

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 1 月 5 日 (05.01.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/000149 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 69/00 (2006.01) *C08K 5/13* (2006.01)
C08K 5/375 (2006.01) *C08K 5/053* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/082743
- (22) 国际申请日: 2015 年 6 月 30 日 (30.06.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 华东理工大学 (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 日本东京都千代田区丸之内一丁目 1 番 1 号, Tokyo 100-8251 (JP)。
- (72) 发明人: 田中智彦 (TANAKA, Tomohiko); 日本东京都千代田区丸之内一丁目 1 番 1 号, Tokyo 510-8530 (JP)。吴国章 (WU, Guozhang); 中国上海市梅陇路 130 号华东理工大学材料学院, Shanghai 200237 (CN)。苏莉莉 (SU, Lili); 中国上海市梅陇路 130 号华东理工大学材料学院, Shanghai 200237 (CN)。赖文钦 (LAI, Wenqin); 中国上海市梅陇路 130 号华东理工大学材料学院, Shanghai 200237 (CN)。
- (74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY

AGENCY LTD.); 中国北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND MOLDED BODY

(54) 发明名称: 聚碳酸酯树脂组合物、其制造方法、成形体

(57) Abstract: The present invention relates to a polycarbonate resin composition, a method for manufacturing same, and a molded body. The polycarbonate resin composition contains a specific polycarbonate resin (A) and aromatic polycarbonate resin (B), has excellent transparency, and has highly balanced biomass content, heat resistance, and mechanical strength.

(57) 摘要: 本发明涉及聚碳酸酯树脂组合物、其制造方法、成形体。该聚碳酸酯树脂组合物含有特定的聚碳酸酯树脂(A)和芳香族聚碳酸酯树脂(B), 具有优异的透明性, 并且高度均衡地兼备生物质含有率、耐热性及机械强度。



WO 2017/000149 A1

聚碳酸酯树脂组合物、其制造方法、成形体

技术领域

本发明涉及一种透明性优异、生物质含有率、耐热性及机械强度可获得平衡的聚碳酸酯树脂组合物。

5

背景技术

含双酚 A 等化学结构的现有的芳香族聚碳酸酯树脂可使用由石油资源衍生的原料制造，但是，近年来由于担心石油资源枯竭，要求提供以植物等生物质资源为原料的聚碳酸酯树脂。另外，由于担心二氧化碳过量排放导致地球变暖会带来气候变化等问题，也要求开发废弃处理也呈碳中性的以植物来源单体为原料的聚碳酸酯树脂。

10

在这种情况下，已经有文献提出源自生物质资源二羟基化合物即异山梨醇(ISB)为单体成分，通过与碳酸二酯的酯交换反应，在减压条件下一边蒸馏除去副反应产生的单羟基化合物，一边得到聚碳酸酯树脂的制造方法(例如参照专利文献 1~7)。

可是，ISB 这样的二羟基化合物存在以下问题：与现有的芳香族聚碳酸酯树脂中所使用的双酚化合物相比，热稳定性低、在高温下进行的缩聚反应、成形、加工时因热分解导致树脂变黄。虽然专利文献 3~6 中所记载的 ISB 和双酚化合物的共聚物具有较高的玻璃化转变温度，但是 ISB 反应活性与双酚化合物的反应活性存在不同，双酚化合物更易成为共聚物端基。此时，若考虑色调、ISB 的热稳定性而选择低于芳香族聚碳酸酯树脂的聚合温度下实施聚合反应，那么这种双酚化合物有时可成为一种封端基，无法充分提高聚合度，产物缺乏冲击韧性，这种情况在双酚化合物共聚量超过 20 摩尔%时较为显著。

15

20

进而，专利文献 7 公开了一种含有源自 ISB 结构单元、源自脂肪族二羟基化合物结构单元及源自芳香族双酚化合物结构单元的聚碳酸酯共聚物，但该聚碳酸酯共聚物虽然耐热性、成形性及机械强度优异，但由于含有源自双酚化合物的结构单元，因此，有时聚合度也未充分上升，成为缺乏冲击韧性的聚合物。另外，生物质含有率低，从环境保护方面考虑也不优选。

25

包含源自生物质二羟基化合物即异山梨醇(ISB)等二羟基化合物的聚碳酸酯树脂虽然玻璃化温度高且耐热性优异，但存在以下缺点：除分子链刚直以外，熔融聚合时粘度高，无法得到高分子量产物，因此，缺乏冲击韧性。为了改善韧性，有人尝试将脂肪族二羟基化合物或芳香族双酚化合物共聚。

具体而言，专利文献 8 公开了一种聚碳酸酯树脂组合物，其中包含由 ISB 和脂肪族

30

烃的二羟基化合物两种结构单元构成的聚碳酸酯和芳香族聚碳酸酯树脂，前一种聚碳酸酯中源自脂肪族烃的二羟基化合物的结构单元含量为 45 摩尔%以上。另外，在专利文献 9 中公开了一种聚碳酸酯树脂组合物，其在芳香族聚碳酸酯树脂中混合了含 ISB 和脂肪族烃的二羟基化合物结构单元的聚碳酸酯树脂，由此铅笔硬度优异。

5 现有技术文献

专利文献

专利文献 1：国际公开第 2004/111106 号小册子

专利文献 2：国际公开第 2007/063823 号小册子

专利文献 3：国际公开第 2005/066239 号小册子

10 专利文献 4：国际公开第 2006/041190 号小册子

专利文献 5：日本特开 2009-062501 号公报

专利文献 6：日本特开 2009-020963 号公报

专利文献 7：日本特开 2011-127108 号公报

专利文献 8：国际公开第 2011/071162 号小册子

15 专利文献 9：国际公开第 2012/1117212 号小册子

发明内容

发明所要解决的课题

然而，存在以下问题：含脂肪族二羟基化合物共聚物的耐热性不足，含芳香族双酚
20 化合物共聚物的耐热性虽高，但从反应活性方面考虑，无法得到足够分子量的聚碳酸酯树脂。因此，如专利文献 8 所述包含 45 摩尔%以上脂肪族二羟基化合物的 ISB 共聚聚碳酸酯树脂和芳香族聚碳酸酯树脂的树脂组合物虽然透明性、色相、热稳定性、成形性及机械强度优异，但如若为进一步提高耐热性将组合物的玻璃化转变温度提高到 120℃以上，则需要将芳香族聚碳酸酯树脂的含有率提高至 50 重量%以上。这必然降低生物物质含有率，
25 因此，从环境方面考虑不优选。另外，如专利文献 9 所述在芳香族聚碳酸酯树脂中混合包含 ISB 和脂肪族烃的二羟基化合物两种结构单元的聚碳酸酯树脂，该聚碳酸酯树脂组合物实质上存在全光透射率低于 20%、透明性差问题。

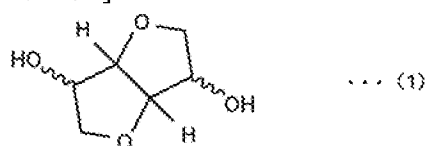
本发明是鉴于这种背景而完成的，提供一种透明性优异，并且以高水平均衡地兼备生物物质含有率、耐热性、机械强度的聚碳酸酯树脂组合物、其制造方法、及聚碳酸酯树脂
30 组合物的成形体。

用于解决课题的技术方案

本发明人等为了解决上述课题进行了潜心研究, 结果发现, 含有特定的聚碳酸酯树脂(A)和芳香族聚碳酸酯树脂(B)的聚碳酸酯树脂组合物具有优异的透明性, 并且高度均衡地兼备生物物质含有率、耐热性及机械强度, 由此完成了本发明。本发明的要点在于下述[1]~[16]。

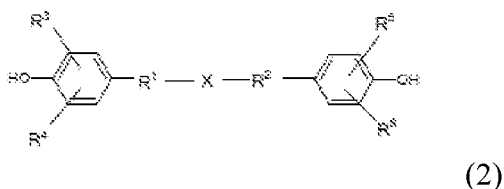
- 5 [1]一种聚碳酸酯树脂组合物, 其中包括含有源自下述式(1)所示化合物结构单元的聚碳酸酯树脂(A)、芳香族聚碳酸酯树脂(B)及下述式(2)、(3)及(4)中的一种以上的化合物(C), 其特征在于, 该化合物(C)的添加量相对于含有聚碳酸酯树脂(A)及芳香族聚碳酸酯树脂(B)的树脂组合物 100 重量份其含有 0.1 重量份以上且 10 重量份以下。

[化学式 1]



10

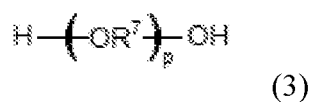
[化学式 2]



15

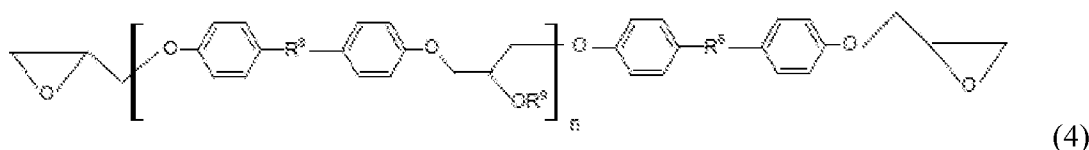
(式中, R^1 及 R^2 表示互相独立的碳原子数 0~4 的烷基或具有酰胺键的碳原子数 0~4 的烷基, X 表示硫原子, 或在 R^1 或 R^2 具有酰胺键的情况下表示碳原子数 2~8 的 2 价连接基团。 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 表示互相独立的氢原子或碳原子数 1~4 的烷基。)

[化学式 3]



(式中, R^7 表示取代或者非取代的碳原子数 2~10 的烷基, p 表示 4~45 的整数。)

[化学式 4]



20

(式中, R^8 表示含有碳原子数 1~18 的脂肪族或芳香环的亚烷基。 R^9 表示直链状或者环状的碳原子数 1~20 的羰基或芳香族羰基。 n 表示 2~3 的整数。)

[2]根据权利要求一所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其特征在于, 所述聚碳酸酯树脂组合物经差示扫描量热分析测定只有一个玻璃化转变温度。

[3]根据权利要求一或二所述的聚碳酸酯树脂组合物，其特征在于，所述聚碳酸酯树脂组合物在厚度为 1mm 的成形体中的全光透过率为 80%以上。

[4]根据权利要求三或四所述的聚碳酸酯树脂组合物，其特征在于，所述聚碳酸酯树脂组合物经差示扫描量热分析测定的玻璃化温度为 90℃以上且 200℃以下。

5 发明效果

本发明的聚碳酸酯树脂组合物及其成形体具有优异的透明性，并且高度均衡地兼备生物物质含有率、耐热性及机械强度。本发明的聚碳酸酯树脂组合物由上述组份通过添加工序及反应工序而得到。

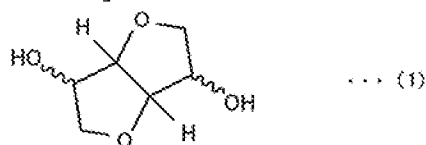
10 具体实施方式

以下，对本发明的实施方式详细地进行说明，但以下记载的构成要素的说明为本发明的实施方式的一个例子(代表例)，只要本发明不超出其要点，则不限于以下的内容。

[聚碳酸酯树脂(A)]

上述聚碳酸酯树脂(A)优选为以相对于源自全部二羟基化合物的结构单元 100 摩尔%
15 超过 50 摩尔%的比例含有源自下述式(1)所示二羟基化合物的结构单元(简称“结构单元(a)”)的聚碳酸酯树脂。聚碳酸酯树脂(A)可以为结构单元(a)的均聚碳酸酯树脂，也可以为将结构单元(a)以外的结构单元共聚而成的聚碳酸酯树脂。从优化冲击韧性的观点考虑，优选为共聚聚碳酸酯树脂。

[化学式 5]



20

作为上述式(1)所示的二羟基化合物，可以举出：处于立体异构体关系的异山梨醇(ISB)、异二缩甘露醇及异艾杜醇。这些二羟基化合物可以单独使用 1 种，也可以组合使用 2 种以上。

上述通式(1)所示的二羟基化合物中，从获得和制造的容易性、耐气候性、光学特性、
25 成形性、耐热性及碳中性的方面考虑，最优选为植物来的丰富且易从各种淀粉转化的山梨糖醇进行脱水缩合而得到异山梨醇(ISB)。

