

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6010919号
(P6010919)

(45) 発行日 平成28年10月19日(2016.10.19)

(24) 登録日 平成28年9月30日(2016.9.30)

(51) Int.Cl.

F I

CO8L 69/00 (2006.01)

CO8L 69/00

CO8G 64/00 (2006.01)

CO8G 64/00

請求項の数 6 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2012-31567 (P2012-31567)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成24年2月16日 (2012.2.16)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2012-184418 (P2012-184418A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成24年9月27日 (2012.9.27)	(74) 代理人	100130513
審査請求日	平成26年12月4日 (2014.12.4)		弁理士 鎌田 直也
(31) 優先権主張番号	特願2011-31777 (P2011-31777)	(74) 代理人	100074206
(32) 優先日	平成23年2月17日 (2011.2.17)		弁理士 鎌田 文二
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100112575
(31) 優先権主張番号	特願2011-31789 (P2011-31789)		弁理士 田川 孝由
(32) 優先日	平成23年2月17日 (2011.2.17)	(74) 代理人	100117400
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 北川 政徳
		(72) 発明者	横木 正志
			福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号
			三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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】

下記式（2）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位（a）を含むポリカーボネート樹脂（A）と、芳香族ポリカーボネート樹脂（B）とを含むポリカーボネート樹脂組成物（X）であって、

前記ポリカーボネート樹脂（A）は、下記式（1）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位以外に、下記式（1）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物以外のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を有し、

前記ジヒドロキシ化合物に由来する全構造単位に対する、前記の下記式（1）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物以外のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の含有量が50モル%以下であり、

前記芳香族ポリカーボネート樹脂（B）が、下記一般式（7）で表される繰り返し構造を有するポリカーボネート樹脂であり、

$$- [- O - A r ^ { 1 } - X - A r ^ { 2 } -] - O C (= O) - \quad (7)$$

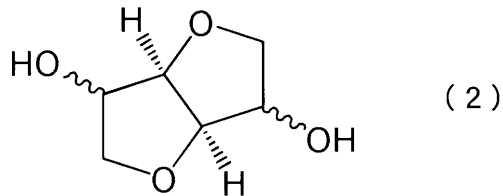
（上記一般式（7）において、Ar¹、Ar²は各々独立して置換基を有するアリーレン基を表し、Xは単結合または2価基を表す。） 該芳香族ポリカーボネート樹脂（B）の還元粘度が0.55dl/g以下、

該ポリカーボネート樹脂組成物（X）中に占める前記芳香族ポリカーボネート樹脂（B）の割合が30重量%以上、

該ポリカーボネート樹脂組成物（X）の全光線透過率が90%以下であるポリカーボネ

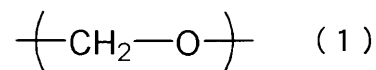
ート樹脂組成物。

【化 1】



10

【化 2】



【請求項 2】

前記式 (2) で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位をポリカーボネート樹脂 (A) 中に 20 モル % 以上 90 モル % 未満含む、請求項 1 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

20

【請求項 3】

前記ポリカーボネート樹脂 (A) が、脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位及び脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位のうち少なくとも一方を含む共重合体である請求項 1 又は 2 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ポリカーボネート樹脂 (A) における脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位及び脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位のうち少なくとも一方の含有割合が、10 モル % 以上 80 モル % 未満である請求項 3 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】

30

前記芳香族ポリカーボネート樹脂 (B) が、ジヒドロキシ化合物に由来する全構造単位中、上記式 (7) で表される構造単位を 70 モル % を超えて含有する請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物を成形して得られるポリカーボネート樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面鉛筆硬度の優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供するものである。

40

【背景技術】

【0002】

ビスフェノール A を主骨格とした芳香族ポリカーボネート樹脂を用いた成形体は、耐熱性や耐衝撃性に優れている。しかし、表面硬度が低くガラスやポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) より劣る。このため、ポリカーボネートの表面特性を改良する目的で、色々な表面処理が行われている。

【0003】

例えば特許文献 1 には、ポリカーボネート基板表面に (メタ) アクリル酸エステルを塗布して紫外線硬化によって保護膜を形成する方法が提案され、また特許文献 2 では特殊なビスフェノールとビスフェノール A との共重合ポリカーボネートが提案されている。

50

【0004】

また、イソソルビドに代表される分子内にエーテル結合を有するジヒドロキシ化合物を原料として用いたポリカーボネートは、表面硬度が高いという優れた特徴を有することが知られている（特許文献3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特公平4-2614号公報

【特許文献2】特表2009-500195号公報

【特許文献3】特開2008-24919号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1や2は、必ずしも十分な表面硬度が得られない場合があり、また、特許文献3においては、吸水性が高いため、外部環境によって物性が変化し易いという問題を有している。

【0007】

そこで、本願発明は、耐熱性や耐衝撃性に優れ、しかも表面鉛筆硬度が高いポリカーボネート樹脂を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0008】

上記課題を解決するべく、鋭意検討を重ねた結果、分子内に下記一般式（1）で表される構造を有したポリカーボネートと芳香族ポリカーボネートを混合することにより高表面硬度でかつ高い透明性を有することを見出し、本発明に到達した。

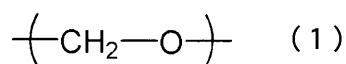
すなわち、本発明は下記のポリカーボネート樹脂組成物に関する。

〔1〕 構造の一部に下記一般式（1）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位（a）を含むポリカーボネート樹脂（A）と、芳香族ポリカーボネート樹脂（B）とを含むポリカーボネート樹脂組成物（X）であって、該芳香族ポリカーボネート樹脂（B）の還元粘度が0.55dl/g以下、該ポリカーボネート樹脂組成物（X）中に占める前記芳香族ポリカーボネート樹脂（B）の割合が30重量%以上、該ポリカーボネート樹脂組成物（X）の全光線透過率が90%以下であるポリカーボネート樹脂組成物。

30

【0009】

【化1】



（但し、上記一般式（1）で表される部位が $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$ の一部である場合を除く。）

【0010】

40

〔2〕 前記構造の一部に前記一般式（1）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物が、前記一般式（1）で表される部位を複数有するジヒドロキシ化合物である、上記〔1〕に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

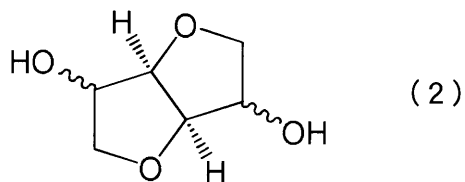
〔3〕 前記構造の一部に前記一般式（1）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物が、環状構造を有するジヒドロキシ化合物である、〔1〕又は〔2〕に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

〔4〕 前記構造の一部に前記一般式（1）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物が、下記式（2）で表されるジヒドロキシ化合物である、〔1〕から〔3〕のいずれか1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【0011】

50

【化 2】



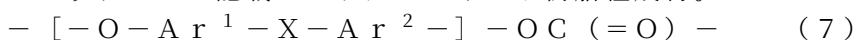
【0012】

〔5〕前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位をポリカーボネート樹脂(A)中に20モル%以上90モル%未満含む、〔4〕に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

10

〔6〕前記ポリカーボネート樹脂(A)が、脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位及び脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位のうち少なくとも一方を10モル%以上80モル%未満含む〔1〕から〔5〕のいずれか1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

〔7〕前記芳香族ポリカーボネート樹脂(B)が、ジヒドロキシ化合物に由来する全構造単位中、下記式(7)で表される構造単位を70モル%を超えて含有する〔1〕から〔6〕のいずれか1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。



(上記式(7)において、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立して置換基を有していても良いアリーレン基を表し、Xは単結合または2価基を表す。)

