

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3606977号
(P3606977)

(45) 発行日 平成17年1月5日(2005.1.5)

(24) 登録日 平成16年10月15日(2004.10.15)

(51) Int.C1.⁷

F 1

B32B 27/36
B29C 47/06
B32B 27/18
// **B29K 69:00**
B29L 9:00

B32B 27/36 102
B29C 47/06
B32B 27/18 A
B29K 69:00
B29L 9:00

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平7-345386

(22) 出願日

平成7年12月11日(1995.12.11)

(65) 公開番号

特開平8-224848

(43) 公開日

平成8年9月3日(1996.9.3)

審査請求日

平成14年9月5日(2002.9.5)

(31) 優先権主張番号

P4444868.6

(32) 優先日

平成6年12月16日(1994.12.16)

(33) 優先権主張国

ドイツ(DE)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 591063187

バイエル アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン(番地なし)D-51368 Leverkusen,
Germany

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

(72) 発明者 ハルトムート・レバー

ドイツ47802クレーフェルト・ベンゲルプフアト12ツエー

(72) 発明者 ジークフリート・アンダース
ドイツ51147ケルン・フンペルデインクシュトラーセ3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】紫外線保護された多層ポリカーボネートシート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1.1 紫外線吸収剤を含有しないかまたは > 0 ~ 1 重量 % の紫外線吸収剤を含有しそして 280 および 100 秒⁻¹ の剪断速度における 500 Pa · s ~ 2500 Pa · s の粘度を有する熱可塑性ポリカーボネートのベースシート、および

1.2 そのベースシートの少なくとも一面上にある、2 重量 % ~ 20 重量 % の紫外線吸収剤の含有量を有しそして 280 および 100 秒⁻¹ の剪断速度における 200 Pa · s ~ 2300 Pa · s の粘度を有する熱可塑性ポリカーボネートの外側層

を含有しており、外側層 1.2 の粘度が各々のベースシート 1.1 の粘度より各場合とも少なくとも 50 Pa · s 低いこと、並びに、

芯物質および外側層の融解された長さ部分を共押し出しアダプターを用いて一緒にしそして引き続き閉鎖押し出しダイの中で所望する形状に成形することによって得られるものであること、

を特徴とする紫外線保護された多層ポリカーボネートシート。

【請求項2】

1 本発明に従うベースシート 1.1、

2 ベースシート 1.1 の少なくとも一面上にある、本発明に従う外側層 1.2、および

3 ベースシート 1.1 から離れて面する外側層 1.2 の少なくとも一面上にある、ポリカーボネートの保護層

を含有しており、それが 0.1 重量 % ~ 20 重量 % の紫外線吸収剤含有量、280 およ

び 100秒^{-1} の剪断速度における $200\text{Pa}\cdot\text{s} \sim 2300\text{Pa}\cdot\text{s}$ の粘度、および $2\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の厚さを有しており、ここで保護層3と外側層1.2の間の粘度における差が各場合とも任意の量であるかまたは $0\text{Pa}\cdot\text{s}$ であること、並びに、
芯物質および外側層の融解された長さ部分を共押し出しアダプターを用いて一緒にしそして引き続き閉鎖押し出しダイの中で所望する形状に成形することによって得られるものであること、

を特徴とする請求項1に従うポリカーボネートシート。

【請求項3】

芯物質および外側層の融解された長さ部分を共押し出しアダプターを用いて一緒にしそして引き続き閉鎖押し出しダイの中で所望する形状に成形することを特徴とする、共押し出しにより請求項1のポリカーボネートシートを製造する方法。 10

【請求項4】

芯物質および外側層の融解された長さ部分を共押し出しアダプターを用いて一緒にしそして引き続き閉鎖押し出しダイの中で所望する形状に成形することを特徴とする、共押し出しにより請求項2のポリカーボネートシートを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、

1. 紫外線吸収剤を含有しないかまたは $>0\sim1\text{重量\%}$ の紫外線吸収剤を含有しそして $280\text{ } \text{および} \ 100\text{秒}^{-1}$ の剪断速度における $500\text{Pa}\cdot\text{s} \sim 2500\text{Pa}\cdot\text{s}$ の、好適には $750\text{Pa}\cdot\text{s} \sim 2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ の粘度を有する熱可塑性ポリカーボネートのベースシート、および 20

2. そのベースシートの少なくとも一面上にある、 $2\text{重量\%} \sim 20\text{重量\%}$ の、好適には $2\text{重量\%} \sim 15\text{重量\%}$ の、そして特に $3\text{重量\%} \sim 13\text{重量\%}$ の紫外線吸収剤の含有量を有しそして $280\text{ } \text{および} \ 100\text{秒}^{-1}$ の剪断速度における $200\text{Pa}\cdot\text{s} \sim 2300\text{Pa}\cdot\text{s}$ の、好適には $300\text{Pa}\cdot\text{s} \sim 2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ の粘度を有する熱可塑性ポリカーボネートの外側層

を含有しており、外側層2の粘度が各々のベースシート1の粘度より各場合とも少なくとも $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、好適には $100\text{Pa}\cdot\text{s} \sim 200\text{Pa}\cdot\text{s}$ 低いことを特徴とする、紫外線保護された多層ポリカーボネートシートに関する。 30

【0002】

ベースシート1は一面上でまたは両面上で外側層2でコーティングすることができる。本発明に従うポリカーボネート層の厚さは $0.4\text{mm} \sim 50\text{mm}$ のベースシートおよび少なくとも1つの $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の紫外線吸収剤を含有する外側層から生ずる。

