

(43) 国際公開日
2008年1月31日 (31.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/012987 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 64/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060463
- (22) 国際出願日: 2007年5月22日 (22.05.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-203616 2006年7月26日 (26.07.2006) JP
特願2006-324382 2006年11月30日 (30.11.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝4丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内村 竜次

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

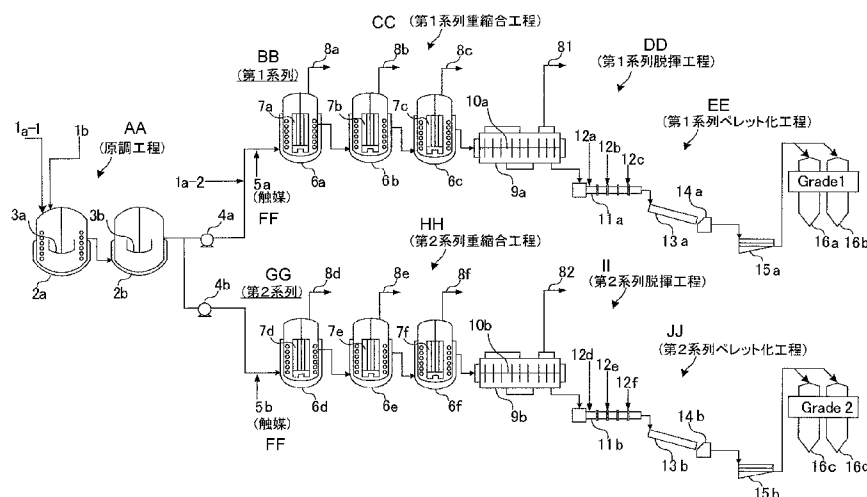
(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS AND APPARATUS FOR CONTINUOUSLY PRODUCING AROMATIC POLYCARBONATE

(54) 発明の名称: 芳香族ポリカーボネートの連続製造方法及び製造装置



AA...(RAW-MATERIAL PREPARATION STEP)

BB...(FIRST SERIES)

CC...(FIRST-SERIES POLYCONDENSATION STEPS)

DD...(FIRST-SERIES VOLATILIZATION STEP)

EE...(FIRST-SERIES PELLETIZING STEP)

FF...(CATALYST)

GG...(SECOND SERIES)

HH...(SECOND-SERIES POLYCONDENSATION STEPS)

II...(SECOND-SERIES VOLATILIZATION STEP)

JJ...(SECOND-SERIES PELLETIZING STEP)

(57) Abstract: A process by which two or more grades of aromatic polycarbonates are produced by the melting method without causing a switching loss or quality deterioration. The process for aromatic polycarbonate production comprises: feeding a molten mixture of raw materials comprising an aromatic dihydroxy compound and/or carbonic diester produced in the absence of a transesterification catalyst to two series of polycondensation steps, each series comprising three vertical reactors and one horizontal reactor which have been serially connected; and continuously and simultaneously conducting polycondensation in the presence of a transesterification catalyst.

[続葉有]

WO 2008/012987 A1



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

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, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

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

(57) 要約: 本発明の課題は、溶融法により複数品種の芳香族ポリカーボネートを切り替えロスや品質低下することなく製造する方法を提供することに係わる。本発明は、エステル交換触媒不存在下で調製した芳香族ジヒドロキシ化合物及び／又は炭酸ジエステルの原料溶融混合物を、直列に接続した縦型反応器3基及び横型反応器1基をそれぞれ備えた2系列の重縮合工程に供給し、エステル交換触媒存在下で同時に重縮合反応を連続的に行う芳香族ポリカーボネートの製造方法に係わる。

明 細 書

芳香族ポリカーボネートの連続製造方法及び製造装置

技術分野

- [0001] 本発明は、芳香族ポリカーボネートの連続製造方法等に関し、より詳しくは、複数系列の重縮合工程を有する芳香族ポリカーボネートの連続製造方法等に関する。

背景技術

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

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

- [0003] ところで、芳香族ポリカーボネートは多くの用途に使用されるため、複数の品種の芳香族ポリカーボネートを製造する必要がある。一方、前述した溶融法で芳香族ポリカーボネートを製造する場合は、通常、減圧下で複数の反応器を直列に接続した製造装置でなされることから、出発原料の仕込みモル比等の反応条件を変更すると、目的の品種の芳香族ポリカーボネートを得るまでに切り替えロスが発生する。

このような切り替えロスや品質低下を減少させる方法として、複数の反応器を接続した製造装置において、前段の反応器においてビスフェノールAとジフェニルカーボネートとを重縮合させ(前期重合工程)、引き続いて行う重縮合反応(後期重合工程)を複数化することにより、複数の品種の芳香族ポリカーボネートを連続的に製造する方法が報告されている(特許文献1参照)。

- [0004] 特許文献1:特開2005-26916号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] ジフェニルカーボネートとビスフェノールAとの反応は、前述した特許文献1に記載されているように、複数の反応器を接続した製造装置を使用し、エステル交換触媒の存在下で実施される。エステル交換触媒は、使用料が少量でしかも水に容易に溶解するものが多いため、予め水溶液とした上で、原料モノマーの溶融混合槽又はこれに続く反応器に供給されることが多い。

しかしながら、該溶融混合槽や該反応器で触媒を供給した場合に、得られるポリマーが目標とする分子量にまで到達しないといった原因不明のトラブルが発生することがあった。

そのため、重合温度、重合圧力あるいは滞留時間等の操作条件の変更を余儀なくされ、色相等の品質が低下したり、所望の分子量の製品が得られないといった問題があった。

[0006] 本発明は、このような溶融法による芳香族ポリカーボネートの製造における課題を解決するためになされたものである。

即ち、本発明の目的は、溶融法により複数品種の芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、切り替えロスや品質低下が減少した芳香族ポリカーボネートの連続製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、複数品種の芳香族ポリカーボネートが切り替えロス等が生じることなく製造することが可能な芳香族ポリカーボネートの製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] かくして本発明によれば、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応により溶融重縮合して芳香族ポリカーボネートを連続的に製造する方法であって、エステル交換触媒不存在下で芳香族ジヒドロキシ化合物及び／又は炭酸ジエステルの原料溶融混合物を調製する原料調製工程（以下、「原調工程」と略記することがある。）、原調工程で調製した原料溶融混合物を複数基の反応器を用いてエステル交換触媒存在下で重縮合する重縮合工程とを有し、且つ、原調工程1系列当たり、複数系列の重縮合工程を有することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの連続製造方法が提供される。

[0008] ここで、本発明が適用される芳香族ポリカーボネートの製造方法においては、原調工程以降に、芳香族ジヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル、エステル交換触媒、末端停止剤、添加剤及び熱可塑性樹脂から選ばれる何れか1つ以上を添加することが好ましい。

さらに、本発明が適用される芳香族ポリカーボネートの連続製造方法においては、複数系列の重縮合工程において、同一種及び／又は異なる複数種の芳香族ポリカーボネートを製造することが好ましい。

[0009] また、本発明が適用される芳香族ポリカーボネートの製造方法において、原調工程以降に、芳香族ジヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル、エステル交換触媒、末端停止剤、添加剤及び熱可塑性樹脂から選ばれる何れか1つ以上を、フィルターでろ過した後に添加することが好ましい。

特に、原調工程以降に炭酸ジエステルを追加添加する場合は、(炭酸ジエステル／芳香族ジヒドロキシ化合物)の原料モル比が1.0以上、1.3以下好ましくは1.00以上、1.30以下、更に好ましくは1.001以上、1.300以下の範囲内となるように、フィルターでろ過した炭酸ジエステルを添加し、次いで、エステル交換触媒存在下で溶液重縮合することが好ましい。

該原料モル比が1.0より低い場合は、反応性は高いが末端OH基の量が多くなり、熱安定性、耐加水分解性等が低下する。又1.3を超えると所望の分子量のポリカーボネートを得ることが困難となる。

[0010] 次に、本発明によれば、エステル交換触媒不存在下で芳香族ジヒドロキシ化合物及び／又は炭酸ジエステルの原料溶融混合物を調製する溶融混合槽と、溶融混合槽で調製した原料溶融混合物をエステル交換触媒存在下で重縮合反応を連続的に行う少なくとも2系列の重縮合反応器と、を備えることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造装置が提供される。

ここで、重縮合反応器は、直列に接続された複数基の縦型反応器と、縦型反応器に続く少なくとも1つの横型反応器と、を有することが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、芳香族ポリカーボネートの連続製造において、切り替えロスや品

質低下が減少する。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]2系列の重縮合工程を有する芳香族ポリカーボネートの製造装置の一例を示す図である。

