

(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  
2019年10月3日(03.10.2019)



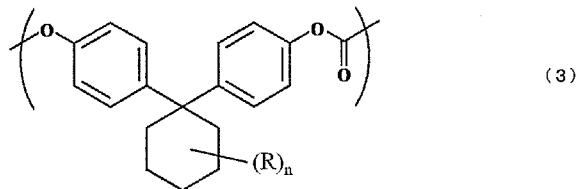
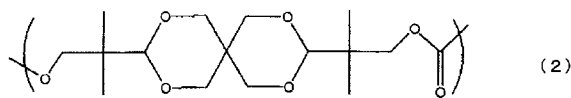
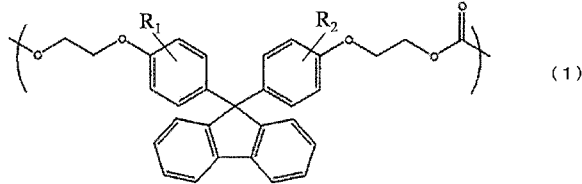
(10) 国際公開番号

WO 2019/188702 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 64/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/011826
- (22) 国際出願日: 2019年3月20日(20.03.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2018-069389 2018年3月30日(30.03.2018) JP  
特願 2018-194193 2018年10月15日(15.10.2018) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 大山 達也 (OYAMA, Tatsuya); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 小笠原一良 (OGASAWARA, Kazuyoshi); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 梅木 篤志 (UMEKI, Atsushi); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 佐藤 敬介 (SATO, Keisuke); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 松井 学 (MATSUI, Manabu); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN AND OPTICAL MEMBER CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂及びそれを含む光学部材



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a high temperature/humidity resistant polycarbonate resin without using bisphenol A as a raw material. The present invention relates to a polycarbonate resin comprising the repeating units of formulas (1), (2), and (3), wherein the content of the repeating unit of formula (3) is 5 mol% to 50 mol%, and the refractive index is 1.570 to 1.600. {In formula (1), R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> each represent a hydrogen atom or a C<sub>1-10</sub> hydrocarbon group.} {In formula (3), n ranges from 0 to 8, and the R symbols are each



WO 2019/188702 A1

番 1 号 虎 ノ 門 3 7 森 ビ ル 青 和 特 許  
法律事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

selected from C<sub>1-3</sub> alkyl groups.}

(57) 要約 : 本発明は、ビスフェノール A を原料として使用せず、かつ高温耐湿性が高いポリカーボネート樹脂を提供することを目的とする。本発明は、式 (1)、式 (2) 及び式 (3) の繰返し単位を含み、下記 (3) 式の繰返し単位が 5 mol% 以上 50 mol% 以下であり、かつ屈折率が 1.570 ~ 1.600 である、ポリカーボネート樹脂に関する : {式 (1) 中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、それぞれ水素原子又は炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す} {式 (3) 中、n は 0 ~ 8 の範囲であり、R は、それぞれ炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基から選択される}。

## 明 細 書

発明の名称：ポリカーボネート樹脂及びそれを含む光学部材

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネート及びそれを含む光学部材、特に撮像レンズに関する。

### 背景技術

[0002] スマートフォン等の機器で用いられるプラスチック製の撮像レンズには、低複屈折化及び収差補正能力の向上が強く求められている。従来、このような撮像レンズでは、互いに異なる光学特性（屈折率、アッペ数）を有する複数のレンズの組み合わせ、及びレンズ形状の組み合わせによって、収差補正を行っている。

[0003] レンズ用途に実用化されている光学用透明樹脂の中で、高屈折率、低アッペ数の樹脂として、ビスフェノールAを原料とするポリカーボネート樹脂（ $n_d = 1.584$ ）が幅広く使用されてきた。しかしながら、ビスフェノールAを原料とするポリカーボネート樹脂は、複屈折が大きいという弱点を有するため、近年の高解像度のカメラには使用できなくなってきた。

[0004] それに対して、特許文献1は、ビスフェノールAを原料として使用せず、かつ複屈折が小さいポリカーボネート樹脂からなる撮像レンズを開示している。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2017/010318号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載の撮像レンズは、複屈折及び吸水率が小さいため非常に有用であるものの、高温での耐湿性について課題があることがわかった。そこで、本発明は、ビスフェノールAを原料として使用せず、かつ高温耐湿性

が高いポリカーボネート樹脂及びそれを含む光学部材を提供することを目的とする。

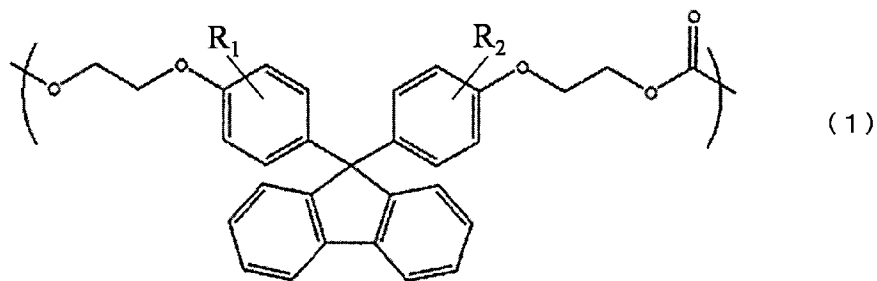
### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、以下の態様を有する本発明により、上記課題を解決できることを見出した。

