

(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
2013年10月24日(24.10.2013)

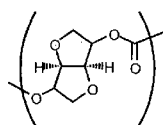


(10) 国際公開番号
WO 2013/157661 A1

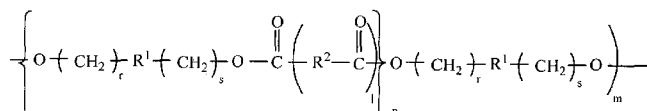
- (51) 国際特許分類:
C08G 64/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062145
- (22) 国際出願日: 2013年4月18日(18.04.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-094767 2012年4月18日(18.04.2012) JP
特願 2012-133901 2012年6月13日(13.06.2012) JP
特願 2012-200618 2012年9月12日(12.09.2012) JP
特願 2013-020494 2013年2月5日(05.02.2013) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪府中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 本吉 哲也(MOTOYOSHI Tetsuya); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP). 今里 健太(IMAZATO Kenta); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP). 山中 克浩(YAMANAKA Katsuhiko); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝(OHSHIMA Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号 BN御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則48.2(h))

(54) Title: COPOLYCARBONATE

(54) 発明の名称: コポリカーボネート



(A)



(B)

(57) Abstract: Provided is a copolycarbonate with low water absorption, and excellent heat resistance, low-temperature characteristics and surface hardness. The copolycarbonate (Z) according to this invention contains units (A) represented by the formula below and units (B) represented by the formula below as the main repeating units, and the molar ratio (A/B_{n=1}) between units (A) and units (B) (B_{n=1}) falls within the range of 40/60 to 99/1. Units (B_{n=1}) are single units that constitute a block.

(57) 要約: 本発明の目的は、吸水率が低く、耐熱性、低温特性、表面硬度に優れたコポリカーボネートを提供することにある。本発明は、主たる繰り返し単位が下記で表される単位 (A) および下記式で表される単位 (B) を含み、単位 (A) と単位 (B_{n=1}) とのモル比 (A/B_{n=1}) が 40/60~99/1 であるコポリカーボネート (Z) である。但し、単位 (B_{n=1}) はブロックを構成する1つの単位である。



WO 2013/157661 A1

明 細 書

コポリカーボネート

5 技術分野

本発明は、吸水率が低く、耐熱性、低温特性、表面硬度に優れたコポリカーボネートに関する。

背景技術

10 近年、石油資源の枯渇の懸念や、地球温暖化を引き起こす空気中の二酸化炭素の増加の問題から、原料を石油に依存せず、また燃焼させても二酸化炭素を増加させないカーボンニュートラルが成り立つバイオマス資源が大きく注目を集めるようになって来た。ポリマーの分野においても、バイオマス資源から生産されるバイオマスプラスチックが盛んに開発されている。

15 バイオマスプラスチックの代表例がポリ乳酸である。ポリ乳酸は、バイオマスプラスチックの中でも比較的高い耐熱性、機械特性を有する。そのため、食器、包装材料、雑貨などに用途展開が広がりつつあるが、更に、工業材料としての可能性も検討されるようになってきた。

20 しかしながら、ポリ乳酸は、工業材料として使用するに当っては、その耐熱性が不足し、また生産性の高い射出成形によって成形品を得ようとする、結晶性ポリマーとしてはその結晶性が低いため成形性が劣るという問題がある。

25 バイオマス資源を原料として使用し、かつ耐熱性が高い非晶性のポリカーボネートとして、糖質から製造可能なエーテルジオール残基から得られる原料を用いたポリカーボネートが検討されている。特に、モノマーとしてイソソルビドを用いてポリカーボネートに組み込むことが検討されてきた。

イソソルビドと脂肪族ジオールとを共重合することにより、耐熱性と成形性に優れたコポリカーボネートが提案されている（特許文献1、特許文献2）。しかしながらこのコポリカーボネートは、脂肪族ジオールとして、1, 3-プロパン

ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、脂環式ジオールを用いているため、低温時の物性、例えば衝撃強度が低いため、寒冷地での使用に制限があった。またこのコポリカーボネートは、吸水率が高く、成形品に吸水による寸法変化や反りが生じる。

- 5 またイソソルビドと1, 8-オクタンジオールのコポリカーボネートが提案されている（特許文献3）。しかしながらこのコポリカーボネートは、ガラス転移温度が68℃と低い。そのため、耐熱性、低温特性、低吸水性、表面硬度に優れたバイオマス資源からなるコポリカーボネートの開発が要望されている。

10 一方、イソソルビドとジカルボン酸とのポリエステルが提案されているが、ポリマー中のイソソルビド含有量が非常に少ないものや、分子量が低いものしか得られていない（特許文献4、5）。また、イソソルビドとポリ乳酸のコポリマーが提案されているが、耐熱性が低いものしか得られていない。またこのコポリマーは、イソソルビドと乳酸とをそれぞれ重合して得られたポリマーを、溶剤を用いて反応させているため生産性が低い（特許文献6）。

15

先行技術文献

- 特許文献1 国際公開第2004/111106号パンフレット
特許文献2 特開2008-24919号公報
特許文献3 特開2003-292603号公報
20 特許文献4 特表2002-512268号公報
特許文献5 特開2011-180591号公報
特許文献6 国際公開第2005/116110号パンフレット

発明の開示

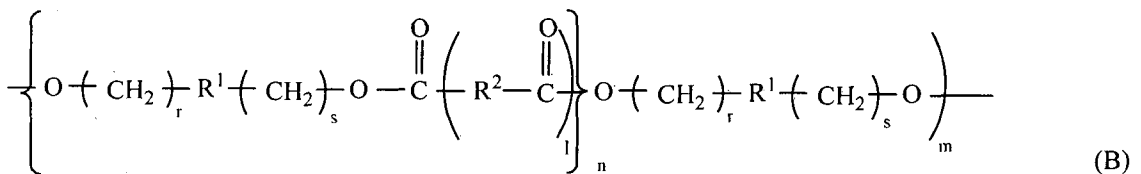
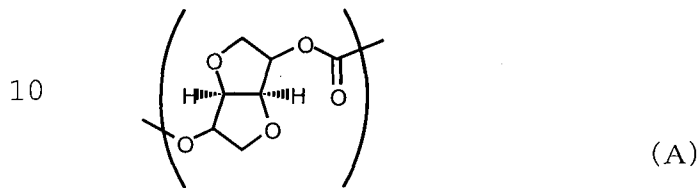
- 25 本発明の目的は、吸水率が低く、耐熱性、低温特性、表面硬度に優れたコポリカーボネートを提供することにある。

本発明者らは、イソソルビドに、炭素数8～12の長鎖ジオールや、ポリカーボネートオリゴマーや、ポリエステルジオールを共重合させると、吸水率が低く、

耐熱性、低温衝撃特性、表面硬度に優れたコポリカーボネートが得られることを見出し、本発明を完成した。

即ち本発明は、主たる繰返し単位が下記式で表される単位 (A) および下記式で表される単位 (B) を含み、単位 (A) と単位 (B_{n=1}) とのモル比 (A/B_{n=1}) が 40/60~99/1 であるコポリカーボネート (Z) である。但し、

5 単位 (B_{n=1}) はブロックを構成する 1 つの単位である。



(R¹は、アルキレン基またはシクロアルキレン基であり、これらは炭素原子数 6~12 の芳香族基で置換されていても良い。R²は、アルキレン基、シクロアルキレン基またはアリーレン基であり、これらは炭素原子数 6~12 の芳香族基で置換されていても良い。r および s は各々独立に、0~4 の整数である。l は 0 または 1 である。m は 0 または 1 である。n は 1~100 の整数である。)

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

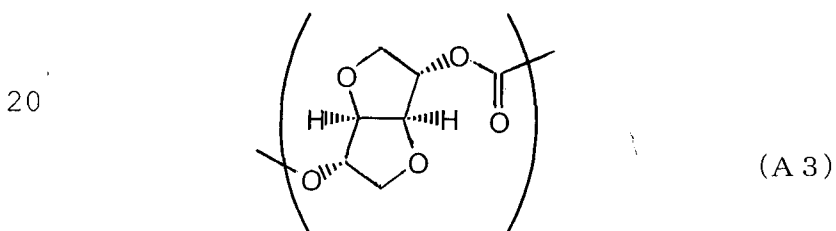
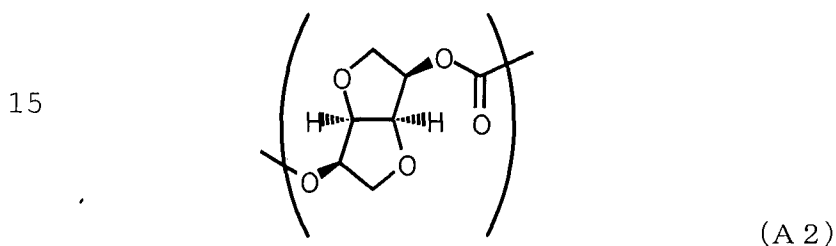
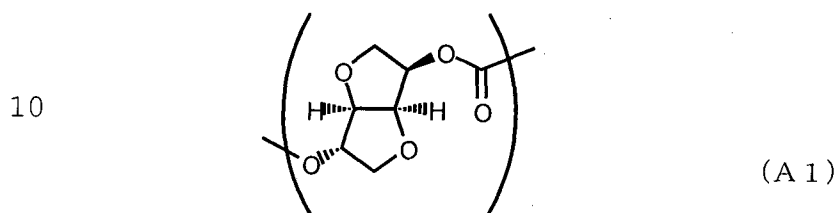
<コポリカーボネート (Z)>

25 コポリカーボネート (Z) は、主たる繰返し単位が下記式で表される単位 (A) および下記式で表される単位 (B) を含み、単位 (A) と単位 (B_{n=1})

とのモル比 ($A/B_{n=1}$) が $40/60 \sim 99/1$ である。但し、単位 ($B_{n=1}$) はブロックを構成する1つの単位である。

(単位 (A))

単位 (A) は、エーテル基を有する脂肪族ジオールから誘導される。単位 (A) を含有するポリカーボネートは、耐熱性に優れ鉛筆硬度が高い。単位 (A) として、立体異性体の関係にある下記式で表される単位 (A1)、(A2) および (A3) が例示される。



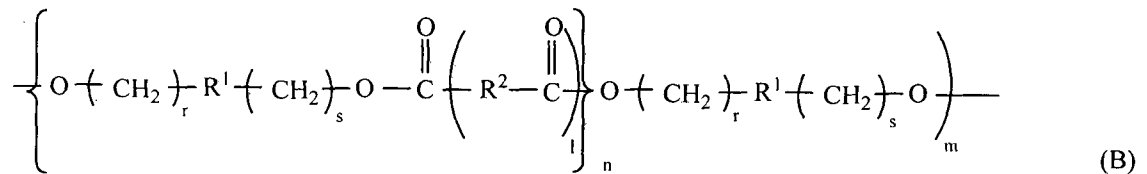
単位 (A1)、(A2) および (A3) は、糖質由来のエーテルジオール由来の単位であり、自然界のバイオマスからも得られる物質で、再生可能資源と呼ばれるものの1つである。単位 (A1)、(A2) および (A3) は、それぞれイソソルビド、イソマンニド、イソイディッド由来の単位である。イソソルビドは、でんぷんから得られるD-グルコースに水添した後、脱水を受けさせることにより得られる。その他のエーテルジオールについても、出発物質を除いて同様の反応

により得られる。

イソソルビド、イソマンニド、イソイディッドのなかでも特に、イソソルビド(1, 4 ; 3, 6-ジアンヒドロ-D-ソルビトール)から誘導される単位(A1)は、製造の容易さ、耐熱性に優れることから好ましい。

5 (単位(B))

単位(B)は下記式で表される。



10 式中R¹は、アルキレン基またはシクロアルキレン基であり、これらは炭素原子数6~12の芳香族基で置換されていても良い。

アルキレン基の炭素原子数は、好ましくは2~30、より好ましくは3~20、さらに好ましくは3~10である。アルキレン基として、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基が挙げられる。置換基の炭素原子数6~12の芳香族基として、フェニル基、トリル基などが挙げられる。

シクロアルキレン基の炭素原子数は、好ましくは6~30、より好ましくは6~20である。シクロアルキレン基として、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデカメチレン基、シクロウンデシレン基、シクロドデシレン基が挙げられる。置換基の炭素原子数6~12の芳香族基として、フェニル基、トリル基などが挙げられる。

R²は、アルキレン基、シクロアルキレン基またはアリーレン基であり、これらは炭素原子数6~12の芳香族基で置換されていても良い。

25 アルキレン基の炭素原子数は、好ましくは2~30、より好ましくは3~20、さらに好ましくは3~10である。アルキレン基として、エチレン基、トリメチ

レン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基が挙げられる。置換基の炭素原子数6~12の芳香族基として、フェニル基、トリル基などが挙げられる。

- 5 シクロアルキレン基の炭素原子数は、好ましくは6~30、より好ましくは6~20である。シクロアルキレン基として、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデカメチレン基、シクロウンデシレン基、シクロドデシレン基が挙げられる。置換基の炭素原子数6~12の芳香族基として、フェニル基、トリル基などが挙げられる。

