

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-207183

(P2012-207183A)

(43) 公開日 平成24年10月25日(2012. 10. 25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 64/02 (2006.01)	C O 8 G 64/02	3 E 0 3 3
C O 8 G 64/30 (2006.01)	C O 8 G 64/30	4 J 0 0 2
B 6 5 D 1/00 (2006.01)	B 6 5 D 1/00 A	4 J 0 2 9
G O 2 B 1/04 (2006.01)	G O 2 B 1/04	
C O 8 L 69/00 (2006.01)	C O 8 L 69/00	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 27 頁) 最終頁に続く		

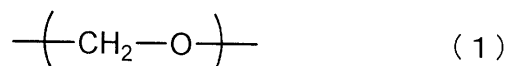
(21) 出願番号	特願2011-75686 (P2011-75686)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成23年3月30日 (2011. 3. 30)		三菱化学株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
		(74) 代理人	100092978
			弁理士 真田 有
		(72) 発明者	平見 優一
			福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号
			三菱化学株式会社内
		Fターム(参考)	3E033 BA26 BB04 CA07 FA02
			4J002 CG011 EW066 FD036 FD040 FD070
			FD160 GN00 GP00 GP01 GQ00
		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及び成形品

(57) 【要約】

【課題】熱成形時の熱安定性に優れ、成形後の色相に優れたポリカーボネート樹脂を提供する。

【解決手段】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を有するポリカーボネートと、長周期型周期表第1族および2族から選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物と、リン系化合物とを少なくとも含むポリカーボネート樹脂組成物であって、該ポリカーボネート樹脂組成物中のリン原子の量が金属化合物の金属量に対してモル比率で67以上である、ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。



(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。)

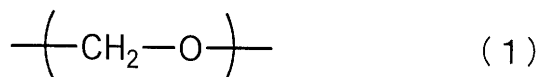
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造の一部に下記一般式（１）で表される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有するポリカーボネート樹脂と、長周期型周期表第１族および２族から選ばれる少なくとも１種の金属を含む金属化合物と、リン系化合物とを少なくとも含むポリカーボネート樹脂組成物であって、該ポリカーボネート樹脂組成物中のリン原子の量が該金属化合物の金属量に対してモル比率で６／７以上である、ポリカーボネート樹脂組成物。

【化 １】



10

（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。）

【請求項 2】

前記金属化合物が、２族の金属からなる群より選ばれた少なくとも１種の金属を含む金属化合物であって、前記ポリカーボネート樹脂を構成するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位 1 mol に対して、金属量として $20 \mu\text{mol}$ 以下含まれる、請求項 1 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 3】

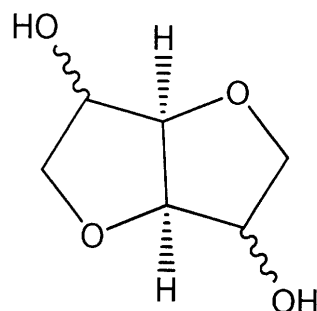
前記金属化合物が原子量 40 以下の第２族元素の金属化合物であって、前記ポリカーボネート樹脂組成物中に含まれる第２族金属の量が、金属量として 1 質量 ppm 以下である、請求項 1 または請求項 2 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

20

【請求項 4】

前記の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）で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【化 2】



(2)

30

【請求項 5】

前記ポリカーボネート樹脂が脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた少なくとも１種の化合物に由来する構造単位をさらに含む、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。

40

【請求項 6】

前記ポリカーボネート樹脂が、前記の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に由来する構造単位を、90 mol % 以下含有する、請求項 1 から請求項 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。

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 6 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なるポリカーボネート樹脂成形品。

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 6 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射出成形してなるポリカーボネート樹脂成形品。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐光性、成形性、透明性、色相、耐熱性、熱安定性、及び機械的強度に優れたポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、一般的にビスフェノール類をモノマー成分とし、透明性、耐熱性、機械的強度等の優位性を生かし、電気・電子部品、自動車用部品、医療用部品、建材、フィルム、シート、ボトル、光学記録媒体、レンズ等の分野でいわゆるエンジニアリングプラスチックとして広く利用されている。

しかしながら、従来のポリカーボネート樹脂は、長時間紫外線や可視光に曝露される場所で使用すると、色相や透明性、機械的強度が低下するため、屋外や照明装置の近傍での使用に制限があった。又、種々成形品として使用する場合、溶融成形時に離型性が悪く、透明材料や光学材料等に用いることが困難であるという課題があった。

【0003】

このような課題を解決するために、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤やベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾオキサジン系紫外線吸収剤をポリカーボネート樹脂に添加する方法が広く知られている（例えば非特許文献1）。

【0004】

従来のポリカーボネート樹脂に使用されるビスフェノール化合物は、ベンゼン環構造を有するために紫外線吸収が大きく、このことがポリカーボネート樹脂の耐光性の低下を招く。このため、分子骨格中にベンゼン環構造を持たない脂肪族ジヒドロキシ化合物や脂環式ジヒドロキシ化合物、イソソルビドのように分子内にエーテル結合を持つ環状ジヒドロキシ化合物モノマーユニットを使用すれば、原理的には耐光性が改良されることが期待される。中でも、バイオマス資源から得られるイソソルビドをモノマーとしたポリカーボネート樹脂は、耐熱性や機械的強度が優れていることから、近年数多くの検討がなされるようになってきた（例えば、特許文献1～7）。

【0005】

上記脂肪族ジヒドロキシ化合物や脂環式ジヒドロキシ化合物、イソソルビドのように分子内にエーテル結合を持つ環状ジヒドロキシ化合物はフェノール性水酸基を有しないため、ビスフェノールAを原料とするポリカーボネート樹脂の製法として広く知られている界面法で重合させることは困難であり、通常、エステル交換法または溶融法と呼ばれる方法で製造される。この方法では、上記ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネート等の炭酸ジエステルとを塩基性触媒の存在下、200℃以上の高温でエステル交換させ、副生するフェノール等を系外に取り除くことにより重合を進行させ、ポリカーボネート樹脂を得ることができる。

【0006】

また、分子骨格中にベンゼン環構造を持たない、イソソルビド、イソマンニド、イソイテッドなどのように分子内にエーテル結合を持つものを使用したポリカーボネート樹脂組成物に、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、シアノアクリレート系を添加することが広く知られている（特許文献8）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第04/111106号パンフレット

