

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7704141号
(P7704141)

(45)発行日 令和7年7月8日(2025.7.8)

(24)登録日 令和7年6月30日(2025.6.30)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 8 F 290/06 (2006.01) C 0 8 F 290/06
 C 0 8 G 64/06 (2006.01) C 0 8 G 64/06
 C 0 8 J 5/00 (2006.01) C 0 8 J 5/00 C E R

請求項の数 14 (全40頁)

(21)出願番号	特願2022-526944(P2022-526944)	(73)特許権者	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(86)(22)出願日	令和3年5月20日(2021.5.20)	(74)代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/019100	(74)代理人	100110663 弁理士 杉山 共永
(87)国際公開番号	WO2021/241378	(74)代理人	100131990 弁理士 大野 玲恵
(87)国際公開日	令和3年12月2日(2021.12.2)	(74)代理人	100209037 弁理士 猪狩 俊博
審査請求日	令和6年3月21日(2024.3.21)	(72)発明者	小川 典慶 茨城県神栖市東和田35 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内
(31)優先権主張番号	特願2020-92258(P2020-92258)	(72)発明者	石川 駿
(32)優先日	令和2年5月27日(2020.5.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2020-173028(P2020-173028)		
(32)優先日	令和2年10月14日(2020.10.14)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

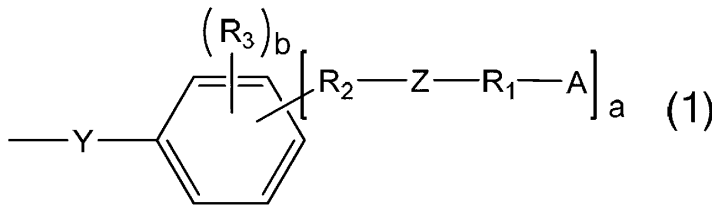
(54)【発明の名称】 硬化用樹脂組成物、並びに成形品およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)：

【化1】



(上記式中、

Aは、ビニル基またはイソプロペニル基であり、

R₁は単結合であり、R₂は、それぞれ独立して、単結合、および置換または非置換の炭素数1~20のアルキレン基からなる群から選択され、

R₃は、それぞれ独立して、水素原子、置換または非置換の炭素数1~20のアルキル基、置換または非置換の炭素数1~10のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6~12のアリール基、および置換または非置換の元素数5~12のヘテロアリール基からなる群から選択され、

Zは、 $-OC(=O)-$ であり、

aは、1～3の整数であり、

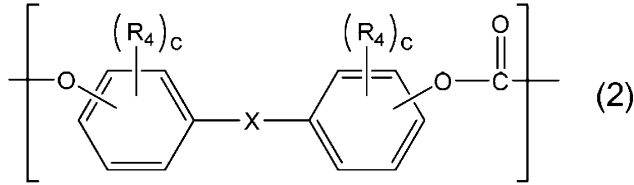
bは、2～4の整数であり、

Yは、エーテル基、またはエステル基である。）

で表される不飽和基を有し、(メタ)アクリル系1価フェノール化合物から誘導される末端構造と、

下記式(2)：

【化2】



10

(上記式中、

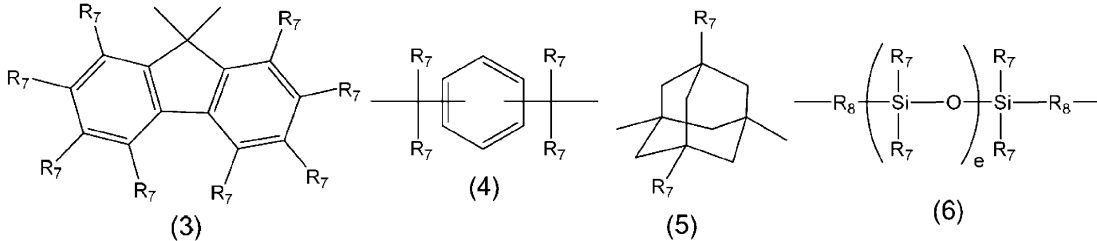
R_4 は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基、置換または非置換の炭素数6～12のアリール基、置換または非置換の炭素数1～5のアルコキシ基、および置換または非置換の炭素数7～17のアラルキル基からなる群から選択され、

20

c は、それぞれ独立して、0～4の整数であり、

X は、 $-C(R_5)(R_6)-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_d-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、および下記式(3)～(6)：

【化3】



30

(上記式中、

R_5 および R_6 は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基、置換または非置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6～12アリール基であるか、または、 R_5 および R_6 が結合して形成される炭素数5～20の炭素環基、元素数5～12の複素環基であり、

R_7 は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換または非置換の炭素数1～9のアルキル基、置換または非置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6～12アリール基であり、

40

R_8 は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～9のアルキレン基であり、

d は、0～20の整数であり、

e は、1～500の整数である)

で表される基からなる群から選択され、ただし、2つの c がともに0であるとき、 X_2 は $-C(CH_3)_2-$ ではない)

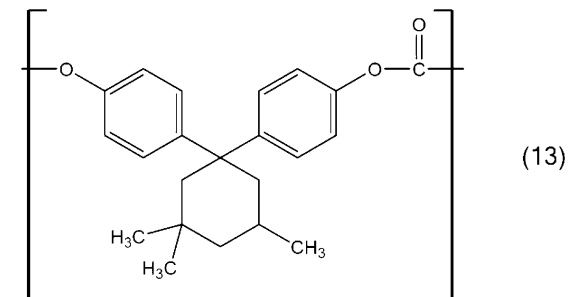
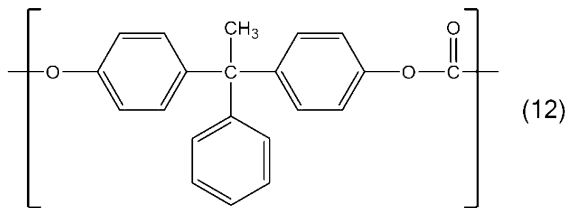
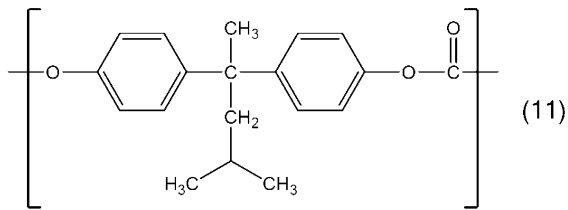
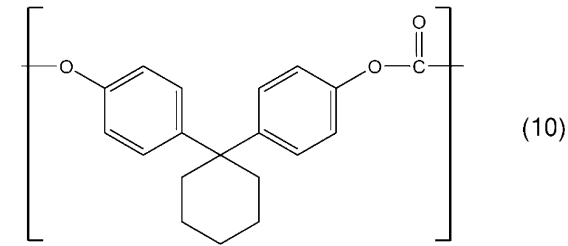
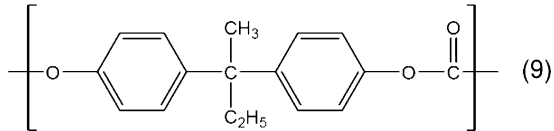
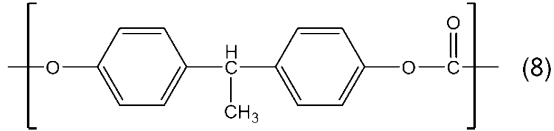
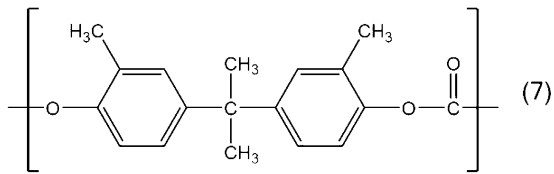
で表される構成単位と、

を含むポリカーボネート樹脂およびスチレン系モノマーを含む、硬化用樹脂組成物。

【請求項2】

50

前記式(2)で表される構成単位が、下記式(7)~(13):
【化4】



からなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項1に記載の硬化用樹脂組成物。

【請求項3】

前記式(2)で表される構成単位が、ビスフェノール化合物から誘導される、請求項1に記載の硬化用樹脂組成物。

【請求項4】

前記ビスフェノール化合物が、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

10

20

30

40

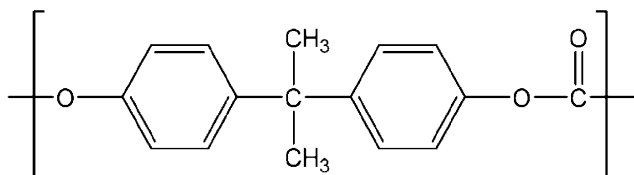
50

、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)-1-フェニルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項3に記載の硬化用樹脂組成物。

【請求項5】

前記ポリカーボネート樹脂が、下記式：

【化5】



10

で表されるビスフェノールA由来の構成単位をさらに含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】

前記式(1)において、

Aが、イソプロペニル基であり、

Zが、 $-O-C(=O)-$ であり、

20

R_2 が、それぞれ独立して、単結合またはエチレン基であり、

R_3 が、それぞれ独立して、水素原子またはベンゾトリアゾリル基である、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化用樹脂組成物。

【請求項7】

前記式(1)で表される不飽和基を有する末端構造が、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールから誘導される、請求項6に記載の硬化用樹脂組成物。

【請求項8】

前記スチレン系モノマーが、スチレン含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の硬化用樹脂組成物。

30

【請求項9】

ラジカル重合開始剤をさらに含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の硬化用樹脂組成物。

【請求項10】

前記ポリカーボネート樹脂の極限粘度が、 $0.3 \sim 2.0 \text{ dL/g}$ である、請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化用樹脂組成物。

【請求項11】

前記式(1)で表される不飽和基を有する末端構造が、前記式(2)で表される構成単位に対して、 0.2 mol\% 以上で含まれる、請求項1～10のいずれか1項に記載の硬化用樹脂組成物。

40

【請求項12】

請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化用樹脂組成物を硬化してなる、成形品。

【請求項13】

キャスト成形品である、請求項12に記載の成形品。

【請求項14】

請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化用樹脂組成物を硬化することを含む、成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、硬化用樹脂組成物、並びに成形品およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性、耐熱性、電気絶縁性、寸法安定性等に優れることから、レンズ、タッチパネルのカバー部材、機器の筐体等の用途で広く使用されている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂は、複屈折が大きいなど光学特性において改善の余地がある。

【0003】

前記光学特性を改善する方法として、ポリカーボネート（PC）樹脂を改質する方法が知られている。例えば、特許文献1には、（A） T_g 170 以上のポリカーボネート樹脂、（B）芳香族ビニル単量体、および（C）ラジカル重合開始剤を含有する混合物を溶解混練することを特徴とする改質ポリカーボネート系樹脂組成物の製造方法が記載されている。

10

【0004】

特許文献1には、光弾性係数率が大きいポリカーボネート樹脂にポリスチレンのような固有複屈折率が負の材料を混合することによって、光弾性係数を低下させることが記載されている。また、特許文献1には、前記製造方法によって、光弾性係数を低下させつつ、透明性および二次加工性が十分ではないという課題を解決できることが記載されている。

【0005】

なお、前記改質ポリカーボネート系樹脂組成物中において（B）芳香族ビニル単量体は、溶解混練により、数～数十量体の重合体としてもしくは単量体としてポリカーボネート樹脂に結合した状態で、または、数～数十量体の重合体としてもしくは単量体として組成物中に混合した状態で存在しうることが記載されている。また、前記（B）芳香族ビニル単量体としては、スチレン系単量体であることが好ましいことが記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2001-139791号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載の改質ポリカーボネート系樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂とスチレン系単量体またはその重合体との相溶性が必ずしも高くなく、透明性および耐衝撃強度が十分とはいえない場合があることが判明した。

【0008】

そこで本発明は、得られる成形品が透明性および耐衝撃強度に優れる硬化用樹脂組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

