

(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
2020年6月11日(11.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/116646 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 64/04 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08K 9/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047935

(22) 国際出願日: 2019年12月6日(06.12.2019)

(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 2018-230139 2018年12月7日(07.12.2018) JP
特願 2019-044980 2019年3月12日(12.03.2019) JP

(71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP). 国立大学法人山形大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YAMAGATA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9908560 山形県山形市小白川町1丁目4-1 2 Yamagata (JP).

(72) 発明者: 中▲崎▼ 智大(NAKAZAKI, Tomohiro); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 中西 智哉(NAKANISHI, Tomoya); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 山中 克浩(YAMANAKA, Katsuhiko); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 太田 耀寛(OTA, Akihiro); 〒9928510 山形県米沢市城南四丁目3-1 6 国立大学法人山形大学工学部内 Yamagata (JP). 川口 正剛(KAWAGUCHI, Seigou); 〒9928510 山形県

米沢市城南四丁目3-1 6 国立大学法人山形大学工学部内 Yamagata (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 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, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, 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.

(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).

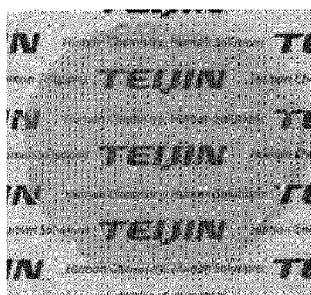
添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 有機無機複合材料

図1



(57) Abstract: Provided is an organic-inorganic composite material having inorganic fine particles uniformly dispersed in a polycarbonate resin. The organic-inorganic composite material of the present invention contains: inorganic fine particles; and a polycarbonate resin including a specific structural unit or a polycarbonate resin having a specific group.

(57) 要約: 無機微粒子がポリカーボネート樹脂中に均一に分散した有機無機複合材料を提供する。本開示の有機無機複合材料は、特定の構造単位を含むポリカーボネート樹脂又は特定の基を有するポリカーボネート樹脂、及び無機微粒子を含む。

WO 2020/116646 A1

明 細 書

発明の名称：有機無機複合材料

技術分野

[0001] 本開示は、無機微粒子がポリカーボネート樹脂中に均一に分散した有機無機複合材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、光学材料の開発が盛んに行われており、光学レンズ材料の分野においては、高屈折率、高アッペ数、耐熱性、透明性に優れた材料が求められている。従来用いられていたガラスは要求される様々な光学特性を実現することが可能であると共に、環境耐性に優れているが、加工性が悪いという問題があった。これに対し、ガラス材料に比べて安価であると共に加工性に優れた樹脂が光学部品に用いられてきている。しかし、樹脂はガラスに比べて一般的に屈折率が低いため、光学部品を薄肉化するには素材自体を高屈折率化することが求められている。

[0003] 高屈折率化する方法として、ポリマーの分子構造を設計して電子密度を向上させる方法が一般的に用いられている。また、他の方法として、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の無機酸化物の微粒子を樹脂に均一分散させる方法が知られている。

[0004] しかしながら、微粒子は、粒子表面エネルギーが大きいため、マトリクス樹脂に均一に分散させることは困難であり、これまで様々な検討がなされている。

[0005] 微粒子を樹脂に均一に分散させる手法として、粒子表面を表面修飾剤で化学修飾する手法がある。特定の化学構造で修飾した粒子と樹脂とを混合してマスターバッチを作製し、その後、このマスターバッチと熱可塑性樹脂とを熔融混練し、透明な樹脂組成物を得る方法が公開されているが、無機粒子の含有量が少なく、高屈折率化の点から十分なものでないという課題を有する（特許文献1）。

- [0006] 別の方法として、反応性の表面修飾剤を修飾した微粒子とモノマーとを混合した後、重合することで、微粒子とマトリクス樹脂と一体化する手法がある。（特許文献2、非特許文献1、2）しかし、マトリクス樹脂に応じて、適切な表面修飾剤を選択する必要があるという問題がある。
- [0007] その他の方法として、官能基を有するポリマーを用いる手法が公開されている。（特許文献3、4、非特許文献3）。しかし、この手法は、重合したポリマーを後工程にて変性させる必要があり、製造に手間がかかるという問題がある。
- [0008] さらに他の方法として、極性官能基を有するポリマーを用いる手法がある。例えば、特許文献5及び非特許文献4には、カルボキシル基を含有するポリマーを用いて、無機微粒子を分散させる方法が記載されている。また、特許文献4には、極性官能基含有グラフトポリマーを用いて、無機微粒子を分散させる方法が記載されている。
- [0009] 特許文献6及び7には、ポリカーボネート樹脂に無機フィラー等を配合し得ることが記載されている。特許文献8には、ミスカット量が低減されたポリカーボネート樹脂ペレット及びその製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2011-38012号公報
特許文献2：特開2014-221866号公報
特許文献3：特開2002-177757号公報
特許文献4：特開2006-307199号公報
特許文献5：特開2018-138624号公報
特許文献6：国際公開第2004/111106号
特許文献7：国際公開第2011/021720号
特許文献8：特開2003-200421号公報

非特許文献

- [0011] 非特許文献1：“Macromolecules”，2017年，第50巻，

p. 9713~9725.

非特許文献2: “ACS Appl. Mater. Interfaces”, 2018年, 第10巻, p. 13985~13998.

非特許文献3: “European Polymer Journal”, 2009年, 第45巻, p. 630~638.

非特許文献4: “FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT”, 2013年, 第58巻, p. 48~51.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] ポリカーボネート樹脂を高屈折率化するために、ポリマーの分子構造を設計して電子密度を向上させる方法が一般的に用いられているものの、微粒子を樹脂に均一分散させて高屈折率化する方法は、実用上はほぼ用いられていない。これは、上述のように微粒子が均一に分散した樹脂組成物を得ることが難しいことに加えて、そのような樹脂組成物が得られたとしても、その樹脂組成物を成形した場合には、微粒子の分散状態が変化して、微粒子が凝集する場合があったことに起因する。

[0013] 特許文献1に記載される方法によって得られる樹脂組成物は、無機微粒子の含有割合が少ないため、樹脂材料を十分に高屈折率化させることは困難であった。

[0014] 特許文献5及び非特許文献4に記載される方法を、ポリカーボネートのような重縮合反応によって得られるポリマーに適用した場合、重合中にカルボキシル基が反応することから、ポリマーに多量のカルボキシル基を導入できない。そのため、ポリカーボネート樹脂材料中に無機微粒子を十分に分散させることは困難であった。

[0015] 特許文献4に記載される方法は、ラジカル重合によって極性官能基を有するグラフト鎖を導入しているため、主鎖と極性官能基を結ぶ側鎖連結鎖長が制御できず、有機無機複合材料とした場合に、流動性、無機微粒子の分散安定性などが影響されるおそれがあった。

[0016] そこで、本開示の目的は、第1の発明によれば、成形後であっても光学樹脂として実用上利用可能な、無機微粒子がポリカーボネート樹脂中に均一に分散した有機無機複合材料を提供することにある。

[0017] 第2の発明によれば、無機微粒子のポリカーボネート樹脂への分散性を向上させた有機無機複合材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

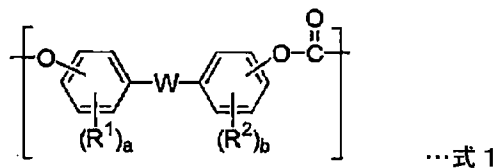
[0018] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂中に特定の構造単位又は特定の基を含有することにより、無機微粒子との分散性が大幅に改善できることを究明し、本発明を完成するに至った。

[0019] すなわち、本開示によれば、上記の目的は、下記の実施態様により達成される。

[0020] 〈態様1〉

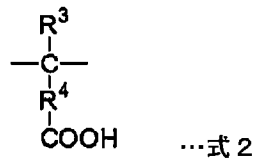
下記式1で表される構造単位を含むポリカーボネート樹脂、又は、下記式3で表される基を有するポリカーボネート樹脂、及び無機微粒子を含む、有機無機複合材料：

[化1]



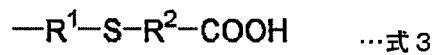
式1において、R¹およびR²はそれぞれ独立しても同一であってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラキル基、アラキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基およびシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表し、aおよびbはそれぞれ1～4の整数であり、Wは下記式2で表される結合基からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合基であり、

[化2]



式2において、 R^3 は水素原子、アルキル基、アリール基およびアラルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表し、 R^4 は単結合、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基およびエステル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表し、

[化3]



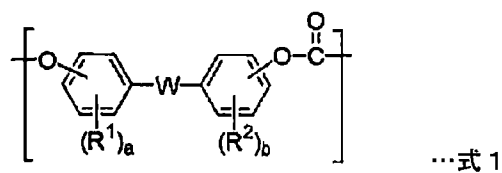
式3中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、及びシクロアルキレン基からなる群から選ばれる基を表し、 R^2 の水素原子はカルボキシル基で置換されてもよい。

〈態様2〉

下記式1で表される構造単位を含むポリカーボネート樹脂に、表面修飾剤により修飾されている無機微粒子が分散した、態様1に記載の有機無機複合材料：

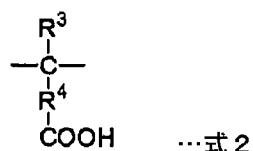
[化4]



式1において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立しても同一であってもよく、

水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基およびシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表し、aおよびbはそれぞれ1～4の整数であり、Wは下記式2で表される結合基からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合基であり、

[化5]



式2において、R³は水素原子、アルキル基、アリール基およびアラルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表し、R⁴は単結合、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基およびエステル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表す。

〈態様3〉

式1で表される構造単位のリモル比が、全カーボネート繰返し単位100リモル%に対して、0.5リモル%以上20リモル%以下である、態様1又は2に記載の有機無機複合材料。

〈態様4〉

下記式3で表される基を有するポリカーボネート樹脂、及び無機微粒子を含む、態様1に記載の有機無機複合材料：

[化6]



式3中、

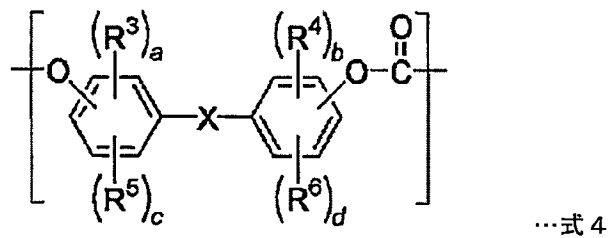
R¹及びR²は、それぞれ独立に、アルキレン基、アラルキレン基、アリー

レン基、及びシクロアルキレン基からなる群から選ばれる基を表し、 R^2 の水素原子はカルボキシル基で置換されてもよい。

〈態様 5〉

前記ポリカーボネート樹脂が、下記式 4 で表される構造単位を含む、態様 4 に記載の有機無機複合材料：

[化7]



式 4 中、

R^3 及び R^4 は、前記式 3 で表される基を表し、

a 及び b は、それぞれ独立に、 $a + b \geq 1$ を満たす 0～4 の整数であり、

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、及びシアノ基からなる群から選ばれる基を表し、

c 及び d は、それぞれ独立に、 $c \leq 4 - a$ 及び $d \leq 4 - b$ を満たす 0～4 の整数であり、

X は、単結合、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基、硫黄原子、又は酸素原子を表す。

〈態様 6〉

前記無機微粒子の表面が、表面修飾剤により修飾されている、態様 4 又は 5 に記載の有機無機複合材料。

〈態様 7〉

前記表面修飾剤が、酸性官能基を有する、態様 2、3、又は 6 に記載の有機無機複合材料。

〈態様 8〉

前記酸性官能基が、スルホン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、及びカルボン酸基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの酸性官能基である、態様 7 に記載の有機無機複合材料。

〈態様 9〉

前記無機微粒子の表面が、前記無機微粒子に対して 1 ～ 30 質量%の前記表面修飾剤により修飾されている、態様 2、3、6 ～ 8 のいずれかに記載の有機無機複合材料。

〈態様 10〉

前記無機微粒子の平均粒子径が、1 ～ 20 nm である、態様 1 ～ 9 のいずれかに記載の有機無機複合材料。

〈態様 11〉

前記無機微粒子の含有量が、前記ポリカーボネート樹脂に対して 1 ～ 95 質量%である、態様 1 ～ 10 のいずれかに記載の有機無機複合材料。

〈態様 12〉

前記無機微粒子が、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化ケイ素、及び酸化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種である、態様 1 ～ 11 のいずれかに記載の有機無機複合材料。

〈態様 13〉

態様 1 ～ 12 のいずれかに記載の有機無機複合材料を用いて得られる成形品。

〈態様 14〉

態様 2、3、7 ～ 12 のいずれかに記載の有機無機複合材料の製造方法であって、前記式 1 で表される構造単位をもたらすジオール化合物と、カーボネート前駆物質とを反応させて前記ポリカーボネート樹脂を得ること、及び前記表面修飾剤により修飾されている無機微粒子を前記ポリカーボネート樹脂に分散させることを含む、方法。

〈態様 15〉

炭素－炭素二重結合を有するポリカーボネート樹脂、及びカルボキシル基を有するチオール化合物を反応させて、前記式 3 で表される基を有するポリカーボネート樹脂を調製することと、

前記式 3 で表される基を有するポリカーボネート樹脂、及び無機微粒子を混合することと

を含む、態様 4 ～ 12 のいずれかに記載の有機無機複合材料の製造方法。

発明の効果

[0021] 第 1 の発明によれば、特定の構造単位を有するポリカーボネート樹脂を用いることで、無機微粒子の表面修飾剤の構造に依存することなく、無機微粒子をポリカーボネート樹脂に均一分散させた有機無機複合材料を提供することができる。また、第 1 の発明によれば、特定の構造単位を有するポリカーボネート樹脂を用いることで、後工程を簡略化でき、生産性良く、有機無機複合材料を提供することができる。

[0022] 第 2 の発明によれば、無機微粒子のポリカーボネート樹脂への分散性を向上させた有機無機複合材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図 1 の写真は、実施例 17 で製造された有機無機複合材料の外観を示す。

