

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号  
**WO 2013/147220 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C08G 64/30 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059663
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-083133 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP  
特願 2012-211478 2012 年 9 月 25 日(25.09.2012) JP  
特願 2012-233039 2012 年 10 月 22 日(22.10.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柴田 浩喜(SHIBATA, Hiroki). 西原 涼平(NISHIHARA, Ryouhei). 山本 正規(YAMAMOTO, Masanori). 熊澤 勝久(KUMAZAWA, Katsuhisa). 兵頭 成俊(HYOUDOU, Narutoshi). 鶴原 謙二(TSURUHARA, Kenji).

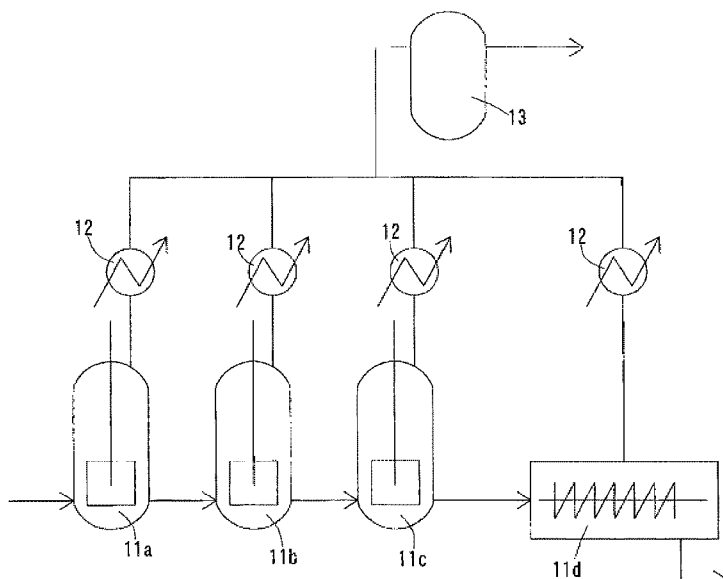
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYCARBONATE RESIN AND POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂の製造方法及びポリカーボネート樹脂組成物

【図1】



(57) Abstract: Provided are: production of a polycarbonate resin which has excellent characteristics such as transparency, heat resistance, mechanical strength and impact resistance, while having a good color tone; and a polycarbonate resin composition which contains the polycarbonate resin. A method for producing a polycarbonate resin, wherein a carbonic acid diester and a dihydroxy compound are subjected to a polycondensation reaction in the presence of a transesterification catalyst. This method for producing a polycarbonate resin is characterized in that the transesterification catalyst contains a phosphorus compound represented by general formula (1) and/or (2) and at least one basic compound that is selected from the group consisting of compounds of the group 1 elements of the long form periodic table (excluding hydrogen), compounds of the group 2 elements of the long form periodic table, basic boron compounds, basic phosphorus compounds and nitrogen-containing basic compounds.

(57) 要約: 色調の良好な、透明性、耐熱性、機械的強度及び耐衝撃性等にも優れた特性を有するポリカーボネート樹脂の製造、及び該ポリカーボネート樹脂を含有するポリカーボネート樹脂組成物を提供する。炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物

物とをエステル交換触媒の存在下に重縮合反応するポリカーボネート樹脂の製造方法であって、前記エステル交換触媒が一般式(1)及び/又は(2)で表されるリン化合物と、長周期型周期表第1族元素(水素は除く)の化合物、長周期型周期表第2族元素の化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物及び含窒素塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物と、を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。

WO 2013/147220 A1



---

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

ポリカーボネート樹脂の製造方法及びポリカーボネート樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネート樹脂の製造方法、及び得られたポリカーボネート樹脂を含有するポリカーボネート樹脂組成物に関する。特に、色調の良好なポリカーボネート樹脂組成物、及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性、機械的強度、耐衝撃性等が極めて高く、優れた特性を数多く有し、幅広い分野で多量に使用されている。具体的には、各種機械部品、各種電気絶縁性材料、自動車部品、光ディスク等の情報機器材料、ヘルメット等の安全防護材料等、極めて多岐な用途が挙げられる。

[0003] このようなポリカーボネート樹脂の製造方法として、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを重縮合反応させる溶融法、ジヒドロキシ化合物と塩化カルボニルとを溶剤とアルカリ水溶液との相界面にて反応させる界面法等が知られている。

[0004] 溶融法においては、重縮合触媒としてエステル交換触媒が用いられる。具体的には、触媒としてアルカリ水溶液（特許文献 1 参照）、トリアリールホスフィン（特許文献 2 参照）等が知られている。

[0005] また、ポリカーボネート樹脂の特性を更に高めるために、他の成分を添加し、含有させる方法が知られている。例えば、溶融流動性と共に、良好な光学特性及び良好な加水分解性を備えたポリカーボネート樹脂の組成物として、特定のホスフィンと脂肪族カルボン酸エステルを含有する組成物が開示されている（特許文献 3 参照）。

[0006] さらに、ポリカーボネート樹脂は、長時間紫外線や可視光に曝露される場所で使用すると、色相や透明性、機械的強度が悪化するため、屋外や照明装

置の近傍での使用に制限がある。このような問題を解決するために、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾオキサジン系紫外線吸収剤等をポリカーボネート樹脂に添加する方法が広く知られている（例えば、非特許文献 1 参照）。

[0007] 一方、ポリカーボネート樹脂は、近年、成形加工品の薄肉化、小型化、軽量化が進展し、成形素材の更なる性能向上が要求されており、特に薄肉で良好な難燃性が求められている。

特許文献 4 には、溶融法で得られるポリカーボネート樹脂に特定量の難燃剤を配合したポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献 1：日本特開 2005-146050 号公報

特許文献 2：日本特開 2009-108139 号公報

特許文献 3：日本特開 2011-80059 号公報

特許文献 4：日本特開 2003-049061 号公報

### 非特許文献

[0009] 非特許文献 1：ポリカーボネート樹脂ハンドブック（1992 年 8 月 28 日 日刊工業新聞社発行 本間精一編）

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 前記のポリカーボネート樹脂の製造方法、中でも溶融法においては、微量ながら副反応が生じ、副生成物が生成する。この副生成物は、種類によっては、長時間紫外線や可視光に曝露される場所で使用した際の色相や透明性、機械的強度悪化の原因となることがあり、問題が生じる場合があった。

また、難燃剤を添加した場合に、湿熱下に晒されると透明性が低下する場合があった。

このように、従来知られた技術によるポリカーボネート樹脂の改質では、

色調、透明性、難燃性、耐湿熱性等の観点において、その性能が未だ十分で無い場合があり、更なる改良が求められている。

本発明は、長時間紫外線や可視光に曝露される場所で使用した際の、色相や透明性、機械的強度の悪化が抑制され、色調が良好で、かつ難燃性と耐湿熱性が改良されたポリカーボネート樹脂、該ポリカーボネート樹脂を含有する組成物及びそ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

[0011] 本発明者等は、上記課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂に、特定のホスフィン化合物、特定の金属元素を有する化合物、紫外線吸収剤、難燃剤等を含有するポリカーボネート樹脂組成物が優れた色調、難燃性及び耐湿熱性を有することを見出し、前記課題を解決するに至った。

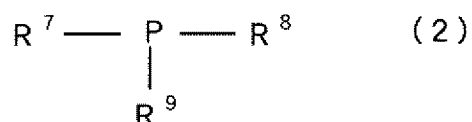
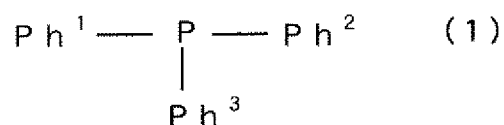
[0012] すなわち、本発明は、以下の要旨を有するものである。

[1] 炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物とをエステル交換触媒の存在下に重縮合反応するポリカーボネート樹脂の製造方法であって、

前記エステル交換触媒が下記一般式(1)及び／又は(2)で表されるリン化合物と、

長周期型周期表第1族元素(水素は除く)の化合物、長周期型周期表第2族元素の化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物及び含窒素塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物と、を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]



(式(1)において、 $Ph^1$ 、 $Ph^2$ 、及び $Ph^3$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい芳香環を示す。該置換基としては、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のシクロアルキル基、又は芳香環を示す。式(2)において、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ は、それぞれ独立に、炭素数4～30のアルキル基又はシクロアルキル基を示す。さらに、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ のうちの1つ又は2つが、炭素数4～30のアルキル基又はシクロアルキル基の場合、残りの2つ又は1つは上記 $Ph^1$ と同じであってもよい。)

[0013] [2] 前記塩基性化合物が、長周期型周期表第1族元素(水素は除く)の化合物、及び長周期型周期表第2族元素の化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である上記[1]に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[3] 前記一般式(1)及び/又は(2)で表されるリン化合物と塩基性化合物とのモル比率が、10000:1～0.1:1である上記[1]又は[2]に記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

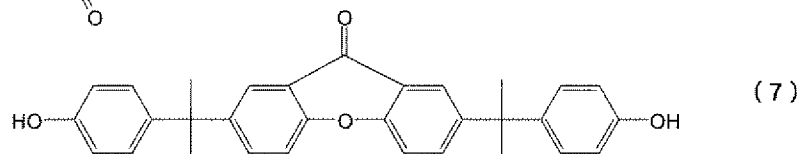
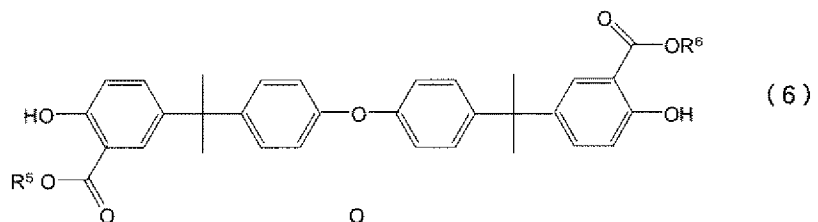
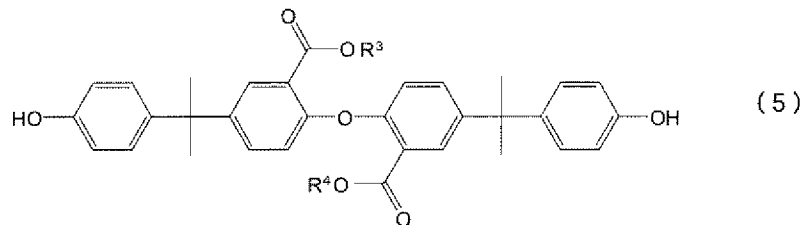
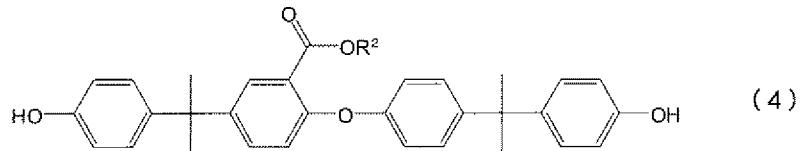
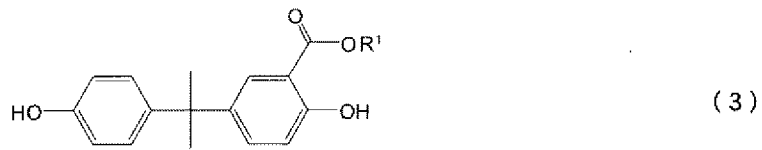
[4] 前記一般式(1)及び/又は(2)で表されるリン化合物が、ジヒドロキシ化合物1モルに対して、0.1 $\mu$ モル以上1000 $\mu$ モル以下である上記[1]乃至[3]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[5] 前記式(1)の $Ph^1$ 、 $Ph^2$ 、及び $Ph^3$ が、それぞれ独立に、全て置換基を有する芳香環である上記[1]乃至[4]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0014] [6] 上記[1]乃至[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により製造されたポリカーボネート樹脂であって、

ポリカーボネート樹脂を加水分解した後に測定された、下記一般式(3)～(7)の総量が、ポリカーボネート樹脂全体に対して、100ppm以上750ppm以下であるポリカーボネート樹脂。

[化2]



( $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。)

[0015] [7] 上記 [6] に記載のポリカーボネート樹脂に前記 (1) 及び／又は (2) で表されるリン化合物と、

長周期型周期表第 1 族元素 (水素は除く) の化合物、長周期型周期表第 2 族元素の化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物及び含窒素塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の塩基性化合物と、紫外線吸収剤とを、

含有してなるポリカーボネート樹脂組成物。

[8] 上記 [6] に記載のポリカーボネート樹脂に前記 (1) 及び／又は (2) で表されるリン化合物と、

長周期型周期表第 1 族元素 (水素は除く) の化合物、長周期型周期表第 2

族元素の化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物及び含窒素塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の塩基性化合物と、難燃剤とを、

含有してなるポリカーボネート樹脂組成物。

〔９〕前記塩基性化合物が、長周期型周期表第１族元素（水素は除く）の化合物、及び長周期型周期表第２族元素の化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種である上記〔７〕又は〔８〕に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

〔１０〕前記一般式（１）及び／又は（２）で表されるリン化合物の含有量が、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対して、１ｐｐｍ以上１００ｐｐｍ以下である上記〔７〕乃至〔９〕のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

〔１１〕前記一般式（１）で表されるリン化合物が、トリフェニルホスフィン、トリス（ｐ－メチルフェニル）ホスフィン、トリス（ｐ－メトキシフェニル）ホスフィン及びトリス（ｐ－ターシャリーブチルフェニル）ホスフィンからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である上記〔７〕乃至〔１０〕のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

〔１２〕前記金属元素を有する化合物が、当該金属の炭酸塩及び当該金属の酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である上記〔７〕乃至〔１１〕のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[0016] 〔１３〕前記金属元素を有する化合物の含有量が、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対して０．０１ｐｐｍ以上１ｐｐｍ以下である上記〔７〕乃至〔１２〕のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

〔１４〕前記紫外線吸収剤の含有量が、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対して０．０１ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下である上記〔７〕、及び〔９〕乃至〔１３〕のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

〔１５〕前記紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール系、ヒドロキシベンゾフェノン系、トリアジン系及びマロン酸エステル系の紫外線吸収剤からなる群



