



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118234775 A

(43) 申请公布日 2024.06.21

(21) 申请号 202280074331.2

(22) 申请日 2022.11.10

(30) 优先权数据

2021-184826 2021.11.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/041832 2022.11.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/085341 JA 2023.05.19

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 加藤宣之 西森克吏 茂木笃志

石原健太郎 村田铃木章子

渡边贵史 新井雄太 原田祐太郎

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

11322

专利代理师 龙淳 狄茜

(51) Int. Cl.

C08G 63/64 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

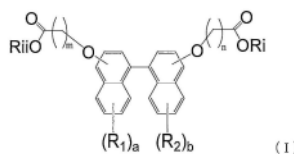
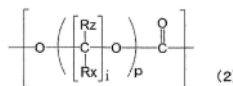
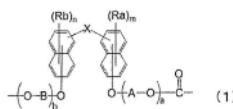
权利要求书5页 说明书21页

(54) 发明名称

聚酯碳酸酯树脂以及使用其的光学透镜和光学膜

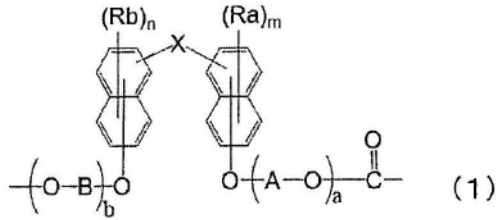
(57) 摘要

根据本发明,能够提供一种含有下述通式(1)所示的结构单元(A),下述通式(2)所示的结构单元(B)和来自下述通式(I)所示的二羧酸或羧酸二酯的结构单元(i)的聚酯碳酸酯树脂。式(1)中,X表示单键或苄基,R_a和R_b在X为单键时,分别独立地表示卤原子等,R_a和R_b在X为苄基时,分别独立地表示氢原子等,A和B分别独立地表示碳原子数1~4的亚烷基,m和n分别独立地表示1~6的整数,a和b分别独立地表示0~10的整数。式(2)中,R_z和R_x分别独立地表示氢原子或碳原子数1~3的烷基,i表示2~16的整数,p表示1~600的整数。式(I)中,R₁和R₂分别独立地表示氢原子等。a和b分别独立地表示0~5的整数。n和m分别独立地表示1~5的整数。R₁和R₁₁分别独立地表示氢原子或碳原子数1~5的烷基。



1. 一种聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:

含有下述通式(1)所示的结构单元(A)、下述通式(2)所示的结构单元(B)和来自下述通式(I)所示的二羧酸或羧酸二酯的结构单元(i),



式(1)中,

X表示单键或苄基,

R_a 和 R_b 在X为单键时,分别独立地选自卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基、碳原子数6~20的芳基、含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基或碳原子数6~20的芳基氧基、以及 $-C\equiv C-R_h$,

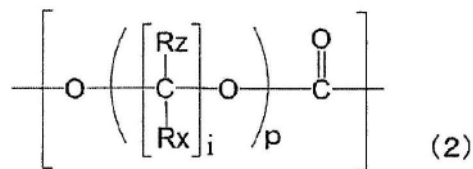
R_a 和 R_b 在X为苄基时,分别独立地选自氢原子、卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基、碳原子数6~20的芳基、含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基或碳原子数6~20的芳基氧基、以及 $-C\equiv C-R_h$,

R_h 表示碳原子数6~20的芳基或含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基,

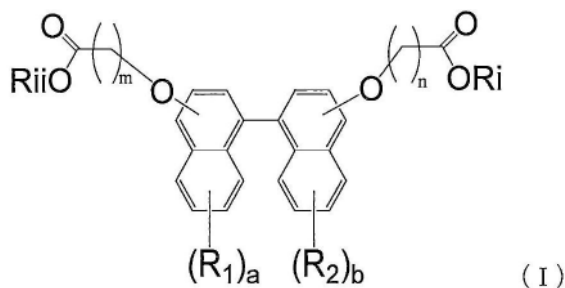
A和B分别独立地表示碳原子数1~4的亚烷基,

m和n分别独立地表示1~6的整数,

a和b分别独立地表示0~10的整数;



式(2)中, R_z 和 R_x 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~3的烷基,i表示2~16的整数,p表示1~600的整数;



式(I)中, R_1 和 R_2 分别独立地表示氢原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、碳原子数1~6的烷基、或可以含有选自O、N和S的杂环原子的碳原子数6~20的芳基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数1~6的烷氧基、或者碳原子数7~17的芳烷基,

a和b分别独立地表示0~5的整数,

n和m分别独立地表示1~5的整数,

R_i 和 R_{i1} 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~5的烷基。

2. 如权利要求1所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:

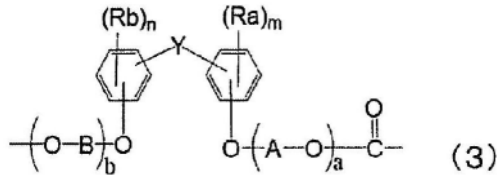
所述结构单元(A)与结构单元(B)的摩尔比(A/B)为99.9/0.1~0.1/99.9。

3. 如权利要求1或2所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:

所述通式(2)中的i为2~10的整数,p为1~3。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:

还含有下述通式(3)所示的结构单元(C),



式(3)中,

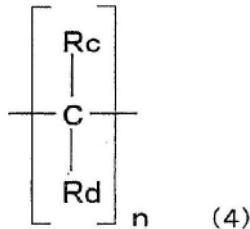
R_a 和 R_b 分别独立地表示卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基或碳原子数6~20的芳基,

Y表示-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、碳原子数6~12的环亚烷基、或下述通式(4)或者下述通式(5)所示的二价的基团,所述环亚烷基可以被1~12个碳原子数1~3的烷基取代,

A和B分别独立地表示碳原子数1~4的亚烷基,

m和n分别独立地表示0~4的整数,

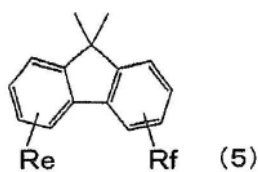
a和b分别独立地表示1~10的整数;



式(4)中,

R_c 和 R_d 分别独立地选自氢原子、卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、碳原子数6~12的芳基、碳原子数7~17的芳烷基和碳原子数2~15的烯基,

R_c 和 R_d 中的所述烷基、所述烷氧基、所述芳基、所述芳烷基和所述烯基分别可以具有取代基, R_c 和 R_d 可以相互结合,形成碳原子数3~20的碳环或碳原子数1~20的杂环,所述碳环和所述杂环分别可以具有取代基,n表示0~20的整数;



式(5)中,

R_e 和 R_f 分别独立地选自氢原子、卤原子,碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~7的烷氧

基、碳原子数6~12的芳基、碳原子数7~17的芳烷基和碳原子数2~15的烯基,所述烷基、所述烷氧基、所述芳基、所述芳烷基和所述烯基分别可以具有取代基,

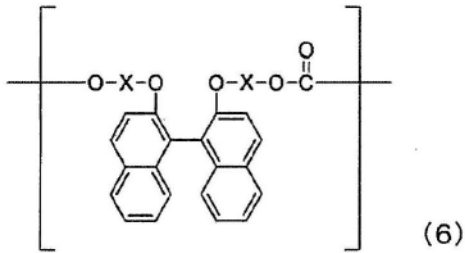
R_e 和 R_f 可以相互结合,形成碳原子数3~20的碳环或碳原子数1~20的杂环,所述碳环和所述杂环分别可以具有取代基。

5.如权利要求4所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:

所述通式(3)的Y为苄基。

6.如权利要求1~5中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:

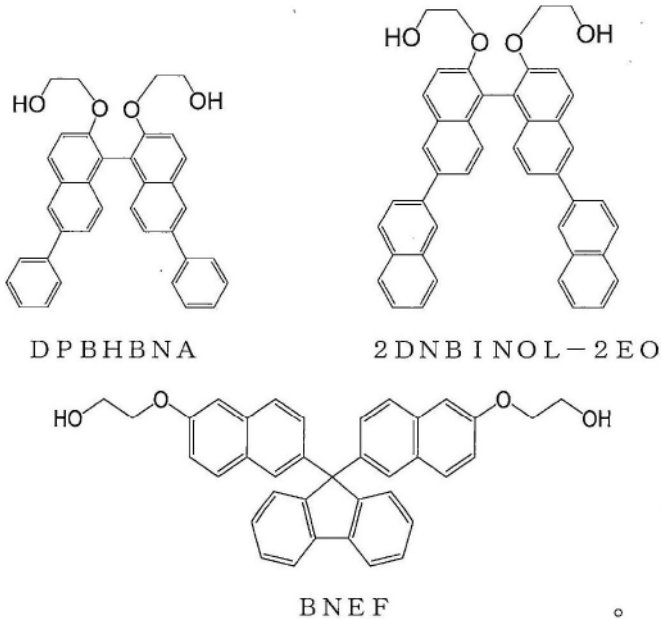
还含有下述通式(6)所示的结构单元(D),



式(6)中,X表示碳原子数1~4的亚烷基。

7.如权利要求1~6中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:

