸留したての溶融フェノール 3,541 g (37.6 mol) および 3-メルカプトプロピオン酸 (助触媒) 7 g (0.66 mol) を最初に不活性にされた装置に導入し、40~45 に加熱する。

【0079】

次に、この赤褐色均質溶液に穏やかに攪拌しながら塩化水素ガスを慎重に 25 分間通す。この間、温度は 67 に上昇する。

【0080】

次に、暗褐色パッチを室温に冷却し、生成するベージュ色の懸濁液を吸引濾過する。

【0081】

生成した生成物の分析：

1 回目の GC 対照：

フェノール 4.0 面積%

生成物異性体 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-インドール-2-オン 14.2 面積%

生成物 3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-インドール-2-オン 81.1 面積%

【0082】

粗生成物のそれぞれ塩化メチレン 1 リットルで 8 回の洗浄は以下の生成物を生じる：

フェノール 0.03 面積%

異性体 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-インドール-3-オン 2.5 面積%

生成物 3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-インドール-2-オン 97.2 面積%

【0083】

乾燥後の収量：

わずかに黄色の固体 830 g (理論収量の 33.6%)

【0084】

分析：

- GC-MS：誘導後トリメチルシリル付加物としてそれぞれ分子量 537 g/mol
 - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, TMS, DMSO) = 9.47 (s, 2H), 7.60 - 7.57 (t, 2H), 7.50 - 7.45 (m, 3H), 7.30 - 7.35 (d, 1H), 7.28 - 7.20 (t, 1H), 7.15 - 7.10 (t, 1H), 7.09 - 7.04 (d, 4H), 6.81 - 6.79 (d, 1H), 6.77 - 6.71 (d, 4H)

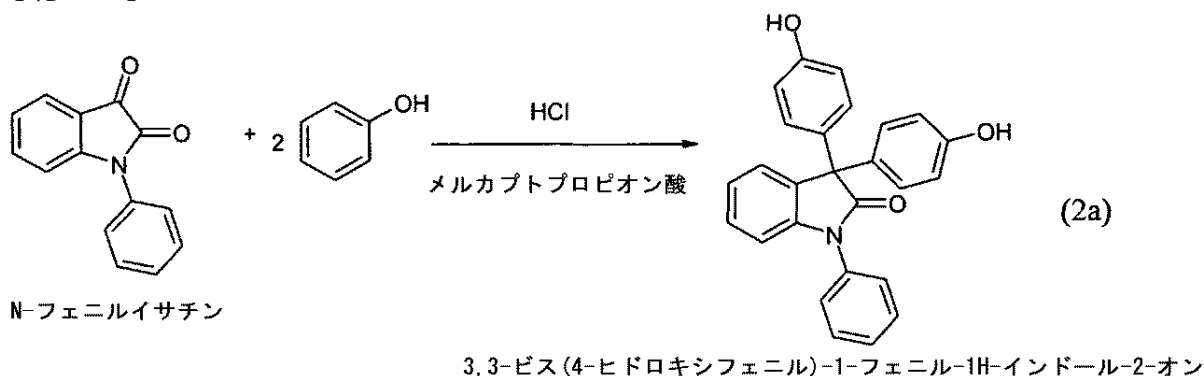
10

【0085】

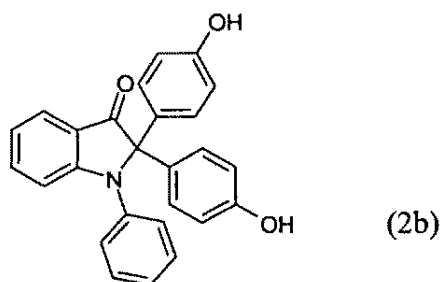
*) 異性体反応：

化合物 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-インドール-3-オンが、N-フェニルイサチンとフェノールとの縮合によって副成分として生成される。

【化15】



20



30

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-1H-インドール-3-オン

【0086】

分析

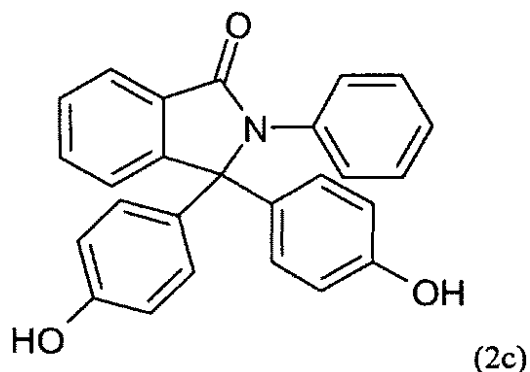
得られる生成物(実施例2)の構造の分析測定を、サンプルの製造(トリメチルシリル誘導体への転化)後に、ガスクロマトグラフィー-質量分析(GC-MS)を用いて行った。

