

(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
2023年10月19日(19.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/199734 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 64/06 (2006.01) C07D 493/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/012089

(22) 国際出願日: 2023年3月27日(27.03.2023)

(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 2022-065513 2022年4月12日(12.04.2022) JP
特願 2022-065514 2022年4月12日(12.04.2022) 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).

(72) 発明者: 今里 健太 (IMAZATO Kenta);
〒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). 布
目 和徳(NUNOME Kazunori); 〒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). 武田 強(TAKEDA
Tsuyoshi); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之

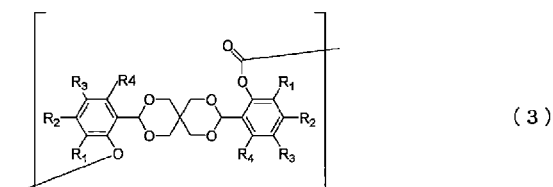
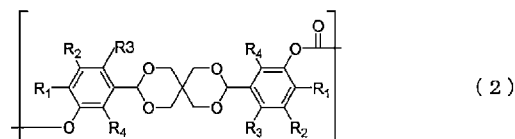
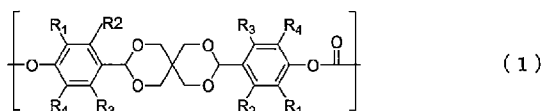
島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka
(JP). 中▲崎▼ 智大(NAKAZAKI Tomohiro);
〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2
番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 為 山 太 郎 (TAMEYAMA Taro);
〒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).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN AND MOLDED ARTICLE THEREOF

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂およびその成形品



(57) Abstract: This thermoplastic resin, which is character-
ized by an excellent heat resistance and an excellent low lin-
ear expansion coefficient, contains 1-100 mol%, in the to-
tal repeat units, of at least one repeat unit selected from the
group consisting of the repeat units given by formula (1),
formula (2), and formula (3). (In the formulas, R₁-R₄ each
independently represent a hydrogen atom, an acyclic hydro-
carbon group having 1-10 carbon atoms, an alicyclic hydro-
carbon group having 3-10 carbon atoms, a methoxy group,
or an ethoxy group.)

(57) 要約: 下記式(1)、下記式(2)および下記
式(3)で表される繰り返し単位からなる群より選
ばれる少なくとも1つの繰り返し単位を全繰り返し
単位中1~100モル%含む熱可塑性樹脂であり、
この熱可塑性樹脂は耐熱性および低線膨張係数に優
れるという特徴がある。(式中、R₁~R₄はそれぞ
れ独立に、水素原子、炭素原子数1~10の非環状
炭化水素基、炭素原子数3~10の脂環式炭化水素
基、メトキシ基またはエトキシ基を表す。)

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂およびその成形品

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性および低線膨張係数に優れる熱可塑性樹脂およびその成形品に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、光学用部品や自動車部品をはじめとする様々な分野において、種々の性能に優れた透明性樹脂が要求されている。従来、透明樹脂としてはポリカーボネート樹脂（以下、PCと称する）、メタクリル樹脂などが知られており、成形品、フィルムなどの形態で電気電子部品、光学部品、自動車部品、機械部品などの広い分野で用いられている。一方で、これらの樹脂は線膨張係数が十分低いとは言えず、精密部品や大型の成形部品などの使用には用途が制限される場合があった。

[0003] また、従来からPCの原料であるビスフェノールAに代わるモノマーとしてスピログリコール（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）やその他スピロ環骨格を有するモノマーが提案されている（特許文献1～4）。しかしながら、本発明者らの検討によれば、スピログリコールなどこれまでに報告されている構造体は耐熱性や線膨張係数が既存のビスフェノールA由来ポリカーボネートに対し、十分優れているとは言えないことが見出された。更に、重合時に副生するフェノールが残存することで臭気の課題や熱加工時の不良原因となりうる。

[0004] したがってこれまでに耐熱性に優れ、十分に低い線膨張率を示す樹脂および成形体は未だ提供されていなかった。

[0005] さらに、PCは高い破断伸度を持ち、耐衝撃性に優れているが、表面が非常にやわらかく（鉛筆硬度4B～2B）、傷つきやすいという問題がある。そのため、ポリカーボネート基板表面にアクリル酸エステルを塗布して紫外

線硬化によって保護膜を形成する方法が提案されている（特許文献５）。しかしながら、硬化時の収縮によるひび割れや工程が煩雑となる問題がある。また、主鎖に芳香環を含むため、耐候性を付与する工程も必要となる。

[0006] 一方、ポリメチルメタクリレートなどのメタクリル酸樹脂は、高い透明性と硬い表面硬度（鉛筆硬度H～3H）を持ち、レンズ・光ファイバーなどの光学材料として多く用いられている。しかしながら、吸水率が高く、さらに耐衝撃性が低いために使用される用途が制限されているという問題がある。

[0007] 最近では、植物由来モノマーであるイソソルビドを使用し、炭酸ジフェニルとのエステル交換により、耐候性、表面硬度に優れたポリカーボネートを得ることが提案されている（特許文献６）。しかしながら、イソソルビド骨格に由来する吸水性の高さから、高温多湿下の環境では寸法変化が大きく、また一般のポリカーボネート樹脂と同様、線膨張係数が十分低く無く、精密部品や大型の成形部品などの使用には用途が制限される場合がある。

[0008] その為、耐熱性、高表面硬度、低線膨張係数、低吸水性の全てをバランスよく満足する熱可塑性樹脂および成形体は未だ提供されていなかった。

[0009] 他方、植物由来のモノマーとしてバニリンから誘導された各種モノマーが報告されている。それらを原料として用いたポリエステル樹脂などの報告例はあるが（特許文献７、８）、ポリカーボネート構造を含む樹脂はこれまでに報告されていない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献１：特公昭６１－２０６５６８号公報

特許文献２：特開２０００－４４５７０号公報

特許文献３：特開２００５－２９５６３号公報

特許文献４：国際公開第２０１８／０７４３０５号公報

特許文献５：特公平４－２６１４号公報

特許文献６：国際公開第２００４／１１１１０６号公報

特許文献７：特開２０１２－１０７０８２号公報

特許文献8：特開2016-79357号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、耐熱性および低線膨張係数に優れる熱可塑性樹脂およびその成形品を提供することである。

[0012] また、本発明の好適な目的は、耐熱性に優れ、表面硬度が高く、低線膨張係数および低吸水性に優れるバイオマス由来の熱可塑性樹脂およびその成形品を提供することである。

課題を解決するための手段

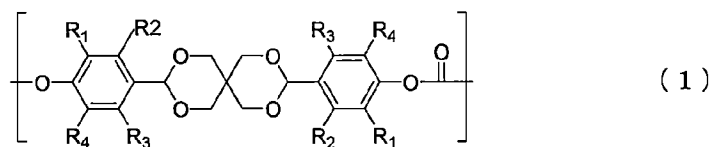
[0013] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、繰返し単位(1)～(3)のいずれかを含むことで、耐熱性および低線膨張係数に優れる熱可塑性樹脂およびその成形品が得られることを究明し、本発明に至った。

[0014] また、本発明者らは、鋭意検討を行った結果、繰返し単位(1-A)を含むことで、耐熱性、表面硬度、低線膨張係数及び低吸水性に優れる熱可塑性樹脂および成形品が得られることを究明し、本発明に至った。

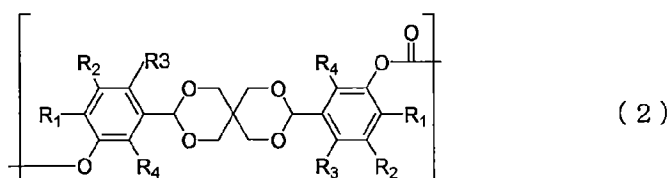
[0015] すなわち、本発明は、以下の通りである。

[0016] 1. 下記式(1)、下記式(2)および下記式(3)で表される繰返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つの繰返し単位を全繰返し単位中1～100モル%含む熱可塑性樹脂。

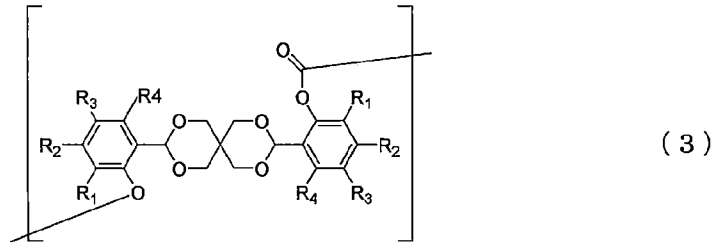
[0017] [化1]



[0018] [化2]



[0019] [化3]



[0020] (式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～10の非環状炭化水素基、炭素原子数3～10の脂環式炭化水素基、メトキシ基またはエトキシ基を表す。)

