

(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 12 月 12 日(12.12.2013)



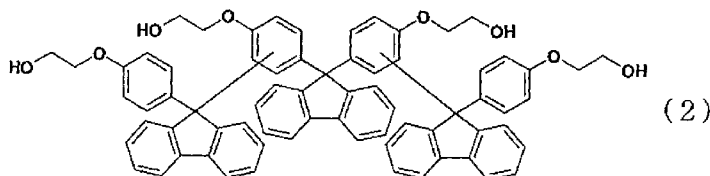
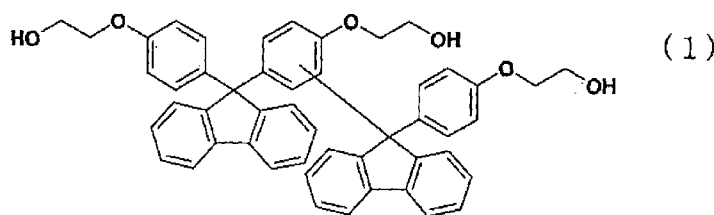
(10) 国際公開番号
WO 2013/183172 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 64/04 (2006.01) *C08G 63/672* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/073963
- (22) 国際出願日: 2012 年 9 月 12 日(12.09.2012)
- (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 2012-128009 2012 年 6 月 5 日(05.06.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 重松 輝幸 (SHIGEMATSU, Teruyuki) [JP/JP]; 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 帝人株式会社内 Tokyo (JP). 松井 学(MATSUI, Manabu) [JP/JP]; 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 帝人株式会社内 Tokyo (JP). 丹藤 和志 (TANDO, Kazushi) [JP/JP]; 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 帝人株式会社内 Tokyo (JP). 布目 和徳(NUNOME, Kazunori) [JP/JP]; 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝(OHSHIMA, Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1 丁目 1 7 番 1 1 号 BN 御苑ビル 大島特許事務所 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 THERMOPLASTIC RESIN

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂の製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing a thermoplastic resin having good hue, excellent molding fluidity, and having few gel byproducts. This method involves producing the thermoplastic resin by reacting (i) a dihydroxy component with (ii) a carbonic acid diester component, a dicarboxylic acid component or a mixture thereof. The method for producing the thermoplastic resin is characterized in that: 9,9-Bis(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)fluorene is used as the dihydroxy component, the purity of which is at least 98%; the content of a polymer (1) represented by formula (1) is less than 0.5% but not less than 0.01%; the content of a polymer (2) represented by formula (2) is less than 0.5% but not less than 0.01%; and the total content of polymer (1) and polymer (2) is less than 1.0% but not less than 0.02%.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/183172 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の目的は、色相が良好で成形流動性に優れ、さらにゲルの副生が少ない熱可塑性樹脂の製造方法を提供することにある。本発明は、(i) ジヒドロキシ成分と、(ii) 炭酸ジエステル成分、ジカルボン酸成分またはこれらの混合物とを反応させ熱可塑性樹脂を製造する方法であって、ジヒドロキシ成分として、純度が 98% 以上、下記式 (1) で表される多量体 (1) の含有量が 0.5% 未満、0.01% 以上であり、下記式 (2) で表される多量体 (2) の含有量が 0.5% 未満、0.01% 以上であり、さらに多量体 (1) と多量体 (2) の合計含有量が 1.0% 未満であり、0.02% 以上である 9,9 - ビス (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル) フルオレンを用いることを特徴とする、前記熱可塑性樹脂の製造方法である。

明 細 書

熱可塑性樹脂の製造方法

5 技術分野

本発明は、物性に影響する不純物の含有量が少ない9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン(以下、BPEFと略すことがある)を原料として用いた熱可塑性樹脂の製造方法に関する。

10 背景技術

BPEFは、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂などの耐熱性、透明性、高屈折率、成形流動性を備えた樹脂の原料として有望である。これらの樹脂は、自動車用ヘッドランプレンズ、CD、CD-ROMピックアップレンズ、フレネルレンズ、レーザープリンター用fθレンズ、カメラレンズ、リアプロジェクションテレビ用投影レンズなどの光学材料などとして期待されている。

これらの用途において用いられる色相、成形流動性に優れた樹脂を得るためには、原料であるBPEFが高純度であることが必要である。不純物の中には、樹脂の着色を誘発する物質、樹脂の成形流動性といった物性に影響する物質、ゲルを形成し異物となる物質も含まれているため、樹脂原料に使用するBPEFは、高純度であり、かつ物性に影響する不純物の含有量が少ないことが必要となる。

特許文献1には、硫酸とチオール類を触媒としてフルオレノンとフェノキシエタノールを脱水縮合させるBPEFの製造方法が開示されている。特許文献1によれば、高純度のBPEFを得ることができるとされている。しかし特許文献1には、触媒である硫酸の除去に関する手段が記載されているだけで、その他の不純物の精製に関する知見が無く、樹脂の原料に使用した際に成形流動性や色相の悪化についての検討はなされていない。

また特許文献2には、BPEFの融点や結晶構造についての記載がある。特許

文献2によれば、得られたBPEFは、容積効率等が優れたポリマーの原料であることが記載されている。しかし特許文献2においても、不純物の含有量についての検討はなされておらず、樹脂の成形流動性や色相には問題がある。また、金属触媒がモノマーに残存しやすく樹脂にした際に着色しやすいという欠点がある。

5 (特許文献1) 特開2010-24248号公報

(特許文献2) 特許第4140975号

発明の開示

本発明の目的は、色相が良好で成形流動性に優れ、さらにゲルの副生が少ない
10 熱可塑性樹脂の製造方法を提供することにある。

本発明者らは、BPEFを原料として熱可塑性樹脂を製造する際に、純度、式
(1) および(2) で表される多量体の含有量が所定の範囲にあるBPEFを用
いると、色相が良好で成形流動性に優れ、ゲルの副生が少ない熱可塑性樹脂が得
られることを見出し、本発明を完成した。

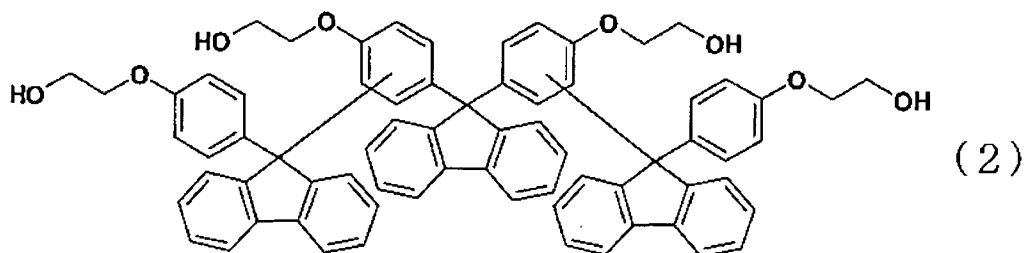
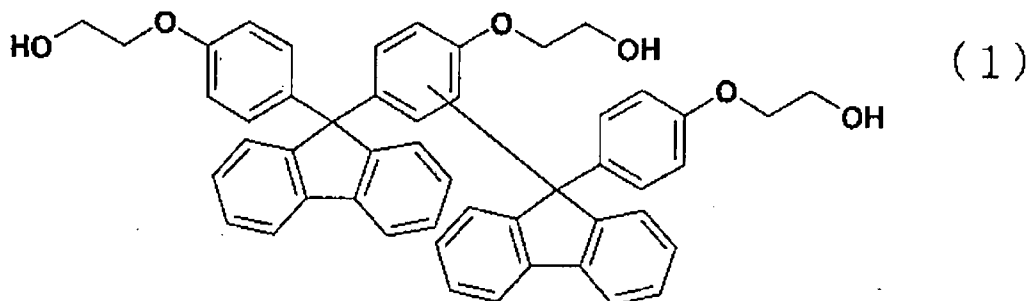
15 本発明におけるBPEFは、フルオレノンとフェノキシエタノールとを反応さ
せBPEFを製造する際に、反応条件として、硫酸を触媒として用い、トルエン
を溶媒として用い、フルオレノンに対するフェノキシエタノールの仕込みモル比
を2以上にする条件を採用した。

また精製条件として、反応溶液を減圧濃縮して反応溶液から未反応のフェノキ
20 シエタノールを除去する操作、反応溶液を活性炭により吸着精製する脱色工程を
採用した。また得られたBPEF粗結晶を濃度10～3重量%になるようにトル
エンに溶解させ晶析する操作を採用した。

すなわち本発明は、(i) ジヒドロキシ成分と、(ii) 炭酸ジエステル成分、
ジカルボン酸成分またはこれらの混合物とを反応させ熱可塑性樹脂を製造する方
25 法であって、

ジヒドロキシ成分として、純度が98%以上、下記式(1) で表される多量体
(1) の含有量が0.5%未満、0.01%以上であり、下記式(2) で表され
る多量体(2) の含有量が0.5%未満、0.01%以上であり、さらに多量体

(1) と多量体 (2) の合計含有量が 1.0%未満であり、0.02%以上である 9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンを用いることを特徴とする、前記熱可塑性樹脂の製造方法である。



本発明は、前記製造方法により製造された熱可塑性樹脂を用いて形成された光学成形品を包含する。

図面の簡単な説明

- 図 1 は、合成例 1 で合成した B P E F の S E M 写真である。
- 図 2 は、合成例 1 で合成した B P E F の画像解析後の S E M 写真である。
- 図 3 は、比較合成例 2 で合成した B P E F の S E M 写真である。
- 図 4 は、比較合成例 2 で合成した B P E F の画像解析後の S E M 写真である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、(i) ジヒドロキシ成分と、(i i) 炭酸ジエステル成分、ジカルボン酸成分またはこれらの混合物とを反応させ熱可塑性樹脂を製造する方法であって、ジヒドロキシ成分として以下の B P E F を用いる。

[B P E F]

