(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2006-503157
(P2006-503157A)
(43)公表日　平成18年1月26日(2006.1.26)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
C08G 64/22 (2006.01)	C08G 64/22	4J029

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 23 頁）

(21)出願番号	特願2004-545235 (P2004-545235)
(86)(22)出願日	平成15年8月11日 (2003.8.11)
(85)翻訳文提出日	平成17年6月13日 (2005.6.13)
(86)国際出願番号	PCT/US2003/025186
(87)国際公開番号	WO2004/035655
(87)国際公開日	平成16年4月29日 (2004.4.29)
(31)優先権主張番号	10/271,363
(32)優先日	平成14年10月16日 (2002.10.16)
(33)優先権主張国	米国 (US)

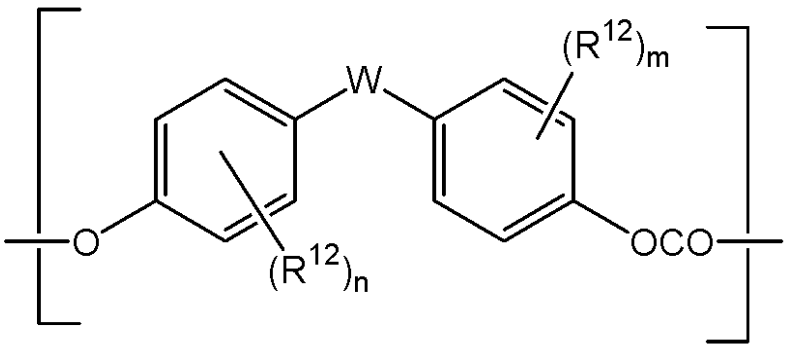
(71)出願人　390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
ＧＥＮＥＲＡＬ　ＥＬＥＣＴＲＩＣ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデイ、リバーロード、１番
(74)代理人　100093908
弁理士　松本　研一
(74)代理人　100105588
弁理士　小倉　博
(74)代理人　100106541
弁理士　伊藤　信和
(74)代理人　100129779
弁理士　黒川　俊久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリカーボネート製造方法

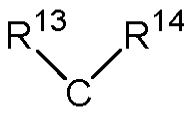
(57)【要約】
オリゴマークロロホルメートを高分子量ポリカーボネートに転化させるための新しい方法を示す。オリゴマークロロホルメート中に存在するヒドロキシル基及びクロロホルメート基の相対濃度及び量を綿密に制御することで、本発明の方法はホスゲンの使用量を最小限に抑えながらポリカーボネートの効率的な製造を可能にする。本発明の方法で製造される生成物ポリカーボネートは、オリゴマークロロホルメート出発原料を製造するために必要な量を超える追加のホスゲンを要求することなく完全に封鎖される。本発明の方法は、検出不可能なレベル（＜５ｐｐｍ）の芳香族ヒドロキシル末端基、低い多分散性、並びに低いレベルの残留モノマー及び末端封鎖剤を有するポリカーボネートを与えることで、モノマー及び末端封鎖剤のリサイクルの必要性を排除する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
芳香族ポリカーボネートの製造方法であって、当該方法は界面重合条件下でオリゴマークロロホルメートを含む溶液を酸受容体及び触媒と接触させることを含んでなり、前記オリゴマークロロホルメート溶液はクロロホルメート基の総濃度、芳香族ヒドロキシル基の全濃度、及びクロロホルメート基の正味濃度を有しており、前記クロロホルメート基の正味濃度はクロロホルメート基の総濃度と芳香族ヒドロキシル基の全濃度との差であり、前記クロロホルメート基の正味濃度は前記溶液１リットル当たりクロロホルメート基約０．０４モルを超える値を有する、方法。
【請求項２】
前記クロロホルメート基の正味濃度が前記溶液１リットル当たりクロロホルメート基約０．０４～約０．１２モルの範囲内にある、請求項１記載の方法。
【請求項３】
前記接触が流通反応器系内で実施される、請求項１記載の方法。
【請求項４】
前記流通反応器系が、１以上の管形反応器、１以上の連続攪拌槽形反応器、１以上のループ反応器、１以上のカラム反応器、又はこれらの組合せを含む、請求項３記載の方法。
【請求項５】
前記流通反応器系が１以上の連続攪拌槽形反応器を含む、請求項３記載の方法。
【請求項６】
前記流通反応器系が１以上の管形反応器を含む、請求項２記載の方法。
【請求項７】
前記接触がバッチ反応器系内で実施される、請求項１記載の方法。
【請求項８】
前記バッチ反応器系が攪拌槽形反応器である、請求項７記載の方法。
【請求項９】
前記オリゴマークロロホルメートが次式の構造（IV）を有する繰返し単位を含む、請求項１記載の方法。
【化１】



IV

（式中、R^{12}は各々独立にハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、C_1～C_{20}アルキル基、C_4～C_{20}シクロアルキル基又はC_6～C_{20}アリール基であり、n及びmは独立に０～４の整数であり、Wは結合、酸素原子、硫黄原子、SO_2基、C_1～C_{20}脂肪族基、C_6～C_{20}芳香族基、C_6～C_{20}脂環式基又は次式の基である。）
【化２】



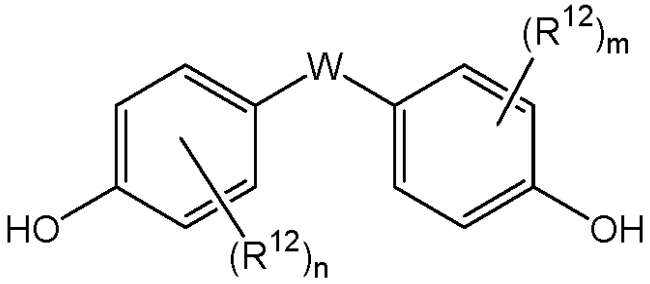
（式中、R^{13}及びR^{14}は独立に水素原子、C_1～C_{20}アルキル基、C_4～C_{20}シ

クロアルキル基又はＣ４～Ｃ２０アリール基であり、或いはＲ１３及びＲ１４は一緒になって、１以上のＣ１～Ｃ２０アルキル基、Ｃ６～Ｃ２０アリール基、Ｃ５～Ｃ２１アラルキル基、Ｃ５～Ｃ２０シクロアルキル基又はこれらの組合せで任意に置換されるＣ４～Ｃ２０脂環式環を形成する。）

【請求項１０】

繰返し単位（IV）を含む前記オリゴマークロロホルメートが、界面条件下でのホスゲンを次式の構造（Ｖ）を有する１種以上のビスフェノールと反応させることで製造される、請求項９記載の方法。

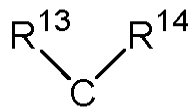
【化３】



Ｖ

（式中、Ｒ１２は各々独立にハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、Ｃ１～Ｃ２０アルキル基、Ｃ４～Ｃ２０シクロアルキル基又はＣ６～Ｃ２０アリール基であり、ｎ及びｍは独立に０～４の整数であり、Ｗは結合、酸素原子、硫黄原子、ＳＯ２基、Ｃ１～Ｃ２０脂肪族基、Ｃ６～Ｃ２０芳香族基、Ｃ６～Ｃ２０脂環式基又は次式の基である。）

【化４】



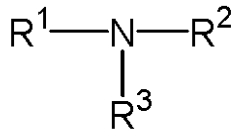
（式中、Ｒ１３及びＲ１４は独立に水素原子、Ｃ１～Ｃ２０アルキル基、Ｃ４～Ｃ２０シクロアルキル基又はＣ４～Ｃ２０アリール基であり、或いはＲ１３及びＲ１４は一緒になって、１以上のＣ１～Ｃ２０アルキル基、Ｃ６～Ｃ２０アリール基、Ｃ５～Ｃ２１アラルキル基、Ｃ５～Ｃ２０シクロアルキル基又はこれらの組合せで任意に置換されるＣ４～Ｃ２０脂環式環を形成する。）

【請求項１１】

構造（Ｖ）を有する前記ビスフェノールが、ビスフェノールＡ、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）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、２，２－ビス（３－ブロモ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－イソプロピルフェニル）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、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）シクロヘキサン、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、４，４’－ジヒドロキシ－１，１－ビフェニル、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’－ジメチル－１，１－ビフェニル、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’－ジオクチル－１，１－ビフェニル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、１，３－ビス（２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－プロピル）ベンゼン、１，３－ビス（２－（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－２－プロピル）ベンゼン、１，４－ビス（２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－プロピル）ベンゼン及び１，４－ビス（２－（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－２－プロピル）ベンゼンからなる群から選択される、請求項１０記載の方法。