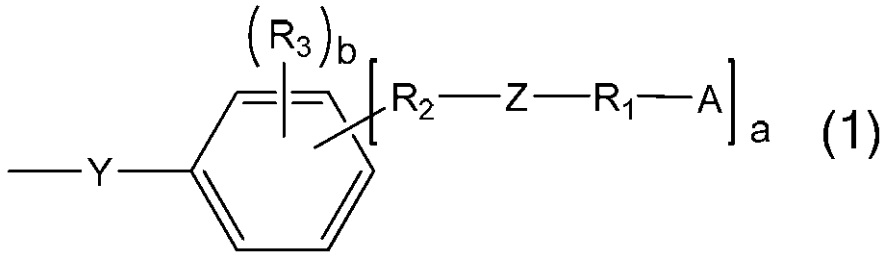
本発明者らは、上記課題を解決するべく、鋭意検討を行った。その結果、所定のポリカーボネート樹脂およびスチレン系モノマーを用いることで上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は以下の態様を含む。

40

【0010】

[1] 下記式(1)：

【化 1】



10

(上記式中、

Aは、ビニル基、イソプロペニル基、スチリル基、メチン基であり、

R₁およびR₂は、それぞれ独立して、単結合、および置換または非置換の炭素数1～20のアルキレン基からなる群から選択され、R₃は、それぞれ独立して、水素原子、置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基、置換または非置換の炭素数1～10のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6～12のアリール基、および置換または非置換の元素数5～12のヘテロアリール基からなる群から選択され、

Zは、それぞれ独立して、単結合、エーテル基、カルボニル基、およびエステル基からなる群から選択され、

20

aは、1～3の整数であり、

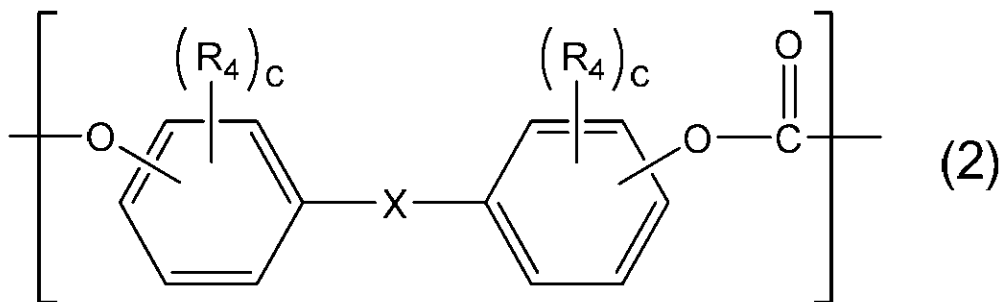
bは、2～4の整数であり、

Yは、エーテル基、またはエステル基である。)

で表される不飽和基を有する末端構造と、

下記式(2)：

【化 2】



30

(上記式中、

R₄は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基、置換または非置換の炭素数6～12のアリール基、置換または非置換の炭素数1～5のアルコキシ基、および置換または非置換の炭素数7～17のアラルキル基からなる群から選択され、

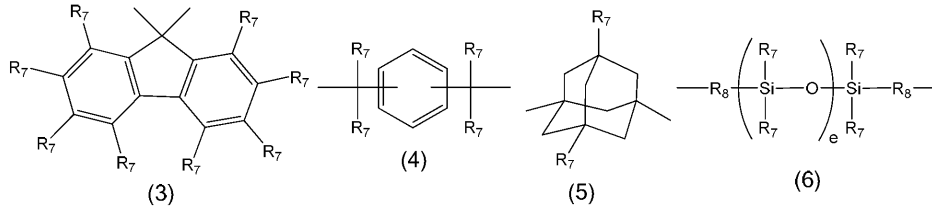
40

cは、それぞれ独立して、0～4の整数であり、

Xは、-C(R₅)(R₆)-、-S-、-(CH₂)_d-、-O-、-SO-、-CO-、-SO₂-、および下記式(3)～(6)：

50

【化 3】



(上記式中、

R₅およびR₆は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基、置換または非置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6～12アリール基であるか、または、R₅およびR₆が結合して形成される炭素数5～20の炭素環基、元素数5～12の複素環基であり、

10

R₇は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換または非置換の炭素数1～9のアルキル基、置換または非置換の炭素数1～5のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6～12アリール基であり、

R₈は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～9のアルキレン基であり、

dは、0～20の整数であり、

eは、1～500の整数である)

20

で表される基からなる群から選択され、ただし、2つのcがともに0であるとき、X₂は -C(CH₃)₂-ではない)

で表される構成単位と、

を含むポリカーボネート樹脂およびスチレン系モノマーを含む、硬化用樹脂組成物。

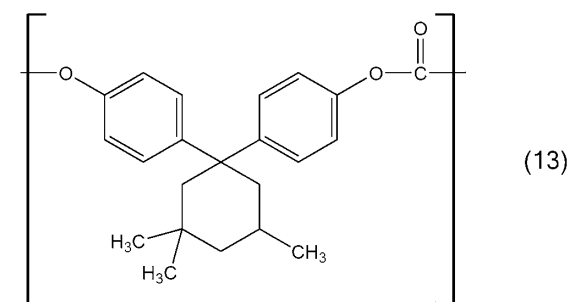
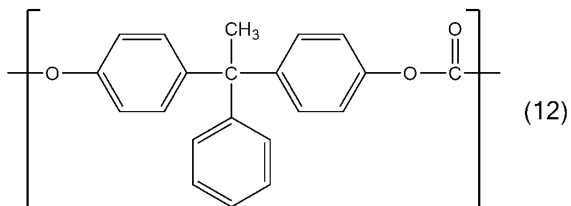
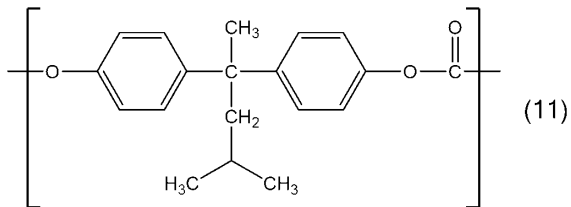
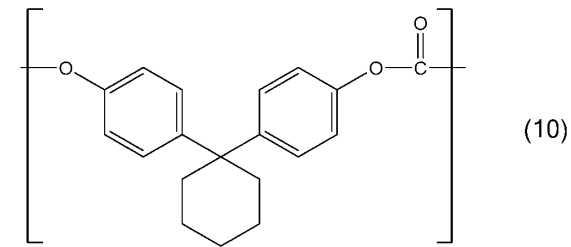
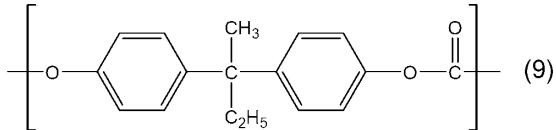
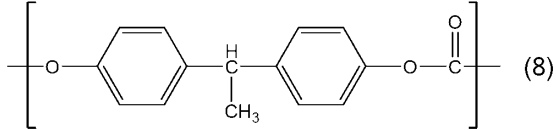
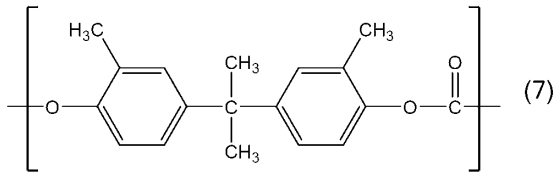
[2] 前記式(2)で表される構成単位が、下記式(7)～(13)：

30

40

50

【化 4】



からなる群から選択される少なくとも1つを含む、上記〔1〕に記載の硬化用樹脂組成物。

〔3〕前記式(2)で表される構成単位が、ビスフェノール化合物から誘導される、上記〔1〕に記載の硬化用樹脂組成物。

〔4〕前記ビスフェノール化合物が、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1つを含

10

20

30

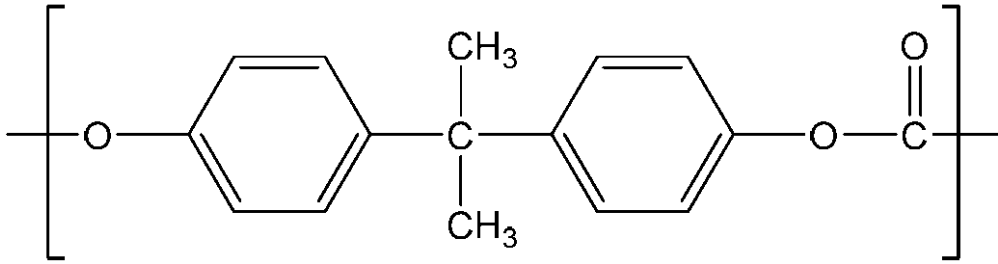
40

50

む、上記 [3] に記載の硬化用樹脂組成物。

[5] 前記ポリカーボネート樹脂が、下記式：

【化 5】



10

で表されるビスフェノール A 由来の構成単位をさらに含む、上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の硬化性組成物。

[6] 前記式 (1) において、

A が、イソプロペニル基またはメチン基であり、

Z が、単結合またはエステル基であり、

R₁ および R₂ が、それぞれ独立して、単結合またはエチレン基であり、

R₃ が、それぞれ独立して、水素原子またはベンゾトリアゾール基である、上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の硬化用樹脂組成物。

20

[7] 前記式 (1) で表される不飽和基を有する末端構造が、2 - [2 - ヒドロキシ - 5 - [2 - (メタクリロイルオキシ) エチル] フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾールまたは p - イソプロペニルフェノールから誘導される、上記 [6] に記載の硬化用樹脂組成物。

[8] 前記スチレン系モノマーが、スチレン含む、上記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の硬化用樹脂組成物。

[9] ラジカル重合開始剤をさらに含む、上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の硬化用樹脂組成物。

[10] 前記ポリカーボネート樹脂の極限粘度が、0.3 ~ 2.0 dL / g である、上記 [1] ~ [9] のいずれかに記載の硬化用樹脂組成物。

30

[11] 前記式 (1) で表される不飽和基を有する末端構造が、前記式 (2) で表される構成単位に対して、0.2 mol % 以上で含まれる、上記 [1] ~ [10] のいずれかに記載の硬化用樹脂組成物。

[12] 上記 [1] ~ [11] のいずれかに記載の硬化用樹脂組成物を硬化してなる、成形品。

[13] キャスト成形品である、上記 [12] に記載の成形品。

[14] 上記 [1] ~ [11] のいずれかに記載の硬化用樹脂組成物を硬化することを含む、成形品の製造方法。

【発明の効果】

40

【0011】

本発明によれば、得られる成形品が透明性および耐衝撃強度に優れる硬化用樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

< 硬化用樹脂組成物 >

本形態に係る硬化用樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂およびスチレン系モノマーを含む。その他、ラジカル重合開始剤、溶媒、添加剤等をさらに含んでもよい。

【0013】

[ポリカーボネート樹脂]

50

ポリカーボネート樹脂は、硬化用樹脂組成物から得られる成形品の透明性、耐衝撃強度を向上させる機能等を有する。なお、当該ポリカーボネート樹脂は、本発明の樹脂組成物硬化後の成形品において、スチレン系モノマーとグラフト重合された形態、ポリカーボネート樹脂が有する不飽和基どうしが反応して得られる重合体の形態、ポリカーボネート樹脂の形態等で存在しうる。

【0014】

ポリカーボネート樹脂は、上記式(1)で表される不飽和基を有する末端構造と、上記式(2)で表される構成単位と、を含む。前記ポリカーボネート樹脂は、他の末端構造、他の構成単位をさらに有していてもよい。

【0015】

式(1)で表される不飽和基を有する末端構造

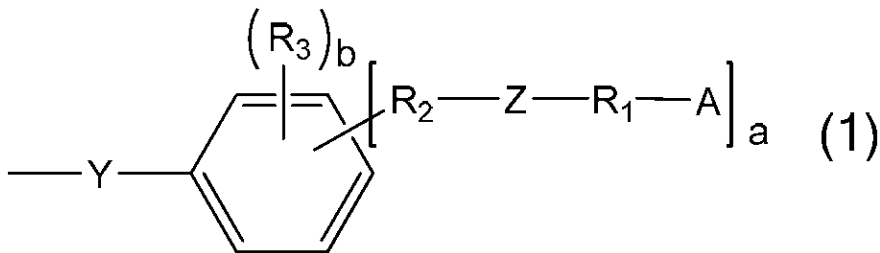
式(1)で表される不飽和基を有する末端構造は、硬化用樹脂組成物を硬化する際にスチレン系モノマーと反応して重合体を形成する機能等を有する。

