

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-133841

(P2014-133841A)

(43) 公開日 平成26年7月24日(2014.7.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24 CFD	4F072
CO8G 64/00 (2006.01)	CO8G 64/00	4J029

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2013-3621 (P2013-3621)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成25年1月11日 (2013.1.11)	(74) 代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100126505 弁理士 佐貫 伸一
		(74) 代理人	100131392 弁理士 丹羽 武司
		(74) 代理人	100151596 弁理士 下田 俊明
		(72) 発明者	長坂 昌彦 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリプレグおよび複合材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】炭素繊維への樹脂含浸性が高く、高温時の強度の保持率が良好で、成形加工性に優れた炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグ及び複合材料を提供する。

【解決手段】イソソルビド、イソマンニド、イソイデットに由来する構造単位を少なくとも含むポリカーボネート樹脂と、一方向に引き揃えられた炭素繊維からなる、炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグならびに、炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグを繊維方向が疑似等方になるようにシート状に積層してなる炭素繊維強化ポリカーボネート系複合材料。

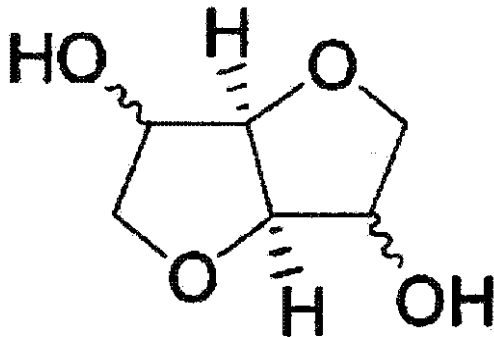
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造の一部に下記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を少なくとも含むポリカーボネート樹脂と、一方向に引き揃えられた炭素繊維からなる、炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグ。

【化 1】



(1)

10

【請求項 2】

ポリカーボネート樹脂が、更に脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含むものである請求項 1 に記載の炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグ。

20

【請求項 3】

ポリカーボネート樹脂中の前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位との比率(モル%)が、99:1~30:70の範囲である請求項 2 に記載の炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグ。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグを繊維方向が擬似等方になるようにシート状に積層してなる炭素繊維強化ポリカーボネート系複合材料。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のポリカーボネートと炭素繊維からなる炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグ及び複合材料に関する。更に詳しくは、ガラス転移温度が高いバイオマス資源であるイソソルビドのような特定の構造を含むヒドロキシ化合物に由来するポリカーボネート樹脂の使用により、炭素繊維への樹脂含浸性が高く、高温時の強度の保持率が良好で、成形加工性に優れた炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグ及び複合材料に関する。

【背景技術】

40

【0002】

炭素繊維と熱可塑性樹脂からなる炭素繊維強化熱可塑性樹脂は、比強度、比剛性に優れているため、電気・電子用途、土木・建築用途、自動車用途、航空機用途等に広く用いられている。不連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂は、連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂に比べ流動性が良く複雑形状の成形ができる材料である。なかでもプレス成形用の炭素繊維強化熱可塑性樹脂は射出成形材料に比べ繊維長が長いこと、機械的強度に優れているため、近年注目が集まっている。このプレス成形用基材の製造方法として、強化炭素繊維ウェブと熱可塑性樹脂シートを積層し加熱、加圧することで、強化炭素繊維ウェブに熱可塑性樹脂を浸透する方法がある。

しかしながら、プレス成形品は射出成形品にくらべ流動性が低く、外観不良が発生し易

50

いため更なる改良が求められている。

【0003】

また、自動車用途における構造材及び準構造材においては、一般に低温（-30）～高温（80）の機械特性（強度、弾性率）が重要である。しかしながらポリプロピレンやナイロン等の代表的な一般の熱可塑性樹脂をマトリクスとした場合は、80における曲げ強度の低下が問題となっており、高温時の強度の保持率の改良が求められている。

【0004】

特許文献1には、強度や摘み皺による品質悪化を改善した炭素繊維強化熱可塑性樹脂が記載されているが、未だ十分な流動性が得られていない。

また、特許文献1の炭素繊維強化熱可塑性樹脂は熱可塑性樹脂を含浸させるための高圧力の熱プレス成形が必要であり樹脂の含浸も十分とは言えない。

10

【0005】

また、特許文献2には、耐熱性の高いポリカーボネート樹脂を使用した炭素繊維強化ポリカーボネート系複合材料が記載されているが、使用されているポリカーボネート樹脂は粘度が高く、含浸性が悪いためか、炭素繊維との定着においては、繊維状またはペレットを凍結粉碎したパウダー状の樹脂を散布することが好ましいと記載されている。

上述のいずれの文献においても、一般の熱可塑性樹脂をマトリクスとした炭素繊維強化複合材料を自動車等の用途に使用する場合に問題となる、樹脂流動性と高温時の機械強度向上をするための方法は記載されていない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-157524号公報

【特許文献2】特開2011-178890号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、炭素繊維強化熱可塑性樹脂の課題である、炭素繊維への樹脂の含浸性を改善させた炭素繊維強化熱可塑性プリプレグ、高温時の強度の保持率に優れた炭素繊維複合材料を提供することにある。

30

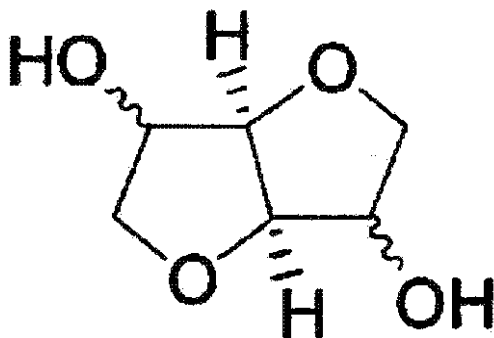
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは鋭意検討した結果、以下に示す手段により、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、構造の一部に下記一般式（1）で表されるジヒドロキシ化合物（1）に由来する構造単位を少なくとも含むポリカーボネート樹脂と、一方向に引き揃えられた炭素繊維からなる、炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグならびに、炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグを繊維方向が疑似等方になるようにシート状に積層した炭素繊維強化ポリカーボネート系複合材料により解決する。

【化1】

40



(1)

50

【発明の効果】

【0009】

本発明の炭素繊維系強化ポリカーボネート系プリプレグ及び炭素繊維強化ポリカーボネート系複合材料は、従来の炭素繊維強化熱可塑性樹脂シートと比較して、炭素繊維への樹脂への含浸性が著しく改善され、高温時の強度保持率と成形加工性に優れている。このことから、製造コストの低減、成形コストの低減の可能性が高く、自動車用の構造材、準構造材として最適である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の炭素繊維強化ポリカーボネート系複合材料は、特定のポリカーボネート樹脂と炭素繊維からなる炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグを繊維方向が擬似等方になるようにシート状に積層した炭素繊維強化熱可塑性樹脂シートである。

10

【0011】

[ポリカーボネート樹脂の製造]

<原料>

(ジヒドロキシ化合物)

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、構造の一部に上記の一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物(1)に由来する構造単位を少なくとも含む。

【0012】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂を構成する全てのジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対する、ジヒドロキシ化合物(1)に由来する構造単位の割合は、好ましくは90mol%以下、更に好ましくは85mol%以下、特に好ましくは80mol%以下である。一方、好ましくは20mol%以上、更に好ましくは30mol%以上、特に好ましくは40mol%以上である。

