

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6026946号
(P6026946)

(45) 発行日 平成28年11月16日(2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月21日(2016.10.21)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 69/00 (2006.01)	C08L 69/00
C08K 5/3432 (2006.01)	C08K 5/3432
B29C 45/00 (2006.01)	B29C 45/00
B29C 47/14 (2006.01)	B29C 47/14
B29K 69/00 (2006.01)	B29K 69/00

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-88403 (P2013-88403)
(22) 出願日	平成25年4月19日 (2013.4.19)
(65) 公開番号	特開2014-210872 (P2014-210872A)
(43) 公開日	平成26年11月13日 (2014.11.13)
審査請求日	平成28年2月12日 (2016.2.12)

(73) 特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(74) 代理人	100118131 弁理士 佐々木 渉
(72) 発明者	渡邊 信廣 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
審査官	松元 洋

最終頁に続く

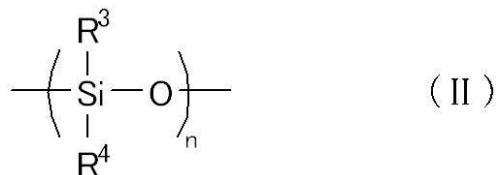
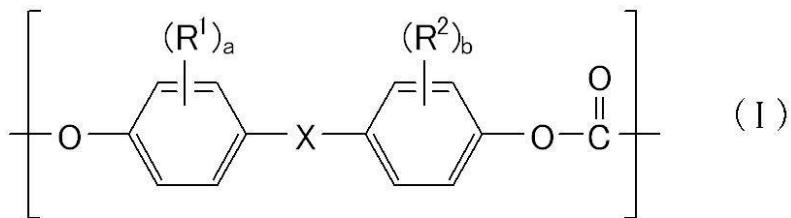
(54) 【発明の名称】ポリカーボネート系樹脂組成物及び成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 主鎖が一般式(I)で表される繰り返し単位及び一般式(II)で表される繰り返し単位(但し、 $n = 10 \sim 500$)を含み、一般式(II)で表される繰り返し単位の含有量が1.0~10.0質量%であるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A-1)10~100質量%、及び(A-1)以外のポリカーボネート(A-2)0~90質量%からなるポリカーボネート系樹脂に、(B)添加剤を配合してなるポリカーボネート系樹脂組成物であって、該(B)成分が酸化防止剤を含有し、該ポリカーボネート系樹脂組成物に含まれるナトリウムが0.5ppm以下であり、該(B)成分が、ナトリウムを含む、ポリカーボネート系樹脂組成物。

【化1】



[式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。Xは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、フルオレンジイル基、炭素数7～15のアリールアルキル基、炭素数7～15のアリールアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-又は-CO-を示す。a及びbは、それぞれ独立に、0～4の整数を示す。]

R³及びR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6～12のアリール基を示す。nは、平均繰り返し数である。]

【請求項2】

前記(B)成分の配合量が、ポリカーボネート系樹脂100質量部に対して、0.01～5質量部である、請求項1に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項3】

成形機のシリンダー温度を280、金型温度を80、及び成形サイクルを30秒で成形して厚みが2mmの平板試験片を作製して、この平板試験片を用いて測定したCIE 1976(L*, a*, b*)色空間におけるL*値が50以上である、請求項1又は2のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

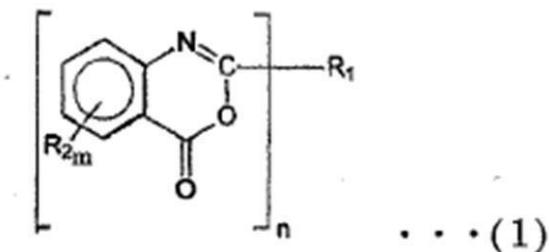
【請求項4】

前記(B)成分が、更に、紫外線吸収剤を含有する、請求項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項5】

前記紫外線吸収剤が、下記一般式(1)で表わされる化合物であつて、かつ、ナトリウム含有量が40ppm以下である、請求項4に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【化2】



[式中、R₁は分子中に1個又は2個の芳香環を有する炭化水素化合物からn個の水素原子を除いた残基を示す。R₂は水素、ハロゲン基、ニトロ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシル基又は炭素数2～8のアルケニルオキシ基を示す。nは2～3の整数を示し、mは1～4の整数を示す。]

【請求項6】

10

20

30

40

50

前記紫外線吸収剤が、p - フェニレンビス(1 , 3 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)である、請求項4又は5に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項7】

前記紫外線吸収剤の配合量が、ポリカーボネート系樹脂100質量部に対して、0.05~0.5質量部である、請求項4~6のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項8】

前記紫外線吸収剤の配合量が、ポリカーボネート系樹脂100質量部に対して、0.2~3質量部である、請求項4~6のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項9】

請求項1~8のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物を成形してなる、成形体。

【請求項10】

請求項7に記載のポリカーボネート系樹脂組成物を射出成形してなる、射出成形体。

【請求項11】

請求項8に記載のポリカーボネート系樹脂組成物を押出成形してなる、シート状成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリカーボネート系樹脂組成物及びそれを成形してなる成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、透明性、高い衝撃特性、難燃性等の優れた特性を有していることから幅広い用途に用いられている。しかしながら、屋外など紫外線を浴びる用途で用いられる場合、紫外線により黄変する問題がある。紫外線吸収剤を配合することにより黄変を抑制する技術が様々と開発されている。

【0003】

一方、近年、高度な低温衝撃特性、優れた難燃性及び透明性の要求に対して、好適なポリカーボネート樹脂材料として、ポリカーボネート - ポリジメチルシロキサン共重合体(PC - PDM S共重合体と称することもある。)が挙げられる。しかしながら、PC - PDM S共重合体のみでは市場の高度な要求に応える事は難しく、各種添加剤を配合し、高度な機能を付与することが必要となってきた。

このPC - PDM S共重合体に各種添加剤を配合し、高度な機能を付与するに際して、白濁現象が生じ、PC - PDM S共重合体の有する優れた透明性や耐候性を損なうという問題が生じる問題点があった。

なお、ビスフェノールAをモノマ成分としたホモポリカーボネート樹脂を光学式ディスク基板として用いる際に、ポリカーボネート樹脂中に残留するナトリウム量を1 ppm以下とすることにより、ピットエラー率の低い光学式情報記録媒体を得ることができることが、特許文献1及び特許文献2で知られている。しかしながら、PC - PDM S共重合体に各種の添加剤を添加した際の、樹脂組成物中に残留するナトリウムの影響については、知られていなかった。

本発明者は、鋭意、検討の結果、各種添加剤中のナトリウム含有量が多い場合、PC - PDM S共重合体に白濁現象が生じていることを見出して、本発明を完成させた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特公平8 - 27978号公報

【特許文献2】特許第2662049号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体（P C - P O S 共重合体と称することもある。）を含むポリカーボネート系樹脂に添加剤を配合したポリカーボネート系樹脂組成物の白濁現象を低下させ、透明性に優れ、耐候性、耐衝撃性に優れたポリカーボネート系樹脂組成物及びそれを成形してなる成形体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

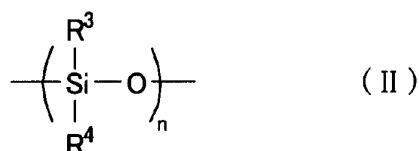
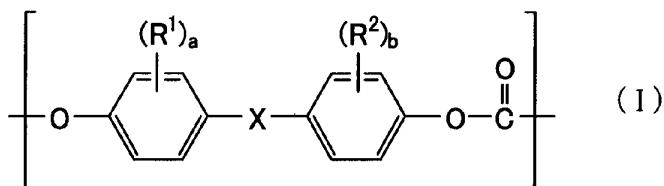
本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、P C - P O S 共重合体を含むポリカーボネート系樹脂に添加剤を配合したポリカーボネート系樹脂組成物中に含まれるナトリウムの含有量を特定量以下とすることにより、本発明を完成させるに至った。10

