

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4685204号  
(P4685204)

(45) 発行日 平成23年5月18日 (2011.5.18)

(24) 登録日 平成23年2月18日 (2011.2.18)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 8 G 64/30 (2006.01)

C O 8 G 64/30

C O 8 G 64/16 (2006.01)

C O 8 G 64/16

G O 2 B 1/04 (2006.01)

G O 2 B 1/04

G O 2 C 7/02 (2006.01)

G O 2 C 7/02

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-310819  
 (22) 出願日 平成10年10月30日 (1998.10.30)  
 (65) 公開番号 特開2000-136242 (P2000-136242A)  
 (43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)  
 審査請求日 平成17年10月25日 (2005.10.25)  
 審判番号 不服2008-6342 (P2008-6342/J1)  
 審判請求日 平成20年3月13日 (2008.3.13)

(73) 特許権者 000004466  
 三菱瓦斯化学株式会社  
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 (74) 代理人 100129296  
 弁理士 青木 博昭  
 (74) 代理人 100143764  
 弁理士 森村 靖男  
 (72) 発明者 伊佐早 禎則  
 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内  
 (72) 発明者 長井 聡  
 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

最終頁に続く

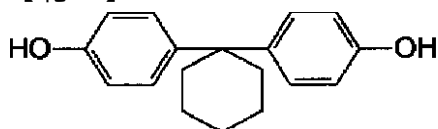
(54) 【発明の名称】 芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表される1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンと下記式(2)で表されるトリシクロ(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)デカンジメタノールと炭酸ジエステルとからエステル交換反応により芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートを製造するにあたり、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン中のアルカリ金属の含有量が3ppm以下である1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを用いることを特徴とする芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートの製造方法。

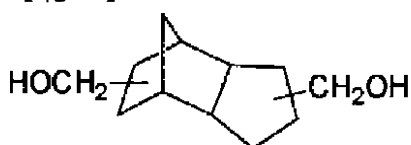
【化1】



(1)

10

【化2】



(2)

【請求項 2】

1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン中のアルカリ金属の含有量

20

が 3 p p m 以下である 1, 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサンが、1, 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサンを有機溶媒で再結晶化した後、水で洗浄することにより得られたものである請求項 1 記載の芳香族 - 脂肪族共重合ポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐衝撃性、低い光弾性定数、高い屈折率および逆分散値を有し、優れた透明性、耐熱性を有する芳香族 - 脂肪族ポリカーボネートの色調を改善する方法に関するものである。このポリカーボネート樹脂は各種レンズ、プリズム、光ディスク基板などのプラスチック光学材料に好適に利用できるものである。

10

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

2, 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン ( 以下、B P A と記す ) 等の芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを酸結合剤の存在下、界面重合させて得られるポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性等の機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性にも優れていることから、光学材料として各種レンズ、プリズム、光ディスク基板などに利用されている。しかしながら、芳香族ジヒドロキシ化合物として B P A だけを用いてなるポリカーボネートでは、光弾性定数が大きく、熔融流動性が比較的悪いために成型品の複屈折が大きくなり、また屈折率は 1 . 5 8 と高いもののアッペ数が 3 0 と低いため、広く光記録材料や光学レンズ等の用途に用いられるには十分な性能を有していないという欠点がある。