【0003】

$280\text{ } \text{および} \ 100\text{秒}^{-1}$ の剪断速度における $200\text{Pa}\cdot\text{s} \sim 2300\text{Pa}\cdot\text{s}$ の、好適には $300\text{Pa}\cdot\text{s} \sim 2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ の粘度を有しそして $2\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の厚さを有する、 $0.1\text{重量\%} \sim 20\text{重量\%}$ の紫外線吸収剤含有量を有するポリカーボネートを含んでなる追加の保護層3を場合により既知の方法で1つまたは2つの外側層に適用することもできる。 40

【0004】

これに関しては保護層3と外側層2の間の粘度における差が各場合とも2番目に重要性があり、従って任意の量である。それは $0\text{Pa}\cdot\text{s}$ であってもよい。

【0005】

それゆえ本発明は、

1. 本発明に従うベースシート1、
 2. ベースシート1の少なくとも一面上にある、本発明に従う外側層2、および
 3. ベースシート1から離れて面する外側層1.2の少なくとも一面上にある、ポリカーボネートの保護層

を含有しており、それが $0.1\text{重量\%} \sim 20\text{重量\%}$ の紫外線吸収剤含有量、 280

50

および 100 秒^{-1} の剪断速度における $200\text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 2300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の、好適には $300\text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 2000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の粘度、および $2\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の厚さを有しており、ここで保護層3.3と外側層1.2の間の粘度における差が各場合とも任意の量であるかまたは $0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とするポリカーボネートにも関する。

【0006】

風化作用の影響からさらに保護するための紫外線吸収剤の高い含有量を有するプラスチック製の共押し出し層が付与されたポリカーボネートから製造される多層プラスチックシートは既知である。

【0007】

すなわちEP 110 221は紫外線吸収剤を含有するポリカーボネート製の少なくとも1つの外側層を有するポリカーボネート製の共押し出し多層プラスチックシートを記載している。

【0008】

EP 110 238は紫外線吸収剤を含有するポリカーボネートの1つの層の他に紫外線吸収剤が揮発するのを防ぐためのポリカーボネート製の別の外側層を有するポリカーボネート製の多層プラスチックシートを記載している。

【0009】

これらの層の間の粘度関係および表面性質とのそれらの関連性に関してはこれらの特許では何も述べられていない。

【0010】

Aachen, "Flow Problems in Multilayer Fluxes" (Dr. M. Meier, 1990)中のIKVの技術および科学レポートは、風化作用に対して安定化されたポリカーボネートシートおよび多壁(multilayer)パネルの共押し出し中に生ずる流動欠陥を記載している。これらのいわゆる層境界不安定性は、一面上で押し出し方向にふさがれており且つベース物質と紫外線保護層物質との間の界面で生ずる放物線状の欠陥である(73頁以下)。それらは表面の性質に影響を与えるシート中のすじを生ずる。このレポートによると、それらは一般的には外側層とベースシートとの間の粘度比が1である時には最も良好に調節することができる。この原則の例外が報告されており、それに関しては同一の粘度でも無傷の表面を生じない。しかしながら、これらの例外に関する説明またはこれらの特殊な場合を回避するための指示は示されていない。

【0011】

D. Djordjevicによる論文"New Aspects in Multilayer Composites", Neue Verpackung 7 (1978), 104頁以下は、共押し出しにより多層複合体を製造するためのレオロジー予備条件を記載している。この論文によると、この目的のための重合体の選択に関する重要な基準はそれらの類似したレオロジー性質である。

【0012】

まとめると、使用する物質の粘度が等しい時には共押し出しによる多層複合体の製造では常に良好な光学的性質が得られることがこの先行技術文献から推論することができる。

【0013】

しかしながら、この発見は外側層としての紫外線吸収剤の高い含有量を有するポリカーボネートとの共押し出しによるポリカーボネートからの耐候性シートおよび多壁パネルの製造には応用されないことが見いだされている。これらののようなシートの製造に関して同一粘度を有する物質を選択する場合には、常に層境界不安定性が生じ、それらは文献で述べられているような放物線状の外観だけではない。

【0014】

従って、本発明の目的は層境界の不安定性を生ずることなく共押し出しにより製造できる耐候性ポリカーボネートシートおよび多壁パネルを開発することであった。

【0015】

10

20

30

40

50

驚くべきことに、最近の教示とは対照的に、紫外線吸収剤を含有する使用される外側層の粘度がポリカーボネートベースの粘度より低い場合には、紫外線吸収剤の高い含有量を有するポリカーボネート外側層を有するポリカーボネートシートおよび多壁パネルの共押し出し中に常に層境界不安定性が防止されることを今回見いだした。

【0016】

従って、本発明は共押し出しによる本発明に従うシートの製造にも関し、それは芯物質および外側層の融解された長さ部分を既知の方法で共押し出しアダプターを用いて一緒にしそして引き続き閉鎖押し出しダイの中で所望する形状に成形することを特徴とする。

【0017】

本発明の意味では、ポリカーボネートシート用に使用される熱可塑性芳香族ポリカーボネートはポリカーボネートホモ重合体およびポリカーボネート共重合体の両者を含んでなり、ここでポリカーボネートは既知の方法で直鎖状または分枝鎖状にされていてもよい。

【0018】

これらのポリカーボネート出発物質は既知の方法でジフェノール、カルボン酸誘導体、場合により連鎖停止剤および場合により枝分かれ剤から製造される。

【0019】

ポリカーボネートの製造の詳細は過去約40年にわたり多くの特許明細書中に開示されている。例えば、ここでは単なる参考であるがSchnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964、D. Freitag, U. Grigo, P. R. Mueller, W. Nouvertne, BAYER AG, "Polycarbonates", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, 648-718頁および最後にDrs. U. Grigo, K. Kricher and P. R. Mueller, "Polycarbonates", Becker/Braun, Kunstsstoff-Handbuch, Volume 3/1, Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, Cellulose Esters, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna 1992, 117-299頁が挙げられる。

