

(43) 国際公開日
2009年6月18日 (18.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/075305 A1(51) 国際特許分類:
C08G 64/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/072455

(22) 国際出願日: 2008年12月10日 (10.12.2008)

(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 2007-3224902007年12月13日 (13.12.2007) JP
特願 2007-322491

2007年12月13日 (13.12.2007) 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番4号 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): 藤 通昭 (FUJI, Michiaki) [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). 並木 慎吾 (NAMIKI, Shingo) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町1番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Mie (JP). 山本 正規 (YAMAMOTO, Masaki) [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13号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

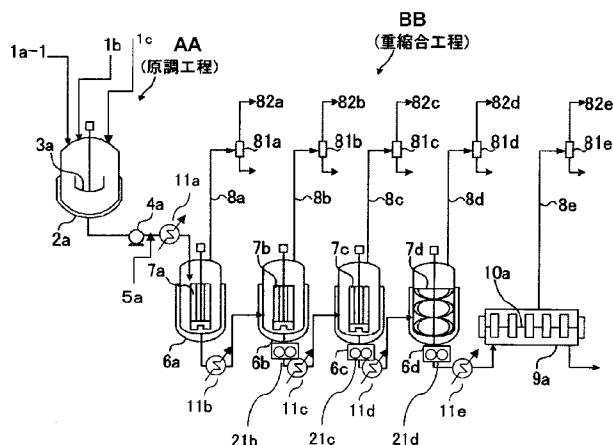
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYCARBONATE

(54) 発明の名称: ポリカーボネートの製造方法

[図1]

AA RAW MATERIAL PREPARATION STEP
BB POLYCONDENSATION STEP(57) Abstract: A polycarbonate which exhibits excellent mechanical strengths, heat resistance, a small refractive index, a large Abbe number, small birefringence, and excellent transparency, specifically, a polycarbonate obtained by melt polycondensation of a dihydroxyl compound component containing a dihydroxyl compound having at least one connecting group represented by formula: $-\text{CH}_2-\text{O}-$ in the molecule with a carbonic diester, characterized by exhibiting a reduced viscosity of 0.40 to 1.70dl/g and a formic acid content of less than 5ppm by weight.(57) 要約: 本発明の課題は、機械的強度に優れ、耐熱性があり、屈折率が小さく、アッベ数が大きく、複屈折が小さく、透明性に優れたポリカーボネートを提供することに係わる。本発明は、分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有する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熔融重縮合して得られ、還元粘度が 0.40dl/g

[続葉有]

WO 2009/075305 A1



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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

ポリカーボネートの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、バイオマス資源であるデンプンなどの糖質から誘導することができる構成単位を含有する、耐熱性、成形性、及び機械的強度に優れ、かつ屈折率が小さく、アッベ数が大きいという優れた光学特性を有するポリカーボネート、該ポリカーボネートの製造方法、該ポリカーボネート又はその組成物からなる成形物に関する。

背景技術

- [0002] ポリカーボネートは、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、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、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。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光学補償フィルム用途では、低複屈折や低光弾性係数等、さらに高度な光学的特性が要求されるようになり、既存の芳香族ポリカーボネートではその要求に応えられなくなってきた。

また、従来のポリカーボネートは一般的に石油資源から誘導される原料を用いて製造される。しかしながら、近年、石油資源の枯渇が危惧されており、植物などのバイオマス資源から得られる原料を用いたポリカーボネートの提供が求められている。また、二酸化炭素排出量の増加、蓄積による地球温暖化が、気候変動などをもたらすことが危惧されていることから、使用後の廃棄処分をしてもカーボンニュートラルな、植物由来モノマーを原料としたポリカーボネートの開発が求められている。

- [0003] 従来、植物由来モノマーとして複素環構造を有するイソソルビドを使用し、炭酸ジフェニルとのエステル交換により、ポリカーボネートを得ることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、イソソルビドと他のジヒドロキシ化合物との共重合ポリカーボネートとして、ビスフェノールAを共重合したポリカーボネートが提案されており（例えば、特許文献2参照）、更に、イソソルビドと脂肪族ジオールとを共重合することにより、イソソルビドからなるホモポリカーボネートの剛直性を改善する試みがなされてい

る(例えば、特許文献3参照)。

[0004] 一方、脂環式ジヒドロキシ化合物である1, 4-シクロヘキサジメタノールを重合したポリカーボネートとしては、多数提案されているが(例えば、特許文献4、5)これらのポリカーボネートの分子量は高々4000程度と低いものであり、このため、ガラス転移温度が低いものが多い。

[0005] イソソルビド等の複素環式構造を有するモノマーから成るポリカーボネートは、透明性が高く、耐熱性に優れ、屈折率が小さく、アッベ数が小さいことから、光学補償フィルム等の用途への展開が期待されている。しかしながら、このような構造を有するポリカーボネートは、従来のビスフェノール構造からなる芳香族ポリカーボネートに比べると、反応性に劣る一方で、熱安定性が悪く、従来の製造方法では、成形材料として求められる分子量のものを得るためには、色調や透明性等の性能を犠牲にせざるを得なかった。さらに、重合反応中の熱劣化により蟻酸等の副生を招き、それがポリマー中に残存し、成型時に揮発して金型やロールの腐食等、種々の問題を起こすという問題があった。

特許文献1: 英国特許第1079686号明細書

特許文献2: 特開昭56-55425号公報

特許文献3: 国際公開第2004/111106号パンフレット

特許文献4: 特開平6-145336号公報

特許文献5: 特公昭63-12896号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1～5に記載されているポリカーボネートは、石油原料由来の従来の芳香族ポリカーボネートに比べ、耐熱性、透明性、熱安定性、色調の点で不十分であり、光学材料や成形材料に用いることが困難であった。このため、芳香族ポリカーボネートの高い耐熱性と透明性を維持しながら、屈折率が小さく、アッベ数が小さく、熱安定性、色調に優れたポリカーボネートの開発が望まれており、更にはこのようなポリカーボネートの品質を毀損することなく製造する方法が望まれている。

[0007] 本発明の目的は、上記従来の問題点を解消し、機械的強度に優れ、耐熱性があり

、屈折率が小さく、アッペ数が大きく、複屈折が小さく、透明性、色調、熱安定性、成形安定性に優れたポリカーボネート、該ポリカーボネートの製造方法、該ポリカーボネート又はその組成物からなる成形物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するべく、鋭意検討を重ねた結果、機械的強度に優れ、耐熱性があり、屈折率が小さく、アッペ数が大きく、複屈折が小さく、透明性、熱安定性、色調に優れたポリカーボネート及びその製造方法を見出した。即ち、本発明の要旨は、下記[1]～[20]に存する。

[0009] [1]少なくとも二器の反応器を直列に用いて、分子内に少なくとも一つの連結基—C₂H₂—O—を有する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熔融重縮合してポリカーボネートを製造するに際し、反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を、生成したポリカーボネートの還元粘度が0.10dl/g以下のときは80℃以下とし、還元粘度が0.10dl/gを超え0.40dl/g以下のときは60℃以下とし、還元粘度が0.40dl/gを超えるときは40℃以下とすることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

[2]第1段目の反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を、生成したポリカーボネートの還元粘度が0.10dl/g以下のときは80℃以下とし、還元粘度が0.10dl/gを超え0.40dl/g以下のときは60℃以下とし、還元粘度が0.40dl/gを超えるときは40℃以下とする、[1]に記載の方法。

[3]最終段の反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を、生成したポリカーボネートの還元粘度が0.30dl/g以下のときは60℃以下とし、還元粘度が0.30dl/gを超え0.40dl/g以下のときは50℃以下とし、還元粘度が0.40dl/gを超えるときは40℃以下とする、[1]または[2]に記載の方法。

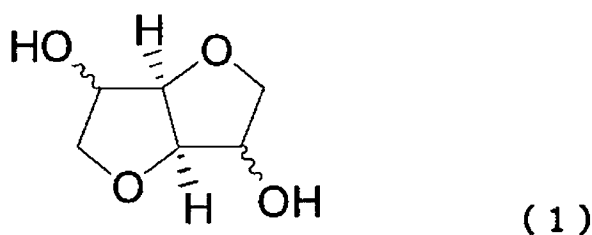
[0010] [4]分子内に少なくとも一つの連結基—CH₂—O—を有するジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、加熱媒体により加熱しながら熔融重縮合してポリカーボネートを製造する方法であって、
上記ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの混合物を、熔融下に、垂直回転軸と、この垂直回転軸に取り付けられた攪拌翼とを具備する堅型反応器に供給して、温度

150℃～270℃で重縮合反応を行い、還元粘度が0.03～0.40dl/gであるポリカーボネートを得る第1段目の重縮合工程と、
 第1段目の重縮合工程で得られたポリカーボネートを、水平回転軸と、この水平回転軸にほぼ直角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼を有し、かつ水平回転軸の長さをLとし、攪拌翼の回転直径をDとしたときにL/Dが1～15である横型攪拌反応器に供給して、温度210℃～270℃で重縮合反応を行い、還元粘度が0.20～1.70dl/gであるポリカーボネートを得る第2段目の重縮合工程を有することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

[5]ジヒドロキシ化合物が、さらに、脂環式ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジヒドロキシ化合物、オキシアルキレングリコール類、芳香族ジヒドロキシ化合物及び環状エーテル構造を有するジオール類よりなる群から選ばれる少なくとも1種のジヒドロキシ化合物を含む、[1]から[4]のいずれかに記載の方法。

[6]分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有する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含む、[1]から[5]のいずれかに記載のポリカーボネートの方法。

[0011] [化1]



[0012] [7]全ジヒドロキシ化合物に対する一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物の割合が10モル%以上である、[6]に記載の方法。

[8]加熱媒体の温度が270℃以下である、[1]から[7]のいずれかに記載の方法。

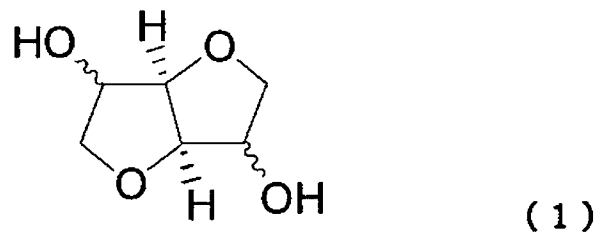
[0013] [9]分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有するジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとを溶融重縮合して得られ、還元粘度が0.40dl/g以上1.70以下であり、蟻酸含有量が5重量ppm未満であることを特徴とするポリカーボネート。

[10]末端フェニル基濃度が $30 \mu \text{eq/g}$ 以上である、[9]に記載のポリカーボネート。

[11]フェノール含有量が500重量ppm以下である、[9]または[10]に記載のポリカーボネート

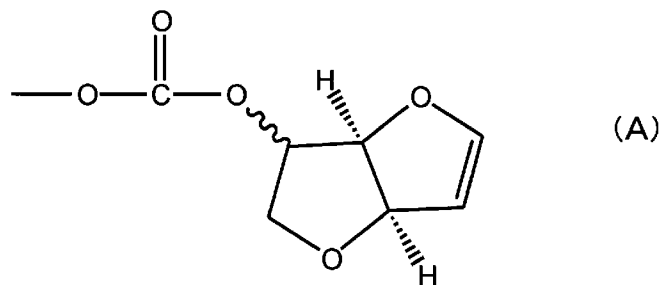
[12]分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有するジヒドロキシ化合物が、下記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を含む、[9]から[11]のいずれかに記載のポリカーボネート

[0014] [化2]



[0015] [13]下記構造式(A)で表される末端二重結合の含有量が $10 \mu \text{eq/g}$ 以下である、[12]に記載のポリカーボネート。

[0016] [化3]



[0017] [14][1]から[8]のいずれかに記載の方法により得られることを特徴とするポリカーボネート。

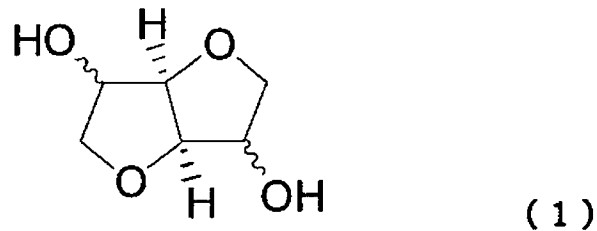
[15]還元粘度が 0.40dl/g 以上 1.70 以下であり、蟻酸含有量が5重量ppm未満である、[14]に記載のポリカーボネート。

[16]末端フェニル基濃度が $30 \mu \text{eq/g}$ 以上である、[14]または[15]に記載のポリカーボネート。

[17]フェノール含有量が500重量ppm以下である、[14]から[16]のいずれかに記載のポリカーボネート。

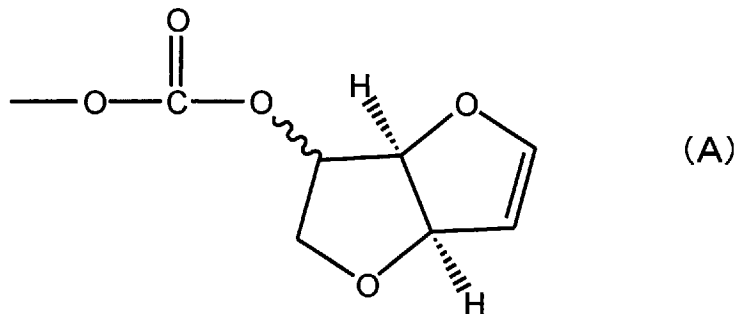
[18] 下記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造を含む、[14]から[17]のいずれかに記載のポリカーボネート

[0018] [化4]



[0019] [19] 下記構造式(A)で表される末端二重結合の含有量が $10 \mu \text{eq/g}$ 以下である、[18]に記載のポリカーボネート。

[0020] [化5]



[0021] [20][9]から[19]のいずれかに記載のポリカーボネート又はその組成物からなることを特徴とする成形物。

発明の効果

[0022] 本発明の方法により、着色等が少ない高品質のポリカーボネートを安定的かつ効率的に製造することができる。本発明のポリカーボネートは、熱安定性が高く、屈折率が低く、アッベ数が大きく、光学的異方性が小さく、また、機械的強度、熱安定性、色調に優れ、用途に応じてガラス転移温度を、例えば 45°C から 155°C まで調整できるので、柔軟性が必要な、フィルム、シート分野、耐熱性が必要な、ボトル、容器分野、さらには、カメラレンズ、ファインダーレンズ、CCDやCMOS用レンズなどのレンズ用途、液晶やプラズマディスプレイなどに利用される位相差フィルム、拡散シート、偏光フィルムなどの光学用フィルム；シート、光ディスク、光学材料、光学部品、色素、電

荷移動剤等を固定化するバインダー用途といった幅広い分野への材料提供が可能である。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、本発明のポリカーボネートの製造方法(I)に係る製造装置の一例を示す図である。

[0024] [図2]図2は、本発明のポリカーボネートの製造方法(II)に係る製造装置の一例を示す図である。

符号の説明

- [0025] 1a-1 原料(炭酸ジエステル)供給口
1b、1c 原料(ジヒドロキン化合物)供給口
2a 原料混合槽
3a アンカー型攪拌翼
4a 原料供給ポンプ
5a 触媒供給口
6a 第1縦型攪拌反応器
6b 第2縦型攪拌反応器
6c 第3縦型攪拌反応器
6d 第4縦型攪拌反応器
7a、7b、7c マックスブレンド翼
7d ヘリカルリボン翼
8a、8b、8c、8d、8e 留出管
9a 第5横型攪拌反応器
10a 攪拌翼
81a、81b、81c、81d、81e 凝縮器
82a、82b、82c、82d、82e 減圧装置
11a、11b、11c、11d、11e 予熱器
21b、21c、21c ギアポンプ

発明を実施するための最良の形態

[0026] 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。

[0027] 本発明のポリカーボネートの製造方法(I)(以下これを「本発明の方法(I)」と略称することがある)は、上記[1]のとおり、少なくとも二器の反応器を直列に用いて、分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有する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溶融重縮合してポリカーボネートを製造するに際し、反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を、生成したポリカーボネートの還元粘度が 0.10dl/g 以下のときは 80°C 以下とし、還元粘度が 0.10dl/g を超え 0.40dl/g 以下のときは 60°C 以下とし、還元粘度が 0.40dl/g を超えるときは 40°C 以下とすることを特徴とするものである。

[0028] また、本発明の別に態様に係るポリカーボネートの製造方法(II)(以下これを「本発明の方法(II)」と略称することがある)は、上記[4]のとおり、分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有する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、加熱媒体により加熱しながら溶融重縮合してポリカーボネートを製造する方法であって、

