

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5970822号
(P5970822)

(45) 発行日 平成28年8月17日 (2016. 8. 17)

(24) 登録日 平成28年7月22日 (2016. 7. 22)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 69/00 (2006. 01)	C O 8 L 69/00
C O 8 L 51/06 (2006. 01)	C O 8 L 51/06
B 2 9 C 45/00 (2006. 01)	B 2 9 C 45/00
B 2 9 K 69/00 (2006. 01)	B 2 9 K 69/00

請求項の数 10 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2012-5148 (P2012-5148)
 (22) 出願日 平成24年1月13日 (2012. 1. 13)
 (65) 公開番号 特開2012-214692 (P2012-214692A)
 (43) 公開日 平成24年11月8日 (2012. 11. 8)
 審査請求日 平成26年10月17日 (2014. 10. 17)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-79415 (P2011-79415)
 (32) 優先日 平成23年3月31日 (2011. 3. 31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (72) 発明者 佐々木 一雄
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
 式会社内
 (72) 発明者 田中 智彦
 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号
 三菱化学株式会社内

審査官 繁田 えい子

最終頁に続く

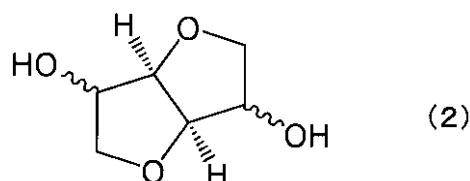
(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (2) で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を有するポリカーボネート樹脂と、コア・シェル構造からなるエラストマーとを含むポリカーボネート樹脂組成物であって、前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が145 未満であり、前記エラストマーのコア層を形成する重合体が(メタ)アクリル酸アルキル及び(メタ)アクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマー成分のみの重合体であり、前記エラストマーのシェル層が(メタ)アクリル酸アルキルよりなる重合体である、ポリカーボネート樹脂組成物。

【化 1】



【請求項 2】

ポリカーボネート樹脂組成物を厚さ3 mmの成形体に成形したときの全光線透過率が5 % 以下である、請求項 1 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ポリカーボネート樹脂 100 重量部に対して前記エラストマーを 0.05 ~ 50 重量部含む、請求項 1 又は 2 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 4】

前記エラストマーが、アクリルアルキレート - メチルメタクレート共重合体、(メタ)アクリル酸アルキル - アクリルゴム共重合体からなる群のうちの少なくとも 1 つのコア・シェル型グラフト共重合体である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリカーボネート樹脂が脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

10

【請求項 6】

前記ポリカーボネート樹脂が、全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対して前記脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を 20 mol % 以上含む、請求項 5 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 7】

前記ポリカーボネート樹脂が、5 員環構造を有するジヒドロキシ化合物及び 6 員環構造を有するジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

20

【請求項 8】

前記ポリカーボネート樹脂が、シクロヘキサンジメタノール類とトリシクロデカンジメタノール類とからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物を成形して得られる、ポリカーボネート樹脂成形品。

【請求項 10】

前記ポリカーボネート樹脂組成物を射出成形して得られる、請求項 9 に記載のポリカーボネート樹脂成形品。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、耐候性、耐衝撃性および遮光性等のバランスに優れたポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品に関する。

【背景技術】**【0002】**

ポリカーボネートは一般的に石油資源から誘導される原料を用いて製造される。しかしながら、近年、石油資源の枯渇が危惧されており、植物等のバイオマス資源から得られる原料を用いたポリカーボネートの提供が求められている。

40

【0003】

また、二酸化炭素排出量の増加または蓄積による地球温暖化が、気候変動等をもたらすことが危惧されていることから、使用後の廃棄処分をしてもカーボンニュートラルな、植物由来モノマーを原料としたポリカーボネートの開発が求められている。

【0004】

近年、植物由来モノマーとしてイソソルビドを使用し、炭酸ジフェニルとのエステル交換により、ポリカーボネート樹脂を得ることが提案されている(例えば、特許文献 1 参照)。

【0005】

従来広く用いられてきた芳香族ポリカーボネート樹脂の場合には樹脂そのものの耐衝撃

50

性に優れていたが、イソソルビドを使用する場合には芳香族ポリカーボネート樹脂と比べて耐衝撃性に劣り、改良が必要となる。この問題に対し、ガラス転移温度の高いポリカーボネート樹脂とゴム質重合体とを含有するポリカーボネート樹脂組成物が耐衝撃性を高めるものとして提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】英国特許第 1079686 号明細書

【特許文献 2】国際公開 08/146719 号パンフレット

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献 2 には、非芳香族系のジヒドロキシ化合物を原料とするポリカーボネート樹脂とゴム質重合体として、コア・シェル構造を有するものを用いたポリカーボネート樹脂組成物が記載されているが、本発明者らの詳細な検討によれば、特許文献 2 に記載のポリカーボネート樹脂組成物の場合、耐衝撃性は改良されるものの、非芳香族系のジヒドロキシ化合物の特長の 1 つである耐候性に優れるという利点が損なわれるという問題点が見出された。

【0008】

また、本発明者らの検討によれば、特許文献 2 に記載のポリカーボネート樹脂組成物は遮光性が悪く、スモークガラス用途としてのシート若しくはスモークフィルム等の用途、自動車等のプライバシーガラス若しくは窓ガラス等のガラス代替建材の用途等に適さない、という問題も見出された。

20

【0009】

そこで、本発明の目的は、耐候性を維持したまま耐衝撃性を向上させ、また遮光性に優れたポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、特定構造を有するポリカーボネート樹脂と特定のコア・シェル構造からなるエラストマーとを含有するポリカーボネート樹脂組成物が、耐候性を維持したまま耐衝撃性を向上させ、また遮光性にも優れたものが得られることを見出し、本発明に到達した。

30

【0011】

即ち、本発明の要旨は下記 [1] ~ [13] に存する。

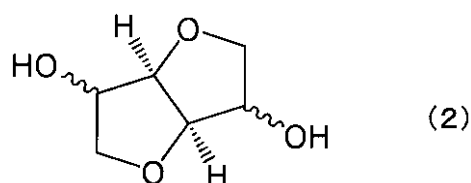
【0012】

[1] 下記式 (2) で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を有するポリカーボネート樹脂と、コア・シェル構造からなるエラストマーを含むポリカーボネート樹脂組成物であって、前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が 145 未満であり、前記エラストマーのコア層を形成する重合体が (メタ) アクリル酸アルキル及び (メタ) アクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 つのモノマー成分のみの重合体であり、前記エラストマーのシェル層が (メタ) アクリル酸アルキルよりなる重合体である、ポリカーボネート樹脂組成物。

40

【0013】

【化 1】



【0015】

[2] ポリカーボネート樹脂組成物を厚さ 3 mm の成形体に成形したときの全光線透過率が 55 % 以下である、[1] に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

10

【0016】

[3] 前記ポリカーボネート樹脂 100 重量部に対して前記エラストマーを 0.05 ~ 50 重量部含む、[1] に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0021】

[4] 前記エラストマーが、アクリルアルキレート - メチルメタクレート共重合体、(メタ)アクリル酸アルキル - アクリルゴム共重合体からなる群のうちの少なくとも 1 つのコア・シェル型グラフト共重合体である、[1] ~ [3] のいずれか 1 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0022】

20

[5] 前記ポリカーボネート樹脂が脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む、[1] ~ [4] のいずれか 1 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0023】

[6] 前記ポリカーボネート樹脂が、全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対して前記脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を 20 mol % 以上含む [5] に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0024】

[7] 前記ポリカーボネート樹脂が、5 員環構造を有するジヒドロキシ化合物及び 6 員環構造を有するジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む、[1] ~ [6] のいずれか 1 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

30

【0025】

[8] 前記ポリカーボネート樹脂が、シクロヘキサンジメタノール類とトリシクロデカンジメタノール類とからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む、[1] ~ [7] のいずれか 1 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0026】

[9] [1] ~ [8] のいずれか 1 に記載のポリカーボネート樹脂組成物を成形して得られる、ポリカーボネート樹脂成形品。

【0027】

40

[10] 前記ポリカーボネート樹脂組成物を射出成形して得られる [9] に記載のポリカーボネート樹脂成形品。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、耐候性、耐衝撃性および遮光性等のバランスに優れたポリカーボネート樹脂組成物及びそのポリカーボネート樹脂成形品を提供することができる。また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の好ましい態様にあつては、色相、耐熱性または成形性等の種々の物性にも優れたものとなる。

【発明を実施するための形態】

【0029】

50

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の内容に限定されるものではない。尚、本明細書において、「～」とはその前後の数値又は物理量を含む表現として用いるものとする。また、本明細書において「置換基」という表現を用いる場合、特に明記しない限りは当該置換基の種類は限定されるものではなく、分子量200までのものを意味するものとする。

【0030】

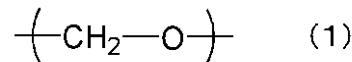
〔ポリカーボネート樹脂組成物〕

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、下記式（1）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物〔以下「ジヒドロキシ化合物（1）」と称す場合がある。〕に由来する構造単位を有するポリカーボネート樹脂と、コア・シェル構造からなるエラストマーを含むポリカーボネート樹脂組成物であって、前記エラストマーのコア層が（メタ）アクリル酸アルキル及び（メタ）アクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする。

10

【0031】

【化3】



20

【0032】

ただし、上記式（1）で表される部位が $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$ を構成する部位である場合を除く。

【0033】

本発明は、上記ジヒドロキシ化合物（1）に由来する構造単位を有するポリカーボネート樹脂と、コア・シェル構造からなり、コア層が（メタ）アクリル酸アルキル及び（メタ）アクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1つであるコア・シェル構造からなるエラストマーとをポリカーボネート樹脂組成物に配合することにより、前記特許文献2に記載のポリカーボネート樹脂組成物では得られなかった、耐候性を維持したまま耐衝撃性を向上させるという効果が得られるとの知見に基くものである。

30

【0034】

このような優れた改良効果が得られる作用機構の詳細は明らかではないが、特定のポリカーボネート樹脂と特定のコア・シェル構造からなるエラストマーとを選択することによって、シェルとマトリックスである樹脂との相互作用、屈折率差低減による透明性低下抑制またはエラストマーの耐候性によるものと考えられる。

【0035】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂組成物を厚さ3mmの成形体に成形したときの全光線透過率が、55%以下であることが好ましく、45%以下であることがより好ましい。詳細は後述するが、全光線透過率が該範囲であると、採光性がありながら内部を見え難くする、スモークガラス用途としてのシート若しくはスモークフィルム等の用途、または自動車等のプライバシーガラス若しくは窓ガラス等のガラス代替建材の用途等に適用する上で特に好ましい。また、全光線透過率の下限については上記用途においてはある程度、全光線透過率が高い方が採光性を得るためには好ましいため、5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましい。

40

【0036】

全光線透過率の測定方法については後掲の実施例において詳述する。全光線透過率は、エラストマーの配合量を多くしたり、各種顔料若しくは染料の配合、又はこれらの組み合わせ等により、制御することができる。

【0037】

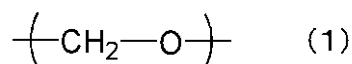
50

〔ポリカーボネート樹脂〕

本発明のポリカーボネート樹脂組成物に用いるポリカーボネート樹脂（以下、「本発明のポリカーボネート樹脂」と称す場合がある。）は、下記式（１）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物〔以下「ジヒドロキシ化合物（１）」と称す場合がある。〕に由来する構造単位を有するものである。

