

(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
2011年6月3日(03.06.2011)



PCT



(10) 国際公開番号
WO 2011/064897 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 265/22 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/070267
- (22) 国際出願日: 2009年11月26日(26.11.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人化成株式会社(TEIJIN CHEMICALS LTD.) [JP/JP]; 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 指宿 瞬(IBUSUKI Shun) [JP/JP]; 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP). 古賀 孝志(KOGA Takashi) [JP/JP]; 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP). 三宅 輝(MIYAKE Teru) [JP/JP]; 〒7014212 岡山県瀬戸内市邑久町尻海4382番地の3 錦海化学株式会社内 Okayama (JP). 林 昌之(HAYASHI Masayuki) [JP/JP]; 〒7014212 岡山県瀬戸内市邑久町尻海4382番地の3 錦海化学株式会社内 Okayama (JP). 吉田 昌哉(YOSHIDA Masakane)

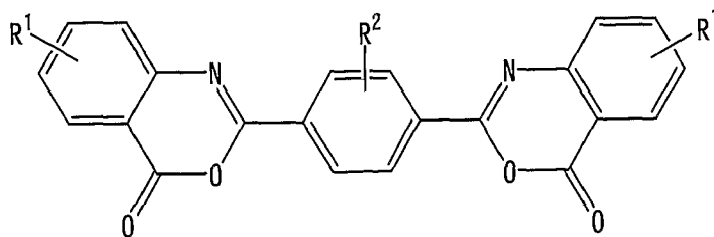
[JP/JP]; 〒7014212 岡山県瀬戸内市邑久町尻海4382番地の3 錦海化学株式会社内 Okayama (JP).

- (74) 代理人: 大島 正孝(OHSHIMA Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号 BN御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

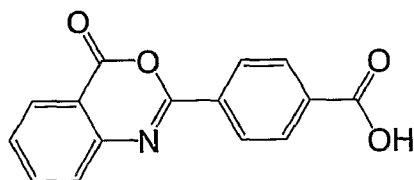
[続葉有]

(54) Title: BIS-BENZOXAZINONE COMPOUND

(54) 発明の名称: ビスベンゾオキサジノン化合物



(4)



(7)

(57) Abstract: Disclosed is a bis-benzoxazinone compound which has high purity without substantially containing an alkali metal salt and forms a resin composition having excellent hydrolysis resistance when the compound is incorporated in a resin. The bis-benzoxazinone compound is represented by formula (4), wherein (i) the purity is 98% or more; (ii) the content of a compound represented by formula (7) is less than 0.15% by weight; (iii) in the light reflectance measurement in the visible light range of the compound in a powder form, the maximum peak is in the range from 380 to 480 nm, and the maximum light reflectance is from 100 to 120%; (iv) the content of sodium metal is less than 50 ppm; and (v) the YI value is from -10 to 10. In formula (4), R¹ and R² each independently represent a hydrogen atom, a hydroxy group, an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms, or the like. Also disclosed are a method for producing the bis-benzoxazinone compound, and a resin composition containing the bis-benzoxazinone compound.

(57) 要約: 本発明の目的は、アルカリ金属塩を実質的に含有することなく純度が高く、樹脂に含有させたとき耐加水分解性に優れた樹脂組成物となるビスベンゾオキサジノン化合物を提供することにある。本発明は、下記式(4)で表され、(式中、R

[続葉有]

WO 2011/064897 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

¹および R²はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数 1～3 のアルキル基などである。) (i) 純度が 98% 以上であり、(ii) 下記式 (7) で表される化合物の含有量が 0.15 重量% 未満であり、(iii) パウダー状での可視光線領域の光線反射率測定において最大ピークが 380～480 nm の範囲にあり、かつ最大光線反射率が 100～120% であり、(iv) ナトリウム金属の含有量が 50 ppm 未満であり、(v) YI 値が -10～10 である、ビスベンゾオキサジノン化合物、その製造方法および該化合物を含有する樹脂組成物である。

明 細 書

ビスベンゾオキサジノン化合物

5 技術分野

本発明は、ビスベンゾオキサジノン化合物、その製造方法および該化合物を含有する樹脂組成物に関する。

背景技術

- 10 ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性、機械的強度に優れ各種用途に使用されている。しかし、ポリカーボネート樹脂は長期に屋外で使用する際やランプ光源のカバーなどに使用される場合、耐候性が問題となることがある。そのためポリカーボネート樹脂に紫外線吸収剤を含有させることが提案されている。しかし、添加する紫外線吸収剤の種類によっては、ポリカーボネート樹脂の色相、耐
- 15 湿熱性が低下することがある。

- 樹脂用の紫外線吸収剤としてビスベンゾオキサジノン化合物が知られている。ビスベンゾオキサジノン化合物は、アントラニル酸とジカルボン酸ジハロゲン化合物とを反応させて製造することができる（特許文献1～3）。また無水イサト酸とジカルボン酸ジハロゲン化合物とを反応させて製造することができる（特許文献
- 20 4）。

- アントラニル酸を原料とする特許文献1～3のいずれの方法も、反応の脱ハロゲン化水素剤として炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどのようなアルカリ金属化合物を用いる。そのため得られるビスベンゾオキサジノン化合物中に塩化ナトリウムなどの微量のハロゲン化アルカリ金属塩を含有する。このアルカリ金属
- 25 塩を含有するビスベンゾオキサジノン化合物を紫外線吸収剤としてポリカーボネート樹脂に添加すると、アルカリ金属により、ポリカーボネート樹脂の耐湿熱性が低下する。

一方、特許文献4には精製した無水イサト酸とジカルボン酸ジハロゲン化合物と

を、ピリジン中で反応させ、黄色インデックスやナトリウム濃度の低いビスベンゾオキサジノン化合物を製造する方法が提案されている。しかし、この文献には精製の具体的手段は明らかにされていない。またジカルボン酸ジハロゲン化物の量についても詳細な規定が無く、実施例に記載された量ではジカルボン酸ジハロゲン化物が過剰となり、不純物が生成する原因となる。また無水イサト酸を原料とする方法は、アントラニル酸を原料とする方法に比べ原料の無水イサト酸が高価である。そのためアントラニル酸を原料とし、ポリカーボネート樹脂の色相、耐湿熱性を低下させないビスベンゾオキサジノン化合物が望まれている。

- (特許文献1) 特開昭58-194854号公報
10 (特許文献2) 特開昭61-291575号公報
(特許文献3) 特開2003-155468号公報
(特許文献4) 国際公開第2003/035735号

発明の開示

- 15 そこで本発明の目的は、ポリカーボネート樹脂に優れた色相、耐湿熱性および耐候性を付与することができるビスベンゾオキサジノン化合物を提供することにある。

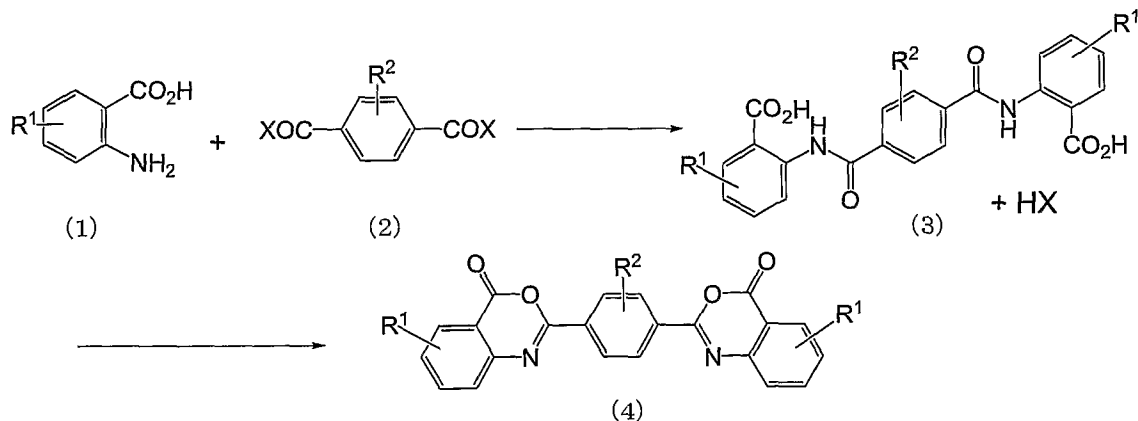
- また本発明の目的は、脱ハロゲン化水素剤として水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属化合物を用いることなく、アントラニル酸誘導体から
20 ビスベンゾオキサジノン化合物を製造する方法を提供することにある。

さらに本発明の目的は、芳香族ポリカーボネートを含有し、色相、耐湿熱性および耐候性に優れた樹脂組成物およびその成形品を提供することにある。

- 本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、下記反応式で表される、アントラニル酸誘導体(1)と芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物
25 (2)との反応を、反応に関与しない有機溶媒中で行い、かつ、反応液中もしくは反応容器内に窒素などの不活性ガスを導入して、反応で生成するハロゲン化水素(式中HX)を除去すると、反応が円滑に進行し中間体のアミド化合物(3)が高収率で得られ、その後、得られたアミド化合物を脱水剤と反応させると、ア

3

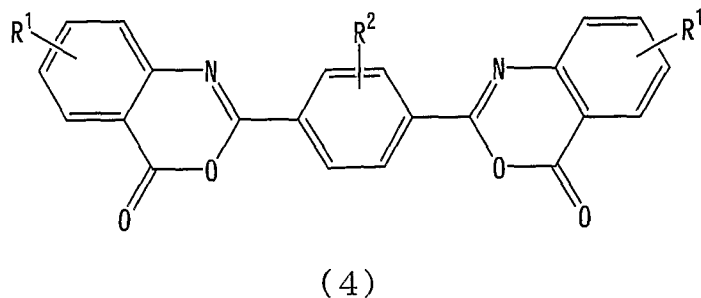
ルカリ金属化合物を用いることなく、純度の高いビスベンゾオキサジノン化合物
(4) を製造できることを見出し、本発明を完成した。



5

即ち本発明は、以下の発明を包含する。

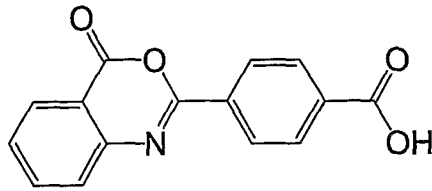
1. 下記式 (4) で表され、



10 (式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のアシル基、炭素数1～3のアシルオキシ基、炭素数1～3のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基を表す。)

(i) 純度が98%以上であり、

15 (i i) 下記式 (7) で表される化合物の含有量が0.15%未満であり、



(7)

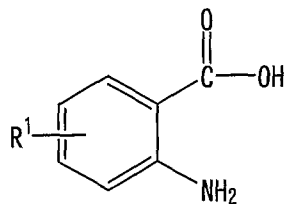
(i i i) パウダー状での可視光線領域の光線反射率測定において最大ピークが 380～480 nm の範囲にあり、かつ最大光線反射率が 100～120 % であり、

