

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年12月1日(01.12.2011)

PCT

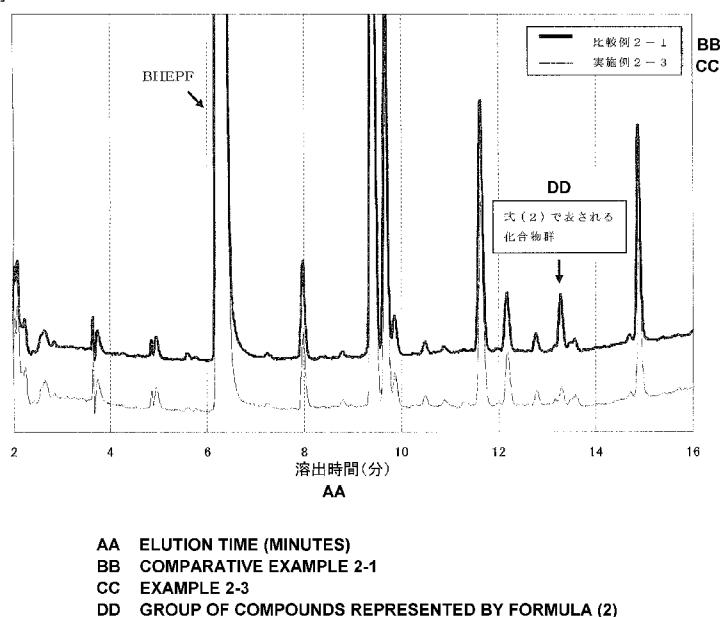
(10) 国際公開番号
WO 2011/149073 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 64/16 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/062261
- (22) 国際出願日: 2011年5月27日(27.05.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-121982 2010年5月27日(27.05.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目14番1号 Tokyo (JP). 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 並木 慎悟 (NAMIKI Shingo). 山本 正規 (YAMAMOTO Masanori).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外 (HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN AND TRANSPARENT FILM FORMED FROM SAME

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂およびそれよりなる透明フィルム

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are: a polycarbonate resin which has excellent optical characteristics, hue, thermal stability and mechanical properties; and a transparent film which is formed from the polycarbonate resin. Specifically disclosed is a polycarbonate resin which has a glass transition temperature of 110-150°C (inclusive) and a reduced viscosity of 0.30-0.46 (inclusive) as measured in a methylene chloride solution at a concentration of 0.6 g/dL at 20°C. The polycarbonate resin is characterized in that a film obtained by molding the resin has an Re 450/Re 550 ratio, namely a ratio of the retardation as measured at a wavelength of 450 nm (Re 450) to the retardation as measured at a wavelength of 550 nm (Re 550), of 0.50-0.93 (inclusive).

(57) 要約: 光学特性、色相、熱安定性および機械物性に優れたポリカーボネート樹脂およびそれよりなる透明フィルムを提供する。本発明は、ガラス転移温度が110°C以上150°C以下、濃度0.6 g/dLの塩化メチレン溶液の20°Cにおける還元粘度が0.30以上0.46以下

のポリカーボネート樹脂であって、当該樹脂を成形してなるフィルムの波長450 nmで測定した位相差 (Re 450) と波長550 nmで測定した位相差 (Re 550) との比が0.50以上0.93以下である、ポリカーボネート樹脂に関する。

WO 2011/149073 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリカーボネート樹脂およびそれよりなる透明フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、光学特性、色相および熱安定性に優れたポリカーボネート樹脂およびそれよりなる透明フィルムに関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネート樹脂は、一般的にビスフェノール類等をモノマー成分とし、透明性、耐熱性、機械的強度等の優位性を生かし、電気・電子部品、自動車用部品、医療用部品、建材、フィルム、シート、ボトル、光学記録媒体、レンズ等の分野でいわゆるエンジニアリングプラスチックとして広く利用されている。

[0003] 近年、フルオレン環を側鎖に有するジヒドロキシ化合物から誘導されたポリカーボネート樹脂が報告されている。

[0004] 特許文献1には、フルオレン環を側鎖に有するビスフェノール化合物と2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いた光学特性に優れたポリカーボネート樹脂が記載されている。特許文献2には、フルオレン環を側鎖に有するビスフェノール化合物とペンタシクロデカンジメタノールやイソソルビドを用いた光弾性係数が小さいポリカーボネート樹脂が記載されている。特許文献3にはフルオレン環を側鎖に有するジヒドロキシ化合物とトリシクロデカンジメタノールとイソソルビドを用いたポリカーボネート樹脂が記載されている。また、特許文献4には、このフルオレン環を含有するポリカーボネート樹脂からなる位相差フィルムは、光弾性係数が低い上、位相差が短波長になるほど小さくなる逆波長分散性を示すことから、位相差フィルムなどの光学用途に有用なポリカーボネートが得られることが開示されている。

[0005] 上記のフルオレン環を側鎖に有するジヒドロキシ化合物やイソソルビドの

ように、アルコール性のヒドロキシ基を有するジヒドロキシ化合物等を原料としてポリカーボネート樹脂を製造する場合は、通常、エステル交換法または溶融法と呼ばれる方法で製造される。この方法では、上記ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネート等の炭酸ジエステルを塩基性触媒の存在下、高温でエステル交換させ、副生するフェノールを系外に取り除くことにより重合を進行させ、ポリカーボネート樹脂を得ていた。

[0006] さらに近年では、フィルムなどの薄く面積が大きい成形品をより効率的に製造するために、溶媒を用いずに成形する溶融押出製膜の方法が用いられるようになってきている。そのためには樹脂の溶融加工性が要求されており、その観点から様々な共重合組成が提案されている（例えば、特許文献5から特許文献8参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開平10-101786号公報
特許文献2：日本国特開2004-67990号公報
特許文献3：国際公開第2006/041190号
特許文献4：日本国特開2008-111047号公報
特許文献5：国際公開第2010/064721号
特許文献6：国際公開第2010/071079号
特許文献7：日本国特開2010-134232号公報
特許文献8：日本国特開2010-230832号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところが、前記従来ポリカーボネート樹脂は、前記特許文献等においては優れた光学特性を有しているものの、樹脂の分子量が非常に高いために、樹脂の流動性を確保しようとして加工温度を高くすると、フィルムの着色や、ヤケやシルバーなどの発生による外観不良を招いてしまい、一方、加工温

度を低下させると、熔融粘度が高すぎて、フィルムの厚み制御が困難となる問題が生じることがあった。

[0009] また、イソソルビドのように分子内にエーテル結合を有するジヒドロキシ化合物を用いて得られたポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールA等のフェノール性水酸基を有するモノマーを用いて得られたポリカーボネート樹脂に比べ熱安定性に劣っているために、高温にさらされる重合中や成形中に着色が起こる場合があった。更に、フルオレン環を有するジヒドロキシ化合物を原料にしたポリカーボネート樹脂は一般的に熔融粘度が高いため、重合温度を下げたり、加工温度を下げたりすることなどがしづらく、着色を抑制することも困難であった。

[0010] 更に、近年の液晶用ディスプレイ機器やモバイル機器等に用いられる位相差フィルム等の光学フィルムを含む透明フィルムの分野では、機器の薄型化に伴い、より配向性の高い材料、すなわち、フィルム厚みが薄くても大きな位相差が得られるような材料が求められている。樹脂の分子量を低下させると、十分な靱性が得られず、フィルムの延伸操作によって高い配向性を得るのが難しくなる。十分な配向性が得られない場合、所定の位相差を発現させるためにはフィルムの厚みを厚くすることになり、薄型の機器には用いることができなくなる場合があった。

[0011] 本発明の目的は、上記従来の問題点を解消し、光学特性、機械物性、色相および熱安定性に優れたポリカーボネート樹脂、およびそれからなる透明フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 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、ガラス転移温度、還元粘度、および特定の波長における位相差の比が、特定の値であるポリカーボネート樹脂が、優れた光学特性、機械物性、色相および熱安定性を有することを見出し、本発明に到達した。

[0013] 即ち、本発明の要旨は下記 [1] ~ [22] に存する。

[1] ガラス転移温度が 110°C 以上 150°C 以下、濃度 0.6 g/dL の

塩化メチレン溶液の20°Cにおける還元粘度が0.30以上0.46以下のポリカーボネート樹脂であって、当該樹脂を成形してなるフィルムの波長450nmで測定した位相差(Re450)と波長550nmで測定した位相差(Re550)との比(Re450/Re550)が、0.50以上0.93以下である、ポリカーボネート樹脂。

[2] 前記ポリカーボネート樹脂を成形してなるフィルムの波長450nmで測定した位相差(Re450)と波長550nmで測定した位相差(Re550)との比(Re450/Re550)が、0.50以上0.90以下である、[1]に記載のポリカーボネート樹脂。

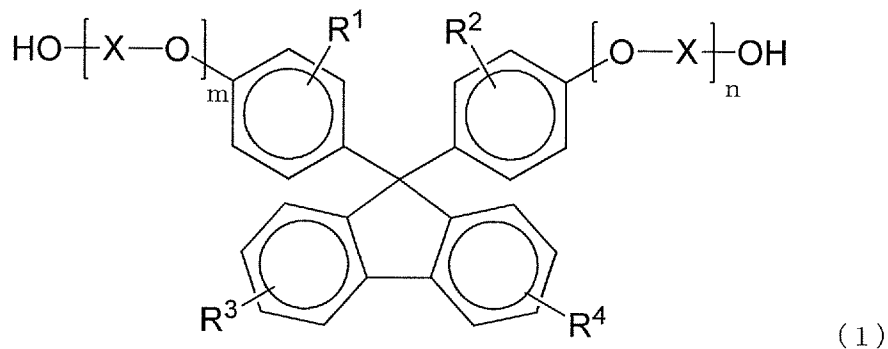
[3] 測定温度240°C、剪断速度91.2sec⁻¹における溶融粘度が、1500Pa・s以上3500Pa・s以下である、[1]または[2]に記載のポリカーボネート樹脂。

[4] 光弾性係数が、 $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下である、[1]から[3]のいずれか1つに記載のポリカーボネート樹脂。

[5] 前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度より15°C高い温度条件下で、固定端2.0倍延伸したときの複屈折が、0.001以上である、[1]から[4]のいずれか1つに記載のポリカーボネート樹脂。

[6] 前記ポリカーボネート樹脂が、下記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む[1]から[5]のいずれか1つに記載のポリカーボネート樹脂。

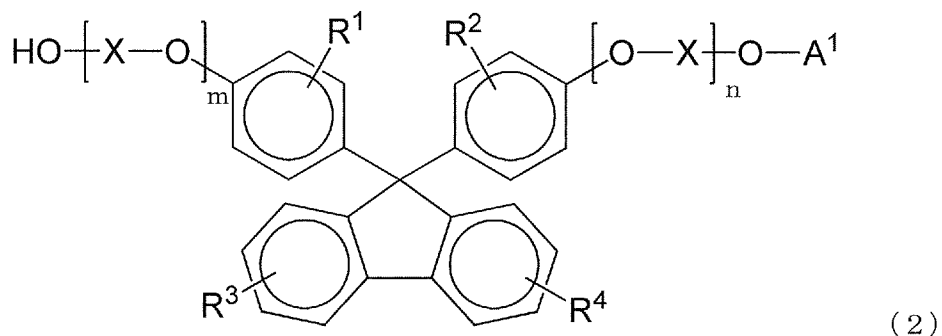
[0014] [化1]



[0015] 式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリール基を表し、それぞれのベンゼン環に4つある置換基のそれぞれとして、同一の又は異なる基が配されている。Xは置換若しくは無置換の炭素数2～炭素数10のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキレン基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリーレン基を表す。mおよびnはそれぞれ独立に0～5の整数である。

[7] 前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂であって、該ジヒドロキシ化合物に対する、下記式(2)で表される化合物群の合計含有量が400ppm以下である、[6]に記載のポリカーボネート樹脂。

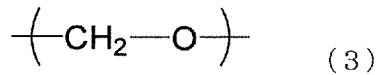
[0016] [化2]



[0017] 式(2)において、 $R^1 \sim R^4$ 、X、m、およびnは、式(1)におけるものと同様の群を表し、 A^1 は、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を表す。

[8] 前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物以外に、構造の一部に下記式(4)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む、[1]から[7]のいずれか1つに記載のポリカーボネート樹脂。

[0018] [化3]

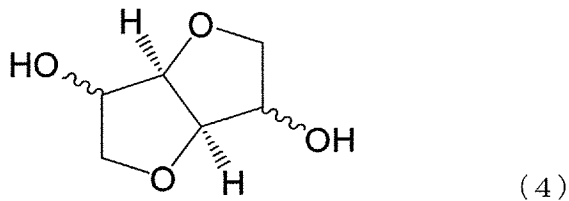


[0019] 式(3)で表される部位が $-\text{CH}_2-\text{OH}$ の一部を構成する部位である場合を除く。

[9] 前記式(3)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物が、環状構造を有し、かつエーテル構造を有する化合物である[8]に記載のポリカーボネート樹脂。

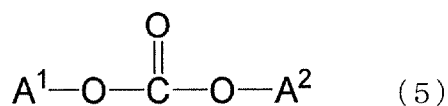
[10] 構造の一部に前記式(3)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物が、下記式(4)で表されるジヒドロキシ化合物である、[8]または[9]に記載のポリカーボネート樹脂。

[0020] [化4]



[0021] [11] 前記ポリカーボネート樹脂が、下記式(5)で表される炭酸ジエステルを80重量ppm以下含有する、[1]から[10]のいずれか1つに記載のポリカーボネート樹脂。

[0022] [化5]



[0023] 式(5)において、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、炭素数1以上炭素数18以下の置換基を有していてもよい脂肪族基、または炭素数6以上炭素数18以下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。

[12] 前記ポリカーボネート樹脂が、芳香族モノヒドロキシ化合物を70

0重量ppm以下含有する、[1]から[11]のいずれか1つに記載のポリカーボネート樹脂。

[13] 前記ポリカーボネート樹脂中の、ナトリウム、カリウムおよびセシウムの合計含有量が、前記ポリカーボネート樹脂を構成するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位1mol当たり、 $1\mu\text{mol}$ 以下である、[1]から[12]のいずれか1つに記載のポリカーボネート樹脂。

[14] 前記ポリカーボネート樹脂中の、前記ポリカーボネート樹脂を構成するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位1mol当たりの全硫黄元素含有量をA [μmol]、長周期型周期表における第1族金属元素および第2族金属元素の合計含有量をB [μmol]とした場合に、Aに対するBの比率(B/A)が2以下である、[1]から[13]のいずれか1つに記載のポリカーボネート樹脂。