20

〔8〕上記〔1〕から〔7〕のいずれか1に記載のポリカーボネート樹脂組成物を成形して得られるポリカーボネート樹脂成形品。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、特定の構造を有したポリカーボネートと芳香族ポリカーボネートを混合した樹脂組成物を用いるので、表面硬度の高い樹脂を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の内容に限定されない。

30

なお、本明細書において、「～」という表現を用いた場合、その前後の数値または物理値を含む意味で用いることとする。

【0015】

この発明にかかるポリカーボネート樹脂組成物は、構造の一部に下記一般式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物(以下、「主たるジヒドロキシ化合物」と称することがある)に由来する構造単位(a)を含むポリカーボネート樹脂(A)と、芳香族ポリカーボネート樹脂(B)からなる樹脂組成物(X)であり、特定の鉛筆硬度を有する樹脂組成物である。

40

【0016】

<ポリカーボネート樹脂(A)>

本発明に用いるポリカーボネート樹脂(A)は、構造の一部に下記一般式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを原料として、エステル交換反応により重縮合させて得られる樹脂である。

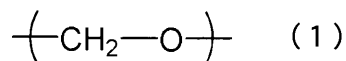
【0017】

すなわち、本発明に用いるポリカーボネート樹脂(A)は下記一般式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位(a)を含み、その含有量は20モル%以上90モル%未満であることが好ましい。

【0018】

50

【化 3】



(但し、上記一般式 (1) で表される部位が $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$ の一部である場合を除く。)

【0019】

<ジヒドロキシ化合物>

本発明に用いるジヒドロキシ化合物としては、構造の一部に前記一般式 (1) で表される部位を有するものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、オキシアルキレングリコール類、芳香族基に結合したエーテル基を主鎖に有するジヒドロキシ化合物、環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物等があげられる。

10

【0020】

前記オキシアルキレングリコール類としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等があげられる。

【0021】

前記側鎖に芳香族基を有し、主鎖に芳香族基に結合したエーテル基を有するジヒドロキシ化合物としては、9, 9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4- (2-ヒドロキシプロポキシ) フェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4- (2-ヒドロキシプロポキシ) -3-メチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-イソプロピルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-イソブチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-tert-ブチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-シクロヘキシルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-フェニルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-tert-ブチル-6-メチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4- (3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) フェニル) フルオレン、2, 2-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (2-ヒドロキシプロポキシ) フェニル) プロパン、1, 3-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ビフェニル、ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル) スルホン等があげられる。

20

30

【0022】

前記環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物としては、具体的には下記一般式 (2) で表されるジヒドロキシ化合物に代表される無水糖アルコールや、下記一般式 (3) および下記式 (4) で表されるスピログリコール等の環状エーテル構造を有する化合物が挙げられる。なかでも、下記一般式 (2) で表されるジヒドロキシ化合物や、下記一般式 (3) で表されるスピログリコール等の、複数の環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物がより好ましく、更に好ましくは2つの環状エーテル構造を有する、対象な構造のジヒドロキシ化合物が好ましく、特に下記一般式 (2) で表されるジヒドロキシ化合物が好ましい。

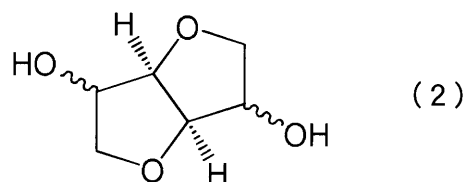
40

【0023】

複数の環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物は、剛直な構造であるため、得られるポリマーも剛直になり、表面硬度が高く、耐熱性も高いポリマーとなる傾向がある。

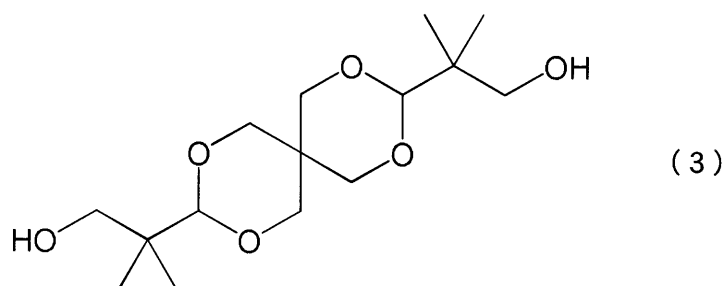
【0024】

【化 4】



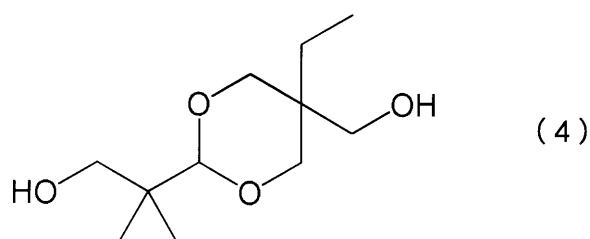
【0025】

【化 5】



【0026】

【化 6】



【0027】

これらの中でも、入手のし易さ、ハンドリング、重合時の反応性、得られるポリカーボネート樹脂（A）の耐熱性の観点からは、環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物が好ましく、前記の一般式（2）で表されるジヒドロキシ化合物に代表される無水糖アルコール、前記の一般式（3）や一般式（4）で表される環状エーテル構造を有する化合物がより好ましい。これらは得られるポリカーボネート樹脂（A）の要求性能に応じて、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0028】

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

【0029】

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

【0030】

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

【0031】

前記一般式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造、特に、一般式(2)～(4)に示すような環状エーテルを含む構造は、極性が高いため、ポリカーボネート樹脂(A)はポリマー全体として、極性が高く、対して後述する芳香族ポリカーボネート樹脂(B)は比較的極性が低い。このため、ポリカーボネート樹脂(A)と芳香族ポリカーボネート樹脂(B)とを混合して得られる樹脂組成物は完全な相溶はせず、全光線透過率が低下する場合がある。完全に相溶した場合は、2つの樹脂の特性はほぼ相殺され、均一な物性が得られる場合が多い。しかしながら完全に相溶しない場合、ポリカーボネート樹脂(A)の特徴である表面硬度の高さが維持されやすく、完全相溶した場合に比べて樹脂組成物及びその成形体の表面硬度が高く維持される。以上の理由より、前記一般式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位(a)の含有量は、好ましくは20モル%以上、更に好ましくは25モル%以上、特に好ましくは30モル%以上である。

10

【0032】

一方、構造単位(a)の含有量が多すぎると、ポリカーボネート樹脂(B)との相溶性が完全に悪化し、得られる成形体にムラが発生し外観が劣る場合がある。以上の理由より、好ましくは90モル%以下、更に好ましくは85モル%以下、特に好ましくは80モル%以下である。

【0033】

ポリカーボネート樹脂(A)において、ジヒドロキシ化合物に由来する全構造単位に対する、前記一般式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位(a)以外に、その他のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を有することが好ましい。

20

【0034】

ジヒドロキシ化合物に由来する全構造単位に対する、前記のその他のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の含有量は、好ましくは10モル%以上、更に好ましくは15モル%以上、特に好ましくは20モル%以上であり、一方、上限は、好ましくは80モル%以下、更に好ましくは65モル%以下、特に好ましくは50モル%以下である。

【0035】

前記のその他のジヒドロキシ化合物としては、直鎖脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物、直鎖分岐脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物等の脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物、脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物、芳香族ビスフェノール類等があげられる。

30

【0036】

前記の直鎖脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,5-ヘプタンジオール、1,6-ヘキサジオール等があげられる。

【0037】

前記の直鎖分岐脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物としては、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール等があげられる。

【0038】

前記の脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物としては、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、2,6-デカリンジメタノール、1,5-デカリンジメタノール、2,3-デカリンジメタノール、2,3-ノルボルナンジメタノール、2,5-ノルボルナンジメタノール、1,3-アダマンタンジメタノール等があげられる。

40

【0039】

前記の芳香族ビスフェノール類としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[=ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン

50

、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-(3, 5-ジフェニル)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジクロロジフェニルエーテル、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ-2-メチル)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)フルオレン等が挙げられる。

10

【0040】

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

【0041】

中でも、脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物としては、入手のし易さ、ハンドリングのし易さの観点から特に、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールが好ましい。脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物は、環状構造の炭化水素骨格と2つのヒドロキシ基を有する化合物であり、ヒドロキシ基は、環状構造に直接結合していてもよいし、置換基を介して環状構造に結合していてもよい。また、環状構造は単環であっても多環であってもよい。脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物としては、特に1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノールが好ましい。

20

【0042】

本発明に用いるジヒドロキシ化合物は、還元剤、抗酸化剤、脱酸素剤、光安定剤、制酸剤、pH安定剤、熱安定剤等の安定剤を含んでいても良く、特に酸性下では、本発明に用いるジヒドロキシ化合物は変質しやすいことから、塩基性安定剤を含むことが好ましい。

【0043】

塩基性安定剤としては、長周期型周期表(Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005)における1族または2族の金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、硼酸塩、脂肪酸塩や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性アンモニウム化合物、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、イミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メチルイミダゾール、アミノキノリン等のアミン系化合物が挙げられる。その中でも、その効果と後述する蒸留除去のしやすさから、ナトリウムまたはカリウムのリン酸塩、亜リン酸塩が好ましく、中でもリン酸水素2ナトリウム、亜リン酸水素2ナトリウムが好ましい。

30

40

【0044】

これら塩基性安定剤の本発明に用いるジヒドロキシ化合物中の含有量に特に制限はない

50

が、少なすぎると本発明に用いるジヒドロキシ化合物の変質を防止する効果が得られない可能性があり、多すぎると本発明に用いるジヒドロキシ化合物の変性を招く場合があるので、通常、本発明に用いるジヒドロキシ化合物に対して、0.0001重量%～1重量%、好ましくは0.001重量%～0.1重量%である。

【0045】

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

10

【0046】

<炭酸ジエステル>

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

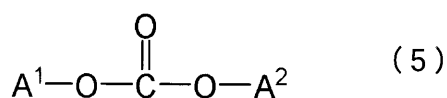
【0047】

用いられる炭酸ジエステルとしては、通常、下記一般式(5)で表されるものが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

20

【0048】

【化7】



(上記一般式(5)において、 A^1 及び A^2 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18の脂肪族基、または、置換若しくは無置換の芳香族基である。)

30

【0049】

前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジブチルカーボネート等が例示されるが、好ましくはジフェニルカーボネート、置換ジフェニルカーボネートであり、特に好ましくはジフェニルカーボネートである。なお、炭酸ジエステルは、塩化物イオンなどの不純物を含む場合があり、重合反応を阻害したり、得られるポリカーボネート樹脂の色相を悪化させたりする場合があるため、必要に応じて、蒸留などにより精製したものをすることが好ましい。

【0050】

<エステル交換反応触媒>

40

本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)は、上述のように本発明で用いるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルをエステル交換反応させてポリカーボネート樹脂を製造する。より詳細には、エステル交換させ、副生するモノヒドロキシ化合物等を系外に除去することによって得られる。この場合、通常、エステル交換反応触媒存在下でエステル交換反応により重縮合を行う。

【0051】

本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)の製造時に使用し得るエステル交換反応触媒(以下、単に触媒、重合触媒と言うことがある)は、特に波長350nmにおける光線透過率や、イエローインデックス値に影響を与え得る。

【0052】

50

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

【0053】

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

10

【0054】

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

【0055】

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

20

30

【0056】

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

40

【0057】

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

【0058】

塩基性リン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリ-*n*-プロピルホス

50

フィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ n -ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、あるいは四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

【0059】

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

10

【0060】

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

【0061】

20

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

【0062】

30

触媒量が少なすぎると、重合速度が遅くなるため結果的に所望の分子量のポリカーボネート樹脂(A)を得ようとする、重合温度を高くせざるを得なくなり、得られたポリカーボネート樹脂(A)の色相や耐光性が悪化したり、未反応の原料が重合途中で揮発したりして本発明で用いるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルが崩れ、所望の分子量に到達しない可能性がある。一方、重合触媒の使用量が多すぎると、得られるポリカーボネート樹脂(A)の色相の悪化を招き、ポリカーボネート樹脂(A)の耐光性が悪化する可能性がある。

【0063】

更に、前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルとして、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネートを用い、本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)を製造する場合は、フェノール、置換フェノールが副生し、ポリカーボネート樹脂(A)中に残存することは避けられないが、フェノール、置換フェノールも芳香環を有することから紫外線を吸収し、耐光性の悪化要因になる場合があるだけでなく、成形時の臭気の原因となる場合がある。ポリカーボネート樹脂(A)中には、通常のパッチ反応後は1000重量ppm以上の副生フェノール等の芳香環を有する、芳香族モノヒドロキシ化合物が含まれているが、耐光性や臭気低減の観点からは、脱揮性能に優れた横型反応器や真空ベント付の押出機を用いて、好ましくは700重量ppm以下、更に好ましくは500重量ppm以下、特に300重量ppm以下にすることが好ましい。ただし、工業的に完全に除去することは困難であり、芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量の下限は通常1重量ppmである。

40

50

【0064】

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

【0065】

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

10

【0066】

ポリカーボネート樹脂(A)中の金属量は、湿式灰化などの方法でポリカーボネート樹脂中の金属を回収した後、原子発光、原子吸光、Inductively Coupled Plasma(ICP)等の方法を使用して測定することが出来る。

【0067】

<ポリカーボネート樹脂(A)製造方法>

本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)は、本発明で用いるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と前記一般式(5)の炭酸ジエステルとをエステル交換反応により重縮合させることによって得られるが、原料であるジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルは、エステル交換反応前に均一に混合することが好ましい。

20

【0068】

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

【0069】

本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)の原料である本発明で用いるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルとを混合する操作は、酸素濃度10vol%以下、更には0.0001vol%~10vol%、中でも0.0001vol%~5vol%、特に0.0001vol%~1vol%の雰囲気下で行うことが、色相悪化防止の観点から好ましい。

30

【0070】

本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)を得るためには、前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルは、反応に用いる本発明で用いるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物に対して、0.90~1.20のモル比率で用いることが好ましく、さらに好ましくは、0.95~1.10のモル比率である。

【0071】

このモル比率が小さくなると、製造されたポリカーボネート樹脂の末端水酸基が増加して、ポリマーの熱安定性が悪化し、成形時に着色を招いたり、エステル交換反応の速度が低下したり、所望する高分子量体が得られない可能性がある。

40

【0072】

また、このモル比率が大きくなると、エステル交換反応の速度が低下したり、所望とする分子量のポリカーボネート樹脂(A)の製造が困難となる場合がある。エステル交換反応速度の低下は、重合反応時の熱履歴を増大させ、結果的に得られたポリカーボネート樹脂の色相や耐光性を悪化させる可能性がある。

【0073】

更には、本発明で用いるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物に対して、前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルのモル比率が増大すると、得られるポリカーボネ

50

ート樹脂（A）中の残存炭酸ジエステル量が増加し、これらが紫外線を吸収してポリカーボネート樹脂の耐光性を悪化させる場合があり、好ましくない。

【0074】

本発明で用いるポリカーボネート樹脂（A）に残存する炭酸ジエステルの濃度は、好ましくは200重量ppm以下、更に好ましくは100重量ppm以下、特に好ましくは60重量ppm以下、中でも30重量ppm以下が好適である。現実的にポリカーボネート樹脂（A）は未反応の炭酸ジエステルを含むことがあり、濃度の下限値は通常1重量ppmである。

