

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133237 A1

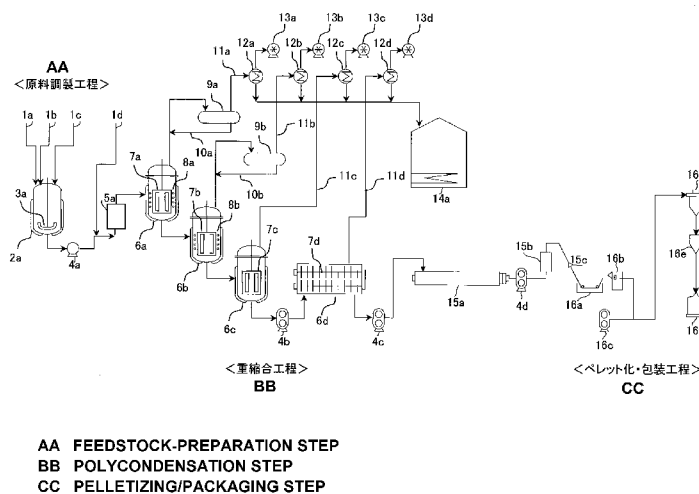
- (51) 国際特許分類:
B29B 13/10 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B29B 9/02 (2006.01) *B29K 69/00* (2006.01)
B29B 9/06 (2006.01) *B29L 7/00* (2006.01)
C08G 64/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057622
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 23 日(23.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-078639 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横木 正志 (YOKOGI Masashi). 並木 慎悟 (NAMIKI Shingo). 永尾 剛一 (NAGAO Takehito). 山本 正規 (YAMAMOTO Masanori).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POLYCARBONATE RESIN, POLYCARBONATE RESIN, POLYCARBONATE-RESIN FILM, AND METHODS FOR MANUFACTURING POLYCARBONATE-RESIN PELLETS AND POLYCARBONATE-RESIN FILMS

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂の製造方法、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート樹脂フィルム、並びにポリカーボネート樹脂ペレットおよびポリカーボネート樹脂フィルムの製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention relates to a polycarbonate-resin manufacturing method whereby polycarbonate-resin pellets or polycarbonate-resin films that contain little foreign material and exhibit excellent optical properties, thermal stability, hue, and mechanical strength are manufactured efficiently and stably.

(57) 要約: 本発明は、光学的特性、熱安定性、色相、及び機械的強度に優れ、かつ異物の少ないポリカーボネート樹脂ペレットまたはポリカーボネート樹脂フィルムを、効率的かつ安定的に製造するポリカーボネート樹脂の製造方法に関する。

WO 2012/133237 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリカーボネート樹脂の製造方法、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート樹脂フィルム、並びにポリカーボネート樹脂ペレットおよびポリカーボネート樹脂フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱安定性、色相、及び機械的強度に優れ、かつ異物の少ないポリカーボネート樹脂を、効率的かつ安定的に製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネート樹脂は一般的にビスフェノール類をモノマー成分とし、透明性、耐熱性または機械的強度等の優位性を生かし、電気・電子部品、自動車用部品、光学記録媒体またはレンズ等の光学分野等でいわゆるエンジニアリングプラスチックとして広く利用されている。

[0003] しかしながら、最近急激に普及しつつあるフラットパネルディスプレイ等の位相差フィルム用途またはレンズ用途では、低複屈折または低光弾性係数等、さらに高度な光学的特性が要求されるようになり、従来のビスフェノール類をモノマー成分とした芳香族ポリカーボネート樹脂ではその要求に応えられなくなってきた。

[0004] 近年、フルオレン構造を有するジヒドロキシ化合物をモノマーとするポリカーボネート樹脂が提案されており、特異な位相差を発現する位相差フィルム（例えば、特許文献1～4）または複屈折の小さいレンズ（例えば、特許文献5、6）に応用することが提案されている。

[0005] このような高度な光学的特性が要求される用途では、一般の射出成形部品または押出成形部品に比べ、高い光学的信頼性が要求され、異物の混入または着色は特に深刻な問題であった。これを解決する方法として、フルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂を押出機で押し出した後、フィルターで濾過する方法が開示されている（例えば、特許文献7）

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：日本国特許第3325560号公報
特許文献2：日本国特開2003-90914号公報
特許文献3：日本国特開2007-171756号公報
特許文献4：日本国特開2010-230832号公報
特許文献5：日本国特開2004-67990号公報
特許文献6：日本国特開2010-189508号公報
特許文献7：日本国特開2007-70392号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながらフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂は、溶融させた状態でフィルターを用いて濾過しようとする、溶融粘度が高すぎて、濾過時の剪断発熱によって樹脂の劣化を招くという問題があった。
- [0008] また仮にフィルターで剪断発熱による劣化を抑制しつつ濾過精度の高いフィルターを使おうとすると、ポリカーボネート樹脂の処理量を減らしたり、濾過面積を過大にしたりせざるを得ず、結果的に濾過処理に要する時間が長くなって、ポリカーボネート樹脂の劣化を招く等の問題が生じる。
- [0009] 一方、濾過処理に要する時間を短くするために、ポリカーボネート樹脂の溶融粘度を低くしようとする、ポリカーボネート樹脂自体の分子量を下げたり、濾過温度を上げたりする必要がある。
- [0010] しかし、ポリカーボネート樹脂自体の分子量を下げると機械的強度または耐熱性の低下を招き、濾過時の温度を高くすると、樹脂が分解・劣化し、機械的強度などの物性を満足する樹脂が得られなくなるだけでなく、着色を助長したり、分解ガスによってストランドのガス切れまたはフィルムの銀条欠陥を招いたりして、ペレット化または製膜が安定的に行えないというジレンマがあった。

[0011] 本発明の目的は、上記従来の問題点を解消し、光学的特性、熱安定性、色相、及び機械的強度に優れ、かつ異物の少ないポリカーボネート樹脂ペレットまたはポリカーボネート樹脂フィルムを、効率的かつ安定的に製造する方法を提供することにある。

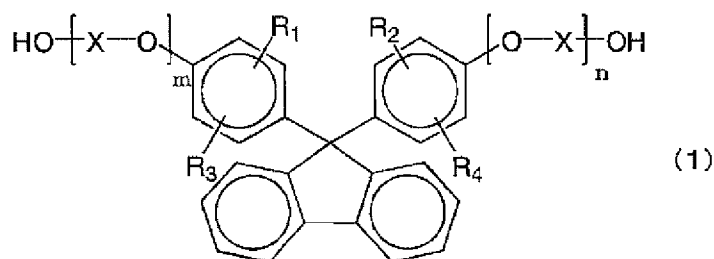
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記課題を解決するべく、鋭意検討を重ねた結果、フルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂のペレットまたはフィルムを製造する方法において、特定の条件でポリカーボネート樹脂を濾過することによって、光学的特性、機械的強度および色相に優れ、異物の少ないポリカーボネート樹脂ペレットまたはポリカーボネート樹脂フィルムを安定的に製造する方法を見出した。

[0013] すなわち、本発明の要旨は下記〔１〕～〔２８〕に存する。

〔１〕ジヒドロキシ化合物および炭酸ジエステルを重縮合させて得られたポリカーボネート樹脂を、フィルターを用いて濾過した後に、冷却固化するポリカーボネート樹脂の製造方法であって、前記ジヒドロキシ化合物が下記一般式（１）で表されるジヒドロキシ化合物を少なくとも含み、前記フィルターの目開きが $50\mu\text{m}$ 以下であり、前記フィルターを用いて濾過した後のポリカーボネート樹脂の温度が 200°C 以上 280°C 未満となるようにポリカーボネート樹脂を濾過することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0014] [化1]



[0015] [上記一般式（１）中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しく

は無置換の炭素数 1～炭素数 20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 6～炭素数 20 のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数 6～炭素数 20 のアリール基を表し、X は置換若しくは無置換の炭素数 2～炭素数 10 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6～炭素数 20 のシクロアルキレン基、または、置換若しくは無置換の炭素数 6～炭素数 20 のアリーレン基を表し、m 及び n はそれぞれ独立に 0～5 の整数である。
]

[0016] [2] 前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が 50℃以上 180℃未満である [1] に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0017] [3] 前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 (η_{sp}/c) が、0.2 dL/g 以上、0.6 dL/g 以下である [1] または [2] に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0018] [4] 前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂の、240℃で測定した剪断速度 91.2 sec^{-1} での熔融粘度が、1000 Pa·s 以上 5000 Pa·s 以下である [1] 乃至 [3] の何れかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0019] [5] 前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂が、原料モノマーとして前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物を全ジヒドロキシ化合物に対して 18 モル%以上用いて得られたものである [1] 乃至 [4] の何れか 1 に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0020] [6] 前記ポリカーボネート樹脂の前記フィルターで濾過する前の還元粘度 (η_{sp}/c) を A とし、前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 (η_{sp}/c) を B とした場合に、下記式 (2) を満たす [1] 乃至 [5] の何れか 1 に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

$$0.8 < B/A < 1.1 \quad \dots (2)$$

[0021] [7] 前記ポリカーボネート樹脂が、少なくとも前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルを触媒の存在下、エステル交換反

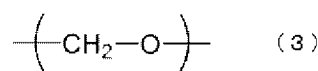
応により重縮合させて得られたものである請求項〔１〕乃至〔６〕の何れか１に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0022] 〔８〕前記重縮合させて得られた前記ポリカーボネート樹脂を、固化させることなく熔融状態のまま前記フィルターに供給し濾過する〔７〕に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0023] 〔９〕前記重縮合が触媒を用いて行われるものであり、前記触媒が、長周期型周期表第２族の金属及びリチウムからなる群より選ばれる少なくとも１種の金属化合物である〔７〕または〔８〕に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0024] 〔１０〕前記ポリカーボネート樹脂が、原料モノマーとして前記一般式（１）で表されるジヒドロキシ化合物の他に、構造の一部に下記一般式（３）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物を用いる〔１〕乃至〔９〕の何れか１に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0025] [化２]



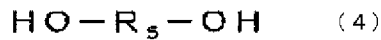
[0026] [但し、上記一般式（３）で表される部位が $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$ の一部である場合を除く。]

[0027] 〔１１〕前記一般式（３）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物が、環状エーテル構造を有する化合物であり、前記一般式（３）で表される部位が環状エーテル構造の一部である〔１０〕に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0028] 〔１２〕前記ポリカーボネート樹脂が、原料モノマーとして前記一般式（１）で表されるジヒドロキシ化合物の他に、下記一般式（４）で表されるジヒドロキシ化合物、下記一般式（５）で表されるジヒドロキシ化合物、及び下記一般式（６）で表されるジヒドロキシ化合物で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物を用いる〔１〕乃

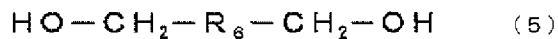
至 [1 1] の何れか 1 に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0029] [化3]



[上記一般式 (4) 中、 R_5 は炭素数 4 から炭素数 20 の置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を示す。]

[0030] [化4]



[0031] [上記一般式 (5) 中、 R_6 は炭素数 4 から炭素数 20 の置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を示す。]

[0032] [化5]



[0033] [上記一般式 (6) 中、 R_{11} は炭素数 2 から炭素数 20 の鎖状アルキレン基を表す。]

[0034] [1 3] 前記フィルターが容器に格納されており、該格納容器の内容積 (m^3) を、濾過する前記ポリカーボネート樹脂の流量 ($\text{m}^3/\text{分}$) で除した値が 2 ～ 10 分である [1] 乃至 [1 2] の何れか 1 に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0035] [1 4] 前記フィルター面での溶融樹脂の線速が 0.01 ～ 0.5 m/h である [1] 乃至 [1 3] の何れか 1 に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0036] [1 5] 前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂中に含まれる芳香族モノヒドロキシ化合物含有量が 0.0001 重量%以上 0.2 重量%未満である [1] 乃至 [1 4] の何れか 1 に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

- [0037] [16] 前記原料モノマーを、重縮合反応を行う前に原料濾過フィルターで濾過する[1]乃至[15]の何れか1に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [0038] [17] 前記フィルターが350℃以上500℃以下の温度であらかじめ焙焼処理を施した金属からなる[1]乃至[16]の何れか1に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [0039] [18] 前記濾過前のポリカーボネート樹脂が前記フィルターの格納容器の下部から供給され、濾過後のポリカーボネート樹脂が該格納容器の上部から排出される[1]乃至[17]の何れか1に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [0040] [19] 前記ポリカーボネート樹脂を、ベント口を有する二軸押出機で脱揮する操作を行った後、前記フィルターに供給し、濾過する[1]乃至[18]の何れか1に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [0041] [20] 前記押出機のスクリーが複数のエレメントから構成されており、該エレメントの少なくとも1つがニーディングディスクであり、該ニーディングディスクの合計の長さが、前記スクリー全体の長さの20%以下である[19]に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [0042] [21] 前記押出機で1時間当たりに押し出す樹脂の重量を W (kg/h)、前記押出機のパレルの断面積を S (m²)とした場合に、下記式(7)を満たす[19]または[20]に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [0043]
$$12000 \leq W/S \leq 60000 \quad (7)$$
- [22] 前記押出機に供給されるポリカーボネート樹脂の温度が200℃以上250℃未満である[19]乃至[21]のいずれか1に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [0044] [23] 前記フィルターに供給されるポリカーボネート樹脂の温度が230℃以上280℃未満である[19]乃至[22]のいずれか1に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [0045] [24] 前記押出機に供給されるポリカーボネート樹脂の還元粘度 (η_{sp}

／c)をa、前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 (η_{sp}/c)をBとした場合に、下記式(8)を満たす[19]乃至[23]の何れか1に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

$$0.8 < B/a < 1.1 \cdots (8)$$

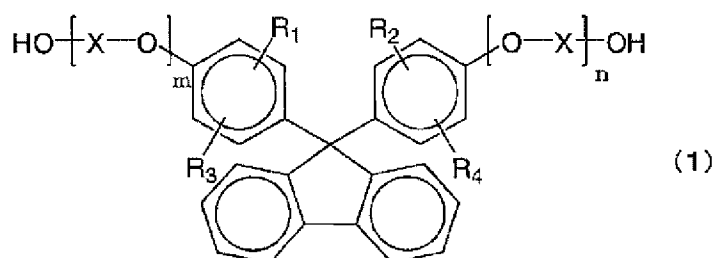
[0046] [25] 前記押出機と前記フィルターの間に、ギアポンプを配置する[19]乃至[24]の何れか1に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0047] [26] [1]乃至[25]の何れか1に記載の製造方法によって得られたイエローインデックス値が70以下であるポリカーボネート樹脂。

[0048] [27] [1]乃至[25]の何れか1に記載の製造方法によって得られたポリカーボネート樹脂、又は[26]に記載のポリカーボネート樹脂を押出成形して得られる厚さ $20\mu m \sim 200\mu m$ のフィルムであって、該フィルムに含まれる最大長が $25\mu m$ 以上の異物が $1000\text{個}/m^2$ 以下であるポリカーボネート樹脂フィルム。

[0049] [28] 原料モノマーとして下記一般式(1)で表される構造単位を有するジヒドロキシ化合物を用いて得られたポリカーボネート樹脂を、熔融状態でフィルターを用いて濾過して、ダイスから吐出させて、冷却後、ポリカーボネート樹脂ペレットまたはポリカーボネート樹脂フィルムを製造する方法であって、前記ジヒドロキシ化合物が構造の一部に下記一般式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物を少なくとも含み、前記フィルターの目開きが $50\mu m$ 以下であり、前記ダイスから吐出される樹脂の温度が $200^\circ C$ 以上 $280^\circ C$ 未満であることを特徴とするポリカーボネート樹脂ペレットまたはポリカーボネート樹脂フィルムの製造方法。

[0050] [化6]



[0051] [上記一般式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリール基を表し、 X は置換若しくは無置換の炭素数2～炭素数10のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキレン基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリーレン基を表し、 m 及び n はそれぞれ独立に0～5の整数である。
]

発明の効果

[0052] 本発明によれば、光学的特性、機械的強度および色相に優れ、かつ異物の少ない位相差フィルム、さらには、カメラレンズ、ファインダーレンズ、CCDまたはCMOS用レンズなどのレンズ用途といった光学分野へ適用可能な性能を有するポリカーボネート樹脂ペレットまたはフィルムを、効率的にかつ安定して製造することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0053] [図1]図1は、本発明にかかる製造工程の例を示す工程図である

発明を実施するための形態

[0054] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の内容に限定されない。なお、本明細書において「～」という表現を用いた場合、その前後の数値又は物理値を含む意味で用いることとする。

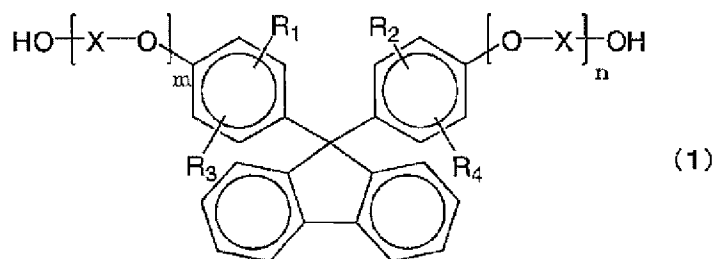
[0055] <原料モノマーと重合触媒>

(ジヒドロキシ化合物)

