(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7600992号
(P7600992)

(45)発行日　令和6年12月17日(2024.12.17)

(24)登録日　令和6年12月9日(2024.12.9)

(51)国際特許分類

C08L 69/00 (2006.01)	C08L	69/00	
C08K 5/29 (2006.01)	C08K	5/29	
C08G 18/44 (2006.01)	C08G	18/44	
C09D 11/10 (2014.01)	C09D	11/10	
C08J 5/18 (2006.01)	C08J	5/18	CEZ

FI

請求項の数　16　（全25頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-544026(P2021-544026)
(86)(22)出願日　令和2年9月3日(2020.9.3)
(86)国際出願番号　PCT/JP2020/033434
(87)国際公開番号　WO2021/045154
(87)国際公開日　令和3年3月11日(2021.3.11)
審査請求日　令和5年7月20日(2023.7.20)
(31)優先権主張番号　特願2019-163141(P2019-163141)
(32)優先日　令和1年9月6日(2019.9.6)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000004466
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内２丁目５番２号
(74)代理人　100092783
弁理士　小林 浩
(74)代理人　100110663
弁理士　杉山 共永
(74)代理人　100156476
弁理士　潮 太朗
(72)発明者　吉谷 耕平
茨城県神栖市東和田３５ 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内
審査官　赤澤 高之

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】

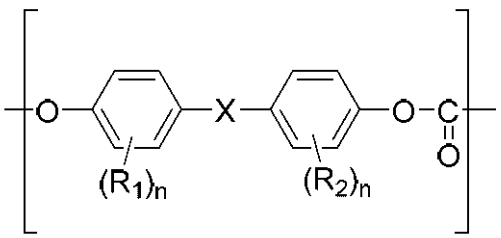
下記一般式（１）で表される構成単位と下記一般式（２）で表される末端構造とを含むポリカーボネート樹脂（Ａ）と

ポリイソシアネート化合物（Ｂ）とを含有するポリカーボネート樹脂組成物であって、

前記ポリカーボネート樹脂（Ａ）と前記ポリイソシアネート化合物（Ｂ）との合計質量を基準として前記ポリイソシアネート化合物（Ｂ）を６．５質量％以上かつ５０質量％以下の量で含有し、

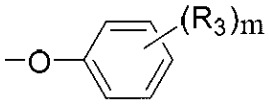
前記ポリカーボネート樹脂組成物が、混合物としてのポリカーボネート樹脂（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）とを含み、架橋構造を形成できる、ポリカーボネート樹脂組成物。

【化１】



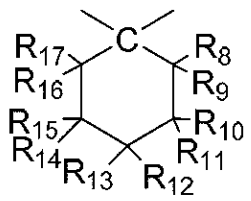
（１）

【化２】

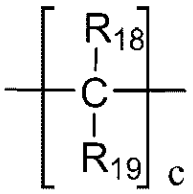


（２）

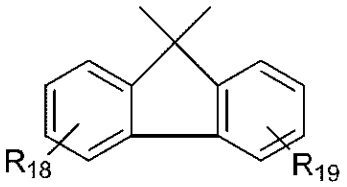
（式（１）中、
Ｒ１及びＲ２は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基であり、
ｎは、それぞれ独立して、０～４の整数であり、但し、ｎがいずれも０であることはなく、
Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ２－、－ＣＯ－、又は下記一般式（３）～（８）のいずれかで表される二価の基である。）
（式（２）中、
Ｒ３は、それぞれ独立して、水酸基によって置換されていても良い炭素数１～８のアルキル基であり、
ｍは、０～５の整数である。）
【化３】



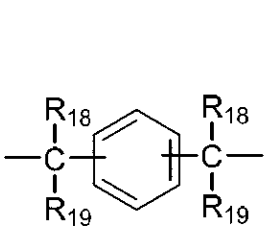
（３）



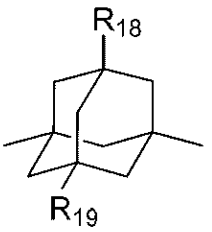
（４）



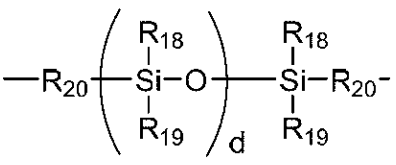
（５）



（６）



（７）



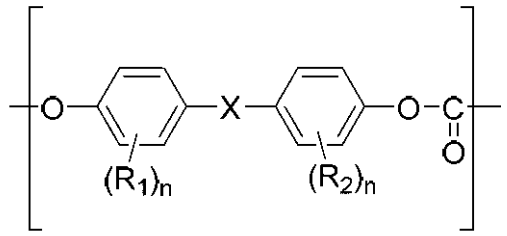
（８）

（一般式（３）中、Ｒ８～Ｒ１７は、それぞれ独立に、水素、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、Ｒ８～Ｒ１７のうち少なくとも一つが炭素数１～３のアルキル基を表し；
一般式（４）～（８）中、Ｒ１８及びＲ１９は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表すか、または、
Ｒ１８及びＲ１９は互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環又は炭素数１～２０の複素環を形成し；
Ｒ２０は置換基を有しても良い１～９のアルキレン基であり、
ｃは０～２０の整数を表し、
ｄは１～５００の整数を表す。）
【請求項２】
前記一般式（１）中のＲ１及びＲ２が、メチル基であり、

ｎが、いずれも１である、
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】
前記一般式（４）中のＲ１８及びＲ１９がメチル基であり、ｃが１である、請求項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）において、前記一般式（１）で表される構成単位が、全構成単位のモル数を基準として４０モル％以上含まれる、請求項１～３のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【請求項５】
前記ポリカーボネート樹脂（Ａ）の末端基である一般式（２）のＲ３が、１つの水酸基によって置換されていても良い炭素数１～４のアルキル基である、請求項１～４のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【請求項６】
前記一般式（２）で表される末端構造が、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール（ＰＴＢＰ）、ｐ－ヒドロキシフェネチルアルコール（ＰＨＥＰ）又はｐ－ヒドロキシベンジルアルコールにより誘導されたものである、請求項１～５のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【請求項７】
前記一般式（２）で表される末端構造が、前記ポリカーボネート樹脂（Ａ）の全ての構成単位のモル数に含まれる割合が、０．１モル％以上かつ１２モル％以下である、請求項１～６のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【請求項８】
前記ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量（Ｍｖ）が、１０，０００～６０，０００である、請求項１～７のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【請求項９】
前記ポリカーボネート樹脂（Ａ）と前記ポリイソシアネート化合物（Ｂ）との混合物である、請求項１～８のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【請求項１０】
前記ポリイソシアネート化合物（Ｂ）が、少なくとも、ヘキサメチレンジイソシアネートとキシリレンジイソシアネートとのいずれかを含む、請求項１～９のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【請求項１１】
請求項１～１０のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物、及び有機溶媒を含む、樹脂溶液。
【請求項１２】
前記有機溶媒が、非ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、炭酸エステル系溶媒、及び、ケトン系溶媒の少なくともいずれかを含む、請求項１１に記載の樹脂溶液。
【請求項１３】
請求項１１または１２に記載の樹脂溶液をバインダー樹脂溶液として用いた、印刷インキ。
【請求項１４】
請求項１３に記載の印刷インキを塗工した基材フィルム。
【請求項１５】
請求項１～１０のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を含む、フィルムまたは被膜。
【請求項１６】
前記フィルムがフィルム積層体を含む、請求項１５に記載のフィルムまたは被膜。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

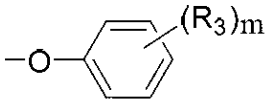
【０００１】
本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物等に関し、より詳細には、基材との密着性に優れるポリカーボネートコーティング樹脂溶液等に用いることができるポリカーボネート樹脂組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリカーボネート樹脂は透明性や成形性に優れ、また耐衝撃性等の優れた機械特性により、電気製品や自動車等機械製品に利用されている。その中で、機能性を有する薄膜を得るためや物品のコーティングを行うため、ポリカーボネート樹脂溶液が知られている（特許文献１）。
【０００３】
ポリカーボネート樹脂溶液から得られた被膜は、耐衝撃性等の耐久性には優れるが、密着性に劣り、むしろその性質を利用した易剥離性のマニキュアへの応用が知られている（特許文献２）。故に、これらのコーティング被膜と基材との密着性には改善の余地があった。
【０００４】
ポリカーボネート樹脂と他の樹脂とをブレンドした樹脂組成物としては、例えば、ポリカーボネート樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂とのブレンド樹脂組成物が知られているが、このブレンド樹脂組成物は、密着性を改善するものではない（特許文献３）。よって、依然として、コーティング被膜と基材との密着性を改善することができる、ポリカーボネート樹脂組成物の開発が望まれている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【文献】特開平４－２６８３６５号公報
【文献】特開２０１４－０２４７８９号公報
【文献】特許第６３４０８１１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明は、コーティング被膜と基材との密着性を改善することができる、ポリカーボネート樹脂と他の樹脂とのブレンド樹脂組成物を提供する。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定のポリカーボネート樹脂とポリイソシアネート化合物とのブレンド樹脂組成物が、基材に対する高い密着性を有する強固なコーティング被膜を形成する溶液に用いることができることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００８】
すなわち、本発明は下記の態様を含む。
【０００９】
＜１＞下記一般式（１）で表される構成単位と下記一般式（２）で表される末端構造とを含むポリカーボネート樹脂（Ａ）と
ポリイソシアネート化合物（Ｂ）とを含有し、
前記ポリカーボネート樹脂（Ａ）と前記ポリイソシアネート化合物（Ｂ）との合計質量を基準として前記ポリイソシアネート化合物（Ｂ）を０．１質量％以上含有する、ポリカーボネート樹脂組成物。