【００３８】

【化４】



10

【００３９】

ただし、上記式（１）で表される部位が $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$ を構成する部位である場合を除く。

【００４０】

本発明のポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシ化合物（１）と炭酸ジエステルとを原料として、エステル交換反応により重縮合させて得ることができる。

【００４１】

<原料>

20

（ジヒドロキシ化合物）

本発明のポリカーボネート樹脂組成物はジヒドロキシ化合物（１）に由来する構造単位を含むことが好ましい。ジヒドロキシ化合物（１）としては、構造の一部に前記式（１）で表される部位を有するものであれば特に限定されるものではない。

【００４２】

具体的には、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のオキシアルキレングリコール類、９，９ - ビス〔４ - （２ - ヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレン、９，９ - ビス〔４ - （２ - ヒドロキシエトキシ） - ３ - メチルフェニル〕フルオレン、９，９ - ビス〔４ - （２ - ヒドロキシエトキシ） - ３ - イソプロピルフェニル〕フルオレン、９，９ - ビス〔４ - （２ - ヒドロキシエトキシ） - ３ - イソブチルフェニル〕フルオレン、９，９ - ビス〔４ - （２ - ヒドロキシエトキシ） - ３ - *tert* - ブチルフェニル〕フルオレン、９，９ - ビス〔４ - （２ - ヒドロキシエトキシ） - ３ - シクロヘキシルフェニル〕フルオレン、９，９ - ビス〔４ - （２ - ヒドロキシエトキシ） - ３ - フェニルフェニル〕フルオレン、９，９ - ビス〔４ - （２ - ヒドロキシエトキシ） - ３，５ - ジメチルフェニル〕フルオレン、９，９ - ビス〔４ - （２ - ヒドロキシエトキシ） - ３ - *tert* - ブチル - ６ - メチルフェニル〕フルオレン、９，９ - ビス〔４ - （３ - ヒドロキシ - ２，２ - ジメチルプロポキシ）フェニル〕フルオレン等、側鎖に芳香族基を有し、主鎖に芳香族基に結合したエーテル基を有する化合物、下記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物に代表される無水糖アルコール、下記式（３）で表されるスピログリコールおよび下記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物、等の環状エーテル構造を有する化合物が挙げられる。

30

40

【００４３】

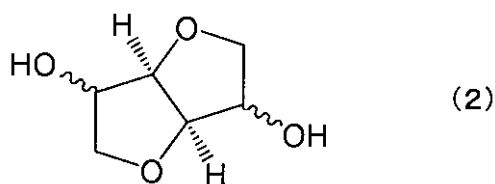
これらのジヒドロキシ化合物（１）の中でも、入手のし易さ、ハンドリング、重合時の反応性または得られるポリカーボネート樹脂の色相の観点からは、ジエチレングリコールまたはトリエチレングリコールが好ましい。また、耐熱性または耐光性の観点からは、下記式（２）に代表される糖アルコール、下記式（３）で表されるスピログリコールまたは下記式（４）で表されるジヒドロキシ化合物等の環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物が好ましく、下記式（２）で表されるジヒドロキシ化合物に代表される糖アルコールまたは下記式（３）で表されるスピログリコール等の、複数の環からなる環状エーテル構造がより好ましく、その中でも２つの環からなる環状エーテル構造を有するジヒドロキ

50

シ化合物が更に好ましい。特に好ましいのは下記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に代表される無水糖アルコールである。これらは得られるポリカーボネート樹脂の要求性能に応じて、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

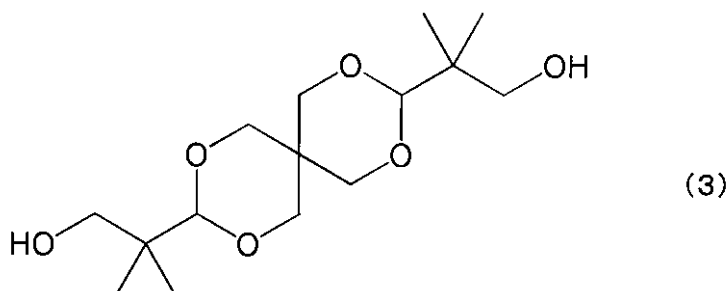
【0044】

【化5】



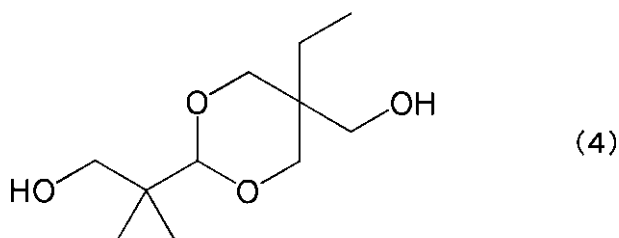
(2)

10



(3)

20



(4)

30

【0045】

上記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物としては、例えば、立体異性体の関係にある、イソソルビド、イソマンニドまたはイソイデットが挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0046】

これらのジヒドロキシ化合物(1)のうち、芳香環構造を有しないジヒドロキシ化合物を用いることが、得られるポリカーボネート樹脂の耐光性の観点から好ましく、中でも植物由来の資源として豊富に存在し、容易に入手可能な種々のデンプンから製造されるソルビトールを脱水縮合して得られるイソソルビドが、入手及び製造のし易さ、耐光性、光学特性、成形性、耐熱性またはカーボンニュートラルの面から最も好ましい。

40

【0047】

また、ポリカーボネート樹脂中における全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対する、ジヒドロキシ化合物(1)に由来する構造単位の割合は、10mol%以上であることが好ましく、20mol%以上であることがより好ましく、30mol%以上であることが更に好ましい。一方、ジヒドロキシ化合物(1)に由来する構造単位は、ポリカーボネート樹脂中における全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対して60mol%より少ないことが好ましく、55mol%以下がより好ましい。ジヒドロキシ化合物(1)に由来する構造単位を上記所定量とすることにより、ポリカーボネート樹脂の色調または耐光性等が優れたものとなる。

50

【 0 0 4 8 】

また、本発明のポリカーボネート樹脂は、柔軟性または延性付与のために、ジヒドロキシ化合物（１）に由来する構造単位に加えて、脂肪族ジヒドロキシ化合物（２つのヒドロキシ基以外が脂肪族炭化水素よりなるジヒドロキシ化合物）に由来する構造単位を含むことが好ましい。ポリカーボネート樹脂において、脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を導入するためには、前記ジヒドロキシ化合物（１）と同様に、ポリカーボネート樹脂の原料として脂肪族ジヒドロキシ化合物を用いて共重合すればよい。

【 0 0 4 9 】

脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、直鎖状脂肪族ジヒドロキシ化合物、分岐鎖状脂肪族ジヒドロキシ化合物および脂環式ジヒドロキシ化合物等が挙げられ、これらの中でも脂環式ジヒドロキシ化合物が好ましい。

10

【 0 0 5 0 】

以下に本発明で用いることができる脂肪族ジヒドロキシ化合物の具体例を挙げるが、以下の脂肪族ジヒドロキシ化合物は１種のみで使用することも、２種以上を組み合わせることもできる。

【 0 0 5 1 】

直鎖状脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，２－ブタンジオール、１，５－ヘプタンジオール、１，６－ヘキサジオール、１，１０－デカンジオールおよび１，１２－ドデカンジオール等が挙げられる。分岐鎖状脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールおよびヘキシレングリコール等が挙げられる。

20

【 0 0 5 2 】

脂環式ジヒドロキシ化合物は、環状構造の炭化水素骨格と２つのヒドロキシ基を有する化合物であり、ヒドロキシ基は、環状構造に直接結合していてもよいし、アルキレン基のような置換基を介して環状構造に結合していてもよい。また、環状構造は単環であっても多環であってもよい。

【 0 0 5 3 】

脂環式ジヒドロキシ化合物の好適なものとしては、以下に挙げる５員環構造を有する脂環式ジヒドロキシ化合物または６員環構造を有する脂環式ジヒドロキシ化合物等が好ましい。脂環式ジヒドロキシ化合物として、５員環構造を有する脂環式ジヒドロキシ化合物又は６員環構造を有する脂環式ジヒドロキシ化合物を用い、これらに由来する構造単位をポリカーボネート樹脂に導入することにより、得られるポリカーボネート樹脂の耐熱性を高めることができる。

30

【 0 0 5 4 】

脂環式ジヒドロキシ化合物の炭素数は通常７０以下であることが好ましく、より好ましくは５０以下、更に好ましくは３０以下である。この炭素数が多いほど、得られるポリカーボネート樹脂の耐熱性が高くなる傾向にあるが、ポリカーボネート樹脂の合成が困難になったり、精製が困難になったり、コストが高くなることがある。一方、脂環式ジヒドロキシ化合物の炭素数が少ないほど、精製しやすく、原料調達が容易である。

40

【 0 0 5 5 】

５員環構造を有する脂環式ジヒドロキシ化合物としては、例えば、トリシクロデカンジオール類；ペンタシクロペンタデカンジオール類；２，６－デカリンジオール、１，５－デカリンジオールおよび２，３－デカリンジオール等のデカリンジオール類；トリシクロテトラデカンジオール類；トリシクロデカンジメタノール類；ペンタシクロペンタデカンジメタノール類等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

６員環構造を有する脂環式ジヒドロキシ化合物としては、例えば、１，２－シクロヘキサジオール、１，３－シクロヘキサジオール、１，４－シクロヘキサジオール、２－メチル－１，４－シクロヘキサジオールおよび２－メチル－１，４－シクロヘキサン

50

ジオール等のシクロヘキサンジオール類； 4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジオール等のシクロヘキセンジオール類； 2, 3 - ノルボルナンジオールおよび 2, 5 - ノルボルナンジオール等のノルボルナンジオール類； 1, 3 - アダマンタンジオールおよび 2, 2 - アダマンタンジオール等のアダマンタンジオール類； 1, 2 - シクロヘキサンジメタノール、 1, 3 - シクロヘキサンジメタノールおよび 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール等のシクロヘキサンジメタノール類； 4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジオール等のシクロヘキセンジメタノール類； 2, 3 - ノルボルナンジメタノールおよび 2, 5 - ノルボルナンジメタノール等のノルボルナンジメタノール類； 1, 3 - アダマンタンジメタノールおよび 2, 2 - アダマンタンジメタノール等のアダマンタンジメタノール類等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

10

以上に挙げた脂環式ジヒドロキシ化合物の中でも、シクロヘキサンジメタノール類、トリシクロデカンジメタノール類、アダマンタンジオール類またはペンタシクロペンタデカンジメタノール類が好ましく、シクロヘキサンジメタノール類またはトリシクロデカンジメタノールが特に好ましい。

【 0 0 5 8 】

シクロヘキサンジメタノール類を用いると、得られるポリカーボネート樹脂の柔軟性または延性が特に高まる傾向にある。また、トリシクロデカンジメタノール類を用いると、得られるポリカーボネート樹脂が表面硬度と延性とのバランスに優れたものとなる傾向にある。シクロヘキサンジメタノール類の中では 1, 4 - シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

20

【 0 0 5 9 】

ポリカーボネート樹脂が、ジヒドロキシ化合物 (1) に由来する構造単位と、脂環式ジヒドロキシ化合物等の脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位との両方を含むことにより、ポリカーボネート樹脂の透明性または耐衝撃性を改善することができるだけでなく、柔軟性、耐熱性または成形性等、種々の物性を改善する効果を得ることも可能である。

