(昭和 38 年 10 月 20 日受理)

ポリカーボネートの合成に関する研究(第 7 報)

2,3 のポリカーボネートの合成

野 口 昭 雄*・本 名 幸 作*

Studies on the Synthesis of Polycarbonates. VII

Synthesis of Several Polycarbonates

Akio NOGUCHI Kōsaku HONNA

It was clarified that the synthesis of polycarbonate from tetrachlorobisphenol A could be carried out in the same way as in the case of bisphenol A except for using of a suitable catalyst during blow of phosgene.

Also, the synthesis of polycarbonates from diallyl-bisphenol-A, and bisphenol-B, -C, amixture of-A and-B could be made under the same condition as in the case of bisphenol A. However, polycarbonates from bisphenol B and C, differing from that of bisphenol A, showed infinite solubility in solvents of high boiling point, such as xylene. The new hard and transparent polymer was also obtained by heating diallyl carbonate of xylylene glycol with a small amount catalyst.

I. 緒 言

前報までの報告はすべて4,4'-ジオキシジフェニル-2,2-プロパン(ビスフェノールA)のポリカーボネート(以下 PC と略記)についてであった。もちろんこれ以外のジフェノールから PC の合成は可能であり、その特性についても若干報告されている。たとえばビスフェノール B, C などの非対称ビスフェノールからの PC¹⁾, 耐燃性などの改良を主眼としたテトラクロルビスフェノールAからの PC¹⁾, あるいは表面硬度の改良などを目的としたジアリルビスフェノール A からの PC²⁾, ビスフェノールAのジアリルカーボネートからの PC³⁾などがある。しかしいずれもビスフェノールAの場合と同様詳細な合成条件については何等報告がないので、われわれはそれらの合成条件の検討と物性の測定を行なった。

また新ポリマーとして、ビスフェノールの代りにキシ

リレンジリコールを用い、これにアリルクロロホルメートを反応させて熱硬化性を有するジアリルカーボネートを合成し、2,3 の物性を測定した。

II. 実 験 の 部

1. 実験方法

- i. ホスゲン吹込, 重縮合は大体において前報までの方法と同じである。
- ii. テトラクロルビスフェノールA, ジアリルビスフェノールAから合成したポリマー分子量は一応第3報でのべたビスフェノールAからのポリマーの場合と同一の式により算出した。
- iii. 熱硬化性樹脂は, 2枚のガラス板の間にビニール管をはさみ, クリップでとめて板状のすきまをつくり, このなかへモノマーを注ぎ入れ, つぎにこれを恒温槽の中で加温して成型した。
- iv. 引掻硬度は, マルテンズ式硬度計を使用し, 荷重 50 g/mm² で測定した。

* 出光興産株式会社徳山製油所研究課(山口県徳山市新宮町)

2. テトラクロルビスフェノールAより PC の合成

文献¹⁾によれば、このPCはビスフェノールAよりのPCと比較して、1) 二次転移点、融点はいずれも高く、2) 耐燃性、耐アルカリ性にすぐれ、3) 引張強度が若干大きいという長所がある。しかし衝撃強度は約 1/30 に低下するという短所がある。

この PC の合成法は特許に若干実施例があるのみで、詳細は不明であったので、その反応条件につき検討を行なった。

i. 収率と触媒添加。第3報で既報のごとく、ビスフェノールAの場合には、ビスフェノールA 1 mol 当りカセイソーダを 2.85 mol 使用すれば、ビスフェノールAの反応率は 100% となり得たが、テトラクロルビス

表 1 各種ビスフェノールの構造式

名 称	構 造 式
テトラクロルビスフェノールA	
ジアリルビスフェノールA	
ビスフェノールB	
ビスフェノールC

図 1 吹込時触媒添加量とオリゴマー分子量、ポリマー収率

吹込	込	重縮合
4-Cl-ビスフェノールA	18.3 g (0.05 mol)	NaOH 4.8 g
NaOH	6.0 g (0.15 mol)	H ₂ O 40.0 cc
H ₂ O	80.0 cc	
CH ₂ Cl ₂	68.0 cc	
温度	25°C	

