

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4979168号
(P4979168)

(45) 発行日 平成24年7月18日 (2012. 7. 18)

(24) 登録日 平成24年4月27日 (2012. 4. 27)

(51) Int. Cl.

C O 8 G 64/26 (2006.01)

F I

C O 8 G 64/26

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-511520 (P2001-511520)	(73) 特許権者	591063187
(86) (22) 出願日	平成12年7月6日 (2000. 7. 6)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2003-505548 (P2003-505548A)		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公表日	平成15年2月12日 (2003. 2. 12)		ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/006380		D-51368 Leverkusen, Germany
(87) 国際公開番号	W02001/005869	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成13年1月25日 (2001. 1. 25)		弁理士 田中 光雄
審査請求日	平成19年6月26日 (2007. 6. 26)	(74) 代理人	100101454
(31) 優先権主張番号	199 33 070.0		弁理士 山田 卓二
(32) 優先日	平成11年7月19日 (1999. 7. 19)	(74) 代理人	100088801
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 山本 宗雄
(31) 優先権主張番号	199 62 016.4		
(32) 優先日	平成11年12月22日 (1999. 12. 22)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
前置審査		最終頁に続く	

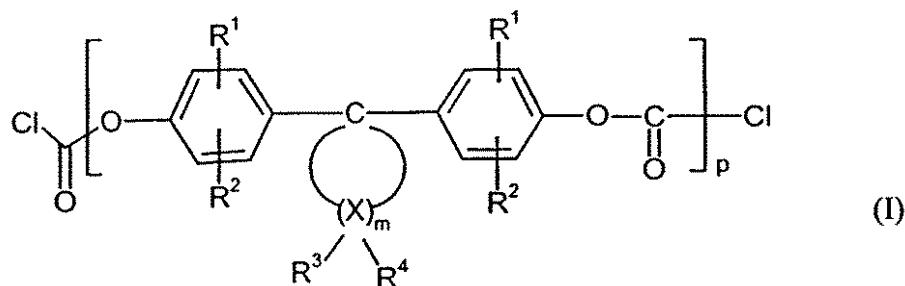
(54) 【発明の名称】 選択された脂環式ビスフェノールと他のビスフェノールから生成されるビスクロロ炭酸エステルオリゴマー

(57) 【特許請求の範囲】

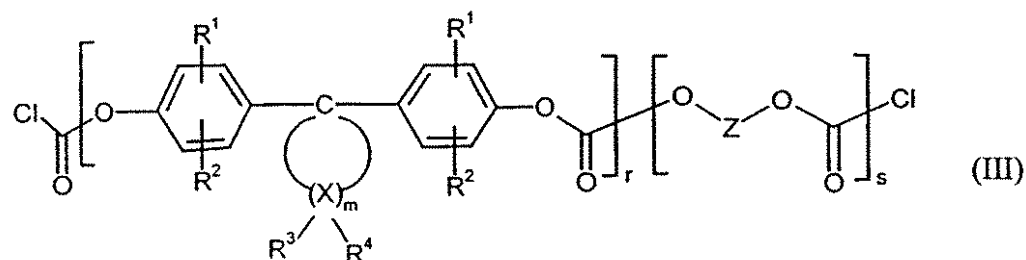
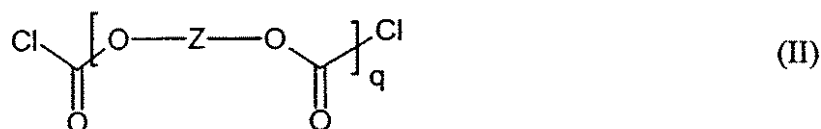
【請求項 1】

線形の統計的なコポリカーボネートの製造のための式 (I)、(II) および (III) で表されるビスクロロ炭酸エステルの混合物であって、式 (III) のビスクロロ炭酸エステルが統計的に構成されている、混合物。

