

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-229766
(P2015-229766A)

(43) 公開日 平成27年12月21日(2015.12.21)

(51) Int.Cl.
C08G 64/24 (2006.01)

F I
C08G 64/24

テーマコード (参考)
4 J029

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2014-118149 (P2014-118149)
(22) 出願日 平成26年6月6日 (2014.6.6)

(71) 出願人 000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(74) 代理人 100078732
弁理士 大谷 保
(74) 代理人 100118131
弁理士 佐々木 渉
(74) 代理人 100154885
弁理士 広瀬 久美
(72) 発明者 長尾 幸子
千葉県市原市姉崎海岸2番地1
(72) 発明者 茂木 広明
千葉県市原市姉崎海岸2番地1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】オリゴマー化反応によって得られるエマルジョン溶液を有機相と水相とに分離する際に、分離性のよいポリカーボネートオリゴマーを得ることができるポリカーボネートの製造方法を提供する。

【解決手段】オリゴマー化反応工程から得られた反応生成物を静置分離槽で水相とポリカーボネートオリゴマーを含む有機相に分離し、静置分離槽から水相とポリカーボネートオリゴマーを含む有機相を抜き出す静置分離工程(1)と、抜き出された有機相を用いて重縮合反応しポリカーボネートを含む反応生成物を得て、分離工程(2)でポリカーボネートを含む有機相と水相に分離するポリカーボネートの製造方法であって、オリゴマー化反応工程の反応器へ単位時間あたりに導入されるアルカリ、炭酸アルカリ金属塩及び二価フェノール量の量をそれぞれ、Aモル/時間、Bモル/時間、Xモル/時間とし、前記静置分離工程(1)から単位時間あたりに抜き出されるポリカーボネートオリゴマーを含む有機相中のクロロフォーメート基量をYモル/時間とした際に、 $[(A+B)/2+X]/Y \geq 0.25$ を満たすように制御するポリカーボネートの製造方法である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン及び有機溶媒をあらかじめ混合してホスゲン化反応を行うホスゲン化反応工程と、

前記ホスゲン化反応工程から得られたホスゲン化反応生成物を用いてオリゴマー化反応を行い、重量平均分子量が 5000 以下のポリカーボネートオリゴマーを含む反応生成物を得るオリゴマー化反応工程と、

前記オリゴマー化反応工程から得られた反応生成物を静置分離槽で水相とポリカーボネートオリゴマーを含む有機相に分離し、静置分離槽から水相と有機相を抜き出す静置分離工程(1)と、

前記静置分離工程(1)から抜き出されるポリカーボネートオリゴマーを含む有機相を用いて重縮合反応してポリカーボネートを含む反応生成物を得る重縮合反応工程と、

前記重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相に分離し、水相とポリカーボネートを含む有機相を抜き出す分離工程(2)と、

を有するポリカーボネートの製造方法であって、

前記オリゴマー化反応工程の反応器内へ単位時間当たりに導入されるアルカリ、炭酸アルカリ金属塩及び二価フェノールの量をそれぞれ、Aモル/時間、Bモル/時間、Xモル/時間とし、前記静置分離工程(1)から単位時間当たりに抜き出されるポリカーボネートオリゴマーを含む有機相中のクロロフォーメート基量をYモル/時間とした際に、 $[(A+B)/2+X]/Y \geq 0.25$ を満たすように制御する、ポリカーボネートの製造方法。

【請求項 2】

$[(A+B)/2+X] \geq 0.05$ を満たすように制御する、請求項1に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 3】

前記ホスゲン化反応生成物を5~30に保たれたオリゴマー化反応工程の反応器内に導入する、請求項1又は2に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 4】

前記オリゴマー化反応工程の反応器内に導入されるアルカリ、炭酸アルカリ金属塩及び二価フェノールが前記分離工程(2)から抜き出される水相の少なくとも一部をリサイクルした水相に含まれるものである、請求項1~3のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 5】

前記オリゴマー化反応工程の反応器内に導入される二価フェノール濃度が0.05~0.15モル/リットル、アルカリ濃度が0.03~0.25モル/リットル及び炭酸アルカリ金属塩濃度が0.01~0.20モル/リットルである、請求項1~4のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 6】

前記分離工程(2)から抜き出される水相の80質量%以上を前記オリゴマー化反応工程へリサイクルさせる、請求項4又は5に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 7】

ホスゲン化反応工程で分岐剤を用いる、請求項1~6のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項 8】

分岐剤が、一般式(A)

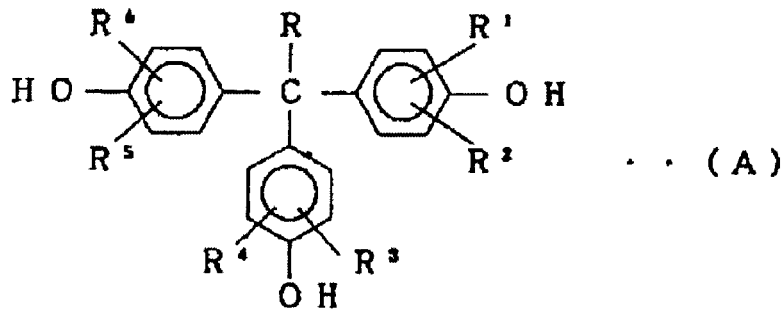
10

20

30

40

【化 1】



10

(式中、Rは水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、R¹～R⁶はそれぞれ水素，炭素数1～5のアルキル基又はハロゲン原子である。)で表わされる化合物である、請求項7に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項9】

前記有機溶媒が塩化メチレンである、請求項1～8のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項10】

前記二価フェノールがビスフェノールAである、請求項1～9のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

20

【請求項11】

前記アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム水溶液である、請求項1～10のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、界面重縮合法を用いてポリカーボネートを製造する際に、オリゴマー化反応工程から得られる反応生成物を静置分離工程で効率のよく分離することができるポリカーボネートの製造方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

ポリカーボネートは、透明性、耐熱性、機械特性など優れた特徴を有し、OA・家電の筐体や電気・電子分野の部材、各種光学ディスク基板やレンズなどの光学材料、カーポート屋根材、各種建築資材など、幅広い用途に使用され、その生産量及び用途は拡大しつつある。従って、ポリカーボネートを製造するに当たっては、生産性の高い製造方法が求められている。

ポリカーボネートの製造方法としては、界面重縮合法，エステル交換法が知られているが，品質等の問題から、塩化メチレンなどのハロゲン系有機溶媒を使用した界面重縮合法が主流となっている。

