

(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2009-161746

(P2009-161746A)

(43) 公開日 平成21年7月23日(2009.7.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 64/30 (2006.01)	C O 8 G 64/30	4 J O 2 9
G O 2 B 1/04 (2006.01)	G O 2 B 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数 32 O L (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2008-314923 (P2008-314923)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成20年12月10日 (2008.12.10)		三菱化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-321408 (P2007-321408)		東京都港区芝4丁目14番1号
(32) 優先日	平成19年12月12日 (2007.12.12)	(72) 発明者	藤 通昭
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-321410 (P2007-321410)	(72) 発明者	明田 美奈子
(32) 優先日	平成19年12月12日 (2007.12.12)		三重県四日市市東邦町1番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	田中 智彦
			三重県四日市市東邦町1番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

最終頁に続く

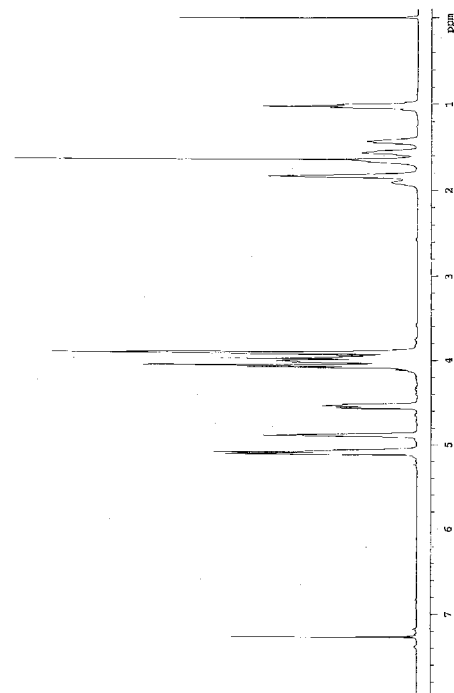
(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法およびポリカーボネート成形物

(57) 【要約】

【課題】機械的強度に優れ、耐熱性があり、屈折率が小さく、アッペ数が大きく、複屈折が小さく、透明性に優れた、植物由来原料を含むポリカーボネートの製造方法およびその成形物を提供する。

【解決手段】分子内に少なくとも一つの連結基 - C H ₂ - O - を有するジヒドロキシ化合物を少なくとも含むジヒドロキシ化合物を、重合触媒の存在下、炭酸ジエステルと反応させる工程を含むポリカーボネートの製造方法であって、分子内に少なくとも一つの連結基 - C H ₂ - O - を有するジヒドロキシ化合物の蟻酸含有量が20 ppm未満であるポリカーボネートの製造方法、分子内に少なくとも一つの連結基 - C H ₂ - O - 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ポリカーボネートであり、該ポリカーボネートのアッペ数が50以上であり、且つ5%熱減量温度が340 以上であるポリカーボネート又は該ポリカーボネートの組成物からなる成形物。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子内に少なくとも一つの連結基 - CH₂ - O - を有するジヒドロキシ化合物を少なくとも含むジヒドロキシ化合物を、重合触媒の存在下、炭酸ジエステルと反応させる工程を含むポリカーボネートの製造方法であって、

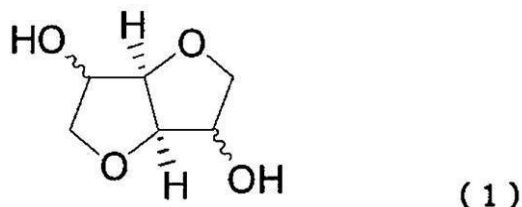
前記分子内に少なくとも一つの連結基 - CH₂ - O - を有するジヒドロキシ化合物中の蟻酸含有量が、20 ppm未満であることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項 2】

分子内に少なくとも一つの連結基 - CH₂ - O - を有するジヒドロキシ化合物が、下記一般式 (1) :

10

【化 1】



で表されるジヒドロキシ化合物である、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

重合触媒が、少なくともアルカリ及び / 又はアルカリ土類金属化合物を含み、該アルカリ及び / 又はアルカリ土類金属化合物の使用量が、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、金属換算量として、0.1 μmol 以上 25 μmol 以下の範囲内であり、全ジヒドロキシ化合物に含まれるアルカリ及び / 又はアルカリ土類金属化合物の含有量が、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、金属換算量として、10 μmol 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

分子内に少なくとも一つの連結基 - CH₂ - O - を有するジヒドロキシ化合物を少なくとも含むジヒドロキシ化合物を、重合触媒の存在下、炭酸ジエステルと反応させる工程を含むポリカーボネートの製造方法であって、

30

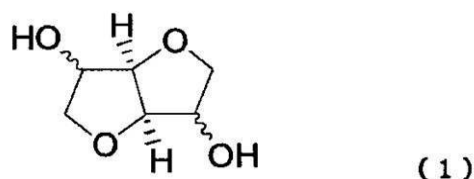
前記重合触媒が、少なくともアルカリ及び / 又はアルカリ土類金属化合物を含み、該アルカリ及び / 又はアルカリ土類金属化合物の使用量が、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、金属換算量として、0.1 μmol 以上 25 μmol 以下の範囲内であり、全ジヒドロキシ化合物に含まれるアルカリ及び / 又はアルカリ土類金属化合物の含有量が、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、金属換算量として、10 μmol 以下であることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項 5】

分子内に少なくとも一つの連結基 - CH₂ - O - を有するジヒドロキシ化合物が、下記一般式 (1) :

40

【化 2】



で表されるジヒドロキシ化合物である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

分子内に少なくとも一つの連結基 - CH₂ - O - を有するジヒドロキシ化合物の蟻酸含

50

有量が 20 ppm 未満である、請求項 4 又は 5 に記載の方法。

【請求項 7】

分子内に少なくとも一つの連結基 -CH₂-O- を有するジヒドロキシ化合物の蟻酸含有量が 10 ppm 以下である、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物が、不活性ガス雰囲気下、減圧雰囲気下、脱酸素剤の存在下、乾燥剤の存在化及び温度 40 以下よりなる群から選ばれる少なくとも一つの条件下で保管されたものである、請求項 2、3、5 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物が、液状で炭酸ジエステルとの反応に供される、請求項 2、3、5 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

ジヒドロキシ化合物が、さらに、脂環式ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジヒドロキシ化合物、オキシアルキレングリコール類、芳香族ジヒドロキシ化合物及び環状エーテル構造を有するジオール類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のジヒドロキシ化合物を含む、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

全ジヒドロキシ化合物に対する、前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物の割合が 10 モル % 以上である、請求項 2、3、5 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の方法により得られるポリカーボネート。

【請求項 13】

請求項 12 に記載のポリカーボネート又はその組成物からなる成形物。

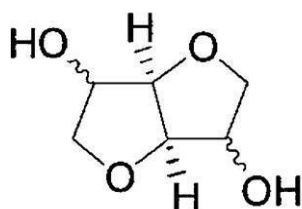
【請求項 14】

分子内に少なくとも一つの連結基 -CH₂-O- を有する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を含むポリカーボネート共重合体であり、前記共重合体のアッベ数が 50 以上であり、且つ 5 % 熱減量温度が 340 以上であるポリカーボネート共重合体又は該共重合体の組成物からなることを特徴とする成形物。

【請求項 15】

分子内に少なくとも一つの連結基 -CH₂-O- を有するジヒドロキシ化合物が、下記一般式 (1) :

【化 3】



(1)

で表されるジヒドロキシ化合物である、請求項 14 に記載の成形物。

【請求項 16】

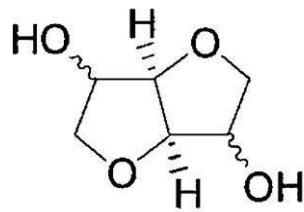
分子内に少なくとも一つの連結基 -CH₂-O- を有するジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位とを含むポリカーボネート共重合体であり、該共重合体を構成する全ジヒドロキシ化合物に対する、前記分子内に少なくとも一つの連結基 -CH₂-O- を有するジヒドロキシ化合物と脂環式ジヒドロキシ化合物の割合が 80 モル % 以上であるポリカーボネート共重合体又は該共重合体の組成物が

らなることを特徴とする成形物。

【請求項 17】

分子内に少なくとも一つの連結基 - C H ₂ - O - を有するジヒドロキシ化合物が、下記一般式 (1) :

【化 4】



(1)

10

で表されるジヒドロキシ化合物である、請求項 16 に記載の成形物。

【請求項 18】

ポリカーボネート共重合体を構成する全ジヒドロキシ化合物に対する、前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物と脂環式ジヒドロキシ化合物の割合が、80モル%以上である、請求項 17 に記載の成形物。

【請求項 19】

前記脂環式ジヒドロキシ化合物が、5員環構造又は6員環構造を含む、請求項 14 ないし 18 のいずれか 1 項に記載の成形物。

20

【請求項 20】

前記脂環式ジヒドロキシ化合物に含まれる炭素原子数が、30以下である、請求項 19 に記載の成形物。

【請求項 21】

前記脂環式ジヒドロキシ化合物が、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、アダマンタンジオール及びペンタシクロペンタデカンジメタノールよりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である、請求項 20 に記載の成形物。

【請求項 22】

前記一般式 (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して、イソソルビド、イソマンニド及びイソイデットよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種に由来する構成単位を含む、請求項 15、17 ないし 21 のいずれか 1 項に記載の成形物。

30

【請求項 23】

前記ポリカーボネート又はポリカーボネート共重合体の光弾性係数が、 $20 \times 10^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以下である、請求項 13 ないし 22 のいずれか 1 項に記載の成形物。

【請求項 24】

前記ポリカーボネート又はポリカーボネート共重合体のアイゾット衝撃強度が、 30 J/m^2 以上である、請求項 13 ないし 23 のいずれか 1 項に記載の成形物。

【請求項 25】

前記ポリカーボネート又はポリカーボネート共重合体の 110 での単位面積あたりのフェノール成分以外の発生ガス量が、 5 ng/cm^2 以下である、請求項 13 ないし 24 のいずれか 1 項に記載の成形物。

40

【請求項 26】

前記ポリカーボネート共重合体の、フェノールと 1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンの重量比 1 : 1 溶液での 30 ± 0.1 における濃度 1.00 g/dl の還元粘度が、 0.40 dl/g 以上である、請求項 13 ないし 25 のいずれか 1 項に記載の成形物。

【請求項 27】

成形物がフィルム又はシートである、請求項 13 ないし 26 のいずれか 1 項に記載の成形物。

50

【請求項 28】

成形物が容器である、請求項 13 ないし 26 のいずれか 1 項に記載の成形物。

【請求項 29】

成形物が光学材料又は光学部品である、請求項 13 ないし 26 のいずれか 1 項に記載の成形物。

【請求項 30】

成形物がレンズである、請求項 13 ないし 26 のいずれか 1 項に記載の成形物。

【請求項 31】

成形物が光学用フィルムである、請求項 13 ないし 26 のいずれか 1 項に記載の成形物。

10

【請求項 32】

請求項 31 に記載の成形物を用いたことを特徴とする表示装置。

【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位を含有する、耐熱性、成形性、及び機械的強度に優れ、かつ屈折率が小さく、アッペ数
が大きいという優れた光学特性を有するポリカーボネートの製造方法、該方法により得ら
れるポリカーボネート、これらポリカーボネート又はその組成物からなる成形物に関する
。

20

【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が危惧されていることから
も、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。

【0003】

従来、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）。
しかしながら、得られたポリカーボネートは、褐色であり、満足できるものではない。ま
た、イソソルビドと他のジヒドロキシ化合物との共重合ポリカーボネートとして、ビスフ
ェノール A を共重合したポリカーボネートが提案されており（例えば、特許文献 2 参照）
、更に、イソソルビドと脂肪族ジオールとを共重合することにより、イソソルビドからな
るホモポリカーボネートの剛直性を改善する試みがなされている（例えば、特許文献 3 参
照）。

30

【0004】

一方、脂環式ジヒドロキシ化合物である 1,4-シクロヘキサジメタノールを重合し
たポリカーボネートとしては、多数提案されているが（例えば、特許文献 4、5 参照）こ
れらのポリカーボネートの分子量は高々 4000 程度と低いものであり、このため、ガラ
ス転移温度が低いものが多い。

40

【0005】

このようにイソソルビドを用いたポリカーボネートの提案はなされているが、イソソル
ビドと脂環式ジヒドロキシ化合物とを共重合したポリカーボネートは報告されておらず、
また、屈折率、アッペ数などの光学定数の開示もなされていない。

【特許文献 1】GB 1079686 号公報

【特許文献 2】特開昭 56-55425 号公報

【特許文献 3】WO 2004/111106 公報

【特許文献 4】特開平 6-145336 号公報

50

【特許文献 5】特公昭 63 - 12896 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献 1 ~ 5 に記載されているポリカーボネートは、石油原料由来の従来の芳香族ポリカーボネートに比べ、耐熱性、透明性の点で不十分であり、光学材料や成形材料に用いることが困難であった。このため、芳香族ポリカーボネートの高い耐熱性と透明性を維持しながら、屈折率が小さく、アッペ数が小さい高透明性のポリカーボネートの開発が望まれている。

【0007】

10

本発明の目的の一つは、上記従来の問題点を解消し、機械的強度に優れ、耐熱性があり、屈折率が小さく、アッペ数が大きく、複屈折が小さく、透明性に優れた、植物由来の構成単位を含むポリカーボネートの製造方法、該ポリカーボネート又はその組成物からなる成形物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

20

本発明者らは、上記課題を解決するべく、鋭意検討を重ねた結果、分子内に少なくとも一つの連結基 - CH_2 - O - を有するジヒドロキシ化合物、例えば下記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物と脂環式ジヒドロキシ化合物とから得られるポリカーボネートが、機械的強度に優れ、耐熱性があり、屈折率が小さく、アッペ数が大きく、複屈折が小さく、透明性に優れていることを見出した。さらに、分子内に少なくとも一つの連結基 - CH_2 - O - を有するジヒドロキシ化合物、例えば下記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物中には、蟻酸を始めとする分解物や安定剤が存在し、これらの物質が重合反応に影響を与えること、また、少なくとも蟻酸含有量やアルカリ金属含有量の少ない、分子内に少なくとも一つの連結基 - CH_2 - O - を有するジヒドロキシ化合物、例えば下記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物を用いれば、高品質のポリカーボネートが安定的かつ効率的に製造できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて成し遂げられたものである。

即ち、本発明の要旨は、下記 [1] ~ [32] に存する。

【0009】

30

[1] 分子内に少なくとも一つの連結基 - CH_2 - O - を有するジヒドロキシ化合物を少なくとも含むジヒドロキシ化合物を、重合触媒の存在下、炭酸ジエステルと反応させる工程を含むポリカーボネートの製造方法であって、

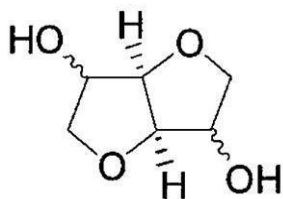
前記分子内に少なくとも一つの連結基 - CH_2 - O - を有するジヒドロキシ化合物中の蟻酸含有量が、20 ppm 未満であることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

[2] 分子内に少なくとも一つの連結基 - CH_2 - O - を有するジヒドロキシ化合物が、下記一般式 (1) :

【0010】

【化 1】

40



(1)

【0011】

で表されるジヒドロキシ化合物である、[1]に記載の方法。

[3] 重合触媒が、少なくともアルカリ及び / 又はアルカリ土類金属化合物を含み、該アルカリ及び / 又はアルカリ土類金属化合物の使用量が、反応に用いる全ジヒドロキシ化合

50

物 1 モルに対して、金属換算量として、 $0.1 \mu\text{mol}$ 以上 $25 \mu\text{mol}$ 以下の範囲内であり、
全ジヒドロキシ化合物に含まれるアルカリ及び / 又はアルカリ土類金属化合物の含有量が、
反応に用いる全ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、金属換算量として、 $10 \mu\text{mol}$ 以下である、[1] 又は [2] に記載の方法。

【 0 0 1 2 】

[4] 分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有するジヒドロキシ化合物を少なくとも含むジヒドロキシ化合物を、重合触媒の存在下、炭酸ジエステルと反応させる工程を含むポリカーボネートの製造方法であって、

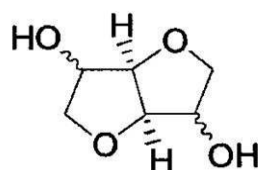
前記重合触媒が、少なくともアルカリ及び / 又はアルカリ土類金属化合物を含み、該アルカリ及び / 又はアルカリ土類金属化合物の使用量が、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、金属換算量として、 $0.1 \mu\text{mol}$ 以上 $25 \mu\text{mol}$ 以下の範囲内であり、全ジヒドロキシ化合物に含まれるアルカリ及び / 又はアルカリ土類金属化合物の含有量が、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、金属換算量として、 $10 \mu\text{mol}$ 以下であることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

10

[5] 分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有するジヒドロキシ化合物が、下記一般式 (1) :

【 0 0 1 3 】

【化 2】



(1)

20

【 0 0 1 4 】

で表されるジヒドロキシ化合物である、[4] に記載の方法。

[6] 分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有するジヒドロキシ化合物の蟻酸含有量が 20 ppm 未満である、[4] 又は [5] に記載の方法。

【 0 0 1 5 】

[7] 分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有するジヒドロキシ化合物の蟻酸含有量が、 10 ppm 以下である、[1] ないし [6] のいずれかに記載の方法。

30

[8] 前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物が、不活性ガス雰囲気下、減圧雰囲気下、脱酸素剤の存在下、乾燥剤の存在化及び温度 40 以下よりなる群から選ばれる少なくとも一つの条件下で保管されたものである、[2]、[3]、[5] ないし [7] のいずれかに記載の方法。

[9] 前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物が、液状で炭酸ジエステルとの反応に供される、[2]、[3]、[5] ないし [8] のいずれかに記載の方法。

[1 0] ジヒドロキシ化合物が、さらに、脂環式ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジヒドロキシ化合物、オキシアルキレングリコール類、芳香族ジヒドロキシ化合物及び環状エーテル構造を有するジオール類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のジヒドロキシ化合物を含む、[1] ないし [9] のいずれかに記載の方法。

40

[1 1] 全ジヒドロキシ化合物に対する、前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物の割合が $10 \text{ mol}\%$ 以上である、[2]、[3]、[5] ないし [1 0] のいずれかに記載の方法。

【 0 0 1 6 】

[1 2] [1] ないし [1 1] のいずれかに記載の方法により得られるポリカーボネート。

[1 3] [1 2] に記載のポリカーボネート又はその組成物からなる成形物。

【 0 0 1 7 】

[1 4] 分子内に少なくとも一つの連結基 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ を有するジヒドロキシ化合物に

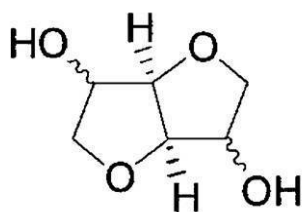
50

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を含むポリカーボネート共重合体であり、前記共重合体のアップ数が50以上であり、且つ5%熱減量温度が340以上であるポリカーボネート共重合体又は該共重合体の組成物からなることを特徴とする成形物。

[15] 分子内に少なくとも一つの連結基 $-CH_2-O-$ を有するジヒドロキシ化合物が、下記一般式(1)：

【0018】

【化3】



(1)