【 0 0 6 0 】

本発明のポリカーボネート樹脂における脂環式ジヒドロキシ化合物等の脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の割合が少な過ぎるとポリカーボネート樹脂組成物としたときにポリカーボネート樹脂中でのエラストマーの分散性が悪くなり、耐面衝撃性の改良効果が得られにくく、ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が高くなる傾向にある。

30

【 0 0 6 1 】

一方、本発明のポリカーボネート樹脂における脂環式ジヒドロキシ化合物等の脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の割合が多過ぎると、ポリカーボネート樹脂の還元粘度が高くなり、成形する際の流動性が低下し、生産性または成形性が悪くなるおそれがある。

【 0 0 6 2 】

特に、ポリカーボネート樹脂中における全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対する脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を 2 0 m o l % 以上とすることにより、ポリカーボネート樹脂組成物としたときの光反射率または耐衝撃性が優れたものとなる。

40

【 0 0 6 3 】

ポリカーボネート樹脂中における、全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対する、脂環式ジヒドロキシ化合物等の脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の割合は、2 0 m o l % 以上が好ましく、4 0 m o l % 以上がより好ましく、4 5 m o l % 以上が更に好ましい。

【 0 0 6 4 】

一方、ポリカーボネート樹脂中における全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対する脂環式ジヒドロキシ化合物等の脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位は、好ましくは 9 0 m o l % 以下、より好ましくは 8 0 m o l % 以下、更に好ましくは 7 0 m o

50

1 % 以下である。

【 0 0 6 5 】

尚、本発明のポリカーボネート樹脂においては、ジヒドロキシ化合物 (1) に由来する構造単位と、脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位とのいずれとも解される構造単位が含まれる。このような構造単位を含有する場合、少なくともジヒドロキシ化合物 (1) に由来する構造単位を有することの条件を満たした上で、ジヒドロキシ化合物 (1) に由来する構造単位とも、脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位とも解される構造単位を任意に位置づければよい。

【 0 0 6 6 】

本発明のポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシ化合物 (1) 及び脂肪族ジヒドロキシ化合物以外のジヒドロキシ化合物 (以下、「その他のジヒドロキシ化合物」と称することがある。) に由来する構造単位を含んでいてもよい。

【 0 0 6 7 】

その他のジヒドロキシ化合物としてより具体的には、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]、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 - ジフェニル) 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 - ヒドロキシフェニル) ペンタン、2, 4 ' - ジヒドロキシ - ジフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 5 - ニトロフェニル) メタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ペンタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、2, 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルフィド、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 ' - ジクロロジフェニルエーテル、9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレンおよび9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) フルオレン等の芳香族ビスフェノール類が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

ただし、ポリカーボネート樹脂の耐光性の観点からはその他のジヒドロキシ化合物としては、分子構造内に芳香環構造を有さないものが好ましい。これらその他のジヒドロキシ化合物についても、得られるポリカーボネート樹脂の要求性能に応じて、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 6 9 】

本発明のポリカーボネート樹脂がその他のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含む場合、その他のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の、ポリカーボネート樹脂中の全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対する割合は、好ましくは40 mol % 以下、より好ましくは30 mol % 以下、更に好ましくは20 mol % 以下、特に好ましくは10 mol % 以下である。

【 0 0 7 0 】

本発明のポリカーボネート樹脂の製造に用いるジヒドロキシ化合物は、還元剤、抗酸化剤、脱酸素剤、光安定剤、制酸剤、pH 安定剤または熱安定剤等の安定剤を含んでいてもよく、特に酸性下ではジヒドロキシ化合物が変質しやすいことから、塩基性安定剤を含むことが好ましい。

【 0 0 7 1 】

塩基性安定剤としては、例えば、長周期型周期表 (Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendation 2005) における1 族又は2 族の金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、硼酸塩および脂肪酸塩、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメ

10

20

30

40

50

チルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシドおよびブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性アンモニウム化合物、並びに4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、イミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メチルイミダゾールおよびアミノキノリン等のアミン系化合物が挙げられる。その中でも、その効果と後述する蒸留除去のしやすさから、ナトリウム若しくはカリウムのリン酸塩、または亜リン酸塩が好ましく、中でもリン酸水素2ナトリウムまたは亜リン酸水素2ナトリウムが好ましい。

【0072】

これら塩基性安定剤のジヒドロキシ化合物中の含有量に特に制限はないが、少なすぎるとジヒドロキシ化合物の変質を防止する効果が得られない可能性があり、多すぎるとジヒドロキシ化合物の変性を招く場合があるので、通常、ジヒドロキシ化合物に対して、0.0001重量%～1重量%であることが好ましく、より好ましくは0.0001重量%～0.1重量%である。

【0073】

また、これら塩基性安定剤を含有したジヒドロキシ化合物をポリカーボネート樹脂の製造原料として用いると、塩基性安定剤自体が重合触媒となり、重合速度または品質の制御が困難になるだけでなく、初期色相の悪化を招き、結果的に得られるポリカーボネート樹脂成形品の耐光性を悪化させるため、ポリカーボネート樹脂の製造原料として使用する前に塩基性安定剤をイオン交換樹脂または蒸留等で除去することが好ましい。

【0074】

また、ジヒドロキシ化合物がイソソルビド等、環状エーテル構造を有する場合には、酸素によって徐々に酸化されやすいので、保管または製造時には、酸素による分解を防ぐため、水分が混入しないようにし、また、脱酸素剤等を用いたり、窒素雰囲気下で取り扱うことが好ましい。イソソルビドが酸化されると、蟻酸等の分解物が発生する場合がある。例えば、これら分解物を含むイソソルビドをポリカーボネート樹脂の製造原料として使用すると、得られるポリカーボネート樹脂の着色を招く可能性があり、また、物性を著しく劣化させる可能性があるだけでなく、重合反応に影響を与え、高分子量の重合体が得られないことがある。

【0075】

上記酸化分解物を含まないジヒドロキシ化合物を得るために、また、前述の塩基性安定剤を除去するためには、ジヒドロキシ化合物の蒸留精製を行うことが好ましい。この場合の蒸留とは単蒸留であっても、連続蒸留であってもよく、特に限定されない。蒸留の条件としてはアルゴンまたは窒素等の不活性ガス雰囲気において、減圧下で蒸留を実施することが好ましく、熱による変性を抑制するためには、好ましくは250以下、より好ましくは200以下、特に好ましくは180以下の条件で行うことが好ましい。

【0076】

このような蒸留精製で、本発明で用いるジヒドロキシ化合物中の蟻酸含有量を好ましくは20重量ppm以下、より好ましくは10重量ppm以下、特に好ましくは5重量ppm以下にすることにより、ポリカーボネート樹脂製造時の重合反応性を損なうことなく、色相または熱安定性に優れたポリカーボネート樹脂の製造が可能となる。蟻酸含有量の測定はイオンクロマトグラフィーで行う。

【0077】

(炭酸ジエステル)

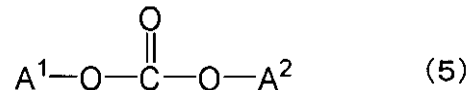
本発明のポリカーボネート樹脂は、上述したジヒドロキシ化合物（１）を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを原料として、エステル交換反応により重縮合させて得ることができる。

【００７８】

用いられる炭酸ジエステルとしては、通常、下記式（５）で表されるものが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

【００７９】

【化６】



【００８０】

上記式（５）において、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数１～炭素数１８の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基である。 A^1 及び A^2 は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であることが好ましく、無置換の芳香族炭化水素基であることがより好ましい。

【００８１】

前記式（５）で表される炭酸ジエステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびジ-*t*-ブチルカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、好ましくはジフェニルカーボネートまたは置換ジフェニルカーボネートであり、特に好ましくはジフェニルカーボネートである。

【００８２】

なお、炭酸ジエステルは、塩化物イオン等の不純物を含む場合があり、これらの不純物が重合反応を阻害したり、得られるポリカーボネート樹脂の色相を悪化させたりする場合があるため、必要に応じて、蒸留等により精製したものを使用することが好ましい。

【００８３】

< エステル交換反応触媒 >

本発明のポリカーボネート樹脂は、通常、ジヒドロキシ化合物（１）を含むジヒドロキシ化合物と前記式（５）で表される炭酸ジエステルとをエステル交換反応させて製造される。より詳細には、ジヒドロキシ化合物（１）を含むジヒドロキシ化合物と前記式（５）で表される炭酸ジエステルとをエステル交換反応により重縮合し、副生するモノヒドロキシ化合物等を系外に除去することによって得られる。この場合、通常、エステル交換反応触媒存在下でエステル交換反応により重縮合を行う。

【００８４】

本発明のポリカーボネート樹脂の製造時に使用し得るエステル交換反応触媒（以下、単に「触媒」、「重合触媒」と言うことがある）は、特に透明性または色相に影響を与え得る。

【００８５】

用いられる触媒としては、製造されたポリカーボネート樹脂の耐光性、透明性、色相、耐熱性、熱安定性、及び機械的強度のうち、とりわけて耐光性を満足させ得るものであれば、限定されないが、例えば、長周期型周期表における１族又は２族（以下、単に「１族」、「２族」と表記する。）の金属化合物、並びに塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物およびアミン系化合物等の塩基性化合物が挙げられる。好ましくは１族金属化合物及び／又は２族金属化合物が使用される。

【００８６】

１族金属化合物及び／又は２族金属化合物と共に、補助的に、塩基性ホウ素化合物、塩

10

20

30

40

50

基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物またはアミン系化合物等の塩基性化合物を併用することも可能であるが、1族金属化合物及び/又は2族金属化合物のみを使用することが特に好ましい。

【0087】

また、1族金属化合物及び/又は2族金属化合物の形態としては、通常、水酸化物、又は炭酸塩、カルボン酸塩若しくはフェノール塩といった塩の形態で用いられるが、入手のし易さまたは取扱いの容易さから、水酸化物、炭酸塩または酢酸塩が好ましく、色相または重合活性の観点からは酢酸塩が好ましい。

【0088】

1族金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素セシウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素カリウム、フェニル化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素セシウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸セシウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、リン酸水素2セシウム、フェニルリン酸2ナトリウム、フェニルリン酸2カリウム、フェニルリン酸2リチウム、フェニルリン酸2セシウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムのアルコレート、フェノレート、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2リチウム塩および2セシウム塩等が挙げられ、中でもリチウム化合物が好ましい。

【0089】

2族金属化合物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウムおよびステアリン酸ストロンチウム等が挙げられる。これらの中でもマグネシウム化合物、カルシウム化合物またはバリウム化合物が好ましく、重合活性と得られるポリカーボネート樹脂の色相の観点から、マグネシウム化合物及び/又はカルシウム化合物が更に好ましく、最も好ましくはカルシウム化合物である。

【0090】

塩基性ホウ素化合物としては、例えば、テトラメチルホウ素、テトラエチルホウ素、テトラプロピルホウ素、テトラブチルホウ素、トリメチルエチルホウ素、トリメチルベンジルホウ素、トリメチルフェニルホウ素、トリエチルメチルホウ素、トリエチルベンジルホウ素、トリエチルフェニルホウ素、トリブチルベンジルホウ素、トリブチルフェニルホウ素、テトラフェニルホウ素、ベンジルトリフェニルホウ素、メチルトリフェニルホウ素およびブチルトリフェニルホウ素等のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、マグネシウム塩、並びにストロンチウム塩等が挙げられる。

【0091】

塩基性リン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィンおよび四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

【0092】

塩基性アンモニウム化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウム

10

20

30

40

50

ヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシドおよびブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