【0016】

前記不飽和基を有する末端構造は下記式(1)で表される。

【0017】

【化6】



【0018】

Aは、ビニル基、イソプロペニル基、スチリル基、メチン基である。これらのうち、Aは、ビニル基、イソプロペニル基であることが好ましく、イソプロペニル基であることがより好ましい。

【0019】

R₁およびR₂は、それぞれ独立して、単結合、および置換または非置換の炭素数1~20のアルキレン基からなる群から選択される。

【0020】

前記炭素数1~20のアルキレン基としては、特に限定されないが、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、sec-ブチレン、tert-ブチレン、ペンチレン等が挙げられる。

【0021】

前記置換基としては、特に限定されないが、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、シアノ基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数2~10のアルキルオキシカルボニル基、炭素数2~10のアルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0022】

前記炭素数1~10のアルコキシ基としては、特に限定されないが、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられる。

【0023】

前記炭素数2~10のアルキルオキシカルボニル基としては、特に限定されないが、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニ

10

20

30

40

50

ル基、*sec*-ブチルオキシカルボニル基、*tert*-ブチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0024】

前記炭素数2～10のアルキルカルボニルオキシ基としては、特に限定されないが、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0025】

上述のうち、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、単結合、置換または非置換の炭素数1～3のアルキレン基であることが好ましく、単結合、メチレン、エチレンであることがより好ましい。

【0026】

R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基、置換または非置換の炭素数1～10のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6～12のアリール基、および置換または非置換のヘテロアリール基からなる群から選択される。

【0027】

前記炭素数1～20のアルキル基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

【0028】

前記炭素数1～10のアルコキシ基は、特に限定されないが、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられる。

【0029】

前記炭素数6～12のアリール基としては、特に限定されないが、フェニル基、トリル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、エチルフェニル基、エチルメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、イソプロピルメチルフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチル基、ビフェニル基等が挙げられる。

【0030】

前記元素数5～12のヘテロアリール基としては、特に限定されないが、フラニル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、ピロリジル基、インドリル基、イソインドリル基、インダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、ナフチリジル基、キノキサリル基、キナゾリル基、プテリジル基、フェナントリジル基、アクリジニル基、ピリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、チオフェニル基、チオピラニル基、ベンゾチオフェニル基、ベンゾチオピラニル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、オキサジアゾリル基、ジチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基等が挙げられる。

【0031】

前記置換基としては、特に限定されないが、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルキルオキシカルボニル基、炭素数2～10のアルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0032】

上述のうち、 R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換または非置換の炭素数6～12のアリール基、および置換または非置換のヘテロアリール基であることが好ましく、水素原子、置換または非置換のヘテロアリール基であることがより好ましく、水素原子、ベ

10

20

30

40

50

ンゾトリアゾリル基であることがさらに好ましい。

【0033】

Zは、それぞれ独立して、単結合、エーテル基、カルボニル基、およびエステル基からなる群から選択される。なお、本明細書において、「エステル基」は、「 $-OC(=O)-$ 」および「 $-C(=O)O-$ 」のいずれであってもよい。

【0034】

上述のうち、Zは、単結合またはエステル基であることが好ましく、エステル基であることがより好ましい。

【0035】

aは、1～3の整数であり、1であることが好ましい。

10

【0036】

bは、2～4の整数であり、4であることが好ましい。

【0037】

Yは、エーテル基、またはエステル基であり、エーテル基またはエステル基($-C(=O)O-$)であることが好ましく、エーテル基であることがより好ましい。

【0038】

一実施形態において、上記式(1)は、Aがイソプロペニル基またはメチン基であり、Zが単結合またはエステル基であり、 R_1 および R_2 がそれぞれ独立して単結合またはエチレン基であり、 R_3 がそれぞれ独立して、水素原子またはベンゾトリアゾリル基であることが好ましい。

20

【0039】

式(1)で表される不飽和基を有する末端構造は、対応する1価フェノール化合物から誘導されるものであることが好ましい。

【0040】

前記1価フェノール化合物としては、特に限定されないが、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール(IPP)等のスチレン系1価フェノール化合物；O-アリルフェノール、オイゲノール等のアリルフェノール系1価フェノール化合物；4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール(MBZT)、4-ヒドロキシフェニルブチル(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノールエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル系1価フェノール化合物；4-エチニルフェノール、4-プロパルギルフェノール等のメチン系1価フェノール化合物が挙げられる。これらの1価フェノール化合物は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0041】

上述のうち、式(1)で表される不飽和基を有する末端構造は、スチレン系1価フェノール化合物、(メタ)アクリル系1価フェノール化合物から誘導されるものであることが好ましく、p-イソプロペニルフェノール(IPP)、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール(MBZT)から誘導されるものであることがより好ましく、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール(MBZT)から誘導されるものであることがさらに好ましい。なお、前記式(1)で表される不飽和基を有する末端構造がMBZTから誘導されるものである場合、本発明の樹脂組成物硬化後の成形品が高い耐衝撃を有し、また、当該成形品が厚膜であっても優れた外観を有しうる。さらに、長期安定性に期待が持てる。なお、本明細書において、「成形品が厚膜」とは、成形品の膜厚が5mm以上であることを意味する。

40

【0042】

式(1)で表される不飽和基を有する末端構造は、式(2)で表される構成単位に対して、0.2mol%以上で含まれることが好ましく、0.2～20mol%で含まれることがより好ましく、0.5～10mol%で含まれることがさらに好ましく、1～7mol%で含まれることが特に好ましい。前記式(1)で表される不飽和基を有する末端構造

50

の含有率が0.2mol%以上であると、硬化用樹脂組成物を硬化する際にスチレン系モノマーと反応して重合体を形成し、耐衝撃強度に優れる成形品が得られうることから好ましい。

【0043】

また、式(1)で表される不飽和基を有する末端構造は、ポリカーボネート樹脂の構成単位および末端構造の全モル数に対して、0.2~20mol%であることが好ましく、0.5~10mol%であることがより好ましい。前記式(1)で表される不飽和基を有する末端構造の含有率が0.2mol%以上であると、硬化用樹脂組成物を硬化する際にスチレン系モノマーと反応して重合体を形成し、耐衝撃強度に優れる成形品が得られうることから好ましい。一方、前記式(1)で表される不飽和基を有する末端構造の含有率が20mol%以下であると、耐衝撃性向上の面から好ましい。

10

【0044】

他の末端構造

ポリカーボネート樹脂は、他の末端構造を有していてもよい。当該他の末端構造とは、式(1)で表される不飽和基を有する末端構造以外の末端構造であり、好ましくは不飽和基を有しない末端構造である。

【0045】

他の末端構造としては、他の1価フェノール化合物から誘導されるものが挙げられる。

【0046】

前記他の1価フェノール化合物としては、例えば、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-ヘキシルフェノール、p-ヘプチルフェノール、p-オクチルフェノール、p-クミルフェノール等が挙げられる。これらの他の1価フェノール化合物は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0047】

他の末端構造は、式(1)で表される不飽和基を有する末端構造に対して、50mol%未満で含まれることが好ましく、20mol%以下で含まれることがより好ましく、10mol%以下で含まれることがさらに好ましく、0.1~5mol%で含まれることが特に好ましい。

【0048】

また、他の末端構造は、ポリカーボネート樹脂の構成単位および末端構造の全モル数に対して、10mol%以下であることが好ましく、0.1~5mol%であることがより好ましい。前記他の末端構造の含有率が10mol%以下であると、相対的に前記(1)で表される不飽和基を有する末端構造の含有率が高くなり、耐衝撃強度に優れる成形品が得られうることから好ましい。

30

【0049】

式(2)で表される構成単位

式(2)で表される構成単位は、耐衝撃強度を向上させる機能、スチレン溶解性を高める機能等を有する。

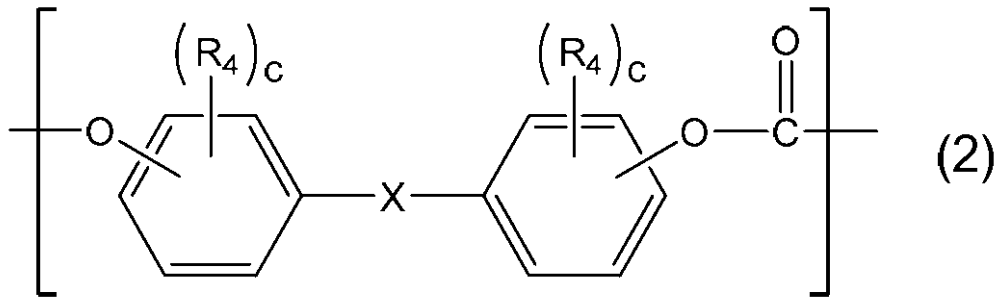
【0050】

前記構成単位は下記式(2)で表される。

40

【0051】

【化 7】



10

【0052】

R_4 は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 12 のアリール基、置換または非置換の炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、および置換または非置換の炭素数 7 ~ 17 のアラルキル基からなる群から選択される。

【0053】

前記炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

20

【0054】

炭素数 6 ~ 12 のアリール基としては、特に限定されないが、フェニル基、トリル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、エチルフェニル基、エチルメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、イソプロピルメチルフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチル基、ピフェニル基等が挙げられる。

【0055】

前記炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基としては、特に限定されないが、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられる。

30

【0056】

前記炭素数 7 ~ 17 のアラルキル基としては、特に限定されないが、ベンジル基、1-メチルベンジル基、1,1-ジメチルベンジル基、1-エチルベンジル基、1-エチル-1-メチルベンジル基、フェネチル基、1-メチルフェネチル基、2-メチルフェネチル基、1-エチルフェネチル基等が挙げられる。

【0057】

前記置換基としては、特に限定されないが、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 10 のアルキルオキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 10 のアルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

40

【0058】

上述のうち、 R_4 は、置換または非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基であることがさらに好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

【0059】

c は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数であり、好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、より好ましくは 0 または 1 である。

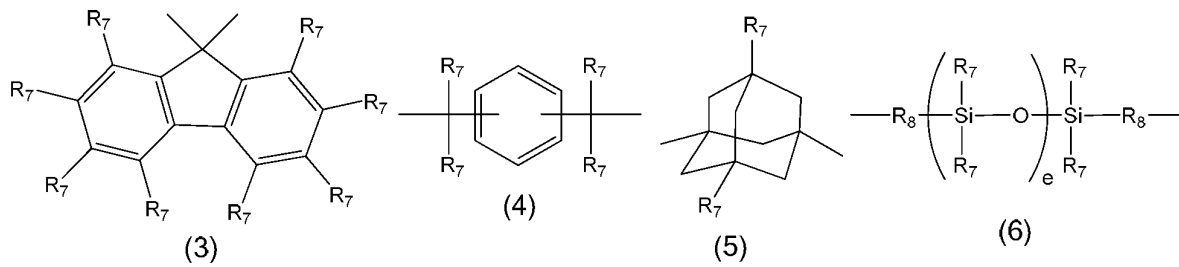
【0060】

50

Xは、 $-C(R_5)(R_6)-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_d-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、および下記式(3)~(6)で表される基からなる群から選択される。

【0061】

【化8】



10

【0062】

R_5 および R_6 は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換または非置換の炭素数1~20のアルキル基、置換または非置換の炭素数1~5のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6~12アリール基であるか、または、 R_5 および R_6 が結合して形成される炭素数5~20の炭素環基、元素数5~12の複素環基である。

【0063】

前記炭素数1~20のアルキル基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

【0064】

炭素数1~5のアルコキシ基としては、特に限定されないが、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられる。

【0065】

炭素数6~12のアリール基としては、特に限定されないが、フェニル基、トリル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、エチルフェニル基、エチルメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、イソプロピルメチルフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチル基、ピフェニル基等が挙げられる。

【0066】

置換基としては、特に限定されないが、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数2~10のアルキルオキシカルボニル基、炭素数2~10のアルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0067】