#### 《態様1》

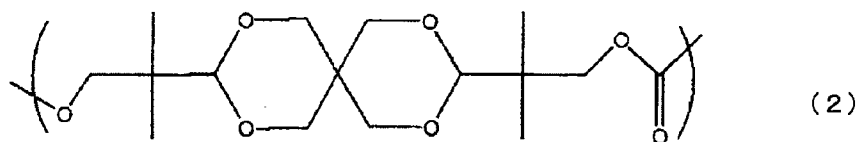
式(1)、式(2)及び式(3)の繰返し単位を含み、下記(3)式の繰返し単位が5mol%以上50mol%以下であり、かつ屈折率が1.570~1.600である、ポリカーボネート樹脂：

[化1]

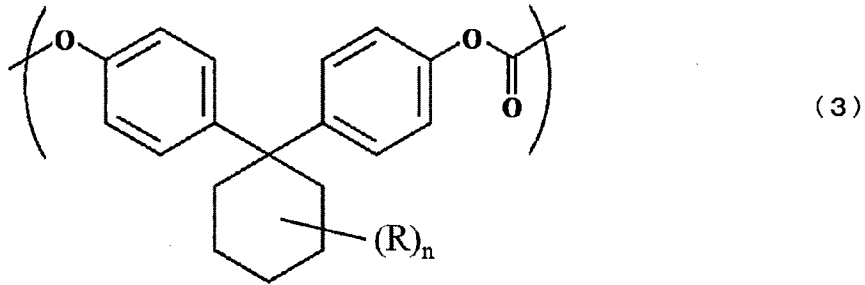


{式(1)中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~10の炭化水素基を表す}

[化2]



[化3]



{式(3)中、 $n$ は0～8の範囲であり、 $R$ は、それぞれ炭素原子数1～3のアルキル基から選択される}。

《態様2》

上記式(3)の繰返し単位が、10mol%以上40mol%以下である、態様1に記載のポリカーボネート樹脂。

《態様3》

上記式(1)の繰返し単位が、20mol%以上70mol%以下である、態様1又は2に記載のポリカーボネート樹脂。

《態様4》

上記式(2)の繰返し単位が、10mol%以上60mol%以下である、態様1～3のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂。

《態様5》

$R_1$ 及び $R_2$ が共に水素であり、

上記式(1)の繰返し単位が、40mol%以上65mol%以下であり、かつ

上記式(2)の繰返し単位が、10mol%以上35mol%以下であり、

態様1又は2に記載のポリカーボネート樹脂。

《態様6》

$R_1$ 及び $R_2$ が共にフェニル基であり、

上記式（１）の繰返し単位が、 $25\text{ mol}\%$ 以上 $50\text{ mol}\%$ 以下であり、かつ

上記式（２）の繰返し単位が、 $15\text{ mol}\%$ 以上 $60\text{ mol}\%$ 以下であり、  
態様１又は２に記載のポリカーボネート樹脂。

《態様７》

全ポリマー末端に対する末端フェノール性水酸基比率が、 $15\%$ 以下である、態様１～６のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂。

《態様８》

上記式（３）の繰返し単位が、ビスフェノールＴＭＣから導入されている、態様１～７のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂。

《態様９》

アッベ数が $26.0\sim 31.0$ である、態様１～８のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂。

《態様１０》

配向複屈折が、 $5\times 10^{-3}$ 以下である、態様１～９のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂。

《態様１１》

態様１～１０のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂を含む、光学部材。

《態様１２》

レンズである、態様１１に記載の光学部材。

《態様１３》

位相差フィルムである、態様１１に記載の光学部材。

《態様１４》

携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、パソコン、デジタルカメラ、ビデオカメラ、車載カメラ、又は監視カメラのいずれかに用いるための撮像レンズである、態様１２に記載の光学部材。

## 発明を実施するための形態

### [0008] 《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、上記の式（１）のフルオレン系単位、上記の式（２）のオキサスピロウンデカン系単位、及び上記式（３）のシクロヘキシリデンビスフェノール系単位を含み、上記式（３）の繰返し単位が、５ｍｏｌ％以上５０ｍｏｌ％以下である。また、本発明の樹脂は、屈折率が１．５７０～１．６００である。

[0009] 特許文献１に記載の撮像レンズは、複屈折及び吸水率が小さいため非常に有用であり、一定の耐熱性はあるものの、本発明者らは、特許文献１に記載の撮像レンズが、高温高湿に長期間さらされることで白化することを見出した。

[0010] そして、本発明者らは、特許文献１に記載の樹脂において、上記式（３）の繰返し単位を一定程度導入することによって、特許文献１に記載の撮像レンズの白化を実質的に防止できることを見出した。

[0011] 上記の式（３）の繰返し単位であれば、特許文献１に記載の樹脂から高温耐湿性を向上させながら、屈折率及びアッベ数を実質的に変えることなく、複屈折及び吸水率も実用上問題となることもなく、かつレンズへの成形も比較的容易であることが分かった。光学用途のポリカーボネート樹脂において、モノマーの組成を変更しながら、屈折率及びアッベ数を実質的に変えることなく、かつ複屈折及び吸水率も実用上問題とならないで、他の特性を向上させるという点は非常に困難であり、上記式（３）の繰返し単位の導入によって、上記のような特性が得られたことは予想外であった。

[0012] 理論に拘束されないが、上記式（３）の繰返し単位の導入によって上記の結果が得られた理由としては、上記式（３）の繰返し単位中の２つのベンゼン環と、その間に位置するシクロヘキシリデン基との存在が挙げられる。このシクロヘキシリデン基は、２つのベンゼン環と結合する炭素が４級炭素原子であるため、３つの環状構造は、同一平面には存在しない。これにより、本発明のポリカーボネート樹脂は、複屈折が小さく、かつポリマーの主鎖の

