



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 64/14, 64/20</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/10406</p> <p>(43) 国際公開日 1999年3月4日(04.03.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03743</p> <p>(22) 国際出願日 1998年8月24日(24.08.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/228742 1997年8月26日(26.08.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 岡本正哉(OKAMOTO, Masaya)[JP/JP] 石川康弘(ISHIKAWA, Yasuhiro)[JP/JP] 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: BRANCHED POLYCARBONATE RESIN AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 分岐状ポリカーボネート樹脂及びその製造方法</p> <p>(57) Abstract A branched polycarbonate resin which is prepared by using a tetrahydric phenol having a specific structure as the branching agent, has a branching agent content [branching agent/(dihydric phenol + end-capping agent + branching agent) x 100] of 0.05 to 0.5 mole % and satisfies the relationship: $y \geq 11x + 0.5$ (wherein x is the branching agent content of the resin; and y is the melt tension (g) thereof at 280 °C); and a process for preparing a branched polycarbonate from a dihydric phenol, phosgene or a carbonic acid ester, a branching agent and an end-capping agent, characterized by preparing an oligocarbonate, particularly one having chloroformate groups without the addition of the end-capping agent, and then reacting the oligocarbonate with the dihydric phenol and the end-capping agent. This process can provide a branched polycarbonate which is lowered in the branching agent content, exhibits a high melt tension and good melt characteristics, and can be stably molded through blow molding, extrusion, vacuum forming and so on.</p>		

(57)要約

分岐剤として特定構造を有する4価フェノールを用い、分岐剤含有率(分岐剤/(2価フェノール+末端停止剤+分岐剤)×100)×が0.05~0.5モル%、分岐剤含有率xと280℃における熔融張力y(g)の関係が $y \geq 11x + 0.5$ である分岐状ポリカーボネート樹脂に関するものである。また2価フェノール、ホスゲン又は炭酸エステル化合物、分岐剤及び末端停止剤から分岐状ポリカーボネートを製造する方法に関するものであって、末端停止剤を添加せず、ポリカーボネートオリゴマー、特にクロロホーメート基を有するオリゴマーを製造し、ついで、該オリゴマーと2価フェノール及び末端停止剤を反応させることを特徴とする。これにより分岐剤の含有率を低く抑え、熔融張力が高く、良好な熔融特性を有し、ブロー成形、押出成形、真空成形等において、安定した成形が可能な分岐状ポリカーボネートを提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

明細書

分岐状ポリカーボネート樹脂及びその製造方法

技術分野

本発明は、分岐状ポリカーボネート樹脂及びその製造方法に関し、詳しくは、分岐剤の含有率が低く、かつ溶融張力が高いため、ブロー成形、押出成形、真空成形等における成形性が改善された分岐状ポリカーボネート樹脂及びその製造方法に関するものである。

背景技術

一般に、ビスフェノールA等から製造されるポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性、機械特性に優れることから、幅広い用途で使用されている。しかし、該ポリカーボネート樹脂については、ブロー成形、押出成形、真空成形等の用途に用いた場合、通常、溶融張力が低いため成形品に厚みむらが生じたり、ドロダウンを生じたりして満足な成形品が得られないという欠点がある。

かかる欠点を解決する方法として、ポリカーボネート樹脂の重合時に、3個の官能基を有する分岐剤を0.1～2.0モル%程度添加して得た分岐状ポリカーボネート樹脂を用いる方法が、特開昭59-47228号公報に開示されている。しかしながら、この方法によって得た分岐状ポリカーボネート樹脂は、確かに溶融張力は増加するものの、未だ十分とは言えないレベルである。一方、十分な溶融張力を達成するためには多量の分岐剤を用いなければならず、この場合、分岐剤の添加量を増やしたことに起因して、架橋したポリカーボネート樹脂が生成しやすい状況になり、そのためゲルが発生しやすいという問題があった。また、分岐剤の添加量が増えれば、生成ポリカーボネートの耐衝撃性が低下する傾向にあることも指摘されており、分岐剤を添加できる量には限界があり、できる限り添加量を減らしたいという

