

(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
2021年10月21日(21.10.2021)



(10) 国際公開番号

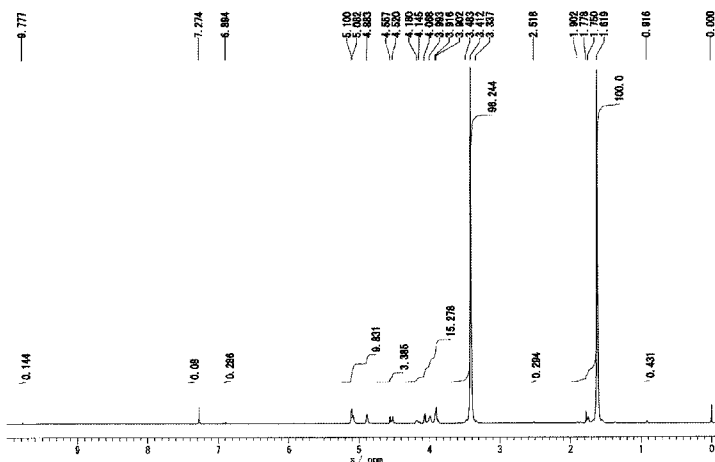
WO 2021/210647 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 64/02 (2006.01) *C09K 5/14* (2006.01)
C08G 64/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/015603
- (22) 国際出願日: 2021年4月15日(15.04.2021)
- (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 2020-072815 2020年4月15日(15.04.2020) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(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: 藤 通昭(FUJI Michiaki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 藤村 敦(FUJIMURA Atsushi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 福本 和貴(FUKUMOTO Kazuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 下川 隆一(SHIMOGAWA Ryuichi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 近藤 晃(KONDO Hikaru); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所(AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA &

(54) **Title:** COPOLYMERIZED POLYCARBONATE RESIN, AND HEAT STORAGE MATERIAL AND HEAT STORAGE MOLDED BODY CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 共重合ポリカーボネート樹脂、それを含む蓄熱材料及び蓄熱成形体

(図1)



実施例4のNMRスペクトル

AA

AA NMR spectrum of example 4

(57) **Abstract:** This copolymerized polycarbonate resin has at least a constitutional unit (A) and a constitutional unit (B). The constitutional unit (A) is derived from a dihydroxy compound. The carbonate constitutional unit (B) is derived from polyoxyalkylene glycol. The ratio of the weight of the constitutional unit (B) derived from polyoxyalkylene glycol to the weight of the copolymerized polycarbonate resin is preferably 20-99 wt% (exclusive of 20).

(57) 要約: 構成単位(A)と構成単位(B)とを少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂である。構成単位(A)は、ジヒドロキシ化合物に由来する。カーボネート構成単位(B)は、ポリオキシアルキレングリコールに由来する。共重合ポリカーボネート樹脂の重量に対するポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位(B)の重量比率が20重量%を超えて99重量%以下であることが好ましい。

ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市
中村区名駅3丁目26番19号名
駅永田ビル Aichi (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

共重合ポリカーボネート樹脂、それを含む蓄熱材料及び蓄熱成形体

技術分野

[0001] 本開示は、蓄熱性、耐熱性、形状保持性に優れた共重合ポリカーボネート樹脂、それを含む蓄熱材料及び蓄熱成形体に関する。また、蓄熱性、耐熱性、形状保持性に優れた相転移材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、液体と固体の相転移、結晶と非晶の相転移または結晶多形の相転移などに基づく潜熱を利用する潜熱型蓄熱材料が注目されている。

潜熱型蓄熱材料に適用できる重合体として、主鎖と長い側鎖を有するアクリレート系重合体であって、側鎖が相転移し、潜熱を放出または吸収することにより蓄熱性能を発現する重合体が知られている（特許文献１～３）。また、特許文献４には、主鎖と長い側鎖を有する重合体として、炭素数１０以上的高级 α -オレフィン単位を二種以上有する結晶性高級 α -オレフィン共重合体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００３－２６８３５８号公報

特許文献２：特開２００４－２７１８９号公報

特許文献３：特表２０１１－５２８３９６号公報

特許文献４：特開２００５－７５９０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、ポリカーボネート樹脂は、一般的にビスフェノール類をモノマー成分とし、透明性、耐熱性、機械的強度等の優位性を生かし、電気・電子部品、自動車用部品、光学記録媒体、レンズ等の光学分野等でいわゆるエンジニ

アリングプラスチックとして広く利用されているが、蓄熱材料に適用できる樹脂としての検討はこれまで十分になされていなかった。

[0005] 本開示の目的は、蓄熱性、耐熱性、及び形状保持性に優れた共重合ポリカーボネート樹脂、それを含む蓄熱材料、蓄熱成形体を提供することにある。また、蓄熱性、耐熱性、及び形状保持性に優れた相転移材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の第1の態様は、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位(A)と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位(B)を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、

共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位(B)の重量比率が20重量%を超えて99重量%以下であり、

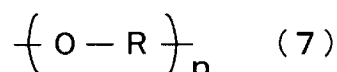
前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、下記式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数 m_1 と、前記ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量とが下記(α1)～(α3)のいずれかの関係を満足する、共重合ポリカーボネート樹脂にある。

m_1 が2又は3であり、かつ数平均分子量が3000以上20000以下
 ... (α1)

m_1 が4、5、又は6であり、かつ数平均分子量が1500以上20000以下
 ... (α2)

m_1 が7以上の整数であり、かつ数平均分子量が800以上20000以下
 ... (α3)

[化1]

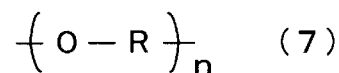


(式(7)において、Rはアルキレン基を表し、nは繰り返し数を表す。)

[0007] 本開示の第2の態様は、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位(A)と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位(B)を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、

前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、下記式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が7以上であり、前記ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が800以上20000以下である、共重合ポリカーボネート樹脂にある。

[化2]



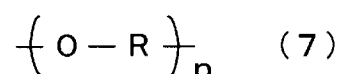
(式(7)において、Rはアルキレン基を表し、nは繰り返し数を表す。)

[0008] 本開示の第3の態様は、ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位(A)と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位(B)を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、

前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、下記式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が2以上であり、

前記共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位(B)の重量比率が50重量%を超えて99重量%以下である、共重合ポリカーボネート樹脂にある。

[化3]



(式(7)において、Rはアルキレン基を表し、nは繰り返し数を表す。)

[0009] 本開示の第4の態様は、脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は複素脂環式

ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、数平均分子量1500以上20000以下のポリテトラメチレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有し、

示差走査熱量測定によって−30℃以上80℃以下の温度範囲内に観測される融解エンタルピー ΔH （L）が20 J/g以上である、共重合ポリカーボネート樹脂にある。

[0010] 本開示の第5の態様は、前記共重合ポリカーボネート樹脂を含む蓄熱材料にある。

[0011] 本開示の第6の態様は、前記蓄熱材料を成形して得られる蓄熱成形体にある。

[0012] 本開示の第7の態様は、分子鎖中にカーボネート結合を有し、示差走査熱量測定によって−30℃以上80℃以下の温度範囲内に観測される融解エンタルピー ΔH （L）が20 J/g以上である高分子から構成された、相転移材料にある。

発明の効果

[0013] 前記共重合ポリカーボネート樹脂は、蓄熱性、耐熱性及び形状保持性に優れる。このような共重合ポリカーボネート樹脂を用いることで、高性能の蓄熱材料及び蓄熱成形体を得ることが可能となる。また、前記相転移材料は、蓄熱性、耐熱性及び形状保持性に優れる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、実施例4で得られたポリカーボネート共重合体（つまり、共重合ポリカーボネート樹脂）のNMRスペクトルである。

[図2]図2は、実施例6で得られたポリカーボネート共重合体（つまり、共重合ポリカーボネート樹脂）のNMRスペクトルである。

[図3]図3は、実施例12で得られたポリカーボネート共重合体（つまり、共重合ポリカーボネート樹脂）のNMRスペクトルである。

[図4]図4は、実施例13で得られたポリカーボネート共重合体（つまり、共重合ポリカーボネート樹脂）のNMRスペクトルである。

[図5]図5は、実施例14で得られたポリカーボネート共重合体（つまり、共重合ポリカーボネート樹脂）のNMRスペクトルである。

[図6]図6は、実施例7で得られたポリカーボネート共重合体（つまり、共重合ポリカーボネート樹脂）のNMRスペクトルである。

[図7]図7は、実施例8で得られたポリカーボネート共重合体（つまり、共重合ポリカーボネート樹脂）のNMRスペクトルである。

[図8]図8は、実施例9で得られたポリカーボネート共重合体（つまり、共重合ポリカーボネート樹脂）のNMRスペクトルである。

[図9]図9は、実施例15で得られたポリカーボネート共重合体（つまり、共重合ポリカーボネート樹脂）のDSC曲線である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

[0016] 本明細書において、「～」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いることとする。

[0017] 本明細書において「繰り返し構成単位」とは、樹脂中で同じ構造が繰り返し現れる構成単位であって、それぞれが連結することで当該樹脂を構成するような構成単位を意味する。例えば、ポリカーボネート樹脂の場合、カルボニル基も含めて繰り返し構成単位と呼称する。また、「構成単位」とは、樹脂を構成する部分構造であって、繰り返し構成単位に含まれる特定の部分構造のことを意味する。例えば、樹脂中で隣り合う連結基に挟まれた部分構造や、重合体の末端部分に存在する重合反応性基と、該重合性反応基に隣り合う連結基とに挟まれた部分構造を言う。より具体的には、ポリカーボネート樹脂の場合、カルボニル基が連結基であって、隣り合うカルボニル基に挟まれた部分構造のことを構成単位と呼称する。カルボニル基を含む構成単位のことを適宜、カーボネート構成単位という。

[0018] [I] 第1の態様について

まず、本開示の第1の態様の共重合ポリカーボネート樹脂について説明する。本開示の第1の態様は、前述の通りであり、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、

前記共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位（B）の重量比率が20重量%を超えて99重量%以下であり、

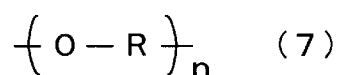
前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、下記式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数 m_1 と、前記ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量とが下記（ $\alpha 1$ ）～（ $\alpha 3$ ）のいずれかの関係を満足する、共重合ポリカーボネート樹脂にある。

[0019] m_1 が2又は3であり、かつ数平均分子量が3000以上20000以下
 ...（ $\alpha 1$ ）

m_1 が4、5、又は6であり、かつ数平均分子量が1500以上20000以下
 ...（ $\alpha 2$ ）

m_1 が7以上の整数であり、かつ数平均分子量が800以上20000以下
 ...（ $\alpha 3$ ）

[0020] [化4]



（式（7）において、Rはアルキレン基を表し、nは繰り返し数を表す。）

[0021] 第1の態様は、例えば、下記の第1-1～第1-3の態様に換言される。

[0022] 第1-1の態様は、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、

前記共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位（B）の重量比率が20重量%を超えて99重量%以下であり、

前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、前記式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が2又は3であり、前記ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が3000以上20000以下である、共重合ポリカーボネート樹脂にある。第1-1態様は、第1の態様における式（ $\alpha 1$ ）の関係を満足するものである。

[0023] 第1-2の態様は、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、

前記共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位（B）の重量比率が20重量%を超えて99重量%以下であり、

前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、前記式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が4～6であり、前記ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が1500以上20000以下である、共重合ポリカーボネート樹脂にある。第1-1態様は、第1の態様における式（ $\alpha 2$ ）の関係を満足するものである。

[0024] 第1-3の態様は、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、

前記共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位（B）の重量比率が20重量%を超えて99重量%以下であり、

前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、前記式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が7以上であり、前記ポリオキ

シアルキレングリコールの分子量が800以上20000以下である、共重合ポリカーボネート樹脂にある。第1-3態様は、第1の態様における式($\alpha 3$)の関係を満足するものである。入手のしやすさ、という観点から、アルキレン基Rの炭素数は、30以下(つまり、 m_1 は、30以下の整数)であることが好ましく、25以下(つまり、 m_1 は、25以下の整数)であることがより好ましく、20以下(つまり、 m_1 は、20以下の整数)であることがさらに好ましい。

[0025] ・構成単位 (A)

共重合ポリカーボネート樹脂は、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位 (A) を有する。すなわち、共重合ポリカーボネート樹脂は、脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位、脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位又は複素脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位のいずれかを少なくとも有する。また、共重合ポリカーボネート樹脂は、例えば、脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と、脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と、複素脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位とをも有していてもよく、このような場合には、これらの構成単位を総称して構成単位 (A) と呼称する。

[0026] 前記構成単位 (A) を形成するジヒドロキシ化合物は、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物である。

[0027] 本明細書において、脂肪族ジヒドロキシ化合物とは、芳香族性を有さず炭素環構造を有しないジヒドロキシ化合物と定義する。脂環式ジヒドロキシ化合物とは、芳香族性を有しない炭素環式ジヒドロキシ化合物と定義する。本明細書における複素脂環式ジヒドロキシ化合物は、環を構成する原子としてヘテロ原子を1つ以上含む環式ジヒドロキシ化合物と定義する。本明細書における複素脂環式ジヒドロキシ化合物は、上述の脂環式ジヒドロキシ化合物

を含まない概念である。

[0028] 脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）は、共重合ポリカーボネート樹脂において耐熱性や形状保持性に寄与するセグメントである。共重合ポリカーボネート樹脂は、構成単位（A）を有することで、耐熱性や形状保持性に優れたものとなる。

[0029] 脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、特に限定されないが、例えば、直鎖脂肪族ジヒドロキシ化合物、分岐鎖を有する脂肪族ジヒドロキシ化合物が挙げられる。

直鎖脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ヘプタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ペプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 13-トリデカンジオール、1, 14-テトラデカンジオール、1, 15-ペンタデカンジオール、1, 16-ヘキサデカンジオール、1, 17-ヘプタデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオール等が挙げられる。

分岐鎖を有する脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール等が上げられる。

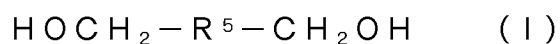
脂肪族ジヒドロキシ化合物の炭素数は特に限定されないが、炭素数1～30が好ましく、炭素数2～25がより好ましく、炭素数5～22がさらに好ましく、炭素数10～20が特に好ましい。この場合には、結晶生成しやすくなり、融解エンタルピーが大きくなり、蓄熱性能が向上する。

原料の入手のしやすさの観点からは、炭素数1～30の直鎖脂肪族ジヒドロキシ化合物が好ましく、炭素数2～25の直鎖脂肪族ジヒドロキシ化合物

がより好ましく、炭素数 5 ～ 22 の直鎖ジヒドロキシ化合物がさらに好ましく、炭素数 10 ～ 20 の直鎖ジヒドロキシ化合物が特に好ましい。中でも、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオールが特に好ましい。

[0030] 脂環式ジヒドロキシ化合物としては、特に限定されないが、例えば、構造の一部に 4 員環構造を 1 つ以上含むジヒドロキシ化合物、構造の一部に 5 員環構造又は 6 員環構造を 1 つ以上含むジヒドロキシ化合物等が挙げられる。6 員環構造は共有結合によって椅子形もしくは舟形に固定されていてもよい。脂環式ジヒドロキシ化合物が構造中に 5 員環構造又は 6 員環構造を少なくとも 1 つ含むことにより、共重合ポリカーボネート樹脂の耐熱性がより高くなる可能性がある。したがって、脂環式ジヒドロキシ化合物は、構造の一部に 5 員環構造又は 6 員環構造を 1 つ以上含む化合物であることが好ましい。脂環式ジヒドロキシ化合物に含まれる炭素数は通常 70 以下であり、好ましくは 50 以下、さらに好ましくは 30 以下である。炭素数が過度に大きいと、共重合ポリカーボネート樹脂の耐熱性が高くなるが、脂環式ジヒドロキシ化合物の合成や精製が困難になったり、脂環式ジヒドロキシ化合物の製造コストが高価になる傾向がある。炭素数が小さいほど、脂環式ジヒドロキシ化合物の精製が容易になり、その脂環式ジヒドロキシ化合物の入手が容易になる傾向がある。耐熱性がより向上するという観点から、構造の一部に 5 員環構造又は 6 員環構造を 1 つ以上含むヒドロキシ化合物が、構造の一部に 5 員環構造又は 6 員環構造を 1 つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物であることが好ましい。

[0031] 構造の一部に 5 員環構造又は 6 員環構造を 1 つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物としては、具体的には、下記一般式 (I) 又は (II) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物が挙げられる。



但し、式 (I)、式 (II) 中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、置換若

しくは無置換の炭素数4～炭素数30のシクロアルキル構造を含む二価の基を表す。

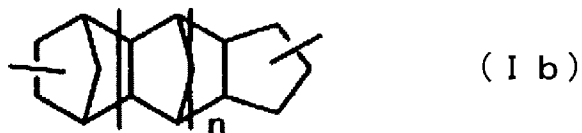
[0032] 前記一般式(1)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるシクロヘキサンジメタノール(以下、「CHDM」と呼称する場合がある。)としては、一般式(1)において、 R^5 が下記一般式(1a)(式中、 R^7 は水素原子、又は、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数12のアルキル基を表す。)で示される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

[0033] [化5]



[0034] 前記一般式(1)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるトリシクロデカンジメタノール(以下、「TCDDM」と呼称する場合がある。)、ペンタシクロペンタデカンジメタノールとしては、一般式(1)において、 R^5 が下記一般式(1b)(式中、 n は0又は1を表す。)で表される種々の異性体を包含する。

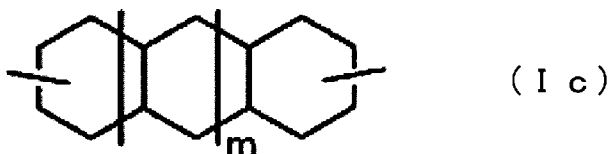
[0035] [化6]



[0036] 前記一般式(1)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるデカリンジメタノール又は、トリシクロテトラデカンジメタノールとしては、一般式(1)において、 R^5 が下記一般式(1c)(式中、 m は0、又は1を表す。)で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には

、2,6-デカリンジメタノール、1,5-デカリンジメタノール、2,3-デカリンジメタノール等が挙げられる。

[0037] [化7]



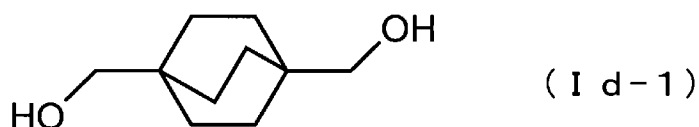
[0038] また、前記一般式 (I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるノルボルナンジメタノールとしては、一般式 (I) において、 R^5 が下記一般式 (I d) (式中、 p は1、又は2を表す。) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、 $p=1$ のとき、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジメタノール (2, 3-ノルボルナンジメタノール)、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 5-ジメタノール等が挙げられる。

[0039] [化8]



[0040] $p=2$ のとき、脂環式ジヒドロキシ化合物であるビスクロオクタンジメタノールとしては、一般式 (I) において、 R^5 が下記一般式 (I d) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、下記式 (I d-1) で表されるビスクロ [2, 2, 2] オクタン-1, 4-ジメタノール (以下、「BODM」と呼称する場合がある。) 等が挙げられる。

[0041] [化9]



[0042] 一般式 (I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるアダマンタンジメタノール（以下、「ADDM」と呼称する場合がある。）としては、一般式 (I) において、 R^5 が下記一般式 (I e) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、トリシクロ [3, 3, 1, 1^{3,7}] - 1, 3 - ジメタノール、トリシクロ [3, 3, 1, 1^{3,7}] - 2, 2 - ジメタノール等が挙げられる。

[0043] [化10]



(I e)

[0044] また、前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるシクロヘキサンジオールは、一般式 (I I) において、 R^6 が下記一般式 (I I a)（式中、 R^7 は水素原子、置換又は無置換の炭素数 1 ～炭素数 12 のアルキル基を表す。）で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、1, 2 - シクロヘキサンジオール、1, 3 - シクロヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジオール、2 - メチル - 1, 4 - シクロヘキサンジオール等が挙げられる。

[0045] [化11]

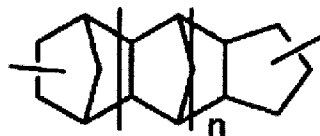


(I I a)

[0046] 前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるトリシクロデカンジオール、ペンタシクロペンタデカンジオールとしては、一般式 (I I) において、 R^6 が下記一般式 (I I b)（式中、 n は 0 又は 1 を表す。）で表される種々の異性体を包含する。

[0047]

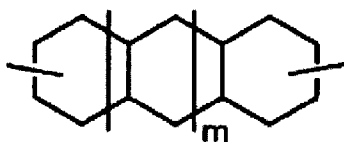
[化12]



(I I b)

[0048] 前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるデカリンジオール又は、トリシクロテトラデカンジオールとしては、一般式 (I I) において、 R^6 が下記一般式 (I I c) (式中、 m は0、又は1を表す。) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、2, 6-デカリンジオール、1, 5-デカリンジオール、2, 3-デカリンジオール等が用いられる。

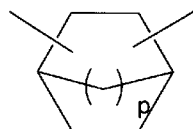
[0049] [化13]



(I I c)

[0050] 前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるノルボルナンジオールとしては、一般式 (I I) において、 R^6 が下記一般式 (I I d) (式中、 p は1、又は2を表す。) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、 $P=1$ のとき、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン-2, 3-ジオール (2, 3-ノルボルナンジオール) 、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン-2, 5-ジオール等が用いられる。

[0051] [化14]

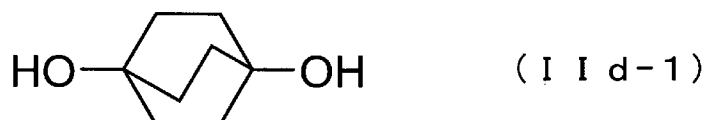


(I I d)

[0052] 式 (I I d) において、 $p=2$ のとき一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるビシクロオクタンジオールとしては、一般式 (I I

）において、 R^6 が下記一般式（I I d）で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、下記式（I I d-1）で表されるビスクロ〔2, 2, 2〕オクタン-1, 4-ジオール等が挙げられる。

[0053] [化15]



[0054] 前記一般式（I I）で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるアダマントジオールとしては、一般式（I I）において、 R^6 が下記一般式（I I e）で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては具体的には、トリシクロ〔3, 3, 1, 1^{3,7}〕-1, 3-ジオール、トリシクロ〔3, 3, 1, 1^{3,7}〕-2, 2-ジオール等が挙げられる。

[0055] [化16]

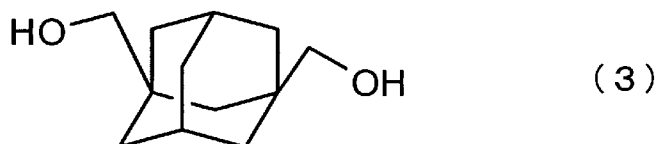


[0056] 尚、前記例示化合物は、使用し得る脂環式ジヒドロキシ化合物の一例であって、何らこれらに限定されるものではない。これらの脂環式ジヒドロキシ化合物は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。2種以上の脂環式ジヒドロキシ化合物を併用する場合には、共重合ポリカーボネート樹脂は、それぞれの脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を有するものとなる。この場合には、それぞれの脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を総称して構成単位（A）と呼称する。

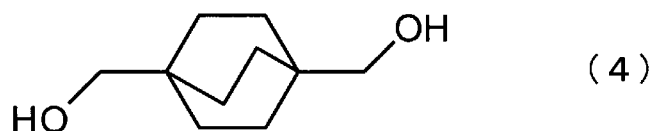
[0057] 上述の構造の一部に5員環構造又は6員環構造を1つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物のうち、分子骨格がより剛直であり、共重合ポリカーボネート樹脂の耐熱性、形状保持性、成形性がより向上するという観点からは、構造の一部に5員環構造又は6員環構造を合計2つ以上含む化合物であること

が好ましい。この場合において、複数の環は縮合環であってもスピロ環であってもよい。このような化合物の好ましい具体例としては、下記式（３）で表されるADDM、下記式（４）で表されるBODM、下記式（５）で表されるTCDDMが挙げられる。

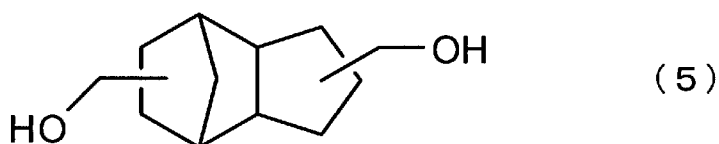
[0058] [化17]



[0059] [化18]

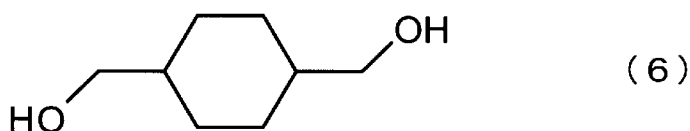


[0060] [化19]



[0061] 上述の構造の一部に５員環構造又は６員環構造を１つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物のうち、入手が容易という観点からは、下記式（６）で表されるCHDM、TCDDM、BODM、及びADDMからなる群より選ばれる１種以上の化合物であることが好ましい。

[0062] [化20]