【特許文献2】特開2006-232897号公報

【特許文献3】特開2006-28441号公報

【特許文献4】特開2008-24919号公報

【特許文献5】特開2009-91404号公報

10

20

30

40

50

【特許文献6】特開2009-91417号公報

【特許文献7】特開2008-274007号公報

【特許文献8】特開2007-70391号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】ポリカーボネート樹脂ハンドブック（1992年8月28日 日刊工業新聞社発行 本間精一編）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、ポリカーボネート樹脂組成物を長時間紫外線や可視光に曝露される場所で使用する際の色相や透明性の悪化を防止するために、紫外線吸収剤を添加した場合、紫外線照射後の色相などの改良は認められるものの、そもそもの樹脂の色相や耐熱性、透明性の悪化を招いたり、また成型時に揮発して金型を汚染する等の課題があった。特に、ヒンダードアミン系（HALS）の光安定剤を、ポリカーボネート樹脂に添加した場合、ポリカーボネート樹脂はアルカリなど塩基成分に常温においても不安定であり、HALSに対しても加水分解を受けるため、色相や透明性、機械的強度が低下してしまうという課題があった。

また、紫外線照射後の色相などの点で改良された、フェノール性水酸基を有しないモノマーを用いて得られるポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールA等のフェノール性水酸基を有するモノマーを用いて得られたポリカーボネート樹脂に比べ熱安定性に劣っているために、高温に晒される重合中や成形中に着色が起こり、結果的には紫外線や可視光を吸収して耐光性の悪化を招くという課題があった。中でも、イソソルビドのように分子内にエーテル結合を有するモノマーを用いた場合は色相への影響が著しく、改良が求められていた。更に、種々成形品として使用する場合には高温で溶融成形されるが、その時にも熱安定性がよく、成形性、離型性に優れた材料が求められていた。

また、分子内にエーテル結合を持つものを使用したポリカーボネート樹脂組成物に、紫外線吸収剤を添加した場合、そもそもの樹脂の色相や耐熱性、耐候試験による透明性の悪化を招くという課題があった。

【0010】

本発明の目的は、上記従来の課題を解消し、熱成形時の熱安定性に優れ、成形後の色相に優れた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ことにある。

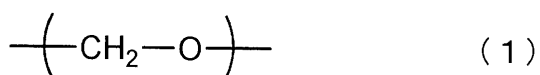
【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記課題を解決するべく、鋭意検討を重ねた結果、構造の一部に下記式（1）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を少なくとも含むポリカーボネート樹脂と、長周期型周期表第1族および2族から選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物と、リン系化合物とを少なくとも含むポリカーボネート樹脂組成物であって、該ポリカーボネート樹脂組成物中のリン原子の量が金属化合物の金属量に対してモル比率で67以上である、ポリカーボネート樹脂組成物が、優れた耐光性、成形性、透明性、機械的強度を有するだけでなく、優れた熱安定性、色相を有することを見出し、本発明に到達した。

【0012】

【化1】



（但し、上記式（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。）

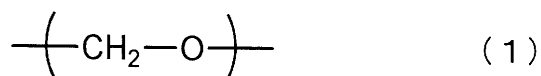
即ち、本発明の要旨は下記〔1〕～〔8〕に存する。

【0013】

〔１〕構造の一部に下記式（１）で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を有するポリカーボネート樹脂と、長周期型周期表第１族および２族から選ばれる少なくとも１種の金属を含む金属化合物と、リン系化合物とを少なくとも含むポリカーボネート樹脂組成物であって、該ポリカーボネート樹脂組成物中のリン原子の量が該金属化合物の金属量に対してモル比率で６／７以上である、ポリカーボネート樹脂組成物。

【００１４】

【化２】



10

（但し、上記式（１）で表される部位が－ＣＨ_２－Ｏ－Ｈの一部である場合を除く。）

【００１５】

〔２〕前記金属化合物が、２族の金属からなる群より選ばれた少なくとも１種の金属を含む金属化合物であって、前記ポリカーボネート樹脂を構成するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位１ｍｏｌに対して、金属量として２０μｍｏｌ以下含まれる、請求項１に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【００１６】

〔３〕前記金属化合物が原子量４０以下の第２族元素の金属化合物であって、前記ポリカーボネート樹脂組成物中に含まれる第２族金属の量が、金属量として１質量ｐｐｍ以下である、請求項１または請求項２に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

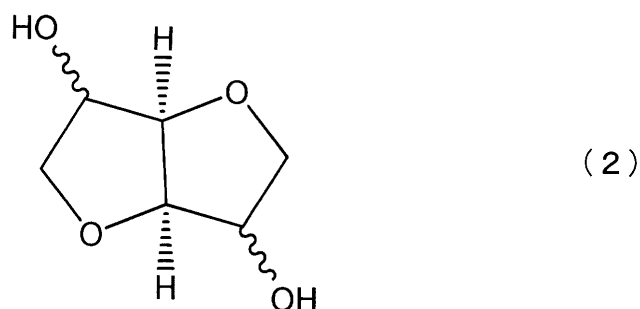
20

【００１７】

〔４〕前記の構造の一部に前記式（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）で表される化合物であることを特徴とする請求項１から請求項３のいずれか１項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【００１８】

【化３】



30

【００１９】

〔５〕前記ポリカーボネート樹脂が脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた少なくとも１種の化合物に由来する構造単位をさらに含む、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。

【００２０】

〔６〕前記ポリカーボネート樹脂が、前記の構造の一部に前記式（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、９０ｍｏｌ％以下含有する、請求項１から請求項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。

40

【００２１】

〔７〕請求項１から請求項６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なるポリカーボネート樹脂成形品。

【００２２】

〔８〕請求項１から請求項６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射出成形してなるポリカーボネート樹脂成形品。

【発明の効果】

50

【0023】

本発明によれば、優れた耐光性、成形性、透明性、機械的強度を有するだけでなく、熱安定性、色相にも優れ、電気・電子部品、自動車用部品等の射出成形分野、フィルム、シート分野、ボトル、容器分野、さらには、カメラレンズ、ファインダーレンズ、CCDやCMOS用レンズなどのレンズ用途、液晶やプラズマディスプレイなどに利用される位相差フィルム、拡散シート、偏光フィルムなどのフィルム、シート、光ディスク、光学材料、光学部品、色素及び電荷移動剤等を固定化するバインダー用途、建築部材用途といった幅広い分野へ適用可能なポリカーボネート樹脂組成物及び成形品を提供することができ、特に屋外や照明部品等の紫外線を含む光線に曝露される用途に適したポリカーボネート樹脂組成物及び成形品を提供することが可能になる。