20

このような B P A - ポリカーボネートの欠点を解決する目的で、B P A とトリシクロ ( 5 . 2 . 1 . 0 <sup>2,6</sup> ) デカンジメタノール ( 以下、T C D D M と記す ) の共重合ポリカーボネートが提案されている ( 特開昭 6 4 - 6 6 2 3 4 号公報 ) 。しかしながら、B P A と T C D D M の共重合ポリカーボネートでは光学用途に用いるには耐熱性が足りず、用途に制限がある。また、1, 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサン ( 以下、B P Z と記す ) と T C D D M と炭酸ジエステルを加熱熔融下重縮合せしめて、脂肪族 - 芳香族ポリカーボネートを製造する方法が提供されている ( 特願平 1 0 - 1 6 5 2 0 3 号公報 ) 。工業的に B P Z をシクロヘキサノンとフェノールから合成する方法として、( 1 ) 塩酸などの鉱酸触媒もしくは ( 2 ) イオン交換樹脂などの固定酸触媒等が記されている。上記 ( 1 ) の方法では、酸触媒の中和に苛性ソーダ等のアルカリ性物質で中和後 B P Z を単離する方法がとられている。特開平 1 0 - 3 6 3 0 4 号公報に B P Z とフェノールの包接化合物を有機溶剤存在下再結晶する精製法が示されているが、アルカリ金属およびアルカリ土類金属を十分に除去できない。また、( 2 ) の方法で B P Z が合成された例は、ドイツ国特許 2 8 1 1 1 8 2 号公報に記されているが、混合物の分析結果が示されているのみで単離、同定されておらず、その不純物に関しても何ら示されていない。

30

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであり、優れた耐衝撃性、耐熱性と高いアッペ数と低い光弾性定数を有する色調に優れた芳香族 - 脂肪族ポリカーボネート樹脂をエステル交換法により製造する方法を提供することを目的としている。

40

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

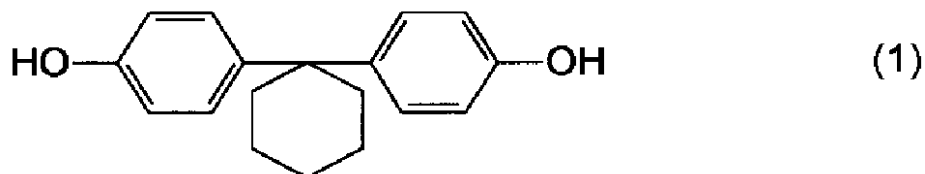
本発明者らは光学材料として使用されうる芳香族 - 脂肪族ポリカーボネート樹脂をエステル交換法により製造する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、下記式 ( 1 ) で表される 1, 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサンと下記式 ( 2 ) で表されるトリシクロ ( 5 . 2 . 1 . 0 <sup>2,6</sup> ) デカンジメタノールとを炭酸ジエステルの存在下、熔融エステル交換法により芳香族 - 脂肪族共重合ポリカーボネートを製造する際、1, 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサン中のアルカリ金属またはアルカリ土類

50

金属の合計の含有量が 3 p p m 以下である 1, 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサンを用いることにより色相に優れた芳香族 - 脂肪族ポリカーボネート樹脂を製造することが可能であることを見いだすに至った。

【 0 0 0 5 】

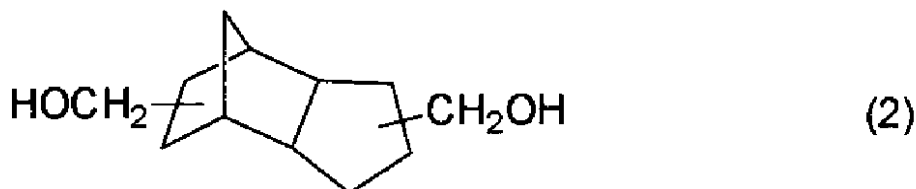
【 化 3 】



10

【 0 0 0 6 】

【 化 4 】



【 0 0 0 7 】

20

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

以下、本発明に関わる芳香族 - 脂肪族ポリカーボネートの製造方法を具体的に説明する。

【 0 0 0 8 】

本発明に関わるポリカーボネートは、上記式 ( 1 ) で表される 1, 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサン ( 以下 B P Z と記す ) と上記式 ( 2 ) で表されるトリシクロ ( 5 . 2 . 1 . 0 <sup>2,6</sup> ) デカンジメタノール ( 以下 T C D D M と記す ) と炭酸ジエステルとを加熱溶融下重縮合させる芳香族 - 脂肪族共重合ポリカーボネートの製造方法に関するものである。