[0063] 上述の構造の一部に５員環構造又は６員環構造を１つ以上含む脂環式ジヒ

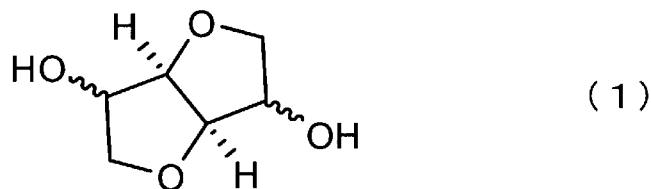
ドロキシ化合物のうち、ポリカーボネートに耐熱性が付与できるという観点からは、TCDDM、BODM、及びADDMMからなる群より選ばれる1種以上の化合物であることが好ましく、耐熱性に加えて結晶性を付与できるという観点から、BODM及び／又はADDMMであることがより好ましい。

[0064] 複素脂環式ジヒドロキシ化合物の有するヘテロ原子は、例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子などが挙げられる。低吸水性、着色防止性、耐光性という観点から、ヘテロ原子は、酸素原子及び／又は硫黄原子であることが好ましい。着色防止性、耐光性という観点から、ヘテロ原子は酸素原子であることがより好ましい。

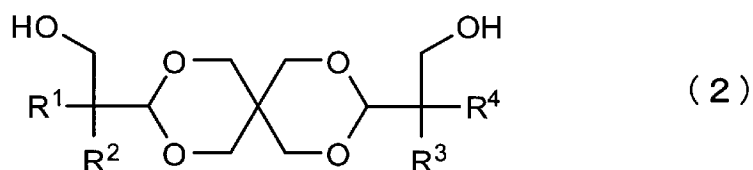
[0065] 複素脂環式ジヒドロキシ化合物としては、特に限定されないが、例えば、環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物、環状チオエーテル構造を有するジヒドロキシ化合物等が挙げられる。複素脂環式ジヒドロキシ化合物は、環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物であることが、着色防止、酸性物質の生成防止の観点から好ましい。

[0066] 環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物の具体例としては、下記式（1）で表されるジヒドロキシ化合物、下記式（2）で表されるジヒドロキシ化合物が挙げられる。

[0067] [化21]



[0068] [化22]



- [0069] 前記式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基である。
- [0070] 前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物としては、立体異性体の関係にあるイソソルビド、イソマンニド、イソイデットが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのジヒドロキシ化合物の中でも、植物由来の資源として豊富に存在し、容易に入手可能な種々のデンプンから製造されるソルビトールを脱水縮合して得られるイソソルビドが、入手及び製造のし易さ、耐光性、光学特性、成形性、耐熱性、カーボンニュートラルの面から最も好ましい。
- [0071] 前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物としては、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5. 5)ウンデカン(慣用名:スピログリコール)、3, 9-ビス(1, 1-ジエチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5. 5)ウンデカン、3, 9-ビス(1, 1-ジプロピル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5. 5)ウンデカン、ジオキサングルコールなどが挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。入手が容易で、樹脂のガラス転移温度が高くなるという観点から、式(2)で表されるジヒドロキシ化合物としてはスピログリコールが好ましい。
- [0072] 環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物のうち、分子骨格がより剛直であり、共重合ポリカーボネート樹脂の耐熱性、成形性がより向上するという観点からは、構造の一部に5員環構造又は6員環構造を合計2つ以上含む化合物であることが好ましい。この場合において、複数の環は縮合環であってもスピロ環であってもよい。このような化合物の好ましい例としては、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物及び前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物が挙げられる。
- [0073] 共重合ポリカーボネート樹脂の耐熱性、成形性がより向上し、かつ原料の入手が容易であるという観点から、環状エーテル構造を有するジヒドロキシ

化合物は、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物及び／又は前記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物であることがより好ましい。

[0074] 共重合ポリカーボネート樹脂の耐熱性、形状保持性、成形性が向上されるという観点から、前記構成単位（Ａ）は、構造の一部に５員環構造又は６員環構造を１つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位及び／又は環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物に由来する構成単位であることが好ましく、構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位及び／又は構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物に由来する構成単位であることがより好ましい。同様の観点から、構成単位（Ａ）は、CHDM、TCDDM、BODM、ADDM、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物及び前記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる１種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位であることが好ましく、構成単位（Ａ）は、TCDDM、BODM、ADDM、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物及び前記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる１種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位であることがより好ましい。

[0075] 構成単位（Ａ）が、構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含む場合においては、構成単位（Ａ）は、さらに、構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物及び構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物とは異なる、脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は複素脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含むことができる。構成単位（Ａ）が、構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む環状エーテル構造を有するジヒ

ドロキシ化合物に由来する構成単位を含む場合、さらに構造中に5員環構造又は6員環構造を1つのみ含む脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を有することが好ましい。この場合には、共重合ポリカーボネート樹脂の蓄熱性をより向上させることができる場合がある。構造中に5員環構造又は6員環構造を1つのみ含む脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位の好ましい具体例としては、上述のCHDMに由来する構成単位が挙げられる。

[0076] 共重合ポリカーボネート樹脂の蓄熱性、耐熱性、形状保持性、成形性がよりバランスよく優れ、かつ原料の入手が容易であるという観点からは、構成単位(A)は、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位のみからなるか、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と、TCDDM及び／又はCHDMに由来する構成単位とからなることが特に好ましい。蓄熱性がさらに向上するという観点から、構成単位(A)が、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位のみからなるか、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位及びCHDMに由来する構成単位からなることが最も好ましい。

[0077] 共重合ポリカーボネート樹脂の蓄熱性、耐熱性がより向上するという観点からは、構成単位(A)は、前記ADDMに由来する構成単位のみからなるか、前記ADDMに由来する構成単位とTCDDM及び／又はCHDMに由来する構成単位とからなることが特に好ましい。蓄熱性がさらに向上するという観点から、構成単位(A)が、ADDMに由来する構成単位のみからなるか、前記ADDMに由来する構成単位及びCHDMに由来する構成単位からなることが最も好ましい。

[0078] 共重合ポリカーボネート樹脂の蓄熱性、耐熱性がより向上するという観点からは、構成単位(A)は、前記BODMに由来する構成単位のみからなるか、前記BODMに由来する構成単位とTCDDM及び／又はCHDMに由来する構成単位とからなることが特に好ましい。蓄熱性がさらに向上するという観点から、構成単位(A)が、BODMに由来する構成単位のみからなる

るか、前記BODMに由来する構成単位及びCHDMに由来する構成単位からなることが最も好ましい。

[0079] 共重合ポリカーボネート樹脂の蓄熱性、耐熱性、形状保持性がより向上するという観点、原料の入手が容易であるという観点からは、構成単位(A)は、前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位のみからなるか、前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位とTCDDM及び／又はCHDMに由来する構成単位とからなることが特に好ましい。蓄熱性がさらに向上するという観点から、構成単位(A)が、前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位のみからなるか、前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位及びCHDMに由来する構成単位からなることが最も好ましい。

[0080] ポリカーボネート樹脂の全重量に対する構成単位(A)の重量比率は特に限定されないが、好ましくは5重量%以上、75重量%以下である。構成単位(A)の重量比率の下限は、15重量%がより好ましく、20重量%がさらに好ましく、30重量%が特に好ましい。一方、上限は、70重量%がより好ましく、60重量%がさらに好ましく、45重量%が特に好ましい。構成単位(A)の重量比率が前記範囲内だと蓄熱性、耐熱性、成形保持性のバランスがより良好になる。尚、本明細書において、共重合ポリカーボネート樹脂中のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位(例えば、構成単位(A)、後述の構成単位(B)等)の重量比率は、連結基であるカルボニル基を1つ含んだ構成単位、すなわち繰り返し構成単位についてのものとする。

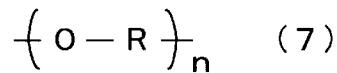
[0081] ・構成単位(B)

共重合ポリカーボネート樹脂は、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位(B)を有する。

構成単位(B)を形成するジヒドロキシ化合物(具体的には、ポリオキシアルキレングリコール)は、ポリオキシアルキレングリコールに含まれる式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数 m_1 と、ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量とが、前記式($\alpha 1$)～($\alpha 3$)い

ずれかの関係を満足する。

[0082] [化23]

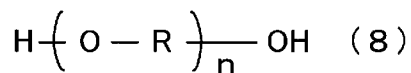


(式(7)において、Rはアルキレン基を表し、nは繰り返し数を表す。)

[0083] 共重合ポリカーボネート樹脂が、構成単位(B)を有することによって、共重合ポリカーボネート樹脂が大きな融解エンタルピーを有し、蓄熱性に優れる。また、後述のように、本発明者らは、構成単位(B)を導入する繰り返し単位中の炭素数が2以上であるポリオキシアルキレングリコールを特定の条件を満たすように選択することで、融解ピーク温度を調整することができるを見出した。

尚、本明細書において、ポリオキシアルキレングリコールの繰り返し単位とは、下記式(8)において括弧にて囲まれた部分構成単位のことを言う。

[0084] [化24]



(式(8)において、Rはアルキレン基を表す。nはポリオキシアルキレングリコールの繰り返し数を表す。)

[0085] 前記共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位(B)の重量比率は、20重量%を超えて、99重量%以下である。構成単位(B)の重量比率が20重量%を超えることにより、共重合ポリカーボネート樹脂の結晶性が高くなり融解エンタルピーが大きくなるため、共重合ポリカーボネート樹脂は、蓄熱性に優れる。構成単位(B)の重量比率が99重量%以下であることにより、共重合ポリカーボネート樹脂は、耐熱性と形状保持性に優れる。共重合ポリカーボネート樹脂の蓄熱性をより向上させる観点から、構成単位(B)の重量比率は、25重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上がさらに好ましく、65重量%以上が特

に好ましい。一方、共重合ポリカーボネート樹脂の耐熱性と形状保持性をより向上させる観点から、構成単位（B）の重量比率は、95重量%以下が好ましく、90重量%以下がより好ましく、88重量%以下がさらに好ましく、85重量%以下が特に好ましい。なお、本明細書において、「共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する構成単位（B）の重量比率」は、「共重合ポリカーボネート樹脂を構成する全構成単位に対する構成単位（B）の重量比率」と実質的に同義である。同様に、「共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する構成単位（A）の重量比率」は、「共重合ポリカーボネート樹脂を構成する全構成単位に対する構成単位（A）の重量比率」と実質的に同義である。また、カーボネート構成単位が、カルボニル基を含む構成単位を意味し、共重合ポリカーボネート樹脂中のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位の重量比率は、連結基であるカルボニル基を1つ含んだ構成単位、すなわち繰り返し構成単位についてのものであることから、共重合ポリカーボネート樹脂を構成する全構成単位に対する構成単位（つまり、構成単位A、構成単位B）の重量比率は、共重合ポリカーボネート樹脂を構成する全構成単位に対するカーボネート構成単位（つまり、カーボネート構成単位A、カーボネート構成単位B）の重量比率と実質的に同義である。

[0086] ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が2～3であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が3000以上20000以下であることが好ましい。この場合には、共重合ポリカーボネート樹脂は、室温（具体的には20～35℃）より高い融解ピーク温度（つまり、35℃を超える融解ピーク温度）を示し、高温度域（具体的には35℃を超え80℃以下）に優れた蓄熱性を示す。そのため、共重合ポリカーボネート樹脂は、高温度域（具体的には35℃を超え80℃以下）において蓄熱性能が要求される蓄熱材料として好ましく用いられる。同様の観点から、ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が2～3であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量

が3500以上15000以下であることがより好ましく、式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が2～3であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が4000以上12000以下であることが特に好ましい。

[0087] また、ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が4～6であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が1500以上20000以下であることが好ましい。この場合には、共重合ポリカーボネート樹脂は、室温(具体的には20～35℃)に近い融解ピーク温度を示し、室温において優れた蓄熱性を示す。そのため、共重合ポリカーボネート樹脂は、室温(具体的には20～35℃)において蓄熱性能が要求される蓄熱材料として好ましく用いられる。同様の観点から、ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が4～6であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が2000以上15000以下であることがより好ましく、式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が4～6であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が2500以上10000以下であることがさらに好ましく、式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が4～6であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が3500以上7000以下であることが特に好ましい。

[0088] また、ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が7以上であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が800以上20000以下であることが好ましい。この場合には、共重合ポリカーボネート樹脂は、室温(20℃～35℃)より高い融解ピーク温度(つまり、35℃を超える融解ピーク温度)を示し、高温度域に優れた蓄熱性を示す。そのため、共重合ポリカーボネート樹脂は、高温度域(具体的には35℃を超え80℃以下)において蓄熱性能が要求される蓄熱材料として好ましく用いられる。同様の観点から

、ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式（７）で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 7 以上 15 以下であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が 800 以上 15000 以下であることがより好ましく、式（７）で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 8 以上 12 以下であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が 800 以上 10000 以下であることがさらに好ましく、式（７）で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 9 以上 10 以下であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が 900 以上 8000 以下であることが特に好ましい。

[0089] ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定する方法、末端基の水酸基価から求める方法などにより算出することができる。また、共重合ポリカーボネート樹脂中の構成単位（B）を構成するポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量は、例えば、 ^1H 又は ^{13}C -NMRスペクトルにおける構成単位（B）の主鎖シグナルと構成単位（B）の末端部シグナルとの面積比から算出できる。

[0090] ポリアルキレングリコールとしては、例えば特開2018-165343号公報の実施例1に記載された製造方法によるものを使用することができる。具体的には、例えば1, 10-デカンジオールを原料とする重縮合反応を用いてポリデカメチレングリコールを製造するように、まず適当な炭素数のアルキレン鎖を持つアルキレンジオールから適当な炭素数のアルキレン鎖を持つポリアルキレングリコールを製造する。続いて、このポリアルキレングリコールを酸性または塩基性の水溶液中、温度、触媒種、触媒量、重合温度、重合反応時間等の条件を調節して加水分解することで、適当なアルキレン鎖の炭素数、及び適当な分子量を持つポリアルキレングリコールを得ることができる。

[0091] 共重合ポリカーボネート樹脂においては、構成単位（B）が、数平均分子量3000以上20000以下のポリエチレングリコールに由来する構成単

位を含むことが好ましい。この場合には、共重合ポリカーボネート樹脂は、室温（具体的には、 20°C ～ 35°C ）より高い融解ピーク温度（つまり、 35°C を超える融解ピーク温度）を示し、高温度域において優れた蓄熱性を示す。そのため、共重合ポリカーボネート樹脂は、高温度域（具体的には、 35°C を超え、 80°C 以下）において蓄熱性能が要求される蓄熱材料として好ましく用いられる。同様の観点から、構成単位（B）は、数平均分子量 3500 以上 15000 以下であるポリエチレングリコールに由来する構成単位を含むことがより好ましく、数平均分子量 4000 以上 12000 以下であるポリエチレングリコールに由来する構成単位を含むことが特に好ましい。

[0092] 共重合ポリカーボネート樹脂においては、構成単位（B）が、数平均分子量 1500 以上 20000 以下のポリテトラメチレングリコール（つまり、PTMG）に由来する構成単位を含むことが好ましい。この場合には、共重合ポリカーボネート樹脂は、室温（具体的には $20\sim 35^{\circ}\text{C}$ ）に近い融解ピーク温度を示し、室温において優れた蓄熱性を示す。そのため、共重合ポリカーボネート樹脂は、室温（具体的には $20\sim 35^{\circ}\text{C}$ ）において蓄熱性能が要求される蓄熱材料として好ましく用いられる。同様の観点から、構成単位（B）は、数平均分子量 2000 以上 15000 以下のPTMGに由来する構成単位を含むことがより好ましく、数平均分子量 2500 以上 10000 以下のPTMGに由来する構成単位を含むことがより好ましく、数平均分子量 3000 以上 8000 以下のPTMGに由来する構成単位を含むことがさらに好ましく、数平均分子量 3500 以上 8000 以下のPTMGに由来する構成単位を含むことが特に好ましい。

[0093] PTMGは、市販品として入手することができる。また、例えば特開 $2004-161893$ 号公報の実施例1に記載の方法によりPTMGを製造することができる。

[0094] 共重合ポリカーボネート樹脂は、構成単位（B）が、数平均分子量 1500 以上 20000 以下のポリヘキサメチレングリコール（つまり、PHMG）に由来する構成単位を含むことが好ましい。この場合には、共重合ポリカ

ーボネート樹脂は、室温～高温域（具体的には、 20°C ～ 80°C ）に融解ピーク温度を示し、室温～高温域において優れた蓄熱性を示す。そのため、共重合ポリカーボネート樹脂は、室温～高温域において蓄熱性能が要求される蓄熱材料として好ましく用いられる。同様の観点から、構成単位（B）は、数平均分子量 2000 以上 15000 以下のPHMGに由来する構成単位を含むことがより好ましく、数平均分子量 2500 以上 10000 以下のPHMGに由来する構成単位を含むことが特に好ましい。

[0095] 共重合ポリカーボネート樹脂は、構成単位（B）が、数平均分子量 800 以上 20000 以下のポリノナメチレングリコール（つまり、PNMG）に由来する構成単位を含むことが好ましい。この場合には、共重合ポリカーボネート樹脂は、高温域に融解ピーク温度（具体的には、 35°C を超える融解ピーク温度）を示し、高温域（具体的には、 35°C を超え 80°C 以下）において優れた蓄熱性を示す。そのため、共重合ポリカーボネート樹脂は、高温域（具体的には、 35°C を超え 80°C 以下）において蓄熱性能が要求される蓄熱材料として好ましく用いられる。同様の観点から、構成単位（B）は、数平均分子量 900 以上 15000 以下のPNMGに由来する構成単位を含むことがより好ましく、数平均分子量 1000 以上 10000 以下のPNMGに由来する構成単位を含むことが特に好ましい。

[0096] 共重合ポリカーボネート樹脂は、構成単位（B）が、数平均分子量 800 以上 20000 以下のポリデカメチレングリコール（つまり、PDMG）に由来する構成単位を含むことが好ましい。この場合には、共重合ポリカーボネート樹脂は、高温域に融解ピーク温度（具体的には、 35°C を超える融解ピーク温度）を示し、高温域（具体的には、 35°C を超え 80°C 以下）において優れた蓄熱性を示す。そのため、共重合ポリカーボネート樹脂は、高温域（具体的には、 35°C を超え 80°C 以下）において蓄熱性能が要求される蓄熱材料として好ましく用いられる。同様の観点から、構成単位（B）は、数平均分子量 900 以上 15000 以下のPDMGに由来する構成単位を含むことがより好ましく、数平均分子量 1000 以上 10000 以下のPDMG

に由来する構成単位を含むことが特に好ましい。

[0097] 共重合ポリカーボネート樹脂は上述の構成単位（A）と構成単位（B）以外の構成単位を含有してもよい。以下、構成単位（A）と構成単位（B）以外の構成単位を「構成単位（C）」と称する場合がある。構成単位（C）を形成するジヒドロキシ化合物は、上述の構成単位（A）を形成するジヒドロキシ化合物及び構成単位（B）を形成するジヒドロキシ化合物を含まない。構成単位（C）を構成するジヒドロキシ化合物の例としては、前記式（2）で表されるジヒドロキシ化合物以外のアセタール含有ジヒドロキシ化合物が挙げられる。また、構成単位（C）を形成する化合物として、分子中にヒドロキシ基を3個以上含むヒドロキシ化合物を用いてもよい。尚、ポリカーボネート樹脂はジエステル化合物に由来する構成単位を有していてもよい。ジエステル化合物に由来する構成単位を部分的に組み込んだポリカーボネート樹脂はポリエステルカーボネート樹脂と称される。本明細書において、ポリカーボネート樹脂とはポリエステルカーボネート樹脂を包含するものとする。

[0098] ジエステル化合物としては、例えば、以下に示すジカルボン酸等が挙げられる。テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4, 4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；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、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸。尚、これらのジカルボン酸は、ジカルボン酸そのものとしてポリエステルカーボネート樹脂の原料とすることができるが、製造法に応じて、ジカルボン酸のメチルエステル体、フェニルエステル体等のジカルボン酸エステルや、ジカルボン酸ハライド等のジカルボン酸誘導体を原料とすることもできる。

[0099] 分子中にヒドロキシ基を3個以上含むヒドロキシ化合物としては、例えば、以下のヒドロキシ化合物が挙げられる。グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミンなどの水酸基を3個有する多価アルコール；ペンタエリスリトール、ジグリセリン、キシロース、ソルビタンなどの水酸基を4個有する多価アルコール；キシリトール、トリグリセリン、ブドウ糖、果糖などの水酸基を5個有する多価アルコール；ソルビトール、マルビトール、テトラグリセリン、イノシトールなどの水酸基を6個有する多価アルコール；水酸基を6個を超えて有するポリグリセリン、ショ糖、トレハロース、ラクトースなどの二糖類；マルトトリオースなどの三糖類などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでも、トリメチロールプロパン、グリセリンが好適に用いられる。

[0100] 共重合ポリカーボネート樹脂に構成単位（C）を導入する場合、構成単位（C）の含有量は、比較的少量とし、例えば蓄熱性を向上させる目的に用いられることが好ましい。

[0101] 共重合ポリカーボネート樹脂が構成単位（C）を含む場合において、蓄熱性をより十分向上させることができるという観点から、共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する構成単位（C）の重量比率は、1重量%以上が好ましく、3重量%以上がより好ましい。また、蓄熱性と形状保持性とがよりバランスよく優れるという観点から、共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する構成単位（C）の重量比率は、10重量%以下が好ましく、7重量%以下がより好ましい。

[0102] 共重合ポリカーボネート樹脂が、構成単位（C）として、分子中にヒドロキシ基を3個以上含むヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含む場合においては、蓄熱性と形状保持性とがよりバランス良くに優れたものになるという観点から、共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する分子中にヒドロキシ基を3個以上含むヒドロキシ化合物に由来する構成単位の重量比率は、0.1重量%以上が好ましく、0.3重量%以上がより好ましい。同様の観

点から、分子中にヒドロキシ基を3個以上含むヒドロキシ化合物に由来する構成単位の重量比率は、3重量%以下が好ましく、1重量%以下がより好ましい。

[0103] 蓄熱性がより向上する観点から、共重合ポリカーボネート樹脂は、示差走査熱量測定によって -30°C 以上 80°C 以下温度範囲内に観測される融解エンタルピー（以下、 $\Delta H(L)$ と表記する場合がある。）が 20 J/g 以上であることが好ましく、 30 J/g 以上であることがより好ましく、 40 J/g 以上であることがさらに好ましく、 50 J/g 以上あることが更により好ましく、 55 J/g 以上であることが特に好ましい。尚、実現が困難という観点から、 $\Delta H(L)$ は、通常 500 J/g 以下、より好ましくは 200 J/g 以下、特に好ましくは 150 J/g 以下である。

[0104] 本明細書において、融解エンタルピーとは、示差走査熱量測定により測定される融解曲線の特定の温度範囲内の部分をJIS K 7122-1987の方法に従って、解析して得られる融解熱である。尚、特定の温度範囲内に複数の融解ピークを有する場合は、温度範囲内のピーク面積の総和を融解エンタルピーとする。

[0105] また、本明細書においては、示差走査熱量測定において 160°C 以上 280°C 以下の温度範囲を選択し融解エンタルピーを、 -30°C 以上 80°C 以下の温度範囲内に観測される融解エンタルピー $\Delta H(L)$ に加えて測定する場合がある。本明細書において、示差走査熱量測定により 160°C 以上 280°C 以下温度範囲内に観測される融解エンタルピーを $\Delta H(H)$ と表記する場合がある。

[0106] 共重合ポリカーボネート樹脂は、 $\Delta H(L)$ に加えて、 $\Delta H(H)$ を有していてもよい。前者は主に構成単位(B)に由来する融解エンタルピーであり、後者は主に構成単位(B)以外の構成単位（具体的には、構成単位(A)等）に由来する融解エンタルピーであると推測される。共重合ポリカーボネート樹脂が、前記 $\Delta H(H)$ を有する場合、成形性や形状保持性の観点から、 $\Delta H(H)$ は、好ましくは 1 J/g 以上、より好ましくは 5 J/g 以上

、さらに好ましくは 15 J/g である。形状保持性や成形加工性がより向上するという観点から、 $\Delta H(H)$ は、通常 100 J/g 以下、好ましくは 70 J/g 以下、特に好ましくは 50 J/g 以下である。

[0107] $\Delta H(L)$ は、例えば、構成単位 (B) の含有量の増減や種類を調整することにより、前記範囲に調整できる。具体的には、構成単位 (B) の含有量を増やすことにより、 $\Delta H(L)$ は、大きくなる傾向にあり、構成単位 (B) の含有量を減らすことにより、 $\Delta H(L)$ は、小さくなる傾向にある。また、構成単位 (B) の種類を選ぶことにより、 $\Delta H(L)$ を大きくすることができる。

$\Delta H(H)$ は、例えば、構成単位 (A) の含有量を増減させることや、構成単位 (A) の種類を選択することにより、前記範囲に調整できる。具体的には、構成単位 (A) の含有量を増やすことにより、 $\Delta H(H)$ は、大きくなる傾向にあり、構成単位 (A) の含有量を減らすことにより、 $\Delta H(H)$ は、小さくなる傾向にある。また、構成単位 (A) の結晶性が高い種類を選べば、 $\Delta H(H)$ は、大きくなる傾向にあり、構成単位 (A) の結晶性が低い種類を選べば、 $\Delta H(H)$ は、小さくなる傾向にある。構成単位 (A) の量を増加させると、 $\Delta H(H)$ は、大きくなる傾向にあり、構成単位 (A) の量を減少させると、 $\Delta H(H)$ は、小さくなる傾向にある。構成単位 (A) と構成単位 (B) の種類、含有比率の選択により、所望の融解エンタルピーに調整することができる。

