(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2014-169396
(P2014-169396A)
(43)公開日　平成26年9月18日(2014.9.18)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08G 64/30	(2006.01)	C08G 64/30		4J029

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 25 頁）

(21)出願番号　特願2013-42114(P2013-42114)
(22)出願日　平成25年3月4日(2013.3.4)

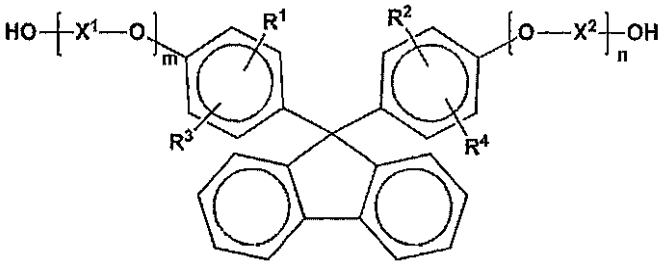
(71)出願人　000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(72)発明者　横木　正志
福岡県北九州市八幡西区黒崎城石１番１号
三菱化学株式会社内

Ｆターム(参考)　4J029 AA09 AB04 AC01 AE03 AE04
BB18 BD08 BF12 BF20 BF23
HA01 HC04A HC05A HC05B JB043
JB123 JB143 JB153 JB233 JD08
KA02 KA04 KB04 KD09 KE01
KE05 LB01

(54)【発明の名称】ポリカーボネート樹脂製造方法

(57)【要約】
【課題】得られたポリカーボネート樹脂の共重合組成が一定で色調が良好であることに加え、ポリカーボネート樹脂の製造過程において、フルオレン基を有するジヒドロキシ化合物のハンドリング適性が大幅に向上するポリカーボネート樹脂の製造方法を提供する。
【解決手段】フルオレン基を有するジヒドロキシ化合物を少なくとも含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを溶融重縮合してポリカーボネート樹脂を製造する方法において、前記ジヒドロキシ化合物が２５℃で液体である有機化合物を３５００質量ｐｐｍ以上４８００質量ｐｐｍ以下含む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

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物を少なくとも含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを溶融重縮合してポリカーボネート樹脂を製造する方法において、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物が２５℃で液体である有機化合物を３５００質量ｐｐｍ以上４８００質量ｐｐｍ以下含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。
【化１】



（１）

（上記式（１）中、Ｒ[1]～Ｒ[4]は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のシクロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリール基を示し、Ｘ[1]及びＸ[2]は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数２～１０のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のシクロアルキレン基、又は、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリーレン基を示し、ｍ及びｎは、それぞれ独立に、０～５の整数を示す。）
【請求項２】
前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物が９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）フルオレンまたは９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレンであることを特徴とする請求項１に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
【請求項３】
２５℃で液体である有機化合物がフェノキシエタノールまたはトルエンであることを特徴とする［１］又は［２］に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
【請求項４】
前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物を予め窒素置換した後、溶融重縮合反応に供することを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
【請求項５】
容量０．０１ｍ[3]以上２０ｍ[3]以下のサイロにおいて前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物を窒素置換することを特徴とする請求項４に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
【請求項６】
前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物を２５ｋｇ以上１００００ｋｇ以下前記サイロに投入し、窒素置換することを特徴とする請求項４又は５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】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリカーボネート樹脂製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリカーボネート樹脂は一般的に石油資源から誘導される原料を用いて製造される。しかしながら、近年、石油資源の枯渇が危惧されており、植物などのバイオマス資源から得

られる原料を用いたポリカーボネート樹脂の提供が求められている。また、二酸化炭素排出量の増加、蓄積による地球温暖化が、気候変動などをもたらすことからも、使用後の廃棄処分をしてもカーボンニュートラルな、植物由来モノマーを原料としたポリカーボネート樹脂の開発が求められている。

【０００３】

このようなことから、例えば、植物由来モノマーとして、イソソルビドを使用し、炭酸ジフェニルとのエステル交換反応により、ポリカーボネート樹脂を得ることが提案されている（例えば、特許文献１参照）。

一方、イソソルビドを原料として含むポリカーボネート樹脂は、透明性が高く、光弾性係数が低くかつ耐熱性を有するため、液晶表示装置の位相差板、基板などの光学用途に使用することが提案されている（例えば、特許文献２参照）。また、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン（以下ＢＨＥＰＦと称する）とイソソルビドを原料とする、光弾性係数が低く、耐熱性、成形性に優れ、光学用途に適した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３、４参照）。

【０００４】

又、ＢＨＥＰＦ中に含有するフェノキシエタノールの量に着目し、該フェノキシエタノールの量が５００ｐｐｍを越えると、末端停止剤として働き、所望のポリマーが得られにくくなることが開示されている（例えば、特許文献５参照）。尚、前記ＢＨＥＰＦの製造方法及び精製方法は公知である（例えば、特許文献６、７参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】英国特許第１，０７９，６８６号明細書
【特許文献２】特開２００６－２８４４１号公報
【特許文献３】特開２００４－６７９９０号公報
【特許文献４】特開２００５－２９７４４号公報
【特許文献５】特開２０１２－７７２６６号公報
【特許文献６】特開平７－１６５６５７号公報
【特許文献７】特開２００８－２２２７０８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

近年、液晶用ディスプレイ機器やモバイル機器等に用いられる光学フィルムを含む透明フィルムの分野では、コスト低減のため、従来の溶媒を用いた溶液キャスト製膜法から、溶媒を用いずに樹脂を熱溶融して成形する溶融製膜法でフィルム化されることが望まれている。

一方、このような分野で用いられるポリカーボネート透明フィルムは、屈折率や耐熱性、靭性などの要求特性を確保するために、一般的に複数のジオール成分を共重合させたポリカーボネート樹脂が用いられ、特性を一定に保つ必要があるため、共重合組成が一定である必要がある。しかしながら、一般的にフルオレン環を有するジオールは微粉であり、飛散しやすく、また、含有する液体成分が多量に残存すると流動性が悪化し、配管やサイロなどに堆積しやすく、結果的にポリカーボネート樹脂の組成が一定になりにくい。また、光学フィルムは一般に色調が悪化すると、ディスプレイ画面の視認性が劣るため、色調が良好なものが望まれる。

【０００７】

本発明の目的は、上記課題を解消し、得られたポリカーボネート樹脂の共重合組成が一定で色調が良好であることに加え、ポリカーボネート樹脂の製造過程において、前記ＢＨＥＰＦのハンドリング適性が大幅に向上するポリカーボネート樹脂の製造方法を提供する。

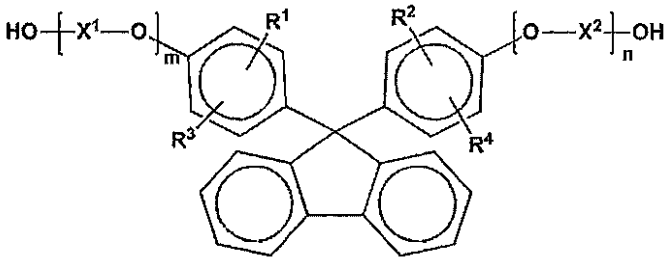
【課題を解決するための手段】

【０００８】
本発明者らは上記課題を解決するべく検討を重ねた結果、フルオレン環をもつジヒドロキシ化合物、具体的には後述する式（１）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂の製造方法において、２５℃で液体である有機化合物を３５００質量ｐｐｍ以上４８００質量ｐｐｍ以下含むよう制御した、フルオレン環をもつジヒドロキシ化合物を用いることにより、共重合組成が一定で色調が良好であることに加え、ポリカーボネート樹脂の製造過程において、前記ＢＨＥＰＦのハンドリング適性が大幅に向上することを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて成し遂げられたものである。

【０００９】
即ち、本発明の要旨は下記［１］～［５］に存する。

［１］　下記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物を少なくとも含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを溶融重縮合してポリカーボネート樹脂を製造する方法において、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物が２５℃で液体である有機化合物を３５００質量ｐｐｍ以上４８００質量ｐｐｍ以下含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【００１０】
【化１】



（１）

【００１１】
（上記式（１）中、R^1～R^4は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のシクロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリール基を示し、X^1及びX^2は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数２～１０のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のシクロアルキレン基、又は、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリーレン基を示し、ｍ及びｎは、それぞれ独立に、０～５の整数を示す。）

［２］　前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物が９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）フルオレンまたは９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレンであることを特徴とする［１］に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

［３］　２５℃で液体である有機化合物がフェノキシエタノールまたはトルエンであることを特徴とする［１］又は［２］に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

［４］　前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物を予め窒素置換した後、溶融重縮合反応に供することを特徴とする［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。

［５］　容量０．０１m^3以上２０m^3以下のサイロにおいて前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物を窒素置換することを特徴とする［４］に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