本発明のポリカーボネート樹脂の製造法においては、原料モノマーとしてジヒドロキシ化合物を用いるが、ジヒドロキシ化合物の少なくとも1種が、構造の一部に下記一般式(1)で表される部位を有する特定ジヒドロキシ化合物であることを特徴とする（以下、「本発明のジヒドロキシ化合物」と称

することがある。) 。

[0056] [化7]



[0057] 上記一般式 (1) 中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～炭素数 20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 6 ～炭素数 20 のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数 6 ～炭素数 20 のアリール基を表し、 X は置換若しくは無置換の炭素数 2 ～炭素数 10 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6 ～炭素数 20 のシクロアルキレン基、または、置換若しくは無置換の炭素数 6 ～炭素数 20 のアリーレン基を表し、 m 及び n はそれぞれ独立に 0 ～5 の整数である。

[0058] 本発明のジヒドロキシ化合物としては、上記一般式 (1) で表される化合物である。式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～炭素数 20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 6 ～炭素数 20 のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数 6 ～炭素数 20 のアリール基を表す。

[0059] ここで、置換基としては、例えば、エステル基、エーテル基、カルボン酸、アミド基およびハロゲンが挙げられる。中でも水素原子、無置換の炭素数 1 ～4 のアルキル基、無置換の炭素数 5 ～7 のシクロアルキル基、又はフェニル基が好ましい。

[0060] X は無置換若しくはエステル基、エーテル基、カルボン酸、アミド基、ハロゲン等で置換された炭素数 2 ～炭素数 10 のアルキレン基、無置換若しくはエステル基、エーテル基、カルボン酸、アミド基、ハロゲン等で置換された炭素数 6 ～炭素数 20 のシクロアルキレン基、または、無置換若しくはエ

ステル基、エーテル基、カルボン酸、アミド基、ハロゲン等で置換された炭素数6～炭素数20のアリーレン基であり、炭素数2～6のアルキレン基であるのが好ましい。

[0061] 又、 m 及び n はそれぞれ独立に0～5の整数であるが、0または1が好ましく、 $m=0$ 且つ $n=0$ の化合物、または $m=1$ 且つ $n=1$ の化合物が特に好ましい。

[0062] 本発明のジヒドロキシ化合物としては、具体的には、例えば、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、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3- n -プロピルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3- n -ブチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-sec-ブチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソブチルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-シクロヘキシルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチル-6-メチルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(3-ヒドロキシ-2

， 2-ジメチルプロポキシ)フェニル]フルオレン等が挙げられる。

[0063] これらの中でも、好ましくは、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンまたは9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル)フルオレンであり、特に好ましくは9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンである。

[0064] 中でもハンドリング性と得られるポリマーの物性から、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンまたは、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンが好ましく、特に9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンが好ましい。

[0065] 本発明のポリカーボネート樹脂は、原料モノマーとして上記一般式(1)で表される構造単位を有する特定ジヒドロキシ化合物を全ジヒドロキシ化合物に対して18モル%以上用いて得られたものであることが好ましく、さらに好ましくは20モル%以上、特に好ましくは25モル%以上、最も好ましくは30モル%以上である。また、好ましくは90モル%以下であり、更に好ましくは70モル%以下であり、特に好ましくは50モル%以下である。

[0066] 前記構造単位を有するモノマーの使用量が少な過ぎると、得られたポリカーボネート樹脂が所望の光学的性能を示さなくなる可能性がある。また多すぎると得られたポリカーボネート樹脂の熔融粘度が高くなり、小さい目開きのフィルターを用いた濾過が困難になって異物が増加したり、ペレット化またはフィルム製膜が困難になったりする可能性がある。また、無理に小さい目開きのフィルターを用いるとフィルターの破損を招いたり、ポリカーボネート樹脂の着色または分子量低下を招いたりする可能性がある。

[0067] 所望の光学的性能とは、光線透過率に影響を及ぼす、着色、異物または位相差等が挙げられる。特に本発明のポリカーボネート樹脂を1/4波長板として位相差フィルムに使用する場合、あらゆる波長領域で波長の1/4近傍の位相差を持たせることが重要である。そのためには、複屈折が短波長にな

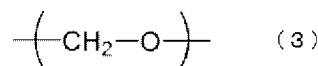
るほど小さく、長波長になるほど大きくなる、いわゆる複屈折の逆波長分散性を持たせる必要がある。

[0068] 複屈折の波長分散性は、均一な厚みを持つ延伸フィルムを作成し、測定波長 450 nm の位相差 (R 450) 及び 550 nm の位相差 (R 550) を測定して、R 450 と R 550 の比 (R 450 / R 550) を求めることで評価できる。

[0069] 前記値が 1 より小さいと逆波長分散性 (負の波長分散性と称することがある) を示す。本発明において R 450 / R 550 は、0.80 ~ 0.95 であることが好ましく、より好ましくは 0.85 ~ 0.93、特に好ましくは、0.87 ~ 0.91 である。逆波長分散性は、上記一般式 (1) で表される構造単位が多過ぎても少な過ぎても達成することができないが、一方で他の構造単位の構造または含有率にも影響を受ける。

[0070] 本発明のポリカーボネート樹脂の製造法においては、原料モノマーとして一般式 (3) で表されるジヒドロキシ化合物を用いることができる。

[0071] [化8]



[0072] 但し、上記一般式 (3) で表される部位が -CH₂-O-H の一部である場合を除く。

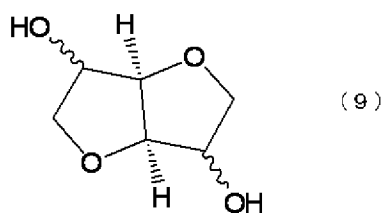
[0073] 上記一般式 (3) で表されるジヒドロキシ化合物としては、具体的には、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリテトラメチレングリコールなどのオキシアلكレングリコール類；下記一般式 (9) で表されるジヒドロキシ化合物に代表される無水糖アルコールおよび下記一般式 (10) で表されるスピログリコール等の環状エーテル構造を有する化合物が挙げられる。

[0074] 中でも、入手のし易さ、ハンドリング、重合時の反応性および得られるポリカーボネート樹脂の色相の観点から、ジエチレングリコール、トリエチレ

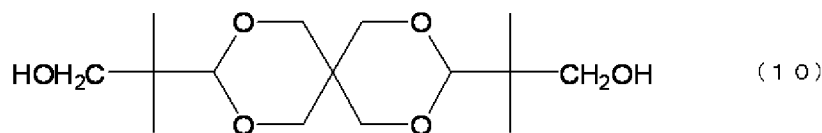
ングリコールまたはポリエチレングリコールが好ましい。

[0075] 耐熱性の観点からは、下記一般式（９）で表されるジヒドロキシ化合物に代表される無水糖アルコール、または下記一般式（１０）で表されるスピログリコール等の環状エーテル構造〔好ましくは、上記一般式（３）で表される部位が、環状エーテル構造の一部であるもの〕を有する化合物が好ましい。

[0076] [化9]



[0077] [化10]



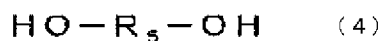
[0078] なお、上記一般式（９）で表されるジヒドロキシ化合物としては、例えば、立体異性体の関係にある、イソソルビド、イソマンニドまたはイソイデットが挙げられる。これらのジヒドロキシ化合物のうち、資源として豊富に存在し、容易に入手可能な種々のデンプンから製造されるソルビトールを脱水縮合して得られるイソソルビドが、入手及び製造のし易さ、光学特性および成形性の面から最も好ましい。

[0079] 本発明において、イソソルビドまたはスピログリコール等、環状エーテル構造を有する化合物を使用する場合の使用量には制限がないが、その下限としては、好ましくは１０モル％以上、さらに好ましくは２０モル％以上、特に好ましくは３０モル％以上、最も好ましくは４０モル％以上である。また、上限としては、好ましくは９０モル％以下であり、更に好ましくは７０モル％以下であり、特に好ましくは６０モル％以下である。

[0080] 前記構造単位を有するモノマーの使用量が少な過ぎると、得られたポリカーボネート樹脂が所望の光学的性能を示さなくなる可能性がある。また多すぎても所望の光学的性能を示さなくなる可能性があるだけでなく、得られたポリカーボネート樹脂の熱安定性に悪影響を及ぼしたり、熔融粘度が高くなり、ペレット化またはフィルム製膜が困難になったりする可能性がある。

[0081] 本発明のポリカーボネート樹脂の製造法においては、原料モノマーとして一般式（４）で表されるジヒドロキシ化合物を用いることができる。

[0082] [化11]



[0083] 上記一般式（４）中、 R_5 は炭素数４から炭素数２０の置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を示す。

[0084] 前記一般式（４）で表されるジヒドロキシ化合物としては、例えば、２，６－デカリンジオール、１，５－デカリンジオール、２，３－デカリンジオールトリシクロデカンジオールおよびペンタシクロペンタデカンジオール等の複数の脂環構造を持つ化合物、並びに１，２－シクロペンタンジオール、１，３－シクロペンタンジオール、１，２－シクロヘキサンジオール、１，３－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、２－メチル－１，４－シクロヘキサンジオールおよび１，３－テトラメチルシクロブタンジオール等の単環構造のシクロアルキレン基を含む化合物が挙げられる。単環構造とすることにより、得られるポリカーボネート樹脂をフィルムとしたときの靱性を改良することが出来る。

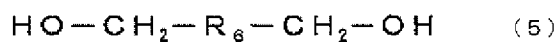
[0085] 又、通常、５員環構造又は６員環構造を含む化合物が挙げられる。５員環構造又は６員環構造であることにより、得られるポリカーボネート樹脂の耐熱性を高くすることができる。６員環構造は共有結合によって椅子形または舟形に固定されていてもよい。

[0086] また、置換基を有する場合の置換基としては炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

[0087] 前記一般式（４）で表されるジヒドロキシ化合物としては、具体的には、例えば、１，２－シクロペンタンジオール、１，３－シクロペンタンジオール、１，２－シクロヘキサジオール、１，３－シクロヘキサジオール、１，４－シクロヘキサジオールおよび２－メチル－１，４－シクロヘキサジオール等が挙げられる。

[0088] 本発明のポリカーボネート樹脂の製造法においては、原料モノマーとして一般式（５）で表されるジヒドロキシ化合物を用いることができる。

[0089] [化12]



[0090] 上記一般式（５）中、 R_6 は炭素数４から炭素数２０の置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を示す。

[0091] 前記一般式（５）で表されるジヒドロキシ化合物としては、例えば、２，３－ノルボルナンジメタノール、２，５－ノルボルナンジメタノール、アダマンタンジメタノール、デカリンジメタノールおよびトリシクロテトラデカンジメタノール等の複数の脂環構造を持つ化合物、並びに１，２－シクロヘキサジメタノール、１，３－シクロヘキサジメタノールおよび１，４－シクロヘキサジメタノール等の単環構造のシクロアルキレン基を含む化合物が挙げられる。

[0092] 複数の脂環式構造を有するジヒドロキシ化合物を用いると、耐熱性は向上する一方で、靱性の悪化を招いたり、溶融時の粘度が高くなり流動性を悪化させたりすることがある。そのため、靱性の改良効果および溶融時の流動性の観点からは、単環構造を有するジヒドロキシ化合物、特に５員環構造又は６員環構造を含むジヒドロキシ化合物が好ましい。

[0093] ５員環構造又は６員環構造であることにより、得られるポリカーボネート樹脂の耐熱性を向上することができる。６員環構造は共有結合によって椅子形または舟形に固定されていてもよい。

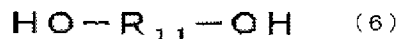
[0094] また、置換基を有する場合の置換基としては炭素数１～４のアルキル基が

好ましい。具体的には、例えば、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノールおよび1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

[0095] 上述した脂環式ジヒドロキシ化合物の具体例のうち、特に、シクロヘキサンジメタノール類が好ましく、入手のしやすさおよび取り扱いのしやすさという観点から、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノールまたは1, 2-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。中でも重合反応性と靱性改良の観点からは、1, 4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

[0096] 本発明のポリカーボネート樹脂の製造法においては、原料モノマーとして一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物を用いることができる。

[0097] [化13]



[0098] 上記一般式(6)中、 R_{11} は炭素数2から炭素数20の鎖状アルキレン基を表す。

[0099] 前記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物は、直鎖状でも分岐を有していてもよいが、直鎖状のアルキレンジオールが好ましい。具体的には、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオールおよび1, 6-ヘキサジオールなどが挙げられる。

[0100] その中でも1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールが好ましい。分子量が小さいと重合中に揮散したり、靱性付与効果が小さかったりするため、1, 6-ヘキサジオールが最も好ましい。

[0101] 本発明のポリカーボネート樹脂の製造法においては、原料モノマーとしてビスフェノール化合物を用いてもよい。該ビスフェノール化合物としては、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン [=ビスフェノ

ールA]、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, 5-ジエチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-ヒドロキシ-(3, 5-ジフェニル)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、3, 3-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)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、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'-ジクロロジフェニルエーテルおよび4, 4'-ジヒドロキシ-2, 5-ジエトキシジフェニルエーテル等が挙げられる。

[0102] 本発明におけるポリカーボネート樹脂は、前記一般式(3)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物、前記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物、及びビスフェノール化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物を、それらの合計として、全ジヒドロキシ化合物を100モル%とした場合に、25モル%以上用いて得られたものであることが好ましく、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは35モル%以上である。また、82モル%以下であることが好ましく、更に好ましくは75モル%以下である。

[0103] これらの前記一般式(3)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物、前記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物、及びビスフェノール化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物の使用量が少な過ぎると、得られたポリカーボネート樹脂の靱性が

低下し、ペレット化またはフィルム製膜が困難になる可能性がある。一方、多すぎると得られたポリカーボネート樹脂が所望の光学的性能を示さなくなる可能性がある。

[0104] 中でも、本発明においては、光学的特性、耐熱性、得られたポリマーの靱性および熔融時の流動性からは、前記一般式（１）で表されるジヒドロキシ化合物としては、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）フルオレンおよび／または、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレンが好ましい。また、上記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物としては、イソソルビドおよび／またはスピログリコールを共重合させたポリカーボネート樹脂が好ましい。

[0105] さらに、靱性付与のため、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、１，４－シクロヘキサジメタノールおよび１，６－ヘキサジオールの中から選ばれる少なくとも１種のジヒドロキシ化合物を用いて、３種以上のモノマーを共重合させたポリカーボネート樹脂とすることが好ましい。

[0106] 特に好ましくは、９，９－ビス〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレンとイソソルビドに加え、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、１，４－シクロヘキサジメタノールまたは１，６－ヘキサジオールの中から選ばれる少なくとも１種のジヒドロキシ化合物を３０モル％以下、更に好ましくは２０モル％以下、共重合させたポリカーボネート樹脂である。

[0107] 本発明におけるポリカーボネート樹脂は、前記ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを用い、界面重縮合で得ることができる。特にジヒドロキシ化合物として、上記一般式（１）で表される化合物のうち、 $m = n = 0$ の場合、またはビスフェノール化合物を使用する場合には、ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の水溶液とホスゲンとを塩化メチレン等の溶媒存在下に反応させる界面重縮合法で得ることが好ましい。

[0108] また、ジヒドロキシ化合物がフェノール性水酸基を有しない構造である場

合、即ち上記一般式（１）で表される化合物と、上記一般式（３）で表される部位を有する化合物及び／又は上記一般式（４）、（５）または（６）で表されるジヒドロキシ化合物とを併用する場合には、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを触媒の存在下、エステル交換させて副生するモノヒドロキシ化合物を系外に除きながら分子量を増大させるエステル交換法で得ることが好ましい。

[0109] 上記一般式（３）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物又は上記一般式（４）、（５）、（６）で表されるジヒドロキシ化合物をモノマー成分として用いるポリカーボネート樹脂は、低温で分解が始まりやすい傾向にあり、ポリカーボネート樹脂の分解が生じない温度で濾過しようとする、粘度が高すぎて、通常の濾過面積ではフィルターでの圧力損失が大きくなって、フィルターの破損を招いたり、濾過時の剪断発熱によって樹脂の劣化を招くという問題があった。逆に、破損を避けようとする、圧力損失が小さく濾過精度の低い（目開きの大きい）フィルターを用いなければならなかった。

[0110] また、フィルターの破損または樹脂の剪断発熱による劣化を抑制しつつ濾過精度の高いフィルターを使おうとすると、濾過面積を過大にせざるを得ず、結果的に濾過処理に要する時間が長くなって、ポリカーボネート樹脂の劣化を招く等の問題が生じた。