10

【0019】

で表されるジヒドロキシ化合物である、[14]に記載の成形物。

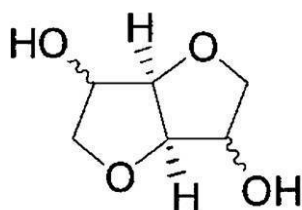
[16] 分子内に少なくとも一つの連結基 $-CH_2-O-$ を有するジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位とを含むポリカーボネート共重合体であり、該共重合体を構成する全ジヒドロキシ化合物に対する、前記分子内に少なくとも一つの連結基 $-CH_2-O-$ を有するジヒドロキシ化合物と脂環式ジヒドロキシ化合物の割合が80モル%以上であるポリカーボネート共重合体又は該共重合体の組成物からなることを特徴とする成形物。

20

[17] 分子内に少なくとも一つの連結基 $-CH_2-O-$ を有するジヒドロキシ化合物が、下記一般式(1)：

【0020】

【化4】



(1)

30

【0021】

で表されるジヒドロキシ化合物である、[16]に記載の成形物。

[18] ポリカーボネート共重合体を構成する全ジヒドロキシ化合物に対する、前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と脂環式ジヒドロキシ化合物の割合が80モル%以上である、[17]に記載の成形物。

40

【0022】

[19] 前記脂環式ジヒドロキシ化合物が、5員環構造又は6員環構造を含む、[14]ないし[18]のいずれかに記載の成形物。

[20] 前記脂環式ジヒドロキシ化合物に含まれる炭素原子数が、30以下である、[19]に記載の成形物。

[21] 前記脂環式ジヒドロキシ化合物が、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、アダマンタンジオール及びペンタシクロペンタデカンジメタノールよりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である、[20]に記載の成形物。

[22] 前記一般式(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して、イ

50

ソソルビド、イソマンニド及びイソイデットよりなる群から選ばれる少なくとも１種に由来する構成単位を含む、[1 5]、[1 7] ないし [2 1] のいずれかに記載の成形物。

【 0 0 2 3 】

[2 3] 前記ポリカーボネート又はポリカーボネート共重合体の光弾性係数が、 $20 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下である、[1 3] ないし [2 2] のいずれかに記載の成形物。

[2 4] 前記ポリカーボネート又はポリカーボネート共重合体のアイゾット衝撃強度が、 30 J/m^2 以上である、[1 3] ないし [2 3] のいずれかに記載の成形物。

[2 5] 前記ポリカーボネート又はポリカーボネート共重合体の 1 1 0 での単位面積あたりのフェノール成分以外の発生ガス量が、 5 ng/cm^2 以下である、[1 3] ないし [2 4] のいずれかに記載の成形物。

[2 6] 前記ポリカーボネート共重合体の、フェノールと 1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンの重量比 1 : 1 溶液での 30 ± 0.1 における濃度 1.00 g/dl の還元粘度が、 0.40 dl/g 以上である、[1 3] ないし [2 5] のいずれかに記載の成形物。

【 0 0 2 4 】

[2 7] 成形物がフィルム又はシートである、[1 3] ないし [2 6] のいずれかに記載の成形物。

[2 8] 成形物が容器である、[1 3] ないし [2 6] のいずれかに記載の成形物。

[2 9] 成形物が光学材料又は光学部品である、[1 3] ないし [2 6] のいずれかに記載の成形物。

[3 0] 成形物がレンズである、[1 3] ないし [2 6] のいずれかに記載の成形物。

[3 1] 成形物が光学用フィルムである、[1 3] ないし [2 6] のいずれかに記載の成形物。

[3 2] [3 1] に記載の成形物を用いたことを特徴とする表示装置。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

本発明の方法により、着色等が少ない高品質のポリカーボネートを安定的かつ効率的に製造することができる。本発明のポリカーボネートは、熱安定性が高く、屈折率が低く、アッペ数が大きく、光学的異方性が小さく、また、機械的強度に優れ、用途に応じてガラス転移温度を、例えば $45 \sim 155$ まで調整できるので、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光学用フィルム；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。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 6 】

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ない。

【 0 0 2 7 】

本発明のポリカーボネートの製造方法は、上記 [1] のとおり、分子内に少なくとも一つの連結基 - CH_2 - O - を有するジヒドロキシ化合物を少なくとも含むジヒドロキシ化合物を、重合触媒の存在下、炭酸ジエステルと反応させる工程を含むポリカーボネートの製造方法であって、

前記分子内に少なくとも一つの連結基 - CH_2 - O - を有するジヒドロキシ化合物中の蟻酸含有量が、 20 ppm 未満であることを特徴とするものである。

【 0 0 2 8 】

また、本発明の別の態様に係るポリカーボネートの製造方法は、上記 [4] のとおり、分子内に少なくとも一つの連結基 - CH_2 - O - を有するジヒドロキシ化合物を少なくと

10

20

30

40

50

も含むジヒドロキシ化合物を、重合触媒の存在下、炭酸ジエステルと反応させる工程を含むポリカーボネートの製造方法であって、

前記重合触媒が、少なくともアルカリ及び／又はアルカリ土類金属化合物を含み、該アルカリ及び／又はアルカリ土類金属化合物の使用量が、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、金属換算量として、0.1 μ モル以上 25 μ モル以下の範囲内であり、全ジヒドロキシ化合物に含まれるアルカリ及び／又はアルカリ土類金属化合物の含有量が、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、金属換算量として、10 μ モル以下であることを特徴とするものである。

【 0 0 2 9 】

本発明の成形物は、上記〔 13 〕のとおり、本発明のポリカーボネートの製造方法より得られるポリカーボネート又はその組成物からなるものである。

【 0 0 3 0 】

また、本発明の別に態様に係る成形物は、上記〔 1 4 〕のとおり、分子内に少なくとも一つの連結基 - C H ₂ - O - を有する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を含むポリカーボネート共重合体であり、前記共重合体のアッペ数が 5 0 以上であり、且つ 5 % 熱減量温度が 3 4 0 以上であるポリカーボネート共重合体又は該共重合体の組成物からなることを特徴とするものである。

【 0 0 3 1 】

また、本発明の別の態様に係る成形物は、上記〔 16 〕のとおり、分子内に少なくとも一つの連結基 - C H ₂ - O - を有する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を含むポリカーボネート共重合体であり、該共重合体を構成する全ジヒドロキシ化合物に対する、前記分子内に少なくとも一つの連結基 - C H ₂ - O - を有するジヒドロキシ化合物と脂環式ジヒドロキシ化合物の割合が 80 モル % 以上であるポリカーボネート共重合体又は該共重合体の組成物からなることを特徴とするものである。

【 0 0 3 2 】

上記のとおり、本願発明は、「分子内に少なくとも一つの連結基 - CH₂ - O - を有するジヒドロキシ化合物」（以下これを「ジヒドロキシ化合物（Ⅰ）」と略称することがある）を用いることを一つの要件とするものである。

ここで、ジヒドロキシ化合物（Ⅰ）としては、２個のアルコール性水酸基をもち、分子内に連結基 - CH₂ - O - を有する構造を含み、重合触媒の存在下、炭酸ジエステルと反応してポリカーボネートを生成し得る化合物であれば如何なる構造の化合物であってもよい。

ジヒドロキシ化合物（Ⅰ）における「連結基 - CH₂ - O - 」とは、水素原子以外の原子と互いに結合して分子を構成する構造を意味する。この連結基において、少なくとも酸素原子が結合し得る原子又は炭素原子と酸素原子が同時に結合し得る原子としては、炭素原子が最も好ましい。ジヒドロキシ化合物（Ⅰ）中の「連結基 - CH₂ - O - 」の数は、1 以上、好ましくは 2 ～ 4 である。

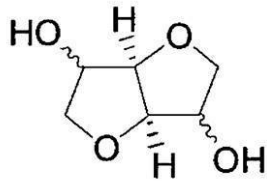
【 0 0 3 3 】

さらに具体的には、ジヒドロキシ化合物（Ⅰ）としては、例えば、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 - ジメチルプロポキシ）フェニ

ル)フルオレン等、側鎖に芳香族基を有し、主鎖に芳香族基に結合したエーテル基を有する化合物、下記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に代表される無水糖アルコール、下記式(2)で表されるスピログリコール等の環状エーテル構造を有するジオール類が挙げられる。

【0034】

【化5】

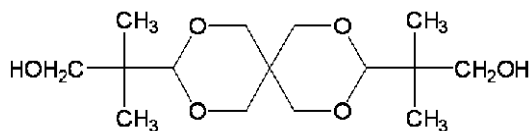


(1)

10

【0035】

【化6】



(2)

20

【0036】

これらジヒドロキシ化合物(I)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。なお、これらジヒドロキシ化合物(I)は、上記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を除いて、後述する「他のジヒドロキシ化合物」としても用いることができる。

【0037】

上記のとおり、本発明では、蟻酸含有量が20ppm未満のジヒドロキシ化合物(I)、例えば一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を用いる。さらに、蟻酸含有量は、好ましくは10ppm以下、より好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは3ppm以下、特に好ましくはジヒドロキシ化合物(I)の分解等により発生する蟻酸を全く含まないものである。かかる高純度のジヒドロキシ化合物(I)、例えば一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を原料として用いることにより、後述する重合反応における問題点が解決され、着色等が少ない高品質のポリカーボネートを安定的かつ効率的に製造することができる。

30

【0038】

また、上記のとおり、本発明の方法では、重合触媒として用いるアルカリ及び/又はアルカリ土類金属化合物を特定の範囲とし、かつ反応原料として、アルカリ及び/又はアルカリ土類金属化合物が特定濃度以下のジヒドロキシ化合物(I)を用いる。

重合触媒としてのアルカリ及び/又はアルカリ土類金属化合物の使用量(添加量)は、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物1モルに対して、金属換算量として、好ましくは0.1μmol以上25μmol以下、より好ましくは0.50μmol以上20μmol以下である。

40

また、全ジヒドロキシ化合物に含まれるアルカリ及び/又はアルカリ土類金属化合物の量は、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物1モルに対して、金属換算量として、好ましくは10μmol以下、より好ましくは5μmol以下である。

これにより、重合反応を確実に制御することができ、安定的かつ効率的に高品質のポリカーボネートを製造することができる。

【0039】

本発明において、前記一般式(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

50

を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。

【0040】

これらのジヒドロキシ化合物(Ⅰ)のうち、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、光学特性、成形性の面から最も好ましい。

【0041】

イソソルビドは酸素によって徐々に酸化されやすいので、保管や、製造時の取り扱いの際には、酸素による分解を防ぐため、脱酸素剤を用いたり、窒素雰囲気下にしたたりすることが肝要である。また、水分が混入しないようにすることも必要である。

イソソルビドが酸化されると、蟻酸をはじめとする分解物が発生する。例えば、これら分解物を含むイソソルビドを用いてポリカーボネートを製造すると、得られるポリカーボネートに着色が発生したり、物性を著しく劣化させる原因となる。また、重合反応に影響を与え、高分子量の重合体を得られないこともある。

【0042】

さらに、蟻酸の発生を防止するような安定剤を添加してあるような場合、安定剤の種類によっては、得られるポリカーボネートに着色が発生したり、物性を著しく劣化させたりする。安定剤としては還元剤や制酸剤が用いられ、このうち還元剤としては、ナトリウムボロハイドライド、リチウムボロハイドライドなどが挙げられ、制酸剤としては水酸化ナトリウム等のアルカリが挙げられるが、このようなアルカリ金属塩の添加は、アルカリ金属が重合触媒ともなるので、過剰に添加し過ぎると重合反応を制御できなくなることもある。

【0043】

酸化分解物を含まないイソソルビドを得るために、必要に応じてイソソルビドを蒸留しても良い。また、イソソルビドの酸化や、分解を防止するために安定剤が配合されている場合も、これらを除くため、必要に応じて、イソソルビドを蒸留しても良い。この場合、イソソルビドの蒸留は単蒸留であっても、連続蒸留であっても良く、特に限定されない。雰囲気はアルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気にした後、減圧下で蒸留を実施する。

【0044】

例えばイソソルビドについて、このような蒸留を行うことにより、蟻酸含有量が20 ppm未満、好ましくは10 ppm以下、より好ましくは5 ppm以下、さらに好ましくは3 ppm以下、特に好ましくは蟻酸を全く含まないような高純度とすることができる。同時に、アルカリ及び/又はアルカリ土類金属化合物の含有量が、イソソルビド1モルに対して、金属換算量として10 μmol以下、好ましくは5 μmol以下、より好ましくは3 μmol以下、さらに好ましくは1 μmol以下、特に好ましくはアルカリ及び/又はアルカリ土類金属化合物を全く含まないような高純度とすることができる。

なお、イソソルビド中の蟻酸やアルカリ及び/又はアルカリ土類金属化合物含有量の測定方法、イソソルビドの蒸留方法は、実施例の項で後述する。

【0045】

このように、蟻酸やアルカリ及び/又はアルカリ土類金属化合物の含有量の少ないジヒドロキシ化合物(Ⅰ)、例えば一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を、炭酸ジエステルとの反応に供するための具体的な手段としては、特に限定されないが、例えば、次のような方法を採用することができる。

【0046】

高純度のジヒドロキシ化合物(Ⅰ)、例えば一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を炭酸ジエステルとの反応直前まで、好ましくは不活性ガス雰囲気又は減圧ないし真空雰囲気といった、酸素の存在しない雰囲気下に保管する。この保管状態から取り出した後、40、80%RHの環境の保管の場合、通常2週間以内に、より好ましくは1週間以内に、炭酸ジエステルとの反応系に供給することが好ましい。40、80%RHの環境の保管であれば、通常2週間以内、好ましくは1週間以内の間、上記一般式(1)で表さ

10

20

30

40

50

れるジヒドロキシ化合物を、大気中に放置しておいても重合を阻害することがない。40、80%RHより温度、湿度が低い場合には、保管期間をより長くすることができる。

【0047】

ここで、不活性ガス雰囲気下とは、窒素、アルゴン等の一種又は二種以上の酸素含有量が1000ppm以下、特に全く酸素を含まない雰囲気下が挙げられ、また減圧雰囲気下とは、13.3kPa以下で酸素含有量100ppm以下の雰囲気下が挙げられる。この保管系内には必要に応じて鉄の粉を主成分とした脱酸素剤、例えばエージレス（三菱ガス化学社製）、オキシータ（上野製薬社製）等の脱酸素剤や、シリカゲル、モレキュラーシーブ、酸化アルミニウム等の乾燥剤を共存させてもよい。

【0048】

また、ジヒドロキシ化合物（I）、例えばイソソルビドが酸化されると、蟻酸をはじめとする分解物が発生するので、発生させないよう、低温で保管することも有効である。

保管温度は40以下なら、脱酸素剤を共存させ、不活性ガス雰囲気下で酸素濃度1000ppm以下の環境を保つと、1ヶ月は重合に供することができる。保管温度は40以下、好ましくは、25以下、さらに好ましくは、10以下、特に好ましくは5以下である。

粉体や、フレーク状のイソソルビドは、湿度は80%RHといった高湿度下でも保管は可能であるが、吸湿による重量変化があるので、水分を吸湿しないよう、アルミ防湿袋などでの密封保管や、不活性ガス雰囲気下での保管が好ましい。

さらに、これら条件は、適宜組合せて用いることができる。

【0049】

なお、ジヒドロキシ化合物（I）、例えば一般式（1）で表されるジヒドロキシ化合物を、後述する炭酸ジエステルとの反応に供する場合、その形態は特に限定されず、粉末状、フレーク状であっても、熔融状態や水溶液などの液状であってもよい。

【0050】

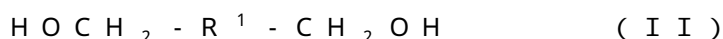
本発明においては、ジヒドロキシ化合物（I）以外のジヒドロキシ化合物、例えば、脂環式ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジヒドロキシ化合物、オキシアルキレングリコール類、芳香族ジヒドロキシ化合物、環状エーテル構造を有するジオール類等を、ポリカーボネートの構成単位となるジヒドロキシ化合物として、ジヒドロキシ化合物（I）、例えば一般式（1）で表されるジヒドロキシ化合物とともに用いることができる。

【0051】

本発明に使用できる、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、通常5員環構造又は6員環構造を含む化合物を用いる。また、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5員環又は6員環構造であることにより、得られるポリカーボネートの耐熱性を高くすることができる。脂環式ジヒドロキシ化合物に含まれる炭素原子数は通常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。この値が大きくなるほど、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、コストが高価だったりする。炭素原子数が小さくなるほど、精製しやすく、入手しやすくなる。

【0052】

本発明で使用できる5員環構造又は6員環構造を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（II）又は（III）で表される脂環式ジヒドロキシ化合物が挙げられる。



（式（II）、（III）中、 R^1 、 R^2 は、炭素数4～20のシクロアルキル基又は炭素数6～20のシクロアルコキシ基を示す。）

【0053】

上記一般式（II）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ジメタノールとしては、一般式（II）において、 R^1 が下記一般式（IIa）（式中、 R^3 は炭

10

20

30

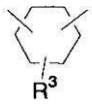
40

50

素数 1 ~ 12 のアルキル基又は水素原子を示す。) 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などが挙げられる。

【0054】

【化7】



(IIa)

10

【0055】

上記一般式 (II) 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、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 (II) において、 R^1 が下記一般式 (IIb) (式中、 n は 0 又は 1 を示す。) で表される種々の異性体を包含する。

【0056】

【化8】



(IIb)

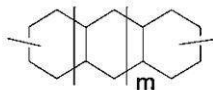
20

【0057】

上記一般式 (II) 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 (II) において、 R^1 が下記一般式 (IIc) (式中、 m は 0、又は 1 を示す。) 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などが挙げられる。

【0058】

【化9】



(IIc)

30

【0059】

また、上記一般式 (II) 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 (II) において、 R^1 が下記一般式 (IId) 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, 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などが挙げられる。

【0060】

【化10】



(IId)

40

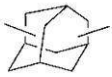
【0061】

一般式 (II) 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としては、一般式 (II) において、 R^1 が下記一般式 (IIe) 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, 3 - アダマンタンジメタノールなどが挙げられる。

【0062】

50

【化 1 1】



(I I e)

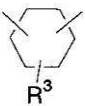
【0 0 6 3】

また、上記一般式 (I 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 I) において、 R^2 が下記一般式 (I I I a) (式中、 R^3 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は水素原子を示す。) 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などが挙げられる。

10

【0 0 6 4】

【化 1 2】



(I I I a)

【0 0 6 5】

上記一般式 (I 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 I) において、 R^2 が下記一般式 (I I I b) (式中、 n は 0 又は 1 を示す。) で表される種々の異性体を包含する。

20

【0 0 6 6】

【化 1 3】



(I I I b)

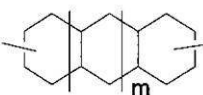
30

【0 0 6 7】

上記一般式 (I 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 I) において、 R^2 が下記一般式 (I I I c) (式中、 m は 0、又は 1 を示す。) 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 - デカリンジオールなどが用いられる。

【0 0 6 8】

【化 1 4】



(I I I c)

40

【0 0 6 9】

上記一般式 (I 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 I) において、 R^2 が下記一般式 (I 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、2, 3 - ノルボルナンジオール、2, 5 - ノルボルナンジオールなどが用いられる。

【0 0 7 0】

【化 1 5】



(III d)

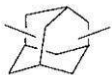
【0 0 7 1】

上記一般式 (I 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タンジオールとしては、一般式 (I I I) において、 R^2 が下記一般式 (I 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、1, 3 - アダマンタンジオールなどが用いられる。

