

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 1 月 31 日 (31.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/012986 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 64/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060462
- (22) 国際出願日: 2007 年 5 月 22 日 (22.05.2007)
- (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2006-202042 2006 年 7 月 25 日 (25.07.2006) JP
特願2006-212971 2006 年 8 月 4 日 (04.08.2006) 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]; 〒1080014 東京都港区芝 4 丁目 1 4 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): 濱野 俊之

(HAMANO, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 内村 竜次 (UCHIMURA, Ryuuji) [JP/JP]; 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). ▲高▼橋 和幸 (TAKAHASHI, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 宮本 正昭 (MIYAMOTO, Masaaki) [JP/JP]; 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP).

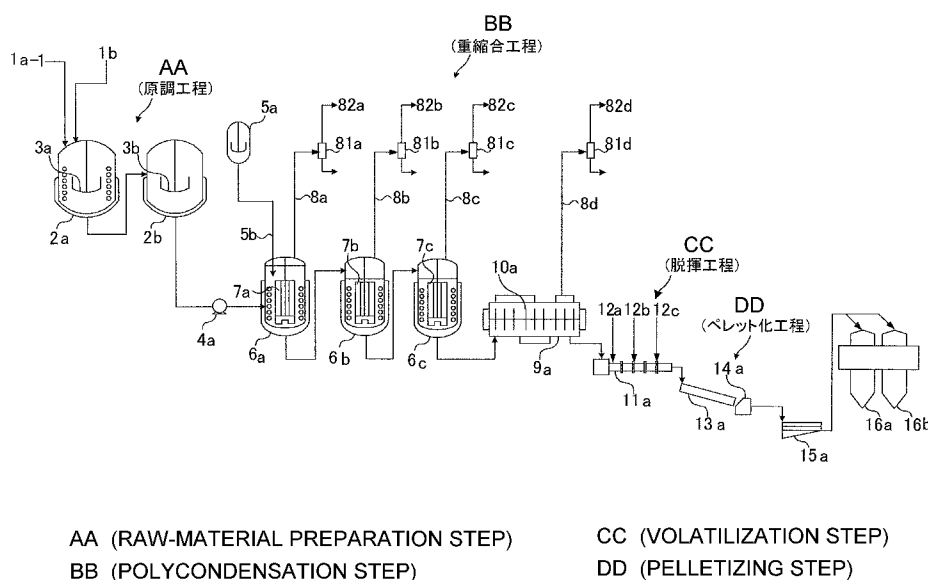
(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC POLYCARBONATE

(54) 発明の名称: 芳香族ポリカーボネートの製造方法



(57) Abstract: A process for producing a high-molecular aromatic polycarbonate through melting which is reduced in the content of high-melting components, is reduced in heat history, and has an excellent hue. The process is for producing an aromatic polycarbonate from an aromatic dihydroxy compound and a carbonic diester as raw materials with two or more reactors, and is characterized in that the temperature of a liquid reaction mixture in at least one reactor (A), T1 (°C), and the temperature of a liquid reaction mixture in a reactor (B) succeeding the reactor (A), T2 (°C), satisfy the relationship T2<T1 and that in the reactor to which a liquid reaction mixture having an intrinsic viscosity of 0.1 dl/g or higher is fed, the evaporation surface area of the liquid reaction mixture per unit processing amount is 1.0 m²•hr/m³ or larger.

(57) 要約: 本発明の課題は、溶融法により、高融点化物が低減され熱履歴が少なく色相に優れる高分子量の芳香族ポリカーボネートの製造方法を提供することに係わる。本発明は、芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルを原料とし複数の反応器を用いて芳香族ポリカ

[続葉有]



DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG,

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

ーボネートを製造するに際し、少なくとも1基の反応器Aにおける反応液温度 T_1 (°C) と反応器Aに続く反応器Bにおける反応液温度 T_2 (°C) とが、 $T_2 < T_1$ の関係を満たし、極限粘度が 0.1 dl/g 以上の反応液が供給される前記反応器中の反応液の単位処理量当たりの蒸発表面積が $1.0 \text{ m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$ 以上であることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法に係わる。

明 細 書

芳香族ポリカーボネートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族ポリカーボネートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 芳香族ポリカーボネートは、耐衝撃性等の機械的特性、耐熱性、透明性等に優れ、各種機械部品、光学用ディスク、自動車部品等の用途に広く用いられている。

このような芳香族ポリカーボネートの製造方法としては、ビスフェノールA等のビスフェノール類とホスゲンとを直接反応させる方法(界面法)、ビスフェノールA等のビスフェノール類とジフェニルカーボネート等の炭酸ジエステルとをエステル交換反応により重縮合反応させる方法(熔融法)が知られている。中でも、エステル交換反応による熔融法は、界面法と比較して安価にポリカーボネートを製造することができるという利点を有している。

[0003] ところで、熔融法による芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応は、通常、エステル交換触媒の存在下、多段の反応器を用いて行われる(特許文献1参照)。

さらに、熔融法による芳香族ポリカーボネートはこれまでも多くの例が報告されている。例えば、反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を、生成した芳香族ポリカーボネートの極限粘度 $[\eta]$ が0.2以下のときは100℃以下とし、 $[\eta]$ が0.2を越え0.35以下のときは80℃以下とし、 $[\eta]$ が0.35を越えるときは50℃以下とする方法(特許文献2参照)、最終反応器出口のポリマー粘度を測定値に基づき、反応器の温度や圧力を予め組み込まれたプログラムに従い変化させて自動制御する方法(特許文献3参照)、高分子量の熔融ポリマーを移送する配管の外壁面温度と重合器内の熔融ポリマーの温度との差が、-3℃以上50℃以下の範囲にあるようにする方法(特許文献4参照)が挙げられる。

[0004] また、不活性ガスを用いて真空置換された芳香族ジヒドロキシ化合物及びジアリールカーボネートを115～220℃に加熱した原料溶解混合槽に移送して反応率を5～

95%の範囲に調整し、その後に、後工程に移送して重合する方法(特許文献5、特許文献6参照)、ポリカーボネートプレポリマーを調製後、複数のプレポリマーの水酸基末端比率を制御する工程を経て、さらに後重合工程で複数の分子量の異なるポリカーボネートを同時に連続製造する方法(特許文献7参照)、1つの前期重合工程と複数の後期重合工程とを組み合わせる製造方法(特許文献8参照)が挙げられる。

さらに、反応器材の表面温度を230℃以上の温度にし、重縮合反応の途中段階で生成するポリカーボネートの低次重縮合物の結晶化を抑制する製造方法(特許文献9参照)等が挙げられる。

[0005] 溶融法の場合、通常、反応器の運転条件を、後段になるほど高温、高真空の条件に設定することにより、副生するフェノールを効率的に除去し、生成するポリマーの重合度を上げる操作が行われる。また、ポリマーの色相を悪化させないために、できるだけ熱履歴を少なくし、副生するフェノールを短時間で除去することが必要とされる。

[0006] このような観点から、本出願人は、複数基の堅型反応器と少なくとも1基の横型反応器とを直列に接続した製造装置により芳香族ポリカーボネートを製造する際に、各反応器における重合反応液の平均滞留時間と反応液の単位容積当たりの攪拌動力とをコントロールすることにより、色相に優れた高分子量の芳香族ポリカーボネートを製造する方法について報告した(特許文献10参照)。

[0007] 特許文献1:特開平05-239334号公報

特許文献2:特開平06-065365号公報

特許文献3:特開平06-065366号公報

特許文献4:特開平10-330474号公報

特許文献5:特開2003-034719号公報

特許文献6:特開2003-034720号公報

特許文献7:特開2003-192782号公報

特許文献8:特開2004-026916号公報

特許文献9:特開2000-198839号公報

特許文献10:特開2001-200047号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、複数の堅型反応器を接続した製造装置を用いて芳香族ポリカーボネートを製造する際には、長期間の連続運転中に、還流量減少により自己洗浄性が不足するためか、後段に接続した反応器において、反応器気相部等に飛散及び／または付着したポリマーが熱履歴を受けて高融点化合物が生成することがある。

このような高融点化合物が反応液中に混入すると、反応液を抜き出すギヤポンプが閉塞したり、芳香族ポリカーボネート製品中に異物が混入したり等のトラブルが発生する原因となることから、対策が必要とされている。

[0009] また、我々の詳細な検討によれば、複数基の堅型反応器と横型反応器とを直列に接続した製造装置による芳香族ポリカーボネートを製造においては、滞留時間と攪拌動力のコントロールのみでは重合後段の堅型反応器における副生フェノールの除去効率が不十分であり、その結果、重縮合反応の進行が妨げられる傾向があることが判明している。

[0010] 本発明は、このような熔融法による芳香族ポリカーボネートの製造における課題を解決するためになされたものである。

即ち、本発明の目的は、熔融法による芳香族ポリカーボネートの製造において、高融点化合物が低減された芳香族ポリカーボネートの製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、熔融法により熱履歴が少なく色相に優れる高分子量の芳香族ポリカーボネートの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] かくして本発明によれば、下記(1)～(12)が提供される。

(1) 芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルを原料とし、複数の反応器を用いて芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、少なくとも1基の反応器Aにおける反応液温度 $T1(^{\circ}\text{C})$ と反応器Aに続く反応器Bにおける反応液温度 $T2(^{\circ}\text{C})$ とが、下記式(1)を満たすことを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

$$T2 < T1 \quad \text{式(1)}$$

(2) (1)において、前記反応液温度 $T1(^{\circ}\text{C})$ と前記反応液温度 $T2(^{\circ}\text{C})$ とが、さらに下記式(2)を満たすことを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