[図2]図 2 の写真は、比較例 7 で製造された有機無機複合材料の外観を示す。

発明を実施するための形態

[0024] まず、第 1 の発明について詳細に説明する。

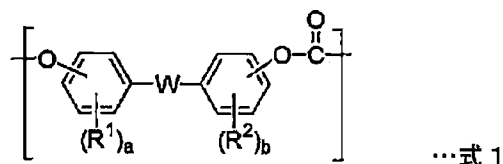
《有機無機複合材料》

〈ポリカーボネート樹脂〉

第 1 の発明で用いるポリカーボネート樹脂は、下記式 1 で表される構造単位を有することを特徴とし、樹脂中の全カーボネート繰り返し単位 100 モル%に対して、前記式 1 で表される構造単位のモル比は、好ましくは 0.1 ～ 20 モル%、より好ましくは 0.5 ～ 20 モル%、さらに好ましくは 1 ～ 20 モル%である。0.1 モル%以上であれば無機微粒子との分散性向上効

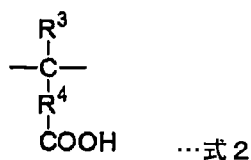
果を発現しやすく、20モル%以下であれば流動性を維持しやすく好ましい。モル比は、日本電子社製JNM-AL400のプロトンNMRにて測定して算出することができる。

[0025] [化8]



[0026] 式1において、R¹およびR²はそれぞれ独立しても同一であってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基およびシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表し、aおよびbはそれぞれ1～4の整数であり、Wは下記式2で表される結合基からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合基である。

[0027] [化9]



[0028] 式2において、R³は水素原子、アルキル基、アリール基およびアラルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表し、R⁴は単結合、アルキレン基、アリーレン基、およびアラルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表す。

(式1および式2について)

[0029] 本発明者らは、ポリカーボネート樹脂にカルボン酸基を導入することによって、表面修飾した無機微粒子をマトリクス中に分散でき、樹脂の透明性等

を維持しながら、その材料の屈折率を向上できることを見出した。

[0030] 前記式 1 および式 2 で表される、カルボキシル基を有するジオール化合物において、好ましくは、式 1 中の R^1 および R^2 は、それぞれ独立しても同一であってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 10 のアルコキシ基、炭素原子数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、炭素原子数 6 ～ 20 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 1 ～ 10 のアルケニル基、炭素原子数 6 ～ 10 のアリール基、炭素原子数 6 ～ 10 のアリールオキシ基、炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基、または炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキルオキシ基である。より好ましくは、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立しても同一であってもよく、水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素原子数 6 ～ 20 のシクロアルキル基、または炭素原子数 6 ～ 10 のアリール基である。

[0031] また、好ましくは、式 1 中の a および b はそれぞれ 1 ～ 2 の整数であり、より好ましくは、 a および b はそれぞれ 1 の整数である。

[0032] 好ましくは、式 2 中の R^3 は、水素原子、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素原子数 6 ～ 10 のアリール基、または炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素原子数 6 ～ 10 のアリール基、または炭素原子数 7 ～ 12 のアラルキル基である。

[0033] 好ましくは、式 2 中の R^4 は、単結合、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキレン基、炭素原子数 6 ～ 10 のアリーレン基、または炭素原子数 7 ～ 20 のアラルキレン基であり、より好ましくは、単結合、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキレン基、炭素原子数 6 ～ 10 のアリーレン基、または炭素原子数 7 ～ 12 のアラルキレン基である。

[0034] 式 2 中の R^4 は、特に好ましくは炭素原子数 1 ～ 6 のアルキレン基である。ポリカーボネート樹脂にカルボン酸基を導入すると、通常は、ポリカーボネート樹脂の加水分解耐性が低下する傾向にあり、これは光学用の樹脂として問題となる場合がある。それに対して、アルキレン基に結合しているカルボ

ン酸基は、特に芳香族基に直接結合しているカルボン酸基等と比較して、酸性度が低いため、そのポリカーボネート樹脂の加水分解耐性が実質的には低下しない。そのため、そのようなポリカーボネート樹脂を用いた有機無機複合材料は、実用上、非常に有利である。ポリカーボネート樹脂にカルボン酸基を比較的多く導入することによって、無機微粒子の分散性をさらに高めることが可能になるが、それと引き換えに、複合材料の他の物性が低下する場合があるため、加水分解耐性を低下させない位置にカルボン酸基を導入することは非常に有利である。

[0035] 前記式 1 および 2 で表される、カルボキシル基を有するジオール化合物を例示すると、2, 2' ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸(通常「ジフェノール酸」と称される。)、4-(2-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸等が挙げられる。上記の中でも、安価に入手可能であるジフェノール酸が特に好ましい。これらは単独で使用してもよく、または二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0036] (その他の単位)

一般式 1 以外のその他の単位としては、各種ジオール化合物が挙げられる。かかるジオール化合物としては、芳香族ジオール化合物、脂肪族ジオール化合物、脂環式ジオール化合物のいずれでも良く、特許文献 6、特許文献 7 に記載のジオール化合物やジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのオキシアルキレングリコール類が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、または二種以上組み合わせて用いてもよい。以下にジオール成分の代表的具体例を示すが、第 1 の発明のその他の成分は、それらによって限定されるものではない。

[0037] 芳香族ジオール化合物としては、具体的には、例えば、4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ビフェノール、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-o-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン

ン（通常「ビスフェノールM」と称される。）、 α 、 α' －ビス（4－ヒドロキシフェニル）－p－ジイソプロピルベンゼン、 α 、 α' －ビス（4－ヒドロキシフェニル）－m－ビス（1，1，1，3，3，3－ヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン、1，1－ビス（4－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、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、1，1－ビス（4－ヒドロキシフェニル）－4－イソプロピルシクロヘキサン、1，1－ビス（3－シクロヘキシル－4－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1，1－ビス（4－ヒドロキシフェニル）シクロペンタン、1，1－ビス（3－フルオロ－4－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1，1－ビス（4－ヒドロキシフェニル）パーフルオロシクロヘキサン、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'－ジメチルジフェニルエーテル、4，4'－ジヒドロキシジフェニルスルホン、4，4'－ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4，4'－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3，3'－ジメチル－4，4'－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3，3'－ジメチル－4，4'－ジヒドロキシジフェニルスルホン、4，4'－ジヒドロキシ－3，3'－ジフェニルスルフィド、4，4'－ジヒドロキシ－3，3'－ジフェニルスルホキシド、4，4'－ジヒドロキシ－3，3'－ジフェニルスルホン、1，1－ビス（4－ヒドロキシフェニル）メタン（通常「ビスフェノールF」と称される。）、1，1－ビス（4－ヒドロキシフェニル）エタン、2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン（通常「ビスフェノールA」と称される。）、1，1－ビス（4－ヒドロキシフェニル）－1－フェニルエタン、2，2－ビス（4－ヒドロキシ－3－メチルフェニル）プロパン（通常「ビスフェノールC」と称される。）、2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）ブタン、2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）ペンタン、2，2－ビス（4－ヒドロキシ－3－フェニルフェニル）プロパン、2，2－ビス（3－イソプロピル－4－ヒドロキシフェニル）プロパン、2，2－ビス（3－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロパン、4，4－ビス（

4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)デカン、1, 1-ビス(2, 3-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)デカン、2, 2-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン(通常「ビスフェノールAF」と称される。)、6, 6'-ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダン、7, 7'-ジメチル-6, 6'-ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダン、7, 7'-ジフェニル-6, 6'-ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、および2, 2-ビス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、および2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

[0038] 上記の中でも、ビスフェノールM、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、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、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ビスフェノールA、ビスフェノールC、ビスフ

エノールAF、6, 6'-ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダンおよび1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカンが好ましい。さらには、安価に入手可能であるビスフェノールAが特に好ましい。

[0039] 脂肪族ジオール化合物としては、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサングリコール、1, 2-オクタングリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジイソブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジイソアミル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオールなどが挙げられる。

[0040] 脂環式ジオール化合物としては、例えば、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、アダマンタンジオール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、イソソルビド(1, 4; 3, 6-ジアンヒドロ-D-ソルビトール)などが挙げられる。

[0041] (ポリカーボネート樹脂の製造方法)

第1の発明で用いられるポリカーボネート樹脂は、通常のポリカーボネート樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えば上記のようなジオール成分に炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。ジオール成分と、カーボネート前駆物質とを反応させてポリカーボネート樹脂を得る工程について、基本的な手段を簡単に説明する。

[0042] カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応は、不活性ガス雰囲気下、所定割合のジオール成分を炭酸ジエステルと加熱し

ながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点などにより異なるが、通常120～300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また、必要に応じて末端停止剤、酸化防止剤等を加えてもよい。

[0043] 前記エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、置換されてもよい炭素原子数6～12のアリール基、アラルキル基等のエステルが挙げられる。具体的には、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)カーボネートおよびm-クレジルカーボネート等が例示される。なかでもジフェニルカーボネートが特に好ましい。ジフェニルカーボネートの使用量は、ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して、好ましくは0.97～1.10モル、より好ましくは1.00～1.06モルである。

[0044] また溶融重合法においては重合速度を速めるために、重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、含窒素化合物、金属化合物等が挙げられる。

[0045] このような化合物としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の、有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物、アルコキシド、4級アンモニウムヒドロキシド等が好ましく用いられ、これらの化合物は単独もしくは組み合わせて用いることができる。

[0046] アルカリ金属化合物としては、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、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2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素

2 リチウム、フェニルリン酸 2 ナトリウム、ビスフェノール A の 2 ナトリウム塩、2 カリウム塩、2 セシウム塩、2 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、リチウム塩等が例示される。

[0047] アルカリ土類金属化合物としては、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、二酢酸マグネシウム、二酢酸カルシウム、二酢酸ストロンチウム、二酢酸バリウム、ステアリン酸バリウム等が例示される。

[0048] 含窒素化合物としては、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、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が挙げられる。また、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、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が挙げられる。また、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あるいは塩基性塩等が例示される。

[0049] 金属化合物としては、亜鉛アルミニウム化合物、ゲルマニウム化合物、有機スズ化合物、アンチモン化合物、マンガン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物等が例示される。これらの化合物は 1 種または 2 種以上併用してもよい。

[0050] これらの重合触媒の使用量は、ジオール成分 1 モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ 当量、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量の範囲で選ばれる。

[0051] また、反応後期に触媒失活剤を添加することもできる。使用する触媒失活剤としては、公知の触媒失活剤が有効に使用されるが、この中でもスルホン

酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩が好ましい。更に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ドデシルベンゼンスルホン酸の塩類、パラトルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩等のパラトルエンスルホン酸の塩類が好ましい。

[0052] またスルホン酸のエステルとして、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、パラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸ブチル、パラトルエンスルホン酸オクチル、パラトルエンスルホン酸フェニル等が好ましく用いられる。なかでも、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が最も好ましく使用される。

[0053] これらの触媒失活剤の使用量は、アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物より選ばれた少なくとも１種の重合触媒を用いた場合、その触媒１モル当たり、好ましくは０．５～５０モルの割合で、より好ましくは０．５～１０モルの割合で、更に好ましくは０．８～５モルの割合で使用することができる。

[0054] (添加剤)

第１の発明で用いられるポリカーボネート樹脂には、必要に応じて、離型剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、ブルーイング剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、充填剤などの添加剤を適宜添加して用いることができる。

[0055] 離型剤としては、その９０質量％以上がアルコールと脂肪酸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のエステルおよび／または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。前記一価アルコールと脂肪酸のエステルとは、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。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あげられ、ステアリルステアレートが好ましい。

[0056] 具体的に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、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。これらのエステルのなかでも、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ステアリン酸トリグリセリドとステアリルステアレートの混合物が好ましく用いられる。

[0057] 離型剤中の前記エステルの量は、離型剤を100質量%とした時、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。

[0058] 離型剤の含有量としては、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して0.005～2.0質量部の範囲が好ましく、0.01～0.6質量部の範囲がより好ましく、0.02～0.5質量部の範囲がさらに好ましい。

[0059] 熱安定剤としては、リン系熱安定剤、硫黄系熱安定剤およびヒンダードフェノール系熱安定剤が挙げられる。

[0060] リン系熱安定剤としては、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、ジステアシ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。

[0061] なかでも、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、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、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が好ましく使用される。特に好ましくはト
リス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）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、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が使用される。

[0062] リン系熱安定剤の含有量としては、ポリカーボネート樹脂１００質量部
に対して０．００１～０．２質量部が好ましい。

[0063] 硫黄系熱安定剤としては、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。なかでもペンタエリスリ
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）、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
ネートが好ましい。特に好ましく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）である。

[0064] 硫黄系熱安定剤の含有量としては、ポリカーボネート樹脂１００質量部
に対して０．００１～０．２質量部が好ましい。

[0065] ヒンダードフェノール系熱安定剤としては、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－

t e r t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ- t e r t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、N, N-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ- t e r t -ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド)、3, 5-ジ- t e r t -ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス (3, 5-ジ- t e r t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレートおよび3, 9-ビス {1, 1-ジメチル-2- [β - (3- t e r t -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) ウンデカンなどが挙げられる。なかでも、オクタデシル-3- (3, 5-ジ- t e r t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス [3- (3, 5-ジ- t e r t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] が特に好ましく用いられる。

[0066] ヒンダードフェノール系熱安定剤の含有量としては、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して0.001~0.3質量部が好ましい。

[0067] リン系熱安定剤とヒンダードフェノール系熱安定剤は、併用することもできる。

[0068] 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からなる群より選ばれた少なくとも1種の紫外線吸収剤が好ましい。

[0069] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤において、より好ましくは、2- (2-ヒドロキシ-5- t e r t -オクチルフェニル) 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- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール] である。

[0070] ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、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が挙げられる。

- [0071] 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〕-フェノール等が挙げられる。
- [0072] 環状イミノエステル系紫外線吸収剤としては、特に2，2'-p-フェニレンビス（3，1-ベンゾオキサジン-4-オン）が好適である。
- [0073] 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〕ベンゼン等が挙げられる。
- [0074] 紫外線吸収剤の配合量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して好ましくは0.01～3.0質量部であり、かかる配合量の範囲であれば、用途に応じ、熱可塑性樹脂成形品に十分な耐候性を付与することが可能である。
- [0075] ブルーイング剤としては、バイエル社のマクロレックスバイオレットBおよびマクロレックスブルーRR並びにクラリアント社のポリシンスレンブル-RLS等が挙げられる。ブルーイング剤は、熱可塑性樹脂の黄色味を消すために有効である。特に耐候性を付与した熱可塑性樹脂組成物の場合は、一定量の紫外線吸収剤が配合されているため、紫外線吸収剤の作用や色によって樹脂組成物が黄色味を帯びやすい現実があり、レンズに自然な透明感を付与するためにはブルーイング剤の配合は非常に有効である。
- [0076] ブルーイング剤の配合量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して好ましくは0.05～1.5ppmであり、より好ましくは0.1～1.2ppmである。
- [0077] （比粘度： η_{SP} ）