20

【0013】

ジヒドロキシ化合物(1)に由来する構造単位の割合が多過ぎると、本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物を成形し得られる成形品にサンシャインカーボンアークを用いた照射処理を施した際、割れが生じる場合があり、また透明性が悪化しヘイズが大きくなる場合がある。ただし、後述する耐光安定剤、中でも所定量のヒンダードアミン系耐光安定剤をポリカーボネート樹脂組成物に含有させることにより、この割れを防止することも可能である。このように割れが生じる原因の詳細は明らかではないが、ジヒドロキシ化合物(1)に由来する構造単位の割合が多過ぎると、得られる成形品の表面が紫外線照射劣化、加水分解し、ポリカーボネート樹脂の分子量が低下するためと考えられる。ただし、上述の通り、耐光安定剤をポリカーボネート樹脂組成物に含有させることにより、成形品の割れを防止することが可能である。この原因の詳細は明らかではないが、耐光安定剤により、成形品の表面の紫外線照射劣化、加水分解が抑制され、ポリカーボネート樹脂の分子量が低下し難いためと考えられる。

30

【0014】

一方、ポリカーボネート樹脂中のジヒドロキシ化合物(1)に由来する構造単位の割合が少な過ぎると、得られる成形品の耐熱性が低下する場合がある。

40

【0015】

上記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物としては、立体異性体の関係にある、イソソルビド、イソマンニド、イソイデットが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0016】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、上記ジヒドロキシ化合物(1)以外のジヒドロキシ化合物(以下「その他のジヒドロキシ化合物」と称す場合がある。)に由来する構造単位を含んでいてもよい。

上記ジヒドロキシ化合物(1)以外のジヒドロキシ化合物の具体例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどのオキシアルキ

50

レングリコール、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチル-6-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)フェニル)フルオレン等のフェニル置換フルオレン等、側鎖に芳香族基を有し、主鎖に芳香族基に結合したエーテル基を有する化合物、下記一般式(2)で表されるスピログリコール等の環状エーテル構造を有する化合物(環状エーテル)等が挙げられる。

10

【0017】

これらの中でも、入手のし易さ、ハンドリング、重合時の反応性、得られるポリカーボネート樹脂の色相の観点から、上記ジヒドロキシ化合物(1)以外のジヒドロキシ化合物としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールが好ましく、下記一般式(2)で表される環状エーテル構造を有する化合物が好ましい。

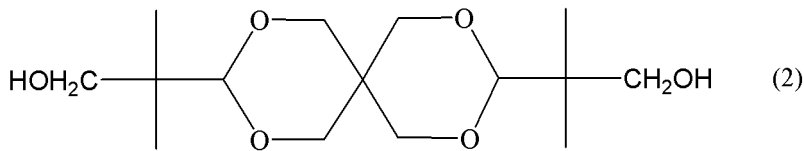
20

【0018】

これらは得られるポリカーボネート樹脂の要求性能に応じて、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0019】

【化2】



(2)

【0020】

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

30

【0021】

その他のジヒドロキシ化合物の更に別の具体例としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,5-ヘプタンジオール、1,6-ヘキサンジオールの等の脂肪族ジヒドロキシ化合物、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-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、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、2,6-デカリンジメタノール、1,5-デカリンジメタノール、2,3-デカリンジメタノール、2,3-ノルボルナンジメタノール、2,5-ノルボルナンジメタノール、1,3-アダマンタンジメタノール等の脂環式ジヒドロキシ化合物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[=ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-(3,5-ジフェニル)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルメタン、ビス(4-ヒド

40

50

ロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジクロロジフェニルエーテル、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ-2-メチル)フェニル)フルオレン、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-2-メチルフェニル)フルオレン等の芳香族ビスフェノール類が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0022】

これらの中でも、ポリカーボネート樹脂の耐光性の観点からは、分子構造内に芳香環構造を有しないジヒドロキシ化合物、即ち脂肪族ジヒドロキシ化合物及び/又は脂環式ジヒドロキシ化合物が好ましく、脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、特に1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールが好ましく、脂環式ジヒドロキシ化合物としては、特に1,4-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が好ましい。

【0023】

これらのその他のジヒドロキシ化合物を用いることにより、ポリカーボネート樹脂の柔軟性の改善、成形性の改善などの効果を得ることも可能であるが、その他のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の含有割合が多過ぎると、機械的物性の低下や、耐熱性の低下を招くことがあるため、ポリカーボネート樹脂中の全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対するジヒドロキシ化合物(1)に由来する構造単位の割合が、前述の下限値以上となるように用いることが好ましい。

20

また、その他のジヒドロキシ化合物として、脂環式ジヒドロキシ化合物を用いる場合には、ポリカーボネート樹脂中の前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位との比率(モル%)が、99:1~30:70の範囲であることが好ましく、90:10~40:60であることが機械的物性や耐熱性の観点からさらに好ましい。

【0024】

なお、ポリカーボネート樹脂の合成に供されるジヒドロキシ化合物(1)は、還元剤、抗酸化剤、脱酸素剤、光安定剤、制酸剤、pH安定剤、熱安定剤等の安定剤を含んでも良く、特に酸性下で本発明のジヒドロキシ化合物は変質しやすいことから、塩基性安定剤を含むことが好ましい。

30

【0025】

塩基性安定剤としては、長周期型周期表(Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005)における1族又は2族の金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、硼酸塩、脂肪酸塩や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性アンモニウム化合物、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール

40

50

、イミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メチルイミダゾール、アミノキノリン等のアミン系化合物が挙げられる。その中でも、その効果と後述する蒸留除去のしやすさから、ナトリウム又はカリウムのリン酸塩、亜リン酸塩が好ましく、中でもリン酸水素2ナトリウム、亜リン酸水素2ナトリウムが好ましい。

【0026】

これら塩基性安定剤のジヒドロキシ化合物(1)中の含有量に特に制限はないが、少なすぎるとジヒドロキシ化合物(1)の変質を防止する効果が得られない可能性があり、多すぎるとジヒドロキシ化合物(1)の変性を招く場合があるので、通常、ジヒドロキシ化合物(1)に対して、0.0001重量%~1重量%、好ましくは0.001重量%~0.1重量%である。

10

【0027】

なお、これら塩基性安定剤を含有したジヒドロキシ化合物(1)をポリカーボネート樹脂の製造原料として用いると、塩基性安定剤自体が重合触媒となり、重合速度や品質の制御が困難になるだけでなく、初期色相の悪化を招き、結果的に成形品の耐光性を悪化させるため、ポリカーボネート樹脂の製造原料として使用する前に塩基性安定剤をイオン交換樹脂や蒸留等で除去することが好ましい。

【0028】

ジヒドロキシ化合物(1)は、酸素によって徐々に酸化されやすいので、保管や、製造時には、酸素による分解を防ぐため、水分が混入しないようにし、また、脱酸素剤等を用いたり、窒素雰囲気下で取り扱うことが肝要である。例えばイソソルビドが酸化されると、蟻酸等の分解物が発生する場合がある。このことにより、これら分解物を含むイソソルビドをポリカーボネート樹脂の製造原料として使用すると、得られるポリカーボネート樹脂更にはポリカーボネート樹脂組成物の着色を招く可能性があり、また、物性を著しく劣化させる可能性があるだけでなく、重合反応に影響を与え、高分子量の重合体が得られない場合もある。

20

【0029】

上記酸化分解物を含まないジヒドロキシ化合物(1)を得るために、また、前述の塩基性安定剤を除去するためには、蒸留精製を行うことが好ましい。この場合の蒸留とは単蒸留であっても、連続蒸留であってもよく、特に限定されない。蒸留の条件としてはアルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気において、減圧下で蒸留を実施することが好ましく、熱による変性を抑制するためには、250以下、好ましくは200以下、特に180以下の条件で行うことが好ましい。

30

【0030】

このような蒸留精製で、ジヒドロキシ化合物(1)中の蟻酸等の分解物の含有量を20重量ppm以下、好ましくは10重量ppm以下、特に好ましくは5重量ppm以下にすることにより、ジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物をポリカーボネート樹脂の製造原料として使用した際に、重合反応性を損なうことなく色相や熱安定性に優れたポリカーボネート樹脂の製造が可能となる。蟻酸等の分解物の含有量の測定はイオンクロマトグラフィーで行う。