- 10 アリーレン基として、フェニレン基、ナフタレンジイル基が挙げられる。

r および s は、各々独立に、0~4の整数である。

l は、0または1である。m は、0または1である。

n は、1~100の整数、好ましくは1~50の整数、より好ましくは1~20の整数である。

- 15 コポリカーボネート (Z) の具体例として、以下のコポリカーボネート (1)、(2) および (3) が挙げられる。

<コポリカーボネート (1) : ランダムポリマー>

コポリカーボネート (1) は、コポリカーボネート (Z) において、単位 (B) 中の l が 0、m が 0、n が 1、r が 0、s が 0 のランダムポリマーである。

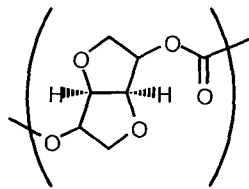
- 20 本発明者らは、イソソルビドとの共重合モノマーとして炭素数8~12の長鎖ジオールを有するモノマーを用いると、吸水率が低く、低温衝撃特性に優れたコポリカーボネートが得られることを見出した。

コポリカーボネート (1) は、主たる繰り返し単位が下記式で表される単位 (A) および下記式で表される単位 (B1) を含み、単位 (A) と単位 (B1)

- 25 とのモル比 (A/B1) が 80/20~95/5 である。

(単位 (A))

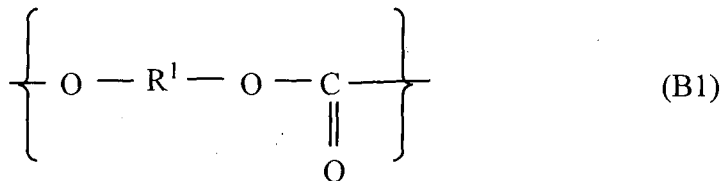
単位 (A) は前述の通り下記式で表される。



(A)

5 (単位 (B 1))

単位 (B 1) は下記式で表される。



10 式中、 R^1 は、炭素原子数8～12のアルキレン基であり、炭素原子数6～12の芳香族基で置換されていても良い。

炭素原子数8～12のアルキレン基として、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基が挙げられる。置換基の炭素原子数6～12の芳香族基として、フェニル基、トリル基などが挙げ

15 られる。

コポリカーボネート (1) における単位 (B 1) は、炭素数8～12の脂肪族ジオールから誘導される。

炭素数8～12の脂肪族ジオールとしては、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, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタ

20 ジオールが挙げられる。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-ドデカンジオールが好ましく、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオールがより好ましい。これらは2種類以上併用して用いても良い。

25 (組成)

コポリカーボネート (1) は、主たる繰り返し単位が、単位 (A) と単位 (B

1) とから構成される。ここで「主たる」とは、全繰り返し単位中、好ましくは60モル%、より好ましくは70モル%、さらに好ましくは80モル%である。

コポリカーボネート(1)における単位(A)と単位(B1)とのモル比(A/B1)は、80/20~95/5である。モル比がこの範囲にあると、コポリカーボネートの鉛筆硬度および耐熱性が高く、かつ低吸水性に優れる。モル比(A/B1)は、82/18~93/7が好ましく、84/16~92/8がより好ましい。なお、モル比(A/B)が80/20より小さい場合は、耐熱性が低くなり、他方モル比(A/B)が95/5より大きい場合は、吸水率が高く、また流動性が悪化する。モル比(A/B)は、日本電子社製JNM-AL400の10 プロトンNMRにて測定し算出することができる。

(他の共重合成分)

その他の共重合成分としては、他の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、芳香族ジヒドロキシ化合物のいずれでも良く、国際公開第2004/111106号パンフレット、国際公開第2011/021720号パンフレット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が挙げられる。15

他の脂肪族ジオールとしては、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-ヘキサジオール、2-メチルー1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルー1,5-ペンタンジオールなどが挙げられる。20

脂環式ジオールとしては、2-メチルー1,3-シクロブタンジオール、2,4-ジメチルー1,3-シクロブタンジオール、2,2,4,4-テトラメチルー1,3-シクロブタンジオール、2-エチルー1,3-シクロブタンジオール、2,4-ジエチルー1,3-シクロブタンジオール、2,2,4,4-テトラエチルー1,3-シクロブタンジオール、2-ブチルー1,3-シクロブタンジオール、2,4-ジブチルー1,3-シクロブタンジオール、2,2,4,4-テトラブチルー1,3-シクロブタンジオール、1,2-シクロヘキサジオール、25

1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、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、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンなどが挙げられる。

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、 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(ビスフェノールM)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、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、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド、ビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、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(ビスフェノールAF)、および1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカンなどが挙げられる。

<コポリカーボネート(1)の製造方法>

コポリカーボネート(1)は、ジオール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することができる。

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、所定割合の芳香族ジヒドロキシ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、酸化防止剤などを加えてもよい。

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、置換されていてもよい炭素数6~12のアリール基、アラルキル基など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

シドなどのアルキル、アリール基などを有する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などの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など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などの塩基あるいは塩基性塩などが例示される。

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などが例示される。これらの化合物は1種または2種以上併用してもよい。

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 1×10^{-9} ~ 1×10^{-2} 当量、好ましくは 1×10^{-8} ~ 1×10^{-5} 当量、より好ましくは 1×10^{-7} ~ 1×10^{-3} 当量の範囲で選ばれる。

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など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などのパラトルエンスルホン酸の塩類が好ましい。

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など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。

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。

<コポリカーボネート(1)の特性>

コポリカーボネート(1)は、下記(i)～(iv)を満足する。

- 5 (i) 20℃の塩化メチレン溶液で測定された比粘度が0.23～0.60である。
- (ii) ガラス転移温度が70℃～160℃である。
- (iii) 飽和吸水率が2.5%以下である。
- (iv) 鉛筆硬度がF以上である。
- 10 コポリカーボネート(1)は、イソソルビドと長鎖ジオールとを含むので、耐熱性に優れ、表面硬度が高く、低温衝撃特性に優れ、吸水率が低い。

(比粘度： η_{SP})

- コポリカーボネート(1)の比粘度(η_{SP})は、0.23～0.60の範囲であり、好ましくは0.25～0.55の範囲であり、より好ましくは0.30
- 15 ～0.50の範囲であり、さらに好ましくは0.35～0.45の範囲である。比粘度が0.23より小さいと射出成形した成形品の強度が低下し、他方0.60より大きいと射出成形の際の成形加工性が低下し好ましくない。

比粘度は、20℃で塩化メチレン100mlにコポリカーボネート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る。

- 20 比粘度(η_{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]

- 比粘度の測定は、例えば次の要領で行うことができる。まず、コポリカーボネートをその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
- 25 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。

(ガラス転移温度： T_g)

コポリカーボネート(1)のガラス転移温度(T_g)は、70℃～160℃で

あり、好ましくは80℃～160℃であり、より好ましくは90℃～150℃であり、さらに好ましくは100℃～140℃である。ガラス転移温度（T_g）が70℃より低いと成形品、特に光学成形品として使用した際での、耐熱性が不十分となり好ましくない。また、ガラス転移温度（T_g）が160℃より大きいと
5 射出成形の際の成形加工性が悪くなるため好ましくない。

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℃/分にて測定する。

（飽和吸水率）

コポリカーボネート（1）の飽和吸水率は、2.5%以下であり、好ましくは
10 2.2%以下であり、より好ましくは2.0%以下である。飽和吸水率が、2.5%より高いと成形品において吸水による寸法変化や反りなど、種々の物性低下が顕著となり好ましくない。

また、コポリカーボネート（1）は、ガラス転移温度（T_g℃）と吸水率（W_a%）との関係が下記式（I）を満足することが好ましく、下記式（I-a）を
15 満足することがより好ましい。下記式（I）を満足すると、耐熱性に優れ、且つ低吸水率のコポリカーボネートであるため好ましい。TW値の上限は特に限定されないけれども、10以下で充分である。

$$2.5 \leq TW \text{値} = T_g \times 0.04 - W_a \quad (I)$$

$$2.6 \leq TW \text{値} = T_g \times 0.04 - W_a \quad (I -$$

20 a)

（鉛筆硬度）

コポリカーボネート（1）は、鉛筆硬度がF以上である。耐傷性に優れるという点でH以上であることが好ましい。鉛筆硬度は全繰り返し単位を基準として繰り返し単位（B1）の含有量を増加させることで硬くすることができる。本発明
25 において、鉛筆硬度とは、コポリカーボネート（1）を特定の鉛筆硬度を有する鉛筆で擦過した場合に、擦過しても擦過痕が残らない硬さのことであり、JIS K-5600に従って測定できる塗膜の表面硬度試験に用いる鉛筆硬度を指標とする。鉛筆硬度は、9H、8H、7H、6H、5H、4H、3H、2H、H、F、

HB、B、2B、3B、4B、5B、6Bの順で柔らかくなり、最も硬いものが9H、最も軟らかいものが6Bである。

(低温面衝撃)

5 コポリカーボネート(1)は、低温面衝撃の破壊形態が延性破壊となり、低温衝撃性に優れる。低温面衝撃性は厚さ2mm厚角板を用いて、高速衝撃試験機にて試験温度 -20°C 、試験速度7m/sec、ストライカー径1/2インチ、受け径1インチにて実施し、そのときの脆性破壊となる確率が50%以下であることが好ましい。より好ましくは40%以下、さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下、もっとも好ましくは15%以下である。

10 また、50%破壊エネルギーは20J以上が好ましい。より好ましくは25J以上、さらに好ましくは30J以上、特に好ましくは35J以上である。低温面衝撃の破壊形態が脆性破壊となる確率が50%を超える場合や50%破壊エネルギーが20J未満の場合には、寒冷地での使用が困難となることがある。

15 コポリカーボネート(1)は、 -20°C での落錘衝撃試験による50%破壊エネルギーが20J以上であり、脆性破壊率が50%以下であることが好ましい。

(動的粘弾性)

コポリカーボネート(1)は、動的粘弾性測定での $\tan\delta$ が最高値となる温度(T_{\max})が、好ましくは -73°C 以下、より好ましくは -78°C 以下、さらに好ましくは -79°C 以下、最も好ましくは -80°C 以下である。

20 (不純物)

コポリカーボネート(1)中に含まれるモノヒドロキシ化合物の量は、最終重合反応器の出口における反応液中において、700ppm以下であることが好ましく、さらに好ましくは500ppm以下、特に好ましくは200ppm以下である。コポリカーボネート(1)中の炭酸ジエステル濃度は、好ましくは20
25 0重量ppm以下、更に好ましくは100重量ppm以下、特に好ましくは60重量ppm以下、中でも30重量ppm以下が好適である。これら不純物は重合反応の真空度を制御することで、低減できる。

(その他)

また、コポリカーボネート（１）は、用途や必要に応じて熱安定剤、可塑剤、光安定剤、重合金属不活性化剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、離型剤などの添加剤を配合することができる。コポリカーボネート（１）は、本発明の効果を損なわない範囲で他の樹脂と併用してもよい。

5 <コポリカーボネート（２）>

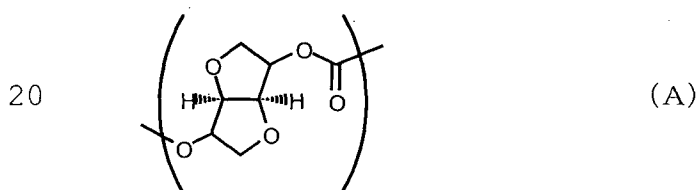
コポリカーボネート（２）は、コポリカーボネート（Ｚ）において、単位（Ｂ）中の l が 0、 m が 0、 n が 2～100 の整数であるブロックコポリカーボネートである。

10 本発明者らは、イソソルビド由来の単位とカーボネートブロックとを共重合させると、吸水率が低く、耐熱性、表面硬度に優れたコポリカーボネートが得られることを見出し、本発明を完成した。

コポリカーボネート（２）は、主たる繰り返し単位が単位（Ａ）および単位（Ｂ₂) を含み、単位（Ａ）と単位（Ｂ_{2 $n=1$}) とのモル比（ $A/B_{2_{n=1}}$ ）が 40/60～95/5 である。但し、単位（Ｂ_{2 $n=1$}) はブロックを構成する 1
15 つの単位である。

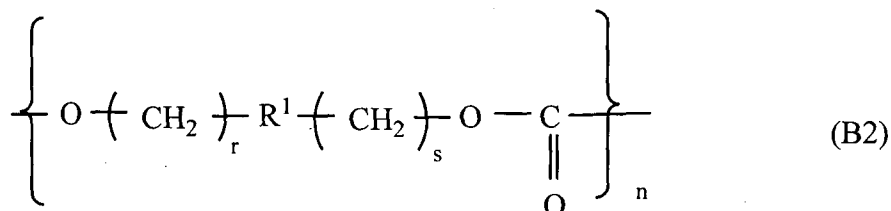
（単位（Ａ））

単位（Ａ）は前述の通り下記式で表される。



（単位（Ｂ₂））

単位（Ｂ₂）は下記式で表される。



式中R¹は、アルキレン基またはシクロアルキレン基であり、これらは炭素原
5 子数6～12の芳香族基で置換されていても良い。

アルキレン基の炭素原子数は、好ましくは2～30、より好ましくは3～20、
さらに好ましくは3～10である。アルキレン基として、エチレン基、トリメチ
レン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタチレ
10 ン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン
基、ドデカメチレン基が挙げられる。置換基の炭素原子数6～12の芳香族基と
して、フェニル基、トリル基などが挙げられる。