2. ガラス転移温度が $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ である前項1記載の熱可塑性樹脂

。

[0021] 3. 20°C の塩化メチレン溶液で測定された比粘度が $0.15 \sim 1.5$ である前項1記載の熱可塑性樹脂。

[0022] 4. 線膨張係数が $70 \times 10^{-6} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ 以下である前項1記載の熱可塑性樹脂

。

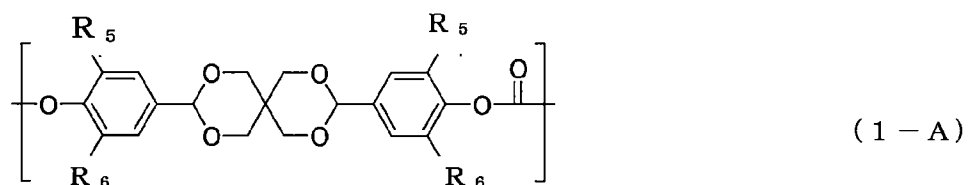
[0023] 5. 飽和吸水率が2.5%以下である前項1記載の熱可塑性樹脂。

[0024] 6. 5%重量減少温度が 340°C 以上である前項1記載の熱可塑性樹脂。

[0025] 7. フェノール含有量が500重量ppm以下である前項1記載の熱可塑性樹脂。

[0026] 8. 下記式(1-A)で表される繰り返し単位を全繰り返し単位中1～100モル%含む熱可塑性樹脂。

[0027] [化4]



[0028] (式中、 R_5 と R_6 はそれぞれ独立に、水素原子もしくはメトキシ基を表す。)

9. ガラス転移温度が80℃～200℃である前項8記載の熱可塑性樹脂。
- [0029] 10. 20℃の塩化メチレン溶液で測定された比粘度が0.15～1.5である前項8記載の熱可塑性樹脂。
- [0030] 11. 前記式(1)におけるR₅がメトキシ基であり、R₆が水素原子である前項8記載の熱可塑性樹脂。
- [0031] 12. 鉛筆硬度がHB以上である前項8記載の熱可塑性樹脂。
- [0032] 13. 線膨張係数が $70 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下である前項8記載の熱可塑性樹脂。
- [0033] 14. 飽和吸水率が2.5%以下である前項8記載の熱可塑性樹脂。
- [0034] 15. バイオマス度が5%以上である前項8記載の熱可塑性樹脂。
- [0035] 16. フェノール含有量が2,000重量ppm以下である前項8記載の熱可塑性樹脂。
- [0036] 17. 前項1または8に記載の熱可塑性樹脂を素材とする成形品。
- [0037] 18. 前項1または8に記載の熱可塑性樹脂を素材とするフィルム。

発明の効果

- [0038] 本発明の熱可塑性樹脂は、特定の構造を有する前駆物質を基本単位として用いることで、耐熱性および低線膨張係数に優れる特性を有すること、さらに好適には高表面硬度、低吸水性に優れる特性を有し、バイオマス由来であることが可能となった。そのため、その奏する工業的效果は格別である。

発明を実施するための最良の形態

- [0039] 以下、本発明を詳細に説明する。

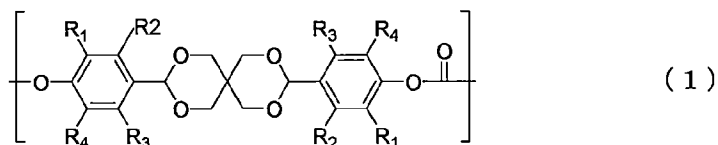
(態様1)

<熱可塑性樹脂>

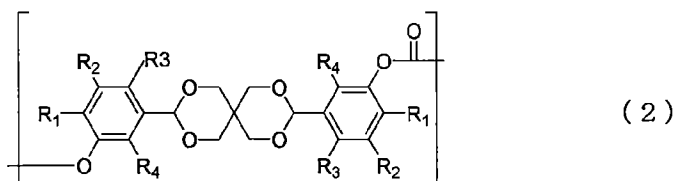
本発明の熱可塑性樹脂は、下記式(1)、下記式(2)および下記式(3)で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位を全繰り返し単位中1～100モル%含む熱可塑性樹脂である。下記式(1)、下記式(2)および下記式(3)で表される繰り返し単位からな

る群より選ばれる少なくとも１つの繰り返し単位を全繰り返し単位中好ましくは５～１００モル％含み、より好ましくは１０～１００モル％含み、さらに好ましくは１５～１００モル％含み、特に好ましくは２０～１００モル％含み、もっとも好ましくは２５～１００モル％含む。

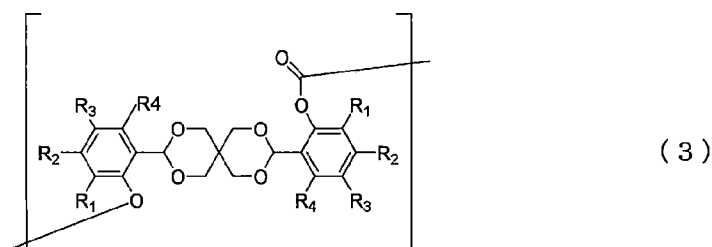
[0040] [化5]



[0041] [化6]



[0042] [化7]



[0043] (式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～１０の非環状炭化水素基、炭素原子数３～１０の脂環式炭化水素基、メトキシ基またはエトキシ基を表す。)

ここで、炭素原子数１～１０の非環状炭化水素基としては、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましい。

[0044] アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。炭素原子数１～１０のアルキル基が好ましく、炭素原子数１～８のアルキル基がより好ましく、炭素原子数１～６のアルキル基がさらに好ま

しく、炭素原子数 1～4 のアルキル基が特に好ましい。

[0045] アラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基等が挙げられる。

炭素原子数 7～10 のアラルキル基が好ましい。

[0046] アルケニル基としては、メテニル基、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられる。炭素原子数 2～10 のアルケニル基が好ましく、炭素原子数 2～6 のアルケニル基がより好ましい。

[0047] アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素原子数 6～10 のアリール基が好ましい。

[0048] 炭素原子数 3～10 の脂環式炭化水素基としては、シクロプロパン基、シクロブタン基、シクロペンタン基、シクロヘキサン基、シクロヘプタン基等が挙げられる。炭素原子数 3～7 の脂環式炭化水素基が好ましい。

[0049] 式 (1)～式 (3) 中、 R_1 および R_4 は水素原子、メトキシ基またはエトキシ基が好ましく、 R_2 および R_3 は水素原子が好ましい。

(他の繰り返し単位)

本発明において、上記式 (1)～(3) で表される繰り返し単位以外の共重合構成単位を構成する繰り返し単位として、各種ジオール化合物から誘導される繰り返し単位が挙げられる。

[0050] かかるジオール化合物としては、脂肪族ジオール化合物、脂環式ジオール化合物、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類が挙げられる。

[0051] 前記脂肪族ジオール化合物としては、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-オクチルグリコール、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。

[0052] 前記脂環式ジオール化合物としては、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、イソソルビドなどが挙げられる。

[0053] 前記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。

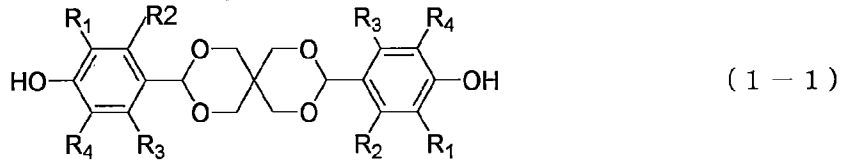
[0054] 上記式(1)~(3)で表される繰り返し単位以外の共重合単位を構成する繰り返し単位は、0~99モル%含み、好ましくは0~95モル%含み、より好ましくは0~90モル%含み、さらに好ましくは0~85モル%含み、特に好ましくは0~80モル%含み、もっとも好ましくは0~75モル%含む。

(原料)

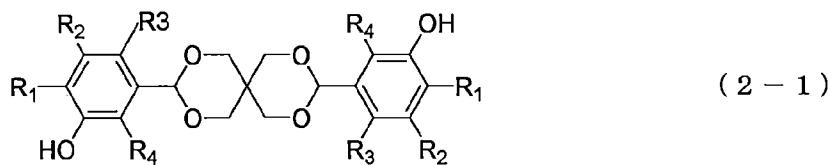
上記式(1)~(3)で表される繰り返し単位を誘導する原料となるジ

オール成分は、主として下記式（１－１）、（２－１）、（３－１）で表されるジオール成分である。

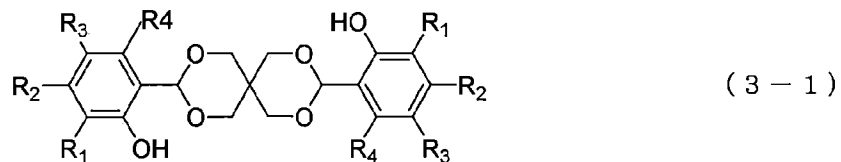
[0055] [化8]



