

(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2005-514483

(P2005-514483A)

(43) 公表日 平成17年5月19日(2005.5.19)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 64/20

C08J 5/00

// C08L 69:00

F I

C08G 64/20

C08J 5/00

C08L 69:00

C F D

テーマコード (参考)

4 F O 7 1

4 J O 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2003-558068 (P2003-558068)
 (86) (22) 出願日 平成14年11月12日 (2002.11.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年8月17日 (2004.8.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/036370
 (87) 国際公開番号 W02003/057758
 (87) 国際公開日 平成15年7月17日 (2003.7.17)
 (31) 優先権主張番号 09/683,410
 (32) 優先日 平成13年12月21日 (2001.12.21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

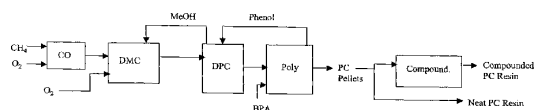
(71) 出願人 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
 GENERAL ELECTRIC CO
 MPANY
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタデイ、リバーロード、1 番
 (74) 代理人 100093908
 弁理士 松本 研一
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100106541
 弁理士 伊藤 信和
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フリース誘起触媒の遅延添加による枝分れ溶融ポリカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、溶融重縮合法においてポリカーボネートオリゴマーへの枝分れ誘起触媒の遅延添加によって溶融粘度の増大した枝分れポリカーボネート組成物を製造する方法に関する。驚くべきことに、溶融重縮合プロセスの後期に、好ましくはオリゴマーの平均分子量が約3000~30000g/molに達した後に、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物のような枝分れ誘起触媒を溶融ポリカーボネートオリゴマーに添加することによって、改善された性質を有する独特な枝分れポリカーボネート組成物が生成するということが判明した。プロセスの後期に枝分れ誘起触媒を添加すると、枝分れ点間の鎖長の長い枝分れポリカーボネート組成物が生成し、こうして新しい組成物が生成するものと考えられる。本発明はまた、枝分れポリカーボネート組成物の各種用途にも関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

枝分れポリカーボネート組成物の製造方法であって、ポリカーボネートを製造する熔融重合プロセスにおける、ポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量（ M_w ）が 3000 g / モル以上に達した後の 1 以上の段階において、1 種以上の枝分れ誘起触媒と一緒に又は別々にポリカーボネートオリゴマーに添加して枝分れポリカーボネート組成物を形成することを含んでなり、枝分れ誘起触媒を、枝分れ誘起触媒を添加せずにポリカーボネートオリゴマーから生成する組成物に比して枝分れポリカーボネート組成物の熔融強度を増大するのに十分な量で配合する方法。

【請求項 2】

枝分れ誘起触媒がアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属化合物又は塩である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

枝分れ誘起触媒が、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭化水素、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の酢酸塩、アルカリ金属の脂肪族酸塩、アルカリ金属の芳香族酸塩、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ金属の亜硝酸塩、アルカリ金属の亜硫酸塩、アルカリ金属のシアノ酸塩、アルカリ金属のチオシアノ酸塩、アルカリ金属のスチリニン酸塩、アルカリ金属のホウ素水素塩（ホウ水素化物）、アルカリ金属の安息香酸塩、アルカリ金属のリン酸水素塩、アルカリ金属のパナジウムオキソアニオン塩、アルカリ金属のビスフェノール塩、アルカリ金属のフェノール塩、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の炭化水素、アルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ土類金属の酢酸塩、アルカリ土類金属の硝酸塩、アルカリ土類金属の亜硝酸塩、アルカリ土類金属の亜硫酸塩、アルカリ土類金属のシアノ酸塩、アルカリ土類金属のチオシアノ酸塩、アルカリ土類金属のスチリニン酸塩、アルカリ土類金属のホウ素水素塩（ホウ水素化物）、アルカリ土類金属の安息香酸塩、アルカリ土類金属のリン酸水素塩、アルカリ土類金属のビスフェノール塩、及びアルカリ土類金属のフェノール塩、又はこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 又は請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

枝分れ誘起触媒が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、セバシン酸二ナトリウム塩、2, 2' - ビキノリン - 4, 4' - ジカルボン酸二ナトリウム塩、1, 2 - ビス(2 - アミノフェノキシ) - エタン - N, N, N', N' - 四酢酸四セシウム塩、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸リチウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸リチウム、シアノ酸ナトリウム、シアノ酸カリウム、シアノ酸リチウム、チオシアノ酸ナトリウム、チオシアノ酸カリウム、チオシアノ酸リチウム、スチリニン酸ナトリウム、スチリニン酸カリウム、スチリニン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、オルトパナジウム酸ナトリウム、ビスフェノール A の二ナトリウム塩、ビスフェノール A の二カリウム塩、ビスフェノール A の二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、フェノールのカリウム塩、フェノールのリチウム塩、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、硝酸カルシウム、硝酸バリウム、硝酸マグネシウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸バリウム、亜硝酸マグネシウム、亜硝酸ストロンチウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸バリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸バリウム、亜硫酸マグネシウム、シアノ酸カルシウム、シアノ酸バリウム、シアノ酸マグネシウム、チオシアノ酸カルシウム、チオシアノ酸バリウム、チオシアノ酸マグネシウム、チオシアノ酸ストロンチウム、スチリニン酸カルシウム、スチリニン酸バリ

10

20

30

40

50

ウム、スチリニン酸マグネシウム、及びスチリニン酸ストロンチウム、又はこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 又は請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】

枝分れ誘起触媒を、(ビスフェノールモノマー 1 モル当たり) $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルの量でポリカーボネートオリゴマーに添加し、好ましくは(ビスフェノールモノマー 1 モル当たり) $6 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-5}$ モルの量でポリカーボネートオリゴマーに添加する、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

枝分れ誘起触媒を、連続又は半連続型の反応器系内でポリカーボネートに添加する、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 7】

枝分れ誘起触媒を、溶融プロセスの次の段階のいずれかで一緒に又は別々に添加する、請求項 6 記載の方法。

(1) オリゴマー化セクションにおける CSTR の前、CSTR に直接、先頭の CSTR の後及び / 又は最後尾の CSTR の後、

(2) 重合セクション又は仕上げセクションにおける重合器の前、後若しくは中間及び / 又は 1 以上の重合器に直接、

(3) 押出機内、及び / 又は

(4) 生産ラインが 2 以上の重合又は仕上げラインに分割された後。

【請求項 8】

枝分れ誘起触媒を、約 30000 g / モル以下の分子量、好ましくは 5000 g / モル以上 ~ 約 20000 g / モル以下の分子量、さらに好ましくは 6000 g / モル以上 ~ 約 15000 g / モル以下の分子量を有するポリカーボネートオリゴマーに添加する、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 9】

反応条件を変更し、もって枝分れポリカーボネート組成物が、枝分れ誘起触媒を添加せずにポリカーボネートオリゴマーから生成する組成物と比較して 0.1 以上、好ましくは 0.2 以上大きいメルトインデックス比 (MIR) を有する、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

枝分れポリカーボネート組成物が枝分れ及び非枝分れ構造を含み、枝分れ構造の量が 2000 ppm 以上となるように反応条件を変える、請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 11】

枝分れポリカーボネート組成物の 280 又は 300 の温度で測定したメルトインデックス比が 1.5 ~ 4、好ましくは 1.6 ~ 3、さらに好ましくは 1.7 ~ 2.8 となるように反応条件を選択する、請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

枝分れポリカーボネート組成物の多分散度が 2.0 ~ 4.0、好ましくは 2.4 ~ 3.3、さらに好ましくは 2.7 ~ 3.1 となるように反応条件を選択する、請求項 1 乃至請求項 11 のいずれか 1 項記載の方法。

40

【請求項 13】

枝分れポリカーボネート組成物の多分散度が、枝分れ誘起触媒を添加せずにポリカーボネートオリゴマーから生成する組成物の多分散度と比較して 0.1 単位以上、好ましくは 0.9 単位以上大きくなるように反応条件を選択する、請求項 1 乃至請求項 12 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

