

(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
2017年5月11日(11.05.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/078071 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 64/04 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/082610
- (22) 国際出願日: 2016年11月2日(02.11.2016)
- (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 2015-216963 2015年11月4日(04.11.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加藤 宣之(KATO Noriyuki); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 近藤 光輝(KONDO Mitsuteru); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 白武 宗憲(SHIRATAKE

Munenori); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 石原 健太郎(ISHIHARA Kentaro); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 廣瀬 晃司(HIROSE Koji); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 池田 慎也(IKEDA Shinya); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).

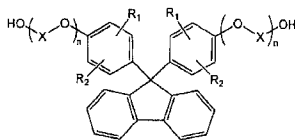
(74) 代理人: 小林 浩, 外(KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号 福岡ビル9階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RESIN COMPOSITION

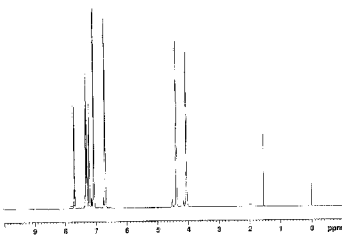
(54) 発明の名称: 樹脂組成物の製造方法



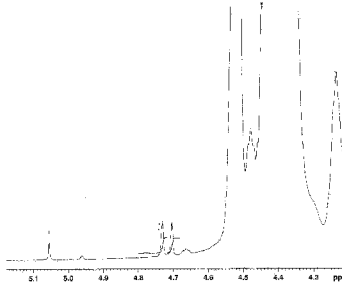
(1)

[図1-1]

(a)



(b)



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for obtaining a resin composition that suppresses pigmentation. According to one embodiment, the provided method for producing a resin composition involves (a) a step for obtaining a resin by polymerizing a resin starting material that contains a compound represented by general formula (1), and (b) a step for obtaining a resin composition by mixing an additive into the resin. Therein, the polymerization temperature T1 during the step (a) is within the range of 230°C<T1<250°C, and the mixing temperature T2 during the step (b) is within the range of 250°C≤T2<280°C.

(57) 要約: 本発明は、着色が抑制された樹脂組成物を得るための方法を提供することを目的とする。一実施形態によると、(a) 下記一般式(1)で表される化合物を含む樹脂原料を重合させて、樹脂を得ることと、(b) 前記樹脂に添加剤を混合して、樹脂組成物を得ることとを含み、前記工程(a)における重合温度T1は、230°C<T1<250°Cの範囲内にあり、前記工程(b)における混合温度T2は、250°C≤T2<280°Cの範囲内にある、樹脂組成物の製造方法が提供される。



LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、特定のフルオレン構造を有する樹脂を含む樹脂組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] カメラ、フィルム一体型カメラ、ビデオカメラ等の各種カメラの光学系に使用される光学素子の材料として、光学ガラスあるいは光学用透明樹脂が使用されている。光学ガラスは、耐熱性、透明性、寸法安定性、耐薬品性等に優れ、様々な屈折率やアッベ数を有する多種類の光学ガラスが存在しているが、材料コストが高い上、成形加工性が悪く、また生産性が低いという問題点を有している。とりわけ、収差補正に使用される非球面レンズに加工するには、極めて高度な技術と高いコストがかかるため実用上大きな障害となっている。

[0003] 上記の光学ガラスに対し、光学用透明樹脂、中でも熱可塑性透明樹脂からなる光学レンズは、射出成形により大量生産が可能で、しかも非球面レンズの製造も容易であるという利点を有しており、現在カメラ用レンズとして使用されている。光学用透明樹脂としては、例えば、ビスフェノールAからなるポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートあるいは非晶性ポリオレフィンなどが例示される。また、特にポリカーボネート樹脂は、光学用途のためのシートまたはフィルムとしても使用されている。ポリカーボネート樹脂からなるシートおよびフィルムは、透明性が高く、耐熱性を有するため、液晶表示装置の前面保護シート、導光シートなどに好適に使用されている。

[0004] しかしながら、ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂は、複屈折が大きいという弱点を有するため用途に制約がある。特に近年の携帯電話用カメラやデジタルカメラ用途においては、画素数の向上による解像度のアップに伴い、結像性能が高く、複屈折が低い樹脂材料が求められている。特

許文献 1 には、ポリエステル樹脂においてフルオレン構造を有するジカルボン酸を原料に使用すると、複屈折の低減に効果があることが記載されている。

[0005] さらに優れた材料を求め、高屈折率、低アッペ数など種々の光学特性に優れた樹脂も開発されている（特許文献 2）。しかしながら、近年、デジタルカメラ、スマートフォン、タブレットなどの電子機器が普及し、様々なモデルが発売される中で、それらのデバイスに搭載されるカメラも高機能化（例えば、高画素化、低 F 値化等）が進んでいる。レンズ、シートまたはフィルムのような部材を精密に成形するためには、光学特性はもとより、着色の少ない樹脂が求められる。また、デバイスの高機能化に伴い、賦形性に優れたシートまたはフィルムも求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特開 2013-64119 号公報

特許文献 2：国際公開第 2014/073496 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記問題に鑑み、着色が抑制された樹脂組成物を得るための方法を提供することを目的とする。

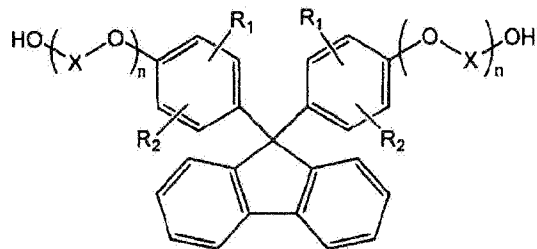
課題を解決するための手段

[0008] 樹脂の着色原因の 1 つとして、ビニル基が関与していることが知られている（例えば、特開 2004-323837 号公報）。また、本発明者らは、樹脂の着色には、樹脂組成物中の脂肪族末端 OH 基（すなわち、化合物の末端に位置するヒドロキシアルキル基）も関与していることを見出した。本発明者らは鋭意研究した結果、特定のフルオレン構造を有するジヒドロキシ化合物を原料として使用し、所定の温度で重合反応および添加剤との混合を行うことにより、樹脂組成物中のビニル基含有量および脂肪族末端 OH 基量を

低減できることを見出し、本発明に至った。本発明は、例えば以下のとおりである。

[0009] [1] (a) 下記一般式(1)で表される化合物を含む樹脂原料を重合させて、樹脂を得ることと、

[化1]



(1)

(式中、

R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシル基、炭素数 5～20 のシクロアルキル基、炭素数 5～20 のシクロアルコキシル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、およびハロゲン原子から選択され；

X は、それぞれ独立に、分岐していてもよい炭素数 2～6 のアルキレン基であり、

n は、それぞれ独立に、1～5 の整数である)

(b) 前記樹脂に添加剤を混合して、樹脂組成物を得ることとを含み、

前記工程 (a) における重合温度 T_1 は、 $230^{\circ}\text{C} < T_1 < 250^{\circ}\text{C}$ の範囲内にあり、

前記工程 (b) における混合温度 T_2 は、 $250^{\circ}\text{C} \leq T_2 < 280^{\circ}\text{C}$ の範囲内にある、

樹脂組成物の製造方法。

[2] 前記重合は、1 Torr 以下の圧力下で行われる [1] に記載の方

法。

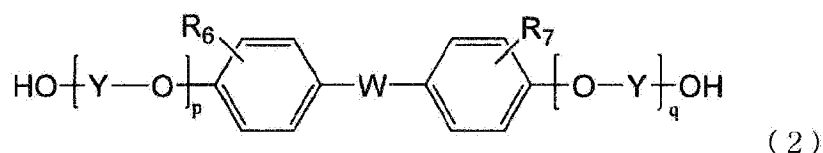
[3] Xはエチレンである、[1]または[2]に記載の方法。

[4] nは1である、[1]～[3]のいずれかに記載の方法。

[5] 前記一般式(1)で表される化合物は、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、および9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレンからなる群より選択される、[1]～[4]のいずれかに記載の方法。

[6] 前記樹脂は、さらに下記一般式(2)で表される化合物に由来する構成単位を含む、[1]～[5]のいずれかに記載の方法：

[化2]



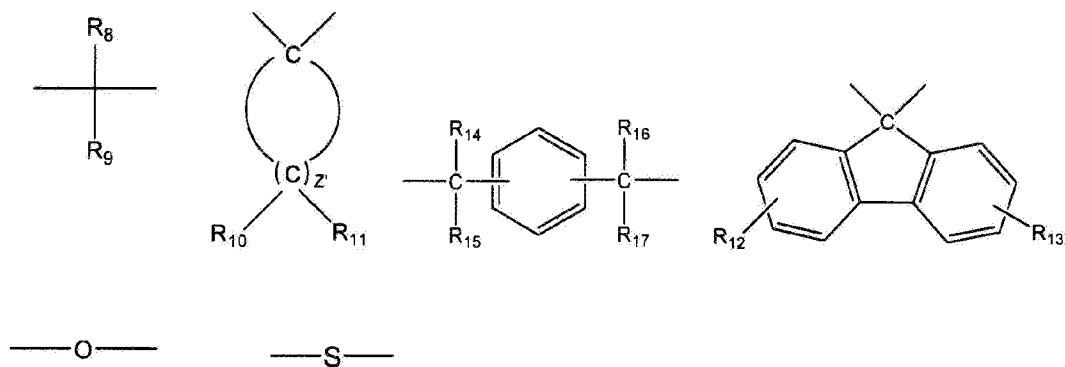
[式中、

R₆およびR₇は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数5～20のシクロアルキル基、炭素数5～20のシクロアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、およびハロゲン原子から選択され；

Yは、それぞれ独立に、分岐していてもよい炭素数2～6のアルキレン基、炭素数6～10のシクロアルキレン基、または炭素数6～10のアリーレン基であり；

Wは、単結合または

[化3]



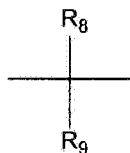
であり（ここで、 R_8 、 R_9 、および $R_{14} \sim R_{17}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基および炭素数6～10のアリール基から選択され； R_{10} および R_{11} は、それぞれ独立に、水素原子および炭素数1～5のアルキル基から選択され； R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基およびフェニル基から選択され； Z' は、3～11の整数である）；

p および q は、それぞれ独立に、0～5の整数である］。

[7] p および q は0であり、

Wは

[化4]



（ここで、 R_8 および R_9 は、[6]で定義したとおりである）である、[6]に記載の方法。

[8] 前記一般式（2）で表される化合物はビスフェノールAである、[6]に記載の方法。

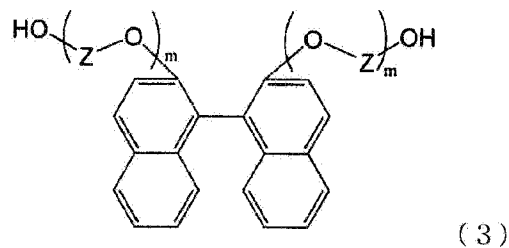
[8 - 1] 前記樹脂組成物の H^1 -NMRスペクトルは、
[数1]

$$\frac{4.75 \sim 4.69 \text{ ppm のピーク積分値}}{7.83 \sim 7.65 \text{ ppm のピーク積分値}} \times 100 \leq 0.5$$

の関係を満たす、[1] ~ [8] のいずれかに記載の方法。

[9] 前記樹脂は、さらに下記一般式 (3) で表される化合物に由来する構成単位を含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載の方法：

[化5]



(式中、

Zは、それぞれ独立に、分岐していてもよい炭素数2~6のアルキレン基であり；

mは、それぞれ独立に、1~5の整数である)。

[1 0] Zはエチレンである、[9] に記載の方法。

[1 1] mは1である、[9] または[1 0] に記載の方法。

[1 2] 前記一般式 (3) で表される化合物は、2, 2' -ビス (2 -ヒドロキシエトキシ) - 1, 1' -ビナフタレンである [9] に記載の方法。

[1 2 - 1] 前記樹脂において、前記一般式 (1) で表される化合物に由来する繰返し単位と、前記一般式 (3) で表される化合物に由来する繰返し単位とのモル比が、20 : 80 ~ 99 : 1である、[9] ~ [1 2] のいずれかに記載の方法。

[12-2] 前記樹脂組成物の ^1H -NMRスペクトルは、
[数2]

$$\frac{4.75 \sim 4.69 \text{ ppm のピーク積分値}}{4.80 \sim 2.80 \text{ ppm のピーク積分値}} \times 100 \leq 1.0$$

または
[数3]

$$\frac{4.59 \sim 4.55 \text{ ppm のピーク積分値}}{4.80 \sim 2.80 \text{ ppm のピーク積分値}} \times 100 \leq 1.0$$

の関係を満たす、[9]～[12-1]のいずれかに記載の方法。

[13] 前記樹脂は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂からなる群より選択される[1]～[12-3]のいずれかに記載の方法。

[14] 前記樹脂はポリカーボネート樹脂である、[13]に記載の方法。

[14-1] 前記樹脂組成物のメルトボリュームレート（MVR）が $30 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ 以上である、[1]～[14]のいずれかに記載の方法。

[14-2] 前記樹脂組成物の黄色度が20未満である、[1]～[14-1]のいずれかに記載の方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、着色が抑制された樹脂組成物を得るための方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1-1]実施例1で製造した樹脂組成物の ^1H -NMRチャート。

[図1-2]実施例1で製造した樹脂組成物の ^1H -NMRチャート。

[図2]実施例2で製造した樹脂組成物の ^1H -NMRチャート。

[図3]実施例3で製造した樹脂組成物の ^1H -NMRチャート。

[図4]実施例4で製造した樹脂組成物の ^1H -NMRチャート。

[図5]比較例1で製造した樹脂組成物の ^1H -NMRチャート。

[図6]比較例2で製造した樹脂組成物の ^1H -NMRチャート。

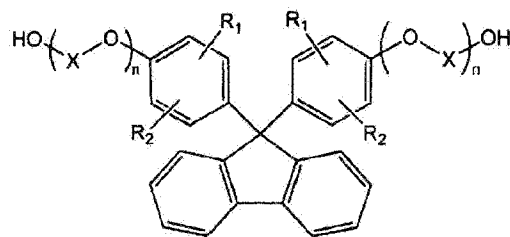
発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

本発明の樹脂組成物の製造方法は、

(a) 下記一般式(1)で表される化合物を含む樹脂原料を重合させて、樹脂(以下、樹脂(A)とも称する)を得ることと、

[化6]



(1)

(式中、

R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数5～20のシクロアルキル基、炭素数5～20のシクロアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、およびハロゲン原子から選択され；

Xは、それぞれ独立に、分岐していてもよい炭素数2～6のアルキレン基であり、

nは、それぞれ独立に、1～5の整数である)

(b) 前記樹脂に添加剤を混合して、樹脂組成物を得ることとを含む。

[0013] さらに、上記方法において、工程（a）における重合温度 T_1 は、 $230^{\circ}\text{C} < T_1 < 250^{\circ}\text{C}$ の範囲内にあり、工程（b）における混合温度 T_2 は、 $250^{\circ}\text{C} \leq T_2 < 280^{\circ}\text{C}$ の範囲内にある。

[0014] このように、特定のフルオレン構造を有する繰返し単位を含む樹脂であって、所定の温度で重合して得られる樹脂を、所定の温度で添加剤と混合することにより、着色の少ない樹脂組成物が得られる。着色の少ない樹脂組成物は、精密な部材や透明性を求められる部材の材料として適している。そのため、本発明の樹脂組成物は、デジタルカメラ、スマートフォン、タブレットなどにおける光学レンズ、液晶表示装置の前面保護シート（フィルム）、導光シート（フィルム）などに使用されるシートおよびフィルムの材料として好適に使用され得る。また、表面にパターンを有するシートおよびフィルムの材料としても好適である。

[0015] 本発明の方法によって得られる樹脂組成物の着色が抑制される理由は定かではないが、以下のように推測される。

通常、重合温度が高い方が、反応性がよく、所望の分子量に到達するまでの反応時間が短いという点で好ましい。一方、本発明で樹脂原料として使用するモノマーは、末端に1級アルコール基を有する構造であり、高温下ではモノマーからの脱水反応が進行し、着色の原因であるビニル基が生成しやすいという問題を有する。また、重合反応後においても、高温下では、末端OH基の脱水反応や、酸素原子とアルキレン鎖部分（ $-\text{O}-\text{X}-$ ）の熱分解反応（例えば、分子内水素移動反応等の開裂反応）が徐々に進行し、ビニル基が生成しやすい。そのため、理論的には、反応温度を比較的低く抑える方が品質のよい樹脂が得られると考えられる。同様の理由により、添加剤との混合（押出・混練）においても、脱水反応や熱分解反応の進行を防ぐために、比較的低い温度で混合することが好ましいと考えられる。しかし、本発明の樹脂は、せん断応力が熱に変換されやすい構造であると考えられ、比較的高い温度であっても、樹脂の流動性を高めて混合することにより、ビニル基の生成、すなわちOH末端からの脱水反応や、ポリマー鎖の熱分解反応が抑制

できたものと推測される。

[0016] さらに、通常、重合時間に比べ混合時間は短い、混合時の方が樹脂へ負荷されるせん断応力が大きい。本発明では、重合温度よりもさらに高い温度で添加剤と混合することにより、樹脂の流動性を高めることができる。その結果、せん断発熱の発生が低下して分子内熱転移反応などが抑制され、芳香環に由来する着色成分の発生を防ぐこともできたと推測される。

[0017] また、このように比較的高い温度で重合および混合が可能であることにより、脂肪族末端OH基を有する化合物の生成も抑えることができる。本発明者らの研究によると、重合温度および添加剤との混合温度が低いほど、脂肪族末端OH基を有する化合物の生成量が増大することがわかった。樹脂組成物中の脂肪族末端OH基量が増大すると、耐加水分解性が悪化し、加水分解反応により生成した生成物により樹脂が黄変する原因となる。しかし、本発明の方法によると、比較的高い温度で重合反応および添加剤との混合を行うため、脂肪族末端OH基を有する化合物の生成を抑えることができたと考えられる。

このように、本発明の方法によると、比較的高い温度で、ビニル基を有する化合物および脂肪族末端OH基を有する化合物の生成を抑えることができるため、重合反応において良好な反応性も維持できる。

[0018] 1. 樹脂 (A)

まず、樹脂 (A) の構成について、説明する。

式 (1) において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、およびハロゲン原子から選択される。これらのうち、水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基または炭素数 6 ~ 12 のアリール基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘプタ基、シクロプロピル基、またはフ

エニル基がより好ましく、水素原子、メチル基、またはフェニル基が特に好ましく、水素原子またはフェニル基が最も好ましい。

[0019] Xは、それぞれ独立に、分岐していてもよい炭素数2～6のアルキレン基であり、好ましくは炭素数2～4のアルキレン基であり、より好ましくはエチレン基またはプロピレン基であり、特に好ましくはエチレン基である。

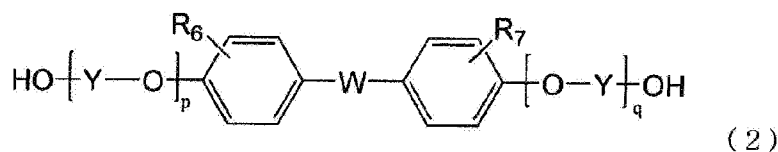
nは、それぞれ独立に、1～5の整数であり、1～3の整数であることが好ましく、1～2の整数であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

[0020] 式(1)で表される化合物としては、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-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、および9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレンが挙げられる。中でも、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、BPEFとも称する)または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(以下、BPPEFとも称する)が好適に使用される。