[0056] [化9]



[0057] [化10]



[0058] （式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～１０の非環状炭化水素基、炭素原子数３～１０の脂環式炭化水素基、メトキシ基またはエトキシ基を表す。）

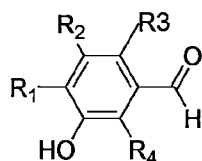
前記式（１－１）、（２－１）、（３－１）で表されるジオールは、下記式（１－１－１）、（２－１－１）、（３－１－１）で表される構造物と、下記式（４）で表されるペンタエリスリトールを脱水環化反応させることによって得られる。

[0059] [化11]



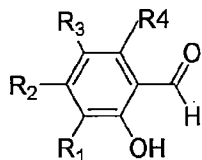
[0060]

[化12]



(2-1-1)

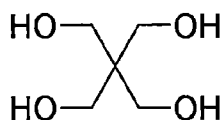
[0061] [化13]



(3-1-1)

[0062] (式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～10の非環状炭化水素基、炭素原子数3～10の脂環式炭化水素基、メトキシ基またはエトキシ基を表す。)

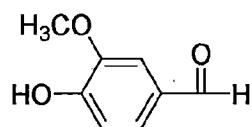
[0063] [化14]



(4)

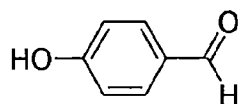
[0064] 前記式(1-1-1)、(2-1-1)、(3-1-1)で表される構造物のうち、具体例としては下記式(1-1-a)、(1-1-b)、(2-1-a)、(3-1-a)が挙げられる。特に入手性の観点から(1-1-a)または(2-1-a)を用いることが好ましい。

[0065] [化15]



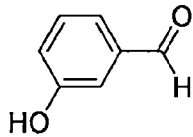
(1-1-a)

[0066] [化16]



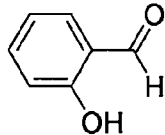
(1-1-b)

[0067] [化17]



(2-1-a)

[0068] [化18]



(3-1-a)

[0069] 本発明の前記式(1-1)、(2-1)、(3-1)で表されるジオール化合物の純度は95%以上であると好ましく、97%以上であるとより好ましく、98%以上であるとさらに好ましい。純度はガスクロマトグラフで測定される。

(ジオール化合物の製造方法)

本発明の前記式(1-1)、(2-1)、(3-1)で表されるジオール化合物は、前記式(1-1-1)、(2-1-1)、(3-1-1)で表される構造物と上記式(4)で表されるペンタエリスリトールとを酸触媒および溶媒の存在下、脱水環化反応させることで得られる。

[0070] 前記式(1-1)、(2-1)、(3-1)で表されるジオール化合物の製造方法において、前記式(1-1-1)、(2-1-1)、(3-1-1)で表される構造物の使用比率は、上記式(4)で表されるペンタエリスリトール1モルに対して1.8~2.4モルが好ましく、1.9~2.1モルがより好ましい。

[0071] 酸触媒として、シュウ酸、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ヘテロポリ酸が挙げられ、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸が好ましく、p-トルエンスルホン酸がより好ましい。

[0072] 本発明で使用する酸触媒の使用量は、ペンタエリスリトール1モルに対して、0.001~1モルが好ましく、0.005~0.1モルがより好まし

く、0.01～0.05モルがさらに好ましい。

[0073] 溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシドが挙げられ、トルエン、ジメチルホルムアミドが好ましい。これら溶媒は単独で使用しても良く、2種類以上を併用しても良い。

[0074] 溶媒の量は、ペンタエリスリトールに対して、1～100重量倍であると好ましく、3～50重量倍であるとより好ましく、5～20重量倍であるとさらに好ましい。

[0075] ジオール化合物の製造方法において、反応器の上にディーンスターク装置を付け、副生する水を系外に除去することが好ましい。

[0076] ジオール化合物の製造方法において、脱水縮合反応の反応温度は60～150℃が好ましく、80～130℃がより好ましく、100～120℃がさらに好ましい。

[0077] 反応は大気下でも実施することができるが、安全性や色相の観点から、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。反応はガスクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィーなどの分析手段で追跡することができる。

(共重合組成)

本発明の熱可塑性樹脂は、前記式(1)～(3)で表される繰り返し単位のいずれかを含み、熱可塑性樹脂全体の繰り返し単位に占めるモル比は1～100モル%であり、5～100モル%がより好ましく、15～100モル%がさらに好ましく、20～100モル%が特に好ましく、25～100モル%がもっとも好ましい。上記範囲内では、耐熱性、および低線膨張係数に優れ好ましい。

[0078] なお、熱可塑性樹脂全体の繰り返し単位に占める前記式(1)～(3)で表される繰り返し単位のモル%は、日本電子社製JNM-AL400のプロトンNMRにて測定し算出する。

(ガラス転移温度： T_g)

本発明の熱可塑性樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、好ましくは 80°C 以上 200°C 以下であり、より好ましくは 100°C 以上 195°C 以下であり、さらに好ましくは 120°C 以上 190°C 以下であり、特に好ましくは 130°C 以上 190°C 以下であり、もっとも好ましくは 140°C 以上 190°C 以下である。 T_g が下限以上であると、成形品として使用した際に、耐熱性（耐熱安定性）が良好とであり好ましい。また T_g が上限以下では、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 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて測定する。

(5%重量減少温度)

本発明の熱可塑性樹脂の 5%重量減少温度は、窒素雰囲気下で昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ での 5%重量減少温度であり、 340°C 以上であることが好ましく、 345°C 以上であるとより好ましく、 350°C 以上であるとさらに好ましく、 370°C 以上であると特に好ましく、 380°C 以上であるともっとも好ましい。5%重量減少温度が上記下限以上であると耐熱性（耐熱安定性）が高くなる。

(飽和吸水率)

本発明の熱可塑性樹脂の飽和吸水率は、好ましくは 2.5% 以下であり、より好ましくは 2.0% 以下である。吸水率が上記上限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が低減でき好ましい

(比粘度： η_{sp})

本発明の熱可塑性樹脂の比粘度 (η_{sp}) としては、0.15 以上 1.50 以下であることが好ましい。より好ましくは 0.2 以上 1.0 以下であり、さらに好ましくは 0.25 以上 0.8 以下であり、特に好ましくは 0.3 以上 0.7 以下である。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。

[0079] 本発明でいう比粘度は、 20°C で塩化メチレン 100 ml に熱可塑性樹脂

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。

[0080] 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]

なお、本発明の熱可塑性樹脂の比粘度を測定する場合は、次の要領で行うことができる。すなわち、熱可塑性樹脂をその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0.7 g を塩化メチレン100 ml 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。

(線膨張係数)

本発明で使用される熱可塑性樹脂は、30℃～70℃における線膨張係数の平均値が好ましくは $70 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下であり、より好ましくは $65 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下、さらに好ましくは $60 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下である。上記上限を超えるものはビスフェノールAから誘導される通常のポリカーボネート樹脂の線膨張係数に対する優位性を有さなくなる場合がある。

[0081] 線膨張係数を低下させるメカニズムは詳細には解明されていないが、本発明の熱可塑性樹脂を構成する前記式(1)～(3)で表される繰り返し単位の特異な構造に起因するものと考えられ、その比率が多くなるほど線膨張係数は低くなる。

(フェノール含有量)

本発明の熱可塑性樹脂中のフェノールの含有量は、500重量ppm以下であることが好ましく、400重量ppm以下であることがより好ましく、300重量ppm以下であることがさらに好ましい。フェノールの含有量を低減することにより、後の工程において臭気を抑制でき、また成形時の不良発生率を抑制できる。

(熱可塑性樹脂の製造方法)

本発明における熱可塑性樹脂は、前記ジオール化合物とカーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。反応の方法としては界面重縮合法、

溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法などを挙げることができる。界面重縮合の場合は通常一価フェノール類の末端停止剤が使用される。

[0082] 本発明における熱可塑性樹脂はカーボネート構造を有する。カーボネート構造を有するポリカーボネート樹脂は、芳香族または脂肪族（脂環式を含む）の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネートを含む。脂肪族の二官能性のカルボン酸は、 α ， ω −ジカルボン酸が好ましい。脂肪族の二官能性のカルボン酸としては例えば、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、およ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。これらのカルボン酸は、目的を阻害しない範囲で共重合してもよい。また、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することもできる。

[0083] 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、共重合し、分岐ポリカーボネート樹脂とすることもできる。