上記ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの混合物を、溶融下に、垂直回転軸と、この垂直回転軸に取り付けられた攪拌翼とを具備する縦型反応器に供給して、温度 $150^\circ\text{C}\sim 270^\circ\text{C}$ で重縮合反応を行い、還元粘度が $0.03\sim 0.40\text{dl/g}$ であるポリカーボネートを得る第1段目の重縮合工程と、

第1段目の重縮合工程で得られたポリカーボネートを、水平回転軸と、この水平回転軸にほぼ直角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼を有し、かつ水平回転軸の長さを L とし、攪拌翼の回転直径を D としたときに L/D が $1\sim 15$ である横型攪拌反応器に供給して、温度 $210^\circ\text{C}\sim 270^\circ\text{C}$ で重縮合反応を行い、上記還元粘度が $0.20\sim 1.70\text{dl/g}$ であるポリカーボネートを得る第2段目の重縮合工程を有することを特徴とするものである。

[0029] ここで、本発明において、「還元粘度」とは、ポリカーボネートのフェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの重量比 $1:1$ 混合溶媒を用い、温度 $30.0^\circ\text{C}\pm 0.1^\circ\text{C}$ におい

て、濃度1.00g/dlで測定した値(η_{sp}/c)である。還元粘度の測定法については、実施例の項で詳述する。

[0030] さらに、本発明のポリカーボネートは、上記[9]のとおり、分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有する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溶融重縮合して得られ、還元粘度が0.40dl/g以上1.70以下であり、蟻酸含有量が5重量ppm未満であることを特徴とするもの、または、上記[14]のとおり、本発明の方法(I)及び(II)により得られることを特徴とするものである。

[0031] 上記のとおり、本願発明は、「分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有するジヒドロキシ化合物」(以下これを「ジヒドロキシ化合物(I)」と略称することがある)を用いることを一つの要件とするものである。

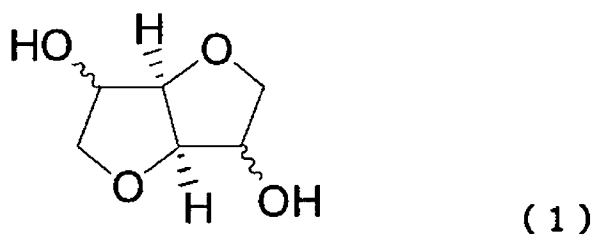
ここで、ジヒドロキシ化合物(I)としては、2個のアルコール性水酸基をもち、分子内に連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有する構造を含み、重合触媒の存在下、炭酸ジエステルと反応してポリカーボネートを生成し得る化合物であれば如何なる構造の化合物であってもよい。

ジヒドロキシ化合物(I)における「連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 」とは、水素原子以外の原子と互いに結合して分子を構成する構造を意味する。この連結基において、少なくとも酸素原子が結合し得る原子又は炭素原子と酸素原子が同時に結合し得る原子としては、炭素原子が最も好ましい。ジヒドロキシ化合物(I)中の「連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 」の数は、1以上、好ましくは2~4である。

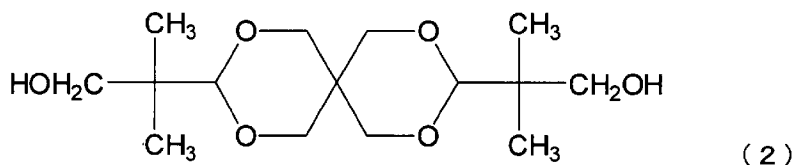
[0032] さらに具体的には、ジヒドロキシ化合物(I)としては、例えば、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-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、側鎖に芳香族基を有し、主鎖に芳香族基に結合したエーテル基を有する化合物、下記一般式(1)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、下記式(2)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ジオール類が挙げられる。

[0033] [化6]



[0034] [化7]



[0035] これらジヒドロキシ化合物(I)は、単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。なお、これらジヒドロキシ化合物(I)は、上記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を除いて、後述する「他のジヒドロキシ化合物」としても用いることができる。

[0036] 上記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物としては、立体異性体の関係にある、イソソルビド、イソマンニド、イソイデットが挙げられ、これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0037] 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、成形性の面から最も好ましい。

[0038] イソソルビドは酸素によって徐々に酸化されやすいので、保管や、製造時の取り扱いの際には、酸素による分解を防ぐため、脱酸素剤を用いたり、窒素雰囲気下にしたることが肝要である。イソソルビドが酸化されると、蟻酸をはじめとする分解物が発

生する。例えば、これら分解物を含むイソソルビドを用いてポリカーボネートを製造すると、得られるポリカーボネートに着色が発生したり、物性を著しく劣化させる原因となる。また、重合反応に影響を与え、高分子量の重合体が得られないこともある。また、蟻酸の発生を防止するような安定剤を添加してあるような場合、安定剤の種類によっては、得られるポリカーボネートに着色が発生したり、物性を著しく劣化させたりする。安定剤としては還元剤や制酸剤が用いられ、このうち還元剤としては、ナトリウムボロハイドライド、リチウムボロハイドライドなどが挙げられ、制酸剤としては水酸化ナトリウム等のアルカリが挙げられる。このようなアルカリ金属塩の添加は、アルカリ金属が重合触媒ともなるので、過剰に添加し過ぎると重合反応を制御できなくなることもある。

[0039] 酸化分解物を含まないイソソルビドを得るために、必要に応じてイソソルビドを蒸留しても良い。また、イソソルビドの酸化や、分解を防止するために安定剤が配合されている場合も、これらを除去するために、必要に応じて、イソソルビドを蒸留しても良い。この場合、イソソルビドの蒸留は単蒸留であっても、連続蒸留であっても良く、特に限定されない。雰囲気はアルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気にした後、減圧下で蒸留を実施する。

[0040] 例えばイソソルビドについて、このような蒸留を行うことにより、蟻酸含有量が20ppm未満、さらに10ppm以下、特に5ppm以下であるような高純度とすることができる。本発明においては、これら高純度のイソソルビドを用いることが好ましい。なお、イソソルビド中の蟻酸含有量の測定方法は、実施例の項で詳述する。

[0041] 本発明においては、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物以外のジヒドロキシ化合物、例えば、脂環式ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジヒドロキシ化合物、オキシアルキレングリコール、芳香族ジビスフェノール類、環状エーテル構造を有するジオール類等を、ポリカーボネートの構成単位となるジヒドロキシ化合物として、上記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物とともに用いることができる。これらの構成単位の中で、脂環式ジヒドロキシ化合物が特に好ましい。

[0042] 本発明で使用できる、脂環式ジヒドロキシ化合物としては、特に限定されないが、通常、5員環構造又は6員環構造を含む化合物を用いる。また、6員環構造は共有結合によって椅子形もしくは舟形に固定されていてもよい。脂環式ジヒドロキシ化合物

が5員環又は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の耐熱性を高くすることができる。脂環式ジヒドロキシ化合物に含まれる炭素原子数は、通常70以下であり、好ましくは50以下、さらに好ましくは30以下である。この値が大きくなるほど、耐熱性が高くなるが、合成が困難になったり、精製が困難になったり、コストが高価だったりする。炭素原子数が小さくなるほど、精製しやすく、入手しやすくなる。

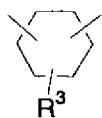
[0043] 本発明で利用できる5員環構造又は6員環構造を含む脂環式ジヒドロキシ化合物としては、具体的には、下記一般式(II)又は(III)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物が挙げられる。



(式(II), (III)中、 R^1 , R^2 は、炭素数4～20のシクロアルキル基、又は炭素数6～20のシクロアルコキシル基を示す。)

[0044] 上記一般式(II)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるシクロヘキサンジメタノールとしては、一般式(II)において、 R^1 が下記一般式(IIa)(式中、 R^3 は炭素数1～12のアルキル基または水素原子を示す。)で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、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、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

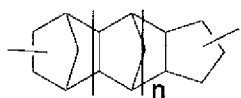
[0045] [化8]



(IIa)

[0046] 上記一般式(II)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるトリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノールとしては、一般式(II)において、 R^1 が下記一般式(IIb)(式中、 n は0又は1を示す。)で表される種々の異性体を包含する。

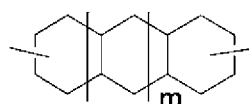
[0047] [化9]



(IIb)

[0048] 上記一般式(II)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるデカリンジメタノール又は、トリシクロテトラデカンジメタノールとしては、一般式(II)において、 R^1 が下記一般式(IIc)(式中、 m は0、又は1を示す。)で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、2, 6-デカリンジメタノール、1, 5-デカリンジメタノール、2, 3-デカリンジメタノールなどが挙げられる。

[0049] [化10]



(IIc)

[0050] また、上記一般式(II)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるノルボルナンジメタノールとしては、一般式(II)において、 R^1 が下記一般式(IId)で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、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などが挙げられる。

[0051] [化11]



(IId)

[0052] 一般式(II)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるアダマンタンジメタノールとしては、一般式(II)において、 R^1 が下記一般式(IIe)で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、1, 3-アダマンタンジメタノールなどが挙げられる。

[0053] [化12]

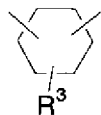


(IIe)

[0054] また、上記一般式(III)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるシクロヘキサンジオールは、一般式(III)において、 R^2 が下記一般式(IIIa)(式中、 R^3 は炭素数1~12のアルキル基または水素原子を示す。)で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、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などが挙げられる。

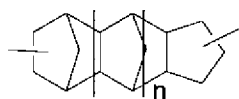
[0055] [化13]



(I I I a)

[0056] 上記一般式(III)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるトリシクロデカンジオール、ペンタシクロペンタデカンジオールとしては、一般式(III)において、 R^2 が下記一般式(IIIb)(式中、 n は0又は1を示す。)で表される種々の異性体を包含する。

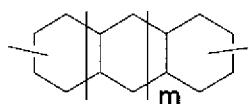
[0057] [化14]



(I I I b)

[0058] 上記一般式(III)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるデカリンジオール又は、トリシクロテトラデカンジオールとしては、一般式(III)において、 R^2 が下記一般式(IIIc)(式中、 m は0、又は1を示す。)で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、2, 6-デカリンジオール、1, 5-デカリンジオール、2, 3-デカリンジオールなどが用いられる。

[0059] [化15]



(I I I c)

[0060] 上記一般式(III)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるノルボルナンジオールとしては、一般式(III)において、 R^2 が下記一般式(IIId)で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、2, 3-ノルボルナンジオール、2, 5-ノルボルナンジオールなどが用いられる。

[0061] [化16]



(III d)

[0062] 上記一般式(III)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるアダマンタンジオールとしては、一般式(III)において、 R^2 が下記一般式(IIIe)で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては具体的には、1, 3-アダマンタンジオールなどが用いられる。

[0063] [化17]



(III e)

[0064] 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、トリシクロデカンジメタノール類、アダマンタンジオール類、ペンタシクロペンタデカンジメタノール類が好ましく、入手のしやすさ、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、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノールが好ましい。

これら脂環式ジヒドロキシ化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0065] 本発明に使用できる脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 5-ヘプタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等が挙げられる。

これら脂肪族ジヒドロキシ化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0066] 本発明に使用できるオキシアルキレングリコール類としては、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等が挙げられる。

これらオキシアルキレングリコール類は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0067] 本発明に使用できる芳香族ジヒドロキシ化合物としては、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romo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、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 5-ジエトキシジフェニルエーテル、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-2-メチル)フェニル)フルオレン、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-2-メチルフェニル)フルオレン等が挙げられる。

これら芳香族ジヒドロキシ化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] 本発明に使用できる環状エーテル構造を有するジオール類としては、例えば、上記式(2)で表されるスピログリコール、ジオキサングリコール等が挙げられる。

これら環状エーテル構造を有するジオール類は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0069] なお、上記例示化合物は、本発明に使用し得る脂環式ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジヒドロキシ化合物、オキシアルキレングリコール類、芳香族ジヒドロキシ化合物、環状エーテル構造を有するジオール類の一例であって、何らこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、1種又は2種以上を一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物とともに用いることができる。以下、これらジヒドロキシ化合物を、「他のジヒドロキシ化合物」と称する場合がある。

[0070] これら他のジヒドロキシ化合物を用いることにより、用途に応じた柔軟性の改善、耐

熱性の向上、成形性の改善などの効果を得ることができる。本発明のポリカーボネートを構成する全ジヒドロキシ化合物に対する一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物の割合は特に限定されないが、好ましくは10モル%以上、より好ましくは40モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上、好ましくは90モル%以下、より好ましくは80モル%以下である。他のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位の含有割合が多過ぎると、本来の光学特性の性能を低下させたりすることもある。

[0071] 上記他のジヒドロキシ化合物の中で、脂環式ジヒドロキシ化合物を用いる場合、ポリカーボネートを構成する全ジヒドロキシ化合物に対する一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と脂環式ジヒドロキシ化合物の合計の割合は特に限定されないが、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上である。

[0072] また、本発明のポリカーボネートにおける、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位との含有割合については、任意の割合で選択できるが、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位：脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位＝1：99～99：1(モル%)、特に一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位：脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位＝10：90～90：10(モル%)であることが好ましい。上記範囲よりも一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位が多く脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位が少ないと着色しやすくなり、逆に一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位が少なく脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位が多いと分子量が上がりにくくなる傾向がある。

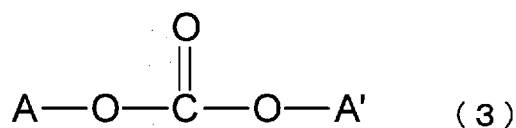
[0073] さらに、脂肪族ジヒドロキシ化合物、オキシアルキレングリコール類、芳香族ジヒドロキシ化合物、環状エーテル構造を有するジオール類を用いる場合、ポリカーボネートを構成する全ジヒドロキシ化合物に対する、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物とこれらの各ジヒドロキシ化合物の合計の割合は特に限定されず、任意の割合で選択できる。また、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位とこれらの各ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位との含有割合も特に限定されず、任

意の割合で選択できる。

[0074] 本発明の方法(I)及び(II)(以下これらを、単に「本発明の方法」と称することがある)では、上記ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとが、重合触媒の存在下に、溶融重縮合して、ポリカーボネートが生成される。

[0075] この溶融重合法で用いられる炭酸ジエステルとしては、通常、下記一般式(3)で表されるものが挙げられる。

[0076] [化18]



[0077] [一般式(3)において、A及びA'は、置換基を有していても良い炭素数1～18の脂肪族基又は置換基を有していても良い芳香族基であり、A及びA'は同一であっても異なっても良い。]

[0078] 上記一般式(3)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、ジトリルカーボネートに代表される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及びジ-n-ブチルカーボネート等が例示されるが、特に好ましくはジフェニルカーボネート及び置換ジフェニ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、1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

[0079] 炭酸ジエステルは、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、0.90～1.10のモル比率で用いることが好ましく、さらに好ましくは0.96～1.04のモル比率である。このモル比が0.90より小さくなると、製造されたポリカーボネートの末端OH基が増加して、ポリマーの熱安定性が悪化したり、所望する高分子量体が得られなかったりする。また、このモル比が1.10より大きくなると、同一条件下では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るばかりか、製造されたポリカーボネート共重合体中の残存炭酸ジエステル量が増加し、この残存炭酸ジエステルが、成形時、又は成形品の臭気の原因となることもある。

[0080] なお、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と、脂環式ジヒドロキシ化合物と、他

のジヒドロキシ化合物との使用割合は、本発明のポリカーボネートを構成する各ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位の割合として前述した通りである。

[0081] また、熔融重合における重合触媒(エステル交換触媒)としては、長周期型周期表(Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005)における第1族金属の化合物(第1族金属化合物)及び／又は第2族金属の化合物(第2族金属化合物)が使用される。第1族金属化合物及び／又は第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、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、第1族金属化合物及び／又は第2族金属化合物のみを使用することが特に好ましい。

[0082] 重合触媒として用いられる第1族金属化合物としては、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、2セシウム塩等が挙げられる。

[0083] また、第2族金属化合物としては、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、ステアリン酸ストロンチウム等が挙げられる。

[0084] これらの第1族金属化合物及び／又は第2族金属化合物は1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0085] また、第1族金属化合物及び／又は第2族金属化合物と併用される塩基性ホウ素化合物の具体例としては、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、あるいはストロンチウム塩等が挙げられる。

[0086] 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、あるいは四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

[0087] 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、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。