[図2]原調工程1系列に対して重縮合工程1系列を有する芳香族ポリカーボネートの製造装置を説明する図である。

[図3]原料と触媒との混合物を調製する原調工程1系列と、重縮合工程2系列を有する芳香族ポリカーボネートの製造装置の一例を示す図である。

[図4]原調工程以降で、フィルターでろ過した炭酸ジエステルを追加添加する芳香族ポリカーボネートの製造装置の一例を示す図である。

符号の説明

- [0013] 1f…フィルター、
2a…第1原料混合槽、
2b…第2原料混合槽、
3a, 3b…アンカー型攪拌翼、
4a, 4b…原料供給ポンプ、
5a, 5b…触媒供給口、
6a, 6d…第1縦型反応器、
6b, 6e…第2縦型反応器、
6c, 6f…第3縦型反応器、
7a, 7b, 7c, 7d, 7e, 7f…マックスブレンド翼、
8a, 8b, 8c, 8d, 8e, 8f, 81, 82…副生物排出管、
9a, 9b…第4横型反応器、
10a, 10b…格子翼、
11a, 11b…押出機、
12a, 12b, 12c, 12d, 12e, 12f…添加剤供給口、
13a, 13b…ストランドバス、
14a, 14b…ストランドカッター、

15a, 15b…遠心脱水機、

16a, 16b, 16c, 16d…製品サイロ

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、発明の実施の形態)について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することが出来る。また、使用する図面は本実施の形態を説明するためのものであり、実際の大きさを表すものではない。

[0015] (芳香族ポリカーボネート)

本発明において、芳香族ポリカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応に基づく重縮合により製造される。重縮合反応は、原料である芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを調製した後、複数の重合系列を備えた製造装置において行われ、1又は複数の品質の芳香族ポリカーボネートが同時に製造される。

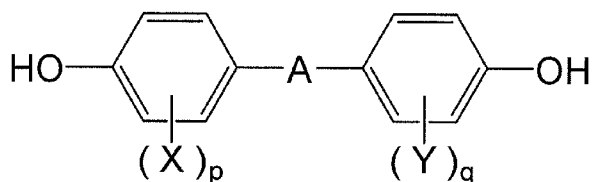
以下、原料として芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルを用い、エステル交換触媒の存在下、重縮合反応を行うことにより、芳香族ポリカーボネートを製造する方法について説明する。

[0016] (芳香族ジヒドロキシ化合物)

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

[0017] [化1]

一般式(1)



[0018] ここで、一般式(1)において、Aは、単結合または置換されていてもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状の2価の炭化水素基、又は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 若しくは $-\text{SO}_2-$ で示される2価の基である。X及びYは、ハロゲン原子又は炭

素数1～6の炭化水素基である。p及びqは、0又は1の整数である。尚、XとY及びpとqは、それぞれ、同一でも相互に異なるものでもよい。

[0019] 芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシジフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブROMOフェニル)プロパン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキササン等のビスフェノール類; 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル等のビフェノール類; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等が挙げられる。

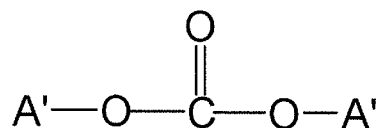
これらの中でも、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」、以下、BPAと略記することがある。)が好ましい。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0020] (炭酸ジエステル)

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

[0021] [化2]

一般式(2)



[0022] ここで、一般式(2)中、A'は、置換されていてもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基である。2つのA'は、同一でも相互に異なるものでもよい。

なお、A'上の置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10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、ニトロ基などが例示される。

- [0023] 炭酸ジエステルの具体例としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。

これらの中でも、ジフェニルカーボネート(以下、DPCと略記することがある。)、置換ジフェニルカーボネートが好ましい。これらの炭酸ジエステルは、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

- [0024] また、上記の炭酸ジエステルは、好ましくはその50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量を、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルで置換してもよい。

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

- [0025] これら炭酸ジエステル(上記の置換したジカルボン酸又はジカルボン酸エステル酸を含む。以下同じ。)は、ジヒドロキシ化合物に対して過剰に用いられる。

即ち、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、通常、炭酸ジエステル1.0~1.3のモル比で用いられる。同一反応条件下では、このモル比が小さくなるほど反応速度が上昇し、芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量が大きくなる傾向がある。また、この範囲でモル比が大きくなると、反応速度が低下し、粘度平均分子量は小さくなる傾向がある。

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

- [0026] (エステル交換触媒)

本実施の形態において使用するエステル交換触媒としては、通常、エステル交換法により芳香族ポリカーボネートを製造する際に用いられる触媒が挙げられ、特に限定されない。一般的には、例えば、アルカリ金属化合物、ベリリウム又はマグネシウム

化合物、アルカリ土類金属化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物又はアミン系化合物等の塩基性化合物が挙げられる。

これらのエステル交換触媒の中でも、実用的にはアルカリ金属化合物が望ましい。これらのエステル交換触媒は、単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

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

[0027] アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素化合物等の無機アルカリ金属化合物；アルカリ金属のアルコール類、フェノール類、有機カルボン酸類との塩等の有機アルカリ金属化合物等が挙げられる。ここで、アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられる。

これらのアルカリ金属化合物の中でも、セシウム化合物が好ましく、特に、炭酸セシウム、炭酸水素セシウム、水酸化セシウムが好ましい。

[0028] ベリリウム又はマグネシウム化合物及びアルカリ土類金属化合物としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩等の無機アルカリ土類金属化合物；これらの金属のアルコール類、フェノール類、有機カルボン酸類との塩等が挙げられる。ここで、アルカリ土類金属としては、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられる。

[0029] 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。

[0030] 塩基性リン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリ-*n*-プロピルホスフ

イン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の3価のリン化合物、又はこれらの化合物から誘導される4級ホスホニウム塩等が挙げられる。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] (芳香族ポリカーボネートの連続製造方法)

次に、本実施の形態が適用される芳香族ポリカーボネートの連続製造方法について説明する。

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

重縮合工程後、反応液中の未反応原料や反応副生物を除去し(脱揮工程)、冷却された芳香族ポリカーボネートは所定の粒径のペレットに成形される(ペレット化工程)。

[0034] 尚、本実施の形態においては、原調工程以降に、芳香族ジヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル、エステル交換触媒、末端停止剤、添加剤及び熱可塑性樹脂から選ばれる何れか1つ以上を添加することが好ましい。

具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル、エステル交換触媒は、原調工程から重縮合工程になる移送の途中か、又は、重縮合工程の初期段階で添加するのが、反応制御と品質調整の点で好ましい。

また、末端停止剤、添加剤は、重縮合工程の最終段階、重縮合工程から脱揮工程への移送時、又は脱揮工程の初期段階で添加することが、その添加目的に適っている。

熱可塑性樹脂の添加の時期は特に制限されないが、押出機を用いて脱揮工程を行う場合は、この工程で添加するのが一般的である。

[0035] この場合、これらの化合物は、所定のフィルターによりろ過された後、原調工程以降において添加されることが好ましい。

ここで、フィルターの形態としては、一般にキャンドル型、プリーツ型、リーフディスク型等の公知の物が使用でき、特に限定されない。フィルターの材質は、前述した化合物に不活性であり、かつ溶出成分がなければ特に限定されるものではないが、通常、金属、特にステンレスが用いられ、例えば、SUS304、SUS316等が好ましく使用される。

使用するフィルターの目開きは、特に限定されないが、通常、絶対濾過精度が、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ である。尚、絶対濾過精度とは、フィルターに粒子を通過させた時の除去率が99%以上となる粒子径を意味する。

[0036] また、原調工程以降に、所定のフィルターによりろ過した炭酸ジエステルを追加添加する場合は、予め、原料混合物全体における炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物との原料モル比(炭酸ジエステル/芳香族ジヒドロキシ化合物)を、1.0以上、1.3以下、好ましくは1.00以上、1.30以下、更に好ましくは、1.001以上、1.3

00以下の範囲内から選択される所定の数値(設定原料モル比)に設定する。そして、原調工程以降の工程において、炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物との原料モル比が、予め選択した設定原料モル比になるように炭酸ジエステルを追加添加することが好ましい。尚、この場合、この設定原料モル比の変動の精度を ± 0.8 以内の値に維持することが好ましい。

次に、製造方法の各工程について説明する。

[0037] (原調工程)

芳香族ポリカーボネートの原料として使用する芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとは、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気下、バッチ式、半回分式または連続式の攪拌槽型の装置を用いて、エステル交換触媒不存在下で熔融混合物として調製される。熔融混合の温度は、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノールAを用い、炭酸ジエステルとしてジフェニルカーボネートを用いる場合は、通常 $120^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $125^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ の範囲から選択される。