[15] 前記ポリカーボネート樹脂中の、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対する前記式(2)で表される化合物群の合計含有量をa [ppm]、前記ポリカーボネート中の、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位1molに対するポリカーボネート中に含まれる長周期型周期表第1族金属および第2族金属の合計量をb [μmol]とした場合に、bに対するaの比率(a/b)が20以下である、[1]から[14]のいずれか1つに記載のポリカーボネート樹脂。

[16] 前記ポリカーボネート樹脂中の前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位1molに対して、長周期型周期表第2族金属およびリチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属化合物を $0.5\mu\text{mol}$ 以上 $50\mu\text{mol}$ 以下含有する、[1]から[15]のいずれか1つに記載のポリカーボネート樹脂。

[17] 前記ポリカーボネート樹脂が、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、オキシアルキレングリコールおよび環状アセタール構造を有するジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物に由来する構成単位を、さらに含むことを特徴とする[1]から[16]のいずれ

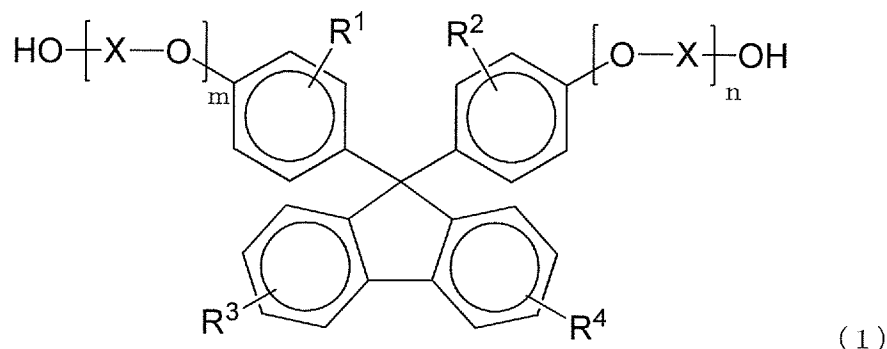
か1つに記載のポリカーボネート樹脂。

[18] 前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と、前記式(6)で表される炭酸ジエステルとを、溶融重縮合してなる[1]から[17]に記載のポリカーボネート樹脂。

[19] 前記ポリカーボネート樹脂を構成するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の、由来となるすべてのジヒドロキシ化合物が、5 kPaにおける沸点が200°C以上のジヒドロキシ化合物である、[1]から[18]のいずれか1つに記載のポリカーボネート樹脂。

[20] 下記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と、構造の一部に下記式(4)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物とを含むジヒドロキシ化合物混合体と、下記式(6)で表される炭酸ジエステルとを、触媒の存在下、重縮合することにより得られるポリカーボネート樹脂であって、該触媒が長周期型周期表における2族金属およびリチウム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であり、該ポリカーボネート樹脂中の長周期型周期表における第1族金属元素および第2族金属元素の合計含有量が、該ポリカーボネート樹脂を構成するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位1 mol当たり、20 μmol以下である、ことを特徴とするポリカーボネート樹脂。

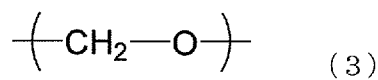
[0024] [化6]



[0025] 式(1)において、R¹~R⁴はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6~炭素数20のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数

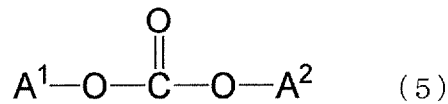
6～炭素数20のアリール基を表し、それぞれのベンゼン環に4つある置換基のそれぞれとして、同一の又は異なる基が配されている。Xは置換若しくは無置換の炭素数2～炭素数10のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキレン基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリーレン基を表す。mおよびnはそれぞれ独立に0～5の整数である。

[0026] [化7]



[0027] 式(3)で表される部位が $-\text{CH}_2-\text{OH}$ の一部を構成する部位である場合を除く。

[0028] [化8]



[0029] 式(5)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。

[21] [1] から [20] のいずれか1つに記載のポリカーボネート樹脂を製膜してなる、フィルム。

[22] 前記透明フィルムが、少なくとも一方向に延伸されてなるものである、[21]に記載のフィルム。

[23] 波長450nmで測定した位相差(Re450)と波長550nmで測定した位相差(Re550)の比(Re450/Re550)が、0.5以上0.93以下である、[21]または[22]に記載のフィルム。

[24] 波長450nmで測定した位相差(Re450)と波長550nmで測定した位相差(Re550)の比(Re450/Re550)が、0.

5以上0.90以下である、[21]または[22]に記載のフィルム。

[25] 光弾性係数が $40 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下である、[21]から[24]のいずれか1つに記載のフィルム。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、優れた光学特性を有するだけでなく、優れた色相、熱安定性を有し、電気・電子部品、自動車用部品等の射出成形分野、フィルム、シート分野、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、色素および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適用可能なポリカーボネート樹脂を提供することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]図1は、本発明のポリカーボネート樹脂中の式(2)で表される化合物群の合計量をLC分析した際のLCチャートを示す図面である。

発明を実施するための形態

[0032] 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。本発明において、「重量」は「質量」と同義である。また、本発明のポリカーボネート樹脂には、カーボネート構造を有する重合体のみならず、当該重合体の製造時に生成する各種化合物を含有するものや、当該重合体に各種添加剤などを配合したものも含まれる。

[0033] 本発明のポリカーボネート樹脂は、ガラス転移温度が 110°C 以上 150°C 以下、濃度 0.6 g/dL の塩化メチレン溶液の 20°C における還元粘度が 0.30 以上 0.46 以下のポリカーボネート樹脂であって、当該樹脂を成形してなるフィルムの波長 450 nm で測定した位相差($\text{Re } 450$)と波長 550 nm で測定した位相差($\text{Re } 550$)との比が 0.50 以上 $0.$

93以下であるものである。

[0034] <ポリカーボネート樹脂の性質>

(ガラス転移温度)

本発明のポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は、110℃以上150℃以下である。ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が低すぎると、使用環境下において必要な耐熱性が不足し、成形後に透明性が低下したり寸法変化を起こしたりする可能性がある。また、光学フィルムとして使用した際には、分子鎖の緩和が生じるなどして、光学特性を保てなくなるおそれがあるため、より好ましくは115℃以上であり、更に好ましくは120℃以上である。

[0035] また、ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が高すぎると、十分な機械物性が得られなくなる。更に、機械物性を高めるために分子量を高めると、通常熔融粘度も高くなるため、ポリカーボネート樹脂を製造する際の温度や、成形加工の際の温度を高くする必要があり、ポリカーボネート樹脂の着色や熱分解を招く場合がある。そのため、より好ましくは148℃以下、更に好ましくは146℃以下である。

[0036] ガラス転移温度を調整するには、ポリカーボネート樹脂を構成する繰返し構造単位の種類を調整することや、ポリカーボネート樹脂を共重合体とすることや、共重合体の場合に繰返し構造単位の共重合比率を調整すること等により、可能となる。ガラス転移温度は、実施例で後述する方法により測定する。

[0037] (還元粘度)

本発明のポリカーボネート樹脂は、濃度0.6g/dLの塩化メチレン溶液の20℃における還元粘度が0.30以上0.46以下であるが、還元粘度が低すぎると、機械物性が低下し、例えば靱性などが低下するとフィルムのような厚さの薄いものの成形や、それを延伸加工することが困難となるため、より好ましくは0.33以上、更に好ましくは0.35以上である。

[0038] 一方、還元粘度が高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うえ、溶融加工の際に成形品にシルバーやヤケ異物等が発生し、外観不良を生じるおそれがある。また、押出機を使用して溶融加工を行う時には、押出樹のバレル温度を低く保っても剪断発熱による樹脂温度の上昇を抑制することが困難となり、シルバーやヤケ異物等が発生したり、ポリカーボネート樹脂の分子量の低下を招いたりすることがあるので、0.43以下が好ましく、更に好ましくは0.41以下である。

[0039] また、溶融成形後の成形体の還元粘度と、成形前のポリカーボネート樹脂の還元粘度との比が、0.95以上であることが好ましい。還元粘度は、溶媒として塩化メチレンを用い、ポリカーボネート濃度を0.6g/dLに精密に調製し、温度20.0°C±0.1°Cでウベローデ粘度計を用いて測定する。

[0040] ポリカーボネート樹脂の還元粘度は、ポリカーボネート樹脂の分子量を高めたり、ポリカーボネート樹脂中に分岐構造導入したりすることにより、調整することが可能である。

[0041] (位相差)

本発明のポリカーボネート樹脂は特に各種ディスプレイ（液晶表示装置、有機EL表示装置、プラズマ表示装置、FED電界放出表示装置、SED表面電界表示装置）の視野角補償用、外光の反射防止用、色補償用、直線偏光の円偏光への変換用などに用いられる光学補償フィルムとして有用である。この用途には、該ポリカーボネート樹脂を成形してなるフィルムの波長450nmで測定した位相差（Re450）の波長550nmで測定した位相差（Re550）に対する比率（Re450/Re550）が0.50以上、0.93以下となることが好ましく、さらには0.70以上、0.91以下であることが好ましく、特には0.85以上、0.90以下であることが好ましい。

[0042] 前記比率がこの範囲であれば、可視領域の各波長において理想的な位相差特性を得ることができる。例えば1/4波長板としてこのような波長依存性を有する位相差フィルムを作製し、偏光板と貼り合わせることにより、円偏

光板等を作製することができ、色相の波長依存性が少ない偏光板および表示装置の実現が可能である。一方、前記比率がこの範囲外の場合には、色相の波長依存性が大きくなり、可視領域のすべての波長において光学補償がなされなくなり、偏光板や表示装置に光が通り抜けることによる着色やコントラストの低下などの問題が生じる。

[0043] ポリカーボネート樹脂の位相差を調整するには、ポリカーボネート樹脂を構成する繰返し構造単位の種類を調整することや、ポリカーボネート樹脂を共重合体とすることや、共重合体の場合に繰返し構造単位の共重合比率を調整すること等により、可能となる。

[0044] (複屈折)

上記の位相差フィルムは、更に適切な範囲の位相差を有していることが好ましい。位相差はフィルムの複屈折と厚みの積によって決まるため、所定の位相差を持ちながらフィルムを薄型とするには、フィルムの複屈折が高いことが好ましい。本発明のポリカーボネート樹脂において、ガラス転移温度+15℃の条件下で固定端2.0倍延伸したときの複屈折は、0.001以上であることが好ましく、さらには0.0015以上、特には0.0020以上が好ましい。

[0045] 複屈折が0.001未満の場合には、フィルムの厚みを過度に大きくする必要があるので、材料の使用量が増え、厚み・透明性・位相差の点から均質性の制御が困難となる。そのため、複屈折が0.001未満の場合には、前記ポリカーボネート樹脂を用いて作製した透明フィルムを、精密性・薄型・均質性を求められる機器に適合できない可能性がある。一方、フィルムの厚みが薄すぎるとハンドリング上の問題が生じるため、複屈折は0.010以下が好ましく、さらには0.008以下が好ましい。

[0046] 複屈折は、ポリカーボネート樹脂の分子構造に依存する固有複屈折と、延伸倍率や延伸温度といった加工条件によって決まる。ポリカーボネート樹脂を構成するジヒドロキシ化合物は主鎖方向の分極が強い構造を用いるのが好ましく、また、延伸性を向上するためには、ポリカーボネート樹脂に柔軟な

構造を取り入れ、上述したガラス転移温度や熔融粘度を適切な範囲にすることも重要である。

[0047] (光弾性係数)

本発明のポリカーボネート樹脂は、光弾性係数が $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下であることが好ましい。さらには $35 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $30 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下であることが特に好ましい。光弾性係数が $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ より大きいと、前記透明フィルムを位相差フィルムとして偏光板に貼り合わせ、さらにこの偏光板を表示装置に搭載させたときに、貼り合わせ時の応力により、視認環境やバックライトの熱で位相差フィルムに部分的応力がかかり、不均一な位相差変化が生じ、画面の周囲が白くぼやけるような画像品質の低下が起きる可能性がある。特に大型の表示装置に用いられる場合にはこの問題が顕著に現れる。

[0048] (熔融粘度)

ポリカーボネート樹脂の機械物性や色調、あるいは熔融重合時や成形加工時の流動性などの面から、ポリカーボネート樹脂の熔融粘度は適切な範囲に収める必要がある。熔融粘度が高すぎると、機械物性は向上するものの、高い加工温度が必要となるために、樹脂の着色や熱分解を抑制することが難しくなる。

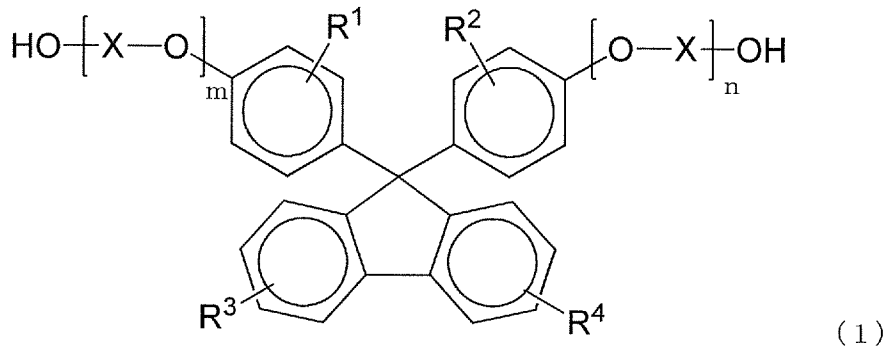
[0049] 本発明のポリカーボネート樹脂の熔融粘度はキャピログラフを用いて測定され、測定温度 240°C 、剪断速度 91.2sec^{-1} において、 $1500 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上、 $3500 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下となることが好ましい。さらには $2000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上、 $3000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下となることが好ましい。

[0050] <ポリカーボネート樹脂>

本発明のポリカーボネート樹脂は、下記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むことが好ましい。

[0051]

[化9]



[0052] 式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリール基を表し、それぞれのベンゼン環に4つある置換基のそれぞれとして、同一の又は異なる基が配されている。 X は置換若しくは無置換の炭素数2～炭素数10のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキレン基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリーレン基を表す。 m および n はそれぞれ独立に0～5の整数である。

[0053] 式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むことで、適度な位相差、位相差比、複屈折や低光弾性係数などの光学特性と、耐熱性や機械強度といった物性をより好ましいものとするのが容易になる。

[0054] 本発明のポリカーボネート樹脂は、如何なる方法で製造されても構わないが、アルコール性のヒドロキシ基を有するジヒドロキシ化合物を原料として製造する場合には、当該ジヒドロキシ化合物を原料としてエステル交換反応により熔融重縮合することが好ましい。そこで、本発明のポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを原料として、エステル交換反応により重縮合させることが好ましい。

