

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年5月12日(12.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/072491 A1

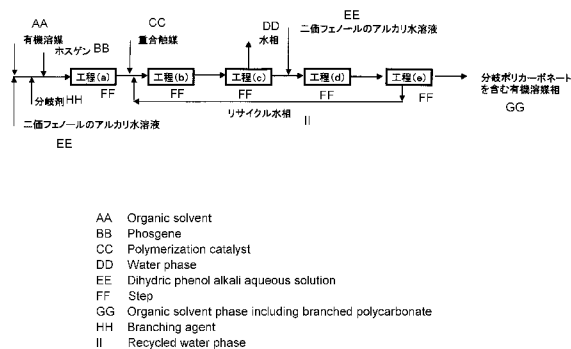
- (51) 国際特許分類:
C08G 64/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/081309
- (22) 国際出願日: 2015年11月6日(06.11.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-227409 2014年11月7日(07.11.2014) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 久西 律行 (KUNISHI, Noriyuki); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 関口 和宏 (SEKIGUCHI, Kazuhiro); 〒2990192 千葉県市原市姉崎海岸2番地1 Chiba (JP). 長尾 幸子 (NAGAO, Yukiko); 〒2990192 千葉県市原市姉崎海岸2番地1 Chiba (JP). 高橋 雅之 (TAKAHASHI, Masayuki); 〒2990192 千葉県市原市姉崎海岸2番地1 Chiba (JP). 佐々木 健志 (SASAKI, Kenji); 〒2990192 千葉県市原市姉崎海岸2番地1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: BRANCHED POLYCARBONATE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 分岐ポリカーボネートの製造方法

[図1]



(57) Abstract: A branched polycarbonate production method comprising a step (a) for obtaining a reaction solution by causing a phosgene reaction among a dihydric phenol alkali aqueous solution, phosgene, and a branching agent in the presence of an organic solvent, a step (b) for obtaining a reaction solution including a polycarbonate oligomer by adding a dihydric phenol alkali aqueous solution and a polymerization catalyst to the reaction solution obtained at step (a), a step (c) for separating the reaction solution including a polycarbonate oligomer obtained at step (b) into a water phase and an organic solvent phase including a polycarbonate oligomer, and a step (d) for obtaining a reaction solution including a branched polycarbonate by reacting a dihydric phenol alkali aqueous solution with the organic solvent phase including a polycarbonate oligomer separated at step (c), wherein (x/y) is equal to or greater than 0.0035, where the polymerization catalyst content added at step (b) is x mol/hr and the chloroformate group content of the polycarbonate oligomer included in the reaction solution obtained at step (b) is y mol/hr.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/072491 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン及び分岐剤を有機溶媒の存在下でホスゲン化反応させて、反応液を得る工程 (a) と、工程 (a) から得られる該反応液に、二価フェノールのアルカリ水溶液及び重合触媒を添加し、ポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を得る工程 (b) と、工程 (b) で得られたポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と水相に分離する工程 (c) と、工程 (c) で分離されたポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と二価フェノールのアルカリ水溶液を反応させて、分岐ポリカーボネートを含む反応液を得る工程 (d) を有する分岐ポリカーボネートの製造方法であって、工程 (b) に添加される重合触媒の添加量を x モル/h r とし、工程 (b) から得られる反応液に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーメート基量を y モル/h r とするときに、 (x/y) を 0.0035 以上とするものである。

明 細 書

発明の名称：分岐ポリカーボネートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、分岐ポリカーボネートの製造方法に関する。詳しくは、界面重合法による、生産効率に優れた分岐ポリカーボネートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネートは、透明性、耐熱性、機械特性など優れた特徴を有し、ＯＡ・家電の筐体や電気・電子分野の部材、レンズなどの光学材料など、幅広い用途に使用されている。この幅広い用途に使用されているポリカーボネートの多くは、二価フェノールとホスゲン等のカーボネート前駆物質を反応させて得られる線状重合体であるが、該重合体は熔融加工条件下ではニュートン流動挙動を示し、ブロー成形、押出し成形、発泡成形を行う際には自重によるドロダウンが生じ易く、特に大型成形の場合には問題が生じる。

このような問題点を改善するために、上記の成形用途には熔融加工条件下で非ニュートン流動性を示し熔融時にドロダウンを生じ難い分岐ポリカーボネートが好ましく採用されている。

[0003] この分岐ポリカーボネートを製造する方法として、界面重合法やエステル交換法を用いて製造することが知られている。エステル交換法を用いて製造する場合、原料成分を高温下で熔融させエステル交換反応させて重合させるため、使用される重合触媒による影響等により、得られる分岐ポリカーボネートが着色し易くなる。従って、透明性が必要とされる用途に、エステル交換法を用いて分岐ポリカーボネートを製造することは、好ましくない。

[0004] 界面重合法を用いて、分岐ポリカーボネートを製造する方法として、特許文献１では、分岐剤を組み込んだポリカーボネートオリゴマーを使用して、このポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させて分岐ポリカーボネートを得る方法と、分岐剤を組み込まないポリカーボネートオリゴマーを使用し、このポリカーボネートオリゴマーと分岐剤及び二価フェノ

ール類とを反応させて分岐ポリカーボネートを得る方法の2つの製造方法が開示されている。

[0005] 前者の分岐剤を組み込んだポリカーボネートオリゴマーを使用して、このポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させて分岐ポリカーボネートを得る方法は、後者の分岐剤を組み込まないポリカーボネートオリゴマーを使用し、このポリカーボネートオリゴマーと分岐剤及び二価フェノール類とを反応させて分岐ポリカーボネートを得る方法に比較して、分岐ポリカーボネート中の分岐剤由来の単位がより均一となり、後者の製造方法より物性が均一となるので好ましい方法である。

[0006] しかしながら、分岐剤を組み込んだポリカーボネートオリゴマーを使用して、このポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させて分岐ポリカーボネートを得る方法は、分岐剤を組み込んだポリカーボネートオリゴマーを連続的に製造するに当り、分岐剤を組み込んだポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を、該ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と水相とに分離させる際に、中間層が発生して分離性が悪化し、生産効率が大きく低下するという問題点があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公平7-103235号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、界面重合法を用いて、分岐ポリカーボネートを製造するに当り、分岐剤を組み込んだポリカーボネートオリゴマーを使用して、このポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させて、生産効率よく分岐ポリカーボネートを製造する方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、鋭意検討した結果、該ポリカーボネートオリゴマーを製造する際に、添加する重合触媒の添加量と該ポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーメート基量との関係を特定な比率とすることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