シクロアルキレン基の炭素原子数は、好ましくは6～30、より好ましくは6
～20である。シクロアルキレン基として、シクロヘキシレン基、シクロヘプチ
レン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデカメチレン基、シク
15 ロウンデシレン基、シクロドデシレン基が挙げられる。置換基の炭素原子数6～
12の芳香族基として、フェニル基、トリル基などが挙げられる。

rおよびsは、各々独立に、0～4の整数である。

nは、2～100の整数、好ましくは2～50の整数、より好ましくは2～3
0の整数、特に好ましくは2～10の整数である。

20 単位(B2)は直鎖脂肪族ジオール、分岐脂肪族ジオール、脂環式ジオールに
由来する単位である。

直鎖脂肪族ジオールとして、エチレングリコール、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、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジ
25 オール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、水素化ジリ

ノレイルグリコール、水素化ジオレイルグリコールなどが挙げられる。なかでも
1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、
1, 10-デカンジオールが好ましい。

分岐脂肪族ジオールとして、1, 3-ブチレングリコール、2-メチル-1,
5 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 6-ヘキサ
ンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、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-オクチルグ
10 リコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 3-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。なかで
も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
15 -ジエチル-1, 5-ペンタンジオールが好ましい。

脂環式ジオールとして、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘ
キサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、2-メチル-1, 4-シク
ロヘキサジオールなどのシクロヘキサジオール類、1, 2-シクロヘキサ
ジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサ
20 ジメタノールなどのシクロヘキサジメタノール類、2, 3-ノルボルナンジメ
タノール、2, 5-ノルボルナンジメタノールなどのノルボルナンジメタノール
類、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、
1, 3-アダマンタンジオール、2, 2-アダマンタンジオール、デカリンジメ
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およ
25 び3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 1
0-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンなどが挙げられる。これらのうち、
1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、3, 9
-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テト

ラオキサスピロ [5. 5] ウンデカンが好ましい。これらの脂肪族ジオール化合物および脂環式ジオール化合物は、1種もしくは2種類以上併用して用いても良い。

(組成)

5 コポリカーボネート (2) は、主たる繰り返し単位が単位 (A) と単位 (B₂) とから構成される。ここで「主たる」とは、全繰り返し単位中、好ましくは60モル%、より好ましくは70モル%、さらに好ましくは80モル%である。

10 コポリカーボネート (2) における単位 (A) と単位 (B_{2_{n=1}}) とのモル比 (A/B_{2_{n=1}}) は、40/60~95/5である。モル比 (A/B_{2_{n=1}}) が40/60~95/5では、鉛筆硬度が高くなり、耐熱性も高くなり、低吸水性に優れる。

15 単位 (A) と単位 (B_{2_{n=1}}) とのモル比は、60/40~93/7が好ましく、70/30~90/10がさらに好ましい。なお、モル比 (A/B_{2_{n=1}}) が40/60より小さい場合は、耐熱性が低くなり、他方モル比 (A/B_{2_{n=1}}) が95/5より大きい場合は、吸水率が高く、また流動性が悪化する。モル比 (A/B_{2_{n=1}}) は、日本電子社製 JNM-AL400 のプロトン NMR にて測定し算出することができる。

(その他の共重合成分)

20 その他の共重合成分としては、他のジオール、芳香族ジヒドロキシ化合物が挙げられる。他のジオールとしては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。

25 芳香族ジヒドロキシ化合物としては、 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 (ビスフェノール M)、9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン、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、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド、ビスフェノール A、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3

ーメチルフェニル) プロパン (ビスフェノールC)、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 (ビスフェノールAF)、および1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) デカンなどが挙げられる。

5 (カーボネートブロック)

コポリカーボネート (2) において、単位 (B 2) はカーボネートブロックである。単位 (B 2) 中の平均繰り返し単位数 (n) は、好ましくは2~100、より好ましくは2. 2~50、さらに好ましくは2. 3~30、特に好ましくは2. 5~10である。

- 10 単位 (B 2) の数平均分子量は、好ましくは250~5, 000、より好ましくは300~3, 000、さらに好ましくは300~2, 000、特に好ましくは350~1, 500である。

単位 (B 2) の平均繰り返し単位数 (n) および数平均分子量が上記範囲内であると、目的とする吸水性や耐熱性、鉛筆硬度が良好となり、また相分離が起
15 り難く好ましい。

- コポリカーボネート (2) における単位 (B 2) のブロック大きさは、ポリカーボネート共重合体をCDCl₃に溶解して、¹³C-NMRで測定したカーボネートの炭素から算出することができる。[単位 (A) -単位 (A)] のシグナルは153~154 ppmに3本あり (立体異性体が3種類あるため)、[単位 (A)
20 -単位 (B 2_{n=1})] のシグナルは通常154~155 ppmに2本あり (共重合ジオールの立体異性がない場合は、イソソルビドとの立体異性体が2種類あるため)、[単位 (B 2_{n=1}) -単位 (B 2_{n=1})] のシグナルは通常155~156 ppmに測定される。このシグナルの積分値から単位 (B 2) の平均繰り返し単位数を算出することができる。

- 25 単位 (B 2) の平均繰り返し単位数は下記式で求められる。また、平均繰り返し単位数とその繰り返し単位の分子量を乗算することによりブロック部分における単位 (B 2) の数平均分子量が算出される。

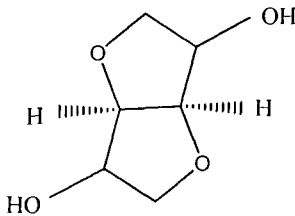
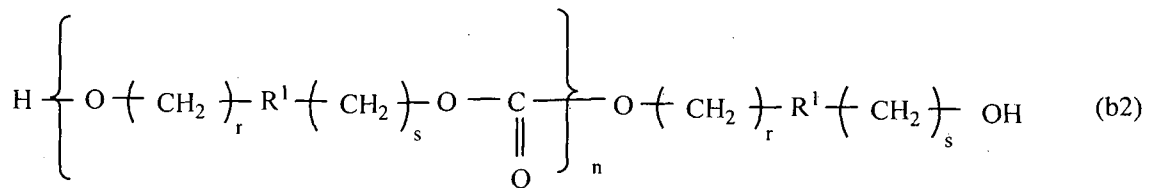
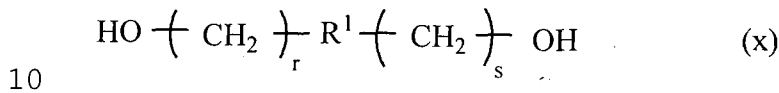
単位 (B 2) の平均繰り返し単位数 =

([単位 (B 2_{n=1}) - 単位 (B 2_{n=1})] のシグナルの積分値 / [単位 (A) - 単位 (B 2_{n=1})] のシグナルの積分値) × 2 + 1

<コポリカーボネート (2) の製造方法>

コポリカーボネート (2) は、(i) 下記式で表されるジオール (x) と、カーボネート前駆物質とを反応させて数平均分子量が 250 ~ 5,000 の下記式で表されるカーボネートオリゴマー (b2) を製造し、

(ii) 得られたカーボネートオリゴマー (b2)、下記式で表されるジオール (a) およびカーボネート前駆物質を反応させ製造することができる。



(a)

15 (i) カーボネートオリゴマー (b2) の製造

カーボネートオリゴマー (b2) は、ジオール (x) と、カーボネート前駆物質とを反応させて製造する。

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 (x) 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 °C 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させる。また、必要に応じて酸化防止剤などを加えてもよい。

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、置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基、アラルキル基など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、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、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などが例示される。なかでも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が特に好ましい。

10 使用できる触媒としては、通常のエステル交換反応で使用される触媒(エステル交換触媒)が挙げられる。例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、ニッケル化合物、アンチモン化合物、ジルコニウム化合物、チタン化合物、有機スズ化合物、含窒素化合物が好ましく挙げられる。

15 アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物(水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)、アルカリ金属の炭酸塩(炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなど)、アルカリ金属のカルボン酸塩(酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなど)、アルカリ金属アルコキシド(リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムt-ブトキシドなど)などが
20 挙げられ、アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属の水酸化物(水酸化マグネシウムなど)、アルカリ土類金属アルコキシド(マグネシウムメトキシドなど)などが挙げられる。

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などのアルキル、アリール基などを有する4級アンモニウムヒドロキシド類
25 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などの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など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などの塩基あるいは塩基性塩などが
5 例示される。アルミニウム化合物としては、アルミニウムアルコキシド（アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム *sec*-ブトキシドなど）、アルミニウムアセチルアセトナートなどのアルミニウム化合物などが挙げられる。

亜鉛化合物としては、亜鉛のカルボン酸塩（酢酸亜鉛など）、亜鉛アセチルアセトナートなどが挙げられ、マンガン化合物としては、マンガンのカルボン酸塩
10 （酢酸マンガンなど）、マンガンアセチルアセトナートなどが挙げられ、ニッケル化合物としては、ニッケルのカルボン酸塩（酢酸ニッケルなど）、ニッケルアセチルアセトナートなどが挙げられる。

アンチモン化合物としては、アンチモンのカルボン酸塩（酢酸アンチモンなど）、アンチモンアルコキシドなどが挙げられ、ジルコニウム化合物としては、
15 ジルコニウムアルコキシド（ジルコニウムプロポキシド、ジルコニウムブトキシドなど）、ジルコニウムアセチルアセトナートなどが挙げられる。

チタン化合物としては、チタンアルコキシド（チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラブトキシド、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラベンジルチタネートなど）、チタンアシレート（トリブトキシチタンステアレート、イソプロポキシステアレートなど）、チタンキレート（ジイソプロポキシチタンビスアセチルアセトネート、ジヒドロキシ・ビスラクタトチタンなど）などが挙げられる。
20

有機スズ化合物としては、ジブチルチンオキシド、ジブチルチンジアセテート、
25 ジブチルチンジラウレートなどが挙げられる。

なお、各カルボン酸塩は、炭素数2～30のものが好ましく、炭素数2～18のものがより好ましく、各アルコキシドは、アルコキシ基の炭素数1～30のものが好ましく、炭素数2～18のものがより好ましい。

上記の触媒は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

カーボネートオリゴマー (b 2) の製造は、触媒の存在下または不存在下で行うことができるが、反応効率の観点から、触媒の存在下で行うことが好ましい。

反応温度は好ましくは90～230℃であり、より好ましくは100～220℃、さらに好ましくは120～210℃である。反応温度が230℃を超えると、得られるカーボネートオリゴマーが着色し、エーテル構造が生成する場合がある。

反応初期は、副生成するアルコールやフェノールの量が相対的に少ないので、炭酸ジエステルの留出を抑えるため、10kPa～常圧でエステル交換反応を行い、エステル交換反応の終盤、例えば、エステル交換反応が好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上進行した後では、好ましくは0.1～10kPa、より好ましくは0.1～1kPaの減圧下でエステル交換反応を行うのが好ましい。

カーボネートオリゴマー (b 2) の数平均分子量は、好ましくは250～5,000、より好ましくは300～3,000、さらに好ましくは400～2,000、特に好ましくは400～1,500である。数平均分子量が250未満の場合、目的とする吸水性や耐熱性、鉛筆硬度が悪化することがある。また数平均分子量が5000を超える場合、ブロック性が高くなりすぎ、相分離が起こり易くなる。

カーボネートオリゴマー (b 2) の数平均分子量は、プロトンNMRを測定することにより算出することができる。プロトンNMRにて繰り返し単位に対して末端水酸基と末端フェニル基を算出し、下記式により数平均分子量を算出する。

カーボネートオリゴマー (b 2) の数平均分子量 =
(繰り返し単位のシグナルの積分値) / (末端水酸基のシグナルの積分値 + 末端フェニル基のシグナルの積分値) × 2 × 繰り返し単位の分子量

カーボネートオリゴマー (b 2) の末端水酸基、末端フェニル基の比率は特に規定はなく、どのような比率であっても良い。

カーボネートオリゴマー (b 2) の製造はコポリカーボネート (2) の製造と

同じ反応釜で行っても良いし、別々の反応釜を使用しても良い。また、反応容器から一度取り出して、保管した後に使用しても良い。また、カーボネートオリゴマー (b 2) はフィルターでの精製や再沈などの精製を行っても良い。また、市販のポリカーボネートジオールを用いても良い。例えば、旭化成ケミカルズ社製の「T-5650J」(ジオール成分：1, 6-ヘキサジオールおよび1, 5-ペンタジオール)、「T-4671」および「T-4672」(いずれもジオール成分：1, 6-ヘキサジオールおよび1, 4-ブタジオール)並びに宇部興産社製の「UM-CARB90」(ジオール成分：1, 6-ヘキサジオールおよび1, 4-シクロヘキサジメタノール)および「UH-CARB200」(ジオール成分：1, 6-ヘキサジオール)、クラレ社製「クラレポリオール」シリーズ等を挙げることができる。

(i i) コポリカーボネート (2) の製造

コポリカーボネート (2) は、カーボネートオリゴマー (b 2)、ジオール (a) およびカーボネート前駆物質を反応させ製造することができる。反応は、公知の手段により行うことができる。

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、酸化防止剤などを加えてもよい。

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、置換されていてもよい炭素数6~12のアリール基、アラルキル基など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などが例示される。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。

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、金属化合物などが挙げられる。

- 5 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など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。

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、リチウム塩などが例示される。

10

15

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、二酢酸バリウムなどが例示される。

20

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などのアルキル、アリール基などを有する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などの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

25

ール、ベンゾイミダゾールなど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などの塩基あるいは塩基性塩などが例示される。

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などが例示される。これらの化合物は1種または2種以上併用してもよい。