【請求項１２】

前記酸受容体が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項１記載の方法。
【請求項１３】
前記アルカリ金属水酸化物が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項１２記載の方法。
【請求項１４】
前記触媒が、第三級アミン、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項１記載の方法。
【請求項１５】
前記触媒が次式の構造Ｉを有する１種以上の第三級アミンである、請求項１記載の方法。
【化５】

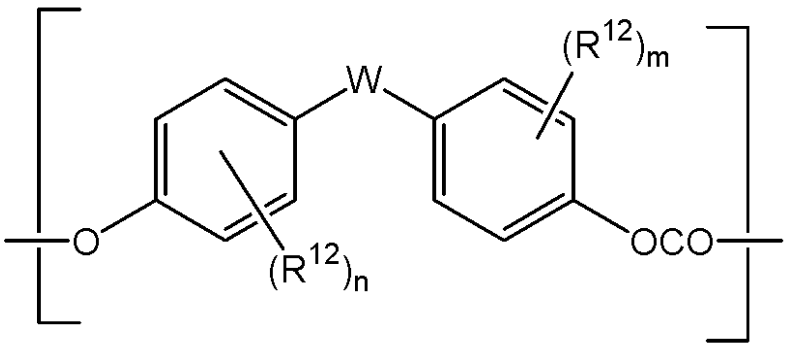


Ｉ

（式中、R^1～R^3は独立に結合、C_1～C_{20}脂肪族基、C_4～C_{20}シクロアルキル脂肪族基又はC_4～C_{20}芳香族基である。）
【請求項１６】
前記第三級アミンが、トリエチルアミン、トリブチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジイディオプロピル－Ｎ－エチルアミン、（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ピリジン、Ｎ－エチルモルホリン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン及び１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナ－５－エンからなる群から選択される、請求項１５記載の方法。
【請求項１７】
請求項１記載の方法で製造されるポリカーボネート。
【請求項１８】
請求項１記載の方法で製造された生成物コポリマーを含んでなる成形物品。
【請求項１９】
芳香族ポリカーボネートの製造方法であって、
段階（ａ）オリゴマークロロホルメートを含む溶液を流通反応器内に連続的に導入する段階であって、前記溶液はクロロホルメート基の総濃度、芳香族ヒドロキシル基の全濃度、及びクロロホルメート基の正味濃度を有しており、前記クロロホルメート基の正味濃度はクロロホルメート基の総濃度と芳香族ヒドロキシル基の全濃度との差であり、前記クロロホルメート基の正味濃度は前記溶液１リットル当たりクロロホルメート基０．０４モルを超える値を有する、段階と、
段階（ｂ）前記流通反応器内に酸受容体及び触媒を連続的に導入する段階と、
段階（ｃ）生成物芳香族ポリカーボネートを含む流出液を連続的に取り出す段階と
を含んでなる方法。
【請求項２０】
前記クロロホルメート基の正味濃度が前記溶液１リットル当たりクロロホルメート基０．０４～約０．１２モルの範囲内にある、請求項１９記載の方法。
【請求項２１】
前記流通反応器系が、１以上の管形反応器、１以上の連続攪拌槽形反応器、１以上のループ反応器、１以上のカラム反応器、又はこれらの組合せを含む、請求項２０記載の方法。
【請求項２２】
前記流通反応器系が１以上の連続攪拌槽形反応器を含む、請求項２０記載の方法。
【請求項２３】
前記流通反応器系が１以上の管形反応器を含む、請求項２０記載の方法。
【請求項２４】

前記オリゴマークロロホルメートが次式の構造（IV）を有する繰返し単位を含む、請求項１９記載の方法。

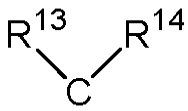
【化６】



IV

（式中、R^{12}は各々独立にハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、C_1～C_{20}アルキル基、C_4～C_{20}シクロアルキル基又はC_6～C_{20}アリール基であり、ｎ及びｍは独立に０～４の整数であり、Ｗは結合、酸素原子、硫黄原子、SO_2基、C_1～C_{20}脂肪族基、C_6～C_{20}芳香族基、C_6～C_{20}脂環式基又は次式の基である。）

【化７】



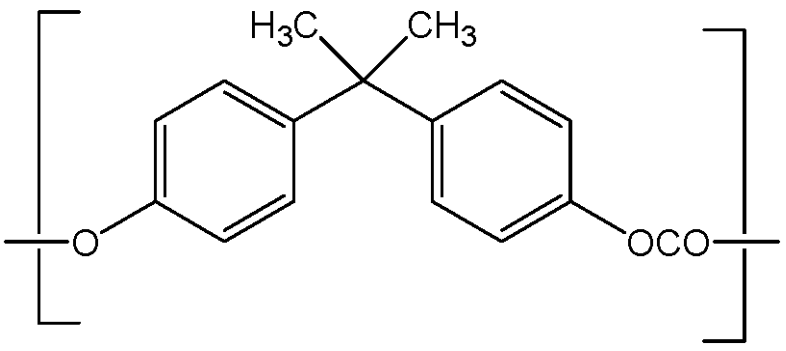
（式中、R^{13}及びR^{14}は独立に水素原子、C_1～C_{20}アルキル基、C_4～C_{20}シクロアルキル基又はC_4～C_{20}アリール基であり、或いはR^{13}及びR^{14}は一緒になって、１以上のC_1～C_{20}アルキル基、C_6～C_{20}アリール基、C_5～C_{21}アラルキル基、C_5～C_{20}シクロアルキル基又はこれらの組合せで任意に置換されるC_4～C_{20}脂環式環を形成する。）

【請求項２５】

ビスフェノールＡポリカーボネートの製造方法であって、

段階（ａ）オリゴマークロロホルメートを含む塩化メチレン溶液を流通反応器内に連続的に導入する段階であって、前記溶液はクロロホルメート基の総濃度、芳香族ヒドロキシル基の全濃度、及びクロロホルメート基の正味濃度を有しており、前記クロロホルメート基の正味濃度はクロロホルメート基の総濃度と芳香族ヒドロキシル基の全濃度との差であり、前記クロロホルメート基の正味濃度は前記溶液１リットル当たりクロロホルメート基０．０４～約０．１２モルの値を有し、前記オリゴマークロロホルメートは次式の構造（VII）を有する繰返し単位を含む、段階と、

【化８】



VII

段階（ｂ）前記流通反応器内に水酸化ナトリウムの水溶液及びトリエチルアミン触媒の

塩化メチレン溶液を連続的に導入する段階と、
段階（ｃ）生成物芳香族ポリカーボネートを含む流出液を連続的に取り出す段階と
を含んでなる方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、オリゴマークロロホルメートの界面重合で生成物ポリカーボネートを製造する方法に関する。本発明はさらに、オリゴマークロロホルメートの連続界面重合で芳香族ポリカーボネートを製造するための効率的な方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
透明性、靭性及び比較的安い原価の点で珍重されるポリカーボネートは、１年間に１０億ポンドをかなり超える規模で世界的に製造されている。猛烈に競争の激しい世界の材料市場でのポリカーボネートの重要性を考えれば、ポリカーボネートに至る新しくてさらに効率的な経路が熱心に探求されていることは不思議でない。ポリカーボネートの製造、特にビスフェノールＡポリカーボネートのような芳香族ポリカーボネートの製造のための数多くの方法が公知である。芳香族ポリカーボネートは二つの主たる経路（「溶融」法及び「界面」法）で製造されてきており、現在も製造されている。界面法は、通例、界面条件下でビスフェノールをホスゲンと反応させることを特徴とする。界面条件とは、一般に、アルカリ金属水酸化物のような酸受容体と、通例はトリエチルアミンのような第三級アミン又はテトラブチルアンモニウムブロミドのような１種以上の相間移動触媒と組み合わせた第三級アミンからなる触媒との水溶液の存在下において塩化メチレンのような水と混和しない溶媒中で反応させることからなる条件である。
【０００３】
ポリカーボネート製造のための界面アプローチの一変形は、ビスクロロホルメート法（時には「ＢＣＦ」法ともいう）であった。この方法では、クロロホルメート基を加水分解することでオリゴマーに結合した負帯電酸素原子が生じる場合、クロロホルメート基が加水分解を受ける速度より実質的に早い速度で負帯電酸素原子が残りのクロロホルメート基の一つと反応するような条件下で低分子量オリゴマークロロホルメートのクロロホルメート基を加水分解する。このような速度差の結果、オリゴマークロロホルメートは連鎖延長を受け、有用となるのに十分な分子量をもったポリカーボネートが生成される。このようなポリカーボネート製造のための「ＢＣＦ」アプローチの開発に際しては多大の研究努力が払われ、印象的な業績が達成されたが、この方法をさらに改良する機会はまだ残されている。例えば、オリゴマーポリカーボネートの製造に際して使用した量を超える追加のホスゲンに生成物を再暴露することに頼らず、オリゴマークロロホルメートを高分子量の生成物ポリカーボネートに連続的に転化できると共に、非常に低いレベルのヒドロキシ基、出発モノマー及び連鎖停止剤しか含まない生成物ポリカーボネートを与える方法が得られれば極めて望ましいであろう。しかし、多くの場合に「ＢＣＦ」アプローチは、望ましくないほどに高いヒドロキシ基レベルを有し、高いレベルの残留モノマー及び末端停止剤を含み、一般にはポリカーボネートの連続製造で使用するのに適さない生成物ポリカーボネートを与える。本発明は、ポリカーボネート製造のための「ＢＣＦ」アプローチにこれまで長く内在していた上記その他の問題を解決する。
【特許文献１】米国特許第３５３００９４号明細書
【特許文献２】米国特許第３９７４１２６号明細書
【特許文献３】米国特許第４９５９４５６号明細書
【特許文献４】米国特許第５０３７９４２号明細書
【特許文献５】米国特許第５１８２３６１号明細書
【発明の開示】
【課題を解決するための手段】
【０００４】

