

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02003/031516

発行日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(43) 国際公開日 平成15年4月17日(2003.4.17)

(51) Int. Cl.⁷

C08L 69/00
 C08G 64/40
 C08K 3/00
 C08K 5/10
 C08K 5/42

F I

C08L 69/00
 C08G 64/40
 C08K 3/00
 C08K 5/10
 C08K 5/42

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2003-534494 (P2003-534494)	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社
(21) 国際出願番号	PCT/JP2002/002999		大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 国際出願日	平成14年3月27日(2002.3.27)	(74) 代理人	100080609 弁理士 大島 正孝
(31) 優先権主張番号	特願2001-296325 (P2001-296325)	(72) 発明者	佐脇 透 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
(32) 優先日	平成13年9月27日(2001.9.27)	(72) 発明者	下成 正志 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	村上 雅裕 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, KR, SG, US		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

濾過する際の分子量低下、着色あるいは異物生成等のない、目開きの小さいポリマーフィルターを使用して得た異物の少ないポリカーボネートを用いた品質の優れるポリカーボネート組成物を提供する。この組成物は、外径が15インチ(38.1cm)以下であり、内径/外径の比が1/7以上であり、目開きが40μm以下であるディスクフィルターエレメントの複数枚の積み重ねからなるフィルターを用いて熔融状態で濾過して得られた粘度平均分子量が10,000以上のポリカーボネート(A)と無機充填剤(B1)および/またはポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(B2)よりなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 外径が 15 インチ以下であり、内径 / 外径の比が 1 / 7 以上でありそして目開きが 40 μm 以下であるディスクフィルターエレメントの複数枚の積み重ねからなるフィルターで熔融状態で濾過して得られた、粘度平均分子量が少なくとも 10,000 のポリカーボネート、並びに

(B) 無機充填剤 (B1) およびポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂 (B2) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種よりなる樹脂組成物。

【請求項 2】

上記ポリカーボネート (A) が 1 kg 当り最大で 50 個しかゲルを含有しない請求項 1 に記載の樹脂組成物。 10

【請求項 3】

ゲルの大きさが少なくとも 20 μm の相当直径を有する請求項 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

上記 (A) 成分 100 重量部に対し (B) 成分 1 ~ 300 重量部である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

ポリカーボネート (A) がスルホン酸化合物、リン化合物および脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸とのエステルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含有する請求項 1 に記載の樹脂組成物。 20

【請求項 6】

スルホン酸化合物がドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩およびパラトルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩よりなる群から選ばれ、リン化合物がリン酸、亜リン酸およびこれらのエステルよりなる群から選ばれ、そして脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルがグリセリンのステアリン酸エステルおよびペンタエリスリトールのステアリン酸エステルよりなる群から選ばれる請求項 5 に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

無機充填剤がガラス繊維、炭素繊維、雲母、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、アルミナおよび粘土よりなる群から選ばれる請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂がポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、アクリロニトリル / スチレン / ブタジエン共重合体および高衝撃性ポリスチレンよりなる群から選ばれる請求項 1 に記載の樹脂組成物。 30

【請求項 9】

ポリカーボネート (A) が芳香族モノヒドロキシ化合物を最大で 200 ppm としてジアリールカーボネートを最大で 200 ppm で含有する請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

ポリカーボネート (A) が熔融状態による濾過を 20 kg / cm^2 の差圧で実施して得られたものである請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 11】

ポリカーボネート (A) が熔融状態による濾過を、フィルターの濾過単位面積 (m^2) 当り、ポリカーボネートを 50 $\text{kg} / \text{m}^2 / \text{hr}$ で処理して得られたものである請求項 1 に記載の樹脂組成物。 40

【請求項 12】

ポリカーボネート (A) が下記式

$$V/W = 0.2 \sim 10$$

ここで、V はフィルター内有効容積 (1) でありそして W はポリマー濾過流量 (L / min) である、

で表されるフィルター内滞留時間 (V / W) で濾過されて得られたものである請求項 1 に記載の樹脂組成物。 50

【請求項 13】

ポリカーボネート (A) が下記式

$$\frac{W}{A'} \times 1,000 = 1 \sim 10,000 \text{ cm}^2/\text{min}$$

ここで、Wはポリマー濾過流量 (L/min) でありそして A' はフィルター内の最大ポリマー流路面積 (cm²) である

で表される、フィルター内ポリマーの最低流速で濾過されて得られたものである請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 14】

隣接して積み重ねられているディスクフィルターエレメント間の対向する濾過面間の距離が 5 mm 以下である請求項 1 に記載の樹脂組成物。 10

【請求項 15】

ポリカーボネート (A) が芳香族ジオール化合物と炭酸ジエステル化合物とを触媒の存在下あるいは非存在下で重縮合せしめて得られたものである請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 16】

ポリカーボネート (A) および無機充填剤 (B1) よりなる請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 17】

ポリカーボネート (A) およびポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂 (B2) よりなる請求項 1 に記載の樹脂組成物。 20

【請求項 18】

ポリカーボネート (A)、無機充填剤 (B1) およびポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂 (B2) よりなる請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 19】

ポリカーボネート (A) 100 重量部に対し無機充填剤 (B1) が 1 ~ 150 重量部である請求項 16 に記載の樹脂組成物。

【請求項 20】

ポリカーボネート (A) 100 重量部に対しポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂 (B2) が 10 ~ 150 重量部である請求項 17 に記載の樹脂組成物。

【請求項 21】

ポリカーボネート (A) 100 重量部に対し無機充填剤 (B1) が 1 ~ 150 重量部でありそしてポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂 (B2) が 10 ~ 150 重量部である請求項 18 に記載の樹脂組成物。 30

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、透明性、色相に優れそして異物含有量の少ないポリカーボネート樹脂組成物に関する。

従来技術

芳香族ポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れているため広範な用途に用いられている。ポリカーボネート樹脂の製造方法としては、ビスフェノール A などの芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性前駆体のホスゲンとを直接反応させる方法 (界面重合法)、あるいは芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性前駆体の炭酸ジエステルとを熔融状態でエステル交換反応 (熔融法) させる方法などが知られている。 40

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 (熔融法) でポリカーボネート樹脂を製造する方法は、界面重合法による方法に比べて、有毒なホスゲンや、メチレンクロライド等のハロゲン化合物を溶媒として使用する問題がなく、安価にポリカーボネート樹脂を製造できる利点があり、将来有望であると考えられている。

一般に、ポリカーボネート樹脂はその特性から、光学用途や電気用途などに使用されるがこのような用途では極めて少ない異物含有量が求められる。ポリカーボネート樹脂に含有 50

される異物は、原料および反応系外から混入する異物と、反応装置および反応後の高粘度物質の流路内で発生する異物とに分類でき、前者に対しては、原料異物濾過フィルターや、反応系の密閉性を向上させることにより異物混入防止策がなされている。一方、後者に対しては、重合で得られたポリカーボネート樹脂を、濾過フィルター（以後、ポリマーフィルターと称する）で濾過し異物を除去することが行われている。

特に、環境的観点や経済的観点から期待されている溶融法ポリカーボネート樹脂の場合、重合条件が高温、長時間であり、アルカリ金属化合物を始めとするエステル交換触媒が使用されるため、反応装置および反応後の高粘度物質の流路内で異物を生成しやすく、ポリマーフィルターによる異物除去は重要な役割を演じている。

ポリカーボネートの濾過において目開きの小さいフィルターエレメントを用いることにより異物の少ないポリカーボネートが得られることは当然と考えられがちであるが、実際には目開きを減少させて行くと逆に得られるポリマーの品質が低下することが生じる。これはポリマーの滞留によりゲルを生成しやすいというポリカーボネートの特徴と密接な関係があり、目開きを小さくすることでフィルターエレメントの滞留部分を増加させるために生じる現象である。このため、目開きの小さなフィルターエレメントを使用して、濾過精度を高めるためには特別な技術の開発が不可欠である。

これに対し、光学用途に使用するポリマーの濾過に関しては、特開昭63-91231号公報にポリフェニレンエーテルと芳香族ビニルポリマーよりなる組成物の異物除去方法として濾過精度1~10 μ mの焼結金属フィルターを用いてポリマーを濾過することやフィルターとしてディスク状のものも使用できることが記載されている。しかしながら、対象とするポリマーが異なることもあり、フィルター内でのポリマー劣化を防ぐ方策は何ら記載されていない。また、特開平5-239334号公報には、溶融法で製造したポリカーボネートが溶融状態にある間に添加剤を添加混練した後、ポリマーフィルターで濾過する方法が記載されている。この方法では再溶融を必要とせず、熱履歴が軽減されるために異物発生が軽減され、また、添加剤を含むため再溶融に伴うポリマー劣化が軽減されることが示されている。しかしいずれもポリマー再溶融時のポリマー劣化を防ぐ技術であり、ポリマーフィルター内でのポリマー劣化を防ぐ技術は示されていない。

従って、ポリカーボネートをポリマーフィルターで濾過する際の分子量低下、着色あるいは異物生成等の問題を解決し、目開きの小さいポリマーフィルターを使用して異物の少ないポリカーボネートを得る技術はいまだに解決されていない課題であり、異物の少ないポリカーボネートを用いた品質の優れた成形物や組成物が求められている。

発明の開示

本発明の目的は、ポリマーフィルター内部でのポリカーボネートの劣化を防止し、着色、黒色異物、ゲルの生成が抑制されたポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

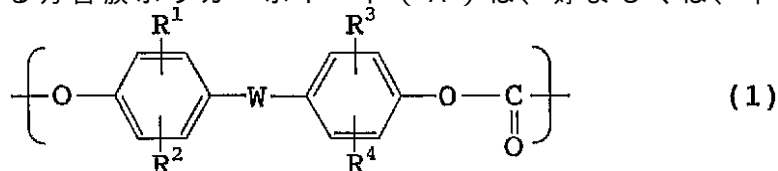
本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、

(A) 外径が15インチ以下であり、内径/外径の比が1/7以上であり、目開きが40 μ m以下であるディスクフィルターエレメントの複数枚の積み重ねからなるフィルターで、溶融状態で濾過して得られた、粘度平均分子量が少なくとも10,000の芳香族ポリカーボネート、並びに

(B) 無機充填剤(B1)およびポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(B2)よりなる群から選ばれる少なくとも1種よりなる樹脂組成物によって達成される。

発明の実施の形態

本発明における芳香族ポリカーボネート(A)は、好ましくは、下記式(1)



ここで、R¹、R²、R³およびR⁴は互いに独立に水素原子、炭素数1~10のアルキ

ル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基または炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基でありそして W は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 10 のアルキリデン基、炭素数 6 ~ 10 のシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のシクロアルキリデン基、炭素数 8 ~ 15 のアルキレン - アリーレン - アルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基またはスルホン基である、

で表される繰返し単位から主としてなる。

炭素数 1 ~ 10 のアルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。その例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル等を挙げることができる。炭素数 6 ~ 10 のアリール基としては、例えばフェニル、トリル、クミル、ナフチル等を挙げることができる。炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基としては、例えばベンジル、2 - フェ

10

ネチル、2 - メチル - 2 - フェニルエチル等を挙げることができる。
R¹、R²、R³ および R⁴ としては、互いに独立に、水素原子、メチル基および t - ブチル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

また、W の定義も上記のとおりである。

炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。その例としては、メチレン、1, 2 - エチレン、1, 3 - プロピレン、1, 4 - ブチレン、1, 10 - デシレン等を挙げることができる。

炭素数 2 ~ 10 のアルキリデン基としては、例えばエチリデン、2, 2 - プロピリデン、2, 2 - ブチリデン、3, 3 - ヘキシリデン等を挙げることができる。

炭素数 6 ~ 10 のシクロアルキレン基としては、例えば 1, 4 - シクロヘキシレン、2 -

20

イソプロピル - 1, 4 - シクロヘキシレン等を挙げることができる。

炭素数 6 ~ 10 のシクロアルキリデン基としては、例えばシクロヘキシリデン、イソプロピルシクロヘキシリデン等を挙げることができる。

炭素数 8 ~ 15 のアルキレン - アリーレン - アルキレン基としては、例えば m - ジイソプロピルフェニレン基などが挙げられる。

W としては、シクロヘキシリデン基、2, 2 - プロピリデン基が好ましく、2, 2 - プロ

ピリデン基が特に好ましい。

芳香族ポリカーボネートは、上記式 (1) で表される繰返し単位を全繰返し単位に基づき

50 モル % 以上、好ましくは 70 モル % 以上、特に好ましくは 80 モル % 以上で含有する。上記式 (1) で表される繰返し単位以外の、場合により含有されていてもよい繰返し単位は以下の説明から当業者は理解できるであろう。

30

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネートは、好ましくは、主たる末端基がアリールオキシ基とフェノール性水酸基とより成り、かつフェノール性末端基濃度が、好ましくは 50

モル % 以下、より好ましくは 40 モル % 以下、さらに好ましくは 30 モル % 以下を占めるものが望ましい。かかる量比でフェノール性末端基を含有することにより、本発明の目的をより一層好適に達成することができ、組成物の成形性例えば金型汚れ性、離型性もまた向上する。

フェノール性末端基濃度を 5 モル % より減少させても該樹脂のさらなる物性の向上は少ない。またフェノール性末端基濃度を 50 モル % 以上導入したときは、本発明の目的達成に好ましくない。

40

アリールオキシ基としては炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基で置換されたフェニルオキシ基あるいは無置換フェニルオキシ基が好ましく用いられる。樹脂熱安定性の点から置換基としては、第 3 級アルキル基、第 3 級アラルキル基あるいはアリール基が好ましい。

好ましいアリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、4 - t - ブチルフェニルオキシ基、4 - t - アミルフェニルオキシ基、4 - フェニルフェニルオキシ基、4 - クミルフェニルオキシ基を挙げることができる。

芳香族ポリカーボネート (A) としては相当する芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを出発物質として溶融重縮合せしめて得られたものが好ましい。