5 (i v) ナトリウム金属の含有量が 50 ppm 未満であり、

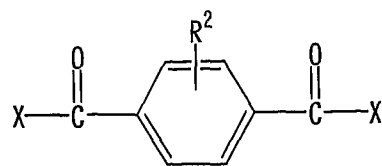
(v) YI 値が -10～10、であるビスベンゾオキサジノン化合物。

2. 式 (4) の R^1 が水素原子、 R^2 が水素原子である前項 1 記載のビスベンゾオキサジノン化合物。

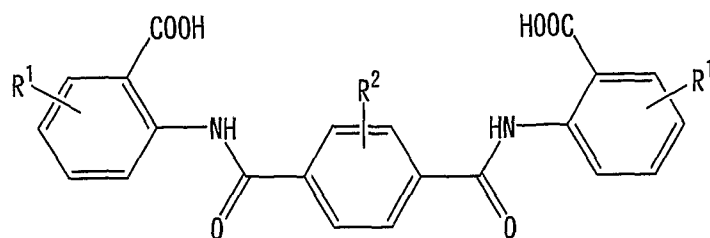
3. 下記式 (1) で表されるアントラニル酸誘導体と下記式 (2) で表される
10 芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物とを、不活性ガス気流下、有機溶媒中で反応させ、下記式 (3) で表されるアミド化合物を製造した後、



(1)



(2)



(3)

(式中、R¹およびR²はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のアシル基、炭素数1
5 ～3のアシルオキシ基、炭素数1～3のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基を表す。Xはハロゲン原子を表す。)

得られた式(3)で表されるアミド化合物を脱水剤と反応させることからなる前項1記載のビスベンゾオキサジノン化合物の製造方法。

4. 有機溶媒は、ケトン類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類および
10 エーテル類からなる群より選ばれる少なくとも一種である前項3記載の製造方法。

5. 不活性ガスが窒素である前項4記載の製造方法。

6. 脱水剤が無水酢酸である前項4記載の製造方法。

7. 式(1)～式(4)の、R¹が水素原子、R²が水素原子、Xが塩素原子
である前項4記載の製造方法。

15 8. 芳香族ポリカーボネート(A成分)100重量部および前項1の化合物(B成分)0.01～5重量部を含有する樹脂組成物。

9. さらにリン系安定剤(C1成分)およびヒンダードフェノール系安定剤(C2成分)から選ばれる少なくとも1種の安定剤(C成分)を含有する前項8記載の樹脂組成物。

20 10. 厚さ2mmの成形板にしたときの全光線透過率が70%以上である前項8記載の樹脂組成物。

11. 厚さ2mmの成形板にしたときの湿熱試験前後のΔHazeが2.0以下である前項8記載の樹脂組成物。

12. 厚さ2mmの成形板の耐候促進試験前後のΔHazeが1.0以下である
25 前項8記載の樹脂組成物。

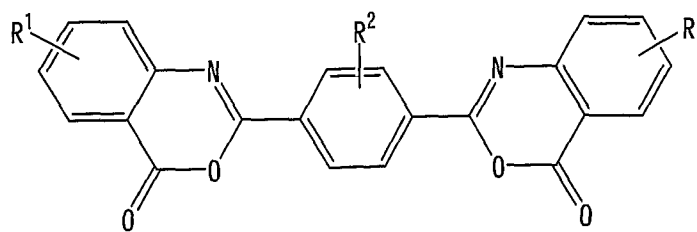
- 1 3. 厚さ 2 mm の成形板に白色標準板を重ねて測定した 380 ～ 480 nm の範囲の光線反射率の最大ピークが 60 ～ 80 % である前項 8 記載の樹脂組成物。
- 1 4. 前項 8 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物からなる成形品。
- 1 5. 車両用透明部材である前項 1 4 に記載の成形品。

5

発明を実施するための最良の形態

〈ビスベンゾオキサジノン化合物〉

本発明のビスベンゾオキサジノン化合物は下記式 (4) で表される。



(4)

10

式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 3 のアシル基、炭素数 1 ～ 3 のアシルオキシ基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基を表す。

- 15 炭素数 1 ～ 3 のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。炭素数 1 ～ 3 のアシル基 ($R-CO-$) としてアセチル基、アクリロイル基などが挙げられる。炭素数 1 ～ 3 のアシルオキシ基 ($R-CO-O-$) として、 R がメチル基、エチル基のものが挙げられる。炭素数 1
- 20 ～ 3 のアルコキシカルボニル基 ($-CO-OR$) として、 R がメチル基、エチル基のものが挙げられる。ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。より好ましくは、 R^1 は、水素原子である。式 (4) の R^1 が水素原子、 R^2 が水素原子であるビスベンゾオキサジノン化合物が好ましい。

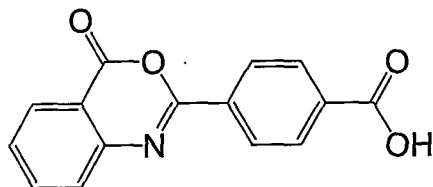
(純度)

- 25 本発明のビスベンゾオキサジノン化合物は、純度が 98 % 以上、好ましくは 9

8. 2%以上、より好ましくは98.5%以上である。なお、ビスベンゾオキサジノン化合物の純度は、HPLC（高速液体クロマトグラフィー）法により測定する。

（式（7）で表される化合物）

- 5 本発明のビスベンゾオキサジノン化合物は、下記式（7）で表される化合物の含有量が0.15重量%未満、好ましくは0.12重量%未満、より好ましくは0.1重量%未満である。式（7）で表される化合物の含有量は、HPLC（高速液体クロマトグラフィー）法により測定する。



(7)

10 （光線反射率測定）

本発明のビスベンゾオキサジノン化合物は、パウダー状での可視光線領域の光線反射率測定において最大ピークが380～480 nmの範囲、好ましくは400～460 nmの範囲、より好ましくは440～460 nmの範囲にある。

- 15 本発明のビスベンゾオキサジノン化合物は、パウダー状での可視光線領域の光線反射率測定において最大光線反射率が100～120%、好ましくは100～110%である。

光線反射率は、ビスベンゾオキサジノン化合物のパウダーを直径30 mm、高さ13 mmの円筒型ガラス容器に詰め、東京電色株式会社製TR-1800MK-IIを使用して380～480 nmの範囲にある最大ピーク値を測定する。測定は反射法（2度視野、C光源）にて実施する。

20

（ナトリウム金属の含有量）

本発明のビスベンゾオキサジノン化合物は、ナトリウム金属の含有量が50 ppm未満、好ましくは40 ppm未満、より好ましくは25 ppm未満である。ナトリウム金属の含有量は、フレイム原子吸光光度法により測定する。

(Y I 値)

本発明のビスベンゾオキサジノン化合物は、Y I 値が $-10 \sim 10$ 、好ましくは $-5 \sim 5$ 、より好ましくは $0 \sim 3$ である。Y I 値は、ビスベンゾオキサジノン化合物のパウダーを東京電色株式会社製TR-1800MK-IIを使用して測定する。測定は反射法（2度視野、C光源）にて実施する。

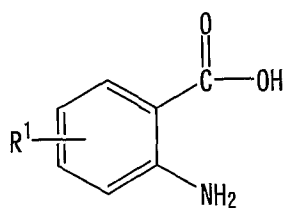
〈ビスベンゾオキサジノン化合物の製造方法〉

本発明のビスベンゾオキサジノン化合物は、以下に示す方法で製造することができる。該方法は、アミド化合物（3）を得る工程1とアミド化合物を脱水し環化しビスベンゾオキサジノン化合物（4）を得る工程2からなる。

10 (工程1)

工程1は、アントラニル酸誘導体（1）と芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物（2）とを、不活性ガスの気流下、有機溶媒中で反応させアミド化合物（3）を得る工程である。

アントラニル酸誘導体は、下記式（1）で表される。



15

(1)

式中、 R^1 は、水素原子、水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のアシル基、炭素数1～3のアシルオキシ基、炭素数1～3のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基を表す。

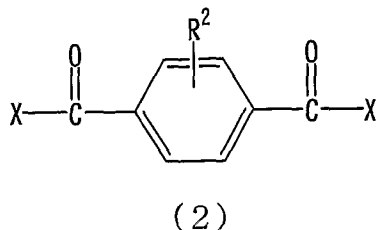
20

炭素数1～3のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。炭素数1～3のアルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。炭素数1～3のアシル基（ $R-CO-$ ）としてアセチル基、アクリロイル基などが挙げられる。炭素数1～3のアシルオキシ基（ $R-CO-O-$ ）として、Rがメチル基、エチル基のものが挙げられる。炭素数1

25

～3のアルコキシカルボニル基(—CO—OR)として、Rがメチル基、エチル基のものが挙げられる。ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。より好ましくは、R¹は、水素原子である。具体的には、アントラニル酸が挙げられる。

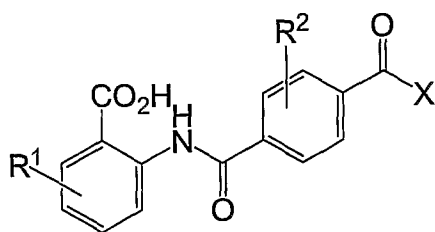
- 5 芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物は、下記式(2)で表される。



式中、Xはハロゲン原子を表す。ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。好ましくは塩素原子である。

- 10 R²は、水素原子、水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のアシル基、炭素数1～3のアシルオキシ基、炭素数1～3のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基を表す。これらの具体例は式(1)と同じである。より好ましくは、R²は、水素原子である。具体的には、テレフタル酸ジクロライドが挙げられる。
- 15 上記反応において、化合物(3)は芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物1モルに対し、アントラニル酸誘導体2モルが反応することにより得られるが、芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物1モルに対しアントラニル酸誘導体1モルが反応した下記式(5)で表わされる副生成物の生成を抑制するためにアントラニル酸誘導体を化学量論量より若干過剰に用いることが好ましい。すなわち反応に用いる
- 20 芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物の量は、1モルのアントラニル酸誘導体に対し、好ましくは0.43～0.5モル、より好ましくは0.47～0.5モルである。

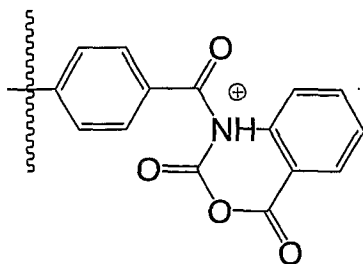
10



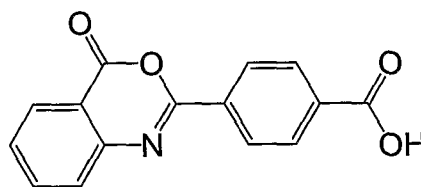
(5)

式中、 R^1 および R^2 は上記式(1)および(2)で定義されるものと同じであり、より好ましくは R^1 および R^2 は水素原子である。

また特許文献4にあるようにイサト酸無水物と芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物の反応では有機塩基としてピリジンのような第三級アミンを使用しているが、
5 これらは嵩高いために式(6)で表されるような反応中間体が不安定になり、その結果として式(7)で表される不純物が増加しやすい。式(7)の化合物についてはHPLCならびにLC(液体クロマトグラフィー)/MS(マスペクトル)にて確認した。



(6)



(7)

10

有機溶媒は、原料のアントラニル酸誘導体(1)と芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物(2)が可溶かつ、反応に関与しない溶媒をいう。具体的にはアセトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、シクロヘキサノンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど
15 のエーテル類、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類が好ましい。このなかでも特にケトン類が原料の溶解性、反応のしやすさの面から好ましい。