前記炭素数5~20の炭素環基としては、特に限定されないが、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基、シクロオクチリデン基、メチルシクロペンチリデン基、エチルシクロペンチリデン基、メチルシクロヘキシリデン基、エチルシクロヘキシリデン基、3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン基等のシクロアルキリデン基；ベンジリデン基、フェネチリデン基、フェニルプロピリデン基等のアリールアルキリデン基等が挙げられる。

【0068】

前記元素数5~12の複素環基としては、特に限定されないが、ピロリジン、2-ピロリン、ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾリン、ピラン、2-イミダゾリン、1,3-ジオキサラン、オキサラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフィン、ピペラジン、1,4-ジオキササン、モルホリン、1,2-オキサチオラン、1,4-ジチアン、スク

40

50

シンイミド、2 - オキサゾリドン、インドリン、イソインドリン、クロマン、イソクロマン、キヌクリジン等に含まれるメチレン鎖部が式(2)の両フェニレン基に結合する複素環基等が挙げられる。

【0069】

これらのうち、R₅およびR₆は、それぞれ独立して、水素原子、置換または非置換の炭素数1~20のアルキル基、置換または非置換の炭素数6~12のアリール基、R₅およびR₆が結合して形成される炭素数5~20の炭素環基であることが好ましく、水素原子、置換または非置換の炭素数1~6のアルキル基、置換または非置換の炭素数6~10のアリール基、R₅およびR₆が結合して形成される炭素数5~10の炭素環基であることがより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、フェニル基、R₅およびR₆が結合して形成されるシクロヘキシル基(シクロヘキサン-1,1-ジイル基)、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル基(3,3,5-トリメチルシクロヘキサン-1,1-ジイル基)であることがさらに好ましい。

10

【0070】

R₇は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、置換または非置換の炭素数1~9のアルキル基、置換または非置換の炭素数1~5のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6~12アリール基である。

【0071】

前記炭素数1~9のアルキル基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

20

【0072】

前記炭素数1~5のアルコキシ基としては、特に限定されないが、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられる。

【0073】

炭素数6~12アリール基としては、特に限定されないが、フェニル基、トリル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、エチルフェニル基、エチルメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、イソプロピルメチルフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチル基、ピフェニル基等が挙げられる。

30

【0074】

置換基としては、特に限定されないが、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数2~10のアルキルオキシカルボニル基、炭素数2~10のアルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0075】

これらのうち、R₇は、それぞれ独立して、水素原子、置換または非置換の炭素数1~9のアルキル基、置換または非置換の炭素数6~12アリール基であることが好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基であることがより好ましく、水素原子、メチル基であることがさらに好ましい。

40

【0076】

R₈は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1~9のアルキレン基である。

【0077】

前記炭素数1~9のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、sec-ブチレン、tert-ブチレン、ペンチレン等が挙げられる。

【0078】

前記置換基としては、特に限定されないが、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数2~10のアルキルオキシカルボニル基、炭素数2~10のアル

50

キルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0079】

上述のうち、 R_8 は、それぞれ独立して、メチレン、エチレン、プロピレンであることが好ましく、メチレン、エチレンであることがより好ましい。

【0080】

d は、0～20の整数であり、好ましくは0～10の整数であり、より好ましくは0～3の整数である。

【0081】

e は、1～500の整数であり、好ましくは1～100の整数である。

【0082】

ただし、式(2)で表される構成単位は、2つの c がともに0であるとき、 X_2 は $-C(CH_3)_2-$ ではない。すなわち、式(2)で表される構成単位は、ビスフェノールA(BPA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)から誘導される構成単位を含まない。前記ビスフェノールA(BPA)は対称性のある構造を有し、結晶性が高いことから、スチレン溶解性が低い傾向がある。

【0083】

式(2)で表される構成単位は、ビスフェノール化合物(2価フェノール化合物)から誘導されるものであることが好ましい。前記ビスフェノール化合物としては、特に限定されないが、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF: BPF)、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(ビスフェノールE: BPE)、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC: BPC)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン(ビスフェノールG: BPG)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(ビスフェノールB: BPB)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェニル)プロパン、5,5'-(1-メチルエチリデン)-ビス[1,1'-(ビスフェニル)-2-オール]プロパン(ビスフェノールPH: BPPH)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン(ビスフェノールIBTD)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン(ビスフェノールMIBK)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン(ビスフェノールIOTD)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ: BPZ)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(ビスフェノールTMC)、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロウンデカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン(ビスフェノールAP: BPAp)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン(ビスフェノールBP; BPP)等の式(2)において X が $-C(R_5)(R_6)-$ となるビスフェノール化合物; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファイド等の式(2)において X が $-S-$ となるビスフェノール化合物; ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル等の式(2)において X が $-O-$ となるビスフェノール化合物; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド等の式(2)において X が $-SO-$ となるビスフェノール化合物; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等の式(2)において X が $-CO-$ となるビスフェノール化合物; 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(2-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルホン等の式(2)において X が $-SO_2-$ となるビスフェノール化合物; 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、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)フルオレン等の式(2)において X が式(3)で表される基となるビスフェノール化合物; 4,4'-

10

20

30

40

50

[1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン)] ビスフェノール、 4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン)] ビスフェノール等の式 (2) において X が式 (4) で表される基となるビスフェノール化合物； 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式 (2) において X が式 (5) で表される基となるビスフェノール化合物； , - ビス[3 - (o - ヒドロキシフェニル) プロピル] ポリジメチルシロキサン、 , - ビス[3 - (o - ヒドロキシフェニル) プロピル] ポリジメチルジフェニルランダム共重合シロキサン等の式 (2) において X が式 (6) で表される基となるビスフェノール化合物等が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

上述のうち、式 (2) で表される構成単位は、式 (2) において X が - C (R₅) (R₆) - となるビスフェノール化合物から誘導されるものの少なくとも 1 つを含むことが好ましく、 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ 3 - メチルフェニル) プロパン (ビスフェノール C : B P C)、 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) ブタン (ビスフェノール B : B P B)、 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - メチルペンタン (ビスフェノール M I B K)、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) エタン (ビスフェノール E : B P E)、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (ビスフェノール Z : B P Z)、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン (ビスフェノール A P : B P A P)、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン (ビスフェノール T M C : T M C) から誘導されるものの少なくとも 1 つを含むことがより好ましく、ビスフェノール C、ビスフェノール E、ビスフェノール Z、ビスフェノール M I B K、ビスフェノール A P、ビスフェノール T M C から誘導されるものの少なくとも 1 つを含むことがさらに好ましく、ビスフェノール C、ビスフェノール Z、ビスフェノール M I B K、ビスフェノール T M C から誘導されるものの少なくとも 1 つを含むことが特に好ましい。すなわち、一実施形態において、前記ビスフェノール化合物が、 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ 3 - メチルフェニル) プロパン (ビスフェノール C : B P C)、 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) ブタン (ビスフェノール B : B P B)、 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - メチルペンタン (ビスフェノール M I B K)、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) エタン (ビスフェノール A P : B P A P)、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (ビスフェノール Z : B P Z)、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルメタン (ビスフェノール A P : B P A P)、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン (ビスフェノール T M C : T M C) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含むことが好ましい。

【 0 0 8 5 】

好ましい一実施形態において、前記式 (2) で表される構成単位は、下記式 (7) ~ (1 3) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む。このうち、式 (2) で表される構成単位は、耐衝撃強度に優れる観点から、下記式 (7) ~ (8) および下記式 (1 0) ~ (1 3) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含むことがより好ましく、式 (7)、式 (1 0)、式 (1 1)、および式 (1 3) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含むことがさらに好ましい。また、別の好ましい一実施形態において、前記式 (2) で表される構成単位は、成形品が厚膜である場合に外観に優れる観点から、下記式 (7) ~ (1 1) および式 (1 3) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含むことがより好ましく、下記式 (7) および式 (9) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含むことがさらに好ましい。なお、式 (7) はビスフェノール C から誘導されるものであり、式 (8) はビスフェノール E から誘導されるものであり、式 (9) はビスフェノール B から誘導されるものであり、式 (1 0) はビスフェノール Z から誘導されるものであり、式 (1 1) はビスフェノール M I B K から誘導されるものであり、式 (1 2) はビスフェノール A P から誘導されるものであり、式 (1 3) はビスフェノール T M C から誘導される。

【 0 0 8 6 】

10

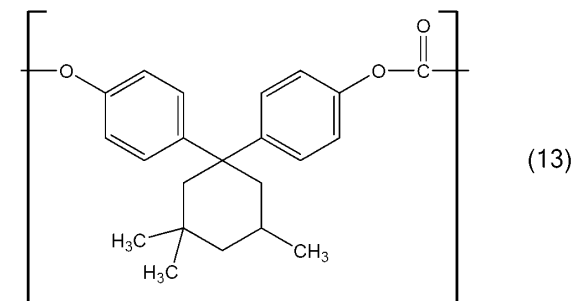
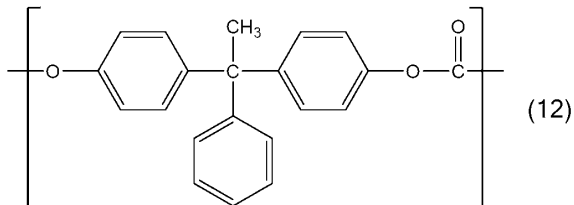
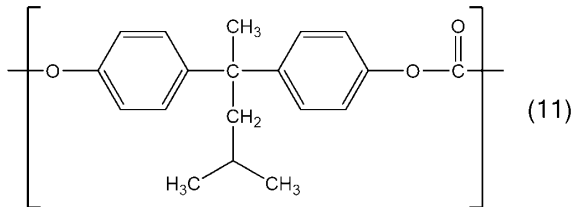
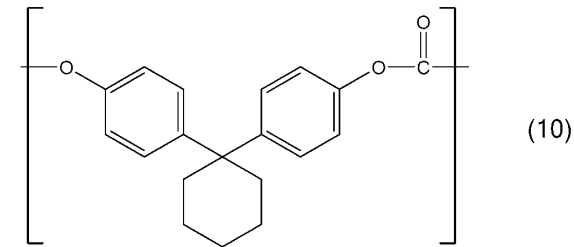
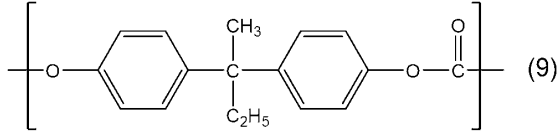
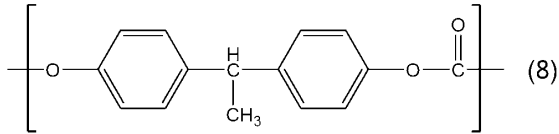
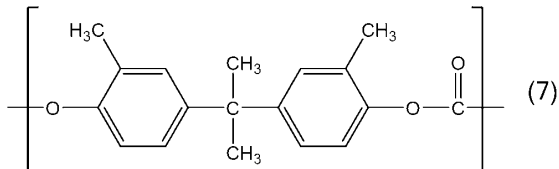
20

30

40

50

【化 9】



10

20

30

40

【 0 0 8 7 】

なお、上述のビスフェノール化合物は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 8 8 】

式(2)で表される構成単位は、ポリカーボネート樹脂の全構成単位に対して、1mol%以上であることが好ましく、2~100mol%であることがより好ましく、5~100mol%であることがさらに好ましく、10~100mol%であることが特に好ましい。前記式(2)で表される構成単位の含有率が1mol%以上であると、ポリカーボネート樹脂の耐衝撃強度、スチレン溶解性が高くなりうることから好ましい。

50

【0089】

また、式(2)で表される構成単位は、ポリカーボネート樹脂の構成単位および末端構造の全モル数に対して、2~99.8mol%であることが好ましく、5~99mol%であることがより好ましい。前記式(2)で表される構成単位の含有率が2mol%以上であると、ポリカーボネート樹脂の耐衝撃強度、スチレン溶解性が高くなりうることから好ましい。一方、前記式(2)で表される構成単位の含有率が99.8mol%以下であると、分子量制御しやすくなることから好ましい。