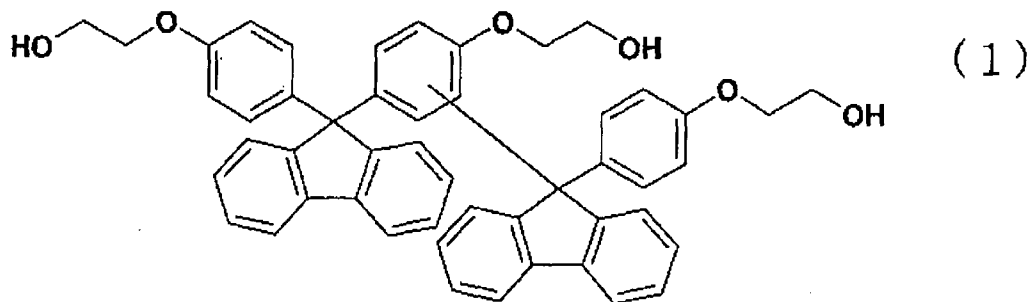
(純度)

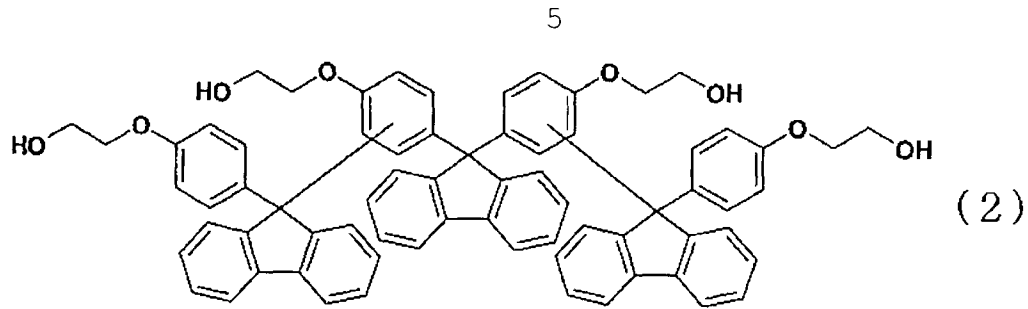
本発明において9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン(B P E F)の純度は、高速液体クロマトグラフィー(H P L C)によって測定することができ、98. 0%以上である。より好ましくは99. 0%以上である。純度が上記範囲外であると樹脂の色相悪化を招く。

(多量体)

本発明においてB P E F中の下記式(1)で表される多量体(1)の含有量は0. 5%未満0. 01%以上であり、下記式(2)で表される多量体(2)の含有量は0. 5%未満0. 01%以上であり、多量体(1)および多量体(2)の合計含有量が1. 0%未満0. 02%以上である。

多量体(1)および多量体(2)の合計含有量が1. 0%以上、もしくは、多量体(1)、多量体(2)のどちらか一方でも0. 5%以上となる場合は、樹脂の成形流動性が低下する。また、多量体(1)、多量体(2)が分岐点となりゲルを形成して、成形品やフィルムに使用する際に異物となる。多量体(1)および多量体(2)の合計含有量を0. 02%未満とするのは、精製を繰り返す必要がある、著しい収率の低下を招き、工業上好ましくない。さらに好ましくは、多量体(1)の含有量が0. 3%未満0. 01%以上であり、多量体(2)の含有量が0. 3%未満0. 01%以上、多量体(1)および多量体(2)の合計含有量が0. 6%未満0. 02%以上であることが好ましい。





(安息角)

BPEFは、安息角が $55 \sim 30$ 度であることが好ましい。安息角が、 55 度より大きい場合は、流動性に乏しいため、ホッパーやバンカー等でラットホールを形成するなど、取り扱いにくい。ラットホールを解消するためには、ホッパーやバンカーを設計する際にバイブレーターが必要となり、設備改善が必要である。さらには、搬送性も低くなるため、移送配管で閉塞を引き起こす可能性もあり、設備上の制約が多くなる。樹脂等の原料に使用する際は、反応釜に仕込める量が

10 少なくなり、生産効率が低下する。生産効率を上げるためには原料の仕込みを二回に分ける等の方法があるが、再度、反応釜を開けるため酸素の影響を受けやすくなり、樹脂の色相が悪化する。BPEFの溶融槽を設置した場合においても、溶解させるBPEF量が少なくなり、酸素等の影響を受けやすく、樹脂が着色する可能性がある。もしくは、溶解槽が大型化する必要があり、設備に制約が生じる。

15 また 30 度より小さい場合は、樹脂の原料に使用した際の反応釜への仕込み量向上は見込めるが、加熱溶融する際の時間が長くなる、もしくは、加熱溶融する温度を上げる必要があり、樹脂の色相等品質の悪化や生産効率低下を招く。安息角は、 $53 \sim 40$ 度であると粉状体の流動性・搬送性や樹脂の生産効率・色相が良化し、より好ましい。

20 (BPEF粉状体最大面積)

BPEFは、最大面積が $1.0 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ 以上となる粉状体を $1 \sim 95\%$ 以上含有することが好ましい。粉状体中に最大面積が $1.0 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ 以上となる粉状体を 1% 以上含有しない場合、安息角が 55 度より大きくなり、上記に記載されていると同様に粉状体取り扱いにくくなる。また樹脂の生産効率、

25 色相にも悪影響する。また 95% 以上の場合でも同様に安息角が悪化する。最大

面積が $1.0 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ 以上となる粉状体と最大面積が $1.0 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ 以下の粉状体が共存することで、樹脂の生産効率・色相を良化する B P E F を得ることが出来る。

(水含有量)

- 5 B P E F の水含有量は 1 重量%以下であることが好ましい。1 重量%より大きくなると、安息角が大きくなる可能性があり、粉状体の流動性・搬送性が低下するため、好ましくない。また、樹脂に使用する際の着色する原因の一員となり好ましくない。さらには、樹脂の触媒の一種である金属アルコキシド系の触媒活性を落とし、重合不良等の悪影響を与えるため、使用する触媒が限られ好ましくない。
- 10 い。もしくは、仕込み重量の誤差が大きくなり、共重合組成がずれるなど反応に悪影響を与え好ましくない。そのため、より好ましくは B P E F に含まれる水分量が 0.8 重量%以下であり、さらにより好ましくは、0.5 重量%以下である。水分量を抑える方法としては、B P E F 製造時に加熱減圧乾燥を行うことと、B P E F の保管にアルミ防湿袋を用いることが有効である。

- 15 (トルエン含有量)

B P E F のトルエン溶媒含有量は 1.0 重量%以下であることが好ましい。トルエンが残存している場合、水分量と同じく、安息角が大きくなるための流動性・搬送性が低下し好ましくない。さらに樹脂の色相悪化を招き、さらに樹脂の製造時に仕込み量の誤差が大きくなり、反応に支障が出る可能性があり好ましくない。

20 ない。そのため、より好ましくはトルエンの残存量が 0.5 重量%以下であることが好ましい。トルエン溶媒の残存量を低減するためには、B P E F 製造時に減圧乾燥が有効である。

(硫黄含有量)

- B P E F の硫黄含有量は 10 p p m 以下であることが好ましい。10 p p m 以上であると樹脂の原料にした際に樹脂が着色する。硫黄含有量は、より好ましくは 5 p p m 以下であり、さらにより好ましくは 3 p p m 以下である。硫黄を低減する方法としては、反応触媒に硫酸等の硫黄化合物を使用しない方法があるが、多量体 (1) および多量体 (2) が多く副生し、樹脂の成形流動性が低下するた

め好ましくない。また、精製工程において、硫黄化合物を中和洗浄する方法もあるが、中和のみでは不十分であり、中和工程後の水洗、粗結晶化が必要である。

[B P E F の製造]

B P E F の製造方法について説明する。B P E F は、硫酸触媒の存在下、フル
5 オレノンと 2-フェノキシエタノールとを反応させた後、得られた反応混合液を
精製することにより製造することができる。

本発明者らは、フルオレノンとフェノキシエタノールとを反応させ B P E F を
製造する際に、特定の反応条件および精製条件を採用することにより、純度、式
(1) および (2) で表される多量体の含有量が所定の範囲にある B P E F が得
10 られることを見出した。またその B P E F を用いると、色相が良好で成形流動性
に優れ、ゲルの副生が少ない熱可塑性樹脂が得られることを見出した。

すなわち。B P E F 製造の反応条件として、硫酸を触媒として用い、トルエン
を溶媒として用い、フルオレノンに対するフェノキシエタノールの仕込みモル比
を 2 以上に制御する条件を採用した。

15 また精製条件として、反応溶液を減圧濃縮して反応溶液から未反応のフェノキ
シエタノールを除去する工程、反応溶液を活性炭により吸着精製する脱色工程を
採用した。また得られた B P E F 粗結晶を濃度 10～3 重量%になるようにトル
エンに溶解させ晶析する操作を採用した。

<反応工程>

20 (仕込み比)

2-フェノキシエタノールの仕込み量 (モル) は、フルオレン仕込み量 (モ
ル) に対して、2～10 倍、好ましくは 2～8 倍、より好ましくは 2～4 倍であ
る。10 倍を超えると、2-フェノキシエタノールが粗結晶中に残る可能性が高
くなり、結晶構造形成を阻害し、目的とする B P E F 粉状体を得ることができな
25 い。また、2-フェノキシエタノールの仕込み量が 2 倍未満であると、フルオレ
ンと反応できる 2-フェノキシエタノールが少なくなる為、副反応が生じやすく
多量体が増加し、目的とする B P E F を得ることができない。2-フェノキシエタ
ノールや多量体は、水洗や晶析では、含有量を低減することが困難であり、反応

において副生を低減する必要がある、2-フェノキシエタノールの仕込み量（モル）は、フルオレン仕込み量（モル）に対して2～10倍が好ましい。

（触媒）

- 反応には、触媒として硫酸を用いる。硫酸の種類は特に制限されず、例えば、
- 5 希硫酸（例えば、30～90重量%程度の硫酸）、濃硫酸（例えば、濃度90重量%以上の硫酸）、発煙硫酸などが使用でき、反応系で硫酸に添加可能であれば、必要により前駆体としての三酸化硫黄を反応系に添加してもよい。