［６］　前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物を２５ｋｇ以上１００００ｋｇ以下前記サイロに投入し、窒素置換することを特徴とする請求項［４］又は［５］に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【発明の効果】
【００１２】

本発明の方法によれば、ポリカーボネート樹脂の共重合組成が一定で、色調が良好なポリカーボネート樹脂を得ることができるのに加え、ポリカーボネート樹脂の製造過程において、前記式（１）の化合物のハンドリング適性が大幅に向上する。すなわち、本発明により、高品質のポリカーボネート樹脂の効率的製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

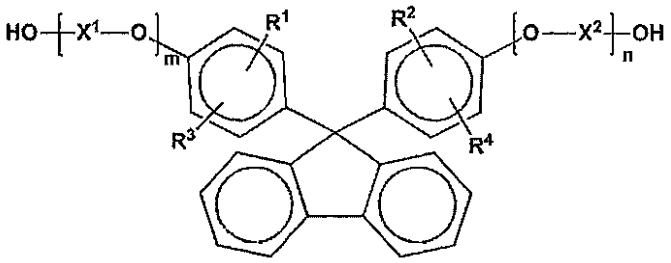
【００１３】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

本発明は、下記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を少なくとも含むポリカーボネート樹脂の製造方法であって、原料として用いるジヒドロキシ化合物のうち少なくとも１種が、２５℃で液体である有機化合物を３５００質量ｐｐｍ以上４８００質量ｐｐｍ以下含む下記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物であることを特徴とする。

【００１４】

【化２】



（１）

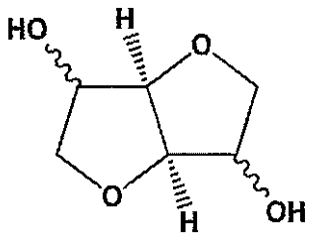
【００１５】

（上記式（１）中、R^1～R^4は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のシクロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリール基を示し、X^1及びX^2は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数２～１０のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のシクロアルキレン基、又は、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリーレン基を示し、ｍ及びｎは、それぞれ独立に、０～５の整数を示す。）

ポリカーボネート樹脂は、上記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に加え、必要に応じて、下記式（２）～（６）で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むことができる。

【００１６】

【化３】



（２）

【００１７】

$HO-R^5-OH$　　（３）

（上記式（３）中、R^5は置換若しくは無置換の炭素数４～２０のシクロアルキレン基を示す。）

$HO-CH_2-R^6-CH_2-OH$　　（４）

（上記式（４）中、R^6は置換若しくは無置換の炭素数４～２０のシクロアルキレン基を示す。）

$$H-(O-R^{7})_{p}-OH \qquad (5)$$

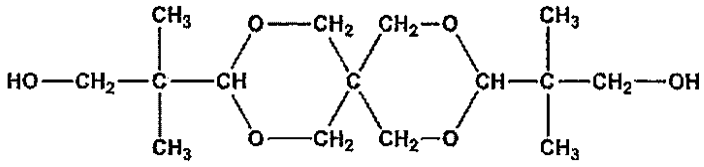
（上記式（５）中、R^{7}は置換若しくは無置換の炭素数２～１０のアルキレン基を示し、ｐは２～１００の整数である。）

$$HO-R^{8}-OH \qquad (6)$$

（上記式（６）中、R^{8}は置換若しくは無置換の炭素数２～２０のアルキレン基、又は下記式（７）で表される基を示す。）

【００１８】

【化４】



(7)

【００１９】

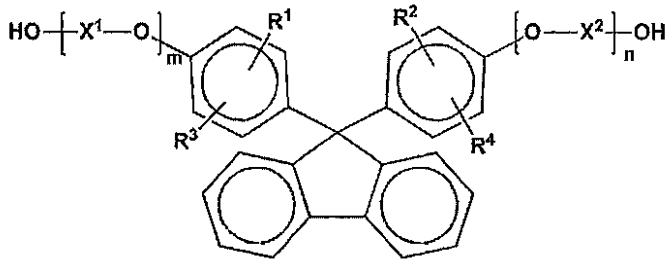
なお、以下において、各種の基の炭素数は、当該基が置換基を有する場合、その置換基の炭素数をも含めた合計の炭素数を意味する。

［式（１）で表されるジヒドロキシ化合物］

本発明に係るポリカーボネート樹脂は、下記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む。

【００２０】

【化５】



(1)

【００２１】

上記式（１）中、R^{1}～R^{4}は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のシクロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリール基を示す。

中でも、前記R^{1}～R^{4}は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数１～１０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数６～１５のアリール基が好ましく、置換若しくは無置換の炭素数１～６のアルキル基であるのがより好ましい。

【００２２】

ここで、R^{1}～R^{4}における前記置換基は、エステル基、エーテル基、カルボン酸、アミド基、ハロゲンから選ばれるいずれかの基又は原子であることが好ましい。該置換基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

又、R^{1}～R^{4}のうち、R^{1}およびR^{2}が無置換のアルキル基であり、R^{3}およびR^{4}が水素原子であるか、R^{1}～R^{4}が全て水素原子であることが特に好ましい。　R^{1}～R^{4}が水素原子以外の置換基である場合、ベンゼン環のフルオレン環への結合位置に対して３位又は５位に結合していることが好ましく、該無置換のアルキル基としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

【００２３】

一方、上記式（１）中、X^{1}及びX^{2}は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数１～１０のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のシクロアルキレン基、又は、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリーレン基を示し、ｍ及びｎは、それ

ぞれ独立に、０～５の整数である。
中でも、前記X^1及びX^2は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数１～６のアルキレン基であるのが好ましい。
【００２４】
ここで、上記式（１）中のX^1及びX^2における前記置換基は、エステル基、エーテル基、カルボン酸、アミド基、ハロゲン原子から選ばれるいずれかの基又は原子であることが好ましい。該置換基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。
前記X^1及びX^2は、無置換の炭素数１～４のアルキレン基がさらに好ましく、無置換のメチレン基、無置換のエチレン基、無置換のプロピレン基が特に好ましい。
尚、前記X^1とX^2とは同じであることが好ましい。
前記ｍ及びｎはそれぞれ独立に０～２の整数であるのが好ましく、０又は１が特に好ましい。尚、ｍとｎとは同じであることが好ましい。
特に、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物は、フルオレン環の対称軸を対称軸として左右対称構造であることが好ましい。
【００２５】
前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物としては、具体的には、例えば、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、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－エチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－ｎ－プロピルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－イソプロピルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－ｎ－ブチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－ｓｅｃ－ブチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－ｔｅｒｔ－プロピルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－シクロヘキシルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－フェニルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－メチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－イソプロピルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－イソブチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－シクロヘキシルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－フェニルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３，５－ジメチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－ｔｅｒｔ－ブチル－６－メチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロポキシ）フェニル）フルオレン等が挙げられる。
【００２６】
これらの中で、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）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、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－メチルフェニル）フルオレンが好ましいものとして挙げられるが、何らこれらのジヒドロキシ化合物に限定されるものではない。前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物としては、特に好ましくは、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）フルオレン（ＢＣＦ）または９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン（ＢＨＥＰＦ）である。
【００２７】
本発明において、２５℃で液体である有機化合物としては、標準大気圧下、２５℃で液体である有機化合物であれば、いかなる化合物も用いることが可能であるが、より具体的には、例えば原料化合物であるフェノキシエタノールや前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物の製造過程で使用するトルエン、キシレン等の炭化水素類、メタノール、エタ

ノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類等をあげることができる。

前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物には、フルオレン骨格を有するため、ポリカーボネート樹脂を製造する際の原料として取り扱う場合、通常固体の状態にあるものが含まれ、取り扱い性を向上させるために粉砕等により小径化すると飛散しやすくなる傾向がある。

【００２８】

本発明において、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物中に含まれる、２５℃で液体である有機化合物の量は通常３５００質量ｐｐｍ以上であり、３７００質量ｐｐｍ以上が好ましく、３９００質量ｐｐｍ以上がさらに好ましい。２５℃で液体である有機化合物の含有量が少なすぎると仕込みの際に飛散しやすくなったり、窒素置換のために真空にした際に留出しやすくなったりする傾向がある。一方、前記化合物の含有量は通常４８００質量ｐｐｍ以下であり、４６００質量ｐｐｍ以下が好ましく、４４００質量ｐｐｍ以下がさらに好ましい。２５℃で液体である有機化合物の含有量が多すぎると、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物粉体の流動性が悪化し、サイロ壁面や配管、特に荷姿がフレコンである場合はフレコン内袋中に、前記ジヒドロキシ化合物が残留しやすく、その結果、得られるポリカーボネート樹脂の共重合組成が目標通りになりにくくなる。

【００２９】

前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物が含有する２５℃で液体である有機化合物は、該ジヒドロキシ化合物の乾燥、再結晶、水洗浄等公知の方法により制御することができる。