10

【0 0 7 2】

【化 1 6】



(III e)

【0 0 7 3】

上述した脂環式ジヒドロキシ化合物の具体例のうち、特に、シクロヘキサジメタノール類、トリシクロデカンジメタノール類、アダマンタンジオール類、ペンタシクロペンタデカンジメタノール類が好ましく、入手のしやすさ、取り扱いのしやすさという観点から、1, 4 - 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, 2 - 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が好ましい。

20

【0 0 7 4】

本発明に使用できる脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、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 - ヘキサジオール等が挙げられる。

【0 0 7 5】

本発明に使用でき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等が挙げられる。

30

【0 0 7 6】

本発明に使用できる芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン [= ビスフェノール A]、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 - 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、4, 4' - ジヒドロキシ - 2, 5 - ジエトキシジフェニルエーテル、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) フルオレン等が挙げられる。

40

【0 0 7 7】

50

本発明に使用できる環状エーテル構造を有するジオール類としては、例えば、上記式(2)で表されるスピログリコール、ジオキサングルコール等が挙げられる。

【0078】

なお、上記例示化合物は、本発明に使用し得る脂環式ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジヒドロキシ化合物、オキシアルキレングリコール類、芳香族ジヒドロキシ化合物、環状エーテル構造を有するジオール類の一例であって、何らこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、1種又は2種以上を一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物とともに用いることができる。以下、これらジヒドロキシ化合物を、「他のジヒドロキシ化合物」と称することがある。

【0079】

10

これら他のジヒドロキシ化合物を用いることにより、用途に応じた柔軟性の改善、耐熱性の向上、成形性の改善などの効果を得ることができる。本発明のポリカーボネートを構成する全ジヒドロキシ化合物に対するジヒドロキシ化合物(I)、例えば一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物の割合は特に限定されないが、好ましくは10モル%以上、より好ましくは40モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上、好ましくは90モル%以下、より好ましくは80モル%以下である。他のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位の含有割合が多過ぎると、本来の光学特性の性能を低下させたりすることもある。

【0080】

20

上記他のジヒドロキシ化合物の中で、脂環式ジヒドロキシ化合物を用いる場合、ポリカーボネートを構成する全ジヒドロキシ化合物に対するジヒドロキシ化合物(I)、例えば一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と脂環式ジヒドロキシ化合物の合計の割合は特に限定されないが、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上である。

【0081】

30

また、本発明のポリカーボネートにおける、ジヒドロキシ化合物(I)、例えば一般式(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脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位との含有割合については、任意の割合で選択できるが、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位：脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位 = 1 : 99 ~ 99 : 1 (モル%)、特に一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位：脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位 = 10 : 90 ~ 90 : 10 (モル%)であることが好ましい。上記範囲よりも一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位が多く脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位が少ないと着色しやすくなり、逆に一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位が少なく脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位が多いと分子量が上がりにくくなる傾向がある。

【0082】

40

さらに、脂肪族ジヒドロキシ化合物、オキシアルキレングリコール類、芳香族ジヒドロキシ化合物、環状エーテル構造を有するジオール類を用いる場合、ポリカーボネートを構成する全ジヒドロキシ化合物に対するジヒドロキシ化合物(I)、例えば一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物とこれらの各ジヒドロキシ化合物の合計の割合は特に限定されず、任意の割合で選択できる。また、ジヒドロキシ化合物(I)、例えば一般式(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これらの各ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位との含有割合も特に限定されず、任意の割合で選択できる。

【0083】

ここで、上記ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を有する、本発明のポリカーボネート(以下これを「ポリカーボネート共重合体」と称することがある)の重合度は、溶媒としてフェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの重量比1 : 1の混合溶液を用い、ポリカーボネート濃度を1.00 g / dlに精密に調整し、温度30.0 ± 0.1で測定した還元粘度(以下、単に「ポリカーボネートの還元粘度」と称す。)として、好ましくは0.40 dl / g以上、より好ましくは0.40 dl / g以上であり、また、

50

通常 2.00 dl/g 以下、好ましくは 1.60 dl/g 以下のような重合度であることが好ましい。このポリカーボネート還元粘度が極端に低いものではレンズ等に成形した時の機械的強度が弱い。また、ポリカーボネートの還元粘度が大きくなると、成形する際の流動性が低下し、サイクル特性を低下させ、成形サイクルが長くなり、また得られる成形品の複屈折率が大きくなり易い傾向がある。

【0084】

また、本発明のポリカーボネートのアッペ数は、好ましくは50以上、特に好ましくは55以上である。この値が大きくなるほど、屈折率の波長分散が小さくなり、例えば、単レンズで使用した場合の色収差が小さくなり、より鮮明な画像が得やすくなる。アッペ数が小さくなるほど屈折率の波長分散が大きくなり、単レンズで使用した場合、色収差が大

10

【0085】

また、本発明のポリカーボネートの5%熱減量温度は、好ましくは340 以上、より好ましくは345 以上である。5%熱減量温度が高いほど、熱安定性が高くなり、より高温での使用に耐えるものとなる。また、製造温度も高くでき、より製造時の制御幅が広くできるので、製造し易くなる。低くなるほど、熱安定性が低くなり、高温での使用がしにくくなる。また、製造時の制御許容幅が狭くなり作りにくくなる。従って、5%熱減量温度の上限は特に限定されず、高ければ高いほど良く、共重合体の分解温度が上限となる。

20

【0086】

また、本発明のポリカーボネートの光弾性係数は、好ましくは $-20 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以上、より好ましくは $-10 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以上であり、また、好ましくは $40 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下、より好ましくは $20 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下である。例えば光学フィルムを製造する際、光弾性係数の値が高いと、溶融押出や溶液キャスト法等で製膜したフィルムの位相差の値が大きくなり、これを延伸した場合、張力のわずかな振れにより、フィルム面内の位相差のばらつきがさらに大きくなる。またこのような位相差フィルムを貼合する場合、貼合時の張力により所望する位相差がずれてしまうばかりでなく、貼合後の偏光板の収縮等により、位相差値が変化しやすい。光弾性係数が小さいほど位相差のばらつきが小さくなる。

30

【0087】

また、本発明のポリカーボネートのアイゾット衝撃強度は、好ましくは 30 J/m^2 以上である。アイゾット衝撃強度が大きい程、成形体の強度が高くなり、こわれにくくなるので、上限は特に限定されない。

【0088】

また、本発明のポリカーボネートは、110 での単位面積あたりのフェノール成分以外の発生ガス量（以下、単に「発生ガス量」と称す場合がある。）が 5 ng/cm^2 以下であることが好ましく、また、一般式（1）で表されるジヒドロキシ化合物以外のジヒドロキシ化合物由来の発生ガス量は 0.5 ng/cm^2 以下であることがより好ましい。この発生ガス量が少ない程、発生ガスの影響を嫌う用途、例えば、半導体などの電子部品を保管する用途、建物の内装材用途、家電製品などの筐体などに適用することができる。

40

【0089】

なお、本発明のポリカーボネートのアッペ数、5%熱減量温度、光弾性係数、アイゾット衝撃強度、発生ガス量の測定方法は、具体的には後述の実施例の項で示す通りである。

【0090】

また、本発明のポリカーボネートは、示差走査熱量測定（DSC）を行ったとき、単一のガラス転移温度を与えるが、一般式（1）で表されるジヒドロキシ化合物と脂環式ジヒドロキシ化合物の種類や配合比を調整することで、そのガラス転移温度を、用途に応じて、例えば45 程度から155 程度まで任意のガラス転移温度を持つ重合体として得ることができる。

50

【 0 0 9 1 】

例えば、柔軟性が必要とされるフィルム用途では、ポリカーボネートのガラス転移温度が 45 以上、例えば 45 ~ 100 に、また、ある程度の耐熱性が求められるボトルやパックといった成形体用途では、ポリカーボネートのガラス転移温度は 90 以上、例えば 90 ~ 130 に調整することが好ましい。さらにガラス転移温度が 120 以上であると、レンズ用途に好適となる。即ち、このようなガラス転移温度を有するものであれば、温度 85、相対湿度 85 % といった高温高湿度下においても変形が起こりにくく、レンズの面精度のバラツキが少ないので好ましい。

【 0 0 9 2 】

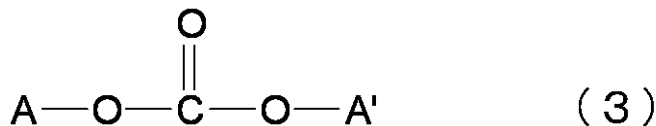
本発明のポリカーボネートにおいて、上記物性は、少なくとも二つを同時に有するもの、例えばアッペ数が 50 以上であり、且つ 5 % 熱減量温度が 340 以上であるものが好ましく、さらに他の物性を併せもつものがより好ましい。

本発明のポリカーボネートは、上記ジヒドロキシ化合物 (I) を含むジヒドロキシ化合物を、重合触媒の存在下、炭酸ジエステルと反応させる溶融重合法により製造することができる。

この溶融重合法で用いられる炭酸ジエステルとしては、通常、下記一般式 (3) で表されるものが挙げられる。

【 0 0 9 3 】

【 化 1 7 】



【 0 0 9 4 】

[一般式 (3) において、A 及び A' は、置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 18 の脂肪族基又は置換基を有していても良い芳香族基であり、A 及び A' は同一であっても異なっても良い。]

【 0 0 9 5 】

上記一般式 (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に代表される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及びジ - t - ブチルカーボネート等が例示されるが、特に好ましくはジフェニルカーボネート及び置換ジフェニルカーボネートが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、1 種を単独で用いても良く、2 種以上を混合して用いても良い。

【 0 0 9 6 】

炭酸ジエステルは、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、0.90 ~ 1.10 のモル比率で用いることが好ましく、さらに好ましくは 0.96 ~ 1.04 のモル比率である。このモル比が 0.90 より小さくなると、製造されたポリカーボネートの末端 OH 基が増加して、ポリマーの熱安定性が悪化したり、所望する高分子量体が得られなかったりする。また、このモル比が 1.10 より大きくなると、同一条件下では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ポリカーボネートの製造が困難となるばかりか、製造されたポリカーボネート共重合体中の残存炭酸ジエステル量が増加し、この残存炭酸ジエステルが、成形時、又は成形品の臭気の原因となることもある。

【 0 0 9 7 】

なお、一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物と、他のジヒドロキシ化合物との使用割合は、本発明のポリカーボネートを構成する各ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位の割合として前述した通りである。

【 0 0 9 8 】

また、溶融重合における重合触媒（エステル交換触媒）としては、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が使用される。アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類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、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物のみを使用することが特に好ましい。

【0099】

重合触媒として用いられるアルカリ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る。

10

20

【0100】

また、アルカリ土類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る。なお、本明細書において、「アルカリ金属」及び「アルカリ土類金属」という用語を、それぞれ、長周期型周期表（Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005）における「第1族金属」及び「第2族金属」と同義として用いる。

30

【0101】

これらのアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物は1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0102】

またアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物と併用される塩基性ホウ素化合物の具体例としては、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。

40

【0103】

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。

【0104】

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

50

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。

【0105】

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、アミノキノリン等が挙げられる。

10

これらの塩基性化合物も1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0106】

上記重合触媒としてアルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物を用いる場合、その使用量は、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物1モルに対して、金属換算量として、通常0.1 μ モル~25 μ モル、好ましくは0.5 μ モル~20 μ モル、さらに好ましくは0.5 μ モル~15 μ モルの範囲内である。重合触媒の使用量が少なすぎると、所望の分子量のポリカーボネートを製造するのに必要な重合活性が得られず、一方、重合触媒の使用量が多すぎると、得られるポリカーボネートの色相が悪化し、副生成物が発生したりして流動性の低下やゲルの発生が多くなり、目標とする品質のポリカーボネートの製造が困難になる。

20

【0107】

本発明において、前記ジヒドロキシ化合物(I)、例えば前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物は、固体として供給しても良いし、加熱して溶融状態として供給しても良いし、水溶液として供給しても良い。

一方、脂環式ジヒドロキシ化合物や他のジヒドロキシ化合物も、固体として供給しても良いし、加熱して溶融状態として供給しても良いし、水に可溶なものであれば、水溶液として供給しても良い。

これらの原料ジヒドロキシ化合物を溶融状態や、水溶液で供給すると、工業的に製造する際、計量や搬送がしやすいという利点がある。

30

【0108】

本発明において、前記ジヒドロキシ化合物(I)、例えば前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と脂環式ジヒドロキシ化合物と必要に応じて用いられる他のジヒドロキシ化合物とを重合触媒の存在下で炭酸ジエステルと反応させる方法は、通常、2段階以上の多段工程で実施される。具体的には、第1段目の反応は140~220、好ましくは150~200の温度で0.1~10時間、好ましくは0.5~3時間実施される。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ながら反応温度を上げていき、同時に発生するフェノールを反応系外へ除きながら、最終的には反応系の圧力が200 Pa以下で、210~280の温度範囲のもとで重縮合反応を行う。

40

【0109】

この重縮合反応における減圧において、温度と反応系内の圧力のバランスを制御することが重要である。特に、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、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルのモル比を狂わせ、重合度が低下することがある。例えば、ジヒドロキシ化合物としてイソソルビドと1,4 - シクロヘキサジメタノールを用いる場合は、全ジヒドロキシ化合物に対し、1,4 - シクロヘキサジメタノールのモル比が50モル%以上の場合は、1,4 - シクロヘキサジメタノールがモノマーのまま留出しやすくなるので、反応系内の圧力が13 kPa程度の減圧下で、温度を1時間あたり40以下の昇温速度で上昇させながら反応させ、さらに、6,67 kPa程度までの圧力下で、温度を1時間あたり40以下の昇温速度で上昇させ、

50

最終的に 200 Pa 以下の圧力で、200 ~ 250 の温度で重縮合反応を行うと、十分に重合度が上昇したポリカーボネートが得られるため、好ましい。

【0110】

また、全ジヒドロキシ化合物に対し、例えば 1, 4 - シクロヘキサジメタノールのモル比が 50 モル% より少なくなった場合、特に、モル比が 30 モル% 以下となった場合は、1, 4 - シクロヘキサジメタノールのモル比が 50 モル% 以上の場合と比べて、急激な粘度上昇が起こるので、例えば、反応系内の圧力が 13 kPa 程度の減圧下までは、温度を 1 時間あたり 40 以下の昇温速度で上昇させながら反応させ、さらに、6.67 kPa 程度までの圧力で、温度を 1 時間あたり 40 以上の昇温速度、好ましくは 1 時間あたり 50 以上の昇温速度で上昇させながら反応させ、最終的に 200 Pa 以下の減圧下、220 ~ 290 の温度で重縮合反応を行うと、十分に重合度が上昇したポリカーボネートが得られるため、好ましい。

10

【0111】

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。

本発明の方法において、ポリカーボネートを溶融重合法で製造する際に、着色を防止する目的で、リン酸化合物や亜リン酸化合物又はこれらの金属塩を重合時に添加することができる。

【0112】

リン酸化合物としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸トリアルキルの 1 種又は 2 種以上が好適に用いられる。これらは、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、0.0001 モル% 以上 0.005 モル% 以下添加することが好ましく、0.0003 モル% 以上 0.003 モル% 以下添加することがより好ましい。リン化合物の添加量が上記下限より少ないと、着色防止効果が小さく、上記上限より多いと、ヘイズが高くなる原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることもある。

20

【0113】

亜リン酸化合物を添加する場合は、下記に示す熱安定剤を任意に選択して使用できる。特に、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスフェート、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトの 1 種又は 2 種以上が好適に使用できる。これらの亜リン酸化合物は、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、0.0001 モル% 以上 0.005 モル% 以下添加することが好ましく、0.0003 モル% 以上 0.003 モル% 以下添加することが好ましい。亜リン酸化合物の添加量が上記下限より少ないと、着色防止効果が小さく、上記上限より多いと、ヘイズが高くなる原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることもある。

30

【0114】

リン酸化合物と亜リン酸化合物又はこれらの金属塩は併用して添加することができるが、その場合の添加量はリン酸化合物と亜リン酸化合物又はこれらの金属塩の総量で、先に記載した、全ジヒドロキシ化合物に対して、0.0001 モル% 以上 0.005 モル% 以下とすることが好ましく、0.0003 モル% 以上 0.003 モル% 以下とすることがより好ましい。この添加量が上記下限より少ないと、着色防止効果が小さく、上記上限より多いと、ヘイズが高くなる原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることもある。

40

【0115】

なお、リン酸化合物、亜リン酸化合物の金属塩としては、これらのアルカリ金属塩や亜鉛塩が好ましく、特に好ましくは亜鉛塩である。また、このリン酸亜鉛塩の中でも、長鎖アルキルリン酸亜鉛塩が好ましい。

また、このようにして製造されたポリカーボネートには、成形時等における分子量の低

50

下や色相の悪化を防止するために熱安定剤を配合することができる。

【0116】

かかる熱安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸及びこれらのエステル等が挙げられ、具体的には、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス（2，6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、2，2 - メチレンビス（4，6 - ジ - t e r t - ブチルフェニル）オクチルホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリブチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート、4，4' - ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス（2，4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル）、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。なかでも、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスフェート、トリス（2，4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル）ホスファイト、ビス（2，4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、及びベンゼンホスホン酸ジメチル等が好ましく使用される。

10

20

30

【0117】

これらの熱安定剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

かかる熱安定剤は、溶融重合時に添加した添加量に加えて更に追加で配合することができる。即ち、適当量の亜リン酸化合物やリン酸化合物を配合して、ポリカーボネートを得た後に、後に記載する配合方法で、さらに亜リン酸化合物を配合すると、重合時のヘイズの上昇、着色、及び耐熱性の低下を回避して、さらに多くの熱安定剤を配合でき、色相の悪化の防止が可能となる。

【0118】

これらの熱安定剤の配合量は、ポリカーボネートを100重量部とした場合、0.0001～1重量部が好ましく、0.0005～0.5重量部がより好ましく、0.001～0.2重量部が更に好ましい。

また、本発明のポリカーボネートには、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を配合することもできる。

【0119】

かかる酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス（3 - メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3 - ラウリルチオプロピオネート）、グリセロール - 3 - ステアリルチオプロピオネート、トリエチレングリコール - ビス[3 - （3 - t e r t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、1，6 - ヘキサンジオール - ビス[3 - （3，5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、ペンタエリスリトール - テトラキス[3 - （3，5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、オクタデシル - 3 - （3，5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロピオネート、1，3，5 - トリメチル - 2，4，6 - トリス（3，5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル）ベンゼン、N，N - ヘキサメチレンビス（3，5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナマイド）、3，5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ベンジルホスホネート - ジエチルエステル、トリス（3，5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、4，4' - ビフェニレンジホスフィ

40

50

ン酸テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)、3,9-ビス{1,1-ジメチル-2-[(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0120】

これらの酸化防止剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

これら酸化防止剤の配合量は、ポリカーボネートを100重量部とした場合、0.0001~0.5重量部が好ましい。

また、本発明のポリカーボネートには、溶融成形時の金型からの離型性をより向上させるために、本発明の目的を損なわない範囲で離型剤を配合することも可能である。

かかる離型剤としては、一価又は多価アルコールの高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸、パラフィンワックス、蜜蝋、オレフィン系ワックス、カルボキシ基及び/又はカルボン酸無水物基を含有するオレフィン系ワックス、シリコンオイル、オルガノポリシロキサン等が挙げられる。

