

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4376366号  
(P4376366)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009.12.2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009.9.18)

(51) Int.Cl.  
C08G 64/20 (2006.01)

F1  
C08G 64/20

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平11-254221	(73) 特許権者	000003001 帝人株式会社
(22) 出願日	平成11年9月8日(1999.9.8)		大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(65) 公開番号	特開2001-72758(P2001-72758A)	(74) 代理人	100099678 弁理士 三原 秀子
(43) 公開日	平成13年3月21日(2001.3.21)	(72) 発明者	兼子 博章 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
審査請求日	平成18年1月16日(2006.1.16)	(72) 発明者	船越 涉 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
		(72) 発明者	佐々木 勝司 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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】

チオール類、チオエーテル類、チオシアネート類、イソチオシアネート類、チオエステル類、チオウレア類、チオカーボネート類、ジスルフィド類よりなる群の少なくとも1種である硫黄化合物を含む洗浄液で装置内面の一部または全部を洗浄した装置を使用することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項2】

ポリカーボネートの製造方法が、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル化合物とを触媒の存在下、エステル交換法により製造するものであることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

装置がステンレス鋼製の内面を有する反応器を含むことを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明はポリカーボネートを製造する方法に関するものであり、詳しくは色相に優れ、異物が低減されたポリカーボネートを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、広く用いられている。とくにビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)を繰り返し単位にもつポリカーボネートは、コンパクトディスクやCD-ROMなどの光学メディア用途を中心に、近年その需要が急増している。

【0003】

上記ポリカーボネートの製造方法としては、ビスフェノールAなどの芳香族ジオール(本願明細書では芳香族ジヒドロキシ化合物とも言う)にホスゲンと直接反応させる方法(界面重合法)、あるいは芳香族ジオールとジフェニルカーボネートなどのジアリルカーボネートとを溶融状態でエステル交換反応(エステル交換法)させる方法などが知られている。

10

【0004】

このような製造法のなかで、エステル交換法は界面重合法による製造に比べて、有毒なホスゲンやメチレンクロライド等のハロゲン化合物を溶媒として使用する問題がなく、安価に製造でき、かつ環境負荷の少ない製造方法として将来有望であると考えられる。

【0005】

エステル交換法により製造するポリカーボネートの製造方法に関して、ポリマー製造に用いる反応装置として様々な前処理を行ったものを用いる方法がすでに開示されている。

【0006】

たとえば特開平6-200008号公報には反応終了後、反応装置の洗浄を、フェノール系化合物を用いて洗浄処理する方法が開示されている。

20

【0007】

特開平6-56984号公報にはステンレス鋼製のリアクターを、芳香族ヒドロキシ化合物を含む液で洗浄処理した後、重合する方法が開示されている。

【0008】

特開平9-241370号公報には、色調が良好で、かつ高分子量のポリカーボネートを得るために接液部の表面に存在するFeOOH、CrOOH、NiOOH成分が実質的に存在しない材料を用いる方法が開示されている。また特開平8-277327号公報には接液部のステンレス鋼を加熱処理する方法が開示されている。

【0009】

しかしながらこれらいずれの公報においても、本願発明で開示している洗浄方法は開示されておらず、示唆もされていない。また本願発明で言う異物を低減するという点について何ら検討されていない。

30

【0010】

近年、光ディスクなどに用いられる芳香族ポリカーボネートは、その記録密度の向上に伴い、よりエラーレートのすくない材料が求められており、これらの要求を満たす芳香族ポリカーボネートとしてはエラーレートの発生原因である異物が低減されたポリマーが要求されている。

【0011】

この異物が低減されたポリカーボネートを得るための方法としては、たとえば特開平5-239334号公報においては芳香族ヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを触媒の存在下に溶融重縮合させた後、添加剤を添加し混練し、混練後ポリマーフィルターで濾過することによって異物の少ない光学用ポリカーボネートを製造する方法が記載されている。

40

【0012】

特開平6-234845号公報には最終反応器より前および出口の各々に少なくとも1基のフィルターを設ける方法が記載されている。しかしながらこれら方法では反応中に生成する異物は低減できない。

【0013】

特開平10-226723号公報においては、重合途中または重合終了後のポリマーを配管を通じて移送して芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、その流速が、該溶融ポリマーの数平均分子量が2500未満では0.05m/秒以上であり、溶融ポリマーの数平

50

均分子量が2500以上では0.005 m/秒以上であることを特徴とする着色が少なく微少異物も少ないポリカーボネートを得る方法が記載されている。しかしいずれも、問題の根本的な解決としてはまだ不十分なままであった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本願発明者等は、ポリカーボネートの洗浄に硫黄化合物を使用すると、生産されるポリカーボネートの色相が改良され、異物を抑制できることを見出し、本願発明に到達した。その機構は定かではないが、色相悪化も、異物発生もポリマー成分の劣化に関連する部分が大いと考えられるところから、何らかに形で装置内面に付着した、色相悪化や異物発生の誘因物質が除去されるものと推定されている。なお、一回の洗浄でかなり長期の効果が発揮されることは予想外のものであった。

10

【0015】

すなわち、本願発明名は次の通りである。

1. 硫黄化合物を含む洗浄液で装置内面の一部または全部を洗浄した装置を使用することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。
2. 硫黄化合物がチオール類、チオエーテル類、チオシアネート類、イソチオシアネート類、チオエステル類、チオウレア類、チオカーボネート類、ジスルフィド類よりなる群の少なくとも1種であることを特徴とする上記1に記載の製造方法。
3. ポリカーボネートの製造方法が、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル化合物とを触媒の存在下、エステル交換法により製造するものであることを特徴とする上記1または2のいずれかに記載の製造方法。
4. 装置がステンレス鋼製の内面を有する反応器を含むことを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の方法。

20

【0016】

本願発明は高品質のポリカーボネートを製造するのに有用な方法を提供することを目的としている。さらに詳しくは、特定の化合物を装置内面の洗浄液に用い洗浄処理を行うことにより、色相に優れ異物が低減された、光学用途に好ましく用いられる高品質のポリカーボネートを製造するのに好適な方法を提供することを目的としている。

