(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-179377
(P2017-179377A)
(43)公開日　平成29年10月5日(2017.10.5)

| (51)Int.Cl. | | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|
| C08G 64/04 | (2006.01) | C08G | 64/04 | 4J029 |

審査請求 有　請求項の数 3　ＯＬ　（全 38 頁）

(21)出願番号　特願2017-105926 (P2017-105926)
(22)出願日　平成29年5月29日 (2017.5.29)
(62)分割の表示　特願2013-201933 (P2013-201933)の分割
原出願日　平成25年9月27日 (2013.9.27)

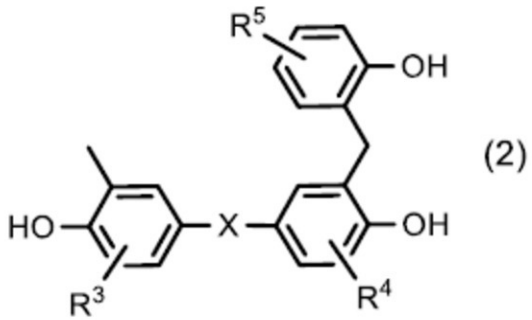
（特許庁注：以下のものは登録商標）
１．パイレックス

(71)出願人　000006035
三菱ケミカル株式会社
東京都千代田区丸の内１－１－１
(74)代理人　100099508
弁理士　加藤　久
(74)代理人　100093285
弁理士　久保山　隆
(74)代理人　100182567
弁理士　遠坂　啓太
(72)発明者　西原　涼平
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
(72)発明者　高橋　功
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

最終頁に続く

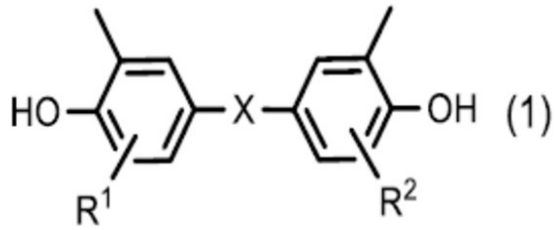
(54)【発明の名称】ポリカーボネート樹脂

(57)【要約】　（修正有）
【課題】表面硬度が高く、黄色み等の色調悪化が少ないポリカーボネート樹脂の提供。
【解決手段】２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン（ＢＰＣ）に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂であって、式（１）で表される化合物に由来する構造単位の含有量が１～４０ｐｐｍであるポリカーボネート樹脂。



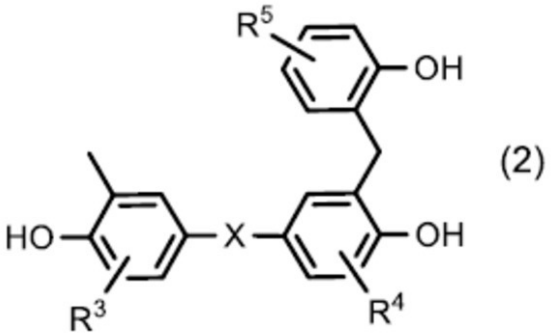

【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１）で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂であって、前記ポリカーボネート樹脂に含有される下記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の含有量が０．１ｐｐｍ以上４０ｐｐｍ以下であることを特徴とするポリカーボネート樹脂。
【化１】



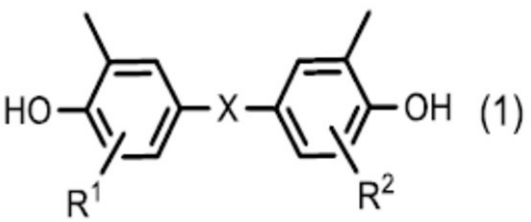
（式（１）において、$R^1$及び$R^2$は、それぞれ独立に、水素、置換若しくは無置換の炭素数１以上２０以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Ｘは、単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルキリデン基、置換若しくは無置換の硫黄原子、又は酸素原子を示す。）

【化２】



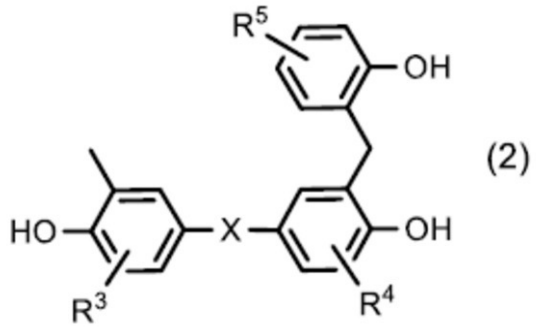
（式（２）において、$R^3$、$R^4$および$R^5$は、それぞれ独立に、水素、置換若しくは無置換の炭素数１以上２０以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Ｘは、単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルキリデン基、置換若しくは無置換の硫黄原子、又は酸素原子を示す。）
【請求項２】
前記ポリカーボネート樹脂が、そのポリカーボネート樹脂から２８０℃にて成形された厚さ３ｍｍの成形体の$b^*$値が１以上２以下、且つ$L^*$値が９６．０以上、９６．５以下であることを特徴とする請求項１に記載のポリカーボネート樹脂。
【請求項３】
前記ポリカーボネート樹脂中の長周期型周期表第１族および第２族の金属の含有量総量が、前記ポリカーボネート樹脂を構成する全ジヒドロキシ化合物に由来する繰返し単位１モルに対して３．０×$10^{-6}$モル以上１０．０×$10^{-6}$モル以下であることを特徴とする請求項１または２に記載のポリカーボネート樹脂。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この発明は、ポリカーボネート樹脂およびポリカーボネート樹脂組成物およびその製造方法に関する。より詳しくは、色調が良好で、表面硬度の高いポリカーボネート樹脂およびポリカーボネート樹脂組成物およびその製造方法に関するものである。
【背景技術】

【０００２】
ポリカーボネート樹脂は、機械的強度，電気的特性，透明性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして、電気・電子機器分野、自動車分野等様々な分野において幅広く利用されている。近年、これら用途分野においては、成形加工品の薄肉化、小型化、軽量化が進展し、成形素材のさらなる性能向上が要求され、その中でも薄肉でも高硬度であるポリカーボネート樹脂の開発が望まれるようになり、いくつかの提案がなされている。
【０００３】
例えば、従来のビスフェノールＡとは異なるビスフェノール類を用いて表面硬度に優れたポリカーボネートやコポリカーボネートとする方法（特許文献１、特許文献２）、ジメチルビスフェノールシクロヘキサンタイプのポリカーボネートとビスフェノールＡタイプのポリカーボネートとのブレンドにより流動性や硬度のバランスを取る方法（特許文献３）等が知られている。
【０００４】
また、ポリカーボネート樹脂は、その構造に含まれるジヒドロキシ化合物の構造単位によっては着色し、黄色みがあるものになることが指摘されており、例えば、特許文献４には、ブルーイング剤を含有させることで色調を改善するものが開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開昭６４－０６９６２５号公報
【特許文献２】特開平０８－１８３８５２号公報
【特許文献３】国際公開第２００９／０８３９３３号パンフレット
【特許文献４】特開２０１２－２１４６６５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
従前知られた技術による表面硬度の高いポリカーボネート樹脂は、従前知られた表面硬度の低いポリカーボネート樹脂（例えばビスフェノールＡを構造単位として有するポリカーボネート樹脂）と比較して、色調（黄色度）や明度が悪い場合があった。その場合、前述の特許文献４のように、ブルーイング剤等の着色剤を添加したポリカーボネート樹脂組成物とすることで、色調を改善させることがあった。しかしながら、ブルーイング剤を混合し色調（黄色度）を改善したとしても、明度が低下しやすいという問題があった。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記の発明が上記目的に合致することを見出し、本発明に至った。
【０００８】
すなわち、本発明は、以下の発明に係るものである。
＜１＞　下記式（１）で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂であって、前記ポリカーボネート樹脂に含有される下記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の含有量が０．１ｐｐｍ以上４０ｐｐｍ以下であるポリカーボネート樹脂。
【化１】



（式（１）において、$R^1$及び$R^2$は、それぞれ独立に、水素、置換若しくは無置換の炭素数１以上２０以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Ｘは、単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルキリデン基、置換若しくは無置換の硫黄原子、又は酸素原子を示す。）

【化２】




(2)

（式（２）において、$R^3$、$R^4$および$R^5$は、それぞれ独立に、水素、置換若しくは無置換の炭素数１以上２０以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Ｘは、単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルキリデン基、置換若しくは無置換の硫黄原子、又は酸素原子を示す。）

＜２＞　前記ポリカーボネート樹脂が、そのポリカーボネート樹脂から２８０℃にて成形された厚さ３ｍｍの成形体のｂ*値が１以上２以下、且つＬ*値が９６．０以上、９６．５以下であることを特徴とする前記＜１＞記載のポリカーボネート樹脂。

＜３＞　前記ポリカーボネート樹脂中の長周期型周期表第１族および第２族の金属の含有量総量が、ポリカーボネート樹脂を構成する全ジヒドロキシ化合物に由来する繰返し単位１モルに対して３．０×１０$^{-6}$モル以上１０．０×１０$^{-6}$モル以下であることを特徴とする前記＜１＞または＜２＞に記載のポリカーボネート樹脂。

＜４＞　前記＜１＞乃至＜３＞のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂と、ブルーイング剤とを含有するポリカーボネート樹脂組成物であって、前記ポリカーボネート樹脂組成物から２８０℃にて成形された厚さ３ｍｍの成形体のｂ*値が０．３以上０．８以下、且つＬ*値が９５．０以上９６．０以下であり、且つ、鉛筆硬度がＦ以上であることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

＜５＞　前記ポリカーボネート樹脂組成物における、前記ブルーイング剤の配合量が、前記ポリカーボネート樹脂１００重量部に対して、０．１×１０$^{-4}$重量部以上１０．０×１０$^{-4}$重量部以下であることを特徴とする前記＜４＞に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

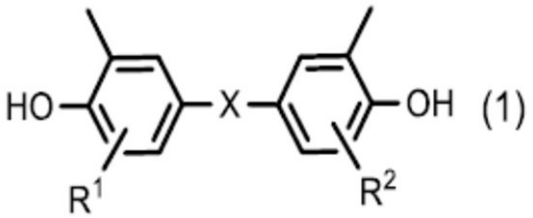
＜６＞　芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを原料調整槽にて溶融混合して溶融原料とし、次いで、当該溶融原料を貯槽を介して連続的に重縮合反応槽に送液して重縮合反応させるポリカーボネート樹脂の製造方法において、前記原料調整槽に不活性ガスを流通し、前記不活性ガスの１時間あたりの流量が前記原料調整槽の気相部の容積に対して標準状態における体積流量として５倍以上であることを特徴とする前記＜１＞乃至＜３＞のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

＜７＞　前記原料調整槽内の溶融原料の滞留時間が０．５時間から１２時間の範囲内であることを特徴とする前記＜６＞に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

＜８＞　前記原料調整槽内の溶融原料の溶融温度が１１０℃以上１８０℃以下であることを特徴とする前記＜６＞または＜７＞のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

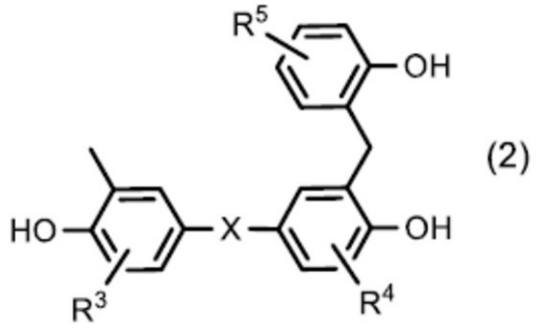
＜９＞　溶解槽において上記一般式（１）で表される化合物をアルカリ水溶液に溶解し、ジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液を調製し、次いで塩化カルボニルと反応させる製造法にて得られたポリカーボネート樹脂の製造方法において、前記ジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液のＡＰＨＡが３０以下であることを特徴とする前記＜１＞乃至＜３＞のいずれ

かに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
＜１０＞　前記溶解槽内に不活性ガスを流通し、前記不活性ガスの１時間当たりの流量が前記溶解槽内の気相部容積に対して標準状態における体積流量として１．５倍以上であることを特徴とする前記＜９＞に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
＜１１＞　前記溶解槽内の容積容量に対する、前記溶解槽内のジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液の体積比が４５％以上であることを特徴とする前記＜９＞または＜１０＞に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
＜１２＞　前記＜６＞乃至＜１１＞のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法により製造されるポリカーボネート樹脂とブルーイング剤とを含有するポリカーボネート樹脂組成物の製造方法であって、ポリカーボネート樹脂の重縮合反応槽に直接連結された押出機にてブルーイング剤を添加することを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物の製造方法。
【発明の効果】
【０００９】
本発明によれば、従前知られるポリカーボネート樹脂と比較して、表面硬度が高く、黄色み等の色調悪化が少ないポリカーボネート樹脂、およびブルーイング剤混合後も高い透明性と優れた色調を有するポリカーボネート樹脂組成物を得ることが出来る。また、そのようなポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート樹脂組成物をより高品質に、かつ効率よく製造する方法を提供するものである。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
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。
【００１１】
本発明は、下記式（１）で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂であって、前記ポリカーボネート樹脂に含有される下記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の含有量が０．１ｐｐｍ以上４０ｐｐｍ以下であることを特徴とするポリカーボネート樹脂に関するものである。
【化３】




（式（１）において、$R^1$及び$R^2$は、水素、それぞれ独立に、水素、置換若しくは無置換の炭素数１以上２０以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Ｘは、単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルキリデン基、置換若しくは無置換の硫黄原子、又は酸素原子を示す。）

【化４】



(2)

（式（２）において、$R^3$、$R^4$および$R^5$は、それぞれ独立に、水素、置換若しくは無置換の炭素数１以上２０以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Ｘは、単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルキリデン基、置換若しくは無置換の硫黄原子、又は酸素原子を示す。）

【００１２】

＜ポリカーボネート樹脂＞

本発明のポリカーボネート樹脂は、式（１）で表される化合物に由来する繰返し単位を有する。式（１）中、$R^1$及び$R^2$は、それぞれ独立に、水素、置換若しくは無置換の炭素数１以上２０以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Ｘは、単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルキリデン基、置換若しくは無置換の硫黄原子、又は酸素原子を示す。

【００１３】

$R^1$及び$R^2$の、置換若しくは無置換の炭素数１以上２０以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｓｅｃ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基等が挙げられる。置換若しくは無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、トリル基、４－メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【００１４】