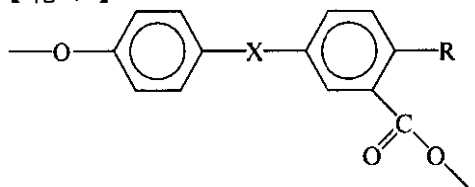
請求項 1 乃至請求項 13 のいずれか 1 項記載の方法で製造される枝分れポリカーボネート組成物。

【請求項 15】

50

線状ポリカーボネートと次の一般式のフリース生成物を含んでなる組成物。

【化 1】



出発
セグメント

枝分れ
セグメント

式中、RはOH又はポリカーボネート鎖であり、出発セグメントは単独でみて3000～30000g/molのMwを有する。

【請求項16】

フリース生成物が、40%以上の枝分れフリース生成物及び2000ppm未満の個々の二次フリース生成物を含んでいる、請求項15記載の組成物。

【請求項17】

組成物のMIRが約1.5～4.0、好ましくは1.75～3.0、さらに好ましくは1.9～2.4である、請求項15又は請求項16記載の組成物。

【請求項18】

組成物の多分散度が約2.0～4.0、好ましくは2.8～3.2の範囲である、請求項15乃至請求項17のいずれか1項記載の組成物。

【請求項19】

組成物中の枝分れフリース生成物の含有量が2000ppm以上、好ましくは2500～3500ppmである、請求項15乃至請求項18のいずれか1項記載の組成物。

【請求項20】

請求項14乃至請求項19のいずれか1項記載の組成物を含んでなる成形品。

【請求項21】

当該成形品がブロー成形品又は押出品であり、好ましくは異形材、中実シート、多層シート、波形シート、又は開口のない若しくは1以上の開口を有する中空品の形態である、請求項20記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融重縮合プロセスにおいてポリカーボネートオリゴマーへの枝分れ誘起触媒の遅延添加によって溶融粘度の増大した枝分れポリカーボネート組成物を製造する方法、得られる枝分れポリカーボネート組成物、並びに枝分れポリカーボネート組成物の各種用途に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネートは、耐衝撃性及び耐熱性のような優れた機械的性質と併せて優れた透明性を有しており、多くの工学用途に広く使用されている。ポリカーボネートの典型的な製造方法の一つでは、ビスフェノールA(BPA)のような芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネート(DPC)のようなジアリールカーボネートとを、溶融状態でエステル交換法で反応させる。これは、溶融重縮合法又はエステル交換法といわれる。得られたポリカーボネートは押出その他の方法で加工することができ、また染料やUV安定剤のような添加剤と組合せることができる。

【0003】

ボトルのブロー成形やシート製品の押出のような幾つかのプロセス及び用途では、枝分れポリカーボネートの方が溶融強度が高いため枝分れポリカーボネートを使用するのが望ましい。高い溶融強度を有する枝分れポリカーボネートの一つの製造方法は溶融重縮合法

10

20

30

40

50

の変形であり、ジフェニルカーボネートとビスフェノール A を枝分れ剤としての多官能性アルコール又はフェノールと共に重合させるものである。ドイツ特許出願公開第 19727709 号には、脂肪族アルコールを用いて溶融重合法で枝分れポリカーボネートを製造する方法が開示されている。この方法では多官能性アルコール又はフェノールのような高価な追加の原料を必要とするため、ポリカーボネートの製造プロセスがさらに高価かつ複雑になる。さらに、連続反応器系では長時間を必要とし、あるポリカーボネート組成から別の組成に変更する際にかなりの量の遷移物質が生成する。

【0004】

アルカリ金属化合物及びアルカリ土類化合物は、溶融法のモノマー段階に添加する触媒として使用すると、所望のポリカーボネート化合物だけでなく、「フリース」転位といわれる転位反応によって他の生成物も生成することが知られている。これは米国特許第 6323304 号で論じられている。フリース転位生成物がある一定の範囲で存在すると、ポリカーボネート樹脂の溶融強度が増大してボトルやシート用途に適したものになり得る。高い溶融強度を有するポリカーボネート樹脂を製造するためのこの方法は、「枝分れ剤」を添加して枝分れポリカーボネートを製造する方法と比較して原料価格が低いという利点を有する。一般に、これらの触媒は、枝分れ剤と比較して、安価であり、必要量も格段に少ない。

10

【0005】

特開平 9 - 59371 号には、枝分れ剤を使用せずに、重縮合触媒の存在下で芳香族ポリカーボネートを製造する方法が開示されており、特定の割合で枝分れ構造を有するポリカーボネートが得られている。具体的には、特開平 9 - 59371 号には、アルカリ金属化合物及び / 又はアルカリ土類金属化合物及び / 又は窒素含有塩基性化合物の存在下で特定の芳香族ジヒドロキシ化合物とジエステルカーボネートから 0.2 以上の固有粘度を有するポリカーボネートを製造する融合重縮合反応が開示されている。ポリカーボネートを次に、2 ~ 30 の特定範囲の L / D 比（ここで、L は水平回転軸の長さ、D は攪拌装置の回転直径である）を有する特定のセルフクリーニングスタイルの水平型二軸式反応器内でさらに反応させる。特開平 9 - 59371 号は、触媒を直接芳香族ジヒドロキシ化合物及びジエステルカーボネートモノマーに添加することを教示している。通例、ブロー成形に適した枝分れと溶融強度を達成するには、汎用線状ポリカーボネートの製造の場合よりも格段に高レベルの触媒をモノマーに添加する必要がある。また、連続反応器系のモノマー混合槽内の触媒又は触媒レベルを変更すると、線状ポリカーボネートが生成する安定な運転から枝分れポリカーボネートが生成する安定運転に移行するのに長い運転時間が必要とされる。この長い移行時間はまた、枝分れ度の種々異なる正体のはっきりしない遷移物質を大量に生じる。これらの欠点のため費用が高くなりかねず、殊に生産プラントを線状ポリカーボネートの生産と枝分れポリカーボネートの生産とで頻繁に変更するときには高つく。

20

30

【特許文献 1】ドイツ特許出願公開第 19727709 号

【特許文献 2】米国特許第 6323304 号

【特許文献 3】特開平 9 - 59371 号

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

溶融粘度の増大した枝分れポリカーボネートを製造するために、移行時間が短くて、遷移物質の生成が限られた改善された方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、溶融重縮合プロセスにおいてポリカーボネートオリゴマーへの枝分れ誘起触媒の遅延添加によって溶融粘度の増大した枝分れポリカーボネート組成物を製造する方法に関する。本出願人は驚くべきことに、溶融重縮合プロセスの後期に、好ましくはオリゴマーの重量平均分子量 (Mw) が 3000 ~ 30000 g / モルに達した後に、アルカリ

50

金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物のような枝分れ誘起触媒を溶融ポリカーボネートオリゴマーに添加すると、改善された性質を有する独特な枝分れポリカーボネート組成物が生成することを見出した。プロセスの後期に枝分れ誘起触媒を添加すると、枝分れ点の間の鎖長が長く、樹脂生成物中の不溶性・非溶融性ゲル含有量の少ない枝分れポリカーボネート組成物が生成し、従って新しい組成物が生成するものと考えられる。本発明は、枝分れポリカーボネート組成物の各種用途にも関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、溶融重縮合プロセス中ポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量（ M_w ）が3000g／モル以上、例えば4000g／モル以上に達した後、ポリカーボネートオリゴマーへの枝分れ誘起触媒の遅延添加によって、溶融粘度の増大した枝分れポリカーボネート組成物を製造する方法に関する。本出願人は、既に生成しており汎用線状ポリカーボネートの製造に適しているポリカーボネートオリゴマーに枝分れ誘起触媒を添加すると、溶融強度の向上が制御された独特な枝分れポリカーボネート組成物を製造することができるという知見を得た。プロセスの後期に枝分れ誘起触媒を添加すると、枝分れ点間の鎖長が長く、樹脂生成物中の不溶性・非溶融性ゲル含有量の少ない枝分れポリカーボネート組成物が生成するものと考えられる。

