



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 64/00, 64/18, 64/30</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/49752</p> <p>(43) 国際公開日 1997年12月31日(31.12.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02107</p> <p>(22) 国際出願日 1997年6月19日(19.06.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/165632 1996年6月26日(26.06.96) JP 特願平8/201460 1996年7月31日(31.07.96) JP 特願平8/201461 1996年7月31日(31.07.96) JP 特願平8/201462 1996年7月31日(31.07.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 久世茂樹(KUZE, Shigeki)(JP/JP) 矢部明子(YABE, Akiko)(JP/JP) 山下美佐子(YAMASHITA, Misako)(JP/JP) 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba, (JP) 田中謙次(TANAKA, Kenji)(JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP) 清野奈緒子(SEINO, Naoko)(JP/JP) 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 Chiba, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-01 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF POLYCARBONATE</p> <p>(54) 発明の名称 ポリカーボネートの製造方法</p> <p>(57) Abstract A process for producing a polycarbonate through transesterification in a molten state, wherein both a phosphorus-bearing basic compound and a quaternary phosphonium salt having a specific structure are used as the polymerization catalyst; and processes for producing a polycarbonate by preparing a polycarbonate prepolymer by preliminary polymerization and subjecting the prepolymer to main polymerization in a solid or swollen solid state, wherein (1) both a phosphorus-bearing basic compound and a quaternary phosphonium salt having a specific structure are used as the polymerization catalyst in both the preliminary polymerization and the main polymerization; (2) a phosphorus (III or V) compound or a nitrogenous organic basic compound is used in the main polymerization as the polymerization catalyst; or (3) the main polymerization is conducted in such a state that the oxygen content of the gas phase is 2 ppm or below. These processes enable extremely efficient production of a high-quality polycarbonate excellent in appearance and the resistances to heat and hydrolysis.</p>		

(57) 要約

溶融状態でエステル交換反応によりポリカーボネートを製造するに当たり、重合触媒として含リン塩基性化合物と特定構造の四級ホスホニウム塩を用いるポリカーボネートの製造方法、及び予備重合によりポリカーボネートプレポリマーを調製した後、固相状態あるいは膨潤固相状態にて本重合をさせてポリカーボネートを製造するに当たり、

(1) 予備重合時及び本重合時に重合触媒として含リン塩基性化合物と特定構造の四級ホスホニウム塩を用いる、(2) 本重合時に重合触媒として3価若しくは5価のリン化合物又は含窒素有機塩基性化合物を用いる、又は(3) 気相中の酸素濃度が2 ppm以下の状態で本重合させるポリカーボネートの製造方法である。

これらの方法を用いることにより、外観及び耐熱性や耐加水分解性などに優れた高品質のポリカーボネートを、極めて効率よく製造することができる。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				

明細書

ポリカーボネートの製造方法

技術分野

本発明はポリカーボネートの製造方法に関する。さらに詳しくは、エステル交換反応、例えばジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを用いてエステル交換反応によりポリカーボネートを製造する際に、特定の重合触媒を用いることにより、あるいは、エステル交換反応や界面重縮合法による予備重合で得られたポリカーボネートプレポリマーを、特定の触媒を用いて固相状態で重合させることにより、更には、ポリカーボネートプレポリマーを低酸素濃度条件下で固相状態で重合させることにより、品質に優れたポリカーボネートを効率よく製造する方法に関するものである。

背景技術

ポリカーボネートは、透明性、耐熱性あるいは耐衝撃性に優れたエンジニアリングプラスチックであって、現在、電気・電子分野、自動車分野、光学部品分野、その他工業分野で広く使用されている。

この、ポリカーボネートの製造法としては、ビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法（界面重縮合法）、あるいはビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとを熔融状態あるいは固相状態でエステル交換反応させる方法（熔融重合法，固相重合法）が知られている。

このポリカーボネートの重合法において、界面重縮合法は、重合時

に使用する塩化メチレンが樹脂中に混入し、その除去が非常に難しいため、得られるポリカーボネート中に塩素が含有されやすく、品質上問題が残っている。

一方、熔融重合法は、界面重縮合法と比較して安価にポリカーボネートを製造できるという利点を有しているものの、通常280℃～310℃という高温下で長時間反応させるために、得られるポリカーボネートの着色を免れないという大きな問題があった。また、高分子量ポリマーが得られないという問題もある。

そこで、エステル交換法において、これらの問題を解決するため、特定の触媒を使用する方法（特開平6-256479号公報）、反応後期に酸化防止剤を添加する方法等が提案されてきた。その中には、熔融状態でエステル交換反応を行う際の重合系の酸素濃度を或る一定値以下にすることにより、耐加水分解性や色調を改良するという提案（特開平7-26010号公報）もある。しかしながら、従来の技術においては、熱による劣化あるいは高温高湿の環境における品質低下、さらには着色の問題は未だ解決されておらず、特に光学材料としてポリカーボネートを用いる場合には、未だ十分な性能を有していなかった。

発明の開示

本発明は、このような従来のエステル交換反応により製造されるポリカーボネートが有する問題を解決し、品質の優れたポリカーボネートを効率よく製造しうる方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、熔融状態でエステル交換反応を行う際に、特定の触媒を用いることに

より、また、ポリカーボネートプレポリマー（以下、「プレポリマー」と略記する場合がある。）を調製し、該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させる際に、特定の触媒を用いることにより、更には、調製したプレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させる際に、気相中の酸素濃度が2 ppm以下の状態で重合することにより、品質の優れたポリカーボネートが効率よく製造でき、前記目的を達成しうることを見出した。

本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 熔融状態でエステル交換反応によりポリカーボネートを製造するに当たり、(a) 含リン塩基性化合物及び(b) アリール基及び分岐状アルキル基からなる群から選択される1種または2種以上の基を有する四級ホスホニウム塩（但し、(a)の含リン塩基性化合物として四級ホスホニウム塩を用いる場合、(b)として用いられる四級ホスホニウム塩とは異なるものである）からなる触媒を用いることを特徴とするポリカーボネートの製造方法（第1の発明）、

(2) エステル変換反応によりポリカーボネートを製造するに当たり、予備重合によりポリカーボネートプレポリマーを調製した後、該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態にて本重合させてなるポリカーボネートの製造方法であって、予備重合時及び本重合時、(a) 含リン塩基性化合物及び(b) アリール基及び分岐状アルキル基からなる群から選択される1種または2種以上の基を有する四級ホスホニウム塩（但し、(a)の含リン塩基性化合物として四級ホスホニウム塩を用いる場合、(b)として用いられる四級ホスホニウム塩とは異なるものである）からなる触媒を用いることを特徴とするポリカーボネートの製造方法（第2の発明）、

(3) 予備重合によりポリカーボネートプレポリマーを調製した後、3 価若しくは 5 価のリン化合物又は含窒素有機塩基性化合物を触媒として該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させてなるポリカーボネートの製造方法（第 3 の発明）、

(4) ポリカーボネートプレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させてポリカーボネートを製造する際に、気相中の酸素濃度が 2 ppm 以下の状態で重合するポリカーボネートの製造方法（第 4 の発明）、

を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明においては、エステル交換反応によりポリカーボネートを製造する。

このエステル交換法において用いられる原料については、特に制限はなく、通常のエステル交換法による製造に供される各種のものが用いられる。

例えば、(A) ジヒドロキシ化合物及び (B) 炭酸ジエステルを好ましく用いることができ、必要に応じ末端停止剤あるいは分岐剤等を併用する。また、第 3 及び第 4 の発明においては、プレポリマー製造時の原料としては (B) 成分として、ホスゲンを用いることもできる。

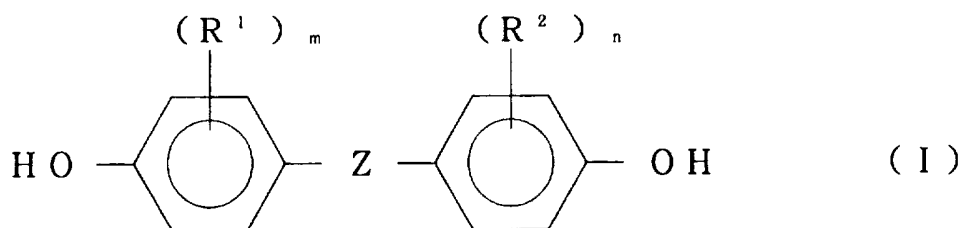
(1) 原料

(A) ジヒドロキシ化合物

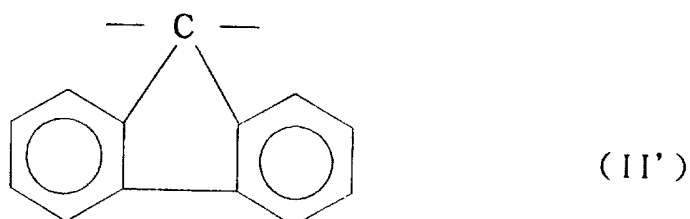
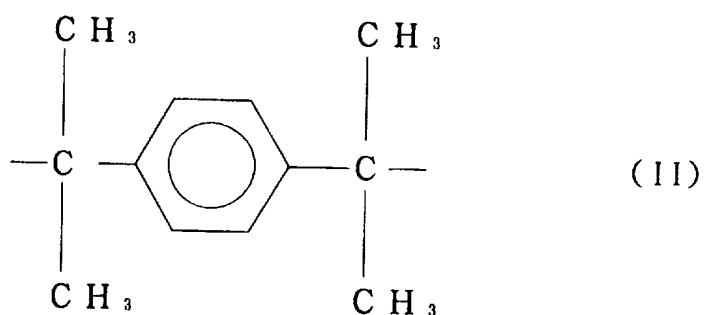
例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジヒドロキシ化合物が挙げられ、これらから選択される少なくとも一種の化合物である。

この (A) 成分の一つとして用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物

は、一般式 (I)



で表される化合物を挙げることができる。上記一般式 (I) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、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、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などを示す。 R^1 及び R^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。また R^1 が複数ある場合は複数の R^1 は同一でも異なってもよく、 R^2 が複数ある場合は複数の R^2 は同一でも異なってもよい。 m 及び n は、それぞれ 0 ~ 4 の整数である。そして、 Z は単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 20 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 25 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 25 のシクロアルキリデン基、又は $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 結合若しくは式 (II)、(II')



で示される結合を示す。炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基，炭素数 2 ~ 20 のアルキリデン基としては、例えばメチレン基，エチレン基，プロピレン基，ブチレン基，ペンチレン基，ヘキシレン基，エチリデン基，イソプロピリデン基などが挙げられ、炭素数 5 ~ 25 のシクロアルキレン基，炭素数 5 ~ 25 のシクロアルキリデン基としては、例えばシクロペンチレン基，シクロヘキシレン基，シクロペンチリデン基，シクロヘキシリデン基などが挙げられる。