[0108] 融解エンタルピー (上述の $\Delta H(L)$ 、 $\Delta H(H)$) は、具体的には次のように測定される。融解ピーク温度 (T_m) が 200°C までに存在する場合は、まず、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製の示差走査熱量計「EXSTAR 6220」を用いて、窒素雰囲気下、測定試料 (具体的には、共重合ポリカーボネート樹脂) 約 10 mg を封入したアルミニウム製サンプルパンを、 -120°C まで冷却したのち、約 -120°C から昇温速度 20°C/min で加熱し、 200°C まで昇温させる。次いで、降温速度 20°C/min で冷却し、 -120°C まで降温させる。その後、再度昇温速度 20°C/min

nで加熱し、200℃まで昇温させる。2回目の昇温で得られる示差走査熱量測定曲線を測定曲線とする。 $\Delta H(L)$ は-30℃以上80℃以下の温度範囲の部分をJIS K 7122:1987の方法に従って解析して得られる。

[0109] 融解ピーク温度(T_m)が200℃より高い場合は測定の上限温度を例えば、300℃に変更して他の条件(例えば、開始温度、昇温速度、降温速度、保持時間)を同じ条件として測定する。例えば、融解ピーク温度(T_m)が280℃までに存在する場合は、まず、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製の示差走査熱量計「EXSTAR 6220」を用いて、窒素雰囲気下、測定試料(具体的には、共重合ポリカーボネート樹脂)約10mgを封入したアルミニウム製サンプルパンを、-120℃まで冷却したのち、約-120℃から昇温速度20℃/minで加熱し、280℃まで昇温させる。次いで、降温速度20℃/minで冷却し、-120℃まで降温させる。その後、再度昇温速度20℃/minで加熱し、280℃まで昇温させる。2回目の昇温で得られる示差走査熱量測定曲線を測定曲線とする。 $\Delta H(L)$ は-30℃以上80℃以下の温度範囲の部分を、 $\Delta H(H)$ は160℃以上280℃以下の温度範囲の部分をJIS K 7122:1987の方法に従って解析して得られる。

[0110] 図9に例示されるように、構成単位(A)の融解ピーク温度(T_m)と構成単位(B)の融解ピーク温度(T_m)とが互いに近い位置に存在する場合、融解エンタルピーが1つのベースライン上に分離されない(つまり、分離の)ピークが複数個存在する事がある。図9では、第1ピーク(具体的には、構成単位(B)のピーク)と、第2ピーク(具体的には、構成単位(A)のピーク)の2つのピークが存在する例を示す。この場合、個々のピークは、ピークとピークの間データの最大となった地点(例えば図9では第1ピークと第2ピークとの間に存在する35℃におけるDCS曲線上の点)からベースライン L_1 に引いた垂線 L_2 で区切られる。このようなピークの分離の方法を「垂直分割」と呼ぶ。第1ピークと第2ピークの間データの最大地

点（例えば図9では前述の35℃におけるDSC曲線上の点）は、第1ピークのピークエンド、第2ピークのピークスタートとなる。第1ピークのピークスタートは、低温側のベーススタート（例えば図9では、-14℃におけるDSC曲線上の点）と同一地点とする。各ピーク面積は、DSC曲線と、分割線（つまり、垂線 L_2 ）と、ベースライン L_1 に囲まれた領域の面積であり、この面積を算出することにより融解エンタルピーが求められる。

低温側の第1ピークが構成単位（B）由来の融解エンタルピーであり、高温側の第2ピークが構成単位（A）由来の融解エンタルピーである。図9に2回目の昇温時のDSC曲線と垂直分割によるピーク分離の結果の例（具体的には、後述の実施例15）を示す。

[0111] [共重合ポリカーボネート樹脂の物性]

共重合ポリカーボネート樹脂は、その物性について特段の限定はないが、以下の物性を満たすものが好ましい。

[0112] ・還元粘度

共重合ポリカーボネート樹脂の分子量は、還元粘度で表すことができ、還元粘度が高いほど分子量が大きいことを示す。共重合ポリカーボネート樹脂の形状保持性がより向上するという観点から、還元粘度は、0.30 dL/g以上であることが好ましく、0.40 dL/g以上であることがより好ましい。一方、共重合ポリカーボネート樹脂の成形時の流動性を維持しながら成形体を製造できるため、生産性や成形性がより向上するという観点、成形体の強度がより向上するという観点から、還元粘度は、2.0 dL/g以下であることが好ましく、1.50 dL/g以下がより好ましく、1.00 dL/g以下が更に好ましい。

[0113] 共重合ポリカーボネート樹脂の還元粘度は、次のようにして測定される。

まず、溶媒を用いて共重合ポリカーボネート樹脂を溶解させ、濃度1.00 g/dlのポリカーボネート溶液を作製する。溶媒としては、フェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンとの混合溶媒を用いる。フェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンとの混合比は、質量比で1:1である

。ウベローデ粘度計により温度 $30.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の条件下で測定した値を還元粘度として使用する。還元粘度の測定方法の詳細は実施例において説明する。

[0114] ・ガラス転移温度 (T_g)

共重合ポリカーボネート樹脂が、ガラス転移温度 (T_g) を有する場合、共重合ポリカーボネート樹脂の形状保持性、耐熱性がより向上するという観点から、 T_g は、好ましくは 80°C 以上であり、より好ましくは 100°C 以上である。また、実現が困難であるという観点から、 T_g は、好ましくは 300°C 以下であり、より好ましくは 200°C 以下である。

[0115] ガラス転移温度は、JIS K 7121-1987 に規定される方法に準拠して測定される。具体的には、示差走査熱量計（例えば、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 EXSTAR 6220）を用いて測定を行い、測定条件としては、窒素雰囲気下、共重合ポリカーボネート樹脂の試料約 10mg を封入したアルミニウム製サンプルパンを、 -120°C まで冷却したのち、 -120°C から昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 200°C まで昇温させる。次いで、降温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で -120°C まで冷却した。その後再度昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 200°C まで昇温させる。2 回目の昇温で得られた DSC データより、補外ガラス転移開始温度を決定することができる。低温側のベースラインと高温側のベースラインを延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる温度から、中間点ガラス転移開始温度を求める。この中間点ガラス転移開始温度をガラス転移温度 T_g として扱う。

ガラス転移温度 T_g が 200°C より高い場合は測定の上限温度を例えば、 300°C に変更して他の条件（例えば、開始温度、昇温速度、降温速度、保持時間）を同じ条件として測定する。

[0116] 共重合ポリカーボネートのガラス転移温度は、例えば、構成単位 (A) と構成単位 (B) の共重合組成によって調節することが可能である。

[0117] ・融解ピーク温度 (T_m)

本明細書において、融解ピーク温度 (T_m) とは、上述のガラス転移温度の場合と同様の方法で示差走査熱量測定により測定される融解曲線を、JIS K 7121-1987に準拠した方法により解析して得られる融解ピークの頂点の温度である。本明細書において、 -30°C 以上 80°C 以下の温度範囲の部分をJIS K 7121-1987に準拠した方法により解析して得られる融解ピーク温度を $T_m(L)$ 、 160°C 以上 280°C 以下の温度範囲の部分を同様に解析して得られる融解ピーク温度を $T_m(H)$ と定義する。

共重合ポリカーボネート樹脂は、通常 $T_m(L)$ を有するが、 $T_m(L)$ と $T_m(H)$ の両方を有していてもよい。前者は主に構成単位(B)に由来する融解ピーク温度であり、後者は主に構成単位(B)以外の構成単位(具体的には、構成単位(A)等)に由来する融解ピーク温度であると推測される。また、 $T_m(L)$ 、 $T_m(H)$ それぞれにおいて、複数の融解ピーク温度を有していてもよい。

[0118] 共重合ポリカーボネート樹脂を含む蓄熱材料の蓄熱性能がより良好になるという観点から、共重合ポリカーボネート樹脂の $T_m(L)$ は、好ましくは 10°C 以上 100°C 以下である。実用的な温度範囲付近(具体的には、 $10\sim 100^{\circ}\text{C}$)での蓄熱性能がより向上し、蓄熱材料としてより実用的になるという観点から、共重合ポリカーボネート樹脂の $T_m(L)$ の下限は、より好ましくは 15°C 、さらに好ましくは 20°C である。同様の観点から、上限は、より好ましくは 80°C 、さらに好ましくは 60°C である。

[0119] 共重合ポリカーボネート樹脂が、前記 $T_m(H)$ を有する場合、形状保持性、成形性、加工性、耐熱性がより向上するという観点から、 $T_m(H)$ は 150°C 以上、 350°C 以下が好ましく、 200°C 以上、 300°C 以下であることがより好ましい。

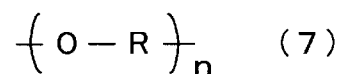
[0120] [II] 第2の態様について

次に、本開示の第2の態様の共重合ポリカーボネート樹脂について説明する。本開示の第2の態様は、前述の通りであり、脂肪族ジヒドロキシ化合物

、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる１つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（Ａ）と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（Ｂ）を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、

前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、下記式（７）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Ｒの炭素数が７以上であり、前記ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が８００以上２０００以下である、共重合ポリカーボネート樹脂にある。

[化25]



（式（７）において、Ｒはアルキレン基を表し、ｎは繰り返し数を表す。）

[0121] ・構成単位（Ａ）

第２の態様における構成単位（Ａ）については、前述の第１の態様と同様である。

[0122] ・構成単位（Ｂ）

共重合ポリカーボネート樹脂は、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（Ｂ）を有する。ポリオキシアルキレングリコールは、式（７）で表される繰り返し単位を含み、式（７）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Ｒの炭素数が７以上であり、ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が８００以上２０００以下である。これにより、共重合ポリカーボネート樹脂は、室温（具体的には２０～３５℃）より高い融解ピーク温度（つまり、３５℃を超える融解ピーク温度）を示し、高温度域（具体的には３５℃を超え８０℃以下）において優れた蓄熱性を示す。そのため、共重合ポリカーボネート樹脂は、高温度域（具体的には３５℃を超え８０℃以下）において蓄熱性能が要求される蓄熱材料として好ましく用いることができる。同様の観点から、式（７）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Ｒの炭素数が７以上１５以下であり、かつ数平均分子量８００以上１５０００

以下であることが好ましく、繰り返し単位中の炭素数が8以上12以下であり、かつ数平均分子量800以上10000以下であることがより好ましく、繰り返し単位中の炭素数が9以上10以下であり、かつ数平均分子量900以上8000以下であることが特に好ましい。

[0123] 前記共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位（B）の重量比率は、特に限定されないが、20重量%を超えて、99重量%以下であることが好ましい。構成単位（B）の重量比率が20重量%を超えると、結晶性が高くなり融解エンタルピーがより大きくなるため、蓄熱性が向上する。構成単位（B）の重量比率が99重量%以下であると、耐熱性と形状保持性が向上する。蓄熱性がさらに向上するという観点から、構成単位（B）の重量比率は、25重量%以上がより好ましく、30重量%以上がさらに好ましく、50重量%以上がさらにより好ましく、65重量%以上が特に好ましい。一方、耐熱性と形状保持性がさらに向上するという観点から、構成単位（B）の重量比率は、95重量%以下がより好ましく、90重量%以下がさらに好ましく、85重量%以下が特に好ましい。

[0124] 第2の態様における構成単位（B）のその他の好ましい形態などについては、前述の第1の態様と同様である。

[0125] [共重合ポリカーボネート樹脂の物性]

共重合ポリカーボネート樹脂を含む蓄熱材料の蓄熱性能がより良好になるという観点から、共重合ポリカーボネート樹脂の T_m （L）は、好ましくは20℃以上100℃以下である。高温範囲付近（具体的には、35℃を超え80℃以下）での蓄熱性能に優れ、蓄熱材料としての実用性により優れるという観点から、共重合ポリカーボネート樹脂の T_m （L）の下限は、より好ましくは30℃、さらに好ましくは40℃である。同様の観点から、上限は、より好ましくは80℃、さらに好ましくは70℃である。

第2の態様の共重合ポリカーボネート樹脂のその他の物性については、前述の第1の態様と同様である。

[0126] [III] 第3の態様について

次に、本開示の第3の態様の共重合ポリカーボネート樹脂について説明する。本開示の第3の態様は、前述の通りであり、ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、

前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、下記式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が2以上であり、

前記共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位（B）の重量比率が50重量%を超えて99重量%以下である、ポリカーボネート樹脂にある。

[0127] ・構成単位（A）

共重合ポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）を有する。構成単位（A）を形成するジヒドロキシ化合物は特に限定されない。例えば、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、複素脂環式ジヒドロキシ化合物などを挙げることができる。構成単位（A）として、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含むことが好ましい。この場合には、形状保持性や成形加工性がより向上する。

[0128] ・構成単位（B）

共重合ポリカーボネート樹脂は、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（B）を有する。前記共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位（B）の重量比率は、前述のように50重量%を超えて99重量%以下である。結晶性が高くなり融解エンタルピーがより大きくなるため、蓄熱性が一層向上するという観点から、構成単位（B）の重量比率は、55重量%以上が好ましく、60重量%以上がより好ましく、70重量%以上が特に好ましい。一方、耐熱性と形状保持性が一層向上するという観点から、構成単位（B）の重量比率は、95重量%以下が好ましく、90重量%以下がより好ましく、85重量%以下が特に好ましい。

第3の態様における構成単位のその他の形態については、前述の第1の態様と同様である。

[0129] [IV] 第4の態様について

次に、本開示の第4の態様の共重合ポリカーボネート樹脂について説明する。本開示の第4の態様は、前述の通りであり、脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は複素脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、数平均分子量1500以上20000以下のポリテトラメチレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有し、

示差走査熱量測定によって−30℃以上80℃以下の温度範囲内に観測される融解エンタルピー ΔH （L）が20 J/g以上である、共重合ポリカーボネート樹脂にある。

[0130] [共重合ポリカーボネート樹脂]

共重合ポリカーボネート樹脂は、脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は複素脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、数平均分子量（以下、「 M_n 」と表記する場合がある。）が1500以上20000以下のポリテトラメチレングリコール（ポリテトラメチレンエーテルグリコールともいう。以下、「PTMG」と呼称する場合がある。）に由来する構成単位（B）を少なくとも有し、示差走査熱量測定によって−30℃以上80℃以下の温度範囲内に観測される融解エンタルピーが20 J/g以上である、共重合ポリカーボネート樹脂である。

[0131] 共重合ポリカーボネート樹脂は、示差走査熱量測定によって−30℃以上80℃以下温度範囲内に観測される融解エンタルピー（以下、 ΔH （L）と表記する場合がある。）が20 J/g以上である。 ΔH （L）は、30 J/g以上であることが好ましく、40 J/g以上であることがより好ましく、50 J/g以上あることが更に好ましく、55 J/g以上であることが特に好ましい。尚、実現が困難という観点から、 ΔH （L）は、通常500 J/g以下、より好ましくは200 J/g以下、特に好ましくは150 J/g以下である。 ΔH （L）が前記範囲内であることで、共重合ポリカーボネート樹脂

脂は、蓄熱性により優れる。

[0132] 本明細書において、融解エンタルピーとは、示差走査熱量測定により測定される融解曲線の特定の温度範囲内の部分を J I S K 7 1 2 2 - 1 9 8 7 の方法に従って解析して得られる融解熱である。尚、特定の温度範囲内に複数の融解ピークを有する場合は、温度範囲内のピーク面積の総和を融解エンタルピーとする。

[0133] また、本明細書においては、示差走査熱量測定において 1 6 0 ° C 以上 2 8 0 ° C 以下の温度範囲を選択し融解エンタルピーを、- 3 0 ° C 以上 8 0 ° C 以下の温度範囲内に観測される融解エンタルピー $\Delta H (L)$ に加えて測定する場合がある。本明細書において、示差走査熱量測定により 1 6 0 ° C 以上 2 8 0 ° C 以下温度範囲内に観測される融解エンタルピーを $\Delta H (H)$ と表記する場合がある。

[0134] 共重合ポリカーボネート樹脂は、 $\Delta H (L)$ に加えて、 $\Delta H (H)$ を有していてもよい。前者は主に P T M G に由来する構成単位とカルボニル基からなる繰り返し構成単位に由来する融解エンタルピーであり、後者は主に P T M G 以外のジヒドロキシ化合物（具体的には、脂環式ジヒドロキシ化合物、複素脂環式ジヒドロキシ化合物等）に由来する構成単位とカルボニル基からなる繰り返し構成単位に由来する融解エンタルピーであると推測される。共重合ポリカーボネート樹脂が、前記 $\Delta H (H)$ を有する場合、成形性や形状保持性の観点から、 $\Delta H (H)$ は、好ましくは 1 J / g 以上、より好ましくは 5 J / g 以上、さらに好ましくは 1 5 J / g である。 $\Delta H (H)$ は、通常 1 0 0 J / g 以下、より好ましくは 7 0 J / g 以下、特に好ましくは 5 0 J / g 以下である。

[0135] 融解エンタルピー（上述の $\Delta H (L)$ 、 $\Delta H (H)$ ）は、具体的には次のように測定される。融解ピーク温度（ T_m ）が 2 0 0 ° C までに存在する場合は、まず、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製の示差走査熱量計「E X S T A R 6 2 2 0」を用いて、窒素雰囲気下、測定試料（具体的には、共重合ポリカーボネート樹脂）約 1 0 m g を封入したアルミニウム製サンプルパ

ンを、 -120°C まで冷却したのち、約 -120°C から昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 200°C まで昇温させる。次いで、降温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却し、 -120°C まで降温させる。その後、再度昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 200°C まで昇温させる。2回目の昇温で得られる示差走査熱量測定曲線を測定曲線とする。 $\Delta H(L)$ は -30°C 以上 80°C 以下の温度範囲の部分をJIS K 7122:1987の方法に従って解析して得られる。

[0136] 融解ピーク温度 (T_m) が 200°C より高い場合は測定の上限温度を例えば、 300°C に変更して他の条件 (例えば、開始温度、昇温速度、降温速度、保持時間) を同じ条件として測定する。例えば、融解ピーク温度 (T_m) が 280°C までに存在する場合は、まず、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製の示差走査熱量計「EXSTAR 6220」を用いて、窒素雰囲気下、測定試料 (具体的には、共重合ポリカーボネート樹脂) 約 10mg を封入したアルミニウム製サンプルパンを、 -120°C まで冷却したのち、約 -120°C から昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 280°C まで昇温させる。次いで、降温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却し、 -120°C まで降温させる。その後、再度昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 280°C まで昇温させる。2回目の昇温で得られる示差走査熱量測定曲線を測定曲線とする。 $\Delta H(L)$ は -30°C 以上 80°C 以下の温度範囲の部分を、 $\Delta H(H)$ は 160°C 以上 280°C 以下の温度範囲の部分をJIS K 7122:1987の方法に従って解析して得られる。

[0137] ・構成単位 (A)

共重合ポリカーボネート樹脂は、脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は複素脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位 (A) を有する。すなわち、共重合ポリカーボネート樹脂は、脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位又は複素脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位のいずれかを少なくとも有する。また、共重合ポリカーボネート樹脂は、脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と複素脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する

構成単位の両方を有していてもよく、この場合には、これらの構成単位を総称して構成単位（A）と呼称する。

[0138] 前記構成単位（A）を形成するジヒドロキシ化合物は、脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は複素脂環式ジヒドロキシ化合物である。

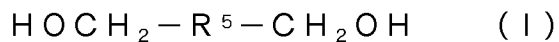
[0139] 本明細書において、脂環式ジヒドロキシ化合物とは、芳香族性を有しない炭素環式ジヒドロキシ化合物と定義する。また、本明細書における複素脂環式ジヒドロキシ化合物は、環を構成する原子としてヘテロ原子を1つ以上含む環式ジヒドロキシ化合物と定義する。本明細書における複素脂環式ジヒドロキシ化合物は、上述の脂環式ジヒドロキシ化合物を含まない概念である。

[0140] 共重合ポリカーボネート樹脂が脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は複素脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を有していることによって、分子鎖中に剛直な環構造が導入されるため、樹脂のガラス転移温度が向上し、耐熱性や形状保持性、成形性に優れる。

[0141] 脂環式ジヒドロキシ化合物としては、特に限定されないが、例えば、構造の一部に4員環構造を1つ以上含むジヒドロキシ化合物、構造の一部に5員環構造又は6員環構造を1つ以上含むジヒドロキシ化合物等が挙げられる。6員環構造は共有結合によって椅子形もしくは舟形に固定されていてもよい。脂環式ジヒドロキシ化合物が構造中に5員環構造又は6員環構造を少なくとも1つ含むことにより、得られるポリカーボネート樹脂の耐熱性がより高くなる可能性があるため、脂環式ジヒドロキシ化合物は、構造の一部に5員環構造又は6員環構造を1つ以上含む化合物であることが好ましい。脂環式ジヒドロキシ化合物に含まれる炭素数は通常70以下であり、好ましくは50以下、さらに好ましくは30以下である。炭素数が過度に大きいと、耐熱性が高くなるが、合成が困難になったり、精製が困難になったり、コストが高価になる傾向がある。炭素数が小さいほど、精製しやすく、入手しやすい傾向がある。

[0142] 構造の一部に5員環構造又は6員環構造を1つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物としては、具体的には、下記一般式（I）又は（II）で表される

脂環式ジヒドロキシ化合物が挙げられる。



(但し、式(1)、式(11)中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数4～炭素数30のシクロアルキル構造を含む二価の基を表す。)

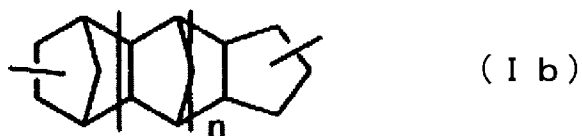
[0143] 前記一般式(1)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるシクロヘキサンジメタノール(以下、「CHDM」と呼称する場合がある。)としては、一般式(1)において、 R^5 が下記一般式(1a)(式中、 R^7 は水素原子、又は、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数12のアルキル基を表す。)で示される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

[0144] [化26]



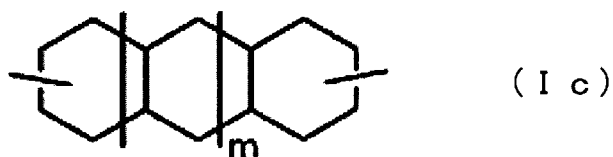
[0145] 前記一般式(1)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるトリシクロデカンジメタノール(以下、「TCDDM」と呼称する場合がある。)、ペントシクロペンタデカンジメタノールとしては、一般式(1)において、 R^5 が下記一般式(1b)(式中、 n は0又は1を表す。)で表される種々の異性体を包含する。

[0146] [化27]



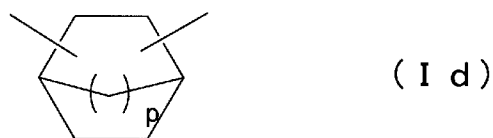
[0147] 前記一般式 (1) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるデカリンジメタノール又は、トリシクロテトラデカンジメタノールとしては、一般式 (1) において、 R^5 が下記一般式 (1c) (式中、 m は 0、又は 1 を表す。) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、2, 6-デカリンジメタノール、1, 5-デカリンジメタノール、2, 3-デカリンジメタノール等が挙げられる。

[0148] [化28]



[0149] また、前記一般式 (1) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるノルボルナンジメタノールとしては、一般式 (1) において、 R^5 が下記一般式 (1d) (式中、 p は 1、又は 2 を表す。) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、 $p = 1$ のとき、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジメタノール (2, 3-ノルボルナンジメタノール)、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 5-ジメタノール等が挙げられる。

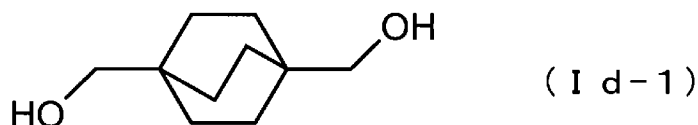
[0150] [化29]



[0151] $p = 2$ のとき、脂環式ジヒドロキシ化合物であるビスクロオクタンジメタノールとしては、一般式 (1) において、 R^5 が下記一般式 (1d) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、下記式 (1d-1) で表されるビスクロ [2, 2, 2] オクタン-1, 4-ジメタノール (以下、「BODM」と呼称する場合がある。) 等が挙げられる。

[0152]

[化30]



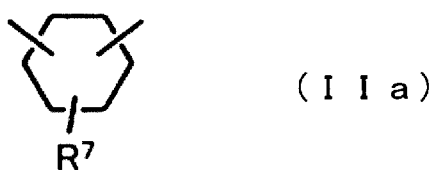
[0153] 一般式 (I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるアダマンタンジメタノール（以下、「ADDM」と呼称する場合がある。）としては、一般式 (I) において、 R^5 が下記一般式 (I e) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、トリシクロ [3 , 3 , 1 , 1^{3,7}] - 1 , 3 - ジメタノール、トリシクロ [3 , 3 , 1 , 1^{3,7}] - 2 , 2 - ジメタノール等が挙げられる。

[0154] [化31]



[0155] また、前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるシクロヘキサンジオールは、一般式 (I I) において、 R^6 が下記一般式 (I I a) （式中、 R^7 は水素原子、置換又は無置換の炭素数 1 ～炭素数 12 のアルキル基を表す。）で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、1 , 2 - シクロヘキサンジオール、1 , 3 - シクロヘキサンジオール、1 , 4 - シクロヘキサンジオール、2 - メチル - 1 , 4 - シクロヘキサンジオール等が挙げられる。