[0088] 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。

[0089] これらの塩基性化合物も1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0090] 上記重合触媒の使用量は、第1族金属化合物及び／又は第2族金属化合物を用いる場合、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物1モルに対して、金属換算量として、通常0.1～100 μ モルの範囲内で用い、好ましくは0.5～50 μ モルの範囲内であり、さらに好ましくは0.5～10 μ モルの範囲内である。重合触媒の使用量が少なすぎると、所望の分子量のポリカーボネートを製造するのに必要な重合活性が得られず、一方、重合触媒の使用量が多すぎると、得られるポリカーボネートの色調の悪化を招き、副生成物や異種結合、異種末端が発生したりして熱安定性や流動性の低下、ゲルの発生が多くなり、目標とする品質のポリカーボネートの製造が困難になる。

[0091] 本発明において、ジヒドロキシ化合物(I)、例えば上記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物は、固体として供給しても良いし、加熱して熔融状態として供給しても良いし、水溶液として供給しても良い。

[0092] 一方、他のジヒドロキシ化合物も、固体として供給しても良いし、加熱して熔融状態として供給しても良いし、水に可溶なものであれば、水溶液として供給しても良い。

[0093] これらの原料ジヒドロキシ化合物を熔融状態や、水溶液で供給すると、工業的に製造する際、計量や搬送がしやすいという利点がある。

[0094] [本発明のポリカーボネートの製造方法(I)]

本発明の方法(I)においては、少なくとも2器の反応器を直列に用いる2段階以上の多段工程で、上記ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、重合触媒の存在下で反応させる(熔融重縮合)ことによりポリカーボネートが製造される。

具体的には、第1段目の反応は、通常140～280℃、好ましくは180～240℃の温度で0.1～10時間、好ましくは0.5～3時間実施される。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ながら反応温度を上げていき、同時に発生するフェノールを反応系外へ除きながら、最終的には反応系の圧力が200Pa以下で、通常210～280℃、好ましくは220～260℃の温度範囲のもとで重縮合反応を行う。本発明における圧力とは、真空を基準に表した、いわゆる絶対圧力を指す。発生したフェノールは、資源有効活用の観点から、必要に応じ精製を行った後、炭酸ジフェニルやビスフェノールA等の原料として再利用することが好ましい。

[0095] 本発明の方法(I)においては、さらに反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温

度差を、生成したポリカーボネートの還元粘度が0.10dl/g以下のときは80℃以下とし、還元粘度が0.10dl/gを超え0.40dl/g以下のときは60℃以下とし、還元粘度が0.40dl/gを超えるときは40℃以下とする。

[0096] ここで、用いる反応器は、上記のとおり、少なくとも2器が直列に連結されたものである。連結する反応器の数は特に限定されないが、2器～7器が好ましい。反応器の種類も特に限定されないが、第1段目の反応器は縦型攪拌反応器が1器以上、第2段の反応器は横型攪拌反応器が1器以上であることが好ましい。反応器の連結は、直接でも、必要に応じて、予熱器等を介して行っても良い。

[0097] さらに、第1段目の反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を、生成したポリカーボネートの還元粘度が0.10dl/g以下のときは、通常80℃以下、好ましくは50℃以下、より好ましくは30℃以下とする。還元粘度が0.10dl/gを超え0.40dl/g以下のときは、通常60℃以下、好ましくは40℃以下、より好ましくは20℃以下とする。還元粘度が0.40dl/gを超えるときは、通常40℃以下、好ましくは30℃以下、より好ましくは20℃以下とする。

[0098] 縦型攪拌反応器を複数設置する場合は、槽毎に段階的に温度を上昇させ、段階的に圧力を減少させた設定とすることが好ましい。

[0099] さらに、第2段目の反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を、生成したポリカーボネートの還元粘度が0.30dl/g以下のときは、通常60℃以下、好ましくは40℃以下、より好ましくは20℃以下とする。還元粘度が0.30dl/gを超え0.40dl/g以下のときは、通常50℃以下、好ましくは30℃以下、より好ましくは20℃以下とする。還元粘度が0.40dl/gを超えるときは、通常40℃以下、好ましくは30℃以下、より好ましくは20℃以下とする。

[0100] ここで、本発明の方法において、加熱媒体の上限温度は、通常300℃、好ましくは270℃、中でも260℃が好適である。加熱媒体の温度が高すぎると、熱劣化が促進され、異種末端や蟻酸等の副生成物の増加、色調の悪化等の不具合を招くことがある。下限温度は、上記反応温度が維持可能な温度であれば特に制限されない。

[0101] このように生成したポリカーボネートの還元粘度を指標として、反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を上記の所定値に保持することにより、反応器内でポ

リマー温度を急激に上昇させることなく、かつ反応器内で該ポリマーの粘度に適した加熱状態を実現することができるので、反応器内壁面、熱交換器表面、特に気液界面付近における異種末端や副生成物、着色物質等の生成を抑制することができる。したがって、生成した本発明のポリカーボネートは優れた熱安定性、透明性、色調を有する。

[0102] 本発明を効果的に実現するために、ポリマーを予熱器で加熱した後、反応器に供給することができる。該方法を採用すれば、予熱器と反応器の双方で段階的に加熱するため、反応器における上記の所定の温度差を容易に達成することができ、また、反応器における温度差を小さくすることができることから反応器内での着色物質の生成を皆無にすることができる。更には、ポリマーを予熱器のみで所望の重合温度にまで加熱せしめ、反応器では保温程度の加熱にとどめることによって、その温度差をより小さくすることもできる。

[0103] また、予熱器を使用せず、少なくとも二器の反応器を直列に設置して行うこともできる。

[0104] 本発明で使用する反応器は公知のいかなるものでもよい。例えば、熱油あるいはスチームを加熱媒体とした、ジャケット形式の反応器あるいは内部にコイル状の伝熱管を有する反応器等が挙げられる。

[0105] また、予熱器としては、通常使用されているものであれば公知のいかなるものでもよく、例えば、多管式あるいは二重管式等の熱交換器が挙げられ、ポリマー側に気相がなく、かつデッドスペースを生じないものが好ましい。該予熱器は、通常反応器の入口部に設置される。

[0106] ポリマー温度と加熱媒体の温度差とは、反応器内部のポリマー温度と反応器に供給される加熱媒体との温度差を示す。また、該流体の温度は、いずれも通常使用される方法で測定することができる。

[0107] 反応器及び予熱器に使用する加熱媒体は、通常使用されているものであればいかなるものでもよく、例えば、熱油、スチーム等が挙げられる。

[0108] 次に、本発明の方法(I)について、さらに具体的に説明する。

本発明の方法(I)は、原料モノマーとして前記ジヒドロキシ化合物、例えば、イソソル

ビドと脂環式ジヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物であるジフェニルカーボネート(DPC)をそれぞれ溶融状態にて、原料混合溶融液を調製し(原料調製工程)、これらの化合物を、重合触媒の存在下、溶融状態で複数の反応器を用いて多段階で重縮合反応をさせる(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、複数器の堅型攪拌反応器(第1段目の重縮合工程)及びこれに続く少なくとも1器の横型攪拌反応器(第2段目の重縮合工程)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。

[0109] 第1段目、第2段目の重縮合工程後、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や、熱安定剤、離型剤、色剤等を添加する工程、得られたポリカーボネートを所定の粒径のペレットに形成する工程等を適宜追加してもよい。

[0110] 次に、製造方法の各工程について、さらに詳細に説明する。

(原料調製工程)

ポリカーボネートの原料として使用する前記ジヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物とは、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、原料混合溶融液として調製される。溶融混合の温度は、例えば、ジヒドロキシ化合物としてイソソルビドと脂環式ジヒドロキシ化合物を用い、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90℃～180℃、好ましくは100℃～120℃の範囲から選択される。

[0111] (第1段目の重縮合工程)

まず、上記ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの混合物を、溶融下に、垂直回転軸と、この垂直回転軸に取り付けられた攪拌翼とを具備する堅型反応器に供給して、温度150℃～270℃で重縮合反応を行い、還元粘度が0.03～0.40dl/gであるポリカーボネートを得る。

[0112] この反応は、通常1槽以上、好ましくは2槽～6槽の多槽方式で連続的に行われる。反応温度は、通常140℃～280℃、好ましくは180℃～240℃、圧力は、常圧～1.3Paである。多槽方式の連続反応の場合、各槽の温度を順次上げ、各槽の圧力を

順次下げることが好ましい。

平均滞留時間は、通常0.1～10時間、好ましくは0.5～5時間、より好ましくは0.5～3時間である。また、還元粘度は、好ましくは0.03～0.40dl/g、より好ましくは0.03～0.38dl/gである。

- [0113] ポリマー温度と加熱媒体の温度差は、生成したポリカーボネートの還元粘度が0.10dl/g以下のときは、通常80℃以下、好ましくは50℃以下、より好ましくは30℃以下とする。還元粘度が0.10dl/gを超え0.40dl/g以下のときは、通常60℃以下、好ましくは40℃以下、より好ましくは20℃以下とする。還元粘度が0.40dl/gを超えるときは40℃以下、好ましくは30℃以下、より好ましくは20℃以下とする。縦型攪拌反応器を複数設置する場合は、槽毎に段階的に温度を上昇させ、段階的に圧力を減少させた設定とすることが好ましい。

- [0114] (第2段目の重縮合工程)

次に、第1段目の重縮合工程で得られたポリカーボネートを、水平回転軸と、この水平回転軸にほぼ直角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼を有し、かつ水平回転軸の長さをLとし、攪拌翼の回転直径をDとしたときにL/Dが1～15である横型攪拌反応器に供給して、温度210℃～280℃で重縮合反応を行い、上記還元粘度が0.20～1.70dl/gであるポリカーボネートを得る。

- [0115] この反応は、通常1器以上、好ましくは1～3器の横型攪拌反応器で連続的に行われる。横型反応器のL/Dは、好ましくは2～14である。また、反応温度は、好ましくは220～270℃、より好ましくは220～260℃、圧力は、通常13.3kPa～1.3Pa、好ましくは1kPa～1.3Pa、平均滞留時間は、通常0.1～10時間、好ましくは0.5～5時間、より好ましくは0.5～2時間である。さらに還元粘度は、好ましくは0.35～1.60dl/g、より好ましくは0.45～1.00dl/gである。

- [0116] さらに、第2段目の反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を、生成したポリカーボネートの還元粘度が0.30dl/g以下のときは、通常60℃以下、好ましくは40℃以下、より好ましくは20℃以下とする。還元粘度が0.30dl/gを超え0.40dl/g以下のときは、通常50℃以下、好ましくは30℃以下、より好ましくは20℃以下とする。還元粘度が0.40dl/gを超えるときは、通常40℃以下、好ましくは30℃以下

、より好ましくは20℃以下とする。

[0117] 多槽方式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系外に除去するために、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、得られるポリカーボネートの色調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。

[0118] 重縮合工程を多槽方式で行う場合は、通常、縦型攪拌反応器を含む複数器の反応器を設けて、ポリカーボネート樹脂の平均分子量(還元粘度)を増大させる。

ここで、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。

[0119] 縦型攪拌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。

[0120] また、横型攪拌反応器とは、攪拌翼の回転軸が横型(水平方向)であるものをいう。横型攪拌反応器の攪拌翼の形式としては、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が挙げられる。

[0121] 尚、前記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重合触媒は、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。

[0122] (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本発明の方法(I)の一例を具体的に説明する。

図1は、本発明の方法(I)で用いる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、本発明のポリカーボネートは、原料の前記ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステル化合物を調製する原料調製工程(図1の「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第1段目、第2段目重縮合工程を経て製造される。

その後、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(図示せず)や、熱安定剤、離型剤、色剤等を添加する工程(図示せず)、ポリカーボネートを所定の粒径のペレットに形成する工程(図示せず)を経て、ポリカーボネートのペレットが成形される。

[0123] 原調工程においては、原料混合槽2a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。原料混合槽2aには、アンカー型攪拌翼3aがそれぞれ設けられている。

また、原料混合槽2aには、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(DPC)が熔融状態で供給され、供給口1b、1cからは、それぞれ前記ジヒドロキシ化合物であるイソソルビドと脂環式ジヒドロキシ化合物が熔融状態で供給され、熔融したDPCと混合される。

[0124] 次に、重縮合工程においては、直列に接続した第1縦型攪拌反応器6a、第2縦型攪拌反応器6b、第3縦型攪拌反応器6c及び第4縦型攪拌反応器6dと、第4縦型攪拌反応器6dの後段に直列に接続した第5横型攪拌反応器9aとが設けられている。

第1縦型攪拌反応器6a、第2縦型攪拌反応器6b及び第3縦型攪拌反応器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。第4縦型攪拌反応器6dにはヘリカルリボン翼7dが設けられている。また、第5横型攪拌反応器9aには、攪拌翼10aが設けられている。

また11a、11b、11c、11d、11eの予熱器が設けられている。また21b、21c、21dのギアポンプが設けられている。

[0125] 尚、5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8a, 8b, 8c, 8d, 8eが取り付けられている。留出管8a, 8b, 8c, 8d, 8eは、それぞれ凝縮器81a, 81b, 81c, 81d, 81eに接続し、また、各反応器は、減圧装置82a, 82b, 82c, 82d, 82eにより、所定の減圧状態に保たれる。

[0126] 図1に示す製造装置において、窒素ガス雰囲気下、所定の温度で調製されたDPC溶解液と、窒素ガス雰囲気下で計量されたイソソルビドと脂環式ジヒドロキシ化合物の溶解液が、それぞれ、供給口1a-1と供給口1b, 1cから、原料混合槽2aに連続的に供給される。

次に、原料混合溶解液は、原料供給ポンプ4a、予熱器11aを経由して第1縦型攪拌反応器6aに連続的に供給される。また触媒として、水溶液状の炭酸セシウムが、原料混合溶解液の移送配管途中の触媒供給口5aから連続的に供給される。

[0127] 第1縦型攪拌反応器6aでは、窒素雰囲気下、例えば、温度200°C、圧力13.33kPa (100Torr)、マックスブレンド翼7aの回転数を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80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。このときのポリマー温度と加熱媒体の温度差は、上記のとおりである。

[0128] 次に、第1縦型攪拌反応器6aより排出された重合反応液は、引き続き、予熱器11bを通り、第2縦型攪拌反応器6bへ、ギアポンプ21bにより予熱器11cを通り第3縦型攪拌反応器6cへ、ギアポンプ21cにより予熱器11dを通り、第4縦型攪拌反応器6dへ、ギアポンプ21dにより予熱器11eを通り、第5横型攪拌反応器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、低攪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、80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, 8eから留出される。

[0129] このときの各反応器、各予熱器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差は、上記のとおりである。

[0130] 尚、本実施の形態においては、第1縦型攪拌反応器6aと第2縦型攪拌反応器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。81a、81bは、それぞれ2つ以上の凝縮器に分け、反応器に一番近い凝縮器で凝縮した留出物の一部または全部を、第1型攪拌反応器6a、第2型攪拌反応器6bに還流させると原料モル比の制御が容易になるため好ましい。また、第3型攪拌反応器6c、第4型攪拌反応器6dと第5型攪拌反応器9aとに、それぞれ取り付けられた凝縮器81c、81d、81e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。

[0131] (連続製造装置における溶融重縮合の開始)

本実施の形態では、本発明の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溶融重縮合は、以下の手順に従い開始される。

まず、図1に示す連続製造装置において、直列に接続された5器の反応器(第1型攪拌反応器6a、第2型攪拌反応器6b、第3型攪拌反応器6c、第4型攪拌反応器6d、第5型攪拌反応器9a)を、予め、エステル交換反応に基づく溶融重縮合に応じた内温と圧力とに、それぞれ設定する。

[0132] ここで、各反応器の内温、熱媒温度と圧力とは、特に限定されないが、通常、以下の通りである。

(予熱器11a) 180℃～230℃

(第1型攪拌反応器6a)

内温: 150℃～250℃、圧力: 常圧～13.3kPa、加熱媒体の温度220℃～280℃

(予熱器11b) 200℃～250℃

(第2型攪拌反応器6b)

内温: 180℃～250℃、圧力: 70kPa～10kPa、加熱媒体の温度220℃～280℃

(予熱器11c) 230℃～270℃

(第3型攪拌反応器6c)

内温: 220℃～270℃、圧力: 10kPa～0.1kPa、加熱媒体の温度220℃～280℃

(予熱器11d) 230℃～270℃

(第4型攪拌反応器6d)

内温: 220℃～270℃、圧力: 1000Pa～1Pa、加熱媒体の温度220℃～280℃

(予熱器11e) 230℃～270℃

(第5横型攪拌反応器9a)

内温:220℃～270℃、圧力:500Pa～1Pa、加熱媒体の温度220～280℃

[0133] 次に、別途、原料混合槽2aにて窒素ガス雰囲気下、前記ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、所定のモル比で混合し、原料混合溶解液を得る。

