

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/047560

発行日 平成30年7月5日(2018.7.5)

(43) 国際公開日 平成29年3月23日(2017.3.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 64/14</b> (2006.01)	C08G 64/14	4F207
<b>C08G 64/22</b> (2006.01)	C08G 64/22	4J029
<b>B29C 47/14</b> (2006.01)	B29C 47/14	
<b>B29K 69/00</b> (2006.01)	B29K 69:00	
<b>B29L 7/00</b> (2006.01)	B29L 7:00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

出願番号	特願2017-539900 (P2017-539900)	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2016/076903	(71) 出願人	597003516 MGCフィルシート株式会社 埼玉県所沢市三ヶ島4丁目2242番地
(22) 国際出願日	平成28年9月13日(2016.9.13)	(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	特願2015-184847 (P2015-184847)	(74) 代理人	100110663 弁理士 杉山 共永
(32) 優先日	平成27年9月18日(2015.9.18)	(74) 代理人	100194423 弁理士 植竹 友紀子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100104282 弁理士 鈴木 康仁

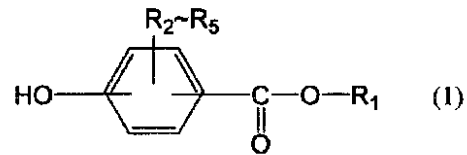
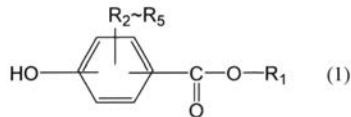
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂、及びその製造方法、及びそれを用いて形成された成形品、シート、フィルム、及びその製造方法

## (57) 【要約】

本発明によれば、下記一般式(1)で表わされる1価フェノールから誘導される末端構造と2価フェノールから誘導される構成単位とを有するポリカーボネート樹脂であって、特定のアルコールの含有量が500ppm以下である、ポリカーボネート樹脂が提供される。

## 【化1】

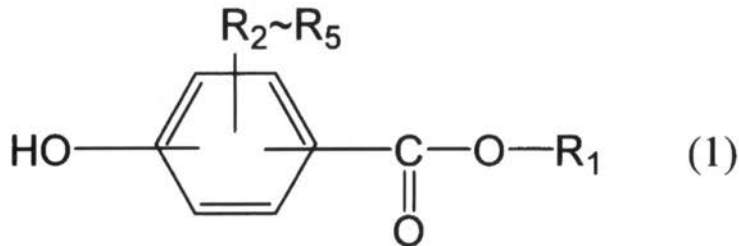


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表わされる1価フェノールから誘導される末端構造と2価フェノールから誘導される構成単位とを有するポリカーボネート樹脂であって、下記一般式(2)で表わされるアルコールの含有量が500ppm以下である、ポリカーボネート樹脂。

## 【化1】



10

(一般式(1)中、 $\text{R}_1$ は、炭素数8~36のアルキル基、又は炭素数8~36のアルケニル基を表し、

$\text{R}_2\sim\text{R}_5$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基を表す。)

## 【化2】



20

(一般式(2)中、 $\text{R}_1$ は一般式(1)中の $\text{R}_1$ と同じである。)

## 【請求項 2】

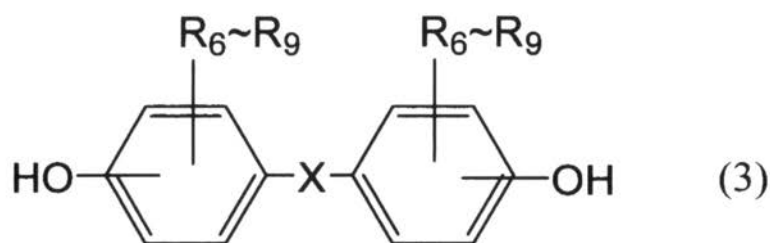
粘度平均分子量が12,000~35,000である、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂。

## 【請求項 3】

前記2価フェノールは下記一般式(3)で表される、請求項1または2に記載のポリカーボネート樹脂。

30

## 【化3】

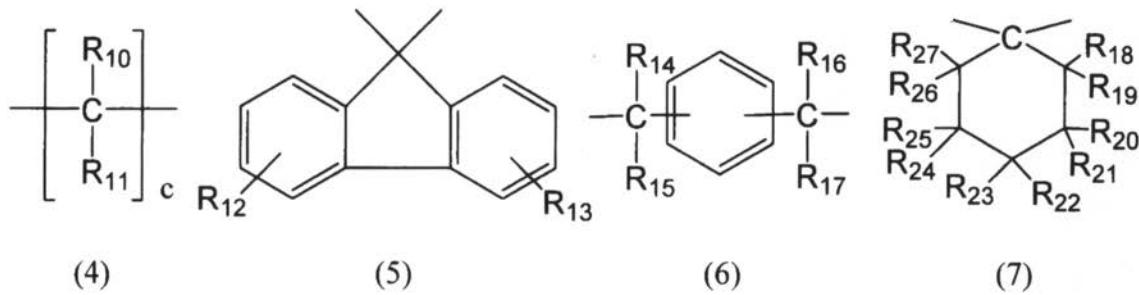


(一般式(3)中、 $\text{R}_6\sim\text{R}_9$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ニトロ、置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1~5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7~17のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2~15のアルケニル基を表し；

40

Xは-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、又は下記式(4)~(7)のいずれかで示される二価の基である。)

## 【化4】



10

(式(4)～(7)中、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7～17のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2～15のアルケニル基を表すか、または、

$R_{10}$ 及び $R_{11}$ は互いに結合して、炭素数3～20の炭素環又は炭素数1～20の複素環を形成し；

$c$ は0～20の整数を表し；

$R_{12}$ 及び $R_{13}$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7～17のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2～15のアルケニル基を表すか、または

$R_{12}$ 及び $R_{13}$ は互いに結合して、炭素数3～20の炭素環又は炭素数1～20の複素環を形成し；

$R_{14}$ ～ $R_{17}$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7～17のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2～15のアルケニル基を表すか、または、

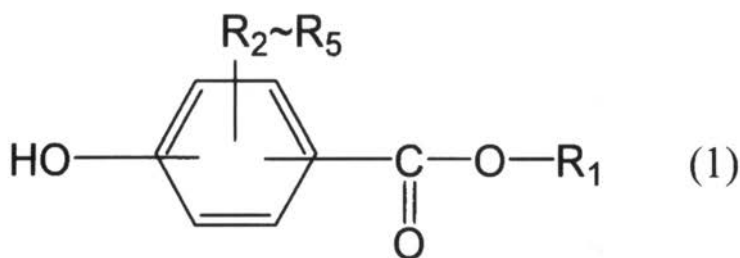
$R_{14}$ と $R_{15}$ 及び $R_{16}$ と $R_{17}$ は、それぞれ互いに結合して、炭素数3～20の炭素環又は、炭素数1～20の複素環を形成し；

$R_{18}$ ～ $R_{27}$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基を表し、 $R_{18}$ ～ $R_{27}$ のうち少なくとも一つが炭素数1～3のアルキル基である。) )

## 【請求項4】

下記一般式(2)で表わされるアルコールの含有量が5000ppm以下である下記一般式(1)で表される1価フェノールと2価フェノールとカーボネート結合剤とを含む反応原料を反応させることを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

## 【化5】



40

(一般式(1)中、 $R_1$ は、炭素数8～36のアルキル基、又は炭素数8～36のアルケニル基を表し、

$R_2$ ～ $R_5$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基を表す。) )

【化 6】

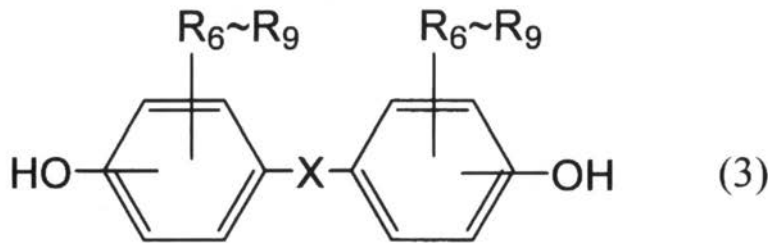


(一般式(2)中、 $R_1$ は一般式(1)中の $R_1$ と同じである。)

【請求項 5】

前記 2 価フェノールは下記一般式(3)で表される、請求項 4 に記載の製造方法。

【化 7】



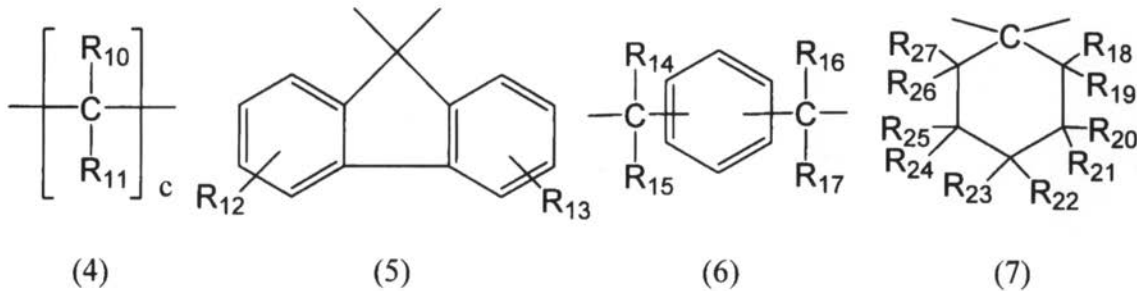
10

(一般式(3)中、 $R_6 \sim R_9$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ニトロ、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 12 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 17 のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基を表し；