需要说明的是，上述通式(1)所示的二羟基化合物容易被氧慢慢地氧化。因此，在保存或使用时，为了防止氧化分解，优选不混入水分并且使用脱氧剂或在氮气气氛下进行。

另外，聚碳酸酯树脂(A)优选为含有源自通式(1)所示的二羟基化合物的结构单元(a)，

与脂肪族烃的二羟基化合物、脂环式烃的二羟基化合物、或含有醚键的二羟基化合物中选取 1 种以上二羟基化合物的结构单元(简称“结构单元(b)”)的共聚聚碳酸酯树脂。这些二羟基化合物由于具有柔软的分子结构,因此,通过使用这些二羟基化合物作为原料,可提高聚碳酸酯树脂的冲击韧性。这些二羟基化合物中,优选使用使韧性提高效果较大的脂肪族

5 烃的二羟基化合物、脂环式烃的二羟基化合物,最优选使用脂环式烃的二羟基化合物。作为脂肪族烃的二羟基化合物、脂环式烃的二羟基化合物、及含有醚键的二羟基化合物的具体例如下所述。

选用脂肪族烃的二羟基化合物包括:乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-庚二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇 1,12-十二烷二醇等直链状脂肪族二羟基化合物;1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、新戊二醇、己二醇等具有支链的脂肪族二羟基化合物。

10

选用脂环式烃的二羟基化合物包括:1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、三环癸烷二甲醇、五环十五烷二甲醇、2,6-十氢化萘二甲醇、1,5-十氢化萘二甲醇、2,3-十氢化萘二甲醇、2,3-降冰片烷二甲醇、2,5-降冰片烷二甲醇、1,3-金刚烷二甲醇、柠檬烯等由萜烯化合物衍生的二羟基化合物等所例示的作为脂环式烃的伯醇的二羟基化合物;1,2-环己烷二醇、1,4-环己烷二醇、1,3-金刚烷二醇、氢化双酚 A、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇等所例示的作为脂环式烃的仲醇或叔醇的二羟基化合物。

15

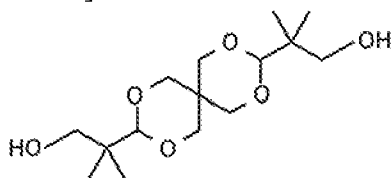
含有醚键的二羟基化合物,可以举出:氧亚烷基二醇类或含有缩醛环的二羟基化合物。

作为氧亚烷基二醇类,例如可以采用二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇及聚丙二醇等。

20

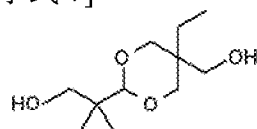
作为含有缩醛环的二羟基化合物,例如可以采用下述结构式(5)所示螺二醇或下述结构式(6)所示的二恶烷二醇等。

[化学式 6]



(5)

[化学式 7]



(6)

在上述聚碳酸酯树脂(A)中,上述结构单元(a)相对于源自全部二羟基化合物的结构单

元 100 摩尔%的含有比例优选超过 50 摩尔%，更优选为 55 摩尔%以上且 95 摩尔%以下，进一步优选为 60 摩尔%以上且 90 摩尔%以下，特别优选为 65 摩尔%以上且 85 摩尔%以下。在结构单元(a)的含有比例为 50 摩尔%以下的情况下，除生物质含有率变低以外，耐热性变得不充分。另一方面，结构单元(a)也可以为 100 摩尔%，但从提高分子量的观点及耐冲击性的观点考虑，优选进行共聚。

另外，上述聚碳酸酯树脂(A)可以进一步含有上述结构单元(a)及上述结构单元(b)以外的结构单元。作为这样的结构单元(二羟基化合物)，例如可以采用具有芳香族基团的二羟基化合物等。但是，在上述聚碳酸酯树脂(A)中含有源自含有芳香族基团的二羟基化合物的结构单元的情况下，由于前述理由，有可能无法得到高分子量的聚碳酸酯树脂，缺乏冲击韧性。因此，相对于源自全部二羟基化合物的结构单元 100 摩尔%，源自含有芳香族基团的二羟基化合物的结构单元的含有比例优选为 10 摩尔%以下，更优选为 5 摩尔%以下。

作为含有芳香族基团的二羟基化合物，例如可以采用以下的二羟基化合物，但也可以采用它们以外的二羟基化合物。2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二乙基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-苯基)苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-(3,5-二苯基)苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、双(4-羟基苯基)二苯基甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)-2-乙基己烷、1,1-双(4-羟基苯基)癸烷、双(4-羟基-3-硝基苯基)甲烷、3,3-双(4-羟基苯基)戊烷、1,3-双(2-(4-羟基苯基)-2-丙基)苯、1,3-双(2-(4-羟基苯基)-2-丙基)苯、2,2-双(4-羟基苯基)六氟丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、双(4-羟基苯基)砜、2,4'-二羟基二苯基砜、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基-3-甲基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)二硫醚、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基-3,3'-二氯二苯基醚等芳香族双酚化合物；2,2-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(2-羟基丙氧基)苯基)丙烷、1,3-双(2-羟基乙氧基)苯、4,4'-双(2-羟基乙氧基)联苯、双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)砜等具有键合于芳香族基团的醚基的二羟基化合物；9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴、9,9-双(4-羟基苯基)芴、9,9-双(4-羟基-3-甲基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基丙氧基)苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-甲基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-异丙基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-异丁基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-叔丁基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-环己基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-苯基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-叔丁基-6-甲基苯基)芴、9,9-双(4-(3-羟基-2,2-二甲基丙氧基)苯基)芴等具有芴环的二羟基化合物。

上述其它的二羟基化合物可根据聚碳酸酯树脂所要求的特性适宜选择。另外，上述其它的二羟基化合物可以仅使用 1 种，也可以混合使用多种。通过将上述其它的二羟基化合物与上述式(1)所示的二羟基化合物并用，可得到聚碳酸酯树脂(A)的柔软性及机械物性的改善、以及成形性的改善等效果。

5 用作聚碳酸酯树脂(A)的原料的二羟基化合物可以含有还原剂、抗氧化剂、脱氧剂、光稳定剂、抗酸剂、pH 稳定剂及热稳定剂等稳定剂。特别是上述式(1)所示的二羟基化合物具有在酸性状态下容易变质的性质，因此，通过在聚碳酸酯树脂(A)的合成过程中使用碱性稳定剂，可抑制上述式(1)所示的二羟基化合物的变质，进而可进一步提高得到的聚碳酸酯树脂组合物的品质。

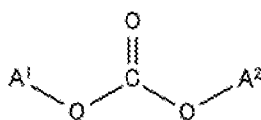
10 作为碱性稳定剂，例如可以采用以下的化合物。长周期型周期表(Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations2005)中的 IA 族或 IIA 族金属的氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐、亚磷酸盐、次磷酸盐、硼酸盐及脂肪酸盐；四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三甲基乙基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三甲基苯基氢氧化铵、三乙基甲基氢氧化铵、三乙基苄基氢氧化铵、三乙基苯基氢氧化铵、三丁基苄基氢氧化铵、三丁基苯基氢氧化铵、四苯基氢氧化铵、苄基三苯基氢氧化铵、甲基三苯基氢氧化铵及丁基三苯基氢氧化铵等碱性铵化合物；二乙胺、二丁胺、三乙胺、吗啉、N-甲基吗啉、吡咯烷、哌啶、3-氨基-1-丙醇、乙二胺、N-甲基二乙醇胺、二乙基乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、4-氨基吡啶、2-氨基吡啶、N,N-二甲基-4-氨基吡啶、4-二乙基氨基吡啶、2-羟基吡啶、2-甲氧基吡啶、4-甲氧基吡啶、2-二甲氨基咪唑、2-甲氧基咪唑、咪唑、2-巯基咪唑、2-甲基咪唑及氨基喹啉等胺系化合物以及二(叔丁基)胺及 2,2,6,6-四甲基哌啶等受阻胺系化合物。

上述二羟基化合物中的上述碱性稳定剂的含量没有特别限定，由于上述式(1)所示的二羟基化合物在酸性状态下不稳定，因此，优选设定碱性稳定剂的含量以使含有碱性稳定剂的二羟基化合物的水溶液的 pH 为 7 左右。

25 若碱性稳定剂的量过少，则有可能无法得到防止上述式(1)所示的二羟基化合物变质的效果。另一方面，若碱性稳定剂的量过多，则有时由于碱性稳定剂的原因而招致上述二羟基化合物的改性。为了避免这种问题，优选使碱性稳定剂相对于上述式(1)所示的二羟基化合物的含量为 0.0001~1 质量%，更优选为 0.001~0.1 质量%。

作为用于上述聚碳酸酯树脂[A]的原料的碳酸二酯，通常可采用下述通式(9)所示的化合物。这些碳酸二酯可单独使用 1 种，也可以并用 2 种以上。

[化学式 8]



(9)

在上述通式(9)中, A^1 及 A^2 分别为取代或者非取代的碳原子数 1~18 的脂肪族烃基或取代或者非取代的芳香族烃基, A^1 和 A^2 可以相同也可以不同。作为 A^1 及 A^2 , 优选采用取代或者非取代的芳香族烃基, 更优选采用非取代的芳香族烃基。

5 作为上述通式(9)所示的碳酸二酯, 例如可以采用碳酸二苯酯(DPC)及碳酸二甲苯酯等取代碳酸二苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯以及碳酸二叔丁酯等。这些碳酸二酯中, 优选使用碳酸二苯酯或取代碳酸二苯酯, 特别优选使用碳酸二苯酯。另外, 碳酸二酯有时含有氯化物离子等杂质, 杂质有时阻碍缩聚反应或使得到的聚碳酸酯树脂的色调变差, 因此, 因此根据需要优选使用利用蒸馏等进行了精制的碳酸二酯。

10 聚碳酸酯树脂(A)可通过利用酯交换反应使上述的二羟基化合物和碳酸二酯缩聚来合成。更详细而言, 可通过在缩聚的同时将酯交换反应中副反应产生的单羟基化合物等去除到体系外而得到。

上述酯交换反应在酯交换反应催化剂(以下, 将酯交换反应催化剂称为“聚合催化剂”。)的存在下进行。聚合催化剂的种类可对酯交换反应的反应速度及得到的聚碳酸酯树脂(A)的品质造成非常大的影响。

15 作为聚合催化剂, 只要可满足得到的聚碳酸酯树脂(A)的透明性、色调、耐热性、耐气候性及机械强度就有限定。作为聚合催化剂, 例如可使用长周期型周期表中的 IA 族或 IIA 族(以下, 记为“IA 族”、“IIA 族”。)的金属化合物、以及碱性硼化合物、碱性磷化合物、碱性铵化合物及胺系化合物等碱性化合物, 其中, 优选 IA 族金属化合物及/或 IIA 族金属化合物。

20 作为上述 IA 族金属化合物, 例如可以采用以下的化合物。氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸氢铯、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸铯、乙酸钠、乙酸钾、乙酸锂、乙酸铯、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸锂、硬脂酸铯、硼氢化钠、硼氢化钾、硼氢化锂、硼氢化铯、苯基化硼钠、苯基化硼钾、苯基化硼锂、苯基化硼铯、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸锂、苯甲酸铯、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、磷酸氢二铯、苯基磷酸二钠、苯基磷酸二钾、苯基磷酸二锂、苯基磷酸二铯; 钠、钾、锂、铯的醇盐、酚盐; 双酚 A 的二钠盐、二钾盐、二锂盐和二铯盐等。

作为 IA 族金属化合物, 从聚合活性和得到的聚碳酸酯树脂的色调的观点考虑, 优选锂化合物。

作为上述 IIA 族金属化合物，例如可以采用以下的化合物。氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁、氢氧化锶、碳酸氢钙、碳酸氢钡、碳酸氢镁、碳酸氢锶、碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁、碳酸锶、乙酸钙、乙酸钡、乙酸镁、乙酸锶、硬脂酸钙、硬脂酸钡、硬脂酸镁及硬脂酸锶等。

- 5 作为 IIA 族金属化合物，优选镁化合物、钙化合物或钡化合物，从聚合活性和得到的聚碳酸酯树脂的色调的观点考虑，进一步优选镁化合物及/或钙化合物，最优选钙化合物。

另外，也可以与上述 IA 族金属化合物及/或 IIA 族金属化合物一同辅助性地并用碱性硼化合物、碱性磷化合物、碱性铵化合物及胺系化合物等碱性化合物，特别优选仅使用 IA 族金属化合物及/或 IIA 族金属化合物。

