

(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
2015年9月3日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/129639 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 64/04 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
C07C 39/16 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C08K 5/524 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055091
- (22) 国際出願日: 2015年2月23日(23.02.2015)
- (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 2014-039521 2014年2月28日(28.02.2014) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 渡邊 信廣 (WATANABE, Nobuhiro); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2015/129639 A1

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN, AND POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物

(57) Abstract: A polycarbonate resin having, as the source material, bisphenol-A in which at most 100 mass ppm of isopropenylphenol, and at most 250 mass ppm of 2-(2-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propane are detected after heating at 175°C for 1 hour in air.

(57) 要約: 空气中、175°Cで1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、且つ2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールAを原料とする、ポリカーボネート樹脂。

明 細 書

発明の名称：

ポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、特定の原料を選別して用いることにより得られる、色相が良好なポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物に関する。より詳しくは、黄色味が少なく（低いYI値）、光透過性に優れるポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネート樹脂（以下、PC樹脂と略することがある。）は、透明性、機械的特性、熱的安定性、電気的性質及び耐候性等に優れることから、その特性を活かして、導光板、レンズ、光ディスク等の光学成形品に使用されている。しかしながら、その光透過性は、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等に比べ低く、若干の黄色味を帯びた色調となる。

特に、導光長が長くなる場合、材料が黄色味を帯びていると低波長側の光線が吸収される。そのため、光源に近い部分と遠い部分との色調に違いが見られる現象が発生し、色調が不均一化するという問題が発生する。かかる問題を解決するために、黄色味の少ないポリカーボネート材料が求められている。

導光板等に関しては、製品の薄肉化及び大型化が進んでいる。そのため、流動性が高く、また高温での射出成形においても黄変が少ない成形材料についての要求が高まっている。

従来、高温で射出成形される薄肉製品の代表的な用途例として、デジタルバーサタイルディスク（DVD）があげられる。しかしながらこの用途においては、必要とされる光の透過長が厚み方向（約0.6mm）と短いため、導光部材と比べ、色調に関する要求品質は高くない。

[0003] 特許文献1には、ポリカーボネート樹脂中の特定の8種の不純物総量を7

50質量ppm以下とすることにより、光ディスク基板における白点や、エラーレートを低減する方法が開示されている。

特許文献2には、p-イソプロペニルフェノールの環状二量体が150質量ppm以下、トリスフェノールが150質量ppm以下である2, 2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を原料として製造されたポリカーボネート樹脂と100~500質量ppmの離型剤を含む樹脂組成物であって、ペレット化された状態の粘度平均分子量が10,000~17,000であり、水酸基末端が7モル%未満である事を特徴とする光学式ディスク基板用ポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。上記ポリカーボネート樹脂組成物中の2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(2,4-異性体)の量は1000質量ppm以下である。

特許文献3には、ビスフェノールA製造装置にて得られたビスフェノールA/フェノール組成物を造粒せず、高温下で不活性ガス(窒素ガス)を用いて溶融状態を保持し、続くPC製造装置に供給する工程を有する芳香族PCの製造方法を開示している。特許文献3には、ポリカーボネートの重合に供する溶融保持した2, 2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン/フェノールの組成物中の4-イソプロペニルフェノール含有量が1000質量ppm以下である事が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4621312号公報

特許文献2：特開2001-344813号公報

特許文献3：特開2002-173530号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1~3に示されるように、ポリカーボネート樹脂の製造方法の改

良等を通して不純物の少ないポリカーボネート樹脂を得る各種の試みがなされてきた。しかしながら、これらの方法によっても低いレベルのYI値を達成する事が難しい。本発明はこのような問題を解決するためになされたものであり、上記特許文献に示されるようにビスフェノールAの製造方法に着目するのではなく、原料として入手したロットのビスフェノールA（以下、BPAと略記することがある）を一部採取し、特定の不純物濃度について分析した後に、本発明の基準を満たすことを確認したビスフェノールAを原料とするポリカーボネート樹脂及びその組成物によって、低いYI値を達成することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、原料として入手したビスフェノールAの175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノール（以下、IPPと略すことがある）量及び2,4-異性体量が特定範囲以下であることを満たすビスフェノールAを用いることにより、色相の良好なポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物を製造することができることを見出した。

すなわち本発明は以下を含むものである。

1. 空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、且つ2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールAを原料とする、ポリカーボネート樹脂。

2. 下記式(i)

$$\left(\text{175℃1時間加熱後に検出されるイソプロペニルフェノール濃度} \right) - \left(\text{175℃1時間加熱前のイソプロペニルフェノール濃度} \right) \leq 50$$

式(i)

を満たすビスフェノールAを原料とする、1に記載のポリカーボネート樹脂。

3. 前記ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が9000~17500である、1または2に記載のポリカーボネート樹脂。

4. 1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂を60質量%以上含有する(A)ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、(B)リン系酸化防止剤を100～1500質量ppm配合してなる、ポリカーボネート樹脂組成物。
5. 前記(B)リン系酸化防止剤が、ペンタエリスリトール構造を有する、4に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
6. 前記(B)リン系酸化防止剤が、ビス(2,6-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及び/又はビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトである、4または5に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
7. 前記(A)ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、(C)官能基を有するポリオルガノシロキサンを200～1500質量ppm配合してなる、4～6のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
8. 前記官能基が、アルコキシ基、アリーロキシ基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、シラノール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基及びビニル基の群から選ばれる少なくとも1種である、7に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
9. 前記(C)ポリオルガノシロキサンの屈折率と前記(A)ポリカーボネート樹脂との屈折率との差が0.13以下である、7または8に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
10. 4～9のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる成形体。
11. 成形体が導光板である、10に記載の成形体。
12. 空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールA。
13. 空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールA。

エノールが100質量ppm以下であり、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールAを原料として用いる、ポリカーボネート樹脂の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、色相が良好（低いYI値）な成形体を得ることができるポリカーボネート樹脂及びその組成物が提供される。

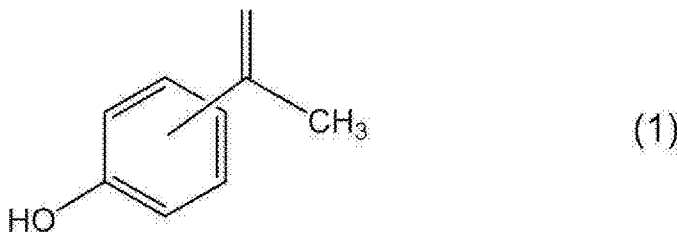
発明を実施するための形態

[0008] <ポリカーボネート樹脂>

本発明は、空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、且つ2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（以下、2,4-異性体と略す）が250質量ppm以下であるビスフェノールAを原料とするポリカーボネート樹脂を提供する。