界面重縮合法においてポリカーボネートは、二価フェノールとホスゲンとを反応させて得られるが，反応制御の観点等から，一旦ポリカーボネートオリゴマーを製造し，その後さらに重縮合してポリカーボネートを製造する方法が一般に用いられている。

40

このようなポリカーボネートオリゴマーの製造方法として、管型反応器等の反応器内で二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとを有機溶媒の存在下でホスゲン化反応させて、得られた反応混合物を槽型反応器内に導入し、更に、触媒、水酸化ナトリウム水溶液を添加してオリゴマー化反応を行い、得られたポリカーボネートオリゴマーを用いて、重縮合反応させポリカーボネートを得る方法が知られている(特許文献1参照)。

【0003】

上記に記載のオリゴマー化反応による反応生成物は、エマルジョン状態となっており、このエマルジョンを、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機相と塩化ナトリウム等の不

50

純物を含む水相とに分離し、分離したポリカーボネートオリゴマーを含む有機相は、引き続いて行われる重縮合反応の原料として使用される。このエマルジョンの分離方法としては、遠心分離方法等による分離方法もあるが、設備費が大きくなったり、遠心分離機を定期的に停止させて内部を清掃する問題もあり、静置分離槽を用いて静置分離する方法が一般的に使用されている。

【0004】

静置分離槽で有機相と水相を分離する際に、前記オリゴマー化反応による反応生成物のエマルジョンに含まれるフェノール類が、親水性の水酸基と、親油性の芳香環を含むため、これが界面活性剂的な作用を呈して、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機相と不純物を含む水相との間に、中間相として発生し、この中間相が多くなると水相と有機相との分離性が悪化し、有機相中に中間相を含んだまま反応させたりすると不純物の残留により重縮合反応がしづらくなったり、得られるポリカーボネートの製品品質が劣るといった問題があった。

10

【0005】

この中間相の蓄積を放置すると、水相と有機相との分離が不良となり、有機相に不純物を含む水相が混入し、得られるポリカーボネートの品質を悪化させる恐れがある。そして、水相中にポリカーボネートオリゴマーが混入するため、排水中に含まれる有機溶媒を除去するためのストリッパーで閉塞が起こってしまう恐れがある。したがって、定期的に中間相の除去を行わねばならず、製造プラントの運転負荷が増加するという問題がある。また、中間相の蓄積が早いために中間相の除去が追いつかない場合は、製造プラントの運転を一旦停止する必要がある。

20

【0006】

このような問題を解決するために、特許文献2では、オリゴマー化反応工程で得られた反応生成物のエマルジョンをコアレッサーに通した後に、静置分離槽に導入し、有機相と水相とに効率よく分離する方法が提案されている。しかし、このコアレッサーを用いる方法は、使用当初は、分離性がよくなるが、長時間使用し続けると、コアレッサーのエレメント部分に不純物が蓄積し、定期的に清掃等のメンテナンスを行う必要があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

30

【特許文献1】特開平3-109420号公報

【特許文献2】特開2005-239876号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、オリゴマー化反応によって得られる反応生成物のエマルジョン溶液をポリカーボネートオリゴマーを含む有機相と不純物を含む水相とに分離する際に、中間相の発生をできるだけ少なくすることができるポリカーボネートの製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

40

【0009】

本発明者等は、鋭意検討した結果、二価フェノールのアルカリ水溶液及びホスゲンを有機溶媒の存在下でホスゲン化反応して得られるホスゲン化反応生成物を反応器に導入し、その反応器内でオリゴマー化反応を行い重量平均分子量が5000以下のポリカーボネートオリゴマーを製造し、ポリカーボネートオリゴマーを含む反応生成物を静置分離槽でポリカーボネートオリゴマーを含む有機相と水相とに分離させるに当り、オリゴマー化反応器内に導入されるアルカリ量、炭酸アルカリ金属塩量及び二価フェノール量と静置分離槽から抜き出される有機相中のクロロフォーメート基量とを特定な関係となるように制御することにより、静置分離槽での中間相の発生を低減させることができ、オリゴマー化反応によって得られるエマルジョンを、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機相と不純物を

50

含む水相との分離が容易となるポリカーボネートの製造方法を見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、下記 [1] ~ [1 1] に関する。

【 0 0 1 0 】

[1] 二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン及び有機溶媒をあらかじめ混合してホスゲン化反応を行うホスゲン化反応工程と、

前記ホスゲン化反応工程から得られたホスゲン化反応生成物を用いてオリゴマー化反応を行い、重量平均分子量が 5 0 0 0 以下のポリカーボネートオリゴマーを含む反応生成物を得るオリゴマー化反応工程と、

前記オリゴマー化反応工程から得られた反応生成物を静置分離槽で水相とポリカーボネートオリゴマーを含む有機相に分離し、静置分離槽から水相と有機相を抜き出す静置分離工程 (1) と、

前記静置分離工程 (1) から抜き出されるポリカーボネートオリゴマーを含む有機相を用いて重縮合反応してポリカーボネートを含む反応生成物を得る重縮合反応工程と、

前記重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相に分離し、水相とポリカーボネートを含む有機相を抜き出す分離工程 (2) と、

を有するポリカーボネートの製造方法であって、

前記オリゴマー化反応工程の反応器内へ単位時間あたりに導入されるアルカリ、炭酸アルカリ金属塩及び二価フェノールの量をそれぞれ、A モル / 時間、B モル / 時間、X モル / 時間とし、前記静置分離工程 (1) から単位時間あたりに抜き出されるポリカーボネートオリゴマーを含む有機相中のクロロフォーメート基量を Y モル / 時間とした際に、 $[(A + B) / 2 + X] / Y \geq 0.25$ を満たすように制御する、ポリカーボネートの製造方法。

[2] $[(A + B) / 2 + X] \geq 0.05$ を満たすように制御する、上記 [1] に記載のポリカーボネートの製造方法。

[3] 前記ホスゲン化反応生成物を 5 ~ 3 0 に保たれたオリゴマー化反応工程の反応器内に導入する、上記 [1] 又は [2] に記載のポリカーボネートの製造方法。

[4] 前記オリゴマー化反応工程の反応器内に導入されるアルカリ、炭酸アルカリ金属塩及び二価フェノールが前記分離工程 (2) から抜き出される水相の少なくとも一部をリサイクルした水相に含まれるものである、上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

[5] 前記オリゴマー化反応工程の反応器内に導入される二価フェノール濃度が 0.05 ~ 0.15 モル / リットル、アルカリ濃度が 0.03 ~ 0.25 モル / リットル及び炭酸アルカリ金属塩濃度が 0.01 ~ 0.20 モル / リットルである、上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