[0084] 分岐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、4，6−ジメチル−2，4，6−トリス（4−ヒドロキシフェニル）ヘプテン−2，2，4，6−トリメチル−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−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、および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。かかる多官能性芳香族化合物から誘導される構成単

位は、他の二価フェノール成分からの構成単位との合計 100 モル%中、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。

[0085] また分岐構造単位は、多官能性芳香族化合物から誘導されるだけでなく、溶融エステル交換法による重合反応時に生じる副反応の如き、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であってもよい。尚、かかる分岐構造の割合については $^1\text{H-NMR}$ 測定により算出することが可能である。

[0086] カーボネート前駆物質として例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。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また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。また反応促進のために例えば第三級アミンまた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。その際、反応温度は通常 0 ~ 40 °C であり、反応時間は数分 ~ 5 時間である。

[0087] カーボネート前駆物質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等により異なるが、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を完結させる。また反応を促進するために通常エステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。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、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。

[0088] 末端停止剤として通常使用される単官能フェノール類を使用することができる。殊にカーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合、単

官能フェノール類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、また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類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。前記単官能フェノール類の具体例としては、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。

(添加剤、他の樹脂)

本発明の熱可塑性樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で通常使用される添加剤を配合することができる。また、他の樹脂と併用して使用することもできる。

<成形品>

本発明の熱可塑性樹脂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。本発明のポリカーボネート樹脂は、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、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>

本発明の熱可塑性樹脂を用いてなるフィルムは、具体的には、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、拡散フィルム等の用途が挙げられる。

[0089] フィルムの製造方法としては、例えば、溶液キャスト法、溶融押出法、熱

プレス法、カレンダー法等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。

[0090] 溶融押出法においては、Ｔダイを用いて樹脂を押出し、冷却ロールに送る方法が好ましく用いられる。このときの温度は熱可塑性樹脂の分子量、 T_g 、溶融流動特性等から決められるが、 $180\sim 350^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、 $200^{\circ}\text{C}\sim 320^{\circ}\text{C}$ 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、応力歪みが残りが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）等の問題が起きやすい。

[0091] また、本発明の熱可塑性樹脂は、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、ジオキサン等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。

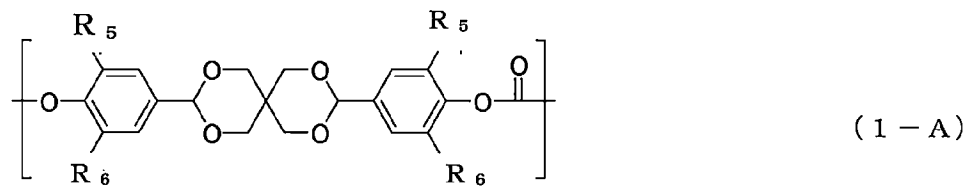
[0092] 本発明の熱可塑性樹脂を用いてなる未延伸フィルムの厚みとしては、 $30\sim 400\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $40\sim 300\mu\text{m}$ の範囲である。

（態様２）

<熱可塑性樹脂>

本発明の熱可塑性樹脂は、下記式（１－Ａ）で表される繰返し単位を全繰返し単位中１～１００モル％含む熱可塑性樹脂である。下記式（１－Ａ）で表される繰返し単位を全繰返し単位中好ましくは５～１００モル％含む、より好ましくは１０～１００モル％含む、さらに好ましくは１５～１００モル％含む、特に好ましくは２０～１００モル％含む、もっとも好ましくは２５～１００モル％含む。

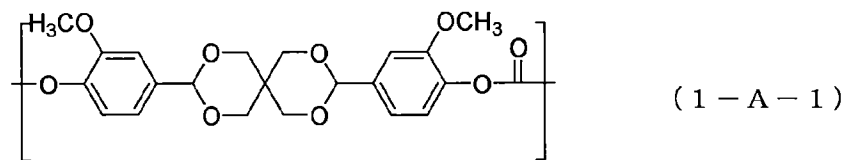
[0093] [化19]



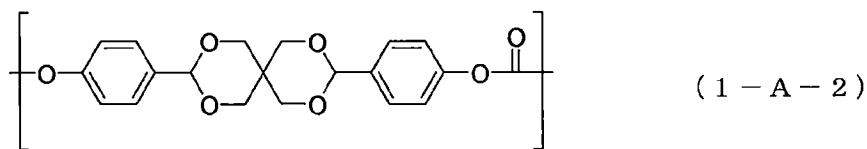
[0094] (式中、 R_5 と R_6 はそれぞれ独立に、水素原子もしくはメトキシ基を表す。)

前記式(1)の構造の具体例としては、下記構造式(1-A-1)、(1-A-2)、(1-A-3)で表されるものが挙げられ、これらのうち、 R_5 がメトキシ基であり、 R_6 が水素原子である3,9-ビス(4-オキシ-3-メトキシフェニル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンから誘導される下記構造式(1-A-1)構造が特に好ましい。

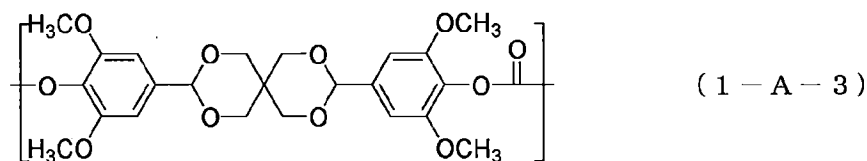
[0095] [化20]



[0096] [化21]



[0097] [化22]



[0098] (他の繰り返し単位)

本発明において、上記式(1-A)で表される繰り返し単位以外の共重合

単位を構成する繰り返し単位として、各種ジオール化合物から誘導される繰り返し単位が挙げられる。

- [0099] かかるジオール化合物としては、脂肪族ジオール化合物、脂環式ジオール化合物、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類が挙げられる。
- [0100] 前記脂肪族ジオール化合物としては、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-オクチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、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。
- [0101] 前記脂環式ジオール化合物としては、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、イソソルビドなどが挙げられる。
- [0102] 前記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

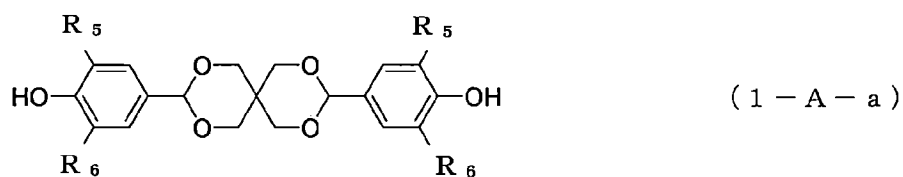
シフェニル) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド、ビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールAF)、および1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカンなどが挙げられる。

[0103] 上記式(1-A)で表される繰り返し単位以外の共重合単位を構成する繰り返し単位は、0~99モル%含み、好ましくは0~95モル%含み、より好ましくは0~90モル%含み、さらに好ましくは0~85モル%含み、特に好ましくは0~80モル%含み、もっとも好ましくは0~75モル%含む。

(原料)

上記式(1-A)で表される繰り返し単位を誘導する原料となるジオール成分は、主として下記式(1-A-a)で表されるジオール成分である。

[0104] [化23]

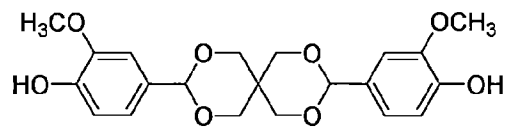


[0105] (式中、 R_5 と R_6 はそれぞれ独立に、水素原子もしくはメトキシ基を表す。)

前記式(1-A-a)のジオール構造の具体例としては、下記構造式(1-A-a-1)、(1-A-a-2)、(1-A-a-3)で表されるものが挙げられ、これらのうち、 R_5 がメトキシ基であり、 R_6 が水素原子である下記構造式(1-a-1)の3, 9-ビス(4-オキシ-3-メトキシフェニル)-2, 4, 8, 10, -テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、が特に好ましい。

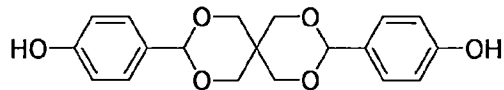
[0106]

[化24]



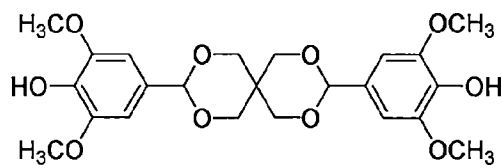
(1-A-a-1)

[0107] [化25]



(1-A-a-2)

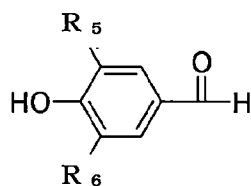
[0108] [化26]



(1-A-a-3)