【0121】

高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数1~20の一価又は多価アルコールと炭素原子数10~30の飽和脂肪酸との部分エステル又は全エステルが好ましい。かかる一価又は多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステル又は全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ステアリン酸ステアリル、ベヘニン酸モノグリセリド、ベヘニン酸ベヘニル、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラペラルゴネート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、ピフェニルピフェネ-ト、ソルビタンモノステアレート、2-エチルヘキシルステアレート等が挙げられる。

【0122】

なかでも、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ベヘニン酸ベヘニル等が好ましく用いられる。

高級脂肪酸としては、炭素原子数10~30の飽和脂肪酸が好ましい。かかる脂肪酸としては、ミリスチン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等が挙げられる。

これらの離型剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

かかる離型剤の配合量は、ポリカーボネートを100重量部とした場合、0.01~5重量部が好ましい。

【0123】

また、本発明のポリカーボネートには、本発明の目的を損なわない範囲で、光安定剤を配合することができる。

かかる光安定剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(, -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-クミル-6-ベンゾトリアゾールフェニル)、2,2'-p-フェニレンビス(1,3-ベンゾオキサジン-4-オン)等が挙げられる。

【0124】

これらの光安定剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

かかる光安定剤の配合量は、ポリカーボネートを100重量部とした場合、0.01~2重量部が好ましい。

また、本発明のポリカーボネートには、重合体や紫外線吸収剤に基づくレンズの黄色味を打ち消すためにブルーイング剤を配合することができる。ブルーイング剤としては、ポ

リカーボネート樹脂に使用されるものであれば、特に支障なく使用することができる。一般的にはアンスラキノン系染料が入手容易であり好ましい。

【0125】

具体的なブルーイング剤としては、例えば、一般名Solvent Violet 13 [CA.No (カラーインデックスNo) 60725]、一般名Solvent Violet 31 [CA.No 68210]、一般名Solvent Violet 33 [CA.No 60725]、一般名Solvent Blue 94 [CA.No 61500]、一般名Solvent Violet 36 [CA.No 68210]、一般名Solvent Blue 97 [パイエル社製「マクロレックスバイオレットRR」]及び一般名Solvent Blue 45 [CA.No 61110]が代表例として挙げられる。

10

【0126】

これらのブルーイング剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

これらブルーイング剤は、通常、ポリカーボネートを100重量部とした場合、 $0.1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ 重量部の割合で配合される。

本発明のポリカーボネートと上述のような各種の添加剤との配合は、例えば、タンブラー、V型ブレンダー、スーパーミキサー、ナウターミキサー、パンバリーミキサー、混練ロール、押出機等で混合する方法、あるいは上記各成分を、例えば塩化メチレンなどの共通の良溶媒に溶解させた状態で混合する溶液ブレンド方法などがあるが、これは特に限定されるものではなく、通常用いられるポリマーブレンド方法であればどのような方法を用いてもよい。

20

【0127】

こうして得られるポリカーボネート或いは、これに各種添加剤や他の樹脂を配合してなるポリカーボネートの組成物は、そのまま、又は溶融押出機で一旦ペレット状にしてから、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諸種の成形物、例えば、フィルムやシート、ボトルや容器；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；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光学用フィルム；光ディスク、光導波路等の他の光学材料や光学部品とすることができる。

30

【0128】

ポリカーボネートの混和性を高めて安定した離型性や各物性を得るためには、溶融押出において単軸押出機、二軸押出機を使用するのが好ましい。単軸押出機、二軸押出機を用いる方法は、溶剤等を用いることがなく、環境への負荷が小さく、生産性の点からも好適に用いることができる。

【0129】

押出機の溶融混練温度は、ポリカーボネートのガラス転移温度に依存する。ポリカーボネートのガラス転移温度が90より低い場合は、押出機の溶融混練温度は通常130～250、好ましくは150～240である。溶融混練温度が130より低い温度であると、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。250より高いと、ポリカーボネートの溶融粘度が低くなり、ペレットを得にくくなり、生産性が低下する。

40

【0130】

また、ポリカーボネートのガラス転移温度が90以上の場合は、押出機の溶融混練温度は通常200～300、好ましくは220～260である。溶融混練温度が200より低い温度であると、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、ポリカーボネートの劣化が起こりやすくなり、ポリカーボネートの色が黄変したり、分子量が低下するため強度が劣化したりする。

【0131】

押出機を使用する場合、押出時にポリカーボネートの焼け、異物の混入を防止するため

50

、フィルターを設置することが望ましい。フィルターの異物除去の大きさ（目開き）は、求められる光学的な精度に依存するが、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい。特に、異物の混入を嫌う場合は、 $40\mu\text{m}$ 以下、さらには $20\mu\text{m}$ 以下、さらに異物をきらう場合は $10\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

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、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大きさ（目開き）は種々あるが、目開き $10\mu\text{m} \sim 0.45\mu\text{m}$ のものが好ましい。

10

【0133】

上記ポリカーボネートを用いたレンズの成形には、射出成形機や、射出圧縮成形機が適合し、この際の成形条件としては、特に金型表面温度と樹脂温度が重要である。これらの成形条件は、ポリカーボネートの組成及び重合度などにより一概に規定できないが、金型表面温度は 30 以上 170 以下が好ましく、また、この時の樹脂温度は 220 以上 290 以下となるようにするのが良い。金型表面温度が 30 以下の場合には、樹脂の流動性と転写性が共に悪く、射出成形時に応力歪が残って、複屈折率が大きくなる傾向があり、また、金型温度が 170 以上の場合、転写性は良いが、離型時に変形し易い。また、樹脂温度が 290 以上の場合は樹脂の分解が起こり易く、成形品の強度低下、着色の原因となる。また、成形サイクルも延びるので経済的でない。

20

【0134】

上記ポリカーボネートから光学材料、光学部品を成形する場合には、原料の投入工程を始め、重合工程、得られた共重合体を冷媒中に押し出してペレット状又はシート状にする工程では、塵埃等が入り込まないように留意して行う事が望まれる。このクリーン度は、通常コンパクトディスク用の場合にはクラス 1000 以下であり、更に高度な情報記録用の場合にはクラス 100 以下である。

【0135】

本発明の光学用フィルムとしては、例えば、液晶ディスプレイに代表されるような位相差フィルム、視野角拡大フィルム、偏光子保護フィルム、プリズムシート、拡散シート、反射シート、表面反射防止フィルム等の部材用フィルム・シートや製造工程内で使用される剥離フィルムや保護フィルム等を挙げることができる。

30

【0136】

本発明の光学用フィルムの成形方法は、特に限定されるものではなく、それ自体公知の成形方法を用いることができる。例えば、Tダイ成形法、インフレーション成形法、カレンダー成形法、流延法、熱プレス法等を挙げることができるが、好ましくは、Tダイ成形法、インフレーション成形法及び流延法が挙げられる。

【0137】

例えば、位相差フィルムとして使用する場合、製膜されたフィルム厚みは、通常 $10\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ であり、好ましくは $30\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ である。また、製膜されたフィルムの位相差値は、好ましくは 20nm 以下、より好ましくは 10nm 以下である。フィルムの位相差値がこれ以上大きいと、延伸して位相差フィルムとした際に位相差値のフィルム面内バラツキが大きくなる傾向がある。

40

【0138】

一方、延伸方法も公知の縦、横どちらか一方の一軸延伸、縦横にそれぞれ延伸する二軸延伸等の延伸方法を用いることができる。また、特開平5-157911号公報に示されるような特殊な二軸延伸を施し、フィルムの三次元での屈折率を制御することも可能である。

50

【0139】

位相差フィルム作製の延伸条件としては、フィルム原料のガラス転移温度の $-20 \sim +40$ の範囲で行うことが好ましい。より好ましくは、フィルム原料のガラス転移温度の $-10 \sim +20$ の範囲である。この延伸濃度がガラス転移温度 -20 より低いと、延伸フィルムの位相差が大きくなり易く、所望の位相差を得るためには延伸倍率を低くしなければならず、フィルム面内の位相差のばらつきが大きくなりやすい。一方、ガラス転移温度 $+40$ 以上では、得られるフィルムの位相差が小さくなり、所望の位相差を得るための延伸倍率を大きくしなければならず適正な延伸条件幅が狭くなってしまふ。

【0140】

フィルムの延伸倍率は目的とする位相差値により決められるが、縦一軸延伸の場合、通常 $1.05 \sim 4$ 倍、好ましくは $1.1 \sim 3$ 倍である。延伸したフィルムはそのまま室温で冷却してもよいが、ガラス転移温度の $-20 \sim +40$ の温度雰囲気になくとも 10 秒間以上、好ましくは 1 分以上、更に好ましくは 10 分 ~ 60 分保持してヒートセットし、その後室温まで冷却することが好ましく、これにより安定した位相差特性と波長分散特性を有する位相差フィルムが得られる。

10

【0141】

本発明の位相差フィルムを、例えばSTN液晶表示装置の色補償用に用いる場合は、その位相差値は、一般的には、 $400\text{ nm} \sim 2000\text{ nm}$ までの範囲で選択される。

また、本発明の位相差フィルムを、例えば $1/2$ 波長板として用いる場合は、その位相差値は、 $200\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の範囲で選択される。

20

【0142】

本発明の位相差フィルムを、例えば $1/4$ 波長板として用いる場合は、その位相差値は、 $90\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ までの範囲で選択される。 $1/4$ 波長板としてのより好ましい位相差値は、 $100\text{ nm} \sim 180\text{ nm}$ までである。

前記位相差板として用いる場合は、本発明の位相差フィルムを単独で用いることもできるし、 2 枚以上を組合せて用いることもでき、他のフィルム等と組合せて用いることもできる。

【0143】

本発明の位相差フィルムは、公知のヨウ素系あるいは染料系の偏光板と粘着剤を介して積層貼合することができる。積層する際、用途によって偏光板の偏光軸と位相差フィルムの遅相軸とを、特定の角度に保って積層することが必要である。

30

【0144】

本発明の位相差フィルムを、例えば $1/4$ 波長板とし、これを偏光板と積層貼合して円偏光板として用いることができる。その場合、一般には、偏光板の偏光軸と位相差フィルムの遅相軸は実質的に 45° の相対角度を保ち積層される。

【0145】

また、本発明の位相差フィルムを、例えば偏光板を構成する偏光保護フィルムとして用いて積層してもかまわない。更に、本発明の位相差フィルムを、例えばSTN液晶表示装置の色補償板とし、これを偏光板と積層貼合することにより楕円偏光板として用いることもできる。

40

【0146】

上記のとおり、本発明の光学用フィルム、例えば位相差フィルムは、液晶やプラズマディスプレイ等の表示装置に好適に用いることができる。これら表示装置の製造は、それ自体既知の方法で行うことができる。

【0147】

上記ポリカーボネートは、例えば、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリエステル、ポリアミドなどの縮重合タイプの合成樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどの付加重合タイプの合成樹脂、アモルファスポリオレフィン、ABS、AS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 種又は 2 種以上と混練

50

して、ポリマーアロイとしても用いることもできる。これらポリマーアロイも本発明における共重合体の組成物として用いることができる。

【実施例】

【0148】

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。

以下において、ポリカーボネートの物性ないし特性の評価は次の方法により行った。

【0149】

(1) 屈折率及びアッペ数

アッペ屈折計（アタゴ社製DR-M4）で、波長656nm（C線）、589nm（D線）、546nm（e線）、486nm（F線）の干渉フィルターを用いて、各波長の屈折率、 n_C 、 n_D 、 n_e 、 n_F を測定した。

測定試料は樹脂を160～200℃でプレス成形し、厚み80μm～500μmのフィルムを作製し、得られたフィルムを幅約8mm、長さ10mm～40mmの短冊状に切り出し、測定試験片とした。

測定は、界面液として1-プロモナフタレンを用い、20℃で行った。

アッペ数 d は次の式で計算した。

$$d = (1 - n_D) / (n_C - n_F)$$

アッペ数が大きいほど、屈折率の波長依存性が小さくなり、例えば単レンズにした際の波長による焦点のずれが小さくなる。

【0150】

(2) ガラス転移温度（ T_{ig} ）

示差走査熱量計（メトラ社製DSC822）を用いて、試料約10mgを10℃/minの昇温速度で加熱して測定し、JIS K 7121（1987）に準拠して、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度である、補外ガラス転移開始温度を求めた。

【0151】

(3) カラー

カラーメーター（日本電色社製300A）を用いて、チップカラーを測定した。

ガラスセルに、チップを所定量入れ、反射測定で測定し、 b 値を測定した。

この数値が小さいほど、黄色みが小さい。

【0152】

(4) 還元粘度

中央理化社製DT-504型自動粘度計にてウベローデ型粘度計を用い、溶媒として、フェノールと1,1,2,2-テトラクロロエタンの重量比1:1混合溶媒を用い、温度30.0±0.1℃で測定した。濃度は1.00g/dlになるように、精密に調整した。

サンプルは120℃で攪拌しながら、30分で溶解し、冷却後測定に用いた。

溶媒の通過時間 t_0 、溶液の通過時間 t から、下記式：

$$rel = t / t_0 \quad (g \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1})$$

より相対粘度 rel を求め、相対粘度 rel から、下記式：

$$sp = (rel - 0) / 0 = rel - 1$$

より比粘度 sp を求めた。

比粘度 sp を濃度 c (g/dl) で割って、下記式：

$$red = sp / c$$

より還元粘度（換算粘度） red を求めた。

この数値が高いほど分子量が大きい。

【0153】

(5) 5%熱減量温度

セイコー電子社製TG-DTA(SSC-5200、TG/DTA220)を用い、試料10mgをアルミニウム製容器に載せ、窒素雰囲気下(窒素流量200ml/分)で昇温速度10/分で30~450まで測定し、5%重量が減少した際の温度を求めた。

この温度が高いほど、熱分解しにくい。

【0154】

(6) アイゾット衝撃強度

カスタム・サイエンティフィック(Custom Scientific)社製ミニマックス射出成形機CS-183MMXを用いて、温度240~300で、長さ31.5mm、幅6.2mm、厚さ3.2mmの試験片を射出成形し、深さ1.2mmのノッチをノッチングマシンで付け、試験片とした。

この試験片について、カスタム・サイエンティフィック社製ミニマックスアイゾット衝撃試験機CS-183TI型を用いて、23におけるノッチ付きのアイゾット衝撃強度を測定した。

この数値が大きいほど、耐衝撃強度が大きく、割れにくい。

【0155】

(7) 引張試験

上記射出成形機を用いて温度240~300で、平行部長さ9mm、平行部直径1.5mmの引張試験片を射出成形し、カスタム・サイエンティフィック社製引張試験機CS-183TE型を用いて、引張速度1cm/分の条件で引張試験を行い、降伏時伸び、引張降伏強さ、引張降伏弾性率、及び破断時伸びそれぞれ測定した。

それぞれの数値が大きいほど、強さ、伸びがある。

【0156】

(8) NMR

溶媒として、重クロロホルムを用い、Varian社製Unity Inovaにて、共鳴周波数500MHz、フリップ角45°、測定温度25にて、¹H-NMRを測定した。

【0157】

(9) 光弾性係数

< サンプル作製 >

80で5時間真空乾燥したポリカーボネート樹脂サンプル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200~250で、予熱1~3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分間加圧冷却してシートを作製した。このシートから幅5mm、長さ20mmにサンプルを切り出した。

【0158】

< 測定 >

He-Neレーザー、偏光子、補償板、検光子、及び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測定した。(詳細は、日本レオロジー学会誌Vol.19, p93-97(1991)を参照。)

切り出したサンプルを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又は2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/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。

$$C = O' / E'$$

【0159】

(1 0) 発生ガス量

< サンプル作製 >

1 0 0 で 5 時間真空乾燥をしたポリカーボネート樹脂サンプル 8 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 0 0 ~ 2 5 0 で、予熱 1 ~ 3 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、水管冷却式プレスを用いて圧力 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 1 c m 長さ 2 c m のサンプルを切り出した。厚さは 1 m m であった。

< 測定 >

加熱脱着 - ガスクロマトグラフ / 質量分析法 (T D S - G C / M S) にて発生ガスを測定した。測定装置として、G E R S T E L 社製 T D S 2 を用い、加熱脱着温度を 2 5 0 、 1 0 分、トラップ温度を - 1 3 0 、で実施した。

サンプルをガラスチャンバーに入れ、1 1 0 で 3 0 分間、ヘリウム 6 0 m L / 分で発生するガスを捕集管 T e n a x - T A で捕集した。

G C / M S として A g i l e n t 社製 H P 6 8 9 0 / 5 9 7 3 N、カラムとして H P - V O C : 0 . 3 2 x 6 0 m、1 . 8 μ m d f を用い、4 0 、5 分保持した後、8 / 分で 2 8 0 まで昇温後、2 8 0 で 2 5 分保持して、測定した。キャリアガスは、ヘリウム 1 . 3 m L / 分とした。

ガス発生量は製造時に留出するフェノール及びフェノールに由来するベンズアルデヒドを除いた単位面積当たりのトータル発生量としてトルエンによる換算値にて求めた。

【 0 1 6 0 】

(1 1) 鉛筆硬度

測定装置として、新東科学社製表面測定機トライボギア、タイプ 1 4 D R を用い、J I S K 5 6 0 0 に準拠して下記条件で測定した。

荷重 7 5 0 g

測定スピード 3 0 m m / m i n

測定距離 7 m m

鉛筆として三菱鉛筆社製 U N I を用いた。

鉛筆硬度としては 4 H , 3 H , 2 H , H , F , H B , B , 2 B , 3 B , 4 B を用いた。

5 回測定し、2 回以上、傷がついた鉛筆硬度のひとつ柔らかい硬度を測定物質の鉛筆硬度とした。

【 0 1 6 1 】

(1 2) 蟻酸の定量

イソソルビドに含まれる蟻酸量をイオンクロマトグラフで次の通り測定した。

イソソルビド約 0 . 5 g を精秤し 5 0 m l のメスフラスコに採取して純水で定容した。標準試料にはギ酸ナトリウム水溶液を用い、標準試料とリテンションタイムの一致するピークをギ酸として、ピーク面積から絶対検量線法で定量した。

イオンクロマトグラフは、D i o n e x 社製の D X - 5 0 0 型を用い、検出器には電気伝導度検出器を用いた。測定カラムとして、D i o n e x 社製ガードカラムに A G - 1 5、分離カラムに A S - 1 5 を用いた。測定試料を 1 0 0 μ l のサンプルループに注入し、溶離液に 1 0 m M - N a O H を用い、流速 1 . 2 m l / m i n、恒温槽温度 3 5 で測定した。サプレッサーには、メンブランサプレッサーを用い、再生液には 1 2 . 5 m M - H₂ S O₄ 水溶液を用いた。

【 0 1 6 2 】

(1 3) アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物の定量

試料約 0 . 5 g を正確に秤量し、硫酸・硝酸で加圧密閉分解した。加圧密閉分解には、マイクロウェーブ分解装置パーキンエルマー社製 M U L T I W A V を使用した。

分解液を適宜純水で希釈して、I C P - M S (サーモクエスト社製 E L E M E N T) で測定した。なお、測定したアルカリ、アルカリ土類金属は L i、N a、K、C s、M g、C a、B a である。それぞれの検出限界濃度を表 1 0 に示す。

