

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)

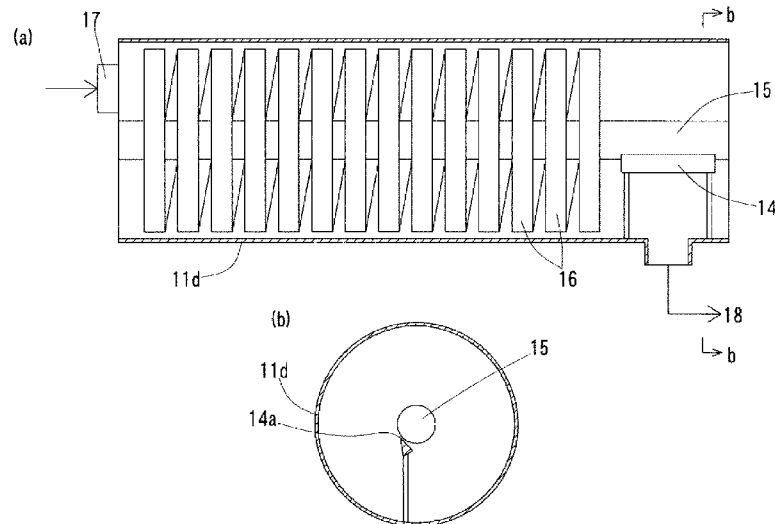


(10) 国際公開番号
WO 2013/147223 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 64/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059671
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013)
- (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 2012-078641 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 西原 涼平(NISHIHARA, Ryouhei), 兵頭 成俊(HYOUDOU, Narutoshi), 山本 正規(YAMAMOTO, Masanori), 熊澤 勝久(KUMAZAWA, Katsuhisa), 柴田 浩喜(SHIBATA, Hiroki).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PA, 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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POLYCARBONATE RESIN

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂の製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a polycarbonate resin that is capable of keeping the quality thereof, wherein the formation of foreign matters is prevented and, therefore, the obtained polycarbonate resin is hardly contaminated with foreign matters. The method for manufacturing a polycarbonate resin whereby the polycarbonate resin is continuously manufactured by employing a plurality of reaction devices, characterized in that at least one of the reaction devices, said reaction device being designed so that the viscosity-average molecular weight of the polycarbonate resin at the outlet of the reaction device attains 10,000 or greater, is provided with an agitation axis and a scraper.

(57) 要約: 異物の発生が抑制され、異物の混入の少ない、品質が保持されたポリカーボネート樹脂の製造方法を提供する。複数の反応装置を用いて連続的にポリカーボネート樹脂を製造する方法であって、前記反応装置出口におけるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が10,000以上となるように設定された反応装置のうちの少なくとも一つが、攪拌軸とスクレーパーを具備していることを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。



WO 2013/147223 A1

明 細 書

発明の名称：ポリカーボネート樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネート樹脂の製造方法に関し、詳しくは、重縮合反応装置の攪拌軸への付着物を減少させ、製品への異物混入を抑制するポリカーボネート樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネート樹脂の製造方法として、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを重縮合させる溶融法等が知られている。

[0003] この方法においては、特許文献1に記載されているように、複数の反応装置を用いて、連続的に重縮合反応を行い、ポリカーボネート樹脂を製造する方法が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本特開2005-146050号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、前記の連続重合においては、重合反応が進むにつれ、後の反応装置中に生成するポリカーボネート樹脂の分子量は増大していく。このため、重合反応が進んでいくと、後の方の反応装置においては、高粘度のポリカーボネート樹脂が存在することとなる。

[0006] このとき、ポリカーボネート樹脂の粘度が増大するにつれ、反応装置内においては、攪拌軸等へのポリカーボネート樹脂の付着が生じる。この付着したポリカーボネート樹脂は、他のポリカーボネート樹脂との接触等が少ない場合、徐々に重縮合反応が進行し、粘性が上がり、攪拌軸等に固着することがある。また、この固着物は、分岐構造を多く有する高分岐量物となりやすい。

[0007] 前記ポリカーボネート樹脂の固着物は、通常製造されるポリカーボネート樹脂との相溶性は乏しく、また、黄変している場合が多い。このため、攪拌軸等から落下等をして脱離すると、ポリカーボネート樹脂に異物として混在することとなり、色調の悪化、異物の増加の原因となる。また、この落下物が大きい場合、反応装置内に設けられているポリマーフィルタ等を破損することもある。

[0008] そこで、本発明は、ポリカーボネート樹脂の製造において、異物の発生を抑制し、得られるポリカーボネート樹脂の品質を保持することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] すなわち、本発明は以下の要旨を有するものである。

(1) 複数の反応装置を用いて連続的にポリカーボネート樹脂を製造する方法であって、

前記反応装置出口におけるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が10,000以上となるように設定された反応装置のうちの少なくとも一つが、攪拌軸とスクレーパーを具備していることを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

(2) 前記ポリカーボネート樹脂が、炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物とをエステル交換触媒の存在下に、重縮合反応させて得られる上記(1)に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

(3) 前記炭酸ジエステルが、置換もしくは無置換のジフェニルカーボネート及びジアルキルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種である上記(2)に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

(4) 前記ジヒドロキシ化合物が、分子内に一つ以上の芳香環を有し、二つの水酸基がそれぞれ芳香環に結合された芳香族ジヒドロキシ化合物である上記(2)又は(3)に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

(5) 前記エステル交換触媒が、長周期型周期表第1族元素(水素を除く)の化合物、長周期型周期表第2族元素の化合物、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、及びアミン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の塩基性化合物である上記（２）乃至（４）のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

（６）前記スクレーパーの掻き取り部と前記攪拌軸との距離が、３０ｍｍ以下である上記（１）乃至（５）のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

（７）前記スクレーパーの掻き取り部と前記攪拌軸との距離が、１ｍｍ以上である上記（１）乃至（６）のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

（８）前記攪拌軸とスクレーパーを具備した反応装置が、横型反応器である上記（１）乃至（７）のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

（９）前記スクレーパーの掻き取り部が、前記攪拌軸の軸中心より下方にある上記（１）乃至（８）のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

（１０）前記スクレーパーの掻き取り部の長さが、前記攪拌軸の全長に対して３０％以下３％以上である上記（１）乃至（９）のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

