

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7639686号
(P7639686)

(45)発行日 令和7年3月5日(2025.3.5)

(24)登録日 令和7年2月25日(2025.2.25)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 8 L 69/00 (2006.01) C 0 8 L 69/00
 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 F D

請求項の数 28 (全61頁)

(21)出願番号	特願2021-543046(P2021-543046)	(73)特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和2年8月28日(2020.8.28)	(74)代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/032639	(74)代理人	100144967 弁理士 重野 隆之
(87)国際公開番号	WO2021/039970	(72)発明者	富田 将平 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
(87)国際公開日	令和3年3月4日(2021.3.4)	(72)発明者	横木 正志 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
審査請求日	令和5年6月1日(2023.6.1)	(72)発明者	柴田 浩喜 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(31)優先権主張番号	特願2019-157059(P2019-157059)		
(32)優先日	令和1年8月29日(2019.8.29)		
(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2020-101649(P2020-101649)		
(32)優先日	令和2年6月11日(2020.6.11)		
(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2020-122968(P2020-122968) 最終頁に続く		最終頁に続く

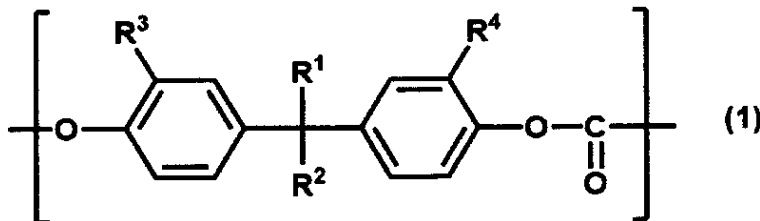
(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及び成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

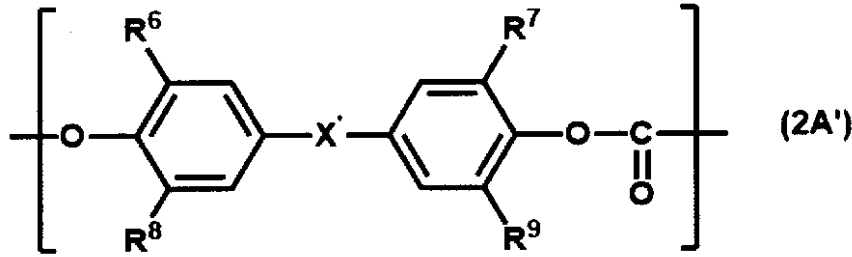
下記一般式(1)で表される繰り返し単位(A)と、下記一般式(2A')で表される繰り返し単位(B')を有するポリカーボネート樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物。

【化1】



一般式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。R¹とR²のアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。R³及びR⁴は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【化 2】

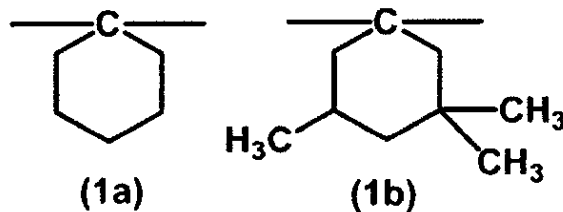


一般式(2A')中、X'は、単結合又はメチレン基を示す。R⁶～R⁹は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【請求項 2】

前記一般式(1)中、R¹及びR²がメチル基であるか、或いは、R¹及びR²のアルキル基が互いに結合して下記式(1a)若しくは(1b)で表される環を形成する、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【化 3】



【請求項 3】

前記一般式(1)中、R³及びR⁴がメチル基である、請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記一般式(2A')中、R⁶～R⁹がメチル基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリカーボネート樹脂における前記繰り返し単位(A)と前記繰り返し単位(B')の含有割合が、モル比で、繰り返し単位(A)：繰り返し単位(B')=1：99～99：1の割合である、請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記ポリカーボネート樹脂中に含まれる前記繰り返し単位(A)及び前記繰り返し単位(B')の含有割合の和が、該ポリカーボネート樹脂の全カーボネート構造単位中、50モル%以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が、125℃以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記熱可塑性樹脂組成物が、前記ポリカーボネート樹脂を50質量%以上含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記ポリカーボネート樹脂を、前記繰り返し単位(A)と前記繰り返し単位(B')との共重合ポリカーボネート樹脂として含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記ポリカーボネート樹脂を、前記繰返し単位 (A) を含むポリカーボネート樹脂と、前記繰返し単位 (B') を含むポリカーボネート樹脂とのブレンド物として含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 11】

前記ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 (M_v) が 14,500 ~ 30,000 の範囲である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 12】

前記ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 (M_v) が 18,000 ~ 28,000 の範囲である、請求項 11 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

10

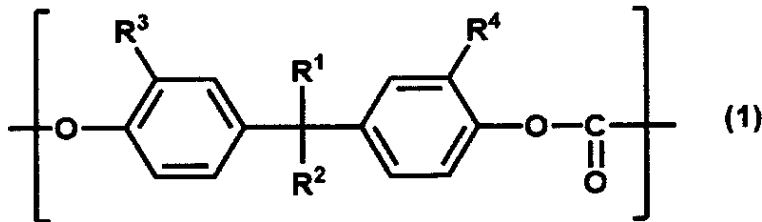
【請求項 13】

ISO 15184 に準拠した方法で測定される鉛筆硬度が H 以上である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 14】

下記一般式 (1) で表される繰返し単位 (A) と、下記一般式 (2A) で表される繰返し単位 (B) を有するポリカーボネート樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物を用いて得られる成形品。

【化 4】

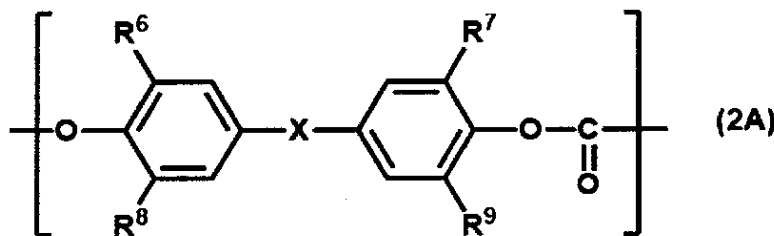


20

一般式 (1) 中、R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 炭素数 20 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。R¹ と R² のアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。R³ 及び R⁴ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 炭素数 20 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

30

【化 5】



40

一般式 (2A) 中、X は、単結合又は下記一般式 (3) で表される 2 価の有機基を示す。R⁶ ~ R⁹ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 炭素数 20 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

50

【化 6】



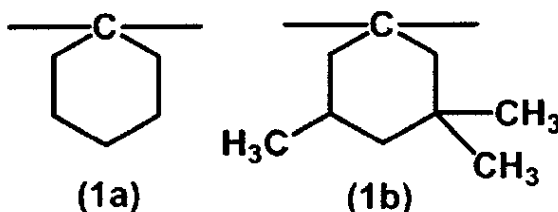
一般式(3)中、R⁵は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

10

【請求項15】

前記一般式(1)中、R¹及びR²がメチル基であるか、或いは、R¹及びR²のアルキル基が互いに結合して下記式(1a)若しくは(1b)で表される環を形成する、請求項1.4に記載の成形品。

【化 7】



20

【請求項16】

前記一般式(1)中、R³及びR⁴がメチル基である、請求項1.4又は1.5に記載の成形品。

【請求項17】

前記一般式(2.A)中、R⁶～R⁹がメチル基である、請求項1.4～1.6のいずれか1項に記載の成形品。

【請求項18】

前記一般式(3)中、R⁵が水素原子又はメチル基である、請求項1.4～1.7のいずれかに1項に記載の成形品。

30

【請求項19】

前記ポリカーボネート樹脂における前記繰り返し単位(A)と前記繰り返し単位(B)の含有割合が、モル比で、繰り返し単位(A)：繰り返し単位(B) = 1：99～99：1の割合である、請求項1.4～1.8のいずれか1項に記載の成形品。

【請求項20】

前記ポリカーボネート樹脂中に含まれる前記繰り返し単位(A)及び前記繰り返し単位(B)の含有割合の和が、該ポリカーボネート樹脂の全カーボネート構造単位中、50モル%以上である、請求項1.4～1.9のいずれか1項に記載の成形品。

40

【請求項21】

前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が、125以上である、請求項1.4～2.0のいずれか1項に記載の成形品。

【請求項22】

前記熱可塑性樹脂組成物が、前記ポリカーボネート樹脂を50質量%以上含む、請求項1.4～2.1のいずれか1項に記載の成形品。

【請求項23】

前記成形品が押出成形品又は射出成形品である、請求項1.4～2.2のいずれか1項に記載の成形品。

【請求項24】

50

前記押出成形品がシート又はフィルムである、請求項 2.3 に記載の成形品。

【請求項 2.5】

請求項 1.4 ~ 2.4 のいずれか 1 項に記載の成形品を用いて得られる、マイクロ波及びノ又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体。

【請求項 2.6】

前記アンテナが、3.5 ~ 30 GHz の周波数帯の電波に対して使用される、請求項 2.5 に記載の通信機器用筐体。

【請求項 2.7】

前記通信機器が、ノートパソコン、タブレット端末、スマートフォン、又はルータ装置である、請求項 2.5 又は 2.6 に記載の通信機器用筐体。

【請求項 2.8】

請求項 2.5 ~ 2.7 のいずれか 1 項に記載の通信機器用筐体を用いて得られる、マイクロ波及びノ又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マイクロ波及びノ又はミリ波帯域の電波透過性が優れると共に、耐熱性、及び難燃性にも優れた熱可塑性樹脂組成物及びその成形品、並びにマイクロ波及びノ又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体に関する。本発明はまた、この通信機器用筐体を用いた通信機器に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、機械的強度、電気特性、透明性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして、電気・電子機器分野、自動車分野等様々な分野において幅広く利用されている。

【0003】

特許文献 1 では、特定の置換基を有するビスフェノールを原料としたポリカーボネート樹脂を使用することで、誘電正接が下がり 7.5 GHz ~ 8.1 GHz のミリ波透過性が向上したミリ波レーダー用カバーが提案されている。

【0004】

特許文献 2 には、特定の二種類のビスフェノール類を原料として用いて製造された、耐熱性や耐火性に優れたポリカーボネート組成物やコポリカーボネートが開示されている。

【0005】

特許文献 3 には、従来ビスフェノール A とは異なるビスフェノール類を原料として用いて製造された、表面硬度に優れたポリカーボネートが開示されている。

【0006】

【文献】特開 2019 - 197048 号公報

【文献】特開昭 49 - 73455 号公報

【文献】特開昭 64 - 69625 号公報

【0007】

近年では電気・電子機器分野や自動車分野において、マイクロ波やミリ波のような高周波数帯の電波が使用されるようになり、これに伴って、低い比誘電率、及び低い誘電正接を兼ね備えた材料が要求されている。

特に電気・電子分野においては、低い比誘電率、及び低い誘電正接に加え、高耐熱性や高難燃性が求められている。

【0008】

しかし、従来ビスフェノール A を原料としたポリカーボネート樹脂ではこれらの要求を十分に満たすことができなかった。

【0009】

近年、情報通信量の増加に伴い、ノートパソコン、タブレット端末、スマートフォン、

10

20

30

40

50

又はルータ装置等の情報通信機器の通信速度の高速化が強く求められている。高速で通信を行うにはより高周波数帯域の電波を使用することが好適である。最近ではマイクロ波帯に分類される3GHzを超える電波が使用されている。次世代の、第5世代移動通信システム(5G)では、マイクロ波帯域において、より高周波数である、28GHz帯での市場の立ち上がりが有望視されている。さらに次世代の通信ではミリ波帯域の電波が使用されることも想定される。

【0010】

これに伴い、マイクロ波及び/又はミリ波帯域の使用が想定される情報通信機器の筐体についても、高性能化への要求が高まっている。このような高周波数帯域の電波は、より低周波数帯域の電波よりも伝送損失が大きく、物質の透過性が悪いという特徴がある。よって、マイクロ波及び/又はミリ波通信に利用される筐体は、これまでよりも更に電波透過性のよいものであることが望まれる。

10

【0011】

伝送損失は、誘電体の比誘電率(ϵ_r)の平方根、及び誘電体の誘電正接($\tan \delta$)に比例する。よって筐体の電波透過性を上げるためには、筐体に使われる材料の比誘電率 ϵ_r 、及び誘電正接 $\tan \delta$ を小さいものにする必要がある。

【0012】

マイクロ波及び/又はミリ波のような高周波数帯域の電波を送受信する情報通信機器は熱を発生しやすい特徴がある。このことから、このような分野で使用される材料には、低い比誘電率及び低い誘電正接を有するだけでなく、適度な耐熱性や、難燃性を有することが望ましく、これらの条件を満たす材料が強く求められている。

20

しかし、従来材料ではこのような要求をすべて満たすことができなかった。

【0013】

特許文献1では、特定の置換基を有するビスフェノールを原料としたポリカーボネート樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物を使用することで、誘電正接が下がりミリ波透過性が向上したミリ波レーダー用カバーが提案されているが、これらの熱可塑性樹脂組成物は、ノートパソコン、タブレット端末、スマートフォン、又はルータ装置等の情報通信機器として使用するには耐熱性や難燃性が不十分であった。

【0014】

特許文献2では、耐熱性や耐火性が改善されたポリカーボネート共重合体が開示されているが、誘電特性についてはなんら言及されていない。

30

【0015】

一方で、エンジニアリングプラスチックとしての電気・電子機器分野、自動車分野等の用途分野においては、成形加工品の薄肉化、小型化、軽量化が進展し、成形素材のさらなる性能向上が要求されている。

【0016】

しかし、ビスフェノールAを原料とする従来ポリカーボネート樹脂は、これらの要求特性に対して表面硬度や耐アルカリ性が不十分である。このため、表面硬度や耐アルカリ性の高いポリカーボネート樹脂の開発が望まれるようになり、いくつかの提案がされている。

40

【0017】

前述の特許文献2には、特定の二種類のビスフェノール類を原料として用いて製造された、耐アルカリ性に優れたポリカーボネート組成物やコポリカーボネートが開示されている。

【0018】

特許文献3には、従来ビスフェノールAとは異なるビスフェノール類を原料として用いて製造された、表面硬度に優れたポリカーボネートが開示されている。

【0019】

しかし、従来法では、表面硬度、耐アルカリ性が共に優れ、しかも耐熱性、耐衝撃性にも優れたポリカーボネート樹脂組成物を得ることができなかった。

50

【発明の概要】

【0020】

第1態様に係る本発明は、マイクロ波及び/又はミリ波帯域の電波透過性が優れると共に、耐熱性、及び難燃性にも優れた熱可塑性樹脂組成物及び成形品、並びにマイクロ波及び/又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体及び通信機器を提供することを課題とする。

【0021】

本発明者は、特定の2種類の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物及びその成形品、並びにマイクロ波及び/又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体とすることにより、上記目的に合致するマイクロ波及び/又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体となることを見出した。

10

【0022】

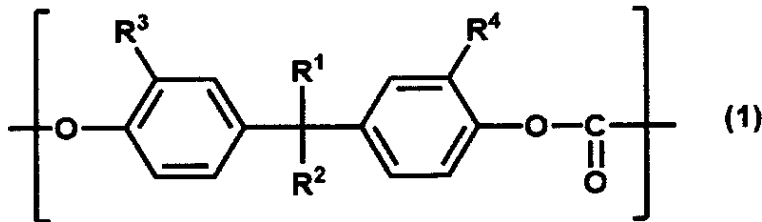
第1態様に係る本発明は、以下の[1]~[32]に存する。

【0023】

[1] 下記一般式(1)で表される繰り返し単位(A)と、下記一般式(2')で表される繰り返し単位(B')を有するポリカーボネート樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物。

【0024】

【化1】



20

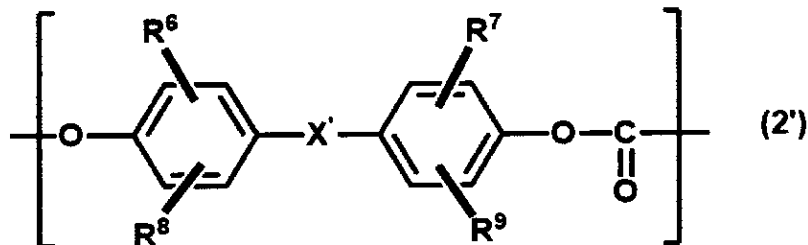
【0025】

一般式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。R¹とR²のアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。R³及びR⁴は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

30

【0026】

【化2】



40

【0027】

一般式(2')中、X'は、単結合又はメチレン基を示す。R⁶~R⁹は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【0028】

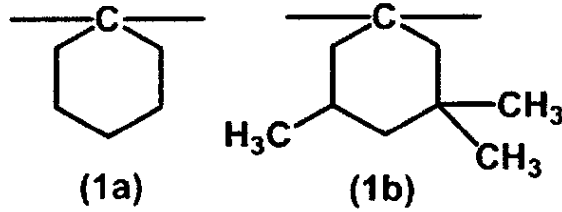
[2] 前記一般式(1)中、R¹及びR²がメチル基であるか、或いは、R¹及びR²のアルキル基が互いに結合して下記式(1a)若しくは(1b)で表される環を形成する、

50

[1] に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【 0 0 2 9 】

【 化 3 】



10

【 0 0 3 0 】

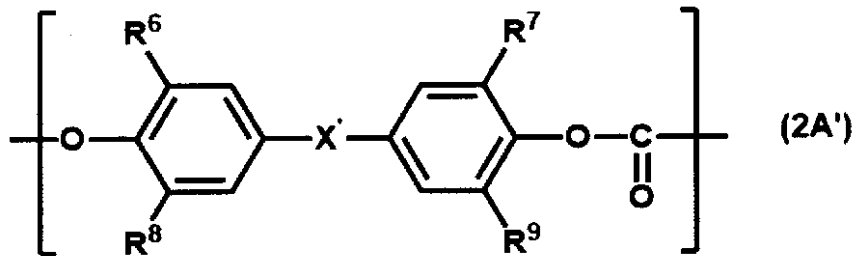
[3] 前記一般式 (1) 中、 R^3 及び R^4 がメチル基である、[1] 又は [2] に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【 0 0 3 1 】

[4] 前記繰り返し単位 (B ') が、下記一般式 (2 A ') で表される繰り返し単位である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【 0 0 3 2 】