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。

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など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などのパラトルエンスルホン酸の塩類が好ましい。

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など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。

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。

<コポリカーボネート(2)の特性>

(比粘度： η_{SP})

コポリカーボネート(2)の比粘度(η_{SP})は、好ましくは0.23~0.60の範囲であり、より好ましくは0.25~0.55の範囲であり、さらに好ましくは0.30~0.50の範囲であり、特に好ましくは0.35~0.45の範囲である。比粘度が0.23より小さいと射出成形した成形品の強度が低下する場合があります、他方0.60より大きいと射出成形の際の成形加工性に劣る場合があります。

比粘度は、20°Cで塩化メチレン100mlにポリカーボネート共重合体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る。

10
$$\text{比粘度} (\eta_{SP}) = (t - t_0) / t_0$$

[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]

比粘度の測定は、例えば次の要領で行うことができる。まず、ポリカーボネート共重合体をその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

15 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°Cにおける比粘度を、オストワルド粘度計を用いて求める。

(ガラス転移温度： T_g)

コポリカーボネート(2)のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは70~160°Cであり、より好ましくは80~160°Cであり、さらに好ましくは90°C

20 ~150°Cであり、特に好ましくは100°C~140°Cである。ガラス転移温度(T_g)が上記範囲であると、成形品での、特に光学成形品として使用した際での、耐熱性が十分であり、また、射出成形の際の成形加工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°C/分にて測定する。

25 (飽和吸水率)

コポリカーボネート(2)の飽和吸水率は、好ましくは2.5%以下であり、より好ましくは2.2%以下である。飽和吸水率が、2.5%以下であると成形品において吸水による寸法変化や反りなど、種々の物性低下がほとんどなく好ま

しい。

- また、コポリカーボネート (2) は、ガラス転移温度 (T_g °C) と吸水率 (W_a %) との関係が下記式 (I) を満足することが好ましく、下記式 (I-a) を満足することがより好ましい。下記式 (I) を満足すると、耐熱性に優れ、且つ
- 5 低吸水率のポリカーボネート共重合体であるため好ましい。TW値の上限は特に限定されないけれども、10以下で充分である。

$$2.55 \leq \text{TW値} = T_g \times 0.04 - W_a \quad (\text{I})$$

$$2.6 \leq \text{TW値} = T_g \times 0.04 - W_a \quad (\text{I-a})$$

(鉛筆硬度)

- 10 コポリカーボネート (2) は、鉛筆硬度が好ましくはF以上である。耐傷性に優れるという点で、H以上であることがより好ましい。鉛筆硬度は全繰返し単位を基準として単位 (B2) の組成を増加させることで硬くすることができる。本発明において、鉛筆硬度とは、コポリカーボネート (2) を特定の鉛筆硬度を有する鉛筆で擦過した場合に、擦過しても擦過痕が残らない硬さのことであり、
- 15 JIS K-5600に従って測定できる塗膜の表面硬度試験に用いる鉛筆硬度を指標とする。鉛筆硬度は、9H、8H、7H、6H、5H、4H、3H、2H、H、F、HB、B、2B、3B、4B、5B、6Bの順で柔らかくなり、最も硬いものが9H、最も軟らかいものが6Bである。

(添加剤)

- 20 また、コポリカーボネート (2) は、用途や必要に応じて熱安定剤、可塑剤、光安定剤、重合金属不活性化剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、離型剤などの添加剤を配合することができる。なお、コポリカーボネート (2) は、本発明の効果を損なわない範囲で他の樹脂と併用してもよい。

- 25 <コポリカーボネート (3)>

コポリカーボネート (3) は、主たる繰返し単位が単位 (A) およびポリエステルジオールを含むポリエステルカーボネートである。

コポリカーボネート (3) は、コポリカーボネート (Z) において、単位

(B) 中の l が 1、 m が 1、 n が 1～100 のポリエステルカーボネートである。

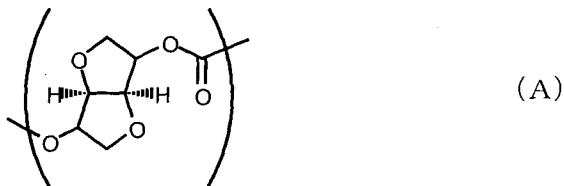
本発明者らは、イソソルビドとポリエステルジオールとを共重合すると、吸水率が低く、耐熱性、表面硬度に優れたコポリカーボネートが得られることを見出した。

- 5 コポリカーボネート (3) は、主たる繰り返し単位が下記式で表される単位 (A) および下記式で表される単位 (B3) を含み、単位 (A) と単位 (B3) _{$n=1$} とのモル比 (A/B3 _{$n=1$}) が 40/60～99/1 である。

(単位 (A))

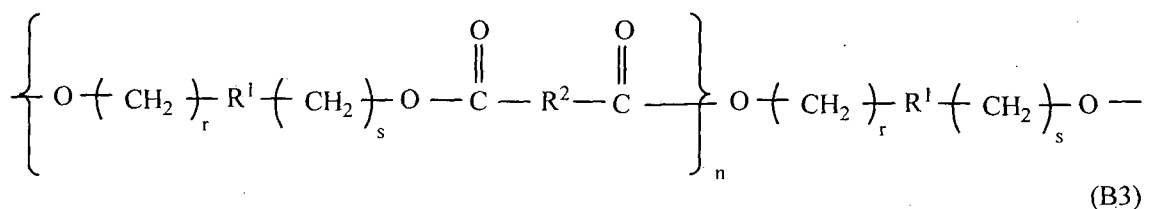
単位 (A) は前述の通り下記式で表される。

10



- 15 (単位 (B3))

単位 (B3) は下記式で表される。



- 20 R^1 は、アルキレン基またはシクロアルキレン基であり、これらは炭素原子数 6～12 の芳香族基で置換されていても良い。

アルキレン基の炭素原子数は、好ましくは 2～20、より好ましくは 2～10 である。アルキレン基として、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、

- 25 ウンデカメチレン基、ドデカメチレンなどが挙げられる。置換基の炭素原子数 6

～12の芳香族基として、フェニル基、トリル基などが挙げられる。

シクロアルキレン基の炭素原子数は、好ましくは6～12、より好ましくは6～10である。シクロアルキレン基として、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデカメチレン基、シクロウンデシレン基、シクロドデシレン基が挙げられる。置換基の炭素原子数6～12の芳香族基として、フェニル基、トリル基などが挙げられる。

R^2 は、アルキレン基、シクロアルキレン基またはアリーレン基であり、これらは炭素原子数6～12の芳香族基で置換されていても良い。アルキレン基の炭素原子数は、好ましくは4～20、より好ましくは4～10である。

10 アルキレン基として、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基などが挙げられる。置換基の炭素原子数6～12の芳香族基として、フェニル基、トリル基などが挙げられる。

シクロアルキレン基の炭素原子数は、好ましくは6～20、より好ましくは6～10である。シクロアルキレン基として、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデカメチレン基、シクロウンデシレン基、シクロドデシレン基が挙げられる。置換基の炭素原子数6～12の芳香族基として、フェニル基、トリル基などが挙げられる。

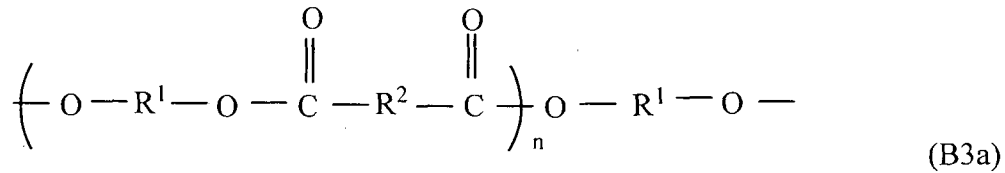
アリーレン基として、フェニレン基、ナフタレンジイル基などが挙げられる。

20 R^2 は、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸およびイソフタル酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物の残基であることが好ましい。

rおよびsは、各々独立に、0～4の整数、好ましくは0～2の整数である。

nは、1～100の整数、好ましくは1～50の整数、より好ましくは1～20の整数である。

単位(B3)は下記式(B3a)で表されるポリエステルジオールであることが好ましい。



(式中、 R^1 は、炭素原子数2～20のアルキレン基または炭素原子数6～20のシクロアルキレン基であり、これらは炭素原子数6～12の芳香族基で置換されていても良い。 R^2 は、炭素原子数4～20のアルキレン基、炭素原子数6～20のシクロアルキレン基またはアリーレン基であり、これらは炭素原子数6～12の芳香族基で置換されていても良い。)

単位(B3)は、ジカルボン酸成分とジオール成分とを構成成分として含むポリエステルジオールから誘導されるカーボネート単位である。

好適なジカルボン酸としては、炭素原子数4～20の脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸または芳香族脂肪族カルボン酸である。好ましくは、2,2-ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、スベリン酸、アゼライン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、オルソフタル酸、無水フタル酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、5-メチルイソフタル酸、テレフタル酸およびイソフタル酸からなる群より選択される少なくとも一種のジカルボン酸である。特に好ましくはアジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸およびイソフタル酸からなる群より選ばれる少なくとも一種のジカルボン酸である。これらのジカルボン酸成分は、1種もしくは2種類以上併用して用いても良い。

好適なジオール成分としては、直鎖脂肪族ジオール、分岐脂肪族ジオール、脂環式ジオールが挙げられる。

直鎖脂肪族ジオールとして、エチレングリコール、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、1,7-ヘプタンジオール、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、水素化ジリ

ノレイルグリコール、水素化ジオレイルグリコールなどが挙げられる。なかでも
1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、
1, 10-デカンジオールが好ましい。

分岐脂肪族ジオールとして、1, 3-ブチレングリコール、2-メチル-1,
5 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 6-ヘキサ
ンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、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-ヘキサグリコール、1, 2-オクチルグ
10 リコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 3-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、グリセリン、トリメチロ
ールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。なかでも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
15 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-ペンタンジオールが好ましい。

脂環式ジオールとして、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘ
キサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、2-メチル-1, 4-シク
ロヘキサジオールなどのシクロヘキサジオール類、1, 2-シクロヘキサ
20 ジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサ
ジメタノールなどのシクロヘキサジメタノール類、2, 3-ノルボルナンジメ
タノール、2, 5-ノルボルナンジメタノールなどのノルボルナンジメタノール
類、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、
1, 3-アダマンタンジオール、2, 2-アダマンタンジオール、デカリンジメ
25 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
ソソルビドおよび3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-
2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンなどが挙げられる。
これらのうち、1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタ

ノール、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンが好ましい。また、B3以外の好適なポリエステルジオールとして、ポリカプロラクトンジオールやポリ乳酸を含むジオールが挙げられる。

- 5 これらのジオール化合物は、1種もしくは2種類以上併用して用いても良い。
(組成)

コポリカーボネート(3)は、主たる繰返し単位が単位(A)と単位(B3)とから構成される。ここで「主たる」とは、全繰返し単位中、好ましくは60モル%、より好ましくは70モル%、さらに好ましくは80モル%である。

- 10 コポリカーボネート(3)における単位(A)と単位(B_{3_{n=1}})とのモル比(A/B_{3_{n=1}})は、40/60~99/1である。モル比(A/B_{3_{n=1}})が40/60~99/1では、鉛筆硬度が高くなり、耐熱性も高くなり低吸水性に優れる。

- モル比(A/B_{3_{n=1}})は、60/40~98/2が好ましく、70/30~
15 97.5/2.5がより好ましく、80/20~97.5/2.5がさらに好ましく、90/10~97.5/2.5が特に好ましい。モル比(A/B_{3_{n=1}})が40/60より小さい場合は、耐熱性が低くなり、他方モル比(A/B_{3_{n=1}})が99/1より大きい場合は、吸水率が高く、また流動性が悪化する。モル比(A/B3)は、日本電子社製JNM-AL400のプロトンNMRにて測定
20 し算出することができる。

単位(B3)の重量平均分子量は、好ましくは100~3,000、より好ましくは200~2000、さらに好ましくは300~1000である。

(その他の共重合成分)

- 単位(A)、単位(B3)以外の他のジオールを共重合することもできる。そ
25 の他の成分としては、前述した直鎖脂肪族ジオール化合物、分岐脂肪族ジオール化合物、脂環式ジオール化合物が挙げられる。

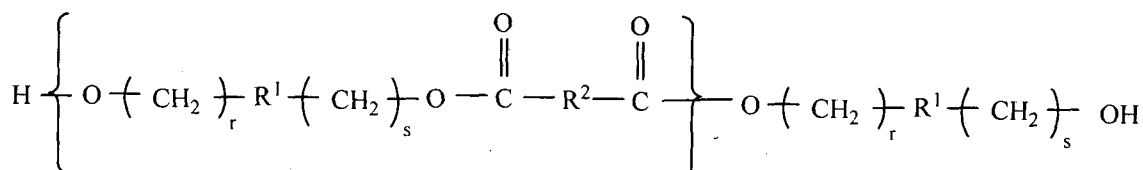
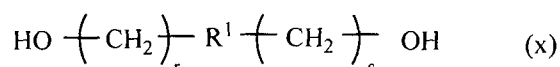
<コポリカーボネート(3)の製造方法>