【0075】

本発明において、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを重縮合させる方法は、上述の触媒存在下、通常、複数の反応器を用いて多段階で実施される。反応の形式は、バッチ式、連続式、あるいはバッチ式と連続式の組み合わせのいずれの方法でもよい。重合初期においては、相対的に低温、低真空でプレポリマーを得、重合後期においては相対的に高温、高真空で所定の値まで分子量を上昇させることが好ましいが、各分子量段階でのジャケット温度と内温、反応系内の圧力を適切に選択することが色相や耐光性の観点から重要である。例えば、重合反応が所定の値に到達する前に温度、圧力のどちらか一方でも早く変化させすぎると、未反応のモノマーが留出し、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルのモル比を狂わせ、重合速度の低下を招いたり、所定の分子量や末端基を持つポリマーが得られなかったりして結果的に本願発明の目的を達成することができない可能性がある。

【0076】

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

【0077】

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

【0078】

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

【0079】

本発明の方法で使用される反応器は、上述の通り、少なくとも2つ以上であればよいが、生産効率などの観点からは、3つ以上、好ましくは3～5つ、特に好ましくは、4つである。

【0080】

本発明において、反応器が2つ以上であれば、その反応器中で、更に条件の異なる反応段階を複数持たせる、連続的に温度・圧力を変えていくなどしてもよい。

【0081】

本発明において、重合触媒は原料調製槽、原料貯槽に添加することもできるし、重合槽

10

20

30

40

50

に直接添加することもできるが、供給の安定性、重合の制御の観点からは、重合槽に供給される前の原料ラインの途中で触媒供給ラインを設置し、好ましくは水溶液で供給する。

【0082】

重合反応の温度は、低すぎると生産性の低下や製品への熱履歴の増大を招き、高すぎるとモノマーの揮散を招くだけでなく、ポリカーボネート樹脂の分解や着色を助長する可能性がある。

【0083】

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

10

【0084】

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

【0085】

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

20

【0086】

所定の分子量のポリカーボネート樹脂（A）を得るために、重合温度を高く、重合時間を長くし過ぎると、紫外線透過率は下がり、YI値は大きくなる傾向にある。

【0087】

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

30

【0088】

本発明で用いるポリカーボネート樹脂（A）は、上述の通り重縮合後、通常、冷却固化させ、回転式カッター等でペレット化される。

【0089】

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

40

【0090】

その際、押出機中で、残存モノマーの減圧脱揮や、通常知られている、熱安定剤、中和剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、潤滑剤、可塑剤、相溶化剤、難燃剤等を添加、混練することも出来る。押出機中の、熔融混練温度は、ポリカーボネート樹脂（A）のガラス転移温度や分子量に依存するが、通常150℃～300℃、好ましくは200℃～270℃、更に好ましくは230℃～260℃である。熔融混練温度が150℃より低いと、ポリカーボネート樹脂（A）の熔融粘度が高く、押出機への負荷が大きくなり、生産性が低下する。300℃より高いと、ポリカーボネートの熱劣化が激しくなり、分子量の低下による機械的強度の低下や着色、ガスの発生を招く。

【0091】

50

本発明で用いるポリカーボネート樹脂（Ａ）を製造する際には、異物の混入を防止するため、フィルターを設置することが望ましい。フィルターの設置位置は押出機の下流側が好ましく、フィルターの異物除去の大きさ（目開き）は、９９％除去の濾過精度として１００μｍ以下が好ましい。特に、フィルム用途等で微少な異物の混入を嫌う場合は、４０μｍ以下、さらには１０μｍ以下が好ましい。

【００９２】

本発明で用いるポリカーボネート樹脂（Ａ）の押出は、押出後の異物混入を防止するために、好ましくはＪＩＳ Ｂ ９９２０（２００２年）に定義されるクラス７、更に好ましくはクラス６より清浄度の高いクリーンルーム中で実施することが望ましい。また、押出されたポリカーボネート樹脂を冷却しチップ化する際は、空冷、水冷等の冷却方法を使用するのが好ましい。空冷の際に使用する空気は、ヘパフィルター等で空気中の異物を事前に取り除いた空気を使用し、空気中の異物の再付着を防ぐのが望ましい。水冷を使用する際は、イオン交換樹脂等で水中の金属分を取り除き、さらにフィルターにて、水中の異物を取り除いた水を使用することが望ましい。用いるフィルターの目開きは、９９％除去の濾過精度として１０μｍ～０．４５μｍであることが好ましい。

【００９３】

このようにして得られた本発明で用いるポリカーボネート樹脂（Ａ）の分子量は、還元粘度で表すことができ、還元粘度は、通常０．３０ｄＬ／ｇ以上であり、０．３５ｄＬ／ｇ以上が好ましく、還元粘度の上限は、１．２０ｄＬ／ｇ以下、１．００ｄＬ／ｇ以下がより好ましく、０．８０ｄＬ／ｇ以下が更に好ましい。

【００９４】

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

【００９５】

尚、還元粘度は、溶媒として塩化メチレンを用い、ポリカーボネート濃度を０．６ｇ／ｄＬに精密に調製し、温度２０．０℃±０．１℃でウベローデ粘度管を用いて測定する。

【００９６】

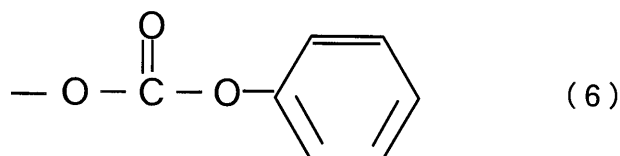
更に本発明で用いるポリカーボネート樹脂（Ａ）中の下記一般式（６）で表される末端基の濃度の下限量は、通常２０μeq／ｇ、好ましくは４０μeq／ｇ、特に好ましくは５０μeq／ｇであり、上限は通常１６０μeq／ｇ、好ましくは１４０μeq／ｇ、特に好ましくは１００μeq／ｇである。

【００９７】

下記一般式（６）で表される末端基の濃度が、高すぎると重合直後や成形時の色相が良くても、紫外線曝露後の色相の悪化を招く可能性があり、逆に低すぎると熱安定性が低下する恐れがある。下記一般式（６）で表される末端基の濃度を制御するには、原料である本発明で用いるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と前記一般式（５）で表される炭酸ジエステルとのモル比率を制御する他、エステル交換反応時の触媒の種類や量、重合圧力や重合温度を制御する方法等が挙げられる。

【００９８】

【化８】



【００９９】

また、本発明で用いるポリカーボネート樹脂（Ａ）中の芳香環に結合したＨのモル数を（Ｃ）、芳香環以外に結合したＨのモル数を（Ｄ）とした場合、芳香環に結合したＨのモ

ル数の全Hのモル数に対する比率は、 $C / (C + D)$ で表されるが、耐光性には上述のように、紫外線吸収能を有する芳香族環が影響を及ぼす可能性があるため、 $C / (C + D)$ は0.1以下であることが好ましく、更に好ましくは0.05以下、特に好ましくは0.02以下、好適には0.01以下である。 $C / (C + D)$ は、 $^1\text{H-NMR}$ で定量することができる。

【0100】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物(A)は、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法等の通常知られている方法で成形物にすることができる。また、本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)は、種々の成形を行う前に、必要に応じて、熱安定剤、中和剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、潤滑剤、可塑剤、相溶化剤、難燃剤等の添加剤を、タンブラー、スーパーミキサー、フローター、V型ブレンダー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー、押出機などで混合することもできる。

10

【0101】

上記ポリカーボネート樹脂(A)のガラス転移温度は75℃以上、105℃以下であることが好ましく、80℃以上、105℃以下であることがより好ましく、85℃以上、105℃以下であることがさらに好ましい。ガラス転移温度がかかる範囲内のポリカーボネート樹脂(A)を用いることで、優れた耐熱性を有する成形品を提供することができる。

