

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4525998号
(P4525998)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 69/00 (2006.01) CO8L 69/00
CO8K 5/34 (2006.01) CO8K 5/34
CO8K 5/3492 (2006.01) CO8K 5/3492
B29K 69/00 (2006.01) B29K 69/00

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2000-308329 (P2000-308329)	(73) 特許権者	396001175 住友ダウ株式会社 東京都中央区日本橋兜町8番8号
(22) 出願日	平成12年10月6日(2000.10.6)	(72) 発明者	泊 幸男 大阪府高槻市塚原二丁目10番1号 住友 ダウ株式会社内
(65) 公開番号	特開2002-114902 (P2002-114902A)	(72) 発明者	梅山 哲 大阪府高槻市塚原二丁目10番1号 住友 ダウ株式会社内
(43) 公開日	平成14年4月16日(2002.4.16)	(72) 発明者	可児 智之 大阪府高槻市塚原二丁目10番1号 住友 ダウ株式会社内
審査請求日	平成19年6月13日(2007.6.13)	審査官	繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐光性ポリカーボネート樹脂組成物およびそれからなる成形品

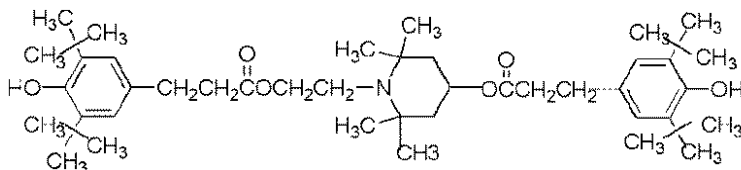
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し、分子内にトリアジン骨格を有する化合物からなる紫外線吸収剤(B)0.05~0.5重量部および下記一般式(2)および/または下記一般式(3)で示される化合物からなるヒンダードアミン系光安定剤(C)0.05~0.5重量部を配合してなることを特徴とする耐光性ポリカーボネート樹脂組成物。

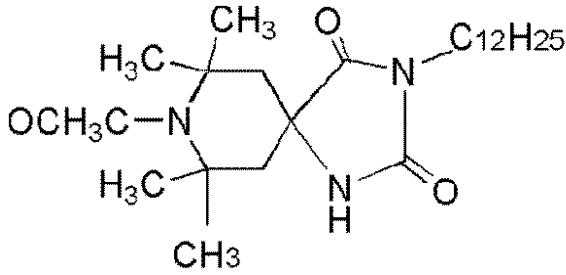
一般式(2)

【化1】



一般式(3)

【化 2】



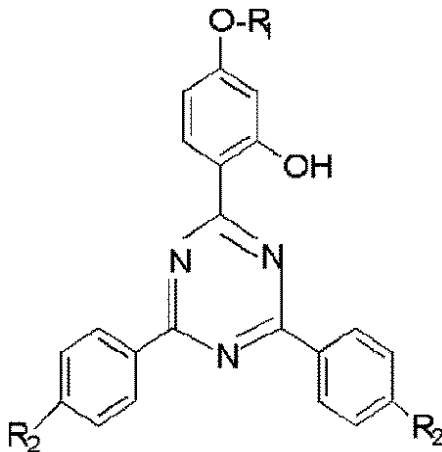
【請求項 2】

10

分子内にトリアジン骨格を有する化合物からなる紫外線吸収剤 (B) が、下記一般式 (1) で示されるヒドロキシフェニルトリアジン系化合物である請求項 1 に記載の耐光性ポリカーボネート樹脂組成物。

一般式 (1)

【化 3】



20

(式中、 R_1 は水素または炭素数 1 ~ 18 のアルキル基または炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基もしくはハロゲンで置換された炭素数 2 ~ 6 のアルキル基またはベンジル基を、また R_2 は水素またはメチル基を表わす。 R_2 は同一でも異なっても良い。)

30

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の耐光性ポリカーボネート樹脂組成物を必須成分として成形してなることを特徴とする成形品。