本発明の好ましい製造方法において、(A) 成分のジヒドロキシ化合物としては、上記の化合物一種又は二種以上を適宜選択して用いるが、これらの中では、芳香族ジヒドロキシ化合物であるビスフェノール A を用いるのが好ましい。

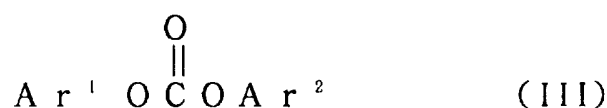
さらに、ジヒドロキシ化合物のジエステル類、ジヒドロキシ化合物のジ炭酸エステル類、ジヒドロキシ化合物のモノ炭酸エステル類等も用いることができる。

(B) 成分

①炭酸ジエステル

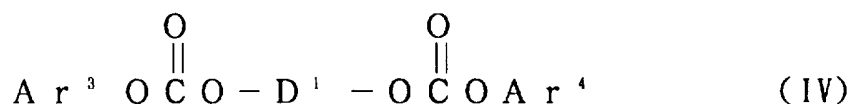
各種のものが用いられる。例えば、炭酸ジアリール化合物、炭酸ジアルキル化合物又は炭酸アルキルアリール化合物から選択される少なくとも一種の化合物である。

この(B)成分の一つとして用いられる炭酸ジアリール化合物は、一般式(III)



(式中、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれアリール基を示し、それらはたがいにより異なる場合もある。)

で表される化合物、又は一般式(IV)



(式中、 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれアリール基を示し、それらはたがいにより異なる場合もある、 D^1 は前記芳香族ジヒドロキシ化合物から水酸基2個を除いた残基を示す。)

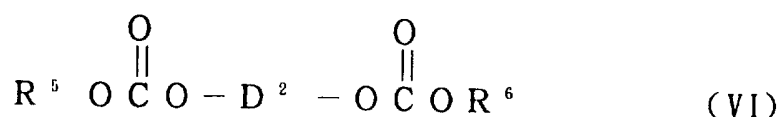
で表される化合物である。

また、炭酸ジアルキル化合物は、一般式(V)



(式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 4 ~ 20 のシクロアルキル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。)

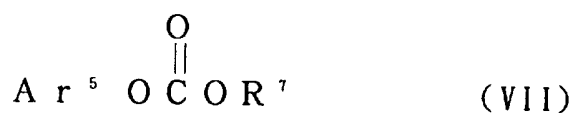
で表される化合物、又は一般式 (VI)



(式中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 4 ~ 20 のシクロアルキル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 D^2 は前記芳香族ジヒドロキシ化合物から水酸基 2 個を除いた残基を示す。)

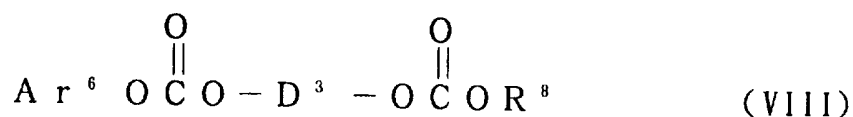
で表される化合物である。

そして、炭酸アルキルアリアル化合物は、一般式 (VII)



(式中、 $A r^5$ はアリアル基、 R^7 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 4 ~ 20 のシクロアルキル基を示す。)

で表される化合物、又は一般式 (VIII)



(式中、 $A r^6$ はアリール基、 R^8 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 4 ~ 20 のシクロアルキル基、 D^3 は前記芳香族ジヒドロキシ化合物から水酸基 2 個を除いた残基を示す。)

で表される化合物である。

(B) 成分の炭酸ジエステルとしては、上記の化合物一種又は二種以上を適宜選択して用いられるが、これらの中では、ジフェニルカーボネートを用いるのが好ましい。

(2) 触媒

まず、第 1 および第 2 の発明においては、エステル交換反応の際に、重合触媒として、(a) 含リン塩基性化合物及び (b) アリール基及び分岐状アルキル基からなる群から選択される 1 種または 2 種以上の基を有する四級ホスホニウム塩 (但し、(b) として用いられる四級ホスホニウム塩は、(a) である含リン塩基性化合物として用いたものとは異なるものである) を用いる。この場合において、第 2 の発明においては、予備重合時及び本重合時に上記の触媒を用いる。

(a) 含リン塩基性化合物

この含リン塩基性化合物は一種類を用いてもよく、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。但し、(a) の含リン塩基性化合物として四級ホスホニウム塩を用いる場合、(b) として用いられる四級ホスホニウム塩とは異なるものであることが必要である。含リン塩基性化合物としては、例えば、以下に説明する 3 価のリン化合物や四級ホスホニウム塩が挙げられるが、アルキル基を有するホスホニウム塩が好ましく用いられる。

(i) 3 価のリン化合物

3 価のリン化合物としては、特に制限はなく、各種のものがあるが、例えば一般式 (IX) 又は (X)



で表される化合物が用いられる。

上記一般式 (IX) 又は (X) において、 R° は水素原子又は有機基を示し、この有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基やシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアリールアルキル基などを挙げることができる。三つの R° はたがいに同一でも異なってもよく、また二つの R° が結合して環構造を形成していてもよい。

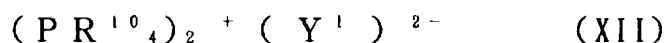
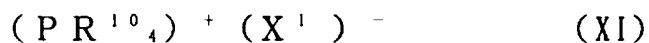
このような3価のリン化合物のうち、一般式 (IX) で表される化合物としては、例えば、エチルホスフィン、ジエチルホスフィン、プロピルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジイソアミルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン等のアルキルホスフィン類、フェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルメチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィン、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスフィン、トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン等のアリールホスフィン類又はアリールアルキルホスフィン類が挙げられる。

また、一般式 (X) で表される化合物としては、例えば、ジメチルホスファイト、トリメチルホスファイト、ジエチルホスファイト、ト

リエチルホスファイト, ジブチルホスファイト, トリブチルホスファイト, ジプロピルホスファイト, トリプロピルホスファイト, ジペンチルホスファイト, トリペンチルホスファイト, ジノニルホスファイト, トリノニルホスファイト, ジデシルホスファイト, トリデシルホスファイト, ジオクタデシルホスファイト, トリオクタデシルホスファイトなどの亜磷酸アルキルエステル類、ジフェニルホスファイト, トリフェニルホスファイト, トリス(エチルフェニル)ホスファイト, トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト, トリス(ノニルフェニル)ホスファイト, トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイトなどの亜磷酸アリールエステル類、ジフェニルオクチルホスファイト, ジフェニルデシルホスファイト, フェニルジデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシル)ホスファイト、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4, 4'-イソプロピリデン-ジフェノールアルキルホスファイトなどの亜磷酸アリールアルキルエステル類が挙げられる。

(ii) 四級ホスホニウム塩

四級ホスホニウム塩としては、特に制限はなく、各種のものがあるが、例えば一般式 (XI) 又は (XII)



で表される化合物が好ましく用いられる。

上記一般式 (XI) 又は (XII)において、 R^{10} は有機基を示し、この有機基としては、例えばメチル基, エチル基, プロピル基, ブチル基

、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基やシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基などのアリアル基、ベンジル基などのアリアルアルキル基などを挙げることができる。四つの R^{10} はたがいに同一でも異なってもよく、また二つの R^{10} が結合して環構造を形成していてもよい。 X^1 はハロゲン原子、水酸基、アルキルオキシ基、アリアルオキシ基、 R^1COO 、 HCO_2 、 $(R^1O)_2P(=O)O$ 又は BR^{11} などの1価のアニオン形成が可能な基を示す。ここで、 R^1 はアルキル基やアリアル基などの炭化水素基を示し、二つの R^1O はたがいに同一でも異なってもよい。また R^{11} は水素原子又はアルキル基やアリアル基などの炭化水素基を示し、四つの R^{11} はたがいに同一でも異なってもよい。 Y^1 は CO_2 などの2価のアニオン形成が可能な基を示す。

このような四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラフェニルホスホニウムヒドロキシド、テトラナフチルホスホニウムヒドロキシド、テトラ(クロロフェニル)ホスホニウムヒドロキシド、テトラ(ビフェニル)ホスホニウムヒドロキシド、テトラトリルホスホニウムヒドロキシド、テトラメチルホスホニウムヒドロキシド、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシドなどのテトラ(アリアル又はアルキル)ホスホニウムヒドロキシド類、さらにはテトラメチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラエチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムフェノラート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、シクロヘキシルトリフェニルホスホニウム

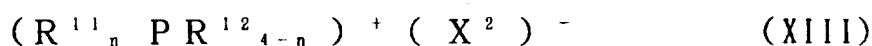
テトラフェニルボレート，ベンジルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，ビフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラトリルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラフェニルホスホニウムフェノレート，テトラ（*p*-*t*-ブチルフェニル）ホスホニウムジフェニルホスフェート，トリフェニルブチルホスホニウムフェノレート，トリフェニルブチルホスホニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

また、上記一般式（XI）で表される化合物以外に、例えば 2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンのビス-テトラフェニルホスホニウム塩，エチレンビス（トリフェニルホスホニウム）ジブロミド，トリメチレンビス（トリフェニルホスホニウム）-ビス（テトラフェニルボレート）なども挙げる事ができる。

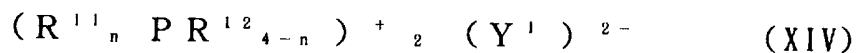
これらの四級ホスホニウム塩の中で、触媒活性が高く、かつ熱分解が容易でポリマー中に残留しにくいなどの点から、ホスホニウム塩を構成するリン原子と直接結合する炭素原子が分岐を有さない構造のホスホニウム塩、特に、このような構造のアルキル基を有するホスホニウム塩が好ましい。具体的には、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラエチルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラブチルホスホニウムヒドロキサイド等が好適である。

（b）アリアル基及び／又は分岐状アルキル基を有する四級ホスホニウム塩

一般式（XIII）



又は、一般式（XIV）



で表される化合物が用いられるが、第1及び第2の発明においては、(b)として用いられる四級ホスホニウム塩は、(a)である含リン塩基性化合物として用いたものとは異なるものであることが必要である。

上記一般式 (XIII) 又は (XIV) において、

n : 1 ~ 4 の整数である。

R¹¹ : アリール基又は分岐状アルキル基から選ばれた少なくとも1つを示す。分岐状アルキル基とは、「R₃C-」なる構造を有し、ここで、Rは、水素、アルキル基、置換基を有するアルキル基、アリール基及び置換基を有するアリール基から選ばれた少なくとも1つであり、3つのRのうち少なくとも2つが結合して環構造を形成していてもよい。但し、同時に2個が水素である場合は除く。例えばシクロアルキル基、イソプロピル基、tert-ブチル基などの分岐状アルキル基やフェニル基などのアリール基などを挙げることができる。

nが2以上の場合、Rは同一でも異なってもよい。

R¹² : アルキル基、置換基を有するアルキル基、アリール基又は置換基を有するアリール基である。

X² : ハロゲン原子、水酸基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、R'COO、HCO₃、(R'O)₂P(=O)O又はBR''₄などの1価のアニオン形成が可能な基を示す。ここで、R'はアルキル基やアリール基などの炭化水素基を示し、二つのR'Oはたがいに同一でも異なっていて