続いて、前述した5器の反応器の内温と圧力が、それぞれの設定値の-5%～+5%の範囲内に達した後に、別途、原料混合槽2aで調製した原料混合溶解液を、第1縦型攪拌反応器6a内に連続供給する。また、原料混合溶解液の供給開始と同時に、第1縦型攪拌反応器6a内に触媒供給口5aから触媒を連続供給し、エステル交換反応に基づく溶解重縮合を開始する。

[0134] 溶解重縮合が行われる第1縦型攪拌反応器6aでは、重合反応液の液面レベルは、所定の平均滞留時間になるように一定に保たれる。第1縦型攪拌反応器6a内の液面レベルを一定に保つ方法としては、通常、液面等で液レベルを検知しながら槽底部のポリマー排出ラインに設けたバルブ(図示せず)の開度を制御する方法が挙げられる。

ここで、第1縦型攪拌反応器6aにおける平均滞留時間は、特に限定されないが、通常30分～120分である。

[0135] 続いて、重合反応液は、第1縦型攪拌反応器6aの槽底から排出され、引き続き、予熱器11bを通り、第2縦型攪拌反応器6bへ、ギアポンプ21bにより予熱器11cを通り第3縦型攪拌反応器6cへ、ギアポンプ21cにより予熱器11dを通り、第4縦型攪拌反応器6dに逐次連続供給される。この第1段目の重縮合工程では、還元粘度が0.03～0.40dl/g、さらに好ましくは0.05～0.40dl/gであるポリカーボネートを得る。

[0136] 第1段目の重縮合工程が行われる反応装置において、ポリカーボネートの色調の観点から、反応装置を構成する機器、配管などの構成部品の原料モノマーまたは重合液に接する部分(以下「接液部」と称する)の表面材料は、接液部の全表面積の少なくとも90%以上を占める割合で、ニッケル含有量10重量%以上のステンレス、ガラス、ニッケル、タンタル、クロム、テフロン(登録商標)のうち1種または2種以上から構成されていることが好ましい。本発明においては、接液部の表面材料が上記物質から構成されていればよく、上記物質と他の物質とからなる張り合わせ材料、あるいは

上記物質を他の物質にメッキした材料などを表面材料として用いることができる。

[0137] 次に、上記第1段目の重縮合工程で得られたポリカーボネートをギアポンプ21dにより予熱器11eを通り、水平回転軸と、この水平回転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し、かつ水平回転軸の長さをLとし、攪拌翼の回転直径をDとしたときに L/D が1～15である横型攪拌反応器9aに供給して、後述するような第2重縮合反応を行なうに適した温度・圧力条件下で、副生するフェノールおよび一部未反応モノマーを、ベント用導管8eを介して系外に除去して重縮合反応を行なう。

[0138] この横型攪拌反応器9aは、1本または2本以上の水平な回転軸を有し、この水平回転軸に円板型、車輪型、櫓型、棒型、窓枠型などの攪拌翼を1種または2種以上組合せて、回転軸当たり少なくとも2段以上設置されており、この攪拌翼により反応溶液をかき上げまたは押し広げて反応溶液の表面更新を行なう横型高粘度液処理装置であり、本明細書中、上記「反応溶液の表面更新」という語は、液表面の反応溶液が液表面下部の反応溶液と入れ替わることを意味する。このように本発明で用いられる横型攪拌反応器は、水平軸と、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装置であり、押出機と異なりスクリュウ部分を有していない。本発明の方法(I)においては、このような横型攪拌反応器を少なくとも1器用いることが好ましい。

[0139] 上記第2段目の重縮合工程における反応温度は、通常210～280℃、好ましくは220～260℃の範囲であり、反応圧力は、通常13.3kPa～1.3Pa、好ましくは1kPa～1.3Pa、より好ましくは500Pa～10Paである。

[0140] 本発明の方法(I)で用いられる横型攪拌反応器は、装置構造上、2軸ベント式押出機と比較してホールドアップが大きいと、反応混合物の滞留時間を長くすることによって反応条件(特に温度)を下げることができ、より色調の改良された、機械的性質の優れたポリカーボネートを得ることが可能となる。

この第2段目の重縮合工程では、還元粘度が0.20～1.70dl/g、好ましくは0.35～1.60dl/g、さらに好ましくは0.45～1.00dl/gであるポリカーボネートを得る。

[0141] 溶融重縮合反応の間、各反応器における液面レベルは、所定の平均滞留時間になるように制御される。ここで、各反応器における平均滞留時間は、特に限定されないが、通常、30分～120分である。

尚、各反応器において溶融重縮合反応と同時に副生するフェノールは、各反応器に取り付けられた留出管(8a, 8b, 8c, 8d, 8e)により系外に留去される。

[0142] このように、本実施の形態では、図1に示す連続製造装置において、5器の反応器の内温と圧力が所定の数値に達した後に、原料混合溶融液と触媒とが予熱器を介して連続供給され、エステル交換反応に基づく溶融重縮合が開始される。

このため、各反応器における重合反応液の平均滞留時間は、溶融重縮合の開始直後から定常運転時と同等となる。その結果、重合反応液は必要以上の熱履歴を受けることがなく、得られるポリカーボネート樹脂中に生じる結晶化異物、ゲルまたはヤケ等の異物が低減する。また色調も良好となる。

[0143] [本発明のポリカーボネートの製造方法(II)]

本発明の方法(II)においても、本発明の方法(I)と同様に、上記ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの混合溶融液を調製し(原料調製工程)、これらの化合物を、重合触媒の存在下、溶融状態で複数の反応器を用いて多段階で重縮合反応をさせる(重縮合工程)ことによりポリカーボネートが製造される。

[0144] 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。また、反応器は、複数器の縦型攪拌反応器(第1段目の重縮合工程)及びこれに続く少なくとも1器の横型攪拌反応器(第2段目の重縮合工程)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。

第1段目、第2段目の重縮合工程後、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や、熱安定剤、離型剤、色剤等を添加する工程、得られたポリカーボネートを所定の粒径のペレットに形成する工程等を適宜追加してもよい。

次に、製造方法の各工程についてさらに具体的に説明する。

[0145] (原料調製工程)

ポリカーボネートの原料として使用する前記ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルは

、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、原料混合熔融液として調製される。熔融混合の温度は、例えば、ジヒドロキシ化合物としてイソソルビドと脂環式ジヒドロキシ化合物を用い、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 $90^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲から選択される。

[0146] (第1段目の重縮合工程)

まず、上記ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの混合物を、熔融下に、垂直回転軸と、この垂直回転軸に取り付けられた攪拌翼とを具備する堅型反応器に供給して、通常、温度 $140^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ で重縮合反応を行い、還元粘度が $0.03\sim 0.40\text{dl/g}$ であるポリカーボネートを得る。

この反応は、通常1槽以上、好ましくは2槽～6槽の多槽方式で連続的に行われる。反応温度は、好ましくは $180^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $180^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 、圧力は、常圧～ 1.3Pa である。多槽方式の連続反応の場合、各槽の温度を順次上げ、各槽の圧力を順次下げることが好ましい。

平均滞留時間は、通常 $0.1\sim 10$ 時間、好ましくは $0.5\sim 5$ 時間、より好ましくは、 $0.5\sim 3$ 時間である。また、還元粘度は、好ましくは $0.03\sim 0.40\text{dl/g}$ 、より好ましくは $0.03\sim 0.38\text{dl/g}$ である。

[0147] (第2段目の重縮合工程)

次に、第1段目の重縮合工程で得られたポリカーボネートを、水平回転軸と、この水平回転軸にほぼ直角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼を有し、かつ水平回転軸の長さを L とし、攪拌翼の回転直径を D としたときに L/D が $1\sim 15$ である横型攪拌反応器に供給して、温度 $210^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ で重縮合反応を行い、還元粘度が $0.20\sim 1.70\text{dl/g}$ であるポリカーボネートを得る。

この反応は、通常1器以上、好ましくは1～3器の横型攪拌反応器で連続的に行われる。横型反応器の L/D は、好ましくは $2\sim 14$ である。また、反応温度は、好ましくは $220\sim 270^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $220\sim 260^{\circ}\text{C}$ 、圧力は、通常 $13.3\text{kPa}\sim 1.3\text{Pa}$ 、好ましくは $1\text{kPa}\sim 1.3\text{Pa}$ 、平均滞留時間は、通常 $0.1\sim 10$ 時間、好ましくは $0.5\sim 5$ 時間、より好ましくは $0.5\sim 3$ 時間である。さらに還元粘度は、好ましくは $0.35\sim 1.$

60dl/g、より好ましくは0.45～1.00dl/gである。

[0148] 多槽方式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系外に除去するために、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ことが好ましい。尚、得られるポリカーボネートの色調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。

[0149] 重縮合工程を多槽方式で行う場合は、上記の通り、縦型攪拌反応器を含む複数器の反応器を設けて、ポリカーボネート樹脂の平均分子量(還元粘度)を増大させる。

[0150] ここで、縦型反応器、その攪拌翼の形式、横型攪拌反応器、その攪拌翼の形式等は、本発明の方法(I)におけるものと同様である。

[0151] 尚、前記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重合触媒は、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。

[0152] (製造装置)

次に、図面にに基づき、本発明の方法(II)の一例を具体的に説明する。

図2は、本発明の方法(II)で用いたポリカーボネートの製造装置の一例を示す図である。図2に示す製造装置において、原料の前記ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステル化合物を調製する原料調製工程(図2の「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第1段目、第2段目の重縮合工程を経てポリカーボネートが製造される。

その後、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(図示せず)や、熱安定剤、離型剤、色剤等を添加する工程(図示せず)、ポリカーボネートを所定の粒径のペレットに形成する工程(図示せず)を経て、ポリカーボネートのペレットが成形される。

[0153] 原調工程においては、原料混合槽2a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。原料混合槽2aには、アンカー型攪拌翼3aがそれぞれ設けられている。

また、原料混合槽2aには、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(DPC)が溶融状態で供給され、供給口1b、1cからは、それぞれ、ジヒドロキシ化合物であるイソソルビドと脂環式ジヒドロキシ化合物が溶融状態で供給され、溶融したDPCと混合される。

[0154] 次に、重縮合工程においては、直列に接続した第1縦型攪拌反応器6a、第2縦型攪拌反応器6b、第3縦型攪拌反応器6c及び第4縦型攪拌反応器6dと、第4縦型攪拌反応器6dの後段に直列に接続した第5横型攪拌反応器9aとが設けられている。

第1縦型攪拌反応器6a、第2縦型攪拌反応器6b及び第3縦型攪拌反応器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。第4縦型攪拌反応器6dにはヘリカルリボン翼7dが設けられている。また、第5横型攪拌反応器9aには、攪拌翼10aが設けられている。

[0155] 尚、5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8a、8b、8c、8d、8eが取り付けられている。留出管8a、8b、8c、8d、8eは、それぞれ凝縮器81a、81b、81c、81d、81eに接続し、また、各反応器は、減圧装置82a、82b、82c、82d、82eにより、所定の減圧状態に保たれる。

[0156] 図2に示す製造装置において、窒素ガス雰囲気下、所定の温度で調製されたDPC溶融液と、窒素ガス雰囲気下で計量されたイソソルビドと脂環式ジヒドロキシ化合物の溶融液が、それぞれ、供給口1a-1と供給口1b、1cから、原料混合槽2aに連続的に供給される。

次に、原料混合溶融液は、原料供給ポンプ4aを経由して第1縦型攪拌反応器6aに連続的に供給される。また触媒として、水溶液状の炭酸セシウムが、原料混合溶融液の移送配管途中の触媒供給口5aから連続的に供給される。

[0157] 第1縦型攪拌反応器6aでは、窒素雰囲気下、例えば、温度200℃、圧力13.3kPa(100Torr)、マックスブレンド翼7aの回転数を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堅型攪拌反応器6aより排出された重合反応液は、引き続き、第2堅型攪拌反応器6b、第3堅型攪拌反応器6c、第4堅型攪拌反応器6d、第5横型攪拌反応器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、低攪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, 8eから留出される。

[0158] 尚、本実施の形態においては、第1堅型攪拌反応器6aと第2堅型攪拌反応器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。81a, 81bは、それぞれ2つ以上の凝縮器に分け、反応器に一番近い凝縮器で凝縮した留出物の一部または全部を、第1堅型攪拌反応器6a、第2堅型攪拌反応器6bに還流させると、原料モル比の制御が容易になるため好ましい。また、第3堅型攪拌反応器6c、第4堅型攪拌反応器6dと第5横型攪拌反応器9aとにそれぞれ取り付けられた凝縮器81c, 81d, 81e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。

[0159] (連続製造装置における溶融重縮合の開始)

本実施の形態では、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溶融重縮合は、以下の手順に従い開始される。

まず、図2に示す連続製造装置において、直列に接続された5器の反応器(第1堅型攪拌反応器6a、第2堅型攪拌反応器6b、第3堅型攪拌反応器6c、第4堅型攪拌反応器6d、第5横型攪拌反応器9a)を、予め、エステル交換反応に基づく溶融重縮合に応じた内温と圧力とに、それぞれ設定する。

ここで、各反応器の内温と圧力とは、特に限定されないが、通常、以下の通りである。

(第1堅型攪拌反応器6a)

内温: 150°C ~ 250°C、圧力: 常圧 ~ 13.3 kPa

(第2堅型攪拌反応器6b)

内温: 180°C ~ 250°C、圧力: 70 kPa ~ 10 kPa

(第3縦型攪拌反応器6c)

内温:220℃～270℃、圧力:10kPa～0.1kPa

(第4縦型攪拌反応器6d)

内温:220℃～270℃、圧力:1000Pa～1Pa

(第5横型攪拌反応器9a)

内温:220℃～270℃、圧力:500Pa～1Pa

[0160] 次に、別途、原料混合槽2aにて窒素ガス雰囲気下、前記ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、所定のモル比で混合し、原料混合溶液を得る。

続いて、前述した5器の反応器の内温と圧力が、それぞれの設定値の-5%～+5%の範囲内に達した後に、別途、原料混合槽2aで調製した原料混合溶液を、第1縦型攪拌反応器6a内に連続供給する。また、原料混合溶液の供給開始と同時に、第1縦型攪拌反応器6a内に触媒供給口5aから触媒を連続供給し、エステル交換反応に基づく溶液重縮合を開始する。

[0161] 溶液重縮合が行われる第1縦型攪拌反応器6aでは、重合反応液の液面レベルは、所定の平均滞留時間になるように一定に保たれる。第1縦型攪拌反応器6a内の液面レベルを一定に保つ方法としては、通常、液面等で液レベルを検知しながら、槽底部のポリマー排出ラインに設けたバルブ(図示せず)の開度を制御する方法が挙げられる。

ここで、第1縦型攪拌反応器6aにおける平均滞留時間は、特に限定されないが、通常30分～120分である。

[0162] 続いて、重合反応液は、第1縦型攪拌反応器6aの槽底から排出され、引き続き第2縦型攪拌反応器6b、第3縦型攪拌反応器6c、第4縦型攪拌反応器6d、に逐次連続供給される。この第1重縮合反応工程では、還元粘度が、好ましくは0.03～0.40dl/g、より好ましくは0.05～0.40dl/gであるポリカーボネートを得る。

[0163] 得られるポリカーボネートの色調の観点から、反応装置を構成する機器、配管などの構成部品の、原料モノマーまたは重合液に接する部分(以下「接液部」と称する)の表面材料は、接液部の全表面積の少なくとも90%以上を占める割合で、ニッケル含有量10重量%以上のステンレス、ガラス、ニッケル、タンタル、クロム、テフロン(登

録商標)のうち1種または2種以上から構成されていることが好ましい。本発明においては、接液部の表面材料が上記物質から構成されていればよく、上記物質と他の物質とからなる張り合わせ材料、あるいは上記物質を他の物質にメッキした材料などを表面材料として用いることができる。

[0164] (第2段目の重縮合反応工程)

次に、上記第1段目の重縮合反応工程で得られたポリカーボネートを水平回転軸と、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し、かつ水平回転軸の長さをLとし、攪拌翼の回転直径をDとしたときに L/D が1～15である横型攪拌反応器9aに供給して、後述するような第2段目の重縮合反応を行なうに適した温度・圧力条件下で、副生するフェノールおよび一部未反応モノマーを、ベント用導管8eを介して系外に除去して重縮合反応を行なう。

