

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年1月30日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/017415 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/02 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069736
- (22) 国際出願日: 2013年7月22日(22.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-163603 2012年7月24日(24.07.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱ビル Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩崎 敦子(IWASAKI Atsuko); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 佐藤 和誠(SATO Kazunobu); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小林 浩, 外(KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND SHEET USING SAME

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物およびそれを用いたシート

(57) Abstract: This thermoplastic resin composition (D) contains a polycarbonate resin (A), a polyester resin (B) which comprises diol structural units and dicarboxylic acid structural units in which the ratio of diol structural units having a cyclic acetal skeleton to all diol structural units is 20-60 mol%, and a polyester resin (C) other than the polyester resin (B), wherein the ratio of polycarbonate resin (A) to the total of the polycarbonate resin (A), the polyester resin (B) and polyester resin (C) is 15-98 wt%, the ratio of the polyester resin (B) is 1-80 wt%, and the ratio of the polyester resin (C) is 1-60 wt%; further provided is a sheet using said thermoplastic resin.

(57) 要約: 本発明によれば、ポリカーボネート樹脂(A)、ジオール構成単位とジカルボン酸構成単位からなるポリエステル樹脂であって全ジオール構成単位中の環状アセタール骨格を有するジオール構成単位の割合が20~60モル%であるポリエステル樹脂(B)、及びポリエステル樹脂(B)以外のポリエステル樹脂(C)を含有する熱可塑性樹脂組成物(D)であって、ポリカーボネート樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)とポリエステル樹脂(C)の合計に対するポリカーボネート樹脂(A)の割合が15~98重量%であり、ポリエステル樹脂(B)の割合が1~80重量%であり、ポリエステル樹脂(C)の割合が1~60重量%である熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いたシートを提供することができる。



WO 2014/017415 A1

明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂組成物およびそれを用いたシート

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂を含有する、透明性、機械的強度、成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いたシートに関するものである。

背景技術

[0002] ポリカーボネート樹脂（以下「PC」ということがある。）は熱変形温度が高く優れた耐熱性を有し、更に耐衝撃性、透明性に優れている特長を有し、エクステリア、電子電気用途、光ディスク基板、自動車用途等の幅広い分野で使用されている。しかしながらPC単独では、熔融状態での粘度が他の熱可塑性樹脂と比べて高いために成形加工性に劣るという問題があり、成形品の薄肉化・大型化が進むに伴い、成形加工性（流動性）を改良する事が強く求められている。また、PCは耐薬品性に劣るという問題もあり、溶剤に接触する用途での使用には制限があった。

[0003] そこで、PCの成形性、耐薬品性を改良する目的で、ポリエチレンテレフタレート樹脂（以下、「PET」ということがある）やポリブチレンテレフタレート樹脂（以下、「PBT」ということがある）などのポリエステル樹脂とのポリマーアロイが提案されている。しかしながら、PETやPBTを改質剤としてPCと混合した場合、十分な透明性を得るのは困難であった。

[0004] これに対し、エステル交換触媒を配合してPCとポリエステル樹脂の透明な組成物を得る技術が開示されている（例えば特許文献1、2）。しかしながら、エステル交換の進行に伴い、発泡が生じる問題があった。

[0005] また、特許文献3では、高せん断応力下で熔融混練することでポリエステル樹脂とPCが相溶化するとの記載がある。しかしながら、このような強混練によれば、せん断発熱により分子量の低下や樹脂の熱劣化が引き起こされる問題があった。

[0006] 特許文献4では、PCにPBTを微分散させ、特定の条件で結晶化することで透明性や機械物性、熱成形性等に優れたシートが得られるとの記載がある。一方、特許文献5では、PCとPETに特定のポリエステル樹脂を配合することで透明性及び熱成形性に優れた樹脂組成物が得られるとの記載がある。しかしながら、これらの透明性は充分といえるものではなく、さらなる改善が求められていた。

[0007] これに対し、特許文献6では、PCと、環状アセタール骨格を有するジオールを含むポリエステル樹脂を配合することで、透明性、耐熱性、耐薬品性、および機械的強度に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られることが開示されている。

しかしながら、該樹脂組成物中のPCの混合比率が高い場合、シート成形時にロール温度を高温にする必要があり、設備に制約があった。また、多層シート成形においては、他層とのガラス転移温度の差によるシートの反り、ロールへの貼りつき、巻きつきが起りやすい問題があった。

[0008] さらに、環状アセタール骨格を有するジオールを含むポリエステルの混合比率が高くPC混合比率が低い場合、ロール汚染や金型汚染が起りやすく、また、機械的強度が不十分な場合があった。

つまり、透明性、機械的強度に優れ、さらに成形加工性に優れ、安定に製造可能なPCとポリエステル樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いたシートが求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平05-171020号公報
特許文献2：特開平09-216941号公報
特許文献3：特許第4470405号公報
特許文献4：特開2005-281516号公報
特許文献5：特開2006-249176号公報
特許文献6：特開2003-246925号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、前記の如き状況に鑑み、透明性、機械的強度、及び成形加工性に優れ、安定に製造可能な、PCとポリエステル樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いたシートを提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、ポリカーボネート樹脂、PETやPBTなどのポリエステル樹脂と、特定構造のポリエステル樹脂を組み合わせることにより、透明性、機械的強度、成形加工性に優れる熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は、ポリカーボネート樹脂（A）、ジオール構成単位とジカルボン酸構成単位からなるポリエステル樹脂であって全ジオール構成単位中の環状アセタール骨格を有するジオール構成単位の割合が20～60モル%であるポリエステル樹脂（B）、及びポリエステル樹脂（B）以外のポリエステル樹脂（C）を含有する熱可塑性樹脂組成物（D）であって、ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）とポリエステル樹脂（C）の合計に対するポリカーボネート樹脂（A）の割合が15～98重量%であり、ポリエステル樹脂（B）の割合が1～80重量%であり、ポリエステル樹脂（C）の割合が1～60重量%である熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いたシートに関するものである。

発明の効果

[0013] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、透明性、機械的強度、及び成形加工性に優れており、外観良好な射出成形体、シート、フィルムなどの形態で得ることができ、幅広い分野で利用することができる。

