

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年11月22日 (22.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/132874 A1(51) 国際特許分類:
C08G 64/14 (2006.01) G11B 7/253 (2006.01)
G11B 7/24 (2006.01)(74) 代理人: 鷹野 みふね (TAKANO, Mifune); 〒1500002
東京都渋谷区渋谷 1-12-12 宮益坂東豊エス
テート 602号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060003

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, 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, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2007年5月16日 (16.05.2007)

(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2006-135937 2006年5月16日 (16.05.2006) JP(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, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL
COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区
丸の内二丁目5番2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): 金川 達也 (KANA-
GAWA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒3140102 茨城県神栖市東和
田35 三菱瓦斯化学株式会社鹿島工場内 Ibaraki (JP).
安藤 和弘 (ANDOU, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒3140102 茨
城県神栖市東和田35 三菱瓦斯化学株式会社鹿島
工場内 Ibaraki (JP).

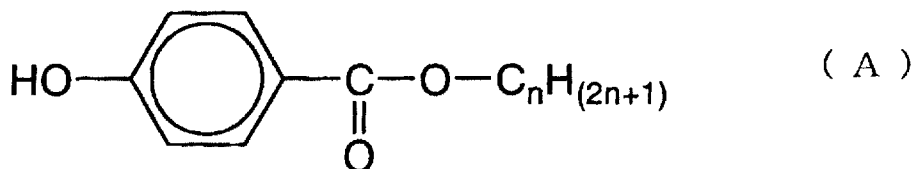
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN AND OPTICAL MATERIAL COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂およびそれを用いた光学用材料



(57) Abstract: A polycarbonate resin which is reduced in the change of hygroscopic-expansion coefficient with changing environmental humidity, is inhibited from warping, and is suitable for use as an optical material is provided with excellent productivity. The polycarbonate resin is obtained by reacting an aromatic dihydric phenol compound (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, etc.), a compound forming a carbonic ester (phosgene, etc.), and a chain terminator represented by the following general formula (A) (dodecyl 4-hydroxybenzoate, etc.). [Chemical formula 1] (A) (In the formula (A), n is an integer of 10-20.)

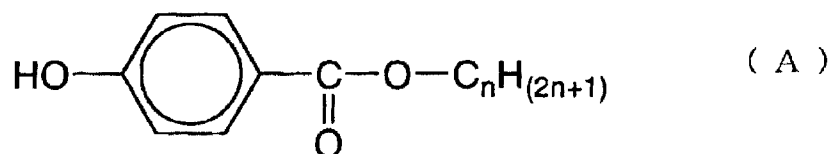
[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、環境湿度変化に伴う吸水膨張率の変化率が小さく反りが抑制された光学用材料に適したポリカーボネート樹脂を優れた生産性により提供することを課題とし、芳香族二価フェノール系化合物(2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど)、炭酸エステル形成化合物(ホスゲンなど)、及び下記一般式(A)で表される末端停止剤(ドデシル-4-ヒドロキシベンゾエートなど)を反応させてポリカーボネート樹脂を得る。

【化1】



(式(A)中、nは10～20の整数を表す。)

明 細 書

ポリカーボネート樹脂およびそれを用いた光学用材料

技術分野

- [0001] 本発明は、CD、LD、MOディスク、DVD、ブルーレイディスク (Blu-Ray Disc) 等の光ディスク基盤を製造するのに好適な、特に環境湿度変化に伴う吸水膨張率の変化率が小さいポリカーボネート樹脂に関する。

背景技術

- [0002] 従来から光ディスク基盤材料はポリカーボネート樹脂 (以下、PCと称することも有る)、ポリメチルメタアクリレート (PMMA)、環状ポリオレフィン等が好適に用いられてきたが、寸法安定性、衝撃強度、耐熱性、コストの点でPCが最もバランスのとれた材料と言える。PCの中でも特にビスフェノールA型PCは、そのコストパフォーマンスの高さから、光ディスク材料として最も普及している材料である。しかしながら、近年の光ディスク高密度化に伴い、光ディスク基盤材料に求められる性能も厳しくなっており、その性能も充分ではなくなっている。最近では、ブルーレイディスク (Blu-Ray Disc) に代表されるカバー層方式が高密度光ディスク開発の主流となっている。この方式では、最小ピット長0.14ミクロン、トラックピッチ0.32ミクロンという微小な信号を $NA=0.85$ という高開口数のピックアップレンズを使って読み書きするため、ディスク基盤には、これまで以上に厳しい平坦さが求められている。
- [0003] ビスフェノールA型PCは、PMMA等の樹脂と比較して吸水膨張率が低く寸法安定性に優れるという特長を持つため、最小ピット長0.4ミクロン以上、トラックピッチ0.74ミクロン以上の従来記録密度の光ディスク基盤材料として採用されてきたが、ブルーレイディスクのような高密度光ディスク用途用には、環境湿度変化に伴う吸水膨張によるディスク基盤の反りが許容値を超え、フォーカスエラーやトラッキングエラーにより信号が読みとれなくなるという問題点があった。
- [0004] このような問題点を解決するため、光ディスク基盤の記録面の裏側に金属の防湿膜を施し、更に印刷ラベル膜を貼り付けることで記録面との膜質や膜構造に起因する非対称性を緩和して、光ディスク基盤の環境変化に伴う反りを抑制する技術が開発さ

れている(特許文献1)。しかしながら、この技術には光ディスクの製造工程が複雑化してコストが増加するという問題点があった。

[0005] 一方、金属との密着性を高める目的で、分子末端に炭素数1～7のアルキル基を有するp-ヒドロキシ安息香酸類を末端停止剤としたポリカーボネート樹脂成形品の製法が開発されている(特許文献2)。しかしながら、この明細書の中には該ポリカーボネートの環境湿度変化に伴う吸水膨張については何ら述べられていない。

[0006] 本発明者らがp-ヒドロキシ安息香酸類を末端停止剤としたポリカーボネート樹脂を試作検討したところ、炭素数10～20のアルキル基を有するp-ヒドロキシ安息香酸類を末端停止剤として用いたポリカーボネート樹脂だけが、特異的に環境湿度変化に伴う吸水膨張率の変化率が小さいことを見いだした。

[0007] 特許文献1:国際公開WO2004/021343号公報

特許文献2:特開昭63-182350号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の課題は、環境湿度変化に伴う吸水膨張率の変化率が小さい、すなわち環境湿度変化に伴うポリカーボネート樹脂の反りが抑制できる材料を、ビスフェノールA型PC同様の優れた生産性により提供することにある。