上記イソプロペニルフェノール量が100質量ppmを超えると、このビスフェノールAを原料とするポリカーボネート樹脂の色相が悪化する。上記イソプロペニルフェノール量は好ましくは50質量ppm以下である。イソプロペニルフェノールは、下記一般式(1)で示される化合物である。

[0009] [化1]



[0010] イソプロペニルフェノールは2,4-異性体等と共に不純物として原料ビスフェノールA中に含まれる物質である。イソプロペニルフェノールは、ビスフェノールAの分解物として知られており、また反応性が高い物質として知られている。ビスフェノールAを空气中で放置すると、2つのイソプロペニルフェノールが結びついた環状二量体等や、ビスフェノールAと反応したトリスフェノールなど、他の不純物へと変化する事が知られている。本発明

者らは、ポリカーボネート製造前の原料ビスフェノールAのイソプロペニルフェノール濃度自体が低くとも、ビスフェノールA中の、イソプロペニルフェノールが変化した不純物が原因となり、ポリカーボネート樹脂とその樹脂を用いた樹脂組成物の色相に影響を与える懸念があることを見出した。

そこで、ビスフェノールAを加熱試験に供する事でイソプロペニルフェノール濃度が増加する事実に着目し、空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、且つ2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールAを原料とすることにより、色相の良好なポリカーボネート樹脂及び樹脂組成物を製造することができることを見出した。

[0011] 2, 4-異性体はビスフェノールAの製造時に位置異性体として生じる不純物である。2, 4-異性体量が250質量ppmを超えると、ビスフェノールAの色相が悪化し、品質に問題を生じる。上記2, 4-異性体量は好ましくは210質量ppm以下であり、より好ましくは200質量ppm以下である。

また、原料ビスフェノールAの空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが50質量ppm以下であり、且つ2, 4-異性体量が210質量ppm以下又は200質量ppm以下である場合に、より優れた色相の樹脂及び樹脂組成物を得ることができる。

上記した通り原料ビスフェノールA中のイソプロペニルフェノールは反応性が高く、経時変化するために、時間と共にその濃度は低下する。本発明者らは、原料ビスフェノールAを175℃で1時間加熱することによりイソプロペニルフェノール濃度が増加することを見出したことを受けて、この現象は、入手したビスフェノールAをそのまま使用した場合に得られるポリカーボネート樹脂及び樹脂組成物の透明性に相違があることの原因となり得ると考え、本願発明に至った。加熱試験前後のイソプロペニルフェノール濃度の差が小さい場合には、より優れた色相の樹脂及び樹脂組成物を得ることがで

きる。本発明においては、原料ビスフェノールAの空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノール濃度と加熱前（175℃で1時間加熱する前の初期値）の濃度との差が好ましくは50質量ppm以下、より好ましくは40質量ppm以下、さらに好ましくは35質量ppm以下であることが望ましい。本発明の一態様において、下記式（i）を満たすビスフェノールAを原料として用いることができる：

$$\left(175^{\circ}\text{C} \text{ 1時間加熱後に検出されるイソプロペニルフェノール濃度} \right) - \left(175^{\circ}\text{C} \text{ 1時間加熱前のイソプロペニルフェノール濃度} \right) \leq 50$$

式（i）

このように、加熱試験後に検出されるイソプロペニルフェノール量が本願範囲以下である原料を用いることはもとより、加熱試験前後のイソプロペニルフェノール濃度の差が小さい原料ビスフェノールAを用いる場合に、より優れた色相のポリカーボネート樹脂及びその組成物を得ることができる。

当然ながら、原料ビスフェノールAの空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが50質量ppm以下であり、且つ2,4-異性体量が210質量ppm以下又は200質量ppm以下で、前記条件下で加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノール濃度と加熱前（175℃で1時間加熱する前の初期値）の濃度との差が好ましくは50質量ppm以下、より好ましくは40質量ppm以下、さらに好ましくは35質量ppm以下である場合に、より優れた色相のポリカーボネート樹脂及びその組成物を得ることができる。

[0012] 本発明のポリカーボネート樹脂は、粘度平均分子量が9000～17500であること好ましく、11000～15500であることがより好ましい。ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が上記範囲にあると、成形品のサイズに適した成形温度を設定できるため、黄色味を帯びず、さらに、強度を保持した成形体を得ることができ、好ましい。

なお、粘度平均分子量は、ウベローデ型粘度計を用いて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度 $[\eta]$ を求め、 $[\eta]$

= $1.23 \times 10^{-5} M v^{0.83}$ の式により算出した値である。

[0013] 本発明のポリカーボネート樹脂は、塩化メチレンが200質量ppm以下であることが好ましく、より好ましくは50質量ppm以下、さらに好ましくは20質量ppm以下である。ポリカーボネート樹脂を界面縮合反応法で製造する場合に、有機溶媒として低沸点の塩化メチレンが用いられる。しかしながら、後処理においてこの塩化メチレンを十分に除去しないと、不純物としてポリカーボネート樹脂中に残ることにより樹脂の黄変が進むことが知られている。また、塩化物による金型の腐食が起こりやすく、金型表面が荒れるため連続使用した場合、導光性を低下させるおそれがある。

[0014] ポリカーボネート樹脂は、原料として入手したビスフェノールAのうち、空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、且つ2,4-異性体が250質量ppm以下であるビスフェノールAをカーボネート前駆体と反応させることにより製造することができる。上記反応は特に制限されるものではなく、公知の方法を採用でき、アルカリ性化合物水溶液及び非水溶性有機溶媒の存在下、界面重合法によって実施することが好ましい。必要に応じて、重合触媒の存在下に反応させることもできる。

[0015] アルカリ性化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物などが挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウムがより好ましい。なお、二価フェノール系化合物は、該アルカリ性化合物水溶液と混合して用いることが好ましい。

非水溶性有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が好ましく、塩化メチレンがより好ましい。

重合触媒としては、第三級アミンや第四級アンモニウム塩が挙げられる。第三級アミンとしては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ

プロピルアミン等が挙げられる。第四級アンモニウム塩としては、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。重合触媒としては、第三級アミンが好ましく、トリエチルアミンがより好ましい。