（１１）前記攪拌軸の周速が、５ｃｍ／ｓ以上１５ｃｍ／ｓ以下である上記（１）乃至（１０）のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

（１２）前記攪拌軸の直径が、２００ｍｍ以上６００ｍｍ以下である上記（１）乃至（１１）のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

（１３）前記ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が、１８，０００以上である上記（１）乃至（１２）のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

（１４）前記ポリカーボネート樹脂の溶融粘度が、５０，０００Ｐoise以下である上記（１）乃至（１３）のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、スクレーパーを反応器内の攪拌軸近傍に配するので、攪拌軸に付着するポリカーボネート樹脂を掻き取ることができる。これにより高分子量物や高分岐量物である異物の混入を防ぎ、異物の少ないポリマーを効率的に製造することが可能となり、品質の安定したポリカーボネート樹脂を安定的に製造することができる。そして、反応装置内に設けられているポリマーフィルターの破損を防ぐこともできる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]重縮合反応装置の例を示す重縮合反応工程図の例である。

[図2] (a) はスクレーパーを配した重縮合反応装置の横断面図、(b) は(a) の横断面図のb-b断面図である。

[図3] (a)、(b)、(c)、及び(d) は、それぞれ実施例及び比較例における攪拌軸に付着した付着物の様子を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明は、複数の重縮合反応装置を用いて連続的にポリカーボネート樹脂を製造するポリカーボネート樹脂の製造方法である。

[0013] (ポリカーボネート樹脂)

本発明における製造対象物であるポリカーボネート樹脂とは、炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物とを重縮合反応（エステル交換反応）することにより製造されるポリマー化合物であることが好ましい。

[0014] (炭酸ジエステル)

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（DPC）、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、ジ-n-ブチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0015] また、前記の炭酸ジエステルは、好ましくはその50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量を、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステル

で置換してもよい。

代表的なジカルボン酸又はジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル等が挙げられる。このようなジカルボン酸又はジカルボン酸エステルで置換した場合には、ポリエステルカーボネートが得られる。

[0016] これら炭酸ジエステル（前記の置換したジカルボン酸又はジカルボン酸エステルを含む。以下同じ。）は、前記芳香族ジヒドロキシ化合物に対して過剰に用いられる。すなわち、炭酸ジエステルは、ジヒドロキシ化合物に対して、1.01～1.30倍量（モル比）、好ましくは1.02～1.20倍量（モル比）で用いられる。モル比が小さすぎると、得られるポリカーボネート樹脂の末端水酸基量が多くなり、ポリカーボネート樹脂の熱安定性が悪化する傾向となる。また、モル比が大きすぎると、エステル交換反応の反応速度が低下し、所望の分子量を有するポリカーボネート樹脂の生産が困難となる場合や、ポリカーボネート樹脂中の炭酸ジエステルの残存量が多くなり、成形加工時や成形品としたときの臭気の原因となる場合がある。

[0017] （ジヒドロキシ化合物）

ジヒドロキシ化合物は、分子内に二つの水酸基を有する化合物であり、この発明においては、ジヒドロキシ化合物の中でも、分子内に一つ以上の芳香環を有し、二つの水酸基がそれぞれ芳香環に結合された芳香族ジヒドロキシ化合物を用いるのが好ましい。

[0018] このような芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、例えば、ビス（4-ヒドロキシジフェニル）メタン、2,2-ビス（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-メチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル）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（4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル）プロパン、4,4'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘプタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン等のビスフェノール類；4,4'-ジヒドロ

キシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル等のビフェノール類；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、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトン等が挙げられる。これらの中でも、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（すなわち、ビスフェノールA（BPA））が好ましい。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0019] （エステル交換触媒）

前記のエステル交換反応においては、エステル交換触媒が用いられる。このエステル交換触媒としては、通常、エステル交換法によりポリカーボネートを製造する際に用いられる触媒が挙げられ、特に限定されない。一般的には、例えば、長周期型周期表第1族元素（水素を除く）（以下「第1族元素（水素を除く）」と称する場合がある。）の化合物、長周期型第2族元素（以下「第2族元素」と称する場合がある。）の化合物、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、及びアミン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物が挙げられる。

これらのエステル交換触媒の中でも、実用的には、第1族元素（水素を除く）の化合物及び第2族元素の化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物が好ましい。これらのエステル交換触媒は、単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0020] エステル交換触媒の使用量は、ジヒドロキシ化合物1モルに対して通常 1×10^{-9} ～ 1×10^{-1} モルが好ましく、より好ましくは 1×10^{-7} ～ 1×10^{-3} モル、更に好ましくは 1×10^{-7} ～ 1×10^{-5} モルで用いられる。

[0021] 前記の第1族元素（水素を除く）の化合物としては、第1族元素（水素を除く）の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素化合物等の無機化合物；第1族元素（水素を除く）のアルコール類、フェノール類、有機カルボン酸類との塩等の有機化合物；等が挙げられる。ここで、第1族元素（水素を除く）としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げ

られる。これらの第1族元素（水素を除く）の化合物の中でも、セシウム化合物及びカリウム化合物が好ましく、特に、炭酸セシウム、炭酸水素セシウム、水酸化セシウム、酢酸カリウム、炭酸カリウムが好ましい。

[0022] また、前記の第2族元素の化合物としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の水酸化物、炭酸塩等の無機化合物；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルコール類、フェノール類、有機カルボン酸類との塩等が挙げられる。これらの第2族元素（水素を除く）の化合物の中でも、マグネシウム化合物が好ましい。

[0023] 前記の塩基性ホウ素化合物としては、ホウ素化合物のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、ストロンチウム塩等が挙げられる。ここで、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、ブチルトリフェニルホウ素等が挙げられる。

[0024] また、前記の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、トリス（*p*-*t*-ブチルフェニル）ホスフィン、トリブチルホスフィン等の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が挙げられる。なかでも、トリフェニルホスフィン、トリス（*p*-*t*-ブチルフェニル）ホスフィン等が好ましい。

[0025] 前記の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サイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキサイド、テトラブチルアンモニウムヒドロキ

サイド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキサイド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキサイド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキサイド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキサイド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキサイド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキサイド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキサイド等が挙げられる。なかでも、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド等が好ましい。