【0020】

ポリカーボネート類の製造用に適するジフェノール類の例には、ヒドロキノン、レソルシノール、ジヒドロキシジフェニル類、ビス-(ヒドロキシフェニル)アルカン類、ビス(ヒドロキシフェニル)-シクロアルカン類、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルフィド類、ビス-(ヒドロキシフェニル)-エーテル類、ビス-(ヒドロキシフェニル)-ケトン類、ビス-(ヒドロキシフェニル)スルホン類、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルホキシド類、-ビス-(ヒドロキシフェニル)-ジイソプロピルベンゼン類、並びにアルキル化されたおよびハロゲン化された核を含有するそれらの化合物が含まれる。

【0021】

好適なジフェノール類は4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,4'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,2'-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2'-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-メタン、2,2'-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-メタン、2,2'-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-スルホン、2,4'-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1'-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン。

10

20

30

40

50

ン、2,2-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンおよび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を含んでなる。

【0022】

特に好適なジフェノール類は2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-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)シクロヘキサンおよび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を含んでなる。

10

【0023】

これらのおよび他の適當なジフェノール類は、例えば、米国特許第3 028 635号、第2 999 835号、第3 148 172号、第2 991 273号、第3 271 367号、第4 982 014号および第2 999 846号、ドイツ公開明細書1 570 703、2 063 050、2 036 052、2 221 956および3 832 396、フランス特許明細書1 561 518、H. Schneillによる専攻論文 "Chemistry and Physics of Poly carbonates" , Interscience Publishers, New York 1964"並びに日本特許公開62039/1986、62040/1986および105550/1986に記載されている。

20

【0024】

ポリカーボネートホモ重合体用には1種類だけのジフェノールが使用され、ポリカーボネート共重合体用には複数のジフェノール類が使用される。

【0025】

適當な炭酸誘導体の例にはホスゲンまたは炭酸ジフェニルが包含される。

【0026】

適當な連鎖停止剤はモノフェノールおよびモノカルボン酸の両者を含んでなる。適當なモノフェノール類はフェノール自体、アルキルフェノール類、例えばクレゾール類、p-tert-ブチルフェノール、p-n-オクチルフェノール、p-イソ-オクチルフェノール、p-n-ノニルフェノール、クミルフェノールおよびp-イソノニルフェノール、ハロゲン化されたフェノール類、例えばp-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、p-ブロモフェノールおよび2,4,6-トリブロモフェノールを含んでなる。

30

【0027】

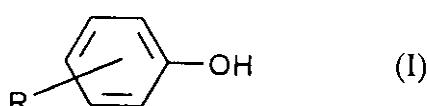
適當なモノカルボン酸は安息香酸、アルキル安息香酸およびハロゲノ安息香酸を含んでなる。

【0028】

好適な連鎖停止剤は式(I)

【0029】

【化1】



40

【0030】

[式中、Rは分枝鎖状または非分枝鎖状のC₈および/またはC₉アルキル基である]のフェノール類である。

【0031】

連鎖停止剤の使用量は、各場合に使用されるジフェノールのモル数に関して、0.1モル%~5モル%である。連鎖停止剤はホスゲン化の前、最中または後に加えることができる。

50

【0032】

適当な枝分かれ剤はポリカーボネート化学で知られている三官能性化合物または官能性が3より大きい化合物、特に3個または3個より多いフェノール系OH基を含有するものである。

【0033】

適当な枝分かれ剤の例には、フロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプテン-2、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1,3,5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン、1,1,1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、2,2-ビス-[4,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-プロパン、2,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-イソプロピル)-フェノール、2,6-ビス-(2-ヒドロキシ-5-メチル-ベンジル)-4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-プロパン、ヘキサ-(4-(4-ヒドロキシフェニル-イソプロピル)フェニル)オルトテレフタレート、テトラ-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、テトラ-(4-(4-ヒドロキシフェニル-イソプロピル)-フェノキシ)-メタンおよび1,4-ビス-(4,4-ジヒドロキシトリフェニル)-メチル)-ベンゼン、並びに2,4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、塩化シアヌルおよび3,3-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドールが包含される。

【0034】

場合により使用される枝分かれ剤の量は、これも各場合に使用されるジフェノールのモル数に関して、0.05モル%~2モル%である。

【0035】

ホスゲン化前に、枝分かれ剤をアルカリ性水相中のジフェノールおよび連鎖停止剤に加えることできまたは有機溶媒中に溶解させて加えることもできる。エステル交換方法では、枝分かれ剤はジフェノールと一緒に使用される。

【0036】

ポリカーボネート出発物質の製造用のこれらの全ての方法は当技術の専門家に知られている。

【0037】

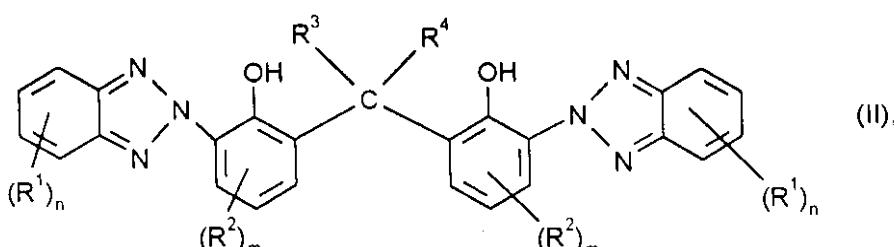
適当な紫外線吸収剤は、400nmより低いそれらの吸収能力のために、ポリカーボネートを紫外線から有効に保護することができる。

【0038】

特に適する紫外線吸収剤は式(I)

【0039】

【化2】



【0040】

[式中、

R¹およびR²は同一もしくは相異なり、そしてH、C₁-C₁₀アルキル、C₅-C₁₀シクロアルキル、C₇-C₁₃アラルキル、C₆-C₁₄アリール、OR⁵または-(CO)-O-R⁵を表し、ここでR⁵=HまたはC₁-C₄アルキルであり、