【0093】

アミン系化合物としては、例えば、4 - アミノピリジン、2 - アミノピリジン、N , N - ジメチル - 4 - アミノピリジン、4 - ジエチルアミノピリジン、2 - ヒドロキシピリジン、2 - メトキシピリジン、4 - メトキシピリジン、2 - ジメチルアミノイミダゾール、2 - メトキシイミダゾール、イミダゾール、2 - メルカプトイミダゾール、2 - メチルイミダゾールおよびアミノキノリン等が挙げられる。

10

【0094】

上記の中でも、リチウム化合物及び長周期型周期表第2族の金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物を触媒として用いるのが、得られるポリカーボネート樹脂の透明性、色相または耐光性等の種々の物性を優れたものとするために好ましい。

【0095】

また、本発明のポリカーボネート樹脂の透明性、色相または耐光性を特に優れたものとするために、触媒が、マグネシウム化合物及びカルシウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物であるのが好ましい。

【0096】

20

上記重合触媒の使用量は、重合に使用した全ジヒドロキシ化合物1mol当たり0.1 μmol ~ 300 μmol であることが好ましく、更に好ましくは0.5 μmol ~ 100 μmol である。中でもリチウム及び長周期型周期表における2族からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属を含む化合物を用いる場合、特にマグネシウム化合物及び/又はカルシウム化合物を用いる場合は、金属量として、前記全ジヒドロキシ化合物1mol当たり、好ましくは0.1 μmol 以上、更に好ましくは0.5 μmol 以上、特に好ましくは0.7 μmol 以上とする。また上限としては、好ましくは20 μmol 、更に好ましくは10 μmol 、特に好ましくは3 μmol 、最も好ましくは2.0 μmol である。

【0097】

30

重合触媒の使用量が少なすぎると、重合速度が遅くなるため結果的に所望の分子量のポリカーボネート樹脂を得ようとすると、重合温度を高くせざるを得なくなり、得られたポリカーボネート樹脂の色相または耐光性が悪化したり、未反応の原料が重合途中で揮発してジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物と前記式(5)で表される炭酸ジエステルのmol比率が崩れ、所望の分子量に到達しない可能性がある。一方、重合触媒の使用量が多すぎると、得られるポリカーボネート樹脂の色相の悪化を招き、ポリカーボネート樹脂の耐光性が悪化する可能性がある。

【0098】

<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、ジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物と前記式(5)の炭酸ジエステルとをエステル交換反応により重縮合させることによって得られるが、原料であるジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルは、エステル交換反応前に均一に混合することが好ましい。

40

【0099】

混合の温度は通常80 以上であることが好ましく、より好ましくは90 以上であり、その上限は通常250 以下であることが好ましく、より好ましくは200 以下、更に好ましくは150 以下である。中でも95 以上120 以下が好ましい。混合の温度が低すぎると溶解速度が遅かったり、溶解度が不足する可能性があり、しばしば固化等の不具合を招く。混合の温度が高すぎるとジヒドロキシ化合物の熱劣化を招く場合があり、結果的に得られるポリカーボネート樹脂の色相が悪化し、耐光性に悪影響を及ぼす可能

50

性がある。

【0100】

また、ジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物と前記式(5)で表される炭酸ジエステルとを混合する操作は、酸素濃度が好ましくは10体積%以下、より好ましくは0.0001体積%~10体積%、更に好ましくは0.0001体積%~5体積%、特に好ましくは0.0001体積%~1体積%の雰囲気下で行うことが、得られるポリカーボネート樹脂の色相悪化防止の観点から好ましい。

【0101】

前記式(5)で表される炭酸ジエステルは、反応に用いるジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物に対して、0.90~1.20のmol比率で用いることが好ましく、さらに好ましくは0.95~1.10のmol比率である。

10

【0102】

このmol比率が小さ過ぎると、製造されたポリカーボネート樹脂の末端水酸基が増加して、ポリカーボネート樹脂の熱安定性が悪化し、成形時に着色を招いたり、エステル交換反応の速度が低下したり、所望する高分子量体が得られない可能性がある。

また、このmol比率が大き過ぎると、エステル交換反応の速度が低下したり、所望とする分子量のポリカーボネート樹脂の製造が困難となる場合がある。エステル交換反応速度の低下は、重合反応時の熱履歴を増大させ、結果的に得られたポリカーボネート樹脂の色相または耐光性を悪化させる可能性がある。

【0103】

20

更には、ジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物に対する、前記式(5)で表される炭酸ジエステルのmol比率が増大すると、得られるポリカーボネート樹脂中の残存炭酸ジエステル量が増加し、これらが紫外線を吸収してポリカーボネート樹脂の耐光性が悪くなる傾向にある。

【0104】

本発明のポリカーボネート樹脂に残存する炭酸ジエステルの濃度は、好ましくは200重量ppm以下、更に好ましくは100重量ppm以下、特に好ましくは60重量ppm以下、中でも30重量ppm以下が好適である。ただし、現実的にポリカーボネート樹脂は未反応の炭酸ジエステルを含むことがあり、ポリカーボネート樹脂中の未反応の炭酸ジエステル濃度の下限値は通常1重量ppmである。

30

【0105】

本発明において、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを重縮合させる方法は、上述の触媒存在下、通常、複数の反応器を用いて多段階で実施される。反応の形式は、バッチ式若しくは連続式、またはバッチ式と連続と式の組み合わせのいずれの方法でもよい。

【0106】

重合条件としては、重合初期においては、相対的に低温および低真空でプレポリマーを得、重合後期においては相対的に高温および高真空で所定の値まで分子量を上昇させることが好ましいが、各分子量段階でのジャケット温度と内温、反応系内の圧力を適切に選択することが、得られるポリカーボネート樹脂の色相または耐光性の観点から重要である。例えば、重合反応が所定の値に到達する前に温度、圧力のどちらか一方でも早く変化させすぎると、未反応のモノマーが留出し、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルのmol比を狂わせ、重合速度の低下を招いたりすることがある。

40

【0107】

更には、留出するモノマーの量を抑制するために、重合反応器に還流冷却器を用いることは有効であり、特に未反応モノマー成分が多い重合初期の反応器でその効果は大きい。還流冷却器に導入される冷媒の温度は使用するモノマーに応じて適宜選択することができるが、通常、還流冷却器に導入される冷媒の温度は該還流冷却器の入口において45~180であることが好ましく、より好ましくは80~150、特に好ましくは100~130である。還流冷却器に導入される冷媒の温度が高すぎると還流量が減り、その効果が低下し、低すぎると、本来留去すべきモノヒドロキシ化合物の留去効率が低下

50

する傾向にある。冷媒としては、例えば、温水、蒸気および熱媒オイル等が挙げられ、蒸気または熱媒オイルが好ましい。

【0108】

重合速度を適切に維持し、モノマーの留出を抑制しながら、最終的に得られるポリカーボネート樹脂の色相、熱安定性または耐光性等を損なわないようにするためには、前述の触媒の種類および量の選定が重要である。

【0109】

本発明のポリカーボネート樹脂は、触媒を用いて、複数の反応器を用いて多段階で重合させて製造することが好ましい。これは、重合を複数の反応器で実施する理由は、重合反応初期においては、反応液中に含まれるモノマーが多いために、必要な重合速度を維持しつつ、モノマーの揮散を抑制してやることが重要であるためである。また、重合反応後期においては、平衡を重合側にシフトさせるために、副生するモノヒドロキシ化合物を十分留去させることが重要になるためである。このように、異なった重合反応条件を設定するには、直列に配置された複数の重合反応器を用いることが、生産効率の観点から好ましい。

10

【0110】

本発明のポリカーボネート樹脂の製造に好適に使用される反応器は、上述の通り、少なくとも2つ以上であることが好ましく、生産効率等の観点からは、より好ましくは3つ以上、更に好ましくは3～5つ、特に好ましくは4つである。本発明において、反応器が2つ以上であれば、その反応器中で、更に条件の異なる反応段階を複数持たせる、連続的に温度・圧力を変えていく等してもよい。

20

【0111】

本発明において、重合触媒は原料調製槽または原料貯槽に添加することもできるし、重合槽に直接添加することもできるが、供給の安定性、重合の制御の観点からは、重合槽に供給される前の原料ラインの途中に触媒供給ラインを設置し、好ましくは水溶液で供給する。

【0112】

重合反応の温度は、低すぎると生産性の低下または製品への熱履歴の増大を招き、高すぎるとモノマーの揮散を招くだけでなく、得られるポリカーボネート樹脂の分解または着色を助長する可能性がある。

30

【0113】

重合反応は、具体的には、例えば、第1段目の反応は、重合反応器の内温の最高温度として、好ましくは140～270、より好ましくは180～240、更に好ましくは200～230、圧力は絶対圧力として、好ましくは110～10kPa、より好ましくは70～5kPa、更に好ましくは30～1kPa、反応時間は好ましくは0.1～10時間、より好ましくは0.5～3時間で、発生するモノヒドロキシ化合物を反応系外へ留去しながら実施する。

【0114】

第2段目以降の反応は、反応系の圧力を第1段目の圧力から徐々に下げ、引き続き発生するモノヒドロキシ化合物を反応系外へ除きながら、最終的には反応系の圧力（絶対圧力）を好ましくは200Pa以下にして、重合反応器の内温の最高温度を好ましくは210～270、より好ましくは220～250で、通常好ましくは0.1時間～10時間、より好ましくは1時間～6時間、特に好ましくは0.5時間～3時間行う。

40

【0115】

特に、得られるポリカーボネート樹脂の着色または熱劣化を抑制し、色相または耐光性の良好なポリカーボネート樹脂を得るには、全反応段階における内温の最高温度が250未満であることが好ましく、特に225～245であることがより好ましい。また、重合反応後半の重合速度の低下を抑止し、熱履歴による劣化を最小限に抑えるためには、重合の最終段階でプラグフロー性および界面更新性に優れた横型反応器を使用することが好ましい。

50

【0116】

得られるポリカーボネート樹脂の高分子量化を図るために、重合温度を高く、重合時間を長くし過ぎると、透明性または色相が悪くなる傾向にある。

【0117】

副生したモノヒドロキシ化合物は、資源有効活用の観点から、必要に応じ精製を行った後、炭酸ジフェニルまたはビスフェノール A 等の原料として再利用することが好ましい。

【0118】

なお、前記式(5)で表される炭酸ジエステルとして、ジフェニルカーボネートまたはジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネートを用いてポリカーボネート樹脂を製造する場合は、フェノールまたは置換フェノールが副生し、ポリカーボネート樹脂中に残存することは避けられないが、フェノールまたは置換フェノールも芳香環を有することから紫外線を吸収し、耐光性の悪化要因になる場合があるだけでなく、成形時の臭気の原因となる場合がある。

10

【0119】

ポリカーボネート樹脂中には、通常のバッチ反応後は1000重量ppm以上の副生フェノール等の芳香環を有する芳香族モノヒドロキシ化合物が含まれているが、耐光性または臭気低減の観点からは、脱揮性能に優れた横型反応器または真空ベント付の押出機を用いて、ポリカーボネート樹脂中の芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量を好ましくは700重量ppm以下、更に好ましくは500重量ppm以下、特に300重量ppm以下にすることが好ましい。

20

【0120】

ただし、工業的に完全に芳香族モノヒドロキシ化合物を除去することは困難であり、ポリカーボネート樹脂中の芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量の下限は通常1重量ppmである。尚、これら芳香族モノヒドロキシ化合物は、用いる原料により、当然置換基を有していてもよく、例えば、炭素数が5以下であるアルキル基等を有していてもよい。