【 化 4 】



20

【 0 0 3 3 】

一般式 (2 A ') 中、 X' 、及び $R^6 \sim R^9$ は、前記一般式 (2 ') におけると同義である。

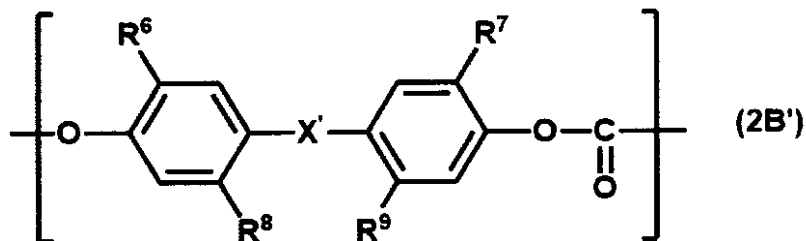
30

【 0 0 3 4 】

[5] 前記繰り返し単位 (B ') が、下記一般式 (2 B ') で表される繰り返し単位である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【 0 0 3 5 】

【 化 5 】



40

【 0 0 3 6 】

一般式 (2 B ') 中、 X' 、及び $R^6 \sim R^9$ は、前記一般式 (2 ') におけると同義である。

【 0 0 3 7 】

[6] 前記一般式 (2 ') 中、 $R^6 \sim R^9$ がメチル基である、[1] ~ [5] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【 0 0 3 8 】

50

[7] 前記ポリカーボネート樹脂における前記繰り返し単位 (A) と前記繰り返し単位 (B ') の含有割合が、モル比で、繰り返し単位 (A) : 繰り返し単位 (B ') = 1 : 9 9 ~ 9 9 : 1 の割合である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【 0 0 3 9 】

[8] 前記ポリカーボネート樹脂中に含まれる前記繰り返し単位 (A) 及び前記繰り返し単位 (B ') の含有割合の和が、該ポリカーボネート樹脂の全カーボネート構造単位中、5 0 モル % 以上である、[1] ~ [7] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【 0 0 4 0 】

[9] 前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が、1 2 5 以上である、[1] ~ [8] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

10

【 0 0 4 1 】

[1 0] 前記熱可塑性樹脂組成物が、前記ポリカーボネート樹脂を 5 0 質量 % 以上含む、[1] ~ [9] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【 0 0 4 2 】

[1 1] 前記ポリカーボネート樹脂を、前記繰り返し単位 (A) と前記繰り返し単位 (B ') との共重合ポリカーボネート樹脂として含む、[1] ~ [1 0] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【 0 0 4 3 】

[1 2] 前記ポリカーボネート樹脂を、前記繰り返し単位 (A) を含むポリカーボネート樹脂と、前記繰り返し単位 (B ') を含むポリカーボネート樹脂とのブレンド物として含む、[1] ~ [1 0] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

20

【 0 0 4 4 】

[1 3] 前記ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 (M_v) が 1 4 , 5 0 0 ~ 3 0 , 0 0 0 の範囲である、[1] ~ [1 2] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【 0 0 4 5 】

[1 4] 前記ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 (M_v) が 1 8 , 0 0 0 ~ 2 8 , 0 0 0 の範囲である、[1 3] に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【 0 0 4 6 】

[1 5] I S O 1 5 1 8 4 に準拠した方法で測定される鉛筆硬度が H 以上である、[1] ~ [1 4] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

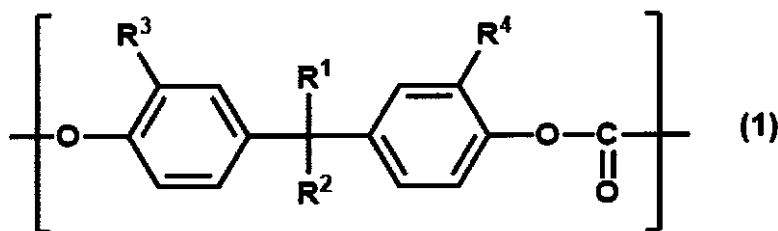
30

【 0 0 4 7 】

[1 6] 下記一般式 (1) で表される繰り返し単位 (A) と、下記一般式 (2) で表される繰り返し単位 (B) を有するポリカーボネート樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物を用いて得られる成形品。

【 0 0 4 8 】

【 化 6 】



40

【 0 0 4 9 】

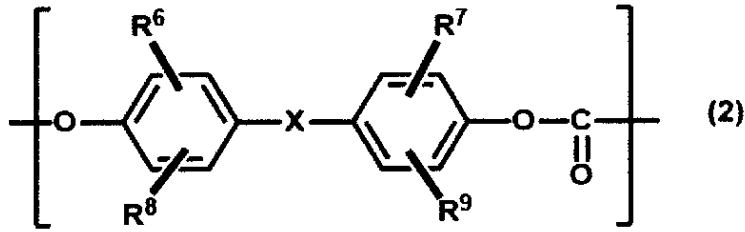
一般式 (1) 中、R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 炭素数 2 0 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。R¹ と R² のアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。R³ 及び R⁴ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 炭素数 2 0 のアルキル基、又は置換若しくは無

50

置換のアリール基を示す。

【 0 0 5 0 】

【 化 7 】



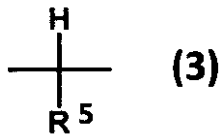
10

【 0 0 5 1 】

一般式 (2) 中、X は、単結合又は下記一般式 (3) で表される 2 価の有機基を示す。
R⁶ ~ R⁹ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 炭素数 2 0 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【 0 0 5 2 】

【 化 8 】



20

【 0 0 5 3 】

一般式 (3) 中、R⁵ は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 炭素数 2 0 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

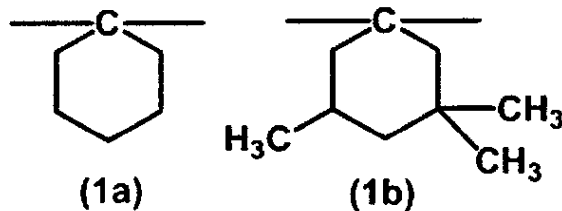
【 0 0 5 4 】

[1 7] 前記一般式 (1) 中、R¹ 及び R² がメチル基であるか、或いは、R¹ 及び R² のアルキル基が互いに結合して下記式 (1 a) 若しくは (1 b) で表される環を形成する、[1 6] に記載の成形品。

30

【 0 0 5 5 】

【 化 9 】



40

【 0 0 5 6 】

[1 8] 前記一般式 (1) 中、R³ 及び R⁴ がメチル基である、[1 6] 又は [1 7] に記載の成形品。

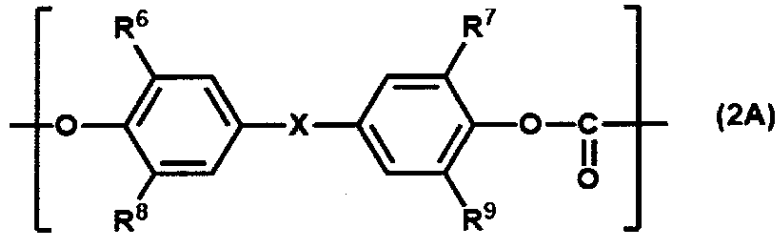
【 0 0 5 7 】

[1 9] 前記繰り返し単位 (B) が、下記一般式 (2 A) で表される繰り返し単位である、[1 6] ~ [1 8] のいずれかに記載の成形品。

【 0 0 5 8 】

50

【化10】



10

【0059】

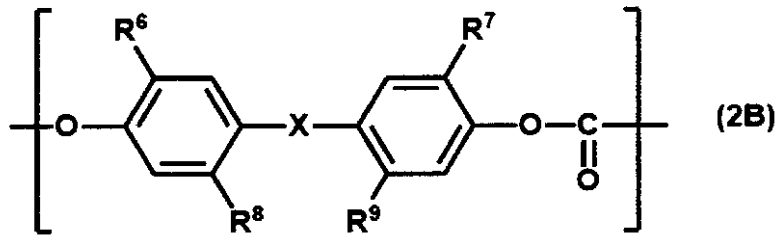
一般式(2A)中、X、及びR⁶~R⁹は、前記一般式(2)におけると同義である。

【0060】

[20] 前記繰り返し単位(B)が、下記一般式(2B)で表される繰り返し単位である、[16]~[19]のいずれかに記載の成形品。

【0061】

【化11】



20

【0062】

一般式(2B)中、X、及びR⁶~R⁹は、前記一般式(2)におけると同義である。

【0063】

[21] 前記一般式(2)中、R⁶~R⁹がメチル基である、[16]~[20]のいずれかに記載の成形品。

30

【0064】

[22] 前記一般式(3)中、R⁵が水素原子又はメチル基である、[16]~[21]のいずれかに記載の成形品。

【0065】

[23] 前記ポリカーボネート樹脂における前記繰り返し単位(A)と前記繰り返し単位(B)の含有割合が、モル比で、繰り返し単位(A):繰り返し単位(B)=1:99~99:1の割合である、[16]~[22]のいずれかに記載の成形品。

【0066】

[24] 前記ポリカーボネート樹脂中に含まれる前記繰り返し単位(A)及び前記繰り返し単位(B)の含有割合の和が、該ポリカーボネート樹脂の全カーボネート構造単位中、50モル%以上である、[16]~[23]のいずれかに記載の成形品。

40

【0067】

[25] 前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が、125以上である、[16]~[24]のいずれかに記載の成形品。

【0068】

[26] 前記熱可塑性樹脂組成物が、前記ポリカーボネート樹脂を50質量%以上含む、[16]~[25]のいずれかに記載の成形品。

【0069】

[27] 前記成形品が押出成形品又は射出成形品である、[16]~[26]のいずれ

50

かに記載の成形品。

【 0 0 7 0 】

[2 8] 前記押出成形品がシート又はフィルムである、[2 7]に記載の成形品。

【 0 0 7 1 】

[2 9] [1 6] ~ [2 8] のいずれかに記載の成形品を用いて得られる、マイクロ波及び/又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体。

【 0 0 7 2 】

[3 0] 前記アンテナが、3 . 5 ~ 3 0 G H z の周波数帯の電波に対して使用される、[2 9]に記載の通信機器筐体。

【 0 0 7 3 】

[3 1] 前記通信機器が、ノートパソコン、タブレット端末、スマートフォン、又はルータ装置である、[2 9]又は[3 0]に記載の通信機器用筐体。

【 0 0 7 4 】

[3 2] [2 9] ~ [3 1] のいずれかに記載の通信機器用筐体を用いて得られる、マイクロ波及び/又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器。

【 0 0 7 5 】

第2態様に係る本発明は、高硬度で耐アルカリ性に優れ、且つ耐熱性、耐衝撃性にも優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供することを課題とする。

【 0 0 7 6 】

本発明者は、特定の二種類の芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位を含むポリカーボネート樹脂組成物とすることにより、上記目的に合致するポリカーボネート樹脂組成物となることを見出した。

【 0 0 7 7 】

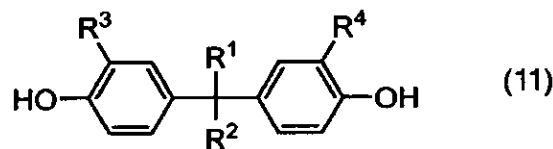
第2態様に係る本発明の趣旨は、以下の[3 3] ~ [4 4]に存する。

【 0 0 7 8 】

[3 3] 下記一般式(1 1)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位(X)と、下記一般式(1 2)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位(Y)とを、モル比で、(X) / (Y) = 1 / 9 9 ~ 9 9 / 1 の割合で含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【 0 0 7 9 】

【 化 1 2 】



【 0 0 8 0 】

一般式(1 1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1 ~ 炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。R¹とR²のアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。R³及びR⁴は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1 ~ 炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【 0 0 8 1 】

10

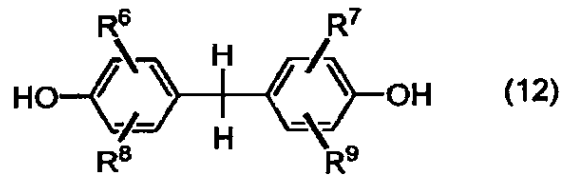
20

30

40

50

【化 1 3】



【 0 0 8 2】

一般式(12)中、 $R^6 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。

10

【 0 0 8 3】

[34] 前記カーボネート構造単位(X)と前記カーボネート構造単位(Y)とを共重合ポリカーボネート樹脂として含む、[33]に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【 0 0 8 4】

[35] 前記カーボネート構造単位(X)を含むポリカーボネート樹脂と、前記カーボネート構造単位(Y)を含むポリカーボネート樹脂とのブレンド物である、[33]に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【 0 0 8 5】

[36] ポリカーボネート樹脂組成物の粘度平均分子量(M_v)が15,000～33,000の範囲である、[33]～[35]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

20

【 0 0 8 6】

[37] ポリカーボネート樹脂組成物のISO 15184に準拠した方法で測定される鉛筆硬度がH以上である、[33]～[36]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【 0 0 8 7】

[38] ポリカーボネート樹脂組成物のガラス転移温度T_gが130～200である、[33]～[37]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

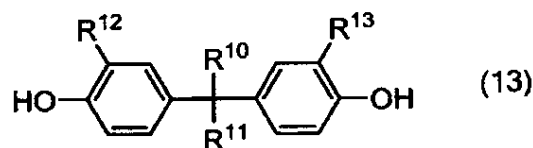
【 0 0 8 8】

[39] 前記カーボネート構造単位(X)が、下記一般式(13)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位である、[33]～[38]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

30

【 0 0 8 9】

【化 1 4】



40

【 0 0 9 0】

一般式(13)中、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、またはメチル基を示す。 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、メチル基、またはエチル基を示す。

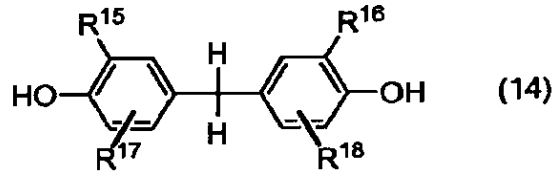
【 0 0 9 1】

[40] 前記カーボネート構造単位(Y)が、下記一般式(14)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位である、[33]～[39]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【 0 0 9 2】

50

【化15】



【0093】

一般式(14)中、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、メチル基、またはエチル基を示す。

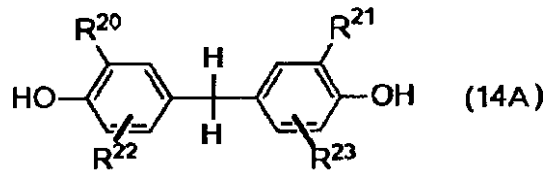
10

【0094】

[41] 前記カーボネート構造単位(Y)が、下記一般式(14A)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位である、[40]に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0095】

【化16】



20

【0096】

一般式(14A)中、 $R^{20} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、メチル基、またはエチル基を示す。

【0097】

[42] [33] ~ [41]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を射出成形してなる射出成形品。

【0098】

[43] [33] ~ [3419]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を押出成形してなる押出成形品。

30

【0099】

[44] 前記押出成形品がシートまたはフィルムである、[43]に記載の押出成形品。

【0100】

第3態様に係る本発明は、表面硬度、耐アルカリ性に優れ、且つ耐熱性、耐衝撃性、流動性にも優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0101】

本発明者は、特定の二種類の芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位を含むポリカーボネート樹脂組成物とすることにより、上記目的に合致するポリカーボネート樹脂組成物となることを見出した。

40

【0102】

第3態様に係る本発明の趣旨は、以下の[45] ~ [59]に存する。

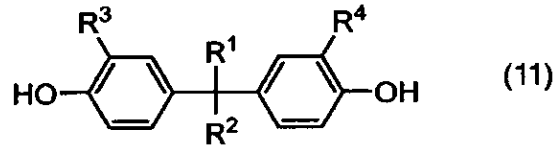
【0103】

[45] 下記一般式(11)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位(X)と、下記一般式(21)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位(Z)とを、mol比で、カーボネート構造単位(X)/カーボネート構造単位(Z) = 1/99 ~ 99/1の割合で含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【0104】

50

【化 17】



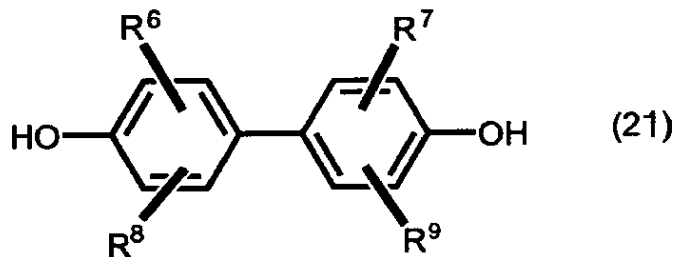
【0105】

一般式(11)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。 R^1 と R^2 のアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。

10

【0106】

【化 18】



20

【0107】

一般式(21)中、 $R^6 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【0108】

[46] 前記カーボネート構造単位(X)と前記カーボネート構造単位(Z)とを共重合ポリカーボネート樹脂として含む、[45]に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

30

【0109】

[47] 前記カーボネート構造単位(X)を含むポリカーボネート樹脂と、前記カーボネート構造単位(Z)を含むポリカーボネート樹脂とのブレンド物である、[45]に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0110】

[48] ポリカーボネート樹脂組成物中のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M_v)が16,000～30,000の範囲である、[45]～[47]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

40

【0111】

[49] ポリカーボネート樹脂組成物のISO 15184に準拠した方法で測定される鉛筆硬度がH以上である、[45]～[48]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0112】

[50] ポリカーボネート樹脂組成物のガラス転移温度T_gが130～200である、[45]～[49]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0113】

[51] ポリカーボネート樹脂組成物中のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M_v)が18,000～28,000の範囲である、[45]～[50]のいずれかに記載

50

のポリカーボネート樹脂組成物。

【0114】

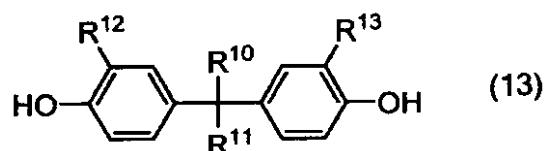
[52] 前記カーボネート構造単位(X)と、前記カーボネート構造単位(Z)とを、mol比で、カーボネート構造単位(X)/カーボネート構造単位(Z) = 1/99 ~ 85/15の割合で含む、[45] ~ [51]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0115】

[53] 前記カーボネート構造単位(X)が、下記一般式(13)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位である、[45] ~ [52]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0116】

【化19】



【0117】

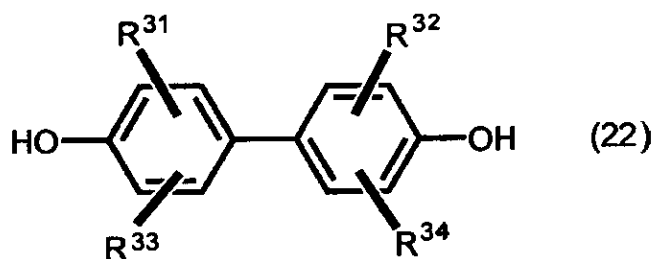
一般式(13)中、R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立に、水素原子、またはメチル基を示す。R¹²及びR¹³は、それぞれ独立に、メチル基、またはエチル基を示す。