上記のように、前記の式（１）で表されるジヒドロキシ化合物が含有する２５℃で液体である有機化合物の量は乾燥することにより制御することが可能であるが、乾燥温度が高すぎたり、乾燥時間が長すぎたりすると、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物が劣化し、得られるポリカーボネート樹脂の色調が悪化する傾向がある。

ここで、乾燥温度の下限としては、通常、１００℃以上で行うことが乾燥効率の点から好ましく、１０５℃以上がさらに好ましく、１１０℃以上が特に好ましい。また、上限としては、通常、１５５℃以下で行うことが原料の分解を防ぐ点から好ましく、１５０℃以下がさらに好ましく、１４５℃以下が特に好ましい。

乾燥時の圧力としては、減圧下でおこなうことが乾燥効率の点から好ましく、上限としては、通常１０００Ｐａ以下が好ましく、５００Ｐａ以下がさらに好ましく、３００Ｐａ以下が特に好ましい。また、下限としては、通常１０Ｐａ以上である。

乾燥時間の下限としては、通常、１時間以上で行うことが乾燥効率の点から好ましく、５時間以上がさらに好ましく、８時間以上が特に好ましい。また、上限としては、通常、１００時間以下で行うことが生産性の点から好ましく、８０時間以下がさらに好ましく、６０時間以下が特に好ましい。

【００３０】

前記再結晶、水洗浄等の方法で、２５℃で液体である有機化合物を処理した後に乾燥する場合においても、乾燥温度が高すぎたり、乾燥時間が長すぎたりすると、上記同様に、得られるポリカーボネート樹脂の色調が悪化する傾向がある。

本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法によれば、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物中に含まれる、２５℃で液体である有機化合物を特定の範囲に調節することにより、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物を、スケールの大小に関わらず、飛散したり容器に付着したりすることなく取り扱うことが可能になる。

【００３１】

原料投入設備が自動化されている場合、スケールが大きくなればなるほど、上記の効果が顕著である。前記ジヒドロキシ化合物を投入するサイロの容量は０．０１ｍ^3（１０Ｌ）以上が好ましく、０．１ｍ^3（１００Ｌ）以上がより好ましく、０．５ｍ^{3}がさらに好ましく、１ｍ^{3}が特に好ましい。一方、プラントの規模に応じた実用的な大きさである観点から、２０ｍ^{3}以下が好ましく、１０ｍ^{3}以下がより好ましく、５ｍ^{3}が特に好ましい

。　又、サイロに投入する前記ジヒドロキシ化合物の量は、２５ｋｇ以上が好ましく、５０ｋｇ以上がより好ましく、１００ｋｇ以上がさらに好ましく、２００ｋｇ以上が特に好ましい。一方、プラントの規模に応じた実用的な投入量である観点から、１００００ｋｇ（１０ｔ）以下が好ましく、５０００ｋｇ（５ｔ）以下がより好ましく、１０００ｋｇ（１ｔ）以下が特に好ましい。

【００３２】

本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法によれば、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物中に含まれる、２５℃で液体である有機化合物を特定の範囲に調節することにより、例えば、０．５ｍ^{3}以上のサイロに前記ジヒドロキシ化合物を１５０ｋｇ以上投入し、窒素置換を実施した後に該サイロから排出した場合においても、該ジヒドロキシ化合物が多量に飛散したり、サイロに付着したり、配管を閉塞させたりすることなく定量的に目的の重量を重合反応に供することができる。

本発明において、ポリカーボネート樹脂は、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の一種のみを含んでいてもよく、二種以上を含んでいてもよい。

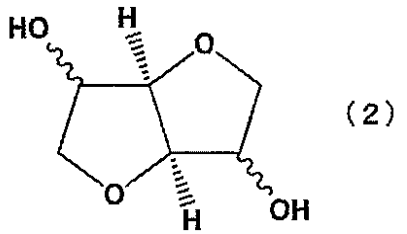
【００３３】

［式（２）で表されるジヒドロキシ化合物］

本発明において、ポリカーボネート樹脂は、必要に応じて、下記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むことができる。

【００３４】

【化６】



(2)

【００３５】

上記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物としては、例えば、立体異性体の関係にあるイソソルビド、イソマンニド、イソイデットが挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのジヒドロキシ化合物のうち、資源として豊富に存在し、容易に入手可能な種々のデンプンから製造されるソルビトールを脱水縮合して得られるイソソルビドが、入手及び製造のし易さ、光学特性、成形性の面から最も好ましい。

【００３６】

［式（３）～（６）で表されるジヒドロキシ化合物］

本発明において、ポリカーボネート樹脂は、必要に応じて、下記式（３）～（６）で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むことができる。

$$HO-R^5-OH \qquad (3)$$

（上記式（３）中、R^5は置換若しくは無置換の炭素数４～２０のシクロアルキレン基を示す。）

$$HO-CH_2-R^6-CH_2-OH \qquad (4)$$

（上記式（４）中、R^6は置換若しくは無置換の炭素数４～２０のシクロアルキレン基を示す。）

$$H-(O-R^7)_p-OH \qquad (5)$$

（上記式（５）中、R^7置換若しくは無置換の炭素数２～１０のアルキレン基を示し、ｐは２～１００の整数である。）

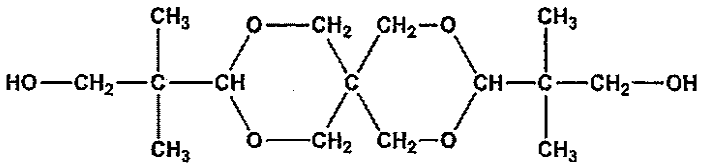
$$HO-R^8-OH \qquad (6)$$

（上記式（６）中、R^8は置換若しくは無置換の炭素数２～２０のアルキレン基、又は下

記式（７）で表される基を示す。）

【００３７】

【化７】



（７）

【００３８】

＜式（３）で表されるジヒドロキシ化合物＞

ＨＯ－Ｒ^{5}－ＯＨ　　（３）

（上記式（３）中、Ｒ^{5}は置換若しくは無置換の炭素数４～２０のシクロアルキレン基を示す。）

前記式（３）で表されるジヒドロキシ化合物としては、Ｒ^{5}に置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を有する炭素数４～２０、好ましくは炭素数４～１８の脂環式ジヒドロキシ化合物である。ここで、Ｒ^{5}が置換基を有する場合、当該置換基としては、置換若しくは無置換の炭素数１～１２のアルキル基が挙げられ、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

【００３９】

前記式（３）のジヒドロキシ化合物は、Ｒ^{5}のシクロアルキレン基由来の環構造を有することにより、得られるポリカーボネート樹脂を成形したときの成形品の靭性を高めることが可能となり、なかでもフィルムに成形したときの靭性を高めることができる。

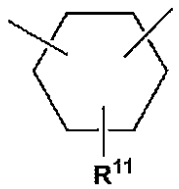
前記Ｒ^{5}のシクロアルキレン基としては、環構造を有する炭化水素基であれば特に制限は無く、橋頭炭素原子を有するような橋かけ構造であっても構わない。ジヒドロキシ化合物の製造が容易で不純物量を少なくすることができるという観点から、前記式（３）で表されるジヒドロキシ化合物は、５員環構造又は６員環構造を含む化合物、即ち、Ｒ^{5}が置換若しくは無置換のシクロペンチレン基又は置換若しくは無置換のシクロヘキシレン基であるジヒドロキシ化合物が好ましい。このようなジヒドロキシ化合物であれば、５員環構造又は６員環構造を含むことにより、得られるポリカーボネート樹脂の耐熱性を高くすることができる。該６員環構造は共有結合によって椅子形もしくは舟形に固定されていてもよい。

【００４０】

なかでも、前記式（３）で表されるジヒドロキシ化合物は、Ｒ^{5}が下記式（８）で示される種々の異性体であることが好ましい。ここで、式（８）中、Ｒ^{11}は水素原子、又は、置換若しくは無置換の炭素数１～１２のアルキル基を示す。Ｒ^{11}が置換基を有する炭素数１～１２のアルキル基である場合、当該置換基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

【００４１】

【化８】



（８）

【００４２】

（上記式（８）中、Ｒ^{11}は水素原子、又は、置換若しくは無置換の炭素数１～１２のアルキル基を示す。）

前記式（３）で表されるジヒドロキシ化合物として、より具体的には、テトラメチルシ

クロブタンジオール、１，２－シクロペンタンジオール、１，３－シクロペンタンジオール、１，２－シクロヘキサンジオール、１，３－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、２－メチル－１，４－シクロヘキサンジオール等のシクロヘキサンジオール類；トリシクロデカンジオール類；ペンタシクロジオール類等が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