[0021] 樹脂(A)における式(1)で表される化合物に由来する繰返し単位の割合は、樹脂(A)を構成する全繰返し単位に対して40mol%以上が好ましく、50mol%以上がより好ましく、さらには80mol%以上が好ましく、90mol%以上が特に好ましく、100mol%が最も好ましい。樹脂(A)は、式(1)で表される化合物に由来する繰返し単位以外の繰返し単位を含んでいてもよい。

[0022] 他の繰返し単位としては、下記一般式(2)で表される化合物に由来する繰返し単位が挙げられる。

[化7]



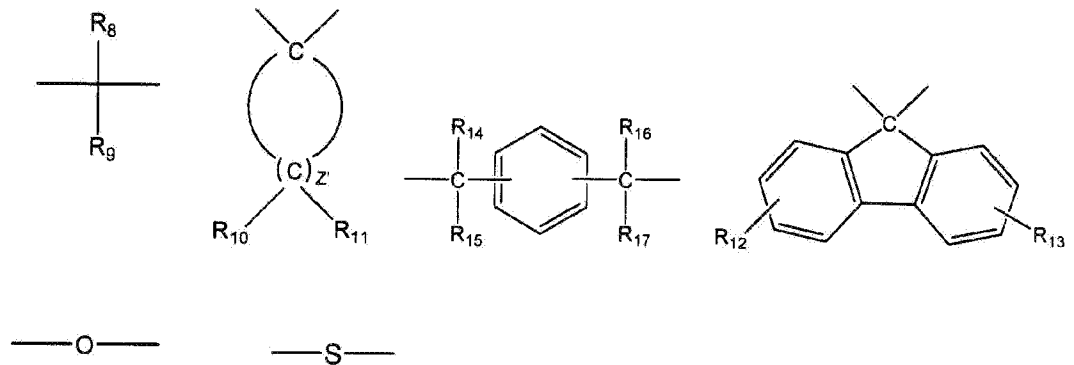
[0023] この場合、樹脂（A）は、式（1）で表される化合物および式（2）で表される化合物を含む樹脂原料を重合させて得られる樹脂である。すなわち、1つの実施形態によると、樹脂（A）は、式（1）で表される化合物に由来する繰返し単位および式（2）で表される化合物に由来する繰返し単位を含む。

[0024] 式（2）において、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数5～20のシクロアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、およびハロゲン原子から選択される。これらのうち、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基および炭素数6～15のアリール基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基およびフェニル基がより好ましく、水素原子、メチル基、およびフェニル基が特に好ましい。

[0025] Y は、それぞれ独立に、分岐していてもよい炭素数2～6のアルキレン基、炭素数6～10のシクロアルキレン基、または炭素数6～10のアリーレン基である。これらのうち、炭素数2～6のアルキレン基が好ましく、エチレンまたはプロピレンがより好ましく、エチレンが特に好ましい。

[0026] W は、単結合または

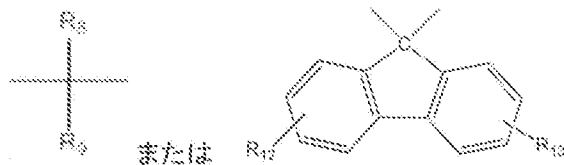
[化8]



からなる群より選択される（ここで、 R_8 、 R_9 、および $R_{14} \sim R_{17}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基および炭素数6～10のアリール基から選択され； $R_{10} \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子および炭素数1～5のアルキル基から選択され； R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基およびフェニル基から選択され； Z' は、3～11の整数である）。

[0027] Wは、単結合、

[化9]



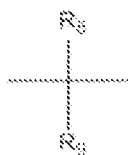
であることが好ましく、

[化10]



であることがより好ましく、

[化11]



であることが特に好ましい。

[0028] R₈、R₉、およびR₁₄～R₁₇は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または水素原子であることが好ましく、水素原子、メチル基またはフェニル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

R₁₀～R₁₁は、水素原子またはメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

R₁₂およびR₁₃は、それぞれ独立に、水素原子であることが好ましい。

[0029] Z' は、3～10であることが好ましく、3～5であることがより好ましく、5であることが特に好ましい。

pおよびqは、それぞれ独立に、0～5の整数であり、0～3であることが好ましく、0または1であることがより好ましく、pおよびqが共に0であることが特に好ましい。

[0030] 式(2)で表される化合物としては、具体的には、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]、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン [=ビスフェノールAP]、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン [=ビスフェノールAF]、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン [=ビスフェノールB]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン [=ビスフェノールBP]、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン [=ビスフェノールC]、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

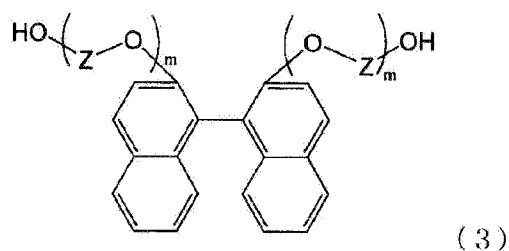
[=ビスフェノールE]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン[=ビスフェノールF]、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン[=ビスフェノールG]、1,3-ビス(2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル)ベンゼン[=ビスフェノールM]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン[=ビスフェノールS]、1,4-ビス(2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル)ベンゼン[=ビスフェノールP]、ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)プロパン[=ビスフェノールPH]、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン[=ビスフェノールTMC]、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン[=ビスフェノールZ]、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールOCZ)、4,4-ビスフェノール等が例示される。これらの中で、ビスフェノールA、ビスフェノールM、ビスフェノールC、ビスフェノールZおよびビスフェノールTMCが好ましく、ビスフェノールAがより好ましい。

[0031] 式(1)で表される化合物に由来する繰返し単位および式(2)で表される化合物に由来する繰返し単位の合計割合は、樹脂(A)を構成する全繰返し単位に対して40mol%以上が好ましく、50mol%以上がより好ましく、さらには80mol%以上が好ましく、90mol%以上が特に好ましく、100mol%が最も好ましい。樹脂(A)は、式(1)で表される化合物に由来する繰返し単位および式(2)で表される化合物に由来する繰返し単位以外の繰返し単位を含んでいてもよい。

[0032] 式(1)で表される化合物に由来する繰返し単位と式(2)で表される化合物に由来する繰返し単位のモル比は、20:80~99:1が好ましく、30:70~98:2がより好ましく、40:60~95:5が特に好ましい。

[0033] 樹脂(A)が含まれていてもよい他の繰返し単位として、下記一般式(3)で表される化合物に由来する繰返し単位も挙げられる。

[化12]



[0034] この場合、樹脂（A）は、式（1）で表される化合物および式（3）で表される化合物を含む樹脂原料を重合させて得られる樹脂である。すなわち、1つの実施形態によると、樹脂（A）は、式（1）で表される化合物に由来する繰返し単位および式（3）で表される化合物に由来する繰返し単位を含む。

[0035] 式（3）において、Zは、それぞれ独立に、分岐していてもよい炭素数2～6のアルキレン基である。好ましくは炭素数2～4のアルキレン基であり、より好ましくはエチレン基またはプロピレン基であり、特に好ましくはエチレン基である。

mは、それぞれ独立に、1～5の整数であり、1～3の整数であることが好ましく、1～2の整数であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

[0036] 式（3）で表される化合物としては、2，2'-ビス（ヒドロキシメトキシ）-1，1'-ビナフタレン、2，2'-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）-1，1'-ビナフタレン、2，2'-ビス（3-ヒドロキシプロピルオキシ）-1，1'-ビナフタレン、2，2'-ビス（4-ヒドロキシブトキシ）-1，1'-ビナフタレン等が例示される。中でも、2，2'-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）-1，1'-ビナフタレン（以下、BHEBNとも称する）が好適に使用される。

[0037] 式（1）で表される化合物に由来する繰返し単位および式（3）で表される化合物に由来する繰返し単位の合計割合は、樹脂（A）を構成する全繰返

し単位に対して40mol%以上が好ましく、50mol%以上がより好ましく、さらには80mol%以上が好ましく、90mol%以上が特に好ましく、100mol%が最も好ましい。樹脂(A)は、式(1)で表される化合物に由来する繰返し単位および式(3)で表される化合物に由来する繰返し単位以外の繰返し単位を含んでいてもよい。

[0038] 式(1)で表される化合物に由来する繰返し単位と式(3)で表される化合物に由来する繰返し単位のモル比は、20:80~99:1が好ましく、30:70~95:5がより好ましく、40:60~90:10が特に好ましい。

[0039] <その他の成分>

樹脂(A)は、式(1)~(3)以外の化合物に由来する繰返し単位を含んでいてもよい。その量は、式(1)~(3)で表される化合物に由来する繰返し単位の合計100mol%に対して20mol%以下が望ましく、10mol%以下がさらに望ましい。この範囲内であれば、高屈折率が保持される。

[0040] さらに含まれていてもよい繰返し単位としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,5-ヘプタンジオール、1,6-ヘキサンジオールのなどの脂肪族ジヒドロキシ化合物；1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、2,6-デカリンジメタノール、1,5-デカリンジメタノール、2,3-デカリンジメタノール、2,3-ノルボルナンジメタノール、2,5-ノルボルナンジメタノール、1,3-アダマンタンジメタノール等の脂環式ジヒドロキシ化合物；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン [=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－ジブロモフェニル）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、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）フルオレン等の芳香族ビスフェノール類に由来する繰返し単位が挙げられる。

[0041] ２．樹脂組成物の製造工程

続いて、樹脂組成物の各製造工程について、順に説明する。

（１）製造工程（ａ）

工程（ａ）では、一般式（１）で表される化合物を含む樹脂材料を重合させて、樹脂（Ａ）を得る。工程（ａ）における重合温度 T_1 は、 $230^{\circ}\text{C} < T_1 < 250^{\circ}\text{C}$ の範囲内にある。 T_1 は、約 240°C であることが好ましく、例えば、 $235^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 245^{\circ}\text{C}$ 、 $237^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 243^{\circ}\text{C}$ 、または $238^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 242^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。

[0042] 本発明の樹脂の種類は特に限定されないが、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、またはポリエステルカーボネート樹脂が好ましく、ポリカーボネート樹脂がより好ましい。また、これらの樹脂は、ランダム、ブロックおよび交互共重合体のいずれの構造であってもよい。以下、特にポリカーボネート樹脂について、詳細に説明する。

[0043] ポリカーボネート樹脂とは、樹脂を構成する各繰返し単位が、カーボネート結合を介して結合されている樹脂を意味する。本発明における一般式（１）で表される化合物に由来する繰返し単位を含む樹脂がポリカーボネート樹脂

脂である場合、一般式（１）で表される化合物および炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を原料として使用し、塩基性化合物触媒もしくはエステル交換触媒またはその双方からなる混合触媒の存在下、あるいは無触媒下において、熔融重縮合法により製造することができる。

[0044] この反応に用いられる炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス（クロロフェニル）カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が挙げられる。これらの中でも特に、ジフェニルカーボネートが好ましい。炭酸ジエステルは、ジヒドロキシ化合物の合計１モルに対して０．９７～１．２０モルの比率で用いられることが好ましく、更に好ましくは０．９８～１．１０モルの比率である。炭酸ジエステルの量がこれら範囲を外れた場合、樹脂が所望の分子量に到達しない、未反応の原料が樹脂中に残存して光学特性が低下する等の問題が生じ得る。

[0045] 塩基性化合物触媒としては、特にアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、および含窒素化合物等が挙げられる。

[0046] アルカリ金属化合物としては、例えばアルカリ金属の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物又はアルコキシド等が挙げられる。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、フェニルリン酸二ナトリウム、ビスフェノールＡの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二セシウム塩もしくは二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩もしくはリチウム塩等が用いられる。

これらのうち、触媒活性が高く、純度の高いものが安価で流通している炭酸水素ナトリウムが好ましい。

[0047] アルカリ土類金属化合物としては、例えばアルカリ土類金属化合物の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物又はアルコキシド等が挙げられる。具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウム等が用いられる。

[0048] 含窒素化合物としては、例えば4級アンモニウムヒドロキシドおよびそれらの塩、アミン類等が挙げられる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ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、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル基、アリール基等を有する4級アンモニウムヒドロキシド類；トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類；ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン類；プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミン類；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類；あるいは、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基もしくは塩基性塩等が用いられる。

[0049] エステル交換触媒としては、亜鉛、スズ、ジルコニウム、鉛等の塩が好ましく用いられ、これらは単独もしくは組み合わせて用いることができる。

[0050] エステル交換触媒としては、具体的には、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、塩化スズ(Ⅱ)、塩化スズ(Ⅳ)、酢酸スズ(

ⅠⅠ)、酢酸スズ(ⅠⅤ)、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジメトキシド、ジルコニウムアセチルアセトナート、オキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラブトキシド、酢酸鉛(ⅠⅠ)、酢酸鉛(ⅠⅤ)等が用いられる。

[0051] これらの触媒は、ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して、 1×10^{-9} ～ 1×10^{-3} モルの比率で、好ましくは 1×10^{-7} ～ 1×10^{-4} モルの比率で用いられる。

触媒は、2種類以上を併用してもよい。また、触媒自体をそのまま添加してもよく、あるいは、水やフェノール等の溶媒に溶解してから添加してもよい。

[0052] 溶融重縮合法は、前記の原料および触媒を用いて、加熱下で、さらに常圧または減圧下で、エステル交換反応により溶融重縮合を行うものである。すなわち、反応温度は常温、常圧より開始し、副生成物を除去しながら、徐々に昇温、減圧状態とするのが好ましい。反応の最終段階における減圧度は、 $100 \sim 0.01 \text{ Torr}$ であることが好ましく、 $50 \sim 0.01 \text{ Torr}$ であることがより好ましく、 $5 \sim 0.1 \text{ Torr}$ であることが特に好ましく、 1 Torr 以下(例えば $1 \sim 0.01 \text{ Torr}$)であることが最も好ましい。

ここで、反応の最終段階とは、原料を融解させてエステル交換反応を行った後、減圧した状態(例えば、 $100 \sim 0.01 \text{ Torr}$)で重合反応を行う段階を意味する。本発明における重合温度 T_1 は、この反応の最終段階での温度を意味する。

[0053] ビニル基を有する化合物は、沸点が低い傾向があり、重合反応の最終段階の減圧度は、反応系内のビニル基を有する化合物の残量に影響を及ぼすものと考えられる。すなわち、圧力が低い方が反応系内のビニル基を有する化合物の残量を低減できる。

触媒は、原料と共に反応の最初から存在させてもよく、あるいは、反応の途中で添加してもよい。

[0054] 溶融重縮合反応は、連続式で行っても良く、またバッチ式で行ってもよい。反応を行うに際して用いられる反応装置は、錨型攪拌翼、マックスブレンド攪拌翼、ヘリカルリボン型攪拌翼等を装備した縦型であっても、パドル翼、格子翼、メガネ翼等を装備した横型であっても、スクリーを装備した押出機型であってもよい。また、重合物の粘度を勘案してこれらの反応装置を適宜組み合わせて使用することが好適に実施される。

[0055] このポリカーボネート樹脂の製造方法では、重合反応終了後、熱安定性および加水分解安定性を保持するために、触媒を除去もしくは失活させてもよいが、必ずしも失活させる必要はない。失活させる場合、公知の酸性物質の添加による触媒の失活のための方法を好適に実施できる。酸性物質としては、具体的には、安息香酸ブチル等のエステル類；p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類；p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸ヘキシル等の芳香族スルホン酸エステル類；亜リン酸、リン酸、ホスホン酸等のリン酸類；亜リン酸トリフェニル、亜リン酸モノフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジn-プロピル、亜リン酸ジn-ブチル、亜リン酸ジn-ヘキシル、亜リン酸ジオクチル、亜リン酸モノオクチル等の亜リン酸エステル類；リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニル、リン酸モノフェニル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノオクチル等のリン酸エステル類；ジフェニルホスホン酸、ジオクチルホスホン酸、ジブチルホスホン酸等のホスホン酸類；フェニルホスホン酸ジエチル等のホスホン酸エステル類；トリフェニルホスフィン、ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン等のホスフィン類；ハウ酸、フェニルハウ酸等のハウ酸類；ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩等の芳香族スルホン酸塩類；ステアリン酸クロライド、塩化ベンゾイル、p-トルエンスルホン酸クロライド等の有機ハロゲン化物；ジメチル硫酸等のアルキル硫酸；塩化ベンジル等の有機ハロゲン化物等が好適に用いられる。失活剤の効果、樹脂に対する安定性等の観点から、p-トルエンまたはスルホン酸ブチルが特に好ましい。これらの失活剤は、触媒量に対して0.01～50倍モル、好

ましくは0.3～20倍モル使用される。触媒量に対して0.01倍モルより少ないと、失活効果が不充分となり好ましくない。また、触媒量に対して50倍モルより多いと、樹脂の耐熱性が低下し、成形体が着色しやすくなるため好ましくない。

[0056] 上記失活剤の添加は、混練により行うことができ、連続式、バッチ式のどちらでもよい。混練時の温度は、200～350℃が好ましく、230～300℃がより好ましく、250～270℃が特に好ましい。混練機は、連続式ならば押出し機が好適であり、バッチ式ならばラボプラスミル、ニーダーが好適に使用される。押出機としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機等が挙げられる。押出機には、適宜、樹脂吐出量を安定定量化する為のギアポンプなどを設けることができる。失活剤を熔融混練する際の雰囲気圧力は特に制限されず、常圧または減圧、例えば、常圧（760 mmHg）～0.1 mmHgの圧力が、酸化防止、分解物、フェノールなどの低沸点成分の除去の観点で好ましい。押出機はベント式であってもノーベント式であってもよいが、押出製品の品質向上の点から、好ましくはベント式押出機である。ベント口の圧力（ベント圧力）は、常圧であっても減圧であってもよいが、例えば、常圧（760 mmHg）～0.1 mmHgの圧力であってもよく、好ましくは、100～0.1 mmHg程度の圧力、より好ましくは酸化防止、分解物、フェノールなどの低沸点成分の除去の観点で50～0.1 mmHg程度の圧力とする。また、フェノールなどの低沸点成分をより効率的に減少する目的で、水添脱揮してもよい。

[0057] 失活剤の混練は、重合反応終了後すぐに行ってもよく、あるいは、重合後の樹脂をペレット化してから行ってもよい。また、失活剤の他、その他の添加剤（酸化防止剤、離型剤、紫外線吸収剤、流動性改質剤、結晶核剤、強化剤、染料、帯電防止剤あるいは抗菌剤等）も、同様の方法で添加することができる。

[0058] 触媒失活後（失活剤を添加しない場合には、重合反応終了後）、ポリマー中の低沸点化合物を、0.1～1 mmHgの圧力、200～350℃の温度

で脱揮除去する工程を設けても良い。脱揮除去の際の温度は、好ましくは230～300℃、より好ましくは250～270℃である。この工程には、パドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新能の優れた攪拌翼を備えた横型装置、あるいは薄膜蒸発器が好適に用いられる。

[0059] このポリカーボネート樹脂は、異物含有量が極力少ないことが望まれ、溶融原料の濾過、触媒液の濾過等が好適に実施される。フィルターのメッシュは、5 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは1 μm 以下である。さらに、生成する樹脂のポリマーフィルターによる濾過が好適に実施される。ポリマーフィルターのメッシュは、100 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは30 μm 以下である。また、樹脂ペレットを採取する工程は当然低ダスト環境でなければならず、クラス6以下であることが好ましく、より好ましくはクラス5以下である。

[0060] また、ポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算平均分子量 M_w は、20000～200000が好ましく、25000～120000がさらに好ましく、25000～50000が特に好ましい。

M_w が20000より小さいと、樹脂が脆くなるため好ましくない。 M_w が200000より大きいと、溶融粘度が高くなるため、成形時に金型からの樹脂の抜き取りが困難になり、更には流動性が悪くなり溶融状態で扱い難くなるため好ましくない。