【 0 0 0 9 】

工業的に入手可能な B P Z 中には種々のアルカリ金属やアルカリ土類金属が残存している。特に、鉍酸触媒の中和に用いられていると思われる塩基性化合物由来のアルカリ金属またはアルカリ土類金属が 3 ~ 5 ppm 含まれており、B P Z と T C D D M と炭酸ジエステルを加熱溶融下重縮合せしめて得られる脂肪族 - 芳香族ポリカーボネートの着色原因となっている。特に、Na および K は着色に与える影響が大きい。

30

【 0 0 1 0 】

本発明では B P Z は、不純物として含まれるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量が 3 p p m 以下、好ましくは 1 p p m 以下、更に好ましくは 0 . 5 p p m 以下のものが用いられる。このような B P Z を用いることにより、色調の優れたポリカーボネートを得ることができる。ここで、B P Z 中に不純物として含まれるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量は次のようにして、測定される。すなわち、まず、B P Z 5 0 g をメチルエチルケトン 3 0 0 m l に溶解した後、超純水 1 0 0 m l を添加し、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を水層に抽出する。次いで、得られた水層の I C P 分析を行う。

40

【 0 0 1 1 】

B P Z 中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属を除去する方法として、B P Z を水および水と分離する有機溶媒に加熱溶解混合しアルカリ金属またはアルカリ土類金属を水層に抽出し、水層を分離した後、有機層を冷却して再結晶する方法が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

再結晶に用いられる有機溶媒としては、飽和脂肪族、及び脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、ハロゲン系炭化水素類及びそれらの混合溶媒が適当である。具体的な例として n - ヘキサン、n - オクタン、n - ド

50

デカン、n-テトラデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、アルキルナフタレン類からなる流動パラフィン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ドデシルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、メシチレン、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、s-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、2-ペンチルアルコール、3-ペンチルアルコール、i-アミルアルコール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキサノール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-t-ブチルケトン、アセトフェノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジクロロメタン、クロロホルム、4塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエチレン、1,2,2-トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等、及びそれらの混合物をあげることができる。

#### 【0013】

好ましい有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、混合キシレン、メシチレン、アルコール類が挙げられ、更に好ましくはn-ブチルアルコール、i-ブチルアルコールが挙げられる。

#### 【0014】

B P Zを有機溶媒に加熱溶解し酸性イオン交換樹脂と混合し、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を酸性イオン交換樹脂に吸着させ、有機層と酸性イオン交換樹脂とを分離させた後、有機層を冷却して再結晶する事により、B P Z中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属を除去する方法も好適に用いられる。

#### 【0015】

用いられる酸性イオン交換樹脂としては、スルホン基を含有する強酸性イオン交換樹脂またはカルボキシル基を含む弱酸性イオン交換樹脂が挙げられる。好適には、強酸性イオン交換樹脂が用いられる。

#### 【0016】

再結晶に用いられる有機溶媒としては、飽和脂肪族、及び脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、ハロゲン系炭化水素類及びそれらの混合溶媒が適当である。具体的な例としてn-ヘキサン、n-オクタン、n-ドデカン、n-テトラデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、アルキルナフタレン類からなる流動パラフィン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ドデシルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、メシチレン、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、s-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、2-ペンチルアルコール、3-ペンチルアルコール、i-アミルアルコール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-t-ブチルケトン、アセトフェノン、酢酸エチル、

酢酸ブチル、ジクロロメタン、クロロホルム、4 塩化炭素、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1, 1 - トリクロロエチレン、1, 2, 2 - トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、など、及びそれらの混合物をあげることができる。

【0017】

好ましい有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、混合キシレン、メシチレン、アルコール類が挙げられ、更に好ましくは n - ブチルアルコール、i - ブチルアルコールが挙げられる。

【0018】

本発明においては、BPZとTCDDMのモル比が90/10~10/90であることが好ましく、さらに好ましくは80/20~20/80が好ましい。すなわち、BPZが10モル%以下になると耐熱性に劣るものとなり、90モル%より高いと光弾性定数、吸水率などが高くなり、さらに屈折率とアップ数のバランスが悪くなり光学材料としては好ましくない。