构成所述通式(1)所示的结构单元(A)的单体含有至少一种下述结构式所示的单体,

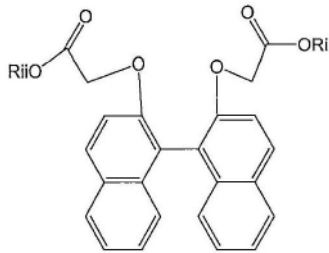
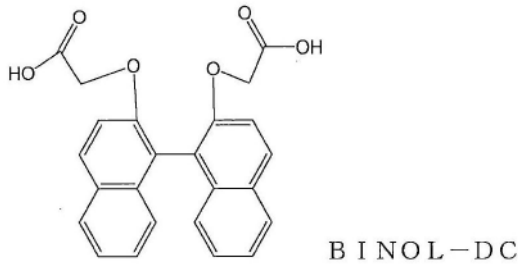


8.如权利要求1~7中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:

构成所述通式(2)所示的结构单元(B)的单体为选自1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇和1,12-十二烷二醇(C12-diol)中的至少一种化合物。

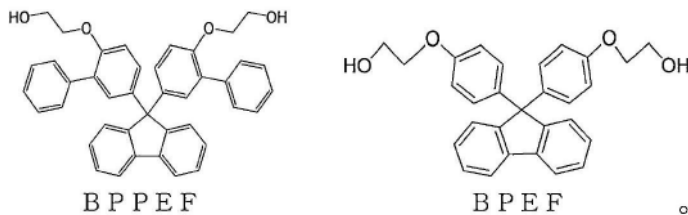
9.如权利要求1~8中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:

所述通式(I)所示的二羧酸或羧酸二酯含有下述结构式所示的二羧酸或羧酸二酯中的至少一方,

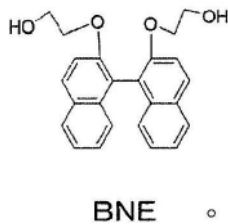


式中, R_i 和 R_{ii} 分别独立地表示碳原子数1~5的烷基。

10. 如权利要求4或5所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:
构成所述通式(3)所示的结构单元(C)的单体含有下述结构式所示的单体中的至少一方,



11. 如权利要求6所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:
构成所述通式(6)所示的结构单元(D)的单体为下述结构式所示的单体,



12. 如权利要求1~11中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:所述聚酯碳酸酯树脂的折射率(nD)为1.693~1.710。

13. 如权利要求1~12中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:所述聚酯碳酸酯树脂的Tg为145~161℃。

14. 如权利要求1~13中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:所述聚酯碳酸酯树脂的分散度(Mw/Mn)为2.0~8.0。

15. 如权利要求1~14中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其特征在于:所述聚酯碳酸酯树脂的熔体体积流动速率($\text{cm}^3/10$ 分钟)为9.0~100。

16. 一种光学透镜,其特征在于:
含有权利要求1~15中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂。

17. 一种光学膜,其特征在于:
含有权利要求1~15中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂。

聚酯碳酸酯树脂以及使用其的光学透镜和光学膜

技术领域

[0001] 本发明涉及新型的聚酯碳酸酯树脂以及由此形成的光学透镜和光学膜。

背景技术

[0002] 作为在照相机、胶卷一体型照相机、摄像机等各种照相机的光学系统中使用的光学元件的材料,使用光学玻璃或光学用透明树脂。光学玻璃的耐热性和透明性、尺寸稳定性、耐药品性等优异,存在具有各种折射率(nD)或阿贝数(vD)的多种材料,但是存在不仅材料成本高、而且成型加工性差、并且生产率低这样的问题。尤其是为了加工成被用于像差校正的非球面透镜而需要极高度的技术和很高的成本,因此成为实用上较大的障碍。

[0003] 另一方面,光学用透明树脂、其中尤其是由热塑性透明树脂构成的光学透镜能够通过注射成型大量生产,而且还具有容易制造非球面透镜的优点,目前在照相机用透镜用途中使用。例如,可以例示含有双酚A的聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚-4-甲基戊烯、聚甲基丙烯酸甲酯或者非晶质聚烯烃等。

[0004] 然而,在将光学用透明树脂用于光学透镜的情况下,除了折射率和阿贝数以外,还要求透明性、耐热性、低双折射性,因此,存在因树脂的特性平衡而使用处受到限定的缺点。例如,聚苯乙烯的耐热性低且双折射大,聚-4-甲基戊烯的耐热性低,聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化转变温度低、耐热性低、折射率小,因而使用领域受限,含有双酚A的聚碳酸酯因具有双折射大等缺点而使用处受限,不优选。

[0005] 另一方面,一般来说,光学材料的折射率高时,能够以更小曲率的面实现具有相同折射率的透镜元件,因而能够降低在该面产生的像差量,减少透镜的片数,降低透镜的偏心敏感度,通过降低透镜厚度而实现透镜系的小型轻量化,因此高折射率化是有用的。

[0006] 另外,在光学单元的光学设计中,已知通过将阿贝数彼此不同的多个透镜组合使用而修正色像差。例如,已进行了将阿贝数45~60的脂环式聚烯烃树脂制的透镜和低阿贝数的含有双酚A的聚碳酸酯(nD=1.59、vD=29)树脂制的透镜组合,修正色像差。

[0007] 作为在光学透镜用途中实用化的光学用透明树脂之中阿贝数高的树脂,有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、环烯烃聚合物等。特别是环烯烃聚合物由于具有优异的耐热性和优异的机械特性而被广泛用于光学透镜用途。

[0008] 作为低阿贝数的树脂,可以列举聚酯和聚碳酸酯。例如专利文献1记载的树脂的特征在于折射率高且阿贝数低。

[0009] 在高阿贝数的环烯烃聚合物与作为低阿贝数的聚合物的聚碳酸酯树脂之间,吸水膨胀率存在差异,将两者的透镜组合而形成透镜单元时,在智能手机等使用环境中吸水时,透镜的大小会产生差别。由于该膨胀率的差异而导致透镜的性能受损。

[0010] 专利文献2~4中,记载了含有全氢二甲桥萘骨架的聚碳酸酯共聚物,但二羟甲基的位置均为2、3位,因而强度较弱,不适于光学透镜用途。而且,专利文献2~4所记载的聚碳酸酯由于玻璃化转变温度(Tg)低,在耐热性方面存在问题。例如专利文献4的实施例1所记载的HOMO的聚碳酸酯,尽管数均分子量为38000,但玻璃化转变温度(Tg)也低至125℃。

- [0011] 现有技术文献
 [0012] 专利文献
 [0013] 专利文献1:国际专利公开第2014/73496号
 [0014] 专利文献2:日本特开平5-70584号
 [0015] 专利文献3:日本特开平2-69520号
 [0016] 专利文献4:日本特开平5-341124号

发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 本发明的课题在于解决上述现有课题中的至少一者。另外,本发明的优选实施方式的课题在于提供一种聚酯碳酸酯树脂,其折射率、阿贝数、玻璃化转变温度、分散度、和熔体流动速率中的至少一种优异。而且,本发明的课题还在于提供一种由该树脂制造的光学透镜和光学膜。

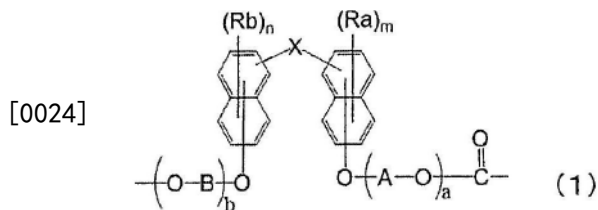
[0019] 用于解决课题的技术方案

[0020] 本发明的发明人为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现通过使用特定的二醇化合物的组合作为原料的聚酯碳酸酯树脂能够解决上述课题,获得了本发明。

[0021] 即,本发明如下所述。

[0022] <1>一种聚酯碳酸酯树脂,其中,

[0023] 包含下述通式(1)所示的结构单元(A),下述通式(2)所示的结构单元(B)和来自下述通式(I)所示的二羧酸或羧酸二酯的结构单元(i)。



[0025] 式(1)中,

[0026] X表示单键或苄基,

[0027] R_a 和 R_b 在X为单键时,分别独立地选自卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基、碳原子数6~20的芳基、含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基或碳原子数6~20的芳基氧基、以及 $-C\equiv C-R_h$,

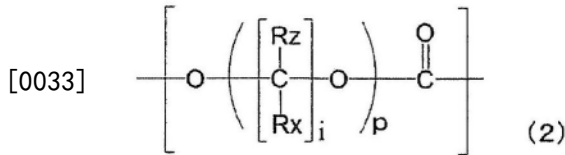
[0028] R_a 和 R_b 在X为苄基时,分别独立地选自氢原子、卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基、碳原子数6~20的芳基、含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基或碳原子数6~20的芳基氧基、以及 $-C\equiv C-R_h$,

[0029] R_h 表示碳原子数6~20的芳基或含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基,

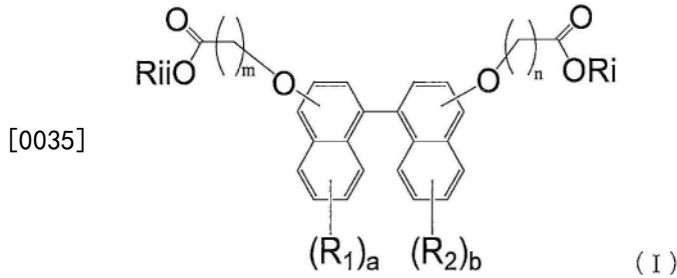
[0030] A和B分别独立地表示碳原子数1~4的亚烷基,

[0031] m和n分别独立地表示1~6的整数,

[0032] a和b分别独立地表示0~10的整数。



[0034] 式(2)中, R_z 和 R_x 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~3的烷基, i 表示2~16的整数, p 表示1~600的整数。