すなわち、本発明は、下記 [1] ~ [12] に関する。

【0007】

[1] (A) 主鎖が一般式 (I) で表される繰り返し単位及び一般式 (II) で表される繰り返し単位（但し、 $n = 10 \sim 500$ ）を含み、一般式 (II) で表される繰り返し単位の含有量が 1.0 ~ 10.0 質量%であるポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (A-1) 10 ~ 100 質量%、及び (A-1) 以外のポリカーボネート (A-2) 0 ~ 90 質量%からなるポリカーボネート系樹脂に、(B) 添加剤を配合してなるポリカーボネート系樹脂組成物であって、該ポリカーボネート系樹脂組成物に含まれるナトリウムが 0.5 ppm 以下である、ポリカーボネート系樹脂組成物。20

【化1】



〔式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を示す。Xは、単結合、炭素数1~8のアルキレン基、炭素数2~8のアルキリデン基、炭素数5~15のシクロアルキレン基、炭素数5~15のシクロアルキリデン基、フルオレンジイル基、炭素数7~15のアリールアルキル基、炭素数7~15のアリールアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-又は-CO-を示す。a及びbは、それぞれ独立に、0~4の整数を示す。〕40

R³及びR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数6~12のアリール基を示す。nは、平均繰り返し数である。〕

[2] 前記 (B) 成分の配合量が、ポリカーボネート系樹脂 100 質量部に対して、0.01 ~ 5 質量部である、上記 [1] に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[3] 前記 (B) 成分が、ナトリウムを含む、上記 [1] 又は [2] に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[4] 成形機のシリンダー温度を 280 ℃、金型温度を 80 ℃、及び成形サイクルを 30 秒で成形して厚みが 2 mm の平板試験片を作製して、この平板試験片を用いて測定した CIE 1976 (L*, a*, b*) 色空間における L* 値が 50 以上である、上記 [1] ~ [

10

20

30

40

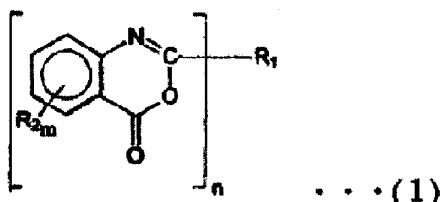
50

3] のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[5] 前記(B)成分が、紫外線吸収剤である、上記[1]～[4]のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[6] 前記紫外線吸収剤が、下記一般式(1)で表わされる化合物であって、かつ、ナトリウム含有量が40 ppm以下である、上記[5]に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【化2】



10

[式中、R₁は分子中に1個又は2個の芳香環を有する炭化水素化合物からn個の水素原子を除いた残基を示す。R₂は水素、ハロゲン基、ニトロ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシリル基又は炭素数2～8のアルケニルオキシ基を示す。nは2～3の整数を示し、mは1～4の整数を示す。]

[7] 前記紫外線吸収剤が、p-フェニレンビス(1,3-ベンゾオキサジン-4-オン)である、上記[5]又は[6]に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

20

[8] 前記紫外線吸収剤の配合量が、ポリカーボネート系樹脂100質量部に対して、0.05～0.5質量部である、上記[5]～[7]のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[9] 前記紫外線吸収剤の配合量が、ポリカーボネート系樹脂100質量部に対して、0.2～3質量部である、上記[5]～[7]のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[10] 上記[1]～[9]のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物を成形してなる、成形体。

[11] 上記[8]に記載のポリカーボネート系樹脂組成物を射出成形してなる、射出成形体。

30

[12] 上記[9]に記載のポリカーボネート系樹脂組成物を押出成形してなる、シート状成形体。

【発明の効果】

【0008】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、透明性、耐候性、及び耐衝撃性に優れた成形体を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、下記特定の(A)成分からなるポリカーボネート系樹脂と、(B)添加剤とを含むポリカーボネート系樹脂組成物であって、該ポリカーボネート系樹脂組成物に含まれるナトリウムが0.5 ppm以下である、ポリカーボネート系樹脂組成物である。

40

以下、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物が含有する成分について詳細に説明する。なお、本明細書において、好ましいとされている規定は任意に採用することができ、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましいと言える。

【0010】

[(A)ポリカーボネート系樹脂]

<PC-POS共重合体(A-1)>

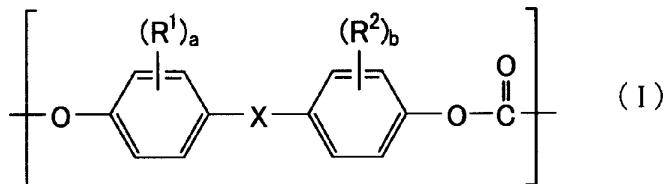
(A)成分のポリカーボネート系樹脂は、主鎖が一般式(I)で表される繰り返し単位及び一般式(II)で表される繰り返し単位(但し、n=10～500)を含み、一般式(

50

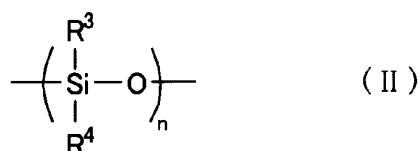
II) で表される繰り返し単位の含有量が 1 . 0 ~ 1 0 . 0 質量%である P C - P O S 共重合体 (A - 1) 1 0 ~ 1 0 0 質量%、及び (A - 1) 以外のポリカーボネート (A - 2) 0 ~ 9 0 質量%からなる。以下、P C - P O S 共重合体 (A - 1) について説明する。

【0011】

【化3】



10



[式中、R¹ ~ R⁴、X、a、b 及び n は、前記と同じである。]

【0012】

一般式 (I) 中、R¹ 及び R² がそれぞれ独立して示すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

20

R¹ 及び R² がそれぞれ独立して示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、各種ブチル基（「各種」とは、直鎖状及びあらゆる分岐鎖状のものを含むことを示し、以下、同様である。）、各種ペンチル基、各種ヘキシル基が挙げられる。R¹ 及び R² がそれぞれ独立して示すアルコキシ基としては、アルキル基部位が前記アルキル基である場合が挙げられる。

R¹ 及び R² としては、いずれも、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基である。

X が表すアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基が好ましい。X が表すアルキリデン基としては、エチリデン基、イソブロピリデン基等が挙げられる。X が表すシクロアルキレン基としては、シクロペタンジイル基やシクロヘキサンジイル基、シクロオクタンジイル基等が挙げられ、炭素数 5 ~ 1 0 のシクロアルキレン基が好ましい。X が表すシクロアルキリデン基としては、例えば、シクロヘキシリデン基、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシリデン基、2-アダマンチリデン基等が挙げられ、炭素数 5 ~ 1 0 のシクロアルキリデン基が好ましく、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキリデン基がより好ましい。X が表すアリールアルキル基とは、アリール部位とアルキル部位が結合した二価の連結基のことであり、アリール部位としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基などの環形成炭素数 6 ~ 1 4 のアリール基が挙げられる。X が表すアリールアルキリデン基のアリール部位としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基などの環形成炭素数 6 ~ 1 4 のアリール基が挙げられる。

30

a 及び b は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示し、好ましくは 0 ~ 2、より好ましくは 0 又は 1 である。

【0013】

一般式 (II) 中、R³ 及び R⁴ がそれぞれ独立して示すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。R³ 及び R⁴ がそれぞれ独立して示すアルキル基、アルコキシ基としては、R¹ 及び R² の場合と同じものが挙げられる。R³ 及び R⁴ がそれぞれ独立して示すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

なお、R³ 及び R⁴ としては、いずれも、好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基であり、いずれもメ

40

50

チル基であることがより好ましい。

【0014】

本発明で用いられるP C - P O S共重合体は、上記一般式(II)で表される繰り返し単位の含有量が1.0~10.0質量%を要し、好ましくは2.2~8.2質量%、更に好ましくは3.2~6.7質量%である。前記ブロック部分の含有量が1.0質量%未満であると、ノッチ感度に対する効果が小さく、耐落下衝撃強度向上(特に低温耐衝撃性)の効果が不十分であり、10質量%を超えると耐熱性の低下が大きくなる。