もよい。また R' は水素原子又はアルキル基やアリアル基などの炭化水素基を示し、四つの R' はたがいに同一でも異なってもよい。

Y¹ : CO₂ などの 2 価のアニオン形成が可能な基を示す。

このような四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラフェニルホスホニウムヒドロキシド、テトラナフチルホスホニウムヒドロキシド、テトラ(クロロフェニル)ホスホニウムヒドロキシド、テトラ(ビフェニル)ホスホニウムヒドロキシド、テトラトリルホスホニウムヒドロキシド、テトラシクロヘキシルホスホニウムヒドロキシドなどのテトラ(アリアル又はアルキル)ホスホニウムヒドロキシド類、

メチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、エチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、プロピルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、オクチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、テトラデシルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、エトキシベンジルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、メトキシメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、アセトキシメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、フェナシルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、クロロメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ブロモメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ビフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ナフチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、クロロフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、アセトキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド

ドなどのモノ（アリアル又はアルキル）トリフェニルホスホニウムヒドロキシド類、

フェニルトリメチルホスホニウムヒドロキシド，ビフェニルトリメチルホスホニウムヒドロキシド，フェニルトリヘキシルホスホニウムヒドロキシド，ビフェニルトリヘキシルホスホニウムヒドロキシドなどのモノ（アリアル）トリアルキルホスホニウムヒドロキシド類、

ジメチルジフェニルホスホニウムヒドロキシド，ジエチルジフェニルホスホニウムヒドロキシド，ジ（ビフェニル）ジフェニルホスホニウムヒドロキシドなどのジアリアルジアルキルホスホニウムヒドロキシド類、

さらにはテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラナフチルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラ（クロロフェニル）ホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラ（ビフェニル）ホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラトリルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのテトラアリアルホスホニウムテトラフェニルボレート類、

メチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，エチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，プロピルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，ブチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，オクチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラデシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，シクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，シクロペンチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，ベンジルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，エトキシベンジルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，メトキシメチルトリフェニルホスホニウムテ

トラフェニルボレート, アセトキシメチルトリフェニルホスホニウム
テトラフェニルボレート, フェナシルトリフェニルホスホニウムテト
ラフェニルボレート, クロロメチルトリフェニルホスホニウムテトラ
フェニルボレート, ブロモメチルトリフェニルホスホニウムテトラフ
ェニルボレート, ビフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニ
ルボレート, ナフチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレ
ート, クロロフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレ
ート, フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニル
ボレート, アセトキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェ
ニルボレート, ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフ
ェニルボレートなどのモノ(アリーール又はアルキル)トリフェニルホ
スホニウムテトラフェニルボレート類、

フェニルトリメチルホスホニウムテトラフェニルボレート, ビフェ
ニルトリメチルホスホニウムテトラフェニルボレート, フェニルトリ
ヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート, ビフェニルトリヘキ
シルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのモノアリーールトリア
ルキルホスホニウムテトラフェニルボレート類、

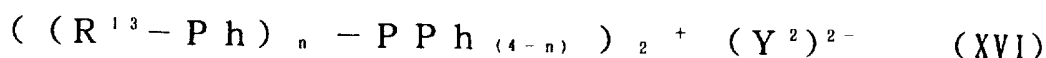
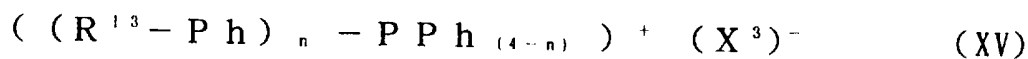
ジメチルジフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, ジエチ
ルジフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, ジ(ビフェニル
)ジフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのジアリーール
ジアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート類が挙げられる。

さらに、対アニオンとして、上記のヒドロキシドやテトラフェニル
ボレート類の代わりに、フェノキシドなどのアリーールオキシ基、メト
キシド, エトキシドなどのアルキルオキシ基、アセテートなどのアル
キルカルボニルオキシ基、ベンゾネートなどのアリーールカルボニルオ
キシ基、クロライド, ブロマイドなどのハロゲン原子を用いた上記四

級ホスホニウム塩が挙げられる。

また、上記一般式 (XIII) で表される化合物以外に、一般式 (XIV) で表されるような 2 価の対アニオンを有するもの、例えばビス(テトラフェニルホスホニウム)カーボネート、ビス(ビフェニルトリフェニルホスホニウム)カーボネートなどの四級ホスホニウム塩や、さらに、例えば 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのビス-テトラフェニルホスホニウム塩、エチレンビス(トリフェニルホスホニウム)ジプロミド、トリメチレンビス(トリフェニルホスホニウム)-ビス(テトラフェニルボレート)なども挙げることができる。

さらには、一般式 (XV) 又は (XVI) であらわされる化合物も用いられる。



[式中、 R^{13} は有機基を示し、たがいに同一でも異なってもよく、 X^3 はハロゲン原子、水酸基、アルキルオキシ基、アリアルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリアルカルボニルオキシ基、 $HC O_3$ 又は BR_4 (R は水素原子又は炭化水素基を示し、4 つの R はたがいに同一でも異なってもよい) を示し、 Ph はフェニル基を示し、 Y^2 は CO_3 を示し、 n は 1~4 の整数を示す。]

このような四級ホスホニウム化合物の具体例としては、例えばビフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニル

ボレート，ビフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラフェニルホスホニウムフェノキシド，ビフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド，メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド，フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド，ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド，テトラフェニルホスホニウムクロライド，ビフェニルトリフェニルホスホニウムクロライド，メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムクロライド，フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムクロライド又はナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムクロライドなどが挙げられる。

分岐状アルキル基を含む四級ホスホニウム塩の具体例としては、イソプロピルトリメチルホスホニウム，イソプロピルトリエチルホスホニウム，イソプロピルトリブチルホスホニウム，イソプロピルトリフェニルホスホニウム，テトライソプロピルホスホニウム，シクロヘキシルトリエチルホスホニウム，シクロヘキシルトリメチルホスホニウム，シクロヘキシルトリブチルホスホニウム，シクロヘキシルトリフェニルホスホニウム，テトラシクロヘキシルホスホニウム，1，1，1-トリフェニルメチルトリメチルホスホニウム，1，1，1-トリフェニルメチルトリエチルホスホニウム，1，1，1-トリフェニルメチルトリブチルホスホニウム，1，1，1-トリフェニルメチルトリフェニルホスホニウムなどを挙げる事ができる。

対アニオンに係るX³の具体例としては、ヒドロキサイド，ボロハイドライド，テトラフェニルボレート，アセテート；プロピオネート

、フルオライド、クロライド、ハイドロカーボネートなどを挙げる
ことができる。

また、 Y^2 の具体例としては、カーボネートなどを挙げるこ
とができる。

分岐状アルキル基を含む四級ホスホニウム（カチオン）とXまたは
Y（アニオン）とからなる塩の具体例としては、上記各種具体例の組
合せから種々のものを挙げることができ、イソプロピルトリメチルホ
スホニウムヒドロキサイド、シクロヘキシルトリフェニルホスホニウ
ムクロライド、1, 1, 1-トリフェニルメチルトリエチルホスホニ
ウムアセテート、ビス（イソプロピルトリエチルホスホニウム）カー
ボネート等が例示できる。

これら分岐状アルキル基を含む四級ホスホニウム塩のうち、特にシ
クロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートとか
シクロペンチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートが
触媒効果と得られるポリカーボネートの品質とのバランスに優れる点
で好ましく使用される。

なお、これらの含リン塩基性化合物及び四級ホスホニウム塩は、金
属不純物の含有量ができるだけ少ないものが好ましく、特にアルカリ
金属及びアルカリ土類金属化合物の含有量が50ppm以下のものが
好適である。

第1及び第2の発明においては、重合触媒として、上記(a)成分
の含リン塩基性化合物を、原料である(A)成分のジヒドロキシ化合
物1モルに対して $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-7}$ モ
ル、さらに好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ モル用い、(b)成分の四級ホ
スホニウム塩を $10^{-2} \sim 10^{-8}$ モル、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-7}$ モル
、さらに好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-7}$ モル用いるのが望ましい。(a)

成分の使用量が 10^{-8} モル未満では反応初期での触媒活性が不十分となり、また 10^{-1} モルを超えるとコストアップに繋がり好ましくない。一方、(b) 成分の使用量が 10^{-8} モル未満では反応後期での触媒活性が不十分となり、また 10^{-2} モルを超えるとコストアップに繋がり好ましくない。

また、この重合触媒は、原料である (A) 成分のジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、(a) 成分と (b) 成分との合計量が、通常 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-7}$ モル、さらに好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ モルになるような割合で添加される。この触媒の添加量が 10^{-8} モル未満では、触媒効果が発現されないおそれがある。また、 10^{-1} モルを超えると、最終製品であるポリカーボネートの物性、特に、耐熱性、耐加水分解性の低下を招くおそれがあり、また、コストアップに繋がり、これを超えてまで添加することはない。

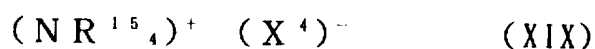
次に、第 3 の発明に使用される触媒について説明する。この発明において、予備重合時に使用する触媒としては、この発明の重合触媒として後述する含窒素有機塩基性化合物を用いることが好ましい。予備重合時の触媒使用量は、原料である (A) 成分のジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、含窒素有機塩基性化合物を好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-8}$ モル、より好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-7}$ モル用いるのが望ましい。含窒素有機塩基性化合物の使用量が 10^{-8} モル未満では反応初期における触媒が不十分となる可能性があり、また 10^{-2} モルを超えるとコストアップにつながるため好ましくない。

この発明においては、ポリカーボネートプレポリマーを調製した後、重合触媒として 3 価若しくは 5 価のリン化合物又は含窒素有機塩基性化合物を用いて、該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させる。

ホスフィンオキサイド，トリ-*o*-トリルホスフィンオキサイドなどのホスフィンオキサイド類が挙げられる。さらに、メチルアシッドホスフェート，エチルアシッドホスフェート，イソプロピルアシッドホスフェート，ブチルアシッドホスフェート，2-エチルヘキシルアシッドホスフェート，イソデシルアシッドホスフェート，ラウリルアシッドホスフェート，トリデシルアシッドホスフェート，ステアリルアシッドホスフェート，オレイルアシッドホスフェート，フェニルアシッドホスフェート，トリルアシッドホスフェート，*t*-ブチルフェニルアシッドホスフェート，ナフチルアシッドホスフェートなどのリン酸エステル（アルキル又はアリアルアシッドホスフェート）類が挙げられる。リン酸エステル（アルキル又はアリアルアシッドホスフェート）は、モノエステル、ジエステル又はこれらの混合物であってもよい。

