

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4743582号
(P4743582)

(45) 発行日 平成23年8月10日(2011.8.10)

(24) 登録日 平成23年5月20日(2011.5.20)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 69/00 (2006.01) CO8L 69/00
F21V 3/00 (2006.01) F21V 3/00 320
F21V 3/04 (2006.01) F21V 3/04 100

請求項の数 3 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-276808 (P2004-276808) (22) 出願日 平成16年9月24日 (2004.9.24) (65) 公開番号 特開2006-89596 (P2006-89596A) (43) 公開日 平成18年4月6日 (2006.4.6) 審査請求日 平成19年6月29日 (2007.6.29)</p>	<p>(73) 特許権者 396001175 住化スタイロンポリカーボネート株式会社 東京都中央区日本橋兜町8番8号 (72) 発明者 佐藤 一郎 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友ダウ株式会社内 審査官 芦原 ゆりか</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光拡散板用ポリカーボネート樹脂組成物およびそれからなる照明カバー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に、二官能シロキサン単位および三官能シロキサン単位からなる骨格と表面に有機官能基とを有するシリコンゴム弾性体(B)0.1~5重量部を含有してなることを特徴とする、浴室灯の照明カバー用光拡散性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】

シリコンゴム弾性体(B)の重量平均粒径が0.5~10μmであることを特徴とする請求項1記載の浴室灯の照明カバー用光拡散性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載の浴室灯の照明カバー用光拡散性ポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる浴室灯用照明カバー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリカーボネート樹脂および特定構造を持つシリコンゴム弾性体からなる光拡散性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。また、本発明の光拡散性ポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる照明カバーは、優れた光拡散性、耐湿熱劣化性(耐加水分解性)および耐衝撃性を有し、とりわけ浴室灯用照明カバーに好適に使用される。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性ならびに耐衝撃性に優れているため、車両、電気/電子、家庭用品、建材などの各分野で使用されている。浴室灯の照明カバーとして使用される場合にあっては、優れた光透過性のみならず、光拡散性、すなわち内部光源の透視（透け）防止が求められる。また、当該用途は高温多湿の環境下において使用されるため、加水分解によるポリカーボネート樹脂の劣化を最小限に抑止することが求められている。さらには、こういった照明カバーは比較的高所に設置されることが多いため、製品を落とした際の落下強度（耐衝撃性）が要求特性の一つとして求められることが多い。

【 0 0 0 3 】

すでに乳半色で、かつ透明性に優れた照明灯カバー材料として、炭酸カルシウムと酸化チタンを併用してなるポリカーボネート樹脂組成物が提案されているが、光透過性、耐加水分解性、光拡散性、耐衝撃性等性能のバランスにおいて必ずしも満足できるものではなく、その改善が強く望まれていた。

【特許文献1】特公昭57-24816公報

【特許文献2】特開平6-32973号公報

【特許文献3】特開平3-86764号公報

【特許文献4】特開2000-169721号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

本発明は、透明性に優れた照明灯カバー材料として、ポリカーボネート樹脂本来の優れた特性を犠牲にすることなく、従来技術より格段に光透過性、耐加水分解性、光拡散性、耐衝撃性等の性能バランスに優れたポリカーボネート樹脂組成物、ならびにそれからなる照明カバー、とりわけ浴室灯用照明カバーを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意研究を行った結果、ポリカーボネート樹脂に特定構造のシリコンゴム弾性体を特定量配合することにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達したものである。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、ポリカーボネート樹脂（A）100重量部に、二官能シロキサン単位および三官能シロキサン単位からなる骨格と表面に有機官能基とを有するシリコンゴム弾性体（B）0.1～5重量部を含有してなることを特徴とする、浴室灯の照明カバー用光拡散性ポリカーボネート樹脂組成物、ならびにそれからなる浴室灯用照明カバーを提供するものである。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明の光拡散性ポリカーボネート樹脂組成物は、光拡散性、光透過性、耐加水分解性、耐衝撃性に極めて優れることから、照明カバー、とりわけ浴室灯用照明カバーとして好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 8 】

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂（A）とは、種々のジヒドロキシジアリール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、またはジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によって得られる重合体であり、代表的なものとしては、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）から製造されたポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【 0 0 0 9 】

上記ジヒドロキシジアリール化合物としては、ビスフェノールAの他に、ビス（4-ヒ

10

20

30

40

50

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、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパンのようなビス(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)シクロヘキサンのようなビス(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-ジメチルジフェニルエーテルのようなジヒドロキシジ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のような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のような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のようなジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられる。

