

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-105996

(P2017-105996A)

(43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(51) Int.Cl.  
C08G 64/04 (2006.01)F I  
C O 8 G 64/04テーマコード (参考)  
4 J O 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 18 頁)

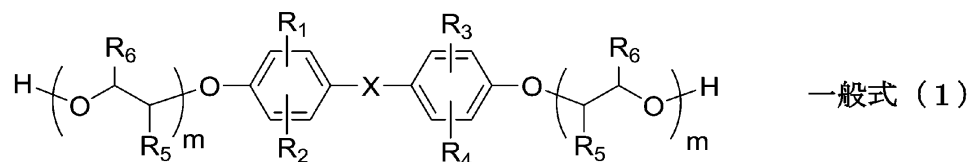
|              |                              |          |                                                           |
|--------------|------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2016-230171 (P2016-230171) | (71) 出願人 | 000243272<br>本州化学工業株式会社<br>東京都中央区京橋1丁目1番1号                |
| (22) 出願日     | 平成28年11月28日(2016.11.28)      | (74) 代理人 | 100122954<br>弁理士 長谷部 善太郎                                  |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2015-239085 (P2015-239085) | (74) 代理人 | 100162396<br>弁理士 山田 泰之                                    |
| (32) 優先日     | 平成27年12月8日(2015.12.8)        | (74) 代理人 | 100202430<br>弁理士 太田 千香子                                   |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                      | (72) 発明者 | 尾▲崎▼ 充孝<br>和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115<br>本州化学工業株式会社総合研究所内         |
|              |                              | (72) 発明者 | 橋本 美和<br>和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115<br>本州化学工業株式会社総合研究所内<br>最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネートオリゴマー

(57) 【要約】

【課題】 低分子量成分が著しく低減された、粘度が高くなり反応性が向上した芳香族ポリカーボネートオリゴマーの提供。

【解決手段】 下記一般式(1)：



で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルから得られる、重量平均分子量が500～10000であり、高速液体クロマトグラフィーでの測定において低分子量成分が5.0面積%以下である芳香族ポリカーボネートオリゴマーにより、上記課題は解決できる。

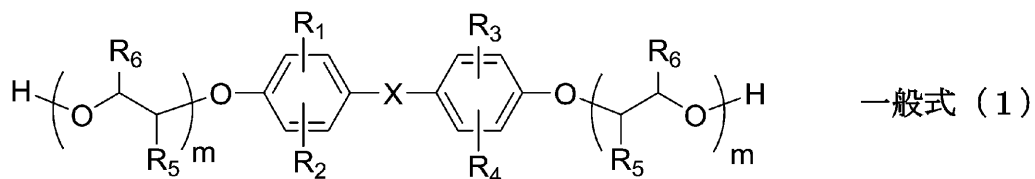
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式（１）で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルから得られる、重量平均分子量が５００～１００００であり、高速液体クロマトグラフィーでの測定において低分子量成分が５．０面積％以下である芳香族ポリカーボネートオリゴマー。

## 【化 １】

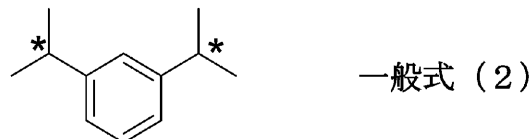


10

（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、各々独立して水素原子、炭素原子数 1～8 のアルキル基、炭素原子数 5～12 のシクロアルキル基、炭素原子数 1～8 のアルコキシ基または炭素原子数 6～12 の芳香族炭化水素基を示し、 $X$  は単結合、炭素原子数 1～15 のアルキレン基、炭素原子数 5～15 のシクロアルキレン基、炭素原子数 2～15 のアルキリデン基、炭素原子数 5～15 のシクロアルキリデン基、フェニレン基、アダマンタン-1, 3-ジイル基、アダマンタン-2, 2-ジイル基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、スルホン基、下記一般式（２）で表される 2 価基又は下記一般式（３）で表される 2 価基を示し、 $R_5$ 、 $R_6$  は各々独立して水素原子またはメチル基を示し、 $m$  は 0 又は 1 を示し、但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  がすべて水素原子であり、且つ  $X$  がイソプロピリデン基である場合を除く。）

20

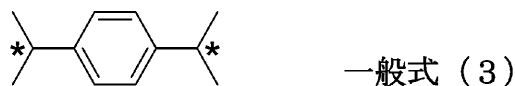
## 【化 ２】



30

（式中、＊は結合位置の炭素原子を表す。）

## 【化 ３】



（式中、＊は結合位置の炭素原子を表す。）

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【０００１】

本発明は、芳香族ポリカーボネートオリゴマーに関し、詳細には、低分子量成分の低減された芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルから得られる、重量平均分子量が５００～１００００の芳香族ポリカーボネートオリゴマーに関する。

## 【背景技術】

## 【０００２】

ポリカーボネートオリゴマーは、高分子量ポリカーボネートを製造する際の原料として、また、表面改質剤、難燃剤、紫外線吸収剤、流動性改質剤、可塑剤、樹脂アロイ用相溶化剤などのポリマー改質剤等として幅広く利用されている。一方、ポリカーボネートオリゴマーの製造方法においては、芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲン为原料とし、塩化メ

50

チレン溶媒中で反応することにより、高分子量ポリカーボネートの間接原料としてのポリカーボネートオリゴマーを製造する界面重合法が主流であり、通常、ビスフェノール類のアルカリ水溶液にホスゲンを吹き込んで反応性のクロロホルメート基を有するポリカーボネートオリゴマーを生成させ、さらにポリカーボネートオリゴマーとビスフェノール類のアルカリ水溶液とを混合し、第三級アミンなどの重合触媒の存在下、重縮合反応を進める方法が採用される。しかしながら、この界面重合法においては、有毒なホスゲンを用いなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウム、および溶媒として大量に用いる塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの分離が困難なことなどの問題がある。そこで、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを原料とし溶融エステル交換法でポリカーボネートオリゴマーを製造する方法も実用化されている。しかし溶融エステル交換法は、界面重合法における上記の問題点を解消しているものの、生成オリゴマー中に残留モノマーや低分子量成分を多く含有するといった問題がある。