[0156] [化32]



[0157] 前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるトリシク

ロデカンジオール、ペンタシクロペンタデカンジオールとしては、一般式 (I I) において、R⁶が下記一般式 (I I b) (式中、nは0又は1を表す。) で表される種々の異性体を包含する。

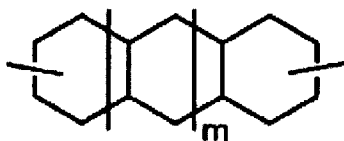
[0158] [化33]



(I I b)

[0159] 前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるデカリンジオール又は、トリシクロテトラデカンジオールとしては、一般式 (I I) において、R⁶が下記一般式 (I I c) (式中、mは0、又は1を表す。) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、2, 6-デカリンジオール、1, 5-デカリンジオール、2, 3-デカリンジオール等が用いられる。

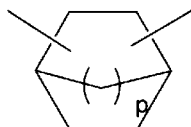
[0160] [化34]



(I I c)

[0161] 前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるノルボルナンジオールとしては、一般式 (I I) において、R⁶が下記一般式 (I I d) (式中、pは1、又は2を表す。) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、P=1のとき、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 3-ジオール (2, 3-ノルボルナンジオール)、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 5-ジオール等が用いられる。

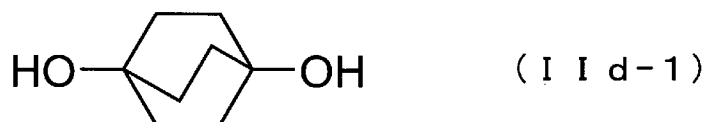
[0162] [化35]



(I I d)

[0163] 式 (I I d) において、 $p = 2$ のとき一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるビスクロオクタンジオールとしては、一般式 (I I) において、 R^6 が下記一般式 (I I d) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、下記式 (I I d-1) で表されるビスクロ [2, 2, 2] オクタン-1, 4-ジオール等が挙げられる。

[0164] [化36]



[0165] 前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるアダマントジオールとしては、一般式 (I I) において、 R^6 が下記一般式 (I I e) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては具体的には、トリシクロ [3, 3, 1, 1^{3,7}] -1, 3-ジオール、トリシクロ [3, 3, 1, 1^{3,7}] -2, 2-ジオール等が挙げられる。

[0166] [化37]

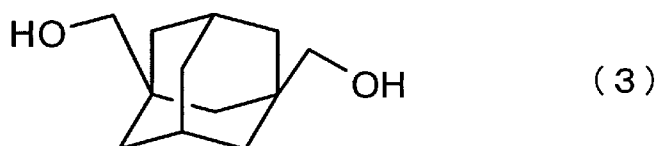


[0167] 尚、前記例示化合物は、使用し得る脂環式ジヒドロキシ化合物の一例であって、何らこれらに限定されるものではない。これらの脂環式ジヒドロキシ化合物は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。2種以上の脂環式ジヒドロキシ化合物を併用する場合には、共重合ポリカーボネート樹脂は、それぞれの脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を有するものとなる。この場合には、それぞれの脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を総称して構成単位 (A) と呼称する。

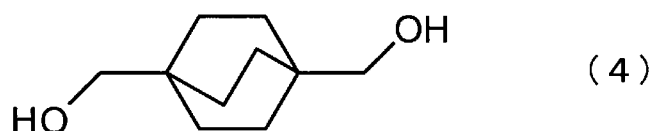
[0168] 上述の構造の一部に5員環構造又は6員環構造を1つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物のうち、分子骨格がより剛直であり、共重合ポリカーボネー

ト樹脂の耐熱性、形状保持性、成形性がより向上するという観点からは、構造の一部に5員環構造又は6員環構造を合計2つ以上含む化合物であることが好ましい。この場合において、複数の環は縮合環であってもスピロ環であってもよい。このような化合物の好ましい具体例としては、下記式(3)で表されるADDM、下記式(4)で表されるBODM、下記式(5)で表されるTCDDMが挙げられる。

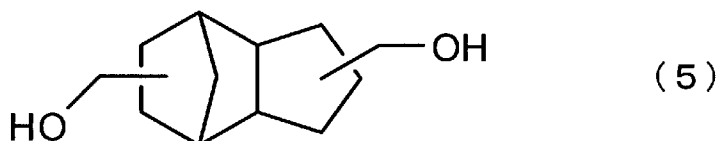
[0169] [化38]



[0170] [化39]

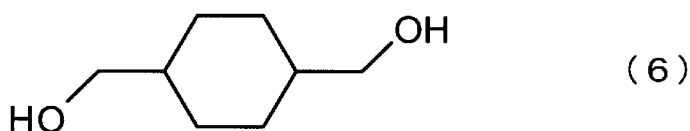


[0171] [化40]



[0172] 上述の構造の一部に5員環構造又は6員環構造を1つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物のうち、入手が容易という観点からは、下記式(6)で表されるCHDM、TCDDM、BODM、及びADDMからなる群より選ばれる1種以上の化合物であることが好ましい。

[0173] [化41]



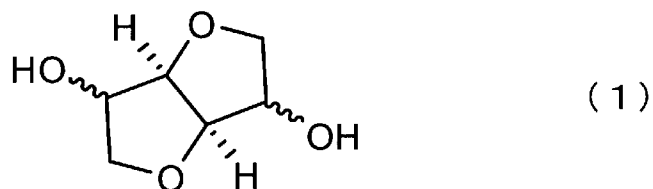
[0174] 上述の構造の一部に5員環構造又は6員環構造を1つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物のうち、ポリカーボネートに耐熱性が付与できるという観点からは、TCDDM、BODM、及びADDMMからなる群より選ばれる1種以上の化合物であることが好ましく、耐熱性に加えて結晶性を付与できるという観点から、BODM及び／又はADDMMであることがより好ましい。

[0175] 複素脂環式ジヒドロキシ化合物の有するヘテロ原子は、例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子などが挙げられる。低吸水性、着色防止性、耐光性という観点から、ヘテロ原子は、酸素原子及び／又は硫黄原子であることが好ましい。着色防止性、耐光性という観点から、ヘテロ原子は酸素原子であることがより好ましい。

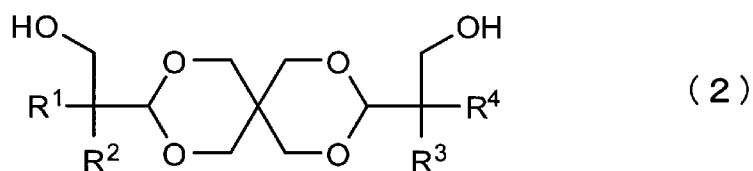
[0176] 複素脂環式ジヒドロキシ化合物としては、特に限定されないが、例えば、環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物、環状チオエーテル構造を有するジヒドロキシ化合物等が挙げられる。複素脂環式ジヒドロキシ化合物は、環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物であることが、着色防止、酸性物質の生成防止の観点から好ましい。

[0177] 環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物の具体例としては、下記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物、下記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物が挙げられる。

[0178] [化42]



[0179] [化43]



- [0180] 前記式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基である。
- [0181] 前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物としては、立体異性体の関係にあるイソソルビド、イソマンニド、イソイデットが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのジヒドロキシ化合物の中でも、植物由来の資源として豊富に存在し、容易に入手可能な種々のデンプンから製造されるソルビトールを脱水縮合して得られるイソソルビドが、入手及び製造のし易さ、耐光性、光学特性、成形性、耐熱性、カーボンニュートラルの面から最も好ましい。
- [0182] 前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物としては、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5. 5)ウンデカン(慣用名:スピログリコール)、3, 9-ビス(1, 1-ジエチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5. 5)ウンデカン、3, 9-ビス(1, 1-ジプロピル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5. 5)ウンデカン、ジオキサングルコールなどが挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。入手が容易で、樹脂のガラス転移温度が高くなるという観点から、スピログリコールが好ましい。
- [0183] 環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物のうち、分子骨格がより剛直であり、共重合ポリカーボネート樹脂の耐熱性、成形性がより向上するという観点からは、構造の一部に5員環構造又は6員環構造を合計2つ以上含む化合物であることが好ましい。この場合において、複数の環は縮合環であってもスピロ環であってもよい。このような化合物の好ましい例としては、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物及び前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物が挙げられる。
- [0184] 共重合ポリカーボネート樹脂の耐熱性、成形性が向上し、かつ原料の入手が容易であるという観点から、環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化

物は、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物及び／又は前記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物であることがより好ましい。

[0185] 共重合ポリカーボネート樹脂の耐熱性、形状保持性、成形性が向上されるという観点から、前記構成単位（Ａ）は、構造の一部に５員環構造又は６員環構造を１つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位及び／又は環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物に由来する構成単位であることが好ましく、構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位及び／又は構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物に由来する構成単位であることがより好ましい。同様の観点から、構成単位（Ａ）は、CHDM、TCDDM、BODM、ADDM、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物及び前記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる１種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位であることが好ましく、構成単位（Ａ）は、TCDDM、BODM、ADDM、前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物及び前記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる１種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位であることがより好ましい。

[0186] 構成単位（Ａ）が、構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含む場合においては、構成単位（Ａ）は、さらに、構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物及び構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物とは異なる、脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は複素脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含むことができる。構成単位（Ａ）が、構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は構造の一部に５員環構造又は６員環構造を合計２つ以上含む環状エーテル構造を有するジヒ

ドロキシ化合物に由来する構成単位を含む場合、さらに構造中に5員環構造又は6員環構造を1つのみ含む脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を有することが好ましい。この場合には、共重合ポリカーボネート樹脂の蓄熱性をより向上させることができる場合がある。構造中に5員環構造又は6員環構造を1つのみ含む脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位の好ましい具体例としては、上述のCHDMに由来する構成単位が挙げられる。

[0187] 共重合ポリカーボネート樹脂の蓄熱性、耐熱性、形状保持性、成形性がよりバランスよく優れ、かつ原料の入手が容易であるという観点からは、構成単位(A)は、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位のみからなるか、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と、TCDDM及び／又はCHDMに由来する構成単位とからなることが特に好ましい。蓄熱性がさらに向上するという観点から、構成単位(A)が、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位のみからなるか、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位及びCHDMに由来する構成単位からなることが最も好ましい。

[0188] 共重合ポリカーボネート樹脂の蓄熱性、耐熱性がより優れるという観点からは、構成単位(A)は、前記ADDMに由来する構成単位のみからなるか、前記ADDMに由来する構成単位とTCDDM及び／又はCHDMに由来する構成単位とからなることが特に好ましい。蓄熱性がさらに向上するという観点から、構成単位(A)が、ADDMに由来する構成単位のみからなるか、前記ADDMに由来する構成単位及びCHDMに由来する構成単位からなることが最も好ましい。

[0189] 共重合ポリカーボネート樹脂の蓄熱性、耐熱性がより優れるという観点からは、構成単位(A)は、前記BODMに由来する構成単位のみからなるか、前記BODMに由来する構成単位とTCDDM及び／又はCHDMに由来する構成単位とからなることが特に好ましい。蓄熱性がさらに向上するという観点から、構成単位(A)が、BODMに由来する構成単位のみからなる

か、前記BODMに由来する構成単位及びCHDMに由来する構成単位からなることが最も好ましい。

[0190] 共重合ポリカーボネート樹脂の蓄熱性、耐熱性、形状保持性がより優れるという観点、原料の入手が容易という観点からは、構成単位(A)は、前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位のみからなるか、前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位とTCDDM及び／又はCHDMに由来する構成単位とからなることが特に好ましい。蓄熱性がさらに向上するという観点から、構成単位(A)が、前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位のみからなるか、前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位及びCHDMに由来する構成単位からなることが最も好ましい。

[0191] ポリカーボネート樹脂の全重量に対する構成単位(A)の重量比率は特に限定されないが、好ましくは5重量%以上、75重量%以下である。構成単位(A)の重量比率の下限は、15重量%がより好ましく、20重量%がさらに好ましく、30重量%が特に好ましい。一方、上限は、70重量%がより好ましく、60重量%がさらに好ましく、45重量%が特に好ましい。構成単位(A)の重量比率が前記範囲内であると、蓄熱性、耐熱性、成形保持性がよりバランスよく優れる。尚、本明細書において、共重合ポリカーボネート樹脂中のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位(例えば、構成単位(A)、後述の構成単位(B)等)の重量比率は、連結基であるカルボニル基を1つ含んだ構成単位、すなわち繰り返し構成単位についてのものとする。

[0192] ・構成単位(B)

共重合ポリカーボネート樹脂は、数平均分子量1500以上20000以下のポリテトラメチレングリコール(PTMG)に由来する構成単位(B)を有する。

構成単位(B)を形成するジヒドロキシ化合物としては、数平均分子量1500以上20000以下のPTMGが用いられる。

共重合ポリカーボネート樹脂が、数平均分子量1500以上20000の

P T M Gに由来する構成単位を有することによって、共重合ポリカーボネート樹脂が大きな融解エンタルピーを有し、蓄熱性に優れる。また、融解ピーク温度を実用的な温度範囲内にすることができる。

[0193] P T M Gの数平均分子量は、2 0 0 0以上がより好ましく、2 5 0 0以上がさらに好ましく、3 5 0 0以上が特に好ましい。また、P T M Gの数平均分子量は、2 0 0 0 0以下がより好ましく、1 5 0 0 0以下がさらに好ましく、1 0 0 0 0以下が特に好ましく、7 0 0 0以下が最も好ましい。P T M Gの数平均分子量が前記範囲内であると、結晶性が高くなり融解エンタルピーがより大きくなるため、より蓄熱性に優れる。

[0194] P T M Gの数平均分子量は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー（G P C）により測定する方法、末端基の水酸基価から求める方法などにより算出することができる。また、共重合ポリカーボネート樹脂中の構成単位（B）を構成するP T M Gの数平均分子量は、例えば、 ^1H 又は ^{13}C -NMRスペクトルにおける構成単位（B）の主鎖シグナルと構成単位（B）の末端部シグナルとの面積比から算出できる。

[0195] P T M Gは、市販品を入手して用いることができる。また、例えば特開2 0 0 4 - 1 6 1 8 9 3号公報の実施例1に記載の方法により製造することができる。

[0196] 共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する構成単位（B）の重量比率は特に限定されないが、好ましくは2 5重量%以上、9 9重量%以下である。構成単位（B）の重量比率の下限は、3 0重量%がより好ましく、5 0重量%がさらに好ましく、6 5重量%が特に好ましい。一方、上限は、9 5重量%がより好ましく、9 0重量%がさらに好ましく、8 5重量%が特に好ましく、8 0重量%が最も好ましい。前記下限以上であると、結晶性が高くなり融解エンタルピーが大きくなるため、蓄熱性がより向上する。前記上限以下であると、耐熱性と形状保持性がよりバランス良く優れたものとなる。

[0197] 共重合ポリカーボネート樹脂は上述の構成単位（A）と構成単位（B）以外の構成単位を含有してもよい。以下、構成単位（A）と構成単位（B）以

外の構成単位を「構成単位（C）」と称する場合がある。構成単位（C）を形成するジヒドロキシ化合物は、上述の構成単位（A）を形成するジヒドロキシ化合物及び構成単位（B）を形成するジヒドロキシ化合物を含まない。構成単位（C）を構成するジヒドロキシ化合物の例としては、非環状脂肪族ジヒドロキシ化合物、非環状エーテル含有ジヒドロキシ化合物、前記（2）で表されるジヒドロキシ化合物以外のアセタール含有ジヒドロキシ化合物が挙げられる。また、構成単位（C）を形成する化合物として、分子中にヒドロキシ基を3個以上含むヒドロキシ化合物を用いてもよい。尚、ジエステル化合物に由来する構成単位を部分的に組み込んだポリカーボネート樹脂はポリエステルカーボネート樹脂と称される。本明細書において、ポリカーボネート樹脂とはポリエステルカーボネート樹脂を包含するものとする。

[0198] 非環状脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、以下のジヒドロキシ化合物が挙げられる。エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ヘプタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ペプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等の直鎖脂肪族ジヒドロキシ化合物；1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール等の分岐鎖を有する脂肪族ジヒドロキシ化合物。

[0199] 非環状エーテル含有ジヒドロキシ化合物としては、オキシアルキレングリコール類が挙げられる。オキシアルキレングリコール類としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等を用いることができる。

[0200] ジエステル化合物としては、例えば、以下に示すジカルボン酸等が挙げられる。テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4, 4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,

4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；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、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸。尚、これらのジカルボン酸成分はジカルボン酸そのものとしてポリエステルカーボネート樹脂の原料とすることができるが、製造法に応じて、メチルエステル体、フェニルエステル体等のジカルボン酸エステルや、ジカルボン酸ハライド等のジカルボン酸誘導体を原料とすることもできる。

[0201] 分子中にヒドロキシ基を3個以上含むヒドロキシ化合物としては、例えば、以下のヒドロキシ化合物が挙げられる。グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミンなどの水酸基を3個有する多価アルコール；ペンタエリスリトール、ジグリセリン、キシロース、ソルビタンなどの水酸基を4個有する多価アルコール；キシリトール、トリグリセリン、ブドウ糖、果糖などの水酸基を5個有する多価アルコール；ソルビトール、マルビトール、テトラグリセリン、イノシトールなどの水酸基を6個有する多価アルコール；水酸基を6個をこえて有するポリグリセリン、ショ糖、トレハロース、ラクトースなどの二糖類；マルトトリオースなどの三糖類などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、トリメチロールプロパン、グリセリンが好適に用いられる。

[0202] ポリカーボネート樹脂に構成単位（C）を導入する場合、構成単位（C）の含有量は比較的少量とし、蓄熱性を向上させる等の目的に用いることが好ましい。前記の構成単位（C）の中でも、融解エンタルピーをより向上させるという観点からは、炭素数6以上30以下の直鎖脂肪族ジヒドロキシ化合物が好ましい。このような直鎖脂肪族ジヒドロキシ化合物により形成される構成単位が結晶化し、樹脂の融解エンタルピーをより向上させることができる可能性がある。同様の観点から、炭素数8以上20以下の直鎖脂肪族ジ

ヒドロキシ化合物であることがより好ましい。

[0203] ポリカーボネート樹脂が前記構成単位（C）を含む場合において、ポリカーボネート樹脂の全重量に対する構成単位（C）の重量比率は、1重量%以上が好ましく、3重量%以上がより好ましい。また、10重量%以下が好ましく、7重量%以下がより好ましい。前記範囲内であると、蓄熱性と形状保持性がよりバランス良く優れる。

[0204] ポリカーボネート樹脂が、前記構成単位（C）として分子中にヒドロキシ基を3個以上含むヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含む場合において、ポリカーボネート樹脂の全重量に対する分子中にヒドロキシ基を3個以上含むヒドロキシ化合物に由来する構成単位の重量比率は、0.1重量%以上が好ましく、0.3重量%以上がより好ましい。また、3重量%以下が好ましく、1重量%以下がより好ましい。前記範囲内であると、蓄熱性と形状保持性がよりバランス良くに優れる。

[0205] [共重合ポリカーボネート樹脂の製造方法]

第4の態様の共重合ポリカーボネート樹脂の製造方法について説明するが、第1～第3の態様についても同様である。

共重合ポリカーボネート樹脂は、少なくとも前記構成単位（A）を形成するジヒドロキシ化合物、前記構成単位（B）を形成するジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルを原料とするエステル交換反応により重縮合させる工程により合成できる。より詳細には、重縮合と共に、エステル交換反応において副生するモノヒドロキシ化合物等を系外に除去することによって得ることができる。

[0206] 該工程において、構成単位（A）を形成するジヒドロキシ化合物及び構成単位（B）を形成するジヒドロキシ化合物としては上述と同様である。

[0207] エステル交換反応は、エステル交換反応触媒（以下、エステル交換反応触媒を「重合触媒」と称する）の存在下で進行する。重合触媒の種類は、エステル交換反応の反応速度、及び得られるポリカーボネート樹脂の品質に非常に大きな影響を与え得る。

[0208] 重合触媒としては、得られるポリカーボネート樹脂の透明性、色調、耐熱性、耐候性、及び機械的特性を満足させ得るものであれば特に制限はない。重合触媒としては例えば、長周期型周期表における第Ⅰ族、又は第Ⅱ族（以下、単に「Ⅰ族」、「Ⅱ族」と表記する。）の金属化合物、並びに塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物等の塩基性化合物を使用することができ、中でもⅠ族金属化合物及び／又はⅡ族金属化合物が好ましい。

[0209] Ⅰ族金属化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。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、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、炭酸水素セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸セシウム、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、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素セシウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素カリウム、フェニル化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素セシウム、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、安息香酸セシウム、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、リン酸水素2セシウム、フェニルリン酸2ナトリウム、フェニルリン酸2カリウム、フェニルリン酸2リチウム、フェニルリン酸2セシウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムのアルコレート、フェノレート、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2リチウム塩及び2セシウム塩等。Ⅰ族金属化合物としては、重合活性と得られるポリカーボネート樹脂の色調の観点から、リチウム化合物が好ましい。

[0210] Ⅱ族金属化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。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及びステアリン酸ストロンチウム等。2族金属化合物としては、マグネシウム化合物、カルシウム化合物又はバリウム化合物が好ましく、重合活性と得られるポリカーボネート樹脂の色調の観点から、マグネシウム化合物及び／又はカルシウム化合物が更に好ましく、カルシウム化合物が最も好ましい。

[0211] 尚、前記の1族金属化合物及び／又は2族金属化合物と共に補助的に、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物等の塩基性化合物を併用することも可能であるが、1族金属化合物及び／又は2族金属化合物のみを使用することがさらに好ましい。得られるポリカーボネート樹脂の色調の観点から、2族金属化合物のみであることが最も好ましい。

[0212] 前記重合触媒の使用量は、反応に使用した全ジヒドロキシ化合物1m o l当たり1 μ m o l以上が好ましく、5 μ m o l以上がさらに好ましく、25 μ m o l以上が特に好ましい。また、重合触媒の使用量は、反応に使用した全ジヒドロキシ化合物1m o l当たり500 μ m o l以下が好ましく、300 μ m o l以下がさらに好ましく、100 μ m o l以下が特に好ましい。

[0213] 重合触媒の使用量を上述の範囲に調整することにより、重合速度を高めることができるため、重合温度を必ずしも高くすることなく、所望の分子量のポリカーボネート樹脂を得ることが可能になるため、ポリカーボネート樹脂の色調の悪化を抑制することができる。また、未反応の原料が重合途中で揮発してジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルモール比率が崩れてしまうことを防止することができるため、所望の分子量と共重合比率の樹脂をより確実に得ることができる。さらに、副反応の併発を抑制することができるため、ポリカーボネート樹脂の色調の悪化又は成形加工時の着色をより一層防止することができる。

[0214] 1族金属の中でもナトリウム、カリウム、セシウムがポリカーボネート樹

脂の色調へ与える悪影響や、鉄がポリカーボネート樹脂の色調へ与える悪影響を考慮すると、ポリカーボネート樹脂中のナトリウム、カリウム、セシウム、及び鉄の合計含有量は、1重量ppm以下であることが好ましい。この場合には、ポリカーボネート樹脂の色調の悪化をより一層防止することができ、ポリカーボネート樹脂の色調をより一層良好なものにすることができる。同様の観点から、ポリカーボネート樹脂中のナトリウム、カリウム、セシウム、及び鉄の合計含有量は、0.5重量ppm以下であることがより好ましい。尚、これらの金属は使用する触媒からのみではなく、原料や反応装置から混入する場合がある。出所にかかわらず、ポリカーボネート樹脂中のこれらの金属の化合物の合計量は、ナトリウム、カリウム、セシウム及び鉄の合計の含有量として、上述の範囲にすることが好ましい。

[0215] 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方法は、上述の触媒存在下、複数の反応器を用いて多段階で実施される。反応の形式は、バッチ式、連続式、あるいはバッチ式と連続式の組み合わせの方法があるが、より少ない熱履歴でポリカーボネート樹脂が得られ、生産性にも優れている連続式を採用することが好ましい。

[0216] 重合速度の制御や得られるポリカーボネート樹脂の品質の観点からは、反応段階に応じてジャケット温度と内温、反応系内の圧力を適切に選択することが重要である。具体的には、重縮合反応の反応初期においては相対的に低温、低真空でプレポリマーを得、反応後期においては相対的に高温、高真空で所定の値まで分子量を上昇させることが好ましい。この場合には、未反応のモノマーの留出を抑制し、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのモル比率を所望の比率に調整し易くなる。その結果、重合速度の低下を抑制することができる。また、所望の分子量や末端基を持つポリマーをより確実に得ることが可能になる。

[0217] 重縮合反応の温度を調整することにより、生産性の向上や製品への熱履歴の増大の回避が可能になる。さらに、モノマーの揮散、及びポリカーボネート樹脂の分解や着色をより一層防止することが可能になる。具体的には、第

1 段目の反応における反応条件としては、以下の条件を採用することができる。即ち、重合反応器の内温の最高温度は、通常 160～230℃、好ましくは 170～220℃、更に好ましくは 180～210℃の範囲で設定する。また、重合反応器の圧力（以下、圧力とは絶対圧力を表す）は、通常 1～110 kPa、好ましくは 5～50 kPa、さらに好ましくは 7～30 kPa の範囲で設定する。また、反応時間は、通常 0.1～10 時間、好ましくは 1～5 時間の範囲で設定する。第 1 段目の反応は、発生するモノヒドロキシ化合物を反応系外へ留去しながら実施されることが好ましい。