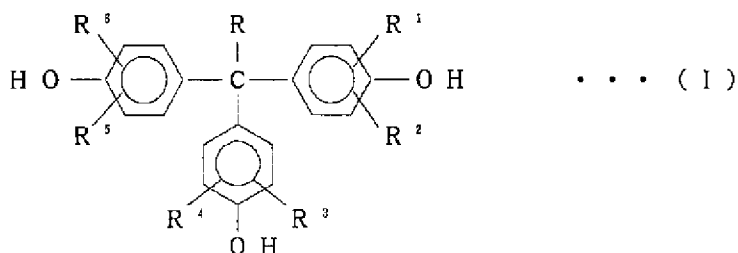
すなわち、本発明は、下記 [1] ~ [1 1] に関する。

[0010] [1] 二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン及び分岐剤を有機溶媒の存在下でホスゲン化反応させて、反応液を得る工程（a）と、前記工程（a）から得られる該反応液に、二価フェノールのアルカリ水溶液及び重合触媒を添加し、ポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を得る工程（b）と、前記工程（b）で得られたポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と水相に分離する工程（c）と、前記工程（c）で分離されたポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と二価フェノールのアルカリ水溶液を反応させて、分岐ポリカーボネートを含む反応液を得る工程（d）を有する分岐ポリカーボネートの製造方法であって、前記工程（b）に添加される重合触媒の添加量を x モル／h r とし、前記工程（b）から得られる反応液に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーメート基量を y モル／h r とするときに、 (x/y) が 0.0035 以上である、分岐ポリカーボネートの製造方法。

〔２〕前記ポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量が５０００以下である、上記〔１〕に記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

〔３〕分岐剤が下記一般式（１）で表わされる化合物である、上記〔１〕又は〔２〕に記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[化1]

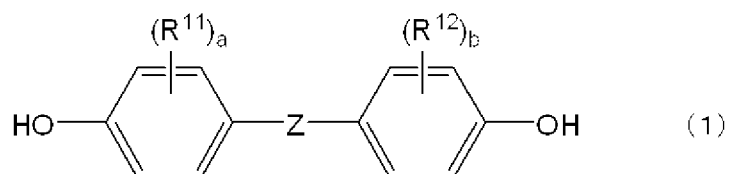


[式中、Rは水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～5のアルキル基あるいはハロゲン原子を示す。]

[4] 前記一般式(1)で表わされる化合物が、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンである、上記[3]に記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[5] 前記二価フェノールが、下記一般式(1)で表わされる化合物である、上記[1]～[4]のいずれかに記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[化2]



[式中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。Zは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、フルオレンジル基、炭素数7～15のアリールアルキレン基、炭素数7～15のアリールアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示す。a及びbは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。]

[6] 前記一般式(1)で表わされる化合物が、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである、上記[5]に記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[7] 前記工程(a)から得られる該反応液に、さらに末端停止剤を添加する、上記[1]～[6]のいずれかに記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[8] 前記工程(d)で得られた分岐ポリカーボネートを含む反応液を、分岐ポリカーボネートを含む有機溶媒相と未反応の二価フェノールを含む水相

に分離する工程（e）を有する、上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

〔9〕前記工程（b）に添加される二価フェノールのアルカリ水溶液として、前記工程（e）で分離された未反応の二価フェノールを含む水相の少なくとも一部を使用する、上記〔8〕に記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

〔10〕前記工程（b）から抜き出される反応液に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーメート基量を、前記工程（c）で分離されたポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相の単位時間当たりのモル量とする、上記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

〔11〕前記重合触媒がトリエチルアミンである、上記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

発明の効果

〔0011〕 本発明の分岐ポリカーボネートの製造方法によれば、ポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と水相に分離させる際に、中間層の発生を低減することができるので、分離性がよくなり、分岐ポリカーボネートの生産効率を上げることができる。

図面の簡単な説明

〔0012〕〔図1〕本発明の分岐ポリカーボネートの製造工程の概略図を示す。

発明を実施するための形態

〔0013〕 本発明の分岐ポリカーボネートの製造方法は、二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン及び分岐剤を有機溶媒の存在下でホスゲン化反応させて、反応液を得る工程（a）と、前記工程（a）から得られる該反応液に、二価フェノールのアルカリ水溶液及び重合触媒を添加し、ポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を得る工程（b）と、前記工程（b）で得られたポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と水相に分離する工程（c）と、前記工程（c）で分離されたポ

リカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と二価フェノールのアルカリ水溶液を反応させて、分岐ポリカーボネートを含む反応液を得る工程（d）を有する分岐ポリカーボネートの製造方法であって、前記工程（b）に添加される重合触媒の添加量を x モル／h r とし、前記工程（b）から抜き出される反応液に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーマート基量を y モル／h r とするときに、 (x/y) を 0.0035 以上とするものである。

以下、本発明の分岐ポリカーボネートの製造方法について詳細に説明する。なお、本明細書において、好ましいとされている規定は任意に採用することができ、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましいと言える。

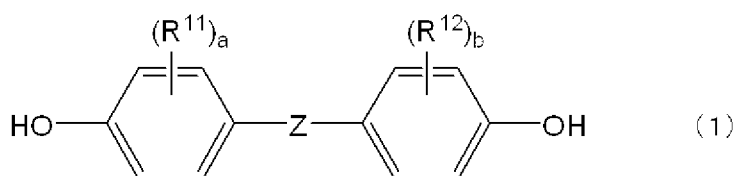
[0014] [工程（a）]

工程（a）は、二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン及び分岐剤を有機溶媒の存在下でホスゲン化反応させて、反応液を得る工程である。この工程（a）に使用される原料、反応条件について説明する。

[0015] <二価フェノールのアルカリ水溶液>

二価フェノールとしては、ポリカーボネートの製造に使用される二価フェノールが用いられる。前記二価フェノールとしては、下記一般式（1）で表される二価フェノールを用いることが好ましい。

[化3]