【0090】

他の構成単位

ポリカーボネート樹脂は、他の構成単位を有していてもよい。当該他の構成単位とは、式(2)で表される構成単位以外の構成単位である。

10

【0091】

前記他の構成単位としては、例えば、他のビスフェノール化合物から誘導される構成単位、オルガノシロキサンから誘導される構成単位が挙げられる。

【0092】

前記他のビスフェノール化合物は、上述のビスフェノール化合物以外のものであり、式(2)の構成単位を誘導しないものが挙げられる。具体例としては、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、アダマンタンジオール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール等の脂環式ビスフェノール化合物；4,4'-フェニレンビスフェノール、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：BPA)等の芳香環式ビスフェノール化合物等が挙げられる。

20

【0093】

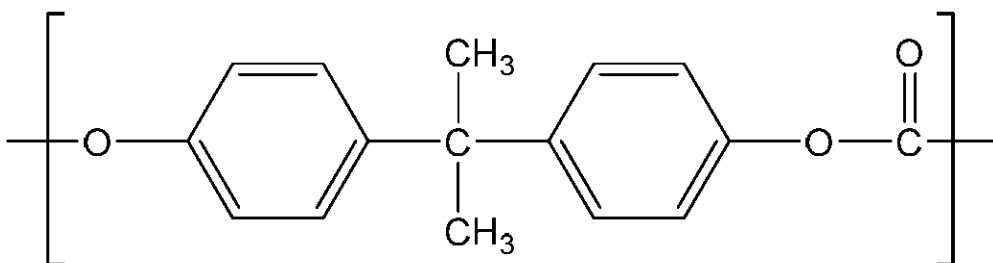
また、前記オルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン等が挙げられる。

【0094】

これらのうち、ポリカーボネート樹脂は、他のビスフェノール化合物から誘導される構成単位を含むことが好ましく、芳香環式ビスフェノール化合物から誘導される構成単位を含むことがより好ましく、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：BPA)から誘導される構成単位を含むことがさらに好ましい。

【0095】

【化10】



40

【0096】

なお、ポリカーボネート樹脂がビスフェノールA由来の構成単位をさらに含む場合、原料の市場流通性が高く製造コストを下げるができる、得られる樹脂組成物の粘度が高くなりハンドリングしやすくなる、得られる硬化物の耐衝撃強度および厚膜透明性が向上する等の効果を有しうることから好ましい。また、ポリカーボネート樹脂がビスフェノールA由来の構成単位を有する場合であっても、式(2)で表される構成単位を有することでポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性を高くすることができる。

【0097】

他の構成単位は、式(2)で表される構成単位に対して、80mol%以下であることが好ましく、70mol%以下であることがより好ましく、0~60mol%であること

50

がさらに好ましい。

【0098】

また、他の構成単位は、ポリカーボネート樹脂の構成単位および末端構造の全モル数に対して、80mol%以下であることが好ましく、0~60mol%であることがより好ましい。前記他の構成単位の含有率が80mol%以下であると、式(2)で表される構成単位の含有率が相対に高くなりスチレン溶解性が高くなりうることから好ましい。

【0099】

ポリカーボネート樹脂の物性等

ポリカーボネート樹脂が2以上の構成単位を有する場合、すなわち共重合体である場合、当該共重合体はランダム重合体であっても、ブロック共重合体であっても、交互共重合体であってもよい。

10

【0100】

ポリカーボネート樹脂はスチレン溶解性が高いため、硬化性樹脂組成物中でポリカーボネート樹脂はスチレン系モノマーに溶解する。これにより、硬化性樹脂組成物の硬化時にポリカーボネート樹脂およびスチレン系モノマーが好適にグラフト重合することができ、得られる成形体の耐衝撃強度が高くなりうる。また、得られる成形体の透明性も高くなりうる。さらに、ポリカーボネート樹脂の高いスチレン溶解性、グラフト重合体の形成等により、耐薬品性に優れた成形体を得ることができる。また、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性が高いことにより、硬化性樹脂組成物が溶媒を含まなくとも容易に成形することができ、キャスト成形に適した組成を有する硬化性樹脂組成物を得ることができる。なお、スチレン溶解性が高いかどうかは実施例に記載の方法により確認することができる。

20

【0101】

ポリカーボネート樹脂の極限粘度は、0.3~2.0dL/gであることが好ましく、0.35~1.5dL/gであることがより好ましく、0.40~0.6dL/gであることがさらに好ましい。ポリカーボネート樹脂の極限粘度が0.3dL/g以上であると、機械的強度が高くなることから好ましい。一方、ポリカーボネート樹脂の極限粘度が2.0dL/g以下であると、成形性が高くなることから好ましい。

【0102】

ポリカーボネート樹脂の含有量は、硬化用樹脂組成物の全質量に対して、0.5~50質量%であることが好ましく、1~50質量%であることがより好ましく、1~30質量%であることがさらに好ましく、5~30質量%であることが特に好ましく、10~20質量%であることが最も好ましい。ポリカーボネート樹脂の含有量が上記範囲内であると、スチレン系モノマーへの溶解性、成形性、機械的強度のバランスがよく、作業性とキャスト成形品の外観が向上することから好ましい。

30

【0103】

ポリカーボネート樹脂の製造方法

上述のポリカーボネート樹脂は既知の方法にて製造することができる。ポリカーボネート樹脂の具体的な製造方法としては、ホスゲン法、エステル交換法等が挙げられる。

【0104】

ホスゲン法は、酸結合剤の存在下、1価フェノール、ビスフェノール(2価フェノール)、およびホスゲンを溶媒中で反応させる方法である。

40

【0105】

前記1価フェノールは、式(1)で表される不飽和基を有する末端構造を誘導する1価フェノール化合物を含む。その他、他の末端構造を誘導する他の1価フェノール化合物を含んでもよい。なお、1価フェノールは重合度調節剤として機能する。

【0106】

前記ビスフェノール(2価フェノール)は、式(2)で表される構成単位を誘導するビスフェノール化合物を含む。その他、他の構成単位を誘導する他のビスフェノール化合物を含んでもよい。

【0107】

50

なお、ポリカーボネート樹脂が他の構成単位として、オルガノシロキサンから誘導される構成単位を含む場合には、当該オルガノシロキサンを併用することができる。

【0108】

前記酸結合剤としては、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；ピリジン等が挙げられる。これらの酸結合剤は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0109】

前記溶媒としては、特に限定されないが、ジクロロメタン、クロロホルム等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0110】

前記反応を促進するために触媒を用いてもよい。当該触媒としては、特に限定されないが、トリエチルアミン等の第三級アミン；ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩が挙げられる。これらの触媒は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0111】

なお、前記反応において、亜硫酸ナトリウム、ヒドロサルファイト等の酸化防止剤、フロログルシン、イサチンビスフェノール等の分岐化剤を添加することもできる。

【0112】

ホスゲン法の反応温度は、0～150 であることが好ましく、5～40 であることがより好ましい。

【0113】

また、ホスゲン法の反応時間は、0.5分～10時間であることが好ましく、1分～2時間であることがより好ましい。

【0114】

さらに、反応溶液のpHは、10以上であることが好ましい。

【0115】

エステル交換法は、1価フェノール、ビスフェノール(2価フェノール)、およびビスアリールカーボネートを反応させる方法である。この際、前記反応において、上述のオルガノシロキサン、酸化防止剤、分岐化剤を添加することができる。

【0116】

前記1価フェノール、前記ビスフェノール(2価フェノール)、前記オルガノシロキサン、前記酸化防止剤、および前記分岐化剤はホスゲン法と同様のものが用いられる。

【0117】

前記ビスアリールカーボネートとしては、ジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート等が挙げられる。これらのビスアリールカーボネートは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0118】

なお、エステル交換を好適に進行させる観点から、前記ビスアリールカーボネートに由来するフェノール類は系外へ留去させることから好ましい。

【0119】

エステル交換法の反応温度は、150～350 であることが好ましく、200～300 であることがより好ましい。

【0120】

エステル交換法の減圧度は、1mmHg以下であることが好ましい。

【0121】

エステル交換法の反応時間は、反応温度、減圧度等によっても異なるが、1～24時間であることが好ましい。

【0122】

エステル交換法の反応雰囲気は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うこと

10

20

30

40

50

が好ましい。

【0123】

[スチレン系モノマー]

スチレン系モノマーは、硬化用樹脂組成物から得られる成形品の耐衝撃強度、光学特性等を向上させる機能を有する。なお、当該スチレン系モノマーは、本発明の樹脂組成物硬化後の成形品において、ポリカーボネート樹脂とグラフト重合された形態、スチレン系モノマーの重合体（ポリスチレン）の形態、スチレン系モノマーの形態等で存在しうる。

【0124】

前記スチレン系モノマーとしては、特に限定されないが、スチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-フルオロスチレン、ペンタフルオロスチレン、*p*-メトキシスチレン、*m*-*tert*-ブトキシスチレン、*p*-*tert*-ブトキシスチレン、4-(1-エトキシエトキシ)スチレン、*p*-ビニル安息香酸、*p*-ビニルベンゾアルデヒド、*p*-クロロ-*p*-メチルスチレン、*p*-フルオロ-*p*-メチルスチレン、*p*-メチル-*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブトキシ-*p*-メチルスチレン、*p*-ビニルトルエン、1,1-ジフェニルエチレン、ジフェニルホスフィノスチレン、イソプロペニルフェノール、*p*-ヒドロキシスチレン、クロロメチルスチレン、*p*-スチレンスルホン酸、*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム、3,4-ジメトキシスチレン、*p*-トリフルオロメチルスチレン、3-アセトキシ-5-ヒドロキシスチレン、4-シアノスチレン、*m*-プロモスチレン、*p*-プロモスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、*tert*-ブトキシカルボニルオキシスチレン等が挙げられる。これらのスチレン系モノマーは単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0125】

上述のうち、スチレン系モノマーは、スチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-ヒドロキシスチレンの少なくとも1つを含むことが好ましく、スチレンを含むことがより好ましい。

【0126】

スチレン系モノマーの含有量は、硬化用樹脂組成物の全質量に対して、50~99.5質量%であることが好ましく、50~99.1質量%であることがより好ましく、70~95質量%であることがさらに好ましく、70~90質量%であることが特に好ましく、80~90質量%であることが最も好ましい。スチレン系モノマーの含有量が上記範囲内であると、得られる成形品の耐衝撃強度、光学特性等が向上しうることから好ましい。

【0127】

[ラジカル重合開始剤]

硬化用樹脂組成物は、ラジカル重合開始剤をさらに含むことが好ましい。当該ラジカル重合開始剤は、成形品を製造する際に、ポリカーボネート樹脂が有する式(1)で表される末端構造の不飽和基および/またはスチレン系モノマーにラジカルを発生させて重合反応を開始する機能を有する。

【0128】

ラジカル重合開始剤としては、特に限定されないが、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンヒドロパーオキシド、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸化物等が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0129】

上述のうち、ラジカル重合開始剤は、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンヒドロパーオキシドを含むことが好ましく、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化ベンゾイルを含むことが好ましく、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を含むことがさらに好ましい。

【0130】

10

20

30

40

50

ラジカル重合開始剤の含有量は、硬化用樹脂組成物の全質量に対して、0.001～5質量%であることが好ましく、0.005～3質量%であることがより好ましく、0.01～1質量%であることがさらに好ましい。スチレン系モノマーの含有量が上記範囲内であると、重合反応が好適に進行しうることから好ましい。

【0131】

[溶媒]

硬化用樹脂組成物は、溶媒をさらに含んでいてもよい。前記溶媒は粘度を調整する機能等を有する。

【0132】

前記溶媒としては、特に限定されないが、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、モノクロロベンゼン等のハロゲン系有機溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸2-エトキシエチル、酢酸2-メトキシ-1-メチルエチル、乳酸エチル等のエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系溶媒；炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルなどの炭酸エステル系溶媒；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシメタン、エチルセルソルブ、アニソール等のエーテル系溶媒；トルエン、エチルベンゼン、キシレン、プソイドキュメン、メシチレン等の芳香族炭化水素系溶媒；エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒；n-ヘプタン、シクロヘキサノン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0133】

上述のうち、溶媒は、炭酸エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、トルエン系有機溶媒を含むことが好ましく、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエンを含むことがより好ましい。