[0218] 第 2 段目以降は、反応系の圧力を第 1 段目の圧力から徐々に下げ、引き続き発生するモノヒドロキシ化合物を反応系外へ除きながら、最終的には反応系の圧力（絶対圧力）を 1 kPa 以下にすることが好ましい。また、重合反応器の内温の最高温度は、通常 200～260℃、好ましくは 210～250℃、特に好ましくは 215～240℃の範囲で設定する。また、反応時間は、通常 0.1～10 時間、好ましくは 0.5～5 時間、特に好ましくは 1～3 時間の範囲で設定する。

[0219] 攪拌動力などを指標に用いて、所定の熔融粘度（分子量）に到達したことを確認したら、反応器に窒素を導入して圧力を常圧に戻す、または反応器から熔融樹脂を抜き出すことで重合反応を停止する。熔融状態の樹脂をダイスヘッドからストランドの形態で吐出し、冷却固化させ、回転式カッター等でペレット化される。必要に応じて、ペレット化する前に押出脱揮、押出混練、押出濾過の工程を加えてもよい。この工程で添加剤を樹脂に混ぜ合わせたり、真空ベントで低分子量成分を脱揮したり、ポリマーフィルターを用いて異物を除去する。尚、後述する実施例では室温で固化しない樹脂もあり、その場合は、重合反応後の熔融樹脂を塊の状態で抜き出し、成形や評価に用いる際に、樹脂をペレット状に切り出して使用した。

[0220] [共重合ポリカーボネート樹脂の物性]

ポリカーボネート樹脂は、上述の通り示差走査熱量測定によって -30℃ 以上 80℃ 以下の温度範囲内に観測される融解エンタルピーが 20 J/g 以

上である限り、その物性について特段の限定はないが、以下の物性を満たすものが好ましい。

[0221] ・還元粘度

ポリカーボネート樹脂の分子量は、還元粘度で表すことができ、還元粘度が高いほど分子量が大きいことを示す。還元粘度は、通常 0.30 dL/g 以上であり、 0.40 dL/g 以上が好ましい。この場合には、蓄熱材料の形状保持性をより向上させることができる。一方、還元粘度は、通常 2.0 dL/g 以下であり、 1.50 dL/g 以下がより好ましく、 1.00 dL/g 以下が更に好ましい。これらの場合には、成形時の流動性を維持しながら、成形体の強度を向上させることができ、生産性や成形性をより向上させることができる。

[0222] 共重合ポリカーボネート樹脂の還元粘度は、次のようにして測定される。

まず、溶媒を用いてポリカーボネート樹脂を溶解させ濃度 1.00 g/dL のポリカーボネート溶液を作製する。溶媒としては、フェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンとの混合溶媒を用いる。フェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンとの混合比は、質量比で1 : 1である。ウベローデ粘度計により温度 $30.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の条件下で測定した値を使用する。還元粘度の測定方法の詳細は実施例において説明する。

[0223] ・ガラス転移温度 (T_g)

共重合ポリカーボネート樹脂が、ガラス転移温度 (T_g) を有する場合、形状保持性、耐熱性がより向上するという観点から、 T_g は、好ましくは 100°C 以上、より好ましくは 120°C 以上である。また、実現が困難であるという観点から、 T_g は、 300°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 200°C 以下である。前記範囲内であることで、樹脂の耐熱性がより優れる。

[0224] ガラス転移温度は、JIS K 7121-1987に規定される方法に準拠して測定される。より具体的には、示差走査熱量計（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製EXSTAR 6220）を用いて測定を行い、測定条件

としては、窒素雰囲気下、ポリカーボネート試料約10mgを封入したアルミニウム製サンプルパンを、 -120°C まで冷却したのち、 -120°C から昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 200°C まで昇温した。さらに降温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で -120°C まで冷却した。その後再度昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温した。2回目の昇温で得られたDSCデータより、補外ガラス転移開始温度を決定することができ、低温側のベースラインと高温側のベースラインを延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる温度から、中間点ガラス転移開始温度を求める。この中間点ガラス転移開始温度をガラス転移温度 T_g として扱う。

ガラス転移温度 T_g が 200°C より高い場合は測定の上限温度を例えば、 300°C に変更して他の条件（例えば、開始温度、昇温速度、降温速度、保持時間）を同じ条件として測定する。

[0225] 共重合ポリカーボネートのガラス転移温度は、例えば、構成単位（A）と構成単位（B）の共重合組成によって調節することが可能である。

[0226] ・融解ピーク温度（ T_m ）

本明細書において、融解ピーク温度（ T_m ）とは、上述のガラス転移温度の場合と同様の方法で示差走査熱量測定により測定される融解曲線を、JIS K 7121-1987に準拠した方法により解析して得られる融解ピークの頂点の温度である。本明細書において、 -30°C 以上 80°C 以下の温度範囲の部分をJIS K 7121-1987に準拠した方法により解析して得られる融解ピーク温度を $T_m(L)$ 、 160°C 以上 280°C 以下の温度範囲の部分を同様に解析して得られる融解ピーク温度を $T_m(H)$ と定義する。

共重合ポリカーボネート樹脂は、通常 $T_m(L)$ を有するが、 $T_m(L)$ と $T_m(H)$ の両方を有していてもよい。前者は主にPTMGに由来する構成単位とカルボニル基からなる繰り返し構成単位に由来する融解ピーク温度であり、後者は主にPTMG以外のジヒドロキシ化合物（具体的には、脂環

式ジヒドロキシ化合物、複素脂環式ジヒドロキシ化合物等）に由来する構成単位とカルボニル基からなる繰返し構成単位に由来する融解ピーク温度であると推測される。また、 $T_m(L)$ 、 $T_m(H)$ それぞれにおいて、複数の融解ピーク温度を有していてもよい。

[0227] 共重合ポリカーボネート樹脂の $T_m(L)$ は、共重合ポリカーボネート樹脂を含む蓄熱材料の蓄熱性能がより良好であるように、好ましくは 10°C 以上 50°C 以下である。共重合ポリカーボネート樹脂の $T_m(L)$ の下限は、より好ましくは 15°C 、さらに好ましくは 20°C である。一方、上限は、より好ましくは 45°C 、さらに好ましくは 40°C である。 $T_m(L)$ が前記範囲であることで、室温付近での蓄熱性能がより向上し、蓄熱材料としての実用性により優れる。

[0228] 共重合ポリカーボネート樹脂が、前記 $T_m(H)$ を有する場合、形状保持性、成形性、加工性、耐熱性がより向上するという観点から、 $T_m(H)$ は 150°C 以上、 350°C 以下が好ましい。より好ましくは 200°C 以上、 300°C 以下である。前記範囲であることで、形状保持性、成形性、加工性、耐熱性がより優れる。

[0229] [共重合ポリカーボネート樹脂の用途]

共重合ポリカーボネート樹脂は、蓄熱性、耐熱性、成形性、形状保持性等に優れることから、蓄熱材料として好適に用いることができる。第1～第3の態様についても同様である。

[0230] [ポリカーボネート樹脂組成物]

共重合ポリカーボネート樹脂は、効果を損なわない範囲で、各種添加剤を含有することができる。添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、フィラーなどの充填剤、中和剤、滑剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、分散剤、着色剤、難燃剤、帯電防止剤、導電性付与剤、架橋剤、架橋助剤、金属不活性化剤、分子量調整剤、防菌剤、防黴材、蛍光増白剤、有機拡散剤や無機拡散剤等の光拡散剤等が挙げられる。

[0231] また、共重合ポリカーボネート樹脂は、効果を損なわない範囲で、前記共

重合ポリカーボネート樹脂とは異なる他の樹脂とブレンドすることができる。他の樹脂としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエステルカーボネート、芳香族系ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ABS、PMMA、PET等が挙げられる。形状保持性を向上できるという観点からは、前述の共重合ポリカーボネート樹脂と、この共重合ポリカーボネート樹脂とは異なる他の樹脂とブレンドすることが好ましい。

[0232] [ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法]

ポリカーボネート樹脂組成物は、例えば、樹脂組成物を構成する上述の各成分を機械的に溶融混練する方法によって製造することができる。溶融混練機としては、例えば単軸押出機、二軸押出機、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダーブレンダー、ロールミル等を用いることができる。混練に際しては、各成分を一括して混練しても、また任意の成分を混練した後、他の残りの成分を添加して混練する多段分割混練法を用いてもよい。中でも真空ベントを備えた二軸押出機を用いて、各成分を連続的に投入し、連続的に樹脂組成物を取得する方法が生産性や品質均一性の観点で好ましい。混練温度の下限は、通常150℃、好ましくは180℃、より好ましくは200℃である。混練温度の上限は、通常280℃、好ましくは260℃、より好ましくは250℃、特に好ましくは240℃である。この範囲であると、混練機による加熱や剪断発熱による熱劣化を抑制しつつ、生産性（混練の処理速度）も高められる。

なお、ポリカーボネート樹脂組成物についての記載は、第1～第3の態様についても同様である。

[0233] [V] 第5の態様について

次に、本開示の第5の態様の蓄熱材料について説明する。本開示の第5の態様は、前述の通りであり、共重合ポリカーボネート樹脂（具体的には、第1～第4の態様の共重合ポリカーボネート樹脂）を含む蓄熱材料にある。

[0234] [蓄熱材料]

蓄熱材料は、上述の共重合ポリカーボネート樹脂を含有する限り、特段の限定はないが、上述のポリカーボネート樹脂組成物であることが好ましい。

[0235] [VI] 第6の態様について

次に、本開示の第6の態様の蓄熱成形体について説明する。本開示の第6の態様は、前述の通りであり、蓄熱材料を成形して得られる蓄熱成形体にある。つまり、本開示の第6の態様は、蓄熱材料から構成された蓄熱成形体にある。

[0236] [蓄熱成形体]

蓄熱成形体は、前記蓄熱材料を成形して得られるものであり、具体的には、蓄熱材料をシート状、板状、粒状、ペレット状、管状等の各種の形状に成形して製造される。その際、一般の成形法、例えば、押出成形、射出成形（インサート成形法、二色成形法、サンドイッチ成形法、ガスインジェクション成形法等）、ブロー成形、真空成形、圧空成形、プレス成形等によって成形して作製することができる。具体的には、蓄熱材料の製造時に各成分が混合され熔融状態となったものを、そのまま、あるいは若干冷却して型に流し込み所望のシート状、板状とする方法が挙げられる。また、蓄熱材料は、その流動開始温度より低い温度で固化するので、ブロック状に成形した後、切断してシート状や板状としてもよい。更に、蓄熱材料をフィルム、布、繊維、パーティクルボード等の上に付着や塗布、或いは含浸させてシート状、板状としてもよい。また、ポリエチレン／等の袋にパック詰めにして冷却過程でシート状、板状、棒状とすることもできる。また、押出機を用いてシート状、板状に押出成形してもよい。押出機により棒状、パイプ状に成形したものを裁断して粒状、ペレット状とすることもできる。それぞれの成形方法において、装置および加工条件は特に限定されない。

[0237] 成形体の形状には特に制限はなく、シート、フィルム、板状、粒子状、塊状体、繊維、棒状、多孔体、発泡体等が挙げられ、好ましくはシート、フィルム、板状である。また、成形されたフィルムは一軸あるいは二軸延伸することも可能である。延伸法としては、ロール法、テンター法、チューブラー

法等が挙げられる。さらに、通常工業的に利用されるコロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理、オゾン処理等の表面処理を施すこともできる。

[0238] 押出成形によって成形体を得る場合、蓄熱材料を、十分に溶融する温度に達した押出機に投入し、溶融しながら混練し、各種形状の口金から吐出し、その後空冷または水冷によって冷却し、所望の成形体を得る。押出機としては、単軸押出機と二軸押出機のどちらを用いても良いが、分散性の観点から、二軸押出機を用いることが好ましい。この際、押出機の温度は、 100°C 以上、 200°C 以下であることが好ましく、 110°C 以上、 190°C 以下であることがより好ましく、 120°C 以上、 180°C 以下であることが更に好ましい。押出機の温度がかかる範囲であれば、混練及び押出成形時に蓄熱性成分が揮発するのを抑制することが出来る。

[0239] 射出成形によって成形体を得る場合、蓄熱材料等が十分に溶融する温度に達した押出機に投入し、各種形状の金型に射出して、所望の成形体を得る。この際の成形温度についても、押出成形の場合と同様の範囲が好ましい。

[0240] [蓄熱成形体の用途]

蓄熱成形体の用途は特に限定されないが、蓄熱性能、耐熱性、成形性、形状保持性に優れるため、例えば、保温・保冷性能が直接的または間接的に要求される製品またはその部材として好適に用いることができる。

[0241] 保温・保冷性能が直接的または間接的に要求される製品またはその部材は、例えば、建築材料、家具、インテリア用品、寝具、浴室材料、車輛、空調設備、電化製品、保温容器、食品包装フィルム、衣類、日用品、農業資材、発酵システム、熱電変換システム、熱搬送媒体が挙げられる。

なお、上述の蓄熱材料、蓄熱成形体についての記載は、第1～第3の態様についても同様である。

[0242] [VII] 第7の態様について

次に、本開示の第7の態様の相転移材料について説明する。本開示の第7の態様は、前述の通りであり、分子鎖中にカーボネート結合を有し、示差走査熱量測定によって -30°C 以上 80°C 以下の温度範囲内に観測される融解

エンタルピー ΔH (L) が 20 J/g 以上である高分子から構成された、相転移材料にある。

[0243] 相転移材料（つまり、PCM）は、物質の相変化に伴う潜熱を利用して蓄熱・放熱を行う材料である。本開示の相転移材料は、例えば共重合ポリカーボネート樹脂から構成されている。つまり、高分子が、例えば共重合ポリカーボネート樹脂である。このような相転移材料は、樹脂型相転移材料であり、従来のパラフィン型相転移材料のように固相から液相転移に伴う潜熱ではなく、固相固相転移に伴う潜熱を利用して蓄熱・放熱が行われる。

[0244] 相転移材料を構成する高分子は、示差走査熱量測定によって -30°C 以上 80°C 以下の温度範囲内に観測される融解エンタルピー ΔH (L) が 20 J/g 以上である。これにより、相転移材料は、蓄熱性に優れる。蓄熱性がより向上するという観点から、高分子の融解エンタルピー ΔH (L) は、 30 J/g 以上であることが好ましく、 40 J/g 以上であることがより好ましく、 50 J/g 以上あることが更に好ましく、 55 J/g 以上であることが特に好ましい。実現が困難という観点から、高分子の ΔH (L) は、通常 500 J/g 以下、より好ましくは 200 J/g 以下、特に好ましくは 150 J/g 以下である。

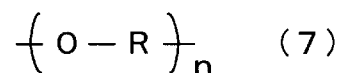
[0245] 高分子が、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有することが好ましい。この場合には、形状保持性や成形加工性がより向上する。

[0246] 相転移材料を構成する高分子の全重量に対する構成単位（B）の重量比率が 20 重量%を超えて 99 重量%以下であることが好ましい。構成単位（B）の重量比率が 20 重量%を超えることにより、相転移材料の結晶性が高くなり融解エンタルピーが大きくなるため、相転移材料は、蓄熱性がより向上する。構成単位（B）の重量比率が 99 重量%以下であることにより、相転移材料は、耐熱性と形状保持性がより向上する。相転移材料の蓄熱性をさら

に向上させる観点から、構成単位（B）の重量比率は、25重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上がさらに好ましく、65重量%以上が特に好ましい。一方、相転移材料の耐熱性と形状保持性をさらに向上させる観点から、構成単位（B）の重量比率は、95重量%以下が好ましく、90重量%以下がより好ましく、85重量%以下が特に好ましい。

[0247] ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が2～3であり、数平均分子量3000以上20000以下であることが好ましい。この場合には、相転移材料は、室温（具体的には、20～35℃）より高い融解ピーク温度（つまり、35℃を超える融解ピーク温度）を示し、高温域（具体的には35℃を超え80℃以下）において優れた蓄熱性を示す。そのため、相転移材料は、高温域（具体的には35℃を超え80℃以下）において蓄熱性能が要求される蓄熱材料として好ましく用いられる。同様の観点から、ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が2～3であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が3500以上15000以下であることがより好ましく、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が2～3であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が4000以上12000以下であることが特に好ましい。

[0248] [化44]



（式（7）において、Rはアルキレン基を表し、nは繰り返し数を表す。）

[0249] また、ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が4～6であり、数平均分子量1500以上20000以下であることが好ましい。この場合には、相転移材料は、室温（具体的には20～35℃）に近い融解ピーク温度を示し、室温

において優れた蓄熱性を示す。そのため、相転移材料は、室温（具体的には 20～35℃）において蓄熱性能が要求される蓄熱材料として好ましく用いられる。同様の観点から、ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 4～6 であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が 2000 以上 15000 以下であることがより好ましく、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 4～6 であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が 2500 以上 10000 以下であることがさらに好ましく、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 4～6 であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が 3500 以上 7000 以下であることが特に好ましい。

[0250] また、ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 7 以上であり、数平均分子量 800 以上 20000 以下であることが好ましい。この場合には、相転移材料は、室温（具体的には、20℃～35℃）より高い融解ピーク温度（つまり、35℃を超える融解ピーク温度）を示し、高温度域（具体的には 35℃を超え 80℃以下）において優れた蓄熱性を示す。そのため、共重合ポリカーボネート樹脂は、高温度域（具体的には 35℃を超え 80℃以下）において蓄熱性能が要求される蓄熱材料として好ましく用いられる。同様の観点から、ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 7 以上 15 以下であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が 800 以上 15000 以下であることがより好ましく、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 8 以上 12 以下であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が 800 以上 10000 以下であることがさらに好ましく、式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 9 以上 10 以下であり、かつポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が 900 以上 8000 以下であることが特に好ましい。

- [0251] 相転移材料のその他の構成については、第1の態様と同様である。また、相転移材料は、蓄熱材料といえるため、その他の構成については、第4の態様における蓄熱材料、蓄熱成形体が参照される。

実施例

- [0252] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。特に記載のない場合、「%」は「重量%」を示す。

- [0253] [評価方法]

ポリカーボネート樹脂組成物及び成形品の物性ないし特性の評価は次の方法により行った。

- [0254] (1) プレスフィルム作成

得られたポリカーボネート樹脂共重合体を乾燥せずに使用した。外側の幅が縦10cm横10cm厚さ0.5mmの金属板（具体的には、SUS板）を1cmの幅を残して内側の幅が縦8cm、横8cmをくりぬいたスペーサーを用意した。このスペーサーを、縦15cm横15cm厚さ1mmの2枚のテフロン（登録商標）フィルムの上に挟み、スペーサーの枠内にペレット約4gをのせて熱プレスを行った。熱プレス温度は、150℃であり、予熱時間は5〜7分であり、成形時の圧力は40MPaで行った。成形時の加圧時間は1分間である。熱プレス後、鏡面板とスペーサーごとシート状の試料を取り出し、水管冷却式プレスで、圧力20MPaで3分間加圧冷却した。厚さ400から500μmフィルムを作製した。

ポリカーボネート樹脂の固化が遅い場合は、そのまま1晩放置して固化したのち、フィルムを得た。

- [0255] (2) ガラス転移温度（ T_g 、単位℃）、融解ピーク温度（ T_m 、単位℃）、融解エンタルピー（ ΔH 、単位J/g）

エスアイアイ・ナノテクノロジー社製の示差走査熱量計「EXSTAR 6220」を用いて測定した。得られたポリカーボネート共重合体を乾燥せずに測定試料として用いた。具体的には窒素雰囲気下、測定試料約10mgを封入したアルミニウム製サンプルパンを、−120℃まで冷却したのち、

約 -120°C から昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 200°C まで昇温した。さらに降温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で -120°C まで冷却した。その後再度昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温した。

2回目の昇温で得られた示差走査熱量測定曲線を測定曲線として解析した。ガラス転移温度と融解ピーク温度の解析はJIS K 7121:1987に準拠して解析した。低温側のベースラインと高温側のベースラインを延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる温度から、中間点ガラス転移開始温度を求める。この中間点ガラス転移開始温度をガラス転移温度 T_g として扱う。融解ピーク温度 T_m は融解ピークの頂点とした。

融解エンタルピーについては、 $\Delta H(L)$ は -30°C 以上 80°C 以下の温度範囲の部分、 $\Delta H(H)$ は 160°C 以上 280°C 以下の温度範囲の部分、をJIS K 7122:1987の方法に従って解析した。

[0256] (3) 還元粘度

溶媒を用いてポリカーボネート樹脂を溶解させ濃度 $1.00\text{ g}/\text{dL}$ のポリカーボネート溶液を作製した。溶媒としては、フェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンとの混合溶媒を用いた。フェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンとの混合比は、質量比で1:1である。混合溶媒への溶解は、 110°C で攪拌しながら、30分かけて行い、冷却後のポリカーボネート溶液を還元粘度の測定に用いた。還元粘度の測定は、中央理化学製のウベローデ粘度計「DT-504型自動粘度計」を用い、温度 $30.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ で行った。溶媒の通過時間 t_0 と溶液の通過時間 t とから、次式(α)により相対粘度 η_{rel} を算出し、相対粘度 η_{rel} から次式(β)より比粘度 η_{sp} (単位: $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s} \cdot \text{c}^{-1}$)を算出した。なお、式(β)中の η_0 は溶媒の粘度である。そして、比粘度 η_{sp} をポリカーボネート溶液の濃度 c (g/dL)で割って、還元粘度 η ($\eta = \eta_{\text{sp}}/c$)を算出した。この値が高いほど、分子量が大きいことを意味する。

$$\eta_{\text{rel}} = t / t_0 \quad \cdots (\alpha)$$

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_{rel} - 1 \quad \cdots (\beta)$$

[0257] (4) 形状保持性評価

(1) で成形したプレスフィルムを 30℃ に 1 日保持して、形状の変化を観察した。プレス成形後のフィルム形状が流動せず、変形しない場合を形状保持性が良好と判断し、「○」と評価した。一方、フィルム形状が流動し変形する場合を「×」と評価した。

[0258] <NMR>

外径 5 mm の NMR 試料管に試料約 30 mg を入れ、重クロロホルム (0.03 v/v % テトラメチルシラン含有) 0.7 ml に溶解した。Bruker 社製「AVANCE III 950」にて、共鳴周波数 950.3 MHz、フリップ角 30°、測定温度 25℃ にて、¹H-NMR を測定した。

[0259] [合成例]

<GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) 測定>

カラム: TSK gel GMHHR-N (東ソー、7.8・300 mm、9 mm) 2 本、

カラムオープン温度: 40℃

移動相: THF 1 mL/min

分析時間: 30 min

検出: RI 検出器

試料: 50 μL 注入

較正法: ポリスチレン換算

較正曲線近似式: 3 次式

[0260] ・合成例 1 <PD MG Mn 1000 製造例>

1, 10-デカンジオール 250 g (1.43 mol) を蒸留管、窒素導入管、熱電対及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに窒素を 0.20 NL/min で供給しながら仕込んだ。攪拌しつつゆっくりと 5.50 g (28.9 mmol) の p トルエンスルホン酸・一水和物を添加した。このフラスコをオイルバス中に浸して加熱し、約 0.5-1 時間でフラスコ内液温を 170

℃に到達させた。フラスコ内液温が170℃になった時点を反応開始とし、以後、液温を168～172℃に保持して13時間反応させた。反応により生成した水は窒素に同伴させて留去した。90℃付近まで放冷された反応液に25gの10wt%水酸化ナトリウム水溶液を注ぎ、110℃で15時間還流加熱し、エステルの加水分解を行った。90℃付近に放冷しイオン交換水を250g注いだ。90℃で約15分攪拌し、1～2時間静置し油層と水層に分離したことを確認したのち、水層を抜出した。水層の電導度を測定し、電導度が0～10 μ S/cmに到達するまで計7回イオン交換水の添加と油水分離を繰り返した。油層を取り出した後、170℃、2時間、5 torrで減圧乾燥して、目的のポリデカメチレンエーテルグリコールを得た。GPCより求めた数平均分子量は1040、質量平均分子量は1810、分子量分布は1.74、NMRより求めた末端オレフィン化率は0.524%、末端エステル化率はNMR検出下限以下であった。

[0261] ・合成例2<PD MG Mn2700製造例>

1,10-デカンジオール250g(1.43mol)を蒸留管、窒素導入管、熱電対及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに窒素を0.20NL/minで供給しながら仕込んだ。攪拌しつつゆっくりと5.50g(28.9mmol)のpトルエンスルホン酸・一水和物を添加した。このフラスコをオイルバス中に浸して加熱し、約1時間でフラスコ内液温を190℃に到達させた。フラスコ内液温が170℃になった時点を反応開始とし、以後、液温を188～192℃に保持して9時間反応させた。反応により生成した水は窒素に同伴させて留去した。90℃付近まで放冷された反応液に250gの1wt%水酸化ナトリウム水溶液を注ぎ、110℃で15時間還流加熱し、エステルの加水分解を行った。90℃付近に放冷しイオン交換水を250g注いだ。90℃で約15分攪拌し、1～2時間静置し油層と水層に分離したことを確認したのち、水層を抜出した。水層の電導度を測定し、電導度が0～10 μ S/cmに到達するまで計7回イオン交換水の添加と油水分離を繰り返した。その後、500mLのエタノールを加えて、60℃で加熱溶解