含窒素有機塩基性化合物としては、特に制限はなく、各種のものを使用することができる。このようなものとしては、例えば、トリメチルアミン，トリエチルアミン，トリプロピルアミン，トリブチルアミン，トリペンチルアミン，トリヘキシルアミン，ジメチルベンジルアミンなどの脂肪族第三級アミン化合物、トリフェニルアミンなどの芳香族第三級アミン化合物、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，4-ピロリジノピリジン，4-アミノピリジン，2-アミノピリジン，2-ヒドロキシピリジン，4-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，イミダゾール，2-メチルイミダゾール，4-メチルイミダゾール，2-ジメチルイミダゾール，2-メトキシイミダゾール，2-メルカプトイミダゾール，アミノキノリン，ジアザビシクロオクタン（DABCO）などの含窒素有機塩基性化合物が挙げられる。

さらに、一般式 (XIX)



で表される四級アンモニウム塩を挙げるができる。

上記一般式 (XIX)において、 R^{15} は有機基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基やシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基などのアリアル基、ベンジル基などのアリアルアルキル基などを示す。四つの R^{15} はたがいに同一でも異なってもよく、また二つの R^{15} が結合して環構造を形成していてもよい。 X^4 は、ハロゲン原子、水酸基又は BR_4 を示す。 BR_4 中の R は水素原子又はアルキル基やアリアル基などの炭化水素基を示し、四つの R はたがいに同一でも異なってもよい。

このような四級アンモニウム塩としては、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、テトラブ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などのアルキル基、アリアル基、アルアリアル基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどの塩基性塩が挙げられる。

これらの含窒素有機塩基性化合物の中で、触媒活性が高く、かつ熱分解が容易でポリマー中に残留しにくいなどの点から、上記一般式 (XIX)で表される四級アンモニウム塩、具体的にはテトラメチ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、テト

ラメチルアンモニウムボロハイドライド，テトラブチルアンモニウムボロハイドライドが好ましく、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドが好適である。

このような含窒素有機塩基性化合物は一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

なお、これらの含窒素有機塩基性化合物は、金属不純物の含有量ができるだけ少ないものが好ましく、特にアルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物の含有量が50ppm以下のものが好適である。

次に、第4の発明に使用される触媒について説明する。この発明において、予備重合時に使用する触媒としては、含窒素有機塩基性化合物を用いることが好ましい。この含窒素有機塩基性化合物としては、特に制限はなく、脂肪族第三級アミン化合物、芳香族第三級アミン化合物、含窒素複素環化合物などが挙げられる。

さらに、前記一般式(XIX)で表される四級アンモニウム塩を挙げるができる。このような四級アンモニウム塩の具体例、好適例としては、前記の化合物が挙げられる。

このような含窒素有機塩基性化合物は一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、予備重合における含窒素有機塩基性化合物の使用量や好適使用量の前記第3の発明の場合と同様である。

第4の発明においては、ポリカーボネートプレポリマーを調製した後、好ましくは重合触媒として四級ホスホニウム塩を用いて、該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させる。この重合の際、前述の予備重合時に用いた含窒素有機塩基性化合物を触媒として用いてもよく、さらには、3価のリン化合物や5価のリン化合物を触媒として用いてもよい。

四級ホスホニウム塩としては、特に制限はなく、各種のものを使用できるが、例えば、前記の一般式 (XI) で表される化合物が好ましく用いられる。一般式 (XI) で表される化合物の具体例としては、前記の化合物が挙げられる。

また、上記一般式 (XI) で表される化合物以外に、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのビス-テトラフェニルホスホニウム塩、エチレンビス(トリフェニルホスホニウム)ジブロミド、トリメチレンビス(トリフェニルホスホニウム)-ビス(テトラフェニルボレート)なども挙げることができる。

これらの四級ホスホニウム塩の中では、触媒活性が高く、かつ熱分解が容易でポリマー中に残留しにくいなどの点から、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ビフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートおよびシクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートが好適である。

この四級ホスホニウム塩は一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、原料である (A) 成分のジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、上記四級ホスホニウム塩の使用量が 10^{-2} ~ 10^{-8} モル用いるのが望ましい。四級ホスホニウム塩の使用量が 10^{-8} モル未満では、反応後記の触媒活性が不十分となる可能性があり、 10^{-2} モルを超えるとコストアップにつながり好ましくない。

(3) 予備重合によるプレポリマーの調製

第2～第4の発明においては、予備重合によりポリカーボネートプレポリマーを調製した後、該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で本重合させることによりポリカーボネートを製造する。この場合、各発明に使用する触媒に関する前記説明に合致するものを使用する

限り、予備重合時に添加した触媒であって、残存しているものをそのまま使用してもよいし、予備重合時に使用したのと同じ触媒を本重合時に再度添加してもよい。さらには、予備重合時と本重合時で別種の触媒を用いてもよい。また、第2の発明においては、後述する添加方法を採用できる。

第2～第4の発明においては、原料である前記(A)成分のジヒドロキシ化合物及び(B)成分の炭酸ジエステル又はホスゲン、必要に応じ末端停止剤あるいは分岐剤等を用いて、上記触媒の存在下、予備重合を行うことによりプレポリマーを調製する。以下に、好ましい製造方法の手順及び条件を具体的に示す。

①予備重合の方法

ジヒドロキシジアリール化合物とジアリールカーボネートとを加熱下に処理することによって、芳香族モノヒドロキシ化合物を脱離させながら、プレポリマーを調製することができる。この予備重合工程で製造されるプレポリマーの重量平均分子量は、好ましくは2000～20000の範囲で選ばれる。予備重合の際、例えば塩化メチレン、クロロホルム等の反応に不活性な溶媒を用いてもよいが、通常は無溶媒かつ熔融状態で実施される。

ジアリールカーボネートと、ジヒドロキシジアリール化合物との使用割合(仕込比率)については、用いられる化合物の種類や反応温度の他、反応時間、反応温度などの反応条件によっても異なるが、該ジアリールカーボネートは、ジヒドロキシジアリール化合物1モルに対して、通常0.9～2.5モル、好ましくは0.95～2.0モル、より好ましくは0.98～1.5モルの割合で用いられる。

反応温度及び反応時間は、用いる原料や触媒の種類や量、得られるプレポリマーの必要重合度、他の反応条件などによって異なるが、好

ましくは50～350℃の温度で、好ましくは1分～100時間の範囲で選ばれる。プレポリマーを着色させないためには、可能な限り低温で、且つ短時間で予備重合反応を行うことが望ましい。本反応においては、この予備重合で比較的低分子量のプレポリマーを製造すればよいので、前記条件下で容易に必要な重合度を有する無色透明なプレポリマーを得ることができる。また、反応時の圧力は好ましくは1 t o r r ~ 5 k g / c m ² Gである。

本工程により製造されるプレポリマーの末端比率は、好ましくはフェニルカーボネート末端：水酸基末端=1：4～4：1の範囲であり、より好ましくは1：1.5～1.5：1であり、さらに好ましくは1：1.1～1.1：1の範囲である。末端比率が上記範囲外であると、最終的な到達分子量が制限され、高分子量化を図ることが困難となる場合がある。

第3および第4の発明においては、芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを分子量調節剤、酸結合剤、溶剤の存在下に反応させる公知の方法によりプレポリマーを調製することもできる。

さらに、好ましくは球状のプレポリマーを得るために、予備重合工程で得られたプレポリマー粉体が存在する造粒容器に、ポリカーボネートプレポリマーの有機溶媒溶液を供給し、該有機溶媒溶液をポリカーボネートプレポリマー粉体と接触させながら有機溶媒を蒸発させ、球状プレポリマーに造粒させてもよい。ここで用いられるプレポリマー粉体は、前記の方法によって調製することができる。

この方法では、まず、前記のようにして得られたプレポリマーの有機溶媒溶液中の濃度を、1～50重量%とするのが好ましい。

プレポリマーの有機溶媒溶液から球状プレポリマーを得るには、まず、造粒容器に前記プレポリマー粉体を仕込み、攪拌した状態にして

おく。次いで、ここへ前記プレポリマーの有機溶媒溶液を供給する。供給された有機溶媒溶液は、攪拌されているプレポリマー粉体と接触しながら、粉体上で有機溶媒を蒸発させ、引き続き攪拌することによって、造粒され、結晶化した真球状に近い球状プレポリマーを得ることができる。

造粒容器内で造粒された球状プレポリマーは、適宜手段によって、造粒容器から取り出され、次工程で、ポリカーボネートを固相重合又は膨潤固相重合によって製造するのに供される。

この造粒化工程で、粒状化に先立って造粒容器に予め仕込み、攪拌状態にさせておくプレポリマー粉体は、従来既知の方法で得ることができるものを使用することができる。例えば、ニーダー等を用いて、濃縮粉碎したものも使用可能である。造粒容器内に予め仕込むプレポリマー粉体の粒径は、特に制限されないが、好ましくは0.5～3 mm程度に揃えておくのが望ましい。仕込み量は、特に制限はない。造粒容器に供給されるプレポリマーの有機溶媒溶液の供給量は、造粒容器内で予め攪拌されて均一に存在しているプレポリマー粉体の保持量に対して、毎時500重量%以下である。プレポリマーの有機溶媒溶液を造粒容器に供給する方法は、特に制限されない。

なお、プレポリマーの有機溶媒溶液を造粒容器に供給する際、結晶化剤として、ポリカーボネートの非溶媒もしくは貧溶媒を同時に供給すると、より効果的に造粒化することができる。ここで、結晶化剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の直鎖状あるいは環状アルカン類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物等が挙げられる。

結晶化剤を同時に供給する場合、プレポリマーの有機溶媒溶液に対

する結晶化剤の混入量、すなわち、(結晶化剤) / (プレポリマーの有機溶媒溶液量) × 100% = 混入量は、プレポリマーの有機溶媒溶液中のプレポリマー固体量に対して、好ましくは5～50重量%である。

また、造粒容器内での球状プレポリマーの滞留時間は、プレポリマーの有機溶媒溶液の供給量にも関係してくるが、通常は、0.2～6時間程度である。造粒する場合の温度としては、プレポリマーの有機溶媒溶液の溶媒が蒸発するのに支障のない雰囲気保持される温度が望まれ、通常、35～200℃に保持される。造粒容器内の圧力は、好ましくは200 torr～10 kg/cm²に保持される。