【0017】

本願発明で開示している装置の洗浄方法は、とりわけエステル交換法でポリカーボネートを製造する際に好ましく使用される。

30

【0018】

【課題を解決するための手段】

本願発明においてポリカーボネートを製造するのに用いられる装置とは、ポリカーボネート製造に用いられる反応器やそれに接続した配管などの構造物をいう。その形状や大きさ、種類については特に制限はない。より具体的には原料を仕込むホッパーやその貯溜槽、溶剤に溶解させる溶解槽や加熱して溶融する溶融槽、触媒を導入するポンプや配管、重合反応を行う重合槽、より具体的には攪拌翼がある縦型の反応槽や横型の高粘度リアクタ、原料や反応物を移送する配管、ポンプ、重合したポリマーに添加剤などを加える混練型の反応器や2軸ルーダーなどの押し出し機、ごみなどの不純物を取り除くポリマーフィルターやそのケーシング、バルブ、攪拌軸、攪拌翼、ルーダーの混練軸、精留塔、コンデンサー蒸留・還流配管、真空吸引配管などを例示することができる。

40

【0019】

本願発明では、これらの装置の内面の一部または全部を特定の化合物を含む液で洗浄したものを使用する。上記装置のなかでは特にポリマー重合反応を行う重合槽、モノマーを溶融する溶融槽、重合したポリマーに添加剤などを加える混練型の反応器や2軸ルーダーなどの押し出し機の内面を洗浄するのが効果を得やすい点で好ましく、ポリマー重合反応を行う重合槽、重合したポリマーに添加剤などを加える混練型の反応器や2軸ルーダーなどの押し出し機といった反応器の内面を洗浄するのがより好ましい。また、洗浄は、原料、反応混合物、ポリマーの接触する内面部分について行なうのがより好ましい。

50

## 【 0 0 2 0 】

これらの装置はヒーターや熱媒などにより温度制御が可能なものが好ましく、また内部の圧力を調整できるラインに接続されていてもかまわない。洗浄作業においては装置を完全に組み立てた状態で、ポリマー製造ラインに洗浄液を導入する形で洗浄しても、分解、解体したおのこの部分を目的に応じて洗浄しても差し支えない。また重合作業の途中のシャットダウン時に下記洗浄液を加えて洗浄することも好ましく使用しうる。

## 【 0 0 2 1 】

これらの装置に用いられる金属材料にはとくに制限はなく、ポリカーボネートの生産に使用できるものであればいかなる材質を用いても良いが、ステンレス鋼製のものが好ましい。ここでいうステンレス鋼とは、鉄、ニッケル、クロムを主成分とする合金のことであり、これらのなかでは18-8ステンレス鋼とも呼ばれるオーステナイト系ステンレス鋼が好ましく用いられる。

10

## 【 0 0 2 2 】

この具体例としては、SUS302、SUS304、SUS304L、SUS309、SUS309S、SUS310、SUS310S、SUS316、SUS316L、SUS317、SUS321、SUS347などをあげることができる。これらの中ではSUS304やSUS316が入手しやすく加工性に優れるなどの点で好ましく用いられる。またハステロイなどの硬質ステンレス鋼などを用いても本願発明の範囲においては特に制限はない。「装置がステンレス鋼の内面を有する反応器を含む」とは、必ずしもすべての反応器の内面がステンレス製である必要はないことを意味するが、装置がステンレス鋼の内面を有する反応器よりなる方がより望ましい。

20

## 【 0 0 2 3 】

本願発明では硫黄化合物を含む洗浄液で上記の装置内面の一部または全部を洗浄した装置を使用することを特徴としている。ここで硫黄化合物とは硫黄を含む化合物であれば特に制限はないが、効果が得やすい点で有機物であるチオール類、チオシアネート類、イソチオシアネート類、チオエーテル類、チオエステル類、チオウレア類、チオカーボネート類、ジスルフィド類が好ましく使用される。これらの硫黄を含む化合物は芳香族のものでも脂肪族のものでもとくに問題はないが、脂肪族の化合物であることが効果を得やすく好ましい。

30

## 【 0 0 2 4 】

これら硫黄を含む化合物の具体例として、たとえばチオール類の具体例としてはメタンチオール、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、1,2-ブタンジチオール、1,4-ブタンジチオール、オクタンチオール、デカンチオール、オクタンジチオール、ドデカンチオール、1,10-ドデカンジチオール、ステアリルメルカプタン、ドコサンチオール、シクロペンチルメルカプタン、シクロヘキサンチオール、1,4-シクロヘキサンジチオール、1,3,5-シクロヘキサントリチオール、4-ペンテン-1-チオールなどの脂肪族チオール類、ベンゼンチオール、ナフタレンチオール、ピフェニルチオール、1,4-フェニレンジチオール、などの芳香族チオール類をあげる事ができる。また所望によりエステル基、エーテル基、カルボキシル基、アミノ基などの異種官能基を含むチオール類も好ましく使用しうる。これらの具体例としては、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸エチルエステル、ブチルチオグリコレート、16-メルカプトドデカン酸、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、L-システイン、L-システインエチルエステル、L-システインブチルエステルの金属塩、2-メルカプトイミダゾールなどをあげる事ができる。

40

## 【 0 0 2 5 】

チオシアネート類の具体例としてはメタンチオシアネート、エタンチオシアネート、エチレンジチオシアネート、プロパンチオシアネート、ブタンチオシアネート、ブタンジチオシアネート、1,4-ブタンジチオシアネート、オクタンチオシアネート、ドコサンチオシアネート、オクタンジチオシアネート、1,10-デカンジチオシアネート、ドコサンチオシアネート、ヘキサコサンチオシアネート、シクロヘキサンチオシアネート、1,4

50

- シクロヘキサンジチオシアネートなどの脂肪族チオシアネート類、ベンゼンチオシアネート、ナフタレンチオシアネート、1, 4 - フェレンジチオシアネート、ベンジルチオシアネートなどの芳香族チオシアネート類をあげる事ができる。また所望によりエステル基、エーテル基などの異種官能基を含むチオシアネート類も好ましく使用しうる。これらの具体例としては、2 - エトキシエタンチオシアネート、4 - メトキシカルボニルベンゼンチオシアネートなどをあげる事ができる。