[6] 前記分離工程 (2) から抜き出される水相の 8 0 質量 % 以上を前記オリゴマー化反応工程へリサイクルさせる、上記 [4] 又は [5] に記載のポリカーボネートの製造方法。

[7] ホスゲン化反応工程で分岐剤を用いる、上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

[8] 分岐剤が、一般式 (A)

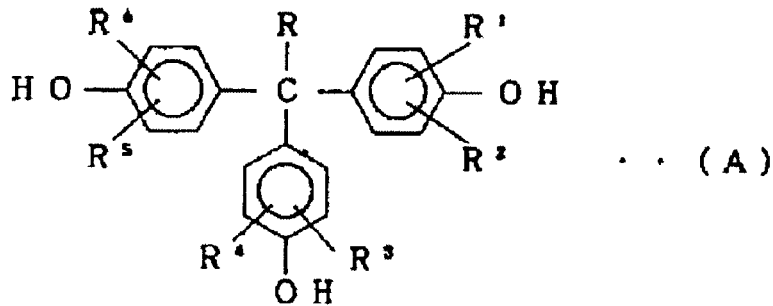
10

20

30

40

【化 1】



10

(式中、Rは水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、R¹～R⁶はそれぞれ水素、炭素数1～5のアルキル基又はハロゲン原子である。)で表わされる化合物である、上記

[7]に記載のポリカーボネートの製造方法。

[9]前記有機溶媒が塩化メチレンである、上記[1]～[8]のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

[10]前記二価フェノールがビスフェノールAである、上記[1]～[9]のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

[11]前記アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム水溶液である、上記[1]～[10]のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、得られたポリカーボネートオリゴマーを含むエマルジョン溶液を、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機相と不純物を含む水相とに分離させる際に、ポリカーボネートオリゴマーを製造する際に中間相の発生を低減することができるので、エマルジョン溶液の分離性が向上し、ポリカーボネートの生産効率を上げることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の実施例及び比較例で行ったポリカーボネートオリゴマーを製造する反応工程の概略図を示す。

30

【図2】本発明の実施例及び比較例で行ったポリカーボネートを製造する重縮合反応工程の概略図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明のポリカーボネートの製造方法は、

二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン及び有機溶媒をあらかじめ混合してホスゲン化反応を行うホスゲン化反応工程と、

前記ホスゲン化反応工程から得られたホスゲン化反応生成物を用いてオリゴマー化反応を行い、重量平均分子量が5000以下のポリカーボネートオリゴマーを含む反応生成物を得るオリゴマー化反応工程と、

40

前記オリゴマー化反応工程から得られた反応生成物を静置分離槽で水相とポリカーボネートオリゴマーを含む有機相に分離し、静置分離槽から水相と有機相を抜き出す静置分離工程(1)と、

前記静置分離工程(1)から抜き出されるポリカーボネートオリゴマーを含む有機相を用いて重縮合反応してポリカーボネートを含む反応生成物を得る重縮合反応工程と、

前記重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相に分離し、水相とポリカーボネートを含む有機相を抜き出す分離工程(2)と、

を有するポリカーボネートの製造方法であって、

前記オリゴマー化反応工程の反応器内へ単位時間当たりに導入されるアルカリ、炭酸アルカリ金属塩及び二価フェノールの量をそれぞれ、Aモル/時間、Bモル/時間、Xモル

50

ノ時間とし、前記静置分離工程(1)から単位時間当たりに抜き出されるポリカーボネートオリゴマーを含む有機相中のクロロフォーム基量をYモル/時間とした際に、 $[(A+B)/2+X]/Y \geq 0.25$ を満たすように制御するものである。

以下、本発明のポリカーボネートの製造方法について詳細に説明する。なお、本明細書において、好ましいとされている規定は任意に採用することができ、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましいと言える。

【0014】

[ホスゲン化反応工程]

本発明のポリカーボネートの製造方法では、二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン及び有機溶媒をあらかじめ混合してホスゲン化反応を行うホスゲン化反応工程を有する。ホスゲン化反応工程でのホスゲン化反応は、主として二価フェノールにクロロフォーム基を導入する反応である。このホスゲン化反応に用いられる各原料、反応器、反応条件等について説明する。

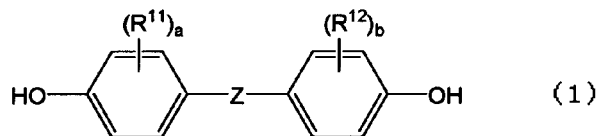
10

【0015】

<二価フェノール>

二価フェノールとしては、下記一般式(1)で表される二価フェノールを用いることが好ましい。

【化2】



20

上記一般式(1)中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を示す。Zは、単結合、炭素数1~8のアルキレン基、炭素数2~8のアルキリデン基、炭素数5~15のシクロアルキレン基、炭素数5~15のシクロアルキリデン基、フルオレンジル基、炭素数7~15のアリールアルキレン基、炭素数7~15のアリールアルキリデン基、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $-CO-$ を示す。a及びbは、それぞれ独立に0~4の整数を示す。

30

【0016】

上記一般式(1)で表される二価フェノールとしては、特に限定されないが、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称：ビスフェノールA〕が好適である。

ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、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)ナフチルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリーール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルナン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン等のビス(ヒドロキシアリーール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリーールエーテル類、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等のジヒ

40

50

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、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等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等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等のジヒドロキシジフェニル類、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン等のジヒドロキシジアリールフルオレン類、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5,7-ジメチルアダマンタン等のジヒドロキシジアリールアダマンタン類、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、10,10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9-アントロン、1,5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2,3-ジオキサペンタン等が挙げられる。

10

これらの二価フェノールは、単独で又は二種以上を混合して用いてもよい。

【0017】

<アルカリ水溶液>

前記二価フェノールは、アルカリ水溶液として使用されるが、この際に使用されるアルカリとしては、水酸化アルカリ、特に強塩基性の水酸化物、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを挙げることができる。アルカリ水溶液のアルカリ濃度としては、通常、1~15質量%のものが好ましく用いられる。また、アルカリ水溶液中の二価フェノールの含有量は、通常0.5~20質量%の範囲で選ばれる。

20

【0018】

<ホスゲン>

ホスゲンは、通常、塩素および一酸化炭素を、塩素1モルに対し一酸化炭素1.01~1.3モルの割合で触媒として活性炭を使用して反応させて得られる化合物である。使用するホスゲン中には、ホスゲンガスとして使用する場合、未反応の一酸化炭素を1~30容量%程度含んだホスゲンガスを使用することができる。また、液化状態のホスゲンも使用することができる。