[0055] (ジヒドロキシ化合物)

前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物(以下「フルオレン系ジヒド

ロキシ化合物」と称する場合がある。)において、 m 、 n がともに1のものが優れた機械物性と耐熱性を発現するため、好適に用いられる。

[0056] $m=1$ 及び $n=1$ の例としては、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-ヒドロキシプロポキシ)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-ヒドロキシプロポキシ)-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)フルオレンなどが挙げられる。

[0057] フルオレン系ジヒドロキシ化合物としては、入手及び製造のしやすさの面から9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンがもっとも好ましい。これらは得られるポリカーボネート樹脂の要求性能に応じて、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

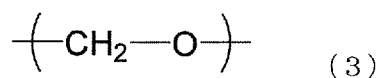
[0058] 前記式(1)で表される化合物には、当該化合物の製造時の際に硫黄化合物を含有する可能性があり、ポリカーボネートの重合工程に悪影響を及ぼす場合があるため、硫黄元素量が20 ppm以下であることが好ましく、10 ppm以下がより好ましく、5 ppm以下がさらに好ましい。フルオレン系ジヒドロキシ化合物は沸点が非常に高いため、蒸留による精製は困難であり、一般的には水による洗浄や、再結晶、イオン交換樹脂や活性炭などを使用

して精製を行う。含有する全硫黄量はイオンクロマトグラフィーで測定することができる。

[0059] 本発明のポリカーボネートは、所望の光学物性に調節するために、前記式（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に由来する構造単位を含んでいることが好ましい。この場合、全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対して、式（１）で表されるジヒドロキシ化合物の比率が２５モル％以上８０モル％以下であることが好ましく、より好ましくは３０モル％以上７０モル％以下であり、３５モル％以上６０モル％以下であることが特に好ましい。

[0060] 適度な複屈折や低光弾性係数などの光学特性と、耐熱性や機械強度といった物性を両立させるために、構造の一部に下記式（３）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物（特定ジヒドロキシ化合物）が好適に用いられる。具体的には、オキシアルキレングリコール類や、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、環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物等が挙げられる。

[0061] [化10]



[0062] 但し、上記式（３）で表される部位が $-\text{CH}_2-\text{OH}$ の一部を構成する部位である場合を除く。

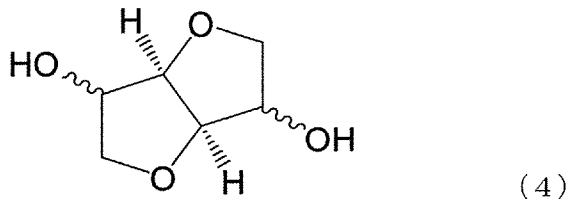
[0063] 前記のオキシアルキレングリコール類としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

[0064] 前記の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としては、例えば、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-ヒドロキシプロポキシ）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

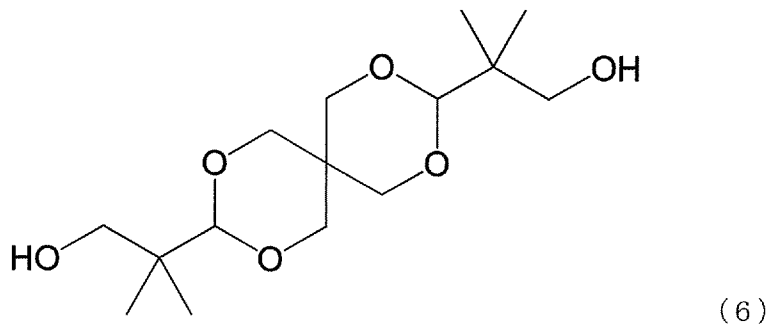
キシ) フェニル) スルホン等が挙げられる。

[0065] 前記の環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物としては、下記式(4)で表されるジヒドロキシ化合物や、下記式(6)や下記式(7)で表されるスピログリコール等が挙げられる。なお、上記の「環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物」の「環状エーテル構造」とは、環状構造中にエーテル基を有し、環状鎖を構成する炭素が脂肪族炭素である構造からなるものを意味する。

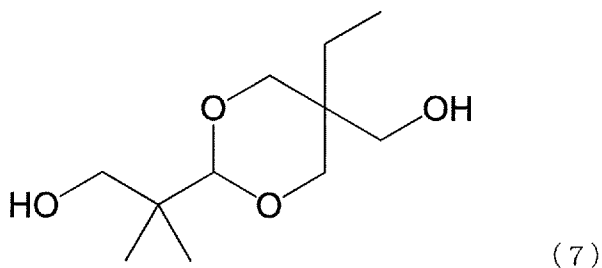
[0066] [化11]



[0067] [化12]



[0068] [化13]



[0069] 上記式(4)で表されるジヒドロキシ化合物としては、例えば、立体異性体の関係にあるイソソルビド(ISB)、イソマンニド、イソイデットが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用い

てもよい。

[0070] これらのジヒドロキシ化合物の中でも、入手のし易さ、ハンドリング、重合時の反応性、得られるポリカーボネートの色相の観点から、前記式（４）、（６）および（７）で表されるヒドロキシ化合物に代表される、環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物が好ましく、上記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物や上記式（７）で表されるスピログリコール等の環状エーテル構造を２つ有するジヒドロキシ化合物がさらに好ましく、上記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物等の糖由来の環状エーテル構造を２つ有するジヒドロキシ化合物である無水糖アルコールが特に好ましい。

[0071] これらの特定ジヒドロキシ化合物のうち、芳香環構造を有しないジヒドロキシ化合物を用いることがポリカーボネートの光学特性の観点から好ましく、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上記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物等の無水糖アルコールが、入手及び製造のし易さ、耐光性、光学特性、成形性、耐熱性、カーボンニュートラルの面から最も好ましい。

[0072] これらの特定ジヒドロキシ化合物は、得られるポリカーボネートの要求性能に応じて、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0073] 上記式（３）の結合構造を有するジヒドロキシ化合物は、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よい。特に酸性下で本発明の特定ジヒドロキシ化合物は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。

[0074] 塩基性安定剤としては、例えば、長周期型周期表（Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005）における第１族または第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、3-アミノ-1-プロパノール、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、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、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。安定剤の中でも安定化の効果からはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、イミダゾール、ヒンダードアミン系安定剤が好ましい。

[0075] これら塩基性安定剤のジヒドロキシ化合物中の含有量に特に制限はないが、本発明で用いる前記式(4)で表される構造を有するジヒドロキシ化合物は酸性状態では不安定であるので、上記の安定剤を含むジヒドロキシ化合物の水溶液のpHが7以上となるように安定剤を添加することが好ましい。少なすぎると上記特定ジヒドロキシ化合物の変質を防止する効果が得られない可能性があり、多すぎても重合反応中にフルオレン系ジヒドロキシ化合物や上記特定ジヒドロキシ化合物の変性を招く場合があるので、通常、本発明で用いるそれぞれのジヒドロキシ化合物に対して、0.0001重量%~1重

量%、好ましくは0.001重量%~0.1重量%である。

[0076] また、前記式(4)で表される構造を有する特定ジヒドロキシ化合物は、酸素によって徐々に酸化されやすいので、保管や製造時の取り扱いの際には、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、脱酸素剤を用いたり、窒素雰囲気下にしたりすることが肝要である。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の着色を招いたり、物性を著しく劣化させたりするだけでなく、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り、好ましくない。

[0077] 本発明のポリカーボネートは、上記のフルオレン系ジヒドロキシ化合物及び特定ジヒドロキシ化合物以外のジヒドロキシ化合物(以下「その他のジヒドロキシ化合物」と称す場合がある。)に由来する構造単位を含んでいてもよく、前記その他のジヒドロキシ化合物としては、直鎖脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物、直鎖分岐脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物、脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物、芳香族ビスフェノール類等が挙げられる。

[0078] 前記の直鎖脂肪族炭化水素の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-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。

[0079] 前記の直鎖分岐脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール等が挙げられる。

[0080] 前記の脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物としては、例えば、1,2-シクロヘキサンジオール、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、リモネンなどのテルペン化合物から誘導されるジヒドロキシ化合物等が挙げられる。

[0081] 前記の芳香族ビスフェノール類としては、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、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romo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等が挙げられる。

[0082] これらの前記その他のジヒドロキシ化合物も、得られるポリカーボネートの要求性能に応じて、単独で前記特定ジヒドロキシ化合物と併用してもよく、2種以上を組み合わせた上で前記フルオレン系ジヒドロキシ化合物や前記特定ジヒドロキシ化合物と併用してもよい。中でも、ポリカーボネートの光学特性の観点からは、分子構造内に芳香環構造を有しないジヒドロキシ化合物、即ち脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物や、脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物が好ましく、これらを併用してもよい。

[0083] 前記したうち、本発明のポリカーボネートに適した脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物としては、特に1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ヘプタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等の炭素数3~6で両末端にヒドロキシ基を有する直鎖脂肪族炭化水素のジヒドロキ

シ化合物が好ましい。

[0084] 脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物としては、特に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が好ましく、より好ましいのは、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のシクロヘキサン構造を有するジヒドロキシ化合物である。

[0085] 本発明のポリカーボネート樹脂を溶融重合法する際には、後述するように、高温、高真空下での反応となるため、沸点の低いジヒドロキシ化合物を反応に用いると、未反応のまま反応系外に留出してしまい、得られるポリカーボネート樹脂の共重合組成の制御が難しくなる。

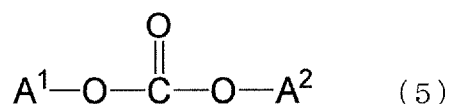
[0086] 本発明のポリカーボネート樹脂は、複数種のジヒドロキシ化合物の共重合組成を制御することで、光学特性や機械特性などの物性を高いものとすることができるため、反応に用いるジヒドロキシ化合物の沸点が高く、留出しにくいものほど共重合組成を制御しやすくなる。本発明のポリカーボネート樹脂においては、ポリカーボネート樹脂を構成するすべてのジヒドロキシ化合物の5 kPaにおける沸点が200℃以上であることが好ましい。

[0087] (炭酸ジエステル)

本発明のポリカーボネートは、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を含むジ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好ましい。

[0088] 用いられる炭酸ジエステルとしては、通常、下記式(5)で表されるものが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0089] [化14]



[0090] A¹およびA²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、A¹とA²は同一であっても異なってもよい。

[0091] 前記式(5)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(DPC)、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及びジ-*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。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、重合反応を阻害したり、得られる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。

[0092] (重合触媒)

本発明のポリカーボネートは、上述のようにフルオレン系ジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と前記式(5)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する。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。このエステル交換反応の際には、エステル交換反応触媒存在下で重縮合を行うが、本発明の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、反応速度や重縮合して得られるポリカーボネートの色調に非常に大きな影響を与え得る。

[0093] 用いられる触媒としては、製造されたポリカーボネートの透明性、色相、耐熱性、熱安定性、及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第1族または第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族金属化合物及び/又は2族金属化合物が使用される。

[0094] 前記の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、中でも重合活性と得られるポリカーボネートの色相の観点から、リチウム化合物が好ましい。

[0095] 前記の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、重合活性と得られる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及び／又はカルシウム化合物が更に好ましい。

[0096] なお、前記の1族金属化合物及び／又は2族金属化合物と共に、補助的に

、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物等の塩基性化合物を併用することも可能であるが、1族金属化合物及び／又は2族金属化合物のみを使用することが特に好ましい。

[0097] 前記の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、トリー n -プロピルホスフィン、トリスプロピルホスフィン、トリー 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。

[0098] 前記の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。

[0099] 前記の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。

[0100] 上記重合触媒の使用量は、通常、重合に使用した全ジヒドロキシ化合物1 mol当たり0.1 μ mol \sim 300 μ mol、好ましくは0.5 μ mol \sim 100 μ molである。中でも長周期型周期表における2族からなる群及びリチウム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及び／またはカルシウム化合物を用いる場合は、金属量として、前記全ジヒドロキシ化合物1mol当たり、通常、0.1μmol以上、好ましくは0.3μmol以上、特に好ましくは0.5μmol以上とする。また上限としては、通常40μmol、好ましくは30μmol、さらに好ましくは20μmolが好適である。

[0101] ただし、本発明の前記式(1)で表される特定のジヒドロキシ化合物は、製造する際に用いられる触媒に由来するものなどにより硫黄を含有している場合があり、上記重合触媒を失活させる場合があるため、実際に使用する重合触媒は、前記の範囲よりも余分に使用する必要がある場合がある。

[0102] 反応に用いる全ジヒドロキシ化合物1mol当たりの全硫黄元素含有量をP[μmol]、重合触媒の金属元素量をQ[μmol]とした時に、Pに対するQの比率(Q/P)が0.1以上2以下であることが好ましい。また、同様に本発明のポリカーボネート樹脂において、全ジヒドロキシ化合物1mol当たりの全硫黄元素含有量をA[μmol]、長周期型周期表における1族金属元素および2族金属元素の合計含有量をB[μmol]とした時に、Aに対するBの比率(B/A)は、0.1以上2以下であることが好ましい。

[0103] 触媒量が少なすぎると、重合速度が遅くなるため、所望の分子量のポリカーボネートを得ようとするにはその分だけ重合温度を高くせざるを得なくなる。そのために、得られるポリカーボネートの色相が悪化する可能性が高くなり、また、未反応の原料が重合途中で揮発してジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル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。

[0104] ポリカーボネート樹脂に含有される金属成分は、重合反応時や成形加工時における樹脂の着色原因となりうる。金属成分は前述の重合触媒に由来されるものだけでなく、原料や反応装置、環境からの混入もありうるため、本発

明のポリカーボネート樹脂に用いられるジヒドロキシ化合物や炭酸ジエステルは十分に精製されたものを用い、ポリカーボネートの製造工程においても、金属成分の混入を避けることが必要である。

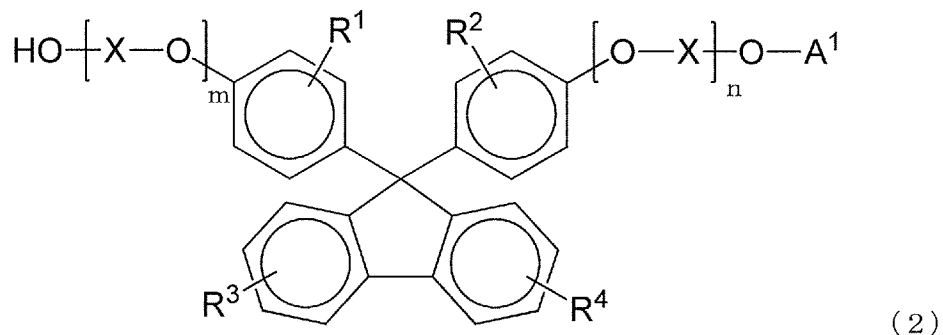
[0105] 本発明のポリカーボネート樹脂中の第2族金属およびリチウムの含有量は、フルオレン系ジヒドロキシ化合物1molに対して、50μmol以下であることが好ましく、30μ以下がさらに好ましく、特に20μmol以下となるのが好ましい。重合を進行させるために、最低限の重合触媒を添加するため、下限は0.1μmol、さらに好ましくは0.5μmolである。