[0109] 上記式(1-A-a)で表されるジオールは、下記式(2-a)で表される構造物と、下記式(3-a)で表されるペンタエリスリトールを脱水環化反応させることによって得られる。

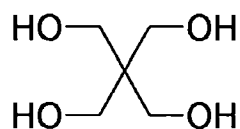
[0110] [化27]



(2-a)

[0111] (式中、 R_1 と R_2 はそれぞれ独立に、水素原子もしくはメトキシ基を表す。
)

[0112] [化28]



(3-a)

[0113] 上記式(2-a)で表される構造物は植物を構成するリグニンから誘導される成分として知られる。リグニンから誘導される構造物の具体例としては

、バニリン〔下記式（２－ａ－１）〕、４－ヒドロキシベンズアルデヒド〔下記式（２－ａ－２）〕、シリングアルデヒド〔下記式（２－ａ－３）〕が挙げられる。特に入手性の観点からバニリンを用いることが好ましい。

[0114] [化29]



[0115] [化30]



[0116] [化31]



[0117] 本発明においては、石油由来ではない原料を用いることが好ましい。本発明の前記式（１－Ａ－ａ）で表されるジオール化合物の純度は９５％以上であると好ましく、９７％以上であるとより好ましく、９８％以上であるとさらに好ましい。純度はガスクロマトグラフで測定される。

（ジオール化合物の製造方法）

本発明の前記式（１－Ａ－ａ）で表されるジオール化合物は、上記式（２－ａ）で表される構造物と上記式（３－ａ）で表されるペンタエリスリトールとを酸触媒および溶媒の存在下、脱水環化反応させることで得られる。

[0118] 前記式（１－Ａ－ａ）で表されるジオール化合物の製造方法において、上記式（２－ａ）で表される構造物の使用比率は、上記式（３－ａ）で表されるペンタエリスリトール１モルに対して１．８～２．４モルが好ましく、１

、 9 ～ 2. 1 モルがより好ましい。

[0119] 酸触媒として、シュウ酸、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ヘテロポリ酸が挙げられ、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸が好ましく、p-トルエンスルホン酸がより好ましい。

[0120] 本発明で使用する酸触媒の使用量は、ペンタエリスリトール 1 モルに対して、0.001 ～ 1 モルが好ましく、0.005 ～ 0.1 モルがより好ましく、0.01 ～ 0.05 モルがさらに好ましい。

[0121] 溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシドが挙げられ、トルエン、ジメチルホルムアミドが好ましい。これら溶媒は単独で使用しても良く、2 種類以上を併用しても良い。

[0122] 溶媒の量は、ペンタエリスリトールに対して、1 ～ 100 重量倍であると好ましく、3 ～ 50 重量倍であるとより好ましく、5 ～ 20 重量倍であるとさらに好ましい。

[0123] ジオール化合物の製造方法において、反応器の上にディーンスターク装置を付け、副生する水を系外に除去することが好ましい。

[0124] ジオール化合物の製造方法において、脱水縮合反応の反応温度は 60 ～ 150℃が好ましく、80 ～ 130℃がより好ましく、100 ～ 120℃がさらに好ましい。

[0125] 反応は大気下でも実施することができるが、安全性や色相の観点から、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。反応はガスクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィーなどの分析手段で追跡することができる。

(共重合組成)

本発明の熱可塑性樹脂は、前記式 (1-A) で表される繰り返し単位を含み、熱可塑性樹脂全体の繰り返し単位に占めるモル比は 1 ～ 100 モル%で

あり、5～100モル%がより好ましく、15～100モル%がさらに好ましく、20～100モル%が特に好ましく、25～100モル%がもっとも好ましい。上記範囲内では、耐熱性、表面硬度に優れ、低線膨張係数であり、低吸水性にも優れるため好ましい。

[0126] なお、熱可塑性樹脂全体の繰返し単位に占める前記式(1-A)で表される繰返し単位の高ル%は、日本電子社製JNM-AL400のプロトンNMRにて測定し算出する。

(ガラス転移温度：T_g)

本発明の熱可塑性樹脂のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは80℃以上200℃以下であり、より好ましくは100℃以上195℃以下であり、さらに好ましくは120℃以上190℃以下である。T_gが下限以上であると、成形品として使用した際に、耐熱性(耐熱安定性)が良好であり好ましい。またT_gが上限以下では、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。

(飽和吸水率)

本発明の熱可塑性樹脂の飽和吸水率は、好ましくは2.5%以下、より好ましくは2.0%以下である。吸水率が上記上限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が低減でき好ましい。

(比粘度：η_{sp})

本発明の熱可塑性樹脂の比粘度(η_{sp})としては、0.15以上1.5以下であることが好ましい。より好ましくは0.2以上1.0以下であり、さらに好ましくは0.25以上0.8以下であり、特に好ましくは0.3以上0.7以下である。比粘度が上記下限以上では強度等が向上し、上記上限以下では成形加工特性が優れる。

[0127] 本発明でいう比粘度は、20℃で塩化メチレン100mlに熱可塑性樹脂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。

[0128] 比粘度(η_{sp}) = (t - t₀) / t₀

[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、本発明の熱可塑性樹脂の比粘度を測定する場合は、次の要領で行うことができる。すなわち、熱可塑性樹脂をその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。

(鉛筆硬度)

本発明の熱可塑性樹脂は、鉛筆硬度が好ましくはHB以上である。耐傷性に優れるという点で、F以上がより好ましく、H以上がさらに好ましい。鉛筆硬度は全繰返し単位を基準として前記式(1-A)で表される繰返し単位のモル%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、本発明の樹脂を特定の鉛筆硬度を有する鉛筆で樹脂を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。

(線膨張係数)

本発明の熱可塑性樹脂は、30℃～70℃における線膨張係数の平均値が好ましくは $70 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下であり、より好ましくは $65 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下、さらに好ましくは $60 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下であり、特に好ましくは $55 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下である。上記上限を超えるものはビスフェノールAから誘導される通常のポリカーボネート樹脂の線膨張係数に対する優位性を有さなくなる場合がある。

[0129] 線膨張係数を低下させるメカニズムは詳細には解明されていないが、本発明の熱可塑性樹脂を構成する前記式(1-A)で表される繰返し単位の特異な構造に起因するものと考えられ、その比率が多くなるほど線膨張係数は

低くなる。

(バイオマス度)

本発明の熱可塑性樹脂のバイオマス度は5%以上であると好ましく、10%以上であるとより好ましく、15%以上であるとさらに好ましく、20%以上であると特に好ましい。

[0130] 本発明において、熱可塑性樹脂におけるバイオマス度は、熱可塑性樹脂を構成する全構造単位のうち、植物由来資源から合成された構造単位の炭素の重量比率と定義する。なお、熱可塑性樹脂中のバイオマス度は100%である必要はない。一部にでもバイオマス由来の原料が用いられていれば、化石燃料の使用量を削減し環境負荷を低減するという本発明の趣旨に沿うためである。また、植物由来の資源から製造されたものであるかどうかは、例えば、放射性炭素(^{14}C)の濃度測定により確認することが可能である。大気中の二酸化炭素には、 ^{14}C が一定割合(105.5 pMC)で含まれているため、大気中の二酸化炭素を取り入れて成長する植物、例えばトウモロコシ中の ^{14}C 含有量も105.5 pMC程度であることが知られている。また、化石燃料中には ^{14}C が殆ど含まれていないことも知られている。したがって、熱可塑性樹脂中の全炭素原子中に含まれる ^{14}C の割合を測定することにより、バイオマス由来の炭素の割合を算出することができる。

(フェノール含有量)

本発明の熱可塑性樹脂中のフェノールの含有量は、2,000重量ppm以下であることが好ましく、1,500重量ppm以下であることがより好ましく、1,000重量ppm以下であることが更に好ましい。フェノールの含有量を低減することにより、後の工程において臭気を抑制でき、また成形時の不良発生率を抑制できる。

(熱可塑性樹脂の製造方法)

本発明における熱可塑性樹脂は、前記ジオール化合物とカーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。反応の方法としては界面重縮合法、溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、お

よび環状カーボネート化合物の開環重合法などを挙げることができる。界面重縮合の場合は通常一価フェノール類の末端停止剤が使用される。

[0131] 詳細な方法については、上述した（態様１）の説明と同様である。

（添加剤、他の樹脂）

本発明の熱可塑性樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で通常使用される添加剤を配合することができる。また、他の樹脂と併用して使用することもできる。

<成形品>

本発明の熱可塑性樹脂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。本発明のポリカーボネート樹脂は、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、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>

本発明の熱可塑性樹脂を用いてなるフィルムは、具体的には、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、拡散フィルム等の用途が挙げられる。