20

$X$ は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、又は下記式(4)~(7)のいずれかで示される二価の基である。)

【化 8】



30

(式(4)~(7)中、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 12 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 17 のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基を表すか、または、

40

$R_{10}$ 及び $R_{11}$ は互いに結合して、炭素数 3 ~ 20 の炭素環又は炭素数 1 ~ 20 の複素環を形成し；

$c$ は 0 ~ 20 の整数を表し；

$R_{12}$ 及び $R_{13}$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 12 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 17 のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基を表すか、または

$R_{12}$ 及び $R_{13}$ は互いに結合して、炭素数 3 ~ 20 の炭素環又は炭素数 1 ~ 20 の複素環を形成し；

$R_{14} \sim R_{17}$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数 1 ~

50

20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7～17のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2～15のアルケニル基を表すか、または、

R<sub>14</sub>とR<sub>15</sub>及びR<sub>16</sub>とR<sub>17</sub>は、それぞれ互いに結合して、炭素数3～20の炭素環又は、炭素数1～20の複素環を形成し；

R<sub>18</sub>～R<sub>27</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基を表し、R<sub>18</sub>～R<sub>27</sub>のうち少なくとも一つが炭素数1～3のアルキル基である。) )

【請求項6】

請求項1～3のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂から成形された成形品。

【請求項7】

請求項1～3のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂から成形されたシートまたはフィルム。

【請求項8】

前記成形は押出成形である、請求項7に記載のシートまたはフィルム。

【請求項9】

請求項1～3のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂を成形加工する工程を含む、シートまたはフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐湿熱性が優れ、かつシート、フィルム製造時のガス発生や押出ロール汚れを抑制することが可能なポリカーボネート樹脂及びその製造方法、及びそれを用いた成形品、シート、フィルム及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、透明性に優れるばかりでなく、ガラスと比較して加工性、耐衝撃性に優れ、他のプラスチック材料に比べて有毒ガスの心配もないため、様々な分野で広く用いられており、例えば、成形品、シート、フィルム用材料としても使用されている。

【0003】

特許文献1には、ポリカーボネートの中でも特に、末端停止剤としてパラヒドロキシ安息香酸アルキルエステルを反応させて得られるポリカーボネートは、一般的なポリカーボネートと比較して溶融流動性が高いことが開示されている。

【0004】

特許文献2には、ポリカーボネートの中でも特に、末端停止剤としてパラヒドロキシ安息香酸アルキルエステルを反応させて得られるポリカーボネートが、一般的なポリカーボネートと比較して環境湿度変化に伴う吸水膨張率の変化率が小さいことが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特公平07-025871号公報

【特許文献2】国際公開第2007/132874号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記特許文献1、2に記載の末端停止剤としてのパラヒドロキシ安息香酸アルキルエステルを反応させて得られたポリカーボネートは、耐湿熱性が充分ではない場合がある。例えば屋外環境での使用において短期間で劣化してしまうことがあった。また、押出成形すると、押出機およびダイスでのガス発生や押出ロール汚れが激しく、シートやフ

10

20

30

40

50

イルムの生産性が悪いという課題があった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、末端停止剤として特定のパラヒドロキシ安息香酸アルキルエステルを反応させて得られたポリカーボネートにおいて、ポリカーボネート中の特定のアルコール含有量を一定の範囲内とすることで、耐湿熱性を向上させ、さらに押出成形時の押出機およびダイスでのガス発生や押出口ロール汚れを抑制することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

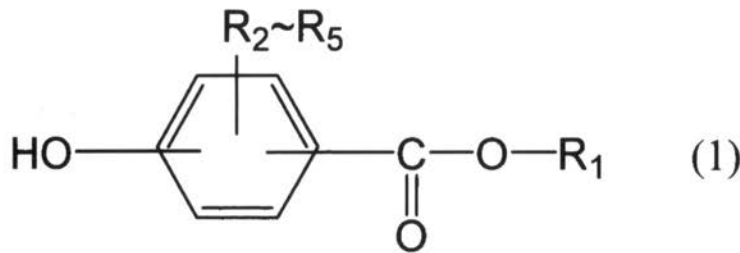
すなわち、本発明は、以下に示すポリカーボネート樹脂及びその製造方法、及びそれを用いた成形品、シート、フィルム及びその製造方法に関する。

10

【0009】

[1] 下記一般式(1)で表わされる1価フェノールから誘導される末端構造と2価フェノールから誘導される構成単位とを有するポリカーボネート樹脂であって、下記一般式(2)で表わされるアルコールの含有量が500ppm以下である、ポリカーボネート樹脂。

【化1】



20

(一般式(1)中、 $R_1$ は、炭素数8~36のアルキル基、又は炭素数8~36のアルケニル基を表し、

$R_2 \sim R_5$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基を表す。)

30

【化2】



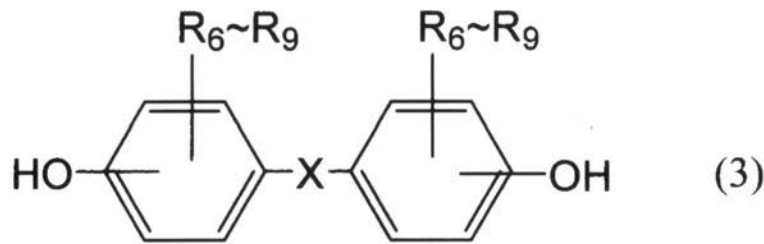
(一般式(2)中、 $R_1$ は一般式(1)中の $R_1$ と同じである。)

[2] 粘度平均分子量が12,000~35,000である、[1]に記載のポリカーボネート樹脂。

[3] 前記2価フェノールは下記一般式(3)で表される、[1]または[2]に記載のポリカーボネート樹脂。

40

## 【化 3】

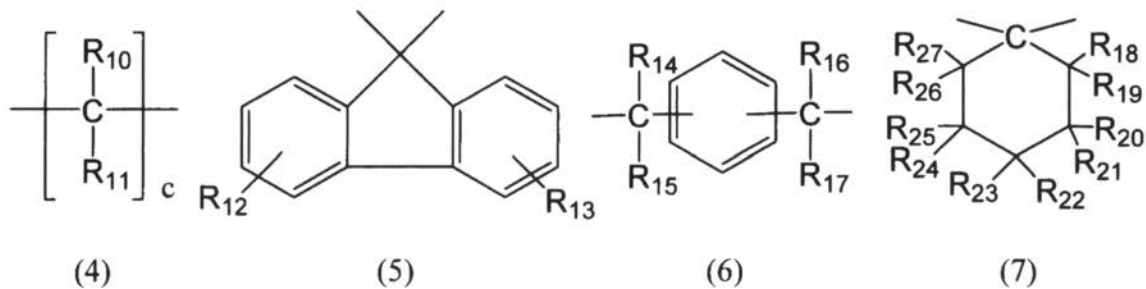


10

(一般式(3)中、 $R_6 \sim R_9$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ニトロ、置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1~5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7~17のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2~15のアルケニル基を表し；

Xは-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、又は下記式(4)~(7)のいずれかで示される二価の基である。)

## 【化 4】



20

(式(4)~(7)中、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1~5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7~17のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2~15のアルケニル基を表すか、または、

30

$R_{10}$ 及び $R_{11}$ は互いに結合して、炭素数3~20の炭素環又は炭素数1~20の複素環を形成し；

cは0~20の整数を表し；

$R_{12}$ 及び $R_{13}$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1~5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7~17のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2~15のアルケニル基を表すか、または

40

$R_{12}$ 及び $R_{13}$ は互いに結合して、炭素数3~20の炭素環又は炭素数1~20の複素環を形成し；

$R_{14} \sim R_{17}$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1~5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7~17のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2~15のアルケニル基を表すか、または、

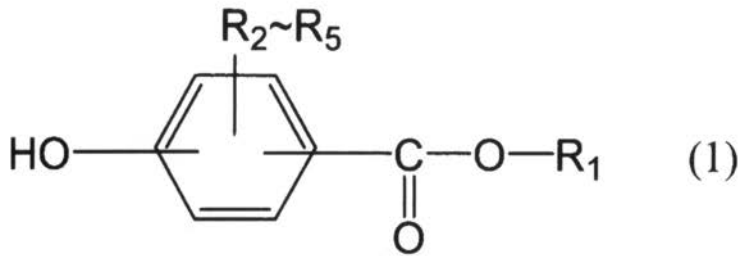
$R_{14}$ と $R_{15}$ 及び $R_{16}$ と $R_{17}$ は、それぞれ互いに結合して、炭素数3~20の炭素環又は、炭素数1~20の複素環を形成し；

$R_{18} \sim R_{27}$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~3のアルキル基を表し、 $R_{18} \sim R_{27}$ のうち少なくとも一つが炭素数1~3のアルキル基である。)

50

[ 4 ] 下記一般式 ( 2 ) で表わされるアルコールの含有量が 5 0 0 0 p p m 以下である下記一般式 ( 1 ) で表される 1 価フェノールと 2 価フェノールとカーボネート結合剤とを含む反応原料を反応させることを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【化 5】