第1の発明のポリカーボネート樹脂の比粘度（ η_{SP} ）は、0.2～1.5

が好ましい。比粘度が下限以上では強度等が向上し、上限以下では成形加工特性が優れる。より好ましくは、0.2以上1.2以下であり、さらに好ましくは、0.2以上1.0以下、特に好ましくは、0.2以上0.5以下である。なお、第1の発明の効果を損なわない範囲で他の樹脂と併用してよい。

[0078] 比粘度は、20℃で塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求めた。

$$\text{比粘度} (\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

[t_0 は塩化メチレンの落下秒数、 t は試料溶液の落下秒数]

[0079] なお、具体的な比粘度の測定としては、例えば次の要領で行うことができる。まず、ポリカーボネート樹脂をその20～30倍重量の塩化メチレンに溶解し、可溶分をセライト濾過により採取した後、溶液を除去して十分に乾燥し、塩化メチレン可溶分の固体を得る。かかる固体0.7gを塩化メチレン100mlに溶解した溶液から20℃における比粘度を、オストワルド粘度計を用いて求める。

[0080] (分子量)

製造可能であるという観点から、第1の発明のポリカーボネート樹脂の個数平均分子量(M_n)は、5,000以上、8,000以上、10,000以上、15,000以上、又は20,000以上であってもよく、100,000以下、80,000以下、50,000以下、30,000以下、又は20,000以下であってもよい。例えば、 M_n の範囲は、5,000以上100,000以下、又は10,000以上30,000以下の範囲である。

[0081] 同様に、第1の発明のポリカーボネート樹脂の重量平均分子量(M_w)は、8,000以上、10,000以上、15,000以上、20,000以上、又は30,000以上であってもよく、200,000以下、150,000以下、100,000以下、80,000以下、50,000以下、又は30,000以下であってもよい。例えば、 M_w の範囲は、8,000

以上200,000以下、又は10,000以上50,000以下の範囲である。

[0082] 第1の発明のポリカーボネート樹脂の分子量分布 (M_w/M_n) は、2.0以上、2.25以上、2.5以上、3.0以上、4.0以上、又は5.0以上であってもよく、10.0以下、8.0以下、6.0以下、又は5.0以下であってもよい。例えば、 M_w/M_n の範囲は、2.0以上10.0以下、又は3.0以上6.0以下の範囲であれば、製造が可能である。

[0083] (ガラス転移温度: T_g)

第1の発明のポリカーボネート樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、好ましくは90~160℃、より好ましくは100~150℃である。 T_g が上記範囲内であると、光学成形体として使用した際に、耐熱安定性及び成形性が良好であり好ましい。ガラス転移温度 (T_g) はティー・エイ・インスツルメント・ジャパン (株) 製2910型DSCを使用し、昇温速度20℃/minにて測定する。

[0084] 〈表面修飾無機微粒子〉

第1の発明で用いられる表面修飾剤により修飾されている無機微粒子は、その平均粒子径が好ましくは20nm以下のナノスケールの範囲にあり、酸性官能基を有する表面修飾剤で修飾されているものが好ましく使用できる。

[0085] 無機微粒子の種類としては、 ZrO_2 (酸化ジルコニウム)、 TiO_2 (酸化チタン)、 SnO_2 (酸化スズ)、 SiO_2 (酸化ケイ素)、 Al_2O_3 (酸化アルミニウム) 等のものを例示することができる。中でも、第1の発明においては、光学部材、光学部品としての利用の観点から ZrO_2 や TiO_2 が好ましく、 ZrO_2 が特に好ましい。

[0086] ここで、無機微粒子の平均粒子径は、動的光散乱測定 (DLS) にて測定した。無機微粒子の平均粒子径は1~20nmの範囲が好ましい。その理由は、粒子径が1nm未満では、結晶性が乏しくなり、屈折率などの粒子特性を発現することが難しくなる一方、平均粒子径が20nmを超えると、分散液や樹脂複合体とした場合に透明性が低下するからである。

- [0087] 第1の発明での無機微粒子の表面修飾剤は、複合化するポリカーボネート樹脂などに対し、無機微粒子の分散性を確保できれば特に制限はないけれども、スルホン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、カルボン酸基のいずれかの酸性官能基を有することが分散性や屈折率向上効果に優れるため好ましい。以下に表面修飾剤の代表的具体例を示すが、第1の発明の表面修飾剤は、それらによって限定されるものではない。それらは単一で用いられても良く、また、複数種のを混合して用いてもよい。特に、表面修飾処理後の無機微粒子を樹脂の分散する際に、樹脂の種類に応じて、当該樹脂との親和性を向上しやすい表面修飾剤を適宜選択して用いることが望ましい。
- [0088] スルホン酸基を有する表面修飾剤としては、ブタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ドデカンスルホン酸等のアルキルスルホン酸やベンゼンスルホン酸、メチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等のアリールスルホン酸が挙げられる。中でも、樹脂への分散性、および屈折率向上効果を鑑みて、アリールスルホン酸が好ましい。
- [0089] ホスホン酸基を有する表面修飾剤としては、プロパンホスホン酸等のアルキルホスホン酸、ベンゼンホスホン酸等のアリールホスホン酸が挙げられる。中でも、樹脂への分散性、および屈折率向上効果を鑑みて、アリールホスホン酸が好ましい。
- [0090] ホスフィン酸基を有する表面修飾剤としては、ジメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジ(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸等のアルキルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸等のアリールホスフィン酸が挙げられる。また、ホスフィン酸基を構成する酸素原子を硫黄原子で置換したチオホスフィン酸、ジチオホスフィン酸を用いることで、ホスフィン酸を用いる場合より屈折率の高い無機微粒子を得ることができる。中でも、樹脂への分散性、および屈折率向上効果を鑑みて、アリールホスフィン酸が好ましく、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸がさらに好ましく、ジフェニルホスフィン酸が特に好ましい。
- [0091] カルボン酸基を有する表面修飾剤としては、ブタン酸、イソブタン酸、メ

タクリル酸、ヘキサン酸、オクタン酸、オレイン酸、リノール酸、ラウリル酸等のアルキルカルボン酸や、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、フェノキシ安息香酸等のアリールカルボン酸が挙げられる。また、カルボン酸のカルボキシル基を構成する酸素原子を硫黄原子で置換したチオカルボン酸、ジチオカルボン酸を用いることで、カルボン酸を用いる場合より屈折率の高い無機微粒子を得ることができる。中でも、樹脂への分散性、および屈折率向上効果を鑑みて、アリールカルボン酸が好ましく、オルトまたはメタまたはパラ位にフェノキシ基を有するフェノキシ安息香酸がさらに好ましく、パラフェノキシ安息香酸が特に好ましい。

[0092] 第1の発明における無機微粒子の表面修飾は、例えば以下のような工程により行われる。すなわち、平均粒子径20nm程度以下の親水性の無機微粒子が分散した透明の水分散液、およびメタノールの混合液に、酸性官能基を有する表面修飾剤を添加し、その後、水とメタノールを共沸により除去して、トルエンやジクロロメタンに溶媒置換することで表面修飾無機微粒子が分散した、トルエン分散液あるいはジクロロメタン分散液を調整できる。その後、溶媒留去することで表面修飾無機微粒子の白色粉末が得られる。

[0093] 表面修飾剤で修飾された無機微粒子における、表面修飾剤の含有量は、樹脂への分散性、および屈折率向上効果を鑑みて、無機微粒子に対して1～30質量%であることが好ましく、3～25質量%であることがより好ましく、5～20質量%であることが特に好ましい。樹脂複合体への分散性の観点からは、表面修飾剤の含有率は高いほど良く、屈折率の向上効果の観点からは、表面修飾剤の含有率は低いほど良い。表面修飾剤の含有率は、分散性および屈折率に応じて適宜調整することが望ましい。

[0094] 〈物性〉

(屈折率)

第1の発明の有機無機複合材料の25℃で測定した波長589nmの屈折率(以下「 n_D 」と略すことがある。)は、1.500～1.800であることが好ましい。屈折率が下限以上の場合、レンズの球面収差を低減でき、

さらにレンズの焦点距離を短くすることができる。

[0095] (透過率)

第1の発明の有機無機複合材料は透過率が高いことが好ましい。100 μ m厚の成形体のD線透過率70%以上であることが好ましく、D線透過率80%以上であることがより好ましい。かかる特性を満足することで光学レンズ用途や光学フィルム用途に好適に用いることができる。

[0096] 《有機無機複合材料の製造方法》

第1の発明の有機無機複合材料の製造方法は、式1で表される構造単位をもたらすジオール成分と、カーボネート前駆物質とを反応させてポリカーボネート樹脂を得ること、及び表面修飾剤で表面修飾された無機微粒子をそのポリカーボネート樹脂に分散させることを含む。このような方法は、重合したポリマーを後工程において変性させて、そのポリマーにカルボン酸基を導入する方法よりも、非常に簡易であるため好ましい。

[0097] ポリカーボネート樹脂を得る工程については、ポリカーボネート樹脂の製造方法に関して上述したとおりである。

[0098] 無機微粒子をそのポリカーボネート樹脂に分散させる工程については、特に限定されるものではない。具体的には、ポリカーボネート樹脂溶液と、無機微粒子分散液を混合する方法、ポリカーボネート樹脂紛体と無機微粒子紛体を熔融混合する方法等を挙げることができ、これらのいずれの方法で作製してもよい。

[0099] 例えば、ポリカーボネート樹脂溶液と無機微粒子分散液を混合する方法では、ポリカーボネート樹脂溶液と、無機微粒子分散液を一気に混合してもよいし、ポリカーボネート樹脂溶液を、無機微粒子分散液に徐々に滴下し混合してもよい。また、可塑剤を存在させてもよく、このような可塑剤は樹脂溶液や無機微粒子分散液に予め添加しておいてもよいし、樹脂溶液と無機微粒子分散液の混合時に添加してもよい。

[0100] 第1の発明の有機無機複合材料における、無機微粒子の含有量は、好ましくは1～95質量%であり、より好ましくは1～65質量%であり、さらに

好ましくは1～40質量%であり、特に好ましくは1～35質量%であり、もっとも好ましくは5～30質量%又は10～30質量%である。表面修飾無機微粒子が1質量%未満の場合は、無機微粒子を含有する効果が得られにくく、95質量%を超えると有機無機複合体の強度が低くなるためである。

[0101] (成形方法)

第1の発明における有機無機複合材料の成形方法としては、射出成形、押出成形、圧縮成形、溶液キャスト法等、一般のポリカーボネート樹脂の成形法を採用することができる。有機無機複合材料の流動性の観点から、第1の発明では、圧縮成形およびキャスト成形することが好ましい。

[0102] 第1の発明の有機無機複合材料は、透明性、高屈折率に優れているので種々の成形体として利用することができる。殊に光学レンズ、光学ディスク、液晶パネル、光カード、シート、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、ディスプレイなどの光学部品の構造材料、パソコンや携帯電話の外装や前面板などの電気電子部品、自動車のヘッドランプや窓などの自動車用途、または機能材料用途に適した成形体として有利に使用することができる、特に光学レンズや光学フィルムに好適である。

[0103] 続いて、本開示の第2の発明の実施の形態について以下に詳述する。本開示の第2の発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、発明の本旨の範囲内で種々変形して実施できる。

[0104] 第2の発明の一実施態様の有機無機複合材料は、下記式3で表される基を有するポリカーボネート樹脂、及び無機微粒子を含む有機無機複合材料である：

[化10]



式3中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、及びシクロアルキレン基からなる群から選ばれる基を表し、 R^2 の水素原子はカルボキシル基で置換されてもよい。

[0105] 本開示の第2の発明の有機無機複合材料は、ポリカーボネート樹脂に対する無機微粒子の分散性、特に、高温条件下での分散性に優れている。原理によって限定されるものではないが、本開示の第2の発明の有機無機複合材料の作用原理は、以下のとおりであると考えられる。

[0106] 本開示の第2の発明の有機無機複合材料中のポリカーボネート樹脂は、特許文献5に記載されるように、重縮合反応中にポリカーボネート樹脂の生成と並行してポリカーボネート樹脂にカルボキシル基を導入するのではなく、重縮合反応によりポリカーボネート樹脂を生成した後、エンチオール反応などの付加反応によって、カルボキシル基を含む上記式3で表される基がポリカーボネート樹脂に導入される。その結果、特許文献5のようなポリカーボネート樹脂重合時のカルボキシル基の反応に関する問題を回避することができ、かつ、カルボキシル基を定量的にポリカーボネート樹脂に導入できるため、従来に比べて無機微粒子の分散性を向上することができると考えられる。

[0107] また、上記式3で表される基には硫黄原子が含まれており、硫黄原子を含まない系に比べて耐熱性が向上するものと考えられる。その結果、本開示の第2の発明の有機無機複合材料は、高温環境下、例えば、加熱成形時における無機微粒子の分散性を向上させ得るものと考えられる。

[0108] 《有機無機複合材料》

本開示の第2の発明の有機無機複合材料は、無機微粒子の分散性に優れるため、例えば、以下に示す性能を呈することができる。

[0109] 〈透明性〉

本開示の第2の発明の有機無機複合材料は、優れた透明性を呈することができる。例えば、有機無機複合材料から得られる厚さ100 μ mのフィルムを使用した場合、かかるシートにおける透過率は、80%以上、83%以上、又は85%以上とすることができる。この上限値については特に制限はないが、例えば、99%以下、97%以下、又は95%以下とすることができる。透過率とは、分光光度計を用いて25℃で測定された波長589nmの

光線透過率を意味する。有機無機複合材料から得られるフィルムは、その製法には特に限定はなく、例えば、熔融押出法、溶液キャスト法（流延法）等の公知の方法により得ることができる。

[0110] 〈屈折率〉

本開示の第2の発明の有機無機複合材料は、高い屈折率を呈することができる。例えば、有機無機複合材料から得られる厚さ100 μmのフィルムを使用した場合、かかるシートにおける屈折率は、1.585以上、1.590以上、又は1.595以上とすることができる。この上限値については特に制限はないが、例えば、1.900以下、1.850以下、又は1.800以下とすることができる。屈折率とは、ASTM D542に準拠してアッペ屈折計を用いて25℃、波長589 nmで測定された値を意味する。

[0111] 〈ポリカーボネート樹脂〉

本開示の第2の発明の有機無機複合材料に使用されるポリカーボネート樹脂は、下記式3で表される基を有している：

[化11]