【請求項 4】

請求項 1 または請求項 2 に記載の耐光性ポリカーボネート樹脂組成物を必須成分として押出成形してなることを特徴とする押出成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、耐光性ポリカーボネート樹脂組成物、ならびにそれからなる成形品に関する。更に、詳しくは光に暴露された際の変色を防止し、長期に亘って安定な色調を維持しうるポリカーボネート樹脂組成物およびその成形品を提供するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート樹脂は、光に過度に暴露されると変色し、黄色味を帯びる (黄変) という問題を有している。そのため、これから得られた成形品を長期間、屋外等に暴露すると、光による黄変現象が生じ成形品の色調が変化するという問題があった。これを解決するために、従来より、紫外線吸収剤等をポリカーボネート樹脂に配合することが試みられていた。

【0003】

50

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、単に紫外線吸収剤を配合するだけでは光に暴露された際の成形品の黄変を十分に防止するには不十分であり、更なる改良が望まれていた。一方、紫外線吸収剤をポリカーボネート樹脂に配合すると紫外線吸収剤に起因してポリカーボネート樹脂の初期の色相が変色してしまうという問題もあった。

【0004】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上述の問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂に、分子内にトリアジン骨格を有する化合物からなる紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤とを併用して配合することにより、初期色相の変色が少なく、かつ長期間に亘る光の暴露に対しても黄変せず安定した色調を維持することを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0005】

すなわち、本発明は、ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し、分子内にトリアジン骨格を有する化合物からなる紫外線吸収剤(B)0.05~0.5重量部およびヒンダードアミン系光安定剤(C)0.05~0.5重量部を配合してなることを特徴とする耐光性ポリカーボネート樹脂組成物を提供するものである。また、本発明の別の態様は当該耐光性ポリカーボネート樹脂組成物を必須成分として成形してなることを特徴とする成形品を提供する。

【0006】

20

【発明の実施の形態】

以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明にて使用されるポリカーボネート樹脂(A)とは、種々のジヒドロキシジアリール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、またはジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によって得られる重合体であり、代表的なものとしては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)から製造されたポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0007】

上記ジヒドロキシジアリール化合物としては、ビスフェノールAの他に、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、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)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-3,5-ジクロロフェニル)プロパンのようなビス(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)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、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のような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のような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のような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のようなジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられる。

30

40

【0008】

これらは単独または2種類以上混合して使用されるが、これらの他に、ピペラジン、ジペリジルヒドロキノ、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル等を混合して使用してもよい。

【0009】

50

さらに、上記のジヒドロキシアリール化合物と以下に示すような3価以上のフェノール化合物を混合使用してもよい。

3価以上のフェノールとしてはフロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプテン、2,4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1,3,5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゾール、1,1,1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンおよび2,2-ビス-[4,4-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)-シクロヘキシル]-プロパンなどが挙げられる。

【0010】

ポリカーボネート樹脂(A)の粘度平均分子量には特に制限はないが、成形加工性、強度の面より通常10000~100000、好ましくは15000~35000である。また、かかるポリカーボネート樹脂を製造するに際し、分子量調整剤、触媒等を必要に応じて使用することができる。

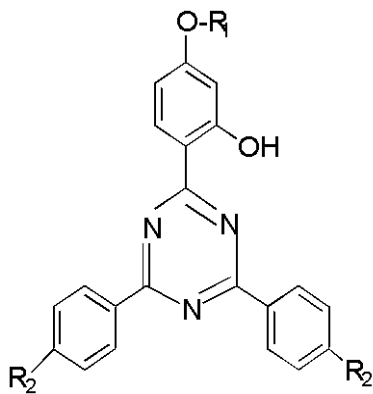
10

【0011】

本発明にて使用される紫外線吸収剤(B)は、分子内にトリアジン骨格を有する化合物からなることを要件とする。好ましくは、下記一般式(1)で示されるヒドロキシフェニルトリアジン系化合物が用いられる。

一般式(1)

【化4】



20

(式中、R₁は水素または炭素数1~18のアルキル基または炭素数1~12のアルコキシ基もしくはハロゲンで置換された炭素数2~6のアルキル基またはベンジル基を、またR₂は水素またはメチル基を表わす。R₂は同一でも異なっても良い。)