作为上述碱性磷化合物，例如可以采用以下的化合物。三乙基磷、三正丙基磷、三异丙基磷、三正丁基磷、三苯基磷、三丁基磷和季磷盐等。

作为上述碱性铵化合物，例如可以采用以下的化合物。四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三甲基乙基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三甲基苯基氢氧化铵、三乙基甲基氢氧化铵、三乙基苄基氢氧化铵、三乙基苯基氢氧化铵、三丁基苄基氢氧化铵、三丁基苯基氢氧化铵、四苯基氢氧化铵、苄基三苯基氢氧化铵、甲基三苯基氢氧化铵及丁基三苯基氢氧化铵等。

作为上述胺系化合物，例如可以采用以下的化合物。4-氨基吡啶、2-氨基吡啶、N,N-二甲基-4-氨基吡啶、4-二乙基氨基吡啶、2-羟基吡啶、2-甲氧基吡啶、4-甲氧基吡啶、2-二甲氨基咪唑、2-甲氧基咪唑、咪唑、2-巯基咪唑、2-甲基咪唑、氨基喹啉及胍等。

上述聚合催化剂的使用量优选每 1mol 用于反应的全部二羟基化合物为 0.1~300 μ mol，更优选为 0.5~100 μ mol，特别优选为 1~50 μ mol。

作为聚合催化剂，在使用含有选自长周期型周期表中的 IIA 族金属及锂构成的组中的至少 1 种金属的化合物的情况下，特别是在使用镁化合物及/或钙化合物的情况下，聚合催化剂的使用量以含有该金属的化合物的金属原子量计，优选每 1mol 用于反应的全部二羟基化合物为 0.1 μ mol 以上，更优选 0.3 μ mol 以上，特别优选 0.5 μ mol 以上。另外，作为上限，优选 10 μ mol 以下，更优选 5 μ mol 以下，特别优选 3 μ mol 以下。

若聚合催化剂的使用量过少，则聚合速度变慢，因此，要想得到期望的分子量的聚碳酸酯树脂，不得不相应地提高聚合温度。因此，得到的聚碳酸酯树脂(A)的色调变差的有可能变高，或未反应的原料在聚合途中挥发而导致二羟基化合物和碳酸二酯的摩尔比率被破坏，有可能无法达到期望的分子量。另一方面，若聚合催化剂的使用量过多，则有可

能并发不优选的副反应，招致得到的聚碳酸酯树脂(A)的色调恶化或成形加工时的树脂着色。

另外，IA族金属中，若钠、钾或铯大量含于聚碳酸酯树脂中，则有可能对色调造成不良影响。另外，若铁大量含于聚碳酸酯树脂中，则也同样有可能对色调造成不良影响。

- 5 而且，这些金属不仅会来自使用的催化剂、而且还会从原料或反应装置中混入。不论出处，聚碳酸酯树脂(A)中的这些金属的化合物的合计量优选以钠、钾、铯及铁的合计含量计为1质量ppm以下，进一步优选为0.5质量ppm以下。

(聚碳酸酯树脂(A)的合成)

- 10 聚碳酸酯树脂(A)可通过在聚合催化剂的存在下，通过酯交换反应使上述式(1)所示的二羟基化合物等用作原料的二羟基化合物和碳酸二酯缩聚而得到。

- 作为原料的二羟基化合物和碳酸二酯优选在酯交换反应前均匀地混合。混合的温度通常为80℃以上，优选为90℃以上，且通常为250℃以下，优选为200℃以下，进一步优选为150℃以下的范围，其中，优选100℃以上且120℃以下。若混合的温度过低，则有可能溶解速度慢或溶解度不足，常常会招致固化等不良情况。另一方面，若混合的温度过
15 高，则有时招致二羟基化合物的热劣化，结果有可能使得到的聚碳酸酯树脂(A)的色调变差，或对耐气候性造成不良影响。

从抑制色调恶化及反应活性降低的观点考虑，混合原料的二羟基化合物和碳酸二酯的操作优选在氧浓度10vol%以下、进而0.0001~10vol%、尤其是0.0001~5vol%、特别是0.0001~1vol%的气氛下进行。

- 20 为了得到聚碳酸酯树脂(A)，相对于用于反应的全部二羟基化合物，优选以0.90~1.20的摩尔比率使用碳酸二酯，更优选以0.95~1.10的摩尔比率使用碳酸二酯。若该摩尔比率变小，则有可能所制造的聚碳酸酯树脂(A)的羟基末端量增加，从而聚合物的热稳定性变差，在成形时导致着色，或酯交换反应的速度降低、或无法得到期望的高分子量体。

- 25 另外，若该摩尔比率变大，则有时酯交换反应的速度降低，或难以制造期望的分子量的聚碳酸酯树脂(A)。酯交换反应速度的降低导致反应受热过程增加，因此有可能使得到的聚碳酸酯树脂(A)的色调、耐气候性变差。进而，若碳酸二酯相对于全部二羟基化合物的摩尔比率增大，则有时聚碳酸酯树脂(A)中的残存碳酸二酯量增加，招致成形时的污染或臭味的问题，不优选。

- 30 使二羟基化合物和碳酸二酯缩聚的方法在上述催化剂存在下使用多个反应器以多阶段实施。反应的形式可以为分批式或连续式、或者分批式和连续式的组合方法，优选采用能够以更少的受热过程得到聚碳酸酯树脂，且生产效率也以连续式为优。

从聚合速度的控制及得到的聚碳酸酯树脂(A)的品质的观点考虑,重要的是根据反应阶段适当地选择夹套温度和内温、反应体系内的压力。具体而言,优选在缩聚反应的反应初期在相对低温、低真空下得到预聚物,在反应后期在相对高温、高真空使分子量上升至规定的值。例如,若在缩聚反应的进度达到规定的值之前温度、压力的任一方变化过快,则招致未反应的单体馏出,有可能使二羟基化合物和碳酸二酯的摩尔比率偏离期望的比率。其结果,有可能招致聚合速度的降低或无法得到具有期望的分子量或末端基团的聚合物。

另外,缩聚反应中的聚合速度由羟基末端和碳酸酯基末端的平衡控制。因此,若末端基团的平衡因未反应单体的馏出而发生变动,则有可能难以将聚合速度控制为一定或得到的树脂的分子量的变动变大。树脂的分子量由于与熔融粘度相关,因此,在熔融加工时,有时因熔融粘度发生变动,难以维持成形品的品质。这种问题在以连续式进行缩聚反应时特别容易产生。

为了抑制馏出的未反应单体的量,有效的办法是在聚合反应器中使用回流冷凝器,特别是在未反应单体多的反应初期显示较高的效果。导入至回流冷凝器的制冷剂的温度可以根据使用的单体适宜选择,通常导入至回流冷凝器的制冷剂的温度在该回流冷凝器的入口为 45~180℃、优选为 80~150℃,特别优选为 100~130℃。若制冷剂的温度过高,则回流量减少,其效果降低,相反若该温度过低,则有时本来应该蒸馏除去的单羟基化合物的蒸馏除去效率降低,招致反应率的降低及得到的树脂的着色。作为制冷剂,可使用温水、蒸气、热介质油等,优选蒸气、热介质油。

为了在将聚合速度维持在适当速度、抑制单体的馏出的同时,不损害得到的聚碳酸酯树脂(A)的色调,重要的是上述的聚合催化剂的种类和量的选定。

聚碳酸酯树脂(A)使用聚合催化剂并通常经过 2 阶段以上的工序来制造。缩聚反应可以使用 1 个缩聚反应器并依次改变条件以 2 阶段以上的工序进行,但从生产效率的观点考虑,优选使用多个反应器并改变各自的条件以多阶段进行。

从高效地进行缩聚反应的观点考虑,重要的是在反应液中所含的单体多的反应初期一边维持必要的聚合速度一边抑制单体的挥发。另外,在反应后期,重要的是通过充分蒸馏除去副反应产生的单羟基化合物使平衡向缩聚反应侧移动。因此,在反应初期优选的反应条件和在反应后期优选的反应条件通常不同。因此,通过使用串联配置的多个反应器,可容易地变更各自的条件,提高生产效率。

聚碳酸酯树脂(A)的制造中所使用的聚合反应器如上所述只要为至少 2 个以上即可,但从生产效率等观点考虑为 3 个以上,优选为 3~5 个,特别优选为 4 个。若聚合反应器为

2 个以上, 则在各聚合反应器中可以进一步进行多个条件不同的反应阶段或连续地改变温度、压力。

聚合催化剂可以添加于原料制备槽或原料贮槽, 也可以直接添加于聚合反应器。从供给的稳定性、缩聚反应的控制的观点考虑, 优选在供给至聚合反应器之前的原料管线的
5 中途设置催化剂供给管线并以水溶液供给聚合催化剂。

若缩聚反应的温度过低, 则招致生产率的降低或施加于制品的受热过程增大, 若该温度过高, 则不仅招致单体的挥发, 而且有可能助长聚碳酸酯树脂(A)的分解或着色。具体而言, 作为第 1 段反应中的反应条件, 可以采用以下的条件。即, 聚合反应器的内温的最高温度通常在 150~250℃、优选在 160~240℃、进一步优选在 170~230℃的范围设定。

10 另外, 聚合反应器的压力(以下, 压力表示绝对压力)通常在 1~110kPa、优选在 5~70kPa, 进一步优选在 7~30kPa 的范围设定。另外, 反应时间通常在 0.1~10 小时、优选在 0.5~3 小时的范围设定。第 1 段反应一边将产生的单羟基化合物蒸馏去除至反应体系外一边实施。

第 2 段以后, 将反应体系的压力从第 1 段的压力慢慢地降低, 一边持续将产生的单
15 羟基化合物去除到反应体系外一边使最终反应体系的压力(绝对压力)为 1kPa 以下。另外, 聚合反应器的内温的最高温度通常在 200~260℃、优选在 210~250℃的范围设定。另外, 反应时间通常在 0.1~10 小时、优选在 0.3~6 小时、特别优选在 0.5~3 小时的范围设定。

若过度提高聚合温度、延长聚合时间, 则存在得到的聚碳酸酯树脂(A)的色调变差的倾向。特别是为了抑制聚碳酸酯树脂(A)的着色或热劣化、得到色调良好的聚碳酸酯树脂
20 (A), 优选将全部反应阶段中的聚合反应器的内温的最高温度设为 210~240℃。为了抑制反应后半段的聚合速度的降低, 将受热过程所致的劣化控制在最小限度, 优选在缩聚反应的最终阶段使用在栓塞流性和界面更新性优异的卧式反应器。

在连续聚合中, 为了将最终得到的聚碳酸酯树脂(A)的分子量控制为一定水准, 有必要根据需求调节聚合速度。此时, 调整最终阶段的聚合反应器的压力为操作性良好的方法。

25 另外, 如上所述由于聚合速度因羟基末端和碳酸酯基末端的比率发生变化, 因此, 可以有意地减少一方的末端基团, 抑制聚合速度, 相应地将最终阶段的聚合反应器的压力保持为高真空, 由此可减少以单羟基化合物为代表的树脂中的残存低分子成分。但是, 此时, 若一方的末端过少, 则仅由于末端基团平衡稍微变动, 反应性会极端降低, 得到的聚碳酸酯树脂(A)的分子量有可能无法满足期望的分子量。为了避免这种问题, 最终阶段的
30 聚合反应器中得到的聚碳酸酯树脂(A)优选羟基末端和碳酸酯基末端均含有 10mol/ton 以上。另一方面, 若两方的末端基团过多, 则聚合速度变快, 分子量变动过高, 因此, 一方

的末端基团优选为 60mol/ton 以下。

通过如上将末端基的量和最终阶段的聚合反应器的压力调整为优选的范围，可在聚合反应器的出口减少树脂中的单羟基化合物的残存量。聚合反应器的出口中的树脂中的单羟基化合物的残存量优选为 2000 质量 ppm 以下，更优选为 1500 质量 ppm 以下，进一步
5 优选为 1000 质量 ppm 以下。通过如上减少聚合反应器的出口中的单羟基化合物的含量，可在之后工序中容易地进行单羟基化合物等的脱挥。

单羟基化合物的残存量优选较少，但若减少至低于 100 质量 ppm，则需要采用极端地减少一方的末端基团的量，且将聚合反应器的压力保持为高真空这样的运行条件。此时，如上所述，难以将得到的聚碳酸酯树脂(A)的分子量保持为一定水准，因此，通常为 100
10 质量 ppm 以上，优选为 150 质量 ppm 以上。

从资源有效利用的观点考虑，副反应产生的单羟基化合物优选在根据需要进行精制后作为其它化合物的原料进行再利用。例如在单羟基化合物为苯酚的情况下，可用作碳酸二苯酯或双酚 A 等的原料。

