

明 細 書

発明の名称：高分子量ポリカーボネート樹脂の連続製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物とを連結高分子量化反応させる工程を含む高分子量ポリカーボネート樹脂の連続製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネートは耐熱性、耐衝撃性、透明性に優れるため、近年、多くの分野において幅広く用いられている。このポリカーボネートの製造方法においては、従来多くの検討がなされている。その中で、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「ビスフェノールA」という)から誘導されるポリカーボネートは、界面重合法或いは溶融重合法の両製造方法により工業化されている。

[0003] この界面重合法によれば、ポリカーボネートはビスフェノールAとホスゲンとから製造されるが、有毒なホスゲンを用いなければならない。また、副生する塩化水素や塩化ナトリウム及び溶媒として大量に使用する塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食することや、ポリマー物性に影響を与える塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの除去が困難なことなどが、課題として残る。

[0004] 一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとからポリカーボネートを製造する方法としては、例えばビスフェノールAとジフェニルカーボネートを溶融状態でエステル交換反応により、副生する芳香族モノヒドロキシ化合物(ビスフェノールAとジフェニルカーボネートの場合はフェノール)を除去しながら重合する溶融重合法が古くから知られている。

[0005] 溶融重合法は、界面重合法と異なり溶媒を使用しない等の利点を有しているが、重合が進行すると共に系内のポリマー粘度が急激に上昇し、副生する芳香族モノヒドロキシ化合物を効率よく系外に除去することが困難になり、

反応速度が極端に低下して重合度を上げにくくなるという本質的な問題点を有している。よって、熔融重合法を用いて高分子量の芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するための有効な方法が求められている。

[0006] 上記課題を解決する方法として、例えば、高粘度状態のポリマーから芳香族モノヒドロキシ化合物を抜き出すための様々な工夫が提案されている（特許文献1；特公昭50-19600号公報、特許文献2；特開平2-153923号公報、特許文献3；米国特許第5,521,275号公報）。

[0007] しかしながら、これらに開示されている方法では、ポリカーボネートの分子量を十分に増加させることはできない。上記のような触媒を大量に使用する方法（特許文献2、特許文献3）或いは高剪断を与えるような厳しい条件（特許文献1）により高分子量化を実施すると、樹脂の色相劣化あるいは架橋反応の進行など、樹脂の物性に与える悪影響が大きくなる。

[0008] また、熔融重合法において反応系に重合促進剤や連結剤等を添加することによってポリカーボネートの重合度を高める方法も提案されている（特許文献4～10）。また、目的は必ずしも同じではないが、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応系にジオール化合物を添加する方法はすでに提案されている（特許文献11～12）。

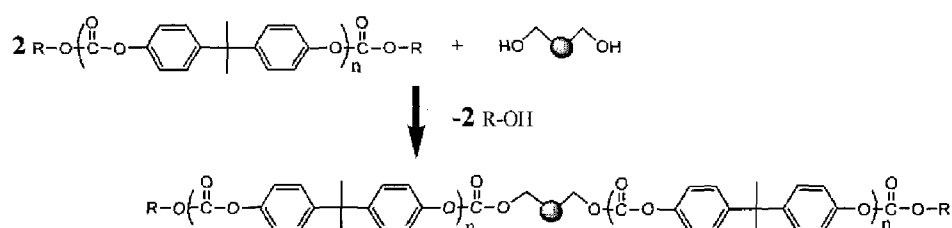
[0009] しかしながら、これらの方法でも重合度の上昇が不十分である、あるいは得られるポリカーボネート樹脂本来の物性（熱安定性、耐衝撃性、色相等）の低下を招く、などの問題点があった。

[0010] このように、従来的高分子量芳香族ポリカーボネートの製造方法は多くの課題を有しており、ポリカーボネート本来の良好な品質を保持し、かつ十分な高分子量化を達成しうる製造方法の開発への要望は強い。

[0011] 本発明者らは先に、芳香族ポリカーボネート樹脂の良好な品質を保持し、かつ十分な高分子量化を達成しうる高分子量芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法を提案した（特許文献13）。これは、末端水酸基濃度が極めて低い芳香族ポリカーボネートプレポリマーと、エステル交換反応によりカーボネート結合の形成に寄与する末端水酸基に結合する脂肪族基を有する特定構

造の脂肪族ジオール化合物（以下、単に「脂肪族ジオール化合物」という）からなる連結剤とをエステル交換触媒の存在下、減圧条件で共重合反応させて連結し、高分子量化する方法であり、これによって芳香族ポリカーボネート樹脂本来の物性を備え、かつ十分に高分子量化されたポリカーボネート樹脂を得ることができる。脂肪族ジオール化合物による連結高分子量化反応を具体的な反応スキームで例示すると以下のとおりである。

[0012] [化1]



[0013] 一方、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物とを連結高分子量化反応させる工程は、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物との共重合体を製造する工程ということもできる。一般的には、共重合成分同士を連続的に共重合反応させて共重合体を得る場合、通常、すべての材料（共重合成分あるいは反応成分）を予め混合器内で常圧にて比較的長時間をかけて十分に混合してから反応器へ移して共重合反応させる。特に通常の芳香族ポリカーボネート樹脂製造時のエステル交換反応においては、副生物であるフェノールの脱揮効果を高めて反応を促進させるために反応表面積の大きい横型攪拌反応器を用いることが多いが、横型攪拌反応器は混合能力が大きくないため、反応成分を予め十分混合したのち横型攪拌反応器へ導入するのが一般的である。

[0014] 芳香族ポリカーボネート樹脂の製造法において複数基の重合槽を直列に配置した連続多段重合法は、従来公知である（特許文献14～16）。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特公昭50-19600号公報

特許文献2：特開平2－153923号公報

特許文献3：米国特許第5, 521, 275号公報

特許文献4：欧州特許第0595608号公報

特許文献5：米国特許第5, 696, 222号

特許文献6：特許第4112979号公報

特許文献7：特表2008－514754

特許文献8：特許第4286914号公報

特許文献9：特公平6－94501号公報

特許文献10：特開2009－102536号公報

特許文献11：特許第3317555号公報

特許文献12：特開平7－26009号公報

特許文献13：国際公開WO／2011／062220

特許文献14：特開2009－161745号公報

特許文献15：特開2010－150540号公報

特許文献16：特開2011－006553号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0016] しかしながら、上記した芳香族ポリカーボネートポリマーと特定の脂

肪族ジオール化合物とを連結反応させて高分子量化する場合、該ポリマー

と該脂肪族ジオール化合物との反応速度が高く連結反応が極めて迅速に進

むため、芳香族ポリカーボネートポリマーと脂肪族ジオール化合物の接

触直後（すなわち両者の混合直後）から該連結反応が速やかに進行し、ポリ

マー同士が連結して高分子量化するとともにフェノール等の副生物の生

成が進む。

[0017] 上記した高分子量ポリカーボネート樹脂を大きなスケールで連続的に製造

する場合、従来のように混合器内で常圧にて攪拌混合していると、その間に

生成する副生物によって逆にポリマー主鎖の開裂（分断）反応が進行し

分子量が低下してしまう。

- [0018] バッチ式等で比較的小さなスケールにて製造する場合は、溶解・攪拌の時間が短くプレポリマー主鎖の開裂（分断）反応があまり進行しないまま製造物（高分子量ポリカーボネート樹脂）を回収できる場合もあるが、一般的に大きなスケールで工業的に実施する連続製造法においては、混合器で混合する間にもエステル交換反応が起こり、その結果、連結反応が進行する一方で、生成する副生物によってプレポリマー主鎖の開裂（分断）反応が進行する。
- [0019] 一度プレポリマー主鎖の開裂（分断）反応が進行してしまうと、分子量を上げるには芳香族ポリカーボネートプレポリマー同士を反応させなければならず、反応に長時間を要する。その結果、十分な高分子量化を達成するために、連結高分子量化反応器内で長時間反応混合物を滞留させる必要が生じる。反応混合物の反応器内での滞留時間が長くなると、分岐度が増加する（後記で定義する構造粘性指数であるN値が高くなる）、着色が強くなり色調が悪化する、異種構造が増大するといったように、得られる高分子量ポリカーボネート樹脂の品質が低下する傾向を招く。
- [0020] また、上記特許文献14～16に開示されたような芳香族ポリカーボネート樹脂の製造法において複数基の重合槽を直列に配置した連続多段重合法では、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物とを連結反応させて高分子量化されたポリカーボネート樹脂の製造工程において連続多段重合法を採用し、かつ副生物による開裂（分断）反応の進行を抑えて連結高分子量化反応器内での反応混合物の滞留時間を短くするための工夫をした提案は見いだされていない。
- [0021] このような背景の下、本発明者らは先に、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと特定構造の脂肪族ジオール化合物とを連結高分子量化反応させる工程において、開裂（分断）反応の進行を抑え、連結高分子量化反応器内での滞留時間を短くする工夫として、脂肪族ジオール化合物を減圧下で連続供給してフェノール脱揮を迅速化する方法を提案した（特願2011-287048号及びPCT/JP2012/0839924）。なお、特願2011

－ 2 8 7 0 4 8 号及び P C T / J P 2 0 1 2 / 0 8 3 9 9 2 4 に記載の内容は、本明細書中に参照として援用される。

[0022] 本発明者らが提案した上記方法は、上記特定構造の脂肪族ジオールのうち比較的高沸点の脂肪族ジオール化合物を連結剤として使用する場合により適した方法であるが、比較的高沸点の脂肪族ジオール化合物は、価格や安定供給の面で必ずしも満足できない場合がある。

[0023] 一方、上記特定構造の脂肪族ジオールのうち、より安価で安定供給が期待できる比較的低沸点の脂肪族ジオール化合物は、比較的高沸点の脂肪族ジオール化合物より若干揮発性が高い傾向にあるため、脂肪族ジオール化合物を減圧下で連続供給する方法では、かなりの脂肪族ジオール化合物がプレポリマーとの混合時に揮発し、添加率（固定化率）が低下して一部の脂肪族ジオール化合物しか共重合反応に寄与できない可能性がある。したがって、予め脂肪族ジオール化合物を過剰に供給する、リサイクル等の工程を設ける、などの従来法と同様の対応が必要になり、高分子量ポリカーボネート樹脂を大スケールで工業的に連続製造する場合に必ずしも経済的に有利とは言えない。

[0024] よって、より安価で安定供給が期待できる比較的低沸点の脂肪族ジオール化合物を使用する場合を考慮し、そのような比較的低沸点の脂肪族ジオールにも適した方法の開発が望まれている。

[0025] 本発明が解決しようとする課題は、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物とを連結高分子量化反応させる工程を含む高分子量ポリカーボネート樹脂の連続製造方法において、比較的低沸点の脂肪族ジオール化合物でも効率よく連結高分子量化反応に寄与させることができ、優れた品質の高分子量ポリカーボネート樹脂を経済的に有利に製造しうる、改良された連続製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0026] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物とを連結高分子量化反応させ

る工程において、脂肪族ジオール化合物の連続供給を極めて限定された条件の下で行うことにより、上記課題を解決しうることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、以下に示す高分子量ポリカーボネート樹脂の連続製造方法に関するものである。詳しくは、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの製造工程と、得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーを脂肪族ジオール化合物からなる連結剤で連結して高分子量化する工程とを連続法で行うに際し、該プレポリマーと連結剤との連結高分子量化反応を速やかに行い、優れた性能の高分子量ポリカーボネート樹脂を得るための連続製造方法に関する。

[0027] (1) 芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを重縮合反応させて芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造する工程 (A) と、

前記工程 (A) で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーに、末端水酸基に結合する脂肪族基を有する脂肪族ジオール化合物を添加してプレポリマー混合物とする工程 (B) と、

前記工程 (B) で得られるプレポリマー混合物を減圧条件下に連結高分子量化反応させる工程 (C) と

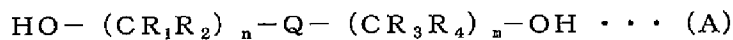
からなる高分子量ポリカーボネート樹脂の連続製造方法であって、

前記工程 (B) において、前記工程 (A) で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーに脂肪族ジオール化合物を 200 torr を超える圧力で添加してプレポリマー混合物としたのち、該プレポリマー混合物中の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端水酸基濃度が 2000 ppm に達する前に、該プレポリマー混合物を工程 (C) における減圧条件下の連結高分子量化反応に供することを特徴とする、高分子量ポリカーボネート樹脂の連続製造方法。

[0028] (2) 前記プレポリマー混合物を、脂肪族ジオール化合物の添加から 7 分以内に工程 (C) における減圧条件下の連結高分子量化反応に供することを特徴とする、(1) 記載の連続製造方法。

[0029] (3) 前記脂肪族ジオール化合物が下記一般式 (A) で表される化合物である、(1) 又は (2) 記載の連続製造方法。

[化2]



[0030] (一般式 (A) 中、Q は異種原子を含んでも良い炭素数 3 以上の炭化水素基を表す。R₁、R₂、R₃ 及び R₄ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ～ 30 の脂肪族炭化水素基、及び炭素数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基からなる群から選択される基を表す。n 及び m はそれぞれ独立して 0 ～ 10 の整数を表す。ただし、Q が末端 OH 残基に結合する脂肪族炭化水素基を含まない場合、n は及び m はそれぞれ独立して 1 ～ 10 の整数を表す。また、R₁ 及び R₂ の少なくとも一方と、R₃ 及び R₄ の少なくとも一方は、各々水素原子及び脂肪族炭化水素基からなる群から選択される。)

[0031] (4) 前記脂肪族ジオール化合物が 1 級ジオール化合物である、(1) ～ (3) のいずれかに記載の連続製造方法。

(5) 前記脂肪族ジオール化合物の沸点が 350℃ 以下である、(1) ～ (4) のいずれかに記載の連続製造方法。

[0032] (6) 前記脂肪族ジオール化合物が、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-アダマンタンジメタノール、デカリン-2, 6-ジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、2-ブチル-2-エチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジイソブチルプロパン-1, 3-ジオール、2-エチル-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジエチルプロパン-1, 3-ジオール、及び 2-メチル-2-プロピルプロパン-1, 3-ジオールからなる群から選択される化合物である、(1) 又は (2) 記載の連続製造方法。

[0033] (7) 前記工程 (A) で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端水酸基濃度が 1500 ppm 以下である、(1) ～ (6) のいずれかに記載の連続製造方法。

[0034] (8) 前記高分子量ポリカーボネート樹脂の、下記数式 (I) で表される N

値（構造粘性指数）が1.30以下である、(1)～(7)のいずれかに記載の連続製造方法。

〔数1〕

$$N \text{ 値} = (\log(Q160 \text{ 値}) - \log(Q10 \text{ 値})) / (\log 160 - \log 10) \cdots (1)$$

- [0035] (9) 前記高分子量ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量 (M_w) と、前記工程 (A) で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーの重量平均分子量 ($M_w P P$) とが、下記数式 (IV) (式中、 k' (単位; M_w 上昇量/分) は500以上の数である) で表されることを特徴とする、(1)～(8)のいずれかに記載の連続製造方法。

〔数4〕

$$M_w = k' \times \text{滞留時間 (分)} + M_w P P \cdots (IV)$$

- [0036] (10) 前記 (C) 工程における減圧条件下の連結高分子量化反応を、連結高分子量化反応器を用いて行い、前記連結高分子量化反応器が、攪拌軸を一つ有する単軸の又は攪拌軸を複数有する多軸の横型攪拌反応器であって、前記攪拌軸の少なくとも一つが水平回転軸と該水平回転軸にほぼ直角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼とを有し、かつ水平回転軸の長さを L とし攪拌翼の回転直径を D としたときの L/D が1～15であり、前記芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給口と反対側に生成する高分子量ポリカーボネート樹脂の抜き出し口を有することを特徴とする、(1)～(9)のいずれかに記載の連続製造方法。

- [0037] (11) 前記 (C) 工程における減圧条件下の連結高分子量化反応を、連結高分子量化反応器を用いて行い、前記連結高分子量化反応器が、連続スクリュ型の攪拌軸を一つ有する単軸の又は複数有する多軸の横型混練反応器であって、かつ攪拌軸の長さを L としスクリュ直径を D としたときの L/D が20～100であり、前記芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給口と反対側に生成する高分子量ポリカーボネート樹脂の抜き出し口を有することを特徴とする、(1)～(9)のいずれかに記載の連続製造方法。

- [0038] (12) 工程 (B) における芳香族ポリカーボネートプレポリマーへの脂肪

族ジオール化合物の添加混合を、インラインミキサーを用いて行うことを特徴とする、(1)～(11)のいずれかに記載の連続製造方法。

(13) 前記インラインミキサーがスタティックミキサー、ニーダ、及び押出機からなる群から選択されることを特徴とする、(12) 記載の連続製造方法。

発明の効果

[0039] 従来の重合方法では、一般的には原料を良く混合した後反応させていたが、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物との反応は迅速に進むため、原料を良く混合した後反応させると、フェノール等の副生物の生成反応も系内で急速に進行し、該副生物によるプレポリマー主鎖の開裂（分断）反応が進行してしまう。副生物によるプレポリマー主鎖の開裂（分断）反応が進行した場合、高分子量化するためには高分子量化工程の反応時間を長くせざるを得なくなり、結果として樹脂に長時間の熱履歴を与えることになり、樹脂の品質が低下する傾向となる。

[0040] 本発明では、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物とを反応させる連結高分子量化反応工程において、脂肪族ジオール化合物を特定の条件下で芳香族ポリカーボネートプレポリマーと混合して得られるプレポリマー混合物を連結高分子量化反応工程に連続供給することにより、副生物に起因する開裂（分断）反応を抑えつつ連結反応を速やかに進行させ、連結高分子量化反応器内での反応時間を短くすることができる。

[0041] すなわち、脂肪族ジオール化合物を、200 torrを超える圧力で芳香族ポリカーボネートプレポリマーに添加してプレポリマー化合物とし、且つ該プレポリマー混合物中の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端水酸基濃度が2000 ppmに達する前に連結高分子量化反応器に供給することにより、比較的低沸点の脂肪族ジオール化合物でも揮発を抑制しつつ添加率（固定化率）の低下を招くことなくプレポリマー混合物を得ることができ、かつ該プレポリマー混合物を、開裂（分断）反応による分子量の低下を起こすことなく連結高分子量化反応に供することができる。

[0042] このように、本発明の方法は比較的低沸点の脂肪族ジオール化合物であっても揮発が最小限に抑えられ、過剰に使用する必要性がなくなるため、工業的に連続製造する場合に経済的に有利である。また、十分に高分子量であり、且つN値が低く、色相に優れ、さらに異種構造の少ない高品質の高分子量ポリカーボネート樹脂が、経済的に優れた方法で得られる。本発明の方法は、連結剤として使用可能な脂肪族ジオール化合物全体に好適に用いることができるが、なかでも特に安価で安定供給が期待できる比較的低沸点の脂肪族ジオール化合物に適用することにより、経済的優位性が得られ、より大きな工業的利用価値を有する。

図面の簡単な説明

[0043] [図1]本発明の製造方法で用いる製造装置の一例（実施例1で用いる製造装置）を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

[0044] 本発明の製造方法は、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを主原料とし、これらを重縮合反応（エステル交換反応）させて芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造する工程（A）（重縮合工程）と、前記工程（A）で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーに脂肪族ジオール化合物を添加してプレポリマー混合物とする工程（B）（混合工程）と、前記工程（B）で得られるプレポリマー混合物を減圧条件下に連結高分子量化反応させる工程（C）（連結高分子量化工程）とを含む。工程（C）は、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを脂肪族ジオール化合物で連結して高分子量化する工程であり、また芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物とを共重合成分とする共重合化工程でもある。