10

【発明を実施するための形態】

【0024】

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。

【0025】

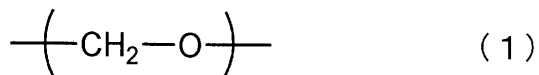
(1) ポリカーボネート樹脂組成物

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、構造の一部に下記式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を有するポリカーボネート樹脂と、長周期型周期表第1族および2族から選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物と、リン系化合物とを少なくとも含むポリカーボネート樹脂組成物であって、該ポリカーボネート樹脂組成物中のリン原子の量が金属化合物の金属量に対してモル比率で67以上含有するものである。

20

【0026】

【化4】



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

【0027】

なお、ポリカーボネート樹脂組成物に含まれる金属化合物は、原子量40以下の第2族元素の金属化合物であることが好ましく、ポリカーボネート樹脂組成物中に含まれる第2族金属の量が、金属量として1質量ppm以下であることが好ましい。

30

【0028】

(2) ポリカーボネート樹脂

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、構造の一部に式(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有するポリカーボネート樹脂である。

【0029】

以下、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を製造するための方法について詳述する。

(3) ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法

40

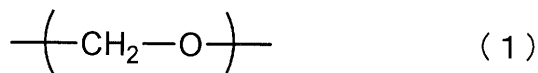
<原料>

(ジヒドロキシ化合物)

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、構造の一部に下記式(1)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物（以下、「本発明の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を少なくとも含む。即ち、本発明のジヒドロキシ化合物は、2つのヒドロキシル基と、更に下記式(1)の構造単位を少なくとも含むものを言う。

【0030】

【化 5】



(但し、上記式(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。)

【0031】

全てのジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の数に対する、上記式(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の割合は、好ましくは90mol%以下、更に好ましくは85mol%以下、特に好ましくは80mol%以下である。一方、好ましくは20mol%以上、更に好ましくは30mol%以上、特に好ましくは40mol%以上である。

10

【0032】

上記一般式(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の割合が多過ぎると、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を成形し得られるポリカーボネート樹脂成形品にサンシャインカーボンアークを用いた照射処理をした後、ポリカーボネート樹脂成形品に割れが生じる場合があり、樹脂成形品の透明性が悪化しヘイズが大きくなる場合がある。しかしながら、後述する耐光安定剤、好ましくは光安定剤、中でも所定範囲量のヒンダードアミンをポリカーボネート樹脂組成物に含有させることにより、ポリカーボネート樹脂成形品の割れを防止することが可能である。ポリカーボネート樹脂成形品に割れが生じる原因は明らかではないが、上記式(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の割合が多過ぎると、ポリカーボネート樹脂成形品の表面が紫外線照射劣化、加水分解し、樹脂成形品の分子量が低下するためと考えられる。

20

ところが、上述の通り、耐光安定剤をポリカーボネート樹脂組成物に含有させることにより、ポリカーボネート樹脂成形品の割れを防止することが可能である。この原因は明らかではないが、耐光安定剤により、ポリカーボネート樹脂成形品の表面の紫外線照射劣化、加水分解が抑制され、樹脂成形品の分子量が低下し難いためと考えられる。

【0033】

一方、上記式(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の割合が少な過ぎると、ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品の耐熱性が低下する場合がある。

30

【0034】

本発明のジヒドロキシ化合物としては、構造の一部に上記式(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、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどのオキシアルキレングリコール、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチル-6-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)フェニル)フルオレン等のフェニル置換フルオレン等、側鎖に芳香族基を有し、主鎖に芳香族基に結合したエーテル基を有する化合物、下記式(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、下記式(3)及び下記式(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(環状エーテル)が挙げられる。

40

【0035】

50

これらのジヒドロキシ化合物の中でも、入手のし易さ、ハンドリングの容易さ、重合時の反応性、得られるポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の色相の観点から、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のオキシアルキレングリコール類、および環状エーテル構造を有する化合物が好ましく、環状エーテル構造を有する化合物のなかでも複数の環構造を有するものが好ましい。

また、これらの中でも、耐熱性の観点から、下記式(2)、(3)および(4)で表されるジヒドロキシ化合物に代表される、環状エーテル構造を有する化合物が好ましく、環状エーテル構造を有する化合物のなかでも、複数の環構造を有するものが好ましく、環構造が2つであるものが特に好ましい。また、環構造が2つである場合は、それらが同じ構造であるものが特に好ましい。なかでも、下記式(2)で代表されるジヒドロキシ化合物

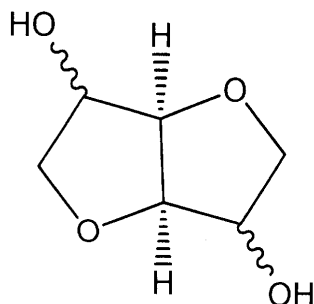
10

【0036】

これらは得られるポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物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用いてもよい。

【0037】

【化6】

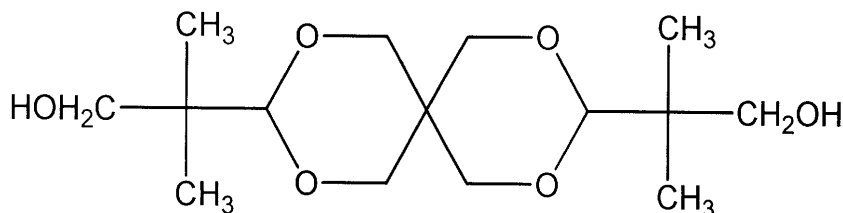


(2)

20

【0038】

【化7】

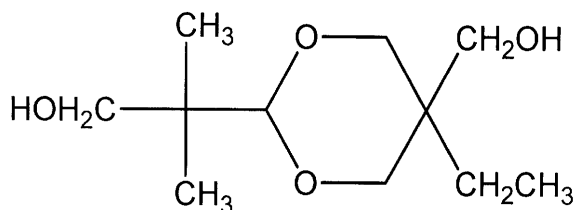


(3)

30

【0039】

【化8】



(4)

40

【0040】

上記式(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用いてもよい。

これらのジヒドロキシ化合物のうち、芳香環構造を有しないジヒドロキシ化合物を用いることがポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物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。

【0041】

50

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、上記本発明の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く、その他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、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、などの脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物類、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン〔=ビスフェノールA〕、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジエチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-（3, 5-ジフェニル）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、3, 3-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジクロロジフェニルエーテル、9, 9-ビス（4-（2-ヒドロキシエトキシ-2-メチル）フェニル）フルオレン、9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン、9, 9-ビス（4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル）フルオレン等の芳香族ビスフェノール類が挙げられ、脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物類の中では、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、などの脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物類が好ましい。