[0036] 式(I)中, R_1 和 R_2 分别独立地表示氢原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、碳原子数1~6的烷基、或可以含有选自O、N和S的杂环原子的碳原子数6~20的芳基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数1~6的烷氧基、或者碳原子数7~17的芳烷基。

[0037] a和b分别独立地表示0~5的整数。

[0038] n和m分别独立地表示1~5的整数。

[0039] R_1 和 R_{ii} 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~5的烷基。

[0040] <2>如<1>所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,

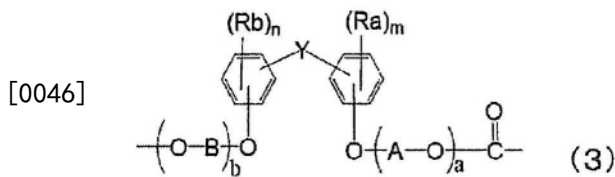
[0041] 上述结构单元(A)与结构单元(B)的摩尔比(A/B)为99.9/0.1~0.1/99.9。

[0042] <3>如<1>或<2>所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,

[0043] 上述通式(2)中的*i*为2~10的整数,并且*p*为1~3。

[0044] <4>如<1>~<3>中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,

[0045] 还含有下述通式(3)所示的结构单元(C)。



[0047] 式(3)中,

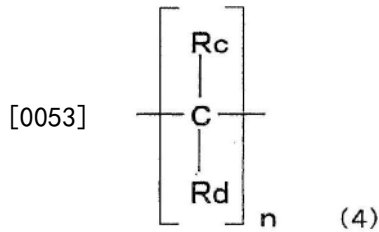
[0048] R_a 和 R_b 分别独立地表示卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基或碳原子数6~20的芳基,

[0049] Y表示-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、碳原子数6~12的环亚烷基或下述通式(4)或者下述通式(5)所示的二价的基团,上述环亚烷基可以被1~12个碳原子数1~3的烷基取代,

[0050] A和B分别独立地表示碳原子数1~4的亚烷基,

[0051] m和n分别独立地表示0~4的整数

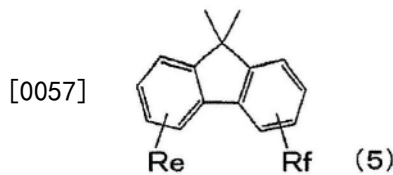
[0052] a和b分别独立地表示1~10的整数。



[0054] 式(4)中,

[0055] R_c 和 R_d 分别独立地选自氢原子、卤原子,碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、碳原子数6~12的芳基、碳原子数7~17的芳烷基和碳原子数2~15的烯基,

[0056] R_c 和 R_d 中的上述烷基、上述烷氧基、上述芳基、上述芳烷基和上述烯基分别可以具有取代基, R_c 和 R_d 可以相互结合,形成碳原子数3~20的碳环或碳原子数1~20的杂环,上述碳环和上述杂环分别可以具有取代基, n 表示0~20的整数。



[0058] 式(5)中,

[0059] R_e 和 R_f 分别独立地选自氢原子、卤原子,碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~7的烷氧基、碳原子数6~12的芳基、碳原子数7~17的芳烷基和碳原子数2~15的烯基,上述烷基、上述烷氧基、上述芳基、上述芳烷基和上述烯基分别可以具有取代基,

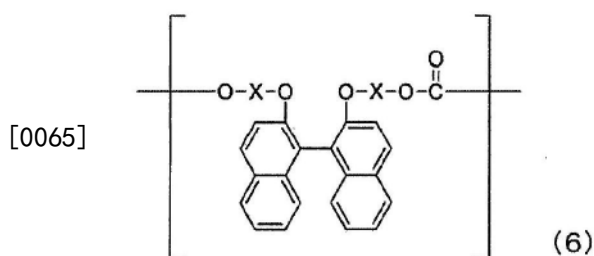
[0060] R_e 和 R_f 可以相互结合,形成碳原子数3~20的碳环或碳原子数1~20的杂环,上述碳环和上述杂环分别可以具有取代基。

[0061] <5>如<4>所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,

[0062] 上述通式(3)的Y为苄基。

[0063] <6>如<1>~<5>中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,

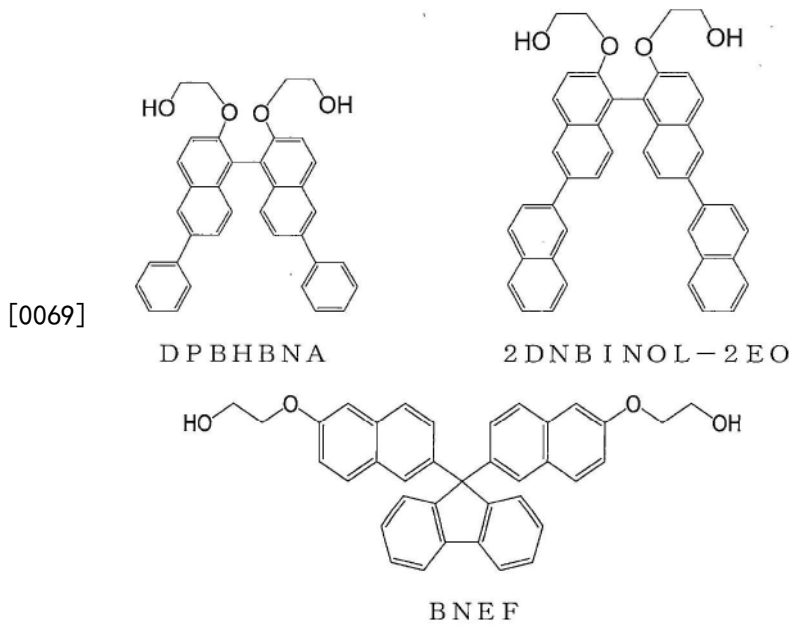
[0064] 还含有下述通式(6)所示的结构单元(D)。



[0066] 式(6)中,X表示碳原子数1~4的亚烷基。

[0067] <7>如<1>~<6>中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,

[0068] 构成上述通式(1)所示的结构单元(A)的单体含有至少一种下述结构式所表示的单体。

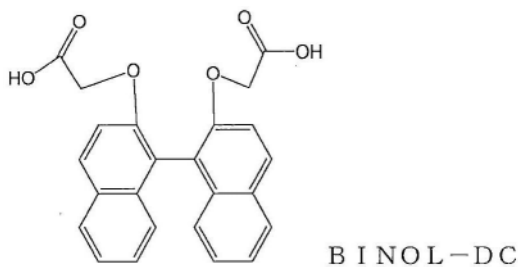


[0070] <8>如<1>~<7>中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,

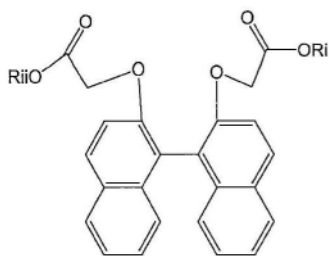
[0071] 构成上述通式(2)所示的结构单元(B)的单体为选自1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇和1,12-十二烷二醇(C12-diol)中的至少一种化合物。

[0072] <9>如<1>~<8>中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,

[0073] 上述通式(I)所示的二羧酸或羧酸二酯含有下述结构式所表示的二羧酸或羧酸二酯中的至少一方。



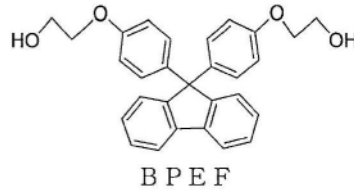
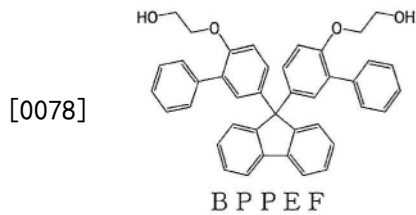
[0074]



[0075] 式中,R_i和R_{ii}分别独立地表示碳原子数1~5的烷基。

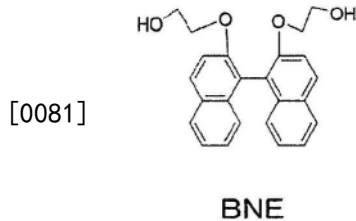
[0076] <10>如<4>或<5>所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,

[0077] 构成上述通式(3)所示的结构单元(C)的单体含有下述结构式所表示的单体中的至少一方。



[0079] <11> 如<6>所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,

[0080] 构成上述通式(6)所示的结构单元(D)的单体为下述结构式所表示的单体。



[0082] <12> 如<1> ~ <11>中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,

[0083] 上述聚酯碳酸酯树脂的折射率(nD)为1.693 ~ 1.710。

[0084] <13> 如<1> ~ <12>中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,

[0085] 上述聚酯碳酸酯树脂的Tg为145 ~ 161℃。

[0086] <14> 如<1> ~ <13>中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,上述聚酯碳酸酯树脂的分散度(Mw/Mn)为2.0 ~ 8.0。