$260^{\circ}\text{C} < T2 < T1 < 280^{\circ}\text{C}$ 式(2)

- (3) (1)又は(2)において、前記複数の反応器の少なくとも1基が縦型反応器であることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- (4) (1)乃至(3)のいずれかにおいて、前記反応器Aが前記縦型反応器であることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- (5) (1)乃至(4)のいずれかにおいて、前記縦型反応器が、直列に接続した複数基の前記反応器の中の最後尾に接続するものであり、当該縦型反応器に続く当該反応器が横型反応器であることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- (6) (1)乃至(5)のいずれかにおいて、前記反応器Aにおけるポリマーの粘度平均分子量が4,000～14,000であることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- (7) 芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを原料とし攪拌装置を備えた反応器を複数基用いてエステル交換反応により熔融重縮合して芳香族ポリカーボネートを製造する方法であって、極限粘度が 0.1dl/g 以上の反応液が供給される前記反応器中の反応液の単位処理量当たりの蒸発表面積が $1.0\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$ 以上であることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- (8) 前記反応器の少なくとも1基以上が縦型反応器であり、かつ該縦型反応器の少なくとも1基が(7)に記載の条件を満たすものである芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- (9) (7)において、更に前記縦型反応器が下記(1)及び(2)の条件を満たすことを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- (1) 反応液の反応器における平均滞留時間が120分以内。
- (2) 反応器中の反応液に加えられる単位容積当たりの攪拌動力が $2.0\text{kW}/\text{m}^3$ 以上。
- (10) (7)において、前記反応器が、直列に接続された複数基の前記縦型反応器と、当該縦型反応器に続く少なくとも1基の横型反応器と、を有することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- (11) (9)において、前記横型反応器における前記反応液の平均滞留時間を120

分以内とし、当該横型反応器における当該反応液の単位処理量当たりの蒸発表面積を $4.0\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$ 以上とすることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

(12) (1)または(7)において、得られる前記芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量が10,000以上であることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高融点化物が低減された芳香族ポリカーボネートを製造することができる。また、熔融法により色相に優れる高分子量の芳香族ポリカーボネートを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は芳香族ポリカーボネートの製造装置の一例を示す図である。

符号の説明

[0014] 2a…第1原料混合槽、
2b…第2原料混合槽、
3a, 3b…アンカー型攪拌翼、
4a…原料供給ポンプ、
5a…触媒溶液槽、
5b…触媒導入管、
6a…第1縦型反応器、
6b…第2縦型反応器、
6c…第3縦型反応器、
7a, 7b, 7c…マックスブレンド翼、
8a, 8b, 8c, 8d…留出管、
9a…第4横型反応器、
10a…格子翼、
11a…押出機、
12a, 12b, 12c…添加剤供給口、
13a…ストランドバス、

14a…ストランドカッター、
 15a…遠心脱水機、
 16a, 16b…製品サイロ、
 81a, 81b, 81c, 81d…凝縮器、
 82a, 82b, 82c, 82d…減圧装置

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、発明の実施の形態)について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。また、以下に示す図面は本実施の形態を説明するためのものであり、実際の大きさを表すものではない。

[0016] (芳香族ポリカーボネート)

本発明において、芳香族ポリカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応に基づく重縮合により製造される。

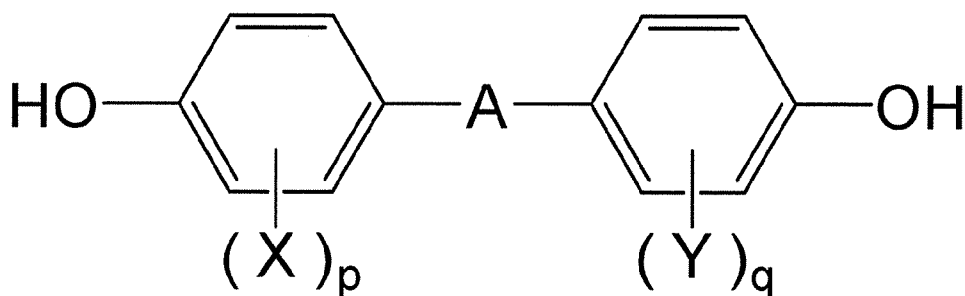
以下、原料として芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルを用い、エステル交換触媒の存在下、連続的に重縮合反応を行うことにより、芳香族ポリカーボネートを製造する方法について説明する。

[0017] (芳香族ジヒドロキシ化合物)

本実施の形態において使用する芳香族ジヒドロキシ化合物としては、下記一般式(1)で示される化合物が挙げられる。

[0018] [化1]

一般式(1)



[0019] ここで、一般式(1)において、Aは、単結合または置換されていてもよい炭素数1～

10の直鎖状、分岐状若しくは環状の2価の炭化水素基、又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 若しくは $-SO_2-$ で示される2価の基である。X及びYは、ハロゲン原子又は炭素数1～6の炭化水素基である。p及びqは、0又は1の整数である。尚、XとY及びpとqは、それぞれ、同一でも相互に異なるものでもよい。

[0020] 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。

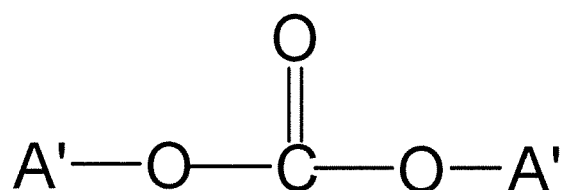
これらの中でも、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」、以下、BPAと略記することがある。)が好ましい。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0021] (炭酸ジエステル)

本実施の形態において使用する炭酸ジエステルとしては、下記一般式(2)で示される化合物が挙げられる。

[0022] [化2]

一般式(2)



[0023] ここで、一般式(2)中、A'は、置換されていてもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基である。2つのA'は、同一でも相互に異なるもので

もよい。

- [0024] 炭酸ジエステルの具体例としては、例えば、ジフェニルカーボネート、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。

これらの中でも、ジフェニルカーボネート(以下、DPCと略記することがある。)、置換ジフェニルカーボネートが好ましい。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。

- [0025] また、上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、例えば、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を併用した場合には、ポリエステルカーボネートが得られる。

- [0026] これら炭酸ジエステル(上記の置換したジカルボン酸又はジカルボン酸エステル酸を含む。以下同じ。)は、ジヒドロキシ化合物に対して過剰に用いられる。

即ち、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、通常、炭酸ジエステル1.01~1.30、好ましくは1.02~1.20のモル比で用いられる。同一反応条件下では、このモル比が小さくなるほど反応速度が上昇し、芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量が大きくなる傾向がある。また、この範囲でモル比が大きくなると、反応速度が低下し、粘度平均分子量は小さくなる傾向がある。

モル比が過度に小さいと、重縮合により得られるポリカーボネートの末端OH基の量が多くなり、反応性は高くなるものの、熱安定性、耐加水分解性等が低下する傾向がある。また、モル比が過度に大きいと、所望の分子量を有する芳香族ポリカーボネートの生産が困難となる傾向がある。

- [0027] (エステル交換触媒)

本実施の形態において使用する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、アルカリ金属化合物、ベリリウム又はマグネシウム化合物

、アルカリ土類金属化合物、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又はアミン系化合物等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、実用的にはアルカリ金属化合物が望ましい。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。

エステル交換触媒の使用量は、通常、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲で用いられる。

[0028] アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素化合物等の無機アルカリ金属化合物；アルカリ金属のアルコール類、フェノール類、有機カルボン酸類との塩等の有機アルカリ金属化合物等が挙げられる。ここで、アルカリ金属としては、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。

これらのアルカリ金属化合物の中でも、セシ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、水酸化セシウムが好ましい。

[0029] ベリリウム又はマグネシウム化合物及びアルカリ土類金属化合物としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩等の無機アルカリ土類金属化合物；これらの金属のアルコール類、フェノール類、有機カルボン酸類との塩等が挙げられる。ここで、アルカリ土類金属としては、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられる。

[0030] 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。

[0031] 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

イン、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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] (芳香族ポリカーボネートの製造方法)

次に、芳香族ポリカーボネートの製造方法について説明する。

芳香族ポリカーボネートの製造は、原料である芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステル化合物の所望のモル比の混合物を調製し(原料調製工程または原調工程)、これらの化合物を、エステル交換反応触媒の存在下、熔融状態で複数の反応器を用いて多段階の重縮合反応させる(重縮合工程)ことによって行われる。反応方式は、バッチ式、連続式、又はバッチ式と連続式の組合せのいずれでもよい。反応器は、複数基の縦型反応器及びこれに続く少なくとも1基の横型反応器が用いられる。通常、これらの反応器は直列に設置され、連続的に処理が行われる。

重縮合工程後、反応液中の未反応原料や反応副生物を除去し(脱揮工程)、冷却

された芳香族ポリカーボネートは所定の粒径のペレットに成形される(ペレット化工程)。

次に、製造方法の各工程について説明する。

[0035] (原調工程)

芳香族ポリカーボネートの原料として使用する芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとは、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気下、バッチ式、半回分式または連続式の攪拌槽型の装置を用いて、熔融混合物として調製される。熔融混合の温度は、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノールAを用い、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は、通常20℃～180℃、好ましくは125℃～160℃の範囲から選択される。