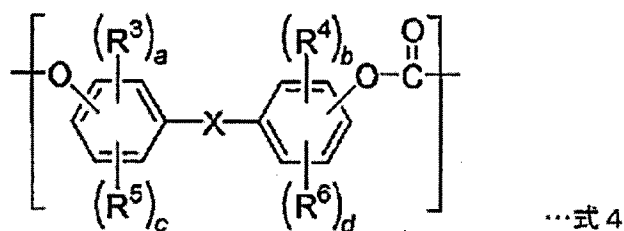


[0112] 式3において、 R^1 及び R^2 は、同一であっても或いは異なってもよく、それぞれ独立に、アルキレン基（アルカンジイル基）、アラルキレン基、アリーレン基、及びシクロアルキレン基からなる群から選ばれる基を表す。 R^2 の水素原子はカルボキシル基で置換されてもよい。

[0113] 無機微粒子の分散性の観点から、好ましくは、 R^1 及び R^2 は、炭素原子数1～10のアルキレン基、炭素原子数6～10のアリーレン基、又は炭素原子数7～20のアラルキレン基であり、より好ましくは、炭素原子数1～6のアルキレン基、炭素原子数6～10のアリーレン基、又は炭素原子数7～12のアラルキレン基である。

[0114] 第2の発明のポリカーボネート樹脂は、無機微粒子の分散性の観点から、下記式4で表される構造単位を含むことが好ましい：

[化12]



[0115] 式4において、 R^3 及び R^4 は、前記式3で表される基を表し、 a 及び b はそれぞれ独立に、 $a + b \geq 1$ を満たす0～4の整数であり、 R^5 及び R^6 は、同一であっても或いは異なってもよく、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、及びシアノ基からなる群から選ばれる基を表し、 c 及び d はそれぞれ独立に、 $c \leq 4 - a$ 及び $d \leq 4 - b$ を満たす0～4の整数であり、 X は、単結合、アルキレン基（アルカンジイル基）、アラルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基、硫黄原子、又は酸素原子を示す。

[0116] 無機微粒子の分散性の観点から、好ましくは、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数5～20のシクロアルキル基、炭素原子数6～20のシクロアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のアリールオキシ基、炭素原子数7～20のアラルキル基、又は炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基である。より好ましくは、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～20のシクロアルキル基、又は炭素原子数6～10のアリール基である。

[0117] 好ましくは、前記式4中の a 及び b は、 $a + b \geq 1$ であることを条件としてそれぞれ独立に0～2の整数であり、より好ましくは、それぞれ1の整数

である。

[0118] 好ましくは、前記式4中のc及びdは、 $c \leq 4 - a$ 及び $d \leq 4 - b$ であることを条件としてそれぞれ独立に0～2の整数であり、より好ましくは、それぞれ0～1の整数である。

[0119] 好ましくは、前記式4中のXは、単結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、炭素原子数6～10のアリーレン基、又は炭素原子数7～20のアラルキレン基、硫黄原子、又は酸素原子であり、より好ましくは、単結合、炭素原子数1～6のアルキレン基、炭素原子数6～10のアリーレン基、又は炭素原子数7～12のアラルキレン基である。

[0120] ポリカーボネート樹脂は、以下のようなカルボキシル基量、及び各種性能を有することができる。

[0121] (カルボキシル基量)

第2の発明のポリカーボネート樹脂のカルボキシル基量は、例えば、無機微粒子の分散性、得られる成形品の性能（例えば機械的性能）などを考慮し、 $1 \text{ eq} / \text{ton}$ ポリカーボネート（以下、「 eq / ton 」ともいう。）以上、 $50 \text{ eq} / \text{ton}$ 以上、 $100 \text{ eq} / \text{ton}$ 以上、又は $150 \text{ eq} / \text{ton}$ 以上とすることができ、また、 $2,000 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下、 $1,700 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下、 $1,500 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下、又は $1,000 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下とすることができる。

[0122] カルボキシル基量は、例えば、ポリカーボネート樹脂を窒素雰囲気下でベンジルアルコールに溶解させ、水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液でフェノールレッドを指示薬として滴定し、その滴下量から算出することができる。

[0123] (ガラス転移温度： T_g)

第2の発明のポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は、例えば、耐熱安定性、成形性等の観点から、好ましくは $90 \sim 160^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $100 \sim 150^\circ\text{C}$ である。

[0124] ガラス転移温度は、JIS K7121に準拠して、窒素雰囲気下（窒素

流量：40 mL/min）、昇温速度：20°C/minの条件下で、示差走査熱量測定（DSC）装置を使用して決定することができる。

[0125]（粘度平均分子量： M_v ）

第2の発明のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は、例えば、耐衝撃性、熔融流動性、成形加工性等の観点から、好ましくは15,000～40,000であり、より好ましくは16,000～35,000であり、さらに好ましくは18,000～30,000である。

[0126] 第2の発明のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、例えば、20°Cで塩化メチレン100 mLにポリカーボネート樹脂0.7 gを溶解した溶液を試料溶液とし、オストワルド粘度計を使用して以下の式5にて算出した比粘度（ η_{sp} ）を用い、以下の式6及び式7から算出することができる：

$$\text{比粘度}(\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0 \quad \cdots \text{式5}$$

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad \cdots \text{式6}$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83} \quad \cdots \text{式7}$$

ここで、式5中の、 t_0 は、塩化メチレンの落下秒数であり、 t は、試料溶液の落下秒数であり、式6及び式7中の $[\eta]$ は、極限粘度であり、 c は、0.7である。

[0127] 〈前記式3で表される基を有するポリカーボネート樹脂の製造方法〉

前記式3で表される基を有するポリカーボネート樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、例えば、炭素－炭素二重結合を有するポリカーボネート樹脂を製造する工程i、及び工程iで得られたポリカーボネート樹脂とカルボキシル基を有するチオール化合物を反応させる工程iiにより製造することができる。

[0128]（工程i）

炭素－炭素二重結合を有するポリカーボネート樹脂は、通常のポリカーボネート樹脂を製造する公知の反応において、少なくとも一つの炭素－炭素二重結合を有するジオール化合物を用いることで製造することができる。

[0129] 反応の方法としては、例えば、界面重縮合法、熔融エステル交換法、及び

カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法を挙げることができる。ここで、界面重縮合の場合は、通常一価フェノール化合物の末端停止剤が使用される。

[0130] 炭素－炭素二重結合を有するポリカーボネート樹脂は、例えば、脂肪族ジカルボン酸若しくは芳香族ジカルボン酸、及び／又はビニル系単量体を更に共重合させた共重合ポリカーボネートであってもよい。炭素－炭素二重結合を有するポリカーボネート樹脂は、例えば、三官能成分を共重合させた分岐型のポリカーボネート樹脂であってもよい。

[0131] 炭素－炭素二重結合を有するジオール化合物として、例えば、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパン、2-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジアリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、又は二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0132] 炭素－炭素二重結合を有するポリカーボネート樹脂の製造において、炭素－炭素二重結合を有するジオール化合物以外にその他の各種ジオール化合物を併用することができる。かかるジオール化合物としては、例えば、芳香族ジオール化合物、脂肪族ジオール化合物、及び脂環式ジオール化合物を挙げることができる。具体的には、例えば、特許文献6及び7に記載のジオール化合物、及びジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのオキシアルキレングリコール化合物が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、又は二種以上組み合わせて用いてもよい。以下にかかるジオール化合物の代表的な具体例を示すが、それらによって限定されるものではない。

[0133] 芳香族ジオール化合物としては、例えば、第1の発明に記載した化合物を同様に使用できるとともに、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンなども使用することができる。

- [0134] 中でも、ビスフェノールM、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、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、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ビスフェノールA、ビスフェノールC、ビスフェノールAF、6, 6'-ジヒドロキシ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、及び1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカンが好ましい。安価に入手可能であるビスフェノールAが特に好ましい。
- [0135] 脂肪族ジオール化合物及び脂環式ジオール化合物としては、例えば、第1の発明で記載した化合物を同様に使用することができる。
- [0136] 第2の発明のポリカーボネート樹脂の製造においては、カーボネート前駆体を用いる方法を採用することができる。
- [0137] カーボネート前駆体として、例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤及び溶媒の存在下で反応を行う。
- [0138] 酸結合剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物又はピリジン等のアミン化合物が用いられる。溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。反応促進のために、例えば、第三級アミン又は第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることもできる。
- [0139] 反応温度は、通常0～40℃であり、反応時間は、通常1分～5時間である。
- [0140] カーボネート前駆体として、例えば炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応は、不活性ガス雰囲気下、所定割合のジオール化合物を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコール又はフェノール化合物を留出させる方法により行われる。
- [0141] 反応温度は、生成するアルコール又はフェノール化合物の沸点等により異なるが、通常120～300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコール又はフェノール化合物を留出させながら反応を完結さ

せる。反応を促進するために、エステル交換反応に使用される通常の触媒を使用することもできる。

[0142] エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス（ジフェニル）カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

[0143] 第2の発明のポリカーボネート樹脂の製造においては、末端停止剤を使用することができる。末端停止剤としては、例えば、単官能フェノール化合物を使用することができる。カーボネート前駆体としてホスゲンを使用する反応の場合、単官能フェノール化合物は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用される。このようにして得られたポリカーボネート樹脂は、末端が単官能フェノール化合物に由来する基によって封鎖されているので、熱安定性をより向上させることができる。

[0144] 単官能フェノール化合物の具体例としては、例えば、フェノール、*m*-メチルフェノール、*p*-メチルフェノール、*m*-プロピルフェノール、*p*-プロピルフェノール、1-フェニルフェノール、2-フェニルフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、イソオクチルフェノール、*p*-長鎖アルキルフェノール等が挙げられる。

[0145] 本開示の第2の発明のポリカーボネート樹脂には、必要に応じて脂肪酸を共重合させることができる。このような脂肪酸としては、例えば、アジピン酸（ヘキサン二酸）、ドデカン二酸、イソフタル酸（1, 3-ベンゼンジカルボン酸）、テレフタル酸（1, 4-ベンゼンジカルボン酸）、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、3-ヒドロキシ安息香酸、及び4-ヒドロキシ安息香酸が挙げられる。

[0146] 本開示の第2の発明のポリカーボネート樹脂は、芳香族又は脂肪族（脂環式を含む）のジカルボン酸を共重合させたポリエステルカーボネート樹脂を包含することができる。脂肪族ジカルボン酸は、 α , ω -ジカルボン酸が好ましい。より具体的には、脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、アジピン

酸（ヘキサン二酸）、セバシン酸（デカン二酸）、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、オクタデカン二酸、及びイコサン二酸などの直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸、並びにシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸が好ましく挙げられる。芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸（1，3－ベンゼンジカルボン酸）、テレフタル酸（1，4－ベンゼンジカルボン酸）、及び2，6－ナフタレンジカルボン酸が好ましく挙げられる。

[0147] 本開示の第2の発明のポリカーボネート樹脂は、必要に応じてポリオルガノシロキサン単位を含有する構成単位を共重合させることもできる。

[0148] 本開示の第2の発明のポリカーボネート樹脂は、必要に応じて三官能以上の多官能性芳香族化合物を含有する構成単位を共重合させて、分岐型のポリカーボネート樹脂とすることもできる。分岐型のポリカーボネート樹脂に使用される三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、例えば、4，6－ジメチルー2，4，6－トリス（4－ヒドロキシフェニル）ヘプテンー2、2，4，6－トリメチルー2，4，6－トリス（4－ヒドロキシフェニル）ヘプタン、1，3，5－トリス（4－ヒドロキシフェニル）ベンゼン、1，1，1－トリス（4－ヒドロキシフェニル）エタン、1，1，1－トリス（3，5－ジメチルー4－ヒドロキシフェニル）エタン、2，6－ビス（2－ヒドロキシ－5－メチルベンジル）－4－メチルフェノール、及び4－{4－[1，1－ビス（4－ヒドロキシフェニル）エチル]ベンゼン}－ α ， α －ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノールが好適に例示される。中でも1，1，1－トリス（4－ヒドロキシフェニル）エタンが好ましい。

[0149] 多官能性芳香族化合物から誘導される構成単位（以下、「分岐構造単位」ともいう。）の割合は、例えば、他の二価成分からの構成単位との合計100モル％を基準として、好ましくは0.03～1.5モル％、より好ましくは0.1～1.2モル％、特に好ましくは0.2～1.0モル％である。分岐構造単位の割合については、例えば、 ^1H －NMR測定により算出することが可能である。

[0150] 分岐構造単位は、多官能性芳香族化合物から誘導されるだけでなく、多官

能性芳香族化合物を用いることなく誘導されるもの、例えば、溶融エステル交換法による重合反応時に生じる副反応によって誘導されるものであってもよい。

[0151] (工程 i i)

工程 i にて製造した炭素－炭素二重結合を有するポリカーボネート樹脂と、カルボキシル基を有するチオール化合物とを反応（例えばエンチオール反応）させることにより、前記式 3 で表される基を有するポリカーボネート樹脂を製造することができる。

[0152] エンチオール反応とは、炭素－炭素二重結合とチオール基が 1 対 1 で付加する反応である。すなわち、チオールに光照射をするか、又はラジカル発生剤を加えると、容易にチイルラジカルが発生し、炭素－炭素二重結合に付加する。それにより生成した炭素ラジカルがチオール基から水素を引き抜くことで 1 対 1 の付加体が生成する。水素を引き抜かれたチオール基はチイルラジカルになるので、連鎖的に反応が進行する。このように、エンチオール反応を用いることにより、定量的かつ高収率にて、式 3 で表される基を有するポリカーボネート樹脂を製造することができる。

[0153] カルボキシル基を有するチオール化合物としては、例えば、3－メルカプトプロパン酸、3－メルカプト－2－メチルプロパン酸、メルカプトコハク酸、2－メルカプト安息香酸、1－（メルカプトメチル）シクロプロパン酢酸等が挙げられる。

[0154] エンチオール反応においては、ラジカル発生剤を用いることが好ましい。エンチオール反応は、光（例えば紫外線）を照射することによるラジカル反応であってもよい。ラジカル発生剤としては、アゾ化合物、有機過酸化物等が挙げられ、熱によりラジカルが発生するもの、光照射によりラジカルが発生するもののいずれも好適に用いることができる。アゾ化合物の例としては、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、1, 1'－アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）（ABCN）等が挙げられる。有機過酸化物の例としては、ジ－tert－ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル等が挙げ