10

(一般式 ( 1 ) 中、 $R_1$  は、炭素数 8 ~ 36 のアルキル基、又は炭素数 8 ~ 36 のアルケニル基を表し、

$R_2 \sim R_5$  はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表す。)

【化 6】

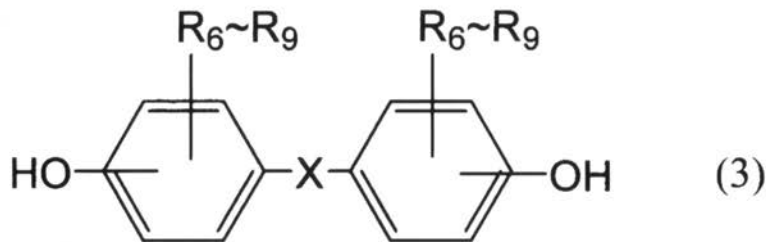
20



(一般式 ( 2 ) 中、 $R_1$  は一般式 ( 1 ) 中の  $R_1$  と同じである。)

[ 5 ] 前記 2 価フェノールは下記一般式 ( 3 ) で表される、[ 4 ] に記載の製造方法。

【化 7】



30

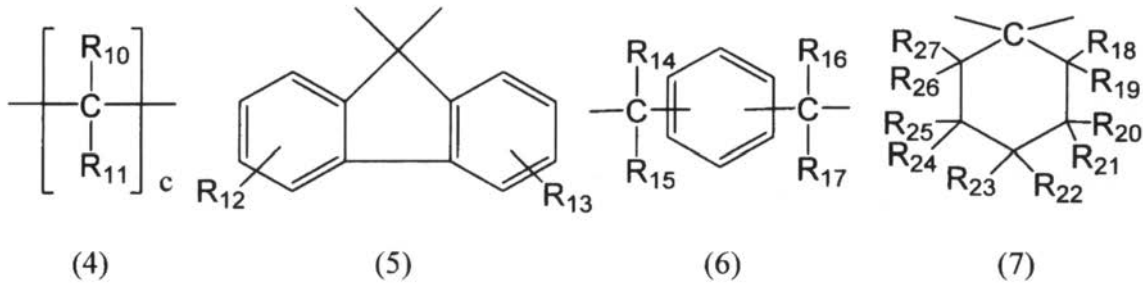
(一般式 ( 3 ) 中、 $R_6 \sim R_9$  はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ニトロ、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 12 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 17 のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基を表し；

40

X は - O - 、 - S - 、 - SO - 、 - SO<sub>2</sub> - 、 - CO - 、又は下記式 ( 4 ) ~ ( 7 ) のいずれかで示される二価の基である。)



## 【化 8】



10

(式(4)～(7)中、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7～17のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2～15のアルケニル基を表すか、または、

$R_{10}$ 及び $R_{11}$ は互いに結合して、炭素数3～20の炭素環又は炭素数1～20の複素環を形成し；

$c$ は0～20の整数を表し；

$R_{12}$ 及び $R_{13}$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7～17のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2～15のアルケニル基を表すか、または

20

$R_{12}$ 及び $R_{13}$ は互いに結合して、炭素数3～20の炭素環又は炭素数1～20の複素環を形成し；

$R_{14}$ ～ $R_{17}$ はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7～17のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2～15のアルケニル基を表すか、または、

$R_{14}$ と $R_{15}$ 及び $R_{16}$ と $R_{17}$ は、それぞれ互いに結合して、炭素数3～20の炭素環又は、炭素数1～20の複素環を形成し；

30

$R_{18}$ ～ $R_{27}$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基を表し、 $R_{18}$ ～ $R_{27}$ のうち少なくとも一つが炭素数1～3のアルキル基である。) )

[6] [1]～[3]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂から成形された成形品。

[7] [1]～[3]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂から成形されたシートまたはフィルム。

[8] 前記成形は押出成形である、[7]に記載のシートまたはフィルム。

[9] [1]～[3]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂を成形加工する工程を含む、シートまたはフィルムの製造方法。

## 【発明の効果】

40

## 【0010】

本発明のポリカーボネート樹脂は、耐湿熱性が向上しうる。さらに本発明のポリカーボネート樹脂は押出成形時の押出機およびダイスでのガス発生や押出ロール汚れを抑制することが可能である。このため本発明によれば、耐湿熱性の高いポリカーボネートを提供することができ、さらにシート、またはフィルムを高い生産性で提供することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施することができる。なお、本明細書に記載した全ての文献及び刊行物は、その目的にかかわらず参照によりその全体

50

を本明細書に組み込むものとする。また、2015年9月18日に出願し、本願優先権主張の基礎となる特願JP2015-184847号の特許請求の範囲、明細書、図面及び要約書の開示内容は、その全体が参照として本明細書に組み入れられる。

< ポリカーボネート樹脂 >

本発明のポリカーボネート樹脂は、前記一般式(1)で表わされる1価フェノールから誘導される末端構造と2価フェノールから誘導される構成単位とを有するポリカーボネート樹脂を含む。前記一般式(1)で表わされる1価フェノールは、ポリカーボネート樹脂の製造の際に使用される末端停止剤である。末端停止剤として用いられる一般式(1)のパラヒドロキシ安息香酸アルキルエステルは、カルボン酸であるパラヒドロキシ安息香酸と一般式(2)のアルキルアルコールとの縮合反応などにより製造される。生成されたパラヒドロキシ安息香酸アルキルエステルは通常、不純物として末端停止剤の原料に由来するアルキルアルコール成分を含有する。したがって、パラヒドロキシ安息香酸アルキルエステルを末端停止剤として用いて製造されたポリカーボネート樹脂も通常、不純物として一定量の一般式(2)のアルキルアルコールを含有する。なお、上記パラヒドロキシ安息香酸アルキルエステルの製造方法は例示であり、一般式(1)で表わされる1価フェノールの製造方法は特に制限されない。

10

【0012】

本願発明者らは、驚くべきことに、当該ポリカーボネート樹脂中のアルキルアルコールの存在が樹脂の耐湿熱性および押出成形性に影響することを見出した。そして、ポリカーボネート樹脂において不純物として含有される当該アルキルアルコールの含有量を一定の範囲内とすることで、耐湿熱性を向上させ、さらに押出成形時の押出機およびダイスでのガス発生や押出口ロール汚れを抑制することが可能であることを見出した。すなわち、本発明のポリカーボネート樹脂は、前記一般式(2)で表されるアルコール含有量が500ppm以下であることを特徴とする。

20

【0013】

本発明のポリカーボネート樹脂中の一般式(2)のアルコール含有量はシートおよびフィルム生産性の観点から、1ppm~500ppmであることが好ましい。本発明のポリカーボネート樹脂中の一般式(2)のアルコール含有量は1ppm~300ppmであることがより好ましく、1ppm~200ppmであることがさらに好ましい。

30

【0014】

ポリカーボネート樹脂中の一般式(2)のアルコール含有量を1ppm未満にすることは精製技術的に困難である。また、たとえ1ppm未満であっても、1ppm~200ppmである場合と比較して、物性に有意な差はない。

【0015】

ポリカーボネート樹脂中の一般式(2)のアルコール含有量が500ppmより高い場合、ポリカーボネート樹脂の耐湿熱性が悪いことがある。また、押出成形時の押出機およびダイスでのガス発生や押出口ロール汚れが激しく、著しく生産性が低下することがある。ポリカーボネート樹脂中の一般式(2)のアルコール含有量が300ppm以下である場合には、ポリカーボネート樹脂の耐湿熱性が一層向上するとともに、ガス発生およびロール汚れが抑制され、フィルムの生産性が一層向上する。アルコール含有量が200ppm以下である場合にはポリカーボネート樹脂の耐湿熱性およびフィルムの生産性の観点から特に好ましい。

40

【0016】

ポリカーボネート樹脂中の一般式(2)のアルコール含有量は、高速液体クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計(LC-ToF-MS)を用いて測定することができる。測定条件の一例は以下の通りである。

【0017】

< LC-ToF-MSの測定条件 >

・ 1価フェノール(末端停止剤)測定時LC条件

LC: Waters Acquity UPLC H-Class

50

カラム：SSC PEGASIL C4  
(内径4.6mm、長さ250mm、粒子径5 $\mu$ m)

温度：40

流速：1.0mL/min

検出器：PDA(190~400nm)

注入量：25 $\mu$ L

溶離液：H<sub>2</sub>O/MeCN=2/8(isocratic)

・ポリカーボネート樹脂測定時LC条件

LC：Waters Acquity UPLC H-Class

カラム：SSC PEGASIL C4  
(内径4.6mm、長さ250mm、粒子径5 $\mu$ m)

温度：40

流速：1.0mL/min

検出器：PDA(190~400nm)

注入量：5 $\mu$ L

溶離液：A：H<sub>2</sub>O、B：MeCN、C：THF

【表1】

表1

グラジエントプログラム(単位%)

time	A	B	C
0.00	20	80	0
12.00	20	80	0
12.01	0	0	100
25.00	0	0	100

・1価フェノール(末端停止剤)およびポリカーボネート樹脂測定時MS条件

MS：Waters Xevo G2-S ToF

スキャン範囲、速度：50~1200/1.0sec

イオン化法：APCI(+)