【0121】

また、1族金属、中でもリチウム、ナトリウム、カリウムまたはセシウム、特にナトリウム、カリウムまたはセシウムは、使用する触媒からのみではなく、原料または反応装置から混入する場合があるが、これらの金属がポリカーボネート樹脂中に多く含まれると色相に悪影響を及ぼす可能性があるため、本発明のポリカーボネート樹脂中のこれらの化合物の合計量は、少ない方が好ましく、ポリカーボネート樹脂中の金属量として、通常1重量ppm以下であることが好ましく、より好ましくは0.8重量ppm以下、更に好ましくは0.7重量ppm以下である。

30

【0122】

ポリカーボネート樹脂中の金属量は、従来公知の種々の方法により測定可能である。例えば、湿式灰化等の方法でポリカーボネート樹脂中の金属を回収した後、原子発光、原子吸光またはInductively Coupled Plasma (ICP) 等の方法を使用して測定することが出来る。

【0123】

本発明のポリカーボネート樹脂は、上述の通り重縮合後、通常、冷却固化させ、回転式カッター等でペレット化される。ペレット化の方法は限定されるものではないが、例えば、最終重合反応器から熔融状態で抜き出し、ストランドの形態で冷却固化させてペレット化させる方法、最終重合反応器から熔融状態で一軸又は二軸の押出機に樹脂を供給し、熔融押し出した後、冷却固化させてペレット化させる方法、および最終重合反応器から熔融状態で抜き出し、ストランドの形態で冷却固化させて一旦ペレット化させた後に、再度一軸又は二軸の押出機に樹脂を供給し、熔融押し出した後、冷却固化させてペレット化させる方法等が挙げられる。

40

【0124】

その際、押出機中で、残存モノマーを減圧脱揮することが出来、また通常知られている、熱安定剤、中和剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、潤滑剤、可塑

50

剤、相溶化剤または難燃剤等を添加、混練することも出来る。

【0125】

押出機中の、熔融混練温度は、ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度または分子量に依存するが、通常好ましくは150 ~ 300、より好ましくは200 ~ 270、更に好ましくは230 ~ 260である。熔融混練温度を150以上とすることにより、ポリカーボネート樹脂の熔融粘度を抑え、押出機への負荷を低減させて、生産性を向上する。300以下とすることにより、ポリカーボネート樹脂の熱劣化を防ぎ、分子量の低下による機械的強度の低下若しくは着色、またはガスの発生を抑制することができる。

【0126】

10

本発明のポリカーボネート樹脂を製造する際には、異物の混入を防止するため、フィルターを設置することが好ましい。フィルターの設置位置は押出機の下流側が好ましく、フィルターの異物除去の大きさ（目開き）は、99%除去の濾過精度として100 μm以下が好ましい。特に、フィルム用途等で微少な異物の混入を嫌う場合は、濾過精度40 μm以下が好ましく、さらには10 μm以下が好ましい。

【0127】

本発明のポリカーボネート樹脂の押出は、押出後の異物混入を防止するために、好ましくはJIS B 9920（2002年）に定義されるクラス7、更に好ましくはクラス6より清浄度の高いクリーンルーム中で実施することが好ましい。

【0128】

20

また、押出されたポリカーボネート樹脂を冷却しチップ化する際は、空冷または水冷等の冷却方法を使用するのが好ましい。空冷の際に使用する空気は、ヘパフィルター等で空気中の異物を事前に取り除いた空気を使用し、空気中の異物の再付着を防ぐことが好ましい。水冷を使用する際は、イオン交換樹脂等で水中の金属分を取り除き、さらにフィルターにて、水中の異物を取り除いた水を使用することが好ましい。用いるフィルターの目開きは、99%除去の濾過精度として10 μm ~ 0.45 μmであることが好ましい。

【0129】

<ポリカーボネート樹脂の物性>

本発明のポリカーボネート樹脂の分子量は、還元粘度で表すことができ、本発明のポリカーボネート樹脂の還元粘度は、通常0.30 dL/g以上であることが好ましく、0.35 dL/g以上がより好ましく、通常1.20 dL/g以下であることが好ましく、1.00 dL/g以下がより好ましく、0.80 dL/g以下が更に好ましい。

30

【0130】

ポリカーボネート樹脂の還元粘度が低すぎると得られる成形品の機械的強度が小さい可能性があり、大きすぎると、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を成形する際の流動性が低下し、生産性または成形性を低下させる傾向がある。

【0131】

尚、ポリカーボネート樹脂の還元粘度は、溶媒として塩化メチレンを用い、ポリカーボネート樹脂濃度を0.6 g/dLに精密に調製し、温度20.0 ± 0.1 でウペローデ粘度管を用いて測定する。

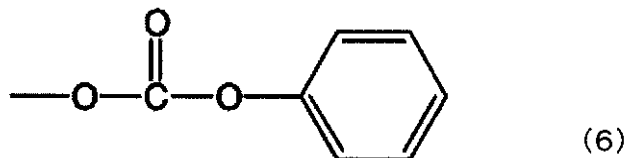
40

【0132】

更に本発明のポリカーボネート樹脂中の下記式（6）で表される末端基の濃度の下限量は、通常20 μeq/gであることが好ましく、より好ましくは40 μeq/g、特に好ましくは50 μeq/gであり、上限は通常160 μeq/gであることが好ましく、より好ましくは140 μeq/g、特に好ましくは100 μeq/gである。

【0133】

【化 7】



【0134】

ポリカーボネート樹脂中の上記式(6)で表される末端基の濃度が高すぎると、重合直後または成形時の色相が良好であっても、紫外線曝露後の色相の悪化を招く可能性があり、逆に低すぎると熱安定性が低下する恐れがある。

10

【0135】

上記式(6)で表される末端基の濃度を制御するには、原料であるジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物と前記式(5)で表される炭酸ジエステルのmol比率を制御する他、エステル交換反応時の触媒の種類若しくは量、重合圧力または重合温度を制御する方法等が挙げられる。

【0136】

また、本発明のポリカーボネート樹脂中の芳香環に結合した水素のmol数を「X」、芳香環以外に結合したHのmol数を「Y」とした場合、芳香環に結合した水素のmol数の全水素のmol数に対する比率は、 $X / (X + Y)$ で表されるが、耐光性には上述のように、紫外線吸収能を有する芳香族環が影響を及ぼす可能性があるため、本発明のポリカーボネート樹脂の $X / (X + Y)$ は0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.05以下、更に好ましくは0.02以下、特に好ましくは0.01以下である。ポリカーボネート樹脂の $X / (X + Y)$ は、 $^1\text{H-NMR}$ で定量することができる。

20

【0137】

また、本発明のポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は75℃以上、145℃未満であることが好ましく、80℃以上、140℃以下であることがより好ましく、85℃以上、135℃以下であることがさらに好ましい。ガラス転移温度がかかる範囲内のポリカーボネート樹脂を用いることで、優れた耐熱性を有する成形品を提供することができる。

30

【0138】

[エラストマー]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上述した本発明のポリカーボネート樹脂と、コア・シェル構造からなるエラストマーであり、前記エラストマーのコア層が(メタ)アクリル酸アルキル及び(メタ)アクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1つであるものを含有することを特徴とする。なお、本明細書において、「コア・シェル構造からなるエラストマー」とは最内層(コア層)とそれを覆う1以上の層(シェル層)から構成され、コア層に対してグラフト共重合可能な単量体成分をシェル層としてグラフト共重合したコア・シェル型グラフト共重合体である。ここで、「(メタ)アクリル酸アルキル」及び「(メタ)アクリル酸」における「(メタ)アクリル」とは「アクリル」と「メタクリル」とを総称するものである。

40

【0139】

本発明で用いるコア・シェル構造からなるエラストマーは、通常、ゴム成分と呼ばれる重合体成分をコア層とし、これと共重合可能な単量体成分をシェル層としてグラフト共重合したコア・シェル型グラフト共重合体が好ましい。

【0140】

このコア・シェル型グラフト共重合体の製造方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などのいずれの製造方法であってもよく、共重合の方式は一段グラフトでも多段グラフトであってもよい。但し、本発明においては通常、市販で入手可能なコア・シェル型エラストマーをそのまま使用することができる。市販で入手可能なコア・シェル

50

型エラストマーは後に例示する。

【0141】

コア層を形成する重合体成分は、ガラス転移温度が通常0以下であることが好ましく、-20以下であることがより好ましく、-30以下であることが更に好ましい。コア層を形成する重合体成分の具体例としては、(メタ)アクリル酸ブチル重合体、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル重合体および(メタ)アクリル酸ブチル-(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体などのポリアルキルアクリレート、などを挙げることができる。これらは、単独でも2種以上を混合して使用してもよい。これらの中でも、機械的特性または表面外観の面から、アクリル酸アルキル重合体が好ましい。

【0142】

なお、例えば、コア層がシリコン・アクリル複合体であるもののように、重合体成分として珪素原子、硫黄原子または窒素原子などを含有する場合には、耐候性または遮光性を劣化させることがあるため本発明のコア層を形成する重合体成分には含めることはできない。

【0143】

シェル層を構成する、コア層のゴム成分とグラフト共重合可能な単量体成分の具体例としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、(メタ)アクリル酸化合物、グリシジル(メタ)アクリル酸アルキル等のエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル化合物；マレイミド、N-メチルマレイミドおよびN-フェニルマレイミド等のマレイミド化合物；マレイン酸、フタル酸およびイタコン酸等の、-不飽和カルボン酸化合物並びにそれらの無水物(例えば無水マレイン酸等)などが挙げられる。

【0144】

前記単量体成分は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、機械的特性または表面外観の面から、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物または(メタ)アクリル酸化合物が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸エステル化合物である。

【0145】

(メタ)アクリル酸エステル化合物の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルおよび(メタ)アクリル酸オクチル等が挙げられる。これらの中でも比較的入手しやすい(メタ)アクリル酸メチルまたは(メタ)アクリル酸エチルが好ましく、(メタ)アクリル酸メチルがより好ましい。ここで、「(メタ)アクリル」とはコア層と同様、「アクリル」と「メタクリル」とを総称するものである。

【0146】

本発明で用いるコア・シェル構造からなるエラストマーは、なかでも(メタ)アクリル酸アルキル重合体及び/又は(メタ)アクリル酸重合体をコア層とし、その周囲に(メタ)アクリル酸エステルを共重合して形成されたシェル層からなる、コア・シェル型グラフト共重合体が特に好ましい。上記コア・シェル型グラフト共重合体において、ゴム成分を40重量%以上含有するものが好ましく、60重量%以上含有するものがさらに好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル成分は、10重量%以上含有するものが好ましい。

【0147】

これらコア・シェル型グラフト共重合体の好ましい具体例としては、(メタ)アクリル酸アルキル-(メタ)アクリル酸アルキル共合体、(メタ)アクリル酸アルキル-アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共合体、(メタ)アクリル酸アルキル-アクリルゴム共合体、(メタ)アクリル酸アルキル-アクリルゴム-スチレン共合体、(メタ)アクリル酸アルキル-アクリル・ブタジエンゴム共合体または(メタ)アクリル酸アルキル-アクリル・ブタジエンゴム-スチレン共合体等が挙げられる。なお、ここで例示したコア・シェル型グラフト共重合体において、コア層の「(メタ)アクリル酸アルキル」は(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル

または（メタ）アクリル酸ヘキシル等のアクリル酸に炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が置換したものが特に好ましい。