②プレポリマーの結晶化

本発明のポリカーボネートの製造方法において、プレポリマーを使用する場合、好ましくはプレポリマーを結晶化させる。結晶化の方法については、特に制限はないが、溶媒処理法及び加熱結晶化法が好ましく用いられる。前者の溶媒処理法は、クロロメタン、塩化メチレン、クロロホルムなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、クロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸メチルなどのエステル化合物類、アセトンなどのケトン化合物類、ベンゼンなどの芳香族炭化水素類などを用いる方法である。用いられる溶媒の量は、種々条件によって異なるが、好ましくはプレポリマーに対して重量基準で0.05～100倍の範囲で選ばれる。

一方、加熱結晶化法は、該プレポリマーを目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、且つ該プレポリマーが溶融し始める温度未満の範囲の温度で加熱することによって、結晶化させる方法である。この加熱結晶化を行う温度 T_c (℃)については、目的と

するポリカーボネートのガラス転移温度以上で、且つ該プレポリマーの溶融温度 T_m (°C) 未満であればよく、特に制限はない。

(4) 重合によるポリカーボネートの製造

① 溶融状態での製造

第1の発明においては、溶融状態でエステル交換反応によりポリカーボネートを製造する。

まず、(A)成分のジヒドロキシ化合物と(B)成分の炭酸ジエステルとを、ジヒドロキシ化合物に対して炭酸ジエステルが0.9~1.5倍モルになるような比率でエステル交換反応する。なお、状況に応じて、0.98~1.20倍モルが好ましい。

上記のエステル交換反応に当たって、一価フェノールなどからなる末端停止剤の存在量が、(A)成分であるジヒドロキシ化合物に対して、0.05~10モル%の範囲にあると、得られるポリカーボネートの水酸基末端が封止されるため、耐熱性及び耐水性に充分優れたポリカーボネートが得られる。

このような前記の一価フェノールなどからなる末端停止剤は、予め反応系に全量添加しておいてもよい。また、予め反応系に一部添加しておき、反応の進行に伴って残部を添加してもよい。さらに、場合によっては、前記(A)成分のジヒドロキシ化合物と(B)成分の炭酸ジエステルとのエステル交換反応が一部進行した後に、反応系に全量添加してもよい。

エステル交換反応を行うに当たっては、反応温度は、特に制限はなく、通常100~330°Cの範囲、好ましくは150~300°Cの範囲で選ばれるが、より好ましくは、反応の進行に合わせて次第に150~300°Cまで温度を上げていく方法がよい。このエステル交換反応の温度が100°C未満では反応速度が遅くなり、一方330°Cを超

えると副反応が生じたり、あるいは生成するポリカーボネートが着色するなどの問題が生じ、好ましくない。また、反応圧力は、使用するモノマーの蒸気圧や反応温度に応じて設定される。これは、反応が効率良く行われるように設定されればよく、限定されるものではない。通常、反応初期においては、1～50 atm (760～38,000 torr) までの大気圧（常圧）ないし加圧状態にしておき、反応後期においては、減圧状態、好ましくは最終的には、0.01～100 torrにする場合が多い。

さらに、反応時間は、目標の分子量となるまで行えばよく、通常、0.2～10時間程度である。

そして、上記のエステル交換反応は、熔融状態で、通常不活性溶剤の不存在下で行われるが、必要に応じて、得られるポリカーボネートの1～150重量%の不活性溶剤の存在下において行ってもよい。ここで、不活性溶剤としては、例えば、ジフェニルエーテル、ハロゲン化ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、ポリフェニルエーテル、ジクロロベンゼン、メチルナフタレンなどの芳香族化合物、トリシクロ(5, 2, 10)デカン、シクロオクタン、シクロデカンなどのシクロアルカンなどが挙げられる。また、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行ってもよく、ここで、不活性ガスとしては、例えば、アルゴン、二酸化炭素、一酸化二窒素、窒素などのガス、クロロフルオロ炭化水素、エタンやプロパンなどのアルカン、エチレンやプロピレンなどのアルケンなど、各種のものが挙げられる。

また、必要に応じ、酸化防止剤を反応系に添加してもよい。

反応が進行するとともに、使用した炭酸ジエステルに対応するフェノール類、アルコール類、又はそれらのエステル類及び不活性溶剤が反応器より脱離してゆくが、これらの脱離物は、分離、精製しリサイ

クル使用も可能であり、これらを除くする設備があれば好ましい。

また、反応は、バッチ式又は連続式に行うことができ、かつ任意の装置を使用することができる。なお、連続式で製造する場合には、少なくとも二基以上の反応器を使用し、上記の反応条件を設定するのが好ましい。用いられる反応器は、その材質や構造は特に制限されないが、通常の攪拌機能を有していればよい。ただし、反応後期においては粘度が上昇するので、高粘度型の攪拌機能を有するものが好ましい。さらに、反応器の形状は槽型のみならず、押出機型のリアクターなどでもよい。

エステル交換反応終了後、得られるポリカーボネートの品質（着色）を良好なものとするため、触媒の分解温度以上、好ましくは300℃前後に反応物を熱処理して、触媒を熱分解除去するのが好ましい。

以上のようにして得られたポリカーボネートは、そのまま造粒してもよく、また、押出機などを用いて成形することもできる。

②固相状態又は膨潤固相状態での製造

第2～第4の発明においては、ポリカーボネートプレポリマーを調製した後、該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で本重合させる。

第2の発明の場合、本重合においては、触媒として、(a)含リン塩基性化合物、及び(b)アリアル基及び分岐状アルキル基からなる群から選択される1種または2種以上の基を有する四級ホスホニウム塩（但し、(a)の含リン塩基性化合物として四級ホスホニウム塩を用いる場合、(b)として用いられる四級ホスホニウム塩とは異なるものである）を用いる。また、前述の予備重合時において、(a)含リン塩基性化合物のみを用いた場合は、本重合においては、(b)アリアル基及び分岐状アルキル基からなる群から選択される1種または

2種以上の基を有する四級ホスホニウム塩（但し、(a)の含リン塩基性化合物として四級ホスホニウム塩を用いる場合、(b)として用いられる四級ホスホニウム塩とは異なるものである）用いてもよい。

第3の発明の場合、本重合においては、触媒として3価若しくは5価のリン化合物又は含窒素有機塩基性化合物を用いる。

また、第4の発明の場合、本重合においては、触媒として好ましくは四級ホスホニウム塩を用いるが、予備重合時に用いた含窒素有機塩基性化合物を用いてもよい。さらには、3価又は5価のリン化合物を触媒として用いることもできる。

(i) 固相状態での重合

上記、好ましくは結晶化した状態の固体のプレポリマーについて、さらに重合反応を行わせる。この場合、反応によって副生する芳香族モノヒドロキシ化合物、ジアリールカーボネート又はその両方を系外に抜き出すことによって、その反応が促進される。そのためには、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスあるいは低級炭化水素ガスなどを導入することにより、これらのガスに随伴させて除去する方法、減圧下に反応を行う方法、又はこれらを併用した方法などが好ましく用いられる。また、同伴用のガスを導入する場合には、これらのガスを反応温度付近の温度に加熱しておくことが望ましい。

この固相重合反応を実施する場合の結晶化プレポリマーの形状については、特に制限はないが、ペレット状、ビーズ状などの形状のものが好適である。

重合の反応温度 T_p (°C) 及び反応時間については、種々条件によって異なるが、好ましくは目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、且つ固相重合中の結晶化プレポリマーが溶融しな

いで固相状態を保つ範囲の温度において、1分～100時間加熱することにより行われる。

このような温度範囲としては、例えばビスフェノールAのポリカーボネートを製造する場合には、150～260℃が好ましく、特に180～230℃が好ましい。

また、重合工程では、重合中のポリマーにできるだけ均一に熱を与えるため、あるいは副生物の抜き出しを有利に進めるため、攪拌を行ったり、反応器自身を回転させたり、または加熱ガスによって流動させる方法などが好ましく用いられる。

一般に工業的に有用な芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量は、6000～20万程度であるが、上記固相重合工程を実施することによって、このような重合度のポリカーボネートが容易に得られる。

結晶化プレポリマーの固相重合によって得られた芳香族ポリカーボネートの結晶化度は、通常、元のプレポリマーの結晶化度より増大していることから、通常、結晶性芳香族ポリカーボネート粉体得られる。得られた結晶性芳香族ポリカーボネート粉体は冷却せずに、そのまま押出機に導入してペレット化することもできるし、直接成形機に導入して成形することもできる。

また、重合に寄与する予備重合と固相重合との割合を広い範囲で変えてもよい。

(ii) 膨潤固相状態による重合

予備重合工程で得られたプレポリマーを好ましくは結晶化させた後、後述する膨潤ガスにより膨潤した状態での固相重合によって、さらに重合を行わせる方法である。

この方法は、前記により得られたプレポリマーのフレーク化工程、及び、膨潤溶媒流通下で固相重合を行う高分子量化工程（膨潤固相重

合工程)に分けられる。

フレーク化工程に好適なプレポリマーの分子量は、粘度平均分子量(M_v)で1500~30000である。分子量がこの範囲より低いと融点が低下し、固相重合温度を低下させる必要が生じ、反応速度が低下して好ましくない。

フレーク化工程では、従来から知られている方法、例えば転動造粒法、押出し造粒法、圧縮造粒法、熔融造粒法、噴霧乾燥造粒法、流動層造粒法、破碎造粒法、攪拌造粒法、液相造粒法又は真空凍結造粒法などが、場合に応じて使用可能である。

フレークの形状としては、特に制限はないが、操作性からペレット、ビーズ状等が好ましい。次いで、膨潤固相重合工程では、プレポリマーのフレークを固相状態に維持したまま、さらに高分子量化する。該工程は、膨潤溶媒雰囲気下で固相重合し、副生するフェノールの除去効率が、膨潤効果により向上することを特徴とする。この工程を経ることによって、通常の熔融エステル交換反応に比べて低温化が可能であり、さらに通常の固相重合や熔融エステル交換に比較して大幅な反応時間の短縮が可能である。

ここで使用する膨潤溶媒は、ポリカーボネートを以下に示す反応条件で膨潤可能な単一膨潤溶媒、それらの単一膨潤溶媒の混合物、又は、単一膨潤溶媒あるいはそれらの混合物にポリカーボネートの貧溶媒を単一あるいは数種の混合物として混合したものを示す。本工程における膨潤状態とは、以下に示した反応条件の範囲において、反応原料であるプレポリマーフレークを熱膨潤値以上に体積的又は重量的に増加した状態をいい、膨潤溶媒とは、下記反応条件の範囲において完全に気化する沸点を有するか、又は通常50 mmHg以上の蒸気圧を有する単一化合物あるいはそれらの混合物であり、同時に上記の膨潤状

態を形成させることができるものをいう。

このような膨潤溶媒は、上記の膨潤条件を満たしていれば、特に制限はない。例えば、通常溶解度パラメーターが $4 \sim 20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の範囲、好ましくは $7 \sim 14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の範囲にある芳香族化合物や含酸素化合物が該当する。

