

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-201843

(P2012-201843A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012.10.22)

(51) Int.Cl.

C08G 64/00 (2006.01)

F I

C08G 64/00

テーマコード (参考)

4J029

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2011-69427 (P2011-69427)
 (22) 出願日 平成23年3月28日 (2011.3.28)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (72) 発明者 並木 慎悟
 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号
 三菱化学株式会社内
 Fターム(参考) 4J029 AA09 AB01 AD01 AD07 AE01
 BF25 BF30 HA01 HC05A JE182
 JF141 KE05

(54) 【発明の名称】 共重合ポリカーボネート

(57) 【要約】

【課題】成形加工することが容易であって、機械的強度と透明性に優れ、かつ植物化度の高い共重合ポリカーボネートを提供する。

【解決手段】糖由来のアルコールに由来する構造単位を有する共重合ポリカーボネートであって、該糖由来のアルコールに由来する構造単位の重量分率をx、該共重合ポリカーボネートのガラス転移温度をy ()とした場合に、下記式(Ⅰ)および(Ⅱ)を満たす共重合ポリカーボネート。

$$0.60 \leq x \leq 0.83 \quad (Ⅰ)$$

$$y < 358x - 139 \quad (Ⅱ)$$

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

糖由来のアルコールに由来する構造単位を有する共重合ポリカーボネートであって、該糖由来のアルコールに由来する構造単位の重量分率を x 、該共重合ポリカーボネートのガラス転移温度を y () とした場合に、下記式 (I) および (II) を満たす共重合ポリカーボネート。

$$0.60 \leq x \leq 0.83 \quad (I)$$

$$y < 358x - 139 \quad (II)$$

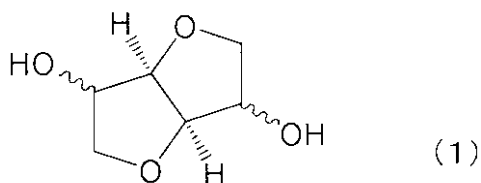
【請求項 2】

前記共重合ポリカーボネートが、更にポリジオールに由来する構造単位を有する、請求項 1 に記載の共重合ポリカーボネート。 10

【請求項 3】

前記糖由来のアルコールが、下記式 (1) で表される化合物である、請求項 1 または請求項 2 に記載の共重合ポリカーボネート。

【化 1】

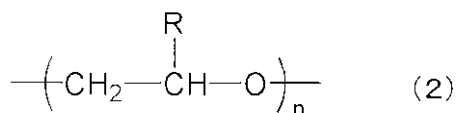


20

【請求項 4】

前記ポリジオールが、下記式 (2) で表される繰り返し構造からなるポリジオールである、請求項 2 または請求項 3 に記載の共重合ポリカーボネート。

【化 2】



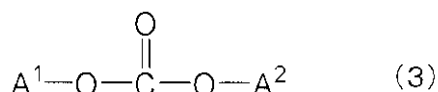
30

(式 (2) において、 n は 2 ~ 120 である。R は水素原子またはメチル基を表す。)

【請求項 5】

前記糖由来のアルコールと前記ポリジオールを含むポリヒドロキシ化合物と、下記式 (3) で表される炭酸ジエステルとを、触媒の存在下、熔融重縮合する、請求項 2 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【化 3】



40

(式 (3) 中において、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 炭素数 18 の置換基を有していてもよい脂肪族基、または炭素数 6 ~ 炭素数 18 の置換基を有していてもよい芳香族基であり、 A^1 と A^2 は同一であっても異なってもよい。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイオマス資源であるデンプンなどの糖質から誘導することができる構成単 50

位を高い割合で含有し、かつ成形性、機械強度、光弾性係数に優れたポリカーボネート共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネートは一般的に石油資源から誘導される原料を用いて製造される。しかしながら、近年、石油資源の枯渇が危惧されており、植物などのバイオマス資源から得られる原料を用いたポリカーボネートの提供が求められている。また、二酸化炭素排出量の増加、蓄積による地球温暖化が気候変動などをもたらすことから、使用後の廃棄処分をしてもカーボンニュートラルな植物由来モノマーを原料としたポリカーボネートの開発が求められている。植物由来モノマーとして、イソソルビドを使用し、炭酸ジフェニルとのエステル交換反応により、ポリカーボネートを得ることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

10

【0003】

イソソルビドから得られるポリカーボネートは光学歪みが小さいなどの優れた光学特性を有することが知られているが、一方でその剛直な構造のために、ガラス転移温度や熔融粘度が非常に高くなり、成形加工が困難であることや、機械強度が低いという問題を抱えている。

【0004】

この問題を、様々なジヒドロキシ化合物との共重合により改良することが提案されている（例えば、特許文献2、3参照）。しかしながら、共重合モノマーであるジヒドロキシ化合物は一般的に石油由来原料から製造されるものであり、それらを共重合することによりポリマー中の植物由来原料の占める割合が減少し、植物化度が低減してしまう。

20

【0005】

また、機械強度を向上させるために、ジヒドロキシ化合物として特に柔軟な構造を有する長鎖のジヒドロキシ化合物を共重合成分に用いる方法があり、例えば、ポリカーボネートにおいてもポリシロキサンを共重合成分に用いて材料の改質が行われている（例えば、特許文献4参照）。

しかし、このような高分子量ジヒドロキシ化合物との共重合を行う場合、異なる構造のポリマーは一般的に非相容で、屈折率も異なるため、得られるポリカーボネートの透明性が低下してしまう問題があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】英国特許第1079686号明細書

【特許文献2】国際公開第04/111106号パンフレット

【特許文献3】特開2008-024919公報

【特許文献4】特表2006-518803公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

以上のように、高い植物化度と優れた成形性や機械強度、更には光弾性係数を両立させたポリカーボネートの開発が望まれているにも関わらず、従来においては、そのようなポリカーボネートは報告されていない。

40

【0008】

本発明の目的は、上記従来の問題点を解消し、成形加工することが容易で、機械的強度と光弾性係数に優れ、かつ植物化度の高い共重合ポリカーボネートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決するべく、従前具体的に明らかにされたことの無いポリカ

50

ーボネートの物性を多数調べた結果、成形性や、共重合ポリカーボネートの光弾性係数、光学歪などに代表されるような光学的特性や、引張伸び、表面硬度などに代表されるような機械強度と、幅広い温度範囲におけるガラス転移温度との関係において、共重合ポリカーボネート中の糖由来アルコールに由来する構造単位の重量分率とガラス転移温度とが、特定の関係を満たすものが、高い植物化度を維持したまま優れた機械的強度および光学特性を有することを見出し、本発明に到達した。

【 0 0 1 0 】

即ち、本発明の要旨は下記 [1] ~ [5] に存する。

【 0 0 1 1 】

[1] 糖由来のアルコールに由来する構造単位を有する共重合ポリカーボネートであって、該糖由来のアルコールに由来する構造単位の重量分率を x 、該共重合ポリカーボネートのガラス転移温度を y () とした場合に、下記式 (I) および (II) を満たす共重合ポリカーボネート。

$$0.60 \leq x \leq 0.83 \quad (I)$$

$$y < 358x - 139 \quad (II)$$

10

【 0 0 1 2 】

[2] 前記共重合ポリカーボネートが、更にポリジオールに由来する構造単位を有する、[1] に記載の共重合ポリカーボネート。

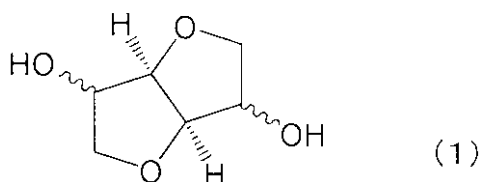
【 0 0 1 3 】

[3] 前記糖由来のアルコールが、下記式 (1) で表される化合物である、[1] または [2] に記載の共重合ポリカーボネート。

20

【 0 0 1 4 】

【化 1】



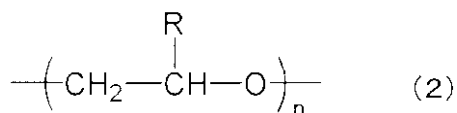
30

【 0 0 1 5 】

[4] 前記ポリジオールが、下記式 (2) で表される繰り返し構造からなるポリジオールである、[2] または [3] に記載の共重合ポリカーボネート。

【 0 0 1 6 】

【化 2】



40

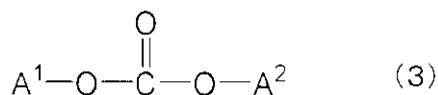
【 0 0 1 7 】

(式 (2) において、 n は 2 ~ 120 である。R は水素原子またはメチル基を表す。)

[5] 前記糖由来のアルコールと前記ポリジオールを含むポリヒドロキシ化合物と、下記式 (3) で表される炭酸ジエステルとを、触媒の存在下、熔融重縮合する、[2] から [4] のいずれか 1 項に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【 0 0 1 8 】

【化 3】



【0019】

(式(3)中において、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～炭素数18の置換基を有していてもよい脂肪族基、または炭素数6～炭素数18の置換基を有していてもよい芳香族基であり、 A^1 と A^2 は同一であっても異なってもよい。)

10

【発明の効果】

【0020】

本発明の共重合ポリカーボネートは、高い植物化度を持ちながら、用途に応じてガラス転移温度を幅広く調整できることから、成形性と機械強度に優れ、さらに光学歪みが小さく、表面硬度が高く、耐溶剤性に優れるなどの特性を持つことから、柔軟性が必要なフィルム、シート分野、耐熱性が必要な、ボトル、容器分野、さらには、カメラレンズ、ファインダーレンズ、CCDやCMOS用レンズなどのレンズ用途、液晶やプラズマディスプレイなどに利用される位相差フィルム、拡散シート、偏光フィルムなどのフィルム、シート、光ディスク、光学材料、光学部品、色素、電荷移動剤等を固定化するバインダー用途といった幅広い分野への材料提供が可能である。