[0132] フィルムの製造方法としては、例えば、溶液キャスト法、溶融押出法、熱プレス法、カレンダー法等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。

[0133] 溶融押出法においては、Ｔダイを用いて樹脂を押出し、冷却ロールに送る方法が好ましく用いられる。このときの温度は熱可塑性樹脂の分子量、Ｔ_g

、溶融流動特性等から決められるが、180～350℃の範囲であり、200℃～320℃の範囲がより好ましい。180℃より低いと粘度が高くなりポリマーの配向、応力歪みが残りがやすく好ましくない。また、350℃より高いと熱劣化、着色、Tダイからのダイライン（筋）等の問題が起きやすい。

[0134] また、本発明の熱可塑性樹脂は、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、ジオキサン等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。

[0135] 本発明の熱可塑性樹脂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。

実施例

[0136] 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樹脂および評価方法は以下のとおりである。

（態様1）

（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にて測定し、ポリマー組成比（モル比）を算出した。

[0137] 2. 比粘度測定

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。

[0138] 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]

3. ガラス転移温度測定

ポリカーボネート樹脂8mgを用いてティー・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：40ml/min）、昇温速度：20℃/minの条件下で測定した。

[0139] 4. 5%重量減少温度

得られたポリカーボネート樹脂をTAインスツルメント製の示差熱・熱重量同時測定装置Discovery SDT650により、窒素雰囲気下で、昇温速度20℃/minで測定し、5%重量減少温度を測定した。試料は5mg程度で測定した。

5. 飽和吸水率

吸水率は、ポリカーボネート樹脂パウダーまたは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200μmのキャストフィルムを用い、23℃水中に浸漬させ重量変化が飽和した後の重量増加分を測定し、次式によって吸水率を求めた。

[0140] 飽和吸水率(%) = { (吸水後の樹脂重量 - 吸水前の樹脂重量) / 吸水後の樹脂重量 } × 100

6. 線膨張係数

ポリカーボネート樹脂パウダーまたは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200μmのキャストフィルムを用い、TAインスツルメント社製 TMA Q400にて、30から70℃の線膨張係数を測定し、その平均値を算出した。

[0141] 7. フェノール含有量

ポリカーボネート樹脂パウダーまたはペレット1.5gを塩化メチレン15mlに溶解させた後、アセトニトリル135mlを加え攪拌し、エバポレーターで濃縮した後、0.2μmフィルターでろ過し、この測定溶液10μlを野村化学製Develosil ODS-7のカラムにて溶離液アセト

ニトリル／0. 2%酢酸水とアセトニトリルとの混合液を用いて、カラム温度30℃、検出器277nmでグラジエントプログラムにてHPLC分析した。

[合成例A-1]

<3, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-2, 4, 8, 10, -テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンの合成>

窒素雰囲気下、攪拌機、冷却器、ディーンスターク管、温度計を備え付けたフラスコにペンタエリスリトール、12. 50g、バニリン27. 94g、p-トルエンスルホン酸1水和物0. 70g、トルエン146g、ジメチルホルムアミド14. 6gを仕込み、110℃で6時間反応した。反応終了後、反応液に酢酸エチル500mlを加え希釈した後、分液ロートへ移し、蒸留水で5回分液水洗した。分液水洗後の有機層を濃縮した後、トルエン400mlを加え95℃で加熱溶解後、冷却すると結晶が析出し始めた。そのまま室温まで冷却後、析出した結晶を回収し、90℃で2時間真空乾燥し、3, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-2, 4, 8, 10, -テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン(以下、SSP1と略す)の結晶を29g得た(収率: 79%)。この結晶の純度は99. 52%であった。

[合成例A-2]

<3, 9-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-2, 4, 8, 10, -テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンの合成>

窒素雰囲気下、攪拌機、冷却器、ディーンスターク管、温度計を備え付けたフラスコにペンタエリスリトール、12. 50g、3-ヒドロキシベンズアルデヒド23. 52g、p-トルエンスルホン酸1水和物0. 70g、トルエン146g、ジメチルホルムアミド14. 6gを仕込み、110℃で6時間反応した。反応終了後、反応液に酢酸エチル500mlを加え希釈した後、分液ロートへ移し、蒸留水で5回分液水洗した。分液水洗後の有機層を濃縮した後、トルエン400mlを加え95℃で加熱溶解後、冷却すると結

晶が析出し始めた。そのまま室温まで冷却後、析出した結晶を回収し、90℃で2時間真空乾燥し、3,9-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(以下、SSP2と略す)の結晶を30g得た(収率:75%)。この結晶の純度は99.11%であった。

[純度測定:ガスクロマトグラフ測定(GC/MS)]

アジレント・テクノロジー製シングル四重極GC/MS 5977Bを用い、下記測定条件で測定した。実施例中、特に断らない限り純度(%)はGC/MSにおける溶媒を除いて補正した面積百分率値である。

(GC)

カラム:DB-1(内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25μm)

注入量:1μl

注入法:スプリット比40:1

注入口温度:280℃

オーブン:60℃-10℃/分-280℃(28分)

キャリアガス:He、線速度 36.6cm/s

(MS)

イオン源温度:230℃

イオン化モード:EI 70eV

測定範囲:m/z 33-700

[実施例A-1]

<熱可塑性樹脂の製造>

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水152部、25%水酸化ナトリウム水溶液47部を入れ、二価フェノールとして合成例1で合成したSSP1 34部、およびハイドロサルファイト0.07部を溶解した後、塩化メチレン86部を加え、攪拌下16~24℃でホスゲン11部を70分要して吹き込んだ。その後、25%水酸化ナトリウム水溶液7部を加え、さらにp-tert-ブチルフェノール0.4部を塩化メチレンに溶解

した溶液を加え、攪拌させて乳化状態とした。かかる攪拌下、反応液が28℃の状態にてトリエチルアミン0.02部を加えた後、温度26～31℃において1時間攪拌を続けたところで反応を終了した。反応終了後有機相を分離し、塩化メチレンで希釈してイオン交換水で水洗を繰り返し、洗浄液が中性になったところで塩酸酸性水にて水洗した。その後、イオン交換水で繰り返し洗浄し水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで温水を張ったニーダーに投入して、攪拌しながら溶媒を蒸発させ、ポリカーボネート樹脂のパウダーを得た。脱水後、熱風循環式乾燥機により100℃で12時間乾燥した。得られたパウダーを用いて、前記の方法で各種評価を実施しその結果を表1に示した。

[実施例A-2]

<熱可塑性樹脂の製造>

SSP1 17部、ビスフェノールA（以下、BPAと略す）10部を原料として用いた他は、実施例A-1と全く同様の操作を行いポリカーボネート樹脂のパウダーを得、実施例A-1と同様の評価を行った。その結果を表1に記載した。

[実施例A-3]

<熱可塑性樹脂の製造>

SSP1 10部、BPA13部を原料として用いた他は、実施例A-1と全く同様の操作を行いポリカーボネート樹脂のパウダーを得、実施例A-1と同様の評価を行った。その結果を表1に記載した。

[実施例A-4]

<熱可塑性樹脂の製造>

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水152部、25%水酸化ナトリウム水溶液47部を入れ、二価フェノールとして合成例1で合成したSSP2 13部、BPA9部およびヒドロサルファイト0.04部を溶解した後、塩化メチレン79部を加え、攪拌下16～24℃でホスゲン10部を70分要して吹き込んだ。その後、25%水酸化ナトリウム水溶

液6部を加え、さらにp-e-r-t-ブチルフェノール0.4部を塩化メチレンに溶解した溶液を加え、攪拌させて乳化状態とした。かかる攪拌下、反応液が28℃の状態でトリエチルアミン0.02部を加えた後、温度26～31℃において1時間攪拌を続けたところで反応を終了した。反応終了後有機相を分離し、塩化メチレンで希釈してイオン交換水で水洗を繰り返し、洗浄液が中性になったところで塩酸酸性水にて水洗した。その後、イオン交換水で繰り返し洗浄し水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで温水を張ったニーダーに投入して、攪拌しながら溶媒を蒸発させ、樹脂のパウダーを得た。脱水後、熱風循環式乾燥機により100℃で12時間乾燥した。得られたパウダーを用いて、前記の方法で各種評価を実施しその結果を表1に示した。

[実施例A-5]

<熱可塑性樹脂の製造>

SSP2 8部、BPA12部を原料として用いた他は、実施例A-4と全く同様の操作を行いポリカーボネート樹脂のパウダーを得、実施例4と同様の評価を行った。その結果を表1に記載した。

[比較例A-1]

ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂（帝人化成社製 パンライトL1225）を使用して、実施例A-1と同様の評価を行った。その評価結果を表1に記載した。

[比較例A-2]