[0061] (2) 製造工程 (b)

続いて、工程 (b) では、工程 (a) で得られた樹脂 (A) に添加剤を混合して、樹脂組成物を得る。工程 (b) における混合温度 T_2 は、250℃ $\leq T_2 < 280^\circ\text{C}$ の範囲内にある。 T_2 は、約260℃であることが好ましく、例えば、255℃ $\leq T_2 \leq 275^\circ\text{C}$ 、255℃ $\leq T_2 \leq 270^\circ\text{C}$ 、255℃ $\leq T_2 \leq 265^\circ\text{C}$ 、または257℃ $\leq T_2 \leq 263^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。

[0062] 樹脂 (A) と添加剤との混合方法は、特に限定されないが、例えば、押出機によって混合しながらペレット化を行うことが好ましい。この場合、本発

明における混合温度 T_2 は、押出機内の温度を意味する。押出機を使用しない場合であっても、樹脂 (A) と添加剤が混合される環境が、混合温度 T_2 の範囲内であればよい。なお、前述した失活剤は、添加剤と一緒に加えてもよい。

[0063] 添加剤としては、酸化防止剤、加工安定剤、光安定剤、重金属不活性化剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、離型剤、紫外線吸収剤、可塑剤、相溶化剤等が挙げられ、例えば酸化防止剤および離型剤を添加することが好ましい。

[0064] 酸化防止剤としては、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) イソシアヌレートおよび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、ペンタエリトリール-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]、3, 9-ビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカンなどが挙げられる。樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量は、樹脂組成物 100 重量部に対して 0.001~0

． 3重量部であることが好ましい。

[0065] 加工安定剤としては、リン系加工熱安定剤、硫黄系加工熱安定剤等が挙げられる。リン系加工熱安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸およびこれらのエステル等が挙げられる。具体的には、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、トリス（2，6－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－ジクミルフェニル）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、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、テトラキス（2，4－ジ－*tert*－ブチルフェニル）－4，4’－ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス（2，4－ジ－*tert*－ブチルフェニル）－4，3’－ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス（2，4－ジ－*tert*－ブチルフェニル）－3，3’－ビフェニレンジホスホナイト、ビス（2，4－ジ－*tert*－ブチルフェニル）－4－フェニル－フェニルホスホナイトおよびビス（2，4－ジ－*tert*－ブチルフェニル）－3－フェニル－フェニルホスホナイト等が挙げられる。

樹脂組成物中のリン系加工熱安定剤の含有量は、樹脂組成物 100 重量部に対して 0.001～0.2 重量部が好ましい。

[0066] 硫黄系加工熱安定剤としては、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）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ミリスチルチオプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ステアリルチオプロピオネート）、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート等が挙げられる。樹脂組成物中の硫黄系加工熱安定剤の含有量は、樹脂組成物 100 重量部に対して 0.001～0.2 重量部が好ましい。

[0067] 離型剤としては、その 90 重量%以上がアルコールと脂肪酸とのエステルからなるものが好ましい。アルコールと脂肪酸とのエステルとしては、具体的には一価アルコールと脂肪酸とのエステルや、多価アルコールと脂肪酸との部分エステルあるいは全エステルが挙げられる。上記一価アルコールと脂肪酸とのエステルとしては、炭素原子数 1～20 の一価アルコールと炭素原子数 10～30 の飽和脂肪酸とのエステルが好ましい。また、多価アルコールと脂肪酸との部分エステルあるいは全エステルとしては、炭素原子数 1～25 の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または全エステルが好ましい。

[0068] 具体的に、一価アルコールと飽和脂肪酸とのエステルとしては、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等が挙げられる。多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステルまた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、ベヘニン酸モノグリセリド、カプリン酸モノグリセリド、ラウリン酸モノグリセリド、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、ビフェニル

ビフェネート、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、ジペンタエリスリトールヘキサステアレート等のジペンタエリスリトールの全エステルまたは部分エステル等が挙げられる。これらのうち、ステアリン酸モノグリセリドおよびラウリン酸モノグリセリドが特に好ましい。これら離型剤の含有量は、樹脂組成物100重量部に対して0.005~2.0重量部の範囲が好ましく、0.01~0.6重量部の範囲がより好ましく、0.02~0.5重量部の範囲がさらに好ましい。

[0069] 紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、環状イミノエステル系紫外線吸収剤およびシアノアクリレート系紫外線吸収剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収剤が好ましい。すなわち、以下に挙げる紫外線吸収剤は、いずれかを単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0070] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、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-(2-ヒドロキシ-3,5-ジクミルフェニル)フェニルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2N-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、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-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)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）、2-[2-ヒドロキシ-3-（3，4，5，6-テトラヒドロフタルイミドメチル）-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0071] ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2，4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシトリハイドロイトベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2，2'，4，4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4，4'-ジメトキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4，4'-ジメトキシ-5-ソジウムスルホキシベンゾフェノン、ビス（5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル）メタン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等が挙げられる。

[0072] トリアジン系紫外線吸収剤としては、2-（4，6-ジフェニル-1，3，5-トリアジン-2-イル）-5-〔（ヘキシル）オキシ〕-フェノール、2-（4，6-ビス（2，4-ジメチルフェニル）-1，3，5-トリアジン-2-イル）-5-〔（オクチル）オキシ〕-フェノール、2，4，6-トリス（2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-3-メチルフェニル）-1，3，5-トリアジン等が挙げられる。

[0073] 環状イミノエステル系紫外線吸収剤としては、2，2'-ビス（3，1-ベンゾオキサジン-4-オン）、2，2'-p-フェニレンビス（3，1-ベンゾオキサジン-4-オン）、2，2'-m-フェニレンビス（3，1-ベンゾオキサジン-4-オン）、2，2'-（4，4'-ジフェニレン）ビス（3，1-ベンゾオキサジン-4-オン）、2，2'-（2，6-ナフタレン）ビス（3，1-ベンゾオキサジン-4-オン）、2，2'-（1，5-ナフタレン）ビス（3，1-ベンゾオキサジン-4-オン）、2，2'-

(2-メチル-p-フェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2-ニトロ-p-フェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)および2, 2'-(2-クロロ-p-フェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)などが挙げられる。

[0074] シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、1, 3-ビス-[(2'-シアノ-3', 3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]-2, 2-ビス[(2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]メチル)プロパン、および1, 3-ビス-[(2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]ベンゼンなどが挙げられる。

[0075] 紫外線吸収剤の含有量は、樹脂組成物100重量部に対して、好ましくは0.01~3.0重量部であり、より好ましくは0.02~1.0重量部であり、さらに好ましくは0.05~0.8重量部である。かかる配合量の範囲であれば、用途に応じ、樹脂に十分な耐候性を付与することが可能である。

[0076] さらに、本発明の樹脂組成物は、樹脂(A)に加えて、本発明の特性を損なわない範囲において他の樹脂を含んでも良い。

他の樹脂として、以下のものが例示される：

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、(メタ)クリル樹脂、ABS樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂、シクロオレフィンポリマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン。

[0077] 他の樹脂の含量は、樹脂(A)100重量部に対して、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がさらに好ましい。

他の樹脂の含量が多すぎると、相溶性が悪くなり、樹脂組成物の透明性が低下する場合がある。光学歪みを低く保つためには、他の樹脂は含まないこ

とが好ましい。

[0078] 3. 樹脂組成物の特性

本発明の方法により得られる樹脂組成物は、末端ビニル基を含有する化合物およびポリマーの含有量が少ない。具体的には、後述する実施例に記載の方法によって算出されるフルオレン系ビニル末端基量が、0.5以下（例えば、0.01～0.5、0.03～0.5）であることが好ましく、0.3以下（例えば、0.03～0.3）であることがより好ましく、0.2以下（例えば、0.03～0.2）であることが特に好ましい。また、ビナフトール系ビニル末端基量は、1.0以下（例えば、0.05～1.0、0.3～1.0）であることが好ましく、0.9以下（例えば、0.3～0.9）であることがより好ましく、0.5以下（例えば、0.3～0.5）であることが特に好ましい。

[0079] さらに、本発明の方法により得られる樹脂組成物は、脂肪族末端OH基を含有する化合物の含有量も少ない。具体的には、後述する実施例に記載の方法によって算出される脂肪族末端OH基量が、0.45以下（例えば、0.1～0.45）であることが好ましく、0.3以下（例えば、0.1～0.3）であることがより好ましく、0.2以下（例えば、0.1～0.2）であることが特に好ましい。

[0080] また、本発明の方法により得られる樹脂組成物の黄色度は、20未満であることが好ましく、15以下であることがより好ましく、13以下であることが特に好ましく、10以下であることが最も好ましい。

[0081] 4. 光学成形体

本発明の樹脂組成物を用いて光学成形体を製造できる。本発明の樹脂組成物は、着色が少ないため、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、太陽電池等に使用される透明導電性基板、光学ディスク、液晶パネル、光学レンズ、光学シート、光学フィルム、光ファイバー、コネクタ、蒸着プラスチック反射鏡などの光学成形体の材料として有利に使用することができる。本発明の樹脂組成物を含む光学成形体は、高い屈折率を有すると共に、賦形性

にも優れる。

[0082] 一般に、エステル交換法を用いて製造された樹脂は、分子鎖に分岐構造を有するため、低せん断速度領域において粘度が高く、非ニュートン性を示す。このため、従来、低せん断領域において樹脂を成形する場合、不均一な残留歪みが発生しやすく、加工直後の反りや高温環境下で変形を生じてしまうという問題点があった。また、成形時、樹脂を軟化させる温度が高くなるほど樹脂の流動性は向上するものの、樹脂の分解や着色が発生しやすいため、軟化させる温度には制約があった。しかし、本発明の樹脂組成物は、着色が生じにくいため、樹脂の流動性を維持しつつ、成形時に生じ得る着色の問題を解決することができる。また、得られる成形体は、高い屈折率を有すると共に、賦形性にも優れ、ヘーズ、全光線透過率、アッペ数等の光学成形体に求められる種々の特性においても優れている。

[0083] 光学成形体は、例えば射出成形法、圧縮成形法、押出成形法、溶液キャスト法など任意の方法により成形される。成形の際には、本発明の樹脂組成物をポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂などの他の樹脂と混合して使用することが出来る。また、酸化防止剤、加工安定剤、光安定剤、重金属不活性化剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、離型剤、紫外線吸収剤、可塑剤、相溶化剤等の添加剤を混合しても構わない。これら添加剤の詳細については、製造工程（b）の添加剤について上述したとおりである。

[0084] 光学成形体の表面には、必要に応じ、反射防止層あるいはハードコート層といったコート層が設けられていても良い。反射防止層は、単層であっても多層であっても良く、有機物であっても無機物であっても構わないが、無機物であることが好ましい。具体的には、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタニウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム等の酸化物あるいはフッ化物が例示される。

[0085] （光学フィルムまたは光学シート）

光学成形体の一例として、光学フィルムまたは光学シートについて説明す

る。本発明の樹脂組成物を含むフィルムまたはシートは、例えば、液晶基板用フィルム、液晶表示装置の輝度向上のためのプリズムシート、光メモリーカード等に好適に使用される。

[0086] シートおよびフィルムの構造は、特に限定されず、単層構造であっても、多層構造であってもよい。多層構造である場合には、異なる樹脂で構成される層が2層、3層または4層以上積層された構造であってもよい。

[0087] シートおよびフィルムを作製する方法としては、熔融押出法（例えば、Tダイ成形法）、キャスト塗工法（例えば、流延法）、カレンダー成形法、熱プレス法等、様々な製膜方法を用いることができ、特に限定されない。好ましくは、熔融押出法が挙げられる。熔融押出法を使用する場合、装置としては、周知の熔融押出成形機を用いればよい。以下、熔融押出法を使用してシートおよびフィルムを製造する方法について説明する。

[0088] まず、材料を押出機に投入して熔融混練し、T型ダイの先端（リップ）からシート状の熔融材料を押し出す。押出機としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機等が挙げられる。また、2層以上からなる多層のフィルムを製造する場合には、複数の押出機を用いてもよい。例えば、3層のフィルムを製造する場合には、3基または2基の押出機を用いて材料をそれぞれ熔融混練し、熔融した材料を3種3層分配型または2種3層分配型フィードブロックで分配し、単層T型ダイに流入させて共押出しすることができる。あるいは、熔融した各層の材料をマルチマニホールドダイにそれぞれ流入させて、リップ手前で3層構成に分配して共押出ししてもよい。

[0089] 押出機には、適宜、材料中の比較的大きな異物等をろ過および除去する為のスクリーンメッシュ、材料中の比較的小さな異物、ゲル等をろ過および除去する為のポリマーフィルター、押し出す樹脂量を定量化する為のギアポンプなどを設けても良い。

[0090] T型ダイは、スリット状のリップを有するダイであり、例えば、フィードブロックダイ、マニホールドダイ、フィッシュテールダイ、コートハンガーダイ、スクリュウダイ等が挙げられる。多層の熱可塑性樹脂フィルムを製造

する場合には、マルチマニホールダイなどを用いてもよい。

また、T型ダイのリップの幅方向の長さは、特に制限は無いが、製品幅に対して1.2～1.5倍であることが好ましい。リップの開度は、所望の製品の厚みにより適宜調整すればよいが、通常、所望の製品の厚みの1.01～10倍、好ましくは1.1～5倍である。リップの開度の調整は、T型ダイの幅方向に並んだボルトによって行うのが好ましい。リップ開度は幅方向に一定でなくてもよく、例えば、端部のリップ開度を中央部のリップ開度より狭く調整することで、ドローレゾナンス現象を抑制することができる。

[0091] 次いで、押し出されたシート状の材料を、2本の冷却ロールの間に挟み込んで成形する。2本の冷却ロールは、共に金属ロールであってもよいし、共に弾性ロールであってもよいし、一方が金属ロールであり、他方が弾性ロールであってもよい。ロールの表面状態は、特に限定されず、例えば、鏡面であってもよく、模様や凹凸等があってもよい。

[0092] 金属ロールとしては、高剛性であれば特に限定されず、例えば、ドリルドロール、スパイラルロール等が挙げられる。

弾性ロールとしては、例えば、ゴムロールや、外周部に金属製薄膜を備えた弾性ロール（以下、金属弾性ロールとも称する）などが挙げられ、なかでも、金属弾性ロールであることが好ましい。

[0093] 2本の冷却ロール間の隙間（ロールギャップ）は、所望の製品厚みにより適宜調整され、シート状の材料の両面が、それぞれ冷却ロールの中央部の表面に接する様にロールギャップが設定される。そのため、シート状の材料は、2本の冷却ロールで挟み込まれると、冷却ロールの中央部から一定の圧力を受けてフィルムまたはシートに成形される。

[0094] 2本の冷却ロールの圧着圧はロール剛性の許容範囲において任意である。また、シートおよびフィルムへの成形速度についても、適宜調整可能である。

フィルムへの異物の混入を極力避けるため、成形環境も当然低ダスト環境でなければならない、クラス6以下であることが好ましく、より好ましくはク

ラス5以下である。

[0095] (光学レンズ)

光学成形体の具体例としては、光学レンズも挙げられる。本発明の樹脂組成物を含む光学レンズは、望遠鏡、双眼鏡、テレビプロジェクター等、従来、高価な高屈折率ガラスレンズが用いられていた分野に用いることができ、極めて有用である。必要に応じて、非球面レンズの形で用いることが好ましい。非球面レンズは、1枚のレンズで球面収差を実質的にゼロとすることが可能であるため、複数の球面レンズの組み合わせによって球面収差を取り除く必要がなく、軽量化および生産コストの低減化が可能になる。従って、非球面レンズは、光学レンズの中でも特にカメラレンズとして有用である。

光学レンズは、例えば射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法など任意の方法により成形される。本発明の樹脂組成物を使用することにより、ガラスレンズでは技術的に加工の困難な高屈折率低複屈折非球面レンズをより簡便に得ることができる。

[0096] 本発明の樹脂組成物は、流動性が高いため、薄肉小型で複雑な形状である光学レンズを作製することができる。具体的なレンズサイズとしては、中心部の厚みが0.05～3.0mm、より好ましくは0.05～2.0mm、さらに好ましくは0.1～2.0mmである。また、直径は、1.0mm～20.0mm、より好ましくは1.0～10.0mm、さらに好ましくは3.0～10.0mmである。

[0097] 光学レンズへの異物の混入を極力避けるため、成形環境も当然低ダスト環境でなければならず、クラス6以下であることが好ましく、より好ましくはクラス5以下である。

実施例

[0098] 以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に何らの制限を受けるものではない。

1. 樹脂組成物

実施例におけるメルトポリウムレート（MVR）および黄色度は、以下

の方法を用いて測定した。

(1) メルトボリュームレート (MVR)

MVRは、樹脂組成物の流動性を示す指標であり、値が大きいほど流動性が高いことを示す。実施例および比較例で製造した樹脂を120℃で4時間真空乾燥し、(株)東洋精機製作所製メルトインデクサーT-111を用い、温度260℃、加重2160gの条件下で測定した。

(2) 黄色度

実施例および比較例で製造した樹脂を120℃で4時間真空乾燥した後射出成型し、直径50mm、厚さ3mmの試験片(円盤状)を得た。この試験片を用いて黄色度を測定した。測定には、(株)日立ハイテクサイエンス製ダブルビーム分光光度計U-2910を用いた。

[0099] また、¹H-NMRの測定条件は、以下のとおりである。

(3) ¹H-NMR測定条件

装置：ブルカー AVANZE III HD 500MHz

フリップ角：30度

待ち時間：1秒

積算回数：500回

測定温度：室温(298K)

濃度：5wt%

溶媒：重クロロホルム

内部標準物質：テトラメチルシラン(TMS) 0.05wt%

[0100] <実施例1：BPEFホモポリマー；T1=240℃、T2=260℃>

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「BPEEF」とも称する) 17.99kg(41.01mol)、ジフェニルカーボネート(以下「DPC」とも称する) 9.14kg(42.65mol)、および炭酸水素ナトリウム 2.07×10^{-2} g (2.46×10^{-4} mol)を攪拌機および留出装装置付きの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760Torrの下、1時間かけて205℃

に加熱しながら攪拌した。原料の完全溶解後、15分間かけて減圧度を150 Torrに調整し、205℃、150 Torrの条件で20分間保持し、エステル交換反応を行った。さらに37.5℃/hrの速度で240℃まで昇温し、240℃、150 Torrで10分間保持した。その後10分間かけて120 Torrに調整し、240℃、120 Torrで70分間保持した。その後、10分間かけて100 Torrに調整し、240℃、100 Torrで10分間保持した。さらに、40分間かけて1 Torr以下とし、240℃、1 Torr以下の条件下で10分間攪拌しながら重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0101] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート（理研ビタミン（株）製；リケマール S-100A）0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕（（株）ADEKA製；アデカスタブ AO-60）0.1重量部、3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサー3,9-ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（（株）ADEKA製；アデカスタブ PEP-36）0.03重量部を、ベント式二軸押出機（新潟鐵鋼所（株）製 IPEC；完全かみあい、同方向回転）によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0102] 押出条件は、吐出量10kg/h、スクリー回転数150rpm、ベントの真空度3kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで260℃とした。

得られた樹脂組成物のMVRは、30cm³/min、黄色度は5、脂肪族末端OH基量は0.103、フルオレン系ビニル末端基量は0.198であった。脂肪族末端OH基量およびフルオレン系ビニル末端基量は、後述の方法で算出した。