られる。

[0155] エンチオール反応は、より詳細には、炭素－炭素二重結合を有するポリカーボネート樹脂と、カルボキシル基を有するチオール化合物と、ラジカル発生剤とを、有機溶媒に溶解させ、ラジカルが発生する条件下に保持することにより行うことができる。反応温度は、特に限定するものではないが、50～120℃であることが好ましい。エンチオール反応は、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

[0156] 有機溶媒としては、例えば、アルコール（エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどのアルキルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールなど）、炭化水素（ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素など）、ハロゲン化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルムなど）、エーテル（ジメチルエーテル、ジエチルエーテルなどの鎖状エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの環状エーテルなど）、エステル（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酪酸エチルなど）、ケトン（アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、N－メチル－2－ピロリドンなど）、セロソルブ（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなど）、カルビトール（メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトールなど）、プロピレングリコールモノアルキルエーテル（プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノn－ブチルエーテルなど）、グリコールエーテルエステル（エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなど）、アミド（N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミドなど）、スルホキシド（ジメチルスルホキシドなど）、ニトリル（アセトニトリル、ベンゾニトリルなど）、N－メチルピロリドンなどの有機溶媒が挙げられる。有機溶媒は、単独で使用してもよく、又は二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0157] 〈無機微粒子〉

本開示の第2の発明の有機無機複合材料で使用される無機微粒子としては特に制限はなく、例えば、第1の発明で記載した無機微粒子を同様に使用することができる。中でも、光学部材又は光学部品としての利用の観点から、屈折率が1.80以上又は2.00以上の無機微粒子が好ましく、 ZrO_2 及び TiO_2 がより好ましく、 ZrO_2 が特に好ましい。無機微粒子は単独で使用してもよく、又は二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0158] 無機微粒子の平均粒子径としては特に制限はなく、例えば、屈折率、透明性等の観点から、1~20nmの範囲が好ましく、1~10nmの範囲がより好ましい。無機微粒子の平均粒子径は、例えば、動的光散乱法(DLS)によって測定することができる。

[0159] 本開示の第2の発明の有機無機複合材料における無機微粒子の含有量は、使用用途などに応じて適宜調整すればよく特に制限はないが、例えば、無機微粒子の添加効果、機械物性の低下などを考慮し、ポリカーボネート樹脂に対して、1質量%以上、3質量%以上、5質量%以上、又は10質量%以上とすることができ、また、95質量%以下、65質量%以下、45質量%以下、35質量%以下、又は30質量%以下とすることができる。

[0160] (表面修飾剤)

無機微粒子は、分散性をより向上させるために、その表面が表面修飾剤によって修飾されていてもよい。表面修飾剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。表面修飾剤は、使用するポリカーボネート樹脂との親和性を向上させやすい表面修飾剤を適宜選択して用いることが望ましい。

[0161] 表面修飾剤としては、複合化するポリカーボネート樹脂に対する無機微粒子の分散性を確保できるものであれば特に制限はなく、例えば、酸性官能基を有する表面修飾剤を使用することができる。中でも、スルホン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、及びカルボン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの酸性官能基を有する表面修飾剤が好ましい。このような表面修

飾剤は、無機微粒子の分散性又は屈折率をより向上させることができる。

[0162] スルホン酸基を有する表面修飾剤、ホスホン酸基を有する表面修飾剤、ホスフィン酸基を有する表面修飾剤、カルボン酸基を有する表面修飾剤としては、例えば、第1の発明で記載した表面修飾剤を同様に使用することができる。

[0163] 無機微粒子の表面修飾の方法としては特に制限はないが、例えば、以下のような方法により行われる。

[0164] 親水性の無機微粒子を分散させた水分散液にメタノールを混合した混合液に、表面修飾剤を添加し、その後、水とメタノールを共沸操作によって除去し、トルエン又は塩化メチレンに溶媒置換することによって、表面修飾された無機微粒子が分散した分散液を調製することができる。任意に、その後さらに溶媒留去することによって、表面修飾された無機微粒子を得ることができる。

[0165] 表面修飾剤の使用量としては、特に制限はないが、例えば、ポリカーボネート樹脂への分散性、及び屈折率の向上効果の観点から、無機微粒子に対して、1～30質量%であることが好ましく、3～25質量%であることがより好ましく、5～20質量%であることが特に好ましい。

[0166] 〈任意成分〉

本開示の第2の発明の有機無機複合材料は、本開示の効果を損なわない範囲で、例えば、離型剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、流動改質剤、帯電防止剤などの公知の機能性添加剤を含有することができる。これらは単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。以下に、いくつかの任意成分について詳細に記載するが、添加し得る任意成分はこれらに限定されない。

[0167] (離型剤)

離型剤としては、例えば、脂肪酸エステル、ポリオレフィン系ワックス（ポリエチレンワックス、1-アルケン重合体など、酸変性など官能基含有化合物で変性されているものも含む。）、フッ素化合物（ポリフルオロアルキ

ルエーテルなどのフッ素オイルなど）、パラフィンワックス、蜜蝋などを挙げることができる。これらの中でも入手の容易さ、離型性及び透明性の点から脂肪酸エステルが好ましい。

[0168] 離型剤の配合量は、ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 0.005～0.5 質量部、より好ましくは 0.007～0.4 質量部、更に好ましくは 0.01～0.3 質量部である。配合量が上記範囲の下限以上では、離型性の改良効果が明確に発揮され、上限以下の場合、成形時の金型汚染などの悪影響を低減することができる。

[0169] 上記の中でも好ましい離型剤として用いられる脂肪酸エステルについて、さらに詳述する。脂肪酸エステルは、脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸とのエステルである。脂肪族アルコールは 1 価アルコールであっても 2 価以上の多価アルコールであってもよい。脂肪族アルコールの炭素原子数は、3～32 であることが好ましく、5～30 であることがより好ましい。1 価アルコールとしては、例えば、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコサノール、テトラコサノール、セリルアルコール、及びトリアコンタノールが挙げられる。多価アルコールとしては、例えば、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ポリグリセロール（トリグリセロールからヘキサグリセロール）、ジトリメチロールプロパン、キシリトール、ソルビトール、及びマンニトールが挙げられる。脂肪酸エステルは多価アルコールであることがより好ましい。

[0170] 脂肪族カルボン酸の炭素原子数は、3～32 であることが好ましく、10～22 であることがより好ましく、14～20 であることがさらに好ましい。脂肪族カルボン酸としては、例えば、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸（パルミチン酸）、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸（ステアリン酸）、ノナデカン酸、イコサン酸、ドコサン酸（ベヘン酸）等の飽和脂肪族カルボン酸、及びパルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコセン

酸、エイコサペンタエン酸、セトレイン酸等の不飽和脂肪酸族カルボン酸を挙げることができる。脂肪酸族カルボン酸は、飽和脂肪酸族カルボン酸であることが好ましい。脂肪酸族カルボン酸は通常、動物性油脂（牛脂、豚脂など）、植物性油脂（パーム油など）などの天然油脂から製造される。このような天然油脂由来の脂肪酸族カルボン酸は、通常炭素原子数の異なる2種以上のカルボン酸を含む混合物である。

[0171] 脂肪酸エステルの酸価は、20以下（実質的に0を取り得る。）であることが好ましい。脂肪酸エステルが全エステル（フルエステル）の場合には、離型性を向上させるため、少量の遊離の脂肪酸を含有することが好ましく、脂肪酸フルエステルの酸価は3～15であることが好ましい。脂肪酸エステルのヨウ素価は、10以下（実質的に0を取り得る。）であることが好ましい。脂肪酸エステルの酸価及びヨウ素価はJIS K 0070：1992に規定された方法により決定することができる。

[0172] 脂肪酸エステルは、部分エステル及びフルエステルのいずれであってもよいが、より良好な離型性及び耐久性の点で部分エステルが好ましく、特にグリセリンモノエステルが好ましい。グリセリンモノエステルは、グリセリンと脂肪酸のモノエステルが主成分であり、好適な脂肪酸としてはラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、アラキン酸、モンタン酸等の飽和脂肪酸、及びオレイン酸、リノール酸、及びソルビン酸等の不飽和脂肪酸が挙げられ、特にステアリン酸、パルミチン酸、又はベヘン酸のグリセリンモノエステルを主成分としたものが好ましい。脂肪酸は、天然油脂から製造されたものであってもよく、この場合、脂肪酸は上述のとおり炭素原子数の異なる2種以上のカルボン酸を含む混合物である。脂肪酸が天然油脂由来の場合でも、脂肪酸エステル中のグリセリンモノエステルの割合は60質量%以上であることが好ましい。

[0173] 部分エステルは、熱安定性の点ではフルエステルに対して劣る場合が多い。部分エステルの熱安定性を向上させるため、部分エステルのナトリウム金属含有量は、好ましくは20ppm未満、より好ましくは5ppm未満、更

に好ましくは1 ppm未満とすることが好ましい。ナトリウム金属含有量が1 ppm未満の脂肪酸部分エステルは、脂肪酸部分エステルを通常の方法で製造した後、分子蒸留などにより精製して製造することができる。

[0174] 具体的には、スプレーノズル式脱ガス装置によりガス分及び低沸点物質を除去した後に流下膜式蒸留装置を用い蒸留温度120～150℃、真空度0.01～0.03 kPaの条件にてグリセリン等の多価アルコール分を除去し、更に遠心式分子蒸留装置を用いて、蒸留温度160～230℃、真空度0.01～0.2 Torrの条件にて高純度の脂肪酸部分エステルを留出分として得る方法などがあり、ナトリウム金属は蒸留残渣として除去できる。得られた留出分に対し、繰り返し分子蒸留を行うことにより、更に純度を上げ、ナトリウム金属含有量の更に少ない脂肪酸部分エステルを得ることもできる。前もって適切な方法にて分子蒸留装置内を十分に洗浄し、気密性を高めるなどにより外部環境からのナトリウム金属成分の混入を防ぐことも肝要である。かかる脂肪酸エステルは、専門業者（例えば理研ビタミン株式会社）から入手可能である。

[0175] （リン系安定剤：熱安定剤）

本開示の第2の発明の有機無機複合材料には、その成形加工時の熱安定性を向上させることを主たる目的として各種のリン系安定剤が更に配合されることが好ましい。かかるリン系安定剤としては、例えば、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸及びこれらのエステル、並びに第三級ホスフィンが挙げられる。

[0176] ホスファイト化合物としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリ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、トリス（ジエチルフェニル）ホスファイト、トリス（ジイソプロピルフェニル）ホ

スファイト、トリス（ジ-*n*-ブチルフェニル）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、ジステアシ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、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、ビス（2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（*n*-ニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、及びジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイトが挙げられる。

[0177] ホスファイト化合物として、二価フェノール化合物と反応して形成された環状構造を有するものも使用できる。そのようなホスファイト化合物としては、例えば、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、2, 2'-メチレンビス（4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル）（2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）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）（2-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル）（2-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、及び2, 2'-エチリデンビス（4-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル）（2-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイトが挙げられる。

[0178] ホスフェート化合物としては、例えば、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリス（ブトキシエチル）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、及びジイソプロピルホスフェートが挙げられ、好ましくはトリフェニルホスフェート、及びトリメチルホスフェートである。

[0179] ホスホナイト化合物としては、例えば、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、テトラキス（2，6-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（2，6-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（2，6-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、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、ビス（2，6-ジ-n-ブチルフェニル）-3-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチルフェニル）-4-フェニル-フェニルホスホナイト、及びビス（2，6-ジ-tert-ブチルフェニル）-3-フェニル-フェニルホスホナイトが挙げられ、テトラキス（ジ-tert-ブチルフェニル）-ビフェニレンジホスホナイト、及びビス（ジ-tert-ブチルフェニル）-フェニル-フェニルホスホナイトが好ましく、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-ビフェニレンジホスホナイト、及びビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-フェニル-フェニルホスホナイトがより好ましい。ホスホナイト化合物は、上記アルキル基で2以上置換されたアリール基を有するホスファイト化合物と併用することができ好ましい。

[0180] ホスホネート化合物としては、例えば、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、及びベンゼンホスホン酸ジプロピルが挙げられる。

[0181] 第三級ホスフィンとしては、例えば、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリアミルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン

、ジフェニルメチルホスフィン、ジフェニルオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィン、トリナフチルホスフィン、及びジフェニルベンジルホスフィンが挙げられる。第三級ホスフィン、好ましくはトリフェニルホスフィンである。

[0182] リン系安定剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。リン系安定剤は、ホスファイト化合物又はホスホナイト化合物であることが好ましい。これらの中でも、トリス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、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及びビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-フェニルフェニルホスホナイトが好ましい。ホスファイト化合物又はホスホナイト化合物とホスフェート化合物との併用も好ましい。

[0183] (ヒンダードフェノール系安定剤：酸化防止剤)

本開示の第2の発明の有機無機複合材料には、その成形加工時の熱安定性、及び耐熱老化性を向上させることを主たる目的としてヒンダードフェノール系安定剤を配合することができる。かかるヒンダードフェノール系安定剤としては、例えば、 α -トコフェロール、ブチルヒドロキシトルエン、シナピルアルコール、ビタミンE、*n*-オクタデシル- β -(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)プロピオネート、2-*tert*-ブチル-6-(3'-*tert*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-(*N*, *N*-ジメチルアミノメチル)フェノール、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、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-ジメチレンビス(6- α -メチルベンジル-*p*-ク

レゾール)、2, 2'-エチリデンービス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-ブチリデンービス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコールビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)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]、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、3, 9-ビス{2-[3-(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]-1, 1, -ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、4, 4'-ジチオビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-トリチオビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオジエチレンビス-[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]、2, 4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、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ナミド)、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、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、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、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、1, 3, 5-トリス (4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス [2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチル] イソシアヌレート、及びテトラキス [メチレン-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] メタンが挙げられる。これらはいずれも入手容易である。ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0184] リン系安定剤及びヒンダードフェノール系酸化防止剤の量はそれぞれ、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、好ましくは0.0001~1質量部、より好ましくは0.001~0.5質量部、さらに好ましくは0.005~0.1質量部である。リン系安定剤及びヒンダードフェノール系酸化防止剤の量が上記範囲の下限以上であれば良好な安定化効果を得ることができ、上記範囲の上限以下であれば、材料の物性低下及び成形時の金型汚染を抑制することができる。

[0185] 本開示の第2の発明の有機無機複合材料には、適宜上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤以外の他の酸化防止剤を使用することもできる。かかる他の酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート)、及びグリセロール-3-ステアリルチオプロピオネートが挙げられる。これら他の酸化防止剤の使用量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して0.001~0.05質量部であることが好ましい。

