



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I679220 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：104133511

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08G64/14 (2006.01)

C08G64/24 (2006.01)

B32B27/08 (2006.01)

B29C51/08 (2006.01)

B29C45/16 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/15 日本

2014-211201

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

日商M G C 菲爾須特股份有限公司(日本) MGC FILSHEET CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：中安康善 NAKAYASU, YASUYOSHI (JP)；小笠原健 OGASAWARA, KEN (JP)；

杉山源希 SUGIYAMA, GENKI (JP)；清水英貴 SHIMIZU, HIDETAKA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200940334A

JP 11-300842A

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 69 頁

(54)名稱

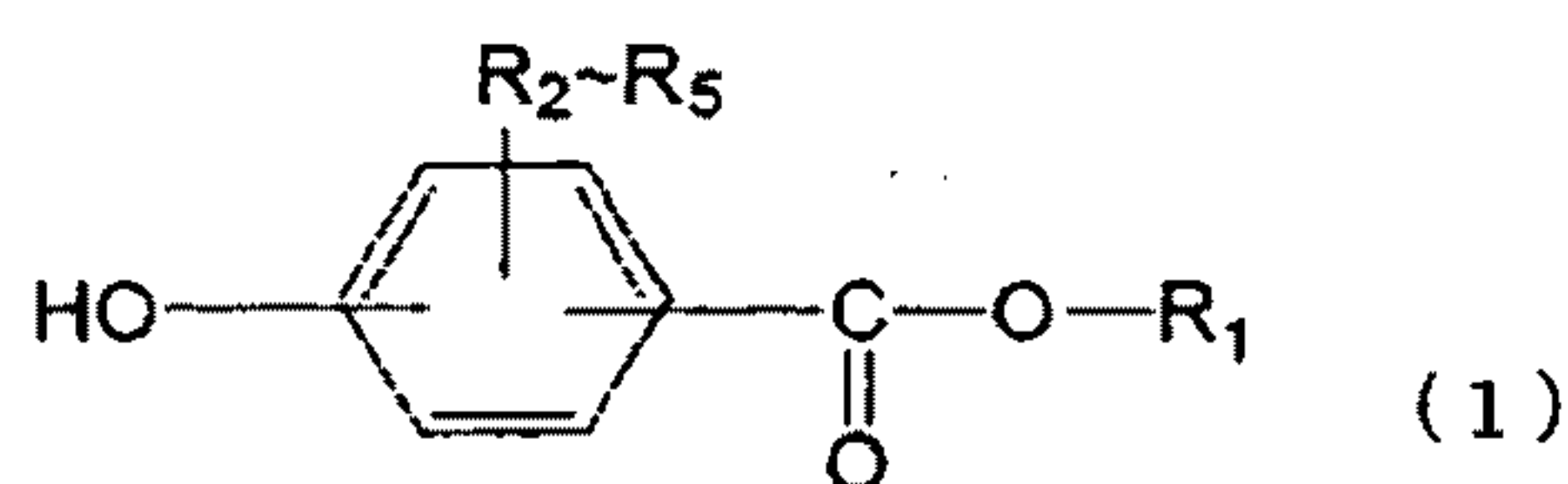
合成樹脂層合薄片

(57)摘要

即使熱成形時，特別是深抽成形時，也不會產生白化或龜裂及發泡，且硬化層之層合時，也同樣不會產生不良之新穎的合成樹脂層合薄片、及將此成形而成之成形體。

一種合成樹脂層合薄片，其係於含有以下述一般式(1)表示之一元酚作為鏈終止劑，使與二元酚及碳酸酯結合劑反應所得之黏度平均分子量 18000~35000 的聚碳酸酯樹脂(A)所成之基材層之單面，層合含有丙烯酸系樹脂(B)之被覆層。