[0103] <比較例1：BPEFホモポリマー；T1=265℃、T2=285℃>

実施例1と同じ量のBPEF、DPCおよび炭酸水素ナトリウムを、攪拌機および留出装装置付きの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760 Torrの下、1時間かけて205℃に加熱しながら攪拌した。原料の完全溶解後、15分間かけて減圧度を150 Torrに調整し、205℃、150 Torrの条件で20分間保持し、エステル交換反応を行った。その後、37.5℃/hrの速度で265℃まで昇温し、265℃、150 Torrで10分間保持した。その後、10分間かけて120 Torrに調整し、265℃、120 Torrで70分間保持した。その後、10分間かけて100 Torrに調整し、265℃、100 Torrで10分間保持した。さらに、40分間かけて1 Torr以下とし、265℃、1 Torr以下の条件下で10分間攪拌しながら重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0104] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート（理研ビタミン（株）製；リケマール S-100A）0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕（（株）ADEKA製；アデカスタブ AO-60）0.1重量部、3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（（株）ADEKA製；アデカスタブ PEP-36）0.03重量部を、ベント式二軸押出機（新潟鐵鋼所（株）製 IPEC；完全かみあい、同方向回転）によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0105] 押出条件は、吐出量10kg/h、スクリー回転数150rpm、ベントの真空度3kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで285℃とした。

得られた樹脂組成物のMVRは、30cm³/min、黄色度は20、脂肪族末端OH基量は0.070、フルオレン系ビニル末端基量は0.510で

あった。脂肪族末端OH基量およびフルオレン系ビニル末端量は、実施例1と同様に算出した。

[0106] <比較例2：BPEFホモポリマー；T1=230℃、T2=245℃>

実施例1と同じ量のBPEF、DPCおよび炭酸水素ナトリウムを、攪拌機および留出装装置付きの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760 Torrの下、1時間かけて205℃に加熱しながら攪拌した。原料の完全溶解後、15分間かけて減圧度を150 Torrに調整し、205℃、150 Torrの条件で20分間保持し、エステル交換反応を行った。その後、37.5℃/hrの速度で230℃まで昇温し、230℃、150 Torrで10分間保持した。その後、10分間かけて120 Torrに調整し、230℃、120 Torrで70分間保持した。その後、10分間かけて100 Torrに調整し、230℃、100 Torrで10分間保持した。さらに、40分間かけて1 Torr以下とし、230℃、1 Torr以下の条件下で10分間攪拌しながら重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0107] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート（理研ビタミン（株）製；リケマール S-100A）0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕（（株）ADEKA製；アデカスタブ AO-60）0.1重量部、3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（（株）ADEKA製；アデカスタブ PEP-36）0.03重量部を、ベント式二軸押出機（新潟鐵鋼所（株）製 IPEC；完全かみあい、同方向回転）によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0108] 押出条件は、吐出量10kg/h、スクリー回転数150 rpm、ベントの真空度3 kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで

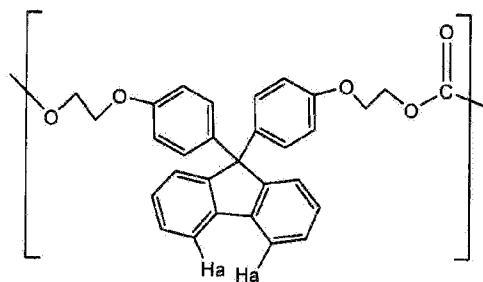
245℃とした。

得られた樹脂組成物のMVRは、 $35\text{ cm}^3/\text{min}$ 、黄色度は21、脂肪族末端OH基量は0.463、フルオレン系ビニル末端基量は0.550であった。脂肪族末端OH基量およびフルオレン系ビニル末端基量は、実施例1と同様に算出した。

[0109] (フルオレン系ビニル末端基量の算出方法)

実施例1ならびに比較例1および2で得られたポリカーボネート樹脂は、以下の繰返し単位を含んでいる。

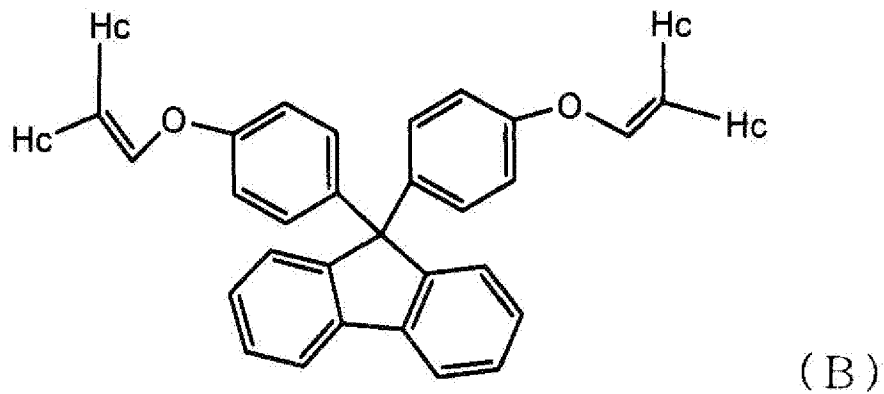
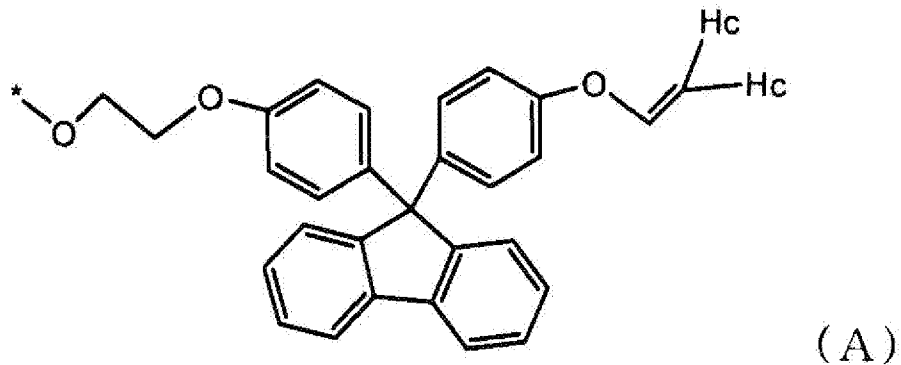
[化13]



(式中、Haは水素原子を示す)

また、樹脂組成物中には重合反応で生じる副生成物として、以下のポリマーおよび／または化合物が含まれている。

[化14]



(式中、*はポリマー鎖を示し、Hcは水素原子を示す)

[0110] ここで、式(A)および(B)の末端に位置するビニル基を「フルオレン系ビニル末端基」という。実施例1ならびに比較例1および2で得られた樹脂組成物の¹H-NMRスペクトルを測定し、以下の式を用いてフルオレン系ビニル末端基量を算出した。

[数4]

$$\text{フルオレン系ビニル末端基量} = \frac{\text{Hcに対応するプロトンピークの積分値}}{\text{Haに対応するプロトンピークの積分値}} \times 100$$

なお、上記式において、

[数5]

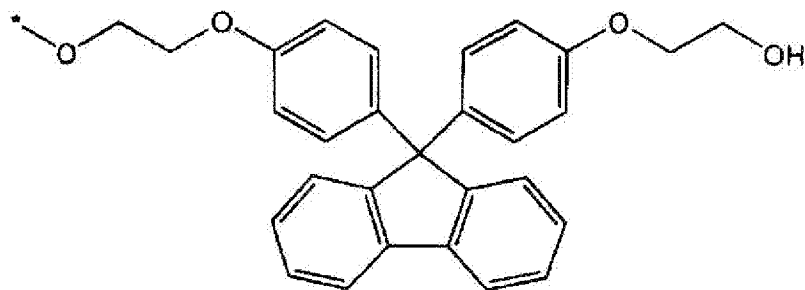
$$\frac{\text{H a に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H a に対応するプロトンピークの積分値}} = \frac{4.75 \sim 4.69 \text{ ppm のピーク積分値}}{7.83 \sim 7.65 \text{ ppm のピーク積分値}}$$

とみなすことができる。

[0111] (脂肪族末端OH基量の算出方法)

実施例1ならびに比較例1および2で得られた樹脂組成物は、未反応の化合物または副生成物として、以下のようなヒドロキシアルキル基を有する構造が末端に位置するポリマーも含んでいる。

[化15]



(C)

(式中、*はポリマー鎖を示す)

[0112] ここで、式(C)に示すようにアルキレン基に結合した末端OH基を、「脂肪族末端OH基」という。実施例1ならびに比較例1および2で得られた樹脂組成物の¹H-NMRスペクトルに基づいて、以下の式を用いて脂肪族末端OH基量を算出した。

[数6]

脂肪族末端OH基量

$$= \frac{\text{式(C)の化合物におけるヒドロキシアルキル基に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H a に対応するプロトンピークの積分値} / 2} \times 100$$

[0113] なお、上記式において、

[数7]

$$\frac{\text{式(C)の化合物におけるヒドロキシル基に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H aに対応するプロトンピークの積分値}}$$

$$= \frac{2.02 \sim 1.95 \text{ ppm のピーク積分値}}{7.83 \sim 7.65 \text{ ppm のピーク積分値}}$$

とみなすことができる。

実施例1で製造した樹脂組成物の¹H-NMRチャートを図1(a)に示す。図1(b)および(c)は、図1(a)の部分拡大図である。比較例1で製造した樹脂組成物の¹H-NMRチャートを図5(a)に示す。図5(b)は、図5(a)の部分拡大図である。比較例2で製造した樹脂組成物の¹H-NMRチャートを図6(a)に示す。図6(b)は、図6(a)の部分拡大図である。

[0114] <実施例2：BPEFとBHEBNとの共重合体；T1=240℃、T2=260℃>

2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフチル(以下、「BHEBN」とも称する) 7.80kg(20.83モル)、BP EF 12.56kg(28.65モル)、DPC 10.90kg(50.87モル)、および炭酸水素ナトリウム 2.49×10^{-2} g(2.97×10^{-4} モル)を攪拌器および留出装装置付きの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760Torrの下、20分間かけて205℃まで昇温した。その後、10分間かけて700Torrまで減圧しながら原料を溶融した。そのまま10分間保持してから攪拌し、さらに100分間保持した後、20分間かけて205Torrに減圧した。そのまま60分間保持してから、10分間かけて180Torrに調整し、215℃、180Torrの条件下で20分間保持した。更に10分間かけて150Torr

rrに調整し、230℃、150 Torrの条件下で30分間保持したのち、120 Torr、240℃に減圧、昇温した。その後、10分間かけて100 Torrに減圧し、10分間保持した。さらに50分間かけて1 Torr以下とし、240℃、1 Torr以下の条件で40分間保持した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0115] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート（理研ビタミン（株）製；リケマール S-100A）0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕（（株）ADEKA製；アデカスタブ AO-60）0.1重量部、3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサー3,9-ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（（株）ADEKA製；アデカスタブ PEP-36）0.03重量部を、ベント式二軸押出機（新潟鐵鋼所（株）製 IPEC；完全かみあい、同方向回転）によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0116] 押出条件は、吐出量10 kg/h、スクリー回転数150 rpm、ベントの真空度3 kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで260℃とした。

得られた樹脂組成物のMVRは、 $32 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、黄色度は15、脂肪族末端OH基量は0.425、フルオレン系ビニル末端基量は0.030、ビナフトール系ビニル末端基量は0.443であった。脂肪族末端OH基量、フルオレン系ビニル末端基量、およびビナフトール系ビニル末端基量は、後述の方法で算出した。

[0117] <実施例2-1：BPEFとBHEBNとの共重合体； $T_1 = 235^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 255^\circ\text{C}$ >

実施例2と同様に、原料を攪拌器および留出装装置付きの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760 Torrの下、20分

間かけて205℃まで昇温した。その後、10分間かけて700 Torrまで減圧しながら原料を溶融した。そのまま10分間保持してから攪拌し、さらに100分間保持した後、20分間かけて205 Torrに減圧した。そのまま60分間保持してから、10分間かけて180 Torrに調整し、215℃、180 Torrの条件下で20分間保持した。更に10分間かけて150 Torrに調整し、230℃、150 Torrの条件下で30分間保持したのち、120 Torr、235℃に減圧、昇温した。その後、10分間かけて100 Torrに減圧し、10分間保持した。さらに50分間かけて1 Torr以下とし、235℃、1 Torr以下の条件で40分間保持した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0118] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート（理研ビタミン（株）製；リケマール S-100A）0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕（（株）ADEKA製；アデカスタブ AO-60）0.1重量部、3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサー3,9-ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（（株）ADEKA製；アデカスタブ PEP-36）0.03重量部を、ベント式二軸押出機（新潟鐵鋼所（株）製 IPEC；完全かみあい、同方向回転）によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0119] 押出条件は、吐出量10 kg/h、スクリー回転数150 rpm、ベントの真空度3 kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで255℃とした。得られたポリカーボネート組成物の物性を表1に示す。

[0120] <実施例2-2：BPEFとBHEBNとの共重合体；T1=245℃、T2=270℃>

実施例2と同様に、原料を攪拌器および留出装付けの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760 Torrの下、20分

間かけて205℃まで昇温した。その後、10分間かけて700 Torrまで減圧しながら原料を溶融した。そのまま10分間保持してから攪拌し、さらに100分間保持した後、20分間かけて205 Torrに減圧した。そのまま60分間保持してから、10分間かけて180 Torrに調整し、215℃、180 Torrの条件下で20分間保持した。更に10分間かけて150 Torrに調整し、230℃、150 Torrの条件下で30分間保持したのち、120 Torr、245℃に減圧、昇温した。その後、10分間かけて100 Torrに減圧し、10分間保持した。さらに50分間かけて1 Torr以下とし、245℃、1 Torr以下の条件で40分間保持した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0121] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート（理研ビタミン（株）製；リケマール S-100A）0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕（（株）ADEKA製；アデカスタブ AO-60）0.1重量部、3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサー3,9-ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（（株）ADEKA製；アデカスタブ PEP-36）0.03重量部を、ベント式二軸押出機（新潟鐵鋼所（株）製 IPEC；完全かみあい、同方向回転）によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0122] 押出条件は、吐出量10 kg/h、スクリー回転数150 rpm、ベントの真空度3 kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで270℃とした。得られたポリカーボネート組成物の物性を表1に示す。

[0123] <比較例2-1：BPEFとBHEBNとの共重合体；T1=240℃、T2=290℃>

実施例2と同様に、原料を攪拌器および留出装付けの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760 Torrの下、20分

間かけて205℃まで昇温した。その後、10分間かけて700 Torrまで減圧しながら原料を溶融した。そのまま10分間保持してから攪拌し、さらに100分間保持した後、20分間かけて205 Torrに減圧した。そのまま60分間保持してから、10分間かけて180 Torrに調整し、215℃、180 Torrの条件下で20分間保持した。更に10分間かけて150 Torrに調整し、230℃、150 Torrの条件下で30分間保持したのち、120 Torr、240℃に減圧、昇温した。その後、10分間かけて100 Torrに減圧し、10分間保持した。さらに50分間かけて1 Torr以下とし、240℃、1 Torr以下の条件で40分間保持した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0124] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート（理研ビタミン（株）製；リケマール S-100A）0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕（（株）ADEKA製；アデカスタブ AO-60）0.1重量部、3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサー3,9-ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（（株）ADEKA製；アデカスタブ PEP-36）0.03重量部を、ベント式二軸押出機（新潟鐵鋼所（株）製 IPEC；完全かみあい、同方向回転）によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0125] 押出条件は、吐出量10 kg/h、スクリー回転数150 rpm、ベントの真空度3 kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで290℃とした。得られたポリカーボネート組成物の物性を表1に示す。

[0126] <比較例2-2：BPEFとBHEBNとの共重合体；T1=270℃、T2=270℃>

実施例2と同様に、原料を攪拌器および留出装装置付きの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760 Torrの下、20分

間かけて205℃まで昇温した。その後、10分間かけて700 Torrまで減圧しながら原料を溶融した。そのまま10分間保持してから攪拌し、さらに100分間保持した後、20分間かけて205 Torrに減圧した。そのまま60分間保持してから、10分間かけて180 Torrに調整し、215℃、180 Torrの条件下で20分間保持した。更に10分間かけて150 Torrに調整し、230℃、150 Torrの条件下で30分間保持したのち、120 Torr、270℃に減圧、昇温した。その後、10分間かけて100 Torrに減圧し、10分間保持した。さらに50分間かけて1 Torr以下とし、270℃、1 Torr以下の条件で40分間保持した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

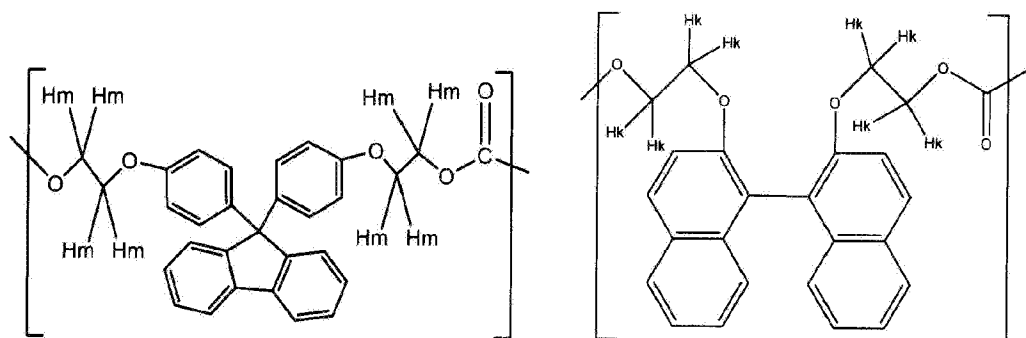
[0127] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート（理研ビタミン（株）製；リケマール S-100A）0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕（（株）ADEKA製；アデカスタブ AO-60）0.1重量部、3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサー3,9-ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（（株）ADEKA製；アデカスタブ PEP-36）0.03重量部を、ベント式二軸押出機（新潟鐵鋼所（株）製 IPEC；完全かみあい、同方向回転）によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0128] 押出条件は、吐出量10 kg/h、スクリー回転数150 rpm、ベントの真空度3 kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで270℃とした。得られたポリカーボネート組成物の物性を表1に示す。

[0129] （フルオレン系ビニル末端基量の算出方法）

実施例2、2-1および2-2ならびに比較例2-1および2-2で得られたポリカーボネート樹脂は、以下の繰返し単位を含んでいる。

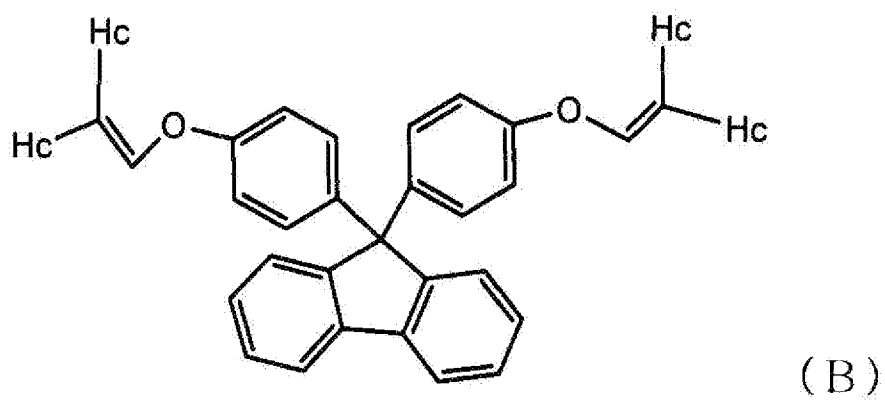
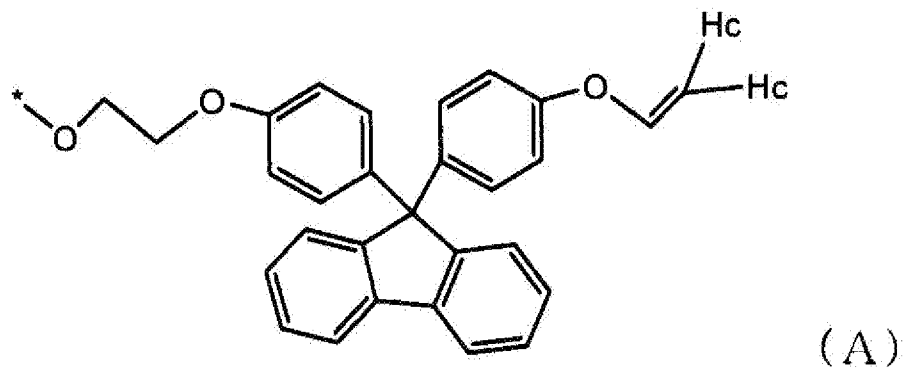
[化16]