10

#### 【0003】

一方、界面重合法により得られるポリカーボネートオリゴマーのうち、ビスフェノールA以外のビスフェノール化合物（以下、特殊ビスフェノールと呼ぶことがある）をモノマー成分とするポリカーボネートオリゴマーとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン（特許文献1）、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン類（特許文献2）、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン（特許文献3）をそれぞれモノマー成分とするポリカーボネートオリゴマーや、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを共重合成分として含む（特許文献4）ポリカーボネートオリゴマーが知られている。しかし、これらの特殊ビスフェノールポリカーボネートオリゴマーは界面重合法で製造されているため、これらをプレポリマー又は添加剤として用いた場合には、上記したように残留する含塩素化合物による装置の腐食やポリマー物性悪化等が懸念される。また、溶融エステル交換法により得られる芳香族ポリカーボネートオリゴマーとしては、ビスフェノールAのポリカーボネートオリゴマー、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等の特殊ビスフェノールポリカーボネートオリゴマーが知られている（特許文献5、6）。

20

しかし、これらのポリカーボネートオリゴマーは、反応後、そのまま取り出したものか又は加熱処理しただけのものであり、精製工程を経ていないため、反応中に生成した低分子量成分が残留している。したがって、これらをそのまま溶融重合や固相重合のポリカーボネート原料に用いた場合には、装置内で低分子量成分が揮発してライン閉塞等のトラブルを起こす可能性が高くなる。また高分子量ポリカーボネートとした場合に衝撃強度の低下や金型への付着を引き起こす懸念がある。また、ポリカーボネートオリゴマー中に低分子量成分が多く残留していると、保存安定性が悪く、着色等の品質低下が懸念される。

30

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

#### 【0004】

【特許文献1】特開2001-163967号公報

【特許文献2】特開2007-119691号公報

【特許文献3】特開2009-186743号公報

【特許文献4】特開2002-220455号公報

【特許文献5】特開2003-192779号公報

【特許文献6】特開2009-180760号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

本発明は、ポリカーボネートオリゴマーにおける上述した事情を背景としてなされたものであって、低分子量成分が著しく低減された、粘度が高くなり反応性が向上した芳香族ポリカーボネートオリゴマーを提供することを目的とする。

40

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上述の課題解決のために鋭意検討した結果、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを原料とし、溶融エステル交換反応によりポリカーボネートオリゴマーを得、これを特定の溶媒を用いて沈殿分離を行うことにより、重量平均分子量が500～10000で、含塩素化合物がなく、低分子量成分が低減された、粘度が高くなり反応性が向上した芳香族ポリカーボネートオリゴマーを得ることができることを見出し、本発明を完成した。

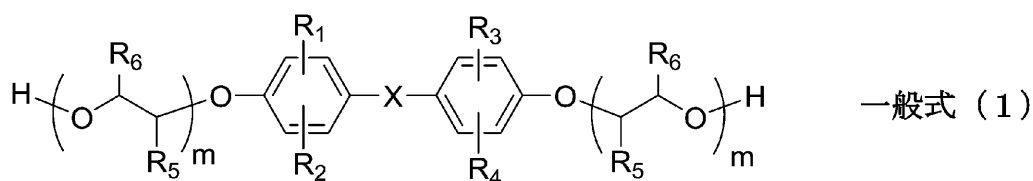
【0007】

本発明は以下の通りである。

10

1. 下記一般式(1)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルから得られる、重量平均分子量が500～10000であり、高速液体クロマトグラフィーでの測定において低分子量成分が5.0面積%以下である芳香族ポリカーボネートオリゴマー。

【化1】

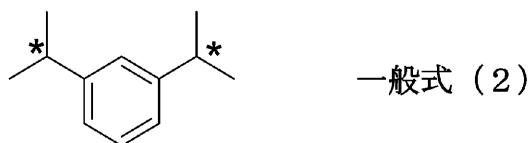


20

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、各々独立して水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数5～12のシクロアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基または炭素原子数6～12の芳香族炭化水素基を示し、Xは単結合、炭素原子数1～15のアルキレン基、炭素原子数5～15のシクロアルキレン基、炭素原子数2～15のアルキリデン基、炭素原子数5～15のシクロアルキリデン基、フェニレン基、アダマンタン-1,3-ジイル基、アダマンタン-2,2-ジイル基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、スルホン基、下記一般式(2)で表される2価基又は下記一般式(3)で表される2価基を示し、 $R_5$ 、 $R_6$  は各々独立して水素原子またはメチル基を示し、mは0又は1を示し、但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  がすべて水素原子であり、且つXがイソプロピリデン基である場合を除く。)

30

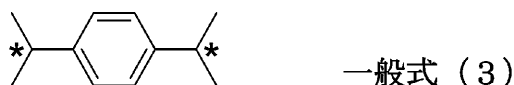
【化2】



(式中、\*は結合位置の炭素原子を表す。)

【化3】

40



(式中、\*は結合位置の炭素原子を表す。)

本発明における重量平均分子量及び低分子量成分は、後述する条件により測定した値である。

【発明の効果】

【0008】

50

本発明による芳香族ポリカーボネートオリゴマーは、重量平均分子量が500～10000であることにより、粘度が高くなり反応性が向上する。また、高速液体クロマトグラフィーでの測定において低分子量成分が5.0面積%以下であるため、酸化等により着色する等品質が低下することなく保存安定性に優れている。さらに、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの溶融エステル交換法によりポリカーボネートオリゴマーを製造しているので、ホスゲンや塩化メチレン由来の含塩素化合物がなく、装置の腐食を抑制できる。また、本発明のポリカーボネートオリゴマーを用いて、溶融重合法又は固相重合法によりポリカーボネートを製造する際、低分子量成分が極めて少ないため、装置内での揮発成分を少なくすることができ、ライン閉塞等のトラブルを防止することができるとともに、得られるポリカーボネート樹脂から低分子量成分を除く精製工程も不要乃至簡略化できることが期待される。

10

【発明を実施するための形態】

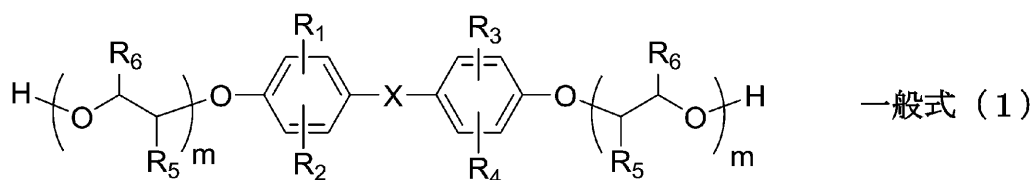
【0009】

以下、本発明の芳香族ポリカーボネートオリゴマーについて詳細に説明する。

本発明の芳香族ポリカーボネートオリゴマーは、下記一般式(1)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルから得られる、重量平均分子量が500～10000であり、高速液体クロマトグラフィーでの測定において低分子量成分が5.0面積%以下の芳香族ポリカーボネートオリゴマーである。