【0031】

(炭酸ジエステル)

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

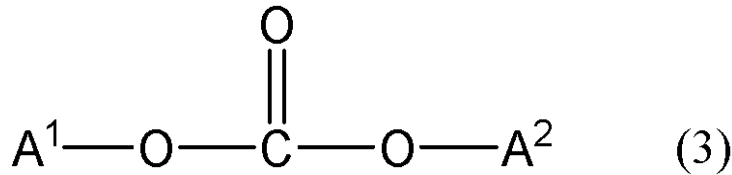
40

【0032】

反応に用いられる炭酸ジエステルとしては、通常、下記一般式(3)で表されるものが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0033】

【化3】



【0034】

一般式(3)において、 A^1 及び A^2 は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数1～炭素数18の脂肪族基又は置換もしくは無置換の芳香族基であり、 A^1 と A^2 とは同一であっても異なってもよい。

10

【0035】

上記一般式(3)で表される炭酸ジエステル(以下「炭酸ジエステル(3)」と称する場合がある。)としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジ-*t*-ブチルカーボネート等が例示されるが、好ましくはジフェニルカーボネート、置換ジフェニルカーボネートであり、特に好ましくはジフェニルカーボネートである。

【0036】

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

20

【0037】

<エステル交換反応触媒>

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、上述のようにジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル(3)とをエステル交換反応させて製造される。より詳細には、エステル交換させ、副生するモノヒドロキシ化合物等を系外に除去することによって得られる。この場合、通常、エステル交換反応触媒存在下でエステル交換反応により重縮合を行う。

【0038】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂の製造時に使用し得るエステル交換反応触媒(以下、単に「触媒」、「重合触媒」と言うことがある)は、特に得られるポリカーボネート樹脂組成物の波長350nmにおける光線透過率や、イエローインデックス(YI)値に影響を与え得る。

30

【0039】

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

40

【0040】

上記の1族金属化合物及び/又は2族金属化合物と共に、補助的に、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物等の塩基性化合物を併用することも可能であるが、1族金属化合物及び/又は2族金属化合物のみを使用することが特に好ましい。

【0041】

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

50

【0042】

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

10

【0043】

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

20

【0044】

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

30

【0045】

上記の塩基性リン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリスプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、あるいは四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

【0046】

上記の塩基性アンモニウム化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

40

【0047】

上記のアミン系化合物としては、例えば、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、

50

N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン、4 - ジエチルアミノピリジン、2 - ヒドロキシピリジン、2 - メトキシピリジン、4 - メトキシピリジン、2 - ジメチルアミノイミダゾール、2 - メトキシイミダゾール、イミダゾール、2 -メルカプトイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、アミノキノリン等が挙げられる。

【0048】

上記重合触媒の使用量は、通常、重合に使用した全ジヒドロキシ化合物1mol当たり0.1 μ mol~300 μ mol、好ましくは0.5 μ mol~100 μ molであり、中でもリチウム及び2族からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属を含む化合物を用いる場合、特にマグネシウム化合物及び/又はカルシウム化合物を用いる場合は、金属量として、前記全ジヒドロキシ化合物1mol当たり、通常、0.1 μ mol以上、好ましくは0.5 μ mol以上、特に好ましくは0.7 μ mol以上とする。また上限としては、通常20 μ mol、好ましくは10 μ mol、さらに好ましくは3 μ mol、特に好ましくは1.5 μ mol、中でも1.0 μ molが好適である。

10

【0049】

触媒量が少なすぎると、重合速度が遅くなるため結果的に所望の分子量のポリカーボネート樹脂を得ようとする、重合温度を高くせざるを得なくなり、得られたポリカーボネート樹脂の色相や耐光性が悪化したり、未反応の原料が重合途中で揮発して本発明のジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル(3)のモル比率が崩れ、所望の分子量に到達しない可能性がある。一方、重合触媒の使用量が多すぎると、得られるポリカーボネート樹脂の色相の悪化を招き、ポリカーボネート樹脂の耐光性が悪化する可能性がある。

20

【0050】

更に、炭酸ジエステル(3)として、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネートを用いて、本発明に用いるポリカーボネート樹脂を製造する場合は、フェノール、置換フェノールが副生して、ポリカーボネート樹脂中に残存し、ポリカーボネート樹脂組成物中にも含有することは避けられないが、残存したフェノール、置換フェノールも芳香環を有することから紫外線を吸収し、耐光性の悪化要因になる場合があるだけでなく、成形時の臭気の原因となる場合がある。

【0051】

ポリカーボネート樹脂中には、通常のパッチ反応後は1000重量ppm以上の副生フェノール等の芳香環を有する芳香族モノヒドロキシ化合物が含まれているが、耐光性や臭気低減の観点からは、脱揮性能に優れた横型反応器や真空ベント付の押出機を用いて、これらを脱揮除去し、ポリカーボネート樹脂中の前記芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量が700重量ppm以下、好ましくは500重量ppm以下、特に300重量ppm以下とすることが好ましい。ただし、ポリカーボネート樹脂中の芳香族モノヒドロキシ化合物を工業的に完全に除去することは困難であり、ポリカーボネート樹脂中の芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量の下限は通常1重量ppmである。

30

【0052】

なお、これら芳香族モノヒドロキシ化合物は、用いる原料により、当然置換基を有していてもよく、例えば、炭素数が5以下であるアルキル基などを有していてもよい。

40

【0053】

また、1族金属、中でもリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、特にナトリウム、カリウム、セシウムは、ポリカーボネート樹脂中に多く含まれると色相に悪影響を及ぼす可能性がある一方で、該金属は使用する触媒からのみではなく、原料や反応装置から混入する場合があるため、ポリカーボネート樹脂中のこれらの金属の合計量は、金属量として、通常1重量ppm以下、好ましくは0.8重量ppm以下、より好ましくは0.7重量ppm以下となるようにする。

【0054】

上記ポリカーボネート樹脂中の金属量は、湿式灰化などの方法でポリカーボネート樹脂中の金属を回収した後、原子発光、原子吸光、Inductively Coupled

50

Plasma (ICP) 等の方法を使用して測定することが出来る。

【0055】

上記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は、145 未満がよく、130 未満が好ましい。145 より高いと、炭素繊維への樹脂の含侵が不十分で、十分な流動性は得られない。一方、ガラス転移温度の下限は、80 以上がよく、100 以上が好ましい。80 より低いと、高温時における十分な機械物性が得られない。

マトリックス樹脂のTgは、用いるジヒドロキシ化合物や、炭酸ジエステルを適宜選択することによって調整可能である。

【0056】

<製造方法>

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル(3)とをエステル交換反応により重縮合させることによって得られるが、原料であるジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルは、エステル交換反応前に均一に混合することが好ましい。

【0057】

混合の温度は通常80 以上、好ましくは90 以上であり、その上限は通常250 以下、好ましくは200 以下、更に好ましくは150 以下である。中でも100 以上120 以下が好適である。混合の温度が低すぎると溶解速度が遅かったり、溶解度が不足する可能性があり、しばしば固化等の不具合を招く。混合の温度が高すぎるとジヒドロキシ化合物の熱劣化を招く場合があり、結果的に得られるポリカーボネート樹脂の色相が悪化し、耐光性に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0058】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂の原料であるジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル(3)とを混合する操作は、酸素濃度10vol%以下、更には0.0001vol%~10vol%、中でも0.0001vol%~5vol%、特には0.0001vol%~1vol%の雰囲気下で行うことが、色相悪化防止の観点から好ましい。

【0059】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂を得るためには、炭酸ジエステル(3)は、反応に用いるジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物に対して、0.90~1.20のモル比率で用いることが好ましく、さらに好ましくは、0.95~1.10のモル比率である。