(式中、H m および H k は水素原子を示す)

また、樹脂組成物中には重合反応で生じる副生成物として、以下のポリマーおよび／または化合物が含まれている。

[化17]



(式中、*はポリマー鎖を示し、H cは水素原子を示す)

[0130] ここで、式(A)および(B)の末端に位置するビニル基を「フルオレン系ビニル末端基」という。実施例2、2-1および2-2ならびに比較例2-1および2-2で得られた樹脂組成物の¹H-NMRスペクトルを測定し、以下の式を用いてフルオレン系ビニル末端基量を算出した。

[数8]

$$\text{フルオレン系ビニル末端基量} = \frac{\text{H cに対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H mおよびH kに対応するプロトンピークの積分値}} \times 100$$

なお、上記式において、

[数9]

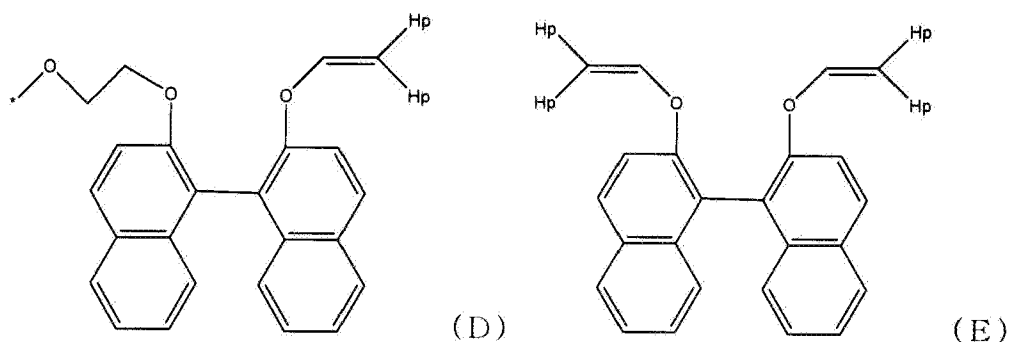
$$\begin{array}{l} \text{H cに対応するプロトンピークの積分値} \\ \text{H mおよびH kに対応するプロトンピークの積分値} \end{array} = \frac{4.75 \sim 4.80 \text{ ppm のピーク積分値}}{4.80 \sim 2.80 \text{ ppm のピーク積分値}}$$

とみなすことができる。

[0131] (ビナフトール系ビニル末端基量の算出方法)

実施例2、2-1および2-2ならびに比較例2-1および2-2で得られた樹脂組成物は、上記「フルオレン系ビニル末端基量の算出方法」に示したものの他に、以下に示すポリマーおよび／または化合物も含んでいる。

[化18]



(式中、*はポリマー鎖を示し、H pは水素原子を示す)

[0132] ここで、式(D)および(E)の末端に位置するビニル基を「ビナフトール系ビニル末端基」という。実施例2、2-1および2-2ならびに比較例2-1および2-2で得られた樹脂組成物の¹H-NMRスペクトルに基づいて、以下の式を用いてビナフトール系ビニル末端基量を算出した。

[数10]

$$\text{ビナフトール系ビニル末端基量} = \frac{\text{H p に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H m および H k に対応するプロトンピークの積分値}} \times 100$$

なお、上記式において、

[数11]

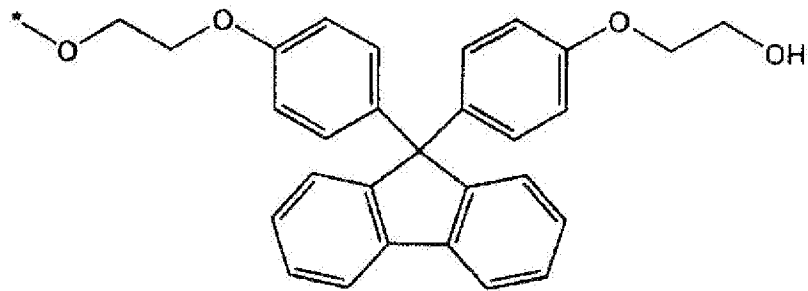
$$\frac{\text{H p に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H m および H k に対応するプロトンピークの積分値}} = \frac{4.69 \sim 4.89 \text{ ppm のピーク積分値}}{4.89 \sim 5.80 \text{ ppm のピーク積分値}}$$

とみなすことができる。

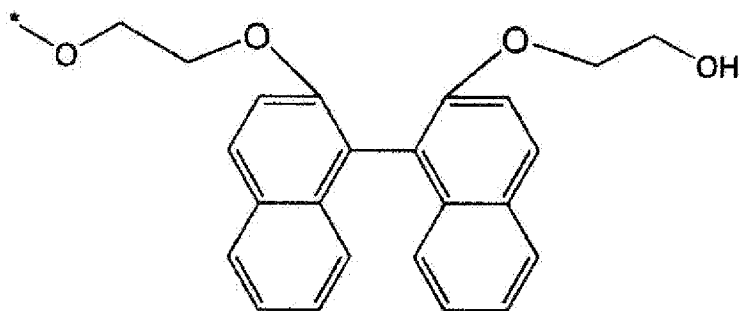
[0133] (脂肪族末端OH基量の算出方法)

実施例2、2-1および2-2ならびに比較例2-1および2-2で得られた樹脂組成物は、未反応の化合物または副生成物として、以下のようなヒドロキシアルキル基を有する構造が末端に位置するポリマーも含んでいる。

[化19]



(C)



(F)

(式中、*はポリマー鎖を示す)

[0134] ここで、式、(C)および(F)に示すようにアルキレン基に結合した末端OH基を、「脂肪族末端OH基」という。実施例2、2-1および2-2ならびに比較例2-1および2-2で得られた樹脂組成物の¹H-NMRスペクトルに基づいて、以下の式を用いて脂肪族末端OH基量を算出した。

[数12]

脂肪族末端OH基量

$$= \frac{\text{式(C)および(F)の化合物におけるヒドロキシル基に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{HmおよびHkに対応するプロトンピークの積分値}/8} \times 100$$

[0135] なお、上記式において、

[数13]

$$\frac{\text{式(C)および(F)の化合物におけるヒドロキシル基に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{HmおよびHkに対応するプロトンピークの積分値}}$$

$$= \frac{2.02 \sim 1.95 \text{ ppm のピーク積分値}}{4.80 \sim 2.80 \text{ ppm のピーク積分値}}$$

とみなすことができる。

実施例2で製造した樹脂組成物の¹H-NMRチャートを図2(a)に示す。図2(b)は、図2(a)の部分拡大図である。

[0136] <実施例3：BPPEFとBHEBNとの共重合体；T1=240℃、T2=260℃>

BHEBN 7.43 kg (19.83モル)、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(以下「BPPEF」とも称する) 14.69 kg (24.87モル)、DPC 9.70 kg (45.29モル)、および炭酸水素ナトリウム 2.41×10^{-2} g (2.86×10^{-4} モル)を攪拌器および留出装装置付きの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760 Torrの下、20分間かけて205℃まで昇温した。その後、10分間かけて700 Torrまで減圧しながら原料を溶融した。そのまま10分間保持してから攪拌し、さらに100分間保持した後、20分間かけて205 Torrに減圧した。そのまま60分間保持してから、10分間かけて180 Torrに調整し、215℃、180 Torrの条件下で20分間保持した。更に10分間かけて150 Torrに調整し、230℃、150 Torrの条件下で30分間保持したのち、120 Torr、240℃に減圧、昇温した。その後、10分間かけて100 Torrに減圧し、10分間保持した。さらに50分間かけて1 Torr以下とし、240℃、1 Torr以下の条件で40分間保持した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカー

ボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0137] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート（理研ビタミン（株）製；リケマール S-100A）0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス[3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート]（（株）ADEKA製；アデカスタブ AO-60）0.1重量部、3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン（（株）ADEKA製；アデカスタブ PEP-36）0.03重量部を、ベント式二軸押出機（新潟鐵鋼所（株）製 IPEC；完全かみあい、同方向回転）によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0138] 押出条件は、吐出量10kg/h、スクリー回転数150rpm、ベントの真空度3kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで260℃とした。

得られた樹脂組成物のMVRは、 $32\text{ cm}^3/\text{min}$ 、黄色度は13、脂肪族末端OH基量は0.102、フルオレン系ビニル末端基量は0.036、ビナフトール系ビニル末端基量は0.416であった。脂肪族末端OH基量、フルオレン系ビニル末端基量、およびビナフトール系ビニル末端基量は、後述の方法で算出した。

[0139] <実施例3-1：BPPEFとBHEBNとの共重合体； $T1=235^\circ\text{C}$ 、 $T2=255^\circ\text{C}$ >

BHEBN 7.43kg（19.83モル）、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（以下「BPPEF」とも称する）14.69kg（24.87モル）、DPC 9.70kg（45.29モル）、および炭酸水素ナトリウム $2.41 \times 10^{-2}\text{ g}$ （ 2.86×10^{-4} モル）を攪拌器および留出装付きの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760Torrの下、20分間かけて205℃まで昇温した。その後、10分間かけて700Torr

まで減圧しながら原料を溶融した。そのまま10分間保持してから攪拌し、さらに100分間保持した後、20分間かけて205 Torrに減圧した。そのまま60分間保持してから、10分間かけて180 Torrに調整し、215℃、180 Torrの条件下で20分間保持した。更に10分間かけて150 Torrに調整し、230℃、150 Torrの条件下で30分間保持したのち、120 Torr、235℃に減圧、昇温した。その後、10分間かけて100 Torrに減圧し、10分間保持した。さらに50分間かけて1 Torr以下とし、235℃、1 Torr以下の条件で40分間保持した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0140] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート（理研ビタミン（株）製；リケマール S-100A）0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕（（株）ADEKA製；アデカスタブ AO-60）0.1重量部、3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（（株）ADEKA製；アデカスタブ PEP-36）0.03重量部を、ベント式二軸押出機（新潟鐵鋼所（株）製 IPEC；完全かみあい、同方向回転）によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0141] 押出条件は、吐出量10kg/h、スクリー回転数150rpm、ベントの真空度3kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで255℃とした。得られたポリカーボネート組成物の物性を表1に示す。

[0142] <実施例3-2：BPPEFとBHEBNとの共重合体；T1=245℃、T2=270℃>

BHEBN 7.43kg（19.83モル）、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（以下「BPPEF」とも称する）14.69kg（24.87モル）、DPC 9.

70 kg (45.29 モル)、および炭酸水素ナトリウム 2.41×10^{-2} g (2.86×10^{-4} モル) を攪拌器および留出装装置付きの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760 Torrの下、20分間かけて205℃まで昇温した。その後、10分間かけて700 Torrまで減圧しながら原料を熔融した。そのまま10分間保持してから攪拌し、さらに100分間保持した後、20分間かけて205 Torrに減圧した。そのまま60分間保持してから、10分間かけて180 Torrに調整し、215℃、180 Torrの条件下で20分間保持した。更に10分間かけて150 Torrに調整し、230℃、150 Torrの条件下で30分間保持したのち、120 Torr、245℃に減圧、昇温した。その後、10分間かけて100 Torrに減圧し、10分間保持した。さらに50分間かけて1 Torr以下とし、245℃、1 Torr以下の条件で40分間保持した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0143] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート（理研ビタミン（株）製；リケマール S-100A）0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕（（株）ADEKA製；アデカスタブ AO-60）0.1重量部、3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサー3,9-ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（（株）ADEKA製；アデカスタブ PEP-36）0.03重量部を、ベント式二軸押出機（新潟鐵鋼所（株）製 IPEC；完全かみあい、同方向回転）によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0144] 押出条件は、吐出量10 kg/h、スクリー回転数150 rpm、ベントの真空度3 kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで270℃とした。得られたポリカーボネート組成物の物性を表1に示す。

[0145] <比較例3-1：BPPEFとBHEBNとの共重合体；T1=240℃、

$T_2 = 290^{\circ}\text{C}$

BHEN 7.43 kg (19.83 mol)、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(以下「BPPEF」とも称する) 14.69 kg (24.87 mol)、DPC 9.70 kg (45.29 mol)、および炭酸水素ナトリウム 2.41×10^{-2} g (2.86×10^{-4} mol)を攪拌器および留出装装置付きの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760 Torrの下、20分間かけて205℃まで昇温した。その後、10分間かけて700 Torrまで減圧しながら原料を溶融した。そのまま10分間保持してから攪拌し、さらに100分間保持した後、20分間かけて205 Torrに減圧した。そのまま60分間保持してから、10分間かけて180 Torrに調整し、215℃、180 Torrの条件下で20分間保持した。更に10分間かけて150 Torrに調整し、230℃、150 Torrの条件下で30分間保持したのち、120 Torr、240℃に減圧、昇温した。その後、10分間かけて100 Torrに減圧し、10分間保持した。さらに50分間かけて1 Torr以下とし、240℃、1 Torr以下の条件で40分間保持した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0146] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート(理研ビタミン(株)製;リケマール S-100A) 0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]((株)ADEKA製;アデカスタブ AO-60) 0.1重量部、3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン((株)ADEKA製;アデカスタブ PEP-36) 0.03重量部を、ベント式二軸押出機(新潟鐵鋼所(株)製IPEC;完全かみあい、同方向回転)によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0147] 押出条件は、吐出量 10 kg/h 、スクリー回転数 150 rpm 、ベントの真空度 3 kPa であり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで 290°C とした。得られたポリカーボネート組成物の物性を表1に示す。

[0148] <比較例3-2：BPPEFとBHEBNとの共重合体； $T1 = 270^\circ\text{C}$ 、 $T2 = 270^\circ\text{C}$ >

BHEBN 7.43 kg (19.83 モル)、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(以下「BPPEF」とも称する) 14.69 kg (24.87 モル)、DPC 9.70 kg (45.29 モル)、および炭酸水素ナトリウム $2.41 \times 10^{-2}\text{ g}$ (2.86×10^{-4} モル)を攪拌器および留出装装置付きの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気 760 Torr の下、20分間かけて 205°C まで昇温した。その後、10分間かけて 700 Torr まで減圧しながら原料を熔融した。そのまま10分間保持してから攪拌し、さらに100分間保持した後、20分間かけて 205 Torr に減圧した。そのまま60分間保持してから、10分間かけて 180 Torr に調整し、 215°C 、 180 Torr の条件下で20分間保持した。更に10分間かけて 150 Torr に調整し、 230°C 、 150 Torr の条件下で30分間保持したのち、 120 Torr 、 270°C に減圧、昇温した。その後、10分間かけて 100 Torr に減圧し、10分間保持した。さらに50分間かけて 1 Torr 以下とし、 270°C 、 1 Torr 以下の条件で40分間保持した。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0149] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセリンモノステアレート(理研ビタミン(株)製；リケマール S-100A) 0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート](株)ADEKA製；アデカスタブ AO-60) 0.1重量部、3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2,4,8,10

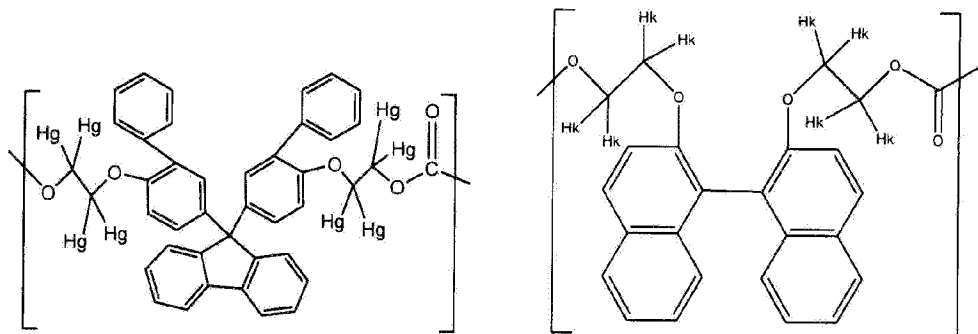
ーテトラオキサー 3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン (株) ADEKA 製; アデカスタブ PEP-36) 0. 03 重量部を、ベント式二軸押出機 (新潟鐵鋼所 (株) 製 IPEC; 完全かみあい、同方向回転) によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

[0150] 押出条件は、吐出量 10 kg/h、スクリー回転数 150 rpm、ベントの真空度 3 kPa であり、また押出温度は第 1 供給口からダイス部分まで 270℃とした。得られたポリカーボネート組成物の物性を表 1 に示す。

[0151] (フルオレン系ビニル末端基量の算出方法)

実施例 3、3-1 および 3-2 ならびに比較例 3-1 および 3-2 で得られたポリカーボネート樹脂は、以下の繰返し単位を含んでいる。

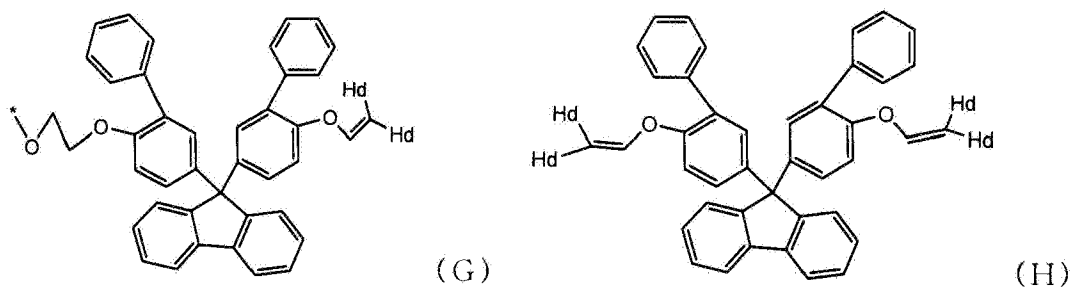
[化20]



(式中、Hg および Hk は水素原子を示す)

また、樹脂組成物中には、重合反応で生じる副生成物として以下のポリマーおよび/または化合物が含まれている。

[化21]



(式中、*はポリマー鎖を示し、H dは水素原子を示す)

[0152] ここで、式 (G) および (H) の末端に位置するビニル基を「フルオレン系ビニル末端基」という。実施例 3、3-1 および 3-2 ならびに比較例 3-1 および 3-2 で得られた樹脂組成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、以下の式を用いてフルオレン系ビニル末端基量を算出した。

[数14]

$$\text{フルオレン系ビニル末端基量} = \frac{\text{H a に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H g および H k に対応するプロトンピークの積分値}} \times 100$$

なお、上記式において、

[数15]