これらの中でも、$R^1$及び$R^2$は、水素、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、４－メチルフェニル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。ここで、式（１）における$R^1$、$R^2$の結合位置は、それぞれのフェニル環上のＸに対して２位、３位、５位及び６位から選ばれる任意の位置である。これらの中でも、好ましくはＸに対して３位、５位である。

【００１５】

式（１）において、Ｘは、単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルキリデン基、置換若しくは無置換の硫黄原子、又は酸素原子を示す。置換若しくは無置換の硫黄原子としては、例えば、－Ｓ－、－$SO_2$－等が挙げられる。置換若しくは無置換のアルキレン基、及び置換若しくは無置換のアルキリデン基を以下に示す。

【００１６】

【化５】



(3)

【００１７】

ここで、$R^6$及び$R^7$は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数１以

上２０以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Ｚは、置換若しくは無置換の炭素数４～炭素数２０のアルキレン基又はポリメチレン基を示す。ｎは、１～１０の整数を示す。$R^6$及び$R^7$の、置換若しくは無置換の炭素数１以上２０以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｓｅｃ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基等が挙げられる。置換若しくは無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、トリル基、４－メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【００１８】

これらの中でも、$R^6$及び$R^7$は、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、又は４－メチルフェニル基が好ましく、更にはメチル基が好ましく、特に、$R^6$及び$R^7$の両方がメチル基であり、ｎが１、つまり式（１）のＸがイソプロピリデン基であることが好ましい。

Ｚは、式（１）において、２個のフェニル基を結合する炭素と結合して、置換若しくは無置換の二価の炭素環を形成する。二価の炭素環としては、例えば、シクロペンチリデン基、シキロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基、シクロドデシリデン基、アダマンチリデン基等のシクロアルキリデン基（好ましくは、炭素数５～８）が挙げられる。置換されたものとしては、これらのメチル置換基、エチル置換基を有するもの等が挙げられる。これらの中でも、シクロヘキシリデン基、シキロヘキシリデン基、シクロドデシリデン基のメチル置換体が好ましい。

【００１９】

本発明のポリカーボネート樹脂は、式（１）で表される化合物の中でも、本発明のポリカーボネート樹脂は、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン（ＢＰＣ）に由来する繰返し単位を有するものであることが、特に好ましい。

【００２０】

本発明のポリカーボネート樹脂は、少なくとも式（１）で表される化合物に由来する繰返し単位を有するが、その含有量は、ジヒドロキシ化合物に由来する全繰返し単位に対して式（１）で表される化合物に由来する繰返し単位が５０重量％以上であることが好ましく、より好ましくは７０重量％以上、さらに好ましくは９０重量％以上である。式（１）で表される構造単位量が過度に少ないと、表面硬度や流動性が劣る傾向がある。

【００２１】

本発明のポリカーボネート樹脂は、更に、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位を特定量含むものである。本発明において、本発明のポリカーボネート樹脂が含有する前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の量は、本発明のポリカーボネート樹脂を後述の方法によりアルカリ加水分解した際に、液体クロマトグラフィーにて測定された値で定義される。

【００２２】

本発明のポリカーボネート樹脂において、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位を含有する場合の含有量は、０．１ｐｐｍ以上４０ｐｐｍ以下であるが、１ｐｐｍ以上２０ｐｐｍ以下が好ましく、１ｐｐｍ以上１５ｐｐｍ以下がより好ましい。本発明は、前記式（２）で表される化合物の含有量が、ポリカーボネート樹脂の黄色み及び明度に与える影響が大きいことを見出したことに基づくものであり、この前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の含有量が多すぎる場合、黄色化しやすく明度が低下する原因となる。

【００２３】

［式（２）で表される化合物］

本発明の式（２）で表される化合物において、$R^3$、$R^4$および$R^5$は、それぞれ独立に、水素、置換若しくは無置換の炭素数１以上２０以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Ｘは、単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルキリデン基、置換若しくは無置換の硫黄原子、又は酸素原子を示し、式（１）に示すＸと同様である。

【００２４】
この式（２）で表される化合物は、ポリマーの原料が加温下であり、かつ原料を混合する工程において酸素に接することにより、生成していると推測される。また、式（２）で表される化合物が直接色調を悪化させているのではなく、式（２）で表される化合物が生成する際に、同時にさらに微量の着色原因成分が生成していると推測される。着色成分は非常に微量であるため、通常の方法では検出が困難であるが、これらの式（２）で表される化合物の発生量および残存量を調整することで、色調及び明度を良化させることができる。これら式（２）で表される化合物の構造は、ポリカーボネート樹脂中ではその構造より分岐点となっていると推測される。これら式（２）で表される化合物で表される構造は、いわゆるビスフェノールＡを原料としたポリカーボネートでは観測されておらず、本発明のポリカーボネート樹脂特有の構造と考えられる。このため、この式（２）で表される化合物の量を低減させるためには、後述するような製造時の条件を調節することが効率的である。

【００２５】
［アルカリ加水分解による定量方法］
本発明のポリカーボネート樹脂の有する、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の量は、本発明のポリカーボネート樹脂をアルカリ加水分解した際に、液体クロマトグラフィーにて測定された値で定義される。その測定方法としては、ポリカーボネート樹脂０．５ｇを塩化メチレン５ｍＬに溶解した後、メタノール４５ｍＬおよび２５重量％水酸化ナトリウム水溶液５ｍＬを加え、７０℃で３０分間攪拌して得られた溶液を、液体クロマトグラフィーにて分析し、式（２）で表される化合物に由来する構造単位の量を定量する。

【００２６】
液体クロマトグラフィーによる、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の量の測定は、例えば以下の条件で可能である。
（分析条件）
液体クロマトグラフィー装置：（株）島津製作所製
システムコントローラ：ＣＢＭ－２０Ａ
ポンプ：ＬＣ－１０ＡＤ
カラムオーブン：ＣＴＯ－１０ＡＳｖｐ
検出器：ＳＰＤ－Ｍ２０Ａ
分析カラム：ＹＭＣ－Ｐａｃｋ　ＯＤＳ－ＡＭ　７５ｍｍ×Φ４．６ｍｍ
オーブン温度：４０℃
検出波長：２８０ｎｍ
溶離液：Ａ液：０．１％トリフルオロ酢酸水溶液、Ｂ液：アセトニトリル
Ａ／Ｂ＝６０／４０（ｖｏｌ％）からＡ／Ｂ＝９５／５（ｖｏｌ％）まで２５分間でグラジエント
流量：１ｍＬ／ｍｉｎ
試料注入量：２０μＬ

【００２７】
また、より具体的に、式（１）で表される化合物が２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパンである場合を例にとると、（２）で表される化合物に由来する構造単位である化合物を化合物Ａとすると、化合物Ａは、上記液体クロマトグラフィー条件にて、下記リテンションタイムに観測される。

【００２８】
式（２）で表される化合物Ａのリテンションタイム：１４．８分
各化合物の特定は、上記リテンションタイムに観測されるピークに相当する部分を分取し、分取したサンプルの$^{1}$Ｈ　ＮＭＲ、$^{13}$Ｃ　ＮＭＲ、質量分析法（ＭＳ）、赤外線吸収スペクトル（ＩＲスペクトル）等により実施することができる。

【００２９】

＜ポリカーボネート樹脂の物性＞
本発明のポリカーボネート樹脂は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比（Ｍｗ／Ｍｎ）が、３．０以上５．０以下の範囲であることが好ましい。さらに、（Ｍｗ／Ｍｎ）は、３．０以上４．０以下の範囲がより好ましい。（Ｍｗ／Ｍｎ）が過度に小さいと、溶融状態での流動性が増大し成形性が低下する傾向にある。一方、（Ｍｗ／Ｍｎ）が過度に大きいと、溶融粘度が増大し成形困難となる傾向がある。
【００３０】
本発明のポリカーボネート樹脂は、ＪＩＳ　Ｋ５４００に準拠した鉛筆硬度が、ＨＢ以上であることが好ましい。ポリカーボネート樹脂の鉛筆硬度は、より好ましくは、Ｆ以上であり、さらに好ましくはＨ以上であり、最も好ましくは２Ｈ以上である。但し、通常、３Ｈ以下である。鉛筆硬度がＨＢ未満のポリカーボネート樹脂では表面が傷つきやすく、従来のビスフェノールＡ型のポリカーボネート樹脂では鉛筆硬度は２Ｂであり不十分である。
【００３１】
本発明のポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度は、好ましくは３０ｐｐｍ以上、より好ましくは１００ｐｐｍ以上、さらに好ましくは、３００ｐｐｍ以上、最も好ましくは、５００ｐｐｍ以上である。但し、２０００ｐｐｍ以下、好ましくは１８００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１２００ｐｐｍ以下、最も好ましくは１０００ｐｐｍ以下である。ポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度が過度に小さいと、成形時の初期色相が悪化する傾向がある。末端水酸基濃度が過度に大きいと、滞留熱安定性が低下する傾向がある。
【００３２】
本発明のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、通常１２，０００以上、好ましくは１５，０００以上、より好ましくは１８，０００以上、特に好ましくは２０，０００以上、最も好ましくは２２，０００以上である。また、通常１００，０００以下、好ましくは５０，０００以下、より好ましくは４０，０００以下、特に好ましくは３５，０００以下である。粘度平均分子量が低すぎると、難燃性および機械的物性が低下する虞がある。また、粘度平均分子量が高すぎると、流動性が低下し、異物量が多くなる虞がある。
【００３３】
本発明のポリカーボネート樹脂は、そのポリカーボネート樹脂から２８０℃にて成形された厚さ３ｍｍの成形体のｂ*値が１以上２以下、且つＬ*値が９６．０以上９６．５以下であることが好ましい。このような、ｂ*、Ｌ*のポリカーボネート樹脂とし、樹脂自体の黄色みを低下させ明度を向上させることで、この樹脂から成型される成型品等は、色調が優れかつくすみが少ないものとすることができる。さらに、この樹脂にブルーイング剤等を加えた樹脂組成物とする時、色調の改善（黄色みを帯びた状態から無色に近い状態）のために添加するブルーイング剤の量を低減することができる。これは、ブルーイング剤の使用量の低減に加えて、さらに、Ｌ*に代表されるような明度の低下の効果もあり、得られる樹脂組成物およびその成型品の色調、くすみといった点から優れた樹脂成型品とすることにも資する。
【００３４】
ここで、ｂ*値とＬ*値を測定するための成形体は、射出成形機を用い、ポリカーボネート組成物をシリンダー温度２８０℃、金型温度９０℃で、縦５０ｍｍ横５０ｍｍ厚さ３ｍｍの平板状成型品に連続成形したものである。なお、本発明においてはこのシリンダー温度を、ポリカーボネート樹脂の成型体の成型温度と呼ぶ。また、前記ｂ*値またはＬ*値は、国際照明委員会（ＣＩＥ）が策定した、人間の目で見える全ての色を３つの座標［ＣＩＥ　Ｌ*ａ*ｂ*（ＣＩＥＬＡＢ）］で表現したときの、２つの座標である。ＣＩＥＬＡＢ法より標準白色板上に平板状成型品を置き上部から測定し、黄色みはｂ*値、透明性（明度）はＬ*値として評価できる。
【００３５】
この、本発明のポリカーボネート樹脂から成形される成形体のｂ*値は１以上２以下が

好ましく、かつ、L*値が９６．０以上、９６．５以下であることが好ましい。b*値は、より好ましくはb*値が１．１以上１．８以下、さらに好ましくは１．６以下、最も好ましくは１．４以下である。また、L*値は、さらに好ましくは９６．１以上９６．４以下、最も好ましくは９６．３以下である。この範囲から外れるとき、黄色みを帯びた樹脂となり透明性が劣る場合がある。また、この樹脂を用いる場合、この黄色みを改善するために添加するブルーイング剤が多く必要になり、明度が低下し、くすむ場合がある。一方で、黄色みやこの明度は、式（１）で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂そのものの固有の特性でもあることから、単独の樹脂としてb*値を前記範囲より低くすることは難しく、またそのL*値を前記範囲より高くすることも難しい。

【００３６】

本発明のポリカーボネート樹脂は、長周期型周期表第１族および第２族の金属の含有量総量がポリカーボネート樹脂を構成する全ジヒドロキシ化合物に由来する繰返し単位１モルに対して１０．０×１０$^{-6}$モル以下であることが好ましい。より好ましくは８×１０$^{-6}$モル以下、さらに好ましくは６．５×１０$^{-6}$モル以下である。一方、その下限は製造法により変化するが、溶融法により製造する場合、一般的に２．０×１０$^{-6}$モル以上であり、好ましくは３．０×１０$^{-6}$モル以上である。界面法による場合、この値はこの下限よりも低い値とすることもできる。上記下限量より少なければ、色調や明度が悪化する虞があり、多い場合は、ポリマー色相が悪化し、溶媒に不溶のゲル状物や異物が発生して外観不良およびポリカーボネート樹脂の機械物性が低下する虞がある。

【００３７】

本発明は、前記ポリカーボネート樹脂と、ブルーイング剤とを含有するポリカーボネート樹脂組成物であって、前記ポリカーボネート樹脂組成物を２８０℃にて成形した厚さ３ｍｍの成形体のb*値が０．３以上０．８以下、且つL*値が９５．０以上９６．０以下であり、且つ、鉛筆硬度がＦ以上であるポリカーボネート樹脂組成物として達成することが好ましい。

【００３８】

［ブルーイング剤］

本発明のポリカーボネート樹脂には、重合体（または、必要に応じて添加する紫外線吸収剤）に基づく黄色みを打ち消すためにブルーイング剤を配合することが好ましい。本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、ブルーイング剤の添加量は、通常、ポリカーボネート樹脂を１００重量部とした場合、０．１×１０$^{-4}$～１０．０×１０$^{-4}$重量部の割合で配合されることが好ましい。配合割合が少な過ぎると黄色みの打ち消し効果が少なく、多すぎると明度が低下する傾向となり好ましくない。

【００３９】

また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、ブルーイング剤を配合することによって、ポリカーボネート樹脂組成物から成形された厚さ３ｍｍの成形体のb*値が０．３以上０．８以下、且つL*値が９５．０以上となるように、適宜選択し調整して使用する。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物から成形された厚さ３ｍｍの成形体のb*値が０．３以上０．８以下、且つ、L*値が９５．０以上になるように調整可能なものであれば、通常ポリカーボネート樹脂組成物に使用されるブルーイング剤から適宜選択し調整して使用すればよく、複数種のブルーイング剤を使用してもよい。なお、ブルーイング剤を含有するポリカーボネート樹脂組成物のL*値の上限は、一般的に９６．０以下である。