【0019】

<有機溶媒>

有機溶媒としては、ポリカーボネートオリゴマーおよびポリカーボネート樹脂を溶解する溶媒が挙げられる。具体的にはジクロロメタン(塩化メチレン)、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、ジクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられ、特にジクロロメタン(塩化メチレン)が好ましい。

30

【0020】

<その他の原料>

ホスゲン化反応工程では、上記の各原料以外に必要なに応じて、その他の原料を用いることができる。その他の原料として、具体的には、分岐ポリカーボネート樹脂で使用されている三官能化合物や四官能化合物等の公知の分岐剤を用いることができ、特に後述する一般式(A)で表わされる分岐剤を用いることが好ましい。また、反応を促進するために、重縮合反応で用いられるトリエチルアミン等の第三級アミンやテトラエチルアンモニウムクロリド等の第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることもできる。更に、ホスゲン化反応がほぼ終了した段階で、ポリカーボネートの分子量調節剤として用いられる末端停止剤を用いてもよい。具体的には、末端停止剤に用いられる化合物としては、例えば、フェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、3-ペンタデシルフェノール、プロモフェノール、トリプロモフェノール、ノニルフェノールなどの一価フェノールを挙げることができる。これらの中で、経済性、入手の容易さなどの点から、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびフェノールが好ましい。

40

50

【0021】

< 反応器 >

ホスゲン化反応工程では、二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとが激しく反応して、発熱を伴うため、副反応を抑制するために反応生成物を0～50℃に冷却することが望ましい。従って、ホスゲン化反応工程に使用する反応器としては、反応生成物を冷却するための冷却設備を備えた反応器を用いることが好ましい。また、二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン及び有機溶媒を連続的に反応器に導入した際に、反応器内で反応液が乱流状態となるような状態でホスゲン化反応させることが好ましい。このような反応器としては、混合反応器を用いることが望ましく、混合反応器としては、静止型混合器、即ちスタティックミキサーであることが好ましい。静止型混合器は、流体を分割、転換、反転させる作用を有するエレメントを内部に有した管状の反応器であることが好ましく、エレメントは一般的に、長方形の板を180度ねじった形状を有する。反応器内に導入された反応混合物は、ひとつのエレメントを通過するごとに2分割される。また、反応混合物流体又は反応生成物流体は、エレメント内のねじれ面に沿って管中央部から壁部へ、管壁部から中央部へと並び替えられる。また、流体は、1エレメントごとに回転方向が替わり、急激な慣性力の反転を受け乱流攪拌される。

10

上記に記載の管状の静止型混合器を反応器として用いた場合、反応器内では、液体中の気泡が微細化され、接触界面が大きくなり、これにより反応効率が飛躍的に高まる。

【0022】

< 反応器への各原料の導入比率 >

ホスゲン化反応工程に使用する反応器には、二価フェノールのアルカリ水溶液、ホスゲン及び有機溶媒を導入し、混合してホスゲン化反応させるが、有機溶媒の使用量は、有機溶媒相と水相の容量比が5/1～1/7、好ましくは2/1～1/4となるように選定するのが望ましい。また、ホスゲンの使用量は、二価フェノール1モルに対して、通常1.05～1.5モル、好ましくは、1.1～1.3モルとなるように、ホスゲンを過剰に使用することが好ましい。ホスゲン化反応器内では、二価フェノールの末端基がホスゲンによりクロロフォーマート化される反応やホスゲンがアルカリにより分解される反応により、発熱し反応生成物の温度が高くなるので、反応生成物の温度が0～50℃、好ましくは5～40℃となるように冷却することが好ましい。前述した管状の静止型混合器を反応器として用いた場合、二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとの合流点から発熱反応するので、この合流点においても冷却しておくことが好ましい。管状の静止型混合器の反応器内を反応生成物が反応器出口に流れるに従い、ホスゲンは消費されていき、激しい反応熱も発生しなくなる。ホスゲン化反応器内で、前述した末端停止剤を用いる場合は、ホスゲンがほぼ消費されて激しい反応熱も発生しなくなる位置から以降の位置で導入することが好ましい。このような導入位置から末端停止剤を導入することにより、末端停止剤とホスゲンとの副反応を防止でき、二価フェノール末端基のクロロフォーマート基の一部を末端停止剤で停止させることができる。このホスゲン化反応器での反応の主目的は、二価フェノールの末端基をホスゲンによりクロロフォーマート化することであり、オリゴマー化反応はほとんど進行していない。

20

30

【0023】

[オリゴマー化反応工程]

前述したとおり、ホスゲン化反応工程では、オリゴマー化反応はほとんど進行していないため、オリゴマー化反応工程でオリゴマー化反応させることで分子量を上げて、重量平均分子量が5000以下のポリカーボネートオリゴマーを製造する。オリゴマー化反応工程に用いられる反応器としては、一般的に攪拌槽が用いられる。攪拌槽としては、攪拌機を有する槽型の攪拌槽であれば特に限定されない。

40

このオリゴマー化反応を進めるための反応器には、ホスゲン化反応工程から得られたホスゲン化反応生成物が導入される。ホスゲン化反応工程から得られたホスゲン化反応生成物中には、未反応の二価フェノール及び残留するアルカリ成分の残存量は少なく、オリゴマー化反応を進めるためには、二価フェノール及びアルカリ成分を追加して反応させるこ

50

とが必要である。

【0024】

オリゴマー化反応は、オリゴマー化反応器において二価フェノールおよびアルカリ、炭酸アルカリ金属塩が反応することで進行する。本発明のポリカーボネートの製造方法では、前記3成分は(i)ホスゲン化反応工程から得られたホスゲン化反応生成物、(ii)重縮合工程後のエマルジョンを有機相と水相に分離したうちの水相〔後述する分離工程(2)で得られたリサイクル水相〕、(iii)濃度調整のために追加導入する水相によりオリゴマー反応器に導入される。