【0060】

このモル比率が小さくなると、製造されたポリカーボネート樹脂の末端水酸基が増加して、得られるポリカーボネート樹脂の熱安定性が悪化し、成形時に着色を招いたり、エステル交換反応の速度が低下したり、所望する高分子量体が得られない可能性がある。また、このモル比率が大きくなると、エステル交換反応の速度が低下したり、所望とする分子量のポリカーボネート樹脂の製造が困難となる場合がある。エステル交換反応速度の低下は、重合反応時の熱履歴を増大させ、結果的に得られたポリカーボネート樹脂の色相や耐光性を悪化させる可能性がある。

【0061】

さらには、ジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物に対して、炭酸ジエステル(3)のモル比率が増大すると、得られるポリカーボネート樹脂中の残存炭酸ジエステル量が増加し、結果として本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物中の炭酸ジエステル含有量も増大する。ポリカーボネート樹脂組成物中の残存炭酸ジエステルは、紫外線を吸収してポリカーボネート樹脂組成物の耐光性を悪化させる場合がある。本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物中の炭酸ジエステルの濃度は、好ましくは60重量ppm以下、更に好ましくは40重量ppm以下、特に好ましくは30重量ppm以下である。現実的にポリカーボネート樹脂組成物中には未反応の炭酸ジエステルを含むことがあり、濃度の下限値は通常1重量ppmである。

10

20

30

40

50

【0062】

ジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル(3)とを重縮合させる方法は、上述の触媒の存在下、通常、複数の反応器を用いて多段階で実施される。反応の形式は、バッチ式、連続式、あるいはバッチ式と連続式の組み合わせのいずれの方法でもよい。

【0063】

重合初期においては、相対的に低温、低真空でプレポリマーを得、重合後期においては相対的に高温、高真空で所定の値まで分子量を上昇させることが好ましいが、各分子量段階でのジャケット温度と内温、反応系内の圧力を適切に選択することが色相や耐光性の観点から重要である。例えば、重合反応が所定の値に到達する前に温度、圧力のどちらか一方でも早く変化させすぎると、未反応のモノマーが留出し、ジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル(3)のモル比を狂わせ、重合速度の低下を招いたり、所定の分子量や末端基を持つポリカーボネート樹脂が得られなかったりして、結果的に本発明の目的を達成することができない可能性がある。

10

【0064】

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

20

【0065】

重合速度を適切に維持し、モノマーの留出を抑制しながら、最終的なポリカーボネート樹脂組成物の色相や熱安定性、耐光性等を損なわないようにするためには、前述の触媒の種類と量の選定が重要である。

【0066】

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

30

【0067】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂の製造に使用される反応器は、上述の通り、少なくとも2基以上であればよいが、生産効率などの観点からは、3基以上、好ましくは3 ~ 5基、特に好ましくは、4基である。

反応器が2基以上であれば、その反応器内で、更に条件の異なる反応段階を複数持たせる、連続的に温度・圧力を変えていく、などしてもよい。

40

【0068】

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

【0069】

重合反応の温度は、低すぎると反応速度の低下や反応時間の延長などにより生産性が低下し、高すぎるとモノマーの揮散を招くだけでなく、ポリカーボネート樹脂の分解や着色を助長する可能性がある。

【0070】

50

具体的には、第1段目の反応は、重合反応器の内温の最高温度として、140 ~ 270、好ましくは180 ~ 240、更に好ましくは200 ~ 230で、110 kPa ~ 1 kPa、好ましくは70 kPa ~ 5 kPa、更に好ましくは30 kPa ~ 10 kPa（絶対圧力）の圧力下、0.1時間 ~ 10時間、好ましくは0.5時間 ~ 3時間、発生するモノヒドロキシ化合物を反応系外へ留去しながら実施される。

【0071】

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

10

【0072】

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

【0073】

所定の分子量のポリカーボネート樹脂を得るために、重合温度を高く、重合時間を長くし過ぎると、紫外線透過率が下がり、得られるポリカーボネート樹脂のイエローインデックス（YI）値が大きくなる傾向にある。

20

【0074】

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

【0075】

上記のようにして得られたポリカーボネート樹脂は、重縮合後、通常、冷却固化させ、回転式カッター等でペレット化される。

【0076】

ペレット化の方法は限定されるものではないが、最終重合反応器から熔融状態で抜き出し、ストランドの形態で冷却固化させてペレット化させる方法、最終重合反応器から熔融状態で一軸又は二軸の押出機に樹脂を供給し、熔融押し出した後、冷却固化させてペレット化させる方法、又は、最終重合反応器から熔融状態で抜き出し、ストランドの形態で冷却固化させて一旦ペレット化させた後に、再度一軸又は二軸の押出機に樹脂を供給し、熔融押し出した後、冷却固化させてペレット化させる方法等が挙げられる。

30

【0077】

その際、押出機中で、残存モノマーの減圧脱揮や、通常知られている、熱安定剤、中和剤、耐光安定剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、潤滑剤、可塑剤、相溶化剤、難燃剤等を添加、混練することも出来る。

【0078】

押出機中の、熔融混練温度は、ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度や分子量に依存するが、通常150 ~ 300、好ましくは200 ~ 270、更に好ましくは230 ~ 260である。熔融混練温度が150より低いと、ポリカーボネート樹脂の熔融粘度が高く、押出機への負荷が大きくなり、生産性が低下する。300より高いと、ポリカーボネート樹脂の熱劣化が激しくなり、分子量の低下による機械的強度の低下や着色、ガスの発生を招く。

40

【0079】

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

50

には 10 μm 以下が好ましい。

【0080】

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

【0081】

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

【0082】

このようにして得られた本発明に用いるポリカーボネート樹脂の分子量は、還元粘度で表すことができ、還元粘度は、通常 0.30 dL/g 以上であり、0.35 dL/g 以上が好ましく、還元粘度の上限は、通常 1.20 dL/g 以下であり、1.00 dL/g 以下がより好ましく、0.80 dL/g 以下が更に好ましい。

ポリカーボネート樹脂の還元粘度が低すぎると成形品の機械的強度が小さい可能性があり、大きすぎると、成形する際の流動性が低下し、生産性や成形性を低下させる傾向がある。

【0083】

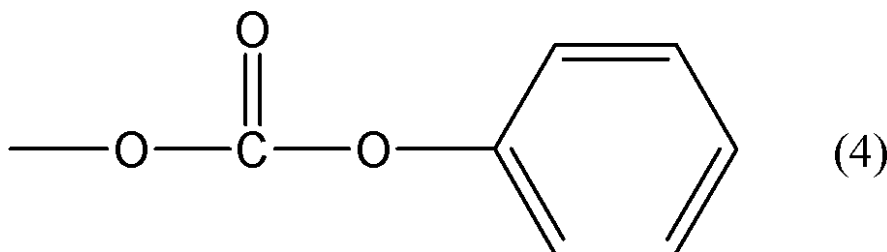
なお、ポリカーボネート樹脂の還元粘度は、溶媒として塩化メチレンを用い、ポリカーボネート溶液の濃度を 0.6 g/dL に精密に調製し、温度 20.0 ± 0.1 でウベローデ粘度管を用いて測定する。

【0084】

さらに、本発明に用いるポリカーボネート樹脂中の下記一般式(4)で表される末端基の濃度(末端フェニル基濃度)の下限量は、好ましくは 20 μeq/g、更に好ましくは 40 μeq/g、特に好ましくは 50 μeq/g であり、上限量は好ましくは 160 μeq/g、更に好ましくは 140 μeq/g、特に好ましくは 100 μeq/g である。

【0085】

【化4】



【0086】

ポリカーボネート樹脂の上記一般式(4)で表される末端基の濃度が、高すぎると重合直後や成形時の色相が良くても、紫外線曝露後の色相の悪化を招く可能性があり、逆に低すぎると熱安定性が低下するおそれがある。