【0118】

[54] 前記カーボネート構造単位(Z)が、下記一般式(22)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位である、[45] ~ [53]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0119】

【化20】



【0120】

一般式(22)中、R³¹ ~ R³⁴は、それぞれ独立に、メチル基、またはエチル基を示す。

【0121】

[55] 前記カーボネート構造単位(Z)が、下記一般式(22A)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位である、[54]に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0122】

10

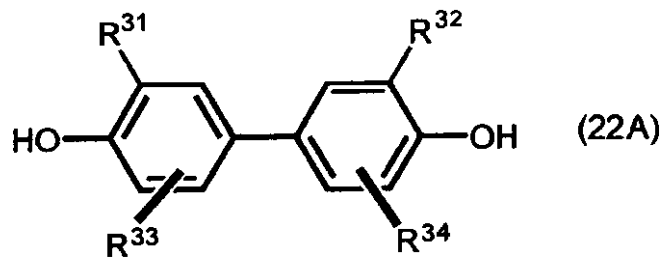
20

30

40

50

【化 2 1】



10

【 0 1 2 3 】

一般式(22A)中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、前記一般式(22)におけると同義である。

【 0 1 2 4 】

[56] [45] ~ [55]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物から得られる成形品。

【 0 1 2 5 】

[57] [45] ~ [55]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を用いた射出成形品。

【 0 1 2 6 】

[58] [45] ~ [55]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を用いた押出成形品。

20

【 0 1 2 7 】

[59] 前記押出成形品がシートまたはフィルムである、[58]に記載の押出成形品。

【発明の効果】

【 0 1 2 8 】

第1態様に係る本発明の成形品、並びにマイクロ波及び/又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体は、マイクロ波及び/又はミリ波帯域の電波透過性が優れると共に、耐熱性及び難燃性にも優れているため、マイクロ波及び/又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器、例えば、ノートパソコン、タブレット端末、スマートフォン、又はルータ装置等の筐体として幅広く利用することができる。さらには、耐衝撃性にも優れる成形品、並びにマイクロ波及び/又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体を提供することができる。

30

【 0 1 2 9 】

第2態様に係る本発明によれば、高硬度で耐アルカリ性に優れ、且つ耐熱性、耐衝撃性等の機械強度にも優れるポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。

【 0 1 3 0 】

第3態様に係る本発明によれば、表面硬度、耐アルカリ性に優れ、且つ耐熱性、耐衝撃性、流動性にも優れるポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。

【 0 1 3 1 】

第2態様及び第3態様に係る本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、このような優れた特性を有することから、自動車、電気・電子機器、その他の工業分野における部品製造用材料として幅広く利用することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 1 3 2 】

以下、本発明について実施形態及び例示物等を示して詳細に説明する。本発明は以下に示す実施形態及び例示物等に限定して解釈されるものではない。

【 0 1 3 3 】

本明細書において、「~」とは、特に断りのない限り、その前後に記載される数値を下限值および上限値として含む意味で使用される。

50

【0134】

以下において、第1態様に係る本発明を、「第1発明」と称し、第2態様に係る本発明を「第2発明」と称し、第3態様に係る本発明を「第3発明」と称し、これらをまとめて「本発明」と称す場合がある。

【0135】

〔第1発明〕

〔概要〕

第1発明の成形品、並びにマイクロ波及び/又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体は、前述の通り、前記一般式(1)で表される繰返し単位(A)と、前記一般式(2')で表される繰返し単位(B')又は前記一般式(2)で表される繰返し単位(B)を有するポリカーボネート樹脂(以下、「第1発明のポリカーボネート樹脂」と称す場合がある。)を含む熱可塑性樹脂組成物(以下、「本発明の熱可塑性樹脂組成物」と称す場合がある。)から得られることを特徴とする。

本発明の通信機器は、この通信機器用筐体を用いて得られるマイクロ波及び/又はミリ波用アンテナ内蔵通信機器である。

【0136】

以下、第1発明のポリカーボネート樹脂、及び、第1発明のポリカーボネート樹脂を含む第1発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する各成分等につき、詳細に説明する。

【0137】

〔ポリカーボネート樹脂〕

第1発明のポリカーボネート樹脂は、下記一般式(1)で表される繰返し単位(A)と、下記一般式(2')で表される繰返し単位(B')又は下記一般式(2)で表される繰返し単位(B)を有することを特徴とする。

【0138】

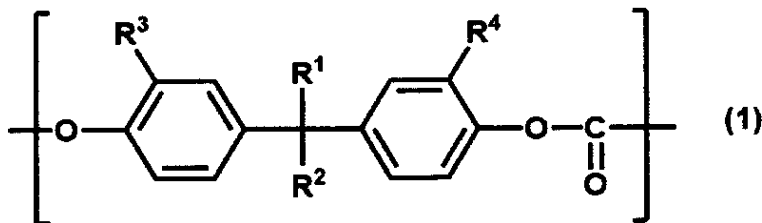
下記一般式(1)で表される繰返し単位(A)と、下記一般式(2')で表される繰返し単位(B')又は下記一般式(2)で表される繰返し単位(B)を有する第1発明のポリカーボネート樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物を使用することで、第1発明の成形品及び通信機器用筐体の、マイクロ波及び/又はミリ波帯域の電波透過性、耐熱性及び難燃性を優れたものにすることができる。

【0139】

以下において、「繰返し単位(B')又は繰返し単位(B)」を「繰返し単位(B)」、(B)」と記載する場合がある。

【0140】

【化22】



【0141】

一般式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。R¹とR²のアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。R³及びR⁴は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【0142】

10

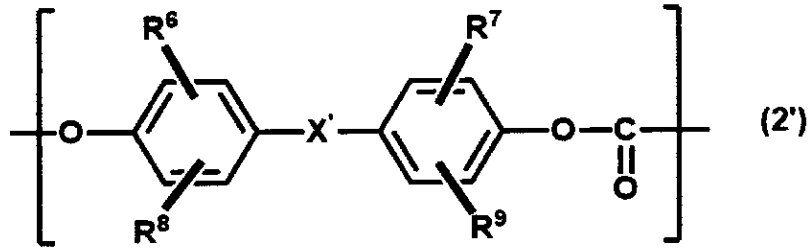
20

30

40

50

【化23】



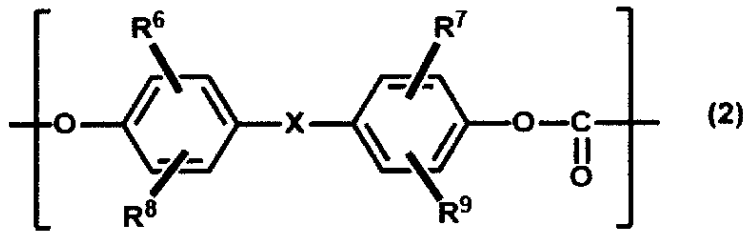
10

【0143】

一般式(2')中、X'は、単結合又はメチレン基を示す。⁶R~⁹Rは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【0144】

【化24】



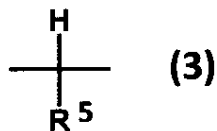
20

【0145】

一般式(2)中、Xは、単結合又は下記一般式(3)で表される2価の有機基を示す。⁶R~⁹Rは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【0146】

【化25】



【0147】

一般式(3)中、⁵Rは、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

40

【0148】

第1発明のポリカーボネート樹脂は、繰返し単位(A)を含むポリカーボネート樹脂と繰返し単位(B')、(B)を含むポリカーボネート樹脂とのポリカーボネート樹脂混合物であってもよく、繰返し単位(A)と繰返し単位(B')、(B)とを含む共重合ポリカーボネート樹脂であってもよい。また、繰返し単位(A)を含むポリカーボネート樹脂及び/又は繰返し単位(B')、(B)を含むポリカーボネート樹脂と、繰返し単位(A)及び繰返し単位(B')、(B)とを含む共重合ポリカーボネート樹脂とを含むポリカーボネート樹脂混合物であってもよい。

【0149】

50

< 繰り返し単位 (A) >

第1発明のポリカーボネート樹脂の繰り返し単位 (A) を表す前記一般式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 炭素数 20 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。 R^1 と R^2 のアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 炭素数 20 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

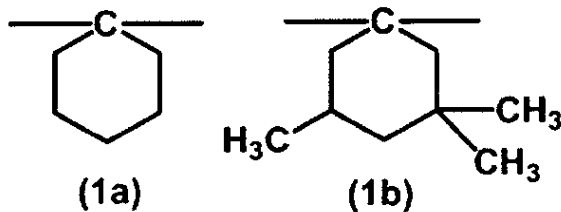
【0150】

一般式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は耐熱性向上の観点から、メチル基、又は、 R^1 及び R^2 のアルキル基が互いに結合して下記式 (1 a) 若しくは (1 b) で表される環を形成することが好ましい。耐熱性と流動性のバランスの観点から、 R^1 及び R^2 がメチル基であることが特に好ましい。

10

【0151】

【化26】



20

【0152】

一般式 (1) 中、 R^3 及び R^4 は、難燃性と誘電特性向上の観点から、メチル基であることが好ましい。

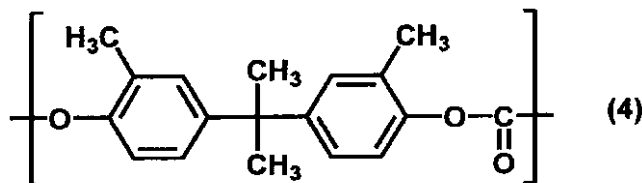
【0153】

すなわち、繰り返し単位 (A) は、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパン (以下「BPC」と略記されることがある) に由来する繰り返し構造単位である、下記式 (4) で表される繰り返し単位であることが特に好ましい。

【0154】

30

【化27】



【0155】

40

第1発明のポリカーボネート樹脂は、繰り返し単位 (A) の1種のみを含むものであってもよく、2種以上を含むものであってもよい。

【0156】

< 繰り返し単位 (B') , (B) >

本発明のポリカーボネート樹脂の繰り返し単位 (B') を表す前記一般式 (2') 中、 X' は単結合又はメチレン基を示す。

【0157】

第1発明のポリカーボネート樹脂の繰り返し単位 (B) を表す前記一般式 (2) 中、 X は、単結合又は下記一般式 (3) で表される2価の有機基を示す。

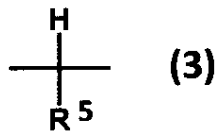
一般式 (2) 中、 X は、誘電特性、及び難燃性向上の観点から、単結合又はメチレン基

50

であることが好ましい。すなわち、下記一般式(3)中、 R^5 は、水素原子であることが好ましい。

【0158】

【化28】



10

【0159】

一般式(2'), (2)中、 $R^6 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【0160】

一般式(2')中、 $R^6 \sim R^9$ は、耐熱性及び難燃性向上の観点からメチル基であることが好ましい。

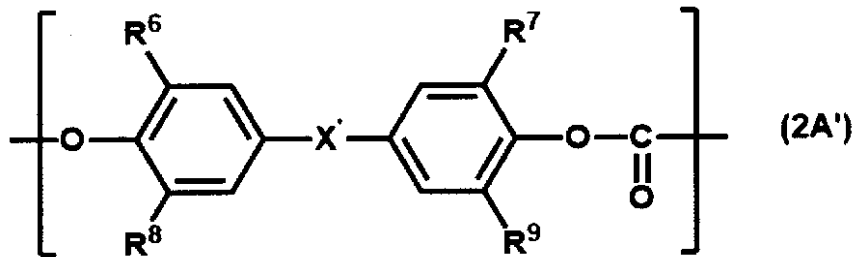
【0161】

前記一般式(2')中、 $R^6 \sim R^9$ の置換する位置に制限はないが、好ましくは通常下記一般式(2A')又は下記一般式(2B')で表される置換位置であり、耐衝撃性向上の観点から、特に下記一般式(2A')の置換位置であることが好ましい。

20

【0162】

【化29】



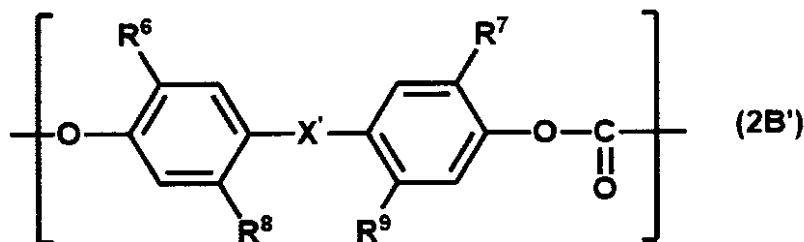
30

【0163】

一般式(2A')中、 X' 、及び $R^6 \sim R^9$ は、前記一般式(2')におけると同義である。

【0164】

【化30】



40

【0165】

一般式(2B')中、 X' 、及び $R^6 \sim R^9$ は、前記一般式(2')におけると同義である。

【0166】

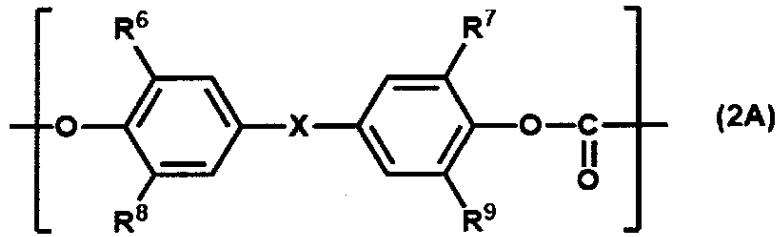
前記一般式(2)中、 $R^6 \sim R^9$ の置換する位置に制限はないが、好ましくは通常下記一般式(2A)又は下記一般式(2B)で表される置換位置であり、耐衝撃性向上の観点

50

から、特に下記一般式(2A)の置換位置であることが好ましい。

【0167】

【化31】



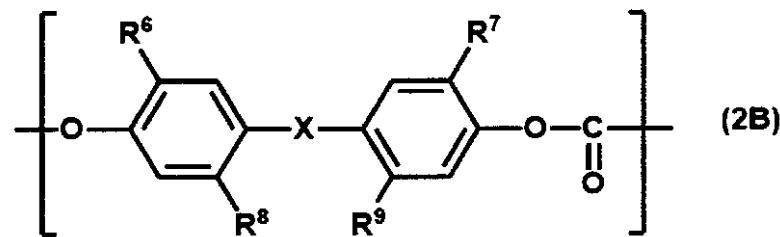
10

【0168】

一般式(2A)中、X、R⁶~R⁹は、前記一般式(2)におけると同義である。

【0169】

【化32】



20

【0170】

一般式(2B)中、X、R⁶~R⁹は、前記一般式(2)におけると同義である。

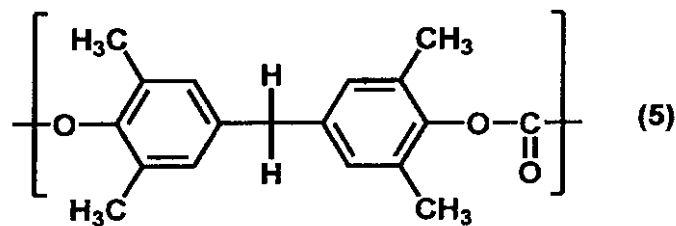
【0171】

繰り返し単位(B'), (B)は、中でも、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール)(以下、「TmBPF」と略記する場合がある)に由来する繰り返し単位である下記一般式(5)で表される繰り返し単位、又は、2,2,6,6-テトラメチル-4,4'-ビフェノール(以下、「TmBP」と略記する場合がある。3,3',5,5'-テトラメチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオールとも称される。)に由来する繰り返し単位である、下記一般式(6)で表される繰り返し単位であることが特に好ましい。

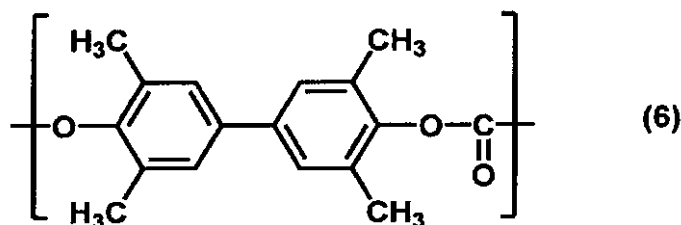
30

【0172】

【化33】



40



50

【0173】

第1発明のポリカーボネート樹脂は、繰返し単位(B')、(B)の1種のみを含むものであってもよく、2種以上を含むものであってもよい。

【0174】

<繰返し単位(A)/繰返し単位(B')、(B)>

第1発明のポリカーボネート樹脂中の、繰返し単位(A)と繰返し単位(B')、(B)の含有比率は特に制限されないが、繰返し単位(A)/繰返し単位(B')、(B)(モル比)は1:99~99:1、特に1:99~90:10、とりわけ10:90~80:20、中でも15:85~70:30であることが好ましい。

【0175】

<その他の繰返し単位(C)>

第1発明のポリカーボネート樹脂は、第1発明の目的を損なわない範囲において、繰返し単位(A)及び繰返し単位(B')、(B)以外の、その他の繰返し単位(C)の1種又は2種以上を含んでいてもよい。その他の繰返し単位(C)としては、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-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、6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロピインダン等の芳香族ジヒドロキシ化合物に由来する繰返し単位が挙げられる。中でも、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)、6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロピインダンに由来する繰返し単位が好ましい。

【0176】

繰返し単位(A)と繰返し単位(B')、(B)とを含むことによる第1発明の効果を確実に得る上で、第1発明のポリカーボネート樹脂中の全カーボネート構造単位を100モル%として、繰返し単位(A)と繰返し単位(B')、(B)の和の割合が、40モル%以上であることが好ましく、50モル%以上であることがより好ましく、60モル%以上であることがさらに好ましく、70モル%以上であることが特に好ましい。

【0177】

<ポリカーボネート樹脂の分子量>

第1発明のポリカーボネート樹脂の分子量には特に制限はないが、溶液粘度から換算した粘度平均分子量(M_v)が14,500以上であることが好ましい。粘度平均分子量が上記下限値以上の場合、第1発明の熱可塑性樹脂組成物、成形品及び通信機器用筐体の耐熱性や難燃性が向上するため好ましい。このような観点から、第1発明のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量はより好ましくは16,000以上であり、さらに好ましくは17,000以上であり、特に好ましくは18,000以上であり、最も好ましくは18,500以上である。

【0178】

一方、第1発明のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M_v)は30,000以下であることが好ましい。粘度平均分子量が上記上限値以下である場合は、第1発明のポリカーボネート樹脂を含む第1発明の熱可塑性樹脂組成物の流動性が良好となる傾向があり好ましい。このような観点から、第1発明のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量はより好ましくは29,000以下であり、さらに好ましくは28,000以下であり、特に好ましくは27,000以下であり、最も好ましくは26,500以下である。