[0165] この横型攪拌反応器9aは、1本または2本以上の水平な回転軸を有し、この水平回転軸に円板型、車輪型、櫓型、棒型、窓枠型などの攪拌翼を1種または2種以上組合せて、回転軸当たり少なくとも2段以上設置されており、この攪拌翼により反応溶液をかき上げまたは押し広げて反応溶液の表面更新を行なう横型高粘度液処理装置であり、本明細書中、上記「反応溶液の表面更新」という語は、液表面の反応溶液が液表面下部の反応溶液と入れ替わることを意味する。このように本発明で用いられる横型攪拌反応器は、水平軸と、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装置であり、押出機と異なりスクリュウ部分を有していない。本発明の方法(II)においては、このような横型攪拌反応器を少なくとも1器用いる。

[0166] 上記第2段目の重縮合反応における反応温度は、通常210～280℃、好ましくは220～260℃の範囲であり、また圧力は、通常13.3kPa～1.3Pa、好ましくは1kPa～1.3Pa、より好ましくは500Pa～1Paである。

[0167] 本発明の方法(II)で用いられる横型攪拌反応器は、装置構造上、2軸ベント式押出機と比較してホールドアップが大きいと、反応混合物の滞留時間を長くすることによって反応条件(特に温度)を下げることができ、より色調の改良された、機械的性質の優れたポリカーボネートを得ることが可能となる。

この第2重縮合反応工程では、還元粘度が、通常0.2～1.70dl/g、好ましくは0

. 35～1. 60dl/g、より好ましくは0. 45～1. 00dl/gであるポリカーボネートを得る。

[0168] 溶融重縮合反応の間、各反応器における液面レベルは、所定の平均滞留時間になるように制御される。ここで、各反応器における平均滞留時間は、特に限定されないが、通常30分～120分である。

尚、各反応器において溶融重縮合反応と同時に副生するフェノールは、各反応器に取り付けられた留出管(8a, 8b, 8c, 8d, 8e)により系外に留去される。

[0169] 本実施の形態では、図2に示す連続製造装置において、全ての反応器の内温と圧力が所定の数値に達した後に、原料混合溶融液と触媒とが連続供給され、エステル交換反応に基づく溶融重縮合が開始されることが好ましい。

このため、各反応器における重合反応液の平均滞留時間は、溶融重縮合の開始直後から定常運転時と同等となる。その結果、重合反応液は必要以上の熱履歴を受けることがなく、得られるポリカーボネート樹脂中に生じる結晶化異物、ゲルまたはヤケ等の異物が低減する。また色調も良好となる。

[0170] 本発明の方法において、ポリカーボネートを溶融重合法で製造する際に、着色を防止する目的で、リン酸化合物や亜リン酸化合物又はこれらの金属塩を重合時に添加することができる。

[0171] リン酸化合物としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸トリアルキルの1種又は2種以上が好適に用いられる。これらは、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、0. 0001モル%以上0. 005モル%以下添加することが好ましく、0. 0003モル%以上0. 003モル%以下添加することがより好ましい。リン化合物の添加量が上記下限より少ないと、着色防止効果が小さく、上記上限より多いと、ヘイズが高くなる原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることもある。

[0172] 亜リン酸化合物を添加する場合は、下記に示す熱安定剤を任意に選択して使用できる。

特に、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、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)ペンタエリスリトールジホスファイトの1種又は2種以上

が好適に使用できる。

これらの亜リン酸化合物は、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、0.0001モル%以上0.005モル%以下添加することが好ましく、0.0003モル%以上0.003モル%以下添加することが好ましい。亜リン酸化合物の添加量が上記下限より少ないと、着色防止効果が小さく、上記上限より多いと、ヘイズが高くなる原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることもある。

[0173] リン酸化合物と亜リン酸化合物又はこれらの金属塩は併用して添加することができるが、その場合の添加量はリン酸化合物と亜リン酸化合物又はこれらの金属塩の総量で、先に記載した、全ジヒドロキシ化合物に対して、0.0001モル%以上0.005モル%以下とすることが好ましく、0.0003モル%以上0.003モル%以下とすることがより好ましい。この添加量が上記下限より少ないと、着色防止効果が小さく、上記上限より多いと、ヘイズが高くなる原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることもある。

[0174] なお、リン酸化合物、亜リン酸化合物の金属塩としては、これらのアルカリ金属塩や亜鉛塩が好ましく、特に好ましくは亜鉛塩である。また、このリン酸亜鉛塩の中でも、長鎖アルキルリン酸亜鉛塩が好ましい。

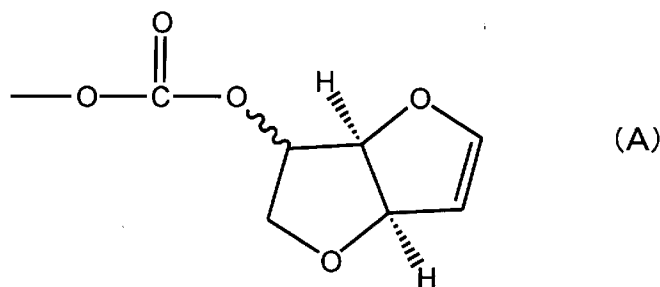
[0175] 上記した本発明の方法は、本発明のポリカーボネートを得るための実施態様の代表例であり、発明のポリカーボネートは、上記方法で得られるものに限定されるものではない。

[0176] 本発明のポリカーボネートは、重合反応における熱履歴により生成した蟻酸を含有することがある。蟻酸はPKa値が小さく、反応装置、特にベント管や凝縮器、コールドトラップ、真空ポンプ等を腐食するだけでなく、最終的に得られる製品ペレット中に含まれると、射出成型時の金型や、フィルム、シート成型時の冷却ロール等の腐食を招くため、本発明のポリカーボネートの蟻酸含有量は、通常5重量ppm未満、特に3重量ppm以下であることが好ましい。製品ポリマー中の蟻酸は、より低温、短時間、高真空で重合反応させることにより低減することができ、本発明の方法で用いる横型反応器は、蒸発界面積が大きく取れ、表面更新性を向上することができるため、ポリマー中に含まれる蟻酸を少なくすることができる。なお、ポリマー中に含まれる蟻酸は

実施例の項に記載の方法で定量することができる。

[0177] 本発明のポリカーボネートの末端には、副反応、恐らくは分子内脱水反応で生成した二重結合が存在することがあり、特に上記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物をモノマー成分の少なくとも1つとする場合、このユニットが脱水して生成したと考えられる下記構造式(A)で表される二重結合を有する末端が存在する。

[0178] [化19]



[0179] このような二重結合は、好まざる分岐反応の基点になったり、着色の原因になったりするため、本発明のポリカーボネートの上記末端二重結合濃度は $10 \mu\text{eq/g}$ 以下、中でも $8 \mu\text{eq/g}$ 以下、特には $5 \mu\text{eq/g}$ 以下であることが好ましい。この副反応は、より低温、短時間、高真空で重合反応させることにより低減することができ、横型反応器の使用は、蒸発界面積が大きく取れ、表面更新性を向上することができ、より低温、短時間で重合反応が進行するため、このような末端二重結合の低減に有効である。なお、末端二重結合濃度は、実施例の項に記載のように $^1\text{H-NMR}$ により定量することができる。

[0180] 本発明のポリカーボネートの末端フェニル基濃度に特に制限はないが、少なすぎると、重合反応の速度が小さくなり、結果的に触媒を増やしたり、余計な熱履歴をかけたりする必要があるだけでなく、熱滞留時の着色が大きくなり、特に成型時に品質の悪化を招くため、通常 $30 \mu\text{eq/g}$ 以上、中でも $50 \mu\text{eq/g}$ 以上、特には $80 \mu\text{eq/g}$ 以上が好ましい。また、末端フェニル基濃度が大きすぎても、重合速度が小さくなる傾向にあり、結果的に熱履歴の増大を招き、ポリマー品質の悪化を招くことがあるため、好ましくは $200 \mu\text{eq/g}$ 以下、より好ましくは $150 \mu\text{eq/g}$ 以下、中でも $120 \mu\text{eq/g}$ 以下が好適である。

[0181] 末端フェニル基濃度を制御するには、原料であるジヒドロキシ化合物と炭酸ジエス

テルのモル比を正確に合わせるだけでなく、初期の反応槽に還流冷却器を設けてモノマーの揮散に伴うモル比変動を押さえたり、熱履歴を最小限にして副反応による末端フェニル基濃度の変動を抑制することが肝要である。横型反応器の使用は、蒸発界面積が大きく取れ、表面更新性を向上することができるため、副反応における末端フェニル基濃度の変動を抑制するのに有効である。なお、末端フェニル基濃度は、実施例の項に記載のように¹H-NMRにより定量することができる。

[0182] 本発明のポリカーボネートは、重合反応により副生するフェノールを微量含むが、最終的に得られる製品ペレット中のフェノール含有量が多いと、成形時の臭気や、着色の原因となるため、通常500重量ppm以下、好ましくは300重量ppm以下、より好ましくは100重量ppm以下、特に好ましくは50重量ppm以下である。バッチ式の重合反応ではフェノールを低減することが困難であるが、本発明に記載した横型反応器の使用は、蒸発界面積が大きく取れ、表面更新性を向上することができるため、残存フェノールの低減に有効である。また、重合反応終了後に一軸または二軸の押出機を用いて脱揮処理してやることによっても低減できる。残存フェノール含有量は、実施例に記載したように液体クロマトグラフィーで定量することができる。

[0183] 本発明のポリカーボネートの粘度は、還元粘度として、通常0.20dl/g以上、好ましくは0.40dl/g以上、より好ましくは0.42dl/g以上であり、また、通常2.00dl/g以下、好ましくは1.60dl/g以下、特に好ましくは1.00dl/g以下であることが好ましい。このポリカーボネートの還元粘度が極端に低いものではレンズ等に成形した時の機械的強度が弱い。また、ポリカーボネートの還元粘度が大きくなると、成形する際の流動性が低下し、サイクル特性を低下させ、成形品の複屈折率が大きくなり易い傾向がある。

[0184] また、本発明のポリカーボネートのアッベ数は、好ましくは50以上、特に好ましくは55以上である。この値が大きくなるほど、屈折率の波長分散が小さくなり、例えば、単レンズで使用した場合の色収差が小さくなり、より鮮明な画像が得やすくなる。アッベ数が小さくなるほど屈折率の波長分散が大きくなり、単レンズで使用した場合、色収差が大きくなり、画像のぼけの度合いが大きくなる。従って、アッベ数の値が大きいほど好ましく、その上限は特に限定されない。

- [0185] また、本発明のポリカーボネートの5%熱減量温度は、好ましくは340℃以上、より好ましくは345℃以上である。5%熱減量温度が高いほど、熱安定性が高くなり、より高温での使用に耐えるものとなる。また、製造温度も高くでき、より製造時の制御幅が広くできるので、製造し易くなる。低くなるほど、熱安定性が低くなり、高温での使用がしにくくなる。また、製造時の制御許容幅が狭くなり作りにくくなる。従って、5%熱減量温度の上限は特に限定されず、高ければ高いほど良く、共重合体の分解温度が上限となる。
- [0186] また、本発明のポリカーボネートの光弾性係数は、好ましくは $-20 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以上、より好ましくは $-10 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以上であり、また、好ましくは $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下、より好ましくは $20 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下である。例えば光学フィルムを製造する際、光弾性係数の値が高いと、熔融押出や溶液キャスト法等で製膜したフィルムの位相差の値が大きくなり、これを延伸した場合、張力のわずかな振れにより、フィルム面内の位相差のばらつきがさらに大きくなる。またこのような位相差フィルムを貼合する場合、貼合時の張力により所望する位相差がずれてしまうばかりでなく、貼合後の偏光板の収縮等により、位相差値が変化しやすい。光弾性係数が小さいほど位相差のばらつきが小さくなる。
- [0187] また、本発明のポリカーボネートのアイゾット衝撃強度は、好ましくは 30J/m^2 以上である。アイゾット衝撃強度が大きい程、成形体の強度が高くなり、こわれにくくなるので、上限は特に限定されない。
- [0188] また、本発明のポリカーボネートは、110℃での単位面積あたりのフェノール成分以外の発生ガス量(以下、単に「発生ガス量」と称す場合がある。)が 5ng/cm^2 以下であることが好ましく、また、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物以外のジヒドロキシ化合物由来の発生ガス量は 0.5ng/cm^2 以下であることがより好ましい。この発生ガス量が少ない程、発生ガスの影響を嫌う用途、例えば、半導体などの電子部品を保管する用途、建物の内装材用途、家電製品などの筐体などに適用することができる。
- [0189] なお、本発明のポリカーボネートのアッペ数、5%熱減量温度、光弾性係数、アイゾット衝撃強度、発生ガス量の測定方法は、具体的には後述の実施例の項で示す通り

である。

[0190] また、本発明のポリカーボネートは、示差走査熱量測定(DSC)を行ったとき、単一のガラス転移温度を与えるが、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と脂環式ジヒドロキシ化合物の種類や配合比を調整することで、そのガラス転移温度を、用途に応じて、例えば45℃程度から155℃程度まで任意のガラス転移温度を持つ重合体として得ることができる。

[0191] 例えば、柔軟性が必要とされるフィルム用途では、ポリカーボネートのガラス転移温度が45℃以上、例えば45～100℃に、また、ある程度の耐熱性が求められるボトルやパックといった成形体用途では、ポリカーボネートのガラス転移温度は90℃以上、例えば90～130℃に調整することが好ましい。さらにガラス転移温度が120℃以上であると、レンズ用途に好適となる。即ち、このようなガラス転移温度を有するものであれば、温度85℃、相対湿度85%といった高温高湿度下においても変形が起こりにくく、レンズの面精度のバラツキが少ないので好ましい。

[0192] また、本発明のポリカーボネートには、成形時等における分子量の低下や色調の悪化を防止するために熱安定剤を配合することができる。

[0193] かかる熱安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸及びこれらのエステル等が挙げられ、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)ペンタエリスリトールジホスファイト、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)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、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、ベンゼンホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。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)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、及びベンゼンホスホン酸ジメチル等が好ましく使用される。

[0194] これらの熱安定剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0195] かかる熱安定剤は、熔融重合時に添加した添加量に加えて更に追加で配合することができる。即ち、適当量の亜リン酸化合物やリン酸化合物を配合して、ポリカーボネートを得た後に、後に記載する配合方法で、さらに亜リン酸化合物を配合すると、重合時のヘイズの上昇、着色、及び耐熱性の低下を回避して、さらに多くの熱安定剤を配合でき、色調の悪化の防止が可能となる。

[0196] これらの熱安定剤の配合量は、ポリカーボネートを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。

[0197] また、本発明のポリカーボネートには、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を配合することもできる。

[0198] かかる酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、グリセロール-3-ステアリ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-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトール-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]、オクタデシル-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、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-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-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマイド)、3, 5-ジ-tert-

ブチル-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-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)、3, 9-ビス{1, 1-ジメチル-2-[β -(3-tert-ブチル-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。

[0199] これら酸化防止剤の配合量は、ポリカーボネートを100重量部とした場合、0.0001～0.5重量部が好ましい。

[0200] また、本発明のポリカーボネートには、溶融成形時の金型からの離型性をより向上させるために、本発明の目的を損なわない範囲で離型剤を配合することも可能である。

[0201] かかる離型剤としては、一価又は多価アルコールの高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸、パラフィンワックス、蜜蝋、オレフィン系ワックス、カルボキシ基及び／又はカルボン酸無水物基を含有するオレフィン系ワックス、シリコーンオイル、オルガノポリシロキサン等が挙げられる。

[0202] 高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数1～20の一価又は多価アルコールと炭素原子数10～30の飽和脂肪酸との部分エステル又は全エステルが好ましい。かかる一価又は多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステル又は全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ステアリン酸ステアリル、ベヘニン酸モノグリセリド、ベヘニン酸ベヘニル、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラペラルゴネート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、ビフェニルビフェネート、ソルビタンモノステアレート、2-エチルヘキシルステアレート等が挙げられる。

[0203] なかでも、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ベヘニン酸ベヘニルが好ましく用いられる。

[0204] 高級脂肪酸としては、炭素原子数10～30の飽和脂肪酸が好ましい。かかる脂肪酸

としては、ミリスチン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸などが挙げられる。

[0205] これらの離型剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

[0206] かかる離型剤の配合量は、ポリカーボネートを100重量部とした場合、0.01～5重量部が好ましい。

[0207] また、本発明のポリカーボネートには、本発明の目的を損なわない範囲で、光安定剤を配合することができる。

[0208] かかる光安定剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-クミル-6-ベンゾトリアゾールフェニル)、2,2'-p-フェニレンビス(1,3-ベンゾオキサジシン-4-オン)等が挙げられる。