[0045] 本発明ではその他に、主原料である芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを調製する主原料調製工程や、前記工程（A）～（C）の終了後に反応混合物中の未反応原料や反応副生物を脱揮除去する工程、熱安定剤、離型剤、色剤等の添加剤を添加する工程、得られる高分子量ポリカーボネート樹脂を所定の粒径のペレットに形成するペレット化工程など、従来公知の工

程を組み合わせることができる。また、連結高分子量化反応器内で脂肪族ジオール化合物（連結剤）を迅速かつ均一に混合させるため、脂肪族ジオール化合物を予め溶融・脱水処理する連結剤調整工程を含んでいても良い。

[0046] 本発明を実施するための形態を、図面に基づいてより具体的に説明すると、図1（本発明の方法で用いる製造装置の一例を具体的に示す概略図）に示すように、本発明の製造方法の一例においては、まず主原料である芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを調製する主原料調製工程、及び、これらの原料を溶融状態で重縮合反応させ芳香族ポリカーボネートプレポリマーを生成する重縮合工程（A）の後、前記工程（A）で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーに脂肪族ジオール化合物（連結剤）を添加してプレポリマー混合物とする工程（B）と、前記工程（B）で得られるプレポリマー混合物を減圧条件下に連結高分子量化反応させる工程（C）（連結高分子量化工程）とを経ることによって、本発明の高分子量ポリカーボネート樹脂が製造される。

[0047] その後、反応を停止させ、重合反応液中の未反応原料や反応副生物を脱揮除去する工程（図示せず）や、熱安定剤、離型剤、色剤等を添加する工程（図示せず）、ポリカーボネートを所定の粒径のペレットに形成する工程（図示せず）を経て、高分子量ポリカーボネート樹脂のペレットが成形される。

[0048] 本発明の方法は多段反応工程を採用しており、工程（A）と工程（C）とをそれぞれ別々の反応器を用いて実施する。工程（A）を実施する重縮合反応器と、工程（C）を実施する連結高分子量化反応器（エステル交換反応器）とは、工程（B）を実施する混合機を介して直列に連結される。

[0049] 工程（A）の重縮合反応器は、単一の反応器から構成されていても、直列に連結された複数の反応器から構成されていても良い。好ましくは2器以上、好ましくは2～6器の反応器が直列に連結される。

一方、工程（C）の連結高分子量化反応器は、単一の反応器から構成されていても、直列に連結された複数の反応器から構成されていても良いが、1器（単一の反応器）から構成されるのが好ましい。

[0050] 1. 主原料調製工程

主原料調製工程では、本発明の製造方法に使用する主原料である芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを調製する。

[0051] (1) 装置

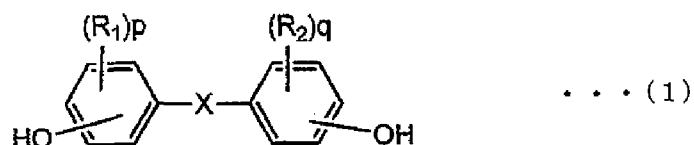
主原料調製工程において使用する装置としては、原料混合槽（図1中、1 R a 及び1 R b）と、調製した原料を重縮合工程に供給するための原料供給ポンプ（図1中、1 P）とが設けられている。原料混合槽1 R a 及び1 R b には、供給口1 M a 及び1 M b から、窒素ガス雰囲気下、主原料である芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルが溶融状態で連続的に供給される。原料混合槽1 R a 及び1 R b では、窒素ガス雰囲気下、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとが、所定のモル比（好ましくは炭酸ジエステル/芳香族ジヒドロキシ化合物＝1.0～1.3（モル比））で混合及び溶融され、原料混合溶融液が調製される。原料混合槽1 R a 及び1 R b の仕様は特に制限されず、従来公知のものを使用することができる。例えば、マックスブレンド攪拌翼（図1中、1 Y a 及び1 Y b）を設けたものを使用することができる。

[0052] なお、連続製造するためには、図1に示すように、主原料調製工程に混合槽を2つ設けることが好ましい。混合槽を2つ設けることによって、混合及び溶融を交互に行い、バルブ1 B p を切り替えて反応釜3 R へ連続供給することができる。

[0053] (2) 芳香族ジヒドロキシ化合物

主原料の芳香族ジヒドロキシ化合物としては、下記一般式（1）で表される化合物が挙げられる。

[0054] [化3]



[0055] 一般式（1）中、2つのフェニレン基は、両方とも p-フェニレン基、m-

ル) フェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、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、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-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)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、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロパン、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、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、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、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)シクロペンタン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ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、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、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、4, 4'-スルホニルジフェノール、2, 2'-ジフェニル-4, 4'-スルホニルジフェノール、2, 2'-ジメチル-4, 4'-スルホニルジフェノール、1, 3-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1, 4-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロ

ピル} ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 8-ビス(4-ヒドロキシフェニル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、4, 4'- (1, 3-アダマンタンジイル)ジフェノール、および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が挙げられる。

[0060] 中でも2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA又はBPA)がモノマーとしての安定性、更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点等の理由により好ましいものとして挙げられる。上記芳香族ジヒドロキシ化合物は、複数種が必要に応じて組み合わせられていてもよい。

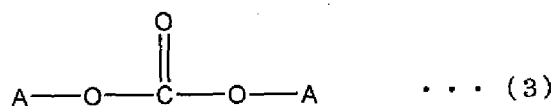
[0061] 本発明においては、必要に応じて、上記芳香族ジヒドロキシ化合物とともに、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等のジカルボン酸化合物を併用し、ポリエステルカーボネートとしても構わない。

[0062] また、一分子中に3個以上、好ましくは3～6の官能基を有する多官能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などが好ましく用いられ、特に好ましくは1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが用いられる。

[0063] (3) 炭酸ジエステル

本発明で用いられる炭酸ジエステルとしては、下記一般式(3)で示される化合物が挙げられる。

[0064] [化5]



[0065] ここで、一般式(3)中におけるAは、置換されていてもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の1価の炭化水素基である。2つのAは、

同一でも相互に異なるものでもよい。

[0066] 炭酸ジエステル在具体例としては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス（２－クロロフェニル）カーボネート、*m*－クレシルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス（４－フェニルフェニル）カーボネート等の芳香族炭酸ジエステルが挙げられる。その他、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等も所望により使用することができる。これらのうち、ジフェニルカーボネートが、反応性、得られる樹脂の着色に対する安定性、更にはコストの点より、好ましい。

[0067] （４）仕込み比

本発明においては、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの製造時に封止末端基を導入するため、炭酸ジエステルを芳香族ジヒドロキシ化合物に対して過剰に使用することが好ましい。より好ましくは、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの仕込み比を、炭酸ジエステル／芳香族ジヒドロキシ化合物＝１．０～１．３（モル比）の割合とする。すなわち、炭酸ジエステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物の合計１モルに対して１．０～１．３モルの比率で用いることが好ましく、更に好ましくは１．０２～１．２０モルの比率、特に好ましくは１．０２～１．１５モルの比率で用いる。

[0068] （５）触媒

工程（Ａ）における芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応、及び工程（Ｃ）における芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物との連結高分子量化反応は、触媒の存在下に行ってもよい。当該触媒としては、通常のポリカーボネート製造用触媒として用いられる塩基性化合物触媒などのエステル交換触媒を用いることができる。当該触媒は、条件に応じて、工程（Ａ）の直前、工程（Ａ）、工程（Ｂ）、工程（Ｃ）のいずれの段階において、又は工程（Ａ）の直前から工程（Ｃ）にわたって多段階において、添加することができる。

[0069] 塩基性化合物触媒としては、特にアルカリ金属化合物および／またはアル

カリ土類金属化合物、含窒素化合物等があげられる。

アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコキシド、4級アンモニウムヒドロキシドおよびこれらの塩、アミン類等が好ましく用いられ、これらの化合物は単独もしくは組み合わせて用いることができる。

[0070] アルカリ金属化合物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、テトラフェニルホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、フェニルリン酸2ナトリウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2セシウム塩、2リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が用いられる。

[0071] アルカリ土類金属化合物の具体例としては、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウム等が用いられる。

[0072] 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、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル基および／またはアリアル基等を有

する4級アンモニウムヒドロキシド類、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン類、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類、あるいは、アンモニア、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、テトラフェニルアンモ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テトラフェニルボレート等の塩基あるいは塩基性塩等が用いられる。

[0073] その他のエステル交換触媒としては、亜鉛、スズ、ジルコニウム、鉛の塩が好ましく用いられ、これらは単独もしくは組み合わせて用いることができる。

[0074] エステル交換触媒としては、具体的には、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、塩化スズ(II)、塩化スズ(IV)、酢酸スズ(II)、酢酸スズ(IV)、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジメトキシド、ジルコニウムアセチルアセトナート、オキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラブトキシド、酢酸鉛(II)、酢酸鉛(IV)等が用いられる。

[0075] 本発明の製造方法においては、炭酸セシウム(Cs_2CO_3)、炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)、テトラフェニルホウ素ナトリウム、フェニルリン酸2ナトリウム、炭酸カリウム、又はテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いるのが好ましい。中でも、炭酸セシウム、炭酸カリウム、又はテトラメチルアンモニウムヒドロキシドがより好ましい。これらの触媒は、単独もしくは組み合わせて用いることができる。

これらの触媒は、ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して、 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルの比率で、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ モルの比率で用いられる。

[0076] 2. 工程(A) (重縮合工程)

工程（Ａ）では、主原料の芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、重縮合反応器内で重縮合反応させることによって芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造する。この重縮合反応は、エステル交換反応に基づく溶融重縮合反応である。

[0077] （１）装置

工程（Ａ）を実施する重縮合反応器としては、１又は２以上の反応器が用いられる。２以上の反応器を用いる場合は直列に接続する。好ましくは２器以上、より好ましくは２～６器、特に好ましくは３～５器の反応器を直列に連結して用いる。重縮合反応器は縦型及び横型のいずれであっても良いが、好ましくは縦型である。

[0078] 例えば、図１においては、工程（Ａ）の重縮合反応器として第１縦型攪拌反応器３Ｒ、第２縦型攪拌反応器４Ｒ、第３縦型攪拌反応器５Ｒ、及び第４縦型攪拌反応器６Ｒが設けられている。

[0079] それぞれの重縮合反応器には、従来公知の攪拌翼などの攪拌装置を設けることができる。攪拌翼の具体例としては、錨型攪拌翼、マックスブレンド翼、ダブルヘリカルリボン翼等が挙げられる。

[0080] 例えば、図１の第１縦型攪拌反応器３Ｒ、第２縦型攪拌反応器４Ｒ、第３縦型攪拌反応器５Ｒには、マックスブレンド翼３Ｙ、４Ｙ、５Ｙ及び、第４縦型攪拌反応器６Ｒにはダブルヘリカルリボン翼６Ｙがそれぞれ設けられている。

[0081] またそれぞれの反応器には予熱器、ギャポンプ、重縮合反応により生成する副生物等を排出するための留出管、コンデンサー、ドライアイストラップ等の凝縮器及びリカバリータンク等の受器、所定の減圧状態に保つための減圧装置等を設けることができる。

[0082] なお、一連の連続製造方法で用いられる反応器はすべて、予め設定された範囲の内温と圧力に達するよう調整が開始される。

図１に示す製造装置を用いた連続製造方法の例では、先ず直列に接続された５器の反応器（工程（Ａ）；第１縦型攪拌反応器３Ｒ、第２縦型攪拌反応

器 4 R、第 3 縦型攪拌反応器 5 R、第 4 縦型攪拌反応器 6 R、工程 (B) ; 混合機 (6 M i x)、工程 (C) ; 第 5 横型攪拌反応器 7 R) を、予めそれぞれの反応 (溶融重縮合反応及び連結高分子量化反応) に応じた内温と圧力に設定する。

[0083] 例えば、図 1 の装置では、3 H、4 H、5 H、6 H の予熱器と 3 P、4 P、5 P、6 P のギャポンプが設けられている。また 4 器の反応器には、留出管 3 F、4 F、5 F、6 F が取り付けられている。留出管 3 F、4 F、5 F、6 F は、それぞれ凝縮器 3 C、4 C、5 C、6 C に接続し、また各反応器は、減圧装置 3 V、4 V、5 V、6 V により、所定の減圧状態に保たれる。

[0084] (2) 重縮合反応

重縮合反応器における反応条件は、重縮合反応の進行とともに高温、高真空、低攪拌速度となるようにそれぞれ設定される。重縮合反応の間、各反応器における平均滞留時間は、例えば連結剤添加前の反応器では 30 ~ 120 分程度になるように液面レベルを制御する。また各反応器において、溶融重縮合反応と同時に副生するフェノールは、各反応器に取り付けられた留出管 3 F、4 F、5 F、6 F により系外に留出される。工程 (A) における減圧度は、好ましくは 100 ~ 0.0075 t o r r (13.3 k P a ~ 1 P a) であり、反応器の内温は好ましくは 140 ~ 300 °C である。

[0085] より具体的には、図 1 に示す方法では工程 (A) を 4 器の反応器 (第 1 ~ 第 4 縦型攪拌反応器) で行い、通常は以下のような温度及び圧力に設定する。なお、以下には工程 (A) の 4 器の反応器に直列に連結された工程 (B) の混合機及び工程 (C) の連結高分子量化反応器 (第 5 横型攪拌反応器) についても併記する。

[0086] (予熱器 1 H) 180 °C ~ 230 °C

(第 1 縦型攪拌反応器 3 R)

内温 : 150 °C ~ 250 °C、圧力 : 常圧 ~ 100 t o r r (13.3 k P a)
、加熱媒体の温度 220 °C ~ 280 °C

(予熱器 3 H) 200 °C ~ 250 °C

(第2縦型攪拌反応器4R)

内温: 180℃~250℃、圧力: 100 torr (13.3 kPa) ~ 75 torr (10 kPa)、加熱媒体の温度 220℃~280℃

(予熱器4H) 230℃~270℃

(第3縦型攪拌反応器5R)

内温: 220℃~270℃、圧力: 75 torr (10 kPa) ~ 1 torr (133 Pa)、加熱媒体の温度 220℃~280℃

(予熱器5H) 230℃~270℃

(第4縦型攪拌反応器6R)

内温: 220℃~280℃、圧力: 1 torr (133 Pa) ~ 0.0075 torr (1 Pa)、加熱媒体の温度 220℃~300℃

(予熱器6H) 270℃~340℃

(混合機6Mix)

内温: 220℃~300℃、圧力: 200~3700 torr、加熱媒体の温度 220~320℃

(第5横型攪拌反応器7R)

内温: 260℃~340℃、圧力: 10 torr以下 (1333 Pa以下)、加熱媒体の温度 260~340℃

[0087] 次いで、本発明の連続製造方法で使用するすべての反応器の内温と圧力がそれぞれの設定値の-5%~+5%の範囲内に達した後に、別途、原料混合槽1R (1Ra及び1Rb)で調製した原料混合溶融液が、原料供給ポンプ1P、予熱器1Hを経由して第1縦型攪拌反応器3R内に連続供給される。また、原料混合溶融液の供給開始と同時に、第1縦型攪拌反応器3R内に触媒が原料混合溶融液の移送配管途中の触媒供給口1Catから連続的に供給され、エステル交換反応に基づく溶融重縮合が開始される。

[0088] 反応器の攪拌翼の回転数は特に制限されないが、好ましくは200~1000 rpmに保持される。反応の進行に伴い副生したフェノールを、留出管から留出させながら、所定の平均滞留時間になるように、液面レベルを一定に保

ち、重縮合反応が行われる。各反応器における平均滞留時間は特に限定されないが、通常30分～120分である。

[0089] 例えば図1の製造装置では、第1縦型攪拌反応器3R内で、窒素雰囲気下、例えば温度200℃、圧力200torr(27kPa)とし、マックスブレンド翼3Yの回転数を160rpmに保持し、熔融重縮合が行われる。そして、副生したフェノールを留出管3Fから留出させながら平均滞留時間60分になるように液面レベルを一定に保ち、重縮合反応が行われる。

[0090] 続いて、重合反応液は、第1縦型攪拌反応器3Rの槽底からギヤポンプ3Pにより排出され、予熱器3Hを通り第2縦型攪拌反応器4Rへ、次いでギヤポンプ4Pにより予熱器4Hを通り第3縦型攪拌反応器5Rへ、さらにギヤポンプ5Pにより予熱器5Hを通り、第4縦型攪拌反応器6Rへと順次連続供給され、重縮合反応が進行し芳香族ポリカーボネートプレポリマーが生成する。

[0091] (3) 芳香族ポリカーボネートプレポリマー

工程(A)の最後の重縮合反応器で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーの重量平均分子量は特に制限されないが、好ましくは10000～50000、より好ましくは1500～35000(GPCによるポリスチレン換算値)であり、このプレポリマーが工程(B)の混合工程に連続供給される。

[0092] また、前記工程(A)の最後の重縮合反応器で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、その全末端に占める芳香族モノヒドロキシ化合物で構成される封止末端量の割合が60%以上であることが好ましい。前記工程(A)の最後の重縮合反応器で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端水酸基濃度としては、1,500ppm以下が好ましく、さらに好ましくは1,000ppm以下、さらに好ましくは750ppm以下、特に好ましくは500ppm以下が好適である。この範囲を超える末端水酸基濃度或いはこの範囲未満の封止末端量では、十分に高分子量のポリカーボネート樹脂が得られない場合がある。

- [0093] 本明細書中において、ポリマー（プレポリマー及び高分子量化ポリカーボネート樹脂を含む）の全末端量に対する封止末端量の割合及び水酸基濃度は、ポリマーの $^1\text{H-NMR}$ 解析により分析することができる。具体的な $^1\text{H-NMR}$ 解析法は、後記実施例に記載される。またポリマー中の末端水酸基濃度は、 Ti 複合体による分光測定によっても測定することが可能である。具体的には、Makromolekulare Chemie 88(1965)215-231に記載の方法に準じて、塩化メチレン溶液中でポリマーと四塩化チタンとから形成される複合体の紫外可視分光分析（波長：546 nm）によってポリマー中の末端水酸基濃度（OH濃度）を測定する方法である。装置としては、例えば、日立U-3500紫外可視分光光度計を用いることができる。濃度既知のBPAと四塩化チタンとから形成される複合体の紫外可視分光分析（波長：546 nm）を基準として、ポリマー中の末端水酸基濃度（OH濃度）を求める。
- [0094] ここでいう「芳香族ポリカーボネートプレポリマーの全末端基量」は、例えば分岐の無いポリカーボネート（または直鎖状ポリカーボネート）0.5モルがあれば、全末端基量は1モルであるとして計算される。
- [0095] 封止末端基の具体例としては、フェニル末端、クレジル末端、*o*-トリル末端、*p*-トリル末端、*p*-tert-ブチルフェニル末端、ビフェニル末端、*o*-メトキシカルボニルフェニル末端、*p*-クミルフェニル末端などの末端基を挙げることができるが、これらの中では、脂肪族ジオール化合物との連結高分子量化反応で反応系より除去されやすい低沸点の芳香族モノヒドロキシ化合物で構成される末端基が好ましく、フェニル末端、*p*-tert-ブチルフェニル末端などが特に好ましい。
- [0096] 溶融法においては、芳香族ポリカーボネートプレポリマー製造時に炭酸ジエステルを芳香族ジヒドロキシ化合物に対して過剰に使用することにより、封止末端基を導入することができる。反応に用いる装置及び反応条件にもよるが、具体的には芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して炭酸ジエステルを1.0～1.3モル、より好ましくは1.02～1.20モル、特に好ましくは1.02～1.15モル使用する。これにより、上記末端封止量を満