【0134】

なお、前記ポリカーボネート樹脂はスチレン溶解性が高いことから、無溶媒であっても好適に成形することができる。このため、一実施形態において、硬化性樹脂組成物は溶媒を含まないことが好ましい。なお、「溶媒を含まない」とは、硬化性樹脂組成物の溶媒の含有量が、硬化性樹脂組成物の全質量に対して、0.5質量%未満、好ましくは0.1質量%未満であることを意味する。

【0135】

[添加剤]

硬化用樹脂組成物は、添加剤をさらに含んでいてもよい。

【0136】

添加剤としては、特に限定されないが、他のポリカーボネート樹脂、他の重合性成分、着色剤、防錆剤、酸化防止剤、分散剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング剤等が挙げられる。

【0137】

例えば、前記他のポリカーボネート樹脂としては、上述のポリカーボネート樹脂以外のポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0138】

また、他の重合性成分としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0139】

さらに、着色剤としては、赤色104号、赤色106号、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色215号、赤色220号、橙色203号、橙色204号、青色1号、青色404号、黄色205号、黄色401号、黄色405号等のアゾ顔料・フタロシアニン顔料；雲母チタン、酸化チタン、酸化鉄、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化クロム、オキシ塩化ビスマス、シリカ、クロム、窒化チタン、チタン、フッ化マグネシウム、金、銀、ニッケル等の無機着色剤；ガラスビーズ、貝殻、雲母等の光干渉性粒子等が挙げら

10

20

30

40

50

れる。

【0140】

上述の添加剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0141】

[硬化用樹脂組成物の物性]

硬化用樹脂組成物の粘度は、1～20,000 mPa・sであることが好ましく、2～6,000 mPa・sであることがより好ましく、5～4,000 mPa・sであることがさらに好ましく、50～200 mPa・sであることが特に好ましく、90～180 mPa・sであることが最も好ましい。硬化用樹脂組成物の溶液粘度が上記範囲であると、ハンドリングしやすいことから好ましい。なお、硬化用樹脂組成物の溶液粘度は、実施例

10

【0142】

<硬化用樹脂組成物の製造方法>

硬化用樹脂組成物の製造方法は特に制限されず、公知の方法により製造することができる。一実施形態において、硬化用樹脂組成物の製造方法は、ポリカーボネート樹脂およびスチレン系モノマーを混合する工程を含む。ラジカル重合開始剤、溶媒、および添加剤の少なくとも1つを混合する工程をさらに含んでもよい。例えば、スチレン系モノマーに対して、ポリカーボネート樹脂およびラジカル重合開始剤を順次添加することで、硬化用樹脂組成物を製造することができる。

【0143】

<成形品>

本発明の一形態によれば、上述の硬化用樹脂組成物を硬化してなる、成形品が提供される。

20

【0144】

前記成形品は、ポリカーボネート樹脂とスチレン系モノマーとのグラフト重合体を含む。その他、ポリカーボネート樹脂が有する不飽和基どうしが反応して得られる重合体、スチレン系モノマーの重合体（ポリスチレン）、ポリカーボネート樹脂、スチレン系モノマー等を含みうる。

【0145】

ポリカーボネート樹脂は不飽和基を有し、スチレン溶解性が高い。このため、ポリカーボネート樹脂はスチレン系モノマーと好適にグラフト重合することができ、耐衝撃強度に優れた成形体を得ることができる。また、ポリカーボネート樹脂はスチレン溶解性が高いことから、透明性に優れた成形体を得ることができる。さらに、ポリカーボネート樹脂の高いスチレン溶解性、グラフト重合体の形成等により、耐薬品性に優れた成形体を得ることができる。

30

【0146】

成形品としては、特に制限されず、射出成形品、押出成形品、延伸成形品、熱成形品、キャスト成形品等が挙げられる。このうち、キャスト成形品であることが好ましい。ポリカーボネート樹脂はスチレン溶解性が高いことから、硬化性樹脂組成物は成形性に優れる。このためキャスト成形によって得られる成形品は従来のもものと比較して高い物性を有しうる。特に、好ましい一実施形態において、硬化性樹脂組成物は溶媒を含まない。この場合、溶媒の揮発に伴う変形などが生じない、またはほとんど生じないため、キャスト成形により得られる成形品（キャスト成形品）はより高い物性を有しうる。

40

【0147】

[成形品の物性等]

成形品の全光線透過率は、80～100%であることが好ましく、85～95%であることがより好ましく、87～94%であることがさらに好ましく、88～93%であることが特に好ましい。成形品の全光線透過率が上記範囲にあると、透明性に優れた成形品となることから好ましい。なお、本明細書において、「成形品の全光線透過率」の値は実施例に記載の方法により測定された値を採用する。

50

【0148】

成形品の衝撃強度は、 $5.0 \sim 100 \text{ kJ/m}^2$ であることが好ましく、 $8.0 \sim 80 \text{ kJ/m}^2$ であることがより好ましく、 $8.0 \sim 50 \text{ kJ/m}^2$ であることがさらに好ましく、 $9 \sim 30 \text{ kJ/m}^2$ であることが特に好ましく、 $10 \sim 20 \text{ kJ/m}^2$ であることが最も好ましい。成形品の衝撃強度が上記範囲にあると、耐衝撃強度に優れる成形品となることから好ましい。なお、本明細書において、「成形品の衝撃強度」の値は実施例に記載の方法により測定された値を採用する。

【0149】

成形品は耐薬品性を有する。これにより、成形品耐薬品性が求められる用途に好適に適用することができる。なお、耐薬品性を有するかどうかは例えば実施例に記載の方法により確認することができる。

10

【0150】

上述の成形品は、種々の用途、具体的にはレンズ、タッチパネルのカバー部材、機器の筐体、樹脂ガラス、自動車用ガラス代替、水槽、導光板、ハードコート、塗料、フォトレジスト、3Dプリンター等の用途に好適に適用することができる。

【0151】

<成形品の製造方法>

本発明の一形態によれば、上述の硬化用樹脂組成物を硬化することを含む、成形品の製造方法が提供される。

【0152】

前記硬化は、通常、硬化用樹脂組成物に含まれるポリカーボネート樹脂およびスチレン系モノマーがグラフト重合することを含む。その他、ポリカーボネート樹脂の重合、スチレン系モノマーの重合を含みうる。

20

【0153】

なお、前記硬化（重合）は塊状重合であることが好ましい。ポリカーボネート樹脂はスチレン溶解性が高いことから、溶媒を含まない硬化性樹脂組成物を用いて好適に塊状重合を行うことができる。

【0154】

また、別の一実施形態において、前記硬化（重合）は懸濁重合で行ってもよい。当該懸濁重合の方法としては、例えば、硬化用樹脂組成物を水中に投じて重合する方法が挙げられる。この際、前記水とともに溶媒を併用してもよい。

30

【0155】

前記硬化方法としては、特に限定されないが、熱硬化、光硬化が挙げられる。

【0156】

熱硬化を行う場合の硬化温度（重合温度）は、スチレン系モノマーの沸点以下で行うことが好ましく、 $40 \sim 100$ であることがより好ましく、 $50 \sim 90$ であることがさらに好ましく、 $60 \sim 80$ であることが特に好ましい。

【0157】

熱硬化を行う場合の硬化時間（重合時間）は、特に限定されないが、5分～48時間であることが好ましく、10分～30時間であることがより好ましく、30分～24時間であることがさらに好ましい。

40

【0158】

光硬化を行う場合に用いる照射光は、可視光～紫外光であることが好ましく、 $190 \sim 450 \text{ nm}$ の波長の照射光であることがより好ましく、 $200 \sim 400 \text{ nm}$ の波長の照射光であることがさらに好ましく、 $250 \sim 380 \text{ nm}$ の波長の照射光であることがさらに好ましい。

【0159】

光硬化を行う場合の照射時間は、1秒間～2時間であることが好ましく、3秒間～1時間であることがより好ましく、5秒間～30分間であることがさらに好ましい。

【0160】

50

光硬化を行う場合の積算光量は、 $50\text{ m} \sim 100\text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $100\text{ m} \sim 50\text{ J/cm}^2$ であることがより好ましく、 $300\text{ m} \sim 20\text{ J/cm}^2$ であることがさらに好ましい。

【0161】

前記成形品の成形方法は、射出成形、押出成形、延伸成形、熱成形、キャスト成形等が挙げられる。これらのうち、成形方法はキャスト成形であることが好ましい。上述の通り、ポリカーボネート樹脂はスチレン溶解性が高く、溶媒を含まない硬化性樹脂組成物を用いることで、好適にキャスト成形品を製造することができる。この際、前記キャスト成形品は、溶媒の揮発による経時劣化等が生じない、またはほとんど生じない。

【0162】

好ましい一実施形態において、成形品の製造方法は、上述の硬化性樹脂組成物を型に注入する工程と、型に注入された硬化性樹脂組成物を硬化させる工程と、得られた硬化物を型から取り外す工程と、を含む。

【0163】

なお、前記型としては、金型、シリコン製の型等が挙げられる。

【0164】

型への注入方法（注型法）としては、トップゲート方式、アンダーゲート方式等の重力注型法、真空注型法、遠心法等が挙げられる。これらの注型法は単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【実施例】

【0165】

以下の本発明の実施例を示すが、本発明は実施例の態様に制限されるものではない。

【0166】

<ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性>

ポリカーボネート樹脂の濃度が5～30質量%となるように、ポリカーボネート樹脂およびスチレンを混合した。得られた溶液をシェーカーで24時間振盪し、目視により以下の基準に従って評価した。

○：ポリカーボネート樹脂の溶け残りが無い

×：ポリカーボネート樹脂の溶け残りがある

【0167】

<ポリカーボネート樹脂の極限粘度の測定方法>

ポリカーボネート樹脂をジクロロメタンに溶解して溶液を調製した（0.5質量/体積%）。得られた溶液を20、ハギンズ定数0.45の条件でウペローデ粘度管を用いて極限粘度を測定した。

【0168】

<硬化用樹脂組成物の粘度の測定方法>

振動式粘度計CJV5000（株式会社エー・アンド・ディ製）を用いて、25の条件で硬化用樹脂組成物の粘度を測定した。

【0169】

<成形品の全光線透過率の測定方法>

キャスト成形により測定サンプルを調製した。具体的には、硬化用樹脂組成物1.3gを内径53mmの円筒ガラス型に入れて密栓し、硬化用樹脂組成物が封入された円筒ガラス型を70の湯浴に24時間浸漬して加熱した。これにより硬化用樹脂組成物が硬化し、直径53mm×厚さ0.5mmの測定サンプル（キャスト成形品）を得た。

【0170】

ヘーズメーターNDH4000（日本電色工業株式会社製）を用いて、測定サンプルの全光線透過率を測定した。

【0171】

<成形品の衝撃強度の測定>

キャスト成形により測定サンプルを調製した。具体的には、硬化用樹脂組成物1.3g

10

20

30

40

50

を内径 4.4 mm、高さ 30 mm の円筒ガラス管に入れて密栓し、硬化用樹脂組成物が封入された円筒ガラス管を 70 °C の湯浴に 24 時間浸漬して加熱した。これにより硬化用樹脂組成物が硬化し、内径約 4.4 mm × 高さ約 30 mm の測定サンプル（円筒形のキャスト成形品）を得た。

【0172】

衝撃試験機 IT（株式会社東洋精機製作所製）を用いて、測定サンプルを自作治具に固定し、アイゾット 2 J 重り、150 度振り下ろし条件で衝撃強度の測定を行った。

【0173】

<成形品の耐薬品性試験>

衝撃強度の測定で調製した測定サンプル（円筒形のキャスト成形品）を用いて耐薬品性試験を行った。

10

【0174】

測定サンプルおよびジクロロメタン 50 mL を直径 40 mm の円筒ガラス容器に入れて密栓して静置した。24 時間後、測定サンプルを目視で観察し、以下の基準に従って評価した。

○：未溶解の成形品が確認できる

×：未溶解の成形品が確認できない

【0175】

<厚膜成形品の外観試験>

直径 40 mm（内径 38 mm）の円筒ガラス容器に、硬化用樹脂組成物を 10 g 入れて密栓し、70 °C の湯浴に 24 時間浸漬して加熱後、開栓して、100 °C、24 時間熱風乾燥を行った。厚さが 9 ~ 10 mm の肉厚であるため、気泡の残留や表面荒れがあり透過率測定ができなかったため、外観目視判定より、透明性を 5 段階評価した。

