

(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.

C08G 64/26 (2006.01)

F 1

C08G 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 バイエル アクチエンゲゼルシャフト B a y e r A k t i e n g e s e l l s c h a f t ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン (番 地なし) D - 5 1 3 6 8 L e v e r k u s e n , G e r m a n y
(86) (22) 出願日	平成12年7月6日(2000.7.6)	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(65) 公表番号	特表2003-505548 (P2003-505548A)	(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
(43) 公表日	平成15年2月12日(2003.2.12)	(74) 代理人	100088801 弁理士 山本 宗雄
(86) 國際出願番号	PCT/EP2000/006380		
(87) 國際公開番号	W02001/005869		
(87) 國際公開日	平成13年1月25日(2001.1.25)		
審査請求日	平成19年6月26日(2007.6.26)		
(31) 優先権主張番号	199 33 070.0		
(32) 優先日	平成11年7月19日(1999.7.19)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		
(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

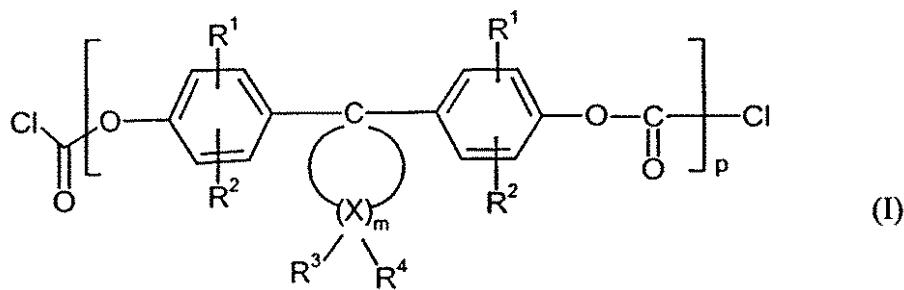
(54) 【発明の名称】選択された脂環式ビスフェノールと他のビスフェノールから生成されるビスクロロ炭酸エステル
オリゴマー

(57) 【特許請求の範囲】

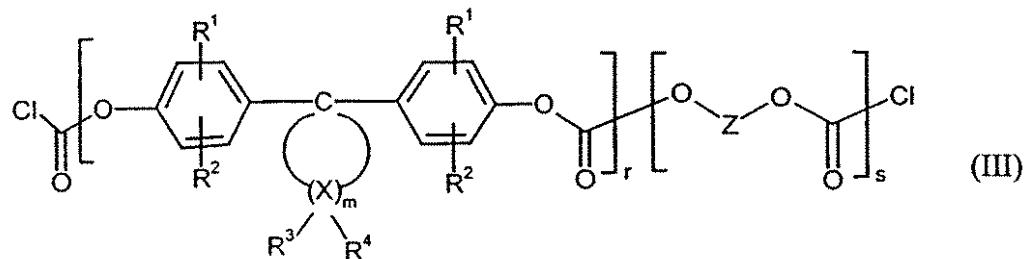
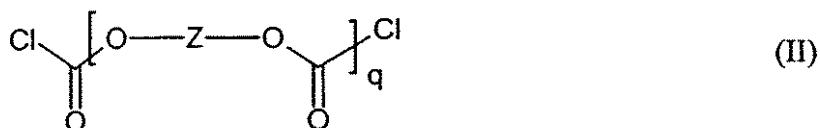
【請求項 1】

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、

R¹ および R² は、互いに独立して、水素、ハロゲン、C₁ ~ C₈-アルキル、C₅ ~ C₆-シクロアルキル、C₆ ~ C₁₀-アリールおよびC₇ ~ C₁₂-アラルキルを表し、mは、4 ~ 7の整数であり、

R³ および R⁴ は、互いに独立して、水素またはC₁ ~ C₆-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R³ および R⁴ 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モル比は、1 : 10 ~ 10 : 1である。)

【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。

30

【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。

40

【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(Bischlorkohlensau-reester)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。

【0003】

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(TMC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。