10

【0009】

本発明のもう一つの重要な利点は、低フリース樹脂（殆ど全ての用途に望ましい）の生産作業とボトル及びシート専用の高フリース樹脂の生産作業とを迅速に切り替えることができることである。枝分れ誘起触媒をプロセス後期に添加することによって、製造すべき生成物のタイプを変更するのに、最初の方の反応器に影響を与えずに低フリース条件で運転し、その後最後尾又は最後の2基の反応器だけを変更することができる。

20

【0010】

本出願人は、また、約30000g／モル未満の分子量を有するポリカーボネートオリゴマーに枝分れ誘起触媒を添加するのが好ましいことも見出した。本出願人は、分子量が30000g／モルを超えるポリカーボネートオリゴマーに枝分れ誘起触媒を添加しても、枝分れフリース生成物及び溶融強度がそれ以上増大することは殆どないことを見出した。

【0011】

3000g／モル以上の平均分子量を有する既に生成しているポリカーボネートオリゴマーに枝分れ誘起触媒を添加することを「遅延添加」と称する。この枝分れポリカーボネート生成物は、本明細書中で以後、枝分れポリカーボネート組成物、枝分れポリカーボネート樹脂、最終樹脂、または生成物という。

30

【0012】

枝分れポリカーボネート組成物の製造方法

溶融重縮合法：ポリカーボネートを製造するための溶融重縮合法（溶融法）又はエステル交換法では、ビスフェノールA（BPA）のような芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネート（DPC）のようなジアリールカーボネートとを溶融状態でエステル交換法で反応させる。この溶融プロセスを図1に示す。この溶融法では中間体としてジフェニルカーボネートのようなジアリールカーボネートを使用し、これを図2に示す一般反応式に従ってアルカリ性触媒の存在下でビスフェノールAのような二価フェノールと重合させてポリカーボネートを生成する。エステル交換によるポリカーボネートの製造は当技術分野で周知であり、例えば、Organic Polymer Chemistry, K. J. Saunders, 1973, Chapman and Hall Ltd.、並びに米国特許第3442854号、同第5026817号、同第5097002号、同第5142018号、同第5151491号及び同第5340905号を始めとする多くの米国特許に記載されている。

40

【0013】

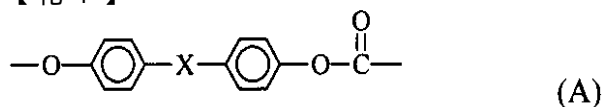
ポリカーボネートの枝分れは、溶融プロセスにおいてアルカリ金属化合物及びアルカリ

50

土類化合物のような枝分れ誘起触媒を添加することによって誘起することができる。これらの触媒を添加すると、次式の線状ポリカーボネート化合物 A が生成するばかりでなく、「フリース」転位といわれる転位反応によって次式 B 及び C のような生成物も生成する。

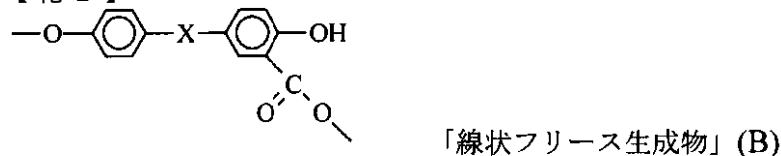
【 0 0 1 4 】

【 化 1 】

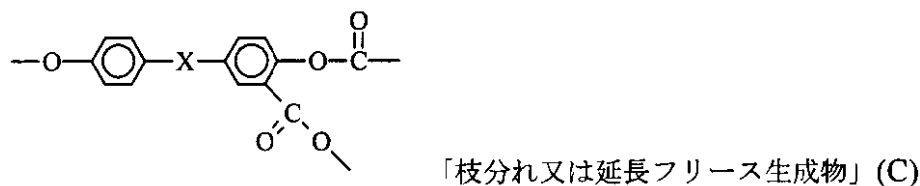


【 0 0 1 5 】

【 化 2 】



10



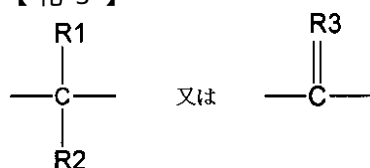
20

【 0 0 1 6 】

式中、X は、例えば、次式の基のいずれかを表す。

【 0 0 1 7 】

【 化 3 】



30

【 0 0 1 8 】

式中、R 1 及び R 2 は各々独立に水素原子又は一価線状若しくは環式炭化水素基を表し、R 3 は二価炭化水素基を表す。

【 0 0 1 9 】

生成物 B 及び C、殊に C が一定の範囲で存在すると、ポリカーボネート樹脂の溶融強度が増大して、ボトル及びシート用途に適したものになることができる。本発明の幾つかの実施形態では、枝分れ誘起触媒を添加するポリカーボネートオリゴマーはフリース枝分れ点構造を有する。「フリース枝分れ点構造」という用語は、フリース転位生成物において 3 つ以上の鎖に分かれる点をいう。

40

【 0 0 2 0 】

本発明では、1 種以上の枝分れ誘起触媒を溶融重縮合又はエステル交換プロセスに添加する。反応は回分式又は連続式のいずれでも実施することができる。反応を行う装置は、槽型、管型又はカラムのような適切な容器のいずれとすることもできる。連続プロセスでは通常、1 以上の連続流攪拌槽反応器 (CSTR) 及び 1 以上の仕上げ反応器を使用する。

【 0 0 2 1 】

芳香族ジヒドロキシ化合物の幾つかの非限定例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒド

50

ロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールAともいう)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、及び2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン、1,1-(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン及び1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル及び4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテルのようなジヒドロキシアリールエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド及び4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドのようなジヒドロキシジアリールスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド及び4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド、並びに4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン及び4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンのようなジヒドロキシジアリールスルホンがある。本発明の代表的な実施形態では、使用する芳香族ジヒドロキシ化合物はビスフェノールA(BPA)である。

10

20

【0022】

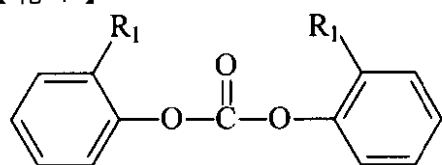
炭酸ジエステルの例としては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(メチルサリチル)カーボネート、ビス(エチルサリチル)カーボネート、ビス(プロピルサリチル)カーボネート、ビス(ベンジルサリチル)カーボネート、ビス(フェニルサリチル)カーボネート、ビス(2-ベンゾイルフェニル)カーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、及びジナフチルカーボネートがある。本発明の代表的な実施形態では、ジフェニルカーボネート(DPC)を使用する。

【0023】

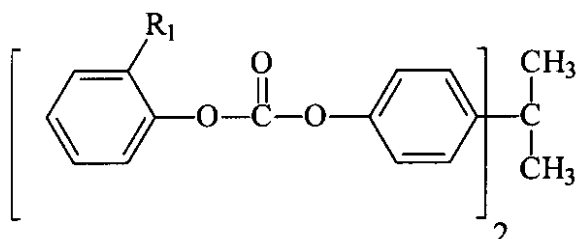
本発明の一つの態様では、DPC又は別のジアリールカーボネートと一緒に重合促進剤を添加して、高レベルの末端封鎖ポリカーボネートを形成する。重合促進剤の幾つかの非限定例は次式で表される。

【0024】

【化4】



又は



30

40

【0025】

式中、 R_1 はカルボニル、アルコキシルカルボニル、ニトロ又はクロロのような電子吸引基である。幾つかの非限定例は、ビス(メチルサリチル)カーボネート、ビス(エチルサリチル)カーボネート、ビス(プロピルサリチル)カーボネート、ビス(ベンジルサリチル)カーボネート、ビス(フェニルサリチル)カーボネート、及びビス(2-ベンゾイルフェニル)カーボネートである。