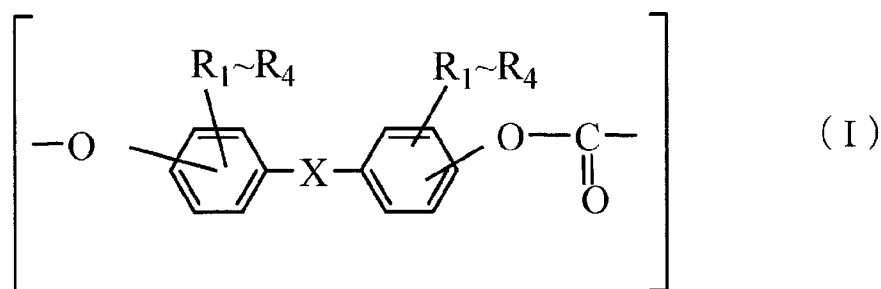
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、従来の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の末端構造を有するPCは環境湿度変化に伴う吸水膨張率の変化率が小さく、従来のビスフェノールA型PC同様に良好な生産効率で製造可能なことを見だし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下に示すポリカーボネート樹脂及びその製造方法並びにそれを用いた光学用材料に関する。

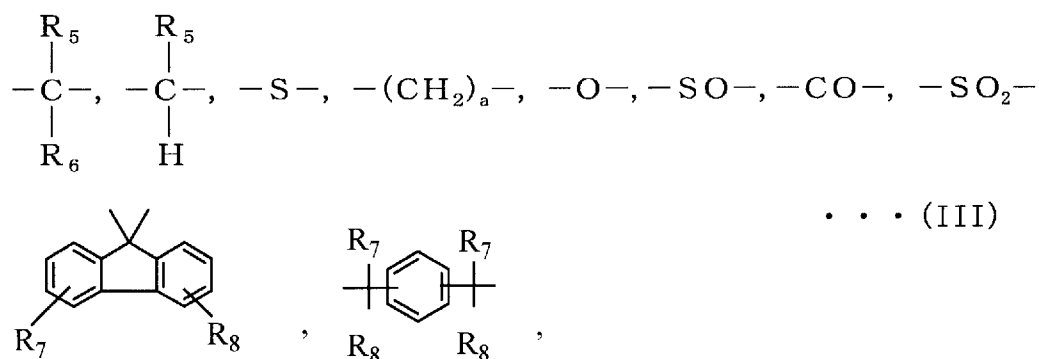
[0010] (1)主として下記一般式(I)で表される構成単位からなり、且つ下記一般式(II)で表される末端構造を有する、ポリカーボネート樹脂。

[0011] [化1]



[0012] (式(I)中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基、及び炭素数7～17のアラルキル基からなる群から選択される基である。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ が炭素原子を含む基である場合は、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。Xは下記式(III)で表される構造から選択される二価の基を表す。

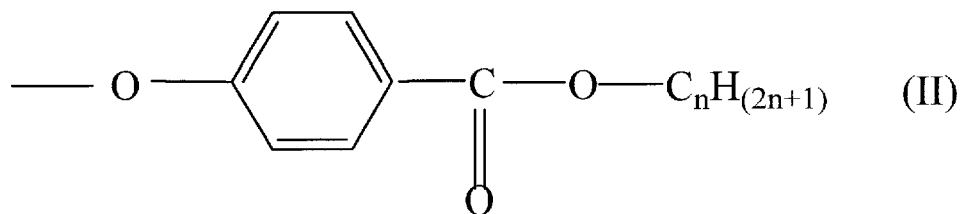
[0013] [化2]



[0014] (式(III)中、 R_5 と R_6 はそれぞれ、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、及び炭素数6～12のアリール基からなる群から選択される基を表すか、又は R_5 と R_6 が相互に結合して炭素環又は複素環を形成してなる基を表す。 R_5 と

R_6 が炭素原子を含む基である場合、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。 a は0～20の整数を表す。 R_7 と R_8 はそれぞれ、水素、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、及び炭素数6～12のアリール基からなる群から選択される基を表すか、又は R_7 と R_8 が相互に結合して炭素環又は複素環を形成してなる基を表す。 R_7 と R_8 が炭素原子を含む基である場合、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。)

[0015] [化3]



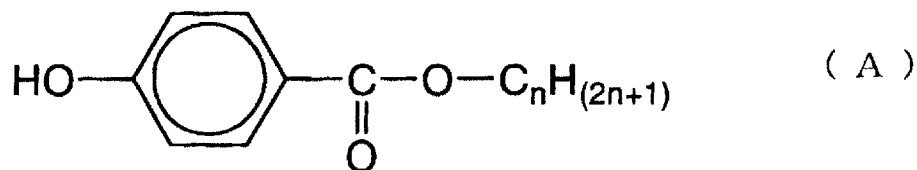
[0016] (式(II)中、 n は10～20の整数を表す。)

[0017] (2) 前記式(II)中の n が12～18の整数である、請求項1記載のポリカーボネート樹脂。

(3) 極限粘度が0.2～0.6dl/gである、請求項1又は2記載のポリカーボネート樹脂。

[0018] (4) 請求項1記載のポリカーボネート樹脂を製造する方法であって、芳香族二価フェノール系化合物、炭酸エステル形成化合物、及び下記一般式(A)で表される末端停止剤を反応させる工程を含む、ポリカーボネート樹脂の製造方法。

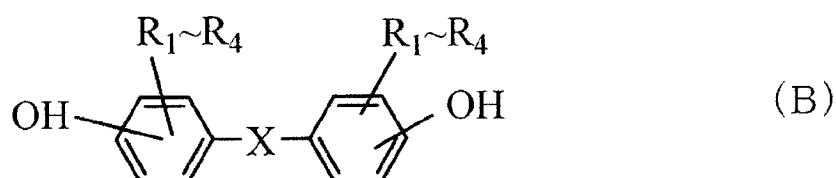
[0019] [化4]



(式 (A) 中、 n は 10～20 の整数を表す。)

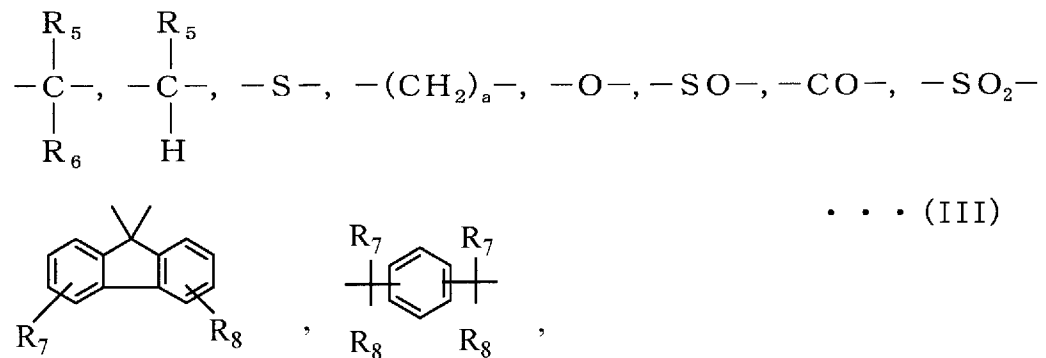
[0020] (5) 前記芳香族二価フェノール系化合物が、下記一般式 (B) で表される化合物であることを特徴とする、請求項 4 記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0021] [化5]



