

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6314601号
(P6314601)

(45) 発行日 平成30年4月25日 (2018. 4. 25)

(24) 登録日 平成30年4月6日 (2018. 4. 6)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 69/00 (2006.01) CO8L 69/00
CO8L 25/00 (2006.01) CO8L 25/00
CO8L 51/04 (2006.01) CO8L 51/04
CO8L 55/02 (2006.01) CO8L 55/02
CO8K 5/156 (2006.01) CO8K 5/156

請求項の数 14 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-69511 (P2014-69511)	(73) 特許権者	000004466 三菱瓦斯化学株式会社
(22) 出願日	平成26年3月28日 (2014. 3. 28)		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(65) 公開番号	特開2015-189904 (P2015-189904A)	(74) 代理人	110001508 特許業務法人 津国
(43) 公開日	平成27年11月2日 (2015. 11. 2)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
審査請求日	平成28年12月13日 (2016. 12. 13)	(74) 代理人	100116528 弁理士 三宅 俊男
		(74) 代理人	100146031 弁理士 柴田 明夫
		(74) 代理人	100122747 弁理士 田中 洋子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物

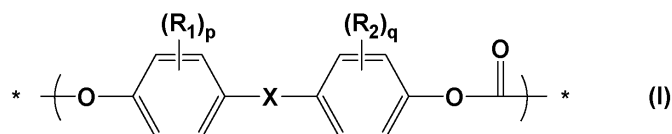
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 (I) で表される構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、及び下記一般式 (II) で表される環状カーボネートを含有し、前記芳香族ポリカーボネート樹脂と前記スチレン系樹脂との割合 (質量比) が 95 : 5 ~ 1 : 99 であり、且つ前記環状カーボネートが、前記芳香族ポリカーボネート樹脂に対して 3000 ppm 以下で存在する、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

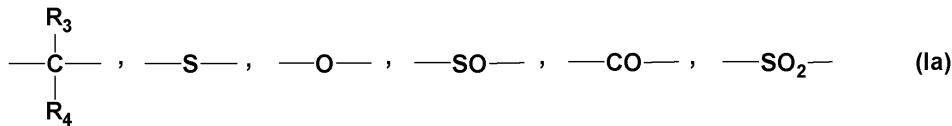
一般式 (I) :

【化1】



(式中、R₁ 及び R₂ は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルコキシ基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基を表し、p 及び q は、0 ~ 4 の整数を表し、X は、単結合又は下記 (I a) の群から選択される基を表す)

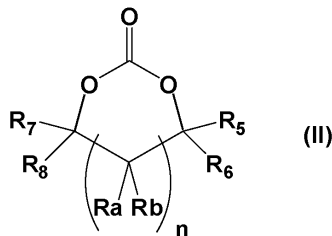
【化 2】



(ここで、 R_3 及び R_4 は、各々独立して、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、又は炭素数 6～10 のアリール基を表すか、あるいは R_3 と R_4 は、相互に結合して脂肪族環を形成していてもよい)

一般式 (II) :

【化 3】



(式中、 Ra 及び Rb は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1～30 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 3～30 のシクロアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 6～30 のアリール基、又は酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1～15 のアルコキシ基を表すか、あるいは Ra 及び Rb は、相互に結合して環を形成していてもよく、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～5 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、 n は 0～30 の整数を表す)。

【請求項 2】

前記スチレン系樹脂が、ゴムの存在下少なくともスチレン系単量体を重合してなるグラフト共重合体を含む、請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 3】

前記スチレン系樹脂が、ゴムの存在下少なくともスチレン系単量体と (メタ) アクリロニトリルを重合してなるグラフト共重合体を含む、請求項 1 又は 2 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 4】

前記芳香族ポリカーボネート樹脂と前記スチレン系樹脂との合計 100 質量部に対し、ポリフェニレンエーテル及び飽和ポリエステルを含有する熔融混練樹脂組成物 1～50 質量部を含む、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】

前記芳香族ポリカーボネート樹脂と前記スチレン系樹脂との合計 100 質量部に対し、難燃剤 0.01～30 質量部を含む、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 6】

前記芳香族ポリカーボネート樹脂と前記スチレン系樹脂との合計 100 質量部に対し、ポリテトラフルオロエチレン 0.01～2 質量部を含む、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 7】

前記芳香族ポリカーボネート樹脂の末端水酸基含有量が、1000 ppm 以下である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 8】

10

20

30

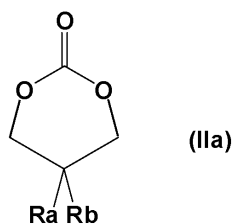
40

50

前記環状カーボネートが、下記一般式 (II a) で表される化合物である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物：

一般式 (II a)：

【化 4】



10

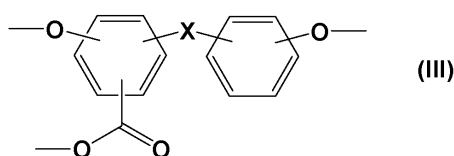
(式中、R a 及び R b は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数 3 ～ 30 のシクロアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数 6 ～ 30 のアリール基、又は酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 15 のアルコキシ基を表すか、あるいは R a 及び R b は、相互に結合して環を形成していてもよい)。

【請求項 9】

前記芳香族ポリカーボネート樹脂が、下記一般式 (III) で表わされる構造単位を含み、その含有量が、前記芳香族ポリカーボネート樹脂中に 2000 ppm 未満である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物：

一般式 (III)：

【化 5】



30

(式中、X は、請求項 1 と同義である。)。

【請求項 10】

前記芳香族ポリカーボネート樹脂の N 値 (構造粘性指数) が、下記数式 (1) で表した場合、1.25 以下である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

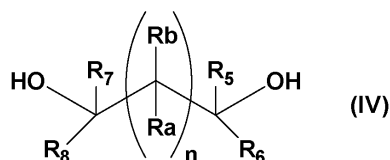
$$N \text{ 値} = (\log(Q160 \text{ 値}) - \log(Q10 \text{ 値})) / (\log 160 - \log 10) \quad \cdots (1)$$

【請求項 11】

前記芳香族ポリカーボネート樹脂及び前環状カーボネートが、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと下記一般式 (IV) で表されるジオール化合物とをエステル交換触媒の存在下に反応させて高分子量化する高分子量化工程と、前記高分子量化工程で副生する環状カーボネートの少なくとも一部を反応系外へ除去する環状カーボネート除去工程とを含む方法により得られる、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物：

一般式 (IV)：

【化 6】



50

(式中、R a 及び R b は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 3 ～ 30 のシクロアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 6 ～ 30 のアリール基、又は酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルコキシ基を表すか、あるいは R a 及び R b は、相互に結合して環を形成していてもよく、R₅ ～ R₈ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ～ 5 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す、n は、0 ～ 30 の整数を表す)。

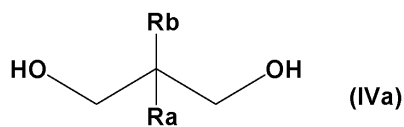
【請求項 12】

10

前記ジオール化合物が、下記一般式 (IV a) で表される化合物である、請求項 11 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物：

一般式 (IV a)：

【化 7】



(式中、R a 及び R b は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 3 ～ 30 のシクロアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 6 ～ 30 のアリール基、又は酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルコキシ基を表すか、あるいは R a 及び R b は、相互に結合して環を形成していてもよい)。

20

【請求項 13】

前記ジオール化合物が、2-ブチル-2-エチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジイソブチルプロパン-1, 3-ジオール、2-エチル-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジエチルプロパン-1, 3-ジオール、及び2-メチル-2-プロピルプロパン-1, 3-ジオールからなる群から選択される、請求項 11 又は 12 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

30

【請求項 14】

請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる、成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂とスチレン系樹脂を含む芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、衝撃強度に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

芳香族ポリカーボネート樹脂は、耐熱性、耐衝撃性等に優れるため、例えば自動車分野、OA 機器分野、電気・電子分野等の原材料として、工業的に広く利用されている。しかし、溶融粘度が高く流動性が悪いことや、衝撃強度の厚み依存性が大きいこと等の欠点があった。流動性を確保するには、分子量が低いポリカーボネート樹脂を用いる方法や、各種流動性改良剤を配合する方法等が挙げられるが、いずれも流動性の改良効果は認められるものの、ポリカーボネート樹脂本来の衝撃強度を犠牲にすること、耐薬品性が低下すること等の不具合があった。そこで、ABS 樹脂 (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体) 等のスチレン系樹脂を配合して、これらの不具合を改良することが報告され

50

ている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

一方、ポリカーボネート樹脂の製造方法については、従来、多くの検討がなされている。その中で、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「ビスフェノールA」という)から誘導される芳香族ポリカーボネート樹脂は、界面重合法又は溶融重合法の両製造方法により工業化されている。

【0004】

この界面重合法によれば、芳香族ポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールAとホスゲンとから製造されるが、有毒なホスゲンを用いなければならない。また、副生する塩化水素や塩化ナトリウム、及び溶媒として大量に使用する塩化メチレン等の含塩素化合物により装置が腐食するおそれがある。さらに、ポリマー物性に影響を与える塩化ナトリウム等の不純物や残留塩化メチレンの除去の困難性や廃水処理等が問題となる。このように従来の界面重合法は、環境面に於いて多くの問題を抱えているのが実情である。

【0005】

芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから芳香族ポリカーボネート樹脂を製造する方法としては、例えばビスフェノールAとジフェニルカーボネートを溶融状態でエステル交換反応させ、副生する芳香族モノヒドロキシ化合物を除去しながら重合する溶融重合法が古くから知られている。溶融重合法は、界面重合法と異なり溶媒を使用しない等、環境面に於いて多くの利点を有しているが、長時間の熱滞留等により得られる樹脂には副生する異種構造が含まれ、また末端水酸基濃度(末端OH濃度)が比較的高い。その為、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)等のスチレン系樹脂を配合しても、満足のいく機械強度が達成出来なかった。

【0006】

本発明者らは先に、高速な重合速度を達成し、良好な品質の芳香族ポリカーボネート樹脂を得る溶融重合法として、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの封止末端をジオール化合物により連結して鎖延長する新しい方法を見出した(例えば、特許文献2参照)。この方法によれば、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの封止末端をジオール化合物により連結して鎖延長することにより、 M_w が30,000~100,000程度の高分子量の芳香族ポリカーボネート樹脂を短時間に製造することができる。さらに高速な重合反応によって芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するため、長時間の熱滞留等による分岐・架橋化反応を抑制し、異種構造量を低減化できる。また、末端水酸基濃度(末端OH基濃度)も低減化される。

【0007】

かかる新たな溶融重合法により得られる芳香族ポリカーボネート樹脂に、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)等のスチレン系樹脂を配合した組成物であって、衝撃強度、特に低温での衝撃強度が実用条件に耐え得る組成物についての報告は未だされていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2003-020395号公報

【特許文献2】国際公開第2012/157766パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明が解決しようとする課題は、衝撃強度、特に低温での衝撃強度が改善された、芳香族ポリカーボネート樹脂及びスチレン系樹脂を含む樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、溶融重合法で製造したもので

10

20

30

40

50

ありながら分岐化度が低く、且つ異種構造が少ない等の品質上の利点を有し、特に特定の環状カーボネートが一定量以下である芳香族ポリカーボネート樹脂に、ABS樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体）等のスチレン系樹脂を配合した芳香族ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品が、実用上十分な衝撃強度を有することを見出し、本発明に到達した。

【0011】

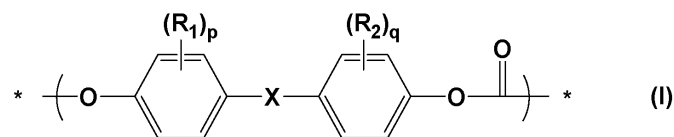
すなわち、本発明は、以下に示す芳香族ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品を提供するものである。

【0012】

1) 下記一般式（I）で表される構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、及び下記一般式（II）で表される環状カーボネートを含有し、前記芳香族ポリカーボネート樹脂と前記スチレン系樹脂との割合（質量比）が95：5～1：99であり、且つ前記環状カーボネートが、前記芳香族ポリカーボネート樹脂に対して3000ppm以下で存在する、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物：

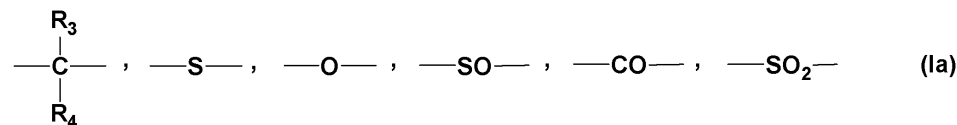
一般式（I）：

【化1】



（式中、 R_1 及び R_2 は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のシクロアルコキシ基、又は炭素数6～20のアリールオキシ基を表し、 p 及び q は、0～4の整数を表し、 X は、単結合又は下記（Ia）の群から選択される基を表す）