【0026】

イソチオシアネート類の具体例としてはメタンイソチオシアネート、エタンイソチオシアネート、エタンジイソチオシアネート、プロパンイソチオシアネート、ブタンイソチオシアネート、ブタンジイソチオシアネート、1, 4 - ブタンジイソチオシアネート、オクタンイソチオシアネート、ドコサンイソチオシアネート、オクタンジイソチオシアネート、ドコサンイソチオシアネート、シクロヘキサニイソチオシアネート、1, 4 - シクロヘキサンジイソチオシアネートなどの脂肪族イソチオシアネート類、ベンゼンイソチオシアネート、ナフタレンイソチオシアネート、1, 4 - フェレンジイソチオシアネートなどの芳香族イソチオシアネート類をあげる事ができる。また、所望によりエステル基、エーテル基などの異種官能基を含むイソチオシアネート類も好ましく使用しうる。これらの具体例としては、2 - エトキシブタンイソチオシアネート、4 - フェノキシフェニルイソチオシアネートなどをあげる事ができる。

10

【0027】

チオエステル類の具体例としてはプロピオン酸エチルチオエステル、 - チオブチロラクトンなどの脂肪族チオエステル類、安息香酸メチルチオエステルなどの芳香族チオエステル類をあげる事ができる。また、所望によりエーテル基などの異種官能基を含むチオエステル類も好ましく使用しうる。これらの具体例としては、2 - メトキシプロピオン酸エチルチオエステルなどをあげる事ができる。

20

【0028】

チオエーテル類の具体例としてはジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジ $n$  - ヘキシルスルフィド、ブチルオクチルスルフィド、トリメチレンスルフィド、ペンタメチレンスルフィド、1, 3, 5 - トリチアン、1, 3 - ジチオラン、1, 4, 7 - トリチアシクロデカン、1, 4, 7 - トリチアシクロノナンなどの脂肪族チオエーテル類、1, 3 - ビス(フェニルチオ)プロパン、ジフェニルスルフィド、ジベンジルスルフィド、ジナフチルスルフィド、ビス(2, 4 - ジ $n$  - プロピルフェニル)スルフィドなどの芳香族チオエーテル類をあげる事ができる。また、所望によりエステル基、エーテル基、カルボキシル基、アミノ基などの異種官能基を含むチオエーテル類も好ましく使用しうる。これらの具体例としては、4 - エトキシ $n$  - ブチル - ヘキシルチオエーテル、メチルメチルチオアセテート、チオモルフォリン、1, 4 - チオキサン、ビス(4 - メトキシカルボニルフェニル)スルフィド、3 - ブチルチオプロピオン酸、2 - エチルチオ安息香酸、4 - ブチルチオヘキシルアミン、3 - メチルチオフェニルアミン、ビス(4 - エトキシベンジル)スルフィドなどをあげる事ができる。

30

【0029】

チオカーボネート類の具体例としてはジエチルチオカーボネート、ジブチルチオカーボネート、ジメチルトリチオカーボネートなどの脂肪族チオカーボネート類、ジフェニルチオカーボネートなどの芳香族チオカーボネート類を具体例としてあげる事ができる。また、所望によりエステル基、エーテル基などの異種官能基を含むチオカーボネート類も好ましく使用しうる。これらの具体例としては、ビス(2 - エトキシエチル)チオカーボネート、ビス(2 - アセチルエチル)チオカーボネートなどをあげる事ができる。

40

【0030】

チオウレア類の具体例としては、チオ尿素、1, 3 - ジエチル - 2 - チオウレア、1, 3 - ジブチル - 2 - チオウレア、1, 3 - ジイソプロピル - 2 - チオウレア、ジシクロヘキシルチオウレアなどの脂肪族チオウレア類、1, 3 - ジフェニル - 2 - チオウレアなどの芳香族チオウレア類を具体例としてあげる事ができる。また、所望によりエステル基、

50

エーテル基、アミノ基などの異種官能基を含むチオウレア類も好ましく使用しうる。これらの具体例としては、4 - メトキシカルボニルフェニル - 3 - フェニル - 2 - チオウレア、4 - フェノキシフェニル - 3 - フェニルチオウレア、2 - チオヒダントイン、1, 1 - チオカルボニルイミダゾールなどをあげる事ができる。

【0031】

ジスルフィド類の具体例としてはジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、ジ $n$  - ヘキシルジスルフィド、ブチルオクチルジスルフィド、などの脂肪族ジスルフィド類、ジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ジナフチルジスルフィド、ビス(2, 4 - ジ -  $n$  - プロピルフェニル)ジスルフィドなどの芳香族ジスルフィド類をあげる事ができる。また、所望によりエステル基、エーテル基、カルボキシル基、アミノ基など異種官能基を含むジスルフィド類も好ましく使用しうる。これらの具体例としては、4 - エトキシブチルヘキシルジスルフィド、ビス(4 - メトキシカルボニルフェニルメチル)ジスルフィド、S - メチルチオシステイン、シスチンなどをあげる事ができる。

10

【0032】

これらの硫黄化合物の中ではオクタンチオール、トリチアン、チオウレア、1, 3 - ジエチル - 2 - チオウレア、ジメチルトリチオカーボネートが好ましく用いられる。これらの化合物は単独で用いても組み合わせ用いてもよく、特に制限はない。

【0033】

これらの化合物は単独で用いても十分に効果を発揮するが、各種溶剤に混合し、分散や溶解した形で用いたほうが取り扱いやすく好ましい場合が多い。ここでいう溶剤とは水、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ラウリルアルコール、イソプロパノール、 $t$  - ブタノール、2 - エチルヘキシルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、フェノール、クレゾール、ノニルフェノール、クミルフェノールなどのフェノール類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの炭化水素類、アセトン、ブタノンなどのケトン類、酢酸ブチル、サリチル酸メチル、ジメチルテレフタレート、 $\gamma$  - ブチロラクトンなどのエステル類、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ポリエチレングリコールなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホン類、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネートなどの炭酸エステル類、ジメチルアセトアミドや $N$  - メチルピロリドンなどのアミド類などを例示できるが、これらに限定されない。したがって、ポリカーボネート製造に用いられるビスフェノール類、炭酸エステル類などの原料を溶融して利用することも、重合プロセスに利用されるメチレンクロライドなどの溶剤を利用することもできる。これらの中では沸点が150 ~ 300 のものが好ましく、エチレングリコール、トリエチレングリコール、フェノールが好ましく使用される。