[0087] <15> 如<1> ~ <14>中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂,其中,上述聚酯碳酸酯树脂的熔体流动速率(cm³/10分钟)为9.0 ~ 100。

[0088] <16> 一种光学透镜,其中,

[0089] 含有上述<1> ~ <15>中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂。

[0090] <17> 一种光学膜,其中,

[0091] 含有上述<1> ~ <15>中任一项所述的聚酯碳酸酯树脂。

[0092] 发明效果

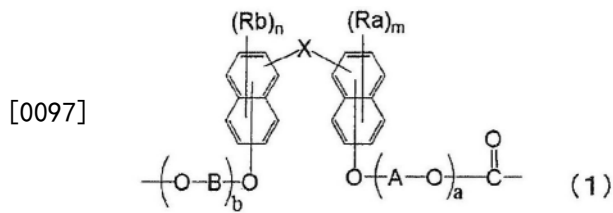
[0093] 根据本发明的优选实施方式,能够得到在折射率、阿贝数、玻璃化转变温度、分散度和熔体流动速率中的至少一种优异的聚酯碳酸酯树脂。而且,能够得到由该树脂制造的光学透镜和光学膜。

具体实施方式

[0094] (A) 聚酯碳酸酯树脂

[0095] 本发明的聚酯碳酸酯树脂含有下述通式(1)所示的结构单元(A)、下述通式(2)所示的结构单元(B)和来自下述通式(I)所示的二羧酸或羧酸二酯的结构单元(i)。在本发明的一个实施方式中,聚酯碳酸酯树脂中,上述通式(1)和上述通式(2)所示的结构单元可以分别单独包含1种,也可以组合包含2种以上。

[0096] <结构单元(A)>



[0098] 式(1)中,

[0099] X表示单键或苄基,

[0100] R_a 和 R_b 在X为单键时,分别独立地选自卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基、碳原子数6~20的芳基、含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基或碳原子数6~20的芳基氧基、以及 $-C\equiv C-R_h$,

[0101] R_a 和 R_b 在X为苄基时,分别独立地选自氢原子、卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基、碳原子数6~20的芳基、含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基或碳原子数6~20的芳基氧基、以及 $-C\equiv C-R_h$,

[0102] R_h 表示碳原子数6~20的芳基或含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基,

[0103] A和B分别独立地表示碳原子数1~4的亚烷基,

[0104] m和n分别独立地表示1~6的整数

[0105] a和b分别独立地表示0~10的整数。

[0106] 在本发明的优选实施方式中,式(1)中, R_a 和 R_b 分别独立地选自碳原子数6~20的芳基、含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基或碳原子数6~20的芳氧基、以及 $-C\equiv C-R_h$, R_h 表示碳原子数6~20的芳基或含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基。

[0107] 芳基更优选为碳原子数6~18,更优选为碳原子数6~16,更优选为碳原子数6~14,更优选为碳原子数6~12,进一步优选为碳原子数6~10。

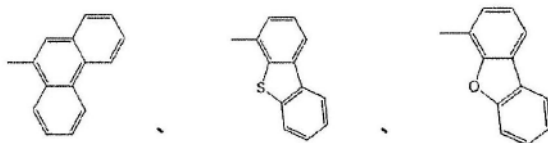
[0108] 杂芳基更优选为碳原子数6~18,更优选为碳原子数8~16,进一步优选为碳原子数10~14。

[0109] 芳氧基更优选为碳原子数6~18,更优选为碳原子数6~16,进一步优选为碳原子数6~14。

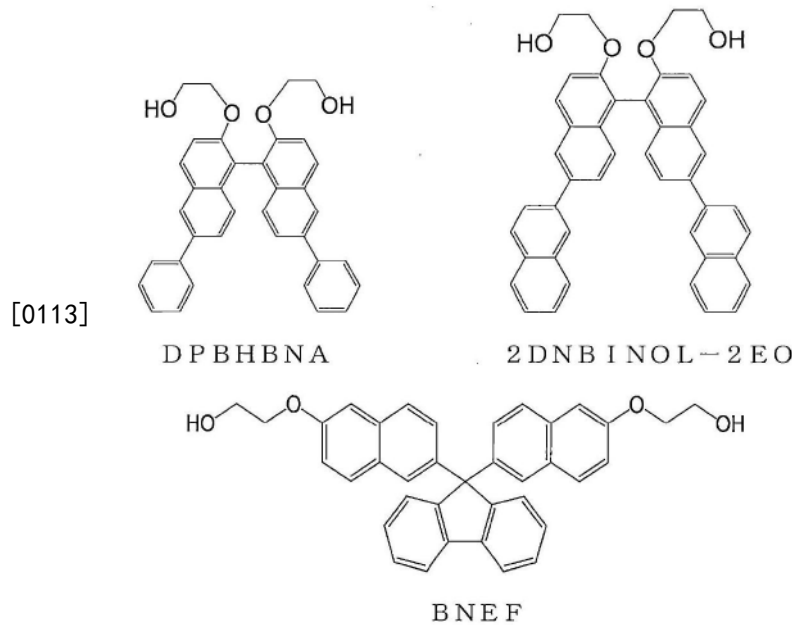
[0110] 另外,在本发明的优选的实施方式中,在式(1)中, R_a 和 R_b 在X为单键时可以分别独立地选自苯基、萘基或下列基团,在X为苄基时可以分别独立地选自氢原子、苯基、萘基或下列基团。



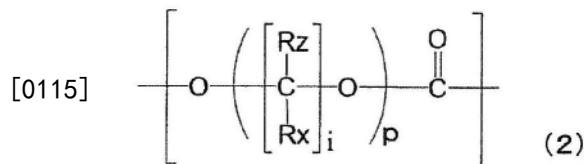
[0111]



[0112] 在本发明中,优选构成上述通式(1)所示的结构单元(A)的单体含有至少一种下述结构式所表示的单体的实施方式。



[0114] <结构单元(B)>



[0116] 在式(2)中, R_z 和 R_x 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~3的烷基, i 表示2~16的整数, p 表示1~600的整数。

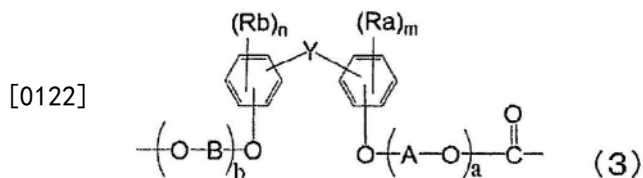
[0117] 在本发明的优选实施方式中,式(2)中, i 为2~14、2~12、2~10、2~8、2~6、2~4、4~16、4~14、4~12、4~10、4~8、4~6、6~16、6~14、6~12、6~10或6~8的整数, p 为1~500、1~400、1~300、1~200、1~100、1~50、1~40、1~30、1~20、1~15、1~10、1~8、1~6、1~4、1~3或2~3的整数。

[0118] 另外,作为式(2)所示的结构单元(B)所涉及的脂肪族二羟基化合物,优选列举乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、聚正丙二醇等。作为聚正丙二醇,优选列举聚乙二醇、聚三亚甲基二醇、聚四亚甲基二醇、聚五亚甲基二醇、聚六亚甲基二醇等。另外,作为聚三亚甲基二醇的市售品,可以列举Allessa公司制造的商品名“VELVETOL”。

[0119] 在本发明的实施方式中,构成上述通式(2)所示的结构单元(B)的单体较优选选自1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇和1,12-十二烷二醇(C12-diol)中的至少一种化合物。

[0120] <结构单元(C)>

[0121] 另外,本发明的聚酯碳酸酯树脂可以进一步含有下述通式(3)所示的结构单元(C)。



[0123] 式(3)中,

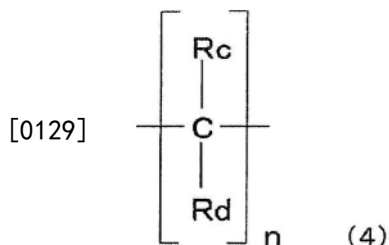
[0124] R_a 和 R_b 分别独立地表示卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基或碳原子数6~20的芳基,

[0125] Y表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、碳原子数6~12的环亚烷基或下述通式(4)或者下述通式(5)所示的二价的基团,上述环亚烷基可以被1~12个碳原子数1~3的烷基取代,

[0126] A和B分别独立地表示碳原子数1~4的亚烷基,

[0127] m和n分别独立地表示0~4的整数

[0128] a和b分别独立地表示1~10的整数。



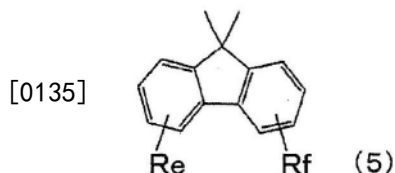
[0130] 式(4)中,

[0131] R_c 和 R_d 分别独立地选自氢原子、卤原子、碳原子数1~20(优选碳原子数1~5)的烷基、碳原子数1~5(优选碳原子数1~3)的烷氧基、碳原子数6~12(优选碳原子数6~8)的芳基、碳原子数7~17(优选碳原子数7~10)的芳烷基和碳原子数2~15(优选碳原子数2~10)的烯基,优选选自氢原子、甲基、乙基、异丙基、异丁基和苯基。更优选 R_c 和 R_d 双方都表示甲基。