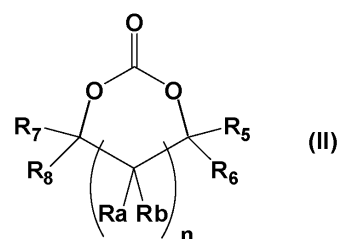
【化2】



（ここで、 R_3 及び R_4 は、各々独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を表すか、あるいは R_3 と R_4 は、相互に結合して脂肪族環を形成していてもよい）

一般式（II）：

【化3】



（式中、 Ra 及び Rb は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～30の直鎖もしくは分岐のアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数3～30のシクロアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数6～30のアリール基、又は酸素原子

もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルコキシ基を表すか、あるいは R a 及び R b は、相互に結合して環を形成していてもよく、R₅ ～ R₈ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ～ 5 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、n は 0 ～ 30 の整数を表す)。

【0013】

2) 前記スチレン系樹脂が、ゴムの存在下少なくともスチレン系単量体を重合してなるグラフト共重合体を含む、前記 1) 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【0014】

3) 前記スチレン系樹脂が、ゴムの存在下少なくともスチレン系単量体と (メタ) アクリロニトリルを重合してなるグラフト共重合体を含む、前記 1) 又は 2) 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

10

【0015】

4) 前記芳香族ポリカーボネート樹脂と前記スチレン系樹脂との合計 100 質量部に対し、ポリフェニレンエーテル及び飽和ポリエステルを含有する溶融混練樹脂組成物 1 ～ 50 質量部を含む、前記 1) ～ 3) のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【0016】

5) 前記芳香族ポリカーボネート樹脂と前記スチレン系樹脂との合計 100 質量部に対し、難燃剤 0.01 ～ 30 質量部を含む、前記 1) ～ 4) のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

20

【0017】

6) 前記芳香族ポリカーボネート樹脂と前記スチレン系樹脂との合計 100 質量部に対し、ポリテトラフルオロエチレン 0.01 ～ 2 質量部を含む、前記 1) ～ 5) のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【0018】

7) 前記芳香族ポリカーボネート樹脂の末端水酸基含有量が、1000 ppm 以下である、前記 1) ～ 6) のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

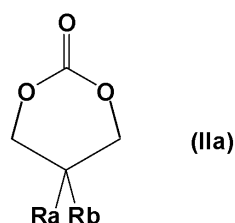
【0019】

8) 前記環状カーボネートが、下記一般式 (IIa) で表される化合物である、前記 1) ～ 7) のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物：

30

一般式 (IIa)：

【化 4】



40

(式中、R a 及び R b は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 3 ～ 30 のシクロアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 6 ～ 30 のアリール基、又は酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルコキシ基を表すか、あるいは R a 及び R b は、相互に結合して環を形成していてもよい)。

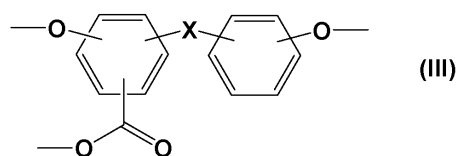
【0020】

9) 前記芳香族ポリカーボネート樹脂が、下記一般式 (III) で表わされる構造単位を含み、その含有量が、前記芳香族ポリカーボネート樹脂中に 2000 ppm 未満である、前記 1) ～ 8) のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物：

50

一般式 (III) :

【化 5】



(式中、Xは、前記1)と同義である。)

【0021】

10) 前記芳香族ポリカーボネート樹脂のN値(構造粘性指数)が、下記数式(1)で表した場合、1.25以下である、前記1)~9)のいずれか1項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

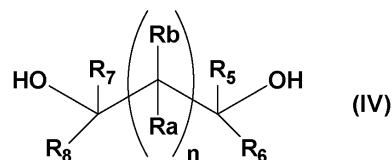
$$N \text{ 値} = (\log(Q160 \text{ 値}) - \log(Q10 \text{ 値})) / (\log 160 - \log 10) \quad \dots (1)$$

【0022】

11) 前記芳香族ポリカーボネート樹脂及び前記環状カーボネートが、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと下記一般式(IV)で表されるジオール化合物とをエステル交換触媒の存在下に反応させて高分子量化する高分子量化工程と、前記高分子量化工程で副生する環状カーボネートの少なくとも一部を反応系外へ除去する環状カーボネート除去工程とを含む方法により得られる、前記1)~10)のいずれか1項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物：

一般式 (IV) :

【化 6】



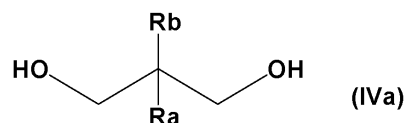
(式中、Ra及びRbは、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1~30の直鎖もしくは分岐のアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数3~30のシクロアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数6~30のアリール基、又は酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1~15のアルコキシ基を表すか、あるいはRa及びRbは、相互に結合して環を形成していてもよく、R5~R8は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~5の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、nは、0~30の整数を表す)。

【0023】

12) 前記ジオール化合物が、下記一般式(IVa)で表される化合物である、前記11)に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物：

一般式 (IVa) :

【化 7】



(式中、Ra及びRbは、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1~30の直鎖もしくは分岐のアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数3~30のシクロアルキル基、酸素原

子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 6 ～ 30 のアリール基、又は酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルコキシ基を表すか、あるいは R a 及び R b は、相互に結合して環を形成していてもよい）。

【0024】

13) 前記ジオール化合物が、2-ブチル-2-エチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジイソブチルプロパン-1, 3-ジオール、2-エチル-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジエチルプロパン-1, 3-ジオール、及び2-メチル-2-プロピルプロパン-1, 3-ジオールからなる群から選択される、前記11)又は12)記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【0025】

14) 前記1)～13)のいずれか1項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる、成形品。

【発明の効果】

【0026】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂とABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）等のスチレン系樹脂を含む樹脂組成物は、衝撃強度、特に低温下での衝撃強度が大幅に改善されるものである。このような樹脂組成物中の芳香族ポリカーボネート樹脂は、芳香族ポリカーボネート（プレポリマー）と特定構造のジオール化合物（連結剤）との反応により、芳香族ポリカーボネートを高分子量化する方法によって得ることができる。このような方法によって得られる本発明の樹脂組成物中の高分子量化された芳香族ポリカーボネート樹脂は、極少量の連結剤由来の環状カーボネートを含みうる。

【0027】

したがって、かかる芳香族ポリカーボネート樹脂は、従来の界面重合法による芳香族ポリカーボネートと同等の物性を有し、且つジオール化合物（連結剤）由来の環状カーボネート成分が微量であるため熱安定性（耐熱性）に優れている。さらに、ジオール化合物を連結剤として用いて高速に高分子量化したものであるから、高分子量でありながら分岐化度が低く、且つ異種構造が少ない等のポリカーボネート本来の品質上の利点を有する。特に、特定の環状カーボネートの含有量が所定値以下である場合、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）等のスチレン系樹脂を配合すると衝撃強度が改善されたものとなる。特に低温下での衝撃強度への影響は大きく、大幅な改善が達成された。

【発明を実施するための形態】

【0028】

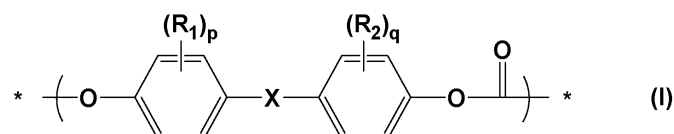
1. 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物

(1) 芳香族ポリカーボネート樹脂

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、下記一般式（I）で表される構造単位を主たる構造単位として有する、芳香族ポリカーボネート樹脂を含む。ここで「主たる」とは、芳香族ポリカーボネート樹脂中の全構造単位中における一般式（I）で表される構造単位の含有率が60モル%以上であることを意味し、80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。

一般式（I）：

【化8】



【0029】

一般式（I）中、R₁及びR₂は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のシクロアルキル基、炭素数

10

20

30

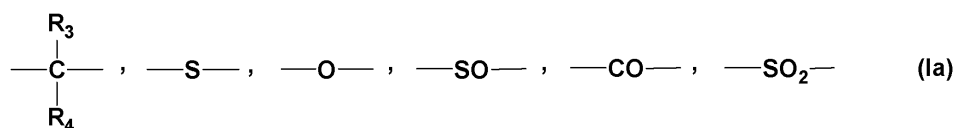
40

50

6～20のアリール基、炭素数6～20のシクロアルコキシ基、又は炭素数6～20のアリールオキシ基を表す。p及びqは、0～4の整数を表す。Xは、単結合又は下記(Ia)の群から選択される基を表す。

【0030】

【化9】



【0031】

(Ia)中、R₃及びR₄は、各々独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を表すか、あるいはR₃とR₄は、相互に結合して脂肪族環を形成していてもよい。

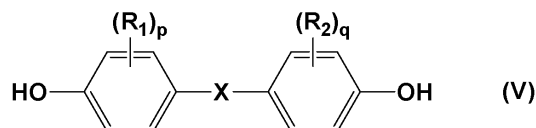
【0032】

前記一般式(I)で表される構造単位を誘導する芳香族ジヒドロキシ化合物としては、下記一般式(V)で表される化合物が挙げられる。

【0033】

一般式(V)：

【化10】



【0034】

前記一般式(V)中、R₁～R₂、p、q、及びXは、各々前記一般式(I)におけるのと同様である。

【0035】

このような芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-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-フェニルフェニル)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, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロパン、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、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、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、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が挙げられる。

【0036】

中でも2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(すなわち、ビスフェノールA)が芳香族ジヒドロキシ化合物としての安定性、さらにはそれに含まれる不純物の量が少ないものの入手が容易である点等の理由により好ましいものとして挙げられる。

【0037】

本発明においては、ガラス転移温度の制御、流動性の向上等を目的として、前記芳香族ジヒドロキシ化合物のうち複数種を必要に応じて組み合わせて用いてもよい。

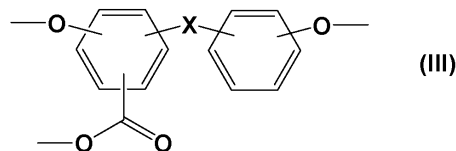
【0038】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物中の芳香族ポリカーボネート樹脂を構成する構造単位には、異種構造として下記一般式（III）で表される構造単位が含まれていてもよい。なお、下記一般式（III）のXは前記一般式（I）におけるのと同じである。

【0039】

一般式（III）：

【化11】



10

【0040】

本発明においては、前記一般式（III）で表わされる構造単位の含有率は、一般式（I）で表される構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂中に、質量基準で2000ppm未満であり、好ましくは1500ppm以下であり、より好ましくは1000ppm以下であり、さらに好ましくは800ppm以下であり、特に好ましくは700ppm以下であり、最も好ましくは600ppm以下である。前記一般式（III）で表わされる構造単位の含有率が2000ppm未満であると、分岐度が減少し、熱安定性が向上する傾向にある。一方、かかる構造単位の含有率が2000ppm以上であると、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）等のスチレン系樹脂との配合・分散性が悪化する、得られる樹脂組成物の流動性が低下し成形性が悪化する等のデメリットが生じる場合がある。

20

【0041】

前記一般式（III）で表わされる構造単位は芳香族ポリカーボネート樹脂の製造時に副生しやすい異種構造の一種である。本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂はかかる異種構造の割合が少ないことが好ましい。異種構造の割合が少ない芳香族ポリカーボネート樹脂は、例えば、後述する特定構造のジオール化合物（連結剤）を用いて芳香族ポリカーボネートプレポリマーを高分子量化する工程を含む方法によって製造することができる。さらに特定のジオール化合物に於いては、副生する環状カーボネートの少なくとも一部を反応系外へ除去する工程を含む場合もある。

30

【0042】

なお、芳香族ポリカーボネート樹脂中の一般式（III）で表わされる構造単位の含有率の下限は特に制限されず、検出下限値（通常1ppm程度）であればよいが、一般には一般式（III）で表わされる構造単位は、1ppm以上（検出下限値）、場合により5ppm以上、あるいは10ppm以上含有されることが許容される。

【0043】

本発明における前記一般式（III）で表わされる構造単位の含有率は、¹H-NMR分析結果より求められる質量基準の値である。

40

【0044】

本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂が、後述する特定のジオール化合物を連結剤として用い、高分子量化することによって製造されたものである場合、かかる芳香族ポリカーボネート樹脂は、ジオール化合物由来の構造単位を含んでいてもよい。その場合、芳香族ポリカーボネート樹脂の全構造単位量に対するジオール化合物由来の構造単位の含有率は、例えば1モル%以下、好ましくは0.1モル%以下である。このように、ジオール化合物由来の構造単位が骨格に含まれないか、含まれるとしても極めて少量であることから、かかる芳香族ポリカーボネート樹脂は、従来のホモポリカーボネート樹脂と同

