

(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2005-82677

(P2005-82677A)

(43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08G 64/24

G02B 1/04

F I

C08G 64/24

G02B 1/04

テーマコード (参考)

4J029

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-315229 (P2003-315229)

(22) 出願日 平成15年9月8日 (2003.9.8)

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(74) 代理人 100099678

弁理士 三原 秀子

(72) 発明者 首藤 弘

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

Fターム(参考) 4J029 AA09 AE04 BB13A BB15A BD09C

HA01 HC01 JA203 JF033 KD09

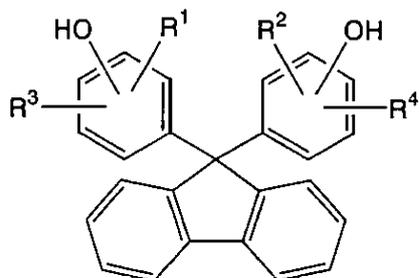
(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】優れた耐熱性、剛性を有し、色相の改善されたポリカーボネート共重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】全芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%が下記一般式[1]、

【化1】



[1]

[式中、 $R^1 \sim R^4$  は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子である。]で表されるフルオレン系ビスフェノール、95～5モル%が下記一般式[2]

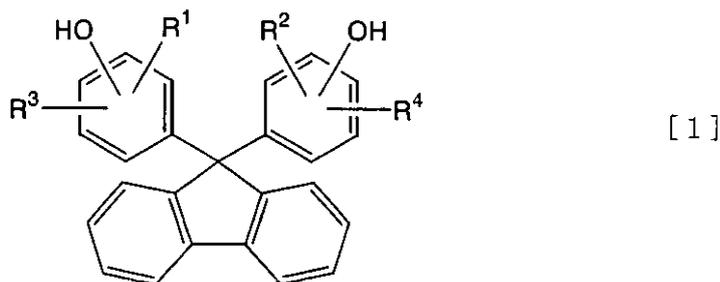
【化2】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

全芳香族ジヒドロキシ成分の 5 ~ 95 モル% が下記一般式 [ 1 ]、

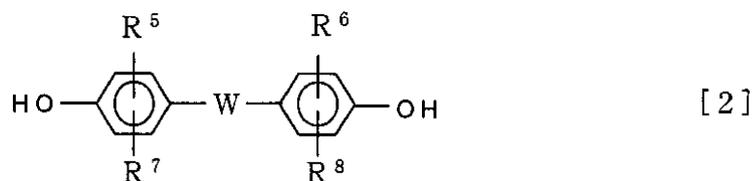
## 【化 1】



10

[ 式中、 $R^1 \sim R^4$  は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子である。 ] で表されるフルオレン系ビスフェノール、95 ~ 5 モル% が下記一般式 [ 2 ]

## 【化 2】



20

[ 式中、 $R^5 \sim R^8$  は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、W は単結合、炭素原子数 1 ~ 20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO<sub>2</sub>、CO 又は COO 基である。 ]  
で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート樹脂の製造方法であって、ホスゲン化反応及び重合反応を実質的に酸素不在下で行うことを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

## 【請求項 2】

ホスゲン化反応及び重合反応をハイドロサルファイトを添加し系内の酸素を除去したうえで行うことを特徴とする請求項 1 記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。 30

## 【請求項 3】

精製工程を窒素雰囲気下で実施することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

## 【請求項 4】

窒素シールを施した反応槽内で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

## 【請求項 5】

該フルオレン系ビスフェノールが 9,9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレンである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。 40

## 【請求項 6】

前記 9,9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレンは、その 10 g をエタノール 50 ml に溶解した溶液を光路長 30 mm で測定した b 値が 6.0 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

## 【請求項 7】

一般式 [ 2 ] で表される化合物が、2,2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン及び / 又は、 $m$  - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) -  $m$  - ジイソプロピルベンゼンである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリカーボネート樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは実質的に酸素不在下でホスゲン化反応及び重合反応を行うことにより、優れた色相のポリカーボネート樹脂を得ることを目的とするポリカーボネート樹脂の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、ビスフェノール A にカーボネート前駆物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、機械的特性、寸法安定性が優れているがゆえにエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く使用されているが、近年、加工成形品の軽薄短小化が進み、更なる耐熱性、剛性の向上したポリカーボネート樹脂が求められている。

10

## 【0003】

ポリカーボネート樹脂の耐熱性、剛性を向上するためには、一般的に嵩高い動きにくい構造を有するビスフェノール類を用いる方法があり、種々のポリカーボネート樹脂が提案されている。中でも、特定のフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂が提案されている（例えば特許文献 1, 2 参照）。しかしながら、これらの構造を有するポリカーボネート樹脂はホスゲン化反応及び重合反応中に著しく着色しやすく、したがって成形品の色相が黄色味を帯びるといった問題があった。これを解決する手法として、ポリマー溶液に可視光を照射する方法（特許文献 3 参照）や、ポリマー溶液に金属不活性化剤及び/又は活性水素含有化合物を添加する方法（特許文献 4 参照）が提案されているが、これらは溶液色や流延法により作成するフィルムの色相を改善することはできても、熱履歴を与えるような成形法（射出成形法、圧縮成形法、溶融押出法など）にて成形体を作成した場合、上記改善法を用いても成形体の色相を改善することはできなかった。