- 硫酸（ H_2SO_4 換算）の使用量は、反応性の点から、フルオレノン（1モル）に対して、0.001～10倍、好ましくは0.001～5倍、さらに好ましくは0.001～3倍程度である。硫酸の混入を抑制しながら、共沈効率を高めるためには、硫酸（ H_2SO_4 換算）の使用量は、フルオレノン（1モル）に対して、0.3～5倍、好ましくは0.7～2.5倍、さらに好ましくは0.8～2.3倍、特に1～2倍であってもよい。
- 10

（助触媒）

- 15 助触媒としてチオール類を用いることが好ましい。チオール類として、メルカプトカルボン酸（メルカプト酢酸（チオグリコール酸）、 β -メルカプトプロピオン酸、 α -メルカプトプロピオン酸、チオシュウ酸、メルカプトコハク酸、メルカプト安息香酸など）、チオカルボン酸（チオ酢酸、チオプロピオン酸など）、チオグリコール（メルカプトエタノールなど）、アルキルメルカプタン（メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、 n -ブチルメルカプタン、1-オクチルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタンなどのC1～16アルキルメルカプタン（特にC1～4アルキルメルカプタン）など）、アラルキルメルカプタン（ベンジルメルカプタンなど）またはこれらの塩などが挙げられる。塩としては、例えば、アルカリ金属塩（ナトリウム塩など）が例示できる。チオール類は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。
- 20
- 25

これらのチオール類の中でも、メルカプトC1～6カルボン酸、好ましくはメルカプトC2～6カルボン酸、さらに好ましくはメルカプトC2～4カルボン酸

(例えば、 β -メルカプトプロピオン酸)が好ましい。

フルオレノンに対するチオール類の使用量は、製品への混入を抑制する点から、例えば、フルオレノン(1モル)に対して、チオール類0.001~0.1倍、好ましくは0.003~0.03倍、さらに好ましくは0.005~0.02倍程度である。チオール類に対する硫酸の使用量は、例えば、チオール類に対して硫酸1~1000倍、好ましくは30~500倍、さらに好ましくは50~400倍(特に100~300倍)程度である。

(反応条件)

反応は、フルオレノン、2-フェノキシエタノール、触媒および助触媒を反応装置に仕込み、空气中または窒素、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下、トルエン、キシレンなどの不活性溶媒存在下または非存在下で加熱攪拌することにより行うことができる。この際、触媒含有水や反応生成水など、反応系内の水分を除去する、脱水条件下で反応を行うことにより、脱水しない場合より反応が早く進行し、副生成物の生成が抑制され、より高収率で目的物を得ることができる。脱水方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、脱水剤の添加による脱水、減圧による脱水、常圧または減圧下、溶媒との共沸による脱水などが挙げられる。

反応に用いられる脱水剤としては、特に限定されるものではないが、モレキュラーシーブ、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウムなどが挙げられる。脱水剤の使用量は特に限定されるものではないが、脱水効果および経済性の点から、通常フルオレノン(1モル)に対して、0.0001倍以上、好ましくは0.001~100倍、更に好ましくは0.01~50倍である。

(溶媒)

反応溶媒はトルエンである。トルエンの使用量は、フルオレノン1重量部に対して、0.1倍以上、好ましくは0.5~100倍、さらに好ましくは1~20倍である。

(反応温度)

反応温度は、好ましくは50~300℃、より好ましくは80~250℃、さ

らに好ましくは120～180℃である。反応は高速液体クロマトグラフィーなどの分析手段で追跡することができる。

<精製工程>

- 反応工程により得られる反応混合液には、反応生成物であるBPEF以外に、
- 5 副生成物である多量体、未反応のフルオレノン、未反応のフェノキシアルコール、触媒が含まれており、反応混合液は着色している。そのため、以下の精製工程により、副生成物である多量体、未反応のフルオレノン、未反応のフェノキシアルコール類、触媒を除去する必要がある。

(中和工程)

- 10 中和工程は、反応混合液中の触媒である硫酸を除去する工程である。中和工程では、反応混合液にアルカリ水溶液を添加する。アルカリ水溶液にて中和洗浄することで、反応混合液中の硫酸を硫酸塩として塩析させることができ、効率的にアルカリ水溶液中に抽出することができる。この方法により目的化合物の粗結晶中に不純物の原因となる硫酸が混入するのを抑制し、高純度の目的化合物を高収率で得ることができる。
- 15

硫酸が混入すると後の精製工程で副生成物の生成が促進され、純度低下、色相悪化および収率低下の原因となり、また、ポリカーボネート等の樹脂を製造する際に十分な重合活性が得られない場合がある。

- アルカリとしては、種々の塩基、例えば、無機塩基（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩、アンモニアなど）、有機塩基（脂肪族、脂環族、芳香族または複素環式アミン類など）が例示できる。アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物
- 20
- 25 (特に水酸化ナトリウム) が好ましい。塩基の使用量は、通常、中性域pH、例えば、pH6～8（特にpH7～8）程度となる量であり、例えば、硫酸1当量に対して、例えば、0.5～1.5当量、好ましくは0.7～1.3当量程度である。

アルカリは固体のまま投入すると反応液が固化するため、アルカリは水溶液として投入することが好ましい。アルカリ水溶液の濃度は、好ましくは10～60重量%、より好ましくは30～60重量%、さらに好ましくは30～55重量%、より好ましくは40～55重量%、特に好ましくは40～50重量%である。

- 5 アルカリ水溶液の添加は、連続的または間欠的に酸性反応混合液に滴下してもよい。アルカリ水溶液の滴下において、酸性反応混合液の温度は、好ましくは50～90℃、より好ましくは60～90℃、さらに好ましくは70～90℃程度に保持してもよい。反応液を加熱することで、硫酸塩がアルカリ水溶液に分配しやすくなり、より効率的となる。
- 10 アルカリ水溶液による洗浄時にトルエン等の溶媒を追加しても良い。その追加量は特に限定されるものではないが経済性の点から、フルオレノン1重量部に対して、通常0.1倍以上、好ましくは0.5～100倍、さらに好ましくは1～20倍である。また、有機溶媒を追加しても良い。有機溶媒を追加することにより、アルカリ水溶液への硫酸塩の分配効率が向上し、より効率的に洗浄することができる。さらに、アルカリ水溶液の添加後に、水を追加してよい。その水の追加量は特に限定されるものではない。水の添加により、硫酸塩の分配効率が向上するのみでなく、有機溶媒と水の分離性が良くなり、洗浄効率が向上し、より好適である。

(水洗工程)

- 20 水洗工程は、反応溶液中の中和工程で除去できなかった硫酸や未反応2-フェノキシエタノールを水洗して除去する工程である。

中和工程を行っても反応溶液中には、硫酸塩や、チオール系の硫黄化合物が残存し、さらに反応溶液にはアルカリ水溶液由来の無機塩基が含まれている。これらは、BPEFの純度低下を招くのみならず、樹脂の原料に使用する際に反応を
25 阻害する場合がある。未反応2-フェノキシエタノールは、ポリカーボネート等の樹脂を製造する際には、反応末端を封鎖し、十分な重合活性が得られない場合がある。そのため、水洗により除去する必要がある。

硫酸、硫黄化合物、未反応2-フェノキシエタノール、無機塩は水への分配性

が高いため、水による洗浄が効果的である。水洗工程に用いる水は、工業用水、水道水、脱イオン水、蒸留水などを使用することができる。B P E F中の金属分含量が少なくなることから脱イオン水や蒸留水を用いることが好ましい。水洗の回数、水の導電率が、50 S/m以下となるまで行うことが好ましい。3～5

5 回の洗浄を行うことが好ましい。導電率が高いと、無機塩や金属分が多く、純度低下を招くのみならず、樹脂の原料に使用する際に反応不良等の影響が出る可能性がある。

(濃縮工程)

濃縮工程は、反応溶液を加熱し、未反応の2-フェノキシエタノールを反応溶媒であるトルエンと共に留出させ、反応溶液を濃縮する工程である。

10

2-フェノキシエタノールは、反応効率の向上、副生成物の抑制のためフルオレノンに対し過剰量添加しており、反応溶液中に多く残存している。この2-フェノキシエタノールがB P E Fの粗結晶中に多く残存すると、晶析させる際に結晶構造形成を阻害し、目的とするB P E F粉状体を得られない場合がある。また、

15 ポリカーボネート等の樹脂を製造する際には、反応末端を封鎖し、十分な重合活性が得られない場合がある。そのため反応溶液を加熱し、未反応の2-フェノキシエタノールを反応溶媒であるトルエンと共に留出させる。

加熱条件は、常圧下あるいは減圧下、好ましくは圧力0.1 kPa～4.7 kPaの減圧下、好ましくは80～250℃、より好ましくは100～170℃、

20 さらに好ましくは100～150℃の温度で加熱する。加熱温度が高いと分解反応により、収率および純度が低下する。また、未反応の2-フェノキシエタノールは全量留去することが好ましい。

(脱色工程)

脱色工程は、着色している反応溶液を活性炭により脱色する工程である。反応

25 溶液は、多量体等の副生成物や着色している未反応フルオレノンといった不純物が含まれている。そのため、不純物を除去し、脱色する必要があり、効果的な方法が活性炭による脱色を行う方法である。

脱色処理に使用する溶媒は、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、

クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、ジ-*i*-s-o-プロピルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの脂肪族および環状エーテル溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノンなどのアミド溶媒、上記の反応に用いる溶媒として例示したものやメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブタノール、イソブタノールおよびペンタノール等のアルコール溶媒や、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン溶媒等などが挙げられる。好ましくはアルコール系溶媒、ケトン溶媒であり、さらに好ましくはメタノール、アセトンである。

15 使用する活性炭は、粉末炭が好ましい。粒子の大きさが1~150 μ mであり、活性炭細孔が50 nm~2 nm程度であるものが好ましい。また。脱色条件は通常常温下もしくは溶媒の沸点以下で行い、脱色時間は、10分~2時間程度である。脱色工程は、必要に応じて数回繰り返しても良い。

(予備晶析工程)