【0179】

ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M_v)は、溶媒として塩化メチレンを使用し、ウベローデ粘度計を用いて温度20℃での固有粘度(極限粘度)[η](単位dL/g)を求め、Schneilの粘度式、即ち、 $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$ から算出される値を意味する。

固有粘度(極限粘度)[η]とは、各溶液濃度[C](g/dL)での比粘度[η_{sp}]を測定し、下記式により算出した値である。

10

30

40

50

【 0 1 8 0 】

【 数 1 】

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$$

【 0 1 8 1 】

後述の第 2 発明及び第 3 発明における粘度平均分子量 (M_v) についても同様である。

10

【 0 1 8 2 】

< ガラス転移温度 (T_g) >

第 1 発明のポリカーボネート樹脂のガラス転移温度 (T_g) には制限はないが、125 ~ 200 であることが好ましい。 T_g が 125 以上であれば、第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物、成形品及び通信機器用筐体の耐熱性が向上する。一方、ポリカーボネート樹脂の T_g が 200 以下であれば、第 1 発明のポリカーボネート樹脂を含む第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物の流動性が良好となり、高い成形加工性を得ることができる。このことから、第 1 発明のポリカーボネート樹脂のガラス転移温度 (T_g) は 125 ~ 200 であることが好ましい。

【 0 1 8 3 】

ポリカーボネート樹脂の T_g は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

20

【 0 1 8 4 】

< 鉛筆硬度 >

第 1 発明のポリカーボネート樹脂を含む第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物は、ISO 15184 に準拠した方法で測定される鉛筆硬度が好ましくは F 以上であるような高硬度特性を有するものであり、この鉛筆硬度はより好ましくは H 以上であり、特に好ましくは 2 H 以上である。

熱可塑性樹脂組成物の鉛筆硬度は、熱可塑性樹脂組成物よりなる成形品について後述の実施例の項に記載の方法で測定される。

【 0 1 8 5 】

< 難燃性：20 mm 垂直燃焼試験 (0 . 8 mm t) >

第 1 発明のポリカーボネート樹脂の難燃性は、後掲の実施例の項に記載の 20 mm 垂直燃焼試験 (0 . 8 mm t) の結果が、UL 94 に記載の材料の分類において V - 2 である場合、発煙物質又は滴下物による標識用綿の着火が起きるまでに、最も要した時間が長いほうが、好ましく、例えば、10 秒以上であることが好ましい。また、前述の材料の分類が V - 1 又は V - 0 であることがより好ましく、V - 0 であることが特に好ましい。

30

【 0 1 8 6 】

< 比誘電率 (ϵ_r)、誘電正接 ($\tan \delta$) >

第 1 発明のポリカーボネート樹脂は、温度 23 °C、周波数 10 GHz で測定した比誘電率 (ϵ_r) が 2 . 60 以下が好ましく、2 . 55 以下がより好ましく、2 . 50 以下が特に好ましい。また、誘電正接 ($\tan \delta \times 10^{-3}$) が 4 . 00 以下が好ましく、3 . 00 以下がより好ましく、2 . 50 以下が特に好ましい。比誘電率、及び誘電正接が上記上限以下であることにより、マイクロ波及び / 又はミリ波帯域の電波の透過性が良好なものになる。

40

【 0 1 8 7 】

ポリカーボネート樹脂の比誘電率 (ϵ_r) 及び誘電正接 ($\tan \delta \times 10^{-3}$) は、このポリカーボネート樹脂を用いて成形した厚みが 30 ~ 250 μm 厚のフィルムから長さ 70 mm、幅 2 mm の短冊状のフィルムを切り出し、室温 23 °C、湿度 50 % の条件で 48 時間調湿した後、空洞共振器を用いて周波数 10 GHz にて測定される。詳細には後掲の実施例の項に記載の通りである。

50

【 0 1 8 8 】

< ポリカーボネート樹脂の製造方法 >

第1発明のポリカーボネート樹脂は、従来から知られている重合法により製造することができ、その重合法は、特に限定されるものではない。重合法の例を挙げると、界面重合法、溶融エステル交換法、ピリジン法、環状カーボネート化合物の開環重合法、プレポリマーの固相エステル交換法等を挙げることができる。以下、これらの方法のうち特に好適なものについて具体的に説明する。

【 0 1 8 9 】

(界面重合法)

界面重合法では、反応に不活性な有機溶媒及びアルカリ水溶液の存在下で、通常 pH を 9 以上に保ち、原料のジヒドロキシ化合物とカーボネート形成性化合物とを反応させた後、重合触媒の存在下で界面重合を行うことによってポリカーボネート樹脂を得る。反応系には、必要に応じて分子量調整剤(末端停止剤)を存在させてもよく、原料ジヒドロキシ化合物の酸化防止のために酸化防止剤を存在させてもよい。

10

【 0 1 9 0 】

反応に不活性な有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、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、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素等；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；等が挙げられる。

有機溶媒は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

20

【 0 1 9 1 】

アルカリ水溶液に含有されるアルカリ化合物としては、特に限定されないが、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、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物が挙げられる。中でも水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましい。

アルカリ化合物は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【 0 1 9 2 】

アルカリ水溶液中のアルカリ化合物の濃度に制限は無いが、通常、アルカリ水溶液の pH を 10 ~ 12 にコントロールするために、アルカリ化合物濃度は 5 ~ 10 質量% で使用される。また、例えばホスゲンを吹き込む際には、水相の pH が 10 ~ 12、好ましくは 10 ~ 11 になる様にコントロールするために、原料ジヒドロキシ化合物とアルカリ化合物とのモル比を、通常 1 : 1.9 以上、中でも 1 : 2.0 以上で、通常 1 : 3.2 以下、中でも 1 : 2.5 以下とすることが好ましい。

30

【 0 1 9 3 】

原料ジヒドロキシ化合物としては、カーボネート形成性化合物との反応で繰り返し単位(A)と繰り返し単位(B'), (B)とを生成し得るジヒドロキシ化合物を少なくとも用いる。

【 0 1 9 4 】

カーボネート形成性化合物としては、カルボニルハライドが好適に用いられる。中でもホスゲンを用いることが好ましい。ホスゲンを用いた場合の方法は特にホスゲン法と呼ばれる。

40

【 0 1 9 5 】

重合触媒としては、特に限定されないが、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリヘキシルアミン等の脂肪族三級アミン；N, N' - ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N' - ジエチルシクロヘキシルアミン等の脂環式三級アミン；N, N' - ジメチルアニリン、N, N' - ジエチルアニリン等の芳香族三級アミン；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等；ピリジン；グアニン；グアニジンの塩；等が挙げられる。

50

重合触媒は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0196】

分子量調整剤としては、特に限定されないが、例えば、一価のフェノール性水酸基を有する芳香族フェノール；メタノール、ブタノール等の脂肪族アルコール；メルカプタン；フタル酸イミド等が挙げられる。中でも芳香族フェノールが好ましい。

【0197】

このような芳香族フェノールとしては、具体的には、フェノール、o-n-ブチルフェノール、m-n-ブチルフェノール、p-n-ブチルフェノール、o-イソブチルフェノール、m-イソブチルフェノール、p-イソブチルフェノール、o-t-ブチルフェノール、m-t-ブチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、o-n-ペンチルフェノール、m-n-ペンチルフェノール、p-n-ペンチルフェノール、o-n-ヘキシルフェノール、m-n-ヘキシルフェノール、p-n-ヘキシルフェノール、p-t-オクチルフェノール、o-シクロヘキシルフェノール、m-シクロヘキシルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、o-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、p-フェニルフェノール、o-n-ノニルフェノール、m-n-ノニルフェノール、p-n-ノニルフェノール、o-クミルフェノール、m-クミルフェノール、p-クミルフェノール、o-ナフチルフェノール、m-ナフチルフェノール、p-ナフチルフェノール、2,5-ジ-t-ブチルフェノール、2,4-ジ-t-ブチルフェノール、3,5-ジ-t-ブチルフェノール、2,5-ジクミルフェノール、3,5-ジクミルフェノール、p-クレゾール、プロモフェノール、トリプロモフェノール、平均炭素数12~35の直鎖状又は分岐状のアルキル基をオルト位、メタ位又はパラ位に有するモノアルキルフェノール、9-(4-ヒドロキシフェニル)-9-(4-メトキシフェニル)フルオレン、9-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-9-(4-メトキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、4-(1-アダマンチル)フェノール等が挙げられる。

これらの中では、p-t-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール及びp-クミルフェノールが好ましく用いられる。

分子量調整剤は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0198】

分子量調整剤の使用量は、特に限定されないが、例えば、原料のジヒドロキシ化合物100モルに対して、通常0.5モル以上、好ましくは1モル以上で、通常50モル以下、好ましくは30モル以下である。

【0199】

酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が挙げられる。

その具体例としては、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、チオジエチレンビス[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]、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド]、2,4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル)フェノール、ジエチル[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスフォエート、3,3',3'',5,5',5''-ヘキサ-tert-ブチル-a,a',a''-(メシチレン-2,4,6-トリイル)トリ-p-クレゾール、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[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-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン

10

20

30

40

50

, 2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - (4, 6 - ビス (オクチルチオ) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イルアミノ) フェノール、2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ペンチルフェニル) エチル] - 4, 6 - ジ - tert - ペンチルフェニルアクリレート等が挙げられる。

【 0 2 0 0 】

中でも、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) プロピオネートが好ましい。このようなフェノール系酸化防止剤の市販品としては、BASF社製「イルガノックス1010」、「イルガノックス1076」、ADEKA社製「アデカスタブAO-50」、「アデカスタブAO-60」等が挙げられる。

10

【 0 2 0 1 】

酸化防止剤は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【 0 2 0 2 】

酸化防止剤の使用量は、特に限定されないが、原料ジヒドロキシ化合物100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上、さらに好ましくは0.1質量部以上である。酸化防止剤の使用量を上記下限以上とすることで、酸化防止剤としての効果が十分なものとなる。酸化防止剤の使用量は、原料ジヒドロキシ化合物100質量部に対して、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下である。酸化防止剤の使用量を上記上限以下とすることで射出成形時のガス発生を抑制することができる。

20

【 0 2 0 3 】

反応の際に、反応基質（反応原料）、反応溶媒（有機溶媒）、触媒、添加剤等を混合する順序は、所望のポリカーボネート樹脂が得られる限り任意であり、適切な順序を任意に設定すればよい。例えば、カーボネート形成性化合物としてホスゲンを用いた場合には、分子量調整剤は原料ジヒドロキシ化合物とホスゲンとの反応（ホスゲン化）の時から重合反応開始時までの間であれば任意の時期に混合できる。

【 0 2 0 4 】

尚、反応温度は特に限定されないが、好ましくは0～40である。反応時間は、特に限定されないが、好ましくは数分（例えば、10分）～数時間（例えば、6時間）である。

30

【 0 2 0 5 】

（溶融エステル交換法）

溶融エステル交換法では、例えば、カーボネートエステルと原料ジヒドロキシ化合物とのエステル交換反応を行う。

原料ジヒドロキシ化合物は、界面重合法におけるものと同様である。

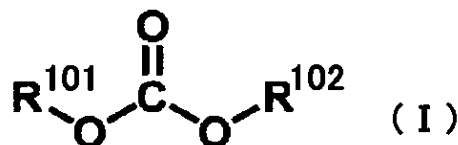
【 0 2 0 6 】

カーボネートエステルとしては、例えば、下記一般式（I）で表される化合物であればよく、アリールカーボネート類、ジアルキルカーボネート類やジヒドロキシ化合物のビスカーボネート体、ジヒドロキシ化合物のモノカーボネート体、環状カーボネート等のジヒドロキシ化合物のカーボネート体等が挙げられる。

40

【 0 2 0 7 】

【 化 3 4 】



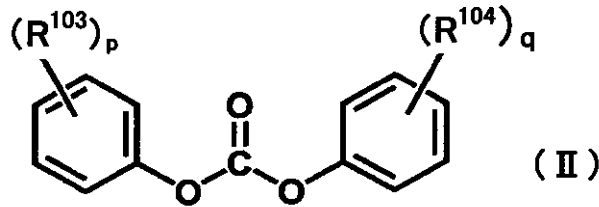
【 0 2 0 8 】

50

上記一般式 (I) 中、 R^{101} 及び R^{102} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、アリール基、又はアリールアルキル基を示す。以下、 R^{101} 及び R^{102} が、アルキル基、アリールアルキル基のとき、ジアルキルカーボネートと称し、アリール基のとき、ジアリールカーボネートと称することがある。中でもジヒドロキシ化合物との反応性の観点より R^{101} 及び R^{102} は、共にアリール基であることが好ましく、下記一般式 (II) で表されるジアリールカーボネートであることがより好ましい。

【0209】

【化35】



10

【0210】

上記一般式 (II) 中、 R^{103} 及び R^{104} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシカルボニル基、炭素数 4 ~ 20 のシクロアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。p 及び q はそれぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を表す。

20

【0211】

このようなカーボネートエステルとしては、具体的にはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-*t*-ブチルカーボネート等のジアルキルカーボネート、ジフェニルカーボネート（以下、「DPC」と略記する場合がある。）、ビス(4-メチルフェニル)カーボネート、ビス(4-クロロフェニル)カーボネート、ビス(4-フルオロフェニル)カーボネート、ビス(2-クロロフェニル)カーボネート、ビス(2,4-ジフルオロフェニル)カーボネート、ビス(4-ニトロフェニル)カーボネート、ビス(2-ニトロフェニル)カーボネート、ビス(メチルサリチルフェニル)カーボネート、ジトリルカーボネート等の（置換基を有していてもよい）ジアリールカーボネートが挙げられる。中でもジフェニルカーボネートが好ましい。

30

これらのカーボネートエステルは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0212】

前記のカーボネートエステルは、好ましくはその50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量を、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルで置換してもよい。代表的なジカルボン酸又はジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル等が挙げられる。このようなジカルボン酸又はジカルボン酸エステルで置換した場合には、ポリエステルカーボネートが得られる。

【0213】

原料ジヒドロキシ化合物とカーボネートエステルとの比率は所望のポリカーボネート樹脂が得られる限り任意であるが、これらカーボネートエステルは、ジヒドロキシ化合物と重合させる際に、原料ジヒドロキシ化合物に対して過剰に用いることが好ましい。

40

カーボネートエステルは、ジヒドロキシ化合物に対して、1.01倍量（モル比）以上であることが好ましく、1.02倍量以上であることがより好ましい。モル比を上記下限以上とすることで、得られるポリカーボネート樹脂の熱安定性が良好なものとなる。

カーボネートエステルは、ジヒドロキシ化合物に対して、1.30倍量（モル比）以下であることが好ましく、1.20倍量以下であることがより好ましい。モル比を上記上限以下とすることで、反応性が向上し、所望の分子量を有するポリカーボネート樹脂の生産性が良好なものとなることや、樹脂中の残存カーボネートエステル量が少なくなることにより、成形加工時や成成品としたとき、臭気発生を抑制することができる等、好適である。

【0214】

50

熔融エステル交換法によりポリカーボネート樹脂を製造する際には、通常、エステル交換触媒が使用される。エステル交換触媒は、特に限定されず、従来から公知のものを使用できる。例えばアルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物を用いることが好ましい。補助的に、例えば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してもよい。

エステル交換触媒は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0215】

熔融エステル交換法において、反応温度は、特に限定されないが、通常100～320である。

反応時の圧力は、特に限定されないが、通常2 mmHg以下の減圧条件である。

具体的操作としては、前記の条件で、副生成物を除去しながら、熔融重縮合反応を行えばよい。

【0216】

本発明のポリカーボネート樹脂は、アルカリ触媒存在下では、顕著に熱履歴や酸化の影響を受け、色相の悪化に繋がる。そのため、反応温度は320以下とし、また、過度の減圧により、機器からの酸素の漏れ込みを防ぐため、0.05 mmHg程度までを下限とした減圧条件を選択することが好ましい。

【0217】

反応形式は、バッチ式、連続式の何れの方法でも行うことができる。バッチ式で行う場合、反応基質、反応溶媒、触媒、添加剤等を混合する順序は、所望のポリカーボネート樹脂が得られる限り任意であり、適切な順序を任意に設定すればよい。

【0218】

熔融エステル交換法においては、必要に応じて、触媒失活剤を用いてもよい。触媒失活剤としてはエステル交換触媒を中和する化合物を任意に用いることができる。その例を挙げると、イオウ含有酸性化合物及びその誘導体、リン含有酸性化合物及びその誘導体等が挙げられる。

触媒失活剤は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0219】

触媒失活剤の使用量は、特に限定されないが、前記のエステル交換触媒に対して、通常0.5当量以上、好ましくは1当量以上、より好ましくは3当量以上であり、通常50当量以下、好ましくは10当量以下、より好ましくは8当量以下である。触媒失活剤の使用量は、ポリカーボネート樹脂に対して、通常1 ppm以上、100 ppm以下で、好ましくは50 ppm以下である。

【0220】

[その他の成分]

第1発明の熱可塑性樹脂組成物は、所望の諸物性を著しく損なわない限り、必要に応じて、上述した第1発明のポリカーボネート樹脂以外にその他の成分を含有していてもよい。その他の成分の例を挙げると、第1発明のポリカーボネート樹脂以外の樹脂、各種樹脂添加剤などが挙げられる。

その他の成分は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

【0221】

第1発明のポリカーボネート樹脂以外の樹脂としては、例えば、以下の樹脂が挙げられる。

ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET樹脂)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT樹脂)、ポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT樹脂)等の熱可塑性ポリエステル樹脂；

ポリスチレン樹脂(PS樹脂)、高衝撃ポリスチレン樹脂(HIPS)、アクリロニト

10

20

30

40

50

リル - スチレン共重合体 (A S 樹脂)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (A B S 樹脂)、アクリロニトリル - スチレン - アクリルゴム共重合体 (A S A 樹脂)、アクリロニトリル - エチレンプロピレン系ゴム - スチレン共重合体 (A E S 樹脂) 等のスチレン系樹脂 ;

ポリエチレン樹脂 (P E 樹脂)、ポリプロピレン樹脂 (P P 樹脂)、環状シクロオレフィン樹脂 (C O P 樹脂) 等のポリオレフィン樹脂 ;

ポリアミド樹脂 (P A 樹脂) ; ポリイミド樹脂 (P I 樹脂) ; ポリエーテルイミド樹脂 (P E I 樹脂) ; ポリウレタン樹脂 (P U 樹脂) ; ポリフェニレンエーテル樹脂 (P P E 樹脂) ; ポリフェニレンサルファイド樹脂 (P P S 樹脂) ; ポリスルホン樹脂 (P S U 樹脂) ; ポリメタクリレート樹脂 (P M M A 樹脂) ; 液晶ポリマー (L C P) 等

10

【 0 2 2 2 】

第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物には、上述の第 1 発明のポリカーボネート樹脂以外の樹脂の 1 種が含有されていてもよく、2 種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【 0 2 2 3 】