具体的な膨潤溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン、ジプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類などが挙げられる。これらの中でも、炭素数 $6 \sim 20$ の芳香族炭化水素の単一化合物又はそれらの混合物が好ましい。

また、膨潤溶媒と混合される貧溶媒の条件としては、下記の反応条件で溶媒へのポリカーボネート溶解度が 0.1 重量%以下であり、反応に関与する可能性が少ない直鎖又は分岐鎖を有する炭素数 $4 \sim 18$ の飽和炭化水素化合物、あるいは炭素数 $4 \sim 18$ で且つ低度の不飽和炭化水素化合物が好ましい。膨潤溶媒及び貧溶媒の沸点が共に、 250°C を越えると残留溶剤の除去が困難となり、品質が低下する可能性があり好ましくない。

このような貧溶媒と膨潤溶媒とを混合して用いる場合には、その混合溶媒中に膨潤溶媒が 1 重量%以上含有されていれば良く、好ましくは 5 重量%以上の膨潤溶媒を混合溶媒中に存在させる。

この膨潤固相重合工程では、反応温度が好ましくは $100 \sim 240^\circ\text{C}$ であり、反応時の圧力が好ましくは $10 \text{ torr} \sim 5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、特に好ましくは大気圧下で実施する。反応温度が上記範囲より低いとエステル交換反応が進行せず、反応温度がプレポリマーの融点を超える高温条件では、固相状態を維持できず、粒子間で融着等の現象が

生じ、運転操作性が著しく低下する。従って、反応温度は融点以下にする必要がある。

膨潤溶媒ガスの供給は、液体状態で反応器に供給し反応器内で気化させても、予め熱交換器などにより気化させた後、反応器に供給してもよい。膨潤溶媒ガスの流通速度は、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 以上であればよく、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 以上がよい。また、ガス供給量としてはプレポリマー1g当たり0.5リットル(標準状態)/hr以上のガスを反応器に供給することが好ましい。膨潤溶媒ガスの流通量は反応速度と密接に関係し、フェノール除去効果と同時に熱媒体としても作用しているため、ガスの流通量の増加に伴い反応速度が向上する。このような膨潤固相重合に用いられる反応器に制限はない。

高分子量化したポリカーボネートの乾燥及びペレット化工程は、従来の方が使用可能であり、特に制限はない。前記添加剤を混合する場合には、乾燥前後に、直接フレークに添加剤粉末を塗すか、あるいは液体を噴霧、気体を吸収させることが好ましいが、ペレット化時に、押出し機で混合することもできる。

また、不活性ガスと膨潤溶媒との混合比は、その混合溶媒ガス中に膨潤溶媒が1容量%以上含有されていればよいが、好ましくは5容量%以上の膨潤溶媒を混合溶媒中に混合させたものがよい。

(iii)重合時の添加剤

本発明の固相重合又は膨潤固相重合においては、必要に応じて、好ましくは、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、p-フェニルフェノールなどの末端停止剤を用いることができる。さらに、必要に応じて公知の分岐剤も用いることもできる。さらに、必要に応じて、公知の酸化防止剤を反応系に添加してもよい。この酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤が好ましく用いられる。

(iv) 重合系での気相中の酸素濃度及び水分濃度

第2、第3の発明においては、その重合が行われる反応系における気相中の酸素濃度が2 ppm以下が好ましく、第4の発明においては、この条件が必須である。この酸素濃度は、好ましくは1 ppm以下、さらには0.5 ppm以下が好ましい。また、反応系内の水分濃度についても2 ppm以下、さらには1 ppm以下であることが好ましい。重合が行われる反応系内の酸素濃度が2 ppmを超えると、得られる樹脂に着色が生じやすくなり、熱安定性が悪くなる。また、反応系内の水分濃度についても2 ppmを超えると、反応時に加水分解が生じること等が考えられ、触媒活性の低下等も考えられるため好ましくない。

反応系内の酸素濃度を2 ppm以下、さらには水分濃度を2 ppm以下にする方法としては、特に問わないが、例えば、重合器入口前に酸素フィルター等を組み込んだ酸素除去管、さらにはモイスターフィルター等を組み込んだ水分除去管を設ければよい。

本発明によって得られるポリカーボネートは、可塑剤、顔料、潤滑剤、離型剤、安定剤、無機充填剤などのような周知の添加剤を配合して使用することができる。さらに、必要に応じ、公知の酸化防止剤を反応系に添加してもよい。この酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤が好ましく用いられる。

また、このポリカーボネートは、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリスルホネート、ポリアミド、ポリフェニレンエーテルなどの重合体とブレンドすることが可能である。特に、OH基、COOH基、NH₂基などを末端に有するポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、末端変成ポリシロキサン化合物、変成ポリプロピレン、変成ポリスチレンなどと併用すると効果的である。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

〔実施例 1～4 及び比較例 1～2〕

内容積 100 ミリリットルの攪拌機付ニッケル鋼製オートクレーブに、ビスフェノール A (BPA) 22.8 g (0.1 モル), ジフェニルカーボネート 23.5 g (0.11 モル) 及び第 1 表に示す種類と量の触媒を仕込み、アルゴン置換を 5 回行った。その後、混合物を 180 °C に加熱し、アルゴン雰囲気下で 30 分間反応させた。次いで 210 °C に上昇して、しだいに真空度を 100 mmHg まで上げて 30 分間反応させ、さらに 240 °C に昇温し、徐々に真空度を 10 mmHg まで上げて 30 分間反応させた。次いで 270 °C に昇温し、真空度を 2 mmHg に上げ 30 分間反応させたのち、290 °C、真空度 0.3 mmHg で 30 分間反応させ、反応を終了させた。

次に、オートクレーブ内の粘稠で透明な縮合物 (ポリカーボネート) の粘度平均分子量を求めるとともに、該縮合物をプレス成形し、厚さ 1 mm、直径 10 mm のプレートを作製し、これを 121 °C のスチームに 48 時間暴露し、粘度平均分子量の低下を求めることにより耐スチーム性を評価した。

なお、粘度平均分子量 M_v は、20 °C の塩化メチレン中での極限粘度 $[\eta]$ を求め、式

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times M_v^{0.83}$$

より算出した。

また、高温高湿試験は、前記縮合物を 120 °C で 5 時間以上乾燥させた後、プレス成形により直径 12 cm、厚み 1.2 mm の円板を成形し、80 °C、85% RH の条件で 48 時間暴露した。その後、直径が 10 μ m 以上の白点の個数を透過型偏光顕微鏡で読み取った。

結果を第 2 表に示す。

〔実施例 5〕

内容積 100 ミリリットルの攪拌機付ニッケル鋼製オートクレーブに、ビスフェノール A (BPA) 22.8 g (0.1 モル), ジフェニルカーボネート 23.5 g (0.11 モル) 及び第 1 表に示す種類と量の触媒を仕込み、アルゴン置換を 5 回行った。その後、混合物を 180 °C に加熱し、アルゴン雰囲気下で 30 分間反応させた。次いで 210 °C に上昇して、しだいに真空度を 100 mmHg まで上げて 30 分間反応させ、さらに 240 °C に昇温し、徐々に真空度を 10 mmHg まで上げて 30 分間反応させ後、真空度を 2 mmHg まで上げて更に 30 分間反応させた。次いで、260 °C に昇温し、30 分間反応させたのち、270 °C、真空度 0.3 mmHg で 30 分間反応させ、反応を終了させた。得られたポリカーボネートについての各種試験は実施例 1 と同様にして実施した。結果を第 2 表に示す。

第 1 表

	触媒 (a)		触媒 (b)	
	種類	使用量 (モル/モルBPA)	種類	使用量 (モル/モルBPA)
実施例 1	T B T B	2.5×10^{-4}	T P T B	1×10^{-5}
実施例 2	T B T B	2.5×10^{-4}	B P T B	1×10^{-5}
実施例 3	T B T B	2.5×10^{-4}	M O P T B	1×10^{-5}
実施例 4	T B T B	2.5×10^{-4}	T P P P	1×10^{-5}
実施例 5	T B T B	2.5×10^{-4}	H P T B	1×10^{-5}
比較例 1	T B T B	2.5×10^{-4}	—	—
比較例 2	T M A H	2.5×10^{-4}	N a O H	1×10^{-6}

(注)

T B T B : テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート

(N a < 10ppm, C a < 10ppm, K < 10ppm, M g < 10ppm)

T M A H : テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド

(N a < 1 ppb, C a < 1 ppb, K < 1 ppb)

T P T B : テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート

(N a < 1 ppm, C a < 1 ppm, K < 1 ppm)

B P T B : ビフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート

(N a < 1 ppm, C a < 1 ppm, K < 1 ppm)

M O P T B : メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート

(N a < 1 ppm, C a < 1 ppm, K < 1 ppm)

T P P P : テトラフェニルホスホニウムフェノキサイド

(N a < 1 ppm, C a < 1 ppm, K < 1 ppm)

H P T B : シクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート

(N a < 10ppm, C a < 10ppm, K < 10ppm, M g < 10ppm)

第 2 表

	粘度平均分子量 (M _v)	耐スチーム試験 (ΔM _v)	高温高湿試験 (個/1枚)
実施例 1	16,000	600	1
実施例 2	17,500	700	2
実施例 3	19,000	700	2
実施例 4	18,000	800	1
実施例 5	15,000	500	0
比較例 1	5,100	————	————
比較例 2	20,000	3000	100以上

〔実施例 6～8 及び比較例 3～4〕

内容積 1 リットルの攪拌機付ニッケル鋼製オートクレーブに、ビスフェノール A (BPA) 228 g (1.0 モル), ジフェニルカーボネート 225 g (1.05 モル), 第 3 表に示す触媒を加え、アルゴン置換を 5 回行った。その後、混合物を 180℃ に加熱し、アルゴン雰囲気下で 30 分間反応させた。次いで温度を 120 分かけて 240℃ に上昇させると同時に、真空度を 8 mmHg まで上げて反応させ、さらに温度を 30 分かけて 270℃ まで昇温すると同時に、真空度を 7 mmHg まで上げて反応させ、最後に真空度を 1 mmHg に上げ 5 分間反応させた。反応終了後、アルゴンで反応器内を大気圧に戻し、内容物であるプレポリマーを取り出し粉碎した。

このプレポリマーの数平均分子量 (¹H-NMR より算出) は 3500 であり、水酸基末端の末端分率は 49.5% であった。

このようにして得られたプレポリマーを塩化メチレンに溶解し、パ

ラキシレンを加えて粉体を析出させた後、濃縮乾固後、真空乾燥させてプレポリマー粉体を得た。この粉体を直径10mm、長さ200mmのSUS管に1g仕込み、220℃で窒素を50ml/分の速度で流し、90分間固相重合を実施した。固相重合により得られたポリカーボネートについては、実施例1と同様にして各種試験を実施した。結果を第4表に示す。