20

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の内容に限定されず適宜変形して実施することができる。

【0022】

〔共重合ポリカーボネート〕

本発明の共重合ポリカーボネートは、糖由来のアルコールに由来する構造単位を有する共重合ポリカーボネートであって、該糖由来のアルコールに由来する構造単位の重量分率を x 、該共重合ポリカーボネートのガラス転移温度を y () とした場合に、下記式(I)および(II)を満たす共重合ポリカーボネートである。

30

$$0.60 \leq x \leq 0.83 \quad (\text{I})$$

$$y < 358x - 139 \quad (\text{II})$$

【0023】

<式(I)について>

上記式(I)は、本発明の共重合ポリカーボネートの植物化度の指標として、本発明の共重合ポリカーボネートにおける糖由来のアルコール(以下「糖由来アルコール」と称する場合がある。)の重量分率を規定するものであり、ここで、本発明の共重合ポリカーボネート中の糖由来アルコールに由来する構造単位の重量分率 x は、下記式(III)から求められる。

40

【0024】

【数1】

$$\frac{(M_A - M_C) \times n_A}{\langle M \rangle} \quad (\text{III})$$

【0025】

M_A : 共重合ポリカーボネート中の糖由来アルコールに由来する構造単位の分子量

M_C : カーボネート結合構造単位の分子量

50

n_A : 共重合ポリカーボネートを構成する全ポリヒドロキシ化合物に由来する構造単位中の糖由来アルコールに由来する構造単位のモル分率

$\langle M \rangle$: 共重合ポリカーボネートを構成する全ポリヒドロキシ化合物に由来する構造単位の平均分子量

【0026】

共重合ポリカーボネートを構成する各ポリヒドロキシ化合物に由来する構造単位のモル分率は、 ^1H NMR や ^{13}C NMR による測定から各ポリヒドロキシ化合物の構造に由来するピークの積分値から計算される。

【0027】

本発明の共重合ポリカーボネートにおいて、糖由来アルコールに由来する構造単位の重量分率 x は、0.60 以上、0.83 以下である。この値が小さ過ぎると、糖由来アルコールを用いることによる高い植物化度、優れた光学特性を得ることができず、大き過ぎると、機械的強度の低下や成形性の低下の問題がある。上記 x の値は、好ましくは 0.65 以上 0.82 以下、より好ましくは 0.70 以上 0.81 以下である。

【0028】

< 式 (II) について >

前記式 (II) は、本発明の共重合ポリカーボネートの糖由来アルコールに由来する構造単位の重量分率 x とガラス転移温度 y () との関係を示すものである。

【0029】

ここで、共重合ポリカーボネートのガラス転移温度は、JIS K 7121 に規定される方法に準拠して次のようにして測定される。

示差走査熱量計 (エスアイアイ・ナノテクノロジ社製 DSC 6220) を用いて測定を行い、測定条件としては、共重合ポリカーボネートサンプル約 10 mg を同社製アルミパンに入れて密封し、50 mL / 分の窒素気流下、昇温速度 20 / 分で室温から 250

まで昇温し、3 分間温度を保持した後、0 / 分まで 20 / 分の速度で冷却する。0 / 分まで 3 分間保持し、再び 200 / 分まで 20 / 分の速度で昇温し、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。この温度をガラス転移温度とする。

【0030】

本発明の共重合ポリカーボネートのガラス転移温度は、糖由来アルコールと従来のポリジオールとその他のポリヒドロキシ化合物の共重合組成によって調節することが可能である。

【0031】

本発明において前記式 (I) および (II) を満たすということは、共重合ポリカーボネート中の糖由来アルコールに由来する構造を高い比率で保持したまま、用途に応じてガラス転移温度を幅広く調整できることを意味する。

【0032】

前記式 (II) を満たさず、 $y = 358x - 139$ となるような共重合ポリカーボネートでは、高い植物化度を持ちながら、透明性と機械強度に優れた共重合ポリカーボネートを実現することはできない。

【0033】

本発明の共重合ポリカーボネートは、より好ましくは、下記式 (IIa) を満たし、特に好ましくは下記式 (IIb) を満たすものである。ただし、この y は、本発明の共重合ポリカーボネートの耐熱性を高めるという観点から、60 以上であることが好ましく、より好ましくは 100 以上、更に好ましくは 125 以上であって、加工性を高めるという観点から、155 以下が好ましく、より好ましくは 140 以下であって、更に好ましくは 135 以下である。

$$y = 378x - 156 \quad (\text{IIa})$$

$$y = 395x - 169 \quad (\text{IIb})$$

【0034】

10

20

30

40

50

上記式(II)を満たす共重合ポリカーボネートを得るには、例えば共重合ポリカーボネートの分子量を調節したり、分岐構造の量を調節したり、熔融粘度を調節したり、共重合ポリカーボネートの有するモノマーユニットの種類を適宜選択したり、共重合するモノマーユニットの組合せを調節したり、これらの要素を適宜組み合わせることによりガラス転移温度 y と糖由来アルコールに由来する構造単位の重量分率 x とを制御する方法が挙げられる。分岐構造をできるだけ少なくすることや、還元粘度を 0.30 dL/g 以上 1.20 dL/g に調節することや、共重合ポリカーボネートの含有するモノマーユニットとして後述の糖由来アルコール由来の環状構造を有する2価アルコールを使用することや、共重合ポリカーボネートの含有するモノマーユニットとして後述のポリジオールを使用する方法を採用することが好ましく、特に、共重合ポリカーボネートの含有するモノマーユニットとして糖由来アルコール由来の環状構造を有する2価アルコールとポリジオールとを併用する方法を採用することが好ましい。

10

【0035】

なお、本発明の共重合ポリカーボネートのガラス転移温度 y ()の値としては、上記式(I)および式(II)を満たす範囲において任意であるが、その下限としては 60 、より好ましくは 70 、特に 80 であることが好ましく、上限としては 150 、より好ましくは 145 、特に 140 であることが好ましい。共重合ポリカーボネートのガラス転移温度が低過ぎると成形体として使用する際の耐熱性が不足する場合があります、高過ぎると成形性や加工性が悪化する場合があるからである。

20

【0036】

<糖由来アルコール>

本発明の共重合ポリカーボネートは、糖由来アルコールに由来する構造単位を有するが、本発明における糖由来アルコールとは、ポリカーボネートを構成することが可能であるものであれば、如何なるものも使用することが可能であって、糖そのものでも良く、アルドースやケトースを還元したものでも良く、更に分子内脱水環化したものでも良い。また、複数種の糖由来アルコールを使用することも妨げない。当該糖由来アルコールは、共重合ポリカーボネートを構成するために、通常2価のアルコールが用いられるが、3価もしくはそれ以上の水酸基を有する糖由来アルコールであっても構わない。

【0037】

本発明における糖由来アルコールに特に制限は無いが、共重合ポリカーボネートの熱安定性を向上させる観点から環構造を有するものが好ましく、より好ましくは2以上4以下の環構造を有するものが用いられる。また、同様の理由から分子量が 800 以下であるものが好ましく、より好ましくは分子量が 350 以下のものが用いられ、特に分子量が 300 以下のものが好ましく用いられる。

30

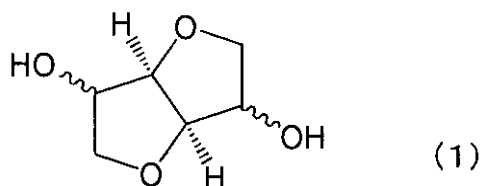
【0038】

中でも共重合ポリカーボネートの光学特性、機械物性、耐熱性の観点からは、下記式(1)で表される化合物に代表される無水糖アルコールであることが好ましい。

【0039】

【化4】

40



【0040】

上記式(1)で表される化合物としては、立体異性体の関係にあるイソソルビド、イソ

50

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て用いてもよい。

【0041】

これらの化合物の中でも、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、入手および製造のし易さ、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。

【0042】

糖由来アルコール、特に、上記式(1)で表される無水糖アルコールは、還元剤、抗酸化剤、脱酸素剤、光安定剤、制酸剤、pH安定剤、熱安定剤等の安定剤を含んでいても良く、無水糖アルコールは特に酸性下で変質しやすいことから、塩基性安定剤を含むことが好ましい。

10

【0043】

塩基性安定剤としては、長周期型周期表(Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005)における 1 族または 2 族の金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、硼酸塩、脂肪酸塩や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性アンモニウム化合物、ジエチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピロリジン、ピペリジン、エチレンジアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジイソプロピルエタノールアミン、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、イミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メチルイミダゾール、アミノキノリン等のアミン系化合物、ジ-(tert-ブチル)アミン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等のヒンダードアミン系化合物が挙げられる。これらの塩基性安定剤の中でも安定化の効果からはナトリウムまたはカリウムのリン酸塩、モルホリン、ジ-tert-ブチルアミンが好ましい。これらはこれらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

20

30

【0044】

これら塩基性安定剤の糖由来アルコール中の含有量に特に制限はないが、糖由来アルコールは酸性状態で分解が促進されるため、上記の塩基性安定剤を含む糖由来アルコールの水溶液の pH が 7 から 8 となるように塩基性安定剤を添加することが好ましい。塩基性安定剤の含有量が少なすぎると糖由来アルコールの変質を防止する効果が得られない可能性があり、多すぎると糖由来アルコールの変性を招く場合がある。通常、塩基性安定剤は糖由来アルコールに対して、0.0001 重量% ~ 1 重量%、特に 0.001 重量% ~ 0.1 重量% 添加されることが好ましい。