Analysis mode：Sensitivity mode

Dynamic range：Normal

Corona電流：3 $\mu$ A

Sampling cone電圧：30V

Source Offset：80

Collision energy：off

Source温度：150

IonSaberProbe温度：500

Cone gas流量：50L/min

Desolvation gas流量：1200L/min

内部標準物質(質量補正)：Leucine Enkephalin、1ng/ $\mu$ L

内部標準流速：10 $\mu$ L/min

【0018】

<アルコール含有量を低減する方法>

本発明のポリカーボネート樹脂中の一般式(2)のアルコール含有量を低減する方法は、特に限定されない。例えば、(i)反応原料として用いられる末端停止剤である一般式(1)のパラヒドロキシ安息香酸アルキルエステルを精製し、末端停止剤に含まれる一般式(2)のアルコール含有量を低減する方法；(ii)本発明のポリカーボネート樹脂を

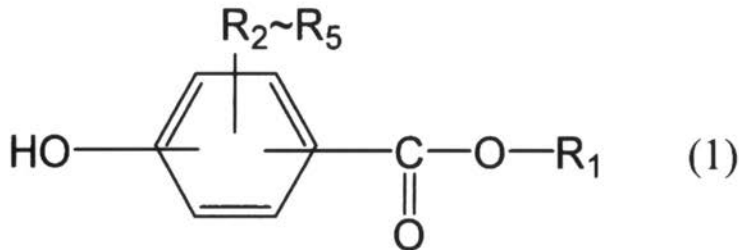
精製し、ポリカーボネート樹脂中の一般式(2)のアルコール含有量を低減する方法；などが挙げられる。好ましくは、精製効率や経済性の点から(i)の方法である。(i)の方法としては、例えば、前記一般式(2)で表わされるアルコールの含有量が5000ppm以下である前記一般式(1)で表される1価フェノールを末端停止剤として用いる方法がある。当該方法は<ポリカーボネート樹脂の製造方法>の項において詳述する。

【0019】

<1価フェノール>

本発明のポリカーボネート樹脂は、下記一般式(1)で表わされる1価フェノールから誘導される末端構造を有する。

【化9】



(一般式(1)中、R<sub>1</sub>は、炭素数8~36のアルキル基、又は炭素数8~36のアルケニル基を表し、

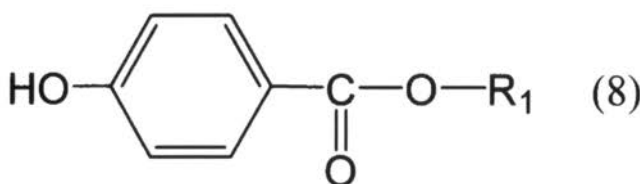
R<sub>2</sub>~R<sub>5</sub>はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数6~12のアリール基を表す。)

【0020】

また、一般式(1)で表される1価フェノールは反応性や色相の観点から下記一般式(8)で表わされる化合物であることが好ましい。上述のように、これらの1価フェノールは本発明のポリカーボネート樹脂の製造原料であり、末端停止剤として作用する。

【0021】

【化10】



(一般式(8)中、R<sub>1</sub>は一般式(1)中のR<sub>1</sub>と同じである。)

【0022】

一般式(1)又は一般式(8)におけるR<sub>1</sub>の炭素数は特定の数値範囲内である。具体的には、R<sub>1</sub>の炭素数の上限値として36であり、22がより好ましく、18が特に好ましい。また、R<sub>1</sub>の炭素数の下限値として、8であり、12がより好ましい。

【0023】

また、一般式(1)又は一般式(8)におけるR<sub>1</sub>は、熱安定性の点からアルキル基が好ましい。

【0024】

一方、一般式(1)又は一般式(8)におけるR<sub>1</sub>の炭素数が36を超えると、1価フェノール(末端停止剤)の有機溶剤溶解性が低下する傾向があり、ポリカーボネート樹脂製造時の生産性が低下することがある。

一例として、R<sub>1</sub>の炭素数が36以下であれば、ポリカーボネート樹脂を製造するにあたって生産性が高く、経済性も良い。R<sub>1</sub>の炭素数が22以下であれば、1価フェノールは、特に有機溶剤溶解性に優れており、ポリカーボネート樹脂を製造するにあたって生産

10

20

30

40

50

性を非常に高くすることができ、経済性も向上する。

【0025】

一方、一般式(1)又は一般式(8)における $R_1$ の炭素数が7以下であると、一般的なポリカーボネート樹脂と比較して、溶融流動性や環境湿度変化に伴う吸水膨張率の変化率に明確な差異がみられないことがある。また、ガラス転移点が低い値とはならないことがある。 $R_1$ の炭素数が8以上であると一般的なポリカーボネート樹脂と比較して、溶融流動性が高く、環境湿度変化に伴う吸水膨張率が低く、ガラス転移温度が低くなる。 $R_1$ の炭素数が12以上であると、これらの効果はより顕著なものとなり、より好ましい。

【0026】

さらに、特に好ましくは、一般式(1)又は一般式(8)における $R_1$ は、炭素数16のアルキル基である。例えば、本発明のポリカーボネート樹脂は、パラヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル(すなわち、上記一般式(1)において $R_1$ が1-ヘキサデシル基である化合物)またはパラヒドロキシ安息香酸2-ヘキシルデシルエステル(すなわち、上記一般式(1)において $R_1$ が2-ヘキシルデシル基である化合物)から誘導される末端構造の1つ以上を有することが特に好ましい。

10

【0027】

$R_1$ が炭素数16のアルキル基である場合、ポリカーボネート樹脂のガラス転移点、溶融流動性、環境湿度変化に伴う吸水膨張率、成形性、及びポリカーボネート製造時の1価フェノールの有機溶剤溶解性が優れており特に好ましい。

【0028】

一般式(1)における $R_2 \sim R_5$ は、好ましくは反応性や色相、熱安定性の点で、水素、炭素数1~3のアルキル基であり、特に好ましくは、反応性や色相、熱安定性の点で、これらがいずれも水素である、すなわち、上記一般式(8)で表される1価フェノールである。

20

【0029】

なお、一般式(1)又は一般式(8)における $R_1 \sim R_5$ におけるアルキルおよびアルケニルは直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【0030】

本発明のポリカーボネート樹脂は、材料に対する要求特性により、本発明の主旨を逸脱しない範囲で主骨格や末端構造の一部が他の構造であったり、他のポリカーボネート樹脂、更には他の透明樹脂と混合したりすることは許容される。本発明のポリカーボネート樹脂においては、末端構造の80mol%以上が上記式(1)で表わされる1価フェノールから誘導される構造であることが好ましく、末端構造の90mol%以上が上記式(1)で表わされる1価フェノールから誘導される構造であることがより好ましく、1価フェノールから誘導される構造が100mol%であることが特に好ましい。

30

【0031】

他に有してもよい末端構造としては、フェノール；p-クレゾール、o-クレゾール、2,4-キシレノール、p-t-ブチルフェノール、o-アリルフェノール、p-アリルフェノール、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ-メチルスチレン、p-プロピルフェノール、p-クミルフェノール、p-フェニルフェノール、o-フェニルフェノール、p-トリフルオロメチルフェノール、p-ノニルフェノール、p-ドデシルフェノール、オイゲノール、アミルフェノール、ヘキシルフェノール、ヘプチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、デシルフェノール、ドデシルフェノール、ミリスチルフェノール、パルミチルフェノール、ステアリルフェノール、ベヘニルフェノール等のアルキルフェノール；及びパラヒドロキシ安息香酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、アミルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル等のパラヒドロキシ安息香酸アルキルエステルから誘導される末端構造が挙げられる。また、上記末端構造を2種類以上有していてもよい。

40

【0032】

合成条件によっては、末端停止剤と反応しないフェノール性OH基のまま末端基が形成

50

され得る。このフェノール性OH基は、少ないほど好ましい。具体的には、全末端中の80mol%以上が上記式(1)で表わされる構造で封止されていることが好ましく、全末端中の90mol%以上が上記式(1)で表わされる構造で封止されていることが特に好ましい。