[0106] 1族金属の中でもナトリウム、カリウム、セシウムは、ポリカーボネート中に多く含まれると色相に悪影響を及ぼす可能性がある。そして、これらの金属は使用する触媒からのみではなく、原料や反応装置から混入する場合がある。出所にかかわらず、ポリカーボネート中のこれらの金属の化合物の合計量は、金属量として、フルオレン系ジヒドロキシ化合物1molに対して、1μmol以下がよく、好ましくは0.5μmol以下である。

[0107] (特定構造の化合物)

本発明のポリカーボネート樹脂は、下記式(2)で表される化合物群を合計量で400ppm以下含有するものであることが好ましい。

[0108] [化15]



[0109] 前記式(2)において、R¹~R⁴、X、m、およびnは、式(1)におけるものと同様の群を表し、A¹は、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

い芳香族基を表す。

- [0110] A¹は、通常前記式（5）で表される炭酸ジエステルにおけるA¹と同様の構造となることが多く、例えばA¹とA²が異なる炭酸ジエステルを使用した場合などは、前記式（2）は複数種の化合物群により構成されることになる。この場合、それら化合物群の合計量が、本発明のポリカーボネート樹脂中の、前記式（1）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造に対して、400ppm含有するものであることが好ましい。
- [0111] また、ポリカーボネート樹脂中の前記式（1）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造に対する、前記式（2）で表される化合物群の合計量をa [ppm]、前記式（1）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造1molに対するポリカーボネート樹脂中の第1族金属および第2族金属の含有量の合計をb [μmol] とすると、bに対するaの比率（a/b）が20以下となるのが好ましい。さらには15以下、特には12以下となるのが好ましい。a/bを20以下とすることにより、色調および熱安定性のより優れたポリカーボネート樹脂を得ることができるためである。
- [0112] ポリカーボネート樹脂中に含有される金属量はICP-MSにより測定される。液体クロマトグラフィーにより測定されたポリカーボネート樹脂中のジヒドロキシ化合物の含有量や、前記式（2）で表される化合物群の合計量とから、上記のポリカーボネート樹脂中の前記式（1）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造に対する金属量などを計算することができる。
- [0113] <製造方法>
- 本発明のポリカーボネート樹脂は通常、ジヒドロキシ化合物と前記式（5）で表される炭酸ジエステルとを触媒の存在下、エステル交換反応により重縮合させることによって得ることができる。
- [0114] 更に、本発明のポリカーボネート樹脂は、前記式（1）で表されるジヒドロキシ化合物と、構造の一部に前記式（3）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物とを含むジヒドロキシ化合物と、前記式（5）で表される炭酸ジエステルとを、長周期型周期表における2族金属およびリチウムからなる

群より選ばれた少なくとも1種の金属を含む化合物である触媒の存在下、重縮合により得られるポリカーボネート樹脂であって、該ポリカーボネート樹脂中の長周期型周期表における第1族金属元素および第2族金属元素の合計含有量が、該ポリカーボネート樹脂を構成するジヒドロキシ化合物1mol当たり、 $20\mu\text{mol}$ 以下であるポリカーボネート樹脂であることが好ましい。

[0115] この場合、原料であるジ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。

[0116] 前記均一に混合する温度は通常 80°C 以上、好ましくは 90°C 以上であり、その上限は通常 250°C 、好ましくは 200°C 、更に好ましくは 150°C である。中でも 100°C 以上 120°C 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、溶解度が不足したりする可能性があり、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ジヒドロキシ化合物の熱劣化を招く場合があり、結果的に得られるポリカーボネート樹脂の色相が悪化する可能性がある。

[0117] ジヒドロキシ化合物と前記式(5)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10体積%以下、更には0.0001体積%~10体積%、中でも0.0001体積%~5体積%、特には0.0001体積%~1体積%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。

[0118] 本発明の樹脂を得るためには、前記式(5)で表される炭酸ジエステルは、反応に用いるジ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。

[0119] 前記モル比率が小さくなると、製造されたポリカーボネート樹脂の末端水酸基が増加して、ポリマーの熱安定性が悪化し、成型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。

[0120] また、前記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、結果的に得られたポリカーボネート樹脂の色相を悪化させる可能性がある。

[0121] 更には、ジヒドロキシ化合物に対して、前記式(5)で表される炭酸ジエステルのモル比率が増大すると、得られるポリカーボネート樹脂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ます、好ましくない。

[0122] 本発明のポリカーボネート樹脂に残存する炭酸ジエステルの濃度は、好ましくは80重量ppm以下、更に好ましくは70重量ppm以下、特に好ましくは60重量ppm以下が好適である。現実的にポリカーボネート樹脂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。

[0123] 本発明において、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを重縮合させる方法は、上述の触媒存在下、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。

[0124] 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、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。

[0125] 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は有効であり、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。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℃であることが好ましく、より好ましくは、80℃～150℃、特に好ましくは100℃～130℃である。

[0126] 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、例えば、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。

[0127] 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、最終的なポリカーボネート樹脂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。

[0128] 本発明のポリカーボネート樹脂は、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る。また、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。

[0129] 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つ以上が好ましく、より好ましくは3～5つ、特に好ましくは、4つである。

[0130] 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。

[0131] 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。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、ポリカーボネート樹脂の分解や着色を助長する可能性がある。

- [0132] 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、好ましくは $130^{\circ}\text{C}\sim 270^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $150^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $180^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$ で、好ましくは $110\text{kPa}\sim 1\text{kPa}$ 、より好ましくは $70\text{kPa}\sim 5\text{kPa}$ 、更に好ましくは $30\text{kPa}\sim 10\text{kPa}$ （絶対圧力）の圧力下、好ましくは0.1時間～10時間、より好ましくは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。
- [0133] 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）を好ましくは 200Pa 以下にして、内温の最高温度を好ましくは $200^{\circ}\text{C}\sim 270^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $220^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ にして、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。
- [0134] 特にポリカーボネート樹脂の着色や熱劣化を抑制し、色相の良好なポリカーボネート樹脂を得るには、全反応段階における内温の最高温度が 260°C 未満、特に $220^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 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。
- [0135] 所定の分子量のポリカーボネート樹脂を得るために、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。
- [0136] 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。
- [0137] 本発明のポリカーボネート樹脂は、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。

[0138] 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、又は、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。

[0139] その際、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。

[0140] 押出機中の熔融混練温度は、ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度や分子量に依存するが、通常150℃～300℃であることが好ましく、より好ましくは200℃～270℃、更に好ましくは230℃～260℃である。熔融混練温度を150℃以上とすることにより、ポリカーボネート樹脂の熔融粘度を抑え、押出機への負荷が小さくなり、生産性が向上する。300℃以下とすることにより、ポリカーボネートの熱劣化を抑え、分子量の低下による機械的強度の低下や着色、ガスの発生を防ぐ。

[0141] 一般式(5)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、本発明のポリカーボネート樹脂を製造する場合は、フェノール、置換フェノールが副生し、ポリカーボネート樹脂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型時の臭気や高温暴露時の着色の原因となる場合がある。

[0142] ポリカーボネート樹脂中には、通常のバッチ反応後は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、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、好ましくは700重量ppm以下、更に好ましくは500重量ppm

以下、特には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、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。

[0143] 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。

[0144] 本発明のポリカーボネート樹脂を製造する際には、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 μ m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 μ m以下、さらには20 μ m以下が好ましい。

[0145] 本発明のポリカーボネート樹脂の押出は、押出後の異物混入を防止するために、好ましくはJIS B9920（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好ましい。

[0146] また、押出されたポリカーボネート樹脂を冷却し、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好ましい。

[0147] 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好ましい。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 μ m～0.45 μ mであることが好ましい。

[0148] このようにして製造された本発明のポリカーボネート樹脂には、成形時等における分子量の低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。

[0149] 前記熱安定剤としては、例えば、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホス

ホン酸およ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-tert-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-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、2, 2-メチレンビス（4, 6-ジ-tert-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-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、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-tert-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-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、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、およびベンゼンホスホン酸ジメチルが好ましく使用される。

[0150] 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よい。

[0151] これらの熱安定剤の配合量は、ポリカーボネート樹脂を100重量部とした場合、0.0001重量部～1重量部が好ましく、0.0005重量部～

0.5重量部がより好ましく、0.001重量部～0.2重量部が更に好ましい。

[0152] また、本発明のポリカーボネート樹脂には、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。

[0153] 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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド）、3,5-ジ-tert-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-tert-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-〔β-（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。

[0154] 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重量部～0.5重量部が好ましい。

[0155] ポリカーボネート樹脂と上記添加剤は、タンブラー、スーパーミキサー、フローターなどで混合して、同時に、または任意の順序で、単軸・特殊単軸

・二軸などの押出機、V型ブレンダー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー、混練ロール等などで熔融混練して製造することができる。

[0156] 押出機の熔融混練温度は、ポリカーボネート樹脂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℃である。熔融混練温度が150℃より低いと、ポリカーボネート樹脂の熔融粘度が高く、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。

[0157] また、上記の熱安定剤や酸化防止剤は本発明のポリカーボネート樹脂を熔融重合法で製造する際に、モノマーの保存安定性を向上させるために、モノマーに添加したり、重合時の着色を防止する目的で、重合時に添加したりすることができる。

[0158] (フィルム製造方法：熔融押出法)

本発明に係るフィルムの製造法としては熔融押出法が生産性の点から好ましい。熔融押出法においては、Tダイを用いて樹脂を押し出し、冷却ロールに送る方法が好ましく用いられる。この時の熔融温度はポリカーボネートの分子量、 T_g 、熔融流動特性などから決められるが、180℃～320℃の範囲であることが好ましく、200℃～300℃の範囲がより好ましい。該温度が高すぎると熱劣化による着色や異物やシルバーの発生による外観不良、Tダイからのダイラインなどの問題が起きやすくなる。該温度が低すぎると粘度が高くなり、ポリマーの配向、応力歪みが残りやすい。

[0159] 製膜されたフィルムの位相差値は、20nm以下が好ましく、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のばらつきが大きくなるので好ましくない。

[0160] (フィルム製膜方法：溶液キャスト法)

フィルムの製造法としては溶液キャスト法を用いることもできる。溶媒としては、例えば、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2

ーテトラクロロエタン、ジオキソラン、ジオキサンなどが好適に用いられる。溶液キャスト法で得られるフィルム中の残留溶媒量は2重量%以下であることが好ましく、より好ましくは1重量%以下である。2重量%以上と残留溶媒量が多いとフィルムのガラス転移温度の低下が著しくなり耐熱性の点で好ましくない。

[0161] (フィルム厚み)

本発明のフィルムの厚みとしては、 $30\mu\text{m}$ ～ $400\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $40\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ の範囲である。かかるフィルムをさらに延伸して位相差フィルムとする場合には、該位相差フィルムの所望の位相差値、厚みを勘案して上記範囲内で適宜決めればよい。

[0162] (延伸方法)

かくして得られたフィルムは延伸配向されることにより、位相差フィルムとすることができる。延伸方法としては縦一軸延伸、テンター等を用いる横一軸延伸、あるいはそれらを組み合わせた同時二軸延伸、逐次二軸延伸など公知の方法を用いることができる。バッチ式で行ってもよいが、連続で行うことが生産性において好ましい。さらにバッチ式に比べて、連続の方がフィルム面内の位相差のばらつきが少ない位相差フィルムが得られる。

[0163] 延伸温度はポリカーボネートのガラス転移温度に対して、好ましくは $(T_g - 20^\circ\text{C}) \sim (T_g + 30^\circ\text{C})$ の範囲であり、より好ましくは $(T_g - 10^\circ\text{C}) \sim (T_g + 20^\circ\text{C})$ の範囲内である。延伸倍率は目的とする位相差値により決められるが、縦、横それぞれ、好ましくは1.05倍～4倍、より好ましくは1.1倍～3倍である。

[0164] 本発明におけるポリカーボネート樹脂を成形してなるフィルムは複屈折が0.001以上であることが好ましく、更には0.0014以上であることが好ましい。複屈折が過度に小さいと位相差フィルムとした場合、同じ位相差を発現させるためには、フィルム厚みを厚くしなければならず、薄型の機器には適合できない可能性がある。

[0165] 尚、上記複屈折は本発明のポリカーボネート樹脂のガラス転移温度+15

°Cの延伸温度で固定一軸延伸したフィルムを測定した値である。

- [0166] 本発明におけるフィルムは、波長450nmで測定した位相差（ $R_e 450$ ）の波長550nmで測定した位相差（ $R_e 550$ ）に対する比率（ $R_e 450 / R_e 550$ ）が、0.50以上、0.93以下であることがより好ましく、0.70以上、0.90以下であることがより好ましく、0.85以上、0.90以下であることが更に好ましい。前記比が過度に小さいと位相差フィルムとした場合、偏光板と張り合わせると、画像品質の低下が生じる場合がある。
- [0167] 本発明における透明フィルムは、光弾性係数が $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $35 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下であることが更に好ましく、特に $30 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下であることが好ましい。光弾性係数が過度に大きいと、位相差フィルムとした場合、偏光板と張り合わせると、画面の周囲が白くぼやけるような画像品質の低下が起きる可能性がある。
- [0168] 本発明のフィルムは、各種液晶表示装置用の位相差板として用いることができる。
- [0169] 本発明のフィルムをSTN液晶表示装置の色補償用に用いる場合には、その位相差値は、一般的には、400nmから2000nm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1/2波長板として用いる場合は、その位相差値は、200nmから400nmの範囲で選択される。本発明のフィルムを1/4波長板として用いる場合は、その位相差値は、90nmから200nm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、100nmから180nmまでである。
- [0170] 前記位相差板として用いる場合は、本発明のフィルムを単独で用いることもできるし、2枚以上を組み合わせて用いることもでき、他のフィルム等と組み合わせて用いることもできる。
- [0171] 本発明のフィルムは、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

- 。
- [0172] 本発明のフィルムを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。
- [0173] また、本発明のフィルムを、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。さらに、本発明の位相差フィルムを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。
- [0174] 本発明のポリカーボネート樹脂は複屈折が小さく、耐熱性および成形性にも優れ、さらに色相や透明性を兼ね備えているため、その他の光学フィルムや光ディスク、光学プリズム、ピックアップレンズ等に用いることもできる。
- 。