20 予備晶析工程は、中和、水洗、濃縮、脱色した反応混合液に溶媒を加えた溶液を50℃未満に冷却し、BPEF粗結晶を析出させる工程である。

溶媒としてトルエンを用いる。冷却終点の温度は、50℃未満であれば特に限定されず、通常-20~49℃、好ましくは0~40℃、より好ましくは10~30℃である。冷却速度も特に限定されず、通常、毎分0.01~2℃、好ましくは、毎分0.1~0.5℃である。

析出したBPEF粗結晶は濾過等により回収される。得られたBPEF粗結晶は、反応に用いたトルエンで洗浄されてもよいし、乾燥してもよい。

2-フェノキシエタノールは、BPEFの結晶成長に悪影響を与えるため、残

存量を減らすことが好ましく、晶析工程を行う前に、高速液体グラフィー（HPLC）測定において波長254nmの吸収により算出されるBPEF粗結晶の純度は95%以上、かつ2-フェノキシエタノールの残存量を0.5%以下にしておくことが好ましい。

- 5 BPEF粗結晶中の2-フェノキシエタノールの残存量は、原料である2-フェノキシエタノールとフルオレンの仕込み比を制御し、かつ濃縮工程で反応溶液を加熱し、未反応の2-フェノキシエタノールを反応溶媒であるトルエンと共に留出させることにより低減させることができる。

（晶析工程）

- 10 晶析工程は、BPEF粗結晶をトルエンに溶解させた溶液を冷却してBPEF粉状体を析出させる工程である。

本発明のBPEF粉状体を得るには、結晶化させる溶媒を選択的に使用することが好ましい。結晶化に用いる溶媒により、結晶の成長速度や結晶核の発生が異なり、結晶構造が変化する。それに伴い粉状体の特性が変化する。そのため、本

- 15 発明のBPEF粉状体を得るには溶媒としてトルエンを用いる。

トルエン溶媒の使用量は、BPEF粗結晶1重量部に対して10～50倍、好ましくは10～30倍、更に好ましくは10～25倍である。トルエン溶媒量が多いと経済性、生産性が悪くなるばかりでなく実質的な単一の結晶形を得ることができない場合がある。またトルエン溶媒量が少ないと十分な精製効果が得られ

20 ず不純物が多くなるばかりでなく単一のBPEFを得ることができない場合がある。

- 本発明では、BPEF粗結晶に対するトルエン溶媒の量を通常より多くし、溶液中の溶質であるBPEFの濃度を、好ましくは3～10重量%、さらに好ましくは4～10重量%で行うことを特徴とする。溶質であるBPEFの濃度を比較
- 25 的に少なくすることにより、結晶の析出を抑制することにより、大きな結晶を析出させ、流動性および搬送性に優れたBPEF粉状体を得ることができる。

BPEF粗結晶をトルエンに溶解させる温度は、好ましくは55℃以上、より好ましくは60～150℃、さらに好ましくは70～110℃である。この温度

が低いと実質的な単一の結晶形を得ることができない場合がある。

溶液を冷却することによりBPEF粉状体が析出する。析出開始温度は、好ましくは50℃未満、より好ましくは20～49℃、さらに好ましくは30～49℃である。析出開始温度は、溶液中の溶質であるBPEFの濃度により制御され、上記濃度に調整することで、析出温度を好ましい温度に調整できる。

冷却終点の温度は、通常-20～49℃、好ましくは0～40℃、さらに好ましくは10～30℃である。結晶の析出温度が低いと純度が低下する傾向にあり、結晶の析出温度が高いと溶媒へのロス量が多くなり経済性、生産性が悪くなる。

冷却速度は、好ましくは毎分0.01～3℃、より好ましくは、毎分0.1～2℃である。冷却途中で、溶液物中にBPEFの結晶を種晶として添加しても良い。結晶種を添加する場合は、BPEFの結晶種を準安定域幅、例えば、BPEFの飽和溶解点の温度より1～10℃、好ましくは1～3℃低い温度で加えることが好ましい。

析出した結晶は濾過等により回収される。得られた結晶は、トルエンを用いて洗浄してもよいし、乾燥されてもよい。必要に応じて、この晶析は繰り返して精製をしても良く、晶析後、水洗等の精製を行っても良い。

(乾燥工程)

分離されたBPEF粉状体は、残留溶媒および残留水分がある場合はこれを乾燥除去するため、例えば、常圧または減圧下に加温して乾燥除去を行う。

得られたBPEF粉状体は、純度99.0%以上の高純度なので、溶媒類の混入が好ましくない用途以外であれば用いることができるが、BPEF粉状体を常圧または減圧下に加温して乾燥することが好ましい。

BPEF粉状体の色相を良くするためには、乾燥の際、乾燥機系内は窒素等の不活性ガスで置換されていることが好ましい。

乾燥温度（最終温度）および圧力は、温度は好ましくは40～120℃の範囲、より好ましくは50～100℃の範囲であり、圧力（絶対圧）は好ましくは0.1～101.3kPaの範囲、より好ましくは0.1～80.0kPaの範囲である。乾燥時間は、0.5～12時間であることが好ましい。温度が120℃以

上であるもしくは、乾燥時間が長すぎるとBPEF粉状体が着色し、乾燥温度が40℃以下、もしくは短すぎると水分や溶媒が残存し好ましくない。

使用する乾燥機は、パドルドライヤー、シングルドライヤー、連続式流動層乾燥機、トルネッシュドライヤー、タワードライヤー、フィルタードライヤー、マルチフィンプロセサー、スチームチューブドライヤー、ポッパードライヤー、バッチ式流動乾燥機、媒体流動乾燥機、瞬間気流乾燥機、ナウタミキサ型乾燥機、容器回転揺動型乾燥機等を用いるのが好ましい。

(保存方法)

乾燥されたBPEF粉状体の好ましい保存方法について説明する。BPEF粉状体は吸湿する性質を有するため、紙袋またはフレキシブルコンテナバッグにて保存する場合は、ポリエチレン等の袋が二重構造以上になっているものや、アルミ防湿袋を併用して吸湿防止を行って保存するのが好ましい。また、ポッパ、サイロにて保存する場合には、ポッパやサイロ内は窒素等の乾燥不活性ガスで置換しておき、吸湿を抑えることが好ましい。

15 [熱可塑性樹脂の製造方法]

本発明は、ジヒドロキシ成分として前述したBPEFと、炭酸ジエステル成分、ジカルボン酸成分またはこれらの混合物とを反応させ熱可塑性樹脂を製造する方法である。

熱可塑性樹脂としてポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂がある。これらの製造方法を説明する。

(ポリカーボネート樹脂)

ポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシ成分と炭酸ジエステル成分とを反応させた樹脂である。本発明ではジヒドロキシ成分として前述のBPEFを用いる。ジヒドロキシ成分および炭酸ジエステル成分は、単一成分であっても良く、または各々2種類以上の化合物を用いていてもよい。即ち、共重合成分を含んでも良い。

また、BPEFとともに使用可能なジヒドロキシ成分の例には、1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジオール、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、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)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファイド、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)ケトン、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-tert-ブチルフェニル)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、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)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、 α , ω -ビス[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス[3-(o-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノールなど芳香族ジオールが含まれる。また、エチレングリコール等の脂肪族ジオール、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカンジメタノール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、デカリン-2, 6-ジメタノール、ノルボルナンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、シクロペンタン-1, 3-ジメタノール、スピログリコール、1, 4:3, 6-ジアンヒドロ-D-ソルビトール、1, 4:3, 6-ジアンヒドロ-D-マンニトール、1, 4:3, 6-ジアンヒドロ-L-イジトール等の脂環式ジオールを含んでもよい。これらは、1種を単独で使用しても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジナフチルカーボネート等が挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。これらの芳香族炭酸ジエステルは単独で用いても、二種以上併用してもよい。

ポリカーボネート樹脂を製造する方法としては、ジヒドロキシ成分と炭酸ジエ

ステルとのエステル交換反応が好ましく採用される。

エステル交換反応では、不活性ガス存在下にジオールとビスアリールカーボネートを混合し、アルカリ金属化合物触媒もしくはアルカリ土類金属化合物もしくはその双方からなる混合触媒の存在下にて、減圧下通常120～350℃、好ましくは150～300℃で反応させる。減圧度は段階的に変化させ、最終的には133Pa以下にして生成したアルコール類を系外に留去させる。反応時間は通常1～4時間程度である。

重合触媒としてはアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を主成分として用い、必要に応じて含窒素塩基性化合物を従成分として用いても良い。

10 触媒として使用するアルカリ金属化合物として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、ビスフェノールAのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム等が挙げられる。

15 アルカリ土類金属化合物として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、

20 酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウム等が挙げられる。

助触媒として使用する含窒素塩基性化合物として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、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、ジメチルアミノピリジン等が挙げられる。

これらの触媒は単独で用いても、二種以上併用してもよく、これらの重合触媒

の使用量はジヒドロキシ成分の合計 1 モルに対して、 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ モルの比率で用いられる。また、色相改善のために酸化防止剤や熱安定剤等を加えてもよい。

ポリカーボネート樹脂は、重合反応終了後、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てもよい。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物については、一般的に、公知の酸性物質の添加による触媒の失活を行う方法が好適に実施される。これらの失活を行う酸性物質としては、具体的には、安息香酸ブチル等のエステル類、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類、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、亜リン酸、リン酸、ホスホン酸等のリン酸類、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸モノフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジn-プロピル、亜リン酸ジn-ブチル、亜リン酸ジn-ヘキシル、亜リン酸ジオクチル、亜リン酸モノオクチル等の亜リン酸エステル類、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニル、リン酸モノフェニル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノオクチル等のリン酸エステル類、ジフェニルホスホン酸、ジオクチルホスホン酸、ジブチルホスホン酸等のホスホン酸類、フェニルホスホン酸ジエチル等のホスホン酸エステル類、トリフェニルホスフィン、ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン等のホスフィン類、ホウ酸、フェニルホウ酸等のホウ酸類、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩等の芳香族スルホン酸塩類、ステアリン酸クロライド、塩化ベンゾイル、p-トルエンスルホン酸クロライド等の有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸等のアルキル硫酸、塩化ベンジル等の有機ハロゲン化物等が好適に用いられる。これらの失活剤は、触媒量 1 mol に対して 0.01～50 倍、好ましくは 0.3～20 倍使用される。触媒量に対して 0.01 倍より少ないと、失活効果が不充分となり好ましくない。また、触媒量に対して 50 倍より多いと、耐熱性が低下し、成形体が着色しやすくなるため好ましくない。