40

【0045】

これらの塩基性安定剤を含有した糖由来アルコールを共重合ポリカーボネートの製造原料として用いると、塩基性安定剤自体が重合触媒となり、重合速度や品質の制御が困難になるだけでなく、得られる共重合ポリカーボネートの色相の悪化を招くため、共重合ポリカーボネートの製造原料として使用する前に糖由来アルコール中の塩基性安定剤をイオン交換樹脂や蒸留等で除去することが好ましい。

50

【 0 0 4 6 】

また、糖由来アルコールがイソソルビド等、環状エーテル構造を有する場合には、酸素によって徐々に酸化されやすいので、保管や、製造時には、酸素による分解を防ぐため、水分が混入しないようにし、また、脱酸素剤等を用いたり、窒素雰囲気下で取り扱うことが肝要である。イソソルビドが酸化されると、蟻酸等の分解物が発生する場合がある。これら分解物を含むイソソルビドを共重合ポリカーボネートの製造原料として使用すると、得られる共重合ポリカーボネートの着色を招く可能性があり、また、物性を著しく劣化させる可能性があるだけでなく、重合反応に影響を与え、高分子量の共重合ポリカーボネートが得られない場合もあり、好ましくない。

【 0 0 4 7 】

上記酸化分解物を含まない糖由来アルコールを得るために、また、前述の塩基性安定剤を除去するためには、蒸留精製を行うことが好ましい。この場合の蒸留とは単蒸留であっても、連続蒸留であってもよく、特に限定されない。蒸留の条件としてはアルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気において、減圧下で蒸留を実施することが好ましく、熱による変性を抑制するためには、250 以下、好ましくは200 以下、特に180 以下の条件で行うことが好ましい。

10

【 0 0 4 8 】

このように、糖由来アルコールを適切な条件下で取り扱うことで、糖由来アルコールを含む化合物を共重合ポリカーボネートの製造原料として使用した際に、重合反応性を損なうことなく色相や熱安定性に優れたポリカーボネートの製造がより容易になる。

20

【 0 0 4 9 】

< ポリジオール >

本発明の共重合ポリカーボネートは、上記糖由来アルコールに由来する構造単位他、更に、ポリジオールに由来する構造単位を有することが好ましい。このポリジオールとしては、糖由来のアルコールと共重合ポリカーボネートを生成するものであれば如何なるものも使用することが可能であって、直鎖状の構造のものであっても、環状構造を有するものであっても、分岐構造を有するものであっても構わず、分子内に水酸基における酸素以外のヘテロ原子を有するものであっても構わない。また、複数種のポリジオールを使用することも妨げない。

30

【 0 0 5 0 】

本発明の共重合ポリカーボネートの透明性を高めるため、共重合に用いるポリジオールは糖由来アルコールと相容性の高いものを選択することが好ましい。二成分の相容性は溶解度パラメータ (S P 値) や χ パラメータなどで表され、ポリジオールの分子量も相容性に影響する。

【 0 0 5 1 】

ポリジオールの分子量が高いほど共重合ポリカーボネートに柔軟性や機械的強度を付与することができるが、分子量が大きすぎると透明性が得られない場合があるため、用いるポリジオールの数平均分子量としては好ましくは100 ~ 20000、より好ましくは100 ~ 5000、特に好ましくは200 ~ 2000である。

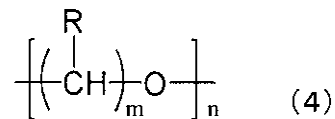
40

【 0 0 5 2 】

本発明に用いるポリジオールとしてより具体的には、ポリアルキレンジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルジオール、ポリシロキサンが挙げられる。水酸基との反応性を有するポリジオールは重合反応に影響を及ぼし、ポリマーの色調に悪影響を及ぼす場合や望まれる機械物性が得られないことがあるため、上記ポリジオールの中でもポリアルキレンジオール、ポリエーテルジオール、ポリシロキサンが好ましく、特に糖由来アルコールとの相容性が良好であるポリエーテルジオールが好ましい。中でも、下記式 (4) で表される繰り返し構造を有するポリオキシアルキレングリコールが好適に用いられる。

【 0 0 5 3 】

【化 5】



【0054】

(式(4)中において、mは1～4、nは2～120であり、Rは水素原子またはメチル基を表す。)

10

【0055】

中でも、mは2～4であるものが好ましく、特に2のものが好ましい。また、nは2～100であるものが好ましく、より好ましくは2～80のものが用いられる。

【0056】

式(4)で表されるポリオキシアルキレングリコールとして、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。

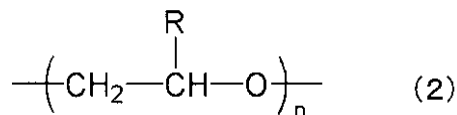
【0057】

ポリジオールとしては、特に、下記式(2)の繰り返し構造を有するポリオキシアルキレングリコール、すなわちポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールが好適に用いられる。

20

【0058】

【化 6】



【0059】

(式(2)中において、nは2～120、好ましくは2～100、好ましくは2～80であり、Rは水素原子またはメチル基を表す。)

30

【0060】

本発明の共重合ポリカーボネートが、上記ポリジオールに由来する構造単位を有することにより、分子構造に柔軟な成分が取り入れられ、共重合ポリカーボネートの機械強度を更に向上させることが、より容易になる。共重合ポリカーボネート中に上記ポリジオールに由来する構造単位を1重量%以上、特に2重量%以上含むことが好ましいが、含有率が多過ぎると、耐熱性の低下を招くため、共重合ポリカーボネート中に含有されるポリジオールに由来する構造単位の割合は、20重量%以下、特に10重量%以下、とりわけ8重量%以下であることが好ましい。

【0061】

40

<その他のポリヒドロキシ化合物>

本発明の共重合ポリカーボネートは、上記糖由来アルコールとポリジオール以外のポリヒドロキシ化合物(以下「その他のポリヒドロキシ化合物」と称す場合がある。)に由来する構造単位を含んでいても構わない。

【0062】

その他のポリ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、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,5-ヘプタンジオール、1,6-ヘキサンジオールのなどの直鎖脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコールなどの直鎖分岐脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物、1,2-シクロヘキサジ

50

オール、1, 2 - シクロヘキサジメタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、
 1, 4 - シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペ
 ンタデカンジメタノール、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、2, 3 - ノルボルナンジメタノール、2, 5 - ノル
 ボルナンジメタノール、1, 3 - アダマンタンジメタノール等の脂環式炭化水素のジヒド
 ロキシ化合物、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 -
 ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3
 , 5 - ジエチルフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - (3, 5 - ジフェ
 ニル)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジブプロモフェニル
)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 4' - ジヒドロキシ
 シ - ジフェニルメタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシ
 - 5 - ニトロフェニル)メタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、3,
 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)
 シクロヘキサン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 4' - ジヒドロキシ
 ジフェニルスルホン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルフィド、4, 4' - ジヒドロ
 キシジフェニルエーテル、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジクロロジフェニルエー
 テル、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキシエトキシ - 2 - メチル)フェニル)フルオレ
 ン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキ
 シ - 2 - メチルフェニル)フルオレン等の芳香族ビスフェノール類、9, 9 - ビス(4 -
 (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキ
 シプロボキシ)フェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)
 - 3 - メチルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキシプロボキシ)
 - 3 - メチルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) -
 3 - イソプロピルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)
 - 3 - イソブチルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)
 - 3 - tert - ブチルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキ
 シエトキシ) - 3 - シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒ
 ドロキシエトキシ) - 3 - フェニルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒ
 ドロキシエトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - (2 -
 ヒドロキシエトキシ) - 3 - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)フルオレン、9
 , 9 - ビス(4 - (3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチルプロボキシ)フェニル)フルオレ
 ン、2, 2 - ビス(4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス
 (4 - (2 - ヒドロキシプロボキシ)フェニル)プロパン、1, 3 - ビス(2 - ヒドロキ
 シエトキシ)ベンゼン、4, 4' - ビス(2 - ヒドロキシエトキシ)ビフェニル、ビス(4
 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルホン等、主鎖に芳香族基に結合したエー
 テル基を有するジヒドロキシ化合物、下記式(5)や下記式(6)で表されるスピロ構造
 を有するジヒドロキシ化合物などの環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物などの
 ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、これらの環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合
 物のなかでは、耐熱性を高めるという観点で、環状構造を複数有するものが好ましく、特
 には環状エーテル構造を2つ有するジヒドロキシ化合物が好ましい。