10

【0010】

これらは、単独または2種類以上混合して使用される。これらの他に、ピペラジン、ジピペリジルヒドロキノン、レゾルシン、4,4-ジヒドロキシジフェニル等を混合して使用してもよい。

20

【0011】

さらに、上記のジヒドロキシアリール化合物と以下に示すような3価以上のフェノール化合物を混合使用してもよい。3価以上のフェノールとしてはフロログルシン、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)-ベンゾール、1,1,1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンおよび2,2-ビス-[4,4-(4,4-ジヒドロキシジフェニル)-シクロヘキシル]-プロパンなどが挙げられる。

【0012】

本発明で使用されるポリカーボネート樹脂(A)の粘度平均分子量は10000~100000である。好ましくは15000~35000、より好ましくは17000~23000であり、かかる芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するに際し、分子量調節剤、触媒等を必要に応じて使用することができる。

30

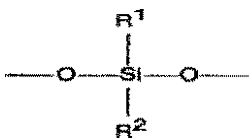
【0013】

本発明で使用するシリコーンゴム弾性体(B)は、下記一般式1で示される二官能シロキサン単位および下記一般式2で示される三官能シロキサン単位の骨格からなり、さらに有機官能基が粒子の表面に存在しているものである。

一般式1

【0014】

【化1】



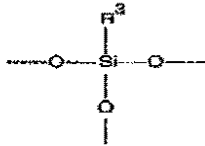
【0015】

一般式2

【0016】

40

【化2】



【0017】

本発明のシリコーンゴム弾性体(B)を構成する骨格の内、二官能シロキサン単位の比率は30~95重量%が好ましく、より好ましくは40~70重量%の範囲である。二官能シロキサン単位の比率が大きくなる程、シリコン樹脂ゴム弾性体のガラス転移温度(Tg)が低くなり、屈折率が低くなる。

10

【0018】

また、三官能シロキサン単位は、シリコーンゴム弾性体(B)を構成するシロキサン単位の5~70重量%が好ましく、より好ましくは30~60重量%の範囲である。三官能シロキサン単位は、シリコーンゴム弾性体(B)を架橋構造にするために用いられ、これにより屈折率を高めることが可能である。

【0019】

上記一般式1および一般式2に示されるR¹、R²およびR³は、有機官能基であるが、なかでも炭素数1~20の炭化水素基が一般的である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基；フェニル基、ベンジル基、トリル基、ナフチル基；ならびに後述の有機官能基が該当する。芳香族系の炭化水素基を用いた場合は、シリコーンゴム弾性体(B)の耐熱性が向上するとともに屈折率が高くなる。

20

【0020】

本発明のシリコーンゴム弾性体(B)は、公知の方法で作ることができる。まずその骨格は、例えば、「有機ケイ素ポリマーの合成と応用」(1989年11月30日株式会社シーエムシー発行)に記載のごとく、二官能性と三官能性のクロロシランまたはアルコキシシランの共加水分解、共縮合による方法がある。この際用いるクロロシラン又はアルコキシシランのSiに直接結合している有機官能基を選択することにより、R¹、R²、R³を決めることができる。

30

【0021】

二官能シロキサン単位と三官能シロキサン単位の量比は、所望のシリコーンゴム弾性体(B)のTg、屈折率で選択すればよい。なお、シリコーンゴム弾性体(B)のTgは、-50~-200が適している。屈折率は、1.39~1.46のものが適している。

【0022】

本発明のシリコーンゴム弾性体(B)の表面に存在している有機官能基とは、シリコーンゴム弾性体(B)とポリカーボネート樹脂(A)との親和性を発現させるものであり、具体的には、ビニル基、アリル基、エチニル基、プロパルギル基のような不飽和アルキル系官能基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基のようなエーテル系官能基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基のようなアシル系官能基；カルボキシ基のようなカルボン酸系官能基；アセトキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基のようなエステル系官能基；シアノ基のようなニトリル系官能基、シアナト基のようなシアン酸エステル系官能基、グリジジル基のようなエポキシ系官能基などが挙げられる。中でも、不飽和アルキル系官能基、エーテル系官能基、アシル系官能基、エステル系官能基、エポキシ系官能基が好ましい。