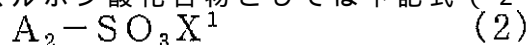
また、芳香族ポリカーボネート (A) は、粘度平均分子量が少なくとも 10, 000、好

50

00である。その重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は、樹脂流動性および転写性の観点から好ましくは3.6~1.8であり、より好ましくは3~2である。

本発明の芳香族ポリカーボネート(A)は1)スルホン酸化合物、2)リン化合物、3)脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルおよびその他の添加剤を含むことができる。

本発明で使用されるスルホン酸化合物としては下記式(2)

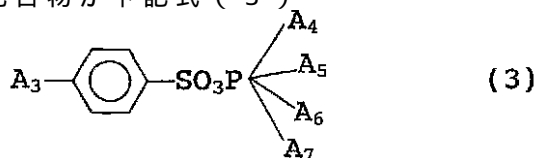


ここで、A₂は置換基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、

X¹はアンモニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンである

で表されるスルホン酸化合物が好適である。これを添加することで、熔融法でポリカーボネートを製造した場合は重縮合触媒として使用したアルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物の活性を低下もしくは失活させることができ、色相、耐熱性、耐加水分解性等の品質に優れたポリカーボネートを得ることができる。従って、熔融重合で得られたポリカーボネートを使用する場合、スルホン酸化合物を添加することが特に有効である。

中でも、スルホン酸化合物が下記式(3)



ここで、A₃、A₄、A₅、A₆およびA₇は、互いに独立に、炭素数1~20の1価の炭化水素基である

で表されるスルホン酸ホスホニウム塩はその効果が大きいので、特に好ましい。

このようなスルホン酸化合物は、ポリカーボネート製造時のエステル交換による重縮合触媒の失活剤として機能し、ポリマーの熱安定性を高める。

これらのスルホン酸化合物としては、特開平8-59975号公報記載のような公知の触媒失活剤が有効に使用される。この中でも、スルホン酸のアンモニウム塩、スルホン酸のホスホニウム塩が好ましい。さらには、ドデシルベンゼンスルホン酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩、パラトルエンスルホン酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩やベンゼンスルホン酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩も好ましく使用される。

本発明においては、これらのうちでも、特にドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、パラトルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩は効果が良好であり最適である。

このようなスルホン酸化合物は単独でポリカーボネートに添加してもよく、水と触媒失活剤の混合液としてポリカーボネートに添加してもよい。

熔融重縮合により得られたポリカーボネートに対するスルホン酸化合物からなる触媒失活剤の添加量は、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物より選ばれた前記主重縮合触媒1モル当り、好ましくは0.5~50モルの割合で、より好ましくは0.5~10モルの割合で、さらに好ましくは0.8~5モルの割合である。これは通常、ポリカーボネートに対し0.1~500ppmの割合で使用することに相当する。

本発明に使用されるリン化合物としては、例えばリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、リン酸エステルおよび亜リン酸エステルを挙げることができる。

このようなリン酸エステルの具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルペンタエリスリチルジホスフェートのときトリアルキルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェートのときトリシクロアルキルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェートのときトリアリールホスフェート等を挙げることができる。

また、亜リン酸エステルとしては、下記式(4)で表される化合物を挙げることができる

10

20

30

40

50



式中、Rは脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。3個のRは同一であっても異なってもよい。

上記式(4)で表される化合物の具体例として、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリスチアールホスファイトのごときトリアルキルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイトのごときトリシクロアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-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)ホスファイトのごときトリアリールホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトのごときアリールアルキルホスファイト等を挙げることができる。さらに、亜リン酸エステルとして、ジステアリルペンタエリスリチルジホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイト等を用いることもできる。

10

これらの化合物は単独で、あるいは組合せて用いることができる。これらのうちリン化合物として、上記式(4)で表される亜リン酸エステルが好ましく、特に芳香族亜リン酸エステルが好ましく用いられる。

20

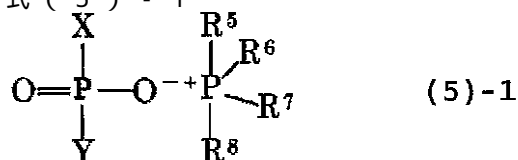
本発明ではリン化合物は、ポリカーボネート100重量部に対し、好ましくは0.0001~0.1重量部、より好ましくは0.001~0.05重量部の量で添加しうる。上記範囲を逸脱するとリン化合物の添加効果が十分に発現しないか、もしくはポリマー品質へ悪影響をおよぼす等の問題が生じることがあるので、好ましくない。

本発明において、リン化合物として特定ホスホニウム塩を用いることができる。このような特定ホスホニウム塩は、例えばリン酸ホスホニウム塩、ホスホン酸ホスホニウム塩、縮合リン酸ホスホニウム塩、亜リン酸ホスホニウム塩、亜ホスホン酸ホスホニウム塩および硼酸ホスホニウム塩である。これらは1種または2種以上で用いられる。

本発明に用いる特定ホスホニウム塩の配合量は、好ましくは、芳香族ポリカーボネート100重量部当り、リン原子の合計として、好ましくは $0.01 \times 10^{-4} \sim 30 \times 10^{-4}$ 重量部の範囲であり、より好ましくは $0.005 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$ 重量部の範囲で、さらに好ましくは $0.01 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-4}$ 重量部の範囲で、特に好ましくは $0.05 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-4}$ 重量部の範囲である。

30

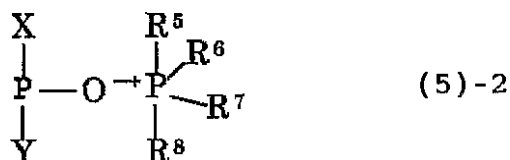
上記リン酸ホスホニウム塩、縮合リン酸ホスホニウム塩およびホスホン酸ホスホニウム塩としては、例えば下記式(5)-1



40

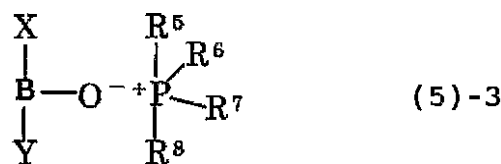
で表される化合物が挙げられる。

また、亜リン酸ホスホニウム塩および亜ホスホン酸ホスホニウム塩としては、例えば下記式(5)-2



で表される化合物が挙げられる。

さらに、硼酸ホスホニウム塩としては、例えば下記式(5)-3

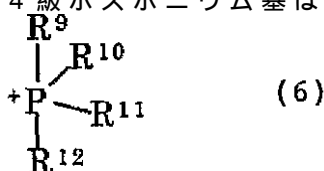


で表される化合物が挙げられる。

上記式(5) - 1、(5) - 2および(5) - 3中、 $R^5 \sim R^8$ は、互いに独立に炭素数1～10の炭化水素基を表し、 X 、 Y は互いに独立に、ヒドロキシ基、下記式(6)で表される第4級ホスホニウム塩、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数4～20のシクロアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～20のアラルキルオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基を表す。

10

すなわち、 X 、 Y における第4級ホスホニウム基は下記式(6)



式中 $R^9 \sim R^{12}$ は上記 $R^5 \sim R^8$ の定義に同じ

で表される特定構造を有する一群のホスホニウム塩化合物より選択される少なくとも1種である。

20

式(5) - 1で表されるホスホニウム塩類としては、具体的には、リン酸トリホスホニウム塩、リン酸1水素ジホスホニウム塩、リン酸2水素ホスホニウム塩、ホスホン酸ジホスホニウム塩およびホスホン酸1水素ホスホニウム塩が挙げられる。式(5) - 2で表されるホスホニウム塩類としては、具体的には、亜リン酸トリホスホニウム塩、亜リン酸1水素ジホスホニウム塩、亜リン酸2水素ホスホニウム塩、亜ホスホン酸ジホスホニウム塩および亜ホスホン酸1水素ホスホニウム塩が挙げられる。また式(5) - 3で表される硼酸ホスホニウム塩としては、具体的には、硼酸トリホスホニウム塩、硼酸1水素ジホスホニウム塩、硼酸2水素ホスホニウム塩および1有機基置換ヒドロキシボランホスホニウムが挙げられる。

これらの特定ホスホニウム塩等のうち、リン酸トリス(テトラメチルホスホニウム)、リン酸トリス(テトラブチルホスホニウム)、リン酸1水素ビス(テトラメチルホスホニウム)、リン酸1水素ビス(テトラブチルホスホニウム)、リン酸2水素テトラメチルホスホニウム、リン酸2水素テトラブチルホスホニウム、ベンゼンホスホン酸ビス(テトラメチルホスホニウム)、フェニルホスホン酸1水素(テトラブチルホスホニウム)、亜リン酸トリス(テトラメチルホスホニウム)、亜リン酸トリス(テトラブチルホスホニウム)、亜リン酸1水素ビス(テトラメチルホスホニウム)、亜リン酸1水素ビス(テトラブチルホスホニウム)、亜リン酸2水素テトラメチルホスホニウム、亜リン酸2水素テトラブチルホスホニウム、フェニル亜ホスホン酸ビス(テトラメチルホスホニウム)、フェニル亜ホスホン酸ビス(テトラブチルホスホニウム)、硼酸トリス(テトラメチルホスホニウム)、硼酸トリス(テトラブチルホスホニウム)、硼酸1水素ビス(テトラメチルホスホニウム)、硼酸1水素ビス(テトラブチルホスホニウム)、硼酸2水素テトラメチルホスホニウムおよび硼酸2水素テトラブチルホスホニウムを特に好ましいものとして挙げる事ができる。

30

40

上記のごときホスホニウム塩のうち、酸性ホスホニウム塩すなわち酸性リン酸ホスホニウム塩、酸性ホスホン酸ホスホニウム塩、縮合酸性リン酸ホスホニウム塩、酸性亜リン酸ホスホニウム塩、酸性亜ホスホン酸ホスホニウム塩および酸性硼酸ホスホニウム塩が好ましい。

本発明では、さらに、これらの特定ホスホニウム塩と共に、硫酸酸性ホスホニウム塩および亜硫酸酸性ホスホニウム塩のごとき酸性ホスホニウム塩を所望により併用することができる。

50

また本発明の目的を損わない範囲で、所望により、特定ホスホニウム塩のうちのリン酸酸性ホスホニウム塩あるいはそのエステルモノあるいはジアルカリ金属塩、中性リン酸ホスホニウム塩、中性スルホン酸ホスホニウム塩、中性硫酸ホスホニウム塩あるいは中性亜硫酸ホスホニウム塩等を配合することもできる。かかるホスホニウム塩の添加は、付加的に組成物の難燃性を向上せしめる効果もみられる。

かかるモノあるいはジアルカリ金属塩の使用量は、例えば該化合物中のリン分の合計が使用される特定リン酸酸性ホスホニウム塩中のリン分合計に対して、0.001~50重量%となる範囲である。好ましくは、同じ基準に対し、0.01~30重量%、さらに好ましくは、0.05~10重量%の範囲である。かかるホスホニウム塩の添加は、付加的に組成物の難燃性を向上せしめる効果もみられる。

本発明に使用される脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルは組成物の離型性を高める働きを行う。このような脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルとしては多価アルコールと炭素数10~22の飽和あるいは不飽和高級脂肪酸エステルが好ましい。また、かかるエステルは、好ましくはHLB値3~7、より好ましくは3~6のHLBを有する。HLB3~6の部分エステルを特定ホスホニウム塩と併用した場合、離型性を向上させる効果および金型汚れの低減効果が大きい。

HLB値とは、例えば「界面活性剤」(講談社)著;北原文男ほか3名;p24に記載されるよう、hydrophile-lipophile balanceの略であり、親水、疎水バランスの意である。

かかるバランスを満足する部分エステルとしては、飽和あるいは不飽和の脂肪族モノ、ジ、あるいはトリカルボン酸と飽和あるいは不飽和の多価アルコールとの部分エステルが挙げられる。かかる多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブテンジオール、ジエチレングリコールのごとき飽和あるいは不飽和の2価のアルコール、グリセリン、トリメチロールプロパンのごとき飽和あるいは不飽和の3価のアルコール、ペンタエリスリトールのごとき飽和あるいは不飽和の4価のアルコール、または5価以上の飽和あるいは不飽和の多価アルコールが挙げられる。

具体的には、高級脂肪酸として、例えば線状カルボン酸であるラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸および分岐カルボン酸であるイソデカン酸、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソパルチミン酸、イソステアリン酸、イソアラキシン酸、その他不飽和カルボン酸であるオレイン酸、リノール酸、リノレン酸、5,8,11,14-エイコサテトラエン酸、4,7,10,13,16,19-ドコサヘキサエン酸等を挙げることができる。

また、多価アルコール類としては、例えばプロピレングリコール、グリセリン、2,2-ジヒドロキシペルフルオロプロパノール、ネオペンチレングリコールおよびペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン等を挙げることができる。

これらの多価アルコールと高級脂肪酸からの部分エステルとしては、例えばエチレングリコールモノステアレート、エチレングリコールモノオレート、プロピレングリコールモノオレート、プロピレングリコールモノベヘネート、プロピレングリコールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノイソステアレート、グリセロールモノラウレート、グリセロールモノオレート、グリセロールモノパルミテート、グリセロールモノアセトステアレート、グリセロールモノバチルエーテル、トリメチロールプロパンジステアレートおよびネオペンチレングリコールモノステアレート等が挙げられる。

かかるエステルの好ましい配合量は、芳香族ポリカーボネート100重量部当り好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-1}$ 重量部、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$ 重量部、特に好ましくは $6 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 重量部の範囲である。上記範囲外の配合量では本発明の目的に不都合な場合が発生することがあり好ましくない。

そのほか、以下に例示するその他の離型剤を所望により併用してもよい。

1)天然、合成パラフィンワックス類、ポリエチレンワックス、フルオロカーボン類のごとき炭化水素系離型剤、2)ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸のごとき高級脂肪酸あるいはオキシ脂肪酸のトリメチロールプロパンのごとき脂肪酸系離型剤、3)エチレン