動きが拘束されることによって耐熱性が高くなったものと考えられる。特に、上記式(3)の繰返し単位中のシクロヘキシリデン基に置換基Rが存在すると、さらにポリマーの主鎖の動きが拘束されるため好適である。

[0013] 〈ポリマー構造〉

本発明のポリカーボネート樹脂は、上記式(1)の繰返し単位を含む。上記式(1)中の $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~10の炭化水素基を表し、炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、及びアリール基を挙げることができ、特にフェニル基を挙げることができる。好ましくは、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ水素原子又はフェニル基である。

[0014] 本発明のポリカーボネート樹脂は、上記式(1)の繰返し単位を、20mol%以上、25mol%以上、30mol%以上、40mol%以上、45mol%以上、50mol%以上、55mol%以上、又は60mol%以上で含んでいてもよく、70mol%以下、65mol%以下、60mol%以下、55mol%以下、50mol%以下、45mol%以下、40mol%以下、又は35mol%以下で含んでいてもよい。例えば、本発明の樹脂は、上記式(1)の繰返し単位を、20mol%以上70mol%以下、又は40mol%以上60mol%以下で含むことができる。

[0015]  $R_1$ 及び $R_2$ が共に比較的小さい基(例えば、水素原子)である場合、好ましくは、本発明のポリカーボネート樹脂は、上記式(1)の繰返し単位を40~65mol%又は45~55mol%で含む。 $R_1$ 及び $R_2$ が共に比較的大きい基(例えば、フェニル基)である場合、好ましくは、本発明のポリカーボネート樹脂は、上記式(1)の繰返し単位を25~50mol%又は30~40mol%で含む。

[0016] 本発明のポリカーボネート樹脂は、上記式(2)の繰返し単位を、10mol%以上、15mol%以上、20mol%以上、25mol%以上、30mol%以上、35mol%以上、40mol%以上、又は45mol%以上で含んでいてもよく、60mol%以下、55mol%以下、50mol%以下、45mol%以下、40mol%以下、35mol%以下、30

m o 1%以下、25 m o 1%以下、又は20 m o 1%以下で含んでいてもよい。例えば、本発明の樹脂は、上記式(2)の繰返し単位を、10 m o 1%以上60 m o 1%以下、又は10 m o 1%以上35 m o 1%以下で含むことができる。

[0017] R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が共に比較的小さい基(例えば水素原子)である上記式(1)の繰返し単位を含む場合、好ましくは、本発明のポリカーボネート樹脂は、上記式(2)の繰返し単位を10~35 m o 1%、又は20~30 m o 1%で含む。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が共に比較的大きい基(例えば、フェニル基)である上記式(1)の繰返し単位を含む場合、好ましくは、本発明のポリカーボネート樹脂は、上記式(2)の繰返し単位を15~60 m o 1%、20~50 m o 1%又は30~45 m o 1%で含む。

[0018] 本発明のポリカーボネート樹脂は、上記式(3)の繰返し単位を、5 m o 1%以上、10 m o 1%以上、15 m o 1%以上、20 m o 1%以上、25 m o 1%以上、又は30 m o 1%以上で含んでいてもよく、60 m o 1%以下、55 m o 1%以下、50 m o 1%以下、40 m o 1%以下、35 m o 1%以下、30 m o 1%以下、25 m o 1%以下、20 m o 1%以下、又は15 m o 1%以下で含んでいてもよい。好ましくは、本発明のポリカーボネート樹脂は、上記式(3)の繰返し単位を10~40 m o 1%、又は15~25 m o 1%で含む。

[0019] R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が共に比較的小さい基(例えば水素原子)である上記式(1)の繰返し単位を含む場合、好ましくは、本発明のポリカーボネート樹脂は、上記式(3)の繰返し単位を5~50 m o 1%、又は15~35 m o 1%で含む。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が共に比較的大きい基(例えば、フェニル基)である上記式(1)の繰返し単位を含む場合、好ましくは、本発明のポリカーボネート樹脂は、上記式(3)の繰返し単位を15~55 m o 1%、20~50 m o 1%又は25~40 m o 1%で含む。

[0020] 上記式(3)中、nは、0~8の範囲であり、好ましくは0~5又は1~3であり、特に3である。また、Rは、それぞれ炭素原子数1~3のアルキ

ル基から選択され、好ましくはメチル基又はエチル基、特にメチル基である。また、特に上記式(3)の繰返し単位が、4, 4' - (3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシリデン)ビスフェノール(いわゆる、ビスフェノールTMC)、4, 4' - シクロヘキシリデンビスフェノール(いわゆる、ビスフェノールZ)、4, 4' - (3-メチルシクロヘキシリデン)ビスフェノール(いわゆる、ビスフェノール3MZ)であることが好ましく、なかでもビスフェノールTMCがより好ましい。

[0021] 本発明のポリカーボネート樹脂は、上記の本発明の有利な効果が得られる範囲で、上記式(1)、上記式(2)及び上記式(3)の繰返し単位以外の繰返し単位を含んでいてもよい。そのような繰返し単位をもたらすジヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、デカリン-2, 6-ジメタノール、ノルボルナンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、シクロペンタン-1, 3-ジメタノール、イソソルビド、イソマンニド、イソイジド、ヒドロキノン、レゾルシノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-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、1, 3-ビス(2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル)ベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビフェノール、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレン等が挙げられる。このような繰返し単位は、全繰返し単位中に10mol%以下であってもよい。