【００４０】

前記ブルーイング剤は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物から成形された厚さ３ｍｍの成形体のb*値およびL*値を、前記したような範囲に調整可能であれば、その量に特に制限は無い。通常L*値が９５以上になるようにするには、ブルーイング剤の使用量は少ない方が好ましく、使用するブルーイング剤の種類も少ない方が好ましい。本発明においては、前述のように、式（２）で表される化合物に由来する構造単位の含有量を調製す

ること等により、ブルーイング剤の添加量が少なくてもｂ*値を十分に低下させることができ、これに伴い、Ｌ*値の低下を抑制することができ、明度が高くくすみが少ない樹脂製組成物とすることができる。

【００４１】

より具体的には、本発明のポリカーボネート樹脂組成物におけるブルーイング剤の配合量は、通常、ポリカーボネート樹脂を１００重量部とした場合、好ましくは０．１×１０$^{-4}$重量部以上１０．０×１０$^{-4}$重量部以下、より好ましくは０．３×１０$^{-4}$重量部以上５．０×１０$^{-4}$重量部以下、特に好ましくは０．３×１０$^{-4}$重量部以上２．０×１０$^{-4}$重量部以下で配合することが好ましい。

【００４２】

ブルーイング剤の配合割合が少な過ぎると、ポリカーボネート樹脂組成物から成形された厚さ３ｍｍの成形体のｂ*値を０．３以上０．８以下にすることが困難な場合がある。一方で、配合割合が多すぎると明度が低下するため、Ｌ*値を９５以上とすることができない場合がある。特にブルーイング剤を配合しない状態でのポリカーボネート樹脂のｂ*値が高いと、本発明のポリカーボネート樹脂組成物から成形された厚さ３ｍｍの成形体のｂ*値を０．３以上０．８以下にするには、ブルーイング剤の配合量を増やさざるを得ないが、ブルーイング剤の配合量が増えるとＬ*値が低下する傾向にあるため、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を得ることが困難になる。従って、ｂ*値を０．３以上０．８以下、且つＬ*値を９５以上にするには、原料中の第１族金属量を低減したり、原料中のアルデヒド化合物やモノヒドロキシ化合物を低減したり、原料の投入温度や速度などの条件を調節したり、反応器として横型の反応器を採用したり、重合反応時の温度条件や圧力条件を調節したり、触媒の種類や量を適宜選択したりすることも有効である。

【００４３】

本発明で用いるブルーイング剤としては、ポリカーボネート樹脂組成物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が、吸収波長の観点からは、極大吸収波長が５２０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の染料が好ましく、極大吸収波長が５４０ｎｍ以上５８０ｎｍ以下の染料がより好ましい。

【００４４】

極大吸収波長が５２０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の染料としては、例えば、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ ２１に代表されるモノアゾ系染料、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｂｌｕｅ ２［ＣＡ．Ｎｏ（カラーインデックスＮｏ）４２５６３］に代表されるトリアリールメタン系染料、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｂｌｕｅ ２５［ＣＡ．Ｎｏ７４３５０］に代表されるフタロシアニン系染料および一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１３［ＣＡ．Ｎｏ６０７２５］に代表されるアンスラキノン系染料が挙げられる。これらの中でもアンスラキノン系染料が、入手容易であり好ましい。

【００４５】

本発明で用いるのに好ましいアンスラキノン系ブルーイング剤の具体例としては、例えば、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１３［ＣＡ．Ｎｏ（カラーインデックスＮｏ）６０７２５；商標名 ランクセス社製「マクロレックスバイオレットＢ」、三菱化学（株）製「ダイアレジンブルーＧ」、住友化学工業（株）製「スミプラストバイオレットＢ」］、Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１４、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ３１［ＣＡ．Ｎｏ６８２１０；商標名 三菱化学（株）製「ダイアレジンバイオレットＤ」］、Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ３３［ＣＡ．Ｎｏ６０７２５；商標名 三菱化学（株）製「ダイアレジンブルーＪ」］、Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ３６［ＣＡ．Ｎｏ６８２１０；商標名 ランクセス社製「マクロレックスバイオレット３Ｒ」］、Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｂｌｕｅ４５［ＣＡ．Ｎｏ６１１１０；商標名 サンド社製「テトラゾールブルーＲＬＳ」］、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｂｌｕｅ９４［ＣＡ．Ｎｏ６１５００；商標名 三菱化学（株）製「ダイアレジンブルーＮ」］、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｂｌｕｅ９７［ランクセス社製「マクロレックスブルーＲＲ」］、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｂｌｕｅ４５、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｂｌｕｅ８７および一般名Ｄｉｓｐｅｒｓｅ Ｖｉｏｌｅｔ２８が挙げられる。

【００４６】
これらの中でも、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１３［ランクセス社製「マクロレックスバイオレットＢ」］、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ３６［ランクセス社製「マクロレックスバイオレット３Ｒ」］、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｂｌｕｅ９７［ランクセス社製「マクロレックスブルーＲＲ」］が好ましく、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１３［ランクセス社製「マクロレックスバイオレットＢ」］がより好ましい。中でも特に、一般名Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１３［ＣＡ．Ｎｏ（カラーインデックスＮｏ）６０７２５；商標名 ランクセス社製「マクロレックスバイオレットＢ」および三菱化学（株）製「ダイアレジンブルーＧ」、住友化学工業（株）製「スミプラストバイオレットＢ」］が好ましい。

【００４７】
前記ブルーイング剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよいが、ブルーイング剤の総使用量（配合量）は相対的に少なくする方が好ましく、使用するブルーイング剤の種類も少ない方が好ましい。
本発明において、ポリカーボネート樹脂に配合する上記のブルーイング剤の配合時期、配合方法は特に限定されない。配合時期としては、例えば、重合反応前に原料とともに添加しそのまま重合を行う方法、重合反応終了時に配管や押出機で配合・混合する方法、ポリカーボネート樹脂と他の配合剤との混練途中等のポリカーボネート樹脂が溶融した状態のときに押出機等を用い配合・混合する方法、ペレット又は粉末等の固体状態のポリカーボネート樹脂とブレンド・混練する方法等が挙げられるが、重合反応終了後に押出機を使って配合・混合することが、ブルーイング剤の分散を良くし、$b^*$値と$L^*$の両立を図りやすいため好ましい。特に重縮合反応終了後に溶融状態のまま押出機に導入し、ブルーイング剤を配合すると熱履歴や酸素混入の影響を最小限に抑えられるため好ましい。

【００４８】
配合方法としては、例えば、ポリカーボネート樹脂にブルーイング剤を直接混合又は混練する方法；少量のポリカーボネート樹脂又は他の樹脂等とブルーイング剤を用いて作成した高濃度のマスターバッチとして混合する方法；などが挙げられる。

【００４９】
＜ポリカーボネート樹脂の製造方法＞
次に、本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法について説明する。本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法に特に制限は無く、前記式（１）で表される化合物に由来する繰返し単位を有し、更に、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位を、特定量含むものとなるように製造可能であれば、如何なる方法で製造しても構わない。通常ポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシ化合物成分と、カーボネート形成性化合物成分とを重合することにより得られる。

【００５０】
本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法には、前記式（１）で表される化合物を含有するジヒドロキシ化合物成分と、カーボネート形成性化合物成分として炭酸ジエステルを用いたエステル交換反応に基づく溶融重縮合法（以下、「溶融法」と略記することがある。）、前記式（１）で表される化合物を含有するジヒドロキシ化合物成分と、カーボネート形成性化合物成分として塩化カルボニルを用いた界面重縮合法（以下、「界面法」と略記することがある。）が挙げられる。

【００５１】
（溶融法）
本発明の製造方法の一つとして、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを原料調整槽にて溶融混合して溶融原料とし、次いで、当該溶融原料を貯槽を介して連続的に重縮合反応槽に送液して重縮合反応させるポリカーボネート樹脂製造方法、すなわち溶融法に関する。ここで溶融法による本発明の効率的な製造方法の一つとして、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを、原料調整槽に不活性ガスを流通し、その不活性ガスの１時間あたりの流量が前記原料調整槽の気相部の容積に対して標準状態における体積流量とし

て５倍以上である原料調整槽にて溶融混合して溶融原料とし、次いで、該溶融原料を貯槽を介して連続的に、重縮合反応槽に送液して重縮合反応させるポリカーボネート樹脂の製造方法とすることが好ましい。

【００５２】

本発明は、前記式（１）で表される化合物に由来する繰返し単位を有するポリカーボネート樹脂およびこれを用いた樹脂成型品の色調悪化を防止する方法として、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位を、特定量含むものとなるように製造することを特徴とするが、本発明者等は、この式（２）で表される化合物に由来する構造単位の量の特定を効率よく行うためには、原料調整条件の制御が特に有効であることを見出した。すなわち、原料となる芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを原料調整槽にて溶融混合して溶融原料とし、この溶融原料を重縮合反応させることで前記式（１）で表される化合物に由来する繰返し単位を有するポリカーボネート樹脂は製造することができるが、この原料調整槽の不活性ガスの置換の程度によって、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の量を効率的に制御することができる。

【００５３】

溶融法による本発明のポリカーボネート樹脂およびポリカーボネート樹脂組成物の具体的な製造方法の一連の流れについては後述するが、本発明の特徴である不活性ガスの置換について以下に詳述する。

【００５４】

溶融法において、原料調整槽とは、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを、溶融混合して溶融原料とするための槽である。ポリカーボネート樹脂の原料として使用するジヒドロキシ化合物と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、半回分式又は連続式の撹拌槽型の装置を用いる原料調整槽で、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ビスフェノールＣを用い、炭酸ジエステル化合物としてジフェニルカーボネートを用いる場合は、通常１１０℃～１８０℃、好ましくは１２０℃～１６０℃、さらに好ましくは１２５℃～１５０℃、最も好ましくは１３０℃～１４０℃の範囲から選択される。

【００５５】

本発明においては、この不活性ガスの置換は、原料調整槽の気相部に不活性ガスを流通することにより行うことが好ましい。また、不活性ガスの１時間あたりの流量が前記原料調整槽の気相部の容積に対して標準状態における体積流量として５倍以上である原料調整槽にて溶融混合して溶融原料とすることが好ましい。こうすることで、効率よく、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の量を低減させることができ、黄色みが少なく、くすみがないポリカーボネート樹脂、またポリカーボネート樹脂組成物を得ることができる。

【００５６】

この原料調整槽には、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの溶融原料が投入されるがその槽の上部等に、一定の気相部を有する。この気相部は、前述のように、窒素、アルゴン等の不活性ガスを流通することにより置換される。これは、原料調整槽の気相部の酸素と溶融原料とが接することで、得られるポリカーボネート樹脂の分子量が低下したり、劣化するおそれがあるためである。この不活性ガスの置換は、原料調整槽に連続的に不活性ガスを流通させることで行われ、その流量は１時間当たりの流量として管理される。また、この不活性ガスの流量は、気相部の酸素濃度に基づいて設定されることが多く、通常の酸素濃度計で酸素濃度が検出されない程度（例えば酸素濃度として、１ｐｐｍ以下）に置換すれば十分であるものとされる。しかし、後述するように酸素濃度計で検出されない程度の置換以上の置換を行うことがより有効であることを見出した。

【００５７】

本発明においては、具体的な装置のスケール等にもよるが、例えば、気相部が１０ｍ$^3$程度のスケールの場合、その５倍である５０ｍ$^3$／時間以上の流量による置換を行うことが好ましい。この置換を行うことで、酸素濃度計での測定結果に基づく設定よりも十分な

置換とし、効率的にかつ安定的に本発明のポリカーボネート樹脂を製造することができる。また、得られるポリカーボネート樹脂の色調が優れたものとすることができる。尚、本願に於いてガス成分の体積はすべて標準状態（０℃、１ａｔｍ）での体積のことを指し、この標準状態における体積として換算した流量の意で、不活性ガスの１時間当たりの流量（標準状態）とあらわすことがある。

【００５８】

本発明は、このような原料調整槽における原料の溶融原料の状態によって得られるポリカーボネート樹脂の色調も大きな影響を受けることを見出したことによる。すなわち、本発明においては、前記不活性ガスの１時間あたりの流量（標準状態）が前記原料調整槽の気相部の容積に対して５倍以上の不活性ガスで、いわゆる置換することを特徴とし得る。これにより効率よくかつ安定した本発明のポリカーボネート樹脂を製造することができる。この置換の不活性ガスのガス流量は好ましくは７倍以上、更に好ましくは１０倍以上である。また、置換のためのガス流量は５０倍以下が好ましく、３０倍以下が好ましく、２０倍以下が最も好ましい。この不活性ガスの流量が少ないと、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の量が増えやすく、得られるポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の色調や明度が悪化する可能性があり好ましくない。また、不活性ガスの流量が多すぎると、原料調整液中の炭酸ジエステルが揮発してしまう可能性があり、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルのモル比がずれる可能性があり、得られるポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の色調、耐熱性、耐加水分解性が劣る場合があり好ましくない。

【００５９】

本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法は、前記原料調整槽内の溶融原料の滞留時間が０．５から１２時間の範囲内であることが好ましい。ここで、原料調整槽内の溶融原料は、次いで、該溶融原料を貯槽を介して連続的に、重縮合反応槽に送液して重縮合反応させるポリカーボネート樹脂とされるような連続的な製造によるものである。この原料調整槽における滞留時間が下記範囲の場合、原料調整槽による色調の変化をより効率よく低減することができる。ここで滞留時間とは、原料調整槽の液相部にあたる溶融原料の量と、その溶融原料が重縮合反応槽に送液される速度から求められる。すなわち、滞留時間（単位：「時間」）＝原料調整槽の液相部（一般的に単位は「$m^3$」）／重縮合反応槽に送液される速度（一般的に単位は「$m^3$/時間」）から計算される。本発明のポリカーボネート樹脂の製造においては、装置が安定条件で運転されているときは、この原料調整槽の液相部と、重縮合反応槽に送液される速度、さらには原料調整槽への原料流入速度とは一定とされる。この滞留時間は、好ましくは、１～６時間であり、より好ましくは１．２～４時間であり、最も好ましくは１．５～２時間である。滞留時間が長すぎると、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の量が増えやすく、得られるポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の色調や明度が悪化する可能性があり好ましくない。また、滞留時間が短すぎると、特に粉体のジヒドロキシ化合物を投入する場合には、該ジヒドロキシ化合物が炭酸ジエステルに完全に溶解することが困難となり、重合槽にジヒドロキシ化合物が未溶融のまま送液され、フィルターが閉塞したり、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルのモル比がずれて、得られるポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の色調、耐熱性、耐加水分解性が劣る場合があり好ましくない。