これらは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【００４３】

＜式（４）で表されるジヒドロキシ化合物＞

$$HO-CH_2-R^6-CH_2-OH \quad (4)$$

（上記式（４）中、R^6は置換若しくは無置換の炭素数４～２０のシクロアルキレン基を示す。）

前記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物としては、R^6に置換若しくは無置換のシクロアルキレン基を有する炭素数４～２０、好ましくは炭素数３～１８の脂環式ジヒドロキシ化合物である。ここで、R^6が置換基を有する場合、当該置換基としては、置換若しくは無置換の炭素数１～１２のアルキル基が挙げられ、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

【００４４】

前記式（４）のジヒドロキシ化合物は、R^6のシクロアルキレン基由来の環構造を有することにより、得られるポリカーボネート樹脂を成形したときの成形品の靭性を高めることが可能となり、なかでもフィルムに成形したときの靭性を高めることができる。

R^6のシクロアルキレン基としては、環構造を有する炭化水素基であれば特に制限は無く、橋頭炭素原子を有するような橋かけ構造であっても構わない。ジヒドロキシ化合物の製造が容易で不純物量を少なくすることができるという観点から、前記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物は、５員環構造又は６員環構造を含む化合物、即ち、R^6が置換若しくは無置換のシクロペンチレン基又は置換若しくは無置換のシクロヘキシレン基であるジヒドロキシ化合物が好ましい。このようなジヒドロキシ化合物であれば、５員環構造又は６員環構造を含むことにより、得られるポリカーボネート樹脂の耐熱性を高くすることができる。該６員環構造は共有結合によって椅子形もしくは舟形に固定されていてもよい。なかでも、前記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物は、R^6が前記式（８）で示される種々の異性体であることが好ましい。

【００４５】

前記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物として、より具体的には、１，２－シクロヘキサンジメタノール、１，３－シクロヘキサンジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等のシクロヘキサンジオール類；３，８－ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、３，９－ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、４，８－ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、４，９－ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン等のスピロアルカン類が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

【００４６】

これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。即ち、これらのジヒドロキシ化合物は、製造上の理由から異性体の混合物として得られる場合があるが、その際にはそのまま異性体混合物として使用することもできる。例えば、３，８－ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、３，９－ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、４，８－ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、及び４，９－ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカンの混合物を使用することができる。

前記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物の具体例のうち、特に、シクロヘキサンジメタノール類が好ましく、入手のしやすさ、取り扱いのしやすさという観点から、１，４

－シクロヘキサンジメタノール、１，３－シクロヘキサンジメタノール、１，２－シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

【００４７】

＜式（５）で表されるジヒドロキシ化合物＞

$$H-(O-R^{7})_{p}-OH \qquad (5)$$

（上記式（５）中、R^{7}は置換若しくは無置換の炭素数２～１０のアルキレン基を示し、ｐは２～１００の整数である。）

前記式（５）で表されるジヒドロキシ化合物としては、R^{7}に置換若しくは無置換の炭素数２～１０、好ましくは炭素数２～５のアルキレン基を有するジヒドロキシ化合物である。ここでｐは２～１００、好ましくは６～５０、より好ましくは１２～４０の整数である。

【００４８】

前記式（５）で表されるジヒドロキシ化合物としては、具体的にはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量１５０～４０００）などが挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。前記式（５）で表されるジヒドロキシ化合物としては、分子量３００～２０００のポリエチレングリコールが好ましく、中でも分子数６００～１５００のポリエチレングリコールが好ましい。

【００４９】

これらは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

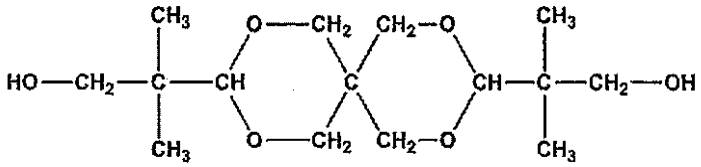
＜式（６）で表されるジヒドロキシ化合物＞

$$HO-R^{8}-OH \qquad (6)$$

（上記式（６）中、R^{8}は置換若しくは無置換の炭素数２～２０のアルキレン基、又は下記式（７）で表される基を示す。）

【００５０】

【化９】



(7)

【００５１】

前記式（６）で表されるジヒドロキシ化合物は、R^{8}に置換若しくは無置換の炭素数２～２０、好ましくは炭素数２～１０のアルキレン基、又は前記式（７）に示す基を有するジヒドロキシ化合物である。R^{8}のアルキレン基が置換基を有する場合、当該置換基としては炭素数１～５のアルキル基が挙げられる。

前記式（６）で表されるジヒドロキシ化合物のうち、R^{8}が置換若しくは無置換の炭素数２～２０のアルキレン基であるジヒドロキシ化合物としては、具体的にはエチレングルコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオールなどが挙げられるが何らこれらに限定されるものではない。

【００５２】

また、R^{8}が前記式（７）に示すアセタール環基であるジヒドロキシ化合物としては、スピログリコールなどが挙げられる。

これらのジヒドロキシ化合物のなかでも、入手のし易さ、取扱いの容易さ、重合時の反応性の高さ、得られるポリカーボネート樹脂の色相の観点からは、１，３－プロパンジオール、１，６－ヘキサンジオールが好ましい。また耐熱性の観点からは、アセタール環を有するスピログリコールが好ましい。これらは得られるポリカーボネート樹脂の要求性能に応じて、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００５３】

尚、本発明において、ポリカーボネート樹脂は、前記式（３）～（６）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の中でも、前記式（４）及び／又は前記式（５）で表

されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含んでいることが好ましく、前記式（５）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含んでいることがより好ましい。

【００５４】

［その他のジヒドロキシ化合物］

本発明において、ポリカーボネート樹脂は、前記式（１）～（６）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の他、さらに必要に応じて、その他のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含んでいてもよい。

【００５５】

その他のジヒドロキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール類等が挙げられる。

ビスフェノール類としては、例えば、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－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジエチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－（３，５－ジフェニル）フェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジブロモフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ペンタン、２，４’－ジヒドロキシ－ジフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシ－５－ニトロフェニル）メタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）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、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、２，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’－ジクロロジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシ－２，５－ジエトキシジフェニルエーテル等が挙げられる。

【００５６】

ただし、構造内に芳香族環を有するジヒドロキシ化合物は、前記式（１）で表されるものを除き光学特性に悪影響を及ぼす場合があるため、このようなジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の含有割合が、ポリカーボネート樹脂中のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の合計に対して、５０モル％以下が好ましく、２０モル％以下がより好ましく、５モル％以下がさ・BR>轤ノ好ましい。特に本発明におけるポリカーボネート樹脂は、前記式（１）で表されるものを除き、構造内に芳香族環を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含まないことが好ましい。

【００５７】

［式（１）～（６）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の含有割合］

本発明において、ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネート樹脂に含まれるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の合計に対して、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の含有割合が、４０質量％以上が好ましく、４２質量％以上がより好ましく、４４質量％以上がさらに好ましい。該構造単位の含有割合が過度に少ないと、ポリカーボネート樹脂を光学フィルムとして利用する際の特性が好ましくならない場合がある。一方、前記含有割合は９５質量％以下がよく、９０質量％以下が好ましく、８５質量％以下がより好ましく、８０質量％以下がさらに好ましい。該構造単位の含有割合が過度に多いと、ポリカーボネート樹脂を光学フィルムとして利用する際、ガラス転移温度が高すぎて製膜が困難になったり、脆くなったりする場合があるので特性が好ましいものとならない場合がある。

【００５８】

また、本発明において、ポリカーボネート樹脂が、前記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む場合、ポリカーボネート樹脂に含まれるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の合計に対して、前記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の含有割合が、２０質量％以上が好ましく、３０質量％以上がより好ましく、４０質量％以上がさらに好ましい。該構造単位の含有割合が過度に少ないと、光学フィルムとして利用する際ガラス転移温度が低く、フィルムにした場合に変形などが生じやすく、また、表面硬度が低下して傷つきやすくなる場合がある。一方、好ましくは６

０質量％以下、より好ましくは５８質量％以下、さらに好ましくは５６質量％以下である。該構造単位の含有割合が過度に多いと、ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が過度に高くなりフィルム成形が困難になる場合がある。

【００５９】

また、ポリカーボネート樹脂が、前記式（３）～（６）で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含有する場合、その含有量は、ポリカーボネート樹脂に含まれるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の合計に対して、０．００１質量％以上が好ましく、０．００１５質量％以上がより好ましく、０．００２質量％以上がさらに好ましい。一方、前記含有量は１質量％未満が好ましく、０．１質量％以下がより好ましく、０．０１質量％以下がさらに好ましい。前記式（３）～（６）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を、ポリカーボネート樹脂中に上記下限値以上含むことにより、該ポリカーボネート樹脂を溶融し成形する際に、熱による異物や気泡の発生を防止したり、ポリカーボネート樹脂の着色を防止したりすることができる。ただし、該構造単位が過度に多いと、ガラス転移温度が低く、フィルムにした場合に変形などが生じやすくなるため、この割合は上記上限値未満とすることで耐熱性が良好なフィルムを得ることができる。