【0004】

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。

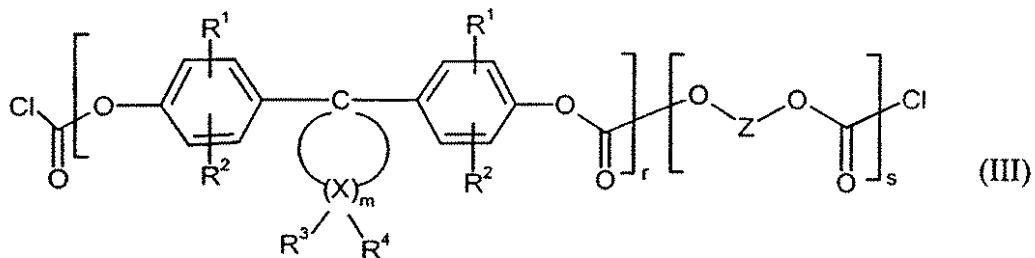
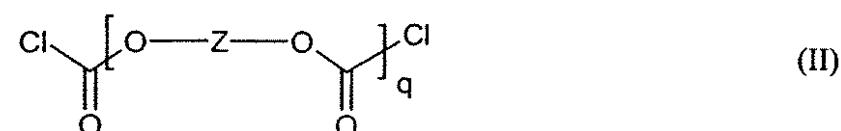
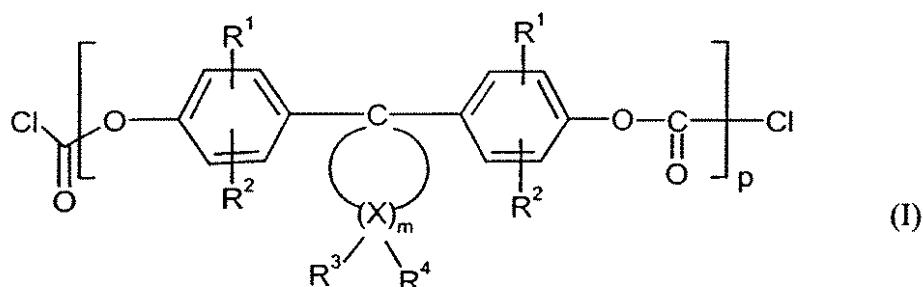
【0005】

一般に、TMC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; V1)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; V2)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(V1)および(V2)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TMC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クロロ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。

【0006】

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、R¹およびR²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、C₁～C₈-アルキル、C₅～C₆-シクロアルキル、C₆～C₁₀-アリール、好ましくはフェニル、およびC₇～C₁₂-アラルキル、好ましくはフェニル-C₁～C₄-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、R³およびR⁴は、互いに独立して、水素またはC₁～C₆-アルキルを表し、そ

10

20

30

40

50

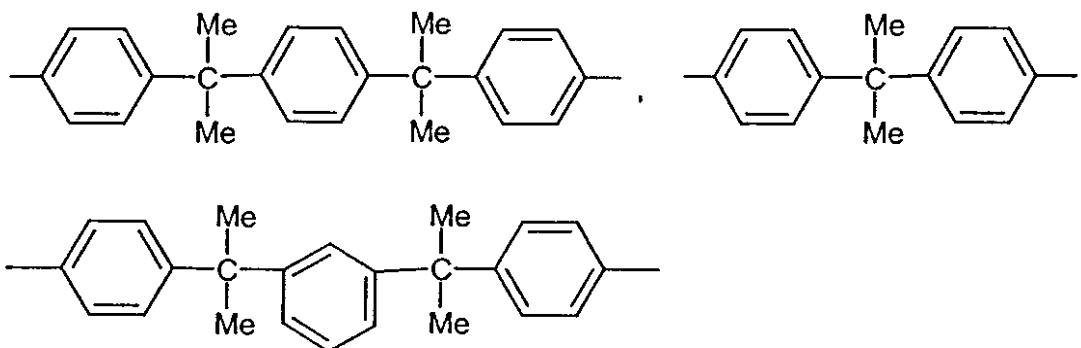
してXは、上記(I)または(III)中の繰り返し単位1個につき少なくとも1個のX原子に関してR³およびR⁴が同時にアルキルを表すのであれば、炭素を表し、Zは、炭素原子6個～30個を有する芳香族であって、芳香族核を1個以上含有し、置換されていてよく、そして脂肪族基または(I)中の脂環式基とは異なる脂環式基またはブリッジ型架橋のつなぎとしてのヘテロ原子を含有していてよく、p、q、rおよびsは、1～15の自然数を表し、および脂環式ビスフェノール単位と脂肪族ビスフェノール単位のモル比は、1：10～10：1である。

【0007】

Zは、好ましくは以下のものである。

【化4】

10



20

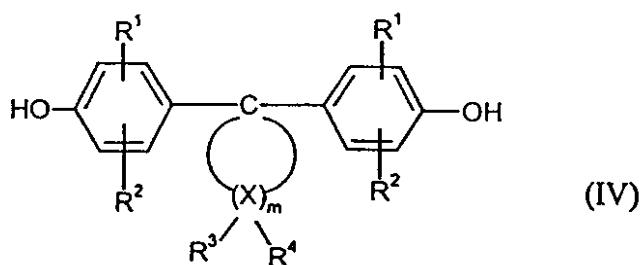
(ここで、Meは、メチル基である。)

【0008】

ビスクロロ炭酸エステルの混合物は、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】

30



【化6】

40



(ここで、X、R¹、R²、R³、R⁴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R³およびR⁴は、同時にアルキルを表す。