20

## 【0004】

【特許文献 1】特開平 11 - 174424 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 134198 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 080580 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 080734 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

30

## 【0005】

本発明の目的は、優れた耐熱性、剛性を持ち、且つ色相の良好なポリカーボネート樹脂の製造方法を提供することにある。色相が良好であることは、樹脂をレンズ、プリズム及び光ファイバーなどの光路変換部品、リフローハンダ付け部品、光ディスクなどの光学部材に用いる為には好ましい。また、樹脂に任意の色を付与するうえでも好ましい。

## 【0006】

本発明者はこの目的を達成せんとして鋭意研究を重ねた結果、特定の二価フェノールを使用してポリカーボネート共重合体を製造する際、ホスゲン化反応及び重合反応を実質的に酸素不在下で行うことによって、上記目的を達成することを見出し、本発明に到達した。

40

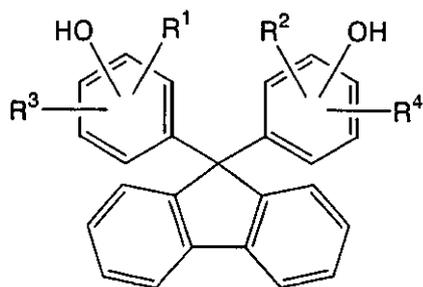
## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

すなわち、本発明によれば全芳香族ジヒドロキシ成分の 5 ~ 95 モル% が下記一般式 [ 1 ]、

## 【0008】

## 【化 1】



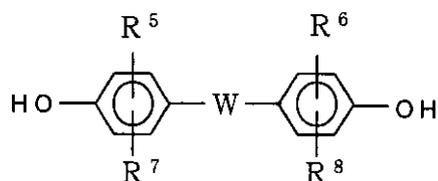
[ 1 ]

10

[ 式中、 $R^1 \sim R^4$  は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子である。 ] で表されるフルオレン系ビスフェノール、好ましくは 9,9 - ビス ( 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル ) フルオレン、95 ~ 5 モル % が下記一般式 [ 2 ]

【 0 0 0 9 】

## 【化 2】



[ 2 ]

20

[ 式中、 $R^5 \sim R^8$  は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、W は単結合、炭素原子数 1 ~ 20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO<sub>2</sub>、CO 又は COO 基である。 ]  
で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート樹脂の製造方法であって、ホスゲン化反応及び重合反応を実質的に酸素不在下で行うことを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法が提供される。

【 0 0 1 0 】

この製造法を用いることにより該ポリカーボネート樹脂 5 g を塩化メチレン 50 ml に遮光状態にて溶解した溶液の b 値が 5.0 以下であるポリカーボネート共重合体の製造、提供が可能となる。なお、溶液の b 値は 4.0 以下であることがより好ましく、3.5 以下が最も好ましい。また、このポリカーボネート共重合体を用いて成形した場合色相の良好な成形品を得ることができる。この成形品の YI 値は厚さ 2 mm の見本板で測定した場合、6.0 以下であることが好ましい。なお、この YI 値は 4.5 以下がより好ましく、3.5 以下が最も好ましい。YI 値が 6.0 より大きい場合、色相が悪く、光学成形品として用いることが困難となる。

30

【 0 0 1 1 】

本発明のポリカーボネート共重合体の製造方法は、通常芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えば芳香族ジヒドロキシ成分にホスゲンなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法と同じであるが、ホスゲン化反応および重合反応において実質的に酸素を存在させない事が必要である。

40

【 0 0 1 2 】

「実質的に酸素を存在させない」とは、系内の気相および液相に酸素を存在させないことを意味し、例えば気相および液相の酸素濃度が 0.5 ppm 以下、好ましくは 0.2 ppm 以下、更に好ましくは 0.1 ppm 以下であることを意味する。

【 0 0 1 3 】

以下に本発明の目的である、優れた耐熱性、剛性を持ち、且つ色相の良好なポリカーボネート樹脂の製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。

【 0 0 1 4 】

50

カーボネート前駆物質として、例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物またはピリジンなどのアミン化合物が用いられる。溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が用いられる。この時、これらの溶媒は、使用する前に窒素等を吹き込む手法及び還元剤を添加する手法又はその両方の手法で溶媒中の酸素を除いておくことにより色相の良好なポリカーボネート樹脂の製造が可能となる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0～40であり、反応時間は数分～5時間である。反応の際にも、窒素を吹き込む手法やハイドロサルファイトのような還元剤を添加することで反応溶液中の酸素を常に除いておくことにより、さらに色相の良好なポリカーボネート樹脂の製造が可能となる。また、反応槽に窒素シール等を施し、酸素の侵入を防止する事も重要である。さらにその後の精製工程も窒素雰囲気下において実施することも色相改善には効果がある。

10

## 【0015】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、それを構成する芳香族ジヒドロキシ成分として、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが全芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%、好ましくは10～95モル%、さらに好ましくは30～85モル%である。5モル%未満の場合、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン成分を用いる目的の一つである耐熱用材料としての特性が不満足なものとなり好ましくない。