一態様では、本発明は、芳香族ポリカーボネートの製造方法であって、当該方法は界面重合条件下でオリゴマークロロホルメートを含む溶液を酸受容体及び触媒と接触させることを含んでなり、前記オリゴマークロロホルメート溶液はクロロホルメート基の総濃度、芳香族ヒドロキシル基の全濃度、及びクロロホルメート基の正味濃度を有しており、前記クロロホルメート基の正味濃度はクロロホルメート基の総濃度と芳香族ヒドロキシル基の全濃度との差であり、前記クロロホルメート基の正味濃度は前記溶液１リットル当たりクロロホルメート基約０．０４モルを超える値を有する、方法を提供する。

【０００５】

別の態様では、本発明は、本発明の方法で製造されるポリカーボネート及び前記ポリカーボネートを含んでなる物品に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００６】

本発明の好ましい実施形態及びその実施例に関する以下の詳しい説明を参照することで本発明の理解を深めることができよう。本明細書及び特許請求の範囲では多くの用語を用いるが、以下の意味をもつものと定義される。

【０００７】

単数形で記載したものであっても、前後関係から明らかでない限り、複数の場合も含めて意味する。

【０００８】

「任意」又は「任意には」という用語は、その用語に続いて記載された事象又は状況が起きても起きなくてもよいことを意味しており、かかる記載はその事象又は状況が起こる場合と起こらない場合を包含する。

【０００９】

本明細書中で使用する「ポリカーボネート」という用語は、１種以上のジヒドロキシ芳香族化合物から導かれる構造単位を組み込んだポリカーボネートをいい、コポリカーボネート及びポリエステルカーボネートを包含する。

【００１０】

本明細書中で使用する「溶融ポリカーボネート」という用語は、１種以上のジアリールカーボネートと１種以上のジヒドロキシ芳香族化合物のエステル交換反応で製造されたポリカーボネートをいう。

【００１１】

本明細書中で「ＢＰＡ」はビスフェノールＡと定義され、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、４，４’－イソプロピリデンジフェノール及びｐ，ｐ－ＢＰＡとしても知られる。

【００１２】

本明細書中で使用する「ビスフェノールＡポリカーボネート」という用語は、実質的にすべての繰返し単位がビスフェノールＡ残基からなるポリカーボネートをいう。

【００１３】

本明細書中で使用する「生成物ポリカーボネート」という用語は、１５０００ダルトンを超える重量平均分子量（M_w）を有するポリカーボネート生成物をいう。

【００１４】

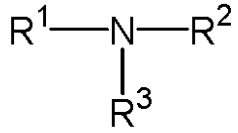
本明細書中で使用する「オリゴマー」は、多数の繰返し単位を含むと共に、１５０００ダルトン未満の重量平均分子量（M_w）を有するポリマー化学種をいう。

【００１５】

本明細書中で使用する「末端封鎖パーセント」は、ヒドロキシル基でないポリカーボネート連鎖末端の百分率をいう。ジフェニルカーボネート及びビスフェノールＡから製造されるビスフェノールＡポリカーボネートの場合、約７５％の「末端封鎖パーセント」値は、すべてのポリカーボネート連鎖末端の約７５％がフェノキシ基からなる一方、前記連鎖末端の約２５％がヒドロキシル基からなることを意味する。「末端封鎖パーセント」及び「パーセント末端封鎖」という用語は互換的に使用される。

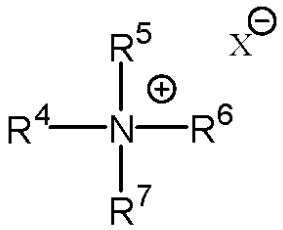
【００１６】
本明細書中で使用する「チェーンストッパー」、「連鎖停止剤」、「末端封鎖剤」及び「エンドキャップ」という用語は同一の意味を有しており、生成物ポリカーボネートを生成させる重合反応中に生成物ポリカーボネートの分子量を調節するために使用するｐ－クミルフェノールのような単官能性化学種をいう。
【００１７】
本明細書中で使用する「ヒドロキシ基」及び「ヒドロキシル基」という用語は同一の意味を有しており、メタノールの分子量から達成し得る最大分子量ポリカーボネートの分子量までの範囲内の任意の分子量を有し得る有機分子に結合したＯＨ基をいう。通例、本明細書中で使用する場合、この用語は出発オリゴマークロロホルメートに結合したＯＨ基又は生成物ポリカーボネートに結合したＯＨ基をいう。
【００１８】
本明細書中で使用する「芳香族基」という用語は、１以上の芳香族環を含む原子価１以上の基をいう。芳香族基の例には、フェニル、ピリジル、フラニル、チエニル、ナフチル、フェニレン及びビフェニルがある。この用語は、芳香族成分及び脂肪族成分の両方を含む基（例えば、ベンジル基、フェネチル基又はナフチルメチル基）も包含する。この用語は、芳香族基及び脂環式基の両方を含む基（例えば、４－シクロプロピルフェニル及び１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン－１－イル）も包含する。
【００１９】
本明細書中で使用する「脂肪族基」という用語は、環状でない線状又は枝分れ原子配列からなる原子価１以上の基をいう。かかる配列は、窒素、硫黄及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよく、或いは炭素及び水素のみから構成されていてもよい。脂肪族基の例には、メチル、メチレン、エチル、エチレン、ヘキシル、ヘキサメチレンなどがある。
【００２０】
本明細書中で使用する「脂環式基」という用語は、環状であるが芳香族でなく、さらに芳香環を含むこともない原子配列からなる原子価１以上の基をいう。かかる配列は、窒素、硫黄及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよく、或いは炭素及び水素のみから構成されていてもよい。脂環式基の例には、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、２－シクロヘキシルエチ－１－イル、テトラヒドロフラニルなどがある。
【００２１】
本発明は、溶液状態のオリゴマークロロホルメートを界面重合条件下で酸受容体及び触媒と反応させて高分子量ポリカーボネートを生成させるポリカーボネート製造方法に関する。オリゴマークロロホルメートは、ヒドロキシル末端基及びクロロホルメート（ＣｌＯＣＯ）末端基の両方を含んでいる。意外にも、界面条件下で重合を受けるオリゴマークロロホルメートの溶液中に存在するクロロホルメート末端基及びヒドロキシ末端基の濃度を適当にバランスさせた場合、生成物ポリカーボネートは向上した性質（例えば、残留モノマー及び連鎖停止剤含有量の低下）を有することを見出した。さらに、こうして製造した生成物ポリカーボネートは、低下したレベルのヒドロキシ末端基を含んでいる。適当にバランスさせるとは、ヒドロキシ基及びクロロホルメート基の相対量並びに重合を受ける溶液中でのヒドロキシ基及びクロロホルメート基の実際の濃度が、重合反応の開始時にオリゴマークロロホルメート溶液中に存在するクロロホルメート基の「正味濃度」が溶液１リットル当たりクロロホルメート基約０．０４モルを超えるようなものであることを意味する。本明細書中で使用する「正味濃度」は、重合反応の開始時にオリゴマークロロホルメート溶液中に存在するクロロホルメート基の全濃度（総濃度）とヒドロキシ基の濃度との差と定義される。クロロホルメート基の正味濃度は、溶液１リットル当たりクロロホルメート基約０．０４～約１．２モルの範囲内にあることが好ましい。「正味濃度」はオリゴマークロロホルメート溶液中に存在するクロロホルメート基の「総濃度」とヒドロキシ基の濃度との差に基づいていると共に、これらの濃度は反応の開始時にオリゴマークロロホルメートを含む水と混和しない溶媒から実質的になる溶液の体積に基づいていることを強調しておくべきである。