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

[0038] (重縮合工程)

芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル化合物とのエステル交換反応による重縮合は、それぞれ各系列において、通常、2段階以上、好ましくは3段 $\sim$ 7段の多段方式で連続的に行われる。具体的な反応条件としては、温度: $150^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ 、圧力:常圧 $\sim 0.01\text{Torr}$ ($1.33 \times 10^{-3}\text{kPa}$)、平均滞留時間:5分 $\sim$ 150分の範囲である。

重縮合工程を多段方式で行う場合の各反応器においては、重縮合反応の進行とともに副生するフェノールをより効果的に排出するために、上記の反応条件内で、通常、段階的により高温、より高真空に設定する。尚、得られる芳香族ポリカーボネートの色相等の品質低下を防止するためには、できるだけ低温、低滞留時間の設定が好ましい。

[0039] 重縮合工程を多段方式で行う場合は、通常、複数基の縦型反応器および／またはこれに続く少なくとも1基の横型反応器を設けて、ポリカーボネート樹脂の平均分子量を増大させる。反応器は通常3基～6基、好ましくは4基～5基設置される。

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。

[0040] 縦型反応器の攪拌翼の形式としては、例えば、タービン翼、パドル翼、ファウドラ翼、アンカー翼、フルゾーン翼(神鋼パンテック株式会社製)、サンメラー翼(三菱重工業株式会社製)、マックスブレンド翼(住友重機械工業株式会社製)、ヘリカルリボン翼、ねじり格子翼(日立製作所株式会社製)等が挙げられる。

[0041] また、横型反応器とは、攪拌翼の回転軸が横型(水平方向)であるものをいう。横型反応器の攪拌翼としては、例えば、円板型、パドル型等の一軸タイプの攪拌翼やHVR、SCR、N-SCR(三菱重工業株式会社製)、バイボラック(住友重機械工業株式会社製)、あるいはメガネ翼、格子翼(日立製作所株式会社製)等の二軸タイプの攪拌翼が挙げられる。

[0042] 尚、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル化合物との重縮合に使用するエステル交換触媒は、通常、予め水溶液として準備される。触媒水溶液の濃度は特に限定されず、触媒の水に対する溶解度に応じて任意の濃度に調整される。また、水に代えて、アセトン、アルコール、トルエン、フェノール等の他の有機溶媒を用いることもできる。

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。

[0043] (脱揮工程)

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

より連続的に行われる。

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

[0044] また、脱揮工程において、重縮合反応後の芳香族ポリカーボネート中の残留塩基性エステル交換触媒を、酸性化合物又はその誘導体等の末端停止剤により中和・失活させることが好ましい。これにより脱揮中の副反応を抑え、残存する未反応原料及びヒドロキシ化合物を除去することができる。

脱揮工程において添加する酸性化合物又はその誘導体としては、塩基性エステル交換触媒を中和するものであれば、いずれも使用でき、特に限定されない。例えば、塩酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、アジピン酸、アスコルビン酸、アスパラギン酸、アゼライン酸、アデノシンリン酸、安息香酸、ギ酸、吉草酸、クエン酸、グリコール酸、グルタミン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、シュウ酸、p-トルエンスルフィン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ニコチン酸、ピクリン酸、ピコリン酸、フタル酸、テレフタル酸、プロピオン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、マロン酸、マレイン酸等のブレンステッド酸及びそのエステル類が挙げられる。これらの酸性化合物又はその誘導体は、単独で使用しても、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの酸性化合物又はその誘導体の中でもスルホン酸類又はそのエステル類が好ましく、特に、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸ブチル等が特に好ましい。

[0045] 尚、酸性化合物又はその誘導体を溶解する溶媒としては、上記の酸性化合物又はその誘導体を溶解するものであれば特に限定されない。なかでも水が好ましい。また、水に不溶な酸性化合物又はその誘導体は、アセトン等の有機溶媒を水に加えた混合溶媒を使用することができる。これら酸性化合物又はその誘導体の使用量は、重縮合反応に使用した塩基性エステル交換触媒の中和当量に対し0.1倍～50倍、好

ましくは0.5倍～30倍の範囲で添加する。

[0046] 脱揮工程において、多段ベントロを備えた押出機を使用する場合、酸性化合物又はその誘導体は、通常、樹脂供給口に最も近いベントロの手前に添加される。押出機による中和脱揮処理に供する芳香族ポリカーボネートの形態としては、重合直後の熔融状態にあるうちに押出機に導入し処理する方法、または、一旦冷却固化した後、押出機に導入し処理する方法等が挙げられる。

[0047] (ペレット化工程)

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

[0048] (芳香族ポリカーボネートの製造装置)

次に、図面にに基づき、本実施の形態が適用される芳香族ポリカーボネートの連続製造方法を説明する。

図1は、2系列の重縮合工程を有する芳香族ポリカーボネートの製造装置の一例を示す図である。図1に示す製造装置において、品質が異なる2品種の芳香族ポリカーボネートは、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステル化合物を含む混合物を、エステル交換触媒不存在下で調製する1つの原調工程と、これらの原料を熔融状態で複数の反応器を用いてそれぞれ重縮合反応させる2系列の重縮合工程(第1系列重縮合工程、第2系列重縮合工程)とを経て製造される。

そして、その後、重合反応液中の未反応原料や反応副生物を除去する脱揮工程(第1系列脱揮工程、第2系列脱揮工程)と、ペレット化工程(第1系列ペレット化工程、第2系列ペレット化工程)を経て、2品種の芳香族ポリカーボネートのペレットがそれぞれ製造される。

[0049] 本実施の形態においては、エステル交換触媒不存在下で原料を調製する1つの原調工程において調製された原料混合物を用い、その後、2系列(第1系列、第2系列)の重縮合において、それぞれ異なる重合条件で芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステル化合物の重縮合反応を行うことに特徴を有している。

エステル交換触媒不存在下で原料を調製する1つの原調工程に引き続き、2系列

の重縮合工程では、各系列毎にそれぞれの品質の芳香族ポリカーボネートが製造される。

2系列の重縮合において芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステル化合物の重縮合反応を行うことにより、単独の重縮合工程を有する製造装置を用いて製造する際の切り替えロスや品質低下の問題が解消され、例えば、平均分子量や末端基数の異なる複数の芳香族ポリカーボネートが、安定的に効率よく同時に連続製造することができる。

[0050] 次に、芳香族ポリカーボネートの製造装置の構成について説明する。

図1に示すように、原調工程においては、熔融混合槽である直列に接続した第1原料混合槽2a及び第2原料混合槽2bが設けられている。また、調製した原料を2系列(第1系列、第2系列)の重縮合工程(第1系列重縮合工程、第2系列重縮合工程)にそれぞれ供給するための原料供給ポンプ4a、4bとが設けられている。第1原料混合槽2aと第2原料混合槽2bとには、例えばアンカー型攪拌翼3a、3bがそれぞれ設けられている。

[0051] 芳香族ポリカーボネートの原料としては、炭酸ジエステル化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物とが用いられる。これらは重縮合工程に供給する原料混合物を調製するために、それぞれ、原料供給口から第1原料混合槽2aに連続的に導入される。これらの原料化合物は、通常、常温では固体であるため、予め少なくとも一方の原料を加熱熔融して導入する。

[0052] 一般的に両原料のうち、炭酸ジエステル化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物より低融点であり、また芳香族ジヒドロキシ化合物を熔融すると分解しやすいので、通常は、炭酸ジエステル化合物は予め加熱熔融して導入し、芳香族ジヒドロキシ化合物は固体のまま導入する。

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

[0053] 次に、2系列を有する重縮合工程について説明する。第1系列の第1系列重縮合

工程においては、重縮合反応器であるそれぞれマックスブレンド翼7a, 7b, 7cを有し、直列に接続した第1堅型反応器6a、第2堅型反応器6b及び第3堅型反応器6cと、格子翼10aを有する第4横型反応器9aとが設けられている。4基の反応器には、それぞれ副生物排出管8a, 8b, 8c, 81が取り付けられている。これらの副生物排出管は、それぞれ凝縮器(図示せず)に接続し、各反応器は、減圧装置(図示せず)により、所定の減圧状態に保たれる。

[0054] 次に、第1系列脱揮工程においては、添加剤供給口12a, 12b, 12cを有する押出機11aが設けられている。

第1系列ペレット化工程においては、押出機11aより排出されたストランド状の芳香族ポリカーボネートを冷却するストランドバス13aと、冷却したストランドを所定の粒径にカットするストランドカッター14aと、ペレットの水分を除去するための遠心脱水機15aと、乾燥したペレットを格納する製品サイロ16a, 16bとが設けられている。