させて室温まで放冷後に濾過し、未反応の1、10デカンジオールと2～3量体程度の低分子量のポリデカメチレンエーテルグリコールを除去した。得られた固形物は70℃、6時間、真空乾燥させて、目的のポリデカメチレンエーテルグリコールを得た。GPCより求めた数平均分子量は2670、質量平均分子量は3600、分子量分布は1.35、NMRより求めた末端オレフィン化率は1.48%、末端エステル化率はNMR検出下限以下であった。

[0262] ・合成例3<PNMG Mn1000製造例>

1,9-ノナンジオール450g(2.81mol)を蒸留管、窒素導入管、熱電対及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに窒素を0.20NL/minで供給しながら仕込んだ。攪拌しつつゆっくりと9.90g(52.0mmol)のpトルエンスルホン酸・一水和物を添加した。このフラスコをオイルバス中に浸して加熱し、約0.5～1時間でフラスコ内液温を170℃に到達させた。フラスコ内液温が170℃になった時点を反応開始とし、以後、液温を168～172℃に保持して19時間反応させた。反応により生成した水は窒素に同伴させて留去した。90℃付近まで放冷された反応液に45gの10wt%水酸化ナトリウム水溶液を注ぎ、110℃で20時間還流加熱し、エステルの加水分解を行った。90℃付近に放冷しイオン交換水を450g注いだ。80℃で約15分攪拌し、1～2時間静置し油層と水層に分離したことを確認したのち、水層を抜出した。水層の電導度を測定し、電導度が0～10μS/cmに到達するまで計10回イオン交換水の添加と油水分離を繰り返した。油層を取り出した後、150℃、2時間、5torrで減圧乾燥して、目的のポリノナメチレンエーテルグリコールを得た。GPCより求めた数平均分子量は1016、質量平均分子量は1760、分子量分布は1.73、NMRより求めた末端オレフィン化率は0.447%、末端エステル化率はNMR検出下限以下であった。

[0263] ・合成例4<PHMG Mn1000製造例>

1,6-ヘキサジオール450g(3.81mol)を蒸留管、窒素導

入管、熱電対及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに窒素を0.20NL/minで供給しながら仕込んだ。攪拌しつつゆっくりと9.90g(52.0mmol)のpトルエンスルホン酸・一水和物を添加した。このフラスコをオイルバス中に浸して加熱し、約0.5～1時間でフラスコ内液温を170℃に到達させた。フラスコ内液温が170℃になった時点を反応開始とし、以後、液温を168～172℃に保持して23時間反応させた。反応により生成した水や副生物は窒素に同伴させて留去した。90℃付近まで放冷された反応液に45gの10wt%水酸化ナトリウム水溶液を注ぎ、110℃で23時間還流加熱し、エステルの加水分解を行った。55℃付近に放冷しイオン交換水を400g注いだ。55℃で約15分攪拌し、1～2時間静置し油層と水層に分離したことを確認したのち、水層を抜出した。水層の電導度を測定し、電導度が0～10μS/cmに到達するまで計30回イオン交換水の添加と油水分離を繰り返した。さらに50℃付近、ヘキサン1Lで4回分液洗浄した。得られた化合物は130℃、2時間、1torrで減圧乾燥して、目的のポリヘキサメチレンエーテルグリコールを得た。GPCより求めた数平均分子量は1055、質量平均分子量は1690、分子量分布は1.60、NMRより求めた末端オレフィン化率は0.789%、末端エステル化率はNMR検出下限以下であった。

[0264] ・合成例5<PHMG Mn2700製造例>

1,6-ヘキサンジオール450g(3.81mol)を蒸留管、窒素導入管、熱電対及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに窒素を0.20NL/minで供給しながら仕込んだ。攪拌しつつゆっくりと22.25g(116.97mmol)のpトルエンスルホン酸・一水和物を添加した。このフラスコをオイルバス中に浸して加熱し、約0.5～1時間でフラスコ内液温を170℃に到達させた。フラスコ内液温が170℃になった時点を反応開始とし、以後、液温を168～172℃に保持して28時間反応させた。反応により生成した水や副生物は窒素に同伴させて留去した。90℃付近まで放冷された反応液に104gの10wt%水酸化ナトリウム水溶液を注ぎ、1

10℃で78時間還流加熱した。その後、テトラブチルアンモニウムブロミド4.50gを10wt%水酸化ナトリウム水溶液5.58gに溶解させた溶液を注ぎ、110℃で28時間還流加熱し、エステルの加水分解を行った。80℃付近に放冷しイオン交換水を500g注いだ。80℃で約60分攪拌し、15～60分静置し油層と水層に分離したことを確認したのち、水層を抽出した。水層の電導度を測定し、電導度が0～10μS/cmに到達するまで計52回イオン交換水の添加と油水分離を繰り返した。さらに50℃付近でシクロヘキサン604gに溶解させたのち、25℃でヘプタン1384gを加え2時間静置し晶析した。固体を濾別し、80℃、8時間、1 torrで減圧乾燥して目的のポリヘキサメチレンエーテルグリコールを得た。GPCより求めた数平均分子量は2672、質量平均分子量は5123、分子量分布は1.92、NMRより求めた末端オレフィン化率は0.501%、末端エステル化率は0.357%であった。

[0265] [共重合ポリカーボネート樹脂の製造及び評価]

(使用原料)

以下の実施例及び比較例でポリカーボネート共重合体の製造に用いた原料は次の通りである。

- ・DPC：ジフェニルカーボネート 三菱ケミカル社製。
- ・ISB：イソソルビド ロケットフルーレ社製
- ・CHDM：1,4-シクロヘキサジメタノール SKケミカル社製
- ・TCDDM：トリシクロデカンジメタノール オクセア社製
- ・DPC：ジフェニルカーボネート 三菱ケミカル社製
- ・SPG：スピログリコール 三菱ガス化学社製
- ・ADDM：トリシクロ[3, 3, 1, 1^{3,7}]-1,3-ジメタノール、Channel Pharm Ltd製
- ・BODM：ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン-1,4-ジメタノール Ark Pharm, Inc製
- ・酢酸カルシウム一水和物 (Ca(CH₃COO)₂·H₂O)：キシダ化学

社製

・ PEG 4000 (ポリエチレングリコール Mn 4000) : 富士フイルム和光純薬株式会社

・ PTMG 1000 (ポリテトラメチレングリコール Mn 1000) : 三菱ケミカル社製

・ PTMG 3000 (ポリテトラメチレングリコール Mn 3000) : 三菱ケミカル社製

・ PTMG 4000 (ポリテトラメチレングリコール Mn 4000) : 三菱ケミカル社製

・ VELVETOL H2700 (ポリトリメチレングリコール (PO3G) Mn 2700) : Allestra Chemie 社製

・ PDMG 1000 合成例 1 で得たポリデカメチレングリコール Mn 1070

・ PDMG 2700 合成例 2 で得たポリデカメチレングリコール Mn 2700

・ PNMG 1000 合成例 3 で得たポリノナメチレングリコール Mn 1000

・ PHMG 1000 合成例 4 で得たポリヘキサメチレングリコール Mn 1000

・ PHMG 2700 合成例 5 で得たポリヘキサメチレングリコール Mn 2700

・ 1, 10-DD : 1, 10-デカンジオール 東京化成工業社製

・ 1, 12-DD : 1, 12-ドデカンジオール 東京化成工業社製

・ 1, 18-OD : 1, 18-オクタデカンジオール 公知の方法 (たとえば RSC ADVANCES, 3 (15), p. 4927-4934 ; 2013) に従って合成できる。

[0266] 共重合ポリカーボネート樹脂の組成及び評価結果を表 1～表 7 に示す。表 1～表 7 中のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位の重量比率及びモル比

率は、1つのカルボニル基を含む繰り返し構成単位として計算した。

[0267] [実施例1]

PTMG4000 6.26 g (0.0016 mol)、ISB 7.39 g (0.0506 mol)、DPC 11.61 g (0.0542 mol)、及び触媒として酢酸カルシウム一水和物 2.76×10^{-3} g (1.56×10^{-5} mol) を2重量%水溶液として反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、加熱槽温度を150℃に加熱し、必要に応じて攪拌を行い、60分で220℃まで常圧で昇温して原料を溶解させた(DPC/ISB/PTMG4000のモル比=104/97/3)。

反応の第1段目の工程として、220℃を保って、圧力を常圧から13.3 kPaまで40分で減圧した後、13.3 kPaで60分保持し、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。第2段目の工程として、加熱槽温度を240℃まで20分で上昇させ、かつ、30分で圧力を0.200 kPa以下になるように制御しながら、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を反応容器から取り出して、ポリカーボネート共重合体を得た。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.822 dl/g、 T_m (L)は27℃、 ΔH (L)は27 J/gであった。 T_g は156℃であった。 T_m (H)は、観測されず、 ΔH (H)は0であった。得られたポリカーボネートを150℃でプレスをして、プレスフィルムを得た。形状保持性は良好であった。

[0268] [実施例2]

ポリテトラメチレングリコールとしてPTMG3000を用い、DPC/ISB/PTMG3000のモル比=104/95/5とした以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.415 dl/g、 T_m (L)は18℃、 ΔH (L)は25 J/gであった。 T_g は111℃であった。 T_m (H)は観測されず、 ΔH (H)は0であった。得られたポリカ

ーボネートを150℃でプレスをして、プレスフィルムを得た。形状保持性は良好であった。

[0269] [実施例3～実施例6]

ISB/PTMG4000のモル比を表2に記載の割合とした以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。また、実施例4及び実施例6で得られたポリカーボネート共重合体のNMRスペクトルをそれぞれ図1、図2に示す。

[0270] [実施例7]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物としてISB、脂環式ジヒドロキシ化合物としてCHDMを用い、DPC/ISB/PTMG4000/CHDMのモル比=104/63/10/27とした以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。また、このポリカーボネート共重合体のNMRスペクトルを図6に示す。

[0271] [実施例8～実施例9]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物としてISB、脂環式ジヒドロキシ化合物としてTCDDMを用い、ISB/PTMG4000/TCDDMのモル比を表2に記載の組成とした以外は、実施例10と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。また、これらのポリカーボネート共重合体のNMRスペクトルを図7、図8に示す。

[0272] [実施例10]

ポリテトラメチレングリコールとしてPTMG2000を用い、DPC/ISB/PTMG2000のモル比=104/90/10とした以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0273] [比較例1]

ポリテトラメチレングリコールとしてPTMG1000を用い、DPC/ISB/PTMG1000のモル比=104/90/10とした以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0274] [比較例2]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物として I S B、脂環式ジヒドロキシ化合物として C H D M を用い、ポリテトラメチレングリコールとして P T M G 1 0 0 0 を用い、D P C / I S B / P T M G 1 0 0 0 / C H D M のモル比 = 1 0 4 / 7 2 / 1 0 / 1 8 とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0275] [比較例 3]

ポリトリメチレングリコールとして V E L V E T O L H 2 7 0 0 を用い、D P C / I S B / H 2 7 0 0 のモル比 = 1 0 4 / 9 5 / 5 とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0276] [実施例 1 1]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物として I S B、ポリエチレングリコールとして P E G 4 0 0 0 を用い、D P C / I S B / P E M G 4 0 0 0 のモル比 = 1 0 4 / 9 0 / 1 0 とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0277] [実施例 1 2]

脂環式ジヒドロキシ化合物として B O D M を用い、D P C / B O D M / P T M G 4 0 0 0 のモル比 = 1 0 4 / 9 0 / 1 0 とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。また、このポリカーボネート共重合体の N M R スペクトルを図 3 に示す。

[0278] [実施例 1 3]

脂環式ジヒドロキシ化合物として A D D M を用い、D P C / A D D M / P T M G 4 0 0 0 のモル比 = 1 0 4 / 9 0 / 1 0 とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。また、このポリカーボネート共重合体の N M R スペクトルを図 4 に示す。尚、 T_m (H) として複数の融解ピークが観測された。具体的には、209℃、249℃、267℃に観測された。

[0279] [実施例 1 4]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物として S P G を用い、D P C / S P G / P

TMG4000のモル比=104/90/10とした以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。また、このポリカーボネート共重合体のNMRスペクトルを図5に示す。尚、 T_m (H)として複数の融解ピークが観測された。具体的には、209℃、227℃、253℃に観測された。

[0280] [実施例15]

脂肪族ジヒドロキシ化合物として1, 10-DDを用い、DPC/1, 10-DD/PTMG4000のモル比=104/90/10とした以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

ΔH (L)の解析は、2回目の昇温の結果を解析して得た。。図9に実施例15のDSC曲線と垂直分割によるピーク分離の結果を示した。本例では、図9に示されるように、1, 10-DD由来の構成単位(A)の融解ピーク温度(T_m)とPTMG4000由来の構成単位(B)の融解ピーク温度(T_m)とが互いに近い位置に存在し、融解エンタルピーが一つのベースライン L_1 上に分離されない(不分離の)ピークが2つ存在した。これらのうち、低温側を第1ピーク(つまり、構成単位(B)のピーク)とし、高温側を第2ピーク(つまり、構成単位(A)のピークとした。個々のピークを、第1ピークと第2ピークの間でデータが最大となった地点(つまり、図9における第1ピークと第2ピークとの間に存在する35℃におけるDSC曲線上の点)からベースライン L_1 に引いた垂線 L_2 で区切った。つまり、前述の垂直分割を行った。第1ピークと第2ピークの間でデータの最大地点(つまり、図9での35℃におけるDSC曲線上の点)は、第1ピークのピークエンド、第2ピークのピークスタートとなる。第1ピークのピークスタートは、低温側のベーススタート(図9での-14℃におけるDSC曲線上の点)と同一地点である。各ピーク面積は、DSC曲線と、分割線(つまり、垂線 L_2)と、ベースライン L_1 に囲まれた領域の面積であり、この面積を算出することにより融解エンタルピーを求めた。図9に示すように、低温側の第1ピークの面積がPTMG4000由来の構成単位(B)の融解エンタルピーであり

、高温側の第2ピークの面積が1，10-DD由来の構成単位(A)の融解エンタルピーである。表4に、第1ピークの T_m (L)及び ΔH (L)、第2ピークの T_m (L)及び ΔH (L)をそれぞれ示した。尚、実施例15の ΔH (L)は、第1ピークの ΔH (L)と第2ピークの ΔH (L)の総和として算出し、71 J/gであった。

[0281] [実施例16]

脂肪族ジヒドロキシ化合物として1，12-DDを用い、DPC/1，12-DD/PTMG4000のモル比=104/90/10とした以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。融解エンタルピー ΔH (L)は実施例15と同様に垂直分割により、分離して算出した。

[0282] [実施例17]

脂肪族ジヒドロキシ化合物として1，18-ODを用い、DPC/1，18-OD/PTMG4000のモル比=104/85/15とした以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。融解エンタルピー ΔH (L)は実施例15と同様に垂直分割により、分離して算出した。

[0283] [実施例18]

脂肪族ジヒドロキシ化合物として1，18-ODを用い、DPC/1，18-OD/PTMG3000のモル比=104/90/10とした以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。融解エンタルピー ΔH (L)は実施例15と同様に垂直分割により、分離して算出した。

[0284] [実施例19]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物としてISB、ポリデカメチレングリコールとしてPDMG2700を用い、DPC/ISB/PDMG2700のモル比=104/98/2とした以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0285] [実施例20]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物としてISB、ポリデカメチレングリコールとしてPDMG1000を用い、DPC/ISB/PDMG1000のモ

ル比＝１０４／８８／１２とした以外は、実施例１と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0286] [実施例２１]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物としてＩＳＢ、脂環式ジヒドロキシ化合物としてＣＨＤＭを用い、ポリデカメチレングリコールとしてＰＤＭＧ１０００を用い、ＤＰＣ／ＩＳＢ／ＣＨＭＤ／ＰＤＭＧ１０００のモル比＝１０２／７２／１８／１０とした以外は、実施例１と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0287] [実施例２２]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物としてＩＳＢ、ポリノナメチレングリコールとしてＰＮＭＧ１０００を用い、ＤＰＣ／ＩＳＢ／ＰＮＭＧ１０００のモル比＝１０４／９０／１０とした以外は、実施例１と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0288] [実施例２３]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物としてＩＳＢ、脂環式ジヒドロキシ化合物としてＣＨＤＭを用い、ポリノナメチレングリコールとしてＰＮＭＧ１０００を用い、ＤＰＣ／ＩＳＢ／ＣＨＭＤ／ＰＤＭＧ１０００のモル比＝１０２／６９．６／１７．４／１３とした以外は、実施例１と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0289] [実施例２４]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物としてＩＳＢ、ポリヘキサメチレングリコールとしてＰＨＭＧ２７００を用い、ＤＰＣ／ＩＳＢ／ＰＨＭＧ２７００のモル比＝１０４／９７／３とした以外は、実施例１と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0290] [比較例４]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物としてＩＳＢ、ポリヘキサメチレングリコールとしてＰＨＭＧ１０００を用い、ＤＰＣ／ＩＳＢ／ＰＨＭＧ１０００のモル比＝１０２／９０／１０とした以外は、実施例１と同様にしてポリカー

ボネート共重合体を得た。

[0291] [実施例 25]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物として ISB、ポリデカメチレングリコールとして PDMG1000 を用い、DPC/ISB/PDMG1000 のモル比 = 104/70/30 とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0292] [実施例 26]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物として ISB、ポリデカメチレングリコールとして PDMG1000 を用い、DPC/ISB/PDMG1000 のモル比 = 104/50/50 とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0293] [実施例 27]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物として ISB、ポリノナメチレングリコールとして PNMG1000 を用い、DPC/ISB/PNMG1000 のモル比 = 104/70/30 とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0294] [実施例 28]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物として ISB、ポリノナメチレングリコールとして PNMG1000 を用い、DPC/ISB/PNMG1000 のモル比 = 102/50/50 とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0295] [実施例 29]

複素脂環式ジヒドロキシ化合物として ISB、ポリヘキサメチレングリコールとして PHMG2700 を用い、DPC/ISB/PHMG2700 のモル比 = 104/90/10 とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリカーボネート共重合体を得た。

[0296]

[表1]

表 1

実施 例、 比較例 No.	ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位 (つまり、ジオール成分)							アルキ レン 基数	ポリ エーテル Mn	評価結果						
	PTMG 4000	PTMG 3000	PTMG 1000	H2700	ISB	CHDM	還元 粘度			T _g	T _m (L)	ΔH(L)	T _m (H)	ΔH(H)	形状 保持性	
	wt% (mol%)	wt% (mol%)	wt% (mol%)	wt% (mol%)	wt% (mol%)	wt% (mol%)										
実施例1	42 (3)				58 (97)			4	4000	0.822	156	27	27	nd	0	○
実施例2		48 (5)			52 (95)			4	3000	0.415	111	18	25	nd	0	○
実施例3	32 (2)				68 (98)			4	4000	1.045	165	25	24	nd	0	○
比較例1			40 (10)		60 (90)			4	1000	0.624	125	13	10	nd	0	○
比較例2			40 (10)		48 (72)	12 (18)		4	1000	0.630	96	14	6	nd	0	○
比較例3				45 (5)	55 (95)			3	2700	0.906	149	nd	0	nd	0	×

ndは観測されなかったことを示す。
アルキレン基数はポリオキシアルキレングリコールを構成する繰返し単位であるオキシアルキレン基のアルキレン基の数を示す。

[表2]

表 2

実施例 No.	ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位 (つまり、ジオール成分)						アルキ レン 基数	ポリ エーテル Mn	評価結果						
	PTMG 4000 wt% (mol%)	PTMG 2000 wt% (mol%)	PEG 4000 wt% (mol%)	ISB wt% (mol%)	CHDM wt% (mol%)	TCDDM wt% (mol%)			還元 粘度 dl/g	Tg °C	Tm(L) °C	ΔH(L) J/g	Tm(H) °C	ΔH(H) J/g	形状 保持性
実施例4	72 (10)			28 (90)			4	4000	1.096	166	26	59	nd	0	○
実施例5	64 (7)			36 (93)			4	4000	1.437	nd	27	41	nd	0	○
実施例6	55 (5)			45 (95)			4	4000	1.339	172	28	41	nd	0	○
実施例7	72 (10)			20 (63)	8 (27)		4	4000	1.478	117	27	58	nd	0	○
実施例8	70 (10)			19 (63)		11 (27)	4	4000	0.920	117	27	67	nd	0	○
実施例9	53 (5)			30 (66.5)		17 (28.5)	4	4000	0.786	121	26	56	nd	0	○
実施例10			57 (10)		43 (90)		4	2000	0.529	150	24	42	nd	0	○
実施例11				72 (10)			2	4000	0.617	139	48	63	nd	0	○

ndは観測されなかったことを示す。

アルキレン基数はポリオキシアルキレングリコールを構成する繰り返し単位であるオキシアルキレン基のアルキレン基数を示す

[表3]

表 3

実施例 No.	ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位 (つまり、ジオール成分)								アルキ レン 基数	ポリ エーテ ル Mn
	PTMG 4000	PTMG 3000	ADDM	BODM	SPG	1,10- DD	1,12- DD	1,18- OD		
	wt% (mol %)	wt% (mol %)	wt% (mol %)	wt% (mol %)	wt% (mol %)	wt% (mol %)	wt% (mol %)	wt% (mol %)		
実施例12	69 (10)			31 (90)					4	4000
実施例13	67 (10)		33 (90)						4	4000
実施例14	57 (10)				43 (90)				4	4000
実施例15	69 (10)					31 (90)			4	4000
実施例16	66 (10)						34 (90)		4	4000
実施例17	61 (15)							39 (85)	4	4000
実施例18		42 (10)						58 (90)	3	3000

アルキレン基数はポリオキシアルキレングリコールを構成する繰り返し単位であるオキシアルキレン基のアルキレン基の数を示す。

[表4]

表 4

実施例 No.	評価結果								
	還元 粘度	T _g	T _m (L)	ΔH(L)	T _m (L)	ΔH(L)	T _m (H)	ΔH(H)	形状 保持性
	dl/g	°C	°C	J/g	°C	J/g	°C	J/g	-
実施例12	0.807	nd	27	39			226	8	○
実施例13	0.625	nd	26	32			209 249 267	5	○
実施例14	0.475	nd	23	27			209 227 253	22	○
実施例15	1.233	nd	27	53	43 47	18	nd	0	○
実施例16	0.892	nd	27	47	55 59	25	nd	0	○
実施例17	1.021	nd	29	75	56	10	nd	0	○
実施例18	1.148	nd	24	40	79	58	nd	0	○

ndは観測されなかったことを示す。

[0300]

[表5]

実施例、 比較例 No.	ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位 (つまり、ジオール成分)								アルキ レン 基数	ポリ エーテ ル Mn
	PDMG 2700	PDMG 1000	PDMG 1000	PNMG 1000	PHMG 2700	PHMG 1000	ISB	CHDM		
	wt% (mol%)	wt% (mol%)	wt% (mol%)	wt% (mol%)	wt% (mol%)	wt% (mol%)	wt% (mol%)	wt% (mol%)		
実施例 19	24 (2)						76 (98)		10	2700
実施例 20		44 (12)					56 (88)		10	1070
実施例 21		39 (10)					49 (72)	12 (18)	10	1070
実施例 22				39 (10)			61 (90)		9	1000
実施例 23				46 (13)			43 (69.6)	11 (17.4)	9	1000
実施例 24					33 (3)		67 (97)		6	2700
比較例 4						39 (10)	61 (90)		6	1000

アルキレン基数はポリオキシアルキレングリコールを構成する繰り返し単位である
オキシアルキレン基のアルキレン基数を示す。

[0301]

[表6]

表 6

実施例、 比較例 No.	評価結果						
	還元 粘度	Tg	Tm (L)	ΔH (L)	Tm (H)	ΔH (H)	形状 保持性
	dl/g	°C	°C	J/g	°C	J/g	-
実施例 19	0.541	145	66	23	nd	0	○
実施例 20	0.709	123	54	20	nd	0	○
実施例 21	0.484	nd	56	20	nd	0	○
実施例 22	0.360	108	54	26	nd	0	○
実施例 23	0.618	nd	53	21	nd	0	○
実施例 24	1.127	167	51	30	nd	0	○
比較例 4	0.896	114	21	5	nd	0	○

ndは観測されなかったことを示す。

[0302]

[表7]

表 7

実施例 No.	ジヒドロキシ化合物に 由来する構成単位 (つまり、ジオール成分)					アルキ レン 基数	ポリ エーテ ル Mn	評価結果						
	PDMG 1000	PNMG 1000	PHMG 2700	ISB	還元 粘度			Tg	Tm(L)	ΔH(L)	Tm(H)	ΔH(H)	形状 保持性	
	wt % (mol %)	wt % (mol %)	wt % (mol %)	wt % (mol %)	dl/g			°C	°C	J/g	°C	J/g	-	
実施例25	71 (30)				29 (70)	10	1070	0.690	116	60	74	nd	0	○
実施例26	85 (50)				15 (50)	10	1070	0.802	nd	66	99	nd	0	○
実施例27		71 (30)			29 (70)	9	1000	1.051	153	54	63	nd	0	○
実施例28		85 (50)			15 (50)	9	1000	1.045	153	60	94	nd	0	○
実施例29				64 (10)	36 (90)	6	2700	2.246	164	49	30	nd	0	○

ndは観測されなかったことを示す。
アルキレン基数はポリオキシアルキレングリコールを構成する繰り返し単位であるオキシアルキレン基のアルキレン基数を示す。

[0303] 表1及び表2から理解されるように、特定の構成単位を含有する実施例1～13の共重合ポリカーボネート樹脂は、蓄熱性、耐熱性、形状保持性に優れている。これに対し、特定の構成単位を含有していない比較例1～3では、蓄熱性が不十分であった。