【化１】



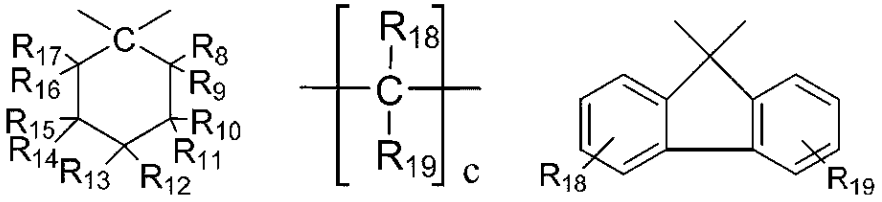
（１）

【化２】

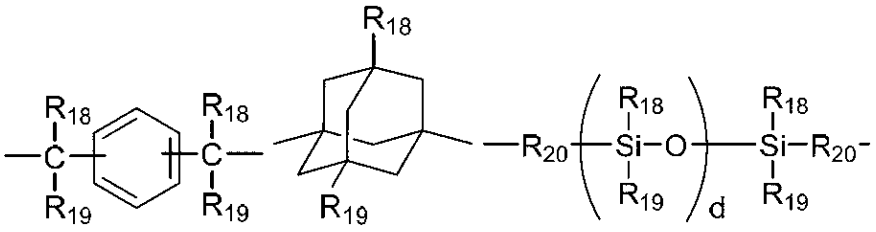


（２）

（式（１）中、
Ｒ１及びＲ２は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基であり、 ｎは、それぞれ独立して、０～４の整数であり、但し、ｎがいずれも０であることはなく、
Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ２－、－ＣＯ－、又は下記一般式（３）～（８）のいずれかで表される二価の基である。）
（式（２）中、
Ｒ３は、それぞれ独立して、水酸基によって置換されていても良い炭素数１～８のアルキル基であり、
ｍは、０～５の整数である。）
【化３】



（３） （４） （５）



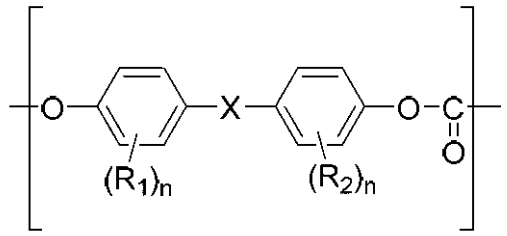
（６） （７） （８）

（一般式（３）中、Ｒ８～Ｒ１７は、それぞれ独立に、水素、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、Ｒ８～Ｒ１７のうち少なくとも一つが炭素数１～３のアルキル基を表し；
一般式（４）～（８）中、Ｒ１８及びＲ１９は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル

基を表すか、または、
　R_{18}及びR_{19}は互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環又は炭素数１～２０の複素環を形成し；
　R_{20}は置換基を有しても良い１～９のアルキレン基であり、
　ｃは０～２０の整数を表し、
　ｄは１～５００の整数を表す。）
【００１０】
＜２＞前記一般式（１）中のR_1及びR_2が、メチル基であり、
　ｎが、いずれも１である、
上記＜１＞に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【００１１】
＜３＞前記一般式（４）中のR_{18}及びR_{19}がメチル基であり、ｃが１である、上記＜２＞に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【００１２】
＜４＞前記ポリカーボネート樹脂（Ａ）において、前記一般式（１）で表される構成単位が、全構成単位のモル数を基準として４０モル％以上含まれる、上記＜１＞～＜３＞のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【００１３】
＜５＞前記ポリカーボネート樹脂（Ａ）の末端基である一般式（２）のR_3が、１つの水酸基によって置換されていても良い炭素数１～４のアルキル基である、上記＜１＞～＜４＞のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【００１４】
＜６＞前記ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量（Ｍｖ）が、１０，０００～６０，０００である、上記＜１＞～＜５＞のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【００１５】
＜７＞前記ポリカーボネート樹脂（Ａ）と前記ポリイソシアネート化合物（Ｂ）との混合物である、上記＜１＞～＜６＞のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【００１６】
＜８＞前記ポリイソシアネート化合物（Ｂ）が、少なくとも、ヘキサメチレンジイソシアネートとキシリレンジイソシアネートとのいずれかを含む、上記＜１＞～＜７＞のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
【００１７】
＜９＞上記＜１＞～＜８＞のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物、及び有機溶媒を含む、樹脂溶液。
【００１８】
＜１０＞前記有機溶媒が、非ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、炭酸エステル系溶媒、及び、ケトン系溶媒の少なくともいずれかを含む、上記＜９＞に記載の樹脂溶液。
【００１９】
＜１１＞上記＜９＞または＜１０＞に記載の樹脂溶液をバインダー樹脂溶液として用いた、印刷インキ。
【００２０】
＜１２＞上記＜１１＞に記載の印刷インキを塗工した基材フィルム。
【００２１】
＜１３＞上記＜１＞～＜８＞のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を含む、フィルムまたは被膜。
【００２２】
＜１４＞前記フィルムがフィルム積層体を含む、上記＜１３＞に記載のフィルムまたは被膜。
【発明の効果】

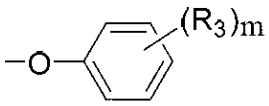
【００２３】
本発明の樹脂組成物を含む樹脂溶液から得られる樹脂被膜は、従来のポリカーボネート樹脂被膜に比して、基材との密着性が強く、剥離しにくい利点を有する。
【発明を実施するための形態】
【００２４】
本発明は、特定のポリカーボネート樹脂とポリイソシアネート化合物とを含むポリカーボネート樹脂組成物、ポリカーボネート樹脂組成物等を含む樹脂溶液、樹脂溶液を含む印刷インキ、印刷インキを塗工した基材フィルム、及び、ポリカーボネート樹脂組成物を含むフィルムまたは被膜に関する。以下、これらの本発明の対象物をそれぞれ説明する。
【００２５】
１．ポリカーボネート樹脂組成物
本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上述のように、ポリカーボネート樹脂（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）とを含む。ポリカーボネート樹脂組成物においては、ポリカーボネート樹脂（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）とを混合物として含むことが好ましい。
本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上述のように、ポリカーボネート樹脂（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）との合計質量を基準として、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）を０．１質量％以上含有する。本発明の一実施形態において、上記合計質量におけるポリイソシアネート化合物（Ｂ）の量は、１．０質量％以上、好ましくは３．０質量％以上、より好ましくは５．０質量％以上、更により好ましくは６．５質量％以上、特に好ましくは８．０質量％以上、例えば、１０質量％超であってよい。
本発明の一実施形態において、ポリカーボネート樹脂組成物中に含まれるポリイソシアネート化合物（Ｂ）の量は、ポリカーボネート樹脂（Ａ）１００質量部に対し、０．１質量部以上、好ましくは１．０質量部以上、より好ましくは３．０質量部以上、更により好ましくは５．０質量部以上、特に好ましくは８．０質量部以上、例えば、１０質量部超であってよい。
ポリイソシアネート化合物（Ｂ）をポリカーボネート樹脂（Ａ）に対して過剰に用いても、密着性の効果は得られるため、樹脂組成物におけるポリイソシアネート化合物（Ｂ）の含有量の上限値はさほど重要ではないものの、本発明の一実施形態において、上記合計質量におけるポリイソシアネート化合物（Ｂ）の量は、例えば、５０質量％以下であり、好ましくは４５質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、更により好ましくは３５質量％以下、特に好ましくは３０質量％以下、であってよい。
また、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）の量は、ポリカーボネート樹脂（Ａ）１００質量部に対し、例えば、５０質量部以下であり、好ましくは４５質量部以下、より好ましくは４０質量部以下、更により好ましくは３５質量部以下、特に好ましくは３０質量部以下、であってよい。
【００２６】
２．ポリカーボネート樹脂（Ａ）
ポリカーボネート樹脂組成物中に含まれるポリカーボネート樹脂（Ａ）は、上述のように、式（１）で表される構成単位（以下、構成単位（１）ともいう）と式（２）で表される末端構造（以下、末端構造（２）ともいう）とを有する。
なお、末端構造（２）の酸素原子は、式（１）で表される構成単位のうちポリマー鎖の末端にある構成単位のカルボニル炭素（Ｃ＝Ｏのカルボニル基の炭素）に結合される。