[0016] また、必要に応じて分子量調節剤を添加してもよい。分子量調節剤としては、1価フェノールであれば特に制限は無く、例えば、フェノール、*o*-*n*-ブチルフェノール、*m*-*n*-ブチルフェノール、*p*-*n*-ブチルフェノール、*o*-イソブチルフェノール、*m*-イソブチルフェノール、*p*-イソブチルフェノール、*o*-*t*-ブチルフェノール、*m*-*t*-ブチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-*n*-ペンチルフェノール、*m*-*n*-ペンチルフェノール、*p*-*n*-ペンチルフェノール、*o*-*n*-ヘキシルフェノール、*m*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*t*-オクタチルフェノール、*o*-シクロヘキシルフェノール、*m*-シクロヘキシルフェノール、*p*-シクロヘキシルフェノール、*o*-フェニルフェノール、*m*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*o*-*n*-ノニルフェノール、*m*-*n*-ノニルフェノール、*p*-*n*-ノニルフェノール、*o*-クミルフェノール、*m*-クミルフェノール、*p*-クミルフェノール、*o*-ナフチルフェノール、*m*-ナフチルフェノール、*p*-ナフチルフェノール、2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノール、3, 5-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 5-ジクミルフェノール、3, 5-ジクミルフェノール、*p*-クレゾール、平均炭素数12~35の直鎖状又は分岐状のアルキル基をオルト位、メタ位又はパラ位に有するモノアルキルフェノール、3-ペンタデシルフェノール、9-(4-ヒドロキシフェニル)-9-(4-メトキシフェニル)フルオレン、9-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-9-(4-メトキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、4-(1-アダマンチル)フェノールなどが挙げられる。これらの中でも、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、*p*-フェニルフェノールが好ましく、*p*-*t*-ブチルフェノールがより好ましい。

[0017] 触媒としては、相間移動触媒、例えば、三級アミン又はその塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩等を好ましく用いることができる。三級アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン等が挙げられる。また、三級アミン塩としては、例えば、これらの三級アミンの塩酸塩、臭素酸塩等が挙げられる。四級アンモニウム塩としては、例えば、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリブチルベンジルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド等が、四級ホスホニウム塩としては、例えば、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミド等が挙げられる。これらの触媒は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。上記触媒の中では、三級アミンが好ましく、特にトリエチルアミンが好適である。

[0018] <ポリカーボネート樹脂組成物>

[(A) ポリカーボネート樹脂]

本発明の他の側面において、本発明のポリカーボネート樹脂を含む (A) ポリカーボネート樹脂に、後述する (B) リン系酸化剤を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

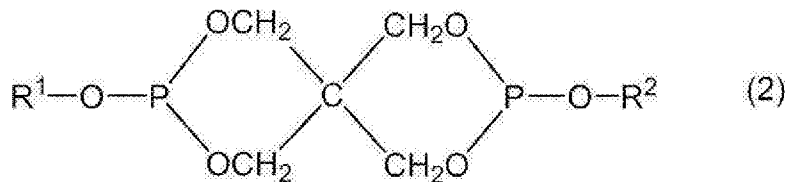
本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、(A) ポリカーボネート樹脂として、上記した本発明のポリカーボネート樹脂以外のポリカーボネート樹脂も、色相や透明性、機械特性等に影響を与えない範囲であれば含んでもよい。その場合、(A) ポリカーボネート樹脂における本発明のポリカーボネート樹脂の割合は、60質量%以上が好ましく、より好ましくは80質量%以上であり、さらに好ましくは100質量%である。ポリカーボネート樹脂を2種類以上混合して使用する場合には、ポリカーボネート樹脂全体として粘度平均分子量を上述した範囲に調整して使用することが望ましい。

[0019] [(B) リン系酸化防止剤]

本発明の他の側面において、(A) ポリカーボネート樹脂に、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して(B) リン系酸化防止剤を100~1500質量ppm、好ましくは300~1200質量ppm配合してなるポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。酸化防止剤の量が100質量ppm未満では酸化防止剤としての効果が足りず、YI値の上昇を抑える事が出来ない。一方、1500質量ppmを超えると、酸化防止剤の分解により発生する酸が原因となりポリカーボネートの分解が進む事がある。

[0020] 上記リン系酸化防止剤としては、亜リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸及びこれらのエステル並びに第3級ホスフィンなどを用いることができる。中でも、以下の一般式(2)で表されるペンタエリスリトール構造を有する亜リン酸エステルが好ましい。

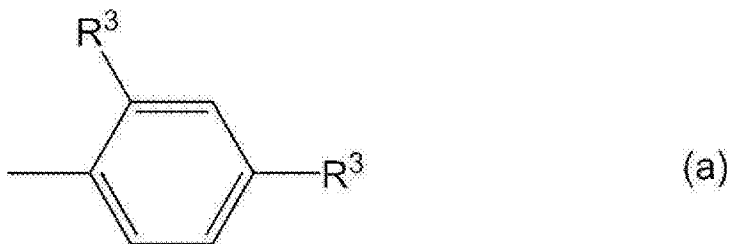
[0021] [化2]



[0022] 一般式(2)中、R¹及びR²は、それぞれ水素、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示す。なお、シクロアルキル基及びアリール基は、アルキル基で置換されていてもよい。

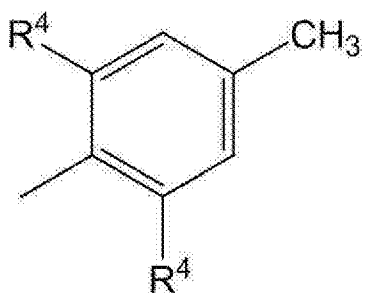
R¹及びR²がアリール基である場合、R¹及びR²は下記一般式(a)、(b)または(c)で表されるアリール基が好ましい。

[0023] [化3]



[式(a)中、R³は炭素数1~10のアルキル基を表す。]

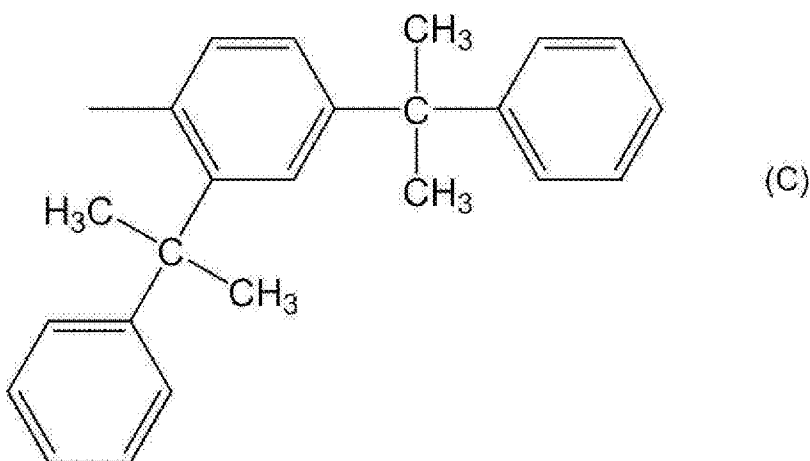
[化4]



(b)

[式 (b) 中、R⁴は炭素数1～10のアルキル基を表す。]