【0087】

上記一般式(4)で表される末端基の濃度を制御するには、原料であるジヒドロキシ化合物(1)を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル(3)のモル比率を制御する他、エステル交換反応時の触媒の種類や量、重合圧力や重合温度を制御する方法等が挙げられる。

【0088】

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂中の芳香環に結合した水素原子の当量数を

「A」、芳香環以外に結合した水素原子の当量数を「B」とした場合、芳香環に結合した水素原子の当量数の全水素原子の当量数に対する比率は、 $A / (A + B)$ で表されるが、耐光性には上述のように、紫外線吸収能を有する芳香族環が影響を及ぼす可能性があるため、 $A / (A + B)$ は0.05以下であることが好ましく、更に好ましくは0.04以下、特に好ましくは0.02以下、好適には0.01以下である。 $A / (A + B)$ は、 $^1\text{H-NMR}$ で定量することができる。

【0089】

{耐光安定剤}

本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物は、耐光安定剤を含有することが好ましい。

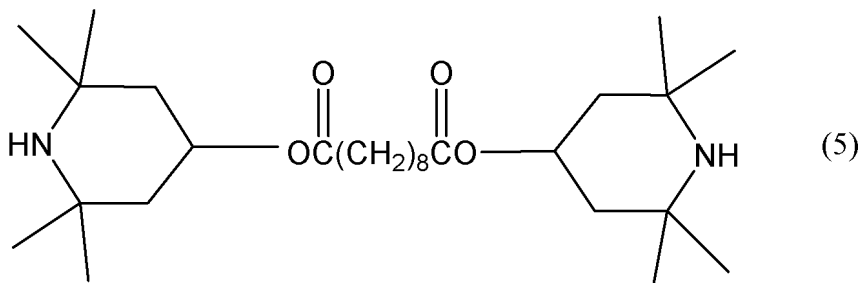
耐光安定剤とは、主に紫外線等の光による樹脂の劣化を防止し、光に対する安定性を向上させる作用を有するものであり、耐光安定剤としては、紫外線などの光を吸収し、そのエネルギーを熱エネルギーなどのポリマーの分解に寄与しないエネルギーとして変換して放出するものが挙げられる。より具体的には、紫外線そのものを吸収する紫外線吸収剤や、ラジカル捕捉作用のある耐光安定剤等を挙げることができる。

【0090】

なかでも本発明で用いる耐光安定剤としては、塩基性化合物が好ましく、更にはアミン化合物が好ましい。通常、ポリカーボネート樹脂は、アルカリなどの塩基成分に対して常温でも不安定であることが知られており、アミン化合物によっても加水分解を受けることが知られているが、本発明で使用するポリカーボネート樹脂においては逆に、塩基性化合物を混合することにより、更にはアミン化合物を混合することにより、紫外線などの光に対する安定性が飛躍的に向上し、しかも加水分解などの劣化が非常に小さくなる。なかでも、窒素が環式構造の一部となっている構造を有するものが好ましく、ピペリジン構造を有するヒンダードアミン系耐光安定剤であることがより好ましい。ここで規定するピペリジン構造には、飽和6員環状のアミン構造となっていれば如何なる構造であっても構わず、ピペリジン構造の一部が置換基により置換されているものも含む。該ピペリジン構造が有していてもよい置換基としては、炭素数4以下のアルキル基が挙げられ、特にメチル基が好ましい。アミン化合物としては、更には、ピペリジン構造を複数有する化合物が好ましく、複数のピペリジン構造を有する場合、それらのピペリジン構造がエステル構造により連結されている化合物が好ましい。特に下記式(5)で表される化合物が好ましい。

【0091】

【化5】



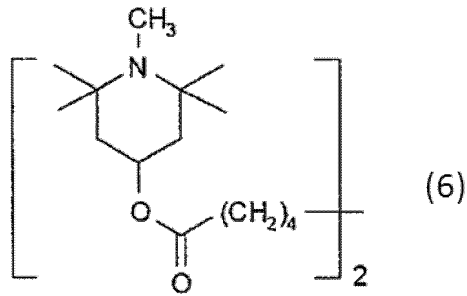
【0092】

上記式(5)で表される化合物よりなる耐光安定剤の市販品としては、ADEKA社製「アデカスタブLA-77」がある。

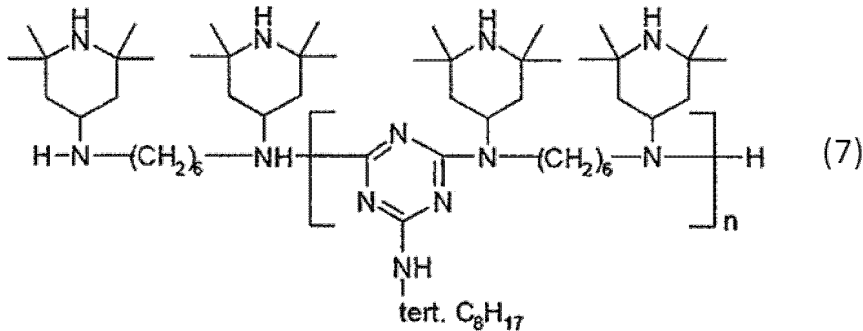
その他、市販の耐光安定剤としては、下記式(6)で表されるヒンダードアミン系耐光安定剤であるBASFジャパン社製「チヌピン765」、下記式(7)で表されるヒンダードアミン系耐光安定剤であるBASFジャパン社製「キマソープ944FDL」、下記式(8)で表されるヒンダードアミン系耐光安定剤であるBASFジャパン社製「キマソープ2020FDL」などを用いることもできる。

【 0 0 9 3 】

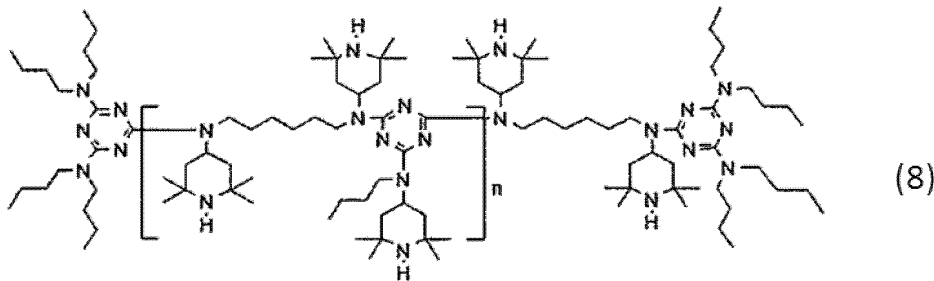
【 化 6 】



10



20



【 0 0 9 4 】

これらの耐光安定剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【 0 0 9 5 】

このような耐光安定剤をポリカーボネート樹脂組成物に含有させることにより、前記特定照射処理 I 前後の E を小さくすることができ、白濁が防止され、透明性及び機械的強度に優れたポリカーボネート樹脂成形品としての携帯電話用筐体を得ることができる。

【 0 0 9 6 】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物中のかかる耐光安定剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂 100 重量部に対して好ましくは 0.0001 重量部～1 重量部、更に好ましくは 0.001 重量部～0.8 重量部、特に好ましくは 0.01 重量部～0.5 重量部、最も好ましくは 0.05 重量部～0.15 重量部である。耐光安定剤の含有量が多過ぎると、着色する傾向があり、一方、少な過ぎると耐候試験に対する十分な改良効果が得られない傾向がある。

40

【 0 0 9 7 】

{ 離型剤 }

本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物は熔融成形時の上記樹脂成形用金型装置からの離型性をより向上させるために、更に離型剤を含有していることが好ましい。

【 0 0 9 8 】

離型剤としては、高級脂肪酸、一価又は多価アルコールの高級脂肪酸エステル、蜜蝋等の天然動物系ワックス、カルナバワックス等の天然植物系ワックス、パラフィンワックス等の天然石油系ワックス、モンタンワックス等の天然石炭系ワックス、オレフィン系ワッ