〔実施例9～10〕

窒素のかわりにパラキシレンを20ミリリットル/分の速度で流した以外は、実施例7及び8と同様にしてポリカーボネートを製造した。この膨潤固相重合により得られたポリカーボネートについては、実施例1と同様にして各種試験を実施した。結果を第4表に示す。

第 3 表

	触媒 (a)		触媒 (b)	
	種 類	使用量 (モル/モルBPA)	種 類	使用量 (モル/モルBPA)
実施例 6	T B T B	2.5×10^{-4}	T P T B	1×10^{-5}
実施例 7	T B T B	2.5×10^{-4}	B P T B	1×10^{-5}
実施例 8	T B T B	2.5×10^{-4}	M O P T B	1×10^{-5}
実施例 9	T B T B	2.5×10^{-4}	T P P P	1×10^{-5}
実施例 10	T B T B	2.5×10^{-4}	H P T B	1×10^{-5}
比較例 3	T B T B	2.5×10^{-4}	—	—
比較例 4	T M A H	2.5×10^{-4}	N a O H	1×10^{-6}

(注) 第3表における触媒(a), (b)の略号および性状は、第1表の(注)の記載と同様である。

第 4 表

	粘度平均分子量 (M _v)	耐スチーム試験 (ΔM _v)	高温高湿試験 (個/1枚)
実施例 6	16, 100	600	1
実施例 7	17, 500	600	2
実施例 8	18, 900	500	1
実施例 9	16, 000	700	1
実施例 10	18, 000	500	0
比較例 3	5, 100	————	————
比較例 4	9, 900	————	————

〔実施例 11～16 および比較例 5～6〕

内容積 1 リットルの攪拌機付ニッケル鋼製オートクレーブに、ビスフェノール A (BPA) 228 g (1.0 モル), ジフェニルカーボネート 225 g (1.05 モル), テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 0.5 ミリモルを加え、アルゴン置換を 5 回行った。その後、混合物を 180℃ に加熱し、アルゴン雰囲気下で 30 分間反応させた。次いで温度を 120 分かけて 240℃ に上昇させると同時に、真空度を 8 mmHg まで上げて反応させ、さらに温度を 30 分かけて 270℃ まで昇温すると同時に、真空度を 7 mmHg まで上げて反応させ、最後に真空度を 1 mmHg に上げ 5 分間反応させた。反応終了後、アルゴンで反応器内を大気圧に戻し、内容物であるプレポリマーを取り出し粉碎した。

このプレポリマーの粘度平均分子量を前記の方法により求めたところ 8700 であった。また、水酸基末端の末端分率は 50% であった

。

このようにして得られたプレポリマーを塩化メチレンに溶解し、第5表に示す触媒を添加したのち、パラキシレンを加えて粉体を析出させた後、濃縮乾固後、真空乾燥させてプレポリマー粉体を得た。この粉体を直径16mm、長さ200mmのSUS管に4g仕込み、220℃で窒素を50ミリリットル/分の速度で流し、90分間固相重合を実施した。反応終了後、得られたポリカーボネートを340℃にて窒素気流下で90分間放置後、イエローインデックス(YI)を測定した(滞留焼け試験)。また、実施例6と同様にして、粘度平均分子量を求めるとともに、高温高湿試験を実施した。結果を第5表に示す。

〔実施例17～19及び比較例7～8〕

窒素を50ミリリットル/分の速度で流すかわりに、パラキシレンを20g/時間の速度で流した以外は、実施例15と同様に行った。得られたポリカーボネートの処理及び各種試験は実施例11と同様にして実施した。結果を第5表に示す。

〔実施例20〕

内容積50リットルの攪拌機付き容器に、ビスフェノールAを9.2モル、2.0Nの水酸化ナトリウム水溶液を9.4リットル、及び塩化メチレンを8リットル入れて攪拌し、ここにホスゲンを十分過剰量として30分間吹き込んだ。

次いで、フェノール0.79モルを反応させ、更に、ビスフェノールAを0.4モル、トリエチルアミンを0.022モル、0.2Nの水酸化ナトリウム水溶液を4.5リットル加えて40分間反応させた後、水相と有機相とを分離した。このようにして、ポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン溶液を得た。

このポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン溶液 8 リットルとビスフェノール A 3.9 モル、7.25 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 400 g、トリエチルアミンを 0.017 モル、及び塩化メチレン 8 リットルを混合し、500 rpm で攪拌し、60 分間反応させた。

反応後、水相と有機相とを分離し、有機相を純水、アルカリ（0.01 N 水酸化ナトリウム水溶液）、酸（0.1 N 塩酸）及び純水で順次洗浄し、ポリカーボネートプレポリマーの有機溶媒溶液を得た。この一部を分取し、塩化メチレンを除去して得た粉体について前記の方法により粘度平均分子量を測定したところ、8,700 であった。

このようにして得られたプレポリマーの有機溶媒溶液から、塩化メチレンを蒸発除去しつつ粉碎し、プレポリマー粉体を得た。

このようにして得られたプレポリマーを用いた以外は、実施例 11 と同様にして、ポリカーボネートを製造し、各種の試験を実施した。結果を第 5 表に示す。

〔比較例 9〕

実施例 20 で得られたプレポリマーを用いた以外は、比較例 5 と同様にして、ポリカーボネートを製造し、各種の試験を実施した。結果を第 5 表に示す。

〔実施例 21〕

実施例 20 で得られたプレポリマーを用いた以外は、実施例 14 と同様にして、ポリカーボネートを製造し、各種の試験を実施した。結果を第 5 表に示す。

第 5 表に示す滞留焼け試験は、試料となるポリカーボネートを 340 °C にて窒素気流下で 90 分間放置後、試料の 2.4 % 塩化メチレン溶液を光路長 57 mm の石英セルを用いてカラーメーター SM-3 (

スガ試験機（株）製）により、Y I（イエローインデックス）を測定した。

第 5 表

	重 合 触 媒		粘度平均 分子量 (M _v)	高温高湿 試験 個 / 1 枚	滞留焼 け試験 (YI)
	種類	使用量 (モル/モルBPA)			
実施例 11	TPP	1×10^{-3}	14,300	2	4
実施例 12	TBP	5×10^{-3}	15,000	5	6
実施例 13	TPO	1×10^{-3}	14,600	3	7
実施例 14	TMAH	1×10^{-3}	16,700	5	7
実施例 15	TBTB	1×10^{-4}	14,800	4	5
実施例 16	DBN	1×10^{-3}	16,100	4	—
比較例 5	NaOH	1×10^{-6}	9,900	—	15
比較例 6	—	—	8,700	—	6
実施例 17	TPO	1×10^{-3}	14,300	3	—
実施例 18	TMAH	1×10^{-3}	16,100	4	8
実施例 19	TBTB	1×10^{-6}	14,600	4	9
比較例 7	NaOH	1×10^{-2}	19,600	100以上	16
比較例 8	—	1×10^{-3}	6,700	—	6
実施例 20	TPO	1×10^{-3}	14,800	2	7
実施例 21	TMAH	1×10^{-3}	16,700	4	8
比較例 9	NaOH	1×10^{-6}	9,600	—	17

(注) TPP : リン酸トリフェニル

TBP : トリブチルホスフィン

T P O : トリフェニルホスフィンオキシド

D B N : 1, 5 - ジアザビシクロ [4, 3, 0] - 5 - ノネン

T M A H, T B T B : 第 1 表と同様

[実施例 2 2 及び 2 3]

内容積 1 リットルの攪拌機付ニッケル鋼製オートクレーブに、ビスフェノール A (B P A) 2 2 8 g (1. 0 モル) , ジフェニルカーボネート 2 2 5 g (1. 0 5 モル) , テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0. 5 ミリモルを加え、アルゴン置換を 5 回行った。その後、混合物を 1 8 0 ° C に加熱し、アルゴン雰囲気下で 3 0 分間反応させた。次いで温度を 1 2 0 分かけて 2 4 0 ° C に上昇させると同時に、真空度を 8 mmHg まで上げて反応させ、さらに温度を 3 0 分かけて 2 7 0 ° C まで昇温すると同時に、真空度を 7 mmHg まで上げて反応させ、最後に真空度を 1 mmHg に上げ 5 分間反応させた。反応終了後、アルゴンで反応器内を大気圧に戻し、内容物であるプレポリマーを取り出し粉碎した。

このプレポリマーの数平均分子量 (¹H - NMR より算出) は 4 5 0 0 であり、水酸基末端の末端分率は 4 9. 5 % であった。

このようにして得られたプレポリマーを塩化メチレンに溶解し、第 6 表に示す触媒を添加したのち、パラキシレンを加えて粉体を析出させ、濃縮乾固後、真空乾燥させてプレポリマー粉体を得た。この粉体を直径 1 0 m m , 長さ 2 0 0 m m の S U S 管に 1 g 仕込み、2 2 0 ° C で窒素を 5 0 ミリリットル / 分の速度で流し、9 0 分間固相重合を実施した。なお、この際、重合反応管入口に酸素除去管 (インジケータリングオキシゲントラップ (G L サイエンス社製)) 及び水分除去管 (モイスターフィルター (G L サイエンス社製)) を取り付け、反応系内の酸素濃度を 1. 0 p p m 以下、水分濃度を 0. 5 p p m 以下

にして重合を行った。反応終了後、得られたポリカーボネートを340℃にて窒素気流下で90分間放置後、イエローインデックス(YI)を測定した(滞留焼け試験)。また、実施例6と同様にして粘度平均分子量を求めた。結果を第6表に示す。

〔実施例24〕

酸素除去管(インジケーティングオキシゲントラップ(GLサイエンス社製))のみを取り付け、水分除去管は取り付けなかった以外は、実施例22と同様に行った。結果を第6表に示す。

〔比較例10〕

酸素除去管及び水分除去管を用いなかった以外は、実施例22と同様に行った。反応系内の酸素濃度は5ppm、水分濃度は5ppmであった。結果を第6表に示す。

〔実施例25及び26〕

実施例22及び23において、窒素を50ミリリットル/分の速度で流すかわりに、パラキシレンを20g/時間の速度で流した以外は、実施例22及び23と同様に行った。ここで、パラキシレンは、酸素除去管(インジケーティングオキシゲントラップ(GLサイエンス社製))及び水分除去管(モイスターフィルター(GLサイエンス社製))を通した窒素下で常圧蒸留した後、さらに同様の窒素で12時間バブリングしたものである。反応系内の酸素濃度は1.0ppm以下、水分濃度は1ppmであった。結果を第6表に示す。

〔比較例11〕

市販のパラキシレン(和光純薬(株)製)を用いた以外は、実施例25と同様に行った。このとき、反応系内の酸素濃度は5ppm以上、水分濃度は10ppm以上であった。結果を第6表に示す。

〔実施例27〕

内容積 50 リットルの攪拌機付き容器に、ビスフェノール A を 9.2 モル、2.0 N の水酸化ナトリウム水溶液を 9.4 リットル、及び塩化メチレンを 8 リットル入れて攪拌し、ここにホスゲンを十分過剰量として 30 分間吹き込んだ。