【００６０】

以下に、本発明を溶融法で達成する場合の具体的な方法について、その原料、方法をさらに詳述する。なお、原料の一つであるジヒドロキシ化合物は、溶融法、および以下に詳述する界面法においても使用されるためまとめて説明する。

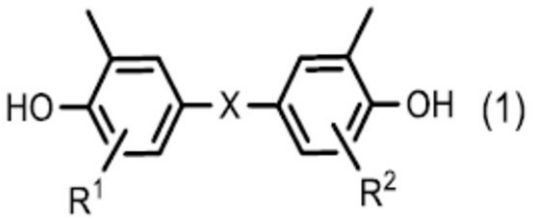
【００６１】

（ジヒドロキシ化合物成分）

ジヒドロキシ化合物成分としては、溶融法（エステル交換法）、及び界面法ともに下記式（１）で表される化合物を含有することが好ましい。

【００６２】

【化６】




【００６３】

（式（１）中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立に、水素、置換若しくは無置換の炭素数１以上２０以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Ｘは、単結合、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアルキリデン基、置換若しくは無置換の硫黄原子、又は酸素原子を示す。）

【００６４】

式（１）で表される化合物の具体例としては、例えば、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）アダマンタン、１，４－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）アダマンタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－エチルフェニル）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－シクロヘキシルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－フェニルフェニル）プロパン、５，５－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）ヘキサヒドロ－４，７－メタノインダン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）スルホン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）スルフィド、３，３’－ジメチルビフェノール、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）アダマンタン、１，４－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）アダマンタン、２，２－ビス（３－エチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－シクロヘキシル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチル－５－フェニルフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジエチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジ－シクロヘキシル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジフェニルフェニル）プロパン、５，５－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）ヘキサヒドロ－４，７－メタノインダン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）スルホン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）スルフィド、３，３’，５，５’－テトラメチルビフェノール、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）シクロドデカン等が挙げられる。

【００６５】

これらの中でも、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン、５，５－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）ヘキサヒドロ－４，７－メタノインダン、３，３’－ジメチルビフェノール、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）シク

ロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン、５，５－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）ヘキサヒドロ－４，７－メタノインダン、３，３’，５，５’－テトラメチルビフェノール、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）シクロドデカン等が挙げられる。

【００６６】

さらに、これらの中で、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン（以下、「ビスフェノールＣ」もしくは「ＢＰＣ」と略記する場合がある。）、２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、及び１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキサンが好ましく、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）シクロヘキサン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）シクロドデカンが好ましい。

【００６７】

式（１）で表される化合物は１種又は２種以上を混合して用いることができる。

（溶融法：エステル交換法）

溶融法においては、原料として前記式（１）で表される化合物を含有するジヒドロキシ化合物成分と、カーボネート形成性化合物成分として炭酸ジエステルを用い、エステル交換触媒の存在下、連続的に行われる溶融重縮合反応によりポリカーボネート樹脂を製造する。

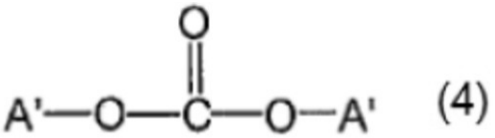
【００６８】

（炭酸ジエステル）

本発明で使用する炭酸ジエステルとしては、下記式（４）で示される炭酸ジエステル化合物が挙げられる。

【００６９】

【化７】




【００７０】

ここで、上記式（４）中、Ａ’は、置換基を有することがある炭素数１～炭素数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。尚、Ａ’上の置換基としては、ハロゲン原子、炭素数１以上１０以下のアルキル基、炭素数１以上１０以下のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等が例示される。

【００７１】

炭酸ジエステル化合物の具体例としては、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－ｔ－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、単独又は２種以上を混合して用いることができる。

【００７２】

また、上記の炭酸ジエステル化合物は、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で置換した場合には、ポリエステルカーボネートが得られる。

【００７３】

本発明において、これらの炭酸ジエステル化合物（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を含む。以下同じ。）は、芳香族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１モルに対して、通常、炭酸ジエステル化合物が１．０１モル～１．３０モル、好ましくは１．０２モル～１．２０モルの範囲で用いられる。前記炭酸ジエステル化合物の使用量が過度に小さいと、得られるポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度が高くなり、熱安定性が悪化する傾向となる。また、前記炭酸ジエステル化合物の使用量が過度に大きいと、エステル交換の反応速度が低下し、所望の分子量を有するポリカーボネート樹脂の生産が困難となる傾向となる他、樹脂中の炭酸ジエステル化合物の残存量が多くなり、成形加工時や成形品としたときの臭気の原因となることがあり、好ましくない。

【００７４】

（エステル交換触媒）

本発明においては、ポリカーボネート樹脂をエステル交換触媒の存在下で重合することが好ましい。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樹脂を製造する際に用いられる触媒が挙げられ、特に限定されない。一般的には、例えば、長周期型周期表第１族および第２族の金属からなる群より選ばれる少なくとも１種の金属を含む化合物、ベリリウム化合物、マグネシウム化合物、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、アミン系化合物等の塩基性化合物が挙げられる。これらの中でも、実用的には長周期型周期表第１族および第２族の金属からなる群より選ばれる少なくとも１種の金属を含む化合物が望ましい。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て使用してもよい。

【００７５】

エステル交換触媒の使用量は、通常、全芳香族ジヒドロキシ化合物１モルに対して$1\times10^{-9}$～$1\times10^{-1}$モルの範囲で用いられるが、成形特性や色相に優れた芳香族ポリカーボネートを得るためには、エステル交換触媒の量は、長周期型周期表第１族および第２族の金属化合物を用いる場合、全芳香族ジヒドロキシ化合物１モルに対して、好ましくは$10.0\times10^{-6}$モル以下、より好ましくは$1.0\times10^{-7}$～$5\times10^{-6}$モルの範囲内、さらに好ましくは$0.5\times10^{-6}$～$4\times10^{-6}$モルの範囲内であり、特に好ましくは$1.0\times10^{-6}$～$3\times10^{-6}$モルの範囲内である。上記下限量より少なければ、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位が少なくなり、難燃性が悪化する虞があり、多い場合は、ポリマー色相が悪化し、溶媒に不溶のゲル状物や異物が発生して外観不良およびポリカーボネート樹脂の機械物性が低下する虞がある。

【００７６】

長周期型周期表第１族金属化合物としては、当該金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素化合物等の無機金属化合物；当該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金属化合物等が挙げられる。ここで、長周期型周期表第１族金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等が挙げられる。これらの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。

【００７７】

長周期型周期表第２族金属化合物としては、例えば、当該金属の水酸化物、炭酸塩等の無機金属化合物；当該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、長周期型周期表第２族金属としては、例えばカルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。

また、ベリリウム化合物及びマグネシウム化合物としては、例えば、当該金属の水酸化物、炭酸塩等の無機金属化合物；前記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。

【００７８】

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。

【００７９】

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。

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。

【００８０】

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。

【００８１】

（触媒失活剤）

本発明に於いては、エステル交換反応終了後に、エステル交換触媒を中和失活させるための触媒失活剤を添加しても良い。このような処理により得られたポリカーボネート樹脂の耐熱性、耐加水分解性が向上する。

このような触媒失活剤としては、スルホン酸やスルホン酸エステルのようなｐＫａが３以下の酸性化合物が好ましく、具体的にはベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸プロピル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ｐ－トルエンスルホン酸メチル、ｐ－トルエンスルホン酸エチル、ｐ－トルエンスルホン酸プロピル、並びにｐ－トルエンスルホン酸ブチルなどが挙げられる。これらの中でも、ｐ－トルエンスルホン酸並びにｐ－トルエンスルホン酸ブチルが好適に用いられる。

【００８２】

溶融法によるポリカーボネート樹脂の製造方法は、原料であるジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの原料混合溶融液を原料調整槽で調製し（原調工程）、前記原料混合溶融液を、エステル交換反応触媒の存在下、溶融状態で複数の反応槽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。反応槽は、複数基の竪型撹拌反応槽、及び必要に応じてこれに続く少なくとも１基の横型撹拌反応槽が用いられる。通常、これら

の反応槽は直列に設置され、連続的に処理が行われる。

【００８３】

重縮合工程後、反応を停止させ、重縮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、ポリカーボネート樹脂を所定の粒径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説明する。

【００８４】

（原調工程）

ポリカーボネート樹脂の原料として使用するジヒドロキシ化合物と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、半回分式又は連続式の撹拌槽型の装置を用いて、原料調整槽で原料混合溶融液として調製される。この不活性ガスによる置換を、前述のように制御することで効率よく本発明を達成することができる。

【００８５】

以下、ジヒドロキシ化合物としてビスフェノールＣ、炭酸ジエステル化合物としてジフェニルカーボネートを原料として用いる場合を例として説明する。この際、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル化合物との割合は、炭酸ジエステル化合物が過剰になるように調整され、ジヒドロキシ化合物１モルに対して、炭酸ジエステル化合物は、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。

【００８６】

（重縮合工程）

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段階～７段階の多段方式で連続的に行われる。各段階の具体的な反応条件としては、温度：１５０℃～３３０℃、圧力：常圧～０．０１Ｔｏｒｒ（１．３Ｐａ）、平均滞留時間：５分～１５０分の範囲である。多段方式の各反応槽においては、エステル交換反応の進行とともに副生するフェノール等のモノヒドロキシ化合物をより効果的に系外に除去するために、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。

【００８７】

特に最終重縮合反応槽の反応温度は通常２５０℃～３３０℃、好ましくは２７０℃～３２０℃、さらに好ましくは２８０℃～３００℃である。最終重縮合反応槽の反応温度が低すぎると、難燃性が低下する虞がある。また重合反応が十分に進行せず、分子量の低いポリカーボネートしか得られない虞がある。一方、最終重縮合反応槽の反応温度が高すぎると、ポリマー色相が悪化し、溶媒に不溶のゲル状物や異物が発生して外観不良およびポリカーボネート樹脂の機械物性が低下する虞がある。

【００８８】

また最終重縮合反応槽の平均滞留時間は通常５分～１５０分、好ましくは３０分～１２０分、さらに好ましくは６０分～９０分である。最終重縮合反応槽の平均滞留時間が短すぎると、難燃性が低下する場合がある。また重合反応が十分に進行せず、分子量の低いポリカーボネートしか得られない虞がある。一方、最終重縮合反応槽の平均滞留時間が長すぎると、ポリマー色相が悪化し、溶媒に不溶のゲル状物や異物が発生して外観不良およびポリカーボネート樹脂の機械物性が低下する虞がある。

【００８９】

重縮合工程を多段方式で行う場合は、通常、竪型撹拌反応槽を含む複数基の反応槽を設けて、ポリカーボネート樹脂の平均分子量を増大させる。反応槽は通常２基～６基、好ましくは４基～５基設置される。

ここで、反応槽としては、例えば、撹拌槽型反応槽、薄膜反応槽、遠心式薄膜蒸発反応槽、表面更新型二軸混練反応槽、二軸横型撹拌反応槽、濡れ壁式反応槽、自由落下させながら重縮合する多孔板型反応槽、ワイヤーに沿わせて落下させながら重縮合するワイヤー

付き多孔板型反応槽等が用いられる。

【００９０】

竪型撹拌反応槽の撹拌翼の形式としては、例えば、タービン翼、パドル翼、ファウドラー翼、アンカー翼、フルゾーン翼（（株）神鋼環境ソリューション製）、サンメラー翼（三菱重工業（株）製）、マックスブレンド翼（住友重機械工業（株）製）、ヘリカルリボン翼、ねじり格子翼（（株）日立プラントテクノロジー製）等が挙げられる。

また、横型撹拌反応槽とは、撹拌翼の回転軸が横型（水平方向）であるものをいう。横型撹拌反応槽の撹拌翼としては、例えば、円板型、パドル型等の一軸タイプの撹拌翼やＨＶＲ、ＳＣＲ、Ｎ－ＳＣＲ（三菱重工業（株）製）、バイボラック（住友重機械工業（株）製）、あるいはメガネ翼、格子翼（（株）日立プラントテクノロジー製）等の二軸タイプの撹拌翼が挙げられる。

【００９１】

尚、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、予め溶液として準備されていてもよい。触媒溶液の濃度は特に限定されず、触媒の溶媒に対する溶解度に応じて任意の濃度に調整される。溶媒としては、アセトン、アルコール、トルエン、フェノール、水等を適宜選択することができる。

触媒の溶媒として水を選択した場合、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。

【００９２】

さらに、本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法により製造されるポリカーボネート樹脂とブルーイング剤とを含有するポリカーボネート樹脂組成物の製造方法であって、重縮合反応槽に直接連結された押出機にてブルーイング剤を添加するポリカーボネート樹脂組成物の製造方法とすることが好ましい。すなわち、重縮合反応槽で重合されたポリカーボネート樹脂は、一般的には重縮合反応槽から排出されペレット化される。このとき、好ましくは、重縮合反応槽から排出される溶融状態にあるポリカーボネート樹脂に直ちにブルーイング剤を混合させたほうがよい。このため、重縮合反応槽に直接連結されている押出機でブルーイング剤を添加することが好ましい。これにより、ポリカーボネート樹脂に与える熱履歴を少なくすることができ、色調等の物性がより安定して優れたものとなる。

【００９３】

（界面法）

本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法の一つである界面法による製造について詳述する。界面法によるポリカーボネート樹脂の製造方法は、通常、ジヒドロキシ化合物成分の長周期型周期表第１族および／または第２族による塩の水溶液を調製し、重合触媒として使用するアミン化合物の存在下で、ジヒドロキシ化合物成分とカーボネート形成性化合物成分である塩化カルボニル（以下、ＣＤＣともいう。）との界面重縮合反応を行い、次いで、中和、水洗、乾燥工程を経てポリカーボネート樹脂を得る。

【００９４】

界面法による本発明のポリカーボネート樹脂およびポリカーボネート樹脂組成物の具体的な製造方法の一連の流れについては後述するが、本発明の特徴とし得るジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液のＡＰＨＡ、不活性ガスによる置換、について以下に詳述する。

【００９５】

界面法による本発明の好ましい達成方法として、本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法であって、溶解槽において式（１）で表される化合物をアルカリ水溶液に溶解させてジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液を調製し、次いで、前記ジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液に塩化カルボニルを混合することで塩化カルボニルと反応させることを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法とすることができる。ここで、前記ジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液のＡＰＨＡは３０以下であることを特徴とし得る。この溶解槽における色調が、得られるポリカーボネート樹脂の色調に与える影響が大きく、これを調製することで効率よく本発明のポリカーボネート樹脂とすることができる。また、得られるポリカー