20

## 【0016】

前記9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンは、その10gをエタノール50mlに溶解した溶液を光路長30mmで測定したb値が好ましくは6.0以下、より好ましくは5.5以下であり、さらに好ましくは5.0以下である。b値が上記範囲内であれば、得られるポリカーボネート共重合体から形成される成形体は色相および強度が高く、延伸フィルム特性も良好となり好ましい。

## 【0017】

通常、この9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンはo-クレゾールとフルオレノンの反応によって得られる。前記特定のb値を有する9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンは、特定の処理を行い不純物を除去することによって得ることができる。具体的には、o-クレゾールとフルオレノンの反応後に、未反応のo-クレゾールを留去した後、残さをアルコール系、ケトン系またはベンゼン誘導体系の溶媒に溶解し、これに活性白土または活性炭を加えてる過後、ろ液から結晶化した生成物をろ過して精製された9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンを得ることができる。除去される不純物としては、2,4-ジヒドロキシ体、2,2-ジヒドロキシ体および構造不明の不純物等である。かかる精製に用いるアルコール系の溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコール、ケトン系の溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等の低級脂肪族ケトン類およびこれらの混合物が好ましく、ベンゼン誘導体系の溶媒としてはトルエン、キシレン、ベンゼンおよびこれらの混合物が好ましい。溶媒の使用量はフルオレン化合物が十分に溶解する量であれば足り、通常フルオレン化合物に対して2～10倍量程度である。活性白土としては市販されている粉末状または粒状のシリカ-アルミナを主成分とするものが用いられる。また、活性炭としては市販されている粉末状または粒状のものが用いられる。

30

40

## 【0018】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体において用いられる上記一般式[2]で示される他のジヒドロキシ成分としては、通常芳香族ポリカーボネートのジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、例えばヒドロキノン、レゾルシノール、4,4-ビスフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(ビスフェノールE)、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)、2,2-ビ

50

ス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキササン(ビスフェノールZ)、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サン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4,4-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、  
 -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン(ビスフェノールM)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキササンなどが挙げられ、なかでもビスフェノールA、ビスフェノールZ、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールMが好ましく、特にビスフェノールAが好ましい。

10

## 【0019】

芳香族ポリカーボネート共重合体はそのポリマーを塩化メチレンに溶解した溶液での20における比粘度が0.2~1.2の範囲が好ましく、0.25~1.0の範囲がより好ましく、0.27~0.80の範囲がさらに好ましい。比粘度が上記範囲内であれば成形品、殊にシートの強度が十分強く、熔融粘度および溶液粘度が適当で、取り扱いが容易であり好ましい。

## 【0020】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、その重合反応において、末端停止剤として通常使用される単官能フェノール類を使用することができる。カーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合、単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られた芳香族ポリカーボネート共重合体は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。

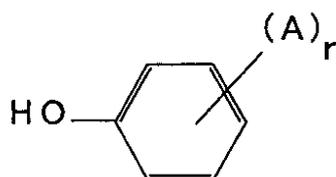
20

## 【0021】

かかる単官能フェノール類としては、芳香族ポリカーボネート樹脂の末端停止剤として使用されるものであればよく、一般にはフェノール或いは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式で表される単官能フェノール類を示すことができる。

## 【0022】

## 【化3】



30

[式中、Aは水素原子、炭素数1~9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはアリーラルキル基であり、rは1~5、好ましくは1~3の整数である。]

## 【0023】

前記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

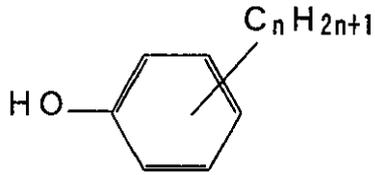
40

## 【0024】

また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基或いは脂肪族エステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類を使用することができ、これらを用いて芳香族ポリカーボネート共重合体の末端を封鎖すると、これらは末端停止剤または分子量調節剤として機能するのみならず、樹脂の熔融流動性が改良され、成形加工が容易となるばかりでなく、物性も改良される。特に樹脂の吸水率を低くする効果があり、好ましく使用される。これらは下記一般式[I-a]~[I-h]で表される。

## 【0025】

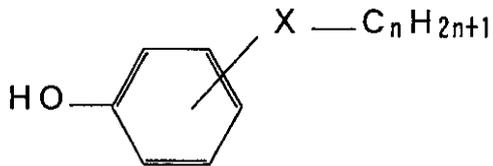
【化 4】



[1-a]

【0026】

【化 5】

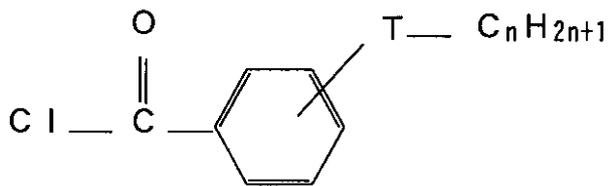


[1-b]