[0055] 第2系列は、前述した第1系列と同様に、第2系列重縮合工程には、それぞれマックスブレンド翼7d, 7e, 7fを有し、直列に接続した第1堅型反応器6d、第2堅型反応器6e及び第3堅型反応器6fと、格子翼10bを有する第4横型反応器9bとが設けられている。4基の反応器には、それぞれ副生物排出管8d, 8e, 8f, 82が取り付けられ、それぞれ凝縮器(図示せず)に接続し、各反応器は、減圧装置(図示せず)により、所定の減圧状態に保たれる。

[0056] 次に、第2系列脱揮工程においては、添加剤供給口12d, 12e, 12fを有する押出機11bが設けられている。

第2系列ペレット化工程においては、ストランドバス13bと、ストランドカッター14bと、遠心脱水機15bと、製品サイロ16c, 16dとが設けられている。

[0057] 次に、図1に示す芳香族ポリカーボネートの製造装置において芳香族ポリカーボネートを製造するステップについて説明する。

図1に示すように、原調工程において、窒素ガス雰囲気下、所定の温度で調製されたDPC融液と、窒素ガス雰囲気下計量されたBPA粉末とが、それぞれDPC供給口1a-1とBPA供給口1bから第1原料混合槽2aに連続的に供給される。そして、第1原料混合槽2aにおいてDPC融液とBPA粉末とが、エステル交換触媒不存在下で

混合される。第1原料混合槽2aの液面が移送配管中の最高位と同じ高さを超えると、原料混合物が第2原料混合槽2bに移送され、さらに攪拌混合される。

[0058] 次に、原料混合物は、原料供給ポンプ4aを経由して第1系列の第1縦型反応器6aに連続的に供給される。また、原料供給ポンプ4bを経由して第2系列の第1縦型反応器6dにも連続的に供給される。

尚、第1系列においては、所定の温度で調製されたDPC融液が、原料供給ポンプ4aと第1縦型反応器6aとを接続する移送配管の途中に設けたDPC供給口1a-2から供給される。

[0059] 第1系列において、DPC供給口1a-2からDPC融液を供給することにより、前述した原調工程で調製した(DPC/BPA)混合物のモル比を必要に応じて変動させ、任意の品質の芳香族ポリカーボネートを重縮合することができる。

尚、DPC融液の供給口は第1縦型反応器6aの手前に設けることに限定されず、例えば、第1縦型反応器6aと第2縦型反応器6bとの中間、第2縦型反応器6bと第3縦型反応器6cとの中間等、必要に応じて設けることが可能である。また、DPC融液の供給口の数、必要に応じて適宜選択される。

さらに、後述する第2系列においても、第1系列と同様に、所定のDPC供給口を設け、DPC融液を供給することにより、前述した原調工程で調製した(DPC/BPA)混合物のモル比を必要に応じて調整することができる。

[0060] また、エステル交換触媒として水溶液状の炭酸セシウムが、第1系列においては、移送配管中の第1縦型反応器6aの手前に設けられた触媒供給口5aから連続的に供給される。同様に、第2系列においては、移送配管中の第1縦型反応器6dの手前に設けられた触媒供給口5bから連続的に供給される。

[0061] 本実施の形態が適用される芳香族ポリカーボネートの連続製造方法では、原調工程の第1原料混合槽2a及び第2原料混合槽2bにおいて、原料とエステル交換触媒とを接触させずに(DPC/BPA)混合物を調製し、次に、複数系列の重縮合工程において、それぞれの系列にエステル交換触媒を供給し、重縮合反応を進行させることに特徴を有している。

複数系列の重縮合工程の各系列に供給されるエステル交換触媒の量は、各系列

で製造される芳香族ポリカーボネートの品質に応じて適宜選択され、特に限定されない。また、エステル交換触媒の供給口の個数も限定されず、例えば、複数の触媒供給口を設け、エステル交換触媒を分割して供給することも可能である。

さらに、後述する第2系列においても、第1系列と同様に、所定の触媒供給口を設け、エステル交換触媒を供給することができる。

[0062] 続いて、第1系列重縮合工程の説明を行い、第2系列の符号は括弧書きで示す。第1縦型反応器6a(6d)では、窒素雰囲気下、例えば、温度220℃、圧力13.33kPa(100Torr)、翼回転数160rpmに保持し、副生したフェノールを副生物排出管8a(8d)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縦型反応器6a(6d)より排出された重合反応液は、引き続き、第2縦型反応器6b(6e)、第3縦型反応器6c(6f)、第4横型反応器9a(9b)に順次連続供給され、重縮合反応が進行する。各反応器における反応条件は、重縮合反応の進行とともに高温、高真空、低撹拌速度となるようにそれぞれ設定される。重縮合反応の間、各反応器における平均滞留時間は、例えば、60分程度になるように液面レベルを制御し、また各反応器においては、副生するフェノールが副生物排出管8b, 8c, 81(8e, 8f, 82)から留出される。

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

[0063] 次に、第4横型反応器9a(9b)より抜き出された芳香族ポリカーボネートは、熔融状態のまま3段ベントロを具備した2軸型の押出機11a(11b)に供給される。押出機11a(11b)には添加剤供給口12a, 12b, 12c(12d, 12e, 12f)から、たとえば、p-トルエンスルホン酸ブチル、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ステアリン酸モノグリセリド等の各種添加剤がそれぞれ供給される。押出機11aの条件は、例えば、吐出量50kg/h、回転数150rpm、最高樹脂温度278℃程度に設定される。

[0064] 尚、本実施の形態において、押出機11a(11b)の添加剤供給口12a, 12b, 12c(12d, 12e, 12f)から、例えば、芳香族ポリカーボネート以外の他の熱可塑性樹脂等を供給し、ポリマーアロイ等を調製することが可能である。

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

[0065] 以上、本実施の形態では、エステル交換触媒不存在下で原料を調製する1つの原調工程に引き続き、2系列の重縮合工程を有する製造装置において、それぞれ異なる品質の芳香族ポリカーボネートを製造する方法について詳述したが、重縮合工程の系列数は必要に応じてさらに増加させることが可能である。

また、本実施の形態では、品種が異なる2種類の芳香族ポリカーボネートを、2個の系列の重縮合工程で同時に製造する例を挙げたが、必要に応じて、2個の系列の重縮合工程で同一品種の芳香族ポリカーボネートを並列で製造することも可能である。

[0066] 以下、実施例に基づき本発明をさらに具体的に説明する。尚、本発明は、その要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

(1) 芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量(Mv)

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

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

(2) 芳香族ポリカーボネートの末端水酸基濃度

芳香族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。

(3) 芳香族ポリカーボネートの色相

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

標であるYI値を計算した。

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

YI値が大きいほど着色していることを示す。

実施例 1

[0067] 図1に示すように、2系列の重縮合工程を有する芳香族ポリカーボネートの製造装置により、以下の通り、芳香族ポリカーボネートを製造した。

(原料溶液調製)

窒素ガス雰囲気下120℃で調製したDPC融液及び窒素ガス雰囲気下計量したBPA粉末を、DPC供給口1a-1とBPA供給口1bとから第1原料混合槽2aにそれぞれ供給した。DPCは供給速度87.7kg/h、BPAは供給速度89.8kg/h(DPC/BPAモル比1.040)となるように、マイクロモーション式流量計及びロスインウェイト方式の重量フィーダーで計量した。第1原料混合槽2aは、常圧窒素雰囲気下140℃に設定し、内容積0.4m³であり、アンカー型攪拌翼3aを備えている。このとき、第1原料混合槽2a内にはエステル交換触媒は存在しない。

[0068] 第1原料混合槽2aの液面が移送配管中の最高位と同じ高さ(即ち、第1原料混合槽2aの内容積0.26m³に相当する。)を超えると、原料混合物が第2原料混合槽2bに移送される。第2原料混合槽2bは、常圧窒素雰囲気下140℃に設定し、内容積0.4m³であり、アンカー型攪拌翼3bを備えている。

第1原料混合槽2aと第2原料混合槽bとを通過するに要した原料混合物の全滞留時間は160分であった。原料混合物はエステル交換反応の進行はなく、BPAの反応率は0%であった。

[0069] (重縮合反応)

次に、上記の原料混合物を原料供給ポンプ4a、4bをそれぞれ経由し、(1/2)ずつ同流量(88.8kg/h)の原料混合物を、第1系列の第1堅型反応器6aと第2系列の第1堅型反応器6dとにそれぞれ連続的に供給した。第1堅型反応器6aと第1堅型反応器6dとは、それぞれマックスブレンド翼7a、7dを備え、内容積0.1m³である。