発明を実施するための形態

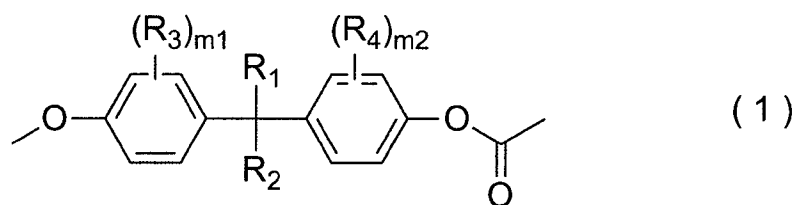
[0014] 以下に本発明について詳細に説明する。本発明の熱可塑性樹脂組成物（D）は、ポリカーボネート樹脂（A）、ジオール構成単位とジカルボン酸構成

単位からなるポリエステル樹脂であって全ジオール構成単位中の環状アセタール骨格を有するジオール構成単位の割合が20～60モル%であるポリエステル樹脂（B）、及びポリエステル樹脂（B）以外のポリエステル樹脂（C）を含有する熱可塑性樹脂組成物（D）であって、ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）とポリエステル樹脂（C）の合計に対するポリカーボネート樹脂（A）の割合が15～98重量%であり、ポリエステル樹脂（B）の割合が1～80重量%であり、ポリエステル樹脂（C）の割合が1～60重量%である熱可塑性樹脂組成物である。

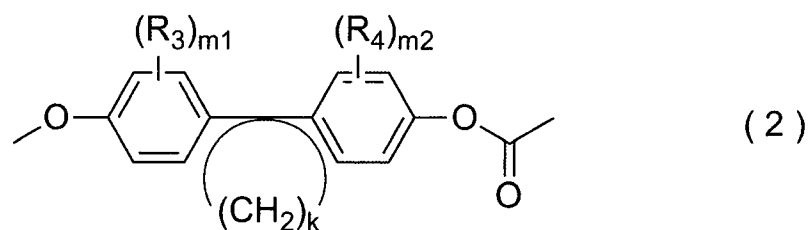
[0015] 本発明で使用されるポリカーボネート樹脂（A）は、芳香族ジヒドロキシ化合物または、芳香族ジヒドロキシ化合物と少量のポリヒドロキシ化合物をホスゲンまたは炭酸ジエステルと反応させることによって得ることのできる、分岐構造を有していてもよいポリカーボネート重合体または共重合体である。

[0016] 芳香族ジヒドロキシ化合物から得られるポリカーボネート樹脂は、下記式（1）及び／又は（2）で表される繰り返し単位を含むポリカーボネート樹脂である。

[化1]



[化2]



(ただし、式中 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10の非環状炭化水素基、および炭素数5～10の脂環式炭化水素基からなる群より選ばれる。かかる R_1 及び R_2 としては、メチル、エチル、プロピル、ノルマルプロピル、イソブチル、ペンチル、シクロヘキシル基等を例示できる。 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～10の非環状炭化水素基、ハロゲン原子、およびフェニル基からなる群より選ばれる。かかる R_3 および R_4 としては、メチル、エチル、プロピル、ノルマルブチル、イソブチル、ペンチル、フェニル基、塩素原子、臭素原子等を例示できる。 m_1 及び m_2 はそれぞれ独立に、0、1または2であり、 k は4または5である。)

[0017] 本発明で使用されるポリカーボネート樹脂(A)を構成する芳香族ジヒドロキシ化合物としては特に制限はないが、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名ビスフェノールA)、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名テトラブromoビスフェノールA)、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)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、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(3-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-bromo-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)プロパン等で例示されるビス(ヒドロキシアリール)アルカン類; 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(ビスフェノールZ)、1,1-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等で例示されるビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類; 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)ジフェニルメタン等で例示されるビス(ヒドロキシアリール)アリールアルカン類; 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等で例示されるジヒドロキシジアリールエーテル類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド等で例示されるジヒドロキシジアリールスルフィド類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等で例示されるジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン等で例示されるジヒドロキシジアリールスルホン類；ハイドロキノン、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル等が挙げられる。これらの中でも、熱可塑性樹脂組成物（D）の耐熱性、機械的性能、経済性等の面から、ビスフェノールAが特に好ましい。

[0018] 本発明のポリカーボネート樹脂（A）は、分岐構造を有していてもよく、このような分岐構造を有したポリカーボネート樹脂を得るには、フロログルシン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリス（4-ヒドロキシフェニル）-3-ヘプテン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリス（4-ヒドロキシフェニル）-2-ヘプテン、1,3,5-トリス（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾール、1,1,1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2,6-ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェノール、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン等で例示されるポリヒドロキシ化合物、3,3-ビス（4-ヒドロキシアリール）オキシインドール（別名1,3ビスフェノール）、5-クロル-1,3ビスフェノール、5,7-ジクロル-1,3ビスフェノール、5-ブロム-1,3-ビスフェノール等のポリヒドロキシ化合物を使用すればよい。

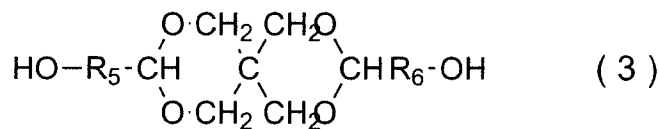
[0019] 本発明で使用されるポリカーボネート樹脂（A）は、その粘度平均分子量が10,000以上であることが機械的強度を維持する上で好ましく、30,000以下であることが成形性の点から好ましいが、12,000以上28,000以下であることがより好ましい。粘度平均分子量を上記範囲とす

ることで、熱可塑性樹脂組成物（D）の機械的強度及び成形性は優れたものとなる。

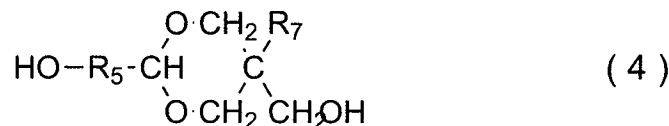
[0020] 本発明で使用されるポリカーボネート樹脂（A）を製造する方法に特に制限はなく、従来公知の方法を適用することが出来る。例えば芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体とを界面重合法または熔融重合法で反応させて得られる。