要請があった。

一方、4価フェノールを分岐剤として用いて得た分岐状ポリカーボネート樹脂が、米国特許第4415725号に提示されている。しかしながら、この分岐状ポリカーボネート樹脂は、溶融張力が低く、ブロー成形、押出成形、真空成形等における成形性は十分なものとはいえないものである。

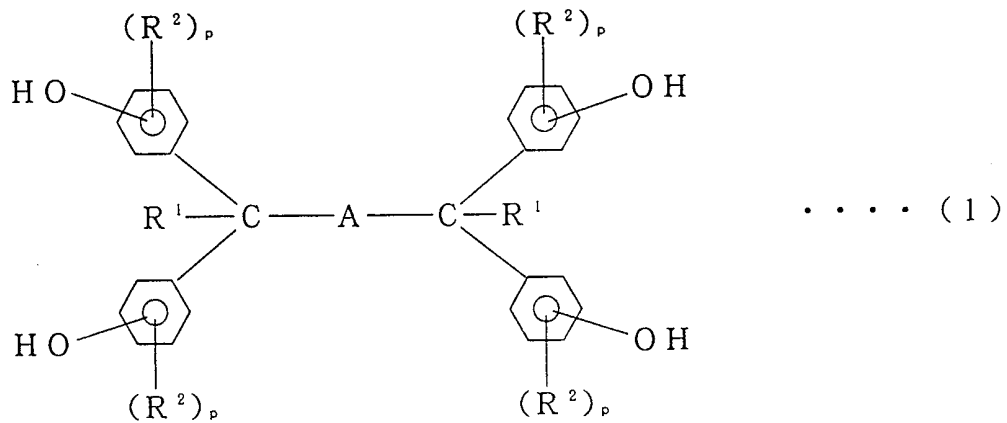
本発明の目的は、分岐剤の含有率は低く抑えた上に、溶融張力は高い値を有するという良好な溶融特性を有し、ブロー成形、押出成形、真空成形等においても安定した製造・成形が可能な分岐状ポリカーボネート樹脂を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、分岐状ポリカーボネート樹脂を重合するにあたり、特定の構造を有する4価フェノールを分岐剤として用い、特定の製造方法をとることにより、上記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成したものである。

即ち、本発明は、以下の分岐状ポリカーボネート樹脂及びその製造方法を提供するものである。

(1) 下記一般式で表される構造を有する4価フェノールを分岐剤として用いて得た分岐状ポリカーボネート樹脂であって、分岐剤含有率(分岐剤 / (2価フェノール + 末端停止剤 + 分岐剤) × 100) x が、0.05 ~ 0.5モル%であり、分岐剤含有率 x と280℃における溶融張力 y (g) との関係が、 $y \geq 1.1x + 0.5$ であることを特徴とする分岐状ポリカーボネート樹脂。



(式中、A、 R^1 、 R^2 、 p は各々、次のとおりである。

A： 単結合、炭素数1～20のアルキレン基又はアルキリデン基、炭素数3～20のポリメチレン基、炭素数5～20のシクロアルキレン基又はシクロアルキリデン基、炭素数6～20のアリーレン基又はアリールアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ を示す。

R^1 ： 水素、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアリールアルキル基を示す。

R^2 ： ハロゲン、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアリールアルキル基を示す。

p ： 0～4の整数を示す。)

(2) 2価フェノール、ホスゲン又は炭酸エステル化合物、分岐剤及び末端停止剤から分岐状ポリカーボネート樹脂を製造する方法におい

て、末端停止剤を添加することなく、まずポリカーボネートオリゴマーを製造し、ついで、該ポリカーボネートオリゴマーと2価フェノール及び末端停止剤を反応させることを特徴とする上記(1)に記載の分岐状ポリカーボネートの製造方法。

(3) 2価フェノール、ホスゲン、分岐剤及び末端停止剤から分岐状ポリカーボネート樹脂を製造する方法において、末端停止剤を添加することなく、まずクロロホーマート基を有するポリカーボネートオリゴマーを製造し、ついで、該ポリカーボネートオリゴマーと2価フェノール及び末端停止剤を反応させることを特徴とする上記(1)に記載の分岐状ポリカーボネートの製造方法。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳細に説明する。