【化４】



（１）

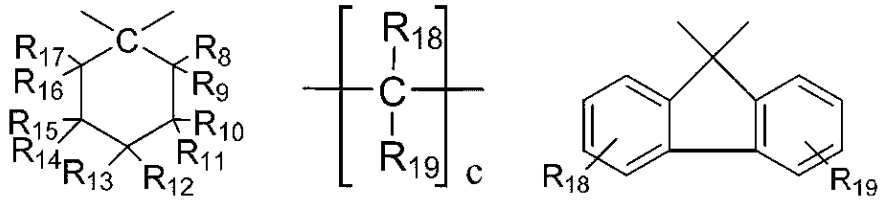
【化５】



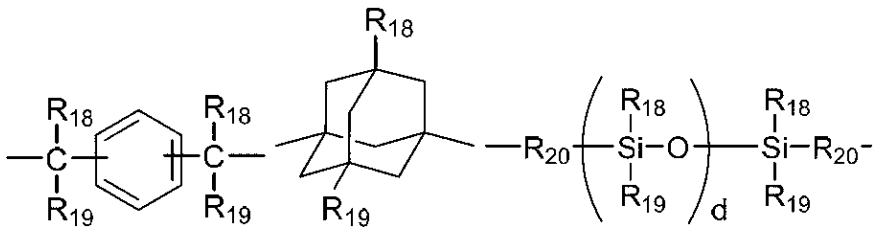
（２）

（式（１）中、
Ｒ１及びＲ２は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基であり、
ｎは、それぞれ独立して、０～４の整数であり、但し、ｎがいずれも０であることはなく、　Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ２－、－ＣＯ－、又は下記一般式（３）～（８）のいずれかで表される二価の基である。）
（式（２）中、
Ｒ３は、それぞれ独立して、水酸基によって置換されていても良い炭素数１～８のアルキル基であり、
ｍは、０～５の整数である。）

【化６】



（３）　（４）　（５）



（６）　（７）　（８）

（一般式（３）中、Ｒ８～Ｒ１７は、それぞれ独立に、水素、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、Ｒ８～Ｒ１７のうち少なくとも一つが炭素数１～３のアルキル基を表し；
一般式（４）～（８）中、Ｒ１８及びＲ１９は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル

基を表すか、または、
　R_{18}及びR_{19}は互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環又は炭素数１～２０の複素環を形成し；
　R_{20}は置換基を有しても良い１～９のアルキレン基であり、
　ｃは０～２０の整数を表し、
　ｄは１～５００の整数を表す。）

【００２７】

　本発明の一実施形態において、末端構造（２）は、構成単位（１）と末端構造（２）の全モル数を基準として、０．５ｍｏｌ％以上１２ｍｏｌ％以下、好ましくは１．０ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下、より好ましくは１．５ｍｏｌ％以上８ｍｏｌ％以下で含まれてよい。

【００２８】

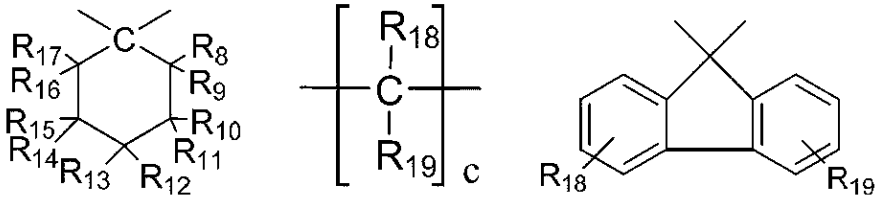
<u>（ｉ）構成単位（１）</u>

　本発明の一実施形態において、構成単位（１）中、R_1、及び、R_2は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基であり、好ましくは、炭素数１～３のアルキル基であり、より好ましくは炭素数１又は２のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。
　また、構成単位（１）中、R_1とR_2の数を示すｎの値は、それぞれ独立して、０～４の整数であり、但し、ｎがいずれも０であることはない。ｎの値は、好ましくは、それぞれ独立して１～４の整数であり、好ましくは、それぞれ独立して１～３の整数であり、より好ましくは、それぞれ独立して１または２の整数であり、さらに好ましくは、いずれも１である。

【００２９】

　本発明の一実施形態において、構成単位（１）中、Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、$-SO_2-$、－ＣＯ－、又は下記一般式（３）～（８）のいずれかで表される二価の基である。

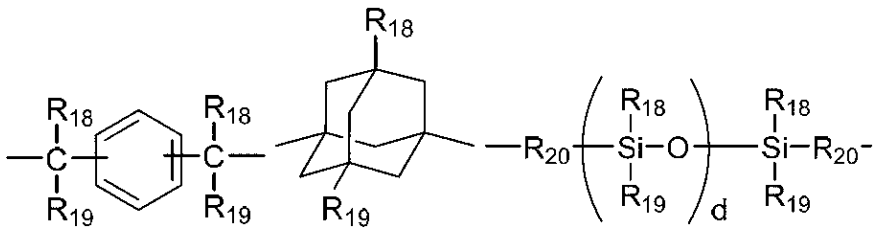
【化７】



（３）

（４）

（５）



（６）　（７）　（８）

（一般式（３）中、
　R_8～R_{17}はそれぞれ独立に、水素、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、
　R_8～R_{17}のうち少なくとも一つが炭素数１～３のアルキル基を表し；
一般式（４）～（８）中、
　R_{18}及びR_{19}はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表すか、又は、

R_{18}及びR_{19}は互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環又は炭素数１～２０の複素環を形成し；
R_{20}は置換基を有してもよい１～９のアルキレン基であり、
ｃは０～２０の整数を表し、
ｄは１～５００の整数を表す。）

【００３０】

本発明の一実施形態において、構成単位（１）中、Ｘが上記一般式（３）で表される二価の基である場合、R_8～R_{17}はそれぞれ独立に、水素又は炭素数１～３のアルキル基を表し、好ましくは、水素又はメチル基を表し、かつ、R_8～R_{17}のうち少なくとも一つが炭素数１～３のアルキル基を表す。

本発明の一実施形態において、R_8～R_{17}はそれぞれ独立に、水素、メチル、エチル、ｎ－プロピル、又はイソプロピルであってよく、かつ、R_8～R_{17}のうち少なくとも一つがメチル、エチル、ｎ－プロピル、又はイソプロピルである。

【００３１】

本発明の一実施形態において、構成単位（１）中、Ｘが上記一般式（４）～（８）で表される二価の基である場合、R_{18}及びR_{19}はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表し、好ましくは、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～１０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～３のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～８のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１２のアラルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数２～５のアルケニル基を表してよい。

本発明の別の実施形態において、R_{18}及びR_{19}は互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環又は炭素数１～２０の複素環を形成してよく、好ましくは、炭素数３～１２の炭素環又は炭素数１～１２の複素環を形成してよい。

本発明の好ましい実施形態において、R_{18}及びR_{19}は互いに結合して、炭素数３～１２の炭素環を形成してよい。

本発明の一実施形態において、構成単位（１）中、Ｘが上記一般式（８）で表される二価の基である場合、R_{20}は置換基を有してもよい１～９のアルキレン基であり、好ましくは、置換基を有してもよい１～５のアルキレン基であってよい。

本発明の一実施形態において、構成単位（１）中、Ｘが上記一般式（４）～（８）で表される二価の基である場合、ｃは０～２０の整数を表し、ｄは１～５００の整数を表してよく、好ましくは、ｃは０～１２の整数を表し、ｄは１～３００の整数を表してよく、より好ましくは、ｃは１～６の整数を表し、特に好ましくは、ｃは１である。また、ｄは１～１００の整数を表してよい。

【００３２】

本発明の一実施形態において、構成単位（１）中、Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、又は上記一般式（３）～（４）のいずれかで表される二価の基であってよく、好ましくは、上記一般式（４）で表される二価の基である。

また、構成単位（１）に含まれる上述の置換基として、ハロゲン、シアノ基、炭素数が例えば５以下である、アルケニル基等が挙げられる。また、上述の炭素数は置換基の炭素の数を含む合計の炭素数である。

【００３３】

本発明の一実施形態において、構成単位（１）は、ビスフェノール化合物から誘導されるものであってよい。構成単位（１）を形成するビスフェノール化合物として、ビスフェノールＣ（２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン；ＢＰＣ）、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－１－フェニルエタン）、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）エタン、ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）