[0021] 本発明に用いられるポリエステル樹脂（B）は、ジオール構成単位とジカルボン酸構成単位からなるポリエステル樹脂であって全ジオール構成単位中の環状アセタール骨格を有するジオール構成単位の割合が20～60モル%である。環状アセタール骨格を有するジオール構成単位としては下記の式（3）または（4）で表される化合物に由来する構成単位が好ましい。

[化3]



[化4]



（式中、R₅、R₆、及びR₇はそれぞれ独立して、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる炭化水素基を表す。）

[0022] 上記式（3）、（4）において、R₅及びR₆は、それぞれ独立して、2価

の置換基であり、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、及びイソブチレン基からなる群より選ばれるいずれか1つであることがより好ましい。R₇は、1価の置換基であり、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、及びイソブチル基からなる群より選ばれるいずれか1つであることがより好ましい。

[0023] 中でも、式(3)及び(4)の化合物としては、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、または5-メチロール-5-エチル-2-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-1,3-ジオキサンが特に好ましい。

[0024] また、環状アセタール骨格を有するジオール構成単位以外のジオール構成単位としては特に制限はされないが、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルジオール類；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、1,2-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,3-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,4-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,5-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,6-デカヒドロナフタレンジメタノール、2,7-デカヒドロナフタレンジメタノール、テトラレンジメタノール、ノルボルナジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロドデカンジメタノール等の脂環式ジオール類；4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、メチレンビスフェノール(別名ビスフェノールF)、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール(別名ビスフェノールZ)、4,4'-スルホニルビスフェノール(別名ビスフェノール

S) 等のビスフェノール類；上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物；ヒドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、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ベンゾフェノン等の芳香族ジヒドロキシ化合物；及び上記芳香族ジヒドロキシ化合物のアルキレンオキシド付加物に由来する構成単位が例示できる。本発明の熱可塑性樹脂組成物の機械的性能、経済性等の面からエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオールおよび1, 4-シクロヘキサジメタノールに由来する構成単位が好ましく、特にエチレングリコールに由来する構成単位が好ましい。例示したジオールは単独で使用する事もできるし、複数を併用する事もできる。

[0025] ポリエステル樹脂(B)における、環状アセタール骨格を有するジオール構成単位の割合は20~60モル%であり、好ましくは25~55モル%、特に好ましくは30~50モル%の割合である。環状アセタール骨格を有するジオール構成単位の割合が20~60モル%の場合、熱可塑性樹脂組成物(D)の透明性、耐熱性及び機械的強度が特に優れたものとなる。

[0026] また、ポリエステル樹脂(B)のジカルボン酸構成単位としては、特に制限はされないが、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペンタシクロドデカンジカルボ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、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、テトラレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位が例示できる。本発明の熱可塑性樹脂組成物(D)の機械的性能、及び耐熱性の面からテレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸および2, 7-ナフタレンジカルボン酸といった芳香族ジカルボ

ン酸に由来する構成単位が好ましく、特にテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、およびイソフタル酸に由来する構成単位が好ましい。中でも、経済性の面からテレフタル酸に由来する構成単位がもっとも好ましい。例示したジカルボン酸は単独で使用することもできるし、複数を併用することもできる。

[0027] ポリエステル樹脂 (B) において、全ジカルボン酸構成単位中の芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位の割合は、70モル%以上が好ましく、80モル%以上がより好ましく、90モル%以上が特に好ましく、100モル%が最も好ましい。ポリエステル樹脂 (B) におけるジカルボン酸構成単位中の芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位の割合を上記範囲とすることにより、熱可塑性樹脂組成物 (D) は、耐熱性、機械的強度及び耐薬品性がより優れたものとなる。

[0028] 本発明のポリエステル樹脂 (B) を製造する方法に特に制限はなく、従来公知の方法を適用することが出来る。例えばエステル交換法、直接エステル化法等の溶融重合法または溶液重合法を挙げることが出来る。

[0029] ポリエステル樹脂 (B) は、公知の触媒の存在下で製造される。公知の触媒としては、例えば金属マグネシウム、ナトリウム、マグネシウムのアルコキサイド、亜鉛、鉛、セリウム、カドミウム、マンガン、コバルト、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、ニッケル、マグネシウム、バナジウム、アルミニウム、チタニウム、錫、ゲルマニウム、アンチモンなどの脂肪酸塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物、塩化物、酸化物などが挙げられ、これらを単独で使用して製造してもよく、複数のものを併用して製造することもできる。

[0030] 本発明に用いるポリエステル樹脂 (B) の溶融粘度は、測定温度240°C、剪断速度100 s⁻¹で測定した際に500~2000 Pa·sの範囲であることが好ましい。溶融粘度が上記範囲にあると、ポリカーボネート樹脂 (A) およびポリエステル樹脂 (C) との溶融混練する際の混じりがよく、透明性、機械的強度、および成形性に優れた熱可塑性樹脂組成物 (D) を得るこ

とができる。

[0031] 本発明で用いるポリエステル樹脂 (B) の極限粘度 (フェノール / 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの質量比が 6 / 4 である混合溶媒中で、25 °C で測定した値) には、特に制限はないが、好ましくは 0.3 ~ 2.0 dl / g であり、より好ましくは 0.4 ~ 1.8 dl / g である。極限粘度が 0.3 以上であるとポリエステル樹脂 (B) の分子量が十分に高いために、これを使用して得られる熱可塑性樹脂組成物 (D) を用いたシートが特に優れた機械的強度を有する。

[0032] ポリエステル樹脂 (B) の分子量分布は 2.5 ~ 12.0 であることが好ましく、更に好ましくは 2.5 ~ 8.0 である。分子量分布が上記の場合においてフィルム、シート、及び薄肉中空容器などの成形性に特に優れる。ここで、分子量分布とは、数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の割合 (M_w / M_n) をいう。

[0033] 本発明に用いられるポリエステル樹脂 (C) は、上記ポリエステル樹脂 (B) 以外のポリエステル樹脂であって、ジカルボン酸またはその誘導体と、ジオールまたはその誘導体とを公知の方法により反応させて得られるポリエステルであり、従来公知のポリエステルが広く使用でき、特に限定されるものではない。