【化 1】



10



20

(ここで、
 R^1 および R^2 は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_5 \sim C_6$ -シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリールおよび $C_7 \sim C_{12}$ -アラルキルを表し、
 m は、4 ~ 7 の整数であり、
 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_6$ -アルキルを表し、そして
 X は、(I) または (III) 中の繰り返し単位 1 個につき少なくとも 1 個の X 原子に関して R^3 および R^4 が同時にアルキルを表すのであれば、炭素を表し、
 Z は、炭素原子 6 個 ~ 30 個を有する芳香族基であって、芳香族核を 1 個以上含有し、置換されていてよく、そして脂肪族基または (I) 中の脂環式基とは異なる脂環式基またはブリッジ型架橋のつなぎとしてのヘテロ原子を含有していてよく、
 p 、 q 、 r および s は、1 ~ 15 の自然数を表し、および脂環式ビスフェノール単位と脂肪族ビスフェノール単位のマール比は、1 : 10 ~ 10 : 1 である。)

30

【請求項 2】

環式コ-オリゴカーボネートの製造のための請求項 1 記載のビスクロロ炭酸エステルの混合物の使用。

40

【請求項 3】

線形の統計的なコポリカーボネートの製造のための請求項 1 記載のビスクロロ炭酸エステルの混合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、2 相反応において、選択された脂環式ビスフェノールとそれ以外のビスフェノールとからホスゲンの導入により生成されるビスクロロ炭酸エステル(Bischlorkohlensäureester)オリゴマーに関する。

【0002】

ビスクロロ炭酸エステルは、例えば溶液重合から環式のポリカーボネート化合物(ドイツ

50

特許第19636539号公報によれば、高分子ポリカーボネート用の前駆体として) や線形のポリカーボネートを製造するための遊離体として適している。

【 0 0 0 3 】

ビスフェノール1,1-ビス(ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン (T M C ビスフェノール) は、高いガラス温度(glass temperature)のポリカーボネートを生成する。より低いガラス温度のポリカーボネートは、そのより優れた作業性のために、しばしば必要とされている。

【 0 0 0 4 】

好適な化合物は、例えば、他のビスフェノールとのコポリマーである。

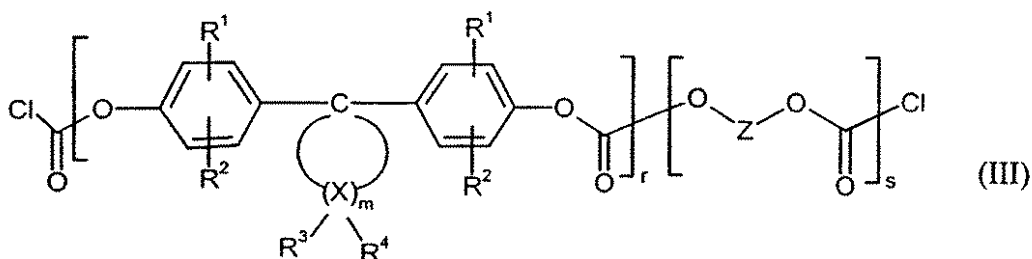
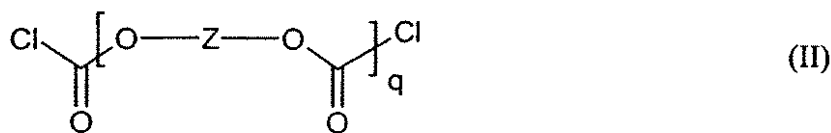
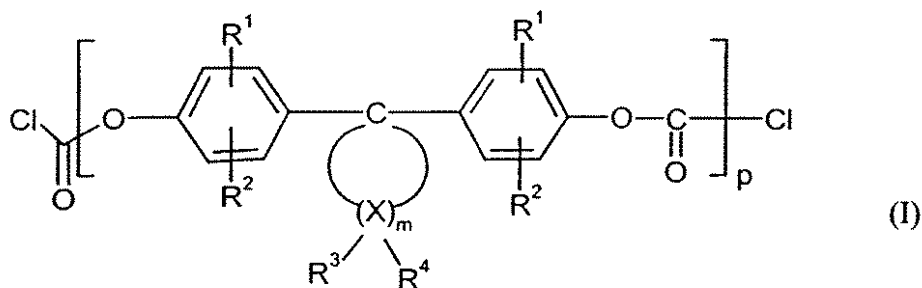
【 0 0 0 5 】