【 0 1 6 3 】

なお、反応に用いたイソソルビドはロケットフルーレ社製又は三光化学社製、1,4-シクロヘキサンジメタノールはイーストマン社製、炭酸セシウムは和光純薬社製、ジフェニルカーボネートは三菱化学社製、トリシクロデカンジメタノールはセラニーズ社製、ペンタシクロデカンジメタノールはセラニーズ社製、1,3-アダマンタンジオールはアルドリッチ社製、1,4-ブタンジオールは三菱化学社製、1,6-ヘキサンジオールは和光純薬社製、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-ビスクレゾールフルオレンは大阪ガスケミカル社製である。

【0164】

実施例1~34で用いたイソソルビドの蟻酸含有量は5ppm、アルカリ金属含有量は、Naが0.03ppm(イソソルビド1モルに対して0.19μmol)、アルカリ土類金属の含有量は、Caが0.02ppm(イソソルビド1モルに対して0.073μmol)であった。

使用したイソソルビド、TCDDM、CHDMについて、アルカリ金属、アルカリ土類金属の含有量を表11、12に示す。

【0165】

実施例35~45、比較例5、6におけるイソソルビドの蒸留方法は、次の通りである。

<イソソルビドの蒸留>

イソソルビド約1.3kgをアルゴン気流下、2Lフラスコに入れ、このフラスコにクライゼン管を付け、フラクションカッターを通して、受器を装着した。配管など各部で固化しないよう、保温をした。減圧を徐々に開始後、加温を行い、内温約100で溶解した。その後、内温160にて溜出を開始した。このときの圧力は133~266Paであった。初溜を取った後、内温160~170、塔頂温度150~157、133Paで蒸留を実施した。蒸留終了後、アルゴンを入れ、常圧に戻した。得られた蒸留品をアルゴン気流下で冷却粉碎し、蒸留精製したイソソルビドを得た(約1kg)。このものは、実施例40、42、比較例5、6を除いて、特記しない限りアルミラミネート袋に窒素気流下で、エージレス(三菱ガス化学社製)を同封して室温にてシール保管した。

【0166】

また、以下の実施例の記載の中で用いた化合物の略号は次の通りである。

ISOB:イソソルビド

1,4-CHDM:1,4-シクロヘキサンジメタノール

TCDDM:トリシクロデカンジメタノール

PCPDM:ペンタシクロペンタデカンジメタノール

1,4-BG:1,4-ブタンジオール

1,6-HD:1,6-ヘキサンジオール

BHEPF:9,9-ビス-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン

BCF:9,9-ビスクレゾールフルオレン

DPC:ジフェニルカーボネート

【0167】

[実施例1]

イソソルビド27.7重量部(0.516mol)に対して、1,4-シクロヘキサンジメタノール(以下「1,4-CHDM」と略記する。)13.0重量部(0.246mol)、ジフェニルカーボネート(以下「DPC」と略記する。)59.2重量部(0.752mol)、及び触媒として、炭酸セシウム 2.21×10^{-4} 重量部(1.84×10^{-6} mol)を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第1段目の工程として、加熱槽温度を150に加熱し、必要に応じて攪拌しながら、原料を溶解させた(約15分)。

次いで、圧力を常圧から13.3kPaにし、加熱槽温度を190まで1時間で上昇させながら、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。

【0168】

反応容器全体を190で15分保持した後、第2段目の工程として、反応容器内の圧

力を 6.67 kPa とし、加熱槽温度を 230 まで、 15 分で上昇させ、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。攪拌機の攪拌トルクが上昇してくるので、 8 分で 250 まで昇温し、さらに発生するフェノールを取り除くため、反応容器内の圧力を 0.200 kPa 以下に到達させた。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出して、ポリカーボネート共重合体のペレットを得た。

【0169】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 1.007 dl/g 、ガラス転移温度は 124 、カラー b 値は 8.8 であった。これらの結果を表 1 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体を 245 で、金型温度 90 で成形し、長さ 31.5 mm 、幅 6.2 mm 、厚さ 3.2 mm の試験片と平行部長さ 9 mm 、平行部直径 1.5 mm の引張試験片を得た。これらの試験片を用いて、機械物性の評価を行った結果、引張降伏強さ 84 MPa 、引張降伏弾性率 748 MPa 、降伏時伸び 16% 、破断時伸び 30% 、アイゾット衝撃強度 227 J/m^2 であった。これらの結果を表 2 に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を 200 でプレスし、厚さ約 $200 \mu\text{m}$ のフィルムに成形したときの d 線の屈折率は 1.4992 、アッペ数は 58 であった。これらの結果を表 3 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体の窒素雰囲気下での 5% 熱減量温度は 344 であった。この結果を表 4 に示す。

また、発生ガスを調べたところ、フェノール成分以外の発生ガス量は 3.7 ng/cm^2 で、一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物を除いたジヒドロキシ化合物由来の発生ガスは検出されなかった。この結果を表 6 に示す。また、このポリカーボネート共重合体の NMR チャートを図 1 に示す。

【0170】

[実施例 2]

イソソルビド 31.8 重量部 (0.458 モル)、 $1,4\text{-CHDM}$ 8.7 重量部 (0.127 モル)、DPC 59.5 重量部 (0.583 モル)、触媒として、炭酸セシウム 2.22×10^{-4} 重量部 (1.43×10^{-6} モル) を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第 1 段目の工程として、加熱槽温度を 150 に加熱し、必要に応じて攪拌しながら、原料を溶解させた (約 15 分)。

次いで、圧力を常圧から 13.3 kPa にし、加熱槽温度を 190 まで 1 時間で上昇させながら、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。

【0171】

反応容器全体を 190 で 15 分保持した後、第 2 段目の工程として、反応容器内の圧力を 6.67 kPa とし、加熱槽温度を 240 まで、 20 分で上昇させ、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。攪拌機の攪拌トルクが上昇してくるので、さらに発生するフェノールを取り除くため、反応容器内の圧力を 0.200 kPa 以下に到達させた。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出して、ポリカーボネート共重合体のペレットを得た。

【0172】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.757 dl/g 、ガラス転移温度は 133 、カラー b 値は 8.2 であった。これらの結果を表 1 に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を 200 でプレスし、厚さ約 $200 \mu\text{m}$ のフィルムに成形したときの d 線の屈折率は 1.5004 、アッペ数は 57 であった。これらの結果を表 3 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体の窒素雰囲気下での 5% 熱減量温度は 343 であった。この結果を表 4 に示す。

また、光弾性係数を測定したところ $20 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。この結果をガラス転移温度の値と共に、表 5 に示す。

【0173】

[実施例 3]

10

20

30

40

50

実施例 2 において、イソソルビド 35.9 重量部 (0.674 モル)、1,4-CHDM 4.4 重量部 (0.083 モル)、DPC 59.7 重量部 (0.764 モル)、触媒として、炭酸セシウム 2.22×10^{-4} 重量部 (1.87×10^{-6} モル) に変更した以外は、同様に実施した。

【0174】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.712 dl/g、ガラス転移温度は 148、カラー b 値は 9.1 であった。これらの結果を表 1 に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を 200 でプレスし、厚さ約 200 μ m のフィルムに成形したときの d 線の屈折率は 1.5014、アッペ数は 57 であった。これらの結果を表 3 に示す。

【0175】

[実施例 4]

実施例 1 において、イソソルビド 19.7 重量部 (0.363 モル)、1,4-CHDM 21.6 重量部 (0.404 モル)、DPC 58.8 重量部 (0.741 モル)、触媒として、炭酸セシウム 2.19×10^{-4} 重量部 (1.82×10^{-6} モル) に変更した以外は、同様に実施した。

【0176】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 1.196 dl/g、ガラス転移温度は 101、カラー b 値は 7.7 であった。これらの結果を表 1 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体を温度 245 で、金型温度 80 で成形し、長さ 31.5 mm、幅 6.2 mm、厚さ 3.2 mm の試験片と平行部長さ 9 mm、平行部直径 1.5 mm の引張試験片を得た。これらの試験片を用いて、機械物性の評価を行った結果、引張降伏強さ 66 MPa、引張降伏弾性率 595 MPa、降伏時伸び 16%、破断時伸び 27%、アイゾット衝撃強度 293 J/m² であった。これらの結果を表 2 に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を 200 でプレスし、厚さ約 200 μ m のフィルムに成形したときの d 線の屈折率は 1.4993、アッペ数は 61 であった。結果を表 3 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体の窒素雰囲気下での 5% 熱減量温度は 345 であった。この結果を表 4 に示す。

【0177】

[実施例 5]

イソソルビド 15.7 重量部 (0.288 モル) に対して、1,4-CHDM 25.8 重量部 (0.480 モル)、DPC 58.6 重量部 (0.734 モル)、及び触媒として、炭酸セシウム 2.18×10^{-4} 重量部 (1.80×10^{-6} モル) を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第 1 段目の工程として、加熱槽温度を 150 に加熱し、必要に応じて、攪拌しながら、原料を溶解させた (約 15 分)。

次いで、圧力を常圧から 13.3 kPa にし、加熱槽温度を 190 まで 1 時間で上昇させながら発生するフェノールを反応容器外へ抜き出し、190 で 30 分保持した後、第 2 段目の工程として、反応容器内の圧力を 6.67 kPa とし、加熱槽温度を 240 まで、45 分で上昇させ、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。攪拌機の攪拌トルクが上昇してくるが、さらに発生するフェノールを取り除くため、反応容器内の圧力を 0.200 kPa 以下に到達させた。所定の攪拌トルクに到達後反応を終了し、反応物を水中に押し出してペレットを得た。

【0178】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 1.186 dl/g、ガラス転移温度は 89、カラー b 値は 5.1 であった。これらの結果を表 1 に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を温度 245 で、金型温度 70 で成形し、長さ 31.5 mm、幅 6.2 mm、厚さ 3.2 mm の試験片と平行部長さ 9 mm、平行部直径 1.5 mm の引張試験片を得た。これらの試験片を用いて、機械物性の評価を行った結果、引張降伏強さ 59 MPa、引張降伏弾性率 541 MPa、降伏時伸び 15%、破断時

10

20

30

40

50

伸び 70%、アイゾット衝撃強度 784 J/m² であった。これらの結果を表 2 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体を、200 でプレスし、厚さ約 200 μm のフィルムを得た。d 線の屈折率は 1.4993、アッペ数は 62 であった。これらの結果を表 3 に示す。

【0179】

[実施例 6]

実施例 2 において、イソソルビド 27.7 重量部 (0.516 モル)、1,4-CHDM 13.0 重量部 (0.246 モル)、DPC 59.2 重量部 (0.752 モル)、触媒として、炭酸セシウム 2.21 × 10⁻⁴ 重量部 (1.84 × 10⁻⁶ モル) に変更した以外は、同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.979 dl/g、ガラス転移温度は 124、カラー b 値は 9.5 であった。これらの結果を表 1 に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を温度 245 で、金型温度 90 で成形し、長さ 31.5 mm、幅 6.2 mm、厚さ 3.2 mm の試験片と平行部長さ 9 mm、平行部直径 1.5 mm の引張試験片を得た。これらの試験片を用いて、機械物性の評価を行った結果、引張降伏強さ 78 MPa、引張降伏弾性率 691 MPa、降伏時伸び 16%、破断時伸び 47%、アイゾット衝撃強度 184 J/m² であった。これらの結果を表 2 に示す。

また、鉛筆硬度は H であった。この結果を表 7 に示す。

【0180】

[実施例 7]

実施例 2 において、イソソルビド 27.7 重量部 (0.516 モル)、1,4-CHDM 13.0 重量部 (0.246 モル)、DPC 59.2 重量部 (0.752 モル)、触媒を、水酸化ナトリウム 8.7 × 10⁻⁵ 重量部 (5.9 × 10⁻⁶ モル) に変更した以外は同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.965 dl/g、ガラス転移温度は 123、カラー b 値は 9.4 であった。これらの結果を表 1 に示す。

【0181】

[実施例 8]

実施例 2 において、イソソルビド 28.2 重量部 (0.516 モル)、1,4-CHDM 13.3 重量部 (0.246 モル)、DPC 58.5 重量部 (0.730 モル)、触媒として、炭酸セシウム 2.25 × 10⁻⁴ 重量部 (1.84 × 10⁻⁶ モル) に変更した以外は、同様に実施した。

【0182】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.496 dl/g、ガラス転移温度は 122、カラー b 値は 9.6 であった。これらの結果を表 1 に示す。

また、鉛筆硬度は H であった。この結果を表 7 に示す。

【0183】

[実施例 9]

実施例 2 において、イソソルビド 27.7 重量部 (0.516 モル)、1,4-CHDM 13.0 重量部 (0.246 モル)、DPC 59.2 重量部 (0.752 モル)、触媒を、炭酸セシウム 2.21 × 10⁻⁵ 重量部 (1.84 × 10⁻⁷ モル) に変更した以外は同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.910 dl/g、ガラス転移温度は 124、カラー b 値は 9.8 であった。これらの結果を表 1 に示す。

【0184】

[実施例 10]

実施例 2 において、イソソルビド 27.7 重量部 (0.516 モル)、1,4-CHDM 13.0 重量部 (0.246 モル)、DPC 59.2 重量部 (0.752 モル)、触媒として、炭酸セシウム 2.21 × 10⁻³ 重量部 (1.84 × 10⁻⁵ モル) に変更した以外は同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.980 dl/g、ガラス転移温度は124、カラーb値は8.3であった。これらの結果を表1に示す。

【0185】

[実施例11]

実施例2において、イソソルビド27.7重量部(0.516モル)、1,4-CHDM13.0重量部(0.246モル)、DPC59.2重量部(0.752モル)に変更し、原料とともに、熱安定剤「PEP-36」(旭電化社製、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト)0.096重量部を反応容器に投入して重合させた以外は同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.975 dl/g、ガラス転移温度は124、カラーb値は7.2であった。これらの結果を表1に示す。

【0186】

[実施例12]

実施例2において、イソソルビド19.7重量部(0.363モル)、1,4-CHDM21.6重量部(0.404モル)、DPC58.8重量部(0.741モル)、触媒として、炭酸セシウム 2.19×10^{-4} 重量部(1.82×10^{-6} モル)に変更し、原料とともに、熱安定剤「PEP-36」(旭電化製、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト)0.096重量部を反応容器に投入し、重合させた以外は同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.850 dl/g、ガラス転移温度は100、カラーb値は3.6であった。これらの結果を表1に示す。

【0187】

[実施例13]

イソソルビド26.9重量部(0.483モル)に対して、トリシクロデカンジメタノール(以下「TCDDM」と略記する。)15.8重量部(0.211モル)、DPC57.4重量部(0.704モル)、及び触媒として、炭酸セシウム 2.14×10^{-4} 重量部(1.73×10^{-6} モル)を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第1段目の工程として、加熱槽温度を150に加熱し、必要に応じて攪拌しながら、原料を溶解させた(約15分)。

次いで、圧力を常圧から13.3 kPaに40分で減圧し、加熱槽温度を190まで40分で上昇させながら、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。

【0188】

反応容器全体を190で15分保持した後、第2段目の工程として、加熱槽温度を220まで、30分で上昇させた。昇温入ってから10分後に、反応容器内の圧力を30分で0.200 kPa以下とし、発生するフェノールを溜出させた。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出して、ポリカーボネート共重合体のペレットを得た。

【0189】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.640 dl/g、ガラス転移温度は126、カラーb値は4.6であった。これらの結果を表1に示す。

また、このポリカーボネート共重合体を245で、金型温度90で成形し、長さ31.5 mm、幅6.2 mm、厚さ3.2 mmの試験片と平行部長さ9 mm、平行部直径1.5 mmの引張試験片を得た。これらの試験片を用いて、機械物性の評価を行った結果、引張降伏強さ89 MPa、引張降伏弾性率834 MPa、降伏時伸び15%、破断時伸び76%、アイゾット衝撃強度48 J/m²であった。これらの結果を表2に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を200でプレスし、厚さ約200 μmのフィルムに成形したときのd線の屈折率は1.5095、アッペ数は62であった。これらの結果を表3に示す。

また、このポリカーボネート共重合体の窒素雰囲気下での5%熱減量温度は348であった。この結果を表4に示す。

10

20

30

40

50

また、光弾性係数を測定したところ $9 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。この結果をガラス転移温度の値と共に、表 5 に示す。

また、発生ガス量を調べたところ、フェノール成分以外の発生ガス量は 4.5 ng/cm^2 で、一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物を除くジヒドロキシ化合物由来の発生ガスは検出されなかった。この結果を表 6 に示す。

また、鉛筆硬度は F であった。この結果を表 7 に示す。

【0190】

[実施例 14]

イソソルビド 35.5 重量部 (0.660 モル) に対して、TCDDM 5.4 重量部 (0.075 モル)、DPC 59.0 重量部 (0.748 モル)、及び触媒として、炭酸セシウム 2.20×10^{-4} 重量部 (1.83×10^{-6} モル) に変更した以外は、実施例 13 と同様に実施した。

10

【0191】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.546 dl/g 、ガラス転移温度は 144°C 、カラー b 値は 6.4 であった。これらの結果を表 1 に示す。

機械物性の評価を行った結果、引張降伏強さ 106 MPa 、引張降伏弾性率 872 MPa 、降伏時伸び 16%、破断時伸び 26%、アイゾット衝撃強度 65 J/m^2 であった。これらの結果を表 2 に示す。

また、フィルムに成形したときの d 線の屈折率は 1.5052、アッペ数は 60 であった。これらの結果を表 3 に示す。

20

【0192】

[実施例 15]

イソソルビド 31.1 重量部 (0.569 モル) に対して、TCDDM 10.7 重量部 (0.145 モル)、DPC 58.2 重量部 (0.725 モル)、及び触媒として、炭酸セシウム 2.17×10^{-4} 重量部 (1.78×10^{-6} モル) に変更した以外は、実施例 13 と同様に実施した。

【0193】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.644 dl/g 、ガラス転移温度は 136°C 、カラー b 値は 2.8 であった。これらの結果を表 1 に示す。

機械物性の評価を行った結果、引張降伏強さ 107 MPa 、引張降伏弾性率 934 MPa 、降伏時伸び 16%、破断時伸び 39%、アイゾット衝撃強度 58 J/m^2 であった。これらの結果を表 2 に示す。

30

また、フィルムに成形したときの d 線の屈折率は 1.5090、アッペ数は 61 であった。これらの結果を表 3 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体の窒素雰囲気下での 5% 熱減量温度は 344°C であった。この結果を表 4 に示す。

【0194】

[実施例 16]

イソソルビド 22.7 重量部 (0.403 モル) に対して、TCDDM 20.7 重量部 (0.274 モル)、DPC 56.6 重量部 (0.684 モル)、及び触媒として、炭酸セシウム 2.11×10^{-4} 重量部 (1.68×10^{-6} モル) に変更した以外は、実施例 13 と同様に実施した。

40

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.637 dl/g 、ガラス転移温度は 118°C 、カラー b 値は 2.3 であった。これらの結果を表 1 に示す。

また、フィルムに成形したときの d 線の屈折率は 1.5135、アッペ数は 58 であった。これらの結果を表 3 に示す。

また、光弾性係数を測定したところ $7 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。この結果をガラス転移温度の値と共に、表 5 に示す。

【0195】

[実施例 17]

50

イソソルビド 18.7 重量部 (0.327 モル) に対して、TCDDM 25.6 重量部 (0.333 モル)、DPC 55.8 重量部 (0.666 モル)、及び触媒として、炭酸セシウム 2.08×10^{-4} 重量部 (1.63×10^{-6} モル) に変更した以外は、実施例 13 と同様に実施した。

【0196】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.785 dl/g、ガラス転移温度は 110、カラー b 値は 4.7 であった。これらの結果を表 1 に示す。