【0033】

< 2価フェノール >

本発明のポリカーボネート樹脂を構成する2価フェノールから誘導される構成単位は特に限定されない。

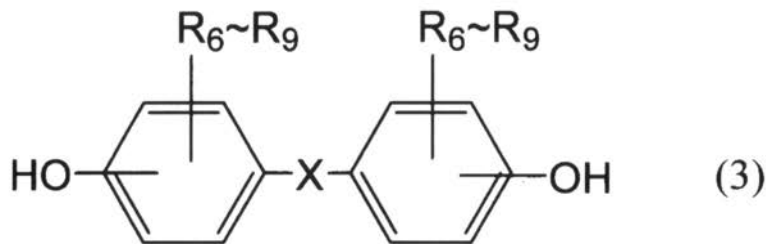
【0034】

例えば、前記2価フェノールとしては下記一般式(3)で表される2価フェノールが好ましい。

10

【0035】

【化11】



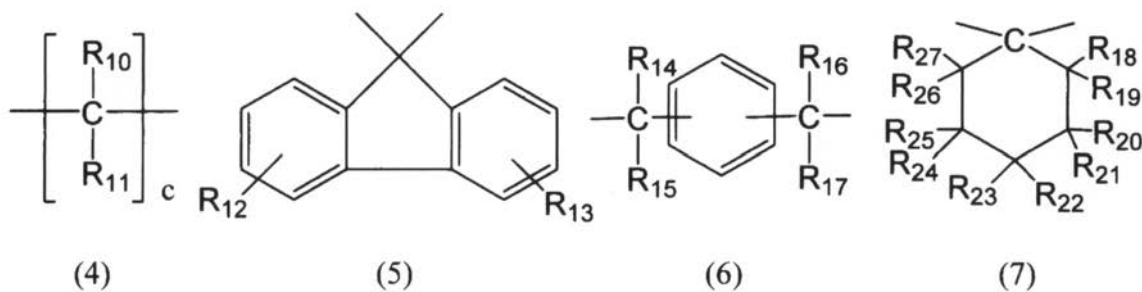
20

(式中、 $R_6 \sim R_9$  はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ニトロ、置換基を有してもよい炭素数1~20、好ましくは炭素数1~9のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1~5、好ましくは炭素数1~3のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6~12、好ましくは炭素数6~8のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7~17、好ましくは炭素数7~12のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2~15、好ましくは炭素数2~5のアルケニル基を表す。有してもよい置換基は、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~12のアリール基である。Xは-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、又は下記式(4)~(7)のいずれかで示される二価の基である。)

30

【0036】

【化12】



40

【0037】

(式中、 $R_{10}$  及び  $R_{11}$  はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数1~20、好ましくは炭素数1~9のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1~5、好ましくは炭素数1~3のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6~12、好ましくは炭素数6~8のアリール基、置換基を有してもよい炭素数7~17、好ましくは炭素数7~12のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数2~15、好ましくは炭素数2~5のアルケニル基を表す。有してもよい置換基は、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~12のアリール基である。あるいは、 $R_{10}$  及び  $R_{11}$  は互いに結合して、炭素数3~20、好ましくは炭素数3~12の炭素環又は炭素数1~20

50

、好ましくは炭素数 1 ~ 12 の複素環を形成してもよい。

【0038】

c は 0 ~ 20 の整数、好ましくは 1 ~ 12 の整数を表す。

【0039】

R<sub>12</sub> 及び R<sub>13</sub> はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 1 ~ 9 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 5、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 12、好ましくは炭素数 6 ~ 8 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 17、好ましくは炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 15、好ましくは炭素数 2 ~ 5 のアルケニル基を表す。有してもよい置換基は、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基である。あるいは、R<sub>12</sub> 及び R<sub>13</sub> は互いに結合して、炭素数 3 ~ 20、好ましくは炭素数 3 ~ 12 の炭素環又は炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 1 ~ 12 の複素環を形成してもよい。

10

【0040】

R<sub>14</sub> ~ R<sub>17</sub> はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 1 ~ 9 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 5、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 12、好ましくは炭素数 6 ~ 8 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 17、好ましくは炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 15、好ましくは炭素数 2 ~ 5 のアルケニル基を表す。有してもよい置換基は、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基である。あるいは、R<sub>14</sub> と R<sub>15</sub> 及び R<sub>16</sub> と R<sub>17</sub> は、それぞれ互いに結合して、炭素数 3 ~ 20、好ましくは炭素数 3 ~ 12 の炭素環又は炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 1 ~ 12 の複素環を形成してもよい。

20

【0041】

そして R<sub>18</sub> ~ R<sub>27</sub> は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、R<sub>18</sub> ~ R<sub>27</sub> のうち少なくとも一つ、好ましくは 3 つが炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。

【0042】

上記一般式 (3) の 2 価フェノールとして、例えば、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (すなわち、「ビスフェノール A」)、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - p - ジイソプロピルベンゼン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジエチルフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - エチルフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジフェニルフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジプロモフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - プロモフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ペンタン、2, 4' - ジヒドロキシ - ジフェニルメタン、ビス - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) メタン、ビス - (4 - ヒドロキシ - 3 - ニトロフェニル) メタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) エタン、3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ペンタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (すなわち「ビスフェノール Z」)、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルフィド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルエーテル、4, 4' - ジヒドロキシ - 2, 5 - ジエトキシジフェニルエーテル、1 - フェニル - 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) シクロヘキサン、1 - フェニル - 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) エタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) ジフェニルメタン

30

40

50

、 9 , 9 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) フルオレン、 9 , 9 - ビス ( 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル ) フルオレン、 2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) ヘキサフルオロプロパン等を挙げることができる。機械特性と熱特性とのバランスの点で、好ましくは、ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) アルカン類であり、特に好ましくは、 2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン、すなわち「ビスフェノール A」、である。これらの 2 価フェノールは、単独で、又は、 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 4 3 】

< 分子量 >

本発明のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量としては、 1 2 , 0 0 0 ~ 3 5 , 0 0 0 が好ましく、 1 5 , 0 0 0 ~ 3 2 , 0 0 0 がより好ましく、 2 0 , 0 0 0 ~ 3 0 , 0 0 0 がさらに好ましく、 2 2 , 0 0 0 ~ 2 8 , 0 0 0 が特に好ましい。

10

【 0 0 4 4 】

粘度平均分子量が 3 5 , 0 0 0 以下であれば、成形性が良好である。

【 0 0 4 5 】

粘度平均分子量が 1 2 , 0 0 0 以上であれば、機械的強度や成形性などが良好である。

【 0 0 4 6 】

ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 ( M v ) は以下に記載の方法により測定することができる。

< 粘度平均分子量 ( M v ) 測定条件 >

測定機器：ウベローデ毛管粘度計

20

溶媒：ジクロロメタン

樹脂溶液濃度： 0 . 5 グラム / デシリットル

測定温度： 2 5

【 0 0 4 7 】

上記条件で測定し、ハギンズ定数 0 . 4 5 で極限粘度 [ ] デシリットル / グラムを求め、次式により粘度平均分子量を算出することができる。

【 0 0 4 8 】

【 数 1 】

$$\eta = 1.23 \times 10^{-4} \times Mv^{0.83}$$

30

【 0 0 4 9 】

< 耐湿熱性 >

本発明のポリカーボネート樹脂の耐湿熱性は、成形片のプレッシャークッカー試験前後の粘度平均分子量変化を測定することで評価できる。

【 0 0 5 0 】

< プレッシャークッカー試験条件 >

機器：アルプ株式会社製 K T S - 2 3 2 2

40

条件： 1 1 0 、 1 0 0 % R H 、 6 時間

【 0 0 5 1 】

本発明のポリカーボネート樹脂のプレッシャークッカー試験前後の粘度平均分子量変化は、 1 0 0 0 以下であることが好ましく、 5 0 0 以下であることがさらに好ましい。

【 0 0 5 2 】

本発明のポリカーボネート樹脂のプレッシャークッカー試験前後の粘度平均分子量変化が 1 0 0 0 よりも大きい場合、耐湿熱性が悪く、屋外環境での使用において短期間で劣化してしまうことがある。 5 0 0 以下であると、耐湿熱性が高く、屋外環境での使用においても劣化が少ない。

【 0 0 5 3 】

50



## &lt; その他の樹脂 &gt;

本発明のポリカーボネート樹脂には、必要に応じて、本発明のポリカーボネート樹脂以外の樹脂が含まれていてもよい。このような他の樹脂としては、例えば、本発明で用いるポリカーボネート樹脂以外のポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET樹脂）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT樹脂）、ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT樹脂）等の熱可塑性ポリエステル樹脂；ポリスチレン樹脂（PS樹脂）、高衝撃ポリスチレン樹脂（HIPS）、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、メチルメタクリレート-スチレン共重合体（MS樹脂）等のスチレン系樹脂；メチルメタクリレート-アクリルゴム-スチレン共重合体（MAS）等のコア/シェル型のエラストマー、ポリエステル系エラストマー等のエラストマー；環状シクロオレフィン樹脂（COP樹脂）、環状シクロオレフィン（COP）共重合体樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂（PA樹脂）；ポリイミド樹脂（PI樹脂）；ポリエーテルイミド樹脂（PEI樹脂）；ポリウレタン樹脂（PU樹脂）；ポリフェニレンエーテル樹脂（PPE樹脂）；ポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS樹脂）；ポリスルホン樹脂（PSU樹脂）；ポリメタクリレート樹脂（PMMA樹脂）；ポリカプロラクトン等を挙げることができる。

10

## 【0054】

本発明のポリカーボネート樹脂中における、他の樹脂成分の配合割合は、全樹脂成分の10質量%以下であることが好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。他樹脂の成分割合が10質量%を超えると諸物性を損なう可能性がある。

20

## 【0055】

## &lt; 添加剤 &gt;

本発明のポリカーボネート樹脂には、本発明の主旨を逸脱しない範囲で各種添加剤が配合されていてもよい。添加剤としては、熱安定剤、酸化防止剤、難燃剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、離型剤及び着色剤から成る群から選択された少なくとも1種類の添加剤が例示される。

## 【0056】

また、所望の諸物性を著しく損なわない限り、帯電防止剤、蛍光増白剤、防曇剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤等を添加してもよい。