20

【0176】

5：曇りや白濁なく目視上透明

4：わずかに濁りまたはわずかな白濁が認められるが、透明性高い

3：濁りまたは白濁が認められるが、透明性がある

2：濁りまたは白濁が強く、透明感は低い

1：濁りまたは白濁が極めて強く、不透明

【0177】

30

[実施例 1]

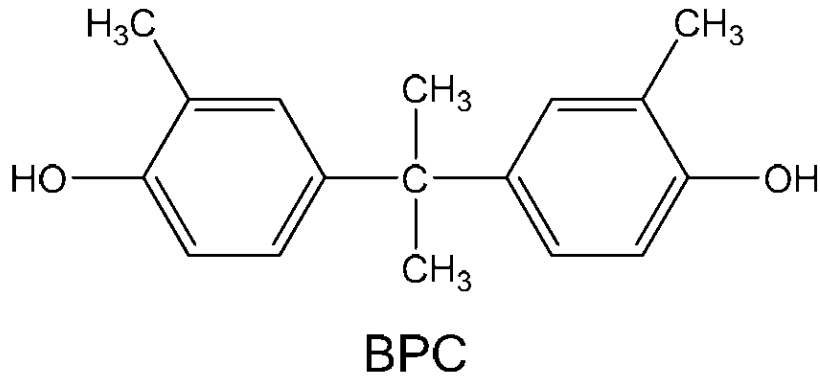
（ポリカーボネート樹脂の調製）

ビスフェノール C（BPC：2，2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル）プロパン、本州化学工業株式会社製）61.3 g（0.24 mol）と、ビスフェノール A（BPA：2，2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパン、三菱ケミカル株式会社製）41.2 g（0.18 mol）と、ハイドロサルファイト 0.2 g と、4 級アンモニウム塩であるベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（TEBAC：東京化成工業株式会社製）0.08 g と、を水酸化ナトリウム水溶液 1100 mL（5 質量 / 質量 %）に溶解した。

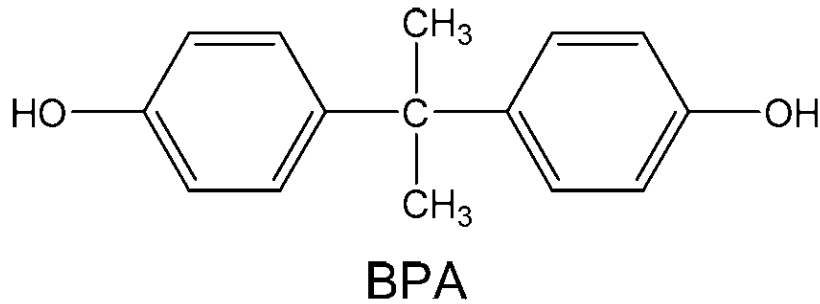
【0178】

40

【化 1 1】



10



20

【0 1 7 9】

得られた溶液にジクロロメタン 400 mL を加えて攪拌し、15 ~ 20 °C まで冷却した。次いで、ホスゲン 60 g を約 60 分かけて溶液中に吹き込んだ。

【0 1 8 0】

ホスゲン吹き込み終了後、2 - [2 - ヒドロキシ - 5 - [2 - (メタクリロイルオキシ) エチル] フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール (MBZT、大塚化学株式会社製) 4.05 g (0.0133 mol) と、水酸化ナトリウム水溶液 100 mL (10 質量 / 質量 %) とを、反応液に追加し、激しく攪拌して、反応液を乳化させた。乳化後、0.5 mL のトリエチルアミンを加え、20 ~ 30 °C で約 40 分攪拌して重合反応を行った。

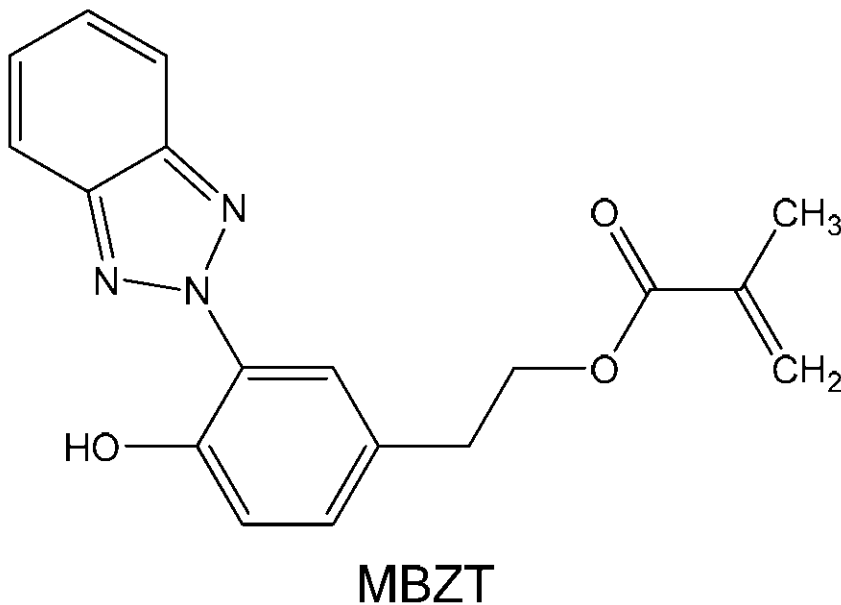
30

【0 1 8 1】

40

50

【化 1 2】



10

【0182】

20

重合反応終了後、反応液を水相と有機相とに分離した。有機相をリン酸で中和した後、洗液（水相）の導電率が $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで水洗を繰り返した。得られた溶液を、 60°C の温水に滴下し、溶媒を蒸発除去して白色粉末状沈殿物を得た。得られた沈殿物を濾過し、 110°C 、24時間乾燥することで、粉末状のポリカーボネート樹脂を得た。

【0183】

得られたポリカーボネート樹脂について、スチレン溶解性および極限粘度を測定した。得られた結果を下記表 1 に示す。

【0184】

なお、赤外線吸収スペクトルにより分析した結果、 1770 cm^{-1} 付近の位置にカルボニル基による吸収、 1240 cm^{-1} 付近の位置にエーテル結合による吸収が認められ、カーボネート結合を有するポリカーボネート樹脂であることを確認した。

30

【0185】

（硬化性組成物の製造）

スチレンモノマー（富士フィルム和光純薬株式会社製）から、水酸化ナトリウム水溶液（5質量%）を用いて重合禁止剤を除去し、無水硫酸ナトリウムで脱水処理したスチレンモノマー（ST）を得た。上記で調製したポリカーボネート樹脂 3 質量部を上記スチレンモノマー 17 質量部に溶解した。次いで、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.01 質量部を添加することで、硬化用樹脂組成物を製造した。

【0186】

製造した硬化用樹脂組成物について粘度を測定した。また、製造した硬化用樹脂組成物から成形品を製造し、全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観の評価を行った。得られた結果を下記表 1 に示す。

40

【0187】

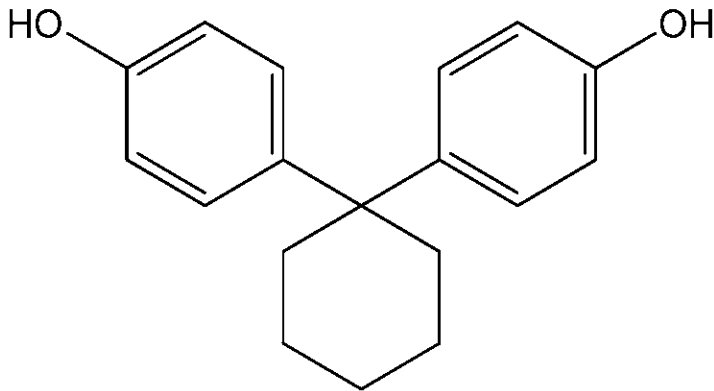
[実施例 2]

BPC および BPA に代えて、ビスフェノール Z（BPZ：1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン）90 g を用い、MBZT を 3.60 g、ホスゲン を 47 g に変更し、TEBAC を用いなかったことを除いては実施例 1 と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【0188】

50

【化 1 3】



BPZ

10

【0 1 8 9】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表 1 に示す。

20

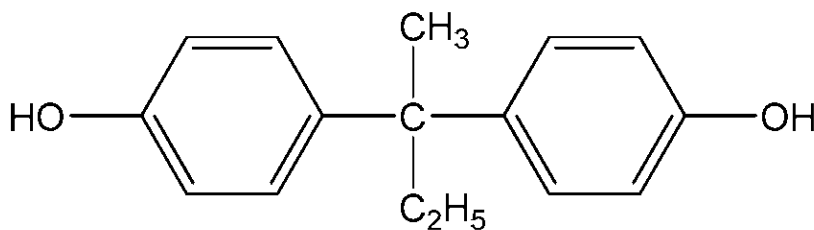
【0 1 9 0】

[実施例 3]

BPC および BPA に代えて、ビスフェノール B (BPB : 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、本州化学工業株式会社製) 80 g を用い、MBZT を 3.55 g、ホスゲン を 47 g に変更し、TEBAC を用いなかったことを除いては実施例 1 と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【0 1 9 1】

【化 1 4】



BPB

30

【0 1 9 2】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表 1 に示す。

40

【0 1 9 3】

[実施例 4]

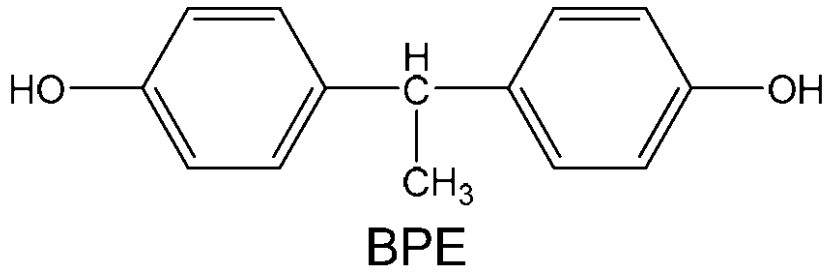
BPC および BPA に代えて、ビスフェノール E (BPE : 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、本州化学工業株式会社製) 80 g を用い、MBZT を 4.05 g、ホスゲン を 52 g に変更し、TEBAC を用いなかったことを除いては実施例 1 と同様の

50

の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【0194】

【化15】



10

【0195】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例1と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表1に示す。

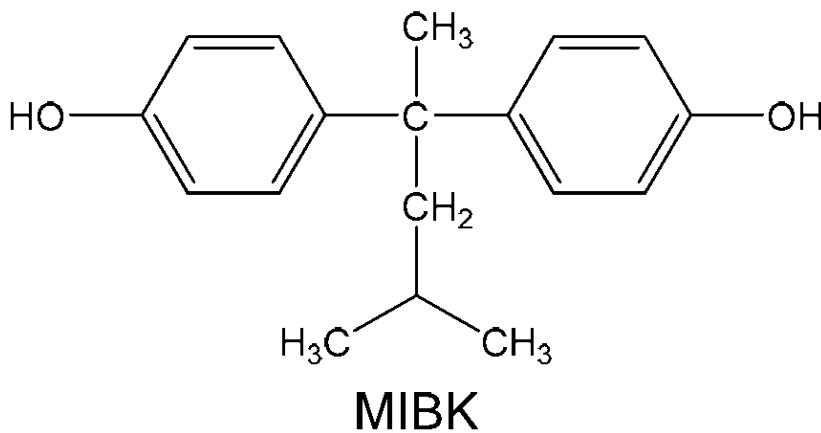
【0196】

[実施例5]

BPCおよびBPAに代えて、MIBK(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、本州化学工業株式会社製)80gを用い、MBZTを3.58g、ホスゲン(49g)に変更し、TEBACを用いなかったことを除いては実施例1と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【0197】

【化16】



30

【0198】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例1と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表1に示す。

【0199】

[実施例6]

ポリカーボネート樹脂の使用量を1質量部、スチレンモノマーの使用量を19質量部に変更したことを除いては実施例1と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