[0304] 表1から理解されるように、PTMGの数平均分子量が小さすぎる場合に

は、蓄熱性が不十分であった。また、実施例 1 及び 3 と、比較例 3 との比較から理解されるように、ポリエーテルに由来する構成単位の重量比率が同程度で、かつポリエーテルの数平均分子量が近い場合でも、ジヒドロキシ化合物として PTMG ではなくポリトリメチレングリコール (PO3G) を用いた場合には共重合ポリカーボネート樹脂は蓄熱性能を有さず、また形状を保持できなかった。

[0305] 表 3 及び表 4 から理解されるように、脂環式ジヒドロキシ化合物である ADDM、BODM、SPG の構成単位を含有する実施例 12～14 では ADDM、BODM、SPG それぞれの構成単位由来する T_m (H) が発現し、かつ PTMG 4000 の構成単位に由来する T_m (L) が発現し、 ΔH (L) が発現していることがわかる。これらの共重合ポリカーボネート樹脂は、蓄熱性、耐熱性、形状保持性に優れていることがわかる。また、脂肪族ジヒドロキシ化合物である 1, 10-DD, 1, 12-DD, 1, 18-OD の構成単位を含有する実施例 15～18 では、PTMG 4000 および PTMG 3000 の構成単位に由来する T_m (L) が発現し、 ΔH (L) が発現していることがわかる。さらに 1, 10-DD、1, 12-DD、1, 18-OD の構成単位由来する T_m (L) が発現し、 ΔH (L) が発現しており、蓄熱性、耐熱性、形状保持性に優れていることがわかる。

[0306] 表 5～表 7 から理解されるように、特定の構成単位を含有する実施例 19～29 の共重合ポリカーボネート樹脂は、蓄熱性、耐熱性、形状保持性に優れている。これに対し、PHMG の分子量が小さい（具体的には、1000）の場合である比較例 4 では、蓄熱性が不十分であった。ポリオキシアルキレングリコールを構成する、式 (7) で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 9、と 10 である PNMG 1000 と PDMG 1000 を構成単位とする共重合ポリカーボネート樹脂では蓄熱性、耐熱性、形状保持性に優れている。

請求の範囲

[請求項1]

脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、

前記共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位（B）の重量比率が20重量%を超えて99重量%以下であり、

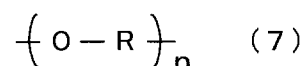
前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、下記式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数 m_1 と、前記ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量とが下記（ $\alpha 1$ ）～（ $\alpha 3$ ）のいずれかの関係を満足する、共重合ポリカーボネート樹脂。

m_1 が2又は3であり、かつ数平均分子量が3000以上20000以下・・・（ $\alpha 1$ ）

m_1 が4、5、又は6であり、かつ数平均分子量が1500以上20000以下・・・（ $\alpha 2$ ）

m_1 が7以上の整数であり、かつ数平均分子量が800以上20000以下・・・（ $\alpha 3$ ）

[化1]



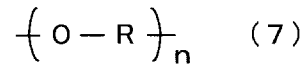
（式（7）において、Rはアルキレン基を表し、nは繰り返し数を表す。）

[請求項2]

脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、

前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、下記式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 7 以上であり、前記ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が 800 以上 20000 以下である、共重合ポリカーボネート樹脂。

[化2]



（式（7）において、R はアルキレン基を表し、n は繰り返し数を表す。）

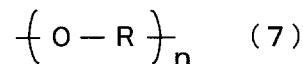
[請求項3]

ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、

前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、下記式（7）で表される繰り返し単位中のアルキレン基 R の炭素数が 2 以上であり、

前記共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位（B）の重量比率が 50 重量%を超えて 99 重量%以下である、共重合ポリカーボネート樹脂。

[化3]



[請求項4]

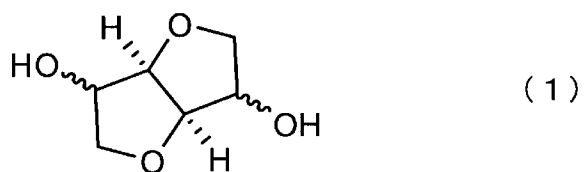
示差走査熱量測定によって -30°C 以上 80°C 以下の温度範囲内に観測される融解エンタルピー ΔH (L) が 20 J/g 以上である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリカーボネート樹脂。

[請求項5]

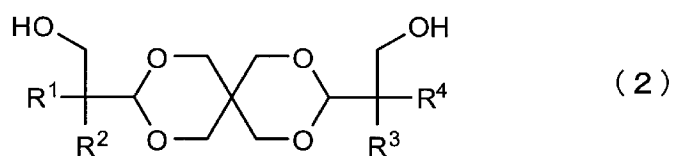
前記ジヒドロキシ化合物が、構造の一部に 5 員環構造又は 6 員環構造を 1 つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリカーボネート樹脂。

[請求項6] 前記ジヒドロキシ化合物が、下記式（１）～（６）からなる群より選択される１種以上の化合物である、請求項１～５のいずれか１項に記載の共重合ポリカーボネート樹脂。

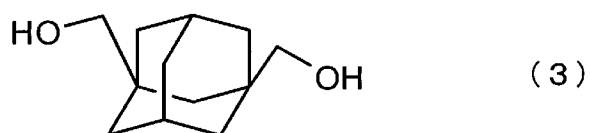
[化4]



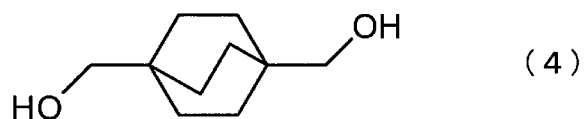
[化5]



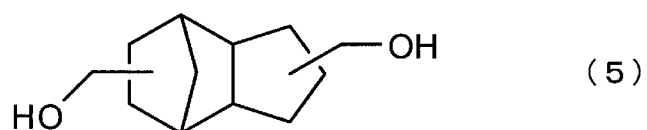
[化6]



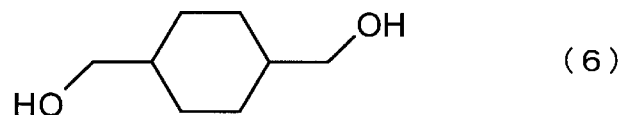
[化7]



[化8]



[化9]



[請求項7] 脂環式ジヒドロキシ化合物及び／又は複素脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、数平均分子量1500以上20000以下のポリテトラメチレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有し、

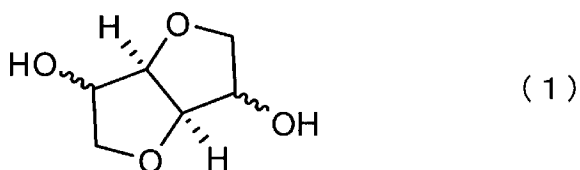
示差走査熱量測定によって−30℃以上80℃以下の温度範囲内に観測される融解エンタルピー ΔH （L）が20 J／g以上である、共重合ポリカーボネート樹脂。

[請求項8] 前記共重合ポリカーボネート樹脂の全重量に対する前記構成単位（B）の重量比率が25重量%以上99重量%以下である、請求項7に記載の共重合ポリカーボネート樹脂。

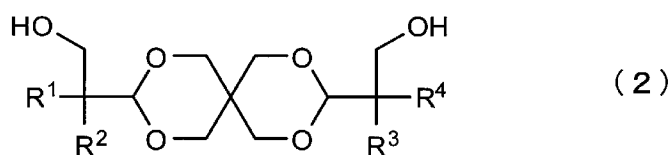
[請求項9] 前記構成単位（A）が、構造の一部に5員環構造又は6員環構造を1つ以上含む脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位及び／又は環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物に由来する構成単位である、請求項7又は8に記載の共重合ポリカーボネート樹脂。

[請求項10] 前記構成単位（A）が、下記式（1）～（6）で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選択される1種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位である、請求項7～9のいずれか1項に記載の共重合ポリカーボネート樹脂。

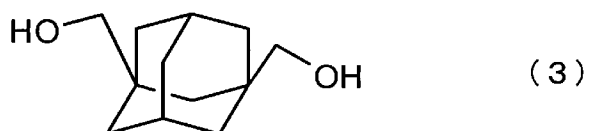
[化10]



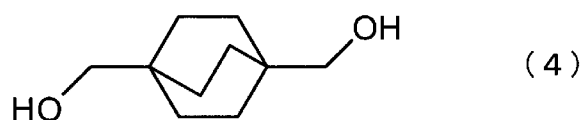
[化11]



[化12]



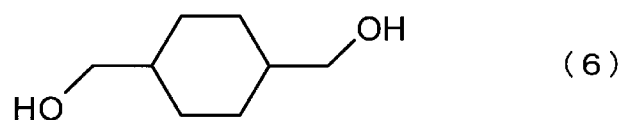
[化13]



[化14]



[化15]



- [請求項11] 前記ポリテトラメチレングリコールの数平均分子量が2000以上10000以下である、請求項7～10のいずれか1項に記載の共重合ポリカーボネート樹脂。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の共重合ポリカーボネート樹脂を含む蓄熱材料。
- [請求項13] 請求項12に記載の蓄熱材料を成形して得られる蓄熱成形体。

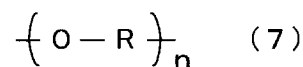
[請求項14] 分子鎖中にカーボネート結合を有し、示差走査熱量測定によって－30℃以上80℃以下の温度範囲内に観測される融解エンタルピー ΔH (L) が20 J/g以上である高分子から構成された、相転移材料。

[請求項15] 前記高分子が、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、及び複素脂環式ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1つ以上のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位(A)と、ポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位(B)を少なくとも有する、請求項14に記載の相転移材料。

[請求項16] 前記相転移材料を構成する前記高分子の全重量に対する前記構成単位(B)の重量比率が20重量%を超えて99重量%以下である、請求項15に記載の相転移材料。

[請求項17] 前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、下記式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が2～3であり、数平均分子量3000以上20000以下である、請求項15又は16に記載の相転移材料。

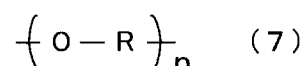
[化16]



(式(7)において、Rはアルキレン基を表し、nは繰り返し数を表す。)

[請求項18] 前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、下記式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が4～6であり、数平均分子量1500以上20000以下である、請求項15又は16に記載の相転移材料。

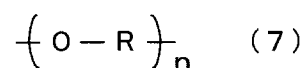
[化17]



(式(7)において、Rはアルキレン基を表し、nは繰り返し数を表す。)

[請求項19] 前記ポリオキシアルキレングリコールを構成する、下記式(7)で表される繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が7以上であり、数平均分子量800以上20000以下である、請求項15又は16に記載の相転移材料。

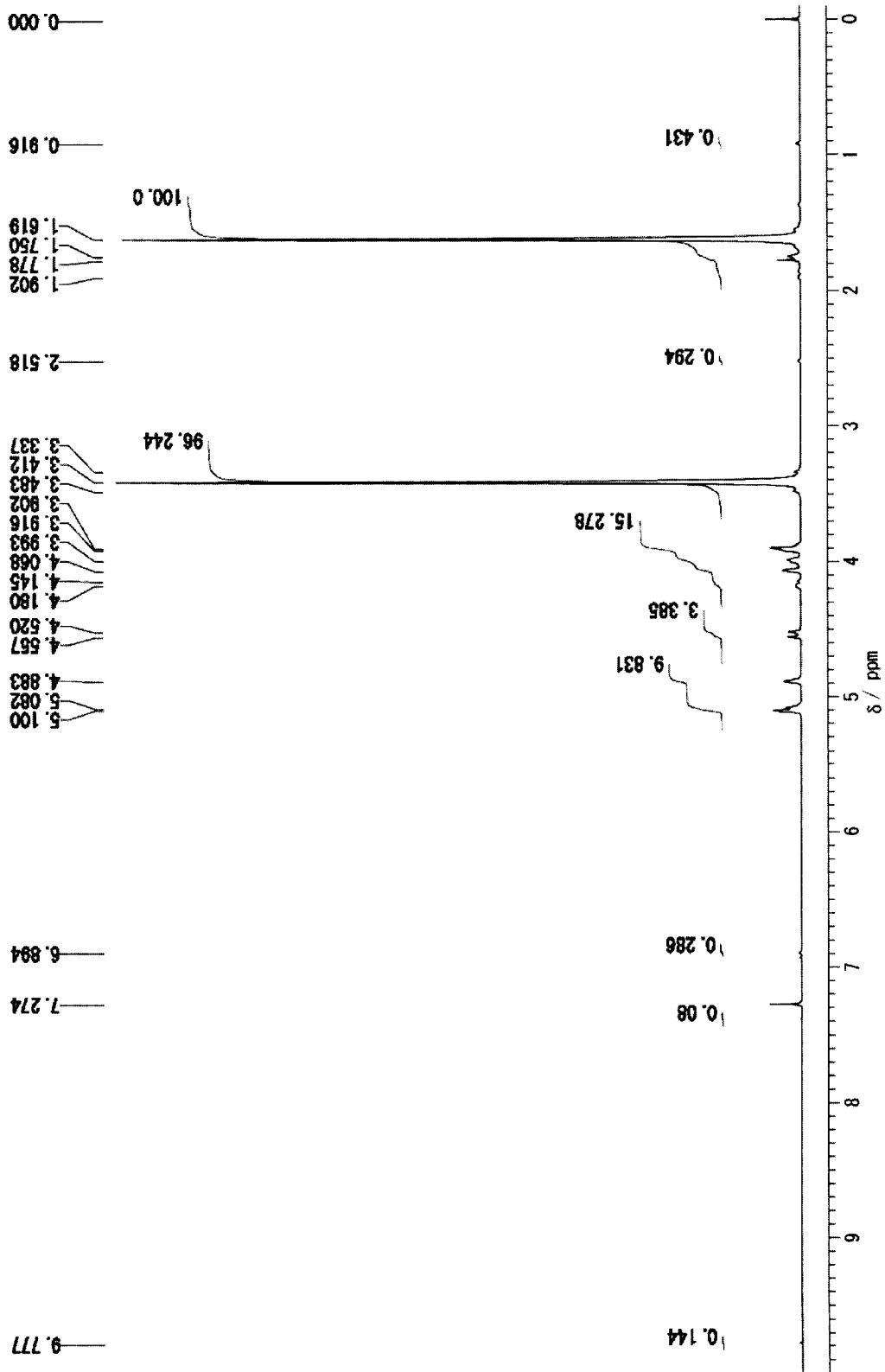
[化18]



(式(7)において、Rはアルキレン基を表し、nは繰り返し数を表す。)

[図1]

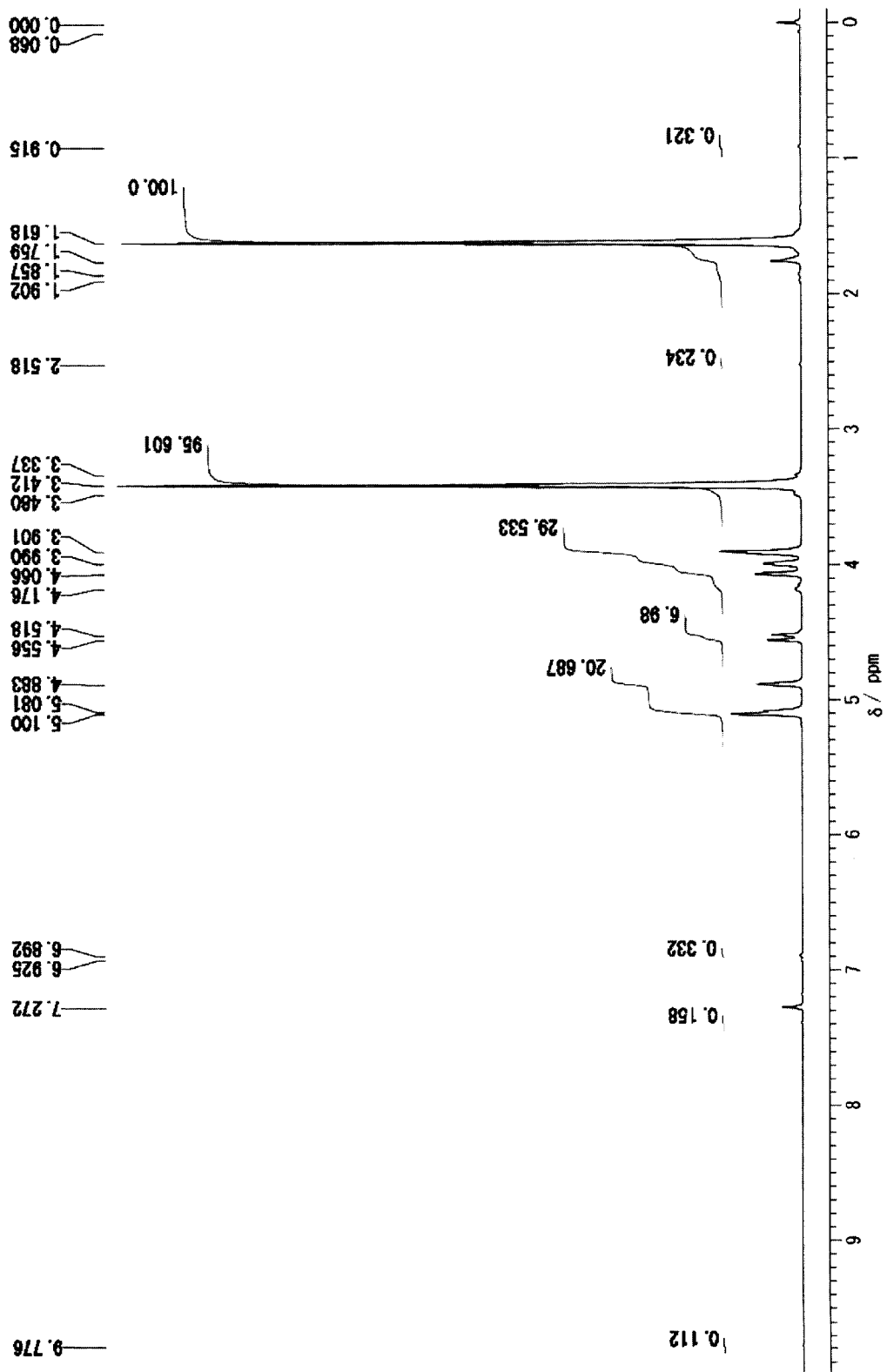
(1)



実施例4のNMRスペクトル

[図2]

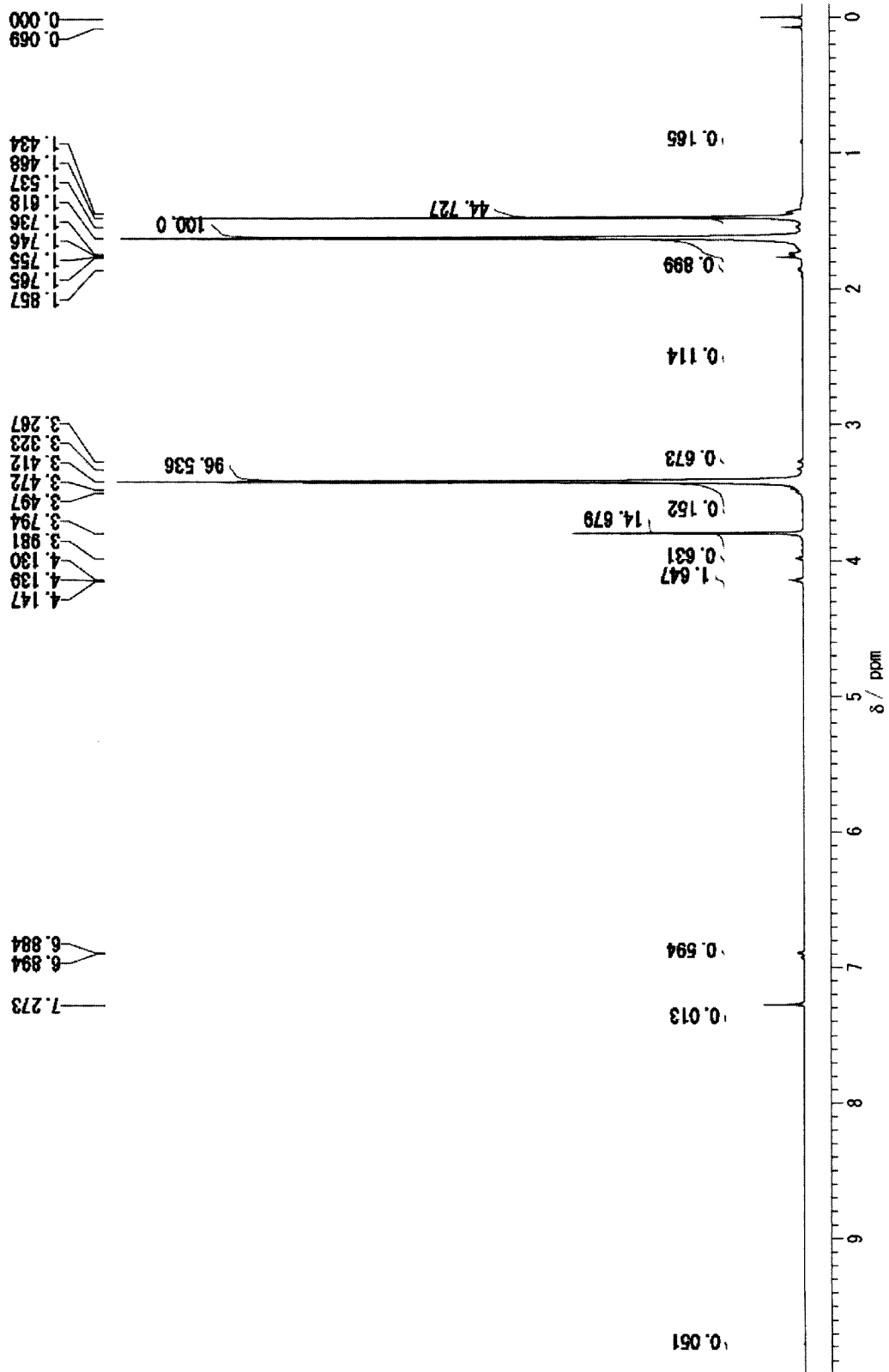
(図2)



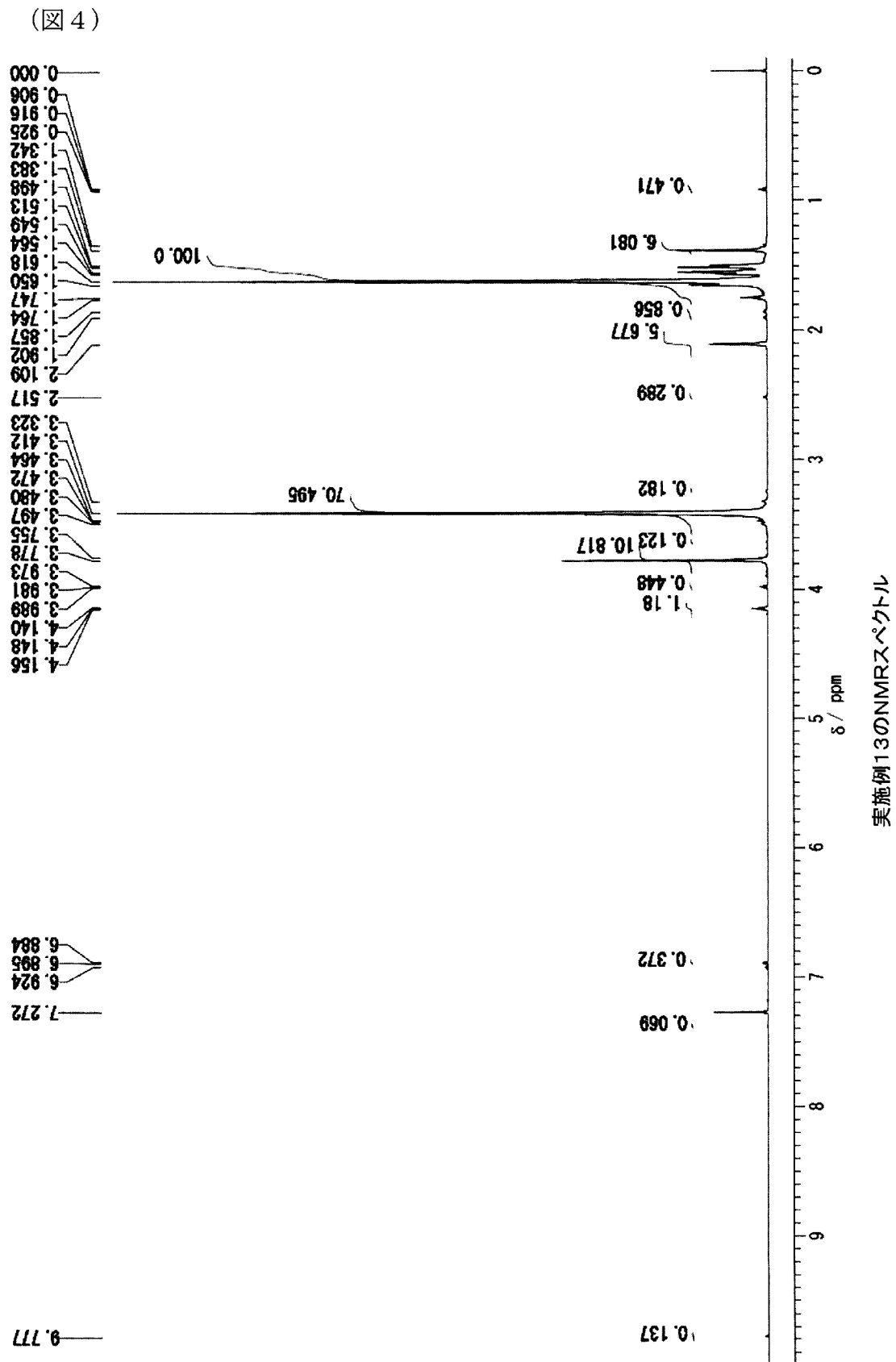
実施例6のNMRスペクトル

[図3]