この際、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの割合は、炭酸ジエステルが過剰になるように調整され、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、炭酸ジエステルは通常1.01モル～1.30モル、好ましくは1.02モル～1.20モルの割合になるように調整される。

[0036] (重縮合工程)

芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル化合物とのエステル交換反応による重縮合は、通常、2段階以上、好ましくは3段～7段の多段工程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～0.01Torr(1.33×10^{-3} kPa)及び平均滞留時間:5～180分である。

多段工程の各反応器においては、重縮合反応の進行とともに副生するフェノールをより効果的に排出するために、上記の反応条件内で、段階的により高温、より高真空に設定する。尚、得られる芳香族ポリカーボネート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、低滞留時間の設定が好ましい。

本実施の形態では、平均滞留時間は120分以下、好ましくは90分以下である。

[0037] 多段工程の重縮合は、通常、攪拌翼を備えた縦型反応器を複数個接続し、最終工程として横型反応器を設けて、芳香族ポリカーボネートの平均分子量を増大させる。縦型反応器は通常2基～5基、好ましくは3基～4基設置される。

ここで、縦型反応器とは、攪拌翼の回転軸が縦型(垂直方向)であるものをいう。縦

型反応器の形状としては、反応器の内径Dに対する直胴部長さLとの比率(L/D)が3以下、好ましくは0.5～3であるものが用いられる。尚、反応器の直胴部長さLとは、反応器の形状が、円筒両鏡のときには、反応器のタンジェンシャルライン間の長さを指し、また、反応器の上部または下部が平蓋構造のときには、側胴部片側のタンジェンシャルラインと、もう一方の片側端面間の距離を指す。また、反応器の内径Dは、反応液が充填されている領域での距離を指すものである。

[0038] 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(神鋼パンテック株式会社製)、サンメラー翼(三菱重工業株式会社製)、マックスブレンド翼(住友重機械工業株式会社製)、ヘリカルリボン翼、ねじり格子翼(日立製作所株式会社製)等が挙げられる。

[0039] また、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やHVR、SCR、N-SCR(三菱重工業株式会社製)、バイボラック(住友重機械工業株式会社製)、メガネ翼、格子翼(日立製作所株式会社製)等の二軸タイプの攪拌翼が挙げられる。

[0040] 尚、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル化合物との重縮合に使用するエステル交換触媒は、通常、予め水溶液として準備される。触媒水溶液の濃度は特に限定されず、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。

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。

[0041] (脱揮工程)

重縮合工程後、脱揮工程において反応液中の未反応原料、エステル交換触媒、エステル交換反応で副生するモノヒドロキシ化合物、ポリカーボネートオリゴマー等の低分子量化合物が除去される。脱揮処理は、通常、ベント式の押出機により連続的に行われる。

使用する押出機としては、ベント部を備えたものであればどのような形式のものでも使用することができ特に限定されないが、例えば、ベント式の単軸又は多軸押出機が挙げられるが、特に、かみ合い型二軸押出機が好ましい。押出機の軸の回転方向は同方向回転でも異方向回転でもよい。ベント数は、通常2段～10段の多段ベントが用いられる。

[0042] また、脱揮工程において、重縮合反応後の芳香族ポリカーボネート中の残留塩基性エステル交換触媒を、酸性化合物又はその誘導体により中和及び／または失活させることが好ましい。これにより脱揮中の副反応を抑え、残存する未反応原料及びヒドロキシ化合物を除去することができる。

脱揮工程において添加する酸性化合物又はその誘導体としては、塩基性エステル交換触媒を中和するものであれば、いずれも使用でき、特に限定されないが。例えば、塩酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、アジピン酸、アスコルビン酸、アスパラギン酸、アゼライン酸、アデノシンリン酸、安息香酸、ギ酸、吉草酸、クエン酸、グリコール酸、グルタミン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、シュウ酸、p-トルエンスルフィン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ニコチン酸、ピクリン酸、ピコリン酸、フタル酸、テレフタル酸、プロピオン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、マロン酸、マレイン酸等のブレンステッド酸及びそのエステル類が挙げられる。これらの酸性化合物又はその誘導体のなかでも、スルホン酸類又はそのエステル類が好ましく、中でも、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸ブチルが特に好ましい。

[0043] 尚、酸性化合物又はその誘導体を溶解する溶媒としては、上記の酸性化合物又はその誘導体を溶解するものであれば特に限定されない。なかでも水が好ましい。また、水に不溶な酸性化合物又はその誘導体は、アセトン等の有機溶媒を水に加えた混合溶媒を使用することができる。これら酸性化合物又はその誘導体の使用量は、重縮合反応に使用した塩基性エステル交換触媒の中和当量に対し0.1倍～50倍、好ましくは0.5倍～30倍の範囲で添加する。

[0044] 脱揮工程において、多段ベント口を備えた押出機を使用する場合、酸性化合物又

はその誘導体は、樹脂供給口に最も近いベント口の手前に添加される。押出機による中和脱揮処理に供する芳香族ポリカーボネートの形態としては、重合直後の熔融状態にあるうちに押出機に導入し処理する方法、または、一旦冷却固化した後、押出機に導入し処理する方法等が挙げられる。

[0045] (ペレット化工程)

脱揮工程において押出機より排出されたストランド状のポリカーボネートは、通常、ストランドバスを経由してストランドカッターによりペレット化され、その後、遠心脱水機等により水分を除去した後に製品サイロに収納される。

[0046] (製造装置)

次に、図面にに基づき、本実施の形態が適用される芳香族ポリカーボネートの製造方法を具体的に説明する。

図1は、芳香族ポリカーボネートの製造装置の一例を示す図である。図1に示す製造装置において、芳香族ポリカーボネートは、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステル化合物を含む混合物を調製する原調工程と、これらの原料を熔融状態で複数の反応器を用いて重縮合反応させる重縮合工程とを経て製造され、その後、反応液中の未反応原料や反応副生物を除去する脱揮工程と、ペレット化工程を経て、芳香族ポリカーボネートのペレットが製造される。

[0047] 原調工程においては、直列に接続した第1原料混合槽2a及び第2原料混合槽2bと、調製した原料を重縮合工程に供給するための原料供給ポンプ4aとが設けられている。第1原料混合槽2aと第2原料混合槽2bとには、例えばアンカー型攪拌翼3a, 3bがそれぞれ設けられている。

また、第1原料混合槽2aには、DPC供給口1a-1から、炭酸ジエステルであるジフェニルカーボネート(以下、DPCと記載することがある。)が熔融状態で供給され、BPA供給口1bからは、芳香族ジヒドロキシ化合物であるビスフェノールAが粉末状態で供給される。

[0048] 次に、重縮合工程においては、直列に接続した第1縦型反応器6a、第2縦型反応器6b及び第3縦型反応器6cと、第3縦型反応器6cの後段に直列に接続した第4横型反応器9aとが設けられている。第1縦型反応器6a、第2縦型反応器6b及び第3縦

型反応器6cには、マックスブレンド翼7a, 7b, 7cがそれぞれ設けられている。また、第4横型反応器9aには、格子翼10aが設けられている。

また、予めエステル交換触媒を調製する触媒溶液解槽5aと、触媒溶解槽5aで調製したエステル交換触媒を第1縦型反応器6aに供給するための触媒導入管5bが設けられている。

さらに、4基の反応器には、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8a, 8b, 8c, 8dが取り付けられている。留出管8a, 8b, 8c, 8dは、それぞれ凝縮器81a, 81b, 81c, 81dに接続し、また、各反応器は、減圧装置82a, 82b, 82c, 82dにより、所定の減圧状態に保たれる。

[0049] 脱揮工程においては、添加剤供給口12a, 12b, 12cを有する押出機11aが設けられている。

ペレット化工程に置いては、押出機11aより排出されたストランド状のポリカーボネートを冷却するストランドバス13aと、冷却したストランドを所定の粒径にカットするストランドカッター14aと、ペレットの水分を除去するための遠心脱水機15aと、乾燥したペレットを格納する製品サイロ16a, 16bとが設けられている。

[0050] 図1に示す芳香族ポリカーボネートの製造装置において、窒素ガス雰囲気下、所定の温度で調製されたDPC熔融液と、窒素ガス雰囲気下で計量されたBPA粉末とが、それぞれDPC供給口1a-1とBPA供給口1bから第1原料混合槽2aに連続的に供給される。第1原料混合槽2aの液面が移送配管中の最高位と同じ高さを超えると、原料混合物が第2原料混合槽2bに移送される。

次に、原料混合物は、原料供給ポンプ4aを経由して第1縦型反応器6aに連続的に供給される。

またエステル交換触媒として、水溶液状の炭酸セシウムが、触媒溶解槽5aから、触媒導入管5bにより第1縦型反応器6aに連続的に供給される。

[0051] 第1縦型反応器6aでは、窒素雰囲気下、例えば、温度220℃、圧力13.33kPa(100Torr)、翼回転数160rpmに保持し、副生したフェノールを留出管8aから留出させながら平均滞留時間が60分になるように液面レベルを一定に保ち、重縮合反応が行われる。次に、第1縦型反応器6aより排出された重合反応液は、引き続き、第2縦

型反応器6b、第3型反応器6c、第4横型反応器9aに順次連続供給され、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、低撹拌速度となるようにそれぞれ設定される。重縮合反応の間、各反応器における平均滞留時間は、例えば、60分程度になるように液面レベルを制御し、また各反応器においては、副生するフェノールが留出管8b, 8c, 8dから留出される。