[0034] 本発明に用いられるポリエステル樹脂 (C) のジカルボン酸構成単位としては、特に制限はされないが、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペンタシクロドデカンジカルボ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、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、テトラレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位が例示できる。

[0035] また、本発明に用いられるポリエステル樹脂（C）のジオール構成単位としては、特に制限はされないが、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルジオール類；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、1，2-デカヒドロナフタレンジメタノール、1，3-デカヒドロナフタレンジメタノール、1，4-デカヒドロナフタレンジメタノール、1，5-デカヒドロナフタレンジメタノール、1，6-デカヒドロナフタレンジメタノール、2，7-デカヒドロナフタレンジメタノール、テトラレンジメタノール、ノルボルナンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロドデカンジメタノール等の脂環式ジオール類；4，4'-（1-メチルエチリデン）ビスフェノール、メチレンビスフェノール（別名ビスフェノールF）、4，4'-シクロヘキシリデンビスフェノール（別名ビスフェノールZ）、4，4'-スルホニルビスフェノール（別名ビスフェノールS）等のビスフェノール類；上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物；ヒドロキノン、レゾルシン、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、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ベンゾフェノン等の芳香族ジヒドロキシ化合物；及び上記芳香族ジヒドロキシ化合物のアルキレンオキシド付加物に由来する構成単位が例示できる。

[0036] ポリエステル樹脂（C）の具体例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン（テレフタレート／イソフタレート）、ポリブチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリブチレン（テレフタレート／セバケート）、ポリブチレン（テレフタレート／デカンジカルボキシレート）、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン（テレフタレート／イソフタレート）、ポリエチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリエチレン（テレフタレート／5-ナトリウムスルホイソフタレート）

、ポリブチレン（テレフタレート／5-ナトリウムスルホイソフタレート）、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートなどが挙げられる。中でもポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリブチレン（テレフタレート／デカンジカルボキシレート）、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートなどが特に好ましく、最も好ましいのはポリブチレンテレフタレートである。

[0037] ポリエステル樹脂（C）を製造する方法に特に制限はなく、従来公知の方法を適用することが出来る。例えばエステル交換法、直接エステル化法等の溶融重合法または溶液重合法を挙げることが出来る。また、エステル化反応触媒、重縮合触媒としては従来公知のものを用いる事ができ、例えば、チタン、錫、マグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、アンチモン、ゲルマニウム含有化合物等を用いる事ができる。

[0038] 本発明の熱可塑性樹脂組成物（D）は、ポリカーボネート樹脂（A）、ポリエステル樹脂（B）、ポリエステル樹脂（C）のほかに、更にリン化合物（E）を含有してよい。リン化合物（E）を含有する事によって、溶融混練中や溶融成形中に樹脂成分であるポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）、ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（C）の樹脂同士間で起きるエステル交換反応を効果的に抑制し、発泡等の問題を解消し、溶融成形時の熱安定性等の成形性が向上する。

[0039] 本発明に用いられるリン化合物（E）としては、例えば、亜リン酸エステル、リン酸エステル、縮合リン酸エステル等が挙げられる。中でもリン酸エステル、縮合リン酸エステルが好ましい。これらは単独で用いることもできるし、2種以上を同時に用いることもできる。

[0040] 本発明の熱可塑性樹脂組成物（D）は、目的を阻害しない範囲内でポリカーボネート樹脂（A）、ポリエステル樹脂（B）、ポリエステル樹脂（C）

以外に他の樹脂や各種添加剤を含有してもよい。これらは単独で加えてもよいし、2種以上を併用して加えてもよい。

[0041] 前記他の樹脂としては、例えば、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリスチレンなどのスチレン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0042] 前記各種添加剤としては、例えば、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、染顔料、無機フィラーなどが挙げられる。

[0043] 熱可塑性樹脂組成物（D）の製造方法としては、特に限定されるものでなく、周知の方法を採用することができる。例えば、ドライブレンドする方法、ドライブレンドしたものを押出機等で溶融混練する方法などが挙げられる。

[0044] ポリカーボネート樹脂（A）、ポリエステル樹脂（B）、ポリエステル樹脂（C）の混合手順には特に制限はない。これら（A）、（B）、（C）を同時に混合してもよく、あらかじめポリエステル樹脂（B）及び（C）を混合した後、ポリカーボネート樹脂（A）を混合してもよく、ポリエステル樹脂（B）または（C）のいずれかをポリカーボネート樹脂（A）と混合した後、残りのポリエステル樹脂と混合しても良い。

[0045] 本発明の熱可塑性樹脂組成物（D）において、ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）とポリエステル樹脂（C）の合計に対するポリカーボネート樹脂（A）の割合は15～98重量%であることが好ましく、40～90重量%がより好ましく、60～80重量%が特に好ましい。98重量%を超えると成形加工性（流動性）に劣りやすく、逆に15重量%未満では、機械的強度が劣りやすい。

[0046] 本発明の熱可塑性樹脂組成物（D）において、ポリカーボネート樹脂（A）

)とポリエステル樹脂(B)とポリエステル樹脂(C)の合計に対するポリエステル樹脂(B)の割合は1~80重量%であることが好ましく、2~50重量%がより好ましく、5~25重量%が特に好ましい。80重量%を超えると機械的強度の低下や成形時のロール汚染が起こりやすく、逆に1重量%未満では、熱可塑性樹脂組成物(D)の透明性を保持しにくくなるため、好ましくない。

[0047] 本発明の熱可塑性樹脂組成物(D)において、ポリカーボネート樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)とポリエステル樹脂(C)の合計に対するポリエステル樹脂(C)の割合は1~60重量%であることが好ましく、4~20重量%がより好ましく、8~20重量%が特に好ましい。60重量%を超えると透明性が劣りやすくなり、逆に1重量%未満では、流動性の改善やガラス転移温度の低下が不十分となり成形加工性が劣りやすく、好ましくない。

[0048] 本発明の熱可塑性樹脂組成物(D)としては、ポリカーボネート樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)とポリエステル樹脂(C)の合計に対するポリカーボネート樹脂(A)の割合が60~80重量%であり、ポリエステル樹脂(B)の割合が5~25重量%であり、ポリエステル樹脂(C)の割合が8~20重量%であることが更に好ましい。