[0026] また、前記の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、アミノキノリン等が挙げられる。

[0027] (ポリカーボネート樹脂の製造)

次に、ポリカーボネート樹脂の製造方法について説明する。

ポリカーボネート樹脂は、原料である前記のジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルの混合物を原料調製装置で調製し（原料調製工程）、これらの原料混合物を、前記エステル交換触媒の存在下、反応装置で重縮合反応をさせる（重縮合工程）ことによって得られる。

反応方式としては、バッチ式、連続式、これらの組合せ等を用いることができるが、本発明においては、原料調製工程及び重縮合工程は連続式で行う。ポリカーボネート樹脂は、重縮合工程の後、反応を停止させ重合反応液中の未反応原料や反応副生物を脱揮除去する工程、熱安定剤、離型剤、色剤等を添加する工程、必要に応じて所定の粒径のペレットに形成する工程等を経て、製造される。

[0028] (重縮合工程)

原料混合物は、溶融状態で、図1に示すような複数の反応装置に送られ、重縮合反応に供される。この重縮合反応は、通常、2基以上、好ましくは3基～7基の反応器で連続的に行われる。具体的な反応条件としては、温度：150℃～320℃、圧力：常圧～0.01 Torr (1.3 Pa)、平均滞留時間：5～300分、好ましくは、温度：180～310℃、圧力：20～0.05 Torr (2.7 kPa～6.7 Pa)、平均滞留時間：60～150分

[0029] 複数の反応装置では、重縮合反応の進行とともに副生するフェノール等のモノヒドロキシ化合物を、より効果的に系外に除去するために、前記の反応条件内で、段階的により高温、より高真空に設定する。なお、得られるポリカーボネート樹脂の色相等の品質低下を防止するためには、できるだけ低温、短滞留時間の設定が好ましい。

[0030] 本発明においては、通常、竪型反応器を含む複数基の反応器を設けて、ポリカーボネート樹脂の平均分子量を増大させる。通常、3～6基、好ましくは4～5基が設置される。

[0031] 具体例として、図1においては、3基の竪型反応器11a、11b、11cと、1基の横型反応器11dが用いられている。

最初の竪型反応器11aに原料混合物Aの溶融物が供給され、前記エステル交換触媒の存在下で、重縮合反応が開始される。次いで、竪型反応器11b、竪型反応器11c、横型反応器11dに反応混合物が順次送られ、重縮合反応を進行させる。この際、フェノールが副生するが、これは熱交換器で液化され、フェノールタンク13に送られる。フェノールタンク13中のフェノールは、適宜処理され、ジヒドロキシ化合物や炭酸ジエステル化合物等の原料として再利用される。

[0032] 一群の反応装置の後段の反応器として、横型反応器11dが用いられるが、これは、重縮合反応が進行するにつれ、粘度が上昇するので、後段においては、高粘度となっており、高粘度での攪拌をより容易にするためである。

この重縮合工程で得られたポリカーボネート樹脂は、その後、脱揮され、冷却される。

[0033] 前記の縦型及び横型の反応器としては、例えば、攪拌槽型反応器、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型攪拌反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合する多孔板型反応器、ワイヤーに沿わせて落下させながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器等が用いられる。なかでも、反応器としては、攪拌槽型反応装置、二軸横型攪拌反応装置が好ましい。

[0034] 縦型反応器の攪拌翼の形式としては、例えば、タービン翼、パドル翼、ファウドラ翼、アンカー翼、フルゾーン翼（神鋼パンテック社製）、サンメラ翼（三菱重工業社製）、マックスブレンド翼（住友重機械工業社製）、ヘリカルリボン翼、ねじり格子翼（日立製作所社製）等が挙げられる。なかでも、攪拌翼としては、マックスブレンド翼（住友重機械工業社製）、ヘリカルリボン翼が好ましい。

[0035] 本発明においては、横型反応器とは、攪拌翼の回転軸が横型（水平方向）であるものをいう。横型反応器の攪拌翼としては、例えば、円板型、パドル型等の一軸タイプの攪拌翼；HVR、SCR、N-SCR（三菱重工業社製）、バイボラック（住友重機械工業社製）、あるいはメガネ翼、格子翼（日立製作所社製）等の二軸タイプの攪拌翼；等が挙げられる。

[0036] なお、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応に使用するエステル交換触媒は、通常、予め水溶液として使用される場合がある。水溶液の濃度は特に限定されず、エステル交換触媒の水に対する溶解度に応じて任意の濃度に調整される。また、水に代えて、アセトン、アルコール、トルエン、フェノール等の他の溶媒を選択することもできる。

エステル交換触媒の溶解に使用する水の性状は、含有される不純物の種類ならびに濃度が一定であれば特に限定されないが、通常、蒸留水や脱イオン水等が好ましく用いられる。

[0037] 本発明の製造方法においては、複数の反応装置を用いて連続的にポリカー

ボネート樹脂を製造するが、構成する反応装置の出口におけるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が10,000以上である反応装置のうちの少なくとも一つが、攪拌軸とスクレーパー (Scraper) を具備している。

尚、前記ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、好ましくは14,000以上、更に好ましくは18,000以上である。粘度平均分子量が10,000より小さいと、攪拌軸15への付着が生じにくいので、スクレーパーを設ける必要はなくなる。一方、粘度平均分子量の上限は、30,000が好ましく、28,000がより好ましい。30,000より大きくてもよいが、目的とするポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、30,000であれば十分である。

一般的に、攪拌軸には、反応装置内の重合途中の物質（以下、「重合途中物質」と称する場合がある。）が付着しやすいが、次々に該重合途中物質が送られてくるので、すぐに剥がれていく。しかし、攪拌軸には、重合途中の物質が付着しにくいものの、一旦付着すると、剥がれにくくなる場所がある。このような場所に、前記スクレーパーが具備されていると、剥がれにくい重合途中物質を剥がすのに効果的である。例として、横型反応器11dにスクレーパー14を取り付けた場合を図2(a)に示す。