10

20

30

40

50

ビスステリルアミドなどの脂肪酸アミド、エルカ酸アミドのごときアルキレンビス脂肪酸アミド類等の脂肪酸アミド系離型剤、4)ステアリルアルコール、セチルアルコールのごとき脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール類等のアルコール系離型剤、および5)ポリシロキサン類を挙げることができる。

かかるその他の離型剤の配合量は、ポリカーボネート100重量部に対し、0.0001~0.1重量部が好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明に使用することができるその他の添加剤としては特に制限はないが、例えば加工安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、金属石鹸類、造核剤、帯電防止剤、難燃剤、防黴剤、着色剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス等の添加剤を挙げることができる。

加工安定剤としては、例えば、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレート等が挙げられる。

光安定剤としては、例えば、2-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(, -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾールのごときベンゾトリアゾール系化合物、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンのごときベンゾフェノン系化合物、2,4-ジ-t-ブチルフェニル、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートのごときヒドロキシベンゾフェノン系化合物、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートのごときシアノアクリレート系化合物等の紫外線吸収剤、ニッケルジブチルジチオカーバメート、[2,2'-チオビス(4-t-オクチルフェノラート)]-2-エチルヘキシルアミンニッケルのごときニッケル系クエンチャー等が挙げられる。

金属不活性化剤としては、例えば、N,N'-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン等が挙げられる。金属石鹸類としては、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ニッケル等が挙げられる。

また、造核剤としては、例えば、ジ(4-t-ブチルフェニル)ホスホン酸ナトリウム、ジベンジリデンソルビトール、メチレンビス(2,4-ジ-t-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム塩のごときソルビトール系、リン酸塩系化合物が挙げられる。

帯電防止剤としては、例えば、(-ラウラミドプロピル)トリメチルアンモニウムメチルサルフェート等の第4級アンモニウム塩系、アルキルホスフェート系化合物が挙げられる。

難燃剤としては、例えばトリス(2-クロロエチル)ホスフェートのごとき含ハロゲンリン酸エステル類、ヘキサプロモシクロドデカン、デカプロモフェニルオキサイドのごときハロゲン化物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウムのごとき金属無機化合物類およびこれらの混合物等が挙げられる。

上記の1)スルホン酸化合物、2)リン化合物、3)脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルおよびその他の添加剤を芳香族ポリカーボネート(A)に添加する方法については特に制限はなく、各成分の配合順序も任意である。すなわち、熔融状態にある芳香族ポリカーボネートに、1)スルホン酸化合物、2)リン化合物、3)脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルおよびその他の添加剤を加えて混練後、本発明の方法に従ってポリマーフィルターで濾過してもよく、また、芳香族ポリカーボネートを本発明の方

10

20

30

40

50

法に従って濾過した後、上記の添加剤を添加、混練してもよく、また、例えば1)スルホン酸化合物等の一部の添加剤を芳香族ポリカーボネートに加えて混練後、本発明の方法に従ってポリマーフィルターで濾過し、次いで残りの添加剤を添加、混練してもよい。さらに、ポリマーフィルターで濾過したポリカーボネートを一旦ペレット化した後、添加剤を添加してもよく、ポリマーフィルターで濾過したポリカーボネートが熔融状態にある間に添加剤を加えて混練してもよい。

熔融状態の熱履歴時間および再熔融回数を減らすという点からは、熔融重縮合で得られた熔融状態のポリカーボネートにスルホン酸化合物、リン化合物、脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルおよびその他の添加剤を添加・混練し、次いで本発明のポリマーフィルターに供給し濾過することが好ましい。

10

また、添加剤を添加、混練するための設備としては二軸押出機などの公知の設備を使用することができる。添加剤混練設備に供給する1)スルホン酸化合物、2)リン化合物、3)脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルおよびその他の添加剤の形態は熔融状態であってもよく、適当な溶剤に溶解した溶液であってもよく、分散したエマルジョンであってもよく、ポリカーボネートに分散したマスター粉体でもよく、ポリカーボネートのマスターポリマーでもよい。さらに、後述するポリカーボネート以外の樹脂との組成物を作成する場合はこれらの樹脂を媒体としたマスター粉体やマスターポリマーを使用することもできる。

これらの添加剤はその形態に応じて公知の定量的供給方法で供給することができる。例えば、熔融液や溶液などの液体の場合はプランジャーポンプやダイアフラムポンプやギヤポンプなどが使用できる。マスターパウダーなどの固体の場合は定量供給器とサイドフィーダーとを組合せた設備などが好ましく使用できる。

20

本発明の芳香族ポリカーボネート組成物の好ましい態様は、

(i) 外径が15インチ(38.1cm)以下であり、内径/外径の比が1/7以上であり、目開きが40 μ m以下であるディスクフィルターエレメントの複数枚の積み重ねからなるフィルターで、熔融状態で濾過して得られた、粘度平均分子量が10,000以上の芳香族ポリカーボネート、好ましくは、芳香族ポリカーボネート100重量部当り1)スルホン酸化合物を $0.1 \times 10^{-4} \sim 500 \times 10^{-4}$ 重量部含有しそして2)リン化合物を $1 \times 10^{-4} \sim 1000 \times 10^{-4}$ 重量部、好ましくは $10 \times 10^{-4} \sim 500 \times 10^{-4}$ 重量部含有し、そして3)脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸とのエステルを $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-1}$ 重量部、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$ 重量部をさらに含有するもの、および(B)無機充填剤(B1)および/またはポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(B2)よりなる組成物である。

30

本発明組成物は、前述の1)スルホン酸化合物、2)リン化合物、3)脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸とのエステル等の添加剤を含有するかまたは含有しない芳香族ポリカーボネートに無機充填剤(B1)および/またはポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(B2)を添加・混練することにより得られる。

本発明の組成物は、上記(A)成分100重量部に対し、好ましくは、上記(B)成分を1~300重量部で含有することができる。

本発明の組成物は、具体的には、下記3つの態様を包含する。

40

(i) ポリカーボネート(A)および無機充填剤(B1)よりなる樹脂組成物。

(ii) ポリカーボネート(A)およびポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(B2)よりなる樹脂組成物。

(iii) ポリカーボネート(A)、無機充填剤(B1)およびポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(B2)よりなる樹脂組成物。

このようにして得られたポリカーボネート組成物は使用したポリカーボネートが従来のポリカーボネートと比較して優れた色相や低い異物含有量を有するという特性を反映し、優れた色相と成形性とを有し、機械的強度に優れた成形物を与える。

無機充填剤(B1)としては例えばタルク、マイカ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、酸化チタンのごとき板状または粒状の無機フィラーやガラス繊維、ガラス

50

ミルドファイバー、ワラストナイト、カーボン繊維、アラミド繊維、金属系導電性繊維のごとき繊維状フィラーおよび架橋アクリル粒子、架橋シリコン粒子のごとき有機粒子を挙げることができる。これら無機フィラーや有機フィラーの配合量は、上記態様(i)においては、芳香族ポリカーボネート100重量部に対して1~150重量部が好ましく、3~100重量部がさらに好ましい。

また、上記のごとき無機フィラーはシランカップリング剤等で表面処理されていてもよい。この表面処理により、芳香族ポリカーボネートの分解が抑制されるなど良好な結果が得られる。

本発明の組成物に使用されるポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(B2)としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエンのごときポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートのごときポリエステル樹脂、非晶性ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、HIPS(高衝撃強度ポリスチレン)、アクリロニトリル/スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)、ポリメタクリレート樹脂等が挙げられる。これらの中でもABS樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートのごときポリエステル樹脂、ポリプロピレン、AS樹脂、HIPS、ポリブタジエンが好ましく、特にABS樹脂とポリエステル樹脂が好ましい。

本発明において、これらポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(B2)の配合量は、上記態様(ii)において、芳香族ポリカーボネート(A)100重量部に対して10~150重量部が好ましく、20~100重量部がさらに好ましい。

また、上記態様(iii)においては、無機充填剤およびポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂の配合量は、ポリカーボネート(A)100重量部に対し、好ましくは無機充填剤(B1)が1~150重量部でありそしてポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(B2)が10~150重量部である。より好ましくは、無機充填剤(B1)が3~100重量部でありそしてポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(B2)が20~100重量部である。また、無機充填剤(B1)と熱可塑性樹脂(B2)は、(B1)成分100重量部に対し(B2)成分が20~3,000重量部であるのが好ましい。

組成物作成において、芳香族ポリカーボネートは前述のスルホン酸化合物を始めとする各種の添加剤を含むものも含まないものも好ましく使用できるが、得られた組成物に必要な応じ前記スルホン酸化合物や各種添加剤を前記添加方法に準じて添加することもできる。本発明の組成物に使用される芳香族ポリカーボネートは、好ましくは粘度平均分子量が10,000~100,000の範囲にある。より好ましい粘度平均分子量は10,000~50,000である。

さらに、本発明の組成物に使用される芳香族ポリカーボネートは、溶融状態で外径が15インチ(38.1cm)以下であり、内径/外径の比が1/7以上であり、目開きが40μm以下であるディスクフィルターエレメントの複数枚の積み重ねからなるフィルターで溶融状態で濾過して得られたポリカーボネートであり、さらに、該濾過が次の条件の内、少なくとも1つを満足させて行われたものであることが好ましい。

- 1) 濾過差圧が20kg/cm²以上である条件。
- 2) フィルターの単位面積(m²)当りのポリカーボネート処理量(kg/hr)を50kg/m²/hr以上とした条件。
- 3) 下記式

$$V/W=0.2\sim 10$$

ここで、Vはフィルター内有効容積(1)でありそしてWはポリマー濾過流量(L/min)である、

で表されるフィルター内滞留時間(V/W)の条件。

- 4) 下記式

$$\frac{W}{A'} \times 1,000 = 1 \sim 10,000 \text{ cm/min}$$

ここで、Wはポリマー濾過流量(L/min)でありそしてA'はフィルター内の最大ポリマー流路面積(cm²)である

で表されるフィルター内ポリマーの最低流速の条件。

5)隣接して積み重ねられているディスクフィルターエレメント間の対向する濾過面間の距離が5mm以下である条件。

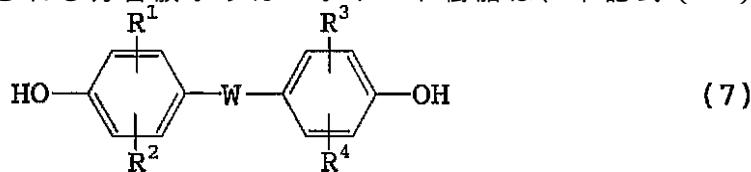
上記条件以外で濾過して得られた芳香族ポリカーボネートあるいは濾過を行わない芳香族ポリカーボネートは異物を多く含み、また、濾過操作において芳香族ポリカーボネートの劣化が生じるため、成形加工時の安定性不良に加えて、高湿条件化および成型品の長期使用時の機械的物性の安定性不良、とりわけ耐衝撃性の悪化や低下が著しく、品質の劣った組成物を与える。

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネート(A)は、好ましくは1kg当り最大で50個しかゲルを含有せず、さらに好ましくは最大で30個しかゲルを含有しない。このようなゲルの大きさは少なくとも20μmの相当直径を有する。

また、芳香族ポリカーボネート(A)が芳香族モノヒドロキシ化合物を最大で200ppmそしてジアリールカーボネートを最大で200ppmでしか含有しない。

次に、本発明の芳香族ポリカーボネート組成物の製造法について説明する。

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂は、下記式(7)



式中、R¹、R²、R³、R⁴およびWの定義は上記式(1)に同じである。で表される芳香族ジヒドロキシ化合物から主としてなるジヒドロキシ化合物と、カーボネート結合形成性前駆体とを溶液法または熔融法で反応させて製造される。これらの内、熔融重合法は重合槽から直接熔融状態で芳香族ポリカーボネートを得ることができ、ポリマーの再熔融が不要であること、さらには熔融重合法の場合、高温で重合が行われ、ゲル等の異物を重合過程で生じる可能性が界面重合法よりも大きいことから、本発明の効果が明確に得られやすい。

従って、熔融法により本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するのが好ましい。

このような芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシフェニル-1,1'-m-ジイソプロピルベンゼンなどのビス(4-ヒドロキシアリール)アルカン類；1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2,2',2'-テトラヒドロ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビス-[1H-インデン]-6,6'-ジオール、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類；4,4'-ジヒドロキシジフェニル-3,3'-イサチンなどのジヒドロキシジアリールイサチン類、3,6-ジヒドロキシ-9,9-ジメチルキサンテンなどのジヒドロキシジアリールキサンテン類；レゾルシン、5-フェニル

レゾルシン、2 - t - ブチルヒドロキノン、2 - フェニルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類および4, 4' - ジヒドロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類が挙げられる。

中でも2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(以下BPAということがある。)はモノマーとしての安定性、さらにはそれに含まれる不純物の量が少ないものの入手が容易であることから好ましい。

本発明においては、ガラス転移温度の制御、流動性の向上、屈折率のアップ、あるいは複屈折の低減等、光学的性質の制御等を目的として、各種モノマーを必要に応じて、芳香族ポリカーボネート中に1種あるいは2種以上共重合させることが可能である。これらの具体例としては、例えば、1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、1, 10 - デカンジオール、3, 9 - ビス(1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、ジエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールのごとき脂肪族ジヒドロキシ化合物；テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸のごときジカルボン酸あるいはp - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸、乳酸のごときオキシ酸が挙げられる。

カーボネート結合形成性前駆体としては、溶液法では、例えばホスゲンのごときハロゲン化カルボニルおよびハロホーメート化合物が挙げられる。熔融法では、例えば芳香族炭酸ジエステル、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等が挙げられる。その他ジメチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等も所望により使用できる。これらの内、ジフェニルカーボネート(以下DPCということがある。)が反応性、得られる樹脂の着色に対する安定性、さらにはコストの点よりも好ましい。