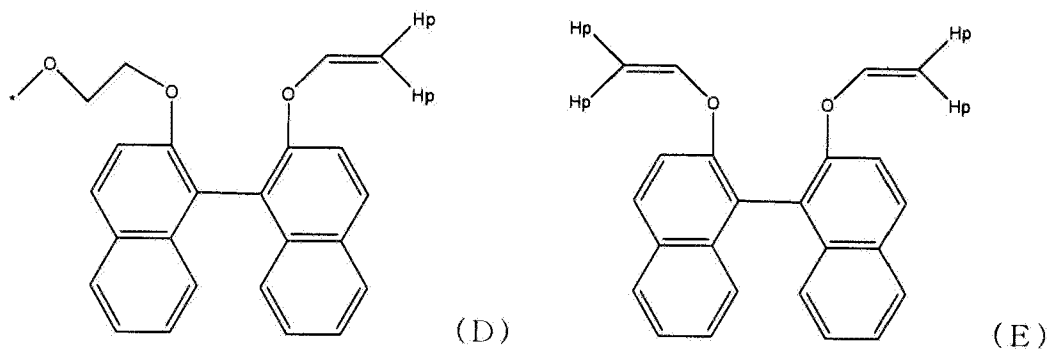
$$\frac{\text{H a に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H g および H k に対応するプロトンピークの積分値}} = \frac{4.59 \sim 4.55 \text{ ppm のピーク積分値}}{4.80 \sim 2.80 \text{ ppm のピーク積分値}}$$

とみなすことができる。

[0153] (ビナフトール系ビニル末端基量の算出方法)

実施例 3、3-1 および 3-2 ならびに比較例 3-1 および 3-2 で得られた樹脂組成物は、上記「フルオレン系ビニル末端基量の算出方法」に示したものの他に、以下に示すポリマーおよび／または化合物も含んでいる。

[化22]



(式中、*はポリマー鎖を示し、H_pは水素原子を示す)

[0154] ここで、式(D)および(E)の末端に位置するビニル基を「ビナフトール系ビニル末端基」という。実施例3、3-1および3-2ならびに比較例3-1および3-2で得られた樹脂組成物の¹H-NMRスペクトルに基づいて、以下の式を用いてビナフトール系ビニル末端基量を算出した。

[数16]

$$\text{ビナフトール系ビニル末端基量} = \frac{\text{H}_p \text{ に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H}_g \text{ および H}_k \text{ に対応するプロトンピークの積分値}} \times 100$$

なお、上記式において、

[数17]

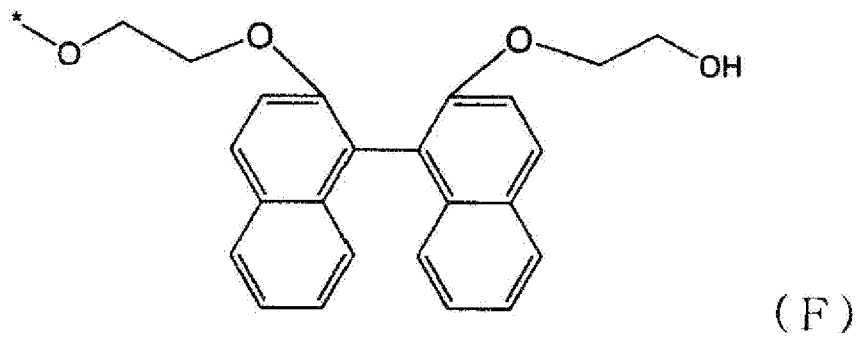
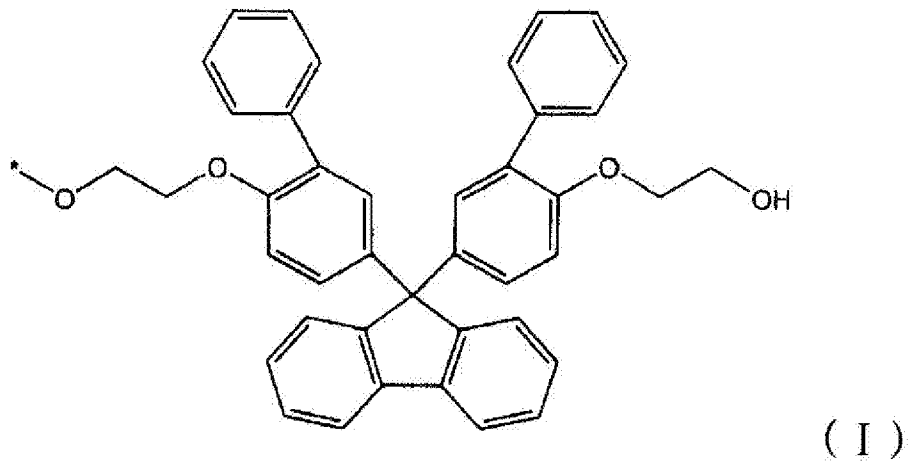
$$\frac{\text{H}_p \text{ に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H}_g \text{ および H}_k \text{ に対応するプロトンピークの積分値}} = \frac{4.69 \sim 4.89 \text{ ppm のピーク積分値}}{4.80 \sim 3.80 \text{ ppm のピーク積分値}}$$

に対応するものと考えられる。

[0155] (脂肪族末端OH基量の算出方法)

実施例3、3-1および3-2ならびに比較例3-1および3-2で得られた樹脂組成物は、未反応の化合物または副生成物として、以下のようなヒドロキシアルキル基を有する構造が末端に位置するポリマーも含んでいる。

[化23]



(式中、*はポリマー鎖を示す)

[0156] ここで、式 (I) および (F) に示すようにアルキレン基に結合した末端 OH 基を、「脂肪族末端 OH 基」という。実施例 3、3-1 および 3-2 ならびに比較例 3-1 および 3-2 で得られた樹脂組成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルに基づいて、以下の式を用いて脂肪族末端 OH 基量を算出した。

[数18]

脂肪族末端 OH 基量

$$= \frac{\text{式(I)および(F)の化合物におけるヒドロキシル基に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H a および H b に対応するプロトンピークの積分値} / 8} \times 100$$

[0157] なお、上記式において、

[数19]

$$\begin{aligned}
 & \frac{\text{式(1)および(F)の化合物におけるヒドロキシ基に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H g および H h に対応するプロトンピークの積分値}} \\
 &= \frac{2.02 \sim 1.95 \text{ ppm のピーク積分値}}{4.80 \sim 2.80 \text{ ppm のピーク積分値}}
 \end{aligned}$$

とみなすことができる。

実施例3で製造した樹脂組成物の¹H-NMRチャートを図3(a)に示す。図3(b)は、図3(a)の部分拡大図である。

[0158] <実施例4：BPEFとビスフェノールAとの共重合体；T1=240℃、T2=260℃>

BPEF 16.09 kg (36.69モル)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「ビスフェノールA」とも称する) 13.06 kg (5.72モル)、DPC 9.51 kg (44.39モル)、および炭酸水素ナトリウム 2.14×10^{-2} g (2.54×10^{-4} モル)を攪拌機および留出装装置付きの50リットル反応器に入れた。窒素置換を行った後、窒素雰囲気760 Torrの下、1時間かけて205℃に加熱しながら攪拌した。原料の完全溶解後、15分間かけて減圧度を150 Torrに調整し、205℃、150 Torrの条件で20分間保持し、エステル交換反応を行った。その後、37.5℃/hrの速度で240℃まで昇温し、240℃、150 Torrで10分間保持した。その後、10分間かけて120 Torrに調整し、240℃、120 Torrで70分間保持した。その後、10分間かけて100 Torrに調整し、240℃、100 Torrで10分間保持した。さらに、40分間かけて1 Torr以下とし、240℃、1 Torr以下の条件下で10分間攪拌しながら重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込んで加圧し、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。

[0159] 抜き出したポリカーボネート樹脂ペレット100重量部に対して、グリセ

リンモノステアレート（理研ビタミン（株）製；リケマール S - 100A）0.02重量部、ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート〕（（株）ADEKA製；アデカスタブ AO-60）0.1重量部、3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（（株）ADEKA製；アデカスタブ PEP-36）0.03重量部を、ベント式二軸押出機（新潟鐵鋼所（株）製 IPEC；完全かみあい、同方向回転）によりコンパウンドし、ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

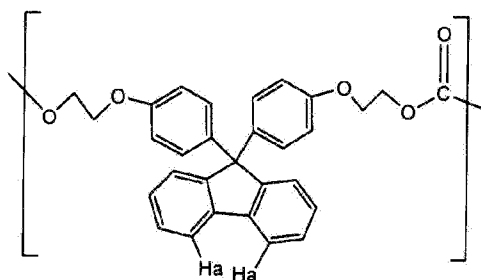
[0160] 押出条件は、吐出量10kg/h、スクリー回転数150rpm、ベントの真空度3kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで260℃とした。

得られた樹脂組成物のMVRは、 $30\text{ cm}^3/\text{min}$ 、黄色度は7、脂肪族末端OH基量は0.209、フルオレン系ビニル末端基量は0.150であった。フルオレン系ビニル末端基量は、実施例1と同様に算出した。脂肪族末端OH基量は、以下に示すように算出した。

[0161]（脂肪族末端OH基量の算出方法）

実施例4で得られたポリカーボネート樹脂は、以下の繰返し単位を含んでいる。

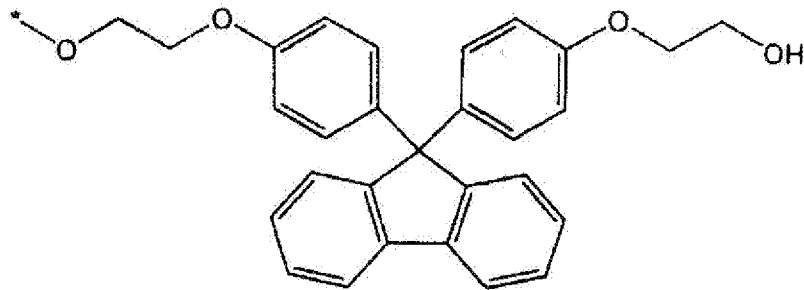
[化24]



（式中、Haは水素原子を示す）

実施例4で得られた樹脂組成物は、未反応の化合物または副生成物として、以下のようなヒドロキシアルキル基を有する構造が末端に位置するポリマーも含んでいる。

[化25]



(C)

(式中、*はポリマー鎖を示す)

[0162] ここで、式(C)に示すようにアルキレン基に結合した末端OH基を、「脂肪族末端OH基」という。実施例4で得られた樹脂組成物の¹H-NMRスペクトルに基づいて、以下の式を用いて脂肪族末端OH基量を算出した。

[数20]

脂肪族末端OH基量

$$= \frac{\text{式(C)の化合物におけるヒドロキシ基に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H}_a \text{に対応するプロトンピークの積分値} / 0.87 / 2} \times 100$$

[0163] なお、上記式において、

[数21]

$$\frac{\text{式(C)の化合物におけるヒドロキシ基に対応するプロトンピークの積分値}}{\text{H}_a \text{に対応するプロトンピークの積分値}}$$

$$= \frac{2.02 \sim 1.95 \text{ ppm のピーク積分値}}{4.80 \sim 2.80 \text{ ppm のピーク積分値}}$$

とみなすことができる。

実施例 4 で製造した樹脂組成物の¹H-NMRチャートを図 4 (a) に示す。図 4 (b) は、図 4 (a) の部分拡大図である。

[0164] 実施例 1 ～ 4、2-1、2-2、3-1 および 3-2 ならびに比較例 1、2、2-1、2-2、3-1 および 3-2 で算出されたフルオレン系ビニル末端基量および／またはビナフトール系ビニル末端基量、脂肪族末端 OH 基量、ならびに測定された MVR および黄色度の値を、以下の表 1 にまとめる。

[表1]

	反応温度 T1	押出温度 T2	MVR	フルオレン系 ビニル末端基量	ビナフトール系 ビニル末端基量	黄色度	脂肪族末端 OH基量
	℃	℃	cm ³ /10min	%	%	—	%
実施例1	240	260	30	0.198	—	5	0.103
比較例1	265	285	30	0.510	—	20	0.070
比較例2	230	245	35	0.550	—	21	0.463
実施例2	240	260	32	0.030	0.443	15	0.425
実施例2-1	235	255	30	0.210	0.321	14	0.221
実施例2-2	245	270	30	0.302	0.821	16	0.190
比較例2-1	240	290	33	0.621	1.100	25	0.520
比較例2-2	270	270	30	0.520	1.102	23	0.511
実施例3	240	260	32	0.036	0.416	13	0.102
実施例3-1	235	255	30	0.250	0.269	14	0.125
実施例3-2	245	270	30	0.400	0.789	15	0.250
比較例3-1	240	290	33	0.621	1.201	25	0.600
比較例3-2	270	270	30	0.520	1.330	23	0.502
実施例4	240	260	30	0.150	—	7	0.209

[0165] 表 1 から、本発明の樹脂組成物は、黄色度の値が低く、着色が抑制されていることが分かる。これは、樹脂組成物に含まれるビニル末端基を有する化合物（副生成物）および脂肪族末端 OH 基を有する化合物の量が少ないことに起因するものと考えられる。

一般的に、重合温度および混合温度が低い場合、脂肪族末端 OH 基量は、高くなる傾向にある。OH 基量の増大により、一般的に知られているように耐加水分解性が悪化する。耐加水分解性が悪化すると、成形時に分解物の生成量が増大し、その結果、黄色度が高くなる。一方、重合温度および混合温度が高い場合、反応速度が速くなり、モノマー由来の残 OH 基量は減るが、反応系中でのビニル基発生量が増大して黄色度が高くなる傾向にある。それ

に対して本発明の方法によると、樹脂組成物における脂肪族末端OH基を有する化合物およびビニル末端基を有する化合物の両方の生成を抑えることができ、その結果、着色が抑制された樹脂組成物を得ることができる。

また、本発明の樹脂組成物は、流動性も維持しているので、成形性に優れ、精密な部材の材料として適していると言える。

[0166] 2. フィルム

上記で製造した樹脂組成物を用いて、フィルムを作製した。得られたフィルムの評価は、以下に示す方法で行った。

(1) 全光線透過率およびヘーズ

全光線透過率およびヘーズは、ヘイズメーター（（株）村上色彩技術研究所製、「HM-150」）を用いて、JIS K-7361、JIS K-7136に従って測定した。

(2) ガラス転移温度

示差熱走査熱量分析計（DSC）により測定した（測定機器：株式会社日立ハイテクサイエンスDSC7000X）。

[0167] (3) 表面形状

光拡散フィルムの表面形状は、算術平均粗さによって評価した。算術平均粗さは、小型表面粗さ測定機（株式会社ミットモ製、「サーフテストSJ-210」）を用いて粗さ曲線を作成し、以下のように算出した。作成した粗さ曲線から、基準長さ（ l ）（平均線方向）の範囲を抜き取り、この抜き取り部分の平均線の方向にX軸を、X軸と直交する方向にY軸を取り、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表したときに、次の式によって求められる値（ μm ）を算術平均粗さ（ R_a ）とした。ここで、「基準長さ（ l ）（平均線方向）」とは、JIS B 0601:2001（ISO 4287:1997）に基づいた、粗さパラメータの基準長さを示す。

[数22]

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

[0168] (4) 屈折率

厚さ0.1mmフィルムについて、アッペ屈折計を用い、JIS-K-7142の方法で測定した(23℃、波長589nm)。

(5) アッペ数(ν)

厚さ0.1mmフィルムについて、アッペ屈折計を用い、23℃下での波長486nm、589nmおよび656nmの屈折率を測定し、さらに下記式を用いてアッペ数を算出した。

$$\nu = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$$

n_D : 波長589nmでの屈折率

n_C : 波長656nmでの屈折率

n_F : 波長486nmでの屈折率

(6) メルトポリウムレート(MVR)

MVRは、樹脂組成物の流動性を示す指標であり、値が大きいほど流動性が高いことを示す。実施例で製造した樹脂組成物を120℃で4時間真空乾燥し、(株)東洋精機製作所製メルトインデクサーT-111を用い、温度260℃、加重2160gの条件下で測定した。

[0169] <実施例5>

実施例2で製造した樹脂組成物のペレットを、26mm二軸押出機およびTダイにより280℃で溶融押出した。押し出された溶融フィルムを、直径200mmのシリコンゴム製の第一冷却ロールとマット加工(表面の算術平均粗さ: 3.2 μ m)した直径200mmの金属製第二冷却ロールでニップした。マット柄をフィルム表面に賦形した後、冷却し、更に表面が鏡面構造である金属製第三冷却ロールにフィルムを通して、引取ロールで引き取りながら片面マットフィルムを成形した。この時、第一冷却ロールの温度を40℃、第二冷却ロールの温度を130℃、第三冷却ロールの温度を130℃に設定し、冷却ロールの速度を調整することにより、フィルム表面の算術平均粗さを3.0 μ mとした。

[0170] <比較例3>

ポリカーボネート樹脂（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製ユーピロンH-4000）のペレットを用いて、実施例5と同様にフィルムを作製した。

実施例5および比較例3で得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

[表2]

	実施例5	比較例3
フィルム厚み(μm)	220	250
ヘーズ(%)	88.6	76
全光線透過率(%)	86.1	89.1
算術平均粗さ(μm)	3.0	1.8
ガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$)	134	142
MVR 260 $^{\circ}\text{C}$ $\text{cm}^3/10\text{min}$	32	30
アッベ数	21.5	30.1
屈折率	1.651	1.584

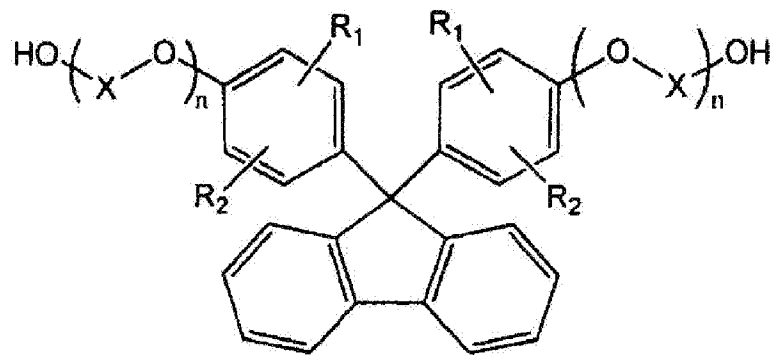
[0171] 本発明のフィルムは、光学フィルムに求められる全光線透過率を維持しながら、高いヘーズおよび算術平均粗さを示す。このことは、本発明のフィルムが、優れた転写性を有する、すなわち優れた賦形性を有することを意味する。また、本発明のフィルムは、光学材料の基本特性として求められるアッベ数、屈折率等の評価においても優れていることが分かる。さらに、本発明のフィルムは、複屈折位相差の値が小さい。これは、フィルムの中央部と端部との間で複屈折の差が小さく、より均質なフィルムであることを意味する。

[0172] 本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

請求の範囲

[請求項1] (a) 下記一般式(1)で表される化合物を含む樹脂原料を重合させて、樹脂を得ることと、

[化26]



(1)

(式中、

R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 5～20 のシクロアルキル基、炭素数 5～20 のシクロアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、およびハロゲン原子から選択され；

X は、それぞれ独立に、分岐していてもよい炭素数 2～6 のアルキレン基であり、

n は、それぞれ独立に、1～5 の整数である)

(b) 前記樹脂に添加剤を混合して、樹脂組成物を得ることとを含み、

前記工程 (a) における重合温度 T_1 は、 $230^{\circ}\text{C} < T_1 < 250^{\circ}\text{C}$ の範囲内にあり、

前記工程 (b) における混合温度 T_2 は、 $250^{\circ}\text{C} \leq T_2 < 280^{\circ}\text{C}$ の範囲内にある、

樹脂組成物の製造方法。

[請求項2] 前記重合は、1 T o r r 以下の圧力下で行われる請求項 1 に記載の方法。

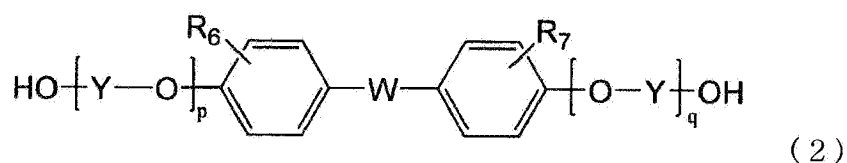
[請求項3] Xはエチレンである、請求項 1 または 2 に記載の方法。

[請求項4] nは1である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

[請求項5] 前記一般式(1)で表される化合物は、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、および9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレンからなる群より選択される、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