フェノールAの場合には 図 1 にも示すごとく 1 mol 当りカセイソーダ 3 mol 使用しても反応率は約 40% にす

ぎないことがわかった。そこで 表 2 に示すごとき水溶液をつくり、その pH を測定したところ、テトラクロルビスフェノールAの方が酸性が強く、その-OH の解離度が高いことがわかった。これはおそらく塩素の +I 効果によるものと考えられる。したがって $(^+)\text{O}-\text{B}-\text{O}(^+)$ 型のイオンの数からのみいえば、テトラクロルビスフェノールAとホスゲンの反応は、ビスフェノールAとホスゲ

表 2 ビスフェノール溶液 pH, 温度 25°C

	ビスフェノール	NaOH	H ₂ O	pH
テトラクロルビスA	4.58 g / 1/80 mol	1.00 g / 1/40 mol	20cc	11.2
ビスA	2.85 g	"	"	13.2

ンの反応よりその速度は大となるはずである。しかし反面テトラクロルビスフェノールAでは、*o*-位の塩素の立体効果が大きく作用し、ビスフェノールAよりも反応しにくくなったものと考えられる。

そこでホスゲン化のさいに触媒としてトリメチルベンジルアンモニウムクロライド (TMBAC と略記) の添加を試みた。

図 2 触媒添加量と分子量変化

反応条件は 図 1 に示す。

図 1, 2 の実験結果からもわかるように、テトラクロルビスフェノールAに対し重量で 0.3% 以上使用すればビスフェノールAの反応率は 100% に近く、しかも時間さえかければ分子量も十分大きくなり得ることがわかった。以後の実験では少し余裕をみて吹込時に 0.6% 添加することとした。

ii. 重縮合速度と触媒量 図 2 で明らかなように吹込時に 0.6% の触媒を入れても、クロルの影響のためか

ビスフェノールAの場合にくらべ重縮合速度は小さい(ビスフェノールAでは0.05%で十分)。そこで第2段目の重縮合時にもさらに触媒を添加した。結果を図3

図3 重縮合時触媒添加量と分子量変化

吹込	重縮合		
4-Cl-ビスフェノールA	18.3 g(0.05mol)	NaOH	4.8 g
NaOH	6.0 g(0.15mol)	H ₂ O	40.0 cc
H ₂ O	80 cc	温度	25°C
CH ₂ Cl ₂	68 cc		
TMBAC	0.6%

図4 メタノール添加量と分子量変化

吹込	重縮合		
4-Cl-ビスフェノールA	18.3 g(0.05mol)	NaOH	4.8 g
NaOH	6.0 g(0.15 mol)	H ₂ O	40 cc
H ₂ O	80.0 cc	TMBAC	2%
TMBAC	0.6%		
CH ₂ Cl ₂	68.0 cc		

に示すが、2% 位添加すると始めて重縮合初期における分子量増加速度は、2 万/hr 位になることがわかった。そこで以下の実験では重縮合時の触媒添加量を2%とすることにした。

iii. 分子量と抑制剤 つぎに吹込時に0.6%, 重縮合時にさらに2%の触媒を添加した場合につき、ポリマー分子量の調節を検討した。調節剤としてメタノールを使用した。図4, 5に示すごく、この場合もメタノールの添加量によってポリマー分子量を任意に調節できることがわかった。

図5 メタノール添加量とポリマー分子量

図4の各実験の最高分子量をプロットしたもの

3. ジアリルビスフェノールAとビスフェノールAの混合物よりPCの合成 ビスフェノールAより合成されたPCの欠点としては、一般に熱可塑性樹脂の一つの宿命ともいえる表面硬度の低いこと、耐溶剤性の悪いことがあげられる。これが改良法の一つとしてビスフェノールAのベンゼン核に二重結合をもったアリル基を結合させて熱硬化性とする方法が提案された²⁾。しかし特許には反応条件の詳細なデータがないので、これについて検討を加え、ついで得られたポリマーの圧縮成型を試みた。

i. ビスフェノールAのジアリルエーテルの合成 ビスフェノールA 50g (0.22 mol), 塩化アリル 38.1g (0.50 mol), ヨウ化カリ(触媒) 0.5 g, 四塩化炭素 70 cc からなる混合液中に、かくはんしながら徐々にカセイカリ 25.8 g (0.46 mol) と水 26 cc からなる水溶液を添加した後約 80°C で 6 hr 反応させ、つぎにアルカリ洗い、