20

30

【0034】

上記硫黄化合物の使用量は特に限定されない。一般的には上記溶剤1重量部に対して $1 \times 10^{-6}$  ~ 99重量部の濃度で用いるのがよいが、好ましくは上記溶剤1重量部に対して $1 \times 10^{-6}$  ~ 30重量部の濃度範囲であり、より好ましくは上記溶剤1重量部に対して $1 \times 10^{-6}$  ~ 10重量部の濃度範囲であり、更に好ましくは上記溶剤1重量部に対して $1 \times 10^{-6}$  ~ 1重量部の濃度範囲であり、もっとも好ましくは上記溶剤1重量部に対して $1 \times 10^{-6}$  ~  $1 \times 10^{-1}$ 重量部の範囲である。濃度が高すぎる場合には、経済的に不利になると共に、その後の硫黄化合物の除去洗浄に時間と手間が掛かるようになる場合がある。また、濃度が低すぎると、洗浄効果が不十分になったり、洗浄に長時間を要する場合が生じる。

40

【0035】

温度条件としては室温でも問題ないが70 ~ 300 が好ましい。

【0036】

なお、本願発明に係る「洗浄」とは、反応槽を洗浄液で満杯にしておこなう洗浄、ポリカ

50

ーボネート生産時の原料、反応混合物、ポリマーが接触するレベル程度まで洗浄液を張り込んで行なう洗浄、洗浄液の温度を高く設定するために、洗浄される装置を洗浄中加圧に保つ洗浄、洗浄液中の硫黄化合物および/または溶媒を蒸発させ、洗浄液による洗浄と蒸気による洗浄とを組み合わせる洗浄、その洗浄液中の硫黄化合物および/または溶媒を蒸発させるために系を減圧に保つ洗浄、洗浄配管中や反応槽中で加熱洗浄液を循環させる洗浄、反応槽内等で洗浄液をスプレーする洗浄、それらの組み合わせを含み、洗浄する際は、可能ならば、攪拌および/または循環の条件で行うのが良く、蒸発還流するのも好ましい。洗浄に要する時間は特に制限はないが、好ましくは0.5～5時間の範囲で行われる。窒素などの不活性ガスで内部の空気を置換するのも好ましい。本願洗浄は既知の洗浄である、酸洗浄、アルカリ洗浄、通常の溶媒洗浄、水洗浄、スチームなどの蒸気で洗浄する方法等と組み合わせることができる。本願発明の洗浄法のいずれを採用するか、他のいずれの洗浄法と組み合わせるべきか、それらの条件をどのように設定すべきかは、選択された硫黄化合物や反応装置に応じて試行錯誤で見出すことができる。

10

## 【0037】

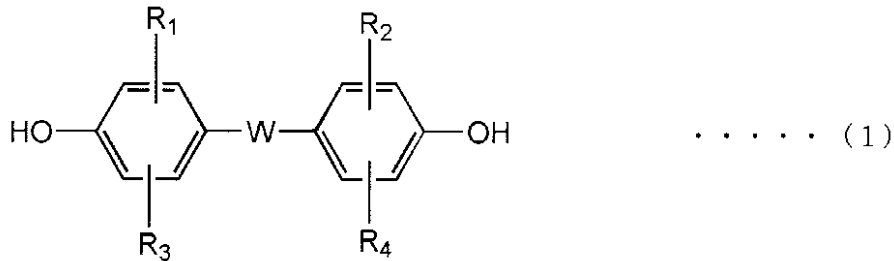
本願発明においてポリカーボネートとは、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸結合形成性化合物との重縮合物を表わす。

## 【0038】

かかる芳香族ジヒドロキシ化合物としては下記一般式(1)

## 【0039】

## 【化1】



20

## 【0040】

( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数12以下のアルキル基、アラルキル基またはアリール基、ハロゲン原子であり、Wは炭素数30以下のアルキリデン基、アルキレン基、シクロアルキリデン基、シクロアルキレン基、フェニル基置換アルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、またはスルホン基または直接結合である。)に示される化合物が好ましく用いられる。

30

## 【0041】

このような芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的にはビス(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、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-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)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、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、4,4-ジヒドロキシフェニル-1,1'-m-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシフェニル-9,9-フルオレンなどのビス(4-ヒドロキシアリール)アルカン類、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、1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-(ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル-シクロヘキサン、4-[1-[3-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-メチルエチル]-フェノール、4,4'-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1,3-シクロヘキサンジール]ビスフェノール、2,2,2',2'-テトラヒドロ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビス-[1H-インデン]-6,6'-ジオールなどのビス(ヒド

40

50

ロキシアリール)シクロアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)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などのジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジ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などのジヒドロキシジアリールスルフィド類、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などのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、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、などのジヒドロキシジアリールスルホン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-3,3'-イサチンなどのジヒドロキシジアリールイサチン類、3,6-ジヒドロキシ-9,9-ジメチルキサンテンなどのジヒドロキシジアリールキサンテン類、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-t-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-ブチルヒドロキノン、2-t-ブチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2-クミルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジヒドロキシジフェニル等ジヒドロキシジフェニル類が挙げられる。

10

## 【0042】

中でも2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンがモノマーとしての安定性、更にはそれに含まれる不純物の量が少ないものの入手が容易である点、等より好ましいもの

20

## 【0043】

炭酸結合形成性化合物としては、具体的にはホスゲンやトリクロロメチルクロロフォーマート、ビス(トリクロロメチル)カーボネートなどのホスゲン類、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネートなどのジアリールカーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート類、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネートなどのアルキルアリールカーボネート類などを挙げる事ができる。

## 【0044】

ホスゲン類を用いる場合はポリカーボネートは溶液法で製造され、カーボネート結合を有する炭酸エステル類を用いる場合は溶融法で製造される。本願発明で開示している洗浄方法は溶融法でポリカーボネートを製造する際にとりわけ効果が得やすい。