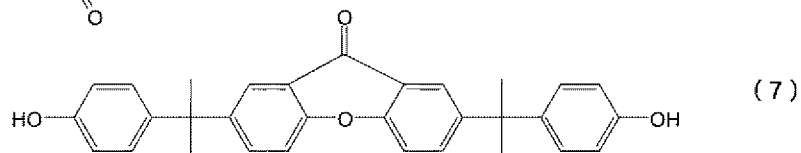
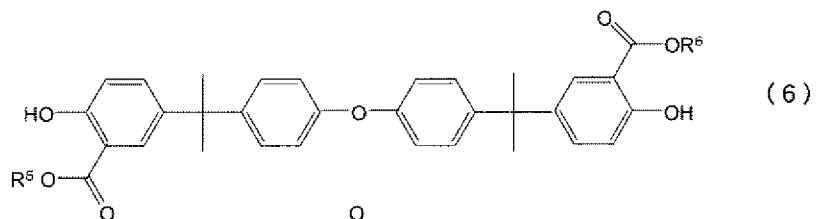
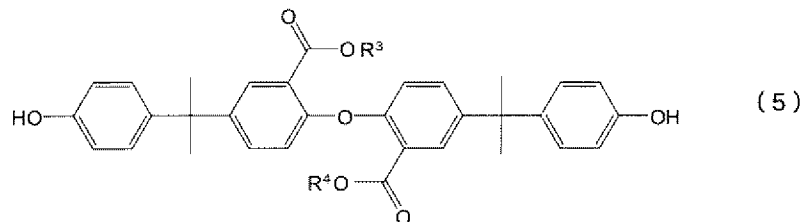
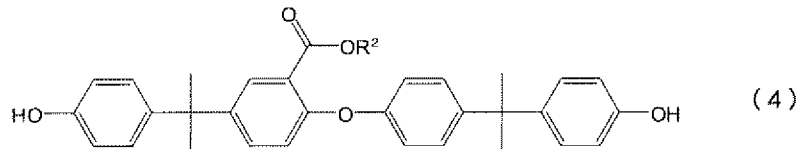
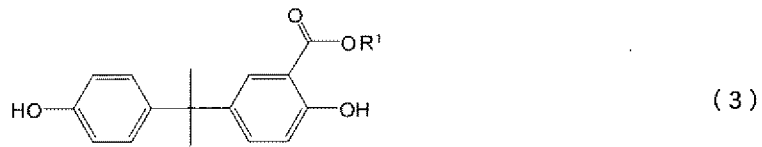
より選ばれる少なくとも１種である上記〔７〕、及び〔９〕乃至〔１４〕のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

〔１６〕前記難燃剤の含有量が、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対して、０．００１ｐｐｍ以上２５重量％以下である上記〔８〕乃至〔１３〕のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

〔１７〕前記難燃剤が、スルホン酸金属塩系難燃剤、ハロゲン含有化合物系難燃剤、燐含有化合物系難燃剤及び珪素含有化合物系難燃剤からなる群より選ばれる少なくとも１種である上記〔８〕乃至〔１３〕、及び〔１６〕のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[0017] 〔１８〕加水分解した後に測定される、下記一般式（３）～（７）で表される化合物の総量が、ポリカーボネート樹脂全体に対して、１００ｐｐｍ以上７５０ｐｐｍ以下である上記〔７〕乃至〔１７〕のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[化3]



( $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。)

[19] 前記ポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度が、200ppm以上1200ppm以下である上記[7]乃至[18]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

### 発明の効果

[0018] 本発明は、エステル交換触媒として、特定のリン化合物と特定の塩基性化合物とを用いることにより、副反応を抑制することができ、得られるポリカーボネート樹脂の色調を良好にすることが可能となり、透明性に優れたポリカーボネート樹脂を得ることができる。また、本発明のポリカーボネート樹脂を含むポリカーボネート樹脂組成物は、長時間の紫外線や可視光に曝露される場所で使用した際においても、色相や透明性、機械的強度の悪化が抑制

され、かつ難燃性と耐湿熱性が改良されたものとなる。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]重縮合反応装置の例を示す重縮合反応工程図である。

[図2]縦型攪拌反応器 2 基及び横型攪拌反応器 2 基を有する連続製造装置の例である。

### 発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の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。

なお、本明細書において「～」と記載している場合、その前後の数値又は物理量を含む表現として用いるものとする。

[0021] 本発明のポリカーボネート樹脂、及びその製造方法においては、炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物とを原料とし、エステル交換触媒の存在下で重縮合反応してポリカーボネート樹脂を製造する。

以下においては、重縮合反応に用いる原料、エステル交換触媒等の各成分について詳しく説明する。

[0022] (炭酸ジエステル)

ポリカーボネート樹脂の一方の原料であ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（以下、「DPC」と称する場合がある。）、ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0023] また、炭酸ジエステルは、好ましくはその50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量を、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルで置換してもよい。

代表的なジカルボン酸又はジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル等が挙

げられる。このようなジカルボン酸又はジカルボン酸エステルで置換した場合には、ポリエステルカーボネートが得られる。

[0024] 炭酸ジエステル（前記の置換したジカルボン酸又はジカルボン酸エステルを含む。以下同じ。）は、前記ジヒドロキシ化合物に対して過剰に用いられる。すなわち、炭酸ジエステルは、ジヒドロキシ化合物に対して、1.01～1.30倍量（モル比）、好ましくは1.02～1.20倍量（モル比）で用いられる。モル比が小さすぎると、得られるポリカーボネート樹脂の末端水酸基が多くなり、ポリカーボネート樹脂の熱安定性が悪化する傾向となる。また、モル比が大きすぎると、エステル交換の反応速度が低下し、所望の分子量を有するポリカーボネート樹脂の生産が困難となったり、ポリカーボネート樹脂中の炭酸ジエステルの残存量が多くなり、成形加工時や成形品としたときの臭気の原因となる場合がある。さらに得られるポリカーボネート樹脂の末端水酸基が少なくなり、ポリカーボネート樹脂を長時間紫外線や可視光に曝露される場所で使用した際、色相や透明性、機械的強度の悪化抑制が不十分となるおそれがある。

[0025] （ジヒドロキシ化合物）

ポリカーボネート樹脂のもう一方の原料であるジヒドロキシ化合物は、分子内に二つの水酸基を有する化合物であり、本発明においては、ジヒドロキシ化合物の中でも、分子内に一つ以上の芳香環を有し、二つの水酸基がそれぞれ芳香環に結合された芳香族ジヒドロキシ化合物を用いるのが好ましい。

[0026] 芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（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-ジブromoフェニル）プロパン、4,4-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘプタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン等のビスフェノール類；4,4'-ジヒドロキシビフェ

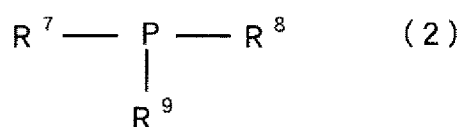
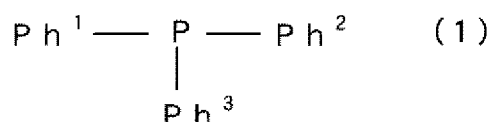
ニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル等のビフェノール類；ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトン等が挙げられる。これらの中でも、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（すなわち、ビスフェノールA（以下、「BPA」と称する場合がある。））が好ましい。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0027] （エステル交換触媒）

エステル交換触媒としては、リン化合物と塩基性化合物とを組み合わせる使用触媒が挙げられる。

リン化合物としては、下記一般式（1）又は（2）で表されるリン化合物が挙げられる。

[0028] [化4]



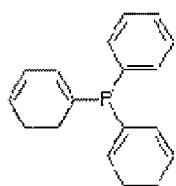
式（1）において、 $\text{Ph}^1$ 、 $\text{Ph}^2$ 、及び $\text{Ph}^3$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい芳香環を示す。

置換基としては、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のシクロアルキル基、又は芳香環が挙げられる。

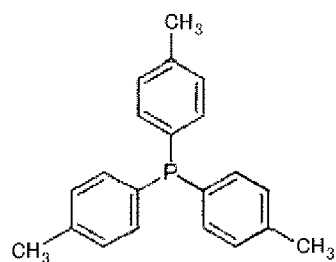
[0029] 一般式（1）で示されるリン化合物の具体的な例としては、下記の式（8）～（12'）に示される化合物が挙げられる。

[0030]

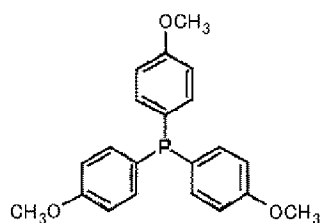
[化5]



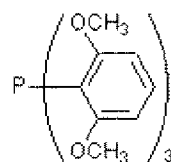
(8)



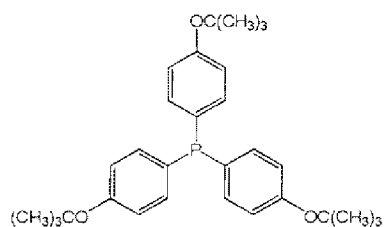
(9)



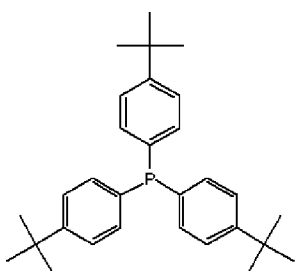
(10)



(11)



(12)

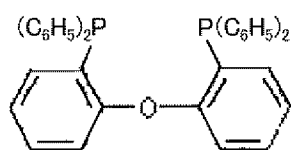


(12')

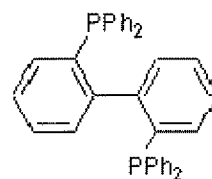
[0031] また、式(1)で示されるリン化合物の例としては、 $Ph^1$ 、 $Ph^2$ 、及び  $Ph^3$ が、前記の要件を満たし、かつ、置換基を介してリン原子を2つ有する二量体の化合物であってもよい。このような化合物の例としては、下記の式(13)～(16)に示される化合物が挙げられる。

前記一般式(1)で表されるリン化合物としては、式(8)、(9)、(13)が特に好ましい。

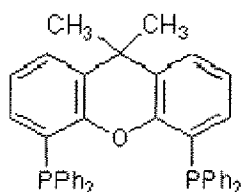
[0032] [化6]



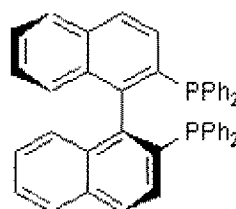
(13)



(14)



(15)



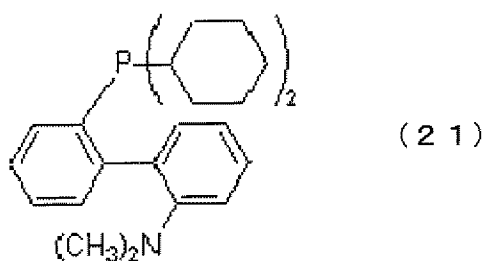
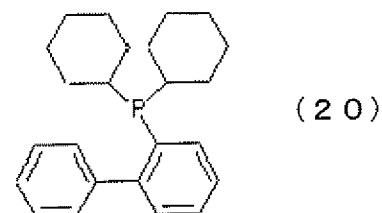
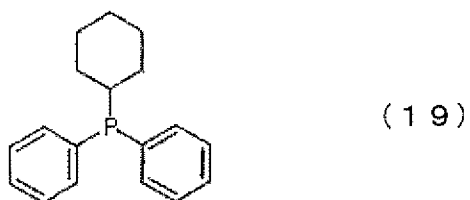
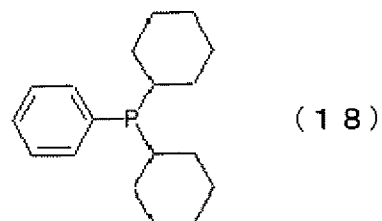
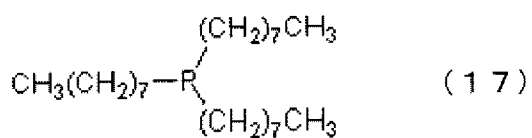
(16)

[0033] 前記式(2)において、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ は、それぞれ独立に、炭素数4～30のアルキル基又はシクロアルキル基を示す。

$R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ のうちの1つ又は2つが、炭素数4～30のアルキル基又はシクロアルキル基の場合、残りは上記 $Ph^1$ であってもよい。すなわち、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $Ph^1$ の組合せや、 $R^7$ 、 $Ph^1$ 、 $Ph^2$ の組合せが挙げられる。

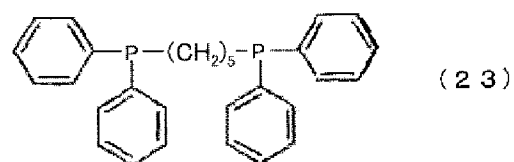
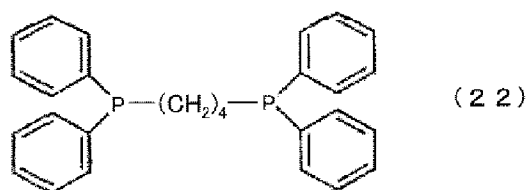
[0034] 一般式(2)で示されるリン化合物の例としては、下記の式(17)～(21)に示される化合物が挙げられる。

[化7]



[0035] また、式(2)としては、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ は、前記の要件を満たし、かつ、置換基を介してリン原子を2つ有する二量体の化合物であってもよい。このような化合物の例としては、下記の式(22)～(23)に示される化合物が挙げられる。

[化8]



[0036] これらの中でも、前記一般式(2)で表される化合物としては、トリブチルホスフィンであることが特に好ましい。

上記一般式(1)又は(2)で表されるリン化合物は、単独で、又は2種



以上を混合して用いることができる。

なかでも、エステル交換触媒中の好ましいリン化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリス（*p*-メチルフェニル）ホスフィン、トリス（*p*-メトキシフェニル）ホスフィン及びトリス（*p*-ターシャリーブチルフェニル）ホスフィン等が挙げられる。

[0037] エステル交換触媒における前記塩基性化合物としては、長周期型周期表第1族元素（水素を除く）（以下「第1族元素（水素を除く）」と称する場合がある。）の化合物、長周期型周期表第2族元素の化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物及び含窒素塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物が挙げられる。なかでも、第1族元素（水素を除く）の化合物、及び第2族元素の化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0038] 第1族元素（水素を除く）の化合物としては、第1族元素（水素を除く）の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素化合物等の無機化合物；第1族元素（水素を除く）のアルコール類、フェノール類、有機カルボン酸類との塩等の有機化合物等が挙げられる。ここで、第1族元素（水素を除く）としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられる。これらの第1族元素（水素を除く）の化合物の中でも、セシウム化合物が好ましく、特に、炭酸セシウム、炭酸水素セシウム、水酸化セシウムが好ましい。

第2族元素の化合物としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の水酸化物、炭酸塩等の無機化合物；これらのアルコール類、フェノール類、有機カルボン酸類との塩等が挙げられる。これらの第2族元素の化合物の中でも、マグネシウム化合物が好ましい。