【化4】

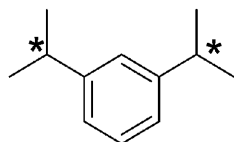
20



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、各々独立して水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数5～12のシクロアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基または炭素原子数6～12の芳香族炭化水素基を示し、Xは単結合、炭素原子数1～15のアルキレン基、炭素原子数5～15のシクロアルキレン基、炭素原子数2～15のアルキリデン基、炭素原子数5～15のシクロアルキリデン基、フェニレン基、アダマンタン-1, 3-ジイル基、アダマンタン-2, 2-ジイル基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、スルホン基、下記一般式(2)で表される2価基又は下記一般式(3)で表される2価基を示し、 $R_5$ 、 $R_6$  は各々独立して水素原子またはメチル基を示し、mは0又は1を示し、但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  がすべて水素原子であり、且つXがイソプロピリデン基である場合を除く。)

30

【化5】

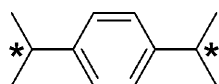


一般式 (2)

40

(式中、\*は結合位置の炭素原子を表す。)

【化6】



一般式 (3)

50

(式中、\*は結合位置の炭素原子を表す。)

【0010】

本発明の芳香族ポリカーボネートオリゴマーにおいて、反応原料である芳香族ジヒドロキシ化合物は上記一般式(1)で表される。

上記一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ が炭素原子数1～8のアルキル基である場合、アルキル基としては、好ましくは炭素原子数1～4の直鎖状、分岐鎖状のアルキル基であり、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基等が挙げられる。このようなアルキル基には、本発明の効果を損なわない範囲で例えばフェニル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ が炭素原子数5～12のシクロアルキル基である場合、シクロアルキル基としては、好ましくは炭素原子数5～7のシクロアルキル基であり、具体的には、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。このようなシクロアルキル基には、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば、直鎖又は分岐鎖状のアルキル基、アルコキシ基、フェニル基等の置換基を有していてもよい。

また、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ が炭素原子数1～8のアルコキシ基である場合、アルコキシ基としては、好ましくは炭素原子数1～4の直鎖状、分岐鎖状のアルコキシ基であり、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。このようなアルコキシ基には本願の効果を損なわない範囲で例えばフェニル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

また、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ が炭素原子数6～12の芳香族炭化水素基である場合、芳香族炭化水素基としては、具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。このような芳香族炭化水素基には、本発明の効果を損なわない範囲で例えば炭素原子数1～4のアルキル基及び/又はアルコキシ基が1～3程度置換していてもよい。

$R_5$ 、 $R_6$ は少なくとも一方が水素原子であることが好ましく、 $R_5$ 、 $R_6$ が共に水素原子であることがより好ましい。

【0011】

上記一般式(1)において、 $X$ が炭素原子数1～15のアルキレン基である場合、アルキレン基としては、好ましくは直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数1～15のアルキレン基であり、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、フェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基等が挙げられる。このようなアルキレン基には本発明の効果を損なわない範囲で例えば芳香族炭化水素基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

$X$ が炭素原子数5～15のシクロアルキレン基である場合、シクロアルキレン基としては、好ましくは炭素原子数5～7のシクロアルキレン基であり、具体的には、例えば、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基が挙げられる。

$X$ が炭素原子数2～15のアルキリデン基である場合、好ましいアルキリデン基としては、直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数2～15のアルキリデン基であり、具体的には、例えば、エチリデン基、1,1-プロピリデン基、イソプロピリデン基、1,1-ブチリデン基、2,2-ブチリデン基、2-メチル-1,1-プロピリデン基、2,2-ペンチリデン基、3-メチル-1,1-ブチリデン基、2,2-ヘキシリデン基、4,4-ヘプチリデン基、2-エチル-1,1-ヘキシリデン基、2,2-ノニリデン基等が挙げられる。このようなアルキリデン基には本発明の効果を損なわない範囲で、例えば、芳香族炭化水素基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

$X$ が炭素原子数5～15のシクロアルキリデン基である場合、シクロアルキリデン基としては具体的には、例えば、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、4-メチルシクロヘキシリデン基、3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基等が挙げられる。このようなシクロアルキリデン基には本発明の効果を損なわない範囲で、例えば、芳香族炭化水素基、アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

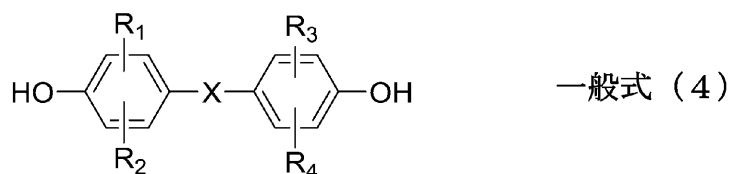
Xがフェニレン基である場合、フェニレン基としては具体的には、例えば、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基等が挙げられる。このようなフェニレン基には本発明の効果を損なわない範囲で、例えば、芳香族炭化水素基、アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

また、上記一般式(1)において、mは0又は1であり、好ましくはmが0である。

#### 【0012】

従って、上記一般式(1)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物において、好ましい芳香族ジヒドロキシ化合物は、下記一般式(4)で表される。

#### 【化7】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及びXは一般式(1)のそれと同じである。)

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及びXの好ましい基や具体例は、一般式(1)のそれと同じである。

#### 【0013】

このような一般式(1)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的には、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)エタン、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、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(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-sec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、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)ペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)オクタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ドデカン、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-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-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, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)

10

20

30

40

50

ベンゼン、1, 4-ビス(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)ベンゼン、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)スルフィド、2, 2-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 3-ビス(1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-1-メチルエチル)ベンゼン等が挙げられる。

#### 【0014】

10

また、重合反応に際し、このような芳香族ジヒドロキシ化合物は単独でも、2種以上任意の割合で混合して用いても良い。また、本発明に係る芳香族ポリカーボネートオリゴマーの原料として用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は本発明の効果を妨げない範囲において、上記一般式(1)で表される以外の、例えばビスフェノールA等のヒドロキシ化合物も共重合原料として用いることができる。