水洗を行なう。最後に減圧蒸留により溶剤、水を除去すると、淡カッ色粘稠な液体が得られる。収率 95%。

ii. ジアリルビスフェール A の合成 上記エーテルの液面上に炭酸ガスを流通せしめながら、約 200°C で 2 hr 加熱せしめると、転位反応を起してきわめて粘稠な液体、ジアリルビスフェノール A に変化する。転化率 97%。

iii. アリル PC の合成 (一段法) 特許²⁾によれば、ジアリルビスフェノール A 単独のものよりビスフェノール A/ジアリルビスフェノール A=3/1 (モル比) の共重縮合物が最も表面硬度の高いものが得られるというので、とりあえず以下すべての実験では共重縮合を行なった。

一段法はホスゲン吹込時に触媒を添加してホスゲン吹込と同時に重縮合を行なわせて、一段でポリマーを得る方法である。ただし後述の二段法にくらべて分子量分布はかなり広いものとなり、さらに 図 6 に示すごとく塩

図 6 触媒添加量と塩化メチレン不溶解物、ポリマー分子量

吹込	重縮合	
ビスフェノール A	11.4 g (0.05 mol)	H ₂ O 79 cc
ジアリルビスフェノール A	5.1 g (0.017 mol)	CH ₂ Cl ₂ 65 cc
NaOH	7.8 g (0.195 mol)	温度 25°C

化メチレンに不溶の巨大分子も生成してくるので、余り適当な方法とはいえない。図 6 に吹込終了時の分子量と触媒量との関係を示した。

iv. アリル PC の合成 (二段法) ジアリルビスフェノール A は触媒なしでもよくホスゲンと反応し、吹込時のカセイソーダ必要量はビスフェノール A の場合とほぼ同一であった。そこで吹込時に触媒を加えず、吹込終了後カセイソーダを加えて重縮合を行なう際に触媒を加えた。まず 図 7 に示すごとく実験を行なって重縮合速度との関連を求めた。これより大体 0.5% の触媒を使用すれば十分であることがわかった。

図 7 重縮合時触媒添加量と分子量変化

吹込	重縮合
ビスフェノール A	11.4 g H ₂ O 79 cc NaOH 3.4 g
ジアリルビスフェノール A	5.1 g CH ₂ Cl ₂ 65 cc H ₂ O 39 cc
NaOH	7.8 g 温度 25°C メタノール 0 温度 25°C

つぎに重縮合時に触媒を 0.75% 使用し、メタノール (分子量抑制剤) の量を変えた実験を行ない、各実験の最高分子量とメタノール量との関係をプロットしたのが 図 8 である。これよりビスフェノール A の場合と同様メタノール量を加減することによって任意に分子量を調節できることがわかった。

図 8 メタノール添加量と最高分子量

反応条件: 重縮合時に触媒を 0.75% 使用する以外は 図 7 と同一

v. 成型、物性 上述のごとく合成したポリマーを圧縮成型して引掻硬度の測定を行なった。分子量 24,000, 圧力 50~150 kg/cm², 温度 230°C, 加圧時間 6min。成

型品の引掻硬度 0.100~0.105 mm。ビスフェノールAよりのPCとくらべ、わずかによい程度の値しか得られなかった。加熱不十分のため三次元化が満足に進行しなかったためと考えられるが、上記の温度より高く、また時間を長くすると発泡がはげしく成型品は得られなかったで、さらに合成条件などを検討する必要がある。