第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物が第 1 発明のポリカーボネート樹脂以外の樹脂を含む場合、第 1 発明のポリカーボネート樹脂を含むことによる第 1 発明の効果をより有効に得る上で、第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物に含まれる全樹脂成分中の第 1 発明のポリカーボネート樹脂の割合が 2 0 質量 % 以上となるようにすることが好ましく、より好ましくは 3 0 質量 % 以上であり、さらに好ましくは 4 0 質量 % 以上であり、特に好ましくは 5 0 質量 % 以上であり、最も好ましくは 6 0 質量 % 以上である。

20

【 0 2 2 4 】

樹脂添加剤としては、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、離型剤、紫外線吸収剤、染顔料、難燃剤、滴下防止剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤、ガラス繊維、炭素繊維、無機フィラー、有機繊維などが挙げられる。

第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物には、これらの樹脂添加剤の 1 種が含有されていてもよく、2 種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【 0 2 2 5 】

これらの第 1 発明のポリカーボネート樹脂以外の樹脂及び樹脂添加剤も含めて、第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物中の第 1 発明のポリカーボネート樹脂の含有量は 3 0 質量 % 以上であることが好ましく、4 0 質量 % 以上であることがより好ましく、5 0 質量 % 以上であることがさらに好ましく、6 0 質量 % であることが特に好ましく、7 0 ~ 1 0 0 質量 % であることが最も好ましい。

30

【 0 2 2 6 】

[熱可塑性樹脂組成物の製造方法]

第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法に制限はなく、公知の熱可塑性樹脂組成物の製造方法を広く採用できる。具体的には、第 1 発明のポリカーボネート樹脂と必要に応じて用いられるその他の樹脂や樹脂添加剤をバンバリーミキサー、ロール、単軸混練押出機、二軸混練押出機、ニーダーなどの混合機で熔融混練する方法が挙げられる。

40

【 0 2 2 7 】

[成形品]

第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて第 1 発明の成形品を製造するには、上述のようにして製造された熱可塑性樹脂組成物をペレタイズしたペレットを各種の成形法で成形して成形品としてもよいし、またペレットを経由せずに、押出機で熔融混練された第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物を直接、成形して成形品としてもよい。

【 0 2 2 8 】

第 1 発明の成形品の形状としては、特に制限はなく、成形品の用途、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、板状、プレート状、ロッド状、シート状、フィルム状、円筒状、環状、円形状、楕円形状、多角形状、異形品、中空品、棒状、箱状、パネル状の

50

もの等が挙げられる。また、例えば表面に凹凸を有していたり、三次元曲面を有する立体的な形状のものであってもよい。また、シートやフィルム、板状等として使用する場合には、他の樹脂シートと積層した多層構造の積層体としてもよい。

【0229】

成形品を成形する方法としては、特に制限されず、従来公知の成形法を採用できる。例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、異形押出法、トランスファー成形法、中空成形法、ガスアシスト中空成形法、ブロー成形法、押出ブロー成形、IMC（インモールドコーティング成形）成形法、回転成形法、多層成形法、2色成形法、インサート成形法、サンドイッチ成形法、発泡成形法、加圧成形法、シート成形法、熱成形法、積層成形法、プレス成形法等が挙げられる。これらのうち、特に射出成形法又は押出成形法が好適に用いられる。

10

【0230】

第1発明の熱可塑性樹脂組成物を成形する際の成形温度は、200 以上が好ましく、250 以上がさらに好ましく、280 以上が最も好ましい。成形温度を上記下限以上とすることで、流動性が向上し成形性が向上する。第1発明の熱可塑性樹脂組成物を成形する際の成形温度は、350 以下が好ましく、320 以下が特に好ましい。成形温度を上記上限以下とすることで、熱可塑性樹脂組成物の色調を良好なものにすることができる。

【0231】

射出成形あるいは押出成形を行うにあたり、第1発明の熱可塑性樹脂組成物に顔料、染料、離型剤、熱安定剤等を本発明の目的を損なわない範囲において適宜添加することができる。

20

【0232】

<射出成形品>

第1発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形によって射出成形品として好適に用いることができる。射出成形の方法は特に限定されず、熱可塑性樹脂について一般に採用されている成形法を任意に採用できる。その例を挙げると、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、二色成形法、ガスアシスト等の中空成形法、断熱金型を使用した成形法、急速加熱金型を使用した成形法、発泡成形（超臨界流体も含む）、インサート成形、IMC（インモールドコーティング成形）成形法などが挙げられる。また、ホットランナー方式を使用した成形法を用いることもできる。

30

【0233】

射出成形機等を使用する場合の金型温度は、150 以下が好ましく、120 以下がさらに好ましく、100 以下が最も好ましい。金型温度を上記上限以下とすることで、成形時の冷却時間を短縮することができ、成形品の製造サイクルが短くなるため、生産性が向上する。射出成形機等を使用する場合の金型温度は、30 以上が好ましく、50 以上が特に好ましい。金型温度を上記下限以上とすることで、均一な成形品を得ることができるため好ましい。

【0234】

<押出成形品>

第1発明の熱可塑性樹脂組成物は、押出成形によって押出成形品として好適に用いることができる。第1発明の熱可塑性樹脂組成物から押出成形品を製造するには、特に制限はないが、通常押出成形機が使用される。該押出成形機には一般的には、Tダイや丸ダイ等が装着されており、種々形状の押出成形品を得ることができる。押出成形品としてはシート、フィルム、板、チューブ、パイプ等が挙げられる。これらのなかでも、シート又はフィルムが好ましい。

40

【0235】

第1発明の熱可塑性樹脂組成物の押出成形品には、接着性、塗装性、印刷性改善のためにハードコート層を該押出成形品の両面もしくは片面に積層したり、耐候性及び/又は耐擦傷性改善フィルムを該押出成形品の両面もしくは片面に熱ラミネートしたりしてもよい

50

。また、表面のしば加工や半透明及び不透明加工等の処理を施してもよい。

【 0 2 3 6 】

[通信機器用筐体]

第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて得られる第 1 発明の成形品は、マイクロ波及び / 又はミリ波帯域の電波透過性が優れると共に、耐熱性及び難燃性にも優れることから、これらの特性が厳しく求められるマイクロ波及び / 又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体として有用である。

【 0 2 3 7 】

このようなマイクロ波及び / 又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体の形状、模様、色彩、寸法などに制限はなく、そのマイクロ波及び / 又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体の用途に応じて適宜選択することができる。

10

【 0 2 3 8 】

第 1 発明において、マイクロ波とは周波数が 3 . 0 ~ 3 0 G H z の電波であり、ミリ波とは周波数が 3 0 ~ 3 0 0 G H z の電波のことである。よってマイクロ波及び / 又はミリ波とは、3 . 0 ~ 3 0 0 G H z の電波のことである。すなわち、マイクロ波及び / 又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器とは、周波数が 3 . 0 ~ 3 0 0 G H z の電波を送受信するアンテナを内蔵する通信機器のことである。該通信機器の具体例としては周波数が 3 . 0 ~ 3 0 0 G H z の電波を送受信するノートパソコン、タブレット端末、スマートフォン、又はルータ装置等が挙げられる。

【 0 2 3 9 】

第 1 発明のマイクロ波及び / 又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体の、マイクロ波及び / 又はミリ波用アンテナが送受信する周波数は、3 . 0 ~ 3 0 0 G H z であれば特に制限はないが、3 . 2 ~ 2 5 0 G H z の周波数帯の電波に対してより好適であり、3 . 4 ~ 2 0 0 G H z の周波数帯の電波に対してさらに好適である。

20

【 0 2 4 0 】

特に、第 1 発明のマイクロ波及び / 又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体は、5 G (第 5 世代移動通信システム) で利用される、3 . 5 ~ 3 0 G H z の周波数帯の電波に対して、好適に使用できる。

【 0 2 4 1 】

マイクロ波及び / 又はミリ波帯域の電波は、電波透過性が悪い傾向がある。このような観点から、マイクロ波及び / 又はミリ波帯域の電波を送受信するアンテナを内蔵する通信機器用筐体は、電波透過性が高いことが要求される。

30

また、マイクロ波及び / 又はミリ波帯域の電波を送受信する通信機器は、熱を発する傾向がみられることから、マイクロ波及び / 又はミリ波帯域の電波を送受信するアンテナを内蔵する通信機器用筐体には高い耐熱性及び難燃性が求められる。

【 0 2 4 2 】

第 1 発明のマイクロ波及び / 又はミリ波帯域の電波を送受信するアンテナを内蔵する通信機器用筐体に使用される第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物に含まれる第 1 発明のポリカーボネート樹脂は、低い比誘電率、低い誘電正接、高い耐熱性、及び高い難燃性を兼ね備えている。よって、このような第 1 発明のポリカーボネート樹脂を含む第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物は、低い比誘電率、低い誘電正接、高い耐熱性、及び高い難燃性を兼ね備えており、マイクロ波及び / 又はミリ波帯域の電波を送受信する通信機器の筐体に使用して好適である。

40

【 0 2 4 3 】

マイクロ波及び / 又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体の具体例としては、ノートパソコン、タブレット端末、スマートフォン、又はルータ装置等の筐体が挙げられる。第 1 発明の熱可塑性樹脂組成物よりなる第 1 発明の成形品は、これらの用途として特に好適である。

【 0 2 4 4 】

[第 2 発明]

50

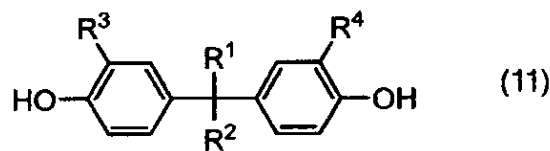
[ポリカーボネート樹脂組成物]

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物は、下記式(11)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物(以下、「芳香族ジヒドロキシ化合物(11)」と称す場合がある。)に由来するカーボネート構造単位(X)(以下、単に「カーボネート構造単位(X)」と称す場合がある。)と、下記式(12)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物(以下、「芳香族ジヒドロキシ化合物(12)」と称す場合がある。)に由来するカーボネート構造単位(Y)(以下、単に「カーボネート構造単位(Y)」と称す場合がある。)とを、モル比で、(X)/(Y) = 1/99 ~ 99/1の割合で含む。カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Y)とを、(X)/(Y) = 1/99 ~ 99/1(モル比)の割合で含むことで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の表面硬度や耐アルカリ性、耐熱性、衝撃強度が顕著に良好なものとなり、さらには高い透明性、色相をも有するものとすることができる。

10

【0245】

【化36】



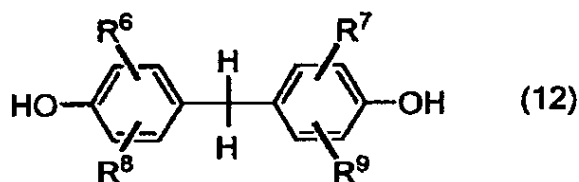
20

【0246】

一般式(11)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。R¹とR²のアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。R³及びR⁴は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【0247】

【化37】



30

【0248】

一般式(12)中、R⁶~R⁹は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【0249】

40

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Y)とを上記(X)/(Y)モル比で含むものであればよく、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Y)の含有形態については特に制限はない。通常、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Y)は、ポリカーボネート樹脂中に含まれる。即ち、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位(X)を含むポリカーボネート樹脂とカーボネート構造単位(Y)を含むポリカーボネート樹脂とのポリカーボネート樹脂混合物であってもよく、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Y)とを同時に含む共重合タイプのポリカーボネート樹脂を含むものであってもよい。

【0250】

50

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物が、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Y)とを含む共重合ポリカーボネート樹脂としてカーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Y)を含む場合、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物は、「ポリカーボネート樹脂」と称されるものである。

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物がカーボネート構造単位(X)を含むポリカーボネート樹脂とカーボネート構造単位(Y)を含むポリカーボネート樹脂との混合物である場合は、通常「ポリカーボネート樹脂組成物」と称される。

第2発明においては、このように、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Y)を含む1種類の共重合ポリカーボネート樹脂よりなる場合も含めて「ポリカーボネート樹脂組成物」と呼称することとする。

【0251】

<一般式(11), (12)>

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物において、前記一般式(11)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【0252】

R^1 及び R^2 の、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基の具体例としては次のようなものが挙げられる。

メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基；

メチルエチル基、メチルプロピル基、メチルブチル基、メチルペンチル基、メチルヘキシル基、メチルヘプチル基、メチルオクチル基、メチルノニル基、メチルデシル基、メチルウンデシル基、メチルドデシル基、メチルトリデシル基、メチルテトラデシル基、メチルペンタデシル基、メチルヘキサデシル基、メチルヘプタデシル基、メチルオクタデシル基、メチルノナデシル基；

ジメチルエチル基、ジメチルプロピル基、ジメチルブチル基、ジメチルペンチル基、ジメチルヘキシル基、ジメチルヘプチル基、ジメチルオクチル基、ジメチルノニル基、ジメチルデシル基、ジメチルウンデシル基、ジメチルドデシル基、ジメチルトリデシル基、ジメチルテトラデシル基、ジメチルペンタデシル基、ジメチルヘキサデシル基、ジメチルヘプタデシル基、ジメチルオクタデシル基；

トリメチルブチル基、トリメチルペンチル基、トリメチルヘキシル基、トリメチルヘプチル基、トリメチルオクチル基、トリメチルノニル基、トリメチルデシル基、トリメチルウンデシル基、トリメチルドデシル基、トリメチルトリデシル基、トリメチルテトラデシル基、トリメチルペンタデシル基、トリメチルヘキサデシル基、トリメチルヘプタデシル基；

エチルペンチル基、エチルヘキシル基、エチルヘプチル基、エチルオクチル基、エチルノニル基、エチルデシル基、エチルウンデシル基、エチルドデシル基、エチルトリデシル基、エチルテトラデシル基、エチルペンタデシル基、エチルヘキサデシル基、エチルヘプタデシル基、エチルオクタデシル基；

プロピルヘキシル基、プロピルヘプチル基、プロピルオクチル基、プロピルノニル基、プロピルデシル基、プロピルウンデシル基、プロピルドデシル基、プロピルトリデシル基、プロピルテトラデシル基、プロピルペンタデシル基、プロピルヘキサデシル基、プロピルヘプタデシル基；

ブチルヘキシル基、ブチルヘプチル基、ブチルオクチル基、ブチルノニル基、ブチルデシル基、ブチルウンデシル基、ブチルドデシル基、ブチルトリデシル基、ブチルテトラデシル基、ブチルペンタデシル基、ブチルヘキサデシル基等

【0253】

10

20

30

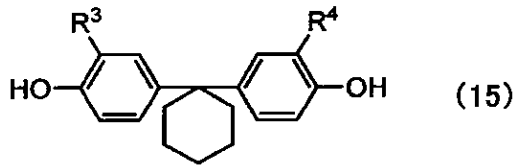
40

50

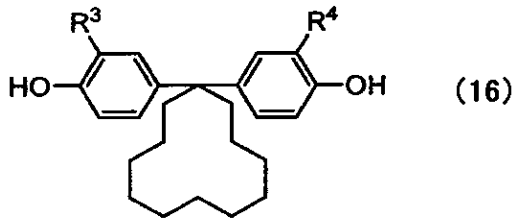
前記一般式(11)中の置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基であるR¹及びR²は、互いに結合して環を形成していてもよく、その具体例としては、下記一般式(15)、(16)で表されるもの等が挙げられる。

【0254】

【化38】



10



【0255】

一般式(15)、(16)中、R³及びR⁴は一般式(11)におけると同義である。

20

【0256】

R¹及びR²の、置換若しくは無置換のアリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、4-メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0257】

R¹及びR²は、これらの中でも、水素原子、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基がより好ましく、特にR¹及びR²の両方がメチル基であることが好ましい。

【0258】

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物において、前記一般式(11e)中、R³及びR⁴は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を有することで、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物の表面硬度や耐アルカリ性等を向上させることができる。

30

【0259】

R³及びR⁴の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-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、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、フェニル基、トリル基等が挙げられる。中でもメチル基が好ましい。

【0260】

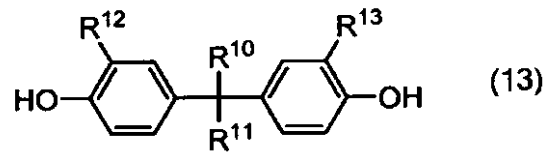
第2発明に係る芳香族ジヒドロキシ化合物(11)としては、下記一般式(13)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物が表面硬度向上の観点から好ましい。

40

【0261】

50

【化 3 9】



【 0 2 6 2 】

一般式 (1 3) 中、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、またはメチル基を示す。 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、メチル基、またはエチル基を示す。

10

【 0 2 6 3 】

第 2 発明に係る芳香族ジヒドロキシ化合物 (1 1) の好適な具体例としては、下記式 (1 1 a) で表される 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパン (以下、「BPC」と略記する場合がある。)、下記式 (1 1 b) で表される 2, 2 - ビス (2 - ヒドロキシ - 5 - ビフェニルイル) プロパン、下記式 (1 1 c) で表される 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) シクロドデカン、下記式 (1 1 d) で表される 4, 4 - エチリデンビス (2 - メチルフェノール)、下記式 (1 1 e) で表される 4, 4 - (オクタヒドロ - 4, 7 - メタノ - 5 H - インデン - 5 - イリデン) ビス (2 - メチルフェノール)、下記式 (1 1 f) で表される 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) シクロヘキサンなどが挙げられる。

20

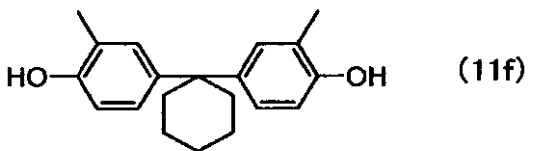
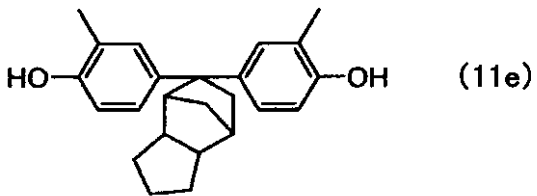
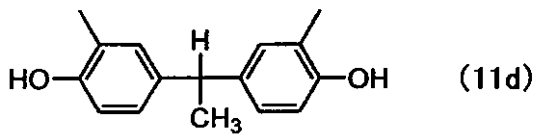
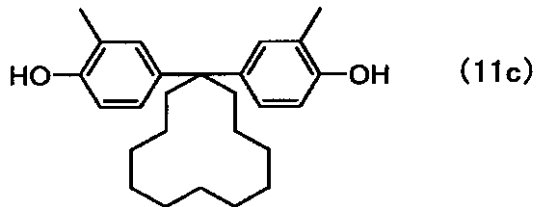
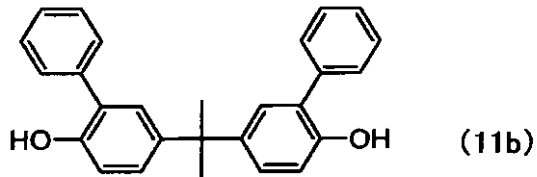
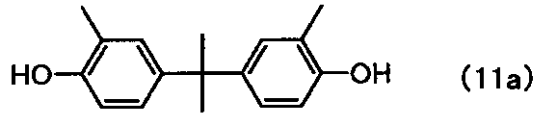
【 0 2 6 4 】

