

(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2005-126575

(P2005-126575A)

(43) 公開日 平成17年5月19日(2005.5.19)

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

C08G 79/02

F 1

C08G 79/02

テーマコード(参考)

4J030

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2003-364178 (P2003-364178)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成15年10月24日 (2003.10.24)	(72) 発明者	杉村 正宏 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	高西 慶次郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内
		F ターム(参考)	4J030 CB33 CC25 CD11 CE02 CE11 CG06

(54) 【発明の名称】樹脂の製造方法

## (57) 【要約】

## 【課題】

ポリホスホネート樹脂のエステル交換反応性を大幅に改善するとともに、優れた光学特性を有する樹脂の製造方法を提供する。

## 【解決手段】

ホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物と、カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物から溶融重合して得られるホスホン酸残基とカーボネート残基を有する樹脂の製造方法であって、下記式(1)～下記式(3)を満足することを特徴とする樹脂の製造方法。

$$1 \quad (a) / \{ (a) + (b) \} \quad 0.05 \quad \text{式(1)}$$

$$1.01 < \{ (c) + (d) \} / (e) \quad 1.50 \quad \text{式(2)}$$

$$(d) / (e) \quad 0.01 \quad \text{式(3)}$$

(ここで、(a)はホスホン酸残基のモル数、(b)はカーボネート残基のモル数、(c)はホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物のモル数、(d)はカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物のモル数、(e)は2価フェノールのモル数をそれぞれ示す。)

【選択図】 なし

10

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物と、カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物から溶融重合して得られるホスホン酸残基とカーボネート残基を有する樹脂の製造方法であって、下記式(1)～下記式(3)を満足することを特徴とする樹脂の製造方法。

$$1 \quad (a) / \{ (a) + (b) \} \quad 0.05 \quad \text{式(1)}$$

$$1.01 < \{ (c) + (d) \} / (e) \quad 1.50 \quad \text{式(2)}$$

$$(d) / (e) \quad 0.01 \quad \text{式(3)}$$

(ここで、(a)はホスホン酸残基のモル数、(b)はカーボネート残基のモル数、(c)はホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物のモル数、(d)はカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物のモル数、(e)は2価フェノールのモル数をそれぞれ示す。) 10

## 【請求項 2】

2価フェノールのモル量に対して0.01倍～0.5倍の範囲のモル量のカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物を重合中に留出させることを特徴とする請求項1記載の樹脂の製造方法。

## 【請求項 3】

カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と、カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物と、カーボネート残基と2価フェノール残基を有する重合体から溶融重合して得られるホスホン酸残基とカーボネート残基を有する樹脂の製造方法であって、下記式(4)～下記式(6)を満足することを特徴とする樹脂の製造方法。 20

$$1 \quad (a) / \{ (a) + (b) \} \quad 0.05 \quad \text{式(4)}$$

$$1.01 < \{ (c) + (d) + (f) \} / \{ (e) + (g) \} \quad 1.50 \quad \text{式(5)}$$

$$\{ (d) + (f) \} / \{ (e) + (g) \} \quad 0.01 \quad \text{式(6)}$$

(ここで、(a)はホスホン酸残基のモル数、(b)はカーボネート残基のモル数、(c)はホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物のモル数、(d)はカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物のモル数、(e)は2価フェノールのモル数、(f)は重合体中のカーボネート残基のモル数、(g)は重合体中の2価フェノール残基のモル数をそれぞれ示す。) 30

## 【請求項 4】

2価フェノールのモル量に対して0.01倍～0.5倍の範囲のモル量のカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物を重合中に留出させることを特徴とする請求項3記載の樹脂の製造方法。

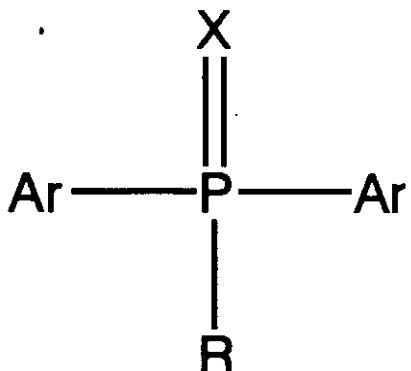
## 【請求項 5】

2価フェノール残基に対して $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル量の範囲の金属化合物を触媒として用いることを特徴とする請求項1または3記載の樹脂の製造方法。 40

## 【請求項 6】

ホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物が、下記一般式(7)

【化1】



式(7)

10

(式中、Rは炭素数1～20の炭化水素基、Xは酸素、硫黄およびセレン、Arはアリール基からそれぞれ選択される。)で示されるホスホン酸ジアリールエステルであることを特徴とする請求項1または3記載の樹脂の製造方法。 20

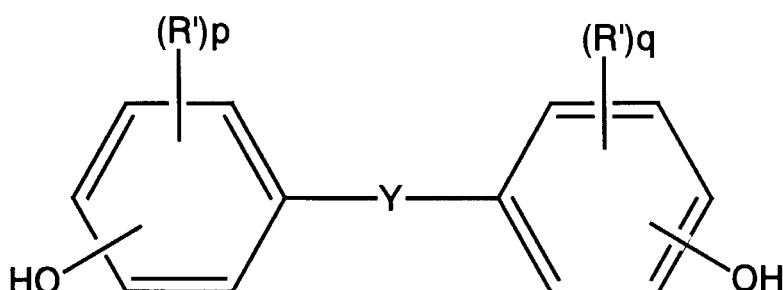
【請求項7】

カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物がジアリールカーボネートであることを特徴とする請求項1または3記載の樹脂の製造方法。

【請求項8】

2価フェノール残基を生じさせ得る化合物が、下記一般式(8)  
一般式(8)

【化2】



式8

30

(式中、 $R'$ は各々独立に水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、炭素数1～20の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、炭化水素基およびニトロ基からなる群から選ばれる。 $p$ と $q$ は $p+q=0\sim8$ の整数であり、Yは単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基、ハロ置換アルキレン基、ハロ置換アルキリデン基、フェニルアルキリデン基、カルボニル基、脂肪族ホスフィンオキシド基、芳香族ホスフィンオキシド基、アルキルシラン基、ジアルキルシラン基、フルオレン基、分岐鎖含有アルキリデン基および分岐鎖含有シクロアルキリデン基からなる群から選ばれる。)で示される2価フェノールであることを特徴とする請求項1または3記載の樹脂の製造方法。 40

50

**【請求項 9】**

金属化合物がアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物であることを特徴とする請求項 5 記載の樹脂の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリホスホネート樹脂のエステル交換溶融重合反応においてエステル交換反応性を大幅に改善した樹脂の製造方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

無色透明材料は、光学レンズ、機能性光学フィルムあるいはディスク基板など、その多様な用途に応じて種々の材料が適用されているが、近年、ヘルスケアやエレクトロニクスなどの急速な発展に伴い、材料自体に要求される機能・性能もますます精密かつ優れたものとなってきた。

**【0003】**

光学用材料の代表的なヘルスケア用途として眼鏡レンズが挙げられるが、この眼鏡レンズについては薄型化、軽量化あるいはファッショナビリティ等の観点から活発な材料開発が行われており、現在では耐衝撃性と軽量性等の利点から、市場の 90 % は樹脂レンズが占めるようになっている。

**【0004】**

従来の眼鏡レンズ用樹脂は、CR39、アクリルおよびウレタンの 3 つの樹脂に大別され、低分散と高屈折を目指して多くの樹脂が開発実用化されている。これらの樹脂はすべて熱硬化性であるため、光学レンズへの成形は注型重合方法が用いられるが、この方法は重合時間が長く、その後のアニーリングプロセスなど、製造コストが高いという問題点がある。一方、ポリカーボネートのような熱可塑性樹脂をレンズに適用すれば、成形性がよく、熱硬化性樹脂に比べ格段にレンズ製造コストを安くできるという利点があるが、ポリカーボネート樹脂は、屈折率が低いため（1.58）視力矯正眼鏡用途としての性能は不十分である。また、ポリカーボネート樹脂以上の屈折率を有する熱可塑性樹脂も数多く知られているが、高分散性および着色性等の問題があり、光学レンズ用途には適用するには問題があった。