固相重合法では、上記の溶液法または熔融法で製造された分子量の小さなポリカーボネートオリゴマーを結晶化させ、高温、所望により減圧下、固体状態で重合を進めてポリカーボネート樹脂を得ることができる。このようにして得られたポリカーボネート樹脂も同様に好ましく使用することができる。

ポリカーボネートの製造時にカーボネート結合形成性前駆体と共に、エステル結合形成性前駆体を併用することにより製造された、エステル結合を含有するポリエステルカーボネートも本発明で対象とする芳香族ポリカーボネートとして使用できる。

かかるエステル結合形成性前駆体としては、ジカルボン酸あるいはジカルボン酸誘導体が挙げられる。これらの具体例としては、例えばテレフタル酸、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルのごとき芳香族ジカルボン酸誘導体；

コハク酸、アジピン酸、ドデカン二酸、アジピン酸クロリド、デカン二酸ジフェニル、ドデカン二酸ジフェニルのごとき脂肪族ジカルボン酸誘導体類；

1, 3 - シクロブタンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸クロリド、シクロプロパンジカルボン酸ジフェニル、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸ジフェニルのごとき脂環式ジカルボン酸誘導体類を挙げることができる。

また、上記芳香族ポリカーボネートの製造時に芳香族ジヒドロキシ化合物と共に、所望の目的を達成するため、一分子中に3個以上の官能基を有する多官能性化合物を併用することもできる。このような多官能化合物としてはフェノール性水酸基、カルボキシル基を有する化合物が好ましく使用される。かかる多官能性化合物としては、例えば1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、, , " - トリス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン、4, 6 - ジメチル - 2, 4, 6 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル) - ヘプタン - 2、1, 3, 5 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)ベンゼン、トリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

これらのうち1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、, , " - トリス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン、トリメリット酸などが好ましく使用できる。

10

20

30

40

50

芳香族ポリカーボネートの製造時、溶液法では、触媒として3級アミン、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、含窒素複素環化合物およびその塩、イミノエーテルおよびその塩、アミド基を有する化合物などが使用される。溶液法では反応の際生じる塩酸などのハロゲン化水素の捕捉剤として多量のアルカリ金属化合物あるいはアルカリ土類金属化合物が使用される。そのため、製造後のポリマー中に、こうした不純物が残留しないように十分な洗浄や精製をすることが好ましい。

溶融法および固相重合法ではエステル交換触媒が好ましく使用される。

かかる触媒としては、従来公知のエステル交換触媒を用いることができる。そのような触媒であるアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物としては例えば水酸化物、炭化水素化合物、炭酸塩、カルボン酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩、チオシアン酸塩、水素化硼素塩、リン酸水素化物、芳香族ヒドロキシ化合物塩等が挙げられる。

アルカリ金属化合物の具体例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ルビジウム、ステアリン酸セシウム、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸ルビジウム、安息香酸セシウム、硝酸セシウム、亜硝酸ルビジウム、亜硫酸カリウム、シアン酸リチウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸ルビジウム、シアン酸セシウム、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ルビジウム、チオシアン酸セシウム、水素化硼素リチウム、水素化硼素ナトリウム、水素化硼素カリウム、テトラフェニル化硼素カリウム、亜リン酸ジリチウム、次亜リン酸カリウム、リン酸水素ジリチウム、リン酸トリリチウム、ビスフェノールAのジリチウム塩、モノリチウム塩、リチウムナトリウム塩、リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、ルビジウムフェノキシド、セシウムフェノキシド、リチウム2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド、ナトリウム2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド、ルビジウム2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド、セシウム2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシドなどが挙げられる。

アルカリ土類金属化合物の具体例としては水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、酢酸バリウム、ミリスチン酸マグネシウム、安息香酸ストロンチウム、シアン酸カルシウム、シアン酸バリウム、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸バリウム等が例示される。

その使用量は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属として、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対し、好ましくは 1×10^{-8} から 5×10^{-5} 化学当量、より好ましくは 5×10^{-8} から 5×10^{-6} 化学当量にすることが有利である。上記範囲を逸脱すると、得られるポリカーボネートの諸物性に悪影響をおよぼしたりあるいはエステル交換反応が十分に進行せず、高分子量のポリカーボネートが得られ難くなる等の問題があり、好ましくない。

また、共触媒として、塩基性含窒素化合物およびまたは塩基性含リン化合物を併用するのが好ましい。

その使用量はジヒドロキシ化合物1モルに対し、好ましくは 1×10^{-5} ~ 5×10^{-3} 化学当量、より好ましくは 5×10^{-5} ~ 5×10^{-4} 化学当量にすることが有利である。上記範囲を逸脱すると、得られるポリカーボネートの諸物性に悪影響をおよぼしたりあるいはエステル交換反応が十分に進行せず、高分子量のポリカーボネートが得られ難くなる等の問題があり、好ましくない。

塩基性含窒素化合物の具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(Me_4NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(Bu_4NOH)、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド($-\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$)のごときアルキル、アリール、アルキルアリール基などを有する第4級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アセテート、テトラエチルアンモニウムフェノキシド、テトラブチルアンモニウム炭酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムエトキシドのごときアルキル、アリ

10

20

30

40

50

ール、アルキルアリアル基などを有する塩基性アンモニウム塩；トリエチルアミンのごとき第3級アミン；あるいはテトラメチルアンモニウムボロハイドライド (Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド (Bu_4NBH_4)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Me_4NBPh_4)のごとき塩基性塩などを挙げる事ができる。

また塩基性含リン化合物の具体例としては、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド (Bu_4POH)、ベンジルトリメチルホスホニウムヒドロキシド ($\text{-CH}_2(\text{Me})_3\text{POH}$)、ヘキサデシルトリメチルホスホニウムヒドロキシドのごときアルキル、アリアル、アルキルアリアル基などを有する第4級ホスホニウムヒドロキシド類；あるいはテトラブチルホスホニウムボロハイドライド (Bu_4PBH_4)、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート (Bu_4PBPh_4)のごとき塩基性塩などを挙げる事ができる。

10

上記重合法のうち、熔融重合法では次の方法で末端フェノール性末端基を減少させた芳香族ポリカーボネートを製造することが好ましい。

1) 重合原料仕込みモル比制御法；重合反応仕込み時のDPC/BPAモル比を高めることにより、例えば重合反応装置の特徴を考慮して1.01から1.10の間に設定する。
2) 末端封止法；重合反応終了時点において例えば、米国特許第5696222号明細書記載の方法に従い、上記文献中記載のサリチル酸エステル系化合物により末端水酸基を封止する。

サリチル酸エステル系化合物の使用量は封止反応前の末端水酸基、1化学当量当り、好ましくは0.8~10モル、より好ましくは0.8~5モル、特に好ましくは0.9~2モルの範囲である。かかる量比で添加することにより、末端水酸基の80%以上を好適に封止することができる。また本封止反応を行うとき、上記米国特許記載の触媒を使用するのが好ましい。末端水酸基濃度の低減は、重合触媒を失活させる以前の段階において好ましく実施される。

20

本発明では、このようにして得た芳香族ポリカーボネートを減圧処理することが好ましい。減圧処理に際しては、処理、装置は特に限定されないが、例えば減圧装置付反応器、減圧装置付押出機を用いることができる。

減圧装置付反応器は、縦型槽型反応器、横型槽型反応器のいずれでもよいが、横型槽型反応器が好ましい。減圧装置付押出機は、ベント付の一軸押出機、二軸押出機のいずれでもよい。

30

その際の圧力は、減圧処理を反応器において行う場合には、0.05~750mmHg (6.7~100, 000Pa)、特に0.05~50mmHg (6.7~6, 700Pa)とするのが好ましく、また、押出機を用いて行う場合には、1~750mmHg (133~100, 000Pa)、特に5~700mmHg (670~93, 000Pa)とするのが好ましい。

このような減圧処理は240~350で行うのが好ましく、また、反応器を用いる場合には5分~3時間程度、押出機を用いる場合には10秒~15分間程度の時間で行うのが好ましい。

ポリカーボネートを減圧処理するタイミングに特に制限はないが、エステル交換触媒の活性が保持されている状態で減圧処理を施すと重合度が変化したり、ポリマーが劣化したりする場合があるため、特に熔融重合で得られたポリカーボネートを用いる場合には前記1)スルホン酸化合物を添加・混練した後、もしくは添加・混練と同時に減圧処理を行うことが好ましい。

40

また、各種の添加剤を加える場合は添加剤の沸点に応じて、加えた添加剤がポリマー中に残存するように減圧処理のタイミングを設定することが好ましい。

このようにしてポリカーボネートに減圧処理を施すと、残留モノマーやオリゴマーや残留溶媒を低減させたポリカーボネートを得ることができる。また、減圧処理を施す際、残留モノマーやオリゴマーや残留溶媒を低減させる目的で水もしくは飽和脂肪族炭化水素、窒素等を加圧混練後減圧処理を行うことも必要に応じて実施しうる。

50

例えば、炭酸ジエステルとしてジフェニルカーボネートを用いて溶融重縮合を行った場合、減圧処理によってポリカーボネート中のジフェニルカーボネートやフェノールの残留量を減少させることができる。具体的にはこのようなジフェニルカーボネートおよびフェノールの含有量（残存量）を各々ポリマー100重量部当り、好ましくは0.1重量部以下、特に好ましくは0.02重量部以下に減少できる。

次に、このようにして得られた芳香族ポリカーボネートの濾過について説明する。本発明において、芳香族ポリカーボネートの濾過は品質の優れた組成物を得るための極めて重要な操作である。

本発明者等の研究結果によると、特定の濾過処理によって芳香族ポリカーボネートの劣化が抑制され、芳香族ポリカーボネートに含有される異物が極めて効率よく除去されることが判明した。

10

本発明におけるフィルター装置とは、芳香族ポリカーボネート中に存在する異物を濾過して除去する設備を意味し、濾過処理を施す溶融状態の芳香族ポリカーボネートをフィルターエレメントに導くための流入路と、芳香族ポリカーボネートを濾過するためのフィルターエレメントと、濾過された芳香族ポリカーボネートをフィルター外に導くための流出路と、これらを収納するための容器とより構成される。ここで、フィルターエレメントとは、フィルター装置内に収納される芳香族ポリカーボネート濾過手段である。

本発明に係るディスクフィルターエレメントと濾過装置とを図1~3を用いて説明すると次のとおりである。ただし、図1~3は例示であり、本発明はこれらの図およびこれらの図を用いる説明によって制限されるものではない。

20

図1は濾過装置の断面図であり、濾過容器1とフランジプレート2とで作られた空間内に、ディスクフィルターエレメント5がスペーサー6を間に挟んで、積み重ねられ、フィルター押え4によって、フランジプレート2に押し付けられ、固定されている。

ディスクフィルターエレメント5は図2、3に示すように、ポリマーを濾過するための濾材12とハブ13とを有し、積み重ねられた場合にハブ13が積み重なって、開口11のつながりとセンターポール7で構成される導通溝8を形成する。

センターポール7は開口11に内接する多角形や星型の断面を有するポールであり、センターポール7を通してディスクフィルターエレメント5とスペーサー6とを交互に積層することにより半径方向の積層位置を定める役割も担う。

ハブ13は、図1に示すフィルター押え4によって、互いに、またはフランジプレート2

30

に対し、押し付けられ、固定される。ポリマーはポリマー流入路3を経て、ディスクフィルターエレメント5で濾過され、導通溝8を通った濾過後のポリマーがポリマー流出路9を経て濾過装置外に出る。

図3に示すごとく、ディスクフィルターエレメント5の内部（2次側流路）には、パンチングプレート等から構成される支持板15と目の粗い金網等から構成されるリテーナー14とがあり、濾過時の圧力で2次側流路厚みBが薄く変形しないようにしてある。

隣接して積み重ねられているディスクフィルターエレメント間の対向する濾過面間の距離は、図1では距離Aで表され、ディスクフィルターエレメントの外径は距離Dで表され、ディスクフィルターエレメントの内径は距離dで表される。

本発明で使用されるディスクフィルターエレメントの濾材12は、芳香族ポリカーボネート中に存在する異物を除去するための直接的役割を担う部分であり、定められた目開きを狭いばらつきで保有することが求められ、加えて、被処理物質に対する化学的安定性と耐熱性とある程度の耐圧性とが要求される。このような濾材としては、上記要件を満たす公知の材質を好ましく使用できるが、金属の細線を織って作製した金網や、金属の短繊維を湿式や乾式で抄紙した後焼結して組織を固定した焼結金属繊維組織よりなるフィルターが最も好ましく使用される。

40

特に溶融重合で得られる芳香族ポリカーボネートの場合、重合は連続的に実施される場合が多く、かつ、重合装置とフィルター装置とが直結されている場合が多いため、フィルター装置のトラブルは重合工程の停止に繋がる場合がある。また、フィルター装置を並列で設置し切り替えて使用する場合には、切り替え時に品質変動が生じる場合が多い。このた

50

め、フィルター装置の寿命（より正確に言えばフィルターエレメントの寿命）は長い方が好ましく、複数枚積み重ねることにより大きな濾過面積を与えることができるディスクフィルターエレメントが好ましく使用される。

しかしながら、ディスクフィルターエレメントは濾過面積を多く採れるという利点がある反面、濾過面積を増すほど偏流が生じやすいと言う欠点を有している。

一方、本発明者等の検討によると、芳香族ポリカーボネートはポリエステルやポリオレフィン等と異なり酸素の侵入を遮断した状態でも長時間の熱履歴によりそれ自身が容易に分岐・架橋し、ゲルを生成すると言う特徴があることが解った。このため、フィルター装置内における偏流は芳香族ポリカーボネートの場合、フィルター装置内でのゲル生成を生じ致命的な問題となる。従って、芳香族ポリカーボネートの濾過においてディスクフィルターエレメントを有効に使用するためには偏流の問題を解決することが必要となる。