30

## 【0045】

炭酸エステル類の中ではジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。これらの化合物は単独または組み合わせて用いることができる。これらの炭酸エステル化合物は芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して過剰量、好ましくは1.01から1.20モル用いることが望ましい。

## 【0046】

エステル交換法でポリカーボネートを製造する際にはエステル交換触媒を用いる。

## 【0047】

触媒としてはアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、含窒素塩基性化合物を使用することができる。

40

## 【0048】

アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、炭化水素化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩、ステアリン酸塩、水素化ホウ素塩、安息香酸塩、リン酸水素化物、ビスフェノール、フェノールの塩等が挙げられる。

## 【0049】

アルカリ金属化合物の具体例としては、金属ナトリウム、金属カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム、炭酸水素ナ

50

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、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸リチウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、シアン酸リチウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水酸化ホウ素ナトリウム、水酸化ホウ素リチウム、水素化ホウ素カリウム、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、安息香酸リチウム、リン酸水素ジナトリウム、リン酸水素ジカリウム、リン酸水素ジリチウム、ビスフェノールAのジナトリウム塩、ジカリウム塩、ジリチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが挙げられる。

10

## 【0050】

触媒として用いられるアルカリ土類金属化合物としては、例えばアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸水素化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩、チオシアン酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩、ビスフェノール、フェノールの塩等が挙げられる。

## 【0051】

具体例としては、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、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、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸ストロンチウム、硝酸カルシウム、硝酸バリウム、硝酸ストロンチウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸バリウム、亜硝酸ストロンチウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸バリウム、亜硫酸ストロンチウム、シアン酸カルシウム、シアン酸バリウム、シアン酸ストロンチウム、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸バリウム、チオシアン酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸ストロンチウム、水素化ホウ素カルシウム、水素化ホウ素バリウム、水素化ホウ素ストロンチウム、安息香酸カルシウム、安息香酸バリウム、安息香酸ストロンチウム、ビスフェノールAのカルシウム塩、バリウム塩、ストロンチウム塩、フェノールのカルシウム塩、バリウム塩、ストロンチウム塩などが挙げられる。

20

## 【0052】

本願発明においては所望により、触媒のアルカリ金属化合物として、(a)周期律表第14族の元素のアート錯体のアルカリ金属塩または(b)周期律表第14族の元素のオキソ酸のアルカリ金属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、ケイ素、ゲルマニウム、スズのことをいう。

30

## 【0053】

(a)周期率表第14族元素のアート錯体のアルカリ金属塩としては、特開平7-268091号公報に記載のものをいうが、具体的には、ゲルマニウム(Ge)の化合物;  $\text{NaGe}(\text{OMe})_5$ 、 $\text{NaGe}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{NaGe}(\text{OPr})_5$ 、 $\text{NaGe}(\text{OBu})_5$ 、 $\text{NaGe}(\text{OPh})_5$ 、 $\text{LiGe}(\text{OMe})_5$ 、 $\text{LiGe}(\text{OBu})_5$ 、 $\text{LiGe}(\text{OPh})_5$ を挙げることができる。

## 【0054】

スズ(Sn)の化合物としては、 $\text{NaSn}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{NaSn}(\text{OMe})_2(\text{OEt})$ 、 $\text{NaSn}(\text{OPr})_3$ 、 $\text{NaSn}(\text{O-n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{NaSn}(\text{OMe})_5$ 、 $\text{NaSn}(\text{OEt})_5$ 、 $\text{NaSn}(\text{OBu})_5$ 、 $\text{NaSn}(\text{O-n-C}_{12}\text{H}_{25})_5$ 、 $\text{NaSn}(\text{OEt})$ 、 $\text{NaSn}(\text{OPh})_5$ 、 $\text{NaSnBu}_2(\text{OMe})_3$ を挙げることができる。

40

## 【0055】

また(b)周期律表第14族元素のオキソ酸のアルカリ金属塩としては、例えばケイ酸(silicic acid)のアルカリ金属塩、スズ酸(stannic acid)のアルカリ金属塩、ゲルマニウム(IV)酸(germanic acid)のアルカリ金属塩を好ましいものとして挙げることができる。

## 【0056】

ケイ酸のアルカリ金属塩は、例えばモノケイ酸(monosilicic acid)ま

50

たはその縮合体の酸性あるいは中性アルカリ金属塩であり、その例としては、オルトケイ酸モノナトリウム、オルトケイ酸ジナトリウム、オルトケイ酸トリナトリウム、オルトケイ酸テトラナトリウムを挙げることができる。

【0057】

スズ酸のアルカリ金属塩は、例えばモノスズ酸 (monostanic acid) またはその縮合体の酸性あるいは中性アルカリ金属塩であり、その例としてはモノスズ酸ジナトリウム塩 ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 0 \sim 5$ )、モノスズ酸テトラナトリウム塩 ( $\text{Na}_4\text{SnO}_4$ ) を挙げることができる。

【0058】

ゲルマニウム (IV) 酸 (germanic acid) のアルカリ金属塩は、例えばモノゲルマニウム (IV) 酸またはその縮合体の酸性あるいは中性アルカリ金属塩であり、その例としてはオルトゲルマニウム酸モノリチウム酸 ( $\text{LiH}_3\text{GeO}_4$ ) オルトゲルマニウム酸ジナトリウム塩、オルトゲルマニウム酸テトラナトリウム塩、ジゲルマニウム酸ジナトリウム塩 ( $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ )、テトラゲルマニウム酸ジナトリウム塩 ( $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ )、ペンタゲルマニウム酸ジナトリウム塩 ( $\text{Na}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ ) を挙げることができる。

10

【0059】

触媒としてのアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、当該触媒中のアルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素が芳香族ジオール化合物 1 モル当り  $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-5}$  当量となる割合いで好ましく使用される。より好ましい割合は同じ基準に対し  $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$  当量となる割合である。

20

【0060】

なお、本願明細書において、仕込み芳香族ジヒドロキシ化合物に対するアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、含窒素塩基性化合物の割合いを、「芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対し金属または塩基性窒素として W (数値) 当量の Z (化合物名) 量」として表現したが、これは、例えば、Z がナトリウムフェノキシドや 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンモノナトリウム塩のようにナトリウム原子が一つであり、またはトリエチルアミンのように塩基性窒素が一つであれば、Z の量が W モルに相当する量であることを意味し、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンジナトリウム塩のように二つであれば、W / 2 モルに相当する量であることを意味する。