触媒失活後、樹脂中の低沸点化合物を 133～13.3 Pa の圧力、200～320℃の温度で脱揮除去する工程を設けても良い。

(ポリエステル樹脂)

ポリエステル樹脂は、ジヒドロキシ成分と、ジカルボン酸および／またはこれらの反応性誘導体を含むジカルボン酸成分とを反応させた樹脂である。本発明ジヒドロキシ成分として前述のBPEFを用いる。ジヒドロキシ成分およびジカルボン酸成分は、それぞれ単一の成分であってもよく、またはジヒドロキシ成分および／またはジカルボン酸成分が2種以上の化合物を含む、即ち、共重合成分を含んでいてもよい。

BPEFとともに使用可能な他のジヒドロキシ成分としては、アルキレングリコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、テトラメチレングリコール（1, 4-ブタンジオール）、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、デカンジオールなどの直鎖状または分岐鎖状の C_{2-12} のアルキレングリコールなど）；（ポリ）オキシアルキレングリコール（例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール）；などが挙げられる。これらのジオールは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

BPEFと組み合わせて用いるジオールの好ましい例は、直鎖状または分岐鎖状 C_{2-10} のアルキレングリコールであり、より好ましくは直鎖状または分岐鎖状 C_{2-6} のアルキレングリコール、さらに好ましくは直鎖状または分岐鎖状 C_{2-4} アルキレングリコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール（1, 4-ブタンジオール））である。

代表的なジカルボン酸としては、例えばアルカンジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等）、アルケンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸等）の脂肪族ジカルボン酸；シクロアルカンジカルボン酸（シクロヘキサンジカルボン酸等）、ジまたはトリシクロアルカンジカルボン酸（デカリンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸等）等の脂環族ジカルボン酸；アレーンジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸等）、ビフェニルジカルボン酸（2, 2'-

ビフェニルジカルボン酸等)の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。さらにこれらの反応性誘導体(ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの酸無水物、ジメチルエステル、ジエチルエステルなどの低級(C_{1-4})アルキルエステル、ジカルボン酸に対応する酸ハライドなどのエステル形成可能な誘導体)を使用することができる。

これらのジカルボン酸は、1種を単独で用いてもよく、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でもシクロヘキサンジカルボン酸、およびテレフタル酸が安価で工業的に入手しやすいため好ましい。

本実施の形態では、ジカルボン酸成分(ジカルボン酸および/またはエステル形成性ジカルボン酸誘導体)と、BPEFを含むジヒドロキシ成分とを、エステル交換法、直接重合法などの熔融重合法、溶液重合法、界面重合法等の種々の方法に従って反応させて、ポリエステル樹脂を得ることができる。中でも、反応溶媒を用いない熔融重合法が好ましい。

熔融重合法の一つであるエステル交換法は、触媒存在下、ジカルボン酸エステルとジオール化合物とを反応させ、生成するアルコールを留去しながらエステル交換を行うことによりポリエステルを得る方法であり、一般にポリエステル樹脂の合成に用いられている。

エステル交換反応の触媒としては、少なくとも一種以上金属化合物を使用することが望ましい。好ましい金属化合物中に含まれる金属元素としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、チタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、亜鉛、スズ、コバルト等が挙げられる。これらの中でも、カルシウムおよびマンガ化合物は反応性が高く、得られる樹脂の色調が良好なことから好ましい。エステル交換触媒の使用量は、生成するポリエステル樹脂に対して、 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ モルの比率で用いられる。

また、直接重合法は、ジカルボン酸とジオール化合物との脱水反応を行い、エステル化合物を形成したのち、減圧下にて過剰のジオール化合物を留去しながらエステル交換反応を行うことによりポリエステル樹脂を得る方法である。直接重合法はエステル交換法のようにアルコールの留出がなく、原料に安価なジカルボ

ン酸を用いることができることが利点である。

- これら溶融重合法を実施する際の重合反応の触媒としては、少なくとも一種類以上の金属化合物を使用することが望ましい。好ましい金属元素としては、チタン、ゲルマニウム、アンチモン、アルミニウム等が挙げられる。これらの中でも、
- 5 チタンおよびゲルマニウム化合物は反応性が高く、得られる樹脂の透明性および色調に優れていることから、光学用樹脂においては特に好ましい。重合触媒の使用量は、生成するポリエステル樹脂に対して、 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ モルの比率で用いられる。

- また、ポリエステル樹脂を製造する際、重合反応を円滑に進行するため、エステル交換反応が終了した後に、エステル交換触媒と等モル以上のリン化合物を使用することが望ましい。リン化合物の例としては、リン酸、亜リン酸、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、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト等が挙げられる。これらの中でも、トリメチルホスフェートが特に好ましい。リン化合物の
- 10 使用量は、生成するポリエステル樹脂に対して、 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ モルの比率で用いられる。

- エステル交換反応は、ジヒドロキシ成分、ジカルボン酸成分、必要に応じて用いられる共重合成分を、加熱装置、攪拌機および留出管を備えた反応槽に仕込み、反応触媒を加えて常圧不活性ガス雰囲気下で攪拌しつつ昇温し、反応により生じたメタノール等の副生物を留去しつつ反応を進行させることによって行う。反応
- 20 温度は $150^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $160^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は、通常、3～7時間である。

- 重合反応は、例えば、上記のエステル交換反応終了後の生成物を用いて、加熱装置、攪拌機、留出管および減圧付加装置を備えた反応槽により実施される。なお、これらの条件が満たされるならば、上記エステル交換反応において使用した
- 25 同一の反応槽により、引き続き重合反応を実施することもできる。

重合反応は、例えば、上記のエステル交換反応終了後の生成物を入れた反応槽内に、触媒を添加した後、反応槽内を徐々に昇温且つ減圧しながら行う。槽内の

圧力は、常圧雰囲気下から最終的には0.4 kPa以下、好ましくは0.2 kPa以下まで減圧する。槽内の温度は、220～230℃から昇温、最終的には250～350℃、好ましくは260～320℃まで昇温、所定のトルクに到達した後、槽底部から反応生成物を押し出して回収する。通常の場合、反応生成物を

5 水中にストランド状に押し出し、冷却した上でカッティングし、ペレット状のポリエステル樹脂を得ることができる。

重合反応終了後、樹脂中の低沸点化合物を133～13.3 Paの圧力、200～320℃の温度で脱揮除去する工程を設けても良い。

(ポリエステルカーボネート樹脂)

10 ポリエステルカーボネート樹脂は、ジヒドロキシ成分、ジカルボン酸および炭酸ジエステル成分を反応させた樹脂である。本発明では、ジヒドロキシ成分として前述のBPEFを用いる。ジヒドロキシ成分、ジカルボン酸成分および炭酸ジエステル成分は、それぞれ単一成分であっても良く、またはジヒドロキシ成分、ジカルボン酸成分、炭酸ジエステル成分は各々2種類以上の化合物を含んでも良

15 い。

BPEFとともに本発明において使用可能なジヒドロキシ成分は、エチレングリコール等の脂肪族ジオール、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタノール、シクロヘキサノー1,4-ジメタノール、デカリン-2,6-ジメタノール、ノルボルナジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、シ

20 クロペンタン-1,3-ジメタノール、スピログリコール、1,4:3,6-ジアニドロ-D-ソルビトール、1,4:3,6-ジアニドロ-D-マンニトール、1,4:3,6-ジアニドロ-L-イジトール等の脂環式ジオール、1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール、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、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)スルホキド、ビス(4-

25 ヒドロキシフェニル)スルファイド、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)ケトン、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-tert-ブチルフェニル)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、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)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキ
 サフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1,
 5 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、9, 9-ビス(4-
 ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチ
 ルフェニル)フルオレン、 α , ω -ビス[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチ
 ル]ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス[3-(o-ヒドロキシフェニル)
 プロピル]ポリジメチルシロキサン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1
 10 -メチルエチリデン)ヒドロキシフェニル]-1-フェニルエタン、ビスフェノ
 ールA等の芳香族ジオール等が挙げられる。これらは単独または二種以上組み合
 わせて用いてもよい。

ポリエステルカーボネート樹脂におけるジカルボン酸成分は、テレフタル酸、
 マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼ
 15 ライン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸等の脂肪族ジカルボン酸、イソフタ
 ル酸、tert-ブチルイソフタル酸等の単環式芳香族ジカルボン酸、ナフタレ
 ンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、フェナントレンジカルボン酸等の
 多環式芳香族ジカルボン酸、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸等のビフェニル
 ジカルボン酸、1, 4-シクロジカルボン酸、2, 6-デカリレンジカルボン酸等
 20 の脂環族ジカルボン酸が挙げられる。これらは単独または二種以上組み合わせて
 用いてもよい。なかでも、テレフタル酸が好ましい。また、これらの誘導体とし
 ては酸クロライドやエステル類が用いられる。

ポリエステルカーボネート樹脂の製造に用いる炭酸ジエステル成分としては、
 例えばジフェニルカーボネート、上記二価フェノール類のビスクロロホーメート、
 25 ジ-*p*-トリルカーボネート、フェニル-*p*-トリルカーボネート、ジ-*p*-ク
 ロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート等が挙げられ、なかでもジ
 フェニルカーボネートが好ましい。

ポリエステルカーボネート樹脂を製造する方法としては、通常のポリエステル

カーボネート樹脂の製造に用いる方法が任意に採用される。ジヒドロキシ成分とジカルボン酸成分および炭酸ジエステル成分とのエステル交換反応が好ましく採用される。

エステル交換反応では、不活性ガス存在下にジオールとジカルボン酸またはそのジエステルとビスアリールカーボネートを混合し、減圧下通常 120～350℃、好ましくは 150～300℃で反応させる。減圧度は段階的に変化させ、最終的には 1 mmHg 以下にして生成したアルコール類を系外に留去させる。反応時間は通常 1～4 時間程度である。