ボネート樹脂の色調を優れたものとすることができる。

【００９６】

界面法では、反応に不活性な有機溶媒及びアルカリ水溶液の存在下で、通常ｐＨを９以上に保ち、前記各ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体（好ましくは、ホスゲン）とを反応させた後、重合触媒の存在下で界面重合を行うことによってポリカーボネート樹脂を得る。なお、反応系には、必要に応じて分子量調整剤（末端停止剤）を存在させてもよく、ジヒドロキシ化合物の酸化防止のために酸化防止剤を存在させてもよい。

【００９７】

反応に不活性な有機溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素等；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；などが挙げられる。なお、有機溶媒は、１種を用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【００９８】

アルカリ水溶液に含有されるアルカリ化合物としては、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、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物が挙げられるが、なかでも水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましい。なお、アルカリ化合物は、１種を用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。アルカリ水溶液中のアルカリ化合物の濃度に制限は無いが、通常、反応のアルカリ水溶液中のｐＨを１０～１２にコントロールするために、５～１０質量％で使用される。また、例えばホスゲンを吹き込むに際しては、水相のｐＨが１０～１２、好ましくは１０～１１になる様にコントロールするために、ビスフェノール化合物とアルカリ化合物とのモル比を、通常１：１．９以上、なかでも１：２．０以上、また、通常１：３．２以下、なかでも１：２．５以下とすることが好ましい。

【００９９】

本発明のポリカーボネート樹脂の製造を界面法により、溶解槽において式（１）で表される化合物をアルカリ水溶液に溶解させてジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液を調製する場合、このジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液のＡＰＨＡは３０以下であることが好ましい。ここで、水溶液の色を、ハーゼン色数（ＪＩＳ－Ｋ００７１－１：１９９８に準拠）で表した場合の値を、「ＡＰＨＡ値」と表記する。この界面法によりポリカーボネート樹脂を製造するときの、ジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液のＡＰＨＡ値は、前述のように３０以下であることが好ましく、２５以下であることがより好ましく、２０以下であることがさらに好ましい。ジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液のＡＰＨＡ値が３０を越えると、得られるポリカーボネート樹脂の色調が悪化し、これを用いて製造するポリカーボネート樹脂組成物等の色調を低下させる原因となる場合がある。

【０１００】

界面法による場合、さらに本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法は、前記溶解槽内の気相部容積に対し、不活性ガスを一時間当たり１．５倍以上（標準状態）溶解槽内に流通させることが好ましい。こうすることで、効率よく、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の量を低減させることができ、黄色みが少なく、くすみがないポリカーボネート樹脂、またポリカーボネート樹脂組成物を得ることができる。

【０１０１】

この溶解槽においては、式（１）で表される化合物をアルカリ水溶液に溶解させてジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液を調製し、次いで、前記ジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液に塩化カルボニルを混合することで塩化カルボニルと反応させるが、その溶解槽の上部等に、一定の気相部を有する。この気相部は、窒素、アルゴン等の不活性ガスにより置換される。これは、溶解槽の気相部の酸素と原料とが接することで、得られるポリカーボネート樹脂の分子量が低下したり、劣化するおそれがあるためである。この不活性ガスの置換は、通常、溶解槽に連続的に不活性ガスを流通させることで行われ、一般的にその流量は１時間当たりの流量として管理される。また、この不活性ガスの置換の流量は、気相部の酸素濃度に基づいて設定されることが多く、通常の酸素濃度計で酸素濃度が検出されな

い程度（例えば酸素濃度として、１ｐｐｍ以下）に置換すれば十分であるものとして運転される。ここで、酸素濃度計で検出されない程度の置換以上の置換を行うことがより有効であることを見出した。

【０１０２】

溶解槽の不活性ガスの置換は、前記溶解槽内の気相部容積に対し、不活性ガスを一時間当たり１．５倍以上（標準状態）溶解槽内に流通させることがより好ましく、２倍以上がさらに好ましく、５倍以上が特に好ましい。また、上限は特に定めはないが、一般的に１０倍以下程度でよい。例えば、気相部が１０$m^3$程度のスケールの場合、２０$m^3$/時間以上の流量による置換を行うことが好ましく。５０$m^3$/時間以上であることがより好ましい。これにより効率よくかつ安定した本発明のポリカーボネート樹脂を製造することができる。不活性ガスの流量が少ないと、前記式（２）で表される化合物に由来する構造単位の量が増えやすく、得られるポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の色調や明度が悪化する可能性があり好ましくない。また、不活性ガスの流量が多すぎると、原料が一部揮発してしまう可能性があり、それらのモル比がずれ、得られるポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の色調、耐熱性、耐加水分解性が劣る場合があり好ましくない。

【０１０３】

本発明ポリカーボネート樹脂の製造方法は、前記溶解槽内容積容量に対する前記溶解槽内のジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液の体積比が４５％以上であることが好ましい。すなわち、「溶解槽内のジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液の体積／溶解槽内容積容量（体積として）」が、４５％以上である。溶解槽内容積に占めるジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液の体積がこれより少ない場合、不活性ガスによる置換が適切に行いにくい可能性がある。これは５０％以上であることがより好ましく、特に好ましくは６０％以上である。その上限は、安定して運転させるために９０％以下とすることが一般的である。なお、この体積比は、連続運転時の安定運転している状態におけるものである。

【０１０４】

以下、より具体的に界面法による本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法を説明する。界面法に用いられるＣＤＣは、通常、液状又はガス状で使用される。ＣＤＣの好ましい使用量は、反応条件、特に、反応温度及び水相中の芳香族ジヒドロキシ化合物の金属塩の濃度によって適宜選択され、特に限定されない。通常、芳香族ジヒドロキシ化合物の１モルに対し、ＣＤＣ１モル～２モル、好ましくは１．０５モル～１．５モルである。ＣＤＣの使用量が過度に多いと、未反応ＣＤＣが多くなり原単位が極端に悪化する傾向がある。また、ＣＤＣの使用量が過度に少ないと、クロロフォルメート基量が不足し、適切な分子量伸長が行われなくなる傾向がある。

【０１０５】

界面法では、通常、有機溶媒も使用する。有機溶媒としては、塩化カルボニル及びカーボネートオリゴマー、ポリカーボネート樹脂等の反応生成物を溶解し、水と相溶しない（または、水と溶液を形成しない）不活性有機溶媒が挙げられる。このような不活性有機溶媒として、例えば、ヘキサン、ｎ－ヘプタン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロプロパン及び１，２－ジクロロエチレン等の塩素化脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン及びクロロトルエン等の塩素化芳香族炭化水素；その他、ニトロベンゼン及びアセトフェノン等の置換芳香族炭化水素等が挙げられる。

【０１０６】

これらの中でも、例えば、ジクロロメタン又はクロロベンゼン等の塩素化された炭化水素が好適に使用される。これらの不活性有機溶媒は、単独であるいは他の溶媒との混合物として使用することができる。

縮合触媒としては、二相界面縮合法に使用されている多くの縮合触媒の中から、任意に選択することができる。例えば、トリアルキルアミン、Ｎ－エチルピロリドン、Ｎ－エチ

ルピペリジン、Ｎ－エチルモルホリン、Ｎ－イソプロピルピペリジン、Ｎ－イソプロピルモルホリン等が挙げられる。中でも、トリエチルアミン、Ｎ－エチルピペリジンが好ましい。

【０１０７】

連鎖停止剤としては、モノフェノールを使用する。モノフェノールとしては、例えば、フェノール；ｐ－ｔ－ブチルフェノール、ｐ－クレゾール等の炭素数１以上２０以下のアルキルフェノール；ｐ－クロロフェノール、２，４，６－トリブロモフェノール等のハロゲン化フェノールが挙げられる。モノフェノールの使用量は、得られるカーボネートオリゴマーの分子量に応じ適宜選択され、通常、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、０．５モル％～１０モル％である。

【０１０８】

界面法において、ポリカーボネート樹脂の分子量は、モノフェノール等の連鎖停止剤の添加量で決定される。このため、ポリカーボネート樹脂の分子量を制御する観点から、連鎖停止剤の添加時期は、カーボネート形成性化合物の消費が終了した直後から、分子量伸長が始まるまでの間が好ましい。

カーボネート形成性化合物の共存下でモノフェノールを添加すると、モノフェノール同士の縮合物（炭酸ジフェニル類）が多く生成し、目標とする分子量のポリカーボネート樹脂が得られにくい傾向がある。モノフェノールの添加時期が極端に遅れると、分子量制御が困難となり、さらに、分子量分布の低分子側に特異な肩を有する樹脂となり、成型時には垂れを生じる等の弊害が生じる傾向がある。

【０１０９】

また、界面法では、任意の分岐剤を使用することができる。このような分岐剤としては、たとえば、２，４－ビス（４－ヒドロキシフェニルイソプロピル）フェノール、２，６－ビス（２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェノール、２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－（２，４－ジヒドロキシフェニル）プロパン、１，４－ビス（４，４’－ジヒドロキシトリフェニルメチル）ベンゼン等が挙げられる。また、２，４－ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、塩化シアヌル等も使用しうる。これらの中でも、少なくとも３個のフェノール性ヒドロキシル基を有する分岐剤が好適である。分岐剤の使用量は、得られるカーボネートオリゴマーの分岐度に応じ適宜選択され、通常、芳香族ジヒドロキシ化合物に対し、０．０５モル％～２モル％である。

【０１１０】

界面法による本発明のポリカーボネート樹脂は、通常、ジヒドロキシ化合物の長周期型周期表第１族金属水溶液を調製し、縮合触媒として、例えばアミン化合物の存在下で、ジヒドロキシ化合物とホスゲンとの界面重縮合反応を行い、次いで、中和、水洗、乾燥工程を経てポリカーボネート樹脂が得られる。具体的には、界面法によるポリカーボネート樹脂製造プロセスは、モノマー成分等の原料調整を行う原調工程、オリゴマー化反応が行われるオリゴマー化工程、オリゴマーを用いた重縮合反応が行われる重縮合工程、重縮合反応後の反応液をアルカリ洗浄、酸洗浄、水洗浄により洗浄する洗浄工程、洗浄された反応液を予濃縮しポリカーボネート樹脂を造粒後に単離するポリカーボネート樹脂単離工程、単離されたポリカーボネート樹脂の粒子を乾燥する乾燥工程を、少なくとも有している。以下、各工程について説明する。

【０１１１】

（原調工程）

原調工程では、溶解槽に、ジヒドロキシ化合物と、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）等の長周期型周期表第１族金属化合物の水溶液又は水酸化マグネシウム等の長周期型周期表第２族金属化合物の水溶液と、脱塩水（ＤＭＷ）と、さらに必要に応じてハイドロサルファイト（ＨＳ）等の還元剤を含むジヒドロキシ化合物の長周期型周期表第１族および／または第２族金属塩の水溶液等の原料が調製される。

【０１１２】

（長周期型周期表第１族および第２族の金属化合物）

長周期型周期表第１族および第２族の金属化合物としては、通常、水酸化物が好ましく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、水酸化ナトリウムが特に好ましい。

ジヒドロキシ化合物に対する長周期型周期表第１族および第２族の金属化合物の割合は、通常、１．０～１．５（当量比）、好ましくは、１．０２～１．０４（当量比）である。長周期型周期表第１族および第２族の化合物の割合が過度に多い又は過度に少ない場合は、後述するオリゴマー化工程において得られるカーボネートオリゴマーの末端基に影響し、その結果、重縮合反応が異常となる傾向がある。

【０１１３】

（オリゴマー化工程）

次に、オリゴマー化工程では、所定の反応器において、原調工程で調製されたジヒドロキシ化合物の長周期型周期表第１族および／または第２族の金属塩の水溶液とホスゲン（ＣＤＣ）とを、塩化メチレン（$CH_2Cl_2$）等の有機溶媒の存在下で、ジヒドロキシ化合物のホスゲン化反応が行われる。

【０１１４】

続いて、ジヒドロキシ化合物のホスゲン化反応が行われた混合液に、トリエチルアミン（ＴＥＡ）等の縮合触媒と、ｐ－ｔ－ブチルフェノール（ｐＴＢＰ）等の連鎖停止剤が添加され、ジヒドロキシ化合物のオリゴマー化反応が行われる。

次に、ジヒドロキシ化合物のオリゴマー化反応液は、さらにオリゴマー化反応が進められた後、所定の静置分離槽に導入され、カーボネートオリゴマーを含有する有機相と水相とが分離され、分離された有機相は、重縮合工程に供給される。

ここで、ジヒドロキシ化合物のホスゲン化反応が行われる反応器にジヒドロキシ化合物の長周期型周期表第１族および／または第２族の金属塩の水溶液が供給されてから静置分離槽に入るまでのオリゴマー化工程における滞留時間は、通常、１２０分以下、好ましくは、３０分～６０分である。

【０１１５】

（ＣＤＣ）

オリゴマー化工程で使用するＣＤＣは、通常、液状又はガス状で使用される。オリゴマー化工程におけるＣＤＣの好ましい使用量は、反応条件、特に、反応温度及び水相中のジヒドロキシ化合物の濃度によって適宜選択され、特に限定されない。通常、ジヒドロキシ化合物の１モルに対し、ＣＤＣ１モル～２モル、好ましくは１．０５モル～１．５モルである。ＣＤＣの使用量が過度に多いと、未反応ＣＤＣが多くなり原単位が極端に悪化する傾向がある。また、ＣＤＣの使用量が過度に少ないと、クロロフォルメート基量が不足し、適切な分子量伸長が行われなくなる傾向がある。

【０１１６】

（有機溶媒）

オリゴマー化工程では、通常、有機溶媒を使用する。有機溶媒としては、オリゴマー化工程における反応温度及び反応圧力において、ＣＤＣ及びカーボネートオリゴマー、ポリカーボネート樹脂等の反応生成物を溶解し、水と相溶しない（または、水と溶液を形成しない）任意の不活性有機溶媒が挙げられる。

【０１１７】

このような不活性有機溶媒として、例えば、ヘキサン、ｎ－ヘプタン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロプロパン及び１，２－ジクロロエチレン等の塩素化脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン及びクロロトルエン等の塩素化芳香族炭化水素；その他、ニトロベンゼン及びアセトフェノン等の置換芳香族炭化水素等が挙げられる。

これらの中でも、ジクロロメタン又はクロロベンゼン等の塩素化された炭化水素が好適に使用される。これらの不活性有機溶媒は、単独であるいは他の溶媒との混合物として使用することができる。