10

【0027】

【化 6】

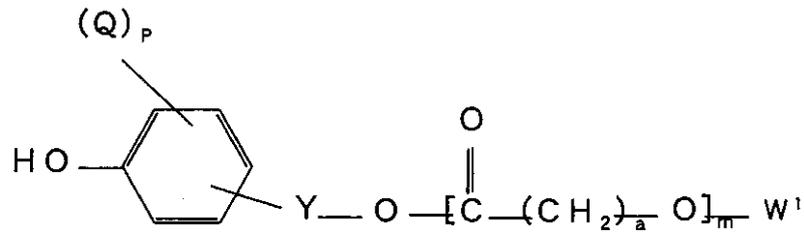


[1-c]

20

【0028】

【化 7】

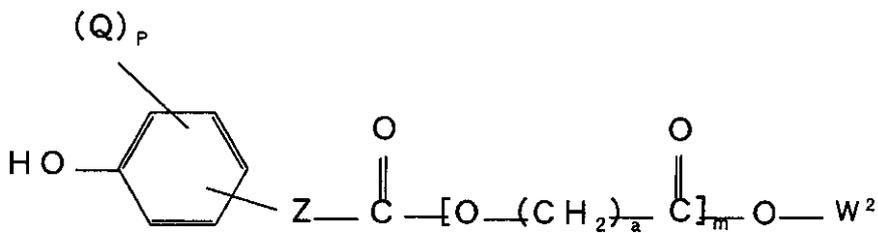


[1-d]

30

【0029】

【化 8】

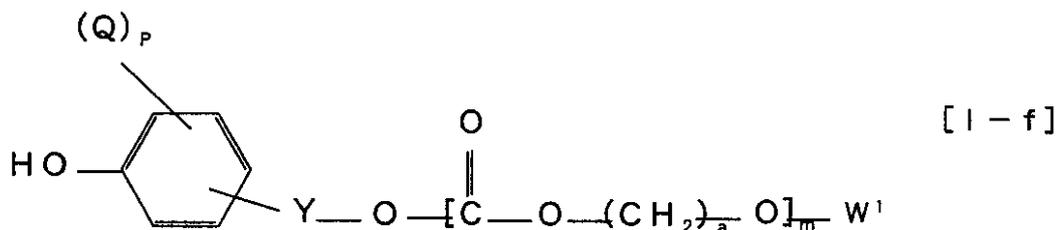


[1-e]

40

【0030】

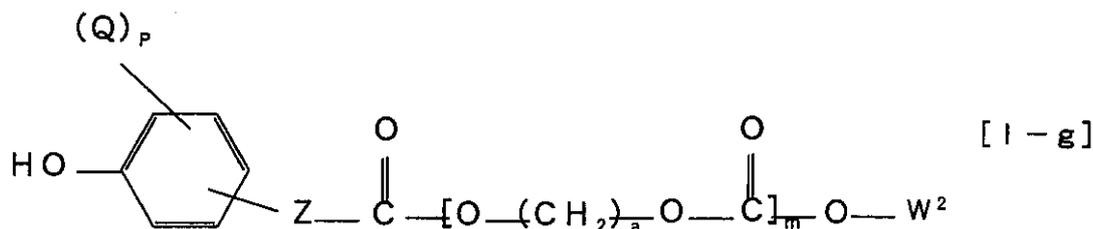
【化9】



【0031】

10

【化10】



【0032】

20

【化11】



【0033】

[前記一般式 [I-a] ~ [I-h] 中、Xは -R-O-、-R-CO-O- または -R-O-CO- である、ここで R は単結合または炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 の二価の脂肪族炭化水素基を示し、T は単結合または上記 X と同様の結合を示し、n は 10 ~ 50 の整数を示す。]

Q はハロゲン原子または炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 の一価の脂肪族炭化水素基を示し、p は 0 ~ 4 の整数を示し、Y は炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 の二価の脂肪族炭化水素基を示し、W<sup>1</sup> は水素原子、-CO-R<sup>17</sup>、-CO-O-R<sup>18</sup> または R<sup>19</sup> である、ここで R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup> および R<sup>19</sup> は、それぞれ炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数 4 ~ 8、好ましくは 5 ~ 6 の一価の脂環族炭化水素基または炭素数 6 ~ 15、好ましくは 6 ~ 12 の一価の芳香族炭化水素基を示す。

a は 4 ~ 20、好ましくは 5 ~ 10 の整数を示し、m は 1 ~ 100、好ましくは 3 ~ 60、特に好ましくは 4 ~ 50 の整数を示し、Z は単結合または炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 の二価の脂肪族炭化水素基を示し、W<sup>2</sup> は水素原子、炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数 4 ~ 8、好ましくは 5 ~ 6 の一価の脂環族炭化水素基または炭素数 6 ~ 15、好ましくは 6 ~ 12 の一価の芳香族炭化水素基を示す。

【0034】

これらのうち好ましいのは、[I-a] および [I-b] の置換フェノール類である。この [I-a] の置換フェノール類としては、n が 10 ~ 30、特に 10 ~ 26 のものが好ましく、その具体例としては、例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどを挙げる事ができる。

50

## 【0035】

また、[I - b]の置換フェノール類としてはXが - R - CO - O - であり、Rが単結合である化合物が適当であり、nが10～30、特に10～26のものが好適であって、その具体例としては、例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