[化5]

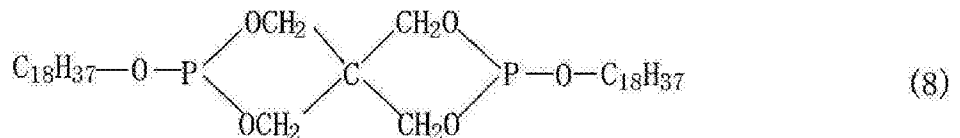
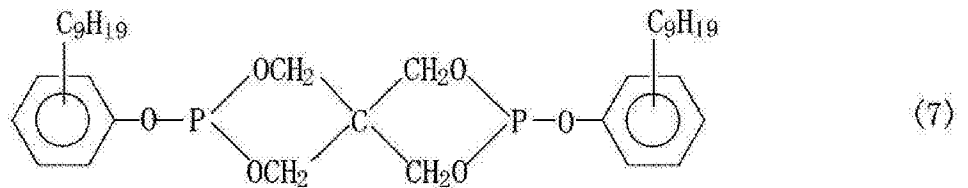
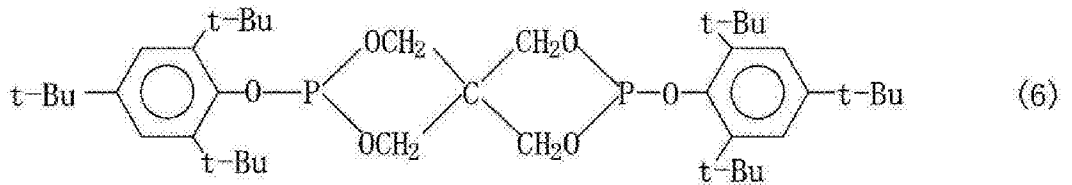
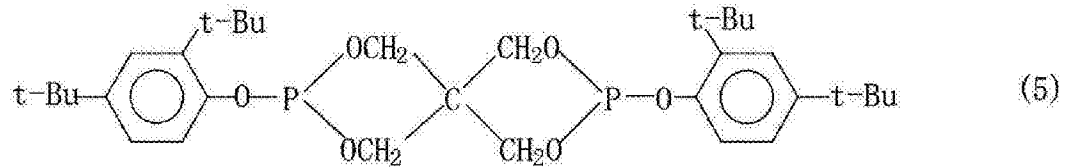
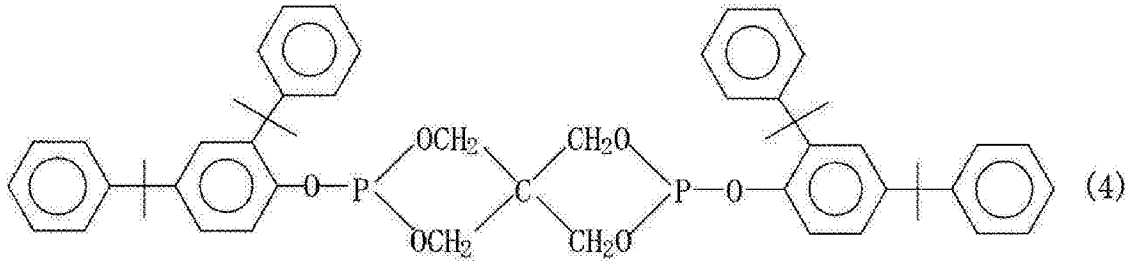
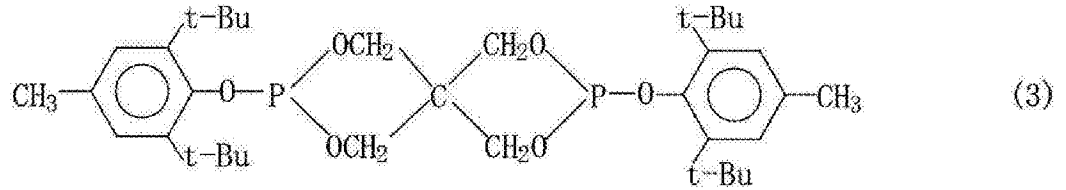


(c)

[0024] 具体的には、下記式 (3) のビス (2, 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、(4) のビス (2, 4-ジクミルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイトの他、(5) ~ (8) の化合物を例示することができる。

[0025]

[化6]



[0026] 本発明においては、上記した式(3)のビス(2,6-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〔例えば、アデカスタブPEP-36: ADEKA(株)製〕、及び/又は(4)のビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト〔例えば、Doverphos S-9228PC: Dover Chemical Corporation製〕が好適である。

[0027] [(C) 官能基を有するポリオルガノシロキサン]

また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、(A)ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、(C)官能基を有するポリオルガノシロキサンを200~1500質量ppm、より好ましくは300~1200質量ppm配合することができる。(C)官能基を有するポリオルガノシロキサンを200~1500質量ppmの範囲で配合すれば、他の成分と共に、離型性を向上させることができる。さらに300℃を大きく超えるような高温成形条件下、特に連続成形条件下であっても、シルバーの発生や、金型付着物を大幅に低減することができる。

上記官能基を有するポリオルガノシロキサンは、官能基として、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、シラノール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基及びビニル基の群から選択される少なくとも1種の官能基を有することが好ましい。

[0028] 上記官能基を有するポリオルガノシロキサンの粘度は、滑性効果の観点から、25℃において、好ましくは10mm²/秒以上であり、ポリカーボネート樹脂への分散性の観点から、より好ましくは200mm²/秒以下である。上記観点から、上記官能基を有するポリオルガノシロキサンの粘度範囲は、さらに好ましくは20~150mm²/秒、特に好ましくは40~120mm²/秒である。

[0029] 上記官能基を有するポリオルガノシロキサンの屈折率は、ポリカーボネート樹脂組成物の透明性を低下させないために、ポリカーボネート樹脂との屈折率の差をできるだけ小さくすること、例えば0.13以下にすることが好ましい。ポリカーボネート樹脂の屈折率は約1.58であることから、上記官能基を有するポリオルガノシロキサンの屈折率は、好ましくは1.45以上、より好ましくは1.50以上、更に好ましくは1.52以上である。

[0030] [添加剤]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、その物性を損なわない限りにおいてその混合時、成形時に他の樹脂、添加剤、例えば、酸化抑制剤、耐候剤、滑剤、離型剤、可塑剤、流動性改良剤、帯電抑制剤等を添加することがで

きる。

[0031] [ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法としては、従来から公知の方法で各成分を溶融混練する方法が挙げられる。