10

20

30

【0042】

中でも、ポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の耐光性の観点からは、分子構造内に芳香環構造を有しないジヒドロキシ化合物、即ち脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物が好ましく、なかでも脂環式炭化水素のジヒドロキシ化合物がより好ましい。脂肪族炭化水素のジヒドロキシ化合物としては、特に1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノールが好ましく、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。

40

【0043】

これらのその他のジヒドロキシ化合物を用いることにより、ポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の柔軟性の改善、耐熱性の向上、成形性の改善などの効果を得ることも可能であるが、その他のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の含有割合が多過ぎると、機械的物性の低下や、耐熱性の低下を招くことがあるため、全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対する本発明のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の割合が、通常10モル%以上、好ましくは15モル%以上、更に好ましくは20モル%以上である。

【0044】

本発明の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、p

50

H安定剤、熱安定剤等の安定剤を含んでも良く、特に酸性下で本発明のジヒドロキシ化合物は変質しやすいことから、塩基性安定剤を含むことが好ましい。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。

10

20

【0045】

これら塩基性安定剤の本発明のジヒドロキシ化合物中の含有量に特に制限はないが、少なすぎると本発明の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、多すぎると本発明のジヒドロキシ化合物の変性を招く場合があるので、通常、本発明のジヒドロキシ化合物に対して、通常0.0001質量%以上、好ましくは0.001質量%以上であり、通常1質量%以下、好ましくは0.1質量%以下である。

【0046】

また、これら塩基性安定剤を含有した本発明のジヒドロキシ化合物をポリカーボネート樹脂の製造原料として用いると、塩基性安定剤自体が重合触媒となり、重合速度や品質の制御が困難になるだけでなく、初期色相に影響を与え、結果的にポリカーボネート樹脂成形品の耐光性に影響を及ぼすため、ポリカーボネート樹脂の製造原料として使用する前に塩基性安定剤をイオン交換樹脂や蒸留等で除去することが好ましい。

30

【0047】

本発明の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ったりすることが肝要である。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更にはポリカーボネート樹脂組成物の着色を招く可能性があり、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、高分子量の重合体を得られない場合もある。

40

【0048】

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

このような蒸留精製で、本発明のジヒドロキシ化合物中の蟻酸含有量を20質量ppm以下、好ましくは10質量ppm以下、特に好ましくは5質量ppm以下にすることによ

50

り、前記本発明のジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物をポリカーボネート樹脂の製造原料として使用した際に、重合反応性を損なうことなく色相や熱安定性に優れたポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の製造が可能となる。蟻酸含有量の測定はイオンクロマトグラフィーで行う。

【0049】

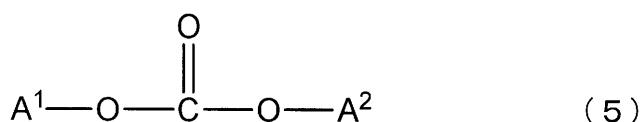
(炭酸ジエステル)

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、上述した本発明の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。

用いられる炭酸ジエステルとしては、通常、下記式(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。

【0050】

【化9】



式(5)において、 A^1 および A^2 は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数1～18の脂肪族基または置換もしくは無置換の芳香族基であり、 A^1 と A^2 とは同一であっても異なってもよい。

【0051】

上記式(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-n-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及びポリカーボネート樹脂組成物の色相に影響を及ぼす場合があるため、必要に応じて、蒸留などにより精製したものを使用することが好ましい。

【0052】

(エステル交換反応触媒)

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、上述のように本発明のジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と上記式(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ことが好ましい。

【0053】

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

用いられる触媒としては、製造されたポリカーボネート樹脂組成物の耐光性、透明性、色相、耐熱性、熱安定性、成形性及び機械的強度のうち、とりわけて耐光性を満足させるものであれば、限定されないが、長周期型周期表における第1族または第2族(以下、単に「1族」、「2族」と表記する。)の金属から選ばれる少なくとも1種の金属を含む化合物(以下、金属化合物と言う事がある)、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族の金属を含む金属化合物及び/又は2族の金属を含む金属化合物が使用され、より好ましくは2族の金属を含む金属化合物が使用され、さらに好ましくは原子量40以下の第2族の金属を含む金属化合物を使用される。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以

10

20

30

40

50

上を混合して用いてもよい。

【0054】

1族の金属を含む金属化合物及び／又は2族の金属を含む金属化合物と共に、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族の金属を含む金属化合物及び／又は2族の金属を含む金属化合物のみを使用することが特に好ましい。

また、1族の金属を含む金属化合物及び／又は2族の金属を含む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。

10

【0055】

1族の金属を含む金属化合物とは、例えば、リチウム、カリウム、セシウムのような、1族の金属を含む化合物のことであり、より具体的には、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

【0056】

2族の金属を含む金属化合物としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのような、2族の金属を含有する化合物のことであり、より具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウム等が挙げられ、中でもマグネシウム化合物、カルシウム化合物、バリウム化合物が好ましく、重合活性と得られるポリカーボネート樹脂組成物の色相の観点から、マグネシウム化合物及び／又はカルシウム化合物が更に好ましく、最も好ましくはカルシウム化合物である。

30

【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。

40

【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。

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

50

、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。

【0059】

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。

【0060】

上記金属化合物の含有量は、通常、金属量として、重合に使用した全ジヒドロキシ化合物1mol当たり0.1μmol以上、好ましくは0.5μmol以上であり、通常300μmol以下、好ましくは100μmol以下である。また、リチウム及び長周期型周期表における第2族の金属からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属を含む金属化合物を用いることが好ましく、より好ましくは第2族の金属を含む金属化合物を用いることが好ましく、更には金属化合物として原子量40以下の第2族の金属を含む金属化合物を用いることが好ましい。第2族の金属を含む金属化合物を用いる場合、金属量として、前記全ジヒドロキシ化合物1mol当たり、通常、0.1μmol以上、好ましくは0.5μmol以上、特に好ましくは0.7μmol以上とする。そして上限としては、通常20μmol、好ましくは10μmol、さらに好ましくは3μmol、特に好ましくは1.5μmol、中でも1.0μmolが好適である。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1mol当たり、通常、0.1μmol以上、好ましくは0.5μmol以上、特に好ましくは0.7μmol以上とする。また上限としては、通常20μmol、好ましくは10μmol、さらに好ましくは3μmol、特に好ましくは1.5μmol、中でも1.0μmolが好適である。