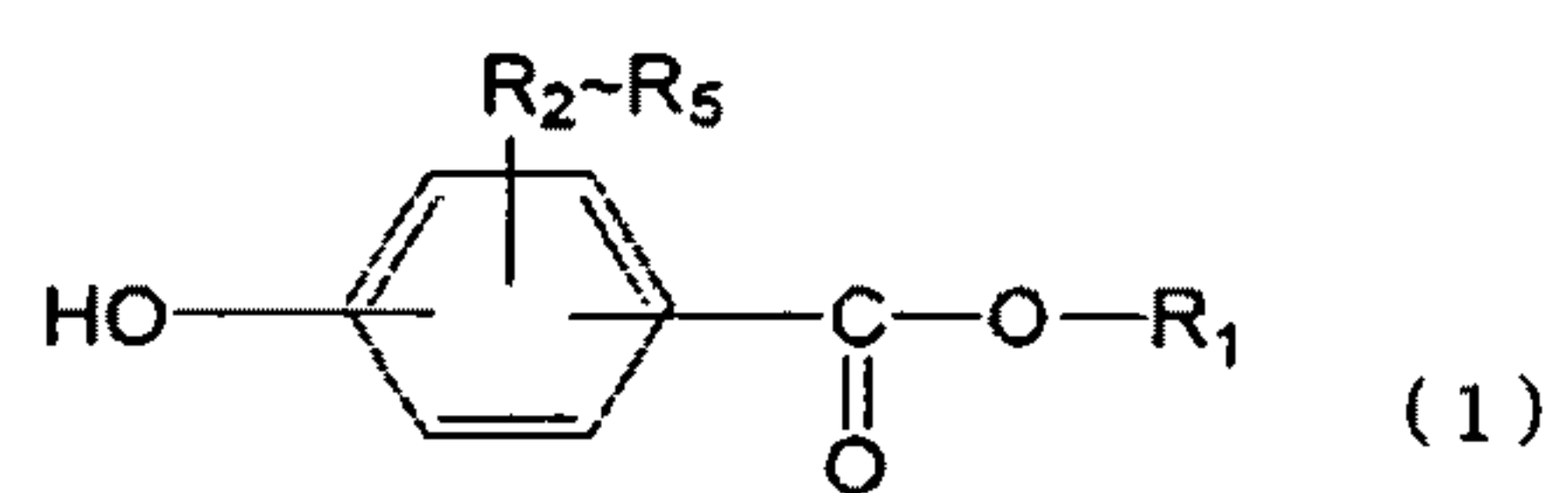
【化 1】



(式中，R₁ 表示碳數 8~36 之烷基、或碳數 8~36 之烯基。R₂~R₅ 各自表示氫、鹵素、或可具有取代基之碳數 1~20 之烷基或碳數 6~12 之芳基。)

特徵化學式：

式(1)



I679220

發明摘要

※申請案號：104133511

C08G 64/14 (2006.01)

C08G 64/24 (2006.01)

※申請日：104 年 10 月 13 日

※IPC 分類：B32B 27/08 (2006.01)

B29C 51/08 (2006.01)