本発明者等は前記の認識に立って、その解決方法を鋭意検討した結果、ディスクフィルターエレメントの使用に当って幾つかの条件を満たすことにより偏流の問題を解決でき、これによってフィルター装置を用いてゲルや異物を含まない良好な品質の芳香族ポリカーボネートを長期にわたって取得できることを見出した。

フィルター装置およびディスクフィルターエレメントの材質は、重合して得られた芳香族ポリカーボネートに不活性であり、かつ該ポリカーボネートへの溶出成分がなければ特に限定されるものではない。一般には金属、特にステンレススチールが用いられ、例えばSUS304、SUS316等が好ましく使用される。

本発明におけるディスクフィルターエレメントの目開きとは、ディスクフィルターエレメントの濾材の開孔径であり、ディスクフィルターエレメントを通過する間に95%を捕集することができる球粒子の粒子径（直径）で定義する。

本発明においては、ディスクフィルターエレメントの目開きは40 μ m以下、好ましくは20 μ m以下、さらに好ましくは10 μ m以下である。ディスクフィルターエレメントの目開きが大きくなりすぎると、得られるポリカーボネート中の異物が増大し好ましくない。

本発明において使用するディスクフィルターエレメントはその内径と外径との比（内径/外径）が1/7以上が必要であり、好ましくは1/5以上である。内径と外径の比がこれよりも小さくなると一つのディスクフィルターエレメント内の濾過性に内周と外周とで偏りが顕著となり最外周や最内周ではゲルが生成しやすくなるので好ましくない。

なお、定義から明らかなように内径/外径の比は最大でも1を超えることはない。

上記のような偏流によるゲル発生の現象は内周よりも外周で生じやすい。このため、本発明においては上記の内径/外径比を保った状態で、さらに使用するディスクフィルターエレメントの外径を15インチ（38.1cm）以下、さらに好ましくは12インチ（30.5cm）以下にすることで一層大きな偏流防止効果が得られる。

一方、ディスクフィルターエレメントの濾過面積の観点では外径を大きくする方が有利となる。この観点からは使用するディスクフィルターエレメントの外径は4インチ（10.2cm）以上であることが望ましく、6インチ（15.2cm）以上であることがさらに好ましい。従って本発明の偏流防止と濾過面積確保を満足させるディスクフィルターエレメントとして外径が15インチ（38.1cm）以下でありかつ4インチ（10.2cm）以上のものが好ましく、外径が12インチ（30.5cm）以下でありかつ6インチ（15.2cm）以上のものがさらに好ましい。

本発明に使用するディスクフィルターエレメントの内径は上記内径/外径比を満足させるものであれば如何なるサイズを使用しても構わないが、ディスクフィルターエレメントでは濾過されたポリマーが内径に沿って設けられたセンターポール7周りのポリマー導通溝8を通して系外に排出されることが一般に行われており、過度に小さい内径は大きな流動抵抗を生じる。このため、内径としては2インチ（5.08cm）から3インチ（7.62cm）が好ましく使用される。

また、本発明においては複数枚のディスクフィルターエレメントを使用して一つのフィルター装置を構成するため、ディスクフィルターエレメント間の偏流も大きな問題となる。

10

20

30

40

50

この場合においても、濾過面積の確保と偏流の防止とは相反する関係にあり、積層枚数を増加するほど濾過面積は増大するが、ディスクフィルターエレメント間の偏流は発生しやすくなる。

本発明の濾過では、一つのフィルター装置に積み重ねて収納されるディスクフィルターエレメントは500枚以下にすることが好ましく、200枚以下にすることがさらに好ましい。積み重ね枚数がこの値以上になるとディスクフィルターエレメント間の偏流が顕著となり、得られるポリマーの品質が低下すると共に、フィルター装置寿命もかえって低下する場合があります好ましくない。

本発明においてディスクフィルターエレメント間の偏流および一つのディスクフィルターエレメント内での偏流を防止するためにディスクフィルターエレメントを積み重ねる間隔も重要である。この積み重ね間隔としては実質的に5mm以下が好ましい。また、無限に積み重ね間隔を狭めることも好ましくなく、基本的には次の考えに基づき積み重ね間隔の下限を決定することが好ましい。

濾過面を境に濾過前のポリマーが流れる流路を1次側流路、濾過後のポリマーが流れる流路を2次側流路とすると、積み重ねられたディスクフィルターエレメントでは隣接するディスクフィルターエレメントの間に1次側流路が形成され、ディスクフィルターエレメントの内部に2次側流路が形成される。この時、1次側流路が狭いと、言い換えると積み重ね間隔がディスクフィルターエレメントの内部に形成された流路より狭いと、ポリマーは、ディスクフィルターエレメント間の1次側流路の内周部にまで達しないうちに、その外周部から濾過層を通り、2次側流路を流れがちとなり、ディスクフィルターエレメントの内周部にデッドスペースを生じゲルを生成する。また、1次側流路が広すぎるとこの逆の現象が生じディスクフィルターエレメントの外周部にゲルを生成し品質劣化とフィルター装置寿命の低下を引き起こす。従って、1次側流路と2次側流路との流動抵抗が等しいことが理想であり、このため、積層間隔は使用するディスクフィルターエレメントの内部に設けられた2次側流路厚みと略等しくすることが一つの基準として用いられる。具体的には積層間隔と、使用するディスクフィルターエレメントの内部に設けられた2次側流路厚みとの差異が、2次側流路厚みの $\pm 20\%$ 以内にあることが望ましい。なお、2次側流路厚みとは図3のBの厚さを意味する。

下限としては、工作精度等を考えると0.5mmが望ましい。

なお、本発明において「隣接して積み重ねられているディスクフィルターエレメント間の対向する濾過面間の距離が5mm以下」の意味は、具体的には、次の1~3に示す通りである。

1 1組の隣接するディスクフィルターエレメントについて、図2の濾材12上でほぼ等しい相互間隔となるように10点を任意に選び、隣接するディスクフィルターエレメントの積み重ね間隔(個々の濾材12上の、各10点についての、対応するそれぞれの距離)を測定し、この測定の1組を「測定単位」と呼ぶ。従って、1つの測定単位は10点の積み重ね間隔の測定値より構成される。

2 1の測定単位について、少なくとも9点までは5mm以下であることを「合格間隔を有する測定単位」と呼ぶ。

3 一つのフィルター装置内に収納されるすべての隣接するディスクフィルターエレメントの積み重ね間隔について、上記1の測定を行った場合に、「測定単位」の全数に対する「合格間隔を有する測定単位」の数の割合が90%以上である。

このような積み重ね間隔を所定値に維持する方法に特に制限はないが、例えば図1に示すごとく、所定の積み重ね間隔と等しい厚みを有する線材で構成された放射状や同心円状のスペーサー6をディスクフィルターエレメント5の間に挟み込む方法等が使用される。図4に放射状スペーサーおよび図5に同心円状スペーサーの例を示した。

芳香族ポリカーボネートの濾過において目開きの小さいフィルターエレメントを用いることにより異物の少ない品質の優れた芳香族ポリカーボネートが得られることは当然と考えられがちであるが、実際には目開きを減少させて行くと逆に得られるポリマーの品質が低下することが生じる。これは先に述べたようにポリマーの滞留によりゲルを生成しやすい

10

20

30

40

50

と言う芳香族ポリカーボネートの特徴と密接な関係があり、目開きを小さくすることでフィルターエレメントの滞留部分を増加させるために生じる現象である。このため、目開きの小さなフィルターエレメントを使用して、濾過精度を高めるためには適切な運転条件が必要となる。

本発明においてはフィルター装置を使用する場合の差圧（フィルター装置の入り口の圧と出口の圧との差で示される値である。例えば図1ではポリマー流入路3の圧とポリマー流出路9の圧との差である。）、フィルター装置のフィルターエレメントの濾過単位面積当りの処理量、フィルター装置内の平均滞留時間、フィルター装置内のポリマー流速などを適正な値に管理することが重要であり、かくすることにより初めて目開きの小さいディスクフィルターエレメントを用いて優れた品質の芳香族ポリカーボネートを安定に製造することが可能になる。

10

本発明において、差圧を適切な値に維持することは目開きの小さいディスクフィルターエレメントの効果を発現させるために重要である。本発明における差圧は、目開きが $20\mu\text{m}$ のディスクフィルターエレメントを使用した場合は $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の差圧で操作することが好ましく、目開きが $10\mu\text{m}$ 以下のディスクフィルターエレメントを使用した場合は $40\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の差圧で操作することが好ましい。この差圧以下で操作した場合、得られるポリマーの品質は目開きの低下と共に向上せず、かえって悪化する場合があります、好ましくない。なお、差圧の上限は通常 $150\sim 200\text{kg}/\text{cm}^2$ である。

フィルター装置の操作圧力源としては一般にはギヤポンプ、スクリュウ式フィーダー、ルーダー等があるが、本発明ではその形態を限定するものではない。

20

本発明の濾過操作はポリマー温度が 350 を超えない温度で行うことが好ましく、 330 を超えない温度で行うことがさらに好ましい。

本発明において、ディスクフィルターエレメントの濾過単位面積当りの芳香族ポリカーボネート処理量を適切な値に維持することは目開きの小さいディスクフィルターエレメントの効果を発現させるための他の有効な手段である。本発明におけるディスクフィルターエレメントの濾過単位面積当りのポリカーボネート処理量とは使用するディスクフィルターエレメントの全濾過面積（ m^2 ）でディスクフィルターエレメントを通過させるポリマー量（ kg/hr ）を除いた値であり、本発明においては、この値を $50\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上とすることが好ましく、 $100\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上とすることがさらに好ましく、 $150\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上とすることが最も好ましい。ディスクフィルターエレメントの濾過単位面積当りの芳香族ポリカーボネート処理量がこの値未満になると得られるポリマーの品質悪化、特に色相の悪化やゲルの増大を招くため好ましくない。なお、単位面積当りのポリカーボネート処理量の上限は、好ましくは $1,500\sim 2,000\text{kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ である。

30

本発明においては、 V/W の値を $0.2\sim 10\text{min}$ にすることも目開きの小さいディスクフィルターエレメントの効果を発現させるために好ましい。

ここで V はフィルター装置の空間容積を表し、 W は1分間にフィルター装置を通過する芳香族ポリカーボネートの体積流量を表し、 V/W はフィルター装置を通過する芳香族ポリカーボネートの平均滞留時間を表す。 V/W がこの値未満であると濾過の操作圧が上昇し好ましくない。またこの値を超えると得られるポリマーの色相が低下し好ましくなく、極端な場合はゲルの増大を引き起こす場合もある。

40

本発明においてフィルター装置内のポリマー流速も得られる芳香族ポリカーボネートの品質を向上させるために重要な管理値である。本発明におけるフィルター装置内のポリマー流速とはフィルター装置内の平均流速を表し、濾過容器内の最大ポリマー流路面積を A （ cm^2 ）、濾過ポリマー流量を W （ L/min ）とした場合、 $W \times 1,000 / A$ （ cm/min ）で表される値である。

最大流路面積はフィルター容器内に導かれた被濾過ポリマーがフィルターに至る間に通過する流路の内、ポリマー流動方向に直角に流路面積を測定した場合に最大となる流路の断面積を意味する。具体的には、ポリマー流入路3の断面積、フィルター押え4の上面およびそれと対向するフィルター装置内壁面間に形成される流路の断面積並びに積み重ねられ

50

た複数のディスクフィルターエレメントの外周およびそれと対向するフィルター装置内壁面間に形成される流路の断面積のうち、最も大きいものが最大流路面積である。添付図面の図6の模式的説明図を参照すると、ポリマー流入路3の断面積はポリマー流入路の中心線CAに直角方向の断面積を意味する。フィルター押え4の上面およびそれと対向するフィルター装置内壁面間に形成される流路の断面積は、上記上面と壁面間の中央線CBに直角方向における流路の断面積すなわち中央線CBに直角方向の上面と壁面を結ぶ線分 a^1 、 a^2 または b^1 、 b^2 が中心線CAを回転中心軸として回転して形成する環状面の面積であって、いずれか大きい方の環状面の面積を意味する。

また、積み重ねられた複数のディスクフィルターエレメントの外周およびそれと対向する装置内壁面間に形成される流路の断面積は、流路の中央線CCに直角方向の線分 c^1 、 c^2 が中心線CAを回転中心軸として回転して形成する環状面の面積を意味する。 10

本発明においてはポリマー平均流速を $1 \sim 10,000 \text{ cm/min}$ の範囲に維持することが重要であり、好ましくは $10 \sim 8,000 \text{ cm/min}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 5,000 \text{ cm/min}$ に維持することが重要である。ポリマー平均流速が 1 cm/min 未満になると得られるポリマーの品質が悪化し好ましくない場合が多い。また $10,000 \text{ cm/min}$ を超えると濾過の操作圧が極めて高くなり好ましくない場合が多い。

本発明の組成物は、1)の方法によれば、(1)前記の芳香族ジヒドロキシ化合物から主としてなるジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとをエステル交換触媒の存在下に熔融重縮合せしめ、次いで(2)得られた粘度平均分子量が $10,000$ 以上である芳香族ポリカーボネートが熔融状態にある間に外径が 15 インチ(38.1 cm)以下であり、内径/外径の比が $1/7$ 以上であり、目開きが $40 \mu\text{m}$ 以下であるディスクフィルターエレメントの複数枚の積み重ねからなるフィルターで熔融状態で濾過し、得られた熔融状態のポリカーボネート(A)に直接、無機充填剤(B1)および/またはポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(B2)を添加し、混合することによって製造することができる。 20

工程(1)のエステル交換触媒としては、ジヒドロキシ化合物1モルに対し、(i)塩基性含窒素化合物および塩基性含リン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ 化学当量および(ii)アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物 $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-5}$ 化学当量が用いられる。