1. 分岐状ポリカーボネート樹脂

本発明にかかる分岐状ポリカーボネート樹脂は、次の特性を有していることを特徴とする。

(1) 特性

①分岐剤含有率

分岐剤含有率とは、(2価フェノール+末端停止剤+分岐剤)の総モル数に対する分岐剤のモル%をいい、0.05～0.5モル%、好ましくは、0.07～0.45モル%である。0.05モル%未満であると、溶融張力が低く、ブロー成形が困難になり、0.5モル%を超えるとポリマーが架橋し、ゲルが発生する可能性があり、耐衝撃性が低下するおそれがある。

②分岐剤含有率 x と 280℃における溶融張力 y (g) との関係

さらに、分岐剤含有率 x と 280℃における溶融張力 y との間には、 $y \geq 1.1x + 0.5$ 、好ましくは $y \geq 1.3x + 0.5$ 、より好まし

くは $y \geq 1.4x + 0.5$ なる関係が成立していることが必要である。溶融張力は分岐剤の添加量の増加によって増大するが、分岐剤の添加量が増えればポリカーボネート樹脂の架橋によるゲル化を引き起こすおそれがあることから、分岐剤の添加量を低く抑えつつ、高い溶融張力を実現しているものであることが必要である。

③粘度平均分子量 (M_v)

粘度平均分子量 (M_v) については、19000～37000の範囲にあるものが好ましく、さらには、20000～30000のものがより好ましい。19000未満であると、溶融張力が低く、ブロー成形が困難になるおそれがあり、37000を越えると、流動性が悪く、成形性が悪くなる可能性がある。

(2) 製法

本発明にかかる分岐状ポリカーボネート樹脂の製造方法としては、特に制限なく、後述の原料を用いて製造することができる。具体的には、例えば、末端停止剤を添加することなく、2価フェノール、ホスゲン又は炭酸エステル化合物及び特定の分岐剤、その他反応に必要な成分を存在させることにより、ポリカーボネートオリゴマーを製造し、ついで、該ポリカーボネートオリゴマーと2価フェノール及び末端停止剤を反応させることが好ましく行われる。さらには、この場合、ポリカーボネートオリゴマーに末端停止剤を添加するにおいて、2価フェノールと同時に添加するのではなく、まず2価フェノールのみ添加してポリカーボネートオリゴマーに2価フェノールを反応させ、ついで末端停止剤を添加することが望ましい。

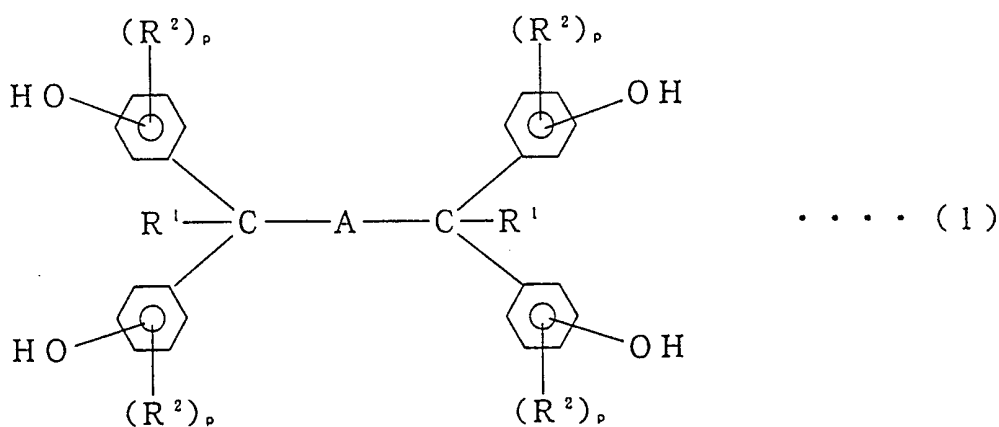
(i) 原料

2価フェノール、ホスゲン又は炭酸エステル化合物、分岐剤及び末端停止剤を原料として製造される。

① 2価フェノールとしては、ハイドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等やそれらのハロゲン誘導体があげられ、中でも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)が好ましく用いられる。これらの2価フェノールは単独で用いても、2種以上併用して用いてもよい。また、2価フェノール以外の2官能性化合物(例えば、デカンジカルボン酸のような2価カルボン酸等)を上記2価フェノールと一緒に用いてもよい。