[請求項6] 前記樹脂は、さらに下記一般式(2)で表される化合物に由来する構成単位を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法：

[化27]



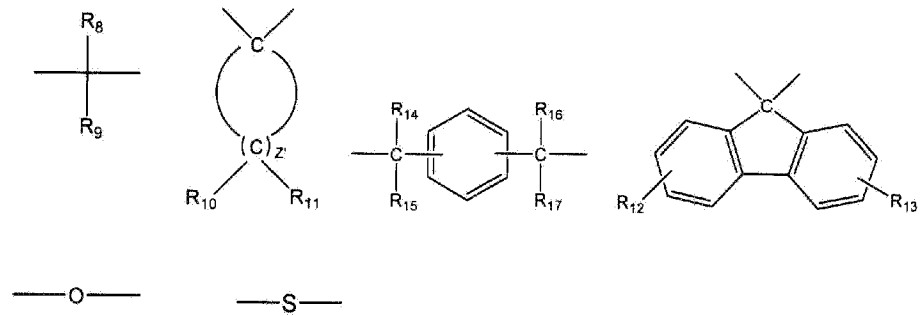
[式中、

R₆およびR₇は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、炭素数5～20のシクロアルコキシル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、およびハロゲン原子から選択され；

Yは、それぞれ独立に、分岐していてもよい炭素数2～6のアルキレン基、炭素数6～10のシクロアルキレン基、または炭素数6～10のアリーレン基であり；

Wは、単結合または

[化28]



であり（ここで、 R_8 、 R_9 、および $R_{14} \sim R_{17}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基および炭素数6～10のアリール基から選択され； R_{10} および R_{11} は、それぞれ独立に、水素原子および炭素数1～5のアルキル基から選択され； R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基およびフェニル基から選択され； Z' は、3～11の整数である）；

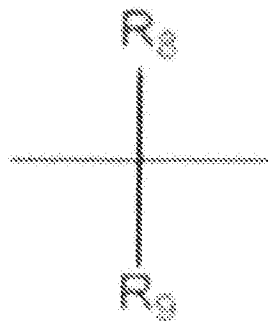
p および q は、それぞれ独立に、0～5の整数である］。

[請求項7]

p および q は0であり、

Wは

[化29]

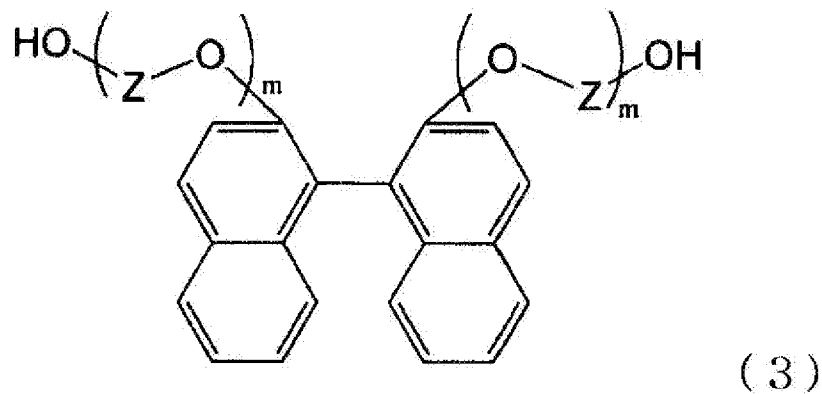


（ここで、 R_8 および R_9 は、請求項6で定義したとおりである）である、請求項6に記載の方法。

[請求項8] 前記一般式（２）で表される化合物はビスフェノール A である、請求項 6 に記載の方法。

[請求項9] 前記樹脂は、さらに下記一般式（３）で表される化合物に由来する構成単位を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法：

[化30]



（式中、

Z は、それぞれ独立に、分岐していてもよい炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基であり；

m は、それぞれ独立に、1 ～ 5 の整数である）。

[請求項10] Z はエチレンである、請求項 9 に記載の方法。

[請求項11] m は 1 である、請求項 9 または 10 に記載の方法。

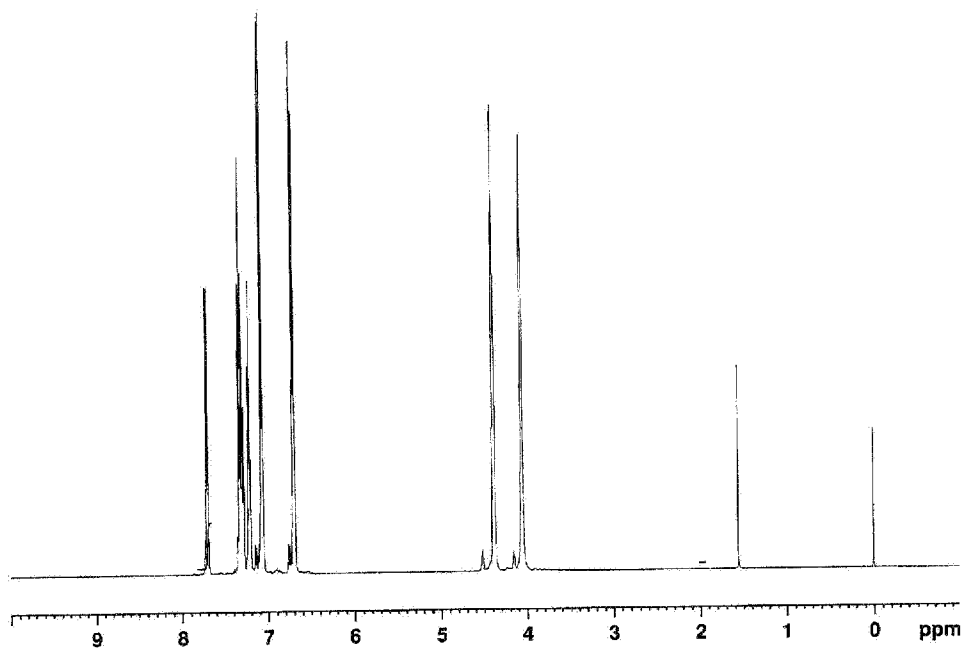
[請求項12] 前記一般式（３）で表される化合物は、2，2′－ビス（2－ヒドロキシエトキシ）－1，1′－ビナフタレンである請求項 9 に記載の方法。

[請求項13] 前記樹脂は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂からなる群より選択される請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

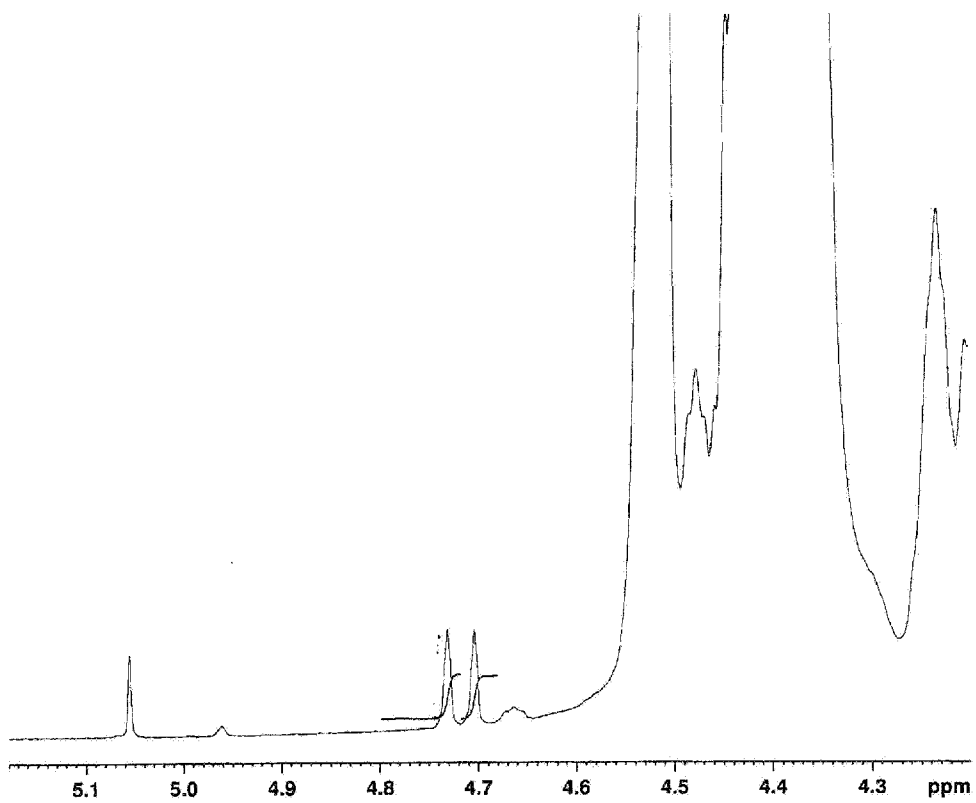
[請求項14] 前記樹脂はポリカーボネート樹脂である、請求項 13 に記載の方法。

[図1-1]

(a)

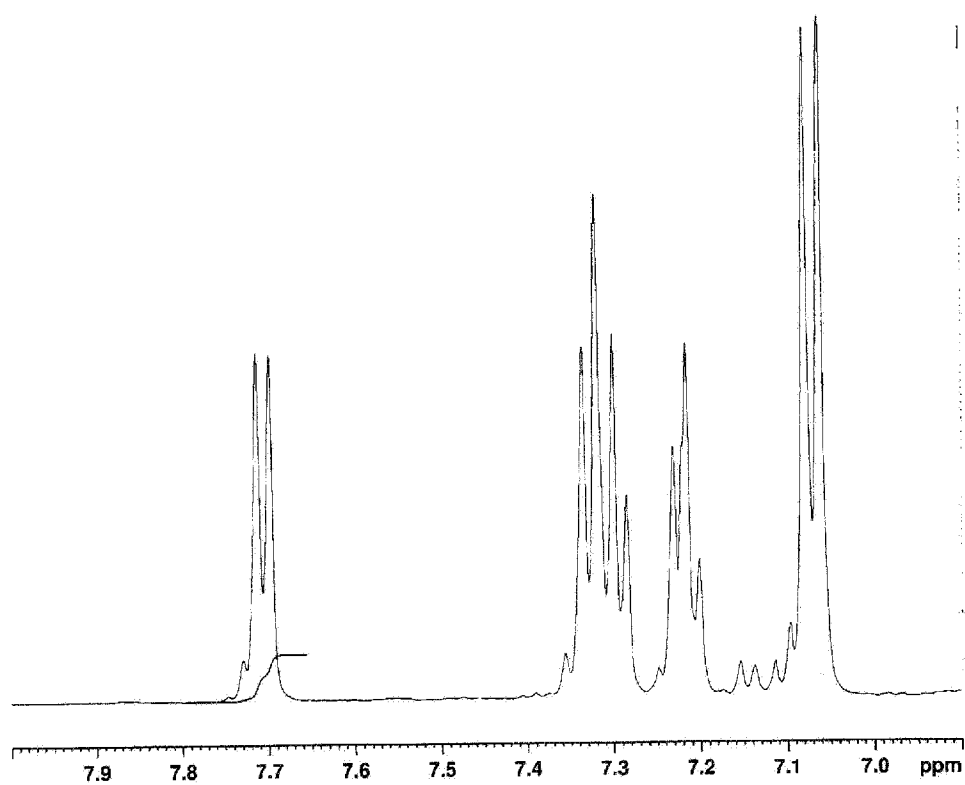


(b)



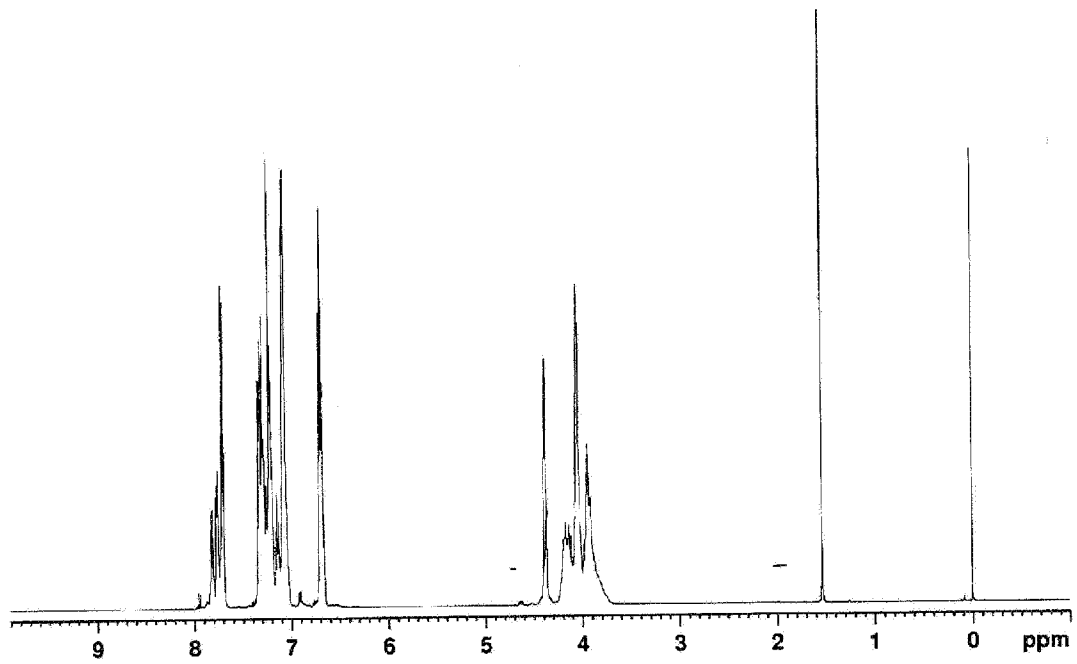
[図1-2]

(c)

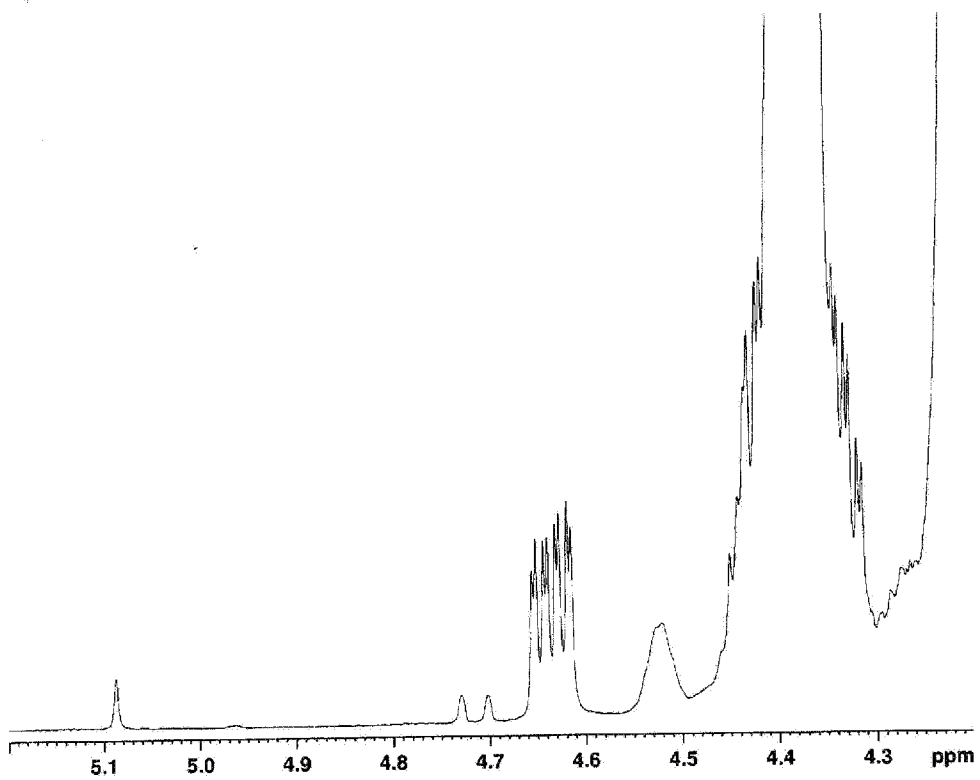


[図2]

(a)

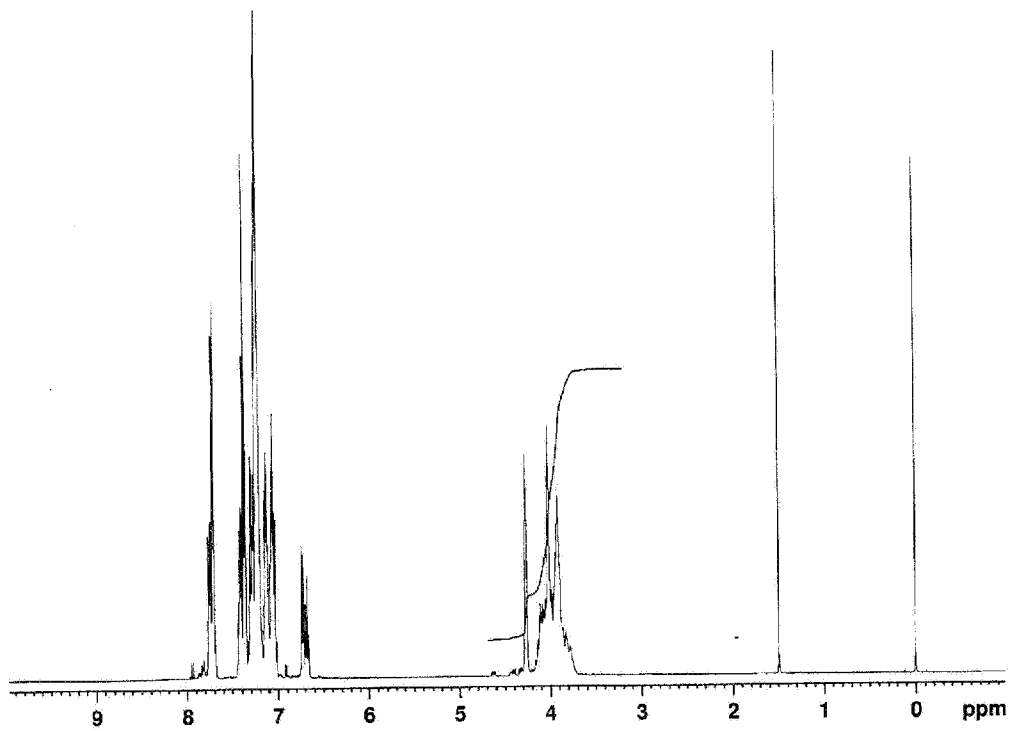


(b)