たす芳香族ポリカーボネートプレポリマーが得られる。

[0097] 3. 工程 (B) (混合工程)

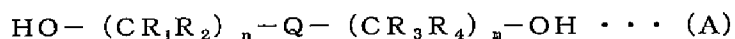
工程 (B) では、前記工程 (A) で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーに脂肪族ジオール化合物を添加してプレポリマー混合物とする。

[0098] (1) 脂肪族ジオール化合物 (連結剤)

本発明の連続製造方法に用いられる脂肪族ジオール化合物は、末端水酸基 (OH 基) に結合する脂肪族炭化水素基を有する化合物である。ここで、末端水酸基とは、エステル交換反応により芳香族ポリカーボネートプレポリマーとの間のカーボネート結合の形成に寄与する水酸基を意味する。

[0099] 脂肪族炭化水素基としては、アルキレン基及びシクロアルキレン基が挙げられるが、これらは一部が芳香族基、複素環含有基等で置換されていても良い。より具体的には下記一般式 (A) で表される 2 価のアルコール性水酸基を有する化合物が挙げられる。

[0100] [化6]



[0101] 上記一般式 (A) 中、Q は異種原子を含んでも良い炭素数 3 以上の炭化水素基を表している。この炭化水素基の炭素数の下限は 3、好ましくは 6、より好ましくは 10 であり、上限は好ましくは 40、より好ましくは 30、さらに好ましくは 25 である。

[0102] 該異種原子としては、酸素原子 (O)、硫黄原子 (S)、窒素原子 (N)、フッ素原子 (F) 及びケイ素原子 (Si) が挙げられる。これらのうちで特に好ましいものは酸素原子 (O) 及び硫黄原子 (S) である。

[0103] 該炭化水素基は直鎖状であっても分岐状であっても、環状構造であってもよい。また Q は芳香環、複素環等の環状構造を含んでいてもよい。

[0104] 上記一般式 (A) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1～30、好ましくは炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、及び炭素数 6～20、好ましくは炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基からなる群から選択される基を表す。

[0105] 脂肪族炭化水素基としては、具体的には直鎖又は分岐のアルキル基、シクロヘキシル基が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-アミル基、イソアミル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基などが挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、アリール基、ナフチル基などが挙げられる。アリール基としてはフェニル基、フェネチル基、ベンジル基、トリル基、*o*-キシリル基が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

[0106] ただし、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方と、 R_3 及び R_4 の少なくとも一方は、各々水素原子及び脂肪族炭化水素基からなる群から選択される。

[0107] $R_1 \sim R_4$ として特に好ましくは、それぞれ独立して水素原子及び炭素数1～30、好ましくは炭素数1～10の脂肪族炭化水素基からなる群から選択される基を表す。

特に好ましい脂肪族炭化水素基としては、直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソアミル基が挙げられる。

[0108] n 及び m はそれぞれ独立して0～10、好ましくは0～4の整数を表す。ただし、 Q が末端水酸基に結合する脂肪族炭化水素基を含まない場合、 n 及び m はそれぞれ独立して1～10、好ましくは1～4の整数を表す。

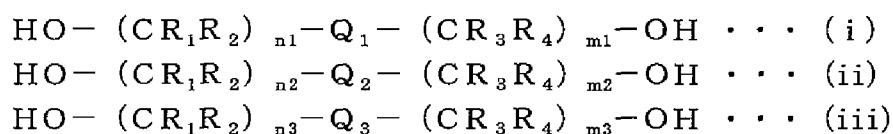
[0109] かかる脂肪族ジオール化合物として好ましくは、 $R_1 \sim R_4$ がいずれも水素原子のものである。すなわち、本発明で用いられる脂肪族ジオール化合物は、好ましくは1級ジオール化合物であり、さらに好ましくは直鎖状脂肪族ジオールを除く1級ジオール化合物である。

一方、本発明では、 $R_1 \sim R_4$ の少なくともひとつが脂肪族炭化水素基である、あるいは n 及び m が0であって Q が分岐脂肪族炭化水素基である2級ジオールを用いることもできる。

[0110] 脂肪族ジオール化合物として、より好ましくは下記一般式(i)～(iii)

のいずれかで表される 2 価のアルコール性水酸基を有する化合物が挙げられる。

[0111] [化7]



[0112] 上記一般式 (i) ~ (iii) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 30、好ましくは炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、及び炭素数 6 ~ 20、好ましくは炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基からなる群から選択される基を表す。その具体例は上記一般式 (A) におけるのと同様である。

[0113] 上記一般式 (i) 中、 Q_1 は芳香環を含む炭素数 6 ~ 40 の炭化水素基、好ましくは芳香環を含む炭素数 6 ~ 30 の炭化水素基を表す。また、 Q_1 は酸素原子 (O)、硫黄原子 (S)、窒素原子 (N)、フッ素原子 (F) 及びケイ素原子 (Si) からなる群から選択される少なくとも一種の異種原子を含んでいてもよい。

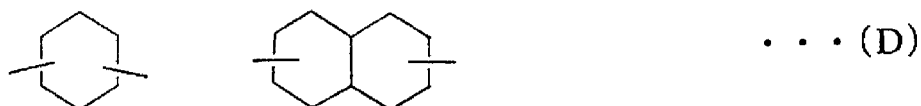
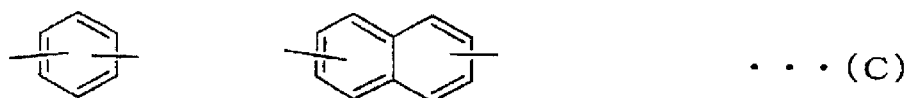
[0114] n_1 及び m_1 はそれぞれ独立して 1 ~ 10 の整数を表し、好ましくは 1 ~ 4 の整数である。芳香環としては、フェニル基、ビフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0115] 上記一般式 (ii) 中、 Q_2 は複素環を含んでも良い直鎖状又は分岐状の炭素数 3 ~ 40 の炭化水素基、好ましくは複素環を含んでも良い直鎖状又は分岐状の炭素数 3 ~ 30 の炭化水素基を表す。特に好ましくは、 Q_2 は複素環を含まない分岐を有する鎖状の炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30 の炭化水素基である。

[0116] また、 Q_2 は酸素原子 (O)、硫黄原子 (S)、窒素原子 (N)、フッ素原子 (F) 及びケイ素原子 (Si) からなる群から選択される少なくとも一種の異種原子を含んでいてもよい。 n_2 及び m_2 はそれぞれ独立して 0 ~ 10 の整数を表し、好ましくは 0 ~ 4 の整数である。

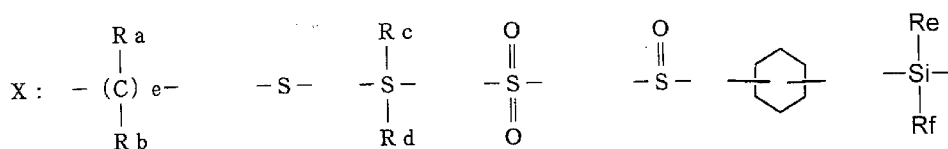
- [0117] 上記一般式 (iii) 中、 Q_3 は炭素数 6 ~ 40 の環状炭化水素基（シクロアルキレン基）、好ましくは炭素数 6 ~ 30 の環状炭化水素基を含む基を表す。 n_3 及び m_3 はそれぞれ独立しては 0 ~ 10、好ましくは 1 ~ 4 の整数を表す。シクロアルキレン基としては、シクロヘキシル基、ビスクロデカニル基、トリシクロデカニル基等が挙げられる。
- [0118] 上記一般式 (i) ~ (iii) のいずれかで表される脂肪族ジオール化合物のうち、より好ましいものは、一般式 (i) 及び (ii) で表される化合物であり、特に好ましいものは一般式 (ii) で表される化合物である。また、上記一般式 (i) ~ (iii) のいずれかで表される脂肪族ジオール化合物として、特に好ましくは 1 級ジオール化合物であり、さらに好ましくは直鎖状脂肪族ジオールを除く 1 級ジオール化合物である。
- [0119] 本発明の上記一般式 (i) ~ (iii) のいずれかで表される脂肪族ジオール化合物として使用可能なものの具体例を、1 級ジオールと 2 級ジオールに分類して示すと、以下のとおりである。
- [0120] (i) 1 級ジオール：2-ヒドロキシエトキシ基含有化合物
- 本発明の脂肪族ジオール化合物として好ましくは、「 $HO-(CH_2)_2-O-Y-O-(CH_2)_2-OH$ 」で表される 2-ヒドロキシエトキシ基含有化合物が挙げられる。ここで、 Y としては、以下に示す構造を有する有機基 (A)、有機基 (B)、二価のフェニレン基もしくはナフチレン基から選択される有機基 (C)、又は下記構造式から選択されるシクロアルキレン基 (D) が挙げられる。
- [0121]

[化8]



[0122] ここで、Xは単結合又は下記構造の基を表す。R₁及びR₂は各々独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基を表し、それらはフッ素原子を含んでも良い。R₁及びR₂は好ましくは水素原子又はメチル基である。p及びqは各々独立して0～4（好ましくは0～3）の整数を表す。

[0123] [化9]



[0124] 上記構造中、R_a及びR_bは各々独立して、水素原子、炭素数1～30、好ましくは1～12、さらに好ましくは1～6、特に好ましくは1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、もしくは炭素

数 6 ～ 12 のシクロアルキル基を表すか、又は相互に結合して環を形成してもよい。

[0125] 環としては、芳香環、脂環、複素環（O 及び／又は S を含む）、又はそれらの任意の組み合わせが挙げられる。R_a、R_b がアルキル基又は相互に環を形成している場合、それらはフッ素原子を含んでも良い。R_c 及び R_d は各々独立して炭素数 1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 6、より好ましくは 1 ～ 4 のアルキル基（特に好ましくはメチル基又はエチル基）を表し、それらはフッ素原子を含んでも良い。e は 1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 12 の整数を表す。

[0126] R_e 及び R_f は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 6 ～ 12 のシクロアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシル基を表し、それらはフッ素原子を含んでも良い。また、それらは相互に結合して環を形成してもよい。直鎖もしくは分岐のアルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ～ 6、より好ましくは炭素数 1 ～ 4 のものであり、特に好ましくはメチル基又はエチル基である。炭素数 1 ～ 20 のアルコキシル基としては、好ましくはメトキシ基又はエトキシ基である。

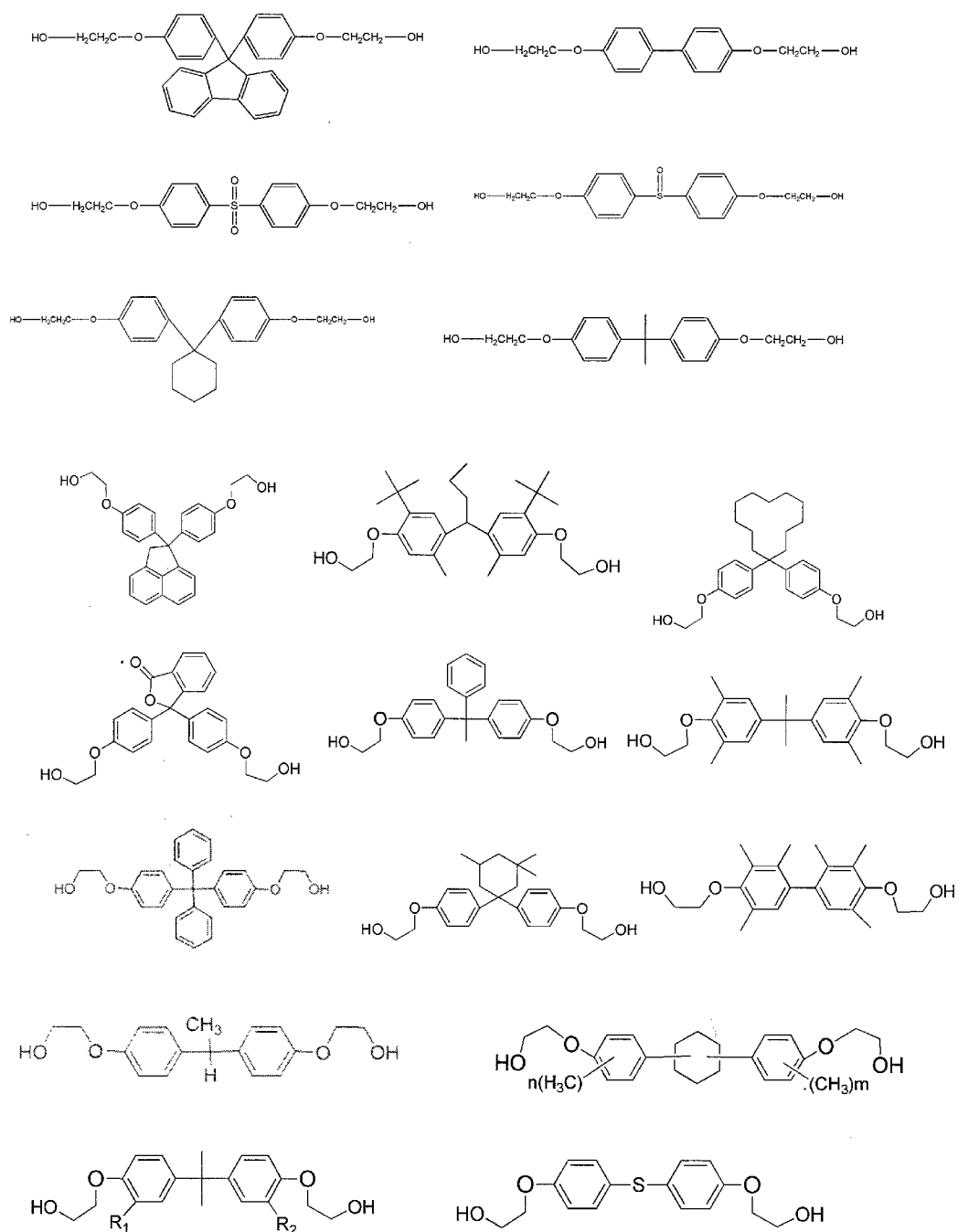
[0127] より具体的な脂肪族ジオール化合物の例を以下に示す。下記式中、n 及び m は各々独立して 0 ～ 4 の整数を表す。R₁ 及び R₂ は各々独立して水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、フェニル基、又はシクロヘキシル基を表す。

[0128] <Y が有機基（A）の場合>

Y が有機基（A）の場合の好ましい化合物を以下に示す。

[0129]

[化10]

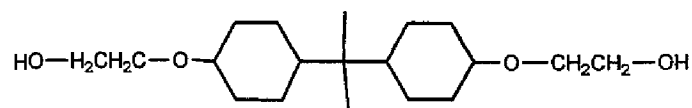


[0130] <Yが有機基（B）の場合>

Yが有機基（B）の場合、Xは好ましくは $-C R a R b-$ （R a及びR bは各々独立して、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基、好ましくはメチル基である）を表す。具体的には以下に示す化合物が挙げられる。

[0131]

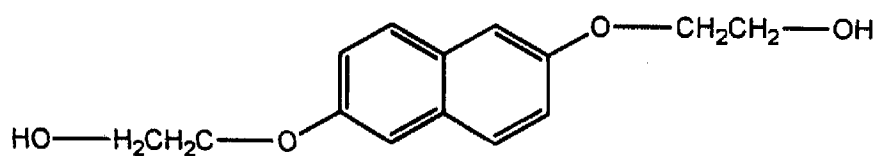
[化11]



[0132] <Yが有機基（C）の場合>

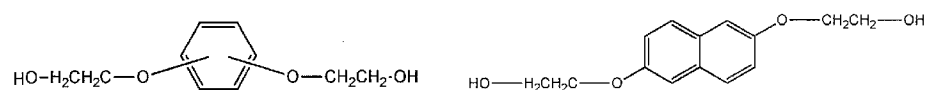
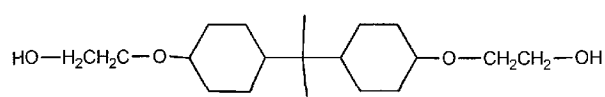
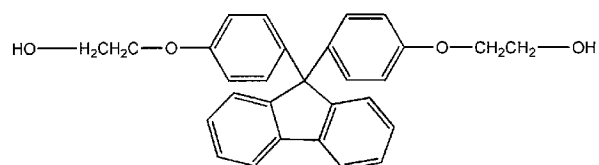
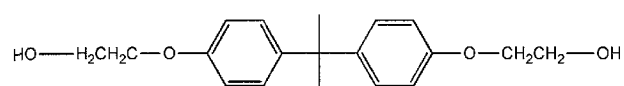
Yが有機基（C）の場合の好ましい化合物を以下に示す。

[化12]



[0133] 上記2-ヒドロキシエトキシ基含有化合物のうち、特に好ましいものを以下に示す。

[化13]

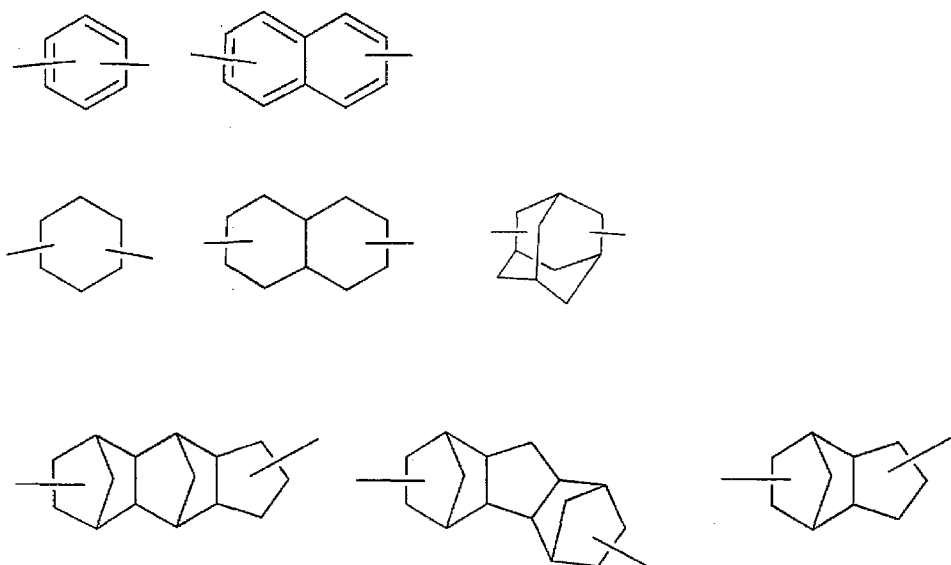


[0134] (ii) 1級ジオール：ヒドロキシアルキル基含有化合物

本発明の脂肪族ジオール化合物として好ましくは、「 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_r-\text{Z}-(\text{CH}_2)_r-\text{OH}$ 」で表されるヒドロキシアルキル基含有化合物が挙げられる。ここで、 r は1又は2である。すなわち、ヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基及びヒドロキシエチル基である。