【００６０】

なお、本発明において、ポリカーボネート樹脂は、前記式（３）～（６）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位中、いずれか一種の式で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位のみを含有していてもよく、また、二種以上の式で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含有していてもよいが、いずれのジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むかは、ポリカーボネート樹脂の用途に応じた要求特性を満たすように適宜決定される。特に、前記式（５）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位、好ましくは分子量３００～２０００のポリエチレングリコール、特に好ましくは分子量６００～１５００のポリエチレングリコールを、ポリカーボネート樹脂中のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の合計に対して０．００１質量％以上、特には０．００１５質量％以上、又、１質量％以下、特には０．０１質量％以下含むことが好ましい。

【００６１】

［ポリカーボネート樹脂の製造方法］

本発明において、ポリカーボネート樹脂は、それ自体既知の通常用いられる重合方法で製造することができ、その重合方法は、ホスゲンを用いた溶液重合法、炭酸ジエステルと反応させる溶融重合法のいずれの方法でもよい。さらに具体的には、例えば、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物と、必要に応じて、前記式（２）～（６）で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物と、さらに必要に応じて用いられるその他のジヒドロキシ化合物とを、重合触媒の存在下に、炭酸ジエステルと反応させる溶融重合法が好ましい。

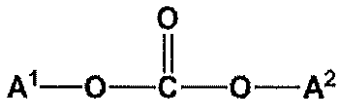
【００６２】

＜炭酸ジエステル＞

この溶融重合法で用いられる炭酸ジエステルとしては、通常、下記式（１０）で表されるものが挙げられる。

【００６３】

【化１０】



（１０）

【００６４】

（上記式（１０）中、A^1及びA^2は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数１～１８の脂肪族基、又は、置換若しくは無置換の炭素数６～１８の芳香族基である。）

前記式（１０）で表される炭酸ジエステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス（クロロフェニル）カーボネート、ｍ－クレジルカーボネ

ート、ジナフチルカーネート、ビス（ビフェニル）カーボネートなどに代表されるジアリールカーボネート類；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などに代表されるジアルキルカーボネート類が挙げられる。なかでも、好ましくはジアリールカーボネート類が用いられ、特にジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。

【００６５】

これらの炭酸ジエステルは、一種を単独で用いても良く、二種以上を併用してもよい。

反応に用いる炭酸ジエステルのモル比率は、全ジヒドロキシ化合物に対して、０．９０以上が好ましく、０．９６以上がさらに好ましい。このモル比率が０．９０より小さくなると、製造されたポリカーボネート樹脂の末端水酸基が増加して、ポリマーの熱安定性が悪化したり、所望する高分子量体が得られなかったりすることがある。一方、前記モル比率は１．１０以下が好ましく、１．０４以下がさらに好ましい。このモル比率が１．１０より大きくなると、同一条件下ではエステル交換反応の速度が低下したり、所望とする分子量のポリカーボネート樹脂の製造が困難となったりする他、製造されたポリカーボネート樹脂中の残存炭酸ジエステル量が増加し、この残存炭酸ジエステルが、成形時、又は成形品の臭気の原因となることがある。

【００６６】

また、本前記ポリカーボネートのカーボネート結合の一部がジカルボン酸構造に置換されたポリエステルカーボネートを用いることもできる。前記ジカルボン酸構造を形成するジカルボン酸化合物としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、４，４'－ジフェニルジカルボン酸、４，４'－ジフェニルエーテルジカルボン酸、４，４'－ベンゾフェノンジカルボン酸、４，４'－ジフェノキシエタンジカルボン酸、４，４'－ジフェニルスルホンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることができ、得られたポリマーの耐熱性や熱安定性の観点から、芳香族ジカルボン酸が好ましく、特には取扱いや入手のし易さから、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましく、中でもテレフタル酸が好適である。これらのジカルボン酸成分はジカルボン酸そのものとして本発明の高分子の原料とすることができるが、製造法に応じて、メチルエステル体、フェニルエステル体等のジカルボン酸エステルや、ジカルボン酸ハライド等のジカルボン酸誘導体を原料とすることもできる。

【００６７】

＜重合触媒＞

本発明において、上述のように前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と前記式（１０）で表される炭酸ジエステルとをエステル交換反応させてポリカーボネート樹脂を製造する。より詳細には、エステル交換させ、副生するモノヒドロキシ化合物等を系外に除去することによって得られる。この場合、通常、エステル交換反応触媒存在下でエステル交換反応により重縮合を行う。溶融重合における重合触媒（エステル交換触媒）としては、顕著な物性低下を招くものでなければ特に制限されないが、通常使用可能なものとして、長周期型周期表（Ｎｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ ｏｆ Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ＩＵＰＡＣ Ｒｅｃｏｍｍｅｎｄａｔｉｏｎｓ ２００５）における「第１族元素」及び／又は「第２族元素」（以下、単に「１族金属化合物」、「２族金属化合物」と表記する。）の金属化合物が使用される。１族金属化合物及び／又は２族金属化合物と共に補助的に、塩基性ホウ酸塩化合物、ホスフィン系化合物、塩基性ホスホニウム化合物、アミン系化合物、塩基性アンモニウム化合物等の塩基性化合物を併用することも可能であるが、１族金属化合物及び／又は２族金属化合物のみを使用することが特に好ましい。

【００６８】

重合触媒として用いられる１族金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸

化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素セシウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸カリウム、テトラフェニルホウ酸リチウム、テトラフェニルホウ酸セシウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸セシウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、リン酸水素二セシウム、フェニルリン酸二ナトリウム、フェニルリン酸二カリウム、フェニルリン酸二リチウム、フェニルリン酸二セシウム；ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムのアルコレート、フェノレート；ビスフェノールＡの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、二セシウム塩等が挙げられ、中でもリチウム化合物が好ましい。

【００６９】

また、２族金属化合物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウム等が挙げられる。

【００７０】

これらの１属金属化合物及び／又は２族金属化合物は一種を単独で用いても良く、二種以上を併用してもよい。

また１属金属化合物及び／又は２族金属化合物と併用される塩基性ホウ酸塩化合物としては、例えば、テトラメチルホウ酸、テトラエチルホウ酸、テトラプロピルホウ酸、テトラブチルホウ酸、トリメチルエチルホウ酸、トリメチルベンジルホウ酸、トリメチルフェニルホウ酸、トリエチルメチルホウ酸、トリエチルベンジルホウ酸、トリエチルフェニルホウ酸、トリブチルベンジルホウ酸、トリブチルフェニルホウ酸、テトラフェニルホウ酸、ベンジルトリフェニルホウ酸、メチルトリフェニルホウ酸、ブチルトリフェニルホウ酸等のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、マグネシウム塩、あるいはストロンチウム塩等が挙げられる。

【００７１】

ホスフィン系化合物又は塩基性ホスホニウム化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリ－ｎ－プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ－ｎ－ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、あるいは四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

アミン系化合物としては、例えば、４－アミノピリジン、２－アミノピリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－４－アミノピリジン、４－ジエチルアミノピリジン、２－ヒドロキシピリジン、２－メトキシピリジン、４－メトキシピリジン、２－ジメチルアミノイミダゾール、２－メトキシイミダゾール、イミダゾール、２－メルカプトイミダゾール、２－メチルイミダゾール、アミノキノリン等が挙げられる。

【００７２】

塩基性アンモニウム化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ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、トリメチルエ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、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルト

リフェニルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

【００７３】

これらの塩基性化合物も一種を単独で用いても良く、二種以上を併用してもよい。

上記重合触媒の使用量は、１属金属化合物及び／又は２族金属化合物を用いる場合、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物１モルに対して、金属換算量として、０．１μモル以上用いるのが好ましく、０．５μモル以上がより好ましく、１μモル以上が更に好ましい。重合触媒の使用量が少なすぎると、所望の分子量のポリカーボネート樹脂を製造するのに必要な重合活性が得られにくい傾向となる。一方、重合触媒を１００μモル以下用いるのが好ましく、５０μモル以下がより好ましく、２５μ以下が更に好ましい。重合触媒の使用量が多すぎると、得られるポリカーボネート樹脂の色相が悪化し、副生成物が発生したりして流動性の低下やゲルの発生が多くなり、目標とする品質のポリカーボネート樹脂の製造が困難になることがある。

【００７４】

また、ポリエステルカーボネートを得る場合には、上記塩基性化合物と併用して、または併用せずに、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物、アンチモン化合物、ジルコニウム化合物、鉛化合物、オスミウム化合物等のエステル交換触媒を用いることもできる。これらのエステル交換触媒の使用量は、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物１ｍｏｌに対して、金属換算量として、通常、１０μｍｏｌ～１０００μｍｏｌの範囲内で用い、好ましくは２０μｍｏｌ～８００μｍｏｌの範囲内であり、特に好ましくは５０μｍｏｌ～５００μｍｏｌである。