聚碳酸酯树脂(A)的玻璃化转变温度优选 90℃以上。玻璃化转变温度低于 90℃时，
15 树脂组合物，有可能难以取得耐热性和生物质含有率的平衡。从进一步提高耐热性和生物质含有率的平衡的观点考虑，聚碳酸酯树脂(A)的玻璃化温度更优选 100℃以上，进一步优选 110℃以上，特别优选 120℃以上。另一方面，聚碳酸酯树脂(A)的玻璃化转变温度优选 170℃以下。在玻璃化温度超过 170℃的情况下，聚合过程的熔融粘度变高，难以得到足够分子量的聚合物。另外，通过提高聚合温度来降低熔融粘度、提高分子量方法因构成结
20 构单元(a)的耐热性不足，有可能容易着色。从提高分子量和防止着色的均衡性观点考虑，聚碳酸酯树脂(A)的玻璃化转变温度更优选 165℃以下，进一步优选 160℃以下，特别优选 150℃以下。

聚碳酸酯树脂(A)的分子量可以以还原粘度表示，还原粘度越高，表示分子量越大。若聚碳酸酯树脂(A)的还原粘度过低，则成形品的机械强度有可能变低。因此，还原粘度
25 通常为 0.30dL/g 以上，优选为 0.33dL/g 以上。另一方面，若还原粘度过大，则存在成形时流动性降低、生产率或加工性能降低的倾向。因此，还原粘度通常为 1.20dL/g 以下，优选为 1.00dL/g 以下，进一步优选为 0.80dL/g 以下。另外，聚碳酸酯树脂(A)的还原粘度使用以二氯甲烷作为溶剂将树脂组合物的浓度精密地调整为 0.6g/dL 的溶液，利用乌伯娄德粘度管在温度 20.0℃±0.1℃的条件下测得的值。对于还原粘度的测定方法的详细情况在实
30 施例中进行说明。

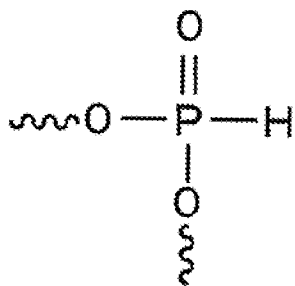
聚碳酸酯树脂(A)的熔融粘度优选 400Pa·s 以上且 3000Pa·s 以下，进一步优选 600Pa·

s 以上且 2500Pa · s 以下，特别优选 800Pa · s 以上且 2000Pa · s 以下。若聚碳酸酯树脂(A)的熔融粘度低于上述范围，则有可能树脂组合物的成形品变脆，无法成为具有充分的机械物性的材料。另一方面，若熔融粘度高于上述范围，则有可能在成形加工时流动不足而损害成形品的外观，或尺寸精度变差。另外，存在因剪切发热使树脂温度上升而产生着色或发泡的担心。另外，在本说明书中，所谓熔融粘度是指使用毛细管流变仪[东洋精机(株)制]测得的温度 240℃、剪切速度 91.2sec⁻¹ 下的熔融粘度。对于熔融粘度的测定方法的详细情况在后述的实施例中进行说明。

聚碳酸酯树脂(A)优选含有催化剂失活剂。作为催化剂失活剂，只要为酸性物质且具有聚合催化剂的失活功能就没有特别限定，例如可以举出：磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、亚磷酸、辛基磺酸四丁基铯盐、苯磺酸四甲基铯盐、苯磺酸四丁基铯盐、十二烷基苯磺酸四丁基铯盐、对甲苯磺酸四丁基铯盐这样的铯盐；癸基磺酸四甲基铵盐、十二烷基苯磺酸四丁基铵盐这样的铵盐；及苯磺酸甲酯、苯磺酸丁酯、对甲苯磺酸甲酯、对甲苯磺酸丁酯、十六烷基磺酸乙酯这样的烷基酯等。

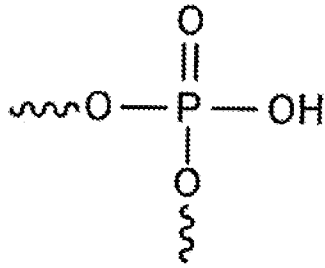
上述催化剂失活剂优选包含含有下述结构式(10)或下述结构式(11)所示的部分结构中的任一者的磷系化合物(以下，称为“特定磷系化合物”)。上述特定磷系化合物在缩聚反应结束后，即例如在混炼工序或颗粒化工序等时添加，由此使后述的聚合催化剂失活，可抑制其以后缩聚反应不必要地进行。其结果，可抑制在成形工序等中加热聚碳酸酯树脂(A)时的缩聚的进行，进而可抑制上述单羟基化合物的脱离。另外，通过使聚合催化剂失活，可抑制高温下的聚碳酸酯树脂(A)的着色。

[化学式 9]



(10)

[化学式 10]



(11)

作为含有上述结构式(10)或结构式(11)所示的部分结构的特定磷系化合物,可以采用磷酸、亚磷酸、麟酸、次磷酸、聚磷酸、麟酸酯、酸性磷酸酯等。特定磷系化合物中,催化剂失活和着色抑制的效果进一步优异的是亚磷酸、麟酸、麟酸酯,特别优选亚磷酸。

5 作为麟酸,例如可以采用以下的化合物。麟酸(亚磷酸)、甲基麟酸、乙基麟酸、乙烯基麟酸、癸基麟酸、苯基麟酸、苄基麟酸、氨基甲基麟酸、亚甲基二麟酸、1-羟基乙烷-1,1-二麟酸、4-甲氧基苯基麟酸、氮川三(亚甲基麟酸)、丙基麟酸酐等。

作为麟酸酯,例如可以采用以下的化合物。麟酸二甲酯、麟酸二乙酯、麟酸双(2-乙基己)酯、麟酸二月桂酯、麟酸二油烯酯、麟酸二苯酯、麟酸二苄酯、甲基麟酸二甲酯、
10 甲基麟酸二苯酯、乙基麟酸二乙酯、苄基麟酸二乙酯、苯基麟酸二甲酯、苯基麟酸二乙酯、苯基麟酸二丙酯、(甲氧基甲基)麟酸二乙酯、乙烯基麟酸二乙酯、羟基甲基麟酸二乙酯、(2-羟基乙基)麟酸二甲酯、对甲基苄基麟酸二乙酯、二乙基麟酰基乙酸、二乙基麟酰基乙酸乙酯、二乙基麟酰基乙酸叔丁酯、(4-氯苄基)麟酸二乙酯、氰基麟酸二乙酯、氰基甲基麟酸二乙酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基麟酸二乙酯、二乙基麟酰基乙醛二乙基缩醛、(甲基
15 硫代甲基)麟酸二乙酯等。

作为酸性磷酸酯,例如可以采用以下的化合物。磷酸二甲酯、磷酸二乙酯、磷酸二乙烯酯、磷酸二丙酯、磷酸二丁酯、磷酸双(丁氧基乙基)酯、磷酸双(2-乙基己基)酯、磷酸二异三癸基酯、磷酸二油烯酯、磷酸二硬脂酯、磷酸二苯酯、磷酸二苄酯等磷酸二酯、或二酯和单酯的混合物、氯磷酸二乙酯、磷酸硬脂酯锌盐等。

20 上述特定磷系化合物可单独使用 1 种,也可以以任意的组合及比率混合使用 2 种以上。

上述聚碳酸酯树脂(A)中的特定磷系化合物的含量以磷原子计优选为 0.1 质量 ppm 以上且 5 质量 ppm 以下。若上述特定磷系化合物的含量过少,则催化剂失活及着色抑制的效果有可能变得不充分。另一方面,若上述特定磷系化合物的含量过多,则聚碳酸酯树脂
25 (A)反而有可能着色。另外,此时,特别是在高温、高湿度的耐久试验中,聚碳酸酯树脂(A)容易着色。

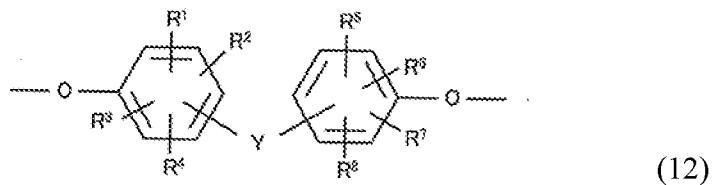
另外,上述特定磷系化合物通过根据聚合催化剂的量调节含量,可更可靠地得到催

化剂失活及着色抑制的效果。上述特定磷系化合物的含量相对于聚合催化剂的金属原子 1mol, 优选以磷原子的量计为 0.5 倍 mol 以上且 5 倍 mol 以下, 更优选为 0.7 倍 mol 以上且 4 倍 mol 以下, 特别优选为 0.8 倍 mol 以上且 3 倍 mol 以下。

[芳香族聚碳酸酯树脂(B)]

- 5 上述芳香族聚碳酸酯树脂(B)为将源自下述通式(12)所示的芳香族二羟基化合物的结构单元作为主结构单元的聚碳酸酯树脂。

[化学式 11]



上述通式(12)中的 $R^1 \sim R^8$ 分别独立地表示氢原子或取代基。Y 表示单键或 2 价基团。

- 10 作为通式(12)中的 $R^1 \sim R^8$ 的取代基, 表示可以具有取代基的碳原子数 1~10 的烷基、可以具有取代基的碳原子数 1~10 的烷氧基、卤素基团、碳原子数 1~10 的卤代烷基、或可以具有取代基的碳原子数 6~20 的芳香族基团。其中, 优选可以具有取代基的碳原子数 1~10 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6~20 的芳香族基团。作为通式(12)中的 Y 的 2 价基团, 可以举出: 可以具有取代基的碳原子数 1~6 的链状结构的亚烷基、可以具有取代基的碳原子数 1~6 的链状结构的烷叉基、可以具有取代基的碳原子数 3~6 的环状结构的亚烷基、可以具有取代基的碳原子数 3~6 的环状结构的烷叉基、-O-、-S-、-CO-或-SO₂-。在此, 作为取代基, 只要不阻碍本发明的效果就没有特别限定, 通常分子量为 200 以下。另外, 作为碳原子数 1~6 的链状结构的亚烷基所具有的取代基, 优选芳基, 特别优选苯基。芳香族聚碳酸酯树脂(B)可以为均聚物, 也可以为共聚物, 在为共聚物的情况下, 优选为源自二羟基化合物的总结构单元中源自所述通式(2)所示的二羟基化合物的结构单元最多的聚碳酸酯树脂。在芳香族聚碳酸酯树脂(B)中, 源自上述通式(2)所示的二羟基化合物的结构单元相对于源自全部二羟基化合物的总结构单元 100 摩尔%的含有比率更优选为 50 摩尔%以上, 进一步优选为 70 摩尔%以上, 特别优选为 90 摩尔%以上。
- 15
- 20

- 另外, 芳香族聚碳酸酯树脂(B)可以为支链结构, 也可以为直链结构, 还可以为支链结构和直链结构的混合物。进而, 芳香族聚碳酸酯树脂(B)也可以含有源自具有上述通式(1)所示的部位的二羟基化合物的结构单元。但是, 在含有源自具有上述通式(1)所示的部位的二羟基化合物的结构单元的情况下, 可使用与聚碳酸酯树脂(A)不同的结构单元的聚碳酸酯树脂。
- 25

源自构成芳香族聚碳酸酯树脂(B)的二羟基化合物的结构单元为从二羟基化合物的羟

基中去除了氢原子的结构单元。作为相当的二羟基化合物的具体例，可以举出下述的二羟基化合物。

4,4'-联苯酚、2,4'-联苯酚、3,3'-二甲基-4,4'-二羟基-1,1'-联苯、3,3'-二甲基-2,4'-二羟基-1,1'-联苯、3,3'-二(叔丁基)-4,4'-二羟基-1,1'-联苯、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基-1,1'-联苯、3,3',5,5'-四-(叔丁基)-4,4'-二羟基-1,1'-联苯、2,2',3,3',5,5'-六甲基-4,4'-二羟基-1,1'-联苯等联苯化合物。