[0111] 更には、フィルターでの圧力損失を抑制し、濾過処理に要する時間を短くするために、ポリカーボネート樹脂の熔融粘度を低くしようとすると、ポリカーボネート樹脂自体の分子量を下げたり、濾過温度を上げたりする必要があるが、分子量を下げると機械的強度または耐熱性の低下を招き、濾過時の温度を高くすると、樹脂が分解・劣化し、機械的強度などの物性を満足する樹脂が得られなくなるだけでなく、着色を助長したり、分解ガスによってストランドのガス切れを招いて、ペレット化が安定的に得られないという問題があった。

[0112] これらの問題は、上記一般式（３）で表される部位を有するジヒドロキシ

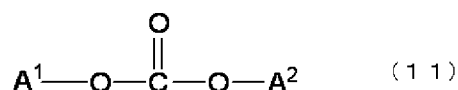
化合物、中でも環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物をモノマー成分として用いる場合に起こりやすい。

[0113] 従って、上記一般式（３）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物又は上記一般式（４）、（５）または（６）で表されるジヒドロキシ化合物をモノマー成分として用いる場合には、フィルターを用いて濾過する際の樹脂の温度の制御が重要となり、本発明は特に有用である。

[0114] （炭酸ジエステル）

本発明で用いられる炭酸ジエステルとしては、下記一般式（１１）で表されるものが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0115] [化14]



[0116] A^1 、 A^2 は、置換若しくは無置換の炭素数１～１８の脂肪族または置換若しくは無置換の芳香族基であり、 A^1 と A^2 は同一であっても異なってもよい。

[0117] A^1 及び A^2 は置換または無置換の芳香族炭化水素基が好ましく、無置換の芳香族炭化水素基がより好ましい。尚、脂肪族炭化水素基の置換基としては、例えば、エステル基、エーテル基、カルボン酸、アミド基およびハロゲンが挙げられる。芳香族炭化水素基の置換基としては、例えば、メチル基およびエチル基等のアルキル基が挙げられる。

[0118] 上記一般式（１１）で表される炭酸ジエステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネートおよびジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート並びにジ-tert-ブチルカーボネート等が挙げられる。これらの中でも好ましくはジフェニルカーボネートまたは置換ジフェニルカーボネートであり、特に好ましくはジフェニルカーボネートである。

- [0119] なお、炭酸ジエステルは、塩化物イオンなどの不純物を含む場合があり、重合反応を阻害したり、得られるポリカーボネート樹脂の色相を悪化させたりする場合があるため、必要に応じて、蒸留などにより精製したものを使用することが好ましい。
- [0120] 本発明の方法において、本発明のジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとをエステル交換反応により重縮合させることによって、ポリカーボネート樹脂を得られる。
- [0121] 原料であるジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルは、反応槽に独立に投下してもエステル交換反応をさせることは可能であるが、エステル交換反応前に均一に混合することもできる。
- [0122] 前記混合の温度は80℃以上が好ましく、より好ましくは90℃以上であり、その上限は250℃以下が好ましく、より好ましくは200℃以下、更に好ましくは150℃以下である。中でも100℃以上130℃以下が好ましい。
- [0123] 混合の温度が低すぎると溶解速度が遅かったり、溶解度が不足したりする可能性があり、しばしば固化等の不具合を招き、混合の温度が高すぎるとジヒドロキシ化合物の熱劣化を招く場合があり、結果的に得られるポリカーボネート樹脂の色相が悪化する可能性がある。
- [0124] 本発明の方法において、原料である本発明のジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを混合する操作環境の酸素濃度は、10vol%以下が好ましく、より好ましくは0.0001vol%~10vol%、さらに好ましくは0.0001vol%~5vol%、特に好ましくは0.0001vol%~1vol%の雰囲気下で行うことが、色相悪化防止の観点から好ましい。
- [0125] 本発明において、炭酸ジエステルは、反応に用いる本発明のジヒドロキシ化合物を含む全ジヒドロキシ化合物に対して、0.90~1.20のモル比率で用いることが好ましく、より好ましくは0.95~1.10、更に好ましくは0.97~1.03、特に好ましくは0.99~1.02である。

[0126] 前記モル比率が小さくなると、製造されたポリカーボネート樹脂の末端水酸基が増加して、ポリマーの熱安定性が悪化し、成形時に着色を招いたり、エステル交換反応の速度が低下したり、所望する高分子量体を得られない可能性がある。

[0127] 一方、前記モル比率が大きくなると、エステル交換反応の速度が低下したり、所望とする分子量のポリカーボネートの製造が困難となったり、ポリカーボネート樹脂中の残存炭酸ジエステル量が増加し、押出時または成型時にガスの発生を招いたりする場合がある。エステル交換反応速度の低下は、重合反応時の熱履歴を増大させ、結果的に得られたポリカーボネート樹脂の色相を悪化させる可能性がある。

[0128] 更には、本発明のジヒドロキシ化合物を含む全ジヒドロキシ化合物に対して、炭酸ジエステルのモル比率が増大すると、得られるポリカーボネート樹脂中の残存炭酸ジエステル量が増加し、これが成形時にガスとなり成形不良を招いたり、製品からブリードアウトしたりする場合があり、好ましくない。

[0129] 本発明の方法で得られるポリカーボネート樹脂ペレットまたはフィルムに残存する炭酸ジエステルの濃度は、好ましくは200重量ppm以下、より好ましくは100重量ppm以下、さらに好ましくは60重量ppm以下、中でも30重量ppm以下が好ましい。

[0130] (触媒)

本発明の方法においては、上述のように本発明のジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとをエステル交換反応により重縮合させてポリカーボネート樹脂を製造する際に、エステル交換触媒（以下、単に「触媒」又は「重合触媒」とも言う。）を存在させることができる。

[0131] 本発明の方法において、エステル交換触媒（触媒）は、特にポリカーボネート樹脂の熱安定性または色相を表すイエローインデックス（YI）値に影響を与え得る。用いられるエステル交換触媒としては、ポリカーボネート樹脂の熱安定性、色相、を満足するものであれば、限定されるものではないが

、例えば、長周期型周期表における１族または２族（以下、単に「１族」、「２族」と表記する。）の金属化合物、並びに塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物およびアミン系化合物等の塩基性化合物が挙げられる。好ましくは１族金属化合物及び／又は２族金属化合物が使用される。より好ましくは、長周期型周期表２族の金属及びリチウムからなる群より選ばれる金属の金属化合物である。

[0132] 前記の１族金属化合物及び／又は２族金属化合物の形態としては、通常、水酸化物、又は炭酸塩、カルボン酸塩若しくはフェノール塩といった塩の形態で用いられるが、入手のし易さ、取扱いの容易さから、水酸化物、炭酸塩または酢酸塩が好ましく、色相と重合活性の観点からは酢酸塩が好ましい。

[0133] 前記１族金属化合物としては、具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、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、炭酸水素セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、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、水素化ホウ素セシウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素カリウム、フェニル化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素セシウム、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、安息香酸セシウム、リン酸水素２ナトリウム、リン酸水素２カリウム、リン酸水素２リチウム、リン酸水素２セシウム、フェニルリン酸２ナトリウム、フェニルリン酸２カリウム、フェニルリン酸２リチウム、フェニルリン酸２セシウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムのアルコレート、フェノレート、ビスフェノールＡの２ナトリウム塩、２カリウム塩、２リチウム塩および２セシウム塩等が挙げられる。中でもリチウム化合物が好ましい。

[0134] また、前記２族金属化合物としては、具体的には、例えば、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、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウムおよびステアリン酸ストロンチウム等が挙げられる。

[0135] 中でもマグネシウム化合物、カルシウム化合物またはバリウム化合物が好ましく、重合活性と得られるポリカーボネート樹脂の色相の観点から、マグネシウム化合物及びカルシウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物が更に好ましく、最も好ましくはマグネシウム化合物である。

[0136] なお、前記1族金属化合物及び／又は2族金属化合物と共に、補助的に、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物またはアミン系化合物等の塩基性化合物を併用することも可能であるが、重合反応中に揮発してトラブルの原因となる可能性があるため、1族金属化合物及び／又は2族金属化合物のみを使用することが特に好ましい。

[0137] 前記の併用可能な塩基性ホウ素化合物としては、例えば、テトラメチルホウ素、テトラエチルホウ素、テトラプロピルホウ素、テトラブチルホウ素、トリメチルエチルホウ素、トリメチルベンジルホウ素、トリメチルフェニルホウ素、トリエチルメチルホウ素、トリエチルベンジルホウ素、トリエチルフェニルホウ素、トリブチルベンジルホウ素、トリブチルフェニルホウ素、テトラフェニルホウ素、ベンジルトリフェニルホウ素、メチルトリフェニルホウ素およびブチルトリフェニルホウ素等のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、マグネシウム塩並びにストロンチウム塩等が挙げられる。

[0138] 前記の併用可能な塩基性リン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリ-*n*-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィンおよび四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

[0139] 前記の併用可能な塩基性アンモニウム化合物としては、例えば、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、テトラプロピ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、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシドおよびブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

[0140] 前記の併用可能なアミン系化合物としては、例えば、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、イミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メチルイミダゾールおよびアミノキノリン等が挙げられる。

[0141] 前記触媒の使用量は、用いた全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり 0.1 μmol ~ 300 μmol が好ましく、より好ましくは 0.5 μmol ~ 100 μmol であり、さらに好ましくは 0.5 μmol ~ 50 μmol 、特に好ましくは 0.5 μmol ~ 20 μmol 、最も好ましくは 1 μmol ~ 15 μmol である。

[0142] 中でも長周期型周期表第2族の金属及びリチウムから選ばれる少なくとも1種の金属化合物を用いる場合、用いた全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり、金属量として、通常 0.1 μmol 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.5 μmol 以上、更に好ましくは 0.7 μmol 以上である。また上限としては、通常 50 μmol であることが好ましく、より好ましく

は $30\text{ }\mu\text{m o l}$ 、さらに好ましくは $20\text{ }\mu\text{m o l}$ 、特に好ましくは $15\text{ }\mu\text{m o l}$ 、中でも $10\text{ }\mu\text{m o l}$ が好ましい。

[0143] 前記触媒の使用量が少なすぎると、重縮合反応が進行し難くなり、所望の分子量のポリカーボネート樹脂が得られなくなる可能性がある。一方、前記触媒の使用量が多すぎると、望まざる副反応によって得られるポリカーボネート樹脂の色相を悪化させたり、異物の原因になる可能性がある。

[0144] また、1族金属、中でもナトリウムは、ポリカーボネート樹脂中に多く含まれると色相に悪影響を及ぼす可能性があり、該金属は使用する触媒からのみではなく、原料または反応装置から混入する場合がある。そのため、ポリカーボネート樹脂中のこれらの化合物の合計量は、金属量として、通常1重量ppm以下であることが好ましく、より好ましくは0.8重量ppm以下、さらに好ましくは0.7重量ppm以下である。

[0145] なお、ポリカーボネート樹脂中の金属量は、湿式灰化などの方法でポリカーボネート樹脂中の金属を回収した後、原子発光、原子吸光または *I n d u c t i v e l y C o u p l e d P l a s m a (I C P)* 等の方法を使用して測定することが出来る。

[0146] 尚、上記触媒は、反応器に直接添加してもよいし、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを予め混合する原料調整槽に添加し、その後、反応器に存在させる方法を取ってもよいし、反応器に原料を供給する配管中で添加してもよい。

[0147] (エステル交換法による重縮合方法)

本発明の方法において、前記のジヒドロキシ化合物と前記の炭酸ジエステルとを重縮合させてポリカーボネート樹脂を得る方法は、上述の触媒存在下、複数の反応器を用いて多段階で実施されるとよい。

[0148] 反応の形式は、バッチ式、連続式、あるいはバッチ式と連続式の組み合わせのいずれの方法でもよい。中でも品質の安定化の観点からは連続式が好ましい。重合初期においては、相対的に低温、低真空でプレポリマーを得、重合後期においては相対的に高温、高真空で所定の値まで分子量を上昇させる

ことが好ましい。

[0149] 各分子量段階でのジャケット温度と内温、反応系内の圧力を適切に選択することが色相および熱安定性の観点から好ましい。例えば、重合反応が所定の値に到達する前に温度および圧力のどちらか一方でも早く変化させすぎると、未反応のモノマーが留出し、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルのモル比率を狂わせ、重合速度の低下を招いたり、所定の分子量または末端基を持つポリマーが得られなかったりして結果的に本願発明の目的を達成することができない可能性がある。

[0150] 更には、留出するモノマーの量を抑制するために、重合反応器に還流冷却器を用いることは有効であり、特に未反応モノマー成分が多い重合初期の反応器でその効果は大きい。還流冷却器に導入される冷媒の温度は使用するモノマーに応じて適宜選択することができる。

[0151] 通常、還流冷却器に導入される冷媒の温度は該還流冷却器の入口において45～180℃であることが好ましく、より好ましくは、80～150℃、特に好ましくは100～140℃である。

[0152] 冷媒の温度が高すぎると還流量が減り、その効果が低下し、逆に低すぎると、本来留去すべきモノヒドロキシ化合物の留去効率が低下する傾向にある。冷媒としては、温水、蒸気、熱媒オイル等が用いられ、蒸気、熱媒オイルが好ましい。

[0153] 前記重合の速度を適切に維持し、モノマーの留出を抑制しながら、最終的なポリカーボネート樹脂の異物発生を抑制し、色相または熱安定性を損なわないようにするためには、前述の触媒の種類と量の選定が重要である。

[0154] 本発明では、前記の触媒を用いて、複数の反応器を用いて多段階で重合させて製造することが好ましい。重合反応初期においては、反応液中に含まれるモノマーが多いために、必要な重合速度を維持しつつ、モノマーの揮散を抑制することが好ましい。また、重合反応後期においては、平衡を重合側にシフトさせるために、副生するモノヒドロキシ化合物を十分留去させることが好ましい。したがって、初期と後期では好ましい重合反応条件が異なるこ

とから、重合を複数の反応器で実施することが好ましい。このように、異なった重合反応条件を設定するには、直列に配置された複数の重合反応器を用いることが、生産効率の観点から好ましい。

[0155] 本発明で前記重合の際に使用される反応器は、上述の通り、少なくとも2つ以上であることが好ましく、生産効率などの観点からは、より好ましくは3つ以上、さらに好ましくは3～5つ、特に好ましくは4つである。

[0156] 本発明において、反応器が2つ以上であれば、それぞれの反応器中で、条件の異なる反応条件を設定することができ、それぞれの反応器で連続的に温度・圧力を変えていくなどしてもよい。

[0157] 本発明において、前記の重合触媒は原料調製槽または原料貯槽に添加することもできるし、重合槽に直接添加することもできるが、供給の安定性および重合の制御の観点からは、重合槽に供給される前の原料配管の途中に触媒供給配管を設置することが好ましく、より好ましくは水溶液で供給する。

[0158] 前記重合反応の温度は、低すぎると生産性の低下または製品への熱履歴の増大を招き、高すぎるとモノマーの揮散を招くだけでなく、ポリカーボネート樹脂の分解または着色を助長する可能性がある。

[0159] 具体的な前記温度は次の通りである。第1段目の反応は、重合反応器の内温の最高温度としては、140～270℃が好ましく、より好ましくは170～240℃、更に好ましくは180～210℃で、110～1kPaが好ましく、より好ましくは70～5kPa、更に好ましくは30～10kPa（絶対圧力）の圧力下、好ましくは0.1～10時間、より好ましくは0.5～3時間、副生するモノヒドロキシ化合物を反応系外へ留去しながら実施される。

[0160] 本発明における第1段目の反応とは、重合反応全体を通じて留出するモノヒドロキシ化合物の5重量%以上が留出する反応器の中で、プロセスの最上流にある反応器での反応を指す。

[0161] 第2段目以降は、反応系の圧力を第1段目の圧力から徐々に下げ、引き続き発生するモノヒドロキシ化合物を反応系外へ除きながら、最終的には反応

系の圧力（絶対圧力）を好ましくは2 kPa以下、より好ましくは1 kPa以下にして、好ましくは210℃以上、より好ましくは220℃以上、好ましくは270℃以下、より好ましくは250℃以下、更に好ましくは240℃以下で、好ましくは0.1～10時間、より好ましくは、1～6時間、特に好ましくは0.5～3時間行うことが好ましい。

[0162] 特にポリカーボネート樹脂の着色または熱劣化を抑制し、色相または熱安定性の良好なポリカーボネート樹脂を得るには、全反応段階における内温の最高温度が好ましくは260℃以下、より好ましくは250℃以下、特に好ましくは245℃以下、中でも240℃以下であることが好ましい。

[0163] ここでいう内温とはプロセス液の温度を示し、通常、反応器に具備された熱電対等を用いた温度計によって測定される。また、重合反応後段の重合速度の低下を抑止し、熱履歴による劣化を最小限に抑えるためには、重合の最終段階でプラグフロー性と界面更新性に優れた横型反応器を使用することが好ましい。

[0164] ただし、所定の分子量のポリカーボネート樹脂を得るために、重合温度を高く、重合時間を長くし過ぎると、色相を表すイエローインデックス（YI）値は大きくなる傾向にある点に留意する必要がある。