【０１１８】
（縮合触媒）
オリゴマー化反応は、縮合触媒の存在下で行うことができる。縮合触媒の添加時期は、ＣＤＣを消費した後が好ましい。縮合触媒としては、二相界面縮合法に使用されている多くの縮合触媒の中から、任意に選択することができる。例えば、トリアルキルアミン、Ｎ－エチルピロリドン、Ｎ－エチルピペリジン、Ｎ－エチルモルホリン、Ｎ－イソプロピルピペリジン、Ｎ－イソプロピルモルホリン等が挙げられる。中でも、トリエチルアミン、Ｎ－エチルピペリジンが好ましい。
【０１１９】
（連鎖停止剤）
本実施の形態において、オリゴマー化工程では、通常、連鎖停止剤としてモノフェノールを使用する。モノフェノールとしては、例えば、フェノール；ｐ－ｔ－ブチルフェノール、ｐ－クレゾール等の炭素数１以上２０以下のアルキルフェノール；ｐ－クロロフェノール、２，４，６－トリブロモフェノール等のハロゲン化フェノールが挙げられる。モノフェノールの使用量は、得られるカーボネートオリゴマーの分子量に応じ適宜選択され、通常、ジヒドロキシ化合物に対して、０．５モル％～１０モル％である。
【０１２０】
界面法において、ポリカーボネート樹脂の分子量は、モノフェノール等の連鎖停止剤の添加量で決定される。このため、ポリカーボネート樹脂の分子量を制御する観点から、連鎖停止剤の添加時期は、カーボネート形成性化合物の消費が終了した直後から、分子量伸長が始まる前での間が好ましい。
カーボネート形成性化合物の共存下でモノフェノールを添加すると、モノフェノール同士の縮合物（炭酸ジフェニル類）が多く生成し、目標とする分子量のポリカーボネート樹脂が得られにくい傾向がある。モノフェノールの添加時期が極端に遅れると、分子量制御が困難となり、さらに、分子量分布の低分子側に特異な肩を有する樹脂となり、成形時には垂れを生じる等の弊害が生じる傾向がある。
【０１２１】
（分岐剤）
また、オリゴマー化工程では、任意の分岐剤を使用することができる。このような分岐剤としては、たとえば、２，４－ビス（４－ヒドロキシフェニルイソプロピル）フェノール、２，６－ビス（２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェノール、２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－（２，４－ジヒドロキシフェニル）プロパン、１，４－ビス（４，４’－ジヒドロキシトリフェニルメチル）ベンゼン等が挙げられる。また、２，４－ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、塩化シアヌル等も使用しうる。これらの中でも、少なくとも３個のフェノール性ヒドロキシル基を有する分岐剤が好適である。
分岐剤の使用量は、得られるカーボネートオリゴマーの分岐度に応じ適宜選択され、通常、ジヒドロキシ化合物に対し、０．０５モル％～２モル％である。
【０１２２】
オリゴマー化工程では、二相界面縮合法を採用した場合、ジヒドロキシ化合物の長周期型周期表第１族金属化合物水溶液又は長周期型周期表第２族金属化合物水溶液とホスゲンとの接触に先立ち、ジヒドロキシ化合物を含む有機相と長周期型周期表第１族金属化合物又は長周期型周期表第２族金属化合物を含む水相と、水と任意に混合しない有機相とを接触させ、乳濁液を形成させることが特に好ましい。
【０１２３】
このような乳濁液を形成する手段としては、例えば、所定の撹拌翼を有する撹拌機、ホモジナイザー、ホモミキサー、コロイドミル、フロージェットミキサー、超音波乳化機等の動的ミキサー、静的ミキサー等の混合機を使用するのが好ましい。乳濁液は、通常、０．０１μｍ～１０μｍの液滴径を有し、乳化安定性を有する。
乳濁液の乳化状態は、通常、ウェーバー数又はＰ／ｑ（単位容積当たりの負荷動力値）で表される。ウェーバー数としては、好ましくは１０，０００以上、さらに好ましくは２

０，０００以上、最も好ましくは３５，０００以上である。また、上限としては１，０００，０００以下程度で十分である。また、Ｐ／ｑとしては、好ましくは２００ｋｇ・ｍ／Ｌ以上、さらに好ましくは５００ｋｇ・ｍ／Ｌ以上、最も好ましくは１，０００ｋｇ・ｍ／Ｌ以上である。

【０１２４】

乳濁液とＣＤＣとの接触は、前述した乳化条件よりも弱い混合条件下で行うのがＣＤＣの有機相への溶解を抑制する意味で好ましい。ウェーバー数としては、１０，０００未満、好ましくは５，０００未満、さらに好ましくは２，０００未満である。また、Ｐ／ｑとしては、２００ｋｇ・ｍ／Ｌ未満、好ましくは１００ｋｇ・ｍ／Ｌ未満、さらに好ましくは５０ｋｇ・ｍ／Ｌ未満である。ＣＤＣの接触は、管型反応器や槽型反応器にＣＤＣを導入することによって達成することができる。

【０１２５】

オリゴマー化工程における反応温度は、通常、８０℃以下、好ましくは６０℃以下、さらに好ましくは１０℃～５０℃の範囲である。反応時間は反応温度によって適宜選択され、通常、０．５分～１０時間、好ましくは１分～２時間である。反応温度が過度に高いと、副反応の制御ができず、ＣＤＣ原単位が悪化する傾向がある。反応温度が過度に低いと、反応制御上は好ましい状況ではあるが、冷凍負荷が増大し、コストアップとなる傾向がある。

【０１２６】

有機相中のカーボネートオリゴマー濃度は、得られるカーボネートオリゴマーが可溶な範囲であればよく、具体的には、１０重量％～４０重量％程度である。有機相の割合はジヒドロキシ化合物の長周期型周期表第１族金属塩水溶液又は長周期型周期表第２族金属塩水溶液を含む水相に対し、０．２～１．０の容積比であることが好ましい。

【０１２７】

（重縮合工程）

次に、重縮合工程では、静置分離槽で水相と分離されたカーボネートオリゴマーを含有する有機相は、撹拌機を有するオリゴマー貯槽に移送される。オリゴマー貯槽には、トリエチルアミン（ＴＥＡ）等の縮合触媒がさらに添加される。

続いて、オリゴマー貯槽内で撹拌された有機相は所定の重縮合反応槽に導入され、続いて、重縮合反応槽に、脱塩水（ＤＭＷ）、塩化メチレン（$CH_2Cl_2$）等の有機溶媒及び水酸化ナトリウム水溶液が供給され、撹拌混合されてカーボネートオリゴマーの重縮合反応が行われる。重縮合反応槽中の重縮合反応液は、その後、複数の重縮合反応槽に連続的に順次導入され、カーボネートオリゴマーの重縮合反応が完結される。

【０１２８】

ここで、重縮合工程において、連続的にカーボネートオリゴマーの重縮合反応が行われる重縮合反応槽における滞留時間は、通常、１２時間以下、好ましくは、０．５時間～５時間である。

重縮合工程の好ましい態様としては、先ず、カーボネートオリゴマーを含む有機相と水相とを分離し、分離した有機相に必要に応じて不活性有機溶媒を追加し、カーボネートオリゴマーの濃度を調整する。この場合、重縮合反応によって得られる有機相中のポリカーボネート樹脂の濃度が５重量％～３０重量％となるように、不活性有機溶媒の量を調整する。次に、新たに水及び長周期型周期表第１族金属化合物又は長周期型周期表第２族金属化合物を含む水溶液を加え、さらに、重縮合条件を整えるために、好ましくは縮合触媒を添加し、界面重縮合法に従い重縮合反応を行う。重縮合反応における有機相と水相との割合は、容積比で有機相：水相＝１：０．２～１：１程度が好ましい。

【０１２９】

長周期型周期表第１族金属化合物又は長周期型周期表第２族金属化合物としては、前述したオリゴマー化工程において使用するものと同様な化合物が挙げられる。中でも、工業的に水酸化ナトリウムが好ましい。長周期型周期表第１族金属化合物又は長周期型周期表第２族金属化合物の使用量は、重縮合反応中、反応系が常に塩基性に保たれる量以上であ

ればよく、重縮合反応の開始時に、全量を一括して添加してもよく、また、重縮合反応中に適宜分割して添加してもよい。

【０１３０】

長周期型周期表第１族金属化合物又は長周期型周期表第２族金属化合物の使用量が過度に多いと、副反応である加水分解反応が進む傾向がある。そのため、重縮合反応終了後における水相に含まれる長周期型周期表第１族金属化合物又は長周期型周期表第２族金属化合物の濃度が０．０５Ｎ以上、好ましくは０．０５Ｎ～０．３Ｎ程度となるようにするのがよい。

重縮合工程における重縮合反応の温度は、通常、常温付近である。反応時間は０．５時間～５時間、好ましくは１時間～３時間程度である。

【０１３１】

（洗浄工程）

次に、重縮合反応槽における重縮合反応が完結した後、重縮合反応液は、公知の方法により、アルカリ洗浄液によるアルカリ洗浄、酸洗浄液による酸洗浄及び洗浄水による水洗浄が行われる。尚、洗浄工程の全滞留時間は、通常、１２時間以下、好ましくは、０．５時間～６時間である。

【０１３２】

（ポリカーボネート樹脂単離工程）

ポリカーボネート樹脂単離工程では、先ず、洗浄工程において洗浄されたポリカーボネート樹脂を含む重縮合反応液は、所定の固形分濃度に濃縮された濃縮液として調製される。濃縮液におけるポリカーボネート樹脂の固形分濃度は、通常、５重量％～３５重量％、好ましくは、１０重量％～３０重量％である。

【０１３３】

次に、濃縮液は、所定の造粒槽に連続的に供給され、所定の温度の脱塩水（ＤＭＷ）と撹拌混合される。そして、水中で懸濁状態を保ちながら有機溶媒を蒸発させる造粒処理が行われ、ポリカーボネート樹脂粒状体を含む水スラリーが形成される。

ここで、脱塩水（ＤＭＷ）の温度は、通常、３７℃～６７℃、好ましくは、４０℃～５０℃である。また、造粒槽内で行われる造粒処理によりポリカーボネート樹脂の固形化温度は、通常、３７℃～６７℃、好ましくは、４０℃～５０℃である。

造粒槽から連続的に排出されるポリカーボネート樹脂粉状体を含む水スラリーは、その後、所定の分離器に連続的に導入され、水スラリーから水が分離される。

【０１３４】

（乾燥工程）

乾燥工程では、分離器において、水スラリーから水が分離されたポリカーボネート樹脂粉状体が、所定の乾燥機に連続的に供給され、所定の滞留時間で滞留させた後、連続的に抜き出される。乾燥機としては、例えば流動床型乾燥機が挙げられる。尚、複数の流動床型乾燥機を直列につなぎ、連続的に乾燥処理を行ってもよい。

ここで、乾燥機は、通常、熱媒ジャケット等の加熱手段を有し、例えば、水蒸気にて、通常、０．１ＭＰａ－Ｇ（メガパスカル－ゲージ）～１．０ＭＰａ－Ｇ、好ましくは、０．２ＭＰａ－Ｇ～０．６ＭＰａ－Ｇに保持されている。これにより、乾燥機の中を流通する窒素（$N_2$）の温度は、通常、１００℃～２００℃、好ましくは、１２０℃～１８０℃に保持されている。

【０１３５】

界面法で得られたポリカーボネート樹脂を熱処理することによりその難燃性等を調製することができる。熱処理は如何なる方法でも良いが、具体的には、バッチ形式によりポリカーボネート樹脂を槽内で加熱する方法、連続形式によりポリカーボネート樹脂を槽内で加熱する方法、ポリカーボネート樹脂を押出機で加熱する方法等が挙げられる。中でも１軸押出機または２軸押出機により加熱することがより好ましく、ベント口付き２軸押出機により加熱することが更に好ましい。熱処理温度としてはポリカーボネート樹脂温度として２００℃～４００℃が好ましく、２６０℃～３９０℃がより好ましく、２７０℃～３８

０℃がさらに好ましく、２８０℃～３７０℃が最も好ましい。ポリカーボネート樹脂温度が低すぎると、難燃性が低下する虞がある。一方、ポリカーボネート樹脂温度が高すぎると、ポリマー色相が悪化し、溶媒に不溶のゲル状物や異物が発生する場合があり、外観不良およびポリカーボネート樹脂の機械物性が低下する虞がある。

【０１３６】

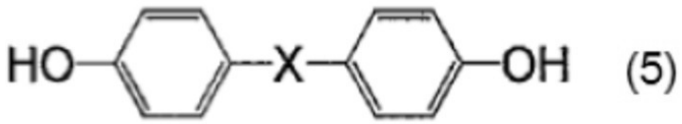
尚、ポリカーボネート樹脂温度とは押出機であれば押出機出口におけるポリカーボネート樹脂温度、反応槽であれば槽内のポリカーボネート樹脂温度のことである。熱処理時間としては、０．５分～２時間が好ましく、より好ましくは１分～１時間、さらに好ましくは１．５分～３０分、最も好ましくは２分～１０分である。熱処理時間が短すぎると、難燃性が低下する虞がある。一方、熱処理時間が長すぎると、ポリマー色相が悪化し、溶媒に不溶のゲル状物や異物が発生する場合があり、外観不良およびポリカーボネート樹脂の機械物性が低下する虞がある。尚、押出機による熱処理の場合、熱処理時間は、押出速度とバレル内体積から算出するものとする。

【０１３７】

本発明のポリカーボネート樹脂は、式（１）で表される化合物を主成分として含むジヒドロキシ化合物とカーボネート形成性化合物とを重合することにより得られるポリカーボネート樹脂に加え、必要に応じて、下記式（５）で表される化合物を主成分として含むジヒドロキシ化合物とカーボネート形成性化合物とを重合することにより得られるポリカーボネート樹脂を含むことができる。

【０１３８】

【化８】




【０１３９】

ここで、式（５）中、Ｘは、前記式（１）における場合と同義である。式（５）で表される構造単位を有するポリカーボネート樹脂の具体例としては、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）が挙げられる。

本発明では、式（１）で表される化合物を主成分として含むジヒドロキシ化合物とカーボネート形成性化合物とを重合することにより得られるポリカーボネート樹脂に加え、式（５）で表される化合物を主成分として含むジヒドロキシ化合物とカーボネート形成性化合物とを重合することにより得られるポリカーボネート樹脂とを併用する場合、式（１）で表される化合物を主成分として含むジヒドロキシ化合物とカーボネート形成性化合物とを重合することにより得られるポリカーボネート樹脂の含有量が、全ポリカーボネート樹脂中の３０重量％以上であるのがより好ましく、５０重量％以上がさらに好ましく、８０重量％以上が最も好ましい。また、９９重量％以下が好ましく、９０重量％以下がより好ましい。式（１）で表される化合物を主成分として含むジヒドロキシ化合物とカーボネート形成性化合物とを重合することにより得られるポリカーボネート樹脂の含有量が多すぎると耐衝撃性が低下する虞があり、少なすぎると色調が悪化し、鉛筆硬度が下がり、難燃性が低下する虞がある。