[0070] 同時に、第1系列には、窒素ガス雰囲気下120℃で調製したDPC融液を原料混合物の移送配管途中に設けたDPC供給口1a-2から、原料混合物全体の(DPC/B

PA)モル比が1.065となるように1.03kg/hの流量で供給した。

また、エステル交換触媒として、炭酸セシウム水溶液(濃度0.011%)を、第1系列では原料混合物の移送配管のDPC供給口1a-2の後方に設けた触媒供給口5aから、第2系列では、移送配管の第1縦型反応器6dの直前に設けた触媒供給口5bから、それぞれ、204ml/h(BPA1モルに対し 0.35×10^{-6} モル)、292ml/h(BPA1モルに対し 0.50×10^{-6} モル)で連続的に供給した。

[0071] (第1系列)

第1系列の第1縦型反応器6aは、窒素雰囲気下、温度220℃、圧力13.33kPa(100Torr)、翼回転数160rpmに保持し、副生したフェノールを副生物排出管8aから留出させながら平均滞留時間が60分になるように液面レベルを一定に保った。

第1縦型反応器6aより排出された重合反応液は、引き続きマックスブレンド翼7bを備えた内容積0.1m³の第2縦型反応器6b、第3縦型反応器6cおよび格子翼10aを備えた内容積0.15m³の第4横型反応器9aに順次連続供給した。

第2縦型反応器6b～第4横型反応器9aにおける重縮合反応条件は、反応の進行とともに高温、高真空、低撹拌速度となるようにそれぞれ下記の条件に設定した。

[0072] 第2縦型反応器6b;温度240℃、圧力2.00kPa(15Torr)、翼回転数131rpm第3縦型反応器6c;温度260℃、圧力0.09kPa(0.7Torr)、翼回転数44rpm第4横型反応器9a;温度265℃、圧力0.09kPa(0.7Torr)、翼回転数5rpm

[0073] 各反応器における重縮合反応の間、各反応器の平均滞留時間がそれぞれ60分になるように液面レベルを制御した。また各反応器においてそれぞれ副生するフェノールを留出させた。

第4横型反応器9aより抜き出された芳香族ポリカーボネートは、熔融状態のまま3段ベント口を具備した2軸の押出機11a(株式会社神戸製鋼所製、スクリー径0.046m、L/D=36)に供給した。押出機11aには添加剤供給口12a, 12b, 12cから、p-トルエンスルホン酸ブチル、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト及びステアリン酸モノグリセリドをそれぞれ供給した。これらの化合物の供給量は、芳香族ポリカーボネートに対し、それぞれ5ppm、50ppmおよび350ppmの濃度とし、定量的に供給した。

押出機11aの押し出し条件は、吐出量50kg/h、回転数150rpm、最高樹脂温度278℃であった。

- [0074] 押出機11aより排出したストランド状の芳香族ポリカーボネートを、ストランドバス13aを経由してストランドカッター14aでペレット化し、遠心脱水機15aにて水分除去した後、製品サイロ16a, 16bへ導入した。製品サイロ16a, 16bには、以下の物性の芳香族ポリカーボネートを連続的に収納した。

粘度平均分子量(Mv); 14, 800

末端水酸基濃度; 790ppm

YI(黄色度) = 1. 5

- [0075] (第2系列)

次に、第2系列における第1縦型反応器6dは、窒素雰囲気下、温度220℃、圧力13. 33kPa(100Torr)、翼回転数160rpmに保持し、副生したフェノールを副生物排出管8dから留出させながら平均滞留時間が60分になるように液面レベルを一定に保った。

第1縦型反応器6dより排出した重合反応液は、引き続きマックスブレンド翼7eを備えた内容積0. 1m³の第2縦型反応器6e、第3縦型反応器6fおよび格子翼10bを備えた内容積0. 15m³の第4横型反応器9bに順次連続供給した。

前述した第1系列と同様に、第2縦型反応器6e～第4横型反応器9bにおける重縮合反応条件は、反応の進行とともに高温、高真空、低撹拌速度となるようにそれぞれ下記の条件に設定した。

- [0076] 第2縦型反応器6e; 温度240℃、圧力2. 00kPa(15Torr)、翼回転数131rpm第3縦型反応器6f; 温度270℃、圧力0. 13kPa(1. 0Torr)、翼回転数44rpm第4横型反応器9b; 温度280℃、圧力0. 13kPa(1. 0Torr)、翼回転数5rpm

- [0077] 第2系列における重縮合反応の間、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、また各反応器で副生するフェノールを留出させた。

第4横型反応器9bより抜き出された芳香族ポリカーボネートは、熔融状態のまま3段ベントロを具備した2軸の押出機11b(株式会社神戸製鋼所製、スクリー径0. 046m、L/D=36)に供給した。

押出機11bには添加剤供給口12d, 12eから、p-トルエンスルホン酸ブチル、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトをそれぞれ供給した。これらの化合物の供給量は、芳香族ポリカーボネートに対し、それぞれ5ppm、200ppmの濃度とし、定量的に供給した。

押出機11bの押し出し条件は、吐出量50kg/h、回転数150rpm、最高樹脂温度285℃であった。

- [0078] 押出機11bより排出したストランド状の芳香族ポリカーボネートは、ストランドバス13bを経由してストランドカッター14bでペレット化し、遠心脱水機15bにて水分除去した後、製品サイロ16c, 16dに導入した。製品サイロ16c, 16dには、以下の物性の色相良好な芳香族ポリカーボネートを連続的に収納した。

粘度平均分子量(Mv); 21, 900

末端水酸基濃度; 900ppm

YI(黄色度) = 1. 6

- [0079] このように、本実施例では、粘度平均分子量(Mv)や末端水酸基濃度が異なり、また、添加剤の量・種類が異なる2種類の芳香族ポリカーボネートを同時に製造することができた。

- [0080] 次に、図1に示す芳香族ポリカーボネートの製造装置を使用して、約200時間の連続運転後に、第2系列の第3縦型反応器6fおよび第4横型反応器9bの圧力を、それぞれ0. 067kPa(0. 5Torr)に変更し、それ以外の条件を変更せずに製造を進行した。

その結果、第2系列の製造装置により、以下の物性の色相良好な芳香族ポリカーボネートが得られた。

粘度平均分子量(Mv); 22, 300

末端水酸基濃度; 300ppm

YI(黄色度) = 1. 6

第2系列においては、第3縦型反応器6fおよび第4横型反応器9bにおける反応圧力のみを変更することにより、得られた芳香族ポリカーボネートの分子量の切り替えロスが生じなかった。

なお、このとき、第1系列における製造条件は変更しなかったため、芳香族ポリカーボネート物性の変化は認められなかった。

[0081] [比較例1]

次に、重縮合工程を1系列のみ有する製造装置により芳香族ポリカーボネートを製造する例について説明する。

図2は、原調工程1系列に対して重縮合工程1系列を有する芳香族ポリカーボネートの製造装置を説明する図である。各機器の仕様は、実施例1で使用した芳香族ポリカーボネートの製造装置における原調工程及び第1系列と同様であり、符号も同様なものを用いた。

図2に示す芳香族ポリカーボネートの製造装置において、重縮合工程の第4横型反応器9aの翼回転数を10rpmに変更したこと、及び1a-2よりDPC融液を供給しなかったこと以外は実施例1の第1系列における製造条件と同様な条件で重縮合の操作を行い、以下の物性の色相良好な芳香族ポリカーボネートを連続的に得た。

粘度平均分子量(Mv); 21, 200

末端水酸基濃度; 200ppm

YI(黄色度) = 1. 6

[0082] 次に、連続運転を200時間継続後、引き続き、粘度平均分子量(Mv) 15, 000の芳香族ポリカーボネートを製造するために、原調工程と重縮合工程の製造条件を下記のように変更した。

窒素ガス雰囲気下120℃で調製したDPC融液及び窒素ガス雰囲気下計量したBPA粉末を、DPC供給口1a-1とBPA供給口1bとから第1原料混合槽2aにそれぞれ供給した。DPCは供給速度88. 7kg/h、BPAは供給速度89. 8kg/h(DPC/BPAモル比1. 065)となるように、マイクロモーション式流量計及びロスインウェイト方式の重量フィーダーで計量した。第1原料混合槽2aは、常圧窒素雰囲気下140℃に設定し、アンカー型攪拌翼3aを備えている。

[0083] 第1原料混合槽2aの液面が移送配管中の最高位と同じ高さ(即ち、第1原料混合槽2aの内容積0. 26m³に相当する。)を超えると、原料混合物が第2原料混合槽2bに移送される。第2原料混合槽2bは、常圧窒素雰囲気下140℃に設定し、内容積0