50

クス、シリコンオイル、オルガノポリシロキサン等が挙げられ、高級脂肪酸、一価又は多価アルコールの高級脂肪酸エステルが特に好ましい。

【0099】

高級脂肪酸エステルとしては、置換又は無置換の炭素数1～炭素数20の一価又は多価アルコールと置換又は無置換の炭素数10～炭素数30の飽和脂肪酸との部分エステル又は全エステルが好ましい。かかる一価又は多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステル又は全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ステアリン酸ステアリル、ベヘニン酸モノグリセリド、ベヘニン酸ベヘニル、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラペラルゴネート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、ピフェニルピフェネ-ト、ソルビタンモノステアレート、2-エチルヘキシルステアレート等が挙げられる。なかでも、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ベヘニン酸ベヘニルが好ましく用いられる。

10

【0100】

高級脂肪酸としては、置換又は無置換の炭素数10～炭素数30の飽和脂肪酸が好ましい。このような飽和脂肪酸としては、ミリスチン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等が挙げられる。

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

20

【0101】

かかる離型剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、好ましくは0.0001重量部以上、更に好ましくは0.01重量部以上、特に好ましくは0.1重量部以上、一方、好ましくは1重量部以下、更に好ましくは0.7重量部以下、特に好ましくは0.5重量部以下である。

【0102】

ポリカーボネート樹脂に配合する前記離型剤の添加時期、添加方法は特に限定されない。添加時期としては、例えば、エステル交換法でポリカーボネート樹脂を製造した場合は重合反応終了時；さらに、重合法に関わらず、ポリカーボネート樹脂と他の配合剤との混練途中等のポリカーボネート樹脂が溶融した状態のとき；押出機等を用い、ペレット又は粉末等の固体状態のポリカーボネート樹脂とブレンド・混練する際；等が挙げられる。添加方法としては、ポリカーボネート樹脂に前記離型剤を直接混合又は混練する方法；少量のポリカーボネート樹脂又は他の樹脂等と前記離型剤を用いて作成した高濃度のマスターバッチとして添加する方法；などを採用することができる。

30

【0103】

{酸化防止剤}

本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物は、酸化防止剤を含んでいても良い。

酸化防止剤としてはホスファイト系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができるが、好ましくは、ホスファイト系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤の併用である。

40

【0104】

(ホスファイト系酸化防止剤)

上記のホスファイト系酸化防止剤としては、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(

50

ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

【0105】

これらの中でも、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスフェート、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましく使用される。これらの化合物は、1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

【0106】

上記のホスファイト系酸化防止剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、好ましくは0.0001重量部以上、更に好ましくは0.0002重量部以上、特に好ましくは0.0003重量部以上、一方、好ましくは1重量部以下、更に好ましくは0.1重量部以下、特に好ましくは0.01重量部以下である。

ホスファイト系酸化防止剤の含有量が過度に少ないと、成形時の着色抑制効果が不十分になることがある。また、ホスファイト系酸化防止剤の含有量が過度に多いと、射出成形時における金型への付着物が多くなったりすることにより、製品の表面外観が損なわれるおそれがある。

【0107】

(フェノール系酸化防止剤)

上記のフェノール系酸化防止剤としては、例えばペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、グリセロール-3-ステアリルチオプロピオネート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4,4'-ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)、3,9-ビス{1,1-ジメチル-2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等の化合物が挙げられる。

【0108】

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

【0109】

ここで、フェノール系酸化防止剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、好ましくは、0.0001重量部以上、さらに好ましくは0.0002重量部以上、

10

20

30

40

50

特に好ましくは0.0003重量部以上、一方、好ましくは1重量部以下、更に好ましくは0.1重量部以下、特に好ましくは0.01重量部以下である。

フェノール系酸化防止剤の含有量が過度に少ないと、成形時の着色抑制効果が不十分になることがある。また、フェノール系酸化防止剤の含有量が過度に多いと、射出成形時における金型への付着物が多くなったりすることにより、製品の表面外観が損なわれるおそれがある。

【0110】

(イオウ系酸化防止剤)

上記のイオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ラウリルステアリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ビス[2-メチル-4-(3-ラウリルチオプロピオニルオキシ)-5-tert-ブチルフェニル]スルフィド、オクタデシルジスルフィド、メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプト-6-メチルベンズイミダゾール、1,1'-チオビス(2-ナフトール)などを挙げることができる。上記のうち、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)が好ましい。

10

【0111】

ここで、イオウ系酸化防止剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、好ましくは、0.0001重量部以上、さらに好ましくは0.0002重量部以上、特に好ましくは0.0003重量部以上、一方、好ましくは1重量部以下、更に好ましくは0.1重量部以下、特に好ましくは0.01重量部以下である。

20

イオウ系酸化防止剤の含有量が過度に少ないと、成形時の着色抑制効果が不十分になることがある。また、イオウ系酸化防止剤の含有量が過度に多いと、射出成形時における金型への付着物が多くなったりすることにより、製品の表面外観が損なわれるおそれがある。

【0112】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物はホスファイト系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤をそれぞれ単独で含有しても着色抑制の効果の発現は乏しく、双方含有することで、成形時の着色抑制に多大な効果を発揮する可能性がある。

30

ホスファイト系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤を併用する場合、これらの合計でポリカーボネート樹脂100重量部に対し、好ましくは0.0001重量部以上、更に好ましくは0.0002重量部以上、特に好ましくは0.0003重量部以上、一方、好ましくは1重量部以下、更に好ましくは0.5重量部以下、特に好ましくは0.3重量部以下となるように用いることが好ましい。

【0113】

ポリカーボネート樹脂に配合する前記酸化防止剤の添加時期、添加方法は特に限定されない。添加時期としては、例えば、エステル交換法でポリカーボネート樹脂を製造した場合は重合反応終了時；さらに、重合法に関わらず、ポリカーボネート樹脂と他の配合剤との混練途中等のポリカーボネート樹脂が溶融した状態のとき；押出機等を用い、ペレット又は粉末等の固体状態のポリカーボネート樹脂とブレンド・混練する際；等が挙げられる。添加方法としては、ポリカーボネート樹脂に前記酸化防止剤を直接混合又は混練する方法；少量のポリカーボネート樹脂又は他の樹脂等と前記酸化防止剤を用いて作成した高濃度のマスターバッチとして添加する方法などを採用することができる。

40

【0114】

{その他の添加剤}

本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物は、射出成形機内の滞留時間が長くなった場合における着色を抑制するために、更に酸性化合物又はその誘導体を含んではいてもよい。

50

【0115】

酸性化合物又はその誘導体としては、例えば、塩酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、アジピン酸、アスコルビン酸、アスパラギン酸、アゼライン酸、アデノシンリン酸、安息香酸、ギ酸、吉草酸、クエン酸、グリコール酸、グルタミン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、シュウ酸、p-トルエンスルフィン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ニコチン酸、ピクリン酸、ピコリン酸、フタル酸、テレフタル酸、プロピオン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、マロン酸、マレイン酸等のプレンステッド酸及びそのエステル類が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0116】

これらの酸性化合物又はその誘導体の中でも、スルホン酸類又はそのエステル類が好ましく、中でも、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸ブチルが特に好ましい。

【0117】

酸性化合物又はその誘導体の配合量は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、好ましくは0.00001重量部以上、更に好ましくは0.0001重量部以上、特に好ましくは0.0002重量部以上、一方、好ましくは0.1重量部以下、更に好ましくは0.01重量部以下、特に好ましくは0.001重量部以下である。

酸性化合物又はその誘導体の配合量が過度に少ないと、射出成形する際に、ポリカーボネート樹脂組成物の射出成形機内の滞留時間が長くなった場合における着色を抑制することが十分に出来ない場合がある。また、酸性化合物又はその誘導体の配合量が過度に多いと、ポリカーボネート樹脂組成物の耐加水分解性が著しく低下する場合がある。