[0132] R_c 和 R_d 中的上述烷基、上述烷氧基、上述芳基、上述芳烷基和上述烯基可以分别具有取代基。

[0133] R_c 和 R_d 可以彼此键合而形成碳原子数3~20(优选碳原子数5~15)的碳环或碳原子数1~20(优选碳原子数5~10)的杂环,上述碳环和上述杂环可以分别具有取代基。作为该取代基,优选列举环己基、金刚烷基、环十二烷基和降冰片烷基。

[0134] 在通式(4)中,n表示0~20的整数,优选表示0~5的整数,更优选表示0~2的整数。



[0136] 式(5)中,

[0137] 在通式(5)中, R_e 和 R_f 分别独立地选自氢原子、卤原子、碳原子数1~20(优选碳原子数1~3)的烷基、碳原子数1~7(优选碳原子数1~3)的烷氧基、碳原子数6~12(优选碳原子数6~10)的芳基、碳原子数7~17(优选碳原子数7~11)的芳烷基和碳原子数2~15的烯基,

[0152]

No.	芳香族二羟基化合物		
	结构单元 (A)	结构单元 (C)	结构单元 (D)
1	式(1-1)所示的化合物	—	—
2	式(1-1)所示的化合物	式(3-1)所示的化合物	—
3	式(1-1)所示的化合物	—	式(6)所示的化合物
4	式(1-1)所示的化合物	式(3-1)所示的化合物	式(6)所示的化合物
5	式(1-2)所示的化合物	—	—
6	式(1-2)所示的化合物	式(3-1)所示的化合物	—
7	式(1-2)所示的化合物	—	式(6)所示的化合物
8	式(1-2)所示的化合物	式(3-1)所示的化合物	式(6)所示的化合物
9	式(1-1)所示的化合物、和 式(1-2)所示的化合物	—	—
10	式(1-1)所示的化合物、和 式(1-2)所示的化合物	式(3-1)所示的化合物	—
11	式(1-1)所示的化合物、和 式(1-2)所示的化合物	—	式(6)所示的化合物
12	式(1-1)所示的化合物、和 式(1-2)所示的化合物	式(3-1)所示的化合物	式(6)所示的化合物

[0153] 在此对表1所记载的化合物的组合进行说明。在表1中, No. 1 ~ No. 4表示在结构单元(A)中包含式(1)的X为单键的化合物(以下称为式(1-1))的情况。另外, No. 5 ~ No. 8表示在结构单元(A)中包含式(1)的X为苄基的化合物(以下称为式(1-2))的情况。No. 9 ~ No. 12表示在结构单元(A)中包含式(1-1)所示的化合物和式(1-2)所示的化合物的情况。

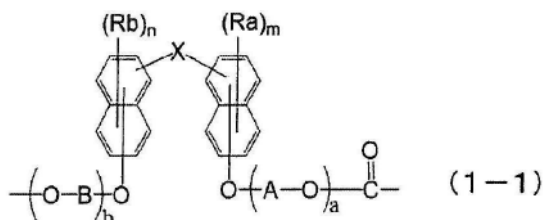
[0154] 另外, 在表1中, No. 2、4、6、8、10和12表示在结构单元(C)中包含式(3)的Y为苄基的化合物(以下称为式(3-1))的情况。

[0155] 下面对各组合分开进行说明。

[0156] (No. 1)

[0157] 在本发明的一个实施方式中, 聚酯碳酸酯树脂可以包含下述通式(1-1)所示的结构单元(A)和上述通式(2)所示的结构单元(B)。

[0158]



[0159] 式(1-1)中,

[0160] X表示单键,

[0161] R_a 和 R_b 分别独立地选自卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基、碳原子数6~20的芳基、含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基或碳原子数6~20的芳氧基、以及 $-C \equiv C-R_h$,

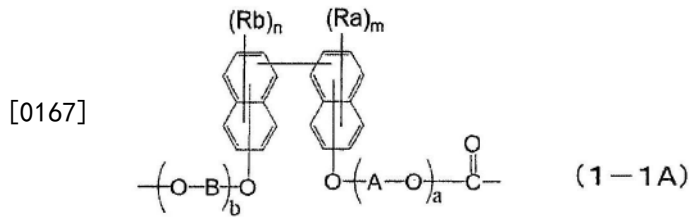
[0162] R_h 表示碳原子数6~20的芳基或含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基,

[0163] A和B分别独立地表示碳原子数1~4的亚烷基,

[0164] m和n分别独立地表示1~6的整数

[0165] a和b分别独立地表示0~10的整数。

[0166] 另外, 上述通式(1-1)也可以由下述通式(1-1A)表示。



[0168] 式(1-1A)中,

[0169] R_a 和 R_b 分别独立地选自卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基、碳原子数6~20的芳基、含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基或碳原子数6~20的芳氧基、以及 $-C \equiv C-R_h$,

[0170] R_h 表示碳原子数6~20的芳基或含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基,

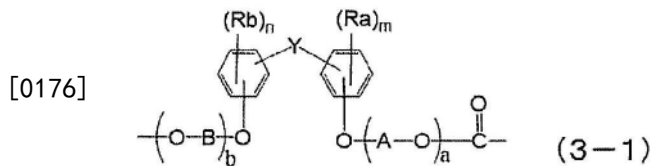
[0171] A和B分别独立地表示碳原子数1~4的亚烷基,

[0172] m和n分别独立地表示1~6的整数

[0173] a和b分别独立地表示0~10的整数。

[0174] (No. 2)

[0175] 在本发明的一个实施方式中,聚酯碳酸酯树脂可以包含上述通式(1-1)所示的结构单元(A)、上述通式(2)所示的结构单元(B)和下述通式(3-1)所示的结构单元(C)。



[0177] 式(3-1)中,

[0178] R_a 和 R_b 分别独立地表示卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基或碳原子数6~20的芳基,

[0179] Y表示苄基,

[0180] A和B分别独立地表示碳原子数1~4的亚烷基,

[0181] m和n分别独立地表示0~4的整数

[0182] a和b分别独立地表示1~10的整数。

[0183] (No. 3)

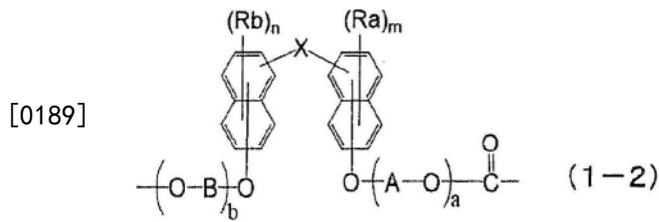
[0184] 在本发明的一个实施方式中,聚酯碳酸酯树脂可以包含上述通式(1-1)所示的结构单元(A)、上述通式(2)所示的结构单元(B)和上述通式(6)所示的结构单元(D)。

[0185] (No. 4)

[0186] 在本发明的一个实施方式中,聚酯碳酸酯树脂可以包含上述通式(1-1)所示的结构单元(A)、上述通式(2)所示的结构单元(B)、上述通式(3-1)所示的结构单元(C)和上述通式(6)所示的结构单元(D)。

[0187] (No. 5)

[0188] 在本发明的一个实施方式中,聚酯碳酸酯树脂可以包含下述通式(1-2)所示的结构单元(A)和上述通式(2)所示的结构单元(B)。



[0190] 式(1-2)中,

[0191] X表示苄基,

[0192] R_a 和 R_b 分别独立地选自氢原子、卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基、碳原子数6~20的芳基、含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基或碳原子数6~20的芳氧基、以及 $-C\equiv C-R_h$,

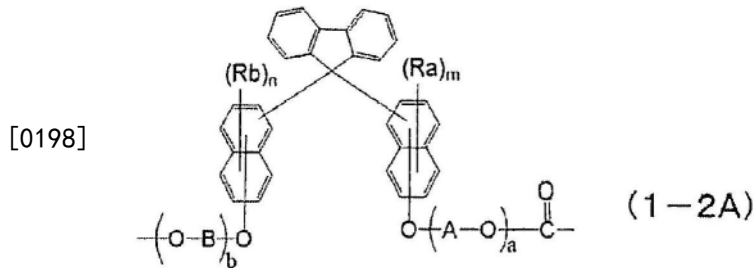
[0193] R_h 表示碳原子数6~20的芳基或含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基,

[0194] A和B分别独立地表示碳原子数1~4的亚烷基,

[0195] m和n分别独立地表示1~6的整数

[0196] a和b分别独立地表示0~10的整数。

[0197] 另外,上述通式(1-2)也可以由下述通式(1-2A)表示。



[0199] 式(1-2A)中,

[0200] R_a 和 R_b 分别独立地选自氢原子、卤原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数5~20的环烷基、碳原子数5~20的环烷氧基、碳原子数6~20的芳基、含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基或碳原子数6~20的芳氧基、以及 $-C\equiv C-R_h$,

[0201] R_h 表示碳原子数6~20的芳基或含有选自O、N和S中的1个以上杂环原子的碳原子数6~20的杂芳基,

[0202] A和B分别独立地表示碳原子数1~4的亚烷基,

[0203] m和n分别独立地表示1~6的整数

[0204] a和b分别独立地表示0~10的整数。

[0205] (No. 6)