30

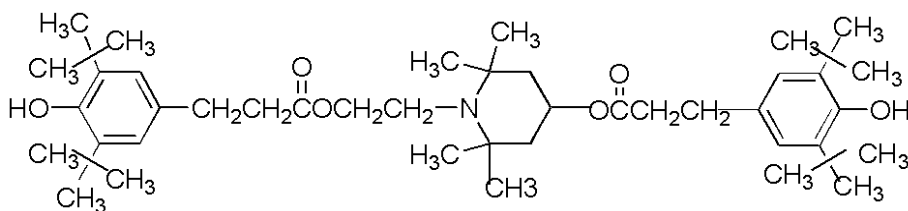
【0012】

本発明にて使用されるヒンダードアミン系光安定剤(C)としては、下記一般式(2)または(3)で示される化合物などが挙げられる。

【0013】

一般式(2)

【化5】

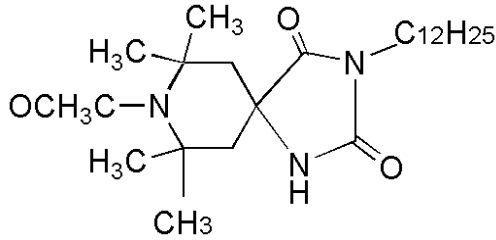


40

【0014】

一般式(3)

【化6】



【 0 0 1 5 】

ヒンダードアミン系光安定剤 (C) は、単独もしくは 1 種以上を併用して使用してもよい。好ましくは、上記一般式 (2) および一般式 (3) の化合物が使用され、これらは単独または併用して使用しても良い。

10

【 0 0 1 6 】

本発明にて使用される紫外線吸収剤 (B) およびヒンダードアミン系光安定剤 (C) のそれぞれの添加量は、紫外線吸収剤 (B) が 0 . 0 5 ~ 0 . 5 重量部であり、ヒンダードアミン系光安定剤 (C) が 0 . 0 5 ~ 0 . 5 重量部である。紫外線吸収剤 (B) の添加量が 0 . 0 5 重量部未満の場合は耐光性に劣り、0 . 5 重量部を超える場合は紫外線吸収剤 (B) に起因する黄味が強くなるため初期色相が劣るので好ましくない。より好ましくは、0 . 1 ~ 0 . 3 重量部の範囲である。

【 0 0 1 7 】

また、ヒンダードアミン系光安定剤 (C) の添加量が 0 . 0 5 重量部未満の場合は耐光性に劣り、0 . 5 重量部を超える場合はそれ以上添加しても、耐光性の向上はあまり認められなくなり、ポリカーボネート樹脂の分子量の低下をもたらすので好ましくない。より好ましくは、0 . 1 ~ 0 . 3 重量部の範囲である。

20

【 0 0 1 8 】

ポリカーボネート樹脂 (A) に紫外線吸収剤 (B) およびヒンダードアミン系光安定剤 (C) を混合する方法には、特に制限はなく、任意の混合機、例えばタンブラー、リボンブレンダー、高速ミキサー等で混合し、押出機等で熔融混練する方法が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

また、混合時、必要に応じて他の添加剤、例えば離型剤、充填剤、衝撃改良剤、帯電防止剤、酸化防止剤、難燃剤、染顔料を配合することができる。

30

【 0 0 2 0 】

本発明の耐光性ポリカーボネート樹脂組成物を成形する方法には、特に制限はなく、任意の射出成形機や押出成形機を用いて成形することができる。本発明の耐光性ポリカーボネート樹脂組成物は優れた耐光性を有することから、その成形品は、とりわけ屋外にて光に暴露されるような用途、例えば自動車用パイザーの如き射出成形品、ガレージの屋根材に使用する平板や波板の如き押出成形品、その他農業ハウスに使用するフィルムなどに好適に使用できる。

【 0 0 2 1 】

【実施例】

以下に、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。また、実施例中の「部」および「%」は特に断りのない限り、それぞれ重量部、重量%を意味する。