本実施の形態においては、第1型反応器6aと第2型反応器6bとにそれぞれ取り付けられた凝縮器81a, 81bからは、フェノール等の副生物が連続的に液化回収される。また、第3型反応器6cと第4横型反応器9aとにそれぞれ取り付けられた凝縮器81c, 81d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。

[0052] 次に、第4横型反応器9aより抜き出されたポリカーボネートは、溶融状態のまま3段ベント口を具備した2軸型の押出機11aに供給される。押出機11aには添加剤供給口12a, 12b, 12cから、たとえば、p-トルエンスルホン酸ブチル、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ステアリン酸モノグリセリド等の各種添加剤がそれぞれ供給される。押出機11aの条件は、例えば、吐出量50kg/時、回転数150rpm、最高樹脂温度278℃程度に設定される。

押出機11aより排出されたストランド状のポリカーボネートはストランドバス13aを経由してストランドカッター14aでペレット化され、遠心脱水機15aにて水分除去した後、製品サイロ16a, 16bに導入される。

[0053] 本実施の形態では、図1に示す製造装置において、直列に接続した3基の型反応器(第1型反応器6a, 第2型反応器6b, 第3型反応器6c)の中、少なくとも、最後尾に接続した第3型反応器6cと、これに続く第4横型反応器9aにおける重縮合の際に、以下の式(1)の関係を満たす条件で芳香族ポリカーボネートの製造が行われる。

$$T2 < T1 \quad \text{式(1)}$$

式(1)において、T1は第3型反応器6cにおける反応液温度である(単位:℃)。また、T2は第4横型反応器9aにおける反応液温度である(単位:℃)。

[0054] ここで、第3型反応器6cにおける反応液温度T1を第4横型反応器9aにおける反

応液温度 T_2 より高温($T_2 < T_1$)に設定することにより、第3堅型反応器6cにおける高融点化物の発生を低減し、安定した製造運転を行うことができる。また、最終的に得られる芳香族ポリカーボネート製品中に混入する異物が大幅に低減される。

[0055] このとき、第3堅型反応器6cにおける反応液温度 T_1 は、通常、 $240^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $260^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ である。第4横型反応器9aにおける反応液温度 T_2 は、通常、 $240^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $260^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ である。

即ち、第3堅型反応器6cと、これに続く第4横型反応器9aにおける重縮合の際に、さらに以下の式(2)の関係を満たす条件で芳香族ポリカーボネートの製造を行うことが好ましい。

$$260^{\circ}\text{C} < T_2 < T_1 < 280^{\circ}\text{C} \quad \text{式(2)}$$

[0056] ここで、第3堅型反応器6cにおける反応液温度 T_1 が過度に高温の場合は、得られるポリマーの色調が悪化(黄着色)する傾向がある。また、第4横型反応器9aにおける反応液温度 T_2 が過度に低温の場合は、ポリマーの熔融粘度が高いため、流動性が悪化し、反応器内部での長期滞留及び／または付着が起りやすくなり、結晶化異物の生成が多くなる傾向がある。

[0057] この場合、第3堅型反応器6cにおいて生成するポリマーの粘度平均分子量(M_v)は、4,000～14,000程度である場合に、第3堅型反応器6c及び第4横型反応器9aにおける芳香族ポリカーボネートの運転を、上述した式(1)または式(2)の条件を満たすように行うことが望ましい。反応液の粘度平均分子量(M_v)が上述した範囲内である場合、第3堅型反応器6cにおける高融点化物の発生を低減する効果が大きい。

[0058] ここで、芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量(M_v)は、ウベローデ粘度計を用いて、塩化メチレン中 20°C で測定した極限粘度 $[\eta]$ (単位:dl/g)に基づき、以下の式より求められる。

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

尚、極限粘度 $[\eta]$ は、 20°C における塩化メチレン希釈溶液の比粘度(η_{sp}/C)と、塩化メチレン希釈溶液の濃度(C)と、をプロットして得られた直線の濃度(C)を0に外挿した切片である。

[0059] 上述した製造条件を満たすことにより、最終的に、粘度平均分子量(M_v)が15,00

0程度の、色相に優れ、且つ光学用ポリカーボネートとして有用な芳香族ポリカーボネートを製造することができる。

[0060] 尚、ここでは、図1に示す芳香族ポリカーボネートの製造装置において、第3堅型反応器6c及び第4横型反応器9aにおける式(1)または式(2)の適用について詳細に説明したが、式(1)または式(2)の関係は、この反応器の組み合わせに限定されず、例えば、第1堅型反応器6aと第2堅型反応器6b、第2堅型反応器6bと第3堅型反応器6cにおける重縮合反応にも適用することができる。

尚、本実施の形態が適用される芳香族ポリカーボネートの製造方法では、図1に示すように、重縮合工程で攪拌機を備えた複数の堅型反応器と横型反応器を直列に接続した製造装置を使用する場合、3基の堅型反応器の中でも、少なくとも最後尾に接続した第3堅型反応器6cとこれに続く第4横型反応器9aにおいて、前述した式(1)または式(2)の関係を満たす条件で芳香族ポリカーボネートの製造を行うことが好ましい。

[0061] 図1に示すように、本実施の形態では、攪拌翼を備えた3基の堅型反応器を直列に接続し、さらにこれらの堅型反応器に続き、1基の横型反応器を直列に接続した製造装置を用いて、エステル交換反応による芳香族ポリカーボネートの製造を行っている。

特に、本実施の形態では、極限粘度が 0.1 dl/g 以上の反応液が供給される反応器における芳香族ポリカーボネートの製造が、反応液の単位処理量当たりの蒸発表面積が $1.0 \text{ m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$ 以上、好ましくは $2.0 \text{ m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$ 以上、さらに好ましくは $3.0 \text{ m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$ 以上の条件を満たすことに特徴を有している。

更に、前記反応器が下記条件を満たすことに特徴を有している。

(1) 反応液の前記反応器における平均滞留時間が120分以下、好ましくは90分以下、より好ましくは75分以下、さらに好ましくは60分以下。

(2) 反応器における反応液の単位容積当たりの攪拌動力(P/V)が $2.0 \text{ kW} / \text{m}^3$ 以上、好ましくは $2.5 \text{ kW} / \text{m}^3$ 以上、さらに好ましくは $3.0 \text{ kW} / \text{m}^3$ 以上。

[0062] ここで、「単位容積当たりの攪拌動力」とは、攪拌翼を備えた反応器内に充填された重合反応液を攪拌するための正味の攪拌動力(P)を、反応器内に充填された重合

反応液の容積(V)で除した数値(P/V)のことを意味する。尚、正味の攪拌動力(P)とは、重合反応液が充填された運転状態にあるときの攪拌動力値(P_1)から重合反応液が存在しない状態での同一運転条件下での攪拌動力値(P_0)を差し引いた数値を意味する。

[0063] この場合、堅型反応器における重合反応液の充填量は、通常、堅型反応器の内径に対する重合反応液の液深の比率が1.5以下程度となるようにする。さらに、反応温度は、通常、150～230℃、圧力は、760～50Torrの範囲でそれぞれ設定する。

また、堅型反応器に取付けられる攪拌翼の回転数は、採用する翼形状によって攪拌の動力特性が異なるため、採用した翼形状または装置スケール毎に攪拌動力を満たすように、攪拌翼の回転数を設定する必要がある。

[0064] また、「単位処理量当たりの蒸発表面積」とは、攪拌翼を備えた反応器であれば静止(攪拌停止)状態の液表面積、即ち、槽の断面積(A)を、反応器に供給される量(F)で除した数値(A/F)のことを意味する。横型反応器であれば、翼回転面積と翼段数との積が蒸発表面積(A)とし、これを単位処理量(F)で除した数値(A/F)とした。

[0065] 上述した堅型反応器での単位容積あたりの攪拌動力(P/V)が過度に小さい場合、重合反応液の攪拌流動による気液界面での表面更新性が不十分となり、副生したフェノールの除去効率が低下する傾向がある為、 P/V 値は2.0kW/m³以上にする方が好ましいが、これだけでは不十分な場合があることが判り、単位処理量当たりの蒸発表面積を1.0m²・hr/m³以上にする必要があることを見出した。堅型反応器での単位処理量当たりの蒸発表面積(A/F)が過度に小さい場合も同様な傾向があり、目的とする分子量の芳香族ポリカーボネートが得られない場合がある。

横型反応器での攪拌動力は無為に攪拌動力を大きくしても必ずしもフェノール除去が効率的に行われるわけではない為、攪拌動力についての規定値は特に無く、装置スケールまたは翼形状に関係無く、通常2～15rpmの範囲で設定されるが、表面更新性を向上させる為に A/F を4.0m²・hr/m³以上とする方が好ましい。

[0066] 図1に示すように、3基の堅型反応器を直列に接続した芳香族ポリカーボネートの製造装置において、重縮合反応の初期である第1堅型反応器6a又は第2堅型反応

器6bでは、発泡による液面上昇や飛沫同伴量が増大する傾向がある。そのため、本実施の形態では、図1に示す芳香族ポリカーボネートの製造装置の、重縮合工程において直列に接続した3基の堅型反応器の中、少なくとも最後段に接続した第3堅型反応器6cにおいて、上述した(1)～(3)の条件を満たすようにエステル交換反応による芳香族ポリカーボネートの製造を行うことが好ましい。