[0039] 塩基性ホウ素化合物としては、ホウ素化合物のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、ストロンチウム塩等が挙げられる。ここで、ホウ素化合物としては、例えば、テトラメチルホウ素、テトラエチルホウ素、テトラプロピルホウ素、テトラブチルホウ

素、トリメチルエチルホウ素、トリメチルベンジルホウ素、トリメチルフェニルホウ素、トリエチルメチルホウ素、トリエチルベンジルホウ素、トリエチルフェニルホウ素、トリブチルベンジルホウ素、トリブチルフェニルホウ素、テトラフェニルホウ素、ベンジルトリフェニルホウ素、メチルトリフェニルホウ素、ブチルトリフェニルホウ素等が挙げられる。

[0040] 塩基性リン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリー n-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリー 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等の 3 価のリン化合物、又はこれらの化合物から誘導される 4 級ホスホニウム塩等が挙げられる。

[0041] 含窒素塩基性化合物としては、塩基性アンモニウム化合物やアミン系化合物等を挙げることができる。

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サイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキサイド、テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキサイド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキサイド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキサイド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキサイド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキサイド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキサイド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキサイド等が挙げられる。

[0042] 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。

[0043] 上記式(1)及び/又は(2)で表されるリン化合物と塩基性化合物の使用割合は、リン化合物：塩基性化合物(モル比率)で、10000：1～0.1：1が好ましく、5000：1～1：1がより好ましい。更に好ましくは2000：1～2：1、最も好ましくは、1000：1～10：1である。上記範囲を逸脱すると、副生成物が多くなるという問題を生じる場合がある。

[0044] また、前記リン化合物の使用量は、前記ジヒドロキシ化合物1モルに対し、0.1  $\mu$ モル以上が好ましく、1  $\mu$ モル以上がより好ましく、10  $\mu$ モル以上が更に好ましい。0.1  $\mu$ モルより少ないと、重合活性が低下し、所定の分子量とするには、滞留時間を長くしなければならず、色調が悪化する場合がある。一方、前記リン化合物の使用量の上限は、1000  $\mu$ モルが好ましく、500  $\mu$ モルがより好ましい。1000  $\mu$ モルより多いと、副生成物が増加するという問題を生じる場合がある。

[0045] 上記エステル交換触媒は、予め水溶液として使用される場合がある。触媒水溶液の濃度は特に限定されず、触媒の水に対する溶解度に応じて任意の濃度に調整される。また、水に代えてフェノール、アセトン、アルコール、トルエン等の他の溶媒を選択することもできる。

エステル交換触媒の溶解に使用する水の性状は、含有される不純物の種類ならびに濃度が一定であれば特に限定されないが、通常、蒸留水や脱イオン水等が好ましく用いられる。

[0046] (ポリカーボネート樹脂の製造方法)

次に、ポリカーボネート樹脂の製造方法について説明する。

ポリカーボネート樹脂は、原料であるジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステル化合物を混合し、この原料混合物を溶融状態で、前記エステル交換触媒の存在下、重縮合反応装置内で反応させることによって行われる(溶融重縮合法)。この反応工程は、バッチ式、連続式、これらの組合せ等を用いるこ

とができる。

重縮合反応した後、反応を停止させ、その後、重合反応液中の未反応原料や反応副生物を脱揮除去する工程、熱安定剤、離型剤等を添加する工程、必要に応じて所定の粒径のペレットを形成する工程等を経て、ポリカーボネート樹脂が製造される。

[0047] 重縮合反応の工程は、通常、２段階以上、好ましくは３～７段の多段方式で連続的に行われる。具体的な反応条件としては、温度：１５０～３２０℃、圧力：常圧～０．０１Ｔorr（１．３Ｐa）、平均滞留時間：５～１５０分であり、好ましくは、５～３００分、好ましくは、温度：１８０～３１０℃、圧力：２０～０．０５Ｔorr（２．７ｋＰa～６．７Ｐa）、平均滞留時間：６０～１５０分である。

[0048] 多段方式においては、重縮合反応装置において、反応の進行とともに副生するモノヒドロキシ化合物（例えば、フェノール）をより効果的に系外に除去するために、前記の反応条件内で、段階的により高温、より高真空に設定する。なお、得られるポリカーボネート樹脂の色相等の品質低下を防止するためには、できるだけ低温、短滞留時間の設定が好ましい。

[0049] 重縮合反応の工程を多段方式で行う場合は、通常、竪型反応器を含む複数の基の反応器を設けて、可能な限り重縮合反応を進行させ、ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量を増大させる。通常、３～６基、好ましくは４～５基が設置される。

[0050] 具体例として、図１においては、３基の竪型反応器１１a～１１cと、１基の横型反応器１１dが示されている。

最初の竪型反応器１１aに原料混合物Ａの溶融物が供給され、前記エステル交換触媒の存在下で、重縮合反応が開始される。次いで、竪型反応器１１b、竪型反応器１１c、及び横型反応器１１dに、溶融物が順次送られ、重縮合反応を進行させる。この際、フェノールが副生するが、これは熱交換器で液化され、フェノールタンク１３に送られる。フェノールタンク１３中のフェノールは、適宜処理され、ジヒドロキシ化合物や炭酸ジエステル化合物

等の原料として再利用される。

[0051] 一連の重縮合反応装置群の最後の反応器として、横型反応器 11d が用いられる。これは、重縮合反応が進行するにつれ、溶融物の粘度が上昇し、最後の反応器においては、高粘度となっているが、攪拌をより容易にするためである。

上記重縮合反応の工程で得られたポリカーボネート樹脂は、脱揮後、冷却される。

[0052] 縦型及び横型の反応器としては、例えば、攪拌槽型反応器、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型攪拌反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合する多孔板型反応器、ワイヤーに沿わせて落下させながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器等が用いられる。なかでも、反応器としては、攪拌槽型反応装置、二軸横型攪拌反応装置が好ましい。

縦型反応器の攪拌翼の形式としては、例えば、タービン翼、パドル翼、ファウドラ翼、アンカー翼、フルゾーン翼（神鋼パンテック社製）、サンメラ翼（三菱重工業社製）、マックスブレンド翼（住友重機械工業社製）、ヘリカルリボン翼、ねじり格子翼（日立製作所社製）等が挙げられる。なかでも、攪拌翼としては、マックスブレンド翼（住友重機械工業社製）、ヘリカルリボン翼が好ましい。

[0053] ここで、横型反応器とは、攪拌翼の回転軸が横型（水平方向）であるものをいう。

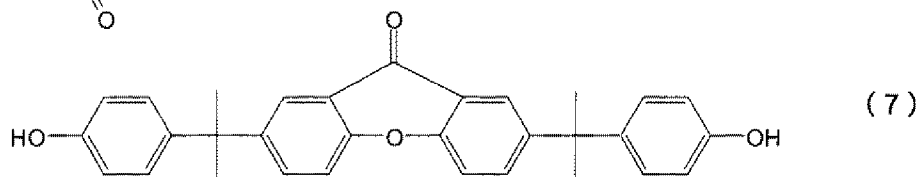
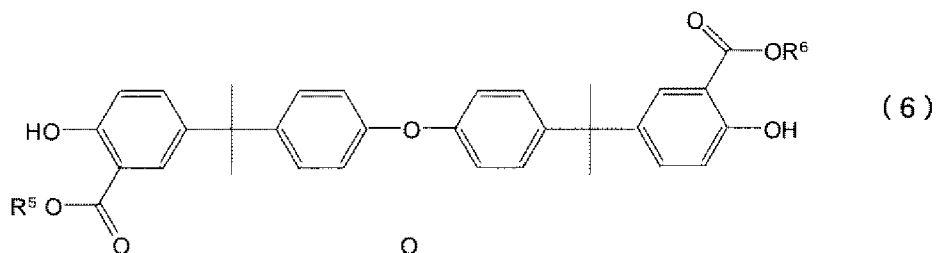
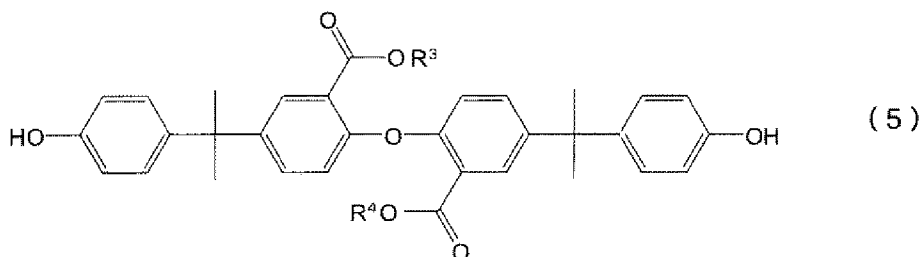
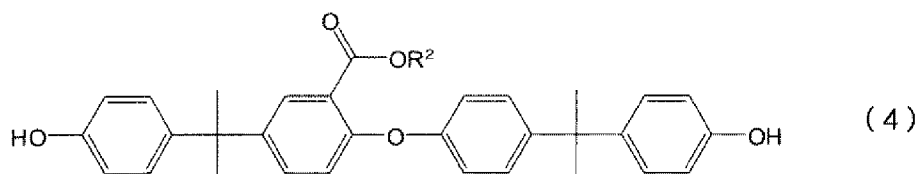
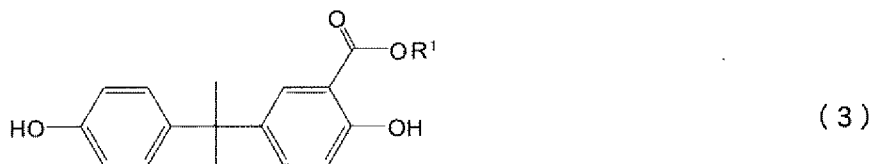
横型反応器の攪拌翼としては、例えば、円板型、パドル型等の一軸タイプの攪拌翼や HVR、SCR、N-SCR（三菱重工業社製）、バイボラック（住友重機械工業社製）、メガネ翼、格子翼（日立製作所社製）等の二軸タイプの攪拌翼が挙げられる。なかでも、メガネ翼、格子翼（日立製作所社製）等の二軸タイプの攪拌翼が好ましく用いられる。

[0054] （ポリカーボネート樹脂の物性）

上記の方法により製造されたポリカーボネート樹脂は、加水分解すると、

下記の一般式（３）～（７）に示されるような副生成物を生成し、これらの副生成物は樹脂中に含有される。

[化9]



なお、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。

[0055] これらの副生成物は、前記のポリカーボネート樹脂を加水分解した後に定量分析することにより、含有量を測定することができる。

これらの副生成物の含有量の総量は、前記ポリカーボネート樹脂全体に対して、750ppm以下が好ましく、500ppm以下がより好ましい。750ppmより多いと、色調の悪化を生じる場合がある。一方、この総量の下限は、0ppmであることが好ましいが、現実的には困難であり、製品色

調の観点からは、100 ppmくらいであれば許容される。

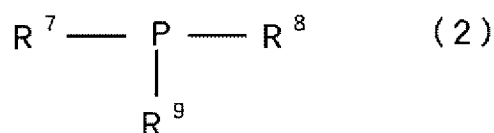
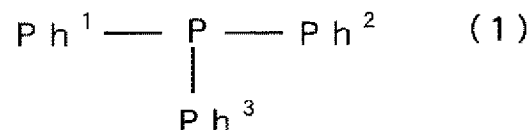
[0056] 本発明のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、25,000以下が好ましく、24,000以下がより好ましく、23,000以下がさらに好ましい。また、粘度平均分子量は15,000以上が好ましく、18,000以上がより好ましい。粘度平均分子量が25,000より大きいと、粘度が高くなり過ぎ、成形不良となるおそれがある。また、粘度平均分子量が15,000未満では機械的強度が低下するおそれがある。

また、ポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度は、15000 ppm以下が好ましく、1200 ppm以下がより好ましく、800 ppm以下がさらに好ましく、600 ppm以下が最も好ましい。また、200 ppm以上が好ましく、300 ppm以上がより好ましい。末端水酸基量が多すぎても少なすぎても、長時間紫外線や可視光に曝露される場所で使用した際の、色相や透明性、機械的強度の悪化抑制が不十分となるおそれがある。

[0057] <ポリカーボネート樹脂組成物>

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記ポリカーボネート樹脂に、下記一般式(1)で表されるリン化合物及び／又は下記一般式(2)で表されるリン化合物と、長周期型周期表第1族元素(水素を除く)の化合物、第2族元素の化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物及び含窒素塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物と、紫外線吸収剤及び／又は難燃剤とを含有するものである。

[0058] [化10]



(式(1)において、 $P h^1$ 、 $P h^2$ 、及び $P h^3$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい芳香環を示す。該置換基は、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～炭素数30のシクロアルキル基、又は芳香環を示す。

また、式(2)において、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ は、それぞれ独立に、炭素数4～30のアルキル基又はシクロアルキル基を示す。

さらに、 $P h^1$ 、 $P h^2$ 、及び $P h^3$ のうちの1つ又は2つが、置換基を有してもよい芳香環の場合、残りは上記 $R^7$ と同じであってもよい。

加えて、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ のうちの1つ又は2つが、炭素数4～30のアルキル基又はシクロアルキル基の場合、残りは上記 $P h^1$ と同じであってもよい。)

[0059] 以下、ポリカーボネート樹脂組成物を構成する各成分について説明する。

(ポリカーボネート樹脂)

本発明のポリカーボネート樹脂としては、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを重縮合させる溶融法やジヒドロキシ化合物と塩化カルボニルとを溶剤とアルカリ水溶液との相界面にて反応させる界面法で得られる種々のポリカーボネート樹脂が使用できる。とりわけ、本発明は、前者の炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物とをエステル交換触媒の存在下で重縮合して得られるポリカーボネート樹脂に好適に適用される。

[0060] 上記ポリカーボネート樹脂の原料であるジヒドロキシ化合物としては、分子内に二つの水酸基を有する化合物であり、本発明においては、ジヒドロキシ化合物の中でも、分子内に一つ以上の芳香環を有し、二つの水酸基がそれぞれ芳香環に結合された芳香族ジヒドロキシ化合物を用いるのが好ましい。

このような芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、(ジヒドロキシ化合物)として、上記した通りであり、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0061] 上記ポリカーボネート樹脂のもう一方の原料であ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(以下、「DPC」と称する場合があ

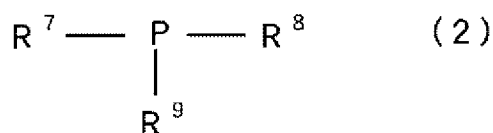
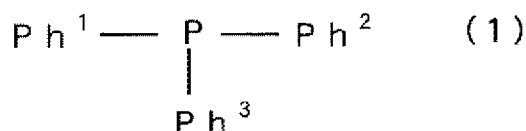