【0061】

上記使用範囲を逸脱すると、得られる芳香族ポリカーボネートの諸物性に悪影響を及ぼしたり、また、エステル交換反応が十分に進行せず高分子量の芳香族ポリカーボネートが得られない等の問題があり好ましくない。

30

【0062】

また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、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルキル、アリール、アルキ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、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ヘキサデシルジメチルアミンなどの 3 級アミン類、あるいは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、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどの塩基性塩などを挙げることができる。これらの中ではテトラメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。

40

【0063】

上記含窒素塩基性化合物は、含窒素塩基性化合物中のアンモニウム窒素原子が芳香族ジオール化合物 1 モル当り  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$  当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい割合は同じ基準に対し  $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$  当量となる割合である。特に好ましい割合は同じ基準に対し  $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$  当量となる割合である。

【0064】

50

本願発明の重縮合反応には、上記触媒と一緒に、必要により、周期律表第14族元素のオキソ酸および同元素の酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の助触媒を共存させることができる。

【0065】

これら助触媒を特定の割合で用いることにより、末端の封鎖反応、重縮合反応速度を損なうことなく、重縮合反応中に生成し易い分岐反応や、成形加工時における装置内での異物の生成、やけといった好ましくない副反応をより効果的に抑制することができる。

【0066】

アルカリ金属化合物、アルカリ土類化合物、含窒素塩基性化合物は単独で用いても組み合わせ用いてもよく、添加時期を別々にしても同時にしても良い。

10

【0067】

ポリカーボネートを溶液法で製造する際は、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物やトリエチルアミンや4級アンモニウム化合物などのアミン類がホスゲン類の塩素の引き抜きに利用される。

【0068】

本願発明でいうポリカーボネート中の異物とは、主に大きさが0.01~数100 $\mu$ 程度の微小なものであるが、外部より侵入するちりやほこりなどの異物ではなく、ポリマー製造中に発生する異物をその対象としている。これらプロセス中に発生する異物にも様々なものがあるが、とりわけゲル異物を低減せしめるのに上記方法が効果を発揮する。

【0069】

20

ここでいうゲル異物とはジクロロメタンに不溶であり、ポリカーボネートの溶液をフィルターでろ過したとき、フィルター上に残存し、10倍程度の倍率の拡大鏡などで観察すると半透明~透明に見え、340nmに中心スペクトルを有する紫外光をあてると発光して見えるものから主に成り立っている。さらに詳しくはゲル異物を顕微赤外分光計などで測定すると、ポリカーボネートに似たスペクトルが得られるものであり、ポリカーボネートが熔融状態のとき何らかの化学構造変化により分岐構造が形成され、ゲルを形成しているものと思われる。

【0070】

ポリマー中に見られるゲル異物の大きさは千差万別であるが、直径数 $\mu$ m~100 $\mu$ m程度のものが多く見られる。これより小さいものはゲルであるかどうかの判断がつきにくい場合がある。

30

【0071】

分岐構造については完全には解明されてはおらず、また、いくつかの反応が複雑に入り組んでいるものと考えられている。具体的に言うと、たとえばRufesらによるJournal of Applied Polymer Science, volume 52, 1549-1558, 1994に記載されている分岐構造に類似した構造を形成することが知られている。

【0072】

ポリカーボネートの重合は、従来知られている通常の方法と同様な条件下で行なうことができる。具体的には、第1段目の反応を80~250、好ましくは100~230、さらに好ましくは120~190の温度として、0.5~5時間、好ましくは1~4時間、さらに好ましくは1.5~3時間、減圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリルカーボネートとを反応させる。次いで反応系の真空系を高めながら反応温度を高めて、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリルカーボネートとの反応を行い、最終的には5mmHg以下、好ましくは1mmHg以下の減圧下、240~320の温度で重縮合反応を行う。

40

【0073】

以上の方法により所望の重合度にまで高められたポリマーは通常、水酸基末端を有している。この水酸基末端は、所望により末端封止が好ましく行われる。

【0074】

ポリマーヒドロキシ基の末端を封止する方法としては特に制限はないが、発明者らにより

50

開示されている特開平10-36497号公報に記載の末端封止剤を用いてポリマーの水酸基末端を封止する方法や、原料の仕込みモル比をコントロールする方法が好ましく使用される。封止剤の種類、量、添加時期、添加方法などの具体的な方法については上記公報に記載の方法で行なっても本願発明の範囲内においては差し支えない。

【0075】

本願発明においては、触媒の失活剤を用いることができる。触媒の失活剤としては公知のいかなる剤も使用できるが、エステル交換法で製造される場合は有機スルホン酸の塩、有機スルホン酸エステル、有機スルホン酸無水物、有機スルホン酸ベタインなどのスルホン酸化合物が好ましい。これらの中で特に好ましくはスルホン酸塩であり、中でもスルホン酸の有機ホスホニウム塩や有機アンモニウム塩が好ましく用いられる。

10

【0076】

溶融重合で得られる芳香族ポリカーボネートに対する触媒失活剤の添加量は、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物より選ばれた前記主重縮合触媒1当量あたり0.5～50当量の割合で、好ましくは0.5～10当量の割合で、更に好ましくは0.8～5当量の割合で使用される。

【0077】

これは通常、芳香族ポリカーボネートに対し0.01～500ppmの割合で使用することに相当する。

【0078】

ここで触媒失活剤の当量は触媒1当量と反応し得る数の部位を持つ触媒失活剤の量を1当量として表わしたものである。たとえばビスフェノール-Aのジナトリウム塩1モルは、ナトリウム金属として2当量になるが、これと反応し得る数の部位を持つ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の量は2モルであり、換言すれば、2当量である。

20

【0079】

また溶液法でポリマーを製造する場合は4-t-ブチルフェノールなどの重合停止剤を用いる方法が好ましく用いられる。添加する装置や温度条件、時期については特に制限はない。