[0206] 在本发明的一个实施方式中,聚酯碳酸酯树脂可以包含上述通式(1-2)所示的结构单元(A)、上述通式(2)所示的结构单元(B)和上述通式(3-1)所示的结构单元(C)。

[0207] (No. 7)

[0208] 在本发明的一个实施方式中,聚酯碳酸酯树脂可以包含上述通式(1-2)所示的结构单元(A)、上述通式(2)所示的结构单元(B)和上述通式(6)所示的结构单元(D)。

[0209] (No.8)

[0210] 在本发明的一个实施方式中,聚酯碳酸酯树脂可以包含上述通式(1-2)所示的结构单元(A)、上述通式(2)所示的结构单元(B)、上述通式(3-1)所示的结构单元(C)和上述通式(6)所示的结构单元(D)。

[0211] (No.9)

[0212] 在本发明的一个实施方式中,聚酯碳酸酯树脂可以包含上述通式(1-1)和上述通式(1-2)所示的结构单元(A)、以及上述通式(2)所示的结构单元(B)。

[0213] (No.10)

[0214] 在本发明的一个实施方式中,聚酯碳酸酯树脂可以包含上述通式(1-1)和上述通式(1-2)所示的结构单元(A)、上述通式(2)所示的结构单元(B)、以及上述通式(3-1)所示的结构单元(C)。

[0215] (No.11)

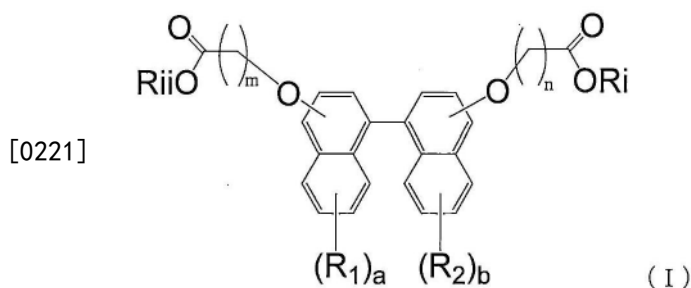
[0216] 在本发明的一个实施方式中,聚酯碳酸酯树脂可以包含上述通式(1-1)和上述通式(1-2)所示的结构单元(A)、上述通式(2)所示的结构单元(B)、以及上述通式(6)所示的结构单元(D)。

[0217] (No.12)

[0218] 在本发明的一个实施方式中,聚酯碳酸酯树脂可以包含上述通式(1-1)和上述通式(1-2)所示的结构单元(A)、上述通式(2)所示的结构单元(B)、上述通式(3-1)所示的结构单元(C)、以及上述通式(6)所示的结构单元(D)。

[0219] 结构单元(A)与结构单元(B)的摩尔比(A/B)优选为99.9/0.1~0.1/99.9,更优选为99/1~1/99,进一步优选为99/1~50/50,特别优选为99/1~60/40,最优选为90/10~70/30。通过使结构单元(B)的摩尔比大于上述下限值,能够提高聚酯碳酸酯树脂的流动性。另外,通过使结构单元(B)的摩尔比小于上述上限值,能够将使用了本发明的聚酯碳酸酯树脂的成型体的光学特性维持在作为光学材料优选的范围内。

[0220] <结构单元(i)>



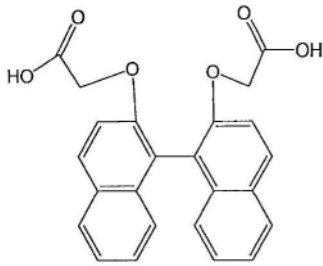
[0222] 式(I)中, R_1 和 R_2 分别独立地表示氢原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、碳原子数1~6的烷基、或、可以含有选自O、N和S的杂环原子的碳原子数6~20的芳基、碳原子数2~6的烯基、碳原子数1~6的烷氧基、或者,碳原子数7~17的芳烷基。

[0223] a和b分别独立地表示0~5的整数。

[0224] n和m分别独立地表示1~5的整数。

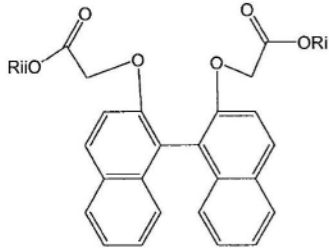
[0225] R_i 和 R_{ii} 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~5的烷基。

[0226] 在本发明中,优选通式(I)所示的二羧酸或羧酸二酯为含有下述结构式所表示的二羧酸或羧酸二酯中的至少一方的实施方式。



BINOL-DC

[0227]



[0228] 式中, R_i 和 R_{ii} 优选分别独立地表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基, 较优选表示甲基或乙基, 特别优选表示甲基。

[0229] 在本发明中, 构成结构单元 (A) ~ (D) 的二醇成分的合计量与构成结构单元 (i) 的二羧酸或羧酸二酯的合计量的摩尔比优选为二醇成分: 羧酸成分 = 90:10 ~ 10:90, 较优选为 90:10 ~ 50:50, 较优选为 75:25 ~ 50:50, 更优选为 70:30 ~ 50:50, 进一步优选为 65:35 ~ 50:50, 特别优选为 60:40 ~ 50:50。另外, 也优选 75:25 ~ 40:60 或 65:35 ~ 45:55 的范围。

[0230] 本发明的聚酯碳酸酯树脂中优选添加抗氧化剂、脱模剂、紫外线吸收剂、流动性改性剂、结晶成核剂、增强剂、染料、抗静电剂或者抗菌剂等。

[0231] 本发明的聚酯碳酸酯树脂中, 制造时生成的苯酚或未反应而残留的碳酸二酯可以作为杂质存在。聚酯碳酸酯树脂中的苯酚含量优选为 0.1 ~ 3000ppm, 更优选为 0.1 ~ 2000ppm, 特别优选为 1 ~ 1000ppm、1 ~ 800ppm、1 ~ 500ppm 或 1 ~ 300ppm。另外, 聚酯碳酸酯树脂中的碳酸二酯含量优选为 0.1 ~ 1000ppm, 更优选为 0.1 ~ 500ppm, 特别优选为 1 ~ 100ppm。通过调节聚酯碳酸酯树脂中含有的苯酚和碳酸二酯的量, 能够得到具有合乎目的的物性的树脂。苯酚和碳酸二酯的含量的调节可以通过变更缩聚的条件或装置而适当进行。另外, 也可以利用缩聚后的挤出工序的条件进行调节。

[0232] 苯酚或碳酸二酯的含量高于上述范围时, 可发生所得到的树脂成型体的强度下降、产生臭气等问题。另一方面, 如果酚或碳酸二酯的含量低于上述范围, 则有可能树脂熔融时的可塑性降低。

[0233] 而且, 有时原料单体残留在树脂中。原料单体的树脂中残留量优选分别在 3000ppm 以下, 更优选为 1 ~ 1000ppm。

[0234] (B) 聚酯碳酸酯树脂的制造方法

[0235] 本发明的聚酯碳酸酯树脂能够通过将构成上述结构单元 (A) 的二醇化合物和构成上述结构单元 (B) 的二醇化合物与构成上述结构单元 (i) 的二羧酸或羧酸二酯和碳酸二酯作为原料, 通过熔融缩聚法制造。而且, 也可以同时使用其他的二醇化合物。在该反应中, 作为缩聚催化剂, 能够在碱性化合物催化剂、酯交换催化剂或由其双方构成的混合催化剂的存在下制造。

[0236] 作为碳酸二酯,可以列举碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、双(氯苯基)碳酸酯、碳酸间甲苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二环己酯等。其中,从反应性和纯度的观点考虑,特别优选碳酸二苯酯。碳酸二酯的添加量能够通过以下方式决定投料量,即,二醇成分与二羧酸成分以等摩尔反应,剩余部分与碳酸二酯反应。碳酸二酯相对于二醇成分与二羧酸成分之差1摩尔优选以0.60~1.50摩尔的比例使用,较优选为0.80~1.40摩尔,更优选为1.00~1.30摩尔,进一步优选为1.00~1.25摩尔,特别优选为1.00~1.20的比例。通过调节该摩尔比例,能够控制聚酯碳酸酯树脂的分子量。

[0237] 作为碱性化合物催化剂,可以列举碱金属化合物、碱土金属化合物和含氮化合物等。

[0238] 作为本发明所使用的碱金属化合物,例如可以列举碱金属的有机酸盐、无机盐、氧化物、氢氧化物、氢化物或醇盐等。从催化剂效果、价格、流通量、对树脂色相的影响等观点出发,优选为碳酸钠和碳酸氢钠。

[0239] 作为碱土金属化合物,例如可以列举碱土金属化合物的有机酸盐、无机盐、氧化物、氢氧化物、氢化物或醇盐等。

[0240] 作为含氮化合物,例如可以列举季铵氢氧化物和其盐、胺类等。

[0241] 作为酯交换催化剂,优选使用锌、锡、锆、铅的盐,它们可以单独使用或组合使用。另外,也可以与上述的碱金属化合物或碱土金属化合物组合使用。

[0242] 作为酯交换催化剂,具体而言,能够使用三(2,4-戊二酮基)铝(III)、(4-甲基苄基)膦酸二乙酯、乙酸锌、苯甲酸锌、2-乙基己酸锌、氯化锡(II)、氯化锡(IV)、乙酸锡(II)、乙酸锡(IV)、二月桂酸二丁基锡、二丁基氧化锡、二丁基二甲氧基锡、乙酰丙酮锆、氧乙酸锆、四丁氧基锆、乙酸铅(II)、乙酸铅(IV)、乙酸锆、四丁醇钛等。其中,优选乙酸锌、乙酸锆、三(2,4-戊二酮基)铝(III)和(4-甲基苄基)膦酸二乙酯,较优选三(2,4-戊二酮基)铝(III)和(4-甲基苄基)膦酸二乙酯。