[0165] 前記の反応中で副生され留去したモノヒドロキシ化合物は、資源有効活用の観点から、燃料または化学品の原料として用いることが好ましい。特に必要に応じ精製を行った後、炭酸ジフェニルまたはビスフェノールA等の原料として再利用することが好ましい。

[0166] （重縮合反応以降の工程）

本発明のポリカーボネート樹脂は、上述の重縮合反応を行った後、フィルターを用いて濾過する。中でもポリカーボネート樹脂中に含まれる低分子量成分の除去、または熱安定剤等の添加混練を実施するため、重縮合で得られたポリカーボネート樹脂を押出機に導入し、次いで押出機から排出されたポリカーボネート樹脂を、フィルターを用いて濾過することが好ましい。

[0167] 前記のようにして重縮合で得られたポリカーボネート樹脂を、フィルター

を用いて濾過してペレット化する方法としては、例えば、次の方法が挙げられる。

[0168] 例えば、濾過に必要な圧力を発生させるために、最終重合反応器からギアポンプまたはスクリー等を用いて溶融状態でポリカーボネート樹脂を抜き出し、前記フィルターで濾過する方法；

最終重合反応器から溶融状態で一軸または二軸の押出機にポリカーボネート樹脂を供給し、溶融押出しした後、前記フィルターで濾過し、ストランドの形態で冷却固化させて、回転式カッター等でペレット化する方法；

最終重合反応器から固化させることなく溶融状態のままで一軸または二軸の押出機にポリカーボネート樹脂を供給し、溶融押出しした後、一旦ストランドの形態で冷却固化させてペレット化し、該ペレットを再度押出機に導入して前記フィルターで濾過し、ストランドの形態で冷却固化させて、ペレット化する方法；

又は、最終重合反応器から溶融状態でポリカーボネート樹脂を抜き出し、押出機を通さずにストランドの形態で冷却固化させて一旦ペレット化させた後に、一軸または二軸の押出機にペレットを供給し、溶融押出しした後、前記フィルターで濾過し、ストランドの形態で冷却固化させてペレット化させる方法；

等である。

[0169] 中でも熱履歴を最小限に抑え、色相の悪化または分子量の低下等、熱劣化を抑制するためには、最終重合反応器から固化させることなく溶融状態のまま一軸または二軸の押出機に樹脂を供給し、溶融押出しした後、ギアポンプを用いて前記フィルターに供給、濾過し、ダイスから吐出させてストランドの形態で冷却固化させて、回転式カッター等でペレット化する方法が好ましい。

[0170] <製造装置の一例>

以上に記載した原料モノマーから冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂ペレット（以下、「冷却固化されたポリカーボネート樹脂」を単に「ポ

リカーボネート樹脂」という場合がある。)を得る本発明を実施する装置の一例を、図1の工程図に示す。

[0171] 原料モノマーである本発明のジヒドロキシ化合物として9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンとイソソルビド(ISB)を、炭酸ジエステルとしてジフェニルカーボネート(DPC)を、重合触媒として酢酸マグネシウムを用いたものとする。

[0172] まず、原料調製工程において、窒素ガス雰囲気下、所定の温度で調製されたDPCの熔融液が、原料供給口1aから原料混合槽2aに連続的に供給される。また、窒素ガス雰囲気下で計量されたISBの熔融液、および9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンの粉体が、それぞれ原料供給口1b、1cから、原料混合槽2aに連続的に供給される。そして、原料混合槽2a内で攪拌翼3aによりこれらは混合され、均一な原料混合熔融液が得られる。

[0173] 次に、得られた原料混合熔融液は、原料供給ポンプ4a、原料濾過フィルター5aを経由して第1縦型攪拌反応槽6aに連続的に供給される。また、原料触媒は水溶液として、原料混合熔融液の移送配管途中の触媒供給口1dから連続的に供給される。

[0174] 図1の製造装置の重縮合工程においては、第1縦型攪拌反応槽6a、第2縦型攪拌反応槽6b、第3縦型攪拌反応槽6c、第4横型攪拌反応槽6dが直列に設けられる。各反応器では液面レベルを一定に保ち、連続的に重縮合反応が行われ、第1縦型攪拌反応槽6aの槽底より排出された重合反応液は第2縦型攪拌反応槽6bへ、続いて、第3縦型攪拌反応槽6cへ、第4横型攪拌反応槽6dへと順次連続供給され、重縮合反応が進行する。各反応器における反応条件は、重縮合反応の進行とともに高温、高真空、低攪拌速度となるようにそれぞれ設定することが好ましい。

[0175] 第1縦型攪拌反応槽6a、第2縦型攪拌反応槽6b及び第3縦型攪拌反応槽6cには、マックスブレンド翼7a、7b、7cがそれぞれ設けられる。また、第4横型攪拌反応槽6dには、2軸メガネ型攪拌翼7dが設けられる。

。第3 縦型攪拌反応槽 6 c の後には移送する反応液が高粘度になるため、ギアポンプ 4 b が設けられる。

[0176] 第1 縦型攪拌反応槽 6 a と第2 縦型攪拌反応槽 6 b は、供給熱量が特に大きくなることがあるため、熱媒温度が過剰に高温にならないように、それぞれ内部熱交換器 8 a、8 b が設けられる。

[0177] なお、これらの4 器の反応器には、それぞれ、重縮合反応により生成する副生物等を排出するための留出管 11 a、11 b、11 c、11 d が取り付けられる。第1 縦型攪拌反応槽 6 a と第2 縦型攪拌反応槽 6 b については留出液の一部を反応系に戻すために、還流冷却器 9 a、9 b と還流管 10 a、10 b がそれぞれ設けられる。還流比は反応器の圧力と、還流冷却器の熱媒温度とをそれぞれ適宜調整することにより制御可能である。

[0178] 前記の留出管 11 a、11 b、11 c、11 d は、それぞれ凝縮器 12 a、12 b、12 c、12 d に接続し、また、各反応器は、減圧装置 13 a、13 b、13 c、13 d により、所定の減圧状態に保たれる。

[0179] また、各反応器にそれぞれ取り付けられた凝縮器 12 a、12 b、12 c、12 d から、フェノール（モノヒドロキシ化合物）等の副生物が連続的に液化回収される。また、第3 縦型攪拌反応槽 6 c と第4 横型攪拌反応器 6 d にそれぞれ取り付けられた凝縮器 12 c、12 d の下流側にはコールドトラップ（図示せず）が設けられ、副生物が連続的に固化回収される。

[0180] 所定の分子量まで上昇させた反応液は第4 横型攪拌反応槽 6 d から抜き出され、ギアポンプ 4 c により押出機 15 a を繋ぐ配管は熱媒が外部に流れるジャケット型の二重管となっていることが好ましい。

[0181] 前記熱媒の温度はポリカーボネート樹脂の粘度または配管の圧力損失、ポリカーボネート樹脂の熱安定性を考慮し適宜決めることができるが、高すぎるとポリカーボネート樹脂の劣化またはガスの発生を招く可能性があるため、通常 300℃以下であることが好ましく、より好ましくは 280℃以下、さらに好ましくは 260℃以下、特に好ましくは 250℃以下、中でも 240℃以下が好ましい。

[0182] 一方、前記熱媒の温度が低すぎると配管での圧力損失が大きくなり、配管径を大きくする必要があるが、同時にポリカーボネート樹脂の配管中での滞留時間が長くなり熱劣化を招く可能性があるため、通常150℃以上であることが好ましく、より好ましくは180℃以上、さらに好ましくは200℃以上、特に好ましくは210℃以上、中でも220℃以上が好ましい。

[0183] 押出機15aには真空ベントが具備されており、ポリカーボネート中の残存低分子成分を除去する。また、必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、着色剤または離型剤などが添加される。

[0184] 押出機15aからギアポンプ4dによりフィルター15bに樹脂が供給され、異物が濾過される。フィルター15bを通った樹脂はダイス15cからストランド状に抜き出され、ストランド冷却槽16aで水により樹脂を冷却固化した後、ストランドカッター16bでペレットにされる。こうして得られたポリカーボネート樹脂ペレットは空送ブロワー16cにより、気力輸送されて、製品ホッパー16dに送られる。計量器16eで所定量の製品が製品袋16fに梱包される。

[0185] ギアポンプ4c、4dの種類についての制限はないが、中でもギアポンプの吐出側から一部のポリマーを、バルブを介してグランド部に導き、一定の圧力を軸封部にかけ、吸込口へ戻す回路を有し、シール部にグランドパッキンを用いない自己循環型シール式ギアポンプが異物低減の観点から好ましい。

[0186] <重合反応後のペレット製造工程の詳細>

(押出機)

本発明において前記押出機の形態は限定されるものではないが、一軸または二軸の押出機が用いられる。中でも後述の脱揮性能の向上または添加剤の均一な混練のためには、二軸の押出機が好ましい。この場合、軸の回転方向は異方向であっても同方向であってもよいが、混練性能の観点からは同方向が好ましい。押出機の使用により前記フィルターへのポリカーボネート樹脂の供給を安定させることができる。

- [0187] また、上記の通り重縮合させて得られたポリカーボネート樹脂中には、色相または熱安定性、さらにはブリードアウト等により製品に悪影響を与える可能性のある原料モノマー、エステル交換反応で副生するモノヒドロキシ化合物、またはポリカーボネートオリゴマー等の低分子量化合物が残存していることが多い。
- [0188] 前記押出機としてベント口を有するものを用い、好ましくはベント口から真空ポンプ等を用いて減圧にすることにより、前記低分子量化合物を脱揮除去することも可能である。また、前記押出機内に水等の揮発性液体を導入して、脱揮を促進することもできる。ベント口は1つであっても複数であってもよいが、好ましくは2つ以上である。
- [0189] さらに、前記押出機を用いて後述する熱安定剤、離型剤または着色剤等の添加剤を混練することもできる。
- [0190] さらにまた、押出機内でのポリカーボネート樹脂の熱劣化を抑制するために、押出機に備えられた軸（以下、スクリーと呼ぶことがある）の回転数を好ましくは300rpm以下、より好ましくは250rpm以下、さらに好ましくは200rpm以下にする。前記スクリーの回転数を300rpm以下とすることにより、ポリカーボネート樹脂の剪断発熱が大きくなるのを抑制し、色相の悪化または分子量の低下を防ぐことができる。
- [0191] 一方、前記スクリーの回転数が小さすぎると脱揮性能の悪化、または添加剤の混練性能の悪化を招く可能性があるだけでなく、単位時間当たりの処理量が低下し、生産性の悪化を招くため、好ましくは50rpm以上、より好ましくは70rpm以上である。
- [0192] そして、前記スクリーの周速は、前記押出機のスクリー径と回転数により適宜決定されるが、ポリカーボネート樹脂の剪断による発熱に起因する着色または分子量の低下等の熱劣化を抑制するためには、通常1.0m/秒以下であることが好ましく、より好ましくは0.6m/秒以下、特に好ましくは0.4m/秒以下である。
- [0193] 一方、周速が小さくなりすぎると、真空脱揮時のベントアップを招いたり

、脱揮性能または添加剤の分散性能が低下する傾向があるため、通常0.05 m／秒以上であることが好ましく、より好ましくは0.1 m／秒以上である。

[0194] 通常、押出機のスクリューは、様々な機能を持たせるために、複数のエレメント（スクリューエレメント）から構成されている。一般的には、主に樹脂の搬送を目的とした螺旋ねじ（フライト）のみからなるフルフライト、樹脂の混練を目的としたニーディングディスクまたは樹脂のシールを目的としたシールリング等から構成される。目的に応じて樹脂の搬送方向と逆方向にねじを配した逆フライトも用いられる。

[0195] また、ねじの切り方によって二条型または三条型があるが、本発明においては、前記押出機のスクリュー径に対して処理量が大きく取れ、スクリュー回転により発生する剪断発熱を抑制できる二条型の深溝タイプが好ましい。

[0196] 本発明においては、これらスクリューエレメントの構成は限定されるものではないが、ニーディングディスクを有するものであることが好ましく、中でも該ニーディングディスクの合計の長さが、スクリュー全体の長さの20%以下であることが好ましく、より好ましくは15%以下、最も好ましくは10%以下である。該ニーディングディスクの合計の長さが長すぎると、樹脂の剪断による局所的な発熱が増大し、ポリカーボネート樹脂の色相の悪化または分子量の低下という問題が生じやすくなる。

[0197] 一方、前記ニーディングディスクの合計の長さが短すぎると、上述した脱揮または添加剤の混練時の性能が低下する可能性があるため、該ニーディングディスクの合計の長さがスクリュー全体の長さの3%以上であることが好ましく、5%以上がより好ましい。

[0198] 前記ニーディングディスクとしては、樹脂の搬送方向に対して順送り型、直交型、逆送り型があるが、使用される樹脂の粘度または要求される性能に応じて適宜選択することができる。

[0199] 前記スクリューエレメントの材質としては、表面のニッケル等の含有量を高くして鉄含有量を低く抑えたり、TiNまたはCrNで表面硬度を高める

処理を施したりすることが好ましい。

[0200] 本発明においては、前記押出機で1時間あたりに押し出す樹脂の重量をW (kg/h)、前記押出機のパレルの断面積をS (m²)とした場合に、下記式(7)を満たすことが好ましい。

$$12000 \leq W/S \leq 60000 \quad \dots (7)$$

[0201] W/Sが小さ過ぎると、処理するポリカーボネート樹脂量に対して押出機の大きさが過大になるだけでなく、押出機内での滞留時間が増大し、ポリカーボネート樹脂の分子量低下または着色等の劣化を招く可能性があるため、その下限は、好ましくは12000、より好ましくは15000、更に好ましくは20000、特に好ましくは25000である。

[0202] 一方、大き過ぎると、押出機の大きさに対し過大なポリカーボネート樹脂が供給され、脱揮効率の低下、剪断発熱によるポリカーボネート樹脂の劣化を招く可能性があるため、その上限は、好ましくは60000、より好ましくは50000、更に好ましくは40000、特に好ましくは35000である。

[0203] 本発明において、前記押出機に溶融状態のままでポリカーボネート樹脂を供給する場合の樹脂の温度は200℃以上であることが好ましく、中でも210℃以上、特に220℃以上が好ましい。またその上限は、250℃以下であることが好ましく、中でも245℃以下、特に240℃以下であることが好ましい。

[0204] 前記押出機に供給するポリカーボネート樹脂の温度が低すぎると、ポリカーボネート樹脂の溶融粘度が高くなり過ぎて供給が不安定になったり、押出機の駆動モーターの負荷が過大となり、上記式(2)を満たせなくなったりする可能性があるだけでなく、押出機内での剪断発熱が大きくなりポリカーボネート樹脂の劣化を招く可能性がある。一方、該温度が高すぎるとポリカーボネート樹脂の劣化が起こりやすくなり、色相の悪化若しくは分子量の低下、またはそれに伴う機械的強度の低下を招く傾向がある。

[0205] 前記押出機へ供給するポリカーボネート樹脂の温度は、最終重合反応器の

内温を制御する他、押出機へポリカーボネート樹脂を供給する配管の温度を制御したり、熱交換器を設ける等の方法で制御することができる。

[0206] さらに本発明において、前記押出機から排出されたポリカーボネート樹脂の温度は、通常300℃未満であることが好ましく、280℃未満にするのがより好ましく、さらに好ましくは270℃未満、特に好ましくは260℃未満である。

[0207] 前記押出機から排出されたポリカーボネート樹脂の温度が高くなりすぎると、ポリカーボネート樹脂の劣化が起こりやすくなり、色相の悪化若しくは分子量の低下、それに伴う機械的強度の低下を招く傾向がある。

[0208] また逆に、押出機から排出されるポリカーボネート樹脂の温度が低くなりすぎると、ポリカーボネート樹脂の熔融粘度が高く、押出機への負荷が大きくなり、スクリー回転が不安定になったり、モーターの過負荷を招いたりするため、好ましくは220℃以上、より好ましくは230℃以上、特に好ましくは240℃以上である。

[0209] 通常、押出機ではスクリーの回転に伴う樹脂の剪断による発熱があり、一般的には供給されるポリカーボネート樹脂の温度より排出されるポリカーボネート樹脂の温度の方が高くなる傾向にあり、特にポリカーボネート樹脂の分子量が高く熔融粘度が高い場合にこの傾向は顕著となる。

[0210] ポリカーボネート樹脂の温度を上げれば熔融粘度は低下し、その分剪断発熱は抑えられる傾向にあるが、ポリカーボネート樹脂の温度自体が高ければ劣化が起こりやすくなり、色相の悪化若しくは分子量の低下、またはそれに伴う機械的強度の低下を招く傾向があるため、熱安定性に劣る高粘度のポリカーボネート樹脂の劣化を防ぎ、押出を行うことは容易ではない。

[0211] 前記押出機から排出されたポリカーボネート樹脂の温度は、通常、供給されるポリカーボネート樹脂の温度またはバレルに付帯するヒーターの温度で制御するが、ポリカーボネート樹脂の前記押出機への供給量または押出機のスクリー回転数によっても変わることがあるため、これらの条件も合わせて制御することが好ましい。