[0186] (紫外線吸収剤)

本開示の第2の発明の有機無機複合材料は紫外線吸収剤を含有することができる。かかる紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系では、例えば、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

シー 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-メトキシベンゾフェノン-5-スルホキシレートハイドライト、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'-ジメトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸ナトリウム、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、及び2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノンが挙げられる。

[0187] 紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系では、例えば、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)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-(2H-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)、及び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、並びに2-(2'-

ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールと、該ベンゾトリアゾールモノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体、2-(2'-ヒドロキシ-5'-アクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールと、該ベンゾトリアゾールモノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体などの2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール骨格を有する重合体が挙げられる。

[0188] 紫外線吸収剤としては、ヒドロキシフェニルトリアジン系では、例えば、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-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-メチルオキシフェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-エチルオキシフェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-プロピルオキシフェノール、及び2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-ブチルオキシフェノール、並びに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-ヘキシルオキシフェノールなど、上記化合物のフェニル基が2,4-ジメチルフェニル基に置換された化合物が挙げられる。

[0189] 紫外線吸収剤としては、環状イミノエステル系では、例えば、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'-(4,4'-ジフェニレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、及び2,2'-(2,6-ナフタレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)が挙げられる。

[0190] 紫外線吸収剤としては、シアノアクリレート系では、例えば、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、及び1,3-ビス-[(2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]ベンゼンが挙げられる。

[0191] 紫外線吸収剤は、ラジカル重合性基を有する紫外線吸収性単量体と、アル

キル（メタ）アクリレートなどの単量体とを共重合したポリマー型の紫外線吸収剤であってもよい。好適な紫外線吸収性単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステルのエステル置換基中にベンゾフェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、環状イミノエステル骨格、又はシアノアクリレート骨格を含有する化合物が挙げられる。

[0192] 紫外線吸収剤は、紫外線吸収能の観点からは、ベンゾトリアゾール系及びヒドロキシフェニルトリアジン系が好ましく、耐熱性及び色相の観点からは、環状イミノエステル系及びシアノアクリレート系が好ましい。紫外線吸収剤は、単独で又は２種以上を組み合わせで使用することができる。

[0193] 紫外線吸収剤の量は、ポリカーボネート樹脂１００質量部に対して一般に０．０１～２質量部、好ましくは０．０３～２質量部、より好ましくは０．０４～１質量部、更に好ましくは０．０５～０．５質量部である。

[0194] （流動改質剤）

本開示の第２の発明の有機無機複合材料は、本開示の効果を損なわない範囲で、流動改質剤を含むことができる。かかる流動改質剤としては、例えば、スチレン系オリゴマー、ポリカーボネートオリゴマー（高度分岐型、ハイパーブランチ型及び環状オリゴマー型を含む。）、ポリアルキレンテレフタレートオリゴマー（高度分岐型、ハイパーブランチ型及び環状オリゴマー型を含む。）、高度分岐型及びハイパーブランチ型の脂肪族ポリエステルオリゴマー、テルペン樹脂、並びにポリカプロラクトンが好適なものとして挙げられる。

[0195] 流動改質剤の量は、ポリカーボネート樹脂１００質量部に対して、好ましくは０．１～３０質量部、より好ましくは１～２０質量部、さらに好ましくは２～１５質量部である。流動改質剤としてポリカプロラクトンが好ましく、ポリカプロラクトンの量は、ポリカーボネート樹脂１００質量部に対して、好ましくは２～７質量部である。

[0196] ポリカプロラクトンの数平均分子量は一般に１，０００～７０，０００であり、１，５００～４０，０００が好ましく、２，０００～３０，０００が

より好ましく、2, 500～15, 000が更に好ましい。数平均分子量は標準ポリスチレンを用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で決定される値である。

[0197] （帯電防止剤）

本開示の有機無機複合材料には、帯電防止性を向上させることを主たる目的として帯電防止剤を配合することができる。帯電防止剤としては、例えば、スルホン酸ホスホニウム塩、亜リン酸エステル、及びカプロラクトン系重合体が挙げられ、スルホン酸ホスホニウム塩が好ましい。スルホン酸ホスホニウム塩としては、例えば、ドデシルスルホン酸テトラブチルホスホニウム、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、ドデシルベンゼンスルホン酸トリブチルオクチルホスホニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム、オクタデシルベンゼンスルホン酸テトラエチルホスホニウム、ジブチルベンゼンスルホン酸トリブチルメチルホスホニウム、ジブチルナフタレンスルホン酸トリフェニルメチルホスホニウム、及びジイソプロピルナフタレンスルホン酸トリオクチルメチルホスホニウムが挙げられる。ポリカーボネートとの相溶性及び入手が容易な点で、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が好ましい。

[0198] 帯電防止剤の量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1～5.0質量部、より好ましくは0.2～3.0質量部、さらに好ましくは0.3～2.0質量部、特に好ましくは0.5～1.8質量部である。帯電防止剤の量がポリカーボネート樹脂100質量部に対して0.1質量部以上であれば、帯電防止の効果を得ることができ、5.0質量部以下であれば、透明性又は機械的強度に優れた成形品を得ることができ、成形品表面におけるシルバー又は剥離などの外観不良の発生を抑制することができる。

[0199] 本開示の第2の発明の有機無機複合材料は、ブルーイング剤、蛍光染料、難燃剤、及び染顔料などの各種の添加剤をさらに含有してもよい。これらは、本開示の効果を損なわない範囲で、適宜選択して使用することができる。

- [0200] ブルーイング剤は、ポリカーボネート樹脂を基準として有機無機複合材料に0.05～3.0ppm（質量割合）含むことが好ましい。ブルーイング剤としては、例えば、第1の発明で記載した剤を同様に使用することができる。
- [0201] 蛍光染料（蛍光増白剤を含む）としては、例えば、クマリン系蛍光染料、ベンゾピラン系蛍光染料、ペリレン系蛍光染料、アンスラキノン系蛍光染料、チオインジゴ系蛍光染料、キサンテン系蛍光染料、キサントン系蛍光染料、チオキサンテン系蛍光染料、チオキサントン系蛍光染料、チアジン系蛍光染料、及びジアミノスチルベン系蛍光染料が挙げられる。蛍光染料（蛍光増白剤を含む）の量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して0.0001～0.1質量部が好ましい。
- [0202] 難燃剤としては、例えば、スルホン酸金属塩系難燃剤、ハロゲン含有化合物系難燃剤、リン含有化合物系難燃剤、及びケイ素含有化合物系難燃剤が挙げられる。これらの中でも、スルホン酸金属塩系難燃剤が好ましい。難燃剤の量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、0.01～1質量部が好ましく、0.05～1質量部がより好ましい。
- [0203] 本開示の第2の発明の有機無機複合材料は、本開示の効果を著しく損なわない限り、適宜、上述したもの以外にその他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、ポリカーボネート樹脂以外の樹脂が挙げられる。その他の成分は、単独で又は2種以上の任意の組み合わせ及び比率で 사용할ことができる。ポリカーボネート樹脂以外の樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET樹脂）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT樹脂）、ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT樹脂）等の熱可塑性ポリエステル樹脂；ポリスチレン樹脂（PS樹脂）、高衝撃ポリスチレン樹脂（HIPS）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリルスチレンーアクリルゴム共重合体（ASA樹脂）、アクリロニトリルエチレンプロピレン系ゴースチレン共重合体（AES

樹脂)等のスチレン系樹脂;ポリエチレン樹脂(PE樹脂)、ポリプロピレン樹脂(PP樹脂)、環状シクロオレフィン樹脂(COP樹脂)、環状シクロオレフィン共重合体(COP)樹脂等のポリオレフィン樹脂;ポリアミド樹脂(PA樹脂);ポリイミド樹脂(PI樹脂);ポリエーテルイミド樹脂(PEI樹脂);ポリウレタン樹脂(PU樹脂);ポリフェニレンエーテル樹脂(PPE樹脂);ポリフェニレンサルファイド樹脂(PPS樹脂);ポリスルホン樹脂(PSU樹脂);及びポリメタクリレート樹脂(PMMA樹脂)が挙げられる。

[0204] 本開示の第2の発明の有機無機複合材料に添加剤を配合させる方法は、特に限定されるものではなく公知の方法を利用できる。最も一般的な方法として、ポリカーボネート樹脂及び添加剤を予備混合した後、押出機に投入して溶融混練を行い、押出されたスレッドを冷却し、ペレタイザーにより切断して、ペレット状の成形材料を製造する方法が挙げられる。

[0205] 上記方法における押出機は単軸押出機、及び二軸押出機のいずれもが利用できるが、生産性及び混練性の観点からは二軸押出機が好ましい。二軸押出機の代表的な例としては、ZSK(Werner & Pfleiderer社製、商品名)を挙げることができる。同様のタイプの具体例としてはTEX(株式会社日本製鋼所製、商品名)、TEM(東芝機械株式会社製、商品名)、KTX(株式会社神戸製鋼所製、商品名)などを挙げることができる。押出機としては、原料中の水分、又は溶融混練樹脂から発生する揮発ガスを脱気できるベントを有するものが好ましく使用できる。発生した水分又は揮発ガスを効率よくベントから押出機外部へ排出するための真空ポンプが好ましく設置される。押出原料中に混入した異物などを除去するためのスクリーンを押出機ダイス部手前のゾーンに設置し、異物を樹脂組成物から取り除いてもよい。スクリーンとしては、例えば、金網、スクリーンチェンジャー、及び焼結金属プレート(ディスクフィルターなど)を挙げることができる。

[0206] 添加剤は、ポリカーボネート樹脂とは独立して押出機に供給することもできるが、前述のとおりポリカーボネート樹脂と予備混合することが好ましい

。予備混合の手段としては、例えば、ナウターミキサー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、及び押出混合機が挙げられる。より好適な方法は、例えばポリカーボネート樹脂の一部と添加剤とをヘンシェルミキサーなどの高速攪拌機で混合してマスター剤を作成した後、かかるマスター剤を残りのポリカーボネート樹脂とナウターミキサーなどの高速でない攪拌機で混合する方法である。

[0207] 押出機より押出された樹脂は、直接切断してペレット化するか、又はストランドを形成した後にかかるストランドをペレタイザーで切断してペレット化される。外部の埃などの影響を低減する必要がある場合には、押出機周囲の雰囲気的清浄化することが好ましい。ペレットの製造においては、光学ディスク用ポリカーボネート樹脂において既に提案されている様々な方法を用いて、ペレットの形状分布の狭小化、ミスカット物の更なる低減、運送又は輸送時に発生する微小粉の更なる低減、並びにストランド又はペレット内部に発生する気泡（真空気泡）の低減を行うことが好ましい。ミスカット物の低減には、ペレタイザーでの切断時のスレッドの温度管理、切断時のイオン風の吹き付け、ペレタイザーのすくい角の適正化、及び離型剤の適切な配合などの手段、並びに切断されたペレットと水との混合物を濾過してペレットと水及びミスカット物とを分離する方法などが挙げられる。その方法の一例としては、例えば、特許文献8に開示された方法が挙げられる。このようにして、成形をハイサイクル化し、シルバーなどの不良発生を低減することができる。

[0208] 成形材料（ペレット）におけるミスカット物の量は、好ましくは10ppm以下、より好ましくは5ppm以下である。ここで、ミスカット物とは、目開き1.0mmのJIS標準篩を通過する所望の大きさのペレットより細かい粉粒体を意味する。ペレットの形状は、円柱、角柱、及び球状など一般的な形状であってよく、好適には円柱（楕円柱を含む）であり、かかる円柱の直径は好ましくは1.5～4mm、より好ましくは2～3.5mmである。楕円柱において長径に対する短径の割合は、好ましくは60%以上、より

好ましくは65%以上である。円柱の長さは好ましくは2～4 mm、より好ましくは2.5～3.5 mmである。

[0209] 〈有機無機複合材料の製造方法〉

本開示の第2の発明の有機無機複合材料の製造方法は、式3で表される基を有するポリカーボネート樹脂を得ること、及び無機微粒子をそのポリカーボネート樹脂に分散させることを含む。式3で表される基を有するポリカーボネート樹脂を得る工程については、ポリカーボネート樹脂の製造方法に関して上述したとおりである。

[0210] 無機微粒子をポリカーボネート樹脂に分散させる工程については、例えば、第1の発明で記載した工程を同様に使用することができる。

[0211] 〈有機無機複合材料の成形方法〉

本開示の第2の発明の有機無機複合材料の成形方法としては、例えば、第1の発明で記載した方法を同様に使用することができる。

[0212] 本開示の第2の発明の有機無機複合材料は、種々の成形体として利用することができ、例えば、第1の発明で記載した成形体として同様に利用することができる。

実施例

[0213] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中「部」とは「質量部」を意味する。実施例において使用したポリカーボネート樹脂、無機微粒子および各評価方法は以下のとおりである。

[0214] 《評価方法》

1. ポリマー組成比 (NMR)

日本電子社製JNM-AL400のプロトンNMRにて各繰り返し単位を測定し、ポリマー組成比 (モル比) を算出した。

[0215] 2. 比粘度

20℃で塩化メチレン100 mlにポリカーボネート樹脂0.7 gを溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求めた。

$$\text{比粘度} (\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

[t_0 は塩化メチレンの落下秒数、 t は試料溶液の落下秒数]

[0216] 3. ガラス転移温度 (T_g)

試料 8 mg を用いてティー・エイ・インスツルメント株式会社製の熱分析システム DSC-2910 を使用して、JIS K7121 に準拠して窒素雰囲気下（窒素流量：40 ml/min）、昇温速度：20°C/min の条件下で測定した。

[0217] 4. 透過率

形成したフィルムの 25°C における波長 589 nm の光線透過率を、日立製作所株式会社製分光光度計 U-3310 を用いて測定した。

[0218] 5. 屈折率

形成したフィルムの 25°C における屈折率（波長：589 nm）を、ATAGO 製 DR-M2 アッベ屈折計を用いて測定した。

[0219] 6. 透明性

目視により、白濁がない場合を透明性○、白濁がある場合を透明性×として評価した。

[0220] 7. 平均粒子径

無機微粒子のジクロロメタン（塩化メチレン）分散液を、動的光散乱測定（DLS）した値である。

8. カルボキシル基量

有機無機複合材料の試料を窒素雰囲気下でベンジルアルコールに溶解させ、水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液でフェノールレッドを指示薬に滴定し算出した。

[0221] 《第 1 の発明の有機無機複合材料に関する実施例 1～17 及び比較例 1～7》

〈第 1 の発明のポリカーボネート樹脂〉

（PC1 の製造方法）

2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（以下 BPA）50.