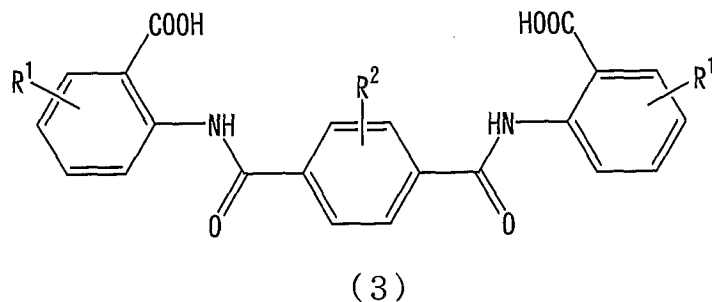
反応に用いる有機溶媒の量は特に限定されないが、アントラニル酸誘導体100重量部に対し、好ましくは350~3,500重量部、より好ましくは800

～1，200重量部である。

本発明は、反応系内に不活性ガスを導入し、反応を不活性ガス気流下に進行させ、ハロゲン化水素を除去することを特徴とする。

- 本発明で用いる不活性ガスとしては、窒素、アルゴンなどが挙げられ、特に窒素が好ましい。反応に用いる不活性ガスの量は、アントラニル酸誘導体1モルに対して、好ましくは1～50 L/時間であり、これを超えると不活性ガスの気流により蒸散する量が多大となり、少ない場合は反応が極めて遅くなる。より好ましくは5～15 L/時間である。なお、不活性ガスは、有機溶媒中に吹き込んで
- 10 反応装置は不活性ガス導入部、ガス導出部および環流装置を有する、通常のスラリー状態の反応液を攪拌することが可能な物であればよい。ただし通気した不活性ガス中に含まれるハロゲン化水素を除去する設備が必要である。また反応温度は室温～140℃とするのが好ましくこれ以上の温度になると着色する傾向が強くなる。より好ましくは50～90℃である。また反応時間は不活性ガスの流量と反応温度により変化するが、0.5～20時間とするのが好ましく、より好
- 15 ましくは8～12時間である。また式(3)で表されるアミド化合物は特に精製することなく次工程に用いることができる。

工程1では、下記式(3)で表されるアミド化合物が結晶として得られる。

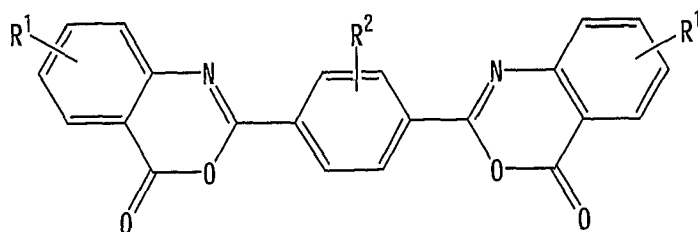


20

式中、 R^1 および R^2 は式(1)～(3)と同じである。

(工程2)

工程2は、工程1で得られた式(3)で表されるアミド化合物を脱水剤と反応させ、環化させ下記式(4)



(4)

で表されるビスベンゾオキサジノン化合物を得る工程である。式中、 R^1 および
 R^2 は式(1)～(3)と同じである。より好ましくは、 R^1 および R^2 は、水素
 5 原子である。具体的には、2, 2'-フェニレンビス(3, 1-ベンゾオキサジ
 ン-4-オン)が挙げられる。

脱水剤として、無水酢酸、五酸化リン、三酸化硫黄などが挙げられ、取り扱い
 易さより無水酢酸が好ましい。脱水剤は、式(3)で表されるアミド化合物1当
 量に対して、少なくとも2当量以上必要であり、好ましくは5当量以上、より好
 10 ましくは20当量以上である。好ましい態様として溶媒として用いることもでき
 る。

反応装置は、還流装置を有して、スラリー状態の反応液を攪拌することが可能
 な物であればよい。ただし排気口には反応時に生成した酸性ガスが一部出てくる
 ので、これを除去する設備が必要である。また反応温度は用いる溶媒の沸点によ
 15 って異なるが、80℃以上とするのが好ましく、より好ましくは120～14
 0℃である。また、脱水反応時に副生する酸性成分を取り除く為に水洗を行うこ
 とが好ましい。また反応時間は脱水剤の当量、種類により異なるが、1～24時
 間とするのが好ましく、より好ましくは8～16時間である。

本発明の製造方法において、式(1)～式(4)の、 R^1 が、水素原子、 R^2
 20 が水素原子、Xが塩素原子であることが好ましい。

本発明の製造方法によれば、アルカリ金属を使用することなく不活性ガスによ
 り反応を進めるので、アルカリ金属の含有量の少ないビスベンゾオキサジノン化
 合物を得ることができる。また不活性ガス雰囲気下で反応が進むので、反応時
 において、酸化などの副反応が起こりにくく、高純度で色相に優れたビスベンゾ
 25 オキサジノン化合物が得られる。

〈樹脂組成物〉

本発明の樹脂組成物は、芳香族ポリカーボネート（Ａ成分）１００重量部、本発明のビスベンゾオキサジノン化合物（Ｂ成分）０．０１～５重量部を含有する。ビスベンゾオキサジノン化合物（Ｂ成分）の含有量は、芳香族ポリカーボネート（Ａ成分）１００重量部に対し、好ましくは０．０１～３重量部、より好ましくは０．１～１重量部である。

(芳香族ポリカーボネート：A成分)

本発明でA成分として使用される芳香族ポリカーボネートは、二価フェノール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。反応方法の一例として界面重合法、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ができる。

ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノーール、4，4′-ビフェノーール、1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニ
ル）エタン、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（通称ビスフェ

15 ノーールA）、2，2-ビス（4-ヒドロキシー-3-メチルフェニル）プロパン、
2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1，1-ビス（4-ヒドロキ
シフェニル）-1-フェニルエタン、1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）
シクロヘキサンの、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、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン、4，

20 4′-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノーール、4，4′-(m-
フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノーール、1，1-ビス（4-ヒドロキシ
フェニル）-4-イソプロピルシクロヘキサン、ビス（4-ヒドロキシフェニ
ル）オキシド、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（4-ヒドロ
キシフェニル）スルホキシド、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス

25 （4-ヒドロキシフェニル）ケトン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エステル、
2，2-ビス（3，5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス
（3，5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキ
シー-3-メチルフェニル）スルフィド、9，9-ビス（4-ヒドロキシフェニ

25 (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エステル、
2, 2-ビス (3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス
(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキ
シー-3-メチルフェニル) スルフィド、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニ

シー 3-メチルフェニル) スルフィド、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニ

ル) フルオレンおよび9, 9-ビス(4-ヒドロキシー-3-メチルフェニル) フルオレンなどが挙げられる。好ましい二価フェノールは、ビス(4-ヒドロキシフェニル) アルカンであり、なかでも耐衝撃性の点からビスフェノールAが特に好ましい。

- 5 カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、炭酸ジエステルまたはハロホルメートなどが使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメートなどが挙げられる。

10 上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重合法によって芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールが酸化するのを防止するための酸化防止剤などを使用してもよい。また芳香族ポリカーボネートは三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネートであっても、芳香族または脂肪族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樹脂であってもよく、また、得られたポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

- 15 三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、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) エタンなどが使用できる。

20 分岐ポリカーボネートを生ずる多官能性化合物を含む場合、かかる割合は、芳香族ポリカーボネート全量中、好ましくは0. 001~1モル%、より好ましくは0. 005~0. 5モル%、さらに好ましくは0. 01~0. 3モル%である。また特に熔融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造が生ずる場合があるが、かかる分岐構造量についても、芳香族ポリカーボネート全量中、好ましくは0. 001~1モル%、より好ましくは0. 005~0. 5モル%、さらに好ましくは0. 01~0. 3モル%である。尚、かかる割合については¹H-NMR
25 測定により算出することが可能である。

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、イコサン二酸などの直鎖飽和脂肪

族ジカルボン酸が好ましく挙げられる。

更にポリオルガノシロキサン単位を共重合した、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の使用も可能である。

- 5 界面重合法による反応は、通常、二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ピリジンなどが用いられる。

有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が用いられる。

- 10 また、反応促進のために、例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることができ、分子量調節剤として例えばフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノールなどの単官能フェノール類を用いるのが好ましい。更に単官能フェノール類としては、デシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシル
- 15 フェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどを挙げることができる。これらの比較的長鎖のアルキル基を有する単官能フェノール類は、流動性や耐加水分解性の向上が求められる場合に有効である。

- 20 反応温度は通常0～40℃、反応時間は数分～5時間、反応中のpHは通常10以上に保つのが好ましい。

- 25 熔融法による反応は、通常二価フェノールと炭酸ジエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールと炭酸ジエステルを混合し、減圧下通常120～350℃で反応させる。減圧度は段階的に変化させ、最終的には133Pa以下にして生成したフェノール類を系外に除去させる。反応時間は通常1～4時間程度である。

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およびジブチルカーボネートなどが挙げられる。なかでもジフェニル

カーボネートが好ましい。

重合速度を速めるために重合触媒を使用することができる。重合触媒としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、ホウ素やアルミニウムの水酸化物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第4級アンモニウム塩、アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコキシド、アルカリ金属やアルカリ土類金属の有機酸塩、亜鉛化合物、ホウ素化合物、ケイ素化合物、ゲルマニウム化合物、有機錫化合物、鉛化合物、アンチモン化合物、マンガン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物などの通常エステル化反応やエステル交換反応に使用される触媒が挙げられる。触媒は単独で使用しても良いし、二種類以上を併用して使用しても良い。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。

また、重合反応において、フェノール性の末端基を減少するために、重縮反応の後期あるいは終了後に、例えば2-クロロフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよび2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートなどの化合物を加えることができる。

さらに溶融エステル交換法では触媒の活性を中和する失活剤を用いることが好ましい。かかる失活剤の量としては、残存する触媒1モルに対して0.5～50モルの割合で用いるのが好ましい。また失活剤は、重合後の芳香族ポリカーボネートに対し、好ましくは0.01～500ppmの割合、より好ましくは0.01～300ppm、さらに好ましくは0.01～100ppmの割合で使用する。失活剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩などのホスホニウム塩、テトラエチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェートなどのアンモニウム塩などが好ましく挙げられる。

芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量は、好ましくは13,000～40,000であり、より好ましくは14,000～30,000であり、更に好ましくは15,000～27,000である。かかる粘度平均分子量を有する芳香族ポリカーボネートを使用した場合、本発明の樹脂組成物は十分な強度および成形

時の良好な溶融流動性を有する。かかる良好な溶融流動性は、成形歪みの更なる低減を可能にするため好ましい。また上記範囲内の場合には、ハードコート処理などの2次加工への耐性も十分となる。尚、芳香族ポリカーボネートは、その粘度平均分子量が上記範囲外のものを混合して得られたものであってもよい。

- 5 芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量 (M) は塩化メチレン 100 ml にポリカーボネート樹脂 0.7 g を溶解した溶液から 20℃ で求めた比粘度 (η_{sp}) を次式に挿入して求めたものである。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{但し } [\eta] \text{ は極限粘度})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

10 $c = 0.7$

(安定剤：C成分)

本発明の樹脂組成物は、安定剤 (C成分) を含有していても良い。安定剤 (C成分) は、好ましくはリン系安定剤 (C1成分) およびヒンダードフェノール系安定剤 (C2成分) から選ばれる少なくとも1種である。