【0063】

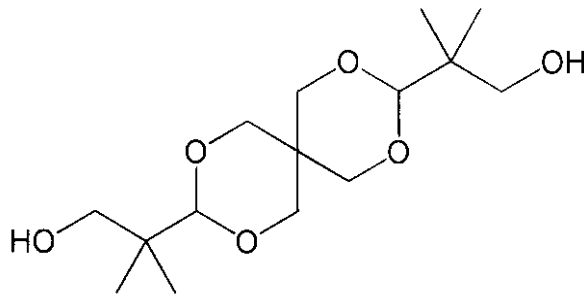
10

20

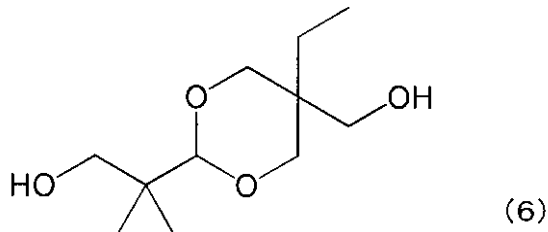
30

40

【化 7】



10



【 0 0 6 4 】

20

これらのその他のポリヒドロキシ化合物は、複数種を使用することを妨げない。

【 0 0 6 5 】

共重合ポリカーボネート中にこれらのその他のポリヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むことにより、機械強度を向上させたり、耐熱性を調整したりすることができる。また、共重合ポリカーボネートの耐湿熱性を向上することができるという効果が得られるが、その含有量が過度に多いと耐熱性が低下する場合があるため、共重合ポリカーボネート中に占める上記のその他のポリヒドロキシ化合物に由来する構造単位の割合は50重量%以下、特に30重量%以下であることが好ましい。

【 0 0 6 6 】

< 分子量 >

30

本発明の共重合ポリカーボネートの分子量は、還元粘度で表すことができ、還元粘度は、通常0.30 dL/g以上であり、0.32 dL/g以上が好ましく、更には0.35 dL/g以上が好ましい。また、還元粘度は、通常1.20 dL/g以下であり、1.00 dL/g以下がより好ましく、0.80 dL/g以下が更に好ましい。

【 0 0 6 7 】

共重合ポリカーボネートの還元粘度が低すぎると成形品の機械強度が小さい可能性があり、大きすぎると、成形する際の流動性が低下し、生産性や成形性を低下させる傾向がある。

【 0 0 6 8 】

尚、還元粘度は、溶媒として塩化メチレンを用い、共重合ポリカーボネート濃度を0.6 g/dLに精密に調整し、温度20.0 ± 0.1 でウペローデ粘度計を用いて測定する。

40

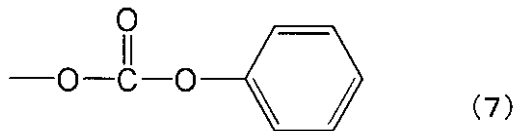
【 0 0 6 9 】

< 末端基 >

本発明の共重合ポリカーボネートに含まれる下記式(7)で表される末端基の濃度(末端フェニル基濃度)が高すぎると、残存モノヒドロキシ化合物や残存炭酸エステル量が多くなってしまい、逆に低すぎると熱安定性が低下する恐れがある。

【 0 0 7 0 】

【化 8】



【0071】

従って、本発明の共重合ポリカーボネートに含まれる末端フェニル基濃度は、200 mol / ton 以下、特に150 mol / ton 以下であることが好ましく、50 mol / ton 以上、特に70 mol / ton 以上であることが好ましい。

共重合ポリカーボネート中の共重合ポリカーボネートの末端フェニル基濃度を制御するには、本発明の共重合ポリカーボネートを製造する際に、原料である糖由来アルコールとポリジオールを含むポリヒドロキシ化合物と、後述する式(3)で表される炭酸ジエステルのモル比率を制御する他、エステル交換反応時の触媒の種類や量、重合圧力や重合温度を制御する方法等が挙げられる。

【0072】

< 金属量 >

本発明の共重合ポリカーボネートに、1族金属、中でもナトリウム、カリウム、セシウムが多く含まれると色相に悪影響を及ぼす可能性がある。該金属は、本発明の共重合ポリカーボネートの製造に用いられる後述のエステル交換反応触媒や、原料や反応装置から混入する場合がある。共重合ポリカーボネート中のこれらの合計量は、金属量として、共重合ポリカーボネートを構成する全ポリヒドロキシ化合物に由来する構造単位1 mol 当たり、通常2 μmol 以下、好ましくは1 μmol 以下、より好ましくは0.5 μmol 以下である。

【0073】

共重合ポリカーボネート中の金属量は、湿式灰化などの方法でポリカーボネート中の金属を回収した後、原子発光、原子吸光、Inductively Coupled Plasma (ICP) 等の方法を使用して測定することが出来る。

【0074】

< ヘーズ >

本発明の共重合ポリカーボネートを透明材料や光学材料として使用するためには、ヘーズが10.0%以下であることが好ましく、より好ましくは5.0%以下であって、特に3.0%以下が好ましい。本発明におけるヘーズは前述のとおり、特にポリジオールの分子構造と分子量に影響されるため、それらを適宜調節することによって、これら好ましい範囲とすることが可能である。

【0075】

本発明の共重合ポリカーボネートのヘーズは、共重合ポリカーボネートから成形された厚さ3 mmの成形体についてJIS K 7361-1に準拠して測定したものであり、ヘーズメーターで測定することができる。具体的には、厚さ3 mmのプレート状成形品を成形し、日本電色工業株式会社製ヘーズメーター(1001DP)を用いて測定できる。

【0076】

< 引張伸び >

本発明の共重合ポリカーボネートの引張伸びは、成形品の成形性や耐久性の観点から、10%以上であることが好ましく、より好ましくは15%以上であって、特に20%以上が好ましい。

【0077】

本発明の共重合ポリカーボネートの引張伸びは、前述のポリジオールの共重合比率を上げることによって高めることができるが、この共重合比率は共重合ポリカーボネートの耐

熱性や機械物性とのバランスを考慮して調整する。また、引張伸びは共重合ポリカーボネートの分子量が高いほど向上するため、重合反応で成形性を損なわない範囲で分子量を上げることが好ましい。

【0078】

本発明の共重合ポリカーボネートの引張伸びはISO 527に準拠して測定される。具体的には1A形試験片を成形し、温度23、相対湿度50%、引張速度50mm/分の条件で測定される。

【0079】

<鉛筆硬度>

本発明の共重合ポリカーボネートの鉛筆硬度は、成形品の表面傷付き性に関わるため、F以上であることが好ましく、より好ましくはH以上であって、特に2H以上が好ましい。

10

【0080】

本発明の共重合ポリカーボネートの鉛筆硬度は特に本発明の糖由来アルコールの共重合比率（重量分率）に影響される。糖由来アルコールの重量分率が高いほど高い鉛筆硬度が得られるが、糖由来アルコールの重量分率は機械物性や成形性などとのバランスを考慮して調節するのが好ましい。

【0081】

本発明の共重合ポリカーボネートの鉛筆硬度は、JIS K5600-5-4に記載の方法で測定される。具体的には、厚さ3mmのプレート状成形品を成形し、東洋精機株式会社製鉛筆引掻塗膜硬さ試験機を用いて測定される。

20

【0082】

<熔融粘度>

本発明の共重合ポリカーボネートの熔融粘度は、剪断速度1000sec⁻¹における240での熔融粘度が800Pa・s以下であることが好ましく、より好ましくは750Pa・s以下であって、特に700Pa・s以下が好ましい。熔融粘度が高すぎると成形時にシルバーが発生しやすく成形品の外観不良が起こりやすくなる。また、成形性改善のために成形温度を高くすると着色の原因となるため好ましくない。ただし、熔融粘度の下限は成形体としての使用に耐えうる必要があることから通常100Pa・s以上である。

30

【0083】

本発明の共重合ポリカーボネートの熔融粘度は、分子量に依存するため、適当な分子量が得られるように重合反応をコントロールすることが重要である。

【0084】

本発明の共重合ポリカーボネートの熔融粘度はキャピログラフを用いて測定される。より具体的には例えば、キャピログラフ（東洋精機株式会社製細管粘度計、ノズル直径1mm×長さ10mm）を用いて、剪断速度1000sec⁻¹における240での熔融粘度を測定する。

【0085】

<光弾性係数>

本発明の共重合ポリカーボネートは、光弾性係数が0Pa⁻¹以上～20×10⁻¹²Pa⁻¹未満、特に0Pa⁻¹以上15×10⁻¹²Pa⁻¹未満であることが好ましい。光弾性係数が大き過ぎると成形品の光学歪みが大きくなるため、光学用途に好ましくない。

40

【0086】

共重合ポリカーボネートの光弾性係数は、He-Neレーザー、偏光子、補償板、検光子、光検出器からなる複屈折測定装置と振動型粘弾性測定装置（レオロジー社製DVE-3）を組み合わせた装置を用いて次のようにして測定される（詳細は、日本レオロジー学会誌Vol. 19, p. 93~97（1991）を参照。）。

【0087】

50

80 で5時間真空乾燥した共重合ポリカーボネートサンプル4.0gを、幅8cm、長さ8cm、厚さ0.5mmのスペーサーを用いて、熱プレスにて熱プレス温度250で、予熱1分、圧力20MPaの条件で1分間加圧後、スペーサーごと取り出し、水管冷却式プレスで、圧力20MPaで3分間加圧冷却しシートを作製する。このシートから幅5mm、長さ20mmの試料を切り出し、粘弾性測定装置に固定し、25の室温で貯蔵弾性率 E' を周波数96Hzにて測定する。同時に、出射されたレーザー光を偏光子、試料、補償板、検光子の順に通し、光検出器(フォトダイオード)で拾い、ロックインアンプを通して角周波数 ω または 2ω の波形について、その振幅とひずみに対する位相差を求め、ひずみ光学係数 O' を求める。このとき、偏光子と検光子の方向は直交し、またそれぞれ、試料の伸長方向に対して $\pi/4$ の角度をなすように調整する。

10

光弾性係数 C は、貯蔵弾性率 E' とひずみ光学係数 O' を用いて次式より求められる。

$$C = O' / E'$$

【0088】

〔共重合ポリカーボネートの製造方法〕

本発明の共重合ポリカーボネートは、上述した糖由来アルコールとポリジオールを含むポリヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを原料として、エステル交換反応により重縮合させて得ることができる。