塩基性含窒素化合物および塩基性含リン化合物の具体例は前記したとおりであり、本発明の目的をより一層好ましく達成するためには、エステル交換触媒成分であるアルカリ金属化合物として、ルビジウムおよびセシウムより選択される金属化合物(以下ルビジウム金属化合物等と略称することがある)を含有する触媒を使用するのが好ましい。 30

本発明におけるこれらの重合触媒の使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モル当りアルカリ金属およびアルカリ土類金属化合物の総量として $0.01 \sim 50 \mu$ 化学当量、好ましくは $0.02 \sim 10 \mu$ 化学当量であり、さらに好ましくは $0.05 \sim 5 \mu$ 化学当量の範囲である。ルビジウム金属化合物等はルビジウム金属化合物等のみを使用することも可能であるが、その他のアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物との併用も好ましい。この場合のルビジウム金属化合物等使用量は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属化合物の総量に対し化学当量比で 0.3 以上、好ましくは 0.4 以上、さらに好ましくは 0.5 以上、特に好ましくは 0.7 以上の量比である。 40

熔融重合で得られた芳香族ポリカーボネートは前述の方法で添加剤を添加し、減圧処理を行い、ポリマーフィルターで濾過される。

工程(2)において熔融状態のポリカーボネート(A)に直接添加される、無機充填剤(B1)および/またはポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(B2)は前述したのと同じものである。

上記製造法において、上記工程(1)を熔融重縮合装置およびその直後に設置した二軸押出機とフィルターで実施しそして上記工程(2)を工程(1)の後ろに設置した熔融混練機内で実施することが工業的には望ましい。また、その際工程(2)に使用する設備としては公知の混練方法・設備を使用することができるが、複数の供給口を有する二軸ルーダ 50

ーを使用することが好ましい。

上記製造方法においては、重合で得られた溶融状態のポリカーボネートにスルホン酸化合物を始めとする前述の添加剤を添加した後、上記のごとき濾過処理を施し、一旦固化することなく、溶融状態のままルーダーに供給して無機充填剤（B1）や芳香族ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂（B2）と混練する。この製造方法は、芳香族ポリカーボネートの熱履歴を減少させる利点を有する。

工程（2）を二軸ルーダーを使用して実施する場合、無機充填剤（B1）は芳香族ポリカーボネート（A）または芳香族ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂（B2）の供給部の下流側から溶融している樹脂中に供給することが好ましい。このようにすることにより、無機充填剤とルーダーセグメントが溶融した樹脂を介して接触するようになり、無機充填剤の望ましくない粉碎やセグメントの摩耗を軽減することができる。

無機充填剤（B1）の供給は定量フィーダーで供給量を制御しつつ、芳香族ポリカーボネート供給部の下流側に設置したサイドフィーダーを使用して所定量供給を行うことが好ましい。

芳香族ポリカーボネート（A）以外の熱可塑性樹脂（B2）は本発明の芳香族ポリカーボネート（A）の供給位置の上流、下流、同時の如何なる場所から供給してもよい。樹脂（B2）の供給に当っては固体状態で樹脂（B2）を供給してもよく、一旦別のルーダー等で樹脂（B2）を溶融して供給してもよい。

通常は熱履歴の軽減および設備を簡略化する目的で前者が使用される場合が多く、定量フィーダーで連続計量した樹脂（B2）を直接組成物作成用ルーダーに供給する方法や、連続計量した樹脂（B2）をサイドフィーダーを用いて組成物作成用ルーダーに供給する方法が用いられる。

本発明においては、混練温度はポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂（B2）の種類等によって異なるが、一般に200～380の温度が用いられる。また、必要に応じ、酸素や水分の混入を防ぐ目的で窒素などの不活性ガスで供給部をシールしてもよく、混練した組成物を減圧処理してもよい。

本発明の組成物は、上記方法の他に、別法として、（1）前記式（2）で表される繰返し単位から主としてなる芳香族ポリカーボネートを溶融状態で外径が15インチ（38.1cm）以下であり、内径/外径の比が1/7以上であり、目開きが40μm以下であるディスクフィルターエレメントの複数枚の積み重ねからなるフィルターを用いて濾過し、得られた芳香族ポリカーボネート（A）を一旦ペレット化し、そして（2）上記ペレットを溶融しそして溶融状態で無機充填剤（B1）および/または芳香族ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂（B2）を添加し、混合することによって製造することもできる。

工程（1）で準備される芳香族ポリカーボネートのペレットは前記したごとき方法で製造され、ペレット化されたものである。

この芳香族ポリカーボネートペレットは減圧処理を施したものが好ましいが、工程（2）において無機充填剤（B1）および/または芳香族ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂（B2）と共に添加剤を添加することができるため、添加剤を含む必要は必ずしもない。従って、この別法は、多様な組成物に対応しやすい利点を有する。

別法において、工程（2）は溶融押出機内で実施するのが好ましい。無機充填剤（B1）および/または芳香族ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂（B2）の添加方法や添加位置は前記方法と同様である。

本発明の芳香族ポリカーボネート組成物は、射出成形法などの成形法により、耐久性、安定性が良好な成形品とすることができる。

本発明の芳香族ポリカーボネート組成物は、異物含有量が少ないため、成形品の表面性や転写性に優れ、また、衝撃特性等の力学特性にも優れる。特に、厳しい温湿条件下での長時間の耐久性を保持する効果に優れているので、種々の成形品例えば光情報記録媒体の基板や各種用途のシートとすることができる。例えば、該組成物から得られたコンパクトディスク（CD）、CD-ROM、CD-R、CD-RW等、マグネット・オプティカルディスク（MO）等、デジタルバーサタイルディスク（DVD-ROM、DVD-Video

10

20

30

40

50

o、DVD - Audio、DVD - R、DVD - RAM等)で代表される高密度光ディスク用の基板は長期に渡って高い信頼性が得られる。特にデジタルバーサタイルディスクの高密度光ディスクに有用である。

本発明の芳香族ポリカーボネート組成物からのシートは、難燃性、帯電防止性、に加え接着性や印刷性の優れたシートであり、その特性を生かして電気部品、建材部品、自動車部品等に広く利用され、具体的には各種窓材すなわち一般家屋、体育館、野球ドーム、車両(建設機械、自動車、バス、新幹線、電車車両等)等の窓材のグレーディング製品、また各種側壁板(スカイドーム、トップライト、アーケード、マンションの腰板、道路側壁板)、車両等の窓材、OA機器のディスプレイやタッチパネル、メンブレンスイッチ、写真カバー、水槽用ポリカーボネート樹脂積層板、プロジェクションテレビやプラズマディスプレイの前面板やフレネルレンズ、光カード、光ディスクや偏光板との組合せによる液晶セル、位相差補正板等の光学用途等に有用である。かかる芳香族ポリカーボネート組成物シートの厚みは特に制限する必要はないが、通常0.1~10mm、好ましくは0.2~8mm、であり、特に薄いシートで優位性が発揮されやすい。また、かかる芳香族ポリカーボネート組成物シートに、新たな機能を付加する各種加工処理例えば耐候性を改良するための各種ラミネート処理、表面硬度改良のための耐擦傷性改良処理、表面のしぼ加工、半および不透明化加工等を施してもよい。

こうして得られる芳香族ポリカーボネート組成物は、常法に従ってシート化することができ、例えば溶融押出法は好ましくシート化に用いられる。

以下実施例により本発明をさらに詳述する。

実施例

1) ポリカーボネートの固有粘度 [] ;
塩化メチレン中、20 で、ウペローデ粘度管にて測定した。
また固有粘度より粘度平均分子量は次式により計算した。

$$[] = 1.23 \times 10^{-4} M_w^{0.83}$$

2) 末端基濃度 ;

サンプル0.02gを0.4mlの重水素化クロロフォルムに溶解し、20 で¹H-NMR(日本電子社製EX-270)を用いて、末端水酸基および末端水酸基濃度を測定した。

実施例1(PC-1、2の製造)

芳香族ポリカーボネートの製造は以下のように行った。

原料調製槽、原料供給槽、触媒調製槽、触媒供給槽、第1初期重合槽、第2初期重合槽、後期重合槽、二軸押出機から構成される重合設備を使用して芳香族ポリカーボネートの製造を行った。なお、該設備の第1初期重合槽と第2初期重合槽は精留塔を備えた縦型攪拌槽であり、後期重合槽は横型一軸攪拌槽であった。

1molのビスフェノールAに対し1.03molの割合でジフェニルカーボネートを混合、溶解させた原料混合物を194kg/hrで第1初期重合槽に供給すると共に、ビスフェノールAのジナトリウム塩を30ppmの濃度でフェノール/水=90/10(wt/wt)の混合溶媒に溶解した触媒溶液を1.11kg/hrで第1初期重合槽に供給し、第1初期重合槽を230、100Torr(13,300Pa)に、第2初期重合槽を260、15Torr(1,995Pa)に、後期重合槽を270、1Torr(133Pa)に夫々維持して連続的に重合を行い、得られたポリカーボネートを引き続き二軸押出機に供給した。使用したベント式二軸ルーダーは混練部とベント部よりなる処理ゾーンを5個有している同方向噛み合い型二軸ルーダーであった。

ルーダーの第1の処理ゾーンでは混練部に、スルホン酸化合物として水に分散させたドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩をポリマーに対し分散液が1wt%でかつ重合触媒として使用したビスフェノールAジナトリウム塩に対し2倍当量のドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩となるようにダイヤフラム式定量ポンプを用いて連続的に供給し、混練し、次いで MATERIALシールを介して該混練部の直後に設置されたベント部で15Torr(1,995Pa)で減圧処理し溶媒として用いた水

10

20

30

40

50

を除去した。

第2、第3、第4の処理ゾーンでは夫々の混練部にポリマーに対し1重量%の水をダイヤフラム式定量ポンプを用いて連続的に供給し、引き続き、マテリアルシールを介して混練部の直後に設置された各々のベント部で15 Torr (1,995 Pa)でポリマーを減圧処理することによりポリカーボネート中に含まれるフェノールおよびDPCを水と共に除去する操作を行った。

第5の処理ゾーンではサイドフィーダーを用いてリン化合物としてトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト5,000 ppmと脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルとしてステアリン酸モノグリセリド50,000 ppmを含むポリカーボネートパウダーをポリマーに対し1重量%連続的に添加し、混練し、引き続きベント部で15 Torrで減圧処理した。

添加剤の添加を終えた粘度平均分子量が15,200のポリカーボネートを110 kg/hrで連続的にルーダーから押出し、ギヤポンプで昇圧後、ポリマーフィルターに供給した。ポリカーボネートの密度は1.08 g/cm³であり、体積流量は102 L/hr (1.7 L/min)に相当した。使用したポリマーフィルターは目開き20 μm、内径/外径の比=1/4.8、外径12インチ(30.5 cm)のSUS316製ディスクフィルターエレメントを積み重ね間隔1.5 mmで3枚、総容積2.7 Lのフィルター装置に装着したものであった。このときディスクフィルターエレメントの濾過単位面積当りのポリカーボネート濾過量は263 kg/m²/hr、濾過容器内容積V(L)と濾過ポリマー流量W(L/min)におけるV/Wは1.6 min、W×1,000/Aは17.2 cm/minであった。この条件で差圧は40 kgf/cm²であった。得られたポリカーボネートは低沸成分として20 ppmのフェノールと80 ppmのDPCを含んでおり、色相b値は-0.5であり0.5 μm以上の異物含有量は1,200個/gであり30 μm以上のゲル以外の異物含有量は0~1個/kgであり、OH末端含有率は20モル%であった。また、ポリマー1 kgを10 kgのメチレンクロライドに溶解し、該溶液を20 μmの目開きを有する濾布で濾過し、該濾布を紫外線照射下で顕微鏡観察しゲルの含有量を測定した結果、0~2個/kgであった。

このポリカーボネートをダイから押出しペレット化したものをPC-2、溶融状態のものをPC-1とする。

実施例2 (PC-3の製造)

ルーダーの第5処理ゾーンでリン化合物と脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルを含まないポリカーボネートパウダーをポリマーに対し1重量%添加した以外は実施例1と同様にして製造を行い、PC-3としてペレット化してポリカーボネートを得た。PC-3はスルホン酸化合物としてドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩を含み、減圧処理と本発明方法に従った濾過処理が施されたポリカーボネートであり、低沸成分として18 ppmのフェノールと83 ppmのDPCを含んでおり、色相b値は-0.5であり0.5 μm以上の異物含有量は1,100個/gであり30 μm以上のゲル以外の異物含有量は0~1個/kgであり、OH末端含有率は20モル%であった。また、ポリマー1 kgを10 kgのメチレンクロライドに溶解し、該溶液を20 μmの目開きを有する濾布で濾過し、該濾布を紫外線照射下で顕微鏡観察しゲルの含有量を測定した結果、0~2個/kgであった。

実施例3 (PC-4の製造)

実施例1と同じ重合設備を用い、同じ条件で連続的に重合、添加剤添加、減圧処理を行い、二軸ルーダーの出側で70 kg/hrのポリカーボネートを抜き出し、残りの40 kg/hr (37 L/hr = 0.617 L/min)のポリカーボネートを実施例1で使用したと同じポリマーフィルターに供給し濾過した。このときフィルターの単位面積当りのポリカーボネート樹脂処理量は96 kg/m²/hr、濾過容器内容積V(L)と濾過ポリマー流量W(L/min)におけるV/Wは4.4 min、W×1,000/Aは6.3 cm/minであった。この条件で差圧は15 kgf/cm²であった。

得られたポリカーボネートは低沸成分として25 ppmのフェノールと80 ppmのDPC

Cを含んでおり、色相b値は-0.3であり0.5 μ m以上の異物含有量は1,550個/gであり30 μ m以上のゲル以外の異物含有量は1~5個/kgであり、OH末端含有率は20モル%であった。また、ポリマー1kgを10kgのメチレンクロライドに溶解し、該溶液を20 μ mの目開きを有する濾布で濾過し、該濾布を紫外線照射下で顕微鏡観察しゲルの含有量を測定した結果、5~10個/kgであった。