機械物性の評価を行った結果、引張降伏強さ 79 MPa、引張降伏弾性率 807 MPa、降伏時伸び 13%、破断時伸び 18%、アイゾット衝撃強度 58 J/m² であった。これらの結果を表 2 に示す。

また、フィルムに成形したときの d 線の屈折率は 1.5157、アッペ数は 60 であった。これらの結果を表 3 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体の窒素雰囲気下での 5% 熱減量温度は 349 であった。この結果を表 4 に示す。

【0197】

[実施例 18]

イソソルビド 14.7 重量部 (0.257 モル) に対して、TCDDM 30.3 重量部 (0.394 モル)、DPC 55.0 重量部 (0.656 モル)、及び触媒として、炭酸セシウム 2.05×10^{-4} 重量部 (1.61×10^{-6} モル) を窒素雰囲気下にて、反応の第 1 段目の工程として、加熱槽温度を 150 に加熱し、必要に応じて攪拌しながら、原料を溶解させた (約 15 分)。

次いで、圧力を常圧から 13.3 kPa に 3 分で減圧し、加熱槽温度を 190 まで 60 分で上昇させながら、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。

【0198】

反応容器全体を 190 で 15 分保持した後、第 2 段目の工程として、反応容器内の圧力を 6.67 kPa とし、加熱槽温度を 240 まで、45 分で上昇させ、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。さらに発生するフェノールを取り除くため、反応容器内の圧力を 0.200 kPa 以下に到達させた。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出して、ポリカーボネート共重合体のペレットを得た。

【0199】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.672 dl/g、ガラス転移温度は 102、カラー b 値は 9.2 であった。これらの結果を表 1 に示す。

機械物性の評価を行った結果、引張降伏強さ 76 MPa、引張降伏弾性率 850 MPa、降伏時伸び 12%、破断時伸び 31%、アイゾット衝撃強度 40 J/m² であった。これらの結果を表 2 に示す。

また、フィルムに成形したときの d 線の屈折率は 1.5185、アッペ数は 58 であった。これらの結果を表 3 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体の窒素雰囲気下での 5% 熱減量温度は 352 であった。この結果を表 4 に示す。

【0200】

[実施例 19]

イソソルビド 25.6 重量部 (0.339 モル) に対して、ペンタシクロペンタデカンジメタノール (以下「PCPDM」と略記する。) 19.7 重量部 (0.145 モル)、DPC 54.7 重量部 (0.494 モル)、及び触媒として、炭酸セシウム 2.04×10^{-4} 重量部 (1.21×10^{-6} モル) を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第 1 段目の工程として、加熱槽温度を 150 に加熱し、必要に応じて攪拌しながら、原料を溶解させた (約 15 分)。

次いで、圧力を常圧から 13.3 kPa に 40 分で減圧し、加熱槽温度を 220 まで 70 分で上昇させながら、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。

【0201】

反応容器全体を 220 で 10 分保持した後、第 2 段目の工程として、加熱槽温度を 240 まで、20 分で上昇させながら、反応容器内の圧力を 30 分で 0.200 kPa 以下とし、発生するフェノールを溜出させた。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出して、ポリカーボネート共重合体のペレットを得た。

【0202】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.730 dl/g、ガラス転移温度は 149、カラー b 値は 8.4 であった。これらの結果を表 1 に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を 200 でプレスし、厚さ約 200 μ m のフィルムに成形したときの d 線の屈折率は 1.5194、アッペ数は 60 であった。これらの結果を表 3 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体の窒素雰囲気下での 5% 熱減量温度は 347 であった。この結果を表 4 に示す。

また、光弾性係数を測定したところ $8 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。この結果をガラス転移温度の値と共に、表 5 に示す。

【0203】

[実施例 20]

イソソルビド 54.7 g (0.374 モル) に対して、アダマンタンジメタノール 31.5 g (0.161 モル)、DPC 116.8 g (0.545 モル)、及び触媒として、炭酸セシウム $6.12 \times 10^{-4} \text{ g}$ (4.84×10^{-6} モル) を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第 1 段目の工程として、加熱槽温度を 150 に加熱し、必要に応じて攪拌しながら、原料を溶解させた (約 15 分)。

次いで、圧力を常圧から 13.3 kPa に 40 分で減圧し、加熱槽温度を 220 まで 70 分で上昇させながら、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。

【0204】

反応容器全体を 220 で 10 分保持した後、第 2 段目の工程として、加熱槽温度を 230 まで、20 分で上昇させながら、反応容器内の圧力を 30 分で 0.200 kPa 以下とし、発生するフェノールを溜出させた。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出して、ポリカーボネート共重合体のペレットを得た。

【0205】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.409 dl/g、ガラス転移温度は 125、カラー b 値は 14.8 であった。これらの結果を表 1 に示す。

【0206】

[実施例 21]

実施例 20 において、イソソルビド 54.5 g (0.373 モル) に対して、ビスシクロヘキサジオール 31.7 g (0.160 モル)、DPC 116.4 g (0.543 モル)、及び触媒として、炭酸セシウム $2.04 \times 10^{-4} \text{ g}$ (1.21×10^{-6} モル) に変更した以外は、同様の方法で実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.260 dl/g、ガラス転移温度は 125、カラー b 値は 8.6 であった。これらの結果を表 1 に示す。

【0207】

[実施例 22]

イソソルビド 11.7 重量部 (0.165 モル) に対して、1,4-CHDM 30.0 重量部 (0.428 モル)、DPC 58.3 重量部 (0.561 モル)、及び触媒として、炭酸セシウム 2.18×10^{-4} 重量部 (1.38×10^{-6} モル) を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第 1 段目の工程として、加熱槽温度を 150 に加熱し、必要に応じて、攪拌しながら、原料を溶解させた (約 15 分)。

次いで、圧力を常圧から 13.3 kPa にし、加熱槽温度を 190 まで 1 時間で上昇させながら発生するフェノールを系外へ抜き出し、190 で 30 分保持した後、第 2 段目の工程として、反応容器内の圧力を 6.67 kPa とし、加熱槽温度を 220 まで、45 分で上昇させ、発生するフェノールを抜き出した。攪拌トルクが上昇してくるが、さ

10

20

30

40

50

らに発生するフェノールを取り除くため、反応容器内の圧力を0.200 kPa以下に到達させた。所定の攪拌トルクに到達後反応を終了し、反応物を水中に押し出してペレットを得た。

【0208】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.979 dl/g、ガラス転移温度は74、カラーb値は4.7であった。これらの結果を表1に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を、200でプレスし、厚さ約200 μmのフィルムを得た。d線の屈折率は1.5002、アッペ数は56であった。これらの結果を表3に示す。

【0209】

[実施例23]

実施例22において、イソソルビド7.8重量部(0.142モル)、1,4-CHDM34.1重量部(0.631モル)、DPC58.1重量部(0.723モル)、触媒として、炭酸セシウム 2.17×10^{-4} 重量部(1.77×10^{-6} モル)に変更した以外は、同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は1.159 dl/g、ガラス転移温度は63、カラーb値は2.9であった。これらの結果を表1に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を、200でプレスし、厚さ約200 μmのフィルムを得た。d線の屈折率は1.5024、アッペ数は56であった。これらの結果を表3に示す。

【0210】

[実施例24]

実施例22において、イソソルビド3.9重量部(0.070モル)、1,4-CHDM38.2重量部(0.703モル)、DPC57.9重量部(0.717モル)、触媒として、炭酸セシウム 2.16×10^{-4} 重量部(1.76×10^{-6} モル)に変更した以外は、同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.670 dl/g、ガラス転移温度は51、カラーb値は2.8であった。これらの結果を表1に示す。

【0211】

[実施例25]

実施例22において、イソソルビド1.9重量部(0.035モル)、1,4-CHDM40.3重量部(0.740モル)、DPC57.8重量部(0.715モル)、触媒として、炭酸セシウム 2.15×10^{-4} 重量部(1.75×10^{-6} モル)に変更した以外は、同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.640 dl/g、ガラス転移温度は45、カラーb値は3.0であった。これらの結果を表1に示す。

【0212】

[実施例26]

実施例2において、イソソルビド17.7重量部(0.294モル)、9,9-ビス-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン(以下BHEPFと略す)10.6重量部(0.059モル)、TCDDM19.0重量部(0.235モル)、DPC52.8重量部(0.598モル)、触媒として、塩化ナトリウム 2.5×10^{-6} 重量部(4.7×10^{-6} モル)に変更した以外は同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.668 dl/g、ガラス転移温度は122、カラーb値は11.2であった。これらの結果を表1に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を条件200でプレスし、厚さ200 μmのフィルムを得た。d線の屈折率は1.5410、アッペ数は42であった。これらの結果を表3に示す。

【0213】

[実施例27]

10

20

30

40

50

イソソルビド 40 . 1 重量部 (0 . 5 8 1 モル) に対して、D P C 5 9 . 9 重量部 (0 . 5 9 2 モル、触媒として、炭酸セシウム $2 . 2 3 \times 10^{-4}$ 重量部 ($1 . 4 5 \times 10^{-6}$ モル) を反応容器に投入し、攪拌しながら、室温から 1 5 0 に加熱して溶解をした (約 1 5 分) 。

次いで、圧力を常圧から 1 3 . 3 k P a にし、1 9 0 まで 1 時間で上昇させながら発生するフェノールを系外へ抜き出した。1 9 0 で 1 5 分保持した後、反応器内圧力を 6 . 6 7 k P a とし、加熱槽温度を 2 3 0 まで、1 5 分で上昇させ、発生するフェノールを抜いた。攪拌トルクが上昇してくるので、8 分で 2 5 0 まで昇温し、さらに発生するフェノールを取り除くため、真空度を 0 . 2 0 0 k P a 以下に到達させた。所定の攪拌トルクに到達後反応を終了し、反応物を水中に押し出してペレットを得ようとしたが、押し出せなかったので、固まりで取り出した。

【 0 2 1 4 】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0 . 6 7 9 d l / g、ガラス転移温度は 1 6 0、カラー b 値は 1 3 . 0 であり、実施例のものに比べ、b 値が高く、褐色に着色したものだった。これらの結果を表 1 に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を 2 6 5 で成形し、長さ 3 1 . 5 m m、幅 6 . 2 m m、厚さ 3 . 2 m m の試験片と平行部長さ 9 m m、平行部直径 1 . 5 m m の引張試験片の採取を試みたが、溶融粘度が高く、また、着色が激しく、発泡も激しく成型品の歩留まりが悪かった。これらの試験片を用いて、機械物性の評価を行った結果、引張降伏強さ 1 0 5 M P a、引張降伏弾性率 3 5 3 M P a、降伏時伸び 1 7 %、破断時伸び 3 1 %、アイゾット衝撃強度 1 1 J / m² であり、アイゾット衝撃強度が実施例に比べ、著しく低いことが分かった。これらの結果を表 2 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体の窒素雰囲気下での 5 % 熱減量温度は 3 3 9 であり、実施例のものに比べて低いことが分かった。この結果を表 4 に示す。なお、このポリカーボネート共重合体を、2 0 0 でプレスし、厚さ約 2 0 0 μ m のフィルムを得た。このフィルムははさみで切るとひび割れができ、もろかった。

上記の結果から、ジヒドロキシ化合物としてイソソルビドを単独で用いた場合、蟻酸含有量が 2 0 p p m 未満であれば重合反応は問題なく進行するが、得られるポリカーボネートの物性は、ポリカーボネート共重合体の物性よりも劣ることが分かる。

【 0 2 1 5 】

[参考例 1]

1 , 4 - C H D M 4 2 . 3 重量部 (0 . 7 7 6 モル)、D P C 5 7 . 7 重量部 (0 . 7 1 2 モル)、触媒として、炭酸セシウム $2 . 1 5 \times 10^{-4}$ 重量部 ($1 . 7 5 \times 10^{-6}$ モル) を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第 1 段目の工程として、加熱槽温度を 1 5 0 に加熱し、必要に応じて攪拌しながら、原料を溶解させた (約 1 5 分) 。

次いで、圧力を常圧から 1 3 . 3 k P a に 3 分で減圧し、保持した。加熱槽温度を 1 9 0 まで 6 0 分で上昇させながら、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。

反応容器全体を 1 9 0 で 1 5 分保持した後、第 2 段目の工程として、反応容器内の圧力を 6 . 6 7 k P a とし、加熱槽温度を 2 2 0 まで、4 5 分で上昇させ、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。攪拌機の攪拌トルクが上昇してくるが、さらに発生するフェノールを取り除くため、反応容器内の圧力を 0 . 2 0 0 k P a 以下に到達させた。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出して、ポリカーボネート共重合体のペレットを得た。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0 . 6 6 2 d l / g、ガラス転移温度は 4 0、カラー b 値は 4 . 5 で、ガラス転移温度が低いので、団子状になり、チップ化しにくかった。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 2 1 6 】

[参考例 2]

市販の芳香族ポリカーボネート樹脂「ユーピロン H 4 0 0 0」(三菱エンジニアリングプラスチック社製、還元粘度 0 . 4 5 6 d l / g、ガラス転移温度 1 4 5) を 2 8 0

10

20

30

40

50

で成形し、長さ 31.5 mm、幅 6.2 mm、厚さ 3.2 mm の試験片と平行部長さ 9 mm、平行部直径 1.5 mm の引張試験片を得た。

これらの試験片を用いて、機械物性の評価を行った結果、引張降伏強さ 63 MPa、引張降伏弾性率 629 MPa、降伏時伸び 13%、破断時伸び 74%、アイゾット衝撃強度 6 J/m^2 であった。これらの結果を表 2 に示す。

更に、この芳香族ポリカーボネート樹脂を 200 でプレスし、厚さ約 200 μm のフィルムを得た。d 線の屈折率は 1.5828、アッペ数は 30 であった。結果を表 3 に示す。

また、光弾性係数を測定したところ $72 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。この結果をガラス転移温度の値と共に、表 5 に示す。

また、鉛筆硬度は 2B であった。この結果を表 7 に示す。

【0217】

[参考例 3]

市販の芳香族ポリカーボネート樹脂「ユーピロン S 2000」（三菱エンジニアリングプラスチック社製、還元粘度 0.507 dl/g）を 280 で成形し、長さ 31.5 mm、幅 6.2 mm、厚さ 3.2 mm の試験片と平行部長さ 9 mm、平行部直径 1.5 mm の引張試験片を得た。

これらの試験片を用いて、機械物性の評価を行った結果、引張降伏強さ 63 MPa、引張降伏弾性率 565 MPa、降伏時伸び 13%、破断時伸び 85%、高いアイゾット衝撃強度 641 J/m^2 であった。これらの結果を表 2 に示す。

【0218】

[参考例 4]

市販のポリ乳酸「レイシア H-440」（三井化学社製）について窒素雰囲気下での 5% 熱減量温度を測定したところ、320 であった。この結果を表 4 に示す。

【0219】

[参考例 5]

TCD DM 47.8 重量部（0.586 モル）、DPC 58.2 重量部（0.585 モル）、触媒として、炭酸セシウム 1.95×10^{-4} 重量部（ 1.44×10^{-6} モル）を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第 1 段目の工程として、加熱槽温度を 150 に加熱し、必要に応じて攪拌しながら、原料を溶解させた（約 15 分）。

次いで、圧力を常圧から 13.3 kPa に 40 分で減圧しながら、加熱槽温度を 190 まで 40 分で上昇させた。発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。

反応容器全体を 190 で 15 分保持した後、第 2 段目の工程として、加熱槽温度を 220 まで、30 分で上昇させた。昇温に入ってから 10 分後に、反応容器内の圧力を 30 分で 0.200 kPa 以下とし、発生するフェノールを溜出させた。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出して、ポリカーボネート共重合体のペレットを得た。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.899 dl/g、ガラス転移温度は 73、カラー b 値は 3.9 であった。これらの結果を表 1 に示す。

【0220】

[実施例 28]

実施例 13 において、イソソルビド 85.61 g（0.585 モル）、1,4-ブタンジオール（以下「1,4-BG」と略記する。）22.6 g（0.251 モル）、DPC 166.8 g（0.779 モル）、触媒として、炭酸セシウム 1.08×10^{-4} g（ 0.87×10^{-6} モル）に変更した以外は同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.568 dl/g、ガラス転移温度は 116、カラー b 値は 12.4 であった。これらの結果を表 1 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体の窒素雰囲気下での 5% 熱減量温度は 339 であった。この結果を表 4 に示す。

また、光弾性係数を測定したところ $23 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。この結果をガ

10

20

30

40

50

ラス転移温度の値と共に、表 5 に示す。

また、発生ガス量を調べたところ、フェノール成分以外の発生ガス量は 10.0 ng/cm^2 で、一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物を除くジヒドロキシ化合物由来の発生ガスとして、テトラヒドロフラン (THF) が 2.0 ng/cm^2 検出された。この結果を表 6 に示す。

【0221】

[実施例 29]

実施例 13 において、イソソルビド 81.22 g (0.556 モル)、1,6-ヘキサンジオール (以下「1,6-HD」と略記する。) 28.2 g (0.239 モル)、DPC 161.6 g (0.754 モル)、触媒として、炭酸セシウム $1.08 \times 10^{-4} \text{ g}$ (0.87×10^{-6} モル) に変更した以外は同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 1.063 dl/g 、ガラス転移温度は 85、カラー b 値は 8.9 であった。これらの結果を表 1 に示す。

また、このポリカーボネート共重合体の窒素雰囲気下での 5% 熱減量温度は 336 であった。この結果を表 4 に示す。

また、光弾性係数を測定したところ $20 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。この結果をガラス転移温度の値と共に、表 5 に示す。

また、発生ガス量を調べたところ、フェノール成分以外の発生ガス量は 11.0 ng/cm^2 で、一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物を除くジヒドロキシ化合物由来の発生ガスとして、シクロヘキサジエン、シクロヘキシルフェニルエーテルが 5.6 ng/cm^2 検出された。この結果を表 6 に示す。

また、鉛筆硬度は HB であった。この結果を表 7 に示す。

【0222】

[実施例 30]

実施例 13 において、イソソルビド 63.84 g (0.437 モル)、9,9-ビスクレーゾールフルオレン (以下「BCF」と略す) 27.6 g (0.0729 モル)、1,4-BG 19.7 g (0.219 モル)、DPC 145.04 g (0.677 モル)、触媒として、炭酸セシウム 1.08×10^{-4} 重量部 (0.87×10^{-6} モル) に変更した以外は同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.464 dl/g 、ガラス転移温度は 129、カラー b 値は 8.3 であった。これらの結果を表 1 に示す。

また、光弾性係数を測定したところ $23 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。この結果をガラス転移温度の値と共に、表 5 に示す。

【0223】

[実施例 31]

実施例 7 において、イソソルビド 16.7 重量部 (0.265 モル)、BHEPF 20.0 重量部 (0.106 モル)、TCDDM 13.4 重量部 (0.159 モル)、DPC 49.9 重量部 (0.540 モル)、触媒として、塩化ナトリウム 2.3×10^{-6} 重量部 (4.23×10^{-6} モル) に変更した以外は同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0.624 dl/g 、ガラス転移温度は 123、カラー b 値は 9.7 であった。これらの結果を表 1 に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を条件 200 でプレスし、厚さ $200 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。d 線の屈折率は 1.5617、アッペ数は 36 であった。これらの結果を表 3 に示す。

【0224】

[実施例 32]