上記一般式（1）中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。Zは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、フルオレンジイル基、炭素数7～15のアリールアルキレン基、炭素数7～15のアリールアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又

は-CO-を示す。a及びbは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。

[0016] 一般式(1)で表される二価フェノールとしては、特に限定されないが、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称:ビスフェノールA〕が好適である。

ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、例えば、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、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルナン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、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等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-

ージヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ージヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、4, 4'-ージヒドロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン等のジヒドロキシジアリールフルオレン類、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン等のジヒドロキシジアリールアダマンタン類、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、10, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9-アントロン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2, 3-ジオキサペンタン等が挙げられる。

これらの二価フェノールは、単独で又は二種以上を混合して用いてもよい。

[0017] 前記二価フェノールは、アルカリ水溶液として使用されるが、この際に使用されるアルカリとしては、水酸化アルカリ、特に強塩基性の水酸化物、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを挙げることができる。アルカリ水溶液のアルカリ濃度としては、通常、1～15質量%のものが好ましく用いられる。また、アルカリ水溶液中の二価フェノールの含有量は、通常0.5～20質量%の範囲で選ばれる。

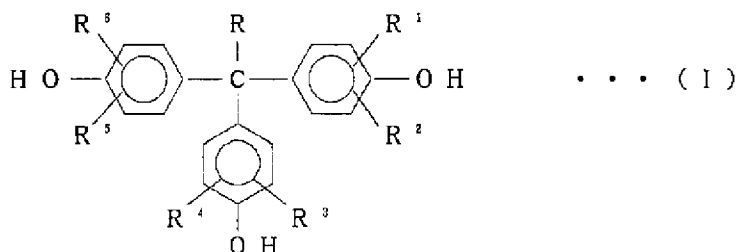
[0018] <ホスゲン>

工程(a)で使用されるホスゲンは、通常、塩素および一酸化炭素を、塩素1モルに対し一酸化炭素1.01～1.3モルの割合で触媒として活性炭を使用して反応させて得られる化合物である。使用するホスゲン中には、ホスゲンガスとして使用する場合、未反応の一酸化炭素を1～30容量%程度含んだホスゲンガスを使用することができる。また、液化状態のホスゲンも使用することができる。

[0019] <分岐剤>

工程（a）で使用される分岐剤は、特に限定されるものではなく、公知の分岐剤を用いることができる。公知の分岐剤の中でも、下記一般式（I）で表わされる化合物を用いることにより、溶融時にドロダウンを生じ難い分岐ポリカーボネートを得ることができる。

[0020] [化4]



[式中、Rは水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、R¹～R⁶は、それぞれ水素原子又は炭素数1～5のアルキル基あるいはハロゲン原子を示す。]

[0021] 上記一般式（I）中、Rが炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基などである。また、R¹～R⁶が炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基などであり、ハロゲン原子である場合は、塩素原子、臭素原子、フッ素原子などである。一般式（I）の分岐剤は、具体的には、1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）-メタン；1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）-エタン；1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパン；1, 1, 1-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシフェニル）-メタン；1, 1, 1-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシフェニル）-エタン；1, 1, 1-トリス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）-メタン；1, 1, 1-トリス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）-エタン；1, 1, 1-トリス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-メタン；1, 1, 1-トリス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-エタン；1, 1, 1-トリス（3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル）-メタン；

1, 1, 1-トリス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1, 1, 1-トリス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1, 1, 1-トリス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1, 1, 1-トリス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1, 1, 1-トリス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1, 1, 1-トリス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1, 1, 1-トリス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタンなどである。上記一般式(1)の分岐剤の中でも、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン〔以下、THPEと称することもある。〕を用いることが、分岐ポリカーボネートの分岐性の観点から、特に好ましい。

[0022] <有機溶媒>

工程(a)で使用される有機溶媒としては、ポリカーボネートオリゴマーおよび分岐ポリカーボネートを溶解する溶媒が挙げられる。具体的にはジクロロメタン(塩化メチレン)、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、ジクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられ、特にジクロロメタン(塩化メチレン)が好ましい。

[0023] <反応器>

工程(a)では、二価フェノールのアルカリ水溶液及び分岐剤とホスゲンとが激しく反応して、発熱を伴うため、副反応を抑制するために反応生成物を0~50℃に冷却することが望ましい。従って、工程(a)に使用する反応器としては、反応生成物を冷却するための冷却設備を備えた反応器を用いることが好ましい。また、二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン、分岐剤及び有機溶媒を連続的に反応器に導入した際に、反応器内で反応液が乱流状態となるような状態でホスゲン化反応させることが好ましい。このような反応器としては、混合反応器を用いることが望ましく、混合反応器としては、静止型混合器、即ちスタティックミキサーであることが好ましい。静止

型混合器は、流体を分割、転換、反転させる作用を有するエレメントを内部に有した管状の反応器であることが好ましく、エレメントは一般的に、長方形の板を180度ねじった形状を有する。反応器内に導入された反応混合物は、ひとつのエレメントを通過するごとに2分割される。また、反応混合物流体又は反応生成物流体は、エレメント内のねじれ面に沿って管中央部から壁部へ、管壁部から中央部へと並び替えられる。また、流体は、1エレメントごとに回転方向が替わり、急激な慣性力の反転を受け乱流攪拌される。

上記に記載の管状の静止型混合器を反応器として用いた場合、反応器内では、液体中の気泡が微細化され、接触界面が大きくなり、これにより反応効率が飛躍的に高まる。

[0024] <反応器への各原料の導入比率>

工程(a)に使用する反応器には、二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン、分岐剤及び有機溶媒を導入し、混合してホスゲン化反応させるが、有機溶媒の使用量は、有機溶媒相と水相の容量比が5/1～1/7、好ましくは2/1～1/4となるように選定するのが望ましい。また、ホスゲンの使用量は、二価フェノール1モルに対して、通常1.05～1.5モル、好ましくは、1.1～1.3モルとなるように、ホスゲンを過剰に使用することが好ましい。また、二価フェノールと分岐剤との使用モル比率は、通常、二価フェノール：分岐剤が、99：1～90：10の範囲内のモル比率で、好ましくは98：2～92：8の範囲内のモル比率で使用することが好ましい。分岐剤は、使用する分岐剤により相違するが、前記一般式(1)で表わされる分岐剤は、アルカリ水溶液に溶解させることができるので、アルカリ水溶液に溶解させて導入することが望ましい。また、アルカリ水溶液に溶解させることが困難な分岐剤は、塩化メチレン等の有機溶媒に溶解させて導入することが望ましい。