- 15 リン系安定剤 (C1成分) としては、ホスファイト化合物、ホスフェート化合物、ホスホナイト化合物、ホスホネイト化合物などが例示される。

ホスファイト化合物としては、トリフェニルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、トリス (ジエチルフェニル) ホスファイト、トリス (ジ-iso-プロピルフェニル) ホスファイト、トリス (ジ-n-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2,

20

25

6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

他のホスファイト化合物としては二価フェノール類と反応し環状構造を有するものも使用できる。例えば、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) (2-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル) (2-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル) (2-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイトなどを挙げることができる。

ホスフェート化合物としては、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどを挙げることができる。好ましくはトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートである。

ホスホナイト化合物としては、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-

tert-ブチルフェニル) - 3, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、ビス
 (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) - 4-フェニルフェニルホスホナ
 イト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) - 3-フェニルフェニ
 ルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-n-ブチルフェニル) - 3-フェニルフェ
 5 エニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) - 4-フ
 エニルフェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニ
 ル) - 3-フェニルフェニルホスホナイトなどが挙げられる。テトラキス(ジ
 -tert-ブチルフェニル) - ビフェニレンジホスホナイト、ビス(ジ-tert
 10 -tert-ブチルフェニル) - フェニルフェニルホスホナイトが好ましく、テトラ
 キス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) - ビフェニレンジホスホナイト、
 ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) - フェニルフェニルホスホナ
 イトがより好ましい。かかるホスホナイト化合物は上記アルキル基が2以上置換
 したアリール基を有するホスファイト化合物との併用可能であり好ましい。

ホスホネイト化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホ
 15 ン酸ジエチル、およびベンゼンホスホン酸ジプロピルなどが挙げられる。

リン系安定剤(C1成分)は、1種のみならず2種以上を混合して用いること
 ができる。リン系安定剤(C1成分)として、ホスファイト化合物またはホスホ
 ナイト化合物が好ましい。殊にトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニ
 ル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) - 4,
 20 4' - ビフェニレンジホスホナイトおよびビス(2, 4-ジ-tert-ブチル
 フェニル) - フェニルフェニルホスホナイトが好ましい。またこれらとホスフ
 ェート化合物との併用も好ましい態様である。

リン系安定剤(C1成分)の含有量は、芳香族ポリカーボネート(A成分) 1
 00重量部に対して、好ましくは0.0001~1重量部、より好ましくは0.
 25 001~0.1重量部、さらに好ましくは0.005~0.1重量部である。リン
 系安定剤(C1成分)の含有量が上記範囲よりも少なすぎる場合には良好な安
 定化効果を得ることが難しく、上記範囲を超えて多すぎる場合は、組成物の物性
 低下を起こす場合がある。

ヒンダードフェノール系安定剤 (C 2 成分) としては、 α -トコフェロール、
 ブチルヒドロキシトルエン、シナピルアルコール、ビタミンE、n-オクタデシ
 ル- β -(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル) プロピオネート、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-
 5 メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,
 6-ジ-tert-ブチル-4-(N, N-ジメチルアミノメチル) フェノール、
 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチル
 エステル、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノ
 ール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノー
 10 ール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,
 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'
 -ジメチレンビス(6- α -メチル-ベンジル-p-クレゾール)、2, 2'
 -エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-
 ブチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'
 15 -ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエ
 チレングリコール-N-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-
 5-メチルフェニル) プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-
 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、
 ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(3-tert-ブチル-5-メ
 20 チル-2'-ヒドロキシベンジル) フェニル] テレフタレート、3, 9-ビス{2-
 -[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロ
 ピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキ
 サスピロ[5, 5]ウンデカン、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-
 m-クレゾール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフ
 25 エノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノー
 ール)、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) スルフ
 ィド、4, 4'-ジチオビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、
 4, 4'-トリチオビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,

2-チオジエチレンビス- [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 4-ビス (n-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、N, N'-ヘキサメチレンビス- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド)、N, N'-ビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) イソシアヌレート、トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス2 [3 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチルイソシアヌレート、
 15 およびテトラキス [メチレン-3- (3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンなどが例示される。これらはいずれも入手容易である。上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、単独でまたは2種以上を組合せて使用することができる。

ヒンダードフェノール系安定剤 (C2成分) の含有量は、芳香族ポリカーボネート (A成分) 100重量部に対して、好ましくは0.0001~1重量部、より好ましくは0.001~0.1重量部、さらに好ましくは0.005~0.1重量部である。ヒンダードフェノール系安定剤 (C2成分) の含有量が上記範囲よりも少なすぎる場合には良好な安定化効果を得ることが難しく、上記範囲を超えて多すぎる場合は、組成物が着色し成形品外観を低下させる場合がある。

25 (光安定剤)

また本発明の樹脂組成物は、ヒンダードアミン系の光安定剤を含有していても良い。ヒンダードアミン系の光安定剤として、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル

ー4ーピペリジル) セバケート、テトラキス (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) ー1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボキシレート、テトラキス (1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピペリジル) ー1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボキシレート、ポリ {[6ー(1, 1, 3, 3ーテトラメチル
5 ブチル) アミノー1, 3, 5ートリアジンー2, 4ージイル] [(2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジル) イミノ]}, およびポリメチルプロピル3ーオキシー [4ー(2, 2, 6, 6ーテトラメチル) ピペリジニル] シロキサンなどが挙げられる。

- 10 上記光安定剤は、単独であるいは2種以上の混合物を用いてもよい。光安定剤の含有量は、芳香族ポリカーボネート (A成分) 100重量部に対して、好ましくは0.0005~3重量部、より好ましくは0.01~2重量部、さらに好ましくは0.02~1重量部である。

＜アントラキノン系染料：D成分＞

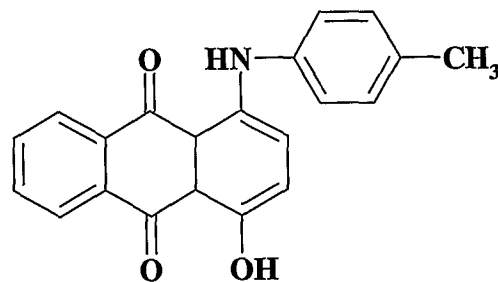
- 15 本発明の樹脂組成物は、骨格にOH官能基を有さないアントラキノン系染料を含有していても良い。染料として使用される骨格にOH官能基を有さないアントラキノン系染料としては、当該業者で一般的にブルーイング剤として使用するものも含まれるが、青色に限定されるものではなく、赤色、橙色、緑色、黄色、紫色など数多くの種類が使用可能であり、一種または複数の染料の組合せにより多
20 彩な色彩を達成可能である。

骨格にOH官能基を有さないアントラキノン系染料 (D成分) としては、バイエル社のMACROLEX Violet B (式 (a) の化合物)、バイエル社製MACROLEX Blue RR (式 (b) の化合物)、有本化学工業社製PLAST Blue 8520 (式 (c) の化合物)、PLAST Violet 8855 (式 (d) の化合物)、PLAST Red 8350、PLAST Red 8340、PLAST Red 8320、OIL Green 5602、三菱化学社製DIARESIN Blue N、住友化学工業社製SUMIPLAST Violet RR等が挙げられる。好ましくは式

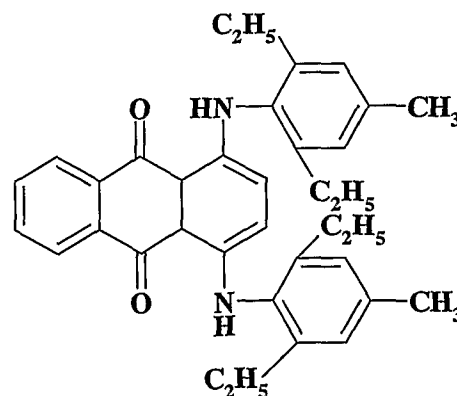
(a)、式 (b)、式 (c)、式 (d) の化合物が使用される。

アントラキノン系染料 (D成分) の含有量は、100重量部の芳香族ポリカーボネート (A成分) に対して、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1,000 \times 10^{-6}$ 重量部、より好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$ 重量部であり、さらに好ましくは $10 \times 10^{-6} \sim 150 \times 10^{-6}$ 重量部であり、特に好ましくは $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 重量部である。

アントラキノン系以外の染料も併用可能であるが、染料の50%以上は骨格にOH官能基を有さないアントラキノン系染料であることが望ましく、他の染料と併用した場合の添加量も、染料全体の添加量で100重量部の芳香族ポリカーボネート (A成分) に対して、 $1 \times 10^{-6} \sim 1,000 \times 10^{-6}$ 重量部である。

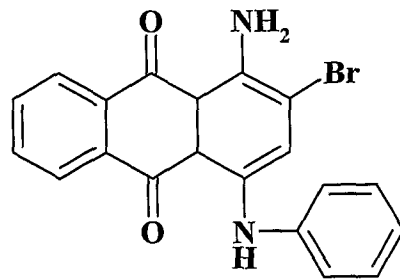


(a) (マクロレックスバイオレットB)



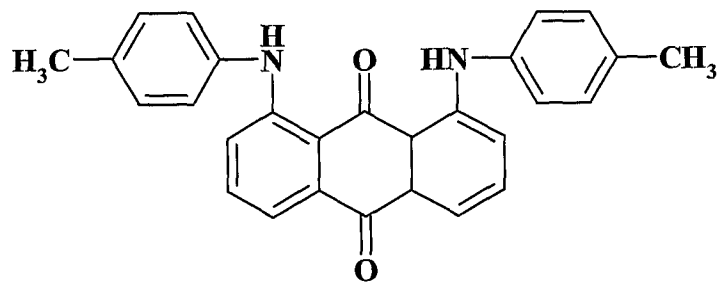
(b) マクロレックスブルーRR

5



(c) (PLAST Blue 8520)

10



15

(d) (PLAST Violet 8855)

(染顔料)

本発明の樹脂組成物には、発明の目的を損なわない範囲でアントラキノン系染料 (D成分) 以外にも各種の染顔料を使用することができる。特に透明性を維持する点から、染料が好適である。好ましい染料としてはペリレン系染料、クマリン系染料、チオインジゴ系染料、アンスラキノン系染料、チオキサントン系染料、紺青などのフェロシアン化物、ペリノン系染料、キノリン系染料、キナクリドン系染料、ジオキサジン系染料、イソインドリノン系染料、およびフタロシアニン系染料などを挙げることができる。染顔料の含有量は、芳香族ポリカーボネート (A成分) 100重量部あたり、好ましくは0.0001~1重量部、より好ましくは0.0005~0.5重量部である。

(離型剤)

本発明の樹脂組成物は離型剤を含んでいても良い。離型剤としてはアルコールと脂肪族カルボン酸とのエステル（脂肪酸エステル）が好ましい。

アルコールとしては一価アルコールおよび二価以上の多価アルコールのいずれでもよい。多価アルコールを主体とすることがより好ましい。一価アルコールとしては、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコサノール、テトラコサノール、セリルアルコールおよびトリアコンタノールなどが例示される。多価アルコールの具体例としては、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン（例えばデカグリセリンなど）、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、およびプロピレングリコールなどが挙げられる。中でもペンタエリスリトールが好ましい。