実施例

- [0175] 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。
- [0176] 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。
- 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 (大阪ガスケミカル株式会社製)
- ISB：イソソルビド (ロケットフルーレ社製、商品名：POLYSORB PS)
- CHDM：1,4-シクロヘキサジメタノール (新日本理化株式会社製)
- TCDDM：トリシクロデカンジメタノール (オクセア製)
- DEG：ジエチレングリコール (三菱化学株式会社製)
- PEG#1000：ポリエチレングリコール数平均分子量1000 (三洋化成株式会社製)
- DPC：ジフェニルカーボネート (三菱化学株式会社製)
- [0177] 以下において、ポリカーボネート樹脂の物性の測定方法、ポリカーボネー

ト樹脂の特性の評価、およびポリカーボネート樹脂の製造条件の確認方法は、以下の方法により行った。

1) ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度

ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は示差走査熱量計（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製DSC6220）を用いて測定した。ポリカーボネート樹脂サンプル約10mgを同社製アルミパンに入れて密封し、50mL/分の窒素気流下、昇温速度20°C/分で室温から250°Cまで昇温した。3分間温度を保持した後、30°Cまで20°C/分の速度で冷却した。30°Cで3分保持し、再び200°Cまで20°C/分の速度で昇温した。2回目の昇温で得られたDSCデータより、補外ガラス転移開始温度を採用した。

[0178] 2) 還元粘度

ポリカーボネート樹脂を溶媒として塩化メチレンを用い溶解し、0.6g/dLの濃度のポリカーボネート溶液を調製した。ウベローデ型粘度管（森友理化工業社製）を用いて、温度20.0°C±0.1°Cで測定を行い、溶媒の通過時間 t_0 と溶液の通過時間 t から次式より相対粘度 η_{rel} を求め、

$$\eta_{rel} = t / t_0$$

相対粘度から次式より比粘度 η_{sp} を求めた。

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

比粘度を濃度 c （g/dL）で割って、還元粘度 η_{sp}/c を求めた。

[0179] 3) 式（2）で表される成分の含有量

ポリカーボネート樹脂試料約0.5gを精秤して三角フラスコに入れ、塩化メチレン5mLを加え、攪拌して溶解した後、メタノール45mLと25%水酸化ナトリウム5mLを加えた。溶液を80°Cに加熱して、還流下、30分間反応させた。反応後、6N塩酸7mLとTHF10mLを加えて、100mLメスフラスコに溶液を全量移し、純水でメスアップした。調製した溶液を0.2 μ mディスクフィルターで濾過して、液体クロマトグラフィーの測定を行った。式（1）で表されるジヒドロキシ化合物、および式（2）で表される成分を定量し、式（1）で表されるジヒドロキシ化合物に対する

式(2)で表される成分の含有量を計算した。本実施例ではBHEPFを用いて検量線を作成し、絶対検量線法によって定量した。なお、式(2)で表される成分もBHEPFを用いた検量線によって定量したため、該成分の含有量は式(2)で表される化合物群の含有量の絶対値ではなく、BHEPFに換算した数値である。LCチャートを図1に示す。

[0180] 用いた装置や条件は、次のとおりである。

・装置：(株)島津製作所製

システムコントローラ：CBM-20A

ポンプ：LC-10AD

カラムオーブン：CTO-10ASvp

検出器：SPD-M20A

分析カラム：Cadenza CD-18 Φ 4.6mm \times 250mm

オーブン温度：60 $^{\circ}$ C

・検出波長：300nm

・溶離液：A液：0.1%リン酸水溶液、B液：アセトニトリル、A/B=40/60(v/v%)からA/B=0/100(v/v%)まで10分間でグラジエント

・流量：1mL/min

・試料注入量：1 μ L(式(1)で表されるジヒドロキシ化合物の定量の場合)

10 μ L(式(2)で表される成分の定量の場合)

[0181] 4) ポリカーボネート樹脂中の各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位比の測定

ポリカーボネート樹脂中の各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位比は、ポリカーボネート樹脂30mgを秤取し、重クロロホルム約0.7mLに溶解し、溶液とし、これを内径5mmのNMR用チューブに入れ、日本電子社製JNM-AL400(共鳴周波数400MHz)を用いて常温で ^1H NMRスペクトルを測定した。各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に基

づくシグナル強度比より各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位比を求めた。

[0182] 用いた装置や条件は、次のとおりである。

- ・装置：日本電子社製 JNM-A L 4 0 0（共鳴周波数 4 0 0 M H z）
- ・測定温度：常温
- ・緩和時間：6 秒
- ・積算回数：1 2 8 回

[0183] 5) ポリカーボネート樹脂中の金属含有量の測定

パーキンエルマー社製マイクロウェーブ分解容器にポリカーボネート樹脂ペレット約 0. 5 g を精秤し、9 7 % 硫酸 2 m L を加え、密閉状態にして 2 3 0 ° C で 1 0 分間マイクロウェーブ加熱した。室温まで冷却後、6 8 % 硝酸 1. 5 m L を加えて、密閉状態にして 1 5 0 ° C で 1 0 分間マイクロウェーブ加熱した後、再度室温まで冷却を行い、6 8 % 硝酸 2. 5 m L を加え、再び密閉状態にして 2 3 0 ° C で 1 0 分間マイクロウェーブ加熱し、内容物を完全に分解させた。室温まで冷却後、上記で得られた液を純水で希釈し、サーモクエスト社製 I C P - M S で定量した。

[0184] 6) ポリカーボネート樹脂中のフェノール含有量、D P C 含有量の測定

試料約 0. 5 g を精秤し、塩化メチレン 5 m L に溶解した後、総量が 2 5 m L になるようにアセトンを添加した。溶液を 0. 2 μ m ディスクフィルターでろ過して、液体クロマトグラフィーにてフェノールと D P C の定量を行った後、含有量を算出した。

[0185] 用いた装置や条件は、次のとおりである。

- ・装置：（株）島津製作所製
 - システムコントローラ：C B M - 2 0 A
 - ポンプ：L C - 1 0 A D
 - カラムオーブン：C T O - 1 0 A S v p
 - 検出器：S P D - M 2 0 A
 - 分析カラム：C a d e n z a C D - 1 8 Φ 4. 6 m m × 2 5 0 m m

オープン温度：40℃

・検出波長：260nm

・溶離液：A液：0.1%リン酸水溶液、B液：アセトニトリル

A/B=40/60 (vol%) から A/B=0/100 (vol%) まで
10分間でグラジエント

・流量：1mL/min

・試料注入量：10μL

・定量法：絶対検量線法

[0186] 7) ポリカーボネート樹脂の初期色相の評価方法

ポリカーボネート樹脂の色相は、ASTM D1925に準拠して、ペレットの反射光におけるイエローインデックス (YI) 値を測定して評価した。装置はコニカミノルタ社製分光測色計CM-5を用い、測定条件は測定径30mm、SCEを選択した。シャーレ測定用校正ガラスCM-A212を測定部にはめ込み、その上からゼロ校正ボックスCM-A124をかぶせてゼロ校正を行い、続いて内蔵の白色校正板を用いて白色校正を行った。

[0187] 白色校正板CM-A210を用いて測定を行い、L*が99.40±0.05、a*が0.03±0.01、b*が-0.43±0.01、YIが0.58±0.01となることを確認した。

[0188] ペレットの測定は、内径30mm、高さ50mmの円柱ガラス容器にペレットを30mm以上の深さまで入れて測定を行った。ガラス容器からペレットを取り出してから再度測定を行う操作を2回繰り返し、計3回の測定値の平均値を用いた。YI値が小さい程、黄色味がなく品質が優れることを示す。

[0189] 8) 熱老化試験による色相の評価方法

内部を空気雰囲気とした120℃のオープンに樹脂ペレットを入れ、200時間後に取り出し、前記(7)と同じ方法でYI値を測定した。熱老化試験後のYI値と前記(7)のYI値との差をΔYI値として表す。ΔYI値が小さいほど熱安定性が優れることを示す。

[0190] 9) ポリカーボネート樹脂中の硫黄元素量の測定

ポリカーボネート樹脂試料を白金製ボートに採取し、石英管管状炉（三菱化学株式会社製AQF-100型）で加熱し、燃焼ガス中の硫黄分を0.03%の過酸化水素水溶液で吸収した。吸収液中の SO_4^{2-} をイオンクロマトグラフ（Dionex社製ICS-1000型）で測定した。

[0191] 10) ポリカーボネート樹脂の熔融粘度の測定

80°Cで5時間、真空乾燥をしたポリカーボネート樹脂試料を用いて、キャピラリーレオメーター（東洋精機（株）製）で測定を行った。反応温度と同じ温度に加熱して、剪断速度9.12~1824 sec^{-1} 間で熔融粘度を測定し、91.2 sec^{-1} における熔融粘度の値を用いた。ダイス径 ϕ 1mm×10mmLのオリフィスを使用した。

[0192] 11) 重合反応装置内の酸素濃度の測定

酸素計（AMI社製：1000RS）を使用し、測定した。

[0193] 12) 重合反応時のジヒドロキシ留出率の測定

重合反応の留出液3mLを精秤し、アセトニトリルを加えて10mLとした。ガスクロマトグラフィーの測定を行い、留出液中に含有されているジヒドロキシ化合物の含有率を求めた。留出液全量の重量からジヒドロキシ化合物の留出量を計算し、重合反応に用いたジヒドロキシ化合物の仕込み量との比から留出率を求めた。

[0194] 用いた装置と測定条件は、次のとおりである。

- ・装置：アジレント・テクノロジー社製 6850
- ・カラム：アジレント・テクノロジー社製 DB-1（内径250 μm 、長さ30m、膜圧0.25 μm ）
- ・オープン温度：50°C 3分保持 → 昇温10°C/min → 250°C → 昇温50°C/min → 300°C 6分保持
- ・検出器：水素炎イオン化検出器
- ・注入口温度：250°C
- ・検出器温度：320°C

- ・キャリアガス：ヘリウム
- ・試料注入量：1 μ L
- ・定量法：絶対検量線法

[0195] 1 1) ポリカーボネート樹脂の光弾性係数の測定

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光弾性係数を測定した。（詳細は、日本レオロジー学会誌 Vol. 19, p. 93~97 (1991) を参照。）

[0196] 80°C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 gを、幅8 cm、長さ8 cm、厚さ0.5 mmのスペーサーを用いて、熱プレスにて熱プレス温度250°Cで、予熱1分、圧力20 MPa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20 MPaで3分間加圧冷却しフィルムを作製した。フィルムから幅5 mm、長さ20 mmの試料を切り出し、上記振動型粘弾性測定装置に固定し、25°Cの室温で貯蔵弾性率E'を周波数96 Hzにて測定した。

[0197] 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 又は 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。

$$C = O' / E'$$

[0198] 1 2) 熱プレスフィルムの位相差および位相差の波長分散性

前述の熱プレスで得られたフィルムから幅6 cm、長さ6 cmの試料を切り出した。この試料を、バッチ式二軸延伸装置（東洋精機社製）で、延伸温度をポリカーボネート樹脂のガラス転移温度+15°C、延伸速度を720 mm/分（ひずみ速度1200%/min）で、延伸倍率2.0倍の一軸

延伸を行った。このとき延伸方向に対して垂直方向は、保持した状態（延伸倍率1.0）で延伸を行った。

[0199] 延伸された試料より幅4 cm、長さ4 cmに切り出し、位相差測定装置（王子計測機器社製KOBRA-WPR）を用いて測定波長450、500、550、590、630 nmで位相差を測定し、波長分散性を測定した。波長分散性は、450 nmと550 nmで測定した位相差 Re_{450} と Re_{550} の比（ Re_{450}/Re_{550} ）を計算した。位相差比が1より大きいと波長分散は正であり、1未満では負となる。それぞれの位相差の比が、1未満で小さい程、負の波長分散性が強いことを示している。

[0200] 13) 溶融押出フィルムの製膜

80°Cで5時間、真空乾燥をしたポリカーボネート樹脂を、単軸押出機（いすゞ化工機社製、スクリー径25 mm、シリンダー設定温度：220°C）、Tダイ（幅200 mm、設定温度：220°C）、チルロール（設定温度：120~130°C）及び巻取機を備えたフィルム製膜装置を用いて、厚み100 μ mのフィルムを作製した。

[0201] 14) 溶融押出フィルムの位相差及び位相差の波長分散性の測定

前述した方法で製膜した溶融押出フィルムから幅6 cm、長さ6 cmの試料を切り出した。この試料をバッチ式二軸延伸装置（東洋精機社製）で、延伸温度をポリカーボネート樹脂のガラス転移温度+15°Cに設定し、延伸速度720 mm/分（ひずみ速度1200%/分）、2.0倍の一軸延伸を行い、透明フィルムを得た。このとき延伸方向に対して垂直方向は、保持した状態（延伸倍率1.0）で延伸を行った。

[0202] 延伸された試料より幅4 cm、長さ4 cmに切り出し、位相差測定装置（王子計測機器社製KOBRA-WPR）を用いて測定波長450、500、550、590、630 nmで位相差を測定し、波長分散性を測定した。波長分散性は450 nmと550 nmで測定した位相差 Re_{450} と Re_{550} の比（ Re_{450}/Re_{550} ）を計算した。位相差比が1より大きいと波長分散は正であり、1未満では負となる。それぞれの位相差の比が1未満

で小さい程、負の波長分散性が強いことを示している。

[0203] 15) 溶融押出フィルムの複屈折 (Δn) の測定

上記のフィルムを切り出したサンプルを前記位相差測定装置により波長590nmの位相差 ($R e 590$) を測定した。前記位相差を前記フィルムの厚み (t) で除し、下記式に従い、複屈折を求めた。

$$\text{複屈折 } (\Delta n) = R e 590 / t$$

[0204] [実施例 1-1]

攪拌翼および100°Cに制御された還流冷却器を具備した重合反応装置(1)に、BHEPFとISB、PEG#1000、DPC、および酢酸マグネシウム4水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/PEG#1000/DPC/酢酸マグネシウム4水和物=0.445/0.552/0.003/1.015/1.20×10⁻⁵となるように仕込んだ。BHEPFは全硫黄元素量として4.1ppm含有するものを使用した。DPCは蒸留精製して塩化物イオン濃度を10ppb以下にしたものを使用した。

[0205] 重合反応装置(1)内を十分に窒素置換した後(酸素濃度0.0005~0.001vol%)、熱媒で加温を行い、内温が100°Cになった時点で攪拌を開始した。昇温開始40分後に内温を220°Cに到達させ、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、220°Cに到達してから90分で13.3kPa(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30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を100°C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装置(1)に戻し、凝縮しないフェノール蒸気は45°Cの凝縮器に導いて回収した。