【0089】

<炭酸ジエステル>

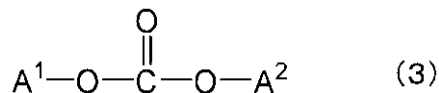
用いられる炭酸ジエステルとしては、通常、下記式(3)で表されるものが挙げられる。

20

これらの炭酸ジエステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0090】

【化9】



30

【0091】

(式(3)中において、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～炭素数18の置換基を有していてもよい脂肪族基、または炭素数6～炭素数18の置換基を有していてもよい芳香族基であり、 A^1 と A^2 は同一であっても異なってもよい。)

なお、ここで、脂肪族基、芳香族基の炭素数は、これらが置換基を有する場合、該置換基の炭素数も含む合計の炭素数を意味する。

【0092】

上記式(3)で表される炭酸ジエステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびジ-*t*-ブチルカーボネート等が例示されるが、好ましくはジフェニルカーボネート、置換ジフェニルカーボネートであり、特に好ましくはジフェニルカーボネートである。

40

【0093】

なお、炭酸ジエステルは、塩化物イオンなどの不純物を含む場合があり、これらの不純物は重合反応を阻害したり、得られる共重合ポリカーボネートの色相を悪化させたりする場合があるため、必要に応じて、蒸留などにより精製したものを使用することが好ましい。

【0094】

<エステル交換反応触媒>

本発明の共重合ポリカーボネートは、上述のように本発明の糖由来アルコールとポリジ

50

オールを含むポリヒドロキシ化合物と上記式(3)で表される炭酸ジエステルをエステル交換反応させて製造される。

より詳細には、エステル交換させ、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られる。この場合、通常、エステル交換反応触媒存在下でエステル交換反応により重縮合を行う。

【0095】

本発明の共重合ポリカーボネートの製造時に使用し得るエステル交換反応触媒(以下、単に「触媒」、「重合触媒」と言うことがある)は、反応速度や得られる共重合ポリカーボネートの色調に影響を与え得る。

【0096】

(触媒の種類)

用いられる触媒としては、製造された共重合ポリカーボネートの透明性、色相、耐熱性、熱安定性、および機械的強度を満足させ得るものであれば限定されないが、長周期型周期表における1族または2族(以下、単に「1族」、「2族」と表記する。)の金属化合物、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が挙げられる。好ましくは1族金属化合物および/または2族金属化合物が使用される。

【0097】

1族金属化合物および/または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族金属化合物および/または2族金属化合物のみを使用することが特に好ましい。

【0098】

また、1族金属化合物および/または2族金属化合物の形態としては通常、水酸化物、または炭酸塩、カルボン酸塩、フェノール塩といった塩の形態で用いられるが、入手のし易さ、取扱いの容易さから、水酸化物、炭酸塩、酢酸塩が好ましく、色相と重合活性の観点からは酢酸塩が好ましい。

【0099】

1族金属化合物としては、例えば、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、2セシウム塩等が挙げられ、中でもリチウム化合物が好ましい。

【0100】

2族金属化合物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウム等が挙げられ、中でもマグネシウム化合物、カルシウム化合物、バリウム化合物が好ましく用いられ、重合活性と得られる共重合ポリカーボネートの色相の観点からマグネシウム化合物および/またはカルシウム化合物が更に好ましく用

10

20

30

40

50

いられ、特に好ましくはカルシウム化合物が用いられる。

【0101】

塩基性ホウ素化合物としては、例えば、テトラメチルホウ素、テトラエチルホウ素、テトラプロピルホウ素、テトラブチルホウ素、トリメチルエチルホウ素、トリメチルベンジルホウ素、トリメチルフェニルホウ素、トリエチルメチルホウ素、トリエチルベンジルホウ素、トリエチルフェニルホウ素、トリブチルベンジルホウ素、トリブチルフェニルホウ素、テトラフェニルホウ素、ベンジルトリフェニルホウ素、メチルトリフェニルホウ素、ブチルトリフェニルホウ素等のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、マグネシウム塩、あるいはストロンチウム塩等が挙げられる。

【0102】

塩基性リン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリ - n - プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ - n - ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、あるいは四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

【0103】

塩基性アンモニウム化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

【0104】

アミン系化合物としては、例えば、4 - アミノピリジン、2 - アミノピリジン、N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン、4 - ジエチルアミノピリジン、2 - ヒドロキシピリジン、2 - メトキシピリジン、4 - メトキシピリジン、2 - ジメチルアミノイミダゾール、2 - メトキシイミダゾール、イミダゾール、2 - メルカプトイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、アミノキノリン、グアニジン等が挙げられる。

【0105】

(使用量)

上記重合触媒の使用量は、通常、重合に使用した全ポリヒドロキシ化合物 1 mol 当たり 0.1 μ mol ~ 300 μ mol、好ましくは 0.5 μ mol ~ 100 μ mol であり、中でもリチウムおよび長周期型周期表における 2 族からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属を含む化合物を用いる場合、特にマグネシウム化合物および / またはカルシウム化合物を用いる場合は、金属量として、前記全ポリヒドロキシ化合物 1 mol 当たり、通常 0.1 μ mol 以上、好ましくは 0.3 μ mol 以上、特に好ましくは 0.5 μ mol 以上とする。また上限としては、通常 20 μ mol、好ましくは 10 μ mol、さらに好ましくは 3 μ mol、特に好ましくは 1.5 μ mol が好適である。

【0106】

触媒量が少なすぎると、重合速度が遅くなるため、所望の分子量の共重合ポリカーボネートを得ようとする、重合温度を高くせざるを得なくなり、得られた共重合ポリカーボネートの色相が悪化したり、また、未反応の原料が重合途中で揮発してポリヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのモル比率が崩れ、所望の分子量に到達しない可能性がある。一方、重合触媒の使用量が多すぎると、好ましくない副反応を併発し、得られる共重合ポリカーボネートの色相の悪化や成形加工時の樹脂の着色を招く可能性がある。

【0107】

<モノマーの保管方法>

本発明の共重合ポリカーボネートの原料であるイソソルビドやポリオキシアルキレング

10

20

30

40

50

リコール等、エーテル構造を有する化合物は、酸素によって徐々に酸化されやすいので、保管や製造時には酸素による分解を防ぐため、水分が混入しないようにし、また、脱酸素剤等を用いたり、窒素雰囲気下で取り扱うことが肝要である。上記の化合物が酸化されると、蟻酸等の分解物が発生する場合がある。例えば、これら分解物を含む原料を使用すると、得られる共重合ポリカーボネートの着色を招く可能性があり、また、物性を著しく劣化させる可能性があるだけでなく、重合反応に影響を与え、高分子量の重合体が得られない場合もあり、好ましくない。

【0108】

<原料の調製方法>

本発明の共重合ポリカーボネートは、糖由来アルコールとポリジオールを含むポリヒドロキシ化合物と前記式(3)で表される炭酸ジエステルとをエステル交換反応により重合させることによって得られるが、原料であるポリヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルは、エステル交換反応前に均一に混合することが好ましい。

10

【0109】

混合の温度は通常80 以上、好ましくは90 以上であり、その上限は通常250 以下、好ましくは200 以下、更に好ましくは150 以下である。中でも100 以上120 以下が好適である。混合の温度が低すぎると溶解速度が遅かったり、溶解度が不足する可能性があり、しばしば固化等の不具合を招く。混合の温度が高すぎるとポリヒドロキシ化合物の熱劣化を招く場合があり、重合反応性の低下を招く場合や得られる共重合ポリカーボネートの色相が悪化する可能性がある。

20

【0110】

本発明の共重合ポリカーボネートの原料である糖由来アルコールとポリジオールを含むポリヒドロキシ化合物と前記式(3)で表される炭酸ジエステルとを混合する操作は、酸素濃度10vol%以下、更には0.0001vol%~10vol%、中でも0.0001vol%~5vol%、特に0.0001vol%~1vol%の雰囲気下で行うことが、色相悪化防止の観点から好ましい。

【0111】

本発明の共重合ポリカーボネートを得るためには、前記式(3)で表される炭酸ジエステルは、反応に用いる糖由来アルコールとポリジオールを含むポリヒドロキシ化合物に対して、0.90~1.20のモル比率で用いることが好ましく、さらに好ましくは、0.95~1.10のモル比率である。

30

【0112】

このモル比率が小さくなると、製造された共重合ポリカーボネートの末端水酸基が増加して、共重合ポリカーボネートの熱安定性が悪化し、成形時に着色を招いたり、エステル交換反応の速度が低下したり、所望する高分子量体が得られない可能性がある。また、このモル比率が大きくなると、エステル交換反応の速度が低下したり、所望とする分子量の共重合ポリカーボネートの製造が困難となる場合がある。エステル交換反応速度の低下は、重合反応時の熱履歴を増大させ、結果的に得られた共重合ポリカーボネートの色相を悪化させる可能性がある。さらに、得られる共重合ポリカーボネート中の残存炭酸ジエステル量が増加し、成形加工時の臭気の原因となったり、金型の付着物が多くなったりする場合があり、好ましくない。本発明の共重合ポリカーボネートに残存する炭酸ジエステルの濃度は、好ましくは200重量ppm以下、更に好ましくは100重量ppm以下、特に好ましくは60重量ppm以下、中でも30重量ppm以下が好適である。現実的に共重合ポリカーボネートは未反応の炭酸ジエステルを含むことがあり、濃度の下限値は通常1重量ppmである。