[0022] (式 (B) 中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～9 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、及び炭素数 7～17 のアラルキル基からなる群から選択される基である。 $R_1 \sim R_4$ が炭素原子を含む基である場合は、これらの炭素原子に、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 2～5 のアルケニル基、及び炭素数 1～5 のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。X は下記式 (III) で表される構造から選択される二価の基を表す。

[0023] [化6]



[0024] (式(III)中、 R_5 と R_6 はそれぞれ、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、及び炭素数6～12のアリール基からなる群から選択される基を表すか、又は R_5 と R_6 が相互に結合して炭素環又は複素環を形成してなる基を表す。 R_5 と R_6 が炭素原子を含む基である場合、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。 a は0～20の整数を表す。 R_7 と R_8 はそれぞれ、水素、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、及び炭素数6～12のアリール基からなる群から選択される基を表すか、又は R_7 と R_8 が相互に結合して炭素環又は複素環を形成してなる基を表す。 R_7 と R_8 が炭素原子を含む基である場合、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。)

[0025] (6)前記芳香族二価フェノール系化合物が、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである、請求項4又は5記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

(7)請求項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂からなる光学用材料。

(8)請求項7記載の光学用材料を用いて成形された光ディスク基盤。

(9)最小ピット長が0.01～0.3 μm であり、トラックピッチが0.01～0.6 μm である請求項8記載の光ディスク基盤。

発明の効果

[0026] 本発明のポリカーボネート樹脂は、特に環境湿度変化に伴う吸水膨張率の変化率が小さいという特徴を有するため、CD、LD、MOディスク、DVD、ブルーレイディスク等の光ディスク基盤を製造するのに好適である。また、本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法によれば、現在世界的に流通するビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂を主原料とし、末端停止剤の変更のみで新規な特性をもつポリカーボネート樹脂を生産することが可能であるため、設備変更等を必要とすることなく従来の生産ラインを用いて製造することができる。よって、格段に優れたポリカーボネート光ディスク基盤材料を、従来のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂同様の優れた生産性で提供することができる。

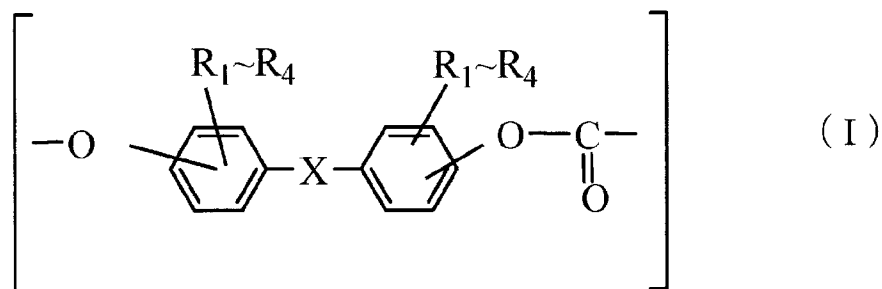
発明を実施するための最良の形態

[0027] 1. ポリカーボネート樹脂

(1) 構成単位

本発明のポリカーボネート樹脂は、主として下記一般式(I)で表される構成単位からなる。

[0028] [化7]

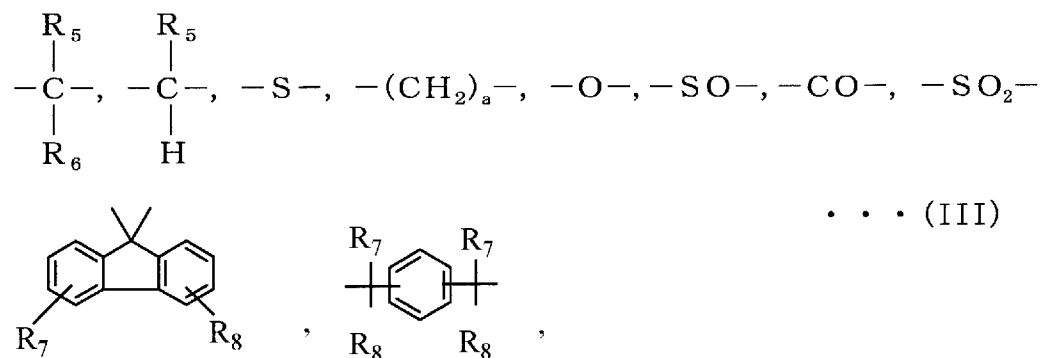


[0029] ここで、式(I)中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基、及び炭素数7～17のアラルキル基からなる群から選択される基である。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ が炭素原子を含む基である場合は、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアル

キル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。

[0030] 式(I)中、Xは下記式(III)で表される構造から選択される二価の基を表す。

[0031] [化8]



[0032] ここで、式(III)中、 R_5 と R_6 はそれぞれ、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、及び炭素数6～12のアリール基からなる群から選択される基を表すか、又は R_5 と R_6 が相互に結合して炭素環又は複素環を形成してなる基を表す。

[0033] R_5 と R_6 が炭素原子を含む基である場合、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。aは0～20の整数を表す。

[0034] R_7 と R_8 はそれぞれ、水素、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、及び炭素数6～12のアリール基からなる群から選択される基を表すか、又は R_7 と R_8 が相互に結合して炭素環又は複素環を形成してなる基を表す。 R_7 と R_8 が炭素原子を含む基である場合、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。

[0035] 上記式(I)で表される構成単位の好ましいものとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スル

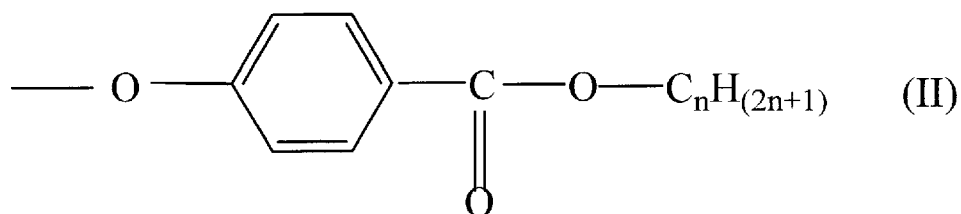
ホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジエチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロピルフェニル)プロパン、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等の芳香族二価フェノール残基を含むカーボネート単位が例示される。

[0036] 本発明のポリカーボネート樹脂は、上記式(I)で表される構成単位の1種のみからなる単独重合体であっても、2種以上からなる共重合体であってもよい。特に好ましいものは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン残基を含むカーボネート単位からなるビスフェノールA型ポリカーボネートである。

[0037] (2) 末端構造

本発明のポリカーボネート樹脂は、上記構成単位からなり、末端構造が下記一般式(II)で表されることを特徴とする。

[0038] [化9]