【0019】

本発明では、炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m - クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が用いられる。これらの中でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。また、着色原因ともなるジフェニルカーボネート中の塩素含有量は、20ppm以下であることが好ましい。より好ましくは、10ppm以下である。ジフェニルカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して0.97~1.20モルの量で用いられることが好ましく、特に好ましくは0.99~1.10モルの量である。

【0020】

本発明においては、BPZ中のFe濃度も色調の改善という観点から、好ましくは0.10ppm以下、更に好ましくは0.05ppm以下とする。

【0021】

本発明に用いられるポリカーボネート樹脂の重量平均分子量は30,000~200,000であることが好ましく、さらに好ましくは40,000~120,000である。

【0022】

本発明に関わるポリカーボネートの製造方法では、触媒として、塩基性化合物やエステル交換触媒等が用いられ、具体的には、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、含窒素化合物等が挙げられる。

【0023】

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

【0024】

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

【0025】

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

【 0 0 2 6 】

また、含窒素化合物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、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キシド類、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン類、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、あるいは、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基性塩等が用いられる。

【 0 0 2 7 】

また、アルカリ金属化合物として、周期律表第14族の元素のアート錯体のアルカリ金属塩あるいは周期律表第14族の元素のオキソ酸のアルカリ塩を用いることができる。ここで周期律表第14族の元素とは珪素、ゲルマニウム、錫のことをいう。

【 0 0 2 8 】

具体的には周期律表第14族元素のアート錯体のアルカリ金属塩として  $\text{N Na Ge (OMe)}_5$ 、 $\text{Na Ge (OEt)}_3$  などのゲルマニウム化合物、 $\text{Na Sn (OMe)}_3$ 、 $\text{Na Sn (OMe)}_2 \text{ (OEt)}$ 、などの錫化合物があげられる。また周期律表第14族の元素のオキソ酸のアルカリ塩としてオルトケイ酸モノナトリウム、モノ錫酸ジナトリウム塩、ゲルマニウム酸モノナトリウム塩などがあげられる。

【 0 0 2 9 】

これらの触媒は、芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物との合計1モルに対して、 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ モルの量で、好ましくは  $10^{-7} \sim 10^{-5}$ モルの量で用いられる。

【 0 0 3 0 】

また、BPZの一部として芳香族ジヒドロキシ化合物を用いても良い。芳香族ジヒドロキシ化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル等が好適に用いられる。

【 0 0 3 1 】

これらのうちで、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

【 0 0 3 2 】

また、TCDDMの一部として脂肪族ジヒドロキシ化合物を用いても良い。脂肪族ジヒド

10

20

30

40

50

ロキシ化合物、例えば、 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$  - テトラメチル - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン - 3, 9 - ジエタノール(スピログリコール)あるいは2, 6 - デカルンジメタノールあるいは1, 4 - シクロヘキサンジメタノールなどが好適に用いられる。

#### 【0033】

本発明に関わるエステル交換反応は、公知の溶融重縮合法により行うことができる。すなわち、前記の原料、および触媒を用いて、加熱下に常圧または減圧下にエステル交換反応により副生物を除去しながら溶融重縮合を行うものである。反応は、一般には二段以上の多段工程で実施される。

#### 【0034】

具体的には、第一段目の反応を120 ~ 260 °C、好ましくは180 ~ 240 °Cの温度で0 ~ 5時間、好ましくは0.5 ~ 3時間反応させる。次いで反応系の減圧度を上げながら反応温度を高めて芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には1 mmHg以下の減圧下、200 ~ 300 °Cの温度で重縮合反応を行う。このような反応は、連続式で行っても良くまたバッチ式で行っても良い。上記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、槽型であっても押出機型であってもパドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新性の優れた攪拌翼を備えた横型装置であってもよい。

#### 【0035】

本発明の重合終了時の生成物であるポリカーボネートには、熱安定性、および加水分解安定性を保持するために、触媒を除去もしくは失活させることが好ましく、公知の酸性物質の添加によるアルカリ金属またはアルカリ土類金属等のエステル交換触媒の失活を行う方法が好適に実施される。