## 【0036】

前記一般式[I - a]～[I - g]で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライドにおいて置換基の位置は、p位またはo位が一般的に好ましく、その両者の混合物が好ましい。

10

## 【0037】

前記単官能フェノール類は、得られた芳香族ポリカーボネート共重合体の全末端に対して少なくとも5モル%、好ましくは少なくとも10モル%末端に導入されることが望ましく、また単官能フェノール類は単独でもしくは2種以上混合して使用してもよい。

## 【0038】

また、本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体において、9,9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレンが、全芳香族ヒドロキシ成分の60モル%以上である場合は、樹脂の流動性が低下することがあり、そのため前記一般式[I - a]～[I - g]で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライド類を末端停止剤として使用することが好ましい。

20

## 【0039】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸あるいはその誘導体を共重合したポリエステルカーボネートであってもよい。また少量の3官能化合物を共重合した分岐ポリカーボネートであってもよい。

## 【0040】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、そのガラス転移温度が160 以上が好ましく、180 以上がより好ましく、200 以上がさらに好ましい。

## 【0041】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂には、離型剤、蛍光増白剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、抗菌剤等改質改良剤を適宜添加して用いることができる。

30

## 【0042】

本発明において使用される蛍光増白剤は、合成樹脂等の色調を白色あるいは青白色に改善するために用いられるものであれば特に制限はなく、例えばスチルベン系、ベンズイミダゾール系、ナフタリイミド系、ローダミン系、クマリン系、オキサジン系化合物等が挙げられる。

## 【0043】

本発明で用いられる紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾオキサジン系紫外線吸収剤またはベンゾフェノン系紫外線吸収剤が使用される。

40

## 【0044】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' - (3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタルイミドメチル) - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - tert - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - tert - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 5' - メチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2, 2' - メチレンビス(4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメ

50

チルブチル) - 6 - ( 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) フェノール )、 2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ビス ( , - ジメチルベンジル ) フェニル ) - 2 H - ベンゾトリアゾール、 2 - ( 3 ' , 5 ' - ジ - t e r t - アミル - 2 ' - ヒドロキシフェニル ) ベンゾトリアゾール、 5 - トリフルオロメチル - 2 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - ( 4 - メトキシ - - クミル ) - 5 - t e r t - ブチルフェニル ) - 2 H - ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

なかでも 2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メチルフェニル ) ベンゾトリアゾール、 2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - ( 3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロフタルイミドメチル ) - 5 ' - メチルフェニル ) ベンゾトリアゾール、 2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t e r t - ブチルフェニル ) ベンゾトリアゾール、 2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - t e r t - オクチルフェニル ) ベンゾトリアゾール、 2 - ( 3 ' - t e r t - ブチル - 5 ' - メチル - 2 ' - ヒドロキシフェニル ) - 5 - クロロベンゾトリアゾールが好ましく、更に 2 - ( 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - t e r t - オクチルフェニル ) ベンゾトリアゾールが好ましい。

10

【 0 0 4 6 】

トリアジン系の紫外線吸収剤としては、ヒドロキシフェニルトリアジン系の例えば商品名チヌビン 4 0 0 ( チバススペシャルティケミカル社製 ) が好ましい。

【 0 0 4 7 】

ベンゾオキサジン系の紫外線吸収剤としては、 2 - メチル - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、 2 - ブチル - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、 2 - フェニル - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、 2 - ( 1 - 又は 2 - ナフチル ) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、 2 - ( 4 - ピフェニル ) - 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン、 2 , 2 ' - ビス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン )、 2 , 2 ' - p - フェニレンビス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン )、 2 , 2 ' - m - フェニレンビス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン )、 2 , 2 ' - ( 4 , 4 ' - ジフェニレン ) ビス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン )、 2 , 2 ' - ( 2 , 6 又は 1 , 5 - ナフタレン ) ビス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン )、 1 , 3 , 5 - トリス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン - 2 - イル ) ベンゼンなどが挙げられるが、中でも 2 , 2 ' - p - フェニレンビス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン ) が好ましい。

20

30

【 0 0 4 8 】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、 2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン、 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 2 ' - カルボキシベンゾフェノン、 2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、 2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン等が挙げられ、なかでも 2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノンが好ましい。これらの紫外線吸収剤は単独で用いても、二種以上併用してもよい。

【 0 0 4 9 】

これらの紫外線吸収剤は、ポリカーボネート樹脂と紫外線吸収剤との合計量を 1 0 0 重量%として 0 . 0 1 ~ 5 重量%であり、好ましくは 0 . 0 2 ~ 3 重量%であり、特に好ましくは 0 . 0 5 ~ 2 重量%である。 0 . 0 1 重量%未満では紫外線吸収性能が不十分で、 5 重量%を超えると樹脂の色相が悪化することがあるので好ましくない。