50

じ骨格を有しながら、N値が低い、異種構造を有するユニットの割合が少ない、等の優れた品質を備え、有利である。

【0045】

さらに、芳香族ポリカーボネート樹脂は、末端水酸基濃度が質量基準で1000ppm以下であることが好ましく、800ppm以下であることがより好ましく、600ppm以下であることがさらに好ましく、500ppm以下であることが特に好ましい。末端水酸基濃度が1000ppm以下であると耐加水分解性がより向上する傾向がある。

一般に芳香族ポリカーボネート樹脂における末端部分は、フェノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物で封止された構造となっているが、一部が水酸基となっている場合がある。したがって、芳香族ポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度とは、芳香族ポリカーボネート樹脂における水酸基の含有割合である。末端水酸基濃度は、例えば、¹H-NMR解析により測定することができる。

10

【0046】

本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは35,000~100,000、より好ましくは35,000~80,000、特に好ましくは35,000~75,000、最も好ましくは40,000~65,000であり、高分子量でありながら、高い流動性を併せ持つ。重量平均分子量がこの範囲内であれば、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)等のスチレン系樹脂と配合し、押出成形、射出成形等の用途に用いた場合の成形性、生産性が良好である。さらに得られる成形品の機械的物性、耐熱性、耐有機溶剤性等の物性が良好である。

20

【0047】

本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂における数平均分子量(Mn)に対する重量平均分子量(Mw)の比である分子量分布(Mw/Mn)は、例えば、1.9~2.5であり、2.0~2.4であることが好ましい。

なお、数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)は、GPCを用いてポリスチレン換算値として測定される。

【0048】

本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂においては、下記数式(1)で表されるN値(構造粘性指数)が、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.28以下、特に好ましくは1.25以下、最も好ましくは1.23以下である。

30

$$N \text{ 値} = (\log(Q160 \text{ 値}) - \log(Q10 \text{ 値})) / (\log 160 - \log 10) \quad \cdots (1)$$

【0049】

前記数式(1)中、Q160値は280℃、荷重160kgで測定した単位時間当たりの熔融流動体積(ml/sec)を表し、Q10値は280℃、荷重10kgで測定した単位時間当たりの熔融流動体積(ml/sec)を表す。(なお、ノズル径1mm×ノズル長10mm)

【0050】

構造粘性指数「N値」は、芳香族ポリカーボネート樹脂の分岐化度の指標とされる。本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂においては、N値が低く、分岐構造の含有割合が少なく直鎖構造の割合が高いことが好ましい。ポリカーボネート樹脂は一般に、同じMwに於いては分岐構造の割合を多くすると流動性が高くなる(Q値が高くなる)傾向にある。後述する特定のジオール化合物を連結剤として用い、高分子量化することによって製造された芳香族ポリカーボネート樹脂は、N値を低く保ったまま高い流動性(高いQ値)を達成していることから、本発明での使用に好ましい。

40

【0051】

(2) スチレン系樹脂

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、スチレン系樹脂を含む。本発明で使用されるスチレン系樹脂としては、スチレン系単量体を重合してなる重合体、スチレン系単量体及びスチレン系単量体と共重合可能な単量体の共重合体、ゴムの存在下少なくともスチレン系単量体を重合してなるグラフト共重合体、ゴムの存在下少なくともスチレン系単量体及びスチレン系単量体と共重合可能な単量体を重合してなるグラフト共重合体等が挙

50

げられる。スチレン系単量体と共重合可能な単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0052】

スチレン系樹脂としては、例えば、スチレンの単独重合体、スチレンと(メタ)アクリロニトリルとの共重合体、スチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、スチレンと(メタ)アクリロニトリルと他の共重合可能な単量体との共重合体、ゴムの存在下スチレンを重合してなるグラフト共重合体、ゴムの存在下スチレンと(メタ)アクリロニトリルとをグラフト重合してなるグラフト共重合体等が挙げられる。さらに、具体的には、GPPS樹脂、AS樹脂、MS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、HIPS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂等が挙げられる。これらスチレン系樹脂の製造方法としては、乳

10

【0053】

スチレン／(メタ)アクリロニトリル系共重合体としては、好ましくは、ゴムの存在下少なくともスチレン系単量体と(メタ)アクリロニトリルとをグラフト重合してなるグラフト共重合体、ゴムの存在下少なくともスチレン系単量体と(メタ)アクリロニトリルとを重合してなるグラフト共重合体及び少なくともスチレン系単量体と(メタ)アクリロニトリルとを重合してなる共重合体からなる共重合体組成物等が挙げられる。

【0054】

スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等が挙げられ、好ましくはスチレンが挙げられる。スチレン系単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、マレイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられ、好ましくは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。スチレン系単量体及び(メタ)アクリロニトリルと共重合可能な単量体としては、前記スチレン系単量体と共重合可能な単量体と同じものが使用できる。

20

【0055】

ゴムとしては、ガラス転移温度が10℃以下のゴムが適当である。ゴムの具体例としては、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン／プロピレンゴム、シリコンゴム等が挙げられ、好ましくは、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム等が挙げられる。

30

ジエン系ゴムとしては、例えば、ポリブタジエン、ブタジエン／スチレン共重合体、ポリイソプレン、ブタジエン／(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステル共重合体、ブタジエン／スチレン／(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステル共重合体等が挙げられる。(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。ブタジエン／(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステル共重合体又はブタジエン／スチレン／(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステル共重合体における(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステルの割合は、ゴム重量の30重量%以下であることが好ましい。

40

【0056】

アクリル系ゴムとしては、例えば、アクリル酸アルキルエステルゴムが挙げられ、アルキル基の炭素数は好ましくは1～8である。アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル等が挙げられる。アクリル酸アルキルエステルゴムには、任意に、エチレン性不飽和単量体が用いられていてもよい。そのような化合物の具体例としては、ジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、シアヌル酸トリアリル、(メタ)アクリル酸アリル、ブタジエン、イソプレン等が挙げられる。アクリル系ゴムとしては、さらに、コアとして架橋ジエン系ゴムを有するコア-シェル型重合体も挙げられる。本発明で使用するスチレン系樹脂は、従来公知の任意の方法で製造したものであってもよく、また試薬供給業者等より

50

入手できるものであってもよい。本発明の樹脂組成物は、芳香族ポリカーボネート樹脂とスチレン系樹脂を含む芳香族ポリカーボネート樹脂組成物であって、芳香族ポリカーボネート樹脂／スチレン系樹脂の質量比が、 $95/5 \sim 1/99$ の範囲内から任意に選択できるが、流動性及び耐熱性のバランスの観点から、好ましくは $95/5 \sim 40/60$ であり、さらに好ましくは $90/10 \sim 60/40$ である。

【0057】

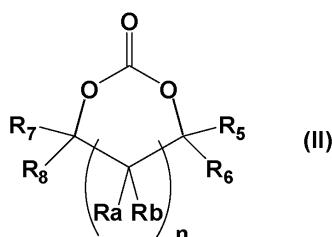
(3) 環状カーボネート

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物には、一般式 (I) で表される構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂に対して、下記一般式 (II) で表される環状カーボネートが 3000 ppm 以下で存在している。下記一般式 (II) で表される環状カーボネートは、従来公知の化合物であり、試薬供給業者等より入手できるか、又は従来公知の任意の方法により容易に合成することができ、そのような化合物を本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に添加してもよい。あるいは、下記一般式 (II) で表される環状カーボネートは、芳香族ポリカーボネート樹脂の製造工程で副生したものであってもよい。例えば、芳香族ポリカーボネート樹脂は、製造工程で連結剤としてジオール化合物を使用すると、対応する環状カーボネートが副生する場合がある。これを反応系外へ除去したのちでも少量の環状ポリカーボネートが残存し、最終的に得られる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物中にかかる環状ポリカーボネートが含まれることとなる。かかる環状カーボネートが 3000 ppm 以下で存在することにより、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の流動性が向上する場合がある。また、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を構成する各成分がより均一に混合され、成形性及び機械的強度が向上する傾向がある。なお、環状カーボネートが 3000 ppm を超えて存在すると、樹脂組成物の機械的強度の低下等のデメリットがある場合がある。

【0058】

一般式 (II) :

【化12】



【0059】

一般式 (II) 中、 R_a 及び R_b は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数 $1 \sim 30$ の直鎖もしくは分岐のアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数 $3 \sim 30$ のシクロアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数 $6 \sim 30$ のアリール基、又は酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数 $1 \sim 15$ のアルコキシ基を表すか、あるいは R_a 及び R_b は、相互に結合して環を形成していてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

$R_5 \sim R_8$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 $1 \sim 5$ の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

n は $0 \sim 30$ の整数、好ましくは $1 \sim 6$ の整数、より好ましくは $1 \sim 3$ の整数、特に好ましくは 1 を表す。

【0060】

一般式 (II) 中、 R_a 及び R_b は、好ましくは、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 $1 \sim 8$ の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数 $3 \sim 8$ のシクロアルキル基、炭素数 $6 \sim 10$ のアリール基、又は炭素数 $1 \sim 8$ のアルコキシ基を表すか、あるいは R_a 及び R_b は、相互に結合して炭素数 $3 \sim 8$ の脂環式環を形成していてもよい。ハロゲン原

子としては、フッ素原子が好ましい。

$R_5 \sim R_8$ は、好ましくは、各々独立して、水素原子、フッ素原子又はメチル基を表す。 n は、好ましくは、1～6の整数を表す。

【0061】

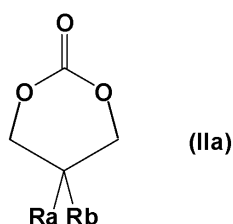
一般式(II)中、 R_a 及び R_b は、より好ましくは、各々独立して、水素原子又は炭素数1～5の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基である。特に好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基が挙げられる。 $R_5 \sim R_8$ は、より好ましくは、各々水素原子である。 n は、より好ましくは、1～3の整数を表す。

【0062】

前記一般式(II)で表される環状カーボネートとしてより好ましくは、下記一般式(IIa)で表される化合物である。一般式(IIa)中、 n 、 R_a 及び R_b はそれぞれ上述した一般式(II)におけるのと同様である。

一般式(IIa)：

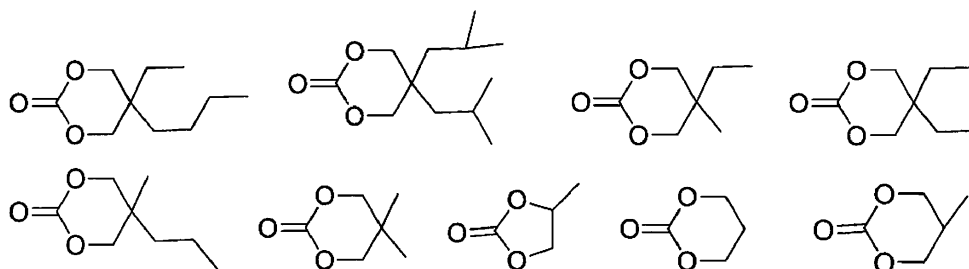
【化13】



【0063】

前記環状カーボネートの具体例としては、以下に示す構造の化合物が挙げられる。

【化14】



【0064】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物には、一般式(I)で表される構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂に対して、前記一般式(II)で表される環状カーボネートが、質量基準で3000ppm以下、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下、特に好ましくは300ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下で存在する。環状ポリカーボネートの下限値は、通常は検出限界値となるが、好ましくは0.0005ppm以上である。かかる環状カーボネートが存在することにより、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の流動性が向上する場合がある。なお、環状カーボネートが3000ppmを超えて存在すると、樹脂強度の低下等のデメリットがある場合があり、環状カーボネートの含有量が低すぎると流動性が悪化したり、十分な衝撃強度を有することが困難になる場合がある。

【0065】

(4) その他の含有成分

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物においては、前記必須成分以外に、種々の成分を配合することができる。典型的には、ポリフェニレンエーテル及び飽和ポリエステルを含む溶融混練樹脂組成物、難燃剤、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

【0066】

ポリフェニレンエーテル及び飽和ポリエステルを含む溶融混練樹脂組成物：

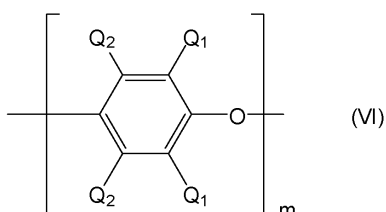
ポリフェニレンエーテル及び飽和ポリエステルを含む溶融混練樹脂組成物としては、例えば、特開平11-246720号公報、特開平11-246721号公報、特開2000-109670号公報に記載のものが好ましく用いられる。