この場合、第3堅型反応器6cに供給される重合反応液の極限粘度 $[\eta]$ が0.1dl/g以上、好ましくは0.2dl/g以上、さらに好ましくは0.3dl/g以上である場合に、第3堅型反応器6cにおける芳香族ポリカーボネートの製造運転が、上述した(1)～(3)の条件を満たすことが望ましい。

上述した条件を満たすことにより、粘度平均分子量(Mv)が10,000以上の色相に優れた芳香族ポリカーボネートを製造することができる。

[0067] 本実施の形態では、図1に示すように、攪拌翼を備えた3基の堅型反応器を直列に接続し、さらにこれらの堅型反応器に続き、1基の横型反応器(第4横型反応器9a)を直列に接続した製造装置を用いている。

重合反応液の粘度は、直列に接続した3基の堅型反応器の最後段に設けた第3堅型反応器6cから排出される段階で増大する。重合反応液はさらに第4横型反応器9aへ供給されて、目標とする分子量の芳香族ポリカーボネートが得られるまで重縮合反応が継続される。

ここで、第3堅型反応器6cの後段に接続した第4横型反応器9aにおける芳香族ポリカーボネートの製造が、以下の条件を満たすことが好ましい。

(a)第4横型反応器9aでの平均滞留時間(θ)が120分以内、好ましくは90分以内、さらに好ましくは60分以内。

(b)第4横型反応器9aでの単位処理量当たりの蒸発表面積が $4.0\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$ 以上、好ましくは $10\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$ 以上、さらに好ましくは $15\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$ 以上である。

第4横型反応器9aにおける反応が上述した条件を満たすことにより、粘度平均分子量(Mv)が10000以上の色相に優れた芳香族ポリカーボネートを製造することができる。

[0068] 尚、ここでは、図1に示すように、3基の堅型反応器と、1基の横型反応器とを直列

に接続した製造装置を用いて、エステル交換反応による芳香族ポリカーボネートの製造方法について詳細に説明したが、縦型反応器又は横型反応器の個数は特に限定されず、必要に応じて適宜選択することができる。

[0069] 以下、実施例に基づき本発明をさらに具体的に説明する。尚、本発明は、その要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、実施例、比較例において得られた芳香族ポリカーボネートは下記測定方法により分析した。

(1) 芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量(Mv)

芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量(Mv)は、ウベローデ粘度計を用いて、塩化メチレン中20℃の極限粘度 $[\eta]$ (単位:dl/g)を測定し以下の式より求めた。

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

(2) 芳香族ポリカーボネートの色相

芳香族ポリカーボネートの色相は、射出成形機(株式会社日本製鋼所製J100SS-2)を用いて、バレル温度280℃、金型温度90℃の条件下にて成形した厚み3mm、一辺100mm角のシートについて、カラーテスター(スガ試験機株式会社製SC-1-CH)で色の絶対値である三刺激値XYZを測定し、次の関係式により黄色度の指標であるYI値を計算した。

$$YI = (100/Y) \times (1.28X - 1.06Z)$$

YI値が大きいほど黄色に着色していることを示す。

実施例 1

[0070] ジフェニルカーボネート(DPC)とビスフェノールA(BPA)とを、窒素ガス雰囲気下、一定のモル比(DPC/BPA=1.060)に混合した熔融液を調製した。

次に、図1で説明したように、攪拌器を備えた3基の縦型反応器と1基の横型反応器とを直列に接続した製造装置により、芳香族ポリカーボネートを製造した。

まず、前述した混合熔融液を88.7kg/時の流量で、原料導入管を介して、220℃、 1.33×10^4 Paに制御した容量100Lの第1縦型反応器内に連続供給した。第1縦型反応器内では、平均滞留時間が60分になるように、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、第1縦型反応器内に上記熔融液の供給を開始すると同時に、触媒として、1

重量%の炭酸セシウム水溶液をビスフェノールA1モルに対し、0.4 μ モルの割合で連続供給した。

- [0071] 第1縦型反応器の底から排出された反応液は、引き続き、第2、第3縦型反応器(容量100L)及び第4横型反応器(容量150L)に順次連続供給され、第4横型反応器底部のポリマー排出口から熔融状態のポリマーを抜き出した。

次に、この熔融状態のポリマーを2軸押出機に送入し、p-ト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4倍モル量)を連続供給して混練し、続いてダイを通してストランド状に成形して、カッターで切断してペレット(芳香族ポリカーボネート製品)を得た。

尚、第2縦型反応器における反応条件(反応液温度、圧力、攪拌数)は(250℃、2.00 $\times 10^3$ Pa、75rpm)である。

また、第2縦型反応器から排出されたポリマーの粘度平均分子量は、 $M_v=3,800$ であった。

- [0072] 次に、3基の縦型反応器の最後尾に位置する第3縦型反応器における反応液温度 T_1 (℃)と、これに続く第4横型反応器における反応液温度 T_2 (℃)とを、 $T_2 < T_1$ となるように、それぞれ以下の通りに設定した。反応条件は、(反応液温度(℃)、圧力(Pa)、攪拌数(rpm))の順に示した。

第3縦型反応器($T_1:272^\circ\text{C}$ 、67Pa、75rpm)

第4横型反応器($T_2:265^\circ\text{C}$ 、140Pa、5rpm)

尚、各反応器における平均滞留時間が60分となるように液面レベルの制御を行い、また、同時に副生するフェノールを留去した。

- [0073] 以上の条件下で1ヶ月間の製造運転を継続したところ、高融点化物の生成やこれに基づく排出ギヤポンプの閉塞及び／または停止等の運転上のトラブルが発生しなかった。

また、第3縦型反応器から排出されたポリマーの粘度平均分子量は、 $M_v=7,000$ であった。

尚、最終的に得られた芳香族ポリカーボネート製品の粘度平均分子量は、 $M_v=15,000$ であった。色調は、 $YI=1.3$ であり、異物の混入は見られなかった。

実施例 2

[0074] 第3堅型反応器の反応条件を(T1:282℃、100Pa、75rpm)、第4横型反応器の反応条件を(T2:275℃、180Pa、5rpm)にそれぞれ設定し、それ以外は、実施例1と同様の条件で芳香族ポリカーボネートを製造した。

以上の条件下で1ヶ月間の製造運転を継続したところ、実施例1の場合と同様に、運転上のトラブルは発生せず、安定した製造運転を行えた。

また、第3堅型反応器から排出されたポリマーの粘度平均分子量は、 $M_v=7,400$ であった。

尚、最終的に得られた芳香族ポリカーボネート製品の粘度平均分子量は、 $M_v=15,200$ であった。色調は、 $YI=1.8$ であり、異物の混入は見られなかった。

[0075] [比較例1]

第3堅型反応器における反応液温度T1を第4横型反応器における反応液温度T2より低温になる($T_2 > T_1$)ように設定し、その他の条件は実施例1と同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。

第3堅型反応器及び第4横型反応器の反応条件(反応液温度(℃)、圧力(Pa)、攪拌数(rpm))は以下のとおりである。

第3堅型反応器(T1:258℃、67Pa、75rpm)

第4横型反応器(T2:265℃、100Pa、5rpm)

以上の条件下で1ヶ月間の製造運転を継続したところ、第3堅型反応器において高融点化物が生成した。この高融点化物が反応液に混入したため、第3堅型反応器の排出ギヤポンプが2度停止した。また、製造した芳香族ポリカーボネートに未溶融物(異物)が観察された。

また、第3堅型反応器から排出されたポリマーの粘度平均分子量は、 $M_v=6,100$ であった。

尚、最終的に得られた芳香族ポリカーボネート製品の粘度平均分子量は、 $M_v=14,900$ 、色調は、 $YI=1.3$ であった。

[0076] [比較例2]

第3堅型反応器における反応液温度T1と第4横型反応器における反応液温度T2

とが等しく($T_2=T_1$)なるように設定し、その他の条件は実施例1と同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。

第3縦型反応器及び第4横型反応器の反応条件(反応液温度($^{\circ}\text{C}$)、圧力(Pa)、攪拌数(rpm))は以下のとおりである。

第3縦型反応器($T_1:265^{\circ}\text{C}$ 、67Pa、75rpm)

第4横型反応器($T_2:265^{\circ}\text{C}$ 、100Pa、5rpm)

以上の条件下で1ヶ月間の製造運転を継続したところ、第3縦型反応器において高融点化物が生成した。この高融点化物が反応液に混入したため、第3縦型反応器の排出ギヤポンプが1度停止した。また、製造した芳香族ポリカーボネートに未溶融物(異物)が観察された。

また、第3縦型反応器から排出されたポリマーの粘度平均分子量は、 $M_v=6,600$ であった。

尚、最終的に得られた芳香族ポリカーボネート製品の粘度平均分子量は、 $M_v=15,300$ 、色調は、 $YI=1.3$ であった。実施例1、2及び比較例1、2の結果を表1に示す。

[0077] [表1]

		実施例		比較例	
		1	2	1	2
DPC/BPA仕込み比 (mol/mol)		1.060	1.060	1.060	1.060
Cs ₂ CO ₃ 仕込み量 (μmol/BPA 1mol)		0.4	0.4	0.4	0.4
第1 縦型反応器	反応液温度 (°C)	220	220	220	220
	圧力 (kPa)	13.3	13.3	13.3	13.3
第2 縦型反応器	反応液温度 (°C)	250	250	250	250
	圧力 (kPa)	2.0	2.0	2.0	2.0
	ポリマー粘度平均 分子量 (M _v)	3,800	3,800	3,800	3,800
第3 縦型反応器	反応液温度 T1 (°C)	272	282	258	265
	圧力 (Pa)	67	100	67	67
	ポリマー粘度平均 分子量 (M _v)	7,000	7,400	6,100	6,600
第4 横型反応器	反応液温度 T2 (°C)	265	275	265	265
	圧力 (kPa)	140	180	100	100
	ポリマー粘度平均 分子量 (M _v)	15,000	15,200	14,900	15,300
	ポリマー色調 (YI)	1.3	1.8	1.3	1.3
備考	第3 縦型反応器の 排出ギヤポンプ 停止回数 (回/1ヶ月運転)	0	0	2	1