<熱可塑性樹脂の製造>

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（以下SPGと略す）316部、BPA553部ジフェニルカーボネート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200℃に加熱し熔融させた。その後、30分かけて減圧度を13.4kPaに調整した。その後、60℃/hr

の速度で260℃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133Pa以下とした。合計6時間攪拌下で反応を行い、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ポリカーボネート樹脂ペレットを得た。実施例A-1と同様の評価を行い、その評価結果を表1に記載した。

[比較例A-3]

<熱可塑性樹脂の製造>

SPG354部、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(以下BCFと略す)152部、ジフェニルカーボネート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200℃に加熱し溶解させた。その後、30分かけて減圧度を13.4kPaに調整した。その後、60℃/hrの速度で280℃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133Pa以下とした。合計6時間攪拌下で反応を行い、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ポリカーボネート樹脂ペレットを得た。実施例A-1と同様の評価を行い、その評価結果を表1に記載した。

[比較例A-4]

<熱可塑性樹脂の製造>

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水251部、25%水酸化ナトリウム水溶液131部を入れ、二価フェノールとしてBCF35部、BPA32部およびヒドロサルファイト 0.13 部を溶解した後、塩化メチレン198部を加え、攪拌下16~24℃でホスゲン30部を70分要して吹き込んだ。その後、25%水酸化ナトリウム水溶液22部を加え、さらにp-tert-ブチルフェノール1.5部を塩化メチレンに溶解した溶液を加え、攪拌させて乳化状態とした。かかる攪拌下、反応液が28℃の状態トリエチルアミン 0.06 部を加えた後、温度26~31℃において1時間攪拌を続けたところで反応を終了した。反応終了後有機相を分離し、

塩化メチレンで希釈してイオン交換水で水洗を繰り返し、洗浄液が中性になったところで塩酸酸性水にて水洗した。その後、イオン交換水で繰り返し洗浄し水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで温水を張ったニーダーに投入して、攪拌しながら溶媒を蒸発させ、ポリカーボネート樹脂のパウダーを得た。脱水後、熱風循環式乾燥機により100℃で12時間乾燥した。得られたパウダーを用いて、前記の方法で各種評価を実施しその結果を表1に示した。

[比較例A-5]

<熱可塑性樹脂の製造>

イソソルビド（以下ISSと略す）501部、ジフェニルカーボネート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℃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260℃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ポリカーボネート樹脂ペレットを得、実施例A-1と同様の評価を行った。その評価結果を表1に記載した。

[0142]

[表1]

	共重合比 (mol%)						評價結果					
	SSP1	SSP2	BPA	BCF	SPG	ISS	比粘度	Tg (℃)	Td(5%) (℃)	線膨張係数 (×10 ⁻⁶ ・℃ ⁻¹)	飽和吸水率 (wt%)	PHOH含有率 (ppm)
実施例A-1	100						0.37	190	345	45	1.8	0
実施例A-2	50		50				0.54	174	350	53	1.3	0
実施例A-3	30		70				0.62	167	356	64	0.8	0
実施例A-4		50	50				0.35	160	396	55	0.7	0
実施例A-5		30	70				0.55	155	396	64	0.5	0
比較例A-1			100				0.36	148	512	75	0.3	0
比較例A-2			70		30		0.34	123	421	65	0.4	700
比較例A-3				30	70		0.31	132	405	60	0.3	600
比較例A-4			60	40			0.25	190	491	70	0.3	0
比較例A-5						100	0.25	162	350	60	5.0	2500

[0143] (態様2)

(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にて測定し、ポリマー組成比(モル比)を算出した。

[0144] 2. 比粘度測定

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。

[0145] 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]

3. ガラス転移温度測定

ポリカーボネート樹脂8mgを用いてティー・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: 40ml/min)、昇温速度: 20℃/minの条件下で測定した。

[0146] 4. 鉛筆硬度

ポリカーボネート樹脂パウダーまたは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200μmのキャストフィルムを用い、JIS K5600の鉛筆硬度試験方法によって測定した。

[0147] 5. 飽和吸水率

吸水率は、ポリカーボネート樹脂パウダーまたは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200μmのキャストフィルムを用い、23℃水中に浸漬させ重量変化が飽和した後の重量増加分を測定し、次式によって吸水率を求めた。

[0148] 飽和吸水率(%) = $\{(\text{吸水後の樹脂重量} - \text{吸水前の樹脂重量}) / \text{吸水後の樹脂重量}\} \times 100$

6. 線膨張係数

ポリカーボネート樹脂パウダーまたは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 μ mのキャストフィルムを用い、TAINSTUMENT社製TMA Q400にて、30~70℃の線膨張係数を測定し、その平均値を算出した。

[0149] 7. バイオマス度

ポリカーボネート樹脂を構成する全構造単位のうち、植物由来資源から合成された構造単位における炭素原子の重量比率を計算した。

[0150] 8. フェノール含有量

ポリカーボネート樹脂パウダーまたはペレット1.5gを塩化メチレン15mlに溶解させた後、アセトニトリル135mlを加え攪拌し、エバポレーターで濃縮した後、0.2 μ mフィルターでろ過し、この測定溶液10 μ lを野村化学製Develosil ODS-7のカラムにて溶離液アセトニトリル/0.2%酢酸水とアセトニトリルとの混合液を用いて、カラム温度30℃、検出器277nmでグラジエントプログラムにてHPLC分析した。

[合成例B-1]

<3, 9-ビス(4-オキシ-3-メトキシフェニル)-2, 4, 8, 10, -テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンの合成>

窒素雰囲気下、攪拌機、冷却器、ディーンスターク管、温度計を備え付けたフラスコにペンタエリスリトール、12.50g、バニリン27.94g、p-トルエンスルホン酸1水和物0.70g、トルエン146g、ジメチルホルムアミド14.6gを仕込み、110℃で6時間反応した。反応終了後、反応液に酢酸エチル500mlを加え希釈した後、分液ロートへ移し、蒸留水で5回分液水洗した。分液水洗後の有機層を濃縮した後、トルエン400mlを加え95℃で加熱溶解後、冷却すると93℃で結晶が析出し始めた。そのまま室温まで冷却後、析出した結晶を回収し、90℃で2時間真空乾燥し、3, 9-ビス(4-オキシ-3-メトキシフェニル)-2, 4, 8, 10, -テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン(以下、SSPと略す)の結晶を29g得た(収率: 79%)。この結晶の純度は99.52%、

DSCによる吸熱ピークは181℃であった。

[SSPの純度測定：ガスクロマトグラフ測定（GC/MS）]

アジレント・テクノロジー製シングル四重極GC/MS 5977Bを用い、下記測定条件で測定した。実施例中、特に断らない限り純度（%）はGC/MSにおける溶媒を除いて補正した面積百分率値である。

(GC)

カラム：DB-1（内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25μm）

注入量：1μl

注入法：スプリット比40：1

注入口温度：280℃

オーブン：60℃-10℃/分-280℃（28分）

キャリアガス：He、線速度 36.6cm/s

(MS)

イオン源温度：230℃

イオン化モード：EI 70eV

測定範囲：m/z 33-700

[SSPの融点測定：示差走査熱量測定（DSC）]

TA Instruments製Discovery DSC25を用い、窒素フロー下、昇温速度：20℃/minで測定した。

[実施例B-1]

<熱可塑性樹脂の製造>

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水152部、25%水酸化ナトリウム水溶液47部を入れ、二価フェノールとして合成例1で合成したSSP34部、およびヒドロサルファイト0.07部を溶解した後、塩化メチレン86部を加え、攪拌下16~24℃でホスゲン11部を70分要して吹き込んだ。その後、25%水酸化ナトリウム水溶液7部を加え、さらにp-tert-ブチルフェノール0.4部を塩化メチレンに溶解した溶液を加え、攪拌させて乳化状態とした。かかる攪拌下、反応液が28℃の

状態でトリエチルアミン 0.02 部を加えた後、温度 26～31℃において 1 時間攪拌を続けたところで反応を終了した。反応終了後有機相を分離し、塩化メチレンで希釈してイオン交換水で水洗を繰り返し、洗浄液が中性になったところで塩酸酸性水にて水洗した。その後、イオン交換水で繰り返し洗浄し水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで温水を張ったニーダーに投入して、攪拌しながら溶媒を蒸発させ、ポリカーボネート樹脂のパウダーを得た。脱水後、熱風循環式乾燥機により 100℃で 12 時間乾燥した。得られたパウダーを用いて、前記の方法で各種評価を実施しその結果を表 2 に示した。

[実施例 B-2]

<熱可塑性樹脂の製造>

SSP 17 部、ビスフェノール A（以下、BPA と略す）10 部を原料として用いた他は、実施例 B-1 と全く同様の操作を行いポリカーボネート樹脂のパウダーを得、実施例 B-1 と同様の評価を行った。その結果を表 2 に記載した。