(a) ポリフェニレンエーテル

ポリフェニレンエーテルとしては、下記一般式(VI)で示される構造を有する単独重合体又は共重合体が挙げられる。

【0067】

【化15】



10

【0068】

式(3)中、 Q_1 は、各々、ハロゲン原子、第一級若しくは第二級アルキル基、フェニル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基又はハロ炭化水素オキシ基を表し、 Q_2 は、各々、水素原子、ハロゲン原子、第一級若しくは第二級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、炭化水素オキシ基又はハロ炭化水素オキシ基を表し、 m は、10以上の数を表す。

20

Q_1 及び Q_2 の第一級アルキル基の好適な例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、2-メチルブチル、ヘキシル、2,3-ジメチルブチル、2-,3-若しくは4-メチルペンチル又はヘプチルである。第二級アルキル基の好適な例は、イソプロピル、sec-ブチル又は1-エチルプロピルである。多くの場合、 Q_1 はアルキル基又はフェニル基、特に炭素数1~4のアルキル基であり、 Q_2 は水素原子である。

【0069】

好適なポリフェニレンエーテルの単独重合体としては、例えば、2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル単位からなるものである。好適な共重合体としては、前記単位と2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル単位との組合せからなるランダム共重合体である。

30

使用するポリフェニレンエーテルは、クロロホルム中で、30℃の温度で測定した固有粘度が0.2~0.8dl/gであるものが好ましい。さらに好ましくは、固有粘度が0.25~0.7dl/gのものであり、とりわけ好ましくは、固有粘度が0.3~0.6dl/gのものである。固有粘度が0.2dl/g未満では組成物の耐衝撃性が不足し、0.8dl/g以上ではゲル分が多く、成形品外観に難が生じる。

【0070】

(b) 飽和ポリエステル

本発明で使用する飽和ポリエステルは、ポリマー主鎖に-CO-O-結合を有し、加熱溶融できるものである。種々のポリエステルが使用可能である。

40

例えば、ジカルボン酸又はその低級アルキルエステル、酸ハライド若しくは酸無水物誘導体と、グリコール又は二価フェノールとを、重縮合させて得られるポリエステルがある。

ここで、ジカルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、p, p'-ジカルボキシジフェニルスルホン、p-カルボキシフェノキシ酢酸、p-カルボキシフェノキシプロピオン酸、p-カルボキシフェノキシ酪酸、p-カルボキシフェノキシ吉草酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸又は2,7-ナフタリンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸あるいはこれらのカルボン酸の混合物が挙げ

50

られる。一方、グリコールとしては、炭素数 2～12 の直鎖アルキレングリコール、例えばエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタレングリコール、1, 6-ヘキセングリコール、1, 12-ドデカメチレングリコール等の脂肪族グリコールのほか、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコールや、p-キシリレングリコール等の芳香族グリコールが挙げられる。また、二価フェノールとしては、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン又はこれらの化合物のアルキル置換誘導体が挙げられる。

その他、ラクトン、例えば、ポリピバロラクトン、ポリ(ε-カプロラクトン)等の開環重合によるポリエステルを使用することもできる。また、熔融状態で液晶を形成するポリマー(Thermotropic Liquid Crystal Polymer; T L C P)としてのポリエステルを使用することもできる。この液晶性ポリエステルとしては、イーストマンコダック社の X 7 G、ダートコ社の X y d a r (ザイダー)、住友化学社のエコノール、セラニーズ社のベクトラ等が代表的な商品である。

【0071】

飽和ポリエステルの固有粘度は、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロルエタン=50/50重量%混合液中、30℃で測定し、好ましくは0.3～5.0dl/gであり、より好ましくは、0.4～4.0dl/gであり、最も好ましくは0.5～2.0dl/gである。固有粘度が0.3dl/g未満であると耐衝撃性が不足し、5.0dl/gを超えると成形性が低下する。

【0072】

ポリフェニレンエーテル及び飽和ポリエステルを含む熔融混練樹脂組成物の配合量は、ポリカーボネート(A)とスチレン系樹脂(B)との合計100重量部に対し、50重量部以下、好ましくは1～50重量部であり、より好ましくは1～30重量部である。ポリフェニレンエーテル、及び飽和ポリエステルを含む熔融混練樹脂組成物を配合することにより、相溶性が向上した熱可塑性樹脂組成物が得られる。

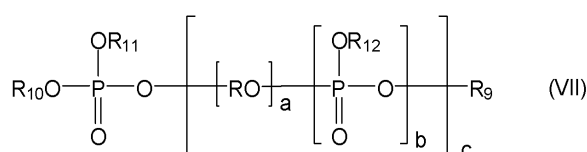
【0073】

難燃剤：

難燃剤としては、例えば、赤リン、ポリリン酸塩、リン酸エステル、ホスファゼン等のリン系化合物やハロゲン系化合物の他、有機スルホン酸金属塩、シリコンワニス、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体等のシリコン系化合物、金属酸化物、シアヌル酸、シアヌル酸メラミン等の窒素含有化合物、水酸化マグネシウム等の無機化合物、膨張黒鉛、低融点ガラス等が挙げられ、好ましくは、リン系化合物、有機スルホン酸金属塩及び金属酸化物が挙げられ、特に好ましくは、下記式(4)で示されるリン酸エステル系化合物、並びに下記一般式(VII)で示されるリン酸エステル系化合物と有機スルホン酸塩及び/又は金属酸化物とを併用した難燃剤が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0074】

【化16】



【0075】

式(VII)中、R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂は、それぞれ独立して、水素原子又は有機基を表し、Rは、2価以上の有機基を表し、aは、0又は1であり、bは、1以上の整数であり、cは、単一の化合物の場合は0以上の整数であるが、cの値が異なる複数の化合物の混合物でもよく、この場合はcの平均値で表す。ただし、R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂が同時に水素原子である場合を除き、cが0のときは、R₉、R₁₀及びR₁₁の少なくとも一つは有機基を表す。

R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂が表す有機基は、例えば、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられる。置換されている場合の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ハロゲン化アリール基等が挙げられ、またこれらの置換基を組み合わせた基（例えば、アリールアルコキシアルキル基等）、又はこれらの置換基を酸素原子、イオウ原子、窒素原子等により結合して組み合わせた基（例えば、アリールスルホニルアリール基等）が置換基であってもよい。

Rが表す2価以上の有機基としては、例えばアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基が挙げられ、アリーレン基としては、例えば、置換基を有していてもよいフェニレン基、ビスフェノール類、多核フェノール類から誘導される基等が挙げられ、2以上の遊離原子価の相対的位置は任意である。2価以上の有機基として特に好ましいものとしては、ヒドロキノン、レゾルシノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(=ビスフェノールF)、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)、ジヒドロキシビフェニル、p, p'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシナフタレン等から誘導される基が挙げられる。bは、好ましくは1~30の整数であり、cは、好ましくは1~10の整数又はその平均値(いわゆる、縮合リン酸エステル)である。

【0076】

難燃剤の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂とスチレン系樹脂との合計100質量部に対し、30質量部以下、好ましくは0.01~30質量部であり、より好ましくは0.1~25質量部である。難燃剤を配合することにより、難燃性に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が得られる。

【0077】

ポリテトラフルオロエチレン:

ポリテトラフルオロエチレンは、滴下防止剤であり、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物中に容易に分散し、かつ、せん断力等の外的作用により樹脂同士を結合して繊維状構造を作る傾向を示すことから、接炎時の樹脂の燃え垂れを防止し、難燃性を向上させる。ポリテトラフルオロエチレンは、ASTM規格でタイプ3に分類されるものが挙げられ、例えば三井・デュポンフロロケミカル(株)より、テフロン6J又はテフロン30Jとして、あるいはダイキン化学工業(株)よりポリフロンF201Lとして市販されているものを用いることができる。

【0078】

ポリテトラフルオロエチレンの配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂とスチレン系樹脂との合計100質量部に対し、2質量部以下、好ましくは0.01~2質量部であり、より好ましくは0.05~1質量部である。ポリテトラフルオロエチレンを配合することにより、燃焼時の滴下防止に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が得られる。

【0079】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物には、衝撃強度の改善といった本発明の効果を損なわない範囲で、その他の成分をさらに含んでもよい。その他の成分としては、例えば、耐熱安定剤、加水分解安定化剤、酸化防止剤、顔料、染料、強化剤や充填剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、流動性改良剤、帯電防止剤、抗菌剤等が含有されていてもよい。

【0080】

耐熱安定剤としては、トリフェニルホスフィン(P-Ph₃)等の公知のものを用いることができる。

【0081】

酸化防止剤としては、トリス-(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-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]、トリエチレングリコール-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルプロピオネート)、3,9-ビス[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}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、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、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスフォナイト、トリクレジルホスファイト、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等を用いることができる。これらのうちで好ましいものは、トリス-(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト及びオクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネートである。

10

【0082】

(5) 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法としては、従来公知の樹脂組成物の製造方法を採用することができる。例えば、前記必須成分及び任意成分を、ターンブルミキサー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサー等で代表される高速ミキサーで分散混合した後、押出機、バンバリーミキサー、ロール等で溶融混練する方法が挙げられる。なお添加剤は、分散混合前に、各必須成分に添加してもよい。

【0083】

2. 成形品

20

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、射出成形、ブロー成形、押出成形、回転成形、圧縮成形などで得られる様々な成形品、各種部材などの用途に好ましく利用することができる。これらの用途に用いるときは、本発明の樹脂組成物単独であってもさらに他のポリマーとのブレンド品であっても差し支えない。用途に応じてハードコートなどの加工も好ましく使用しうる。

【0084】

特に好ましくは、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、押出成形、射出成形等に用いられる。優れた機械的性質を有している為、得られる成形品としては、押出成形品、精密部品や射出成形品、自動車分野、OA機器分野、電子・電気分野等の原材料等が挙げられる。

30

【0085】

成形品の具体例としては、電気・電子分野などの各種原材料、自動車・航空機産業における各種原材料、その他光学機器部品、電車や自動車などの車載用品、各種建築部材、コピー機やファクシミリ、パソコンなどOA機器の各種部品在料、テレビや電子レンジなど家電製品の各種部品材料、コネクタやICトレイなどの電子部品用途、ヘルメット、プロテクター、保護面などの保護具部材、各異医療用機器の部材、などをあげる事ができるがこれらに限定されない。以上のように特に好ましい本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の用途として、特に高強度(高衝撃強度)且つ精密成形性を必要とする成形品が挙げられる。

【0086】

40

3. 芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法

本発明で使用する芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法は特に制限されず、公知の任意の製造方法で得られたものを使用できるが、以下に示す製造方法で得られるものを使用するのが好ましい。かかる製造方法を採用することにより、分岐化度が低く、異種構造の含有率が低く、末端水酸基濃度が低く、且つ特定構造の環状カーボネートを所望の含有率で含む芳香族ポリカーボネート樹脂を効率的に製造することができる。

【0087】

好ましい製造方法は、芳香族ポリカーボネートプレポリマーと、下記一般式(IV)で表わされるジオール化合物とを、エステル交換触媒の存在下に反応させて高分子量化された芳香族ポリカーボネート樹脂を得る高分子量化工程と、前記高分子量化工程で副生する環

50

状カーボネートの少なくとも一部を反応系外へ除去する環状カーボネート除去工程とを含む方法である。

【0088】

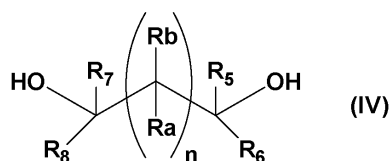
(1) ジオール化合物

好ましい製造方法で用いられるジオール化合物は、下記一般式(IV)で表されるものである。

【0089】

一般式(IV)：

【化17】



10

【0090】

一般式(IV)中、Ra及びRbは、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数1～30の直鎖もしくは分岐のアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数3～30のシクロアルキル基、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数6～30のアリール基、又は酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数1～15のアルコキシ基を表すか、あるいはRa及びRbは、相互に結合して環を形成していてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

20

R5～R8は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～5の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

nは0～30の整数、好ましくは1～6の整数、より好ましくは1～3の整数、特に好ましくは1を表す。

【0091】

一般式(IV)中、Ra及びRbは、好ましくは、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は炭素数1～8のアルコキシ基を表すか、あるいはRa及びRbは、相互に結合して炭素数3～8の脂環式環を形成していてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