コポリカーボネート(3)は、(i)下記式で表されるジカルボン酸(y)と

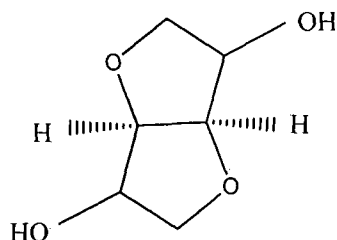
下記式で表されるジオール (x) とを反応させ重量平均分子量が 100~3,000 の下記式で表されるポリエステルジオール (b3) を製造し、

(i) 得られたポリエステルジオール (b3)、下記式で表されるジオール (a) およびカーボネート前駆物質を反応させ製造することができる。

5



(b3)



(a)

(i) ポリエステルジオール (b3) の製造

ポリエステルジオール (b3) は、ジカルボン酸 (y) とジオール (x) とを
10 反応させ製造する。

ポリエステルジオール (b3) の製造に用いられる金属系触媒としては、ルイス酸やアルカリ金属およびアルカリ土類金属のカルボン酸塩、プロトン酸、活性白土、酸性白土、イオン交換樹脂などを挙げるることができる。より具体的には、テトラブトキシチタネート、ジブチル錫オキシド、酢酸マンガン、酢酸コバルト、
15 酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酸価アンチモン、酸価ゲルマニウム、リン酸、ホウ酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタスルホン酸、アンバーリストE15などが挙げられる。これらの触媒の使用量は、原料ポリアルキレンテレフタレートに対して10~5000 μg、好ましくは50~1000 μgである。

エステル交換反応を行う際の反応温度は、通常150～300℃の範囲で、好ましくは200～250℃の範囲である。圧力はいずれでも良いが、通常、常圧ないし1MPaである。また、エステル交換反応の反応時間は特に限定されないが、通常、0.5～5時間の範囲で行われる。エステル交換反応は、バッチ、セ

5 ミバッチ、連続いずれの方法で実施しても良い。

エステル交換反応で副生したグリコール成分は、必要に応じて留去する。このことによりポリエステルジオールの水酸基価、粘度を所定の範囲に制御することができる。このグリコール成分の留去に際して特に限定の条件はないが、通常、加熱減圧下を実施する。また、エステル交換反応触媒の存在下に反応させながら

10 グリコール成分を留去しても、反応終了後留去しても良いが反応時の酸成分とグリコール成分の割合を制御することができるので反応時に留去することが好ましい。グリコール留去の温度は通常150～300℃の範囲であり、好ましくは200～250℃の範囲である。圧力は通常0.5～0.0001MPa、好ましくは0.1～0.001MPaの範囲で実施される。

15 得られたポリエステルジオール（b2）は金属分などの不純物を除去しても良い。特にアンチモン、ゲルマニウムなどの金属分は吸着剤などを用いて処理することが好ましい。さらに、エステル交換に用いた触媒がジオール中に残留していると加水分解性や熱安定性が悪化するので、吸着剤で除去を行っても良く、また、テトラブトキシチタネートのような水で加水分解してジオールに不溶な化合物に

20 なるものは、水を添加して触媒を加水分解して沈殿させ、濾別して除去しても良い。

また、ポリエステルジオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、DIC株式会社製「ポリライト（登録商標）」シリーズ、日本ポリウレタン工業株式会社製「ニッポラン（登録商標）」

25 シリーズ、川崎化成工業株式会社製「マキシモール（登録商標）」シリーズなどを挙げるができる。

ポリエステルジオール（b3）の重量平均分子量は、100～3,000が好ましく、200～2,500がより好ましく、300～2000がさらに好まし

く、400～1500が特に好ましく、450～1,000が最も好ましい。ポリエステルジオールの重量平均分子量が100未満の場合、酸価が大きくなりやすく、重合反応に影響を与え、生産性が悪化することがある。一方、ポリエステルジオール (b3) の重量平均分子量が3,000を超えると相分離が起こり易くなる。

ポリエステルジオール (b3) の酸価は好ましくは1 mg KOH/g以下であり、より好ましくは0.3 mg KOH/g以下である。1 mg KOH/gを超えると、重合反応に影響を与え、生産性が悪化することがある。

(ii) コポリカーボネート (3) 製造

10 コポリカーボネート (3) は、得られたポリエステルジオール (b3)、ジオール (a) およびカーボネート前駆物質を反応させ製造する

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。

15 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、酸化防止剤などを加えてもよい。

20 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、置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基、アラルキル基など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などが例示される。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

25 モル、より好ましくは1.00～1.06モルである。

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、金属化合物などが挙げられる。

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など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。

- 5 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、リチウム塩などが例示される。
- 10
- 15 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、二酢酸バリウムなどが例示される。

- 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などのアルキル、アリール基などを有する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などの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など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などの塩基あるいは塩基性塩などが
- 20
- 25

例示される。

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などが例示される。これらの化合物は1種または2種以上併用してもよい。

- 5 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 1×10^{-9} ～ 1×10^{-2} 当量、好ましくは 1×10^{-8} ～ 1×10^{-3} 当量、より好ましくは 1×10^{-7} ～ 1×10^{-5} 当量の範囲で選ばれる。

- 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
10 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など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などのパラトルエンスルホン酸の塩類が好ましい。

- 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
15 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など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。

- 20 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。

<コポリカーボネート (B3) の特性>

- 25 (比粘度： η_{sp})

コポリカーボネート (B3) の比粘度 (η_{sp}) は、好ましくは0.23～0.60の範囲であり、より好ましくは0.25～0.55の範囲であり、さらに好ましくは0.30～0.50の範囲であり、特に好ましくは0.35～0.45

の範囲である。比粘度が0.23より小さいと射出成形した成形品の強度が低下する場合があります、他方0.60より大きいと射出成形の際の成形加工性に劣る場合があります。

比粘度は、20℃で塩化メチレン100mlにポリエステルカーボネート樹脂
5 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]

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、ポリエステルカーボネート樹脂をその20～30倍重量の塩化メチレンに
10 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
1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。

(ガラス転移温度：Tg)

15 コポリカーボネート (B3) のガラス転移温度 (Tg) は、好ましくは70～
160℃であり、より好ましくは80～160℃であり、さらに好ましくは9
0℃～150℃であり、特に好ましくは100℃～140℃である。ガラス転移
温度 (Tg) が上記範囲であると、成形品での (特に光学成形品として使用した
際での) 耐熱性が十分であり、また、射出成形の際の成形加工性が良好であり好
20 ましい。ガラス転移温度 (Tg) 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℃/分にて測定する。

(飽和吸水率)

コポリカーボネート (B3) の飽和吸水率は、好ましくは2.5%以下であり、
より好ましくは2.2%以下である。飽和吸水率が、2.5%以下であると成形
25 品において吸水による寸法変化や反りなど、種々の物性低下がほとんどなく好ま
しい。

また、コポリカーボネート (B3) は、ガラス転移温度 (Tg℃) と吸水率
(Wa%) との関係が下記式 (I) を満足することが好ましく、下記式 (I -

a) を満足することがより好ましい。下記式 (I) を満足すると、耐熱性に優れ、且つ低吸水率のポリエステルカーボネート樹脂あるため好ましい。TW値の上限は特に限定されないけれども、10以下で充分である。

$$2.5 \leq \text{TW値} = T_g \times 0.04 - W_a \quad (\text{I})$$

$$5 \quad 2.6 \leq \text{TW値} = T_g \times 0.04 - W_a \quad (\text{I-a})$$

(鉛筆硬度)

コポリカーボネート (B3) は、鉛筆硬度が好ましくはF以上である。耐傷性に優れるという点で、H以上であることがより好ましい。鉛筆硬度は全繰返し単位を基準として単位 (B3) の含有量を増加させることで硬くすることができる。本発明において、鉛筆硬度とは、コポリカーボネート (B3) を特定の鉛筆硬度を有する鉛筆で擦過した場合に、擦過しても擦過痕が残らない硬さのことであり、JIS K-5600に従って測定できる塗膜の表面硬度試験に用いる鉛筆硬度を指標とする。鉛筆硬度は、9H、8H、7H、6H、5H、4H、3H、2H、H、F、HB、B、2B、3B、4B、5B、6Bの順で柔らかくなり、最も硬いものが9H、最も軟らかいものが6Bである。

(添加剤)

またコポリカーボネート (3) は、用途や必要に応じて熱安定剤、可塑剤、光安定剤、重合金属不活性化剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、離型剤などの添加剤を配合することができる。コポリカーボネート (B3) は、本発明の効果を損なわない範囲で他の樹脂と併用してもよい。

<成形品>

コポリカーボネート (1) ~ (3) を包含するコポリカーボネート (Z) を用いてなる成形品は、例えば射出成形法、圧縮成形法、押出成形法、溶液キャスト法など任意の方法により成形される。コポリカーボネート (Z) は、成形性および耐熱性に優れているので種々の成形品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、カードや雑貨などの一般用途、または機能材料用途に適した成形品として有利に使用することができる。

<フィルム>

5 コポリカーボネート (Z) を用いてなるフィルムは、表面保護フィルム、加飾用フィルム、前面板、位相差フィルム、プラセル基板フィルム、偏光板保護フィルム、反射防止フィルム、輝度上昇フィルム、光ディスクの保護フィルム、拡散フィルムなどに用いることができる。

10 光学フィルムの製造方法としては、溶液キャスト法、溶融押出法、熱プレス法、カレンダー法など公知の方法を挙げることが出来る。なかでも、溶液キャスト法、溶融押出法が好ましく、特に生産性の点から溶融押出法が好ましい。

15 溶融押出法においては、Tダイを用いてコポリカーボネート (Z) を押し出し、冷却ロールに送る方法が好ましく用いられる。このときの温度はコポリカーボネート (Z) の分子量、T_g、溶融流動特性などから決められるが、180~350°Cの範囲が好ましく、200°C~320°Cの範囲がより好ましい。180°Cより低いと粘度が高くなりポリマーの配向、応力歪みが残りやすく好ましくない。また、350°Cより高いと熱劣化、着色、Tダイからのダイライン (筋) などの問題が起きやすい。

20 また、コポリカーボネート (Z) は、有機溶媒に対する溶解性が良好なので、溶液キャスト法も適用することが出来る。溶液キャスト法の場合は、溶媒としては塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ジオキソラン、ジオキサンなどが好適に用いられる。溶液キャスト法で獲られるフィルム中の残留溶媒量は2重量%以下であることが好ましく、より好ましくは1重量%以下である。残留溶媒量が2重量%を超えるとフィルムのガラス転移温度の低下が著しくなり耐熱性の点で好ましくない。

25 コポリカーボネート (Z) を用いてなる未延伸フィルムの厚みとしては、30~400 μmの範囲が好ましく、より好ましくは40~300 μmの範囲である。かかる未延伸フィルムをさらに延伸して位相差フィルムとする場合には、光学フィルムの所望の位相差値、厚みを勘案して上記範囲内で適宜決めればよい。

実施例

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「重量部」を意味する。実施例において使用した使用樹脂および評価方法は以下のとおりである。

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。

10 2. 比粘度測定

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]

15

3. ガラス転移温度 (T_g) 測定

ポリカーボネート樹脂 8 mg を用いてティール・エイ・インスツルメント (株) 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℃/min の条件下で測定した。

20

4. 吸水率

吸水率は、ポリカーボネート樹脂ペレットを塩化メチレンに溶解後、塩化メチレンを蒸発させて得られた厚み 200 μm のキャストフィルムを用い、100℃ で 12 時間乾燥後、25℃ で 48 時間水中に浸漬した後の重量を測定し、次式によって吸水率を求めた。

25

$$\text{吸水率 (\%)} = \{ (\text{吸水後の樹脂重量} - \text{吸水前の樹脂重量}) / \text{吸水前の樹脂重量} \} \times 100$$

5. TW値

TW値は、次式によって求めた。

TW値＝ガラス転移温度（ T_g ）×0.04－吸水率（ W_a ）

5

6. 鉛筆硬度

ペレットを日本製綱所製射出成形機J85-ELIIIを用いてシリンダー温度250℃、金型温度80℃、1分サイクルにて2mm厚角板を成形し、その成型試験片を用いて、JIS K5600の基図板試験方法によって測定した。

10

7. 動的粘弾性測定

得られた樹脂を100℃で24時間真空乾燥した後、JSW（株）製75ton成形機（JSW J-75EIII）を用いて、厚さ2mmの成形板を成形した。上記の成型片を下記条件で動的粘弾性測定し、損失正接（ $\tan \delta$ ）が最高値となる温度（ T_{max} ：℃）を求めた。

15

装置名：RDAIII ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製

試料片： 厚さ2.0mm×幅12.0mm

測定温度： -200～100℃

昇温速度： 2℃/分

20

周波数： 10Hz

8. 低温面衝撃

厚さ2mm厚角板を高速衝撃試験機 島津HYDROSHOITS-P10（島津製作所）を使用して、試験温度-20℃、試験速度7m/sec、ストライカー径1/2インチ、受け径1インチにて10回試験を実施し、そのときの脆性となった確率と50%破壊エネルギー（平均値）を評価した。

25

9. ポリカーボネートオリゴマーの数平均分子量

ポリカーボネート共重合体を CDCl_3 に溶解し、日本電子社製JNM-AL400のプロトンNMRにて末端水酸基と末端フェニル基と平均繰り返し単位数を算出し、数平均分子量を求めた。

- 5 ポリカーボネートオリゴマーの数平均分子量 = (繰り返し単位のシグナルの積分値) / (末端水酸基のシグナルの積分値 + 末端フェニル基のシグナルの積分値) \times 2 \times 繰り返し単位の分子量