10

20

30

40

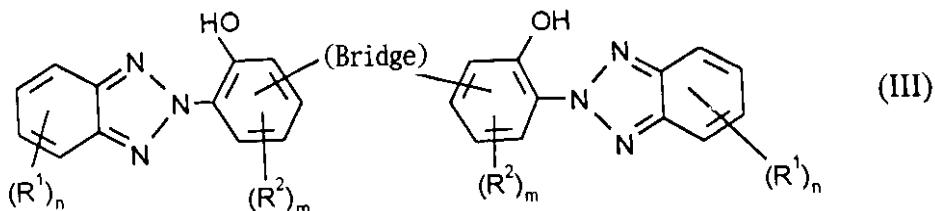
50

R^3 および R^4 も同様に同一もしくは相異なり、そして H、C₁ - C₄ アルキル、C₅ - C₆ シクロアルキル、ベンジルまたは C₆ - C₁₄ アリールであり、m は 1、2 または 3 であり、そして n は 1、2、3 または 4 である] のもの

および式 (III)

【0041】

【化3】



10

【0042】

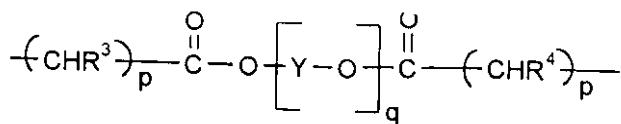
[式中、

- (Bridge) - は

【0043】

【化4】

20



【0044】

であり、

ここで

p は 0 ~ 3 の整数であり、

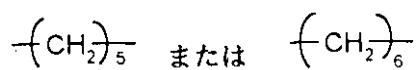
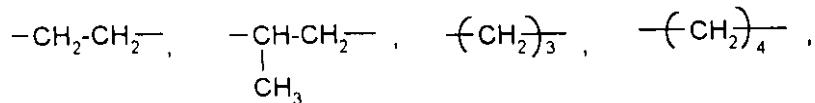
q は 1 ~ 10 の整数であり、そして

30

Y は

【0045】

【化5】



【0046】

40

を表し、

ここでこの場合には OH 基が架橋基に関してパラ位置にあることが好ましい] のものである。上記の式において、 R^1 および R^2 は、互いに独立して、水素またはハロゲン原子、C₁ ~ C₁₂ アルコキシ、C₇ ~ C₁₈ アリールアルコキシまたは C₁ ~ C₁₀ アルキル、- シクロアルキル、- アラルキルもしくは - アリール基を表し、そして R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素原子または C₁ ~ C₁₀ アルキル、- シクロアルキル、アラルキルもしくは - アリール基を表し、n は 0 ~ 4 の整数を表し、そして m は 1 ~ 3 の整数を表す。

【0047】

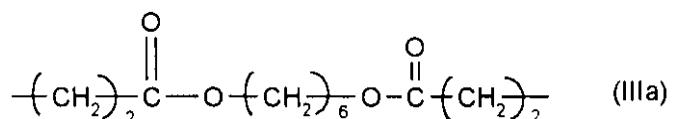
好適な態様 (IIIa) はビス - ベンゾトリアゾールにより代表され、ここで

50

- (Bridge) - は

【0048】

【化6】



【0049】

を表し且つOH基に関してパラ位置に配置され、そしてR²はヒドロキシル基に関してオルト位置にあるターシャリーブチルである。

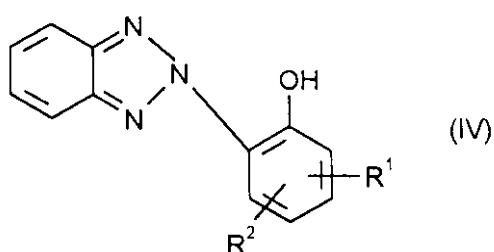
10

【0050】

特に適する紫外線吸収剤は式(IV)

【0051】

【化7】



20

【0052】

[式中、

R¹およびR²は同一もしくは相異なるC₁~C₁₅アルキル基またはアラルキル基、例えばtert-オクチルまたはメチルである]

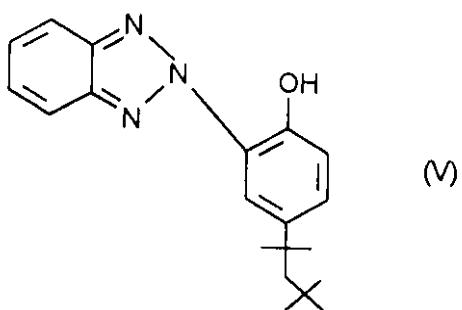
のもの、

式(V)

【0053】

【化8】

30



【0054】

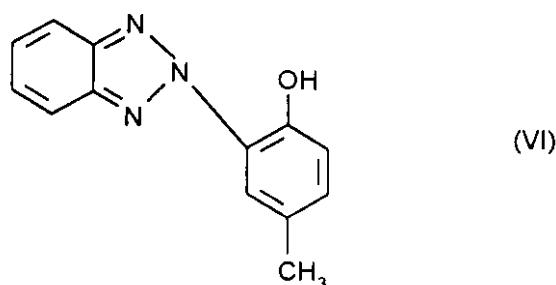
40

のもの、

式(VI)

【0055】

【化9】



【0056】

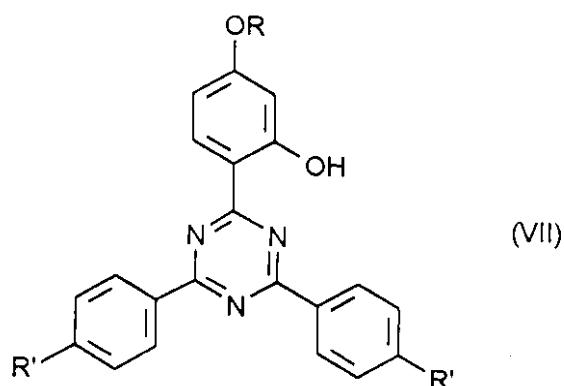
10

のもの、

式(VII)