4. ビスフェノール B, ビスフェノール C およびビスフェノール (A+B) から PC の合成 文献¹⁾に報告された物性測定値によれば、ビスフェノールAと比較してこれといった特徴はみとめられない。しかしポリマーの非対称的な構造より考えて、結晶性および溶解性などがかなり変化するのではないかと考えられたので、各単一 PC およびビスフェノール (A+B) 共重縮合物について、その合成条件とポリマーの溶解性などを検討した。

ポリマーは、ビスフェノールAの場合とほぼ同一条件で合成できるので詳細については省略し、表 3 にその溶解特性を示した。これよりビスフェノールB, ビスフェノールCからのPCは、ビスフェノールAからのPC

表 3 各種の PC 溶解特性 温度 25°C

原料ビスフェノール	ポリマー分子重量	塩化メチレン	トリクレネ	キシレン
A	2.98×10^4	23%	0	0
B	2.79×10^4	無制限にとけあう	同左	32%
C	2.85×10^4	同上	同上	—
A+B (B 10 mol%)	2.74×10^4	29%	8.8%	—
A+B (B 30 mol%)	2.92×10^4	32%	12.5%	—

とことなり一定の溶解度を示さずぼうじゅん状になり、またビスフェノールAにビスフェノールBを添加してホスゲン化、重縮合したものは溶解度が増加することがわかった。したがってビスフェノールB, ビスフェノールCおよびビスフェノール (A+B) からのPCはこれらの特性を利用して成型品以外の塗料、絶縁ワニスなどに適

当していると考えられる。

5. ビスフェノールAのジアリルカーボネートおよびその重合体の合成²⁾

i. アリルクロロホルメート 文献には詳細な合成法の記載がないので、最初エチルクロロホルメートなどの例にならってジメチルアニリンを脱酸剤として使用したが、ジメチルアニリンの塩酸塩が析出してかくはん困難となり温度調節ができず、またロ別のさいホールドアップが多く収率が低かった。そこでつぎに脱酸剤を加えないで試みたところ、かくはんも温度調節も順調となり、収率は向上した。つぎに溶剤エーテルの使用をやめたところ若干ジアリルカーボネートが増加し、アリルクロロホルメートの収率がわずかに低下した。

ii. ビスフェノール A のジアリルカーボネート 合成法は、ビスフェノール A 0.15 mol とアリルクロロホルメート 0.307 mol をアセトン 40 cc にとかし、これに 30 min かけて 30% カセイソーダ水溶液 43 g (0.325 mol) を加えた後室温で 2 hr かくはんする。反応終了後塩化メチレンを加えて希釈し、水洗する。その後溶剤を蒸留、除去すると粘稠な無色透明液体が得られる。収率 91.0%, n_D^{20} 1.5424, d_4^{20} 1.2。

iii. 熱重合 上で得られた液体に 1~3% の過酸化ベンゾイルを加えて 75°C で 30 hr 加熱重合せしめたところ、硬い透明板が得られた。表 5 に主な物性の測定値を示した (本ポリマーを BPDAC と略称する)。

表 5 熱硬化性 PC の 2,3 の性質

種 類	引 掻 強 度 mm	引張強度 kg/cm ²	衝撃強度 ノッチなし ft-lb/in
1 BPDAC	0.070~0.075	85.0	0.88
2 <i>p</i> -XGDAC	0.071~0.075	371.4	1.97
3 <i>o</i> -XGDAC	0.065~0.070	—	1.59
4 <i>m</i> -XGDAC	0.070~0.075	470	1.82
5 DGDAC	0.060~0.065	420	1.88
6 メタクリル樹脂	0.065~0.070	500	—

表 4 アリルクロロホルメートの合成

EX	1	2	3	1/2/3 モ ル 比	エーテル cc	温 度 °C	ホスゲン 吹込時間 min	生 成 物 760 mmHg		
	アリルアルコール g	ジメチルアニリン g	ホスゲン g					初 留 45~109°C g	アリルクロ ホルメート 109~113°C %	ジアリルカ ーボネート 113°C 以上 %
1	58	121	117	1.0/1.0/1.2	160	0~15°	220	19.5	37.4	8.1
2	"	"	100	1.0/1.0/1.0	"	"	195	16.1	40.8	6.2
3	"	"	114	1.0/1.0/1.2	"	"	206	25.8	30.3	7.9
4	"	0	116	1.0/0/1.2	"	0~3°	190	3.4	79.7	1.3
5	"	0	115	1.0/0/1.2	0	"	210	2.6	78.6	3.1