[0135] Zとしては、以下に示す有機基が挙げられる。

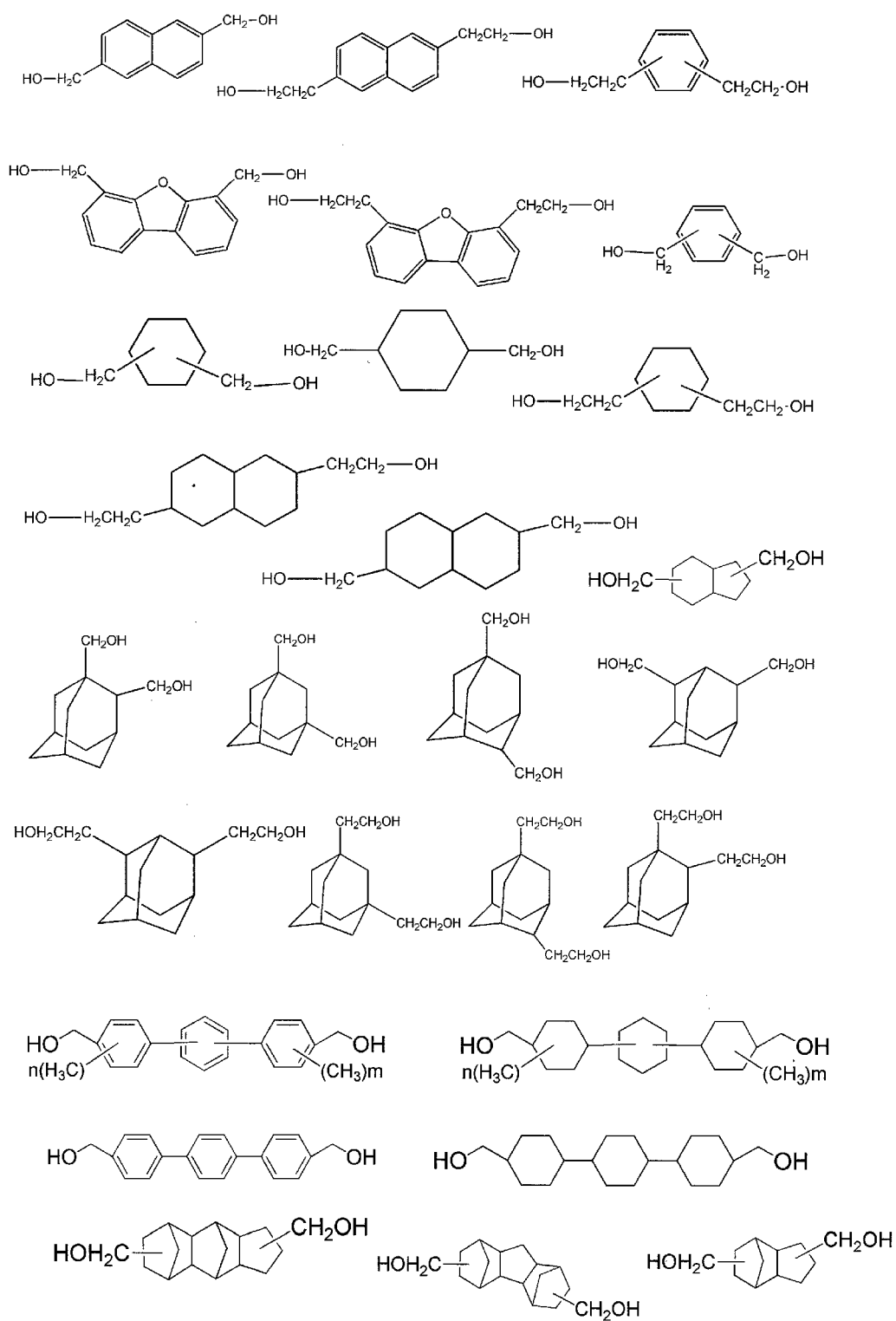
[化14]



[0136] 好ましいヒドロキシアルキル基含有化合物を以下に示す。下記式中、 n 及び m は各々独立して0～4の整数を表す。

[0137]

[化15]

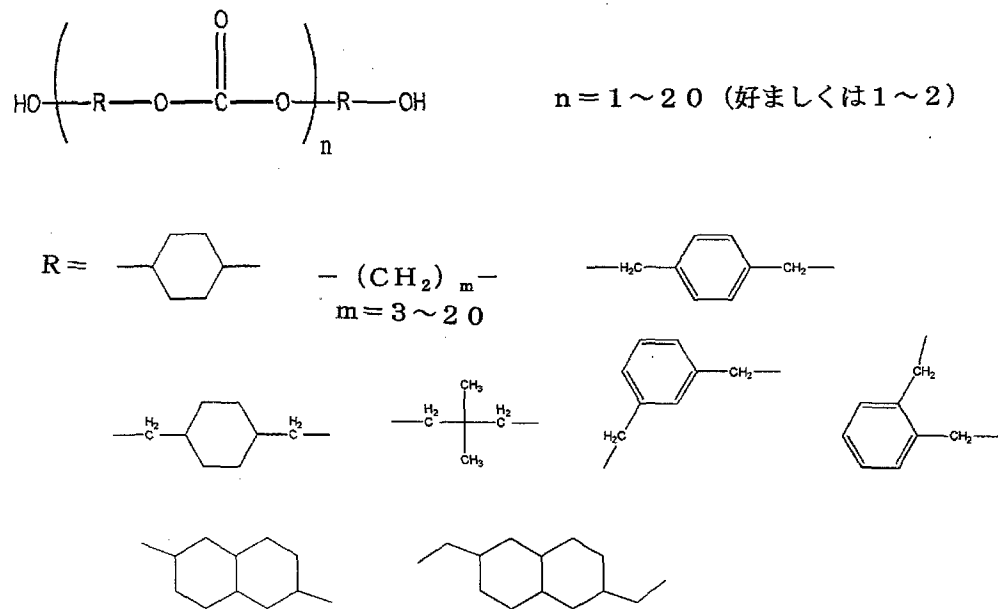


[0138] (iii) 1級ジオール：カーボネートジオール系化合物

本発明の脂肪族ジオール化合物の好ましいものとして、下記式で表される

カーボネートジオール系化合物が挙げられる。ここで、Rとしては、以下に示す構造を有する有機基が挙げられる。下記式中、nは1～20、好ましくは1～2の整数である。mは3～20、好ましくは3～10の整数である。

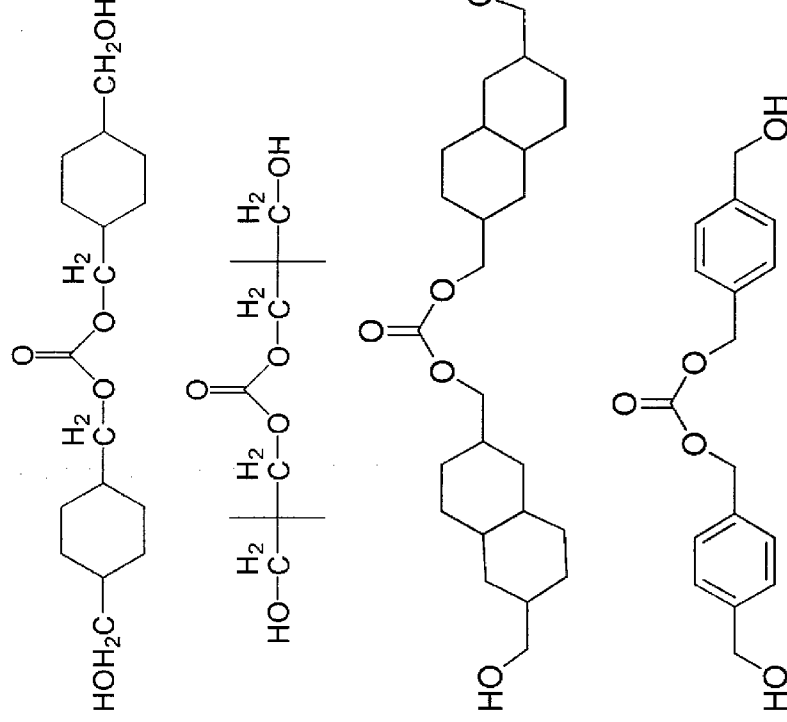
[0139] [化16]



[0140] 上記ポリカーボネートジオール系化合物として、好ましくは以下に示すジオール（シクロヘキサンジメタノール又はネオペンチルグリコールのダイマー）又はこれらを主成分とするものが挙げられる。

[0141]

[化17]



[0142] 本発明の脂肪族ジオール化合物としては、上記の (i) 2-ヒドロキシエトキシ基含有化合物、(ii) ヒドロキシアルキル基含有化合物、及び (iii) カーボネートジオール系化合物から選択される 1 級ジオールを用いることが好ましい。

[0143] なお、本発明の脂肪族ジオール化合物は、上述した特定の 1 級ジオールに特に限定されるものではなく、上記 1 級ジオール以外の 1 級ジオール化合物、あるいは 2 級ジオール化合物のなかにも使用可能なものが存在する。使用可能なその他の 1 級ジオール化合物又は 2 級ジオール化合物の例を以下に示す。

[0144] なお、下記式において R_1 及び R_2 は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコール基、炭素数 6～20 のシクロアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 6～20 のシクロアルコキシル基、又は炭素数 6～20 のアリールオキシ基であり、好ましくは、水素原子、フッ素原子、メチル基、

エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、シクロヘシル基、フェニル基、ベンジル基、メトキシ基、又はエトキシ基である。

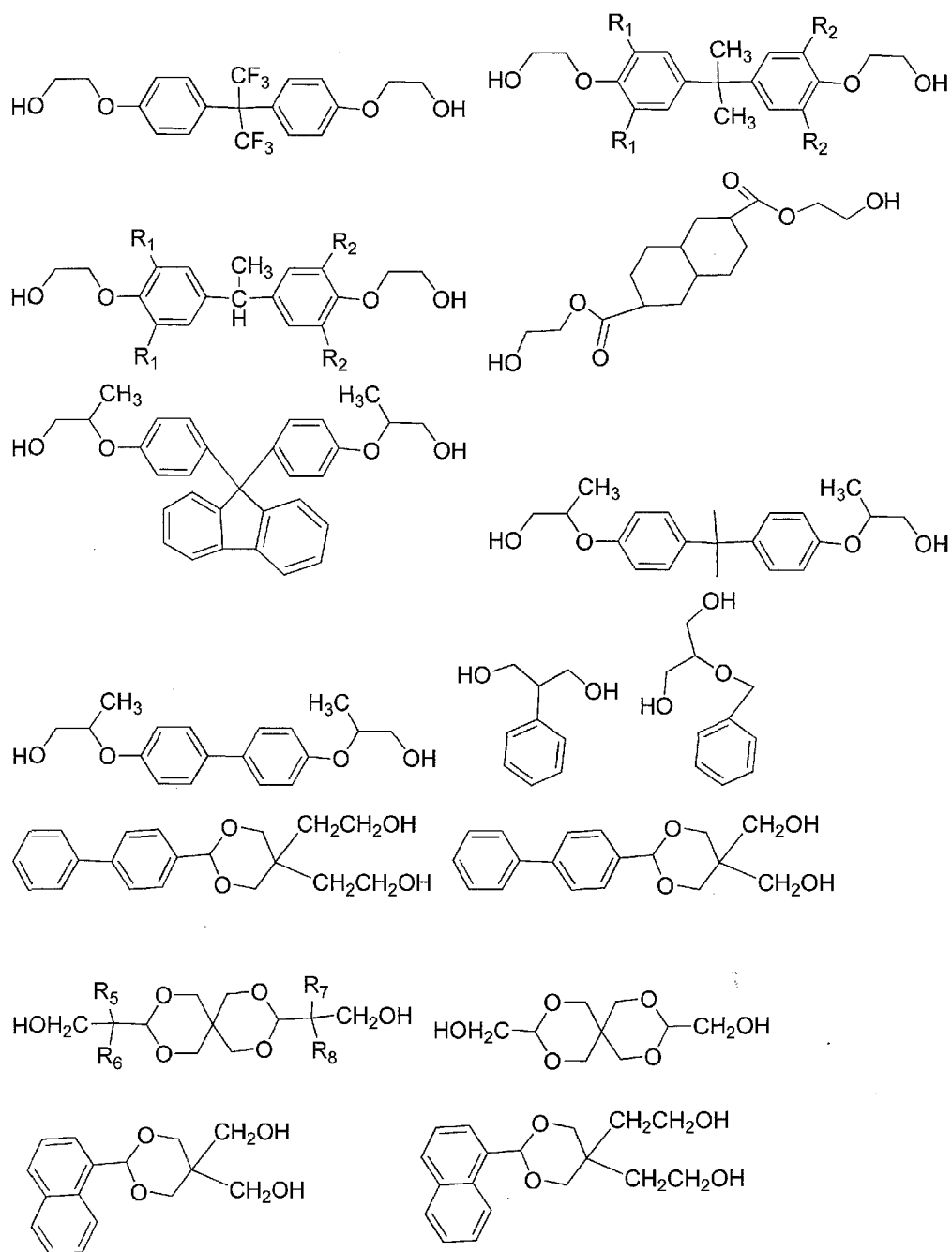
[0145] R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は水素原子、または炭素数1～10の1価のアルキル基である。 R_9 及び R_{10} は、各々独立して炭素数1～8、好ましくは1～4の直鎖又は分岐のアルキル基である。

[0146] R_a 及び R_b は各々独立して、水素原子、炭素数1～30、好ましくは1～12、さらに好ましくは1～6、特に好ましくは1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、もしくは炭素数6～12のシクロアルキル基を表すか、又は相互に結合して環を形成してもよい。環としては、芳香環、脂環、複素環（O及び／又はSを含む）、又はそれらの任意の組み合わせが挙げられる。 R_a 、 R_b がアルキル基又は相互に環を形成している場合、それらはフッ素原子を含んでも良い。

[0147] R' は炭素数1～10、好ましくは1～8のアルキレン基である。 R_e 及び R_f は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、フェニル基、メトキシ基又はエトキシ基である。 m' は4～20、好ましくは4～12の整数である。 m'' は1～10、好ましくは1～5の整数である。 e は1～10の整数である。

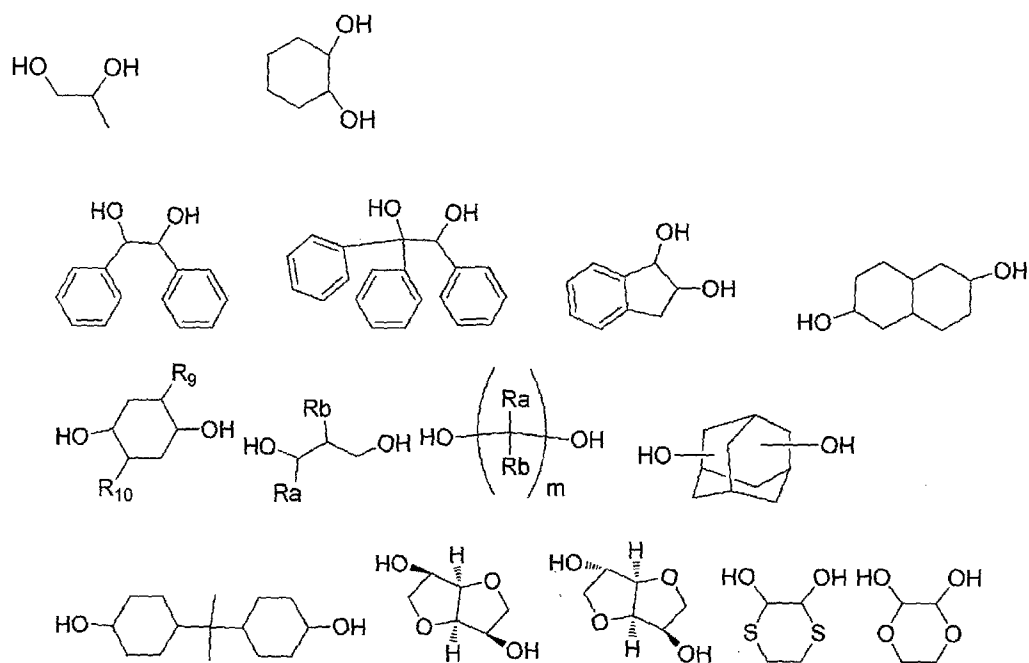
[0148] <その他の1級ジオール>

[化18]



[0149]

[化20]



[0151] 本発明で使用する脂肪族ジオール化合物のより具体的な例としては、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 6-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロ(5. 2. 1, 0^{2. 6})デカンジメタノール、デカリン-2, 6-ジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、イソソルビド、イソマンニド、1, 3-アダマンタンジメタノールなどの環状構造を含む脂肪族ジオール類；p-キシリレングリコール、m-キシリレングリコール、ナフタレンジメタノール、ビフェニルジメタノール、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス[(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(BPEF)、9, 9-ビス(ヒドロキシメチル)フルオレン、9, 9-ビス(ヒドロキシエチル)フルオレン、フルオレングリコール、フルオレンジエタノールなどの芳香環を含有する脂肪族ジオール類；ポリカプロラクトンジオール、ポリ(1, 4-ブタンジオールアジペート)ジオール、ポリ(1, 4-ブタンジオールサクシネート)ジオールなどの脂肪族ポリエステルジオール；2-ブチル-2-エチルプロパン-1,

3-ジオール（ブチルエチルプロパングリコール）、2, 2-ジエチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジイソブチルプロパン-1, 3-ジオール、2-エチル-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-プロピルプロパンジオール、2-メチルプロパン-1, 3-ジオール等の分岐状脂肪族ジオール；ビス（3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピル）カーボネート等のカーボネートジオール系化合物、などを挙げることができる。

[0152] 上記脂肪族ジオール化合物は、単独または二種以上の組み合わせにて用いても構わない。なお、実際に用いる脂肪族ジオール化合物は、反応条件等により使用可能な化合物種が異なる場合があり、採用する反応条件等によって適宜選択することができる。

[0153] 本発明で使用する脂肪族ジオール化合物の沸点の上限については特に制限されないが、500℃以下で十分である。なお、本発明の方法によれば、比較的低温の脂肪族ジオール化合物であっても添加率（固定化率）の低下を招くことなく、効率よく連結高分子量化反応に寄与できるようにすることができる。よって、本発明で使用する脂肪族ジオール化合物として更に好ましくは、沸点が350℃以下という比較的低温のものである。

[0154] このように、本発明の方法は比較的低温の脂肪族ジオール化合物であっても揮発が最小限に抑えられ、過剰に使用する必要性がなくなるため、工業的に連続製造する場合に経済的に有利である。

[0155] 一方、本発明で使用する脂肪族ジオール化合物の沸点の下限については特に制限されないが、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物との反応に伴って副生される芳香族モノヒドロキシ化合物を留去することを考慮すると、使用する脂肪族ジオール化合物は、該芳香族モノヒドロキシ化合物よりも高い沸点を有するものであることが好ましい。また一定の温度及び圧力の下で揮発させずに確実に反応を進行させる必要がある。

[0156] よって、前記脂肪族ジオール化合物のより好ましい具体例としては、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 6-シクロヘキサンジメタノール（

沸点；283℃）、デカリン-2，6-ジメタノール（341℃）、ペンタシクロペンタデカリンジメタノール、4，4'-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ビフェニル、2，2'-ビス〔（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、9，9-ビス〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレン（BPEF）、9，9-ビス（ヒドロキシメチル）フルオレン、9，9-ビス（ヒドロキシエチル）フルオレン、フルオレングリコール、フルオレンジエタノール、2-ブチル-2-エチルプロパン-1，3-ジオール（271℃）、2，2-ジエチルプロパン-1，3-ジオール（250℃）、2，2-ジイソブチルプロパン-1，3-ジオール（280℃）、ビス（3-ヒドロキシ-2，2-ジメチルプロピル）カーボネート、2-エチル-2-メチルプロパン-1，3-ジオール（226℃）、2-メチル-2-プロピルプロパン-1，3-ジオール（230℃）、プロパン-1，2-ジオール（188℃）などが挙げられる。