【0148】

このようなコア・シェル型グラフト共重合体としては、例えば、三菱レイヨン社製の「メタブレン（登録商標）W-450A」等が挙げられる。

【0149】

これらのコア・シェル型グラフト共重合体等のコア・シェル構造からなるエラストマーは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0150】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物では、本発明のポリカーボネート樹脂 100 重量部に対して、上述のようなコア・シェル構造からなるエラストマーを 0.05 ~ 50 重量部含むことが好ましく、0.1 重量部以上含むことがより好ましく、0.5 重量部以上含むことが更に好ましく、一方、40 重量部以下であることがより好ましく、30 重量部以下であることが更に好ましく、25 重量部以下であることが特に好ましい。

10

【0151】

コア・シェル構造からなるエラストマーの配合量が前記上限値以下であると、成形品の外観または耐熱性の観点で好ましく、一方、配合量が前記下限値以上であると、耐面衝撃性、耐衝撃性の改良効果が向上しやすいために好ましい。

【0152】

[酸化防止剤]

20

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は更に酸化防止剤を含有することが好ましい。酸化防止剤を用いる場合には、ポリカーボネート樹脂 100 重量部に対し、通常 0.0001 重量部以上 1 重量部以下であり、好ましくは 0.001 重量部以上、より好ましくは 0.01 重量部以上であり、また、通常 1 重量部以下であることが好ましく、より好ましくは 0.5 重量部以下、更に好ましくは 0.3 重量部以下である。

【0153】

酸化防止剤の含有量がポリカーボネート樹脂組成物全体に対し、上記下限以上であると成形時の着色抑制効果が良好となる傾向がある。また、酸化防止剤の含有量をポリカーボネート樹脂組成物全体に対し、前記上限以下とすることにより射出成形時における金型への付着物が多くなるのを防ぐとともに、押出成形によりフィルムを成形する際にロールへの付着物が多くなるのを防ぎ、製品の表面外観が損なわれるのを防ぐことができる。

30

【0154】

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤からなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることが好ましく、フェノール系酸化防止剤及び/又はホスファイト系酸化防止剤が更に好ましい。

【0155】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、グリセロール-3-ステアリルチオプロピオネート、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]、ペンタエリスリトール-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]、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、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、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4,4'-ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)および3,9-ビス{

40

50

1, 1 - ジメチル - 2 - [- (3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル } - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカンなどの化合物が挙げられる。

【 0 1 5 6 】

これらの化合物の中でも、炭素数 5 以上のアルキル基によって 1 つ以上置換された芳香族モノヒドロキシ化合物が好ましく、具体的には、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ペンタエリスリトール - テトラキス { 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 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 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] または 1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼンなどが好ましく、ペンタエリスリトール - テトラキス { 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート } が更に好ましい。

【 0 1 5 7 】

ホスファイト系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス (2, 6 - ジ - t e r t - 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、2, 2 - メチレンビス (4, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) オクチルホスファイト、ビス (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイトおよびジステアシルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

【 0 1 5 8 】

これらの中でも、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスフェート、トリス (2, 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) ホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイトまたはビス (2, 6 - ジ - t e r t - 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が好ましく、トリス (2, 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) ホスファイトが更に好ましい。

【 0 1 5 9 】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオン酸エステル、ジトリデシル - 3, 3' - チオジプロピオン酸エステル、ジミリスチル - 3, 3' - チオジプロピオン酸エステル、ジステアシル - 3, 3' - チオジプロピオン酸エステル、ラウリルステアシル - 3, 3' - チオジプロピオン酸エステル、ペンタエリスリトールテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート)、ビス [2 - メチル - 4 - (3 - ラウリルチオプロピオニルオキシ) - 5 - t e r t - ブチルフェニル] スルフィド、オクタデシルジスルフィド、メルカプトベンズイミダゾール、2 - メルカプト - 6 - メチルベンズイミダゾールおよび 1, 1' - チオビス (2 - ナフトール) などが挙げられる。上記のうち、ペンタエリスリトールテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) が好ましい。

【 0 1 6 0 】

[離型剤]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、離型剤を含むことが好ましい。離型剤としては、特に限定されないが、例えば、高級脂肪酸およびステアリン酸エステルなどが挙げられ、離型性および透明性の観点から離型剤としてより好ましいのはステアリン酸エステルである。

【 0 1 6 1 】

ステアリン酸エステルとしては、置換又は無置換の炭素数 1 ~ 炭素数 20 の一価又は多価アルコールとステアリン酸との部分エステル又は全エステルが好ましい。かかる一価又

10

20

30

40

50

は多価アルコールとステアリン酸との部分エステル又は全エステルとしては、エチレングリコールジステアレート、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ステアリン酸ステアリル、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、ブチルステアレート、ソルビタンモノステアレートまたは2-エチルヘキシルステアレートなどがより好ましい。なかでも、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレートまたはステアリルステアレートが更に好ましく、エチレングリコールジステアレートまたはステアリン酸モノグリセリドが特に好ましい。

【0162】

10

高級脂肪酸としては、置換又は無置換の炭素数10～炭素数30の飽和脂肪酸が好ましい。炭素数10～炭素数30の飽和脂肪酸がより好ましく、このような高級脂肪酸としてミリスチン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびベヘニン酸などが挙げられる。また、炭素数16～18の飽和脂肪酸が更に好ましい。このような飽和脂肪酸としては、例えば、パルミチン酸およびステアリン酸などが挙げられるが、ステアリン酸が特に好ましい。

【0163】

これらの離型剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0164】

離型剤を用いる場合には、その配合量はポリカーボネート樹脂100重量部に対し、通常0.001重量部以上であることが好ましく、より好ましくは0.01重量部以上、更に好ましくは0.1重量部以上であり、また、通常2重量部以下であることが好ましく、より好ましくは1重量部以下、更に好ましくは0.5重量部以下である。

20

【0165】

離型剤の含有量が過度に多いと成形時に金型付着物が増える場合があり、大量に成形を実施した場合には金型の整備に労力を要する可能性があり、また、得られる成形品に外観不良をきたす可能性がある。ポリカーボネート樹脂組成物中の離型剤の含有量が上記下限以上であると成形時、成形品が金型から離型しやすくなり、成形品が取得しやすいという利点がある。

【0166】

30

[その他の樹脂]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、成形加工性または諸物性のさらなる向上・調整を目的として、ポリカーボネート樹脂以外の樹脂(以下、単に「その他の樹脂」と称することがある。)を使用することも出来る。その他の樹脂の具体例としては、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル、ポリアミド、ポリオレフィン、並びに線状のランダム及びブロック共重合体のようなゴム状改質剤などが挙げられる。尚、ここで言う「ゴム状改質剤」とは本明細書で言うところの「エラストマー」は含まないものとする。

【0167】

その他の樹脂を配合する場合、その配合量としては、本発明のポリカーボネート樹脂組成物全体に対して、1重量%以上、30重量%以下の割合で配合することが好ましく、3重量%以上、20重量%以下の割合で配合することがより好ましく、5重量%以上、10重量%以下の割合で配合することがさらに好ましい。

40

【0168】

[充填剤]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には本発明の目的を損なわない範囲で充填剤、酸性化合物、紫外線吸収助剤、ブルーイング剤、熱安定剤、光安定剤または帯電防止剤などを適宜配合することが可能である。ただし、以下に挙げる成分は使用可能なものの代表例であり、本発明のポリカーボネート樹脂組成物に以下に挙げるもの以外の成分を配合することを妨げるものではない。

【0169】

50

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には本発明の目的を損なわない範囲で充填剤を配合することができる。本発明のポリカーボネート樹脂組成物に配合することのできる充填剤としては、例えば、無機充填剤及び有機充填剤が挙げられる。

【0170】

充填剤の配合量は、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対し、0重量%以上100重量%以下であることが好ましい。充填剤の配合量は、より好ましくは50重量%以下、更に好ましくは40重量%以下、特に好ましくは35重量%以下である。充填剤を配合することによりポリカーボネート樹脂組成物の補強効果が得られるが、その配合量が過度に多いと、得られる成形品の外観が悪くなる傾向がある。

【0171】

無機充填剤としては、例えば、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、ガラスフレーク、ガラスビーズ、シリカ、アルミナ、酸化チタン、硫酸カルシウム粉体、石膏、石膏ウイスキー、硫酸バリウム、タルク、マイカおよびワラストナイトなどの珪酸カルシウム；カーボンブラック、グラファイト、鉄粉、銅粉、二硫化モリブデン、炭化ケイ素、炭化ケイ素繊維、窒化ケイ素、窒化ケイ素繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維およびチタン酸カリウム繊維、並びにこれらのウイスキーなどが挙げられる。

【0172】

これらの中でも、ガラスの繊維状充填剤、ガラスの粉状充填剤、ガラスのフレーク状充填剤；各種ウイスキー、マイカまたはタルクが好ましい。より好ましくは、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスミルドファイバー、ワラストナイト、マイカまたはタルクであり、特に好ましくはガラス繊維及び/又はタルクである。以上に挙げた無機充填剤は1種のみで用いることもできるが、2種以上を組み合わせることもできる。

【0173】

ガラス繊維またはガラスミルドファイバーとしては、熱可塑性樹脂に使用されているものであればいずれも使用できるが、特に、無アルカリガラス（Eガラス）よりなるものが好ましい。ガラス繊維の直径は、好ましくは $6\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $9\mu\text{m}$ ～ $14\mu\text{m}$ である。ガラス繊維の直径が過度に小さいと補強効果が不充分となる傾向がある。また、過度に大きいと、得られる成形品の外観に悪影響を与えやすい。

【0174】

また、ガラス繊維としては、好ましくは、長さ1mm～6mmにカットされたチョップドストランド、長さ0.01mm～0.5mmに粉碎されて市販されているガラスミルドファイバーが挙げられる。これらは単独又は両者を混合して用いてもよい。

【0175】

ガラス繊維は、ポリカーボネート樹脂との密着性を向上させるために、アミノシラン若しくはエポキシシランなどのシランカップリング剤等による表面処理、または取扱い性を向上させるために、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂等による集束処理を施して使用してもよい。

【0176】

ガラスビーズとしては、熱可塑性樹脂に使用されているものであればいずれも使用できる。中でも、無アルカリガラス（Eガラス）よりなるものが好ましい。ガラスビーズは、粒径 $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の球状のものが好ましい。

【0177】

ガラスフレークとしては、鱗片状のガラスフレークが挙げられる。ポリカーボネート樹脂組成物に配合後のガラスフレークの最大径は、一般的には $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ であり、且つアスペクト比（最大径と厚みとの比）は通常5以上であることが好ましく、より好ましくは10以上、さらに好ましくは30以上である。

【0178】

有機充填剤としては、例えば、木粉、竹粉、ヤシ澱粉、クルク粉およびパルプ粉などの粉末状有機充填剤；架橋ポリエステル、ポリスチレン、スチレン・アクリル共重合体およ

10

20

30

40

50

び尿素樹脂などのバルン状並びに球状有機充填剤；炭素繊維、合成繊維および天然繊維などの繊維状有機充填剤が挙げられる。

【0179】

炭素繊維としては、特に限定されず、例えば、アクリル繊維、石油若しくは炭素系特殊ピッチ、セルロース繊維またはリグニン等を原料として焼成によって製造されたものであって、耐炎質、炭素質または黒鉛質などの種々のものが挙げられる。

【0180】

炭素繊維のアスペクト比（繊維長／繊維径）の平均は、好ましくは10以上であり、より好ましくは50以上である。アスペクト比の平均が過度に小さいと、ポリカーボネート樹脂組成物の導電性、強度、剛性が低下する傾向がある。炭素繊維の径は3 μm ~ 15 μm であることが好ましく、該範囲のアスペクト比に調整するために、チョップドストランド、ロービングストランドまたはミルドファイバーなどのいずれの形状も使用できる。炭素繊維は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