[0039] ここで、式(II)中のnは10~20、好ましくは12~18の整数を表す。すなわち、本発明のポリカーボネート樹脂は、かかる長鎖アルキル基を含む末端構造を有する。nが10未満、あるいは20を超えると、ポリカーボネート樹脂の吸水膨張率の変化率が大き

きくなり、光学用材料としたときに好ましくない。

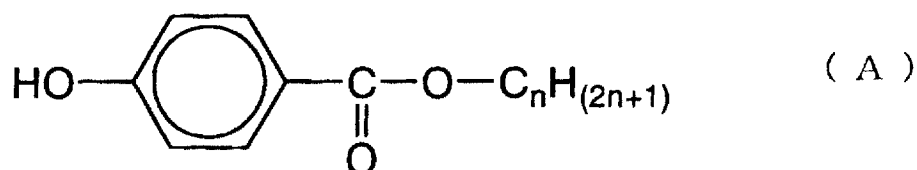
[0040] 本発明のポリカーボネート樹脂において、末端は実質的にすべて上記式(II)で表される構造を有する。合成条件によっては、末端停止剤と反応しないフェノール性OHのまま止まる末端が残る可能性はあるが、実質的に全末端が上記式(II)で表される構造である。なお、材料に対する要求特性により、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で末端停止剤を他の構造のものと併用したり、他のポリカーボネート樹脂と混合したりすることは許容される。

[0041] 本発明のポリカーボネート樹脂の分子量は特に限定されないが、好ましくは、極限粘度が0.2～0.6dl/gである。

[0042] 2. ポリカーボネート樹脂の製造方法

本発明のポリカーボネート樹脂は、芳香族二価フェノールと炭酸エステル形成性化合物と下記一般式(A)で表される末端停止剤とを反応させることによって、製造することができる。

[0043] [化10]



(式(A)中、nは10～20の整数を表す。)

[0044] 上記一般式(A)中、nは10～20の整数、好ましくは12～18の整数を表す。nが12未満、あるいは18を超えると、得られるポリカーボネート樹脂の吸水膨張率の変化率が大きくなり、好ましくない。

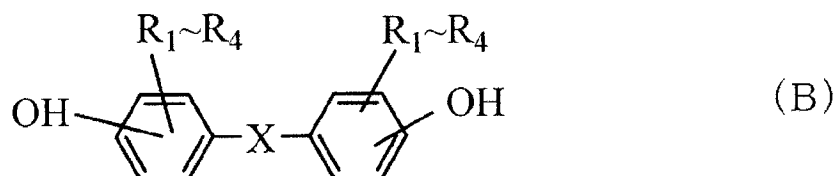
[0045] 上記原材料を用いた本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法としては、一般にビスフェノールAから誘導されるポリカーボネートを製造する際に用いられている公知の方法、すなわち、芳香族二価フェノールとホスゲンと末端停止剤との直接反応(ホスゲン法)、あるいは芳香族二価フェノールとビスアリールカーボネートと末端停止剤と

のエステル交換反応(エステル交換法)などの方法を採用することができる。ホスゲン法とエステル交換法では、分子量の制御性を考慮した場合、ホスゲン法の方が好ましい。

[0046] 上記原材料のうち、炭酸エステル形成性化合物としては、ホスゲン法に用いられるホスゲン、又はエステル交換法に用いられるビスアリールカーボネートが挙げられる。ビスアリールカーボネートとしては、ジフェニルカーボネート、ジ-*p*-トリルカーボネート、フェニル-*p*-トリルカーボネート、ジ-*p*-クロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネートなどが挙げられる。

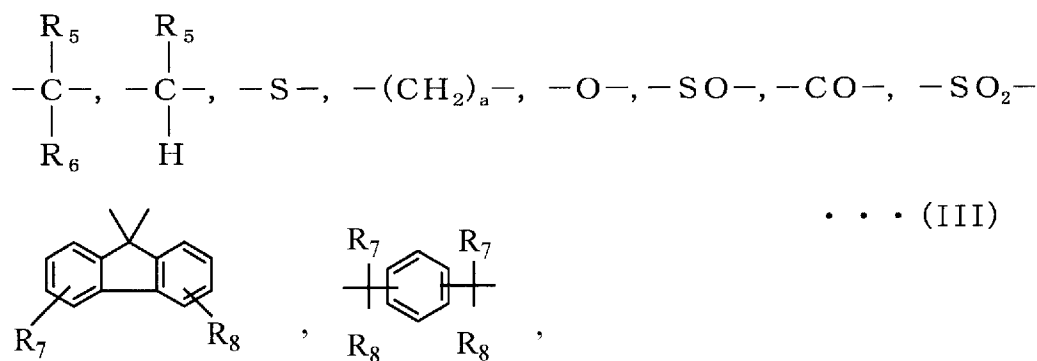
芳香族二価フェノールとしては、下記一般式(B)で表される化合物が挙げられる。

[0047] [化11]



[0048] 上記一般式(B)中、Xは下記式(III)で表される二価の有機基から選択される。

[化12]



- [0049] ここで、式(III)中、 R_5 と R_6 はそれぞれ、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、及び炭素数6～12のアリール基からなる群から選択される基を表すか、又は R_5 と R_6 が相互に結合して炭素環又は複素環を形成してなる基を表す。
- [0050] R_5 と R_6 が炭素原子を含む基である場合、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。 a は0～20の整数を表す。
- [0051] R_7 と R_8 はそれぞれ、水素、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、及び炭素数6～12のアリール基からなる群から選択される基を表すか、又は R_7 と R_8 が相互に結合して炭素環又は複素環を形成してなる基を表す。 R_7 と R_8 が炭素原子を含む基である場合、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。
- [0052] 上記一般式(B)で表される芳香族二価フェノール系化合物の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、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)スルホキシド、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)ケトン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)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)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジエチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロピルフェニル)プロパン、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等が例示され、適宜単独又は2種以上使用されるが、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。
- [0053] 本発明の末端停止剤として用いる上記一般式(A)の化合物としては、ドデシル-4

ーヒドロキシベンゾエート、トリデシルー4ーヒドロキシベンゾエート、テトラデシルー4ーヒドロキシベンゾエート、ペンタデシルー4ーヒドロキシベンゾエート、ヘプタデシルー4ーヒドロキシベンゾエート、ステアリルー4ーヒドロキシベンゾエート等が例示され、適宜単独又は2種以上使用されるが、特にドデシルー4ーヒドロキシベンゾエートが好ましい。

[0054] ホスゲン法においては、通常酸結合剤および溶媒の存在下において、本発明における芳香族二価フェノールとホスゲンを反応させる。酸結合剤としては、例えばピリジンや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などが用いられ、また溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、キシレンなどが用いられる。さらに、縮重合反応を促進するために、トリエチルアミンのような第三級アミン触媒および第四級アンモニウム塩などの触媒が使用される。

[0055] 所望に応じ亜硫酸ナトリウム、ハイドロサルファイトなどの酸化防止剤や、フロログルシン、イサチンビスフェノール、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンなど分岐化剤を少量添加してもよい。