全芳香族ジヒドロキシ化合物中、他のヒドロキシ化合物共重合原料の割合は、0~99モル%の範囲、好ましくは0~95モル%の範囲、より好ましくは0~90モル%の範囲である。

#### 【0015】

本発明に係る芳香族ポリカーボネートオリゴマーは重量平均分子量が500~10000であり、好ましくは1000~9000、より好ましくは1500~8500、さらに好ましくは2000~8000である。このような分子量とすることで、粘度が高くなり、また、反応性も向上する。

20

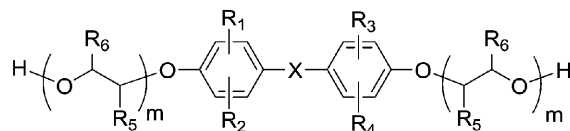
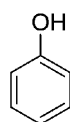
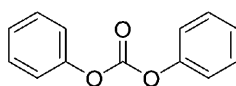
また、本発明に係る低分子量成分とは、高速液体クロマトグラフィー測定分析による周知の方法により測定(高速液体クロマトグラフィー分析面積%による)され、主として、重合度2以下の縮合物であり、その他、原料モノマー残渣、反応生成物であるフェノール溜出残渣、反応・精製時の溶媒等の低分子化合物を含む成分である。縮合物としては、具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物2分子と炭酸ジエステル3分子が縮合した化合物の絶対分子量以下の絶対分子量である化合物であり、分子量は原料である上記一般式(1)の原料の芳香族ジヒドロキシ化合物や炭酸ジエステルにより異なるが、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物が2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、炭酸ジエステルがジフェニルカーボネートであり、1種の単独重合である場合には、末端の両方がフェニル基である2量体の絶対分子量778以下の化合物である。

30

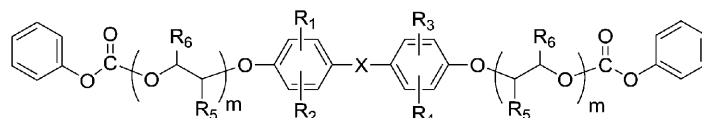
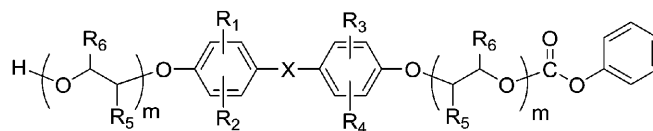
#### 【0016】

このような低分子量成分を化学式で例示想定すると、芳香族ジヒドロキシ化合物が一般式(1)で表され、かつ、炭酸ジエステルがジフェニルカーボネートである場合、

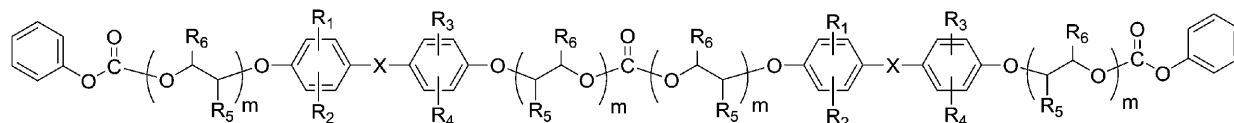
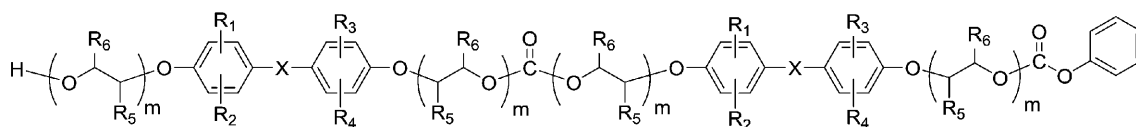
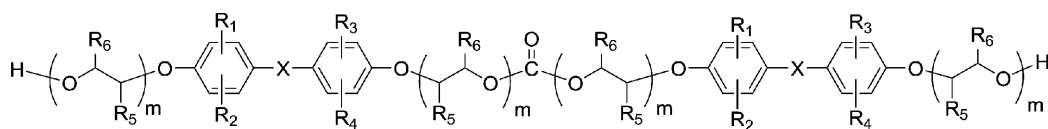
【化 8】