[0212] 特に粘度の高いポリカーボネート樹脂では、スクリー回転による剪断発熱が大きくなり、供給される樹脂の温度に対し、排出される樹脂の温度が上がる傾向にあるため、添加剤の分散、脱揮性能、生産性等を維持しながら該剪断発熱によるポリカーボネート樹脂の劣化を抑制するには、スクリーの回転数または周速とエレメント構成の選択が重要である。

[0213] (フィルター)

本発明においては、重縮合して得られたポリカーボネート樹脂中の焼けまたはゲル等の異物を除去するためフィルターで濾過する。中でも、残存モノマーまたは副生フェノール等を減圧脱揮により除去し、熱安定剤または離型剤等の添加剤を混合するために、ポリカーボネート樹脂を押出機で押出した後、フィルターで濾過することが好ましい。

[0214] 前記のフィルターの形態としては、例えば、キャンドル型、プリーツ型およびリーフディスク型等公知のものが挙げられる。中でもフィルターの格納容器に対する濾過面積が大きく取れるリーフディスク型が好ましく、また、濾過面積が大きく取れるように複数組み合わせる用いるのが好ましい。

[0215] 前記リーフディスク型フィルターは、保持部材（リテイナーとも言う）に、濾過部材（以下、メディアとすることがある）を組合せて構成されており、それらフィルターが（場合によっては複数枚・複数個）格納容器に格納されたユニット（フィルターユニットと言うこともある）の形式で用いられる。

[0216] 本発明においては、前記フィルターの差圧（圧力損失）が小さくなるように、複数の目開きのメディアを重ね合わせ、樹脂の侵入方向から順に目開きが細くなっているタイプが好ましく、フィルター表面にゲルを破砕する目的で金属製のパウダーを焼結したタイプのものを使用することもできる。

[0217] 本発明において前記フィルターの目開きは、99%の濾過精度として、50 μm 以下であり、好ましくは30 μm 以下、より好ましくは20 μm 以下である。異物を特に低減させたい場合には15 μm 以下が好ましいが、目開きが小さくなると前記フィルターでの圧力損失が増大して、前記フィルター

の破損を招いたり、剪断発熱によりポリカーボネート樹脂が劣化したりする可能性があるため、99%の濾過精度として、1 μm 以上であることが好ましい。

[0218] 尚、ここで99%の濾過精度として定義される目開きとは、ISO 16889（2008年）に準拠して決定された下記式（12）で表される β_x 値が100の場合の x の値を言う。

$$\beta_x = (\text{x } \mu\text{mより大きい1次側の粒子数}) / (\text{x } \mu\text{mより大きい2次側の粒子数}) \cdots (12)$$

（ここで1次側とはフィルターでの濾過前、2次側とは濾過後を示す）

[0219] 前記フィルターのメディアの材質としては、樹脂の濾過に必要な強度と耐熱性を有している限り制限はないが、中でも鉄の含有量が少ないSUS 316またはSUS 316L等のステンレス系が好ましい。

[0220] また、織りの種類としては、平織、綾織、平畳織または綾畳織等、異物の捕集部分が規則正しい織り状になっているものの他、不織布タイプも用いることができる。本発明においては、ゲルの捕集能力の高い不織布タイプ、中でも不織布を構成する鋼線どうしを焼結させて固定したタイプが好ましい。

[0221] また、前記フィルターに鉄製分が含まれていると、200℃を超える高温での濾過の際に樹脂を劣化させる傾向があるため、上記のように、ステンレスの場合は鉄製分の含有量が少ないことが好ましく、さらに、使用前に不動態化処理しておくことが好ましい。

[0222] 不動態化処理としては、例えば、前記フィルターを硝酸等の酸に浸漬させたり、前記フィルターに酸を通液させたりして表面に不動態を形成させる方法、および水蒸気または酸素存在下で焙焼（加熱）処理する方法、並びにこれらを併用する方法等が挙げられる。中でも硝酸処理と焙焼の両方を実施することが好ましい。

[0223] 前記フィルターについて焙焼処理を行う場合の温度は350℃～500℃であることが好ましく、より好ましくは350℃～450℃であり、焙焼時間は通常3時間～200時間であることが好ましく、より好ましくは5時間

～１００時間である。

[0224] 焙焼の温度が低すぎたり、時間が短すぎたりすると不動態の形成が不充分になり、濾過時にポリカーボネート樹脂を劣化させる傾向がある。一方、焙焼の温度が高すぎたり、時間が長すぎたりすると、フィルターメディアの損傷が激しくなり、必要な濾過精度が出なくなる可能性がある。

[0225] また、前記フィルターを硝酸で処理する際の硝酸の濃度は、通常５重量％～５０重量％であることが好ましく、より好ましくは１０重量％～３０重量％、処理時の温度は、通常５℃～１００℃であることが好ましく、より好ましくは５０℃～９０℃、処理時間は、通常５分～１２０分であることが好ましく、より好ましくは１０分～６０分である。

[0226] 硝酸の濃度が低すぎたり、処理温度が低すぎたり、処理時間が短すぎたりすると不動態の形成が不充分になり、硝酸の濃度が高すぎたり、処理温度が高すぎたり、処理時間が長すぎたりするとフィルターメディアの損傷が激しくなり、必要な濾過精度が出なくなる可能性がある。

[0227] 前記フィルターは、格納容器に格納されていると、必要な濾過面積を確保しつつ、圧力をかけて濾過を進行させやすくなるので好ましい。この格納容器の材質についても、樹脂の濾過に耐えられる強度と耐熱性を有している限り制限はないが、好ましくは鉄の含有量が少ないＳＵＳ３１６またはＳＵＳ３１６Ｌ等のステンレス系である。鉄の含有量が多いと、上記と同様に、ポリカーボネート樹脂が劣化するおそれがある。

[0228] 前記フィルターの格納容器は、ポリカーボネート樹脂の供給口と排出口が実質的に水平に配置されていても、実質的に垂直に配置されていても、斜めに配置されていてもよいが、前記格納容器内でのガスおよびポリカーボネート樹脂の滞留を抑制し、ポリカーボネート樹脂の劣化を防ぐためには、ポリカーボネート樹脂の供給口がフィルター格納容器の下部、排出口が上部に配置されていることが好ましい。

[0229] また、フィルター格納容器の内容積（ m^3 ）を、ポリカーボネート樹脂流量（ $\text{m}^3/\text{分}$ ）で除した値は、小さすぎるとフィルターの差圧が大きくなってフ

フィルターの破損を招く可能性があり、大きすぎると濾過時にポリカーボネート樹脂の劣化を招くため、1分～20分が好ましく、より好ましくは2分～10分、より好ましくは3～8分である。

[0230] 本発明においては、前記フィルター面での溶融樹脂の線速が0.01～0.5 m/hであることが好ましい。フィルター面での溶融樹脂の線速は、1時間当たりのポリカーボネート樹脂の処理容積をフィルターの濾過面積で除することによって求めることができる。該線速が過度に小さいと、濾過時の滞留時間が長くなってポリカーボネート樹脂の劣化を招き、着色または異物発生の原因となる可能性があり

[0231] また、前記線速が、過度に大きいと濾過時の剪断発熱が大きくなり、着色または異物発生の原因となる可能性があるため、より好ましくは0.03～0.3 m/h、特に好ましくは0.05～0.15 m/hである。

[0232] 本発明の方法において、前記フィルターに供給されるポリカーボネート樹脂の温度は、通常300℃未満であることが好ましく、280℃未満にするのがより好ましく、さらに好ましくは270℃未満、特に好ましくは265℃未満、中でも260℃未満が好ましい。

[0233] 前記フィルターで濾過する前の温度が高くなりすぎると、フィルターユニット中での熱劣化が起こりやすくなり、色相の悪化若しくは分子量の低下、またはそれに伴う機械的強度の低下を招く傾向がある。

[0234] また逆に、前記フィルターで濾過する前の温度が低くなりすぎると、ポリカーボネートの溶融粘度が高く、前記フィルターへの負荷が大きくなり、前記フィルターの破損を招く可能性があるため、前記フィルターに供給されるポリカーボネート樹脂の温度は、好ましくは220℃以上、より好ましくは230℃以上、特に好ましくは240℃以上である。

[0235] また、本発明において、濾過後のポリカーボネート樹脂の温度は、200℃以上であり、好ましくは220℃以上、より好ましくは230℃以上である。前記フィルターを用いて濾過した後のポリカーボネート樹脂の温度が低すぎると、溶融粘度が高くなって押し出されて形成されるストランドが安定

せず、回転式カッター等でペレット化することが困難になる傾向がある。

[0236] 一方、濾過後のポリカーボネート樹脂の温度は、280℃未満であり、好ましくは270℃未満であり、より好ましくは265℃未満であり、更にまた好ましくは260℃未満である。前記フィルターを用いて濾過した後のポリカーボネート樹脂の温度が高すぎると、ポリカーボネート樹脂の熱劣化が起こりやすくなり、色相の悪化若しくは分子量の低下、またはそれに伴う機械的強度の低下を招く傾向がある。

[0237] 前記の濾過後の樹脂温度としては、例えば、フィルターから排出された樹脂を取り出して直接測定する方法、およびフィルター出口流路の配管内部にセンサーを設置して測定する方法等が挙げられる。

[0238] 前記のフィルター出口流路の配管内部にセンサーを設置して測定する場合、センサー周辺の配管の外部に設置されたヒーターの影響により正しい樹脂温度を測定することが困難なときがある。フィルター出口の近くにダイス等の樹脂を吐出させる装置が設置されていて、そこから吐出される樹脂の温度が、フィルター出口側の樹脂温度と同等であるとみなせるような場合には、ダイス等から吐出される樹脂の温度を、本発明の濾過後の樹脂温度としてもよい。

[0239] なお、濾過後の樹脂温度の精度を高める目的で、フィルター出口流路の配管内部にセンサーを設置して測定する方法と、フィルター出口の近くに設置されたダイス等から吐出される樹脂温度を測定する方法の両方を実施することもできる。

[0240] 本発明の方法において、前記フィルターユニットは通常その外側に複数のブロックからなるヒーターを設置し温度制御を行うが、その設定温度が高すぎるとポリカーボネート樹脂の劣化を招くことがあるため、通常好ましくは280℃以下、より好ましくは260℃以下、特に好ましくは250℃以下に設定する。

[0241] 一方、設定温度が低すぎると熔融粘度が高くなって、フィルターで濾過することが困難になるため、通常好ましくは150℃以上、より好ましくは1

80℃以上、特に好ましくは200℃以上とする。

[0242] また、前記フィルターユニットから排出されたポリカーボネート樹脂をダイスに導くための配管も通常その外部にヒーターを設置するが、その設定温度が高すぎるとポリカーボネート樹脂の劣化を招くことがあるため、通常好ましくは280℃以下、より好ましくは260℃以下、特に好ましくは250℃以下に設定する。

[0243] 一方、設定温度が低すぎると熔融粘度が高くなって、配管での圧力損失が大きくなるため、通常好ましくは150℃以上、より好ましくは180℃以上、特に好ましくは200℃以上とする。

[0244] さらにフィルターユニット出口からダイスまでのポリカーボネート樹脂の滞留時間が長いとポリカーボネート樹脂の劣化を招くことがあるため、通常好ましくは1～30分、より好ましくは3～20分とする。

[0245] 本発明の方法において、前記フィルターでの濾過を経て前記ダイスから吐出されるポリカーボネート樹脂の温度は、200℃以上であることが好ましく、より好ましくは220℃以上、さらに好ましくは230℃以上であり、上限は280℃未満であることが好ましく、より好ましくは270℃未満、さらに好ましくは265℃未満、特に好ましくは260℃未満である。

[0246] 濾過を経て前記ダイスから吐出されるポリカーボネート樹脂の温度が低すぎると、熔融粘度が高くなって押し出されて形成されるストランドが安定せず、回転式カッター等でペレット化することが困難になる可能性がある。一方、温度が高すぎるとポリカーボネート樹脂の熱劣化が起こりやすくなり、色相の悪化若しくは分子量の低下、またはそれに伴う機械的強度の低下を招く可能性がある。

[0247] 前記ダイスには、通常ヒーターを設置するが、その設定温度が高すぎるとポリカーボネート樹脂の劣化を招くことがあるため、通常280℃以下であることが好ましく、より好ましくは260℃以下、特に好ましくは250℃以下に設定する。

[0248] 一方、設定温度が低すぎると熔融粘度が高くなって、配管での圧力損失が

大きくなるため、通常好ましくは 150°C 以上、より好ましくは 180°C 以上、特に好ましくは 200°C 以上とする。

[0249] 通常、ポリカーボネート樹脂を目開きの小さい前記フィルターで濾過すると剪断発熱により温度が上昇し、押出機を使用する場合には、スクリー回転による剪断発熱も加わるため、濾過を経て前記ダイスから吐出されるポリカーボネート樹脂の温度を制御するには、前記フィルターの目開き、濾過面積、温度設定、ポリカーボネート樹脂の分子量、フィルターユニットの温度設定またはフィルター出口からダイスまでの温度設定等を総合的に制御することが重要になる。

[0250] また、前記フィルターへの供給に前記押出機を使用する場合には、併せて前述のように前記押出機におけるポリカーボネート樹脂の処理量、スクリーの回転数若しくは周速、またはエレメントの構成等の選択が重要になる。

[0251] また、本発明の方法においては、前記フィルターで濾過される前のポリカーボネート樹脂の温度と、濾過後のポリカーボネート樹脂の温度の差が 50°C 以内であることが好ましく、より好ましくは 30°C 以内、最も好ましくは 10°C 以内である。

[0252] 前記フィルターで濾過される前のポリカーボネート樹脂の温度と、濾過後のポリカーボネート樹脂の温度差が大きくなりすぎると、特に複数のリーフディスク型フィルターでフィルターユニットが構成されている場合、樹脂の供給側と排出側で圧力バランスが崩れて前記フィルターの破損を招く可能性がある。

[0253] また、本発明の方法においては、前記エステル交換反応により重縮合させ得られたポリカーボネート樹脂の前記フィルターで濾過する前の還元粘度 (η_{sp}/c) をA、前記フィルターを用いて濾過して、ダイスからストランドの形態で吐出し、冷却後、カッターを用いて得られたポリカーボネート樹脂ペレットの還元粘度 (η_{sp}/c) をBとした場合に、下記式(2)を満たすことが好ましい。

$$0.8 < B/A < 1.1 \quad \cdots (2)$$

[0254] より好ましくは $B/A > 0.85$ 、さらに好ましくは $B/A > 0.9$ 、特に好ましくは $B/A > 0.95$ である。 B/A を 0.8 超とすることにより、副反応により生成すると考えられる着色成分または着色の前駆体となる成分が生じるのを抑制することができ、好ましい。一方で、ポリマーフィルター内で還元粘度が上昇すると、ゲルまたはヤケ等の異物の生成が台頭してくるため、 $B/A \leq 1.0$ であることがより好ましい。還元粘度の測定法については後述する。

[0255] 尚、前記の重縮合反応器と前記フィルターの間に前記押出機を設置する場合には、前記押出機に供給されるポリカーボネート樹脂の還元粘度 (η_{sp}/c) を a とした場合に、前記の B に対して、下記式(8)を満たすことが好ましい。

$$0.8 < B/a < 1.1 \cdots (8)$$

[0256] より好ましくは $B/a > 0.85$ 、特に好ましくは $B/a > 0.9$ である。 B/a を 0.8 超とすることにより、副反応により生成すると考えられる着色成分または着色の前駆体となる成分が生じるのを抑制することができ、好ましい。一方で、還元粘度が上昇すると、ゲルまたはヤケ等の異物の生成が台頭してくるため、 $B/a \leq 1.0$ であることがより好ましい。

[0257] ポリマーフィルターまたは押出機での還元粘度の変化を上記範囲にするためには、最終反応器でのポリカーボネート樹脂の温度、ポリマーフィルターへ入るポリカーボネート樹脂の温度、ポリマーフィルターから吐出されるポリカーボネート樹脂の温度、ポリマーフィルターの単位時間当たりの処理量若しくは目開きの選択、ポリマーフィルターからダイスまでの温度制御若しくは滞留時間、押出機を使用する場合には、押出機へ供給するポリカーボネート樹脂の温度、押出機から吐出されるポリカーボネート樹脂の温度、脱揮圧力、注水の有無若しくは注水量、スクリーンの回転数若しくは周速、またはエレメント構成の選択が重要である。

[0258] 更には、前記押出機を用いる場合、前記フィルターへのポリカーボネート樹脂の供給量を安定化させるために、前記押出機と前記フィルターの間に、

ギアポンプを配置するのが好ましい。ギアポンプの種類についての制限はないが、中でもギアポンプの吐出側から一部のポリマーを、バルブを介してグラウンド部に導き、一定の圧力を軸封部にかけ、吸込口へ戻す回路を有し、シール部にグラウンドパッキンを用いない自己循環型が異物低減の観点から好ましい。

[0259] 本発明において、ポリカーボネート樹脂が直接外気と触れるストランド化、ペレット化の際には、外気からの異物混入を防止するために、好ましくは J I S B 9920 (2002年) に定義されるクラス7、更に好ましくはクラス6より清浄度の高いクリーンルーム中で実施することがこのまいし。