【０１４０】

（難燃剤）

本発明のポリカーボネート樹脂は難燃剤を添加してポリカーボネート樹脂組成物とした場合に、さらに顕著な効果を発揮し、難燃性が向上する。使用する難燃剤としては、例えば、スルホン酸金属塩系難燃剤、ハロゲン含有化合物系難燃剤、燐含有化合物系難燃剤及び珪素含有化合物系難燃剤からなる群より選ばれる少なくとも１種が挙げられる。これらの中でも、スルホン酸金属塩系難燃剤が好ましい。

【０１４１】

本発明で使用する難燃剤の配合量は、通常、ポリカーボネート樹脂１００重量部に対し、０．０１重量部以上であり、好ましくは、０．０５重量部以上である。難燃剤の配合量が過度に少ないと、難燃効果が低下する。難燃剤の配合量が過度に多いと、樹脂成形品の機械強度が低下しすぎる傾向がある。

【０１４２】

本発明のポリカーボネート樹脂から形成される成形体は、このような特質を有することから、例えば、携帯電話、ＰＣ等の精密機器用筐体；ＴＶ等の家電製品ハウジング；スクリーン用フィルム；グレージング等の二色以上の多色成形樹脂成形品の外装部材；カーポート、農業ハウス、防音板等の建築資材の表層二層以上の多層押出品等の高寸法精度が要求される樹脂部材の原材料として有用である。

【０１４３】

また、本発明のポリカーボネート樹脂からは、高硬度且つ難燃性が向上した樹脂成形体を調製することが可能であり、さらに該成形体は、ランプレンズ、保護カバー、拡散板等のＬＥＤ等照明関連樹脂成形品；眼鏡レンズ、自販機ボタン、携帯機器等のキー等に好適に用いられる。

【０１４４】

＜添加剤＞

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じて、種々の添加剤が配合される。添加剤としては、例えば、安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、帯電防止剤、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭素繊維、ワラストナイト、珪酸カルシウム、硼酸アルミニウムウィスカー等が挙げられる。

ポリカーボネート樹脂と難燃剤及び必要に応じて配合される添加剤等の混合方法は特に限定されない。本発明では、例えば、ペレット又は粉末等の固体状態のポリカーボネート樹脂と難燃剤等を混合後、押出機等で混練する方法、溶融状態のポリカーボネート樹脂と難燃剤等とを混合する方法、溶融法又は界面法における原料モノマーの重合反応の途中又は重合反応終了時に難燃剤等を添加する方法等が挙げられる。

【０１４５】

＜ポリカーボネート樹脂成形体＞

本発明のポリカーボネート樹脂およびポリカーボネート樹脂組成物を用いて、ポリカーボネート樹脂成形体が調製される。ポリカーボネート樹脂成形体の成形方法は特に限定されず、例えば、射出成型機等の従来公知の成型機を用いて成形する方法等が挙げられる。

本発明のポリカーボネート樹脂成形体は、例えば、ビスフェノールＡ等をモノマーとして得られるポリカーボネート樹脂を使用する場合と比較して、成形体の表面硬度及び透明性の低下が抑制され、且つ難燃性が良好である。具体的には、本発明のポリカーボネート樹脂組成物から形成される成形体は、難燃性については、厚さ２ｍｍ以下の試験片によるＵＬ９４の難燃性試験においてＶ－０規格を満たすことが好ましい。透明性については、ＪＩＳ－Ｋ７１３６の規定に基づく厚さ３ｍｍの試験片によるヘーズ値が１．０以下であることが好ましい。

【０１４６】

＜鉛筆硬度＞

本発明のポリカーボネート樹脂、及びポリカーボネート樹脂組成物は、ＪＩＳ　Ｋ５６００に準拠した鉛筆硬度が、ＨＢ以上であることが好ましい。該鉛筆硬度は、より好ましくは、Ｆ以上であり、さらに好ましくはＨ以上である。但し、通常、３Ｈ以下である。該鉛筆硬度がＨＢ未満では、樹脂成形体の表面が傷つきやすい傾向がある。

【実施例】

【０１４７】

以下、実施例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で使用したポリカーボネート樹脂並びに組成物の物性は、下記の方法により評価した。

【０１４８】

（１）粘度平均分子量（Ｍｖ）
　ポリカーボネート樹脂を塩化メチレンに溶解し（濃度６．０ｇ／Ｌ）、ウベローデ粘度管を用いて２０℃における比粘度（ηｓｐ）を測定し、下記の式により粘度平均分子量（Ｍｖ）を算出した。
ηｓｐ／Ｃ＝[η]（１＋０．２８ηｓｐ）
$[\eta]=1.23\times10^{-4}Mv^{0.83}$
【０１４９】
（２）ポリカーボネートの末端水酸基濃度（ＯＨ）
　ポリカーボネートの末端水酸基濃度は、四塩化チタン／酢酸法（Makromol. Chem. 88, 215(1965)参照）に準拠し、比色定量を行うことにより測定した。
【０１５０】
（３）式（２）で表される化合物に由来する構造単位の定量
　ポリカーボネート樹脂０．５ｇを塩化メチレン５ｍＬに溶解した後、メタノール４５ｍＬおよび２５重量％水酸化ナトリウム水溶液５ｍＬを加え、７０℃で３０分間攪拌する。得られた溶液を液体クロマトグラフィーにて分析し、式（２）で表される化合物に由来する構造単位を定量する。尚、定量は式（１）で表される繰り返し単位の定量にて作成した検量線を用いて行った。
【０１５１】
液体クロマトグラフィー測定は、以下の方法で実施した。
装置：（株）島津製作所製
システムコントローラ：ＣＢＭ－２０Ａ
ポンプ：ＬＣ－１０ＡＤ
カラムオーブン：ＣＴＯ－１０ＡＳｖｐ
検出器：ＳＰＤ－Ｍ２０Ａ
分析カラム：ＹＭＣ－Ｐａｃｋ　ＯＤＳ－ＡＭ　７５ｍｍ×Φ４．６ｍｍ
オーブン温度：４０℃
検出波長：２８０ｎｍ
溶離液：Ａ液：０．１％トリフルオロ酢酸水溶液、Ｂ液：アセトニトリル
Ａ／Ｂ＝６０／４０（ｖｏｌ％）からＡ／Ｂ＝９５／５（ｖｏｌ％）まで２５分間でグラジエント
流量：１ｍＬ／ｍｉｎ
試料注入量：２０μＬ
　また、式（２）で表される化合物に由来する構造単位のひとつである化合物Ａは、上記液体クロマトグラフィー条件にて、下記リテンションタイムに観測された。
【０１５２】
式（２）で表される化合物Ａのリテンションタイム：１４．８分
各化合物の特定は、上記リテンションタイムに観測されるピークに相当する部分を分取し、分取したサンプルの$^{1}$Ｈ　ＮＭＲ、$^{13}$Ｃ　ＮＭＲ、二次元ＮＭＲ法、質量分析法（ＭＳ）、赤外線吸収スペクトル法（ＩＲスペクトル）により実施した。
【０１５３】
　式（２）で表される化合物は、上記分取したサンプルの質量分析法による分子量と、各ＮＭＲスペクトルシグナル、さらにＩＲスペクトルにおいてカルボン酸に由来するシグナルが観測されたことから特定した。
【０１５４】
（４）射出成形体の鉛筆硬度
　射出成形機（株式会社日本製鋼所製Ｊ５０Ｅ２）を用い、バレル温度２８０℃、金型温度９０℃の条件下にて、厚み３ｍｍ、縦６０ｍｍ、横６０ｍｍのポリカーボネート樹脂のプレート（成形体）又はポリカーボネート樹脂組成物のプレート（成形体）を射出成形した。この成形体について、ＩＳＯ　１５１８４に準拠し、鉛筆硬度試験機（東洋精機株式会社製）を用いて、７５０ｇ荷重にて測定した鉛筆硬度を求めた。

【０１５５】
（５）色相測定
ＪＩＳ　Ｋ７１０５（１９８１年）に準拠し、分光色差計（日本電色工業（株）製ＳＥ２０００）を使用し、Ｃ光源透過法にて射出成形体（幅４０ｍｍ×長さ６５ｍｍ×厚さ２ｍｍ）のイエローインデックス（ＹＩ）値、Ｌ*値、ｂ*値を測定した。ＹＩ値が小さい程、黄色みがなく品質が優れることを示し、Ｌ*値が大きいほど明度が高くくすみが少ないことを示し、ｂ*値が大きいほど黄色みが高いことを示す。
【０１５６】
（６）ジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液のＡＰＨＡ
ＪＩＳ　Ｋ－４１０１に示される色数試験方法に基づき、直径２３ｍｍ肉厚１．５ｍｍの平底パイレックス比色管を用い、液深１４０ｍｍのハーゼン色数をハーゼン標準比色液と比較して測定した。
【０１５７】
［実施例１］
ジヒドロキシ化合物として、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロパン（「ＢＰＣ」）（本州化学社製）３６０ｋｇを原料受入サイロに投入し、窒素置換を５回実施した。次に原料調整槽にジフェニルカーボネート（以下、「ＤＰＣ」と略記する場合がある。）（三菱化学社製）を３１０ｋｇ（ＢＰＣ１モルに対し１．０３モル）投入し、１４０℃に加温した。この原料調整槽に上述のＢＰＣを原料受入サイロから投入、攪拌し原料調整液を得た。このとき原料調整槽には不活性ガスを１時間当たりの不活性ガスの流量（標準状態）が前記原料調整槽の気相部の容積に対して７倍となるように流通させた。さらにこの原料調整液を、移送管を介して接続されている１４０℃に加温された原料貯槽に移送した。原料貯槽には不活性ガスを不活性ガスの流量（標準状態）が、前記原料貯槽の気相部の容積に対して１時間あたり７倍の流量となるように流通させた。尚、前記原料調整槽の平均滞留時間は２時間、前記原料貯槽の平均滞留時間は４時間であった。
次に、竪型攪拌反応器３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。先ず、各反応器を下記のとおり、予め反応条件に応じた内温・圧力に設定した。
第一竪型反応器：内温２２０℃　圧力　１３．３ｋＰａ　平均滞留時間　８０分
第二竪型反応器：内温２６０℃　圧力　　４ｋＰａ　平均滞留時間　６７分
第三竪型反応器：内温２７２℃　圧力　２００Ｐａ　平均滞留時間　６７分
第一横型反応器：内温２８２℃　圧力　１８０Ｐａ　平均滞留時間　７４分
【０１５８】
続いて、この原料調整液を原料貯槽より第一竪型反応器内に連続供給した。流量は理論生成ポリマー量が４５ｋｇ／ｈｒとなるように設定した。
第一竪型反応器の平均滞留時間が８０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、上記原料混合溶融液の供給開始と同時に、第一竪型攪拌反応器内に触媒供給口から触媒として炭酸セシウム水溶液を、ＢＰＣ１ｍｏｌに対し、炭酸セシウムが３．０μｍｏｌとなるよう連続供給した。
【０１５９】
第一竪型反応器の槽底から排出された重合反応液は、引き続き、第二竪型反応器、第三竪型反応器、第一横型反応器（２軸メガネ翼型攪拌翼、Ｌ／Ｄ＝４）に、逐次、連続供給された。重合反応の間、前述の平均滞留時間となるように各反応器の液面レベルを制御した。
【０１６０】
第一横型攪拌反応器から抜き出された溶融ポリカーボネートは、ギヤポンプにより押出機に移送された。該押出機（（株）日本製鋼所製：２軸押出機ＴＥＸ３０α：Ｌ／Ｄ＝４２）は３つのベント口を有し、真空ポンプを用いてベント口より脱揮を行った。この時のベント部の圧力は絶対圧力で１ｋＰａ以下であった。

【０１６１】
押出機の樹脂の排出側にギヤポンプを配置し、さらにその下流に、格納容器内部に外径１１２ｍｍ、内径３８ｍｍ、９９％の濾過精度として２０μｍであるリーフディスクフィルター（日本ポール（株）製）を２３枚装着したポリマーフィルターを配置した。ポリマーフィルターの排出側には、ストランド化するためのダイを装着した。排出される樹脂はストランドの形態で水冷、固化させた後、回転式カッターでペレット化した。ストランド化からペレット化までの工程はクリーンルーム内で実施された。続いて、ペレットは気力移送によって、製品ホッパーに送られた。このポリカーボネート樹脂を上記の手順に従い、各評価を実施した。結果を表１に示す。
【０１６２】
次にこのポリカーボネート樹脂を１つのベント口を有する日本製鋼所製２軸押出機（ＬＡＢＯＴＥＸ３０ＨＳＳ－３２）にて溶融混練し、２軸押出機の出口からストランド状に押し出し、水で冷却固化させた後、回転式カッターでペレット化し、ポリカーボネート樹脂ペレットを得た。２軸押出機には１５ｋｇ／ｈｒにてポリカーボネート樹脂を供給し、同時に表１に示す通りのブルーイング剤を添加し、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。このとき、２軸押出機のバレル温度は２８０℃、２軸押出機の出口におけるポリカーボネート樹脂組成物温度は３０５℃であった。なお、溶融混練時は、２軸押出機のベント口は真空ポンプに連結し、前記ベント口での圧力が５００Ｐａになるように制御した。
なお、ブルーイング剤について、さらに説明すると、ＲＲとは、“Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｂｌｕｅ９７［ランクセス社製「マクロレックスブルーＲＲ」］”の略であり、３Ｒとは“Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ３６［ＣＡ．Ｎｏ６８２１０；商標名 ランクセス社製「マクロレックスバイオレット３Ｒ」］”の略である。また、これらの濃度は、それぞれのブルーイング剤（重量部）／ポリカーボネート樹脂ペレット（重量部）を求めたもので、その単位はｐｐｍで表した。
このポリカーボネート樹脂およびポリカーボネート樹脂組成物を上記の手順に従い、各評価を実施した。結果を表１に示す。
【０１６３】
［実施例２］
第一横型反応器の圧力を８０Ｐａとした以外は実施例１と同様に実施した。結果を表１に示す。
【０１６４】
［実施例３］
原料調整槽の不活性ガスを不活性ガスの流量（標準状態）が前記原料調整槽の気相部の容積に対して１時間あたり１０倍の流量で流通させた以外は実施例２と同様に実施した。結果を表１に示す。
【０１６５】
［実施例４］
第一横型反応器の圧力を７０Ｐａとした以外は実施例１と同様に実施した。結果を表１に示す。
【０１６６】
［実施例５］
ＢＰＣ（本州化学社製）１３．８０ｋｇ／時、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）５．８ｋｇ／時及び水９３．５ｋｇ／時を、ハイドロサルファイト０．０１７ｋｇ／時を原料溶解槽に供給し、３５℃で溶解し原料溶解液を調整した。ここで、水酸化ナトリウムと水との混合によりアルカリ水溶液は調整され、これにＢＰＣとハイドロサルファイトとが溶解したものをジヒドロキシ化合物水溶液とよぶ。この時、溶解槽の槽内容積容量に対するジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液の体積比は６０％であり、溶解槽の気相部容積に対し、不活性ガスを一時間当たり２倍の流量で流通させた。この時のジヒドロキシ化合物アルカリ水溶液のＡＰＨＡは２０であった。
【０１６７】