上記の場合、(i)の水相は前述のとおり未反応の二価フェノールおよび残留するアルカリ成分の残存量は少ないことから、本発明においては(ii)と(iii)の水相中に含まれる合計の二価フェノール濃度を通常0.05~0.15モル/リットル、好ましくは0.06~0.12モル/リットル、より好ましくは0.06~0.08モル/リットル、アルカリ濃度を通常0.03~0.25モル/リットル、好ましくは0.05~0.21モル/リットル、より好ましくは0.12~0.15モル/リットル、炭酸アルカリ金属塩濃度を通常0.01~0.20モル/リットル、好ましくは0.06~0.17モル/リットル、より好ましくは0.06~0.10モル/リットルとし設定して反応を進め、オリゴマー化反応後のエマルジョンを有機相と水相に分離した有機相に含まれるクロロフォーメート基濃度(CF値)を通常0.6~0.8モル/リットル、好ましくは0.68~0.75モル/リットルにすることが望ましい。二価フェノール濃度、アルカリ濃度、炭酸アルカリ金属塩濃度およびクロロフォーメート基濃度が上記範囲であれば、反応が進みすぎることなく、重縮合反応を行うのに適切な重量平均分子量が5000以下のポリカーボネートオリゴマーを得ることができる。なお、オリゴマー化反応器内の温度は、通常、5~30の範囲内の温度に保ち反応させる。攪拌条件は、比較的緩やかな、層流となる条件で攪拌される。オリゴマー化反応器内における反応液の滞留時間は、目的とするポリカーボネートオリゴマーの分子量、ホスゲン化反応器から得られたホスゲン化生成物の性状、反応液のアルカリ濃度、未反応二価フェノール濃度等によって相違するが、一般的には、15~60分間である。

このオリゴマー化反応工程では、ホスゲン化反応工程でその他の原料として用いることができる記載した各原料も必要に応じて使用することができる。また、後述する重縮合反応工程で使用できると記載した分岐剤も必要に応じて使用することができる。

【0025】

本発明のポリカーボネートの製造方法では、オリゴマー化反応工程の反応器へ単位時間当たり導入されるアルカリ、炭酸アルカリ金属塩及び二価フェノールの量をそれぞれ、Aモル/時間、Bモル/時間、Xモル/時間とし、オリゴマー化反応工程の反応器から抜き出された反応生成物を後述する静置分離工程(1)に導入し、その静置分離工程(1)から単位時間当たり抜き出されるポリカーボネートオリゴマーを含む有機相中のクロロフォーメート基量をYモル/時間とした際に、 $[(A+B)/2+X]/Y \geq 0.25$ を満たすように制御することを要す。

上記 $[(A+B)/2+X]/Y$ が0.25を超えると、水酸基末端を有するフェノール類の生成量が増加するため、反応後に得られたポリカーボネートオリゴマーを含むエマルジョン状態の反応液を静置分離して、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機相と不純物を含む水相とに分離させる際に、中間相が多く発生して反応液の分離性が悪化し、ポリカーボネート樹脂の生産効率が低下するので好ましくない。また、 $[(A+B)/2+X]/Y \geq 0.05$ となるように制御することが望ましい。 $[(A+B)/2+X]/Y$ の値が、0.05以上とすることにより、オリゴマー化反応を促進することができる。

【0026】

前記のオリゴマー化反応での $[(A+B)/2+X]/Y \geq 0.25$ を満たすように制御する方法として、後述する分離工程(2)で分離された水相を前記オリゴマー化反応工程の反応器にリサイクルさせたり、そのリサイクル流量を調整したり、オリゴマー化反応

工程の反応器内に直接導入されるアルカリ量や二価フェノール量を調整したりして制御することができる。

【0027】

[静置分離工程 (1)]

オリゴマー化反応工程の反応器から連続的あるいは断続的に抜き出された反応生成物 (エマルジョン状態の反応液) は、静置分離工程 (1) を設けてポリカーボネートオリゴマーを含む有機相と不純物等を含む水相とに分離するための静置分離槽に導入される。この静置分離工程 (1) の静置分離槽で分離された下層のポリカーボネートオリゴマーを含む有機相は、後述する重縮合反応工程で重縮合反応させてポリカーボネートを含む反応生成物 (エマルジョン状態の反応液) を得る。本発明では、この静置分離工程 (1) から単位時間当たり

10

【0028】

[重縮合反応工程]

前記の静置分離工程 (1) で分離されたポリカーボネートオリゴマーを含む有機相は、重縮合反応工程で重縮合反応させて、ポリカーボネートを含む反応生成物を得る。重縮合反応工程では、所望により用いられる末端停止剤 (分子量調節剤) と、所望により用いられる触媒、アルカリ水溶液及び有機溶媒の存在下に、ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノールを界面重縮合させて、通常、粘度平均分子量が 10,000 ~ 50,000 のポリカーボネートを生成する工程である。

20

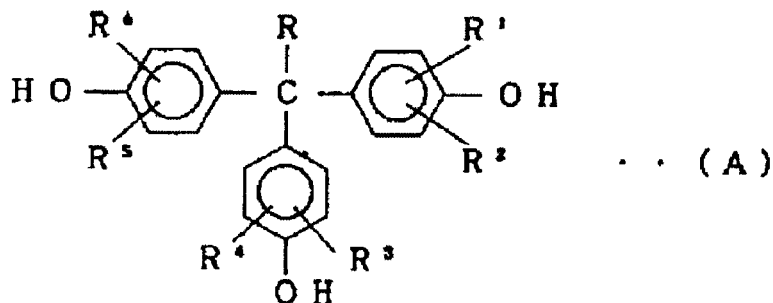
具体的には、静置分離工程 (1) で分離されたポリカーボネートオリゴマーを含む有機相と、所望により用いられる末端停止剤と、所望により用いられる触媒と、有機溶媒と、アルカリ水溶液と、二価フェノールのアルカリ水溶液とを混合し、通常 0 ~ 50、好ましくは 5 ~ 40 の範囲の温度において界面重縮合させる。また、得られるポリカーボネートを分岐ポリカーボネートとする場合、上記各成分に加えて、分岐剤を重縮合反応工程で使用して分岐ポリカーボネートとすることもできる。

【0029】

分岐剤としては、一分子中にヒドロキシル基及び / 又はカルボキシル基を 3 個以上有する多官能性化合物を用いることができるが、特に、下記一般式 (A) で表わされる分岐剤を用いることが好ましい。

30

【化 3】



40

上記一般式 (A) 中、R は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、R¹ ~ R⁶ はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又はハロゲン原子を示す。

上記一般式 (A) で示される分岐剤は、具体的には 1, 1, 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) - メタン ; 1, 1, 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) - エタン ; 1, 1, 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン ; 1, 1, 1 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - メタン ; 1, 1, 1 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - エタン ; 1, 1, 1 - トリス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - メタン ; 1, 1, 1 - トリス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - エタン ; 1, 1, 1 - トリス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - メタン ; 1, 1, 1 - トリス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - エタン ; 1, 1, 1 - トリス