[0260] また、前記フィルターで濾過されたポリカーボネート樹脂は、冷却固化させ、回転式カッター等でペレット化されるが、そのペレット化の際、空冷または水冷等の冷却方法を使用するのが好ましい。

[0261] 空冷の際に使用する空気は、ヘパフィルター等で空気中の異物を事前に取り除いた空気を使用し、空気中の異物の再付着を防ぐのが好ましい。水冷を使用する際は、イオン交換樹脂等で水中の金属分を取り除き、さらに前記フィルターにて、水中の異物を取り除いた水を使用することが好ましい。用いるフィルターの目開きは、99.9%除去の濾過精度として10~0.45 μm であることが好ましい。

[0262] さらに、本発明においては、前記押出機中で通常知られている、熱安定剤、中和剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、潤滑剤、可塑剤、相溶化剤または難燃剤等を添加、混練することも出来る。

[0263] 中でも、亜リン酸エステル系、ヒンダードフェノール系熱安定剤の添加は、本発明のポリカーボネート樹脂の押出時若しくは濾過時の分子量の低下または色調の悪化を抑制することができるため好ましい。

[0264] 亜リン酸エステル系熱安定剤としては、具体的には、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモ

ノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリチルジホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリチルジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリチルジホスファイト、ジステアシルペンタエリスリチルジホスファイト、トリブチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート、4，4'-ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチルおよびベンゼンホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。

[0265] なかでも、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスフェート、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリチルジホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリチルジホスファイトまたはベンゼンホスホン酸ジメチル等が好ましく、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトがより好ましい。

[0266] ヒンダードフェノール系熱安定剤としては、具体的には、例えば、ペンタエリスリチルテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、グリセロール-3-ステアシルチオプロピオネート、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1，6-ヘキサンジオール-ビス〔3-（3，5-ジ-tert-

ブチルー４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、ペンタエリスリチルトetraキス〔３－（３，５－ジ－*tert*－ブチルー４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、オクタデシル－３－（３，５－ジ－*tert*－ブチルー４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、１，３，５－トリメチルー２，４，６－トリス（３，５－ジ－*tert*－ブチルー４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、*N*，*N*－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－*tert*－ブチルー４－ヒドロキシ－ヒドロシンナマイド）、３，５－ジ－*tert*－ブチルー４－ヒドロキシ－ベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス（３，５－ジ－*tert*－ブチルー４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、４，４’－ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）および３，９－ビス〔１，１－ジメチルー２－〔β－（３－*tert*－ブチルー４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル〕－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ（５，５）ウンデカン等の１種又は２種以上が挙げられる。

[0267] 中でも、好ましくはペンタエリスリチルトetraキス〔３－（３，５－ジ－*tert*－ブチルー４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］またはオクタデシル－３－（３，５－ジ－*tert*－ブチルー４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、特に好ましくはペンタエリスリチルトetraキス〔３－（３，５－ジ－*tert*－ブチルー４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］である。

[0268] これらの熱安定剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの熱安定剤の配合量は、ポリカーボネート樹脂を１００重量部とした場合、０．０００１～１重量部が好ましく、０．０００５～０．５重量部がより好ましく、０．００１～０．２重量部が更に好ましい。

[0269] （重合前における濾過）

一方、本発明の方法においては、最終的に得られるポリカーボネート樹脂ペレットに含まれる異物をより低減させるために、原料モノマーを重縮合させる前に、予め原料濾過フィルターで濾過するのも有効である。

- [0270] 前記原料濾過フィルターの形状としては、バスケットタイプ、ディスクタイプ、リーフディスクタイプ、チューブタイプ、フラット型円筒タイプまたはプリーツ型円筒タイプ等のいずれの型式であってもよいが、中でもコンパクトで濾過面積が大きく取れるプリーツタイプのものが好ましい。
- [0271] また、前記原料濾過フィルターを構成する濾材としては、金属ワインド、積層金属メッシュ、金属不織布または多孔質金属板等のいずれでもよいが、濾過精度の観点から積層金属メッシュまたは金属不織布が好ましく、中でも金属不織布を焼結して固定したタイプのものが好ましい。
- [0272] 該原料濾過フィルターの材質についての制限は特になく、金属製または樹脂製セラミック製等を使用することができるが、耐熱性および着色低減の観点からは、鉄含有量80%以下である金属製フィルターが好ましく、中でもSUS304、SUS316、SUS316LまたはSUS310S等のステンレス鋼製が好ましい。
- [0273] また、原料モノマーの濾過の際に、濾過性能を確保しながら前記原料濾過フィルターの寿命を延ばすためには、複数のフィルターユニットを用いることが好ましく、中でも上流にある側のユニット中のフィルターの目開きをC μ m、下流側にある側のユニット中のフィルターの目開きをD μ mとした場合に、少なくとも1つの組み合わせにおいて、CはDより大きい(C>D)ことが好ましい。この条件を満たした場合は、前記原料濾過フィルターがより閉塞しにくくなり、前記原料濾過フィルターの交換頻度の低減を図ることができる。
- [0274] 前記原料濾過フィルターの目開きは特に制限はないが、少なくとも1つの前記原料濾過フィルターにおいては、99.9%の濾過精度として10 μ m以下であることが好ましく、前記原料濾過フィルターを構成するフィルターユニットが複数配置されている場合には、最上流側において好ましくは8 μ m以上、更に好ましくは10 μ m以上であり、その最下流側において好ましくは2 μ m以下、更に好ましくは1 μ m以下である。尚、ここで言う前記原料濾過フィルターの目開きも、上述した、ISO16889(2008年)

に準拠して決定されるものである。

[0275] 本発明において、原料を前記原料濾過フィルターに通過させる際の原料流体の温度に制限はないが、低すぎると原料が固化し、高すぎると熱分解等の不具合があるため、通常好ましくは100℃～200℃、より好ましくは100℃～150℃である。

[0276] また、本発明においては、複数種用いる原料のうち、いずれの原料を濾過してもよいし、全てを濾過してもよく、その方法は、限定されるものではなく、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルの原料混合物を濾過してもよいし、別々に濾過した後に混合してもよい。また、本発明の製造法においては、重縮合反応の途中の反応液を前記原料濾過フィルターと同様のフィルターで濾過することもできる。

[0277] (得られるポリカーボネート樹脂)

本発明の方法で得られるポリカーボネート樹脂ペレットのイエローインデックス値は、90以下であるのが好ましく、より好ましくは70以下、特に好ましくは50以下、最も好ましくは40以下である。イエローインデックス値を下げるには、前述のように、モノマー調製条件、重合反応条件、濾過条件、押出機を使用する場合には押出条件またはスクリーエレメント等の選択を適切に行う必要がある。

[0278] また、本発明の方法において得られる前記ポリカーボネート樹脂の分子量は、還元粘度(η_{sp}/c)で表すことができ、還元粘度は、0.2 dL/g以上であることが好ましく、より好ましくは0.25 dL/g以上、さらに好ましくは0.3以上であり、0.6 dL/g以下であることが好ましく、より好ましくは0.5 dL/g以下、特に好ましくは0.45 dL/g以下である。

[0279] ポリカーボネート樹脂の還元粘度が低すぎると成形品の機械的強度が小さい可能性があり、フィルムに成形した後、延伸操作を行う場合は延伸切れを招く可能性がある。一方、大きすぎると、成形する際の流動性が低下し、生産性または成形性を低下させる傾向があるだけでなく、濾過や押出時の剪断

発熱で劣化が激しくなる可能性がある。

- [0280] 尚、還元粘度は、ポリカーボネート樹脂ペレットを精秤し、溶媒として塩化メチレンを用い、 0.6 g/dL に精密に調製し、温度 $20.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ でウベローデ粘度管を用いて測定する。
- [0281] 本発明の方法で得られるポリカーボネート樹脂の 240°C で測定した剪断速度 91.2 sec^{-1} での熔融粘度は、 $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、特に好ましくは $1500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であり、その上限は $5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、好ましくは $4000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。
- [0282] 熔融粘度が低すぎると成形品の機械的強度に劣る傾向があり、高すぎると前述のように、フィルターまたは押出機での剪断発熱が大きくなり、濾過時または押出時の劣化が激しくなる可能性がある。なお、熔融粘度は分子量の他、分子構造によっても変わるので、求められる性能に合わせてこれらを選択し、上記範囲に制御することが重要である。
- [0283] 本発明の方法で得られるポリカーボネート樹脂のガラス転移温度に制限はないが、 50°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 110°C 以上、さらに好ましくは 120°C 以上であり、 130°C 以上が特に好ましい。ガラス転移温度が低すぎると耐熱性に劣るため、光学部材とした場合の信頼性に劣る可能性がある。
- [0284] 一方、ガラス転移温度が高いと、押出時の剪断発熱によってポリカーボネート樹脂の劣化を招いたり、フィルターで濾過する際の熔融粘度が高くなりすぎ、ポリカーボネート樹脂の劣化を招いたりする可能性があるため、 180°C 未満であることが好ましく、より好ましくは 150°C 以下、さらに好ましくは 145°C 以下、特に好ましくは 140°C 以下である。
- [0285] なお、ガラス転移温度は示差走査型熱量計（DSC）で測定することができ、サンプル約 10 mg を用いて昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定した際に最も低温で熱容量に変化が現れる温度（ T_{ig} ）を本発明におけるガラス転移温度と定義する。

[0286] 本発明で行うエステル交換反応では、前記の一般式（１１）で表される炭酸ジエステルとして、ジフェニルカーボネートまたはジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネートを用いて本発明のポリカーボネート樹脂を製造する場合は、フェノールまたは置換フェノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物が副生し、ポリカーボネート樹脂中に残存することは避けられない。

[0287] 芳香族モノヒドロキシ化合物は濾過時のガスの発生または成形時の臭気の原因となる可能性があるため、真空ベント付の押出機を用いて、好ましくは０．２重量％未満、更に好ましくは０．１重量％未満、特には０．０８重量％未満にすることが好ましい。ただし、これらの化合物を工業的に完全に除去することは困難であり、芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量の下限値は、通常０．０００１重量％である。

[0288] 尚、これら芳香族モノヒドロキシ化合物は、用いる原料により、当然置換基を有していてもよく、例えば、炭素数が５以下であるアルキル基などを有していてもよい。炭酸ジエステルとしてジフェニルカーボネートを用いる場合、芳香族モノヒドロキシ化合物はフェノールとなる。

[0289] 本発明の方法で得られたポリカーボネート樹脂は、射出成形法、押出成形法または圧縮成形法等の通常知られている方法で成形物にすることができる。種々の成形を行う前に、必要に応じて、樹脂に熱安定剤、中和剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、潤滑剤、可塑剤、相溶化剤または難燃剤等の添加剤を、タンブラー、スーパーミキサー、フローター、Ｖ型ブレンダー、ナウターミキサー、バンバリーミキサーまたは押出機などで混合することもできる。また、上記条件で濾過をした後、ペレットにすることなく直接フィルムに成形することもできる。

[0290] 本発明の方法により、着色が少なく、異物の少ないポリカーボネート樹脂が得られるため、該樹脂から押出成形によって得られた厚さ $35\mu\text{m} \pm 5\mu\text{m}$ のフィルムに含まれる最大長が $25\mu\text{m}$ 以上の異物が、好ましくは 1000 個/ m^2 以下、より好ましくは 500 個/ m^2 以下、最も好ましくは 200

個／ m^2 以下とすることができる。このように異物の少ない特性は、ポリカーボネート樹脂を光学用途に用いる際に特に好ましい。

[0291] 本発明の方法で得られたポリカーボネート樹脂ペレットは、例えば、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリオレフィン、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、ABS若しくはASなどの合成樹脂、ポリ乳酸若しくはポリブチレンスクシネートなどの生分解性樹脂、またはゴムなどの1種又は2種以上と混練して、ポリマーアロイとしても用いることもできる。

[0292] 本発明によれば、熱安定性、色相、及び機械的強度に優れ、かつ異物の少ないポリカーボネート樹脂ペレットまたはポリカーボネート樹脂フィルムを提供することができる。なお、ポリカーボネート樹脂フィルムの製造にあたっては、一旦上記のような手順でポリカーボネート樹脂ペレットを製造した後、そのペレットを使用して製造するだけでなく、ペレット状態を経由することなくフィルムに成形して製造してもよい。

実施例

[0293] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。以下において、ポリカーボネートの物性ないし特性の評価は次の方法により行った。

[0294] 以下において、ポリカーボネートの物性ないし特性の評価は次の方法により行った。

[0295] (1) 重合反応装置内の酸素濃度の測定

酸素計 (AMI社製: 1000RS) を使用し、測定した。

[0296] (2) 還元粘度

ポリカーボネート樹脂を溶媒として塩化メチレンを用い溶解し、 $0.6 \text{ g} / \text{dL}$ の濃度のポリカーボネート溶液を調製した。ウベローデ型粘度管 (森友理化工業社製) を用いて、温度 $20.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定を行い、溶媒の通過時間 t_0 と溶液の通過時間 t から次式より相対粘度 η_{rel} を求め、

$$\eta_{rel} = t / t_0$$

相対粘度から次式より比粘度 η_{sp} を求めた。

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_{rel} - 1$$

比粘度を濃度 c (g/dL) で割って、還元粘度 η_{sp}/c を求めた。この値が高いほど分子量が大きい。

[0297] (3) ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度

ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は示差走査熱量計 (エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 DSC 6220) を用いて測定した。ポリカーボネート樹脂サンプル約 10 mg を同社製アルミパンに入れて密封し、50 mL/分の窒素気流下、昇温速度 20°C/分で室温から 250°C まで昇温した。3 分間温度を保持した後、30°C まで 20°C/分の速度で冷却した。30°C で 3 分保持し、再び 200°C まで 20°C/分の速度で昇温した。2 回目の昇温で得られた DSC データより、補外ガラス転移開始温度を採用した。

[0298] (4) ポリカーボネート樹脂中の各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位比の測定

ポリカーボネート樹脂中の各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位比は、ポリカーボネート樹脂 30 mg を秤取し、重クロロホルム約 0.7 mL に溶解し、溶液とし、これを内径 5 mm の NMR 用チューブに入れ、日本電子社製 JNM-AL400 (共鳴周波数 400 MHz) を用いて常温で ^1H NMR スペクトルを測定した。各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に基づくシグナル強度比より各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位比を求めた。

[0299] (5) ポリカーボネート樹脂中のフェノール含有量、DPC 含有量の測定

ポリカーボネート樹脂試料 1.00 g を塩化メチレン 5 mL に溶解し、溶液とした後、総量が 25 mL になるようにアセトンを追加して再沈殿処理を行った。該溶液を 0.2 μm ディスクフィルターでろ過して、液体クロマトグラフィーにて定量を行った。

[0300] (6) ポリカーボネート樹脂の初期色相の評価方法

ポリカーボネート樹脂の色相は、ASTM D1925 に準拠して、ペレットの反射光におけるイエローインデックス (YI) 値を測定して評価した。

。装置はコニカミノルタ社製分光測色計CM-5を用い、測定条件は測定径30mm、SCEを選択した。シャーレ測定用校正ガラスCM-A212を測定部にはめ込み、その上からゼロ校正ボックスCM-A124をかぶせてゼロ校正を行い、続いて内蔵の白色校正板を用いて白色校正を行った。

[0301] 白色校正板CM-A210を用いて測定を行い、 L^* が 99.40 ± 0.05 、 a^* が 0.03 ± 0.01 、 b^* が -0.43 ± 0.01 、 YI が -0.58 ± 0.01 となることを確認した。ペレットの測定は、内径30mm、高さ50mmの円柱ガラス容器にペレットを30mm以上の深さまで入れて測定を行った。ガラス容器からペレットを取り出してから再度測定を行う操作を2回繰り返し、計3回の測定値の平均値を用いた。 YI 値が小さい程、黄色味がなく品質が優れることを示す。

[0302] (7) 溶融粘度

溶融粘度 ($Pa \cdot s$) :

120℃で、6hr乾燥した試料を、径1mm ϕ ×長さ10mmLのキャピラリーを有するダイを具備したキャピラリーレオメーター（東洋精機（株）製）を用いて、240℃に加熱して剪断速度 $\gamma = 9.12 \sim 1824$ (sec^{-1}) 間で測定し、 $91.2 sec^{-1}$ での溶融粘度を読み取った。

[0303] (8) 複屈折の波長分散性

80℃で5時間真空乾燥をしたポリカーボネート樹脂を、単軸押出機（いすゞ化工機社製、スクリー径25mm、シリンダー設定温度：220℃）、Tダイ（幅200mm、設定温度：220℃）、チルロール（設定温度：120～130℃）及び巻取機を備えたフィルム製膜装置を用いて、厚み $100 \mu m \pm 5 \mu m$ のフィルムを作製した。

[0304] 前記フィルムから幅6cm、長さ6cmの試料を切り出した。この試料を、バッチ式二軸延伸装置（東洋精機社製）で、延伸温度をポリカーボネート樹脂のガラス転移温度+15℃で、延伸速度720mm/分（ひずみ速度1200%/分）で、 1×2.0 倍の一軸延伸を行い、厚みが均一な透明フィルムを得た。このとき延伸方向に対して垂直方向は、保持した状態（延伸倍