メタン等が挙げられる。これらのビスフェノール化合物の具体例のうち、ビスフェノールＣ（２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン）が好ましい。
すなわち、構成単位（１）は、ビスフェノールＣ（ＢＰＣ）のみ、あるいはＢＰＣを主成分とするビスフェノール化合物から誘導されることが好ましい。

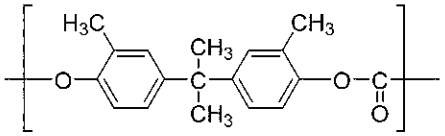
【００３４】

本発明の一実施形態において、ポリカーボネート樹脂（Ａ）は、構成単位（１）以外の構成単位を含んでいても良い。構成単位（１）以外の構成単位も、ビスフェノール化合物から誘導され得る。
構成単位（１）以外の構成単位を形成するビスフェノール化合物として、以下のものが挙げられる。例えば、４，４‘－ビフェニルジオール、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン（ビスフェノールＦ；ＢＰＦ）、ビス（２－ヒドロキシフェニル）メタン、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）エーテル、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（２－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）スルホン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルファイド、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ケトン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン（ビスフェノールＥ；ＢＰＥ）、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン（ビスフェノールＡＰ；ＢＰＡＰ）、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン（ビスフェノールＢＰ；ＢＰＢＰ）、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；ＢＰＡ）、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）エタン、ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）メタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン（ビスフェノールＢ；ＢＰＢ）、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；ＢＰＺ）、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロウンデカン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロドデカン（ビスフェノールＣＤ）、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－アリルフェニル）プロパン、３，３，５－トリメチル－１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－エチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－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、α，ω－ビス［３－（ｏ－ヒドロキシフェニル）プロピル］ポリジメチルジフェニルランダム共重合シロキサン、α，ω－ビス［３－（ｏ－ヒドロキシフェニル）プロピル］ポリジメチルシロキサン、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’－［１，３－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）］ビスフェノール、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（ビスフェノールＧ）、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２－エチルヘキサン（ビスフェノールＩＯＴＤ）、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２－メチルプロパン（ビスフェノールＩＢＴＤ）、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２－メチルペンタン（ビスフェノールＭＩＢＫ）、５，５’－（１－メチルエチリデン）－ビス［１，１’－（ビスフェニル）－２－オール］プロパン（ビスフェノールＰＨ）、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン（ビスフェノールＴＭＣ）、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）デカン、１，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－５，７－ジメチルアダマンタンなどが挙げられるが、これらに限定されない。これらは、１種類のみを用いてもよく、２種類以上併用することも可能である。
また、これらの中でも特に、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；ＢＰＡ）、ビスフェノールＡＰ、ビスフェノールＺ、ビスフェノールＣＤ、ビスフェノールＴＭＣ、ビスフェノールＩＯＴＤ、ビスフェノールＩＢＴＤ、およびビスフェノールＭＩＢＫが好ましく、ビスフェノールＡがより好ましい。

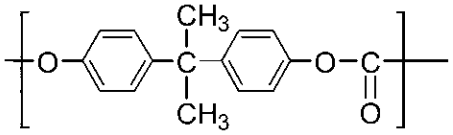
【００３５】

すなわち、本発明の一実施形態において、構成単位（１）は、下記式（９）で表されるＢＰＣ由来の構成単位であることが好ましく、ポリカーボネート樹脂（Ａ）においては、構成単位（１）以外にも、下記式（１０）で表されるＢＰＡ由来の構成単位、および、式（１１）～（２１）で表される構成単位の群より選ばれるいずれか１種以上を併用してもよい。

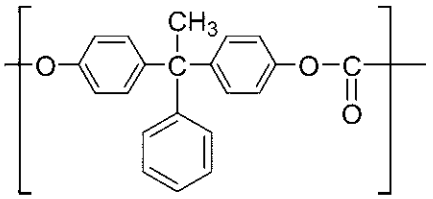
【化８】



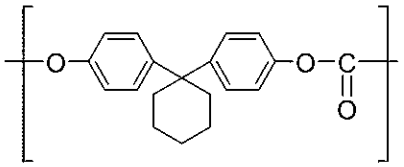
（９）



（１０）

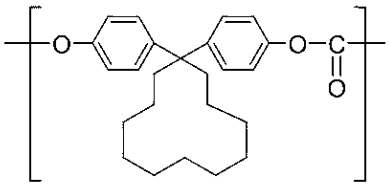


（１１）

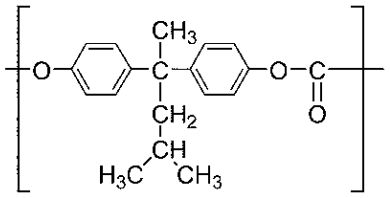


（１２）

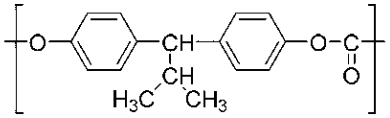
【化９】



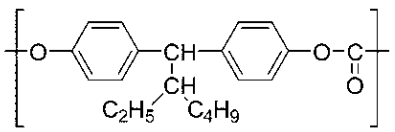
（１３）



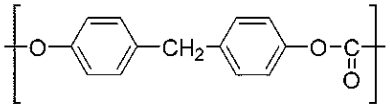
（１４）



（１５）

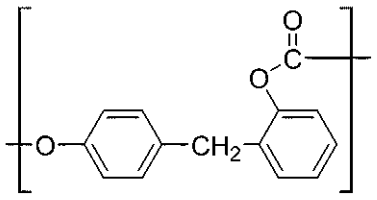


（１６）

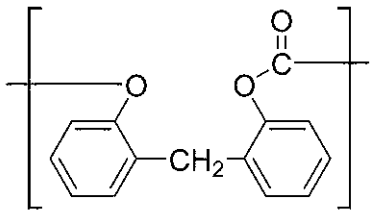


（１７）

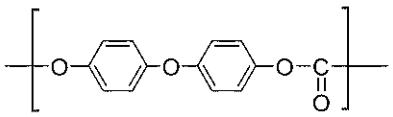
【化１０】



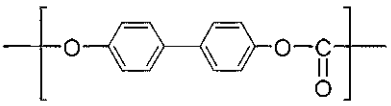
(18)



(19)



(20)



(21)

【００３６】

本発明の一実施形態において、構成単位（１）は、ポリカーボネート樹脂（Ａ）に含まれる全ての構成単位のモル数を基準として、４０モル％以上、含まれることが好ましい。

ポリカーボネート樹脂（Ａ）において、構成単位（１）は、全構成単位を基準として、５０モル％以上、含まれることがより好ましく、さらに好ましくは５５モル％以上、特に好ましくは６０モル％以上、含まれる。

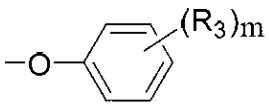
また、ポリカーボネート樹脂（Ａ）は構成単位（１）のみで構成されても良い。よってポリカーボネート樹脂（Ａ）における構成単位（１）の割合について上限値は特に重要でないものの、例えば、ポリカーボネート樹脂（Ａ）における構成単位（１）の割合は、全構成単位を基準として、９８モル％以下、９７モル％以下、あるいは、９５モル％以下である。

【００３７】

（ｉｉ）末端構造（２）

本発明の一実施形態において、ポリカーボネート樹脂（Ａ）の末端構造を表す式（２）中、R_3は、炭素数１～８のアルキル基であり、R_3のアルキル基は、水酸基等の置換基を有してもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

【化１１】



（２）

本発明の一実施形態において、構造式（２）中、R_3は、好ましくは、炭素数１～６のアルキル基であり、より好ましくは、水酸基によって置換されていてもよい、炭素数１～４のアルキル基である。