50

(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1, 1, 1-トリス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-エタン; 1, 1, 1-トリス(3-プロモ-4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリス(3-プロモ-4-ヒドロキシフェニル)-エタン; 1, 1, 1-トリス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)-エタンなどである。上記一般式(A)で示される分岐剤の中でも、分岐剤の入手が容易で、かつ得られる分岐ポリカーボネートの性能の点から、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-エタンが好ましい。分岐剤の使用量は、得られる分岐ポリカーボネート中に分岐剤が通常0.35~1.0モル%含まれるように用いられればよい。

10

【0030】

また、重縮合反応時にポリオルガノシロキサンを併用することにより、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体としてポリカーボネートを得ることもできる。ポリオルガノシロキサンの使用量についても、得られるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体中のポリオルガノシロキサン含有率が通常、0.5~10質量%の範囲内となるように用いられればよい。

【0031】

重縮合反応工程で使用するアルカリ水溶液のアルカリ、有機溶媒、末端停止剤及び触媒としては、前記ポリカーボネートオリゴマーの製造において説明したものと同一ものを挙げる事ができる。また、この界面重縮合における有機溶媒相と水相の容量比は、前記ポリカーボネートオリゴマーの製造の場合と同様である。

20

【0032】

なお、ポリカーボネートオリゴマーを用いて重縮合反応工程で使用される反応器は、反応器の能力次第では1基の反応器のみで反応を完結することができるが、必要に応じてさらに、それに後続する2基目の反応器、更には3基目の反応器等の複数の反応器を構築して、重縮合反応工程を行うことができる。重縮合反応工程に使用される反応器としては、攪拌槽、多段塔型攪拌槽、無攪拌槽、スタティックミキサー、ラインミキサー、オリフィスミキサー、配管などを用いることができる。これらの反応器は、任意に組み合わせて、複数の反応器として用いてもよい。

30

【0033】

[分離工程(2)]

重縮合反応工程から得られたポリカーボネートを含む反応生成物は、エマルジョン状態であり、分離工程(2)でこのエマルジョン状態の反応生成物を静置分離、遠心分離等を行って、ポリカーボネートを含む有機相と、アルカリ、炭酸アルカリ金属塩、二価フェノール等を含む水相に分離される。

本発明のポリカーボネートの製造方法では、前記にて説明した $[(A+B)/2+X]/Y \geq 0.25$ を満たすように制御するため、この分離工程(2)で分離された水相の少なくとも一部、好ましくは80質量%以上を前記オリゴマー化反応工程の反応器へリサイクルさせることが望ましい。

40

【0034】

[分離工程(2)得られるポリカーボネートを含む有機相を処理する工程]

分離工程(2)得られるポリカーボネートを含む有機相は、アルカリ洗浄、酸洗浄及び純水洗浄を順に行い精製されたポリカーボネートを含む有機相を得る。精製されたポリカーボネートを含む有機相は、必要に応じて濃縮され、この精製されたポリカーボネートを含む有機相をニードル処理したりや温水造粒等を行い、ポリカーボネート粉体を得ることができる。得られたポリカーボネート粉体中には、有機溶媒が残留しているので、有機溶媒を除去する乾燥を行い、有機溶媒を除去したポリカーボネート粉体を得ることができる。得られたポリカーボネート粉体は、ペレタイザー等を使用してペレット化して、各種の成形体とすることができる。

50

【実施例】

【0035】

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明する。なお、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の測定評価は以下に示す方法で行った。

【0036】

<重量平均分子量 (Mw) の測定>

重量平均分子量 (Mw) は、展開溶媒として THF (テトラヒドロフラン) を用い、GPC [カラム: TOSOH TSK-GEL MULTIPORE HXL-M (2本) + Shodex KF801 (1本)、温度 40、流速 1.0 ml/分、検出器: RI] にて、標準ポリスチレン換算分子量 (重量平均分子量: Mw) として測定した。

10

【0037】

<クロロフォメート基濃度 Y (CF 値) の測定>

塩素イオン濃度基準で、JIS K 8203 を参考とし、酸化・還元滴定、硝酸銀滴定を用いて測定した。

【0038】

<アルカリ濃度 A、炭酸アルカリ金属塩濃度 B、未反応二価フェノール濃度 X の測定>

塩酸を用いた中和滴定により測定した。

【0039】

<オリゴマー化反応液の静置分離槽における評価>

オリゴマー化反応液の静置分離槽における分離性については、60分静置後の有機相中の水分濃度と中間相の厚みを測定した。それぞれの数値が大きいほど分離性が悪いことを示す。また、水相中の固形分含有率は、水相に塩化メチレンを入れて混合した後、油水分離して得られた塩化メチレン相を蒸発乾固し、残渣分の重量を測定し溶液中の質量分率とすることにより求めた。固形分含有率が大きいほど中間相が水相側に流出していることを示す。

20

【0040】

<粘度平均分子量 (Mv) の測定>

ポリカーボネートの粘度平均分子量 (Mv) は、ウベローデ型粘度計を用いて、20における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度 [] を求め、次式にて算出するものである。

30

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

【0041】

実施例 1

<ポリカーボネートオリゴマーの製造>

ポリカーボネートオリゴマーの製造は、図 1 に示す流れに沿って製造した。

まず、6.0質量%の水酸化ナトリウム水溶液を調製し、さらにこれにビスフェノール A (BPA) を溶解して、13.5質量% (固形物換算) の BPA 水酸化ナトリウム水溶液を調製した。次に、p-tert-ブチルフェノール (PTBP) を塩化メチレンに溶解し、24質量%の溶液を調製した。

40

【0042】

次いで、内径 6 mm、長さ 26 m の管型反応器に、上記 BPA 水酸化ナトリウム水溶液を 122 リットル / hr の流量で、塩化メチレンを 49.5 リットル / hr の流量で、PTBP 溶液を 1 リットル / hr の流量で、さらに分岐剤として 1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) -エタン (THPE と略する。) を 5.1 質量%の水酸化ナトリウムで溶解して調製した 11 質量% (固形物換算) の THPE 水酸化ナトリウム水溶液を 2.8 リットル / hr の流量で連続的に供給した。これと同時にホスゲンを 10 kg / hr の流量で連続的に上記管型反応器に吹き込んで、ホスゲン化反応を行い、ホスゲン化反応生成物を含む反応液を得た。なお、ホスゲンは、一酸化炭素 (CO) と塩素 (Cl₂) から別途合成したものをを用いた。