[実施例 B-3]

<熱可塑性樹脂の製造>

SSP 10 部、BPA 13 部を原料として用いた他は、実施例 B-1 と全く同様の操作を行いポリカーボネート樹脂のパウダーを得、実施例 B-1 と同様の評価を行った。その結果を表 2 に記載した。

[実施例 B-4]

<熱可塑性樹脂の製造>

SSP 17 部、ビスフェノール C（以下、BPC と略す）11 部を原料として用いた他は、実施例 B-1 と全く同様の操作を行いポリカーボネート樹脂のパウダーを得、実施例 B-1 と同様の評価を行った。その結果を表 2 に記載した。

[比較例 B-1]

ビスフェノール A 型ポリカーボネート樹脂（帝人製 パンライト L122

5) を使用して、実施例 B-1 と同様の評価を行った。その評価結果を表 2 に記載した。

[比較例 B-2]

＜熱可塑性樹脂の製造＞

イソソルビド（以下 ISS と略す）501 部、ジフェニルカーボネート 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 に加熱し溶融させた。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 260°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ポリカーボネート樹脂ペレットを得、実施例 B-1 と同様の評価を行った。その評価結果を表 2 に記載した。

[0151]

[表2]

	共重合比 (mol%)				評価結果						
	SSP	BPA	BPC	ISS	比粘度	Tg (°C)	鉛筆硬度	線膨張係数 (×10 ⁻⁵ .°C ⁻¹)	飽和吸水率 (wt%)	バイオマス度 (%)	フェノール含有量 (重量ppm)
実施例B-1	100				0.37	190	2H	45	1.8	73	0
実施例B-2	50	50			0.54	174	H	53	1.3	42	0
実施例B-3	30	70			0.62	167	F	65	0.8	27	0
実施例B-4	50		50		0.41	150	2H	55	1.2	40	0
比較例B-1		100			0.36	148	2B	75	0.3	0	0
比較例B-2				100	0.25	162	2H	60	5.0	86	2500

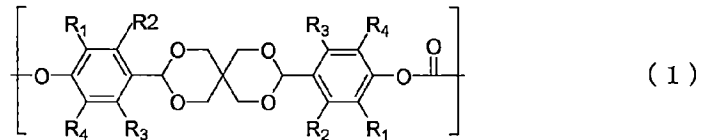
産業上の利用可能性

[0152] 本発明の熱可塑性樹脂は、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、自動車内外装部品、位相差フィルム等のフィルム用途として有用である。

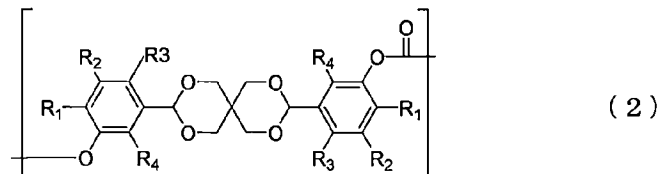
請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）、下記式（２）および下記式（３）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つの繰り返し単位を全繰り返し単位中１～１００モル％含む熱可塑性樹脂。

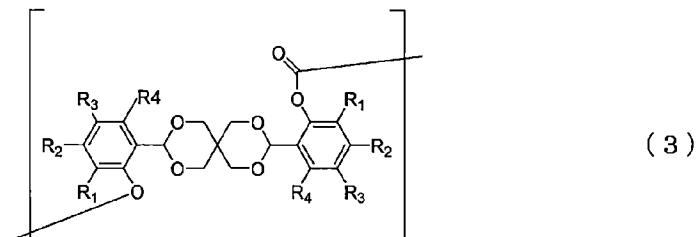
[化1]



[化2]



[化3]



（式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～１０の非環状炭化水素基、炭素原子数３～１０の脂環式炭化水素基、メトキシ基またはエトキシ基を表す。）

[請求項2] ガラス転移温度が８０℃～２００℃である請求項１記載の熱可塑性樹脂。

[請求項3] ２０℃の塩化メチレン溶液で測定された比粘度が０．１５～１．５である請求項１記載の熱可塑性樹脂。

[請求項4] 線膨張係数が $70 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下である請求項１記載の熱可塑性樹脂。

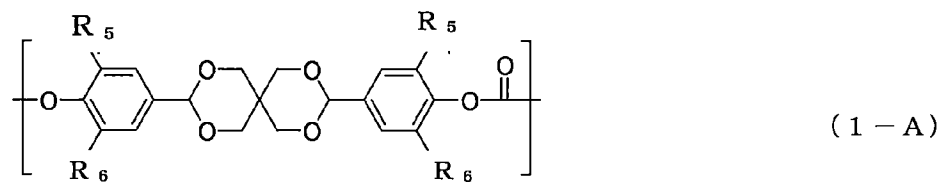
[請求項5] 飽和吸水率が2.5%以下である請求項1記載の熱可塑性樹脂。

[請求項6] 5%重量減少温度が340℃以上である請求項1記載の熱可塑性樹脂。

[請求項7] フェノール含有量が500重量ppm以下である請求項1記載の熱可塑性樹脂。

[請求項8] 下記式(1-A)で表される繰り返し単位を全繰り返し単位中1~100モル%含む熱可塑性樹脂。

[化4]



(式中、 R_5 と R_6 はそれぞれ独立に、水素原子もしくはメトキシ基を表す。)

[請求項9] ガラス転移温度が80℃~200℃である請求項8記載の熱可塑性樹脂。

[請求項10] 20℃の塩化メチレン溶液で測定された比粘度が0.15~1.5である請求項8記載の熱可塑性樹脂。

[請求項11] 前記式(1)における R_5 がメトキシ基であり、 R_6 が水素原子である請求項8記載の熱可塑性樹脂。

[請求項12] 鉛筆硬度がHB以上である請求項8記載の熱可塑性樹脂。

[請求項13] 線膨張係数が $70 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下である請求項8記載の熱可塑性樹脂。

[請求項14] 飽和吸水率が2.5%以下である請求項8記載の熱可塑性樹脂。

[請求項15] バイオマス度が5%以上である請求項8記載の熱可塑性樹脂。

[請求項16] フェノール含有量が2,000重量ppm以下である請求項8記載の熱可塑性樹脂。

[請求項17] 請求項1または8に記載の熱可塑性樹脂を素材とする成形品。

[請求項18] 請求項 1 または 8 に記載の熱可塑性樹脂を素材とするフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 64/06*(2006.01)i; *C07D 493/10*(2006.01)i

FI: C08G64/06; C07D493/10

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)

C08G64/06; C07D493/10

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	SMIRNOVA, O. V. et al., Polycarbonates and mixed polycarbonates containing spirodioxane rings, Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya B: Kratkie Soobshcheniya, 12(6), 1970, 445-449, CODEN: VYSBAI; ISSN: 0507-5483, see, abstract of P445, structural formula of P445, 446, fig. 2, 3 of P447 see, abstract of P445, structural formula of P445, 446, fig. 2, 3 of P447	1-18
P, X	KR 10-2022-0067850 A (LG CHEM, LTD.) 25 May 2022 (2022-05-25) claims, examples	1-18
P, X	KR 10-2022-0067851 A (LG CHEM, LTD.) 25 May 2022 (2022-05-25) claims, examples	1-18



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 May 2023

Date of mailing of the international search report

23 May 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 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/JP2023/012089

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0067850	A	25 May 2022	(Family: none)	
KR	10-2022-0067851	A	25 May 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 64/06(2006.01)i; C07D 493/10(2006.01)i FI: C08G64/06; C07D493/10														
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）） C08G64/06; C07D493/10														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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	SMIRNOVA, O. V. et al., Polycarbonates and mixed polycarbonates containing spirodioxane rings, Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya B: Kratkie Soobshcheniya, 12(6), 1970, 445-449, CODEN: VYSBAI; ISSN: 0507-5483, P445の要約, P445, 446の構造式, P447の図2, 3を参照 P445の要約, P445, 446の構造式, P447の図2, 3を参照	1-18												
P, X	KR 10-2022-0067850 A (LG CHEM, LTD.) 25.05.2022 (2022 - 05 - 25) 特許請求の範囲, 実施例	1-18												
P, X	KR 10-2022-0067851 A (LG CHEM, LTD.) 25.05.2022 (2022 - 05 - 25) 特許請求の範囲, 実施例	1-18												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 09.05.2023	国際調査報告の発送日 23.05.2023													
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） 久保 道弘 4J 4514 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/JP2023/012089

引用文献		公表日	パテントファミリー文献	公表日
KR 10-2022-0067850	A	25.05.2022	(ファミリーなし)	
KR 10-2022-0067851	A	25.05.2022	(ファミリーなし)	