【0102】

<芳香族ポリカーボネート樹脂(B)>

本発明に用いる芳香族ポリカーボネート樹脂(B)は、ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位をカーボネート結合で連結したポリカーボネート樹脂であって、構造中に芳香族環を有するものであれば、従前知られる如何なるものも使用することが可能であり、前記一般式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むものであっても構わない。ただし、前記式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むものである場合、ポリカーボネート樹脂(A)とは異なる構造のポリカーボネート樹脂が使用される。

20

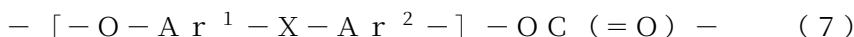
【0103】

本発明に用いる芳香族ポリカーボネート樹脂(B)は、ホモポリマー及びコポリマーのいずれであってもよい。また、芳香族ポリカーボネート樹脂(B)は、分岐構造を有していてもよい。

30

【0104】

より具体的には、下記一般式(7)で表される繰返し構造を有するポリカーボネート樹脂をあげることができる。



(上記一般式(7)において、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立して置換基を有していても良いアリーレン基を表し、Xは単結合または2価基を表す。)

【0105】

前記の置換基を有していても良いアリーレン基としては、アリーレン基であれば特に制限されるものではないが、好ましくは芳香族環が3つ以下のアリーレン基であって、より好ましくはフェニレン基である。

40

【0106】

Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立して有していても良い置換基であるが、これとしては、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、ハロゲン基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族基があげられる。これらの置換基の中でも、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10のアルキル基であって、特に好ましくはメチル基があげられる。

【0107】

上記Xで表される2価基としては、置換基を有していてもよい炭素数1~6の鎖状構造

50

のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数1～6の鎖状構造のアルキリデン基、置換基を有していてもよい炭素数3～6の環状構造のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～6の環状構造のアルキリデン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ または $-SO_2-$ があげられ、その中でも、特に炭素数3の鎖状構造のアルキリデン基が好ましい。炭素数1～6の鎖状構造のアルキレン基が有する置換基としては、アリール基が好ましく、特にフェニル基が好ましい。

【0108】

本発明で用いる芳香族ポリカーボネート樹脂(B)を構成するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位は、ジヒドロキシ化合物の水酸基から水素原子を除いたものである。これに相当するジヒドロキシ化合物の具体例としては、ビフェニル化合物、ビスフェノール化合物、ハロゲン化ビスフェノール化合物等があげられる。

【0109】

上記ビフェニル化合物としては、4, 4'-ビフェノール、2, 4'-ビフェノール、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、3, 3'-ジメチル-2, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、3, 3'-ジ- (t-ブチル) -4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラ- (t-ブチル) -4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル等があげられる。

【0110】

また、上記ビスフェノール化合物としては、ビス- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、ビス- (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス- (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メタン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-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) プロパン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -3-メチルブタン、2, 2-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) -4-メチルペンタン、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、ビス- (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス- (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビス- (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス- (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) エタン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル) プロパン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシ-3-sec-ブチルフェニル) プロパン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) エタン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシ-3, 6-ジメチルフェニル) エタン、ビス- (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) メタン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) エタン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) プロパン、ビス- (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) フェニルメタン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) フェニルエタン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) シクロヘキサン、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、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルプロパン、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) ジベンジルメタン、4, 4'- [1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)] ビス- [フェノール]、4, 4'- [1, 4-フェニレンビス

メチレン] ビスー [フェノール]、4, 4' - [1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)] ビスー [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [1, 4-フェニレンビスメチレン] ビスー [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [1, 4-フェニレンビスメチレン] ビスー [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)] ビスー [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [1, 3-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)] ビスー [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5' - テトラメチル-4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' - テトラメチル-4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5' - テトラメチル-4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、フェノールフタルレイン、4, 4' - [1, 4-フェニレンビス (1-メチルビニリデン)] ビスフェノール、4, 4' - [1, 4-フェニレンビス (1-メチルビニリデン)] ビス [2-メチルフェノール]、(2-ヒドロキシフェニル) (4-ヒドロキシフェニル) メタン、(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メタン、1, 1- (2-ヒドロキシフェニル) (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2- (2-ヒドロキシフェニル) (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1- (2-ヒドロキシフェニル) (4-ヒドロキシフェニル) プロパン等があげられる。

10

【0111】

さらに、上記ハロゲン化ビスフェノール化合物としては、2, 2-ビス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン等があげられる。

20

【0112】

これらの中で好ましいジヒドロキシ化合物としては、ビスー (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、ビスー (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビスー (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メタン、1, 1-ビスー (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビスー (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビスー (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビスー (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、1, 1-ビスー (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、ビスー (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、1, 1-ビスー (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビスー (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルプロパン、ビスー (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、2-ヒドロキシフェニル (4-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2- (2-ヒドロキシフェニル) (4-ヒドロキシフェニル) プロパンなどの、アルキリデン基によりフェノール類が連結されたビスフェノール化合物があげられる。これらは、耐熱性、機械物性の点で好ましい。

30

【0113】

さらに、これらの中でも特に、ビスー (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビスー (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メタン、ビスー (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、2, 2-ビスー (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビスー (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビスー (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、1, 1-ビスー (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンなどの、アルキリデン基の炭素数が6以下のビスフェノール化合物が、汎用性の面で特に好ましい。

40

【0114】

前記の芳香族ポリカーボネート樹脂 (B) に使用されるジヒドロキシ化合物に由来する全構造単位に対する、芳香族環を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位、例えば、上記式 (7) で示される構造単位の含有量は、70モル%を超えることが好ましく、より好ましくは75モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、特に好ましくは85モル%以上である。70モル%より少ないと、耐熱性や機械物性が低下する場合がある。一方、含有量の上限は特になく、100モル%であってもよい。

50

【0115】

<芳香族ポリカーボネート樹脂（Ｂ）の製造方法>

本発明に用いる芳香族ポリカーボネート樹脂（Ｂ）の製造方法は、ホスゲン法、エステル交換法、ピリジン法等、従前知られるいずれの方法を用いてもかまわない。以下一例として、エステル交換法による芳香族ポリカーボネート樹脂（Ｂ）の製造方法を説明する。

【0116】

エステル交換法は、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを塩基性触媒、さらにはこの塩基性触媒を中和する酸性物質を添加し、溶融エステル交換縮重合を行う製造方法である。ジヒドロキシ化合物としては、前記例示のビフェニル化合物、ビスフェノール化合物があげられる。

10

【0117】

炭酸ジエステルの代表例としては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス（クロロフェニル）カーボネート、*m*-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス（ビフェニル）カーボネートなどのジアリールカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどのジアルキルカーボネートが挙げられる。これらのうち、特にジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。

【0118】

本発明に用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂（Ｂ）の還元粘度は、通常、 0.4 dl/g 以上 0.55 dl/g 以下で、好ましくは 0.45 dl/g 以上 0.53 dl/g 以下、より好ましくは 0.47 dl/g 以上 0.52 dl/g 以下の範囲内である。

20

【0119】

一般に芳香族ポリカーボネート樹脂（Ｂ）はポリカーボネート樹脂（Ａ）に対して、溶融粘度が高い。混練する樹脂の粘度差が大きくなると混練した場合に分散性が悪くなる傾向がある。分散性を向上させるために、混練温度を高くした場合、脂肪族ポリカーボネート（Ａ）は一般的に熱安定性が比較的低いために、混練中にポリカーボネート（Ａ）の分解が進行する可能性がある。また、ポリカーボネート樹脂（Ｂ）の粘度が高くなると流動性が悪化し、成形した際に、成形ムラや歪みが発生しやすくなる。粘度が低い場合は、強度や伸びなどの機械物性が保持されない可能性が高い。