[0049] 熱可塑性樹脂組成物(D)の厚さ3.2mm射出成形体の全光線透過率(測定方法は後述)は、透明性の点から、87%以上が好ましく、88%以上がより好ましく、89%以上が特に好ましい。一方、熱可塑性樹脂組成物(D)の厚さ3.2mm射出成形体の曇価(測定方法は後述)は3%以下が好ましく、2%以下がより好ましく、1.5%以下が特に好ましい。

[0050] 熱可塑性樹脂組成物(D)の厚さ3.2mm射出成形体のノッチ付きアイゾット衝撃試験における衝撃強度(測定方法は後述)は、耐衝撃性の点から28J/m以上が好ましく、30J/m以上がより好ましく、40J/m以上が特に好ましい。

[0051] 熱可塑性樹脂組成物(D)の厚さ3.2mm射出成形体の溶融粘度(測定

方法は後述)は、測定温度 240°C 、剪断速度 100 s^{-1} で測定した際に $300\sim 3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲が好ましく、 $1000\sim 3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲がより好ましく、 $1000\sim 2500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲がさらに好ましく、 $1000\sim 2000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲が特に好ましい。熱可塑性樹脂組成物(D)の熔融粘度が上記範囲であると、特に射出成形性、押出し成形性、発泡成形性が良好となる。また、熱可塑性樹脂組成物(D)から得られたシートなどの成形体は、真空圧空成形での賦形性、深絞り性が良好である他、冷間曲げ、ドリル穴あけ、打ち抜き性等二次加工性が良好となる。

[0052] 熱可塑性樹脂組成物(D)のガラス転移温度(測定方法は後述)は、 $90\sim 145^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $95\sim 140^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $100\sim 135^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

[0053] 本発明の熱可塑性樹脂組成物(D)は、ガラス転移温度が $95\sim 140^{\circ}\text{C}$ であり、熔融粘度が $1000\sim 2500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であり、全光線透過率が88%以上であり、曇価が2%以下であり、かつ、アイゾット衝撃強度が 30 J/m 以上であると特に好ましい。

[0054] 本発明の熱可塑性樹脂組成物(D)を成形する際には、従来公知の成形方法を用いることができ、特に限定されるものではないが、例えば、射出成形、押出成形、カレンダー成形、押出發泡成形、押出ブロー成形、インジェクションブロー成形等を挙げることができる。

[0055] 本発明の熱可塑性樹脂組成物(D)を用いた成形体としては、特にシートが好ましい。熱可塑性樹脂組成物(D)からシートを得る方法としては、特に制限されるものではなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば、押出成形やキャスト成形を行うことができる。

[0056] 本発明の熱可塑性樹脂組成物(D)から多層シートを得る方法としては、共押出法、共押出ラミネート法、押出ラミネート法、ドライラミネート法等の公知の積層化技術を用いることができる。またこれらの積層化のために樹脂間に適した接着剤、あるいは接着性樹脂を用いてもよい。

[0057] 本発明の多層シートの構成の中で特に好ましい構成は、熱可塑性樹脂組成

物（D）と、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、メチルメタクリレートスチレン共重合体、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、塩化ビニル樹脂、および脂環式ポリオレフィン樹脂から選ばれた1種以上の透明樹脂とを、少なくとも2つ以上の層を有する多層シートに成形することにより得られる。

[0058] 本発明の多層シートの構成は用途により選択すればよく、例えば熱可塑性樹脂組成物（D）層／透明樹脂層の2種2層、透明樹脂層／熱可塑性樹脂組成物（D）層／透明樹脂層又は熱可塑性樹脂組成物（D）層／透明樹脂層／熱可塑性樹脂組成物（D）層の2種3層、熱可塑性樹脂組成物（D）層／透明樹脂層／透明樹脂層の3種3層等の構成が挙げられる。

[0059] 本発明の熱可塑性樹脂組成物（D）の用途の具体例としては、前面板シート、反射シート、ICカード、ブリスター、包装材料、ラベル、トレー、加飾成形体、加飾フィルム、透明断熱フィルム、香料・染料・化粧品などの容器、溶剤ボトル、電気電子部品、自動車部品等があげられる。

実施例

[0060] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。

[0061] 本実施例及び比較例で使用した原料を以下に示す。

[ポリカーボネート樹脂（A）]

（A-1）商品名：ユーピロンS-3000（三菱エンジニアリングプラスチック（株）製）

（A-2）商品名：ユーピロンE-2000（三菱エンジニアリングプラスチック（株）製）

[ポリエステル樹脂（C）]

（C-1）商品名：ノバデュラン5001（三菱エンジニアリングプラスチック（株）製）：ポリブチレンテレフタレート

（C-2）商品名：RT553C（日本ユニペット（株）製）：ポリエチレンテレフタレート

〔リン化合物（E）〕 商品名：PX-200（大八化学工業（株）製）

[0062] 〔ポリエステル樹脂（B-1）、（B-2）の製造〕

充填塔式精留塔、分縮器、全縮器、コールドトラップ、攪拌機、過熱装置、窒素導入管を備えた150リットルのポリエステル樹脂製造装置に表1に記載量のテレフタル酸とエチレングリコールを仕込み、常法にてエステル化反応を行った。得られたエステルに表1に記載量の解重合用エチレングリコールと、二酸化ゲルマニウムを加え、225℃、窒素気流下で解重合を行なった。生成する水を留去しつつ3時間反応を行った後、215℃、13.3kPaでエチレングリコールを留去した。得られたエステルに表1に記載量のテトラ-n-ブチルチタネート、酢酸カリウム、リン酸トリエチル、SPGを添加し、225℃、13.3kPaで3時間反応を行った。得られたエステルを昇温、減圧し、最終的に270℃、高真空化（300Pa以下）で重縮合反応を行い、所定の溶融粘度となったところで反応を終了しポリエステル樹脂（B）を得た。

尚、表中の略記の意味は下記の通りである。

- ・PTA：テレフタル酸
- ・SPG：3,9-ビス（1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン
- ・EG：エチレングリコール
- ・GeO₂：二酸化ゲルマニウム
- ・TBT：テトラ-n-ブチルチタネート
- ・AcOK：酢酸カリウム
- ・TEP：リン酸トリエチル

[0063]

[表1]