【0057】

【化10】



20

【0058】

[式中、

$R = H, C_1 - C_{18}$ アルキル、ハロゲンもしくは $C_1 - C_{12}$ アルコキシ基により置換された $C_2 - C_6$ アルキル、またはベンジルであり、そして R' は水素またはメチルを表す (EP 500 496 参照)]

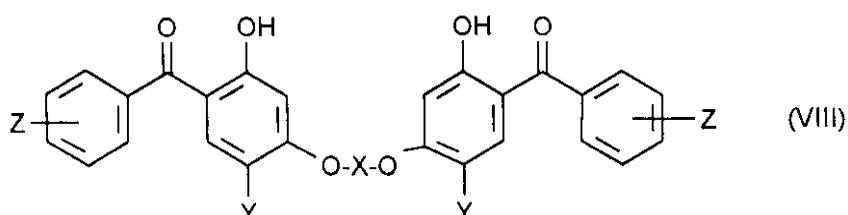
30

のもの、

および式(VIII)

【0059】

【化11】



40

【0060】

[式中、

$X =$ 炭素数 $1 \sim 16$ の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、 o -、 m -もしくは p -キシリル、または式 $-CH_2 - CH_2 (O - CH_2 - CH_2)^n -$ 、
 $-CH_2 - CH(CH_3) [OCH_2 CH(CH_3)]^n$ もしくは
 $-CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - (OCH_2 CH_2 CH_2 CH_2)$ であり、ここで $n = 1 \sim 4$ であってもよく、

$Y =$ 水素、または炭素数 $1 \sim 18$ の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルであり、そして

$Z =$ 水素、塩素、炭素数 $1 \sim 18$ の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル、または炭素数 $1 \sim 18$

50

~ 18 のアルコキシである (米国特許第 5 306 456 号参照)]
のものである。

【 0 0 6 1 】

ポリカーボネート中への紫外線吸収剤の加入は既知の方法で、粒状化されたポリカーボネート物質を 1 種もしくはそれ以上の紫外線吸収剤と混合しそして引き続き押し出すことにより、またはポリカーボネートの例えば $\text{C}_\text{H}_2 \text{ C}_\text{1,2}$ 中溶液を紫外線吸収剤の同一もしくは相異なる溶媒中、例えばアセトン中溶液と混合しそして引き続き溶媒を既知の方法で蒸発させることにより。実施される。

【 0 0 6 2 】

この方法で製造されるポリカーボネートはそれらの滑動性質を改良するための他の添加剤、例えば多価アルコールと長鎖脂肪酸、例えばテトラステアリン酸 / パルミチン酸ペントエリトリトール、モノステアリン酸 / パルミチン酸グリセリンまたはトリステアリン酸 / パルミチン酸グリセリン、とのエステル類を含有することができる。さらに、ポリカーボネート用に知られている安定剤、例えばホスフィン類、ホスファイト類または Si - 含有安定剤を使用することもできる。難燃剤、顔料、着色剤、微細分割状鉱物および他の添加剤を加えることもできる。

【 0 0 6 3 】

多層ポリカーボネートシートは固体シートおよび 2 - もしくは 3 - 壁パネルの両者、並びに特に多壁部分およびパネルを含んでなり、ここでプラスチックシートの一面または両面には紫外線吸収剤を含有する層が付与されていてもよい。

【 0 0 6 4 】

本発明に従うポリカーボネートシートの各々の芯層はもちろん基本的な量の、すなわち芯層の重量に関して 0 . 1 重量 % ~ 0 . 5 重量 % の例えば紫外線吸収剤を含有することができる。

【 0 0 6 5 】

そのような共押し出しは文献から既知である (例えば EP 1 10 221 および EP 1 10 238) 。

【 0 0 6 6 】

本発明の場合には、工程は好ましくは以下の通りである : 芯層を製造するための押し出し器および各々の外側層用の別の押し出し器を共押し出しアダプターに各々連結させる。アダプターは外側層を形成する融解物が芯層の融解物上に付着性の薄い層として沈着するよう構成されている。

【 0 0 6 7 】

この方法で製造される多層の長さ部分の融解物を次に下向き流式に連結されている押し出しダイの中で所望する形状に成形する。融解物を次に調節された条件下で既知の方法でカレンダリング (固体シート) または真空 - サイジング (多壁パネル) により冷却しそして引き続きある長さに切断する。サイジングまたはカレンダーリング後に、例えば応力を除くために、場合によりアニーリング炉を供給してもよい。

【 0 0 6 8 】

その後の処理操作、例えば雌型ダイ熱成形または表面処理、例えば引っ搔き - 抵抗性ラッカー、水 - 延展層などの適用、も可能である。

【 0 0 6 9 】

実施例で使用された機械および装置 :

多層固体および多壁シート並びにパネルの製造用に使用された機械および装置を以下に記載する。

【 0 0 7 0 】

1 . 共押し出し成形された固体シートを製造するための装置

1 . 1 - ガス抜き装置の付いた 33D の長さおよび 75mm の直径を有する主押し出し器

、

- 共押し出しアダプター (フィードブロックシステム) 、

10

20

20

30

40

50

- 25 D の長さおよび 30 mm の直径のスクリューを有する、外側層を適用するための共押し出し器、
- 600 mm の幅のシート押し出しダイ、
- 水平ロール配置を有し、ここで第三のロールが水平に関して 45° ほど回転できるような、グレージングカレンダー、
- ローラートラック、
- 引き抜き装置、
- ある長さに切断するための装置（鋸）、および
- 送出台