**【0005】**

本発明者らは、高屈折率でかつ低分散な熱可塑性樹脂を見出すべく鋭意検討した結果、5 個のリン原子を有する構造、中でもホスホン酸構造をポリマーの主鎖に導入することによって、無色透明で高屈折であり、しかも低分散な熱可塑性樹脂が得られることを見いだしている（特許文献 1 参照）。

**【0006】**

ポリホスホネート系ポリマーの一般的な製造方法としては、大きくわけると 2 系統にわけられ、例えば、酸ハライドと 2 倍のフェノールを有機溶剤中で反応させる溶液重合法（A. Conix, Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959)、特公昭 37-5599 号公報）や、水と相溶しない有機溶剤に溶解せしめた 2 倍の酸ハライドとアルカリ水溶液に溶解せしめた 2 倍のフェノールとを混合する界面重合法（W. M. Eareckson, J. Poly. Sci., XL 399 (1959)、および特公昭 40-1959 号公報）等の溶液重合系の製造方法と、例えば、酸ハライドと 2 倍のフェノールを塩化マグネシウム等の触媒存在下で加熱する方法や、2 倍の酸と 2 倍のフェノールとフェニルホスホン酸エステルを触媒存在下で加熱する方法等の溶融重合系の製造方法である。

**【0007】**

これらのうち溶液重合系の製造方法は、ホスゲンやトリホスゲンなどのホスゲン系化合物やホスホン酸クロライドを直接反応させる方法であり、重合度を上げやすいという利点がある。しかしながらその反面、水洗・再沈・乾燥などの工程があるため製造プロセスとして見ると煩雑である。また、ホスゲンやジクロロメタンなどの毒性の高い物質を使用す

10

20

30

40

50

ことから近年改良が求められるようになっている。

【0008】

一方、溶融重合系の製造方法は、エステル交換法、脱水重縮合法および脱塩酸重縮合法などの溶媒を用いない方法であり、水洗・再沈・乾燥などの工程が不要のためプロセスとして見るにシンプルなことが特徴である。また、ホスゲンやジクロロメタンなどの毒性の高い物質を使用しないことから環境面から見てもクリーンな方法である。最近では例えばポリカーボネートなどの重合も溶液系から溶融系にシフトしてきている。

【0009】

これらのうち脱水重縮合法は、ホスホン酸と2価フェノールを直接反応させる方法であるが、酸による2価フェノールの分解反応が進行するため実用的でない。また、脱塩酸縮合は、ホスホン酸クロライドと2価フェノールを直接反応させる方法であるが、塩酸を留去させるため腐食が大きな問題となる。エステル交換法は、ホスホン酸反エステルと2価フェノールを直接反応させる方法で、マイルドな方法ではあるがなかなか反応活性の高い触媒は見いだされていなかった。

【0010】

エステル交換による溶融重合では、例えば、塩化マグネシウムを重合触媒に用いる方法(H.W.Coover,U.S.P.2,682,522)や酢酸亜鉛を触媒に用いる方法(S.Manfred,E.P.77488)が報告されている。しかしながら、塩化マグネシウムを触媒に用いた場合は、触媒に用いた塩化マグネシウムが析出してポリマーが白濁しやすいという問題があった。また、酢酸亜鉛を触媒に用いた場合は、触媒の反応活性が低いことから反応温度を290以上に設定する必要があり、そのため原料の2価フェノールが熱分解して重合度が上がりにくいという問題があった。以上のように、エステル交換法では反応活性の満足するものはなかった。

【特許文献1】特開2002-167440号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

そこで本発明は、ホスホン酸エステルのエステル交換性を改善するとともに、優れた光学特性を有する樹脂の製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の樹脂の製造方法は、ホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物と、カーボネート残基を生じさせうるエステル化合物と、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物から溶融重合して得られるホスホン酸残基とカーボネート残基を有する樹脂の製造方法であって、下記式(1)～下記式(3)を満足することを特徴とする樹脂の製造方法である。

【0013】

$$1 \cdot (a) / \{ (a) + (b) \} = 0.05 \quad \text{式(1)}$$

$$1.01 < \{ (c) + (d) \} / (e) = 1.50 \quad \text{式(2)}$$

$$(d) / (e) = 0.01 \quad \text{式(3)}$$

(ここで、(a)はホスホン酸残基のモル数、(b)はカーボネート残基のモル数、(c)はホスホン酸残基を生じさせうるエステル化合物のモル数、(d)はカーボネート残基を生じさせうるエステル化合物のモル数、(e)は2価フェノールのモル数をそれぞれ示す。)

本発明の樹脂の製造方法の他の態様は、カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と、カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物と、カーボネート残基と2価フェノール残基を有する重合体から溶融重合して得られるホスホン酸残基とカーボネート残基を有する樹脂の製造方法であって、下記式(4)～下記式(6)を満足することを特徴とする樹脂の製造方法。

【0014】

10

20

30

40

50

$$1 \cdot (a) / \{ (a) + (b) \} = 0.05 \quad \text{式(4)}$$

$$1.01 < \{ (c) + (d) + (f) \} / \{ (e) + (g) \} = 1.50 \quad \text{式(5)}$$

$$\{ (d) + (f) \} / \{ (e) + (g) \} = 0.01 \quad \text{式(6)}$$

(ここで、(a)はホスホン酸残基のモル数、(b)はカーボネート残基のモル数、(c)はホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物のモル数、(d)はカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物のモル数、(e)は2価フェノールのモル数、(f)は重合体中のカーボネート残基のモル数、(g)は重合体中の2価フェノール残基のモル数をそれぞれ示す。)

また、本発明の好ましい形態によれば、上記2価フェノールのモル量に対して0.01倍～0.5倍の範囲のモル量のカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物を重合中に留出させることが好ましい。

#### 【0015】

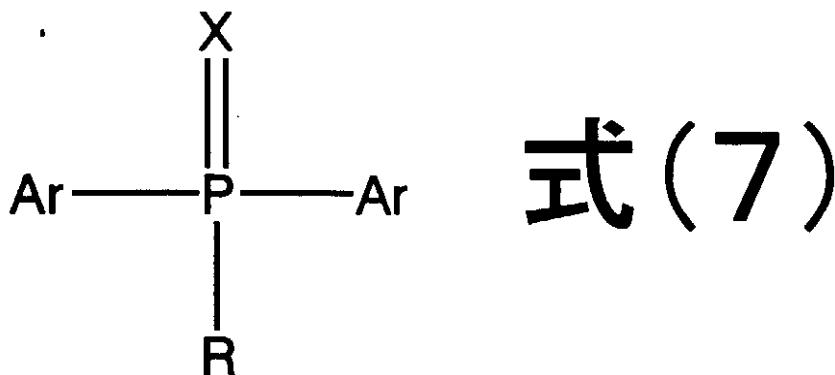
また、本発明の好ましい形態によれば、上記2価フェノール残基に対して $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル量の範囲の金属化合物を触媒として用いることが好ましい。

#### 【0016】

また、本発明の好ましい形態によれば、上記のホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物が、下記一般式(7)

#### 【0017】

#### 【化1】



(式中、Rは炭素数1～20の炭化水素基、Xは酸素、硫黄およびセレン、Arはアリール基からそれぞれ選択される。)で示されるホスホン酸ジアリールエステルであることが好ましい。

#### 【0018】

また、本発明の好ましい形態によれば、上記のカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物が、ジアリールカーボネートであることが好ましい。

#### 【0019】

また、本発明の好ましい形態によれば、上記2価フェノール残基を生じさせ得る化合物が下記一般式(8)