【００２２】
前述のように、重合は界面重合条件下で実施されるが、これは反応混合物が水、水と混和しない１種以上の溶媒、酸受容体、触媒、及び重合を受けるオリゴマークロロホルメートを含むことを意味する。
【００２３】
本発明の界面反応条件下で使用できる好適な水と混和しない溶媒は、例えば、塩化メチレン、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン及びテトラクロロエタンのような塩素化脂肪族炭化水素、並びにクロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン及び各種のクロロトルエンのような置換芳香族炭化水素である。塩素化脂肪族炭化水素、特に塩化メチレンが好ましい。
【００２４】
好適な酸受容体にはアルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物があり、界面反応条件下で酸受容体として使用できるアルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物は、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化カルシウムである。水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム、特に水酸化ナトリウムが好ましい。
【００２５】
触媒は、次式の構造Ｉを有する１種以上のアミン触媒からなる。
【００２６】
【化１】



I

【００２７】
式中、R^1～R^3は独立に結合、C_1～C_{20}脂肪族基、C_4～C_{20}シクロアルキル脂肪族基又はC_4～C_{20}芳香族基である。構造Ｉを有するアミンは、トリエチルアミン、トリブチルアミン、Ｎ－ブチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミン、ヘーニッヒ塩基（Ｈｏｅｎｉｇ’ｓ　Ｂａｓｅ）、Ｎ－メチルピペリジン、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ピリジン、Ｎ－エタルモルホリン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナ－５－エンなどで例示される。
【００２８】
触媒は、さらに次式の構造IIを有する第四級アンモニウム化合物からなり得る。
【００２９】
【化２】



II

【００３０】
式中、R^4～R^7は独立に結合、C_1～C_{20}脂肪族基、C_4～C_{20}脂環式基又はC_4～C_{20}芳香族基であり、X^-は有機又は無機陰イオンである。通例、陰イオンX^-は水酸化物イオン、ハロゲン化物イオン、カルボン酸イオン、フェノキシドイオン、スルホン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン及び重炭酸イオンからなる群から選択される。水酸化

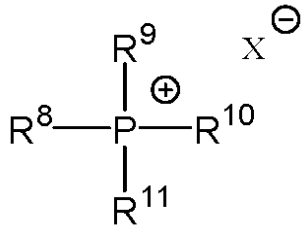
物イオンが多くの場合に好ましい。構造IIを有する第四級アンモニウム化合物は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどで例示される。

【００３１】

本発明の別の実施形態では、触媒はさらに次式の構造IIIを有する第四級ホスホニウム化合物からなり得る。

【００３２】

【化３】



III

【００３３】

式中、R^8～R^{11}は独立に結合、C_1～C_{20}脂肪族基、C_4～C_{20}脂環式基又はC_4～C_{20}芳香族基であり、X^-は有機又は無機陰イオンである。通例、陰イオンX^-は水酸化物イオン、ハロゲン化物イオン、カルボン酸イオン、フェノキシドイオン、スルホン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン及び重炭酸イオンからなる群から選択される。水酸化物イオンが多くの場合に好ましい。構造IIIを有する第四級ホスホニウム化合物は、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラオクチルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムアセテートなどで例示される。

【００３４】

構造II及びIII中で陰イオンX^-は、通例、水酸化物イオン、ハロゲン化物イオン、カルボン酸イオン、フェノキシドイオン、スルホン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン及び重炭酸イオンからなる群から選択される陰イオンである。II及びIIIのようなオニウム塩からなる触媒に関しては、X^-が炭酸イオン又は硫酸イオンのような多価陰イオンである場合、構造II及びIII中の正電荷及び負電荷が適正なバランスを保つことは言うまでもない。例えば、構造III中のR^8～R^{11}が各々ブチル基であり、X^-が炭酸アニオンであるテトラブチルホスホニウムカーボネートの場合、X^-が１／２（CO_3^{-2}）を表すことはもちろんである。

【００３５】

本発明の方法に従って使用されるオリゴマークロロホルメートは、芳香族又は脂肪族繰返し単位或いはこれらの組合せを含むオリゴマークロロホルメートを含み得る。脂肪族繰返し単位を含むオリゴマークロロホルメートは、脂肪族ジオールから製造されるオリゴマークロロホルメート、例えば１，６－ヘキサンジオールから製造されるオリゴ重合度約１０のオリゴマークロロホルメートで例示される。

【００３６】

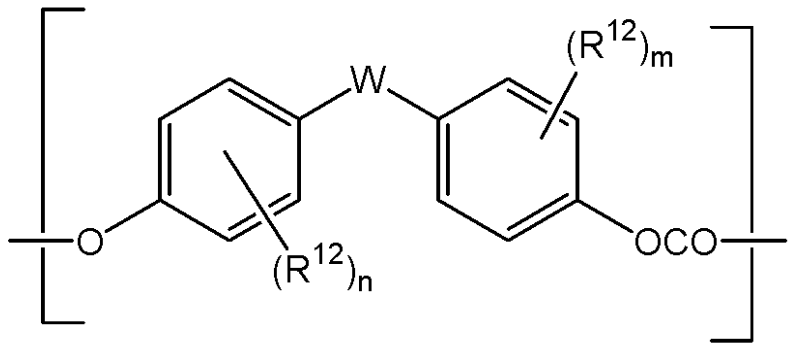
芳香族繰返し単位を含むオリゴマークロロホルメートは、単独で又はジヒドロキシ芳香族化合物の混合物として使用されるほとんど任意のジヒドロキシ芳香族化合物から製造できる。ジヒドロキシ芳香族化合物は、ＢＰＡ及びジヒドロキシベンゼン（例えば、レソルシノール、ヒドロキノン及びメチルヒドロキノン）のようなビスフェノールで例示される。

【００３７】

本発明の一実施形態では、オリゴマークロロホルメートは次式の構造IVを有する繰返し単位を含んでいる。

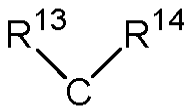
【００３８】

【化４】

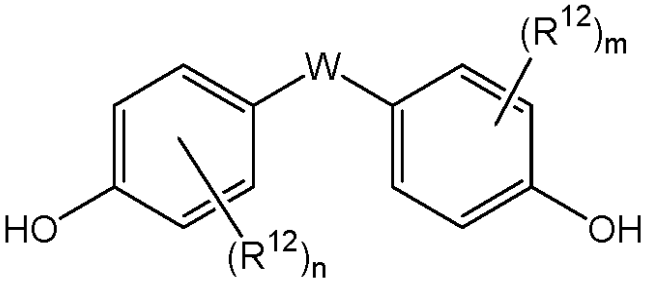


IV

【００３９】
式中、R^{12}は各々独立にハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、C_1～C_{20}アルキル基、C_4～C_{20}シクロアルキル基又はC_6～C_{20}アリール基であり、ｎ及びｍは独立に０～４の整数であり、Ｗは結合、酸素原子、硫黄原子、SO_2基、C_1～C_{20}脂肪族基、C_6～C_{20}芳香族基、C_6～C_{20}脂環式基又は次式の基である。
【００４０】
【化５】



【００４１】
式中、R^{13}及びR^{14}は独立に水素原子、C_1～C_{20}アルキル基、C_4～C_{20}シクロアルキル基又はC_4～C_{20}アリール基であり、或いはR^{13}及びR^{14}は一緒になって、１以上のC_1～C_{20}アルキル基、C_6～C_{20}アリール基、C_5～C_{21}アラルキル基、C_5～C_{20}シクロアルキル基又はこれらの組合せで任意に置換されるC_4～C_{20}脂環式環を形成する。
【００４２】
構造単位IVを含むオリゴマークロロホルメートは、通例、次式の構造Ｖを有するビスフェノールのようなビスフェノールから製造される。
【００４３】
【化６】