30

R5～R8は、好ましくは、各々独立して、水素原子、フッ素原子又はメチル基を表す。nは、好ましくは、1～6の整数を表す。

【0092】

一般式(IV)中、Ra及びRbは、より好ましくは、各々独立して、水素原子又は炭素数1～5の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基である。特に好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基が挙げられる。R5～R8は、より好ましくは、各々水素原子である。nは、より好ましくは、1～3の整数を表す。

40

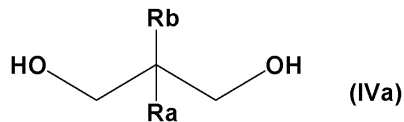
【0093】

一般式(IV)で表されるジオール化合物としてより好ましいものは、下記一般式(IVa)で表される化合物である。中、Ra及びRbは、一般式(IV)におけるのと同じである。

【0094】

一般式(IVa)：

【化 18】



【0095】

一般式 (IVa) 中、R a 及び R b としてより好ましくは、各々独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ～ 4 の直鎖もしくは分岐のアルキル基、さらに好ましくは炭素数 2 ～ 4 の直鎖もしくは分岐のアルキル基である。特に好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基が挙げられ、好ましくはエチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基が挙げられる。

10

【0096】

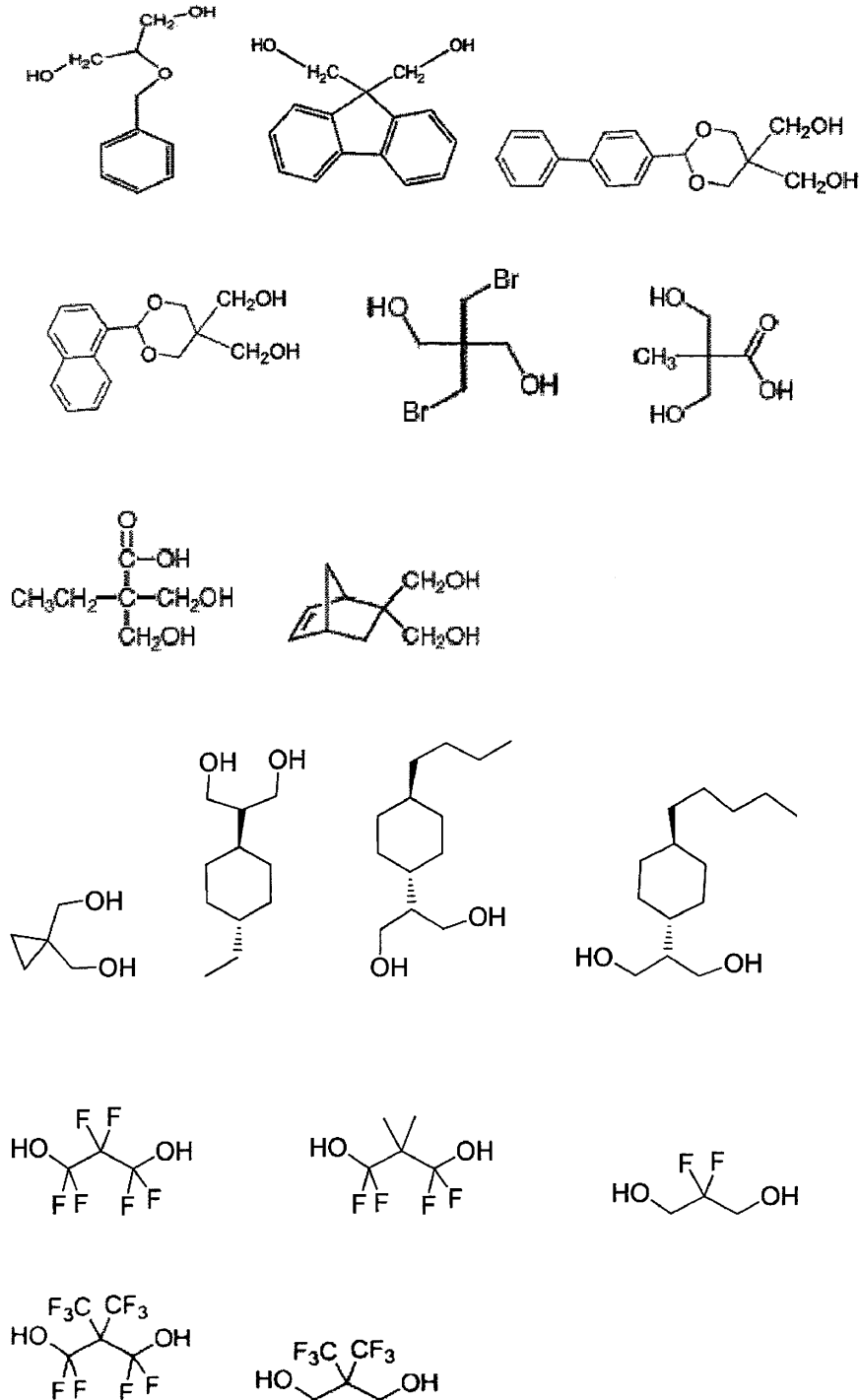
ジオール化合物としては、2-ブチル-2-エチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジイソブチルプロパン-1, 3-ジオール、2-エチル-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジエチルプロパン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-プロピルプロパン-1, 3-ジオール、プロパン-1, 2-ジオール、プロパン-1, 3-ジオール、エタン-1, 2-ジオール (1, 2-エチレングリコール)、2, 2-ジイソアミルプロパン-1, 3-ジオール、及び 2-メチルプロパン-1, 3-ジオールが挙げられる。

20

【0097】

また、前記ジオール化合物の他の例としては、以下の構造式を有する化合物が挙げられる。

【化 1 9】



10

20

30

【0098】

40

これらのうちで特に好ましいものは、2-ブチル-2-エチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジイソブチルプロパン-1, 3-ジオール、2-エチル-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジエチルプロパン-1, 3-ジオール及び2-メチル-2-プロピルプロパン-1, 3-ジオールからなる群から選択される化合物である。

【0099】

(2) 芳香族ポリカーボネートプレポリマー

好ましい製造方法で用いられる芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂を構成する前記一般式 (I) で表される構造を主たる繰り返し単位とする重縮合ポリマーである。

【0100】

50

本発明の製造方法は、かかる芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、前記一般式（IV）で表されるジオール化合物と、減圧下でエステル交換反応させて連結させる工程を含む。これによって、耐衝撃性等のポリカーボネート樹脂本来の特性を維持しつつ、高分子量でありながら高流動性を与え、しかも前記一般式（III）で表される異種構造単位の割合が少なく耐熱性が格段に向上した芳香族ポリカーボネート樹脂が得られる。

【0101】

かかる芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、一般式（I）で表される構造単位を誘導する芳香族ジヒドロキシ化合物を塩基性化合物等のエステル交換触媒の存在下に炭酸ジエステルと反応させる公知のエステル交換法、あるいは該芳香族ジヒドロキシ化合物を酸結合剤の存在下にホスゲン等と反応させる公知の界面重縮合法のいずれによっても容易に得ることができる。

10

【0102】

前記一般式（I）で表される構造単位を誘導する芳香族ジヒドロキシ化合物としては、前記一般式（V）で表される化合物が挙げられる。

【0103】

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、界面重合法で合成したものであっても溶融重合法で合成したものであってもよく、また、固相重合法や薄膜重合法などの方法で合成したものであってもよい。また、使用済みディスク成形品等の使用済み製品から回収されたポリカーボネートなどを用いることも可能である。これらのポリカーボネートは混合して反応前のポリマーとして利用しても差し支えない。例えば界面重合法で重合したポリカーボネートと溶融重合法で重合したポリカーボネートとを混合してもよく、また、溶融重合法あるいは界面重合法で重合したポリカーボネートと使用済みディスク成形品等から回収されたポリカーボネートとを混合して用いても構わない。

20

【0104】

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネートプレポリマーとして好ましくは、特定条件を満たす末端封止された芳香族ポリカーボネートプレポリマーが挙げられる。

すなわち、前記芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、その少なくとも一部が芳香族モノヒドロキシ化合物由来の末端基あるいは末端フェニル基（以下、併せて「封止末端基」ともいう）で封止されていることが好ましい。

【0105】

30

その封止末端基の割合としては、全末端量に対して60モル%以上が好ましい。また、末端フェニル基濃度（全構成単位に対する封止末端基の割合）は2モル%以上、好ましくは2～20モル%、特に好ましくは2～12モル%である。末端フェニル基濃度が2モル%以上の場合にジオール化合物との反応が速やかに進行し、前記特有の効果が特に顕著に発揮される。芳香族ポリカーボネートプレポリマーの全末端量に対する封止末端量の割合は、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの¹H-NMR解析により分析することができる。

【0106】

また、Ti複合体による分光測定によって末端水酸基濃度を測定することが可能である。さらに末端水酸基濃度は¹H-NMR解析により測定することも可能である。同評価による末端水酸基濃度としては1,500ppm以下が好ましく、さらに好ましくは1,000ppm以下が好適である。この範囲内の水酸基末端あるいはこの範囲内の封止末端量であれば、ジオール化合物とのエステル交換反応によって十分な高分子量化の効果が得られる傾向がある。

40

【0107】

ここでいう「芳香族ポリカーボネートの全末端基量」又は「芳香族ポリカーボネートプレポリマーの全末端基量」は、例えば分岐の無いポリカーボネート（すなわち、鎖状ポリマー）0.5モルがあれば、全末端基量は1モルであるとして計算される。

【0108】

封止末端基の具体例としては、フェニル末端基、クレジル末端基、o-トリル末端基、

50

p-トリル末端基、p-tert-ブチルフェニル末端基、ビフェニル末端基、o-メトキシカルボニルフェニル末端基、p-クミルフェニル末端基等の末端基を挙げることができる。

【0109】

これらの中では、ジオール化合物とのエステル交換反応で反応系より除去されやすい低沸点の芳香族モノヒドロキシ化合物で構成される末端基が好ましく、フェニル末端基、p-tert-ブチルフェニル末端基等が特に好ましい。

【0110】

このような封止末端基は、界面法においては芳香族ポリカーボネートプレポリマー製造時に末端停止剤を用いることにより導入することができる。末端停止剤の具体例としては、p-tert-ブチルフェノール、フェノール、p-クミルフェノール、長鎖アルキル置換フェノール等が挙げられる。末端停止剤の使用量は、所望する芳香族ポリカーボネートプレポリマーの末端量（すなわち所望する芳香族ポリカーボネートプレポリマーの分子量）や反応装置、反応条件等に応じて適宜決定することができる。

【0111】

溶融法においては、芳香族ポリカーボネートプレポリマー製造時にジフェニルカーボネートのごとき炭酸ジエステルを芳香族ジヒドロキシ化合物に対して過剰に使用することにより、封止末端基を導入することができる。反応に用いる装置及び反応条件にもよるが、具体的には芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して炭酸ジエステルを1.00～1.30モル、より好ましくは1.02～1.20モル使用する。これにより、前記末端封止量を満たす芳香族ポリカーボネートプレポリマーが得られる。

【0112】

好ましくは、芳香族ポリカーボネートプレポリマーとして、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを反応（エステル交換反応）させて得られる末端封止された重縮合ポリマーを使用する。

【0113】

芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造するとき、上記の芳香族ジヒドロキシ化合物とともに、一分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物を併用することもできる。このような多官能化合物としてはフェノール性水酸基、カルボキシル基を有する化合物が好ましく使用される。

【0114】

さらに芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造するとき、前記の芳香族ジヒドロキシ化合物とともに、ジカルボン酸化合物を併用し、ポリエステルカーボネートとしても構わない。前記ジカルボン酸化合物としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等が好ましく、これらのジカルボン酸は酸クロリド又はエステル化合物として反応させることが好ましく採用される。また、ポリエステルカーボネート樹脂を製造する際に、ジカルボン酸は、前記ジヒドロキシ成分とジカルボン酸成分との合計を100モル%とした時に、0.5～45モル%の範囲で使用することが好ましく、1～40モル%の範囲で使用することがより好ましい。

【0115】

前記芳香族ポリカーボネートプレポリマーの分子量としては、Mwが5,000～35,000が好ましい。より好ましくはMwが15,000～35,000、さらに好ましくは20,000～35,000、特に好ましくは20,000～33,000の範囲である。

【0116】

この範囲内の分子量の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを使用すると、該芳香族ポリカーボネートプレポリマー自体の粘度が低いため、プレポリマーの製造を高温・高剪断・長時間にて実施する必要がなく、及び／又は、ジオール化合物との反応を高温・高剪断・長時間にて実施することが必要なくなる傾向がある。