る。）、ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-*t*-ブチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0062] (一般式(1)及び／又は(2)で表されるリン化合物)

リン化合物としては、以下の式(1)及び／又は(2)で表される化合物が挙げられる。

[化11]



式(1)における $\text{Ph}^1$ 、 $\text{Ph}^2$ 、及び $\text{Ph}^3$ 、並びに式(2)における $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、及び $\text{R}^9$ は、いずれも上記した定義と同様である。

一般式(1)で示されるリン化合物の例としては、上記の式(8)～(12')に示される化合物が挙げられる。

[0063] また、式(1)としては、 $\text{Ph}^1$ 、 $\text{Ph}^2$ 、及び $\text{Ph}^3$ は、前記の要件を満たし、かつ、置換基を介してリン原子を2つ有する二量体の化合物であってもよい。このような化合物の例としては、上記の式(13)～(16)に示される化合物が挙げられる。

なお、式(14)～(16)において、 $\text{Ph}$ は、前記の要件を満たす $\text{Ph}^1$ 、 $\text{Ph}^2$ 、及び $\text{Ph}^3$ のいずれかを示す。

これらの中でも、前記一般式(1)で表される化合物がトリフェニルホスフィン、トリス(*p*-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(*p*-メトキシフェニル)ホスフィン及びトリス(*p*-ターシャリーブチルフェニル)ホス

フィンからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物であることが好ましい。

[0064] 式(2)における $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ は、いずれも上記した定義と同様である。

$R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ のうちの1つ又は2つが、炭素数4～30のアルキル基又はシクロアルキル基の場合、残りは上記 $Ph^1$ 及び／又は $Ph^2$ と同じであってもよい。すなわち、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $Ph^1$ の組合せや、 $R^7$ 、 $Ph^1$ 、 $Ph^2$ の組み合わせであってもよい。

一般式(2)で示されるリン化合物の例としては、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、上記式(17)～(21)に示される化合物等が挙げられる。

[0065] また、式(2)としては、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ は、前記の要件を満たし、かつ、置換基を介してリン原子を2つ有する二量体の化合物であってもよい。このような化合物の例としては、上記式(22)～(23)に示される化合物が挙げられる。

これらの中でも、一般式(2)で表される化合物が、トリブチルホスフィンであることが特に好ましい。

[0066] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物中における、一般式(1)で表される化合物及び／又は一般式(2)で表されるリン化合物の含有量は、ポリカーボネート樹脂組成物に対して1 ppm(重量 ppm、以下同じ。)以上100 ppm以下、好ましくは10 ppm以上80 ppm以下、更に好ましくは20 ppm以上60 ppm以下である。当該リン化合物の含有量が1 ppm未満では、長時間紫外線や可視光に曝露される場所で使用した際の、色相や透明性、機械的強度の悪化抑制が不十分となる場合がある。100 ppmを超えると成形時にブリードアウトして外観不良が発生したり、分解ガスが多量に発生するおそれがある。

[0067] (塩基性化合物)

塩基性化合物としては、第1族元素(水素を除く)の化合物、第2族元素

の化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物及び含窒素塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物であり、第1族元素（水素を除く）の化合物及び第2族元素の化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物が好ましい。

[0068] 第1族元素（水素を除く）の化合物としては、第1族元素（水素を除く）の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素化合物等の無機化合物；第1族元素（水素を除く）のアルコール類、フェノール類、有機カルボン酸類との塩等の有機化合物等が挙げられる。

中でも、第1族元素（水素を除く）の化合物が、第1族元素（水素を除く）の炭酸塩及び第1族元素（水素を除く）の酢酸塩からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物であることが好ましい。

[0069] 第1族元素（水素を除く）としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられる。また、これらの金属元素を有する化合物の中でも、セシウム化合物が好ましく、特に、炭酸セシウム、炭酸水素セシウム、水酸化セシウムが好ましい。

[0070] また、第2族元素としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。これらの金属元素を有する化合物としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の水酸化物、炭酸塩等の無機化合物；これらのアルコール類、フェノール類、有機カルボン酸類との塩等が挙げられる。中でも、前記金属元素を有する化合物が、当該金属元素の炭酸塩及び当該金属元素の酢酸塩からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物であることが好ましい。

[0071] 前記第1族元素（水素を除く）の化合物及び第2族元素の化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の含有量は、ポリカーボネート樹脂組成物に対して0.01ppm以上1ppm以下であり、好ましくは0.05ppm以上1ppm以下、更に好ましくは0.1ppm以上0.5ppm以下である。当該化合物の含有量が0.01ppm未満では色相が悪化するおそれがある。

ある。1 ppmを超えると長時間紫外線や可視光に曝露される場所で使用した際の、色相や透明性、機械的強度の悪化抑制が不十分となるおそれがある。

[0072] (紫外線吸収剤)

紫外線吸収剤としては、紫外線吸収能を有する化合物であれば特に限定されず、紫外線吸収能を有する有機化合物及び無機化合物が挙げられる。なかでも有機化合物はポリカーボネート樹脂との親和性を確保しやすく、均一に分散しやすいので好ましい。

[0073] 紫外線吸収能を有する有機化合物の分子量は特に限定されないが、通常200以上、好ましくは250以上である。また、通常600以下、好ましくは450以下、より好ましくは400以下である。分子量が過度に小さいと、長期間使用での耐紫外線性能の低下を引き起こす可能性がある。分子量が過度に大きいと、長期間使用での樹脂組成物の透明性低下を引き起こす可能性がある。

[0074] 好ましい紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物、ヒドロキシベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾエート系化合物、サリチル酸フェニルエステル系化合物、シアノアクリレート系化合物、マロン酸エステル系化合物、シュウ酸アニリド系化合物等が挙げられる。なかでも、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、ヒドロキシベンゾフェノン系化合物、マロン酸エステル系化合物が好ましく用いられる。これらは、単独で用いても、2種以上で用いてもよい。

[0075] ベンゾトリアゾール系化合物のより具体的な例としては、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-ヘキシルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-ヘキシルフェニル)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-3'-メチル-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ドデシルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル

ー5'ー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'ー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'ーtert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、メチルー3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が挙げられる。

[0076] ヒドロキシベンゾフェノン系化合物としては、2, 2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

マロン酸エステル系化合物としては、2-(1-アリーラルアルキリデン)マロン酸エステル類、テトラエチルー2, 2'-(1, 4-フェニレンジメチリデン)-ビスマロネートなどが挙げられる。

[0077] トリアジン系化合物としては、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-イソオクチルオキシフェニル)-s-トリアジン、2-(4, 6-ジフェニルー1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[ (ヘキシル) オキシ ] -フェノール (チバガイギー社製、Tinuvin 1577FF) などが挙げられる。

[0078] シアノアクリレート系化合物としては、エチルー2-シアノー3, 3-ジフェニルアクリレート、2'-エチルヘキシル-2-シアノー3, 3-ジフェニルアクリレート等が挙げられる。

シュウ酸アニリド系化合物としては、2-エチルー2'-エトキシ-オキサールアニリド (クラリアントジャパン社製、Sanduvor VSU) 等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルー5'-ヘキシルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルー5'-ヘキシルフェニル)ベンゾトリアゾール、(2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルー5'-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等が

好ましく用いられる。

[0079] 紫外線吸収剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂組成物に対して0.01ppm以上10000ppm以下であり、好ましくは0.01ppm以上5000ppm以下、更に好ましくは0.01ppm以上3000ppm以下である。紫外線吸収剤の含有量が少なすぎると色調の改良効果を発揮することができない可能性がある。多すぎると成形時にブリードアウトして外観不良が発生したり、分解ガスが多量に発生するおそれがある。

[0080] (難燃剤)

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、難燃剤を添加したポリカーボネート樹脂組成物とした場合に、さらに顕著な難燃性の効果を発揮する。

使用する難燃剤としては、例えば、スルホン酸金属塩系難燃剤、ハロゲン含有化合物系難燃剤、燐含有化合物系難燃剤及び珪素含有化合物系難燃剤からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらの中でも、スルホン酸金属塩系難燃剤が好ましい。

[0081] スルホン酸金属塩系難燃剤としては、脂肪族スルホン酸金属塩、芳香族スルホン酸金属塩等が挙げられる。これら金属塩の金属としては、ナトリウム、リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の長周期型周期表第1族金属；ベリリウム、マグネシウム等のマグネシウム類；カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の長周期型周期表第2族金属等が挙げられる。

スルホン酸金属塩系難燃剤は、1種又は2種以上を混合して使用することもできる。スルホン酸金属塩としては、芳香族スルホン酸金属塩、パーフルオロアルカンスルホン酸金属塩等が挙げられる。

[0082] 本発明で使用する難燃剤の配合量は、通常、ポリカーボネート樹脂組成物に対し、0.001ppm以上であり、好ましくは、0.002ppm以上である。難燃剤の配合量が過度に少ないと、難燃効果が低下する。難燃剤の配合量が過度に多いと、耐湿熱性が低下し、また色調が悪化するおそれがある。その為、難燃剤の配合量は、通常、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対し、0.001ppm以上25重量%以下であることが好ましい。

なお、難燃剤の配合量は、使用する難燃剤の種類によって大きく変わってくるものである。

スルホン酸金属塩系難燃剤は、前記ポリカーボネート樹脂組成物に対し、好ましくは0.001 ppm（重量 ppm、以下同じ。）～0.1 重量%、より好ましくは0.002 ppm～0.05 重量%、更に好ましくは0.004 ppm～0.01 重量%添加される。

[0083] 芳香族スルホンスルホン酸金属塩の具体例としては、例えば、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、4,4'-ジブロモジフェニルスルホン-3-スルホン酸ナトリウム、4,4'-ジブロモジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、4-クロロ-4'-ニトロジフェニルスルホン-3-スルホン酸カルシウム、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸ジナトリウム、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸ジカリウム等が挙げられる。

[0084] パーフフルオロアルカンスルホン酸金属塩の具体例としては、パーフルオロブタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、パーフルオロメチルブタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロメチルブタンスルホン酸カリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸のテトラエチルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0085] ハロゲン含有化合物系難燃剤の具体例としては、例えば、テトラブロモビスフェノールA、トリブロモフェノール、臭素化芳香族トリアジン、テトラブロモビスフェノールAエポキシオリゴマー、テトラブロモビスフェノールAエポキシポリマー、デカブロモジフェニルオキサイド、トリブロモアリルエーテル、テトラブロモビスフェノールAカーボネートオリゴマー、エチレンビステトラブロモフタルイミド、デカブロモジフェニルエタン、臭素化ポリスチレン、ヘキサブロモシクロドデカン等が挙げられる。

[0086] ハロゲン含有化合物系難燃剤は、前記ポリカーボネート樹脂組成物に対し、好ましくは5 重量%～25 重量%、より好ましくは10～22 重量%添加

される。

燐含有化合物系難燃剤としては、赤燐、被覆された赤燐、ポリリン酸塩系化合物、リン酸エステル系化合物、フォスファゼン系化合物等が挙げられる。これらの中でも、リン酸エステル化合物の具体例としては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、ビス（2，3－ジブromoproピル）－2，3－ジクロロプロピルホスフェート、トリス（2，3－ジブromoproピル）ホスフェート、ビス（クロロプロピル）モノオクチルホスフェート、ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート等が挙げられる。

[0087] 燐含有化合物系難燃剤は、前記ポリカーボネート樹脂組成物に対して、好ましくは3～25重量%、より好ましくは5～15重量%、最も好ましくは10～12重量%添加される。

[0088] 珪素含有化合物系難燃剤としては、例えば、シリコンワニス、ケイ素原子と結合する置換基が芳香族炭化水素基と炭素数2以上の脂肪族炭化水素基とからなるシリコン樹脂、主鎖が分岐構造で、かつ含有する有機官能基中に芳香族基を持つシリコン化合物、シリカ粉末の表面に官能基を有していてもよいポリジオルガノシロキサン重合体を担持させたシリコン粉末、オルガノポリシロキサナーポリカーボネート共重合体等が挙げられる。

珪素含有化合物系難燃剤は、前記ポリカーボネート樹脂組成物に対して、好ましくは3～25重量%、より好ましくは5～15重量%、最も好ましくは10～12重量%添加される。

[0089] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、加水分解すると、上記一般式（



3) ~ (7) に示されるような化合物を生成し、これらの副生成物を樹脂組成物中に含有することになる。

これらの化合物は、前記のポリカーボネート樹脂を加水分解した後に分析することにより、含有量を測定することができる。これらの化合物の含有量の総量は、ポリカーボネート樹脂全体に対して、750 ppm以下が好ましく、500 ppm以下がより好ましい。750 ppmより多いと、長時間紫外線や可視光に曝露される場所で使用した際の、色相や透明性、機械的強度の悪化抑制が不十分となる場合がある。一方、この総量の下限は、0 ppmであることが好ましいが、現実的には困難であるので、製品色調の観点から、100 ppmくらいであればよい。

[0090] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物中に含まれるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、25,000以下が好ましく、24,000以下がより好ましい。また、粘度平均分子量は15,000以上が好ましく、18,000以上がより好ましい。粘度平均分子量が25,000より大きいと、粘度が高くなり過ぎ成形不良となるおそれがある。また粘度平均分子量が15,000未満では機械的強度が低下するおそれがある。

[0091] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物中に含まれるポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度は、1200 ppm以下が好ましく、800 ppm以下がより好ましく、600 ppm以下が最も好ましい。また、200 ppm以上が好ましく300 ppm以上がより好ましい。末端水酸基量が多すぎても少なすぎても長時間紫外線や可視光に曝露される場所で使用した際の、色相や透明性、機械的強度の悪化抑制が不十分となるおそれがある。

[0092] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記ポリカーボネート樹脂（一般式（1）で表される化合物及び／又は一般式（2）で表されるリン化合物と、第1族元素（水素を除く）の化合物、第2族元素の化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物及び含窒素塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物を含む。）と、紫外線吸収剤及び／又は難燃剤とを、例えば、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、混練ロール、押出機等の混合機により混合して製造することができる。更に、本発明の目的を損なわない範囲で、ポリカーボネート樹脂組成物に、通常用いられる核剤、衝撃改良剤、発泡剤、染顔料等が含まれても差し支えない。

[0093] なお、ポリカーボネート樹脂組成物が、一般式（１）で表される化合物及び／又は一般式（２）で表されるリン化合物や、第１族元素（水素を除く）の化合物、第２族元素の化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物及び含窒素塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の塩基性化合物を含まない場合、或は含んでいてもかかる成分の含有量が少ない場合は、これらの化合物を適宜追加して、紫外線吸収剤及び／又は難燃剤と共に上記混合機により混合することにより、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を製造することができる。