【００７５】

＜重合反応工程＞

ポリカーボネート樹脂の製造に当たり、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物は、固体として供給してもよいし、加熱して溶融状態として供給してもよい。

さらに、前記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物や、前記式（３）で表されるジヒドロキシ化合物、前記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物、前記式（５）で表されるジヒドロキシ化合物及び前記式（６）で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物それぞれについては、固体として供給してもよいし、加熱して溶融状態として供給してもよいし、水に可溶なものであれば、水溶液として供給してもよい。その他のジヒドロキシ化合物についても同様である。

【００７６】

本発明において、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物と、必要に応じて、前記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物、前記式（３）で表されるジヒドロキシ化合物、前記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物、前記式（５）で表されるジヒドロキシ化合物及び前記式（６）で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物と、さらに必要に応じて用いられるその他のジヒドロキシ化合物とを、重合触媒の存在下で、炭酸ジエステルと反応させる方法は、通常、二段階以上の多段工程で実施される。

【００７７】

反応の形式は、バッチ式、連続式、あるいはバッチ式と連続式の組み合わせのいずれの方法でもよい。

具体的には、第１段目の反応は１４０℃～２２０℃、好ましくは１５０℃～２００℃の温度で０．１時間～１０時間、好ましくは０．５時間～３時間実施される。第２段目以降は、反応系の圧力を第１段目の圧力から徐々に下げながら反応温度を上げていき、同時に発生するフェノール等のモノヒドロキシ化合物を反応系外へ除きながら、最終的には反応系の圧力が２００Ｐａ以下で、２１０℃～２８０℃の温度範囲のもとで重縮合反応を行う。

【００７８】

＜リン酸化合物や亜リン酸化合物の添加＞

ポリカーボネート樹脂を溶融重合法で製造する際に、着色を防止する目的で、リン酸化合物や亜リン酸化合物又はこれらの金属塩を重合時に添加することができる。

リン酸化合物としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸トリアルキルの一種又は二種以上が好適に用いられる。これらは、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、０．０００１モル％以上添加することが好ましく、０．０００３モル％以上添加することがさらに好ましい。リン酸化合物の添加量が上記下限より少ないと、着色防止効果が小さくなることがある。一方、これらは、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、０．００５モル％以下添加することが好ましく、０．００３モル％以下添加することがさらに好ましい。上記上限より多いと、ポリカーボネート樹脂のヘイズが高くなる原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることがある。

【００７９】

亜リン酸化合物としては、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスフェート、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）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の中から一種又は二種以上が好適に使用できる。これらの亜リン酸化合物は、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、０．０００１モル％以上添加することが好ましく、０．０００３モル％以上添加することがさらに好ましい。亜リン酸化合物の添加量が上記下限より少ないと、着色防止効果が小さくなることがある。一方、これらは、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、０．００５モル％以下添加することが好ましく、０．００３モル％以下添加することがさらに好ましい。上記上限より多いと、ポリカーボネート樹脂のヘイズが高くなる原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることもある。

【００８０】

リン酸化合物や亜リン酸化合物又はこれらの金属塩は併用して添加することができるが、その場合の添加量は、リン酸化合物や亜リン酸化合物又はこれらの金属塩の総量として、全ジヒドロキシ化合物に対して、０．０００１モル％以上が好ましく、０．０００３モル％以上がさらに好ましい。この添加量が上記下限より少ないと、着色防止効果が小さくなることがある。一方、前記添加量は０．００５モル％以下が好ましく、０．００３モル％以下がさらに好ましい。この添加量が上記上限より多いと、ポリカーボネート樹脂のヘイズが高くなる原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることもある。

【００８１】

なお、リン酸化合物、亜リン酸化合物の金属塩としては、これらのアルカリ金属塩や亜鉛塩が好ましく亜鉛塩が特に好ましい。また、このリン酸亜鉛塩の中でも、長鎖アルキルリン酸亜鉛塩がより好ましい。

【００８２】

［ポリカーボネート樹脂の物性］

＜ガラス転移温度＞

本発明において、ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は、９０℃以上が好ましく、１１０℃以上がより好ましく、１２０℃以上が特に好ましい。ガラス転移温度が過度に低いと耐熱性が悪くなる傾向にあり、フィルム成形後に寸法変化を起こす可能性がある。一方、前記ガラス転移温度は、２００℃以下が好ましく、１８０℃以下がより好ましく、１６０℃以下が特に好ましい。ガラス転移温度が過度に高いと、フィルム成形時の成形安定性が悪くなる場合があり、またフィルムの透明性を損なう場合がある。

さらに、ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度の変動幅は、３℃以内がよく、２℃以内が好ましく、１℃以内がさらに好ましい。尚、該変動幅は、得られたポリカーボネート樹脂を任意にサンプリングした時、該ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度の変動に関していう。変動幅が大きいと成形の際に、押出機や射出成形機の負荷が変動したり、フィルム成形の際に冷却ロールへの剥離状況が変化したりして、均一な成形体が得られないことがある。

ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は、後掲の実施例の項に記載される方法で測定できる。

【００８３】

＜共重合組成＞

本発明において、ポリカーボネート樹脂の共重合組成変動幅を下記のとおり定義する。

共重合組成変動幅：｜Ｆ（１）ｇ－Ｆ（１）ｐ｜

Ｆ（１）ｇ：仕込んだ全ジヒドロキシ化合物中に対する、式（１）の化合物のモル分率

Ｆ（１）ｐ：得られたポリカーボネート樹脂から任意に採取した複数のサンプルにおける、全ジヒドロキシ化合物由来の構造単位に対する、式（１）の化合物由来の構造単位のモル分率

上記共重合組成の変動幅は、０．００３が好ましく、０．００２がより好ましく、０．００１がさらに好ましい。上記共重合組成の変動が大きいと、得られたポリカーボネート樹脂から任意に採取した複数のサンプルにおいて、光学特性や溶融粘度が変動する結果、均一な成形品が得られない場合がある。

【００８４】

本願においては、式（１）で表されるジヒドロキシ化合物中に２５℃で液体である化合物を３５００質量ｐｐｍ未満含む場合は、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物が飛散する等によって、一方、２５℃で液体である有機化合物を４８００質量ｐｐｍより多く含む場合は、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物がサイロや配管の壁に付着する等によって、上記共重合組成に変動が生じると推定される。

【００８５】

＜還元粘度＞

本発明において、ポリカーボネート樹脂の分子量は、還元粘度で表すことができる。ポリカーボネート樹脂の還元粘度は、後掲の実施例の項に記載されるように、溶媒として塩化メチレンを用い、ポリカーボネート樹脂濃度を０．６ｇ／ｄＬに精密に調整し、温度２０．０℃±０．１℃でウベローデ粘度管を用いて測定して求めることができる。

【００８６】

ポリカーボネート樹脂の還元粘度に特に制限は無いが、０．３０ｄＬ／ｇ以上が好ましく、０．３３ｄＬ／ｇ以上がより好ましい。ポリカーボネート樹脂の還元粘度が上記下限値より小さいと成形品の機械的強度が小さくなるという問題が生じる可能性がある。一方、還元粘度の上限は、１．２０ｄＬ／ｇ以下が好ましく、１．００ｄＬ／ｇ以下がより好ましく、０．８０ｄＬ／ｇ以下がさらに好ましい。還元粘度が上記上限値より大きいと、成形する際の流動性が低下し、生産性が低下するという問題が生じたり、ポリカーボネート樹脂中の異物などを濾過で除去することが困難になり異物低減が難しくなったり、成形の際に気泡が混在したりして成形品の品質が低下する可能性がある。

【００８７】

＜溶融粘度＞

本発明において、ポリカーボネート樹脂は、温度２４０℃、せん断速度９１．２sec^{-1}での溶融粘度が、５００Ｐａ・ｓｅｃ以上が好ましく、８００Ｐａ・ｓｅｃ以上がより好ましく、９００Ｐａ・ｓｅｃ以上が特に好ましい。ポリカーボネート樹脂の溶融粘度が上記下限値より小さいと成形品の機械的強度が小さくなるという問題が生じる可能性がある。一方、２５００Ｐａ・ｓｅｃ以下が好ましく、２３００Ｐａ・ｓｅｃ以下がより好ましく、２０００Ｐａ・ｓｅｃ以下が特に好ましい。溶融粘度が上記上限値より大きいと、成形する際の流動性が低下し、生産性が低下するという問題が生じたり、成形の際に成形品に気泡が混入して成形品の外観が低下したり、ポリカーボネート樹脂中の異物を濾過などにより除去することが困難になったりするという問題が生じる可能性がある。

【００８８】

ポリカーボネート樹脂の溶融粘度は、１２０℃で、６ｈｒ乾燥した試料を、径１ｍｍφ×長さ１０ｍｍＬのキャピラリーを有するダイを具備したキャピラリーレオメーター（東洋精機（株）製）を用いて、２４０℃に加熱して剪断速度γ＝９．１２～１８２４（ｓｅ