V

【００４４】
式中、R^{12}、ｎ、ｍ及びＷは構造IVに関して定義した通りである。
【００４５】
構造Ｖを有するビスフェノールは、ビスフェノールＡ、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）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、２，２－

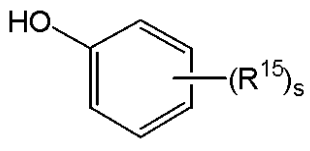
ビス（３－ブロモ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－イソプロピルフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、４，４’－ジヒドロキシ－１，１－ビフェニル、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’－ジメチル－１，１－ビフェニル、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’－ジオクチル－１，１－ビフェニル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、１，３－ビス（２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－プロピル）ベンゼン、１，３－ビス（２－（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－２－プロピル）ベンゼン、１，４－ビス（２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－プロピル）ベンゼン及び１，４－ビス（２－（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－２－プロピル）ベンゼンで例示される。

【００４６】

通例、オリゴマークロロホルメートは、ビスフェノールとホスゲンとの界面重合反応で通例使用されるｐＨ（約１０～約１２のｐＨ）よりやや低いｐＨ（約７～約９のｐＨ）を用いる界面反応条件下で構造Ｖを有するビスフェノールを過剰のホスゲンと反応させることで製造される。米国特許第４７３７５７３号及び同第５９７３１０３号は、ｐＨ制御及び比率制御された苛性アルカリ添加の下でオリゴマークロロホルメートを合成する連続製法及びバッチ製法を例示している。過剰のホスゲンとは、使用するビスフェノールのモル数に対して約３～約２００モル％過剰のホスゲンに相当する量のホスゲンを意味する。オリゴマークロロホルメートの製造中に連鎖停止剤を含めることは多くの場合に望ましい。別法として、オリゴマークロロホルメートの重合中に連鎖停止剤を添加することもできる。若干の実施形態では、オリゴマークロロホルメートの製造中に連鎖停止剤の一部を添加し、オリゴマークロロホルメートの重合中に第二の部分を添加することができる。オリゴマークロロホルメート混合物に連鎖停止剤を添加する実施形態では、オリゴマークロロホルメート混合物が実質的にホスゲンを含まなくなった後（即ち、有機溶液が有機溶液の重量を基準にして約１０ｐｐｍ未満のホスゲンを含む場合）に初めて前記連鎖停止剤を添加するのが有利である。連鎖停止剤は、通例、ｐ－クミルフェノールのような単官能性フェノールである。次式の構造VIを有する単官能性フェノールが、オリゴマークロロホルメートの製造に際して使用するのに適している。連鎖停止剤の使用量は、通例、使用するビスフェノールのモル数を基準にして約０．１～約７モル％に相当している。

【００４７】

【化７】



VI

【００４８】

式中、R^{15}はＣ１～Ｃ２０脂肪族基、Ｃ４～Ｃ２０芳香族基又はＣ３～Ｃ２０脂環式基であり、ｓは０～５の整数である。

【００４９】

好適な単官能性フェノールは、特に限定されないが、フェノール、４－フェニルフェノール、カルダノール、オイゲノール、４－ｔ－ブチルフェノール、ｐ－クミルフェノール、３，５－シメチルフェノール及び２，４－ジメチルフェノールで例示される。

【００５０】

本発明の方法はバッチ又は半バッチプロセスにおいて攪拌槽形反応器のような任意適宜の反応容器又は任意の反応容器の組合せを用いて実施できるが、本方法は１以上の連続流

通反応器内で使用するのに特によく適している。流通反応器は特に限定されず、反応体（オリゴマークロロホルメート及び酸受容体）、触媒、及び溶媒と水の「上流側での」導入、並びに生成物ポリカーボネートの「下流側での」取出しを可能にする任意の反応器系であり得る。好適な流通反応体系には、管形反応器、連続攪拌槽形反応器（ＣＳＴＲ）、ループ反応器、カラム反応器及びこれらの組合せがある。流通反応器は、例えば、第一のＣＳＴＲからの流出液が第二のＣＳＴＲに供給され、以下同様となるようにして配列された一連のＣＳＴＲのような一連の流通反応器要素からなり得る。各種の流通反応器要素の組合せは、第一のＣＳＴＲを下流のカラム反応器に連結して、ＣＳＴＲからの流出液がカラム反応器への供給液となるようにしたもので例示される。さらに、本発明の方法に従って使用される流通反応器は、例えば、反応体が単一のＣＳＴＲに導入され、ＣＳＴＲからの生成物が２以上の管形反応器の並列アレイに導入されるようにして、並列又はネットワーク方式で配列された流通反応器要素からもなり得る。このような構成の利点は、例えば、各管形反応器への供給液中に異なる比率の連鎖停止剤を導入することで、複数のグレードを同時に製造できることである。本発明の一実施形態では、流通反応器は一連の管形反応器からなる。別の実施形態では、流通反応器は一連の連続攪拌槽形反応器からなる。反応体は、流通反応器系に取り付けた１以上の供給入口を通して流通反応器系内に導入できる。通例、反応体、溶媒及び水は２以上の供給入口を通して流通反応器内に導入するのが好ましい。例えば、オリゴマークロロホルメートの有機溶媒溶液（例えば、塩化メチレン溶液）、アルカリ金属水酸化物水溶液、及び触媒の有機溶媒溶液は管形反応器の上流端又はその付近にある別々の供給入口を通して導入する。１種以上の反応体を流通反応器に沿った様々な点にある複数の供給入口を通して導入する別の構成も可能である。通例、流通反応器内に存在する反応体の相対量は、これらを導入する速度で制御される。例えば、単位時間当たり特定モル数のある反応体を送入するように較正されたポンプを通して前記反応体を流通反応器内に導入できる。

【００５１】

一実施形態では、本発明の方法は、

段階（ａ）オリゴマークロロホルメートを含む溶液を流通反応器内に連続的に導入する段階であって、前記溶液はクロロホルメート基の総濃度、芳香族ヒドロキシル基の全濃度、及びクロロホルメート基の正味濃度を有しており、前記クロロホルメート基の正味濃度はクロロホルメート基の総濃度と芳香族ヒドロキシル基の全濃度との差であり、前記クロロホルメート基の正味濃度は前記溶液１リットル当たりクロロホルメート基０．０４モルを超える値を有する、段階と、

段階（ｂ）前記流通反応器内に酸受容体及び触媒を連続的に導入する段階と、

段階（ｃ）生成物芳香族ポリカーボネートを含む流出液を連続的に取り出す段階と

を含んでなる。

【００５２】

一実施形態では、前記クロロホルメート基の正味濃度は前記溶液１リットル当たりクロロホルメート基約０．０４～約０．１２モルの範囲内にある。

【００５３】

一実施形態では、前記流通反応器系は、１以上の管形反応器、１以上の連続攪拌槽形反応器、１以上のループ反応器、１以上のカラム反応器、又はこれらの組合せを含む。

【００５４】

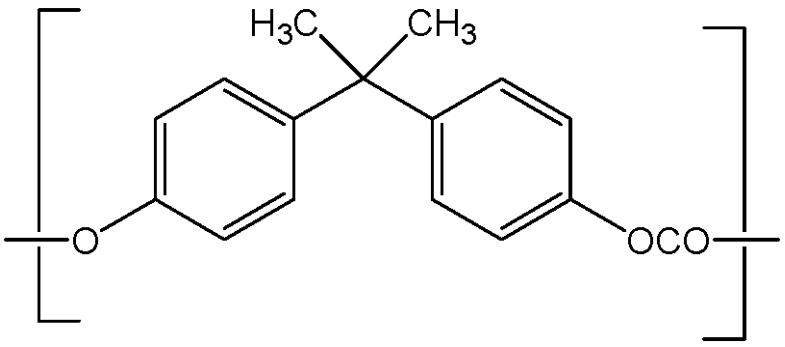
さらに別の実施形態では、本発明は、ビスフェノールＡポリカーボネートの製造方法であって、

段階（ａ）オリゴマークロロホルメートを含む塩化メチレン溶液を流通反応器内に連続的に導入する段階であって、前記溶液はクロロホルメート基の総濃度、芳香族ヒドロキシル基の全濃度、及びクロロホルメート基の正味濃度を有しており、前記クロロホルメート基の正味濃度はクロロホルメート基の総濃度と芳香族ヒドロキシル基の全濃度との差であり、前記クロロホルメート基の正味濃度は前記溶液１リットル当たりクロロホルメート基０．０４～約０．１２モルの値を有し、前記オリゴマークロロホルメートは次式の構造（