## 【0057】

## &lt; ポリカーボネート樹脂の製造方法 &gt;

本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法は、前記一般式(2)で表わされるアルコールの含有量が5000ppm以下である前記一般式(1)で表される1価フェノールと2価フェノールとカーボネート結合剤とを含む反応原料を反応させることを特徴とする。

30

## 【0058】

## &lt; 1価フェノール中のアルコール含有量 &gt;

上述の通り、本発明の1価フェノールは末端停止剤として作用し、前記一般式(1)で示され、具体的には前記したとおりである。また、一般式(2)で表わされるアルコールは当該末端停止剤の原料に由来する不純物である。本実施形態において、一般式(1)の1価フェノール中に不純物として含まれる一般式(2)のアルコールの量は5000ppm以下である。

40

## 【0059】

一般式(1)の1価フェノール中の一般式(2)のアルコール含有量は、1ppm~5000ppmであることが好ましい。一般式(1)の1価フェノール中の一般式(2)のアルコール含有量は、1ppm~3000ppmであることがさらに好ましい。

## 【0060】

一般式(1)の1価フェノール中の一般式(2)のアルコール含有量が5000ppmより高い場合、一般式(1)の1価フェノールを用いて製造したポリカーボネート樹脂中の一般式(2)のアルコール含有量も高くなり、ポリカーボネート樹脂の耐湿熱性が悪いことがある。また、ポリカーボネート樹脂を押出成形した際の押出機およびダイスでのガ

50

ス発生や押出口ール汚れが激しく、著しく生産性が低下することがある。1価フェノール中の一般式(2)のアルコール含有量が3000ppm以下である場合には、ポリカーボネート樹脂中の一般式(2)のアルコール含有量も十分低くなり、特に好ましい。1価フェノール中の一般式(2)のアルコール含有量を1ppm未満にすることは精製技術的に困難である。また、たとえ1ppm未満であっても、1~3000ppmである場合と比較して、製造されるポリカーボネート樹脂の物性に有意な差はない。

【0061】

一般式(1)で表される1価フェノール中の一般式(2)で表わされるアルコールの含有量を上記範囲とする方法は、特に限定されない。例えば、当該1価フェノールを精製して一般式(2)で表わされるアルコールの含有量が低減する方法が挙げられる。すなわち、本発明の一実施形態は、前記反応原料の反応前に、前記1価フェノールを精製することを含む。

10

【0062】

前記1価フェノールの精製方法は特に限定されず、例えば、再結晶、蒸留、再沈殿が挙げられる。中でも、精製は生産性の点で1価フェノールを再結晶することを含むことが好ましい。再結晶を行うことにより、簡便な方法で高純度、特に、一般式(2)で表わされるアルコールの含有量が低減された、1価フェノールを得ることができる。具体的には、一般式(1)で表される1価フェノールを再結晶溶媒に完全に溶解させた後に、冷却して晶析させ、これをろ過回収して、精製された1価フェノールを得ることができる。

20

【0063】

再結晶溶媒としては、特に限定されない。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ペンテン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジオキソラン、ジフェニルエーテルなどのエーテル類、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトニトリル、ピリジン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらの溶媒を2種以上混合して用いても構わない。中でも、一般式(1)で表わされる1価フェノールと一般式(2)で表わされるアルコールの溶解度差が大きいという点で、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒が好ましい

30

【0064】

1価フェノールを溶解させる再結晶溶媒の温度は、一般式(1)で表わされる1価フェノールと一般式(2)で表わされるアルコールの溶解度差が大きいという点で30~70が好ましい。また、冷却温度は一般式(1)で表わされる1価フェノールと一般式(2)で表わされるアルコールの溶解度差が大きいという点で0~30が好ましい。

【0065】

また、再結晶精製の際に、必要に応じて、通常用いる活性炭、および/または活性白土等の助剤を併用してもよい。

40

【0066】

上記再結晶は、1回または複数回行うことができる。再結晶を2回以上繰り返すことにより、1価フェノール中の前記一般式(2)で表わされるアルコールの含有量を一層低減することができる。これにより、一般式(2)のアルコールの量が一層低減されたポリカーボネート樹脂を得ることができる。

【0067】

<合成方法>

本発明のポリカーボネート樹脂は、前記一般式(1)で表される1価フェノールと2価フェノールとカーボネート結合剤とを含む反応原料を反応させることにより製造される。前記一般式(1)で表される1価フェノールおよび2価フェノールについて前述の通りで

50

ある。

【0068】

<カーボネート結合剤>

本発明のカーボネート結合剤としては、ホスゲン、トリホスゲン、炭酸ジエステル、及び、一酸化炭素または二酸化炭素などのカルボニル系化合物が例示される。

【0069】

本発明のポリカーボネート樹脂の合成方法としては、例えば、界面重合法、ピリジン法、エステル交換法をはじめとする各種合成方法を挙げることができる。好ましくは末端の制御に有利な界面重合法である。

【0070】

界面重合法による反応にあっては、反応に不活性な有機溶媒、及びアルカリ水溶液の存在下で、通常pHを10以上に保ち、2価フェノール及び末端停止剤としての1価フェノール、必要に応じて2価フェノールの酸化防止のために用いられる酸化防止剤、及びカーボネート結合剤としてのホスゲンまたはトリホスゲンを含む反応原料を混合させた後、第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩等の重合触媒を添加し、界面重合を行うことによって芳香族ポリカーボネート樹脂を得ることができる。末端停止剤の添加は、ホスゲン化時から重合反応開始時までの間であれば、特に限定されない。尚、反応温度は0~35であり、反応時間は数分~数時間である。

【0071】

ここで、反応に不活性な有機溶媒として、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等を挙げることができる。重合触媒として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリヘキシルアミン、ピリジン等の第三級アミン類；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等を挙げることができる。

【0072】

ポリカーボネート樹脂のフレークは、例えば、界面重合法にて得られた芳香族ポリカーボネート樹脂を含んだジクロロメタン溶液を45に保った温水に滴下し、溶媒を蒸発除去することで得ることができるし、又は、界面重合法にて得られた芳香族ポリカーボネート樹脂を含んだジクロロメタン溶液をメタノール中に投入し、析出したポリマーを濾過、乾燥して得ることができるし、又は、界面重合法にて得られたポリカーボネート樹脂を含んだジクロロメタン溶液をニードにて攪拌下、40に保ちながら攪拌粉碎後、95以上の熱水で脱溶剤して得ることができる。

【0073】

エステル交換法による反応は、カーボネート結合剤としての炭酸ジエステルと2価フェノールとのエステル交換反応である。通常、炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物との混合比率を調整したり、反応時の減圧度を調整したりすることによって、所望の芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量と末端ヒドロキシル基量が決められる。末端ヒドロキシル基量は、芳香族ポリカーボネート樹脂の熱安定性、加水分解安定性、色調等に大きな影響を及ぼし、実用的な物性を持たせるためには、好ましくは1000ppm以下であり、より好ましくは700ppm以下である。芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して炭酸ジエステルを等モル量以上用いることが一般的であり、好ましくは1.01~1.30モルの量で用いられる。

【0074】

炭酸ジエステルとして、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ tert - ブチルカーボネート等の炭酸ジアルキル化合物、ジフェニルカーボネートあるいはジ - p - トリルカーボネート、フェニル - p - トリルカーボネート、ジ - p - クロロフェニルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート等が挙げられる。中でもジフェニルカーボネート、置換ジフェニルカーボネートが好ましく、特にジフェニルカーボネート

10

20

30

40

50

が好ましい。これらの炭酸ジエステル化合物は、単独で、又は、2種以上を混合して使用することができる。

【0075】

エステル交換法により芳香族ポリカーボネート樹脂を合成するには、通常、エステル交換触媒が使用される。エステル交換触媒としては、特に制限はないが、主としてアルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物が使用され、補助的に塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、又は、アミン系化合物等の塩基性化合物を併用することも可能である。このような原料を用いたエステル交換反応では、2価フェノール、1価フェノール(末端停止剤)、炭酸ジエステルの混合物を、熔融下に、反応器に供給し、100～320の温度で反応を行い、最終的には $2.7 \times 10^2 \text{ Pa}$  (2 mmHg)以下の減圧下、芳香族ヒドロキシ化合物等の副生成物を除去しながら熔融重縮合反応を行う方法が挙げられる。熔融重縮合は、バッチ式、又は、連続的に行うことができる。本発明で用いる芳香族ポリカーボネート樹脂にあっては、安定性等の観点から、連続式で行うことが好ましい。エステル交換法において、芳香族ポリカーボネート樹脂中の触媒の失活剤として、触媒を中和する化合物、例えばイオウ含有酸性化合物、又は、それより形成される誘導體を使用することが好ましい。失活剤の量は、触媒のアルカリ金属に対して0.5～10当量、好ましくは1～5当量の範囲であり、芳香族ポリカーボネート樹脂に対して通常1～100ppm、好ましくは1～20ppmの範囲で添加する。

10

【0076】

上記のように、従来の方法に準じて本発明のポリカーボネート樹脂を製造でき、本発明は産業上有用な発明である。

20

【0077】

<重合度、1価フェノール(末端停止剤)の使用量>

本発明のポリカーボネート樹脂は、1価フェノール(末端停止剤)の使用量によって分子量が制御される。

【0078】

主骨格のために使用する2価フェノール(例えば上記一般式(3)で示される)の重合度および1価フェノール(末端停止剤)の使用量は次式に示される。

【0079】

【数2】

30

1価フェノール(末端停止剤)の使用量(モル)