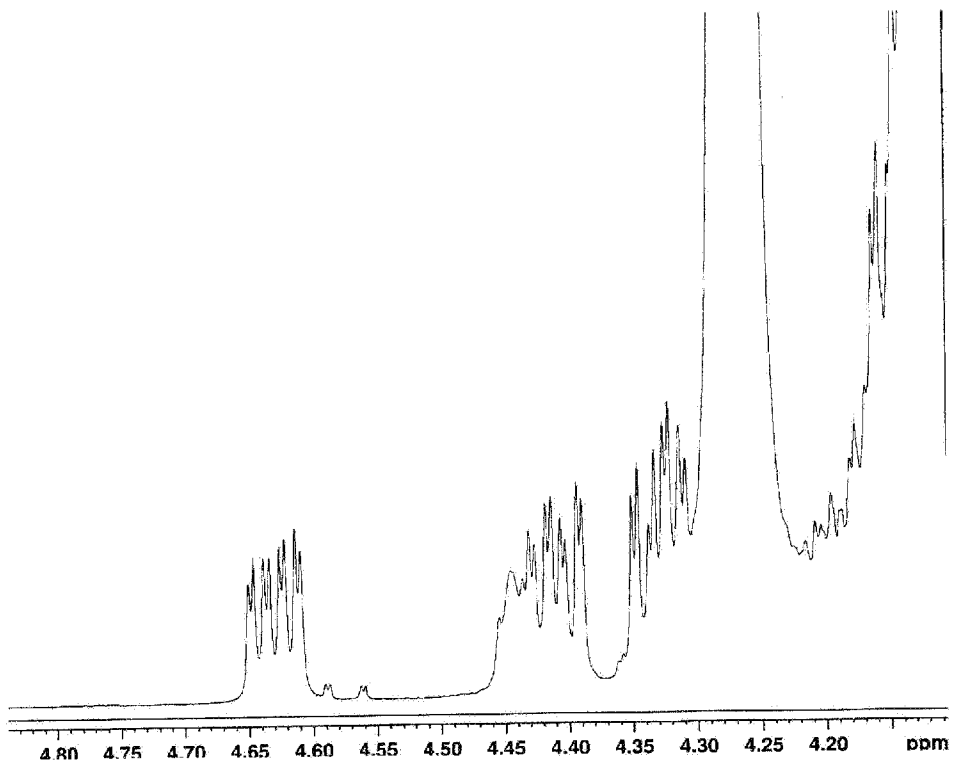


[図3]

(a)

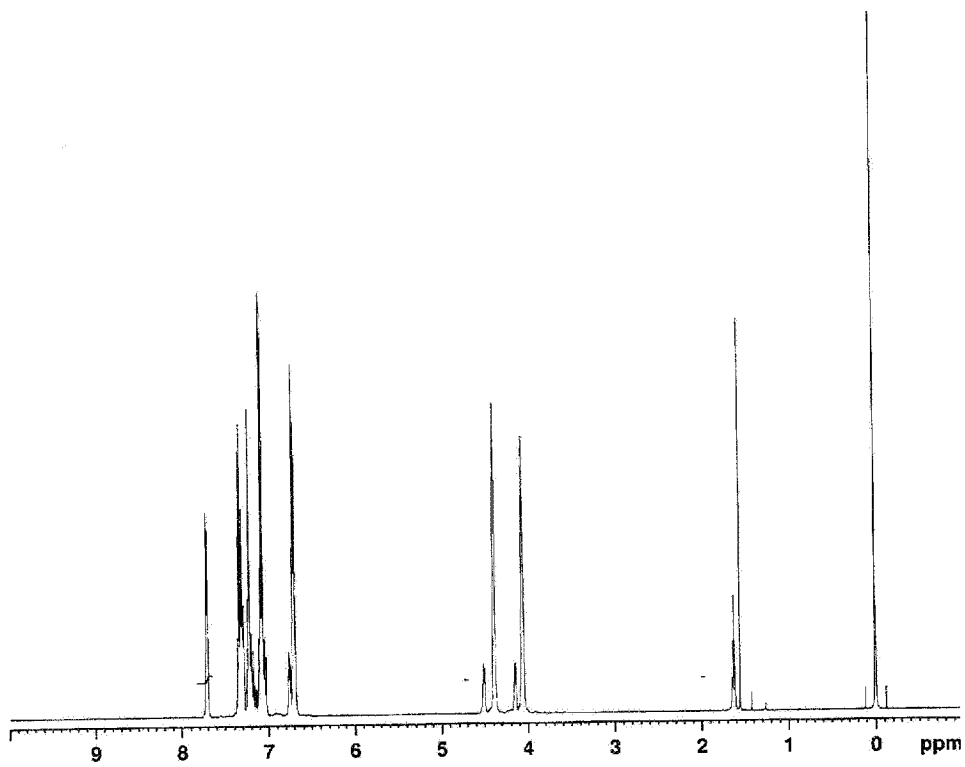


(b)

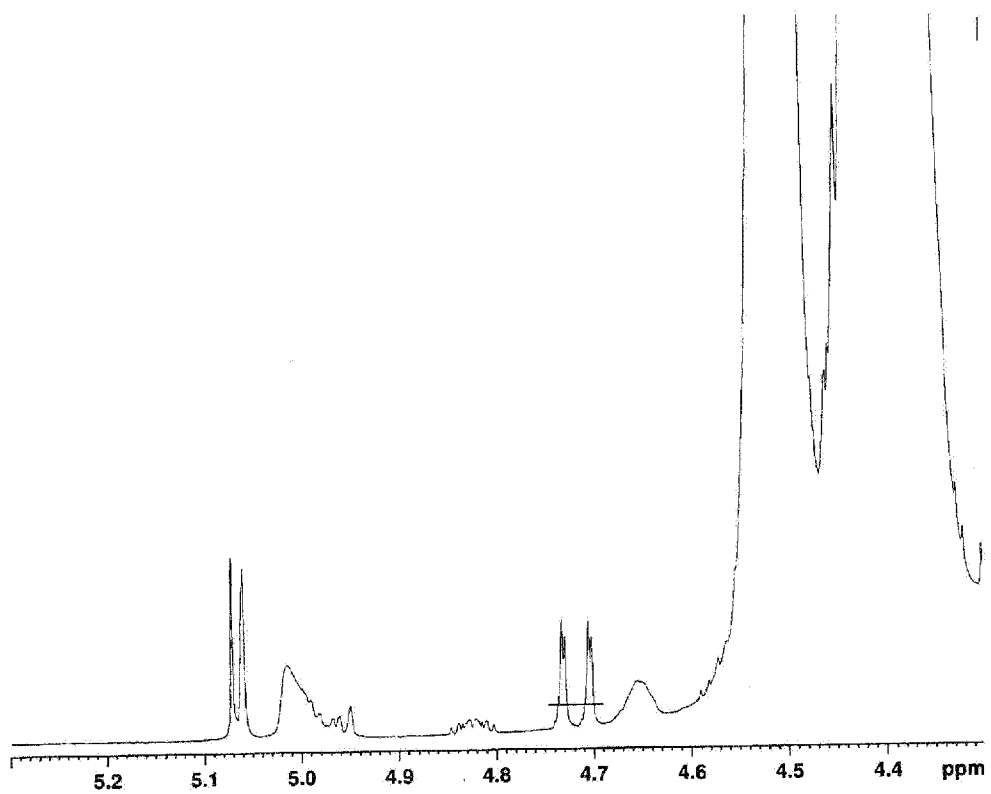


[図4]

(a)

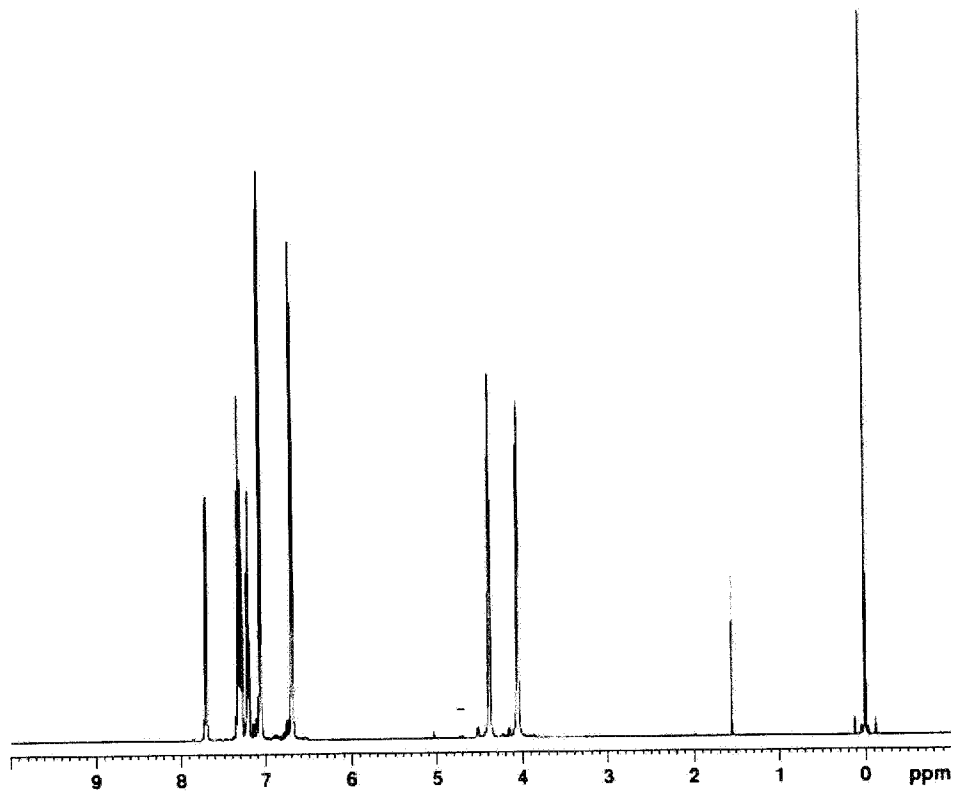


(b)

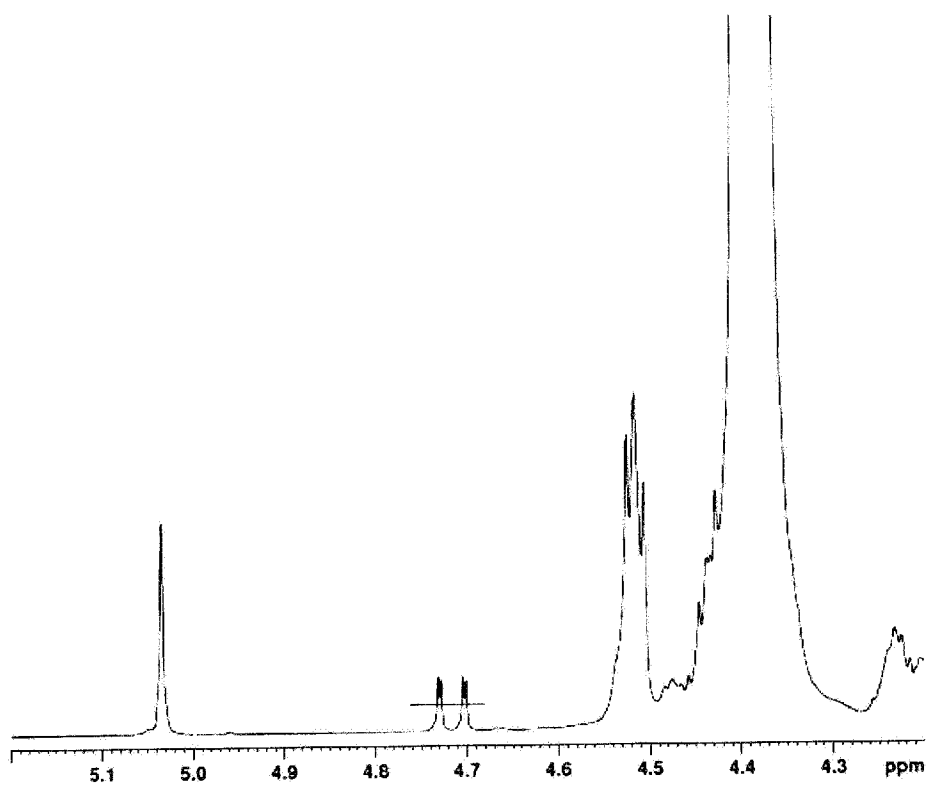


[図5]

(a)

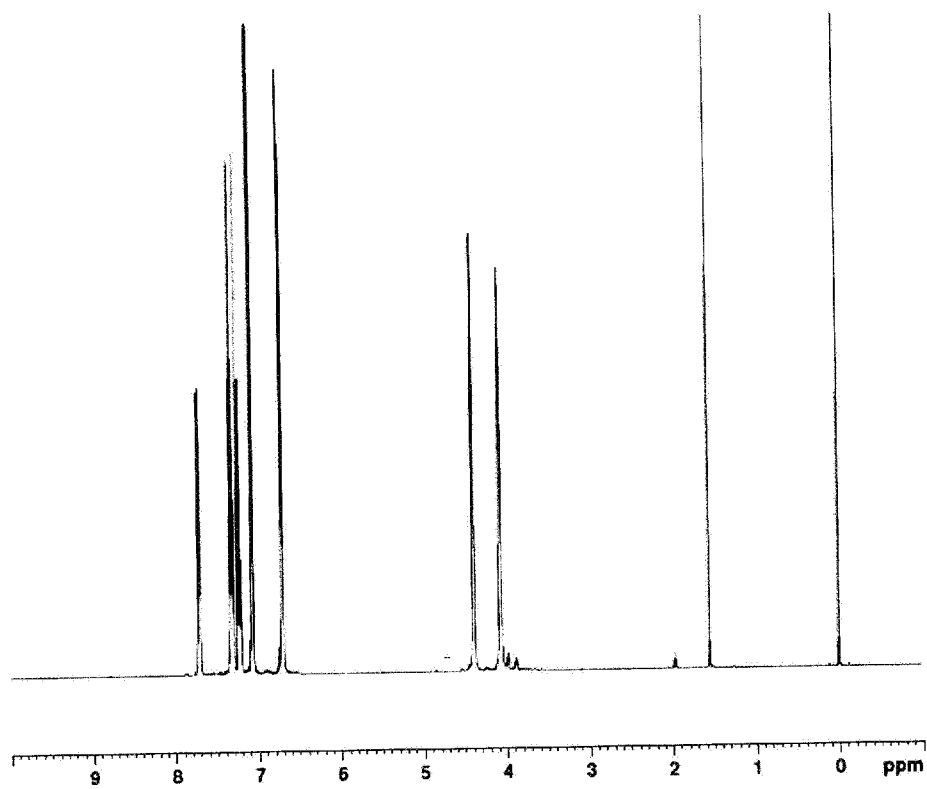


(b)

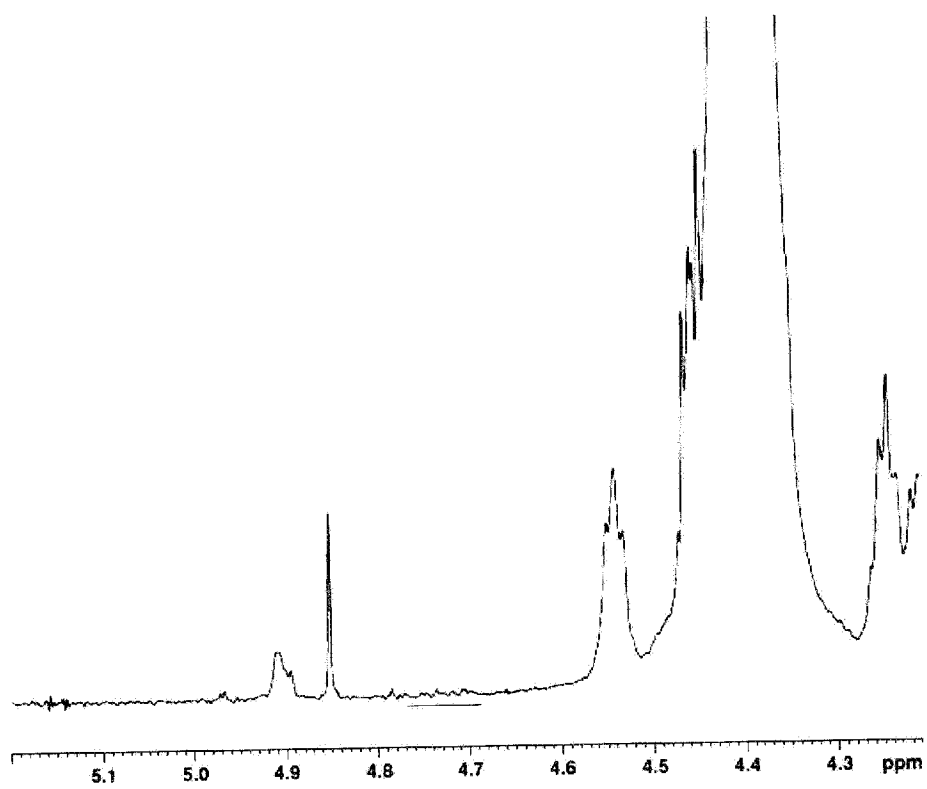


[図6]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/082610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G64/04(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L69/00(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)

C08G64/04, C08K5/00, C08L69/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 Y A	JP 2010-248445 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; examples & US 2012/0095139 A1 claims; examples & WO 2010/122967 A1 & EP 2423262 A1 & TW 201100461 A & CN 102405258 A & KR 10-2012-0022982 A	1-8, 13, 14 2 9-12
X Y	JP 2015-183086 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 October 2015 (22.10.2015), claims; paragraphs [0043], [0046], [0061]; examples (Family: none)	1, 3-8, 13, 14 2, 9-12

☒ 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
05 January 2017 (05.01.17)

Date of mailing of the international search report
17 January 2017 (17.01.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/082610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2014/73496 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 15 May 2014 (15.05.2014), claims; paragraph [0024] & US 2015/0285954 A1 claims; paragraph [0043] & EP 2918621 A1 & CN 104769007 A & KR 10-2015-0082410 A & TW 201431903 A	9-12 1-8, 13, 14
A	JP 2004-323837 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 November 2004 (18.11.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	WO 2005/30833 A1 (Kanebo, Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), entire text; all drawings & US 2007/0032607 A1 entire text; all drawings & EP 1674496 A1 & KR 10-2006-0095989 A & CN 1856524 A	1-14
A	JP 2012-214768 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 November 2012 (08.11.2012), entire text; all drawings & US 2014/0030505 A1 entire text; all drawings & WO 2012/133854 A1 & EP 2692498 A1	1-14
A	JP 2012-214770 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 November 2012 (08.11.2012), entire text; all drawings & WO 2012/133855 A1 & CN 103476558 A & KR 10-2014-0009421 A	1-14
A	JP 2013-64119 A (Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.), 11 April 2013 (11.04.2013), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2013-164501 A (Teijin Ltd.), 22 August 2013 (22.08.2013), entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G64/04(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L69/00(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. C08G64/04, C08K5/00, C08L69/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 Y A	JP 2010-248445 A（三菱瓦斯化学株式会社）2010.11.04, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2012/0095139 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2010/122967 A1 & EP 2423262 A1 & TW 201100461 A & CN 102405258 A & KR 10-2012-0022982 A	1-8, 13, 14 2 9-12
X Y	JP 2015-183086 A（三菱化学株式会社）2015.10.22, 特許請求の範囲, [0043], [0046], [0061], 実施例（ファミリーなし）	1, 3-8, 13, 14 2, 9-12

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。

* 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

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

国際調査を完了した日

05.01.2017

国際調査報告の発送日

17.01.2017

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）

藤井 勲

4 J

9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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
Y A	WO 2014/73496 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2014. 05. 15, 特許請求の範囲, [0024] & US 2015/0285954 A1, 特許請求の範囲, [0043] & EP 2918621 A1 & CN 104769007 A & KR 10-2015-0082410 A & TW 201431903 A	9-12 1-8, 13, 14
A	JP 2004-323837 A (三菱化学株式会社) 2004. 11. 18, 全文全図 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2005/30833 A1 (カネボウ株式会社) 2005. 04. 07, 全文全図 & US 2007/0032607 A1, 全文全図 & EP 1674496 A1 & KR 10-2006-0095989 A & CN 1856524 A	1-14
A	JP 2012-214768 A (三菱化学株式会社) 2012. 11. 08, 全文全図 & US 2014/0030505 A1, 全文全図 & WO 2012/133854 A1 & EP 2692498 A1	1-14
A	JP 2012-214770 A (三菱化学株式会社) 2012. 11. 08, 全文全図 & WO 2012/133855 A1 & CN 103476558 A & KR 10-2014-0009421 A	1-14
A	JP 2013-64119 A (大阪ガスケミカル株式会社) 2013. 04. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2013-164501 A (帝人株式会社) 2013. 08. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-14