【００３８】

本発明の一実施形態において、構造式（２）中、置換基R_3の数を示すｍの値は、０～

５の整数であり、mの値は、好ましくは、０～４の整数であり、より好ましくは、１～３の整数であり、さらに好ましくは、１または２であり、特に好ましくは１である。
なお、同一のポリカーボネート分子においては、式（２）で表される複数の末端構造が含まれるが、R_3、および、mは、各末端につきそれぞれ独立して定められる。
【００３９】
本発明の一実施形態において、分子末端に構造（２）を誘導する１価フェノールとしては、例えば、フェノール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール（ＰＴＢＰ）、ｐ－クミルフェノール、オクチルフェノール、長鎖アルキル置換フェノール、ｐ－ヒドロキシフェネチルアルコール（＝チロソール）、ｍ－ヒドロキシフェネチルアルコール、ｏ－ヒドロキシフェネチルアルコール、ｏ－ヒドロキシベンジルアルコール（＝サリチルアルコール）、ｐ－ヒドロキシベンジルアルコール、ｍ－ヒドロキシベンジルアルコール、バニリルアルコール、ホモバニリルアルコール、３－（４－ヒドロキシ－３－メトキシフェニル）－１－プロパノール、シナピルアルコール、コニフェリルアルコール、ｐ－クマリルアルコール等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも、反応性の観点からｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール（ＰＴＢＰ）、ｐ－ヒドロキシフェネチルアルコール（ＰＨＥＰ）、ｐ－ヒドロキシベンジルアルコールが好ましく、さらにはｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール（ＰＴＢＰ）、ｐ－ヒドロキシフェネチルアルコールが好ましい。
【００４０】
本発明の一実施形態において、構造式（２）で表される末端構造は、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール（ＰＴＢＰ）および、ｐ－ヒドロキシフェネチルアルコール（ＰＨＥＰ）のいずれかから誘導され得る。
【００４１】
本発明の一実施形態において、末端構造（２）が、ポリカーボネート樹脂（Ａ）に含まれる全ての構成単位のモル数に含まれる割合は、１２モル％以下であることが好ましく、さらに好ましくは１０モル％以下、特に好ましくは８．０モル％以下である。また、ポリカーボネート樹脂（Ａ）に含まれる全ての構成単位のモル数に含まれる末端構造（２）のモル数の割合は、例えば、０．１モル％以上であり、好ましくは０．３モル％以上であり、より好ましくは０．５モル％以上である。
【００４２】
（ｉｉｉ）ポリカーボネート樹脂（Ａ）の製造
本発明にて用いられるポリカーボネート樹脂（Ａ）は、常法により製造することができる。例えば、以下の通りである。
【００４３】
本発明のコーティング樹脂溶液に用いられるポリカーボネート樹脂は、末端構造（２）を誘導する１価フェノールと、構成単位（１）を誘導するビスフェノール類と炭酸エステル形成化合物とを反応させることによって、製造することができるものであり、ビスフェノールＡから誘導されるポリカーボネートを製造する際に用いられている既知の方法、例えばビスフェノール類とホスゲンとの直接反応（ホスゲン法）、あるいはビスフェノール類とビスアリールカーボネートとのエステル交換反応（エステル交換法）などの方法を採用することができる。
【００４４】
ホスゲン法においては、通常酸結合剤および溶媒の存在下において、ビスフェノールと、末端構造式（２）を誘導する１価フェノールとホスゲンとを反応させる。酸結合剤としては、例えばピリジンや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などが用いられ、また溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロホルムなどが用いられる。さらに、縮重合反応を促進するために、トリエチルアミンのような第三級アミン又はベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることが好ましい。
末端構造式（２）を誘導する１価フェノールは重合度調節剤として機能するが、他にフェノール、ｐ－ｔ－ブチルフェノール、ｐ－クミルフェノール、長鎖アルキル置換フェノ

ール等１価フェノールを、末端構造（２）を誘導する１価フェノールに対して５０質量％未満併用することも可能である。また、所望に応じ亜硫酸ナトリウム、ハイドロサルファイトなどの酸化防止剤や、フロログルシン、イサチンビスフェノールなど分岐化剤を小量添加してもよい。反応は通常０～１５０℃、好ましくは５～４０℃の範囲とするのが適当である。反応時間は反応温度によって左右されるが、通常０．５分～１０時間、好ましくは１分～２時間である。また、反応中は、反応系のｐＨを１０以上に保持することが望ましい。

【００４５】

一方、エステル交換法においては、ビスフェノールと、末端構造（２）を誘導する１価フェノールとビスアリールカーボネートとを混合し、減圧下で高温において反応させる。ビスアリールカーボネートの例としては、ジフェニルカーボネート、ジ－ｐ－トリルカーボネート、フェニル－ｐ－トリルカーボネート、ジ－ｐ－クロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネートなどのビスアリルカーボネートが挙げられる。これらの化合物は２種類以上併用して使用することも可能である。反応は通常１５０～３５０℃、好ましくは２００～３００℃の範囲の温度において行われ、また減圧度は最終で好ましくは１ｍｍＨｇ以下にして、エステル交換反応により生成した該ビスアリールカーボネートから由来するフェノール類を系外へ留去させる。反応時間は反応温度や減圧度などによって左右されるが、通常１～２４時間程度である。反応は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく。また、所望に応じ、末端構造（２）を誘導する１価フェノール以外の分子量調節剤の少量併用や、酸化防止剤や分岐化剤を添加して反応を行ってもよい。

【００４６】

本発明にて用いられるポリカーボネート樹脂は、コーティング樹脂溶液用被膜形成樹脂としての必要な溶媒溶解性、コーティング性、密着性、耐傷性、耐衝撃性等をバランス良く保持することが好ましい。樹脂の極限粘度が低すぎると耐傷性や耐衝撃性強度が不足し、極限粘度が高すぎると溶媒溶解性の低下と溶液粘度上昇がありコーティング性が低下する。望ましい極限粘度範囲として極限粘度が０．３～２．０ｄｌ／ｇの範囲であることが好ましく、さらには０．３５～１．５ｄｌ／ｇの範囲であることが好ましい。

【００４７】

３．ポリイソシアネート化合物（Ｂ）

本発明において、ポリカーボネート樹脂組成物は、上述のように、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）を含む。

ポリカーボネート樹脂組成物中に含まれるポリイソシアネート化合物としては、１分子中にイソシアネート基を２個以上有する化合物が好ましい。分子中にイソシアネート基を２個以上有する化合物をポリイソシアネート化合物として用いることにより、ポリカーボネート樹脂組成物中で部分的に架橋構造を形成して、ポリカーボネート樹脂組成物をその少なくとも一部が架橋されている架橋体組成物とすることもできる。

【００４８】

本発明において用いることができるポリイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００４９】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、たとえば、１，３－トリメチレンジイソシアネート、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、１，９－ノナメチレンジイソシアネート、１，１０－デカメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、２，２’－ジエチルエーテルジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等が挙げられ、なかでもヘキサメチレンジイソシアネートが好ましいが、これらに限定されない。

【００５０】

脂環族ポリイソシアネートとしては、たとえば、１，４－シクロヘキサンジイソシアネ

ート、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、３－イソシアネートメチル－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン（ＩＰＤＩ、イソホロンジイソシアネート）、ビス－（４－イソシアネートシクロヘキシル）メタン（水添ＭＤＩ）、水素化（１，３－又は１，４－）キシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００５１】

芳香族ポリイソシアネートとしては、たとえば、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、３，３’－ジメチル－４，４’－ジイソシアネートビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジイソシアネートジフェニルメタン、１，５－ナフチレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００５２】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、たとえば、１，３－キシリレンジイソシアネート、１，４－キシリレンジイソシアネート、（α，α，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネート等のキシリレンジイソシアネート、３，３’－メチレンジトリレン－４，４’－ジイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００５３】

これらのポリイソシアネート化合物は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００５４】

本発明の一実施形態において、ポリイソシアネート化合物は、例えば、１分子中にイソシアネート基を２個有するジイソシアネート化合物であってよく、ジイソシアネートとジオール、ジアミン等を反応させ、プレポリマー化したジイソシアネートであってもよい。また、ジイソシアネート化合物の一部を３官能以上のイソシアネート化合物にオリゴマー化したものも使用できる。ジイソシアネート化合物のオリゴマー化には既知の方法を用いることができ、ジイソシアネート化合物のオリゴマー化としては、例えば、イソシアヌレート化、アロファネート化、ビウレット化、多官能アルコール又は多官能アミンによるウレタン化又はウレア化が挙げられる。本発明の一実施形態において、ポリイソシアネート化合物は、トリフェニルメタントリイソシアネートのような、イソシアネート基を３個以上有するポリイソシアネートであってよい。

【００５５】

本発明の一実施形態において、ポリイソシアネート化合物としては、例えば、１分子中にイソシアネート基を２個有するジイソシアネート化合物であってよい。本発明において用いることができるジイソシアネート化合物としては、例えば、

トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、フェニレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート（ＮＤＩ）等の芳香族ジイソシアネート化合物；

１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、テトラメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；

２，４－ジイソシアネート－１－メチルシクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート（ＮＢＤＩ）、核水添されたＸＤＩ（Ｈ６－ＸＤＩ）、核水添されたＭＤＩ（Ｈ１２－ＭＤＩ）等の脂環式ジイソシアネート化合物；

キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）等の芳香脂肪族ジイソシアネート化合物；

等が挙げられる。本発明の好ましい実施形態において、ポリイソシアネート化合物は、市場流通性や価格の面から、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）であって