[0157] 前記脂肪族ジオール化合物の特に好ましい具体例としては、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、1，3-アダマンタンジメタノール、デカリン-2，6-ジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、2-ブチル-2-エチルプロパン-1，3-ジオール、2，2-ジイソブチルプロパン-1，3-ジオール、2-エチル-2-メチルプロパン-1，3-ジオール、2，2-ジエチルプロパン-1，3-ジオール、及び2-メチル-2-プロピルプロパン-1，3-ジオールからなる群から選択される。中でも、2-ブチル-2-エチルプロパン-1，3-ジオールがより好ましい。

[0158] 脂肪族ジオール化合物の使用量としては、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの全末端基量1モルに対して0.01～1.0モルであるのが好ましく、より好ましくは0.1～1.0モルであり、さらに好ましくは0.1～0.5モル、特に好ましくは0.2～0.4モルである。

[0159] 脂肪族ジオール化合物の使用量が上記範囲を超えて多いと、脂肪族ジオール化合物が共重合成分として芳香族ポリカーボネート樹脂の主鎖中へ挿入さ

れる挿入反応が発生し、共重合割合が上昇するため共重合の物性影響が大きくなる。これにより物性改良を行うことは可能であるが、芳香族ポリカーネートの高分子量化としての効果としては好ましくない。またこの範囲未満の使用量では高分子量化の効果が少なく、好ましくない。

[0160] (2) 工程 (B) の装置

工程 (B) においては、工程 (A) の重縮合反応器 (工程 (A) で複数の反応器を用いる場合は、その最後の重縮合反応器) に直列に接続して混合機が設けられる。具体的には、図 1 の装置において、第 4 縦型攪拌反応器 6 R の後段に直列に接続した混合機 6 M i x が設けられ、該混合機 6 M i x には連結剤調整装置 (2 R a、2 R b) から脂肪族ジオール化合物 (連結剤) が供給される。混合機 6 M i x には直列に接続した第 5 横型攪拌反応器 7 R が 1 器設けられ、混合機 6 M i x からプレポリマー混合物が連続供給される。

[0161] 工程 (B) で用いられる混合機としては、従来公知の樹脂混合物を調製するのに用いられるものであれば特に制限されないが、好ましくはインラインミキサーが用いられる。

[0162] インラインミキサーとは、配管ライン中で 2 種以上の流体 (気体及び／又は液体) を直接混合し、均質化するための混合機である。かかるインラインミキサーとしては、例えばスタティックミキサー (静止型混合器)、ダイナミックミキサ、プラネタリーミキサ、鋤刃混合器、ニーダ、押出機、2 軸高速混練機、連続式ブレンダー等が挙げられる。

[0163] スタティックミキサーとしては、スルーザー社製スルーザーミキサー (S M X 型、S M B - H 型等)、東京日進ジャバラ株式会社製スタティックミキサー (W B - 3 2 A 等)、株式会社ノリタケカンパニーリミテッド製スタティックミキサー等が挙げられる。

[0164] ニーダとしては、株式会社栗本鐵工所製 K R C ニーダ及び K R C リアクター、及びケミカルエンジニアリング株式会社製 N E S ・ K O ニーダ等が挙げられる。

2 軸高速混練機としては、米国ファレル社製 F C M 型混練機、神戸製鋼株

式会社製 L C M 型混練機、株式会社日本製鋼所製 C I M 及び C P M 型混練機が挙げられる。

[0165] 押出機としては、独国ワーナー・アンド・フライダー社製 Z S K 型 2 軸押出機等が挙げられる。

連続式ブレンダーとしては、ケミカルエンジニアリング株式会社製 N E S ・ K O ブレンダー等が挙げられる。

[0166] 本発明の工程（B）における芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物との混合は 2 0 0 t o r r を超える圧力、好ましくは 5 0 0 t o r r 以上、より好ましくは 7 0 0 t o r r 以上の圧力、さらに好ましくは常圧（7 6 0 t o r r）で行われる。2 0 0 t o r r 未満の圧力で混合すると、比較的低沸点の脂肪族ジオール化合物が揮発しやすくなり、添加率（固定化率）が低下する。ここで、添加率（固定化率）とは、添加した脂肪族ジオール化合物のうち、次の工程（C）において芳香族ポリカーボネートプレポリマーと反応し、連結高分子量化に寄与したものの割合をいう。

[0167] また、工程（A）で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、封止末端基の割合が高く末端水酸基濃度が比較的低いもの（好ましくはその末端水酸基濃度が 1, 5 0 0 p p m 以下）であるが、そこへ脂肪族ジオール化合物が添加されると、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端と脂肪族ジオール化合物との反応が極めて迅速に進行するとともに、該反応によって発生するフェノール等の副生物により芳香族ポリカーボネートプレポリマーの開裂（分断）反応が進行し、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端水酸基濃度は上昇する。

[0168] 開裂（分断）反応により末端水酸基濃度が上昇しすぎると、工程（C）へ供給するプレポリマー混合物中の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの分子量が低下しすぎるため、分子量が向上しない（高分子量体を得られない）、または高分子量ポリカーボネートを得るために工程（C）での反応時間（滞留時間）を長くする必要が生じる。工程（C）での反応時間（滞留時間）が長くなると、N 値が高くなる、着色する、異種構造が増量するなど、得ら

れる高分子量ポリカーボネート樹脂の品質が低下する。

- [0169] よって本発明の方法では、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物とを200 torrを超える圧力で混合してプレポリマー混合物としたのち、該プレポリマー混合物中の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端水酸基濃度が2000 ppmに達する前に、該プレポリマー混合物を工程（C）における減圧条件下の連結高分子量化反応に供することが必要である。より具体的には、該プレポリマー混合物中の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端水酸基濃度が2000 ppmに達する前に、該プレポリマー混合物を工程（C）の連結高分子量化反応器へ連続供給する。

連結高分子量化反応器へ供給する際のプレポリマー混合物中の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端水酸基濃度は、好ましくは1800 ppm未満、より好ましくは1600 ppm未満である。

- [0170] より理想的には、添加した脂肪族ジオール化合物の片末端のみが芳香族ポリカーボネートプレポリマーと反応するように、工程（B）の混合時間、混合温度及びその他の混合条件を設定するのが望ましい。すなわち、工程（B）で得られるプレポリマー混合物には、工程（A）で得られた芳香族ポリカーボネートプレポリマーと、添加した脂肪族ジオール化合物と、該脂肪族ジオール化合物が芳香族ポリカーボネートプレポリマーと反応して得られる反応物（より好ましくは脂肪族ジオール化合物の片末端のみが芳香族ポリカーボネートプレポリマーと反応して得られる反応物）が含まれている。

- [0171] なお、前記プレポリマー混合物には、上記化合物のほかに、反応副生物として脂肪族ジオール化合物由来の環状カーボネートやフェノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物が含まれる場合がある。また、未反応の原料モノマーも含まれる場合がある。

- [0172] 工程（B）における混合時間は、上述した芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端水酸基濃度が2000 ppmに達しない程度の時間であれば特に制限されず、他の混合条件（混合温度、混合機の種類など）に応じて適宜設定できるが、好ましくは7分以下、より好ましくは5分以下、特に好まし

くは3分以下である。すなわち工程（B）において、芳香族ポリカーボネートプレポリマーに脂肪族ジオール化合物を添加してから7分以内、好ましくは5分以内、特に好ましくは3分以内に、得られるプレポリマー混合物を工程（C）の連結高分子量化反応器へ供給して減圧条件下の連結高分子量化反応に供することが望ましい。

[0173] 混合時間が長すぎると、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの開裂（分断）反応が進行し、工程（C）へ供給するプレポリマー混合物中の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの分子量が低下しすぎて得られる高分子量ポリカーボネート樹脂の品質が低下する場合がある。

[0174] 工程（B）における混合温度は特に制限されないが、好ましくは220～300℃、より好ましくは260～300℃である。

また、工程（B）で得られるプレポリマー混合物中の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの重量平均分子量は特に制限されないが、好ましくは10000～40000、より好ましくは12000～35000（GPCによるポリスチレン換算値）であり、この芳香族ポリカーボネートプレポリマーを含むプレポリマー混合物が工程（C）の連結高分子量化工程に連続供給される。

[0175] （3）脂肪族ジオール化合物の調整

脂肪族ジオール化合物（連結剤）を工程（B）の混合機に供給する際には、予め連結剤調整槽などにおいて調整してから供給することができる。例えば、予め連結剤溶融装置において脂肪族ジオール化合物を溶融して液状とすることが好ましい。このとき、脂肪族ジオール化合物の粘度を好ましくは0.1～10000 poise、より好ましくは1～100 poiseとするのが望ましい。脂肪族ジオール化合物の粘度をこの範囲内とすることにより、連結高分子量化反応器への供給を安定的かつ定量的に行うことができ、芳香族ポリカーボネートプレポリマーとの反応を均一且つ迅速に行わせることができる。

[0176] また、脂肪族ジオール化合物は、連結高分子量化反応器に供給する前にあ

らかじめ溶融状態で脱水を行うことが好ましい。脱水は、連結高分子量化反応に影響がない程度に脱水するため、好ましくは0.01 torr (1.3 Pa) 以上300 torr (40 kPa) 以下の減圧下、前記脂肪族ジオール化合物の融点+50℃の温度範囲で行われる。脱水の目安に特に制限はないが、好ましくは脱水後の脂肪族ジオール化合物中の水分含有量が3重量%以下、より好ましくは1重量%以下とすることが望ましい。

[0177] 4. 工程 (C) (高分子量化工程)

工程 (C) では、前記工程 (B) で得られるプレポリマー混合物を減圧条件下に連結高分子量化反応させて高分子量ポリカーボネート樹脂を製造する。

工程 (C) においては、工程 (B) の混合機に直列に接続して連結高分子量化反応器が設けられる。工程 (C) で用いられる連結高分子量化反応器としては、1又は2以上の反応器を用いることができるが、好ましくは1器 (単一の反応器) である。

[0178] 具体的には、図1の装置において、混合機6 Mixに直列に接続した第5横型攪拌反応器7 Rが1器設けられ、混合機6 Mixからプレポリマー混合物が連続供給される。第5横型攪拌反応器7 Rの温度・圧力等の具体的条件は、上述したとおり以下のように設定される。

[0179] (予熱器6 H) 270℃～340℃

(第5横型攪拌反応器7 R)

内温: 260℃～340℃、圧力: 10 torr以下 (1333 Pa以下)
、加熱媒体の温度260～340℃

[0180] 連結高分子量化反応器へのプレポリマー混合物の供給は、定量性良く行うため、定量ポンプを用いることが好ましい。定量ポンプとしては、遠心ポンプ、斜流ポンプ、軸流ポンプ、プランジャーポンプ、ダイヤフラムポンプ、ピストンポンプ、ギャポンプ、ベーンポンプ、ネジポンプなどが挙げられる。

[0181] さらに、連結高分子量化反応器内は減圧されていることから、減圧系内に

フィード（供給）するために定量ポンプから連結高分子量化反応器へ供給（送液）する配管において、連結剤供給装置より連結高分子量化反応器に近い位置、好ましくは連結高分子量化反応器の50cm以内に背圧弁を設けることが好ましい。例えば図1の装置では、前記定量ポンプ2Pから横型攪拌反応器7Rに供給する配管において、連結剤供給装置より反応器に近い位置に背圧弁が設けられている。

[0182] また、脂肪族ジオール化合物の酸化劣化を防止するため、連結高分子量化反応器内の酸素濃度を0.0001～10vol%とするのが好ましく、より好ましくは0.0001～5vol%とする。この酸素濃度条件を得るため、酸素濃度10vol%以下のガスで反応器内のガスを置換し、更に脱揮することが望ましい。

[0183] 前記工程（C）に用いられる連結高分子量化反応器としては、横型攪拌反応器が用いられる。好ましくは、攪拌軸を一つ有する単軸の又は攪拌軸を複数有する多軸の横型攪拌反応器であって、前記攪拌軸の少なくとも一つが水平回転軸と該水平回転軸にほぼ直角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼とを有し、かつ水平回転軸の長さをLとし攪拌翼の回転直径をDとしたときの L/D が1～15、好ましくは2～10であるものが用いられる。より好ましくは、上記のうち攪拌軸を複数有する多軸の横型攪拌反応器である。

また、押出機に代表される連続スクリュ型の攪拌軸を一つ有する単軸の又は複数有する多軸の横型攪拌反応器であって、かつ攪拌軸の長さをLとしスクリュ直径をDとしたときの L/D が20～100、より好ましくは40～80であるものを用いることもできる。より好ましくは、上記のうち攪拌軸を複数有する多軸の横型攪拌反応器である。

[0184] これらの横型攪拌反応器は、いずれもプレポリマー混合物の供給口と反対側に生成する高分子量ポリカーボネート樹脂の抜き出し口を有することが好ましい。

[0185] 連結高分子量化反応器には、従来公知の攪拌翼などの攪拌装置を設けることができる。攪拌翼の具体例としては、2軸タイプの攪拌翼、パドル翼、格

子翼、メガネ翼、スクリュを装備した押出機型等が挙げられる。

- [0186] また、前記連結高分子量化反応器には、抜き出し機を設けることができる。前記連結高分子量化反応器で得られる高分子量ポリカーボネート樹脂（ポリカーボネート共重合体）は流動性が280℃において2500Pa・s程度（あるいはISO 1133に基づくメルトマスフローレイトで5.3g/10分程度）の高粘度樹脂であり、連結高分子量化反応器から抜き出すことが困難な場合があるため抜き出し装置を使用することが好ましい。抜き出し機の具体例としてはギャポンプ、スクリュ引き抜き機などが挙げられ、好ましくはスクリュ引き抜き機が用いられる。

例えば、図1の第5横型攪拌反応器7Rには、2軸タイプの攪拌翼7Y、スクリュ引き抜き機7Pが設けられている。

- [0187] またそれぞれの反応器には反応により生成する副生物等を排出するための留出管、コンデンサー、ドライアイストラップ等の凝縮器及びリカバリータンク等の受器、所定の減圧状態に保つための減圧装置等を設けることができる。

例えば、図1の第5横型攪拌反応器7Rには、留出管7Fが取り付けられている。留出管7Fは凝縮器7Cに接続し、また反応器は、減圧装置7Vにより、所定の減圧状態に保たれる。

- [0188] また、前記横型攪拌反応器においては、プレポリマー混合物の供給口と反対側に、得られるポリカーボネート樹脂の抜き出し機を有することが好ましい。抜き出し機としては、ギャポンプ又はスクリュ引き抜き機が好ましく、特に好ましくはスクリュ引き抜き機が用いられる。

さらに、前記回転軸の軸シールとしては、メカニカルシールを含むシール機構を採用することが好ましい。

- [0189] 副生する芳香族ヒドロキシ化合物を効率良く除去する為に、前記工程（C）に用いられる連結高分子量化反応器の表面更新性は特に制限されないが、下記数式（II）で表される表面更新効果が好ましくは0.01～500、さらに好ましくは0.01～100、特に好ましくは0.01～50の範囲で

あることが望ましい。

[0190] [数5]

$$\text{表面更新効果} = A \times R e^{0.5} \times n \div V \quad \cdot \cdot \cdot \quad (II)$$

A : 表面積 (m²)

n : 回転数 / s

V : 液容量 (m³)

Re (レイノルズ数) : $Re = \rho \times n \times r^2 \div \mu$

ρ : 液密度 (kg / m³)

r : 攪拌機の径 (m)

μ : 液粘度 (kg / m · s)

[0191] 本発明の製造方法で用いられる反応器の材質は、その原料モノマーまたは反応混合物に接する部分（以下、「接液部」と称する）の全表面積の少なくとも90%を占める領域において、（a）鉄の含有率が1重量%以下の金属、（b）Mo、Ti、Zr、及びNbからなる群から選択される金属を1重量%以上含むステンレス鋼、及び（c）ガラスからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。前記材質がガラスである場合、更に好ましくは50℃の純水へ120時間浸漬した際のアルカリ金属の溶出量が15ppb / cm²以下のガラスである。

[0192] 本発明では、本発明の製造方法で用いられる全反応器の接液部が上記材質からなることが最も好ましいが、必ずしも全反応器の接液部が上記材質からなる必要はなく、少なくとも前記工程（C）で用いられる連結高分子量化反応器の接液部が上記材質からなることが好ましい。

[0193] また、本発明の製造方法で用いられる反応器は、その接液部の全表面積の少なくとも90%を占める領域において、電解研磨されていることが好ましい。

本発明の製造方法で用いられる全反応器の接液部が電解研磨されていることが最も好ましいが、必ずしも全反応器の接液部が電解研磨されている必要はなく、少なくとも前記工程（C）で用いられる連結高分子量化反応器の接

液部が電解研磨されていることが好ましい。

[0194] 上述した本発明の好ましい反応器の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

1) 攪拌軸を複数有する多軸の横型攪拌反応器であって、前記攪拌軸の少なくとも一つが水平回転軸と該水平回転軸にほぼ直角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼とを有し、かつ水平回転軸の長さを L とし攪拌翼の回転直径を D としたときの L/D が $1 \sim 15$ であるものの具体例としては、メガネ翼重合機（株式会社日立製作所製）、Continuous LIST Kneader Reactor（L I S T社製）、AP-Reactor（L I S T社製）、SCR（三菱重工業株式会社製）、KRCリアクタ（株式会社栗本鐵工所製）が挙げられる。

2) 攪拌軸を一つ有する単軸の横型攪拌反応器であって、前記攪拌軸が水平回転軸と該水平回転軸にほぼ直角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼とを有し、かつ水平回転軸の長さを L とし攪拌翼の回転直径を D としたときの L/D が $1 \sim 15$ であるものの具体例としては、Continuous LIST Kneader Reactor（L I S T社製）が挙げられる。

3) 連続スクリュ型の攪拌軸を複数有する多軸の横型攪拌反応器であって、かつ攪拌軸の長さを L としスクリュ直径を D としたときの L/D が $20 \sim 100$ であるものの具体例としては、2軸押出機TEXシリーズ（日本製鋼所株式会社製）、2軸押出機TEMシリーズ（東芝機械株式会社製）、ZSK型2軸押出機（ワーナー・アンド・フライダー社製）、

4) 連続スクリュ型の攪拌軸を一つ有する単軸の横型攪拌反応器であって、かつ攪拌軸の長さを L としスクリュ直径を D としたときの L/D が $20 \sim 100$ であるものの具体例としては、ブスコニーダ（B u s s社製）が挙げられる。

[0195] 5. 連続製造方法

本発明の連続製造方法の一例を図1に基づいて、より具体的に説明する。

工程(A)の重縮合反応器（工程(A)で複数の反応器を用いる場合は、そのうちの最後の反応器）で得られた芳香族ポリカーボネートプレポリマー

は、工程（Ｂ）の混合機へ供給される。一方、連結剤調整装置で熔融され、減圧下で脱水処理された連結剤（脂肪族ジオール化合物）は、連結剤供給装置から混合機へ直接供給（送液）される。混合機へ供給された芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物は、混合機内で混合され、プレポリマー混合物として工程（Ｃ）の連結高分子量化反応器へ連続供給される。

[0196] 例えば、図１に示す製造装置において、第４縦型攪拌反応器６Ｒより排出されたプレポリマーがギヤポンプ６Ｐにより、予熱器６Ｈを通り、混合機６Ｍｉｘへ順次連続供給される。一方、連結剤は供給口（２Ｍａ、２Ｍｂ）から連結剤調整槽（２Ｒａ、２Ｒｂ）へ連続的に供給され、次いで熔融した連結剤は連結剤定量供給ポンプ２Ｐを経由して混合機６Ｍｉｘへ連続的に供給される。

混合機６Ｍｉｘより排出されたプレポリマー混合物は、第５横型攪拌反応器７Ｒへ順次連続供給され、第５横型攪拌反応器７Ｒ内で連結高分子量化反応を行なうに適した温度・圧力条件下で連結高分子量化反応が進行する。副生するフェノールおよび一部未反応モノマーは、ベント用導管７Ｆを介して系外に除去される。