【0026】

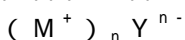
また、炭酸ジエステル成分は、ポリエステルポリカーボネートを調製するために、ある量(例えば、約50モル%以下)で、テレフタル酸又はイソフタル酸ジフェニルのような

50

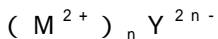
ジカルボン酸又はそのエステルを含有していてもよい。ポリカーボネートを製造する際には、通常、芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モル毎に約 1.0 ~ 約 1.3 モルの炭酸ジエステルを使用する。代表的な実施形態では、約 1.01 ~ 約 1.20 モルの炭酸ジエステルを使用する。

【0027】

枝分れ誘起触媒： 枝分れ誘起触媒はアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を含む。例えば、アルカリ金属化合物には次式を有するアルカリ金属塩がある。



また、アルカリ土類金属化合物には次式を有するアルカリ土類金属塩がある。



上記アルカリ金属化合物の幾つかの非限定例は、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭化水素、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の酢酸塩、アルカリ金属の脂肪族酸塩、アルカリ金属の芳香族酸塩、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ金属の亜硝酸塩、アルカリ金属の亜硫酸塩、アルカリ金属のシアニド塩、アルカリ金属のチオシアニド塩、アルカリ金属のスチリニン酸塩、アルカリ金属のホウ素水素塩（ホウ水素化物）、アルカリ金属の安息香酸塩、アルカリ金属のリン酸水素塩、アルカリ金属のパナジウムオキソアニオン塩、アルカリ金属のビスフェノール塩、及びアルカリ金属のフェノール塩である。

【0028】

さらに具体的な非限定例として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、セバシン酸二ナトリウム塩、2,2'-ビキノリン-4,4'-ジカルボン酸二ナトリウム塩、1,2-ビス(2-アミノフェノキシ)-エタン-N,N,N',N'-四酢酸四セシウム塩、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸リチウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸リチウム、シアニドナトリウム、シアニドカリウム、シアニドリチウム、チオシアニドナトリウム、チオシアニドカリウム、チオシアニドリチウム、スチリニン酸ナトリウム、スチリニン酸カリウム、スチリニン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、オルトパナジウム酸ナトリウム、ビスフェノール A の二ナトリウム塩、ビスフェノール A の二カリウム塩、ビスフェノール A の二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、フェノールのカリウム塩、及びフェノールのリチウム塩を挙げることができる。

【0029】

上記アルカリ土類金属化合物の幾つかの非限定例は、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の炭化水素、アルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ土類金属の酢酸塩、アルカリ土類金属の硝酸塩、アルカリ土類金属の亜硝酸塩、アルカリ土類金属の亜硫酸塩、アルカリ土類金属のシアニド塩、アルカリ土類金属のチオシアニド塩、アルカリ土類金属のスチリニン酸塩、アルカリ土類金属のホウ素水素塩（ホウ水素化物）、アルカリ土類金属の安息香酸塩、アルカリ土類金属のリン酸水素塩、アルカリ土類金属のビスフェノール塩、及びアルカリ土類金属のフェノール塩である。

【0030】

さらに具体的な非限定例として、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、硝酸カルシウム、硝酸バリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ストロンチウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸バリウム、亜硝酸マグネシウム、亜硝酸ストロンチウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸バリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸バリウム、亜硫酸マグネシウム、亜硫酸ストロンチウム、シアニドカルシウム、シアニドバリウム、シアニドマグネシウム、チオシアニドカルシウム、チオシアニドバリウム、チオシアニドマグネシウム、チオシ

10

20

30

40

50

アン酸ストロンチウム、スチリニン酸カルシウム、スチリニン酸バリウム、スチリニン酸マグネシウム、及びスチリニン酸ストロンチウムを挙げることができる。

【0031】

枝分れ誘起触媒の濃度： 通例、枝分れ誘起触媒は、（ビスフェノールモノマー1モル当たり） $0.11 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルの量でポリカーボネートオリゴマーに添加する。また、枝分れ誘起触媒は、（ビスフェノールモノマー1モル当たり） $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ 、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ 、及び $2 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-3}$ モルの範囲でポリカーボネートオリゴマーに添加してもよい。本出願人は、一定レベルを下回る触媒濃度では十分な枝分れが誘起されず、一定レベルを上回る触媒濃度では枝分れが多くなりすぎることを見出した。所与の触媒組成物の有効な下限及び上限濃度レベルはその触媒の活性及び/又は選択性に依存することは明白である。一般に、枝分れフリース生成物の量、多分散度及びメルトインデックス比のような枝分れポリカーボネート組成物の性質は触媒濃度の増大と共に増大する。枝分れ誘起触媒の塩素含有量は20ppm以下が好ましい。

10

【0032】

枝分れ誘起触媒のプロセスへの添加： 枝分れ誘起触媒は、連続又は半連続型の反応器系内のポリカーボネートに添加する。通例、直列の2以上の反応器で構成される連続又は半連続型の反応器系を使用する。

【0033】

枝分れ誘起触媒は、溶融プロセスで溶融ポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量（Mw）が3000g/mol以上に達した後の任意の段階でポリカーボネートオリゴマーに添加する。枝分れ誘起触媒は、オリゴマー化セクションにおけるCSTRの前、先頭のCSTRの後及び/又は最後尾のCSTRの後及び/又は1以上のCSTRに直接添加することができる。枝分れ誘起触媒は、重合セクション又は仕上げセクションにおける重合器の前、後又は中間（すなわち、複数の重合器の間）及び/又は1以上の重合器に直接添加することができる。枝分れ誘起触媒は押出機内でポリカーボネートオリゴマーに添加してもよい。また、枝分れ誘起触媒は、生産ラインが2以上の重合又は仕上げラインに分割された直後に添加してもよい。枝分れ誘起触媒は、ポリカーボネートオリゴマーのMwが3000g/mol、さらに好ましくは5000g/mol、最も好ましくは6000g/mol以上に達した段階のいかなる組合せにおいても一緒に又は別々に添加することができる。

20

30

【0034】

本出願人は、重合の中間段階で触媒を添加するのが臨界的であることを見出した。枝分れ誘起触媒をオリゴマーの分子量が高くなりすぎた後に添加すると、あまり多くのフリース生成物が生成せず、生成したフリース生成物は線状度が高いか又は有効に枝分れしていない。可能な解釈は、高い活性を与えるには、大きなオリゴマーの動き易さが低すぎるか或いはおそらく反応性遊離OHの濃度（末端封鎖レベル）が低すぎることである。枝分れ誘起触媒の添加が早すぎると、小さなオリゴマー上で枝分れが生成して不溶性・非溶融性ゲルが生成する。これらのゲルは重合後溶融フィルター系で過分離するのが困難であり、またフィルターを詰まらせることがあり、従ってフィルターをの交換頻度を高める必要があるため製造変動費が高くなる。また、これらのゲルは、樹脂の光学的性質を損なう変色した微粒子になることが多い。加えて、幾つかの反応器設計では、プロセス中早期に粘度が高くなりすぎると攪拌及び送液が困難になる。

40

【0035】

本出願人は、分子量が30000g/molを超えるポリカーボネートオリゴマーに枝分れ誘起触媒を添加しても枝分れフリース生成物及び溶融強度がさらに増大することは殆どないことを見出した。本出願人は、5000g/mol以上で約20000g/mol未満の分子量を有するポリカーボネートオリゴマーに枝分れ誘起触媒を添加するのがさらに好ましいことを見出した。本出願人は、6000g/mol以上で約15000g/mol未満の分子量を有するポリカーボネートオリゴマーに枝分れ誘起触媒を添加するのが最も好まし