20

【0118】

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

【0119】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、着色剤を含有することができる。

30

本発明に用いる着色剤としては特に制限が無いが、無機顔料、有機顔料、有機染料等が挙げられ、着色できるものであれば特に制限は無い。

【0120】

上記の無機顔料としては具体的には例えば、カーボンブラック；酸化チタン、亜鉛華、弁柄、酸化クロム、鉄黒、チタンイエロー、亜鉛-鉄系ブラウン、銅-クロム系ブラック、銅-鉄系ブラック等の酸化物系顔料等；が挙げられる。

【0121】

上記の有機顔料や有機染料としては具体的には例えばフタロシアニン系染顔料；アゾ系、チオインジゴ系、ペリノン系、ペリレン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系等の縮合多環染顔料；アンスラキノ系、ペリノン系、ペリレン系、メチン系、キノリン系、複素環系、メチル系の染顔料等が挙げられる。

40

これら着色剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0122】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物に配合する前記着色剤の添加時期、添加方法は特に限定されない。添加時期としては、例えば、エステル交換法でポリカーボネート樹脂を製造した場合は重合反応終了時；さらに、重合法に関わらず、ポリカーボネート樹脂と他の配合剤との混練途中等のポリカーボネート樹脂が溶融した状態のとき；押出機等を用い、ペレットまたは粉末等の固体状態のポリカーボネート樹脂とブレンド・混練する際等が挙げられる。添加方法としては、ポリカーボネート樹脂に前記着色剤を直接混合または混練する方法；少量のポリカーボネート樹脂または他の樹脂等と前記着色剤を用いて

50

作成した高濃度のマスターバッチとして添加する方法等が挙げられる。

【0123】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物に着色剤を配合する場合、着色剤の配合量は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、好ましくは10重量部以下、更に好ましくは5重量部以下、特に好ましくは1重量部以下、一方、好ましくは0.00001重量部以上、更に好ましくは0.00005重量部以上、特に好ましくは0.0001重量部以上である。

着色剤の配合量が過度に少ないと、目的とする着色を得ることができず、着色剤の配合量が過度に多いと、ポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性が低下する場合がある。

【0124】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、帯電防止剤を含有することができる。

【0125】

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物は、例えば、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリオレフィン、アクリル、アモルファスポリオレフィン、ABS、ASなどの合成樹脂、ポリ乳酸、ポリブチレンスクシネートなどの生分解性樹脂、ゴムなどの1種又は2種以上を含んでもよいが、本発明に用いるポリカーボネート樹脂を用いることによる効果を得る上で、本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物中の全樹脂成分(高分子成分)中の本発明に用いるポリカーボネート樹脂の割合は50重量%以上、特に60重量%~100重量%であることが好ましい。

【0126】

さらに、本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、樹脂組成物に通常用いられる核剤、難燃剤、難燃助剤、無機充填剤、衝撃改良剤、加水分解抑制剤、発泡剤等が含まれていても差し支えない。

【0127】

{ポリカーボネート樹脂組成物の製造}

本発明に用いるポリカーボネート樹脂組成物は、上記成分を同時に、又は任意の順序でタンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、パンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の混合機により混合して製造することができる。

【0128】

<炭素繊維>

【0129】

炭素繊維には特に制限は無く、ポリアクリロニトリル(PAN)系、石油・石炭ピッチ系、レーヨン系、リグニン系など、何れの炭素繊維も使用することができる。特にPANを原料としたPAN系炭素繊維が、工業規模における生産性及び機械的特性に優れており好ましい。これらは市販品として入手できる。又、炭素繊維束及びそれを2次元又は3次元に編んだクロス状のものも利用出来る。

本発明において使用される炭素繊維は、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、芳香族ポリアミド繊維、ポリアラミド繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、ボロン繊維等の高強度、高弾性率繊維等を併用して使用でき、2種以上を混合してもよい。

【0130】

炭素繊維束としては、総繊維度は好ましくは400~3000テックスである。フィラメント数は、1000~100000本が好ましく、3000~50000本であることがさらに好ましい。そして、炭素繊維束としての強度は、1~10GPaが好ましく、5~8GPaであることがさらに好ましい。また、弾性率は100~1000GPaが好ましく、200~600GPaであることがさらに好ましい。

なお、炭素繊維束の強度および弾性率とは、JIS-R7608の方法で測定される強度と、弾性率とを言う。

又、本発明における単繊維繊維度は、特に制限はないが、1.2~2.4d texである

10

20

30

40

50

ことが好ましい。

【0131】

<炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグの製造方法>

炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグを製造する方法は、溶融樹脂を押出機にて含浸させる方法、粉末樹脂を繊維層に分散し溶融させる方法、樹脂をフィルム化してラミネートする方法、樹脂を溶剤に溶かし溶液の状態中含浸させた後に溶剤を揮発させる方法、炭素繊維束を水中に分散させ抄造する方法、炭素繊維束を空气中で分散させ抄造する方法、樹脂を繊維化して混合系にする方法などがある。特に制約はないが、本発明の炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグに使用するポリカーボネート樹脂は、流動性に優れることから、溶融樹脂を押出機にて含浸させる方法、樹脂をフィルム化してラミネートする方法が好ましい。

10

【0132】

溶融法にて特定のポリカーボネート樹脂を含浸させる工程は、前期押出機以外にも加熱プレスと冷却プレスの組合せにより溶融浸透後にプリプレグを固化させる方法、ダブルベルトプレスを使用して加熱ゾーンや冷却ゾーンを設ける方法がある。ダブルベルトプレスを使用する方法は連続的に生産できるように生産性に優れている。

なお、プリプレグの作製の際に、例えばドラムワインダーにて巻き付けることで炭素繊維の配向方向が一方向に引き揃えられた炭素繊維シートを用いた場合には、プレスを経た後も繊維の配向性を維持することができる。これによれば、連続繊維が一方向に配向した、いわゆるユニダイレクション(UD)シートとなる。クロス状の炭素繊維を用いた場合は、クロス繊維炭素強化シートとなる。

20

強化繊維としての繊維束としては、通常、目付が $10 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ のもので、ストランドを平面上に展開させたシート状のものを用いることができる。この繊維シートについては、本発明では、長繊維の方向が一方向に配向されたものを用いることが、プリプレグにおいて炭素繊維が一方向に引き揃えられるようにするために好ましい。

シート状の強化繊維の厚さとしては、製品の十分な強度を確保する観点と、熱可塑性樹脂の十分な含浸を確保することを両立する観点から、通常、平均厚さとして $10 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

含浸の際、ポイドが発生することがある。ポイドが少ないほど含浸性が良好である。ポイド率としては好ましくは、5%未満であり、更に好ましくは2%未満である。

30

【0133】

<炭素繊維強化ポリカーボネート系チョップドストランドプリプレグ>

本発明の炭素繊維強化ポリカーボネート系チョップドストランドプリプレグは前記炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグをスリットすることにより得られる。スリットする方法としては公知の方法を用いることができる。例としては、カッティングプロッターを使用する方法や、スリッターとロータリーカッターを併用する手法が考えられる。炭素繊維強化ポリカーボネート系チョップドストランドプリプレグの幅や長さは特に限定されない。

【0134】

<炭素繊維強化ポリカーボネート系複合材料>

40

本発明の炭素繊維強化複合材料は、前記炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグおよび/または炭素繊維強化ポリカーボネート系チョップドストランドプリプレグを加熱後、加圧冷却することによって得られる。

その際、炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグおよび/または炭素繊維強化ポリカーボネート系チョップドストランドプリプレグの繊維方向を適宜調整して、 $(360/n)^\circ$ づつ、ずらして n 層積層する($n \geq 3$)ことで、擬似等方になるように積層させる。このように積層させることで、すべての方向で弾性特性が同じになる。