10



20



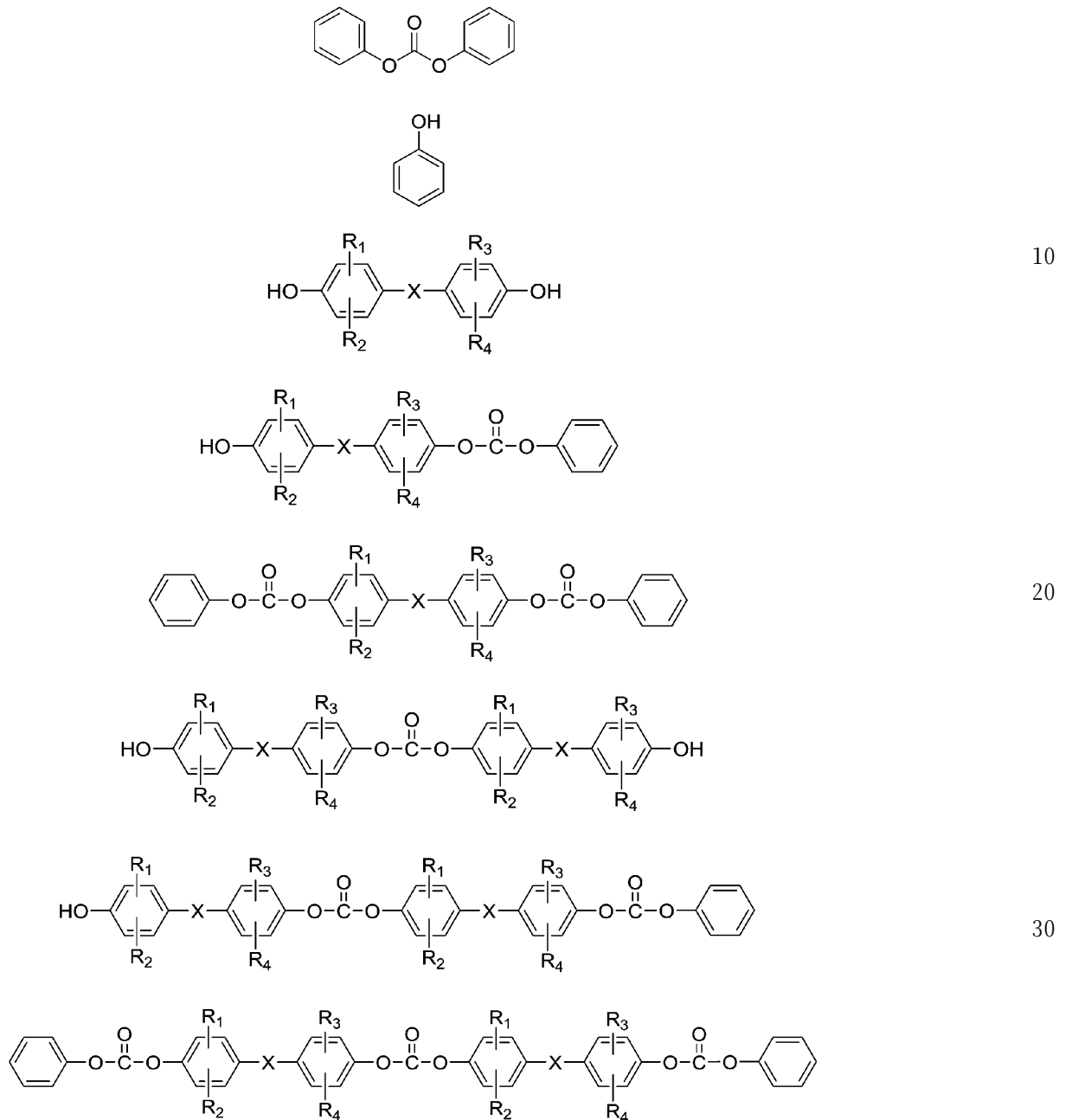
30

の化合物が挙げられる。

【0017】

また、芳香族ジヒドロキシ化合物が一般式（４）で表され、炭酸ジエステルがジフェニルカーボネートである場合は、

## 【化 9】



の化合物が挙げられる。

## 【0018】

本発明に係る低分子量成分の高速液体クロマトグラフィー分析による測定条件は、上記低分子量成分が、それ以上の絶対分子量を持つ化合物と分離する条件であり、本発明のポリカーボネートオリゴマーを特定する際には、254nmの吸光光度検出器を用いて、その低分子量成分の面積%を測定する。

本発明に係る芳香族ポリカーボネートオリゴマーに含まれる低分子量成分の含有量は、高速液体クロマトグラフィーでの測定において5.0面積%以下であり、好ましくは4.0面積%以下、より好ましくは3.0面積%以下、さらに好ましくは2.0面積%以下、特に好ましくは1.0面積%以下である。

また、本発明に係る芳香族ポリカーボネートオリゴマーに含まれる低分子量成分の含有量は、収率を考慮すると、上記条件の高速液体クロマトグラフィーでの測定において、好ましくは、0.01面積%以上、より好ましくは0.05面積%以上、さらに好ましくは

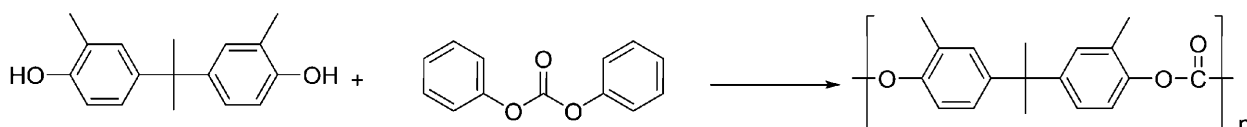
0.1 面積%以上である。

# 【0019】

本発明に係る芳香族ポリカーボネートオリゴマーを得るための、上記一般式(1)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを原料とする重合反応工程について説明する。反応方法は溶融エステル交換反応が好ましい。

例えば、原料芳香族ジヒドロキシ化合物が2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパンであり、原料炭酸ジエステルがジフェニルカーボネートである場合の芳香族ポリカーボネートオリゴマーを得る反応を下記反応式で示す。

# 【化10】



また、芳香族ジヒドロキシ化合物と反応させる炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(m-クレジル)カーボネート等の炭酸ジアリール、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等の炭酸ジアルキル、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、シクロヘキシルフェニルカーボネート等の炭酸アルキルアリール又はジビニルカーボネート、ジイソプロペニルカーボネート、ジプロペニルカーボネート等の炭酸ジアルケニル等が挙げられる。好ましくは炭酸ジアリールであり、特に好ましいのはジフェニルカーボネートである。

# 【0020】

溶融エステル交換法により、本発明に係る芳香族ポリカーボネートオリゴマーを得る方法は、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを無溶媒下で反応させる従来公知の方法を用いることができる。

溶融エステル交換反応の方法としては、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートを触媒の存在下、常圧または減圧の不活性ガス雰囲気中で加熱しながら攪拌し、生成するフェノールを留出させることで行われる。通常、炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物との混合比率や、エステル交換反応時の減圧度を調整して、所望の分子量および末端水酸基量を調整した芳香族ポリカーボネートを得ることができる。

本発明に係る芳香族ポリカーボネートオリゴマーを得る炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物との混合比率は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、炭酸ジエステルを通常0.5~1.5モル倍、好ましくは0.6~1.2モル倍用いる。

# 【0021】

溶融エステル交換反応に際し、反応速度を高めるため、必要に応じてエステル交換触媒が用いられる。エステル交換触媒としては、特に制限はなく、例えばリチウム、ナトリウム、セシウムの水酸化物、炭酸塩、炭酸水素化合物等の無機アルカリ金属化合物、アルコール、有機カルボン酸塩等の有機アルカリ金属化合物等のアルカリ金属化合物；ベリリウム、マグネシウム等の水酸化物、炭酸塩等の無機アルカリ土類金属化合物、アルコール、有機カルボン酸塩等の有機アルカリ土類金属化合物等のアルカリ土類金属化合物；テトラメチルホウ素、テトラエチルホウ素、ブチルトリフェニルホウ素等のナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等の塩基性ホウ素化合物；トリエチルホスフィン、トリn-プロピルホスフィン等の3価のリン化合物、又は、これらの化合物から誘導される4級ホスホニウム塩等の塩基性リン化合物；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性アンモニウム化合物；4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノイミダゾール、アミノキノリン等アミン系化合物等の公知のエステル交換触媒を用いることができる。中でも、アルカリ金属化合物が好ましく、特に炭酸セシウム、水酸化セシウム等のセシウム化合物が