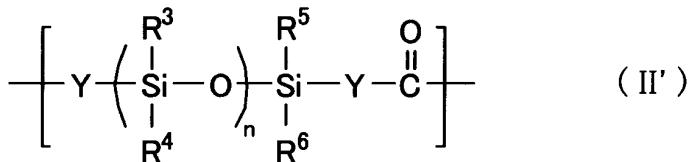
【0015】

上記一般式(II)の構造単位を有するポリオルガノシロキサンブロック部分の鎖長は10~500を要し、好ましくは、22~127であり、更に好ましくは、32~97である。10未満であるとノッチ感度に対する効果が小さく耐落下衝撃強度向上(特に低温耐衝撃性)の効果が十分ではなく、500を超えるとP C - P O S共重合体の透明性に悪影響を与え、得られる本発明のポリカーボネート系樹脂組成物の透明性が低下する恐れがある。

【0016】

一般式(II)で表される繰り返し単位を含む構造としては、好ましくは、下記一般式(II')で表されるものである。

【化4】



20

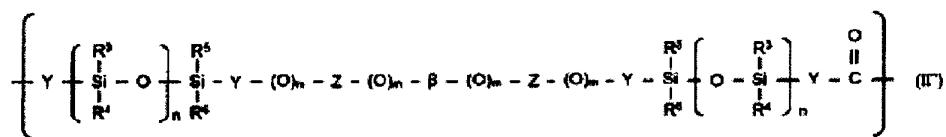
【0017】

上記式(II')中、R³~R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数6~12のアリール基を示す。Yは単結合、脂肪族又は芳香族を含む有機残基を示す。nは、平均繰り返し数である。

R³~R⁶としては、いずれも、好ましくは、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数6~12のアリール基である。Yとしては、好ましくはアルキル基を有するフェノール系化合物の残基であり、アリルフェノール由来の有機残基やオイゲノール由来の有機残基がより好ましい。

また、一般式(II)で表される繰り返し単位を含む構造としては、下記式(II'')であることも好ましい。

【化5】



40

【0018】

上記式(II'')中、R³~R⁶、Y及びnは、前記一般式(II')中のものと同様であり、好ましいものも同じである。

mは、0又は1を示す。

Zは、後出する一般式(2)中のZと同じく、ハロゲン、-R⁷OH、-R⁷COOH、-R⁷NH₂、-COOH又は-SHを示し、該R⁷は直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基、アリール置換アルキレン基、環上にアルコキシ基を有してもよいアリール置換アルキレン基、アリーレン基を示す。

また、-は、ジイソシアネート化合物由来の2価の基を示す。該ジイソシアネート化合物由来の2価の基の具体例については後述する。

50

【0019】

P C - P O S 共重合体 (A - 1) の粘度平均分子量 (M_v) は、好ましくは 14,000 ~ 28,000 であり、より好ましくは 15,500 ~ 25,500 であり、さらに好ましくは 16,000 ~ 23,500、特に好ましくは 16,200 ~ 22,500 である。P C - P O S 共重合体 (A - 1) の粘度平均分子量がこの範囲であれば、成形体の耐衝撃性が十分となり、P C - P O S 共重合体の粘度が大きくなり過ぎずに製造時の生産性が安定的になり、薄肉の成形も容易となる。

なお、粘度平均分子量 (M_v) は、20における塩化メチレン溶液の極限粘度 [] を測定し、S ch n e l l の式 ([] = 1.23 × 10⁻⁵ × M_v^{0.83}) より算出した値である。

10

【0020】

P C - P O S 共重合体 (A - 1) の製造方法に特に制限はなく、公知の P C - P O S 共重合体の製造方法、例えば、特開 2010 - 241943 号公報等に記載の方法を参照して容易に製造することができる。

具体的には、予め製造された芳香族ポリカーボネートオリゴマーと、末端に反応性基を有するポリオルガノシロキサンとを、非水溶性有機溶媒（塩化メチレン等）に溶解させ、二価フェノール系化合物（ビスフェノール A 等）のアルカリ性化合物水溶液（水酸化ナトリウム水溶液等）を加え、重合触媒として第三級アミン（トリエチルアミン等）や第四級アンモニウム塩（トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等）を用い、末端停止剤（p-t-ブチルフェノール等の1価フェノール）の存在下、界面重縮合反応させることにより製造できる。なお、前記ポリオルガノシロキサンの使用量を調整することなどにより、一般式 (II) で表される構造を含む繰り返し単位の含有量を前記範囲内に調整することができる。

20

上記界面重縮合反応後、適宜静置して水相と非水溶性有機溶媒相とに分離し [分離工程]、非水溶性有機溶媒相を洗浄（好ましくは塩基性水溶液、酸性水溶液、水の順に洗浄）し [洗浄工程]、得られた有機相を濃縮 [濃縮工程]、粉碎 [粉碎工程] 及び乾燥する [乾燥工程] ことによって、P C - P O S 共重合体 (A - 1) を得ることができる。

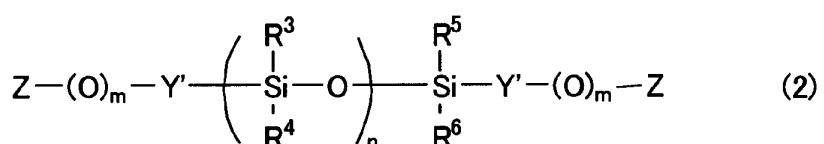
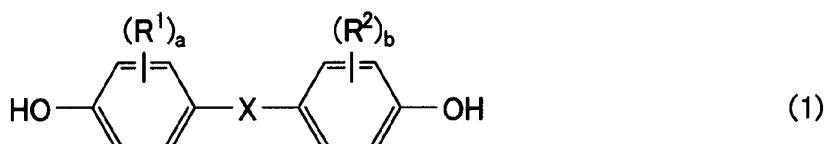
【0021】

また、P C - P O S 共重合体 (A - 1) は、下記一般式 (1) で表される二価フェノールと、下記一般式 (2) で表されるポリオルガノシロキサンと、ホスゲン、炭酸エステル又はクロロホーメートとを共重合させることによっても製造できる。

30

【0022】

【化6】



40

ここで、一般式 (1) 中、R¹ 及び R²、X、a 及び b は、上記一般式 (I) と同じである。一般式 (2) 中、R³ ~ R⁶ は、前記一般式 (II') 中のものと同じであり、n は前記一般式 (II) 中のものと同じである。また、Y' は、前記一般式 (II') 中の Y と同じである。

m は 0 又は 1 を示し、Z はハロゲン、-R⁷OH、-R⁷COOH、-R⁷NH₂、-COOH 又は -SH を示し、R⁷ は直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基、アリール置換アルキレン基、環上にアルコキシ基を有してもよいアリール置換アルキレン基、アリーレン

50

基を示す。

好ましくは、Y'は、単結合、脂肪族又は芳香族を含み、S_iとO又はS_iとZに結合している有機残基を示す。R³～R⁶としては、いずれも、好ましくは、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6～12のアリール基である。nは上記と同じであり、mは0又は1を示す。

Zとしては、好ましくは-R⁷OH、-R⁷COOH、-R⁷NH₂、-COOH又は-SHである。該R⁷は、前記同様、直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基、アリール置換アルキレン基、環上にアルコキシ基を有してもよいアリール置換アルキレン基、アリーレン基を示す。

【0023】

10

PC-PoS共重合体(A-1)の原料である一般式(1)で表される二価フェノールとしては、特に限定されないが、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称：ビスフェノールA〕が好適である。二価フェノールとしてビスフェノールAを用いた場合、一般式(I)において、Xがイソプロピリデン基であり、且つa=b=0のPC-PoSとなる。

ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)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-ジブロモフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類；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)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルナン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類；4,4'-ジヒドロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類；9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン等のジヒドロキシジアリールフルオレン類；1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5,7-ジメチルアダマンタン等のジヒドロキシジアリールアダマンタン類；4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、10,10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9-アントロン、1,5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2,3-ジオキサベンタン等が挙げられる。

これらの二価フェノールは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0024】

一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンは、オレフィン性の不飽和炭素-炭素

20

30

40

50

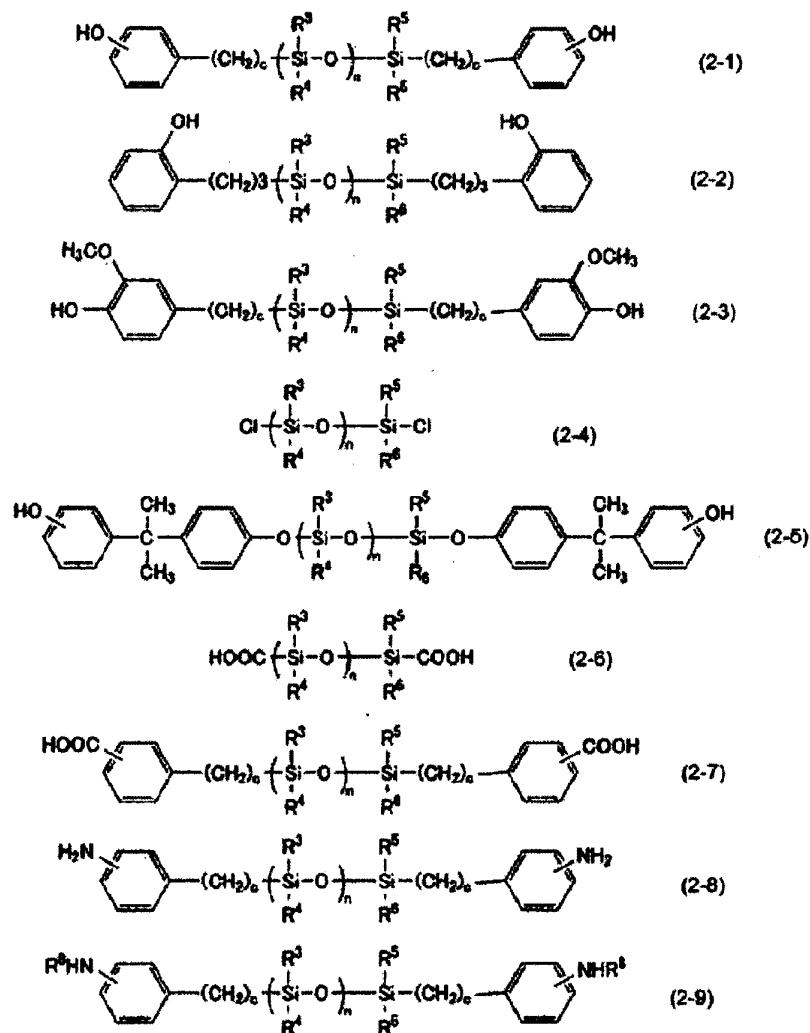
結合を有するフェノール類（好ましくはビニルフェノール、アリルフェノール、オイゲノール、イソプロペニルフェノール等）を、所定の重合度（ n ；繰り返し数）を有するポリオルガノシロキサン鎖の末端に、ハイドロシラネーション反応させることにより容易に製造することができる。上記フェノール類は、アリルフェノール又はオイゲノールであることがより好ましい。

【0025】

一般式（2）で表されるポリオルガノシロキサンとしては、 $R^3 \sim R^6$ がいずれもメチル基であるものが好ましい。

一般式（2）で表されるポリオルガノシロキサンとしては、例えば、以下の一般式（2-1）～（2-9）の化合物が挙げられる。

【化7】



【0026】

上記一般式（2-1）～（2-9）中、 $R^3 \sim R^6$ 、及び n は、前記定義の通りであり、好ましいものも同じである。また、 R^8 はアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 c は正の整数を示し、通常1～6の整数である。

また、 R^8 としては、好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基である。

これらの中でも、重合の容易さの観点においては、一般式（2-1）で表されるフェノール変性ポリオルガノシロキサンが好ましい。また、入手の容易さの観点においては、一般式（2-2）で表される化合物中の一種である，，-ビス[3-(0-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサン、一般式（2-3）で表される化合物中の一種である，，-ビス[3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロピル]ポリ

10

20

30

40

50

ジメチルシロキサンが好ましい。

【0027】

上記フェノール変性ポリオルガノシロキサンは、公知の方法により製造することができる。製造法としては、例えば、以下に示す方法が挙げられる。

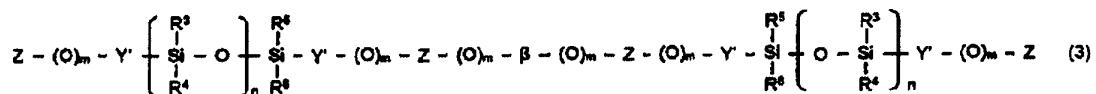
まず、シクロトリシロキサンとジシロキサンとを酸性触媒存在下で反応させ、
-ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを合成する。このとき、シクロトリシロキサンとジシロキサンとの仕込み比を変えることで所望の平均繰り返し単位を持つ
-ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを合成することができる。次いで、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下に、この
-ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンにアリルフェノールやオイゲノール等の不飽和脂肪族炭化水素基を有するフェノール化合物を付加反応させることで、所望の平均繰り返し単位を有するフェノール変性ポリオルガノシロキサンを製造することができる。
10

また、この段階では、低分子量の環状ポリオルガノシロキサンや過剰量の上記フェノール化合物が不純物として残存するために、減圧下で加熱し、これらの低分子化合物を留去することが好ましい。

【0028】

さらに、P C - P O S 共重合体 (A - 1) は、一般式 (1) で表される二価フェノールと、下記一般式 (3) で表されるポリオルガノシロキサンと、ホスゲン、炭酸エステル又はクロロホーメートとを共重合させることによって製造されたものでもよい。一般式 (3)
20) は一般式 (2) とジイソシアネート化合物の反応生成物である。

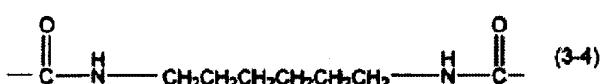
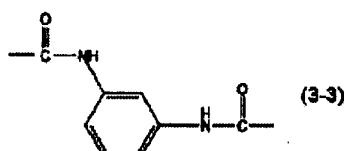
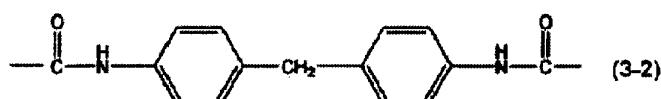
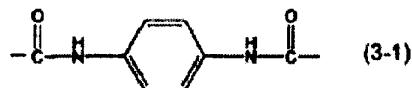
【化8】



一般式 (3) 式中、R³ ~ R⁶、n、m、Y'、Z は、前記定義の通りであり、好ましいものも同じである。

また、
は、ジイソシアネート化合物由来の2価の基を示し、例えば、以下の一般式 (3 - 1) ~ (3 - 4) で表される2価の基が挙げられる。

【化9】



【0029】

< (A - 1) 以外のポリカーボネート (A - 2) >

前述のとおり、(A) 成分としては、本発明の効果を損なわない程度に、(A - 1) 成分以外のポリカーボネート樹脂 (A - 2) が含まれていてもよい。該 (A - 2) 成分とし
40

ては、芳香族二価フェノール系化合物が用いられて得られる芳香族ポリカーボネート樹脂であってもよいし、脂肪族二価フェノール系化合物が用いられて得られる脂肪族ポリカーボネート樹脂であってもよいし、脂肪族二価水酸基含有化合物が用いられて得られる脂肪族ポリカーボネート樹脂であってもよいし、芳香族二価フェノール系化合物と脂肪族二価フェノール系化合物とを併用して得られる芳香族・脂肪族ポリカーボネート樹脂であってもよい。当該(A-2)成分は、樹脂混合物(A)中に含まれる、一般式(II)で表される構造を含む繰り返し単位の含有量を調整するために用いることができる。