[0243] 关于这些催化剂,相对于理论上生成的树脂量,催化剂中的金属成分优选以达到0.001ppm~1000ppm、较优选以达到0.01ppm~100ppm、特别优选以达到0.1ppm~100ppm的量使用。需要说明的是,在下述实施例中,以Al元素达到6.5ppm、P元素达到13.5ppm的方式添加了催化剂。

[0244] 关于熔融缩聚法,使用上述的原料和催化剂,在加热下,在常压或减压下通过酯交换反应一边除去副产物一边进行熔融缩聚。

[0245] 具体而言,将反应在120~260℃、优选在180~260℃的温度下反应0.1~5小时、优选反应0.5~3小时。接下来,一边提高反应体系的减压度一边提高反应温度,进行二醇化合物与碳酸二酯的反应,最终在1mmHg以下的减压下、在200~350℃的温度下进行0.05~2小时缩聚反应。这样的反应可以以连续式进行,还可以以间歇式进行。进行上述反应时使用的反应装置可以是具有锚式搅拌桨、MAXBLEND搅拌桨、螺带式搅拌桨等的立式装置,也可以是具有桨式叶片、格子叶片、眼镜式叶片等的卧式装置,还可以是具有螺杆的挤出机型,另外,可以合适地使用顾及到聚合物的粘度将这些适当组合而成的反应装置。

[0246] 本发明的聚酯碳酸酯树脂的制造方法中,在聚合反应结束后,也可以为了保持热稳定性和水解稳定性而将催化剂去除或使其失活。一般来说,优选实施通过添加公知的酸性物质来使催化剂失活的方法。作为这些物质,具体可以列举苯甲酸丁酯等酯类、对甲苯磺

酸等芳香族磺酸类、对甲苯磺酸丁酯、对甲苯磺酸己酯等芳香族磺酸酯类、亚磷酸、磷酸、膦酸等磷酸类、亚磷酸三苯酯、亚磷酸单苯酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二正丙酯、亚磷酸二正丁酯、亚磷酸二正己酯、亚磷酸二辛酯、亚磷酸单辛酯等亚磷酸酯类、磷酸三苯酯、磷酸二苯酯、磷酸单苯酯、磷酸二丁酯、磷酸二辛酯、磷酸单辛酯等磷酸酯类、二苯基膦酸、二辛基膦酸、二丁基膦酸等膦酸类、苯基膦酸二乙酯等膦酸酯类、三苯基膦、双(二苯基膦基)乙烷等膦类、硼酸、苯基硼酸等硼酸类、十二烷基苯磺酸四丁基磷盐等芳香族磺酸盐类、硬脂酰氯、苯甲酰氯、对甲苯磺酰氯等有机卤化物、二甲基硫酸等烷基硫酸、苄基氯等有机卤化物等。从失活效果、树脂的色相、稳定性的观点出发,优选使用十二烷基苯磺酸四丁基磷盐等芳香族磺酸盐类。另外,这些失活剂相对于催化剂量以0.01~50倍摩尔、优选以0.3~20倍摩尔使用。在相对于催化剂量小于0.01倍摩尔时,失活效果变得不充分而不优选。另外,相对于催化剂量多于50倍摩尔时,耐热性下降,成型体容易着色,因而不优选。

[0247] 催化剂失活后,也可以设置将聚合物中的低沸点化合物在0.1~1mmHg的压力、200~350℃的温度进行脱挥去除的工序,为此,优选使用具有桨式叶片、格子叶片、眼镜式叶片等表面更新能力优异的搅拌桨的卧式装置、或者薄膜蒸发器。

[0248] 本发明的聚酯碳酸酯树脂中,希望异物含量尽可能少,优选实施熔融原料的过滤、催化剂液的过滤。过滤器的滤孔优选为5μm以下,更优选为1μm以下。另外,生成的树脂也优选实施利用聚合物过滤器进行的过滤。聚合物过滤器的滤孔优选为100μm以下,更优选为30μm以下。另外,收集树脂粒料的工序当然必须在低尘环境中进行,优选1000级以下,更优选100级以下。

[0249] (C) 聚酯碳酸酯树脂的物性

[0250] 本发明的聚酯碳酸酯树脂的折射率、阿贝数、玻璃化转变温度、分散度和熔体流动速率中的至少一种优异。

[0251] 本发明的聚酯碳酸酯树脂的优选的聚苯乙烯换算重均分子量(Mw)为5,000~300,000。较优选聚苯乙烯换算重均分子量(Mw)为20,000~120,000,特别优选20,000~60,000。Mw小于5,000时,光学透镜变脆,因而不优选。Mw大于300,000时,熔融粘度变高,因此制造后的树脂的抽取变得困难,而且流动性变差,难以以熔融状态进行注射成型,因而不优选。

[0252] 本发明的聚酯碳酸酯树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选145℃~1610℃,较优选为147℃~158℃。

[0253] 由本发明的聚酯碳酸酯树脂制作的成型体的折射率优选为1.693~1.710,较优选为1.695~1.705。

[0254] 由本发明的聚酯碳酸酯树脂制作的成型体的阿贝数优选为24以下,更优选为23以下,特别优选为22以下。阿贝数的下限没有特别限制,但在用作光学透镜的情况下,考虑到使用上的性能时,优选为13以上,较优选为15以上。

[0255] 本发明的聚酯碳酸酯树脂的分散度(Mw/Mn)优选为2.0~8.0,较优选为3.0~7.6。

[0256] 本发明的聚酯碳酸酯树脂的熔体体积流动速率(MVR)优选为9.0cm³/10min以上,更优选为15cm³/10min以上,进一步优选为22cm³/10min以上。MVR的上限没有特别限制,从成型性的观点考虑,优选为100cm³/10min以下,更优选为70cm³/10min以下,进一步优选为60cm³/10min以下。

[0257] (D) 光学透镜

[0258] 使用本发明的聚酯碳酸酯树脂制造的光学透镜的折射率高,耐热性优异,因此能够用于望远镜、双筒镜、电视投影仪等目前需要使用昂贵的高折射率玻璃透镜的领域,是极为有用的。根据需要,优选以非球面透镜的形式使用。由于非球面透镜能够利用1块透镜使球面像差实质上成为零,因此不需要通过多块球面透镜的组合来消除球面像差,能够实现轻量化和生产成本的降低化。因此,非球面透镜在光学透镜中特别是作为照相机透镜是有用的。

[0259] 另外,光学透镜例如可以利用注射成型法、压缩成型法、注射压缩成型法等任意的的方法成型。利用本发明,能够更简便地得到技术上用玻璃透镜难以加工的高折射率低双折射非球面透镜。

[0260] 为了尽可能地避免异物混入光学透镜,成型环境当然也需要是低尘环境,优选为等级6以下,更优选为等级5以下。

[0261] (E) 光学膜

[0262] 使用本发明的聚酯碳酸酯树脂制造的光学膜由于透明性和耐热性优异,因此适合在液晶基板用膜、光存储器等中使用。

[0263] 为了尽可能地避免异物混入光学膜,成型环境当然也需要是低尘环境,优选为等级6以下,更优选为等级5以下。

[0264] 实施例

[0265] 以下利用实施例对本发明进行说明,但本发明不受这些实施例的任何限定。需要说明的是,实施例中的测定值是使用以下的方法或者装置进行测定的。

[0266] 1) 折射率 (nD)

[0267] 按照JIS B 7071-2:2018将聚酯碳酸酯树脂组合物成型,得到V型块作为试验片。在23℃利用折射率仪(岛津制作所制KPR-3000)测定了折射率。

[0268] 2) 阿贝数 (v)

[0269] 使用与在折射率测定中使用的同样的试验片(V型块),利用折射率仪在23℃下测定波长486nm、589nm、656nm的折射率,利用下述式算出阿贝数。

[0270] 折射率仪:岛津制作所制KPR-3000

[0271] $v = (nD - 1) / (nF - nC)$

[0272] nD: 波长589nm的折射率

[0273] nC: 波长656nm的折射率

[0274] nF: 波长486nm的折射率

[0275] 3) 玻璃化转变温度 (Tg)

[0276] 基于JIS K7121-1987,利用差示扫描量热仪以10℃/分钟的升温程序进行测定。

[0277] 差示扫描量热仪:株式会社日立高新科学制X-DSC7000

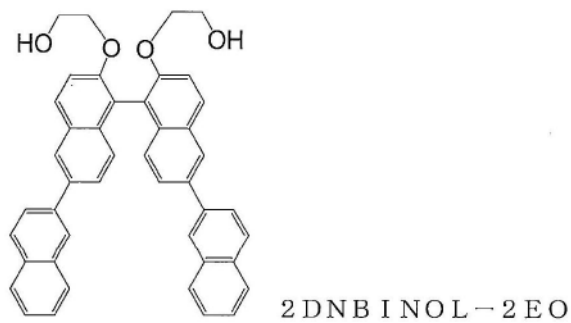
[0278] 4) 分散度 (Mw/Mn)