例えば、各成分をターンブルミキサーやヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサーで代表される高速ミキサーで分散混合した後、押出機、バンバリーミキサー、ロール等で溶融混練する方法が適宜選択される。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、薄肉成形品を製造するための300℃を超える高温成形にも好適に用いることができ、得られる成形品は低いYI値を有する。空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロピルフェノールが100質量ppm以下であり、且つ2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールAを原料とするポリカーボネート樹脂を含む本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、例えば360℃の高温成形において、成形時間を30秒から600秒に伸ばした場合でも、成形体の色相変化を示す ΔYI として好ましくは0.15以下、より好ましくは0.14以下を達成し得る。このことは長時間の高温成形においても得られる成形品は色相に優れることを示す。

[0032] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物を用いた成形方法には特に制限はなく、射出成形、射出圧縮成形、押出し成形、中空成形体等の成形法を適用することができる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物成形してなる成形品は、低いYI値を有し、色相に優れる。そのため、必要とされる光の透過長が肉薄である厚み方向ではなく、面状成形体の長手方向であるような、導光長が長い導光板等の導光部材にも好適に用いることができる。本発明のポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる成形体は、好ましくは導光部材であり、より好ましくは導光板である。

実施例

[0033] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。なお、本実施例において用いた各成分及び物性値等の測定方法（算出方法）は、下記のとおりである。

[0034] (B) リン系酸化防止剤

(B-1) アデカスタブPEP36 [ADEKA (株) 製のビス(2,6-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]

(B-2) Doverphos S-9228PC [Dover Chemical Corporation製のビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト]

(C) 官能基を有するポリオルガノシロキサン

KR-511 [信越化学工業(株)製, メトキシ基を有するポリオルガノシロキサン]

屈折率: 1.52, 粘度: 25℃, 85.8 mm²/秒

[0035] (1) YI値の測定

分光光度計「U-4100」(日立ハイテクノロジーズ(株)製)を用い、C光源、2度視野の条件でYI値を測定した。

(2) 粘度平均分子量の測定方法

ウペローデ型粘度管にて、20℃における塩化メチレン溶液の極限粘度〔 η 〕を測定し、次の関係式(Schneilの式)より計算した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times Mv^{0.83}$$

[0036] 実施例1

入手したビスフェノールA(初期IPP濃度: 5質量ppm, 初期2,4-異性体濃度: 102質量ppm)を、以下の条件で加熱した。すなわち、ビスフェノールA10gを、APHA等の測定に用いられる30mm径の比色管に投入し、電気炉にて、175℃にて加熱する。1時間加熱後、比色管を電気炉より取出し、冷却後固化したビスフェノールAを取出し、不純物分析に供した。イソプロペニルフェノール(以下、IPPと略記することがあ

る)濃度、2,4-異性体濃度について、高速液体クロマトグラフィーにて分析を行った。初期濃度の分析も含め、分析には、高速液体クロマトグラフ(Waters社製、型式:2695、カラム:ジーエルサイエンス(株)製、Inertsil(商標登録)ODS-3V)を用いた。移動相として25質量%アセトニトリル水溶液に45分保持した後に、3.5質量%/分のグラジエントで分析した。100質量%アセトニトリルに到達後5分間保持した。サンプルの注入量は5.0 μ L、カラム温度は40 $^{\circ}$ C、流量は1.0mL/分で、分析波長は277nmとした。

HPLC測定の結果、加熱試験後のIPP濃度が37質量ppmであり、2,4-異性体濃度が103質量ppmであった。結果を表1-1に示す。このビスフェノールAと同じロットのビスフェノールAを原料として以下の製造例に従って、ポリカーボネート樹脂を製造した。

[0037] 製造例:ビスフェノールAポリカーボネート樹脂の製造

(1) ポリカーボネートオリゴマー合成工程

5.6質量%水酸化ナトリウム水溶液に、後に溶解するビスフェノールA(以下、BPAと略記することがある)に対して2000質量ppmの亜二チオン酸ナトリウムを加え、これにBPA濃度が13.5質量%になるように本実施例で得られたBPAを溶解し、BPAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。このBPAの水酸化ナトリウム水溶液40L/時、塩化メチレン15L/時およびホスゲン4.0kg/時を、内径6mm、管長30mの管型反応器に連続的に通した。管型反応器はジャケット部分を有しており、ジャケットに冷却水を通して反応液の温度を40 $^{\circ}$ C以下に保った。

管型反応器を出た反応液は後退翼を備えた内容積40Lのバッフル付き槽型反応器へ連続的に導入し、これに更にBPAの水酸化ナトリウム水溶液2.8L/時、25質量%水酸化ナトリウム水溶液0.07L/時、水17L/時および1質量%トリエチルアミン水溶液を0.64L/時を添加して反応を行った。

槽型反応器から溢れる反応液を連続的に抜出し、静置することで水相を分

離除去し、塩化メチレン相を採取した。得られたポリカーボネートオリゴマーは濃度 325 g/L 、クロロホーメート基濃度は 0.77 mol/L であった。

[0038] (2) ポリカーボネートの重合工程

邪魔板、パドル型攪拌翼及び冷却用ジャケットを備えた 50 L 槽型反応器の冷却溶媒の温度が 20°C 以下になった後、オリゴマー溶液 15 L 、塩化メチレン 8.9 L 、*p*-tert-ブチルフェノール 192 g 、トリエチルアミン 0.7 mL 、及びBPAの水酸化ナトリウム水溶液(NaOH 647 g と後に溶解するBPAに対して 2000 質量ppmの亜二チオン酸ナトリウムを水 9.5 L に溶解した水溶液にBPA 1185 g を溶解させたもの)を添加し、 30 分間重合反応を実施した。その後 0.8 mL のトリエチルアミンを加えさらに 30 分攪拌した。

希釈のため塩化メチレン 15 L を加えた後、ポリカーボネート樹脂を含む有機相と過剰のBPA及び NaOH を含む水相とに分離し、有機相を単離した。得られたポリカーボネート樹脂の塩化メチレン溶液を、その溶液に対し順次 15 容量%の 0.03 mol/L の NaOH 水溶液および 0.2 mol/L 塩酸で洗浄し、次いで洗浄後の水相中の電気伝導度が $0.05\text{ }\mu\text{S/m}$ 以下になるまで純水で洗浄を繰り返した。洗浄により得られたポリカーボネート樹脂のジクロロメタン溶液を濃縮・粉砕し、得られたフレークを減圧下、 100°C で乾燥し、(A)ポリカーボネート樹脂フレークを得た。粘度平均分子量を表1に示す。なお、実施例1及び後述する実施例2~6において得られたポリカーボネート樹脂の屈折率は 1.58 であった。