一方、脂肪族カルボン酸は炭素数 3～32 であることが好ましく、特に炭素数 10～22 の脂肪族カルボン酸が好ましい。該脂肪族カルボン酸として、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸（パルミチン酸）、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸（ステアリン酸）、ノナデカン酸、イコサン酸、およびドコサン酸（ベヘン酸）などの飽和脂肪族カルボン酸が挙げられる。またパルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコセン酸、エイコサペンタエン酸、およびセトレイン酸などの不飽和脂肪族カルボン酸が挙げられる。上記の中でも脂肪族カルボン酸は、炭素原子数 14～20 であるものが好ましい。なかでも飽和脂肪族カルボン酸が好ましい。

かかる脂肪族カルボン酸は通常、動物性油脂（牛脂および豚脂など）や植物性油脂（パーム油など）などの天然油脂類から製造されるため、これらの脂肪族カルボン酸は、通常炭素原子数の異なる他のカルボン酸成分を含む混合物である。従って、脂肪族カルボン酸は、天然油脂類から製造される他のカルボン酸成分を含む混合物の形態からなる。

脂肪酸エステルにおける酸価は、20 以下（実質的に 0 を取り得る）であることが好ましい。しかしながら全エステル（フルエステル）の場合には、離型性を向上させるため、少なからず遊離の脂肪酸を含有することが好ましく、この点に

においてフルエステルにおける酸価は3～15の範囲が好ましい。また脂肪酸エステルのヨウ素価は、10以下（実質的に0を取り得る）が好ましい。これらの特性はJIS K 0070に規定された方法により求めることができる。

脂肪酸エステルは、部分エステルおよびフルエステルのいずれであってもよいが、本発明においてより好ましくは良好な離型性および耐久性の点で部分エステルである。中でもグリセリンモノエステルが好ましい。グリセリンモノエステルは、グリセリンと脂肪酸のモノエステルが主成分である。好適な脂肪酸としてはステアリン酸、パルチミン酸、ベヘン酸、アラキン酸、モンタン酸、ラウリン酸等の飽和脂肪酸が挙げられる。またオレイン酸、リノール酸、ソルビン酸等の不飽和脂肪酸が挙げられる。特にステアリン酸、ベヘン酸、およびパルチミン酸のグリセリンモノエステルを主成分としたものが好ましい。尚、かかる脂肪酸は、天然の脂肪酸から合成されたものであり、上述のとおり混合物となる。グリセリンモノエステルは、他の離型剤、殊に脂肪酸フルエステルとの併用が可能であるが、併用した場合でもグリセリンモノエステルを主成分とすることが好ましい。

15 即ち、離型剤100重量%中、60重量%以上とすることが好ましく、80%以上がより好ましく、85%以上が更に好ましい。よって離型剤は、多価アルコールと脂肪族カルボン酸とのフルエステルが好ましい。但し、本発明においてフルエステルとは、そのエステル化率が必ずしも100%である必要はなく、80%以上であればよく、好ましくは85%以上である。

20 (帯電防止剤)

本発明の樹脂組成物は帯電防止剤を含んでいても良い。帯電防止剤としては、例えば(i)ドデシルベンゼンスルホン酸ホスホニウム塩に代表されるアリールスルホン酸ホスホニウム塩、アルキルスルホン酸ホスホニウム塩などの有機スルホン酸ホスホニウム塩が挙げられる。有機スルホン酸ホスホニウム塩の含有量は、

25 芳香族ポリカーボネート(A成分)100重量部あたり、好ましくは5重量部以下、より好ましくは0.05～5重量部、さらに好ましくは1～3.5重量部、特に好ましくは1.5～3重量部の範囲である。

帯電防止剤としては、(ii)有機スルホン酸リチウム、有機スルホン酸ナト

リウム、有機スルホン酸カリウム、有機スルホン酸セシウム、有機スルホン酸ルビジウム、有機スルホン酸カルシウム、有機スルホン酸マグネシウム、有機スルホン酸バリウムなどの有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩が挙げられる。具体的には例えばドデシルベンゼンスルホン酸の金属塩やパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩などが例示される。有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩の含有量は、芳香族ポリカーボネート（A成分）100重量部あたり、好ましくは0.5重量部以下、より好ましくは0.001~0.3重量部、さらに好ましくは0.005~0.2重量部である。特にカリウム、セシウム、およびルビジウムなどのアルカリ金属塩が好適である。

- 10 帯電防止剤としては、(iii) アルキルスルホン酸アンモニウム塩、およびアリールスルホン酸アンモニウム塩などの有機スルホン酸アンモニウム塩が挙げられる。該アンモニウム塩の含有量は、芳香族ポリカーボネート（A成分）100重量部あたり、好ましくは0.05重量部以下である。

- 15 帯電防止剤としては、例えば(iv) グリセリンモノステアレート、無水マレイン酸モノグリセライドおよび無水マレイン酸ジグリセライドなどのグリセリン誘導体エステルが挙げられる。該エステルの含有量は、芳香族ポリカーボネート（A成分）100重量部あたり、好ましくは0.5重量部以下である。

- 20 帯電防止剤としては、(v) ポリエーテルエステルアミドなどのポリ（オキシアルキレン）グリコール成分をその構成成分として含有するポリマーが挙げられる。該ポリマーの含有量は、芳香族ポリカーボネート（A成分）100重量部あたり、好ましくは5重量部以下である。

- 25 他の帯電防止剤としては、例えば、(vi) カーボンブラック、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、グラファイト、金属粉末、金属酸化物粉末などの非有機化合物が挙げられる。該非有機化合物の含有量は、芳香族ポリカーボネート（A成分）100重量部あたり、好ましくは0.05重量部以下である。

（難燃剤）

本発明の樹脂組成物には、本発明の目的が損なわれない量の難燃剤を使用することができる。難燃剤としては、ハロゲン化ビスフェノールAのポリカーボネー

ト型難燃剤、有機塩系難燃剤、芳香族リン酸エステル系難燃剤、ハロゲン化芳香族リン酸エステル型難燃剤などが挙げられる。それらを一種以上使用することができる。

5 ハロゲン化ビスフェノールAのポリカーボネート型難燃剤として、テトラブロモビスフェノールAのポリカーボネート型難燃剤、テトラブロモビスフェノールAとビスフェノールAとの共重合ポリカーボネート型難燃剤などが挙げられる。

有機塩系難燃剤として、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸カリウム、ビス(2, 6-ジブromo-4-クミルフェニル)リン酸カリウム、ビス(4-クミルフェニル)リン酸ナトリウム、ビス(p-トルエンスルホン)イミドカリウム、ビス(ジフェニルリン酸)イミドカリウム、ビス(2, 4, 6-トリブromoフェニル)リン酸カリウム、ビス(2, 4-ジブromoフェニル)リン酸カリウム、ビス(4-ブromoフェニル)リン酸カリウム、ジフェニルリン酸カリウム、ジフェニルリン酸ナトリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、ラウリル硫酸ナトリウムあるいはカリウム、ヘキサデシル硫酸ナトリウムあるいはカリウムなどが挙げられる。

10

15

ハロゲン化芳香族リン酸エステル型難燃剤として、トリス(2, 4, 6-トリブromoフェニル)ホスフェート、トリス(2, 4-ジブromoフェニル)ホスフェート、トリス(4-ブromoフェニル)ホスフェートなどが挙げられる。

20

芳香族リン酸エステル系難燃剤として、トリフェニルホスフェート、トリス(2, 6-キシリル)ホスフェート、テトラキス(2, 6-キシリル)レゾルシンジホスフェート、テトラキス(2, 6-キシリル)ヒドロキノンジホスフェート、テトラキス(2, 6-キシリル)-4, 4'-ビフェノールジホスフェート、テトラフェニルレゾルシンジホスフェート、テトラフェニルヒドロキノンジホスフェート、テトラフェニル-4, 4'-ビフェノールジホスフェート、芳香環ソースがレゾルシンとフェノールでありフェノール性OH基を含まない芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがレゾルシンとフェノールでありフェノール性OH

25

基を含む芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがヒドロキノンとフェノールでありフェノール性OH基を含まない芳香族ポリホスフェート、同様のフェノール性OH基を含む芳香族ポリホスフェート（以下に示す「芳香族ポリホスフェート」は、フェノール性OH基を含む芳香族ポリホスフェートと含まない芳香族ポリホスフェートの両方を意味するものとする）、芳香環ソースがビスフェノールAとフェノールである芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがテトラブロモビスフェノールAとフェノールである芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがレゾルシンと2, 6-キシレノールである芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがヒドロキノンと2, 6-キシレノールである芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがビスフェノールAと2, 6-キシレノールである芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがテトラブロモビスフェノールAと2, 6-キシレノールである芳香族ポリホスフェートなどが挙げられる。

(その他)

本発明の樹脂組成物には、他の樹脂やエラストマーを本発明の目的が損なわれない範囲で少割合使用することもできる。

かかる他の樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル/スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリメタクリレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂が挙げられる。

また、エラストマーとしては、例えばイソブチレン/イソプレンゴム、スチレン/ブタジエンゴム、エチレン/プロピレンゴム、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、コアシェル型のエラストマーであるMBS（メタクリル酸メチル/スチレン/ブタジエン）ゴム、MA S（メタクリル酸メチル/アクリロニトリル/スチレン）ゴムなどが挙げられる。

本発明の樹脂組成物には、各種無機充填材、流動改質剤、抗菌剤、光触媒系防汚剤、赤外線吸収剤、およびフォトクロミック剤などを配合することができる。

(樹脂組成物の特性)

5 本発明の樹脂組成物は、厚さ2mmの成形板にしたときの全光線透過率が70%以上である。

本発明の樹脂組成物は、厚さ2mmの成形板にしたときの湿熱試験前後の ΔH_{aze} が好ましくは2.0以下、より好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.0以下である。

10 本発明の樹脂組成物は、厚さ2mmの成形板にしたときの耐候促進試験前後の ΔH_{aze} が好ましくは1.0以下、より好ましくは0.8以下、さらに好ましくは0.6以下である。

本発明の樹脂組成物は、厚さ2mmの成形板に白色標準板を重ねて測定した380~480nmの範囲の光線反射率の最大ピークが、好ましくは60~80%、より好ましくは65~75%、さらに好ましくは65~72%である。

15 (樹脂組成物の製造)

本発明の樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えば芳香族ポリカーボネート(A成分)およびビスベンゾオキサジノン化合物(B成分)、並びに任意に他の添加剤を、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、押出混合機などの予備混合手段を用いて十分に混合した後、場合により押出造粒器やブリケッティングマシーンなどにより造粒を行い、その後ベント式二軸押出機に代表される熔融混練機で熔融混練、およびペレタイザーなどの機器によりペレット化する方法が挙げられる。

他に、各成分をそれぞれ独立にベント式二軸押出機に代表される熔融混練機に供給する方法や、各成分の一部を予備混合した後、残りの成分と独立に熔融混練機に供給する方法なども挙げられる。各成分の一部を予備混合する方法としては例えば、芳香族ポリカーボネート(A成分)以外を予め予備混合した後、芳香族ポリカーボネート(A成分)に混合する方法が挙げられる。

また予備混合する方法としては例えば、A成分としてパウダーの形態を有する

ものを含む場合、かかるパウダーの一部と配合する添加剤とをブレンドして、パウダーで希釈した添加剤のマスターバッチとする方法が挙げられる。更に一成分を独立に溶融押出機の途中から供給する方法なども挙げられる。尚、配合する成分に液状のものがある場合には、溶融押出機への供給にいわゆる液注装置、または液添装置を使用することができる。