[0197] 脂肪族ジオール化合物のフィードライン（送液配管）、バルブ及びポンプなどの機器は、脂肪族ジオール化合物の固化を防止するため、内側が脂肪族ジオール化合物、外側が熱媒の流れる二重管及びジャケット式、更に好ましくはフルジャケット式のバルブ及びポンプなどの機器を用いることができる。

[0198] 工程（Ｃ）において、連結高分子量化反応器中での反応混合物の滞留時間（プレポリマー混合物を供給してから、得られる高分子量ポリカーボネート樹脂が抜き出されるまでの時間）は、使用する反応装置（反応器）に依存する傾向があるため一概には規定できないが、好ましくは６０分以下であり、より好ましくは１～６０分、さらに好ましくは５～６０分、さらに好ましくは２０～６０分、さらに好ましくは２５～６０分、特に好ましくは３０～６

0分である。

[0199] 本発明の方法によれば、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物とを予め混合機内で混合したのち連結高分子量化反応器へ連続供給して連結高分子量化反応させることにより高分子量ポリカーボネート樹脂を連続的に製造する方法において、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物との混合を200 torr以上の圧力で行ってプレポリマー混合物としたのち、該プレポリマー混合物中の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端水酸基濃度が2000 ppmに達する前に、該プレポリマー混合物を連結高分子量化反応器に連続供給することにより、脂肪族ジオール化合物の揮発を抑え、かつ芳香族ポリカーボネートプレポリマーの分子量低下をも抑制して連結高分子量化反応へ供することが可能となる。これにより、N値が低く色調が良好で、異種構造の増加が抑えられた高品質の高分子量ポリカーボネート樹脂を製造することができる。

[0200] 工程（C）における反応条件は、高温、高真空で、適当な重合装置及び攪拌翼の選定により高い界面更新性が確保できるように設定される。

工程（C）における連結高分子量化反応器内の反応温度は、通常270～340℃、好ましくは280～320℃の範囲であり、反応圧力は10 torr以下（1333 Pa以下）、好ましくは2.0 torr以下（267 Pa以下）、より好ましくは0.01～1.5 torr（1.3～200 Pa）、さらに好ましくは0.01～1.0 torr（1.3～133 Pa）である。このため、攪拌軸のシールにはメカニカルシールを含むシール機構を用いるのが好ましい。

[0201] 工程（C）においては、連結高分子量化反応の反応混合物の平均滞留時間が好ましくは60分以下、より好ましくは5～60分、さらに好ましくは10～45分程度になるように、液面レベルを制御するのが望ましい。また反応器においては、副生するフェノールを留出管から留出させる。

[0202] なお、図1に示す製造装置においては、第1縦型攪拌反応器3Rと第2縦型攪拌反応器4Rとにそれぞれ取り付けられた凝縮器3C、4Cから、フェ

ノール等の副生物が連続的に液化回収される。3 C、4 Cは、それぞれ2つ以上の凝縮器に分け、反応器に一番近い凝縮器で凝縮した留出物の一部または全部を、第1縦型攪拌反応器3 R、第2縦型攪拌反応器4 Rに還流させると、原料モル比の制御が容易になるため好ましい。また、第3縦型攪拌反応器5 R、第4縦型攪拌反応器6 Rと第5横型攪拌反応器7 Rとに、それぞれ取り付けられた凝縮器5 C、6 C、7 Cの下流側にはコールドトラップ（図示せず）が設けられ、副生物が連続的に固化回収される。

なお、回収された副生物は、その後加水分解、精製等の工程を経て再利用（リサイクル）することができる。主な副生物としては、フェノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物及び未反応の脂肪族ジオールが挙げられる。特にフェノールは回収後、ジフェニルカーボネート製造工程へ供給して再利用することができる。また、脂肪族ジオール化合物由来の環状カーボネートが副生する場合、該環状カーボネートも同様にして回収・再利用することができる。

[0203] このように、図1に示す連続製造装置においては、5器の反応器の内温と圧力が所定の数値に達した後に、原料混合溶融液と触媒とが予熱器を介して連続供給され、エステル交換反応に基づく溶融重縮合が開始される。このため、各反応器における重合反応液の平均滞留時間は、溶融重縮合の開始直後から定常運転時と同等となる。さらに、エステル交換反応速度の速い脂肪族ジオール化合物で、低分子量のプレポリマー同士を連結し、短時間で高分子量化するため、必要以上の熱履歴を受けることがなく、分岐化が起きにくい。また色調も良好となる。

[0204] 本発明の方法の特徴の一つとして、工程（C）における脂肪族ジオール化合物との反応の開始から短時間で高分子量化を達成することができる点が挙げられる。例えば、本発明の短い滞留時間において、該滞留時間1分당たりに重量平均分子量（Mw）を500以上、好ましくは600以上、より好ましくは700以上増加させることができる。

[0205] より具体的には、本発明の方法によれば、工程（A）で得られる芳香族ポ

リカーボネートプレポリマーの重量平均分子量 (M_{wPP}) と、工程 (C) で得られる高分子量ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量 (M_w) との関係を、下記数式 (IV) で表すことができる。ここで下記数式 (IV) 中、 k' (単位 ; M_w 上昇量/分)) は500以上の数である。

[数7]

$$M_w = k' \times \text{滞留時間 (分)} + M_{wPP} \quad \dots (IV)$$

[0206] 本発明の方法によれば、上記数式 (IV) における数 k' を500以上、好ましくは600以上、より好ましくは700以上とすることができる。すなわち、工程 (B) における反応開始から短時間で分子量が増加して所定の高分子量を達成することができる。

[0207] 本発明の連続製造方法で得られる高分子量ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは35,000~100,000、より好ましくは35,000~80,000、特に好ましくは40,000~75,000である。

[0208] 高い分子量を持つポリカーボネート樹脂は、溶融張力が高くドロダウンを生じにくいのでブロー成形、押出成形等の用途に好適である。また、射出成形に用いた場合でも、糸引き等がなく成形性が良好である。さらに得られる成形品は機械的物性、耐熱性、耐有機溶剤性等の物性に優れている。

[0209] また、本発明の高分子量ポリカーボネート樹脂は、高分子量でありながら高い流動性をも併せ持ち、流動性の指標であるQ値 (280℃、160kg荷重) の下限が好ましくは0.02ml/secであり、より好ましくは0.022ml/sec、さらに好ましくは0.025ml/sec、特に好ましくは0.027ml/sec、最も好ましくは0.03ml/secである。Q値の上限は好ましくは1.0ml/sec、より好ましくは0.5ml/secである。一般に、ポリカーボネート樹脂の溶融特性は、 $Q = K \cdot P^n$ により表示することができる。ここで、式中のQ値は溶融樹脂の流出量 (ml/sec)、Kは回帰式の切片で独立変数 (ポリカーボネート樹脂の分子量や

構造に由来する)、Pは高化式フローテスターを用い280℃で測定した圧力(荷重:10~160kgf)(kg/cm²)、Nは構造粘性指数を表す。Q値が高く流動性が高いと、精密部品や薄物の射出成形に対する成形性が良好となる。

[0210] また、本発明の高分子量ポリカーボネート樹脂においては、下記数式(1)で表されるN値(構造粘性指数)が、好ましくは1.30以下、より好ましくは1.28以下、特に好ましくは1.25以下である。

[0211] [数8]

$$N \text{ 値} = (\log(Q160 \text{ 値}) - \log(Q10 \text{ 値})) / (\log 160 - \log 10) \quad \dots (1)$$

[0212] 上記数式(1)中、Q160値は280℃、荷重160kgで測定した単位時間当たりの溶融流動体積(ml/sec)((株)島津製作所製:CFE-500D型を用いて測定(以下同様)し、ストローク=7.0~10.0mmより算出)を表し、Q10値は280℃、荷重10kgで測定した単位時間当たりの溶融流動体積(ml/sec)(ストローク=7.0~10.0mmより算出)を表す。(なお、ノズル径1mm×ノズル長10mm)

[0213] 構造粘性指数「N値」は、芳香族ポリカーボネート樹脂の分岐化度の指標とされる。本発明のポリカーボネート共重合体におけるN値は低く、分岐構造の含有割合が少なく直鎖構造の割合が高い。ポリカーボネート樹脂は一般に、同じMwに於いては分岐構造の割合を多くしても流動性が高くなる(Q値が高くなる)傾向にあるが、本発明の連続製造方法で得られる高分子量ポリカーボネート樹脂は、N値を低く保ったまま高い流動性(高いQ値)を達成している。

[0214] 本発明によれば、芳香族ポリカーボネートプレポリマーに脂肪族ジオール化合物を200torrを超える圧力で添加してプレポリマー混合物としたのち、該プレポリマー混合物中の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端水酸基濃度が2000ppmに達する前に、該プレポリマー混合物を工程(C)における減圧条件下の連結高分子量化反応に供することにより、比較

的低沸点の脂肪族ジオール化合物でも、揮発を抑えつつ芳香族ポリカーボネートプレポリマーの分子量低下を抑えつつプレポリマー混合物を得ることができるため、添加率（固定化率）の低下を招くことなく効率よく高分子量化が達成され、N値が低く、色調が良好で、且つ異種構造の少ない高品質の高分子量ポリカーボネート樹脂を得ることができる。

実施例

[0215] 以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により何らの制限を受けるものではない。

なお、物性の測定は、以下の通り行った。

(1) 重量平均分子量：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定したものであり、予め作成した標準ポリスチレンの検量線から求めたポリスチレン換算重量平均分子量を記した。

ポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）：GPCを用い、クロロホルムを展開溶媒として、既知の分子量（分子量分布＝1）の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。測定した標準ポリスチレンから各ピークの溶出時間と分子量値をプロットし、3次式による近似を行い、校正曲線とした。重量平均分子量（ M_w ）は、以下の計算式より求めた。

[計算式]

$$M_w = \sum P_i \div \sum P_o$$

ここで、 P_o は「RI検出器の信号の強度」を表し、 P_i は「RI検出器の信号の強度×分子量」を表す。また分子量とは、校正曲線の同溶出時間でのポリスチレン分子量値を表す。

[測定条件]

装置；東ソー株式会社製、HLC-8320GPC

カラム；ガードカラム：TSKguardcolumn SuperMPHZ-M×1本

分析カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-M×3本

溶媒；HPLCグレードクロロホルム

注入量；10 μ L

試料濃度 ; 0.2 w / v % H P L C グレードクロロホルム溶液

溶媒流速 ; 0.35 ml / min

測定温度 ; 40 °C

検出器 ; RI

(2) 末端フェニル基量及び末端フェニル基濃度 : 樹脂サンプル0.05 g を、1 ml の重水素置換クロロホルム (0.05 w / v % TMS 含有) に溶解し、23 °C で核磁気共鳴分析装置 ^1H -NMR を用いてプレポリマー (PP) の末端フェニル基量を測定した。

[測定条件]

装置 : 日本電子JEOL LA-500 (500MHz)

測定核 : ^1H

relaxation delay : 1s

x_angle : 45deg

x_90_width : 20us

x_plus : 10us

scan : 500times

[算出]

7.4 ppm 前後の末端フェニル基と 7.0 ~ 7.3 ppm 付近のフェニレン基 (BPA 骨格由来) の積分比より、PP の末端フェニル基量及び末端フェニル基濃度を求めた。

(3) 末端水酸基濃度 :

樹脂サンプル0.05 g を1 ml の重水素置換クロロホルム (0.05 w / v % TMS 含有) に溶解し、23 °C で核磁気共鳴分析装置 ^1H -NMR を用いてプレポリマー (PP) 及び高分子量化されたポリカーボネート (PC) 中の末端水酸基濃度 (OH 濃度) を測定した。

[測定条件]

装置 : 日本電子JEOL製 LA-500 (500MHz)

測定核 : ^1H

relaxation delay : 1s

x_angle : 45deg

x_90_width : 20us

x_plus : 10us

scan : 500times

[算出]

4. 7 p p mの水酸基ピークと7. 0～7. 5 p p m付近のフェニル及びフェニレン基（末端フェニル基及びB P A骨格由来のフェニレン基）の積分比より、P P及び高分子量化されたP C中の末端水酸基濃度（O H濃度）を算出した。

（4）N値：下記数式1により算出した。

[数1]

$$N \text{ 値} = (\log(Q160 \text{ 値}) - \log(Q10 \text{ 値})) / (\log 160 - \log 10) \cdots (1)$$

Q160値は、280℃、荷重160kgで測定した単位時間当たりの溶融流動体積（ml/sec）であり、（株）島津製作所製：CFT-500D型を用いて測定し、ストローク＝7. 0～10. 0mmより算出した。ノズル径1mm×ノズル長10mmを使用した。

Q10値は、280℃、荷重10kgで測定した単位時間当たりの溶融流動体積（ml/sec）であり、（株）島津製作所製：CFT-500D型を用いて測定し、ストローク＝7. 0～10. 0mmより算出した。ノズル径1mm×ノズル長10mmを使用した。

（5）YI値（黄色度）：無色又は白色から色相が黄方向に離れる度合いをいう。樹脂サンプル6gを60mlの塩化メチレンに溶解し、液状にて、分光色差計（日本電飾工業株式会社製：SE2000）を用いてJIS K 7105の規格に準拠して測定した。

[0216] [実施例1]

図1に示す主原料調整槽2器（1Ra、1Rb）、連結剤調整槽2器（2Ra、2Rb）、縦型攪拌反応器4器（3R～6R）及び横型攪拌反応器1

器（7 R）を有する連続製造装置により、以下の条件でポリカーボネート樹脂を製造した。

先ず、各反応器及び各予熱器を、予め表 1 に示す反応条件に応じた内温・圧力に設定した。

[0217] 窒素ガス雰囲気下、主原料調製槽 1 R a 及び 1 R b において原料モル比（ジフェニルカーボネート／ビスフェノール A（B P A））が 1．12 となるように、ジフェニルカーボネート及び B P A を随時混合調製した熔融混合物を 46．8 k g／h r の流量で、第 1 縦型攪拌重合槽 3 R（反応条件：100 t o r r（13 k P a）、180℃、攪拌速度 160 r p m、容量 130 L）に連続的に供給し、第 1 縦型攪拌重合槽 3 R での平均滞留時間が 60 分となるように槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ液面レベルを一定に保った。この時、触媒として 0．2 w／v % の炭酸水素ナトリウム（N a H C O₃）水溶液を B P A の 1 モルに対し、1．0 μ m o l の割合（4．2 m l／h r）で、1 C a t より添加した。

[0218] 第 1 縦型攪拌反応器 3 R の槽底から排出された重合反応液は、引き続き、第 2 縦型攪拌反応器 4 R、第 3 縦型攪拌反応器 5 R、第 4 縦型攪拌反応器 6 R、ニーダ 6 M i x へ連続供給された。

[0219] ニーダ 6 M i x には、プレポリマー（以下、「P P」という場合がある）が流速 25736 g／h r で供給されると同時に、脂肪族ジオール化合物（1，4－シクロヘキサジメタノール；C H D M）が連結剤調整槽（2 R a、2 R b）から定量ポンプにて 264 g／h r（P P の全末端量（封止末端フェニル基量）1 モルに対し 0．25 モル）の流量で連続供給された。

[0220] ニーダ 6 M i x へ連続供給された P P のポリスチレン換算重量平均分子量（M w）は 20000、末端フェニル基濃度は 7．3 m o l %、末端水酸基濃度は 500 p p m であった。

脂肪族ジオール化合物の添加から減圧条件下の連結高分子量化（エステル交換）反応に供するまでの時間は 3 分であった。

[0221] 第 5 横型攪拌反応器 7 R には、ニーダ 6 M i x から P P 混合物が流速 26

000 g/h rで供給された。このときの第5横型攪拌反応器7 Rの器内圧力は0.5 t o r rの減圧条件であった。

[0222] なお、脂肪族ジオール化合物は連結剤調整槽において加熱溶融（150℃）及び脱水処理（水分含有量0.3%）を行ったものであり、ニーダ6 M i xに連続供給されるときにの溶融粘度は40 p o i s eであった。

[0223] 重合反応（高分子量化反応）の間、各縦型反応器の平均滞留時間が60分、第5横型攪拌反応器7 Rの平均滞留時間が30分になるように液面レベルを制御し、また、重合反応と同時に副生するフェノールの留去を行った。第5横型攪拌反応器7 Rの攪拌翼7 Yは20 r p mで攪拌した。

[0224] ニーダ6 M i xで混合を行った後に得られたプレポリマー混合物の末端水酸基濃度は1500 p p m、重量平均分子量は15000であった。

[0225] 第5横型攪拌反応器7 Rで連結高分子量化反応を行った後に得られたポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）は63000、脂肪族ジオール化合物を添加してから第5横型攪拌反応器7 Rで高分子量化反応が終了するまでの間、滞留時間1分当たりのMw上昇量は1303であった。また、得られたポリカーボネート樹脂のN値は1.22、末端水酸基濃度は280 p p m、Y I値は1.1であった。

[0226] 実施例1で使用した反応器は、以下の通りである。

第1～第4縦型攪拌反応器

製造元；住友重機械工業株式会社

材質；S U S 3 1 6 L 電解研磨

攪拌翼；第1～第3縦型攪拌反応器はマックスブレンド翼

第4縦型攪拌反応器はダブルヘリカルリボン翼

ニーダ（インラインミキサー）

株式会社栗本鐵工所製 S I K R Cリアクター（表1中、混練機種A）

サイズ；D=25mm×255mm（L/D=10.2）

ジオールの送液ポンプ

富士テクノ工業株式会社製連続無脈動定量ポンプ

送液配管

二重管保温（メカニカルシール）

第5 横型攪拌反応器

製造元 ； 株式会社日立製作所

機器種類；メガネ翼重合機34 L

材質；SUS316L電解研磨

抜き出し機；スクリュ型引き抜き機

器内の酸素濃度の調整方法；窒素による加圧脱揮置換

[0227] なお、反応混合物の滞留時間は、横型攪拌反応器の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給口から、製造される高分子量ポリカーボネート樹脂の出口までの反応混合物の平均滞留時間である。

[0228] 本実施例では、連続製造の開始前に、予め前記第5 横型攪拌反応器へ13000 gのプレポリマー（PP）混合物を充填後、液面を一定に保持し、反応器内にPP混合物が30分滞留する条件としてギャポンプ6Pとスクリュ型引き抜き機7Pを26000 g/h rの流速に設定し、トレーサにより滞留時間を実測、確認した。

[0229] [実施例2]

図1に示す主原料調製槽2器、連結剤調整槽2器、縦型攪拌反応器4器及び横型攪拌反応器1器を有する連続製造装置により、以下の条件でポリカーボネート樹脂を製造した。

先ず、各反応器及び各予熱器を、予め表1に示す反応条件に応じた内温・圧力に設定した。

[0230] 窒素ガス雰囲気下、主原料調製槽1Ra及び1Rbにおいて原料モル比（ジフェニルカーボネート／ビスフェノールA（BPA））が1.15となるように、ジフェニルカーボネート及びBPAを随時混合調製した溶融混合物を46.9 kg/h rの流量で、第1縦型攪拌重合槽3R（反応条件：100 torr（13 kPa）、180℃、攪拌速度160 rpm、容量130 L）に連続的に供給し、第1縦型攪拌重合槽3Rでの平均滞留時間が60分

となるように槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ液面レベルを一定に保った。この時、触媒として0.2 w/v %の炭酸セシウム (Cs_2CO_3) 水溶液をBPAの1モルに対し、0.5 μmol の割合 (8.2 ml/hr) で、1 Catより添加した。