からなる装置

10

1. 2 手段：

ベース物質のポリカーボネート顆粒を主押し出し器の充填用ホッパーに供給し、そして紫外線吸収剤共押し出し物質（外側層物質）を共押し出し器の充填用ホッパーに供給した。各々の物質の融解および移送は各々のシリンダー／スクリュー可塑化システムの中で行われた。2種の融解物質は共押し出しアダプター中で一緒にされそして押し出しダイを出てそしてグレージングカレンダー上で冷却された後に複合体を形成した。共押し出し成形された紫外線層をベース層の一面または両面に適用することができる。押し出されたシートの移送、ある長さへの切断および配置のためには他の装置を使用した。

【0071】

1 mm より厚いシートが製造された時には、ロール 1 と 2 の間にある間隙に入った押し出しダイから出た融解物をロール表面上で両面から平滑化処理および冷却処理にかけた。この目的のためには、ロール間隙の前部でいわゆるパグまたはビーズ状で置かれているわずかに過剰量の融解物を使用することが必要であった。

20

【0072】

< 1 mm のシートを製造しようとした時には、第一のロールを操作から外したため、円滑処理はロール間隙中で起きなかった（冷ロール方法）。

【0073】

2. 共押し出し成形された多壁パネルを製造するための装置

2. 1 - ガス抜き装置の付いた 33 D の長さおよび 75 mm の直径を有する主押し出し器

30

- 共押し出しアダプター（フィードブロックシステム）、
- 25 D の長さおよび 30 mm の直径のスクリューを有する、外側層を適用するための共押し出し器、
- 350 mm の幅の特殊なシート押し出しダイ、
- サイジング装置
- ローラートラック、
- 引き抜き装置、
- ある長さに切断するための装置（鋸）、および
- 分配表

からなる装置

40

2. 2 手段：

ベース物質のポリカーボネート顆粒を主押し出し器の充填用ホッパーに供給し、そして紫外線吸収剤共押し出し物質を共押し出し器の充填用ホッパーに供給した。各々の物質の融解および移送は各々のシリンダー／スクリュー可塑化システムの中で行われた。2種の融解物質は共押し出しアダプター中で一緒にされそして押し出しダイを出てそしてサイジング装置中で冷却された後に複合体を形成した。押し出されたシートの移送、ある長さへの切断および配置のためには他の装置を使用した。

【0074】

【実施例】

実施例で使用された物質は以下の特徴を有していた。

50

【0075】

| 実施例番号 | ポリカーボネート | 分枝鎖状／直鎖状 | 粘度 $\gamma = 100\text{秒}^{-1}$ 280°C | ベース／外側層 | 紫外線吸收剤 | 紫外線吸收剤の量(%) |
|------------------|----------|----------|--|---------|--------|-------------|
| 1および6 | A | 分枝鎖状 | 1100 | ベース | V | 0.25 |
| 2および3 | B | 分枝鎖状 | 1000 | ベース | V | 0.25 |
| 4, 5, 12 | C | 直鎖状 | 900 | ベース | W | 0.3 |
| および13 | | | | | | |
| 7, 8, 9, 14 | D | 分枝鎖状 | 1700 | ベース | W | 0.3 |
| 10 | E | 直鎖状 | 1700 | ベース | W | 0.3 |
| 11 | F | 分枝鎖状 | 1400 | ベース | W | 0.3 |
| 1, 2, 3, 4, 7, 8 | K | 分枝鎖状 | 1200 | 外側 | V | 7 |
| 6 | L | 分枝鎖状 | 620 | 外側 | V | 7 |
| 9 | M | 直鎖状 | 700 | 外側 | X | 10 |
| 10および11 | N | 直鎖状 | 570 | 外側 | X | 10 |
| 12および13 | O | 直鎖状 | 850 | 外側 | V | 7 |
| 14 | P | 分枝鎖状 | 390 | 外側 | V | 7 |

ポリカーボネート類 A ~ P は既知の方法で 2 , 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンから二段階境界方法により製造され、フェノールが連鎖停止剤として使用されそしてイサチンビス - クレゾールが場合により枝分かれ剤として使用された。

【0076】

ポリカーボネート類 A ~ P の相対粘度を既知の方法で C H₂ C_{1,2} 中で 25 ℃においてそして 100 ml の C H₂ C_{1,2} 中 0 . 5 g の濃度で測定され、そしてそれらは下記の通りであった。

【0077】

| 生成物 | 溶液粘度 | 生成物 | 溶液粘度 |
|-----|-------|-----|-------|
| A | 1.285 | K | 1.315 |
| B | 1.285 | L | 1.265 |
| C | 1.293 | M | 1.300 |
| D | 1.315 | N | 1.295 |
| E | 1.318 | O | 1.292 |
| F | 1.298 | P | 1.243 |

使用された紫外線吸収剤は下記の構造を有していた。

【0078】

【化12】

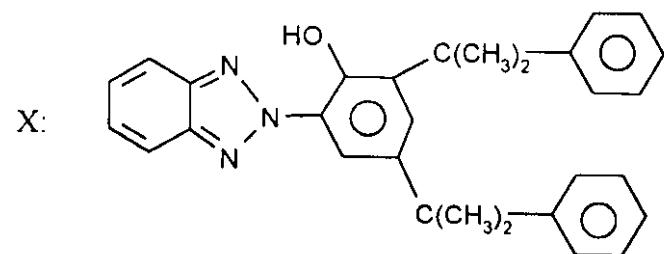
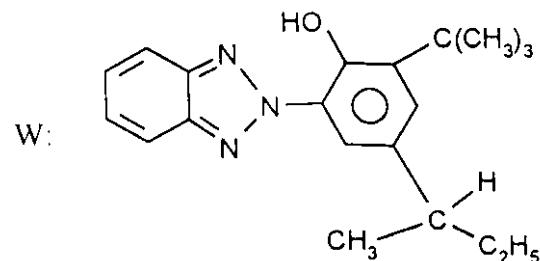
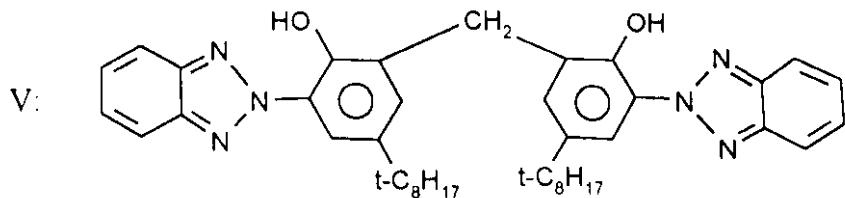
10