#### 一般式(8)

#### 【0020】

10

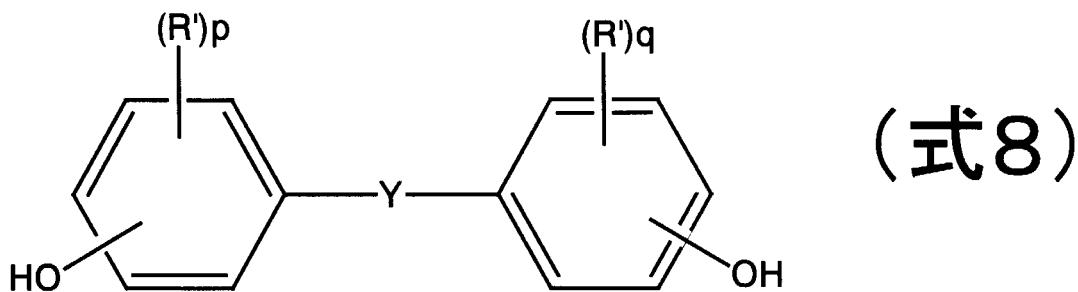
20

30

40

50

【化2】



10

20

30

40

50

(式中、R'は各々独立に水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、炭素数1～20の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、炭化水素基およびニトロ基からなる群から選ばれる。pとqはp+q=0～8の整数であり、Yは単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基、ハロ置換アルキレン基、ハロ置換アルキリデン基、フェニルアルキリデン基、カルボニル基、脂肪族ホスフィンオキシド基、芳香族ホスフィンオキシド基、アルキルシラン基、ジアルキルシラン基、フルオレン基、分岐鎖含有アルキリデン基および分岐鎖含有シクロアルキリデン基からなる群から選ばれる。)で示される2価フェノールであることが好ましい。

## 【0021】

また、本発明により好ましい形態によれば、上記金属化合物がアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物であることが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0022】

本発明によれば、ホスホン酸エステルのエステル交換性を改善するとともに、優れた光学特性を有する樹脂が得られる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0023】

本発明者らは、鋭意検討してホスホン酸エステルのエステル交換性を追及した結果、次のような知見を得るに至った。すなわち、

(1) ホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物と2価フェノール残基を生じさせ得る化合物のみの溶融重合系では290℃以上の温度に加熱するとエステル交換反応が進行するが、同時に2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の分解反応が進行することがわかった。また、反応温度を下げるとき、未反応のホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物の留出量も増えることがわかった。

(2) ホスホン酸残基を生じさせうるエステル化合物と2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の溶融重合系に、過剰モル数のカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物を添加することで、260℃以下の温度においてもホスホン酸エステルのエステル交換反応の進行することがわかった。また、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の分解反応を抑制できることがわかった。

(3) 過剰モル数のカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物は、重合中に留出することがわかった。

(4) カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物は、ホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物よりエステル交換温度が低く、反応性が高いことがわかった。

## 【0024】

本発明者らは、これらの知見から、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物を、一旦カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と反応させカーボネート化させてから、ホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物とエステル交換させホスホネート化させる

ことで、より高い反応活性が得られることを見いだした。これにより、反応温度を低くするとともに2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の分解反応を抑制し、樹脂の重合度も上げることができた。

【0025】

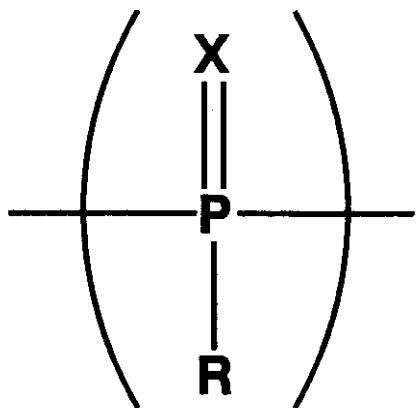
本発明の樹脂の製造方法により得られる樹脂において、下記式(1)

$$1 \quad (a) / \{ (a) + (b) \} = 0.05 \quad \text{式(1)}$$

[式中、(a)はホスホン酸残基、(b)はカーボネート残基のモル数をそれぞれ表す。]は、ホスホン酸残基の共重合分率を表す式であり、すなわち、式中(a)は下記一般式(9)

【0026】

【化3】



式(9)

10

20

30

[式中、Rは有機基、Xは酸素、硫黄、セレンあるいは非共有電子対を表し、樹脂中にR1あるいはXの異なるホスホン酸残基を2種以上含んでもよい。]に示すホスホン酸残基のモル数であり、式中(b)はカーボネート残基のモル数を示す。上記式(1)で示されるホスホン酸残基のモル分率が0.05未満である場合には、ポリマーの高屈折性が発現し難い。さらに、ホスホン酸残基のモル分率 $\{ (a) / \{ (a) + (b) \} \}$ の値は、好ましくは0.25以上であり、より好ましくは0.5以上であり、更に好ましくは0.75以上である。

【0027】

その分子量は、力学特性的に15,000以上が好ましく、より好ましくは50,000以上、更に好ましくは80,000以上である。

【0028】

以下、本発明の樹脂の製造方法について具体的に述べる。

【0029】

本発明で用いられる上記一般式(7)で示されるホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物のリン原子上の置換基Rの具体例としては、フェニル、ハロ置換フェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、エチル、イソプロピル、シクロアルキル、ビニル、アリル、ベンジル、アミノアルキル、ヒドロキシアルキル、ハロ置換アルキルおよびアルキルカルファイド基等が挙げられる。このようなホスホン酸残基を構成するホスホン酸を具体的に例示すると、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、n-プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、n-ブチルホスホン酸、イソブチルホスホン酸、t-ブチルホスホン酸、n-ペンチルホスホン酸、ネオペンチルホスホン酸、シクロヘキシリホスホン酸、ベンジルホスホン酸、クロロメチルホスホン酸、ジクロロメチルホスホン酸、プロモメチルホスホン酸、ジブロモメチルホスホン酸、2-クロロエチルホスホン酸、1,2-ジ

40

50

クロロエチルホスホン酸、2-ブロモエチルホスホン酸、1,2-ジブロモエチルホスホン酸、3-クロロプロピルホスホン酸、2,3-ジクロロプロピルホスホン酸3-ブロモプロピルホスホン酸、2,3-ジブロモプロピルホスホン酸、2-クロロ-1-メチルエチルホスホン酸、1,2-ジクロロ-1-メチルエチルホスホン酸、2-ブロモ-1-メチルエチルホスホン酸、1,2-ジブロモ-1-メチルエチルホスホン酸、4-クロロブチルホスホン酸、3,4-ジクロロブチルホスホン酸、4-ブロモブチルホスホン酸、3,4-ジブロモブチルホスホン酸、3-クロロ-1-メチルプロピルホスホン酸、2,3-ジクロロ-1-メチルプロピルホスホン酸、3-ブロモ-1メチルプロピルホスホン酸、2,3-ジブロモ-1-メチルホスホン酸、1-クロロメチルプロピルホスホン酸、1-クロロ-1-メチルプロピルホスホン酸、1-ブロモメチルプロピルホスホン酸、1-ブロモ-1-メチルプロピルホスホン酸、5-クロロベンチルホスホン酸、4,5-ジクロロベンチルホスホン酸、5-ブロモベンチルホスホン酸、4,5-ジブロモベンチルホスホン酸、1-ヒドロキシメチルホスホン酸、2-ヒドロキシエチルホスホン酸、3-ヒドロキシプロピルホスホン酸、4-ヒドロキシブチルホスホン酸、5-ヒドロキシベンチルホスホン酸、1-アミノメチルホスホン酸、2-アミノエチルホスホン酸、3-アミノプロピルホスホン酸、4-アミノブチルホスホン酸、5-アミノベンチルホスホン酸、メチルチオメチルホスホン酸、メチルチオエチルホスホン酸、メチルチオプロピルホスホン酸、メチルチオブチルホスホン酸、エチルチオメチルホスホン酸、エチルチオエチルホスホン酸、エチルチオプロピルホスホン酸、ブチルチオメチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、4-クロロフェニルホスホン酸、3,4-ジクロロフェニルホスホン酸、3,5-ジクロロフェニルホスホン酸、4-ブロモフェニルホスホン酸、3,4-ブロモフェニルホスホン酸、3,5-ブロモフェニルホスホン酸、4-メトキシフェニルホスホン酸、3,4-ジメトキシフェニルホスホン酸、1-ナフチルホスホン酸、2-ナフチルホスホン酸、5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフチルホスホン酸、5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフチルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、4-ブロモフェニルメチルホスホン酸、3,5-ジブロモフェニルメチルホスホン酸、2-フェニルエチルホスホン酸、2-(4-ブロモフェニル)エチルホスホン酸、2-(3,4-ジブロモフェニル)エチルホスホン酸、3-フェニルプロピルホスホン酸、3-(4-ブロモフェニル)プロピルホスホン酸、3-(3,4-ジブロモフェニル)プロピルホスホン酸、3-(3,5-ジブロモフェニル)プロピルホスホン酸、4-フェニルブチルホスホン酸、4-(4-ブロモフェニル)ブチルホスホン酸、4-(3,4-ジブロモフェニル)ブチルホスホン酸、4-(3,5-ジブロモフェニル)ブチルホスホン酸、2-ピリジルホスホン酸、3-ピリジルホスホン酸、4-ピリジルホスホン酸、1-ピロリジノメチルホスホン酸、1-ピロリジノエチルホスホン酸、1-ピロリジノプロピルホスホン酸、1-ピロリジノブチルホスホン酸、ピロール-1-ホスホン酸、ピロール-2-ホスホン酸、ピロール-3-ホスホン酸、チオフェン-2-ホスホン酸、チオフェン-3-ホスホン酸、ジチアン-2-ホスホン酸、トリチアン-2-ホスホン酸、フラン-2-ホスホン酸、フラン-3-ホスホン酸、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸、2-ノルボルニルホスホン酸およびビシクロ[2,2,2]オクチルホスホン酸などのエステルが挙げられ、また、これらのリン原子に2重結合で結合している酸素原子が硫黄原子に置換されたチオホスホン酸も同様に挙げられる。これらは1種類でも、複数種含まれていてもよい。