一般に、T M C ビスフェノールのビスクロロ炭酸エステル前駆体オリゴマー (前駆体 1 ; V 1) を別のビスクロロ炭酸エステル前駆体オリゴマー (前駆体 2 ; V 2) と反応前に混合することは可能である。しかし、それから、ビスフェノールモノマー (V 1) および (V 2) の統計的な連続物がその後の反応で得られず、その代わりに、前駆体 1 と前駆体 2 のブロックが形成される。このため、それ自体が T M C ビスフェノールと他のビスフェノールから統計的に構成されるビス炭酸エステル前駆体オリゴマーを調製することが望ましい。

【 0 0 0 6 】

従って、本発明は、式 (I)、(II) および (III) のビスクロロ炭酸エステルの混合物を提供する。

【 化 3 】



(ここで、 R^1 および R^2 は、互いに独立して、水素、ハロゲン、好ましくは塩素または臭素、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_5 \sim C_6$ -シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール、好ましくはフェニル、および $C_7 \sim C_{12}$ -アラルキル、好ましくはフェニル- $C_1 \sim C_4$ -アルキル、特にベンジルを表し、 m は、4 ~ 7 の整数であって、好ましくは4または5であり、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_6$ -アルキルを表し、そ

10

20

30

40

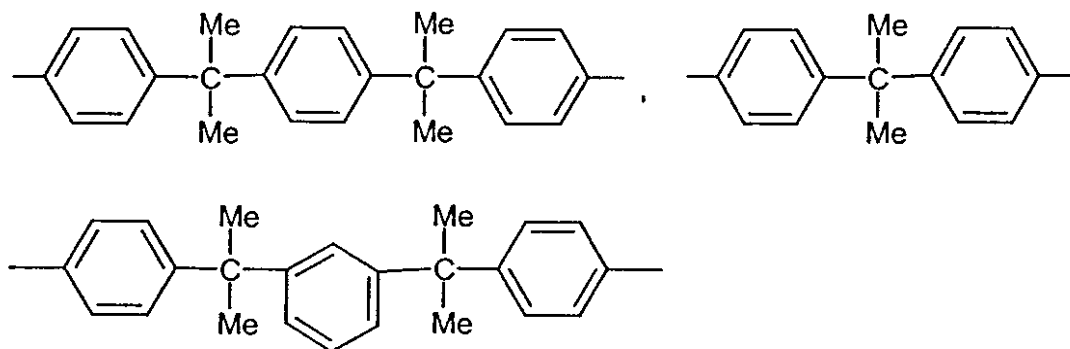
50

してXは、上記(Ⅰ)または(Ⅲ)中の繰り返し単位1個につき少なくとも1個のX原子に関して R^3 および R^4 が同時にアルキルを表すのであれば、炭素を表し、Zは、炭素原子6個～30個を有する芳香族であって、芳香族核を1個以上含有し、置換されていてよく、そして脂肪族基または(Ⅰ)中の脂環式基とは異なる脂環式基またはブリッジ型架橋のつなぎとしてのヘテロ原子を含有していてよく、p、q、rおよびsは、1～15の自然数を表し、および脂環式ビスフェノール単位と脂肪族ビスフェノール単位のモル比は、1:10～10:1である。

【0007】

Zは、好ましくは以下のものである。

【化4】

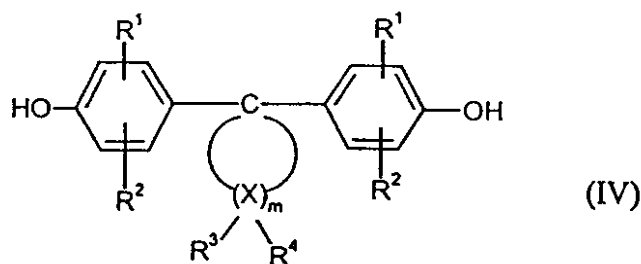


(ここで、Meは、メチル基である。)