20

30

40

50



【0079】

それらはチバA Gにより製造された商業製品であった。

【0080】

比較例

実施例1

一面上に紫外線保護剤を有する共押し出し成形された10mmの多壁シートを節2に記載されているような共押し出しアダプターの付いた装置により製造した。わずかに分枝鎖状のポリカーボネート「A」をシートのベース物質として使用し、280におけるその融解粘度は $\eta_0 = 1100 \text{ Pas}$ であり、粘度測定は $\tau = 100 \text{ 秒}^{-1}$ の剪断速度に基づいていた。

【0081】

融解物を紫外線-保護されたPC物質「K」と共に押し出した。後者は7重量%の紫外線安定剤「V」を含有していた。紫外線-保護された物質の融解粘度は280および $\tau = 100 \text{ 秒}^{-1}$ において $\eta_0 = 1200 \text{ Pas}$ であった。粘度差は $\eta_0 = +100 \text{ Pas}$ であった。

【0082】

シートは紫外線層の領域で流動欠陥を有していた。これらはブリッジ間の領域で特に明白に見えた。

【0083】

実施例2(5mmシート)および実施例3(1mmシート)

5mmおよび1mm(冷ロール方法を使用)固体シートを節1に記載されているようなブレイヤー(Breyer)シート装置により製造した。ポリカーボネート「B」をシートのベース物質として使用し、280および $\tau = 100 \text{ 秒}^{-1}$ の剪断速度におけるその融解粘度は $\eta_0 = 1000 \text{ Pas}$ であった。実施例1と同様に、ポリカーボネート「K」を紫外線吸収剤共押し出し物質として使用した。粘度差は $\eta_0 = +200 \text{ Pas}$ であった。

【0084】

10

20

30

40

50

5 mm および 1 mm シートは紫外線層の領域で流動欠陥を有していた。

【0085】

実施例 4 (5 mm シート) および実施例 6 (1 mm シート)

5 mm および 1 mm (冷ロール方法を使用) 固体シートを節 1 に記載されているようなブレイヤーシート装置により製造した。ポリカーボネート「 C 」をシートのベース物質として使用し、 280 および $= 100 \text{ 秒}^{-1}$ の剪断速度におけるその融解粘度は $\eta_0 = 900 \text{ Pas}$ であった。実施例 1 と同様に、ポリカーボネート「 K 」を紫外線吸収剤共押し出し物質として使用した。粘度差は $= +300 \text{ Pas}$ であった。

【0086】

5 mm および 1 mm シートは紫外線層の領域で流動欠陥を有していた。

10

【0087】

適応例

実施例 6

10 mm の多壁パネルを節 2 に記載されているような装置を用いて製造し、実施例 1 と同様に、ポリカーボネート「 A 」をベース物質として使用した。ポリカーボネート「 L 」を紫外線吸収剤共押し出し物質として使用した。 280 および $= 100 \text{ 秒}^{-1}$ の剪断速度におけるその融解粘度は $= 620 \text{ Pas}$ ($= -480 \text{ Pas}$) であった。

【0088】

流動欠陥のない無傷のシートを製造できた。

【0089】

20

実施例 7 (5 mm シート) および実施例 8 (1 mm シート)

固体シート取り付けに関する製造条件を実施例 2 および 3 の通りに選択した。ベース物質はわずかに分枝鎖状のポリカーボネート「 D 」であり、 280 および $= 100 \text{ 秒}^{-1}$ の剪断速度におけるその融解粘度は $\eta_0 = 1700 \text{ Pas}$ であった。紫外線吸収剤物質「 K 」を共押し出し用に使用した。融解粘度における差は $= -500 \text{ Pas}$ であった。

【0090】

流動欠陥のない無傷のシートを製造できた。

【0091】

実施例 9

ポリカーボネート「 D 」からの多壁パネル製造に関する条件を実施例 7 の通りに選択した。ポリカーボネート「 M 」を紫外線吸収剤物質として共押し出し成形した。この物質は 10 重量 % の安定剤「 X 」を含有していた。 280 および $= 100 \text{ 秒}^{-1}$ の剪断速度におけるその融解粘度は $= 700 \text{ Pas}$ ($= -1000 \text{ Pas}$) であった。

30

【0092】

流動欠陥のない無傷のシートを製造できた。

【0093】

実施例 10

多壁パネル製造に関する条件を実施例 6 の通りに選択した。ポリカーボネート「 M 」を紫外線吸収剤物質として共押し出し成形した。直鎖状ポリカーボネート「 E 」をベース物質として使用した。 280 および $= 100 \text{ 秒}^{-1}$ の剪断速度におけるその融解粘度は $= 1700 \text{ Pas}$ であった。この物質を 10 % の紫外線安定剤「 X 」を含有するポリカーボネート「 N 」と共に押し出した。紫外線吸収剤融解物の 280 および $= 100 \text{ 秒}^{-1}$ の剪断速度における粘度は 570 Pas ($= -1130 \text{ Pas}$) であった。

40

【0094】

流動欠陥のない無傷のシートを製造できた。

【0095】

実施例 11

10 mm の多壁パネルを節 2 に記載されているような装置を用いて製造し、ここで 280 および $= 100 \text{ 秒}^{-1}$ の剪断速度における $= 1400 \text{ Pas}$ の融解粘度を有するポリカーボネート「 F 」をベース物質として使用した。紫外線吸収剤共押し出し物質はポリ