## 実施例

[0094] 以下、本発明の実施例によりさらに詳細に説明するが、これらに限定して解釈されるものではない。

各評価方法について、以下にまとめて記す。

[0095] （１）粘度平均分子量（ $M_v$ ）

ポリカーボネート樹脂の塩化メチレン溶液（濃度（ $C$ ）は  $0.6 \text{ g/dl}$ ）を調製し、ウペローデ粘度計を用いて、この溶液の温度  $20^\circ\text{C}$  における比粘度（ $\eta_{sp}$ ）を測定し、下記の式により粘度平均分子量（ $M_v$ ）を算出した。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] (1 + 0.28 \eta_{sp})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$$

[0096] （２）色相（プレート  $YI$ ）

射出成型機（日本製鋼所社製、 $J100SS-2$ ）を用いて、バレル温度  $280^\circ\text{C}$ 、金型温度  $90^\circ\text{C}$  の条件下にて、厚み  $3 \text{ mm}$ 、縦  $60 \text{ mm}$ 、横  $60 \text{ mm}$  のプレートを射出成形した。該プレートについて、カラーテスター（スガ試験機社製、 $SC-1-CH$ ）で、色の絶対値である三刺激値  $XYZ$  を測

定し、次の関係式により、黄色度の指標である Y I 値を計算した。この Y I 値が正に大きいほど、黄色に着色していることを示す。

[数1]

$$Y I = (100 / Y) \times (1.28 X - 1.06 Z)$$

[0097] (3) 色相 (ペレット Y I)

ポリカーボネート樹脂ペレットの色相は、ASTM D 1925 に準拠して、ポリカーボネート樹脂ペレットの反射光における Y I 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の分光測色計 (CM-5) を用いた。測定条件は、測定径 30 mm、SCE を選択した。シャーレ測定用校正ガラス (CM-A 212) を測定部にはめ込み、その上からゼロ校正ボックス (CM-A 124) 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。白色校正板 (CM-A 210) を用いて測定を行い、L\* が  $99.40 \pm 0.05$ 、a\* が  $0.03 \pm 0.01$ 、b\* が  $-0.43 \pm 0.01$ 、Y I が  $-0.58 \pm 0.01$  となることを確認した。ペレットの色相測定は、内径 30 mm、高さ 50 mm の円柱ガラス容器にペレットを 40 mm 程度の深さまで詰めて測定を行った。ガラス容器からペレットを取り出してから、再度測定を行う操作を 2 回繰り返し、計 3 回の測定値の平均値を用いた。Y I 値が小さいほど樹脂の黄色味が少なく、色調に優れることを意味する。

[0098] (4) ポリカーボネート樹脂に含まれる前記一般式 (3)、(4)、(5)、(6) 及び (7) で表される化合物の含有量の測定

ポリカーボネート樹脂 0.5 g を塩化メチレン 5 ml に溶解した後、メタノール 45 ml 及び 25 重量%水酸化ナトリウム水溶液 5 ml を加え、70℃で 30 分間攪拌して加水分解した (塩化メチレン溶液)。その後、この塩化メチレン溶液に 6 規定の塩酸を加え、溶液の pH を 2 程度とし、純水にて 100 ml となるように調整した。

次に、調整した塩化メチレン溶液 20 µl を液体クロマトグラフィーに注

入し、前記一般式（３）、（４）、（５）、（６）及び（７）で表される化合物の含有量を測定した（単位：ppm）。

[0099] 液体クロマトグラフィー及び測定条件は以下の通りである。

液体クロマトグラフィー：島津製作所社製のLC-10AD、

カラム：YMC PACK ODS-AM M-307-3、

4.6mm ID×75mm L、

検出器：UV280nm、

溶離液：（Ａ）0.05容量%トリフルオロ酢酸水溶液、及び（Ｂ）メタノール、

グラジエント条件：0分（Ｂが40容量%）、25分（Ｂが95容量%）、

前記一般式（３）、（４）、（５）、（６）及び（７）で表される化合物の含有量は、ビスフェノールＡにより作成した検量線に基づき、各々のピーク面積より算出した。

[0100] （５）末端水酸基濃度

ポリカーボネート樹脂0.1gを塩化メチレン10mlに溶解し、これに酢酸（和光純薬工業社製、試薬特級）の5容量%塩化メチレン溶液5mlと、四塩化チタン（和光純薬工業社製、試薬特級）の2.5容量%塩化メチレン溶液10mlを加えて発色させ、分光光度計（島津製作所社製、「UV160型」）を使用し、546nmの波長での吸光度を測定した。別に、樹脂製造時に使用した二価フェノールの塩化メチレン溶液を使用して吸光係数を求め、サンプル中の末端水酸基濃度を定量した。

[0101] （６）ポリカーボネート樹脂組成物中のリン化合物の含有量

ポリカーボネート樹脂組成物1gを塩化メチレン10mlに溶解し、この溶液をガスクロマトグラフィーにて分析し、リン化合物の含有量を求めた。

ガスクロマトグラフィー及び測定条件は以下の通りである。

ガスクロマトグラフィー：AGILENT社製のHP6890、

カラム：J&W社製のDB-1、30m×0.25mm×0.25μm、

検出器：FPD、

カラム流量：1.5 mL/min。

[0102] (7) ポリカーボネート樹脂組成物中の紫外線吸収剤の含有量

ポリカーボネート樹脂組成物0.2 gを塩化メチレン1 mLに溶解し、この溶液の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒：重クロロホルム）を、NMR（日本分光社製、AL400）を用いて測定し、紫外線吸収剤由来のシグナル強度から、ポリカーボネート樹脂組成物中の紫外線吸収剤の含有量を求めた。

[0103] (8) 耐候試験後のプレートYI

射出成型機（日本製鋼所社製、J100SS-2）を用いて、バレル温度280℃、金型温度90℃の条件下にて、ポリカーボネート樹脂組成物を厚み3 mm、縦60 mm、横60 mmのプレートに射出成形した。該プレートについて、アトラス社製のキセノンウェザオメーター（Ci4000）を用いて促進暴露試験（ブラックパネル温度70℃、相対湿度50%、120分サイクル18分間噴霧）を行い、試験後のプレートYI値を上記（2）と同様に測定し、計算により求めた。

[0104] (9) ポリカーボネート樹脂組成物中の難燃剤の含有量

ポリカーボネート樹脂組成物0.2 gを塩化メチレン1 mLに溶解し、この溶液の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（溶媒：重クロロホルム）をNMR（日本分光社製、AL400）を用いて測定し、難燃剤由来のシグナル強度からポリカーボネート樹脂組成物中の難燃剤の含有量を求めた。

[0105] (10) 耐湿熱試験後のプレートYI

ポリカーボネート樹脂組成物ペレットを120℃、4時間通風乾燥機で乾燥した後、射出成型機（株式会社日本製鋼所製J50E2）を用い、金型温度90℃の条件下にて、厚み3 mm、縦60 mm、横60 mmのポリカーボネート樹脂成形体を射出成形した。成形条件はバレル温度280℃、成形サイクル37秒、スクリー回転数90 rpmとした。このポリカーボネート樹脂成形体を気相部につり下げた状態で、オートクレーブを使用し、耐湿熱試験（120℃、飽和蒸気圧下で100時間処理）を実施した。処理後のプレートについて、プレートYI値を上記（2）と同様に測定し、計算により

求めた。

[0106] (11) ポリカーボネート樹脂組成物の難燃性試験 (V-2 判定)

ポリカーボネート樹脂組成物ペレットを 120℃で、4 時間通風乾燥機で乾燥した後、射出成形機 (日本製鋼所社製、J50E2) を用い、金型温度 90℃の条件下にて、UL 規格に従い、厚み 3.6 mm のポリカーボネート樹脂燃焼試験片を射出成形した。成形条件は、バレル温度 280℃、成形サイクル 37 秒、スクリー回転数 90 rpm とした。この燃焼試験片について、UL 規格 94 の 20 mm 垂直燃焼試験を行い、V-2 に合格のものを「○」、V-2 不合格のものを「×」とした。結果は、表 1 に示した。

[0107] 実施例で用いた化合物の略号は次の通りである。

- ・BPA：ビスフェノール A (三菱化学社製)
- ・DPC：ジフェニルカーボネート (三菱化学社製)
- ・TPP：トリフェニルホスフィン

[0108] (実施例 1-1 ~ 1-11、及び比較例 1-1 ~ 1-5)

[実施例 1-1]

図 2 に示すように、縦型攪拌反応器 2 基及び横型攪拌反応器 2 基を有する連続製造装置により、以下の条件でポリカーボネート樹脂を製造した。

まず、各反応器を表 1-1 のとおり、予め反応条件に応じた反応液温度、及び器内圧力に設定した。次に別途、原料調製工程にて窒素ガス雰囲気下、BPA と DPC とを一定のモル比 ( $BPA/DPC = 1.025$ ) で混合し、155℃に加熱して、原料混合熔融液を得た。

[0109] [表1-1]

|           | 温度  | 圧力   | 平均滞留時間 |
|-----------|-----|------|--------|
|           | ℃   | kPa  | 分      |
| 第1縦型攪拌反応器 | 220 | 13   | 48     |
| 第2縦型攪拌反応器 | 260 | 4    | 40     |
| 第3横型攪拌反応器 | 270 | 0.4  | 39     |
| 第4横型攪拌反応器 | 280 | 0.07 | 70     |

[0110] 続いて、この原料混合熔融液を、155℃に加熱した原料導入管を介して、前述した反応液温度、及び器内圧力の±5%の範囲内に制御した第1縦型

攪拌反応器 6 a 内に連続供給した。流量は理論生成ポリマー量が  $75 \text{ kg} / \text{hr}$  となるように設定した。

第 1 縦型攪拌反応器 6 a の平均滞留時間が 48 分になるように、器底部のポリマー排出ラインに設けたバルブ（図示せず）の開度を制御しつつ、液面レベルを一定に保った。また、上記原料混合溶融液の供給開始と同時に、第 1 縦型攪拌反応器 6 a 内に触媒供給口 1 d から触媒としてトリフェニルホスフィンと炭酸セシウムのフェノール水溶液（フェノールと水の比率は、容積比で  $90 / 10$ ）を、ジヒドロキシ化合物  $1 \text{ mol}$  に対し、トリフェニルホスフィン  $200 \mu \text{mol}$ 、炭酸セシウム  $0.2 \mu \text{mol}$  の割合で連続供給した。

[0111] 第 1 縦型攪拌反応器 6 a の器底から排出された重合反応液は、引き続き、第 2 縦型攪拌反応器 6 b、第 3 横型攪拌反応器 6 c、第 4 横型攪拌反応器 6 d に、逐次、連続供給された。重合反応の間、表 1 に示した平均滞留時間となるように各反応器の液面レベルを制御した。

第 4 横型攪拌反応器 6 d から抜き出された溶融ポリカーボネート樹脂は、ギヤポンプ 4 c により二軸押出機 15 a に移送された。該二軸押出機（日本製鋼所社製、2 軸押出機 TEX 30  $\alpha$  :  $L / D = 42$ ）は 3 つのベント口を有し、真空ポンプを用いてベント口より脱揮を行った。

[0112] 二軸押出機 15 a の排出側のギヤポンプ 4 d とポリマーフィルター 15 b の後に、樹脂をストランド化するためのダイを装着した。

排出される樹脂は、ストランドの形態で水冷、固化させた後、回転式カッターでペレット化した。ストランド化からペレット化までの工程は、クリーンルーム内で実施された。続いて、ペレットは気力移送によって、製品ホッパー 16 d に送られた。

なお、表 1-2 には、実施例 1-1 ~ 1-11、及び比較例 1-1 の結果をまとめて示した。

また、比較例 1-2 ~ 1-5 の結果は、表 1-3 にまとめて示した。

[0113] [実施例 1-2]

触媒を、トリフェニルホスフィンと酢酸カルシウムのフェノール水溶液（フェノールと水の比率は、容積比で90／90）とし、供給量をジヒドロキシ化合物1 molに対し、トリフェニルホスフィン200  $\mu$ mol、酢酸カルシウム1  $\mu$ molの割合とした以外は実施例1－1と同様に行った。

[0114] [実施例1－3]

反応器攪拌機、反応器加熱装置、反応器圧力調整装置を付帯した内容量150 mlのガラス製反応器に、BPA 116.71 g（約0.51 mol）、及びDPC 116.09（約0.54 mol）を投入し、触媒としてトリフェニルホスフィン及び炭酸セシウムのフェノール水溶液を、ジヒドロキシ化合物1 molに対し、トリフェニルホスフィン100  $\mu$ mol、炭酸セシウム0.15  $\mu$ molの割合となるように添加して混合物を調製した。

[0115] 次に、ガラス製反応器内を約100 Pa（0.75 Torr）に減圧し、続いて、窒素で大気圧に復圧する操作を3回繰り返し、反応器の内部を窒素置換した。窒素置換後、反応器の外部温度を220℃にし、反応器の内温を徐々に昇温させ、混合物を溶解させた。その後、100 rpmで攪拌機を回転させた。さらに、反応器の内部で行われるBPAとDPCのオリゴマー化反応により副生するフェノールを留去しながら、40分間かけて反応器内の圧力を、絶対圧で101.3 kPa（760 Torr）から13.3 kPa（100 Torr）まで減圧した。

[0116] 続いて、反応器内の圧力を13.3 kPaに保持し、フェノールをさらに留去させながら、80分間、エステル交換反応を行った。留去させたフェノール量を減圧開始時から経時で計測した。

その後、反応器外部温度を250℃に昇温すると共に、40分間かけて反応器内圧力を絶対圧で13.3 kPa（100 Torr）から399 Pa（3 Torr）まで減圧し、留出するフェノールを系外に除去した。その後、反応器外部温度を280℃に昇温、反応器内の絶対圧を30 Pa（約0.2 Torr）まで減圧し、重縮合反応を行った。反応器の攪拌機が予め定めた所定の攪拌動力となったときに、重縮合反応を終了した。



次いで、反応器内を、窒素により絶対圧で101.3 kPaに復圧の上、ゲージ圧で0.2 MPaまで昇圧し、反応器の槽底からポリカーボネート樹脂をストランド状で抜き出し、ストランド状のポリカーボネート樹脂を得た。その後、回転式カッターを使用してペレット化した。

[0117] [実施例1-4]

触媒の添加量をジヒドロキシ化合物1 molに対し、トリフェニルホスフィン200  $\mu$ mol、炭酸セシウム0.2  $\mu$ molの割合とした以外は実施例1-3と同様に行った。