② 炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等のジアルキルカーボネートがあげられる。これらの炭酸エステル化合物も単独で用いても、2種以上併用して用いてもよい。

③ 分岐剤は、以下の一般式で表されるものである。



(式中、A, R^1 , R^2 , p は各々、次のとおりである。

A : 単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基又はアルキリデン基、炭素数 3 ~ 20 のポリメチレン基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキレン基又はシクロアルキリデン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基又はアリールアルキレン基、-O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-を示す。

R^1 : 水素、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアリールアルキル基を示す。

R^2 : ハロゲン、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアリールアルキル基を示す。

p : 0 ~ 4 の整数を示す。)

具体的な化合物としては、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3, 3-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2, 6, 6-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1, 6, 6-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2, 5, 5-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2, 5, 5-テトラキス(3-ブロモ-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2(2-ヒドロキシフェニル)-2, 5, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2(4-ヒドロキシフェニル)-2, 5, 5-トリス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-2, 5, 5-トリス(3-クロロ-4-ヒドロキ

シフェニル)ヘキサシ、2(3-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)-2,5,5-トリシ(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサシ、2,2,5,5-テトラシ(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサシ、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5,5-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサシ、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラシ(4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラシ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、 α, α' -ジメチル- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラシ(4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、等が挙げられるが、中でも1,1,2,2-テトラシ(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。

これらの分岐剤は単独で用いても、2種以上併用して用いてもよい。

④末端停止剤としては、1価フェノールであればどのような構造のものでもよく、特に制限はない。例えば、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-tert-アミルフェノール、p-ノニルフェノール、p-クレゾール、2,4,6-トリブロモフェノール、p-ブロモフェノール、4-ヒドロキシベンゾフェノン、フェノール等が用いられる。これらの末端停止剤は単独で用いても、2種以上併用して用いてもよい。

(ii)また、本発明の特性を損なわない範囲で、酸化防止剤、離型剤、耐候剤、着色剤、核剤等の各種添加剤を配合してもよい。シート分野で建材用途として用いる場合は耐候剤を配合することが望ましく、また、発泡シートでは、核剤を配合することが望ましい。

2. 前記の分岐状ポリカーボネート樹脂の製造方法

本発明にかかる分岐状ポリカーボネート樹脂は、次の製造方法にて製造するのが好ましい。

原料として前述した2価フェノール、ホスゲン又は炭酸エステル化合物、好ましくはホスゲン、分岐剤及び末端停止剤を用いて、分岐状ポリカーボネート樹脂を製造するのであるが、まずポリカーボネートオリゴマー、好ましくはクロロホーマート基を有するポリカーボネートオリゴマーを製造する。この際、末端停止剤を添加することなく、2価フェノール、ホスゲン又は炭酸エステル化合物、好ましくはホスゲン、分岐剤、及びその他反応に必要な成分を存在させることにより、ポリカーボネートオリゴマー、好ましくはクロロホーマート基を有するポリカーボネートオリゴマーを製造する。ついで、該ポリカーボネートオリゴマーと2価フェノール及び末端停止剤を反応させることが好ましい。原料である2価フェノール、ホスゲン又は炭酸エステル化合物、分岐剤及び末端停止剤のすべてを一度に投入してポリカーボネート樹脂を製造した場合、分子量は同等であっても、溶融張力が低くなるおそれがある。

さらに好ましくは、該ポリカーボネートオリゴマーに2価フェノール及び末端停止剤を添加するにおいて、末端停止剤については2価フェノールと同時に添加するのではなく、まず2価フェノールのみ先に添加してポリカーボネートオリゴマーに2価フェノールを反応させ、ついで末端停止剤を添加することが望ましい。即ち、末端停止剤を添加することによりポリマーの成長は停止するのであるが、まずポリカーボネートオリゴマーを2価フェノールと反応させることによりポリマー鎖を少し伸ばし、しかる後に末端停止剤を添加する。この方法をとることにより、分岐状ポリカーボネート樹脂全体の粘度平均分子量及び分岐剤含有率は同等でも、分岐剤から伸びる最も短い鎖がより長