10

【0181】

炭素繊維は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の特性を損なわない限りにおいて、ポリカーボネート樹脂との親和性を増すために、例えば、エポキシ処理、ウレタン処理または酸化処理などの表面処理が施されてもよい。

【0182】

[酸性化合物又はその誘導体]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は更に酸性化合物又はその誘導体を含有していてもよい。

20

【0183】

酸性化合物又はその誘導体を使用する場合、酸性化合物又はその誘導体の配合量は、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対し、0.00001重量%以上0.1重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.0001重量%以上0.01重量%以下、さらに好ましくは0.0002重量%以上0.001重量%以下である。

【0184】

酸性化合物又はその誘導体の配合量が前記下限以上であると、射出成形する際に、ポリカーボネート樹脂組成物の射出成形機内の滞留時間が長くなった場合における着色抑制の点で好ましいが、酸性化合物又はその誘導体の配合量が多過ぎると、ポリカーボネート樹脂組成物の耐加水分解性が低下する場合がある。

30

【0185】

酸性化合物又はその誘導体としては、例えば、塩酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、アジピン酸、アスコルビン酸、アスパラギン酸、アゼライン酸、アデノシンリン酸、安息香酸、ギ酸、吉草酸、クエン酸、グリコール酸、グルタミン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、シュウ酸、p-トルエンスルフィン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ニコチン酸、ピクリン酸、ピコリン酸、フタル酸、テレフタル酸、プロピオン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、マロン酸およびマレイン酸などのプレnstेटド酸並びにそのエステル類が挙げられる。これらの酸性化合物又はその誘導体の中でも、スルホン酸類又はそのエステル類が好ましく、中でも、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸メチルまたはp-トルエンスルホン酸ブチルが特に好ましい。

40

【0186】

これらの酸性化合物又はその誘導体は、上述したポリカーボネート樹脂の重縮合反応において使用される塩基性エステル交換触媒を中和する化合物として、ポリカーボネート樹脂組成物の製造工程において添加することができる。

【0187】

[紫外線吸収剤]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、紫外線吸収剤を配合することができる。紫外線吸収剤の配合量は、紫外線吸収剤の種類に応じて

50

適宜選択することが可能であるが、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対して、紫外線吸収剤を0重量%～5重量%配合することが好ましい。

【0188】

ここで、紫外線吸収剤としては、紫外線吸収能を有する化合物であれば特に限定されない。紫外線吸収能を有する化合物としては、例えば、有機化合物および無機化合物が挙げられる。なかでも有機化合物はポリカーボネート樹脂との親和性を確保しやすく、均一に分散しやすいので好ましい。

【0189】

紫外線吸収能を有する有機化合物の分子量は特に限定されないが、通常200以上であることが好ましく、より好ましくは250以上である。また、通常600以下であることが好ましく、より好ましくは450以下、更に好ましくは400以下である。分子量が過度に小さいと、長期間使用での耐紫外線性能の低下を引き起こす可能性がある。分子量が過度に大きいと、長期間使用での樹脂組成物の透明性低下を引き起こす可能性がある。

【0190】

好ましい紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾエート系化合物、サリチル酸フェニルエステル系化合物、シアノアクリレート系化合物、マロン酸エステル系化合物およびシュウ酸アニリド系化合物などが挙げられる。なかでも、ベンゾトリアゾール系化合物、ヒドロキシベンゾフェノン系化合物またはマロン酸エステル系化合物が好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0191】

ベンゾトリアゾール系化合物のより具体的な例としては、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-ヘキシルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-ヘキシルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-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-5'-t-ドデシルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-t-ドデシルフェニル)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およびメチル-3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどが挙げられる。

【0192】

ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、2,2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンおよび2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン系化合物などが挙げられる。

【0193】

マロン酸エステル系化合物としては、例えば、2-(1-アリアルキリデン)マロン酸エステル類およびテトラエチル-2,2'-(1,4-フェニレン-ジメチリデン)-ビスマロネートなどが挙げられる。

【0194】

トリアジン系化合物としては、例えば、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-イソオクチロキシフェニル)-s-トリアジンおよび2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール(チバガイギー社製、Tinuvin1577FF)などが挙げられる。尚、難燃剤として先に挙げたトリアジン系化合物は、本明細書においては紫外線吸収剤とはみなさず、難燃剤に分類するものとする。

【0195】

シアノアクリレート系化合物としては、例えば、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェ

10

20

30

40

50

ニルアクリレートおよび 2' - エチルヘキシル - 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。

【0196】

シュウ酸アニリド系化合物としては、例えば、2 - エチル - 2' - エトキシ - オキサリアニリド (Clariant 社製、Sanduvor V S U) などが挙げられる。

【0197】

[ブルーイング剤]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、ポリカーボネート樹脂または紫外線吸収剤に起因する成形品の黄色味を打ち消すためにブルーイング剤を配合することができる。ブルーイング剤としては、従来、ポリカーボネート樹脂に使用されるものであれば、特に支

10

【0198】

具体的なブルーイング剤としては、例えば、一般名 Solvent Violet 13 [CA.No (カラーインデックス No) 60725]、一般名 Solvent Violet 31 [CA.No 68210]、一般名 Solvent Violet 33 [CA.No 60725]、一般名 Solvent Blue 94 [CA.No 61500]、一般名 Solvent Violet 36 [CA.No 68210]、一般名 Solvent Blue 97 [バイエル社製「マクロレックスバイオレット RR」] および一般名 Solvent Blue 45 [CA.No 61110] などが代表例として挙げられる。これらのブルーイング剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

20

【0199】

これらブルーイング剤は、通常、ポリカーボネート樹脂組成物全体に対して、 $0.1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ 重量% の割合で配合することが好ましい。

【0200】

[光安定剤]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物及びポリカーボネート樹脂成形品の耐光性をさらに向上する目的で、本発明のポリカーボネート樹脂組成物に光安定剤を配合することができる。

30

【0201】

かかる光安定剤としては、例えば、ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ポリ [{ 6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル } { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ }]、N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン - 2, 4 - ビス [N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルアミノ) - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン縮合物、ジブチルアミン・1, 3, 5 - トリアジン・N, N' - ビス (2, 2, 6, 6) - テトラメチル - 4 - ピペリジル - 1, 6 - ヘキサメチレンジアミン および N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ブチルアミンの重縮合物などが挙げられる。なかでもビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケートまたはビス - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケートが好ましい。

40

【0202】

このような光安定剤を用いる場合、光安定剤は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物全体に対して、0 重量% 以上、2 重量% 以下の割合で配合することが好ましく、0.005 重量% 以上、0.5 重量% 以下の割合で配合することがより好ましく、0.01 重量% 以上、0.2 重量% 以下の割合で配合することが更に好ましい。

【0203】

50

前記範囲で光安定剤を配合することにより、ポリカーボネート樹脂組成物表面への光安定剤のブリード、得られる成形品の機械特性低下を生じることなく、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を成形した成形品の耐光性を向上することができる。

【0204】

[その他の添加剤]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲でさらに帯電防止剤を含有することができる。さらに、本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、上記以外に、熱安定剤、中和剤、着色剤、滑剤、潤滑剤、可塑剤、相溶化剤または難燃剤等の各種の添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で配合してもよい。

【0205】

[各種添加剤の添加時期・添加方法]

ポリカーボネート樹脂組成物に配合する上述の酸化防止剤、離型剤、充填剤若しくは酸性化合物又はその誘導体、紫外線吸収助剤、ブルーイング剤、熱安定剤、光安定剤あるいは帯電防止剤などの各種の添加剤の添加時期、添加方法は特に限定されない。

【0206】

添加剤の添加時期としては、例えば、エステル交換法でポリカーボネート樹脂を製造した場合は重合反応終了時；さらに、重合法に関わらず、ポリカーボネート樹脂、他の配合剤との混練途中などのポリカーボネート樹脂又はポリカーボネート樹脂組成物が溶融した状態；押出機等を用い、ペレット又は粉末などの固体状態のポリカーボネート樹脂組成物とブレンド・混練する際などが挙げられる。

【0207】

添加剤の添加方法としては、例えば、ポリカーボネート樹脂に各種成分を直接混合又は混練する方法；少量のポリカーボネート樹脂組成物又は他の樹脂等と各種成分を用いて作成した高濃度のマスターバッチとして添加する方法が挙げられる。

【0208】

[製造方法]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、本発明のポリカーボネート樹脂とコア・シェル構造からなるエラストマー、更に必要に応じて配合される他の樹脂または各種の添加剤等の原料とを、同時に、又は任意の順序で、タンブラー、スーパーミキサー、フローター、V型ブレンダー、ナウターミキサー、パンバリーミキサーまたは押出機等で混合することにより製造することができる。

【0209】

[ポリカーボネート樹脂成形品]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物を成形することにより本発明のポリカーボネート樹脂成形品が得られる。

【0210】

本発明のポリカーボネート樹脂成形品は、ポリカーボネート樹脂、エラストマー及び必要に応じてその他の樹脂または添加剤等の原料を直接混合し、押出機若しくは射出成形機に投入して成形するか、又は、前記原料を、二軸押出機を用いて溶融混合し、ストランド形状に押出してペレットを作製した後、このペレットを押出機若しくは射出成形機に投入して成形することにより製造することができる。

【0211】

成形方法は特に限定されず、射出成形法、押出成形法または圧縮成形法等の通常知られている方法を採用することができるが、成形品形状の自由度の観点から射出成形法が好ましい。

【0212】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物を成形して得られる本発明のポリカーボネート樹脂成形品は、特に耐光性、耐衝撃性に優れることから、電気・電子部品、自動車用部品、シート、ボトル、容器、建材またはガラス窓等のスモークフィルム等の用途に好適に用いることができる。特に、ポリカーボネート樹脂組成物の全光線透過率が55%以下である

10

20

30

40

50

と、遮光性に優れるため、ガラス窓等のスモークフィルムの用途、または自動車等のプライバシーガラス若しくは窓ガラス等のガラス代替建材の用途等として特に有用である。

【0213】

なお、一般的に「フィルム」とは、長さ及び幅に比べて暑さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄く平らな製品をいい、通常はロールの形で供給されるものであり、一般的に「シート」とは、JISにおける定義上、薄く、その厚さが長さとの幅のわりには小さく平らな製品をいう。

【0214】

しかし、「シート」と「フィルム」との間の境界は定かではなく、本発明において文言上両者を区別する必要はないので、本発明において「フィルム」と称する場合でも「シート」を含むものとし、「シート」と称する場合でも「フィルム」を含むものとする。前記の「スモークフィルム」の場合も同様である。

【実施例】

【0215】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。尚、下記の実施例における各種の製造条件または評価結果の値は、本発明の実施態様における上限または下限の好ましい値としての意味をもつものであり、好ましい範囲は前記した上限または下限の値と下記実施例の値または実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

【0216】

以下において、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の製造に用いた各原料または添加剤は、以下の略号で示す。

【0217】

<ジヒドロキシ化合物>

ISB：ロケットフルーレ社製 イソソルビド「POLYSORB」

CHDM：イーストマン社製 1,4-シクロヘキサンジメタノール

<炭酸ジエステル>

DPC：三菱化学社製 ジフェニルカーボネート

【0218】

<エラストマー>

メタブレンW-450A：三菱レイヨン社製 コア・シェル型エラストマー「メタブレン（登録商標）W-450A」（コア層がアクリル酸アルキル重合体、シェル層がメタクリル酸メチルのコア・シェル型グラフト共重合体のエラストマー）