50

いことを見出した。

【0036】

枝分れ誘起触媒はスタティックミキサーを用いて溶融反応系に添加することができる。フリース枝分れ点構造の含有量が500ppm未満のポリカーボネートオリゴマーに枝分れ誘起触媒を添加するのが好ましい。オリゴマー内のフリース枝分れ点構造の含有量が高すぎると、最終樹脂中の枝分れ点間の鎖長が短くなる。これは不溶性のゲル粒子を生じかねず、フィルターが詰まったり、生成物の光学的性質が悪くなったりする。

【0037】

枝分れポリカーボネート組成物

溶融重縮合プロセスで特定の範囲の大きさ（すなわち、重量平均分子量3000～30000g/mol）のポリカーボネートオリゴマーに枝分れ誘起触媒を添加すると、特定範囲内の枝分れ点間の鎖長と特定範囲内の枝分れフリース生成物含有率を有し、二次フリース生成物含有率が比較的低く、改善された溶融強度と光学的性質を有する独特な枝分れポリカーボネート組成物が生成する。反応時間及び温度、使用する触媒の種類及び濃度、並びに触媒の添加のタイミングのような反応パラメーターは、最終樹脂の所望の性質を最適化するように調節し、そうしてボトル及びシートを形成するのに殊に有用な組成物を製造する。本出願人は、既に生成している汎用線状ポリカーボネートの製造に適したポリカーボネートオリゴマーに枝分れ誘起触媒を添加することによって、溶融強度の増大が制御された独特な枝分れポリカーボネート組成物が代わりに生成することを見出した。プロセスの後期に枝分れ誘起触媒を添加することで、枝分れ点間の鎖長が長く、樹脂生成物中に含

10

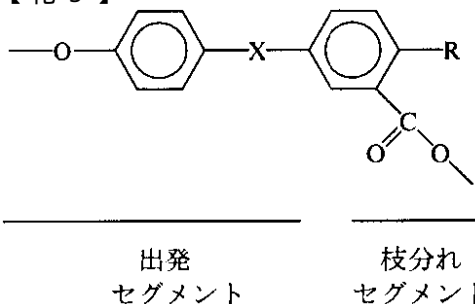
20

【0038】

この枝分れポリカーボネート組成物は、線状ポリカーボネート並びに上記に示した一般式A、B及びCを有するフリース生成物を含む混合物と定義することができる。簡単化した構造を次に示す。

【0039】

【化5】



30

【0040】

式中、RはOH又はポリカーボネート鎖であり、出発セグメントは単独で考えて3000～30000g/molのMwを有する。溶融重縮合プロセスで特定のサイズ範囲（すなわち、重量平均分子量が3000～30000g/mol）のポリカーボネートオリゴマーに枝分れ誘起触媒を添加すると、フリース生成物全体と比較して40%以上の枝分れフリース生成物、好ましくはフリース生成物全体に対して60%以上の枝分れフリース生成物、さらにさらに好ましくはフリース生成物全体に対して80%以上の枝分れフリース生成物含有し、2000ppm未満の個々の二次フリース生成物（例えば、キサントンについては1000ppm未満、さらに好ましくは750ppm未満、最も好ましくは500ppm未満、ヒドロキシベンゾフェノンカーボネートについては2000ppm未満、さらに好ましくは1000ppm未満、最も好ましくは500ppm未満）を含有し、かつポリカーボネートオリゴマーと比較して改善された溶融強度及び光学的性質を有する独特な枝分れポリカーボネート組成物が生成する。

40

【0041】

50

本出願人は、反応パラメーターを調節したときに生成物の性質に次の傾向があることに注目した。すなわち、反応温度を上昇させるとフリース生成物、多分散度（ Pd ）、及びメルトインデックス比（ MIR ）が増大すること、枝分れ誘起触媒の濃度を増大するとフリース生成物、 Pd 、及び MIR が増大すること、並びに反応時間を長くするとフリース生成物、 Pd 、及び MIR が増大することである。本出願人は、フリース含有率1500～5000ppmの範囲で全フリース生成物と MIR との間にかかなり直線的な関係があり、 $Pd = 2.4 \sim 2.9$ の範囲で MIR と Pd にも同様の関係がみられることを見出した。

【0042】

モノマー混合物に大量のナトリウムを添加したり、又はポリカーボネートを長時間高温に加熱したりするような先行技術の方法を用いてある種の枝分れフリース生成物を製造することができるかもしれないが、これらの反応もまた、攪拌機での取り扱いには高すぎる Mw 及び溶融粘度高い多分散性の物質及びゲルを含有し、重合列で使用する際の柔軟性が低下し、二次フリース構造のような他の副生物に起因する変色を有する組成物が生成する傾向がある。

10

【0043】

枝分れフリース生成物の含有量： 上記の枝分れポリカーボネートの製造方法では枝分れ生成物及び非枝分れ生成物を有する組成物が生成する。この組成物はある一定割合の枝分れフリース生成物を含有するが、これは、加水分解してモノマー単位を生成させた後全てのフリース含有単位をメタノーリシスし、次いでフリース生成物のこれらのメチルエステルをHPLCで測定することによってポリカーボネートの質量割合基準で全フリース生成物含有量を測定することによって計算することができる。枝分れ対非枝分れ（又は線状フリース）のモル比はNMRによって測定される。従って、枝分れフリース生成物の含有量は、フリース生成物全体に枝分れ対フリース生成物全体のモル分率を乗じたものである。

20

【0044】

ある組成物では、枝分れポリカーボネート樹脂中の枝分れフリース生成物の含有量は2000ppmを超える。別の組成物では、枝分れポリカーボネート樹脂中の枝分れフリース生成物の含有量は3000ppmを超える。また別の組成物では、枝分れポリカーボネート樹脂中の枝分れフリース生成物の含有量は4000ppmを超える。さらに別の組成物では、枝分れポリカーボネート樹脂中の枝分れフリース生成物の含有量は5000ppmを超える。好ましい組成物では、枝分れポリカーボネート樹脂中の枝分れフリース生成物の含有量が2500～3500ppmである。

30

【0045】

最終樹脂の分子量： 一つの生成物では、枝分れポリカーボネート樹脂の Mw は24000g / モル以上である。枝分れポリカーボネート樹脂の Mw は20000～50000g / モルの範囲である。好ましくは、枝分れポリカーボネート樹脂の Mw は25000～40000g / モルの範囲である。さらに好ましくは、枝分れポリカーボネート樹脂の Mw は27500～37500g / モルの範囲である。この Mw が低すぎると、枝分れポリカーボネート樹脂の溶融粘度又は強度が充分ではなく、延性が悪くなる。 Mw が高すぎると、枝分れポリカーボネート樹脂が粘稠過ぎて、プラントの加工処理（攪拌、送液、ろ過、など）及び最終の樹脂カスタマーの作業処理ができなくなる。

40

【0046】

最終樹脂の溶融強度、溶融粘度及び多分散度： ブロー成形可能な樹脂及びシート用途の場合、最終樹脂の溶融強度を増大するのが望ましい。溶融強度は、ポリマーの複雑なレオロジー特性の尺度であり、メルトインデックス比（ MIR ）で表すことができる。 MIR は、2.16kgの荷重で測定したメルトポリューム比（ MVR ）と21.6kgの荷重で測定した MVR との比である。この複雑なレオロジーはポリカーボネート中の枝分れの結果である。枝分れポリカーボネートは線状ポリカーボネートよりも高い溶融強度を有することが知られている。