このポリカーボネートをダイから押し出しペレット化したものをPC-4とする。

比較例1(PC-5,6の製造)

実施例1と同じ重合設備を用い、同じ条件で連続的に重合、添加剤添加、減圧処理を行い、スルホン酸化合物としてドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩を、リン化合物としてトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトを、脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルとしてステアリン酸モノグリセリドを夫々含む粘度平均分子量15,200のポリカーボネートを110kg/hrで連続的にルーダーから押し出し、ギヤポンプで昇圧後、ポリマーフィルターに供給した。ポリマーフィルターは実施例1のポリマーフィルターに代えて、目開き20 μ m、内径/外径=1/12、外径24インチ(61.0cm)のSUS316製ディスクフィルターエレメントを積み重ね間隔1.5mmで3枚、総容積11Lのフィルター装置に装着したものをを用いた。このときディスクフィルターエレメントの濾過単位面積当りのポリカーボネート濾過量は63kg/m²/hr、濾過容器内容積V(L)と濾過ポリマー流量W(L/min)におけるV/Wは6.5min、W \times 1,000/Aは8.7cm/minであった。この条件で初期差圧は10kgf/cm²であった。

得られたポリカーボネートは低沸成分として40ppmのフェノールと85ppmのDPCを含んでおり、色相b値は0.1であり0.5 μ m以上の異物含有量は9,000個/gであり30 μ m以上のゲル以外の異物含有量は40個/kgであり、OH末端含有率は20モル%であった。また、ポリマー1kgを10kgのメチレンクロライドに溶解し、該溶液を20 μ mの目開きを有する濾布で濾過し、該濾布を紫外線照射下で顕微鏡観察しゲルの含有量を測定した結果、80個/kgであった。

このポリカーボネートをダイから押し出しペレット化したものをPC-6、溶融状態のものをPC-5とする。

実施例4(PC-7,8の製造)

実施例1に使用した重合設備において、後期重合槽と二軸押し出し機との間に第2後期重合槽を設置して、後期重合槽で得られたポリカーボネートを第2後期重合槽に供給しさらに重合を行った後、二軸押し出し機に供給するようにした以外は実施例1と類似の操作を行いポリカーボネートを製造した。なお、第2後期重合槽として、セルフクリーニング型の横型二軸反応器を使用した。

1molのビスフェノールAに対し1.01molの割合でジフェニルカーボネートを混合、溶解させた原料混合物を192kg/hrで第1初期重合槽に供給すると共に、ビスフェノールAのジナトリウム塩を30ppmの濃度でフェノール/水=90/10(wt/wt)の混合溶媒に溶解した触媒溶液を1.11kg/hrで第1初期重合槽に供給し、第1初期重合槽を230、100Torr(13,300Pa)に、第2初期重合槽を260、15Torr(1,995Pa)に、後期重合槽を270、1Torrに、第2後期重合槽を285、0.8Torr(106Pa)に夫々維持して連続的に重合を行い、得られたポリカーボネートを引き続き二軸押し出し機に供給した。使用したベント式二軸ルーダーは混練部とベント部よりなる処理ゾーンを2個有している同方向噛み合い型二軸ルーダーであった。

ルーダーの第1の処理ゾーンでは混練部に、スルホン酸化合物として水に分散させたドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩をポリマーに対し分散液が1wt%でかつ重合触媒として使用したビスフェノールAジナトリウム塩に対し2倍当量のドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩となるようにダイヤフラム式定量ポンプを用いて連続的に供給し、混練し、次いでマテリアルシールを介して該混練部の直後に設置されたベント部で15Torr(1,995Pa)で減圧処理し溶媒として用いた水

10

20

30

40

50

を除去した。

第2の処理ゾーンではサイドフィーダーを用いてリン化合物としてトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト10,000ppmと脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルとしてステアリン酸モノグリセリド100,000ppmを含むポリカーボネートパウダーをポリマーに対し1重量%連続的に添加し、混練し、引き続きベント部で15 Torrで減圧処理した。

添加剤の添加を終えた粘度平均分子量が24,000のポリカーボネートを110kg/hrで連続的にルーダーから押出し、ギヤポンプで昇圧後、310でポリマーフィルターに供給した。ポリカーボネートの密度は1.08g/cm³であり、体積流量は102L/hr(1.7L/min)に相当した。使用したポリマーフィルターは目開き40μm、内径/外径=1/2.7、外径、8インチ(20.3cm)のSUS316製ディスクフィルターエレメントを積み重ね間隔1.9mmで3枚、総容積1.8Lのフィルター装置に装着したものであった。このときディスクフィルターエレメントの濾過単位面積当りのポリカーボネート濾過量は659kg/m²/hr、濾過容器内容積V(L)と濾過ポリマー流量W(L/min)におけるV/Wは1.1min、W×1,000/Aは23cm/minであった。この条件で差圧は100kgf/cm²であった。

得られたポリカーボネートは低沸成分として15ppmのフェノールと100ppmのDPCを含んでおり、色相b値は-0.1であり0.5μm以上の異物含有量は2,500個/gであり30μm以上のゲル以外の異物含有量は10~20個/kgであり、OH末端含有率は30モル%であった。また、ポリマー1kgを10kgのメチレンクロライドに溶解し、該溶液を20μmの目開きを有する濾布で濾過し、該濾布を紫外線照射下で顕微鏡観察しゲルの含有量を測定した結果、5~10個/kgであった。

このポリカーボネートをダイから押出しペレット化したものをPC-8、熔融状態のものをPC-7とする。

実施例5(PC-9の製造)

トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトとステアリン酸モノグリセリドを含まないポリカーボネートパウダーをポリマーに対し1重量%、サイドフィーダーを用いて添加した以外は実施例4と同様にして重合を行い、得られたポリカーボネートをダイから押出しペレット化しPC-9とした。

得られたポリカーボネートはスルホン酸化合物としてドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩を含み、低沸成分として13ppmのフェノールと100ppmのDPCを含んでおり、色相b値は-0.1であり0.5μm以上の異物含有量は2,400個/gであり30μm以上のゲル以外の異物含有量は10~20個/kgであり、OH末端含有率は30モル%であった。また、ポリマー1kgを10kgのメチレンクロライドに溶解し、該溶液を20μmの目開きを有する濾布で濾過し、該濾布を紫外線照射下で顕微鏡観察しゲルの含有量を測定した結果、5~10個/kgであった。

比較例2(PC-10,11の製造)

実施例4と同じ重合設備を用い、同じ条件で連続的に重合、添加剤添加、減圧処理を行い、スルホン酸化合物としてドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩を、リン化合物としてトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトを、脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルとしてステアリン酸モノグリセリドを夫々含む粘度平均分子量24,000のポリカーボネートを110kg/hrで連続的にルーダーから押出し、30kg/hrを放流し、残りの80kg/hrをギヤポンプで昇圧後、310でポリマーフィルターに供給した。ポリマーフィルターは実施例4のポリマーフィルターに代えて、目開き40μm、内径/外径=1/12、外径24インチ(61.0cm)のSUS316製ディスクフィルターエレメントを積層間隔1.5mmで3枚、総容積11Lのフィルター装置に装着したものをを用いた。このときディスクフィルターエレメントの濾過単位面積当りのポリカーボネート濾過量は46kg/m²/hr、濾過容器内容積V(L)と濾過ポリマー流量W(L/min)におけるV/Wは8.9min、W×1,000/Aは6.3cm/minであった。この条件で初期差圧は18kgf/cm²

であった。

得られたポリカーボネートは低沸成分として15 ppmのフェノールと100 ppmのDPCを含んでおり、色相b値は0.8であり0.5 μm以上の異物含有量は15,000個/gであり30 μm以上のゲル以外の異物含有量は85個/kgであり、OH末端含有率は30モル%であった。また、ポリマー1kgを10kgのメチレンクロライドに溶解し、該溶液を20 μmの目開きを有する濾布で濾過し、該濾布を紫外線照射下で顕微鏡観察しゲルの含有量を測定した結果、120~150個/kgであった。

このポリカーボネートをダイから押し出しペレット化したものをPC-11、溶融状態のものをPC-10とする。

実施例6 (PC-12の製造)

末端停止剤としてp-tert-ブチルフェノールを用い、ビスフェノールAとホスゲンを反応させて界面重合法で製造された、添加剤を含まない、OH末端含有率が5モル%で粘度平均分子量が24,000のポリカーボネートパウダーを混練部とベント部よりなる処理ゾーンを2個有している同方向噛み合い型二軸ルーダーに110 kg/hrで供給し、溶融させた。ルーダーの第1の処理ゾーンではイオン交換水をポリマーに対し1wt%供給し、混練し、次いでマテリアルシールを介して該混練部の直後に設置されたベント部で15 Torr (1,995 Pa)で減圧処理し水と共にポリマーに含有される低沸点物を除去した。

第2の処理ゾーンではサイドフィーダーを用いてリン化合物としてトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト10,000 ppmと脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルとしてステアリン酸モノグリセリド100,000 ppmを含むポリカーボネートパウダーをポリマーに対し1重量%連続的に添加し、混練し、引き続きベント部で15 Torr (1,995 Pa)で減圧処理した。

添加剤の添加を終えたポリカーボネートを110 kg/hrで連続的にルーダーから押し出し、ギヤポンプで昇圧後、310 でポリマーフィルターに供給した。ポリカーボネートの密度は1.08 g/cm³であり、体積流量は102 L/hr (1.7 L/min)に相当した。使用したポリマーフィルターは目開き40 μm、内径/外径=1/2.7、外径、8インチ(20.3 cm)のSUS316製ディスクフィルターエレメントを積層間隔1.9 mmで3枚、総容積1.8 Lのフィルター装置に装着したものであった。このときディスクフィルターエレメントの濾過単位面積当りのポリカーボネート濾過量は659 kg/m²/hr、濾過容器内容積V(L)と濾過ポリマー流量W(L/min)におけるV/Wは1.1 min、W×1,000/Aは23 cm/minであった。この条件で差圧は102 kgf/cm²であった。

得られたポリカーボネートは低沸成分として塩素換算で2 ppmのメチレンクロライドフェノールを含んでおり、色相b値は0.1であり0.5 μm以上の異物含有量は3,200個/gであり30 μm以上のゲル以外の異物含有量は10~20個/kgであった。また、ポリマー1kgを10kgのメチレンクロライドに溶解し、該溶液を20 μmの目開きを有する濾布で濾過し、該濾布を紫外線照射下で顕微鏡観察しゲルの含有量を測定した結果、2~5個/kgであった。

このポリカーボネートをダイから押し出しペレット化したものをPC-12とする。

比較例3 (PC-13の製造)

実施例6と同じ界面重合法のポリカーボネートパウダーを80 kg/hrで混練部とベント部よりなる処理ゾーンを2個有している同方向噛み合い型二軸ルーダーに供給し、溶融させた。ルーダーの第1の処理ゾーンではイオン交換水をポリマーに対し1wt%供給し、混練し、次いでマテリアルシールを介して該混練部の直後に設置されたベント部で15 Torr (1,995 Pa)で減圧処理し水と共にポリマーに含有される低沸点物を除去した。

第2の処理ゾーンではサイドフィーダーを用いてリン化合物としてトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト10,000 ppmと脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルとしてステアリン酸モノグリセリド100,000 ppmを含むポリカ

10

20

30

40

50

ーボネートパウダーをポリマーに対し1重量%連続的に添加し、混練し、引き続きベント部で15 Torr (1,995 Pa)で減圧処理した。

添加剤の添加を終えたポリカーボネートを80 kg/hrで連続的にルーダーから押し出し、ギヤポンプで昇圧後、310 でポリマーフィルターに供給した。ポリマーフィルターは実施例6のポリマーフィルターに代えて、目開き40 μm、内径/外径=1/12、外径24インチ(61.0 cm)のSUS316製ディスクフィルターエレメントを積層間隔1.5 mmで3枚、総容積11 Lのフィルター装置に装着したものをを用いた。このときディスクフィルターエレメントの濾過単位面積当りのポリカーボネート濾過量は46 kg/m²/hr、濾過容器内容積V(L)と濾過ポリマー流量W(L/min)におけるV/Wは8.9 min、W×1,000/Aは6.3 cm/minであった。この条件で初期差圧は18 kgf/cm²であった。

得られたポリカーボネートは低沸成分として塩素換算で2 ppmのメチレンクロライドを含んでおり、色相b値は0.9であり0.5 μm以上の異物含有量は19,000個/gであり30 μm以上のゲル以外の異物含有量は65個/kgであった。また、ポリマー1 kgを10 kgのメチレンクロライドに溶解し、該溶液を20 μmの目開きを有する濾布で濾過し、該濾布を紫外線照射下で顕微鏡観察しゲルの含有量を測定した結果、80~100個/kgであった。

このポリカーボネートをダイから押し出しペレット化したものをPC-13とする。

参考例1(シート評価例)

上記PC-8、11、12、13のポリマーを熔融した後、ギヤポンプで定量供給し成形機のTダイに送った。鏡面冷却ロールと鏡面ロールで挟持または片面タッチで厚さ2 mmと0.2 mm、幅800 mmのシートに熔融押し出した。

得られた芳香族ポリカーボネートシートの1 m²当りの異物欠陥数を肉眼で計測し、次いで紫外線で発光する欠陥個数をゲル欠陥として計測した。

また、得られた芳香族ポリカーボネートシート(2 mm厚み)の片面に可視光硬化型プラスチック接着剤[(株)アーデル BENEFIX PC]を塗布し、同じシートを気泡が入らないように一方に押し出すようにしながら積層後、可視光線専用メタルハライドタイプを備えた光硬化装置により5,000 mJ/cm²の光を照射して得られた積層板の接着強度をJIS K-6852(接着剤の圧縮剪断接着強さ試験方法)に準拠して測定した。