. 4m^3 であり、アンカー型攪拌翼3bを備えている。

第1原料混合槽2aと第2原料混合槽2bとを通過するに要した原料混合物の全滞留時間は160分であった。原料混合物はエステル交換反応の進行はなく、BPAの反応率は0%であった。

[0084] 次に、上記の原料混合物を原料供給ポンプ4aを経由し、第1堅型反応器6aに連続的に供給した。第1堅型反応器6aは、マックスブレンド翼7aを備え、内容積 0.1m^3 である。

また、エステル交換触媒として、炭酸セシウム水溶液(濃度0.011%)を、移送配管の第1堅型反応器6aの直前に設けた触媒供給口5aから、 292ml/h (BPA1モルに対し 0.50×10^{-6} モル)で連続的に供給した。

[0085] 第1堅型反応器6aは、窒素雰囲気下、温度 220°C 、圧力 13.33kPa (100Torr)、翼回転数160rpmに保持し、副生したフェノールを副生物排出管8aから留出させながら平均滞留時間が60分になるように液面レベルを一定に保った。

第1堅型反応器6aより排出した重合反応液は、引き続きマックスブレンド翼7bを備えた内容積 0.1m^3 の第2堅型反応器6b、第3堅型反応器6cおよび格子翼10aを備えた内容積 0.15m^3 の第4横型反応器9aに順次連続供給した。

第2堅型反応器6b～第4横型反応器9aにおける重縮合反応条件は、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下記の条件に設定した。

[0086] 第2堅型反応器6b;温度 240°C 、圧力 2.00kPa (15Torr)、翼回転数131rpm第3堅型反応器6c;温度 260°C 、圧力 0.09kPa (0.7Torr)、翼回転数44rpm第4横型反応器9a;温度 265°C 、圧力 0.09kPa (0.7Torr)、翼回転数5rpm

[0087] 重縮合反応の間、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、また各反応器で副生するフェノールを留出させた。

第4横型反応器9aより抜き出された芳香族ポリカーボネートは、熔融状態のまま3段ベント口を具備した2軸の押出機11a(株式会社神戸製鋼所製、スクリー径 0.046m 、 $L/D=36$)に供給した。

押出機11aには、添加剤供給口12a、12bから、p-トルエンスルホン酸ブチル、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトをそれぞれ供給した。これらの化合物

の供給量は、芳香族ポリカーボネートに対し、それぞれ5ppm、50ppmの濃度とし、定量的に供給した。

押出機11aの押し出し条件は、吐出量50kg/h、回転数150rpm、最高樹脂温度278℃であった。

[0088] 押出機11aより排出したストランド状の芳香族ポリカーボネートは、ストランドバス13aを経由してストランドカッター14aでペレット化し、遠心脱水機15aにて水分除去した後、製品サイロ16a, 16bに導入した。製品サイロ16a, 16bには、以下の物性の芳香族ポリカーボネートを連続的に収納した。

粘度平均分子量(Mv); 15, 100

末端水酸基濃度; 880ppm

YI(黄色度) = 1. 9

製品サイロ16a, 16bに収納したこれらの芳香族ポリカーボネートは色調が悪化した。また、製造運転において、芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量(Mv)、末端水酸基濃度が安定するまでに約20時間を要し、この間に製造された芳香族ポリカーボネートが切り替えロスとなった。

[0089] [比較例2]

次に、重縮合工程において原料と触媒とを混合し、その後、複数系列の重縮合工程により芳香族ポリカーボネートを製造する例について説明する。

図3は、原料と触媒との混合物を調製する原調工程1系列と、重縮合工程2系列を有する芳香族ポリカーボネートの製造装置の一例を示す図である。各機器の仕様は、実施例1で使用した芳香族ポリカーボネートの製造装置における原調工程、第1系列及び第2系列と同様であり、符号も同様なものを用いた。

[0090] 図3に示す芳香族ポリカーボネートの製造装置では、原調工程において、第1原料混合槽2aにはDPC融液及びBPA粉末を供給すると共に、エステル交換触媒として、炭酸セシウム水溶液(濃度0. 011%)を、触媒供給口5aから408ml/hで連続的に供給した。

さらに第2系列では、移送配管の第1堅型反応器6dの直前に設けた触媒供給口5bから、エステル交換触媒として炭酸セシウム水溶液(濃度0. 011%)を、88ml/h

で連続的に供給した。

上述した製造条件の他は、実施例1で使用した芳香族ポリカーボネートの製造装置における製造条件と同様にして、以下のような粘度平均分子量(Mv)、末端水酸基濃度が異なる2種類の芳香族ポリカーボネートを同時に連続製造した。

[0091] 第1系列

粘度平均分子量(Mv);13, 700

末端水酸基濃度;1270ppm

YI(黄色度)=2. 6

第2系列

粘度平均分子量(Mv);20, 100

末端水酸基濃度;1020ppm

YI(黄色度)=2. 9

[0092] 上記の結果から、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応に基づく重縮合において、図3に示す製造装置のように、原調工程において原料と触媒とを混合し、その後、2系列の重縮合工程により芳香族ポリカーボネートを製造する場合は、第1系列及び第2系列のいずれにおいても、芳香族ポリカーボネートの分子量が目標に到達せず、また、色調が悪化する傾向があることが判る。

実施例 2

[0093] 次に、原調工程以降において、フィルターでろ過した炭酸ジエステルを追加添加し、複数系列の重縮合工程により芳香族ポリカーボネートを製造する例について説明する。

図4は、原調工程以降で、フィルターでろ過した炭酸ジエステルを追加添加する芳香族ポリカーボネートの製造装置の一例を示す図である。各機器の仕様は、実施例1で使用した芳香族ポリカーボネートの製造装置における原調工程、第1系列及び第2系列と同様であり、符号も同様なものを用いた。

[0094] 図4に示すように、第1系列には、窒素ガス雰囲気下120℃で調製したDPC融液を、絶体濾過精度が0. 5 μ mのSUS316L製フィルター1fを通した後に、原料混合物の移送配管途中に設けたDPC供給口1a-2から、原料混合物全体の(DPC/BP

A) モル比が1.065となるように1.03kg/hの流量で供給した。

また、エステル交換触媒として、炭酸セシウム水溶液(濃度0.011%)を、第1堅型反応器6aの上部に設けた触媒供給口5aから、204ml/h(BPA1モルに対し 0.35×10^{-6} モル)で連続的に供給した。尚、第1系列及び第2系列におけるその他の製造条件は、実施例1と同様である。

その結果、第1系列及び第2系列において、それぞれ実施例1と同様な物性で、色相良好な芳香族ポリカーボネートが得られた。

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

本出願は、2006年7月26日出願の日本特許出願(特願2006-203616)及び2006年11月30日出願の日本特許出願(特願2006-324382)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