50

【 0 0 4 3 】

次いで、内容積 100 リットルの攪拌機を有するオリゴマー化反応器に、上記反応液を 180 リットル / hr で、触媒としてあらかじめ調製したトリエチルアミン (TEA) の 4 質量 % 水溶液を 128 ミリリットル / hr で、連続的に供給すると共に、後述する重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する分離工程 (2) から得られたリサイクル水相 (ii) の流量を 40 リットル / hr、濃度調整のために追加導入する水相 (iii) として純水の流量を 20 リットル / hr でオリゴマー化反応器に導入して、オリゴマー化反応を行った。なお、オリゴマー化反応器に導入する前の水相 [重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する分離工程 (2) から得られたリサイクル水相 (ii) と濃度調整のために追加導入する水相 (iii) の合流後の水相] 中の BPA 濃度は、0.07 モル / リットルであり、水酸化ナトリウム濃度は、0.13 モル / リットルであり、炭酸ナトリウム濃度は、0.08 モル / リットルであった。このオリゴマー化反応器内を 350 rpm で回転させ、層流状態でオリゴマー化反応を行った。オリゴマー化反応器の底部から抜き出した反応液を、移送配管 [SUS 製、配管径 12.7 mm (1/2 インチ)] を通じて、横型静置分離槽 (内径 350 mm、内容積 100 リットル) に連続的に供給し、水相と有機相との分離を行った。ポリカーボネートオリゴマーを含有する反応液は、横型静置分離槽で水相及び有機相に分離した。横型静置分離槽から有機相を 75 リットル / hr の流量で連続的に抜き出し、抜き出した有機相中のクロロフォーメート基濃度は 0.72 モル / リットルであった。このとき、前記に定義した $[(A+B)/2+X]/Y$ を算出した結果、0.20 であった。また、有機相中のポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量は、3,100 であった。上記連続運転を 24 時間実施した後に、横型静置分離槽内の水相及び有機相を観察したところ、水相及び有機相の間には中間相がわずかに発生したが、その中間相の厚みは、約 1 mm であり、連続して静置分離を行っても、中間相の厚みは増大せず、良好に水相と有機相とに分離することができた。なお、分離後の有機相中の水分量は 2000 質量 ppm であり、分離後の水相中の固形分量は、10 質量 ppm 未満であった。

10

20

【 0 0 4 4 】

< ポリカーボネートの製造 >

上記の横型静置分離槽から分離されたポリカーボネートオリゴマーを含む有機相 (PCO) を使用して図 2 に示す流れで、重縮合工程で重縮合反応を行った。前記ポリカーボネートオリゴマーを含む有機相 (PCO) を 20 リットル / hr、ビスフェノール A の水酸化ナトリウム溶液 (ポリカーボネートオリゴマーの製造に使用したもの) を 10.3 L / hr、触媒として濃度 3.5 重量 % のトリエチルアミン水溶液を 0.10 リットル / hr、末端停止剤として PTBP 溶液を 0.34 リットル / hr、濃度 2.5 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液を 0.64 リットル / hr、溶媒として塩化メチレンを 13.5 リットル / hr の流量で重縮合反応器に導入し重縮合反応を行った。重縮合反応器に使用した反応器は、ラインミキサー及び塔型反応器の 2 基の反応器を用いた。塔型反応器の上部からオーバーフローして出てきた反応混合物を静置分離させ、水相と有機相に分離した (分離工程 (2))。分離された水相の全量をオリゴマー化反応器に導入しリサイクルした。また、得られた有機相は、pH を 13.5 に調製した水酸化ナトリウム水溶液、pH を 1.5 に調製した塩酸水溶液、および純水を使用して順次洗浄して、清澄なポリカーボネートの塩化メチレン溶液を得た。

30

40

得られたポリカーボネートの塩化メチレン溶液をニードラーで塩化メチレンを蒸発除去し、ポリカーボネート粉末を得た。さらに、残留する塩化メチレンを加熱乾燥して 100 ppm 以下まで除去し、白色のポリカーボネート粉末を得た。この粉末について、粘度平均分子量 (M_v) を測定したところ、25,000 であった。

【 0 0 4 5 】

実施例 2

実施例 1 において、ポリカーボネートの製造時に使用した分岐剤の THPE を含む塩化

50

メチレン溶液を用いなかった以外は、実施例 1 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

実施例 3

実施例 1 において、重縮合反応工程で加えるビスフェノール A の水酸化ナトリウム溶液（ポリカーボネートオリゴマーの製造に使用したもの）を 1 1 . 5 L / h r とし、重縮合反応を行い、重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する分離工程（ 2 ）から得られたリサイクル水相（ ii ）の流量を 4 0 リットル / h r 、濃度調整のために追加導入する水相（ iii ）として純水の流量を 2 0 リットル / h r でオリゴマー化反応器に導入するとき、導入する前の水相 [重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する分離工程（ 2 ）から得られたリサイクル水相（ ii ）と濃度調整のために追加導入する水相（ iii ）の合流後の水相] 中のビスフェノール A 濃度、水酸化ナトリウム濃度及び炭酸ナトリウム濃度を表 1 の通りとした以外は、実施例 1 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 4 7 】

実施例 4

実施例 1 において、重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する分離工程（ 2 ）から得られたリサイクル水相（ ii ）の流量を 4 0 リットル / h r 、濃度調整のために追加導入する水相（ iii ）として純水の流量を 2 0 リットル / h r でオリゴマー化反応器に導入するとき、導入する純水を、 0 . 2 モル / リットルの水酸化ナトリウム水溶液に変更し、導入する前の水相 [重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する分離工程（ 2 ）から得られたリサイクル水相（ ii ）と濃度調整のために追加導入する水相（ iii ）の合流後の水相] 中のビスフェノール A 濃度、水酸化ナトリウム濃度及び炭酸ナトリウム濃度を表 1 の通りとした以外は、実施例 1 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 4 8 】

比較例 1

実施例 3 において、重縮合反応工程で加える濃度 2 5 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液を 0 . 7 7 リットル / h r とし、重縮合反応を行い、重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する分離工程（ 2 ）から得られたリサイクル水相（ ii ）の流量を 4 0 リットル / h r 、濃度調整のために追加導入する水相（ iii ）として純水の流量を 2 0 リットル / h r でオリゴマー化反応器に導入してするとき、導入する前の水相 [重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する分離工程（ 2 ）から得られたリサイクル水相（ ii ）と濃度調整のために追加導入する水相（ iii ）の合流後の水相] 中のビスフェノール A 濃度、水酸化ナトリウム濃度及び炭酸ナトリウム濃度を表 1 の通りとした以外は、実施例 3 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 4 9 】