[0022] 本発明のポリカーボネート樹脂は、ポリマー末端にフェノール性水酸基が存在しないことが好ましい。すなわち、上記式(3)の繰返し単位をもたらすモノマーを重合してポリマーの末端に結合すると、末端基がフェノール性

水酸基になる。そこで、例えば原料であるジヒドロキシ化合物よりも過剰な量で炭酸ジエステルを重合時に使用し、末端をフェニル基にすることによって、ポリマーの末端フェノール性水酸基の量を減らすことが好ましい。

[0023] 末端フェノール性水酸基の比率は

末端フェノール性水酸基比率 = (末端フェノール性水酸基量 / 全ポリマー末端量) × 100

として求めることができる。なお、全ポリマー末端は、末端フェノール性水酸基、末端アルコール性水酸基および末端フェニル基からなる。

[0024] この例に限定するものではないが、具体的には以下のような手法で末端フェノール性水酸基比率を求めることができる。

(1) 末端フェノール性水酸基を、ポリマーの<sup>1</sup>H NMR測定で観測し、該当ピークの積分を取りこれを1とする。この時、同時に上記式(1)に由来するフルオレン構造の4、5位のピークの積分強度から1プロトン分の積分強度(A)を求める。

当然ながら、末端フェノール性水酸基のピークが観測されないときは末端フェノール性水酸基比率は0である。

(2) ポリマーのGPC測定で得られる数平均分子量と各繰返し単位の分子量とmol比からポリマーの平均重合度を求め、上記式(1)のmol%と積分強度(A)から、ポリマー末端の<sup>1</sup>H NMRスペクトルでの積分強度(B)を下記式で求める。

(B) = (A) × 100 × 2 / ([上記式(1)のmol%] × 平均重合度)

(3) 末端フェノール性水酸基比率は、1 / (B) × 100として求まる。

[0025] 本発明のポリカーボネート樹脂の全ポリマー末端に対する、末端フェノール性水酸基比率は、好ましくは、30%以下、20%以下、15%以下、10%以下、5%以下、3%以下、1%以下、又は0.5%以下である。

[0026] 末端フェノール性水酸基を封止するための炭酸ジエステルとしては、置換

されていてもよい炭素原子数6～12のアリール基、アラルキル基等の炭酸ジエステルが挙げられる。具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネートおよびビス(m-クレジル)カーボネート等が例示される。このなかでも特に、ジフェニルカーボネートが好ましい。炭酸ジエステルの使用量は、上記式(1)～上記式(3)の繰返し単位をもたらすためのジヒドロキシ化合物の合計1molに対して、好ましくは0.95～1.10mol、より好ましくは0.98～1.04molである。

[0027] 〈ポリマー物性〉

本発明のポリカーボネート樹脂は、高温耐湿性に関連する物性以外については、特許文献1に記載のポリカーボネート樹脂の物性と同程度であってよい。

[0028] したがって、本発明のポリカーボネート樹脂の屈折率は、温度：25℃、波長：589nmで測定した場合に、1.570以上であることが必要であり、1.575以上、1.580、1.585以上、又は1.590以上であってもよく、1.600以下であることが必要であり、1.595以下、又は1.590以下であってもよい。

[0029] 本発明のポリカーボネート樹脂のアッペ数は、26.0以上、26.5以上、27.0以上、27.5以上、又は28.0以上であってもよく、30.0以下、29.0以下、28.5以下、28.0以下、又は27.5以下であってもよい。

[0030] ここで、アッペ数は、温度：25℃、波長：486.13nm、587.56nm、656.27nmの屈折率から、下記式を用いて算出する：

$$\nu d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$$

$n_d$ ：波長587.56nmでの屈折率、

$n_F$ ：波長486.13nmでの屈折率、

$n_C$ ：波長656.27nmでの屈折率を意味する。

[0031] 本発明のポリカーボネート樹脂の比粘度は、0.12～0.32の範囲に

あることが好ましく、0.18～0.30の範囲にあることがより好ましい。比粘度が0.12～0.32であると成形性と強度とのバランスに優れる。

[0032] 比粘度の測定方法は、ポリカーボネート樹脂0.7gを塩化メチレン100mlに溶解した溶液の20℃における比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) を、オストワルド粘度計にて測定し、以下の式から算出する。

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

[ $t_0$ は、塩化メチレンの落下秒数、 $t$ は、試料溶液の落下秒数]

[0033] 本発明のポリカーボネート樹脂の配向複屈折 ( $\Delta n$ ) の絶対値は、 $5.0 \times 10^{-3}$ 以下、 $4.0 \times 10^{-3}$ 以下、 $2.0 \times 10^{-3}$ 以下であることが好ましい。配向複屈折 ( $\Delta n$ ) は、そのポリカーボネート樹脂から得られる厚さ100 $\mu\text{m}$ のキャストフィルムを $T_g + 10^\circ\text{C}$ で2倍延伸した後に、波長589nmにおいて測定する。

[0034] 本発明のポリカーボネート樹脂は、1mm厚の全光線透過率が、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは88%以上である。

[0035] 本発明のポリカーボネート樹脂は、23℃、24時間浸漬後の吸水率が0.20%以下であると好ましく、0.18%以下であるとより好ましい。

[0036] 本発明のポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は、120℃以上、125℃以上、130℃以上、135℃以上、140℃以上、145℃以上、又は150℃以上であってもよく、160℃以下、155℃以下、150℃以下、145℃以下、140℃以下、又は135℃以下であってもよい。

[0037] 本発明のポリカーボネート樹脂は、湿熱2000h $\Delta b$ が、好ましくは10以下、より好ましくは5以下、さらに好ましくは3以下である。

[0038] 本発明のポリカーボネート樹脂は、PCT処理前後の $\Delta b$ 値が、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、さらに好ましくは1以下である。