【0117】

(3) 環状カーボネート

好ましい製造方法においては、末端封止された芳香族ポリカーボネートプレポリマーにジオール化合物をエステル交換触媒存在下、減圧条件にて作用させることにより、芳香族ポリカーボネートプレポリマーから高分子量化された芳香族ポリカーボネート樹脂が得られる。この反応は温和な条件で高速に進み、高分子量化された高品質の芳香族ポリカーボネート樹脂が得られる。

【0118】

前記特定構造のジオール化合物を反応させる方法においては、芳香族ポリカーボネートプレポリマーとジオール化合物との反応が進行するとともに、ジオール化合物の構造に対応した構造を有する環状体である環状カーボネートが副生する。副生する環状カーボネートを反応系外へ除去することによって、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの高分子量化が進行し、最終的には従来のホモポリカーボネート（例えばビスフェノールA由来のホモポリカーボネート樹脂）とほぼ同じ構造を有する芳香族ポリカーボネート樹脂が得られる。

10

【0119】

なお、高分子量化工程と環状カーボネート除去工程とは、必ずしも物理的及び時間的に別々の工程とする必要はなく、実際には同時に行われる。本発明の好ましい製造方法は、芳香族ポリカーボネートとジオール化合物とを、エステル交換触媒の存在下に反応させて高分子量化された芳香族ポリカーボネート樹脂を得るとともに、前記高分子量化反応で副生する環状カーボネートの少なくとも一部を反応系外へ除去する工程を含むものである。

【0120】

副生する環状カーボネートは、使用するジオール化合物に対応する構造を有しており、具体的には、前記一般式(II)で表される化合物である。その具体的態様もまた、前記に記載のとおりである。なお、このような高分子量化とともに環状カーボネートが副生される反応機構は、必ずしも明らかではない。

20

【0121】

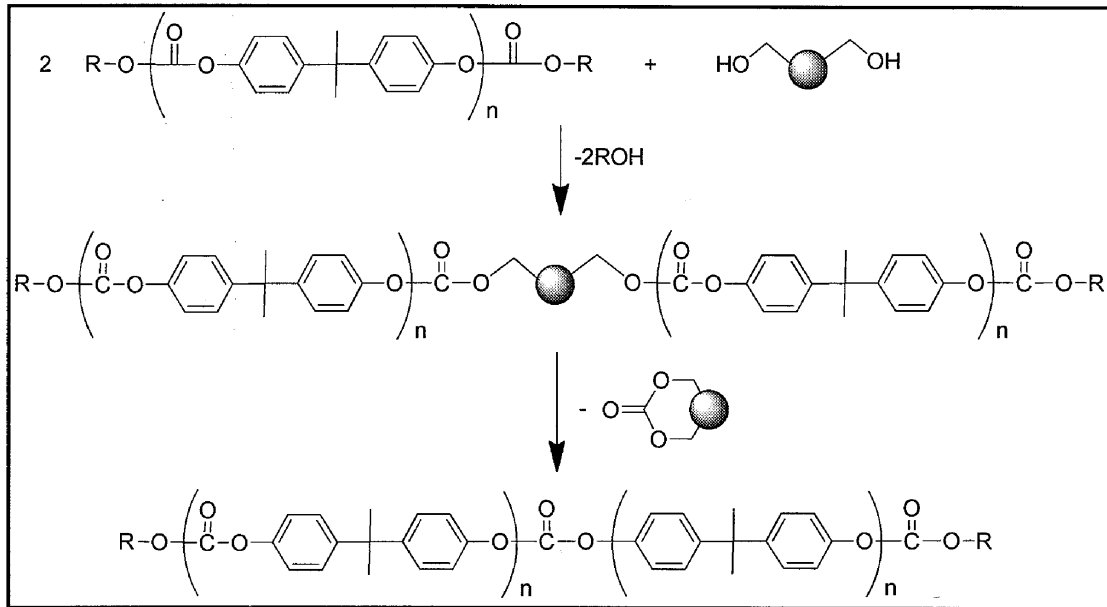
例えば以下のスキーム(1)又は(2)に示すメカニズムが考えられるが、必ずしも明確ではない。本発明の前記一般式(IV)～(IVa)で表される構造を有するジオール化合物を用いた製造方法は、芳香族ポリカーボネートプレポリマーに連結剤としてジオール化合物を反応させ、当該芳香族ポリカーボネートプレポリマーを連結させ高分子量化するとともに、そこで副生するジオール化合物の構造に対応する構造の環状カーボネートを除去するものであり、その範囲内であれば特定の反応機構に限定されるものでもない。

30

【0122】

スキーム(1)：

【化 2 0】



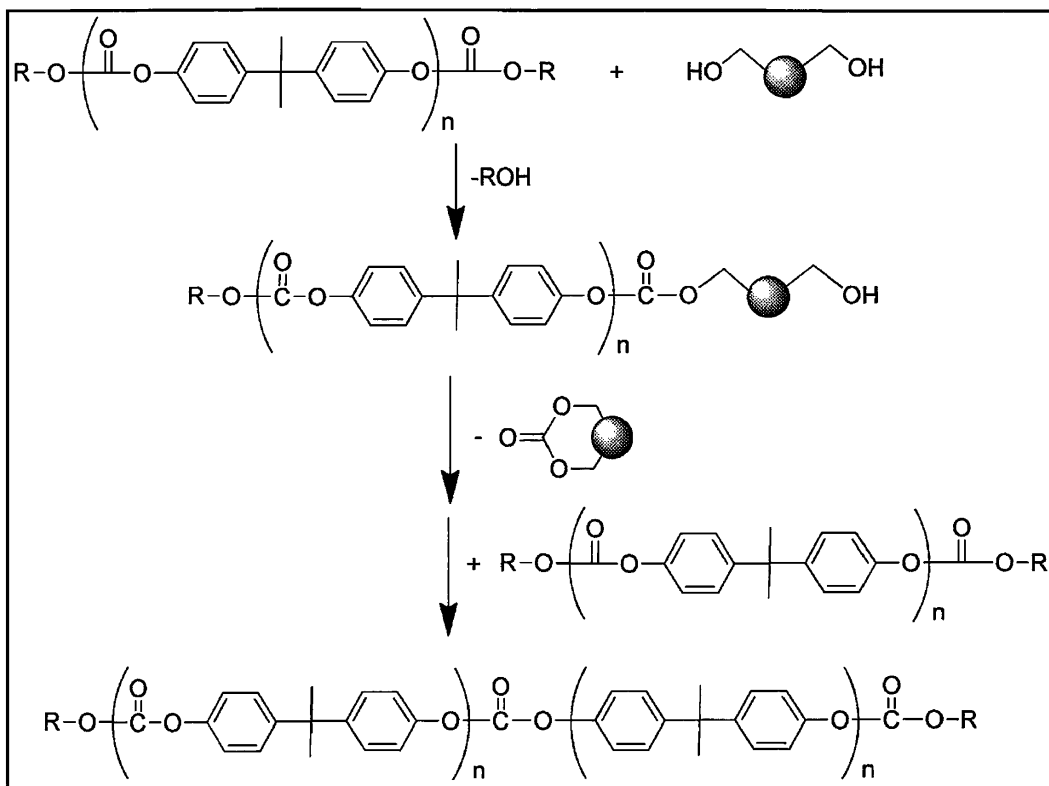
10

【 0 1 2 3 】

スキーム (2) :

20

【化 2 1】



30

40

【 0 1 2 4 】

本発明の前記一般式 (IV) で表される構造を有するジオール化合物を用いた製造方法によって得られる高分子量化された芳香族ポリカーボネート樹脂は、ジオール化合物由来の構造単位をほとんど含まず、樹脂の骨格はホモポリカーボネート樹脂とほぼ同じである。

【 0 1 2 5 】

すなわち、連結剤であるジオール化合物由来の構造単位が骨格に含まれないか、含まれるとしても極めて少量であることから、熱安定性が極めて高く耐熱性に優れている。一方

50

で、従来のホモポリカーボネート樹脂と同じ骨格を有しながら、N値が低い、異種構造単位の割合が少ない、色調に優れている、などの優れた品質を備えることができる。

【0126】

ここで、異種構造単位とは、好ましくない作用効果をもたらす可能性のある構造単位をいい、従来の溶融重合法で得られるポリカーボネートに多く含まれる分岐点ユニットなどが挙げられる。好ましい製造方法によれば、特に前記一般式(III)で表される構造単位の含有率を低減させることができる。より具体的には、前記一般式(III)で表される構造単位の含有率を、前記一般式(I)で表される構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂に対して2000ppm以下に低減させることができる。

【0127】

なお、本発明の製造方法によって得られる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の骨格にジオール化合物由来の構造単位が含まれてもよい。その場合、高分子量化された芳香族ポリカーボネート樹脂の全構造単位量に対する該ジオール化合物由来の構造単位の含有率は、例えば1モル%以下、好ましくは0.1モル%以下である。

【0128】

(4) 製造方法

以下に、本発明で使用する芳香族ポリカーボネート樹脂の好ましい製造方法の詳細な条件を説明する。

(i) ジオール化合物の添加

好ましい製造方法においては、芳香族ポリカーボネートプレポリマーに前記一般式(IV)で表されるジオール化合物を添加混合し、高分子量化反応器内で高分子量化反応(エステル交換反応)を行う。

【0129】

ジオール化合物の使用量としては、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの全末端基量1モルに対して0.01~1.0モルであるのが好ましく、より好ましくは0.1~1.0モルであり、さらに好ましくは0.2~0.7モルである。ただし、比較的沸点が低いものを使用するときは、反応条件によっては一部が揮発などにより反応に関与しないまま系外へ出る可能性を考慮して、予め過剰量を添加することもできる。例えば、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの全末端基量1モルに対して最大50モル、好ましくは10モル、より好ましくは5モル添加することもできる。

【0130】

ジオール化合物の添加混合方法については特に制限されないが、ジオール化合物として沸点の比較的高いもの(沸点約350℃以上)を使用する場合には、前記ジオール化合物は、減圧度10torr(1333Pa以下)以下の高真空下で、直接高分子量化反応器へ供給することが好ましい。より好ましくは、減圧度2.0torr以下(267Pa以下)、より好ましくは0.01~1torr(1.3~133Pa以下)である。ジオール化合物を高分子量化反応器へ供給する際の減圧度が不十分であると、副生物(フェノール)によるプレポリマー主鎖の開裂反応が進行してしまい、高分子量化するためには反応混合物の反応時間を長くせざるを得なくなる場合がある。

【0131】

一方、ジオール化合物として沸点の比較的低いもの(沸点約350℃未満)を使用する場合には、芳香族ポリカーボネートプレポリマーとジオール化合物とを比較的ゆるやかな減圧度で混合することもできる。例えば、芳香族ポリカーボネートプレポリマーとジオール化合物と常圧に近い圧力で混合してプレポリマー混合物としたのち、該プレポリマー混合物を減圧条件下の高分子量化反応に供することにより、沸点の比較的低いジオール化合物であっても揮発が最小限に抑えられ、過剰に使用する必要性がなくなる。

【0132】

(ii) エステル交換反応(高分子量化反応)

芳香族ポリカーボネートプレポリマーとジオール化合物とのエステル交換反応(高分子量化反応)に使用する温度としては、240℃~320℃の範囲が好ましく、より好まし

10

20

30

40

50

くは260℃～310℃、さらに好ましくは280℃～310℃である。

【0133】

また、減圧度としては13kPaA(100torr)以下が好ましく、さらに好ましくは1.3kPaA(10torr)以下、より好ましくは0.67～0.013kPaA(5～0.1torr)である。

【0134】

エステル交換反応に使用されるエステル交換触媒としては、塩基性化合物が挙げられ、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、含窒素化合物等が挙げられる。

【0135】

このような化合物としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物等の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコキシド、4級アンモニウムヒドロキシド及びそれらの塩、アミン類等が好ましく用いられ、これらの化合物は単独もしくは組み合わせて用いることができる。

【0136】

アルカリ金属化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、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、フェニルリン酸2ナトリウム、グルコン酸ナトリウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2セシウム塩、2リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が用いられる。

【0137】

アルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウム等が用いられる。

【0138】

含窒素化合物としては、具体的には、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、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル基及び／又はアリール基等を有する4級アンモニウムヒドロキシド類、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン類、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類、あるいは、アンモニア、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウム、水素化ホウ素テトラブチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸テトラブチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸テトラフェニルアンモニウム等の塩基あるいは塩基性塩等が用いられる。

【0139】

エステル交換触媒としては、亜鉛、スズ、ジルコニウム、鉛の塩も好ましく用いられ、これらは単独もしくは組み合わせて用いることができる。

【0140】

エステル交換触媒としては、具体的には、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、塩化スズ(II)、塩化スズ(IV)、酢酸スズ(II)、酢酸スズ(IV)、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジメトキシド、ジルコニウ