[0056] 反応は通常0～25℃、好ましくは5～15℃の範囲とするのが適当である。反応時間は反応温度によって左右されるが、通常0.5分～10時間、好ましくは1分～1時間である。また、反応中は、反応系のpHを10以上に保持することが望ましい。

[0057] 本発明の末端停止剤として用いる上記一般式(A)の化合物は、芳香族二価フェノールとホスゲンを反応させた後、溶媒に完全に溶解した状態で添加するのが好ましい。

本発明の末端停止剤を芳香族二価フェノールとホスゲンを反応する前に添加したり、溶媒に溶解せず直接添加したりした場合、製造されるポリカーボネートの熱分解温度が低下し、光ディスク基盤を高温で成形した場合の分解ガス発生量が著しく増加することがある。

[0058] この末端停止剤の添加量は芳香族二価フェノールに対して0.5～10mol%である。末端停止剤の添加量が少なすぎるとポリカーボネート樹脂の分子量が高くなりすぎ、成型性が低下する場合がある。多すぎるとポリカーボネート樹脂の分子量が低くな

りすぎ機械的物性が低下する場合がある。

[0059] また、重合反応を効率よく行うため、トリエチルアミンのような三級アミンあるいはトリエチルベンジルアンモニウムクロライドのような第四級アンモニウム塩が使用される。これらアミン類の添加量は、芳香族二価フェノール類に対して、0.01～1.0mol%である。

[0060] エステル交換法においては、芳香族二価フェノール類とビスアリールカーボネートとを混合し、減圧下で高温において反応させる。この時、一般式(A)の化合物を末端停止剤として加える。反応は通常150～350℃、好ましくは200～300℃の範囲の温度において行われ、また減圧度は最終で好ましくは1mmHg以下にして、エステル交換反応により生成した該ビスアリールカーボネートから由来するフェノール類を系外へ留去させる。反応時間は反応温度や減圧度などによって左右されるが、通常1～6時間程度である。反応は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、また、所望に応じ、酸化防止剤や分岐化剤を添加して反応を行ってもよい。

[0061] これらの反応で製造されたポリカーボネートは、押出成形、射出成形、ブロー成形、圧縮成形、湿式成形など公知の成形法で成形可能である。

[0062] 本発明の方法で得られるポリカーボネート樹脂の分子量は特に制限されるものではないが、特に光学用材料として用いる場合には容易に射出成形ができることが望ましいことから、極限粘度が0.2～0.6dl/gの範囲のものが好ましい。

[0063] 3. 光学用材料

本発明のポリカーボネート樹脂は、CD、LD、MOディスク、DVD、ブルーレイディスク等の光ディスク基盤を製造するための光学用材料として好適である。光学用材料として用いる場合には、極限粘度が0.2～0.6dl/gの範囲であることが好ましい。

[0064] また、かかる本発明の光学用材料は、流動性が大きすぎても小さすぎても成形性に問題が生じる。射出成形用に使う場合、例えば高化式フローテスター(280℃、160kgf/cm²、ノズル径1mm×10mm)測定で、30～50×10⁻²cc/sec、の範囲の流動性を有するものが好ましい。30×10⁻²cc/sec未満では、流動性が悪くピットの転写不良が生じる場合があり、50×10⁻²cc/secを超えると、成形直後に基盤の反りを生

じやすい。

[0065] 本発明の光学用材料は、一般の光学用ポリカーボネートと同様に高度に精製されたものが好ましい。具体的には、直径 $50\mu\text{m}$ 以上のダストが実質上検出されず、直径 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ のダストが 3×10^4 以下、無機および有機残留塩素が 2ppm 以下、残留アルカリ金属が 2ppm 以下、残存水酸基 200ppm 以下、残存窒素量 5ppm 以下、残存モノマー 20ppm 以下等の基準を可能な限り満たすように精製される。また、低分子量体除去や溶媒除去のため抽出等の後処理が行われる場合もある。

[0066] 本発明の光学用材料は、押出成形や射出成形時に必要な安定性や離型性を確保するため、所望に応じて、ヒンダードフェノール系やホスファイト系酸化防止剤；シリコン系、脂肪酸エステル系、脂肪酸系、脂肪酸グリセリド系、密ろう等天然油脂などの滑剤や離型剤；ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ジベンゾイルメタン系、サリチレート系等の光安定剤；ポリアルキレングリコール、脂肪酸グリセリド等帯電防止剤などを適宜併用してよい。更には、コストダウン等の目的により、一般のビスフェノールA型ポリカーボネートと性能を損なわない範囲で任意に混合して使用することも可能である。また、本発明の光学用材料を押出成形、射出成形する場合の成形温度は、流動性の観点から、それぞれ、 $230\sim 320^\circ\text{C}$ 、 $240\sim 380^\circ\text{C}$ が好ましい。

[0067] 4. 光ディスク基盤

本発明の光学用材料を用いて製造される光ディスク基盤としては、CD、LD、MOディスク、DVD、ブルーレイディスク、HD-DVD等の光ディスク基盤が挙げられる。

[0068] 本発明の光ディスク基盤は、その最小ピット長が $0.01\sim 0.3\mu\text{m}$ であり、トラックピッチが $0.01\sim 0.6\mu\text{m}$ である。本発明においては、上述した特定の末端停止剤を用いた本発明のポリカーボネート樹脂を用いることにより、環境湿度変化に伴う吸水膨張によるディスク基盤の反りが極めて少なく、高密度光ディスク用途に好適な光ディスク基盤が得られる。

実施例

[0069] 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

[0070] <実施例1>

7. 9% (w/w) の水酸化ナトリウム水溶液52リットルに、ハイドロサルファイト20g及び2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン7. 00Kg (以下「BPA」と略称) を加え溶解した。これに塩化メチレン32リットルを加え、15℃に保ちながら攪拌しつつ、ホスゲン3. 67kgを0. 12Kg/分の速度で吹き込んだ。

[0071] 35℃に暖めた3リットルの塩化メチレンに末端停止剤としてドデシル-4-ヒドロキシベンゾエート(株式会社エーピーアイコーポレーション製、商品名「POB-C12」、以下「POB-C12」と略す)620gを溶解した液を上記吹き込み終了後の液に加え、10分間激しく攪拌して、さらに12mlのトリエチルアミンを加え、約1時間攪拌し重合させた。

[0072] 重合液に塩化メチレン10リットルを加え5分間攪拌した後、水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和、洗液の導電率が $10\mu\text{S}$ 以下になるまで水洗を繰り返して精製樹脂液50リットルを得た。得られた精製樹脂液に、攪拌下n-ヘプタン15リットルをゆっくり添加して約30分間攪拌し、混合液を得た。得られた混合液を0. 5リットル/分の速さで、強攪拌されている45℃、70リットルの温水中に滴下し、溶媒を除去しつつ重合物を固化した。固形物を濾過後、100℃で24時間乾燥して白色粉末状重合体6. 5Kgを得た。