双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)戊烷、2,2-双(4-羟基苯基)-3-甲基丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)己烷、2,2-双(4-羟基苯基)-4-甲基戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)环戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、双(3-苯基-4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(3-苯基-4-羟基苯基)乙烷、1,1-双(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-3-乙基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-仲丁基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-3,6-二甲基苯基)乙烷、双(4-羟基-2,3,5-三甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基-2,3,5-三甲基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-2,3,5-三甲基苯基)丙烷、双(4-羟基-2,3,5-三甲基苯基)苯基甲烷、1,1-双(4-羟基-2,3,5-三甲基苯基)苯基乙烷、1,1-双(4-羟基-3,3,5-三甲基苯基)环己烷、双(4-羟基苯基)苯基甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基丙烷、双(4-羟基苯基)二苯基甲烷、双(4-羟基苯基)二苄基甲烷、4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙基)]双[苯酚]、4,4'-[1,4-亚苯基双亚甲基]双[苯酚]、4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙基)]双[2,6-二甲基苯酚]、4,4'-[1,4-亚苯基双亚甲基]双[2,6-二甲基苯酚]、4,4'-[1,4-亚苯基双亚甲基]双[2,3,6-三甲基苯酚]、4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙基)]双[2,3,6-三甲基苯酚]、4,4'-[1,3-亚苯基双(1-甲基亚乙基)]双[2,3,6-三甲基苯酚]、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基二苯基砜、4,4'-二羟基二苯基硫醚、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基二苯基醚、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基二苯基砜、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基二苯基硫醚、4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙烯基)]双酚、4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙烯基)]双[2-甲基苯酚]、(2-羟基苯基)(4-羟基苯基)甲烷、(2-羟基-5-甲基苯基)(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、1,1-(2-羟基苯基)(4-羟基苯基)乙烷、2,2-(2-羟基苯基)(4-羟基苯基)丙烷、1,1-(2-羟基苯基)(4-羟基苯基)丙烷等双酚化合物。

2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷等卤代双酚化合物。

作为其中优选的二羟基化合物，可以举出：双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基-3,3,5-三甲基苯基)环己烷、双(4-羟基苯基)苯基甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基丙烷、双(4-羟基苯基)二苯基甲烷、2-羟基苯基(4-羟基苯基)甲烷、2,2-(2-羟基苯基)(4-羟基苯基)丙烷。

其中，特别优选双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基-3,3,5-三甲基苯基)环己烷。

芳香族聚碳酸酯树脂(B)的制造方法可使用光气法、酯交换法、吡啶法等以往已知的任一方法。以下，作为一例，对利用酯交换法的芳香族聚碳酸酯树脂(B)的制造方法进行说明。

酯交换法为添加二羟基化合物、碳酸二酯、碱性催化剂、以及中和该碱性催化剂的酸性物质进行熔融酯交换缩聚的制造方法。作为二羟基化合物，可以举出上述例示的联苯化合物、双酚化合物。

作为碳酸二酯的代表例，可以举出：碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸双(氯苯)酯、碳酸间甲苯酯、碳酸二萘基酯、碳酸双(联苯)酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丁酯、碳酸二环己酯等。其中，特别优选使用碳酸二苯酯。

从力学特性和成形加工性的平衡考虑，芳香族聚碳酸酯树脂(B)的粘均分子量通常为8,000以上且30,000以下，优选为10,000以上且25,000以下的范围。另外，芳香族聚碳酸酯树脂(B)的还原粘度使用二氯甲烷作为溶剂，将聚碳酸酯浓度精密地调整为0.60g/dl，在温度20.0℃±0.1℃下进行测定，通常为0.23dl/g以上且0.72dl/g以下，优选在0.27dl/g以上0.61dl/g以下的范围内。

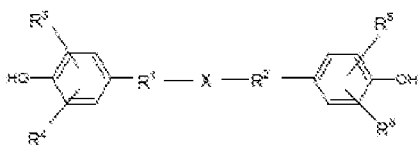
另外，在本发明中，芳香族聚碳酸酯树脂(B)可仅单独使用1种，或混合使用2种以上。

[化合物(C)]

上述化合物(C)为选自下述式(2)、(3)及(4)中的一种以上的化合物。

通式(2)所示的化合物为下述式(2)所示的化合物。

[化学式 12]



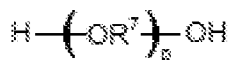
(2)

(式中, R^1 及 R^2 表示互相独立的碳原子数 0~4 的烷基或具有酰胺键的碳原子数 0~4 的烷基, X 表示硫原子, 或在 R^1 或 R^2 具有酰胺键的情况下表示碳原子数 2~8 的 2 价连接基团。 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 表示互相独立的氢原子或碳原子数 1~4 的烷基。)

5 具体而言, 可以举出: 4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯基)=k300(Sumilizer WX-R)、4,4'-硫代双(2,6-二叔丁基苯基)、4,4'-[硫代双(亚甲基)]双[2,6-双(1,1-二甲基乙基)苯酚]、硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]=k1098(IR G ANO X 1035)等。其中, 优选 4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯基)及硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]。

10 通式(3)所示的化合物为下述式(3)所示的化合物。

[化学式 13]



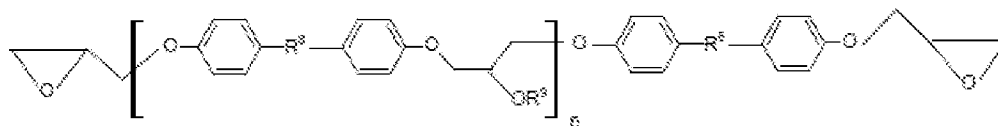
(3)

(式中, R^7 表示取代或者非取代的碳原子数 2~10 的烷基, p 表示 4~45 的整数。)=相当于分子量 200~2000

15 具体而言, 可以举出: 聚乙二醇、聚丙二醇等, 但并不受这些化合物任何限定。作为通式(3)所示的化合物, 优选分子量 200~2000 的聚乙二醇, 特别优选分子数 600~1500 的聚乙二醇。这些可单独使用 1 种, 也可以并用 2 种以上。

通式(4)所示的化合物为下述式(4)所示的化合物。

[化学式 13]



(4)

(式中, R^8 表示含有碳原子数 1~18 的脂肪族或芳香环的亚烷基。 R^9 表示直链状或者环状的碳原子数 1~20 的羰基或芳香族羰基。 n 表示 2~3 的整数。)

上述化合物(C)的添加量相对于含有聚碳酸酯树脂(A)及芳香族聚碳酸酯树脂(B)的树脂组合物 100 重量份为 0.1 重量份以上且 10 重量份以下。优选为 0.5 重量份以上, 进一步
25 优选为 1 重量份以上。另外, 优选为 8 重量份以下, 进一步优选为 5 重量份以下。添加量

低于 0.1 重量份时，透明化的效果不充分，若多于 10 重量份，则有时虽然透明化，但着色显著，分子量的降低也较大，机械强度不充分。

对上述化合物(C)的添加方法而言，固体的化合物可在固体的状态下供给，可溶解于水或溶剂的化合物可形成水溶液或溶液进行供给。另外，可以添加于聚碳酸酯树脂原料，在水溶液或溶液的情况下，可以从挤出机的原料投入口投入，也可以使用泵等从料筒添加液体。

[聚碳酸酯树脂组合物]

上述聚碳酸酯树脂组合物优选将其成形而成的厚度 2mm 的成形体的厚度方向的全光透过率为 80%以上。上述全光透过率更优选 85%以上，进一步优选 88%以上，特别优选 90%以上。另外，总光线透射率的测定方法在后述的实施例中进行说明。雾度也可通过与全光透过率同样的方法进行测定。

另外，在聚碳酸酯树脂组合物中，优选以 DSC 法测定呈单一的玻璃化转变温度。此外，聚碳酸酯树脂组合物的玻璃化转变温度优选 100℃以上且 200℃以下。在玻璃化转变温度低于 100℃的情况下，有可能在耐湿热性试验或耐气候性试验时发生变形。另一方面，若玻璃化转变温度超过 200℃，则聚碳酸酯树脂(A)成分容易热分解，若在成形时长期滞留，则有可能产生银条纹或发泡等外观不良。在制造树脂组合物时，聚碳酸酯树脂(A)有可能受到热劣化而导致耐冲击性降低。聚碳酸酯树脂的玻璃化转变温度更优选 110℃以上且 190℃以下，进一步优选 120℃以上且 180℃以下。

显示上述规定的全光透过率及玻璃化转变温度的聚碳酸酯树脂组合物包含含有源自上述式(1)所示的化合物的结构单元的聚碳酸酯树脂(A)、芳香族聚碳酸酯树脂(B)和上述特定的化合物(C)，可通过将该化合物(C)的含量调整为上述规定的范围来实现。

上述聚碳酸酯树脂组合物中的聚碳酸酯树脂(A)和芳香族聚碳酸酯树脂(B)的配合比可根据期望的物性任意地选择。从提高生物质含有率的观点考虑，聚碳酸酯树脂(A)和芳香族聚碳酸酯树脂(B)的重量比(A/B)优选为 95/5~50/50，更优选为 90/10~60/40。若偏离上述范围，则有可能难以较好地均衡耐热性、耐冲击性及生物质含有率。

[其它的添加剂]

上述聚碳酸酯树脂组合物中可添加各种添加剂。作为上述添加剂，有染颜料、抗氧化剂、UV 吸收剂、光稳定剂、脱模剂、热稳定剂、阻燃剂、阻燃助剂、无机填充剂、冲击改良剂、水解抑制剂、发泡剂、成核剂等，可使用聚碳酸酯树脂中通常使用的添加剂。

“染颜料”

作为染颜料，可以举出：无机颜料、有机颜料、及有机染料等有机染颜料。

作为无机颜料，具体而言，例如可以举出：炭黑；氧化钛、锌华、氧化铁红、氧化铬、铁黑、钛黄、锌-铁系棕、铜-铬系黑、铜-铁系黑等氧化物系颜料等。

作为有机颜料及有机染料等有机染颜料，具体而言，例如可以举出：酞菁系染颜料；偶氮系、硫靛系、紫环酮系、茈系、喹吖酮系、二恶嗪系、异吲哚满酮系、喹酞酮系等缩
5 合多环染颜料；蒽醌系、紫环酮系、茈系、次甲基系、喹啉系、杂环系、甲基系染颜料等。

这些染颜料可单独使用 1 种，也可以混合使用 2 种以上。

作为上述无机颜料、有机颜料及有机颜染料等有机染颜料中，优选无机颜料，通过无机颜料作为着色剂，即使将成形品在室外等使用也可长时间保持清晰映现性等。

染颜料的量相对于聚碳酸酯树脂(A)及芳香族聚碳酸酯树脂(B)的合计 100 重量份为
10 0.05 重量份以上且 5 重量份以下。更优选为 0.05 重量份以上且 3 重量份以下，进一步优选为 0.1 重量份以上且 2 重量份以下。着色剂的量低于 0.05 重量份时，不易得到具有清晰映现性的染色成形品。若多于 5 重量份，则成形品的表面粗糙度变大，不易得到具有清晰映现性的染色成形品。

“抗氧剂”

15 作为抗氧化剂，可使用树脂中所使用的一般的抗氧化剂，但从氧化稳定性、热稳定性的观点考虑，优选亚磷酸酯系抗氧化剂、硫系抗氧化剂及酚系抗氧化剂。在此，抗氧化剂的添加量相对于聚碳酸酯树脂(A)及芳香族聚碳酸酯树脂(B)的合计 100 重量份，通常优选 0.001 重量份以上，更优选 0.002 重量份以上，进一步优选 0.005 重量份以上。另外，抗氧化剂的添加量相对于上述合计 100 重量份，通常优选 5 重量份以下，更优选 3 重量份以下，
20 进一步优选 2 重量份以下。若上述抗氧化剂的添加量多于 5 重量份，则有时在成形时污染模具，无法得到优异的表面外观的成形品。若低于 0.001 重量份，则存在无法得到相对于成形稳定性的充分的改良效果的倾向。

(亚磷酸酯系抗氧剂)

作为亚磷酸酯系抗氧剂，可以举出：亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三辛酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、亚磷酸二癸基单苯基酯、亚磷酸二辛基单苯基酯、亚磷酸二异丙基单苯基酯、亚磷酸单丁基二苯基酯、亚磷酸单癸基二苯基酯、亚磷酸单辛基二苯基酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、双(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯等。
25
30

其中，优选使用亚磷酸三壬基苯基酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、双(2,4-二叔

丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。这些化合物可使用 1 种或并用 2 种以上。

(硫系抗氧化剂)

作为硫系抗氧化剂,例如可以举出:二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、双十三烷基-3,3'-硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、月桂基硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、双[2-甲基-4-(3-月桂基硫代丙酰基氧基)-5-叔丁基苯基]硫醚、十八烷基二硫醚、巯基苯并咪唑、2-巯基-6-甲基苯并咪唑、1,1'-硫代双(2-萘酚)等。上述中,优选季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)。这些化合物可使用 1 种或并用 2 种以上。

(酚系抗氧化剂)

作为酚系抗氧化剂,例如可以举出:季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、甘油-3-硬脂基硫代丙酸酯、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、N,N-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基膦酸酯-二乙基酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、4,4'-亚联苯基二次膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)酯、3,9-双{1,1-二甲基-2-[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰基氧基]乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚等化合物。