[0039] <製造方法>

本発明のポリカーボネート樹脂は、通常のポリカーボネート樹脂を製造す

るそれ自体公知の反応手段、例えばジヒドロキシ化合物に炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。この製造方法については、上記式(3)の繰返し単位をもたらすためのモノマーを使用すること以外は、特許文献1を参照することができる。

[0040] 《光学部材》

本発明の光学部材は、上記のポリカーボネート樹脂を含む。そのような光学部材としては、上記のポリカーボネート樹脂が有用となる光学用途であれば、特に限定されないが、光ディスク、透明導電性基板、光カード、シート、フィルム、光ファイバー、レンズ、プリズム、光学膜、基盤、光学フィルター、ハードコート膜等を挙げることができる。

[0041] また、本発明の光学部材には、上記のポリカーボネート樹脂を含む樹脂組成物から構成されていてもよく、その樹脂組成物には、必要に応じて熱安定剤、可塑剤、光安定剤、重合金属不活性化剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、離型剤等の添加剤を配合することができる。

[0042] 〈撮像レンズ〉

本発明の光学部材として、特に撮像レンズを挙げることができる。このような撮像レンズとしては、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、パソコン、デジタルカメラ、ビデオカメラ、車載カメラ、監視カメラ等のための撮像レンズを挙げることができる。そのような撮像レンズの成形方法としては、特許文献1を参照することができる。

[0043] 本発明を以下の実施例でさらに具体的に説明をするが、本発明はこれによって限定されるものではない。

## 実施例

[0044] 《製造例》

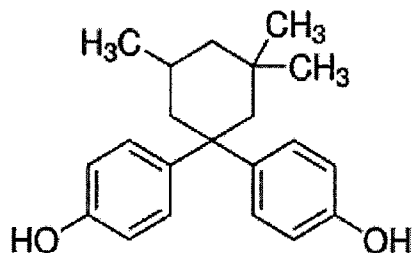
〈実施例1〉

103.49g (0.24mol) の9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(以下、「BPEF」とする: R<sub>1</sub>及びR

2が共に水素原子である上記式(1)の繰返し単位を導入するためのモノマー)、37.80g(0.12mol)の3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン(以下「SPG」とする)、12.42g(0.04mol)の4,4'-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ビスフェノール(以下「BisTMC」とする)、89.11g(0.42mol)のジフェニルカーボネート、及び触媒として濃度60mmol/Lの炭酸水素ナトリウム水溶液0.033mL(炭酸水素ナトリウム 2.0 $\mu$ mol)を、窒素雰囲気下180 $^{\circ}$ Cに加熱し溶融させた。その後、10分間かけて減圧度を20kPaに調整した。60 $^{\circ}$ C/hrの速度で250 $^{\circ}$ Cまで昇温を行い、フェノールの流出量が70%になった後で1時間かけて反応器内圧を133Pa以下とした。合計3.5時間攪拌して反応を行い、反応終了後フラスコから樹脂を取り出した。得られたポリカーボネート樹脂の組成比を、NMRによって測定した。末端フェノール性水酸基比率は得られたポリカーボネート樹脂の数平均分子量とNMR測定結果から算出した。

[0045] なお、BPEFは、 $R_1$ 及び $R_2$ が共に水素原子である上記式(1)の繰返し単位を導入するために用いられており、SPGは、上記式(2)の繰返し単位を導入するために用いられている。また、BisTMCは、以下の化学構造を有する：

[化4]



[0046] 〈実施例2～6〉

BPEF、SPG、BisTMC、及びジフェニルカーボネートを表1に

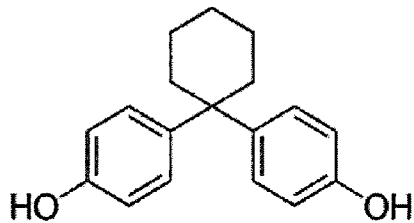
記載の量に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。

[0047] 〈実施例 7〉

B i s T M C の代わりに 4, 4' - シクロヘキシリデンビスフェノール (以下、「B i s Z」とする) を使用したこと、及び各モノマーの量を表 1 に記載の量に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。

[0048] なお、B i s Z は、以下の化学構造を有する：

[化5]

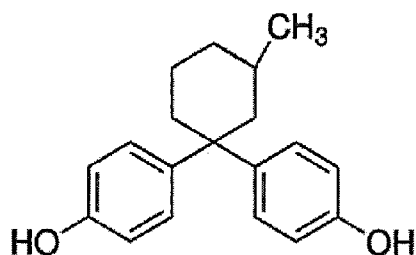


[0049] 〈実施例 8〉

B i s T M C の代わりに 4, 4' - (3 - メチルシクロヘキシリデン) ビスフェノール (以下、「B i s 3 M Z」とする) を使用したこと、及び各モノマーの量を表 1 に記載の量に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。

[0050] なお、B i s 3 M Z は、以下の化学構造を有する：

[化6]



[0051] 〈実施例 9 ~ 15〉

BPEFの代わりに、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレン以下、「OPBPEF」とする)を使用したこと、及び各モノマーの量を表1に記載の量に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。なお、OPBPEFは、 $R_1$ 及び $R_2$ が共にフェニル基である上記式(1)の繰返し単位を導入するために用いられている。

[0052] 〈比較例1〉

BisTMCを使用しなかったこと、及び各モノマーの量を表1に記載の量に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。なお、比較例1は、特許文献1に開示されている樹脂の態様に対応している。