[0209] これらの光安定剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0210] かかる光安定剤の配合量は、ポリカーボネートを100重量部とした場合、0.01～2重量部が好ましい。

[0211] また、本発明のポリカーボネートには、重合体や紫外線吸収剤に基づくレンズの黄色味を打ち消すためにブルーイング剤を配合することができる。ブルーイング剤としては、ポリカーボネート樹脂に使用されるものであれば、特に支障なく使用することができる。一般的にはアンスラキノン系染料が入手容易であり好ましい。

[0212] 具体的なブルーイング剤としては、例えば、一般名Solvent Violet13[CA. No(カラーインデックスNo)60725]、一般名Solvent Violet31[CA. No 68210]、一般名Solvent Violet33[CA. No 60725]、一般名Solvent Blue94[CA. No 61500]、一般名Solvent Violet36[CA. No 68210]、一般名Solvent Blue97[バイエル社製「マクロレックスバイオレットRR」]及び一般名Solvent Blue45[CA. No61110]が代表例として挙げられる。

[0213] これらのブルーイング剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い

- 。
- [0214] これらブルーイング剤は、通常、ポリカーボネートを100重量部とした場合、 $0.1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ 重量部の割合で配合される。
- [0215] 本発明のポリカーボネートと上述のような各種の添加剤との配合は、例えば、タンブラー、V型ブレンダー、スーパーミキサー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー、混練ロール、押出機等で混合する方法、あるいは上記各成分を、例えば塩化メチレンなどの共通の良溶媒に溶解させた状態で混合する溶液ブレンド方法などがあるが、これは特に限定されるものではなく、通常用いられるポリマーブレンド方法であればどのような方法を用いてもよい。
- [0216] こうして得られるポリカーボネート或いは、これに各種添加剤や他の樹脂を配合してなるポリカーボネートの組成物は、そのまま、又は溶融押出機で一旦ペレット状にしてから、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法等の通常知られている方法で諸種の成形物、例えば、フィルムやシート、ボトルや容器；カメラレンズ、ファインダーレンズ、CCDやCMOS用レンズなどのレンズ；液晶やプラズマディスプレイなどに利用される位相差フィルム、拡散シート、偏光フィルムなどの光学用フィルム；光ディスク、光導波路等の他の光学材料や光学部品とすることができる。
- [0217] ポリカーボネートの混和性を高めて安定した離型性や各物性を得るためには、溶融押出において単軸押出機、二軸押出機を使用するのが好ましい。単軸押出機、二軸押出機を用いる方法は、溶剤等を用いることがなく、環境への負荷が小さく、生産性の点からも好適に用いることができる。
- [0218] 押出機の溶融混練温度は、ポリカーボネートのガラス転移温度に依存する。ポリカーボネートのガラス転移温度が90℃より低い場合は、押出機の溶融混練温度は通常130℃から250℃、好ましくは150から240℃である。溶融混練温度が130℃より低い温度であると、ポリカーボネートの溶融粘度が高く、押出機への負荷が大きくなり、生産性が低下する。250℃より高いと、ポリカーボネートの溶融粘度が低くなり、ペレットを得にくくなり、生産性が低下する。
- [0219] また、ポリカーボネートのガラス転移温度が90℃以上の場合、押出機の溶融混練温度は、通常200から300℃、好ましくは220℃から260℃である。溶融混練温度が

200℃より低い温度であると、ポリカーボネートの溶融粘度が高く、押出機への負荷が大きくなり、生産性が低下する。300℃より高いと、ポリカーボネートの劣化が起こりやすくなり、ポリカーボネートの色が黄変したり、分子量が低下するため強度が低下したりする。

[0220] 押出機を使用する場合、押出時にポリカーボネートの焼け、異物の混入を防止するため、フィルターを設置することが望ましい。フィルターの異物除去の大きさ(目開き)は、求められる光学的な精度に依存するが、100 μ m以下が好ましい。特に、異物の混入を嫌う場合は、40 μ m以下、さらには20 μ m以下、さらに異物をきらう場合は10 μ m以下が好ましい。

[0221] ポリカーボネートの押出は、押出後の異物混入を防止するために、クリーンルーム中で実施することが望ましい。

[0222] また、押出されたポリカーボネートを冷却しチップ化する際は、空冷、水冷等の冷却方法を使用するのが好ましい。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望ましい。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望ましい。用いるフィルターの大きさ(目開き)は種々あるが、10～0.45 μ mのフィルターのものが好ましい。

押出機での脱揮工程や混練工程は必要に応じて、横型攪拌反応器に連結して連続的に実施しても良い。

[0223] 本発明のポリカーボネートを用いたレンズの成形には、射出成形機や、射出圧縮成形機が適合し、この際の成形条件としては、特に金型表面温度と樹脂温度が重要である。これらの成形条件は、ポリカーボネートの組成及び分子量などにより一概に規定できないが、金型表面温度は30℃以上170℃以下が好ましく、また、この時の樹脂温度は220℃以上290℃以下となるようにするのが良い。金型表面温度が30℃未満の場合には、樹脂の流動性と転写性が共に悪く、射出成形時に応力歪が残って、複屈折率が大きくなる傾向があり、また、金型温度が170℃より高い場合、転写性は良いが、離型時に変形し易い。また、樹脂温度が290℃より高い場合は樹脂の分解

が起こり易く、成形品の強度低下、着色の原因となる。また、成形サイクルも延びるので経済的でない。

[0224] 本発明のポリカーボネートから光学材料、光学部品を成形する場合には、原料の投入工程を始め、重合工程、得られた共重合体を冷媒中に押し出してペレット状、シート状、フィルム状にする工程では、塵埃等が入り込まないように留意して行う事が望まれる。このクリーン度は、通常コンパクトディスク用の場合には、JIS-B9920で規定されるクリーン度として、クラス6であり、更に高度な情報記録用の場合にはクラス5以下である。

[0225] 本発明のポリカーボネートは、例えば、液晶ディスプレイに代表されるような位相差フィルム、視野角拡大フィルム、偏光子保護フィルム、プリズムシート、拡散シート、反射シート、表面反射防止フィルム等の部材用フィルム・シートや製造工程内で使用される剥離フィルムや保護フィルム等の光学用フィルムに特に好適に用いることができる。

[0226] 本発明のポリカーボネートは、シート、光ディスク、光学材料、光学部品、色素、電荷移動剤等を固定化するバインダーとしても用いることができる。

[0227] 本発明のポリカーボネートは、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、アモルファスポリオレフィン、ABS、ASなどの合成樹脂、ポリ乳酸、ポリブチレンスクシネートなどの生分解性樹脂、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。これらポリマーアロイも本発明における共重合体の組成物として用いることができる。

実施例

[0228] 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、イソソルビド、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。

[0229] (1) 屈折率及びアッペ数

アッペ屈折計(アタゴ社製「DR-M4」)で、波長656nm(C線)、589nm(D線)、5

46nm(e線)、486nm(F線)の干渉フィルターを用いて、各波長の屈折率、 n_C 、 n_D 、 n_e 、 n_F を測定した。

測定試料は樹脂を160～200℃でプレス成形し、厚み80 μ mから500 μ mのフィルムを作製し、得られたフィルムを幅約8mm、長さ10から40mmの短冊状に切り出し、測定試験片とした。

測定は、界面液として1-ブロモナフタレンを用い、20℃で行った。

アッベ数 v_d は次の式で計算した。

$$v_d = (1 - n_D) / (n_C - n_F)$$

アッベ数が大きいほど、屈折率の波長依存性が小さくなり、例えば単レンズにした際の波長による焦点のずれが小さくなる。

[0230] (2) ガラス転移温度 (Tig)

示差走査熱量計(メラー社製「DSC822」)を用いて、試料約10mgを10℃/minの昇温速度で加熱して測定し、JIS-K7121(1987)に準拠して、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度である、補外ガラス転移開始温度を求めた。

[0231] (3) カラー

カラーメーター(日本電色社製「300A」)を用いて、チップカラーを測定した。

ガラスセルに、チップを所定量入れ、反射測定で測定し、b値を測定した。

この数値が小さいほど、黄色みが小さい。

[0232] (4) 還元粘度

中央理化社製DT-504型自動粘度計にてウベローデ型粘度計を用い、溶媒として、フェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの重量比1:1混合溶媒を用い、温度30.0℃±0.1℃で測定した。濃度は1.00g/dlになるように、精密に調整した。

サンプルを120℃で攪拌しながら、30分で溶解し、冷却後測定に用いた。

溶媒の通過時間 t_0 、溶液の通過時間 t から、下記式：

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

より相対粘度 η_{rel} を求め、相対粘度 η_{rel} から、下記式：

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

より比粘度 η_{sp} を求めた。

比粘度 η_{sp} を濃度 c (g/dl) で割って、下記式：

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$$

より還元粘度(換算粘度) η_{red} を求めた。

この数値が高いほど分子量が大きい。

[0233] (5) 5%熱減量温度

セイコー電子社製「TG-DTA」(SSC-5200、TG/DTA220)を用い、試料10 mgをアルミニウム製容器に載せ、窒素雰囲気下(窒素流量200ml/分)で昇温速度10°C/分で30°Cから450°Cまで測定し、5%重量が減少した際の温度を求めた。

この温度が高いほど、熱分解しにくい。

[0234] (6) アイゾット衝撃強度

カスタム・サイエンティフィック(Custom Scientific)社製ミニマックス射出成形機「CS-183MMX」を用いて、温度240から300°Cで、長さ31.5mm、幅6.2mm、厚さ3.2mmの試験片を射出成形し、深さ1.2mmのノッチをノッチングマシンで付け、試験片とした。

この試験片について、カスタム・サイエンティフィック社製ミニマックスアイゾット衝撃試験機「CS-183TI型」を用いて、23°Cにおけるノッチ付きのアイゾット衝撃強度を測定した。

この数値が大きいほど、耐衝撃強度が大きく、割れにくい。

[0235] (7) 引張試験

上記射出成形機を用いて温度240°Cから300°Cで、平行部長さ9mm、平行部直径1.5mmの引張試験片を射出成形し、カスタム・サイエンティフィック社製引張試験機「CS-183TE型」を用いて、引張速度1cm/分の条件で引張試験を行い、降伏時伸び、引張降伏強さ、引張降伏弾性率、及び破断時伸びそれぞれ測定した。

それぞれの数値が大きいほど、強さ、伸びがある。

[0236] (8) 末端フェニル基およびイソソルビド末端二重結合の定量

下記の方法で¹H-NMRを測定し定量した。

・サンプル調製

ポリマーを25mgから30mg秤量し、重クロロホルム0.7mLに室温で溶解した。重クロロホルムは銀箔の安定剤が入っているものを使用した。

[0237] ・測定条件

溶解した液を外径5mmのNMR管に詰め、Bruker社製NMR (AVANCE400)を用いて、400MHz、45° パルス、照射時間4秒、待ち時間6秒、積算256回で測定を行った。

[0238] ・解析方法

4. 70ppmから4.46ppmのイソソルビドの主鎖に由来するシグナルの積分値を100とした。次に2.70ppmから0.50ppmのトリシクロデカンジメタノール(TCDDM)の主鎖に由来するシグナルの積分値を求め、積分値(1)とする。この領域に重なる水の積分値は補正した。

7. 44ppmから7.34ppmのフェニル末端に由来するシグナルの積分値を求め、積分値(2)とする。6.63ppmから6.60ppmのイソソルビド末端が脱水した構造の二重結合に由来するシグナルの積分値を求め、積分値(3)とする。

これらの積分値から次の式を用いてフェニル末端基濃度およびイソソルビド二重結合末端の量を算出した。

[0239] フェニル末端基濃度 = $\{(積分値(2)/2) / (100 \times \text{イソソルビド主鎖ユニットの式量} + 積分値(1)/14 \times \text{TCDDM主鎖ユニットの式量} + 積分値(2)/2 \times \text{フェニル末端ユニットの式量} + 積分値(3) \times \text{イソソルビド二重結合末端ユニットの式量})\} \times 10^6$ (単位: $\mu \text{ eq/g}$)

[0240] イソソルビド二重結合末端基濃度 = $\{積分値(3) / (100 \times \text{イソソルビド主鎖ユニットの式量} + 積分値(1)/14 \times \text{TCDDM主鎖ユニットの式量} + 積分値(2)/2 \times \text{フェニル末端ユニットの式量} + 積分値(3) \times \text{イソソルビド二重結合末端ユニットの式量})\} \times 10^6$ (単位: $\mu \text{ eq/g}$)

[0241] なお、上記末端基濃度の算出に用いた各ユニットの式量は次のとおりである。

イソソルビド主鎖ユニットの式量 = 172.14

TCDDM主鎖ユニットの式量 = 222.28

フェニル末端ユニットの式量=93. 10

イソソルビド二重結合末端ユニットの式量=155. 13

[0242] (9) 光弾性係数

<サンプル作製>

80℃で5時間真空乾燥をしたポリカーボネート樹脂サンプル4. 0gを、幅8cm、長さ8cm、厚さ0. 5mmのスペーサーを用いて、熱プレスにて熱プレス温度200～250℃で、予熱1～3分、圧力20MPaの条件で1分間加圧後、スペーサーごと取り出し、水管冷却式プレスにて圧力20MPaで3分間加圧冷却してシートを作製した。このシートから幅5mm、長さ20mmにサンプルを切り出した。

<測定>

He-Neレーザー、偏光子、補償板、検光子、及び光検出器からなる複屈折測定装置と振動型粘弾性測定装置(レオロジー社製DVE-3)を組み合わせた装置を用いて測定した。(詳細は、日本レオロジー学会誌Vol. 19, p93-97(1991)を参照。)

切り出したサンプルを粘弾性測定装置に固定し、25℃の室温で貯蔵弾性率 E' を周波数96Hzにて測定した。同時に、出射されたレーザー光を偏光子、試料、補償板、検光子の順に通し、光検出器(フォトダイオード)で拾い、ロックインアンプを通して角周波数 ω 又は 2ω の波形について、その振幅とひずみに対する位相差を求め、ひずみ光学係数 O' を求めた。このとき、偏光子と検光子の方向は直交し、またそれぞれ、試料の伸長方向に対して $\pi/4$ の角度をなすように調整した。

光弾性係数 C は、貯蔵弾性率 E' とひずみ光学係数 O' を用いて次式より求めた。

$$C = O' / E'$$

[0243] (10) 鉛筆硬度

測定装置として、新東科学社製表面測定機「トライポギア、タイプ14DR」を用い、JIS-K5600に準拠して下記条件で測定した。

荷重 750g

測定スピード30mm/min

測定距離 7mm

鉛筆として三菱鉛筆社製UNIを用いた。

鉛筆硬度としては4H, 3H, 2H, H, F, HB, B, 2B, 3B, 4Bを用いた。

5回測定し、2回以上、傷がついた鉛筆硬度のひとつ柔らかい硬度を測定物質の鉛筆硬度とした。

[0244] (11) イソソルビドに含まれる蟻酸の定量

下記の要領でイオンクロマトグラフィーにより測定した。即ち、イソソルビド約0.5gを精秤し50mlのメスフラスコに採取して純水で定容した。標準試料には蟻酸ナトリウム水溶液を用い、標準試料とリテンションタイムの一致するピークを蟻酸として、ピーク面積から絶対検量線法で定量した。

装置は、Dionex社製のDX-500型を用い、検出器には電気伝導度検出器を用いた。測定カラムとして、Dionex社製ガードカラムにAG-15、分離カラムにAS-15を用いた。測定試料を100 μ lのサンプルループに注入し、溶離液に10mM-NaOHを用い、流速1.2ml/min、恒温槽温度35°Cで測定した。サプレッサーには、メムبرانサプレッサーを用い、再生液には12.5mM-H₂SO₄水溶液を用いた。

[0245] (12) ポリカーボネート中に含まれる蟻酸の定量

試料1gを精秤した後、クロロホルム10mlに溶解し、純水20mlを添加して十分攪拌して得られた水相を、上記(12)と同様の方法でイオンクロマトグラフィーを測定し、求めた。

[0246] (13) ポリカーボネート中に含まれるフェノールの定量

試料1.25gを塩化メチレン7mlに溶解した後、総量が25mlになるようにアセトンを添加して再沈殿処理を行った。溶液を0.2 μ m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フェノールの定量を行った後、残留量を算出した。

[0247] 用いた装置や条件は、次のとおりである。

・装置: 島津製作所製

システムコントローラ CBM-20A

ポンプ LC-10AT

カラムオーブン CTO-10Avp

検出器 SPD-10Avp

分析カラム:SUPELCO Ascentis Express C18(5cm×3.0mm、粒子サイズ2.7 μ m)