40

【 0 0 5 0 】

本発明では、ブルーイング剤を用いてもよく、かかるブルーイング剤としては、例えばバイエル ( 株 ) 製のマクロレックスバイオレット、三菱化学 ( 株 ) 製のダイアレジンバイオレット、ダイアレジンブルー、サンド ( 株 ) 製のテラゾールブルー等が挙げられ、最も好適なものとしてマクロレックスバイオレットが挙げられる。これらのブルーイング剤は好ましくは 0 . 1 ~ 3 p p m、より好ましくは 0 . 3 ~ 1 . 5 p p m、最も好ましくは 0 . 3 ~ 1 . 2 p p m の濃度で芳香族ポリカーボネート樹脂中に配合される。

【 0 0 5 1 】

50

本発明において、前記芳香族ポリカーボネート共重合体に必要に応じて、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。かかるリン化合物の配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して0.0001~0.05重量%が好ましく、0.0005~0.02重量%がより好ましく、0.001~0.01重量%が特に好ましい。このリン化合物を配合することにより、かかる芳香族ポリカーボネート共重合体の熱安定性が向上し、成形時における分子量の低下や色相の悪化が防止される。

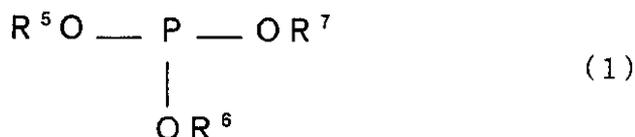
【0052】

かかるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のリン化合物であり、好ましくは下記一般式

10

【0053】

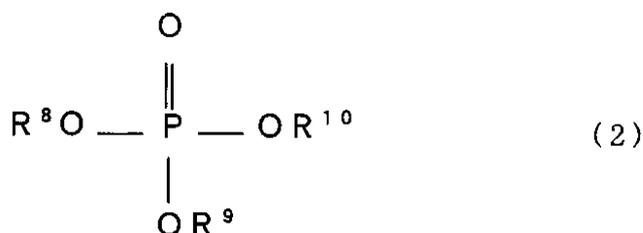
【化12】



【0054】

【化13】

20



【0055】

【化14】

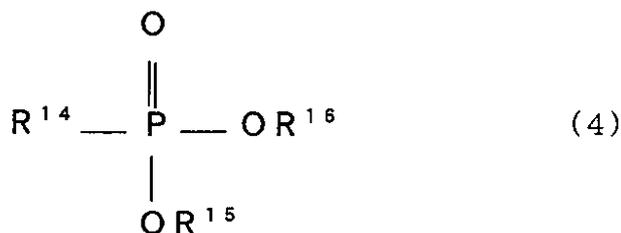
30



【0056】

【化15】

40



【0057】

[式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{16}$  は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの炭素数1~20のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチルなどの炭素数6~15のアリール基または

50

ベンジル、フェネチルなどの炭素数 7 ~ 18 のアラルキル基を表し、また 1 つの化合物中に 2 つのアルキル基が存在する場合は、その 2 つのアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。]

よりなる群から選択された少なくとも 1 種のリン化合物である。

【0058】

上記(1)式で示されるリン化合物としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

10

【0059】

上記(2)式で示されるリン化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどが挙げられ、上記(3)式で示されるリン化合物としては、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4-ジフェニレンホスホナイトなどが挙げられ、また上記(4)式で示される化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピルなどが挙げられる。

20

【0060】

これらのリン化合物のなかで、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4-ジフェニレンホスホナイトが好ましく使用される。

【0061】

本発明のポリカーボネート共重合体には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示すことができ、具体的には例えばトリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、3,9-ビス{1,1-ジメチル-2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲はポリカーボネート共重合体に対して0.0001~0.05重量%である。

30

40

【0062】

さらに本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、必要に応じて一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルを加えることもできる。

【0063】

50

かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数 1 ~ 20 の一価または多価アルコールと炭素原子数 10 ~ 30 の飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルであるのが好ましい。また、かかる一価または多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ベヘニン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、2-エチルヘキシルステアレートなどが挙げられ、なかでもステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレートが好ましく用いられる。

【0064】

かかるアルコールと高級脂肪酸とのエステルの配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して 0.01 ~ 2 重量% が好ましく、0.015 ~ 0.5 重量% がより好ましく、0.02 ~ 0.2 重量% がさらに好ましい。配合量がこの範囲内であれば離型性に優れ、また離型剤がマイグレートし金属表面に付着することもなく好ましい。

【0065】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、さらに滑剤、充填剤などの添加剤や他のポリカーボネート樹脂、他の熱可塑性樹脂を本発明の目的を損なわない範囲で少割合添加することもできる。

【0066】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物から成形品を得る方法としては、射出成形、押出成形、圧縮成形、射出圧縮成形、ブロー成形等が用いられ、フィルムやシートを製造する方法としては、厚みの均一性に優れ、ゲル、ブツ、フィッシュアイ、スクラッチ等の光学欠点の生じない方法が好ましく、例えば溶融押し出し法、カレンダー法等が挙げられる。

【0067】

かかる方法により製造された成形品は色相が良好であり、その上耐熱性、剛性が高いため、ソリが少なく、色調の優れた光学成形品に好適に用いられる。

【発明の効果】

【0068】

本発明の製造方法によれば、優れた耐熱性、剛性を持ち、且つ色相の良好なポリカーボネート樹脂の製造、及び提供することが可能となる。色相が良好であることは、樹脂をレンズ、プリズム及び光ファイバーなどの光路変換部品、リフローハンダ付け部品、光ディスクなどの光学部材に用いる為には好ましい。また、樹脂に任意の色を付与するうえでも好ましい。従って本発明がもたらす工業的効果は格別である。