[0053] 〈比較例2〉

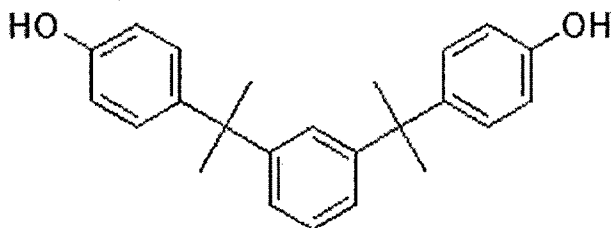
BisTMCの代わりにビスフェノールA(BPA)を使用したこと、及び各モノマーの量を表1に記載の量に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。

[0054] 〈比較例3〉

BisTMCの代わりに4,4'-( $\alpha$ -メチルベンジリデン)ビスフェノール(以下、「BisM」とする)を使用したこと、及び各モノマーの量を表1に記載の量に変更したこと以外は実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。

[0055] なお、BisMは、以下の化学構造を有する：

[化7]



[0056] 《評価方法》

〈ポリマー組成および末端フェノール性水酸基比率〉

J E O L 製 J N M - E C Z 4 0 0 S にて<sup>1</sup>H N M R を測定することによって、各ポリマーの組成比を算出した。また、G P C 測定で得られる数平均分子量とこのスペクトルデータを使用して、各ポリマーの末端フェノール性水酸基比率(%)を定量化した。

[0057] 末端フェノール性水酸基比率は(末端フェノール性水酸基量/全ポリマー末端量)×100として求めることができ、具体的には以下の手順で実施した。

(1) 末端フェノール性水酸基を、ポリマーの<sup>1</sup>H N M R 測定で直接観測し、該当ピークの積分を取りこれを1とした。この時、同時に上記式(1)に由来するフルオレン構造の4、5位のピークの積分強度から1プロトン分の積分強度(A)を求めた。

末端フェノール性水酸基のピークが観測されないときは末端フェノール性水酸基比率は0とした。

(2) ポリマーのG P C 測定で得られた数平均分子量と各繰返し単位の分子量とm o l 比からポリマーの平均重合度を求め、上記式(1)のm o l % と積分強度(A)から、ポリマー末端の<sup>1</sup>H N M R スペクトルでの積分強度(B)を下記式で求めた。

(B) = (A) × 100 × 2 / ([上記式(1)のm o l %] × 平均重合度)

(3) 末端フェノール性水酸基比率を1 / (B) × 100として求めた。

[0058] 〈ガラス転移温度〉

島津製作所製の熱分析システムD S C - 6 0 A を使用して、J I S K 7 1 2 1 に準拠して窒素雰囲気下(窒素流量: 4 0 m L / m i n)、昇温速度: 2 0 ° C / m i n の条件下で、各ポリマーのガラス転移温度(T g)を測定した。

[0059] 〈光学特性〉

(屈折率)

各ポリマーの3 mm厚試験片を作製し研磨した後、島津製作所製のカルニユー精密屈折計KPR-2000を使用して、屈折率 $n_d$  (587.56 nm) を測定した。

[0060] (アッベ数)

また、同様にして、アッベ数を算出した。

アッベ数の測定波長は、486.13 nm、587.56 nm、656.27 nmの屈折率から下記の式を用いて算出した。

$$V_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$$

$n_d$  : 波長587.56 nmでの屈折率、

$n_F$  : 波長486.13 nmでの屈折率、

$n_C$  : 波長656.27 nmでの屈折率を意味する。

[0061] (配向複屈折の絶対値)

ポリカーボネート樹脂を塩化メチレンに溶解した後、ガラスシャーレ上にキャストし、十分乾燥することで厚さ100  $\mu$ mのキャストフィルムを作製した。該フィルムを $T_g + 10^\circ\text{C}$ で2倍延伸し、日本分光(株)製エリプソメーターM-220を用いて589 nmにおける位相差( $R_e$ )を測定し、下記式より配向複屈折の絶対値( $|\Delta n|$ )を求めた。

$$|\Delta n| = |R_e / d|$$

$\Delta n$  : 配向複屈折

$R_e$  : 位相差 (nm)

$d$  : 厚さ (nm)

[0062] <湿熱2000 h  $\Delta b$ >

各ポリマーの2 mmの厚さの成形板を作製しエスベック株式会社の小型環境試験器SH-241の湿熱処理機を使用して、温度85 $^\circ\text{C}$ 、相対湿度85%、処理時間2000時間の条件下で湿熱処理を行った。そして、サンプル1 gを5 mLのジクロロメタンに溶解し、その色相の $L^* a^* b^*$ 値の変化を日立製U-3310形分光光度計で測定することで、試験前後のサンプルの溶液の $\Delta b$ を得た。

## [0063] 〈高温耐湿性：PCT〉

(PCT処理前後の $\Delta b$ 値)

各ポリマーの2mmの厚さの成形板を作製し、ヤマト科学製蒸気滅菌器SN-510を使用して、120℃、2気圧の条件下で11時間蒸気処理を行った(いわゆる、プレッシャーコッカー試験(Pressure Cooker Test)：以下、「PCT」とする)。

PCT処理前後のポリマーを1g/5mLの濃度でジクロロメタンに溶解させ、その色相の $L^*a^*b^*$ 値の変化を日立製U-3310形分光光度計で測定することで、PCT処理前後のサンプルの溶液の $\Delta b$ を得た。

[0064] また、PCT処理前後の成形板の白化及び変形の有無を目視にて評価した。評価は以下の基準で行った。

(PCT処理後の成形片の白化)