[0118] [実施例1-5]

触媒の添加量をジヒドロキシ化合物1 molに対し、トリフェニルホスフィン10  $\mu$ mol、炭酸セシウム0.1  $\mu$ molの割合とした以外は実施例1-3と同様に行った。

[0119] [実施例1-6]

触媒を、トリフェニルホスフィンと酢酸カルシウムのフェノール水溶液とし、添加量をジヒドロキシ化合物1 molに対し、トリフェニルホスフィン100  $\mu$ mol、酢酸カルシウム0.5  $\mu$ molの割合とした以外は実施例1-3と同様に行った。

[0120] [実施例1-7]

触媒を、トリフェニルホスフィンと酢酸カルシウムのフェノール水溶液とし、添加量をジヒドロキシ化合物1 molに対し、トリフェニルホスフィン200  $\mu$ mol、酢酸カルシウム0.5  $\mu$ molの割合とした以外は実施例1-3と同様に行った。

[0121] [実施例1-8]

触媒を、トリフェニルホスフィンと酢酸カルシウムのフェノール水溶液とし、添加量をジヒドロキシ化合物1 molに対し、トリフェニルホスフィン10  $\mu$ mol、酢酸カルシウム0.5  $\mu$ molの割合とした以外は実施例1-3と同様に行った。

[0122] [実施例1-9]

触媒を、トリフェニルホスフィンと炭酸カリウムのフェノール水溶液とし、添加量をジヒドロキシ化合物  $1\text{ m o l}$  に対し、トリフェニルホスフィン  $100\text{ }\mu\text{ m o l}$ 、炭酸カリウム  $0.1\text{ }\mu\text{ m o l}$  の割合とした以外は実施例 1-3 と同様に行った。

[0123] [実施例 1-10]

触媒を、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィンと炭酸カリウムのフェノール水溶液とし、添加量をジヒドロキシ化合物  $1\text{ m o l}$  に対し、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィン  $100\text{ }\mu\text{ m o l}$ 、炭酸カリウム  $0.1\text{ }\mu\text{ m o l}$  の割合とした以外は実施例 1-3 と同様に行った。

[0124] [実施例 1-11]

触媒を、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィンと酢酸カリウムのフェノール水溶液とし、添加量をジヒドロキシ化合物  $1\text{ m o l}$  に対し、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィン  $100\text{ }\mu\text{ m o l}$ 、酢酸カリウム  $0.2\text{ }\mu\text{ m o l}$  の割合とした以外は実施例 1-3 と同様に行った。

[0125] [比較例 1-1]

触媒を、炭酸セシウムの水溶液のみとし、供給量をジヒドロキシ化合物  $1\text{ m o l}$  に対し、炭酸セシウム  $0.6\text{ }\mu\text{ m o l}$  の割合とした以外は実施例 1-1 と同様に行った。

[0126] [比較例 1-2]

触媒を、炭酸セシウムの水溶液のみとし、添加量をジヒドロキシ化合物  $1\text{ m o l}$  に対し、 $0.5\text{ }\mu\text{ m o l}$  の割合とした以外は実施例 1-3 と同様に行った。

[0127] [比較例 1-3]

触媒を、炭酸ナトリウムの水溶液のみとし、添加量をジヒドロキシ化合物  $1\text{ m o l}$  に対し、 $0.5\text{ }\mu\text{ m o l}$  の割合とした以外は実施例 1-3 と同様に行った。

[0128] [比較例 1-4]

触媒を、酢酸カルシウムとフェノール水溶液のみとし、添加量をジヒドロ

キシ化合物 1 m o l に対し、2. 0  $\mu$  m o l の割合とした以外は実施例 1 – 3 と同様に行った。

[0129] [比較例 1 – 5]

触媒を、トリフェニルホスフィンのみとし、添加量をジヒドロキシ化合物 1 m o l に対し、1 0  $\mu$  m o l の割合とした以外は実施例 1 – 3 と同様に行った。

[0130]

[表1-2]

[illegible]

[0131] [表1-3]

|                                    |        | 比較例           |                |              |                   |
|------------------------------------|--------|---------------|----------------|--------------|-------------------|
|                                    |        | 1-2           | 1-3            | 1-4          | 1-5               |
| 触媒 $\mu\text{mol}$ (対芳香族ジヒドロキシ化合物) | リン化合物  | -             | -              | -            | トリフェニルホスフィン<br>10 |
|                                    | 塩基性化合物 | 炭酸セシウム<br>0.5 | 炭酸ナトリウム<br>0.5 | 酢酸カルシウム<br>2 | -                 |
| リン化合物/塩基性化合物                       |        | -             | -              | -            | -                 |
| 減圧開始から60minでのフェノール留去量 ml           |        | 56            | 57             | 48           | 15                |
| 粘度平均分子量 $M_v$                      |        | 20,800        | 21,500         | 20,000       | 21,200            |
| 末端水酸基濃度 ppm                        |        | 441           | 517            | 664          | 891               |
| 重合時間 min                           |        | 165           | 150            | 225          | 147               |
| 一般式 (3)、(4)、(5)、(6)、(7) の合計量 ppm   |        | 903           | 1359           | 672          | 415               |
| 色相 (プレートYI)                        |        | -             | -              | -            | -                 |
| 色相 (ペレットYI)                        |        | 6.45          | 8.82           | 4.20         | 6.57              |
| 耐候性 ( $\Delta YI$ )                |        | -             | -              | -            | -                 |

[0132] (実施例2-1~2-7、比較例2-1及び2-2)

[実施例2-1]

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA) 181.8 kg及びジフェニルカーボネート(DPC) 157.7 kgに、触媒としてトリフェニルホスフィンをジヒドロキシ化合物1 mol当たり50  $\mu\text{mol}$ となるように添加し、さらに炭酸セシウム水溶液を、炭酸セシウムがジヒドロキシ化合物1 mol当たり2.0  $\mu\text{mol}$ となるように添加して、混合物を調製した。次に、該混合物を、攪拌機、熱媒ジャケット、真空ポンプ及び還流冷却器を具備した内容量400 L (リットル)の第1反応器に投入した。

[0133] 次に、第1反応器内を1.33 kPa (10 Torr)に減圧し、続いて、窒素で大気圧に復圧する操作を10回繰り返し、第1反応器の内部を窒素置換した。窒素置換後、熱媒ジャケットに温度230℃の熱媒を通じて、第

1 反応器の内温を徐々に昇温させ、混合物を溶解させた。その後、この溶融混合物を第2反応器に移送した。尚、第2反応器としては、攪拌機、熱媒ジャケット、真空ポンプ並びに還流冷却管を具備した内容量400Lの反応器を用いた。器内は60rpmで攪拌機を回転させ、熱媒ジャケット内の温度をコントロールして、第2反応器の内温を220℃に保った。次いで、第2反応器の内部で行われるBPAとDPCのオリゴマー化反応により副生するフェノールを留去しながら、第1反応器内の圧力を絶対圧で101.3kPa(760Torr)から13.3kPa(100Torr)まで減圧した。

[0134] 次に、第2反応器を30rpmで攪拌し、熱媒ジャケットにて内温を昇温し、第2反応器内を絶対圧で101.3kPaから13.3kPaまで減圧した。その後、昇温を継続し、内圧を絶対圧で13.3kPaから399Pa(3Torr)まで減圧し、留出するフェノールを系外に除去した。さらに、昇温を続け、第2反応器内の絶対圧が70Pa(約0.5Torr)に到達した後、70Paを保持し、重縮合反応を行った。その際、攪拌動力に応じて攪拌回転数を10rpmとし、第2反応器内の最終的な内部温度は285℃とした。第2反応器の攪拌機が予め決めていた所定の攪拌動力となったときに、重縮合反応を終了した。

[0135] 得られたポリカーボネート樹脂を第2反応器の器底弁よりストランド状に抜き出し、水浴をくぐらせて冷却させた後、カッターによりペレット状に切断した。

このポリカーボネート樹脂ペレットにp-トルエンスルホン酸ブチル2ppm及び紫外線吸収剤(2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、シプロ化成社製、商品名「シーソーブ709」)を3000ppm添加し、日本製鋼所社製の二軸押出機(TEX-35α)にて、溶融混練し、単軸押出機の出口からストランド状に押し出し、水で冷却固化させた後、回転式カッターで切断してペレット化し、ポリカーボネート樹脂組成物ペレットを得た。

このポリカーボネート樹脂組成物を評価した結果は、実施例 2-2~2-7、比較例 2-1 及び 2-2 の結果と併せて表 2-1 に示した。

[0136] [実施例 2-2~2-7]

実施例 2-1 において、第 1 反応器に供給する触媒としてのリン化合物、及び金属元素を有する化合物の種類と量を表 2-1 に示したものとした以外は、実施例 2-1 と同様に、第 1 反応器、及び第 2 反応器で 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA)とジフェニルカーボネート(DPC)の重縮合反応を行った。

得られたポリカーボネート樹脂を第 2 反応器の器底弁よりストランド状に抜き出し、水浴をくぐらせて冷却させた後、カッターによりペレット状に切断した。

このポリカーボネート樹脂ペレットに p-トルエンスルホン酸ブチル 2 ppm 及び紫外線吸収剤(2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、シプロ化成社製、商品名「シーソーブ 709」)を 2600~5000 ppm 添加し、実施例 2-1 と同様に溶融混練後ペレット化し、ポリカーボネート樹脂組成物ペレットを得た。

[0137] [比較例 2-1]

実施例 2-1 において、第 1 反応器に供給する触媒としてのリン化合物(トリフェニルホスフィン)を使用しない以外は、実施例 2-1 と同様に縮重合反応を行い、ポリカーボネート樹脂ペレット及びポリカーボネート樹脂組成物ペレットを得た。

[0138] [比較例 2-2]

実施例 5 において、得られたポリカーボネート樹脂ペレットに紫外線吸収剤を添加しなかった以外は、実施例 5 と同様にしてポリカーボネート樹脂組成物ペレットを得た。

[0139]

[表2-1]

|                                                | 実 施 例       |                           |                               |                               |                               |                               |                               | 比較例      |                               |
|------------------------------------------------|-------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|-------------------------------|
|                                                | 2-1         | 2-2                       | 2-3                           | 2-4                           | 2-5                           | 2-6                           | 2-7                           | 2-1      | 2-2                           |
| (1)重合用触媒                                       |             |                           |                               |                               |                               |                               |                               |          |                               |
| 触媒(リン化合物)                                      | トリフェニルホスフィン | ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルホスフィン | ビス(4-ターシャリーブチルフェニル)ジフェニルホスフィン | ビス(4-ターシャリーブチルフェニル)ジフェニルホスフィン | ビス(4-ターシャリーブチルフェニル)ジフェニルホスフィン | ビス(4-ターシャリーブチルフェニル)ジフェニルホスフィン | ビス(4-ターシャリーブチルフェニル)ジフェニルホスフィン | -        | ビス(4-ターシャリーブチルフェニル)ジフェニルホスフィン |
| 触媒(リン化合物)量 ( $\mu\text{mol/BPA}1\text{mol}$ )  | 50          | 50                        | 50                            | 50                            | 100                           | 100                           | 100                           | -        | 100                           |
| 触媒(塩基性化合物)                                     | 炭酸セシウム      | 炭酸セシウム                    | 炭酸セシウム                        | 炭酸カリウム                        | 炭酸カリウム                        | 炭酸カリウム                        | 炭酸カリウム                        | 炭酸セシウム   | 炭酸カリウム                        |
| 触媒(塩基性化合物)量 ( $\mu\text{mol/BPA}1\text{mol}$ ) | 0.2         | 0.2                       | 0.2                           | 0.2                           | 0.4                           | 0.4                           | 0.4                           | 1        | 0.4                           |
| (2)ポリカーボネート樹脂組成物の物性等                           |             |                           |                               |                               |                               |                               |                               |          |                               |
| 数均分子量                                          | 20,600      | 20,400                    | 20,300                        | 20,700                        | 21,000                        | 21,000                        | 21,000                        | 20,400   | 21,000                        |
| 末端水酸基濃度 (ppm)                                  | 570         | 590                       | 450                           | 480                           | 420                           | 420                           | 1091                          | 520      | 420                           |
| 一般式(3)の化合物量 (ppm)                              | 380         | 320                       | 280                           | 270                           | 360                           | 360                           | 290                           | 890      | 360                           |
| 一般式(4)の化合物量 (ppm)                              | 85          | 68                        | 54                            | 49                            | 56                            | 56                            | 43                            | 275      | 56                            |
| 一般式(5)および一般式(6)の化合物合計量 (ppm)                   | 68          | 54                        | 44                            | 38                            | 48                            | 48                            | 32                            | 232      | 48                            |
| 一般式(7)の化合物量 (ppm)                              | 32          | 24                        | 16                            | 14                            | 19                            | 19                            | 12                            | 57       | 19                            |
| 一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)の化合物合計量 (ppm)            | 565         | 466                       | 394                           | 371                           | 483                           | 483                           | 347                           | 1454     | 483                           |
| ポリカーボネート樹脂組成物中のリン化合物量 (ppm)                    | 4           | 10                        | 68                            | 65                            | 135                           | 137                           | 129                           | -        | 135                           |
| ポリカーボネート樹脂組成物中の紫外線吸収剤                          | シーラー7709    | シーラー7709                  | シーラー7709                      | シーラー7709                      | シーラー7709                      | シーラー7709                      | シーラー7709                      | シーラー7709 | -                             |
| ポリカーボネート樹脂組成物中の紫外線吸収剤量 (ppm)                   | 2700        | 2800                      | 2700                          | 2700                          | 2700                          | 5000                          | 2700                          | 2700     | -                             |
| プレートYI (-)                                     | 1.8         | 1.8                       | 1.9                           | 1.7                           | 1.9                           | 1.9                           | 1.8                           | 2.0      | 1.7                           |
| 成形時のガス発生                                       | ほとんど無し      | ほとんど無し                    | ほとんど無し                        | ほとんど無し                        | ほとんど無し                        | ガス発生量大                        | ほとんど無し                        | ほとんど無し   | ほとんど無し                        |
| 耐熱試験後のプレートYI                                   | 4.6         | 4.2                       | 3.9                           | 4.1                           | 4.5                           | 3.8                           | 5.8                           | 6.2      | 12                            |

[0140] (実施例3-1～3-6、比較例3-1及び3-2)

[実施例3-1]

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA) 181.8 kg及びジフェニルカーボネート(DPC) 157.7 kgに、触媒としてトリフェニルホスフィンをジヒドロキシ化合物1 mol当たり50  $\mu\text{mol}$ となるように添加し、さらに炭酸セシウム水溶液を炭酸セシウムがジヒドロキシ化合物1 mol当たり0.2  $\mu\text{mol}$ となるように添加して、混合物を調製した。次に該混合物を、攪拌機、熱媒ジャケット、真空ポンプ及び還流