40

【0087】

トリメチルシリル誘導体として化合物(2a)の分子量は537 g/molである。GCにおいて、短い保持時間に更なるピークが見つかる。このピークの分子量は、同様に質量分析を用いる分析によって、トリメチルシリル誘導体として537 g/molである。この異性体は実施例(2b)による構造を有する。更に、質量分析における異なるフラグメンテーションによって、この構造が明らかに構造(2b)であり、式(2c)のビスフェノールの構造でないことを証明することが可能であった。

【化 16】



10

【0088】

B) ポリカーボネートの製造

実施例 3

ビスフェノール A (BPA) と実施例 2 による本発明によるビスフェノール (3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニル - 1 H - インドール - 2 - オン (GC によると 97.2%)、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニル - 1 H - インドール - 3 - オン (GC によると 2.5%)) とからのコポリカーボネート (50 / 50 mol%) の製造。

【0089】

20

連続法に十分な量の実施例のビスフェノールを得るために実施例 2 のバッチを数回繰り返した。

【0090】

実験室の連続ユニットを用いてコポリカーボネートを相界面法によって得た。以下の合成条件および反応パラメータ / 計量添加 (それぞれ一時間あたりの量) を維持した。

- ・ビスフェノール A と実施例 2 の異性体混合物との混合物 (50 / 50 mol%) を含む 15% 強度ナトリウムビスフェノレート溶液

- ・ナトリウムビスフェノレート溶液中のビスフェノール 1 モルあたり 2.1 mol の水酸化ナトリウム溶液

- ・ビスフェノール 1 モルあたりホスゲン 1.40 mol (またはビスフェノール 1 モルあたりホスゲン 1.382 mol + 連鎖停止剤 0.5 mol)

30

- ・ホスゲン化中温度 30

- ・連鎖停止剤としての p - t e r t - ブチルフェノール (BUP)

- ・ビスフェノール 1 モルあたりの連鎖停止剤 3.6 mol%

- ・ビスフェノール 1 モルあたり触媒としての N - エチルピペリジン (EPP) 1 mol% (塩化メチレン / クロロベンゼン (50 / 50 wt.%) の溶媒混合物中 7.4% 強度溶液)

- ・望ましい有機相としての塩化メチレン / クロロベンゼン (50 / 50) の溶媒混合物中の 15.0% 強度ポリカーボネート溶液

- ・生成するコポリカーボネートの重量 156 g / 時間

40

【0091】

この関連で一時間あたり以下の量を反応させる。

水 720 g と濃水酸化ナトリウム溶液 (46.7% 強度) 81.8 g とのアルカリ水相中に溶解されたビスフェノール A 52.0 g、実施例 5 のビスフェノール 89.5 g からなる 15% 強度溶液 943.3 g を、ホスゲン 63.0 g を含む塩化メチレン / クロロベンゼン (50 / 50) からなる溶媒混合物 736.9 g と組み合わせる。分子量を調節するために、ホスゲン化後、塩化メチレン / クロロベンゼン (50 / 50) の溶媒混合物 140.6 g 中の BUP 2.461 g を添加する。pH 約 12 - 13 のアルカリ性を保持するために、濃水酸化ナトリウム溶液 (46.7% 強度) 66.0 g を更に計量添加する。装置のドゥエルゾーン (dwell zone) の後部において、塩化メチレン / クロロ