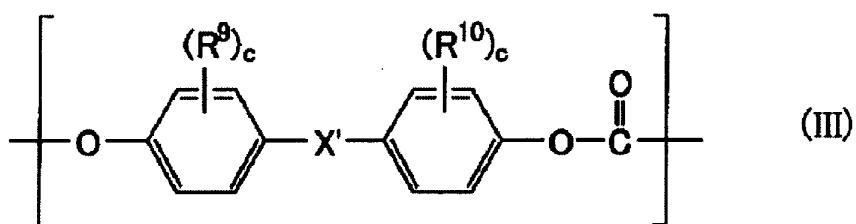
これらの中でも、(A-2)成分としては、芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。

該(A-2)成分のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、物性面の観点から、好みしくは10,000~40,000、より好みしくは13,200~26,700、更に好みしくは15,500~23,200である。
10

【0030】

上記芳香族ポリカーボネート樹脂は、前記一般式(II)で表される構造を含む繰り返し単位を有していないものであり、かつ主鎖が下記一般式(III)で表される繰り返し単位からなるものであることが好ましい。このような芳香族ポリカーボネート樹脂としては、特に制限はなく種々の公知の芳香族ポリカーボネート樹脂を使用できる。

【化10】



[式中、R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を示す。X'は単結合、炭素数1~8のアルキレン基、炭素数2~8のアルキリデン基、炭素数5~15のシクロアルキレン基、炭素数5~15のシクロアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-又は-CO-を示す。c及びdは、それぞれ独立に0~4の整数を示す。]
30

R⁹及びR¹⁰の具体例としては、前記R¹及びR²と同じものが挙げられ、好みしいものも同じである。R⁹及びR¹⁰としては、より好みしくは、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基である。X'の具体例としては、前記Xと同じものが挙げられ、好みしいものも同じである。c及びdは、それぞれ独立に、好みしくは0~2、より好みしくは0又は1である。

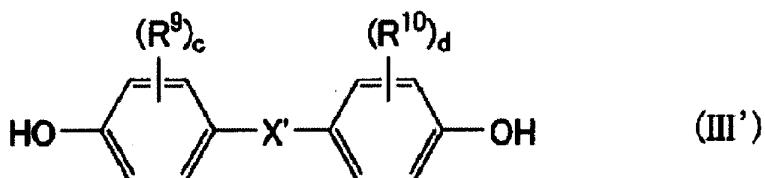
【0031】

上記芳香族ポリカーボネート樹脂は、具体的には、反応に不活性な有機溶媒、アルカリ水溶液の存在下、芳香族二価フェノール系化合物及びホスゲンと反応させた後、第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩等の重合触媒を添加して重合させる界面重合法や、芳香族二価フェノール系化合物をピリジン又はピリジンと不活性溶媒の混合溶液に溶解し、ホスゲンを導入し直接製造するピリジン法等従来の芳香族ポリカーボネートの製造法により得られるものを使用できる。
40

上記の反応に際し、必要に応じて、分子量調節剤(末端停止剤)、分岐化剤等が使用される。

なお、上記芳香族二価フェノール系化合物としては、下記一般式(III')で表されるものが挙げられる。

【化11】



[式中、 R^9 、 R^{10} 及び X' は前記定義の通りであり、好ましいものも同じである。]

該芳香族二価フェノール系化合物の具体例としては、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、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)ケトン等が挙げられる。

これらの中でも、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系2価フェノールが好ましく、ビスフェノールAがより好ましい。

【0032】

上記芳香族ポリカーボネート樹脂は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、脂肪族ポリカーボネート樹脂は、前記芳香族二価フェノール系化合物の代わりに脂肪族二価水酸基含有化合物、又は脂肪族二価フェノール系化合物を用いることによって製造できる。

なお、芳香族-脂肪族ポリカーボネート樹脂は、前述の通り、芳香族二価フェノール系化合物と脂肪族二価フェノール系化合物を併用することによって製造できる。

【0033】

<(A-1)成分と(A-2)成分との割合>

(A)成分のポリカーボネート系樹脂は、PC-POS共重合体(A-1)10~100質量%、及び(A-1)以外のポリカーボネート(A-2)0~90質量%からなる割合であることを要す。(A-1)成分が10質量%未満であると、耐衝撃性、特に低温下での耐衝撃性が低下し好ましくない。(A-1)成分と(A-2)成分との合計量100質量%に対する、(A-1)成分中の一般式(II)で表される繰り返し単位の含有量が、1.0~10.0質量%となるような割合で、(A-1)成分と(A-2)成分との割合を任意に調整することができる。好ましくは、(A-1)成分30~100質量%と(A-2)成分0~70質量%の範囲で配合して用いることが望ましい。

【0034】

[(B)添加剤]

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、(A)成分のポリカーボネート系樹脂に(B)成分の添加剤が配合される。(B)成分の添加剤としては、ポリカーボネート系樹脂に配合される添加剤であれば、ポリカーボネート系樹脂が有する透明性を損なうものではない限り、特に限定されず、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、難燃助剤、光安定剤、可塑剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、抗菌剤、相溶化剤、着色剤(染料、顔料)離型剤及び滑剤などが挙げられる。

(B)添加剤は、(A)成分のポリカーボネート系樹脂100質量部に対して、0.01~5.0質量部、好ましくは、0.03~3.0質量部配合することが望ましい。

(B)成分の紫外線吸収剤及び酸化防止剤について以下に説明する。

【0035】

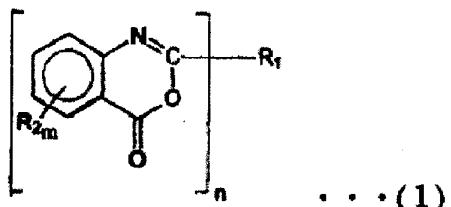
<紫外線吸収剤>

紫外線吸収剤としては、ベンゾオキサジノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート

系、マロン酸エステル系、オキサリルアラニド系、トリアジン系、ベンゾフェノン系、シアノアクリレート系等の各種化合物が挙げられる。これらは、1種を単独でも又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

ベンゾオキサジノン系化合物としては、下記一般式(1)で表わされる化合物を挙げることができる。

【化12】



[式中、R₁は分子中に1個又は2個の芳香環を有する炭化水素化合物からn個の水素原子を除いた残基を示す。R₂は水素、ハロゲン基、ニトロ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシル基又は炭素数2～8のアルケニルオキシ基を示す。nは2～3の整数を示し、mは1～4の整数を示す。]

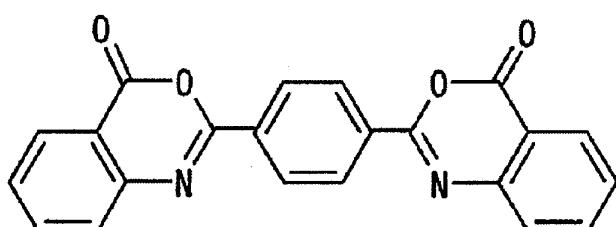
【0036】

一般式(1)中、R₁は分子中に1個又は2個の芳香環を有する炭化水素化合物からn個の水素原子を除いた残基には、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基を挙げることできる。R₂が炭素数1～8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基を挙げることでき、R₂が炭素数1～8のアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基を挙げることでき、R₂が炭素数2～8のアルケニルオキシ基としては、アリルオキシ基、2-ブロペニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基、2-メチル-3-ブロペニルオキシ基等を挙げることができる。

【0037】

上記一般式(1)で表わされる化合物の中でも、p-フェニレンビス(1,3-ベンゾオキサジン-4-オン)であることが特に好ましい。p-フェニレンビス(1,3-ベンゾオキサジン-4-オン)は、下記式で表わされる化合物である。