50

カーボネート「N」であった。この物質は実施例9に記載されている。

【0096】

粘度における差は $\eta = -830 \text{ Pas}$ であった。この方法で製造されたパネルはすじがなく且つ流動欠陥がなかった。

【0097】

実施例12(5mmシート)および実施例13(1mmシート)

固体シート取り付けに関する製造条件を実施例2および3の通りに選択した。実施例4および5の通り、ポリカーボネート「C」をベース物質として使用した。7重量%の紫外線安定剤「V」を含有する紫外線吸収剤物質「O」を共押し出し用に使用した。紫外線-保護された融解物の融解粘度は280 および $\eta = 100 \text{ 秒}^{-1}$ の剪断速度において850 10 Pas ($\eta = -50 \text{ Pas}$) であった。

【0098】

シートは流動欠陥を示さなかった。

【0099】

実施例14

10mm多壁パネルを節2に記載されているような装置を用いて製造し、そこでは実施例7に記載されているようなポリカーボネート「D」をベース物質として使用した。7重量%の紫外線安定剤「V」を含有する紫外線吸収剤物質「P」を共押し出し用に使用した。紫外線-保護された融解物の融解粘度は280 および $\eta = 100 \text{ 秒}^{-1}$ の剪断速度において380 Pas ($\eta = -1320 \text{ Pas}$) であった。 20

【0100】

パネルは流動欠陥を示さなかった。

【0101】

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0102】

1.1.1 紫外線吸収剤を含有しないかまたは $>0\sim1$ 重量%の紫外線吸収剤を含有しそして280 および 100 秒^{-1} の剪断速度における $500 \text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 2500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の粘度を有する熱可塑性ポリカーボネートのベースシート、および

1.2 そのベースシートの少なくとも一面上にある、2重量%～20重量%の紫外線吸収剤の含有量を有しそして280 および 100 秒^{-1} の剪断速度における $200 \text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 2300 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の粘度を有する熱可塑性ポリカーボネートの外側層を含有しており、外側層1.2の粘度が各々のベースシート1.1の粘度より各場合とも少なくとも50Pa·s低いことを特徴とする、紫外線保護された多層ポリカーボネートシート。 30

【0103】

2. 外側層1.2の粘度が各場合とも $100 \text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 2000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 低いことを特徴とする、上記1に従うポリカーボネートシート。

【0104】

3.3.1 本発明に従うベースシート1.1、

3.2 ベースシート1.1の少なくとも一面上にある、本発明に従う外側層1.2、および 40

3.3 ベースシート1.1から離れて面する外側層1.2の少なくとも一面上にある、ポリカーボネートの保護層

を含有しており、それが0.1重量%～20重量%の紫外線吸収剤含有量、280 および 100 秒^{-1} の剪断速度における $200 \text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 2300 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の粘度、および $2 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の厚さを有しており、ここで保護層3.3と外側層1.2の間の粘度における差が各場合とも任意の量であるかまたは0Pa·sであることを特徴とする、上記1に従うポリカーボネート。

【0105】

4.4.1 本発明に従うベースシート1.1、

4.2 ベースシート1.1の少なくとも一面上にある、本発明に従う外側層1.2、およ 50

び

4 . 3 ベースシート 1 . 1 から離れて面する外側層 1 . 2 の少なくとも一面上にある、保護層 3 . 3

を含有しており、ここで保護層 3 . 3 および外側層 1 . 2 の間の粘度における差も各場合とも任意の量であるかまたは 0 Pa · s である、上記 2 に従うポリカーボネートシート。

【 0 1 0 6 】

5 . 芯物質および外側層の融解された長さ部分を共押し出しアダプターを用いて一緒にしそして引き続き閉鎖押し出しダイの中で所望する形状に成形することを特徴とする、共押し出しにより上記 1 のポリカーボネートシートを製造する方法。

【 0 1 0 7 】

6 . 芯物質および外側層の融解された長さ部分を共押し出しアダプターを用いて一緒にしそして引き続き閉鎖押し出しダイの中で所望する形状に成形することを特徴とする、共押し出しにより上記 2 のポリカーボネートシートを製造する方法。

【 0 1 0 8 】

7 . 芯物質および外側層の融解された長さ部分を共押し出しアダプターを用いて一緒にしそして引き続き閉鎖押し出しダイの中で所望する形状に成形することを特徴とする、共押し出しにより上記 3 のポリカーボネートシートを製造する方法。

【 0 1 0 9 】

8 . 芯物質および外側層の融解された長さ部分を共押し出しアダプターを用いて一緒にしそして引き続き閉鎖押し出しダイの中で所望する形状に成形することを特徴とする、共押し出しにより上記 4 のポリカーボネートシートを製造する方法。 20

フロントページの続き

- (72)発明者 ヘルムート・シユミット
ドイツ47807クレーフエルト・ベデルシュトラーセ69
(72)発明者 ポルフガング・ニジング
ドイツ53757ザンクトアウグステイン・マインシュトラーセ4

審査官 芦原 ゆりか

- (56)参考文献 特開平06-312493(JP,A)
特開平02-011323(JP,A)
特開平01-165419(JP,A)
特開昭59-101360(JP,A)
特開平02-059341(JP,A)
特開平06-071832(JP,A)
特開平06-064114(JP,A)
特開平06-263976(JP,A)
特開平06-064123(JP,A)
特開平07-052252(JP,A)
W.J.SCHRENK, N.L.BRADLEY and T.ALFREY JR. , Interfacial Flow Instability Multilayer Co extrusion , POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE , 1978年 6月 , Vol.18, No.8 , p.620-623

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B32B 1/00-35/00