这些化合物中,优选被碳原子数 5 以上的烷基取代 1 个以上的芳香族单羟基化合物,具体而言,优选十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、季戊四醇-四{3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯}、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯等,进一步优选季戊四醇-四{3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯}。这些化合物可使用 1 种或并用 2 种以上。

“UV 吸收剂”

作为紫外线吸收剂,可以举出:苯并三唑系化合物、二苯甲酮系化合物、三嗪系化合物、苯甲酸酯系化合物、受阻胺系化合物、水杨酸苯酯系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、丙二酸酯系化合物、草酰苯胺系化合物等。这些可单独使用 1 种或并用 2 种以上。

作为苯并三唑系化合物的更具体的例子,可以举出:2-(2'-羟基-3'-甲基-5'-己基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-己基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-甲基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔十二烷基苯基)苯并

三唑、2-(2'-羟基-3'-甲基-5'-叔十二烷基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)苯并三唑、甲基-3-(3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯等。

作为三嗪系化合物，可以举出：2-[4-[(2-羟基-3-十二烷氧基丙基)氧基]-2-羟苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-异辛氧基苯基)-均三
5 嗪、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚(BASF·Japan公司制、Tinuvin1577FF)等。

作为羟基二苯甲酮系化合物，可以举出：2,2'-二羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮等。

作为氰基丙烯酸酯系化合物，可以举出：乙基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯、2'-乙基
10 己基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯等。

作为丙二酸酯系化合物，可以举出：2-(1-芳基次烷基)丙二酸酯类。其中，优选丙二酸[(4-甲氧基苯基)-亚甲基]-二甲基酯(Clariant公司制、HostavinPR-25)、2-(对甲氧基亚苄基)丙二酸二甲酯。

作为草酰苯胺系化合物，可以举出：2-乙基-2'-乙氧基-草酰苯胺(Clariant公司制、
15 Sanduvor VSU)等。

其中，优选 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-己基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)苯并三唑、2-[4-[(2-羟基-3-十二烷氧基丙基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,2'、4,4'-四羟基二苯甲酮。

“光稳定剂”

20 作为光稳定剂，可以举出：受阻胺系光稳定剂，其分子量优选 1000 以下，更优选 900 以下。若分子量超过 1000，则有可能在制成成形品时无法充分得到耐气候性。另外，分子量优选 300 以上，更优选 400 以上。分子量低于 300 时，有时缺乏耐热性，在成形时污染模具，无法得到优异的表面外观的成形品。进而，优选具有哌啶结构的化合物。在此规定的哌啶结构只要成为饱和六元环的胺结构即可，还包含哌啶结构的一部分被取代基取代
25 的结构。作为取代基，可以举出碳原子数 4 以下的烷基，特别优选甲基。特别优选具有多个哌啶结构的化合物，优选这些多个哌啶结构由酯结构连结的化合物。

作为这样的光稳定剂，可以举出：4-哌啶醇-2,2,6,6-四甲基-4-苯甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-羧酸) 1,2,3,4-丁烷四基、2,2,6,6-四甲基-哌啶醇与十三烷基醇和 1,2,3,4-丁烷四羧酸的缩
30 合物、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基、及十三烷醇和十三烷基-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(1,2,3,6,6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟苯基]甲基]丁基丙二酸酯、癸二酸

双(2,2,6,6-四甲基-1-(辛氧基)-4-哌啶基)酯、1,1-二甲基乙基过氧化氢和辛烷的反应生成物、1-[2-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基]乙基]-4-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基]乙基]-2,2,6,6-四甲基哌啶、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、聚[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基]{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺聚合物和2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪-1,2,3,4-丁烷四羧酸和2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇和 β,β,β,β -四甲基-3,9-(2,4,8,10-四氧螺环[5,5]十一烷-二乙醇)的缩合物、N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺-2,4-双[N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-6-氯-1,3,5-三嗪缩合物、琥珀酸二甲酯-1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶缩聚物等。

光稳定剂的含量相对于聚碳酸酯树脂(A)及芳香族聚碳酸酯树脂(B)的合计 100 重量份优选为 0.001 重量份以上且 5 重量份以下。更优选为 0.005 重量份以上且 3 重量份以下，进一步优选为 0.01 重量份以上且 1 重量份以下。若受阻胺系光稳定剂的添加量多于 5 重量份，则存在着色的倾向，即使添加着色剂也不易得到具有深度和清澈感的漆黑。若添加量低于 0.001 重量份，则有可能在将聚碳酸酯树脂组合物用于例如汽车内外装饰品用途时无法充分地得到耐气候性。另外，芳香族聚碳酸酯树脂(B)存在容易因受阻胺系光稳定剂而分解的倾向。因此，对聚碳酸酯树脂(A)和芳香族聚碳酸酯树脂(B)的比率而言，在芳香族聚碳酸酯树脂(B)变多的情况下，优选谨慎地设定光稳定剂的添加量。

“脱模剂”

对聚碳酸酯树脂组合物而言，作为用于赋予成形时的脱模性的脱模剂，可相对于上述聚碳酸酯树脂 100 重量份含有 0.0001 重量份以上且 2 重量份以下的多元醇的脂肪酸酯。

在多元醇的脂肪酸酯的含量低于 0.0001 重量份的情况下，有可能无法充分得到添加效果，在成形加工中的脱模时，因脱模不良而导致成形品开裂。另一方面，在超过 2 重量份的情况下，有可能树脂组合物发生白浊或在成形加工时附着于模具的附着物变多。更优选多元醇的脂肪酸酯的含量为 0.01 重量份以上且 1.5 重量份以下，进一步优选为 0.1 重量份以上且 1 重量份以下。

作为多元醇的脂肪酸酯，优选碳原子数 1~碳原子数 20 的多元醇和碳原子数 10~碳原子数 30 的饱和脂肪酸的偏酯或全酯。作为这种多元醇和饱和脂肪酸的偏酯或全酯，可以举出：硬脂酸单甘油酯、硬脂酸二甘油酯、硬脂酸甘油三酯、硬脂酸单山梨醇酯、山梨酸单甘油酯、季戊四醇单硬脂酸酯、季戊四醇二硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、季戊四醇四壬酸酯、丙二醇单硬脂酸酯、棕榈酸异丙酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯等。其中，优选使用硬脂酸单甘油酯、硬脂酸甘油三酯、季戊四醇四硬脂酸酯。

另外，从耐热性及耐湿性的观点考虑，作为多元醇的脂肪酸酯，更优选全酯。

作为脂肪酸，优选高级脂肪酸，更优选碳原子数 10~碳原子数 30 的饱和脂肪酸。作为这种脂肪酸，可以举出：肉豆蔻酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、山嵛酸等。

另外，在多元醇的脂肪酸酯中，多元醇优选为乙二醇。此时，在添加于树脂时，可在不损伤树脂的透明性的情况下提高脱模性。

另外，上述多元醇的脂肪酸酯优选为二元醇的脂肪酸二酯。此时，在添加于树脂时，可抑制湿热环境下的树脂组合物的分子量的降低。

在本实施方式中，配合于聚碳酸酯树脂组合物中的脱模剂的添加时期、添加方法没有特别限定。作为添加时期，例如可以举出：在利用酯交换法制造聚碳酸酯树脂的情况下的聚合反应结束时；进而无论聚合方法如何，在聚碳酸酯树脂组合物和其它配合剂的混炼途中等的聚碳酸酯树脂组合物发生熔融的状态；使用挤出机等与颗粒或粉末等固体状态的聚碳酸酯树脂组合物共混、混炼时等。作为添加方法，可以举出：在聚碳酸酯树脂组合物中直接混合或混炼脱模剂的方法；以使用少量的聚碳酸酯树脂组合物或其它树脂等和脱模剂而制作的高浓度母料的形式进行添加的方法。

15 “其它的树脂”

另外，上述聚碳酸酯树脂组合物也可在不损害本发明的效果的范围内与例如芳香族聚酯、脂肪族聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚烯烃、丙烯酸、非晶聚烯烃、ABS、AS 等合成树脂、聚乳酸、聚丁烯琥珀酸酯等生物降解性树脂等中的 1 种或 2 种以上混炼，用作聚合物合金。

20 “无机填充剂、有机填充剂”

在上述聚碳酸酯树脂组合物中，也可在能够维持设计性的范围内添加玻璃纤维、玻璃磨碎纤维、玻璃鳞片、玻璃珠、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、硫酸钙粉体、石膏、石膏晶须、硫酸钡、滑石、云母、硅灰石等硅酸钙；炭黑、石墨、铁粉、铜粉、二硫化钼、碳化硅、碳化硅纤维、氮化硅、氮化硅纤维、黄铜纤维、不锈钢纤维、钛酸钾纤维、它们的晶须等无机填充剂；以及木粉、竹粉、椰子淀粉、软木粉、浆粉等粉末状有机填充剂；交联聚酯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯酸共聚物、尿素树脂等囊状-球状有机填充剂；碳纤维、合成纤维、天然纤维等纤维状有机填充剂。

[聚碳酸酯树脂组合物的制造方法]

上述聚碳酸酯树脂组合物可通过以下操作制造：进行添加工序，在上述特定的聚碳酸酯树脂(A)及芳香族聚碳酸酯树脂(B)中，添加以金属量换算计为 0.5 重量 ppm 以上且 1000 重量 ppm 以下的上述特定的化合物(C)；然后，进行使聚碳酸酯树脂(A)和芳香族聚

碳酸酯树脂(B)进行熔融反应的反应工序。在反应工序中,通过存在化合物(C),促进聚碳酸酯树脂(A)和芳香族聚碳酸酯树脂(B)的酯交换反应,得到相溶性高的树脂组合物。另外,作为聚碳酸酯树脂(A)、芳香族聚碳酸酯树脂(B)、化合物(C),可使用与上述同样的聚碳酸酯树脂(A)、芳香族聚碳酸酯树脂(B)、化合物(C)。

- 5 聚碳酸酯树脂组合物可如下制造:将上述成分以特定的比例同时或者以任意顺序,通过转鼓混合机、V型混合机、诺塔混合机、班伯里混炼机、混炼辊或挤出机等混合机混合,从而进行制造。其中,在熔融混合时,更优选可在减压的状态下混合的物质。

[成型体]

- 10 聚碳酸酯树脂组合物可通过注射成型法、挤出成型法、压缩成型法等通常已知的方法来成型。通过成型得到的成型体其色调、透明性、耐热性、耐气候性、光学特性、及机械强度优异,且残存低分子成分及异物少,因此,适于车辆用内装饰零件。

[实施例]

以下,通过实施例进一步详细地说明本发明,但只要不超出其要点,本发明并不限于以下的实施例。

- 15 [评价方法]

以下,聚碳酸酯树脂(A)、芳香族聚碳酸酯树脂(B)及树脂组合物的物性或特性的评价通过以下方法进行。

(1)还原粘度的测定

- 20 使聚碳酸酯树脂(A)或芳香族聚碳酸酯树脂(B)的样品溶解于二氯甲烷,制备 0.6g/dL 浓度的聚碳酸酯树脂溶液。使用森友理化工业公司制乌伯娄德型粘度管在温度 $20.0^{\circ}\text{C}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的条件下测定溶剂的通过时间 t_0 和溶液的通过时间 t ,基于下式(i)算出相对粘度 η_{rel} 。接着,由相对粘度 η_{rel} 基于下式(ii)求得比粘度 η_{sp} 。

$$\eta_{\text{rel}} = t/t_0 \quad \cdots (i)$$

$$\eta_{\text{sp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad \cdots (ii)$$

- 25 将得到的比粘度 η_{sp} 除以溶液的浓度 $c(\text{g/dL})$,由此求得还原粘度(η_{sp}/c)。该还原粘度的值越高,意味着分子量越大。

(2)玻璃化转变温度(Tg)的测定

- 30 使用差示扫描热量计(DSC: Modulate DSC 2910, TA America)在氮气氛下以升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 测定玻璃化转变温度。将具有单一转变温度的情况设为○、有 2 个及 2 个以上转变温度的情况设为×,分别记载全部玻璃化转变温度。

(3)全光透过率的测定

依据 GB2410-80 标准, 使用后述的厚度 1mmt 的热压片材并使用雾度计(上海申光株式会社制、WGW)以标准 C 光源测定全光透过率。通过目视, 明显不透明的情况记载为不透明。