30

40

50

【化 4 0】



10

20

30

【 0 2 6 5】

これらのうち、上記式(11a)で表されるBPCが最も好ましい。

【 0 2 6 6】

第2発明におけるカーボネート構造単位(Y)は、前記一般式(12)のようにビスフェノールのベンゼン環がメチレン基で連結されていることで、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物の耐衝撃性等を向上させることができる。

【 0 2 6 7】

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物において、前記一般式(12)中、 $R^6 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。 $R^6 \sim R^9$ として置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を有することで、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物の表面硬度や耐アルカリ性等を向上させることができる。 $R^6 \sim R^9$ は好ましくはメチル基、またはエチル基であり、より好ましくはメチル基である。

40

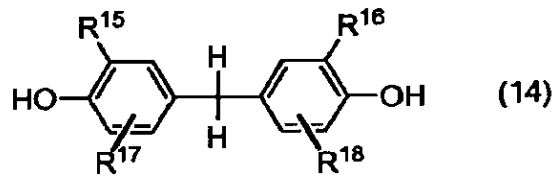
【 0 2 6 8】

第2発明に係る芳香族ジヒドロキシ化合物(12)としては、下記一般式(14)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物、特に、下記一般式(14A)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物が表面硬度、耐衝撃性、及び耐アルカリ性向上の観点から好ましい。

50

【0269】

【化41】



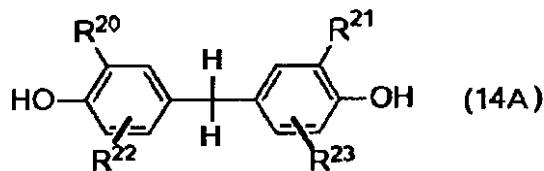
【0270】

一般式(14)中、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、メチル基、またはエチル基を示す。

10

【0271】

【化42】



20

【0272】

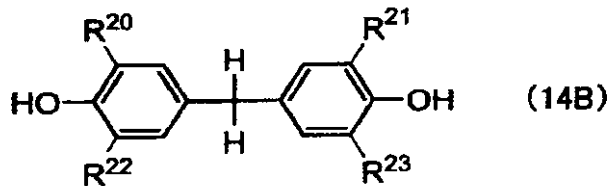
一般式(14A)中、 $R^{20} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、メチル基、またはエチル基を示す。

【0273】

また、一般式(14A)において、 R^{22} 、 R^{23} の置換位置は下記一般式(14B)に示される位置であることがより好ましい。

【0274】

【化43】



30

【0275】

一般式(14B)中、 $R^{20} \sim R^{23}$ は一般式(14A)におけると同義である。

【0276】

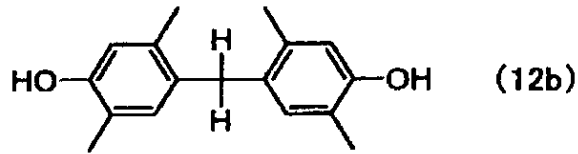
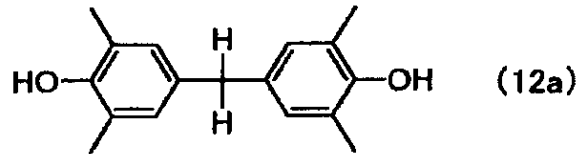
第2発明に係る芳香族ジヒドロキシ化合物(12)の好適な具体例としては、下記式(12a)で表される4,4-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール)(以下、「TmBPF」と略記する場合がある。)、下記式(12b)で表される4,4-メチレンビス(2,5-ジメチルフェノール)(以下、「Bis25X-F」と略記する場合がある。)などが挙げられる。

40

【0277】

50

【化 4 4】



10

【0278】

<カーボネート構造単位 (X)、(Y)>

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位 (X) と、カーボネート構造単位 (Y) とを、モル比で、 $(X)/(Y) = 1/99 \sim 99/1$ の割合で含むことを特徴とするものである。カーボネート構造単位 (Y) の比率を増やすことで、耐熱性がより向上するため、この割合は好ましくは、 $(X)/(Y) = 1/99 \sim 85/15$ 、より好ましくは $(X)/(Y) = 15/75 \sim 65/35$ である。

【0279】

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位 (X) の1種のみを含むものであってもよく、2種以上を含むものであってもよい。即ち、2種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物 (11) に由来するカーボネート構造単位 (X) を含んでもよい。また、カーボネート構造単位 (Y) についても1種のみを含むものであってもよく、2種以上を含むものであってもよい。即ち、2種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物 (12) に由来するカーボネート構造単位 (Y) を含んでもよい。

20

【0280】

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位 (X) と、カーボネート構造単位 (Y) とを、上記 $(X)/(Y)$ モル比で含むものであればよく、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物の特徴を損なわない範囲で、各カーボネート構造単位 (X)、(Y) の含有量については任意の含有量で含むことができる。ただし、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位 (X) と、カーボネート構造単位 (Y) とを含むことによる第2発明の効果を確実に得る上で、ポリカーボネート樹脂組成物中の全カーボネート構造単位に対してカーボネート構造単位 (X) とカーボネート構造単位 (Y) とを合計で10mol%以上含むことが好ましく、15mol%以上含むことが好ましく、20mol%以上含むことがさらに好ましく、特に25~100mol%含むことが好ましい。

30

【0281】

<その他のカーボネート構造単位>

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物は、第2発明の目的を損なわない範囲において、カーボネート構造単位 (X)、(Y) 以外のその他のカーボネート構造単位、即ち、芳香族ジヒドロキシ化合物 (11)、(12) 以外のジヒドロキシ化合物に由来するカーボネート構造単位を含むものであってもよい。

40

【0282】

芳香族ジヒドロキシ化合物 (11)、(12) 以外のジヒドロキシ化合物としては、以下のものが挙げられる。

2,5-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のジヒドロキシビフェニル類；2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテル、1,4-ビス(3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)

50

ベンゼン等のジヒドロキシジアリールエーテル類； 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「BPA」と略記することがある)、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、 2, 2 - ビス(3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、 1, 1 - ビス(3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、 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(3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 4 - ジイソプロピルベンゼン、 1, 3 - ビス[2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル]ベンゼン、 ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、 ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、 ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、 ビス(4 - ヒドロキシフェニル)(4 - プロピルフェニル)メタン、 ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、 ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、 2 - 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) - 1 - フェニルエタン、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - ナフチルエタン、 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、 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)ペンタン、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサン、 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサン、 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)オクタン、 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)オクタン、 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサン、 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサン、 4, 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘプタン、 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ノナン、 10 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)デカン、 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ドデカン、等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類； 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、 4 - 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) - 3, 3 - ジメチルシクロヘキサン、 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 4 - ジメチルシクロヘキサン、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 5 - ジメチルシクロヘキサン、 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、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - プロピル - 5 - メチルシクロヘキサン、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - tert - ブチル - シクロヘキサン、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - tert - ブチル - シクロヘキサン、 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - 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) - 4 - フェニルシクロヘキサン、等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類； 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)フルオレン等のカルド構造含有ビスフェノール類； 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、 4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類； 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、 4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類； 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、 4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類；等

【0283】

芳香族ジヒドロキシ化合物(11)、(12)以外のジヒドロキシ化合物としては、これらのなかでもビス(ヒドロキシアリール)アルカン類が好ましく、中でもビス(4 - ヒドロキシフェニル)アルカン類が好ましく、特に耐衝撃性、耐熱性の観点からは2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA)が好ましい。

【0284】

芳香族ジヒドロキシ化合物(11)、(12)以外のジヒドロキシ化合物は、1種を用

10

20

30

40

50

いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0285】

<ポリカーボネート樹脂組成物の分子量>

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物の分子量は、溶液粘度から換算した粘度平均分子量(M_v)で、好ましくは15,000~33,000である。粘度平均分子量が上記下限値以上であれば、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物の機械物性や耐アルカリ性が良好となる。粘度平均分子量が上記上限値以下であれば、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物の流動性が十分となる傾向がある。このような観点より、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物の粘度平均分子量(M_v)は、好ましくは16,500以上、より好ましくは18,000以上である。また、好ましくは31,500以下、より好ましくは30,000以下である。

10

【0286】

<鉛筆硬度>

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ISO 15184に準拠した方法で測定される鉛筆硬度が好ましくはH以上であるような高硬度特性を有するものであり、この鉛筆硬度はより好ましくは2H以上である。

ポリカーボネート樹脂組成物の鉛筆硬度は、ポリカーボネート樹脂組成物よりなる成形品について後述の実施例の項に記載の方法で測定される。

【0287】

<ガラス転移温度>

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ガラス転移温度T_gが130~200であることが好ましい。T_gが130以上であれば、高い耐熱性を得ることができる。一方、T_gが200以下であれば流動性が良好となり、高い成形加工性を得ることができる。このことから、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物のガラス転移温度T_gは特に130~200であることが好ましい。

20

ポリカーボネート樹脂組成物のT_gは、後述の実施例の項に記載の方法で測定される。

【0288】

<その他の成分>

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物は、所望の諸物性を著しく損なわない限り、必要に応じて、カーボネート構造単位(X)及び/又はカーボネート構造単位(Y)を含むポリカーボネート樹脂以外にその他の成分を含有していてもよい。その他の成分の例を挙げると、カーボネート構造単位(X)及びカーボネート構造単位(Y)を含まないポリカーボネート樹脂やポリカーボネート樹脂以外の樹脂、各種樹脂添加剤等が挙げられる。

30

【0289】

樹脂添加剤としては、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、離型剤、耐光剤(HALS)、難燃剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤、染料、顔料等が挙げられる。

樹脂添加剤は1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

【0290】

その他の樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート樹脂等の熱可塑性ポリエステル樹脂；ポリスチレン樹脂、高衝撃ポリスチレン樹脂(HIPS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル-スチレン-アクリルゴム共重合体(ASA樹脂)、アクリロニトリル-エチレンプロピレン系ゴム-スチレン共重合体(AES樹脂)等のスチレン系樹脂；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリメタクリレート樹脂等が挙げられる。

40

その他の樹脂は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率

50

で含有されていてもよい。

【0291】

[ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法]

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成するポリカーボネート樹脂は、原料ジヒドロキシ化合物として少なくとも芳香族ジヒドロキシ化合物(11)と芳香族ジヒドロキシ化合物(12)を用いること以外は前述の第1発明のポリカーボネート樹脂と同様に製造することができる。

【0292】

原料ジヒドロキシ化合物として、芳香族ジヒドロキシ化合物(11)と芳香族ジヒドロキシ化合物(12)を含むものを用いることにより、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Y)とを含む共重合ポリカーボネート樹脂を製造することができる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物のうち的一方を用いることにより、カーボネート構造単位(X)又はカーボネート構造単位(Y)を含むポリカーボネート樹脂を製造することができる。

10

【0293】

[成形品の製造方法]

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物から樹脂成形品を製造するには、通常の押出成形機又は射出成形機が使用される。

【0294】

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物を成形する際の成形温度は、200以上が好ましく、250以上がさらに好ましく、280以上が最も好ましい。また、350以下が好ましく、320以下が特に好ましい。成形温度が低すぎると、熔融粘度が高くなり、流動性が低下し、成形性が低下する可能性がある。成形温度が高すぎるとポリカーボネート樹脂組成物が着色してしまい、得られる成形品の色調も悪化する場合があります、好ましくない。

20

【0295】

射出成形あるいは押出成形を行うにあたり、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物に顔料、染料、離型剤、熱安定剤等を第2発明の目的を損なわない範囲において適宜添加することができる。

【0296】

<射出成形品>

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物から射出成形品を製造するには、通常の射出成形機が使用される。

30

【0297】

射出成形機等を使用する場合の金型温度は、150以下が好ましく、120以下がさらに好ましく、100以下が最も好ましい。また、30以上が好ましく、50以上が特に好ましい。金型温度が高すぎると、成形時の冷却時間を長くする必要があり、成形品の製造サイクルが長くなり、生産性が低下する場合があります。金型温度が低すぎると、ポリカーボネート樹脂組成物の熔融粘度が高くなりすぎ、均一な成形品を得ることができない可能性があり、成形品表面にムラができるなどの問題が生じ、好ましくない。

40

【0298】

<押出成形品>

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物から押出成形品を製造するには、通常の押出成形機が使用される。該押出成形機には一般的には、Tダイや丸ダイ等が装着されており、種々形状の押出成形品を得ることができる。押出成形品としてはシート、フィルム、板、チューブ、パイプ等が挙げられる。これらのなかでも、シート又はフィルムが好ましい。

【0299】

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物の押出成形品には、接着性、塗装性、印刷性改善のためにハードコート層を該押出成形品の両面もしくは片面に積層したり、耐候性及び/又は耐擦傷性改善フィルムを該押出成形品の両面もしくは片面に熱ラミネートしたりし

50

てもよい。また、表面のしば加工や半透明及び不透明加工等の処理を施してもよい。

【0300】

第2発明のポリカーボネート樹脂組成物の成形品は、建築物、車両、電気・電子機器、機械、その他の各種分野で使用できる。

【0301】

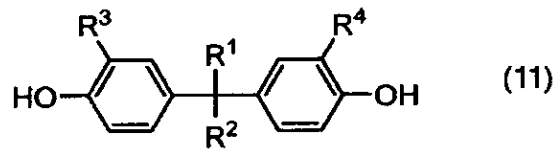
〔第3発明〕

〔ポリカーボネート樹脂組成物〕

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、下記一般式(11)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物(以下、「芳香族ジヒドロキシ化合物(11)」と称す場合がある。)に由来するカーボネート構造単位(X)(以下、単に「カーボネート構造単位(X)」と称す場合がある。)と、下記一般式(21)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物(以下、「芳香族ジヒドロキシ化合物(21)」と称す場合がある。)とを、mol比で、カーボネート構造単位(X)/カーボネート構造単位(Z)(以下、「(X)/(Z)」と称す場合がある。)=1/99~99/1の割合で含む。カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Z)とを、(X)/(Z)=1/99~99/1(mol比)の割合で含むことで、第3発明のポリカーボネート樹脂組成物の表面硬度や耐アルカリ性、耐熱性、衝撃強度、流動性が顕著に良好なものとなり、さらには高い透明性、色相をも有するものとすることができる。

【0302】

【化45】

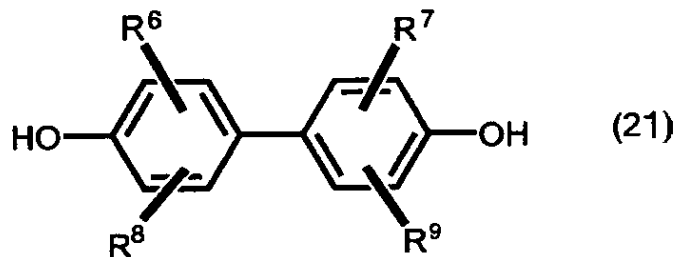


【0303】

一般式(11)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。R¹とR²のアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。R³及びR⁴は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【0304】

【化46】



【0305】

一般式(21)中、R⁶~R⁹は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。

【0306】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Z)とを、mol比で、 $(X)/(Z) = 1/99 \sim 99/1$ の割合で含むものであればよく、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Z)の含有形態については特に制限はない。通常、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Z)は、ポリカーボネート樹脂中に含まれる。

【0307】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位(X)を含むポリカーボネート樹脂とカーボネート構造単位(Z)を含むポリカーボネート樹脂とのポリカーボネート樹脂混合物であってもよく、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Z)とを同時に含む共重合タイプのポリカーボネート樹脂を含むものであってもよい。第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位(X)及び/又はカーボネート構造単位(Z)を含むポリカーボネート樹脂と、カーボネート構造単位(X)及びカーボネート構造単位(Z)を含む共重合ポリカーボネート樹脂との混合物であってもよく、更にカーボネート構造単位(X)もカーボネート構造単位(Z)も含まないポリカーボネート樹脂を含むものであってもよい。

10

【0308】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物が、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Z)とを含む共重合ポリカーボネート樹脂としてカーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Z)を含む場合、第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、「ポリカーボネート樹脂」と称されるものである。

20

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物がカーボネート構造単位(X)を含むポリカーボネート樹脂とカーボネート構造単位(Z)を含むポリカーボネート樹脂との混合物である場合は、通常「ポリカーボネート樹脂組成物」と称される。上記その他の含有形態においても同様である。

【0309】

第3発明においては、このように、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Z)を含む1種類の共重合ポリカーボネート樹脂よりなる場合も含めて「ポリカーボネート樹脂組成物」と呼称することとする。

【0310】

<一般式(11), (21)>

30

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物における一般式(11)、芳香族ジヒドロキシ化合物(11)、及びカーボネート構造単位(X)については、第2発明のポリカーボネート樹脂組成物における一般式(11)、芳香族ジヒドロキシ化合物(11)、及びカーボネート構造単位(X)と同一であり、好ましいものも同じである。

【0311】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物では、カーボネート構造単位(Z)は、前記一般式(21)に示されるように2つのベンゼン環同士が単結合で連結していることで、耐衝撃性を向上させることができる。

【0312】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物において、前記一般式(21)中、 $R^6 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を示す。 $R^6 \sim R^9$ として置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を有することで、第3発明のポリカーボネート樹脂組成物の表面硬度や耐アルカリ性等を向上させることができる。 $R^6 \sim R^9$ の置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基の具体例としては、前記一般式(11)における R^3 、 R^4 の置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基の具体例として例示したものが挙げられるが、好ましくはメチル基、またはエチル基であり、より好ましくはメチル基である。

40

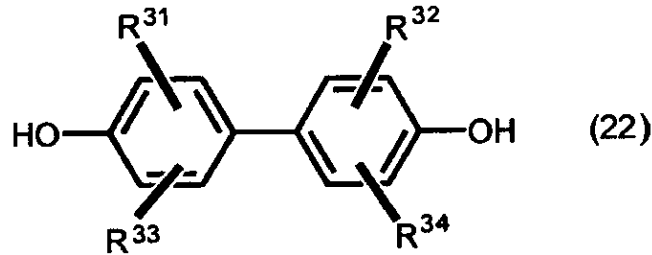
【0313】

50

第3発明に係る芳香族ジヒドロキシ化合物(21)としては、下記一般式(22)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物、特に、下記一般式(22A)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物が、表面硬度、耐衝撃性、及び耐アルカリ性向上の観点から好ましい。