40

【0113】

前記式(3)で表される炭酸ジエステルとして、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネートを用いて本発明の共重合ポリカーボネートを製造する場合は、フェノール、置換フェノールが副生し、共重合ポリカーボネート中に残存することは避けられないが、フェノール、置換フェノールは成形時の臭気の原因となる

50

場合がある。共重合ポリカーボネート中には、通常のパッチ反応後は1000重量ppm以上の副生フェノール等の芳香環を有する、芳香族モノヒドロキシ化合物が含まれているが、臭気低減の観点からは、脱揮性能に優れた横型反応器や真空ベント付の押出機を用いて、これらを脱揮除去することにより、得られる共重合ポリカーボネート中の含有量を700重量ppm以下、特に500重量ppm以下、とりわけ300重量ppm以下にすることが好ましい。ただし、工業的に完全に除去することは困難であり、共重合ポリカーボネートの芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量の下限は通常1重量ppmである。

尚、これら芳香族モノヒドロキシ化合物は、用いる原料により、当然置換基を有していてもよく、例えば、炭素数が5以下であるアルキル基などを有していてもよい。

【0114】

< 反応装置 >

本発明において、ポリ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、通常、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いずれの方法でもよい。

【0115】

重合初期においては、相対的に低温、低真空でプレポリマーを得、重合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が、各分子量段階での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安定的に反応を行う上で、また色相の観点からも重要である。例えば、重合反応が所定の値に到達する前に温度、圧力のどちらか一方でも早く変化させすぎると、未反応のモノマーが留出し、ポリヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルのモル比を狂わせ、重合速度の低下を招いたり、所定の分子量や末端基を持つポリマーが得られない場合がある。

【0116】

更には、留出するモノマーの量を抑制するために、重合反応器に還流冷却器を用いることが有効であり、特に未反応モノマー成分が多い重合初期の反応器でその効果は大きい。還流冷却器に導入される冷媒の温度は使用するモノマーに応じて適宜選択することができるが、通常、還流冷却器に導入される冷媒の温度は該還流冷却器の入口において45 ~ 180 であり、好ましくは80 ~ 150 、特に好ましくは100 ~ 130 である。還流冷却器に導入される冷媒の温度が高すぎると還流量が減り、その効果が低下し、低すぎると、本来留去すべきモノヒドロキシ化合物の留去効率が低下する傾向にある。冷媒としては、温水、蒸気、熱媒オイル等が用いられ、蒸気、熱媒オイルが好ましい。

【0117】

重合速度を適切に維持し、モノマーの留出を抑制しながら、最終的な共重合ポリカーボネートの色相や熱安定性等を損なわないようにするためには、前述の触媒の種類と量の選定が重要である。

【0118】

本発明の共重合ポリカーボネートは、触媒を用いて、複数の反応器により多段階で重合させて製造することが好ましいが、重合を複数の反応器で実施する理由は、重合反応初期においては、反応液中に含まれるモノマーが多いために、必要な重合速度を維持しつつ、モノマーの揮散を抑制してやることが重要であり、重合反応後期においては、平衡を重合側にシフトさせるために、副生するモノヒドロキシ化合物を十分留去させることが重要になるためである。このように、異なった重合反応条件を設定するには、直列に配置された複数の重合反応器を用いることが、生産効率の観点から好ましい。

【0119】

本発明の方法で使用される反応器は、上述の通り、少なくとも2つ以上であればよいが、生産効率などの観点からは、3つ以上、好ましくは3 ~ 5つ、特に好ましくは、4つである。

【0120】

本発明において、反応器が2つ以上であれば、その反応器中で、更に条件の異なる反応段階を複数持たせる、連続的に温度・圧力を変えていくなどしてもよい。

10

20

30

40

50

【0121】

本発明において、重合触媒は原料調製槽、原料貯槽に添加することもできるし、重合槽に直接添加することもできるが、供給の安定性、重合の制御の観点からは、重合槽に供給される前の原料ラインの途中に触媒供給ラインを設置し、好ましくは水溶液で供給する。

【0122】

<反応条件>

重合反応の温度は、低すぎると生産性の低下や製品への熱履歴の増大を招き、高すぎるとモノマーの揮散を招くだけでなく、共重合ポリカーボネートの分解や着色を助長する可能性がある。

具体的には、第1段目の反応は、重合反応器の内温の最高温度として、140 ~ 270、好ましくは180 ~ 240、更に好ましくは200 ~ 230で、110 kPa ~ 1 kPa、好ましくは70 kPa ~ 5 kPa、更に好ましくは30 kPa ~ 10 kPa（絶対圧力）の圧力下、0.1時間 ~ 10時間、好ましくは0.5時間 ~ 3時間、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。

【0123】

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200 Pa以下にして、内温の最高温度200 ~ 270、好ましくは210 ~ 250

で、通常0.1時間 ~ 10時間、好ましくは1時間 ~ 6時間、特に好ましくは0.5時間 ~ 3時間行う。

【0124】

特に共重合ポリカーボネートの着色や熱劣化を抑制し、色相の良好な共重合ポリカーボネートを得るには、全反応段階における内温の最高温度が250未満、特に210 ~ 240であることが好ましい。また、重合反応後半の重合速度の低下を抑止し、熱履歴による劣化を最小限に抑えるためには、重合の最終段階でプラグフロー性と界面更新性に優れた横型反応器を使用することが好ましい。

【0125】

所定の分子量の共重合ポリカーボネートを得るために、重合温度を高く、重合時間を長くし過ぎると、得られる共重合ポリカーボネートの色相や熱安定性は悪化する傾向にある。

副生したモノヒドロキシ化合物は、資源有効活用の観点から、必要に応じ精製を行った後、炭酸ジフェニルやビスフェノールA等の原料として再利用することが好ましい。

【0126】

<ペレット化>

本発明の共重合ポリカーボネートは、上述の通り重縮合後、通常、冷却固化させ、回転式カッター等でペレット化される。

【0127】

ペレット化の方法は限定されるものではないが、最終重合反応器から熔融状態で抜き出し、ストランドの形態で冷却固化させてペレット化させる方法、最終重合反応器から熔融状態で一軸または二軸の押出機に樹脂を供給し、熔融押し出した後、冷却固化させてペレット化させる方法、または、最終重合反応器から熔融状態で抜き出し、ストランドの形態で冷却固化させて一旦ペレット化させた後に、再度一軸または二軸の押出機に樹脂を供給し、熔融押し出した後、冷却固化させてペレット化させる方法等が挙げられる。

【0128】

(熔融押出)

上記の共重合ポリカーボネートの熔融押し出しの際、押出機中で、残存モノマーの減圧脱揮や、通常知られている、熱安定剤、中和剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、潤滑剤、可塑剤、相溶化剤、難燃剤等を添加、混練することも出来る。

【0129】

押出機中の熔融混練温度は、共重合ポリカーボネートのガラス転移温度や分子量に依存

するが、通常 150 ~ 300、好ましくは 200 ~ 270、更に好ましくは 230 ~ 260 である。溶融混練温度が 150 より低いと、共重合ポリカーボネートの溶融粘度が高く、押出機への負荷が大きくなり、生産性が低下する。300 より高いと、共重合ポリカーボネートの熱劣化が激しくなり、分子量の低下による機械的強度の低下や着色、ガスの発生を招く。

【0130】

本発明の共重合ポリカーボネートを製造する際には、異物の混入を防止するため、フィルターを設置することが望ましい。フィルターの設置位置は押出機の下流側が好ましく、フィルターの異物除去の大きさ（目開き）は、99%除去の濾過精度として 100 μm 以下が好ましい。特に、フィルム用途等で微少な異物の混入を嫌う場合は、40 μm 以下、さらには 10 μm 以下が好ましい。

10

【0131】

本発明の共重合ポリカーボネートの押出は、押出後の異物混入を防止するために、好ましくは JIS B 9920（2002 年）に定義されるクラス 7、更に好ましくはクラス 6 より清浄度の高いクリーンルーム中で実施することが望ましい。

【0132】

また、押出された共重合ポリカーボネートを冷却し、チップ化する際は、空冷、水冷等の冷却方法を使用するのが好ましい。空冷の際に使用する空気は、ヘパフィルター等で空気中の異物を事前に取り除いた空気を使用し、空気中の異物の再付着を防ぐのが望ましい。水冷を使用する際は、イオン交換樹脂等で水中の金属分を取り除き、さらにフィルターにて、水中の異物を取り除いた水を使用することが望ましい。用いるフィルターの目開きは、99%除去の濾過精度として 10 μm ~ 0.45 μm であることが好ましい。

20

【0133】

このようにして得られる本発明の共重合ポリカーボネートは、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法等の通常知られている方法で成形して成形品とすることができる。

【0134】

また、本発明の共重合ポリカーボネートは、種々の成形を行う前に、必要に応じて、熱安定剤、中和剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、潤滑剤、可塑剤、相溶化剤、難燃剤等の添加剤を、タンブラー、スーパーミキサー、フローター、V 型ブレンダー、ナウターミキサー、パンパリーミキサー、押出機などで混合することもできる。

30

【0135】

また、本発明の共重合ポリカーボネートは例えば、芳香族共重合ポリカーボネート、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリオレフィン、アクリル、アモルファスポリオレフィン、ABS、AS、MBS などの合成樹脂、ポリ乳酸、ポリブチレンスクシネートなどの生分解性樹脂、ゴムなどの 1 種または 2 種以上と混練して、ポリマーアロイとしても用いることもできる。

【0136】

本発明によれば、高い植物化度を維持したまま、透明性、色相、耐熱性、熱安定性、および機械的強度に優れた共重合ポリカーボネートおよびその成形品を提供することができる。