冷却器を具備した内容量400Lの第1反応器に投入した。

[0141] 次に、第1反応器内を1.33kPa(10Torr)に減圧し、続いて、窒素で大気圧に復圧する操作を10回繰り返し、第1反応器の内部を窒素置換した。窒素置換後、熱媒ジャケットに温度230℃の熱媒を通じて第1反応器の内温を徐々に昇温させ、混合物を溶解させた。その後、この溶融混合物を第2反応器に移送した。なお、第2反応器としては、攪拌機、熱媒ジャケット、真空ポンプ並びに還流冷却管を具備した内容量400Lの反応器を用いた。器内は60rpmで攪拌機を回転させ、熱媒ジャケット内の温度をコントロールして、第2反応器の内温を220℃に保った。次いで、第2反応器の内部で行われるBPAとDPCのオリゴマー化反応により副生するフェノールを留去しながら、第1反応器内の圧力を絶対圧で101.3kPa(760Torr)から13.3kPa(100Torr)まで減圧した。

[0142] 次に、第2反応器を30rpmで攪拌し、熱媒ジャケットにて内温を昇温し、第2反応器内を絶対圧で101.3kPaから13.3kPaまで減圧した。その後、昇温を継続し、内圧を絶対圧で13.3kPaから399Pa(3Torr)まで減圧し、留出するフェノールを系外に除去した。さらに、昇温を続け、第2反応器内の絶対圧が70Pa(約0.5Torr)に到達した後、70Paを保持し、重縮合反応を行った。その際、攪拌動力に応じて攪拌回転数を10rpmとし、第2反応器内の最終的な内部温度は285℃とした。第2反応器の攪拌機が予め決めていた所定の攪拌動力となったときに、重縮合反応を終了した。

[0143] 得られたポリカーボネート樹脂を第2反応器の器底弁よりストランド状に抜き出し、水浴をくぐらせて冷却させた後、カッターによりペレット状に切断した。

このポリカーボネート樹脂ペレットにp-トルエンスルホン酸ブチル2ppm及び難燃剤(ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、Aricchem社製、商品名「KSS-FR」)を60ppm添加し、日本製鋼所社

製の二軸押出機（TEX-35 $\alpha$ ）にて、溶融混練し、単軸押出機の出口からストランド状に押し出し、水で冷却固化させた後、回転式カッターで切断してペレット化し、ポリカーボネート樹脂組成物ペレットを得た。

このポリカーボネート樹脂組成物を評価した結果は、実施例3-2～3-6、比較例3-1及び3-2の結果と併せて表3-1に示した。

表1に示した。

[0144] [実施例3-2～3-6]

実施例3-1において、第1反応器に供給する触媒としてのリン化合物及び金属元素を含む化合物の種類と量を表3-1に示したものとした以外は、実施例3-1と同様に第1反応器、第2反応器で2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（BPA）及びジフェニルカーボネート（DPC）の重縮合反応を行った。

得られたポリカーボネート樹脂を第2反応器の器底弁よりストランド状に抜き出し、水浴をくぐらせて冷却させた後、カッターによりペレット状に切断した。

このポリカーボネート樹脂のペレットにp-トルエンスルホン酸ブチル2 ppm及び難燃剤（ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、Aricchem社製、商品名「KSS-FR」）を60 ppm～120 ppm添加し、実施例3-1と同様に溶融混練後ペレット化し、ポリカーボネート樹脂組成物ペレットを得た。

[0145] [比較例3-1]

実施例3-1において、第1反応器に供給する触媒としてのリン化合物（トリフェニルホスフィン）を使用せず、前記炭酸セシウム水溶液を炭酸セシウムがジヒドロキシ化合物1 mol当たり0.5  $\mu$ mol用いた以外は、実施例3-1と同様に縮重合反応を行い、ポリカーボネート樹脂ペレット及びポリカーボネート樹脂組成物ペレットを得た。

[0146] [比較例3-2]

実施例3-5において、得られたポリカーボネート樹脂ペレットに難燃剤

を添加しなかった以外は、実施例 3－5 と同様にしてポリカーボネート樹脂組成物ペレットを得た。

[0147] [表3-1]

|                                         | 実 施 例       |                     |                           |                           |                           |                           | 比較例    |                           |
|-----------------------------------------|-------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------|---------------------------|
|                                         | 3-1         | 3-2                 | 3-3                       | 3-4                       | 3-5                       | 3-6                       | 3-1    | 3-2                       |
| (1)重合触媒                                 |             |                     |                           |                           |                           |                           |        |                           |
| 触媒(リン化合物)                               | トリフェニルホスフィン | トリス(p-オクチフェニル)ホスフィン | トリス(p-ターシャリーブチルフェニル)ホスフィン | トリス(p-ターシャリーブチルフェニル)ホスフィン | トリス(p-ターシャリーブチルフェニル)ホスフィン | トリス(p-ターシャリーブチルフェニル)ホスフィン | -      | トリス(p-ターシャリーブチルフェニル)ホスフィン |
| 触媒(リン化合物)量 ( $\mu\text{mol/BPA1mol}$ )  | 50          | 50                  | 50                        | 50                        | 100                       | 100                       | -      | 100                       |
| 触媒(塩基性化合物)                              | 炭酸セリウム      | 炭酸セリウム              | 炭酸セリウム                    | 炭酸カリウム                    | 炭酸カリウム                    | 炭酸カリウム                    | 炭酸セリウム | 炭酸カリウム                    |
| 触媒(塩基性化合物)量 ( $\mu\text{mol/BPA1mol}$ ) | 0.2         | 0.2                 | 0.2                       | 0.2                       | 0.4                       | 0.4                       | 0.5    | 0.4                       |
| (2)ポリカーボネート樹脂組成物の物性等                    |             |                     |                           |                           |                           |                           |        |                           |
| 粘度平均分子量                                 | 20,600      | 20,400              | 20,300                    | 20,700                    | 21,000                    | 21,000                    | 20,400 | 21,000                    |
| 末端水酸基濃度 (ppm)                           | 570         | 580                 | 450                       | 480                       | 420                       | 420                       | 520    | 420                       |
| 一般式(3)の化合物量 (ppm)                       | 380         | 320                 | 280                       | 270                       | 360                       | 360                       | 890    | 360                       |
| 一般式(4)の化合物量 (ppm)                       | 85          | 88                  | 54                        | 49                        | 56                        | 56                        | 275    | 58                        |
| 一般式(5)および一般式(6)の化合物合計量 (ppm)            | 68          | 54                  | 44                        | 38                        | 46                        | 48                        | 232    | 48                        |
| 一般式(7)の化合物量 (ppm)                       | 32          | 24                  | 16                        | 14                        | 19                        | 19                        | 57     | 19                        |
| 一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)の化合物合計量 (ppm)     | 565         | 466                 | 394                       | 371                       | 483                       | 483                       | 1454   | 483                       |
| ポリカーボネート樹脂組成物中のリン化合物量 (ppm)             | 5           | 11                  | 72                        | 64                        | 130                       | 132                       | -      | 137                       |
| ポリカーボネート樹脂組成物中の難燃剤                      | KSS-FR      | KSS-FR              | KSS-FR                    | KSS-FR                    | KSS-FR                    | KSS-FR                    | KSS-FR | -                         |
| ポリカーボネート樹脂組成物中の難燃剤量 (ppm)               | 80          | 60                  | 60                        | 80                        | 100                       | 120                       | 60     | -                         |
| プレートYI (-)                              | 1.6         | 1.6                 | 1.6                       | 1.7                       | 1.7                       | 1.7                       | 1.9    | 1.7                       |
| 耐湿熱試験後のプレートYI(-)                        | 13.2        | 12.5                | 11.2                      | 17.6                      | 19.5                      | 25.5                      | 20.5   | 4.5                       |
| 難燃性試験 V-2判定                             | O           | O                   | O                         | O                         | O                         | O                         | O      | x                         |

## 産業上の利用可能性

[0148] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、色相が良好であり、透明性、耐熱性、機械的強度及び耐衝撃性等にも優れた特性を有し、各種機械部品、各種電気絶縁性材料、自動車部品、光ディスク等の情報機器材料、ヘルメット等の安全防護材料等の各種用途に利用できる。

なお、2012年3月30日に出願された日本特許出願2012-083

133号、2012年9月25日に出願された日本特許出願2012-211478号及び2012年10月22日に出願された日本特許出願2012-233039号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

## 符号の説明

- [0149] A 原料混合物
- 1 a 原料（炭酸ジエステル）供給口
  - 1 b、1 c 原料（ジヒドロキシ化合物）供給口
  - 1 d 触媒供給口
  - 2 a 原料混合槽
  - 3 a アンカー型攪拌翼
  - 4 a 原料供給ポンプ
  - 4 b、4 c、4 d ギアポンプ
  - 5 a 原料フィルター
  - 6 a 第1 縦型反応器
  - 6 b 第2 縦型反応器
  - 6 c 第3 横型反応器
  - 6 d 第4 横型反応器
  - 7 a、7 b マックスブレンド翼
  - 7 c ハイブリッド翼
  - 7 d 2軸メガネ型攪拌翼
  - 8 a、8 b 内部熱交換器
  - 9 a、9 b 還流冷却器
  - 10 a、10 b 還流管
  - 11 a、11 b、11 c、11 d 留出管
  - 12 a、12 b、12 c、12 d 凝縮器
  - 13 a、13 b、13 c、13 d 減圧装置
  - 14 a 留出液回収タンク

- 1 5 a 二軸押出機
- 1 5 b ポリマーフィルター
- 1 6 a スtrand冷却槽
- 1 6 b スtrandカッター
- 1 6 c 空送ブロワー
- 1 6 d 製品ホッパー
- 1 6 e 計量器
- 1 6 f 製品袋（紙袋、フレコンなど）

## 請求の範囲

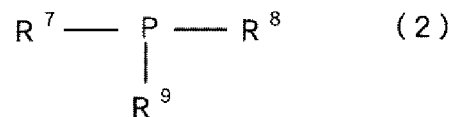
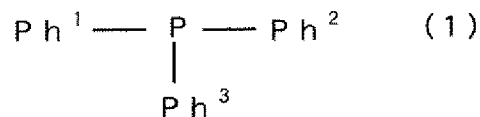
[請求項1] 炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物とをエステル交換触媒の存在下に重縮合反応するポリカーボネート樹脂の製造方法であって、

前記エステル交換触媒が下記一般式（１）及び／又は（２）で表されるリン化合物と、

長周期型周期表第１族元素（水素は除く）の化合物、長周期型周期表第２族元素の化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物及び含窒素塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の塩基性化合物と、

を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]



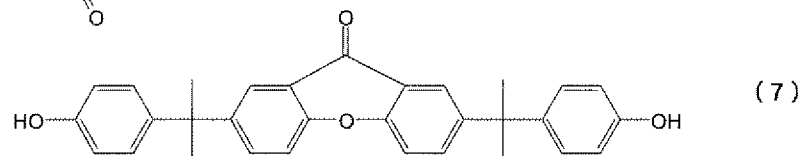
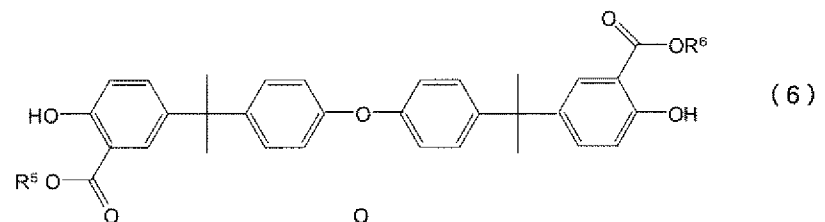
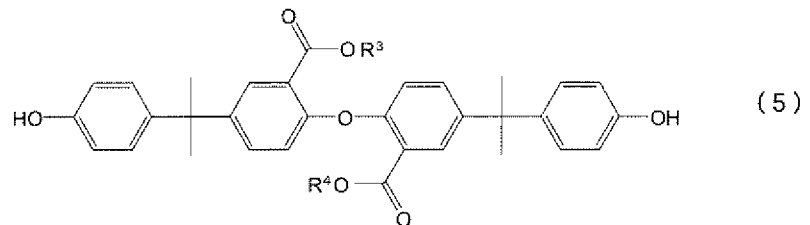
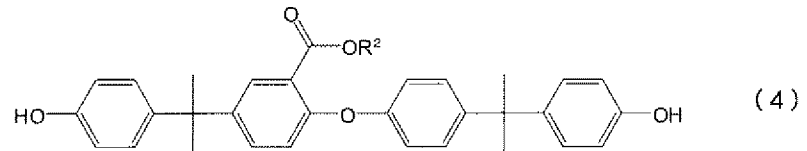
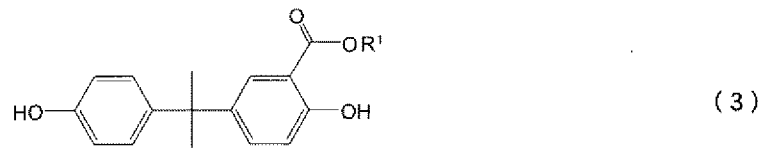
（式（１）において、 $\text{Ph}^1$ 、 $\text{Ph}^2$ 、及び $\text{Ph}^3$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい芳香環を示す。該置換基としては、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数１～３０のアルコキシ基、炭素数６～３０のシクロアルキル基、又は芳香環を示す。式（２）において、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、及び $\text{R}^9$ は、それぞれ独立に、炭素数４～３０のアルキル基又はシクロアルキル基を示す。さらに、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、及び $\text{R}^9$ のうちの１つ又は２つが、炭素数４～３０のアルキル基又はシクロアルキル基の場合、残りの２つ又は１つは上記 $\text{Ph}^1$ と同じであってもよい。）

[請求項2] 前記塩基性化合物が、長周期型周期表第１族元素（水素は除く）の化合物、及び長周期型周期表第２族元素の化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項１に記載のポリカーボネート樹脂の

## 製造方法

- [請求項3] 前記一般式(1)及び／又は(2)で表されるリン化合物と塩基性化合物とのモル比率が、10000:1～0.1:1である請求項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] 前記一般式(1)及び／又は(2)で表されるリン化合物が、ジヒドロキシ化合物1モルに対して、0.1μmol以上1000μmol以下である請求項1乃至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] 前記式(1)のPh<sup>1</sup>、Ph<sup>2</sup>、及びPh<sup>3</sup>が、それぞれ独立に、全て置換基を有する芳香環である請求項1乃至4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6] 請求項1乃至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により製造されたポリカーボネート樹脂であって、  
ポリカーボネート樹脂を加水分解した後に測定された、下記一般式(3)～(7)の総量が、ポリカーボネート樹脂全体に対して、100ppm以上750ppm以下であるポリカーボネート樹脂。