【化13】



【0038】

ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等が挙げられる。

【0039】

10

20

30

40

50

サリチレート系化合物としては、フェニルサリチレート、p-t-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレート等が挙げられる。マロン酸エステル系化合物としては、ベンジリデンビスジエチルマロネート、4-メトキシフェニル-メチレン-ジメチルエステル等が挙げられる。オキサリルアラニド系化合物としては、炭素数1~12の炭化水素基を有するオキサリルアラニド化合物等が挙げられる。

これらの紫外線吸収剤は、(A)成分のポリカーボネート系樹脂100質量部に対して、0.1~3.0質量部、好ましくは、0.1~2.0質量部配合することが望ましい。特に、射出成形体を成形する場合は、0.1~0.5質量部とすることが好ましく、シート状成形体を成形する場合は、0.2~3質量部とすることが好ましい。

【0040】

10

<酸化防止剤>

酸化防止剤としては、フェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤を挙げができる。以下の酸化防止剤は単独で用いられても良く、2種以上を混合して用いられても良い。特にフェノール系酸化防止剤とリン系の酸化防止剤は併用して用いられる事により、酸化防止剤の効果が持続する事が知られている。

フェノール系酸化防止剤としては、特に制限はないが、ヒンダードフェノール系が好適に用いられる。代表的な例としては、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)-ヒドロシンナマミド]、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレイト及びビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウムなどが挙げられる。

20

これらの酸化防止剤は、(A)成分のポリカーボネート系樹脂100質量部に対して、0.003~0.5質量部、好ましくは、0.01~0.2質量部配合することが望ましい。

【0041】

30

リン系酸化防止剤としては、特に制限はない。代表的な例としては、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、2-エチルヘキシジフェニルホスファイトの他、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスチルジホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスファイト等のトリアルキルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト等のトリシクロアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等のトリアリールホスファイト、トリメチルホスフェイト、トリエチルホスフェイト、トリブチルホスフェイト、トリオクチルホスフェイト、トリデシルホスフェイト、トリオクタデシルホスフェイト、ジステアリルペンタエリスリチルジホスフェイト、トリス(2-クロロエチル)ホスフェイト、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェイト等のトリアルキルホスフェイト、トリシクロヘキシ-1-ホスフェイト等のトリシクロアルキルホスフェイト、トリフェニルホスフェイト、トリクレジルホスフェイト、トリス(ノニルフェニル)ホスフェイト、2-40

40

トリメチルホスフェイト、トリエチルホスフェイト、トリブチルホスフェイト、トリオクチルホスフェイト、トリデシルホスフェイト、トリオクタデシルホスフェイト、ジステアリルペンタエリスリチルジホスフェイト、トリス(2-クロロエチル)ホスフェイト、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェイト等のトリアルキルホスフェイト、トリシクロヘキシ-1-ホスフェイト等のトリシクロアルキルホスフェイト、トリフェニルホスフェイト、トリクレジルホスフェイト、トリス(ノニルフェニル)ホスフェイト、2-50

- エチルフェニルジフェニルホスフェイト等のトリアリールホスフェイトなどが挙げられる。この中では、トリアリールホスファイト及びトリアリールホスフェイトが好適に用いられる。

【 0 0 4 2 】

< その他の添加剤 >

その他の添加剤として、ヒンダードアミン系光安定剤、脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコンオイル、ポリエチレンワックスなどの可塑剤、各種の帯電防止剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、抗菌剤、相溶化剤、着色剤（染料、顔料）、離型剤及び滑剤などが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

10

[ポリカーボネート系樹脂組成物に含まれるナトリウム量]

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、ナトリウムの含有量が 0 . 5 p p m 以下であることを要す。ナトリウムの含有量が 0 . 5 p p m を超えると、得られるポリカーボネート系樹脂組成物及びその成形体に白濁が生じて透明性が損なわれ、かつ、耐候性も低下する。ナトリウムの含有量の含有量は、好ましくは、0 . 4 p p m 以下、より好ましくは 0 . 1 p p m 以下とすることが望ましい。ポリカーボネート系樹脂組成物中のナトリウムの含有量を 0 . 5 p p m 以下とするには、ナトリウムの含有量の低い（ A ）成分のポリカーボネート系樹脂及びナトリウムの含有量の低い（ B ）成分の添加剤を用いる必要がある。ナトリウムの含有量の低い（ A ）成分のポリカーボネート系樹脂は、界面法による製造工程において、純水等での洗浄による不純物除去等により、0 . 1 p p m 以下とすることができます。一方、（ B ）成分の添加剤については、ナトリウムの含有量が高いものがあり、本発明においては、できるだけナトリウムの含有量の低い添加剤を用いる必要がある。（ B ）成分中のナトリウムの含有量は、その配合量によっても相違するが、好ましくは、それぞれ、4 0 p p m 以下の添加剤を用いることが好ましい。

20

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物には、更に、マグネシウムの含有量が 2 0 p p m 以下、アルミニウムの含有量が 2 0 p p m 以下、鉄の含有量が 2 0 p p m 以下とすることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

30

特に、（ B ）成分の添加剤として紫外線吸収剤を用いる場合、ナトリウムの含有量が高い市販品もあり、そのような場合は、極力、その配合量を少なくして、ポリカーボネート系樹脂組成物のナトリウムの含有量を 0 . 5 p p m 以下とする必要がある。

ナトリウムの含有量が 4 0 p p m 以下の紫外線吸収剤としては、サイテク・テクノロジー社製の p - フェニレンビス（ 1 , 3 - ベンゾオキサジン - 4 - オン ）があり、この紫外線吸収剤は、その製造工程で水酸化ナトリウムを使用しておらず、ナトリウムの含有量が低く、本発明の（ B ）成分の添加剤として紫外線吸収剤を用いる場合、好ましい紫外線吸収剤である。

【 0 0 4 5 】

本発明の（ B ）成分として、前記紫外線吸収剤と共に、前記酸化防止剤を前記好ましい配合量にて併用することにより、組成物の熱安定性を向上させることができる。

【 0 0 4 6 】

40

[混練・成形]

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、（ A ）成分及び（ B ）成分、さらには、必要に応じてその他の成分を所定量混練することにより得られる。混練方法としては、特に制限されず、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、バンパリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、コニーダ、多軸スクリュー押出機等を用いる方法が挙げられる。また、混練に際の加熱温度は、通常、好ましくは 2 4 0 ~ 3 3 0 、より好ましくは 2 5 0 ~ 3 2 0 である。

上記の方法で製造したポリカーボネート樹脂組成物は実施例中で説明する C I E 1 9 7 6 規格に準ずる L * a * b * の測定において、L * 値が好ましくは 5 0 以上であり、より好ましくは 6 5 以上、更に好ましくは 8 0 以上、最も好ましくは 9 0 以上である。なお、上

50

限は特にないが、製造容易性の観点からは 99 以下、97 以下、96 以下を例示することができる。

成形方法としては、従来公知の各種成形方法を用いることができ、例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法及び発泡成形法等が挙げられる。

なお、ポリカーボネート系樹脂以外の含有成分は、あらかじめ、ポリカーボネート系樹脂と溶融混練しておき、即ち、マスター パッチとして添加することもできる。

また、ポリカーボネート系樹脂組成物は、ペレット化してから射出成形することにより、射出成形体とすることが好ましい。射出成形には、一般的な射出成形法もしくは一般的な射出圧縮成形法を、又はガスアシスト成形法等の特殊成形法を用いることができ、このようにして成形体を製造することができる。10

さらに、ポリカーボネート系樹脂組成物は、ペレット化してから押出成形し、シート状成形体とすることも好ましい。押出成形してシート状成形体を得るには、Tダイ押出機等の公知の押出成形機を用いてシート状成形体を製造することができる。