ｃ－１）間で測定し、９１．２ｓｅｃ－１での溶融粘度を読み取った値として求めることができる。

【００８９】

＜ペレットＹＩ＞

発明において、ポリカーボネート樹脂の着色を示す指標であるペレットＹＩは、５０未満がよく、４５未満が好ましく、４０未満がさらに好ましい。ペレットＹＩが大きすぎると成形して得られるフィルムの黄色味が悪くなり、ディスプレイ用途に使用する際に、視認性が悪化する傾向がある。

【００９０】

［ポリカーボネート樹脂ペレット］

重縮合により得られたポリカーボネート樹脂は、通常、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷しながら若しくは水冷後、カッターで切断されてペレット状、チップ状等の粒状体とされる。ここで、本発明において「ペレット」とは、粒状体に切断された樹脂を意味するものである。また、後述するとおり、ポリカーボネート樹脂に各種の添加剤を添加して溶融混練した後に、ペレット状、チップ状等の粒状体とされるものも本発明におけるペレットに含まれる。なお、本発明において、粒状体とされたポリカーボネート樹脂のペレットを、「ポリカーボネート樹脂ペレット」、又は、単に「ポリカーボネート樹脂」と称することがある。

【００９１】

［添加剤］

本発明において、ポリカーボネート樹脂には、成形時等における分子量の低下や色相の悪化を防止するために熱安定剤を配合することができる。

係る熱安定剤としては、例えば、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸及びこれらのエステル等が挙げられる。さらに具体的には、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、トリブチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、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、４，４’－ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）、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等が挙げられる。

【００９２】

中でも、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスフェート、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）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、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、及びベンゼンホスホン酸ジメチルが好ましく使用される。

【００９３】

これらの熱安定剤は、一種を単独で用いても良く、二種以上を併用してもよい。

前記熱安定剤の添加方法は、溶融重合時にリン酸化合物や亜リン酸化合物、又はそれらの塩を添加せず、ポリカーボネート樹脂を得た後に、前記熱安定剤を添加してもよいが、溶融重合時にリン酸化合物や亜リン酸化合物、又はそれらの塩を添加し、加えて更に前記

熱安定剤を追加添加することもできる。即ち、適当量の亜リン酸化合物やリン酸化合物を配合して、ポリカーボネート樹脂を得た後に、さらに亜リン酸化合物を配合すると、ポリカーボネート樹脂のヘイズの上昇、着色、及び耐熱性の低下を抑制しつつ、さらに多くの熱安定剤を配合でき、色相の悪化の防止が可能となる。また、前記熱安定剤は、例えば、溶融押出し法等の押出機を用いてフィルム等の成形を行う場合、押出機に前記熱安定剤やその他の添加剤を添加して成形してもよく、予め押出機を用いて、樹脂中に前記熱安定剤やその他の添加剤を添加して、ペレット等の形状にしてその後の成形に用いてもよい。

【００９４】

これらの熱安定剤の配合量は、ポリカーボネート樹脂を１００質量部とした場合、０．０００１質量部以上が好ましく、０．０００５質量部以上がより好ましく、０．００１質量部以上がさらに好ましい。一方、１質量部以下が好ましく、０．５質量部以下がより好ましく、０．２質量部以下がさらに好ましい。

本発明において、ポリカーボネート樹脂には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を配合することもできる。

【００９５】

前記酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）、グリセロール－３－ステアリルチオプロピオネート、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、４，４’－ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）、３，９－ビス｛１，１－ジメチル－２－［β－（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）ウンデカン等の一種又は二種以上が挙げられる。

【００９６】

これらの酸化防止剤は、一種を単独で用いても良く、二種以上を併用してもよい。

これら酸化防止剤の配合量は、ポリカーボネートを１００質量部とした場合、０．０００１質量部以上０．５質量部以下が好ましい。

さらに、ポリカーボネート樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で、通常用いられる核剤、難燃剤、無機充填剤、衝撃改良剤、発泡剤、染顔料、他の樹脂等を添加することができる。これら添加剤は、それ自体既知の通常用いられるものである。

【００９７】

本発明において、上記添加剤を配合したポリカーボネート樹脂のペレットは、例えば、ポリカーボネート樹脂と上記添加剤を同時に若しくは任意の順序で、タンブラー、Ｖ型ブレンダー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー等により混合したものを溶融混練した後に、又は、混練ロール、押出機等の混合機により混合した後に、上記のとおり、ストランド状に抜き出して粒状体に切断することにより製造することができる。

【実施例】

【００９８】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。なお、下記の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限または下限の好ましい値とし

ての意味をもつものであり、好ましい範囲は、前記上限または下限の値と下記実施例の値または実施例同士の値との組合せで規定される範囲であってもよい。

【００９９】

以下の説明において、化合物の略号は次の通りである。

ＢＨＥＰＦ；９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル）フルオレン（大阪ガスケミカル（株）製）

ＩＳＢ；イソソルビド（ロケットフルーレ社製、商品名：ＰＯＬＹＳＯＲＢ）

ＰＥＧ＃１０００；数平均分子量１０００のポリエチレングリコール（三洋化成（株）製）

ＤＰＣ；ジフェニルカーボネート（三菱化学（株）製）

［物性等の測定］

以下の例において、物性等の測定は特に明記しない限り次の方法により行った。なお、物性等の測定は以下の方法に限定されるものではなく、当業者が適宜選択することができる。

【０１００】

＜ガラス転移温度（Ｔｇ）＞

示差走査熱量計（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、ＤＳＣ２２０）を用いて、ポリカーボネート樹脂約１０ｍｇを２０℃／ｍｉｎの昇温速度で加熱して測定し、ＪＩＳ－Ｋ７１２１（１９８７）に準拠して、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度である、補外ガラス転移開始温度を求め、それをガラス転移温度とした。

【０１０１】

＜還元粘度＞

ポリカーボネート樹脂の還元粘度は森友理化工業社製ウベローデ型粘度管を用いて、溶媒として、塩化メチレンを用い、温度２０．０℃±０．１℃で測定した。濃度は０．６ｇ／ｄＬになるように、精密に調整した。

溶媒の通過時間t_0、溶液の通過時間ｔから、下記式：

$$\eta_{rel}=t/t_0$$

より相対粘度η_{rel}を求め、相対粘度η_{rel}から、下記式：　$\eta_{sp}=(\eta-\eta_0)/\eta_0=\eta_{rel}-1$より比粘度$\eta_{sp}$を求めた。

【０１０２】

比粘度η_{sp}を濃度ｃ（ｇ／ｄＬ）で割って、下記式：

$$\eta_{red}=\eta_{sp}/c$$

より還元粘度（換算粘度）η_{red}を求めた。

この数値が高いほど分子量が大きい。

【０１０３】

＜ポリカーボネートのペレットＹＩ値＞

ポリカーボネートの色相は、ＡＳＴＭ　Ｄ１９２５に準拠して、ペレットの反射光におけるＹＩ値（イエローインデックス値）を測定して評価した。装置はコニカミノルタ社製分光測色計ＣＭ－５を用い、測定条件は測定径３０ｍｍ、ＳＣＥ（正反射光除去）を選択した。シャーレ測定用校正ガラスＣＭ－Ａ２１２を測定部にはめ込み、その上からゼロ校正ボックスＣＭ－Ａ１２４をかぶせてゼロ校正を行い、続いて内蔵の白色校正板を用いて白色校正を行った

【０１０４】

＜トルエン、フェノキシエタノールの定量＞

ＢＨＥＰＦ０．１ｇを１０ｍＬのアセトニトリルに溶解させ、０．１％リン酸水溶液、アセトニトリルを溶離液として液体クロマトグラフィーにて定量を行った。

【０１０５】

＜共重合組成＞

本発明で例示するＢＨＥＰＦとＩＳＢとＰＥＧ＃１０００の共重合ポリカーボネートの

場合の^{1}Ｈ　ＮＭＲの解析は以下のとおり行う。次のピークの積分値を算出する。（α）：８．０－７．６ｐｐｍ：全ＢＨＥＰＦ構造単位由来（プロトン数：２、分子量：４６４．５１）
（β）：５．６－４．８ｐｐｍ：全ＩＳＢ構造単位由来（プロトン数：３、分子量：１７２．１４）
（γ）：３．７－３．５ｐｐｍ：全ＰＥＧ＃１０００構造単位由来（プロトン数：８２．３、分子量：１０２５．９９）
（δ）：・BR>Q．８－１．０ｐｐｍ：ヒドロキシ末端基由来（プロトン数：１、分子量：１７．０１）

【０１０６】

［原料ＢＨＥＰＦ］

＜ＢＨＥＰＦ（ａ）＞

ＢＨＥＰＦを何ら処理することなくポリカーボネートの製造に供した。該ＢＨＥＰＦ中のトルエン、フェノキシエタノールの濃度はそれぞれ１７００質量ｐｐｍ、３３００質量ｐｐｍであった。