押出機としては、原料中の水分や、溶融混練樹脂から発生する揮発ガスを脱気できるベントを有するものが好ましく使用できる。ベントからは発生水分や揮発ガスを効率よく押出機外部へ排出するための真空ポンプが好ましく設置される。また押出原料中に混入した異物などを除去するためのスクリーンを押出機ダイス部前のゾーンに設置し、異物を樹脂組成物から取り除くことも可能である。かかるスクリーンとしては金網、スクリーンチェンジャー、焼結金属プレート（ディスクフィルターなど）などを挙げることができる。

溶融混練機としては二軸押出機の他にバンバリーミキサー、混練ロール、単軸押出機、3軸以上の多軸押出機などを挙げることができる。

上記の如く押出された樹脂は、直接切断してペレット化するか、またはストランドを形成した後かかるストランドをペレタイザーで切断してペレット化される。ペレット化に際して外部の埃などの影響を低減する必要がある場合には、押出機周囲の雰囲気的清浄化することが好ましい。

〈成形品〉

本発明によれば、本発明の樹脂組成物からなる成形品が提供される。本発明の成形品は、樹脂組成物のペレットを射出成形して得ることができる。かかる射出成形においては、通常の成形方法だけでなく、射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出成形、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形などを挙げることができる。また成形はコールドランナー方式およびホットランナー方式のいずれも選択することができる。

また本発明の成形品には、シート、フィルムなどの押出成形品を包含する。シート、フィルムの成形にはインフレーション法や、カレンダー法、キャストイン

グ法なども使用可能である。更に特定の延伸操作をかけることにより熱収縮チューブとして成形することも可能である。また回転成形やブロー成形などにより中空成形品とすることも可能である。

5 本発明の成形品は、透明性、色相、離型性、耐乾熱性、耐候性に優れることから、各種の高い品質が要求される各種の透明部材に好適である。

かかる透明部材としては、ヘッドランプレンズ、ウインカーランプレンズ、テールランプレンズ、樹脂窓ガラス、メーターカバーなどの車両用透明部材が挙げられる。特にヘッドランプレンズ、更に詳しくは素通し型のヘッドランプレンズが好適に挙げられる。尚、ここで素通し型のヘッドランプレンズは、集光作用を
10 リフレクターで行うランプのカバー、ランプユニットを一体として有するランプユニットのカバーおよびこれらに類するものを含む。また、照明灯カバー、建築用樹脂窓ガラス、太陽電池カバー、太陽電池基材、ディスプレイ装置用レンズ、タッチパネルなどが挙げられる。またパチンコ機など遊技機の前面カバー、回路カバー、シャーシ、パチンコ玉搬送ガイドなどが挙げられる。

15 本発明の成形品には、各種の表面処理を行うことができる。表面処理としては、ハードコート、撥水・撥油コート、親水性コート、帯電防止コート、紫外線吸収コート、赤外線吸収コート、並びにメタライジング（蒸着など）などの各種の表面処理を行うことができる。

本発明の成形品は、初期色相、成形耐熱性、耐湿熱性および耐候性に優れ、また成形後に劣悪な環境下に曝された場合に生ずる成形品の割れへの耐性が改善されていることから、かかる表面処理を行うのに極めて適している。殊に溶剤など
20 ポリカーボネート樹脂に悪影響を与える因子を含む表面処理に本発明の樹脂組成物は適し、特にハードコートに適している。

ここでハードコート処理としては各種のハードコート剤が使用可能である。ハードコート剤としては、シリコン樹脂系ハードコート剤や有機樹脂系ハードコート剤などが挙げられる。
25

シリコン樹脂系ハードコート剤は、シロキサン結合をもった樹脂である。例えば、トリアルコキシシランおよびテトラアルコキシシランまたはそれらのアル

キル化物の部分加水分解物、メチルトリアルコキシシランおよびフェニルトリアルコキシシランの混合物を加水分解したもの、コロイド状シリカ充填オルガノトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物などが挙げられる。これらには縮合反応時に発生するアルコールなどが含まれているが、更に必要に応じて任意の有機溶剤、水、あるいはこれらの混合物に溶解ないしは分散させてもよい。そのため

5 溶剤、水、あるいはこれらの混合物に溶解ないしは分散させてもよい。そのための有機溶剤としては、低級脂肪酸アルコール類、多価アルコールとそのエーテル、エステル類などが挙げられる。なお、ハードコート層には平滑な表面状態を得るため各種界面活性剤、例えば、シロキサン系、フッ化アルキル系界面活性剤などを添加してもよい。

10 有機樹脂系ハードコート剤としては、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、多官能アクリル樹脂などが挙げられる。ここで多官能アクリル樹脂としてはポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ホスファゼンアクリレートなどの樹脂が挙げられる。これらハードコート剤のうち長期間の耐候性に優れ、かつ表面硬

15 度が比較的高いシリコーン樹脂系ハードコート剤が好ましく、特に各種の樹脂からなるプライマー層を形成した後、その上にシリコーン樹脂系ハードコート剤から調整された硬化層を形成したものが好ましい。

かかるプライマー層を形成する樹脂としては、各種ブロックイソシアネート成分およびポリオール成分からなるウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アミノ樹脂、およびポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ホスファゼンアクリレート、メラミンアクリレート、アミノアクリレートなどの各種多官能アクリル樹脂を挙げることができる。これらは単独でも2種以上を併用して使用することもできる。これらの中でも特に好ましくはアクリル樹脂、多官能アクリル樹脂が50重量%、

20 より好ましくは60重量%以上含有するものを挙げることができ、特にアクリル樹脂からなるものが好ましい。

更に、シリコーン樹脂系ハードコート剤のプライマー層を形成する樹脂には、前述した光安定剤や紫外線吸収剤、シリコーン樹脂ハードコート剤の触媒、熱・

光重合開始剤、重合禁止剤、シリコーン消泡剤、レベリング剤、増粘剤、沈殿防止剤、垂れ防止剤、難燃剤、有機・無機顔料・染料の各種添加剤および添加助剤を含むことができる。

5 実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。なお、評価は下記の方法によって実施した。

〈ビスベンゾオキサジノン化合物〉

(1) HPLC (高速液体クロマトグラフィー) 純度

10 (i) アントラニル酸およびイサト酸無水物

島津製作所LC10システムにて下記の条件で行った。

カラム：GLサイエンス社製

Inertsil ODS-3 (4.6mmφ×250mm)

カラム温度：40℃

15 溶離液：10mMリン酸ナトリウム緩衝溶液pH=2.6／アセトニトリル=50／50 (V/V)

流量：0.5ml/min

検出器：265nm

サンプル注入量：10μl

20 (ii) 2, 2'-フェニレンビス (3, 1-ベンズオキサジン-4-オン)

島津製作所LC10システムにて下記の条件で行った。

カラム：アジレントテクノロジー社製

ZORBAX SB-C18 (4.6mmφ×250mm)

カラム温度：40℃

25 検出器：240nm

溶離液A：10mMリン酸ナトリウム緩衝溶液pH=2.6／アセトニトリル=50／50 (V/V)

溶離液B：アセトニトリル

流量：1 ml/min

グラジエント条件

	時間 (min)	0	15	40	50	60	80
	A (%)	100	20	20	10	100	100
5	B (%)	0	80	80	90	0	0

サンプル注入量 5 μ l

サンプル溶解溶媒約5mgをTHF約15mlにて溶解し、これに溶離液A (アセトニトリル/リン酸緩衝液)を加えて25mlにし、シリンジフィルターにて不溶分をろ過して分析した。

- 10 HPLCのピーク面積を重量%に換算して求めた。

(2) パウダー状での最大光線反射率

- 2, 2'-フェニレンビス (3, 1-ベンズオキサジン-4-オン) (化合物 B1~B3、比較品1~2) のパウダーを直径30mm、高さ13mmの円筒型ガラス容器に詰め、東京電色株式会社製TR-1800MK-IIを使用してパウダー反射率の測定を行った。測定条件は、反射法 (2度視野、C光源) にて実施し、380~780nmにおける最大波長を測定した。

(3) パウダーの粒度分布、平均粒径

パウダーの粒度分布、平均粒径は、(株)堀場製作所製レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置LA-920にて下記の条件で測定した。

- 20 測定方法：フロー式
分散媒：イソプロピルアルコール
超音波：10分間 (強度7)
相対屈折率：116a000I
循環速度：7

- 25 (4) ナトリウム金属の含有量

ナトリウム金属の含有量は、バリアン製 フレーム原子吸光光度計 AA-220FSにて試料に硫酸を加えて加熱し灰化し、残渣を塩酸で溶解したものを試料溶液とし測定した。

(5) Y I 値

Y I 値は、2, 2'-フェニレンビス (3, 1-ベンズオキサジン-4-オン) (化合物B 1~B 3、比較品1~2) のパウダーを直径30mm、高さ13mmの円筒型ガラス容器に詰め、日本電色株式会社製TR-1800MK-II
5 を使用し下記式より求めた。測定条件は、反射法 (2度視野、C光源) にて実施した。

$$Y I = [100 - (1.28X - 1.06Z)] / Y$$

(視覚による色の相違を三刺激値X, Y, Zから数量的に算出する。)

実施例1 : 化合物B 1

10 (工程1 : アミド化)

温度計、攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入部、およびハロゲン化水素除去設備へ接続されたガス導出部を備えた、500ml 4つ口フラスコ中で、アントラニル酸 (東京化成工業株式会社製 HPLC純度99.9%, Na量 60ppm) 25gをメチルイソブチルケトン (MIBK) 150gに溶解
15 した。次に溶液の温度を55~60℃の範囲とし、テレフタル酸ジクロライド (東京化成工業株式会社製) 18gをMIBK 72gに溶解したものを30分間で滴下した。その後、反応フラスコの気相部に窒素を100ml/min (6L/h) で流しながら80~85℃の範囲で12時間反応させた。反応後、溶液の温度を30℃以下まで冷却し、濾過し、得られた結晶をMIBK 100mlで洗
20 浄した。

(工程2 : 脱水)

温度計、攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、還流液抜き取り口および酸性ガス除去設備へ接続されたガス導出部を備えた、500ml 4つ口フラスコに得られた結晶と無水酢酸300gを入れ、1時間に10g程度ずつ還流液を留出させながら12時間加熱還流した。温度は徐々に上昇し最終的に130℃を超えた。その後30℃以下まで冷却し、濾過した。

この結晶とメタノール120gを温度計、攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、および酸性ガス除去設備へ接続されたガス導出部を備えた、500ml 4つ口フ

ラスコに入れ50～60℃の範囲で30分間攪拌洗浄した。これにイオン交換水120gを滴下し、30℃以下まで冷却したのち濾過し、得られた結晶をメタノール120gで洗浄した。得られた結晶を60℃で乾燥し29gの微黄色結晶の2, 2'-フェニレンビス(3, 1-ベンズオキサジン-4-オン)を得た(化合物B1)。

得られた化合物B1のHPLC純度は98.9%、式(7)の化合物の含有量は0.05重量%であり、光線反射率測定において最大ピークは450nm、最大光線反射率は105%、ナトリウム金属の含有量は1ppm未満、YI値は-4.3であった。また収率は、89.0%であった。

10 実施例2：化合物B2

(工程1：アミド化)