一方、厚み0.2 mmの芳香族ポリカーボネートシートに、インキ[ナツダ70-9132:色136Dスモーク]および溶剤[イソホロン/シクロヘキサン/イソブタノール=40/40/20(wt%)]を混合させて均一にし、シルクスクリーン印刷機で印刷を行い、100 で60分間乾燥させた後、転移不良の有無を観測した。結果を表1に示す。

表 1

サンプル	PC-8		PC-11		PC-12		PC-13	
シート厚み (mm)	2	0.2	2	0.2	2	0.2	2	0.2
異物欠陥数	14	21	39	220	12	20	35	200
ゲル欠陥	1	1	6	156	1	1	5	137
積層板接着強度 (Mpa)	11.2	-	8.6	-	11.5	-	8.8	-
印刷性	-	良好	-	不良	-	良好	-	不良

実施例7~13(ポリマーブレンドコンパウンドの評価)

サイドフィーダーを備えたベント付き二軸押し出し機を使用してPC-8に対し、表2および3記載の各成分を記載された割合混合しコンパウンドを作成した。操作は二軸押し出し機の最上流の供給部よりPC-8を定量供給し、シリンダー温度260 で熔融し、熔融ゾーンの下流からサイドフィーダーを用いて各成分を定量供給し混練し、次いで1.33 kPa(10 mmHg)の真空度で脱気しながらペレット化することで実施した。得られたペレットを120 で5時間乾燥後、射出成形機(住友重機械工業(株)製SG150U型)

を使用して、シリンダー温度 270、金型温度 80 の条件で測定用の成形片を作成し、下記の評価を実施した。結果を表 2 および表 3 に示す。表 2 および表 3 中の記号は下記意味を有する。

1 - 1 ABS : スチレン - ブタジエン - アクリロニトリル共重合体 ; サンタック UT - 61 ; 三井化学 (株) 製

1 - 2 AS : スチレン - アクリロニトリル共重合体 ; スタイラック - AS 767 R 27 ; 旭化成工業 (株) 製

1 - 3 PET : ポリエチレンテレフタレート ; TR - 8580 ; 帝人 (株) 製、固有粘度 0.8

1 - 4 PBT : ポリブチレンテレフタレート ; TRB - H ; 帝人 (株) 製、固有粘度 1.07 10

2 - 1 MBS : メチル (メタ) アクリレート - ブタジエン - スチレン共重合体 ; カネエース B - 56 ; 鐘淵化学工業 (株) 製

2 - 2 Z - 1 : ブタジエン - アルキルアクリレート - アルキルメタアクリレート共重合体 ; パラロイド EXL - 2602 ; 呉羽化学工業 (株) 製

2 - 3 Z - 2 : ポリオルガノシロキサン成分およびポリアルキル (メタ) アクリレートゴム成分が相互侵入網目構造を有している複合ゴム ; メタブレン S - 2001 ; 三菱レイヨン (株) 製

3 - 1 T : タルク ; HS - T0.8 ; 林化成 (株) 製、レーザー回折法により測定された平均粒子径 $L = 5 \mu\text{m}$ 、 $L/D = 8$ 20

3 - 2 G : ガラス繊維 ; チョップドストランド ECS - 03T - 511 ; 日本電気硝子 (株) 製、ウレタン集束処理、繊維径 $13 \mu\text{m}$

3 - 3 W : ワラストナイト ; サイカテック NN - 4 ; 巴工業 (株) 製、電子顕微鏡観察により求められた数平均の平均繊維径 $D = 1.5 \mu\text{m}$ 、平均繊維長 $17 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 $L/D = 20$

4 WAX : - オレフィンと無水マレイン酸との共重合によるオレフィン系ワックス ; ダイカルナー P30 ; 三菱化成 (株) 製 (無水マレイン酸含有量 = 10 wt%)

物性評価項目

(A) 曲げ弾性率

ASTM D790 により、曲げ弾性率を測定した。 30

(B) ノッチ付衝撃値

ASTM D256 により厚み 3.2 mm の試験片を用いノッチ側からおもりを衝撃させ衝撃値を測定した。

(C) 流動性

シリンダー温度 250、金型温度 80、射出圧力 98.1 MPa でアルキメデス型スパイラルフロー (厚さ 2 mm、幅 8 mm) により流動性を測定した。

(D) 耐薬品性

ASTM D638 にて使用する引張り試験片に 1% 歪みを付加し、30 のエッソレギュラーガソリンに 3 分間浸漬した後、引張り強度を測定し保持率を算出した。保持率は下記式により計算した。 40

保持率 (%) = (処理サンプルの強度 / 未処理サンプルの強度) × 100

表 2

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	
組成	PC-8 のポリカーボネート	重量%	60	60	60	60
	ABS	重量%	40	40	40	
	AS	重量%				30
	MBS	重量%				10
	合計	重量%	100	100	100	100
	G	重量部	15			15
	W	重量部		15		
	T	重量部			15	
	WAX	重量部		1	1	
特性	曲げ弾性率	MPa	3,400	3,150	2,910	3,280
	流動性	cm	31	27	30	35
	ノッチ付衝撃値	J/m	83	73	55	88

10

表 3

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	
組成	PC-8 のポリカーボネート	重量%	70	70	70
	PBT	重量%		30	5
	PET	重量%	30		25
	合計	重量%	100	100	100
	Z-1	重量部	5	5	
	Z-2	重量部			5
	G	重量部	20		
	W	重量部		10	
	T	重量部			10
WAX	重量部		1	1	
特性	曲げ弾性率	MPa	5,800	3,600	3,450
	耐薬品性	%	90	87	85
	ノッチ付衝撃値	J/m	225	545	521

20

30

実施例 14 および比較例 4 (ポリマーブレンドコンパウンドの評価)

PC-8 に代えて PC-7、PC-10 を使用した以外は実施例 8 に準じてコンパウンドを作成し、性能を評価した。なお、PC-7、PC-10 は熔融状態で得られたものを直接コンパウンド作成用の二軸押出機に供給した。結果を表 4 に示す。

表 4

		実施例 14	比較例 4	
組成	ポリカーボネート種類	PC-7	PC-10	
	ポリカーボネート	重量%	60	60
	ABS	重量%	40	40
	合計	重量%	100	100
	G	重量部	15	15
特性	曲げ弾性率	MPa	3,450	3,380
	耐薬品性	%	31	31
	ノッチ付衝撃値	J/m	86	69

40

実施例 15 (ポリマーブレンドコンパウンドの評価)

PC-8 に代えて PC-9 を使用し、リン化合物としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト 10,000 ppm と脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステルとしてステアリン酸モノグリセリド 100,000 ppm を含むポリカーボネート

50

パウダーをPC-9に対し1重量%、PC-9と共にコンパウンド作成用の二軸押出機に供給した以外は実施例8に準じてコンパウンドを作成し、性能を評価した。その結果、曲げ弾性率は3,400MPa、耐薬品性30%、ノッチ付き衝撃強度80J/mであった。

参考例2、3および比較参考例1(ディスクの成形)

PC-2、PC-4、PC-6を光ディスク基板に成形を行い、特性を評価した。結果を表5に示す。

ダミー基板の作製

住友重機械工業(株)製射出成形機(型名:DISK3MIII)を使用し、DVD専用の金型を取り付け、この金型にピットに入ったニッケル製のDVD用スタンパーを装着し、成形材料を自動搬送にて成形機のホッパに投入し、シリンダー温度375、金型温度110にて成形を行った。

データ基板の作製

ダミー基板と同様に射出成形した基板の片面にAlスパッタを施し、作製した。

基板の貼合わせ

ダミー基板の内周部に紫外線硬化樹脂(日本化薬(株)KAYARAD DVD-003)を塗布した後、データ基板を重ね合わせた。さらにこれらを高速回転させ、塗布した紫外線硬化樹脂を外周部まで塗り広げ、UV照射装置にて紫外線硬化樹脂を硬化させることで貼り合わせ光ディスクを作製した。

エラーの測定

貼り合わせ後のディスクのPOエラー発生数をDVDエラー測定装置(ケンウッドティール・エム・アイ(株)DR-3350)で測定した。測定はディスク100枚について行い、値を平均した。

長期信頼性試験

住友重機械工業(株)製射出成形機(型名:DISK3MIII)により成形された光ディスク用基板(直径120mm,厚さ1.2mm)を、温度80、相対湿度85%に制御した恒温恒湿槽に1,000時間放置した後、基板中の大きさ20μm以上の白点発生数を数えた。これを25枚の基板について行い、その平均値を求めた。

基板色相

得られた基板の色相を目視で評価した。

表 5

	参考例2	参考例3	比較参考例1
使用PC	PC-2	PC-4	PC-6
基板色相	無色透明	無色透明	薄い黄色、透明
POエラー	0個	1.7個	6.5個
白点発生数	0.2個	0.8個	4.6個

参考例4(ディスクの成形)

PC-3を用い、基板成形時にトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト5,000ppmとステアリン酸モノグリセリド50,000ppmを含むポリカーボネートパウダーをポリマーに対し1重量%同時に添加する以外は実施例17と同様に操作し、得られた基板の特性を評価した。その結果、無色透明の基板が得られ、POエラーは0.5個、白点発生数は0.4個であった。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明で用いられる濾過装置の一例の概略断面図である。

図2は、本発明で用いられるディスクフィルターエレメントの一例の概略平面図である。

図3は、図2のディスクフィルターエレメントの概略断面図である。

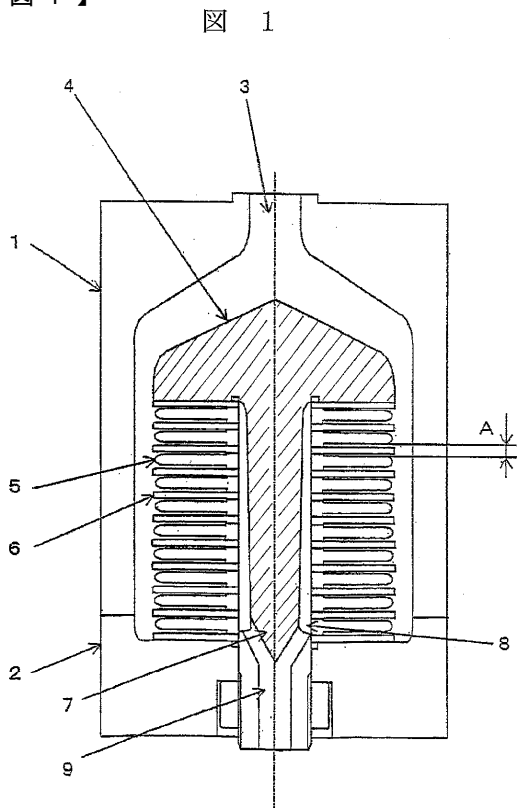
図4は、ディスクフィルターエレメント間に用いられる放射状スペーサーの一例の概略斜視図である。

図5は、ディスクフィルターエレメント間に用いられる同心円状スペーサーの一例の概略

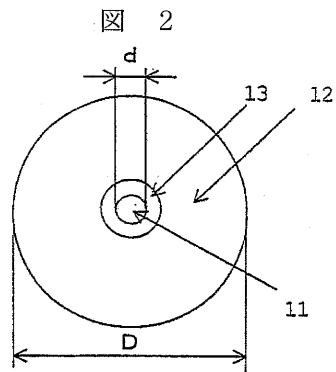
斜視図である。

図 6 は、濾過装置内の最大流路面積 A を説明するための、濾過装置の概略説明図である。

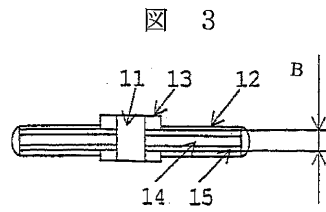
【 図 1 】



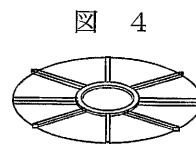
【 図 2 】



【 図 3 】

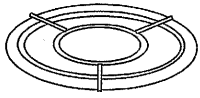


【 図 4 】



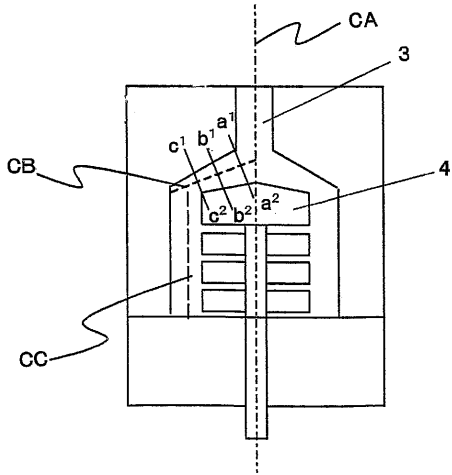
【 図 5 】

図 5



【 図 6 】

図 6



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP02/02999
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08L69/00		
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. ⁷ C08G64/00-64/42, C08L69/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
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.
A	EP 995768 A2 (Teijin Ltd.), 26 April, 2000 (26.04.00), Page 21, lines 43 to 45 & JP 2000-219737 A Column 1, lines 2 to 6	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "I" 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 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 "E" earlier document but published on or after the international filing date "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 "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) "&" document member of the same patent family "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		
Date of the actual completion of the international search 24 June, 2002 (24.06.02)	Date of mailing of the international search report 09 July, 2002 (09.07.02)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO2/02999
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C08L 69/00		
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)) Int. Cl. ⁷ C08G 64/00- 64/42, C08L 69/00		
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 1926-2002年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で利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)		
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
A	EP 995768 A2 (TEIJIN LIMITED) 2000.04.26、第21頁、第43-45行& JP 2000-219737 A、第1欄、第2-6行	1-21
<input 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。		
* 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	24.06.02	国際調査報告の発送日 09.07.02
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100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡	4 J 9268 電話番号 03-3581-1101 内線 3455

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 K 5/49

C 0 8 L 101/00

F I

C 0 8 K 5/49

C 0 8 L 101/00

(72) 発明者 佐々木 勝司

山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。