○：不透明な部分が全くなく透明である。

△：若干不透明な部分が見られる。

×：全体が不透明である。

(PCT処理後の成形片の変形)

○：全く変形なし。

△：ほぼ元の形を保っているがやや変形が見られる。

×：元の形を保持していない。

## [0065] 〈レンズの光学歪み評価〉

シリンダー温度280℃、金型温度120℃で、住友重機(株)製SE30DU射出成形機を用いて厚さ0.2mm、凸面曲率半径5mm、凹面曲率半径4mm、 $\Phi 5$ mmの非球面レンズを射出成形した。非球面レンズを二枚の偏光板の間に挟み直交ニコル法で光漏れを目視することにより光学歪みを評価した。評価は以下の基準で行った。

◎：殆ど光漏れがない。

○：僅かに光漏れが認められる。

△：光漏れがある。

×：光漏れが顕著である。

[0066] 《結果》

各実施例及び比較例の構成並びにその評価結果を、以下の表1及び表2にまとめた。

[0067] [表1]

	実施例								比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
BPEF	59	55	55	50	50	45	45	50	59	50	50	50
SPG	31	32	30	25	25	13	17	25	41	25	25	25
BisTMC	10	13	15	25	25	42	-	-	-	-	-	-
BisZ	-	-	-	-	-	-	38	-	-	-	-	-
Bis3MZ	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-
BPA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-
BisM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25
モノマーに 対するDPCのmol比	1.04	1.04	1.04	0.98	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	0.98
末端フェノール性 水酸基比率 [%]	0	0	0	34	0	0	0	0	0	0	0	18
Tg [°C]	134	135	137	146	143	162	135	136	129	128	117	120
屈折率	1.592	1.588	1.589	1.588	1.588	1.590	1.599	1.591	1.585	1.595	1.594	1.594
Δn  x 10 <sup>-3</sup>	1.4	2.1	2.2	2.3	2.3	5.0	4.0	3.7	0.6	4.2	3.8	3.8
アッベ数	27.6	28.1	28.1	28.2	28.3	26.6	26.5	27.5	28.3	26.9	27.1	27.1
湿熱2000hΔb	0.8	0.9	1.1	5.2	1.8	3.0	2.7	1.9	0.4	1.9	1.7	5.3
PCT前後Δb	0.3	0.6	0.5	0.8	0.6	0.8	0.8	0.8	1.1	0.7	0.6	0.8
PCT白化	Δ	Δ	Δ	○	○	○	Δ	Δ	×	×	×	×
PCT変形	Δ	Δ	Δ	○	○	○	Δ	Δ	×	×	×	×
PCT総合評価	Δ	Δ	Δ	○	○	○	Δ	Δ	×	×	×	×
レンズ光学歪み	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	◎	○	○	○

各モノマーの量は、モル比である。

[0068]

[表2]

	実施例						
	9	10	11	12	13	14	15
OPBPEF	40	35	35	35	30	30	30
SPG	40	40	35	30	30	25	20
BisTMC	20	25	30	35	40	45	50
全モノマーに 対するDPCのmol比	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
末端フェノール性 水酸基比率 [%]	0	0	0	0	0	0	0
T <sub>g</sub> [°C]	138	141	146	151	154	159	163
屈折率	1.589	1.583	1.586	1.589	1.582	1.585	1.588
Δn  x 10 <sup>-3</sup>	3	3.9	4.2	4.5	6.1	5.7	6.8
アッベ数	27.5	28.2	27.9	27.6	28.4	28.1	28.9
湿熱2000hΔb	1.3	1.8	2	2.3	2.5	3	3.2
PCT白化	△	○	○	○	○	○	○
PCT変形	△	○	○	○	○	○	○
レンズ光学歪み	◎	○	○	○	△	△	△

各モノマーの量は、モル比である。

[0069] 実施例1～8は、従来技術（特許文献1）に対応する比較例1と、屈折率及びアッベ数において同等であり、複屈折の上昇も許容範囲でありながら、高温耐湿性試験の結果が良好となる。

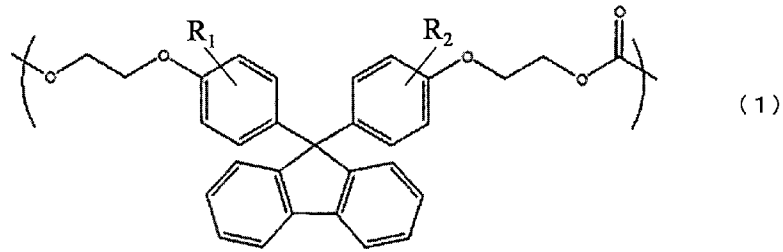
[0070] 実施例1～6を比較すると、上記式（3）の繰返し単位（BisTMC）を増やしていくことで、高温耐湿性試験の結果が向上する傾向にあることが分かる。また、BisTMC以外の上記式（3）の繰返し単位によっても、良好な結果が得られていることが分かる。一方で、上記式（3）の繰返し単位を有しない比較例2及び3では、高温耐湿性試験の結果が比較例1と同等である。

[0071] 実施例9～15を参照すると、上記式（1）の繰返し単位として、BPEFだけではなく、OPBPEFを用いた場合であっても、有用なポリカーボネート樹脂が得られることが分かる。また、この結果からは、BPEF及びOPBPEFだけではなく、他の上記式（1）の繰返し単位によっても、有用なポリカーボネート樹脂が得られることを推認できる。