【0120】

30

なお、本発明においては、芳香族ポリカーボネート樹脂（Ｂ）を１種のみを単独、又は２種以上を混合して使用してもよい。

【0121】

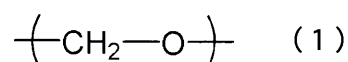
<ポリカーボネート樹脂組成物（Ｘ）>

本発明におけるポリカーボネート樹脂組成物（Ｘ）は、構造の一部に下記一般式（１）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位（*a*）を含むポリカーボネート樹脂（Ａ）と、芳香族ポリカーボネート樹脂（Ｂ）とを含むポリカーボネート樹脂組成物（Ｘ）であり、ポリカーボネート樹脂（Ａ）と、芳香族ポリカーボネート樹脂（Ｂ）とからなることが好ましい。

【0122】

40

【化 9】



（但し、上記一般式（１）で表される部位が $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$ の一部である場合を除く。）

【0123】

上記ポリカーボネート樹脂（Ａ）、及び芳香族ポリカーボネート樹脂（Ｂ）とを含むポリカーボネート樹脂組成物（Ｘ）中に占めるポリカーボネート樹脂（Ｂ）の割合は、３０重量％以上であり、好ましくは３５重量％以上、更に好ましくは４０重量％以上、特に好

50

ましくは45重量%以上である。一方、好ましくは80重量%以下、更に好ましくは75重量%以下、特に好ましくは70重量%以下である。

【0124】

芳香族ポリカーボネート樹脂(B)の割合が上記の下限未満の場合は、機械物性の低下や耐熱性の低下を生じる可能性があるという問題点を有する。一方、芳香族ポリカーボネート樹脂(B)の割合が上記の上限より大きい場合は、表面硬度の低下を招くという問題点を有する。

【0125】

前記一般式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造、特に環状エーテルを含む構造は、極性が高いため、ポリカーボネート樹脂(A)はポリマー全体として、極性が高く、対して芳香族ポリカーボネート樹脂(B)は比較的極性が低い。このため、ポリカーボネート樹脂(A)と芳香族ポリカーボネート樹脂(B)とを混合して得られる樹脂組成物は完全な相溶はせずに全光線透過率が低下する。完全に相溶した場合は、2つの樹脂の特性はほぼ相殺され、均一な物性が得られる場合が多い。しかしながら完全に相溶しない場合、ポリカーボネート樹脂(A)の特徴である表面硬度の高さが維持されやすく、完全相溶した場合に比べて樹脂組成物及びその成形体の表面硬度が高く維持される。

【0126】

以上より本発明におけるポリカーボネート樹脂組成物(X)は、ポリカーボネート樹脂組成物、及びポリカーボネート樹脂成形品の表面硬度を高く保つ観点から、完全相溶せずに全光線透過率が低下することが好ましい。

【0127】

また、ポリカーボネート樹脂組成物(X)中のポリカーボネート樹脂(A)と芳香族ポリカーボネート樹脂(B)とは、別種のものでありさえすればよく、ポリカーボネート樹脂(A)としては、環構造を有するものが好ましく、なかでもイソソルビドを含むものが特に好ましい。

【0128】

<ポリカーボネート樹脂以外の樹脂>

本発明のポリカーボネート樹脂組成物、及びこのポリカーボネート樹脂を用いて得られる成形品は、ポリカーボネート樹脂以外の樹脂や、樹脂以外の添加剤を配合することも出来る。

【0129】

成形加工性や諸物性のさらなる向上・調整を目的として配合する、ポリカーボネート樹脂以外の樹脂の具体例としては、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート等の樹脂やコアシェル型、グラフト型又は線状のランダム及びブロック共重合体のようなゴム状改質剤などが挙げられる。

【0130】

前記ポリカーボネート樹脂以外の樹脂の配合量としては、本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)と芳香族ポリカーボネート樹脂(B)との混合物100重量部に対して、1重量部以上、30重量部以下の割合で配合することが好ましく、3重量部以上、20重量部以下の割合で配合することがより好ましく、5重量部以上、10重量部以下の割合で配合することがさらに好ましい。

【0131】

<熱安定剤>

本発明のポリカーボネート樹脂組成物及びポリカーボネート樹脂成形品には、成形時における分子量の低下や色相の悪化を防止するために熱安定剤を配合することができる。かかる熱安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸およびこれらのエステル等が挙げられ、具体的には、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデ

10

20

30

40

50

シルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリブチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート、4,4'-ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。なかでも、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスフェート、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、およびベンゼンホスホン酸ジメチルが好ましく使用される。

10

【0132】

これらの熱安定剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記熱安定剤の配合量は、本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)と芳香族ポリカーボネート樹脂(B)との混合物100重量部に対して、0.0001重量部以上、1重量部以下の割合で配合することが好ましく、0.0005重量部以上、0.5重量部以下の割合で配合することがより好ましく、0.001重量部以上、0.2重量部以下の割合で配合することがさらに好ましい。かかる範囲で熱安定剤を配合することにより、添加剤のブリード等を生じることなく樹脂の分子量低下や変色を防止することができる。

20

【0133】

<酸化防止剤>

また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物及びポリカーボネート樹脂成形品には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を配合することができる。かかる酸化防止剤としては、例えばペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、グリセロール-3-ステアリルチオプロピオネート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4,4'-ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)、3,9-ビス{1,1-ジメチル-2-[β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等の1種又は2種以上が挙げられる。

30

40

【0134】

前記酸化防止剤の配合量は、本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)と芳香族ポリカーボネート樹脂(B)との混合物100重量部に対して、0.0001重量部以上、1重量部以下の割合で配合することが好ましく、0.0005重量部以上、0.5重量部以

50

下の割合で配合することがより好ましく、0.001重量部以上、0.2重量部以下の割合で配合することがさらに好ましい。かかる範囲で酸化防止剤を配合することにより、成形体表面への酸化防止剤のブリード、各種成形品の機械特性低下を生じることなく、樹脂の酸化劣化を防止することができる。

【0135】

<紫外線吸収剤>

本発明のポリカーボネート樹脂組成物及びポリカーボネート樹脂成形品の耐候性をさらに向上する目的で、紫外線吸収剤を配合することができる。かかる紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロ
10
ロベンゾトリアゾール、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-クミル-6-ベンゾトリアゾールフェニル)、2,2'-p-フェニレンビス(1,3-ベンゾオキサジン-4-オン)等が挙げられる。

【0136】

紫外線吸収剤の融点としては、特に120~250℃の範囲にあるものが好ましい。融点が120℃以上の紫外線吸収剤を使用すると、成形品表面のガスによる曇りが減少し改善される。具体的には、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-
20
5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が使用され、これらのうちでも、特に、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノールが好ましい。これらの紫外線吸収剤、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0137】

前記紫外線吸収剤の配合量は、本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)と芳香族ポリカーボネート樹脂(B)との混合物100重量部に対して、0.0001重量部以上、1重量部以下の割合で配合することが好ましく、0.0005重量部以上、0.5重量部以下の割合で配合することがより好ましく、0.001重量部以上、0.2重量部以下の割合で配合することがさらに好ましい。かかる範囲で紫外線吸収剤成形品表面への紫外線吸収剤のブリード、各種成形品の機械特性低下を生じることなく、樹脂組成物及び成形品の耐候性を向上することができる。

【0138】

<ヒンダードアミン系光安定剤>

また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物及びポリカーボネート樹脂成形品の耐候性をさらに向上する目的で、ヒンダードアミン系光安定剤を配合することができる。かかるヒンダードアミン系光安定剤としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-
40
トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルアミノ)-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ジブチルアミン・1,3,5-トリアジン・N,N'-ビス(2,2,6,6)-
50
テトラメチル-4-ピペリジル-1,6-ヘキサメチレンジアミ

ンとN-（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）ブチルアミンの重縮合物等が挙げられる。なかでもビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス-（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケートが好ましい。