[0038] 図2(a)に示す横型反応器11dは、水平に配された攪拌軸15に攪拌翼16を取り付けた装置であり、送入口17より挿入された重合熔融液が、攪拌翼16により攪拌されながら重縮合反応を進行させ、排出口18より外部に排出される。この排出口18付近には、外部排出をより容易にするため、攪拌軸15に攪拌翼16が設けられていない場合が多い。この場合、この排出口18付近の攪拌軸15に、重合途中物質が付着し、剥がれにくくなりやすい。このため、排出口18側の攪拌翼16が設けられていない攪拌軸15近傍に前記スクレーパーを設けることにより、この付着物の掻き取りが可能となり、この重合途中物質が付着した状態で重合が進行し、攪拌軸15に固着するのを防止できる。

[0039] また、図示しないが、縦型反応器の場合は、重合液の界面付近に重合途中

物質が付着しやすいので、この付近の撹拌軸 15 近傍に、前記スクレーパーを設けると、この部分に付着した付着物の掻き取りが可能となり、この重合途中物質が付着した状態で重合が進行し、撹拌軸に固着するのを防止できる。

[0040] 前記のスクレーパーが具備される反応器は、前記の反応装置出口における粘度平均分子量の範囲内となる反応器のうち、少なくとも 1 つ設ける必要がある。この条件に該当する反応器が複数ある場合、全てにスクレーパーを設けることが好ましいが、付着が特に生じやすい反応器に少なくとも設けることにより、固着化するのを効率よく防止することができる。この反応器としては、最後に配される横型反応器とするのが、粘度平均分子量の観点から好ましい。

[0041] 前記のスクレーパーが具備される反応器の反応装置出口における溶融粘度は、500 Poise 以上、好ましくは 1000 Poise 以上、さらに好ましくは 5000 Poise 以上である。溶融粘度が 500 Poise より小さいと、撹拌軸 15 への付着が生じにくいので、スクレーパーを設ける必要はなくなる。一方、溶融粘度の上限は、50,000 Poise、好ましくは 30,000 Poise、さらに好ましくは 25,000 Poise、最も好ましくは 15,000 Poise である。溶融粘度が 50,000 Poise を超えると、該スクレーパーにも付着物が発生する虞があり好ましくない。

[0042] 前記のスクレーパーが具備される反応器の反応装置出口におけるポリカーボネート樹脂の温度は、260℃以上、好ましくは 265℃以上、さらに好ましくは 270℃以上である。ポリカーボネート樹脂の温度が 260℃より低いと、ポリカーボネート樹脂の溶融粘度が高くなり過ぎ、該スクレーパーにも付着物が発生する虞があり好ましくない。一方、ポリカーボネート樹脂の温度の上限は 320℃、好ましくは 310℃、最も好ましくは 300℃である。ポリカーボネート樹脂の温度が 320℃を超えると、ポリカーボネート樹脂が黄変する虞があり好ましくない。

- [0043] 前記スクレーパー 14 は、図 2 (b) に示すように、先端部が細くなって掻き取り部を構成し、前記攪拌軸 15 の近傍に配される。先端部を刃のように細くすることで、前記攪拌軸 15 の付着物の剥離をより容易に行うことができる。
- [0044] 前記スクレーパー 14 の掻き取り部 14 a と、前記攪拌軸 15 との距離は 30 mm 以下とすることが好ましく、20 mm 以下とすることがより好ましい。30 mm を超えると、付着物の剥離を十分にできなくなるおそれがある。一方、前記掻き取り部と、前記攪拌軸 15 との距離は 1 mm 以上であることが好ましく、5 mm 以上であることがより好ましい。1 mm 未満であると、前記掻き取り部と前記攪拌軸 15 とが接触するおそれが生じる。
- [0045] 前記スクレーパー 14 の掻き取り部 14 a が、前記攪拌軸の軸中心より下方にあることが好ましい。このようにすることにより、掻き取られた付着物が再び攪拌軸に接触することなく、下方に落下させることが出来る。
- [0046] 前記スクレーパー 14 の掻き取り部 14 a の長さは、攪拌軸 15 の全長に対して 30 % 以下が好ましく、20 % 以下がより好ましい。30 % より長いと、スクレーパー中央部に樹脂が付着し、スクレーパー上に固着物が発生する虞がある。一方、掻き取り部 14 a の長さの下限は、攪拌軸の全長に対して 3 % が好ましく、5 % がより好ましい。3 % より短いと、付着物掻き取り効率が低下する虞がある。なお、前記スクレーパー 14 の掻き取り部 14 a の長さは、攪拌翼 16 と接触しない長さが前提である。
- [0047] 前記スクレーパー 14 を横型反応器に具備する場合は、スクレーパーの設置位置が、中心よりも出口側にあることが好ましい。これは下流側ほど粘度平均分子量が増大し、付着物が発生しやすいためである。
- [0048] 前記攪拌軸 15 の周速は、5 cm / s 以上が好ましく、7 cm / s 以上がより好ましく、8 cm / s 以上が更に好ましい。5 cm / s より遅いと、攪拌軸強度が低下し、長期間運転した場合に攪拌軸が折損する虞がある。一方、周速の上限は、15 cm / s が好ましく、10 cm / s がより好ましい。15 cm / s より速い場合、攪拌軸 15 に付着した重合途中物質が、攪拌軸

15の下方で落下する前に回転軸の上方に持ち上げられ、剥離できずに付着が却って進行する場合がある。

[0049] 前記攪拌軸15の直径は、200mm以上が好ましく、300mm以上がより好ましく、400mm以上が更に好ましい。200mmより小さいと、攪拌軸強度が低下し、長期間運転した場合に、攪拌軸が折損する虞がある。一方、攪拌軸15の直径の上限は、600mmが好ましく、500mmがより好ましい。600mmより大きいと、攪拌軸15の周速が上記範囲であっても、攪拌軸15表面の線速が速くなりすぎ、攪拌軸15に付着した重合途中物質が、剥離できずに付着が却って進行する場合がある。

[0050] 前記スクレーパー14の材質は、好ましくはステンレス製であり、さらに好ましくはSUS304、SUS304L、SUS310S、SUS316、SUS316Lであり、最も好ましくはSUS316L、SUS310Sである。