【0080】

本願発明では芳香族ポリカーボネートに通常の耐熱安定剤を用いることができるが、好ましくはリン酸エステルおよび/または亜リン酸エステル誘導体が用いられる。

30

【0081】

これらの安定剤の具体例としては、ビス(2,3-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルジイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどのアリーラルキルホスファイト類、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、トリメオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリチルジホスファイト等のトリアルキルホスファイト類、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイト等のトリアルアリーラルホスファイト類、およびビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスフェート、ペンタエリスリチル(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスフェート(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリチルジホスフェート、ペンタエリスリチル(ノニルフェニル)ホスフェート(ノニルフェニル)ホスホスファイト、ジフェニルデシルホスフェート、ジフェニルイソオクチルホスフェート、フェニルジイソオクチルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェートなどのアリーラルキルホスフェート類

40

50

、ジステアリルペンタエリスリチルジホスフェート、ペンタエリスリチルステアリルホスフェートステアリルホスファイト、ピス(トリデシル)ペンタエリスリチルジホスフェート、ペンタエリスリチルトリデシルホスフェートトリデシルホスファイト、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、トリメオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート等のトリアルキルホスフェート類、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(エチルフェニル)ホスフェート、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスフェート等のトリアリールホスフェート類を例示できるが、これらに限定されるものではない。

10

【0082】

これらの安定剤は単独で用いても組み合わせて用いても良く、重合～ペレタイズ化する工程のいずれの段階に添加してもかまわない。

【0083】

またこれら芳香族ポリカーボネートには上記安定剤のほかに、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤などを添加してもよい。これらの添加剤についても添加する時期、装置、方法などについて特に制限はない。

【0084】

20

本発明により製造される、色相に優れ、異物が抑えられた高品質のポリカーボネートは、とりわけコンパクトディスクやデジタルビデオディスク、ミニディスク、光磁気ディスクなどの光学メディア用途に好ましく利用することができる。

【0085】

また、光学ディスク以外の用途、たとえば射出成型やブロー成型、押し出し成型、射出ブロー成型、回転成型、圧縮成型などで得られる様々な成型品、シート、フィルムなどの用途に用いても差し支えなく、これらに限定されない。これらの用途に用いるときは、本発明で得られるポリカーボネート単品であっても他のポリマーとのブレンド品であっても差し支えない。用途に応じてハードコートやラミネートなどの加工も好ましく使用しうる。

【0086】

30

成型品の具体例としては、光ファイバーなどの光通信媒体、車などのヘッドランプレンズやカメラなどのレンズ体などの光学部品、サイレンライトカバー、照明ランプカバーなどの光学機器部品、電車や自動車などの車両用窓ガラス代替品、家庭の窓ガラス代替品、サンルーフや温室の屋根などの採光部品、ゴーグルやサングラス、眼鏡のレンズや筐体、コピー機やファクシミリ、パソコンなどOA機器の筐体、テレビや電子レンジなど家電製品の筐体、コネクタやICトレイなどの電子部品用途、ヘルメット、プロテクター、保護面などの保護具、トレイなどの食器類、人工透析ケースや義歯などの医用品などをあげる事ができるがこれらに限定されない。

【0087】

【発明の効果】

40

本願発明によれば、硫黄化合物を含んだ洗浄液で洗浄した装置を用いてポリカーボネートの製造、とりわけエステル交換法による芳香族ポリカーボネートの製造を行なうことによって、色相に優れ、異物、とりわけゲル異物が低減された芳香族ポリカーボネートを製造することができる。

【0088】

本願発明で開示している装置を用いて製造される芳香族ポリカーボネートは、上記の用途、とりわけ光学材料用途に有用であり、光学材料用途でも特に光ディスク用途として好ましく、エラーレートが少ない記録材料用途に好ましく用いられる。

【0089】

【実施例】

50

以下、実施例に基づき、本願発明をより詳細に説明するが、本願発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

なお、本願発明において物性測定は以下の方法によって測定した。

( i ) 固有粘度 [ ]

塩化メチレン中 20 でウベローデ粘度計で測定した。

【 0 0 9 0 】

( i i ) 異物の測定

ポリマー 100 g にジクロロメタン 1 L を加え、ポリマー溶液を得た。これを 10 μ ポアサイズのミリポア製フィルターでろ過した。ろ過後、残存するジクロロメタン可溶成分を洗い流し、不溶分(異物)と可溶成分とをフィルター上で分離した。不溶分(異物)の重量はろ過後のフィルターの乾燥重量からフィルターの重量を差し引き、測定した。不溶分(異物)中のゲル異物の個数は、フィルターを乾燥後ブラックライト(紫外波長 365 nm、SPECTROLINE 製)照射下で拡大倍率 10 倍の拡大鏡で観察し個数をカウントした。

10

【 0 0 9 1 】

( i i i ) ポリマー色相

5 mm の厚さのポリカーボネートの板について、日本電色工業製の色差計 ND - 1001 DP を用い、L a b 値を透過法で測定し、黄色度の尺度として b 値を用いた。

【 0 0 9 2 】

[ 実施例 1 ~ 3 ]

鉄 61.9 重量%、ニッケル 10.1 重量%、クロム 17.4 重量%を基本組成とする SUS 316 製 1 L 容のセパラブルフラスコの内側全面をバフ研磨(#300)し、ヘプタン中で脱脂処理をおこなった。これに表 1、2 に示す組成の洗浄液の 1 L を加え、160 で 2 時間洗浄を行った。

20

【 0 0 9 3 】

これを重合釜に用い、また同様に処理した同材質の攪拌翼を用い、20 cm 長の蒸留塔と 50 cm 長の空冷式コンデンサがついた反応装置を組み立てた。

【 0 0 9 4 】

これにビスフェノール A 228.31 g (1.0 モル)、ジフェニルカーボネート 224.93 g (1.05 モル)を仕込み、触媒としてフェノールのナトリウム塩を  $1.0 \times 10^{-6}$  モル、テトラメチルアンモニウムアセテート  $1.0 \times 10^{-4}$  モルを入れて重合を開始した。200 で熔融後、100 mmHg まで減圧度を高めて反応により生成した芳香族ヒドロキシ化合物を留去しながら 1 時間反応を行った。さらに 220、30 mmHg で 30 分、240、30 mmHg で 30 分、260、10 mmHg で 30 分反応を継続した。