くなり溶融張力が増加することが期待できる。一方、末端停止剤を2価フェノールと同時に添加した場合には、分岐剤からの鎖が2価フェノールと反応して伸びる前に末端停止剤と反応してしまうため、分岐剤から伸びる鎖を長くすることが困難になり、粘度平均分子量及び分岐剤含有率が同等であっても、溶融張力が増加しないことがある。末端停止剤を添加する時期については、具体的には、クロロホーマート基を有するポリカーボネートオリゴマーの場合、ポリカーボネートオリゴマー中のクロロホーマート基が、加える末端停止剤の等モル量以上残存している時点において添加をすることが望ましく、クロロホーマート基がすべて2価フェノールと反応した後にならないようにするのがよい。別言すれば、2価フェノールを添加する前のポリカーボネートオリゴマーがもともと有しているクロロホーマート基のモル量を100%とした場合、残存するクロロホーマート基のモル量が60～5モル%になった時点で末端停止剤を加えることが望ましい。

(iii)また、本発明の特性を損なわない範囲で、酸化防止剤、離型剤、耐候剤、着色剤、核剤等の各種添加剤を配合してもよい。シート分野で建材用途として用いる場合は耐候剤を配合することが望ましく、また、発泡シートでは、核剤を配合することが望ましい。

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によって限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例において、粘度平均分子量(M_v)及び分岐剤の含有率は次の方法により求めた。

・M_v：ウベローデ型粘度管にて、20℃における塩化メチレン溶液の極限粘度[η]を測定し、次の関係式により計算した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \cdot M_v^{0.83}$$

・分岐剤の含有率：フレークをアルカリ分解し、液体クロマトグラフ

ィーにより求めた。

・溶融張力：温度 280℃、押出速度 10 mm/分、引取速度 157 mm/秒、オリフィス L/D = 8/2.1 で生じる張力 (g) として測定した。

〔実施例 1〕 分岐状ポリカーボネート A の製造方法

内容積 50 リットルの攪拌機付き容器に 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(旭有機材工業株式会社製 TEP-DF) 0.043 モル、ビスフェノール A 9.2 モル、2.0N 水酸化ナトリウム水溶液 9.4 リットル及びジクロルメタン 8 リットルを入れて攪拌し、ここにホスゲンを 30 分間吹き込んだ。次にビスフェノール A 0.44 モル、トリエチルアミン 0.022 モル、0.2N 水酸化ナトリウム水溶液 4.5 リットルを加え、40 分間反応させた後、水相と有機相を分離した。このようにしてポリカーボネートオリゴマーのジクロルメタン溶液を得た。

得られたポリカーボネートオリゴマーに p-tert-ブチルフェノール 0.44 モルを溶解させ、水 4.5 リットルに水酸化ナトリウム 335 g 及びビスフェノール A 2.2 モルを溶解させ加え、トリエチルアミン 0.017 モル及びジクロルメタン 6 リットルを加え、500 rpm で攪拌し、60 分間反応させた。反応後、水相と有機相を分離し、有機相を水、アルカリ(0.03 N 水酸化ナトリウム水溶液)、酸(0.2N 塩酸)、水の順で洗浄(水洗浄 2 回)し、洗浄後ジクロルメタンを除き、ポリカーボネートフレークを得、120℃で 24 時間乾燥させた。

粘度平均分子量は 30000 であり、分岐剤の含有率は 0.35 モル%であった。また、溶融張力は 8.9 g であった。

〔比較例 1〕 分岐状ポリカーボネート a の製造方法

実施例 1 において、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシ

フェニル) エタンの代わりに1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル) エタンに変えた他は、実施例1と同等に行なった。粘度平均分子量は25100であり、分岐剤の含有率は0.35モル%であった。また、溶融張力は3.0gであった。

〔実施例2〕分岐状ポリカーボネートBの製造方法

実施例1において、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル) エタン0.043モルを半分の0.0215モルに変え、p-tert-ブチルフェノール0.44モルではなく、0.40モルにした他は、実施例1と同等に行なった。