【0061】

また、金属化合物として原子量40以下の第2族元素を含む金属化合物を用いる場合、ポリカーボネート樹脂組成物中に含まれる第2族の金属からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属を含む金属化合物の含有量は、金属量として、通常0.001重量ppm以上、好ましくは0.01重量ppm以上、特に好ましくは通常0.02重量ppm以上であり、通常1質量ppm以下、好ましくは0.7重量ppm以下、特に好ましくは0.5重量ppm以下である。

【0062】

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またはポリカーボネート樹脂組成物を得ようとする、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及びポリカーボネート樹脂組成物の色相や耐光性に影響を与えたり、未反応の原料が重合途中で揮発して本発明のジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と前記式(5)で表される炭酸ジエステルのもル比率が崩れ、所望の分子量に到達しない可能性がある。一方、重合触媒の使用量が多すぎると、得られるポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の色相及び耐光性に影響を及ぼす可能性がある。

【0063】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、リン原子の量が金属化合物の金属量に対してモル比率で６７以上となるようにリン系化合物を含むものである。リン系化合物は構造中にリン原子を含むものであれば特に制限はないが、熱安定性に優れる点から下記式（６）、（７）、（８）で表される化合物が好ましい。

【化 1 0】



【化 1 1】



【化 1 2】



上記式（６）、（７）、（８）において、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、は炭素数６～２０のアリール基を表し、それぞれ炭素数１～１０のアルキル基を置換基として有していても良い。

40

い。Ar¹～Ar⁶全部同じでもそれぞれ異なっている構わない。

【0068】

上記式(8)においてR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表す。炭素数1～10のアルキル基であれば直鎖でも分岐を有していても良いが分岐の方が好ましい。更に炭素数は3～8が好ましく、特に4～6が好ましく、中でもターシャリーブチル基が特に好ましい。また、Xは単結合または炭素数1～8のアルキレン基を表し、Yは炭素数2～10のアルキレン基を表す。

【0069】

上記式(6)で表される化合物としてはトリフェニルホスファイト、トリス(2-イソブチルフェニル)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-
10
t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ペンチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-シクロヘキシルフェニル)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、トリス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-6-メチルフェニル)ホスファイトなどが挙げられる。

【0070】

上記式(7)で表される化合物としては、ビス(2-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリ
スリトールジホスファイト、ビス(2-tert-ペンチルフェニル)ペンタエリスリトールジ
ホスファイト、ビス(2-シクロヘキシルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、
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、ビス(2, 6-ジ-tert-
20
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、ビス(2, 4-ジ-tert-
ブチル-6-メチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-
エチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ-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が挙げられる。

【0071】

上記式(8)で表される化合物としては、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-
メチルフェニル)プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ
[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、6-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-
ヒドロキシフェニル)プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ
[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、6-[3-(3, 5-ジ-tert-ブ
30
チル-4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]-4, 8-ジ-tert-ブチル-2, 10-ジ
メチル-12H-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、6-[3-(3, 5-
ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-4, 8-ジ-
tert-ブチル-2, 10-ジメチル-12H-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサ
ホスホシン等が挙げられる。

【0072】

これらの中でも、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-
ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタ
エリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェ
ニル)ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましく使用される。これらの化合物は、
1種又は2種以上を併用することができる。上記リン系化合物は1種または2種以上を併
40
用しても良い。

【0073】

本発明のリン系化合物を含むポリカーボネート樹脂組成物中のリン原子の量は、ポリカ
ーボネート樹脂組成物中の金属化合物の金属量に対して、モル比率で通常67以上、好ま
しくは80以上、特に好ましくは90以上であり、通常200以下、好ましくは150以
下、特に好ましくは120以下含む。ポリカーボネート樹脂組成物中のリン原子の量が上
記範囲内の場合、成形時の着色を抑制し、透明性に優れ、成形後の色相に優れたポリカ
ーボネート樹脂組成物を及びその成形品を得ることが可能となる。一方、ポリカーボネート
樹脂組成物中のリン原子の量が67より少ないと、成形時の着色抑制効果が不十分になる
50

ことがある。また、200より多いと、射出成形時における金型への付着物が多くなったり、押出成形によりフィルムを成形する際にロールへの付着物が多くなったりすることにより、製品の表面外観が損なわれる場合がある。

【0074】

実施の形態において、ポリカーボネート樹脂に配合する前記リン系化合物の混合時期、混合方法は特に限定されない。混合時期としては、例えば、エステル交換法でポリカーボネート樹脂を製造した場合は触媒活性を低下させない範囲でエステル交換反応開始前に混合してもよく、また重合反応終了時；さらに、重合法に関わらず、ポリカーボネート樹脂と他の配合剤との混練途中等のポリカーボネート樹脂が溶融した状態；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。混合方法としては、ポリカーボネート樹脂に前記酸価防止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酸化防止剤を用いて作成した高濃度のマスターバッチとして混合することもできる。

10

【0075】

また、1族金属、中でもリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、特にナトリウム、カリウム、セシウムは、ポリカーボネート樹脂組成物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組成物中のこれらの合計量は、金属量として、通常1質量ppm以下、好ましくは0.8質量ppm以下、より好ましくは0.7質量ppm以下である。

20

【0076】

ポリカーボネート樹脂組成物中の金属量は、湿式灰化などの方法でポリカーボネート樹脂組成物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。

【0077】

更に、上記式(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、本発明に用いるポリカーボネート樹脂を製造する場合は、フェノール、置換フェノールが副生し、ポリカーボネート樹脂中に残存し、ポリカーボネート樹脂組成物中にも含有することは避けられないが、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、耐光性に影響を与える要因になる場合があるだけでなく、成型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中には、通常のパッチ反応後は1000質量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、ポリカーボネート樹脂中に前記芳香族モノヒドロキシ化合物は700質量ppm以下、好ましくは500質量ppm以下、特に300質量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質量ppmである。

30

【0078】

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。

40

【0079】

<製造方法>

本発明に用いるポリカーボネート樹脂及び本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、本発明のジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と前記式(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。

【0080】

混合の温度は通常80℃以上、好ましくは90℃以上であり、特に好ましくは100℃以上である。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1

50

50℃以下であり、特に好ましくは120℃以下である。混合の温度が低すぎると溶解速度が遅かったり、溶解度が不足したりする可能性があり、しばしば固化等に影響を及ぼす可能性がある。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及びポリカーボネート樹脂組成物の色相が変化し、耐光性に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0081】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂の原料である本発明のジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と前記式(5)で表される炭酸ジエステルとを混合する操作は、通常酸素濃度0.0001体積%以上であり、通常10体積%以下、好ましくは5体積%以下、特に好ましくは1体積%以下の雰囲気下で行うことが、色相への影響の観点から好ましい。