## 【0030】

また、上記一般式(7)で示される化合物のエステルの好ましい具体例としては、エステル基部位がフェニル、ハロ置換フェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、エチル、イソプロピル、シクロアルキル、ビニル、アリル、ベンジル、アミノアルキル、ヒドロキシアルキル、ハロ置換アルキルおよびアルキルサルファイド基等のものが挙げられ、これらは単一でもの混合体でもかまわない。これらのエステル基の中でも、アリール基がより好ましく、より系外に留去させやすいという観点からフェニル基が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

さらに、これらホスホン酸残基については、それぞれ対応する3価のリン官能基であるホスホナイト残基に一部置き換えてよい(X=非共有電子対)。これにより樹脂の耐酸化性を付与することができる。ホスホン酸残基をホスホナイト残基に一部置き換えた場合、上記式(3)における、[(a)/{(a)+(b)}]のなかの(a)にその置換されたホスホナイト残基を含むものとするが、光学特性等の特性安定性を考慮すると、その置換比率は50%以下が好ましく、より好ましくは25%以下、さらに好ましくは10%以下である。

【 0 0 3 2 】

本発明で用いられる上記カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物の具体例としては、エステル基部位がフェニル、ハロ置換フェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、エチル、イソプロピル、シクロアルキル、ビニル、アリル、ベンジル、アミノアルキル、ヒドロキシアルキル、ハロ置換アルキルおよびアルキルサルファイド基等のカーボネートが挙げられ、これらは単一でもの混合体でもかまわない。これらのエステル基の中でも、アリール基がより好ましく、より系外に留去させやすいという観点からフェニル基が特に好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明で用いられる上記一般式(8)で表される2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の具体例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロオクタノン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビスフェノールフローレン、1,1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2-メチルプロパン、4,4'-[1,4-フェニレン-ビス(2-プロピリデン)]-ビス(2-メチルフェノール)、1,1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチル-ブタン、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(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、テルペンジフェノール、1,1-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2-メチルプロパン、1,1-ビス(3-シクロヘキシリ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5,5-テトラメチル-シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,4-トリメチル-シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチル-5-エチル-シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチル-5-トリメチル-シクロペンタン、1,1-ビス(3,5-ジメチル-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、1,1-ビス(3,5-ジフェニル-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、1,1-ビス(3-メチル-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、1,1-ビス(3-フェニル-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、1,1-ビス(3,5-ジクロロ-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、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよび1,1-ビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン等が挙げられ、これらは1種類でも、複数種含まれていてもよい。これら2価フェノール残基を生じさせ得る化合物は、得られる

10

20

30

40

50

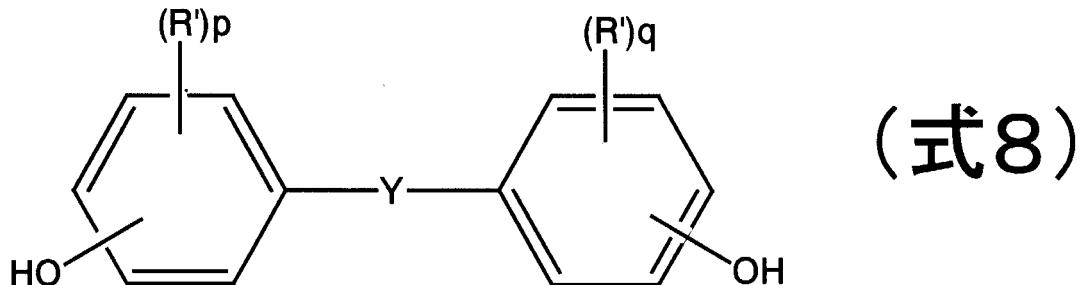
ポリマーの性能に応じて用いることができる。

【0034】

これら2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の中でも光学特性および力学特性的には、下記一般式(8)

【0035】

【化4】



10

20

30

40

50

[式中、R'は各々独立に水素原子、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、炭素数1~20の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子およびニトロ基からなる群から選ばれる。p、qはp+q=0~8の整数。Yは分岐鎖含有アルキリデン基、シクロアルキリデン基および分岐鎖含有シクロアルキリデン基からなる群から選ばれる。樹脂中にR'あるいはYの異なる2価フェノール残基を2種以上含んでもよい。]で示されるYが、分岐鎖含有アルキリデン基、シクロアルキリデン基および分岐鎖含有シクロアルキリデン基であることが特に好適であり、特に好ましくは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)-4-メチルシクロヘキサン、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ン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタンおよび1,1-ビス(4-ヒドロキシル)シクロドデカンである。

【0036】

本発明で用いられるカーボネート残基と2価フェノール残基を有する重合体の具体例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロオクタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2-メチルプロパン、4,4'--[1,4-フェニレン-ビス(2-プロピリデン)]-ビス(2-メチルフェノール)、1,1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチル-ブタン、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(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、テルペンジフェノール、1,1-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2-メチルプロパン、1,1-ビス(3-シクロヘキシリ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-テトラメチル-シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,4-トリメチル-シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)

) - 3 , 3 - ジメチル - 5 - エチル - シクロヘキサン、1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 3 , 3 , 5 - トリメチル - シクロ pentan 、1 , 1 - ビス ( 3 , 5 - ジメチル - 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、1 , 1 - ビス ( 3 , 5 - ジフェニル - 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、1 , 1 - ビス ( 3 - メチル - 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、1 , 1 - ビス ( 3 - フェニル - 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、1 , 1 - ビス ( 3 , 5 - ジクロロ - 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、9 , 9 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) フルオレン、9 , 9 - ビス ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) フルオレンおよび1 , 1 - ビス ( 3 , 5 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシフェニル ) - 3 , 3 , 5 - トリメチル - シクロヘキサン等の1種または複数から重合されるポリカーボネートのことである。これら2価フェノール残基を生じさせ得る化合物は、得られるポリマーの性能に応じて用いることができる。また、重合体は、一般的な溶液重合法でも溶融重合法で得てもかまわない。

## 【0037】

また、ジヒドロキシベンゼンを本発明の効果が損なわれない範囲で用いることができる。これらジヒドロキシベンゼンとしては、レゾルシノール、ハイドロキノンおよび1 , 2 - ジヒドロキシベンゼン等が挙げられ、これらは1種類でも、複数種含まれていてもよい。