#### 【0036】

これらの物質としては、具体的には、p - トルエンスルホン酸のごとき芳香族スルホン酸、p - トルエンスルホン酸ブチル、p - トルエンスルホン酸ヘキシル等の芳香族スルホン酸エステル類、ステアリン酸クロライド、酪酸クロライド、塩化ベンゾイル、p - トルエンスルホン酸クロライドのごとき有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸のごときアルキル硫酸、塩化ベンジルのごとき有機ハロゲン化物等、ホウ酸、リン酸、亜リン酸等の無機酸等が好適に用いられる。

#### 【0037】

さらに、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩などのホスホニウム塩あるいはテトラブチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラメチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェートなどのアンモニウム塩等も好適に用いられる。

#### 【0038】

溶融状態の反応後の樹脂に各種公知の安定剤を加えることが望ましい。該安定剤としては例えば、硫黄含有酸性化合物あるいは該酸性化合物から形成される誘導体、フェノール系安定剤、チオエーテル系安定剤、鱗系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、エポキシ系安定剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等をあげることができる。これらの安定剤は単独または組み合わせて用いることができる。

#### 【0039】

触媒失活後、ポリマー中の低沸点化合物を0.1 ~ 1 mmHgの圧力、200 ~ 300 °Cの温度で脱気除去する工程を設けても良く、このためには、パドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新性の優れた攪拌翼を備えた横型装置、あるいは薄膜蒸発器が好適に用いられる。

#### 【0040】

さらに本発明において、上記熱安定化剤、加水分解安定化剤の他に、酸化防止剤、顔料、染料、強化剤や充填剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、流動性改良材、帯電防止剤などを添加することができる。

10

20

30

40

50

## 【0041】

これらの添加剤は、従来から公知の方法で各成分をポリカーボネート樹脂に混合することができる。重合終了後の溶融樹脂に縦型もしくは横型の槽型反応器、押出機中において直接これらの添加剤を混合し、冷却後ペレット化する方法が好適に用いられる。また、重合終了後の溶融樹脂を一度冷却ペレット化した後に各成分をターンブルミキサーやヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサーで代表される高速ミキサーで分散混合後、押し出し機、パンバリーミキサー、ロールなどで溶融混練する方法が適宜選択される。

## 【0042】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何らの制限を受けるものではない。なお、実施例に示す物性は、下記の方法により測定したものである。

## 【0043】

ナトリウムの定量：ICP発光分析により測定した。

分子量：GPC (Shodex GPC system 11) を用い、スチレン換算分子量 (重量平均分子量：Mw) として測定した。展開溶媒にはクロロホルムを用いた。

Tg：示差走査熱量分析計にて測定した。

屈折率：JIS K 7105 に従いアッペ屈折計にて測定した。

アッペ数：アッペ屈折計にて測定し、計算して求めた。

落球衝撃値：50mm × 3.0mmの試験片に鋼球を7cmの距離より落下させ、試験片が破壊する鋼球重量で表示した。

YI値：得られた樹脂を3mm厚のディスクにプレス成形し色差計 (東京電色TC-1800MKZ) によりYI値 (黄色度) を測定した。

## 【0044】

## 精製例1 (BPZ-A)

市販のBPZ (本州化学社製) 875gをi-ブチルアルコール10リットルおよび水8.75kg中で、攪拌下75℃で完全に溶解させ、さらに75℃で1時間攪拌した後、攪拌を止め、2層に分離した後、水層6.1kgを抜き出した。さらに、75℃の水3.75kgを加え、15分間攪拌した後、攪拌を止め、2層に分離した後、水層4.0kgを抜き出した。さらに、75℃の水3.75kgを加え、15分間攪拌した後、攪拌を止め、2層に分離した後、水層4.1kgを抜き出した。残った有機層を、5℃の濾紙を用いて濾過した後、室温に冷却しBPZを再結晶させた。ヌッチェを用いて結晶を溶液と分離し、結晶を1リットルのi-ブチルアルコールでリンスした後、真空乾燥機中60℃で真空乾燥させて精製BPZ 665gを得た。精製BPZ中のナトリウムは、1.2ppmであった。