[化2]



(R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。)

[請求項7]

請求項6に記載のポリカーボネート樹脂に前記(1)及び／又は(2)で表されるリン化合物と、

長周期型周期表第1族元素(水素は除く)の化合物、長周期型周期表第2族元素の化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物及び含窒素塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物と、紫外線吸収剤とを、

含有してなるポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項8]

請求項6に記載のポリカーボネート樹脂に前記(1)及び／又は(2)で表されるリン化合物と、

長周期型周期表第1族元素(水素は除く)の化合物、長周期型周期



表第2族元素の化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物及び含窒素塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物と、難燃剤とを、

含有してなるポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項9] 前記塩基性化合物が、長周期型周期表第1族の金属元素（水素は除く）を有する化合物、及び第2族の金属元素を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項7又は8に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項10] 前記一般式（1）及び／又は（2）で表されるリン化合物の含有量が、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対して、1 ppm以上100 ppm以下である請求項7乃至9のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項11] 前記一般式（1）で表されるリン化合物が、トリフェニルホスフィン、トリス（p-メチルフェニル）ホスフィン、トリス（p-メトキシフェニル）ホスフィン及びトリス（p-ターシャリーブチルフェニル）ホスフィンからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項7乃至10のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項12] 前記金属元素を有する化合物が、当該金属の炭酸塩及び当該金属の酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項7乃至11のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項13] 前記金属元素を有する化合物の含有量が、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対して0.01 ppm以上1 ppm以下である請求項7乃至12のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項14] 前記紫外線吸収剤の含有量が、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対して0.01 ppm以上10000 ppm以下である請求項7、及び9乃至13のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項15] 前記紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール系、ヒドロキシベンゾフ

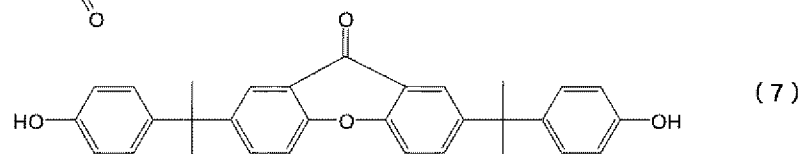
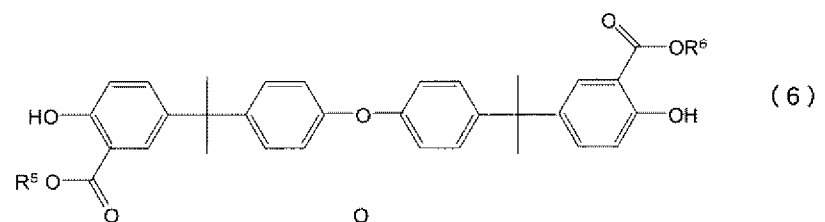
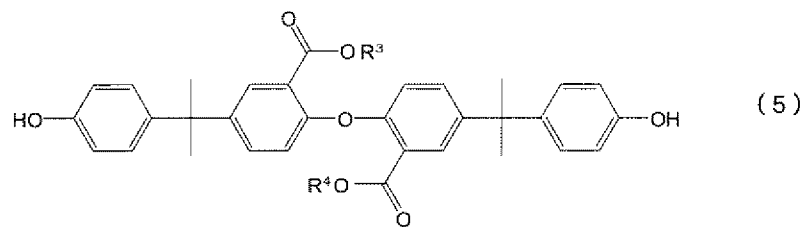
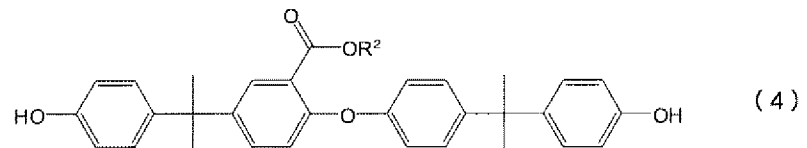
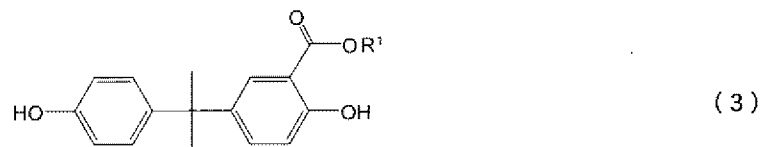
エノン系、トリアジン系及びマロン酸エステル系の紫外線吸収剤からなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項 7、及び 9 乃至 14 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項 16] 前記難燃剤の含有量が、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対して、0.001 ppm 以上 25 重量％以下である請求項 8 乃至 13 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項 17] 前記難燃剤が、スルホン酸金属塩系難燃剤、ハロゲン含有化合物系難燃剤、燐含有化合物系難燃剤及び珪素含有化合物系難燃剤からなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項 8 乃至 13、及び 16 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項 18] 加水分解した後に測定される、下記一般式 (3) ～ (7) で表される化合物の総量が、ポリカーボネート樹脂全体に対して、100 ppm 以上 750 ppm 以下である請求項 7 乃至 17 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[化3]

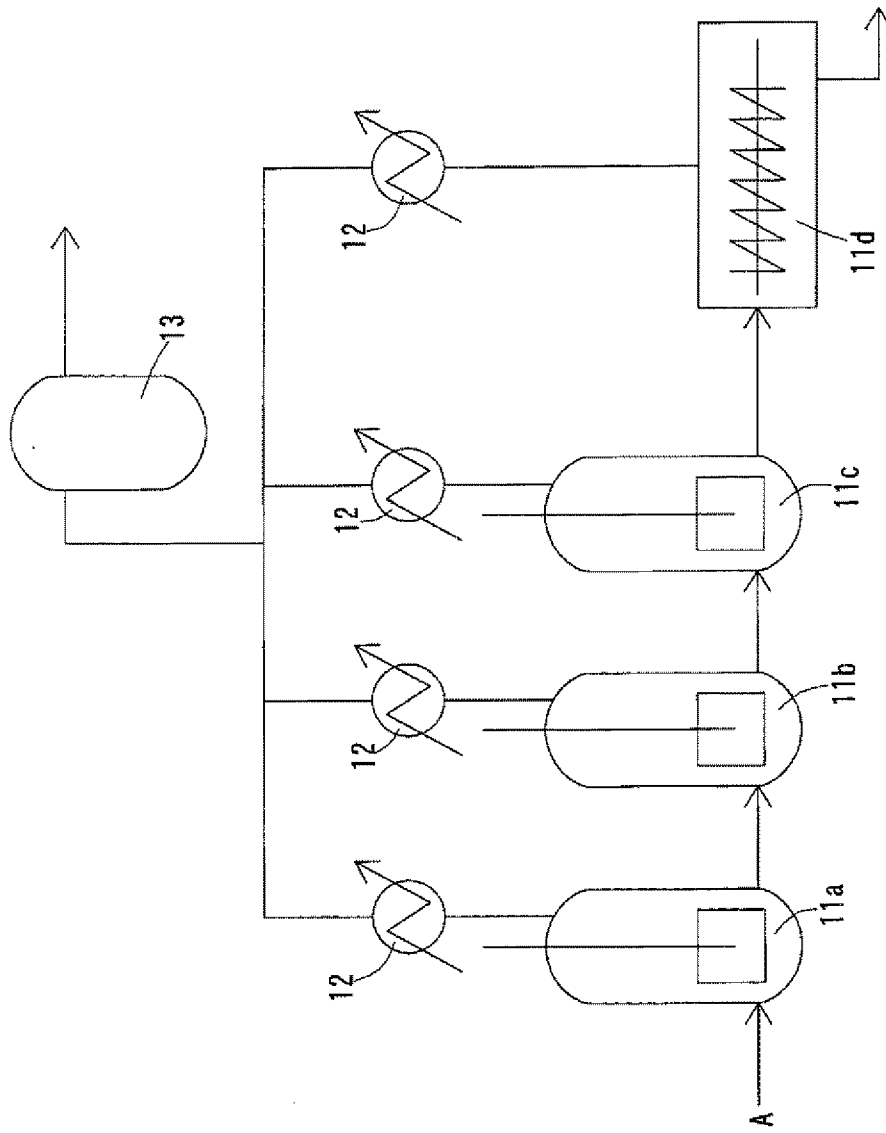


(R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。)

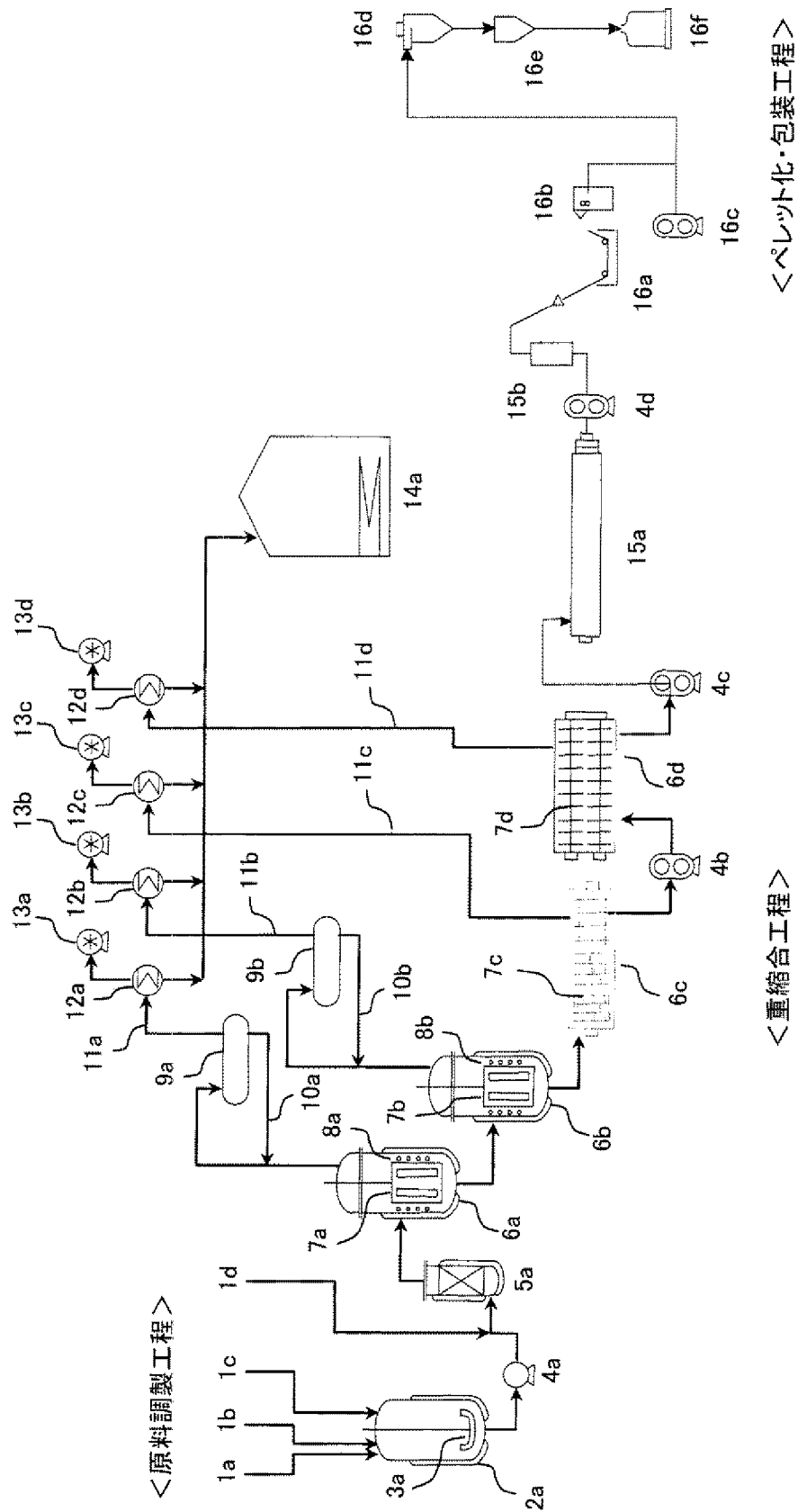
[請求項19]

前記ポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度が、200ppm以上1200ppm以下である請求項7乃至18のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059663

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G64/30 (2006.01) i, C08L69/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G64/30, C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | JP 7-228681 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>29 August 1995 (29.08.1995),<br>example 1; comparative example 3<br>& US 5527875 A & EP 673959 A1<br>& DE 69505580 C & CN 1109894 A | 1-4, 6<br>5, 7-19     |
| Y         | JP 5-148354 A (Daicel Chemical Industries,<br>Ltd.),<br>15 June 1993 (15.06.1993),<br>claims; examples<br>(Family: none)                                                          | 1-19                  |
| Y         | JP 3-149221 A (Daicel Chemical Industries,<br>Ltd.),<br>25 June 1991 (25.06.1991),<br>page 3, upper left column, lines 5 to 12<br>(Family: none)                                  | 1-19                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 April, 2013 (11.04.13)Date of mailing of the international search report  
23 April, 2013 (23.04.13)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/059663

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 5-125174 A (Daicel Chemical Industries,<br>Ltd.),<br>21 May 1993 (21.05.1993),<br>paragraph [0012]<br>& US 5434227 A                      & US 5489665 A<br>& US 5548041 A                      & EP 708129 A1<br>& EP 512223 A1 | 1-19                  |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））  
Int.Cl. C08G64/30(2006.01)i, C08L69/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G64/30, C08L69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                               | 関連する<br>請求項の番号    |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| X<br>A          | JP 7-228681 A（三菱化学株式会社）1995.08.29,<br>実施例1、比較例3<br>& US 5527875 A & EP 673959 A1 & DE 69505580 C & CN 1109894 A | 1-4, 6<br>5, 7-19 |
| Y               | JP 5-148354 A（ダイセル化学工業株式会社）1993.06.15,<br>特許請求の範囲、実施例<br>ファミリーなし                                                | 1-19              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

繁田 えい子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 3 4 2



| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                       |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                     | 関連する<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 3-149221 A (ダイセル化学工業株式会社) 1991. 06. 25,<br>3 頁左上欄 5 ～ 1 2 行<br>ファミリーなし                                                             | 1-19           |
| Y                     | JP 5-125174 A (ダイセル化学工業株式会社) 1993. 05. 21,<br>[0012] &<br>US 5434227 A & US 5489665 A & US 5548041 A & EP 708129 A1 & EP<br>512223 A1 | 1-19           |