[0078] 表1に示す結果から、ジフェニルカーボネート(DPC)とビスフェノールA(BPA)とを原料とし、3基の縦型反応器と1基の横型反応器とを直列に接続して芳香族ポリカーボネートを製造する際、3基の縦型反応器の最後尾に位置する第3縦型反応器における反応液温度T1(°C)を、これに続く第4横型反応器における反応液温度T2(°C)より高くする(T2<T1)ことにより、第3縦型反応器における高融点化物の発生を低減できることが分かる(実施例1及び2)。

このとき、第3縦型反応器におけるポリマーの粘度平均分子量(M_v)が、4,000～14,000である場合、第3縦型反応器における高融点化物の発生を低減できる効果大きい。

さらに、このような条件で製造した芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量(M_v)は15,000程度であり、色調を示すYI値が小さいので、光学用ポリカーボネートとし

て好適に使用することができる。

実施例 3

[0079] 前述した図1に示すように、原料混合槽2基と、縦型反応器3基及び横型反応器1基とを有する製造装置により、以下の条件で芳香族ポリカーボネートの製造を行った。

初めに、原調工程において、DPC(ジフェニルカーボネート)とBPA(ビスフェノールA)とを、窒素ガス雰囲気下、一定のモル比(DPC/BPA=1.040)に混合し、DPC/BPAの原料混合溶解液を調製した。

[0080] 続いて重縮合工程では、原料混合溶解液を移送配管により、マックスブレンド翼7aを備えた第1縦型反応器6a(容量130L(槽径:450mm、蒸発表面積:0.16m²))内に、流量106.4kg/時で連続供給した。

第1縦型反応器6a内は、温度222℃、圧力13.33KPa(100Torr)とし、単位容積当たりの攪拌動力を0.8kW/m³(翼回転数:200rpm)、単位処理量当たりの蒸発表面積を2.7m²・hr/m³に制御した。

また、重合反応液の平均滞留時間が60分になるように、反応器底部のポリマー排出ラインに設けたバルブ開度を制御しつつ、液面レベルを一定に保った。

[0081] 次に、原料混合溶解液の供給開始と同時に、エステル交換触媒として炭酸セシウム水溶液(濃度8.06×10⁻²重量%)を、触媒導入管5bを介して第1縦型反応器6a内に連続供給した。供給流量は、100g/時(ビスフェノールA1モルに対し、1×10⁻⁶モル)である。尚、第1縦型反応器6aの反応器底部から排出された重合反応液の極限粘度[η]は0.06dl/gであった。

[0082] 続いて、第1縦型反応器6aより排出した重合反応液は、第1縦型反応器6aと直列に接続した第2縦型反応器6b、第3縦型反応器6c、第4横型反応器9aに逐次連続供給した。尚、第2縦型反応器6bはマックスブレンド翼7b、第3縦型反応器6cはマックスブレンド翼7c、第4横型反応器9aは格子翼10aを備えている。尚、第4横型反応器9a内での重合反応液の充填率は約20%とした。

また、第2縦型反応器6b及び第3縦型反応器6cは容量130Lであり、第4横型反応器9aは容量280L(蒸発表面積0.59m²)である。

第4横型反応器9aのポリマー排出口から抜き出し芳香族ポリカーボネートは、押出機11aを用い脱揮し、冷却後ペレット化した。

- [0083] 第1縦型反応器6a、第2縦型反応器6b、第3縦型反応器6cにおける運転条件と、運転開始30時間後に各反応器の重合反応液について測定した極限粘度($[\eta]$)を以下に示す。

運転条件は、反応器の温度($^{\circ}\text{C}$)、反応器の圧力(Torr)、平均滞留時間(分)、反応器における単位容積当たりの攪拌動力(kW/m^3)、反応器における単位処理量当たりの蒸発表面積($\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$)の順番に表記した。

- [0084] (第1縦型反応器6a)

運転条件: 220°C 、100Torr、60分、 $0.8\text{kW}/\text{m}^3$ (160rpm)、 $2.7\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$

極限粘度: $[\eta]=0.06\text{dl}/\text{g}$

(第2縦型反応器6b)

運転条件: 240°C 、15Torr、60分、 $0.8\text{kW}/\text{m}^3$ (100rpm)、 $2.7\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$

極限粘度: $[\eta]=0.16\text{dl}/\text{g}$

(第3縦型反応器6c)

運転条件: 270°C 、0.5Torr、60分、 $4.2\text{kW}/\text{m}^3$ (60rpm)、 $2.7\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$

極限粘度: $[\eta]=0.30\text{dl}/\text{g}$

- [0085] さらに、第4横型反応器9aの運転条件(但し、反応器の温度($^{\circ}\text{C}$)、反応器の圧力(Torr)、平均滞留時間(分)、格子翼10aの回転数(rpm)、反応器における単位処理量当たりの蒸発表面積($\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$)、の順番に表記した)と、ペレット化した芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量(M_v)、色相(黄色度:YI)は以下のとおりであった。尚、芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量(M_v)の目標値は、22,000~23,000とした。

(第4横型反応器9a)

運転条件: 280°C 、0.5Torr、60分、5rpm、 $10.0\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$

粘度平均分子量(M_v)=22100

製品ポリマー色相(黄色度:YI)=1.5

実施例 4

[0086] 実施例3において、(BPA/DPC)原料混合熔融液の供給速度を71.0kg/時とし、炭酸セシウム水溶液の供給速度を66g/時とし、第1縦型反応器6a～第3縦型反応器6cの各反応器での平均滞留時間をそれぞれ90分とした。

また、第4横型反応器9a内の重合反応液の充填率を約25%とし、第4横型反応器9aの平均滞留時間を120分とした。これ以外の製造条件は、実施例1と同様に設定して芳香族ポリカーボネートを製造した。

第1縦型反応器6a、第2縦型反応器6b、第3縦型反応器6cにおける運転条件と、運転開始30時間後に各反応器の重合反応液について測定した極限粘度($[\eta]$)を以下に示す。

運転条件は、実施例1と同様に、反応器の温度($^{\circ}\text{C}$)、反応器の圧力(Torr)、平均滞留時間(分)、反応器における単位容積当たりの攪拌動力(kW/m^3)、反応器における単位処理量当たりの蒸発表面積($\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$)の順番に表記した。

[0087] (第1縦型反応器6a)

運転条件: 220°C 、100Torr、90分、 $0.8\text{kW}/\text{m}^3$ (160rpm)、 $4.0\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$

極限粘度: $[\eta] = 0.06\text{dl}/\text{g}$

(第2縦型反応器6b)

運転条件: 245°C 、15Torr、90分、 $0.8\text{kW}/\text{m}^3$ (100rpm)、 $4.0\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$

極限粘度: $[\eta] = 0.16\text{dl}/\text{g}$

(第3縦型反応器6c)

運転条件: 270°C 、0.5Torr、90分、 $4.2\text{kW}/\text{m}^3$ (60rpm)、 $4.0\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$ 、

極限粘度: $[\eta] = 0.33\text{dl}/\text{g}$

[0088] さらに、第4横型反応器9aの運転条件(但し、反応器の温度($^{\circ}\text{C}$)、反応器の圧力(Torr)、平均滞留時間(分)、格子翼10aの回転数(rpm)、反応器における単位処理量当たりの蒸発表面積($\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$)、の順番に表記した)と、ペレット化した芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量(Mv)、色相(黄色度:YI)は以下のとおりであった。

(第4横型反応器9a)

運転条件: 280°C 、0.5Torr、60分、5rpm、 $15.0\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$

平均粘度分子量(M_v) = 22400

製品ポリマー色相(黄色度:YI) = 1.7

実施例 5

[0089] 実施例3において、(BPA/DPC)原料混合熔融液の供給速度を212.9kg/時とし、炭酸セシウム水溶液の供給速度を200g/時とし、第1縦型反応器6a～第3縦型反応器6cの各反応器での平均滞留時間をそれぞれ30分とした。

また、第4横型反応器9a内の重合反応液の充填率を約40%とし、第4横型反応器9aの平均滞留時間を60分とした。これ以外の製造条件は、実施例1と同様に設定して芳香族ポリカーボネートを製造した。

[0090] 第1縦型反応器6a、第2縦型反応器6b、第3縦型反応器6cにおける運転条件と、運転開始30時間後に各反応器の重合反応液について測定した極限粘度($[\eta]$)を以下に示す。

運転条件は、実施例1と同様に、反応器の温度($^{\circ}\text{C}$)、反応器の圧力(Torr)、平均滞留時間(分)、反応器における単位容積当たりの攪拌動力(kW/m^3)、反応器における単位処理量当たりの蒸発表面積($\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$)の順番に表記した。

[0091] (第1縦型反応器6a)

運転条件: 220°C 、100Torr、30分、 $0.8\text{kW}/\text{m}^3$ (160rpm)、 $1.3\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$