=2価フェノールの使用量(モル)÷主骨格の重合度×2

【0080】

この式に基づいて1価フェノールおよび2価フェノールの使用量が定められるが、2価フェノールの使用量(モル):1価フェノール(末端停止剤)の使用量(モル)の好ましい範囲は、50:1～5:1であり、さらに好ましくは40:1～9:1の範囲である。

【0081】

40

分岐した芳香族ポリカーボネート樹脂を得るには、フロログルシン、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、4,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3、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)エタン等で表されるポリヒドロキシ化合物、あるいは、3,3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール(すなわち、「イサチンビスフェノール」)、5-クロロイサチンビスフェノール、5,7-ジクロロイサチンビスフェノール、5-ブロムイサチンビスフェノール等を上述した2価フェノールと共に用いればよく、使用量は、2価フェノールに対して0.01～10mol%、好ましくは、0.1～3mol%である。

50

## 【 0 0 8 2 】

< シート、フィルムおよびその製造方法 >

本発明のシート、フィルムの製造方法は、特に限定されず、押出成形、キャスト成形が適用可能である。好ましくは生産性の面から押出成形である。上述のように、本発明によれば、従来、前記一般式(1)で表わされる1価フェノールから誘導される末端構造を有するポリカーボネート樹脂において発生していた押出成形時の押出機およびダイスでのガス発生や押出しロール汚れの問題が解決され、耐湿熱性の高いポリカーボネートを提供することができる。

## 【 0 0 8 3 】

本発明のポリカーボネート樹脂または、これに添加剤を加えた樹脂のペレット、フレークあるいは粉末を押出機で溶融、混練後、BR>Sダイ等から押出し、得られる半溶融状のシートをポリッシングロール等で挟圧しながら、冷却、固化して製品とする場合に特に好適に用いられる。押出機は1軸でも2軸でもよく、またベント付き、ノンベントのいずれも使用出来る。

10

## 【 0 0 8 4 】

< 成形品、用途 >

本発明の成形品は、上述した各種の好ましい形態、構成を含む本発明のポリカーボネート樹脂を含有する成形品である。成形品の形状、模様、色彩、寸法等に制限はなく、その用途に応じて任意に設定すればよい。熱成形体として、具体的には、電気電子機器、OA機器、情報端末機器、機械部品、家電製品、車輛部品、建築部材、各種容器、レジャー用品・雑貨類、照明機器等の部品、各種家庭用電気製品等の部品、電気器具のハウジング、容器、カバー、収納部、ケース、照明器具のカバーやケース等を挙げることができる。電気電子機器として、例えば、パーソナルコンピュータ、ゲーム機、テレビジョン受像機、液晶表示装置やプラズマ表示装置等のディスプレイ装置、プリンター、コピー機、スキャナー、ファックス、電子手帳やPDA、電子式卓上計算機、電子辞書、カメラ、ビデオカメラ、携帯電話、スマートフォン、タブレット、電池パック、記録媒体のドライブや読み取り装置、マウス、テンキー、CDプレーヤー、MDプレーヤー、携帯ラジオ・オーディオプレーヤー等を挙げることができる。また、成形体として、電飾看板、液晶バックライト、照明ディスプレイ、交通標識、サインボード、スクリーン、反射板やメーター部品等の自動車部品、玩具、装飾品等も挙げることができる。

20

30

## 【 実施例 】

## 【 0 0 8 5 】

以下、実施例に基づき本発明を説明するが、本発明は実施例に限定されるものではなく、実施例における種々の数値や材料は例示である。

## 【 0 0 8 6 】

本発明のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M<sub>v</sub>)は以下の測定条件に基づいて測定した。

## 【 0 0 8 7 】

< 粘度平均分子量(M<sub>v</sub>)測定条件 >

測定機器：ウペローデ毛管粘度計

溶媒：ジクロロメタン

樹脂溶液濃度：0.5グラム/デシリットル

測定温度：25

40

## 【 0 0 8 8 】

上記条件で測定し、ハギンズ定数0.45で極限粘度[ ]デシリットル/グラムを求め、次式により算出した。

## 【 0 0 8 9 】

【数3】

$$\eta = 1.23 \times 10^{-4} \times Mv^{0.83}$$

【0090】

&lt;アルコールの含有量&gt;

本発明のポリカーボネート樹脂および一般式(1)又は一般式(8)で示される1価フェノール(末端停止剤)中の一般式(2)のアルコールの含有量は、高速液体クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計(LC-ToF-MS)にて、以下の測定条件に基づいて測定した。 10

【0091】

&lt;LC-ToF-MSの測定条件&gt;

・1価フェノール(末端停止剤)測定時LC条件

LC: Waters Acquity UPLC H-Class

カラム: SSC PEGASIL C4

(内径4.6mm、長さ250mm、粒子径5μm)

温度: 40

流速: 1.0 mL/min

検出器: PDA (190~400nm) 20

注入量: 25 μL

溶離液: H<sub>2</sub>O / MeCN = 2 / 8 (isocratic)

【0092】

・ポリカーボネート樹脂測定時LC条件

LC: Waters Acquity UPLC H-Class

カラム: SSC PEGASIL C4

(内径4.6mm、長さ250mm、粒子径5μm)

温度: 40

流速: 1.0 mL/min

検出器: PDA (190~400nm) 30

注入量: 5 μL

溶離液: A: H<sub>2</sub>O、B: MeCN、C: THF

【表2】

表2

グラジエントプログラム (単位%)

time	A	B	C
0.00	20	80	0
12.00	20	80	0
12.01	0	0	100
25.00	0	0	100

40

【0093】

・1価フェノール(末端停止剤)およびポリカーボネート樹脂測定時MS条件

MS: Waters Xevo G2-S ToF

スキャン範囲、速度: 50~1200 / 1.0 sec

イオン化法: APCI (+) 50

Analysis mode: Sensitivity mode

Dynamic range: Normal

Corona 電流: 3  $\mu$ A

Sampling cone 電圧: 30 V

Source Offset: 80

Collision energy: off

Source 温度: 150

IonSABRE Probe 温度: 500

Cone gas 流量: 50 L/min

Desolvation gas 流量: 1200 L/min

内部標準物質 (質量補正): Leucine Enkephalin、1 ng/ $\mu$ L

内部標準流速: 10  $\mu$ L/min

【0094】

<耐湿熱性>

本発明のポリカーボネート樹脂の耐湿熱性は、成形品のプレッシャークッカー試験前後の粘度平均分子量変化を測定することで評価した。

【0095】

<成形片作製条件>

機器: 住友重機械工業株式会社製 SG-75

シリンダー温度: 270

金型温度: 80

成形片形状: ダンベル片

【0096】

<プレッシャークッカー試験条件>

機器: アルプ株式会社製 KTS-2322

条件: 110、100%RH、6時間

【0097】

本発明のポリカーボネート樹脂のプレッシャークッカー試験前後の粘度平均分子量変化は、1000以下であることが好ましく、500以下であることがさらに好ましい。

【0098】

本発明のポリカーボネート樹脂のプレッシャークッカー試験前後の粘度平均分子量変化が1000よりも大きい場合、耐湿熱性が悪く、屋外環境での使用において短期間で劣化してしまうことがある。

【0099】

<押出成形条件>

本発明のポリカーボネート樹脂の押出成形によるフィルム化は、二軸押出機を使用し、以下に示す条件にて実施した。

押出機: 東芝機械(株)製 TEM26DS

スクリー径: 28.2 mm

押出機温度: 270

ダイス幅: 330 mm

ダイス温度: 270

【0100】

<シート、フィルム生産性>

本発明のポリカーボネート樹脂のシート、フィルム生産性は、上記押出成形条件での押出成形時の押出機およびダイスでのガス発生や押出口ロール汚れを観察することで評価した。

【0101】

上記押出成形条件にて押出成形を8時間実施し、押出機およびダイスでのガス発生や押出口ロール汚れがほとんど観察されなかった場合、「特に良好」と評価し、やや押出機およ

10

20

30

40

50

びダイスでのガス発生や押出口ール汚れが観察された場合、「良好」と評価し、著しい押出機およびダイスでのガス発生や押出口ール汚れが観察された場合、「不良」と評価した。

【0102】

<製造例1>

有機化学ハンドブック(第3版;有機合成化学協会編;技報堂発行)P143~150に基づき、東京化成工業(株)製4-ヒドロキシ安息香酸と東京化成工業(株)製1-ヘキサデカノールを用いて脱水反応によるエステル化を行い、パラヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル(CEPB)を得た。

【0103】

得られたCEPBの1-ヘキサデカノール含有量は15000ppmだった。

【0104】

<製造例2>

製造例1で得られたCEPBを温水浴中にて60℃条件下でトルエンに溶解し、完全溶解を確認後、CEPB溶液を温水浴から取り出して水浴にて10℃まで冷却し、CEPBを析出させた。得られたCEPBスラリー溶液を吸引ろ過し、固形物からトルエンを蒸発留去することにより精製CEPBを得た。