好ましい。

触媒の使用量は、触媒残留物が生成オリゴマーの品質上の問題が生じない範囲で用いられ、触媒の種類により好適な添加量が異なるので一概には言えないが概略、例えば芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して通常 0.05～100  $\mu$ モル、好ましくは 0.08～50  $\mu$ モル、より好ましくは 0.1～20  $\mu$ モル、さらに好ましくは 0.1～5  $\mu$ モルである。

#### 【0022】

触媒はそのまま添加してもよいし、溶媒に溶解して添加してもよく、溶媒としては例えば水、フェノール等反応に影響しないものが好ましい。

溶融エステル交換反応の反応条件は、温度は通常 120～360℃の範囲、好ましくは 150～280℃の範囲、より好ましくは 180～260℃の範囲である。反応温度が低すぎるとエステル交換反応が進行せず、反応温度が高いと分解反応等の副反応が進行するので好ましくない。反応は好ましくは減圧下でおこなわれる。反応圧力は、反応温度において原料である炭酸ジエステルが系外に留出せず、副生するフェノールが留出する圧力であることが好ましい。このような反応条件において、反応は通常 0.5～10 時間程度で完結する。

#### 【0023】

本発明においては、上記したようなオリゴマー生成工程で得られた反応終了物を、次いで、分離工程に付すことにより、本発明の重量平均分子量が 500～10000 であり、高速液体クロマトグラフィーでの測定において低分子量成分が 5.0 面積%以下である芳香族ポリカーボネートオリゴマーを得ることができる。

#### 【0024】

(分離工程：低分子量成分の低減処理、濾過・乾燥処理)

上記反応工程により得られた反応終了物である芳香族ポリカーボネートオリゴマーは、反応温度近傍では通常、溶融状態にある透明な粘稠物であり、常温近辺では固形体である。このような性状の反応終了物を、特定の溶媒で処理することにより、本発明に係る、高速液体クロマトグラフィーでの測定において低分子量成分が 5.0 面積%以下の芳香族ポリカーボネートオリゴマーが得られる。

本発明の分離工程における低分子量成分の低減処理は、その方法については特に限定されないが、例えば、前記低分子量成分を含む反応終了物全体を良好に溶解しうる溶媒（良溶媒）に溶解して溶液とし、その後この溶液を芳香族ポリカーボネートオリゴマーの溶解度は極めて小さいが、低分子量成分を選択的に溶解する溶媒（貧溶媒）と混合して低分子量成分を溶解分離するとともに、オリゴマーを沈殿物とし得る方法、あるいは、前記反応終了物を直接、貧溶媒中でスラリー状に混合して、貧溶媒中に低分子量成分を溶解分離するとともに、オリゴマーを沈殿物とし得る方法等が好ましい。さらに、必要に応じて、得られた芳香族ポリカーボネートオリゴマーを用いて、上記低分子量成分の低減処理を複数回繰り返して行ってもよい。

上記貧溶媒としては、好ましくは例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数 1～6 の脂肪族アルコール溶媒又は上記脂肪族アルコール溶媒と水の混合物が挙げられる。

上記良溶媒としては、好ましくは例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の炭素数 1～8 の脂肪族ケトン溶媒が挙げられる。また、良溶媒として使用する溶媒がアセトン等の水溶性ケトン系溶媒の場合には、貧溶媒として水を単独で用いてもよい。

#### 【0025】

上記低分子量成分の低減処理方法のうち、良溶媒に溶解して溶液とし、その後この溶液を貧溶媒と混合して低分子量成分を溶解分離するとともに、オリゴマーを沈殿物とし得る方法についてさらに詳細に説明する。

前記低分子量成分を含む反応終了物全体を、例えば昇温装置、攪拌機、凝縮器付の容器を用い、必要に応じて加熱して良溶媒に溶解し、該溶液を貧溶媒中に滴下するか、あるいは

は逆に貧溶媒を該溶液中に滴下するかして、芳香族ポリカーボネートオリゴマーを沈殿させ、濾別する。

ここで、反応終了物に対する良溶媒及び貧溶媒の量比は特に限定されないが、良溶媒が多すぎると収率が低くなり、貧溶媒が多すぎると溶媒回収コストが上がり好ましくない。

従って、反応終了物に対して好ましくは、良溶媒 0.5～20 重量倍、貧溶媒 0.5～50 重量倍の範囲、より好ましくは良溶媒 0.6～15 重量倍、貧溶媒 0.6～30 重量倍の範囲、特に好ましくは良溶媒 0.7～12 重量倍、貧溶媒 1.0～25 重量倍の範囲で用いられる。

また、良溶媒の重量に対する貧溶媒の重量は、好ましくは 1.0～20 重量倍、より好ましくは 2.0～10 重量倍、特に好ましくは 3.0～8.0 重量倍の範囲で用いられる。

上記低分子量成分の低減処理を行う温度や時間は特に制限されず、使用する溶媒や反応終了物の種類により異なるが、通常 0～100℃で 1～40 時間の範囲で行われる。

低分子量成分が溶解した溶液は、例えば濾過フィルターなどを用いて沈殿物から該溶液のみを除去し、残渣を真空乾燥機、熱風乾燥機等の乾燥機を用いて乾燥することにより、本発明の低分子量成分が低減された芳香族ポリカーボネートオリゴマーを得る。

#### 【0026】

また、前記反応終了物を直接、貧溶媒中でスラリー状に混合して、貧溶媒中に低分子量成分を溶解分離するとともに、オリゴマーを沈殿物とし得る方法についてさらに詳細に説明する。

前記低分子量成分を含む反応終了物全体が溶融状態にある粘稠物である場合はそのまま、また固形体である場合は、必要に応じて適宜粉碎し、例えば昇温装置、攪拌機、凝縮器付の容器を用い、必要に応じて加熱して、攪拌下に貧溶媒中に添加し、スラリー状にして低分子量成分を貧溶媒に溶解分離し、芳香族ポリカーボネートオリゴマーを沈殿させ、濾別する。ここで、反応終了物に対する貧溶媒の量比は特に限定されないが、貧溶媒が多すぎると溶媒回収コストが上がり好ましくない。