【実施例】

【0069】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。実施例中の部は重量部であり、% は重量% である。なお、評価は下記の方法によった。

(1) 比粘度：ポリマー 0.7 g を塩化メチレン 100 ml に溶解し 20 の温度で測定した。

(2) ガラス転移温度 (Tg)：ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株)社製 2910 型 DSC を使用し、昇温速度 20 / min にて測定した。

(3) BCF モノマー溶液 b 値：試料 10 g を 50 ml のエタノールに溶解し光路長 30 mm の試料管にて日本電色(株)色差計 300 A を用いて測定した。

(4) ポリマー溶液 b 値：ポリカーボネート共重合体 5 g を塩化メチレン 50 ml に遮光状態にて溶解し、光路長 30 mm の試料管にて日本電色(株)色差計 300 A を用いて測定した。

(5) 成形品 YI 値：J S W (株) 製 N-20C 射出成形機を用いて、表 1 に示すシリンダ温度及び金型温度にて、厚さ 2 mm の見本板を射出成形により作成した。この見本板の黄色度 (YI) を日本電色(株)製分光色彩計 SE-2000 (光源：C/2) を用いて

10

20

30

40

50

測定した。

【0070】

[実施例1]

温度計、攪拌機、ベント付き反応器にイオン交換水21540部、48%水酸化ナトリウム水溶液4930部を入れ、窒素で30分間バブリングを行った後、エタノール溶液でのb値が3.0の9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(以下“BCF”と略称することがある)3231部、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下“BPA”と略称することがある)1949部およびヒドロサルファイト15部を溶解し、塩化メチレン14530部を加えた後、窒素気流下、攪拌しながら15~25℃でホスゲン2200部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール115.4部および48%水酸化ナトリウム水溶液705部を加え、乳化後、トリエチルアミン5.9部を加えて28~33℃で1時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して、窒素気流下にて水洗した後、塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、BCFとBPAの比がモル比で50:50の比粘度が0.282、Tgが195℃である白色のポリマー5460部を得た(収率95%)。

10

【0071】

このポリカーボネート樹脂粉粒体に、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.050%、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.010%、ペンタエリスリトールテトラステアレートを0.030%加えて、ベント付き30mm単軸押出機を用いてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。評価結果を表1に示す。

20

【0072】

[実施例2]

実施例1のBCFの使用量を1292部、BPAの使用量を3118部、p-tert-ブチルフェノールの使用量を102.6部とする以外は実施例1と同様にしてBCFとBPAの比がモル比で20:80である白色のポリマー4770部(収率96%)を得た。このポリマーの比粘度は0.370、Tgは170℃であった。このポリマー樹脂粉粒体を実施例1と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表1に示す。

30

【0073】

[実施例3]

実施例1のBCFの使用量を4523部、BPAの使用量を1169部、p-tert-ブチルフェノールの使用量を128.2部とする以外は実施例1と同様にしてBCFとBPAの比がモル比で70:30であるポリマー5840部(収率93%)を得た。この白色のポリマーの比粘度は0.258、Tgは213℃であった。このポリマー樹脂粉粒体を実施例1と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表1に示す。

40

【0074】

[実施例4]

実施例1のヒドロサルファイトの使用量を50部とする以外は実施例1と同様にしてBCFとBPAの比がモル比で50:50である白色のポリマー5650部(収率98%)を得た。このポリマーの比粘度は0.280、Tgは195℃であった。このポリマー樹脂粉粒体を実施例1と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表1に示す。

【0075】

[実施例5]

実施例1と同様の装置にイオン交換水32320部、48%水酸化ナトリウム4320部を入れ、窒素で30分間バブリングを行った後、BCF2828部、  
, ' - ビス(

50

4 - ヒドロキシフェニル) - m - ジイソプロピルベンゼン (以下 “ B P M ” と略称することがある) 2 5 8 9 部およびハイドロサルファイト 1 3 部を溶解し、塩化メチレン 1 2 7 2 0 部を加えた後、窒素気流下、攪拌しながら 1 5 ~ 2 0 でホスゲン 2 0 0 0 部を 6 0 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p - t e r t - ブチルフェノール 1 1 2 . 2 部と 4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 6 1 7 部を加え乳化後、トリエチルアミン 3 . 8 部を加えて、2 8 ~ 3 3 で 1 時間攪拌して反応を終了した。このものを実施例 1 と同様に処理して B C F と B P M 構成単位のモル比が 5 0 : 5 0 である白色のポリマー 5 4 5 0 を得た (収率 9 2 % )。このポリマーの比粘度は 0 . 2 8 5、T g は 1 7 8 であった。このポリマー樹脂粉粒体を実施例 1 と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表 1 に示す。