実施例 7 において、イソソルビド 15.8 重量部 (0.241 モル)、BHEPF 28.5 重量部 (0.144 モル)、TCDDM 8.5 重量部 (0.096 モル)、DPC 47.3 重量部 (0.491 モル)、触媒として、塩化ナトリウム 2.1×10^{-6} 重量部 (3.9×10^{-6} モル) に変更した以外は同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.586 dl/g、ガラス転移温度は133、カラーb値は8.4であった。これらの結果を表1に示す。

更に、このポリカーボネート共重合体を条件200でプレスし、厚さ200 μmのフィルムを得た。d線の屈折率は1.5800、アッペ数は31であった。これらの結果を表3に示す。

【0225】

[実施例33]

イソソルビド26.9重量部(0.483モル)に対して、TCDDM15.5重量部(0.207モル)、DPC57.8重量部(0.709モル)、及び触媒として、炭酸セシウム 2.15×10^{-4} 重量部(1.73×10^{-6} モル)を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第1段目の工程として、加熱槽温度を150に加熱し、必要に応じて攪拌しながら、原料を溶解させた(約60分)。

次いで、圧力を常圧から13.3 kPaに40分で減圧し、加熱槽温度を190まで40分で上昇させながら、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。

【0226】

反応容器全体を190で15分保持した後、第2段目の工程として、加熱槽温度を220まで、30分で上昇させた。220になってから10分後に、反応容器内の圧力を30分で0.200 kPa以下とし、発生するフェノールを溜出させた。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出して、ポリカーボネート共重合体のペレットを得た。

【0227】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.506 dl/g、ガラス転移温度は126、カラーb値は10.0であった。

なお、この例で用いたイソソルビドのアルカリ金属含有量は、Naが0.03 ppm(イソソルビド1モルに対して0.19 μmol)、アルカリ土類金属の含有量は、Caが0.02 ppm(イソソルビド1モルに対して0.073 μmol)であった。CDDMのアルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量は検出限界以下であった。これらの結果を表8に示す。

また、このポリカーボネート共重合体のNMRチャートを図2に示す。

【0228】

[実施例34]

実施例2において、イソソルビド27.7重量部(0.516モル)に対して、CHDM13.0重量部(0.246モル)、DPC59.2重量部(0.752モル)、及び触媒として、炭酸セシウム 2.21×10^{-4} 重量部(1.84×10^{-6} モル)に変更した以外は、同様に実施した。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.621 dl/g、ガラス転移温度は123、カラーb値は11.0であった。

なお、この例で用いたイソソルビドのアルカリ金属含有量は、Naが0.03 ppm(イソソルビド1モルに対して0.19 μmol)、アルカリ土類金属量は、Caが0.02 ppm(イソソルビド1モルに対して0.073 μmol)であった。CHDMのアルカリ金属含有量は、Naが0.01 ppm(CHDM1モルに対して0.063 μmol)、アルカリ土類金属量は、Caが0.01 ppm(CHDM1モルに対して0.036 μmol)であった。これらの結果を表8に示す。

【0229】

[実施例35]

実施例13において、蟻酸含有量を、蒸留により3 ppmとしたイソソルビドを用いたこと以外は、同様に実施した。

得られたポリカーボネートの還元粘度は0.510 dl/g、ガラス転移温度は126、カラーb値は4.5であった。

なお、この例で用いたイソソルビドのアルカリ金属含有量は、Naが0.17 ppm(

イソソルビド 1 モルに対して 1.08 μ モル)、アルカリ土類金属含有量は、Mg が 0.02 ppm (イソソルビド 1 モルに対して 0.12 μ モル)、Ca が 0.02 ppm (イソソルビド 1 モルに対して 0.073 μ モル) であった。TCDDM のアルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量は検出限界以下であった。これらの結果を表 8 に示す。

【0230】

[実施例 36]

実施例 13 において、蟻酸含有量を、蒸留により 2 ppm としたイソソルビドを用いたこと以外は、同様に実施した。

得られたポリカーボネートの還元粘度は 0.640 dl / g、ガラス転移温度は 126、カラー b 値は 3.7 であった。

10

なお、この例で用いたイソソルビドのアルカリ金属含有量は、Na が 0.02 ppm (イソソルビド 1 モルに対して 0.13 μ モル)、アルカリ土類金属含有量は検出限界以下であった。TCDDM のアルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量は検出限界以下であった。これらの結果を表 8 に示す。

【0231】

[実施例 37]

実施例 2 において、蟻酸含有量を、蒸留により 3 ppm としたイソソルビドを用いたこと以外は、同様に実施した。

得られたポリカーボネートの還元粘度は 0.658 dl / g、ガラス転移温度は 133、カラー b 値は 7.0 であった。

20

なお、この例で用いたイソソルビドのアルカリ金属含有量は、Na が 0.17 ppm (イソソルビド 1 モルに対して 1.08 μ モル)、アルカリ土類金属含有量は、Mg が 0.02 ppm (イソソルビド 1 モルに対して 0.12 μ モル)、Ca が 0.02 ppm (イソソルビド 1 モルに対して 0.073 μ モル) であった。CHDM のアルカリ金属含有量は、Na が 0.01 ppm (CHDM 1 モルに対して 0.063 μ モル)、アルカリ土類金属含有量は、Ca が 0.01 ppm (CHDM 1 モルに対して 0.036 μ モル) であった。これらの結果を表 8 に示す。

【0232】

[実施例 38]

実施例 2 において、蟻酸含有量を、蒸留により 2 ppm としたイソソルビドを用いたこと以外は、同様に実施した。

30

得られたポリカーボネートの還元粘度は 0.590 dl / g、ガラス転移温度は 133、カラー b 値は 6.5 であった。

なお、この例で用いたイソソルビドのアルカリ金属含有量は、Na が 0.02 ppm (イソソルビド 1 モルに対して 0.13 μ モル)、アルカリ土類金属含有量は検出限界以下であった。CHDM のアルカリ金属含有量は、Na が 0.01 ppm (CHDM 1 モルに対して 0.063 μ モル)、アルカリ土類金属含有量は、Ca が 0.01 ppm (CHDM 1 モルに対して 0.036 μ モル) であった。これらの結果を表 8 に示す。

【0233】

[比較例 1]

40

実施例 13 において、イソソルビドとして、蟻酸含有量 400 ppm、Na 含有量 12.0 ppm (イソソルビド 1 モルに対して 76.28 μ モル)、K 含有量 0.06 ppm (イソソルビド 1 モルに対して 0.22 μ モル)、Ca 含有量 0.02 ppm (イソソルビド 1 モルに対して 0.073 μ モル) のイソソルビドを用いたこと以外は、同様に実施した。

フェノールの溜出はあるが、反応液は次第に着色し、トルク上昇が見られず、ポリマーは得られなかった。これらの結果を表 8 に示す。

【0234】

[比較例 2]

実施例 13 において、イソソルビドとして、蟻酸含有量 50 ppm、Na 含有量 12.0

50

0 p p m (イソソルビド 1 モルに対して 7 6 . 2 8 μ モル)、K 含有量 0 . 0 6 p p m (イソソルビド 1 モルに対して 0 . 2 2 μ モル)、C a 含有量 0 . 0 2 p p m (イソソルビド 1 モルに対して 0 . 0 7 3 μ モル) のものを用いたこと以外は、同様に実施した。

フェノールの溜出はあるが、反応液は次第に着色し、トルク上昇が見られず、ポリマーは得られなかった。これらの結果を表 8 に示す。

【 0 2 3 5 】

[比較例 3]

実施例 1 3 において、イソソルビドとして、蟻酸含有量 2 0 p p m、N a 含有量 8 . 9 p p m (イソソルビド 1 モルに対して 5 6 . 5 7 μ モル)、K 含有量 0 . 0 6 p p m (イソソルビド 1 モルに対して 0 . 2 2 μ モル)、アルカリ土類金属含有量が検出限界以下のものを用いたこと以外は、同様に実施した。

10

フェノールの溜出はあるが、反応液は次第に着色し、トルク上昇が見られず、ポリマーは得られなかった。これらの結果を表 8 に示す。

【 0 2 3 6 】

[比較例 4]

実施例 2 において、イソソルビドとして、蟻酸含有量 5 0 p p m、N a 含有量 1 2 . 0 p p m (イソソルビド 1 モルに対して 7 6 . 2 8 μ モル)、K 含有量 0 . 0 6 p p m (イソソルビド 1 モルに対して 0 . 2 2 μ モル)、C a 含有量 0 . 0 2 p p m (イソソルビド 1 モルに対して 0 . 0 7 3 μ モル) のもの、C H D M として、N a 含有量 0 . 0 1 p p m (C H D M 1 モルに対して 0 . 0 6 3 μ モル)、C a 含有量 0 . 0 1 p p m (C H D M 1

20

モルに対して 0 . 0 3 6 μ モル) のものを用いたこと以外は、同様に実施した。

フェノールの溜出はあるが、反応液は次第に着色し、トルク上昇が見られず、ポリマーは得られなかった。これらの結果を表 8 に示す。

【 0 2 3 7 】

[実施例 3 9]

イソソルビド (蟻酸含有量 3 p p m) 7 1 . 1 g (0 . 4 8 7 モル) に対して、T C D D M / 水 = 9 / 1 重量混合液 4 5 . 5 g (0 . 2 0 9 モル)、D P C 1 5 3 . 4 g (0 . 7 1 6 モル)、(D P C / 全ジオールのモル比 1 . 0 3) 及び触媒として、炭酸セシウム $1 . 4 2 \times 10^{-5} \text{ g}$ ($7 . 0 8 \times 10^{-5}$ モル) を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第 1 段目の工程として、加熱槽温度を 1 5 0 に加熱し、必要に応じて攪拌しながら、原料を溶解させた (約 6 0 分)。

30

次いで、圧力を常圧から 1 3 . 3 k P a に 4 0 分で減圧し、その後 1 3 . 3 k P a 保持した。減圧を開始すると同時に加熱槽温度を 1 5 0 から 2 2 0 までを 7 0 分で上昇させながら、発生するフェノールと水を反応容器外へ抜き出した。

【 0 2 3 8 】

反応容器全体を 2 2 0 で 1 0 分保持した後、第 2 段目の工程として、加熱槽温度を 2 3 0 まで、1 0 分で上昇させた。昇温開始と同時に、反応容器内の圧力を 3 0 分で 0 . 2 0 0 k P a 以下とし、発生するフェノールを溜出させた。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出して、ポリカーボネート共重合体のペレットを得た。

40

【 0 2 3 9 】

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は 0 . 6 5 7 d l / g、ガラス転移温度は 1 2 6 、カラー b 値は 6 . 8 であった。これらの結果を表 9 に示す。

【 0 2 4 0 】

[実施例 4 0]

実施例 3 9 においてイソソルビド (蟻酸含有量 3 p p m) 7 1 . 1 g (0 . 4 8 7 モル) を重合管に計量した後、4 0 、8 0 % R H、大気下での環境下に 8 日間保管した後に使用した以外は同様に実施した。保管後のイソソルビド中の蟻酸含有量は 5 p p m であった。またイソソルビドの重量増加は 1 5 . 6 g であった。イソソルビドは水分を吸って液状となった。

50

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.672 dl/g、ガラス転移温度は126、カラーb値は7.6であった。これらの結果を表9に示す。

【0241】

[実施例41]

実施例39において、アルミ袋にイソソルビド(蟻酸含有量3ppm)約100gをエージレス(三菱ガス化学社製)SA-100 2個を同封し、40、80%RH、での環境下に10日間保管した後に71.1g(0.487mol)使用した以外は同様に実施した。保管後のイソソルビド中の蟻酸含有量は3ppmであった。またイソソルビドの重量増加は0gであった。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.651 dl/g、ガラス転移温度は126、カラーb値は5.5であった。これらの結果を表9に示す。

10

【0242】

[実施例42]

実施例39において、イソソルビド(蟻酸含有量3ppm)71.1g(0.487mol)を重合管に計量した後、40、80%RH、大気下での環境下に15日間保管した後に使用した以外は同様に実施した。保管後のイソソルビド中の蟻酸含有量は6ppmであった。またイソソルビドの重量増加は24.4gであった。イソソルビドは水分を吸って液状となった。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.651 dl/g、ガラス転移温度は126、カラーb値は8.9であった。これらの結果を表9に示す。

20

【0243】

[実施例43]

実施例39において、アルミ袋にイソソルビド(蟻酸含有量3ppm)約100gをエージレス(三菱ガス化学社製)SA-100 2個を同封し、40、80%RH、での環境下に18日間保管した後に71.1g(0.487mol)使用した以外は同様に実施した。保管後のイソソルビド中の蟻酸含有量は3ppmであった。またイソソルビドの重量増加は0gであった。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.642 dl/g、ガラス転移温度は126、カラーb値は5.9であった。これらの結果を表9に示す。

30

【0244】

[実施例44]

実施例39において、アルミ袋にイソソルビド(蟻酸含有量3ppm)約100gをエージレス(三菱ガス化学社製)SA-100 2個を同封し、40、80%RH、での環境下に32日間保管した後に71.1g(0.487mol)使用した以外は同様に実施した。保管後のイソソルビド中の蟻酸含有量は5ppmであった。またイソソルビドの重量増加は0gであった。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.650 dl/g、ガラス転移温度は126、カラーb値は7.5であった。これらの結果を表9に示す。

40

【0245】

[実施例45]

実施例39において、アルミ袋にイソソルビド(蟻酸含有量3ppm)約100gをエージレス(三菱ガス化学社製)SA-100 2個を同封し、40、80%RH、での環境下に59日間保管した後に71.1g(0.487mol)使用した以外は同様に実施した。保管後のイソソルビド中の蟻酸含有量は5ppmであった。またイソソルビドの重量増加は0gであった。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.624 dl/g、ガラス転移温度は126、カラーb値は7.1であった。これらの結果を表9に示す。

【0246】

[比較例5]

実施例39において、イソソルビド(蟻酸含有量3ppm)71.1g(0.487mol)

50

ル)を重合管に計量した後、40、80%RH、大気下での環境下に29日間保管した後に使用した以外は同様に実施した。保管後のイソソルビド中の蟻酸含有量は25ppmであった。またイソソルビドの重量増加は19.9gであった。イソソルビドは水分を吸って液状となった。

得られたポリカーボネート共重合体の還元粘度は0.231dl/g、カラーb値は9.0であった。これらの結果を表9に示す。

【0247】

[比較例6]

実施例39において、イソソルビド(蟻酸含有量3ppm)71.1g(0.487モル)を重合管に計量した後、40、80%RH、大気下での環境下に57日間保管した後に使用した以外は同様に実施した。保管後のイソソルビド中の蟻酸含有量は40ppmであった。またイソソルビドの重量増加は10.3gであった。イソソルビドは水分を吸って液状となった。

10

トルクは上昇せず、重合体は得られなかった。

【0248】

[実施例46]

実施例13において、イソソルビドとして、Na含有量が8.9ppm(イソソルビド1モルに対して56.57μモル)、K含有量が0.06ppm(イソソルビド1モルに対して0.22μモル)のものをを用いたこと以外は、同様に実施した

得られたポリカーボネートの還元粘度は0.601dl/g、ガラス転移温度は126、カラーb値は17.3であった。これらの結果を表8に示す。

20

【0249】

[実施例47]

実施例2において、イソソルビドとして、Na含有量が8.9ppm(イソソルビド1モルに対して56.57μモル)、K含有量が0.06ppm(イソソルビド1モルに対して0.22μモル)のもの、CHDMとして、Na含有量が0.01ppm(CHDM1モルに対して0.063μモル)、Ca含有量が0.01ppm(CHDM1モルに対して0.036μモル)のものをを用いたこと以外は、同様に実施した。

得られたポリカーボネートの還元粘度は0.596dl/g、ガラス転移温度は133、カラーb値は16.5であった。これらの結果を表8に示す。

30

実施例46、47から、蟻酸が少なければ重合反応は進行するが、アルカリおよびアルカリ土類金属の含有量が多いと着色がし易くなることがわかる。

【0250】

【表 1】

表1

	仕込量 [重量部又は重量 (g)] 注3)				仕込みモル比			触媒		安定剤 注2)	重合 温度 (°C)	還元 粘度 (dl/g)	ガラス 転移 温度 (°C)	カラーb
	ISOB	ISOB以外の ジヒドロキシ化合物		DPC	ISOB	ISOB以 外のジヒ ドロキシ 化合物	全ジヒドロ キシ化合物 に対する DPCの比率	種類	添加量 注1)					
		種類	量											
実施例1	27.7	1,4-CHDM	13.0	59.2	0.68	0.32	0.99	炭酸セシウム	5	—	250	1.007	124	8.8
実施例2	31.8	1,4-CHDM	8.7	59.5	0.78	0.22	1.00	炭酸セシウム	5	—	240	0.757	133	8.2
実施例3	35.9	1,4-CHDM	4.4	59.7	0.89	0.11	1.01	炭酸セシウム	5	—	240	0.712	148	9.1
実施例4	19.7	1,4-CHDM	21.6	58.8	0.47	0.53	0.97	炭酸セシウム	5	—	250	1.196	101	7.7
実施例5	15.7	1,4-CHDM	25.8	58.6	0.37	0.63	0.96	炭酸セシウム	5	—	240	1.186	89	5.1
実施例6	27.7	1,4-CHDM	13.0	59.2	0.68	0.32	0.99	炭酸セシウム	5	—	240	0.979	124	9.5
実施例7	27.7	1,4-CHDM	13.0	59.2	0.68	0.32	0.99	水酸化ナトリウム	8	—	240	0.965	123	9.4
実施例8	28.2	1,4-CHDM	13.3	58.5	0.68	0.32	0.96	炭酸セシウム	5	—	240	0.496	122	9.6
実施例9	27.7	1,4-CHDM	13.0	59.2	0.68	0.32	0.99	炭酸セシウム	0.5	—	240	0.910	124	9.8
実施例10	27.7	1,4-CHDM	13.0	59.2	0.68	0.32	0.99	炭酸セシウム	25	—	240	0.980	124	8.3
実施例11	27.7	1,4-CHDM	13.0	59.2	0.68	0.32	0.99	炭酸セシウム	5	PEP-36	240	0.975	124	7.2
実施例12	19.7	1,4-CHDM	21.6	58.8	0.47	0.53	0.97	炭酸セシウム	5	PEP-36	240	0.850	100	3.6
実施例13	26.9	TCDDM	15.8	57.4	0.7	0.3	1.01	炭酸セシウム	5		220	0.640	126	4.6
実施例14	35.5	TCDDM	5.4	59.0	0.9	0.1	1.02	炭酸セシウム	5		220	0.546	144	6.4
実施例15	31.1	TCDDM	10.7	58.2	0.8	0.2	1.02	炭酸セシウム	5		220	0.644	136	2.8
実施例16	22.7	TCDDM	20.7	56.6	0.6	0.4	1.00	炭酸セシウム	5		220	0.637	118	2.3
実施例17	18.7	TCDDM	25.6	55.8	0.5	0.5	1.01	炭酸セシウム	5		220	0.785	110	4.7
実施例18	14.7	TCDDM	30.3	55.0	0.4	0.6	1.01	炭酸セシウム	5		240	0.672	102	9.2
実施例19	25.6	PCPDM	19.7	54.7	0.7	0.3	1.02	炭酸セシウム	5		240	0.730	149	8.4
実施例20	54.7	アダマンタンジメタノール	31.5	116.8	0.7	0.3	1.02	炭酸セシウム	15		230	0.409	125	14.8
実施例21	54.5	ビスクロヘキサンジオール	31.7	116.4	0.7	0.3	1.02	炭酸セシウム	5		230	0.260	125	8.6
実施例22	11.7	1,4-CHDM	30.0	58.3	0.28	0.78	0.95	炭酸セシウム	5	—	220	0.979	74	4.7
実施例23	7.8	1,4-CHDM	34.1	58.1	0.18	0.82	0.94	炭酸セシウム	5	—	220	1.159	63	2.9
実施例24	3.9	1,4-CHDM	38.2	57.9	0.09	0.91	0.93	炭酸セシウム	5	—	220	0.670	51	2.8
実施例25	1.9	1,4-CHDM	40.3	57.8	0.05	0.95	0.92	炭酸セシウム	5	—	220	0.640	45	3.0
実施例26	17.7	TCDDM/BHEPF	19.0/10.6	52.8	0.5	0.4/0.1	1.02	塩化ナトリウム	8		240	0.668	122	11.2
実施例27	40.1	—	0.0	59.9	1.00	0.00	1.02	炭酸セシウム	5	—	250	0.679	160	13.0
参考例1	0.0	1,4-CHDM	42.3	57.7	0.00	1.00	0.92	炭酸セシウム	5	—	220	0.662	40	4.5
参考例5	0	TCDDM	47.8	58.2	0	1	1.00	炭酸セシウム	5		220	0.899	73	3.9
実施例28	85.61	1, 4-BG	22.6	166.8	0.7	0.3	0.93	炭酸セシウム	2.5		220	0.568	116	12.4
実施例29	81.22	1, 6-HD	28.2	161.6	0.7	0.3	0.95	炭酸セシウム	2.5		220	1.063	85	8.9
実施例30	63.84	BCF/1, 4-BG	27.6/19.7	145.04	0.6	0.1/0.3	0.93	炭酸セシウム	2.5		220	0.464	129	8.3
実施例31	16.7	TCDDM/BHEPF	13.4/20.0	49.9	0.5	0.3/0.2	1.02	塩化ナトリウム	8		240	0.624	123	9.7
実施例32	15.8	TCDDM/BHEPF	8.5/28.5	47.3	0.5	0.2/0.3	1.02	塩化ナトリウム	8		240	0.586	133	8.4