極限粘度 $[\eta] = 0.06\text{dl}/\text{g}$

(第2縦型反応器6b)

運転条件: 245°C 、15Torr、30分、 $0.8\text{kW}/\text{m}^3$ (100rpm)、 $1.3\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$

極限粘度 $[\eta] = 0.15\text{dl}/\text{g}$

(第3縦型反応器6c)

運転条件: 270°C 、0.5Torr、30分、 $4.2\text{kW}/\text{m}^3$ (60rpm)、 $1.3\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$

極限粘度 $[\eta] = 0.30\text{dl}/\text{g}$

[0092] さらに、第4横型反応器9aの運転条件(但し、反応器の温度($^{\circ}\text{C}$)、反応器の圧力(Torr)、平均滞留時間(分)、格子翼10aの回転数(rpm)、反応器における単位処理量当たりの蒸発表面積($\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$)、の順番に表記した)と、ペレット化した芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量(M_v)、色相(黄色度:YI)は以下のとおりであっ

た。

(第4横型反応器9a)

運転条件: 280°C、0.5 Torr、60分、5rpm、 $5.0 \text{ m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$

平均粘度分子量(M_v) = 22000

製品ポリマー色相(黄色度: YI) = 1.5

[0093] [比較例3]

実施例3において、(BPA/DPC)原料混合熔融液の供給速度を312.6kg/時とし、炭酸セシウム水溶液の供給速度を294g/時とし、第1縦型反応器6a～第3縦型反応器6cの各反応器での平均滞留時間をそれぞれ30分とし、翼回転数を上昇させた。

また、第4横型反応器9a内の重合反応液の充填率を約40%とし、第4横型反応器9aの平均滞留時間を40分とした。これ以外の製造条件は、実施例1と同様に設定して芳香族ポリカーボネートを製造した。

[0094] 第1縦型反応器6a、第2縦型反応器6b、第3縦型反応器6cにおける運転条件と、運転開始30時間後に各反応器の重合反応液について測定した極限粘度($[\eta]$)を以下に示す。

運転条件は、実施例1と同様に、反応器の温度(°C)、反応器の圧力(Torr)、平均滞留時間(分)、反応器における単位容積当たりの攪拌動力(kW / m^3)、反応器における単位処理量当たりの蒸発表面積($\text{m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$)の順番に表記した。

[0095] (第1縦型反応器6a)

運転条件: 220°C、100Torr、30分、 $0.8 \text{ kW} / \text{m}^3$ (186rpm)、 $0.9 \text{ m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$

極限粘度: $[\eta] = 0.06 \text{ dl} / \text{g}$

(第2縦型反応器6b)

運転条件: 245°C、15Torr、30分、 $0.8 \text{ kW} / \text{m}^3$ (116rpm)、 $0.9 \text{ m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$

極限粘度: $[\eta] = 0.14 \text{ dl} / \text{g}$

(第3縦型反応器6c)

運転条件: 270°C、0.5Torr、30分、 $4.2 \text{ kW} / \text{m}^3$ (70rpm)、 $0.9 \text{ m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$

極限粘度: $[\eta] = 0.28 \text{ dl} / \text{g}$

[0096] さらに、第4横型反応器9aの運転条件(但し、反応器の温度(℃)、反応器の圧力(Torr)、平均滞留時間(分)、格子翼10aの回転数(rpm)、反応器における単位処理量当たりの蒸発表面積($\text{m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$)、の順番に表記した)と、ペレット化した芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量(Mv)、色相(黄色度:YI)は以下のとおりであった。

(第4横型反応器9a)

運転条件:280℃、0.5Torr、60分、5rpm、 $3.4 \text{m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$

平均粘度分子量(Mv)=20100

製品ポリマー色相(黄色度:YI)=1.6

[0097] このように、3基の縦型反応器を直列に接続して熔融法による芳香族ポリカーボネートの製造では、特に、第3番目の第3縦型反応器6cにおける単位処理量当たりの蒸発表面積が $1.0 \text{m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$ 未満($0.9 \text{m}^2 \cdot \text{hr} / \text{m}^3$)の条件では、最終的に得られる製品ポリマーの粘度平均分子量(Mv)が目標値(22000~23000)に到達しないことが分かる。

尚、製品ポリマーの分子量を増大させるために、第4横型反応器9aのポリマー排出部における温度を285℃に上昇させて製造運転を行ったところ、製品ポリマーの色相(黄色度:YI)がさらに2.2までに悪化した。

[0098] [比較例4]

実施例1において、(BPA/DPC)原料混合熔融液の供給速度を53.2kg/時とし、炭酸セシウム水溶液の供給速度を50g/時とし、第1縦型反応器6a~第3縦型反応器6cの各反応器での平均滞留時間をそれぞれ120分とした。

また、第4横型反応器9a内の重合反応液の充填率を約30%とし、第4横型反応器9aの平均滞留時間を40分とした。これ以外の製造条件は、実施例1と同様に設定して芳香族ポリカーボネートを製造した。

[0099] 第1縦型反応器6a、第2縦型反応器6b、第3縦型反応器6cにおける運転条件と、運転開始30時間後に各反応器の重合反応液について測定した極限粘度($[\eta]$)を以下に示す。

運転条件は、実施例3と同様に、反応器の温度(℃)、反応器の圧力(Torr)、平均

滞留時間(分)、反応器における単位容積当たりの攪拌動力(kW/m^3)、反応器における単位処理量当たりの蒸発表面積($\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$)の順番に表記した。

[0100] (第1縦型反応器6a)

運転条件: 220°C 、100Torr、120分、 $0.8\text{kW}/\text{m}^3$ (160rpm)、 $5.3\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$

極限粘度: $[\eta] = 0.06\text{dl}/\text{g}$

(第2縦型反応器6b)

運転条件: 245°C 、15Torr、120分、 $0.8\text{kW}/\text{m}^3$ (100rpm)、 $5.3\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$

極限粘度: $[\eta] = 0.16\text{dl}/\text{g}$

(第3縦型反応器6c)

運転条件: 270°C 、0.5Torr、120分、 $0.8\text{kW}/\text{m}^3$ (70rpm)、 $0.9\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$

極限粘度: $[\eta] = 0.31\text{dl}/\text{g}$

[0101] さらに、第4横型反応器9aの運転条件(但し、反応器の温度($^\circ\text{C}$)、反応器の圧力(Torr)、平均滞留時間(分)、格子翼10aの回転数(rpm)、反応器における単位処理量当たりの蒸発表面積($\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$)、の順番に表記した)と、ペレット化した芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量(M_v)、色相(黄色度:YI)は以下のとおりであった。

(第4横型反応器9a)

運転条件: 280°C 、0.5Torr、40分、5rpm、 $20.0\text{m}^2 \cdot \text{hr}/\text{m}^3$

平均粘度分子量(M_v) = 22300

製品ポリマー色相(黄色度:YI) = 2.4

[0102] このように、3基の縦型反応器を直列に接続して熔融法による芳香族ポリカーボネートの製造では、各反応器における平均滞留時間が90分を超える条件で運転を行うと、最終的に得られる製品ポリマーの色相(黄色度:YI)が2.42までに悪化することが分かる。尚、実施例3～実施例5の結果を表2に示す。比較例3及び比較例4の結果を表3に示す。

[0103] [表2]

	反応器	温度 (°C)	圧力 (Torr)	平均 滞留 時間 (分)	攪拌 動力 (kW/m ³)	蒸発 表面積 (m ² ・hr/m ³)	反応液 [η] (dl/g)	芳香族ポリ カーボネート	
								粘度平均 分子量M _v (目標値)	黄色度 Y I
実施例 3	第1 堅型	220	100	60	0.8	2.7	0.06	22,100 (22,000~ 23,000)	1.5
	第2 堅型	240	15	60	0.8	2.7	0.16		
	第3 堅型	270	0.5	60	4.2	2.7	0.30		
	第4 横型	280	0.5	60	-	10.0	-		
実施例 4	第1 堅型	220	100	90	0.8	4.0	0.06	22,400 (22,000~ 23,000)	1.7
	第2 堅型	245	15	90	0.8	4.0	0.16		
	第3 堅型	270	0.5	90	4.2	4.0	0.33		
	第4 横型	280	0.5	60	-	15.0	-		
実施例 5	第1 堅型	220	100	30	0.8	1.3	0.06	22,000 (22,000~ 23,000)	1.5
	第2 堅型	245	15	30	0.8	1.3	0.16		
	第3 堅型	270	0.5	30	4.2	1.3	0.30		
	第4 横型	280	0.5	60	-	5.0	-		

[0104] [表3]

	反応器	温度 (°C)	圧力 (Torr)	平均 滞留 時間 (分)	攪拌 動力 (kW/m ³)	蒸発 表面積 (m ² ・hr/m ³)	反応液 [η] (dl/g)	芳香族ポリ カーボネート	
								粘度平均 分子量M _v (目標値)	黄色度 Y I
比較例 3	第1 縦型	220	100	30	0.8	0.9	0.06	20, 100 (22, 000~ 23, 000)	1.6
	第2 縦型	245	15	30	0.8	0.9	0.14		
	第3 縦型	270	0.5	30	4.2	0.9	0.28		
	第4 横型	280	0.5	60	-	3.4	-		
比較例 4	第1 縦型	220	100	120	0.8	5.3	0.06	22, 300 (22, 000~ 23, 000)	2.4
	第2 縦型	245	15	120	0.8	5.3	0.16		
	第3 縦型	270	0.5	120	0.8	0.9	0.31		
	第4 横型	280	0.5	40	-	20.0	-		