【0010】

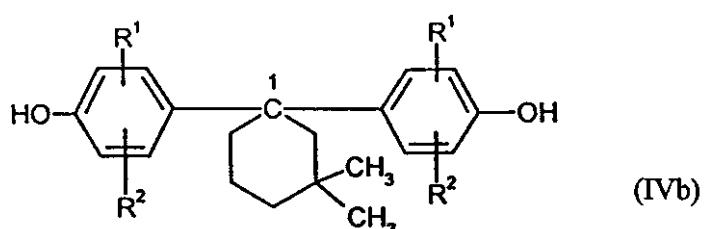
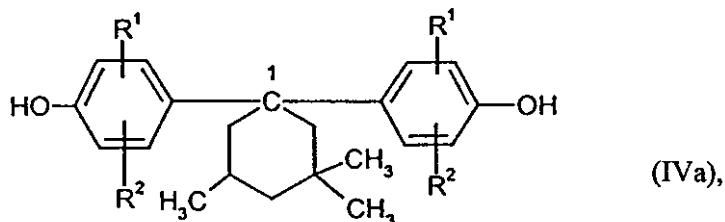
50

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。

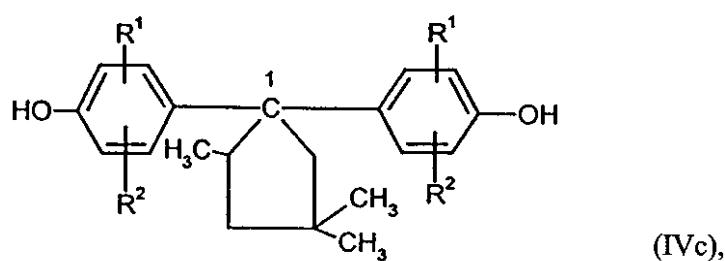
[0 0 1 1]

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】



【化 8】



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P 3832396.6号に従って生成されてよい。

【 0 0 1 2 】

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。

【化 9】



【 0 0 1 3 】

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

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、'，'-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】

好みのジフェノールは、'，'-ビス(ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、'，'-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、'，'-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)プロパンが特に好み。

【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)」、インターライエンス・パブリッシュヤーズ、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、他の好みの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、'，'-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-ジプロモ-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、好みには、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、特に好みには、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、好みには、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、特に好みには、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の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、好みに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・レヴューズ、第IX巻、33頁以降、インターライエンス・パブリッシャーズ、1964年を参照のこと)。

10

【0025】

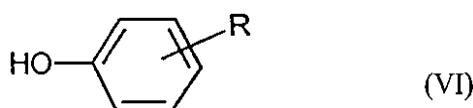
線形の統計的なコポリカーボネートの合成は、例えば、ビスクロロ炭酸エステルの混合物の塩化メチレン溶液を、水に溶解された無機塩基、好ましくはアルカリ金属水酸化物と、pH 7～13および0～40の温度において、有機アミン、好ましくはトリエチルアミンもしくはN-エチルピペリジン0.01～2モル%の存在下、場合により式(IV)および(V)のビスフェノール類を0～80モル%およびモノフェノール類を0～7モル%添加して、2相反応により行われる。

20

【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】



30

(式中、Rは、分岐されたC₈-および/またはC₉-アルキル基を表す。)

【0027】

アルキル基R中、CH₃プロトンの割合は、好ましくは47%～89%であり、CH-およびCH₂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、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。

40

【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

50

、約1L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1N 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、285g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)

10

塩化メチレン200mL、水7mL、9.75モルのNaOH水溶液2mLおよびトリエチルアミン2.4mLを40℃で1リットルフラスコに同時に投入して、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78.8gの塩化メチレン溶液200mL、0.75モルのNaOH水溶液59mLおよびトリエチルアミンの10%塩化メチレン溶液25mL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1N HClで洗浄し、水で3回洗浄して、有機相を蒸発させた。60.2g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

20

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39.4g、54%NaOH 62g、p-tert-ブチルフェノール0.53gおよび塩化メチレン400gをフラスコに入れ、N-エチルピペリジン0.1g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、真空乾燥オープンで蒸発させた。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30gが得られた。

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 - 47800クレーフェルト、デルパーホーフシュトラーセ31番

(72)発明者 ブルクハルト・ケラー

ドイツ連邦共和国デー - 51373レーフエルクーゼン、ヴィースドルファー・プラツツ10番

(72)発明者 チエン・ユン

ドイツ連邦共和国デー - 47800クレーフェルト、ボーデルシュヴィングシュトラーセ12番

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特開昭63-139914(JP,A)

特開平06-100685(JP,A)

特開平08-245780(JP,A)

特開平10-101623(JP,A)

特開平09-025339(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 64/00-42