[0039] 得られた(A)ポリカーボネート樹脂フレーク 100 質量部に対し、(B-1)リン系酸化防止剤 600 質量ppm及び(C)官能基を有するポリオルガノシロキサン 500 質量ppmをドライブレンドした後、単軸押出機を用いシリンダー温度 260°C で熔融混練を行い、得られたストランドを水槽に通し冷却した後ペレット化し、ポリカーボネート樹脂組成物を調製した。この樹脂ペレットを 110°C で 5 時間乾燥した後、射出成形機「東芝 EC

40N」(東芝機械(株)製、型締め力40トン)を用いて、(i)360℃のシリンダー温度設定で、金型温度80℃、サイクル時間30秒、及び(ii)360℃のシリンダー温度設定で、金型温度80℃、サイクル時間600秒の条件下でそれぞれ25mm×35mm×3.0mm厚の平板状成形体を作製した。

(i)及び(ii)それぞれの成形条件で得られた成形体についてYI値を測定した。結果を表2-1に示す。

[0040] 実施例2

初期のIPP濃度が6質量ppmであり、2,4-異性体濃度が204質量ppmであるビスフェノールAについて実施例1と同様に加熱試験を行った。加熱試験後のIPP濃度は32質量ppmであり、2,4-異性体濃度は206質量ppmであった。結果を表1-1に示す。

このビスフェノールAと同じロットのビスフェノールAを原料に用いて、実施例1と同様に製造した(A)ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、表2-1に記載の割合で(B-1)リン系酸化防止剤及び(C)官能基を有するポリオルガノシロキサンをドライブレンドした後、実施例1と同様にポリカーボネート樹脂組成物を調製し、成形体を作製してYI値を測定した。結果を表2-1に示す。

[0041] 実施例3

初期のIPP濃度が4質量ppmであり、2,4-異性体濃度が56質量ppmであるビスフェノールAについて実施例1と同様に加熱試験を行った。加熱試験後のIPP濃度は39質量ppmであり、2,4-異性体濃度は56質量ppmであった。結果を表1-1に示す。

このビスフェノールAと同じロットのビスフェノールAを原料に用いて、実施例1と同様に製造した(A)ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、表2-1に記載の割合で(B-1)リン系酸化防止剤及び(C)官能基を有するポリオルガノシロキサンをドライブレンドした後、実施例1と同様にポリカーボネート樹脂組成物を調製し、成形体を作製してYI値を測定した。

結果を表 2-1 に示す。

[0042] 実施例 4

初期の I P P 濃度が 1 2 質量 p p m であり、2, 4-異性体濃度が 1 0 3 質量 p p m であるビスフェノール A について実施例 1 と同様に加熱試験を行った。加熱試験後の I P P 濃度は 3 9 質量 p p m であり、2, 4-異性体濃度は 1 0 3 質量 p p m であった。結果を表 1-1 に示す。

このビスフェノール A と同じロットのビスフェノール A を原料に用いて、実施例 1 と同様に製造した (A) ポリカーボネート樹脂 1 0 0 質量部に対し、表 2-1 に記載の割合で (B-2) リン系酸化防止剤及び (C) 官能基を有するポリオルガノシロキサンをドライブレンドした後、実施例 1 と同様にポリカーボネート樹脂組成物を調製し、成形体を作製して Y I 値を測定した。結果を表 2-1 に示す。

[0043] 実施例 5

初期の I P P 濃度が 6 質量 p p m であり、2, 4-異性体濃度が 1 4 2 質量 p p m であるビスフェノール A について実施例 1 と同様に加熱試験を行った。加熱試験後の I P P 濃度は 3 5 質量 p p m であり、2, 4-異性体濃度は 1 4 7 質量 p p m であった。結果を表 1-1 に示す。

このビスフェノール A と同じロットのビスフェノール A を原料に用いて、実施例 1 と同様に製造した (A) ポリカーボネート樹脂 1 0 0 質量部に対し、表 2-1 に記載の割合で (B-2) リン系酸化防止剤及び (C) 官能基を有するポリオルガノシロキサンをドライブレンドした後、実施例 1 と同様にポリカーボネート樹脂組成物を調製し、成形体を作製して Y I 値を測定した。結果を表 2-1 に示す。

[0044] 実施例 6

初期の I P P 濃度が 1 9 質量 p p m であり、2, 4-異性体濃度が 2 0 8 質量 p p m であるビスフェノール A について実施例 1 と同様に加熱試験を行った。加熱試験後の I P P 濃度は 6 8 質量 p p m であり、2, 4-異性体濃度は 2 1 1 質量 p p m であった。結果を表 1-1 に示す。

このビスフェノールAと同じロットのビスフェノールAを原料に用いて、
p e r t -ブチルフェノール147gとした以外は実施例1と同様に製造した(A)ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、表2-1に記載の割合で(B-2)リン系酸化防止剤及び(C)官能基を有するポリオルガノシロキサンをドライブレンドした後、実施例1と同様にポリカーボネート樹脂組成物を調製し、成形体を作製してYI値を測定した。結果を表2-1に示す。

[0045] 比較例1

初期のIPP濃度が28質量ppmであり、2,4-異性体濃度が285質量ppmであるビスフェノールAについて実施例1と同様に加熱試験を行った。加熱試験後のIPP濃度は30質量ppmであり、2,4-異性体濃度は289質量ppmであった。結果を表1-2に示す。

このビスフェノールAと同じロットのビスフェノールAを原料に用いて、実施例1と同様に製造した(A)ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、表2-2に記載の割合で(B-1)リン系酸化防止剤及び(C)官能基を有するポリオルガノシロキサンをドライブレンドした後、実施例1と同様にポリカーボネート樹脂組成物を調製し、成形体を作製してYI値を測定した。結果を表2-2に示す。

[0046] 比較例2

初期のIPP濃度が245質量ppmであり、2,4-異性体濃度が142質量ppmであるビスフェノールAについて実施例1と同様に加熱試験を行った。加熱試験後のIPP濃度は327質量ppmであり、2,4-異性体濃度は143質量ppmであった。結果を表1-2に示す。

このビスフェノールAと同じロットのビスフェノールAを原料に用いて、実施例1と同様に製造した(A)ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、表2-2に記載の割合で(B-1)リン系酸化防止剤及び(C)官能基を有するポリオルガノシロキサンをドライブレンドした後、実施例1と同様にポリカーボネート樹脂組成物を調製し、成形体を作製してYI値を測定した

。結果を表2-2に示す。

[0047] [表1-1]

表1-1:原料ビスフェノールAの加熱試験結果

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
IPP	質量ppm	初期	5	6	4	12	6	19
		1時間	37	32	39	39	35	68
2,4-異性体	質量ppm	初期	102	204	56	103	142	208
		1時間	103	206	56	103	147	211

[表1-2]