率 1.0) で延伸を行った。

[0305] 前記透明フィルムを幅 4 cm、長さ 4 cm に切り出したサンプルを、位相差測定装置 (王子計測機器社製 KOBRA-WPR) により測定波長 450 nm の位相差 (R450) 及び 550 nm の位相差 (R550) を測定した。そして測定した位相差 (R450) と位相差 (R550) の比 ($R450/R550$) を計算した。位相差比が 1 より大きいと波長分散は正であり、1 未満では負 (逆分散) となる。それぞれの位相差の比が、1 未満で小さい程、負の波長分散性が強いことを示している。

[0306] (9) 異物数の評価方法

OPTICAL CONTROL SYSTEMS 社製、1 軸押出機 (口径 20 mm、シングルフライト、 $L/D=25$) とキャストフィルムダイ (150 mm 幅)、チルロールを用いて、シリンダー設定温度 250°C、ロール温度 133°C で、厚み $35 \pm 5 \mu\text{m}$ のフィルムを成形し、ゲルカウンターシステム (形式 FSA100) を用いて、25 μm 以上の異物をカウントした。

(10) ストランドのガス切れ頻度

連続運転を実施し、ストランドがガスで切れる頻度を数えた。

[0307] 以下の実施例の記載の中で用いた化合物の略号は次の通りである。

- ・ BHEPF : 9,9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) -フェニル) フルオレン (大阪ガスケミカル株式会社製)
- ・ BCF : 9,9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン (大阪ガスケミカル株式会社製)
- ・ ISB : イソソルビド (ロケットフルーレ社製、商品名 : POLYSORB PS)
- ・ PEG : ポリエチレングリコール (三洋化成工業株式会社製)
- ・ DEG : ジエチレングリコール (三菱化学株式会社製)
- ・ CHDM : 1,4-シクロヘキサジメタノール (新日本理化株式会社製)

- ・ 1, 6-HD : 1, 6-ヘキサンジオール (BASF社製)
- ・ SPG : スピログリコール (別名 : 3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-メトキシエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン) (三菱ガス化学社製)
- ・ DPC : ジフェニルカーボネート (三菱化学株式会社製)

[0308] [実施例 1]

十分に窒素置換した (酸素濃度 0. 0005 vol % ~ 0. 001 vol %) 原料調製槽において、BHEPF / ISB / PEG (平均分子量 1000) / DPC のモル比が 43. 2 / 55. 6 / 1. 2 / 99 になるように調製した原料を、オイルを熱媒体とした熱媒体ジャケット、熱媒体内部コイル、および攪拌翼、真空ポンプに連結された留出管および凝縮器を具備した第 1 重合反応器に、連続的に一定量供給すると同時に、原料供給配管に連結した触媒供給配管より、水溶液にした酢酸マグネシウム 4 水和物を、全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり 19×10^{-6} mol (マグネシウム金属原子換算) になるように連続的に供給した。

[0309] 原料と触媒水溶液を配管で混合した後、第 1 反応器に入るまでの流路にブリーツ型円筒タイプの原料濾過フィルターを 2 器設置し、上流側の原料濾過フィルターの目開きを $10 \mu\text{m}$ 、下流側の目開きを $1 \mu\text{m}$ とした。

[0310] 第 1 重合反応器の留出管には、冷媒としてオイル (入口温度 130°C) を用いた還流冷却器、更に還流冷却器で凝縮されないフェノール等を凝縮させるため、還流冷却器と真空ポンプの間に冷媒として温水 (入口温度 45°C) を用いた凝縮器を配置した。第 1 重合反応器の攪拌翼の回転数を一定にしながら、内温 196°C 、圧力 $26. 3 \text{ kPa}$ 、滞留時間 1. 5 時間で一定となるよう制御し、反応液を反応槽槽底から連続的に抜き出し、第 2 重合反応器に供給した。

[0311] 第 2 重合反応器は、第 1 重合反応器と同様、熱媒体ジャケット、熱媒体内部コイル、攪拌翼、真空ポンプに連結された留出管および留出管には還流冷却器、凝縮器を具備しており、内温 207°C 、圧力 $23. 9 \text{ kPa}$ 、滞留時

間 1 時間で一定となるよう制御し、反応液を反応槽槽底から連続的に抜き出し、第 3 重合反応器に供給した。

[0312] 第 3 重合反応器は、内温 218℃、圧力 20.9 kPa、滞留時間 1 時間で一定となるよう制御し、引き続き副生するフェノールを留去しながら重縮合反応を進行させ、反応液を反応槽槽底から連続的に自己循環型シール式ギアポンプを用いて抜き出し、2 本の水平な回転軸とこの水平軸にほぼ直角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼とを有する横型攪拌反応器（第 4 重合反応器）に供給した。

[0313] 第 4 重合反応器は、入口付近の内温を 220℃、出口付近の内温を 240℃、圧力を 1.4 kPa、滞留時間を 2 時間になるよう制御し、さらに重縮合反応を進行させた。

[0314] 得られたポリカーボネート樹脂は、添加剤供給口および 3 つのベント口を有し、 $L/D = 42$ 、押出機のスクリー全体を構成するエレメントの長さに占めるニーディングディスクの長さ（ニーディングエレメント比率）が 6 % の二軸押出機に、自己循環型シール式ギアポンプを用いて連続的に供給した。該ギアポンプと押出機を繋ぐ配管は熱媒が外部に流れるジャケット型の二重管となっており、熱媒の温度は 250℃ に設定した。

[0315] 押出機に供給される樹脂の温度は押出機入口に設置した樹脂温計で測定したところ 248℃ であった。押出機内に、処理されるポリカーボネート樹脂に対して 0.1 % の水を供給し、ベント口は、真空ポンプに連結させ、ポリカーボネート樹脂中に含まれる揮発成分を除去した。

[0316] 押出機のパレルのヒーター温度の設定は、上流の 4 ブロックを 245℃、下流の 6 ブロックを 225℃ とし、スクリー回転数は 274 rpm とした。この時、押出機に供給するポリカーボネート樹脂を一時抜き出し、各種分析を行った。結果を表 1 に示す。

[0317] なお、表 1 において、ニーディングエレメント比率は、下記式から計算される値をいう。

ニーディングエレメント比率 (%) = (ニーディングディスクの合計の長

さ／スクリュウ全体の長さ) × 100

[0318] 押出機で処理されたポリカーボネート樹脂は、その出口に設置したギアポンプを経て、樹脂の入口が下部、出口が上部にあるフィルターユニットに供給した。フィルターユニットの手前でサンプリングした樹脂の温度、および各種測定値を表1に示す。

[0319] フィルターユニットの内部には、目開き7 μ mのリーフディスクフィルター〔日本ポール(株)製〕〔材質はステンレス(SUS304、SUS316)〕を装着し、ポリカーボネート樹脂中の異物を除去した。該フィルターは、使用前に水蒸気雰囲気下、310℃で40時間、続いて空気雰囲気下420℃で52時間、焙焼処理を行い室温まで冷却した後、30重量%の硝酸水溶液に30分間浸漬し、酸化皮膜を形成させ、水洗および乾燥を行ったものを用いた。

[0320] フィルターユニットは複数のブロックで構成されるヒーターが具備されており、それぞれの温度を245℃に設定した。フィルターユニットの出口側には、複数のブロックからなるヒーターを具備したポリマー配管を通じてダイスを設置し、ポリマー配管のヒーターの設定温度は240℃、ダイスのヒーターは235℃に設定した。

[0321] フィルターユニットの出口流路に樹脂温度を測定するためのセンサーを設置した。ダイスから排出されたポリカーボネート樹脂の温度を温度計を用いて測定した。ダイス出口の樹脂温度は、温度計をダイス穴部に挿入し直接測定した。該ダイスからクラス10000の清浄度に保持された部屋の中で、ポリカーボネート樹脂をストランドの形態で抜き出し、水槽で固化させて、回転式カッターでペレット化した。分析値を表1に示す。

[0322] [実施例2]

BHEPF／ISB／PEG(平均分子量1000)／DPCのモル比が40.3／59.4／0.3／99になるように原料を調製し、第1重合反応器の内温を194℃、圧力を27.8kPa、第2重合反応器の内温を208℃、圧力を25.8kPa、第3重合反応器の内温を221℃、圧力を

23. 0 k P a、第4重合反応器の入口付近の内温を225℃、出口付近の内温を239℃、圧力を1.3 k P aとし、押出機のスクリー回転数、ポリカーボネート樹脂押出量／押出機バレル断面積、フィルターのヒーター設定温度、フィルター面での熔融樹脂線速を表1の通りに変えた以外は、実施例1と同様に行った。分析値を表1に示す。

[0323] [実施例3]

押出機のバレルのヒーター温度の設定を、上流の4ブロックを240℃、下流の6ブロックを220℃とし、押出機のスクリー回転数、フィルターのヒーター設定温度、ダイスのヒーター設定温度を表1の通りに変えた以外は、実施例2と同様に行った。分析値を表1に示す。

[0324] [実施例4]

第4重合反応器から押出機へポリカーボネート樹脂を供給する配管から一部のポリカーボネート樹脂を抜き出し、押出機への供給樹脂量を減らした他は、実施例1と同様に行った。

[0325] [実施例5]

B H E P F / I S B / D P C のモル比が40 / 60 / 100になるように原料を調製し、第1重合反応器の圧力を33 k P a、第2重合反応器の内温を201℃、圧力を25 k P a、第3重合反応器の内温を241℃、圧力を18.3 k P a、第4重合反応器の入口付近の内温を235℃、出口付近の内温を250℃、圧力を1.1 k P aとし、ポリカーボネート樹脂押出量／押出機バレル断面積、フィルター格納容器の内容積／ポリカーボネート樹脂の流量、フィルター面での熔融樹脂線速を表1の通りに変えた以外は、実施例1と同様に行った。分析値を表1に示す。

[0326] [実施例6]

ベント口の下流にサイドフィーダーを設置し、ペンタエリスリチル・テトラキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（商品名：IRGANOX 1010）をポリカーボネート樹脂100重量部に対し、0.1重量部、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニ

ル) フォスファイト (商品名: アデカスタブ 2 1 1 2) を同じく 0. 0 5 重量部になるよう連続的に供給した他は、実施例 2 と同様に行った。

[0327] [実施例 7]

押出機のスクリュウ全体を構成するエレメントの長さに占めるニーディングディスクの長さを 1 2 % にし、ベント口の下流にサイドフィーダーを設置し、ペンタエリスリチル・テトラキス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (商品名: I R G A N O X 1 0 1 0) をポリカーボネート樹脂 1 0 0 重量部に対し、0. 1 重量部、トリス (2, 4 - ジー t - ブチルフェニル) フォスファイト (商品名: アデカスタブ 2 1 1 2) を同じく 0. 0 5 重量部になるよう連続的に供給した以外は実施例 1 と同様に行った。

[0328] [実施例 8]

第 4 重合反応器の、入口付近の内温を 2 2 0 °C、出口付近の内温を 2 3 5 °C、圧力を 1. 2 k P a にし、第 4 重合反応器出口のギアポンプと押出機を繋ぐ配管の熱媒温度を 2 3 0 °C に設定し、押出機のバレルのヒーター温度の設定を、上流の 4 ブロックを 2 4 0 °C、下流の 6 ブロックを 2 2 0 °C とし、押出機のスクリュウ回転数、フィルターのヒーター設定温度、ダイスのヒーター設定温度を表 1 の通りに変えた。

[0329] ベント口の下流にサイドフィーダーを設置し、ペンタエリスリチル・テトラキス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (商品名: I R G A N O X 1 0 1 0) をポリカーボネート樹脂 1 0 0 重量部に対し、0. 1 重量部、トリス (2, 4 - ジー t - ブチルフェニル) フォスファイト (商品名: アデカスタブ 2 1 1 2) を同じく 0. 0 5 重量部になるよう連続的に供給した以外は、実施例 1 と同様に行った。

[0330] [実施例 9]

原料モノマーとして、B H E P F / I S B / D E G / D P C のモル比が 3 7. 0 / 5 2. 7 / 1 0. 3 / 1 0 1 になるように調製した原料を使用し、触媒として酢酸マグネシウム 4 水和物を、全ジヒドロキシ化合物 1 m o l 当

たり $1.4 \times 10^{-6} \text{ mol}$ (マグネシウム金属原子換算) になるように使用し、原料の単位時間当たりの供給量を実施例 8 より増やし、第 1 重合反応器の滞留時間を 0.9 時間、第 2 重合反応器の滞留時間を 0.6 時間、第 3 重合反応器の滞留時間を 0.6 時間、第 4 重合反応器の滞留時間を 1.1 時間、第 4 重合反応器の圧力を 0.7 kPa にし、フィルターの目開きを $15 \mu\text{m}$ にして、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト (商品名: アデカスタブ 2112) を添加しなかった以外は、実施例 8 と同様に行った。

[0331] [実施例 10]

原料モノマーとして、BCF/SPG/CHDM/DPC のモル比が 29.3/35.9/34.8/103 になるように調製した原料を使用し、触媒として酢酸カルシウム 1 水和物を、全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり $200 \times 10^{-6} \text{ mol}$ (カルシウム金属原子換算) になるように使用し、第 4 重合反応器出口のギアポンプと押出機を繋ぐ配管の熱媒温度を 240°C に設定して、熱安定剤を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様に行った。

[0332] [実施例 11]

原料モノマーとして、BCF/SPG/1, 6-HD/DPC のモル比が 30.9/47.4/21.7/102 になるように調製した原料を使用し、触媒として酢酸カルシウム 1 水和物を、全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり $250 \times 10^{-6} \text{ mol}$ (カルシウム金属原子換算) になるように使用した以外は、実施例 10 と同様に行った。

[0333] [比較例 1]

押出機のニーディングエレメントの比率を 12%、押出機のスクリュウ回転数を 285 rpm、フィルターのヒーター設定温度、ポリマー配管のヒーター設定温度、ダイスの設定温度をそれぞれ 280°C にした以外は、実施例 1 と同様に実施した。フィルターの入口/出口での圧力差は下がり、濾過しやすくなったが、得られたペレットおよびフィルムの着色が著しく、異物も増加した。

[0334] 結果を表1および表2に示す。

[0335] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1
モノマー組成	BHEPF	43.1	40.3	40.3	43.1	40	40.3	43.1	43.1	37.0	43.1
	ISB	55.6	59.4	59.4	55.6	60	59.4	55.6	55.6	52.7	55.6
	PGG	1.2	0.3	0.3	1.2	-	0.3	1.2	1.2	-	1.2
	DEG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.3
熱安定剤	DPC	99	99	99	99	100	99	99	99	101	99
	IRGANOX 1010 Irganox® 2112	-	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	-
触媒	種類	酢酸 γ-ブチロラクトン	酢酸 γ-ブチロラクトン	酢酸 γ-ブチロラクトン	酢酸 γ-ブチロラクトン	酢酸 γ-ブチロラクトン	酢酸 γ-ブチロラクトン	酢酸 γ-ブチロラクトン	酢酸 γ-ブチロラクトン	酢酸 γ-ブチロラクトン	酢酸 γ-ブチロラクトン
	使用量 (金属量換算)	19	17	17	19	19	17	19	19	14	19
押出機	回転数	274	250	230	274	274	250	274	230	230	285
	ニードル・コップ比率	6	6	6	6	6	6	12	6	6	12
	樹脂押出量 / 押出機ヘッド断面積	24868	26422	26422	12434	21759	26422	24868	24868	43519	24868
	樹脂供給温度	248	245	245	248	250	245	248	237	238	248
フィラー	目開き	7	7	7	7	7	7	7	7	15	7
	樹脂供給温度	278	275	267	285	280	275	283	259	261	287
	ヒータ設定温度	250	245	240	250	250	245	250	240	240	280
	出口樹脂温度	272	265	260	278	276	265	276	256	254	285
ボリアー配管	ヒータ設定温度	240	240	240	240	240	240	240	240	240	280
	ヒータ設定温度	235	235	230	235	235	235	235	230	230	280
	出口樹脂温度	271	263	259	277	275	263	275	255	253	285
	分	3.4	3.2	3.2	6.8	3.9	3.2	3.4	3.4	2.0	3.4
フィラータ一面での溶融樹脂線速 / ボリカーネー樹脂の流量	η sp/c (a)	0.08	0.09	0.09	0.04	0.07	0.09	0.08	0.08	0.14	0.08
	溶融粘度 (240℃、91.2sec ⁻¹)	0.415	0.360	0.360	0.415	0.348	0.360	0.410	0.401	0.360	0.415
	Pa・s	3200	3400	3400	3200	3340	3400	3090	2890	1010	3250
	η sp/c (A)	0.394	0.345	0.352	0.356	0.329	0.352	0.370	0.407	0.357	0.351
フィラータ入口の ボリカーネー樹脂	溶融粘度 (240℃、91.2sec ⁻¹)	2740	3040	3210	1900	2730	3210	2210	3020	990	1790
	η sp/c (B)	0.375	0.340	0.350	0.330	0.307	0.349	0.346	0.406	0.362	0.310
	溶融粘度 (240℃、91.2sec ⁻¹)	2320	2930	3170	1330	2010	3140	1680	3000	1100	890
	B/A	0.95	0.99	0.99	0.93	0.93	0.99	0.94	1.00	1.01	0.88
ダイス出口の ボリカーネー樹脂	B/a	0.90	0.94	0.97	0.80	0.88	0.97	0.84	1.01	1.01	0.75
	Tg	132	145	145	132	151	145	132	132	135	132
	重量ppm	1092	940	890	1590	1190	880	1170	950	575	1510
	重量ppm	44	<1	<1	34	23	<1	40	45	45	19
	ベレットY.I.	65	60	39	81	89	56	71	37	35	95
	25μm以上の異物数	254	223	210	949	565	215	649	185	180	1192</