よい。

【００５６】

４．ポリカーボネート樹脂組成物におけるその他の成分

ポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）以外の成分を含んでいても良い。例えば、ポリカーボネート樹脂（Ａ）以外の熱可塑性樹脂、酸化防止剤や紫外線吸収剤などの添加剤、無機フィラー、導電性フィラー等である。

構成成分の簡素化の観点から、ポリカーボネート樹脂組成物に含まれるポリカーボネート樹脂（Ａ）以外の熱可塑性樹脂の含有量は、ポリカーボネート樹脂組成物の全重量を基準として２０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは１５質量％以下、更に好ましくは１０質量％以下、更により好ましくは８質量％以下、特に好ましくは５質量％以下である。また、好ましくは、ポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂（Ａ）以外の熱可塑性樹脂を含まない。

【００５７】

５．ポリカーボネート樹脂組成物を含む樹脂溶液

本発明のコーティング樹脂溶液は、上記のポリカーボネート樹脂組成物を、有機溶媒、例えば、非ハロゲン系溶媒を含む溶媒に溶解した溶液であり、その状態では一般にクリアー色とよばれる被膜となる。さらに所望の染・顔料を溶解、又は分散させて着色した被膜とすることができる。

【００５８】

本発明のコーティング樹脂溶液の溶媒としては、前述した通り、有機溶媒であり、有機溶媒は非ハロゲン系溶媒を含む溶媒であることが好ましく、より好ましくは、非ハロゲン系有機溶媒を主溶媒として含む溶媒である。

本発明のコーティング樹脂溶液の溶媒として用いることができる非ハロゲン系有機溶媒としては、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、炭酸エステル系溶媒、及びケトン系溶媒からなる群より選択される１種以上の溶媒を含んでよい。

本発明のコーティング樹脂溶液の溶媒は、即ち、一般に塗料等に用いられる溶媒を主成分とし、具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸２－エトキシエチル、酢酸２－メトキシ－１－メチルエチル、乳酸エチル等のエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系溶媒、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルなどの炭酸エステル系溶媒、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシメタン、エチルセルソルブ、アニソール等のエーテル系溶媒、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、プソイドキュメン、メシチレン等の芳香族炭化水素系溶媒が挙げられる。さらに、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系貧溶媒やｎ－ヘプタン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット等の炭化水素系貧溶媒を少量併用してもよい。

中でも、安価で作業性も良く、比較的安全性が高い酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジメトキシメタン等のエーテル系溶媒に溶解することが好ましく、特に、メチルエチルケトン、酢酸プロピルが好ましい。

【００５９】

また、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒はコーティング作業環境への影響が大きいため、本発明のコーティング樹脂溶液の主溶媒としては使用しないことが好ましい。

【００６０】

本発明の一実施形態において、樹脂溶液は、上記のポリカーボネート樹脂組成物及び非ハロゲン系有機溶媒を含む。本発明の一実施形態において、上記のポリカーボネート樹脂組成物は、その少なくとも一部が架橋されてなる架橋体組成物であってもよい。

【００６１】

本発明のコーティング樹脂溶液の粘度は、所望のコーティング方法により任意に設定可能であるが、１０～２００００ｍＰａ／ｓの範囲が好ましい。エアレススプレー、はけ塗

り、ローラー塗りの場合４００～２００００ｍＰａ／ｓ、エアースプレーの場合１００～６０００ｍＰａ・ｓ、浸漬塗布、缶スプレーの場合１０～５００ｍＰａ・ｓが好ましい。

【００６２】

本発明のコーティング樹脂溶液に、色彩効果を高めるために、顔料や染料、着色粒子、光干渉性を有する粒子を添加することができる。顔料や染料としては、有機顔料としては、アゾ顔料、フタロシアニン顔料等が挙げられ、具体的には、例えば、赤色１０４号、赤色１０６号、赤色２０１号、赤色２０２号、赤色２０４号、赤色２１５号、赤色２２０号、橙色２０３号、橙色２０４号、青色１号、青色４０４号、黄色２０５号、黄色４０１号、黄色４０５号等が挙げられる。また、白色、パール色、メタリック色、ラメ感を出すため、雲母チタン、酸化チタン、酸化鉄、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化クロム、オキシ塩化ビスマス、シリカ、クロム、窒化チタン、チタン、フッ化マグネシウム、金、銀、ニッケル等を使用することも可能である。光干渉性を有する粒子とは、光の反射や散乱によって色彩効果を高める粒子であり、例としてガラスビーズや微小な貝殻、雲母などが挙げられる。これらは、所望に応じコーティング中０．０００１～１０．０質量％の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは、０．０１～５．０質量％の範囲で添加され、さらに好ましくは、０．１～３．０質量％の範囲で添加される。

【００６３】

さらに必要に応じて、防錆剤、酸化防止剤、分散剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング剤等を添加しても良い。

【００６４】

本発明のコーティング樹脂溶液中のポリカーボネート樹脂の配合量は、極限粘度や溶媒溶解性に左右されるが、１～５０質量％が好ましく、４～３０質量％がより好ましい。濃度がかかる範囲内であると、溶媒溶解性とコーティング性がバランスよく、作業性と外観が向上する。

【００６５】

本発明のコーティング樹脂溶液をコーティングした後の被膜は、従来のポリカーボネートコーティング樹脂溶液の被膜に比べ、輸送や使用時の擦れ、衝撃等で傷や剥離が生じにくい。

【００６６】

本発明のコーティング樹脂溶液をコーティングした後の被膜厚さは、５～２００μｍ厚の範囲であることが好ましく、特に、１０～１２０μｍ厚、さらには１５～６０μｍ厚の範囲が好ましい。５μｍ未満の薄い被膜では強度が足らず基材まで傷が到達しやすく、２００μｍを超え厚すぎると被膜の収縮による剥離が生じやすく、最終的に剥離・廃棄する被膜の用途を考慮すると経済的にも不利となる。

【００６７】

６．樹脂溶液を含む印刷インキ

上記の樹脂溶液は、バインダー樹脂溶液として用いて印刷インキとすることができる。このような本発明の印刷インキは、例えば加飾印刷に用いることができる。一般に、加飾印刷用の印刷インキは、溶剤と染・顔料とバインダー樹脂を主成分に構成される。上記の印刷インキにおいて使用される染料・顔料としては、例えば、アントラキノン系、ナフトキノン系等の染料、酸化チタン、カーボンブラック、炭酸カルシウム、金属粒子等の無機顔料、アゾ顔料、フタロシアニン顔料等の有機顔料等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの染料・顔料はインキ中に溶解あるいは分散した状態でバインダー樹脂と共に存在する。本発明の樹脂溶液をバインダー樹脂溶液として用いた印刷インキは、密着性に優れるものである。

【００６８】

前記印刷インキにはバインダー樹脂、及び、染料・顔料の他に必要に応じて、有機微粒子及び無機微粒子、離型剤、酸化防止剤、可塑剤、分散剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング剤等を添加してもよい。

【００６９】

また、インキ中のバインダー樹脂の配合量は、極限粘度や溶剤溶解性に左右されるが、１～７０質量％が好ましく、５～５０質量％がより好ましい。バインダー樹脂の濃度がかかる範囲内であると、溶剤溶解性とインキ塗布性がバランスよく、作業性が向上する。

【００７０】

７．基材フィルム

本発明の基材フィルムは、上記の印刷インキを塗工したものである。印刷インキの塗工前の基材フィルムに加飾印刷した後、乾燥させることにより溶剤を除去し、染料・顔料をバインダー樹脂に固定させると同時にフィルムとバインダー樹脂が密着され、加飾印刷されたフィルム、すなわち、上記印刷インキを塗工した基材フィルムを得ることができる。印刷インキを基材に塗工する方法としては、常法を用いることができ、例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００７１】

８．フィルムまたは被覆（コーティング）

本発明のフィルム、または、被覆は、上述のポリカーボネート樹脂組成物を含む。一実施形態において、上記のポリカーボネート樹脂組成物、又は、上記ポリカーボネート樹脂組成物の少なくとも一部が架橋されてなる架橋体組成物を含む、フィルム又は被膜が提供される。

【００７２】

本発明の一実施形態において、上記のフィルム又は被膜は、本発明のコーティング樹脂溶液又は印刷インキを基材に塗布した後、加熱あるいは乾燥して得ることができる。本発明の一実施形態において、上記のフィルム又は被膜は、単層であってもよく、多層の積層体であってもよい。