10

【0082】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂を得るためには、前記式(5)で表される炭酸ジエステルは、反応に用いる本発明の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、通常0.90以上、好ましくは、0.95以上のモル比率で用いることが好ましく、通常1.20以下、好ましくは1.10以下のモル比率で用いることが好ましい。

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に影響を与え、成型時に着色を招いたり、エステル交換反応の速度が低下したり、所望する高分子量体が得られない可能性がある。

また、このモル比率が大きくなると、エステル交換反応の速度が低下したり、所望とする分子量のポリカーボネート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及びポリカーボネート樹脂組成物の色相や耐光性に影響を及ぼす可能性がある。

20

【0083】

更には、本発明の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ート樹脂中の残存炭酸ジエステル量が増加しポリカーボネート樹脂組成物中の炭酸ジエステル含有量も増大する。これらが紫外線を吸収してポリカーボネート樹脂組成物の耐光性に影響を及ぼす場合がある。本発明のポリカーボネート樹脂組成物中の炭酸ジエステルの濃度は、好ましくは60質量ppm以下、更に好ましくは40質量ppm以下、特に好ましくは30質量ppm以下である。現実的にポリカーボネート樹脂組成物中には未反応の炭酸ジエステルを含むことがあり、濃度の下限値は通常1質量ppmである。

30

【0084】

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。

40

【0085】

更には、留出するモノマーの量を抑制するために、重縮合を行う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通常45℃以上、好ましくは80℃以上、特に好ましくは100℃以上であり、通常18

50

0℃以下、好ましくは150℃以下、特に好ましくは130℃以下である。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。

【0086】

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

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、触媒を用いて、複数の反応器を用いて多段階で重合させて製造することが好ましいが、重合を複数の反応器で実施する理由は、重合反応初期においては、反応液中に含まれるモノマーが多いために、必要な重合速度を維持しつつ、モノマーの揮散を抑制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。

【0087】

本発明におけるポリカーボネート樹脂を製造する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、好ましくは3つ以上、更に好ましくは3～5つ、特に好ましくは、4つである。

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。

【0088】

本発明において、重合触媒に用いる触媒は原料調製槽、原料貯槽に混合することもできるし、重合槽に直接混合することもできるが、供給の安定性、重合の制御の観点からは、重合槽に供給される前の原料ラインの途中に触媒供給ラインを設置し、好ましくは水溶液で供給する。

【0089】

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及びポリカーボネート樹脂組成物の分解や着色を助長する可能性がある。

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、通常140℃以上、好ましくは180℃以上、更に好ましくは200℃以上で、通常270℃以下、好ましくは240℃以下、更に好ましくは230℃以下であり、通常1kPa以上、好ましくは5kPa以上、更に好ましくは10kPa以上で、通常110kPa以下、好ましくは70kPa以下、更に好ましくは30kPa以下（絶対圧力）の圧力下、通常0.1時間～10時間以上、好ましくは0.5時間以上で、通常10時間以下、好ましくは3時間以下の時間、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。

【0090】

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、内温の最高温度を通常210℃以上、好ましくは220℃以上で通常270℃以下、好ましくは250℃以下であり、通常0.1時間以上、好ましくは、0.5時間以上、特に好ましくは1時間以上で、通常10時間以下、好ましくは6時間以下、特に好ましくは3時間以下の時間行う。

【0091】

特にポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物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及びポリカーボネート樹脂組成物を得るには、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。

【0092】

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

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。

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、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。

【0093】

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。

【0094】

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

押出機中の、熔融混練温度は、ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度や分子量に依存するが、通常150℃以上、好ましくは200℃以上、更に好ましくは230℃以上であり、通常300℃以下、好ましくは270℃以下、更に好ましくは260℃以下である。熔融混練温度が150℃より低いと、ポリカーボネート樹脂の熔融粘度が高く、押出機への負荷が大きくなり、生産性が低下する。300℃より高いと、ポリカーボネート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。

【0095】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂を製造する際には、異物の混入を防止するため、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通常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以下が好ましく、さらには10μm以下が好ましい。

【0096】

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

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。

【0097】

このようにして得られた本発明のポリカーボネート樹脂の分子量は、還元粘度で表すことができ、還元粘度は、通常0.30dL/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。

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

【0098】

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

更に本発明のポリカーボネート樹脂中の下記式 (9) で表される末端基の濃度 (末端フェニル基濃度) の下限量は、好ましくは 20 $\mu\text{eq/g}$ 、更に好ましくは 40 $\mu\text{eq/g}$ 、特に好ましくは 50 $\mu\text{eq/g}$ であり、上限は好ましくは 160 $\mu\text{eq/g}$ 、更に好ましくは 140 $\mu\text{eq/g}$ 、特に好ましくは 100 $\mu\text{eq/g}$ である。

【0099】

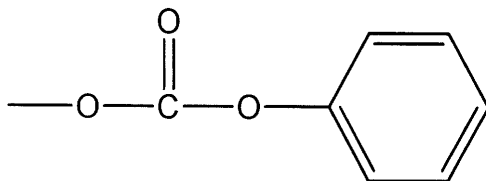
本発明に用いるポリカーボネート樹脂中の、下記式 (9) で表される末端基の濃度が、高すぎると重合直後や成型時の色相が良くても、紫外線曝露後の色相の悪化に影響を及ぼす可能性があり、逆に低すぎると熱安定性が低下する可能性がある。

10

下記式 (9) で表される末端基の濃度を制御するには、原料である本発明の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。

【0100】

【化13】



(9)

20

【0101】

また、本発明のポリカーボネート樹脂中の芳香環に結合した H のモル数を (A)、芳香環以外に結合した H のモル数を (B) 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、 $A / (A + B)$ で表されるが、耐光性には上述のように、紫外線吸収能を有する芳香族環が影響を及ぼす可能性があるため、 $A / (A + B)$ は 0.05 以下であることが好ましく、更に好ましくは 0.04 以下、特に好ましくは 0.02 以下、好適には 0.01 以下である。 $A / (A + B)$ は、 $^1\text{H-NMR}$ で定量することができる。