[0231] 第1縦型攪拌反応器3Rの槽底から排出された重合反応液は、引き続き、第2縦型攪拌反応器4R、第3縦型攪拌反応器5R、第4縦型攪拌反応器6R、ニーダ6Mixへ連続供給された。

[0232] ニーダ6Mixには、プレポリマー（以下、「PP」という場合がある）が流速25801 g/hrで供給されると同時に、脂肪族ジオール化合物（1,4-シクロヘキサジメタノール；CHDM）が連結剤調整槽（2Ra、2Rb）から定量ポンプにて199 g/hr（PPの全末端量（封止末端フェニル基量）1モルに対し0.25モル）の流量で連続供給された。

[0233] ニーダ6Mixへ連続供給されたPPのポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）は30000、末端フェニル濃度は5.5 mol %、末端水酸基濃度は80 ppmであった。

脂肪族ジオール化合物の添加から減圧条件下のエステル交換反応に供するまでの時間は3分であった。

[0234] 第5横型攪拌反応器7Rには、ニーダ6MixからPP混合物が流速26000 g/hrで供給された。このときの第5横型攪拌反応器7Rの器内圧力は0.5 torrの減圧条件下であった。

[0235] なお、脂肪族ジオール化合物は連結剤調整槽において加熱溶融（150℃）及び脱水処理（水分含有量0.3%）を行ったものであり、ニーダ6Mixに連続供給されるときの溶融粘度は40 poiseであった。

[0236] 重合反応（高分子量化反応）の間、各縦型反応器の平均滞留時間が60分、第5横型攪拌反応器7Rの平均滞留時間が30分になるように液面レベルを制御し、また、重合反応と同時に副生するフェノールの留去を行った。第5横型攪拌反応器7Rの攪拌翼7Yは20 rpmで攪拌した。

[0237] ニーダ6Mixで混合を行った後に得られたプレポリマー混合物の末端水

酸基濃度は700 ppm、重量平均分子量は22000であった。

[0238] 第5横型攪拌反応器7Rで連結高分子量化反応を行った後に得られたポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は61000、脂肪族ジオール化合物を添加してから第5横型攪拌反応器7Rで高分子量化反応が終了するまでの間、滞留時間1分当たりのMw上昇量は939であった。また、得られたポリカーボネート樹脂のN値は1.22、末端水酸基濃度は430 ppm、YI値は1.2であった。

[0239] 実施例2で使用した反応器は、以下の通りである。

第1～第4縦型攪拌反応器

製造元；住友重機械工業株式会社

材質；SUS316L電解研磨

攪拌翼；第1～第3縦型攪拌反応器はマックスブレンド翼

第4縦型攪拌反応器はダブルヘリカルリボン翼

ニーダ（インラインミキサー）

株式会社栗本鐵工所製 SIKRCリアクター（表1中、混練機種A）

サイズ；D=25mm×255mm（L/D=10.2）

ジオールの送液ポンプ

富士テクノ工業株式会社製連続無脈動定量ポンプ

送液配管

二重管保温（メカニカルシール）

第5横型攪拌反応器

製造元；株式会社日立製作所

機器種類；メガネ翼重合機34L

材質；SUS316L電解研磨

抜き出し機；スクリュ型引き抜き機

器内の酸素濃度の調整方法；窒素による加圧脱揮置換

[0240] なお、反応混合物の滞留時間は、横型攪拌反応器の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給口から、製造される高分子量ポリカーボネート樹脂の

出口までの反応混合物の平均滞留時間である。

[0241] 本実施例では、連続製造の開始前に、予め前記第5横型攪拌反応器へ13000gのプレポリマー（PP）混合物を充填後、液面を一定に保持し、反応器内にPP混合物が30分滞留する条件としてギャポンプ6Pとスクリュ型引き抜き機7Pを26000g/hrの流速に設定し、トレーサにより滞留時間を実測、確認した。

[0242] [実施例3]

図1に示す主原料調製槽2器、連結剤調整槽2器、縦型攪拌反応器4器及び横型攪拌反応器1器を有する連続製造装置により、以下の条件でポリカーボネート樹脂を製造した。

先ず、各反応器及び各予熱器を、予め表1に示す反応条件に応じた内温・圧力に設定した。

[0243] 窒素ガス雰囲気下、主原料調製槽1Ra及び1Rbにおいて原料モル比（ジフェニルカーボネート／ビスフェノールA（BPA））が1.12となるように、ジフェニルカーボネート及びBPAを随時混合調製した溶融混合物を46.6kg/hrの流量で、第1縦型攪拌重合槽3R（反応条件：100torr（13kPa）、180℃、攪拌速度160rpm、容量130L）に連続的に供給し、第1縦型攪拌重合槽3Rでの平均滞留時間が60分となるように槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ液面レベルを一定に保った。この時、触媒として0.2w/v%の炭酸水素ナトリウム（NaHCO₃）水溶液をBPAの1モルに対し、1.0μmolの割合（4.2ml/hr）で、1Catより添加した。

[0244] 第1縦型攪拌反応器3Rの槽底から排出された重合反応液は、引き続き、第2縦型攪拌反応器4R、第3縦型攪拌反応器5R、第4縦型攪拌反応器6R、ニーダ6Mixへ連続供給された。

[0245] ニーダ6Mixには、プレポリマー（以下、「PP」という場合がある）が流速25639g/hrで供給されると同時に、脂肪族ジオール化合物（デカリンジメタノール；DDM）が連結剤調整槽（2Ra、2Rb）から定量

ポンプにて361 g/h r (PPの全末端量(封止末端フェニル基量) 1モルに対し0.25モル)の流量で連続供給された。

- [0246] ニーダ6 Mixへ連続供給されたPPのポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は20000、末端フェニル濃度は7.3 mol %、末端水酸基濃度は500 ppmであった。

脂肪族ジオール化合物の添加から減圧条件下のエステル交換反応に供するまでの時間は3分であった。

- [0247] 第5横型攪拌反応器7 Rには、ニーダ6 MixからPP混合物が流速26000 g/h rで供給された。このときの第5横型攪拌反応器7 Rの器内圧力は0.5 torrの減圧条件であった。

- [0248] なお、脂肪族ジオール化合物は連結剤調製槽において加熱溶融(160℃)及び脱水処理(水分含有量0.3%)を行ったものであり、ニーダ6 Mixに連続供給されるときに溶融粘度は40 poiseであった。

- [0249] 重合反応(高分子量化反応)の間、各縦型反応器の平均滞留時間が60分、第5横型攪拌反応器7 Rの平均滞留時間が30分になるように液面レベルを制御し、また、重合反応と同時に副生するフェノールの留去を行った。第5横型攪拌反応器7 Rの攪拌翼7 Yは20 rpmで攪拌した。

- [0250] ニーダ6 Mixで混合を行った後に得られたプレポリマー混合物の末端水酸基濃度は1200 ppm、重量平均分子量は15000であった。

- [0251] 第5横型攪拌反応器7 Rで連結高分子量化反応を行った後に得られたポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は55000、脂肪族ジオール化合物を添加してから第5横型攪拌反応器7 Rで高分子量化反応が終了するまでの間、滞留時間1分当たりのMw上昇量は1061であった。また、得られたポリカーボネート樹脂のN値は1.22、末端水酸基濃度は510 ppm、YI値は1.2であった。

- [0252] 実施例3で使用した反応器は、以下の通りである。

第1～第4縦型攪拌反応器

製造元；住友重機械工業株式会社

材質；SUS316L電解研磨

攪拌翼；第1～第3縦型攪拌反応器はマックスブレンド翼

第4縦型攪拌反応器はダブルヘリカルリボン翼

ニーダ（インラインミキサー）

株式会社栗本鐵工所製 SIKRCリアクター（表1中、混練機種A）

サイズ； $D=25\text{ mm} \times 255\text{ mm}$ （ $L/D=10.2$ ）

ジオールの送液ポンプ

富士テクノ工業株式会社製連続無脈動定量ポンプ

送液配管

二重管保温（メカニカルシール）

第5横型攪拌反応器

製造元；株式会社日立製作所

機器種類；メガネ翼重合機34L

材質；SUS316L電解研磨

抜き出し機；スクリュ型引き抜き機

器内の酸素濃度の調整方法；窒素による加圧脱揮置換

[0253] なお、反応混合物の滞留時間は、横型攪拌反応器の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給口から、製造される高分子量ポリカーボネート樹脂の出口までの反応混合物の平均滞留時間である。

[0254] 本実施例では、連続製造の開始前に、予め前記第5横型攪拌反応器へ13000gのプレポリマー（PP）混合物を充填後、液面を一定に保持し、反応器内にPP混合物が30分滞留する条件としてギャポンプ6Pとスクリュ型引き抜き機7Pを26000g/hrの流速に設定し、トレーサにより滞留時間を実測、確認した。

[0255] [実施例4]

図1に示す主原料調製槽2器、連結剤調整槽2器、縦型攪拌反応器4器及び横型攪拌反応器1器を有する連続製造装置により、以下の条件でポリカーボネート樹脂を製造した。

先ず、各反応器及び各予熱器を、予め表 1 に示す反応条件に応じた内温・圧力に設定した。

- [0256] 窒素ガス雰囲気下、主原料調製槽 1 R a 及び 1 R b において原料モル比（ジフェニルカーボネート／ビスフェノール A（B P A））が 1．15 となるように、ジフェニルカーボネート及び B P A を随時混合調製した溶融混合物を 46．9 k g／h r の流量で、第 1 縦型攪拌重合槽 3 R（反応条件：100 t o r r（13 k P a）、180℃、攪拌速度 160 r p m、容量 130 L）に連続的に供給し、第 1 縦型攪拌重合槽 3 R での平均滞留時間が 60 分となるように槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ液面レベルを一定に保った。この時、触媒として 0．2 w／v % の炭酸セシウム（C s₂C O₃）水溶液を B P A の 1 モルに対し、0．5 μ m o l の割合（8．2 m l／h r）で、1 C a t より添加した。
- [0257] 第 1 縦型攪拌反応器 3 R の槽底から排出された重合反応液は、引き続き、第 2 縦型攪拌反応器 4 R、第 3 縦型攪拌反応器 5 R、第 4 縦型攪拌反応器 6 R、ニーダ 6 M i x へ連続供給された。
- [0258] ニーダ 6 M i x には、プレポリマー（以下、「P P」という場合がある）が流速 25801 g／h r で供給されると同時に、脂肪族ジオール化合物（2－エチルー2－ブチルー1，3－プロパングリコール；B E P G）が連結剤調整槽（2 R a、2 R b）から定量ポンプにて 220 g／h r（P P の全末端量 1 モルに対し 0．25 モル）の流量で連続供給された。
- [0259] ニーダ 6 M i x へ連続供給された P P のポリスチレン換算重量平均分子量（M w）は 30000、末端フェニル濃度は 5．5 m o l %、末端水酸基濃度は 80 p p m であった。
- 脂肪族ジオール化合物の添加から減圧条件下のエステル交換反応に供するまでの時間は 3 分であった。
- [0260] 第 5 横型攪拌反応器 7 R には、ニーダ 6 M i x から P P 混合物が流速 26000 g／h r で供給された。このときの第 5 横型攪拌反応器 7 R の器内圧力は 0．5 t o r r の減圧条件下であった。

- [0261] なお、脂肪族ジオール化合物は連結剤調整槽において加熱溶融（150℃）及び脱水処理（水分含有量0.3%）を行ったものであり、ニーダ6 Mixに連続供給されるとき溶融粘度は40 poiseであった。
- [0262] 重合反応（高分子量化反応）の間、各縦型反応器の平均滞留時間が60分、第5横型攪拌反応器7Rの平均滞留時間が30分になるように液面レベルを制御し、また、重合反応と同時に副生するフェノールの留去を行った。第5横型攪拌反応器7Rの攪拌翼7Yは20 rpmで攪拌した。
- [0263] ニーダ6 Mixで混合を行った後に得られたプレポリマー混合物の末端水酸基濃度は700 ppm、重量平均分子量は22000であった。
- [0264] 第5横型攪拌反応器7Rで連結高分子量化反応を行った後に得られたポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）は57000、脂肪族ジオール化合物を添加してから第5横型攪拌反応器7Rで高分子量化反応が終了するまでの間、滞留時間1分当たりのMw上昇量は818であった。また、得られたポリカーボネート樹脂のN値は1.22、末端水酸基濃度は430 ppm、YI値は1.1であった。
- [0265] 実施例4で使用した反応器は、以下の通りである。

第1～第4縦型攪拌反応器

製造元；住友重機械工業株式会社

材質；SUS316L 電解研磨

攪拌翼；第1～第3縦型攪拌反応器はマックスブレンド翼

第4縦型攪拌反応器はダブルヘリカルリボン翼

ニーダ（インラインミキサー）（表1中、混練機種A）

株式会社栗本鐵工所製 SIKRCリアクター

サイズ；D=25mm×255mm（L/D=10.2）

ジオールの送液ポンプ

富士テクノ工業株式会社製連続無脈動定量ポンプ

送液配管

二重管保温（メカニカルシール）

第5 横型攪拌反応器

製造元；株式会社日立製作所

機器種類；メガネ翼重合機34L

材質；SUS316L電解研磨

抜き出し機；スクリュ型引き抜き機

器内の酸素濃度の調整方法；窒素による加圧脱揮置換

[0266] なお、反応混合物の滞留時間は、横型攪拌反応器の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給口から、製造される高分子量ポリカーボネート樹脂の出口までの反応混合物の平均滞留時間である。

[0267] 本実施例では、連続製造の開始前に、予め前記第5横型攪拌反応器へ13000gのプレポリマー（PP）混合物を充填後、液面を一定に保持し、反応器内にPP混合物が30分滞留する条件としてギャポンプ6Pとスクリュ型引き抜き機7Pを26000g/hの流速に設定し、トレーサにより滞留時間を実測、確認した。

[0268] [比較例1]

図1に示す主原料調製槽2器、連結剤調整槽2器、縦型攪拌反応器4器及び横型攪拌反応器1器を有する連続製造装置により、以下の条件でポリカーボネート樹脂を製造した。

まず、各反応器及び各予熱器を、予め表1に示す反応条件に応じた内温・圧力に設定した。

[0269] 窒素ガス雰囲気下、主原料調製槽1Ra及び1Rbにおいて原料モル比（ジフェニルカーボネート／ビスフェノールA（BPA））が1.12となるように、ジフェニルカーボネート及びBPAを随時混合調製した溶融混合物を46.8kg/hの流量で、第1縦型攪拌重合槽3R（反応条件：100torr（13kPa）、180℃、攪拌速度160rpm、容量130L）に連続的に供給し、第1縦型攪拌重合槽3Rでの平均滞留時間が60分となるように槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ液面レベルを一定に保った。この時、触媒として0.2w/v%の炭酸

セシウム (Cs_2CO_3) 水溶液をBPAの1モルに対し、 $0.5 \mu\text{mol}$ の割合 (8.1 ml/h) で、1 Catより添加した。

[0270] 第1縦型攪拌反応器3Rの槽底から排出された重合反応液は、引き続き、第2縦型攪拌反応器4R、第3縦型攪拌反応器5R、第4縦型攪拌反応器6R、ニータ6M!xへ連続供給された。

[0271] ニータ6M!xには、プレポリマー(以下、「PP」という場合がある)が流速 25736 g/h で供給されると同時に、脂肪族ジオール化合物 (1, 4-シクロヘキサジメタノール; CHDM) が連結剤調整槽 (2Ra、2Rb) から定量ポンプにて 264 g/h (PPの全末端量 (封止末端フェニル基量) 1モルに対し 0.25 モル) の流量で連続供給された。

[0272] ニータ6M!xへ連続供給されたPPのポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) は 20000 、末端フェニル濃度は $7.3 \text{ mol}\%$ 、末端水酸基濃度は 500 ppm であった。

脂肪族ジオール化合物の添加から減圧条件下のエステル交換反応に供するまでの時間は8分であった。

[0273] 第5横型攪拌反応器7Rには、ニータ6M!xからPP混合物が流速 26000 g/h で供給された。このときの第5横型攪拌反応器7Rの器内圧力は 0.5 torr の減圧条件であった。

[0274] なお、脂肪族ジオール化合物は連結剤調整槽において加熱溶解 (150°C) 及び脱水処理 (水分含有量 0.3%) を行ったものであり、ニータ6M!xに連続供給されるときに溶解粘度は 400 cP である。

[0275] 重合反応 (高分子量化反応) の間、各縦型反応器の平均滞留時間が60分、第5横型攪拌反応器7Rの平均滞留時間が30分になるように液面レベルを制御し、また、重合反応と同時に副生するフェニールの除去を行った。第5横型攪拌反応器7Rの攪拌翼7Yは 20 rpm で攪拌した。

[0276] ニータ6M!xで混合を行った後に得られたプレポリマー混合物の末端水酸基濃度は 2100 ppm 、重量平均分子量は 11000 であった。

[0277] 第5横型攪拌反応器7Rで連結高分子量化反応を行った後に得られたポリ

カーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) は 3 3 0 0 0、脂肪族ジオール化合物を添加してから第 5 横型攪拌反応器 7 R で高分子量化反応が終了するまでの間、滞留時間 1 分当たりの M_w 上昇量は 3 4 2 であった。また、得られたポリカーボネート樹脂の N 値は 1. 2 2、末端水酸基濃度は 1 3 0 0 p p m、 $Y I$ 値は 1. 2 であった。

[0278] 比較例 1 で使用した反応器は、以下の通りである。

第 1 ～第 4 縦型攪拌反応器

製造元；住友重機械工業株式会社

材質；S U S 3 1 6 L 電解研磨

攪拌翼；第 1 ～第 3 縦型攪拌反応器はマックスブレンド翼

第 4 縦型攪拌反応器はダブルヘリカルリボン翼

ニーダ（インラインミキサー）

株式会社栗本鐵工所製 S I I K R C リアクター（表 1 中、混練機 B）

サイズ； $D = 50 \text{ mm} \times 661.5 \text{ mm}$ ($L/D = 13.2$)

ジオールの送液ポンプ

富士テクノ工業株式会社製連続無脈動定量ポンプ

送液配管

二重管保温（メカニカルシール）

第 5 横型攪拌反応器

製造元；株式会社日立製作所

機器種類；メガネ翼重合機 3 4 L

材質；S U S 3 1 6 L 電解研磨

抜き出し機；スクリュ型引き抜き機

器内の酸素濃度の調整方法；窒素による加圧脱揮置換

[0279] なお、反応混合物の滞留時間は、横型攪拌反応器の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給口から、製造される高分子量ポリカーボネート樹脂の出口までの反応混合物の平均滞留時間である。

[0280] 本比較例では、連続製造の開始前に、予め前記第 5 横型攪拌反応器へ 1 3

000 gのプレポリマー（PP）混合物を充填後、液面を一定に保持し、反応器内にPP混合物が30分滞留する条件としてギャポンプ6Pとスクリュ型引き抜き機7Pを26000 g/h rの流速に設定し、トレーサにより滞留時間を実測、確認した。

[0281] [比較例2]

図1に示す主原料調製槽2器（1Ra、1Rb）、連結剤調整槽2器（2Ra、2Rb）、縦型攪拌反応器4器（3R～6R）及び横型攪拌反応器1器（7R）を有する連続製造装置により、以下の条件でポリカーボネート樹脂を製造した。