- 10 10. ポリカーボネート共重合体中の単位 (B) の平均繰り返し単位数、数平均分子量

ポリカーボネート共重合体を CDCl_3 に溶解し、日本電子社製JNM-AL400の ^{13}C -NMRにて測定した。ISS (イソソルビド) - ISSカーボネートのシグナルは153~154 ppm、ISS-共重合ジオールのシグナルは通常154~155 ppm、共重合ジオール-共重合ジオールのシグナルは通常155~156 ppmに測定される。このシグナルの積分値から平均繰り返し単位数を算出した。また、平均繰り返し単位数とその繰り返し単位の分子量を乗算し、平均繰り返し単位 (B) の数平均分子量を求めた。

15

- 20 単位 (B) の平均繰り返し単位数 = ([単位 (B) - 単位 (B)] のシグナルの積分値 /

[単位 (A) - 単位 (B)] のシグナルの積分値) \times 2 + 1

11. ポリエステルジオールの重量平均分子量

ポリエステルジオールの重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーにより測定した。

25

実施例 1

イソソルビド (以下ISSと略す) 436部、1, 8-オクタンジオール (以

下ODと略す) 65部、ジフェニルカーボネート(以下DPCと略す) 750部、
および触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.8×10^{-2} 部と
水酸化ナトリウム 0.6×10^{-4} 部を窒素雰囲気下 180°C に加熱し熔融させ
た。その後、30分かけて減圧度を 13.4 kPa に調整した。その後、 60°C
5 /hrの速度で 250°C まで昇温を行い、10分間その温度で保持した後、1時
間かけて減圧度を 133 Pa 以下とした。合計6時間攪拌下で反応を行い、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。評価結果を表1に記載した。

実施例2

10 ISS441部、1,9-ノナンジオール(以下NDと略す)66部、DPC
750部を原料として用いた他は、実施例1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。

実施例3

15 NDの代わりに1,10-デカンジオール(以下DDと略す)71部を用いた
他は、実施例2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。

実施例4

20 NDの代わりに1,12-ドデカンジオール(以下DDDと略す)71部を原
料として用いた他は、実施例2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。

比較例1

ISS501部、DPC749.7部を原料として用いた他は、実施例1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。

比較例2

25 ISS376部、1,3-プロパンジオール(以下PDと略す)65部、DP
C750部を原料として用いた他は、実施例1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。

比較例3

I S S 4 0 0 部、1, 5-ペンタンジオール (以下P e Dと略す) 7 2 部、D P C 7 5 0 部を原料として用いた他は、実施例 1 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。

比較例 4

- 5 I S S 4 2 5 部、1, 6-ヘキサジオール (以下H Dと略す) 6 1 部、D P C 7 5 0 部を原料として用いた他は、実施例 1 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。

比較例 5

- 10 I S S 4 3 6 部、O D 6 5 部、D P C 7 5 0 部、および触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.8×10^{-2} 部と水酸化ナトリウム 0.6×10^{-4} 部を窒素雰囲気下 180°C に加熱し熔融させた。その後、30分かけて減圧度を 13.4 kPa に調整した。その後、 $60^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の速度で 250°C まで昇温を行い、10分間その温度で保持した後、1時間かけて減圧度を 133 Pa 以下とした。合計3時間攪拌下で反応を行い、反応終了後、反応槽の底より窒素
- 15 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。評価結果を表 1 に記載した。

比較例 6

I S S 4 8 8 部、O D 2 0 部、D P C 7 5 0 部を原料として用いた他は、実施例 1 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。

20 比較例 7

I S S 3 7 6 部、O D 1 3 2 部、D P C 7 5 0 部を原料として用いた他は、実施例 1 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。



表 1

| | 組成 | 比粘度 | Tg °C | 吸水率 % | TW 値 | 鉛筆硬度 | 動的粘弾性 | | 低温衝撃試験 | |
|-------|----------------|-------|----------|----------|------|------|------------|-----------|-----------|------------|
| | | | | | | | Tmax °C | 脆性確率 % | 脆性確率 % | エネルギー J |
| 実施例 1 | ISS/OD 87/13 | 0.403 | 120 | 1.9 | 2.9 | H | -79 | 40 | 22 | |
| 実施例 2 | ISS/ND 89/11 | 0.401 | 121 | 1.8 | 3.0 | H | -90 | 0 | 48 | |
| 実施例 3 | ISS/DD 89/11 | 0.394 | 119 | 1.8 | 3.0 | H | -89 | 10 | 43 | |
| 実施例 4 | ISS/DDDD 90/10 | 0.398 | 120 | 1.7 | 3.1 | H | -89 | 10 | 45 | |
| 比較例 1 | ISS 100 | 0.394 | 160 | 5.3 | 1.1 | H | - | 100 | 2 | |
| 比較例 2 | ISS/PD 75/25 | 0.382 | 116 | 2.4 | 2.2 | F | -48 | 100 | 4 | |
| 比較例 3 | ISS/PeD 80/20 | 0.391 | 125 | 2.8 | 2.2 | F | -68 | 100 | 3 | |
| 比較例 4 | ISS/HD 85/15 | 0.383 | 125 | 3.0 | 2.0 | H | -72 | 100 | 6 | |
| 比較例 5 | ISS/OD 87/13 | 0.224 | 119 | 1.9 | 2.9 | H | -79 | 100 | 2 | |
| 比較例 6 | ISS/OD 96/4 | 0.393 | 148 | 3.0 | 2.9 | H | -76 | 90 | 5 | |
| 比較例 7 | ISS/OD 74/26 | 0.385 | 80 | 1.1 | 2.1 | HB | -80 | 40 | 23 | |

ISS : イソソルビト

OD : 1, 8-オクタンジオール

ND : 1, 9-ノナンジオール

DD : 1, 10-デカンジオール

DDD : 1, 12-ドデカンジオール

PD : 1, 3-プロパンジオール

PeD : 1, 5-ペンタンジオール

HD : 1, 6-ヘキサンジオール

実施例 5

(1) 1, 6-ヘキサンジオール (以下HDと略す) 161部、ジフェニルカーボネート (以下DPCと略す) 257部、触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.4×10^{-2} 部を窒素雰囲気下 180°C に加熱し熔融させた。その後、2時間かけて減圧度を 13.4 kPa に調整し、2時間かけて 200°C に昇温し、 500 Pa 以下とし、留出してきたフェノールと未反応のジオールを除いて、分子量530の190部のHDホモポリカーボネートオリゴマー (以下PCHDと略す) を得た。

10 (2) 得られたPCHD74部、イソソルビド (以下ISSと略す) 488部、ジフェニルカーボネート (以下DPCと略す) 750部、および触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.8×10^{-2} 部と水酸化ナトリウム 0.6×10^{-4} 部を窒素雰囲気下 180°C に加熱し熔融させた。その後、30分かけて減圧度を 13.4 kPa に調整した。その後、 $60^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の速度で24
15 5°C まで昇温を行い、10分間その温度で保持した後、1時間かけて減圧度を 133 Pa 以下とした。合計6時間攪拌下で反応を行い、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。評価結果を表2に記載した。

実施例 6

20 PCHD129部、ISS473部を用いた他は、実施例5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2に記載した。

実施例 7

2-メチル-1, 5-ペンタンジオール (以下MPDと略す) 126部を用いた以外は実施例5(1)と全く同様の操作を行い、分子量520の143部のMPD
25 PDホモポリカーボネートオリゴマー (以下PCMPDと略す) を得た。

次いで、PCHDの代わりにPCMPD74部、DPC694部を用いた他は、実施例5(2)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2に記載した。

実施例 8

HD 156部を用いた他は、実施例 5 (1) と全く同様の操作を行い、分子量 980 の 182部の PCHDを得た。

次いで、PCHD (分子量 530) の代わりに PCHD (分子量 980) 85部、ISS 495部を用いた他は、実施例 5 (2) 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 2 に記載した。

実施例 9

MPD 156部を用いた他は、実施例 5 (1) と全く同様の操作を行い、分子量 1020 の 193部の PCMPDを得た。

10 次いで、PCHDの代わりに PCMPD 85部、ISS 495部を用いた他は、実施例 5 (2) 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 2 に記載した。

実施例 10

1, 4-シクロヘキサジメタノール (以下 CHDM と略す) 187部を用いた他は、実施例 5 (1) と全く同様の操作を行い、分子量 1030 の 186部の CHDMホモポリカーボネートオリゴマー (以下 PCCHDM と略す) を得た。

次いで、PCHDの代わりに PCCHDM 127部、ISS 473部を用いた他は、実施例 5 (2) 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 2 に記載した。

20 実施例 11

1, 9-ノナンジオール (以下 ND と略す) 208部を用いた他は、実施例 5 (1) と全く同様の操作を行い、分子量 530 の 240部の NDホモポリカーボネートオリゴマー (以下 PCND と略す) を得た。

次いで、PCHDの代わりに PCMPD 74部を用いた他は、実施例 5 (2) 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 2 に記載した。

比較例 8

ISS 425部、HD 61部、DPC 750部および触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.8×10^{-2} 部と水酸化ナトリウム $0.6 \times 10^{-}$

4部を窒素雰囲気下180℃に加熱し溶融させた。攪拌下、反応槽内を13.3 kPaに減圧し、生成するフェノールを留去しながら20分間反応させた。次に200℃に昇温した後、徐々に減圧し、フェノールを留去しながら4.0 kPaで25分間反応させ、さらに、215℃に昇温して10分間反応させた。ついで、
5 徐々に減圧し、2.67 kPaで10分間、1.33 kPaで10分間反応を続行し、さらに減圧し、40 Paに到達したら、徐々に250℃まで昇温し、最終的に250℃、6.6 Paで1時間反応せしめた。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。評価結果を表2に記載した。

10 比較例9

ISS376部、HD103部、DPC750部を原料として用いた他は、比較例8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2に記載した。

比較例10

15 ISS425部、MPD61部、DPC750部を原料として用いた他は、比較例8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2に記載した。

比較例11

20 ISS355部、CHDM150部、DPC750部を原料として用いた他は、比較例8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2に記載した。



表 2

| | | ポリカーボネート オリゴマーの 繰り返し数 | ポリカーボネート オリゴマーの 分子量(Mn) | 組成 | 比粘度 | 樹脂中の 単位(B)の 繰り返し数 | 樹脂中の 単位(B)の 分子量(Mn) |
|--------|------------|-----------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------------------------|---------------------------|
| 実施例 5 | ISS/PCHD | 3.7 | 530 | 87/13 | 0.392 | 3.5 | 500 |
| 実施例 6 | ISS/PCHD | 3.7 | 530 | 79/21 | 0.381 | 3.4 | 490 |
| 実施例 7 | ISS/PCMPD | 3.6 | 520 | 87/13 | 0.398 | 3.4 | 490 |
| 実施例 8 | ISS/PCHD | 6.8 | 980 | 85/15 | 0.398 | 6.5 | 940 |
| 実施例 9 | ISS/PCMPD | 7.1 | 1020 | 85/15 | 0.394 | 6.8 | 980 |
| 実施例 10 | ISS/PCCHDM | 6.0 | 1030 | 71/29 | 0.391 | 5.6 | 960 |
| 実施例 11 | ISS/PCND | 2.8 | 530 | 90/10 | 0.395 | 2.6 | 490 |
| 比較例 8 | ISS/HD | - | - | 85/15 | 0.383 | 1.2 | 170 |
| 比較例 9 | ISS/HD | - | - | 75/25 | 0.384 | 1.3 | 186 |
| 比較例 10 | ISS/MPD | - | - | 85/15 | 0.381 | 1.1 | 158 |
| 比較例 11 | ISS/CHDM | - | - | 70/30 | 0.393 | 1.4 | 240 |

ISS : イソソルビト

PCHD : 1, 6-ヘキサジオールホモカーボネートオリゴマー
 PCMPD : 1, 4-シクロヘキサジメタノールホモカーボネートオリゴマー
 PCCHDM :

PCND : 1, 9-ノナンジオールホモカーボネートオリゴマー

HD : 1, 6-ヘキサジオール

MPD : 2-メチル-1, 5-ペンタジオール

CHDM : 1, 4-シクロヘキサジメタノール

22

表 2 (つづき)

| | 樹脂中の 単位(B)の 分子量(Mn) | Tg °C | 吸水率 % | TW 値 | 鉛筆硬度 | 動的粘弾性 Tmax °C | 低温衝撃試験 | |
|--------|---------------------------|----------|----------|------|------|---------------------|-----------|------------|
| | | | | | | | 脆性確率 % | エネルギー J |
| 実施例 5 | 500 | 120 | 1.9 | 2.9 | H | -86 | 20 | 34 |
| 実施例 6 | 490 | 102 | 1.3 | 2.8 | H | -87 | 20 | 36 |
| 実施例 7 | 490 | 119 | 1.7 | 3.1 | H | -86 | 20 | 33 |
| 実施例 8 | 940 | 119 | 1.9 | 2.9 | H | -88 | 10 | 43 |
| 実施例 9 | 980 | 122 | 1.7 | 3.2 | H | -86 | 20 | 37 |
| 実施例 10 | 960 | 123 | 1.7 | 3.2 | H | -83 | 20 | 34 |
| 実施例 11 | 490 | 122 | 1.7 | 3.2 | H | -87 | 20 | 39 |
| 比較例 8 | 170 | 125 | 3.0 | 2.0 | H | -72 | 100 | 6 |
| 比較例 9 | 186 | 100 | 2.2 | 1.8 | F | -73 | 100 | 5 |
| 比較例 10 | 158 | 124 | 2.7 | 2.3 | H | -69 | 100 | 3 |
| 比較例 11 | 240 | 120 | 2.3 | 2.5 | F | - | 80 | 16 |