## 【0038】

また、本発明の樹脂の製造方法で得られる樹脂は、必ずしも直鎖状である必要はなく、得られるポリマーの性能に応じて多価フェノール残基を生じさせ得る化合物を共重合することができる。このような多価フェノール残基を生じさせ得る化合物を具体的に例示すると、トリス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) メタン、4 , 4 ' - [ 1 - [ 4 - [ 1 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - メチルエチル ] フェニル ] エチリデン ] ビスフェノール、2 , 3 , 4 , 4 ' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、4 - [ ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 2 - メトキシフェノール、トリス ( 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メタン、4 - [ ビス ( 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 2 - メトキシフェノール、4 - [ ビス ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 2 - メトキシフェノール、4 - [ ビス ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) メチル ] - 4 - メチルフェノール、4 - [ ビス ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 1 , 2 - ジヒドロキシベンゼン、2 - [ ビス ( 2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - シクロヘキシルフェニル ) メチル ] - フェノール、4 - [ ビス ( 2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - シクロヘキシルフェニル ) メチル ] - 1 , 2 - ジヒドロキシベンゼン、4 - メチルフェニル - 1 , 2 , 3 - トリヒドロキシベンゼン、4 - [ ( 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 1 , 2 , 3 - トリヒドロキシベンゼン、4 - [ 1 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - メチル - エチル ] - 1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、4 - [ ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 1 , 2 , 3 - トリヒドロキシベンゼン、1 , 4 - ビス [ 1 - ビス ( 3 , 4 - ジヒドロキシフェニル ) - 1 - メチル - エチル ] ベンゼン、1 , 4 - ビス [ 1 - ビス ( 2 , 3 , 4 - トリヒドロキシフェニル ) - 1 - メチル - エチル ] ベンゼン、2 , 4 - ビス [ ( 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、2 - [ ビス ( 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] フェノール、4 - [ ビス ( 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] フェノール、2 - [ ビス ( 2 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] フェノール、4 - [ ビス ( 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] フェノール、4 - [ ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 1 , 2 - ジヒドロキシベンゼン、4 - [ ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 2 - エトキシフェノール、2 - [ ビス ( 2 , 3 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル )

10

20

30

40

50

ル)メチル]フェノール、4-[ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、3-[ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、2-[ビス(2-ヒドロキシ-3,6-ジメチルフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(2-ヒドロキシ-3,6-ジメチルフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-2-メトキシフェノール、3,6-[ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1,2-ジヒドロキシベンゼン、4,6-[ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、2-[ビス(2,3,6-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、2-[ビス(2,3,5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、3-[ビス(2,3,5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(2,3,5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(2,3,5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1,2-ジヒドロキシベンゼン、3-[ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチル]-2-メトキシフェノール、2,4,6-[トリス(4-ヒドロキシフェニルメチル)-1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,1,2,2-テトラ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2,2-テトラ(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,4-[ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル]ベンゼン、1,4-ジ[ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]ベンゼン、4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]アニリン、(2,4-ジヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2-[ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノールおよび1,3,3-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ブタン等が挙げられ、これらは1種類でも、複数種含まれていてもよい。

## 【0039】

本発明においては、ホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物と、カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物が、下記式(2)と下記式(3)

$$1.01 < \{ (c) + (d) \} / (e) \quad 1.50 \quad \text{式(2)}$$

$$(d) / (e) \quad 0.01 \quad \text{式(3)}$$

[式中、(c)はホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物のモル数、(d)はカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物のモル数、(e)は2価フェノールのモル数をそれぞれ表す。]の関係を満たすことで、高い反応活性を達成できる。

## 【0040】

上記式(2)で示されるホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物とカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物の合計のモル数と2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の比率が、1.01未満では、高分子量の樹脂を得にくい。また、その比率が1.50より大きいと、留出物量が多くなるとともに重合度も上がりにくくなる。さらに、ホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物とカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物の合計のモル数と2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の比率 $\{ (c) + (d) \} / (e) \}$ の値は、好ましくは1.05~1.30であり、より好ましくは1.10~1.20の範囲である。

## 【0041】

上記式(3)で示されるカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の比率が0.01未満では、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の添加効果が発現しない。さらに、カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の比率 $(d) / (e) \}$ は、0.05以上が好ましく、より好ましくは0.10以上である。

10

20

30

40

50

## 【0042】

本発明においては、ホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物と、カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物と、カーボネート残基と2価フェノール残基を有する重合体が、下記式(5)と下記式(6)

$$1.01 < \{ (c) + (d) + (f) \} / \{ (e) + (g) \} \quad 1.50 \quad \text{式(5)}$$

$$\{ (d) + (f) \} / \{ (e) + (g) \} \quad 0.01 \quad \text{式(6)}$$

[式中、(c)はホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物のモル数、(d)はカーボネート残基を生じさせうるエステル化合物のモル数、(e)は2価フェノールのモル数、(f)は重合体中のカーボネート残基のモル数、(g)は重合体中の2価フェノール残基のモル数をそれぞれ表す。]の関係を満たすことで、高い反応活性を達成することができる。

## 【0043】

上記式(5)で示されるホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物とカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と重合体中のカーボネート残基の合計のモル数と2価フェノール残基を生じさせ得る化合物と重合体中の2価フェノール残基の合計のモル数の比率が1.01未満では、高分子量の樹脂を得にくい。また、その比率が1.50より大きいと留出物量が多くなるとともに重合度も上がりにくくなる。さらに、ホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物とカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と重合体中のカーボネート残基の合計のモル数と2価フェノール残基を生じさせ得る化合物と重合体中の2価フェノール残基の合計のモル数の比率 $\{ (c) + (d) + (f) \} / \{ (e) + (g) \}$ の値は、好ましくは1.05~1.30であり、より好ましくは1.10~1.20の範囲である。

## 【0044】

上記式(6)で示されるカーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と重合体中のカーボネート残基の合計のモル数と2価フェノール残基を生じさせ得る化合物と重合体中の2価フェノール残基の合計のモル数の比率が0.01未満では、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の添加効果が発現しない。さらに、カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物と重合体中のカーボネート残基の合計のモル数と2価フェノール残基を生じさせ得る化合物と重合体中の2価フェノール残基の合計のモル数の比率 $\{ (d) + (f) \} / \{ (e) + (g) \}$ は、0.05以上が好ましく、より好ましくは0.10以上である。

## 【0045】

本発明において触媒として用いられる金属化合物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、亜鉛、カドミウム、水銀、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、錫、鉛、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネシウム、レニウム、鉄、ルテニウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金の単体または水酸化物、炭酸、酢酸や安息香酸などの有機酸塩、フェノール塩、リン酸塩、水素化物および塩化物等が挙げられ、これらの中でも、アルカリ金属とアルカリ土類金属化合物がより好ましい。

## 【0046】

上記のアルカリ金属化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムの単体または水酸化物、炭酸、酢酸や安息香酸などの有機酸塩、フェノール塩、リン酸塩、水素化物であり、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、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、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、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、ステアリン酸リチウム、水素化硼素ナトリウム、水素化硼素カリウム、水素化硼素リチウム、フェニル化硼素ナトリウム、安息香酸ナト

10

20

30

40

50

リウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素ニナトリウム、リン酸水素ニカリウム、リン酸水素ニリチウム、各種ビスフェノールのナトリウム塩、各種フェノールのカリウム塩、各種フェノールのリチウム塩、水酸化セシウム、炭酸水素セシウム、炭酸セシウム、酢酸セシウム、ステアリン酸セシウム、水素化硼素セシウム、安息香酸セシウム、リン酸水素ニセシウムおよび各種フェノールのセシウム塩などが挙げられる。これらの化合物は、無水物でも含水物でもかまわない。

## 【0047】

上記のアルカリ土類金属化合物としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの単体または水酸化物、炭酸、酢酸や安息香酸などの有機酸塩、フェノール塩、リン酸塩、水素化物、酸化物であり、具体的には、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およびステアリンストロンチウムなどが挙げられる。これらの化合物は、無水物でも含水物でもかまわない。

## 【0048】

上記のような金属化合物は、単独あるいは組み合わせて用いることができる。このような金属化合物は、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物1モルに対して好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$ モル、さらに好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 8 \times 10^{-7}$ モルの範囲の量で用いられる。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル以下の範囲であると、重合活性を高く維持できるとともに、得られる樹脂の性質に悪影響を及ぼさない量で酸性化合物（後述する）を添加して、これら化合物が示す塩基性を充分に中和するあるいは弱めることができ、色相、耐熱性、耐水性および耐候性に優れ、かつ長時間の溶融安定性に優れた樹脂が得られる。

## 【0049】

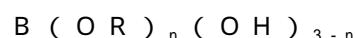
本発明では、触媒として、上記のようなアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物とともに、塩基性化合物および／またはホウ酸化合物を用いることができる。