10

20

30

40

50

ムアセチルアセトナート、オキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラブトキシド、酢酸鉛(II)、酢酸鉛(IV)等が用いられる。

【0141】

これらの触媒は、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを構成する芳香族ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して、 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルの比率で、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ モルの比率で用いられる。

【0142】

(iii) 環状カーボネート除去工程

前記高分子量化反応によって芳香族ポリカーボネートプレポリマーが高分子量化され、所望の分子量を有する芳香族ポリカーボネート樹脂が得られると同時に、該反応で副生する環状カーボネートの少なくとも一部を反応系外へ除去される。副生する環状カーボネートの少なくとも一部を反応系外へ除去することによって芳香族ポリカーボネートプレポリマーの高分子量化反応がさらに進行する。

【0143】

環状カーボネートの除去方法としては、例えば同じく副生するフェノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物及び未反応のジオール化合物等とともに反応系より留去する方法が挙げられる。反応系より留去する場合の温度は、例えば240～320℃、好ましくは260～310℃、より好ましくは280～310℃である。

【0144】

環状カーボネートの除去については、副生する環状カーボネートの少なくとも一部について行う。副生する環状カーボネートの残存量の好ましい上限は3000ppmである。すなわち、本発明の前記一般式(IV)で表される構造を有するジオール化合物を用いた製造方法では、前記一般式(II)で表される構造を有する環状カーボネートが3000ppm以下、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下、特に好ましくは300ppm以下含まれる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が得られる。その場合、前記一般式(II)で表される構造を有する環状カーボネートの含有割合の下限は、通常は検出限界値となり、好ましくは0.0005ppm以上である。

なお、環状カーボネートの含有割合は、GC-MSで測定した値である。

【0145】

反応系外へ留去された環状カーボネートは、その後加水分解、精製等の工程を経て回収・再利用(リサイクル)することができる。環状カーボネートとともに留去されるフェノールについても同様に回収し、ジフェニルカーボネート製造工程へ供給して再利用することができる。

【0146】

(iv) その他の製造条件

本発明においては、芳香族ポリカーボネートプレポリマーとジオール化合物とのエステル交換反応により、反応後の芳香族ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量(Mw)が前記芳香族ポリカーボネートプレポリマーの重量平均分子量(Mw)よりも5,000以上高めることが好ましく、より好ましくは10,000以上、さらに好ましくは15,000以上高めるのが好ましい。

【0147】

ジオール化合物とのエステル交換反応における装置の種類や釜の材質などは公知のいかなるものを用いても良く、連続式で行っても良くまたバッチ式で行ってもよい。前記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、錨型攪拌翼、マックスブレンド攪拌翼、ヘリカルリボン型攪拌翼等を装備した縦型であっても、パドル翼、格子翼、メガネ翼等を装備した横型であってもスクリュウを装備した押出機型であってもよく、また、これらを重合物の粘度を勘案して適宜組み合わせた反応装置を使用することが好適に実施される。好ましくは横型攪拌効率の良い回転翼を有し、減圧条件にできるユニットをもつものがよい。

さらに好ましくは、ポリマーシールを有し、脱揮構造をもつ2軸押出機あるいは横型反応機が好適である。

10

20

30

40

50

【0148】

装置の材質としては、SUS310、SUS316やSUS304等のステンレスや、ニッケル、窒化鋼などポリマーの色調に影響のない材質が好ましい。また装置の内側（ポリマーと接触する部分）には、バフ加工あるいは電解研磨加工を施したり、クロムなどの金属メッキ処理を行ったりしてもよい。

【0149】

高分子量化された芳香族ポリカーボネート樹脂に、触媒失活剤を添加してもよい。一般的に触媒失活剤としては、公知の酸性物質が挙げられるが、その添加による触媒の失活を行う方法が好適に実施される。これらの物質としては、具体的には、パラトルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、パラトルエンスルホン酸ブチル等の芳香族スルホン酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、パラトルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩等の芳香族スルホン酸塩、ステアリン酸クロリド、酪酸クロリド、塩化ベンゾイル、トルエンスルホン酸クロリド、塩化ベンジル等の有機ハロゲン化合物、ジメチル硫酸等のアルキル硫酸塩、リン酸類、亜リン酸類等が挙げられる。

10

【0150】

触媒失活剤の添加量は特に制限されないが、芳香族ポリカーボネート樹脂に対して、好ましくは3ppm以上、より好ましくは5ppm以上である。触媒失活剤の含有量が3ppm以上の場合、熱安定性の向上効果が期待できる。触媒失活剤の添加量の上限は特に制限されないが、好ましくは30ppm以下、より好ましくは20ppm以下である。なお本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、芳香族ポリカーボネート樹脂に添加された触媒失活剤を含有していてもよい。触媒失活剤の存在により、本発明の組成物の熱安定性がさらに向上する。

20

【0151】

これらのうちで、パラトルエンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸ブチル、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、及びパラトルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩からなる群から選択される触媒失活剤が好適に用いられる。

触媒失活剤の添加は、前記高分子量化反応終了後に従来公知の方法でポリカーボネート樹脂に混合することができる。例えば、ターンブルミキサーやヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサーで代表される高速ミキサーで分散混合した後、押出機、バンバリーミキサー、ロール等で熔融混練する方法が適宜選択される。

30

【0152】

触媒失活後、ポリマー中の低沸点化合物を0.013~0.13kPaA（0.1~1torr）の圧力、200~350℃の温度で脱揮除去する工程を設けても良く、このためには、パドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新能の優れた攪拌翼を備えた横型装置、あるいは薄膜蒸発器が好適に用いられる。好ましくは、ポリマーシールを有し、ベント構造をもつ2軸押出機あるいは横型反応機である。

【実施例】

【0153】

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により何らの制限を受けるものではない。なお、実施例中の測定値は、得られたポリカーボネート又はポリカーボネート樹脂組成物（以下、両者に共通する場合は、「ポリカーボネート」ということもある。）の分析及び物性評価は、以下の方法あるいは装置を用いて測定した。

40

【0154】

1) ポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）及びポリスチレン換算数平均分子量（Mn）：

GPCを用い、クロロホルムを展開溶媒として、分子量既知（分子量分布=1）の標準ポリスチレン（東ソー株式会社製、“PStQuick MP-M”）を用いて検量線を作成した。測定した標準ポリスチレンから各ピークの溶出時間と分子量値をプロットし、3次式による近似を行い、校正曲線とした。重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、以下の計算式より求めた。

50

【0155】

[計算式]

$$Mw = \Sigma (W_i \times M_i) \div \Sigma (W_i)$$

$$Mn = \Sigma (N_i \times M_i) \div \Sigma (N_i)$$

ここで、 i は分子量 M を分割した際の i 番目の分割点、 W_i は i 番目の重量、 N_i は i 番目の分子数、 M_i は i 番目の分子量を表す。また分子量 M とは、校正曲線の同溶出時間でのポリスチレン分子量値を表す。

【0156】

2) 分子量分布 (Mw/Mn)

ポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) 及びポリスチレン換算数平均分子量 (Mn) より以下の計算式より求めた。 10

【0157】

[計算式]

$$\text{分子量分布} = Mw / Mn$$

【0158】

[測定条件]

装置；東ソー株式会社製、HLC-8320GPC

カラム；ガードカラム：TSKguardcolumn SuperMPHZ-M×1本

分析カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-M×3本

溶媒；HPLCグレードクロロホルム 20

注入量；10 μ L

試料濃度；0.2 w/v % HPLCグレードクロロホルム溶液

溶媒流速；0.35 ml/min

測定温度；40 $^{\circ}$ C

検出器；RI

【0159】

3) 末端水酸基濃度 (ppm)： $^1\text{H-NMR}$ の解析結果から末端水酸基を観測することによって測定した。

$^1\text{H-NMR}$ によるプレポリマー (PP) 中の末端水酸基濃度は、樹脂サンプル 0.05 g を 1 ml の重水素置換クロロホルム (0.05 w/v % TMS 含有) に溶解し、23 $^{\circ}$ C で $^1\text{H-NMR}$ を測定することで求めた。具体的には、4.7 ppm の水酸基ピークと 7.0 ~ 7.5 ppm 付近のフェニル及びフェニレン基 (末端フェニル基及び BPA 骨格由来のフェニレン基) の積分比より、PP 中の末端水酸基濃度 (OH 濃度) を算出した。なお、芳香族ポリカーボネート樹脂中の末端水酸基濃度も、同様に測定し、算出することができる。 30

【0160】

なお、 $^1\text{H-NMR}$ の測定条件の詳細は以下のとおりである。

装置：日本電子社製 LA-500 (500MHz)

測定核： ^1H

relaxation delay : 1s 40

x_angle : 45deg

x_90_width : 20 μ sx_plus : 10 μ s

scan : 500times

【0161】

4) 末端フェニル基濃度 (封止末端基濃度、Ph 末端濃度；モル%)： $^1\text{H-NMR}$ の解析結果から、下記数式により求めた。

【0162】

【数 1】

(末端-Ph-のH面積比 /2)

Ph末端量(mol%) $\frac{\quad}{\quad} \times 100$

(末端-Ph-のH面積比 /2 + -Ph-のH面積比 /8)

【0163】

具体的には、樹脂サンプル0.05gを、1mlの重水素置換クロロホルム(0.05w/v%TMS含有)に溶解し、23℃で¹H-NMRスペクトルを測定し、7.4ppm前後の末端フェニル基と7.0~7.3ppm付近のフェニレン基(BPA骨格由来)の積分比より、PPの末端フェニル基量及び末端フェニル基濃度を測定した。なお、¹H-NMRの測定条件の詳細は前記と同様である。

10

【0164】

前記の末端水酸基濃度と末端フェニル基濃度とから、ポリマーの全末端基量を算出することができる。

【0165】

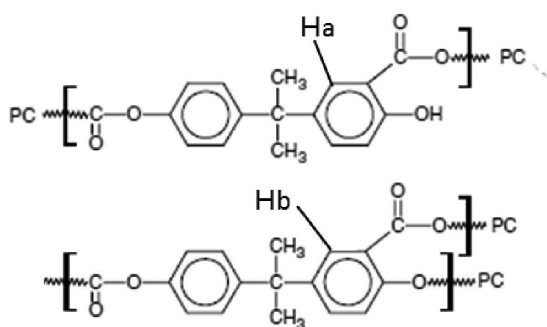
5) 異種構造量

樹脂サンプル0.05gを1mlの重水素置換クロロホルム(0.05w/v%TMS含有)に溶解し、23℃で核磁気共鳴分析装置¹H-NMRを用いて高分子量化されたポリカーボネート(PC)中の異種構造量を測定した。文献Polymer 42 (2001)7653-7661中のP.7659に記載されたHa及びHbの¹H-NMRの帰属により、以下の異種構造ユニット量を測定した。なお、¹H-NMRの測定条件の詳細は前記と同様である。

20

【0166】

【化22】



30

【0167】

[算出]

前記異種構造ユニット中のHa(8.01ppm付近)及びHb(8.15ppm付近)のシグナルと7.0~7.5ppm付近のフェニル及びフェニレン基(末端フェニル基及びBPA骨格由来のフェニレン基)のシグナルの積分比より、異種構造量を算出した。

【0168】

6) 流れ値(Q値)

40

JIS K7210 付属書Cに記載の方法にて芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットの流れ値(Q値)を評価した。測定は島津製作所製フローテスターCFD500Dを用いて、穴径1.0mmφ、長さ10mmのダイを用い、試験温度280℃、試験力160kg/cm²、余熱時間420secの条件で排出された溶融樹脂量(×0.01cm³/sec)を測定した。

【0169】

7) N値

高化式フローテスターCFT-500D(島津製作所(株)製)を用いて、120℃で5時間乾燥した芳香族ポリカーボネート(試料)について、穴径1.0mmφ、長さ10mmのダイを用い、280℃、荷重160kgで測定した単位時間当たりの溶融流動体積

50

をQ160値とし、同様に280℃、荷重10kgで測定した単位時間当たりの溶融流動体積をQ10値として、これらを用いて下式(1)により求めた。

$$N \text{ 値} = (\log(Q160 \text{ 値}) - \log(Q10 \text{ 値})) / (\log 160 - \log 10) \quad \dots (1)$$

【0170】

8) 耐衝撃性(シャルピー衝撃試験)

芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを100℃、5時間乾燥した後、射出成形機(住友重機械工業社製「SG75Mk-II」)にて、シリンダ温度260℃、金型温度80℃、成形サイクル50秒の条件で射出成形を行い、ISO多目的試験片(3mm厚)を成形し、23℃、0℃、-30℃の各温度条件下で、ISO-179規格に基づき、シャルピー衝撃試験(ノッチ有、単位: kJ/m²)を実施した。