40

【実施例】

【0137】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

【0138】

< 略号 >

以下の実施例および比較例の記載の中で用いた化合物の略号は次の通りである。

【0139】

ISB：イソソルビド（ロケットフルーレ社製、商品名 POLYSORB PS）

PEG # 400：ポリエチレングリコール、数平均分子量 400（三洋化成社製）

50

P E G # 1 0 0 0 : ポリエチレングリコール、数平均分子量 1 0 0 0 (三洋化成社製)
 P E G # 2 0 0 0 : ポリエチレングリコール、数平均分子量 2 0 0 0 (三洋化成社製)
 P E G # 3 4 0 0 : ポリエチレングリコール、数平均分子量 3 4 0 0 (三洋化成社製)
 P P G # 1 0 0 0 : ポリプロピレングリコール、数平均分子量 1 0 0 0 (三洋化成社製)

P P G # 2 0 0 0 : ポリプロピレングリコール、数平均分子量 2 0 0 0 (三洋化成社製)

P T M G # 1 0 0 0 : ポリテトラメチレングリコール、数平均分子量 1 0 0 0 (三菱化学社製)

P D M S # 5 5 0 : ポリジメチルシロキサン、数平均分子量 5 5 0 (信越化学社製)

C H D M : 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール (新日本理化社製)

D P C : ジフェニルカーボネート (三菱化学社製)

【 0 1 4 0 】

< 物性 >

以下の実施例および比較例において、ポリカーボネートの物性ないし特性の評価等は次の方法により行った。

【 0 1 4 1 】

(1) 酸素濃度の測定

酸素計 (A M I 社製 : 1 0 0 0 R S) を使用し、測定した。

【 0 1 4 2 】

(2) 還元粘度

溶媒として塩化メチレンを用い、0 . 6 g / d L の濃度のポリカーボネート溶液を調製した。森友理化工業社製ウペローデ型粘度管を用いて、温度 2 0 . 0 ± 0 . 1 で測定を行い、溶媒の通過時間 t_0 と溶液の通過時間 t から次式 (i) より相対粘度 η_{rel} を求め、相対粘度から次式 (ii) より比粘度 η_{sp} を求めた。

$$\eta_{rel} = t / t_0 \quad (i)$$

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

比粘度を濃度 c (g / d L) で割って、還元粘度 η_{sp} / c を求めた。この値が高いほど分子量が大きい。

【 0 1 4 3 】

(3) ポリカーボネート中のモノマーユニットのモル比

ポリカーボネート 3 0 m g を秤取し、重クロロホルム約 0 . 7 m L に溶解させた。これを内径 5 m m の N M R 用チューブに入れ、日本電子社製 J N M - A L 4 0 0 (共鳴周波数 4 0 0 M H z) を用いて常温で 1H - N M R スペクトルを測定し、各ユニットに基づくシグナル強度比より求めた。

【 0 1 4 4 】

(4) ポリカーボネートのガラス転移温度 (T_g)

ポリカーボネートのガラス転移温度は、示差走査熱量計 (エスアイアイ・ナノテクノロジ社製 D S C 6 2 2 0) を用いて測定した。ポリカーボネートサンプル約 1 0 m g を同社製アルミパンに入れて密封し、5 0 m L / 分の窒素気流下、昇温速度 2 0 / 分で室温から 2 5 0 まで昇温した。3 分間温度を保持した後、0 まで 2 0 / 分の速度で冷却した。0 で 3 分保持し、再び 2 0 0 まで 2 0 / 分の速度で昇温した。2 回目の昇温で得られた D S C データより、補外ガラス転移開始温度を採用した。

【 0 1 4 5 】

(5) ヘーズ

ポリカーボネートのペレットを窒素雰囲気下、1 1 0 で 1 0 時間乾燥する。次に、乾燥したポリカーボネートのペレットを射出成形機 (日本製鋼所社製 J 7 5 E I I 型) に供給し、シリンダー温度 2 3 0 、金型温度 8 0 で、幅 6 0 m m × 長さ 6 0 m m × 厚さ 3 m m の試験片を成形し、日本電色工業株式会社製ヘーズメーター (1 0 0 1 D P) を用いて測定した。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 6 】

(6) 引張伸び

I S O 5 2 7 に準拠して測定した。前述の射出成形により、1 A 形試験片を成形し、温度 2 3 、相対湿度 5 0 %、引張速度 5 0 m m / 分の条件で測定した。

【 0 1 4 7 】

(7) 溶融粘度

東洋精機株式会社製キャピログラフを用いて、直径 1 m m × 長さ 1 0 m m のダイを使用して温度 2 4 0 、剪断速度 1 0 0 0 s e c ⁻¹ における溶融粘度を測定した。

【 0 1 4 8 】

(8) 鉛筆硬度

前述のヘーズ測定と同じ試験片を使用し、東洋精機株式会社製鉛筆引掻塗膜硬さ試験機を用いて、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 に記載の方法で鉛筆硬度を測定した。

【 0 1 4 9 】

(9) 光弾性係数

H e - N e レーザー、偏光子、補償板、検光子、光検出器からなる複屈折測定装置と振動型粘弾性測定装置（レオロジー社製 D V E - 3 ）を組み合わせた装置を用いて測定した。（詳細は、日本レオロジー学会誌 V o l . 1 9 , p . 9 3 ~ 9 7 (1 9 9 1) を参照。

8 0 で 5 時間真空乾燥した共重合ポリカーボネートサンプル 4 . 0 g を、幅 8 c m、長さ 8 c m、厚さ 0 . 5 m m のスパーサーを用いて、熱プレスにて熱プレス温度 2 5 0 で、予熱 1 分、圧力 2 0 M P a の条件で 1 分間加圧後、スパーサーごと取り出し、水管冷却式プレスで、圧力 2 0 M P a で 3 分間加圧冷却しシートを作製した。このシートから幅 5 m m、長さ 2 0 m m の試料を切り出し、粘弾性測定装置に固定し、2 5 の室温で貯蔵弾性率 E ' を周波数 9 6 H z にて測定した。同時に、出射されたレーザー光を偏光子、試料、補償板、検光子の順に通し、光検出器（フォトダイオード）で拾い、ロックインアンプを通して角周波数 ω または 2ω の波形について、その振幅とひずみに対する位相差を求め、ひずみ光学係数 O' を求めた。このとき、偏光子と検光子の方向は直交し、またそれぞれ、試料の伸長方向に対して $\pi / 4$ の角度をなすように調整した。

光弾性係数 C は、貯蔵弾性率 E ' とひずみ光学係数 O' を用いて次式より求めた。

$$C = O' / E'$$

【 0 1 5 0 】

[実施例 1]

攪拌翼および 1 0 0 に制御された還流冷却器を具備した重合反応装置に、I S B と P E G # 4 0 0 と、蒸留精製して塩化物イオン濃度を 1 0 p p b 以下にした D P C、および酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で I S B / P E G # 1 0 0 0 / D P C / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 0 . 9 7 / 0 . 0 3 / 1 . 0 0 / 8 . 0 0 × 1 0 ⁻⁷ になるように仕込み、十分に窒素置換した（酸素濃度 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 1 v o l %）。続いて熱媒で加温を行い、内温が 1 0 0 になった時点で攪拌を開始した。昇温を開始後 4 0 分で内温を 2 1 0 にし、内温が 2 1 0 に到達した時点でこの温度を保持するように制御すると同時に、減圧を開始し、2 1 0 に到達してから 9 0 分で 1 3 . 3 k P a（絶対圧力、以下同様）にして、この圧力を保持するようにしながら、さらに 3 0 分間保持した。重合反応とともに副生するフェノール蒸気は、1 0 0 の還流冷却器に導き、フェノール蒸気中に若干量含まれるモノマー成分を重合反応器に戻し、凝縮しないフェノール蒸気は続いて 4 5 の凝縮器に導いて回収した。

【 0 1 5 1 】

このようにしてオリゴマー化させた内容物を、一旦大気圧にまで復圧させた後、攪拌翼および 1 0 0 に制御された還流冷却器を具備した別の重合反応装置に移し、昇温および減圧を開始して、5 0 分で内温 2 3 0、圧力 2 0 0 P a にした。その後、2 0 分かけて圧力 1 3 3 P a 以下にして、所定攪拌動力になった時点で復圧し、内容物をストランドの形態で拔出し、回転式カッターでペレットにした。

【 0 1 5 2 】

得られた共重合ポリカーボネートの還元粘度は 0.417 dL / g、ガラス転移温度は 131 であり、透明性が良好であった。続いて、前述の方法で各種試験サンプルを成形し、機械物性、ヘーズ、および光弾性係数の測定を実施した。これらの結果を表 1 に示す。共重合ポリカーボネートの評価は、各種物性を総合的に評価し、植物化度、成形性、機械強度の観点から、植物由来のアルコールに由来する構造の重量分率が 0.7 以上であって、ガラス転移温度が 60 以上 150 以下で、しかも 10 % 以上の引張伸びを有するものを、総合評価が好ましいものとした。表 1 では、総合評価が好ましいものを○、劣るものを×と表記した。

【 0 1 5 3 】

10

[実施例 2]

ISB、PEG # 400、DPC および酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で ISB / PEG # 400 / DPC / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 0.93 / 0.07 / 1.00 / 8.00 × 10⁻⁷ になるように仕込んだ他は実施例 1 と同様に実施し、同様に評価を行って、結果を表 1 に示した。

得られた共重合ポリカーボネートは透明性が良好であった。

【 0 1 5 4 】

[実施例 3]