[0073] この重合体は、塩化メチレンを溶媒とする濃度0. 5g/dlの溶液の温度25℃における極限粘度 $[\eta]$ は0. 36dl/gであった。

得られた上記重合体を赤外線吸収スペクトルより分析した結果、 1770cm^{-1} 付近の位置にカルボニル基による吸収、 1240cm^{-1} 付近の位置にエーテル結合による吸収が認められ、カーボネート結合を有することが確認された。また、 $3650\sim 3200\text{cm}^{-1}$ の位置に水酸基由来の吸収はほとんど認められなかった。

このポリカーボネート中のモノマーをGPC分析で測定した場合、いずれのモノマーも20ppm以下であった。

[0074] これらを総合した結果、このポリカーボネートは末端停止剤として一般式(A)で表される末端停止剤を使用してなるポリカーボネートであることがわかった。得られたポリカーボネート粉末のガラス転移温度及び1%減量温度を測定した。測定条件の詳細及び結果を表1に示した。

[0075] また、得られたポリカーボネート粉末15gを100mlの塩化メチレンに溶解し、ガラス板上に塗布して厚さ45 μ mの溶液キャストフィルムを作成した。得られた溶液キャストフィルムから幅5mm×長さ50mmの試験片を切り出した。得られた試験片の温度25℃における高湿時(80%RH)と低湿時(45%RH)の吸水膨張率をアルバック理工株式会社製熱機械試験機TM-9300(調湿機能付き)で測定し、高湿時と低湿時の吸水膨張率の変化率を評価した。詳細な測定条件及び結果は表1に示した。

[0076] また、得られたポリカーボネート粉末にステアリン酸モノグリセリド300ppmを添加し、10 μ mポリマーフィルターを付けたベント付き20mm押出機にて300℃で押出し、溶融ペレット化を行った。得られたペレットを樹脂温度335℃、金型温度100℃、成形サイクル10秒/枚の条件で、外径120mm、厚さ1.1mmの光ディスク基盤を住友重機械工業株式会社製SD-40を使用して射出成形した。得られた光ディスク基盤のリターデーション及び転写率を測定した。測定の結果、光ディスク基盤として十分な性能を有する事がわかった。詳細な測定条件及び結果は表1に示した。

[0077] <実施例2>

末端停止剤POB-C12を579g使用するところを、ステアリル-4-ヒドロキシベンゾエート(株式会社エーピーアイコーポレーション製、商品名「POB-C18」、以下「POB-C18」と略す)を790g使用することに変更した以外は、実施例1と同様に行った。

得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.35dl/gで、赤外吸収スペクトル分析等よりこの重合体は、末端構造以外は実施例1と同等のポリカーボネート重合体構造を有することが認められた。実施例1と同様に評価結果を表1に示した。

表1より、実施例1と実施例2に記載のポリカーボネートは、温度25℃、相対湿度80%RH～45%RHにおける吸水膨張率の変化率が3.5ppm/%RH以下と、環境湿度変化に伴う吸水膨張率の変化率が小さいことが分かる。

[0078] <比較例1>

末端停止剤POB-C12を579g使用するところを、p-ターシャリーブチルフェノール(以下、「PTBP」と略称)を304g使用することに変更した以外は、実施例1と同様に行った。

得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.36dl/gで、赤外吸収スペクトル分析等よりこの重合体は、末端構造以外は実施例1と同等のポリカーボネート重合体構造を有することが認められた。実施例1と同様に評価結果を表1に示した。

[0079] <比較例2>

末端停止剤POB-C12を579g使用するところを、オクチル-4-ヒドロキシベンゾエート(株式会社エーピーアイコーポレーション製、商品名「POB-C8」、以下「POB-C8」と略す)を507g使用することに変更した以外は、実施例1と同様に行った。

得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.34dl/gで、赤外吸収スペクトル分析等よりこの重合体は、末端構造以外は実施例1と同等のポリカーボネート重合体構造を有することが認められた。実施例1と同様に評価結果を表1に示した。

[0080] <比較例3>

末端停止剤POB-C12を579g使用するところを、ドコシル-4-ヒドロキシベンゾエート(以下、「POB-C22」と略称)を904g使用することに変更した以外は、実施例1と同様に行った。

得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.35dl/gで、赤外吸収スペクトル分析等よりこの重合体は、末端構造以外は実施例1と同等のポリカーボネート重合体構造を有することが認められた。実施例1と同様に評価結果を表1に示した。

[0081] [表1]

	末端停止剤	極限粘度 (dl/g)	ガラス転移 温度(°C)	1%減量 温度(°C)	吸水膨張率の変 化率(ppm/%RH)	リターデーション (nm)	転写率(%)
実施例1	POB-C12	0.36	120	407	2.8	40	97.5
実施例2	POB-C18	0.35	108	408	3.0	38	97.6
比較例1	PTBP	0.36	143	490	4.0	100	97.0
比較例2	POB-C8	0.34	124	406	4.1	90	97.0
比較例3	POB-C22	0.35	98	402	3.9	38	97.7

[0082] <表1の説明>

(1)極限粘度:

0.5g/100cc塩化メチレン樹脂溶液を20°C、ハギンズ定数0.45で極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)を求めた。

(2) ガラス転移温度:

島津製作所製 島津熱流束示差走査熱量計DSC-50を用いて、サンプル量8mg、窒素流量20ml/分、昇温速度20℃/分、リファレンス;シリカ8mgの条件で得られたDSC曲線の変曲点から接線法にてガラス転移温度を求めた。

(3) 1%減量温度:

島津製作所製、島津熱重量測定装置「TGA-50」を用いて、サンプル量8mg、窒素流量50ml/分、昇温速度20℃/分、の条件で測定した値。昇温開始時のサンプル重量に対して1%減量する温度を1%減量温度とした。

[0083] (4) 吸水膨張率の変化率:

アルバック理工株式会社製、熱機械試験機「TM-9300」(調湿機能付き)に、厚さ45 μ m×幅5mm×長さ50mmのフィルムサンプルを長さ15mmの位置で引っ張り治具に固定し、5gfの加重をかけて温度25℃で、まず乾燥窒素雰囲気(相対湿度8%RH)で12時間、引き続き高湿(80%RH)で3時間、更に引き続き低湿(45%RH)で3時間の環境下でのフィルムの膨張量を連続的に測定した。得られた結果チャートから、下記式(I)により吸水膨張率の変化率を求めた。

なお、下記式(I)中、“P”は乾燥窒素雰囲気(相対湿度8%RH)下で12時間後のフィルム固定位置を線膨張率0%とした場合の高湿下3時間後の線膨張率を表し、“Q”は乾燥窒素雰囲気(相対湿度8%RH)下で12時間後のフィルム固定位置を線膨張率0%とした場合の低湿下3時間後の線膨張率を表す。また、“p”は高湿下3時間後の湿度実測値を表し、“q”は低湿下3時間後の湿度実測値を表す。

$$\text{吸水膨張率の変化率} = (P - Q) / (p - q) \quad \cdots (I)$$

[0084] (5) リターデーション:

成形した光ディスク基盤の中心から57mmの任意の点について(株)溝尻光学工業製、高精度複屈折測定装置「ELP-200ADT」を用いて、光源波長632.8nmでリターデーションを測定した。

(6) 転写率:

成形した光ディスクの中心から57mmの任意の点について、オリンパス社製、原子間力顕微鏡「NV2100」を使用してグルーブ深さを測定し、転写率を求めた。

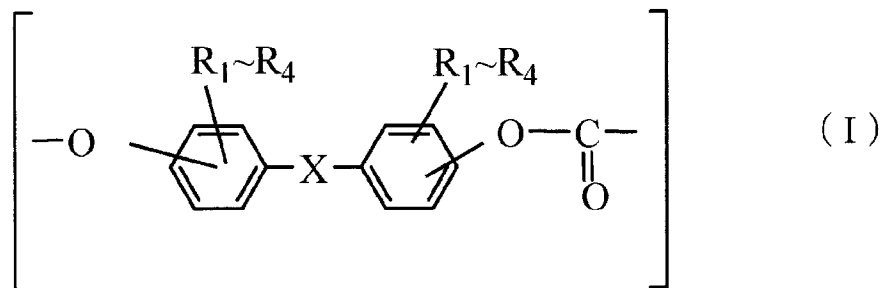
産業上の利用可能性

[0085] 本発明のポリカーボネート樹脂は、特に環境湿度変化に伴う吸水膨張率の変化率が小さいという特徴を有するため、CD、LD、MOディスク、DVD、ブルーレイディスク等の光ディスク基盤を製造するのに好適である。また、本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法によれば、ポリカーボネート光ディスク基盤材料を、ビスフェノールA型PC同様の優れた生産性で提供することができる。

請求の範囲

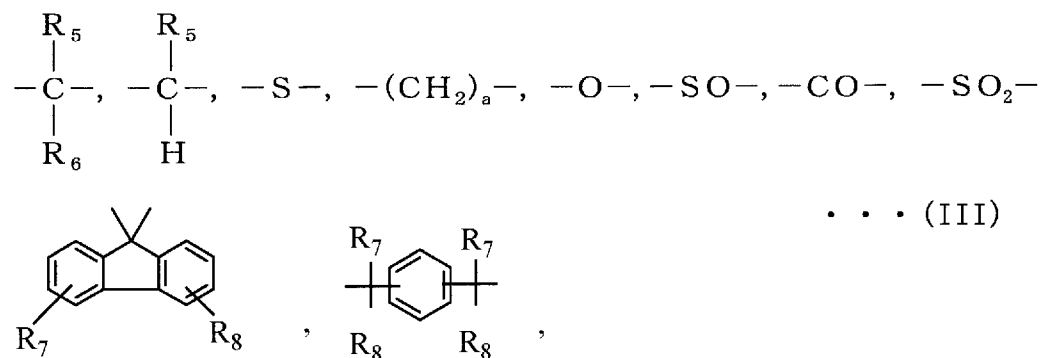
- [1] 主として下記一般式(I)で表される構成単位からなり、且つ下記一般式(II)で表される末端構造を有する、ポリカーボネート樹脂。

[化13]



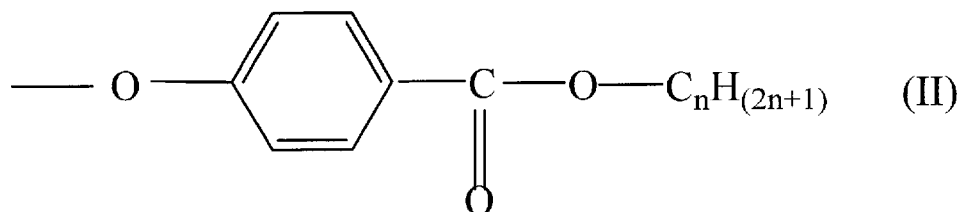
(式(I)中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基、及び炭素数7～17のアラルキル基からなる群から選択される基である。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ が炭素原子を含む基である場合は、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。Xは下記式(III)で表される構造から選択される二価の基を表す。

[化14]



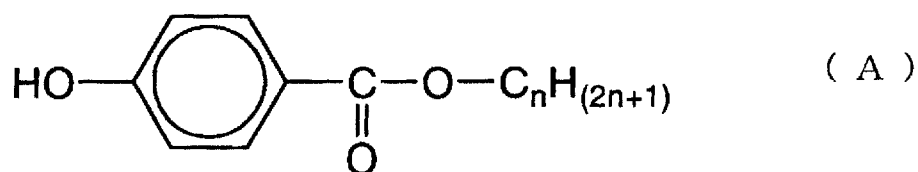
(式(III)中、 R_5 と R_6 はそれぞれ、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、及び炭素数6～12のアリール基からなる群から選択される基を表すか、又は R_5 と R_6 が相互に結合して炭素環又は複素環を形成してなる基を表す。 R_5 と R_6 が炭素原子を含む基である場合、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。 a は0～20の整数を表す。 R_7 と R_8 はそれぞれ、水素、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、及び炭素数6～12のアリール基からなる群から選択される基を表すか、又は R_7 と R_8 が相互に結合して炭素環又は複素環を形成してなる基を表す。 R_7 と R_8 が炭素原子を含む基である場合、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。)

[化15]



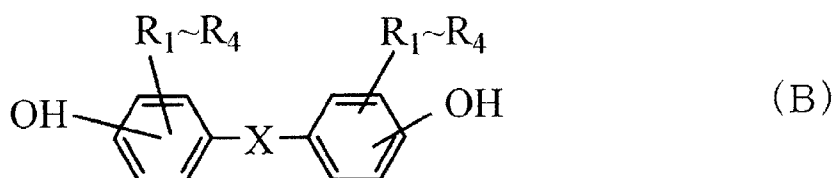
(式(II)中、nは10～20の整数を表す。)

- [2] 前記式(II)中のnが12～18の整数である、請求項1記載のポリカーボネート樹脂。
- [3] 極限粘度が0.2～0.6dl/gである、請求項1又は2記載のポリカーボネート樹脂。
- [4] 芳香族二価フェノール系化合物、炭酸エステル形成化合物、及び下記一般式(A)で表される末端停止剤を反応させる工程を含む、ポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [化16]



(式(A)中、nは10～20の整数を表す。)