## 請求の範囲

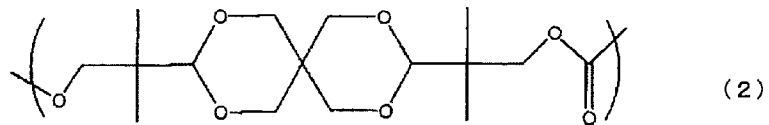
[請求項1] 式(1)、式(2)及び式(3)の繰返し単位を含み、下記(3)式の繰返し単位が5mol%以上50mol%以下であり、かつ屈折率が1.570~1.600である、ポリカーボネート樹脂:

[化1]

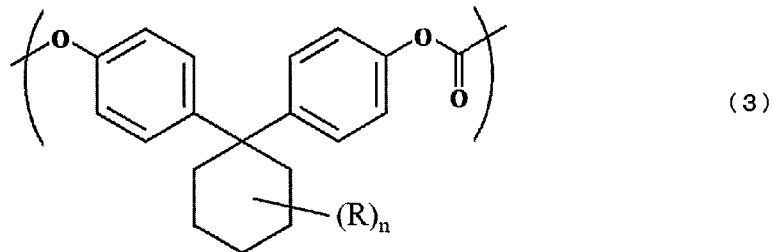


{式(1)中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ水素原子又は炭素原子数1~10の炭化水素基を表す}

[化2]



[化3]



{式(3)中、 $n$ は0~8の範囲であり、 $R$ は、それぞれ炭素原子数1~3のアルキル基から選択される}。

[請求項2] 上記式(3)の繰返し単位が、10mol%以上40mol%以下

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] 上記式(1)の繰返し単位が、20m o l %以上70m o l %以下である、請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項4] 上記式(2)の繰返し単位が、10m o l %以上60m o l %以下である、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。

[請求項5]  $R_1$ 及び $R_2$ が共に水素であり、  
上記式(1)の繰返し単位が、40m o l %以上65m o l %以下であり、かつ  
上記式(2)の繰返し単位が、10m o l %以上35m o l %以下であり、  
請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項6]  $R_1$ 及び $R_2$ が共にフェニル基であり、  
上記式(1)の繰返し単位が、25m o l %以上50m o l %以下であり、かつ  
上記式(2)の繰返し単位が、15m o l %以上60m o l %以下であり、  
請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項7] 全ポリマー末端に対する末端フェノール性水酸基比率が、15%以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項8] 上記式(3)の繰返し単位が、ビスフェノールTMCから導入されている、請求項1～7のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項9] アッベ数が26.0～31.0である、請求項1～8のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項10] 配向複屈折が、 $5 \times 10^{-3}$ 以下である、請求項1～9のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂。

- [請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂を含む、光学部材。
- [請求項12] レンズである、請求項11に記載の光学部材。
- [請求項13] 位相差フィルムである、請求項11に記載の光学部材。
- [請求項14] 携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、パソコン、デジタルカメラ、ビデオカメラ、車載カメラ、又は監視カメラのいずれかに用いるための撮像レンズである、請求項12に記載の光学部材。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/011826

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C08G64/16 (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)

Int.Cl. C08G64/16

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2017/010318 A1 (TEIJIN LTD.) 19 January 2017, claims, paragraphs [0004], [0020], [0022], [0028] & CN 107533153 A & KR 10-2018-0029952 A	1-5, 7-14 6
Y A	JP 2013-76982 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 25 April 2013, claims, paragraphs [0007], [0052], [0087], [0100], [0101], [0105], [0115] & US 2014/0268333 A1, claims, paragraphs [0011], [0058], [0093], [0107], [0111], [0123] & EP 2757394 A1 & KR 10-2014-0069158 A & CN 104067151 A	1-5, 7, 9-14 6, 8

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 18.04.2019	Date of mailing of the international search report 07.05.2019
---	--

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/JP2019/011826

## 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	JP 2009-80424 A (TEIJIN CHEMICALS LTD.) 16 April 2009, claims, table 1 (Family: none)	1-5, 7-14 6
Y A	JP 2012-155193 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 16 August 2012, claims, table 1 (Family: none)	1-5, 7-14 6
A	JP 2017-207759 A (TEIJIN LTD.) 24 November 2017 (Family: none)	1-14
A	WO 2018/016516 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 25 January 2018 (Family: none)	1-14
A	JP 10-120777 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 12 May 1998 & US 5910562 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G64/16(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G64/16		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019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
Y A	WO 2017/010318 A1（帝人株式会社）2017.01.19, 特許請求の範囲, [0004], [0020], [0022], [0028] & CN 107533153 A & KR 10-2018-0029952 A	1-5, 7-14 6
Y A	JP 2013-76982 A（三菱化学株式会社）2013.04.25, 特許請求の範囲, [0007], [0052], [0087], [0100], [0101], [0105], [0115] & US 2014/0268333 A1, 特許請求の範囲, [0011], [0058], [0093], [0107], [0111], [0123]	1-5, 7, 9-14 6, 8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.04.2019	国際調査報告の発送日 07.05.2019	
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） 三宅 澄也 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J   1201

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
	& EP 2757394 A1 & KR 10-2014-0069158 A & CN 104067151 A	
Y A	JP 2009-80424 A (帝人化成株式会社) 2009.04.16, 特許請求の範囲, 表1 (ファミリーなし)	1-5, 7-14 6
Y A	JP 2012-155193 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2012.08.16, 特許請求の範囲, 表1 (ファミリーなし)	1-5, 7-14 6
A	JP 2017-207759 A (帝人株式会社) 2017.11.24, (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2018/016516 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2018.01.25, (ファミリーなし)	1-14
A	JP 10-120777 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1998.05.12, & US 5910562 A	1-14