(4)断裂伸长率

5 依据 ASTM D638 标准测定断裂伸长率。

(5)生物质含有率的算出

放射性碳 14(C14)在大气中通过宇宙射线以一定速度生成且以一定速度消失(半衰期: 5370 年), 因此在自然界存在一定量。吸收大气中的二氧化碳的植物含有一定量的该 C14, 因砍伐等不产生碳酸同化作用时, 以一定速度消失, 因此利用该性质建立放射性碳年代测定法。化石燃料由于未长时间受到宇宙射线的影响, 因此, C14 全部消失。另一方面, 由于生物来源的化学品在停止 C14 供给后仅经过短时间, 因此, 可以说 C14 的含量为大致一定的值。

还使用上述方法具体说明生物质含量的算出方法。

首先, ISB-PC 的 ISB 碳酸酯结构单元由 6 个生物来源的 ISB 的碳和 1 个化石燃料的 DPC 来源的碳构成, 因此, ISB-PC 的生物质含有率为生物来源的碳原子数: 6/总碳原子数: 7=85.7%。在此, 由于聚合物链足够长, 因此, 末端的影响可以忽视。另外, 如后述的制造例 1 所述在共聚聚碳酸酯树脂的情况下, 由于 CHDM 为源自化石燃料的原料, 因此, CHDM-PC 的生物质含量为生物来源的碳原子数: 0/总碳原子数: 9=0%。在制造例 1 的 ISB/CHDM=70/30mol%的情况下, 由于仅 ISB-PC 成分为生物来源, 因此, 其生物质含有率为 $85.7\% \times 70\text{mol}\% = 60\%$ 。

接着, 如实施例所述, 聚碳酸酯树脂(A)和芳香族聚碳酸酯树脂(B)共混时的生物质含有率由于芳香族聚碳酸酯树脂(B)为通过源自化石燃料的原料制造的聚合物, 因此, 其生物质含有率为 0%。实施例由于以重量比共混, 因此, 计算各自的聚碳酸酯树脂的摩尔质量(单位: g/mol), 分别用重量除以摩尔质量, 由此转换成摩尔分率。然后, 通过上述聚碳酸酯树脂(A)的生物质含量和其摩尔分率的积计算共混的生物质含量。另外, 关于生物质的算出, 仅由树脂成分算出, 对于化合物(C)、热稳定剂、脱模剂等成分未作考虑。

[使用原料]

以下的实施例及比较例中使用的化合物的缩写、及制造商如下所述。

<二羟基化合物>

- 30 • ISB: 异山梨糖醇酐[Roquette Freres 公司制]: 生物来源原料
- CHDM: 1,4-环己烷二甲醇[SK Chemical 公司制]: 源自化石燃料的原料

<碳酸二酯>

- DPC: 碳酸二苯酯[三菱化学(株)制]: 源自化石燃料的原料

<热稳定剂(抗氧剂)>

- Irganox 1010: 季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯][BASF 公司制]
- AS2112: 三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯[(株)ADEKA 制](分子量 646.9)

<脱模剂>

- E-275: 乙二醇二硬脂酸酯[日油(株)制]

[聚碳酸酯树脂(A)的制造例 1]=D7340R

使用由立式搅拌反应器 3 台和卧式搅拌反应器 1 台以及双轴挤出机构成的连续聚合设备进行聚碳酸酯树脂的聚合。具体而言, 首先使 ISB、CHDM、及 DPC 分别在罐中熔融, 将 ISB 以 35.2kg/hr、CHDM 以 14.9kg/hr、DPC 以 74.5kg/hr(以摩尔比计为 ISB/CHDM/DPC=0.700/0.300/1.010)的流量连续地供给于第 1 立式搅拌反应器。同时, 将作为催化剂的乙酸钙一水合物的水溶液供给于第 1 立式搅拌反应器, 使其相对于全部二羟基化合物 1mol 为 1.5 μ mol。各反应器的反应温度、内压、滞留时间分别设为第 1 立式搅拌反应器: 190 $^{\circ}$ C、25kPa、90 分钟, 第 2 立式搅拌反应器: 195 $^{\circ}$ C、10kPa、45 分钟, 第 3 立式搅拌反应器: 210 $^{\circ}$ C、3kPa、45 分钟, 第 4 卧式搅拌反应器: 225 $^{\circ}$ C、0.5kPa、90 分钟。一边微调节第 4 卧式搅拌反应器的内压一边运行, 以使得到的聚碳酸酯树脂的还原粘度为 0.41dL/g~0.43dL/g。

以 60kg/hr 的量从第 4 卧式搅拌反应器抽出聚碳酸酯树脂, 接下来将树脂在熔融状态下直接供给于排气型双轴挤出机[(株)日本制钢所制 TEX30 α 、L/D: 42]。将通过了挤出机的聚碳酸酯树脂继续在熔融状态下直接通过网眼 10 μ m 的蜡烛型过滤器(SUS316 制), 过滤异物。然后, 使聚碳酸酯树脂从模具中条状地排出, 水冷使其固化后, 使用旋转式刀具进行颗粒化, 得到 ISB/CHDM 的摩尔比为 70/30mol%的共聚聚碳酸酯树脂的颗粒。

上述挤出机具有 3 个真空排气口, 在此将树脂中的残存低分子成分脱挥除去。在第 2 排气口的前面相对于树脂添加 2000 质量 ppm 的水, 进行注水脱挥。在第 3 排气口的前面相对于聚碳酸酯树脂 100 质量份分别添加 0.1 质量份、0.05 质量份、0.3 质量份的 Irganox1010、AS2112、E-275。通过以上操作, 得到 ISB/CHDM 共聚物聚碳酸酯树脂。将制造例 1 中得到的聚碳酸酯树脂(A)称为“PC-A1”。

[聚碳酸酯树脂(A)的制造例 2]=D5360R

对于各原料向反应器的供给量, 将 ISB 设为 25.4kg/hr、CHDM 设为 25.0kg/hr、DPC 设为 74.8kg/hr(以摩尔比计为 ISB/CHDM/DPC=0.500/0.500/1.006)、将乙酸钙一水合物的

水溶液相对于全部二羟基化合物 1mol 设为 1.5 μ mol, 将得到的聚碳酸酯树脂的还原粘度由 0.60dL/g 变为 0.63dL/g, 除此以外, 与上述的制造例 1 同样地制作树脂, 得到 ISB/CHDM 的摩尔比为 50/50mol% 的聚碳酸酯树脂。将制造例 2 中得到的聚碳酸酯树脂(A)称为“PC-A2”。

5 [聚碳酸酯树脂(A)的制造例 3]=ISB/CHDM=27/73mol%

在具备搅拌叶片及控制为 100℃ 的回流冷凝器的聚合反应装置中, 按照摩尔比率为 ISB/CHDM/DPC/乙酸钙一水合物=0.27/0.73/1.00/6.5 $\times 10^{-7}$, 装入 ISB、CHDM、蒸馏精制使氯化物离子浓度为 10ppb 以下的 DPC 及乙酸钙一水合物, 并充分地进行氮置换。接下来, 利用加热介质进行加热, 在内温为 100℃ 的时刻开始搅拌, 一边进行控制使内温为 100℃ 一边使内容物熔解并使其均匀。然后, 开始升温, 经 40 分钟使内温为 210℃, 在内温达到 210℃ 的时刻进行控制以保持该温度, 同时开始减压, 达到 210℃ 后经 90 分钟使其为 13.3kPa(绝对压力、以下相同), 在保持该压力的同时进一步保持 30 分钟。

与聚合反应一起副反应产生的苯酚蒸气导入使用作为回流冷凝器的入口温度控制为 100℃ 的蒸气作为制冷剂的回流冷凝器, 使苯酚蒸气中含有若干量的单体成分回到聚合反应 15 器中, 未冷凝的苯酚蒸气接着导入使用 45℃ 的温水作为制冷剂的冷凝器中回收。

使如上低聚物化的内容物暂时复压至大气压后, 移至具备搅拌叶片及与上述同样地进行了控制的回流冷却器的另一聚合反应装置中, 开始升温及减压, 经 60 分钟使内温为 210℃、压力为 200Pa。然后, 经 20 分钟使内温为 220℃、压力为 133Pa 以下, 在达到规定搅拌动力的时刻复压, 从聚合反应装置出口经熔融状态的聚碳酸酯树脂利用造粒机进行 20 颗粒化, 得到颗粒。还原粘度为 0.63dl/g。

如上操作得到 ISB/CHDM 的摩尔比为 27/73mol% 的聚碳酸酯树脂。将制造例 3 中得到的聚碳酸酯树脂(A)称为“PC-A3”。

[芳香族聚碳酸酯树脂(B)]

• PC-B1: 三菱工程塑料公司制 Iupilon S3000: 双酚 A 结构单元 100 摩尔%的芳香族聚碳酸酯树脂、界面聚合法产品、还原粘度 0.46dl/g): 源自化石燃料的原料 25

• PC-B2: 三菱工程塑料公司制 Iupilon S2000: 双酚 A 结构单元 100 摩尔%的芳香族聚碳酸酯树脂、界面聚合法产品、还原粘度 0.50dl/g): 源自化石燃料的原料

• PC-B3: 三菱工程塑料公司制 NOVAREX 7022: 双酚 A 结构单元 100 摩尔%的芳香族聚碳酸酯树脂、酯交换法产品、还原粘度 0.47dl/g): 源自化石燃料的原料

30 [化合物(C)]

• C-1: 4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯基)、淄博德百益工贸株式会社制 k300

· C-2: 4,4'-[硫代双(亚甲基)]双[2,6-双(1,1-二甲基乙基)苯酚]、硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、淄博德百益工贸有限公司制 k1098

· C-3: 聚乙二醇(分子量: 2000、国药集团化学试剂有限公司制 PEG 2000)

· C-4: 双酚 A 型环氧树脂(岳阳巴陵石油化工有限公司制 CYD-011)

5 ⇒将相应于化合物 C-2~4 的实施例记载于实施例 10~15。

[实施例 1]

将制造例 2 中得到的 PC-A2 的 75 重量份、作为芳香族聚碳酸酯树脂(B)的 PC-B1 的 25 重量份和作为化合物(C)的 C-1 的 5 重量份一并投入于小型混炼机(Hakke 公司制 Rheocord300P), 进行混炼。以转数 80rpm、设定温度 250℃进行 15 分钟混炼, 得到颗粒
10 状的树脂。将得到的颗粒利用真空干燥器在 80℃下干燥 12 小时后, 使用热压装置(上海西玛伟力橡塑机械株式会社制)在设定温度 250℃、压力 10MPa 下加压 10 分钟, 之后通过冷却压制使其固化, 得到 50mm×50mm×1mm 的试验片。将结果示于表 1。

[实施例 2]

将实施例 1 中的 PC-A2 变更为 50 重量份、PC-B1 变更为 50 重量份、C-1 变更为 2.5
15 重量份, 进而将混炼时间变更为 8 分钟, 除此以外, 与实施例 1 同样地进行。将结果示于表 1。

[实施例 3]

将实施例 2 中的 C-1 变更为 5 重量份, 除此以外, 与实施例 2 同样地进行。将结果
示于表 1。

20 [实施例 4]

将实施例 3 中的 PC-B1 变更为 PC-B2, 除此以外, 与实施例 3 同样地进行。将结果
示于表 1。

[比较例 1]

将实施例 1 中的 C-1 设为 0 重量份, 除此以外, 与实施例 1 同样地进行。将结果示
25 于表 1。

[比较例 2]

将实施例 2 中的 C-1 设为 0 重量份, 除此以外, 与实施例 2 同样地进行。将结果示
于表 1。

[比较例 3]

将比较例 2 中的 PC-A2 变更为 25 重量份、PC-B1 变更为 75 重量份，除此以外，与比较例 1 同样地进行。将结果示于表 1。

[比较例 4]

5 将比较例 1 中的 PC-A3 变更为 70 重量份、PC-B3 变更为 30 重量份，除此以外，与比较例 1 同样地进行。将结果示于表 1。

[实施例 5]

将实施例 1 中的 PC-A2 变更为 90 重量份、PC-B1 变更为 10 重量份、C-1 变更为 0.5 重量份，进而将混炼时间变更为 8 分钟，除此以外，与实施例 1 同样地进行。将结果示于表 2。

10 [实施例 6]

将实施例 5 中的 C-1 变更为 2.5 重量份，除此以外，与实施例 5 同样地进行。将结果示于表 2。

[实施例 7]

15 将实施例 2 中的 PC-A2 变更为 75 重量份、PC-B3 变更为 25 重量份、进而将 C-1 变更为 5 重量份，除此以外，与实施例 2 同样地进行。将结果示于表 2。

[实施例 8]

将实施例 2 中的 PC-A2 变更为 PC-A1、PC-B1 变更为 PC-B2、C-1 变更为 10 重量份，除此以外，与实施例 2 同样地进行。将结果示于表 2。