40

【 0 0 2 2 】

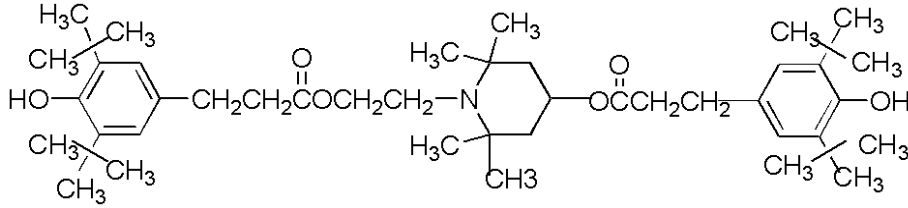
(実施例 1)

ビスフェノール A から合成されたポリカーボネート樹脂 (住友ダウ社製カリバー 3 0 0 - 4、平均分子量 (2 8 , 0 0 0) 1 0 0 部、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤 (チバスペシャルケミカルズ社製チヌビン 1 5 7 7) 0 . 3 部および下記一般式 (2) で示されるヒンダードアミン系光安定剤 (三共社製サノール L S - 2 6 2 6) 0 . 3 部をブレンダーを用いて混合し、4 0 mm 単軸押出機 (田辺プラスチック社製 V C - 4 0 型) にて設定温度 2 6 0 で熔融混合し、ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た

50

。一般式(2)

【化7】



【0023】

得られたペレットを125℃で4時間乾燥した後、射出成形機(日本製鋼所社製J100E-C5)を用いて50mm×80mm、厚み3mmの平板を成形した。得られた成形サンプルについて、以下に示す試験を行い、耐光性等を評価した。結果を表1に示す。

【0024】

1. メルトフローレイト

ポリカーボネート樹脂組成物の加工安定性を調べるために、得られたペレットを用いて、ASTM-1238に準拠し、メルトフローレイトを測定した。尚、試験条件は300℃、1.2kg加重下とし、試験機は東洋精機社製セミオートメルクサーを用いた。用いるポリカーボネート樹脂のメルトフローレイトにもよるが、本実施例では3.5~5.5g/10分の範囲を合格とした。

【0025】

2. 初期の色相

得られた平板を用いて、分光光度計(村上色彩研究所社製CMS-35SP)にてD65光源(相関色温度約6504K)下、赤、緑、青に対するそれぞれの刺激値X, Y, Zを求め、次式に従い黄色味(イエローネス・インデックス(YI))を求める。この値が低いほど良好である。初期YI値が、3以下を合格とした。

$$YI = 100(1.28X - 1.06Z) / Y$$

【0026】

3. 耐光性

得られた平板を、ウェザーメーター(スガ試験機社製サンシャイン・スーパーロングライフ・ウェザーメーターWEL-SUN-HCH-B型)を用いてブラックパネル温度63℃、降雨有りの条件で、300時間ならびに600時間照射する。照射後の平板について、前述の初期の色相と同一の操作を行い、300時間照射後のYI、600時間照射後のYIを求めた。

耐光性については、照射前に対する照射後の色相の変化(YIの変化)を各照射時間毎に求め、黄変度(YI)として次式に従い表わした。

$$YI = YI_0 - YI_x$$

YI₀: 初期のYI値

YI_x: x時間照射後のYI値

YIの値が0に近い程、照射前のものに近い色相となり、光の照射に対する色の変化が少なくなることになる。300時間後のYIの値が5以下、600時間後のYIの値が7以下を合格とした。

【0027】

(実施例2)

ヒンダードアミン系光安定剤を下記一般式(3)で示される光安定剤(三共社製サノールLS-440)に変更する以外は全て実施例1と同様の操作を行い、ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。実施例1と同様に試験を行い、結果を表1に示した。

一般式(3)

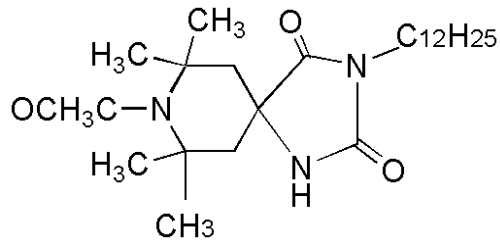
【化8】

10

20

30

40



【0028】

(実施例3)