【0105】

得られた精製CEPBの1-ヘキサデカノール含有量は4500ppmだった。

【0106】

<製造例3>

製造例2で得られた精製CEPBを再度、温水浴中にて60℃条件下でトルエンに溶解し、完全溶解を確認後、CEPB溶液を温水浴から取り出して水浴にて10℃まで冷却し、CEPBを析出させた。得られたCEPBスラリー溶液を吸引ろ過し、固形物からトルエンを蒸発留去することにより再精製CEPBを得た。

【0107】

得られた再精製CEPBの1-ヘキサデカノール含有量は2800ppmだった。

【0108】

<実施例1>

9w/w%の水酸化ナトリウム水溶液57.2kgに、新日鉄住金化学(株)製ビスフェノールA(BPA)7.1kg(31.14mol)と酸化防止剤としてのヒドロサルファイト30gを加えて溶解した。これにジクロロメタン40kgを加え、攪拌しながら、溶液温度を15~25℃の範囲に保ちつつ、ホスゲン4.33kgを30分かけて吹き込んだ。

【0109】

ホスゲンの吹き込み終了後、9w/w%の水酸化ナトリウム水溶液6kg、ジクロロメタン11kg、及び製造例3で得られた再精製CEPB443g(1.22mol)をジクロロメタン10kgに溶解させた溶液を加え、激しく攪拌して乳化させた後、重合触媒として10mlのトリエチルアミンを加え約40分間重合させた。

【0110】

重合液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液のpHが中性になるまで純水で水洗を繰り返した。この精製されたポリカーボネート樹脂溶液から有機溶媒を蒸発留去することによりポリカーボネート樹脂粉末を得た。

【0111】

得られたポリカーボネート樹脂粉末を用いて、粘度平均分子量およびアルコールの含有量測定を実施した結果、粘度平均分子量27400、1-ヘキサデカノール含有量150ppmであった。

【0112】

さらに、上記の押出機を用い、得られたポリカーボネート粉末を溶融成形し、ダンベル片を得た。

10

20

30

40

50



## 【0113】

得られたダンベル片を用い、プレッシャークーカ試験を上記条件にて実施し、その後での粘度平均分子量変化を測定したところ、100であった。

## 【0114】

さらに上記の二軸押出機を用い、得られたポリカーボネート樹脂粉末を熔融押し出し、Tダイからフィルム状にして押し出した後、120の鏡面ロールを用いて冷却し、厚み180μmのフィルムを得た。

## 【0115】

上記押出成形によるフィルム生産を8時間実施したところ、押出機およびダイスでのガス発生や押出ロール汚れはほとんど観察されず、「特に良好」であった。

10

## 【0116】

## &lt;実施例2&gt;

実施例1において、再精製CEPBを製造例2で得られた精製CEPBに変更した以外は、実施例1と同様に操作してポリカーボネート樹脂粉末を得た。

## 【0117】

得られたポリカーボネート樹脂粉末の粘度平均分子量は27500、1-ヘキサデカノール含有量は240ppmであった。

## 【0118】

得られたポリカーボネート樹脂粉末を用いて実施例1と同様に操作してプレッシャークーカ試験前後の粘度平均分子量変化を測定したところ、600であった。

20

## 【0119】

得られたポリカーボネート樹脂粉末を用いて実施例1と同様に操作して押出成形によるフィルム生産を8時間実施したところ、やや押出機およびダイスでのガス発生や押出ロール汚れが観察され、「良好」であった。

## 【0120】

## &lt;比較例1&gt;

実施例1において、再精製CEPBを製造例1で得られたCEPBに変更した以外は、実施例1と同様に操作してポリカーボネート樹脂粉末を得た。

## 【0121】

得られたポリカーボネート樹脂粉末の粘度平均分子量は27600、1-ヘキサデカノール含有量は795ppmであった。

30

## 【0122】

得られたポリカーボネート樹脂粉末を用いて実施例1と同様に操作してプレッシャークーカ試験前後の粘度平均分子量変化を測定したところ、5400であった。

## 【0123】

得られたポリカーボネート樹脂粉末を用いて実施例1と同様に操作して押出成形によるフィルム生産を8時間実施したところ、著しい押出機およびダイスでのガス発生や押出ロール汚れが観察され、「不良」であった。

## 【0124】

【表 3】

表 3

	2価 フェノー ル	末端 停止剤	CEPB中ア ルコール含有 量 (ppm)	PC中アル コール含有 量 (ppm)	耐湿熱 性 (分子 量変化)	フィルム 生産性
実施例 1	BPA	CEPB	2800	150	100	特に良好
実施例 2	BPA	CEPB	4500	240	600	良好
比較例 1	BPA	CEPB	15000	795	5400	不良

10

## 【0125】

表 3 に示すように、本発明のポリカーボネート樹脂は、従来のポリカーボネート樹脂と比較して、耐湿熱性が高く、かつ押出成形時の押出機およびダイスでのガス発生や押出口汚れを抑制することが可能である。このため本発明によれば、耐湿熱性の高いポリカーボネートを提供することができ、さらにシート、フィルムを高い生産性で提供することができる。

20

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2016/076903
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08G64/42(2006.01)i, B29C47/00(2006.01)i, B29C47/14(2006.01)i, B29L7/00(2006.01)n  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G64/42, B29C47/00, B29C47/14, B29L7/00  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	WO 2007/132874 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 22 November 2007 (22.11.2007), claim 1; paragraphs [0065], [0066], [0070] to [0073], [0083] & US 2009/0304977 A1 claim 1; paragraphs [0060], [0061], [0066] to [0072], [0091] & EP 2019121 A1 & CN 101490132 A & KR 10-2009-0057943 A	1-9
Y	JP 64-74220 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 20 March 1989 (20.03.1989), page 6, upper left column, lines 6 to 13 (Family: none)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 14 November 2016 (14.11.16)		Date of mailing of the international search report 06 December 2016 (06.12.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076903

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 64-75525 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 22 March 1989 (22.03.1989), page 5, lower left column, lines 11 to 18 (Family: none)	1-9
Y	JP 2003-64177 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 05 March 2003 (05.03.2003), paragraph [0005] (Family: none)	1-9
Y	JP 2014-224244 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 December 2014 (04.12.2014), paragraph [0021] (Family: none)	1-9
Y	JP 2005-518460 A (General Electric Co.), 23 June 2005 (23.06.2005), paragraph [0017] & US 2003/0120025 A1 paragraph [0018] & US 6525163 B1 & WO 2003/022905 A1	1-9
A	JP 2013-234273 A (ADEKA Corp.), 21 November 2013 (21.11.2013), table 2 & US 2015/0135990 A1 table 2 & WO 2013/168713 A1 & EP 2848646 A1	1-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 7 6 9 0 3													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G64/42(2006,01)i, B29C47/00(2006,01)i, B29C47/14(2006,01)i, B29L7/00(2006,01)n															
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. C08G64/42, B29C47/00, B29C47/14, B29L7/00															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <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>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016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	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2016年														
日本国実用新案登録公報	1996-2016年														
日本国登録実用新案公報	1994-2016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, Y	WO 2007/132874 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2007.11.22, 請求項1, [0065], [0066], [0070]-[0073], [0083] & US 2009/0304977 A1, claim1, [0060], [0061], [0066]-[0072], [0091] & EP 2019121 A1 & CN 101490132 A & KR 10-2009-0057943 A	1-9													
Y	JP 64-74220 A (三菱化成株式会社) 1989.03.20, p6 左上欄6行~13行 (ファミリーなし)	1-9													
<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。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</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</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>「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>「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>「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>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</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</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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														
「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	「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														
「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)	「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														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 14.11.2016		国際調査報告の発送日 06.12.2016													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 勲	4 J 6 2 8 9												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 7 6 9 0 3
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 64-75525 A (三菱化成株式会社) 1989. 03. 22, p5 左下欄 11 行~18 行 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2003-64177 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003. 03. 05, [0005] (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2014-224244 A (出光興産株式会社) 2014. 12. 04, [0021] (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2005-518460 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2005. 06. 23, [0017] & US 2003/0120025 A1, [0018] & US 6525163 B1 & WO 2003/022905 A1	1-9
A	JP 2013-234273 A (株式会社 A D E K A) 2013. 11. 21, [表 2] & US 2015/0135990 A1, TABLE2 & WO 2013/168713 A1 & EP 2848646 A1	1-9

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG

(72) 発明者 杉山 源希

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内

(72) 発明者 清水 英貴

茨城県神栖市東和田 3 5 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内

(72) 発明者 中安 康善

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

(72) 発明者 小笠原 健

福島県白河市豊地筋内小屋 1 番地 8 Q O L イノベーションセンター白河 MGC フィルシート株式会社 白河工場内

(72) 発明者 中瀬古 大志

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

(72) 発明者 新居 祐介

茨城県神栖市東和田 3 5 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内

F ターム(参考) 4F207 AA28D AG01 KA01 KA17 KK64 KL84 KM20

4J029 AA10 AB02 AB05 AC01 AD01 AD10 AE03 BB12 BB13A BB16

BB18 BD08 BD09 FA07 FA11 HA01 HC01 JA091 JA123 JC021

JF031 KA01 KB12 KB18 KB22 KB24 KB25 KC01 KD03 KE11

KH01 LA02

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。