## 【0050】

このような塩基性化合物としては、例えば、高温で易分解性あるいは揮発性の含窒素塩基性化合物が挙げられ、具体的には、以下のような化合物を挙げることができる。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Me}_4\text{NOH}$ )、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Et}_4\text{NOH}$ )、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ )、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド ( $- \text{CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$ )などのアルキル、アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロオキシド類、トリメチルアミン、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などの三級アミン類、 $\text{R}_2\text{NH}$ （式中Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである）で示される二級アミン類、 $\text{RNH}_2$ （式中Rは上記と同じである）で示される一級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、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 ( $\text{Me}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド ( $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート ( $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ )、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート ( $\text{Me}_4\text{NBPh}_4$ )などの塩基性塩。これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、特に金属不純物の少ない電子用テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が好ましく用いられる。

## 【0051】

また、ホウ酸化合物としては、ホウ酸およびホウ酸エステルなどを挙げることができる。ホウ酸エステルとしては、下記一般式で示されるホウ酸エステルが好適に用いられる。



10

20

30

40

50

[式中、Rはメチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基などであり、nは1、2または3である。]

このようなホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリルおよびホウ酸トリナフチルなどが挙げられる。

#### 【0052】

上記のような含窒素塩基性化合物が用いられるときは、含窒素塩基性化合物は、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物1モルに対して、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル以下、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲の量で用いられる。含窒素塩基性化合物を2価フェノール残基を生じさせ得る化合物1モルに対して $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの範囲の量で用いると、エステル交換反応と重合反応が十分な速度で進行し、さらに色相、耐熱性および耐水性などに優れた樹脂が得られる点で好ましい。

#### 【0053】

また、ホウ酸またはホウ酸エステルが用いられるときは、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物1モルに対して、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、さらに好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲の量で用いられる。ホウ酸またはホウ酸エステルの使用量が、2価フェノール残基を生じさせ得る化合物1モルに対して $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの範囲の量で用いられると、熱老化後に分子量の低下を起こしにくく、さらに色相、耐熱性および耐水性に優れた樹脂が得られる点で好ましい。

#### 【0054】

その他、分子量を調節することを目的として、重合時に一官能の物質を添加して行うことができる。ここで言う分子量調節剤として用いられる一官能物質としては、フェノール、クレゾール、p-tert-ブチルフェノール等の一価フェノール類、安息香酸クロライド、メタンスルホニルクロライドおよびフェニルクロロメート等の一価酸クロライド類が挙げられる。

#### 【0055】

本発明におけるホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物と、カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物および2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の溶融重合反応は、具体的には、第1段目の反応を好ましくは80～250、より好ましくは100～230、さらに好ましくは120～200の範囲の温度で、好ましくは0.1～5時間、より好ましくは0～4時間、さらに好ましくは0.25～3の範囲の時間常圧で反応させる。次いで、反応系を好ましくは220～280、より好ましくは225～270、さらに好ましくは230～260の範囲の温度で、好ましくは1～5時間、より好ましくは1～4時間、さらに好ましくは1～3の範囲の時間常圧で反応させる。その後、反応系を減圧にしながら反応温度を高めてエステル交換反応を行い、最終的には1mHg以下の減圧下で240～350の範囲の温度でエステル交換重合反応を行う。この反応際して、常圧時にはフェノールのみが系外に留出するが、減圧にすることで過剰に添加した量に相当するカーボネート残基を生じさせうるエステル化合物が系外に留出する。

#### 【0056】

上記のようなホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物と、カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物および2価フェノール残基を生じさせ得る化合物の溶融重合反応は、連続式で行ってもよくまたバッチ式で行ってもよい。また上記の反応を行うように際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であってもよい。

#### 【0057】

なお、反応時においては、反応装置内を不活性ガスでバージしておくことで色調劣化を抑制することができる。また、ホスホン酸残基を生じさせ得るエステル化合物と、カーボネート残基を生じさせ得るエステル化合物および2価フェノール残基を生じさせ得る化合物を反応装置に仕込むときも、不活性ガスでバージすることで色調劣化を抑制することが

10

20

30

40

50

できる。

【0058】

本発明により得られた樹脂に、酸性化合物および必要に応じてエポキシ化合物を添加することが好ましい。

【0059】

本発明で用いられる酸性化合物は、触媒として用いられた金属化合物を中和することができれば、ルイス酸化合物であってもブレンステッド酸化合物あるいはイオウ原子を含む強酸のエステルであってもよい。

【0060】

また、特にブレンステッド酸化合物は、25の温度で水溶液中でのpKaが好ましくは5以下、より好ましくは3以下である。このようなpKa値を示す酸性化合物を用いることにより、触媒として用いた金属化合物を中和することができ、得られる樹脂を安定化させることができるという利点がある。10

【0061】

ルイス酸化合物としては、具体的には、ホウ酸亜鉛、リン酸ホウ素などのホウ素化合物、 $B(OCH_3)_3$ 、 $B(OEt)_3$ 、 $B(OPh)_3$ などのホウ酸エステル、ステアリン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウムなどのアルミニウム化合物、炭酸ジルコニウム、アルコキシドジルコニウム、ヒドロキシカルボン酸ジルコニウムなどのジルコニウム化合物、リン化ガリウム、アンチモン化ガリウムなどのガリウム化合物、酸化ゲルマニウム、有機ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物、テトラおよびヘキサオルガノスズ、 $PhOSn(Bu)_2OSn(Bu)_2OPh$ などのスズ化合物、酸化アンチモン、アルキルアンチモンなどのアンチモン化合物、酸化ビスマス、アルキルビスマスなどのビスマス化合物、 $(CH_3COO)_2Zn$ 、ステアリン酸亜鉛などの亜鉛化合物、アルコキシチタンおよび酸化チタンなどのチタン化合物などを挙げることができる。なお、上記化学式中、Phはフェニル基、Etはエチル基、Buはブチル基をそれぞれ表わす。また、ブレンステッド酸化合物としては、具体的には、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、ホウ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、亜硫酸、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン12酸、L-アスコルビン酸、アスパラギン酸、安息香酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、グルタミン酸、サリチル酸、ニコチン酸、フマル酸、マレイン酸、シュウ酸、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸およびベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレンおよびアクリル酸メチル-スルホン化スチレン共重合体などのスルホン酸類の化合物等を挙げができる。20

【0062】

イオウ原子を含む酸のエステルとしては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、p-トルエンスルホン酸のメチル、エチル、ブチル、オクチルあるいはフェニルエステル、ベンゼンスルホン酸のメチル、エチル、ブチル、オクチルおよびフェニルエステルなどの酸残基部分のpKaが3以下の化合物が好適に用いられる。30

【0063】

このような酸性化合物のうちでも、イオウ原子やリン原子などを含有する酸性化合物が好ましく、特にイオウ原子を含有する酸性化合物が好ましい。イオウ原子を含有する酸性化合物のうちでも、特に、以下のような化合物を好適な例として挙げることができる。ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステルおよびp-トルエンスルホン酸アンモニウムなどのスルホン酸アンモニウム塩を挙げることができる。これらの化合物は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。40

【0064】

これらのうち、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸エチルおよびp-トルエンスルホン酸ブチルが好ましく用いられ、特に好ましくは、p-トルエンスルホン酸ブチルが用いられる。本発明にかかる樹脂の製造方法では、上記のような酸性化合物を樹脂に対して、好ましくは0.1~10 ppm、より好ましくは0.1~8 ppm、特に好ましくは0.1~5 ppmの範囲の量で添加することが好ましい。

#### 【0065】

本発明では、酸性化合物とともにさらにエポキシ化合物を添加することが好ましい。このようなエポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基を1個以上有する化合物が用いられる。その使用量は特に規制されないが、通常は、樹脂100重量部に対して、0.0010~0.2重量部、好ましくは0.001~0.1重量部の範囲の量で用いられる。10

#### 【0066】

このようなエポキシ化合物として、具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノール-Aグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエニルエーテル、ビス-エポキシエチレングリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジペート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクチルエポキシタレート、エポキシ化ポリブタジエン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-t-ブチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、N-ブチル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、N-ブチル-2-イソプロピル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-t-ブチル-4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキサンジカルボキシレートおよびジ-n-ブチル-3-t-ブチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキサンジカルボキシレート等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。30

#### 【0067】

このようにして本発明の樹脂の製造方法で得られた樹脂に、酸性化合物と同時にエポキシ化合物を添加すると、過剰に残存する酸性化合物がエポキシ化合物と反応して中性化され、色調、耐熱性および耐水性などの優れた樹脂が得られる。40