表1-2:原料ビスフェノールAの加熱試験結果

			比較例1	比較例2
IPP	質量ppm	初期	28	245
		1時間	30	327
2,4-異性体	質量ppm	初期	285	142
		1時間	289	143

[0048] [表2-1]

表2-1:

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
(A)PC樹脂	質量部		100	100	100	100	100	100
(B-1)リン系酸化防止剤	質量ppm		600	1200	300			
(B-2)リン系酸化防止剤	質量ppm					600	600	1000
(C)ポリオルガノシロキサン	質量ppm		500	1000	500	300	500	500
粘度平均分子量	質量ppm		14800	14700	15200	14900	15100	16800
成形体YI (25x35x3.0mm厚)	30秒 @360°C		1.11	1.17	1.20	1.18	1.15	1.18
成形体YI (25x35x3.0mm厚)	600秒 @360°C		1.25	1.20	1.31	1.27	1.23	1.33
ΔYI			0.14	0.03	0.11	0.09	0.08	0.15

[表2-2]

表2-2

			比較例1	比較例2
(A)PC樹脂	質量部		100	100
(B-1)リン系酸化防止剤	質量ppm		600	600
(B-2)リン系酸化防止剤	質量ppm			
(C)ポリオルガノシロキサン	質量ppm		500	500
粘度平均分子量	質量ppm		14900	14900
成形体YI (25x35x3.0mm厚)	30秒 @360°C		1.31	1.32
成形体YI (25x35x3.0mm厚)	600秒 @360°C		1.48	1.61
ΔYI			0.17	0.29

[0049] 表1の実施例1~6と比較例1及び2を比べると以下のことがわかる。175°C、1時間の加熱条件下で検出されるイソプロペニルフェノールが10

0質量ppm以下で、かつ2,4-異性体が250質量ppm以下である本願発明のビスフェノールAを用いて製造されたポリカーボネート樹脂組成物の成形体の ΔYI 値は0.15以下であり、成形時間が長くなっても良好な色相を保ったままであることがわかる。一方、175℃、1時間の加熱試験後に検出される2,4-異性体が250質量ppmを超える比較例1とイソプロペニルフェノールが100質量ppmを超える比較例2のビスフェノールAを用いて製造されたポリカーボネート樹脂組成物の成形体は、良好な色相を得ることができないことが YI 値から分かる。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明によれば、色相が良好な（低い YI 値）成形体を得ることができるポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物が提供される。上記ポリカーボネート樹脂組成物は導光部材として好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、且つ2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールAを原料とする、ポリカーボネート樹脂。
- [請求項2] 下記式(i)
- $$(175^\circ\text{C} \text{ 1時間加熱後に検出されるイソプロペニルフェノール濃度}) - (175^\circ\text{C} \text{ 1時間加熱前のイソプロペニルフェノール濃度}) \leq 50$$
- 式(i)
- を満たすビスフェノールAを原料とする、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂。
- [請求項3] 前記ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が9000~17500である、請求項1または2に記載のポリカーボネート樹脂。
- [請求項4] 請求項1~3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂を60質量%以上含有する(A)ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、(B)リン系酸化防止剤を100~1500質量ppm配合してなる、ポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(B)リン系酸化防止剤が、ペンタエリスリトール構造を有する、請求項4に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(B)リン系酸化防止剤が、ビス(2,6-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及び/又はビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトである、請求項4または5に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項7] 前記(A)ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、(C)官能基を有するポリオルガノシロキサンを200~1500質量ppm配合してなる、請求項4~6のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

脂組成物。

- [請求項8] 前記官能基が、アルコキシ基、アリールオキシ基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、シラノール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基及びビニル基の群から選ばれる少なくとも1種である、請求項7に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項9] 前記(C)ポリオルガノシロキサンの屈折率と前記(A)ポリカーボネート樹脂との屈折率との差が0.13以下である、請求項7または8に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項4～9のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる成形体。
- [請求項11] 成形体が導光板である、請求項10に記載の成形体。
- [請求項12] 空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールA。
- [請求項13] 空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールAを原料として用いる、ポリカーボネート樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G64/04(2006.01)i, C07C39/16(2006.01)i, C08K5/524(2006.01)i, C08L69/00(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G64/04, C07C39/16, C08K5/524, C08L69/00, C08L83/04

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-285902 A (Bayer AG.), 14 April 1995 (14.04.1995), claims; paragraphs [0002], [0018]; examples & US 5696295 A & EP 679626 A1 & DE 4413396 A1 & PL 308167 A & ES 2123848 T & BR 9501593 A & CA 2147048 A & CZ 9500978 A & RU 95105893 A & TW 434212 B & RO 118533 B & CN 1112103 A & KR 10-0375082 B	1, 2, 13 3-11

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
 08 May 2015 (08.05.15)

Date of mailing of the international search report
 19 May 2015 (19.05.15)

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/JP2015/055091

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-509466 A (China Petrochemical Corp.), 08 October 1996 (08.10.1996), page 7, lines 5 to 6; page 7, line 24 to page 9, line 5; page 59, lines 2 to 3; examples 1 to 4, 6; industrial applicability & US 5648561 A & EP 683761 A1 & WO 1994/019302 A1 & DE 69415656 D & CN 1080914 A & AU 6105594 A & BR 9406247 A & CA 2155860 A & RU 2119906 C & KR 10-0221806 B & CN 1118155 A	1, 2, 13 3-11
Y	JP 2010-275484 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims; paragraph [0030]; examples & WO 2010/137611 A1 & TW 201105741 A & CN 102449067 A & KR 10-2012-0024664 A	1-11, 13
A	JP 4621312 B2 (Teijin Chemicals Ltd.), 26 January 2011 (26.01.2011), entire text (Family: none)	1-11, 13
A	JP 2001-344813 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 14 December 2001 (14.12.2001), entire text & US 2002/0137827 A1 & US 2004/0142139 A1 & US 2004/0143048 A1 & US 2004/0147713 A1 & EP 1195409 A1 & WO 2001/083614 A1 & DE 60126036 T & TW 583266 B & CN 1366542 A & ES 2278740 T & KR 10-0743340 B1 & CN 101358025 A & CN 101358026 A	1-11, 13
A	JP 2006-335850 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 December 2006 (14.12.2006), entire text (Family: none)	1-11, 13
A	JP 2011-174031 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 September 2011 (08.09.2011), entire text & CN 102140237 A	1-11, 13
A	JP 2013-227510 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 November 2013 (07.11.2013), entire text; all drawings & WO 2013/147221 A1 & CN 104169326 A	1-11, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055091

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-11 and 13

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055091

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(1) The invention of claims 1 and 2 is not novel in view of JP 7-285902 A (Bayer AG.), 14 April 1995 (14.04.1995) and JP 8-509466 A (China Petrochemical Corp.), 08 October 1996 (08.10.1996), and thus does not have a special technical feature. (Since the above-mentioned bulletins set forth that the purity of a bisphenol A is 99.99% or more, the bisphenol A contains impurities in the remaining amount of about 0.01% (100 ppm) or less and is thus considered to be the invention-specifying feature of claim 1 and claim 2.)