オーブン温度:40°C

・検出器:UV213nm

・溶離液:A)0.1%リン酸水溶液／アセトニトリル=5／1

B)アセトニトリル

(B液を3%から95%までグラジエント)

・試料注入量:3 μ l

[0248] なお、反応に用いたイソソルビドはロケットフルーレ社製、炭酸セシウムは和光純薬社製、ジフェニルカーボネートは三菱化学社製、トリシクロデカンジメタノールはオクセア社製である。

[0249] また、実施例で用いたイソソルビドは、蒸留により蟻酸含有量を5ppm以下としたものである。実施例におけるイソソルビドの蒸留方法は次の通りである。

＜イソソルビドの蒸留＞

安定剤としてリン酸水素2Naを30重量ppm含むイソソルビド(ISOB:融点66°C)500重量部をあらかじめ窒素気流下、攪拌翼を具備した容器に仕込み、熱媒で加熱した。溶融が始まり攪拌が可能になった時点で攪拌を開始し、全量を均一に溶融させ、内温を80°Cにした。続いて、該容器の圧力を徐々に下げ、加温を行った。内圧133～266Pa、内温160°Cになった時点で溜出が始まり、初留を25.5重量部採取した後、主留として403.5重量部、後留として28.5重量部採取し、残りは釜残として容器中に残した。蒸留終了後、窒素を入れ、常圧に戻した。得られた蒸留品を窒素気流下で冷却した後、粉碎して蒸留精製したイソソルビドを得た。このものは、アルミラミネート袋に窒素気流下で、エージレス(三菱ガス化学社製)を同封して室温にてシール保管した。

[0250] [実施例1]

前述した図1に示すように、縦型攪拌反応器4器及び横型攪拌反応器1器を有する連続製造装置により、以下の条件でポリカーボネートを製造した。

まず、以下のように、各反応器、各予熱器を、表1のとおり、予め反応条件に応じた

内温・圧力に設定した。表1中、温度差は各重合反応器内のポリマー温度と各重合反応器に供給される加熱媒体の温度差である。

[0251] 次に、別途、原料調製工程にて窒素ガス雰囲気下、上記で蒸留精製したイソソルビド (ISOB) とトリシクロデカンジメタノール (TCDDM) とジフェニルカーボネート (DPC) とを、一定のモル比 ($DPC/ISOB/TCDDM=1.03/0.7/0.3$) で混合し、 140°C に加熱して、原料混合熔融液を得た。

続いて、この原料混合熔融液を、 140°C に加熱した原料導入管を介して、前述した所定温度・圧力の $\pm 5\%$ の範囲内に制御した第1縦型攪拌反応器6a内に連続供給し、平均滞留時間が60分になるように、槽底部のポリマー排出ラインに設けたバルブ (図示せず) の開度を制御しつつ、液面レベルを一定に保った。

また、上記原料混合熔融液の供給開始と同時に、第1縦型攪拌反応器6a内に触媒供給口5aから触媒として炭酸セシウム水溶液を、全ジヒドロキシ成分1モルに対し、 $1.0\mu\text{mol}$ の割合で連続供給した。

[0252] 第1縦型攪拌反応器6aの槽底から排出された重合反応液 (還元粘度は 0.01dl/g) は、引き続き、第2縦型攪拌反応器6b (還元粘度は 0.13dl/g)、第3縦型攪拌反応器6c (還元粘度は 0.20dl/g)、第4縦型攪拌反応器6d (還元粘度は 0.25dl/g)、第5横型攪拌反応器9a (メガネ翼、 $L/D=4$) に、逐次、連続供給された。

重合反応の間、各反応器の平均滞留時間が60分になるように液面レベルを制御し、また、重合反応と同時に副生するフェノールの留去を行った。

[0253] 第5横型攪拌反応器からこうして得られたポリカーボネートの還元粘度は0.56、ガラス転移温度 (Tig) は 129°C 、カラーb値は6.5、蟻酸含有量は2重量ppm未満、末端フェニル基濃度は $82\mu\text{eq/g}$ 、イソソルビド末端二重結合は $4.0\mu\text{eq/g}$ (表1では「末端二重結合」と表記)、フェノール含有量は70重量ppm、5%熱減量温度は 348°C であった。これらの結果をまとめて表1に示した。また、光弾性係数は $9\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$ 、鉛筆高度はFであった。更に、このポリカーボネート共重合体を 200°C でプレスし、厚さ約 $200\mu\text{m}$ のフィルムに成形したときのd線の屈折率は1.5095、アッペ数は62であった。

[0254] [実施例2]

第1縦型攪拌反応器6a、第4縦型攪拌反応器6d、および第5横型攪拌反応器9eの条件を表1のように変えた以外は、実施例1と同様に重合反応を行った。得られたポリカーボネートの還元粘度は0.56、ガラス転移温度(Tig)は129℃、カラーb値は5.0、蟻酸含有量は2重量ppm未満、末端フェニル基濃度は95 μ eq/g、イソソルビド末端二重結合は3.0 μ eq/g、フェノール含有量は50重量ppm、5%熱減量温度は350℃であった。これらの結果をまとめて表1に示した。また、光弾性係数、d線の屈折率、アッベ数は実施例1と同じであった。

[0255] [実施例3]

予熱器11aを用いず、第1縦型攪拌反応器6a、第4縦型攪拌反応器6d、および第5横型攪拌反応器9eの条件を表1のように変えた以外は、実施例1と同様に重合反応を行った。得られたポリカーボネートの還元粘度は0.56、ガラス転移温度(Tig)は129℃、カラーb値は6.7、蟻酸含有量は4重量ppm、末端フェニル基濃度は45 μ eq/g、イソソルビド末端二重結合は8.5 μ eq/g、フェノール含有量は72重量ppm、5%熱減量温度は345℃であった。これらの結果をまとめて表1に示した。また、光弾性係数、d線の屈折率、アッベ数は実施例1と同じであった。

[0256] [比較例1]

予熱器11a、11b、11c、11d、11eを用いず、反応条件を表1のように変えた以外は、実施例1と同様に重合反応を行った。

[0257] 第5横型攪拌反応器からこうして得られたポリカーボネートの還元粘度は0.56、ガラス転移温度(Tig)は129℃、カラーb値は7.3、蟻酸含有量は5重量ppm、末端フェニル基濃度は22 μ eq/g、イソソルビド末端二重結合は11.0 μ eq/g、フェノール含有量は75重量ppm、5%熱減量温度は342℃であった。これらの結果をまとめて表1に示した。

[0258] [比較例2]

予熱器11d、11eを用いず、第4縦型攪拌反応器6d、および第5横型攪拌反応器9eの条件を表1のように変えた以外は、実施例1と同様に重合反応を行った。得られたポリカーボネートの還元粘度は0.55、ガラス転移温度(Tig)は129℃、カラーb値は10.5、蟻酸含有量は8重量ppm、末端フェニル基濃度は25 μ eq/g、イソソルビド

末端二重結合は $15.0 \mu\text{eq/g}$ 、フェノール含有量は150重量ppm、5%熱減量温度は 338°C であった。これらの結果をまとめて表1に示した。

[0259] [表1]

表1

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
予熱器11a出口温度		$^\circ\text{C}$	180	180	—	—	180
第1型攪拌 反応器6a	内温	$^\circ\text{C}$	210	200	170	210	210
	加熱媒体温度	$^\circ\text{C}$	270	240	210	310	270
	温度差	$^\circ\text{C}$	60	40	40	100	60
	圧力	MPa	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101
	平均滞留時間	分	60	70	70	60	60
	還元粘度	dl/g	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01
予熱器11b出口温度		$^\circ\text{C}$	210	210	210	—	210
第2型攪拌 反応器6b	内温	$^\circ\text{C}$	210	210	210	210	210
	加熱媒体温度	$^\circ\text{C}$	240	240	240	275	240
	温度差	$^\circ\text{C}$	30	30	30	65	30
	圧力	kPa	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
	平均滞留時間	分	60	60	60	60	60
	還元粘度	dl/g	0.13	0.13	0.08	0.13	0.13
予熱器11c出口温度		$^\circ\text{C}$	215	215	215	—	215
第3型攪拌 反応器6c	内温	$^\circ\text{C}$	220	220	220	220	220
	加熱媒体温度	$^\circ\text{C}$	240	240	240	250	240
	温度差	$^\circ\text{C}$	20	20	20	30	20
	圧力	kPa	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	平均滞留時間	分	60	60	60	60	60
	還元粘度	dl/g	0.20	0.20	0.16	0.20	0.20
予熱器11d出口温度		$^\circ\text{C}$	225	225	225	—	—
第4型攪拌 反応器6d	内温	$^\circ\text{C}$	230	225	225	230	250
	加熱媒体温度	$^\circ\text{C}$	240	235	235	240	315
	温度差	$^\circ\text{C}$	10	10	10	10	65
	圧力	Pa	133	133	133	133	133
	平均滞留時間	分	60	70	90	60	30
	還元粘度	dl/g	0.25	0.25	0.21	0.25	0.24
予熱器11e出口温度		$^\circ\text{C}$	230	230	230	—	—
第5型攪拌 反応器9e	内温	$^\circ\text{C}$	230	230	230	230	245
	加熱媒体温度	$^\circ\text{C}$	240	235	240	240	290
	温度差	$^\circ\text{C}$	10	5	10	10	45
	圧力	Pa	133	133	133	133	133
	平均滞留時間	分	60	70	150	60	30
	還元粘度	dl/g	0.56	0.56	0.56	0.56	0.55
ポリマー	T _g	$^\circ\text{C}$	129	129	129	129	129
	ガラス転移温度	$^\circ\text{C}$	6.5	5.0	6.7	7.3	10.5
	カルビニル含有量	重量ppm	<2	<2	4	5	8
	末端フェニル基	$\mu\text{eq/g}$	82	95	45	22	25
	末端二重結合	$\mu\text{eq/g}$	4.0	3.0	8.5	11.0	15.0
	フェノール含有量	重量ppm	70	50	72	75	150
	熱減量温度	$^\circ\text{C}$	348	350	345	342	338

[0260] [実施例4]

前述した図2に示すように、型攪拌反応器4器及び横型攪拌反応器1器を有する連続製造装置により、以下の条件でポリカーボネートを製造した。

まず、各反応器を、表2のとおり、予め反応条件に応じた内温・圧力に設定した。

[0261] [表2]

表2

	圧力	温度
第1縦型攪拌反応器6a	常圧	180℃
第2縦型攪拌反応器6b	13.3kPa	210℃
第3縦型攪拌反応器6c	2kPa	220℃
第4縦型攪拌反応器6d	67Pa	230℃
第5横型攪拌反応器9a	67Pa	230℃

[0262] 次に、別途、原調工程にて窒素ガス雰囲気下、上記で蒸留精製したイソソルビド (ISOB) とトリシクロデカンジメタノール (TCDDM) とジフェニルカーボネート (DPC) とを、一定のモル比 ($DPC/ISOB/TCDDM = 1.03/0.7/0.3$) で混合し、140℃に加熱して、原料混合熔融液を得た。

続いて、この原料混合熔融液を、140℃に加熱した原料導入管を介して、前述した所定温度・圧力の±5%の範囲内に制御した第1縦型攪拌反応器6a内に連続供給し、平均滞留時間が60分になるように、槽底部のポリマー排出ラインに設けたバルブ (図示せず) の開度を制御しつつ、液面レベルを一定に保った。

また、上記原料混合熔融液の供給開始と同時に、第1縦型攪拌反応器6a内に触媒供給口5aから触媒として炭酸セシウム水溶液を、全ジヒドロキシ成分1モルに対し、 1.0μ モルの割合で連続供給した。

[0263] 第1縦型攪拌反応器6aの槽底から排出された重合反応液は、引き続き、第2縦型攪拌反応器6b、第3縦型攪拌反応器6c、第4縦型攪拌反応器6d (還元粘度は 0.25dl/g)、第5横型攪拌反応器9a (メガネ翼、 $L/D=4$) に、逐次、連続供給された。

重合反応の間、第1縦型攪拌反応器6aおよび第2縦型攪拌反応器6bの平均滞留時間が60分になるように、第4縦型攪拌反応器6dおよび第5横型攪拌反応器9aの平均滞留時間が45分になるように液面レベルを制御し、また、重合反応と同時に副生するフェノールの留去を行った。

[0264] 第5横型攪拌反応器からこうして得られたポリカーボネートの還元粘度は 0.60 、ガラス転移温度 (Tig) は 129°C 、カラーb値は 5.5 、蟻酸含有量は2重量ppm未満、末端フェニル基濃度は $90\mu\text{eq/g}$ 、イソソルビド末端二重結合は $2.5\mu\text{eq/g}$ 、フェノール含有量は40重量ppm、5%熱減量温度は 350°C であった。また、光弾性係数は

$9 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 、鉛筆高度はFであった。更に、このポリカーボネート共重合体を200℃でプレスし、厚さ約200 μm のフィルムに成形したときのd線の屈折率は1.5095、アッベ数は62であった。

[0265] [比較例3]

縦型2槽の反応槽からなるバッチ式重合装置を用いて、ポリカーボネートを製造した。原料調製槽に、イソソルビド (ISOB) 26.6重量部に対して、トリシクロデカンジメタノール (TCDDM) 15.3重量部、ジフェニルカーボネート (DPC) 58.0重量部、を槽内温度100℃以下で投入した。窒素雰囲気下に加圧、減圧を繰り返し、窒素置換した。原料調製槽を加熱する熱媒の温度は240℃から250℃とした。

[0266] その後、槽内温度を150℃にし、攪拌しながら、原料を溶解させた(約60分)。溶解後、ジャケット熱媒温度240℃にした反応槽に移送したのち、触媒として、炭酸セシウム 1.06×10^{-4} 重量部 (1.34×10^{-3} モル) (0.2%水溶液として調整) を反応槽に投入し、重合反応を開始した。次いで、圧力を常圧から13.3kPaに60分で減圧し、その後保持した。減圧開始と同時に、反応槽内温度を150から220℃まで90分で上昇させながら、発生するフェノールを反応槽外へ抜き出し、220℃、13.3kPaに到達した後、120分保持した。該プレポリマーの還元粘度は0.15dl/gであった。

[0267] 第2段目の工程として、反応槽温度を230℃まで、30分で上昇させた。同時に、反応槽内の圧力を60分で0.200kPa以下とし、発生するフェノールを溜出させた。このとき反応槽を加熱する熱媒温度は245から55℃とした。所定の攪拌トルクに到達後(第2段目の工程開始から約4時間)、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出して、ペレットを得た。

[0268] こうして得られたポリカーボネートの還元粘度は0.60、ガラス転移温度 (Tig) は129℃、カラーb値は12.5、蟻酸含有量は10重量ppm、末端フェニル基濃度は30 $\mu\text{eq/g}$ 、イソソルビド末端二重結合は15.5 $\mu\text{eq/g}$ 、フェノール含有量は970重量ppm、5%熱減量温度は337℃であった。

[0269] 以上、本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明は、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2007年12月13日付けで出願された日本国特許出願(特願200

7-322490)および2007年12月13日付けで出願された日本国特許出願(特願2007-322491)に基づくものであり、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0270] 本発明のポリカーボネートは、柔軟性が必要なフィルム、シート分野、耐熱性が必要なボトル、容器分野、衝撃強度が要求される種々の構造材料、さらには、カメラレンズ、ファインダーレンズ、CCDやCMOS用レンズなどのレンズ用途、液晶やプラズマディスプレイなどに利用される位相差フィルム、拡散シート、偏光フィルムなどのフィルム、シート、光ディスク、フィルム、シート、光学材料、光学部品、色素や電荷移動剤等を固定化するバインダーなどの用途への使用に適している。