VII）を有する繰返し単位を含む、段階と、

【００５５】

【化８】



VII

【００５６】

段階（ｂ）前記流通反応器内に水酸化ナトリウムの水溶液及びトリエチルアミン触媒の塩化メチレン溶液を連続的に導入する段階と、

段階（ｃ）生成物芳香族ポリカーボネートを含む流出液を連続的に取り出す段階と

を含んでなる方法を提供する。

【００５７】

本発明の一実施形態では、オリゴマークロロホルメートの製造に際しては連鎖停止剤を使用しない。しかし、流通重合反応器内には連鎖停止剤、酸受容体、触媒、及び繰返し単位IVを含んでなる、実質的にホスゲンを含まないオリゴマークロロホルメートを導入し、界面条件下で連続的に重合させる。

【実施例】

【００５８】

以下の実施例は、特許請求の範囲に記載した方法をいかに実施して評価するかの詳しい説明を当業者に提供するために記載するものであり、本発明者らが発明として把握している範囲を限定するものではない。特記しない限り、部は重量部であり、温度は摂氏温度（℃）である。

【００５９】

分子量は数平均分子量（M_n）又は重量平均分子量（M_w）として報告され、ポリスチレン（ＰＳ）分子量標準を用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定した。

【００６０】

クロロホルメートオリゴマーは、ビスフェノール供給材料として「ＢＰＡ油」を使用しながら連続攪拌槽形反応器（ＣＳＴＲ）内で製造した。「ＢＰＡ油」を調製するためには、ヒーター、撹拌機、ヘッドスペース窒素入口、圧力計、及び反応器の底部に位置する生成物取出口を備えた５ガロンの加圧反応容器にＢＰＡフレーク（４Ｋｇ）及び脱イオン水（４Ｋｇ）を仕込んだ。ＢＰＡと水の混合に先立ち、水に不活性ガスを吹き込んだ。容器を密封し、固体ＢＰＡ及び水の混合物を撹拌せずに１２０℃で約２時間加熱した。２時間後、ビスフェノール固体の大部分は溶融し、二つの液相（即ち、水に富む上相及びＢＰＡに富む下相）からなる実質的な二相系を生じた。ＢＰＡに富む相を「ＢＰＡ油」という。少量の水を使用すれば、単一の相（下方のＢＰＡ油相）のみが生じる。次いで、残った固体ＢＰＡの溶融を促進するため、撹拌機のスイッチを入れる。ＢＰＡ油相と水に富む相との乳化を防止するため、撹拌機は低速（約３０ｒｐｍ）で動作させる。撹拌機は、それぞれに４枚のピッチ付き羽根を備えた二つのインペラーを有していた。反応混合物の上方には、水の沸騰を防止するのに十分な圧力で窒素雰囲気を維持した。ＢＰＡ油相を反応器に供給する際、撹拌は任意に継続又は停止した。移送管路は１２５℃に加熱維持した。

【００６１】

実施例１：クロロホルメートオリゴマー「Ａ」、「Ｂ」及び「Ｃ」の製造

クロロホルメート（ＣＦ）オリゴマー「Ａ」を含む塩化メチレン溶液の製造のために使用した作業条件を下記表１に示す。オリゴマークロロホルメート「Ｂ」及び「Ｃ」を含む塩化メチレン溶液も同様にして製造した。

【００６２】

【表１】

表１. CF-オリゴマー「A」製造のための作業条件

1500 mL	反応器の容積
4.20	(BPA由来繰返し単位のモル数に対する) p-クミルフェノール末端封鎖剤のモル%
200	CH_2Cl_2供給液中のトリエチルアミン(TEA)の濃度(ppm)
0.2	BPA油供給液中の水の重量分率
20	NaOHの重量パーセントで表したNaOH供給液の濃度
5.15	ホスゲンの供給速度(グラム/分)
18.9	NaOH溶液の供給速度(グラム/分)
14.0	BPA油の供給速度(グラム/分)
66.9	CH_2Cl_2/TEAの供給速度(グラム/分)

【００６３】

反応器は、再循環ループと付属の再循環ポンプ、二重平羽根インペラー付きの撹拌機、及び還流冷却器を備えた１．５リットルのガラス容器からなっていた。反応器は、ホスゲン（インペラー付近での液面下添加）、苛性アルカリ（表面上添加）、トリエチルアミンの塩化メチレン溶液、及びＢＰＡ油（８０ｗｔ％ＢＰＡと２０ｗｔ％H_2O）を添加するための供給口を有していた。冷却器からの排気は苛性アルカリスクラッバーに導き、次いで換気状態のよいフュームフード内で大気中に放出した。トリエチルアミンを含む塩化メチレン供給材料は、反応器ヘッドスペースを通して送入される供給流れとして反応器内に導入した。ＢＰＡ油は、再循環ループ上に位置する入口を通して反応器内に導入した。このような添加点の選択はＢＰＡ油供給系に背圧を与え、それがＢＰＡ油溶液からの水蒸気の蒸発を防止し、したがって移送管路中でのＢＰＡの凝固を防止した。反応器液面上での油混合物の供給のような他の供給オプションも試験した。これは、移送管路中での水蒸気の蒸発及びＢＰＡの凝固のために閉塞を生じた。最初、反応器は塩化メチレン及び水を約２：１の体積比で含み、反応器内の塩化メチレン及び水の混合物の全体積は約１リットルであった。次に、再循環ループポンプを始動し、続いてまず塩化メチレン、次いでＢＰＡ油、次いで苛性アルカリ（２０重量％水酸化ナトリウム）、最後にホスゲンの順序で供給材料の導入を開始した。すべての供給材料は流量制御下で添加したが、これは各反応体の量を前記反応体の導入速度で調節したことを意味する。反応器のｐＨは監視したが、調節はしなかった。反応器の圧力は、ベントスクラッバー中に存在する水柱により、大気圧よりわずかに高く維持した。反応器内の反応混合物の体積は、再循環ループ上に位置する出口を通して反応器の内容物の一部を連続的に取り出すことで維持した。出口は、再循環ポンプより下流にあると共に、ＢＰＡ油を導入する再循環ループの供給入口より上流にある点に位置していた。生成物オリゴマークロロホルメートは、さらなる反応を防止するため、１Ｎ　ＨＣｌ中に捕集した。総クロロホルメート濃度（「総［ＣＦ］」）、正味クロロホルメート濃度（「正味［ＣＦ］」）及び重量平均分子量（M_w）に関して生成物オリゴマークロロホルメート「Ａ」の特性を表示するデータを表２に示す。表２中には、オリゴマークロロホルメート「Ａ」の分子量は、ポリスチレン分子量標準を用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（M_w）として示す。「正味」及び「総」クロロホルメート濃度は、オリゴマークロロホルメートの塩化メチレン溶液１リットル当たりのクロロホルメート基（ＣｌＣＯＯ）モル数で表す。オリゴマークロロホル

メート「Ａ」、「Ｂ」及び「Ｃ」に関する追加のデータを表３に示す。

【００６４】

【表２】

表２：オリゴマークロロホルメート「A」の特性表示

7,080 ダルトン	M_w (ポリスチレン標準)
0.048 M	正味クロロホルメートレベル
0.179 M	総クロロホルメートレベル

【００６５】

実施例２～１１：オリゴマークロロホルメートの重合

模擬プラグ流れ反応器内でオリゴマークロロホルメート「Ａ」及び「Ｂ」の重合を行った（実施例２～１０）。オリゴマークロロホルメート「Ａ」は、管形連続流れ反応器内でも重合させた（実施例１１）。実施例２～１１で得られた結果を、オリゴマークロロホルメート「Ｃ」の重合（比較例１）及びホスゲンを用いる標準的なバッチ反応条件下でのビスフェノールＡの重合（比較例２～７）と比較する。本発明の方法に従ってオリゴマークロロホルメートを連続的に重合させるための一般的に有用な作業条件及び好ましい作業条件を表３に示す。

【００６６】

【表３】

表３．連続重合のための作業条件

パラメーター	範囲	好ましい範囲
CF オリゴマーの Mw	2,000-10,000 ダルトン	4,000-8,000 ダルトン
“正味” クロロホルメート	0.04-0.12 M[a]	0.045-0.08 M[a]
トリエチルアミン触媒	0.5-3.0 モル%[b]	0.8-1.2 モル%[b]
水性相分率	0.25-0.40[c]	0.28-0.38[c]
%過剰 NaOH	5-15%[d]	5-15%[d]
固形分の重量%	5-25% (CH_2Cl_2に対して)	12-22%
温度	20-50°C	30-45°C
圧力	0-200 psig	0-100 psig