[0105] 表2及び3に示す結果から、本実施の形態が適用される芳香族ポリカーボネートの

製造方法によれば、色相に優れる高分子量の芳香族ポリカーボネートを製造することができる。

こうして得られた芳香族ポリカーボネートは、シート等の建築材料、水用ボトル等の容器、自動車用ヘッドランプレンズ、眼鏡等の光学用レンズ類、光ディスク等の光学用記録材料、液晶ディスプレイの導光板等に好適に使用することができる。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2006年7月25日出願の日本特許出願(特願2006-202042)及び2006年8月4日出願の日本特許出願(特願2006-212971)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明によれば、高融点化物が低減された芳香族ポリカーボネートを製造することができる。また、熔融法により色相に優れる高分子量の芳香族ポリカーボネートを製造することができる。よって、本発明の工業的価値は顕著である。

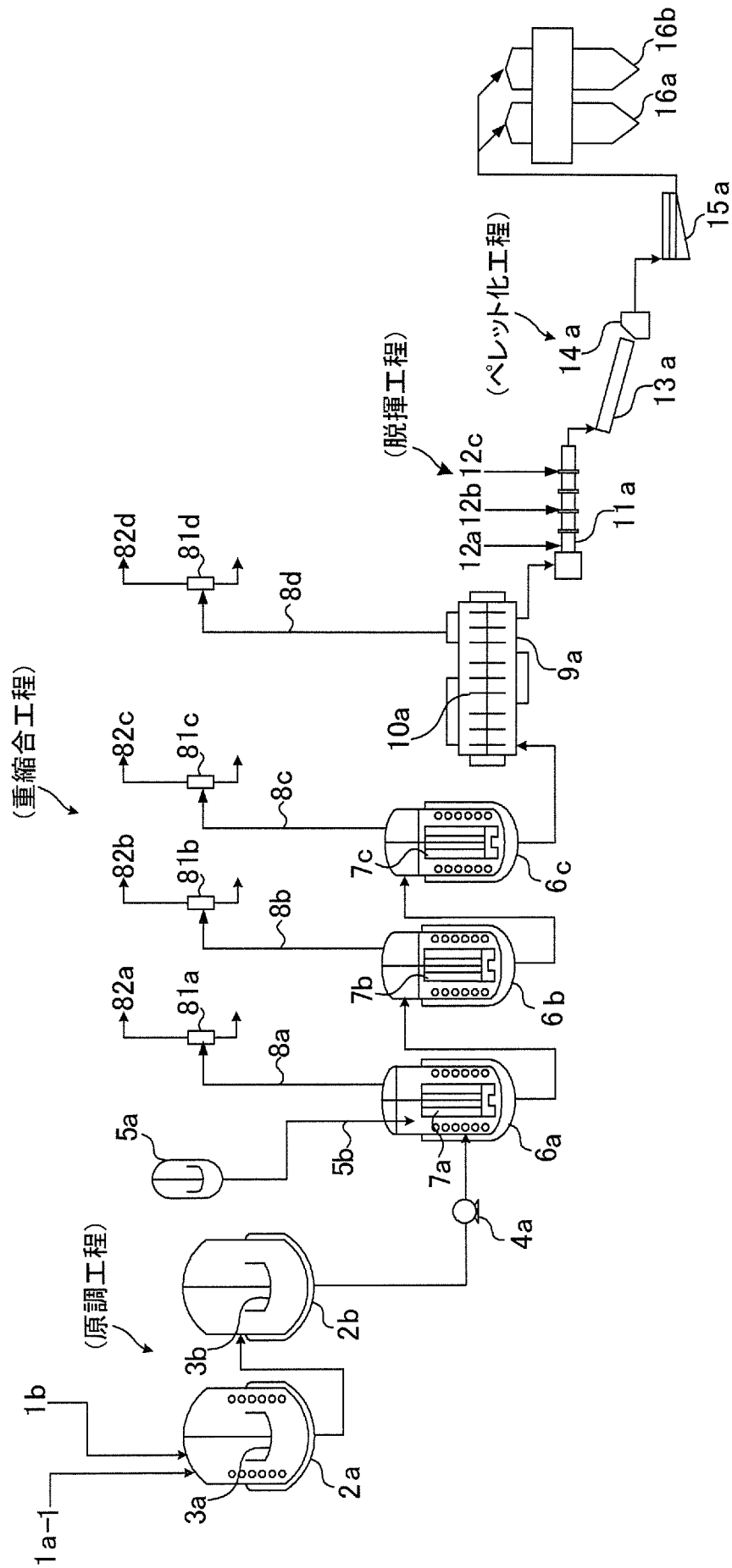
請求の範囲

- [1] 芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルを原料とし、複数の反応器を用いて芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、
- 少なくとも1基の反応器Aにおける反応液温度 $T1(^{\circ}\text{C})$ と反応器Aに続く反応器Bにおける反応液温度 $T2(^{\circ}\text{C})$ とが、下記式(1)を満たすことを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- $T2 < T1$ 式(1)
- [2] 前記反応液温度 $T1(^{\circ}\text{C})$ と前記反応液温度 $T2(^{\circ}\text{C})$ とが、さらに下記式(2)を満たすことを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- $260^{\circ}\text{C} < T2 < T1 < 280^{\circ}\text{C}$ 式(2)
- [3] 前記複数の反応器の少なくとも1基が堅型反応器であることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- [4] 前記反応器Aが前記堅型反応器であることを特徴とする請求項3に記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- [5] 前記堅型反応器が、直列に接続した複数基の前記反応器の中の最後尾に接続するものであり、当該堅型反応器に続く当該反応器が横型反応器であることを特徴とする請求項3に記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- [6] 前記反応器Aにおけるポリマーの粘度平均分子量が4,000～14,000であることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- [7] 得られる前記芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量が10,000以上であることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- [8] 芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを原料とし攪拌装置を備えた反応器を複数基用いてエステル交換反応により熔融重縮合して芳香族ポリカーボネートを製造する方法であって、極限粘度が 0.1dl/g 以上の反応液が供給される前記反応器中の反応液の単位処理量当たりの蒸発表面積が $1.0\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$ 以上であることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- [9] 前記反応器の少なくとも1基以上が堅型反応器であり、かつ該堅型反応器の少なくとも1基が請求項8に記載の条件を満たすものである芳香族ポリカーボネートの製造

方法。

- [10] 更に前記縦型反応器が下記(1)及び(2)の条件を満たすことを特徴とする請求項9に記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- (1)反応液の反応器における平均滞留時間が120分以内。
- (2)反応器中の反応液に加えられる単位容積当たりの攪拌動力が $2.0\text{kW}/\text{m}^3$ 以上。
- [11] 前記反応器が、
直列に接続された複数基の縦型反応器と、
前記縦型反応器に続く少なくとも1基の横型反応器と、
を有することを特徴とする請求項8に記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- [12] 前記横型反応器における前記反応液の平均滞留時間を120分以内とし、当該横型反応器における当該反応液の単位処理量当たりの蒸発表面積を $4.0\text{m}^2\cdot\text{hr}/\text{m}^3$ 以上とすることを特徴とする請求項10に記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- [13] 得られる前記芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量が10,000以上であることを特徴とする請求項8に記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G64/30 (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)

C08G64/30

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL (QWEB)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-34720 A (Asahi Kasei Corp.), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims; Par. No. [0046] (Family: none)	1, 3, 6, 7
X	JP 2003-34719 A (Asahi Kasei Corp.), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims; Par. No. [0039] (Family: none)	1-3, 6, 7
A	JP 2004-26916 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims (Family: none)	1-7

☐ 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

27 August, 2007 (27.08.07)

Date of mailing of the international search report

04 September, 2007 (04.09.07)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060462

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

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

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

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

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

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

A matter common among the subject matters of claims 1-13 resides in that an aromatic dihydroxy compound and a carbonic diester are used as raw materials and two or more reactors are used. However, it is obvious that the matter is not novel as apparent from the fact that it is disclosed in the patent document 10 cited in the description.

Consequently, there is no novel matter common among all of the subject matters of claims 1-13. Any other common matter is not regarded as a special technical feature in the meaning of the second sentence of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. No technical relationship in the meaning of Rule 13 of the

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claims 1-7

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060462

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Regulations under the PCT can hence be found among those different subject matters.

Therefore, it is obvious that the subject matters of claims 1-13 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G64/30(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. C08G64/30			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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） WPIL(QWEB)			
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 請求の範囲の番号	
X	JP 2003-34720 A(旭化成株式会社)2003.02.07 特許請求の範囲及び[0046](ファミリーなし)	1, 3, 6, 7	
X	JP 2003-34719 A(旭化成株式会社)2003.02.07 特許請求の範囲及び[0039](ファミリーなし)	1-3, 6, 7	
A	JP 2004-26916 A(旭化成ケミカルズ株式会社)2004.01.29 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-7	
☐ 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			
国際調査を完了した日 27.08.2007		国際調査報告の発送日 04.09.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） ▲吉▼澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-13に係る発明の共通の事項は、芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルを原料とし、複数の反応器を用いる点であるが、当該点については本願明細書の特許文献10に開示されているように、新規でないことが明らかである。

よって、請求の範囲1-13に係る発明全てに新規な共通の事項はなく、更に、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことができない。

したがって、請求の範囲1-13に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-7

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。