ホスゲン化反応器内では、二価フェノール及び分岐剤の末端基がホスゲンによりクロロフォーマート化される反応やホスゲンがアルカリにより分解される反応により、発熱し反応生成物の温度が高くなるので、反応生成物の温

度が0～80℃、好ましくは5～70℃となるように冷却することが好ましい。前述した管状の静止型混合器を反応器として用いた場合、二価フェノールのアルカリ水溶液及び分岐剤とホスゲンとの合流点から発熱反応するので、この合流点においても冷却しておくことが好ましい。管状の静止型混合器の反応器内を反応生成物が反応器出口に流れるに従い、ホスゲンは消費されていき、激しい反応熱も発生しなくなる。この工程（a）での反応の主目的は、二価フェノール及び分岐剤の末端基をホスゲンによりクロロフォーマート化することであり、オリゴマー化反応はほとんど進行していない。

[0025] [工程（b）]

工程（b）は、前記工程（a）から得られる該反応液に、二価フェノールのアルカリ水溶液及び重合触媒を添加し、ポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を得る工程である。この工程（b）に使用される原料、反応条件について説明する。

[0026] 前述したとおり、工程（a）では、オリゴマー化反応はほとんど進行していないため、工程（b）でオリゴマー化反応させることで分子量を上げて、ポリカーボネートオリゴマーを製造する。この工程（b）では、工程（a）から得られる反応液に、二価フェノールのアルカリ水溶液及び重合触媒を添加し、オリゴマー化反応を行うが、使用される二価フェノールのアルカリ水溶液としては、工程（a）で説明した二価フェノールのアルカリ水溶液が使用される。

[0027] <重合触媒>

工程（b）で使用する重合触媒としては、ポリカーボネート樹脂の界面重合時に使用される公知の触媒を用いることができる。触媒としては、相間移動触媒、例えば三級アミン又はその塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩などを好ましく用いることができる。三級アミンとしては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N，N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリンなどが挙げられ、また三級アミン塩としては、例えばこれらの三級アミンの塩酸塩、臭素酸塩などが挙げられる。四級

アンモニウム塩としては、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリブチルベンジルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミドなどが、四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミドなどが挙げられる。これらの触媒は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。前記触媒の中では、三級アミンが好ましく、特にトリエチルアミンが好適である。これらの触媒は、液体状態のものであればそのまま、または有機溶媒や水に溶解させて導入することができる。また固体状態のものは、有機溶媒や水に溶解させて導入することができる。

[0028] 工程（b）に用いられる反応器としては、一般的に攪拌槽が用いられる。攪拌槽としては、攪拌機を有する槽型の攪拌槽であれば特に限定されない。

このオリゴマー化反応を進めるための反応器には、工程（a）から得られた反応液が導入される。工程（a）から得られた反応液中には、未反応の二価フェノール及び残留するアルカリ成分の残存量は少なく、オリゴマー化反応を進めるためには、二価フェノール及びアルカリ成分を追加して反応させることが必要である。

[0029] 工程（b）のオリゴマー化反応は、用いられる反応器内において、工程（a）から得られた反応液に含まれる二価フェノール及び分岐剤の末端基がホスゲンによりクロロフォーマート化された化合物と二価フェノールとが、アルカリの存在下で反応することにより進行する。本発明のポリカーボネートの製造方法では、前記二価フェノールは、工程（a）で使用される予め調製しておいた二価フェノールのアルカリ水溶液を反応器に導入したり、さらにこれに加えて、予め調製されたアルカリ水溶液を反応器に導入する等して、オリゴマー化反応を進めることができる。

[0030] また、別の方法として、重縮合工程後に得られた分岐ポリカーボネートを含む反応液を有機溶媒相と水相に分離したうちの水相〔後述する工程（e）

で得られた水相] をリサイクルして、工程 (b) の反応器に導入して、オリゴマー化反応を進めることができる。工程 (e) で得られた水相中には、未反応の二価フェノール及びアルカリが含まれており、該水相をリサイクル使用することにより、二価フェノール及びアルカリを有効活用することができる。なお、重縮合工程後の水相には、重縮合工程時にポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーマート基が重合に使用されず水酸化ナトリウムと分解反応することで発生する炭酸ナトリウムが含まれることがある。

[0031] 工程 (b) に添加される二価フェノール濃度は、通常 0.05~0.15 モル/リットル、好ましくは 0.06~0.12 モル/リットル、より好ましくは 0.06~0.08 モル/リットルとして添加することが望ましく、工程 (b) に添加されるアルカリ濃度は、通常 0.03~0.25 モル/リットル、好ましくは 0.05~0.22 モル/リットル、より好ましくは 0.10~0.22 モル/リットルとして添加することが望ましい。この工程 (b) の反応液中の有機溶媒の使用量は、通常、有機相と水相との容量比が、好ましくは 5/1~1/7、より好ましくは 2/1~1/4 となるように選択される。

[0032] 工程 (b) は、ポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を得る工程であるが、好ましくは、重量平均分子量の上限値は 5000 であり、下限値は、通常、約 500 程度である。工程 (b) では、ポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量を 5000 以下とするために、末端停止剤を添加することが好ましい。末端停止剤の添加で、工程 (b) 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を 5000 以下に調整することが容易になる。末端停止剤としては、特に限定されるものではなく、ポリカーボネートの製造に使用されるものを用いることができる。具体的には、末端停止剤に用いられる化合物としては、例えば、フェノール、p-クレゾール、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、3-ペンタデシルフェノール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、ノニルフェノールなどの一価フェノールを挙げることができる。こ

れらの中で、経済性、入手の容易さなどの点から、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびフェノールから選ばれる少なくとも1種が好ましい。これらの末端停止剤は、塩化メチレン等の有機溶媒に溶解させて、工程（a）から得られる反応液に添加して、工程（b）に導入してもよいし、工程（b）に使用される反応器に直接添加して導入してもよい。