【００７３】

９．ポリカーボネート樹脂組成物及びコーティング樹脂溶液の物性

（ｉ）粘度平均分子量（Ｍｖ）

本発明の一実施形態において、ポリカーボネート樹脂組成物の粘度平均分子量（Ｍｖ）は、１０，０００～６０，０００であってよい。本発明において、ポリカーボネート樹脂組成物の粘度平均分子量（Ｍｖ）は、好ましくは１４，０００～５５，０００であり、より好ましくは１６，０００～５０，０００であり、更により好ましくは１８，０００～４５，０００であってよい。本発明の好ましい実施形態において、ポリカーボネート樹脂組成物の粘度平均分子量（Ｍｖ）は、２０，０００～４０，０００であってよい。

【００７４】

＜粘度平均分子量（Ｍｖ）測定方法＞

本発明において、粘度平均分子量は下記の通り測定した。

測定機器：ウベローデ毛管粘度計

溶媒：ジクロロメタン

樹脂溶液濃度：０．５グラム／デシリットル

測定温度：２５℃

上記条件で測定し、ハギンズ定数０．４５で極限粘度［η］デシリットル／グラムを求め、次式により算出した。

$$\eta = 1.23 \times 10^{-4} \times Mv^{0.83}$$

【００７５】

（ｉｉ）質量平均分子量（Ｍｗ）

本発明者らは、ポリカーボネート樹脂組成物を含むコーティング樹脂溶液を作製し、塗工して風乾した後、加熱乾燥処理を施すと、質量平均分子量（Ｍｗ）が上昇していることを見出した。すなわち、上記のような処理を施すことにより、ポリカーボネート樹脂組成物の少なくとも一部が架橋された架橋体組成物が形成されていると思われる。上述のように、本発明においては、ポリイソシアネート化合物として、１分子中にイソシアネート基を２個以上有する化合物を用いており、このことが、架橋体組成物の形成に寄与していると思われる。

例えば、１分子中にイソシアネート基を２個以上有する化合物を用いて、当該化合物を用いない場合に比べて１００～１０，０００程度、あるいは５００～５，０００程度、大きい質量平均分子量（Ｍｗ）の値（ポリカーボネート（ＰＣ）換算の質量平均分子量）を有する、部分的な架橋構造を含むポリカーボネート樹脂組成物としてもよい。

【００７６】

＜ゲル浸透クロマトグラフ（ＧＰＣ）分析測定条件＞

本発明のポリカーボネート樹脂および硬化後のポリカーボネート樹脂組成物の質量平均分子量（Ｍｗ）は、以下に示す条件にて行うゲル浸透クロマトグラフ分析にて測定した。

使用機器：Ｗａｔｅｒｓ社製アライアンスＨＰＬＣシステム

カラム：昭和電工株式会社製Ｓｈｏｄｅｘ８０５Ｌカラム２本

溶離液：クロロホルム

流速：１．０ｍｌ／ｍｉｎ

サンプル：０．２５ｗ／ｖ％クロロホルム溶液サンプル

検出：２５４ｎｍのＵＶ検出

ポリスチレン（ＰＳ）換算の質量平均分子量（Ｍｗ）およびポリカーボネート（ＰＣ）換算の質量平均分子量（Ｍｗ）をそれぞれ求めた。すなわち、上述のＧＰＣ分析によって得られたＰＳ換算のＭｗ値から、換算式として以下の式を用いて、ＰＣ換算のＭｗ値を算出した。

$$Mw(PC換算)=0.4782\times Mw(PS換算)^{1.014706}$$

【００７７】

（ｉｉｉ）剥離耐久性（密着性）

本発明のコーティング樹脂溶液を塗布し、風乾後、加熱乾燥処理を施した後、下記のクロスカット法により、剥離耐久性（密着性）を試験した。

【００７８】

＜クロスカット法＞

ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－６準拠付着性クロスカット法（１ｍｍ間隔）で、ニチバン株式会社製クロスカット試験準拠　２４ｍｍ幅粘着テープ（粘着力４．０１Ｎ／１０ｍｍ）を使用して付着性テストを行い、ＪＩＳ分類指標に基づき、０（剥がれ無し）～５（ほぼ全面剥がれ）の数値で分類し、剥離耐久性の指標とした。

【実施例】

【００７９】

＜実施例１＞

９ｗ／ｗ％の水酸化ナトリウム水溶液６００ｍｌ、純水２００ｍｌに、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル－）プロパン（以下「ＢＰＣ」と略称：本州化学工業株式会社製）１００．６ｇ（０．３９ｍｏｌ）とＰＴＢＰ（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）１．３９ｇ（０．００９ｍｏｌ、末端構造含有量２．４ｍｏｌ％）およびハイドロサルファイト０．３ｇを溶解した。

これにメチレンクロライド２００ｍｌを加えて撹拌しつつ、０．０８ｇのベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（以下「ＴＥＢＡＣ」と略称）を加え、さらに１５～２０℃に保ちながら、ついでホスゲン５５．１ｇを約３０分かけて吹き込んだ。

ホスゲン吹き込み終了後、９ｗ／ｗ％の水酸化ナトリウム水溶液１００ｍｌを追加し、激しく撹拌して反応液を乳化させた後、重合触媒として０．５ｍｌのトリエチルアミンを加え、２０～３０℃にて約４０分間撹拌し重合させた。

重合終了後、反応液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液（水相）の導電率が１０μＳ／ｃｍ以下になるまで水洗を繰り返した。得られた重合体溶液を、６０℃に保った温水に滴下し、溶媒を蒸発除去して白色粉末状沈殿物を得た。得られた沈殿物を濾過し、１０５℃、２４時間乾燥して重合体粉末を得た。

得られたポリカーボネート樹脂（以下「ＰＣ－１」と略称）のＭｖは３２，４００であった。

ＰＣ－１（１０質量部）とヘキサメチレンジイソシアネート（以下「ＨＤＩ」と略称）

１質量部（ポリカーボネート樹脂１００質量部に対し１０質量部）との樹脂組成物を、トルエン５５質量部に溶解し、塗工溶液（樹脂溶液）を作製した。ステンレス鋼板上に前記塗工溶液を塗布（塗工）し、風乾後、１１０℃、５時間乾燥して試験片を得た。なお、乾燥させた工程により、樹脂組成物中に一部、不純物として含まれる化合物の水酸基等と、ＨＤＩのイソシアネート基との反応により、架橋体も生じていると考えられる。

ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－６に準拠し、試験片にクロスカット法を行ったところ判定は１であった。

【００８０】

＜実施例２＞

ＨＤＩの代わりにキシリレンジイソシアネート（以下「ＸＤＩ」と略称）を用いて塗工溶液を作製した以外は、実施例１と同様に評価を行った。

【００８１】

＜実施例３＞

ＢＰＣの使用量を６５．３ｇ（０．２６ｍｏｌ）、ＰＴＢＰの使用量を２．０１ｇ（０．０１３ｍｏｌ、末端構造含有量として３．０ｍｏｌ％）に変更し、同時に２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（以下「ＢＰＡ」と略称：三菱ケミカル株式会社製）４３．５ｇ（０．１９ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様に重合を行い、ポリカーボネート樹脂（Ｍｖ２６，０００、以下「ＰＣ－２」と略称）を得た。

ＰＣ－２（１０質量部）とＨＤＩ１質量部（ポリカーボネート樹脂１００質量部に対し１０質量部）とを、トルエン５５質量部に溶解して塗工溶液を作製し、実施例１と同様に評価を行った。

【００８２】

＜実施例４＞

ＨＤＩの代わりにトリレンジイソシアネート（以下「ＴＤＩ」と略称）を用いて塗工溶液を作製した以外は、実施例３と同様に評価を行った。

【００８３】

＜実施例５＞

ＰＴＢＰの使用量を０．８６ｇ（０．００６ｍｏｌ、末端構造含有量として１．３ｍｏｌ％）に変更した以外は、実施例３と同様に重合を行い、ポリカーボネート樹脂（Ｍｖ５１，４００、以下「ＰＣ－３」と略称）を得た。

ＰＣ－３（１０質量部）とＨＤＩ１質量部（ポリカーボネート樹脂１００質量部に対し１０質量部）とを、トルエン５５質量部に溶解して塗工溶液を作製し、実施例３と同様に評価を行った。

【００８４】

＜実施例６＞

ＨＤＩを３質量部（ポリカーボネート樹脂１００質量部に対し３０質量部）に変更した以外は、実施例１と同様に塗工溶液を作製し評価を行った。

【００８５】

＜実施例７＞

９ｗ／ｗ％の水酸化ナトリウム水溶液６００ｍｌ、純水２００ｍｌに、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル－）プロパン（以下「ＢＰＣ」と略称：本州化学工業株式会社製）６５．３ｇ（０．２６ｍｏｌ）と２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（以下「ＢＰＡ」と略称：三菱ケミカル株式会社製）４３．５ｇ（０．１９ｍｏｌ）とＰＨＥＰ（ｐ－ヒドロキシフェネチルアルコール）３．０６ｇ（０．０２２ｍｏｌ、末端構造含有量５．０ｍｏｌ％）とハイドロサルファイト０．３ｇを溶解した。