温度計、攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入部、およびハロゲン化水素除去設備へ接続されたガス導出部を備えた、500ml4つ口フラスコ中で、アントラニル酸(扶桑化学工業株式会社製 HPLC純度98.5%, Na量 590ppm) 25gをメチルイソブチルケトン(MIBK) 150gに溶解した。次に溶液の温度を55～60℃の範囲とし、テレフタル酸ジクロライド(イハラニッケイ化学工業株式会社製) 18gをMIBK 72gに溶解したものを30分間で滴下した。その後、反応フラスコの気相部に窒素を120ml/min(7.2L/h)で流しながら80～85℃の範囲で10時間反応させた。

20 反応後、溶液の温度を30℃以下まで冷却し、濾過し、得られた結晶をMIBK 100mlで洗浄した。

(工程2：脱水)

温度計、攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、還流液抜き取り口および酸性ガス除去設備へ接続されたガス導出部を備えた、500ml4つ口フラスコに得られた結晶と無水酢酸300gを入れ、1時間に10g程度ずつ還流液を留出させながら12時間加熱還流した。温度は徐々に上昇し最終的に130℃を超えた。その後30℃以下まで冷却し、濾過した。

この結晶とメタノール120gを温度計、攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、

および酸性ガス除去設備へ接続されたガス導出部を備えた、500ml 4つ口フラスコに入れ50～60℃の範囲で30分間攪拌洗浄した。これにイオン交換水60gを滴下し、30℃以下まで冷却したのち濾過し、得られた結晶をメタノール60gで洗浄した。得られた結晶を60℃で乾燥し30.3gの微黄色結晶の
5 2, 2'-フェニレンビス(3, 1-ベンズオキサジン-4-オン)を得た(化合物B2)。

得られた化合物B2のHPLC純度は98.6%、式(7)の化合物の含有量は0.05重量%であり、光線反射率測定において最大ピークは450nm、最大光線反射率は103%、ナトリウム金属の含有量は23ppm、YI値は-5.
10 9であった。また収率は、93.1%であった。

実施例3：化合物B3

(工程1：アミド化)

温度計、攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入部、およびハロゲン化水素除去設備へ接続されたガス導出部を備えた、500ml 4つ口フラスコ中
15 で、アントラニル酸(三星化学工業社製 HPLC純度99.2%, Na量 100ppm)25gをメチルイソブチルケトン(MIBK)150gに溶解した。次に溶液の温度を55～60℃の範囲とし、テレフタル酸ジクロライド(イハラニッケイ化学工業株式会社製)18gをMIBK72gに溶解したものを30分間で滴下した。その後、反応フラスコの気相部に窒素を33ml/min(2L
20 /h)で流しながら80～85℃の範囲で20時間反応させた。反応後、溶液の温度を30℃以下まで冷却し、濾過し、得られた結晶をMIBK100mlで洗浄した。

(工程2：脱水)

温度計、攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、還流液抜き取り口および酸性ガス
25 除去設備へ接続されたガス導出部を備えた、500ml 4つ口フラスコに得られた結晶と無水酢酸300gを入れ、1時間に10g程度ずつ還流液を留出させながら12時間加熱還流した。温度は徐々に上昇し最終的に130℃を超えた。その後30℃以下まで冷却し、濾過した。

この結晶とメタノール120 gを温度計、攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、および酸性ガス除去設備へ接続されたガス導出部を備えた、500 ml 4つ口フラスコに入れ50～60℃の範囲で30分間攪拌洗浄した。これにイオン交換水120 gを滴下し、30℃以下まで冷却したのち濾過し、得られた結晶をメタノール120 gで洗浄した。得られた結晶を60℃で乾燥し29 gの微黄色結晶の2, 2'-フェニレンビス(3, 1-ベンズオキサジン-4-オン)を得た(化合物B3)。

得られた化合物B3のHPLC純度は99.4%、式(7)の化合物の含有量は0.08重量%であり、光線反射率測定において最大ピークは450 nm、最大光線反射率は101%、ナトリウム金属の含有量は1 ppm未満、YI値は0.5であった。また収率は、89.6%であった。

比較例1：比較品1

(工程1：アミド化)

温度計、攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入部、およびハロゲン化水素除去設備へ接続されたガス導出部を備えた、1,000 ml 4つ口フラスコ中で、アントラニル酸(三星化学工業社製 HPLC純度99.2%, Na量100 ppm) 25 gおよび炭酸ナトリウム20.9 gを水446 gに溶解してアルカリ水溶液を調整しこのアルカリ水溶液に攪拌下で、テレフタル酸ジクロライド(東京化成工業株式会社製) 18 gをアセトン107 gに溶解した有機溶媒溶液を20～30℃で滴下し、滴下後室温下で2時間、さらにアセトン還流下で1時間混合し反応させた。次いで濃塩酸を加えて反応系を酸性にしてろ過、乾燥し、34.1 gのN, N'-ビス(オ-カルボキシフェニル)テレフタルアミドを得た。

(工程2：脱水)

温度計、攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、還流液抜き取り口および酸性ガス除去設備へ接続されたガス導出部を備えた、1,000 ml 4つ口フラスコに得られた結晶と無水酢酸178.6 gを加え無水酢酸の還流下で2時間反応させた。反応物を冷却した後ろ過、乾燥して27.7 gの微黄色結晶の2, 2'-フェニ

レンビス（3，1-ベンズオキサジン-4-オン）を得た（比較品1）。

得られた比較品1のHPLC純度は99.9%、式（7）の化合物の含有量は、
0.04%であり、光線反射率測定において最大ピークは450nm、最大光線
反射率は80%、ナトリウム金属の含有量は200ppm、YI値は13.0で
5 あった。また収率は、89.0%であった。

比較例2：比較品2

温度計、攪拌機、環流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入部、およびハロゲン
化水素除去設備へ接続されたガス導出部を備えた、500ml4つ口フラスコ中
で、市販のイサト酸（BASF社製 HPLC純度97.5%，Na量 200
10 0ppm）をジメチルホルムアミド（DMF）中に60℃の温度で溶解すること
によりそれを再結晶した。混合物を放置冷却し、結晶をろ過し、乾燥して、精製
イサト酸無水物を得た。

次に精製乾燥イサト酸無水物25gを約60℃の温度で乾燥ピリジン250g
に溶解した。E. I. du. Pont de Nemours and Com
15 pany からのテレフタロイルジクロリド15.8を、温度を維持するために
僅かに冷却しながら、イサト酸無水物混合物に攪拌しながら緩徐に添加した。沈
殿生成物をろ過し、洗浄し、乾燥して43.86gの微黄色結晶の2，2'-フェ
ニレンビス（3，1-ベンズオキサジン-4-オン）を得た（比較品2）。

得られた比較品2のHPLC純度は96.7%、式（7）の化合物の含有量は
20 0.26%であり、光線反射率測定において最大ピークは450nm、最大光線
反射率は91%、ナトリウム金属の含有量は13ppm、YI値は-5.8であ
った。また収率は、85.0%であった。

〈樹脂組成物〉

成形品の各特性は以下の方法で測定した。

25 （1）反射率最大ピーク

算術平均粗さ（Ra）が0.03μmであるキャビティ面を持つ金型を使用し、
最大型締め力が150Tonの射出成形機にて、シリンダー温度320℃、金型
温度80℃の条件で、成形サイクル60秒にて厚さ2mmの50mm角板を作成

し評価を行った。得られた成形品に、白色標準板を重ねて日本電色株式会社製TR-1800MK-IIを使用して反射率最大ピークを測定した。

(2) 全光線透過率

(1) で得られた成形品を株式会社平山製作所PC-305SIII/Vにて
5 全光線透過率を測定した (条件 ; C光源、2度視野)。

(3) 成形品色相

(1) で得られた成形品を東京電色株式会社製TR-1800MK-IIを使用して次式によりYI (条件 ; C光源、2度視野) を測定した。

$$YI = [100 - (1.28X - 1.06Z)] / Y$$

10 (視覚による色の相違を三刺激値X, Y, Zから数量的に算出する。)

(6) 耐湿熱性

(1) で得られた成形品を株式会社平山製作所PC-305SIII/Vにて
120℃、相対湿度95%, で24時間処理した後のHazeと処理前のHaze
との差をΔHazeとして示した。

15 $\Delta Haze = \text{処理後のHaze} - \text{処理前のHaze}$

(7) 耐候性 (耐候促進試験)

(1) で得られた成形品をサンシャイン・ウェザー・メーター (スガ試験機
(株) 製 : WEL-SUN-HC) を使用しブラックパネル温度63℃、湿度5
0%、18分間水噴霧と102分間噴霧無しの計120分を1サイクルとして、
20 1,000時間処理した後のHazeと処理前のHaze差をΔHazeとして
記載した。

$$\Delta Haze = \text{処理後のHaze} - \text{処理前のHaze}$$

〈実施例4~7、比較例3~6〉

ビスフェノールAとホスゲンから界面縮重合法により製造された芳香族ポリカ
25 ーボネート100重量部に、表2記載の各種添加剤を各配合量で、さらにアント
ラキノン系染料 (バイエル社製 : マクロレックスバイオレットB) を0.000
5重量部配合し、ブレンダーにて混合した後、ベント式二軸押出機を用いて熔融
混練しペレットを得た。

芳香族ポリカーボネートに添加する添加剤はそれぞれ配合量の10～100倍の濃度を目安に予め芳香族ポリカーボネートとの予備混合物を作成した後、ブレンダーによる全体の混合を行った。ベント式二軸押出機は（株）日本製鋼所製：TEX30α（完全かみ合い、同方向回転、2条ネジスクリュウ）を使用した。

- 5 混練ゾーンはベント口手前に1箇所のタイプとした。押出条件は吐出量25kg/h、スクリュウ回転数140rpm、ベントの真空度3kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで280℃とした。

- 得られたペレットを120℃で5時間、熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、射出成形機を用いて、シリンダー温度320℃および金型温度80℃の条件で、厚さ2mmの50mm角の角板を成形した。射出成形機は住友重機械工業（株）製SG260M-HPを使用した。得られた成形板の各評価結果を表2に示した。
- 10

表2中記号表記の各成分は下記の通りである。

（A成分：芳香族ポリカーボネート）

- PC：ビスフェノールAとホスゲンから界面縮重合法により製造された粘度平均分子量22,400の芳香族ポリカーボネートパウダー（帝人化成（株）製：パ
ンライトL-1225WP）
- 15

（C成分：安定剤）

- C1：ホスファイト系安定剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製：Irgafos168）
- C2：ヒンダードフェノール系安定剤（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製：Irganox1076）
- 20

（D成分：アントラキノン系染料）

D1：バイエル社のマクロレックスバイオレットB

（その他の成分）

- 25 離型剤：ペンタエリスリトールと脂肪族カルボン酸からなる分子量925のフルエステル（理研ビタミン（株）製：リケスターEW-400）

表 1

実施例番号	—	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
化合物番号	—	B1	B2	B3	比較品1	比較品2
ビスベンゾオキサジ ン化合物	C光源、2度	-4.3	-5.9	0.5	13.0	-5.8
Na	ppm	1未満	23	1未満	200	13
粒度分布	10 μ m未満	23.5	16.6	21.3	21.9	35.9
重量%	10~30 μ m	62.0	72.1	66.2	56.6	57.3
重量%	30 μ m以上	14.5	11.3	12.5	21.5	6.8
算術平均径	μ m	18.8	16.2	19.2	21.9	13.9
パウダー状での 最大光線反射率	%	105	103	101	80	91
純度	%	98.9	98.6	99.4	99.9	96.7
式(7)の化合物物 の含有量	重量%	0.05	0.05	0.08	0.04	0.26
原料アントラニル酸	%	99.9	98.5	99.2	99.2	—
原料無水イサト酸	%	—	—	—	—	97.5