従って、反応終了物に対して貧溶媒は、好ましくは 1～50 重量倍の範囲、より好ましくは 1～30 重量倍の範囲、特に好ましくは 2～20 重量倍の範囲で用いられる。

上記低分子量成分の低減処理を行う温度や時間は特に制限されず、使用する溶媒や反応終了物の種類により異なるが、通常 0～100℃で 1～40 時間の範囲で行われる。

低分子量成分が溶解した貧溶媒の溶液は例えば濾過フィルターなどを用いて沈殿物から該溶液のみを除去し、残渣を真空乾燥機、熱風乾燥機等の乾燥機を用いて乾燥することにより、本発明の低分子量成分が低減された芳香族ポリカーボネートオリゴマーを得る。

#### 【0027】

上記のようにして得られた本発明化合物について、その用途について説明する。

本発明のポリカーボネートオリゴマーは各種重合方法により、高分子量ポリカーボネートを製造する際の原料として使用することができ、中でも本発明化合物を原料として使用し、溶融重合法や固相重合法で得られた芳香族ポリカーボネートは、透明性、耐熱性、機械特性、耐衝撃性、流動性等に優れ、光ディスク、レンズなどの光学用途や、エンジニアリングプラスチックとして自動車分野、電気・電子分野、各種容器等、様々な分野での使用が期待できる。

さらに本発明化合物は、表面改質剤、難燃剤、紫外線吸収剤、流動性改質剤、可塑剤、樹脂アロイ用相溶化剤などのポリマー改質剤等、添加剤としても幅広く利用することができる。

また、本発明化合物はポリカーボネート以外の各種樹脂原料としても用いることができる。その際は、本発明化合物をそのままあるいは加工して使用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0028】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これら実施例に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

なお、以下の例における重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーにより、低分子量成分は高速液体クロマトグラフィーの面積%により、さらに熱重量分析は以下の方法により測定した。その分析方法は以下のとおりである。

#### <分析方法>

##### 1. ゲル浸透クロマトグラフィー測定

装置：東ソー株式会社製 HLC-8320GPC

流量：0.35ml/min、移動相：テトラヒドロフラン、打ち込み量：10  $\mu$ l

カラム：TSKgel guardcolumn SuperMP(HZ)-N ,TSKgel SuperMultiporeHZ-N $\times$ 3本

検出器：RI

解析方法：ポリスチレン換算の相対分子量とする。

10

ポリスチレン標品は、東ソー株式会社製 A-500,A-2500,A-5000,F-1,F-2,  
F-4を使用。

##### 2. 高速液体クロマトグラフィー測定

装置：株式会社島津製作所製

ポンプ：LC-10ATvp

カラムオープン：CTO-10Avp

検出器：SPD-10Avp

カラム：Shim-pack CLC-ODS 内径6mm 長さ150mm

オープン温度：50℃

流量：1.0ml/min

20

移動相：(A) テトラヒドロフラン、(B) 0.1vol%リン酸水

グラジエント条件：(A) 体積%(分析開始からの時間)

40%(0min)→65%(10min)→70%(20min)→70%(40min)→

100%(50min)→100%(60min)

試料注入量：20  $\mu$ l

検出波長：254nm

##### 3. 熱重量分析

装置：株式会社島津製作所製 示差熱・熱重量分析装置DTG-60A

測定条件：30℃→20℃/min→500℃

試料量：6mg

30

雰囲気ガス：窒素

ガス流量：50ml/min

#### 【0029】

#### <実験例1>

温度計、攪拌機、冷却器を備えた4つ口フラスコに2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン690.0g(2.7モル)、ジフェニルカーボネート403.8g(1.9モル)を仕込み、反応容器を窒素置換した後、110℃で0.06%炭酸セシウム水溶液3.1gを加えた。200℃まで昇温した後、減圧度を1.3kPaに調整し、8時間、生成したフェノールを留出させながら反応した。得られた反応終了液737.1gの低分子量成分は23.4%(高速液体クロマトグラフィー面積%)であった。

40

次いで、得られた反応終了液のうち18.0gをトルエン36.2gに溶解させた溶液を、4つ口フラスコに仕込んだメタノール216.4g中に15℃を保ちながら2時間かけて滴下し、再沈殿操作を行った。一晚攪拌した後、沈殿物を濾別、乾燥し、ポリカーボネートオリゴマー8.5gを取得した。

得られたポリカーボネートオリゴマー(「精製製品1」)の重量平均分子量は3373(ゲル浸透クロマトグラフィー)、低分子量成分は0.3%(高速液体クロマトグラフィー面積%)であった。

#### 【0030】

#### <実験例2>

50

温度計、攪拌機、冷却器を備えた4つ口フラスコに1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン237.1g(0.9モル)、ジフェニルカーボネート132.4g(0.6モル)を仕込み、反応容器を窒素置換した後、145℃で0.06%炭酸セシウム水溶液1.0gを加えた。200℃まで昇温した後、減圧操作を行い、1.3kPaで2時間、220℃に昇温し0.3kPaで2.5時間、生成したフェノールを留出させながら反応した。得られた反応終了液(「反応終了液2」)243.5gの低分子量成分は24.5%(高速液体クロマトグラフィー面積%)であった。

次いで、得られた反応終了液のうち72.0gをメチルイソブチルケトン144.0gに溶解させた溶液を、4つ口フラスコに仕込んだメタノール864.3g中に15℃を保ちながら2.5時間かけて滴下し、沈殿操作を行った。一晚攪拌した後、沈殿物を濾別、乾燥し、粗製品(1)54.6gを取得した。

得られた粗製品(1)36.1gをメチルイソブチルケトン108.3gに溶解させた溶液を4つ口フラスコに仕込んだメタノール397.1g中に15℃で2時間かけて滴下し、再沈殿操作を行った。一晚攪拌した後、沈殿物を濾別、乾燥し、粗製品(2)28.0gを取得した。

得られた粗製品(2)18.1gを4つ口フラスコに仕込み、メタノール217.1gを加え、20℃で一晩攪拌した後、沈殿物を濾別、乾燥し、ポリカーボネートオリゴマー16.7gを取得した。

得られたポリカーボネートオリゴマー(「精製製品2」)の重量平均分子量は2807(ゲル浸透クロマトグラフィー)、低分子量成分は0.6%(高速液体クロマトグラフィー面積%)であった。