【0139】

前記ヒンダードアミン系光安定剤の配合量は、本発明で用いるポリカーボネート樹脂（A）と芳香族ポリカーボネート樹脂（B）との混合物100重量部に対して、0.001重量部以上、1重量部以下の割合で配合することが好ましく、0.005重量部以上、0.5重量部以下の割合で配合することが更に好ましく、0.01重量部以上、0.2重量部以下の割合で配合することが特に好ましい。かかる範囲でヒンダードアミン系光安定剤を配合することにより、ポ・BR>濁J-ボネート樹脂組成物表面へのヒンダードアミン系光安定剤のブリード、各種成形品の機械特性低下を生じることなく、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる成形品の耐候性を向上することができる。

10

【0140】

<離型剤>

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は溶融成形時の金型からの離型性をより向上させるために、更に離型剤を含有していることが好ましい。離型剤としては、高級脂肪酸、一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステル、蜜蝋等の天然動物系ワックス、カルナバワックス等の天然植物系ワックス、パラフィンワックス等の天然石油系ワックス、モンタンワックス等の天然石炭系ワックス、オレフィン系ワックス、シリコンオイル、オルガノポリシロキサン等が挙げられ、高級脂肪酸、一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルが特に好ましい。

20

【0141】

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

30

【0142】

高級脂肪酸としては、置換又は無置換の炭素数10～30の飽和脂肪酸が好ましい。このような飽和脂肪酸としては、ミリスチン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等が挙げられる。これらの離型剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

40

【0143】

かかる離型剤の含有量は、本発明で用いるポリカーボネート樹脂（A）と芳香族ポリカーボネート樹脂（B）との混合物100重量部に対し、好ましくは0.0001重量部以上、更に好ましくは0.01重量部以上、特に好ましくは0.1重量部以上、一方、好ましくは2重量部以下、更に好ましくは1重量部以下、特に好ましくは0.5重量部以下である。この範囲より少なすぎる場合は、離型不良が発生するおそれがあり、一方、この範囲より多すぎると、成形体の耐熱性低下を招くおそれがある。

【0144】

本実施の形態において、ポリカーボネート樹脂組成物に配合する前記離型剤の添加時期、添加方法は特に限定されない。添加時期としては、例えば、エステル交換法でポリカー

50

ポネート樹脂を製造した場合は重合反応終了時；さらに、重合法に関わらず、ポリカーボネート樹脂と他の配合剤との混練途中等のポリカーボネート樹脂が熔融した状態；押出機等を用い、ペレットまたは粉末等の固体状態のポリカーボネート樹脂とブレンド・混練する際等が挙げられる。添加方法としては、ポリカーボネート樹脂に前記離型剤を直接混合または混練する方法；少量のポリカーボネート樹脂または他の樹脂等と前記離型剤を用いて作成した高濃度のマスターバッチとして添加することもできる。

【0145】

<成形>

本実施の形態では、上述したポリカーボネート樹脂組成物を成形してなるポリカーボネート樹脂成形品が得られる。ポリカーボネート樹脂成形品の成形方法は特に限定されないが、ポリカーボネート樹脂（A）、芳香族ポリカーボネート樹脂（B）及び、必要に応じてその他の樹脂や添加剤等の原料を直接混合し、押出機或いは射出成形機に投入して成形するか、または、前記原料を、二軸押出機を用いて熔融混合し、ストランド形状に押出してペレットを作製した後、このペレットを押出機或いは射出成形機に投入して成形する方法を挙げることができる。また、本発明のポリカーボネート樹脂成形品は、耐光性、透明性に優れているため、道路遮音壁、アーケード天井シート、アーケード天井プレート、施設屋根、施設壁材等に使用することができる。

【0146】

<鉛筆表面硬度>

本発明にかかるポリカーボネート樹脂組成物の鉛筆硬度は、このポリカーボネート樹脂組成物からなる厚さ3mmの試験片を用い、JIS-K5600（1999年）に準拠して、荷重750g、測定スピード30mm/min、測定距離7mmで測定することができる。この方法で測定した本発明にかかるポリカーボネート樹脂組成物の鉛筆硬度は、B以上の硬さがよく、HB以上の硬さが好ましい。鉛筆硬度がBより柔らかい硬さだと、得られる成形品が傷つきやすく、外観が損なわれやすいという問題点を生じるおそれがある。なお、鉛筆硬度は、硬い方から順番に4H、3H、2H、H、F、HB、B、2B、3B、4Bの順番で表され、この中では最も4Bが軟い表面硬度を示す。

【0147】

<全光線透過率>

本発明にかかるポリカーボネート樹脂組成物の全光線透過率は、このポリカーボネート樹脂組成物からなる試験片を用い、JIS-K7105（1981年）に準拠して、D65光源にて測定されるものである。本発明の樹脂組成物は、含有するポリカーボネート樹脂同士の相溶性が高くないことに技術的特徴があるため、この方法で測定した本発明にかかるポリカーボネート樹脂組成物の全光線透過率が低く、不透明で白濁した成形体となる場合があるので、例えばプライバシーガラス（すりガラス）などの不透明性を必要とする用途や、各種染料や顔料などの着色剤を混合して利用する用途に適用することが好ましい。一方、全光線透過率の上限は90%が好ましく、より好ましくは85%以下、更に好ましくは80%以下、特に好ましくは75%以下である。

【実施例】

【0148】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

【0149】

以下において、ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート樹脂組成物、成形品等の物性ないし特性の評価は次の方法により行った。

[物性・特性の評価]

(1)還元粘度の測定

ポリカーボネート樹脂のサンプルを、溶媒として塩化メチレンを用いて溶解し、0.6g/dLの濃度のポリカーボネート溶液を調製した。森友理化工業社製ウベローデ型粘度管を用いて、温度20.0℃±0.1℃で測定を行い、溶媒の通過時間 t_0 と溶液の通過

10

20

30

40

50

時間 t から次式より相対粘度 η_{rel} を求めた。

$$\eta_{rel} = t / t_0$$

また、相対粘度から次式より比粘度 η_{sp} を求めた。

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_{rel} - 1$$

次いで、比粘度を濃度 c (g/dL) で割って、還元粘度 η_{sp}/c を求めた。この値が高いほど分子量が大きい。

【0150】

(2) 表面鉛筆硬度

測定装置として、東洋精機（株）製：鉛筆引掻塗膜硬さ試験機を用い、JIS-K5600（1999年）に準拠して下記条件で測定した。

10

- ・荷重：750 g
- ・測定スピード：30 mm/min
- ・測定距離：7 mm
- ・鉛筆として三菱鉛筆製：UNI（硬度：4H，3H，2H，H，F，HB，B，2B，3B，4B）を用いた。

5回測定し、2回以上、傷がついた鉛筆硬度のひとつ柔らかい硬度を測定物質の鉛筆硬度とした。

【0151】

(3) 全光線透過率測定

JIS-K7105（1981年）に準拠し、ヘイズメーター（日本電色工業社製NDH2000）を使用し、D65光源にて射出成形片の全光線透過率を測定した。

20

【0152】

[原材料]

<ポリカーボネート樹脂（A）>

以下の実施例の記載の中で用いた化合物の略号は次の通りである。

- ・ISB：イソソルビド（ロケットフルーレ社製、商品名POLYSORB）
- ・CHDM：1，4-シクロヘキサジメタノール（新日本理化（株）製、SKYCHDM）
- ・BPC：2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン（本州化学（株）製）
- ・DPC：ジフェニルカーボネート（三菱化学（株）製）

30

【0153】

<PC1の製造方法>

攪拌翼および100℃に制御された還流冷却器を具備した重合反応装置に、ISBとCHDM、蒸留精製して塩化物イオン濃度を10ppb以下にしたDPCおよび酢酸カルシウム1水和物を、モル比率でISB/CHDM/DPC/酢酸カルシウム1水和物=0.70/0.30/1.00/6.5×10⁻⁷になるように仕込み、十分に窒素置換した。