メタブレンC-223A：三菱レイヨン社製 コア・シェル型エラストマー「メタブレン（登録商標）C-223A」（コア層がブタジエン-スチレン共重合体、シェル層がメタクリル酸メチル重合体のコア・シェル型グラフト共重合体のエラストマー）

パラロイドEXL2603：ローム・アンド・ハース・ジャパン社製 コア・シェル型エラストマー「パラロイド（登録商標）EXL2603」（コア層がブタジエン重合体、シェル層がアクリル酸アルキル-メタクリル酸アルキル共重合体のコア・シェル型グラフト共重合体のエラストマー）

メタブレンS-2001：三菱レイヨン社製 コア・シェル型エラストマー「メタブレン（登録商標）S-2001」（コア層がシリコン・アクリル複合体、シェル層がメタクリル酸メチル重合体のコア・シェル型グラフト共重合体のエラストマー）

【0219】

<酸化防止剤>

アデカスタブ2112：ADEKA社製 ホスファイト系酸化防止剤「アデカスタブ（登録商標）2112」

アデカスタブAO-60：ADEKA社製 フェノール系酸化防止剤「アデカスタブ（登録商標）AO-60」

【0220】

< 離型剤 >

S - 100A : 理研ビタミン社製 ステアリン酸モノグリセリド

【0221】

また、ポリカーボネート樹脂の物性及びポリカーボネート樹脂組成物の物性は以下の方法で測定及び評価を行った。

【0222】

[ポリカーボネート樹脂の物性]

1) 還元粘度の測定

溶媒として塩化メチレンを用いて溶解し、 0.6 g/dL の濃度のポリカーボネート樹脂溶液を調製した。森友理化工業社製ウペローデ型粘度管を用いて、温度 20.0 ± 0.1 で測定を行い、溶媒の通過時間 t_0 と溶液の通過時間 t から次式 (i) より相対粘度 r_{el} を求め、相対粘度から次式 (ii) より比粘度 s_p を求めた。

$$r_{el} = t / t_0 \quad (i)$$

$$s_p = (r_{el} - 1) / c = r_{el} - 1 \quad (ii)$$

比粘度を濃度 $c \text{ (g/dL)}$ で割って、還元粘度 s_p / c を求めた。

この値が高いほど分子量が大きい。

【0223】

[ポリカーボネート樹脂組成物の物性]

< 試験片作成方法 >

ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを、熱風乾燥機を用いて、 80°C で6時間乾燥した。次に、乾燥したポリカーボネート樹脂組成物のペレットを射出成形機（日本製鋼所社製 J75EII 型）に供給し、樹脂温度 240°C 、金型温度 60°C 、成形サイクル 40 秒間の条件で、射出成形板（幅 $60 \text{ mm} \times$ 長さ $60 \text{ mm} \times$ 厚さ 3 mm ）及び機械物性用 ISO 試験片を成形した。

【0224】

< 物性の評価 >

1) 耐候試験前後の YI 値 (1)

(耐候試験前の YI 値)

JIS K7105 (1981 年) に準拠し、分光色差計（日本電色工業社製 SE2000）を使用し、C 光源透過法にて上記で得られた射出成形板（幅 $60 \text{ mm} \times$ 長さ $60 \text{ mm} \times$ 厚さ 3 mm ）のイエローインデックス (YI) 値を測定した。

(耐候試験後の YI 値)

JIS B7753 (2007 年) に準拠して、スガ試験機社製サンシャインウェザーメーター S80 を用いて、サンシャインカーボンアーク（ウルトラロングライフカーボン 4 対）光源で放電電圧 50 V 、放電電流 60 A に設定し、照射及び表面スプレー（降雨）にてブラックパネル温度 63°C 、相対湿度 50% の条件下、上記で得られた射出成形板（幅 $60 \text{ mm} \times$ 長さ $60 \text{ mm} \times$ 厚さ 3 mm ）の正方形の面に対して、 1500 時間照射処理を行った。表面スプレー（降雨）時間は、 12 分 / 1 時間とした。ガラスフィルターは A タイプを用いた。照射処理後、耐候試験前の YI 値と同様の方法により測定した。

【0225】

2) 耐候試験前後の YI 値 (2)

(耐候試験前の YI 値)

上記 1) の耐候試験前の YI 値と同様にして YI 値を測定した。

(耐候試験後の YI 値)

スガ試験機社製メタリングウェザーメーター M6T を用いて、 63°C 、相対湿度 50% の条件下、光源として水平式メタリングランプを、インナーフィルターとして石英を、またランプの周囲にアウターフィルターとして #500 のフィルターを取り付け、波長 $300 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の放射照度 1.5 kW/m^2 になるように設定し、上記で得られた射出成形板（幅 $60 \text{ mm} \times$ 長さ $60 \text{ mm} \times$ 厚さ 3 mm ）の正方形の面に対して、 100 時間照射処理を行った。照射後の YI 値を上記の耐候試験前の YI 値と同様の方法により測定し

10

20

30

40

50

た。

【0226】

3) ノッチ付シャルピー衝撃強度

上記で得られた機械物性用ISO試験片についてISO179(2000年)に準拠してノッチ付シャルピー衝撃試験を実施した。

【0227】

4) 全光線透過率

JIS K7105(1981年)に準拠し、ヘイズメーター(日本電色工業社製 NDH2000)を使用し、D65光源にて上記で得られた射出成形板(幅60mm×長さ60mm×厚さ3mm)の厚さ方向について全光線透過率を測定した。全光線透過率が低いほど遮光性に優れることを示す。

10

【0228】

[製造例1]

攪拌翼及び100に制御された還流冷却器を具備した重合反応装置に、ISBとCHDM、蒸留精製して塩化物イオン濃度を10ppb以下にしたDPC及び酢酸カルシウム1水和物を、モル比率でISB/CHDM/DPC/酢酸カルシウム1水和物=0.50/0.50/1.00/1.3×10⁻⁶になるように仕込み、十分に窒素置換した(酸素濃度0.0005体積%~0.001体積%)。

【0229】

続いて熱媒で加温を行い、内温が100になった時点で攪拌を開始し、内温が100になるように制御しながら内容物を融解させ均一にした。その後、昇温を開始し、40分で内温を210にし、内温が210に到達した時点でこの温度を保持するように制御すると同時に、減圧を開始し、210に到達してから90分で13.3kPa(絶対圧力、以下同様)にして、この圧力を保持するようにしながら、さらに60分間保持した。

20

【0230】

重合反応とともに副生するフェノール蒸気は、還流冷却器への入口温度として100に制御された蒸気を冷媒として用いた還流冷却器に導き、フェノール蒸気中に若干量含まれるモノマー成分を重合反応器に戻し、凝縮しないフェノール蒸気は続いて45の温水を冷媒として用いた凝縮器に導いて回収した。

30

【0231】

このようにしてオリゴマー化させた内容物を、一旦大気圧にまで復圧させた後、攪拌翼及び上記同様に制御された還流冷却器を具備した別の重合反応装置に移し、昇温及び減圧を開始して、60分で内温220、圧力200Paにした。

【0232】

その後、20分かけて内温230、圧力133Pa以下にして、所定攪拌動力になった時点で復圧し、内容物をストランドの形態で拔出し、回転式カッターでペレットにした。得られたペレットの還元粘度を測定したところ、0.60dL/gであった。

【0233】

[実施例1、2及び比較例1~5]

製造例1において製造したポリカーボネート樹脂のペレットを用いて表-1及び表-2のそれぞれに示す配合で各成分を配合し、日本製鋼所社製2軸押出機(TEX30HSS-32)を用いて、樹脂温度250で押し出し、水で冷却固化させた後、回転式カッターでペレット化することによりポリカーボネート樹脂組成物を製造した。得られたポリカーボネート樹脂組成物について、前記した方法により耐候試験前後のYI値及びノッチ付シャルピー衝撃強度を測定・評価した。その結果を表-1及び表-2のそれぞれに示す。なお、耐候試験前後のYI値については実施例1及び比較例1~4については前記1)の「耐候試験前後のYI値(1)」の方法により実施し、実施例2及び比較例5については前記2)の「耐候試験前後のYI値(2)」の方法により実施した。

40

【0234】

50

【表 1】

表-1

ポリカーボネート樹脂組成物の配合	ポリカーボネート樹脂	実施例1				比較例1				比較例2				比較例3				比較例4			
		製造例1 (ISB/CHDM=50/50)	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
エラストマー		メタブレレンW-450A	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
		メタブレレンC-223A	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
		パラロイドEXL2603	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
		メタブレレンS-2001	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
		アデカスタブAS2112	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
酸化防止剤		アデカスタブAO-60	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
		S-100A	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
耐光性		耐候試験前のYI値	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		耐候試験後のYI値	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		YI値の変化量(絶対値)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		ノッチ付シャルピー衝撃強度	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²
耐衝撃性		ノッチ付シャルピー衝撃強度	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²	kg/m ²
		全光線透過率	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
遮光性		全光線透過率	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
		全光線透過率	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

※1 表中、「—」はその材料を使用していないことを示す。

※2 耐光性は、YI値の変化量の絶対値が10未満であるものを「合格」とした。

※3 耐衝撃性は、比較例1よりもノッチ付シャルピー衝撃強度の値が大きくなったものを合格とした。

※4 遮光性は、全光線透過率が55%以下であるものを「合格」とした。

【表 2】

表-2		実施例2				比較例5
ポリカーボネート樹脂組成物の配合	ポリカーボネート樹脂	製造例1 (ISB/CHDM=50/50)	重量部	100	100	
	エラストマー	メタブレンW-450A	重量部	11.11	—	
メタブレンC-223A		重量部	—	—		
パラロイドEXL2603		重量部	—	—		
メタブレンS-2001		重量部	—	11.11		
酸化防止剤	アデカスタブAS2112	重量部	0.05	0.05		
	アデカスタブAO-60	重量部	0.11	0.11		
離型剤	S-100A	重量部	0.32	0.32		
耐光性	耐候試験前のYI値	—	112	113		
	耐候試験後のYI値	—	105	90		
	YI値の変化量(絶対値)	—	7	23		
耐衝撃性	ノッチ付シャルピー衝撃強度	可否	合格	不合格		
		kJ/m ²	68	72		
遮光性	全光線透過率	可否	合格	合格		
		%	37	30		
評価結果		可否	合格	合格		

※1 表中、空欄はその材料を使用していないことを示す。

※2 耐光性は、YI値の変化量の絶対値が10未満であるものを「合格」とした。

※3 耐衝撃性は、比較例1よりもノッチ付シャルピー衝撃強度の値が大きくなったものを合格とした。

※4 遮光性は、全光線透過率が55%以下であるものを「合格」とした。

【0236】

表 - 1、2 に示すように、耐候性と耐衝撃性の両方の評価において「合格」となったのは実施例 1、2 のみであった。これらの結果から、本発明のポリカーボネート樹脂組成物によれば、耐候性を維持したまま、耐衝撃性を向上させたポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品が得られることがわかる。

【0237】

更に、表 - 1、2 に示すように、実施例 1 及び 2 は、高い耐衝撃性を有したまま遮光性に優れたものが得られるため、例えば、自動車等のプライバシーガラスまたは窓用建材のスモークガラスのような、耐衝撃性を必要としながら全光線透過率の低い材料が要求される用途でのガラス代替建材用途またはスモークフィルム等の用途に特に適することがわかる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-144016(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L