10

【0171】

9) 樹脂中の環状カーボネート含有量の測定法

サンプル樹脂10gをジクロロメタン100mlに溶解し、1000mlのメタノール中へ攪拌しながら滴下した。沈殿物を濾別し、濾液中の溶媒を除去した。得られた固体をGC-MSにより以下の測定条件で分析した。なお、この測定条件での検出限界値は0.0005ppmである。

[GC-MS測定条件]

測定装置: Agilent HP6890/5973MSD

カラム: キャピラリーカラムDB-5MS, 30m×0.25mm I.D., 膜厚0.5μm

昇温条件: 50℃(5min hold)→300℃(15min hold), 10℃/min

注入口温度: 300℃、打ち込み量: 1.0μl (スプリット比25)

イオン化法: EI法

キャリアーガス: He, 1.0ml/min

Aux温度: 300℃

質量スキャン範囲: 33-700

溶媒: HPLC用クロロホルム

内部標準物質: 2, 4, 6-トリメチロールフェノール

20

【0172】

なお、以下の実施例及び比較例で使用したジオール化合物の化学純度はいずれも98~99%、塩素含有量は0.8ppm以下、アルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン及び重金属(鉄、ニッケル、クロム、亜鉛、銅、マンガン、コバルト、モリブデン、スズ)の含有量は各々1ppm以下である。芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルの化学純度は99%以上、塩素含有量は0.8ppm以下、アルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン及び重金属(鉄、ニッケル、クロム、亜鉛、銅、マンガン、コバルト、モリブデン、スズ)の含有量は各々1ppm以下である。

30

以下の実施例で、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを「BPA」、プレポリマーを「PP」、水酸基を「OH基」、フェニル基を「Ph」と略すことがある。

【0173】

[芳香族ポリカーボネート樹脂の製造例1: PC-1]

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン66.480kg(291.209mol)、ジフェニルカーボネート70.179kg(327.610mol)及び触媒として炭酸セシウム0.17μmol/mol(BPAに対してのmol数)を攪拌機及び留出装付の300Lの反応に入れ、系内を窒素雰囲気下に置換した。減圧度を0.046MPa(345torr)に調整し、160℃にて原料を加熱溶融し、1間攪拌した。

40

【0174】

その後、9時間かけて、徐々に昇温、減圧度を下げながら、反応系より留出するフェノールを冷却管にて凝集、除去しつつエステル交換反応を行なった。最終的に系内を260℃、減圧度を0.05kPa(0.38torr)以下とし、さらに1時間保持し、芳香族ポリカーボネートプレポリマー(以下、「PP-E」と略すことがある)を得た。

【0175】

50

得られた芳香族ポリカーボネートプレポリマー（PP-E）のポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）は27900、OH濃度は280 ppm、フェニル末端濃度（Ph末端濃度）は5.8 mol %であった。¹H-OH濃度は、NMRより算出した値であり、全ポリマー中に含まれるOH基濃度を示す。また、Ph末端濃度は、¹H-NMRより算出した値であり、全フェニレン基及びフェニル末端中のフェニル基（水酸基で置換されたフェニル基を含む）末端濃度を示す。

【0176】

芳香族ポリカーボネートプレポリマー（PP-E）をメルター（二軸押出機）により樹脂温度を280℃に溶解し、13300 g/hrの速さで予め300℃へ加熱した回転数180 rpmのニーダーへ連続供給した。

10

【0177】

同時に、アンカー翼を具備した連結剤調整槽において、ジオール化合物である2-ブチル-2-エチルプロパン-1,3-ジオール（BEPG）3000 gを75～80℃で加熱溶解し、0.005 mol/Lの炭酸セシウム（Cs₂CO₃）水溶液82 mlを添加、攪拌し、0.1 torrで1時間、脱水処理（水分含有量は検出限界以下）を行った。得られた触媒を含有するBEPGを124 g/hrの速さで前記ニーダーへPP-Eと共に連続供給した。

【0178】

PP-Eの全末端量（封止末端フェニル基量）1モルに対し0.25モルの流量でBEPG、触媒である炭酸セシウム（Cs₂CO₃）はBPAの1モルに対し0.33 μmol/molの割合で連続供給した。

20

【0179】

引き続き、ニーダー出口より280℃に保温された輸送管を經由し、PP-Eと炭酸セシウムが添加されたBEPGの混合物を流速13425 g/hrで横型攪拌反応器へ供給し、高分子量化反応を行った。このときの横型攪拌反応器の器内圧力は0.5 torr、樹脂温度は300℃であった。

【0180】

横型攪拌反応器の平均滞留時間が60分になるように液面レベルを制御し、高分子量化反応と同時に副生するフェノールと環状カーボネート（5-ブチル-5-エチル-1,3-ジオキサン-2-オン）の留去を行った。横型攪拌反応器の攪拌翼は20 rpmで攪拌した。

30

【0181】

さらに横型攪拌反応器で連結高分子量化反応を行った後に得られたポリカーボネート樹脂に対し、触媒失活剤としてパラトルエンスルホン酸ブチル（p-TSB）5 ppmと酸化防止剤としてオクタデシル3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（イルガノックス1076・BASF社製）1000 ppmを二軸混練機により混練した。得られた芳香族ポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）は42300、分子量分布（Mw/Mn）は2.4であり、また、得られた芳香族ポリカーボネート樹脂のN値は1.19、末端水酸基濃度は400 ppm、異種構造（PSA；一般式（III）で表わされる構造単位であって、X=C(CH₃)₂であるもの）量は500 ppm、環状カーボネート（5-ブチル-5-エチル-1,3-ジオキサン-2-オン）の含有量は1 ppmであった。

40

【0182】

[芳香族ポリカーボネート樹脂の製造例2：PC-2]

2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン64.662 kg（283.245モル）、ジフェニルカーボネート63.710 kg（297.41モル）及び触媒として炭酸セシウム1.0 μmol/mol（BPAに対してのモル数）を攪拌機及び留出装付の300 Lの反応に入れ、系内を窒素雰囲気下に置換した。減圧度を0.046 MPa（345 torr）に調整し、160℃にて原料を加熱溶解し、1間攪拌した。

【0183】

50

その後、10時間かけて、徐々に昇温、減圧度を下げながら、反応系より留出するフェノールを冷却管にて凝集、除去しつつエステル交換反応を行なった。最終的に系内を260℃、減圧度を0.05kPa(0.38torr)以下とし、さらに1時間保持し、芳香族ポリカーボネートプレポリマー(以下、「PP-F」と略することがある)を得た。

【0184】

得られた芳香族ポリカーボネートプレポリマー(PP-F)のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は30000、OH濃度は1200ppm、フェニル末端濃度(Ph末端濃度)は2.0mol%であった。OH濃度は、NMRより算出した値であり、全ポリマー中に含まれるOH基濃度を示す。また、Ph末端濃度は、NMRより算出した値であり、全フェニレン基及びフェニル末端中のフェニル基(水酸基で置換されたフェニル基を含む)末端濃度を示す。

10

【0185】

芳香族ポリカーボネートプレポリマー(PP-F)をメルター(二軸押出機)により樹脂温度を280℃に溶解し、13300g/hrの速さで予め300℃へ加熱した回転数1400rpmのニーダーへ連続供給した。

【0186】

引き続き、ニーダー出口より280℃に保温された輸送管を經由し、芳香族ポリカーボネートプレポリマー(PP-F)を流速13300g/hrで横型攪拌反応器へ供給し、高分子量化反応を行った。このときの横型攪拌反応器の器内圧力は0.5torr、樹脂温度は300℃であった。

20

【0187】

横型攪拌反応器の平均滞留時間が120分になるように液面レベルを制御し、高分子量化反応と同時に副生するフェノールの留去を行った。横型攪拌反応器の攪拌翼は20rpmで攪拌した。

【0188】

さらに横型攪拌反応器で連結高分子量化反応を行った後に得られたポリカーボネート樹脂に対し、触媒失活剤としてパラトルエンスルホン酸ブチル(p-TSB)5ppmと酸化防止剤としてオクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プリピオネート(イルガノックス1076・BASF社製)1000ppmを二軸混練機により混練した。得られたポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は44700、分子量分布(Mw/Mn)は2.6であり、得られたポリカーボネート樹脂のN値は1.29、末端水酸基濃度は1100ppm、異種構造(PSA)量は2000ppmであった。環状カーボネートは未検出であった。

30

【0189】

[実施例1、比較例1]

前記製造例により作製したPC-1及びPC-2と各種添加剤を表1に示す質量比で配合し、タンブラーにて20分混合した後、1ベントを備えた日本製鋼所社製(TEX30HSST)に供給し、スクリュウ回転数200rpm、吐出量20kg/時間、バレル温度280℃の条件で混練し、ストランド状に押出した熔融樹脂を水槽にて急冷し、ペレタイザーを用いてペレット化して、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。

40

【0190】

[実施例2、比較例2]

前記製造例により作製したPC-2及びPC-2と各種添加剤を表1に示す質量比で配合し、タンブラーにて20分混合した後、1ベントを備えた日本製鋼所社製(TEX30HSST)に供給し、スクリュウ回転数200rpm、吐出量20kg/時間、バレル温度280℃の条件で混練し、ストランド状に押出した熔融樹脂を水槽にて急冷し、ペレタイザーを用いてペレット化して、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。

【0191】

【表 1】

配合処方			単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
	PC-1		質量部	50	50	—	—
	PC-2		質量部	—	—	50	50
	ABS		質量部	40	40	40	40
	エラストマー		質量部	10	10	10	10
	難燃剤		質量部	—	10	—	10
	PTFE		質量部	—	0.25	—	0.25
	CB		質量部	—	1	—	1
	PTS		質量部	—	0.5	—	0.5
評価結果	ADK2112		質量部	—	0.05	—	0.05
	流れ値Q値		10 ⁻² cm ³ /sec	85	—	87	—
	シャルピー衝撃試験 (3mm、ノッチ有)	23℃	kJ/m ²	60	40	54	35
		0℃		57	35	55	20
		-30℃		119	20	37	7

10

【0192】

【表 2】

			PC-1	PC-2
ポリカーボネート	重量平均分子量	Mw	42300	44700
	分子量分布	Mw／Mn	2.4	2.6
	末端水酸基濃度	ppm	400	1100
	環状カーボネート量	ppm	1	－
	異種構造(PSA)量	ppm	500	2000
	N値	－	1.19	1.29

20

【0193】

ABS：ABS樹脂、MFR（220℃ 10kg）33（サンタック UT-61、日本エイアンドエル（株）製）

エラストマー：ポリブタジエンコア／ポリメチルメタクリレートシエル系共重合体（パラロイド EXL2633、呉羽化学工業（株）製）

30

CB：カーボンブラックのポリスチレンマスターバッチ。カーボンブラック40%、越谷化成（株）製 RB904G

難燃剤：縮合リン酸エステル（アデカスタブ FP500、旭電化（株）製）

PTFE：滴下防止用ポリテトラフルオロエチレン（テフロン 6J、三井・デュボンフロロケミカル（株）製）

PTS：ペンタエリスリトールテトラステアレート（ロキシオールVPG861、コグニスジャパン（株）製）／離型剤

ADK2112：トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト（アデカスタブ2112、旭電化（株）製）／酸化防止安定剤

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L 71/12	(2006.01)	C 0 8 L 71/12
C 0 8 L 67/00	(2006.01)	C 0 8 L 67/00
C 0 8 G 64/20	(2006.01)	C 0 8 G 64/20

(72)発明者 伊佐早 禎則
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 平島 敦
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 原田 英文
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 伊藤 真樹
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 早川 淳也
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 磯部 剛彦
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 劉 紅玉
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 古橋 広樹
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 新開 洋介
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 3 2 9 1 5 9 (J P, A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 5 7 7 6 6 (W O, A 1)
特表 2 0 1 1 - 5 1 6 7 0 0 (J P, A)
特開 2 0 0 3 - 0 2 0 3 9 5 (J P, A)
特開 2 0 1 1 - 0 2 6 5 9 3 (J P, A)
特開平 1 1 - 2 4 6 7 2 1 (J P, A)
国際公開第 2 0 1 3 / 1 7 2 3 1 7 (W O, A 1)
特開平 0 9 - 1 7 6 4 7 5 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L	6 9 / 0 0
C 0 8 G	6 4 / 2 0
C 0 8 K	5 / 1 5 6
C 0 8 L	2 5 / 0 0 - 2 5 / 1 8
C 0 8 L	5 1 / 0 4
C 0 8 L	5 5 / 0 2
C 0 8 L	6 7 / 0 0 - 6 7 / 0 8
C 0 8 L	7 1 / 1 2