ポリエステル樹脂 (B)	ポリエステル樹脂 (B-1)	ポリエステル樹脂 (B-2)
重合時配合成分		
ジカルボン酸成分 (g)		
PTA	33093	37634
ジオール成分 (g)		
SPG	27891	21375
EG	13971	15888
解重合用EG	13229	15045
GeO ₂ (g)	5.2	5.9
TBT (g)	3.4	3.9
AcOK (g)	3.9	4.4
TEP (g)	18.1	20.6
ポリエステル樹脂 (B) 評価結果		
環状アセタール骨格を有するジオール 構成単位の割合 (モル%)	45	30
ガラス転移温度 (°C)	109	101
数平均分子量Mn (万)	1.5	1.51
分子量分布Mw/Mn	3.6	3.9
熔融粘度 (Pa·s)	760	890

[0064] ポリエステル樹脂 (B-1)、(B-2) の評価方法は以下の通りである。

。

(1) 環状アセタール骨格を有するジオール構成単位の割合

ポリエステル樹脂中の環状アセタール骨格を有するジオール単位の割合は、ポリエステル樹脂20mgを1gの重クロロホルムに溶解し、¹H-NMR測定、ピーク面積比から算出した。測定装置は日本電子(株)製JNM-AL400を用い、400MHzで測定した。

(2) ガラス転移温度

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は島津製作所製DSC/TA-50WSを使用し、試料約10mgをアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス(30ml/min)気流中昇温速度20°C/minで測定し、DSC曲線の転移前後における基線の差の1/2だけ変化した温度をガラス転移温度と

した。

(3) 分子量 (数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 、分子量分布 M_w/M_n)

ポリエステル樹脂 2 mg を 20 g のクロロホルムに溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定し、標準ポリスチレンで検量したものを M_n 、 M_w/M_n とした。GPC は東ソー株式会社製 TOSOH 8020 に東ソー株式会社製カラム GMHHR-L を 2 本、TSK G5000HR を 1 本接続し、カラム温度 40°C で測定した。溶離液はクロロホルムを 1.0 ml/min の流速で流し、UV 検出器で測定した。

(4) 溶融粘度

測定装置は東洋精機製 Capirograph 1C (キャピログラフ) を用い、温度: 240°C、予熱時間: 1 min、ノズル径: 1 mm、ノズル長: 10 mm、剪断速度: 100 (1/sec) で測定を行った。

[0065] (1) 熱可塑性樹脂組成物 (D) の作製

下記の表 2~6 に示した割合のポリエステル樹脂 (B) とポリエステル樹脂 (C) と、ポリエステル樹脂 (B) に対して 0.2 重量% の割合の PXR-200 (大八化学工業 (株) 製) (リン化合物 (E)) を、タンブラーにより乾式混合し、二軸押出機 (東芝機械株式会社製 TEM37BS) によりシリンダー温度 210~240°C、ダイ温度 240°C、スクリュウ回転数 100 rpm の条件で溶融混練を行い、ペレット状樹脂組成物を得た。このペレット状樹脂組成物とポリカーボネート樹脂 (A) をタンブラーにより乾式混合し、二軸押出機 (東芝機械株式会社製 TEM37BS) によりシリンダー温度 210~280°C、ダイ温度 240~275°C、スクリュウ回転数 100 rpm の条件で溶融混練を行い、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物 (D) を得た。

(2) 射出成形体の作製

熱可塑性樹脂組成物 (D) をスクリュウ式射出成形機 (スクリュウ径: 32 mm、型締力: 9.8 kN) により、シリンダー温度 260~280°C、

金型温度 35℃ の条件で 3.2 mm 厚の各種試験片を成形した。

(3) 多層シートの作製

3.2 mm 単軸押出機と、6.5 mm 単軸押出機と、2.5 mm 単軸押出機を用いて押し出し、全押出機に連結されたフィードブロックと、フィードブロックに連結された T ダイとを有する多層押出装置を用いて 3 種 3 層の多層シートを作製した。又は 3.2 mm 単軸押出機と、6.5 mm 単軸押出機を用いて押し出し、全押出機に連結されたフィードブロックと、フィードブロックに連結された T ダイとを有する多層押出装置を用いて 2 種 2 層の多層シートを作製した。

3.2 mm 単軸押出機にてアクリル樹脂（アルケマ製 Altuglas V-825）を押し出し、6.5 mm 単軸押出機にてポリカーボネート樹脂（三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製ユーピロン S-3000）とポリエステル樹脂（B）の混合物を押し出し、2.5 mm 単軸押出機にて熱可塑性樹脂組成物（D）を押し出し、全押出機に連結されたフィードブロックと、フィードブロックに連結された T ダイとを有する多層押出装置を用いて 3 種 3 層又は 2 種 2 層の多層シートを作製した。（各層に使用した樹脂とその比率を表 7 に示す）

[0066] [熱可塑性樹脂組成物（D）の評価方法]

・ ガラス転移温度

熱可塑性樹脂組成物（D）のガラス転移温度は島津製作所製 DSC/TA-50WS を使用し、試料約 10 mg をアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス（30 ml/min）気流中昇温速度 20℃/min で測定し、DSC 曲線の転移前後における基線の差の 1/2 だけ変化した温度をガラス転移温度とした。

・ 溶融粘度

測定装置は東洋精機製 Capirograph 1C（キャピログラフ）を用い、温度：240℃、予熱時間：1 min、ノズル径：1 mm、ノズル長：10 mm、剪断速度：100（1/sec）で測定を行った。

- ・ 全光線透過率、曇価

3. 2mm厚の射出成形体を使用し、JIS K7105に準じて行った。使用した測定装置は、日本電色工業社製の曇価測定装置（型式：COH-300A）である。

- ・ 耐衝撃性

JIS K7110に準じて3.2mm厚の試験片でノッチ付きアイゾット衝撃強さの測定を行った。なお、破断しなかった（測定限界値116J/mを超える）ものをNBと記載した。

[多層シートの評価方法]

(1) ロール剥離性

多層シート成形時にロールへの貼りつきがみられるものを×、ロールへの貼りつきがみられないものを○とした。

(2) ロール汚染

多層シート成形時にロールへの汚染がみられるものを×、ロールへの汚染がみられないものを○とした。

[0067] [実施例1～17、比較例1～10]