(図3)

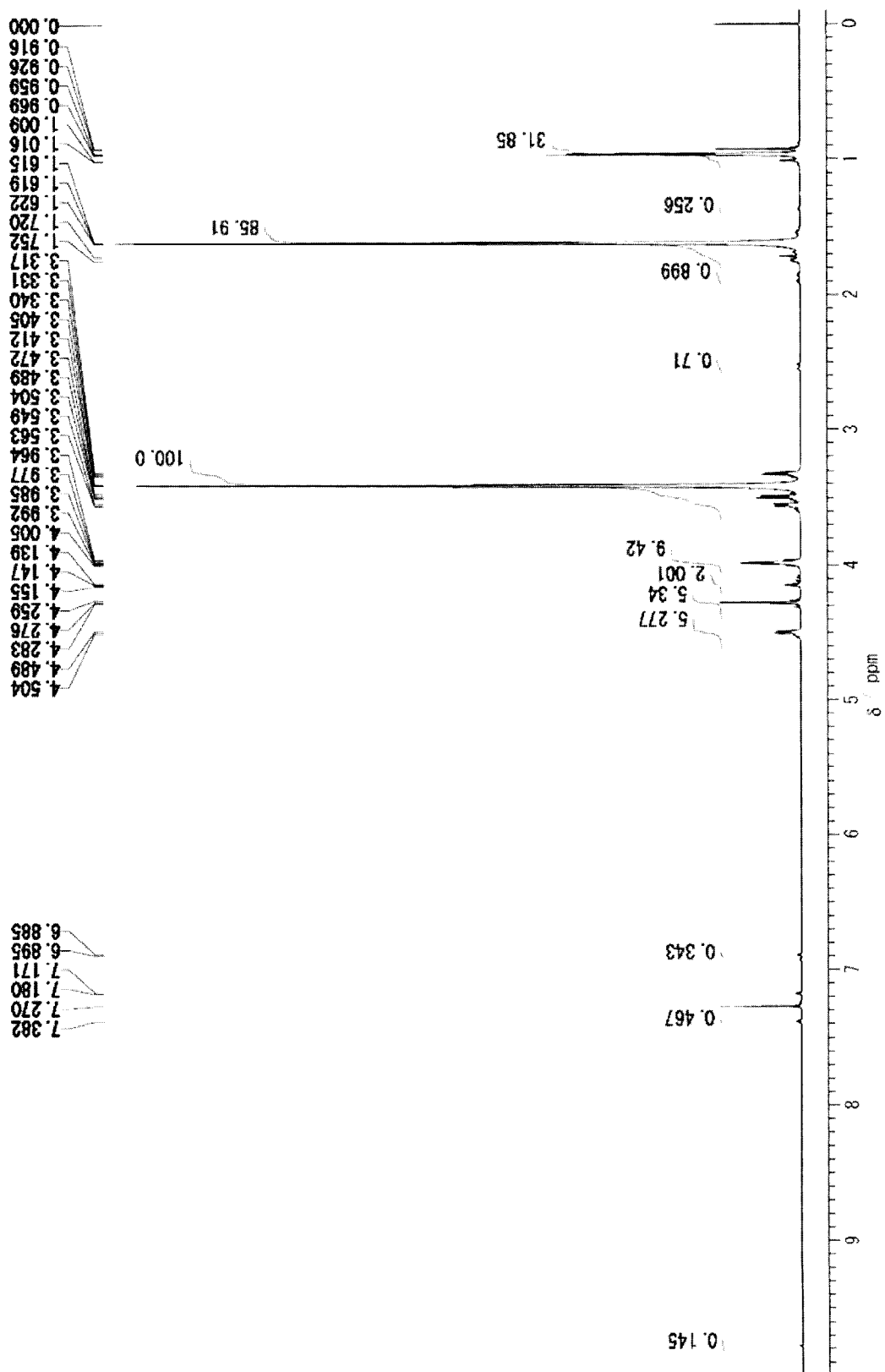
実施例12の¹H NMRスペクトル

[図4]



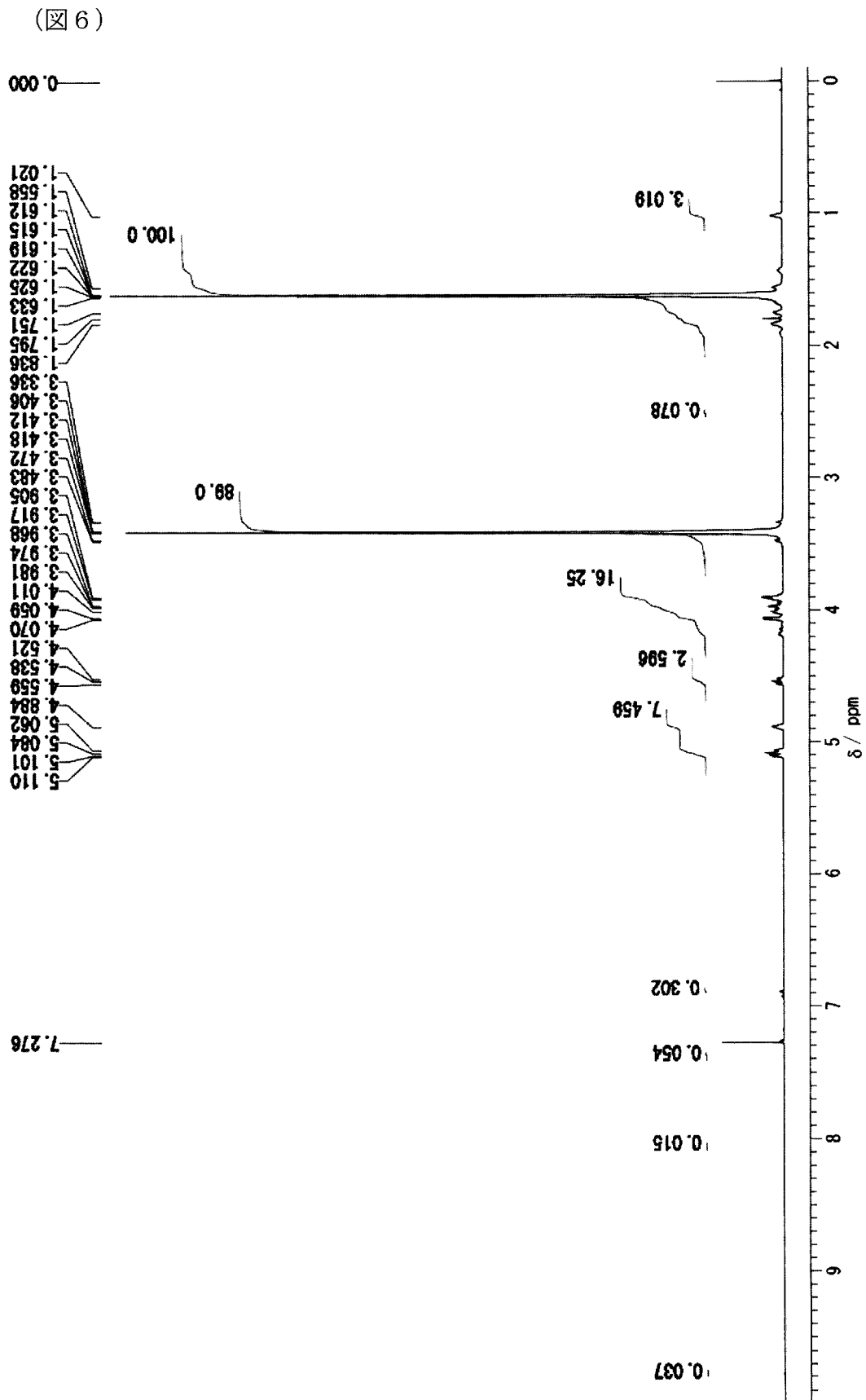
[図5]

(図5)



実施例14のNMRスペクトル

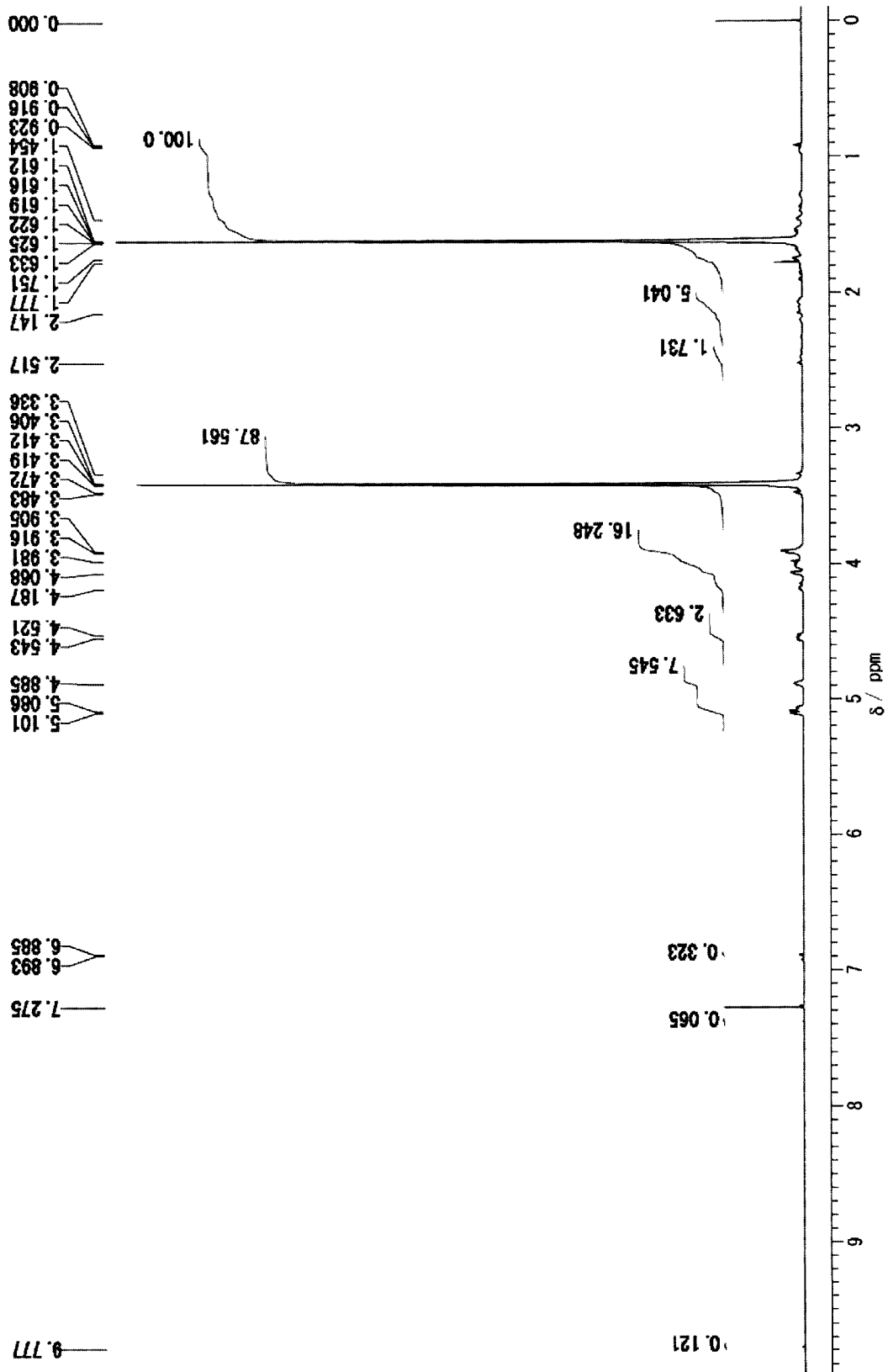
[図9]



実施例7のNMRスペクトル

[図7]

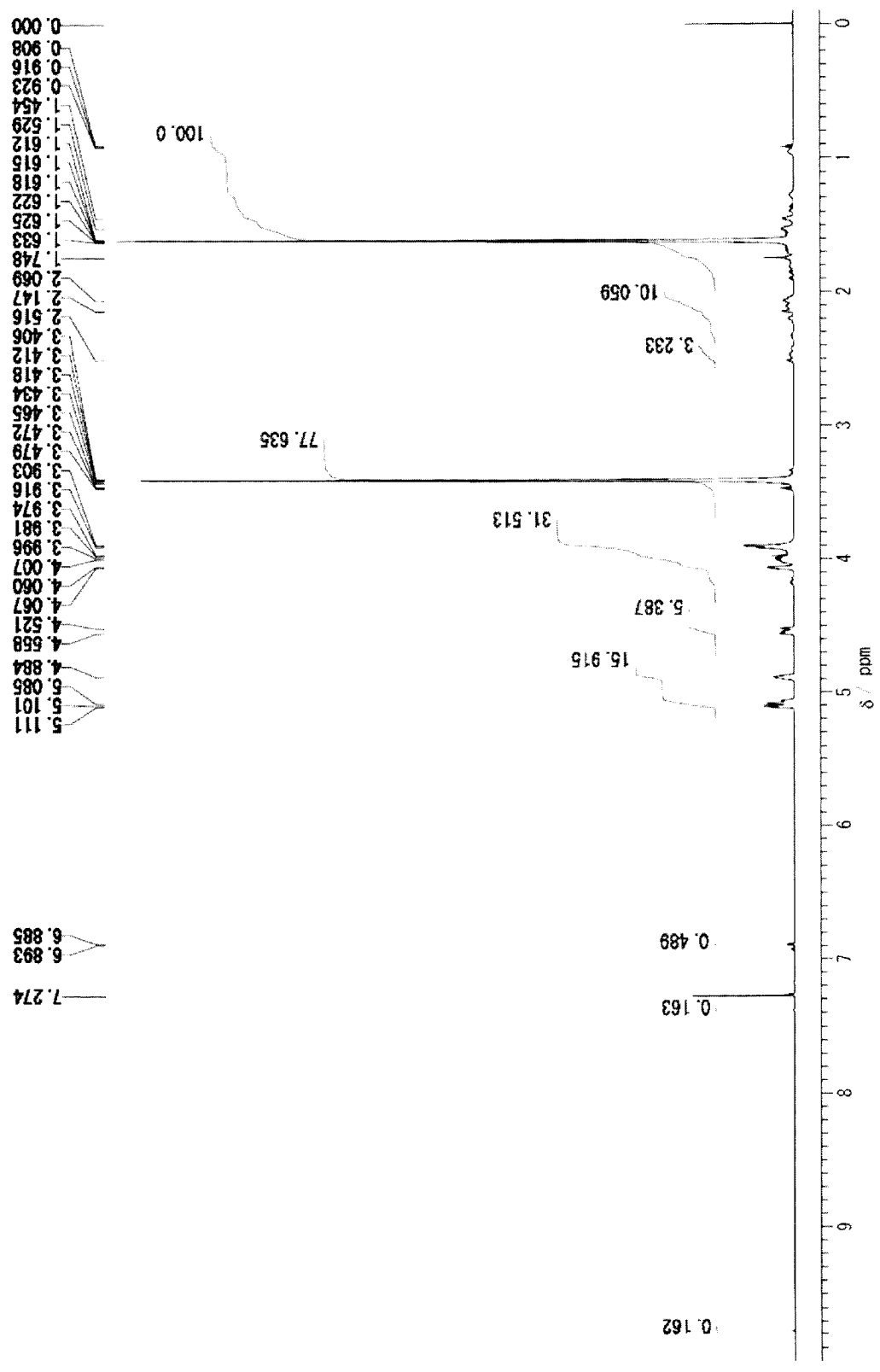
(図7)



実施例8のNMRスペクトル

[8]

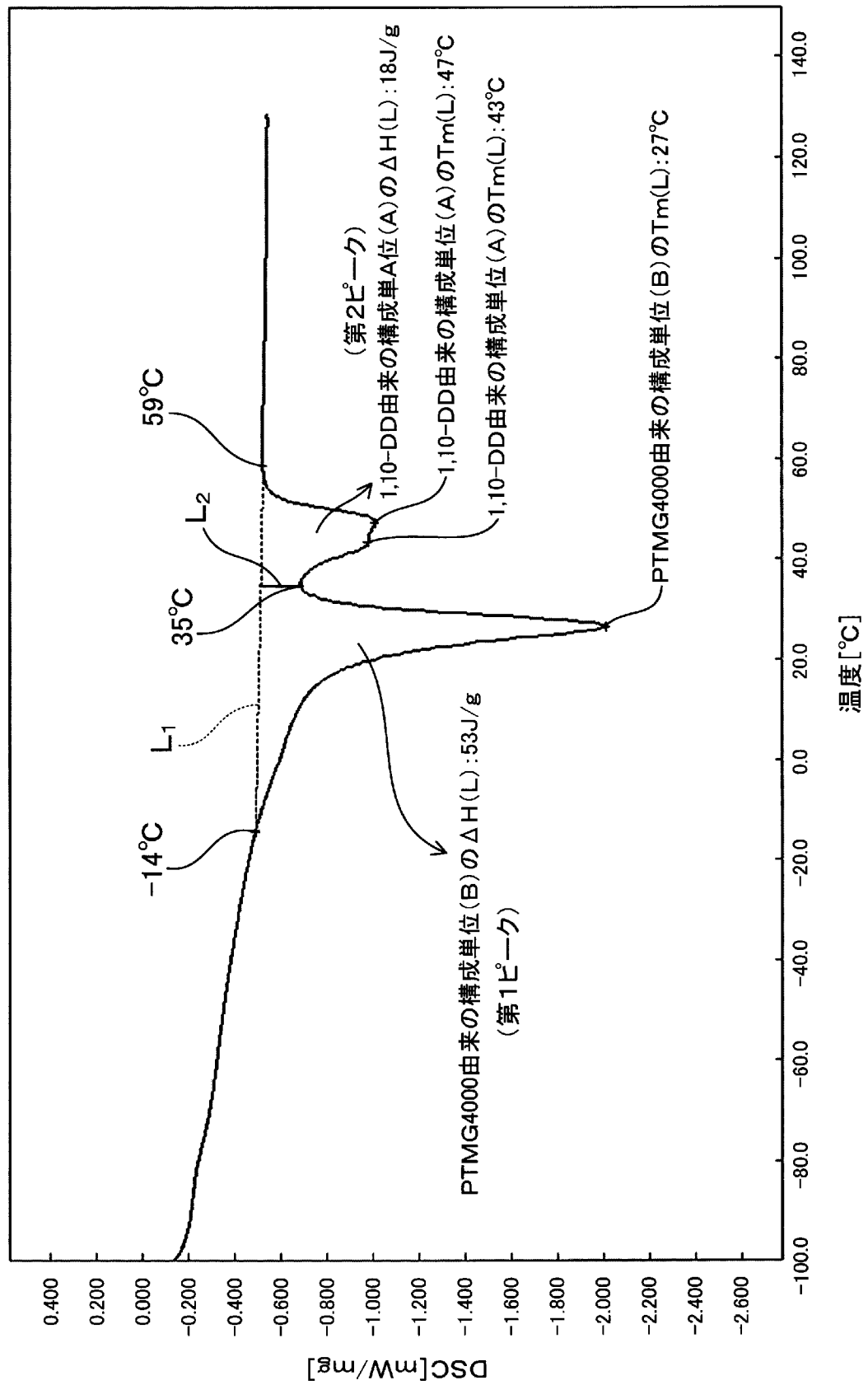
(8)



実施例6の¹H NMRスペクトル

[図9]

(図 9)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/015603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 64/02 (2006.01) i; C08G 64/18 (2006.01) i; C09K 5/14 (2006.01) i
FI: C08G64/18; C09K5/14 E; C08G64/02

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)

C08G64/02; C08G64/18; C09K5/14

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
X A	WO 2019/187876 A1 (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 03 October 2019 (2019-10-03) claims, production example 3	3-4 1-2, 5-19
X A	JP 63-227627 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 21 September 1988 (1988-09-21) claims, examples 2-3	3-4 1-2, 5-19
X A	JP 2009-528428 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 06 August 2009 (2009-08-06) claims, examples 19-21	3-4 1-2, 5-19
A	JP 2011-241277 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 01 December 2011 (2011-12-01) claims, examples	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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 June 2021 (16.06.2021)

Date of mailing of the international search report
29 June 2021 (29.06.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/015603

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/015603

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/187876 A1	03 Oct. 2019	(Family: none)	
JP 63-227627 A	21 Sep. 1988	(Family: none)	
JP 2009-528428 A	06 Aug. 2009	US 2007/0208159 A1 claims, examples 19- 21	
		WO 2007/106296 A2	
		EP 2032628 A2	
JP 2011-241277 A	01 Dec. 2011	(Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/015603

<Continuation of Box No. III>

The claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-13

The invention in claim 1 is a main invention.

Claim 2 shares, with claim 1, the common technical feature of a "copolymerized polycarbonate resin comprising at least a constitutional unit (A) derived from a specific dihydroxy compound, and a constitutional unit (B) derived from polyoxyalkylene glycol in which the number of carbon atoms in an alkylene group R in a repeating unit is at least 7 and the number-average molecular weight is 800-20,000", and is thus classified as invention 1.

Claim 3 shares, with claim 1, the common technical feature of a "copolymerized polycarbonate resin comprising at least a constitutional unit (A) derived from a dihydroxy compound, and a constitutional unit (B) derived from polyoxyalkylene glycol in which the number of carbon atoms in an alkylene group R in a repeating unit is at least 2, wherein the weight ratio of the constitutional unit (B) is within a certain range", and is thus classified as invention 1.

Claims 4-6 are dependent on any of claims 1-3, and thus classified as invention 1.

Claim 7 shares, with claim 1, the common technical feature of a "copolymerized polycarbonate resin comprising at least a constitutional unit (A) derived from a specific dihydroxy compound, and a constitutional unit (B) derived from polytetramethylene glycol having a number-average molecular weight of 1,500-20,000", and is thus classified as invention 1.

Claims 8-13 are dependent on any of claims 1-3 and 7, and thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 14-19

Claim 14 does not share a common technical feature with claim 1. Moreover, claim 14 is not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claim 14 cannot be classified as invention 1, and is classified as invention 2.

Claims 15-19 are dependent on claim 14, and thus classified as invention 2.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 64/02(2006.01)i; C08G 64/18(2006.01)i; C09K 5/14(2006.01)i FI: C08G64/18; C09K5/14 E; C08G64/02														
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（IPC）） C08G64/02; C08G64/18; C09K5/14														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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												
X	WO 2019/187876 A1（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社）03.10.2019 (2019 - 10 - 03)	3-4												
A	請求の範囲、製造例3	1-2, 5-19												
X	JP 63-227627 A（出光石油化学株式会社）21.09.1988（1988 - 09 - 21）	3-4												
A	特許請求の範囲、実施例2-3	1-2, 5-19												
X	JP 2009-528428 A（サビック・イノベティブ・プラスチックス・アイピー・ベス ローテン・フェンノートシャップ）06.08.2009（2009 - 08 - 06）	3-4												
A	特許請求の範囲、実施例19-21	1-2, 5-19												
A	JP 2011-241277 A（三菱化学株式会社）01.12.2011（2011 - 12 - 01）	1-19												
	特許請求の範囲、実施例													
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 16.06.2021	国際調査報告の発送日 29.06.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 牟田 博一 4J 3343 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

（発明1） 請求項1-13

請求項1に係る発明を主発明とする。

請求項2は、請求項1と、「特定のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が7以上であり、数平均分子量が800以上20000以下であるポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂」という共通の技術的特徴を有しており、発明1に区分する。

請求項3は、請求項1と、「ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、繰り返し単位中のアルキレン基Rの炭素数が2以上であるポリオキシアルキレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂であって、構成単位（B）の重量比率が一定範囲である」という共通の技術的特徴を有しており、発明1に区分する。

請求項4-6は、請求項1-3のいずれかに従属しており、発明1に区分する。

請求項7は、請求項1と、「特定のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位（A）と、数平均分子量が1500以上20000以下のポリテトラメチレングリコールに由来する構成単位（B）を少なくとも有する共重合ポリカーボネート樹脂」という共通の技術的特徴を有しており、発明1に区分する。

請求項8-13は、請求項1-3,7のいずれかに従属しており、発明1に区分する。

（発明2） 請求項14-19

請求項14は、請求項1と共通の技術的特徴を有さない。さらに、請求項14は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項14は発明1に区分できず、発明2に区分する。

請求項15-19は、請求項14に従属しており、発明2に区分する。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/015603

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/187876	A1	03.10.2019	(ファミリーなし)	
JP	63-227627	A	21.09.1988	(ファミリーなし)	
JP	2009-528428	A	06.08.2009	US 2007/0208159	A1
				請求項、実施例19-21	
				WO 2007/106296	A2
				EP 2032628	A2
JP	2011-241277	A	01.12.2011	(ファミリーなし)	