30

【 0 0 9 5 】

その後、更に 260、1.0 mmHg で 2 時間反応を行い、ポリマーの固有粘度 [ ] が 0.35 あたりで反応を終了した。得られたポリマーの色相とポリマーに含まれるゲル異物量を測定した。結果を表 1、2 に示す。

【 0 0 9 6 】

[ 比較例 1 ]

洗浄液中に硫黄化合物を含まないものを使用した以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

40

【 0 0 9 7 】

[ 実施例 4 ]

直列に繋がれた、ビスフェノール A とジフェニルカーボネートとの混合物を保持する第 1 の槽型攪拌槽、第 2 の槽型攪拌槽、精留塔を備えた第 3 の槽型攪拌槽、第 4 の槽型攪拌槽、2 軸横型攪拌重合槽を含むポリカーボネートの連続重合装置についてこれらの槽、反応器およびその間の連結配管、バルブ、ポンプを含めて洗浄を行なった。

【 0 0 9 8 】

50

洗浄は第1の槽型攪拌槽の接液部まで0.05 g/Lのオクタンチオール/エチレングリコールを張り込み、160 で2時間洗浄を行い、ついで第2の槽型攪拌槽に送液し、その接液部まで液を張り、160 で2時間洗浄を行い、ついで第3の槽型攪拌槽に送液し、その接液部まで液を張り、160 で2時間洗浄を行い、ついで第4の槽型攪拌槽に送液し、その接液部まで液を張り、160 で2時間洗浄を行う操作を2度繰り返した。

【0099】

なお、上記の槽、反応器、連結配管の主要内面は、鉄61.9重量%、ニッケル10.1重量%、クロム17.4重量%を基本組成とするSUS316で作られており、内側は解体時にバフ研磨(#300)したものであった。

10

【0100】

窒素置換後140 で溶解した、1:1.04のモル比のビスフェノールAとジフェニルカーボネートとの混合物を保持する第1の槽型攪拌槽から、この混合物を、ビスフェノールA成分の供給速度が毎時0.16キロモルの速度となる供給速度で温度180 の第2の槽型攪拌槽に送液した。これと同時にこの混合物を保持する第1の槽型攪拌槽にビスフェノールAとジフェニルカーボネートとをフィードし、槽内の液面が一定になるようにした。

【0101】

第2の槽型攪拌槽には触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドをビスフェノールAに対して $1.5 \times 10^{-4}$ 当量およびビスフェノールAのジナトリウム塩を $5 \times 10^{-7}$ 当量となるように供給した。この反応槽での滞留時間は約40分であった。

20

【0102】

次に反応液を、ビスフェノールA由来の構成要素の供給速度が毎時0.16キロモルの速度となるように、温度210、真空度100 torr (13 kPa)に保たれた第3の槽型攪拌槽に送液した。反応の進行と共に発生したフェノールは溜出除去した。この反応槽での反応液の滞留時間は約40分であった。

【0103】

次に反応液を、ビスフェノールA由来の構成要素の供給速度が毎時0.16キロモルの速度となるように、温度260、真空度15 torr (2 kPa)に保たれた第4の槽型攪拌槽に送液した。発生したフェノールは溜出除去した。この反応槽での滞留時間は約40分であった。定常状態の反応混合物の粘度平均分子量は6100であった。

30

【0104】

次にこの反応物をギアポンプにて275、1 torr (133 Pa)にコントロールされた二軸横形攪拌槽に、ビスフェノールA由来の構成要素の供給速度が毎時0.16キロモルの速度で送り込み、滞留時間40分にて重合させた。反応により生成したフェノールは溜出除去した。この時のポリマーの粘度平均分子量は15200であった。

【0105】

次にこのポリマーをギアポンプにて混練部、シール部、減圧部(圧力15 torr (2 kPa))からなる単位処理ゾーン3つを有する2軸押し出し機に送り込み、ポリカーボネート100重量部に対して、精製水に懸濁させた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の1%懸濁液を1重量部、第一処理ゾーンの混練部で添加し、ダイを通してストランド状とし、カッターで切断してペレットとした。

40

【0106】

40日間の運転後、得られたポリマーの色相とポリマーに含まれるゲル異物量を測定した。ポリマー色相の測定は上記2軸押し出し機よりダイを通して得られる溶融状態のポリマーを5 mm厚の板に成型したのについて測定を行った。結果を表3に示す。

【0107】

[比較例2]

洗浄液中に硫黄化合物を含まないものを使用した以外は実施例4と同様に行った。結果を表3に示す。

50

## 【 0 1 0 8 】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2
洗浄液組成 (硫黄化合物/溶媒)	オクタンチオール/エチレングリ コール	1, 3-ジエチル-2-チオウレ ア/フェノール
硫黄化合物濃度 (g/L)	0. 05	0. 1
ポリマー物性		
[η]	0. 356	0. 364
色相 (b値)	3. 2	2. 9
ポリマー中の異物量	0. 1	0. 2
(g/ポリマーKg)		
ゲル異物数 (個/100g)	18	21

10

## 【 0 1 0 9 】

【 表 2 】

	実施例3	比較例1
洗浄液組成 (硫黄化合物/溶媒)	ジメチルトリチオカーボネート/ エチレングリコール	なし/エチレングリコール
硫黄化合物濃度 (g/L)	0. 3	なし
ポリマー物性		
[η]	0. 354	0. 332
色相 (b値)	3. 1	5. 8
ポリマー中の異物量	0. 2	1. 1
(g/ポリマーKg)		
ゲル異物数 (個/100g)	32	100個以上

20

30

## 【 0 1 1 0 】

【 表 3 】

	実施例4	比較例2
ポリマー物性		
色相 (b値)	3. 4	5. 2
ポリマー中の異物量	0. 4	1. 2
(g/ポリマーKg)		
ゲル異物数 (個/100g)	38	100個以上

40

---

フロントページの続き

審査官 藤本 保

- (56)参考文献 特開平04 - 007329 (JP, A)  
特開平07 - 062076 (JP, A)  
特開平06 - 200007 (JP, A)  
特開平07 - 238157 (JP, A)  
特開平09 - 124786 (JP, A)  
特開平10 - 226723 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G64/00-64/42

C08G85/00