評価結果を表2～7に示す。

[0068]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ポリカーボネート樹脂 (A)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
ポリエステル樹脂 (B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
ポリエステル樹脂 (C)	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
熱可塑性樹脂組成物 (D) の樹脂組成 (重量%)					
ポリカーボネート樹脂 (A)	60	70	80	40	80
ポリエステル樹脂 (B)	24	12	4	48	8
ポリエステル樹脂 (C)	16	18	16	12	12
熱可塑性樹脂組成物 (D) の評価結果					
ガラス転移温度 (°C)	112	114	120	109	124
熔融粘度 (Pa·s) 240°C	1160	1230	1430	1020	1590
全光線透過率 (%)	88	89	90	90	90
ヘイズ (曇価) (%)	1.4	1.0	0.4	0.7	0.8
アイゾット (J/m)	42	54	80	36	71

[0069] [表3]

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
ポリカーボネート樹脂 (A)	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1
ポリエステル樹脂 (B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
ポリエステル樹脂 (C)	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
熱可塑性樹脂組成物 (D) の樹脂組成 (重量%)					
ポリカーボネート樹脂 (A)	80	90	90	60	20
ポリエステル樹脂 (B)	12	2	4	36	64
ポリエステル樹脂 (C)	8	8	6	4	16
熱可塑性樹脂組成物 (D) の評価結果					
ガラス転移温度 (°C)	129	134	136	125	97
熔融粘度 (Pa·s) 240°C	1820	2070	2260	2780	770
全光線透過率 (%)	89	89	89	88	89
ヘイズ (曇価) (%)	0.8	0.4	0.5	1.6	0.7
アイゾット (J/m)	77	NB	NB	37	28

[0070]

[表4]

	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4
ポリカーボネート樹脂 (A)	A-1	A-2	A-2	A-1
ポリエステル樹脂 (B)	B-2	B-2	B-2	B-2
ポリエステル樹脂 (C)	C-1	C-1	C-1	C-2
熱可塑性樹脂組成物 (D) の樹脂組成 (重量%)				
ポリカーボネート樹脂 (A)	90	60	60	72
ポリエステル樹脂 (B)	3	28	32	18
ポリエステル樹脂 (C)	7	12	8	10
熱可塑性樹脂組成物 (D) の評価結果				
ガラス転移温度 (°C)	132	115	115	97
熔融粘度 (Pa·s) 240°C	1420	2370	2340	2050
全光線透過率 (%)	89	89	89	88
ヘイズ (曇価) (%)	0.7	1.2	1.3	2.0
アイゾット (J/m)	107	38	40	59

[0071] [表5]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリカーボネート樹脂 (A)	A-1	A-2	A-2	A-1
ポリエステル樹脂 (B)				B-2
ポリエステル樹脂 (C)		C-1	C-2	C-1
熱可塑性樹脂組成物 (D) の樹脂組成 (重量%)				
ポリカーボネート樹脂 (A)	100	70	70	20
ポリエステル樹脂 (B)	0	0	0	16
ポリエステル樹脂 (C)	0	30	30	64
熱可塑性樹脂組成物 (D) の評価結果				
ガラス転移温度 (°C)	152	101	81	-
熔融粘度 (Pa·s) 240°C	3230	1780	3300	1360
全光線透過率 (%)	90	75	57	59
ヘイズ (曇価) (%)	0.3	10.6	41.2	87.5
アイゾット (J/m)	754	87	42	32

[0072]

[表6]

	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
ポリカーボネート樹脂 (A)	A-1	A-1	A-1	A-2
ポリエステル樹脂 (B)	B-1	B-1	B-1	B-1
ポリエステル樹脂 (C)				
熱可塑性樹脂組成物 (D) の樹脂組成 (重量%)				
ポリカーボネート樹脂 (A)	20	60	80	60
ポリエステル樹脂 (B)	80	40	20	40
ポリエステル樹脂 (C)	0	0	0	0
熱可塑性樹脂組成物 (D) の評価結果				
ガラス転移温度 (°C)	113	128	140	128
溶融粘度 (Pa·s) 240°C	1000	2860	2530	2860
全光線透過率 (%)	87	87	87	87
ヘイズ (曇価) (%)	1.0	1.5	1.7	1.8
アイゾット (J/m)	25	32	81	43

比較例 6～8 では、溶融粘度が高目 (2500 Pa·s 以上) であるが、粘度が高いと、成形温度を上げる必要があり、使用できる装置が限られ、樹脂が劣化するリスクがある。また、比較例 6～8 では、全光線透過率が実施例と比較して 1～2% 劣っているが、1% の差異でも、外観として暗い印象になる。

[0073] [表7]

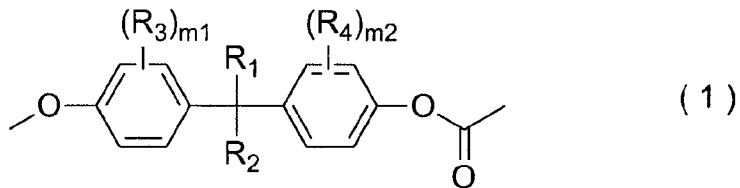
	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 9	比較例 10
スキン層 1	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA
コア層	比較例 5	比較例 5	比較例 5	比較例 5	比較例 6
スキン層 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	-	-
層比	6/89/5	6/89/5	6/89/5	6/94	6/94
評価結果					
ロール剥離性	○	○	○	○	×
ロール汚染	○	○	○	×	×

請求の範囲

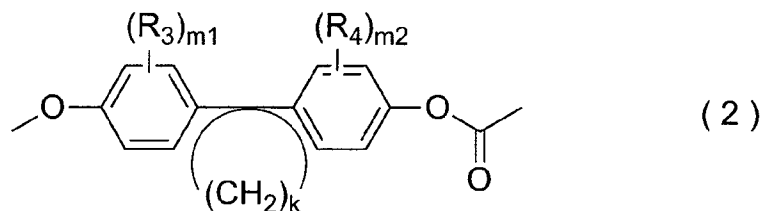
[請求項1] ポリカーボネート樹脂（A）、ジオール構成単位とジカルボン酸構成単位からなるポリエステル樹脂であって全ジオール構成単位中の環状アセタール骨格を有するジオール構成単位の割合が20～60モル％であるポリエステル樹脂（B）、及びポリエステル樹脂（B）以外のポリエステル樹脂（C）を含有する熱可塑性樹脂組成物（D）であって、ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）とポリエステル樹脂（C）の合計に対するポリカーボネート樹脂（A）の割合が15～98重量％であり、ポリエステル樹脂（B）の割合が1～80重量％であり、ポリエステル樹脂（C）の割合が1～60重量％である熱可塑性樹脂組成物。