50

【0047】

本発明の一つの態様では、枝分れポリカーボネート樹脂のMIR値は、枝分れ剤を添加するポリカーボネートオリゴマーの値に対して0.2以上増大する。別の態様では、枝分れポリカーボネート樹脂のMIRは、同じ条件ではあるが枝分れ誘起触媒を添加しないで反応させたポリカーボネートオリゴマーのMIRに対して0.1以上増大する。また別の態様では、280の温度で測定した枝分れポリカーボネート樹脂のMIRは約1.5~4である。別の態様では、280の温度で測定した枝分れポリカーボネート樹脂のMIRは約1.6~3である。別の態様では、280の温度で測定した枝分れポリカーボネート樹脂のMIRは約1.7~2.8である。また別の態様では、280の温度で測定した枝分れポリカーボネート樹脂のMIRは約1.8~2.6である。さらに別の態様では、300の温度で測定した枝分れポリカーボネート樹脂のMIRは約1.5~4である。ある態様では、300の温度で測定した枝分れポリカーボネート樹脂のMIRは約1.6~3である。また別の態様では、300の温度で測定した枝分れポリカーボネート樹脂のMIRは約1.7~2.8である。さらに別の態様では、枝分れポリカーボネート樹脂のMIRが約1.8~2.6である。枝分れポリカーボネート樹脂のMIRは約1.75~3.0が好ましく、MIRが1.9~2.4であるのがさらに好ましい。

10

【0048】

樹脂の多分散度は、モル質量の種々異なる多数の類似化学種からなる樹脂の一致性を記述するものである。多分散度もまた枝分れに起因し得、側鎖の数、位置及び長さの影響を受ける。多分散度は樹脂の熱力学的性質に影響を及ぼし、分画又はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって得られるモル質量分布密度関数で記述することができる。多分散度(Pd)は、重量平均分子量(Mw)を数平均分子量(Mn)で除すことによって計算される。

20

【0049】

本発明の一例では、枝分れポリカーボネート樹脂の多分散度は約2.4~3.3である。別の例では、枝分れポリカーボネート樹脂の多分散度は約2.7~3.1である。別の例では、枝分れポリカーボネート樹脂の多分散度は、枝分れ誘起触媒を添加しなかったポリカーボネートの多分散度と比較して0.1単位以上大きい。別の例では、枝分れポリカーボネート樹脂の多分散度は、枝分れ誘起触媒を添加する前のポリカーボネートオリゴマーと比較して0.9単位以上大きい。枝分れポリカーボネート樹脂の多分散度は約2.0~4.0の範囲であるが、好ましい範囲は2.4~3.4、さらに好ましい範囲は2.8~3.2である。高めのPdは高い溶融強度と相関する。

30

【0050】

本発明の用途： 上記の方法で得られる枝分れポリカーボネート組成物は成形品を形成するのに使用することができ、ボトルのような中空品の製造のために押出ブロー成形又は射出延伸ブロー成形のようなブロー成形プロセスに使用することができる。また、異形材、中実シート、多層シート及び波形シートの製造のために押出プロセスに使用することもできる。

【0051】

ブロー成形品及び押出物品は、様々な重量割合の枝分れポリカーボネート組成物を用いて製造することができる。例えば、約0.1~99.9重量%の枝分れポリカーボネート組成物を含むブロー成形又は押出物品を製造することができ、約10~75重量%の枝分れポリカーボネート組成物を含むブロー成形又は押出物品も製造することができ、約20~60重量%の枝分れポリカーボネート組成物を含むブロー成形又は押出物品を製造することができる。枝分れポリカーボネート組成物の重量割合に対する他の範囲も、ブロー成形又は押出物品を製造するのに使用することができることが了解されよう。

40

【0052】

溶融プロセスに対する任意添加成分： 本発明は当技術分野で公知の多くの変形で使用できることは明らかである。

【0053】

50

任意成分としてのエステル交換触媒

各種組合せ及び濃度のエステル交換触媒を溶融重縮合プロセスに導入することができる。一例では、ポリカーボネートを製造するエステル交換反応用のエステル交換触媒の量は、芳香族ジヒドロキシ化合物の量に対して、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 化学当量の 1 種以上の有機化合物又は $5.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ 化学当量の 1 種以上の無機化合物（例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物）である。

【0054】

非限定例としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属（単独又は酸化物、水酸化物、アミド化合物、アルコラート、及びフェノラートとして）、塩基性金属酸化物、例えば、 ZnO 、 PbO 、及び Sb_2O_3 、有機チタン化合物、可溶性マンガン化合物、窒素含有塩基性化合物、並びにカルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉛、スズ、マンガン、カドミウム、及びコバルトの酢酸塩、並びに化合物触媒系、例えば、窒素含有塩基性化合物及びホウ素化合物、窒素含有塩基性化合物及びアルカリ（アルカリ土類）金属化合物、並びに窒素含有塩基性化合物、アルカリ（アルカリ土類）金属化合物、及びホウ素化合物がある。

10

【0055】

ある場合では、使用するエステル交換触媒は第四アンモニウム化合物又は第四ホスホニウム化合物である。これらの化合物の非限定例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラフェニルホスホニウム、テトラフェニルホウ酸テトラフェニルホスホニウム、水酸化テトラブチルホスホニウム、酢酸テトラブチルホスホニウム及び水酸化ジメチルジフェニルアンモニウムがある。

20

【0056】

別の場合には、有機触媒は、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルホスホニウム、酢酸テトラブチルホスホニウム及び *tert*-オクチル-イミノ-トリス（ジメチルアミノ）-ホスホランからなる群から選択される。さらに別の場合、無機触媒は、 $NaOH$ 、 $Na_2MgEDTA$ 、 $NaC_2S_2O_4$ 、 NaB_4O_7EDTA 、 $NaGeO_3$ 、 $CsCH_3SO_3$ 、 Na_3F_6Al 、 CsH_2PO_4 及び Na_2F_6Ge からなる群から選択される。これらの触媒は各々、目的とする用途に応じて単独で用いても組合せて用いてもよい。2 種以上の触媒を使用する場合、各々反応の異なる段階でメルト中に配合することができる。ある触媒の一部又は全部を重合促進剤と一緒に添加してもよい。

30

【0057】

触媒の適当なレベルは、どのくらい多くの触媒を使用するかに依存する。一般に、触媒の合計量は通常、ジヒドロキシ化合物 1 モル当たり約 $1 \times 10^{-8} \sim$ 約 1.0 モルの範囲である。一例では、このレベルが、ジヒドロキシ化合物 1 モル当たり約 $1 \times 10^{-5} \sim$ 約 5×10^{-2} モルの範囲である。2 種以上の触媒を使用する場合、各々を反応の異なる段階でメルト中に配合してもよいし、又は様々な段階でいかなる組合せで配合してもよい。

【0058】

末端停止剤 / 末端封鎖剤

末端停止剤又は末端封鎖剤を枝分れポリカーボネート組成物の製造に用いることもできる。末端停止剤の幾つかの非限定例としては、フェノール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、及び当技術分野で周知の他の末端封鎖剤がある。

40

【0059】

任意成分としての枝分れ剤

枝分れ誘起触媒に加えて先行技術の枝分れ剤を使用することもできる。枝分れ剤はよく知られており、3 つ以上の官能基（例えば、ヒドロキシル、カルボキシル、カルボン酸無水物、及びこれらの混合物）を含有する多官能性有機化合物からなり得る。幾つかの非限定例としては、トリス-*p*-ヒドロキシフェニルエタン、イサチン-ビス-フェノール、ペンタエリトリトール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ-（4-ヒドロキシフェニル）-2-ヘプテン、4, 4'-[1-[4-[1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-

50

メチルエチル]フェニル]エチリジン]ビスフェノール、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、トリメシン酸及びベンゾフェノンテトラカルボン酸がある。

【0060】

任意成分としてのカップリング剤

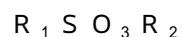
ポリカーボネートオリゴマーの分子量の増大を促進及び/又は高分子量化するために、ビス-アルキルサリチルカーボネートのようなカップリング剤をオリゴマーに添加することができる。幾つかの非限定例としては、ビス-メチル若しくはエチル若しくはプロピルサリチルカーボネート、ビス-フェニル若しくはベンジルサリチルカーボネート、ビス(2-ベンゾイルフェニル)カーボネート、BPA-ビス-2-アルコキシフェニルカーボネート、BPA-ビス-2-アリーロキシフェニルカーボネート、及びBPA-ビス-2-ベンゾイルフェニルカーボネートがある。