また、前記スクレーパー14の表面は通常、表面処理がされており、好ましい表面処理は、バフ研磨、電解研磨、酸処理、加熱処理、各種メッキ、コーティング処理であり、より好ましい表面処理は、バフ研磨後に電解研磨処理するものである。さらに、前記スクレーパー14の表面粗度は、表面粗さ(R_{max})が、好ましくは100μm以下、さらに好ましくは10μm以下、最も好ましくは1μm以下である。この表面粗さ(R_{max})が大きすぎると、剥離した付着物がスクレーパー上に残ってしまい、異物が増える可能性がある。表面粗さ(R_{max})は低い方が好ましいが、施工が困難となるため、0.01μm以上が好ましく、0.1μm以上がより好ましい。前記スクレーパー14の表面粗さとしては、0.1μm以上であれば十分である。

実施例

[0051] 以下、本発明の実施例によりさらに詳細に説明するが、これらに限定して解釈されるものではない。ポリカーボネート樹脂の各評価方法について、以下に説明する。

[0052] (フィッシュアイ数)

130℃で5時間乾燥したポリカーボネート樹脂ペレットを320℃で押出成形し、幅140mm、厚さ70μmのフィルムを得た。押出成形には、直径30mmの単軸押出機（いすゞ化工社製）を使用した。次いで、光学式異物検査装置（ダイアインスツルメンツ社製、GX40K）を使用し、フィルムの中心から選択された幅80mm×長さ1.7m×厚さ70μmのフィルムのフィッシュアイ（サイズ50～500μm）数を測定した。すなわち800mVの光量を使用し、吸収された100～300mVの光量の範囲におけるフィッシュアイ数を（A）、300mV以上の光量の範囲の数を（B）として、次式（1）より算出した。測定は2回行い、その平均値を示した。

$$\text{フィッシュアイ数} = (A) - (B) \quad (1)$$

[0053] （軸付着厚み評価）

軸に付着しているポリカーボネート樹脂の平均厚みは、ポリマー流動シミュレーション（ANSYS社製、ANSYS Fluent）を用いて計測し、評価した。

[0054] （粘度平均分子量）

ポリカーボネート樹脂を塩化メチレンに溶解し、塩化メチレン溶液（濃度（C）は0.6g/dl）を調製した。該塩化メチレン溶液の温度20℃における比粘度（ η_{sp} ）を、ウベローデ粘度計を用いて測定し、下式により粘度平均分子量（ M_v ）を算出した。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] (1 + 0.28 \eta_{sp})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times (M_v)^{0.83}$$

[0055] （溶融粘度）

120℃で5時間乾燥したポリカーボネート樹脂を、ダイス径1mmφ×30mmを具備したキャピラリーレオメーター（東洋精機社製）を用い、280℃に加熱して剪断速度122（sec⁻¹）にて溶融粘度を測定した。

[0056] （比較例1）

ジフェニルカーボネート（三菱化学社製）とビスフェノールA（三菱化学

社製)とを、一定のモル比($\text{DPC/BPA} = 1.050$)となるように混合し、温度 155°C で原料混合物の溶融液を調製した。次いで、 4400 kg/時の流量 で、原料導入管を介して、 220°C 、 $13.3 \times 10^3\text{ Pa}$ に制御した容量 10 m^3 の第1 縦型攪拌反応器内に連続供給し、平均滞留時間が60分となるように、反応器底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ、液面レベルを一定に保った。また、原料溶融液の供給を開始すると同時に、触媒として、ビスフェノールAの1モルに対し、 $0.5\text{ }\mu\text{mol}$ (金属量としてビスフェノールAの1モルに対し $1.0\text{ }\mu\text{mol}$)の割合で炭酸セシウム水溶液を連続供給した。

[0057] 反応器底部より排出された反応液は、引き続き、第2、第3の縦型攪拌反応器(容量 10 m^3)及び第4の横型反応器(容量 15 m^3)に逐次連続供給され、第4 反応器底部のポリマー排出口から抜き出された。該第4 反応器は、2軸横型反応器を使用した。この第4 重合槽の攪拌軸の周速は 8.8 cm/s 、攪拌軸の直径は 560 mm であった。

次に、第4 反応器底部のポリマー排出口から抜き出されたポリマーを溶融状態のままで、ダイ出口にポリマーフィルターを設置した2軸押出機(日本製鋼所社製 スクリュー径 0.174 m 、 $L/D = 39$ (ここで、 L とはスクリューの直径を、 D とはスクリューの全長を意味する))に送り、p-tert-ブチルエンスルホン酸ブチル(触媒として使用した炭酸セシウムに対して5倍モル量)を連続して混練し、ダイからストランド状で抜き出し、カッターで切断し、ポリカーボネート樹脂ペレット(粘度平均分子量(M_v) $21,000$)を得た。

[0058] 第2～第4 反応器での反応条件は、それぞれ、第2 反応器(260°C 、 $4.00 \times 10^3\text{ Pa}$ 、 75 rpm)、第3 反応器(270°C 、 200 Pa 、 75 rpm)、第4 反応器(280°C 、 67 Pa 、 4 rpm)とし、反応の進行と共に、高温、高真空とした。また、反応の間は第2と第3 反応器の平均滞留時間が60分、第4 反応器の平均滞留時間が90分となるように液面レベルの制御を行い、同時に副生するフェノールの留去も行った。このとき第

4 反応器出口反応液の粘度平均分子量 (M_v) は 21,000、280℃での溶融粘度は約 10,000 Poise であった。

また、いずれの反応器にもスクレーパーを設置しなかった。

反応器内のポリマーフィルターとしては、リーフディスク型ポリマーフィルターの市販品（日本ポール社製、絶対濾過精度 $20\ \mu\text{m}$ の金属不織布型（材質：SUS316L）を使用した。

[0059] 運転開始後約 1 日後には最後に配された横型反応器 11d の排出口 18 付近の攪拌翼の設けられていない攪拌軸に付着物が発生した。このときのポリカーボネート樹脂ペレットのフィッシュアイ数は 36 個であった。

また、約 7 日後には付着物の一部が重合液内に落下した。その直後の芳香族ポリカーボネート樹脂ペレットのフィッシュアイ数は 1540 個であった。

[0060] （実施例 1）

横型反応器 11d に、図 2 に示すように、スクレーパーを設置した以外は、比較例 1 と同様に実施した。また、スクレーパーの形状は、図 2 (b) に示すように、先端が刃のように細くなっており、この先端部を掻き取り部として使用する。