40

【0023】

有機官能基の含有量はシリコーンゴム弾性体(B)全体の0.05~10重量%である。とりわけ0.5~10重量%が好適である。

【0024】

50

シリコーンゴム弾性体 (B) 表面に有機官能基を存在させるには、周知の方法がある。例えば、前述のシリコーンゴム弾性体 (B) の骨格を構成させる際、原料のクロルシラン、アルコキシシランの R^1 、 R^2 、 R^3 が当該有機官能基を有するものを選択する。あるいは、「有機ケイ素ポリマーの合成と応用」に記載の方法を利用して、シリコーンゴム弾性体 (B) の骨格を形成させた後、まず表面に有る炭化水素基を塩素化し、これに有機官能基を有するグリニア試薬と反応させる方法などがある。

【 0 0 2 5 】

シリコーンゴム弾性体 (B) の粒径は、重量平均粒径で $0.5 \sim 10 \mu m$ であることが好ましい。より好ましくは、 $1 \sim 5 \mu m$ の範囲である。粒径が $0.5 \mu m$ 未満であると、粒径が光の波長より小さくなるため、光が拡散しにくくなる場合がある。また、 $10 \mu m$ を超えると透過光が減少し、光拡散性能が低下するうえ、得られた光拡散性ポリカーボネート樹脂組成物の衝撃強度が低下する場合がある。

10

【 0 0 2 6 】

なお、シリコーンゴム弾性体 (B) は、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のトレフィル E シリーズ等の市販品として容易に入手可能である。

【 0 0 2 7 】

シリコーンゴム弾性体 (B) の配合量は、ポリカーボネート樹脂 (A) 100 重量部あり $0.1 \sim 5$ 重量部である。より好適には $0.5 \sim 3$ 重量部、さらに好適には $0.5 \sim 2$ 重量部の範囲である。配合量が 0.1 重量部未満であると、十分な光拡散効果が得られず、光源が透けて見えるので好ましくない。また、 5 重量部を超えると、得られた光拡散性ポリカーボネート樹脂組成物の光線透過率や耐加水分解性が低下するので好ましくない。

20

【 0 0 2 8 】

ポリカーボネート樹脂 (A) とシリコーンゴム弾性体 (B) の混合方法ならびにその順序は、特に制限はなく、公知の混合機、例えばタンブラー、リボンブレンダー、高速ミキサー等を用いて混合し、その後、通常の一軸または二軸押出機により熔融混練する方法等があげられる。また、ポリカーボネート樹脂 (A) を用いてシリコーンゴム弾性体 (B) のマスターバッチを予め作成し、これをポリカーボネート樹脂 (A) に規定量混合してから熔融混練することももちろん可能である。

【 0 0 2 9 】

なお、混合時、必要に応じて公知の添加剤、例えばフェノール系またはリン系熱安定剤 [2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2 - (1 - メチルシクロヘキシル) - 4, 6 - ジメチルフェノール、4, 4 - チオビス - (6 - t - ブチル - 3 - メチルフェノール)、2, 2 - メチレンビス - (4 - エチル - 6 - t - メチルフェノール)、n - オクタデシル 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、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) フォスファイト、4, 4 - ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) 等]、紫外線吸収剤 [p - t - ブチルフェニルサリシレート、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、2, 2 - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 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 - 3, 5 - ビス (, - ジメチルベンジル) フェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール等]、他の光拡散性粒子 [炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、カオリン、無定形シリカ、結晶型シリカ、コロイダルシリカ、フッ化カルシウム、ガラス、白雲母、タルク、マイカ、水酸化アルミニウム、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合樹脂、ベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合樹脂、架橋アクリル系樹脂、ウレタン樹脂、架橋ポリスチレン、メラミン樹脂とシリカからなる複合粒子、アクリルとシリカからなる複合粒子等]、離型剤 [蜜蝋、グリセロールモノステアレート、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、ペンタエリスリトールテトラステアレート等]、着色剤 [酸化チタンその他染顔料]、展着剤 [エポキシ化大豆油、流動パラフィン等]、モノ

30

40

50

リン酸エステル、難燃剤〔臭素化ポリカーボネートオリゴマー、芳香族硫黄含有金属塩、パーフルオロブタンスルホン酸金属塩、ポリテトラフルオロエチレン等〕、さらに他の熱可塑性樹脂、例えばポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、無水マレイン酸・スチレン共重合樹脂等のスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフターレート、ポリブチレンテレフターレート、非晶性ポリエステル等を必要に応じて配合することができる。

【実施例】

【0030】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれら実施例に限定されるものではない。また、「部」は重量基準に基づく。

【0031】

実施例にて使用した材料の詳細は、以下のとおりである。

(A) ポリカーボネート樹脂(以下、PCと略記。)

住友ダウ社製カリバー200-13(分子量:20500)

(B) シリコンゴム弾性体(以下、Si-Eと略記。)