先ず、各反応器及び各予熱器を、予め表1に示す反応条件に応じた内温・圧力に設定した。

[0282] 窒素ガス雰囲気下、主原料調製槽1Ra及び1Rbにおいて原料モル比（ジフェニルカーボネート／ビスフェノールA（BPA））が1.12となるように、ジフェニルカーボネート及びBPAを随時混合調製した溶融混合物を15.6 kg/h rの流量で、第1縦型攪拌重合槽3R（反応条件：100 torr（13 kPa）、180℃、攪拌速度160 rpm、容量130 L）に連続的に供給し、第1縦型攪拌重合槽3Rでの平均滞留時間が60分となるように槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ液面レベルを一定に保った。この時、触媒として0.2 w/v %の炭酸水素ナトリウム（NaHCO₃）水溶液をBPAの1モルに対し、1.0 μmolの割合（1.4 ml/h r）で、1Catより添加した。

[0283] 第1縦型攪拌反応器3Rの槽底から排出された重合反応液は、引き続き、第2縦型攪拌反応器4R、第3縦型攪拌反応器5R、第4縦型攪拌反応器6R、ニーダ6Mixへ連続供給された。

[0284] ニーダ6Mixには、プレポリマー（以下、「PP」という場合がある）が流速8579 g/h rで供給されると同時に、脂肪族ジオール化合物（1,4-シクロヘキサジメタノール；CHDM）が連結剤調整槽（2Ra、2Rb）から定量ポンプにて88 g/h r（PPの全末端量1モルに対し0

、25モル)の流量で連続供給された。

[0285] ニーダ6 Mixへ連続供給されたPPのポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は20000、末端フェニル基濃度は7.3mol%、末端水酸基濃度は500ppmであった。

脂肪族ジオール化合物の添加から減圧条件下の連結高分子量化(エステル交換)反応に供するまでの時間は8分であった。

[0286] 第5横型攪拌反応器7Rには、ニーダ6 MixからPP混合物が流速8667g/hrで供給された。このときの第5横型攪拌反応器7Rの器内圧力は0.5torrの減圧条件であった。

[0287] なお、脂肪族ジオール化合物は連結剤調整槽において加熱溶融(150℃)及び脱水処理(水分含有量0.3%)を行ったものであり、ニーダ6 Mixに連続供給されときの溶融粘度は40poiseであった。

[0288] 重合反応(高分子量化反応)の間、各縦型反応器の平均滞留時間が60分、第5横型攪拌反応器7Rの平均滞留時間が90分になるように液面レベルを制御し、また、重合反応と同時に副生するフェノールの留去を行った。第5横型攪拌反応器7Rの攪拌翼7Yは20rpmで攪拌した。

[0289] ニーダ6 Mixで混合を行った後に得られたプレポリマー混合物の末端水酸基濃度は2100ppm、重量平均分子量は11000であった。

[0290] 第5横型攪拌反応器7Rで連結高分子量化反応を行った後に得られたポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は60000、脂肪族ジオール化合物を添加してから第5横型攪拌反応器7Rで高分子量化反応が終了するまでの間、滞留時間1分当たりのMw上昇量は408であった。また、得られたポリカーボネート樹脂のN値は1.31、末端水酸基濃度は800ppm、YI値は3.0であった。

[0291] 比較例2で使用した反応器は、以下の通りである。

第1～第4縦型攪拌反応器

製造元；住友重機械工業株式会社

材質；SUS316L電解研磨

攪拌翼；第1～第3縦型攪拌反応器はマックスブレンド翼

第4縦型攪拌反応器はダブルヘリカルリボン翼

ニーダ（インラインミキサー）

株式会社栗本鐵工所製 SIIKRCリアクター（表1中、混練機種B）

サイズ $D = 50\text{ mm} \times 661.5\text{ mm}$ ($L/D = 13.2$)

ジオールの送液ポンプ

富士テクノ工業株式会社製連続無脈動定量ポンプ

送液配管

二重管保温（メカニカルシール）

第5横型攪拌反応器

製造元；株式会社日立製作所

機器種類；メガネ翼重合機34L

材質；SUS316L電解研磨

抜き出し機；スクリュ型引き抜き機

器内の酸素濃度の調整方法；窒素による加圧脱揮置換

[0292] なお、反応混合物の滞留時間は、横型攪拌反応器の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給口から、製造される高分子量ポリカーボネート樹脂の出口までの反応混合物の平均滞留時間である。

[0293] 本実施例では、連続製造の開始前に、予め前記第5横型攪拌反応器へ13000gのプレポリマー（PP）混合物を充填後、液面を一定に保持し、反応器内にPP混合物が90分滞留する条件としてギャポンプ6Pとスクリュ型引き抜き機7Pを8667g/hの流速に設定し、トレーサにより滞留時間を実測、確認した。

[0294] [比較例3]

図1に示す主原料調製槽2器（1Ra、1Rb）、連結剤調整槽2器（2Ra、2Rb）、縦型攪拌反応器4器（3R～6R）及び横型攪拌反応器1器（7R）を有する連続製造装置により、以下の条件でポリカーボネート樹脂を製造した。

先ず、各反応器及び各予熱器を、予め表 1 に示す反応条件に応じた内温・圧力に設定した。

[0295] 窒素ガス雰囲気下、主原料調製槽 1 R a 及び 1 R b において原料モル比（ジフェニルカーボネート／ビスフェノール A（B P A））が 1．12 となるように、ジフェニルカーボネート及び B P A を随時混合調製した溶融混合物を 46．8 k g／h r の流量で、第 1 縦型攪拌重合槽 3 R（反応条件：100 t o r r（13 k P a）、180℃、攪拌速度 160 r p m、容量 130 L）に連続的に供給し、第 1 縦型攪拌重合槽 3 R での平均滞留時間が 60 分となるように槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ液面レベルを一定に保った。この時、触媒として 0．2 w／v % の炭酸水素ナトリウム（N a H C O₃）水溶液を B P A の 1 モルに対し、1．0 μ m o l の割合（4．2 m l／h r）で、1 C a t より添加した。

[0296] 第 1 縦型攪拌反応器 3 R の槽底から排出された重合反応液は、引き続き、第 2 縦型攪拌反応器 4 R、第 3 縦型攪拌反応器 5 R、第 4 縦型攪拌反応器 6 R、器内圧力を 10 t o r r に制御したニーダ 6 M i x へ連続供給された。

[0297] ニーダ 6 M i x には、プレポリマー（以下、「P P」という場合がある）が流速 25736 g／h r で供給されると同時に、脂肪族ジオール化合物（1，4－シクロヘキサジメタノール；C H D M）が連結剤調整槽（2 R a、2 R b）から定量ポンプにて 264 g／h r（P P の全末端量（封止末端フェニル基量）1 モルに対し 0．25 モル）の流量で連続供給された。

[0298] ニーダ 6 M i x へ連続供給された P P のポリスチレン換算重量平均分子量（M w）は 20000、末端フェニル基濃度は 7．3 m o l %、末端水酸基濃度は 500 p p m であった。

脂肪族ジオール化合物の添加から減圧条件下の連結高分子量化（エステル交換）反応に供するまでの時間は 3 分であった。

[0299] 第 5 横型攪拌反応器 7 R には、ニーダ 6 M i x から P P 混合物が流速 26000 g／h r で供給された。このときの第 5 横型攪拌反応器 7 R の器内圧力は 0．5 t o r r の減圧条件であった。

- [0300] なお、脂肪族ジオール化合物は連結剤調整槽において加熱溶融（150℃）及び脱水処理（水分含有量0.3%）を行ったものであり、ニーダ6 Mixに連続供給されるときにの溶融粘度は40 poiseであった。
- [0301] 重合反応（高分子量化反応）の間、各縦型反応器の平均滞留時間が60分、第5横型攪拌反応器7Rの平均滞留時間が30分になるように液面レベルを制御し、また、重合反応と同時に副生するフェノールの留去を行った。第5横型攪拌反応器7Rの攪拌翼7Yは、20 rpmで攪拌した。
- [0302] ニーダ6 Mixで混合を行った後に得られたプレポリマー混合物の末端水酸基濃度は700 ppm、重量平均分子量は19000であった。
- [0303] 第5横型攪拌反応器7Rで連結高分子量化反応を行った後に得られたポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）は25000、脂肪族ジオール化合物を添加してから第5横型攪拌反応器7Rで高分子量化反応が終了するまでの間、滞留時間1分当たりのMw上昇量は152であった。また、得られたポリカーボネート樹脂のN値は1.21、末端水酸基濃度は600 ppm、YI値は1.2であった。
- [0304] 比較例3で使用した反応器は、以下の通りである。

第1～第4縦型攪拌反応器

製造元；住友重機械工業株式会社

材質；SUS316L電解研磨

攪拌翼；第1～第3縦型攪拌反応器はマックスブレンド翼

第4縦型攪拌反応器はダブルヘリカルリボン翼

ニーダ（インラインミキサー）

株式会社栗本鐵工所製 SIKRCリアクター（表1中、混練機種A）

サイズ D=25mm×255mm （L/D=10.2）

ジオールの送液ポンプ

富士テクノ工業株式会社製連続無脈動定量ポンプ

送液配管

二重管保温（メカニカルシール）

第5 横型攪拌反応器

製造元；株式会社日立製作所

機器種類；メガネ翼重合機 3 4 L

材質；S U S 3 1 6 L 電解研磨

抜き出し機；スクリュ型引き抜き機

器内の酸素濃度の調整方法；窒素による加圧脱揮置換

[0305] なお、反応混合物の滞留時間は、横型攪拌反応器の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給口から、製造される高分子量ポリカーボネート樹脂の出口までの反応混合物の平均滞留時間である。

[0306] 本比較例では、連続製造の開始前に、予め前記第5 横型攪拌反応器へ 1 3 0 0 0 g のプレポリマー（P P）混合物を充填後、液面を一定に保持し、反応器内に P P 混合物が 3 0 分滞留する条件としてギャポンプ 6 P とスクリュ型引き抜き機 7 P を 2 6 0 0 0 g / h r の流速に設定し、トレーサにより滞留時間を実測、確認した。

[0307]

[表1]

工程 (A)	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	比較例3
工程 (A) で得られる PP の分子量 Mw	—	20000	30000	20000	30000	20000	20000	20000
工程 (A) で得られる PP の OH 濃度	ppm	500	80	500	80	500	500	500
工程 (B) での混練機	—	A	A	A	A	B	B	A
工程 (B) への PP の供給速度	g/hr	25736	25801	25839	25780	25736	8579	25736
脂肪族ジオール種	—	CHDM	CHDM	DDM	BEPG	CHDM	CHDM	CHDM
脂肪族ジオール添加量	モル数 (*1)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
工程 (B) への脂肪族ジオール添加速度	g/hr	264	199	361	220	264	88	264
脂肪族ジオール温度	℃	150	150	160	150	150	150	150
工程 (B) の圧力	torr (kPa)	760 (101)	760 (101)	760 (101)	760 (101)	760 (101)	760 (101)	10 (1.3)
工程 (B) の温度	℃	275	270	275	270	275	275	275
脂肪族ジオールの添加から減圧条件下のエステル交換反応に供するまでの時間	分	3	3	3	3	8	8	3
工程 (C) に供する PP の分子量 Mw	—	15000	22000	15000	22000	11000	11000	19000
工程 (C) に供する PP の OH 濃度	ppm	1500	700	1200	700	2100	2100	700
工程 (C) に供する PP と脂肪族ジオール混合物供給速度	g/hr	26000	26000	26000	26000	26000	8667	26000
釜内樹脂量	g	13000	13000	13000	13000	13000	13000	13000
内温	℃	300	300	300	300	300	300	300
加熱媒体温度	℃	320	320	320	320	320	320	320
圧力	torr (Pa)	0.5 (67)	0.5 (67)	0.5 (67)	0.5 (67)	0.5 (67)	0.5 (67)	0.5 (67)
平均滞留時間	分	30	30	30	30	30	90	30
攪拌数	rpm	20	20	20	20	20	20	20
Mw	—	63000	61000	55000	57000	33000	60000	25000
Mw 上昇量	Mw 上昇量 / 分	1303	939	1061	818	342	408	152
OH 濃度	ppm	280	430	510	430	13000	800	600
N 値	—	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.31	1.21
Y 値	—	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	3.0	1.2

(*1) PP の全末端量 1 モルに対するモル数である。

[0308] なお、表 1 中の記号及び使用機種は以下の通りである。

工程（B）での混練機種A：株式会社栗本鐵工所製、商品名「S I K R C ニーダ」（サイズ； $D = 25\text{ mm} \times 255\text{ mm}$ （ $L/D = 10.2$ ））

工程（B）での混練機種B：株式会社栗本鐵工所製、商品名「S I I K R C ニーダ」（サイズ； $D = 50\text{ mm} \times 661.5\text{ mm}$ （ $L/D = 13.2$ ））

工程（C）エステル交換器：株式会社日立製作所製、メガネ翼重合機（34 L）

CHDM：1，4-シクロヘキサンジメタノール

DDM：デカリン-2，6-ジメタノール

BEPG：2-ブチル-2-エチルプロパン-1，3-ジオール

[0309] 表1から分かるように、本発明の方法を採用した場合、短い滞留時間で所望の高分子量に到達することができ、その結果、N値が低く、YI値が低く色相が良好であり、且つ高分子量のポリカーボネート樹脂を得ることができた。

[0310] 一方、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物とを、末端水酸基濃度が2000 ppmを超える程度に上昇するまで長時間混合させてから該混合物を連結高分子量化反応器へ供給して連結高分子量化反応を行った比較例1では、工程（C）において実施例1～4と同じ短い滞留時間では所望の高分子量へ到達しなかった。

[0311] また、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物とを、末端水酸基濃度が2000 ppmを超える程度に上昇するまで長時間混合させてから該混合物を連結高分子量化反応器へ供給して連結高分子量化反応を行った比較例2では、工程（C）において滞留時間を90分と長くし実施例1～4と同程度の高分子量まで高分子量化させたが、得られる高分子量ポリカーボネート樹脂のN値は高く、かつYI値が高く色相に劣るものであった。

[0312] また、工程（B）において芳香族ポリカーボネートプレポリマーに脂肪族ジオール化合物を200 torr以下の圧力で添加した比較例3では、かなりの脂肪族ジオール化合物が揮発し、添加率（固定化率）が低下し、工程（

C) において実施例 1 ～ 4 と同じ短い滞留時間では所望の高分子量へ到達しなかった。

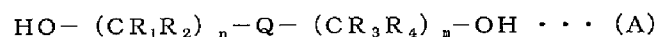
産業上の利用可能性

[0313] 本発明の製造方法によれば、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと脂肪族ジオール化合物とを連結高分子量化反応させる工程を含む高分子量ポリカーボネート樹脂の連続製造方法において、比較的低沸点の脂肪族ジオール化合物でも効率よく連結高分子量化反応に寄与させることができ、N 値が低く色相が良好な優れた品質の高分子量ポリカーボネート樹脂を、経済的に有利に製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを重縮合反応させて芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造する工程（A）と、
- 前記工程（A）で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーに、末端水酸基に結合する脂肪族基を有する脂肪族ジオール化合物を添加してプレポリマー混合物とする工程（B）と、
- 前記工程（B）で得られるプレポリマー混合物を減圧条件下に連結高分子量化反応させる工程（C）と
- からなる高分子量ポリカーボネート樹脂の連続製造方法であって、
- 前記工程（B）において、前記工程（A）で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーに脂肪族ジオール化合物を200 torrを超える圧力で添加してプレポリマー混合物としたのち、該プレポリマー混合物中の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端水酸基濃度が2000 ppmに達する前に、該プレポリマー混合物を工程（C）における減圧条件下の連結高分子量化反応に供することを特徴とする、高分子量ポリカーボネート樹脂の連続製造方法。
- [請求項2] 前記プレポリマー混合物を、脂肪族ジオール化合物の添加から7分以内に工程（C）における減圧条件下の連結高分子量化反応に供することを特徴とする、請求項1記載の連続製造方法。
- [請求項3] 前記脂肪族ジオール化合物が下記一般式（A）で表される化合物である、請求項1又は2記載の連続製造方法。

[化21]



（一般式（A）中、Qは異種原子を含んでも良い炭素数3以上の炭化水素基を表す。R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、及び炭素数6～20の芳香族炭化水素基からなる群から選択される基を表す。n及びmはそれぞれ

独立して 0 ～ 10 の整数を表す。ただし、Q が末端 OH 残基に結合する脂肪族炭化水素基を含まない場合、n は及び m はそれぞれ独立して 1 ～ 10 の整数を表す。また、R₁ 及び R₂ の少なくとも一方と、R₃ 及び R₄ の少なくとも一方は、各々水素原子及び脂肪族炭化水素基からなる群から選択される。)

[請求項4]

前記脂肪族ジオール化合物が 1 級ジオール化合物である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の連続製造方法。

[請求項5]

前記脂肪族ジオール化合物の沸点が 350℃ 以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の連続製造方法。

[請求項6]

前記脂肪族ジオール化合物が、ペンタシクロペンタジカシメタノール、1, 4-シクロヘキサシメタノール、1, 3-アダマンタンジメタノール、デカリン-2, 6-ジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、2-ブチル-2-エチルプロパン-1, 3-ジオール、2-エチル-2, 2-ジイソブチルプロパン-1, 3-ジオール、2-エチル-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジエチルプロパン-1, 3-ジオール、及び 2-メチル-2-ブチルプロパン-1, 3-ジオールからなる群から選択される化合物である、請求項 1 又は 2 記載の連続製造方法。

[請求項7]

前記工程 (A) で得られる芳香族ポリカーボネートポリマーの末端水酸基濃度が 1500 ppm 以下である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の連続製造方法。

[請求項8]

前記高分子量ポリカーボネート樹脂の、下記数式 (1) で表される N 値 (構造粘性指数) が 1.30 以下である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の連続製造方法。

[数 1]

$$N \text{ 値} = (\log(Q160 \text{ 値}) - \log(Q10 \text{ 値})) / (\log 160 - \log 10) \dots (1)$$

[請求項9]

前記高分子量ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量 (Mw) と、

前記工程 (A) で得られる芳香族ポリカーボネートプレポリマーの重量平均分子量 ($M_w P P$) とが、下記数式 (IV) (式中、 k' (単位: M_w 上昇量/分) は 500 以上の数である) で表されることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の連続製造方法。

[数 4]

$$M_w = k' \times \text{滞留時間 (分)} + M_w P P \dots (IV)$$

[請求項 10]

前記 (C) 工程における減圧条件下の連結高分子量反応を、連結高分子量反応器を用いて行い、前記連結高分子量反応器が、攪拌軸を一つ有する単軸の又は攪拌軸を複数有する多軸の横型攪拌反応器であって、前記攪拌軸の少なくとも一つが水平回転軸と該水平回転軸にほぼ直角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼とを有し、かつ水平回転軸の長さとし攪拌翼の回転直径を D としたときの L/D が 1～15 であり、前記芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給口と反対側に生成する高分子量ポリカーボネート樹脂の抜き出し口を有することを特徴とする、請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の連続製造方法。

[請求項 11]

前記 (C) 工程における減圧条件下の連結高分子量反応を、連結高分子量反応器を用いて行い、前記連結高分子量反応器が、連続スクリュ型の攪拌軸を一つ有する単軸の又は複数有する多軸の横型攪拌反応器であって、かつ攪拌軸の長さとしスクリュ直径を D としたときの L/D が 20～100 であり、前記芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給口と反対側に生成する高分子量ポリカーボネート樹脂の抜き出し口を有することを特徴とする、請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の連続製造方法。

[請求項 12]

工程 (B) における芳香族ポリカーボネートプレポリマーへの脂肪族ジオール化合物の添加混合を、インラインミキサーを用いて行うことを特徴とする、請求項 1～11 のいずれか 1 項記載の連続製造方法。

。

[請求項13] 前記インラインミキサーがスタティックミキサー、ニーダ、及び押出機からなる群から選択されることを特徴とする、請求項12記載の連続製造方法。