0部、ジフェノール酸（以下B P A c i d）0.6部、ジフェニルカーボネート（以下D P C）49.3部および触媒として、水酸化ナトリウム 1.3×10^{-5} 部とテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.0×10^{-3} 部を、窒素雰囲気下200℃で加熱し熔融させた。その後、20分かけて220℃へ昇温し、減圧度を13.7 k P aに調整した。その後、さらに40分かけて260℃へ昇温し、減圧度を1 k P aに調整した。10分間その温度で保持した後、減圧度を133 P a以下とした。反応終了後、反応槽の底より窒素加圧下吐出し、水槽で冷却しながら、ペレタイザーでカットしてペレットを得た（P C 1）。得られたペレットについて各種評価を行った。評価結果を表1に記載した。

[0222]（P C 2の製造方法）

B P A 47.8部、B P A c i d 3.2部、D P C 49.1部を原料として用いた他は、P C 1の製造方法と同様の操作を行い、同様の評価を行った。その結果を表1に記載した。

[0223]（P C 3の製造方法）

B P A 50.6部、D P C 49.4部を原料として用いた他は、P C 1の製造方法と全く同様の操作を行い、同様の評価を行った。その結果を表1に記載した。

[0224]〈ジルコニア微粒子の表面修飾〉

スターラーチップをセットした100 mLナスフラスコに、Z r O₂に対し10～30質量%に相当する量の表面修飾剤をとり、メタノール10 gおよびトルエン15 gに溶解させた溶液に、Z r O₂水分散液（堺化学工業製：S Z R - W、メジアン径：3 n m）を滴下し混合した。混合液を1時間室温で攪拌した後、ロータリーエバポレーターにより3～5 mL程度になるまで溶媒を留去した。留去は液相内で突沸が生じない程度の圧力に減圧することにより行った。

[0225] その混合液に、さらにメタノール10 g、トルエン15 gを加えて再び界面がない透明な分散液とし、再度3～5 mL程度になるまで溶媒を留去した

。この操作を数回重ねることにより、水／メタノール／トルエン混合溶媒からジクロロメタンのみの溶媒に置換して ZrO_2 微粒子のジクロロメタン分散液を得た。さらに、このジクロロメタン分散液を室温で24時間真空乾燥させて、ジクロロメタンを除去し、表面修飾 ZrO_2 の粉末を得た。結果を表2に示した。

[0226] 〈第1の発明の有機無機複合材料〉

(キャストフィルムの製造方法)

前記表面修飾ジルコニア微粒子のジクロロメタン分散液に、前記ポリカーボネート樹脂のジクロロメタン溶液を5分かけて滴下し、これを30分攪拌した。この分散液をガラスシャーレ上にキャストし、室温で十分に乾燥させた後、100℃以下の温度にて12時間乾燥して、厚さ約100 μm のフィルムを作製した。製造したフィルムの各種評価を行い、その結果を表3に記載した。使用した表面修飾剤の種類と無機成分としての添加量は、表3に示す通りとした。

[0227] [表1]

表1

	ジオール成分		評価結果			
	BPAcid	BPA	比粘度	Tg	D線透過率	nD (589nm)
	mol %		—	℃	%	—
PC1	1	99	0.238	140	88	1.584
PC2	5	95	0.282	120	88	1.583
PC3	0	100	0.368	148	90	1.585

[0228] [表2]

表2

	表面修飾剤種	表面修飾剤含有率	平均粒径
		質量%/無機微粒子	nm
MC1	パラフェノキシ安息香酸	10	<10
MC2		20	<10
MP1	ジフェニルホスフィン酸	10	<10
MP2		20	<10

[0229] [表3]

表 3

	樹脂	無機微粒子		成形品の評価		
	種類	表面修飾剤	添加量 ZrO ₂ 部(質量%) / PC	透明性	透過率 (D線)	屈折率 (D線)
実施例1	PC1	MC1	10	○	86	1.595
実施例2			25	○	85	1.616
実施例3		MC2	10	○	86	1.594
実施例4			25	○	84	1.614
実施例5		MP1	10	○	86	1.595
実施例6			25	○	83	1.614
実施例7		MP2	10	○	86	1.596
実施例8			25	○	85	1.615
実施例9	PC2	MC1	10	○	87	1.594
実施例10			25	○	83	1.615
実施例11		MC2	10	○	87	1.593
実施例12			25	○	85	1.614
実施例13		MP1	10	○	86	1.594
実施例14			25	○	84	1.613
実施例15		MP2	10	○	86	1.594
実施例16			25	○	84	1.612
比較例1	PC3	MC1	25	×	<5	測定不可
比較例2		MC2	25	×	<5	測定不可
比較例3		MP1	25	×	<5	測定不可
比較例4		MP2	25	×	<5	測定不可
比較例5	PC1	-	-	○	88	1.584
比較例6	PC2	-	-	○	88	1.583

[0230] 比較例1～4のように、一般式1を含まないビスフェノールA型のポリカーボネート樹脂を用いた場合には、透過率が低く、アッペ屈折率計での屈折率測定が行えなかった。

[0231] (実施例17)

実施例14と同様に作製した、表面修飾ジルコニア微粒子とポリカーボネートのジクロロメタン分散液を、80℃4時間乾燥してジクロロメタンを除去し、有機無機複合体のフレークを得た。このフレークを、真空熱プレス装置（神藤金属工業所株式会社製 圧縮成形機：SFV-10、真空ポンプユニット：GXD-360）でプレス成形し、厚さ約1mmの成形板を得た。プレス成形条件は、金型温度220℃、1次圧：1MPa（30秒）、2次圧：1.5MPa（5分）とした。

[0232] 得られた成形板は、透明であった（図1）。

[0233] （比較例7）

ポリカーボネート樹脂としてPC3を用いた以外は、実施例17と同様の方法で、厚さ約1mmの成形板を得た。

[0234] 得られた成形板は白濁し不透明であった（図2）。

[0235] 《第2の発明に関する実施例18～26及び比較例8～11》

〈第2の発明のポリカーボネート樹脂〉

（PC4の製造方法）

温度計及び攪拌機の付いた反応器に、48%水酸化ナトリウム水溶液89.7部及びイオン交換水448部を仕込み、これにヒドロサルファイト0.1部、及び2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（以下BPAP）63.9部を溶解した後、2,2-ビス（3-アリル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン（以下BPDAL）9.6部を塩化メチレン264部に溶解させた溶液を加え、攪拌下、15～25℃でホスゲン40.0部を約70分かけて吹き込んだ。ホスゲンの吹き込み終了後、48%水酸化ナトリウム水溶液12.8部及びp-tert-ブチルフェノール1.9部を加え、攪拌を再開、乳化後、トリエチルアミン0.1部を加え、さらに25～35℃で1時間攪拌して反応を終了した。

[0236] 反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗した後、塩酸を加え、酸性にして水洗し、さらに水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになるまで水洗を繰り返し、塩化メチレンを留去してポリカーボネート樹脂のフレークを得た（PC4）。得られたフレークについて各種評価を行った。その結果を表4に記載する。

[0237] （PC5の製造方法）

スターラーチップをセットしたフラスコに、PC4のフレーク30.0部、アゾビスイソブチロニトリル（以下AIBN）7.0部、及び3-メルカプトプロパン酸9.0部を仕込み、トルエン105部及びクロロホルム178部を加え溶解した後、窒素雰囲気下70℃に加熱し、4時間反応させた。

[0238] 反応終了後、反応溶液をメタノールに添加し、ポリカーボネート樹脂を沈殿させた後、減圧ろ過で沈殿物を回収した。次いで、得られた沈殿物を塩化メチレンに溶解させた後に、ヘキサンに添加し、ポリカーボネート樹脂を沈殿させた。得られた沈殿物を減圧ろ過で回収し、乾燥してポリカーボネート樹脂のパウダーを得た（PC5）。得られたパウダーについて同様の評価を行った。その結果を表4に記載する。

[0239]（PC6の製造方法）

BPA67、4部、BPDA14、8部を原料として用いた以外はPC4の製造方法と同様の操作を行った。得られたフレークについて同様の評価を行った。その結果を表4に記載する。

[0240]（PC7の製造方法）

PC4の代わりにPC6のフレーク30.0部を原料として用い、AIBN3.5部、3-メルカプトプロパン酸4.5部とした以外はPC5の製造方法と同様の操作を行った。得られたパウダーについて同様の評価を行った。その結果を表4に記載する。

[0241]（PC8の製造方法）

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）30.0部、BPDA1.1部、ジフェニルカーボネート（以下DPC）15.4部及び触媒として、水酸化ナトリウム 2.9×10^{-6} 部とテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 6.7×10^{-4} 部を、窒素雰囲気下180℃で加熱し溶融させた。その後、20分かけて220℃へ昇温し、減圧度を13.7 kPaに調整した。その後、さらに40分かけて260℃へ昇温し、減圧度を1 kPaに調整した。10分間その温度で保持した後、減圧度を133 Pa以下とした。反応終了後、反応槽の底より窒素加圧下吐出し、水槽で冷却しながら、ペレタイザーでカットしてペレットを得た（PC8）。得られたペレットについて各種評価を行った。その結果を表4に記載する。

[0242]（PC9の製造方法）

PC4の代わりにPC8のペレット30.0部を原料として用い、AIBN2.0部、3-メルカプトプロパン酸2.6部とした以外はPC5の製造方法と同様の操作を行った。得られたパウダーについて同様の評価を行った。その結果を表4に記載する。

[0243] (PC10の製造方法)

BPEF30.5部、2,4-ジヒドロキシ安息香酸(以下DHBA)0.1部、DPC14.8部、及び触媒として酸化亜鉛 4.5×10^{-3} 部を窒素雰囲気下180℃で加熱し熔融させた。その後、200℃まで昇温し、減圧度を20kPaに調整した。その後、さらに240℃まで昇温し、減圧度を1kPaに調整し、1時間反応させた。その後、270℃へ昇温し、減圧度を200Pa以下とした。反応終了後、反応槽の底より窒素加圧下吐出し、水槽で冷却しながら、ペレタイザーでカットしてペレットを得た(PC10)。得られたペレットについて同様の評価を行った。その結果を表4に記載する。

[0244] (PC11の製造方法)

BPEF28.1部、DHBA1.4部、DPC15.6部を原料として用いた以外はPC10の製造方法と同様の操作を行った。得られたポリカーボネートは塩化メチレンに溶解せず、均一なペレットが製造できなかった。

[0245] 〈ジルコニア微粒子の表面修飾〉

ジルコニア微粒子の表面修飾は、第1の発明と同様の方法で実施した。結果は表2に示すとおりである。

[0246] 〈第2の発明の有機無機複合材料〉

(キャストフィルムの製造方法)

キャストフィルムの製造は、第1の発明と同様の方法で実施した。その結果を表5に記載する。使用した表面修飾剤の種類と無機成分としての添加量は、表5に示すとおりとした。

[0247] (成形品の製造方法)

キャストフィルムの製造方法と同様に作製した、表面修飾 ZrO_2 微粒子及

びポリカーボネート樹脂を含む塩化メチレン分散液を用い、実施例 17 と同様の方法で厚さ約 1 mm の成形板を得た。プレス成形条件は、金型温度 240℃、1 次圧：1 MPa（30 秒）、2 次圧：1.5 MPa（5 分）とした。製造した成形板の透明性評価を行った。その結果を表 5 に記載する。使用した表面修飾剤の種類と無機成分としての添加量は、表 5 に示すとおりとした。

[0248] [表4]

表 4

	ジオール成分					評価結果			
	BPA	BPEF	BPDAL	BPD Acid ^{*1}	DHBA	カルボキシル基量	Tg	透過率	屈折率
	mol%					eq/ton	°C	%	—
PC4	90	—	10	—	—	0	131	90	1.581
PC5	90	—	—	10	—	501	114	90	1.581
PC6	95	—	5	—	—	0	140	90	1.581
PC7	95	—	—	5	—	228	132	90	1.581
PC8	—	95	5	—	—	0	147	89	1.637
PC9	—	95	—	5	—	171	139	89	1.637
PC10	—	99	—	—	1	0.3	153	89	1.638
PC11	—	88	—	—	12	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可

*1 式 3 で表される基を有するジオール成分とみなして BPD Acid と表記した。

[0249] [表5]

表 5

	樹脂	無機微粒子		キャストフィルムの評価			成形品の評価
	種類	表面修飾剤	添加量 ZrO ₂ 部(質量%) / PC	透明性	透過率	屈折率	透明性
実施例18	PC5	MC1	25	○	88	1.611	○
実施例19		MG2	25	○	87	1.612	○
実施例20		MP1	25	○	88	1.611	○
実施例21			45	○	86	1.647	○
実施例22		MP2	25	○	87	1.610	○
実施例23	PC7	MC1	25	○	88	1.616	○
実施例24		MP1	25	○	88	1.617	○
実施例25	PC9	MC1	25	○	87	1.668	○
実施例26		MP1	25	○	87	1.667	○
比較例8	PC4	MC1	25	×	<5	測定不可	×
比較例9		MP1	25	×	<5	測定不可	×
比較例10	PC10	MC1	25	×	22	測定不可	×
比較例11		MP1	25	×	22	測定不可	×

[0250] 〈結果〉

表 5 から明らかなように、実施例 18～26 では屈折率が向上し、透明性を有する有機無機複合材料を提供することができた。比較例 8 及び 9 のようにカルボキシル基を有しないポリカーボネート樹脂を用いた場合には、無機微粒子を均一に分散することができず、微粒子の凝集により透過率が低いため、アッペ屈折率計での屈折率測定が行えなかった。

[0251] また、表 4 及び 5 から明らかなように、比較例 10 及び 11 のようにカルボキシル基を有するジオールを共重合して得たポリカーボネート樹脂を用いた場合には、多量のカルボキシル基をポリカーボネート樹脂に導入することができず、成形品では均一な分散状態を維持できなかった。

産業上の利用可能性

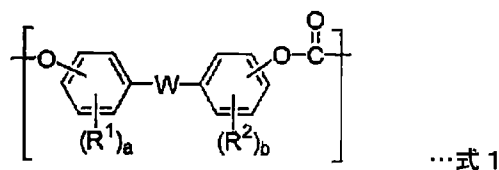
[0252] 第 1 の発明及び第 2 の発明の有機無機複合材料は、高屈折率、透過率（透明性）に優れており、また、無機微粒子の含有量により屈折率等の特性を任意に調整することができる。このため、第 1 の発明及び第 2 の発明の有機無機複合材料を用いて得られる成形品（例えばフィルム、およびシート）は各種分野に利用可能である。