10

【0061】

任意成分としての触媒中和剤

枝分れポリカーボネート樹脂は、枝分れ反応の完了後触媒失活又は中和剤で失活することができる。この触媒中和剤は次の一般式を有するスルホン酸エステルからなる。



式中、 R_1 は水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アリール、又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアリールであり、 R_2 は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アリール、又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアリールである。好ましい実施形態では、触媒中和剤はアルキルトシレートである。さらに好ましくは、触媒中和剤がブチルトシレートである。触媒中和剤の適当なレベルは、使用する触媒の濃度に一部依存する。一般に、触媒の合計量は通常ポリマー物質に対して1~50ppmの範囲である。

20

【0062】

最終樹脂中の任意成分

本発明では、最終樹脂はさらに、熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機充填材及び無機充填材(これらは先行技術に広く記載されている)のいずれか又は全てを含有していてもよいし、又は全く含有していなくてもよい。

30

【実施例】

【0063】

以下、次の非限定的な実施例を参照して本発明を説明する。全ての実施例で共通して以下の測定を行った。分子量、すなわち重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、塩化メチレン中1mg/mlポリマー溶液のGPC分析によってポリスチレン標品に対して測定し、ポリカーボネートに対して補正した。

【0064】

MVR($\text{cm}^3/10\text{分}$)は、ISO1133規格に従って通例280の温度、2.16kg又は21.6kgの荷重で測定した。

【0065】

MIRはポリマーの溶融強度の尺度であり、次式で計算される。

40

$$MIR = (MVR_{21.6\text{kg}} / MVR_{2.16\text{kg}}) / 10$$

フリース成分(ppm)。フリース成分の量は、ポリカーボネートを加水分解及びメタノーリシスし、310nmの波長でUV検出器を用いてフリース成分を検出することによりHPLCで測定する。

【0066】

以下に記載する「枝分れ」実験は、連続溶融法で製造した3つの異なるタイプのポリカーボネート(A、B、及びC)を用いて行う。これらの物質の性質を表1に示す。ポリカーボネートA及びBは低フリース生成性触媒系を用いて製造する。これらの系は酢酸テトラブチルホスホニウム(150×10^{-6} モル/ジヒドロキシ化合物1モル)及び水酸化ナ

50

トリウム (0.57×10^{-6} モル/ジヒドロキシ化合物 1 モル) からなり、通例低濃度のフリース枝分れ構造を有するポリカーボネートが生成する。

【0067】

【表1】

表1. 各種ポリカーボネートの性質

ポリカーボネート タイプ	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Pd	フリース (ppm)	MVR 4分, 2.16kg 280°C	MVR 4分, 2.16kg 280°C	MIR
A	8490	4409	1.9	374	2.32(1)	409.15(1)	1.1
B	24435	10962	2.2	1104	15.66	210.28	1.3
C	28848	11703	2.5	2531	6.17	94.33	1.5

10

(1) 180°C で測定

【0068】

20

実施例 1

回分式反応管に、窒素下で 50 g のポリカーボネート A とビスフェノールアセトン 1 モルに対して 2.5×10^{-6} モルの NaOH を仕込んだ。この混合物を 310 の温度に加熱し、20 分攪拌した。この熔融混合段階後、系を 0.5 mbar の真空にし、反応を 30 分続けた。30 分後、圧力を大気圧に上昇させ、13.5 ppm のブチルトシレート（ポリマー材料に対して）をメルトに加え、さらに 5 分間攪拌した。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。表 2 にまとめて示すように、MIR は 1.1 から 2.0 に増大した。

【0069】

実施例 2

30

回分式反応管に、窒素下で 50 g のポリカーボネート A とビスフェノールアセトン 1 モルに対して 7.5×10^{-6} モルの NaOH を仕込んだ。この混合物を 310 の温度に加熱し、20 分攪拌した。この熔融混合段階後、系を 0.5 mbar の真空にし、反応を 30 分続けた。30 分後、圧力を大気圧に上昇させ、40.5 ppm のブチルトシレート（ポリマー材料に対して）をメルトに加え、さらに 5 分間攪拌した。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。表 2 にまとめて示すように、MIR は 1.1 から 3.7 に増大した。

【0070】

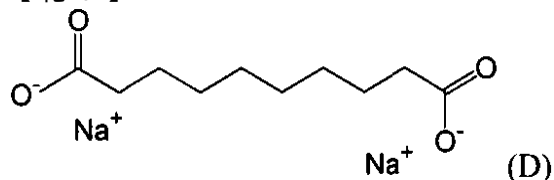
実施例 3

実施例 2 を繰り返したが、水酸化ナトリウムを使用する代わりに、ビスフェノールアセトン 1 モルに対して 7.5×10^{-6} モルの次式のセバシン酸二ナトリウム塩 (D) をポリマーに加えた。表 2 にまとめて示すように、MIR は 1.1 から 2.8 に増大した。

40

【0071】

【化6】



【0072】

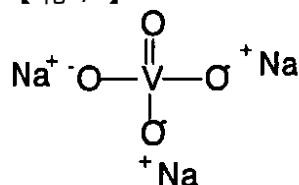
50

実施例 4

実施例 2 を繰り返したが、水酸化ナトリウムを使用する代わりに、ビスフェノールアセトン 1 モルに対して 7.5×10^{-6} モルの次式のオルトバナジウム酸ナトリウム (E) をポリマーに加えた。結果をまとめて表 2 に示す。高い溶融粘度のため、MIR 値を決定することはできなかった。

【0073】

【化 7】



(E)

10

【0074】

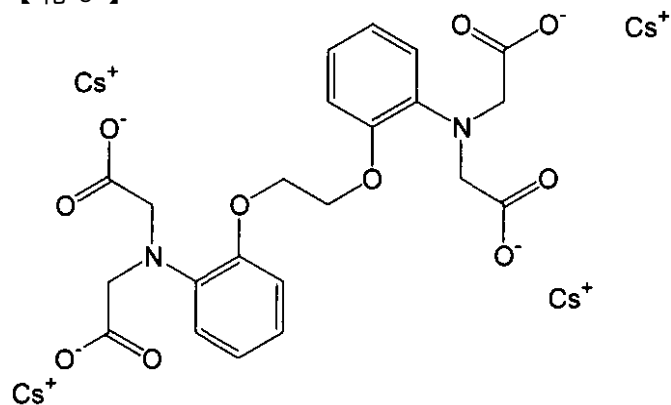
実施例 5

実施例 2 を繰り返したが、水酸化ナトリウムを使用する代わりに、ビスフェノールアセトン 1 モルに対して 7.5×10^{-6} モルの次式の 1, 2 - ビス (2 - アミノフェノキシ) - エタン - N, N, N', N' - テトラ酢酸四セシウム塩 (F) をポリマーに加えた。枝分れの多い及び / 又は架橋したポリマーが得られた。その限られた溶解性と高い溶融粘度のためにこの生成物をさらに特徴付けることはできなかった。

20

【0075】

【化 8】



(F)

30

【0076】

実施例 6

回分式反応管に、窒素下で 50 g のポリカーボネート B とビスフェノールアセトン 1 モルに対して 7.5×10^{-6} モルの NaOH を仕込んだ。この混合物を 310 の温度に加熱し、20 分攪拌した。この溶融混合段階後、系を 0.5 mbar の真空にし、反応を 30 分続けた。30 分後、圧力を大気圧に上昇させ、40.5 ppm のブチルトシレート (ポリマー材料に対して) をメルトに加え、攪拌を 5 分間続けた。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。表 2 にまとめて示すように、MIR は 1.3 から 1.5 に増大した。

40

【0077】

実施例 7

回分式反応管に、窒素下で 50 g のポリカーボネート C とビスフェノールアセトン 1 モルに対して 7.5×10^{-6} モルの NaOH を仕込んだ。この混合物を 310 の温度に加熱し、20 分攪拌した。この溶融混合段階後、系を 0.5 mbar の真空にし、反応 30 分続けた。30 分後、圧力を大気圧に上昇させ、40.5 ppm のブチルトシレート (ポリマー材料に対して) をメルトに加え、攪拌を 5 分間続けた。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。表 2 にまとめて示すように、MIR は 1.5 から 1.7 に増大した