本発明における炭素繊維強化ポリカーボネート系複合材料は公知の方法で成形することができる。例としては、プレス成形やオートクレーブ成形が挙げられる。

本発明における炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグは、上記以外の公知の方法

50

で製造することが出来る。例としては、短繊維コンパウンド、長繊維強化ペレット、バルグモーディングコンパウンド等が挙げられる。尚、本発明の炭素繊維強化ポリカーボネート系複合材料における、炭素繊維の割合は、体積割合として通常10～80%であり、20～60%であることが好ましい。

【0135】

<自動車用部品>

本発明の炭素繊維強化ポリカーボネート系複合材料は、自動車用部品に用いることができる。自動車用部品は、前記炭素繊維強化ポリカーボネート系複合材料で一部または全部が構成されるものである。このような自動車用部品は、本発明の炭素繊維強化ポリカーボネート系複合材料を用いること以外は、公知の方法により成形加工して得ることができる。自動車用部品の曲げ強度の物性保持率（ $(80 \text{ の物性} / \text{室温の物性値}) \times 100$ ）が、60%以上であることが好ましく、さらに80%以上であることが好ましい。

10

【実施例】

【0136】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

以下の各例で使用した原料、炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグの製造方法、炭素繊維ポリカーボネート系複合材料板の作製方法、物性の評価方法を示す。

【0137】

<原料>

(マトリックス樹脂1)

イソソルビド(ロケットフルーレ社製、蟻酸含有量5ppm)27.7重量部(0.516mol)に対して、1,4-シクロヘキサジメタノール(イーストマン社製)13.0重量部(0.221mol)、ジフェニルカーボネート(三菱化学社製)59.2重量部(0.752mol)、及び触媒として、炭酸セシウム(和光純薬社製) 2.21×10^{-4} 重量部(1.84×10^{-6} mol)を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第1段目の工程として、加熱槽温度を150に加熱し、必要に応じて攪拌しながら、原料を溶解させた(約15分)。次いで、圧力を常圧から13.3kPaにし、加熱槽温度を190まで1時間で上昇させながら、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。

20

【0138】

反応容器全体を190で15分保持した後、第2段目の工程として、反応容器内の圧力を6.67kPaとし、加熱槽温度を230まで、15分で上昇させ、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。攪拌機の攪拌トルクが上昇してくるので、8分で250まで昇温し、さらに発生するフェノールを取り除くため、反応容器内の圧力を0.200kPa以下に到達させた。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出して、マトリックス樹脂のペレットを得た。

30

【0139】

(マトリクス樹脂2)

三菱エンブラ社製、ポリカーボネート樹脂(商品名)ノバレックスM7020AD2炭素繊維

-PAN系炭素繊維(単繊維繊度:0.7d tex、フィラメント数:12000本、強度4900MPa、弾性率240GPa)

40

【0140】

<ガラス転移温度(Tg)の測定方法>

動的粘弾性測定装置(商品名:EXSTAR DMS6100、エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製)を使用して、窒素雰囲気下、周波数1Hz、温度範囲-50~150、昇温速度2/分の測定条件で重合物の動的粘弾性を測定し、得られた温度-tan曲線の極大値を示す温度を重合物のガラス転移温度(TgDMS)とする。

【0141】

<繊維体積含有率>

50

曲げ試験用の試験片の密度を J I S K 7 1 1 2 に準じた方法にて算出を行った。続いて、J I S K 7 0 7 5 に準じて、パーナーを用いて熱可塑性樹脂を焼き飛ばし繊維質量含有率を算出した。最後に、得られた密度および繊維質量含有率と、炭素繊維の密度から試験片の V f を算出した。

【 0 1 4 2 】

< 含浸性 >

得られた炭素繊維強化複合板ポイド率をシート状の強化繊維材料への樹脂の含浸性の良否を表す指標とした。顕微鏡で観察し、ポイド率 5 % 未満を ○、ポイド率 5 % 以上を × として評価した。

【 0 1 4 3 】

< 曲げ強度 >

得られた炭素繊維強化複合板を湿式ダイヤモンドカッターにより長さ 1 0 0 mm × 幅 2 5 . 4 mm の寸法に切断して試験片を作成した。得られた試験片にて、万能試験機 (I n s t r o n 社製、製品名 : I n s t r o n 5 5 6 5) と解析ソフト (製品名 : B l u e h i l l) を用い、A S T M D 7 9 0 準拠 (圧子 R = 5 . 0、L / D = 4 0) し、室温 (2 3) と 8 0 で 3 点曲げ試験を行い、曲げ強度を得た。物性保持率 (%) は、(8 0 物性値 / 室温物性値) × 1 0 0 で表した値で 9 0 % 以上を ○、9 0 % 以下を × として評価した。

【 0 1 4 4 】

(実施例 1)

(樹脂フィルムの作成)

加熱冷却二段プレス (神藤金属工業所社製、製品名 : F - 3 7) をマトリックス樹脂 1 のペレットを 2 4 0 の加熱盤で挟みこみ、加圧して薄く引き延ばした。その後、冷却することにより、厚み約 3 0 μ m の樹脂フィルムを得た。

【 0 1 4 5 】

(炭素繊維強化ポリカーボネート系プリプレグの作成)

炭素繊維として P A N 系炭素繊維を使用した。この炭素繊維をドラムワインダーにて巻き付け、炭素繊維目付 1 0 0 g / m² の一方向の炭素繊維シートを作成した。作成した炭素繊維シートに適度に張力を掛け、炭素繊維シートに両面から前記樹脂フィルム、テフロン (登録商標) フィルム (日東電工社製、製品名 : ニトロンフィルム 9 7 0 - 4 U L)、アルミ製の平板の順に挟み、前記加熱二段プレスの加熱盤で 2 8 0、7 分、2 M P a、冷却盤で 5 分、2 M P a の条件で、プリプレグ目付約 1 7 0 g / m²、厚み約 1 2 0 μ m のテープ状の一方向プリプレグを得た。

【 0 1 4 6 】

(炭素繊維強化ポリカーボネート系チョップドストランドプリプレグからなる複合板の作成)

前記テープ状の一方向プリプレグを繊維の方向に対して直交する方向における長さ 1 5 mm に切断した後、繊維方向における長さ 2 5 mm で切断し、チョップドストランドプリプレグを得た。このチョップドストランドプリプレグを 2 6 5 g 採取し、平板金型中に散布して 2 6 0 で圧縮成形を行い、厚みが約 2 mm、縦 3 0 cm、横 3 0 cm の疑似等方の複合板を得た。この複合板の繊維体積含有率は 4 7 % であった。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 7 】

(比較例 1)

マトリックス樹脂をマトリックス樹脂 2 (ノバレックス M 7 0 2 0 A D 2) に変更する以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、炭素繊維強化熱可塑性ポリカーボネート系プリプレグ、チョップドストランドプリプレグからなる複合板を作成した。繊維体積含有率は 4 7 % であった。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 8 】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

			実施例 1	比較例 1	
マトリックス樹脂	ガラス転移温度 (T _g)	°C	124	145	
複合板	繊維体積含有率	%	47	47	
	含浸性 (ポイド率)	%	○	×	
	曲げ強度	室温	MPa	262	308
		80°C	MPa	236	302
		物性保持率	%	90 (○)	98 (○)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA08 AB10 AB22 AD41 AG03 AH04 AK14 AL02
4J029 AA09 AD01 AD07 AE01 BA02 BA04 BA05 BD07A BF09 BF18
BF30 HA01 HC04A HC05A HC05B JA091 JA121 JA261 JA301 JB131
JB171 JC091 JC231 JC451 JC631 JF021 JF031 JF041 JF051 JF131
JF141 JF151 JF161 KB13 KD02 KD07 KE02 KE15