【0008】

ビスクロロ炭酸エステル混合物は、好ましくは、式(Ⅳ)と(Ⅴ)のビスフェノールのモル比1:10～10:1の混合物に、水と有機溶媒、好ましくは塩化メチレンから成る2相系において、-5～40℃でホスゲンを導入することにより調製される。水相のpHは、アルカリ金属水酸化物もしくはアルカリ土類水酸化物を添加するかまたはそれを先に供給することにより、1～13、好ましくは2～9に維持する。

【化5】



【化6】



(ここで、X、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 およびmは、式(Ⅰ)に関して示した意味を表す。)

【0009】

好ましくは、分子(Ⅳ)1個につき1～2個のX原子、特に唯1個のX原子における R^3 および R^4 は、同時にアルキルを表す。

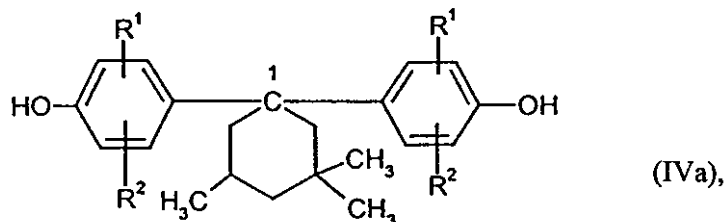
【0010】

好ましいアルキル基は、メチルである。ジフェニル置換されたC原子(C - 1)に対して位のX原子は、好ましくは、ジアルキル置換されていないが、C - 1に対して位では、アルキル2置換が好ましい。

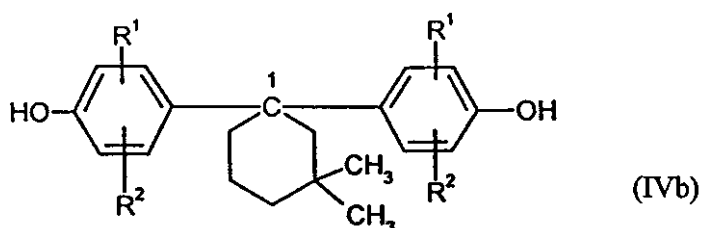
【0011】

脂環式基中の環に炭素原子を5個および6個有するジヒドロキシジフェニルシクロアルカン(式(IV)中、mが4または5であるもの)が好ましく、例えば、下記の式(IVa)~(IVc)のジフェノールである。

【化7】

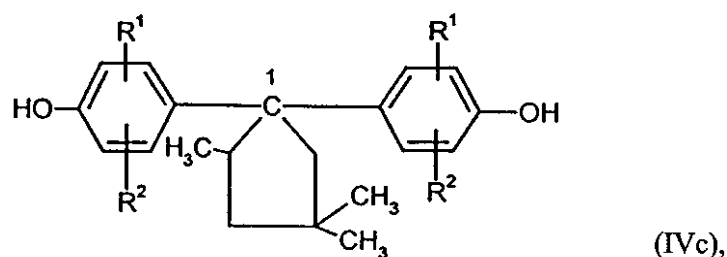


10



20

【化8】



30

ここで、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(式(IVa)においてR¹およびR²がHを表すもの)が特に好ましい。ポリカーボネートは、式(I)のジフェノールからドイツ特許出願第P3832396.6号に従って生成されてよい。

【0012】

繰り返し単位には、式(IV)のジフェノールに加えて、他のジフェノール、例えば式(V)で表されるものが使用される。

40

【化9】



【0013】

前記式(V)で表される好適なジフェノールは、式中、Zが、炭素数6~30の芳香族基でかつ芳香族核を1個以上含有し、置換されていてもよく、しかも式(I)に対応するも

50

のとは別の脂肪族基もしくは脂環式基、またはブリッジ型架橋のつなぎとしてヘテロ原子を含有していてもよいものである。

【0014】

式(V)のジフェノールの例は、ヒドロキノン、レゾルシノール、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、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、c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)、'-ビス(ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、並びにこれらの環-アルキル化および環-ハロゲン化された化合物である。