また、エステル交換反応では反応促進のために重合触媒を用いることができる。このような重合触媒としてはアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物または重金属化合物を主成分として用い、必要に応じて含窒素塩基性化合物を従成分として用いても良い。

アルカリ金属化合物として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、ビスフェノール A のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム等が挙げられる。アルカリ土類金属化合物として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、ステアリン酸ストロンチウム等が挙げられる。

含窒素塩基性化合物として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、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、ジメチルアミノピリジン

等が挙げられる。

その他のエステル交換触媒としては亜鉛、スズ、ジルコニウム、鉛、チタン、ゲルマニウム、アンチモン、オスミウム、アルミニウムの塩が挙げられ、例えば、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、塩化スズ (I I)、塩化スズ (I V)、酢酸スズ (I I)、酢酸スズ (I V)、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジメトキシド、ジルコニウムアセチルアセトナート、オキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラブトキシド、酢酸鉛 (I I)、酢酸鉛 (I V) チタンテトラブトキシド (I V) 等が用いられる。

これらの触媒は単独で用いても、二種以上併用してもよく、これらの重合触媒の使用量はジオールとジカルボン酸の合計 1 モルに対して、 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ モルの比率で用いられる。これらは単独で用いても、二種以上併用してもよい。また、エステル交換反応ではヒドロキシ末端基を減少するために重縮合反応の後期または終了後に電子吸引性の置換基を持ったジアリールカーボネートを加えても良い。更に、色相改善のために酸化防止剤や熱安定剤等を加えてもよい。

ポリエステルカーボネート樹脂は、重合反応終了後、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てもよい。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物については、一般的に、公知の酸性物質の添加による触媒の失活を行う方法が好適に実施される。これらの物質としては、具体的には、安息香酸ブチル等のエステル類、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類、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、亜リン酸、リン酸、ホスホン酸等のリン酸類、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸モノフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジn-プロピル、亜リン酸ジn-ブチル、亜リン酸ジn-ヘキシル、亜リン酸ジオクチル、亜リン酸モノオクチル等の亜リン酸エステル類、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニル、リン酸モノフェニル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノオクチル等のリン酸エステル類、ジフェニルホスホン酸、ジオクチルホスホン酸、ジブチルホスホン酸等のホスホン酸類、フェニルホスホン酸ジエチル等のホスホン酸エステル類、トリフェニルホスフィ

ン、ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン等のホスフィン類、ホウ酸、フェニル
ホウ酸等のホウ酸類、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩
等の芳香族スルホン酸塩類、ステアリン酸クロライド、塩化ベンゾイル、p-ト
ルエンスルホン酸クロライド等の有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸等のアルキル
5 硫酸、塩化ベンジル等の有機ハロゲン化物等が好適に用いられる。これらの失活
剤は、触媒量1molに対して0.01～50倍、好ましくは0.3～20倍使
用される。触媒量に対して0.01倍より少ないと、失活効果が不十分となり好
ましくない。また、触媒量に対して50倍モルより多いと、耐熱性が低下し、成
形体が着色しやすくなるため好ましくない。

- 10 触媒失活後、樹脂中の低沸点化合物を133～13.3Paの圧力、200～
320℃の温度で脱揮除去する工程を設けても良い。

（ペレットb値）

本発明により得られる熱可塑性樹脂は、重合後に得られるペレットのb値が一
1.0～10.0、好ましくは－1.0～7.0、より好ましくは－1.0～5.
15 0の範囲であることが好ましい。ペレットb値が上記範囲外であると色相の良い
光学部品が得られないので好ましくない。

（比粘度）

- 本発明により得られる熱可塑性樹脂は、そのポリマー0.7gを100mlの
塩化メチレンに溶解し、20℃で測定した比粘度が0.12～0.55の範囲の
20 ものが好ましく、0.15～0.45の範囲のものがより好ましい。比粘度が0.
12未満では成形品が脆くなり、0.55より高くなると熔融粘度および溶液粘
度が高くなり、取扱いが困難になるので好ましくない。

（熔融粘度）

- 本発明により得られる熱可塑性樹脂は、280℃、せん断速度100/s_{ec}
25 における熔融粘度が30～300Pa・sであることが好ましく、30～200
Pa・sであることがより好ましい。300Pa・s以上であると成形品を形成
する上で、取扱いが困難になるので、好ましくない。

（ゲル個数）

本発明により得られる熱可塑性樹脂においてゲル個数は、樹脂 50 g 中に 10 個以下が好ましく。より好ましくは 5 個以下であり、さらに好ましくは、0 個である。樹脂中にゲルが存在する場合、樹脂を成形品やフィルムとして使用する場合、異物となり好ましくない。

5

実施例

以下に実施例によって本発明の具体例を説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例等に用いた、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(BPEF)の純度、フェニキシエタノールの含有量、多量体の含有量、残存硫黄化合物量、各種粉状体の特定は、下記の方法で測定した。また、樹脂の比粘度、樹脂ペレット b 値、樹脂熔融粘度も、下記の方法で測定した。

(1) BPEFの純度、フェノキシエタノール含有量、多量体含有量：

chemco製KROMASIL 5C18のカラムにて溶離液メタノール／
15 水の混合液を用いて、カラム温度40℃、検出器254nmで0min：メタノール60%、0→20min：メタノール60→95%、20→40min：メタノール100%、40→47min：メタノール100→60%のグラジエントプログラムにてHPLC分析した。測定は、モノマー10mgをメタノール／
20 水(3：2)10mlに溶解させた後、孔径0.2μmのPTFEフィルターでろ過し、測定を行った。フェノキシエタノール、多量体の含有量は、検出されるピーク面積を含有率とした。

(2) 多量体(三量体、四量体)の同定：

chemco製KROMASIL 5C18のカラムにて1mMヨウ化ナトリウム水溶液／1mMヨウ化ナトリウムメタノール溶液の混合溶液を用いて、カラム
25 温度40℃、検出器254nmで0min：メタノール60%、0→20min：メタノール60→95%、20→40min：メタノール100%、40→47min：メタノール100→60%のグラジエントプログラムにてLCにて各成分を分離した後、ブルカー・ダルトニクス製microTOF focus

u s 型マスペクトルにて多量体の同定を行った。なお、LC（液体クロマトグラフィ）測定は、試料濃度を0.7wt%に調整し、孔径0.2 μ mのPTFEフィルターでろ過し、測定を行った。

（3）水含有量：

- 5 三菱化学製 自動水分気化装置VA124S、電量滴定式水分測定装置CA200を用いて定量した。

（4）トルエン含有量：

- BPEF 1gを200℃加熱のHS-GC/MSにて、2時間測定した。標準物質を用い、ピーク面積割合と含有量についての検量線を作成し、含有量を算出した。

（5）イオウ含有量（S量）：ヤナコ製SQ-1型/HSU-35型とダイオネクス製ICS-2000型自動燃焼ハロゲン・硫黄分析システムを用いて定量を行った。

- （6）安息角測定：セイシン企業製多機能粉体物性測定器を用いて、BPEFの安息角の測定を行った。測定条件は、 Φ 80mmのテーブルに試料を70mmの高さより漏斗を用いて自然落下させた状態で形成される粉状体の山の角度を安息角とした。

（7）粉状体SEM観察：

- HITACHI製S-3400Nを用い、SEM観察を行った。BPEFの粉状体の前処理は、BPEF粉状体を測定基盤に接着した両面テープ上に噴霧・接着させ、スポイトを用い風圧で接着していない粉状体を取り除き、その後、HITACHI製E-1030を用い、真空度10～15Pa、100～20秒間白金スパッタ処理を行い、測定試料を作成した。測定倍率100倍で観察した。その後、JTrim ver. 1.53Cを用い、粉状体と背景を画像処理にて色分けし、LIA32 for Win32 ver. 0.376 β 1を用いて粉状体の総面積を算出した。さらにスケールを用いて目視により面積が1.0 $\times$ 10⁴ μ m²以上となる粉状体を特定し、粉状体の総面積との面積比より、1.0 $\times$ 10⁴ μ m²以上となる粉状体の含有量を%で算出した。

(8) B P E Fの流動性：

直径2 m、高さ3. 2 m、傾斜角度5 0度の円錐状バンカーを用い、粉状体の流動性を評価した。評価は、閉塞しない◎、閉塞しないがラットホールの形成が見られる○、閉塞×で分類した。

5 (9) B P E Fの搬送性：

クマエンジニアリング製K S C-4 4/5 5 NKを用い、搬送距離3. 5 m、搬送角度5 0度、スクリー回転数1 5 0 0 r p m、4. 0 m³/H rの搬送速度で、搬送性テストを行った。評価は、9 0分以上搬送可能な場合、搬送可能◎、9 0分間搬送可能であるが、スクリーに粉状体の固着が確認された場合を○、
10 粉状体が固着することで機器が停止し、9 0分間運転できなかった場合を搬送不可×として分類した。

(1 0) 樹脂ペレットb値：

重合終了後に得られた樹脂ペレットをガラスセルに入れ、日本電色工業製色差計S E-2 0 0 0を用いてペレットb値を測定した。

15 (1 1) ゲル個数：

得られた熱可塑性樹脂5 0 gを塩化メチレンに溶解させ、2 0 μ mメッシュのシルクスクリーンでろ過し、シルクスクリーン上の残渣を2 5 4 n mの波長の光線を照射し、発光するゲルをカラー3 Dレーザ顕微鏡を用いてカウントし、ゲル個数とした。

20 (1 2) 樹脂熔融粘度：

東洋精機製作所製C A P I R O G R A H 1 Dにより直径1 mm、長さ1 0 mmのノズルを用い、2 8 0℃、せん断速度1 0 0 / s e cにおける熔融粘度を測定した。