表 2

		単位	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
PC(A成分)		重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
ビスベンゾオキサジノン (B成分)	実施例 1(化合物 B1)	重量部	0.3	3						
	実施例 2(化合物 B2)	重量部			0.3		6			0.005
	実施例 3(化合物 B3)	重量部				0.3				
	比較例 1(比較品 1)	重量部						0.3		
	比較例 2(比較品 2)	重量部							0.3	
アントラキノン系染料(D成分)	D1	重量部	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
離型剤	EW-400	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	C1	重量部	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	C2	重量部	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
光学特性	全光線透過率	%	89.6	89.1	89.0	89.6	88.5	89.7	89.5	89.7
光学特性	光線反射率の 最大ピーク ^{*1}	—	67.5	70.3	67.0	67.0	75.8	65.0	67.0	69.2
色相	YI値(成形品 2mmt)	—	0.6	1.3	0.7	0.9	2.1	1.0	0.9	1.0
耐湿熱性	Δ haze (湿熱試験前後) ^{*2}	—	0.3	0.9	0.5	0.2	2.5	2.5	0.8	1.2
耐候性	Δ haze (耐候性促進試験前後) ^{*3}	—	0.5	0.4	0.6	0.3	0.4	0.8	1.3	1.0

* 1 : 東京電色 (TC-1800MK-I)

* 2 : 120°C×95%RH×24hr

* 3 : S. W. O. M×1000hr

発明の効果

本発明のビスベンゾオキサジノン化合物は、優れた紫外線吸収能を有し、ポリカーボネート樹脂の耐候性を向上させることができる。また本発明のビスベンゾオキサジノン化合物は、純度が高く、ナトリウム金属の含有量が低いので、アルカリ金属によるポリカーボネート樹脂の湿熱下における加水分解を防止することができる。本発明のビスベンゾオキサジノン化合物は、蛍光を発し最大光線反射率が高く、良好なY I 値を示すので、ポリカーボネート樹脂の色相を向上させることができる。

本発明の製造方法によれば、上記反応式に示したように、アミド化合物(3)を製造する際に副生するハロゲン化水素の除去に、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのようなアルカリ金属化合物を使用しないので、得られるビスベンゾオキサジノン化合物はアルカリ金属塩を実質的に含有することなく純度が高い。また本発明の製造方法によれば、高い収率でビスベンゾオキサジノン化合物を製造することができる。本発明の樹脂組成物は、色相、耐湿熱性、耐候性に優れる。

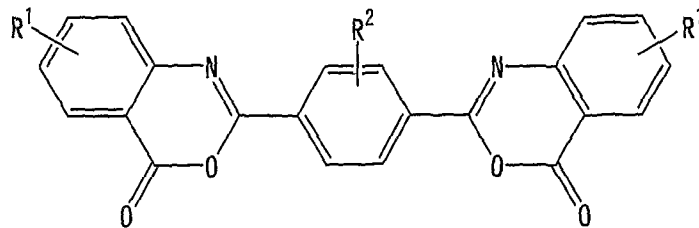
15

産業上の利用可能性

本発明の成形品は、車両用透明部材に利用することができる。

請求の範囲

1. 下記式(4)で表され、



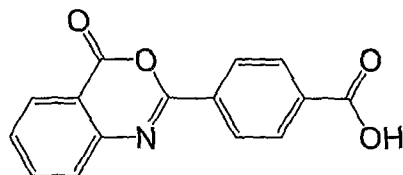
5

(4)

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のアシル基、炭素数1～3のアシルオキシ基、炭素数1～3のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基を表す。)

10 (i) 純度が98%以上であり、

(ii) 下記式(7)で表される化合物の含有量が0.15重量%未満であり、



(7)

15 (iii) パウダー状での可視光線領域の光線反射率測定において最大ピークが380～480 nmの範囲にあり、かつ最大光線反射率が100～120%であり、

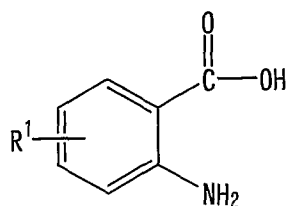
(iv) ナトリウム金属の含有量が50 ppm未満であり、

(v) YI値が-10～10、であるビスベンゾオキサジノン化合物。

2. 式(4)の R^1 が水素原子、 R^2 が水素原子である請求項1記載のビスベンゾオキサジノン化合物。

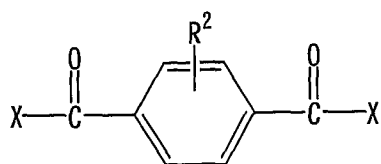
20

3. 下記式(1)で表されるアントラニル酸誘導体と下記式(2)で表される芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物とを、不活性ガス気流下、有機溶媒中で反応させ、下記式(3)で表されるアミド化合物を製造した後、

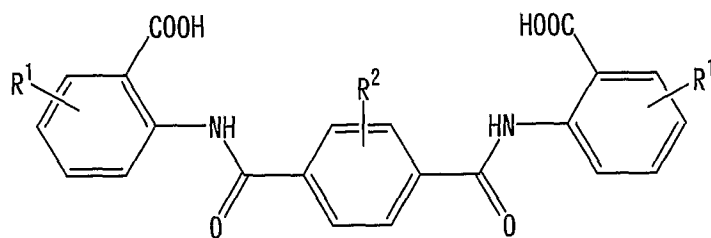


5

(1)



(2)



10

(3)

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のアシル基、炭素数1～3のアシルオキシ基、炭素数1～3のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、
15 ニトロ基、カルボキシ基を表す。Xはハロゲン原子を表す。)

得られた式(3)で表されるアミド化合物を脱水剤と反応させることからなる請求項1記載のビスベンゾオキサジノン化合物の製造方法。

4. 有機溶媒は、ケトン類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類および
20 エーテル類からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項3記載の製造方

法。

5. 不活性ガスが窒素である請求項4記載の製造方法。

5 6. 脱水剤が無水酢酸である請求項4記載の製造方法。

7. 式(1)～式(4)の、 R^1 が、水素原子、 R^2 が水素原子、Xが塩素原子である請求項4記載の製造方法。

10 8. 芳香族ポリカーボネート(A成分)100重量部および請求項1の化合物(B成分)0.01～5重量部を含有する樹脂組成物。

9. さらにリン系安定剤(C1成分)およびヒンダードフェノール系安定剤(C2成分)から選ばれる少なくとも1種の安定剤(C成分)を含有する請求項
15 8記載の樹脂組成物。

10. 厚さ2mmの成形板にしたときの全光線透過率が70%以上である請求項8記載の樹脂組成物。

20 11. 厚さ2mmの成形板にしたときの湿熱試験前後の $\Delta H a z e$ が2.0以下である請求項8記載の樹脂組成物。

12. 厚さ2mmの成形板の耐候促進試験前後の $\Delta H a z e$ が1.0以下である請求項8記載の樹脂組成物。

25

13. 厚さ2mmの成形板に白色標準板を重ねて測定した380～480nmの範囲の光線反射率の最大ピークが60～80%である請求項8記載の樹脂組成物。

14. 請求項8～13のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる成形品。
15. 車両用透明部材である請求項14に記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D265/22(2006.01) i, C08L69/00(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D265/22, C08L69/00

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

CAplus (STN), CASREACT (STN), 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 Y	WO 2009/123147 A1 (Fujifilm Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), entire text; particularly, paragraphs [0036] to [0044]; examples 1, 2 & JP 2009-242639 A	1, 2 3-15
X Y	WO 2009/041715 A1 (FUJI-FILM Corp.), 02 April 2009 (02.04.2009), entire text; particularly, claims; examples 1 to 5, 7, 8 & JP 2009-96794 A	1, 2 3-15
X Y A	JP 2005-507006 A (Cytec Technology Corp.), 10 March 2005 (10.03.2005), claims 1 to 9; example 1 & EP 1438352 A & WO 2003/035735 A1 & TW 583242 B & HU 401817 A	1, 2 8-15 3-7



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

04 February, 2010 (04.02.10)

Date of mailing of the international search report

16 February, 2010 (16.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070267

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 03/095557 A1 (Teijin Chemicals Ltd.), 20 November 2003 (20.11.2003), claims; example 5 & JP 2004-83850 A & US 2004/0152806 A1 & EP 1553140 A1 & DE 60314653 D & DE 60314653 T & CA 2452455 A & AT 365771 T & CN 1533414 A & ES 2288215 T	8-15 1-7
Y A	JP 2004-526707 A (Siemens AG.), 02 September 2004 (02.09.2004), reaction diagram A:I→II; example 1 & US 2004/0065867 A1 & EP 1358190 A & WO 2002/064600 A1 & DE 10105916 A & DE 50206559 D	3-7 1, 2, 8-15
A	JP 2006-124600 A (Teijin Chemicals Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 7-330783 A (NOF Corp.), 19 December 1995 (19.12.1995), entire text (Family: none)	1-15
E, X	JP 2009-286717 A (Kinkai Chemicals Co., Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), entire text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C07D265/22 (2006. 01) i, C08L69/00 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D265/22, C08L69/00

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 (STN), CASREACT (STN), 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 2009/123147 A1 (富士フイルム株式会社) 2009. 10. 08, 全文参照、 特に、段落 [0 0 3 6] - [0 0 4 4]、実施例 1, 2 & JP 2009-242639 A	1, 2 3-15
X Y	WO 2009/041715 A1 (FUJIFILM Corporation) 2009. 04. 02, 全文参 照、特に、Claims, Example 1-5, 7, 8 & JP 2009-96794 A	1, 2 3-15
X Y	JP 2005-507006 A (サイテック・テクノロジー・コーポレーション) 2005. 03. 10, 請求項 1 - 9、実施例 1 & EP 1438352 A & WO	1, 2 8-15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	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

0 4 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

早乙女 智美

4 P

3 7 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	2003/035735 A1 & TW 583242 B & HU 401817 A	3-7
Y	WO 03/095557 A1 (帝人化成株式会社) 2003. 11. 20, 特許請求の範囲、	8-15
A	実施例 5 & JP 2004-83850 A & US 2004/0152806 A1 & EP 1553140 A1 & DE 60314653 D & DE 60314653 T & CA 2452455 A & AT 365771 T & CN 1533414 A & ES 2288215 T	1-7
Y	JP 2004-526707 A (シーメンス アクチエンゲゼルシャフト)	3-7
A	2004. 09. 02, 反応図式 A : $I \rightarrow I I$ 、例 1 & US 2004/0065867 A1 & EP 1358190 A & WO 2002/064600 A1 & DE 10105916 A & DE 50206559 D	1, 2, 8-15
A	JP 2006-124600 A (帝人化成株式会社) 2006. 05. 18, 全文参照 (フ ァミリーなし)	1-15
A	JP 7-330783 A (日本油脂株式会社) 1995. 12. 19, 全文参照 (ファミ リーなし)	1-15
E X	JP 2009-286717 A (錦海化学株式会社) 2009. 12. 10, 全文参照 (フ ァミリーなし)	1-15