【0015】

好ましいジフェノールは、c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)、'-ビス(ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)、'-ビス(ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼンおよび2,2-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンであり、c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)、'-ビス(ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンおよび2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが特に好ましい。

【0016】

前記ジフェノールおよびそれ以外の好適なジフェノールは、例えば、研究論文：エイチ・シュネル(H.Schnell)著、「ケミストリー・アンド・フィジックス・オブ・ポリカーボネーツ(Chemistry and Physics of Polycarbonates)」、インターサイエンス・パブリッシャーズ、ニューヨーク、1964年に開示されている。

【0017】

ビスフェノール類(V)とそれ以外のビスフェノール類の混合物も当然、コ-ビスフェノール(cobisphenols)として使用してよい。

【0018】

これに関し、他の好ましいビスフェノールの例は、以下のものである。4,4'-ジヒドロキシジフェニル、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)シクロヘキサン、c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)、'-ビス(ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、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-4,4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,4-ビス(3,4-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、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。

【0019】

式(IV)のビスフェノールとして使用される化合物は、好ましくは、1,1-ビス(ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンまたは1,1-ビス(ヒドロキシフェニル)-3-メチルシクロヘキサンであり、特に好ましくは、1,1-ビス(ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンである。

【0020】

式(V)のビスフェノールとして使用される化合物は、好ましくは、2,2-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA)、1,1-ビス(ヒドロキシフェニル)エタン、または2,2-ビス(ヒドロキシフェニル)ブタンであり、特に好ましくは、2,2-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンである。

【0021】

本発明は、環式コ-オリゴカーボネートの製造のための本発明のビスクロロ炭酸エステル混合物の使用も提供する。

【0022】

環式コ-オリゴカーボネートの合成は、塩化メチレン中のビスクロロ炭酸エステルと、3~15モル%の有機アミン、好ましくはトリエチルアミンとの混合物の溶液を、塩化メチレンと水との2相混合物に同時に添加することによって行われる。その間、水相のpH値

10

20

30

40

50

は、アルカリ金属水酸化物もしくはアルカリ土類水酸化物を添加または先に供給することによって、7～13、好ましくは9～11に維持され、そして温度は、0～40、好ましくは30～40である。必要に応じて、10モル%までの他のビスフェノール類を更に使用する。

【0023】

本発明は、線形の統計的なコポリカーボネートの製造のための本発明のビスクロロ炭酸エステルの混合物の使用も提供する。

【0024】

本発明のビスクロロ炭酸エステルから生成される高分子ポリカーボネートは、任意に他のビスクロロ炭酸エステルと組み合わせて、ポリカーボネート製造のための公知の方法により、好ましくは相界面法により生成されてよい（エイチ・シュネル著、「ケミストリー・アンド・フィジックス・オブ・ポリカーボネーツ」、ポリマー・レビューズ、第IX巻、33頁以降、インターサイエンス・パブリッシャーズ、1964年を参照のこと）。

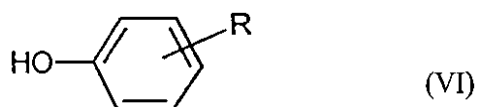
【0025】

線形の統計的なコポリカーボネートの合成は、例えば、ビスクロロ炭酸エステルの混合物の塩化メチレン溶液を、水に溶解された無機塩基、好ましくはアルカリ金属水酸化物と、 pH 7～13および0～40の温度において、有機アミン、好ましくはトリエチルアミンもしくはN-エチルピペリジン0.01～2モル%の存在下、場合により式(IV)および(V)のビスフェノール類を0～80モル%およびモノフェノール類を0～7モル%添加して、2相反応により行われる。

【0026】

通常使用される濃度の一官能価の化合物は、それ自体公知のポリカーボネートの分子量制御のための連鎖停止剤として使用される。好適な化合物は、例えば、フェノール、tert-ブチルフェノールまたは他のアルキル置換フェノールである。特に、少量の式(IV)のフェノールが分子量を制御するのに適している。

【化10】



(式中、Rは、分岐された C_8 -および/または C_9 -アルキル基を表す。)