ISB、PEG # 1000、DPC および酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で ISB / PEG # 1000 / DPC / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 0.99 / 0.01 / 1.00 / 1.00 × 10⁻⁶ になるように仕込んだ他は実施例 1 と同様に実施し、同様に評価を行って、結果を表 1 に示した。

20

得られた共重合ポリカーボネートは透明性が良好であった。

【 0 1 5 5 】

[実施例 4]

ISB、PEG # 2000、DPC および酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で ISB / PEG # 2000 / DPC / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 0.995 / 0.005 / 1.000 / 1.00 × 10⁻⁶ になるように仕込んだ他は実施例 1 と同様に実施し、同様に評価を行って、結果を表 1 に示した。

得られた共重合ポリカーボネートは透明性が良好であった。

30

【 0 1 5 6 】

[実施例 5]

ISB、PEG # 3400、DPC および酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で ISB / PEG # 3400 / DPC / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 0.997 / 0.003 / 1.000 / 1.5 × 10⁻⁶ になるように仕込んだ他は実施例 1 と同様に実施し、同様に評価を行って、結果を表 1 に示した。

【 0 1 5 7 】

[実施例 6]

ISB、PPG # 1000、DPC および酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で ISB / PPG # 1000 / DPC / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 0.982 / 0.018 / 1.000 / 2.0 × 10⁻⁶ になるように仕込んだ他は実施例 1 と同様に実施し、同様に評価を行って、結果を表 1 に示した。

40

得られた共重合ポリカーボネートは透明性が良好であった。

【 0 1 5 8 】

[実施例 7]

ISB、PTMG # 1000、DPC および酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で ISB / PTMG # 1000 / DPC / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 0.99 / 0.01 / 1.00 / 2.0 × 10⁻⁶ になるように仕込んだ他は実施例 1 と同様に実施し、同様に評価を行って、結果を表 1 に示した。

【 0 1 5 9 】

50

[比較例 1]

ISB、DPCおよび酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で ISB / DPC / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 1 . 0 0 / 1 . 0 0 / 8 . 0 0 × 1 0 ⁻⁷ になるように仕込み、最終重合温度を 2 4 0 にした以外は実施例 1 と同様に実施し、同様に評価を行って、結果を表 1 に示した。

得られたポリカーボネートの還元粘度は 0 . 3 8 9 d L / g、ガラス転移温度は 1 5 9 であり、透明性な樹脂が得られたが、引張試験では低い引張伸びしか示さなかった。

【 0 1 6 0 】

[比較例 2]

ISB、DPCおよび酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で ISB / DPC / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 1 . 0 0 / 1 . 0 0 / 1 . 0 0 × 1 0 ⁻⁶ になるように仕込み、最終重合温度を 2 5 0 にした以外は実施例 1 と同様に実施し、同様に評価を行って、結果を表 1 に示した。

得られたポリカーボネートの還元粘度は 0 . 4 7 5 d L / g、ガラス転移温度は 1 6 1 であり、透明性な樹脂が得られたが、非常に熔融粘度が高いために射出成形の際の成形性が悪く、成形品にシルバーが発生し、ヘーズが悪化した。ただし、引張試験では十分な引張伸びが得られた。

【 0 1 6 1 】

[比較例 3]

ISB、CHDM、DPCおよび酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で ISB / CHDM / DPC / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 0 . 9 0 / 0 . 1 0 / 1 . 0 0 / 1 . 0 × 1 0 ⁻⁶ になるように仕込んだ他は実施例 1 と同様に実施し、同様に評価を行って、結果を表 1 に示した。

得られた共重合ポリカーボネートの還元粘度は 0 . 4 6 0 d L / g、ガラス転移温度は 1 4 3 であり、透明性が良好な樹脂が得られたが、引張試験では低い引張伸びしか示さなかった。

【 0 1 6 2 】

[比較例 4]

ISB、CHDM、DPCおよび酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で ISB / CHDM / DPC / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 0 . 7 0 / 0 . 3 0 / 1 . 0 0 / 1 . 0 × 1 0 ⁻⁶ になるように仕込んだ他は実施例 1 と同様に実施し、同様に評価を行って、結果を表 1 に示した。

得られた共重合ポリカーボネートの還元粘度は 0 . 4 8 0 d L / g、ガラス転移温度は 1 2 2 であり、透明性は良好であったが、ヘーズは低く、引張伸びも優れていたが、鉛筆硬度が低下し、光弾性係数が増加した。

【 0 1 6 3 】

[比較例 5]

ISB、PPG # 2 0 0 0、DPCおよび酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で ISB / PPG # 4 0 0 / DPC / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 0 . 9 9 / 0 . 0 1 / 1 . 0 0 / 2 . 0 × 1 0 ⁻⁶ になるように仕込んだ他は実施例 1 と同様に実施した。

【 0 1 6 4 】

[比較例 6]

ISB、PDMS # 5 5 0、DPCおよび酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比で ISB / PDMS # 5 5 0 / DPC / 酢酸カルシウム 1 水和物 = 0 . 9 8 / 0 . 0 2 / 1 . 0 0 / 3 . 0 × 1 0 ⁻⁶ になるように仕込んだ他は実施例 1 と同様に実施し、同様に評価を行って、結果を表 1 に示した。

得られた共重合ポリカーボネートは白濁しており、透明な成形体が得られなかった。

【 0 1 6 5 】

なお、表 1 には、本発明に係る (I) 式および (II) 式を満たす (○) か否 (×) かを併記した。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 6 】

【 表 1 】

樹脂組成	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ISB	97.0	93.0	99.0	99.5	99.7	98.2	99.0	100.0	100.0	90.0	70.0	99.0	98.0
PEG#400	3.0	7.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEG#1000	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEG#2000	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEG#3400	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-
PPG#1000	-	-	-	-	-	1.8	-	-	-	-	-	-	-
PTMG#1000	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
CHDM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	30.0	-	-
PPG#2000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
PDMS#550	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0
糖由来のアルコール に由来する構造単位 の重量分率(x)	0.778	0.706	0.790	0.791	0.790	0.755	0.790	0.837	0.837	0.754	0.588	0.748	0.784
ポリオールに由来する 構造単位の重量分率	-	0.066	0.147	0.055	0.056	0.096	0.055	-	-	-	-	0.105	0.061
樹脂物性	還元粘度	dL/g	0.417	0.489	0.421	0.433	0.441	0.420	0.413	0.389	0.475	0.480	0.395
	ガラス転移 温度(°C)	°C	131	99	131	125	137	125	143	159	161	144	155
	へ-Σ'	%	0.8	1.3	1.9	1.7	70.0	1.5	85.0	1.5	3.2	0.8	78.5
	引張伸び	%	13	32	14	-	-	2	-	2	12	3	9
	熔融粘度	Pa・s	680	650	690	-	-	630	-	630	1070	650	-
	鉛筆硬度	-	H	H	H	-	-	2H	-	H	F	-	-
	光弾性係数 (I)式: $0.60 \leq x \leq 0.83$	$\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$	13	13	12	-	-	-	-	15	20	-	-
	358x-139の値		○	○	○	○	○	×	×	○	×	○	○
	(II)式: $y < 358x-139$		140	114	144	144	144	161	161	131	72	129	142
	総合評価		○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

※ポリカーボネートを構成する全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に占める各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の割合

10

20

30

40

50

【 0 1 6 7 】

以上の結果から、次のことが分かる。

【 0 1 6 8 】

糖由来アルコールのみからなるポリカーボネートに比べ（比較例 1 , 2 ）、本発明の共重合ポリカーボネート（実施例 1 ~ 7 ）は、引張伸びが大きいこと、ヘーズが低く透明性に優れること、十分な鉛筆硬度を示し表面硬度が高いこと、と同時に成形加工が良好であるという観点から、総合的に優れるものである。糖由来アルコールのみからなる共重合ポリカーボネートでは、引張伸びが小さく低い値を示しているものか、引張伸びが大きいものでは溶融粘度が著しく高いために成形性が悪いものしか得られなかった。

【 0 1 6 9 】

また、低分子量ジヒドロキシ化合物を共重合成分に用いた共重合ポリカーボネート（比較例 3 , 4 ）に比べても、本発明の共重合ポリカーボネート（実施例 1 ~ 7 ）は引張伸びが大きく、しかも鉛筆硬度が高く優れているため、同様に総合的に優れるものである。低分子量ジヒドロキシ化合物を共重合成分に用いた共重合ポリカーボネートでは、引張伸びが小さく低い値を示しているものか、引張伸びが大きいものでは鉛筆硬度が F で表面硬度の劣るものしか得られなかった。

更に、本発明の共重合ポリカーボネートは、低分子量ジヒドロキシ化合物を共重合成分に用いるよりも高い植物化度を有しており、同時に機械物性や表面硬度にも優れている。さらに、透明性が高く、且つ光学歪みが小さい特性も有するものも得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 7 0 】

本発明の共重合ポリカーボネートは、鉛筆硬度が高く、表面硬度が高く、表面の傷つきを嫌う、フィルム用途や、筐体などの構造材料用途に好適に用いることができることが可能である。

本発明の共重合ポリカーボネートは、柔軟性が必要なフィルム、シート分野、耐熱性が必要なボトル、容器分野、衝撃強度が要求される種々の構造材料に適している。さらには光学歪みが小さいことから、カメラレンズ、ファインダーレンズ、CCD や CMOS 用レンズなどのレンズ用途、液晶やプラズマディスプレイなどに利用される位相差フィルム、拡散シート、偏光フィルムなどのフィルム、シート、光ディスク、フィルム、シート、光学材料、光学部品、色素や電荷移動剤等を固定化するバインダーなどの用途への使用に適している。

10

20

30