#### 【0068】

本発明の樹脂の製造方法では、反応生成物として得られた樹脂に、酸性化合物と必要に応じてエポキシ化合物を加える方法に特に限定はなく、例えば、溶融状態にある樹脂に酸性化合物および必要に応じてエポキシ化合物を加え混練してもよく、樹脂の溶液に酸性化合物と必要に応じてエポキシ化合物を加え攪拌してもよい。

#### 【0069】

酸性化合物およびエポキシ化合物を加える方法としては、さらに具体的には、重縮合反応が終了して得られる溶融状態にある反応器内または押出機内の反応生成物である樹脂に50

、直接酸性化合物と必要に応じてエポキシ化合物を別々にあるいは同時に加え混練する方法、得られた樹脂をペレット化し、このペレットを酸性化合物と必要に応じてエポキシ化合物とともに一軸または二軸押出機などに供給して溶融混練する方法、および得られた樹脂を適当な溶媒、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、トルエンおよびテトラヒドロフランなどに溶解させて溶液を調製し、この溶液に酸性化合物と必要に応じてエポキシ化合物を別々にまたは同時に加え攪拌する方法などを挙げることができる。なお、樹脂に酸性化合物とエポキシ化合物とを添加する順序は、酸性化合物が先であっても、エポキシ化合物が先であってもよい。

#### 【0070】

また、本発明では、得られた樹脂に、酸性化合物およびエポキシ化合物に加えて、通常の耐熱安定剤、チヌビン系紫外線吸収剤、離型剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチプロックキング剤、滑剤、防曇剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤および無機系充填剤などを、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。10

#### 【0071】

本発明に用いることができる好適な離型剤としては、一般的な離型剤でよく、特に限定されない。例えば、炭化水素系離型剤としては、天然、合成パラフィン類、ポリエチレンワックス類、フルオロカーボン類などを挙げることができる。脂肪酸系離型剤としては、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸などの高級脂肪酸およびオキシ脂肪酸類などを挙げることができる。脂肪酸アミド系離型剤としては、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアロアミドなどの脂肪酸アミドおよびアルキレンビス脂肪酸アミド類などを挙げることができる。20

#### 【0072】

アルコール系離型剤としては、ステアリルアルコール、セチルアルコールなどの脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコールおよびポリグリセロール類などを挙げることができる。脂肪酸エステル系離型剤としては、ブチルステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートなどの脂肪族酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステルおよび脂肪酸ポリグリコールエステル類などを挙げることができる。シリコーン系離型剤としては、シリコーンオイル類などを挙げることができる。これらは単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。これらの離型剤は、ポリカーボネート100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.005~1重量部、さらに好ましくは0.01~0.5重量部の範囲の量で用いられる。30

#### 【0073】

さらに本発明の樹脂に、着色剤を添加することもできる。このような着色剤としては、顔料であってもよく、染料であってもよい。着色剤には、無機系と有機系の着色剤があるが、どちらを使用してもよく、また、組み合わせて用いてもよい。

#### 【0074】

無機系着色剤として、具体的には、二酸化チタン、ベンガラなどの酸化物、アルミニナホワイトなどの水酸化物、硫化亜鉛などの硫化物、セレン化物、紺青などのフェロシアニン化物、ジンククローメート、モリブデンレッドなどのクロム酸塩、硫酸バリウムなどの硫酸塩、炭酸カルシウムなどの炭酸塩、群青などの硅酸塩、マンガンバイオレットなどのリン酸塩、カーボンブラックなどの炭素およびブロンズ粉やアルミニウム粉などの金属粉着色剤などが挙げられる。40

#### 【0075】

有機系着色剤としては、具体的には、ナフトールグリーンBなどのニトロソ系、ナフトールイエローSなどのニトロ系、リソールレッドやボルドー10B、ナフトールレッド、クロモフタールイエローなどのアゾ系、フタロシアニンブルーやファストスカイブルーなどのフタロシアニン系、インダントロンブルーやキナクソンドンバイオレットおよびジオクサンジンバイオレットなどの縮合多環系着色剤などが挙げられる。

#### 【0076】

これらの着色剤は、単独で用いても組み合わせて用いてもよい。これらの着色剤は、樹50

脂 100 重量部に対して、通常  $1 \times 10^{-6} \sim 5$  重量部、好ましくは  $1 \times 10^{-5} \sim 3$  重量部、さらに好ましくは  $1 \times 10^{-5} \sim 1$  重量部の範囲の量で用いられる。

#### 【0077】

また本発明では、重縮合反応によって得られた樹脂に、酸性化合物と必要に応じてエポキシ化合物とを添加した後に、減圧処理を施すことが好ましい。このような減圧処理をする際としては、処理装置は特に限定されないが、例えば、減圧装置付反応器が用いられてもよく、減圧装置付押出機が用いられてもよい。

#### 【0078】

反応器が用いられる際は、縦型槽型反応器、横型槽型反応器いずれでもよく、好ましくは横型槽型反応器が好ましく用いられる。減圧処理を上記のような反応器において行なう際は、圧力が好ましくは  $0.05 \sim 750 \text{ mmHg}$ 、より好ましくは  $0.05 \sim 5 \text{ mmHg}$  の範囲の条件下で行なわれる。

#### 【0079】

このような減圧処理は、押出機を用いて行なう場合には、10秒～15分間程度、また反応器を用いる場合には、5分～3時間程度の範囲の時間で行なうことが好ましい。また減圧処理は、 $200 \sim 350$  程度の範囲の温度で行なうことが好ましい。また、減圧処理が押出機においてなされる際は、ベント付の一軸押出機、二軸押出機いずれが用いられてもよく、押出機で減圧処理をしながらペレタイズすることもできる。

#### 【0080】

減圧処理が押出機においてなされる際は、減圧処理は、圧力が好ましくは  $1 \sim 750 \text{ mmHg}$ 、より好ましくは  $5 \sim 700 \text{ mmHg}$  の範囲の条件下で行なわれる。このようにして本発明の樹脂に、酸性化合物と必要に応じてエポキシ化合物を添加した後に、減圧処理を施すと、残留モノマー やオリゴマーを低減させることができる。

#### 【0081】

本発明の樹脂の製造方法では、特定の化合物を末端封止剤として用いているので、ディスクグレード並みの低い分子量でも充分な耐衝撃性を保持し、かつ耐熱性、耐水性、耐候性および透明性に優れるとともに、流動性および成形性も向上された樹脂を、効率よく製造することができる。

#### 【0082】

さらに本発明では、溶融重合法によって樹脂を製造しているので、得られるポリカーボネート中に塩素を残留することなく樹脂を製造することができる。

#### 【0083】

本発明の樹脂の製造方法により得られる樹脂を用いて、例えば、レンズなどの成形体を得る方法については、公知の方法が採用でき、特に限定されないが、例えば、射出成形法、プレス成形法、圧縮成形法、トランスファ成形、積層成形法および押し出し成形法などが挙げられる。

#### 【0084】

また、本発明で得られる樹脂をフィルム状に成形する方法としては、溶液製膜法や溶融押し出し製膜法などが挙げられ、特に溶液製膜が好適に採用される。溶液製膜法においては前記有機溶媒を適宜用いることができるが、好ましくはハロゲン含有溶媒であり、特に好ましくは塩化メチレンである。

#### 【実施例】

#### 【0085】

本発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。樹脂の評価は、以下の方法により行った。

#### 【0086】

##### 〔分子量の測定〕

樹脂の 0.2 重量 % クロロホルム溶液を用い、GPC ( ゲル・パーキエーション・クロマトグラフィー ) [ 東ソー ( 株 ) 製、 GPC 8020 ] により数平均分子量 ( Mn ) を求めた。なお、測定値は、標準ポリスチレン換算の値である。

10

20

30

40

50

## 【0087】

[核磁気共鳴スペクトル(NMR)の測定]

カーボネートオリゴマーの重合度は、重水素化クロロホルムにて核磁気共鳴装置(日本電子株式会社:EX270型)を用い、末端を示すスペクトルとポリマーユニットを示すスペクトルの積分比から、その平均値を算出した。また、鎖状オリゴマーの割合については、末端を示すNMRピークの強度と、すべてが鎖状オリゴマーと仮定した場合に推定されるピーク強度の比とした。