粘度平均分子量は27600であり、分岐剤の含有率は0.17モル%であった。また、溶融張力は3.2gであった。

〔比較例2〕分岐状ポリカーボネートbの製造方法

実施例2において、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル) エタンの代わりに1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル) エタンに変えた他は、実施例2と同等に行なった。粘度平均分子量は22800であり、分岐剤の含有率は0.17モル%であった。また、溶融張力は0.7gであった。

〔比較例3〕分岐状ポリカーボネートcの製造方法

内容積50リットルの攪拌機付き容器に1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル) エタン(旭有機材工業株式会社製TEP-DF) 0.018モル及びビスフェノールA 10モルを2.0N水酸化ナトリウム水溶液10リットルに溶解させた。p-tert-ブチルフェノール0.37モルをジクロルメタン8リットルに溶解させたもの及びトリエチルアミン28ミリリットルを加え、300rpmで攪拌した。そこへホスゲンを30g/分で47分間吹き込んだ。反応後、水相と有機相を分離し、有機相を水、アルカリ(0.03N水酸化ナトリウ

ム水溶液)、酸(0.2N塩酸)、水の順で洗浄(水洗浄2回)し、洗浄後ジクロルメタンを除き、ポリカーボネートフレークを得、120℃で24時間乾燥させた。

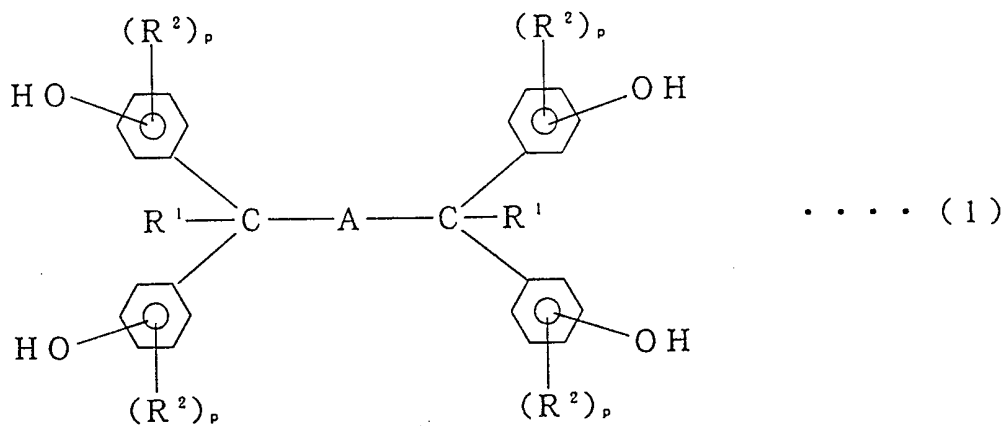
粘度平均分子量は27700であり、分岐剤の含有率は0.17モル%であった。また、熔融張力は2.1gであった。

産業上の利用可能性

本発明にかかる分岐状ポリカーボネート樹脂は、分岐剤の含有率は低く抑えた上に、熔融張力は高い値を有する等の十分な熔融特性を有し、ブロー成形、押し出し成形、真空成形等の用途に適している。

請求の範囲

1. 下記一般式で表される構造を有する4価フェノールを分岐剤として用いて得た分岐状ポリカーボネート樹脂であって、分岐剤含有率（分岐剤 / (2価フェノール + 末端停止剤 + 分岐剤) × 100）xが、0.05 ~ 0.5モル%であり、分岐剤含有率 x と 280 °Cにおける溶解張力 y (g) との関係が、 $y \geq 11x + 0.5$ であることを特徴とする分岐状ポリカーボネート樹脂。



(式中、A, R¹, R², pは各々、次のとおりである。

A: 単結合、炭素数1~20のアルキレン基又はアルキリデン基、炭素数3~20のポリメチレン基、炭素数5~20のシクロアルキレン基又はシクロアルキリデン基、炭素数6~20のアリーレン基又はアリールアルキレン基、-O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-を示す。

R¹: 水素、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアリールアルキル基を示す。

R²: ハロゲン、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~20のア

リール基、炭素数7～20のアリールアルキル基を示す。

p : 0～4の整数を示す。)