10

## 【 0 0 7 6 】

## [ 比較例 1 ]

実施例 1 と同様の装置にイオン交換水 2 1 5 4 0 部、4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 4 9 3 0 部を入れ、窒素でのバブリングは行わず、エタノール溶液での b 値が 3 . 0 の 9 , 9 - ビス ( 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル ) フルオレン ( 以下 “ B C F ” と略称することがある) 3 2 3 1 部、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン ( 以下 “ B P A ” と略称することがある) 1 9 4 9 部およびハイドロサルファイト 1 5 部を溶解し、塩化メチレン 1 4 5 3 0 部を加えた後、窒素通気は行わず、攪拌しながら 1 5 ~ 2 5 でホスゲン 2 2 0 0 部を 6 0 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p - t e r t - ブチルフェノール 1 1 5 . 4 部および 4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 7 0 5 部を加え、乳化後、トリエチルアミン 5 . 9 部を加えて 2 8 ~ 3 3 で 1 時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して、窒素通気は行わない状態で水洗した後、塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、B C F と B P A の比がモル比で 5 0 : 5 0 の比粘度が 0 . 2 7 8、T g が 1 9 5 である黄白色のポリマー 5 2 9 0 部を得た (収率 9 0 % )。このポリマー樹脂粉粒体を実施例 1 と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表 1 に示す。

20

## 【 0 0 7 7 】

## [ 比較例 2 ]

比較例 1 にて作成したポリカーボネート樹脂の塩化メチレン溶液に 4 0 0 W の高圧水銀灯 ( (株) 日立ライティング製) (主波長 3 5 0 ~ 5 0 0 n m ) を 1 時間照射し、溶液の黄色味が退色した後、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、B C F と B P A の比がモル比で 5 0 : 5 0 の比粘度が 0 . 2 7 8、T g が 1 9 5 である白色のポリマーを得た。このポリマー樹脂粉粒体を実施例 1 と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表 1 に示す。

30

## 【 0 0 7 8 】

## [ 比較例 3 ]

実施例 1 と同様の装置にイオン交換水 3 2 3 2 0 部、4 8 % 水酸化ナトリウム 4 3 2 0 部を入れ、窒素でのバブリングは行わず、B C F 2 8 2 8 部、B P M 2 5 8 9 部およびハイドロサルファイト 1 3 部を溶解し、塩化メチレン 1 2 7 2 0 部を加えた後、窒素通気は行わず、攪拌しながら 1 5 ~ 2 0 でホスゲン 2 0 0 0 部を 6 0 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p - t e r t - ブチルフェノール 1 1 2 . 2 部と 4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 6 1 7 部を加え乳化後、トリエチルアミン 3 . 8 部を加えて、2 8 ~ 3 3 で 1 時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して、窒素通気は行わない状態で水洗した後、塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところに、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、B C F と B P M 構成単位のモル比が 5 0 : 5 0 である黄白色のポリマー 5 4 4 0 部を得た。このポリマーを塩化メチレン 2 1 7 6 0 部に再度溶解し、これにメタノール 2 7 2 部を加え攪拌し、溶液の黄色味が退色した後、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、白色のポリマー 5 0 3 0 部を得た (収率 8 5 % )。このポリマーの比粘度は 0 . 2 8 7、T g は 1 7 8 であ

40

50

った。このポリマー樹脂粉粒体を実施例 1 と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表 1 に示す。

【0079】

【表 1】

	BCF mol%	BPA		BPM		BCF モノマ-溶液 b 値	ハ <sup>o</sup> ウタ <sup>o</sup> -溶液 b 値	Tg ℃	$\eta_{sp}$ —	シリンダ <sup>o</sup> 温度 ℃	金型温度		成形品 YI 値
		mol%	mol%	mol%	mol%						℃	℃	
実施例 1	50	50	0	0	3.0	3.2	195	0.282	320	120	2.5		
実施例 2	20	80	0	0	3.0	2.5	170	0.370	300	100	2.1		
実施例 3	70	30	0	0	3.0	3.8	213	0.258	340	140	3.8		
実施例 4	50	50	0	0	3.0	3.0	195	0.280	320	120	2.2		
実施例 5	50	0	50	50	3.0	3.5	178	0.285	310	110	2.8		
比較例 1	50	50	0	0	3.0	12.2	195	0.278	320	120	7.9		
比較例 2	50	50	0	0	3.0	6.5	195	0.278	320	120	6.2		
比較例 3	50	0	50	50	3.0	6.7	178	0.287	310	110	6.2		

10

20

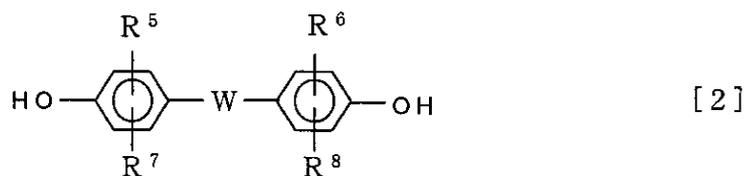
30

40

50

フロントページの続き

【要約の続き】



[ 式中、 $R^5 \sim R^8$  は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、W は単結合、炭素原子数 1 ~ 20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO<sub>2</sub>、CO 又は COO 基である。 ]

で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート樹脂の製造方法であって、ホスゲン化反応及び重合反応を実質的に酸素不在下で行うことを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【選択図】 なし