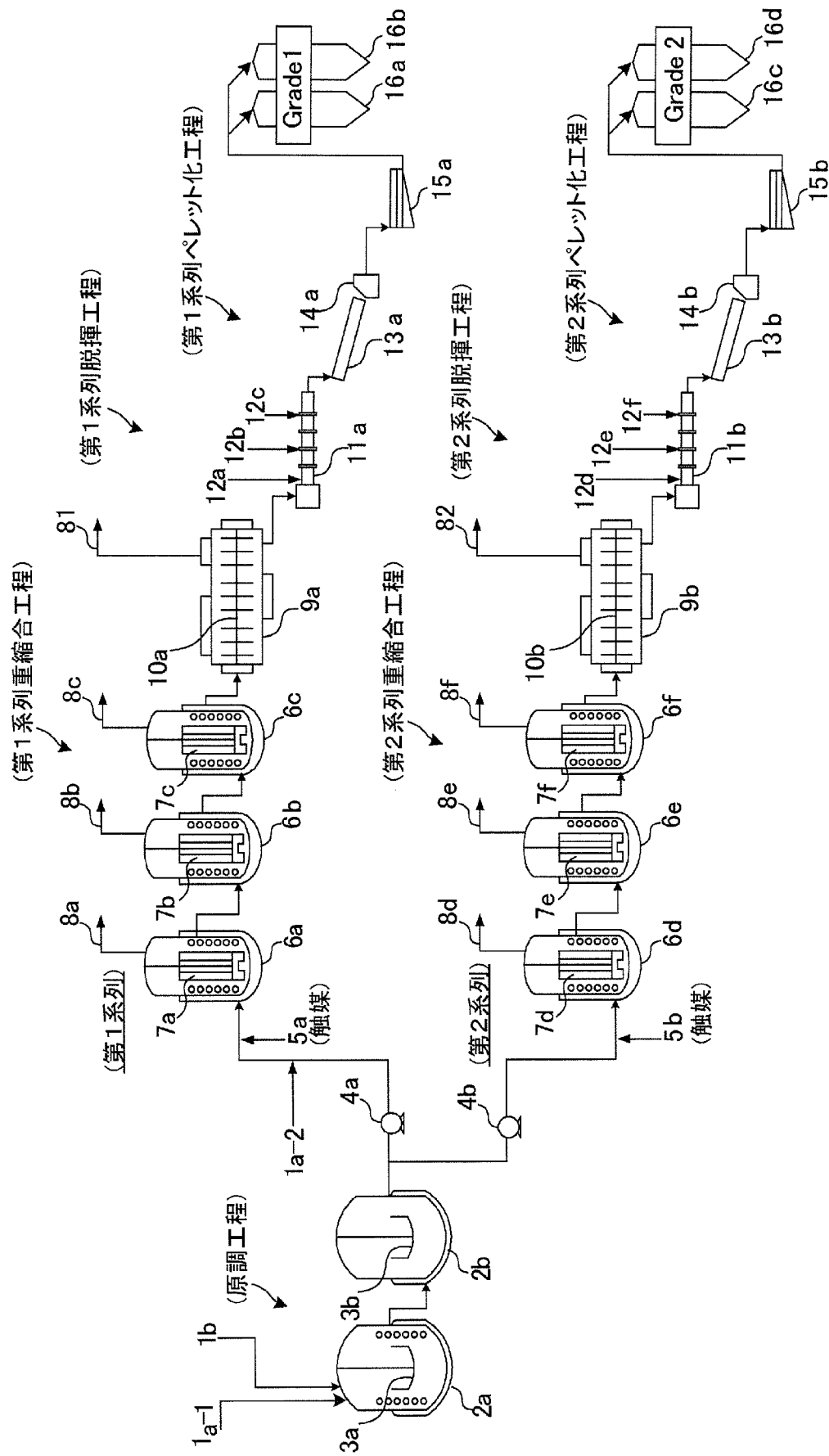
[0095] 本発明によれば、芳香族ポリカーボネートの連続製造において、切り替えロスや品質低下が減少する。よって、本発明の工業的価値は顕著である。

請求の範囲

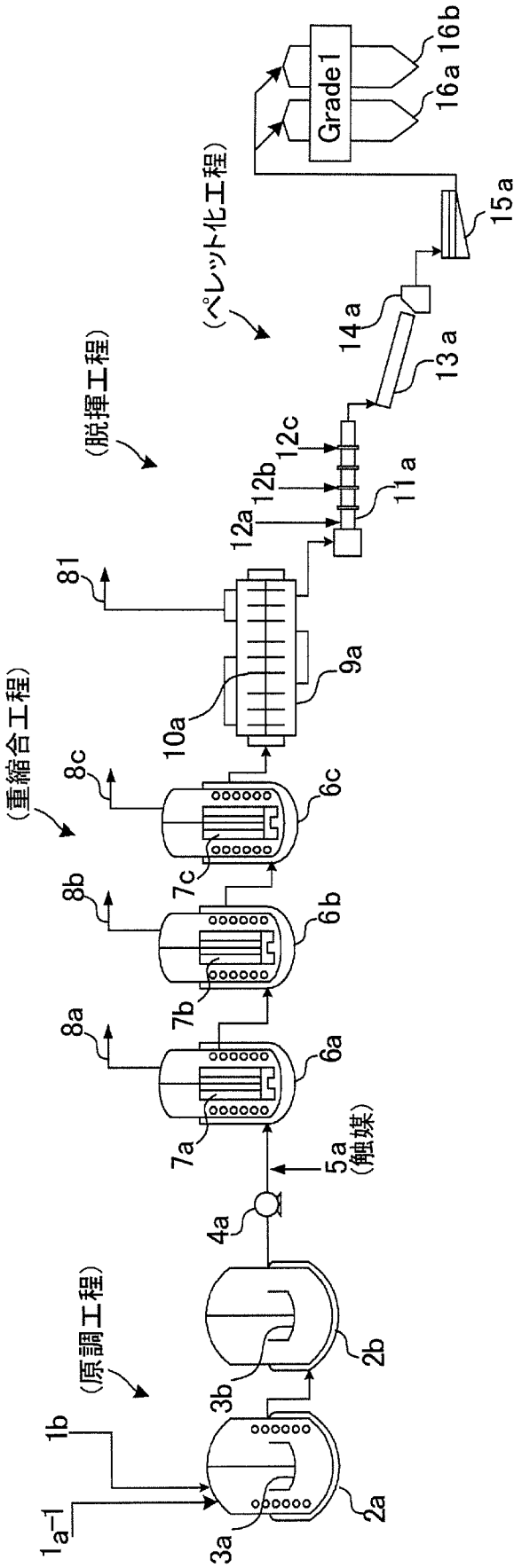
- [1] 芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応により溶融重縮合して芳香族ポリカーボネートを連続的に製造する方法であって、
エステル交換触媒不存在下で芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルから選ばれる何れか1つ以上の原料溶融混合物を調製する原料調製工程と、
前記原料調製工程で調製した前記原料溶融混合物を複数基の反応器を用いてエステル交換触媒存在下で重縮合する重縮合工程とを有し、且つ、原料調製工程1系列当たり、複数系列の重縮合工程を有することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの連続製造方法。
- [2] 前記原料調製工程以降に、芳香族ジヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル、エステル交換触媒、末端停止剤、添加剤及び熱可塑性樹脂から選ばれる何れか1つ以上を添加することを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリカーボネートの連続製造方法。
- [3] 複数系列の前記重縮合工程において、同一種及び異なる複数種から選ばれる何れか1つ以上の芳香族ポリカーボネートを製造することを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリカーボネートの連続製造方法。
- [4] 前記原料調製工程以降に、芳香族ジヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル、エステル交換触媒、末端停止剤、添加剤及び熱可塑性樹脂から選ばれる何れか1つ以上を、フィルターでろ過した後に添加することを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリカーボネートの連続製造方法。
- [5] 前記原料調製工程以降に、(炭酸ジエステル／芳香族ジヒドロキシ化合物)の原料モル比が1.0以上、1.3以下の範囲内となるように、フィルターでろ過した炭酸ジエステルを添加し、次いで、エステル交換触媒存在下で溶液重縮合することを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリカーボネートの連続製造方法。
- [6] エステル交換触媒不存在下で芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルから選ばれる何れか1つ以上の原料溶融混合物を調製する溶融混合槽と、
前記溶融混合槽で調製した前記原料溶融混合物をエステル交換触媒存在下で重縮合反応を連続的に行う少なくとも2系列の重縮合反応器と、
を備えることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造装置。

- [7] 前記重縮合反応器は、
直列に接続された複数基の縦型反応器と、
前記縦型反応器に続く少なくとも1つの横型反応器と、
を有することを特徴とする請求項6記載の芳香族ポリカーボネートの製造装置。