[a] M = 有機相１リットル当たりのクロロホルメート基のモル数。[b] モル%は、ビスフェノール由来繰返し単位のモル数に対する百分率で表したトリエチルアミンのモル数をいう。[c] 全体積に対する百分率で表した水性相の体積。[d] オリゴマー供給混合物中の (ヒドロキシ基１モル当たり１モルのNaOH) ＋ (正味クロロホルメート基１モル当たり２モルのNaOH) の化学量論的所要量を超えるモル%過剰量。

【００６７】

本発明の方法を実証するために「模擬プラグ流れ反応器」を使用した。反応は、加熱マントル又は水浴、ＴＥＦＬＯＮ櫂型撹拌機、還流冷却器、ｐＨ電極、並びに苛性アルカリ（ＮａＯＨ溶液）及び触媒の急速添加用入口を備えた５００ｍＬの撹拌モートンフラスコ内で行った。反応器には、まず（予め製造した）オリゴマークロロホルメート溶液「Ａ」、「Ｂ」又は「Ｃ」１００ｍＬを仕込み、加熱マントル又は水浴を用いて所望の開始反応温度に合わせた。撹拌を開始した。時刻０で、ＮａＣｌ及び重合で使用するＮａＯＨのすべてを含む水溶液とトリエチルアミン触媒とを反応器に迅速に仕込んだ。３０秒ごとに試料を採取し、市販のホスゲン検出紙で残留クロロホルメートが検出されなくなるまで続けた。反応器の内容物はプラグ流れ反応器を通過するひと塊りの流体に相当するので、このような重合反応実施方法を「模擬プラグ流れ反応」と呼んだ。重合時間は、クロロホルメ

ートが検出されなかった最初の試料の時間と見なした。クロロホルメート基と有機ヒドロキシル基とが反応する可能性を阻止すると共に、すべての残留モノマー及び末端封鎖剤を有機相中に移動させるため、各試料を１Ｎ　ＨＣｌ中で反応停止させた。次に、有機相をＧＰＣで分析することで、ポリスチレン標準を用いて重量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）の値を求めた。２－クロロ－１，３，２－ジオキサホスホランによる誘導体化の後、^{31}Ｐ－ＮＭＲで試料の残留芳香族ヒドロキシル及び遊離ＢＰＡを分析した。実施例２～１０及び比較例１に関するデータを表４にまとめて示す。「ｐｐｍ」として示した値は、単離して乾燥した固体樹脂１キログラム当たりの成分のミリグラム数を表す。ポリカーボネートは、高剪断条件下において高温水中で塩化メチレンを蒸発させることで塩化メチレン溶液から単離した。これらの結果は、各種の作業条件下で重合反応を行うことにより、比較的短い反応時間（約１０分以下）の条件下で芳香族ヒドロキシル基を実質的に含まない生成物が得られることを示している。これらのデータはさらに、界面重合段階で使用する溶媒１リットル当たりクロロホルメート基約０．０４モルを超える正味クロロホルメート濃度を有することの重要性も示している（実施例２～１０と比較例１とを比較されたい）。

【００６８】

【表４】

表４：模擬プラグ流れ重合条件下でのクロロホルメートオリゴマーの重合

例	CF	総[CF][a]	正味[CF][b]	出発オリゴマーの M_W	Agitation rate[c]	TEA のモル%[d]	% 過剰 NaOH[e]	温度, ℃
2	A	0.179	0.048	7,080	320	0.8	5	35
3	A	0.179	0.048	7,080	320	1.2	5	20
4	A	0.179	0.048	7,080	170	0.8	5	20
5	A	0.179	0.048	7,080	170	1.2	15	20
6	A	0.179	0.048	7,080	205	1	10	27.5
7	B	0.234	0.124	3,900	320	1.2	15	35
8	B	0.234	0.124	3,900	320	0.8	5	35
9	B	0.234	0.124	3,900	320	0.8	15	20
10	B	0.234	0.124	3,900	320	1.2	5	20
CE-1	C	0.150	0.034	6,650	320	1.0	10	20-25

[a] 有機相１リットル当たりのクロロホルメート基のモル数。[b] 有機相１リットル当たりの(クロロホルメート基のモル数) － (ヒドロキシ基のモル数)。[c] 毎分回転数 (rpm)で表した攪拌速度。[d] 存在するBPA由来繰返し単位１モル当たりのTEA (トリエチルアミン)のモル%。[e] オリゴマー供給混合物中の (ヒドロキシ基１モル当たり１モルのNaOH) ＋ (正味クロロホルメート基１モル当たり２モルのNaOH)の化学量論的所要量を超えるモル%過剰量。

【００６９】

【表５】

表４：続き

例	水性相の体積分率[e]	重合時間(分)	生成物の M_w	M_w/M_n	残留 OH の ppm	残留 BPA の ppm
2	0.33	4	36,970	2.64	<5	<30
3	0.25	4	37,010	2.65	<5	<30
4	0.33	12	35,460	2.59	<5	<30
5	0.33	7.5	36,590	2.61	<5	<30
6	0.29	7	36,040	2.60	<5	40
7	0.25	7	34,640	2.68	<5	<30
8	0.25	5.5	36,190	2.65	<5	<30
9	0.33	4	37,180	2.65	6	<30
10	0.33	4	38,310	2.69	11	<30
CE-1[f]	0.33	2	31,890	2.58	>500[g]	10,000[h]

[e] 反応混合物の全体積に対する水性相の体積分率。 [f] 「CE-1」は比較例１である。 [g] 存在する残留芳香族OH基100万部当たり500部を超える。[h] ポリマーに対するBPAのGPC面積カウント数に基づく。

【００７０】

実施例１１：管形反応器内での連続重合

使用した管形反応器は九つの混合セクションを含み、その各々に続いて「滞留時間」セクションが存在していた。混合セクション及び管形反応器の長さに沿ったその位置は次の通りであった。混合セクションＮｏ．１及び２は各々、ｏ．ｄ．３／１６”（外径３／１６インチ）で長さ４－７／８インチのＫＥＮＩＣＳ（登録商標）型ＫＯ－ＦＬＯ（登録商標）ミキサー、及びそれに続くｏ．ｄ．１／４”で長さ７インチのＫＯ－ＦＬＯ（登録商標）静止ミキサーからなっていた。混合セクションＮｏ．３～７（五つのセクション）は各々、ｉ．ｄ．１／８”で長さ７インチのＴＥＦＬＯＮ管からなっており、各長さのＴＥＦＬＯＮ管には高い剪断力を発生し得るＴＥＦＬＯＮ混合インサートが充填されていた。混合セクションＮｏ．８及び９（二つのセクション）は各々、ｏ．ｄ．１／４”のＫＯ－ＦＬＯミキサーからなっていた。上述した混合セクションの各々に続いて「滞留時間」セクションが存在していた。最初の八つの「滞留時間」セクションの各々は、１／４”（０．２５インチ）の外径（ｏ．ｄ．）を有する長さ１０フィートの銅管からなっており、九番目の滞留時間セクションは１／４”（０．２５インチ）の外径及び１８フィートの長さを有するＴＥＦＬＯＮ管からなっていた。九つの混合セクション及び九つの「滞留時間」セクションからなる管形反応器系の全容積は４６５ミリリットル（ｍＬ）であった。管形反応器のどの部分も断熱されていなかった。ＫＯ－ＦＬＯ静止ミキサーは主としてブレンディングのために設計されており、高強度混合を達成するためのものではない。さらに、管材からなる「滞留時間」セクションは無視できる程度の追加混合しかもたらさなかった。管形反応器には、混合セクションＮｏ．１の末端から連続的に供給を行った。三つの独立した供給材料流れを導入した。供給材料Ｎｏ．１は実施例１で製造したオリゴマークロロホルメート「Ａ」の塩化メチレン溶液であり、供給材料Ｎｏ．２は水酸化ナトリウム及び塩化ナトリウムの水溶液であり、供給材料Ｎｏ．３は触媒の流れ（トリエチルアミンの塩化メチレン溶液）であった。任意には、連続オリゴマー化反応器からの二相混合物を追加の苛性アルカリ及び触媒の流れと共に反応器に供給できる。表５には、実施例１１の反応のために使用した作業条件を示す。すべての供給材料は、計量ポンプを通して周囲温度（２２℃）で送入した。生成物ポリカーボネートを含む反応器流出液は、最後の滞留時間セクションの末端で捕集し、１Ｎ　ＨＣｌで反応停止した。次いで、ＧＰＣにより、分子量分布について有機相の特性を決定した。単離して乾燥した生成物ポリカーボネートを、^{31}Ｐ－ＮＭＲにより、残留芳香族ヒドロキシル基含有量、残留ＢＰＡ含有量及びｐ－ク