【0314】

【化47】



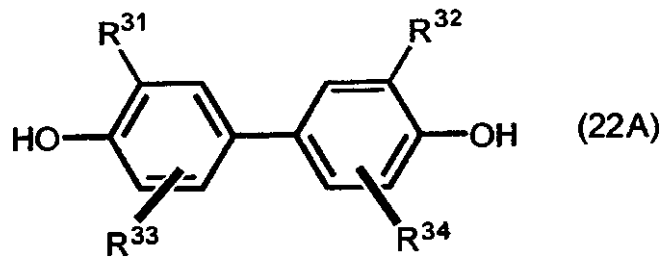
10

【0315】

一般式(22)中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立に、メチル基、またはエチル基を示す。

【0316】

【化48】



20

【0317】

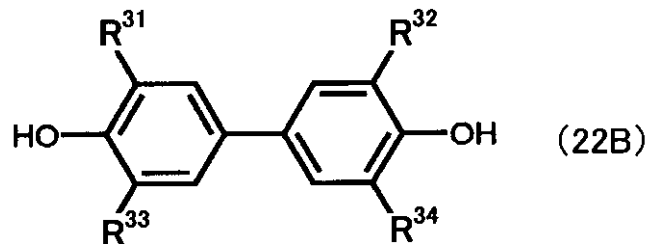
一般式(22A)中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、前記一般式(22)におけると同義である。

【0318】

また、一般式(22A)において、 R^{33} 、 R^{34} の置換位置は下記一般式(22B)に示される位置であることがより好ましい。

【0319】

【化49】



30

40

【0320】

一般式(22B)中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は一般式(22A)におけると同義である。

【0321】

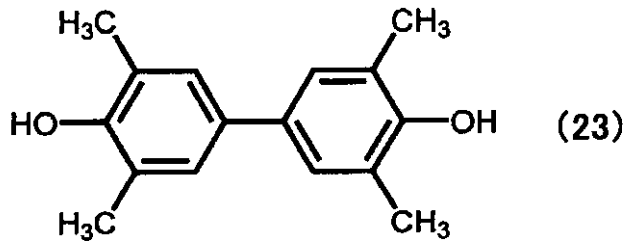
第3発明に係る芳香族ジヒドロキシ化合物(21)の好適な具体例としては、下記式(23)で表される2,2,6,6-テトラメチル-4,4-ビフェノール(以下、「Tm

50

BP」と略記する場合がある。3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジオールとも称される。)が挙げられる。

【0322】

【化50】



10

【0323】

<カーボネート構造単位(X)、(Z)>

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位(X)と、カーボネート構造単位(Z)とを、mol比で、 $(X)/(Z) = 1/99 \sim 99/1$ の割合で含むことを特徴とするものである。カーボネート構造単位(Z)の比率を増やすことで、耐熱性がより向上するため、この割合は好ましくは、 $(X)/(Z) = 1/99 \sim 95/5$ 、より好ましくは $(X)/(Z) = 5/95 \sim 90/10$ である。

20

【0324】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物に含まれるカーボネート構造単位(X)と、カーボネート構造単位(Z)とのmol比は、重クロロホルム中に溶解させたポリカーボネート樹脂組成物の¹H-NMRの測定をすることにより算出することができる。具体的にはポリカーボネート樹脂濃度が50mg/mLとなるようにポリカーボネート樹脂の重クロロホルム溶液を調製し、30℃で、緩和時間を6秒、積算回数を128回として測定される。

【0325】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物に含まれるカーボネート構造単位(X)、カーボネート構造単位(Z)や後述のその他のカーボネート構造単位の割合は、ポリカーボネート樹脂製造時のジヒドロキシ化合物の仕込組成比から算出することもできる。後掲の実施例では、この仕込組成比から求めている。

30

【0326】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位(X)の1種のみを含むものであってもよく、2種以上を含むものであってもよい。即ち、2種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物(11)に由来するカーボネート構造単位(X)を含んでいてもよい。また、カーボネート構造単位(Z)についても1種のみを含むものであってもよく、2種以上を含むものであってもよい。即ち、2種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物(21)に由来するカーボネート構造単位(Z)を含んでいてもよい。

【0327】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位(X)と、カーボネート構造単位(Z)とを、上記(X)/(Z)mol比で含むものであればよく、第3発明のポリカーボネート樹脂組成物の特徴を損なわない範囲で、各カーボネート構造単位(X)、(Z)の含有量については任意の含有量で含むことができる。ただし、第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位(X)と、カーボネート構造単位(Z)とを含むことによる第3発明の効果を確実に得る上で、ポリカーボネート樹脂組成物中の全カーボネート構造単位に対してカーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Z)とを合計で20mol%以上含むことが好ましく、40mol%以上含むことが好ましく、60mol%以上含むことがさらに好ましく、特に60~100mol%含むことが好ましい。

40

50

キシフェニル) - 3 - tert - ブチル - シクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - 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) - 4 - フェニルシクロヘキサン等のビス(ヒドロキシアリーール)シクロアルカン類；
 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)フルオレン等のカルド構造含有ビスフェノール類；
 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類；
 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類；
 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類；等

【0330】

芳香族ジヒドロキシ化合物(11)，(21)以外のジヒドロキシ化合物としては、これらのなかでもビス(ヒドロキシアリーール)アルカン類が好ましく、中でもビス(4 - ヒドロキシフェニル)アルカン類が好ましく、特に耐衝撃性、耐熱性の観点からは2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA)、またはビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)メタン(4, 4 - メチレンビス(2, 6 - ジメチルフェノール)(TMBPF))が好ましく、誘電特性工場の観点からは、TMBPFが好ましい。

【0331】

芳香族ジヒドロキシ化合物(11)，(21)以外のジヒドロキシ化合物は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0332】

<ポリカーボネート樹脂の分子量>

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物中のポリカーボネート樹脂の分子量には特に制限はないが、溶液粘度から換算した粘度平均分子量(Mv)が16,000以上であることが好ましい。粘度平均分子量が上記下限値以上の場合、第3発明のポリカーボネート樹脂組成物の機械物性や耐アルカリ性が向上するため好ましい。このような観点から、ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量はより好ましくは17,000以上であり、さらに好ましくは18,000以上であり、特に好ましくは18,500以上である。第3発明のポリカーボネート樹脂組成物中のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(Mv)は30,000以下であることが好ましい。粘度平均分子量が上記上限値以下である場合は、第3発明のポリカーボネート樹脂組成物の流動性が良好となる傾向があり好ましい。このような観点から、ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量はより好ましくは29,000以下であり、さらに好ましくは28,000以下であり、特に好ましくは27,000以下である。

【0333】

<鉛筆硬度>

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ISO 15184に準拠した方法で測定される鉛筆硬度が、特に制限はないが、好ましくはH以上であるような高硬度特性を有するものであり、この鉛筆硬度はより好ましくは2H以上である。

ポリカーボネート樹脂組成物の鉛筆硬度は、ポリカーボネート樹脂組成物よりなる成形品について後述の実施例の項に記載の方法で測定される。

【0334】

<ガラス転移温度>

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ガラス転移温度Tgが130~200であることが好ましい。Tgが130以上であれば、高い耐熱性を得ることができる。一方、Tgが200以下であれば流動性が良好となり、高い成形加工性を得ることができる。このことから、第3発明のポリカーボネート樹脂組成物のガラス転移温度Tgは130~200であることが好ましい。

ポリカーボネート樹脂組成物のTgは、後述の実施例の項に記載の方法で測定される。

【 0 3 3 5 】

< その他の成分 >

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、所望の諸物性を著しく損なわない限り、必要に応じて、カーボネート構造単位(X)及び/又はカーボネート構造単位(Z)を含むポリカーボネート樹脂以外にその他の成分を含有していてもよい。その他の成分の例を挙げると、カーボネート構造単位(X)及びカーボネート構造単位(Z)を含まないポリカーボネート樹脂やポリカーボネート樹脂以外の樹脂、各種樹脂添加剤等が挙げられる。

【 0 3 3 6 】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、カーボネート構造単位(X)及びカーボネート構造単位(Z)を含むポリカーボネート樹脂を含むことによる第3発明の効果を確実に得るために、ポリカーボネート樹脂組成物100質量%中に、カーボネート構造単位(X)及びカーボネート構造単位(Z)をその合計で65質量%以上、特に70質量%以上、とりわけ75質量%以上含むことが好ましい。

10

【 0 3 3 7 】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物のポリカーボネート樹脂の含有量は、第3発明の特徴を効果的に引き出す上で、第3発明のポリカーボネート樹脂組成物100質量%に対して、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。

【 0 3 3 8 】

樹脂添加剤としては、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、離型剤、耐光剤(HALS)、難燃剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤、染料、顔料等が挙げられる。

20

樹脂添加剤は1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

【 0 3 3 9 】

その他の樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート樹脂等の熱可塑性ポリエステル樹脂；ポリスチレン樹脂、高衝撃ポリスチレン樹脂(HIPS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(ASA樹脂)、アクリロニトリル-スチレン-アクリルゴム共重合体(ASA樹脂)、アクリロニトリル-エチレンプロピレン系ゴム-スチレン共重合体(AES樹脂)等のスチレン系樹脂；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリメタクリレート樹脂等が挙げられる。

30

その他の樹脂は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

【 0 3 4 0 】

[ポリカーボネート樹脂の製造方法]

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成するポリカーボネート樹脂は、原料ジヒドロキシ化合物として少なくとも芳香族ジヒドロキシ化合物(11)と芳香族ジヒドロキシ化合物(21)を用いること以外は前述の第1発明のポリカーボネート樹脂と同様に製造することができる。

40

【 0 3 4 1 】

原料ジヒドロキシ化合物として、芳香族ジヒドロキシ化合物(11)と芳香族ジヒドロキシ化合物(21)を含むものを用いることにより、カーボネート構造単位(X)とカーボネート構造単位(Z)とを含む共重合ポリカーボネート樹脂を製造することができる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物のうち的一方を用いることにより、カーボネート構造単位(X)又はカーボネート構造単位(Z)を含むポリカーボネート樹脂を製造することができる。

【 0 3 4 2 】

50

〔ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法〕

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物からポリカーボネート樹脂成形品を製造するには、通常の押出成形機又は射出成形機が使用される。

【0343】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物を成形する際の成形温度は、200以上が好ましく、250以上がさらに好ましく、280以上が最も好ましい。成形温度を上記下限以上とすることで、流動性が向上し成形性が向上する。第3発明のポリカーボネート樹脂組成物を成形する際の成形温度は、350以下が好ましく、320以下が特に好ましい。成形温度を上記上限以下とすることで、ポリカーボネート樹脂組成物の色調を良好なものにすることができる。

10

【0344】

射出成形あるいは押出成形を行うにあたり、第3発明のポリカーボネート樹脂組成物に顔料、染料、離型剤、熱安定剤等を本発明の目的を損なわない範囲において適宜添加することができる。

【0345】

〔成形品〕

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、射出成形、押出成形等の熱加工によって成形品として好適に用いることができる。このようなポリカーボネート樹脂成形品の形状、模様、色彩、寸法などに制限はなく、その成形品の用途に応じて適宜選択することができる。例えば、板状、プレート状、ロッド状、シート状、フィルム状、円筒状、環状、円形状、楕円形状、多角形状、異形品、中空品、棒状、箱状、パネル状のもの等、また特殊な形状のもの等、各種形状のものが挙げられる。また、例えば表面に凹凸を有していたり、三次元曲面を有する立体的な形状のものであってもよい。

20

【0346】

＜射出成形品＞

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、射出成形によって射出成形品として好適に用いることができる。射出成形の方法は特に限定されず、熱可塑性樹脂について一般に採用されている成形法を任意に採用できる。その例を挙げると、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、二色成形法、ガスアシスト等の中空成形法、断熱金型を使用した成形法、急速加熱金型を使用した成形法、発泡成形（超臨界流体も含む）、インサート成形、IMC（インモールドコーティング成形）成形法などが挙げられる。また、ホットランナー方式を使用した成形法を用いることもできる。

30

【0347】

射出成形機等を使用する場合の金型温度は、150以下が好ましく、120以下がさらに好ましく、100以下が最も好ましい。金型温度を上記上限以下とすることで、成形時の冷却時間を短縮することができ、成形品の製造サイクルが短くなるため、生産性が向上する。射出成形機等を使用する場合の金型温度は、30以上が好ましく、50以上が特に好ましい。金型温度を上記下限以上とすることで、均一な成形品を得ることができるため好ましい。

【0348】

＜押出成形品＞

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物は、押出成形によって押出成形品として好適に用いることができる。第3発明のポリカーボネート樹脂組成物から押出成形品を製造するには、特に制限はないが、通常押出成形機が使用される。該押出成形機には一般的には、Tダイや丸ダイ等が装着されており、種々形状の押出成形品を得ることができる。押出成形品としてはシート、フィルム、板、チューブ、パイプ等が挙げられる。これらのなかでも、シート又はフィルムが好ましい。

40

【0349】

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物の押出成形品には、接着性、塗装性、印刷性改善のためにハードコート層を該押出成形品の両面もしくは片面に積層したり、耐候性及び

50

ノ又は耐擦傷性改善フィルムを該押出成形品の両面もしくは片面に熱ラミネートしたりしてもよい。また、表面のしぼ加工や半透明及び不透明加工等の処理を施してもよい。

【0350】

<用途>

第3発明のポリカーボネート樹脂組成物の成形品は、例えば各種自動車部材、電気・電子機器、情報端末機器、OA機器、機械部品、家電製品、車輛部品、建築部材、各種容器、レジャー用品・雑貨類、照明機器等の部品等として使用できる。これらの中でも、本発明の成形品は、表面硬度、耐アルカリ性に優れ、且つ耐熱性、耐衝撃性、流動性に優れることから、特に電気・電子機器、情報端末機器、OA機器、家電製品等の部品へ用いて好適であり、電気・電子機器、情報端末機器、OA機器、自動車内装部品、家電製品の筐体の成形材料として特に好適に用いることができる。

10

【実施例】

【0351】

以下、実施例に基づき本発明をさらに具体的に説明する。

本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0352】

以下の実施例及び比較例で得られたポリカーボネート樹脂の物性は、下記の方法により評価した。

【0353】

(1) 表面硬度：鉛筆硬度

20

小型射出成形機（株式会社新興セルビックC, Mobile）を用いて、表1, 2に記載のシリンダー温度及び金型温度の条件下にて、厚み3mm、縦25mm、横25mmのポリカーボネート樹脂のプレートを成形し、試験片を得た。該試験片について、ISO 15184に準拠し、鉛筆硬度試験機（東洋精機株式会社製）を用いて、荷重750gで鉛筆硬度を測定した。

【0354】

(2) 流動性：粘度平均分子量（M_v）

ポリカーボネート樹脂を塩化メチレンに溶解し（濃度6.0g/L）、ウベローデ粘度管（森友理化学工業社製）を用いて、20における固有粘度（極限粘度）[]（単位dL/g）を求め、Schneilの粘度式（下記式）から粘度平均分子量（M_v）を算出した。

30

$$= 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$$

【0355】

(3) 耐熱性：ガラス転移温度（T_g）

示差操作熱量計（SII製DSC6220）を用いて、ポリカーボネート樹脂の試料約10mgを20/minの昇温速度で加熱して熱量を測定し、JIS K7121に準拠して、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大となるような点で引いた接線との交点の温度である、補外ガラス転移開始温度を求めた。該補外ガラス転移温度をガラス転移温度（T_g）とした。

40

【0356】

(4) 耐衝撃性：アイゾッド衝撃強度

小型射出成形機（株式会社新興セルビックC, Mobile）を用いて、表1, 2に記載のシリンダー温度及び金型温度の条件下にて、厚み3.2mm、縦53.5mm、横12.7mmのポリカーボネート樹脂のプレートを成形し、試験片を得た。JIS K-7110に準拠して、該試験片に対して60kgハンマーを用いて5回衝撃試験を行い、ブレイク本数の比較を行った。

【0357】

(5) 耐アルカリ性

小型射出成形機（株式会社新興セルビックC, Mobile）を用いて、表1, 2に記載のシリンダー温度及び金型温度の条件下にて、厚み3mm、縦25mm、横25mmの

50

ポリカーボネート樹脂のプレートを成形し、試験片を得た。シャーレに満たした25質量%のNaOH水溶液に該試験片を50℃で92時間浸漬した後取り出し、水洗後、該試験片が試験前と変化がなければ「S」、わずかに白化していれば「A」、白化していれば「B」、著しく白化していれば「C」の評価とした。

【0358】

(6) 難燃性：20mm垂直燃焼試験(0.8mm厚)

ポリカーボネート樹脂のペレットを120℃で4時間乾燥した後、射出成形機(住友重機械工業社製「SE100」)により、シリンダー温度300℃、金型温度80℃で125mm×13mm×厚さ0.8mmの燃焼試験用試験片を成形した。

得られた燃焼試験用試験片について、UL94(1996年10月29日、第5版)に準拠した20mm垂直燃焼試験を行った。燃焼性試験結果は、UL94に記載の材料の分類に従って、V-0、V-1、V-2、及び不適合に分類した。

分類結果がV-2であった場合は、発煙物質又は滴下物による標識用綿の着火が起きるまでに、最も要した時間を記録し、比較を行った。

【0359】

(7) 誘電特性：比誘電率(ϵ_r)・誘電正接($\tan \delta$)

80℃で5時間真空乾燥をしたポリカーボネート樹脂を熱プレス成形機によりフィルム状に成形し、厚みが40~150 μm のフィルムを作製した。なお、熱プレス成形機の成形条件は、温度150~250℃、圧力10~15MPaの範囲で適宜調整した。このフィルムから長さ70mm、幅2mmの短冊状のフィルムを切り出し、室温23℃、湿度50%の条件下で48時間調湿した後、空洞共振器(株式会社関東応用電子開発製CP-531)及び、シリーズ・ネットワークアナライザー(キーサイト・テクノロジー社製E8361A PNA)を用いて、周波数10GHzにて比誘電率(ϵ_r)と誘電正接($\tan \delta \times 10^{-3}$)を測定した。

【0360】

[実施例1]

反応器攪拌機、反応器加熱装置、反応器圧力調整装置を付帯した内容量150mlのガラス製反応器に、4,4-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール)(TMMPF)(東京化成工業社製)23.34g(約0.091mol)と、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(BPC)(本州化学社製)93.37g(約0.364mol)と、ジフェニルカーボネート(DPC)99.97g(約0.467mol)、及び触媒として炭酸セシウム0.4質量%水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物1mol当たり3 μmol となるように添加して原料混合物を調製した。