ヒンダードアミン系光安定剤として一般式(2)および(3)で示される光安定剤をそれぞれ0.15部併用して配合する以外は全て実施例1と同様の操作を行い、ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。実施例1と同様に試験を行い、結果を表1に示した。

10

【0029】

(比較例1~3)

ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤(チバスペシャルケミカルズ社製チヌビン1577)の配合量を0.3部、および、ヒンダードアミン系光安定剤として一般式(2)および(3)で示される光安定剤を0.3部それぞれ単独で配合すること以外は全て実施例1と同様の操作を行い、ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。実施例1と同様に試験を行い、結果を表1に示した。

20

【0030】

表1

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
ポリカーボネート樹脂 (部)	100	100	100	100	100	100
紫外線吸収剤 *1 (部)	0.3	0.3	0.3	0.3	—	—
光安定剤 (部) *2	0.3	—	0.15	—	0.3	—
*3	—	0.3	0.15	—	—	0.3
メルトフローレート (g/10分)	4.8	5.0	4.9	3.9	4.5	4.6
初期の色相 Y I	1.8	1.7	1.8	1.4	0.6	0.5
△Y I 300時間照射後	3.9	3.8	3.9	8	6.8	6
600時間照射後	5.8	5.6	5.7	8.2	9.5	9.3

30

40

*1: ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤(チバスペシャルケミカルズ社製チヌビン1577)

*2: ヒンダードアミン系光安定剤(三共社製サノールLS-2626)

*3: ヒンダードアミン系光安定剤(三共社製サノールLS-440)

【0031】

50

(実施例 4 ~ 7、比較例 4 ~ 8)

配合成分およびその配合量を表 2 ~ 表 3 に示すとおり変更する以外は全て実施例 1 と同様の操作を行い、ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。実施例 1 と同様に試験を行い、結果をそれぞれ表 2 ~ 表 3 に示した。

【 0 0 3 2 】

表 2

	実 施 例		比 較 例	
	4	5	4	5
ポリカーボネート樹脂 (部)	100	100	100	100
紫外線吸収剤 *1 (部)	0.1	0.1	0.1	0.1
光安定剤 (部) *2	0.1	0.3	0.01	0.8
*3	—	—	—	—
マルチフローレト (g/10分)	4.2	4.8	3.8	5.9
初期の色相 Y I	0.5	0.6	0.3	1.1
△Y I 300時間照射後	4.3	4.2	6.9	4.1
600時間照射後	6.1	6.0	9.7	5.9

*1: ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤 (チバスペシャルケミカルズ社製 チヌビン 1577)

*2: ヒンダードアミン系光安定剤 (三共社製 サノール LS-2626)

*3: ヒンダードアミン系光安定剤 (三共社製 サノール LS-440)

【 0 0 3 3 】

表 3

10

20

30

	実施例		比較例			
	6	7	6	7	8	
ポリカーボネート樹脂 (部)	100	100	100	100	100	
紫外線吸収剤 *1 (部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	
光安定剤 (部)	*2 *3	0.1 —	0.4 —	0.01 —	8 —	
マルチフローレト (g/10分)	4.9	5.3	4.8	6.1	5.4	
初期の色相 Y I	1.9	2.3	1.8	2.3	4.0	
△Y I	300時間照射後 600時間照射後	3.9 5.7	3.2 5.2	5.5 7.3	3.2 5.2	3.1 5.1

10

20

*1：ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤（チバスペシャルケミカルズ社製 チヌビン 1577）

*2：ヒンダードアミン系光安定剤（三共社製 サノール LS-2626）

*3：ヒンダードアミン系光安定剤（三共社製 サノール LS-440）

【0034】

【発明の効果】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、初期の色相に優れ、かつ光に暴露された際の変色が少なく長期に亘って安定な色調を維持するものであり、これから得られた成形品は屋外等にて光の暴露を受ける用途に好適に使用することができる。

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 1 5 2 4 0 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L