[0206] 重合反応装置(1)を一旦大気圧にまで復圧させた後、重合反応装置(1)内のオリゴマー化された内容物を攪拌翼および100°Cに制御された還流冷却器を具備した別の重合反応装置(2)に移した。次いで、重合反応装置(2)内の昇温および減圧を開始して、50分で内温240°C、圧力200Paにした。その後、20分かけて圧力200Pa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抽出し、回転式カッターでペレットにした。得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度は0.352 dL/g、ガラス転移温度は145°C、YIは26であり、色調の良好な樹脂が得られた。また、ポリカーボネート樹脂の共重合組成もほぼ仕込みどおりの組成であった。

[0207] 次に前述の方法にしたがってフィルム製膜を行ったところ、外観不良の少ないフィルムが得られた。製膜後のポリカーボネート樹脂の還元粘度は0.345であり、顕著な分子量低下は起こっていなかった。また、 $R_e 450 / R_e 550$ は0.878、 Δn は0.0021、光弾性係数は28であり、すべての光学物性について目的の値が得られた。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表1に示す。

[0208] [実施例1-2]

BHEPFとISB、PEG#1000、DPC、および酢酸マグネシウム4水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/PEG#1000/DPC/酢酸マグネシウム4水和物=0.432/0.556/0.012/1.005/ 1.20×10^{-5} となるように仕込んだ以外は実施例1-1と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表1に示す。

[0209] 還元粘度は0.389 dL/g、ガラス転移温度は131°Cであり、色調の良好な樹脂が得られた。実施例1よりもポリカーボネート樹脂の柔軟性が高くなっており、溶融加工性が優れていた。このようにポリエチレングリコールのようなポリジオールを少量用いることで、光学特性への影響がない範囲でガラス転移温度や溶融粘度を調整することが可能である。

[0210] [実施例1-3]

BHEPFとISB、TCDDM、DPC、および酢酸カルシウム1水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/TCDDM/DPC/酢酸カルシウム1水和物=0.300/0.400/0.300/1.005/ 6.00×10^{-6} となるように仕込んだ以外は実施例1-1と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表1に示す。

[0211] 色調の良好なポリカーボネート樹脂が得られ、溶融加工性も優れていたが、複屈折が若干小さい値となった。

[0212] [実施例 1-4]

BHEPFとISB、DEG、DPC、および酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/DEG/DPC/酢酸カルシウム 1 水和物=0.380/0.435/0.185/1.015/6.00×10⁻⁶となるように仕込んだ以外は実施例 1-1と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表 1 に示す。色調や溶融加工性、および光学特性とも優れたポリカーボネート樹脂が得られた。

[0213] [実施例 1-5]

重合触媒として炭酸セシウムを用いた。BHEPFとISB、PEG#1000、DPC、および炭酸セシウムを、モル比率でBHEPF/ISB/PEG#1000/DPC/酢酸マグネシウム 4 水和物=0.445/0.552/0.003/1.005/1.20×10⁻⁵となるように仕込んだ以外は実施例 1-1と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表 1 に示す。得られたポリカーボネート樹脂のYIが37であり、実施例 1 よりも色調は劣っていた。

[0214] [比較例 1-1]

BHEPFとISB、DPC、および酢酸マグネシウム 4 水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/DPC/酢酸マグネシウム 4 水和物=0.400/0.600/1.015/1.20×10⁻⁵となるように仕込んだ以外は実施例 1-1と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表 1 に示す。還元粘度は0.358 dL/g、ガラス転移温度は151°Cであった。フィルム製膜を行ったところ、フィルムにシルバーが発生し、外観の良好なフィルムが得られなかった。

[0215] [比較例 1-2]

BHEPFとISB、CHDM、DPC、および酢酸カルシウム 1 水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/CHDM/DPC/酢酸カルシウム 1

水和物=0.330/0.335/0.335/1.005/6.00×10⁻⁶となるように仕込んだ以外は実施例1-1と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表1に示す。Re450/Re550が0.953であり、波長分散性が不足していた。また、光弾性係数も30×10⁻¹²Pa⁻¹であり、若干高い値となった。

[0216] 重合反応時の留出液中のジヒドロキシ化合物の留出量を測定すると、3.5wt%であり、実施例1-1よりもジヒドロキシ化合物の留出量が増加していた。ポリカーボネート樹脂の共重合組成の分析値も原料投入量とずれており、ポリカーボネート樹脂の組成を制御することは難しかった。

[0217] [まとめ]

表1に示した結果から、適切なジヒドロキシ化合物の組み合わせにより、色調、溶融加工性、および光学特性のバランスに優れたポリカーボネート樹脂が得られることがわかる。

[0218]

[表1]

表1 ポリカーボネート樹脂の物性と評価結果

	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	実施例1-5	比較例1-1	実施例1-2
	44.5	43.2	30.1	38.1	44.5	40.0	33.0
BHEPF	mol%						
ISB	55.2	55.6	40.0	43.6	55.2	60.0	33.8
PEG#1000	0.3	1.2	-	-	0.3	-	-
CHDM	-	-	-	-	-	-	33.2
TCDDM	-	-	29.9	-	-	-	-
DEG	-	-	-	18.3	-	-	-
樹脂組成							
フルオリ系ジトポキ化合物の含有量	63.7	61.1	47.6	60.0	63.6	60.3	53.7
wt%							
全ジトポキ化合物1 molに対する第2族金属およびリチウムの含有量	12.5	12.3	6.3	6.5	< 0.5	12.4	6.4
μ mol							
全ジトポキ化合物1 molに対するトリウム、カリウム、セシウムの含有量	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	12.4	< 0.5	< 0.5
μ mol							
全ジトポキ化合物の重合反応時の留出率	0.3	0.2	1.3	2.8	0.3	0.2	3.5
wt%							
樹脂物性							
ガラス転移温度	145	131	130	128	145	151	126
$^{\circ}$ C							
還元粘度 (A)	0.352	0.389	0.381	0.380	0.349	0.358	0.445
dL/g							
熔融粘度	2900	3000	2200	2300	2700	3300	2200
Pa \cdot s							
YI	26	25	20	23	37	30	12
-							
光学特性							
Re450/Re550	0.878	0.887	0.915	0.887	0.876	0.910	0.953
Δn	0.0021	0.0025	0.0016	0.0030	0.0021	0.0023	0.0047
$\times 10^{-12}$ Pa $^{-1}$							
光弾性係数	28	28	25	28	29	26	30
製膜後の還元粘度 (B)	0.345	0.378	0.375	0.367	0.346	0.346	0.433
dL/g							
B/A	0.980	0.972	0.984	0.966	0.991	0.966	0.973
-							
フィルム外觀	良好	良好	良好	良好	良好	シハ $^{\circ}$ -発生	良好
総合評価	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好

[0219] [実施例 2-1]

攪拌翼および100°Cに制御された還流冷却器を具備した重合反応装置（1）に、BHEPFとISB、DEG、DPC、および酢酸リチウムを、モル比率でBHEPF/ISB/DEG/DPC/酢酸リチウム=0.380/0.435/0.185/1.00/6.00×10⁻⁶となるように仕込んだ。BHEPFは全硫黄元素量として4.1ppm含有するものを使用した。

[0220] DPCは蒸留精製して塩化物イオン濃度を10ppb以下にしたものを使用した。重合反応装置（1）内を十分に窒素置換した後（酸素濃度0.0005~0.001vol%）、熱媒で加温を行い、内温が100°Cになった時点で攪拌を開始した。昇温開始40分後に内温を220°Cに到達させ、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、220°Cに到達してから90分で13.3kPa（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30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を100°C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装置（1）に戻し、凝縮しないフェノール蒸気は45°Cの凝縮器に導いて回収した。

[0221] 重合反応装置（1）を一旦大気圧にまで復圧させた後、重合反応装置（1）内のオリゴマー化された内容物を攪拌翼および100°Cに制御された還流冷却器を具備した別の重合反応装置（2）に移した。次いで、重合反応装置（2）内の昇温および減圧を開始して、50分で内温240°C、圧力200Paにした。その後、20分かけて圧力200Pa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。還元粘度は0.368dL/g、ガラス転移温度は148°Cの樹脂が得られた。

[0222] 前述の方法にしたがって得られたポリカーボネート樹脂の分析を行ったところ、フルオレン系化合物に対する前記式（2）で表される化合物群の合計含有量は162ppm、a/bは9.9であった。初期のYIは25.8、熱

老化試験後の $\Delta Y I$ は4.5であり、優れた色調と耐熱性を有していた。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表2に示す。

[0223] [実施例2-2]

BHEPFとISB、DEG、DPC、および酢酸マグネシウム4水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/DEG/DPC/酢酸マグネシウム4水和物=0.380/0.435/0.185/1.00/6.00 $\times 10^{-6}$ となるように仕込んだ。他は実施例2-1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表2に示す。フルオレン系化合物に対する前記式(2)で表される化合物群の合計含有量は155 ppm、a/bは9.6であり、実施例2-1と同様に優れた品質のポリカーボネート樹脂が得られた。

[0224] [実施例2-3]

BHEPFとISB、DEG、DPC、および酢酸カルシウム1水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/DEG/DPC/酢酸カルシウム1水和物=0.380/0.435/0.185/1.00/6.00 $\times 10^{-6}$ となるように仕込んだ。他は実施例2-1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表2に示す。フルオレン系化合物に対する前記式(2)で表される化合物群の合計含有量は146 ppm、a/bは9.0であり、実施例2-1と同様に優れた品質のポリカーボネート樹脂が得られた。

[0225] [実施例2-4]

BHEPFとISB、DEG、DPC、および酢酸バリウムを、モル比率でBHEPF/ISB/DEG/DPC/酢酸バリウム=0.380/0.435/0.185/1.00/6.00 $\times 10^{-6}$ となるように仕込んだ。他は実施例2-1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表2に示す。フルオレン系化合物に対する前記式(2)で表される化合物群の合計含有量は172 ppm、a/bは10.7であり、実施例2-1と同様に優れた品質のポリカーボネー

ト樹脂が得られた。

[0226] [実施例 2-5]

BHEPFとISB、PEG#1000、DPC、および酢酸カルシウム 1水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/PEG#1000/DPC/酢酸カルシウム 1水和物=0.445/0.552/0.003/1.00/1.20×10⁻⁵になるように仕込んだ。他は実施例 2-1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表 2 に示す。フルオレン系化合物に対する前記式 (2) で表される化合物群の合計含有量は 322 ppm、a/b は 11.7 であり、優れた品質のポリカーボネート樹脂であった。

[0227] [比較例 2-1]

BHEPFとISB、DPC、および炭酸水素ナトリウムを、モル比率でBHEPF/ISB/DPC/炭酸水素ナトリウム=0.400/0.600/1.00/8.00×10⁻⁶となるように仕込んだ。他は実施例 2-1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表 2 に示す。フルオレン系化合物に対する前記式 (2) で表される化合物群の合計含有量は 612 ppm、a/b は 24.1 であり、樹脂の色調と耐熱性が劣っていた。

[0228] [比較例 2-2]

BHEPFとISB、CHDM、DPC、および炭酸水素ナトリウムを、モル比率でBHEPF/ISB/CHDM/DPC/炭酸水素ナトリウム=0.330/0.335/0.335/1.00/6.00×10⁻⁶になるように仕込んだ。他は実施例 2-1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性と評価結果を表 2 に示す。フルオレン系化合物に対する前記式 (2) で表される化合物群の合計含有量は 490 ppm、a/b は 26.5 であり、樹脂の色調と耐熱性が劣っていた。

[0229] 表 2 の結果から、前記式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物を含むジヒ

ドロキシ化合物からなるポリカーボネート樹脂では、反応条件、使用触媒、金属含有量などを制御することで、前記式（2）で表される化合物群の合計含有量が減少し、色調および耐熱性の良好なポリカーボネート樹脂が得られることが分かる。

[0230] また、本発明のポリカーボネート樹脂から得られるフィルムは良好な波長分散性、および光弾性係数を有しており、1/4波長板として好適に用いることが可能である。

[0231] 本発明のポリカーボネート共重合体は、色相と透明性が良好で、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、拡散シート、偏光フィルムなどの光学用途への使用に適している。さらには位相差が逆波長分散性を示すことから、特に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の用途に好適に用いることができる。

[0232]

[表2]

表2 ポリカーボネート樹脂の物性と評価結果

触媒金属種		実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	比較例2-1	比較例2-2
		Li	Mg	Ca	Ba	Mg	Na	Na
仕込み	BHEPF	38.0	38.0	38.0	38.0	44.5	40.0	33.0
	ISB	43.5	43.5	43.5	43.5	55.2	60.0	33.8
	DEG	18.5	18.5	18.5	18.5	-	-	-
	CHDM	-	-	-	-	-	-	33.2
	PEG#1000	-	-	-	-	0.3	-	-
	BHEPF中の硫黄含有量	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
	全ジブトピキ化合物1 molに対する触媒金属量	6.0	6.0	6.0	6.0	12.0	10.0	6.0
ポリカーボネート樹脂	式(1)で表されるジブトピキ化合物に対する式(2)で表される化合物群の合計含有量(a)	162	155	146	172	322	612	490
	式(1)で表されるジブトピキ化合物1 molに対する第1族金属および第2族金属の合計量(b)	16.3	16.2	16.3	16.1	27.0	25.4	18.5
	a/b	9.9	9.6	9.0	10.7	11.9	24.1	26.5
	式(1)で表されるジブトピキ化合物1 molに対する第2族金属および第1族金属の含有量	16.0	16.1	16.1	16.2	27.0	25.2	< 0.5
	式(1)で表されるジブトピキ化合物1 molに対するNa、K、Csの含有量	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.1	< 0.5	18.4
樹脂物性	還元粘度	0.379	0.380	0.383	0.380	0.354	0.358	0.424
	ガラス転移温度	128	127	127	128	145	151	127
	α'レフトYI	25.8	23.5	23.4	26.0	26.5	36.7	32.1
	熱老化試験ΔYI	4.5	4.2	4.4	4.7	4.4	6.5	6.5
	Re450/Re550	0.887	0.886	0.887	0.886	0.878	0.907	0.950
光弾性係数	29	29	28	29	28	28	28	31

[0233] [実施例 3-1]

攪拌翼および100°Cに制御された還流冷却器を具備した重合反応装置（1）に、BHEPFとISB、DEG、DPC、および酢酸リチウムを、モル比率でBHEPF/ISB/DEG/DPC/酢酸リチウム=0.380/0.435/0.185/1.00/6.00×10⁻⁶になるように仕込んだ。BHEPFは全硫黄元素量として4.1ppm含有するものを使用した。DPCは蒸留精製して塩化物イオン濃度を10ppb以下にしたものを使用した。