30

【0102】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐光安定剤を含有することができる。耐光安定剤をポリカーボネート樹脂組成物に含有させることにより、前記サンシャインカーボンアークを用いた照射処理前後のヘイズの差を小さくすることができ、白濁すること無く、透明性に優れたポリカーボネート樹脂成形品を得ることができる。かかる耐光安定剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対して好ましくは 0.0001 質量部以上、更に好ましくは 0.001 質量部以上、特に好ましくは 0.01 質量部以上、最も好ましくは 0.05 質量部以上であり、好ましくは 1 質量部以下、更に好ましくは 0.8 質量部以下、特に好ましくは 0.5 質量部以下、最も好ましくは 0.15 質量部以下である。耐光安定剤の含有量が多過ぎると、着色する傾向があり、一方、少な過ぎると耐候試験に対する十分な改良効果が得られない傾向がある。耐光安定剤とは、主に紫外線等の光による樹脂の劣化を防止し、光に対する安定性を向上させる作用を有するものである。耐光安定剤としては、紫外線そのものを吸収する紫外線吸収剤や、ラジカル捕捉作用のある光安定剤等を挙げることができる。光安定剤としては、ヒンダードアミンが好ましい。

40

【0103】

(4) 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

50

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、シリコーンオイル、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。

【0104】

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

【0105】

高級脂肪酸としては、置換又は無置換の炭素数10～炭素数30の飽和脂肪酸が好ましい。このような飽和脂肪酸としては、ミリスチン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等が挙げられる。これらの離型剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。かかる離型剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、好ましくは0.0001質量部以上、更に好ましくは0.01質量部以上、特に好ましくは0.1質量部以上、一方、好ましくは1質量部以下、更に好ましくは0.7質量部以下、特に好ましくは0.5質量部以下である。

【0106】

本実施の形態において、ポリカーボネート樹脂に配合する前記離型剤の混合時期、混合方法は特に限定されない。混合時期としては、例えば、エステル交換法でポリカーボネート樹脂を製造した場合は重合反応終了時；さらに、重合法に関わらず、ポリカーボネート樹脂と他の配合剤との混練途中等のポリカーボネート樹脂が溶融した状態；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。混合方法としては、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混合することもできる。

【0107】

(5) 酸化防止剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、前記リン系化合物以外にも酸化防止剤を含んでも良い。酸化防止剤としてはフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤が挙げられる。

【0108】

(フェノール系酸化防止剤)

フェノール系酸化防止剤としては、例えばペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、グリセロール-3-ステアリルチオプロピオネート、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N, N-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)、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)ウンデカン等の化合物が挙げられる。

【0109】

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

【0110】

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

前記含有量が過度に少ないと、成形時の着色抑制効果が不十分になることがある。また、前記含有量が過度に多いと、射出成形時における金型への付着物が多くなったり、押出成形によりフィルムを成形する際にロールへの付着物が多くなったりすることにより、製品の表面外観が損なわれる場合がある。

【0111】

(イオウ系酸化防止剤)

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

【0112】

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

前記含有量が過度に少ないと、成形時の着色抑制効果が不十分になることがある。また、前記含有量が過度に多いと、射出成形時における金型への付着物が多くなったり、押出成形によりフィルムを成形する際にロールへの付着物が多くなったりすることにより、製品の表面外観が損なわれる場合がある。

【0113】

本実施の形態において、ポリカーボネート樹脂に配合する前記リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤の混合時期、混合方法は特に限定されない。混合時期としては、例えば、エステル交換法でポリカーボネート樹脂を製造した場合は重合反応終了時；さらに、重合法に関わらず、ポリカーボネート樹脂と他の配合剤との混練途中のポリカーボネート樹脂が溶融した状態；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。混合方法としては、ポリカーボネート樹脂に前記酸化防止剤を直接混合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酸化防止剤を用いて作成した高濃度のマスターバッチとして混合することもできる。

【0114】

10

(6) その他の添加剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には更に酸性化合物を含有していてもよい。

酸性化合物の配合量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、少なくとも1種の酸性化合物は、好ましくは0.00001質量部以上、更に好ましくは0.0001質量部以上、特に好ましくは0.0002質量部以上、一方、好ましくは0.1質量部以下、更に好ましくは0.01質量部以下、特に好ましくは0.001質量部以下である。

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

20

【0115】

酸性化合物としては、例えば、塩酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、アジピン酸、アスコルビン酸、アスパラギン酸、アゼライン酸、アデノシンリン酸、安息香酸、ギ酸、吉草酸、クエン酸、グリコール酸、グルタミン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、シュウ酸、p-トールエンスルフィン酸、p-トールエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ニコチン酸、ピクリン酸、ピコリン酸、フタル酸、テレフタル酸、プロピオン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、マロン酸、マレイン酸等のプレンステッド酸及びそのエステル類が挙げられる。これらの酸性化合物又はその誘導体の中でも、スルホン酸類又はそのエステル類が好ましく、中でも、p-トールエンスルホン酸、p-トールエンスルホン酸メチル、p-トールエンスルホン酸ブチルが特に好ましい。

30

【0116】

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

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

【0117】

また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、無機充填材を含有しても良い。無機充填材の配合量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、通常1質量部以上、好ましくは3質量部以上であり、通常100質量部以下、好ましくは50質量部以下である。無機充填材の配合量が過度に少ないと補強効果が少なく、また、過度に多いと外観が悪くなる傾向がある。

40

無機充填材としては、例えば、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭素繊維、シリカ、アルミナ、酸化チタン、硫酸カルシウム粉体、石膏、石膏ウィスカ、硫酸バリウム、タルク、マイカ、ワラストナイト等の珪酸カルシウム；カーボンブラック、グラファイト、鉄粉、銅粉、二硫化モリブデン、炭化ケイ素、炭化ケイ素繊維、窒化ケイ素、窒化ケイ素繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、チタン酸カリウム繊維、ウィスカ等が挙げられる。これらの中でも、ガラスの繊維状充填材、ガラスの粉状充填材、ガラスのフレーク状充填材；炭素の繊維状充填材、炭素の粉状充填材、炭素

50

のフレーク状充填材；各種ウィスカー、マイカ、タルクが好ましい。より好ましくは、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスミルドファイバー、炭素繊維、ワラストナイト、マイカ、タルクが挙げられる。

【0118】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記成分を同時に、または任意の順序でタンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、パンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の混合機により混合して製造することができる。更に、本発明の目的を損なわない範囲で、樹脂組成物に通常用いられる核剤、難燃剤、無機充填剤、衝撃改良剤、発泡剤、染料等が含まれても差し支えない。

【0119】

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、射出成形法が好ましい。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、耐候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、施設壁材等の屋外用建材に好適に使用することができる。