スクレーパーの先端部は、スクレーパーと攪拌軸との距離は、15 mm に設定した。また、スクレーパーの先端部の長さは、攪拌軸全長の 6% とした。

[0061] 運転開始した約 1 日後のポリカーボネート樹脂ペレットのフィッシュアイ数は 25 個であった。

また、運転開始した 7 日後には、スクレーパーと攪拌軸との間にわずかに付着物が発生したが、付着物の落下は発生しなかった。このときのポリカーボネート樹脂ペレットのフィッシュアイ数は 31 個であった。さらに、2 ヶ月運転した後でも付着物の落下は発生せず、このときのポリカーボネート樹脂ペレットのフィッシュアイ数は 28 個であった。

[0062] （比較例 2～4）

上記ポリマー流動シミュレーションを使用して、軸付着物発生状況について検証した。すなわち、横型反応器 11d の出口における粘度平均分子量 ($M_v 21,000$) 及び溶融粘度 ($10,000 \text{ Poise}$) において、攪拌軸にポリマーが接触した場合のポリマー流動についてシミュレーションを実施した。

なお、比較例 2～4 においては、スクレーパーは設置していないものとした。

攪拌軸の直径及び周速は、比較例 2 では 280 mm 、 5.1 cm/s 、比較例 3 では 560 mm 、 8.8 cm/s 、比較例 4 では 430 mm 、 7.9 cm/s とした。

粘度平均分子量 (M_v) $21,000$ のポリカーボネート樹脂溶融物を攪拌軸に接触させた場合のポリマー流動シミュレーションの結果を、比較例 2 では図 3 (a) に、比較例 3 では図 3 (b) に、比較例 4 では図 3 (c) に示す。また、ポリマー流動シミュレーションにおける付着物の平均厚みは、比較例 2 では 33.3 mm 、比較例 3 では 57.9 mm 、比較例 4 では 49.2 mm であった。

[0063] (実施例 2)

横型反応器 11d に、図 2 に示すように、スクレーパーを設置した以外は、比較例 3 と同様にシミュレーションを実施した。また、スクレーパーの形状は、図 2 (b) に示すように、先端が刃のように細くなっており、この先端部を掻き取り部とした。

スクレーパーの先端部と攪拌軸との距離は、 10 mm に設定した。また、スクレーパーの先端部の長さは、攪拌軸全長の 6% とした。

このポリマー流動シミュレーションの結果を、図 3 (d) に示す。また、ポリマー流動シミュレーションにおける付着物の平均厚みは、実施例 2 では 10.3 mm であった。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法は、高分子量物や高分岐量物で

ある異物の混入を防ぐことができ、異物の少ない、品質の安定したポリカーボネート樹脂を効率的、安定的に製造することが可能であり、反応装置内に設けられているポリマーフィルターの破損を防ぐこともできる等、産業上の利用可能性が高い。

なお、2012年3月30日に出願された日本特許出願2012-078641号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

- [0065] 11a, 11b, 11c 縦型反応器
11d 横型反応器
12 熱交換器
13 フェノールタンク
14 スクレーパー
14a スクレーパー掻き取り部
15 攪拌軸
16 攪拌翼
17 送入口
18 排出口
A 原料混合物
B ポリカーボネート樹脂

請求の範囲

- [請求項1] 複数の反応装置を用いて連続的にポリカーボネート樹脂を製造する方法であって、
- 前記反応装置出口におけるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が10,000以上となるように設定された反応装置のうちの少なくとも一つが、攪拌軸とスクレーパーを具備していることを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [請求項2] 前記ポリカーボネート樹脂が、炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物とをエステル交換触媒の存在下に、重縮合反応させて得られることを特徴とする請求項1に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [請求項3] 前記炭酸ジエステルが、置換もしくは無置換のジフェニルカーボネート及びジアルキルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [請求項4] 前記ジヒドロキシ化合物が、分子内に一つ以上の芳香環を有し、二つの水酸基がそれぞれ芳香環に結合された芳香族ジヒドロキシ化合物であることを特徴とする請求項2又は3に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [請求項5] 前記エステル交換触媒が、長周期型周期表第1族元素（水素を除く）の化合物、長周期型周期表第2族元素の化合物、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、及びアミン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物であることを特徴とする請求項2乃至4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6] 前記スクレーパーの掻き取り部と前記攪拌軸との距離が、30mm以下であることを特徴とする請求項1乃至5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7] 前記スクレーパーの掻き取り部と前記攪拌軸との距離が、1mm以

上であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 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8] 前記攪拌軸とスクレーパーを具備した反応装置が、横型反応器であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 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9] 前記スクレーパーの掻き取り部が、前記攪拌軸の軸中心より下方にあることを特徴とする請求項 1 乃至 8 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10] 前記スクレーパーの掻き取り部の長さが、前記攪拌軸の全長に対して 30%以下3%以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 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。