6. キシリレングリコールのジアリルカーボネートおよびその重合体の合成 これは前項5のビスフェノールAの代りに *o, m, p*-キシリレングリコールを使用したものである。本ポリマーについての報文は現在のところ見当たらないが、すでに市販されているジエチレングリコールのジアリルカーボネート (略称 DGDAC) と比較してかなり興味あるものと予想されたので、キシレン利用研究の一環として合成法を検討し、また物性についても若干測定を行なった。

原料キシリレングリコールは、それぞれまずキシレンの塩素化によってキシリレンクロライドとなし、つぎに炭酸カリウム水溶液と加熱、加水分解後メタノールにて再結精製した。本物質を以下 *o, m, p*-XG と略称する。

i. ***p*-XG 系** *p*-XG 38 g (0.275 mol), ピリジン 52 g (0.658 mol) および塩化メチレン 100 cc 中に 15°C で約 1 hr かけてアリルクロロホルメート 72.6 g (0.602 mol) を添加し、後 25°C で 1 hr かくはんを行なった。つぎに少量の塩酸を加えて水洗浄を行ないピリジンなどを除去した後溶剤を除去すると無色透明でやや粘稠な液体が得られた。収率 94.9%, d_4^{20} 1.140。

つぎにここに得られた液体に 3~8% の過酸化ベンゾイルを加え 70°C で 24~74 hr 加熱重合せしめたところ硬い透明板が得られた。本ポリマーを以下 *p*-XGDAC と略称す。

ii. ***o*-XG 系, *m*-XG 系** についても *p*-XG の場合とほぼ同様にして合成することができた。以上のようにして得られた熱硬化ポリマーの 2, 3 の物性を表5に示した。また参考データとしてメタクリル樹脂などの値も掲載した。

III. 結 語

ビスフェノールAからのポリカーボネート(PC)合成研究の結果をもとにして、テトラクロルビスフェノール

A, ジアリルビスフェノールAなどからの PC 合成について、検討した結果つぎのごとき結論を得た。

1. テトラクロルビスフェノールAからの PC は、吹込時に触媒を入れることによって反応率を約100%となし得、またメタノール抑制剤によって各種分子量のものが得られることがわかった。

2. ジアリルビスフェノールAからの PC は、ビスフェノールAとほぼ同様の条件で合成できた。

3. ビスフェノールB, C およびビスフェノール(A+B)からの PC も、ビスフェノールAとほぼ同様の条件で合成し得ることがわかった。特にビスフェノールB, ビスフェノールCからの PC は、いずれもビスフェノールAからの PC とことなり、キシレンなどの高沸点溶剤とも無制限にとけあうことが判った。またビスフェノールAにビスフェノールBを加えるにしたがって、得られる PC は高沸点溶剤にもだんだんとけるようになることがわかった。

4. ビスフェノールAのジアリルカーボネートは比較的簡単に合成できることがわかり、またこれに適当な触媒を加えて加熱すると硬いポリマーが得られた。

5. キシリレングリコールのジアリルカーボネートも比較的容易に合成でき、これは常法により過酸化ベンゾイルなどを少量添加し、70°C 位に加温するときわめてかたく、透明なポリマーが得られることがわかった。

終りに懇篤な助言を賜った東京工大資源化学研究所長森川清教授に厚くお礼申し上げます。また本研究の発表を許可された会社当局、ならびにご助言を頂いた製造部次長北脇金治博士、研究課長小林黎人博士に厚く感謝致します。

文 献

- 1) Hermann Schnell, *Ind. Eng. Chem.*, **51** 157 (1959)
- 2) T.F. Bladley, R.T. Holme, 日特公, 昭35-16699
- 3) J.A. Bdistol, F.B. Pope, *USP* 2, 587, 437 (1952)