実施例 1 2

(1) 1, 6-ヘキサンジオール (以下HDと略す) 413部およびアジピン酸292部、テトライソプロピルチタネート0.02部 (生成物に対して30 ppm) を常圧下に窒素を通じつつ200℃に加熱して、反応により生成する水を留去しながら縮合反応させた。生成物の酸価が20以下になった時点で、真空ポンプにより徐々に真空度を上げて4時間反応を行って、重量平均分子量500のポリヘキシレンアジペートジオール (以下HAAと略す) 602部を得た。

(2) 得られたHAA74部、イソソルビド (以下ISSと略す) 488部、ジフェニルカーボネート (以下DPCと略す) 750部、および触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.4×10^{-2} 部と水酸化ナトリウム 1.8×10^{-4} 部を窒素雰囲気下180℃に加熱し熔融させた。その後、30分かけて減圧度を13.4 kPaに調整した。その後、60℃/hrの速度で245℃まで昇温を行い、10分間その温度で保持した後、1時間かけて減圧度を133 Pa以下とした。合計6時間攪拌下で反応を行い、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。評価結果を表3に記載した。

実施例 1 3

HAA122部、ISS473部を用いた他は、実施例12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3に記載した。

実施例 1 4

(1) HDの代わりに2-メチル-1, 5-ペンタンジオール (以下MPDと略す) 413部を用いた以外は実施例12(1)と全く同様の操作を行い、重量平均分子量520の600部のポリメチルペンチルアジペートジオール (以下MPAAと略す) を得た。

(2) 次いで、HAAの代わりにMPAA74部、DPC694部を用いた他は、実施例12(2)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3に記載した。

実施例 1 5

(1) 実施例 1 4 (1) のMPDを 3 1 5 部にした以外は同様の操作を行い、重量平均分子量 9 8 0 の 7 9 0 部のMPAAを得た。

(2) 次いで、HAAの代わりにMPAA (分子量 9 8 0) 8 5 部、ISS 4 9 5 部を用いた他は、実施例 1 2 (2) 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 3 に記載した。

実施例 1 6

(1) 実施例 1 4 (1) のアジピン酸の代わりにセバシン酸 3 7 1 部を用いた他は同様の操作を行い、重量平均分子量 4 8 0 の 6 2 0 部のポリメチルペンチルセバケートジオール (以下MPSAと略す) を得た。

(2) 次いで、HAAの代わりにMPSA (分子量 4 8 0) 8 5 部、ISS 4 9 5 部を用いた他は、実施例 1 2 (2) 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 3 に記載した。

実施例 1 7

(1) HDの代わりに 1, 9-ノナンジオール (以下NDと略す) 6 0 8 部を用いた他は、実施例 1 2 (1) と全く同様の操作を行い、重量平均分子量 5 1 0 の 8 4 0 部のポリノニルアジペートジオール (以下NAAと略す) を得た。

(2) 次いで、HAAの代わりにNAA (分子量 5 1 0) 7 4 部を用いた他は、実施例 1 2 (2) 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 3 に記載した。

実施例 1 8

(1) 実施例 1 4 (1) のアジピン酸の代わりにテレフタル酸 3 1 5 部を用いた他は同様の操作を行い、重量平均分子量 5 0 0 の 6 4 0 部のポリメチルペンチルテレフタレートジオール (以下MPTAと略す) を得た。

(2) 次いで、HAAの代わりにMPTA (分子量 5 0 0) 7 4 部、ISS 4 8 8 部を用いた他は、実施例 1 2 (2) 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 3 に記載した。

実施例 1 9

(1) 実施例18(1)のMPDの代わりに1,4-シクロヘキサジメタノール(以下CHDMと略す)547部を用いた他は同様の操作を行い、重量平均分子量460の740部のポリシクロヘキサジメチルテレフタレートジオール(以下MCTAと略す)を得た。

- 5 (2) 次いで、HAAの代わりにMCTA(分子量460)560部、ISS330部を用いた他は、実施例12(2)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3に記載した。

比較例12

ISS425部、HD61部、DPC750部および触媒としてテトラメチル
10 アンモニウムヒドロキシド 0.8×10^{-2} 部と水酸化ナトリウム 0.6×10^{-4} 部を窒素雰囲気下180℃に加熱し熔融させた。攪拌下、反応槽内を13.3 kPaに減圧し、生成するフェノールを留去しながら20分間反応させた。次に200℃に昇温した後、徐々に減圧し、フェノールを留去しながら4.0 kPaで25分間反応させ、さらに、215℃に昇温して10分間反応させた。ついで、
15 徐々に減圧し、2.67 kPaで10分間、1.33 kPaで10分間反応を続行し、さらに減圧し、40 Paに到達したら、徐々に250℃まで昇温し、最終的に250℃、6.6 Paで1時間反応せしめた。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。評価結果を表1に記載した。その結果を表3に記載した。

20 比較例13

ISS565部、アジピン酸(AA)564部、触媒としてテトライソプロピルチタネート0.02部(生成物に対して30 ppm)を原料として用いた他は、比較例12と全く同様の操作を行ったが重合反応が進まず、 η_{sp} 0.13のオリゴマーしか得られなかった。

25 比較例14

HAA1079部、ISS193部を用いた他は、実施例12と全く同様の操作を行ったが、ガラス転移温度が常温以下となり、測定できず、耐熱性が低かった。



表 3

| | ポリエステル ジオールの 分子量(Mw) | 組成 | 比粘度 | Tg °C | 吸水率 % | TW 値 | 鉛筆硬度 | 動的粘弾性 | | 低温衝撃試験 | |
|--------|----------------------------|----------|-------|----------|----------|------|------|------------|-----------|-----------|------------|
| | | | | | | | | Tmax °C | 脆性確率 % | 脆性確率 % | エネルギー J |
| 実施例 12 | 500 | ISS/HAA | 0.392 | 119 | 2.0 | 2.8 | H | -85 | 20 | 39 | |
| 実施例 13 | 500 | ISS/HAA | 0.381 | 98 | 1.4 | 2.5 | H | -87 | 20 | 41 | |
| 実施例 14 | 520 | ISS/MPAA | 0.398 | 121 | 1.9 | 2.9 | H | -84 | 20 | 35 | |
| 実施例 15 | 980 | ISS/MPAA | 0.398 | 119 | 2.0 | 2.8 | H | -85 | 20 | 36 | |
| 実施例 16 | 480 | ISS/MPSA | 0.394 | 114 | 1.8 | 2.8 | H | -86 | 20 | 37 | |
| 実施例 17 | 510 | ISS/NAA | 0.391 | 115 | 1.8 | 2.8 | H | -89 | 0 | 44 | |
| 実施例 18 | 500 | ISS/MPTA | 0.395 | 126 | 2.0 | 3.0 | H | -82 | 30 | 32 | |
| 実施例 19 | 460 | ISS/MCTA | 0.402 | 100 | 1.1 | 2.9 | F | -77 | 40 | 23 | |
| 比較例 12 | - | ISS/HD | 0.383 | 125 | 3.0 | 2.0 | H | -72 | 100 | 6 | |
| 比較例 13 | - | ISS/AA | 0.13 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 比較例 14 | 500 | ISS/HAA | 0.381 | 常温以下 | - | - | - | - | - | - | |

ISS : イソソルビド

HAA : ポリヘキシレンアジペートジオール

MPAA : ポリメチルペンチルアジペートジオール

MPSA : ポリメチルペンチルセバケートジオール

NAA : ポリノニルアジペートジオール

MPTA : ポリメチルペンチルテレフタレートジオール

MCTA : ポリメチルペンチルテレフタレートジオール

HD : 1, 6-ヘキシジオール

AA : アジピン酸

発明の効果

本発明のコポリカーボネート（Z）は、吸水率が低く、耐熱性、低温特性、表面硬度に優れる。

5

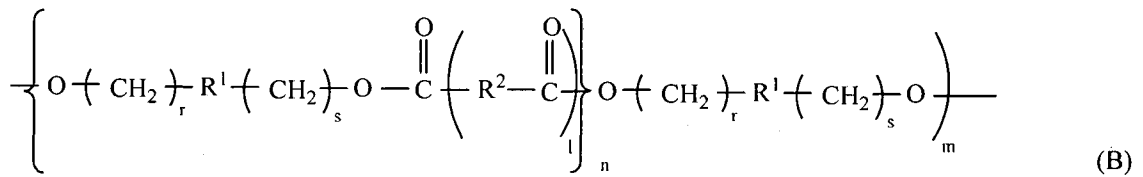
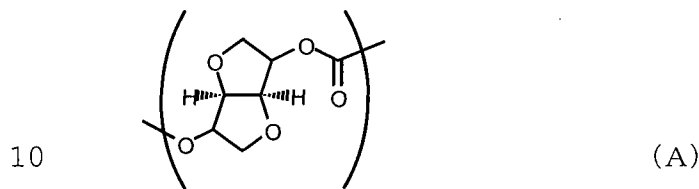
産業上の利用可能性

本発明のコポリカーボネート（Z）は、OA、電気・電子機器、自動車、その他各種分野の部材として有用である。

10

請求の範囲

1. 主たる繰り返し単位が下記式で表される単位 (A) および下記式で表される単位 (B) を含み、単位 (A) と単位 (B_{n=1}) とのモル比 (A/B_{n=1}) が
 5 40/60~99/1であるコポリカーボネート (Z)。但し、単位 (B_{n=1}) はブロックを構成する1つの単位である。

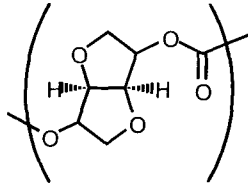


- 15 (R¹は、アルキレン基またはシクロアルキレン基であり、これらは炭素原子数6~12の芳香族基で置換されていても良い。R²は、アルキレン基、シクロアルキレン基またはアリーレン基であり、これらは炭素原子数6~12の芳香族基で置換されていても良い。rおよびsは各々独立に、0~4の整数である。lは0または1である。mは0または1である。nは1~100の整数である。)

20

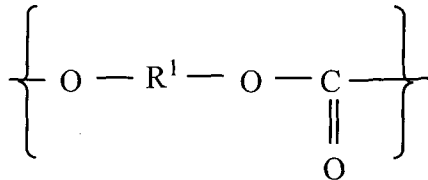
2. 主たる繰り返し単位が下記式で表される単位 (A) および下記式で表される単位 (B1) を含み、単位 (A) と単位 (B1) とのモル比 (A/B1) が80/20~95/5であり、下記 (i) ~ (iv) を満足するコポリカーボネート (1)。

25



(A)

5



(B1)

(R¹は、炭素原子数8～12のアルキレン基であり、これらは炭素原子数6～12の芳香族基で置換されていても良い。)

10 (i) 20℃の塩化メチレン溶液で測定された比粘度が0.23～0.60である。

(i i) ガラス転移温度が70℃～160℃である。

(i i i) 飽和吸水率が2.5%以下である。

(i v) 鉛筆硬度がF以上である。

15

3. ガラス転移温度 (T_g℃) と吸水率 (W_a%) との関係が下記式 (I) を満足する請求項2記載のコポリカーボネート (1)。

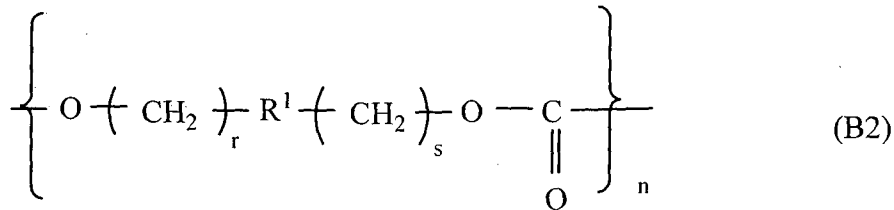
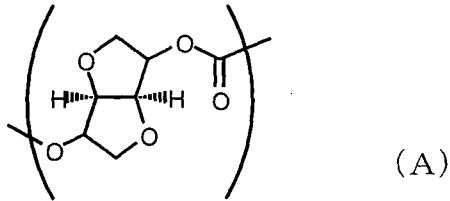
$$2.5 \leq \text{TW値} = T_g \times 0.04 - W_a \quad (\text{I})$$

20 4. -20℃での落錘衝撃試験による50%破壊エネルギーが20J以上であり、脆性破壊率が50%以下であることを特徴とする請求項2記載のコポリカーボネート (1)。

25 5. 動的粘弾性測定の損失正接 (tan δ) が最高値となる温度 (T_{max}) が-73℃以下である請求項2記載のコポリカーボネート (1)。

6. 主たる繰り返し単位が下記式で表される単位 (A) および下記式で表される単位 (B 2) を含み、単位 (A) と単位 (B 2_{n=1}) とのモル比 (A/B 2_{n=1}) が 40/60~95/5 であるコポリカーボネート (2)。但し、単位 (B 2_{n=1}) はブロックを構成する 1 つの単位である。

5



10

(R¹は、アルキレン基またはシクロアルキレン基であり、これらは炭素原子数 6~12 の芳香族基で置換されていても良い。r および s は各々独立に、0~4 の整数である。n は 2~100 の整数である。)