## 【0088】

[光学特性]

住友ネスター・ル射出成形機プロマット40/25(住友重機械工業(株)製)を使用し、シリンダー温度を240℃に、金型温度を90℃に設定し、5cm×5cm×3mmの角板を成形した。得られた角板を互いに直行する2面を、該2面が鏡面仕上げになるようサンドペーパーで研磨し、次いで、バフ研磨した。この研磨した樹脂試料片を屈折計(カルニューオptic工業(株)製:KPR-2)にて評価をい、d線(波長:587.6nm)屈折率(nd)、下記式(12)より求められるアッベ数(nd)を測定した。なお、アッベ数とは光学分散性を表す指標であり、下記式(12)で定義される。

$$\text{アッベ数}(nd) = (nd - 1) / (nf - nc) \quad \text{式(12)}$$

nd : d線(波長587.6nm)屈折率

nf : f線(波長486.1nm)屈折率

nc : c線(波長656.3nm)屈折率

以下の手順でフェニルホスホン酸ジフェニルを合成した。

## 【0089】

(参考例1)

フェニルホスホン酸ジクロライド(東京化成製)1kgとフェノール2kgを5Lのフラスコに取り、150℃の温度で24時間加熱した。次いで、150℃の温度と、0.1torrの圧力で原料等を留去した。フラスコの析出物をエタノールとクロロホルム中で再結晶させ、フェニルホスホン酸ジフェニルを1.1kg得た(単離収率70%)。

## 【0090】

(実施例1)

攪拌羽根と留出管の付いた2Lのガラス製リアクターにフェニルホスホン酸ジフェニルを310g、炭酸ジフェニル(東京化成製)を21g、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(本州化学製)を268g、および酢酸リチウム(和光純薬製)を0.2g仕込み、窒素パージを行った。窒素雰囲気下で200℃の温度に加熱し2時間攪拌し、ついで260℃の温度で2時間攪拌しフェノールを留出させた。その後、除々に200mmHgまで減圧し1時間、150mmHgまで減圧し20分、100mmHgまで減圧し20分、さらに50mmHgまで減圧し30分間それぞれ反応させた後、0.5mmHgの圧力で2.5時間反応させ、樹脂を得た。得られた樹脂について、GPCで分子量を、NMRで組成を確認した。

## 【0091】

(実施例2)

実施例1において、フェニルホスホン酸ジフェニルを310g、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(本州化学製)を242g、ポリ{1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシリル}カーボネート(三菱エンプラ製)を29g、および酢酸リチウム(和光純薬製)を0.2gを仕込んだこと以外は、実施例1と同様に重合し、評価した。

## 【0092】

(実施例3)

実施例1において、酢酸リチウムの代わりに水酸化リチウム1水和物(和光純薬製)を用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。

## 【0093】

10

20

30

40

50

(実施例 4 )

実施例 1 において、酢酸リチウムの代わりに酢酸ナトリウム（和光純薬製）0.3 g 用いたこと以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0094】

(実施例 5 )

実施例 1 において、炭酸ジフェニルの量を 4.2 g とし、酢酸リチウムの代わりに酢酸マグネシウム水和物（和光純薬製）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0095】

(実施例 6 )

実施例 1 において、フェニルホスホン酸ジフェニルの量を 23.4 g とし、炭酸ジフェニルの量を 7.5 g にえたこと以外は、実施例 1 と同様に行った。 10

【0096】

(実施例 7 )

実施例 1 において、フェニルホスホン酸ジフェニルの量を 12.4 g とし、炭酸ジフェニルの量を 15.0 g にえたこと以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0097】

(比較例 1 )

実施例 1 において、炭酸ジフェニルの 0 g にえた以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0098】

(比較例 2 )

実施例 1 においてフェニルホスホン酸ジフェニルの量を 34.1 g 、炭酸ジフェニルの量を 0 g にえたこと以外は、実施例 1 と同様に行った。 20

【0099】

実施例 1 ~ 7 と比較例 1 ~ 2 で作成した樹脂の評価結果を表 1 に示す。

【0100】

【表1】

No.	モノマー(モル比)				種類	触媒	ポリマー(モル比)		ポリマー
	C6BP	DPP	DPC	PC			ホスホン酸残基	カルボネート	
実施例1	1.00	1.00	0.10	0	Li(OAc)	2.E-03	1.00	0	25000
実施例2	0.90	1.00	0	0.10	Li(OAc)	2.E-03	1.00	0	22000
実施例3	1.00	1.00	0.10	0	LiOH·H <sub>2</sub> O	2.E-03	1.00	0	25000
実施例4	1.00	1.00	0.10	0	Na(OAc)	2.E-03	1.00	0	23000
実施例5	1.00	1.00	0.20	0	Mg(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	4.E-03	1.00	0	20000
実施例6	1.00	0.75	0.35	0	Li(OAc)	2.E-03	0.75	0.25	25000
実施例7	1.00	0.40	0.70	0	Li(OAc)	2.E-03	0.40	0.60	26000
比較例1	1.00	1.00	0	0	Li(OAc)	2.E-03	重合度が上がらず		
比較例2	1.00	1.10	0	0	Li(OAc)	2.E-03	重合度が上がらず		

10

20

30

40

50

表1の結果から、ジアリールカーボネートまたはジアリールカーボネートの重合体を添加することでホスホン酸ジアリールのエステル交換性が改善されることがわかる。

### 【0101】

#### (比較例3)

攪拌羽根と留出管の付いた2Lのガラス製リアクターにフェニルホスホン酸ジフェニルを310g、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(本州化学製)を268g、および酢酸亜鉛(和光純薬製)を0.5g仕込み、窒素バージを行った。窒素雰囲気下で290<sup>10</sup>の温度に加熱し3時間攪拌した。その後、除々に200mmHgまで減圧し1時間、150mmHgまで減圧し20分、100mmHgまで減圧し20分、さらに50mmHgまで減圧し30分間それぞれ反応させた後、0.5mmHgの圧力で2.5時間反応させたところ、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンの分解物とフェニルホスホン酸ジフェニルが多量に留出するとともに、重合度も上がらなかった。

### 【0102】

#### (比較例4)

攪拌羽根と留出管の付いた2Lのガラス製リアクターに、フェニルホスホン酸ジフェニルを310g、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(本州化学製)を268g、および無水塩化マグネシウム(和光純薬製)を1g仕込み、窒素バージを行った。窒素雰囲気下で200<sup>20</sup>の温度に加熱し2時間攪拌し、ついで220<sup>20</sup>の温度で1時間攪拌した。その後、除々に200mmHgまで減圧し1時間、150mmHgまで減圧し20分、100mmHgまで減圧し20分、さらに50mmHgまで減圧し30分間それぞれ反応させた後、0.5mmHgの圧力で4時間反応させ、樹脂を得た。樹脂を冷却後に確認したところ、塩化マグネシウムが析出して白濁していた。

### 【0103】

#### (実施例8)

実施例6で得られた樹脂について、アッペ数(d)を測定したところ、屈折率が1.629、アッペ数が27.2であり、高屈折率で低分散の樹脂であることがわかった。

### 【0104】

#### (実施例9~11)

実施例1、6および7で得られた樹脂組成物を用いて、直径70mmの眼鏡レンズ用の樹脂成形品を射出成形したところ、成形性もよく、また、歪みも少ない極めて良好な成形品が得られた。なお成形は金型温度を90<sup>30</sup>で、シリンダー温度を実施例1の樹脂は270<sup>30</sup>、実施例6と7の樹脂は240<sup>30</sup>で行った。

### 【0105】

#### (実施例12)

実施例6で得られた樹脂組成物の5%クロロホルム溶液をキャスト後、110<sup>40</sup>の温度で乾燥後、剥離してプレフィルムを調製した。そのプレフィルムを用いて延伸フィルムを作製したところ、透明性と色調に優れ、波長分散特性も良好である位相差フィルムを作製できることがわかった。

### 【産業上の利用可能性】

### 【0106】

本発明で得られる樹脂は、光学レンズ、機能性光学フィルムあるいはディスク基板など、多様な用途に応じて種々の材料として適用される。また、眼鏡レンズ等のヘルスケア用途やエレクトロニクスなど分野にも適用することができる。