注1) 全ジヒドロキシ化合物1モルに対する金属としてのモル数(単位μモル)

注2) PEP-36添加量: 実施例15、16 0.096重量部

注3) 実施例20、21、28、29、30の仕込量は重量 (g) であり、それら以外の例の仕込量は重量部である。

10

20

30

40

【表 2】

表2

	ジヒドロキシ化合物仕込みモル比			還元粘度 (dl/g)	引張降伏 強さ (MPa)	引張降伏 弾性率 (MPa)	降伏時 伸び (%)	破断時 伸び (%)	アイゾット 衝撃強度 (J/m ²)
	インソルビド	1, 4-CHDM	TCDDM						
実施例1	0.68	0.32		1.007	84	748	16	30	227
実施例4	0.47	0.53		1.196	66	595	16	27	293
実施例5	0.37	0.63		1.186	59	541	15	70	784
実施例6	0.68	0.32		0.979	78	691	16	47	184
実施例13	0.7		0.3	0.640	89	834	15	76	48
実施例14	0.9		0.1	0.546	106	872	16	26	65
実施例15	0.8		0.2	0.644	107	934	16	39	58
実施例17	0.5		0.5	0.785	79	807	13	18	58
実施例18	0.4		0.6	0.672	76	850	12	31	40
実施例27	1.0	0.0		0.679	105	353	17	31	11
参考例2(ユ-ピロン H4000)	-	-		0.456	63	629	13	74	6
参考例3(ユ-ピロン S2000)	-	-		0.507	63	565	13	85	641

【表 3】

表3

	ジヒドロキシ化合物仕込みモル比						屈折率					アッベ数 ν _d
	ISOB	1,4-CHDM	TCDDM	PCPDM	BHEPF	nD (589nm)	nC (656nm)	ne (546nm)	nF (486nm)			
実施例1	0.68	0.32				1.4992	1.4969	1.5015	1.5056	58		
実施例2	0.78	0.22				1.5004	1.4980	1.5026	1.5068	57		
実施例3	0.89	0.11				1.5014	1.4991	1.5037	1.5079	57		
実施例4	0.47	0.53				1.4993	1.4970	1.5013	1.5052	61		
実施例5	0.37	0.63				1.4993	1.4969	1.5014	1.5050	62		
実施例13	0.7		0.3			1.5095	1.5070	1.5118	1.5153	62		
実施例14	0.9		0.1			1.5052	1.5027	1.5073	1.5111	60		
実施例15	0.8		0.2			1.5090	1.5065	1.5113	1.5148	61		
実施例16	0.6		0.4			1.5135	1.5110	1.5158	1.5198	58		
実施例17	0.5		0.5			1.5157	1.5131	1.5180	1.5217	60		
実施例18	0.4		0.6			1.5185	1.5159	1.5209	1.5249	58		
実施例19	0.7			0.3		1.5194	1.5167	1.5215	1.5254	60		
実施例22	0.28	0.78				1.5002	1.4980	1.5026	1.5066	56		
実施例23	0.18	0.82				1.5024	1.5000	1.5052	1.5094	56		
実施例26	0.5		0.4		0.1	1.5410	1.5374	1.5443	1.5502	42		
参考例2(ユ-ピロンH4000)						1.5828	1.5776	1.5879	1.5970	30		
実施例31	0.5		0.3		0.2	1.5617	1.5574	1.5657	1.5731	36		
実施例32	0.5		0.2		0.3	1.5800	1.5748	1.5846	1.5935	31		

【 表 4 】

表4

	ジヒドロキシ化合物仕込みモル比						5%重量 減少温度 (°C)
	インソルビド	1,4-CHDM	TCDDM	PCPDM	1,4-BG	1,6-HD	
実施例 1	0.68	0.32					344
実施例 2	0.78	0.22					343
実施例 4	0.47	0.53					345
実施例 13	0.7		0.3				348
実施例 15	0.8		0.2				344
実施例 17	0.5		0.5				349
実施例 18	0.4		0.6				352
実施例 19	0.7			0.3			347
実施例 27	1.0	0.0					339
参考例 4(ポリ乳酸)							320
実施例 28(ISOB/1,4-BG=7/3)	0.7				0.3		339
実施例 29(ISOB/1,6-HD=7/3)	0.7					0.3	336

【表 5】

表5

	ジヒドロキシ化合物		光弾性係数 ($\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$)	ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	仕込み組成	仕込みモル比		
実施例2	ISOB/1,4-CHDM	0.78/0.22	20	133
実施例13	ISOB/TCDDM	0.7/0.3	9	126
実施例16	ISOB/TCDDM	0.6/0.4	7	118
実施例19	ISOB/PCPDM	0.7/0.3	8	149
参考例2	ユーピロンH4000		72	145
実施例28	ISOB/1, 4-BG	0.7/0.3	23	116
実施例29	ISOB/1,6-HD	0.7/0.3	20	85
実施例30	ISOB/1,4-BG/BCF	0.6/0.3/0.1	23	129

10

20

【 0 2 5 5 】

【表 6】

表6

	ジヒドロキシ化合物		フェノール成分以 外のガス発生量 (ng/cm^2)	一般式(1)で表され るジヒドロキシ化 合物を除くジヒドロキ シ化合物由来の発 生ガス量 (ng/cm^2)
	仕込み組成	仕込みモル比		
実施例1	ISOB/CHDM	0.68/0.32	3.7	0
実施例13	ISOB/TCDDM	0.7/0.3	4.5	0
実施例28	ISOB/1,4-BG	0.7/0.3	10.0	2.0 ^{注1)}
実施例29	ISOB/1,6-HD	0.7/0.3	11.0	5.6 ^{注2)}

注1) THF

注2) シクロヘキサジエン、シクロヘキシルフェニルエーテル

30

40

【 0 2 5 6 】

【表 7】

表7

	ジヒドロキシ化合物仕込みモル比	鉛筆硬度
実施例6	ISOB/CHDM=0.68/0.32	H
実施例8	ISOB/CHDM=0.68/0.32	H
実施例13	ISOB/TCDDM=0.7/0.3	F
参考例2	(ユーピロン H4000)	2B
実施例29	ISOB/1,6-HD=0.7/0.3	HB

【 0 2 5 7 】

【表 8】

表8

	ISOBの 蒸留の 有無	ISOB中 の 蟻酸量 (ppm)	使用ISOB ロット	ISOB中の 金属量 (μ モル) 注1)	他のジヒドロ キシ化合物	他のジヒドロ キシ化合物 中の金属 量 (μ モル) 注2)	仕込み組成比 [ISOB/他のジ ヒドロキシ化合物 (モル比)]	全ジヒドロ キシ化合物中 の金属量 (μ モル) 注3)	還元粘度 (dl/g)	ガラス 転移温度 Tig (°C)	カラーb
実施例33	無し	5	Lot.A	0.26	TCDDM	0	0.7/0.3	0.18	0.506	126	10.0
実施例34	無し	5	Lot.A	0.26	CHDM	0.099	0.68/0.32	0.21	0.621	123	11.0
実施例35	有り	3	Lot.B	1.27	TCDDM	0	0.7/0.3	0.89	0.510	126	4.5
実施例36	有り	2	Lot.C	0.13	TCDDM	0	0.7/0.3	0.09	0.640	126	3.7
実施例37	有り	3	Lot.B	1.27	CHDM	0.099	0.78/0.22	1.01	0.658	133	7.0
実施例38	有り	2	Lot.C	0.13	CHDM	0.099	0.78/0.22	0.12	0.590	133	6.5
比較例1	無し	400	Lot.D	76.58	TCDDM	0	0.7/0.3	53.6	重合せず	—	—
比較例2	無し	50	Lot.D	76.58	TCDDM	0	0.7/0.3	53.6	重合せず	—	—
比較例3	無し	20	Lot.E	56.80	TCDDM	0	0.7/0.3	39.8	重合せず	—	—
比較例4	無し	50	Lot.D	76.58	CHDM	0.099	0.78/0.22	59.8	重合せず	—	—
実施例46	無し	5	Lot.F	56.80	TCDDM	0	0.7/0.3	39.8	0.601	126	17.3
実施例47	無し	5	Lot.F	56.80	CHDM	0.099	0.78/0.22	44.3	0.596	133	16.5

注1) イソソルビド1モルに対するアルカリ金属及びアルカリ土類金属のモル数(合計量)である。

注2) 他のジヒドロキシ化合物1モルに対するアルカリ金属及びアルカリ土類金属のモル数(合計量)である。

注3) 全ジヒドロキシ化合物1モルに対するアルカリ金属及びアルカリ土類金属のモル数(合計量)である。

【表 9】

表9

	ISOBの蒸留の有無	ISOB中の蟻酸量 (ppm)	保管形態	保管日数 注1)	還元粘度 (dl/g)	ガラス転移温度 Tig (°C)	カラーb
実施例39	有り	3	アルミ袋	0	0.657	126	6.8
実施例40	有り	5	大気下	8	0.672	126	7.6
実施例41	有り	3	アルミ袋	10	0.651	126	5.5
実施例42	有り	6	大気下	15	0.651	126	8.9
実施例43	有り	3	アルミ袋	18	0.642	126	5.9
実施例44	有り	5	アルミ袋	32	0.650	126	7.5
実施例45	有り	5	アルミ袋	59	0.624	126	7.1
比較例5	有り	25	大気下	29	0.231	—	9.0
比較例6	有り	40	大気下	57	重合せず	—	—

注1)ISOBの保管条件は、40℃、80%RHである。

10

20

【 0 2 5 9 】

【表 1 0】

表10

測定元素	元素の分子量	ICP-MSの検出下限界濃度 (μg/g)	ISOB中の各元素の検出下限界 (μmol) 注1)	TCDDM中の各元素の検出下限界 (μmol) 注2)	CHDM中の各元素の検出下限界 (μmol) 注3)
Li	6.9	0.01	0.21	0.28	0.21
Na	23.0	0.01	0.064	0.085	0.063
K	39.1	0.02	0.037	0.050	0.037
Cs	132.9	0.01	0.011	0.015	0.011
Mg	24.3	0.01	0.060	0.081	0.059
Ca	40.1	0.01	0.036	0.049	0.036
Ba	137.3	0.01	0.011	0.014	0.011

注1)、注2)、注3)各ジヒドロキシ化合物1モルに対するモル数である。

30

【 0 2 6 0 】

【表 1 1】

表11

元素	ISOB Lot.A	ISOB Lot.B	ISOB Lot.C	ISOB Lot.D	ISOB Lot.E	ISOB Lot.F	TCDDM	CHDM
Li	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	0.03	0.17	0.02	12.00	8.90	8.90	—	0.01
K	—	—	—	0.06	0.06	0.06	—	—
Cs	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	—	0.02	—	—	—	—	—	—
Ca	0.02	0.02	—	0.02	—	—	—	0.01
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—

注)単位はPPMである。「—」は検出限界以下の濃度であることを示す。

40

50

【 0 2 6 1 】

【 表 1 2 】

表12

元素	ISOB Lot.A	ISOB Lot.B	ISOB Lot.C	ISOB Lot.D	ISOB Lot.E	ISOB Lot.F	TCDDM	CHDM
Li	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	0.19	1.08	0.13	76.28	56.57	56.57	-	0.063
K	-	-	-	0.22	0.22	0.22	-	-
Cs	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	-	0.12	-	-	-	-	-	-
Ca	0.073	0.073	-	0.073	-	-	-	0.036
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-
合計量	0.26	1.27	0.13	76.58	56.80	56.80	0.000	0.099

注)単位は各ジヒドロキシ化合物1モルに対するモル数(μ モル)である。

「-」は検出限界以下の濃度であることを示す。

注)単位は各ジヒドロキシ化合物1モルに対するモル数(μ モル)である。

「-」は検出限界以下の濃度であることを示す。

10

【 0 2 6 2 】

表 2 から、本発明のポリカーボネートは、市販のポリカーボネートと同等以上の引張降伏強さ、引張降伏弾性率、降伏時伸びを示し、高いアイゾット衝撃強度を持つことが分かる。

20

【 0 2 6 3 】

表 3 から、本発明のポリカーボネートは、市販のポリカーボネートや従来のポリカーボネートに比べ、屈折率が小さく、アッペ数が大きいことが分かる。

【 0 2 6 4 】

表 4 から、本発明のポリカーボネートは、市販のポリ乳酸や従来のポリカーボネートに比べ、熱安定性が高いことが分かる。

【 0 2 6 5 】

以上の結果から、本発明のポリカーボネートは、機械的強度に優れ、耐熱性が良好で、屈折率が小さく、アッペ数が大きく、透明性に優れ、光学材料や、各種の成形材料に好適に用いることができることが分かる。

30

【 0 2 6 6 】

表 5 から、本発明のポリカーボネートは光弾性係数が小さく、フィルムや、レンズなどの光学材料に好適に用いることが、出来ることが分かる。

【 0 2 6 7 】

表 6 から、脂環式ジヒドロキシ化合物を共重合したポリカーボネートは、発生するガスが少ないことが分かる。即ち、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のような脂環式ジオールを用いた際には発生ガスがほとんどない。そのため、脂環式ジオール含有ポリカーボネートは、光学フィルム等の家電製品等に用いた際に環境への影響が少ないことが分かる。

40

【 0 2 6 8 】

表 7 から、本発明の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分かる。

【 0 2 6 9 】

表 8 から、蒸留などにより蟻酸を除去したイソソルビドを使用することで、より着色の少ない、ポリカーボネートが得られることがわかる。

【 0 2 7 0 】

表 9 から、保管方法により蟻酸が増加し、重合しなくなることがわかる。酸素の無

50

い環境下でイソソルビドを保管したイソソルビドを使用することで、より着色の少ない、ポリカーボネートが安定して得られることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0271】

本発明の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、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、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

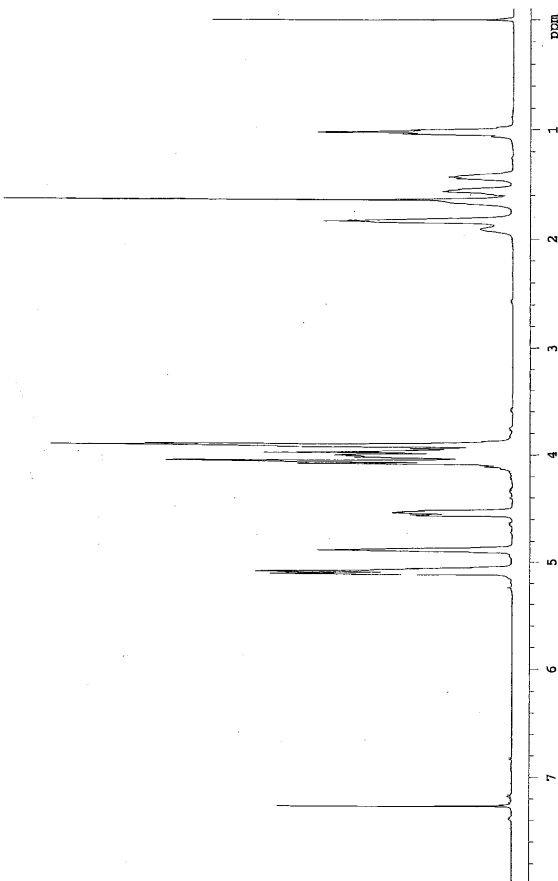
【図面の簡単な説明】

【0272】

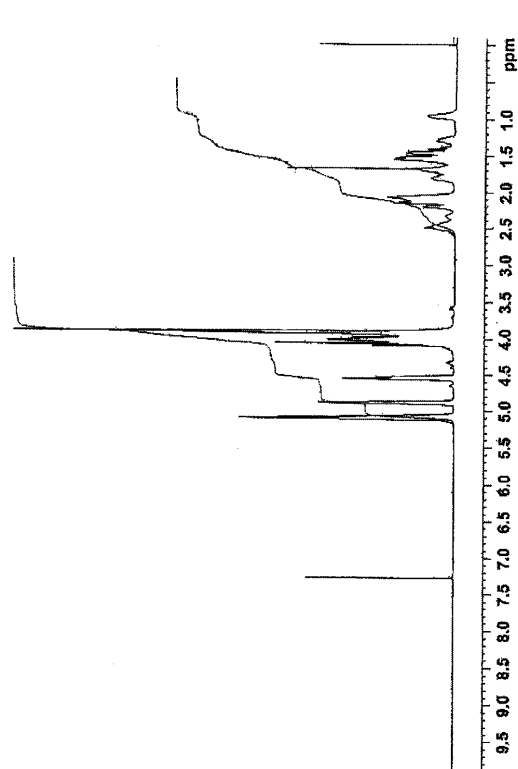
【図1】実施例1で製造されたポリカーボネートのNMRチャートを示す図である。

【図2】実施例33で製造されたポリカーボネートのNMRチャートを示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J029 AA09 AB01 AB04 AB07 AC01 AC02 AD01 AD07 AD10 AE01
AE03 AE04 BA02 BA03 BA04 BA05 BB11C BB12A BB13A BB13B
BC01 BD02 BD03A BD06A BD07A BD09A BF18 BF20 BF24 BF25
BF30 BH02 DB07 DB13 HA01 HC04 HC04A HC05A JA091 JA121
JA261 JB131 JB171 JB201 JC091 JC231 JC261 JC483 JC583 JC593
JC731 JF021 JF031 JF041 JF111 JF131 JF141 JF151 JF161 JF291
KB02 KC02 KD02 KD07 KE06 KF04