2. 2価フェノール、ホスゲン又は炭酸エステル化合物、分岐剤及び末端停止剤から分岐状ポリカーボネート樹脂を製造する方法において、末端停止剤を添加することなく、まずポリカーボネートオリゴマーを製造し、ついで、該ポリカーボネートオリゴマーと2価フェノール及び末端停止剤を反応させることを特徴とする請求項1に記載の分岐状ポリカーボネートの製造方法。

3. 2価フェノール、ホスゲン、分岐剤及び末端停止剤から分岐状ポリカーボネート樹脂を製造する方法において、末端停止剤を添加することなく、まずクロロホーマート基を有するポリカーボネートオリゴマーを製造し、ついで、該ポリカーボネートオリゴマーと2価フェノール及び末端停止剤を反応させることを特徴とする請求項1に記載の分岐状ポリカーボネートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C08G64/14, C08G64/20		
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) Int.Cl ⁶ C08G64/00-64/42		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 4415725, A (General Electric Co.), 15 November, 1983 (15. 11. 83), Column 2, line 19 to column 3, line 50 ; column 5, lines 6 to 21 ; column 7, line 63 to column 8, line 2	1
Y	Column 5, lines 48, 49 ; column 6, lines 61 to 65 (Family: none)	2, 3
X	JP, 55-162728, A (General Electric Co.), 18 December, 1980 (18. 12. 80), Claim 7 ; page 2, lower right column, line 17 to page 3, lower left column, line 9 ; page 4, lower left column, line 7 to lower right column, line 1	1
Y	Page 5, upper left column, line 20 to page 6, lower left column, line 20 & DE, 3020403, A & NL, 8003069, A & CA, 1141078, A & US, 4426513, A & US, 4514334, A	2, 3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family 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 4 December, 1998 (04. 12. 98)		Date of mailing of the international search report 15 December, 1998 (15. 12. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03743

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 03-182524, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 8 August, 1991 (08. 08. 91), Claim 2 ; page 5, lower left column, line 19 to page 9, line 7 & EP, 411433, A2 & BR, 9003792, A & US, 5104964, A & US, 5283314, A	2, 3
Y	JP, 59-191719, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 30 October, 1984 (30. 10. 84), Page 2, lower right column, line 15 to page 3, upper right column, line 12 (Family: none)	2, 3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl⁶ C 0 8 G 6 4 / 1 4、C 0 8 G 6 4 / 2 0

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl⁶ C 0 8 G 6 4 / 0 0 - 6 4 / 4 2

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1926-1998年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CA(STN)
 REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 4 4 1 5 7 2 5, A (General Electric Co.) 15. 11 月. 1983 (15. 11. 83) 第2欄第19行~第3欄第50行、第5欄第6行~第21行、第7 欄第63行~第8欄第2行	1
Y	第5欄第48行~第49行、第6欄第61行~第65行 ファミリーなし	2, 3
X	J P, 5 5 - 1 6 2 7 2 8, A (ゼネラル・エレクトリック・カン パニー) 18. 12月. 1980 (18. 12. 80) 特許請求の範囲第7項、第2頁右下欄第17行~第3頁左下欄第9 行、第4頁左下欄第7行~右下欄第1行	1
Y	第5頁左上欄第20行~第6頁左下欄第20行	2, 3

C欄の続きにも文献が列举されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 04. 12. 98
 国際調査報告の発送日 15.12.98

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 林 美穂 印	4 J	9 6 4 1
電話番号 03-3581-1101 内線 3457			

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&DE, 3020403, A &NL, 8003069, A &CA, 1141078, A &US, 4426513, A &US, 4514334, A	
Y	JP, 03-182524, A (出光石油化学株式会社) 8. 8 月. 1991 (08. 08. 91) 特許請求の範囲第2項、第5頁左下欄第19行～第9頁第7行 &EP, 411433, A2 &BR, 9003792, A &US, 5104964, A &US, 5283314, A	2, 3
Y	JP, 59-191719, A (三菱瓦斯化学株式会社) 30. 1 0月. 1984 (30. 10. 84) 第2頁右下欄第15行～第3頁右上欄第12行 ファミリーなし	2, 3