【0047】

本発明の成形体を外観部材として使用する場合には、ヒートサイクル成形法、高温金型、断熱金型等の外観を向上させる成形技術を用いることもできる。

また、部品に難燃化が求められる場合は、難燃性を有する樹脂材料との積層成形、二色成形等の成形技術を用いることもできる。

大型薄肉の射出成形体を得るために射出圧縮成形や高圧又は超高压の射出成形を用いることができ、部分的な薄肉部を有する成形体の成形には、部分圧縮成形等を用いることもできる。20

【0048】

本発明の成形体は、例えば、複写機、ファックス、テレビ、ラジオ、テープレコーダー、ビデオデッキ、パソコン、プリンター、電話機、情報端末機、冷蔵庫、電子レンジ等の、OA機器、家庭電化製品、電気・電子機器のハウジングや各種部品等に用いられる。

【実施例】

【0049】

本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。30

各例で得られた樹脂組成物の性能試験は、次のとおり行った。

(1) ナトリウム含有量

プラズマ発光分光法 (ICP 法) にて定量した残留量と組成物への配合量からの計算により求めた。

(2) 粘度数

中谷機械株式会社製の単軸押出機「NVC-50」にて、シリンダー温度 280 で造粒したペレットを用い、ISO 1628 に準拠し粘度数を測定した。

(3) L* a* b* 値

樹脂組成物を東芝機械(株)製の射出成形機「EC-40」にて、シリンダー温度 280 、金型温度 80 、成形サイクル 30 秒で 2 mm 厚の成形品を作成し、CIE 1976 ($L^* a^* b^*$) の測色方法に基づき C2 光源を用いて透過法により測定した。 L^* は、明るさを示す指標であり、 a^* , b^* は色質指数である。 a^* がプラスになると赤味を帯びる。 a^* がマイナスになると緑味を帯びる。 b^* がプラスになると黄味を帯びる。 b^* がマイナスになると青味を帯びる。40

(4) 耐候性試験 : L* 値の変化

ブラックパネル温度 63 、湿度 50 % 、降雨サイクル 12 / 60 分 (60 分のうち降雨時間が 12 分) 、照射強度 (300 ~ 400 nm) 78.5 W/m² に設定したサンシャインウェザーメーター (SUGA SUNSHINE SUPER LONG-LIFE WEATHER) にテストピース (サイズ: 40 mm × 30 mm × 2 mm) を放置して 2040 時間後に取り出し、上記 (3) と同様の方法で L^* 値の測定を行った。上記 (50

3) の L^* 値との差を L^* とした。耐候性試験前と耐候性試験後のテストピースの明るさを示す指標の差を示すものである。

(5) アイゾット衝撃値 (IZOD) : 耐衝撃性

厚み 1 / 8 インチの試験片を用いて、ASTM D256 に準じ、23 にてノッチ付アイゾッド衝撃試験を行った。

(6) 光線透過率 : 全光線透過率、拡散光線透過率、平行光線透過率

光線透過率として、射出成形で得た厚み 2 mm の平板を用い、ISO 14782 に準拠した透過率測定器 (NDH-300A、日本電色工業 (株) 製) を使用し、全光線透過率、拡散光線透過率及び平行光線透過率を測定した。なお、平行光線透過率は入射光と同軸のまま透過した光線透過率であり、平行光線透過率と拡散光線透過率との和が全光線透過率である。

【0050】

製造例 1

[ポリカーボネートオリゴマー製造の製造]

5.6 質量%水酸化ナトリウム水溶液に後から溶解するビスフェノール A (BPA) に対して 2000 ppm の亜ニ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 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 40 リットル/hr、塩化メチレン 15 リットル/hr の流量で、ホスゲンを 4.0 kg/hr の流量で内径 6 mm、管長 30 m 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 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 40 リットルのバッフル付き槽型反応器へ連続的に導入され、ここにさらに BPA の水酸化ナトリウム水溶液 2.8 リットル/hr、2.5 質量%水酸化ナトリウム水溶液 0.07 リットル/hr、水 1.7 リットル/hr、1 質量%トリエチルアミン水溶液を 0.64 リットル/hr 添加して反応を行なった。槽型反応器から溢れ出る反応液を連続的に抜き出し、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。

このようにして得られたポリカーボネートオリゴマーは、濃度 329 g/L、クロロホーメート基濃度 0.74 mol/L であった。

【0051】

製造例 2

[ポリカーボネート - ポリジメチルシロキサン共重合体 - 1 (PC-PDMS 共重合体 - 1) の製造]

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 槽型反応器に上記で製造したポリカーボネートオリゴマー溶液 15 L、塩化メチレン 9.0 L、ジメチルシロキサン単位の繰返し数が 40 であるアリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサン (PDMS) 384 g 及びトリエチルアミン 8.8 mL を仕込み、攪拌下でここに 6.4 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 1389 g を加え、10 分間ポリカーボネートオリゴマーとアリルフェノール末端変性 PDMS の反応を行った。

この重合液に、p-t-ブチルフェノール (PTBP) の塩化メチレン溶液 (PTBP 132 g を塩化メチレン 2.0 L に溶解したもの)、BPA の水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 577 g と亜ニチオン酸ナトリウム 2.0 g を水 8.4 L に溶解した水溶液に BPA 1012 g を溶解させたもの) を添加し 50 分間重合反応を行った。

希釈のため塩化メチレン 10 L を加え 10 分間攪拌した後、ポリカーボネート - ポリジメチルシロキサン共重合体を含む有機相と過剰の BPA 及び NaOH を含む水相に分離し、有機相を単離した。

こうして得られたポリカーボネート - ポリジメチルシロキサン共重合体の塩化メチレン溶液を、その溶液に対して順次、15 容積% の 0.03 mol/L NaOH 水溶液、0.2 モル/L 塩酸で洗浄し、次いで洗浄後の水相中の電気伝導度が 0.01 μS/m 以下に

10

20

30

40

50

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 - ポリジメチルシロキサン共重合体の塩化メチレン溶液を濃縮・粉碎し、得られたフレークを減圧下 120 で乾燥した。

得られたポリカーボネート - ポリジメチルシロキサン共重合体の核磁気共鳴 (NMR) により求めた P D M S ブロック部分含有量は 6.0 質量%、I S O 1 6 2 8 - 4 (1999) に準拠して測定した粘度数は 49.5、粘度平均分子量 $M_v = 18500$ であった。

【0052】

製造例 3

[ポリカーボネート - ポリジメチルシロキサン共重合体 - 2 (P C - P D M S 共重合体 - 2) の製造]

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 槽型反応器に上記で製造したポリカーボネートオリゴマー溶液 15 L、塩化メチレン 9.0 L、ジメチルシロキサン単位の繰返し数が 90 であるアリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサン (P D M S) 384 g 及びトリエチルアミン 8.8 mL を仕込み、攪拌下でここに 6.4 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 1389 g を加え、10 分間ポリカーボネートオリゴマーとアリルフェノール末端変性 P D M S の反応を行った。

この重合液に、p-t-ブチルフェノール (P T B P) の塩化メチレン溶液 (P T B P 132 g を塩化メチレン 2.0 L に溶解したもの)、B P A の水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 577 g と亜ニチオン酸ナトリウム 2.0 g を水 8.4 L に溶解した水溶液に B P A 1012 g を溶解させたもの) を添加し 50 分間重合反応を行った。

希釈のため塩化メチレン 10 L を加え 10 分間攪拌した後、ポリカーボネート - ポリジメチルシロキサン共重合体を含む有機相と過剰の B P A 及び NaOH を含む水相に分離し、有機相を単離した。

こうして得られたポリカーボネート - ポリジメチルシロキサン共重合体の塩化メチレン溶液を、その溶液に対して順次、15 容積% の 0.03 mol / L NaOH 水溶液、0.2 モル / L 塩酸で洗浄し、次いで洗浄後の水相中の電気伝導度が 0.01 μ 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 - ポリジメチルシロキサン共重合体の塩化メチレン溶液を濃縮・粉碎し、得られたフレークを減圧下 120 で乾燥した。