(1 3) 射出成形方法：

25 得られた熱可塑性樹脂を1 0 0℃で4時間真空乾燥した後、ベント付き φ 3 0 mm二軸押出機を用いてペレット化し、1 0 0℃にて8時間加熱乾燥した。その後、成形温度T g + 1 1 0℃、金型温度T g - 1 0℃にて、住友重機械(株)製S E 3 0 D U射出成形機を用いて厚さ0. 6 mm、凸面曲率半径5 mm、凹面

曲率半径4 mm、 ϕ 5 mmのレンズおよび、幅2. 5 cm、長さ5 cm、厚みがそれぞれ1 mmの成形片を射出成形した。

(14) 成形性：

成形後のレンズの充填不良、各成形不良を目視にて確認した。評価は、100
5 ショット成形した際に欠陥品となる個数より成形不良率を算出し、成形不良率が
1%未満(◎)、1~5%(○)、5%より多い(×)で分類した。

合成例1

(反応工程)

攪拌機、冷却管およびビュレットを備えたガラス製反応器にトルエン1080
10 g、純度99. 5%のフルオレノン350 g (1. 94モル) とフェノキシエタ
ノール (以下“PhE”と省略することがある) 1070 g (7. 78モル) を
仕込み (PhE/フルオレノン=4)、 β -メルカプトプロピオン酸2. 3 gを
加えて攪拌した混合液に、反応温度を50℃に保持しつつ、98重量%の硫酸5
70 gを60分かけて滴下した。滴下終了後、トルエン還流下、反応により生成
15 する水を系外に除去しながら5時間攪拌共沸脱水した。

(中和工程)

合成反応終了後、温度80℃を保持しつつ、反応混合液に48重量%水酸化ナ
トリウム水溶液920 gを滴下した。

(水洗工程)

20 滴下後にトルエン3. 5 kg、水1. 0 kgを加え85℃にて洗浄した。水相
を除去したのち、有機相をさらに85℃の水で5回洗浄した。

(濃縮工程)

得られた有機層を減圧濃縮することにより、トルエンおよび過剰の2-フェノ
キシエタノールを除去し、BPEFを結晶化させた。

25 (脱色工程)

結晶化したBPEFをメタノールに完全溶解し、活性炭 (Norit SX P
1 u s) 100 gを加え1時間攪拌し活性炭で脱色処理した。その後、メタノー
ルを除去し、BPEFを固化させた。

(予備晶析工程)

脱色工程後に得られたBPEFを25 g秤量し、トルエン500 gを加え、90℃に加熱することで、溶質5重量%の均一溶液とした。この液を攪拌しながら、毎分2℃の速度で30℃まで冷却し、BPEF粗結晶を得た。

- 5 このBPEF粗結晶は、HPLCにて純度98.5%であり、残存PhE量は、0.2%、残存多量体量は0.8%であった。

(晶析工程)

- 得られたBPEF粗結晶を25 g秤量し、トルエン500 gを加え、90℃に加熱することで、溶質5重量%の均一溶液とした。この液を攪拌しながら、毎分
10 2℃の速度で30℃まで冷却した。析出開始温度は45℃であった。

析出した結晶を濾過により取り出し、容器回転揺動型乾燥機にて70℃、6時間、1.0KPaで減圧乾燥させることにより、BPEF(1)を得た。その後、アルミ防湿袋に収袋して保管した。

合成例2

- 15 仕込み量をトルエン1080 g、純度99.5%のフルオレノン350 g(1.94モル)とPhE803 g(5.84モル)とする以外は、合成例1と同様にしてBPEF(2)を得た。

合成例3

- 仕込み量をトルエン1080 g、純度99.5%のフルオレノン350 g(1.94モル)とPhE2140 g(15.56モル)とする以外は、合成例1と同様にしてBPEF(3)を得た。

合成例4

- 仕込み量をトルエン1080 g、純度99.5%のフルオレノン350 g(1.94モル)とPhE1070 g(7.78モル)とし、容器回転揺動型乾燥機にて70℃、0.5時間、1.0KPaで減圧乾燥させること以外は、合成例1と同様にしてBPEF(4)を得た。

比較合成例1

攪拌機、冷却管およびビュレットを備えたガラス製反応器にトルエン1080

g、純度99.5%のフルオレノン350g（1.94モル）とフェノキシエタノール（PhE）653g（3.8モル）を仕込み（PhE／フルオレノン＝1.96）とする以外は、合成例1と同様にしてBPEF（5）を得た。

比較合成例2

- 5 仕込み量をトルエン1080g、純度99.5%のフルオレノン350g（1.94モル）とPhE1070g（7.78モル）（PhE／フルオレノン＝4）とし、精製工程での濃縮工程、脱色工程を行わず、晶析工程において溶媒にメタノールを使用する以下は、合成例1と同様にしてBPEF（6）を得た。

合成例1～4は、不純物である多量体の含有量が少ない。さらに安息角も小さく、水分量、残存溶媒量も少なく良好である。

比較合成例1、2は、三量体、四量体が多い。さらに比較合成例2は、安息角が大きく、流動性・搬送性に劣り、樹脂の原料に使用する際に反応釜に仕込める量が少なくなり、生産効率が低下する。

15

表1

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	比較 合成例1	比較 合成例2
BPEF No.	1	2	3	4	5	6
三量体 %	0.1	0.2	0.1	0.1	0.9	0.7
四量体 %	0.1	0.1	0	0.1	0.7	0.6
三量体と四量体の合計	0.2	0.3	0.1	0.2	1.6	1.3
純度 %	99.2	99.1	99	98.5	98.6	97.9
安息角 度	45	46	49	54	53	70
100μm以上 粒子の割合 %	80	80	30	5	15	0
水分量 wt%	0.5	0.5	0.4	1.1	0.5	0.4
残存溶媒 %	0	0	0	0.2	0	0
残存PhE量 %	0.1	0	0.2	0.1	0	1.4
イオウ含有量（S量） ppm	0	0	0	0	0	0
流動性	◎	◎	◎	○	○	×
搬送性	◎	◎	◎	○	○	×

実施例1 ポリカーボネート（PC）樹脂

合成例1で得られたBPEF（1）21.0kg、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（以下“Bis-A”と省略することがある）2.81kg、ジフェニルカーボネート（以下“DPC”と省略することがある）13.17kg、炭酸水素ナトリウム 7.5×10^{-2} gを攪拌機および留出装装置付きの60L反応釜に入れ、窒素置換を3度行った後、窒素雰囲気101kPaの下、215℃に加熱し、20分間攪拌した。完全溶解後、15分かけて20kPaに調整し、215℃、20kPaの条件下で20分保持し、エステル交換反応を行った。さらに37.5℃/hrの速度で240℃まで昇温、240℃、16kPaで10分保持した。その後、10分かけて13kPaに調整し、240℃、13kPaで70分保持した。その後、10分かけて1.3kPaに調整し、240℃、1.3kPaで10分保持した。さらに40分かけて130Pa以下とし、240℃、130Pa以下の条件下で1時間攪拌下重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成した樹脂をペレタイズしながら抜き出した。該ペレットは無色透明であった。

実施例2 ポリエステル（Pest）樹脂

合成例1におけるBPEF（1）17.97kg、テレフタル酸ジメチル（以下“DMT”と省略することがある）11.70kg、エチレングリコール（以下“EG”と省略することがある）2.39kg、チタンテトラブトキシド 2.06×10^{-2} gを攪拌機および留出装装置付きの60L反応釜に入れ、窒素置換を3度行った後、窒素雰囲気101kPaの下、220℃に加熱し、20分間攪拌した。完全溶解後、220℃で脱メタノールを行った。ほとんど留出が終了した後、リン酸トリメチル17.1mlおよび、0.5%酸化ゲルマニウム水溶液1.85mlを加え、280℃まで、60分かけて昇温と同時に、150分かけて真空度を上げて13.3Pa以下の条件下で3時間攪拌下重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成した樹脂をペレタイズしながら抜き出した。該ペレットは無色透明であった。

実施例3 ポリエステルカーボネート（PEC）樹脂

合成例1におけるBPEF (1) 21.05 kg、DMT 2.33 kg、DPC 8.23 kg、チタンテトラブトキシド 20.4×10^{-1} gを攪拌機および留出装装置付きの反応釜に入れ、窒素雰囲気の下、180℃に加熱し、20分間攪拌した。その後、20分かけて減圧度を20 kPaに調整し、60℃/hrの速度で250℃まで昇温、エステル交換反応を行った。その後、250℃に保持したまま、120分かけて130 Pa以下まで減圧し、250℃、130 Pa以下の条件下で1時間攪拌下重合反応を行った。その後、生成した樹脂をペレタイズしながら抜き出した。該ペレットは無色透明であった。

実施例4 ポリエステルカーボネート樹脂

10 合成例2におけるBPEF (2)を用いる以外は、実施例3と同様に重合した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成した樹脂をペレタイズしながら抜き出した。該ペレットは無色透明であった。

比較例1 ポリエステルカーボネート樹脂

比較合成例1で得られたBPEF (5) 21.05 kg、DMT 2.33 kg、
15 DPC 8.23 kg、チタンテトラブトキシド 20.4×10^{-1} gを攪拌機および留出装装置付きの反応釜に入れ、窒素置換を3度行った後、その後、20分かけて減圧度を20 kPaに調整し、60℃/hrの速度で250℃まで昇温、エステル交換反応を行った。その後、250℃に保持したまま、120分かけて130 Pa以下まで減圧し、250℃、130 Pa以下の条件下で1時間攪拌下重
20 合反応を行った。その後、生成した樹脂をペレタイズしながら抜き出した。該ペレットは黄色に着色した。

比較例2 ポリエステルカーボネート樹脂

比較合成例2におけるBPEF (6) 11.05 kg、DMT 2.33 kg、
DPC 8.23 kgを攪拌機および留出装装置付きの反応釜に入れ、窒素雰囲気の下、180℃に加熱し、20分間攪拌した。完全溶解後、比較合成例2で得られたBPEF (6) 10.0 kg、チタンテトラブトキシド 20.4×10^{-1} g
25 を反応容器に追加した以外は、比較例1と同様に重合した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成した樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