【0120】

また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は例えば、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリオレフィン、アクリル、アモルファスポリオレフィン、ABS、ASなどの合成樹脂、ポリ乳酸、ポリブチレンスクリネートなどの生分解性樹脂、ゴムなどの1種又は2種以上と混練して、ポリマーアロイとしても用いることもできる。

【0121】

本発明によれば、耐光性、透明性、色相、耐熱性、熱安定性、成形性及び機械的強度に優れた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ことができる。

【実施例】

【0122】

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。

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。

【0123】

(1) 還元粘度の測定

ポリカーボネート樹脂のサンプルを、溶媒としてフェノール／1，1，2，2-テトラクロロエタンの質量比1：1の混合溶液を用いて溶解し、1.0 g／dLの濃度のポリカーボネート溶液を調製した。ウペローデ型粘度管を用いて、温度30.0℃±0.1℃で測定を行い、溶媒の通過時間 t_0 と溶液の通過時間 t から次式より相対粘度 η_{rel} を求め、

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

相対粘度から次式より比粘度 η_{sp} を求めた。

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

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。

【0124】

(2) ポリマー中のCaおよびPの定量

試料をケルダーフラスコに採取して、硫酸と硝酸を添加して加熱し、湿式分解した。分解液を定容して溶液中のPおよびCaをICP-AES (JOBIN YVON社製)で測定した。結果は表1に示す。

【0125】

(3) 色相測定

JIS K7105に準拠し、分光色差計 (日本電色工業社製SE2000) を使用し

10

20

30

40

50

、C光源透過法にて、下記の各実施例及び比較例で得られた射出成形片のイエローインデックス（YI）値を測定した。YI値が小さい程、黄色味がなく品質が優れることを示す。

【0126】

（４）滞留熱安定性試験

下記実施例および比較例にて製造したポリカーボネート樹脂組成物のペレットを、窒素雰囲気下、90℃で10時間乾燥した。次に、乾燥したポリカーボネート樹脂組成物のペレットを射出成形機（日本製鋼所社製J75EII型）に供給し、樹脂温度240℃条件下、成形機内に1分間および10分間滞留させた後、厚み3mmの射出成形片を作製しそれぞれのYI値を測定した。

10

【0127】

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（新日本理化社製）

DPC：ジフェニルカーボネート（三菱化学社製）

Irgafos168：トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト（BASFジャパン製：Irgafos168）

PEP-36：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（ADEKA製：アデカスタブPEP-36）

【0128】

20

〔実施例1〕

ISB77.54質量部（0.531モル）、CHDM32.79質量部（0.227モル）、DPC162.38質量部（0.758モル）、および触媒として酢酸カルシウム 1.50×10^{-4} 質量部（ 9.48×10^{-7} モル）、Irgafos168（Irf168） 6.50×10^{-2} 質量部（ 1.01×10^{-4} モル）を反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、加熱槽温度を210℃にし必要に応じ攪拌しながら、原料を溶解させた（約10分間）。溶解後、反応1段目の工程として60分間常圧にて反応した。次いで圧力を常圧から13.3KPaまで90分かけて減圧し、13.3KPaで30分間保持し発生するフェノールを反応容器外へ抜出した。

【0129】

30

次いで反応2段目の工程として加熱槽の温度を30分かけて220℃まで昇温しながら、圧力を0.10KPa以下まで60分かけて減圧し、発生するフェノールを反応容器外へ抜出した。所定のトルクに到達後、反応を終了し、生成したポリマーを水中に押し出して、ポリカーボネートのペレットを得た。得られたポリカーボネートについて上記記載の評価方法により、還元粘度、YI、滞留熱安定性を評価した。得られた結果を表1に示す。

【0130】

〔実施例2〕

実施例1のIrgafos168の添加量を 4.29×10^{-2} 質量部（ 6.63×10^{-5} モル）とした以外は、実施例1と同様に行った。

40

【0131】

〔実施例3〕

実施例1のIrgafos168の代わりにアデカスタブPEP-36（PEP-36）を使用し、添加量を 6.01×10^{-2} 質量部（ 9.50×10^{-5} モル）とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0132】

〔実施例4〕

実施例1のIrgafos168の代わりにアデカスタブPEP-36を使用し、添加量を 4.20×10^{-2} 質量部（ 6.64×10^{-5} モル）とした以外は、実施例1と同様に行った。

50

【0133】

[比較例1]

実施例1のIrgafos168の添加量を 2.47×10^{-2} 質量部 (3.82×10^{-5} モル)とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0134】

【表1】

	リン系化合物	ポリマー中のCa原子量	ポリマー中のP原子量	P/Ca	η_{sp}/c	YI (滞留1分)	YI (滞留10分)	ΔYI
		ppm	ppm	mol/mol	dl/g			
実施例1	Irgafos168	0.29	18	80	0.571	2.9	4.4	1.5
実施例2	Irgafos168	0.28	24	111	0.583	3.2	4.2	1.0
実施例3	PEP-36	0.29	32	142	0.580	3.3	5.1	1.8
実施例4	PEP-36	0.30	43	185	0.453	2.5	3.6	1.1
比較例1	Irgafos168	0.30	10	43	0.569	3.1	6.6	3.5

10

【0135】

表1の結果から明らかなように、本発明のポリカーボネート組成物（実施例1～4）は、好適な還元粘度を有し、色相が優れていた。さらに、比較例1と比べて、1分間および10分間滞留後のYI値の変化（ ΔYI 値）が小さく、色相の滞留熱安定性においても優れていた。

20

【産業上の利用可能性】

【0136】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、優れた透明性だけでなく、良好な色相、耐熱性、成形性、及び機械的強度に優れ、電気・電子部品、自動車用部品等の射出成形分野、フィルム、シート分野、耐熱性が必要な、ボトル、容器分野、さらには、カメラレンズ、ファインダーレンズ、CCDやCMOS用レンズなどのレンズ用途、液晶やプラズマディスプレイなどに利用される位相差フィルム、拡散シート、偏光フィルムなどのフィルム、シート、光ディスク、光学材料、光学部品、色素、電荷移動剤等を固定化するバインダー用途といった幅広い分野への材料提供が可能である。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C O 8 K 5/524 (2006.01) C O 8 K 5/524

Fターム(参考) 4J029 AA09 AB01 AC01 AD01 AD10 AE03 AE04 AE05 AE18 BD03A
BD07A BF30 HA01 HC05A JA121 JB131 JB171 JB201 JC021 JC091
JC451 JC483 JC491 JC731 JF021 JF041 JF051 JF131 JF133 JF141
JF161 KB04 KB05 KB24 KD02 KD07 KD09 KE06