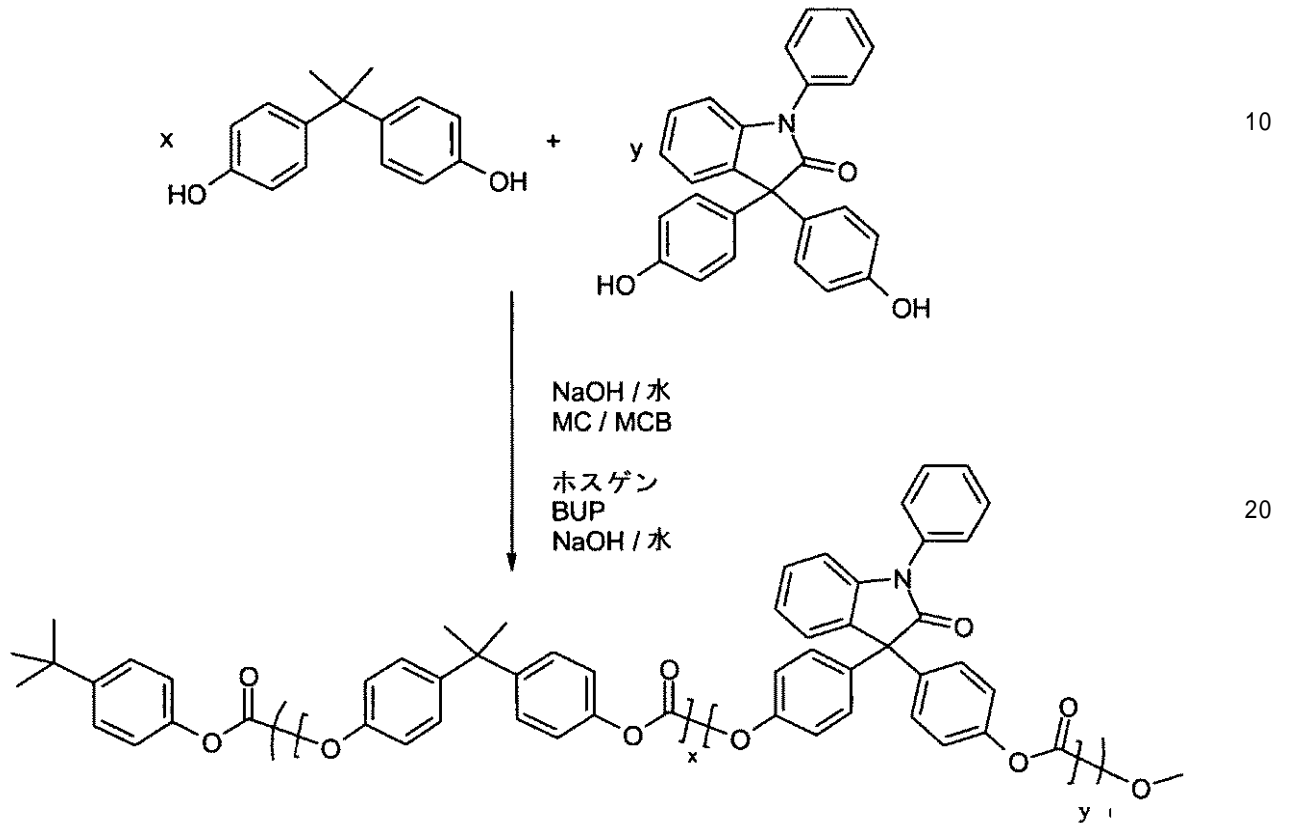
50

ベンゼン（５０／５０）の溶媒混合物６．４４ｇ中に溶解されたＥＰＰ０．５１５ｇを添加する。

【００９２】

【化１７】

反応方程式



$x=0.5$

$y=0.5$

【００９３】

実施例２の製造中に生成される異性体２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニル－１Ｈ－インドール－３－オンのために、対応する異性体含量が $y = 0.5$ に含まれる。

【００９４】

得られる有機コポリカーボネート溶液を洗浄した後、溶媒混合物を真空中で留去し、それによって固体を得て、これを粉碎およびホモジナイズする。

【００９５】

分析

塩化メチレン中２５における相対溶液粘度（濃度５ｇ／１）：１．１６８

ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ、ＢＰＡコポリカーボネートを用いて校正、ＵＶ検出器２５４ｎｍ）：

$M_n = 8,417 \text{ g/mol}$

$M_w = 18,666 \text{ g/mol}$

$D = 2.22$ （多分散度）

３００～１，５００ｇ／ｍｏｌのオリゴマー含量：２．０８％

ガラス転移温度（５０～２８０、加熱速度２０／分の２回目の加熱後のＤＳＣ）：

２１０

10

20

30

40

50

【 0 0 9 6 】

実施例 4 ~ 8

実験室の連続ユニット（能力が限られている）において十分な量のポリカーボネートを得るために、実施例 3 による方法を数回行った。それらから得られたポリカーボネートは以下の特徴を有する。

【 0 0 9 7 】

実施例 4

塩化メチレン中 25 における相対溶液粘度（濃度 5 g / l）：1.202

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC、BPA ポリカーボネートを用いて較正、UV 検出器 254 nm）：10

$M_n = 10,497 \text{ g/mol}$

$M_w = 22,972 \text{ g/mol}$

$D = 2.19$

300 ~ 1,500 g/mol のオリゴマー含量：1.41%

ガラス転移温度（50 ~ 280、加熱速度 20 / 分の 2 回目の加熱後の DSC）：210

【 0 0 9 8 】

実施例 5

塩化メチレン中 25 における相対溶液粘度（濃度 5 g / l）：1.215

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC、BPA ポリカーボネートを用いて較正、UV 検出器 254 nm）：20