ミルフェノール末端封鎖剤含有量について分析した。

【００７１】

【表６】

表５：実施例１１で使用した作業条件

供給液 No. 1 (有機供給液):	0.775 gm-mole 繰返し単位/L 有機供給液 正味 [CF]: 0.048 gm-mole/L 総 [CF]: 0.179 gm-mole/L (オリゴメライザーに添加した) 繰返し単位に対して 4.2 モル%の末端封鎖剤 76 gm/min 供給速度
供給液 No. 2 (水性供給液):	1.6 wt% NaOH 17 wt% NaCl 36.7±1.1 gm/min 水性供給液供給速度 1.069 ×化学量論的 NaOH 供給速度
供給液No. 3 (触媒供給液):	0.0157 gm トリエチルアミン/gm TEAのCH_2Cl_2溶液 3.9±0.8 gm/min 触媒溶液供給速度 繰返し単位に対して 1.037 mole%
水性相分率:	0.33
圧力降下:	95-100 psig
滞留時間:	4.8 分

【００７２】

実施例１１をなす実験の経過中に、生成物ポリカーボネート組成物を含む流出液の試料を３回採取した。生成物ポリカーボネートに関するデータを下記表６にまとめて示す。三つの試料は８分間にわたって採取した。

【００７３】

【表７】

表６：実施例１１の生成物ポリカーボネートの性質

M_w	35,760-36,020 ダルトン (PS標準)
M_w/M_n	2.66-2.67
残留 ArOH	7-25 ppm (wt/wt 固体ポリマー)
残留 BPA	228-1150 ppm
残留 PCP 末端封鎖剤	<60 ppm

【００７４】

このように、本方法は１０分未満の滞留時間で完全に封鎖されたポリマーを製造する。わずかに高い正味クロロホルメートレベルを有する供給材料を用いることで、３０ｐｐｍの検出限界より低い残留ＢＰＡレベルが得られるであろうと断言される。「残留ＡｒＯＨ」は、単離して乾燥した生成物ポリカーボネートの全残留芳香族ヒドロキシル基含有量をいう。同様に、「残留ＢＰＡ」及び「残留ＰＣＰ末端封鎖剤」は、単離して乾燥した生成物ポリカーボネート中におけるビスフェノールＡ及びｐ－クミルフェノールのそれぞれの濃度をいう。

【００７５】

比較例２～７：バッチ重合

以下の実験の説明は、比較例３、５及び７で実施した段階を示している。比較例２、４及び５は、「再ホスゲン化」段階を使用しなかった点を除けば、全く同様に実施した。

【００７６】

実施例１のように装備した反応器に、ＢＰＡ（１６５グラム）、CH_2Cl_2（５７２ｍＬ）、H_2O（３２５ｍＬ）、ｐ－クミルフェノール（６．９０７グラム）、トリエチルアミン（０．７３グラム）及び５０ｗｔ％ＮａＯＨ（５グラム）を仕込んだ。この混合物に、ホスゲンを５．０グラム／分の速度で１５．７分間添加した。ホスゲンの添加中には、ｐＨを１０．５の設定値に維持するため、５０重量％水酸化ナトリウム水溶液（５０ｗｔ％ＮａＯＨ）を滴下した。ホスゲン添加の完了後、反応混合物の試料を取り出し、１Ｎ　ＨＣｌで反応停止した。この試料を「反応終点」試料と呼ぶ。次いで、例３、５及び７については、反応混合物中に追加のホスゲン（５グラム）を導入した。この場合にも、約１０．５のｐＨを維持するのに十分な５０ｗｔ％ＮａＯＨを添加した。第二のホスゲン添加の完了後、反応混合物の第二の試料を取り出し、１Ｎ　ＨＣｌで反応停止した。この試料を「再ホスゲン化」試料と呼ぶ。比較例２～７に関するデータを下記にまとめて示す。比較例２～７の各々では、比較例３、５及び７で実施した第二のホスゲン化段階（「再ホスゲン化」）中に使用したホスゲンを考慮しなければ、ＢＰＡ１モル当たり１．０７モルのホスゲンを使用した。比較例３、５及び７では、全部でＢＰＡ１モル当たり１．１４モルのホスゲンを使用した。表７中では、「残留ＯＨのｐｐｍ」という見出しは、単離及び乾燥後における（ポリカーボネート生成物１００万部当たりの部数で表した）ヒドロキシル基の重量として表される濃度を示している。同様に、「残留ＢＰＡのｐｐｍ」という見出しは生成物ポリカーボネート中に存在するＢＰＡの量を示しており、前記ＢＰＡの量は単離して乾燥したポリカーボネート生成物１００万部当たりのＢＰＡの部数として表されている。

【００７７】

【表８】

表７　比較例

例	再ホスゲン化?	Mw	Mw /Mn	残留 OH の ppm	残留 BPA の ppm
CE-2	なし	39320	2.61	47	<30
CE-3	あり	38920	2.58	9	<30
CE-4	なし	38780	2.63	16	<30
CE-5	あり	39230	2.60	13	<30
CE-6	なし	38540	2.61	25	<30
CE-7	あり	39010	2.61	27	<30

【００７８】

表７中のデータは、模擬プラグ流れ反応及び管反応の両方で得られる多分散性（M_w／M_n）がバッチ条件下で得られるものと同等であることを示している。また、バッチ条件下では、かなり過剰のホスゲンを使用した場合でも残留芳香族ヒドロキシル基が存在することも認められる。このように本発明の方法は、低い残留ヒドロキシル基レベルを達成するために使用しなければならない過剰ホスゲンの量を制限するという追加の利益をもたらすことがわかる。

【００７９】

以上、本発明を特にその好ましい実施形態について詳しく説明してきたが、本発明の技術的思想及び技術的範囲内で様々な変形及び修正が可能であることは当業者ならば理解されよう。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/25186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G64/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/08311 A (GEN ELECTRIC) 31 January 2002 (2002-01-31) claims 1-36	1-25
A	EP 0 306 838 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 15 March 1989 (1989-03-15) claims 1-4; example 1	1-25
A	EP 0 434 888 A (MITSUBISHI CHEM IND) 3 July 1991 (1991-07-03)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 January 2004	15/01/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Decocker, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 03/25186

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0208311 A	31-01-2002	US 6414178 B1	02-07-2002
		US 2002035234 A1	21-03-2002
		AU 7687401 A	05-02-2002
		BR 0112774 A	24-06-2003
		EP 1307499 A2	07-05-2003
		WO 0208311 A2	31-01-2002
EP 0306838 A	15-03-1989	JP 1065126 A	10-03-1989
		JP 2528331 B2	28-08-1996
		BR 8804491 A	28-03-1989
		EP 0306838 A2	15-03-1989
		KR 9108323 B1	12-10-1991
EP 0434888 A	03-07-1991	JP 3199231 A	30-08-1991
		DE 69027518 D1	25-07-1996
		DE 69027518 T2	16-01-1997
		EP 0434888 A2	03-07-1991
		ES 2088394 T3	16-08-1996
		US 5047497 A	10-09-1991

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

（特許庁注：以下のものは登録商標）
ＴＥＦＬＯＮ

(72)発明者 シルバ，ジェームズ・マニオ
アメリカ合衆国、１２０６５、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ノッティンガム・ウェイ・ノース、２０番
(72)発明者 ブイ，ピエール・アンドレ
アメリカ合衆国、１２０６５、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、タロー・ウッド・ドライブ、１７８番
(72)発明者 ファイヴィ，トマス・ジョセフ
アメリカ合衆国、１２３０８、ニューヨーク州、スケネクタデイ、ベッドフォード・ロード、８３１番
(72)発明者 ダルダリス，デビッド・ミッシェル
アメリカ合衆国、１２０２０、ニューヨーク州、ボールストン・スパ、ミドル・ストリート、６４番

Ｆターム(参考) 4J029 AA10 AB05 AC01 BB10A BB10B BB13A BB13B BB16A BB16B BD09A
BD09B BD09C BH02 DB07 HC01 HD07 KE11 LA20