[0234] 重合反応装置（1）内を十分に窒素置換した後（酸素濃度0.0005～0.001vol%）、熱媒で加温を行い、内温が100°Cになった時点で攪拌を開始した。昇温開始40分後に内温を220°Cに到達させ、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、220°Cに到達してから90分で13.3kPa（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30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を100°C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装置（1）に戻し、凝縮しないフェノール蒸気は45°Cの凝縮器に導いて回収した。

[0235] 重合反応装置（1）を一旦大気圧にまで復圧させた後、重合反応装置（1）内のオリゴマー化された内容物を攪拌翼および100°Cに制御された還流冷却器を具備した別の重合反応装置（2）に移した。次いで、重合反応装置（2）内の昇温および減圧を開始して、50分で内温240°C、圧力200Paにした。その後、20分かけて圧力133Pa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。

[0236] 得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度は0.368dL/g、ガラス転移温度は148°Cであった。また、各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位比を測定したところ、ほぼ仕込みどおりの組成の樹脂が得られていることがわかった。

[0237] 得られたポリカーボネート樹脂を前記の方法にしたがって、金属含有量、フェノール含有量、DPC含有量、ペレットのYI値を測定した。更に、熱老化試験後のYI値の測定から Δ YI値を計算した。得られたポリカーボネート樹脂の物性および評価の結果を表3に示す。

[0238] [実施例3-2]

BHEPFとISB、DEG、DPC、および酢酸マグネシウム4水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/DEG/DPC/酢酸マグネシウム4水和物=0.380/0.435/0.185/1.00/6.00 $\times 10^{-6}$ になるように仕込んだ。他は実施例1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性および評価の結果を表3に示す。

[0239] [実施例3-3]

BHEPFとISB、DEG、DPC、および酢酸カルシウム1水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/DEG/DPC/酢酸カルシウム1水和物=0.380/0.435/0.185/1.00/6.00 $\times 10^{-6}$ になるように仕込んだ。他は実施例1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性および評価の結果を表3に示す。得られたポリカーボネート樹脂は更に前記11)に記載の熱プレス法で熱プレスフィルムとし、各種光学特性を測定した。結果を表5に示す。

[0240] [実施例3-4]

BHEPFとISB、DEG、DPC、および酢酸バリウムを、モル比率でBHEPF/ISB/DEG/DPC/酢酸バリウム=0.380/0.435/0.185/1.00/6.00 $\times 10^{-6}$ になるように仕込んだ。他は実施例1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性および評価の結果を表3に示す。

[0241] [実施例3-5]

BHEPFとISB、DEG、DPC、および酢酸カルシウム1水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/DEG/DPC/酢酸カルシウム1水和

物=0.380/0.435/0.185/1.00/8.00×10⁻⁶になるように仕込んだ。他は実施例1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。重合速度が非常に速かったため、重合反応装置(2)の反応では圧力が133Pa以下に到達する前に所定の攪拌動力に到達してしまった。得られたポリカーボネート樹脂の物性および評価の結果を表3に示す。

[0242] [実施例3-6]

BHEPFとISB、DPC、および酢酸カルシウム1水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/DPC/酢酸カルシウム1水和物=0.400/0.600/1.00/8.00×10⁻⁶になるように仕込んだ。他は実施例1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性および評価の結果を表4に示す。得られたポリカーボネート樹脂は、更に前記11)に記載の熱プレス法で熱プレスフィルムとし、各種光学特性を測定した。結果を表5に示す。

[0243] [実施例3-7]

BHEPFとISB、CHDM、DPC、および酢酸カルシウム1水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/CHDM/DPC/酢酸カルシウム1水和物=0.330/0.335/0.335/1.00/6.00×10⁻⁶になるように仕込んだ。他は実施例1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性および評価の結果を表4に示す。得られたポリカーボネート樹脂は、前記11)に記載の熱プレス法で熱プレスフィルムとし、各種光学特性を測定した。結果を表5に示す。

[0244] [実施例3-8]

BHEPFとISB、PEG#1000、DPC、および酢酸マグネシウム4水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/CHDM/DPC/酢酸マグネシウム4水和物=0.445/0.552/0.003/1.015/1.20×10⁻⁵になるように仕込んだ。他は実施例3-1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性および評価の結果を表4に示す。得られたポリカーボネート樹脂は、前記11)

に記載の熱プレス法で熱プレスフィルムとし、各種光学特性を測定した。結果を表5に示す。

[0245] [実施例3-9]

BHEPFとISB、DEG、DPC、および炭酸水素ナトリウムを、モル比率でBHEPF/ISB/DEG/DPC/炭酸水素ナトリウム=0.380/0.435/0.185/1.00/6.00×10⁻⁶になるように仕込んだ。他は実施例3-1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性および評価の結果を表3に示す。

[0246] [実施例3-10]

BHEPFとISB、DEG、DPC、および炭酸セシウムを、モル比率でBHEPF/ISB/DEG/DPC/炭酸セシウム=0.380/0.435/0.185/1.00/3.00×10⁻⁶になるように仕込んだ。他は実施例3-1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性および評価の結果を表3に示す。

[0247] [実施例3-11]

BHEPFとISB、DPC、および酢酸カルシウム1水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/DPC/炭酸水素ナトリウム=0.400/0.600/1.00/8.00×10⁻⁶になるように仕込んだ。他は実施例3-1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性および評価の結果を表4に示す。

[0248] [実施例3-12]

BHEPFは全硫黄元素量として10.1ppmのものを使用した。触媒量が実施例6と同量では十分に反応が進行しなかったため、BHEPFとISB、DPC、および酢酸カルシウム1水和物を、モル比率でBHEPF/ISB/DPC/酢酸カルシウム1水和物=0.400/0.600/1.00/2.00×10⁻⁵になるように仕込んだ。他は実施例3-6と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物

性および評価の結果を表4に示す。

[0249] [比較例3-5]

BHEPFとDPC、および炭酸水素ナトリウムを、モル比率でBHEPF/DPC/炭酸水素ナトリウム=1.00/1.00/3.00×10⁻⁵になるように仕込んだ。最終重合温度を260℃にした他は実施例3-1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の物性および評価の結果を表4に示す。得られたポリカーボネート樹脂は、前記11)に記載の熱プレス法で熱プレスフィルムとし、各種光学特性を測定した。結果を表5に示す。

[0250] [比較例3-6]

ISBとDPC、および炭酸水素ナトリウムを、モル比率でISB/DPC/炭酸水素ナトリウム=1.00/1.00/1.50×10⁻⁶になるように仕込んだ。他は実施例3-1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂を得た。結果を表4に示す。得られたポリカーボネート樹脂は、前記11)に記載の熱プレス法で熱プレスフィルムとし、各種光学特性を測定した。結果を表5に示す。

[0251] 表3～表5の結果から、式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物からなる共重合ポリカーボネート樹脂では、使用する触媒の種類および量を調整し、かつ特定金属含有量が特定量以下とすることにより、Re450/Re550が過剰に大きくなることが無く、光学フィルムに好適に使用可能で、且つ色調および耐熱性の良好なポリカーボネート樹脂が得られることが分かる。また、表5の結果より、本発明のポリカーボネート樹脂は良好な逆波長分散性等を示しており、1/4波長板として用いることが可能である。

[0252] 本発明のポリカーボネート共重合体は、色相と透明性が良好で、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、拡散シート、偏光フィルムなどの光学用途への使用に適している。さらには位相差が逆波長分散性を示すことから、特に液

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の用途に好適に用いられる。

[0253]

[表3]

表3 ポリカーボネート樹脂の物性と評価結果

触媒金属種		実施例3-1		実施例3-2		実施例3-3		実施例3-4		実施例3-9		実施例3-10		実施例3-5	
		Li	Mg	Ca	Ba	Na	Cs	Ca	Cs	Na	Cs	Ca			
ジヒドロピリ化合物に由来する構造単位比	BHEPF	38.0	38.2	38.0	38.1	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0
	ISB	43.5	43.5	43.5	43.9	43.7	43.5	43.5	43.5	43.7	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5
	DEG	18.5	18.3	18.5	18.0	18.3	18.0	18.5	18.0	18.3	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5
	CHDM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PEG#1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリカーボネート樹脂	ジヒドロピリ化合物1 molあたりの硫黄元素含有量 (A)	21.4	21.5	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4
	1族金属および2族金属の合計 (B)	7.0	6.9	7.1	7.1	7.5	7.3	7.1	7.1	7.5	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
	ジヒドロピリ化合物1 molあたりの金属元素含有量	6.2	6.0	6.3	6.3	0.7	0.8	6.3	6.3	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
樹脂物性	Na、K、Cs	0.8	0.9	0.8	0.8	6.8	6.5	0.8	0.8	6.8	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	E/A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5
	フェノール含有量	683	645	650	579	598	606	650	579	598	606	606	606	606	2093
	DPC含有量	70	47	76	57	73	67	76	57	73	67	67	67	67	218
	還元粘度	0.379	0.380	0.383	0.380	0.377	0.385	0.383	0.380	0.377	0.385	0.385	0.385	0.385	0.391
樹脂物性	ガラス転移温度	128	127	127	128	128	127	127	128	128	127	127	127	128	128
	ハットYI	25.8	23.5	23.4	26.0	31.3	37.4	23.4	26.0	31.3	37.4	37.4	37.4	37.4	23.0
	熱老化試験ΔYI	4.5	4.2	4.4	4.7	7.3	8.5	4.4	4.7	7.3	8.5	8.5	8.5	8.5	5.7

[0254] [表4]

表4 ポリカーボネート樹脂の物性と評価結果

触媒金属種	実施例3-6	実施例3-11	実施例3-12	実施例3-7	実施例3-8	比較例3-5	比較例3-6
	Ca	Na	Ca	Ca	Mg	Na	Na
ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位比	BHEPF	40.0	40.0	33.0	44.5	100.0	-
	ISB	59.8	60.0	33.8	55.2	-	100.0
	DEG	-	-	-	-	-	-
	CHDM	-	-	33.2	-	-	-
	PEC#1000	-	-	-	0.3	-	-
ポリカーボネート樹脂	ジヒドロキシ化合物1 molあたりの硫黄元素含有量 (A)	22.6	22.5	55.4	18.5	56.2	-
	1族金属および2族金属の合計 (B)	9.2	9.7	21.9	7.0	13.1	2.9
	ジヒドロキシ化合物1 molあたりの金属元素含有量	8.2	0.8	20.8	6.2	12.5	0.7
Na、K、Cs	1.0	8.9	1.1	0.8	0.6	30.7	2.2
	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	-
フェノール含有量	655	633	521	580	550	568	1543
	66	69	68	51	35	76	56
還元粘度	0.368	0.358	0.390	0.428	0.352	0.353	0.450
ガラス転移温度	148	148	149	126	145	155	160
ΔYI	24.8	29.3	30.1	20.2	26.4	8.5	15.7
熱老化試験 ΔYI	4.5	6.5	7.8	3.5	4.3	3.2	1.2

[0255] [表5]

ネボ ー ト カ ー 樹 脂	実施例3-3					実施例3-6					実施例3-7					実施例3-8					比較例3-5					比較例3-6									
	ジヒドロキシ化合物に 由来する構造単位比					BHEPF	40.2					33.0					44.5					100.0					-								
						ISB	59.8					33.8					55.2					-					100.0								
						DEG	-					-					-					-					-								
						CHDM	-					33.2					-					-					-								
						PEG#1000	-					-					0.3					-					-								
光 学 物 性	還元粘度					0.383					0.368					0.428					0.352					0.353					0.450				
	ガラス転移温度					127					148					126					145					155					160				
	光弾性係数					29					28					30					28					32					11				
	Re450/Re550					0.90					0.91					0.95					0.88					1.30					1.03				

[0256] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2010年5月27日付で出願された日本特許出願（特願2010-121982）に基づいており、その全体が引用により援用される。

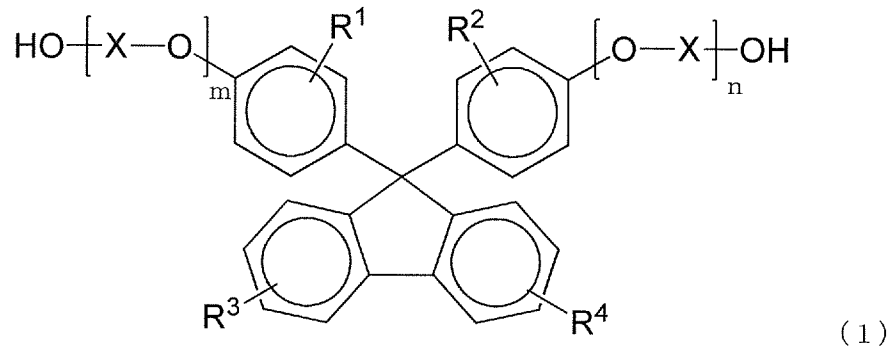
産業上の利用可能性

[0257] 本発明のポリカーボネート樹脂は、光学特性、色相、熱安定性に優れ、電気・電子部品、自動車用部品等の射出成形分野、フィルム、シート分野、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、色素および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適用可能なポリカーボネート樹脂を提供することが可能になる。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス転移温度が 110°C 以上 150°C 以下、濃度 0.6 g/dL の塩化メチレン溶液の 20°C における還元粘度が 0.30 以上 0.46 以下のポリカーボネート樹脂であって、当該樹脂を成形してなるフィルムの波長 450 nm で測定した位相差 ($\text{Re } 450$) と波長 550 nm で測定した位相差 ($\text{Re } 550$) との比 ($\text{Re } 450 / \text{Re } 550$) が、 0.50 以上 0.93 以下である、ポリカーボネート樹脂。
- [請求項2] 前記ポリカーボネート樹脂を成形してなるフィルムの波長 450 nm で測定した位相差 ($\text{Re } 450$) と波長 550 nm で測定した位相差 ($\text{Re } 550$) との比 ($\text{Re } 450 / \text{Re } 550$) が、 0.50 以上 0.90 以下である、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂。
- [請求項3] 測定温度 240°C 、剪断速度 91.2 sec^{-1} における熔融粘度が、 $1500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $3500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である、請求項1または請求項2に記載のポリカーボネート樹脂。
- [請求項4] 光弾性係数が、 $40 \times 10^{-12}\text{ Pa}^{-1}$ 以下である、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。
- [請求項5] 前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度より 15°C 高い温度条件下で、固定端 2.0 倍延伸したときの複屈折が、 0.001 以上である、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。
- [請求項6] 前記ポリカーボネート樹脂が、下記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。

[化1]