[0033] 工程（b）での反応器内の温度は、通常、5～50℃、好ましくは5～40℃の範囲内の温度に保ち反応させる。攪拌条件は、比較的緩やかな、層流となる条件で攪拌される。反応器内における反応液の滞留時間は、目的とするポリカーボネートオリゴマーの分子量、工程（a）から得られた反応液の性状等によって相違するが、一般的には、15～60分間である。

[0034] 本発明の分岐ポリカーボネートの製造方法では、工程（b）に添加される重合触媒の添加量を x モル/hとし、前記工程（b）から得られる反応液に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーマート基量を y モル/hとするとときに、 (x/y) が0.0035以上になることを要す。 (x/y) が0.0035未満であると、前記工程（b）から得られる反応液を、工程（c）でポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と水相に分離させる際に、中間相が多く発生して反応液の分離性が悪化し、分岐ポリカーボネートの生産効率が低下するので好ましくない。 (x/y) は、好ましくは、0.0038以上、より好ましくは、0.0042以上である。 (x/y) の上限は、中間相発生量の低減効果に変化しなくなる観点から通常、0.023以下である。 (x/y) を上記の値となるようにするためには、通常、工程（b）から抜き出される反応液に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーマート基量に応じて、工程（b）に添加される重合触媒の添加量を調整すればよい。

[0035] なお、工程（b）から得られる反応液に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーマート基量の測定は、工程（b）から得られるポリカーボネートオリゴマーを含む反応液をサンプリングし、静置分離や遠心分離等により、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と水相に分離して、

得られた有機溶媒相中に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォルム濃度を求め、そのクロロフォルム濃度と工程（b）から得られる反応液から分離したポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相の量（流量）から単位時間当たりのモル量を求めることができる。また、工程（b）から得られる反応液を工程（c）で分離して、分離したポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相の抜き出し量（流量）とそのクロロフォルム濃度からも単位時間当たりのモル量を求めることもできる。

[0036] [工程（c）]

工程（c）は、前記工程（b）で得られたポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と水相に分離する工程である。工程（c）に用いられる機器としては、静置分離槽が好ましく使用される。工程（b）で得られたポリカーボネートオリゴマーを含む反応液は、静置分離槽内に導入され、比重差により、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と水相に分離される。下層のポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相は、静置分離槽の下側から連続的にあるいは断続的に抜き出される。上層の水相は、連続的にあるいは断続的に抜き出され、静置分離槽内の各相のレベルは、一定のレベル範囲内となるように保たれる。工程（c）では、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相が、静置分離槽の下側から連続的にあるいは断続的に抜き出されるが、前述したとおり、この有機溶媒相に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォルム濃度を求め、かつ、その抜き出し量とから、前記（x/y）の値を求めることができる。

[0037] [工程（d）]

工程（d）は、工程（c）で分離されたポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と二価フェノールのアルカリ水溶液を反応させて、分岐ポリカーボネートを含む反応液を得る工程である。この工程（d）では、アルカリ水溶液及び有機溶媒の存在下に、ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノールとを重縮合反応させ、分岐ポリカーボネートの分子量が目的の分子量範

囲に調整される。得られる分岐ポリカーボネートの分子量は、粘度平均分子量で、通常、10,000～50,000程度の範囲内となるまで重縮合反応を行う。

具体的には、工程（c）で分離されたポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と、所望により用いられる末端停止剤と、所望により用いられる触媒と、有機溶媒と、アルカリ水溶液と、二価フェノールのアルカリ水溶液とを混合し、通常0～50℃、好ましくは20～40℃の範囲の温度において界面重縮合させる。

[0038] 工程（d）で使用するアルカリ水溶液のアルカリ、有機溶媒、末端停止剤及び触媒としては、前記工程（a）又は（b）で説明したものと同一ものを挙げることができる。また、この工程（d）において、界面重縮合における有機溶媒の使用量は、通常、有機相と水相との容量比が、好ましくは7／1～1／1、より好ましくは5／1～2／1となるように選択される。

なお、工程（d）で使用される反応器は、反応器の能力次第では1基の反応器のみで反応を完結することができるが、必要に応じてさらに、それに後続する2基目の反応器、更には3基目の反応器等の複数の反応器を構築して、使用することができる。これらの反応器としては、攪拌槽、多段塔型攪拌槽、無攪拌槽、スタティックミキサー、ラインミキサー、オリフィスミキサー、配管などを用いることができる。これらの反応器は、任意に組み合わせ、複数の反応器として用いてもよい。

[0039] 上記で説明したとおり、工程（a）～工程（d）により、分岐ポリカーボネートを含む反応液が得られる。本発明の分岐ポリカーボネートの製造方法は、さらに下記工程（e）を有し、下記工程（e）からの未反応の二価フェノールを含む水相の少なくとも一部を工程（b）に添加される二価フェノールのアルカリ水溶液として使用することが好ましい。以下、工程（e）について説明する。

[0040] [工程（e）]

工程（e）は、前記工程（d）で得られた分岐ポリカーボネートを含む反

応液を、分岐ポリカーボネートを含む有機溶媒相と未反応の二価フェノールを含む水相に分離する工程である。この工程（e）で、分岐ポリカーボネートを含む有機溶媒相と未反応の二価フェノールを含む水相に分離するために使用される機器としては、静置分離槽や遠心分離機を挙げることができる。この工程（e）で分離された分岐ポリカーボネートを含む有機溶媒相は、アルカリ洗浄、酸洗浄及び純水洗浄を順に行い精製された分岐ポリカーボネートを含む有機溶媒相を得る。精製されたポリカーボネートを含む有機溶媒相は、必要に応じて濃縮され、精製されたポリカーボネートを含む有機溶媒溶液とし、ニーダー処理したり、温水造粒等を行い、分岐ポリカーボネート粉体を得ることができる。得られた分岐ポリカーボネート粉体中には、有機溶媒が残留しているので、加熱処理等の乾燥処理を行うことにより、有機溶媒を除去した分岐ポリカーボネート粉体を得ることができる。得られた分岐ポリカーボネート粉体は、ペレタイザー等を使用してペレット化して、各種の成形体とすることができる。

工程（e）で分離された水相中には、未反応の二価フェノール及びアルカリを含んでおり、原材料を有効的に利用する観点から、工程（b）にその全量もしくは一部をリサイクルさせることが好ましい。

実施例

[0041] 以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明する。なお、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、実施例及び比較例中の測定評価は以下に示す方法で行った。