$M_n = 10,052 \text{ g/mol}$

$M_w = 24,666 \text{ g/mol}$

$D = 2.23$

300 ~ 1,500 g/mol のオリゴマー含量：1.41%

ガラス転移温度（50 ~ 280、加熱速度 20 / 分の 2 回目の加熱後の DSC）：212

【 0 0 9 9 】

実施例 6

塩化メチレン中の相対溶液粘度（濃度 5 g / l）：1.162 / 1.162（二回測定）30

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC、BPA ポリカーボネートを用いて較正、UV 検出器 254 nm）：

$M_n = 8,280 \text{ g/mol}$

$M_w = 16,777 \text{ g/mol}$

$D = 2.03$

300 ~ 1,500 g/mol のオリゴマー含量：1.82%

ガラス転移温度（50 ~ 280、加熱速度 20 / 分の 2 回目の加熱後の DSC）：207

【 0 1 0 0 】

実験室の連続ユニット（能力が限られている）において十分な量のポリカーボネートを得るために、実施例 3 による方法を数回行った。それらから得られたポリカーボネートは以下の特徴を有する。

【 0 1 0 1 】

実施例 7

塩化メチレン中の相対溶液粘度（濃度 5 g / l）：1.165 / 1.166（二回測定）40

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC、BPA ポリカーボネートを用いて較正、UV 検出器 254 nm）：

$M_n = 8,633 \text{ g/mol}$ 50

$M_w = 17,407 \text{ g/mol}$

$D = 2.02$

300 ~ 1,500 g/mol のオリゴマー含量 : 1.65 %

ガラス転移温度 (50 ~ 280、加熱速度 20 / 分の 2 回目の加熱後の DSC) : 204

【0102】

実施例 8

塩化メチレン中の相対溶液粘度 (濃度 5 g/l) : 1.166 / 1.165 (二回測定)

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC、BPA ポリカーボネートを用いて較正、UV 検出器 254 nm) : 10

$M_n = 8,251 \text{ g/mol}$

$M_w = 17,023 \text{ g/mol}$

$D = 2.06$

300 ~ 1,500 g/mol のオリゴマー含量 : 1.86 %

ガラス転移温度 (50 ~ 280、加熱速度 20 / 分の 2 回目の加熱後の DSC) : 204

【0103】

実施例 9

実施例 3 ~ 8 の全てのコポリマー部分を組み合わせる。このようにして得られるコポリカーボネートは以下の特徴を有する。 20

塩化メチレン中の相対溶液粘度 (濃度 5 g/l) : 1.174

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC、BPA ポリカーボネートを用いて較正、UV 検出器 254 nm) :

$M_n = 9,004 \text{ g/mol}$

$M_w = 18,029 \text{ g/mol}$

$D = 2.00$

300 ~ 1,500 g/mol のオリゴマー含量 : 1.44 %

ガラス転移温度 (50 ~ 280、加熱速度 20 / 分の 2 回目の加熱後の DSC) : 207 30

【0104】

C) 実施例 9 によるコポリカーボネートの金属接着試験

実施例 9 によるコポリカーボネートを押し出してグラニュールにして、130 における 4 時間の予備乾燥後に、次に円形の試験片 (直径 : 2 cm、厚さ 3 mm) に射出成形する。200 nm のアルミニウム層をこのようにして得られた試験片上にスパッタする。3 M 製の接着テープ 3M 853 をこの金属層に貼る。金属接着を試験するために、この接着テープを貼り付けた直後に再び剥がす。

【0105】

ここで、同様に金属化された、相対溶液粘度 1.26 (塩化メチレン中 25 において濃度 5 g/l で測定。) の、ビスフェノール A 65 mol % とビスフェノール TMC 35 mol % との射出成形コポリカーボネート試験片と比較して、アルミニウムのコポリカーボネート表面への改良された接着が見出された。 40

【0106】

本発明による試験片 : 接着テープを剥がした後、もとのアルミニウム面積の 19 % がポリカーボネート基材上に残る。

【0107】

比較の試験片 : 接着テープを剥がした後、比較試験片上にスパッタされたアルミニウムの残留物が全く検出されない。アルミニウム付着層は完全に接着テープにひっつく。

フロントページの続き

(72)発明者 ヘルムート・ヴェルナー・ホイヤー
ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 2 9 クレーフェルト、カスタンニーエンシュトラークセ 7 番

審査官 車谷 治樹

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
IPC C08G 63/00-64/42
DB名 CAplus(STN)
REGISTRY(STN)