[0336]

[表2]

			実施例10	実施例11
モノマー組成	BCF	(mol%)	29.3	30.9
	SPG		35.9	47.4
	CHDM		34.8	—
	1,6-HD		—	21.7
	DPC		103	102
触媒	種類		酢酸カルシウム	酢酸カルシウム
	使用量 (金属量換算 μmol)	$\mu\text{mol}/$ ジヒドロキシ化合物mol	200	250
押出機	回転数	rpm	200	200
	ヒーティング・エレメント比率	%	6	6
	樹脂押出量 ／押出機バレル断面積	$\text{kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$	24868	24868
	樹脂供給温度	$^{\circ}\text{C}$	242	240
フィルター	目開き	μm	7	7
	樹脂供給温度	$^{\circ}\text{C}$	265	258
	ヒーター設定温度	$^{\circ}\text{C}$	250	250
	出口樹脂温度	$^{\circ}\text{C}$	262	257
ポリマー配管	ヒーター設定温度	$^{\circ}\text{C}$	240	240
ダイス	ヒーター設定温度	$^{\circ}\text{C}$	235	235
	出口樹脂温度	$^{\circ}\text{C}$	261	257
フィルター格納容器の内容積 ／ポリカーボネート樹脂の流量		分	3.4	3.4
フィルター面での熔融樹脂線速		m/h	0.08	0.08
押出機入口の ポリカーボネート樹脂	η_{sp}/c (a)	dL/g	0.410	0.419
	熔融粘度 (240°C 、 91.2sec^{-1})	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	1800	1060
フィルター入口の ポリカーボネート樹脂	η_{sp}/c (A)	dL/g	0.405	0.417
	熔融粘度 (240°C 、 91.2sec^{-1})	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	1710	1030
ダイス出口の ポリカーボネート樹脂	η_{sp}/c (B)	dL/g	0.401	0.409
	熔融粘度 (240°C 、 91.2sec^{-1})	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	2580	2320
	B/A	—	0.99	0.98
	B/a	—	0.98	0.98
	Tg	$^{\circ}\text{C}$	124	115
	フェノール含有量	重量ppm	639	455
	DPC含有量	重量ppm	1403	3221
	ペレットYI	—	46	50
20 μm 以上の異物数		個/ m^2	350	330

[0337] なお、日本特許出願2011-78639号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容、さらに本明細書に引用した特許文献等の開示された内容の一部又は全部をここに引用し、本発明の明細書の開示内容として、

取り入れるものである。

符号の説明

- [0338] 1 a 原料（炭酸ジエステル）供給口
1 b、1 c 原料（ジヒドロキシ化合物）供給口
1 d 触媒供給口
2 a 原料混合槽
3 a アンカー型攪拌翼
4 a 原料混合液移送ポンプ
4 b、4 c、4 d ギアポンプ
5 a 原料濾過フィルター
6 a 第1 縦型攪拌反応槽
6 b 第2 縦型攪拌反応槽
6 c 第3 縦型攪拌反応槽
6 d 第4 横型攪拌反応槽
7 a、7 b、7 c マックスブレンド翼
7 d 2 軸メガネ型攪拌翼
8 a、8 b 内部熱交換器
9 a、9 b 還流冷却器
10 a、10 b 還流管
11 a、11 b、11 c、11 d 留出管
12 a、12 b、12 c、12 d 凝縮器
13 a、13 b、13 c、13 d 減圧装置
14 a 留出液回収タンク
15 a 押出機
15 b ポリマーフィルター
15 c ダイス
16 a ストランド冷却槽
16 b ストランドカッター

- 1 6 c 空送ブロワー
- 1 6 d 製品ホッパー
- 1 6 e 計量器
- 1 6 f 製品袋（紙袋、フレコンなど）

請求の範囲

[請求項1]

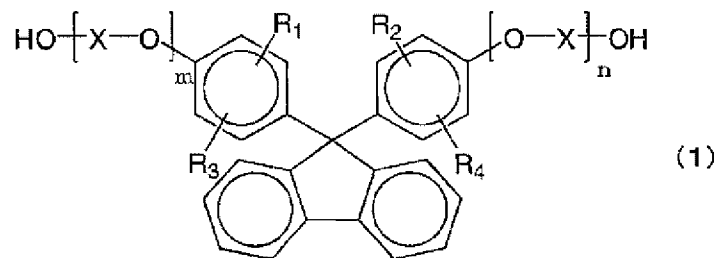
ジヒドロキシ化合物および炭酸ジエステルを重縮合させて得られたポリカーボネート樹脂を、フィルターを用いて濾過した後に、冷却固化するポリカーボネート樹脂の製造方法であって、

前記ジヒドロキシ化合物が下記一般式（１）で表されるジヒドロキシ化合物を少なくとも含み、

前記フィルターの目開きが $50\mu\text{m}$ 以下であり、

前記フィルターを用いて濾過した後のポリカーボネート樹脂の温度が 200°C 以上 280°C 未満となるようにポリカーボネート樹脂を濾過することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

[化1]



[上記一般式（１）中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数１～炭素数２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数６～炭素数２０のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数６～炭素数２０のアリール基を表し、 X は置換若しくは無置換の炭素数２～炭素数１０のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数６～炭素数２０のシクロアルキレン基、または、置換若しくは無置換の炭素数６～炭素数２０のアリーレン基を表し、 m 及び n はそれぞれ独立に０～５の整数である。]

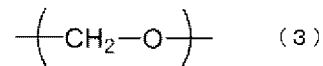
[請求項2]

前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が 50°C 以上 180°C 未満である請求項１に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

- [請求項3] 前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 (η_{sp}/c) が、 0.2 dL/g 以上、 0.6 dL/g 以下である請求項 1 または 2 に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [請求項4] 前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂の、 240°C で測定した剪断速度 91.2 sec^{-1} での溶融粘度が、 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [請求項5] 前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂が、原料モノマーとして前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物を全ジヒドロキシ化合物に対して 18 モル% 以上用いて得られたものである請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [請求項6] 前記ポリカーボネート樹脂の前記フィルターで濾過する前の還元粘度 (η_{sp}/c) を A とし、前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 (η_{sp}/c) を B とした場合に、
下記式 (2) を満たす請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
$$0.8 < B/A < 1.1 \quad \dots (2)$$
- [請求項7] 前記ポリカーボネート樹脂が、少なくとも前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルを触媒の存在下、エステル交換反応により重縮合させて得られたものである請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [請求項8] 前記重縮合させて得られた前記ポリカーボネート樹脂を、固化させることなく溶融状態のまま前記フィルターに供給し濾過する請求項 7 に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [請求項9] 前記重縮合が触媒を用いて行われるものであり、
前記触媒が、長周期型周期表第 2 族の金属及びリチウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属化合物である請求項 7 または 8 に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項10] 前記ポリカーボネート樹脂が、原料モノマーとして前記一般式（1）で表されるジヒドロキシ化合物の他に、構造の一部に下記一般式（3）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物を用いる請求項1乃至9の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[化2]

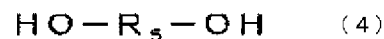


[但し、上記一般式（3）で表される部位が $\text{-CH}_2\text{-O-H}$ の一部である場合を除く。]

[請求項11] 前記一般式（3）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物が、環状エーテル構造を有する化合物であり、前記一般式（3）で表される部位が環状エーテル構造の一部である請求項10に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

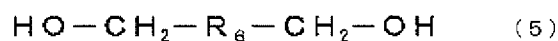
[請求項12] 前記ポリカーボネート樹脂が、原料モノマーとして前記一般式（1）で表されるジヒドロキシ化合物の他に、下記一般式（4）で表されるジヒドロキシ化合物、下記一般式（5）で表されるジヒドロキシ化合物、及び下記一般式（6）で表されるジヒドロキシ化合物で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物を用いる請求項1乃至11の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[化3]



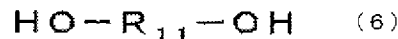
[上記一般式（4）中、 R_5 は炭素数4から炭素数20の置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を示す。]

[化4]



[上記一般式(5)中、 R_6 は炭素数4から炭素数20の置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を示す。]

[化5]



[上記一般式(6)中、 R_{11} は炭素数2から炭素数20の鎖状アルキレン基を表す。]

[請求項13] 前記フィルターが容器に格納されており、該格納容器の内容積(m^3)を、濾過する前記ポリカーボネート樹脂の流量($m^3/分$)で除した値が2～10分である請求項1乃至12の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項14] 前記フィルター面での溶融樹脂の線速が0.01～0.5m/hである請求項1乃至13の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項15] 前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂中に含まれる芳香族モノヒドロキシ化合物含有量が0.0001重量%以上0.2重量%未満である請求項1乃至14の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項16] 前記原料モノマーを、重縮合反応を行う前に原料濾過フィルターで濾過する請求項1乃至15の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項17] 前記フィルターが350℃以上500℃以下の温度であらかじめ焙焼処理を施した金属からなる請求項1乃至16の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項18] 前記濾過前のポリカーボネート樹脂が前記フィルターの格納容器の下部から供給され、濾過後のポリカーボネート樹脂が該格納容器の上部から排出される請求項1乃至17の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項19] 前記ポリカーボネート樹脂を、ベント口を有する二軸押出機で脱揮する操作を行った後、前記フィルターに供給し、濾過する請求項1乃至18の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項20] 前記押出機のスクリーが複数のエレメントから構成されており、該エレメントの少なくとも1つがニーディングディスクであり、該ニーディングディスクの合計の長さが、前記スクリー全体の長さの20%以下である請求項19に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項21] 前記押出機で1時間あたりに押し出す樹脂の重量を W (kg/h)、前記押出機のバレルの断面積を S (m²)とした場合に、下記式(7)を満たす請求項19または20に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

$$12000 \leq W/S \leq 60000 \quad (7)$$

[請求項22] 前記押出機に供給されるポリカーボネート樹脂の温度が200℃以上250℃未満である請求項19乃至21のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項23] 前記フィルターに供給されるポリカーボネート樹脂の温度が230℃以上280℃未満である請求項19乃至22のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項24] 前記押出機に供給されるポリカーボネート樹脂の還元粘度 (η_{sp}/c) を a 、

前記冷却固化して得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 (η_{sp}/c) を B とした場合に、

下記式(8)を満たす請求項19乃至23の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

$$0.8 < B/a < 1.1 \quad (8)$$

[請求項25] 前記押出機と前記フィルターの間、ギアポンプを配置する請求項19乃至24の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法

。

[請求項26] 請求項1乃至25の何れか1項に記載の製造方法によって得られたイエローインデックス値が70以下であるポリカーボネート樹脂。

[請求項27] 請求項1乃至25の何れか1項に記載の製造方法によって得られたポリカーボネート樹脂、又は請求項26に記載のポリカーボネート樹脂を押出成形して得られる厚さ $20\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ のフィルムであって、該フィルムに含まれる最大長が $25\mu\text{m}$ 以上の異物が1000個/ m^2 以下であるポリカーボネート樹脂フィルム。

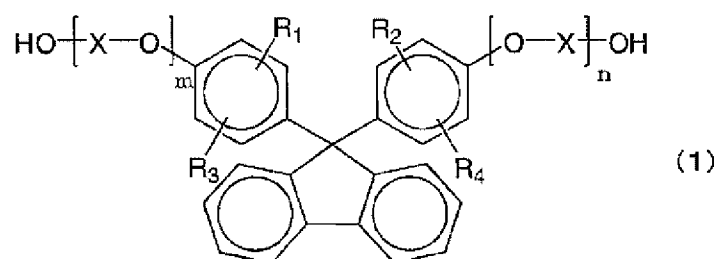
[請求項28] 原料モノマーとして下記一般式(1)で表される構造単位を有するジヒドロキシ化合物を用いて得られたポリカーボネート樹脂を、熔融状態でフィルターを用いて濾過して、ダイスから吐出させて、冷却後、ポリカーボネート樹脂ペレットまたはポリカーボネート樹脂フィルムを製造する方法であって、

前記ジヒドロキシ化合物が構造の一部に下記一般式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物を少なくとも含み、

前記フィルターの目開きが $50\mu\text{m}$ 以下であり、

前記ダイスから吐出される樹脂の温度が 200°C 以上 280°C 未満であることを特徴とするポリカーボネート樹脂ペレットまたはポリカーボネート樹脂フィルムの製造方法。

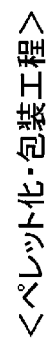
[化6]



[上記一般式(1)中、 R_1 ～ R_4 はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、置換若しくは

は無置換の炭素数 6 ～炭素数 20 のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数 6 ～炭素数 20 のアリール基を表し、X は置換若しくは無置換の炭素数 2 ～炭素数 10 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6 ～炭素数 20 のシクロアルキレン基、または、置換若しくは無置換の炭素数 6 ～炭素数 20 のアリーレン基を表し、m 及び n はそれぞれ独立に 0 ～5 の整数である。]

△原料調製工程△



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B13/10(2006.01)i, B29B9/02(2006.01)i, B29B9/06(2006.01)i, C08G64/16(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, B29K69/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n

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)

B29B13/10, B29B7/00-9/16, C08J3/00-3/28, C08J99/00, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08G63/00-64/42, B29C47/00-47/96, B29K69/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	JP 2010-189581 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; paragraphs [0013], [0021], [0022], [0026], [0027], [0036], [0039], [0040], [0050]; table 1 (Family: none)	1-28
Y	JP 2010-150540 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 July 2010 (08.07.2010), paragraph [0088] & EP 2354175 A1 & WO 2010/061926 A1	1-28
Y	WO 01/083584 A1 (Teijin Ltd.), 08 November 2001 (08.11.2001), description, page 16, line 29 to page 17, line 1; page 17, lines 17 to 23 & EP 1199325 A1	13, 14, 25

☒ 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
15 June, 2012 (15.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057622

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-247953 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), claim 1 & WO 2008/120493 A1 & CN 101547957 A	16
Y	WO 2009/034680 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 March 2009 (19.03.2009), paragraphs [0041] to [0054] & JP 2009-46573 A & JP 2009-74064 A & CN 101631816 A	17
Y	JP 2010-058410 A (Fujifilm Corp.), 18 March 2010 (18.03.2010), paragraph [0022] (Family: none)	20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B29B13/10(2006.01)i, B29B9/02(2006.01)i, B29B9/06(2006.01)i, C08G64/16(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, B29K69/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n											
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. B29B13/10, B29B7/00-9/16, C08J3/00-3/28, C08J99/00, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08G63/00-64/42, B29C47/00-47/96, B29K69/00											
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 <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 1 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 1 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 1 2 年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年										
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年										
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年										
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年										
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）											
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									
Y	JP 2010-189581 A（三菱化学株式会社）2010.09.02, 【特許請求の範囲】、【0013】、【0021】、【0022】、【0026】、【0027】、【0036】、 【0039】、【0040】、【0050】、【表 1】 (ファミリーなし)	1-28									
Y	JP 2010-150540 A（三菱化学株式会社）2010.07.08, 【0088】 & EP 2354175 A1 & WO 2010/061926 A1	1-28									
☒ 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。											
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> 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 </td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	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						
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	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 1 5 . 0 6 . 2 0 1 2		国際調査報告の発送日 2 6 . 0 6 . 2 0 1 2									
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 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 岩本 昌大 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%; text-align: center;">4 F</td> <td style="width: 80%; text-align: center;">3 6 3 6</td> </tr> </table>	4 F	3 6 3 6						
4 F	3 6 3 6										

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
Y	WO 01/083584 A1 (帝人株式会社) 2001. 11. 08, 明細書第 1 6 頁第 2 9 行～第 1 7 頁第 1 行、第 1 7 頁第 1 7 行～第 2 3 行 & EP 1199325 A1	13, 14, 25
Y	JP 2008-247953 A (三菱化学株式会社) 2008. 10. 16, 【請求項 1】 & WO 2008/120493 A1 & CN 101547957 A	16
Y	WO 2009/034680 A1 (三菱化学株式会社) 2009. 03. 19, [0041] - [0054] & JP 2009-46573 A & JP 2009-74064 A & CN 101631816 A	17
Y	JP 2010-058410 A (富士フイルム株式会社) 2010. 03. 18, 【0022】 (ファミリーなし)	20