## 【0045】

## 精製例2 (BPZ-B)

精製例1で市販のBPZ 100gおよびi-ブチルアルコールの代わりにトルエンを用いた以外は、精製例1と同様に行った。精製BPZ 75gを得た。精製BPZ中のナトリウムは、0.8ppmであった。

## 【0046】

## 精製例3 (BPZ-C)

市販のBPZ (本州化学社製) 875gをi-ブチルアルコール10リットルに75℃で溶解した。OH型とした強酸性イオン交換樹脂 (三菱化学製ダイヤイオンSK 1B) 50mlを充填したジャケット付きカラムに75℃温水で保温しながら、毎分40mlの速度でBPZのi-ブチルアルコール溶液を通した。流出液を室温に冷却しBPZを再結晶させた。ヌッチェを用いて結晶を溶液と分離し、結晶を1リットルのi-ブチルアルコールでリンスした後、真空乾燥機中60℃で真空乾燥させて精製BPZ 726gを得た。精製BPZ中のナトリウムは、2.1ppmであった。



## 【 0 0 4 7 】

## 実施例 1

B P Z - A 2 6 . 8 g ( 0 . 1 0 モル )、T C D D M 1 9 . 6 g ( 0 . 1 0 モル )、ジフェニルカーボネート 4 3 . 3 g ( 0 . 2 0 2 モル )、炭酸水素ナトリウム  $6.0 \times 10^{-7}$  モルを攪拌機および留出装装置つきの 300cc 四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下 180 に加熱し、30 分間攪拌した。その後、減圧度を 150 mm H g に調整すると同時に、60 /hr の速度で 200 まで昇温を行いエステル交換反応を行った。さらに、フェノールを留去しながら 240 まで昇温し、10 分間その温度で保持した後、1 時間かけて減圧度を 1 mmHg 以下とした。合計 6 時間攪拌下で反応を行い、反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み常圧に戻し、生成ポリカーボネートを取り出した。このポリカーボネートの物性を表 1 に示す。

10

## 【 0 0 4 8 】

## 実施例 2

B P Z - A の代わりに B P Z - B 1 3 . 4 g ( 0 . 0 5 モル )、T C D D M 2 9 . 4 g ( 0 . 1 5 モル ) を用いた以外は、実施例 1 と全く同様の操作を行い、B P Z - T C D D M 共重合ポリカーボネートを得た。得られたポリカーボネートの物性を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 9 】

## 実施例 3

B P Z - A の代わりに B P Z - C 4 0 . 2 g ( 0 . 1 5 モル )、T C D D M 9 . 8 g ( 0 . 0 5 モル ) を用いた以外は、実施例 1 と全く同様の操作を行い、B P Z - T C D D M 共重合ポリカーボネートを得た。得られたポリカーボネートの物性を表 1 に示す。

20

## 【 0 0 5 0 】

## 比較例 1

市販の B P Z ( 本州化学製 ) をもちいた以外は、実施例 1 と全く同様の操作を行い、B P Z - T C D D M 共重合ポリカーボネートを得た。得られたポリマーは着色した物であった。得られたポリカーボネートの物性を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 1 】

## 【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
Mw	53000	49000	56000	47000
T g (°C)	123	105	145	122
屈折率	1.565	1.549	1.579	1.564
アッベ数	39	45	35	38
落球衝撃値(g)	500<	500<	500<	500<
Y I 値	1.8	1.7	1.9	2.5

30

## 【 0 0 5 2 】

## 【発明の効果】

以上、本発明によれば、不純物として含まれるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量が 3 p p m 以下の B P Z を用いることにより、色調の優れた芳香族 - 脂肪族共重合ポリカーボネートを製造することができる。該芳香族 - 脂肪族共重合ポリカーボネートは優れた耐衝撃性、耐熱性および光学特性を有し、各種レンズ、プリズム、光ディスク基板等の光学材料として好適に利用できる。

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 角田 隆志  
茨城県つくば市和台2番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

合議体

審判長 小林 均

審判官 内田 靖恵

審判官 大島 祥吾

(56)参考文献 特開2000-136241(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G64/00-64/42