＜ＢＨＥＰＦ（ｂ）＞

ＢＨＥＰＦを何ら処理することなくポリカーボネートの製造に供した。該ＢＨＥＰＦ中のトルエン、フェノキシエタノールの濃度はそれぞれ１１００質量ｐｐｍ、２１００質量ｐｐｍであった。

＜ＢＨＥＰＦ（ｃ）＞

前記ＢＨＥＰＦ（ａ）をコニカル式乾燥機にて１１０℃、２００Ｐａ、１０時間乾燥した。該ＢＨＥＰＦ中のトルエン、フェノキシエタノール、濃度はそれぞれ１３００質量ｐｐｍ、３０００質量ｐｐｍであった。

＜ＢＨＥＰＦ（ｄ）＞

前記ＢＨＥＰＦ（ａ）をコニカル式乾燥機にて１４０℃、２００Ｐａ、５０時間乾燥した。該ＢＨＥＰＦ中のトルエン、フェノキシエタノール、濃度はそれぞれ９００質量ｐｐｍ、２４００質量ｐｐｍであった。

＜ＢＨＥＰＦ（ｅ）＞

前記ＢＨＥＰＦ（ａ）３００ｋｇを１０００Ｌの水に投入し、３時間攪拌後ろ過し、コニカル式乾燥機にて１１０℃、２００Ｐａ、１５時間乾燥した。トルエン、フェノキシエタノール、濃度はそれぞれ１５００質量ｐｐｍ、３２００質量ｐｐｍであった。

【０１０７】

ポリカーボネートの製造に供したＢＨＥＰＦ（ａ）～（ｆ）中のトルエン、フェノキシエタノールの濃度を表－１に示す。

【０１０８】

【表１】

表－1		BHEPF(a)	BHEPF(b)	BHEPF(c)	BHEPF(d)	BHEPF(e)
トルエン	ppm	1700	1100	1300	900	1500
フェノキシエタノール	ppm	3300	2100	3000	2400	3200
合計		5000	3200	4300	3300	4700

【０１０９】

［実施例１］

ＢＨＥＰＦ（ｃ）３００ｋｇをフレコンバックより１ｍ^{3}のサイロに投入し、サイロ内を真空にした後に窒素にて置換をおこなった。その後、撹拌翼および１３０℃に制御された還流冷却器を具備し、窒素置換され、ＤＰＣ、ＩＳＢ、ＰＥＧ＃１０００が溶解している重合反応装置（１）に、ホッパー内のＢＨＥＰＦと酢酸マグネシウム４水和物を投入した。ポリカーボネート原料のモル比率がＢＨＥＰＦ／ＩＳＢ／ＰＥＧ＃１０００／ＤＰＣ／酢酸マグネシウム４水和物＝０．４４５／０．５５２／０．００３／１．０１５／１．２０×１０$^{-5}$となるように仕込んだ。

【０１１０】
重合反応装置（１）内を熱媒で加温を行い、内温が１００℃になった時点で撹拌を開始した。昇温開始４０分後に内温を２２０℃に到達させ、この温度を保持するように制御すると同時に減圧を開始し、２２０℃に到達してから９０分で１３．３ｋＰａ（絶対圧力、以下同様）にして、この圧力を保持するようにしながら、さらに３０分間保持した。重合反応とともに副生するフェノール蒸気を１００℃の還流冷却器に導き、フェノール蒸気中に若干量含まれるモノマー成分を重合反応装置（１）に戻し、凝縮しないフェノール蒸気は４５℃の凝縮器に導いて回収した。
【０１１１】
重合反応装置（１）を一旦大気圧にまで復圧させた後、撹拌翼および１００℃に制御された還流冷却器を具備した別の重合反応装置（２）に、重合反応装置（１）内のオリゴマー化された内容物を移した。次いで、重合反応装置（２）内の昇温および減圧を開始して、５０分で内温２４０℃、圧力２００Ｐａにした。その後、２０分かけて圧力２００Ｐａ以下にして、所定撹拌動力になった時点で復圧し、内容物をストランドの形態で抜出し、回転式カッターでペレットにした。得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度は０．３４７ｄＬ／ｇ、ガラス転移温度は１４５℃、ペレットＹＩは３６、ポリカーボネート樹脂の共重合組成ＢＨＥＰＦ／ＩＳＢ／ＰＥＧ＃１０００＝０．４４４／０．５５３／０．００３で、外観良好であった。
【０１１２】
［実施例２］
実施例1において、ＢＨＥＰＦ（ｃ）をＢＨＥＰＦ（ｅ）に変えた以外は実施例１と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度は０．３５１ｄＬ／ｇ、ガラス転移温度は１４５℃、ペレットＹＩは３７、ポリカーボネート樹脂の共重合組成ＢＨＥＰＦ／ＩＳＢ／ＰＥＧ＃１０００＝０．４４３／０．５５４／０．００３で、実施例１とほぼ同等のポリカーボネート樹脂が得られた。
【０１１３】
［比較例１］
実施例1において、ＢＨＥＰＦ（ｅ）をＢＨＥＰＦ（ａ）に変えた以外は実施例１と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度は０．２７５ｄＬ／ｇ、ガラス転移温度は１４１℃、ペレットＹＩは３８、ポリカーボネート樹脂の共重合組成ＢＨＥＰＦ／ＩＳＢ／ＰＥＧ＃１０００＝０．４３８／０．５５７／０．００５で、実施例１とほぼ同等のポリカーボネート樹脂が得られた。
【０１１４】
［比較例２］
実施例1において、ＢＨＥＰＦ（ｅ）をＢＨＥＰＦ（ｂ）に変えた以外は実施例１と同様に行った。ＢＨＥＰＦ（ｂ）をフレコンバックより投入する際に、ＢＨＥＰＦの微粉が少量飛散した。得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度は０．３４２ｄＬ／ｇ、ガラス転移温度は１４４℃、ペレットＹＩは４０、ポリカーボネート樹脂の共重合組成ＢＨＥＰＦ／ＩＳＢ／ＰＥＧ＃１０００＝０．４４１／０．５５５／０．００４であり、実施例１に比べて共重合組成が変動し、ＹＩが上昇した。
【０１１５】
［比較例３］
実施例1において、ＢＨＥＰＦ（ｅ）をＢＨＥＰＦ（ｄ）に変えた以外は実施例１と同様に行った。ＢＨＥＰＦ（ｄ）をフレコンバックより投入する際に、ＢＨＥＰＦの微粉が少量飛散した。得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度は０．３４１ｄＬ／ｇ、ガラス転移温度は１４４℃、ペレットＹＩは５５、ポリカーボネート樹脂の共重合組成ＢＨＥＰＦ／ＩＳＢ／ＰＥＧ＃１０００＝０．４４２／０．５５４／０．００４であり、実施例１に比べてＹＩが大幅に上昇した。
実施例１～２及び比較例１～３の結果を表－２に示す。
【０１１６】

【表２】

表－２	製造時	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
	配合組成	BHEPF(c)	BHEPF(e)	BHEPF(a)	BHEPF(b)	BHEPF(d)
還元粘度(ηsp/C) dL/g		0.347	0.351	0.275	0.342	0.341
ガラス転移温度 ℃		145	145	141	144	144
YI		36	37	38	40	55
共重合組成	BHEPF	0.444	0.443	0.438	0.441	0.442
	ISB	0.553	0.554	0.557	0.555	0.554
	PEG#1000	0.003	0.003	0.005	0.004	0.004
注)仕込み組成:BPEPF/ISB/PEG#1000=0.445/0.552/0.003						

【０１１７】

表－２に示すように、ＢＨＥＰＦ中に２５℃で液体である有機化合物を３５００質量ｐｐｍ以上４８００質量ｐｐｍ以下含有する実施例１～２の場合、得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度が高く、ポリマー組成は原料使用量から求められる理論組成からのずれが少なかった。加えてＹＩが低く着色の少ないポリカーボネート樹脂が得られた。

ＢＨＥＰＦ中に２５℃で液体である化合物を４８００質量ｐｐｍより多く含有する比較例１の場合、ＢＨＥＰＦがサイロ壁面に付着しやすくなり、重合反応装置（Ｉ）に投入する原料モル比率が変動するため、得られたポリカーボネート樹脂の共重合組成が大きく変動するとともに、共重合反応速度が低下した結果、得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度も低下した。

【０１１８】

一方、乾燥機を用いＢＨＥＰＦ中の２５℃で液体である有機化合物を３５００質量ｐｐｍ未満に減少させた比較例２及び３の場合、ＢＨＥＰＦが飛散しやすくなり、ポリマー組成が変動した。特に、高温長時間の乾燥により２５℃で液体である有機化合物水分を極端に減少させた比較例３の場合、ＹＩが大幅に上昇した。