[0042] <重量平均分子量（Mw）の測定>

重量平均分子量（Mw）は、展開溶媒としてTHF（テトラヒドロフラン）を用い、GPC〔カラム：TOSOH TSK-GEL MULTIPORE HXL-M（2本）+Shodex KF801（1本）、温度40℃、流速1.0ml／分、検出器：RI〕にて、標準ポリスチレン換算分子量（重量平均分子量：Mw）として測定した。

[0043] <クロロフォーメート基濃度（CF値）の測定>

塩素イオン濃度基準で、J I S K 8 2 0 3を参考とし、酸化・還元滴定、硝酸銀滴定を用いて測定した。

[0044] <オリゴマー化反応液の静置分離槽における評価>

オリゴマー化反応液の静置分離槽における分離性については、60分静置後の有機溶媒相中の水分濃度と中間相の厚みを測定した。それぞれの数値が大きいほど分離性が悪いことを示す。また、水相中の固形分含有率は、水相に塩化メチレンを入れて混合した後、油水分離して得られた塩化メチレン相を蒸発乾固し、残渣分の重量を測定し溶液中の質量分率とすることにより求めた。固形分含有率が大きいほど中間相が水相側に流出していることを示す。

[0045] <粘度平均分子量 (M_v) の測定>

ポリカーボネートの粘度平均分子量 (M_v) は、ウベローデ型粘度計を用いて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度 $[\eta]$ を求め、次式にて算出するものである。

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

[0046] 実施例 1

<ポリカーボネートオリゴマーの製造>

ポリカーボネートオリゴマーの製造は、図 1 に示す流れに沿って製造した。

まず、6.0質量%の水酸化ナトリウム水溶液を調製し、さらにこれにビスフェノール A (BPA と略する。) を溶解して、13.5質量% (固形物換算) の BPA 水酸化ナトリウム水溶液を調製した。次に、p-tert-ブチルフェノール (PTBP) を塩化メチレンに溶解し、24質量%の溶液を調製した。

[0047] 次いで、内径 6 mm、長さ 26 m の管型反応器に、上記 BPA 水酸化ナトリウム水溶液を 36 リットル / h r の流量で、塩化メチレンを 15.4 リットル / h r の流量で、さらに分岐剤として 1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) -エタン (THPE と略する。) を 5.1 質量%の水酸化ナ

トリウムで溶解して調製した 11 質量% (固形物換算) の THPE 水酸化ナトリウム水溶液を 0.7 リットル/h r の流量で連続的に供給した。二価フェノール (BPA) : 分岐剤 (THPE) のモル比は 98.9 : 1.1 である。これと同時にホスゲンを 3.1 kg/h r の流量で連続的に上記管型反応器に吹き込んで、ホスゲン化反応を行い、PTBP 溶液を 310 ミリリットル/h r の流量で供給し、ホスゲン化反応生成物を含有する反応液を得た。この時、管型反応器の出口における反応生成物の温度は 30℃ となるように管型反応器を冷却した。なお、ホスゲンは、一酸化炭素 (CO) と塩素 (Cl₂) から別途合成したものを用いた。

[0048] 次いで、内容積 100 リットルの攪拌機を有するオリゴマー化反応器 [工程 (b)] に、上記反応液と、触媒としてあらかじめ調製したトリエチルアミン (TEA と略する。) の 3 質量% 水溶液を 210 ミリリットル/h r (0.062 モル/h r) を、連続的に供給すると共に、後述する重縮合反応 [工程 (d)] から得られた反応液を水相とポリカーボネートを含む有機溶媒相とに分離する工程 [工程 (e)] から得られたリサイクル水相を 15.7 リットル/h r をオリゴマー化反応器に導入して、オリゴマー化反応を行った。なお、オリゴマー化反応器に導入する前の水相 [工程 (e)] からのリサイクル水相と濃度調整のために追加導入する水相 (純水) の合流後の水相中の BPA 濃度は、0.07 モル/リットルであり、水酸化ナトリウム濃度は、0.13 モル/リットルであり、炭酸ナトリウム濃度は、0.08 モル/リットルであった。このオリゴマー化反応器内を 350 rpm で回転させ、層流状態でオリゴマー化反応を行った。オリゴマー化反応器の底部から抜き出した反応液を、移送配管 [SUS 製、配管径 12.7 mm (1/2 インチ)] を通じて、横型静置分離槽 (内径 350 mm、内容積 100 リットル) に連続的に供給し、水相と有機溶媒相との分離 [工程 (c)] を行った。ポリカーボネートオリゴマーを含有する反応液は、横型静置分離槽で水相及び有機溶媒相に分離した。横型静置分離槽から有機溶媒相を 20 リットル/h r の流量で連続的に抜き出し、抜き出した有機溶媒相中のクロロフォ

ーメート基濃度は 0.72 モル／リットルであった。また、有機溶媒相中のポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量は、 $3,100$ であった。上記連続運転を 24 時間実施した後に、横型静置分離槽内の水相及び有機溶媒相を観察したところ、水相及び有機溶媒相との間には中間相がわずかに発生したが、その中間相の厚みは、約 9.0 mm（ 3.2 リットルに相当）であり、連続して静置分離を行っても、中間相の厚みは増大せず、良好に水相と有機溶媒相とに分離することができた。なお、分離後の有機溶媒相中の水分量は 2000 質量ppmであり、分離後の水相中の固形分量は、 10 質量ppm未満であった。横型静置分離槽から連続的に拔出された有機溶媒相中に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーメート基量（ y ）は、 $20 \times 0.72 = 14.4$ モル／hrである。また、重合触媒として用いたTEAのオリゴマー化反応器への添加量（ x ）は、 0.062 モル／hrであり、 $(x/y) = 0.0043$ であった。