次に２５℃に冷却した水相と５℃に冷却した塩化メチレン６１．９ｋｇ／時の有機相とを、各々内径６ｍｍ、外径８ｍｍのフッ素樹脂製配管に供給し、これに接続する内径６ｍｍ、長さ３４ｍのフッ素樹脂製パイプリアクターにおいて、ここに別途導入される０℃に冷却した液化ホスゲン７．２ｋｇ／時と接触させた。

【０１６８】

上記原料は、ホスゲンとパイプリアクター内を１．７ｍ／秒の線速度にて２０秒間流通する間に、ホスゲン化、オリゴマー化反応が行われる。このとき、反応温度は、断熱系で塔頂温度６０℃に達した。反応物の温度は、次のオリゴマー化槽に入る前に３５℃まで外部冷却を行い調節した。

オリゴマー化に際し、触媒としてトリエチルアミン５ｇ／時（ＢＰＣ１ｍｏｌに対して０．９×１０$^{-3}$ｍｏｌ）、分子量調節剤としてｐ－ｔ－ブチルフェノール０．１５３ｋｇ／時を用い、これらは各々、オリゴマー化槽に導入した。

【０１６９】

この様にして、パイプリアクターより得られるオリゴマー化された乳濁液を、さらに内容積５０リットルの撹拌機付き反応槽に導き、窒素ガス（$N_2$）雰囲気下３０℃で撹拌し、オリゴマー化することで、水相中に存在する未反応のＢＰＣのナトリウム塩（ＢＰＣ－Ｎａ）を消費させ、その後、水相と油相を静置分離し、オリゴマーの塩化メチレン溶液を得た。

上記オリゴマーの塩化メチレン溶液のうち、２３ｋｇを、内容積７０Ｌのファウドラー翼付き反応槽に仕込み、これに希釈用塩化メチレン１０ｋｇを追加し、さらに２５質量％水酸化ナトリウム水溶液２．２ｋｇ、水６ｋｇ及びトリエチルアミン２．２ｇ（ＢＰＣ１ｍｏｌに対して１．１×１０$^{-3}$ｍｏｌ）を加え、窒素ガス雰囲気下３０℃で撹拌し、６０分間重縮合反応を行ってポリカーボネート樹脂を得た。

【０１７０】

次いで、塩化メチレン３０ｋｇ及び水７ｋｇを加え、２０分間撹拌した後、撹拌を停止し、水相と有機相を分離した。分離した有機相に、０．１Ｎ塩酸２０ｋｇを加え１５分間撹拌し、トリエチルアミン及び小量残存するアルカリ成分を抽出した後、撹拌を停止し、水相と有機相を分離した。更に、分離した有機相に、純水２０ｋｇを加え、１５分間撹拌した後、撹拌を停止し、水相と有機相を分離した。この操作を抽出排水中の塩素イオンが検出されなくなるまで（３回）繰り返した。得られた精製された有機相を、４０℃温水中にフィードすることで粉化し、乾燥後、ポリカーボネート樹脂のフレーク状粉末を得た。

このポリカーボネート樹脂を上記の手順に従い、各評価を実施した。結果を表１に示す。

【０１７１】

次にこのポリカーボネート樹脂を１つのベント口を有する日本製鋼所製２軸押出機（ＬＡＢＯＴＥＸ３０ＨＳＳ－３２）にて溶融混練し、２軸押出機の出口からストランド状に押し出し、水で冷却固化させた後、回転式カッターでペレット化し、ポリカーボネート樹脂ペレットを得た。２軸押出機には７ｋｇ／ｈｒにてポリカーボネート樹脂を供給し、同時に表１に示す通りのブルーイング剤を添加したポリカーボネート樹脂組成物を得た。このとき、２軸押出機のバレル温度は２８０℃、２軸押出機の出口におけるポリカーボネート樹脂組成物温度は３１２℃であった。なお、溶融混練時は、２軸押出機のベント口は真空ポンプに連結し、前記ベント口での圧力が５００Ｐａになるように制御した。

【０１７２】

［実施例６］

原料調整槽の不活性ガスを１時間当たりの不活性ガスの流量（標準状態）が前記原料調整槽の気相部の容積に対して４倍の流量で流通させ、第一横型反応器の圧力を１５０Ｐａとした以外は実施例１と同様に実施した。結果を表１に示す。

【０１７３】

［実施例７］

原料調整槽の不活性ガスを１時間当たりの不活性ガスの流量（標準状態）が前記原料調

整槽の気相部の容積に対して２倍の流量で倍流通させ、第一横型反応器の圧力を１５０Ｐａとした以外は実施例１と同様に実施した。結果を表１に示す。

【０１７４】

［実施例８］

ＢＰＣ（本州化学社製）３７．６ｋｇ（約１４７ｍｏｌ）とＤＰＣ３２．２ｋｇ（約１５０ｍｏｌ）に、炭酸セシウムの水溶液を、炭酸セシウムがジヒドロキシ化合物１ｍｏｌ当たり１．５μｍｏｌとなるように添加して混合物を調整した。次に該混合物を、攪拌機、熱媒ジャケット、真空ポンプ、還流冷却器を具備した内容量２００Ｌの第１反応器に投入した。

【０１７５】

次に、第１反応器内を１．３３ｋＰａ（１０Ｔｏｒｒ）に減圧し、続いて、窒素で大気圧に復圧する操作を５回繰り返し、第１反応器の内部を窒素置換した。窒素置換後、熱媒ジャケットに温度２３０℃の熱媒を通じて第１反応器の内温を徐々に昇温させ、混合物を溶解させた。その後、３００ｒｐｍで撹拌機を回転させ、熱媒ジャケット内の温度をコントロールして、第１反応器の内温を２２０℃に保った。そして、第１反応器の内部で行われるＢＰＣとＤＰＣのオリゴマー化反応により副生するフェノールを留去しながら、４０分間かけて第１反応器内の圧力を絶対圧で１０１．３ｋＰａ（７６０Ｔｏｒｒ）から１３．３ｋＰａ（１００Ｔｏｒｒ）まで減圧した。

このポリカーボネート樹脂を上記の手順に従い、各評価を実施した。結果を表１に示す。

【０１７６】

続いて、第１反応器内の圧力を１３．３ｋＰａに保持し、フェノールをさらに留去させながら、８０分間、エステル交換反応を行った。系内を窒素で絶対圧で１０１．３ｋＰａに復圧の上、ゲージ圧で０．２ＭＰａまで昇圧し、予め２００℃以上に加熱した移送配管を経由して、第１反応器内のオリゴマーを第２反応器に圧送した。尚、第２反応器は内容量２００Ｌであり、攪拌機、熱媒ジャケット、真空ポンプ並びに還流冷却管を具備しており、内圧は大気圧、内温は２４０℃に制御していた。

【０１７７】

次に、第２反応器内に圧送したオリゴマーを３８ｒｐｍで攪拌し、熱媒ジャケットにて内温を昇温し、第２反応器内を４０分かけて絶対圧で１０１．３ｋＰａから１３．３ｋＰａまで減圧した。その後、昇温を継続し、さらに４０分かけて、内圧を絶対圧で１３．３ｋＰａから３９９Ｐａ（３Ｔｏｒｒ）まで減圧し、留出するフェノールを系外に除去した。さらに、昇温を続け、第２反応器内の絶対圧が７０Ｐａ（約０．５Ｔｏｒｒ）に到達後、７０Ｐａを保持し、重縮合反応を行った。第２反応器内の最終的な内部温度は２７９℃とした。第２反応器の攪拌機が予め定めた所定の攪拌動力となったときに、重縮合反応を終了した。第２反応器での重合反応時間は１２０分であった。

【０１７８】

次にこのポリカーボネート樹脂を１つのベント口を有する日本製鋼所製２軸押出機（ＬＡＢＯＴＥＸ３０ＨＳＳ－３２）にて溶融混練し、２軸押出機の出口からストランド状に押し出し、水で冷却固化させた後、回転式カッターでペレット化し、ポリカーボネート樹脂ペレットを得た。２軸押出機には１５ｋｇ／ｈｒにてポリカーボネート樹脂を供給し、同時に表１に示す通りのブルーイング剤を添加した。このとき、２軸押出機のバレル温度は２８０℃、２軸押出機の出口におけるポリカーボネート樹脂温度は３０５℃であった。なお、溶融混練時は、２軸押出機のベント口は真空ポンプに連結し、前記ベント口での圧力が５００Ｐａになるように制御した。

このポリカーボネート樹脂を上記の手順に従い、各評価を実施した。なお、ブルーイング剤を添加したポリカーボネート樹脂組成物は実施例１に準じて得た。これらのポリカーボネート樹脂並びにポリカーボネート樹脂組成物の評価結果を表１に示す。

【０１７９】

［比較例１］

ジヒドロキシ化合物として、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（以下、「ＢＰＡ」と略記する場合がある。）（三菱化学社製）３６０ｋｇを使用し、原料調整槽には不活性ガスを１時間当たりの不活性ガスの流量（標準状態）が前記原料調整槽の気相部の容積に対して３倍の流量で流通させ、第１竪型攪拌反応器内に触媒供給口から触媒として炭酸セシウム水溶液を、ＢＰＡ１ｍｏｌに対し、炭酸セシウムが０．５μｍｏｌとなるよう連続供給した以外は、実施例１と同様に実施した。結果を表１に示す。

【０１８０】

［比較例２］

原料調整槽の不活性ガスを１時間当たりの不活性ガスの流量（標準状態）が前記原料調整槽の気相部の容積に対して４倍の流量で流通させた以外は実施例２と同様に実施した。結果を表１に示す。

【０１８１】

【表１】

| | | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 比較例1 | 比較例2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ポリカーボネート樹脂 | 芳香族ジヒドロキシ化合物 | - | BPC | BPC | BPC | BPC | BPC | BPC | BPC | BPC | BPA | BPC |
| | カーボネート原料 | - | DPC | DPC | DPC | DPC | CDC | DPC | DPC | DPC | DPC | DPC |
| | 粘度平均分子量 | - | 22,000 | 26,000 | 26,000 | 28,000 | 31,000 | 24,000 | 24,000 | 26,000 | 22,000 | 26,000 |
| | 末端水酸基量 | ppm | 1100 | 800 | 800 | 940 | 45 | 760 | 750 | 800 | 520 | 930 |
| | 3mm成形体 b*値 | - | 1.1 | 1.6 | 1.2 | 1.3 | 1.1 | 1.7 | 2.0 | 1.8 | 0.9 | 3.3 |
| | 3mm成形体 L*値 | - | 96.2 | 96.1 | 96.2 | 96.2 | 96.1 | 96.0 | 95.9 | 95.9 | 96.2 | 95.7 |
| | 3mm成形体 YI値 | - | 2.1 | 3.0 | 2.3 | 2.5 | 1.9 | 3.2 | 3.7 | 3.4 | 1.8 | 6.0 |
| | 式(2)由来構造単位 | ppm | 3 | 17 | 11 | 10 | 3 | 22 | 24 | 20 | <0.1 | 44 |
| ブルーイング剤 | 種類 | - | RR/3R | RR/3R | RR/3R | RR/3R | RR/3R | RR/3R | RR/3R | RR/3R | RR/3R | RR/3R |
| | 濃度 | ppm | 0.2/0.2 | 0.2/0.2 | 0.2/0.2 | 0.2/0.2 | 0.2/0.2 | 0.2/0.2 | 0.2/0.2 | 0.2/0.2 | 0.2/0.2 | 0.2/0.2 |
| ポリカーボネート樹脂組成物 | 3mm成形体 b*値 | - | 0.40 | 0.45 | 0.36 | 0.41 | 0.39 | 0.94 | 0.88 | 0.85 | 0.38 | 2.36 |
| | 3mm成形体 L*値 | - | 95.0 | 95.3 | 95.1 | 95.2 | 95.1 | 95.0 | 94.8 | 94.9 | 94.3 | 94.7 |
| | 3mm成形体 YI値 | - | 1.0 | 1.2 | 0.9 | 1.1 | 0.9 | 1.9 | 2.0 | 2.1 | 0.9 | 4.4 |
| | 3mm成形体 鉛筆硬度 | - | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | 2B | 2H |
| | 式(2)由来構造単位 | ppm | 2 | 16 | 10 | 9 | 2 | 21 | 22 | 20 | <0.1 | 40 |
| | 長周期型周期表第1族および第2族の金属の含有量総量 | $\times 10^{-6}$ mol | 5.2 | 6.2 | 6.4 | 6.1 | <1 | 6.2 | 6.4 | 2.9 | 1.1 | 6.2 |

【産業上の利用可能性】

【０１８２】

本発明によれば、簡便な方法により、黄色みが低く、くすみが少ない等の色調に優れ、表面硬度にすぐれ、難燃性が高く、異物の少ないポリカーボネート樹脂組成物及び成形品を得ることができ、携帯電話・パソコン等の電気・電子機器分野、ヘッドランプレンズ・車両用窓等の自動車分野、照明・エクステリア等の建材分野等の、特には表面硬度を要求される用途への利用分野の拡大が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者　白石　義隆
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
(72)発明者　矢山　裕一
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

Ｆターム(参考) 4J029 AA09 AB04 AC01 AD01 AD03 AD10 BB12B HC01 HC05 JA091
JA121 JB131 JB171 JC091 JC231 JC261 JC331 JC431 JC731 JF021
JF031 JF041 JF051 JF121 JF131 JF141 JF151 JF161 KD02 KD07
KD09 KD15 KE02 KE05 KE11 KJ08