50

。

【 0 0 7 8 】

比較例 1

回分式反応管に窒素下で 50 g のポリカーボネート A を仕込んだが、触媒は加えなかった。この混合物を 310 の温度に加熱し、20 分攪拌した。この熔融混合段階後、系を 0.5 m b a r の真空にし、反応を 30 分続けた。30 分後、圧力を大気圧に上昇させ、13.5 p p m のブチルトシレート（ポリマー材料に対して）をメルトに加え、攪拌を 5 分間続けた。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。結果をまとめて表 2 に示す

。

【 0 0 7 9 】

比較例 2

回分式反応管に窒素下で 50 g のポリカーボネート B を仕込んだが、触媒は加えなかった。この混合物を 310 の温度に加熱し、20 分攪拌した。この熔融混合段階後、系を 0.5 m b a r の真空にし、反応を 30 分続けた。30 分後、圧力を大気圧に上昇させ、13.5 p p m のブチルトシレート（ポリマー材料に対して）をメルトに加え、攪拌を 5 分間続けた。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。結果をまとめて表 2 に示す

。

【 0 0 8 0 】

比較例 3

回分式反応管に窒素下で 50 g のポリカーボネート C を仕込んだが、触媒は加えなかった。この混合物を 310 の温度に加熱し、20 分攪拌した。この熔融混合段階後、系を 0.5 m b a r の真空にし、反応を 30 分続けた。30 分後、圧力を大気圧に上昇させ、13.5 p p m のブチルトシレート（ポリマー材料に対して）をメルトに加え、攪拌を 5 分間続けた。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。結果をまとめて表 2 に示す

。

【 0 0 8 1 】

10

20

【表 2】

表 2. 実施例及び比較例のデータ

実施例	PC 種類	添加成分 (ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Pd	フリース (ppm)	MVR 4 分, 2.16kg, 280deg	MVR 4 分, 21.6kg, 280deg	MIR
実施例 1	A	2.5×10^{-6} モル NaOH	37212	13516	2.8	5428	1.95	38.95	2.0
実施例 2	A	7.5×10^{-6} モル NaOH	42544	13655	3.1	7212	0.54	20.07	3.7
実施例 3	A	7.5×10^{-6} モル セバシン酸	39565	12781	3.1	6528	1.11	31.02	2.8
実施例 4	A	7.5×10^{-6} モル Na_3VO_4	51279	17157	3.0	11983	NM	NM	NM
実施例 5	A	7.5×10^{-6} モル BAPTAC	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
実施例 6	B	7.5×10^{-6} モル NaOH	26223	10980	2.4	1665	11.17	164.84	1.5
実施例 7	C	7.5×10^{-6} モル NaOH	27940	10924	2.6	3696	6.76	113.2	1.7
比較例 1	A	-	27896	11007	2.5	3809	7.94	130.43	1.6
比較例 2	B	-	25173	10612	2.4	1367	14.47	202.7	1.4
比較例 3	C	-	28768	11720	2.5	3328	7.02	106.71	1.5

NM=測定せず

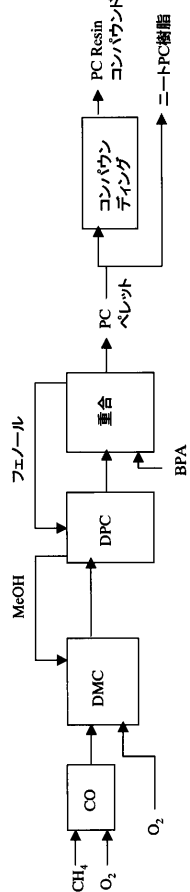
【図面の簡単な説明】

【0082】

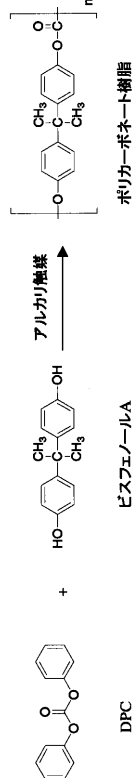
【図 1】図 1 は、ポリカーボネートを製造するための先行技術の熔融重縮合プロセスを示す。

【図 2】図 2 は、先行技術の塩基触媒熔融重縮合反応の反応式を示す。

【図 1】



【図 2】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 02/36370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G64/30

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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 399 659 A (KUEHLING STEFFEN ET AL) 21 March 1995 (1995-03-21) column 3, line 56 - line 58; claims; examples column 4, line 10 - line 39 ----	1-8, 14-19
P,X	WO 02 077065 A (HUCKS UWE ;MASON JAMES (DE); BAYER AG (DE); KRATSCHMER SILKE (DE)) 3 October 2002 (2002-10-03) page 8, paragraph 4; claims 8-10 P,X page 29, paragraph 6 -page 30, paragraph P,X 2; claims 1-4,6,7; examples -----	1-8, 14-21 1-8 14-21

☐ 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 March 2003

Date of mailing of the international search report

11/03/2003

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Lohner, P

International Application No. PCT/US 02 /6370

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 9-13

The expression "wherein the reaction conditions were varied such that" is vague and makes the scope of claims 9-13 unclear (Art. 6 PCT). Indeed, the process parameters (e.g. reaction time and temperature; type, concentration and time of addition of the catalyst, ... - see for example pages 14 and 25) seem to be very important, if not essential, for the present case. Since these parameters are no further specified in claims 9-13, no meaningful search for these claims can be carried out (Art. 17(1) and (2) PCT).

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 02/36370**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 9-13
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 02/36370

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5399659	A	21-03-1995	DE 4312390 A1	20-10-1994
			BE 1008318 A3	02-04-1996
			IT 1272201 B	16-06-1997
			JP 3233780 B2	26-11-2001
			JP 6306159 A	01-11-1994
			NL 9400604 A	16-11-1994
WO 02077065	A	03-10-2002	DE 10122493 A1	02-10-2002
			WO 02077065 A1	03-10-2002
			US 2003013839 A1	16-01-2003

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,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 カーリン , デニス

オランダ、エンエル - 4 6 1 1 ・ イェーイクス・ベルゲン・オブ・ゾーム、カーツバーン・3 6 番

(72)発明者 ブラック , ハンス・ピーター

オランダ、エンエル - 4 6 1 1 ・ イェーエン・ベルゲン・オブ・ゾーム、ゾイトモレンストラート
・ 3 4 番

(72)発明者 ヘルホーフト , ヘンドリック

オランダ、エンエル - 4 6 1 7 ・ ヘーカー・ベルゲン・オブゾーム、レムラーク・5 1 番

(72)発明者 レモン , ジョン・パトリック

アメリカ合衆国、1 2 0 5 3、ニューヨーク州、デランソン、バートン・ヒル・ロード、6 1 5 番

(72)発明者 カンプス , ヤン・ヘンク

オランダ、エンエル - 4 6 1 1 ・ イェーイクス・ベルゲン・オブ・ゾーム、カーツバーン・7 6 番

(72)発明者 セデレル , ウィレム・ロードヴァイク

ベルギー、ベー - 2 9 2 0 ・ カルムトハウト、ローデ・ヴェク・6 2 番

(72)発明者 グーセンス , ヨハネス・マルチヌス・ダイナ

オランダ、エンエル - 4 6 2 4 ・ ハーエン・ベルゲン・オブ・ゾーム、フォンデルラーン・6 6 番

Fターム(参考) 4F071 AA50 AF13 AF29 BA01 BB07 BB09 BC01 BC07

4J029 AA09 AB05 AC05 AD01 AD10 BB13 HC05 JF02 JF03 JF04

JF13 JF14 JF15 JF16 KB05 KB25 KC01 KE02 KE05