[0049] <分岐ポリカーボネートの製造>

上記の横型静置分離槽から分離されたポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相（PCOと略することがある。）を使用して図1に示す流れで、工程（d）で重縮合反応を行った。前記ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相（PCO）を 20 リットル／hr、BPAの水酸化ナトリウム溶液（ポリカーボネートオリゴマーの製造に使用したもの）を 9.8 L／hr、触媒として濃度 3 質量％のTEA水溶液を 0.10 リットル／hr、末端停止剤としてPTBP溶液を 0.34 リットル／hr、濃度 20 質量％の水酸化ナトリウム水溶液を 1.3 リットル／hr、溶媒として塩化メチレンを 13.5 リットル／hrの流量で工程（d）の重縮合反応器に導入し重縮合反応を行った。重縮合反応器に使用した反応器は、ラインミキサー及び塔型反応器の2基の反応器を用いた。塔型反応器の上部からオーバーフローして出てきた反応混合物を静置分離させ、水相と有機溶媒相に分離した〔工程（e）〕。分離された水相の全量を工程（b）のオリゴマー化反応器に導入しリサイクルした。また、得られた有機溶媒相は、pHを 13.5 に調製した

水酸化ナトリウム水溶液、pHを1.5に調製した塩酸水溶液、および純水をそれぞれ使用して順次洗浄して、清澄な分岐ポリカーボネートの塩化メチレン溶液を得た。

得られた分岐ポリカーボネートの塩化メチレン溶液からニーダーで塩化メチレンを蒸発除去し、分岐ポリカーボネート粉末を得た。さらに、残留する塩化メチレンを加熱乾燥して100ppm以下まで除去し、白色の分岐ポリカーボネート粉末を得た。この粉末について、粘度平均分子量(M_v)を測定したところ、23,000であった。

[0050] 実施例2

実施例1において、オリゴマー化反応器[工程(b)]に添加したTEAの3質量%水溶液を310ミリリットル/h(0.092mol/h)に変更し、 $(x/y) = 0.0064$ とした以外は、実施例1と同様に実施した。その際の水相及び有機溶媒相との間には中間相がわずかに発生したが、その中間相の厚みは、約4mm(1.4リットルに相当)であり、連続して静置分離を行っても、中間相の厚みは増大せず、良好に水相と有機溶媒相とに分離することができた。分岐ポリカーボネートの粘度平均分子量(M_v)を測定したところ、23,000であった。なお、有機溶媒相中のポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量は3,100、分離後の有機溶媒相中の水分量は2000質量ppmであり、分離後の水相中の固形分量は10質量ppm未満であった。

[0051] 比較例1

実施例1において、オリゴマー化反応器[工程(b)]に、添加したTEAの3質量%水溶液を110ミリリットル/h(0.033mol/h)に変更し、 $(x/y) = 0.0023$ とした以外は、実施例1と同様に実施した。その際の水相及び有機溶媒相との間には中間相が多量に発生し、その中間相の厚みは、約42mm(14.8リットルに相当)に達した。このように中間相が多量に発生することにより、連続して静置分離を行うことが不可能となり、連続して分岐ポリカーボネートを製造することが困難となった。

。なお、有機溶媒相中のポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量は3, 100、分離後の有機溶媒相中の水分量は2000質量ppmであり、分離後の水相中の固形分量は10質量ppm未満であった。

[0052] 参考例1

実施例1において、ホスゲン化反応時に、THPEの水酸化ナトリウム水溶液を供給せずに、ホスゲン化反応を行った。得られたホスゲン化反応生成物を含有する反応液をオリゴマー化反応器〔工程(b)〕に、添加したTEAの3質量%水溶液を110ミリリットル/h(0.033mol/h)に変更し、 $(x/y) = 0.0023$ とした以外は、実施例1と同様に実施した。その際の水相及び有機溶媒相との間には中間相がわずかに発生したが、その中間相の厚みは、約4mm(1.4リットルに相当)であり、連続して静置分離を行っても、中間相の厚みは増大せず、良好に水相と有機溶媒相とに分離することができた。得られた非分岐ポリカーボネートの粘度平均分子量(M_v)を測定したところ、23,000であった。

[0053] 本発明の実施例1、2及び比較例1から、分岐ポリカーボネートを製造するに際して、ポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を得る工程において、添加される重合触媒量と抜き出される反応液に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーマート基量との比率が0.0035以上である実施例1、2は、中間相の発生が少なく、連続して静置分離を行うことができることが示された。一方、その比率が0.0035未満である比較例1では、中間相が多量に発生することにより、連続して静置分離を行うことが不可能となることが示された。また、分岐剤を使用しない参考例1では、重合触媒量が比較例1と同じであっても、実施例1及び2と同様に、中間相の発生が少なく、連続して静置分離を行うことができることが示されている。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明の分岐ポリカーボネートの製造方法では、ポリカーボネートオリゴマーを含む反応液の分離工程において、反応液の分離性が良好であり、分岐ポリカーボネートの生産効率を上げることができる。

請求の範囲

【請求項1】 二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン及び分岐剤を有機溶媒

の存在下でホスゲン化反応させて、反応液を得る工程（a）と、

前記工程（a）から得られる該反応液に、二価フェノールのアルカリ水溶液及び重合触媒を添加し、ポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を得る工程（b）と、

前記工程（b）で得られたポリカーボネートオリゴマーを含む反応液を、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と水相に分離する工程（c）と、

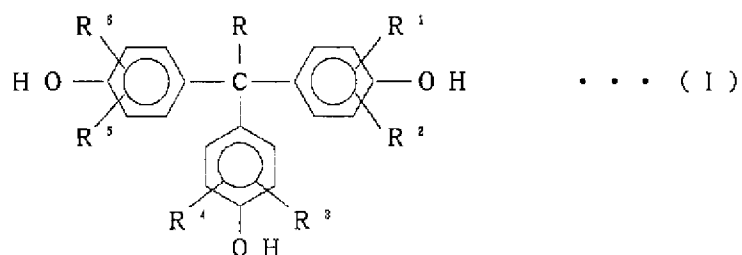
前記工程（c）で分離されたポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相と二価フェノールのアルカリ水溶液を反応させて、分岐ポリカーボネートを含む反応液を得る工程（d）を有する分岐ポリカーボネートの製造方法であって、

前記工程（b）に添加される重合触媒の添加量を x モル／hrとし、前記工程（b）から得られる反応液に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーマート基量を y モル／hrとするときに、 (x/y) が0.0035以上である、分岐ポリカーボネートの製造方法。

【請求項2】 前記ポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量が5000以下である、請求項1に記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

【請求項3】 分岐剤が下記一般式（1）で表わされる化合物である、請求項1又は2に記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