Next, a special technical feature could be found in the invention of claim 3.

Meanwhile, the technical feature common to the invention of claims 12 and 13 and the invention of claim 3 is "a bisphenol A from which 100 ppm by mass or less of isopropenyl phenol and 250 ppm by mass or less of 2-(2-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propane are detected after being heated for one hour at 175°C in the air".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the above-said official document.

In addition, there is no other same or corresponding special technical feature between the inventions of claims 12, 13 and the invention of claim 3.

(2) The invention of claim 12 is not relevant to an invention which involves all of the matters to define the invention in claim 1 and which has a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to the inventions to be searched on the basis of special technical features, the invention of claim 12 is not relevant to an invention on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search thereon together with said inventions (JP 7-285902 A (Bayer AG.), 14 April 1995 (14.04.1995) and JP 8-509466 A (China Petrochemical Corp.), 08 October 1996 (08.10.1996) have been accidentally found during the prior-art search on the invention of claim 1).

Further, the invention of claim 13 is relevant to an invention on which it is efficient to carry out a search on the invention of claim 13 together with the inventions to be searched on the basis of special technical features, and is therefore added to the object to be covered by this search.

Consequently, with respect to the invention of claim 12, the requirements other than the requirement of unity of invention have not been searched.

(Invention 1) claims 1-11 and 13

A polycarbonate resin which uses a bisphenol A from which 100 ppm by mass or less of isopropenyl phenol and 250 ppm by mass or less of 2-(2-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propane are detected after being heated for one hour at 175°C in the air as a starting material; and a method for producing the polycarbonate resin.

(Invention 2) claim 12

A bisphenol A from which 100 ppm by mass or less of isopropenyl phenol and 250 ppm by mass or less of 2-(2-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propane are detected after being heated for one hour at 175°C in the air.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G64/04(2006.01)i, C07C39/16(2006.01)i, C08K5/524(2006.01)i, C08L69/00(2006.01)i, C08L83/04(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. C08G64/04, C07C39/16, C08K5/524, C08L69/00, C08L83/04

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 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015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)

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	JP 7-285902 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト)1995.04.14, 特許請求の範囲, 【0002】, 【0018】, 実施例 & US 5696295 A & EP 679626 A1 & DE 4413396 A1 & PL 308167 A & ES 2123848 T & BR 9501593 A & CA 2147048 A & CZ 9500978 A & RU 95105893 A & TW 434212 B & RO 118533 B & CN 1112103 A & KR 10-0375082 B	1, 2, 13 3-11
X Y	JP 8-509466 A (チャイナ ペトロケミカル コーポレーション) 1996.10.08, 第7頁第5行~第6行, 同第24行~第9頁第5行, 第59頁第2行~第3行, 例1~例4, 例6, 工業的利用可能性 & US	1, 2, 13 3-11

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 08.05.2015	国際調査報告の発送日 19.05.2015
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4J 9121
--	---	---------

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
	5648561 A & EP 683761 A1 & WO 1994/019302 A1 & DE 69415656 D & CN 1080914 A & AU 6105594 A & BR 9406247 A & CA 2155860 A & RU 2119906 C & KR 10-0221806 B & CN 1118155 A.	
Y	JP 2010-275484 A (出光興産株式会社) 2010.12.09, 特許請求の範囲, 【0030】, 実施例 & WO 2010/137611 A1 & TW 201105741 A & CN 102449067 A & KR 10-2012-0024664 A	1-11, 13
A	JP 4621312 B2 (帝人化成株式会社) 2011.01.26, 全文 (ファミリーなし)	1-11, 13
A	JP 2001-344813 A (出光興産株式会社) 2001.12.14, 全文 & US 2002/0137827 A1 & US 2004/0142139 A1 & US 2004/0143048 A1 & US 2004/0147713 A1 & EP 1195409 A1 & WO 2001/083614 A1 & DE 60126036 T & TW 583266 B & CN 1366542 A & ES 2278740 T & KR 10-0743340 B1 & CN 101358025 A & CN 101358026 A	1-11, 13
A	JP 2006-335850 A (三菱化学株式会社) 2006.12.14, 全文 (ファミリーなし)	1-11, 13
A	JP 2011-174031 A (出光興産株式会社) 2011.09.08, 全文 & CN 102140237 A	1-11, 13
A	JP 2013-227510 A (三菱化学株式会社) 2013.11.07, 全文, 全図 & WO 2013/147221 A1 & CN 104169326 A	1-11, 13

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

1-11, 13

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(1) 請求項1, 2に係る発明は、JP 7-285902 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1995.04.14, JP 8-509466 A (チャイナ ペトロケミカル コーポレーション) 1996.10.08 により新規性が欠如しており、特別な技術的特徴を有しない(上記公報では、ビスフェノールAの純度が99.99%以上であることが記載されており、残り0.01%(100ppm)以下程度しか不純物を有さないものであるから、請求項1及び請求項2に係る発明特定事項であると解した)。次に、請求項3に係る発明に特別な技術的特徴が発見された。

また、請求項1, 2, 3に係る発明は、請求項3に係る発明と、「空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールA」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は上記公報の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、請求項1, 2, 3に係る発明と、請求項3に係る発明との間に、他の同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

(2) 請求項1, 2に係る発明は、請求項1に係る発明の発明特定事項を全て含む同一のカテゴリの発明ではない。そして、請求項1, 2に係る発明は、特別な技術的特徴に基づいて審査対象とされた発明を審査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく審査を行うことが可能である発明ではなく、当該発明とまとめて審査を行うことが効率的であるといえる他の事情もない(JP 7-285902 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1995.04.14, JP 8-509466 A (チャイナ ペトロケミカルコーポレーション) 1996.10.08 は、請求項1に係る発明の先行技術調査中に偶々発見されたものである)。

また、請求項3に係る発明は、特別な技術的特徴に基づいて審査対象となった発明と、まとめて審査を行うことが効率的である発明であり、審査対象に加える。

したがって、請求項1, 2に係る発明は、発明の単一性の要件以外の要件について審査対象としない。

(発明1) 請求項1-11, 13

空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールAを原料として用いたポリカーボネート樹脂及びその製造方法。

(発明2) 請求項1, 2

空气中、175℃で1時間加熱した後に検出されるイソプロペニルフェノールが100質量ppm以下であり、2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが250質量ppm以下であるビスフェノールA。