15

7. 単位 (B 2) の数平均分子量が 250~5,000 である請求項 6 記載のコポリカーボネート (2)。

8. ガラス転移温度 (T_g°C) と吸水率 (W_a%) との関係が下記式 (I) を満足する請求項 6 記載のコポリカーボネート (2)。

$$2.55 \leq \text{TW値} = T_g \times 0.04 - W_a \quad (\text{I})$$

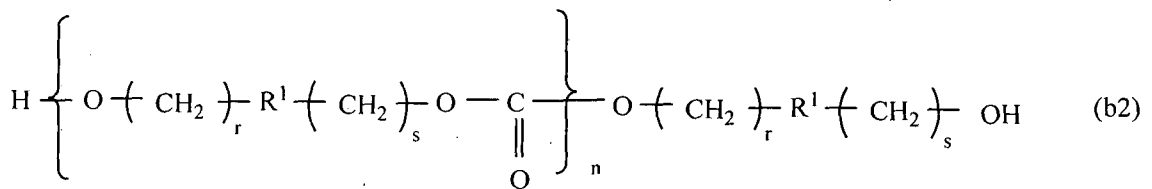
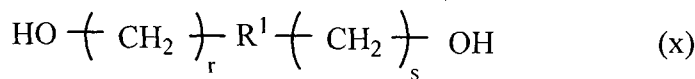
9. -20°C での落錘衝撃試験による 50%破壊エネルギーが 20 J 以上であり、脆性破壊率が 50%以下であることを特徴とする請求項 6 記載のコポリカーボネート (2)。

25

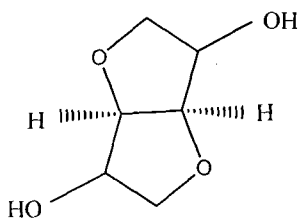
10. (i) 下記式で表されるジオール (x) と、カーボネート前駆物質とを反応させて数平均分子量が250~5000の下記式で表されるカーボネートオリゴマー (b2) を製造し、

5 (ii) 得られたカーボネートオリゴマー (b2)、下記式で表されるジオール (a) およびカーボネート前駆物質を反応させる、

各工程を含む請求項6記載のコポリカーボネート (2) の製造方法。



10



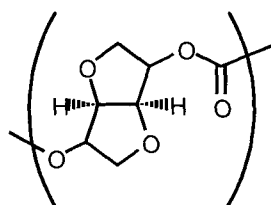
(a)

15

(式 (x) および (b2) 中の、R¹、r、s、nは、式 (B2) と同じである。)

11. 主たる繰り返し単位が下記式で表される単位 (A) およびポリエステルジオールを含むコポリカーボネート (3)。

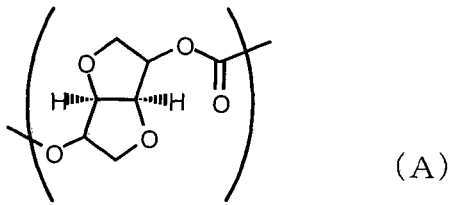
20



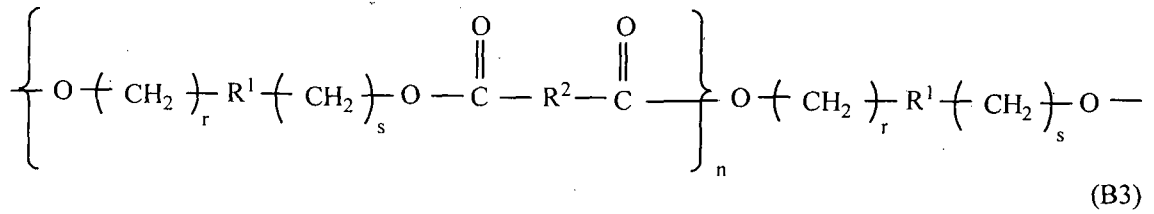
(A)

12. 主たる繰り返し単位が下記式で表される単位 (A) および下記式で表される単位 (B3) を含み、単位 (A) と単位 (B3_{n=1}) とのモル比 (A/B3_{n=1}) が 40/60 ~ 99/1 である請求項 11 記載のコポリカーボネート (3)。但し、単位 (B3_{n=1}) はブロックを構成する 1 つの単位である。

5



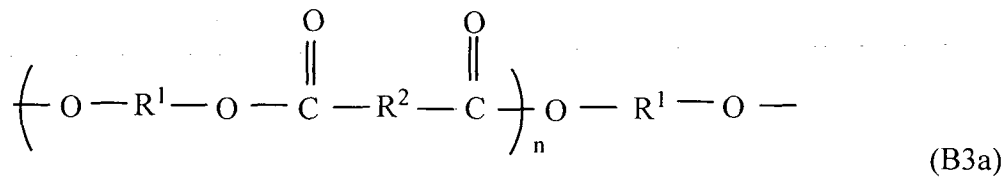
10



(R¹は、アルキレン基またはシクロアルキレン基であり、これらは炭素原子数 6 ~ 12 の芳香族基で置換されていても良い。R²は、アルキレン基、シクロアルキレン基またはアリーレン基であり、これらは炭素原子数 6 ~ 12 の芳香族基で置換されていても良い。r および s は、各々独立に、0 ~ 4 の整数である。n は、1 ~ 100 の整数である。)

13. 単位 (B3) の重量平均分子量が 100 ~ 3,000 である請求項 12 記載のコポリカーボネート (3)。

14. 単位 (B3) が下記式 (B3a) で表される請求項 12 記載のコポリカーボネート (3)。



(式中、 R^1 は、アルキレン基またはシクロアルキレン基であり、これらは炭素原子数6～12の芳香族基で置換されていても良い。 R^2 はアルキレン基またはシクロアルキレン基であり、これらは炭素原子数6～12の芳香族基で置換されていても良い。 n は1～100の整数である。)

15. R^2 は、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸およびイソフタル酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物の残基である請求項12記載のコポリカーボネート(3)。

16. 比粘度が0.23～0.60の範囲である請求項11記載のコポリカーボネート(3)。

15. 17. ガラス転移温度(T_g °C)と吸水率(W_a %)との関係が下記式(I)を満足する請求項11記載のコポリカーボネート(3)。

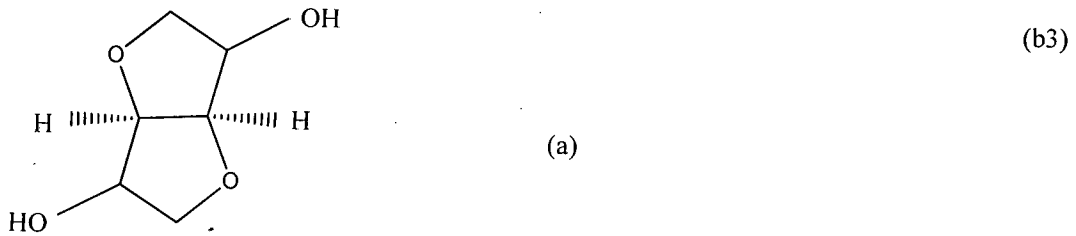
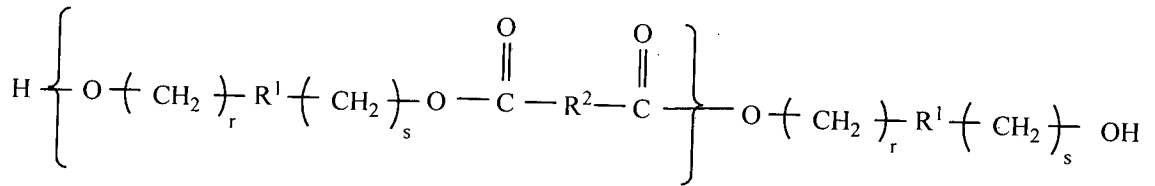
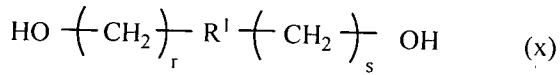
$$2.55 \leq \text{TW値} = T_g \times 0.04 - W_a \quad (\text{I})$$

18. -20°Cでの落錘衝撃試験による50%破壊エネルギーが20J以上であり、脆性破壊率が50%以下であることを特徴とする請求項11記載のコポリカーボネート(3)。

19. (i) 下記式で表されるジカルボン酸(y)と下記式で表されるジオール(x)とを反応させ重量平均分子量が100～3,000の下記式で表されるポリエステルジオール(b3)を製造し、

(ii) 得られたポリエステルジオール(b3)、下記式で表されるジオール

(a) およびカーボネート前駆物質を反応させる、
各工程を含む請求項 1 2 記載のコポリカーボネート (3) の製造方法。



5

(式 (y)、(x) および (b3) 中の、R¹、R²、r、s、nは、式 (B3) と同じである。)

20. 請求項 1 ~ 9、11 ~ 18 の何れか一項に記載のコポリカーボネートを
10 素材とする成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G64/02 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G64/02

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

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X A | JP 2004-247274 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 02 September 2004 (02.09.2004), claims 1 to 4; paragraphs [0072], [0073], [0075], [0076] & US 2004/0241553 A1 & WO 2003/088272 A1 & CN 1592937 A & AU 2003236235 A | 1-5, 20 6-19 |
| X A | JP 2012-072350 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims 1, 4, 6, 8, 12; paragraphs [0097] to [0099], [0346] to [0502] & US 2013/0109804 A & EP 2559718 A1 & WO 2011/129377 A1 & TW 201204763 A & CN 102844353 A | 1, 20 2-19 |

 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
09 August, 2013 (09.08.13)Date of mailing of the international search report
20 August, 2013 (20.08.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062145

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|--------------|---|-----------------------|
| A | JP 2003-113237 A (Kuraray Co., Ltd.), 18 April 2003 (18.04.2003), entire text (Family: none) | 1-20 |
| A | JP 2011-079899 A (Teijin Chemicals Ltd.), 21 April 2011 (21.04.2011), entire text (Family: none) | 1-20 |
| P, X P, A | JP 2012-214728 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 November 2012 (08.11.2012), claims 1, 23; paragraphs [0158] to [0185] & WO 2012/133236 A1 | 1, 20 2-19 |

With respect to PCT Article 6:

(1) With respect to "unit (B_n=1)" according to claim 1 of this application, the beginning one of the parentheses in which "m" is involved is missing, and it is hence unclear as to what structure can be in the parentheses.

(2) With respect to "unit (B_n=1)" according to claim 1 of this application, the unit (B) is unclear as to whether n=1 or n=1-100.

If n=1, the copolymer comprising unit (A) and unit (B) cannot be a block copolymer.

(3) With respect to "unit (B_{2n}=1)" according to claim 6 of this application, if n=1, the copolymer comprising unit (A) and unit (B₂) cannot be a block copolymer and the unit (B₂) cannot be considered to have formed an oligomer.

(4) As in the case (2), with respect to "unit (B_{3n}=1)" according to claim 12 of this application, the unit (B₃) is unclear as to whether n=1 or n=1-100.

If n=1, the copolymer comprising unit (A) and unit (B₃) cannot be a block copolymer.

| | | |
|---|--|-----------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G64/02(2006.01)i | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G64/02 | | |
| 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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) 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 |
| X A | JP 2004-247274 A (日立マクセル株式会社) 2004. 09. 02, 請求項 1-4, 【0072】, 【0073】, 【0075】, 【0076】 & US 2004/0241553 A1 & WO 2003/088272 A1 & CN 1592937 A & AU 2003236235 A | 1-5, 20 6-19 |
| X A | JP 2012-072350 A (三菱化学株式会社) 2012. 04. 12, 請求項 1, 4, 6, 8, 12, 【0097】 - 【0099】, 【0346】 - 【0502】 & US 2013/0109804 A & EP 2559718 A1 & WO 2011/129377 A1 & TW 201204763 A & CN 102844353 A | 1, 20 2-19 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 09. 08. 2013 | 国際調査報告の発送日 20. 08. 2013 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 阪野 誠司 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | 4 J 4771 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 2003-113237 A (株式会社クラレ) 2003.04.18, 全文 (ファミリーなし) | 1-20 |
| A | JP 2011-079899 A (帝人化成株式会社) 2011.04.21, 全文 (ファミリーなし) | 1-20 |
| P, X P, A | JP 2012-214728 A (三菱化学株式会社) 2012.11.08, 請求項 1, 23, 【0158】 - 【0185】 & WO 2012/133236 A1 | 1, 20 2-19 |

PCT第6条について

(1)

本願請求項1に係る「単位 ($B_{n=1}$)」に関し、「m」に関わる丸カッコの始点がなく、どのような構造がカッコ内に入り得るのか不明りょうである。

(2)

本願請求項1に係る「単位 ($B_{n=1}$)」に関し、単位 (B) は、 $n=1$ なのか、あるいは $n=1\sim 100$ なのか、不明りょうである。仮に、 $n=1$ であるならば、単位 (A) 及び単位 (B) からなる共重合体は、ブロック共重合体とはなり得ない。

(3)

本願請求項6に係る「単位 ($B_{2n=1}$)」に関し、 $n=1$ であれば、単位 (A) 及び単位 (B 2) からなる共重合体は、ブロック共重合体とはなり得ず、単位 (B 2) は、オリゴマーを形成しているとはいえない。

(4)

(2)と同様に、本願請求項12に係る「単位 ($B_{3n=1}$)」に関し、単位 (B 3) は、 $n=1$ なのか、あるいは $n=1\sim 100$ なのか、不明りょうである。仮に、 $n=1$ であるならば、単位 (A) 及び単位 (B 3) からなる共重合体は、ブロック共重合体とはなり得ない。