[0279] 通过凝胶浸透色谱法(GPC)法,由换算成标准聚苯乙烯的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)算出。使用的装置、色谱柱和测定条件如下。

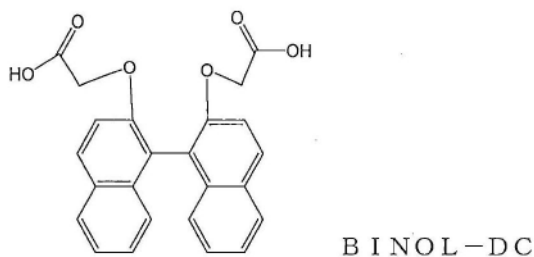
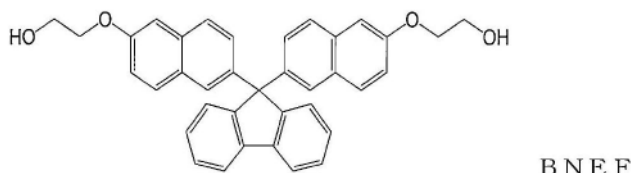
[0280] • GPC装置:东曹株式会社制,HLC-8420GPC

[0281] • 色谱柱:东曹株式会社制,TSKgel SuperHM-M×3根东曹株式会社制,TSKgel guardcolumn SuperH-H×1根东曹株式会社制,TSKgel SuperH-RC×1根

- [0282] • 检测器:RI检测器
- [0283] • 标准聚苯乙烯:东曹株式会社制,标准聚苯乙烯套装PStQuick C
- [0284] • 样品溶液:0.2质量%四氢呋喃溶液
- [0285] • 洗脱液:四氢呋喃
- [0286] • 洗脱液流速:0.6mL/min
- [0287] • 柱温:40°C
- [0288] 5) 熔体流动速率(MVR)
- [0289] 基于JIS K7210进行测定。
- [0290] 测定装置:株式会社东洋精机制作所制熔体指数仪T-111
- [0291] 测定条件:在温度260°C、负载2160g测定。
- [0292] 操作:由设置在料筒底部的标准口模每10分钟挤出的树脂量算出MVR(单位:cm³/10分钟)。
- [0293] (实施例1)
- [0294] 将作为原料的下述结构式所示的6,6'-二(2-萘基)-2,2'-双(2-羟基乙氧基)-1,1'-联二萘(2DNBINOL-2EO)7500.0g(12.0摩尔)、下述结构式所示的9,9-双[6-(2-羟基乙氧基)-2-萘基]芴(BNEF)4958.2g(9.2摩尔)、下述结构式所示的1,12-十二烷二醇(C12-diol)838.1g(4.1摩尔)、下述结构式所示的2,2'-([1,1'-联萘]-2,2'-二基双(氧基))乙酰基乙酸(BINOL-DC)8334.2g(20.7摩尔)和碳酸二苯酯(DPC)1167.4g(5.4摩尔)以及作为催化剂的三(2,4-戊二酮基)铝(III)1.68g和(4-甲基苄基)磷酸二乙酯2.1mL放入带有搅拌机和蒸馏去除装置的50升反应器中,进行了氮气置换。

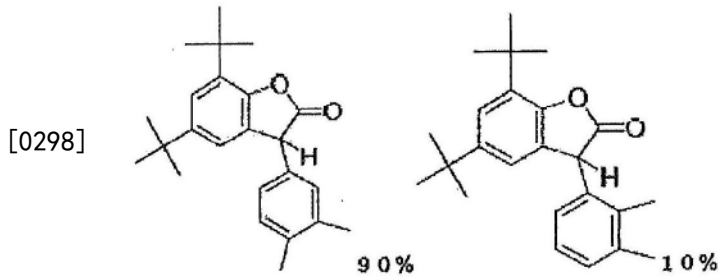


[0295]



[0296] 在氮气氛760Torr之下,历时20分钟加热至200℃并搅拌。历时20分钟将减压度调节至300Torr后,历时40分钟升温至240℃,在240℃、300Torr的条件保持10分钟,进行了酯交换反应。利用氮气恢复至常压,替换阱后,再次调节至240℃、300Torr的条件,保持10分钟。之后,一边历时70分钟将温度升温至250℃,一边将减压度历时50分钟调节至50Torr,之后,再进一步将减压度历时20分钟调节至1Torr以下,在250℃、1Torr以下的条件下搅拌30分钟进行了聚合反应。反应结束后,向反应器内引入氮气将反应体系加压,将生成的聚酯碳酸酯树脂边造粒边取出,得到聚酯碳酸酯树脂。

[0297] 进一步,添加了相对于聚酯碳酸酯树脂为300ppm的3,9-双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷螺[5.5]十一烷(ADK STAB PEP-36;株式会社ADEKA制)、相对于聚酯碳酸酯树脂为1000ppm的季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](ADKSTAB A0-60;株式会社ADEKA制)、相对于聚酯碳酸酯树脂为1500ppm的甘油单硬脂酸酯(硬脂酸单甘油酯,RIKEMAL S-100A;理研维生素社制)、相对于聚酯碳酸酯树脂为15ppm的十二烷基苯磺酸四丁基磷盐(MGA-614;竹本油脂株式会社制);相对于聚酯碳酸酯树脂为200ppm的下述混合物,3,4-二甲基体、2,4-二甲基体的90:10的混合物(东京化成工业株式会社制),添加后利用双螺杆挤出机进行混练。



[0299] 挤出的详细情况如下。

[0300] 双螺杆挤出机: 芝浦机械株式会社制TEM-18SS

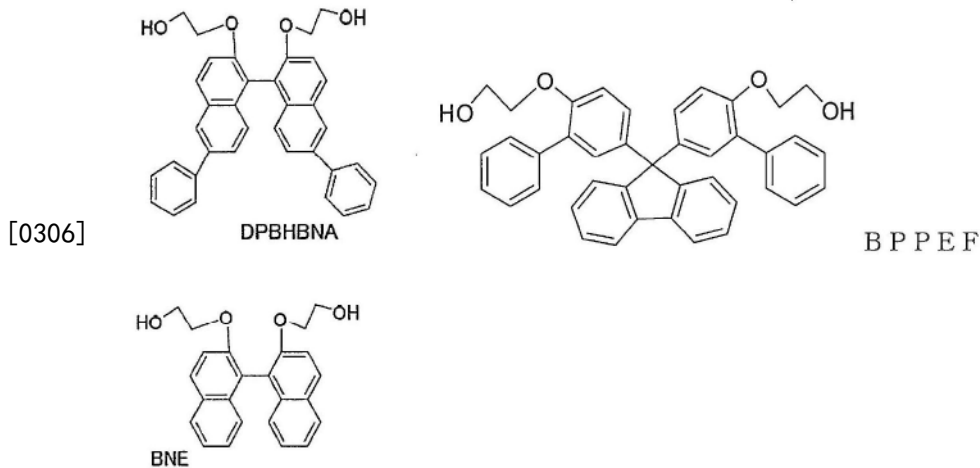
[0301] 树脂温度: 260°C

[0302] 螺杆旋转数: 200rpm

[0303] 所得到的聚酯碳酸酯树脂的物性示于以下的表2。

[0304] (实施例2和3, 比较例1~3)

[0305] 以成为下述表2中记载的组成的方式变更了原料的种类和投料比, 除此以外均与实施例1同样实施, 各自得到了聚酯碳酸酯树脂。



[0307] 所得到的聚酯碳酸酯树脂的物性示于以下的表2。

[0308] [表2]

[0309]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3		
原料	二醇	通式 (1): 结构单元 (A)	2DNBINOL-2EO (摩尔%)	26	17	25.5	0	0	0
			DPBHBNA (摩尔%)	0	0	0	55	0	0
			BNEF (摩尔%)	20	31	0	15	55	0
		通式 (2): 结构单元 (B)	C12-diol (摩尔%)	9	7	3.5	0	0	55
		通式 (3): 结构单元 (C)	BPPEF (摩尔%)	0	0	26	0	0	0
	通式 (6): 结构单元 (D)	BNE (摩尔%)	0	0	0	10	0	0	
原料	二羧酸或羧酸二酯	通式 (1): 结构单元 (i)	BINOL-DC (摩尔%)	45	45	45	20	45	45
		DPC/ (二醇-二羧酸或羧酸二酯)	(摩尔%)	1.194	1.184	1.184	1.184	1.184	1.184
物性	Tg (°C)	148	155	152	162	177	25		
	折射率 (nD)	1.702	1.696	1.696	1.692	1.688	1.616		
	阿贝数 (vd)	16.0	16.8	16.5	16.7	18.3	27.6		
	分子量 (Mw)	36275	25095	42487	35230	37256	17409		
	分子量 (Mn)	5346	6391	5739	3355	5408	4576		
	分散度 (Mw/Mn)	6.8	3.9	7.4	10.5	6.9	3.8		
	MVR (cm ³ /10分钟)	30.3	22.2	52.7	8.0	3.0	无法测定		