該ペレットは黄色に着色した。

実施例 1～4 の樹脂は、熔融粘度が低く成形流動性に優れ、色相も良好であり、さらにゲル数の少なく、光学成形品やフィルムに好適に使用できる。

比較例 1、2 は、B P E F 中の三量体、四量体の含有量が多く、樹脂の熔融粘度が高くなり、成形流動性が低い。また、樹脂中のゲル個数も多い。さらに比較例 2 は、原料投入を二回に分けて仕込む必要があり生産効率に劣る。さらに、仕込み時の酸素の影響で色相が悪化した。

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
使用 BPEF	1	1	1	2	5	6
樹脂種類	PC	Pest	PEC	PEC	PEC	PEC
比粘度	0.192	0.201	0.201	0.21	0.210	0.208
熔融粘度 Pa・s	160	210	180	220	400	320
ゲル個数	0	0	0	1	30	20
ペレット色相	4.2	5.1	5.0	5.5	6.5	13.0
S 量 ppm	0	0	0	0	0	0
成形性	◎	◎	◎	○	×	×

10

発明の効果

本発明の製造方法によれば、色相が良好で成形流動性に優れ、ゲルの副生が少ない熱可塑性樹脂が得られる。本発明により得られる熱可塑性樹脂は、光学レンズやプリズム、光ディスク、光ファイバー、光学フィルム等の各種光学材料に用

15 いることができる。

産業上の利用可能性

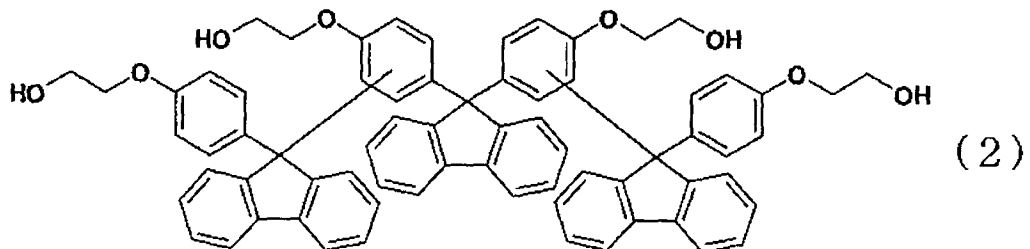
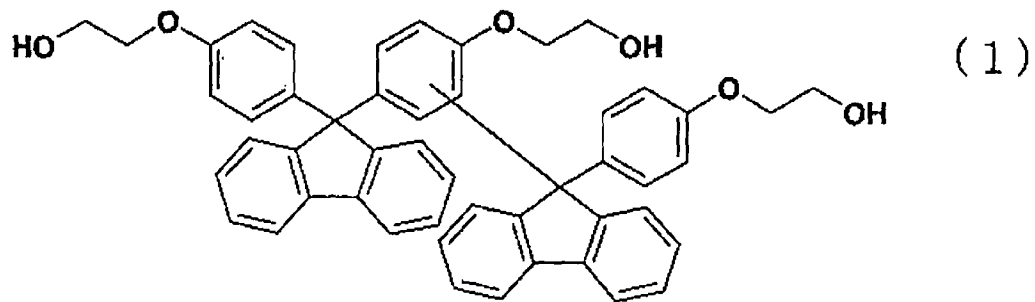
本発明により得られる熱可塑性樹脂は、色相が良好で成形流動性に優れ、さらにゲルの副生を抑制できるため、カメラレンズ、プロジェクターレンズ、ピックアップレンズ等の各種光学レンズや光ディスク、光学フィルム、プラセル基板、光カード、液晶パネル、ヘッドランプレンズ、OPCバインダー等の光学部材と

20

して極めて有用である。

請 求 の 範 囲

1. (i) ジヒドロキシ成分と、(i i) 炭酸ジエステル成分、ジカルボン酸成分またはこれらの混合物とを反応させ熱可塑性樹脂を製造する方法であって、
- 5 ジヒドロキシ成分として、純度が98%以上、下記式(1)で表される多量体(1)の含有量が0.5%未満、0.01%以上であり、下記式(2)で表される多量体(2)の含有量が0.5%未満、0.01%以上であり、さらに多量体(1)と多量体(2)の合計含有量が1.0%未満であり、0.02%以上である9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンを用い
- 10 ることを特徴とする、前記熱可塑性樹脂の製造方法。



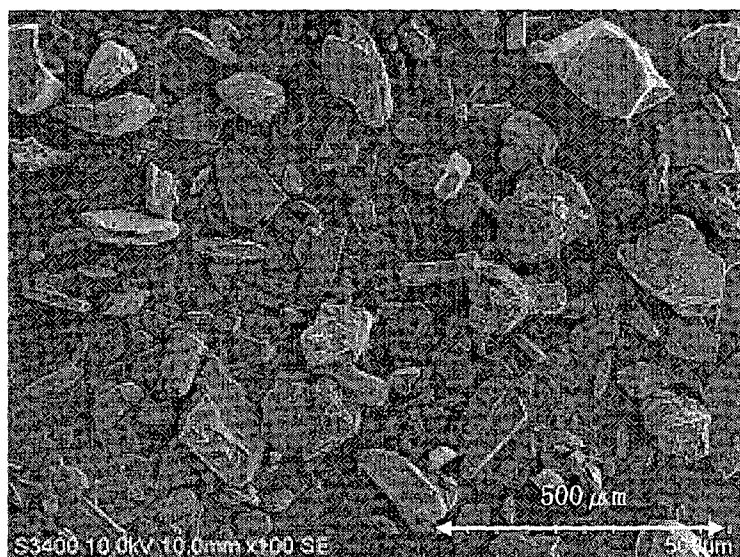
15

2. 熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂またはポリエステルカーボネート樹脂である請求項1に記載の製造方法。
3. 9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンの水含有量が1.0重量%以下であり、トルエン含有量が1.0重量%以下である
- 20 請求項1または2に記載の製造方法。

4. 熱可塑性樹脂のペレットのb値が $-1.0 \sim 10.0$ である請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。
5. 熱可塑性樹脂の、 280°C 、せん断速度 $100/\text{sec}$ における熔融粘度が $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。
6. 請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法により得られた熱可塑性樹脂を用いて形成された光学成形品。

1 / 2

図 1



合成例 1 の SEM 写真

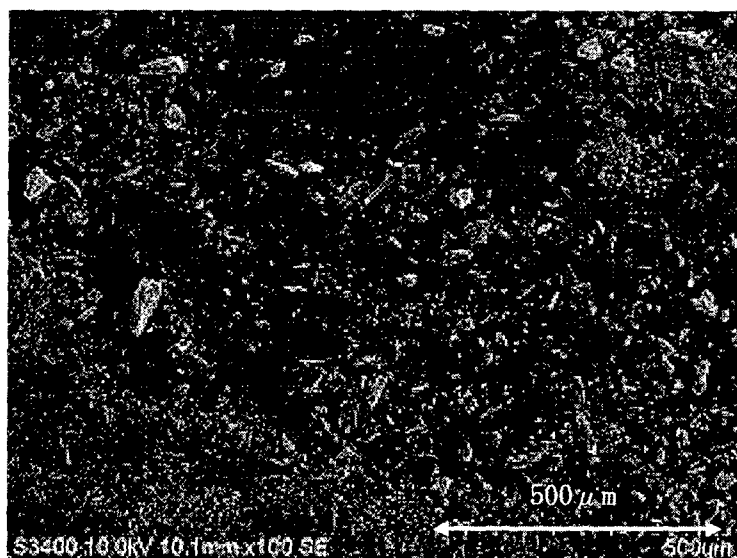
図 2



合成例 1 の SEM 写真 画像処理後

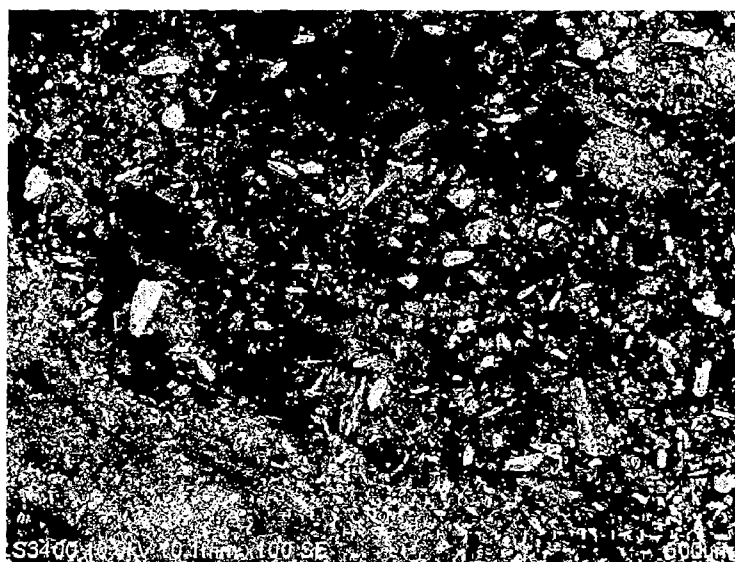
2 / 2

図 3



比較合成例 2 の SEM 写真

図 4



比較合成例 2 の SEM 写真 画像処理後

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G64/04 (2006.01) i, C08G63/672 (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)

C08G64/04, C08G63/672

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-077266 A (Teijin Chemicals Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2012-041561 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), entire text & JP 2004-339499 A & JP 2010-111876 A & JP 2012-82427 A	1-6
A	JP 2005-187661 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), entire text (Family: none)	1-6



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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 December, 2012 (17.12.12)

Date of mailing of the international search report
25 December, 2012 (25.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08G64/04(2006.01)i, C08G63/672(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. C08G64/04, C08G63/672

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
A	JP 2012-077266 A（帝人化成株式会社）2012.04.19, 全文（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2012-041561 A（大阪瓦斯株式会社）2012.03.01, 全文 & JP 2004-339499 A & JP 2010-111876 A & JP 2012-82427 A	1-6
A	JP 2005-187661 A（大阪瓦斯株式会社）2005.07.14, 全文（ファミリーなし）	1-6

☐ 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

17.12.2012

国際調査報告の発送日

25.12.2012

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）

福井 美穂

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4771