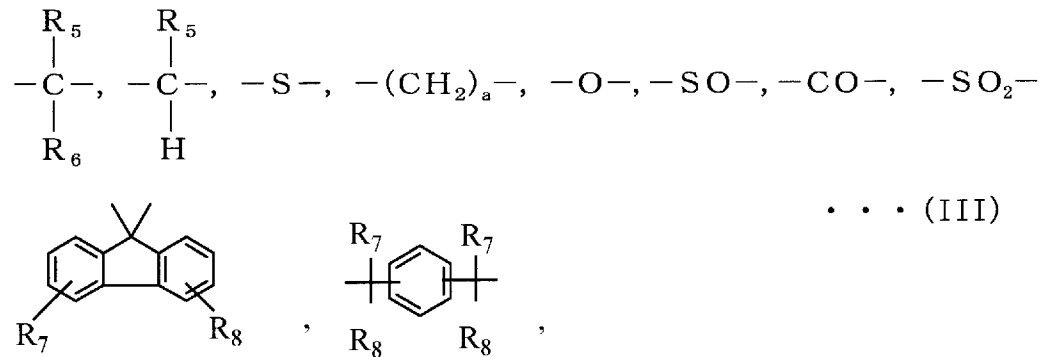
- [5] 前記芳香族二価フェノール系化合物が、下記一般式(B)で表される化合物であることを特徴とする、請求項4記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [化17]



(式(B)中、 $\text{R}_1\sim\text{R}_4$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基、及び炭素数7～17のアラルキル基からなる群から選択される基である。 $\text{R}_1\sim\text{R}_4$ が炭素原子を含む基である場合は、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択

される置換基が結合していても良い。Xは下記式(III)で表される構造から選択される二価の基を表す。

[化18]



(式(III)中、 R_5 と R_6 はそれぞれ、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、及び炭素数6～12のアリール基からなる群から選択される基を表すか、又は R_5 と R_6 が相互に結合して炭素環又は複素環を形成してなる基を表す。 R_5 と R_6 が炭素原子を含む基である場合、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。 a は0～20の整数を表す。 R_7 と R_8 はそれぞれ、水素、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、及び炭素数6～12のアリール基からなる群から選択される基を表すか、又は R_7 と R_8 が相互に結合して炭素環又は複素環を形成してなる基を表す。 R_7 と R_8 が炭素原子を含む基である場合、これらの炭素原子に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、及び炭素数1～5のアルコキシ基からなる群から選択される置換基が結合していても良い。)

- [6] 前記芳香族二価フェノール系化合物が、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである、請求項4又は5記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。
- [7] 請求項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂からなる光学用材料。
- [8] 請求項7記載の光学用材料を用いて成形された光ディスク基盤。

- [9] 最小ピット長が0.01～0.3 μm であり、トラックピッチが0.01～0.6 μm である請求項8記載の光ディスク基盤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G64/14(2006.01) i, G11B7/24(2006.01) i, G11B7/253(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)

C08G64/14, G11B7/24, G11B7/253

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

WPIL (QWEB)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-203632 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 15 October, 1985 (15.10.85), Claims; referential example 4; example 4 (Family: none)	1-9
X	JP 2003-128906 A (Teijin Chemicals Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims; Par. Nos. [0019], [0024], [0027] to [0029], [0033] (Family: none)	1-9
X	JP 1-156323 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 June, 1989 (19.06.89), Claims; page 3, lower right column; examples 2, 4 (Family: none)	1-5, 7-9

☒ 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
28 June, 2007 (28.06.07)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2007 (10.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060003

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-156322 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 June, 1989 (19.06.89), Claims; page 5, upper right column; page 8, lower right column; example 3 (Family: none)	1-5, 7-9
X	JP 1-155301 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 June, 1989 (19.06.89), Claims; page 5, upper left column; page 8, lower right column; examples 3, 4 (Family: none)	1-5, 7-9
X	JP 2-18501 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 22 January, 1990 (22.01.90), Claims; page 4, upper left column; examples 2, 4 (Family: none)	1-5, 7
X	JP 4-19667 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 23 January, 1992 (23.01.92), Claims; page 5, lower left column; example 2 (Family: none)	1-6
X	JP 6-298926 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 25 October, 1994 (25.10.94), Claims; Par. Nos. [0012], [0014], [0015] to [0016], [0034] (Family: none)	1-3, 7-9
A	JP 2005-529995 A (General Electric Co.), 06 October, 2005 (06.10.05), Claims & WO 2003/106149 A & US 6790929 B & EP 1519831 A	1-9
A	JP 2004-526817 A (General Electric Co.), 02 September, 2004 (02.09.04), Claims & WO 2002/60855 A & EP 1360220 B & US 20020132957 A	1-9
A	JP 9-100348 A (Teijin Chemicals Ltd.), 15 April, 1997 (15.04.97), Claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G64/14(2006.01)i, G11B7/24(2006.01)i, G11B7/253(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. C08G64/14, G11B7/24, G11B7/253

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	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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）

WPIL(QWEB)

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 請求の範囲の番号
X	JP 60-203632 A(三菱瓦斯化学株式会社)1985. 10. 15 特許請求の範囲, 参考例 4 及び実施例 4(ファミリーなし)	1-9
X	JP 2003-128906 A(帝人化成株式会社)2003. 05. 08 特許請求の範囲, [0019], [0024], [0027]-[0029]及び[0033](ファミリーなし)	1-9
X	JP 1-156323 A(出光興産株式会社)1989. 06. 19 特許請求の範囲, 第 3 頁右下欄及び実施例 2, 4(ファミリーなし)	1-5, 7-9

☒ 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

「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

の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

28. 06. 2007

国際調査報告の発送日

10. 07. 2007

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 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）

4 J

9543

▲吉▼澤 英一

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求の範囲の番号
X	JP 1-156322 A(出光興産株式会社)1989. 06. 19 特許請求の範囲, 第 5 頁右上欄, 第 8 頁右下欄及び実施例 3(ファミリーなし)	1-5, 7-9
X	JP 1-155301 A(出光興産株式会社)1989. 06. 19 特許請求の範囲, 第 5 頁左上欄, 第 8 頁右下欄及び実施例 3, 4(ファミリーなし)	1-5, 7-9
X	JP 2-18501 A(三菱瓦斯化学株式会社)1990. 01. 22 特許請求の範囲, 第 4 頁左上欄及び実施例 2, 4(ファミリーなし)	1-5, 7
X	JP 4-19667 A(出光興産株式会社)1992. 01. 23 特許請求の範囲, 第 5 頁左下欄及び実施例 2(ファミリーなし)	1-6
X	JP 6-298926 A(三井東圧化学株式会社)1994. 10. 25 特許請求の範囲, [0012], [0014], [0015]-[0016]及び[0034](ファミリーなし)	1-3, 7-9
A	JP 2005-529995 A(ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ)2005. 10. 06 特許請求の範囲&WO 2003/106149 A&US 6790929 B&EP 1519831 A	1-9
A	JP 2004-526817 A(ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ)2004. 09. 02 特許請求の範囲&WO 2002/60855 A&EP 1360220 B&US 20020132957 A	1-9
A	JP 9-100348 A(帝人化成株式会社)1997. 04. 15 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-9