50

【0200】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例1と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表1に示す。

【0201】

[実施例7]

ポリカーボネート樹脂の使用量を6質量部、スチレンモノマーの使用量を14質量部に変更したことを除いては実施例1と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

10

【0202】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例1と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表1に示す。

【0203】

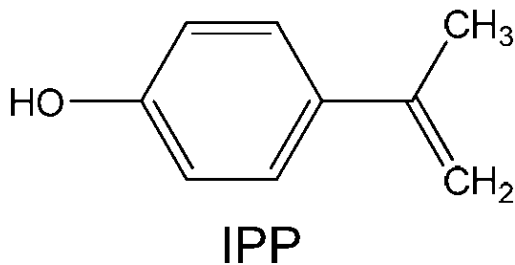
[実施例8]

MBZTに代えて、p-イソプロペニルフェノール（IPP、三井化学ファイン株式会社製）1.68gを用いたことを除いては実施例1と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

20

【0204】

【化17】



30

【0205】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例1と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表1に示す。

【0206】

[実施例9]

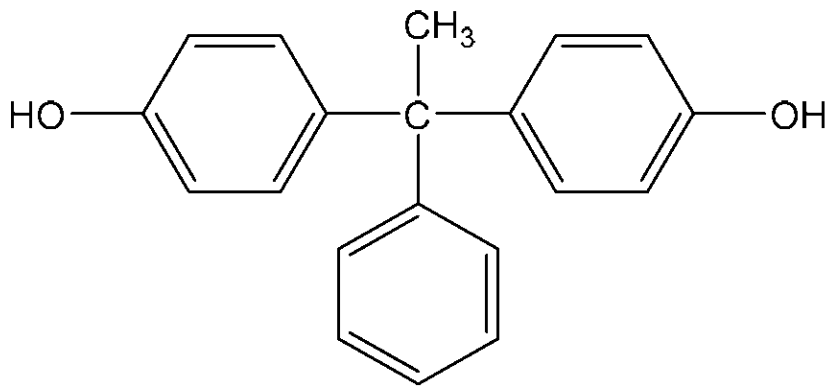
BPCおよびBPAに代えて、ビスフェノールAP（BPAP：1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルメタン、本州化学工業株式会社製）116gを用い、MBZTを3.58g、ホスゲンを49gに変更し、TEBACを用いなかったことを除いては実施例1と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

40

【0207】

50

【化 18】



BPAP

10

【0208】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例1と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表1に示す。

20

【0209】

[実施例10]

BPCおよびBPAに代えて、BPCのみを102.4g用い、MBZTを4.10g、ホスゲンを58gに変更したことを除いては実施例1と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【0210】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例1と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表1に示す。

30

【0211】

[実施例11]

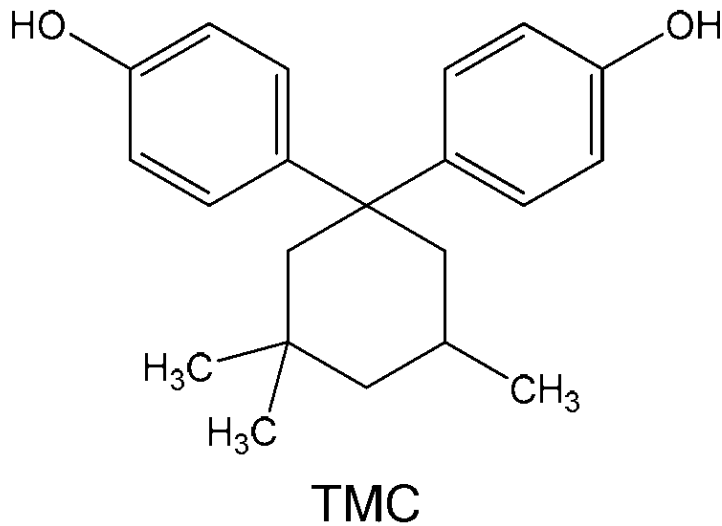
BPCおよびBPAに代えて、ビスフェノールTMC(TMC:1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、SONGWON社製)108.5gを用い、MBZTを3.10g、ホスゲンを50gに変更し、TEBAC用いなかったことを除いては実施例1と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【0212】

40

50

【化 1 9】



10

【0 2 1 3】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表 1 に示す。

20

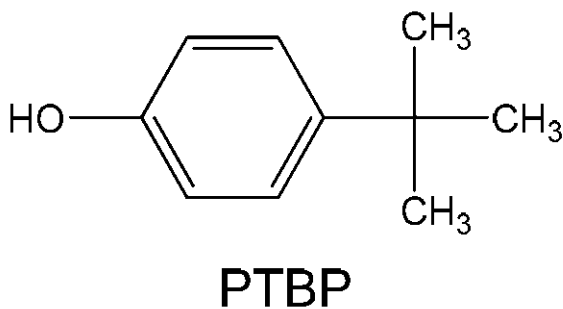
【0 2 1 4】

[比較例 1]

MBZT に代えて、p - tert - ブチルフェノール (PTBP、DIC 株式会社製) 2.63 g を用いたことを除いては実施例 1 と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【0 2 1 5】

【化 2 0】



30

40

【0 2 1 6】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表 1 に示す。

【0 2 1 7】

[比較例 2]

MBZT に代えて、PTBP 1.44 g を用いたことを除いては実施例 2 と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【0 2 1 8】

50

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表 1 に示す。

【 0 2 1 9 】

[比較例 3]

MBZT に代えて、PTBP1 . 65 g を用いたことを除いては実施例 3 と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【 0 2 2 0 】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表 1 に示す。

10

【 0 2 2 1 】

[比較例 4]

MBZT に代えて、PTBP2 . 34 g を用いたことを除いては実施例 4 と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【 0 2 2 2 】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表 1 に示す。

20

【 0 2 2 3 】

[比較例 5]

MBZT に代えて、PTBP1 . 67 g を用いたことを除いては実施例 5 と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【 0 2 2 4 】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表 1 に示す。

30

【 0 2 2 5 】

[比較例 6]

BPC および BPA に代えて、BPA のみを 91 . 2 g 用い、MBZT に代えて PTBP2 . 00 g を用い、ホスゲン を 55 g に変更し、TEBAC を用いなかったことを除いては実施例 1 と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【 0 2 2 6 】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表 1 に示す。

40

【 0 2 2 7 】

[比較例 7]

BPC および BPA に代えて、BPA のみを 91 . 2 g 用い、MBZT を 4 . 97 g に変更し、TEBAC を用いなかったことを除いては実施例 1 と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【 0 2 2 8 】

なお、ポリカーボネート樹脂のスチレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記

50

表 1 に示す。

【 0 2 2 9 】

[比較例 8]

ポリカーボネート樹脂を用いなかったことを除いては実施例 1 と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【 0 2 3 0 】

なお、ポリカーボネート樹脂のステレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表 1 に示す。

10

【 0 2 3 1 】

[比較例 9]

BPC および BPA に代えて、BPC のみを 102.4 g 用い、MBZT に代えて PTBP 1.42 g を用い、ホスゲンを 58 g に変更し、TEBAC を用いなかったことを除いては実施例 1 と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【 0 2 3 2 】

なお、ポリカーボネート樹脂のステレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表 1 に示す。

20

【 0 2 3 3 】

[比較例 10]

BPC および BPA に代えて、TMC 108.5 g を用い、MBZT に代えて PTBP 1.42 g を用い、ホスゲンを 50 g に変更し、TEBAC 用いなかったことを除いては実施例 1 と同様の方法でポリカーボネート樹脂および硬化用樹脂組成物を製造した。

【 0 2 3 4 】

なお、ポリカーボネート樹脂のステレン溶解性および極限粘度、硬化用樹脂組成物の粘度、並びに硬化用樹脂組成物をキャスト成形して得られる成形品の全光線透過率、衝撃強度、耐薬品性、厚膜成形品外観を実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を下記表 1 に示す。

30

【 0 2 3 5 】

40

50

【表 1】

	評価結果														
	構成					樹脂組成物					成形品				
	ポリカーボネート樹脂			硬化用樹脂組成物		ポリカーボネート樹脂		樹脂組成物			成形品		成形品		
	主骨格モノマー	共重合モノマー	末端モノマー	PC添加量(質量%)	スチレン溶解性	極限粘度(dL/g)	粘度(mPa・s)	全光線透過率(%)	衝撃強度(kJ/m ²)	耐薬品性	厚物成形品外觀				
実施例1	BPC	BPA	MBZT	15	○	0.57	125	89.2	10.1	○	5				
実施例2	BPZ	-	MBZT	15	○	0.46	97	88.3	11.7	○	4				
実施例3	BPB	-	MBZT	15	○	0.52	121	89.9	8.3	○	5				
実施例4	BPE	-	MBZT	15	○	0.59	168	88.4	9.6	○	4				
実施例5	MIBK	-	MBZT	15	○	0.51	110	88.0	12.2	○	4				
実施例6	BPC	BPA	MBZT	5	○	0.57	5.7	88.2	5.4	○	5				
実施例7	BPC	BPA	MBZT	30	○	0.57	3916	88.8	14.5	○	5				
実施例8	BPC	BPA	IPP	15	○	0.57	108	89.0	9.7	○	3				
実施例9	BPAP	-	MBZT	15	○	0.48	107	87.7	9.3	○	3				
実施例10	BPC	-	MBZT	15	○	0.54	78	89.0	11.8	○	5				
実施例11	TMC	-	MBZT	15	○	0.47	101	88.1	12.1	○	4				
比較例1	BPC	BPA	PTBP	15	○	0.54	96	85.2	3.6	×	2				
比較例2	BPZ	-	PTBP	15	○	0.44	94	85.9	2.4	×	2				
比較例3	BPB	-	PTBP	15	○	0.50	112	87.2	3.7	×	2				
比較例4	BPE	-	PTBP	15	○	0.44	87	85.4	3.5	×	2				
比較例5	MIBK	-	PTBP	15	○	0.49	80	83.8	4.3	×	1				
比較例6	BPA	-	PTBP	15	×	0.50	1.0	42.9	2.3	×	1				
比較例7	BPA	-	MBZT	15	×	0.50	1.0	54.6	2.7	×	1				
比較例8	-	-	-	0	-	-	0.8	90.7	3.1	×	5				
比較例9	BPC	-	PTBP	15	○	0.63	126	84.4	3.8	×	2				
比較例10	TMC	-	PTBP	15	○	0.48	103	82.5	2.7	×	2				

【0236】

表1の結果から、実施例1～11の硬化性樹脂組成物から製造された成形品は、全光線透過率が高く透明性に優れること、また、耐衝撃強度が高いことが分かる。また、前記成形品は耐薬品性にも優れることが分かる。

【0237】

他方、比較例1～6、9～10の硬化性樹脂組成物から製造された成形品は、耐衝撃強度が低いことが分かる。この理由としては、ポリカーボネート樹脂が末端構造に不飽和基を有しないため、硬化の際にスチレンモノマーがポリカーボネート樹脂と共有結合を形成できなかったためであると考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 2 3 8 】

また、比較例 6 および 7 の硬化性樹脂組成物から製造された成形品は、全光線透過率および耐衝撃強度がいずれも低いことが分かる。この理由としては、ポリカーボネート樹脂の構成単位が B P A のみであるとスチレン溶解性が低かったためであると考えられる。特に比較例 7 はポリカーボネート樹脂が末端構造に不飽和基を有するが、スチレン溶解性が低いために、硬化の際にポリカーボネート樹脂の末端不飽和基とスチレンモノマーの反応が好適に進行しなかったものと考えられる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

茨城県神栖市東和田35 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内

審査官 久保田 葵

- (56)参考文献 特開2001-139791(JP,A)
特開平06-001813(JP,A)
特開2005-139261(JP,A)
特開昭63-159415(JP,A)
特開平08-127667(JP,A)
特公昭48-025076(JP,B1)
国際公開第2021/079893(WO,A1)
特開2008-101191(JP,A)
特開平06-184294(JP,A)
特開平06-041258(JP,A)
国際公開第2020/203958(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F 290/06
C08G 64/06
C08J 5/00
Caplus/REGISTRY(STN)