【化1】

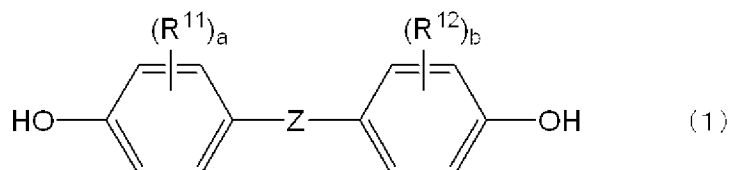


[式中、Rは水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、R¹～R⁶は、それぞれ水素原子又は炭素数1～5のアルキル基あるいはハロゲン原子を示す。]

[請求項4] 前記一般式(1)で表わされる化合物が、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンである、請求項3に記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[請求項5] 前記二価フェノールが、下記一般式(1)で表わされる化合物である、請求項1～4のいずれかに記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[化2]



[式中、R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。Zは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、フルオレンジイル基、炭素数7～15のアリールアルキレン基、炭素数7～15のアリールアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-又は-CO-を示す。a及びbは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。]

[請求項6] 前記一般式(1)で表わされる化合物が、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである、請求項5に記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[請求項7] 前記工程(a)から得られる該反応液に、さらに末端停止剤を添加する、請求項1～6のいずれかに記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[請求項8] 前記工程(d)で得られた分岐ポリカーボネートを含む反応液を、

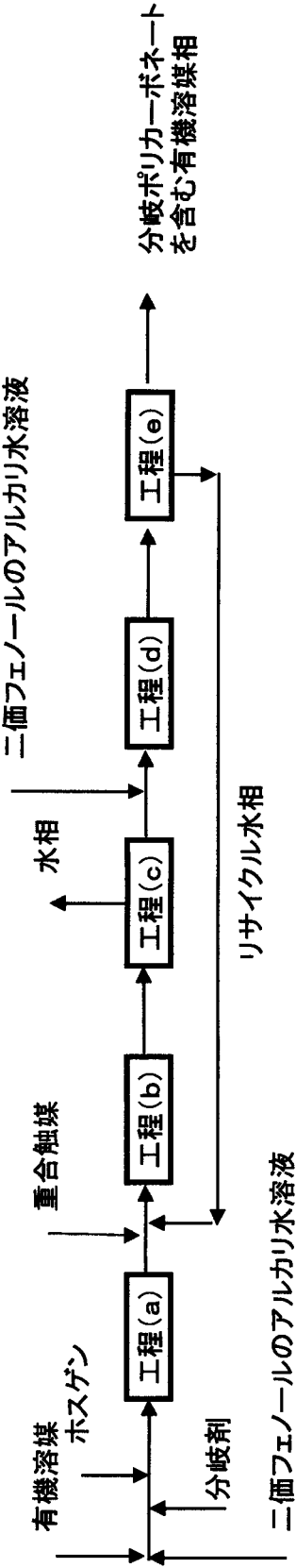
分岐ポリカーボネートを含む有機溶媒相と未反応の二価フェノールを含む水相に分離する工程（e）を有する、請求項1～7のいずれかに記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[請求項9] 前記工程（b）に添加される二価フェノールのアルカリ水溶液として、前記工程（e）で分離された未反応の二価フェノールを含む水相の少なくとも一部を使用する、請求項8に記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[請求項10] 前記工程（b）から抜き出される反応液に含まれるポリカーボネートオリゴマーのクロロフォーマート基量を、前記工程（c）で分離されたポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒相の単位時間当たりのモル量とする、請求項1～9のいずれかに記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[請求項11] 前記重合触媒がトリエチルアミンである、請求項1～10のいずれかに記載の分岐ポリカーボネートの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/081309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G64/24(2006.01) i		
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) C08G64/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-191717 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 30 October 1984 (30.10.1984), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 7-102055 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 18 April 1995 (18.04.1995), entire text & US 5473046 A entire text & EP 646613 A2 & DE 69429956 D	1-11
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 application or patent 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 01 February 2016 (01.02.16)		Date of mailing of the international search report 09 February 2016 (09.02.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/081309

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-103235 B2 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 08 November 1995 (08.11.1995), entire text & US 5104964 A entire text & EP 411433 A2 & DE 69034012 D & KR 10-1997-0002663 B	1-11
A	JP 2005-126478 A (Teijin Chemicals Ltd.), 19 May 2005 (19.05.2005), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2005-239876 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 September 2005 (08.09.2005), entire text; all drawings & US 2008/0242828 A1 entire text; all drawings & WO 2005/082971 A1 & EP 1719791 A1 & DE 602005018899 D & CN 1922240 A & AT 455142 T	1-11
A	WO 2011/043484 A1 (Teijin Chemicals Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), entire text; all drawings & US 2012/0253002 A1 entire text; all drawings & WO 2011/043484 A1 & EP 2487194 A1 & CN 102656207 A & KR 10-2012-0093196 A	1-11
E, A	JP 2015-229766 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 December 2015 (21.12.2015), entire text; all drawings (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G64/24(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08G64/24

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で利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）

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 請求項の番号
A	JP 59-191717 A（三菱瓦斯化学株式会社）1984.10.30, 全文（ファミリーなし）	1-11
A	JP 7-102055 A（出光石油化学株式会社）1995.04.18, 全文 & US 5473046 A, 全文 & EP 646613 A2 & DE 69429956 D	1-11
A	JP 7-103235 B2（出光石油化学株式会社）1995.11.08, 全文 & US 5104964 A, 全文 & EP 411433 A2 & DE 69034012 D & KR 10-1997-0002663 B	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

の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

01.02.2016

国際調査報告の発送日

09.02.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/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）

藤井 勲

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9121

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 請求項の番号
A	JP 2005-126478 A (帝人化成株式会社) 2005.05.19, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-239876 A (出光興産株式会社) 2005.09.08, 全文全図 & US 2008/0242828 A1, 全文全図 & WO 2005/082971 A1 & EP 1719791 A1 & DE 602005018899 D & CN 1922240 A & AT 455142 T	1-11
A	WO 2011/043484 A1 (帝人化成株式会社) 2011.04.14, 全文全図 & US 2012/0253002 A1, 全文全図 & WO 2011/043484 A1 & EP 2487194 A1 & CN 102656207 A & KR 10-2012-0093196 A	1-11
E, A	JP 2015-229766 A (出光興産株式会社) 2015.12.21, 全文全図 (ファミリーなし)	1-11