#### 【0031】

##### <実験例3>

温度計、攪拌機、冷却器を備えた4つ口フラスコに1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン121.7g(0.4モル)、ジフェニルカーボネート58.6g(0.3モル)を仕込み、反応容器を窒素置換した後、128℃で0.08%炭酸セシウム水溶液0.5gを加えた。200℃まで昇温した後、減圧度を0.3~1.3kPaに調整し、4時間、生成したフェノールを留出させながら反応した。得られた反応終了液(「反応終了液3」)115.6gの低分子量成分は25.4%(高速液体クロマトグラフィー面積%)であった。

次いで、得られた反応終了液のうち72.5gをアセトン145.0gに溶解させた溶液を、4つ口フラスコに仕込んだメタノール870.5g中に15℃を保ちながら2時間かけて滴下し、再沈殿操作を行った。一晚攪拌した後、沈殿物を濾別、乾燥し、ポリカーボネートオリゴマーの粗製品42.1gを取得した。

得られた粗製品ポリカーボネートオリゴマー18.0gをアセトン54.0gに溶解させた溶液を4つ口フラスコに仕込んだメタノール198.1g中に15℃で30分かけて滴下して、再沈殿操作を行った。一晚攪拌した後、沈殿物を濾別、乾燥して、ポリカーボネートオリゴマー14.8gを取得した。

得られたポリカーボネートオリゴマー(「精製製品3」)の重量平均分子量は3930(ゲル浸透クロマトグラフィー)、低分子量成分は0.4%(高速液体クロマトグラフィー面積%)であった。

#### 【0032】

##### <参考実験例1>

温度計、攪拌機、冷却器を備えた4つ口フラスコに2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン115.0g(0.4モル)、ジフェニルカーボネート67.3g(0.3モル)を仕込み、反応容器を窒素置換した後、110℃で0.06%炭酸セシウム水溶液0.5gを加えた。200℃まで昇温した後、減圧度を1.3kPaに調整し、4時間、生成したフェノールを留出させながら反応した。得られた反応終了液(「参考反応終了液」)120.7gの低分子量成分は22.1%(高速液体クロマトグラフィー面積%)であった。

## 【0033】

## &lt;熱重量分析データ比較&gt;

実験例1～3で得られた本発明のポリカーボネートオリゴマー（「精製製品1～3」）と参考実験例1で得られた反応終了液（「参考反応終了液」）、実験例2及び3で得られた反応終了液（「反応終了液2、3」）をそれぞれ熱重量分析した。その結果を表1に示す。

## 【0034】

【表1】

|      | 原料芳香族ジヒドロキシ化合物 | オリゴマー   | 低分子量成分<br>(面積%) | 熱重量分析データ         |                       |
|------|----------------|---------|-----------------|------------------|-----------------------|
|      |                |         |                 | 5%重量減少<br>温度(°C) | 300°Cにおける<br>重量減少率(%) |
| 実施例1 | A              | 精製製品1   | 0.3             | 403              | -0.7                  |
| 実施例2 | B              | 精製製品2   | 0.6             | 385              | -1.3                  |
| 実施例3 | C              | 精製製品3   | 0.4             | 404              | -1.2                  |
| 比較例1 | A              | 参考反応終了液 | 22.1            | 303              | -4.8                  |
| 比較例2 | B              | 反応終了液2  | 24.5            | 334              | -2.3                  |
| 比較例3 | C              | 反応終了液3  | 25.4            | 333              | -2.6                  |

原料芳香族ジヒドロキシ化合物

A：2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン

B：1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン

C：1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン

上記表1の熱重量分析結果からわかるように低分子量成分が少ない本発明のポリカーボネートオリゴマー（製品）は、低分子量成分が多い反応終了液と比較して、熱により重量減少し難いことが明らかとなった。

これにより、本発明のポリカーボネートオリゴマー（製品）を用いて溶融重合法又は固相重合法によりポリカーボネートを製造する際、装置内での揮発成分を少なくすることが期待できる。

## 【0035】

## &lt;実験例4&gt;

温度計、攪拌機、冷却器を備えた4つ口フラスコに2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン690.0g（2.7モル）、ジフェニルカーボネート519.7g（2.4モル）を仕込み、反応容器を窒素置換した後、120°Cで0.05%炭酸セシウム水溶液3.5gを加えた。200°Cまで昇温した後、減圧操作を行い、1.3kPaで4時間、0.5kPaで1時間、生成したフェノールを留出させながら反応した。得られた反応終了液719.0gの低分子量成分は6.1%（高速液体クロマトグラフィー面積%）であった。

次いで、得られた反応終了液のうち400.7gをトルエン1362.7gに溶解させた溶液を、4つ口フラスコに仕込んだメタノール9604.1g中に15°Cを保ちながら2時間かけて滴下し、沈殿操作を行った。一晚攪拌した後、沈殿物を濾別、乾燥し、ポリカーボネートオリゴマーの粗製品（1）331.5gを取得した。

得られたポリカーボネートオリゴマーの粗製品（1）25.0gをトルエン85.0gに溶解させた溶液を、4つ口フラスコに仕込んだメタノール600.0g中に15°Cを保ちながら2時間かけて滴下し、再沈殿操作を行った。一晚攪拌した後、沈殿物を濾別、乾燥し、ポリカーボネートオリゴマーの粗製品（2）23.7gを取得した。

得られたポリカーボネートオリゴマーの粗製品（2）18.0gを、4つ口フラスコに

仕込み、メタノール 216.0 g を加え、15℃で一晩攪拌した後、沈殿物を濾別、乾燥し、ポリカーボネートオリゴマー 16.6 g を取得した。

得られたポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量は 7462（ゲル浸透クロマトグラフィー）、低分子量成分は 0.06%（高速液体クロマトグラフィー面積%）であった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 大西 孝博

和歌山県和歌山市小雑賀 2-5-1 1 5 本州化学工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 須藤 健

和歌山県和歌山市小雑賀 2-5-1 1 5 本州化学工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4J029 AA09 AC04 AD01 AE17 BB12 BB12A BB12B BB12C BB13 BB13A  
BB13B BB13C BB15 BD09 BF03 BH02 DB11 HC04 HC05 JA091  
JA121 JB131 JB171 JC021 JC091 JC431 JC731 JF021 JF031 JF051  
JF121 JF131 KE02 KE05