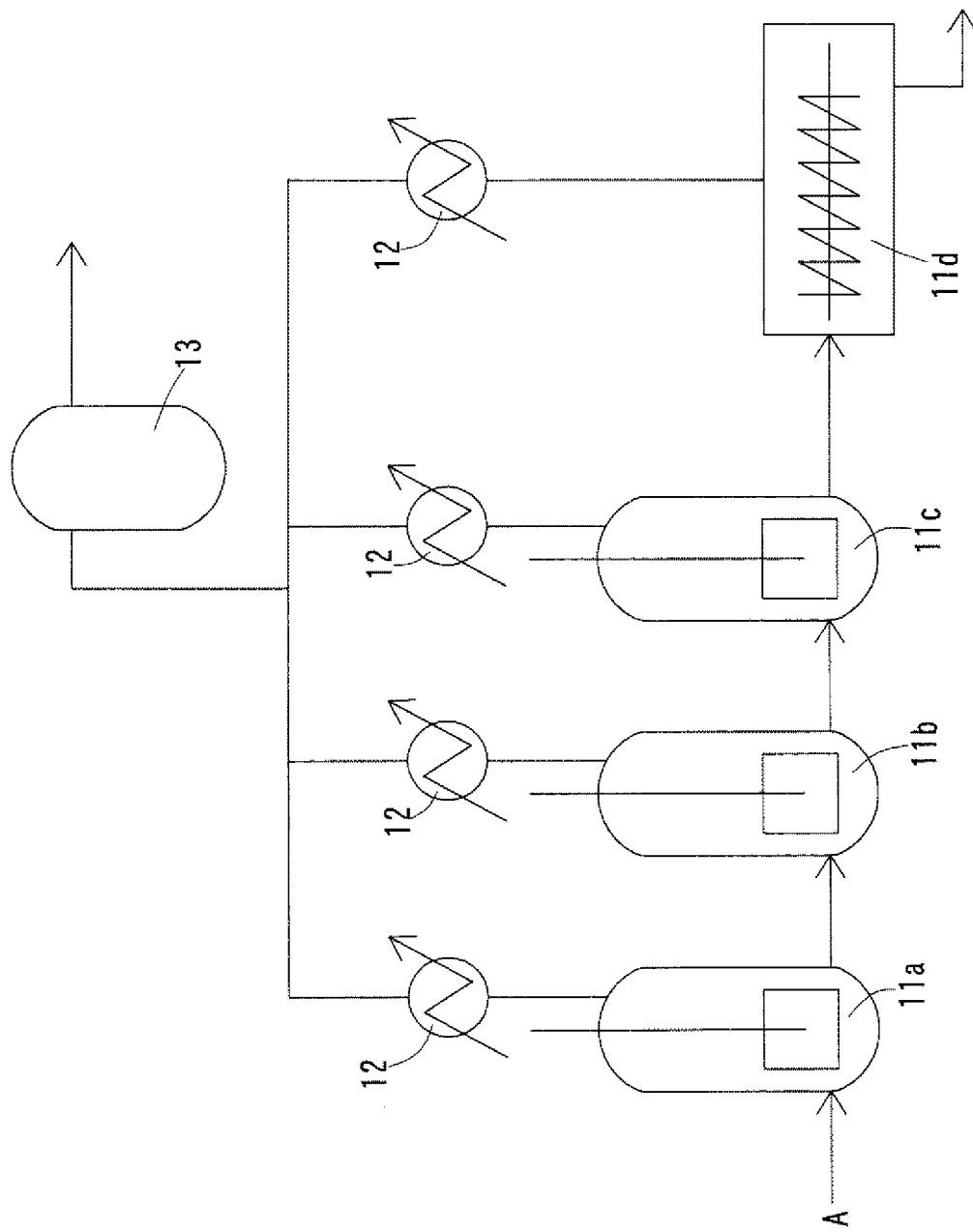
[請求項11] 前記攪拌軸の周速が、5 cm/s 以上 15 cm/s 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項12] 前記攪拌軸の直径が、200 mm 以上 600 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 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。

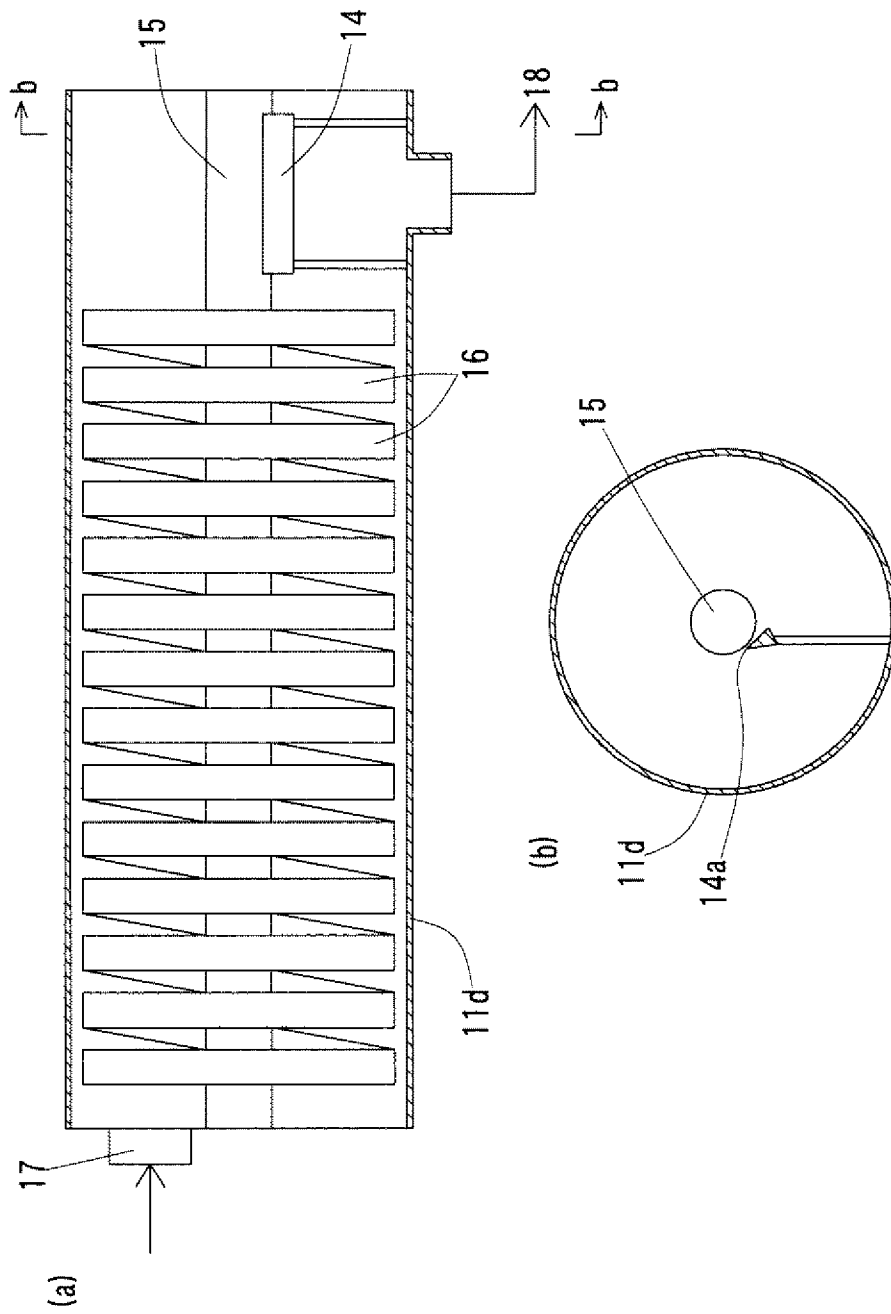
[請求項13] 前記ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が、18,000 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[請求項14] 前記ポリカーボネート樹脂の溶融粘度が、50,000 Poise 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 13 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。