得られたポリカーボネート - ポリジメチルシロキサン共重合体の核磁気共鳴 (NMR) により求めた P D M S ブロック部分含有量は 6.0 質量%、I S O 1 6 2 8 - 4 (1999) に準拠して測定した粘度数は 49.5、粘度平均分子量 $M_v = 18500$ であった。

【0053】

実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 6

表 1 に示す割合で各成分を混合 [(B) 成分は、(A) 成分 100 質量部に対する質量部で示す。また、(A) 成分である (A-1) 成分と (A-2) 成分は質量%を示す。] し、さらに酸化防止剤としてト里斯 (2,4-ジ-t-ブチルフェニル) フォスファイト (IRGAFOS 168、商品名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 0.02 質量部とを均一に混合し、ベント付き单軸押出成形機 (中谷機械株式会社製、機種名: NV C 50) を用いて樹脂温度 280 で造粒しペレットを得た。

得られたペレットを、射出成形機を用い、シリンダー温度 280 、金型温度 80 の成形条件で射出成形して試験片を得た。

得られた試験片を用いて上記方法に従って、ナトリウム含有量、粘度数、 L^* 値、耐候性試験、アイソット衝撃値及び光線透過率の評価を行った。その結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0054】

10

20

30

40

【表1】

		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
(A)	PC-PDMS共重合体1 * ¹ : (A-1)	-	-	100	100	100	100	100	50
	PC-PDMS共重合体2 * ² : (A-1)	-	-	-	-	-	-	-	-
	FN1700A * ³ : (A-2)	100	100	-	-	-	-	-	50
(B)	ペイオニン ZA-101 * ⁴	-	0.5	-	-	-	0.05	0.2	0.2
	UV-3638F * ⁵	1.5	-	0.2	1.5	0.2	-	-	-
	Irg.168 * ⁶	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
PETS EW-440A * ⁷		-	-	-	-	0.2	-	-	-
(1)ナトリウム含有量(ppm)		0.255	3.8	0.034	0.255	0.074	0.38	1.52	1.52
(2)粘度数		45.7	42.8	47.6	47.1	47.9	47.8	42.4	43.5
(3)L*値 L*a*b*	CIE1976	L*	95.6	94.8	95.0	95.3	95.5	65.5	4.4
	a*	-0.4	-0.5	-0.3	-0.6	-0.3	4.9	0.0	0.2
	b*	1.0	2.0	1.9	2.1	1.6	40.0	1.8	2.8
(4)耐候性試験 L*値 の変化	0hr	95.6	94.8	95.0	95.3	95.5	65.5	4.4	11.4
	2040hr	90.6	88.3	89.5	92.3	90.3	61.3	-	-
(5)アゾグリト 衝撃値	△L*	5.0	6.5	5.5	3.0	5.2	4.2	-	-
	23°C	kJ/m ²	16.9	8.2	65.5	45.8	61.3	63.8	58.3
(6)光線透 過率(%)	全光線		89.7	89.1	89.2	89.3	54.3	15.8	29.5
	拡散光線		0.9	2.1	1.7	1.0	0.9	25.9	15.6
	平行光線		88.8	87.0	87.3	88.2	88.4	28.4	0.1

【0055】

【表2】

		実施例5		比較例5		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10		比較例6	
(A)	PC-PDMS共重合体1 *1 ; (A-1)	100	100	50	—	—	—	50	100	50	100	50	100	—	—	—	—
	PC-PDMS共重合体2 *2 ; (A-1)	—	—	—	—	50	50	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
	FN1700A *3 ; (A-2)	—	—	—	—	50	50	—	—	—	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1
	ハイオニンZA-101 *4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	UV-3638F *5	2.5	5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Irg-168 *6	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
(B)	PETS EW-440A *7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(1)ナトリウム含有量(ppm)	0.425	0.85	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034
	(2)粘度数	46.2	43.3	46.5	47	47	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3
	(3)L*値	CIE1976	L*	94.4	95.5	95.4	85.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
	性 能 評 価	a*	-0.8	-1.1	-0.6	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5
		b*	3.6	3.5	3.0	24.1	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2
(4)耐候性試験 L*値 の変化	0hr	94.4	95.5	95.4	85.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
	2040hr	92.4	94.1	84.6	78.0	80.5	80.5	80.5	80.5	80.5	80.5	80.5	80.5	80.5	80.5	80.5	80.5
(5)アガロット 衝撃値	AL*	2.0	1.4	10.8	7.5	7.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	23°C	kJ/m2	13.3	4.4	62.2	64.9	61.8	66.0	66.0	66.0	66.0	66.0	66.0	66.0	66.0	66.0	66.0
(6)光線透 過率(%)	全光線	88.5	88.8	88.4	74.3	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4
	拡散光線	3.8	1.0	0.9	8.2	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9
	平行光線	84.7	87.7	87.5	66.1	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5

【0056】

[表1及び表2中の注釈の説明]

* 1 : 製造例2で得られたPC-PDMS共重合体 - 1 : ナトリウム含有は検出下限以下、(A-1)成分

* 2 : 製造例3で得られたPC-PDMS共重合体 - 2 : ナトリウム含有は検出下限以下、(A-1)成分

* 3 : 「タフロンFN1700A : ナトリウム含有は検出下限以下」(商品名、出光興産株式会社製、p-t-ブチルフェノールを末端基に有するビスフェノールAタイプの芳香族ポリカーボネート、粘度平均分子量17,700)、(A-2)成分

* 4 : ビスベンゾオキサジノン 竹本油脂(株)製「商品名、ハイオニンZA-101、ベンゾオキサジノン系紫外線吸収剤 : ナトリウム含有は760ppm」(B)成分

* 5 : ビスベンゾオキサジノン サイテク・テクノロジー・コーポレーション製「商品

名、UV-3638F、ベンゾオキサジノン系紫外線吸収剤：ナトリウム含有は17ppm」(B)成分

*6：トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト チバ・スペシャリティーケミカルズ社製、「商品名、イルガフォス168、リン系酸化防止剤：ナトリウム含有は検出下限以下」(B)成分

*7：ペンタエリスリトールとステアリン酸とのフルエステル及びペンタエリスリトールとパルミチン酸とのフルエステルと混合物(混合比は、C16:C18=1:1.1)理研ビタミン(株)製「EW440A、離型剤、ナトリウム含有量は20ppmである。」

尚、本測定法におけるナトリウムの検出下限は100ppbである。

10

【0057】

表1及び表2より、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、ナトリウム含有量が0.5ppm以下であるので、粘度数の低下が少なく、成形直後のL*値の低下が低く、耐候性試験におけるL*値の変化が少ないことがわかる。また、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、耐衝撃性の低下も少なく、透明性に優れていることがわかる。一方、比較例1~6より、(A-1)成分を使用していない樹脂組成物の場合には、耐衝撃性が低下していることがわかる。また、(A-1)成分を使用している場合であっても、組成物中のナトリウム含有量が0.5ppmを超えると、成形直後のL*値の低下が大き過ぎて透明性を損なっていることがわかる。そのために、耐候性試験におけるL*値の変化を求めることが困難である。または、耐衝撃性が低下する場合もあることがわかる。

20

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、透明性、耐候性、耐衝撃性に優れるため、これらの特性を必要とする分野、例えば、電子・電気機器、情報・通信機器、家庭電化製品、OA機器や、自動車分野、建材分野等に好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 L 7/00 (2006.01) B 2 9 L 7:00

(56)参考文献 特開2012-246430(JP, A)
特開2011-168636(JP, A)
国際公開第2011/064897(WO, A1)
特開2011-207954(JP, A)
特表2005-507006(JP, A)
特開2012-153824(JP, A)
特開2012-025819(JP, A)
特開2011-246530(JP, A)
特公平08-027978(JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
CA / REGISTRY (STN)