[0253] 本発明の一実施態様を、以下の〈態様 1〉－〈態様 10〉に記載する。

〈態様 1〉

下記式 1 で表される構造単位を含むポリカーボネート樹脂に、表面修飾剤により修飾されている無機微粒子が分散した有機無機複合材料：

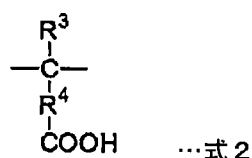
[化13]



（式 1 において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立しても同一であってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、

シクロアルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基およびシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表し、aおよびbはそれぞれ1～4の整数であり、Wは下記式2で表される結合基からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合基である。

[化14]



(式2において、R³は水素原子、アルキル基、アリール基およびアラルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表し、R⁴は単結合、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基およびエステル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表す。)

〈態様2〉

式1で表される構造単位のもル比が、全カーボネート繰り返し単位100もル%に対して、0.5もル%以上20もル%以下である、態様1に記載の有機無機複合材料。

〈態様3〉

表面修飾剤が、酸性官能基を有する態様1または2に記載の有機無機複合材料。

〈態様4〉

酸性官能基が、スルホン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基およびカルボン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの酸性官能基である態様3に記載の有機無機複合材料。

〈態様5〉

表面修飾剤の含有量が、無機微粒子に対して1～30質量%である態様1～4のいずれかに記載の有機無機複合材料。

〈態様6〉

無機微粒子の平均粒子径が1～20nmである態様1～5のいずれかに記載の有機無機複合材料。

〈態様7〉

無機微粒子の含有量が、ポリカーボネート樹脂に対して1～95質量%である態様1～6のいずれかに記載の有機無機複合材料。

〈態様8〉

無機微粒子が、 ZrO_2 （酸化ジルコニウム）、 TiO_2 （酸化チタン）、 SnO_2 （酸化スズ）、 SiO_2 （酸化ケイ素）、または Al_2O_3 （酸化アルミニウム）である態様1～7のいずれかに記載の有機無機複合材料。

〈態様9〉

態様1～8のいずれかに記載の有機無機複合材料を用いて得られる成形品、フィルムまたはシート。

〈態様10〉

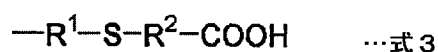
態様1～8のいずれかに記載の有機無機複合材料の製造方法であって、前記式1で表される構造単位をもたらずジオール化合物と、カーボネート前駆物質とを反応させて前記ポリカーボネート樹脂を得ること、及び前記表面修飾剤により修飾されている無機微粒子を前記ポリカーボネート樹脂に分散させることを含む、方法。

[0254] 本発明の別の実施態様を、以下の〈態様1〉－〈態様11〉に記載する。

〈態様1〉

下記式3で表される基を有するポリカーボネート樹脂、及び無機微粒子を含む、有機無機複合材料：

[化15]



式3中、

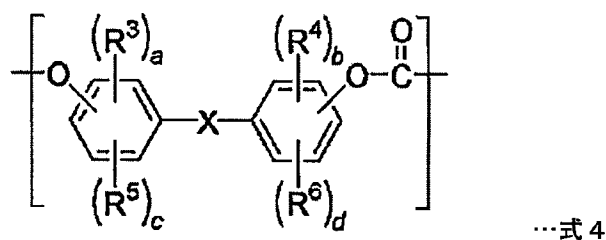
R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、アルキレン基、アラルキレン基、アリー

レン基、及びシクロアルキレン基からなる群から選ばれる基を表し、 R^2 の水素原子はカルボキシル基で置換されてもよい。

〈態様2〉

前記ポリカーボネート樹脂が、下記式4で表される構造単位を含む、態様1に記載の有機無機複合材料：

[化16]



式4中、

R^3 及び R^4 は、前記式3で表される基を表し、

a 及び b は、それぞれ独立に、 $a + b \geq 1$ を満たす0～4の整数であり、

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、及びシアノ基からなる群から選ばれる基を表し、

c 及び d は、それぞれ独立に、 $c \leq 4 - a$ 及び $d \leq 4 - b$ を満たす0～4の整数であり、

X は、単結合、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基、硫黄原子、又は酸素原子を表す。

〈態様3〉

前記無機微粒子の表面が、表面修飾剤により修飾されている、態様1又は2に記載の有機無機複合材料。

〈態様4〉

前記表面修飾剤が、酸性官能基を有する、態様3に記載の有機無機複合材料。

〈態様 5〉

前記酸性官能基が、スルホン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、及びカルボン酸基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの酸性官能基である、態様 4 に記載の有機無機複合材料。

〈態様 6〉

前記無機微粒子の表面が、前記無機微粒子に対して 1 ～ 30 質量%の前記表面修飾剤により修飾されている、態様 3 ～ 5 のいずれかに記載の有機無機複合材料。

〈態様 7〉

前記無機微粒子の平均粒子径が、1 ～ 20 nm である、態様 1 ～ 6 のいずれかに記載の有機無機複合材料。

〈態様 8〉

前記無機微粒子の含有量が、前記ポリカーボネート樹脂に対して 1 ～ 95 質量%である、態様 1 ～ 7 のいずれかに記載の有機無機複合材料。

〈態様 9〉

前記無機微粒子が、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化ケイ素、及び酸化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種である、態様 1 ～ 8 のいずれかに記載の有機無機複合材料。

〈態様 10〉

態様 1 ～ 9 のいずれかに記載の有機無機複合材料を用いて得られる成形品。

〈態様 11〉

炭素－炭素二重結合を有するポリカーボネート樹脂、及びカルボキシル基を有するチオール化合物を反応させて、前記式 3 で表される基を有するポリカーボネート樹脂を調製することと、

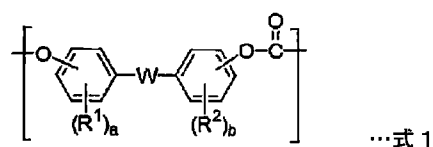
前記式 3 で表される基を有するポリカーボネート樹脂、及び無機微粒子を混合することと

を含む、態様 1 ～ 9 のいずれかに記載の有機無機複合材料の製造方法。

請求の範囲

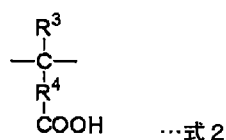
[請求項1] 下記式 1 で表される構造単位を含むポリカーボネート樹脂、又は、下記式 3 で表される基を有するポリカーボネート樹脂、及び無機微粒子を含む、有機無機複合材料：

[化1]



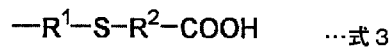
式 1 において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立しても同一であってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基およびシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を表し、 a および b はそれぞれ 1 ～ 4 の整数であり、 W は下記式 2 で表される結合基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの結合基であり、

[化2]



式 2 において、 R^3 は水素原子、アルキル基、アリール基およびアラルキル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を表し、 R^4 は単結合、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基およびエステル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を表し、

[化3]



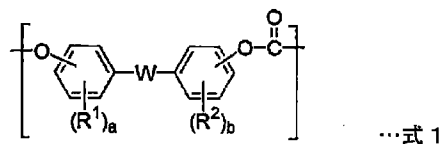
式 3 中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、及びシクロアルキレン基からなる群から選ばれる基を表し、 R^2 の水素原子はカルボキシル基で置換されてもよい。

[請求項2]

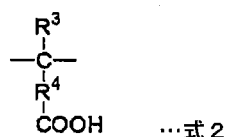
下記式 1 で表される構造単位を含むポリカーボネート樹脂に、表面修飾剤により修飾されている無機微粒子が分散した、請求項 1 に記載の有機無機複合材料：

[化4]



式 1 において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立しても同一であってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基およびシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を表し、 a および b はそれぞれ 1 ～ 4 の整数であり、 W は下記式 2 で表される結合基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの結合基であり、

[化5]

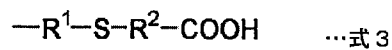


式2において、 R^3 は水素原子、アルキル基、アリアル基およびアラルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表し、 R^4 は単結合、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基およびエステル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を表す。

[請求項3] 式1で表される構造単位のリモル比が、全カーボネート繰り返し単位100モル%に対して、0.5モル%以上20モル%以下である、請求項1又は2に記載の有機無機複合材料。

[請求項4] 下記式3で表される基を有するポリカーボネート樹脂、及び無機微粒子を含む、請求項1に記載の有機無機複合材料：

[化6]

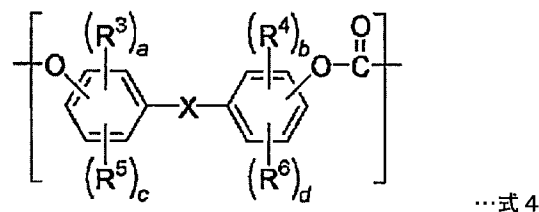


式3中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、及びシクロアルキレン基からなる群から選ばれる基を表し、 R^2 の水素原子はカルボキシル基で置換されてもよい。

[請求項5] 前記ポリカーボネート樹脂が、下記式4で表される構造単位を含む、請求項4に記載の有機無機複合材料：

[化7]



式4中、

R^3 及び R^4 は、前記式3で表される基を表し、

a 及び b は、それぞれ独立に、 $a + b \geq 1$ を満たす0～4の整数であり、

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、及びシアノ基からなる群から選ばれる基を表し、

c 及び d は、それぞれ独立に、 $c \leq 4 - a$ 及び $d \leq 4 - b$ を満たす $0 \sim 4$ の整数であり、

X は、単結合、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基、硫黄原子、又は酸素原子を表す。

[請求項6] 前記無機微粒子の表面が、表面修飾剤により修飾されている、請求項4又は5に記載の有機無機複合材料。

[請求項7] 前記表面修飾剤が、酸性官能基を有する、請求項2、3、又は6に記載の有機無機複合材料。

[請求項8] 前記酸性官能基が、スルホン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、及びカルボン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの酸性官能基である、請求項7に記載の有機無機複合材料。

[請求項9] 前記無機微粒子の表面が、前記無機微粒子に対して1～30質量%の前記表面修飾剤により修飾されている、請求項2、3、6～8のいずれか一項に記載の有機無機複合材料。

[請求項10] 前記無機微粒子の平均粒子径が、1～20nmである、請求項1～9のいずれか一項に記載の有機無機複合材料。

[請求項11] 前記無機微粒子の含有量が、前記ポリカーボネート樹脂に対して1～95質量%である、請求項1～10のいずれか一項に記載の有機無機複合材料。

[請求項12] 前記無機微粒子が、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化ケイ素、及び酸化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項1～11のいずれか一項に記載の有機無機複合材料。

- [請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の有機無機複合材料を用いて得られる成形品。
- [請求項14] 請求項2、3、7～12のいずれか一項に記載の有機無機複合材料の製造方法であって、前記式1で表される構造単位をもたらしジオール化合物と、カーボネート前駆物質とを反応させて前記ポリカーボネート樹脂を得ること、及び前記表面修飾剤により修飾されている無機微粒子を前記ポリカーボネート樹脂に分散させることを含む、方法。
- [請求項15] 炭素－炭素二重結合を有するポリカーボネート樹脂、及びカルボキシル基を有するチオール化合物を反応させて、前記式3で表される基を有するポリカーボネート樹脂を調製することと、
- 前記式3で表される基を有するポリカーボネート樹脂、及び無機微粒子を混合することと
- を含む、請求項4～12のいずれか一項に記載の有機無機複合材料の製造方法。

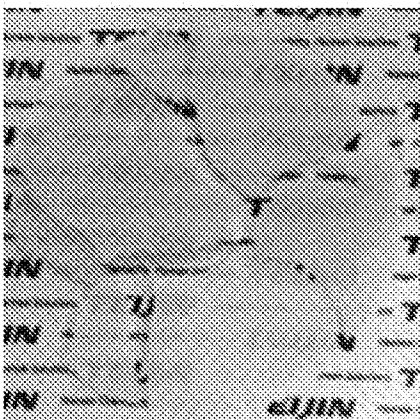
[図1]

図1



[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G64/04 (2006.01) i, C08K9/00 (2006.01) i, C08L69/00 (2006.01) i, C08K3/22 (2006.01) i, C08K3/36 (2006.01) i

FI: C08L69/00, C08K9/00, C08K3/22, C08K3/36, C08G64/04

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)

Int.Cl. C08G64/04, C08K9/00, C08L69/00, C08K3/22, C08K3/36

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHANG, R. F., MOORE, J. A., Synthesis, characterization and properties of polycarbonate containing carboxyl side groups, Macromolecular Symposia, 06 October 2003, vol. 199, pp. 375-390, entire text	1-15
A	JP 2-219818 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 03.09.1990 (1990-09-03), entire text	1-15
A	JP 2018-138626 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 06.09.2018 (2018-09-06), entire text	1-15
A	JP 2010-235658 A (FUJIFILM CORPORATION) 21.10.2010 (2010-10-21), entire text	1-15



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

31.01.2020

Date of mailing of the international search report

18.02.2020

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/047935

JP 2-219818 A	03.09.1990	US 4960839 A entire text US 4960863 A EP 372323 A2
JP 2018-138626 A	06.09.2018	US 2018/0244915 A1 entire text KR 10-2018-0098156 A
JP 2010-235658 A	21.10.2010	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 64/04(2006.01)i; C08K 9/00(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i FI: C08L69/00; C08K9/00; C08K3/22; C08K3/36; C08G64/04		
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）） C08G64/04; C08K9/00; C08L69/00; C08K3/22; C08K3/36		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で利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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
A	RUIFENG Zhang, J.A.Moore, Synthesis, Characterization and Properties of Polycarbonate Containing Carboxyl Side Groups, Macromolecular Symposia, 2003.10.06, Vol.199, pp.375-390 全文	1-15
A	JP 2-219818 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 03.09.1990 (1990-09-03) 全文	1-15
A	JP 2018-138626 A (三星電子株式会社) 06.09.2018 (2018-09-06) 全文	1-15
A	JP 2010-235658 A (富士フイルム株式会社) 21.10.2010 (2010-10-21) 全文	1-15
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 31.01.2020		国際調査報告の発送日 18.02.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小森 勇 4J 4770 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/047935

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2-219818	A	03.09.1990	US	4960839	A	
				全文			
				US	4960863	A	
				EP	372323	A2	
JP	2018-138626	A	06.09.2018	US	2018/0244915	A1	
				全文			
				KR	10-2018-0098156	A	
JP	2010-235658	A	21.10.2010	(ファミリーなし)			