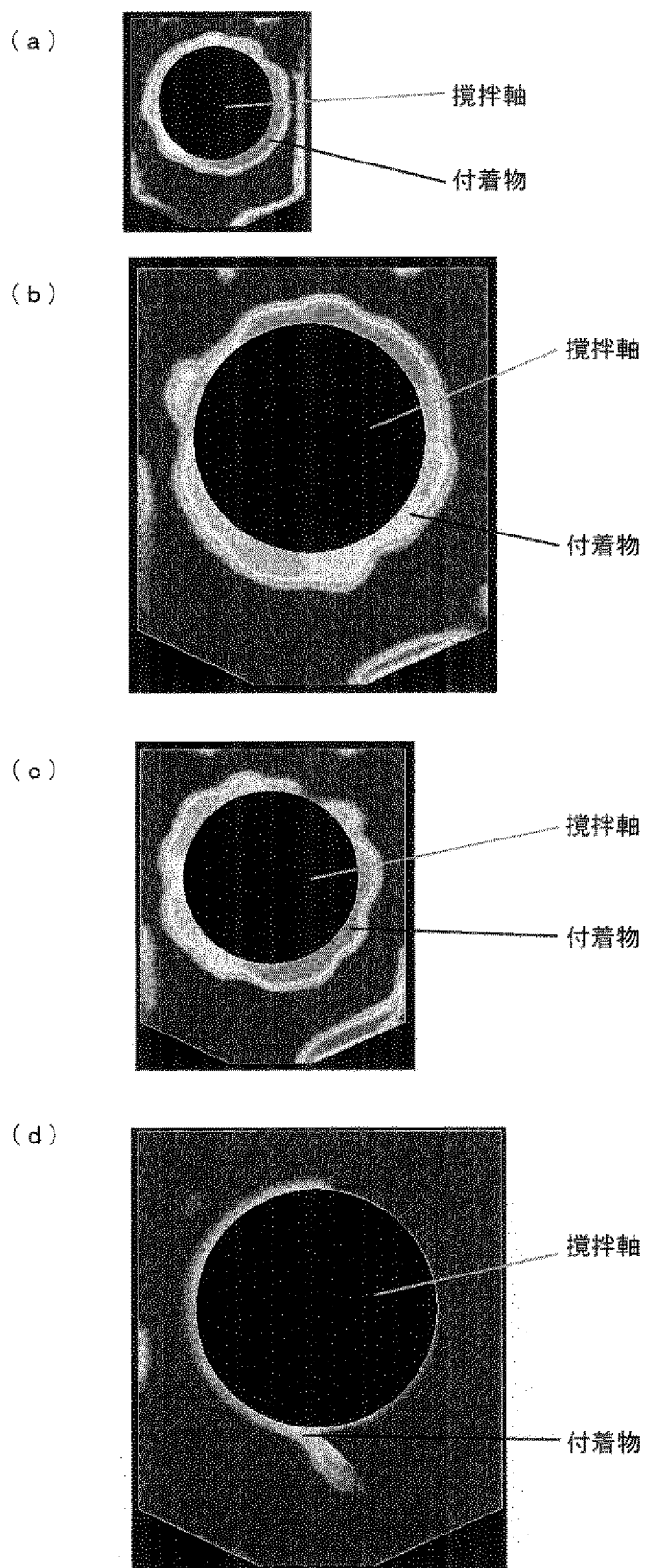
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G64/20 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G64/20

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X A	WO 2002/040569 A1 (Teijin Ltd.), 23 May 2002 (23.05.2002), claims; page 8, lines 36 to 37; example 2; fig. 4, 5, 6A, 7A, 9, 10, 13 & US 2003/0027941 A1 & EP 1275677 A1 & TW 548293 B & CN 1395592 A	1-5, 8-14 6, 7
Y	JP 2008-50591 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims; paragraphs [0022], [0053] to [0055]; examples; fig. 1) & US 2008/0234445 A1 & WO 2008/012986 A1 & CN 101421329 A & KR 10-2009-0032025 A & RU 2008112189 A & BRA PI0702912	1-14

☒ 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
12 April, 2013 (12.04.13)

Date of mailing of the international search report
23 April, 2013 (23.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059671

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 2-126934 A (Davy McKee AG.), 15 May 1990 (15.05.1990), claims; page 3, upper right column, lines 7 to 9; page 4, lower left column, line 1 to page 5, lower right column, line 9; fig. 1 to 5 & US 5055273 A & EP 320586 A1 & DE 3743051 A & ES 2032921 T	1-14
Y	JP 46-36525 Y1 (Kuraray Co., Ltd.), 15 December 1971 (15.12.1971), column 4, lines 21 to 24; fig. 1 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G64/20 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G64/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
X A	WO 2002/040569 A1 (帝人株式会社) 2002.05.23, 特許請求の範囲、8 頁 36-37 行、実施例 2、図 4、5、6A、7A、9、 10、13 & US 2003/0027941 A1 & EP 1275677 A1 & TW 548293 B & CN 1395592 A	1-5, 8-14 6, 7
Y	JP 2008-50591 A (三菱化学株式会社) 2008.03.06, 特許請求の範囲、[0022]、[0053]-[0055]、実施例、図 1) & US 2008/0234445 A1 & WO 2008/012986 A1 & CN 101421329 A & KR	1-14

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日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 2 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 4 . 2 0 1 3

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)

繁田 えい子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 3 4 2

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	10-2009-0032025 A & RU 2008112189 A & BRA PI0702912 JP 2-126934 A (デイビー・マツキー・アクチエンゲゼルシャフト) 1990.05.15, 特許請求の範囲、3 頁右上欄 7-9 行、4 頁左下欄 1 行-5 頁右下欄 9 行、第 1 図-第 5 図 & US 5055273 A & EP 320586 A1 & DE 3743051 A & ES 2032921 T	1-14
Y	JP 46-36525 Y1 (株式会社クラレ) 1971.12.15, 4 欄 21-24 行、第 1 図 ファミリーなし	1-14