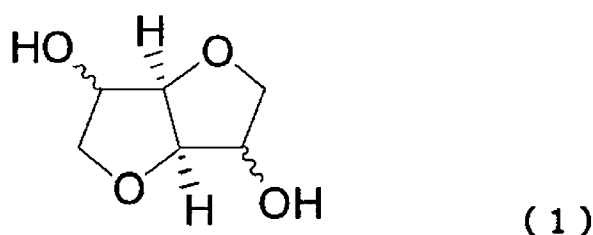
請求の範囲

- [1] 少なくとも二器の反応器を直列に用いて、分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有する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熔融重縮合してポリカーボネートを製造するに際し、反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を、生成したポリカーボネートの還元粘度が 0.10dl/g 以下のときは 80°C 以下とし、還元粘度が 0.10dl/g を超え 0.40dl/g 以下のときは 60°C 以下とし、還元粘度が 0.40dl/g を超えるときは 40°C 以下とすることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。
- [2] 第1段目の反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を、生成したポリカーボネートの還元粘度が 0.10dl/g 以下のときは 80°C 以下とし、還元粘度が 0.10dl/g を超え 0.40dl/g 以下のときは 60°C 以下とし、還元粘度が 0.40dl/g を超えるときは 40°C 以下とする、請求項1に記載の方法。
- [3] 最終段の反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を、生成したポリカーボネートの還元粘度が 0.30dl/g 以下のときは 60°C 以下とし、還元粘度が 0.30dl/g を超え 0.40dl/g 以下のときは 50°C 以下とし、還元粘度が 0.40dl/g を超えるときは 40°C 以下とする、請求項1または2に記載の方法。
- [4] 分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有する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、加熱媒体により加熱しながら熔融重縮合してポリカーボネートを製造する方法であって、
上記ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの混合物を、熔融下に、垂直回転軸と、この垂直回転軸に取り付けられた攪拌翼とを具備する縦型反応器に供給して、温度 $150^\circ\text{C}\sim 270^\circ\text{C}$ で重縮合反応を行い、還元粘度が $0.03\sim 0.40\text{dl/g}$ であるポリカーボネートを得る第1段目の重縮合工程と、
第1段目の重縮合工程で得られたポリカーボネートを、水平回転軸と、この水平回転軸にほぼ直角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼を有し、かつ水平回転軸の長さを L とし、攪拌翼の回転直径を D としたときに L/D が $1\sim 15$ である横型攪拌反応器に供給して、温度 $210^\circ\text{C}\sim 270^\circ\text{C}$ で重縮合反応を行い、還元粘度が $0.20\sim 1.70\text{dl/g}$ であるポリカーボネートを得る第2段目の重縮合工程を有することを特徴とす

るポリカーボネートの製造方法。

- [5] ジヒドロキシ化合物が、さらに、脂環式ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジヒドロキシ化合物、オキシアルキレングリコール類、芳香族ジヒドロキシ化合物及び環状エーテル構造を有するジオール類よりなる群から選ばれる少なくとも1種のジヒドロキシ化合物を含む、請求項1から4のいずれか1項に記載の方法。
- [6] 分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有する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含む、請求項1から5のいずれか1項に記載のポリカーボネートの方法。

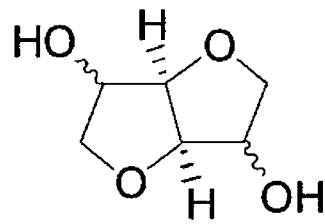
[化1]



- [7] 全ジヒドロキシ化合物に対する一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物の割合が10モル%以上である、請求項6に記載の方法。
- [8] 加熱媒体の温度が270℃以下である、請求項1から7のいずれか1項に記載の方法。
- [9] 分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有する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溶融重縮合して得られ、還元粘度が0.40 dl/g以上1.70以下であり、蟻酸含有量が5重量ppm未満であることを特徴とするポリカーボネート。
- [10] 末端フェニル基濃度が30 $\mu\text{eq/g}$ 以上である、請求項9に記載のポリカーボネート。
- [11] フェノール含有量が500重量ppm以下である、請求項9または10に記載のポリカーボネート。
- [12] 分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有する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含む、請求項9から11のいずれか1項

に記載のポリカーボネート

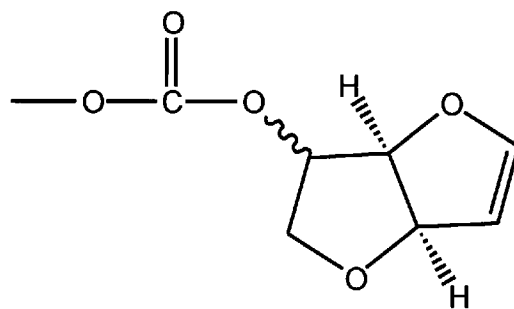
[化2]



(1)

- [13] 下記構造式(A)で表される末端二重結合の含有量が $10 \mu \text{eq/g}$ 以下である、請求項12に記載のポリカーボネート。

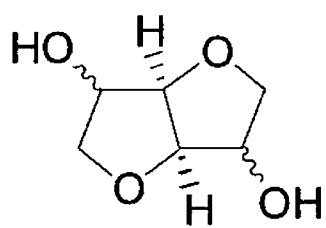
[化3]



(A)

- [14] 請求項1から8のいずれか1項に記載の方法により得られることを特徴とするポリカーボネート。
- [15] 還元粘度が 0.40dl/g 以上 1.70 以下であり、蟻酸含有量が 5 重量ppm未満である、請求項14に記載のポリカーボネート。
- [16] 末端フェニル基濃度が $30 \mu \text{eq/g}$ 以上である、請求項14または15に記載のポリカーボネート。
- [17] フェノール含有量が 500 重量ppm以下である、請求項14から16のいずれか1項に記載のポリカーボネート。
- [18] 下記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造を含む、請求項14から17のいずれか1項に記載のポリカーボネート

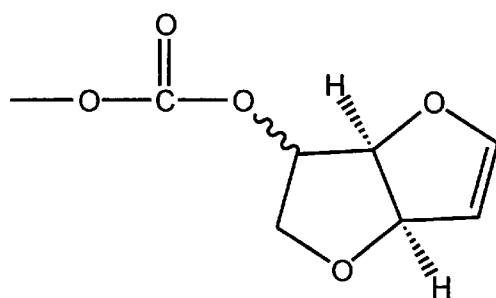
[化4]



(1)

- [19] 下記構造式(A)で表される末端二重結合の含有量が $10\mu\text{eq/g}$ 以下である、請求項18に記載のポリカーボネート。

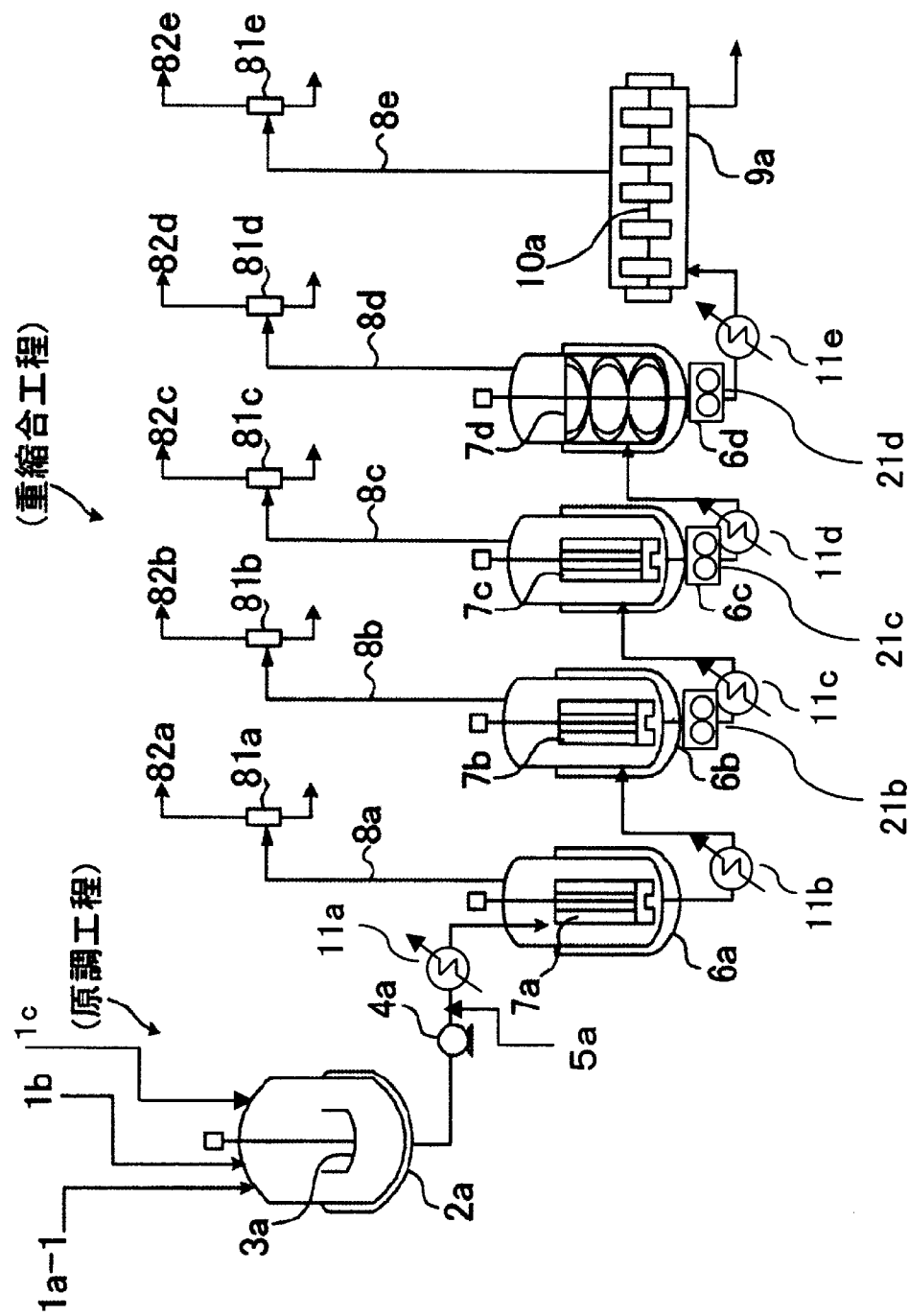
[化5]



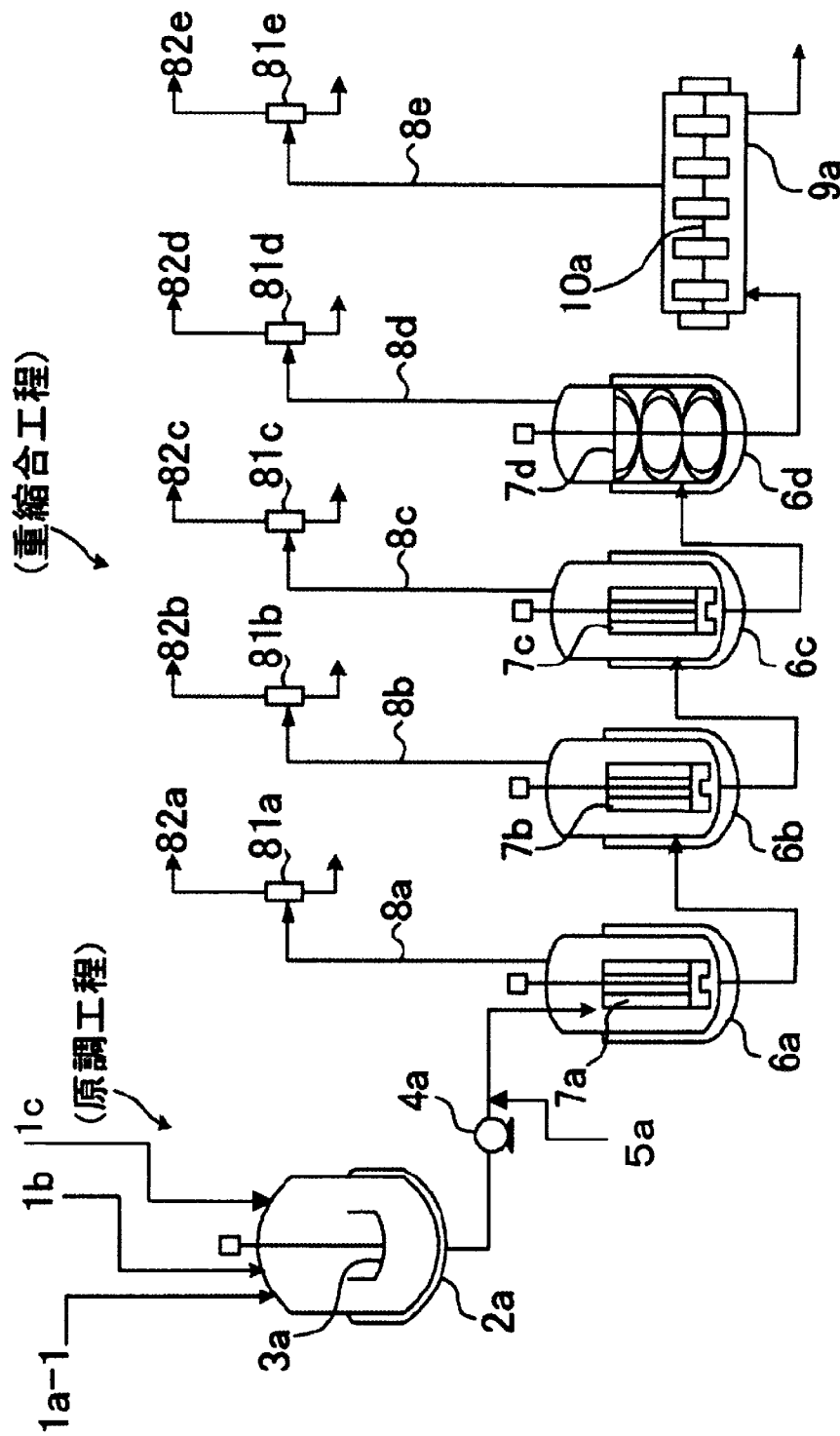
(A)

- [20] 請求項9から19のいずれか1項に記載のポリカーボネート又はその組成物からなることを特徴とする成形物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/072455

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
P, A	WO 2008/029746 A1 (Teijin Ltd.), 31 March, 2008 (31.03.08), Claims (Family: none)	1-3, 8, 14-20
P, A	WO 2007/148604 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 December, 2007 (27.12.07), Claims & JP 2008-24919 A	1-3, 8, 14-20
A	JP 09-268225 A (Teijin Ltd.), 14 October, 1997 (14.10.97), Claims & US 5858499 A & EP 787756 A2 & DE 69607929 T	1-3, 8, 14-20

☒ 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
23 March, 2009 (23.03.09)

Date of mailing of the international search report
31 March, 2009 (31.03.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/072455

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-101787 A (Teijin Ltd.), 21 April, 1998 (21.04.98), Claims (Family: none)	1-3, 8, 14-20
A	WO 2007/013463 A1 (Ube Industries, Ltd.), 01 February, 2007 (01.02.07), Claims (Family: none)	1-3, 8, 14-20
A	JP 10-330474 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Claims (Family: none)	1-3, 8, 14-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/072455

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:

The technical feature of the inventions of claims 1-3 and the inventions of claims 8, 14-20 referring to claims 1-3 relates to "temperature difference between a polymer in a reactor and a heating medium of 40°C or below"; the technical feature of the inventions of claims 4-7 relates to comprising a specific first polycondensation step and a specific second polycondensation step; and the technical feature of the inventions of claims 9-13 relates to "reduced viscosity of 0.40 to 1.70dl/g and formic acid content of less than 5ppm by weight".

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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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.: 1-3, 8, 14-20

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.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

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	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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
PA	WO 2008/029746 A1 (帝人株式会社) 2008.03.31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 8, 14-20
PA	WO 2007/148604 A1 (三菱化学株式会社) 2007.12.27, 特許請求の範囲 & JP 2008-24919 A	1-3, 8, 14-20
A	JP 09-268225 A (帝人株式会社) 1997.10.14, 特許請求の範囲 & US 5858499 A & EP 787756 A2 & DE 69607929 T	1-3, 8, 14-20

☒ 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

2 3 . 0 3 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 3 . 2 0 0 9

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)

4 J

9 5 4 3

▲吉▼澤 英一

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

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 請求の範囲の番号
A	JP 10-101787 A (帝人株式会社) 1998.04.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 8, 14-20
A	WO 2007/013463 A1 (宇部興産株式会社) 2007.02.01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 8, 14-20
A	JP 10-330474 A (旭化成工業株式会社) 1998.12.15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 8, 14-20

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の国際調査機関は認めた。

請求の範囲1－3に係る発明、及び当該請求の範囲を引用している請求の範囲8，14－20に係る発明の技術的特徴は、「反応器におけるポリマー温度と加熱媒体の温度差を・・・40℃以下」に関し、

請求の範囲4－7に係る発明の技術的特徴は、特定の第1段目の重縮合工程と特定の第2段目の重縮合工程を有する点に関し、

請求の範囲9－13に係る発明の技術的特徴は、「還元粘度が0.40dl/g以上1.70以下であり、蟻酸含有量が5重量ppm未満」に関するものである。

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ため、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ため、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1－3，8，14－20

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はあったが、異議申立てはなかった。