比較例 2

実施例 4 において、重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する分離工程（ 2 ）から得られたリサイクル水相（ ii ）の流量を 4 0 リットル / h r 、濃度調整のために追加導入する水相（ iii ）として純水の流量を 2 0 リットル / h r でオリゴマー化反応器に導入してするとき、オリゴマー化反応器に導入する純水を、 0 . 6 モル / リットルの水酸化ナトリウム水溶液に変更し、導入する前の水相 [重縮合反応工程から得られた反応生成物を水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する分離工程（ 2 ）から得られたリサイクル水相（ ii ）と濃度調整のために追加導入する水相（ iii ）の合流後の水相] 中のビスフェノール A 濃度、水酸化ナトリウム濃度及び炭酸ナトリウム濃度を表 1 の通りとした以外は、実施例 4 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 5 0 】

【表 1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
ホスゲン化反応	リットル/hr	2.8	0	2.8	2.8	2.8	2.8
オリゴマー化反応器に導入される水相	THPE導入量	40	40	40	40	40	40
	分離工程(2)から得られたリサイクル水相(ii)の流量	20	20	20	20	20	20
	濃度調整のために追加導入する水相(iii)の流量	-	-	-	-	-	-
	濃度調整のために追加導入する水相(iii)のアルカリ濃度	0.07	0.07	0.11	0.07	0.11	0.07
静置分離工程(1)出口の有機相	反応器導入前の水相[(ii)+(iii)]のBPA濃度	0.13	0.13	0.05	0.20	0.05	0.33
	反応器導入前の水相[(ii)+(iii)]のアルカリ濃度	0.08	0.09	0.16	0.09	0.20	0.09
	反応器導入前の水相[(ii)+(iii)]の炭酸アルカリ金属塩濃度	75	75	75	75	75	75
	静置分離工程(1)出口の有機相流量	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
静置分離工程(1)出口の有機相中のポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量	静置分離工程(1)出口の有機相中のクロロフォーメーモト基濃度	3100	3100	3100	3100	3100	3100
	有機相中のポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量	0.20	0.20	0.24	0.24	0.26	0.31
	$[(A+B)/2+X]/Y$	2000	2100	2800	2800	4100	5500
	静置分離工程(1)出口の有機相中水分濃度(静置60分後)	10未満	10未満	300	250	3600	6900
分離工程(2)から得られたリサイクル水相	静置分離工程(1)出口の水相中固形分含有率	1	1	2	2	100	200
	静置分離工程(1)出口の水相中中間相の厚み	0.11	0.11	0.16	0.11	0.16	0.11
	水相中BPA濃度	0.2	0.2	0.08	0.2	0.07	0.2
	水相中アルカリ濃度	0.12	0.13	0.24	0.13	0.30	0.13
	水相中炭酸アルカリ金属塩濃度						

表 1

【0051】

表 1 から明らかとなり、実施例 1 ~ 4 の本発明のポリカーボネートの製造方法によれば、オリゴマー化反応時の $[(A+B)/2+X]/Y$ の値を 0.25 以下とすることにより、静置分離させる際に中間相の発生を少なくすることができ、ポリカーボネートを効率よく製造することができる。これに対して、比較例 1 及び比較例 2 では、 $[(A+B)$

10

20

30

40

50

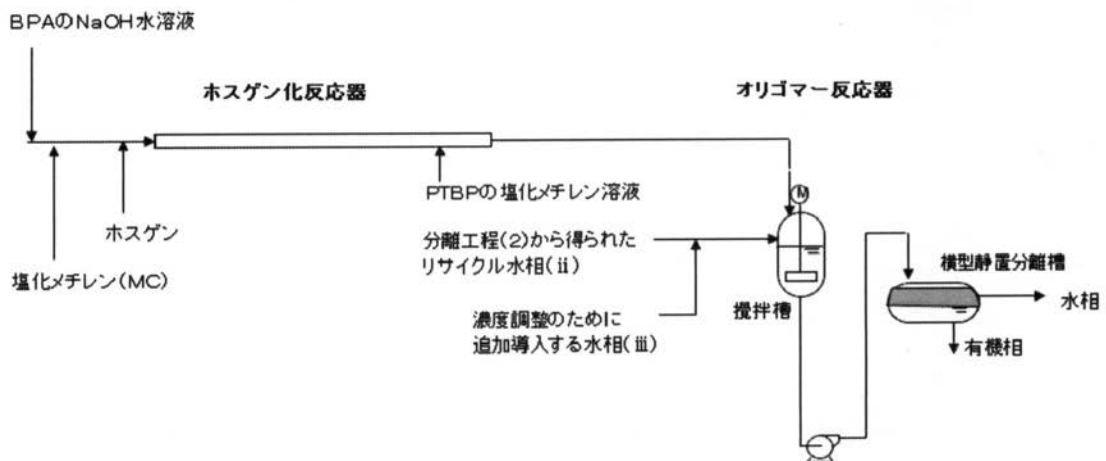
$/ 2 + X] / Y$ の値が0.25を超えており、水相中の固形分含有率が極めて高い値となっており、また、中間相が多く発生し、ポリカーボネートを効率よく製造することができないことがわかる。

【産業上の利用可能性】

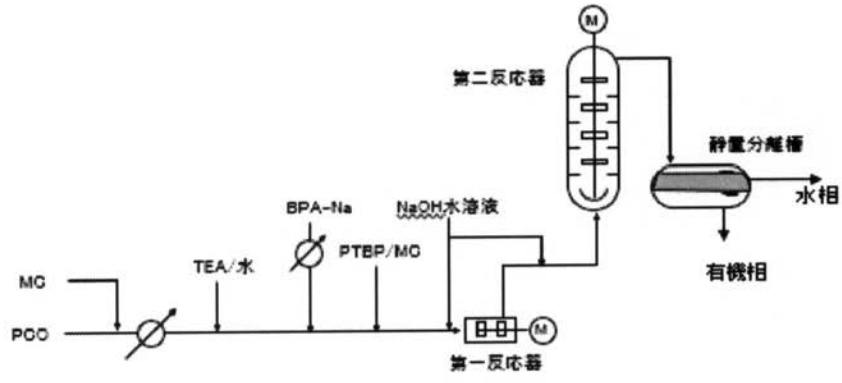
【0052】

本発明のポリカーボネートオリゴマーの製造方法は、オリゴマー化反応後のエマルジョン溶液を分離性よく、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機相と不純物等を含む水相に分離できるのでポリカーボネートを効率よく製造することができる。

【図1】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA09 AB04 AD01 BB13A FA07 FC33 HA01 HC01 JA091 JA121
JB192 JF031 JF041 KB02 KB05 KD03 KE09 KJ02