【0361】

次に、ガラス製反応器内を約50Pa(0.38Torr)に減圧し、続いて、窒素で大気圧に復圧する操作を3回繰り返して、反応器の内部を窒素置換した。窒素置換後、反応器外部温度を220℃にし、反応器の内温を徐々に昇温させ、混合物を溶解させた。その後、100rpmで攪拌機を回転させた。そして、反応器の内部で行われるジヒドロキシ化合物とDPCのオリゴマー化反応により副生するフェノールを留去しながら、40分間かけて反応器内の圧力を絶対圧で101.3kPa(760Torr)から13.3kPa(100Torr)まで減圧した。

【0362】

続いて、反応器内の圧力を13.3kPaに保持し、フェノールをさらに留去させながら、80分間、エステル交換反応を行った。その後、反応器外部温度を250℃に昇温、40分間かけて反応器内圧力を絶対圧で13.3kPa(100Torr)から399Pa(3Torr)まで減圧し、留出するフェノールを系外に除去した。さらに、反応器外部温度を285℃に昇温、反応器内の絶対圧を30Pa(約0.2Torr)まで減圧し、重縮合反応を行った。反応器の攪拌機が予め定めた所定の攪拌動力となったときに、重縮合反応を終了した。

【0363】

10

20

30

40

50

次いで、反応器内を、窒素により絶対圧で101.3 kPaに復圧の上、ゲージ圧で0.2 MPaまで昇圧し、反応器の槽底からポリカーボネート樹脂をストランド状に抜き出し、ストランド状のポリカーボネート樹脂を得た後、回転式カッターを使用してペレット化した。

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表1に示す。

【0364】

[実施例2]

TmBPF（東京化成工業社製）46.69 g（約0.182 mol）と、BPC（本州化学社製）70.02 g（約0.273 mol）と、DPC 99.97 g（約0.467 mol）、及び触媒として炭酸セシウム0.4質量%水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物1 mol当たり5 μmolとなるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例1に記載の手法で実施した。

10

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表1及び表3に示す。

【0365】

[実施例3]

TmBPF（東京化成工業社製）93.37 g（約0.364 mol）と、BPC（本州化学社製）23.34 g（約0.091 mol）と、DPC 99.97 g（約0.467 mol）、及び触媒として炭酸セシウム0.4質量%水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物1 mol当たり8 μmolとなるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例1に記載の手法で実施した。

20

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表1及び表3に示す。

【0366】

[実施例4]

TmBPF（東京化成工業社製）11.67 g（約0.046 mol）と、BPC（本州化学社製）105.04 g（約0.410 mol）と、DPC 99.97 g（約0.467 mol）、及び触媒として炭酸セシウム0.4質量%水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物1 mol当たり8 μmolとなるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例1に記載の手法で実施した。

30

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表1に示す。

【0367】

[実施例5]

TmBPF（東京化成工業社製）46.68 g（約0.182 mol）と、BPC（本州化学社製）70.03 g（約0.273 mol）と、DPC 99.97 g（約0.467 mol）、及び触媒として炭酸セシウム0.4質量%水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物1 mol当たり5 μmolとなるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例1に記載の手法で実施した。

40

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表1に示す。

【0368】

[実施例6]

反応器攪拌機、反応器加熱装置、反応器圧力調整装置を付帯した内容量150 mlのガラス製反応器に、2,2,6,6-テトラメチル-4,4-ビフェノール（TmBP）（東京化成工業社製）27.96 g（約0.115 mol）と、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン（BPC）（本州化学社製）88.75 g（約0.3462 mol）と、ジフェニルカーボネート（DPC）103.33 g（約0.482 mol）、及び触媒として炭酸セシウム0.4質量%水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒド

50

ロキシ化合物 1 mol 当たり 3 μ mol となるように添加して原料混合物を調製した。

【0369】

次に、ガラス製反応器内を約 50 Pa (0.38 Torr) に減圧し、続いて、窒素で大気圧に復圧する操作を 3 回繰り返す、反応器の内部を窒素置換した。窒素置換後、反応器外部温度を 220 にし、反応器の内温を徐々に昇温させ、混合物を溶解させた。その後、100 rpm で攪拌機を回転させた。そして、反応器の内部で行われるジヒドロキシ化合物と DPC のオリゴマー化反応により副生するフェノールを留去しながら、40 分間かけて反応器内の圧力を絶対圧で 101.3 kPa (760 Torr) から 13.3 kPa (100 Torr) まで減圧した。

【0370】

続いて、反応器内の圧力を 13.3 kPa に保持し、フェノールをさらに留去させながら、80 分間、エステル交換反応を行った。その後、反応器外部温度を 250 に昇温、40 分間かけて反応器内圧力を絶対圧で 13.3 kPa (100 Torr) から 399 Pa (3 Torr) まで減圧し、留出するフェノールを系外に除去した。さらに、反応器外部温度を 285 に昇温、反応器内の絶対圧を 30 Pa (約 0.2 Torr) まで減圧し、重縮合反応を行った。反応器の攪拌機が予め定めた所定の攪拌動力となったときに、重縮合反応を終了した。

【0371】

次いで、反応器内を、窒素により絶対圧で 101.3 kPa に復圧の上、ゲージ圧で 0.2 MPa まで昇圧し、反応器の槽底からポリカーボネート樹脂をストランド状に抜き出し、ストランド状のポリカーボネート樹脂を得た後、回転式カッターを使用してペレット化した。

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表 1 に示す。

【0372】

[実施例 7]

TmBP (東京化成工業社製) 45.12 g (約 0.186 mol) と、BPC (本州化学社製) 71.59 g (約 0.279 mol) と、DPC 103.90 g (約 0.485 mol)、及び触媒として炭酸セシウム 0.4 質量% 水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり 3.2 μ mol となるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例 6 に記載の手法で実施した。

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表 1 及び表 3 に示す。

【0373】

[実施例 8]

TmBP (東京化成工業社製) 11.09 g (約 0.046 mol) と、BPC (本州化学社製) 93.88 g (約 0.366 mol) と、4,4-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール) (TmBPF) (東京化成工業社製) 11.74 g (約 0.046 mol)、DPC 101.50 g (約 0.474 mol)、及び触媒として炭酸セシウム 0.4 質量% 水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり 3 μ mol となるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例 6 に記載の手法で実施した。

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表 1 に示す。

【0374】

[実施例 9]

TmBP (東京化成工業社製) 22.31 g (約 0.092 mol) と、BPC (本州化学社製) 70.80 g (約 0.276 mol) と、TmBPF (東京化成工業社製) 23.60 g (約 0.092 mol)、DPC 102.06 g (約 0.476 mol)、及び触媒として炭酸セシウム 0.4 質量% 水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり 3 μ mol となるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例

10

20

30

40

50

6に記載の手法で実施した。

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表1に示す。

【0375】

[実施例10]

4,4-エチリデンビス(2,6-ジメチルフェノール)(TmBPE)71.51g(約0.265mol)と、BPC(本州化学社製)45.20g(約0.176mol)と、DPC 96.79g(約0.452mol)、及び触媒として炭酸セシウム0.4質量%水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物1mol当たり5 μ molとなるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例1に記載の手法で実施した。

10

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表3に示す。

【0376】

[比較例1]

TmBPF(東京化成工業社製)116.71g(約0.455mol)と、DPC 99.48g(約0.464mol)、及び触媒として炭酸セシウム0.4質量%水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物1mol当たり5 μ molとなるように添加して原料混合物を調製した。

【0377】

次に、ガラス製反応器内を約50Pa(0.38Torr)に減圧し、続いて、窒素で大気圧に復圧する操作を3回繰り返し、反応器の内部を窒素置換した。窒素置換後、反応器外部温度を220にし、反応器の内温を徐々に昇温させ、混合物を溶解させた。その後、100rpmで攪拌機を回転させた。そして、反応器の内部で行われるジヒドロキシ化合物とDPCのオリゴマー化反応により副生するフェノールを留去しながら、40分間かけて反応器内の圧力を絶対圧で101.3kPa(760Torr)から13.3kPa(100Torr)まで減圧した。

20

【0378】

続いて、反応器内の圧力を13.3kPaに保持し、フェノールをさらに留去させながら、80分間、エステル交換反応を行った。その後、反応器外部温度を250に昇温、40分間かけて反応器内圧力を絶対圧で13.3kPa(100Torr)から399Pa(3Torr)まで減圧し、留出するフェノールを系外に除去した。さらに、反応器外部温度を285に昇温したところで、反応溶液の結晶化が起き、反応の継続が困難となったため、反応を停止した。

30

この比較例1ではTmBPFのみを用いたために、結晶化が進行し、ポリマーが取得できなかった。このため、上記の手順での各評価は実施していない。

【0379】

[比較例2]

TmBPF(東京化成工業社製)61.73g(約0.241mol)と、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「BPA」と略記する場合がある。)54.98g(約0.241mol)と、DPC 108.34g(約0.506mol)、及び触媒として炭酸セシウム0.4質量%水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物1mol当たり3 μ molとなるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例1に記載の手法で実施した。

40

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表2に示す。

【0380】

[比較例3]

BPC(本州化学社製)100.00g(約0.390mol)と、DPC 86.08g(約0.402mol)、及び触媒として炭酸セシウム0.4質量%水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物1mol当たり4.5 μ molとなるように添加して原

50

料混合物を調製した以外は、実施例 1 に記載の手法で実施した。

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0381】

[比較例 4]

BPA 116.71 g (約 0.511 mol) と、DPC 117.18 g (約 0.547 mol)、及び触媒として炭酸セシウム 0.04 質量% 水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり 0.5 μmol となるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例 1 に記載の手法で実施した。

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表 2 及び表 3 に示す。

10

【0382】

[比較例 5]

2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)プロパン(以下、「TmBPA」と略記する場合がある。)(本州化学社製) 116.71 g (約 0.410 mol) と、DPC 88.79 g (約 0.414 mol)、及び触媒として炭酸セシウム 0.4 質量% 水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり 5 μmol となるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例 1 に記載の手法で実施した。

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表 2 及び表 3 に示す。

20

【0383】

[比較例 6]

TmBPA (本州化学社製) 25.34 g (約 0.089 mol) と、TmBPF (東京化成工業社製) 91.37 g (約 0.356 mol) と、DPC 97.83 g (約 0.457 mol)、及び触媒として炭酸セシウム 0.4 質量% 水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり 8 μmol となるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例 1 に記載の手法で実施した。

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表 2 に示す。

【0384】

[比較例 7]

TmBPA (本州化学社製) 61.38 g (約 0.216 mol) と、BPC (本州化学社製) 55.33 g (約 0.216 mol) と、DPC 95.71 g (約 0.447 mol)、及び触媒として炭酸セシウム 0.4 質量% 水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり 2 μmol となるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例 1 に記載の手法で実施した。

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0385】

[比較例 8]

BPA (本州化学社製) 54.98 g (約 0.241 mol) と、BPC (本州化学社製) 61.73 g (約 0.241 mol) と、DPC 107.82 g (約 0.503 mol)、及び触媒として炭酸セシウム 0.4 質量% 水溶液を、炭酸セシウムが全ジヒドロキシ化合物 1 mol 当たり 3 μmol となるように添加して原料混合物を調製した以外は、実施例 1 に記載の手法で実施した。

このようにして得られたポリカーボネート樹脂に対して、上記の手順で各評価を実施した。結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0386】

40

50

【表 1】

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
原料ジヒドロキシ 化合物組成比 [mol%]	繰り返し単位(A)の由来元となる 芳香族ジヒドロキシ化合物	BPC	80	60	20	10	60	75	80	60	
	繰り返し単位(B')の由来元となる 芳香族ジヒドロキシ化合物	TmBPF	20	40	80	90	40	—	10	20	
	その他の繰り返し単位の由来元となる 芳香族ジヒドロキシ化合物	TmBP	—	—	—	—	—	25	40	10	20
		TmBPA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BPA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	粘度平均分子量 (Mv)	—	28400	23600	20400	17200	14800	24000	24400	23400	
耐熱性	Tg	°C	133	143	167	168	142	143	137	152	
表面硬度	鉛筆硬度	—	2H	2H	H	H	2H	2H	2H	2H	
耐衝撃性	5回衝撃試験、ブレイク本数 (5本中)	本	0	0	0	0	1	1	0	0	
	耐アルカリ性	—	S	S	S	S	A	S	S	S	

【 0 3 8 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
原料ジヒドロキシ 化合物組成比 [mol %]	繰り返し単位(A)の由来元となる 芳香族ジヒドロキシ化合物	—	—	100	—	—	—	—	50	—
	繰り返し単位(B')の由来元となる 芳香族ジヒドロキシ化合物	100	50	—	—	—	—	80	—	—
	その他の繰り返し単位の由来元となる 芳香族ジヒドロキシ化合物	—	—	—	—	100	20	—	—	—
粘度平均分子量(Mw)		—	21900	26200	21000	23000	19000	20900	21900	
耐熱性	Tg °C	—	162	120	145	193	182	157	133	
表面硬度	鉛筆硬度	—	HB	2H	2-3B	H	F	2H	H	
耐衝撃性	5回衝撃試験、ブレイク本数 (5本中)	—	0	4	0	5	3	5	0	
耐アルカリ性		—	A	A	C	S	S	S	B	

【 0 3 8 8 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	実施例										比較例							
	2	3	7	10	1	3	4	5	7	8	2	3	4	5	7	8		
原料ジヒドロキシ 化合物組成比 [mol%]	繰り返し単位(A)の由来元となる 芳香族ジヒドロキシ化合物	BPC	60	20	60	40	—	—	—	—	100	—	—	—	—	50		
	繰り返し単位(B)の由来元となる 芳香族ジヒドロキシ化合物	TmBPF	40	80	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—		
		TmBPE	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		TmBP	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
その他の繰り返し単位の由来元となる 芳香族ジヒドロキシ化合物	TmBPA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	50	—			
	BPA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	50			
	粘度平均分子量 (Mv)	—	23600	20400	23200	24200	—	26200	21000	23000	20900	23000	21000	20900	21900			
耐熱性	T _g	°C	143	167	160	161	—	120	145	193	157	133						
誘電特性	比誘電率(ε _r)	—	2.486	2.421	2.422	2.411	—	2.466	2.561	2.335	2.427	2.524						
	誘電正接(tan δ)	× 10 ⁻³	0.94	1.76	1.95	2.02	—	1.55	5.39	2.27	1.48	2.60						
難燃性	UL94/0.8mm	—	V-0	V-0	V-2	V-2	—	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2						
	綿が着火するまでの最大の時間	秒	—	—	19	12	—	8	7	6	7	7						
耐衝撃性	5回衝撃試験、ブレイク本数 (5本中)	本	0	0	0	0	—	4	0	5	5	0						

【 0 3 8 9 】

[考察]

以上の結果から、次のことが分かる。

実施例 1 ~ 4 及び実施例 7 ~ 9 は、5 回衝撃試験でのブレイクがないことから耐衝撃性が良好である。

比較例 4 は耐衝撃性が良好であるが、鉛筆硬度、及び耐アルカリ性が、実施例 1 ~ 4 及び実施例 7 ~ 9 に比べて劣っている。また、比較例 2 も耐衝撃性は良好であるが、耐アルカリ性と鉛筆硬度が実施例 1 ~ 4 及び実施例 7 ~ 9 に比べて劣っている。

実施例 5 や実施例 6 は、実施例 1 ~ 4 及び実施例 7 ~ 9 ほどの耐衝撃性は見られないが

10

20

30

40

50

、鉛筆硬度が非常に高く、耐アルカリ性も良好である。

比較例 2 や比較例 4 は耐衝撃性が良好であるが、鉛筆硬度が実施例 5 や実施例 6 と比較すると劣っている。

比較例 1 は重合中に結晶化が起きるため、ポリマー取得が困難である。

比較例 3 は鉛筆硬度が良好であるが、実施例 1 ~ 9 と比較すると耐衝撃性が劣っており、また T g が低いため耐熱性も劣っている。

比較例 5 や比較例 7 は鉛筆硬度、及び耐アルカリ性が良好であるが、実施例 1 ~ 9 と比較して耐衝撃性が著しく劣っている。

比較例 6 は耐アルカリ性が良好であるが、実施例 1 ~ 9 と比較すると鉛筆硬度と耐衝撃性が劣っている。

10

【 0 3 9 0 】

また、繰り返し単位 (A) (B P C 由来) と繰り返し単位 (B ') , (B) (T m B P F 由来) とを有する実施例 2 及び 3 のポリカーボネート樹脂は、比較例 4 と比較して比誘電率、誘電正接に優れており、比較例 8 と比較して耐熱性、比誘電率、誘電正接に優れており、比較例 7 と比較して誘電特性、耐熱性は同等レベルではあるが、難燃性が顕著に優れている。

実施例 7 及び 1 0 は、比較例 3 と比較して、耐熱性、難燃性、耐衝撃性が優れており、比較例 4 と比較して、耐熱性、誘電特性、難燃性が優れており、比較例 5 と比較し難燃性、耐衝撃性が顕著に優れている。実施例 7 及び 1 0 は比較例 7 と比較して難燃性、耐衝撃性が優れて優れている。実施例 7 及び 1 0 は比較例 8 と比較して、耐熱性が顕著に優れており、誘電特性、難燃性も優れている。

20

比較例 1 は結晶化してしまうことから成形が困難であり、マイクロ波及びノ又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体として使用できない。

【 0 3 9 1 】

なお、実施例 1 ~ 1 0 は、一般的な射出成形機で問題なく射出成形することができ、流動性、成形加工性に優れる。

【 0 3 9 2 】

以上より、本発明のポリカーボネート樹脂組成物である実施例 1 ~ 1 0 のポリカーボネート樹脂は、比較例 1 ~ 8 のポリカーボネート樹脂に比べて、表面硬度、耐アルカリ性が共に優れ、しかも耐熱性、耐衝撃性、流動性にも優れたものであることが分かる。

30

また、第 1 発明のポリカーボネート樹脂である実施例 2 及び 3 のポリカーボネート樹脂は、誘電特性に優れ、しかも耐熱性、難燃性に優れた樹脂であり、マイクロ波及びノ又はミリ波用アンテナを内蔵する通信機器用筐体としての用途に適している樹脂であることが分かる。

【 0 3 9 3 】

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2019年8月29日付で出願された日本特許出願2019-157059、2020年6月11日付で出願された日本特許出願2020-101649、及び、2020年7月17日付で出願された日本特許出願2020-122968に基づいており、その全体が引用により援用される。

40

フロントページの続き

- (32)優先日 令和2年7月17日(2020.7.17)
- (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
三菱ケミカル株式会社内
- (72)発明者 山下 真矢
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
- 審査官 佐藤 貴浩
- (56)参考文献 特開平04-004222(JP,A)
特開平10-176046(JP,A)
特開平11-100341(JP,A)
特開2006-008759(JP,A)
国際公開第2019/212020(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08G63/00-64/42
C08J5/00