次いで、フェノール 0.79 モルを反応させ、更に、ビスフェノール A を 0.4 モル、トリエチルアミンを 0.022 モル、0.2 N の水酸化ナトリウム水溶液を 4.5 リットル加えて 40 分間反応させた後、水相と有機相とを分離した。このようにして、ポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン溶液を得た。

このポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン溶液 8 リットルとビスフェノール A 3.9 モル、7.25 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液 400 g、トリエチルアミン 0.017 モル、及び塩化メチレン 8 リットルを混合し、500 rpm で攪拌し、60 分間反応させた。

反応後、水相と有機相とを分離し、有機相を純水、アルカリ (0.01 N 水酸化ナトリウム水溶液)、酸 (0.1 N 塩酸) 及び純水で順次洗浄し、ポリカーボネートプレポリマーの有機溶媒溶液を得た。この一部を分取し、塩化メチレンを除去して得た粉体について前記の方法により粘度平均分子量を測定したところ、8,700 であった。

このようにして得られたプレポリマーの有機溶媒溶液から、塩化メチレンを蒸発除去しつつ粉碎し、プレポリマー粉体を得た。

このようにして得られたプレポリマーを用いた以外は、実施例 22 と同様にして、ポリカーボネートを製造した。結果を第 6 表に示す。

[比較例 12]

酸素除去管及び水分除去管を用いなかった以外は、実施例 27 と同様に行った。反応系内の酸素濃度は 5 ppm、水分濃度は 5 ppm であった。結果を第 6 表に示す。

第 6 表

	重 合 触 媒		粘度平均 分子量 (M _v)	滞留焼け 試験 (Y I)
	種 類	使用量 (モル/モルBPA)		
実施例22	H P T B	1×10^{-5}	23,300	1 0
実施例23	B P T B	1×10^{-5}	23,800	1 2
実施例24	H P T B	1×10^{-5}	20,900	1 0
実施例25	H P T B	1×10^{-5}	18,000	9
実施例26	B P T B	1×10^{-5}	18,000	9
実施例27	H P T B	1×10^{-5}	19,100	7
比較例10	H P T B	1×10^{-5}	24,700	2 4
比較例11	H P T B	1×10^{-3}	17,400	3 7
比較例12	H P T B	1×10^{-5}	18,400	2 5

(注) H P T B : シクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート

B P T B : ビフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート

産業上の利用可能性

本発明の方法によると、外観及び耐熱性や耐加水分解性などに優れた高品質のポリカーボネートを極めて効率よく製造することができる。

本発明の方法で得られたポリカーボネートは、上記のように品質に優れることから、例えば、電気・電子分野、自動車分野、光学材料分野（例えば、光ディスクや光磁気ディスクの材料）、その他工業分野

で好適に用いられる。

請求の範囲

1. 溶融状態でエステル交換反応によりポリカーボネートを製造するに当たり、(a) 含リン塩基性化合物及び(b) アリール基及び分岐状アルキル基からなる群から選択される1種または2種以上の基を有する四級ホスホニウム塩(但し、(a)の含リン塩基性化合物として四級ホスホニウム塩を用いる場合、(b)として用いられる四級ホスホニウム塩とは異なるものである)からなる触媒を用いることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。
2. (a) 含リン塩基性化合物が、該化合物を構成するリン原子と直接結合する炭素原子が分岐を有さない構造の四級ホスホニウム塩である請求項1に記載のポリカーボネートの製造方法。
3. 請求項1又は2に記載の製造方法によって得られる光学材料用ポリカーボネート。
4. エステル変換反応によりポリカーボネートを製造するに当たり、予備重合によりポリカーボネートプレポリマーを調製した後、該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態にて本重合させてなるポリカーボネートの製造方法であって、予備重合時及び本重合時、(a) 含リン塩基性化合物及び(b) アリール基及び分岐状アルキル基からなる群から選択される1種または2種以上の基を有する四級ホスホニウム塩(但し、(a)の含リン塩基性化合物として四級ホスホニウム塩を用いる場合、(b)として用いられる四級ホスホニウム塩とは異なるものである)からなる触媒を用いることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。
5. エステル変換反応によりポリカーボネートを製造するに当たり、予備重合によりポリカーボネートプレポリマーを調製した後、該プ

レポリマーを固相状態又は膨潤固相状態にて本重合させてなるポリカーボネートの製造方法であって、予備重合時、(a) 含リン塩基性化合物からなる触媒を用い、本重合時、(b) アリール基及び分岐状アルキル基からなる群から選択される1種または2種以上の基を有する四級ホスホニウム塩（但し、(a)の含リン塩基性化合物として四級ホスホニウム塩を用いる場合、(b)として用いられる四級ホスホニウム塩とは異なるものである）からなる触媒を用いることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

6. (a) 含リン塩基性化合物が、該化合物を構成するリン原子と直接結合する炭素原子が分岐を有さない構造の四級ホスホニウム塩である請求項4又は5に記載のポリカーボネートの製造方法。

7. 請求項4～6に記載のいずれかのポリカーボネートの製造方法によって得られる光学材料用ポリカーボネート。

8. 予備重合によりポリカーボネートプレポリマーを調製した後、3価又は5価のリン化合物を触媒として該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させてなるポリカーボネートの製造方法。

9. 予備重合によりポリカーボネートプレポリマーを調製した後、含窒素有機塩基性化合物を触媒として該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させてなるポリカーボネートの製造方法。

10. 請求項8又は9に記載のいずれかのポリカーボネートの製造方法によって得られる光学材料用ポリカーボネート。

11. ポリカーボネートプレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させてポリカーボネートを製造する際に、気相中の酸素濃度が2 ppm以下の状態で重合することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

12. ポリカーボネートプレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態

で重合させてポリカーボネートを製造する際に、気相中の酸素濃度が 2 p p m 以下であり、かつ水分濃度が 2 p p m 以下の状態で重合することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

13. ポリカーボネートプレポリマーを調製する際、触媒として含窒素有機塩基性化合物を用いることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載のポリカーボネートの製造方法。

14. ポリカーボネートプレポリマーを調製した後、四級ホスホニウム塩を触媒として該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させることを特徴とする請求項 11～13 のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

15. ポリカーボネートを製造するにあたり、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを用いてエステル交換反応により行うことを特徴とする請求項 11～14 のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl ⁶ C08G64/00, C08G64/18, C08G64/30		
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)		
Int. Cl ⁶ C08G64/00-C08G64/42		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997		
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997		
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-62074, A (Mitsubishi Chemical Corp.), March 7, 1995 (07. 03. 95), Claim; Par. Nos. (0022), (0023), (0028), (0033)	1 - 10
Y	Claim; Par. Nos. (0022), (0023), (0028), (0033) (Family: none)	11 - 15
Y	JP, 7-26010, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), January 27, 1995 (27. 01. 95), Claim; Par. Nos. (0004), (0047), (0048) & WO, 9502006, A & EP, 708128, A1 & US, 5650480, A	11 - 15
X	JP, 7-247354, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), September 26, 1995 (26. 09. 95), Claim; Par. Nos. (0025), (0026), (0032) (Family: none)	1, 2
	JP, 7-109346, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.),	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<ul style="list-style-type: none"> * 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 document 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 September 11, 1997 (11. 09. 97)		Date of mailing of the international search report September 24, 1997 (24. 09. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02107

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	April 25, 1995 (25. 04. 95), Claim; Par. Nos. (0021), (0023), (0030), (0031) (Family: none)	1, 2
P,X	JP, 9-157383, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), June 17, 1997 (17. 06. 97), Claim; Par. Nos. (0005), (0011), (0037) & WO, 9623831, A & JP, 8-208823, A	9, 10

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) IntCl⁶ C08G64/00、C08G64/18、C08G64/30、</p>														
<p>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 (IPC)) IntCl⁶ C08G64/00-C08G64/42</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1926~1997年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971~1997年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994~1997年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1926~1997年	日本国公開実用新案公報	1971~1997年	日本国登録実用新案公報	1994~1997年						
日本国実用新案公報	1926~1997年													
日本国公開実用新案公報	1971~1997年													
日本国登録実用新案公報	1994~1997年													
<p>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)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP, 7-62074, A (三菱化学株式会社) 7. 3月, 1995 (07. 03. 95) 特許請求の範囲、段落[0022]、[0023]、[0028]、[0033]</td> <td>1~10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>特許請求の範囲、段落[0022]、[0023]、[0028]、[0033] (ファミリーなし)</td> <td>11~15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP, 7-26010, A (出光石油化学株式会社) 27. 1月, 1995 (27. 01. 95) 特許請求の範囲、段落[0004]、[0047]、[0048] & WO, 9502006, A & EP, 708128, A1 & US, 5650480, A</td> <td>11~15</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X	JP, 7-62074, A (三菱化学株式会社) 7. 3月, 1995 (07. 03. 95) 特許請求の範囲、段落[0022]、[0023]、[0028]、[0033]	1~10	Y	特許請求の範囲、段落[0022]、[0023]、[0028]、[0033] (ファミリーなし)	11~15	Y	JP, 7-26010, A (出光石油化学株式会社) 27. 1月, 1995 (27. 01. 95) 特許請求の範囲、段落[0004]、[0047]、[0048] & WO, 9502006, A & EP, 708128, A1 & US, 5650480, A	11~15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号												
X	JP, 7-62074, A (三菱化学株式会社) 7. 3月, 1995 (07. 03. 95) 特許請求の範囲、段落[0022]、[0023]、[0028]、[0033]	1~10												
Y	特許請求の範囲、段落[0022]、[0023]、[0028]、[0033] (ファミリーなし)	11~15												
Y	JP, 7-26010, A (出光石油化学株式会社) 27. 1月, 1995 (27. 01. 95) 特許請求の範囲、段落[0004]、[0047]、[0048] & WO, 9502006, A & EP, 708128, A1 & US, 5650480, A	11~15												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	「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	「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
「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	「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													
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの	「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													
「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)	「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													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日 11. 09. 97</p>	<p>国際調査報告の発送日 24.09.97</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 大熊 幸治</p>	<p>4J 9641</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線3457</p>												

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	JP, 7-247354, A (三菱瓦斯化学株式会社) 26. 9月. 1995 (26. 09. 95) 特許請求の範囲、段落[0025]、[0026]、[0032] (ファミリーなし)	1、2
X	JP, 7-109346, A (三菱瓦斯化学株式会社) 25. 4月. 1995 (25. 04. 95) 特許請求の範囲、段落[0021]、[0023]、[0030]、[0031] (ファミリーなし)	1、2
P, X	JP, 9-157383, A (出光石油化学株式会社) 17. 6月. 1997 (17. 06. 97) 特許請求の範囲、段落[0005]、[0011]、[0037]、 & WO, 9623831, A & JP, 8-208823, A	9、10