【0027】

アルキル基R中、 CH_3 プロトンの割合は、好ましくは47%～89%であり、 CH -および CH_2 プロトンの割合は、好ましくは53%～11%である。同様に、好ましくは、Rは、OH基に対してo-および/またはp-位にあり、特に好ましくは、オルト体の割合の上限は20%である。連鎖停止剤は一般に、用いられるジフェノールに対して0.5～10モル%、好ましくは1.5～8モル%の量で使用される。

【0028】

得られるコポリカーボネートは、ブロック型構造でも交互構造でもない。得られるコポリカーボネートは、統計的に構成される。

【0029】

以下の実施例により、本発明をより詳細に説明する。

【0030】

実施例

実施例1

本発明のビスクロロ炭酸エステル混合物の調製

ホスゲン300gを、TMCビスフェノール155g(0.5モル)、BPA 114g(0.5モル)および塩化メチル1.2Lから成る混合物に0で150分間かけて導入した。同時に、25%NaOHを添加して、混合物の pH 値を2～5にした。このために

、約 1 L の NaOH を要した。ホスゲンの導入後、 pH 値を 8 ~ 9 に調節して、溶液がホスゲンを含まなくなるまで窒素を通過させた。相分離した後、有機相を 1 N HCl で洗浄し、その後、水で洗浄して硫酸ナトリウムで乾燥させて、蒸発させた。収率は、285 g であり、加水分解性塩素の含量は 14.5 % であった。非オリゴマー化ビスクロロ炭酸エステルの混合物は理論上、加水分解性の塩素を 18.0 % 含有している。従って、 p 、 q 、 r および s が 1 未満であるオリゴクロロ炭酸エステル部分が含まれている。

【0031】

実施例 2

環式オリゴカーボネートの調製

(使用例)

塩化メチレン 200 mL、水 7 mL、9.75 モルの NaOH 水溶液 2 mL およびトリエチルアミン 2.4 mL を 40 で 1 リットルフラスコに同時に入れて、激しく攪拌しながら、実施例 1 のビスクロロ炭酸エステル混合物 78.8 g の塩化メチレン溶液 200 mL、0.75 モルの NaOH 水溶液 59 mL およびトリエチルアミンの 10 % 塩化メチレン溶液 25 mL を 28 分間かけて導入した。ビスクロロ炭酸エステルの溶液の導入は、液面下で行った。相分離した後、生成物を 1 N HCl で洗浄し、水で 3 回洗浄して、有機相を蒸発させた。60.2 g の物質が得られた。これは、HPLC によれば、約 80 % 程度の環式化合物から構成されていた。

【0032】

実施例 3

線形のポリカーボネートの調製

(使用例)

実施例 1 のビスクロロ炭酸エステル 39.4 g、54 % NaOH 62 g、 p -tert-ブチルフェノール 0.53 g および塩化メチレン 400 g をフラスコに入れ、 N -エチルピペリジン 0.1 g をそこへ添加し、次いで、混合物を 1 時間攪拌した。混合物は、 HCl で酸性化し、有機相を分離して、真空乾燥オーブンで蒸発させた。相対溶液粘度 (25 において塩化メチレン中 0.5 %) 1.29 およびガラス温度 199 のポリカーボネート 30 g が得られた。

10

20

フロントページの続き

(74)代理人 100126789

弁理士 後藤 裕子

(72)発明者 ヴォルフガング・エーベルト

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 0 クレーフェルト、デルパーホーフシュトラッセ 3 1 番

(72)発明者 ブルクハルト・ケーラー

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 3 レーフェルクーゼン、ヴィースドルファー・プラッツ 1 0 番

(72)発明者 チェン・ユン

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 0 クレーフェルト、ボーデルシュヴィングシュトラッセ 1 2 番

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 1 3 9 9 1 4 (J P , A)

特開平 0 6 - 1 0 0 6 8 5 (J P , A)

特開平 0 8 - 2 4 5 7 8 0 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 0 1 6 2 3 (J P , A)

特開平 0 9 - 0 2 5 3 3 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 64/00-42