東レ・ダウコーニング・シリコン社製トレフィルE-604

(平均粒子径:2 μ m)

(C) 炭酸カルシウム(以下、CaCO₃と略記。)

丸尾カルシウム社製CUE70A(平均粒子径:6 μ m)

【0032】

表1に示す配合処方にに基づき、各種材料をタンブラーでドライ混合した後、神戸製鋼製37mm二軸押出機により240で熔融混合し、ペレット化を行った。得られた各種組成物のペレットを用いて下記の測定を行った。

【0033】

1. 透過率

得られたペレットを用いて、東芝機械製100トン射出成形機により、熔融温度300の条件下、厚さ1、2および3mm部分を有する3段プレート成型した。当該プレートの2mm厚みのところを用い、ヘーズメーター(村上色彩技術研究所製HR-100)により透過率T%を測定した。透過率T%が35%以上を合格とした。

【0034】

2. 光拡散性

上記1で用いたプレートの2mm部分を用い、自動変角光度計(村上色彩技術研究所製ゴニオフォトメータGP-1R)により光拡散性(D₅₀)を求めた。詳細な測定法は以下のとおりである。

自動変角光度計の光源からの直進光線を試験片の法線方向から当て、可動式受光器にて透過光の強度を測定し、法線方向からの角度に対して透過率をプロットし、直進光透過率の50%の透過率になるところの角度(D₅₀)を求めた。単位は「度」であり、光拡散性(D₅₀)が45度以上を合格とした。

【0035】

3. 耐加水分解性

得られたペレットを用いて、東芝機械製100トン射出成形機により、熔融温度300の条件下、厚さ1、2および3mm部分を有する3段プレート成型した。当該プレートを125×100%相対湿度条件下、タバイエスペック社製のプレッシャーッカー(TPC-411)中で暴露し、1昼夜湿熱劣化させる。暴露前後の試験片をジクロロメタンに溶解し、NO.1濾紙を用いて溶解液中の不溶物をろ過する。この濾液をドライアップし、得られたポリマーの一定量(0.25g)をジクロロメタン50mlに溶解する。キャノン・フェンスケ粘度計を用いてジクロロメタン希薄溶液の粘度を測定、シュネルの式を用いてポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量を求めた。耐加水分解性の尺度として、測定された暴露前後の粘度平均分子量を下記式に基づき算出した分子量低下量で表した。分子量低下量が3500以下を合格とした。

分子量低下量:(暴露前のプレートの分子量)-(暴露後のプレートの分子量)

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

4 . アイゾット衝撃強度

得られたペレットを用いて、東芝機械製 1 0 0 トン射出成形機により、溶融温度 3 0 0 の条件下、厚さ 3 . 2 mm の衝撃強度測定用の試験片を成型した。この試験片を用いて、ASTM D 2 5 6 規格に準じて測定温度 2 3 におけるアイゾット衝撃強度を測定した。アイゾット衝撃強度が 5 0 K g - c m / c m 以上を合格とした。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
PC (部)	100	100	100	100	100
Si-E (部)	0.5	3	0.05	6	—
CaCO ₃ (部)	—	—	—	—	3
透過率 T (%)	60	45	80	15	70
光拡散性 D ₅₀ (度)	57	56	1	45	35
アイゾット衝撃強度 (K g - c m / c m)	75	70	80	60	9
耐加水分解性 (分子量低下量)	700	2000	300	4500	5000

10

20

30

【 0 0 3 8 】

表 1 に示すとおり、それぞれの配合成分およびこれらの配合量が、本発明の構成要件を満足するもの（実施例 1、2）については、全ての評価項目にわたり規格を満足しており合格であった。一方、本発明の構成を満足しないもの（比較例 1、2、3）については、それぞれ欠点を有していた。

【 0 0 3 9 】

比較例 1 では、光拡散粒子の配合量が規定範囲の下限より少ないため、拡散度 D₅₀ が不合格となった。

【 0 0 4 0 】

比較例 2 では、光拡散粒子の配合量が規定範囲の上限を越えているため、透過率 T % と耐加水分解性（分子量低下量）が規格を満足しなかった。

40

【 0 0 4 1 】

比較例 3 では、光拡散粒子に炭酸カルシウムを配合した例であるが、光拡散性、耐衝撃性、耐加水分解性（分子量低下量）が規格を満足しなかった。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平01-172801(JP,A)
特開平10-088008(JP,A)
特開平06-299035(JP,A)
特開2004-161961(JP,A)
特開2000-169721(JP,A)
特開2000-169722(JP,A)
特開2004-155984(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L
C08K