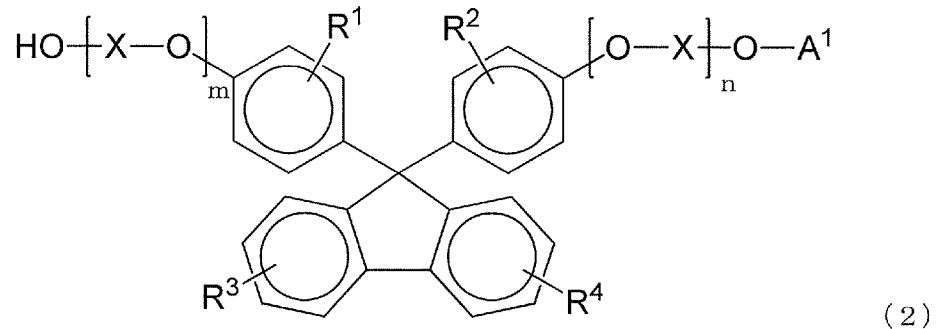


[式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリール基を表し、それぞれのベンゼン環に4つある置換基のそれぞれとして、同一の又は異なる基が配されている。Xは置換若しくは無置換の炭素数2～炭素数10のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキレン基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリーレン基を表す。mおよびnはそれぞれ独立に0～5の整数である。]

[請求項7]

前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂であって、該ジヒドロキシ化合物に対する、下記式(2)で表される化合物群の合計含有量が400ppm以下である、請求項6に記載のポリカーボネート樹脂。

[化2]

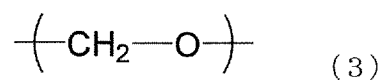


[式(2)において、 $R^1 \sim R^4$ 、 X 、 m 、および n は、式(1)におけるものと同様の群を表し、 A^1 は、炭素数1～炭素数18の置換基を有していてもよい脂肪族基、または炭素数6～炭素数18の置換基を有していてもよい芳香族基を表す。]

[請求項8]

前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物以外に、構造の一部に下記式(4)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む、請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。

[化3]



[式(3)で表される部位が $-\text{CH}_2-\text{OH}$ の一部を構成する部位である場合を除く。]

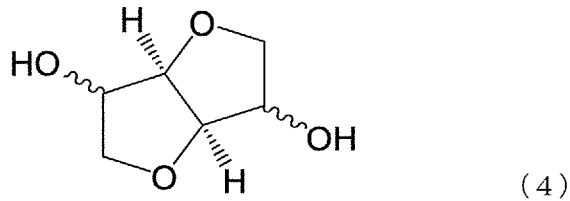
[請求項9]

前記式(3)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物が、環状構造を有し、かつエーテル構造を有する化合物である請求項8に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項10]

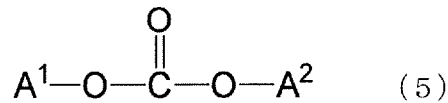
構造の一部に前記式(3)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物が、下記式(4)で表されるジヒドロキシ化合物である、請求項8または請求項9に記載のポリカーボネート樹脂。

[化4]



[請求項11] 前記ポリカーボネート樹脂が、下記式(5)で表される炭酸ジエステルを80重量ppm以下含有する、請求項1から請求項10のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。

[化5]



[式(5)において、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、炭素数1以上炭素数18以下の置換基を有していてもよい脂肪族基、または炭素数6以上炭素数18以下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。]

[請求項12] 前記ポリカーボネート樹脂が、芳香族モノヒドロキシ化合物を700重量ppm以下含有する、請求項1から請求項11のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項13] 前記ポリカーボネート樹脂中の、ナトリウム、カリウムおよびセシウムの合計含有量が、前記ポリカーボネート樹脂を構成するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位1mol当たり、1 μ mol以下である、請求項1から請求項12のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項14] 前記ポリカーボネート樹脂中の、前記ポリカーボネート樹脂を構成するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位1mol当たりの全硫黄元素含有量をA [μ mol]、長周期型周期表における第1族金属元素および第2族金属元素の合計含有量をB [μ mol]とした場合に

、Aに対するBの比率（ B/A ）が2以下である、請求項1から請求項13のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項15] 前記ポリカーボネート樹脂中の、前記式（1）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対する前記式（2）で表される化合物群の合計含有量を a [ppm]、前記ポリカーボネート中の、前記式（1）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位 1mol に対するポリカーボネート中に含まれる長周期型周期表第1族金属および第2族金属の合計量を b [μmol] とした場合に、 b に対する a の比率（ a/b ）が20以下である、請求項1から請求項14のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項16] 前記ポリカーボネート樹脂中の前記式（1）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位 1mol に対して、長周期型周期表第2族金属およびリチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属化合物を $0.5\mu\text{mol}$ 以上 $50\mu\text{mol}$ 以下含有する、請求項1から請求項15のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項17] 前記ポリカーボネート樹脂が、脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物、オキシアルキレングリコールおよび環状アセタール構造を有するジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物に由来する構成単位を、さらに含むことを特徴とする請求項1から請求項16のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。

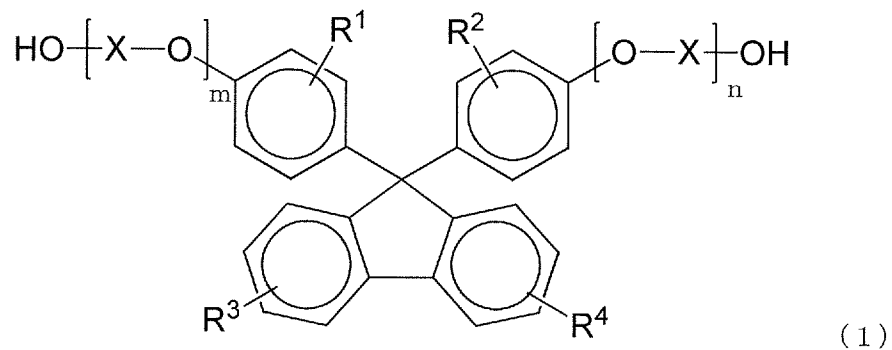
[請求項18] 前記式（1）で表されるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と、前記式（6）で表される炭酸ジエステルとを、熔融重縮合してなる請求項1から請求項17に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項19] 前記ポリカーボネート樹脂を構成するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の、由来となるすべてのジヒドロキシ化合物が、 5kPa における沸点が 200°C 以上のジヒドロキシ化合物である、請求項1から請求項18のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項20] 下記式（1）で表されるジヒドロキシ化合物と、構造の一部に下記

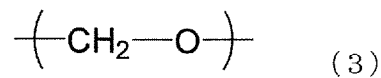
式（４）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物とを含むジヒドロキシ化合物混合体と、下記式（６）で表される炭酸ジエステルとを、触媒の存在下、重縮合することにより得られるポリカーボネート樹脂であって、該触媒が長周期型周期表における２族金属およびリチウムからなる群より選ばれた少なくとも１種の金属を含む化合物であり、該ポリカーボネート樹脂中の長周期型周期表における第１族金属元素および第２族金属元素の合計含有量が、該ポリカーボネート樹脂を構成するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位１ｍｏｌ当たり、 $20\mu\text{mol}$ 以下である、ことを特徴とするポリカーボネート樹脂。

[化6]



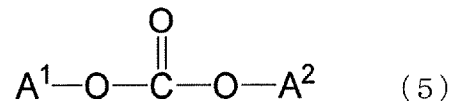
[式（１）において、 $R^1\sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数１～炭素数２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数６～炭素数２０のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数６～炭素数２０のアリール基を表し、それぞれのベンゼン環に４つある置換基のそれぞれとして、同一の又は異なる基が配されている。Xは置換若しくは無置換の炭素数２～炭素数１０のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数６～炭素数２０のシクロアルキレン基、または、置換若しくは無置換の炭素数６～炭素数２０のアリーレン基を表す。mおよびnはそれぞれ独立に０～５の整数である。]

[化7]



[式(3)で表される部位が $-\text{CH}_2-\text{OH}$ の一部を構成する部位である場合を除く。]

[化8]



[式(5)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。]

[請求項21] 請求項1から請求項20のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂を製膜してなる、フィルム。

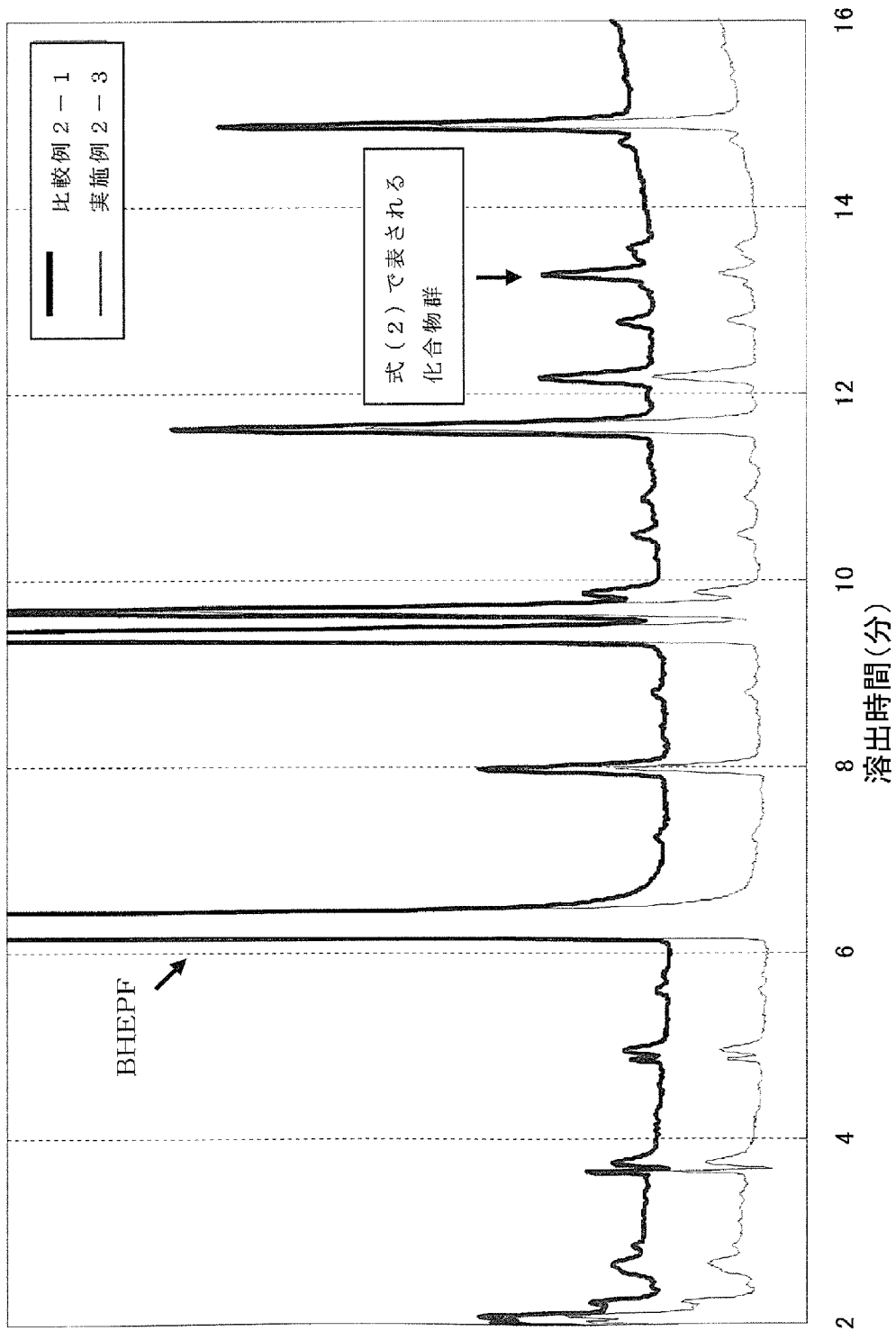
[請求項22] 前記フィルムが、少なくとも一方向に延伸されてなるものである、請求項21に記載のフィルム。

[請求項23] 波長450nmで測定した位相差(Re450)と波長550nmで測定した位相差(Re550)の比(Re450/Re550)が、0.5以上0.93以下である、請求項21または請求項22に記載のフィルム。

[請求項24] 波長450nmで測定した位相差(Re450)と波長550nmで測定した位相差(Re550)の比(Re450/Re550)が、0.5以上0.90以下である、請求項21または請求項22に記載のフィルム。

[請求項25] 光弾性係数が $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下である、請求項21から請求項24のいずれか1項に記載のフィルム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G64/16(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G64/16, G02B1/04, G02B5/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/041190 A1 (Teijin Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), example 2; page 7, line 23 to page 8, line 3 & TW 2006-28511 A	1-25
E, X	JP 2011-111614 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 June 2011 (09.06.2011), claims; paragraphs [0029] to [0037]; examples (Family: none)	1-25

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 June, 2011 (13.06.11)

Date of mailing of the international search report
21 June, 2011 (21.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062261

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

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

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

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

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

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

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

The invention of claim 1 relates to a polycarbonate resin having a specific glass transition temperature and a specific reduced viscosity, which is characterized in that a film obtained by molding the resin has a specific Re 450/Re 550 value.

Meanwhile, the invention of claim 20 relates to a polycarbonate resin obtained by polycondensing a specific dihydroxy compound mixture and a specific diester carbonate in the presence of a catalyst, which is characterized in that the total of the contents of group 1 metal elements and group 2 metal elements of the long form periodic table is not more than a specific value. (continued to extra sheet)

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

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

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062261

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Consequently, the invention of claim 1 and the invention of claim 20 cannot be considered as a single invention or a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G64/16(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G64/16, G02B1/04, G02B5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2006/041190 A1 (帝人株式会社) 2006.04.20, 実施例2、7頁23～8頁3行 & TW 2006-28511 A	1-25
EX	JP 2011-111614 A (三菱化学株式会社) 2011.06.09, 特許請求の範囲、[0029]-[0037]、実施例 (ファミリーなし)	1-25

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

国際調査を完了した日
 13.06.2011

国際調査報告の発送日
 21.06.2011

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J	9 3 4 2
繁田 えい子		
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

請求項1は、特定のガラス転移温度、還元粘度を有するポリカーボネート樹脂であって、当該樹脂を成型して成るフィルムが、特定のRe 450/Re 550の値を有するポリカーボネート樹脂に係る発明である。

これに対して、請求項20は、特定のジヒドロキシ化合物混合体と、特定の炭酸ジエステルとを触媒の存在下、重縮合することにより得られるポリカーボネート樹脂であって、ポリカーボネート樹脂中の長周期型周期表における第1族金属元素および第2族金属元素の合計含有量が特定の値以下であるポリカーボネート樹脂に係るものであり、請求項1に係る発明と、請求項20に係る発明とが、一の発明であるとも、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとも認められない。

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

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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