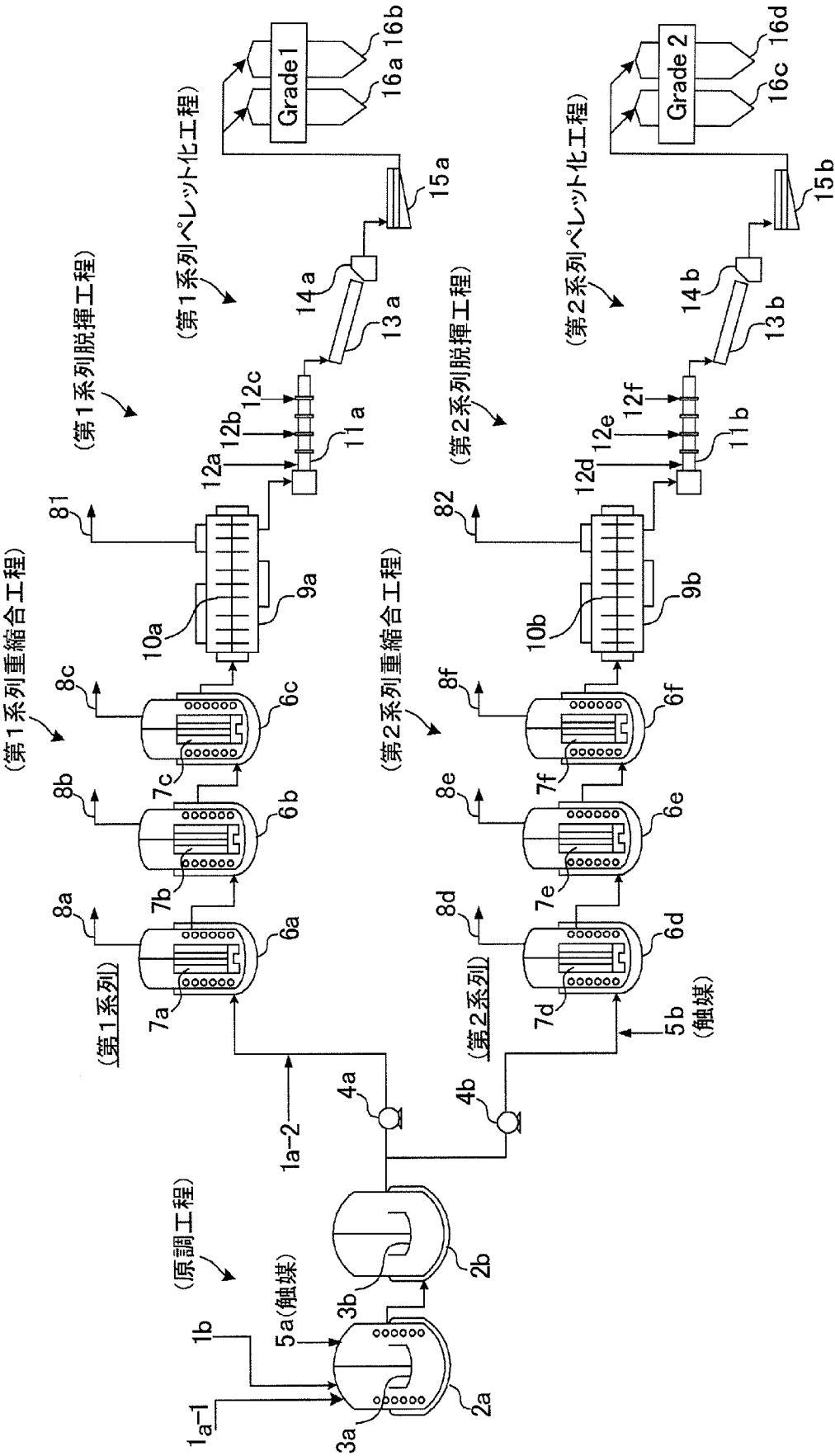
[図1]



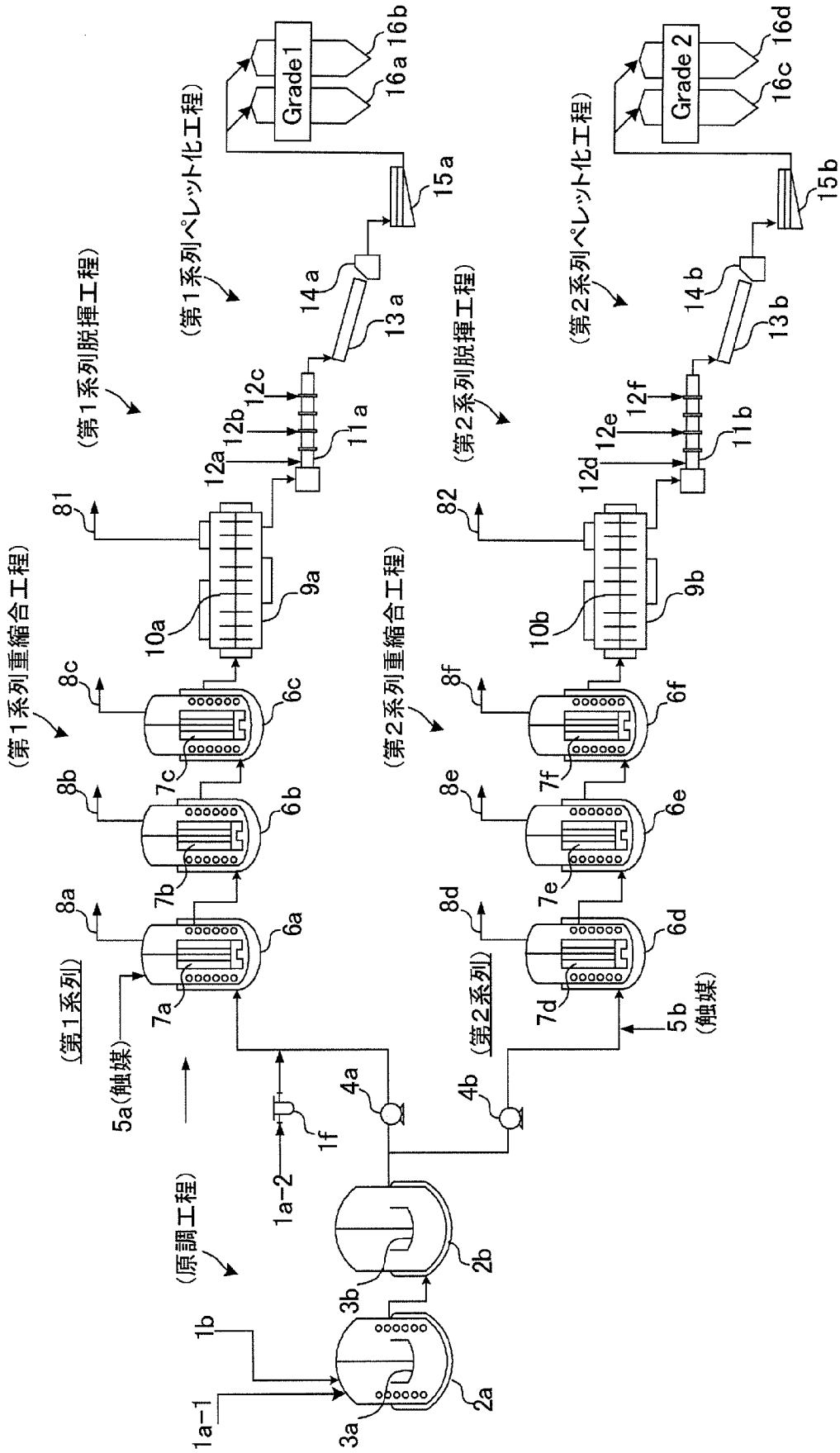
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G64/30(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G64/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

WPIL (QWEB)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-192782 A (Asahi Kasei Corp.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claims; Par. Nos. [0001], [0029], [0035], [0053], [0058]; Figs. 1, 3 (Family: none)	1-3, 6, 7 4, 5
X Y	JP 2004-026916 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims; Par. Nos. [0005], [0032], [0037]; Figs. 1, 3 (Family: none)	1-3, 6 4, 5, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 July, 2007 (09.07.07)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2007 (17.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060463

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-523429 A (General Electric Co.), 05 August, 2003 (05.08.03), Claims; Par. Nos. [0010], [0028]; example 5; Figs. 2, 4 & US 6277946 B1 & WO 2001/60889 A & EP 1268606 B1	1-3, 6 4, 5, 7
Y	JP 2003-138002 A (Teijin Ltd.), 14 May, 2003 (14.05.03), Claims; Par. No. [0004] (Family: none)	4, 5
Y	JP 2001-226478 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 August, 2001 (21.08.01), Claims; Fig. 1 (Family: none)	7
A	JP 2004-18624 A (Teijin Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Claims; Fig. 4 (Family: none)	1-7
A	JP 2003-12792 A (Teijin Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims; Figs. 2, 3 (Family: none)	1-7

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 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL (QWEB)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-192782 A (旭化成株式会社) 2003. 07. 09 特許請求の範囲, [0001], [0029], [0035], [0053], [0058] 及び図 1, 3 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7 4, 5
X Y	JP 2004-026916 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004. 01. 29 特許請求の範囲, [0005], [0032], [0037] 及び図 1, 3 (ファミリーなし)	1-3, 6 4, 5, 7

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

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

0 9 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 7 . 2 0 0 7

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
X Y	JP 2003-523429 A(ゼネラル・エレクトリック・カンパニ イ)2003. 08. 05 特許請求の範囲, [0010], [0028], 実施例 5 及び図 2, 4&US 6277946 B1&WO 2001/60889 A&EP 1268606 B1	1-3, 6 4, 5, 7
Y	JP 2003-138002 A(帝人株式会社)2003. 05. 14 特許請求の範囲及び[0004] (ファミリーなし)	4, 5
Y	JP 2001-226478 A(三菱化学株式会社)2001. 08. 21 特許請求の範囲及び図 1(ファミリーなし)	7
A	JP 2004-18624 A(帝人化成株式会社)2004. 01. 22 特許請求の範囲及び図 4(ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-12792 A(帝人株式会社)2003. 01. 15 特許請求の範囲及び図 2, 3(ファミリーなし)	1-7