[請求項2] ポリカーボネート樹脂（A）が、式（1）及び／又は（2）で表される繰返し単位を含むポリカーボネート樹脂である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

[化1]



[化2]



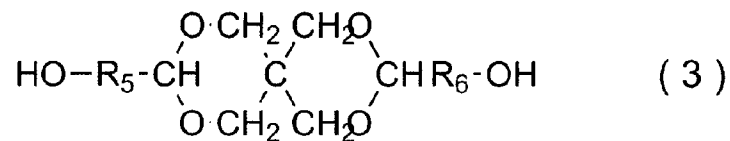
（式中R₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10の非環状炭化水素基、および炭素数5～10の脂環式炭化水素基から

なる群より選ばれる。R₃およびR₄は、それぞれ独立に、炭素数1～10の非環状炭化水素基、ハロゲン原子、およびフェニル基からなる群より選ばれる。m₁及びm₂はそれぞれ独立に、0、1または2であり、kは4または5である。）

[請求項3] ポリカーボネート樹脂（A）がビスフェノールAのポリ炭酸エステルである請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

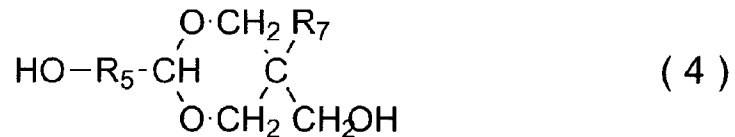
[請求項4] 前記環状アセタール骨格を有するジオール構成単位が式（3）：

[化3]



または式（4）：

[化4]



（式中、R₅、R₆、及びR₇はそれぞれ独立して、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる炭化水素基を表す。）

で表されるジオールに由来するジオール構成単位である請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項5] 前記環状アセタール骨格を有するジオール構成単位が、3, 9-ビス（1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）-2, 4, 8, 10

ーテトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンに由来するジオール単位、または5-メチロール-5-エチル-2-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-1,3-ジオキサンに由来するジオール構成単位である請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項6] 前記環状アセタール骨格を有するジオール構成単位以外のジオール構成単位が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび1,4-シクロヘキサンジメタノールからなる群から選ばれる1種以上のジオールに由来するジオール構成単位である請求項1~5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項7] ポリエステル樹脂(B)が、全ジカルボン酸構成単位中の芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位の割合が70モル%以上である請求項1~6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項8] 前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸および2,7-ナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれる1種以上のジカルボン酸である請求項7に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項9] ポリエステル樹脂(C)がポリブチレンテレフタレート樹脂である請求項1~8のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項1~9のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物(D)を用いて得られるシート。

[請求項11] 請求項1~9のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物(D)を含む層の少なくとも1層を含む多層シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069736

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L67/02(2006.01)i, C08G63/672(2006.01)i, C08L69/00(2006.01)i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08L67/02, C08G63/672, C08L69/00</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1922-1996</i></td> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1996-2013</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2013</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2013</i></td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2013</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2013</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2013</i>	
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2013</i>								
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2013</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2013</i>								
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2005-2237 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 January 2005 (06.01.2005), claims; paragraphs [0008], [0017], [0025], [0027]; examples (Family: none)</td> <td align="center">1-11</td> </tr> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2011-219667 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims; paragraphs [0011], [0022], [0032]; examples (Family: none)</td> <td align="center">1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2005-2237 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 January 2005 (06.01.2005), claims; paragraphs [0008], [0017], [0025], [0027]; examples (Family: none)	1-11	X	JP 2011-219667 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims; paragraphs [0011], [0022], [0032]; examples (Family: none)	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	JP 2005-2237 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 January 2005 (06.01.2005), claims; paragraphs [0008], [0017], [0025], [0027]; examples (Family: none)	1-11									
X	JP 2011-219667 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims; paragraphs [0011], [0022], [0032]; examples (Family: none)	1-11									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 30 September, 2013 (30.09.13)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 08 October, 2013 (08.10.13)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069736

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-246925 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 05 September 2003 (05.09.2003), entire text & JP 2008-189942 A & US 2005/0075466 A1 & EP 1460106 A1 & WO 2003/054084 A1 & DE 60207611 D & CN 1606598 A	1-11
A	JP 2008-189809 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 21 August 2008 (21.08.2008), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2008-223038 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 25 September 2008 (25.09.2008), entire text & JP 2003-246922 A & US 2003/0195303 A1 & EP 1321491 A1 & DE 60203089 D & TW 267535 B & KR 10-2003-0053025 A & CN 1427037 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L67/02(2006.01)i, C08G63/672(2006.01)i, C08L69/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L67/02, C08G63/672, C08L69/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-2237 A（三菱瓦斯化学株式会社）2005.01.06, 特許請求の範囲,【0008】,【0017】,【0025】,【0027】,実施例（ファミリーなし）	1-11
X	JP 2011-219667 A（三菱瓦斯化学株式会社）2011.11.04, 特許請求の範囲,【0011】,【0022】,【0032】,実施例（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2003-246925 A（三菱瓦斯化学株式会社）2003.09.05, 全文 & JP	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30.09.2013	国際調査報告の発送日 08.10.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9 1 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	2008-189942 A & US 2005/0075466 A1 & EP 1460106 A1 & WO 2003/054084 A1 & DE 60207611 D & CN 1606598 A	
A	JP 2008-189809 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2008.08.21, 全文 (フ ァミリーなし)	1-11
A	JP 2008-223038 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2008.09.25, 全文 & JP 2003-246922 A & US 2003/0195303 A1 & EP 1321491 A1 & DE 60203089 D & TW 267535 B & KR 10-2003-0053025 A & CN 1427037 A	1-11