【００８６】

これにメチレンクロライド２００ｍｌを加えて撹拌しつつ、０．０８ｇのベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（以下「ＴＥＢＡＣ」と略称）を加え、さらに１５～２０℃に保ちながら、ついでホスゲン４６．９ｇを約３０分かけて吹き込んだ。

【００８７】

ホスゲン吹き込み終了後、９ｗ／ｗ％の水酸化ナトリウム水溶液１００ｍｌ追加し、激しく撹拌して、反応液を乳化させ、乳化後、０．５ｍｌのトリエチルアミンを加え、２０～３０℃にて約１時間撹拌し、重合させた。

【００８８】

重合終了後、反応液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液（水相）の導電率が１０μＳ／ｃｍ以下になるまで水洗を繰り返した。得られた重合体溶液を、６０℃に保った温水に滴下し、溶媒を蒸発除去して白色粉末状沈殿物を得た。

【００８９】

得られた沈殿物を濾過し、１０５℃、２４時間乾燥して、重合体粉末を得た。

【００９０】

得られたポリカーボネート樹脂（以下「ＰＣ－４」と略称）のＭｖは２５，５００、Ｍｗは５７，０００（ＰＳ換算）、３２，０００（ＰＣ換算）であった。ＰＣ－４（１０質量部）とＨＤＩ １質量部（ポリカーボネート樹脂１００質量部に対し１０質量部）をトルエン５５質量部に溶解して塗工溶液を作製し、実施例１と同様に評価を行った。乾燥後のポリカーボネート樹脂組成物のＭｗは６５，７００（ＰＳ換算）、３７，０００（ＰＣ換算）であった。なお、乾燥させた工程により、樹脂組成物中のＰＨＥＰ由来の末端水酸基と、ＨＤＩ のイソシアネート基との反応によって架橋体が生じた。

【００９１】

＜実施例８＞

ＰＣ－４（１０質量部）とＨＤＩ０．０１質量部（ポリカーボネート樹脂１００質量部に対し０．１質量部）をトルエン５５質量部に溶解して塗工溶液を作製し、実施例１と同様に評価を行った。乾燥後のポリカーボネート樹脂組成物のＭｗは５８，４００（ＰＳ換算）、３２，８００（ＰＣ換算）であった。

【００９２】

＜実施例９＞

ＨＤＩの使用量を０．８質量部（ポリカーボネート樹脂１００質量部に対し８質量部）に変更した以外は実施例３と同様に塗工溶液を作製し評価を行った。

【００９３】

＜比較例１＞

ＨＤＩを用いずに塗工溶液を作製した以外は、実施例１と同様に評価を行った。

【００９４】

＜比較例２＞

ＨＤＩを用いずに塗工溶液を作製した以外は、実施例３と同様に評価を行った。

【００９５】

＜比較例３＞

ＢＰＣの代わりに１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン（以下「ＢＰＡＰ」と略称：本州化学工業株式会社製）１００．３ｇ（０．３５ｍｏｌ）を用い、ＰＴＢＰの使用量を２．０１ｇ（０．０１３ｍｏｌ、末端構造含有量として３．９ｍｏｌ％）に変更した以外は、実施例１と同様に重合を行い、ポリカーボネート樹脂（Ｍｖ２０，０００、以下「ＰＣ－５」と略称）を得た。ＰＣ－５（１０質量部）とＨＤＩ１質量部（ポリカーボネート樹脂１００質量部に対し１０質量部）とを、トルエン５５質量部に溶解して塗工溶液を作製し、実施例１と同様に評価を行った。

【００９６】

＜比較例４＞

ＨＤＩの使用量を３質量部（ポリカーボネート樹脂１００質量部に対し３０質量部）に変更した以外は、比較例３と同様に塗工溶液を作製し評価を行った。

【００９７】

＜比較例５＞

ＢＰＣの代わりに1，1－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン（以下「ＢＰＺ」と略称：本州化学工業株式会社製）１００．５ｇ（０．３８ｍｏｌ）を用い、ＰＴＢ

Ｐの使用量を１．１３ｇ（０．００８ｍｏｌ、末端構造含有量として２．０ｍｏｌ％）に変更した以外は、実施例１と同様に重合を行い、ポリカーボネート樹脂（Ｍｖ３２，５００、以下「ＰＣ－６」と略称）を得た。ＰＣ－２の代わりにＰＣ－６を用いた以外は、実施例４と同様に塗工溶液を作製し評価を行った。

【００９８】

＜比較例６＞

ＢＰＣの代わりに２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－４－メチルペンタン（以下「ＭＩＢＫ」と略称：本州化学工業株式会社製）９０．３ｇ（０．３３ｍｏｌ）を用い、ＰＴＢＰの使用量を０．６３ｇ（０．００４ｍｏｌ、末端構造含有量として１．３ｍｏｌ％）に変更した以外は、実施例１と同様に重合を行いポリカーボネート樹脂（Ｍｖ５０，０００、以下「ＰＣ－７」と略称）を得た。ＰＣ－１の代わりにＰＣ－７を用いた以外は実施例１と同様に塗工溶液を作製し評価を行った。

【００９９】

下記表に、上記実施例及び比較例の塗工溶液の組成と、測定した剥離耐久性の結果を示す。

【０１００】

【表１】

実施例・比較例	ＰＣ樹脂			ポリイソシアネート	剥離耐久性
	略称	主骨格	末端構造	（ＰＣ樹脂１００質量部に対する添加量／含有率）	
実施例１	ＰＣ-１	ＢＰＣ	ＰＴＢＰ	ＨＤＩ（１０質量部／９．１質量％）	1
実施例２	ＰＣ-１	ＢＰＣ	ＰＴＢＰ	ＸＤＩ（１０質量部／９．１質量％）	1
実施例３	ＰＣ-２	ＢＰＣ／ＢＰＡ	ＰＴＢＰ	ＨＤＩ（１０質量部／９．１質量％）	1
実施例４	ＰＣ-２	ＢＰＣ／ＢＰＡ	ＰＴＢＰ	ＴＤＩ（１０質量部／９．１質量％）	2
実施例５	ＰＣ-３	ＢＰＣ／ＢＰＡ	ＰＴＢＰ	ＨＤＩ（１０質量部／９．１質量％）	1
実施例６	ＰＣ-１	ＢＰＣ	ＰＴＢＰ	ＨＤＩ（３０質量部／２３．０質量％）	1
実施例７	ＰＣ-４	ＢＰＣ／ＢＰＡ	ＰＨＥＰ	ＨＤＩ（１０質量部／９．１質量％）	0
実施例８	ＰＣ-４	ＢＰＣ／ＢＰＡ	ＰＨＥＰ	ＨＤＩ（０．１質量部／０．１質量％）	1
実施例９	ＰＣ-２	ＢＰＣ／ＢＰＡ	ＰＴＢＰ	ＨＤＩ（８質量部／７．４質量％）	4
比較例１	ＰＣ-１	ＢＰＣ	ＰＴＢＰ	—	5
比較例２	ＰＣ-２	ＢＰＣ／ＢＰＡ	ＰＴＢＰ	—	5
比較例３	ＰＣ-５	ＢＰＡＰ	ＰＴＢＰ	ＨＤＩ（１０質量部／９．１質量％）	5
比較例４	ＰＣ-５	ＢＰＡＰ	ＰＴＢＰ	ＨＤＩ（３０質量部／２３．０質量％）	5
比較例５	ＰＣ-６	ＢＰＺ	ＰＴＢＰ	ＴＤＩ（１０質量部／９．１質量％）	5
比較例６	ＰＣ-７	ＭＩＢＫ	ＰＴＢＰ	ＨＤＩ（１０質量部／９．１質量％）	5

【０１０１】
上記の通り、本発明の樹脂組成物は、コーティング被膜と基材との密着性を改善することができ、ポリカーボネート樹脂と他の樹脂とのブレンド樹脂組成物として有用であることが示された。
【産業上の利用可能性】
【０１０２】
本発明の樹脂組成物は、物品を保護するコーティング樹脂溶液として用いることができる。特に、ＩＣカードやセキュリティーカードのような日常生活における耐久性が求められる分野のコーティングに好適である。

フロントページの続き

(51)国際特許分類
B32B 27/36 (2006.01)

FI
B32B 27/36 102

(56)参考文献
特開２００２－３４１５７４（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１０１１９１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１８－０５１９５９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１７／１２６４３２（WO，Ａ１）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ
Ｃ０８Ｋ
Ｃ０８Ｇ
Ｃ０９Ｄ
Ｃ０８Ｊ
Ｂ３２Ｂ