[实施例 9]

20 将实施例 2 中的 PC-A2 变更为 PC-A1、将 PC-B1 变更为 PC-B3，分别将 PC-A1 设为 75 重量份、PC-B3 设为 25 重量份，进而将 C-1 变更为 10 重量份，除此以外，与实施例 2 同样地进行。将结果示于表 2。

[实施例 10]

25 将实施例 3 中的 C-1 变更为 C-1，除此以外，与实施例 3 同样地进行。将结果示于表 2。

[实施例 11]

将实施例 3 中的 C-1 5 重量份变更为 C-2 10 重量份，除此以外，与实施例 3 同样地进行。将结果示于表 2。

[实施例 12]

30 将实施例 11 中的 PC-A2 变更为 PC-A1，除此以外，与实施例 11 同样地进行。将结果示于表 2。

[实施例 13]

将实施例 2 中的 C-1 2.5 重量份变更为 C-3 1.25 重量份，除此以外，与实施例 2 同样地进行。将结果示于表 3。

[实施例 14]

- 5 将实施例 13 中的 C-3 1.25 重量份变更为 2.5 重量份，除此以外，与实施例 13 同样地进行。将结果示于表 3。

[实施例 15]

将实施例 2 中的 C-1 2.5 重量份变更为 C-4 7 重量份，除此以外，与实施例 2 同样地进行。将结果示于表 3。

表 1

配合		单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
聚碳酸酯树脂 (A)	PC-A1	重量份	—	—	—	—	—	—	—	—
	PC-A2	重量份	75	50	50	50	75	50	25	—
	PC-A3	重量份	—	—	—	—	—	—	—	70
芳香族聚碳酸 酯树脂(B)	PC-B1	重量份	25	50	50	—	25	50	75	—
	PC-B2	重量份	—	—	—	50	—	—	—	—
	PC-B3	重量份	—	—	—	—	—	—	—	30
化合物(C)	C-1 K300	重量份	5	2.5	5	5	—	—	—	—
混炼	混炼温度	°C	250	250	250	250	250	250	250	250
	混炼时间	min	15	8	8	8	8	8	8	5
评价	全光透过率	%	87.3	87	86.3	86.5	不透明	不透明	不透明	87.1
	玻璃化转变温度	单一性	○	○	○	○	×	×	×	○
		°C	112	115	111	112	108/141	103/140	109/148	89
	生物质含有率	%	35	25.6	25.6	25.6	35	25.6	14.2	18
	断裂伸长率	%	35	38	27	32	135	128	115	?

表 2

配合		单位	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
聚碳酸酯树脂 (A)	PC-A1	重量份	—	—	—	50	75	—	—	50
	PC-A2	重量份	90	90	75	—	—	50	50	—
芳香族聚碳酸 酯树脂(B)	PC-B1	重量份	10	10	—	50	—	50	50	50
	PC-B3	重量份	—	—	25	—	—	—	—	—
化合物(C)	C-1 K300	重量份	0.5	2.5	5	10	10	—	—	—
	C-2 k1098	质量份	—	—	—	—	—	5	10	10
混炼	混炼温度	℃	250	250	250	250	250	250	250	250
	混炼时间	min	8	8	8	8	8	8	8	8
	全光透过率	%	85.6	85.5	80.2	83.5	85	62	68	63
评价	玻璃化转变温度	单一性	○	○	○	○	○	○	○	○
		℃	112.4	108.1	108.5	110.1	115.3	107	98	116
	生物质含量	%	39.9	39.9	35	35.8	49	25.6	25.6	35.8
	断裂伸长率	%	102	75	33	23	26	20	11	18

表 3

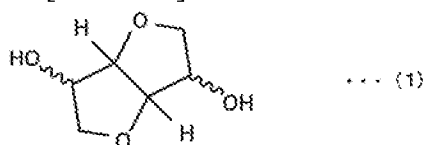
	配合	单位	实施例 13	实施例 14	实施例 15
聚碳酸酯树脂 (A)	PC-A1	重量份	—	—	—
	PC-A2	重量份	50	50	50
芳香族聚碳酸酯 树脂(B)	PC-B1	重量份	50	50	50
化合物(C)	C-3 PEG2000	重量份	1.25	2.5	—
	C-4 EPOXY	质量份	—	—	7
混炼	混炼温度	℃	250	250	250
	混炼时间	min	8	8	8
评价	全光透过率	%	75	78	86
	玻璃化转变温度	单一性	○	○	○
		℃	114	108	110
	生物质含量	%	25.6	25.6	35
	断裂伸长率	%	50	36	28

而且，这样的聚碳酸酯树脂组合物的透明性优异，并且以高水平均衡较好地兼备生物质含有率、耐热性及机械强度。

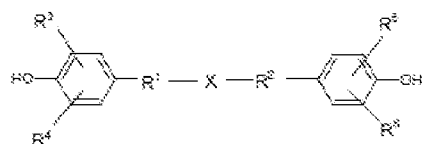
权 利 要 求 书

- 1、一种聚碳酸酯树脂组合物，其中包含含有源自下述式(1)所示的化合物的结构单元的聚碳酸酯树脂(A)、芳香族聚碳酸酯树脂(B)及选自下述式(2)、(3)及(4)中的一种以上的化合物(C)，其特征在于，该化合物(C)的添加量相对于含有聚碳酸酯树脂(A)及芳香族聚碳酸酯树脂(B)的树脂组合物 100 重量份其含有 0.1 重量份以上且 10 重量份以下，

[化学式 1]



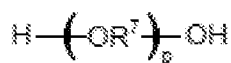
[化学式 2]



(2)

式中， R^1 及 R^2 表示互相独立的碳原子数 0~4 的烷基或具有酰胺键的碳原子数 0~4 的烷基，X 表示硫原子，或在 R^1 或 R^2 具有酰胺键的情况下表示碳原子数 2~8 的 2 价连接基团， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 表示互相独立的氢原子或碳原子数 1~4 的烷基，

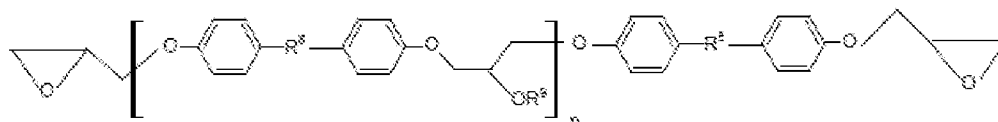
[化学式 3]



(3)

式中， R^7 表示取代或者非取代的碳原子数 2~10 的烷基，p 表示 4~45 的整数，

[化学式 4]



(4)

式中， R^8 表示含有碳原子数 1~18 的脂肪族或芳香环的亚烷基， R^9 表示直链状或者环状的碳原子数 1~20 的羰基或芳香族羰基，n 表示 2~3 的整数。

- 2、根据权利要求 1 所述的聚碳酸酯树脂组合物，其特征在于，所述聚碳酸酯树脂组合物经差示扫描量热分析测定只有一个玻璃化转变温度。

- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的聚碳酸酯树脂组合物，其特征在于，所述聚碳酸酯树

脂组合在厚度为 1mm 成形体中全光透过率为 80%以上。

4、根据权利要求 3 或 4 所述的聚碳酸酯树脂组合，其特征在于，所述聚碳酸酯树脂组合经差示扫描量热分析测定的玻璃化转变温度为 90℃以上且 200℃以下。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/082743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 69/00 (2006.01) i; C08K 5/375 (2006.01) i; C08K 5/13 (2006.01) i; C08K 5/053 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L, C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRSABS; DWPI; CNKI: aromatic polycarbonate, polycarbonate, isosorbide, isomannide, isoidide, aromatic, thio, diol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, bisphenol a, epoxy, transparency, haze

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104471451 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION), 25 March 2015 (25.03.2015), the whole document	1-4
A	US 2012184651 A1 (HURST, J.D. et al.), 19 July 2012 (19.07.2012), the whole document	1-4
A	CN 101805506 A (SHENZHEN XINGYEYUAN PLASTIC ELECTRONIC CO., LTD.), 18 August 2010 (18.08.2010), the whole document	1-4
A	CN 103602056 A (SHENZHEN XINGSHENGDI NEW MATERIALS CO., LTD.), 26 February 2014 (26.02.2014), the whole document	1-4
A	JP 2008291053 A (TEIJIN LTD.), 04 December 2008 (04.12.2008), the whole document	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 December 2015 (16.12.2015)

Date of mailing of the international search report
31 December 2015 (31.12.2015)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
CHEN, Xi
Telephone No.: (86-10) **62084459**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/082743

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104471451 A	25 March 2015	KR 20150040875 A	15 April 2015
		WO 2014021346 A1	06 February 2014
		EP 2881771 A4	12 August 2015
		JP 2014043570 A	13 March 2014
		TW 201410783 A	16 March 2014
		US 2015141577 A1	21 May 2015
		EP 2881771 A1	10 June 2015
US 2012184651 A1	19 July 2012	JP 2014504669 A	24 February 2014
		EP 2665775 A1	27 November 2013
		CN 103328570 A	25 September 2013
		WO 2012098513 A1	26 July 2012
		US 8633265 B2	21 January 2014
CN 101805506 A	18 August 2010	CN 101805506 B	22 February 2012
CN 103602056 A	26 February 2014	None	
JP 2008291053 A	04 December 2008	None	

A. 主题的分类 C08L 69/00(2006.01)i; C08K 5/375(2006.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08K 5/053(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08L; C08K 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CPRSABS; DWPI; CNKI:聚碳酸酯, 异山梨醇, 异二缩甘露醇, 异艾杜醇, 芳族聚碳酸酯, 硫代, 二醇, 聚乙二醇, 聚丙二醇, 双酚A, 环氧, 透明性, 透光性, 雾度, polycarbonate, isosorbide, isomannide, isoidide, aromatic, thio, diol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, bisphenol a, epoxy, transparency, haze																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 104471451 A (三菱化学株式会社) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 全文</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2012184651 A1 (HURST JEREMY DAVID等) 2012年 7月 19日 (2012 - 07 - 19) 全文</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101805506 A (深圳市兴业源塑胶电子有限公司) 2010年 8月 18日 (2010 - 08 - 18) 全文</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103602056 A (深圳市兴盛迪新材料有限公司) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008291053 A (TEIJIN LTD) 2008年 12月 4日 (2008 - 12 - 04) 全文</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 104471451 A (三菱化学株式会社) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 全文	1-4	A	US 2012184651 A1 (HURST JEREMY DAVID等) 2012年 7月 19日 (2012 - 07 - 19) 全文	1-4	A	CN 101805506 A (深圳市兴业源塑胶电子有限公司) 2010年 8月 18日 (2010 - 08 - 18) 全文	1-4	A	CN 103602056 A (深圳市兴盛迪新材料有限公司) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文	1-4	A	JP 2008291053 A (TEIJIN LTD) 2008年 12月 4日 (2008 - 12 - 04) 全文	1-4
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 104471451 A (三菱化学株式会社) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 全文	1-4																		
A	US 2012184651 A1 (HURST JEREMY DAVID等) 2012年 7月 19日 (2012 - 07 - 19) 全文	1-4																		
A	CN 101805506 A (深圳市兴业源塑胶电子有限公司) 2010年 8月 18日 (2010 - 08 - 18) 全文	1-4																		
A	CN 103602056 A (深圳市兴盛迪新材料有限公司) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文	1-4																		
A	JP 2008291053 A (TEIJIN LTD) 2008年 12月 4日 (2008 - 12 - 04) 全文	1-4																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期 2015年 12月 16日		国际检索报告邮寄日期 2015年 12月 31日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 陈曦 电话号码 (86-10)62084459																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/082743

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104471451	A	2015年 3月 25日	KR	20150040875	A	2015年 4月 15日
				WO	2014021346	A1	2014年 2月 6日
				EP	2881771	A4	2015年 8月 12日
				JP	2014043570	A	2014年 3月 13日
				TW	201410783	A	2014年 3月 16日
				US	2015141577	A1	2015年 5月 21日
				EP	2881771	A1	2015年 6月 10日
US	2012184651	A1	2012年 7月 19日	JP	2014504669	A	2014年 2月 24日
				EP	2665775	A1	2013年 11月 27日
				CN	103328570	A	2013年 9月 25日
				WO	2012098513	A1	2012年 7月 26日
				US	8633265	B2	2014年 1月 21日
CN	101805506	A	2010年 8月 18日	CN	101805506	B	2012年 2月 22日
CN	103602056	A	2014年 2月 26日	无			
JP	2008291053	A	2008年 12月 4日	无			