続いて熱媒で加温を行い、内温が100℃になった時点で攪拌を開始し、内温が100℃になるように制御しながら内容物を融解させ均一にした。その後、昇温を開始し、40分で内温を210℃にし、内温が210℃に到達した時点でこの温度を保持するように制御すると同時に、減圧を開始し、210℃に到達してから90分で13.3kPa（絶対圧力、以下同様）にして、この圧力を保持するようにしながら、さらに30分間保持した。

40

重合反応とともに副生するフェノール蒸気は、還流冷却器への入口温度として100℃に制御された蒸気を冷媒として用いた還流冷却器に導き、フェノール蒸気中に若干量含まれるモノマー成分を重合反応器に戻し、凝縮しないフェノール蒸気は続いて45℃の温水を冷媒として用いた凝縮器に導いて回収した。

このようにしてオリゴマー化させた内容物を、一旦大気圧にまで復圧させた後、攪拌翼および上記同様に制御された還流冷却器を具備した別の重合反応装置に移し、昇温および

50

減圧を開始して、60分で内温210℃、圧力200Paにした。その後、20分かけて内温230℃、圧力133Pa以下にして、所定攪拌動力になった時点で復圧し、重合反応装置出口より溶融状態のポリカーボネート樹脂をペレタイザーによりペレット化を行い、ペレットを得た。還元粘度は0.44dl/gであった。

【0154】

<PC2の製造方法>

モル比率でISB/CHDM/DPC/酢酸カルシウム1水和物=0.50/0.50/1.00/6.5×10⁻⁷になるように仕込んだ以外はPC1と同様に製造した。

還元粘度は0.61dl/gであった。

【0155】

<PC3の製造方法>

モル比率でISB/CHDM/DPC/酢酸カルシウム1水和物=0.80/0.20/1.00/6.5×10⁻⁷になるように仕込んだ以外はPC1と同様に製造した。

還元粘度は0.37dl/gであった。

【0156】

<PC4の製造方法>

モル比率でISB/CHDM/DPC/酢酸カルシウム1水和物=0.40/0.60/1.00/6.5×10⁻⁷になるように仕込んだ以外はPC1と同様に製造した。

還元粘度は0.63dl/gであった。

【0157】

<芳香族ポリカーボネート樹脂(B)>

<芳香族ポリカーボネート樹脂(PC5)>

PC5：三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製ノバレックス7022J(2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来する構造のみを有する芳香族ポリカーボネート樹脂、還元粘度は0.51dl/g。

【0158】

<芳香族ポリカーボネート樹脂(PC6)の製造方法>

攪拌翼および100℃に制御された還流冷却器を具備した重合反応装置に、BPC、蒸留精製して塩化物イオン濃度を10ppb以下にしたDPCおよび酢酸カルシウム1水和物を、モル比率でBPC/DPC/酢酸カルシウム1水和物=1.00/1.03/1.5×10⁻⁶になるように仕込み、十分に窒素置換した。

続いて熱媒で加温を行い、内温が100℃になった時点で攪拌を開始し、内温が100℃になるように制御しながら内容物を融解させ均一にした。その後、昇温を開始し、40分で内温を230℃にし、内温が230℃に到達した時点でこの温度を保持するように制御すると同時に、減圧を開始し、230℃に到達してから40分で13.3kPa(絶対圧力、以下同様)にして、この圧力を保持するようにしながら、さらに80分間保持した。

重合反応とともに副生するフェノール蒸気は、還流冷却器への入口温度として100℃に制御された蒸気を冷媒として用いた還流冷却器に導き、フェノール蒸気中に若干量含まれるモノマー成分を重合反応器に戻し、凝縮しないフェノール蒸気は続いて45℃の温水を冷媒として用いた凝縮器に導いて回収した。

このようにしてオリゴマー化させた内容物を、一旦大気圧にまで復圧させた後、攪拌翼および上記同様に制御された還流冷却器を具備した別の重合反応装置に移し、昇温および減圧を開始して、40分で内温240℃、圧力13.3kPaにした。その後、昇を続け40分かけ圧力339Paまで減圧して留出するフェノールを系外に除去した。さらに昇温と減圧を続け、圧力が70Paに到達後、70Paを保持し、重縮合反応を行った。最終的な内部温度は285℃であった。所定攪拌動力になった時点で復圧し、重合反応装置出口より溶融状態のポリカーボネート樹脂をペレタイザーによりペレット化を行い、ペレットを得た。得られた芳香族ポリカーボネート樹脂(PC6)の還元粘度は0.52dl/gであった。

10

20

30

40

50

【0159】

(参考例1)

PC1及びPC5を重量比60：40の割合でドライブレンドした後、日本製鋼所（株）製2軸押出機（TEX30HSS-32）を用いて、樹脂温度250℃で押し出し、水で冷却固化させた後、回転式カッターでペレット化した。ペレットを、窒素雰囲気下、80℃で10時間乾燥した後に、射出成形機（日本製鋼所社製J75EII型）に供給し、樹脂温度250℃、金型温度60℃、成形サイクル40秒間の条件で、射出成形板（幅60mm×長さ60mm×厚さ3mm）を成形した。

得られたサンプルについて、表面鉛筆硬度、全光線透過率の測定を行なった結果を表1に示す。

10

【0160】

(参考例2)

PC1、及び、PC5を混合重量比40：60の割合で混合した以外は参考例1と同様の方法でサンプルの作製、評価を行なった。結果を表1に示す。

【0161】

(実施例1)

PC2、及び、PC6を混合重量比60：40の割合で混合した以外は参考例1と同様の方法でサンプルの作製、評価を行なった。結果を表1に示す。

【0162】

(実施例2)

PC2、及び、PC6を混合重量比40：60の割合で混合した以外は参考例1と同様の方法でサンプルの作製、評価を行なった。結果を表1に示す。

20

【0163】

(実施例3)

PC3、及び、PC6を混合重量比25：75の割合で混合した以外は参考例1と同様の方法でサンプルの作製、評価を行なった。結果を表1に示す。

【0164】

(比較例1)

PC4、及び、PC5を混合重量比90：10の割合で混合した以外は参考例1と同様の方法でサンプルの作製、評価を行なった。結果を表1に示す。

30

【0165】

(比較例2)

PC4、及び、PC5を混合重量比80：20の割合で混合した以外は参考例1と同様の方法でサンプルの作製、評価を行なった。結果を表1に示す。

【0166】

(比較例3)

PC4、及び、PC5を混合重量比60：40の割合で混合した以外は参考例1と同様の方法でサンプルの作製、評価を行なった。結果を表1に示す。

【0167】

【表 1】

			参考例		実施例			比較例		
			1	2	1	2	3	1	2	3
ポリカーボネート樹脂	(A)	PC1 (重量部)	60	40						
		PC2 (重量部)			60	40				
		PC3 (重量部)					25			
		PC4 (重量部)						90	80	60
	(B)	PC5 (重量部)	40	60				10	20	40
		PC6 (重量部)			40	60	75			
評価	鉛筆硬度		F	F	H	2H	2H	B	B	B
	全光線透過率 (%)		7.3	6.1	15.4	10.1	7.1	90.1	90.1	90.2

注： 表中の空白は、使用していない(すなわち、ゼロ)を意味する。

10

【0168】

この表からわかるように、非相溶状態となり全光線透過率が90%以下となると、十分な硬度が得られることが明らかとなった。

【0169】

20

なお、本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0170】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は優れた表面硬度を持ち、建築材料分野、電気・電子分野、自動車分野、光学部品分野等において好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 一雄
福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開2009-062501 (JP, A)
国際公開第2010/061927 (WO, A1)
特開2003-012914 (JP, A)
特開2009-144019 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/14
C08G 64/00-64/42
CAplus/REGISTRY (STN)