B29C 45/16 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

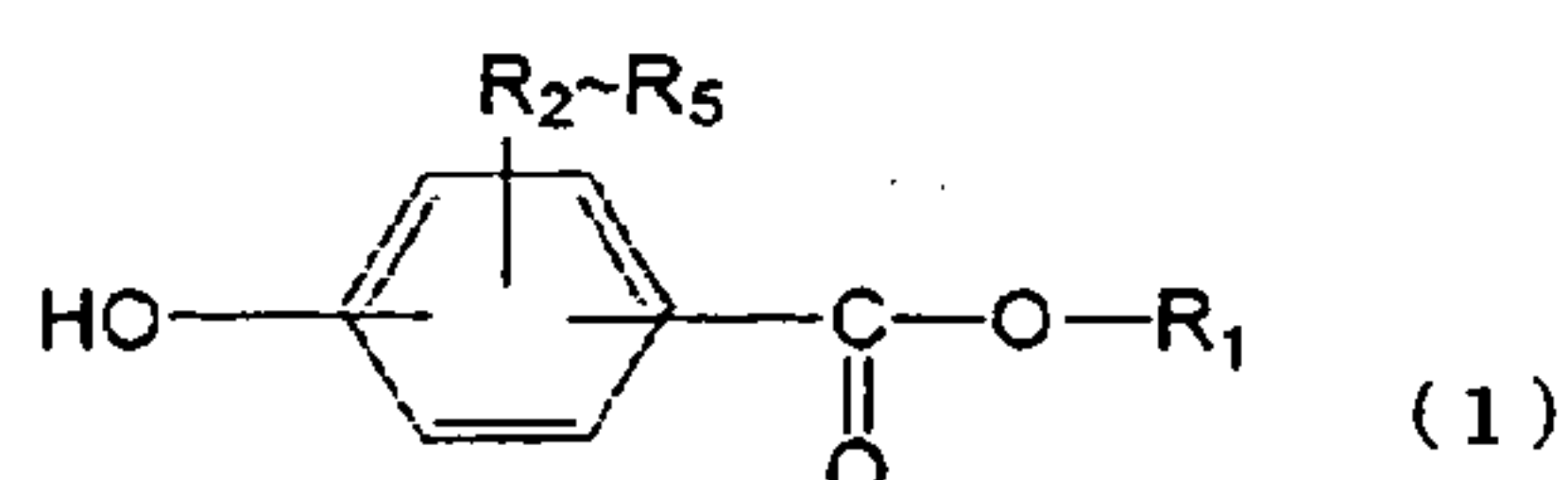
合成樹脂層合薄片

【中文】

即使熱成形時，特別是深抽成形時，也不會產生白化或龜裂及發泡，且硬化層之層合時，也同樣不會產生不良之新穎的合成樹脂層合薄片、及將此成形而成之成形體。

一種合成樹脂層合薄片，其係於含有以下述一般式(1)表示之一元酚作為鏈終止劑，使與二元酚及碳酸酯結合劑反應所得之黏度平均分子量 18000～35000 的聚碳酸酯樹脂(A)所成之基材層之單面，層合含有丙烯酸系樹脂(B)之被覆層。

【化1】



(式中， R_1 表示碳數 8～36 之烷基、或碳數 8～36 之烯基。 $\text{R}_2\sim\text{R}_5$ 各自表示氫、鹵素、或可具有取代基之碳數 1～20 之烷基或碳數 6～12 之芳基。)

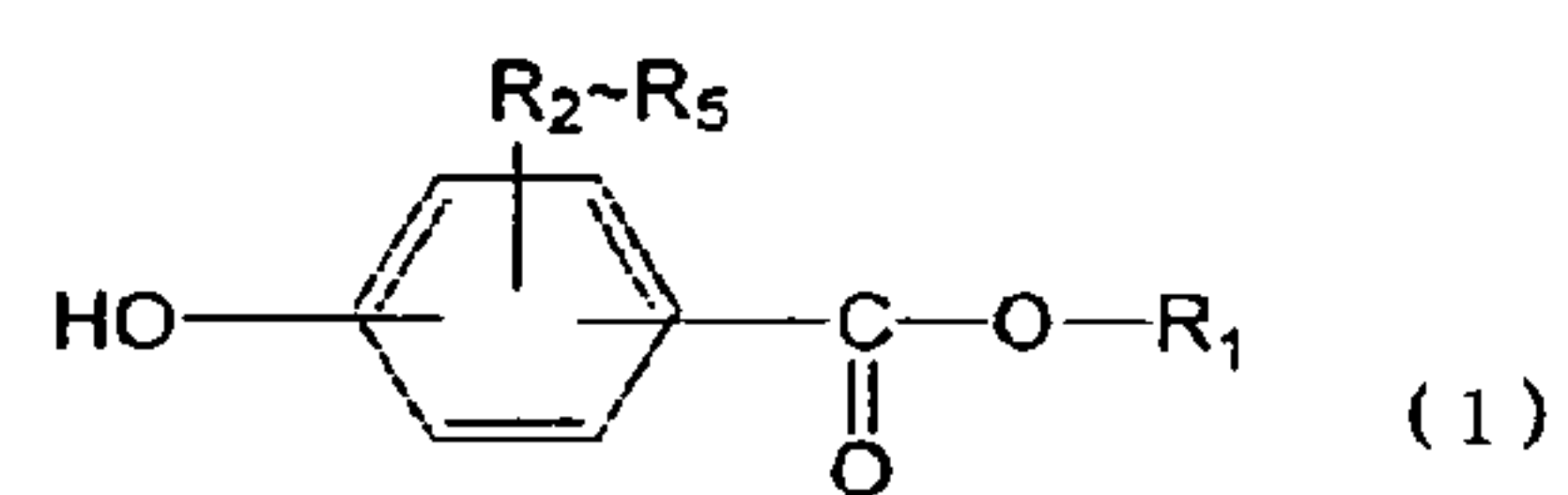
【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式(1)



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

合成樹脂層合薄片

【技術領域】

[0001] 本發明係使用具有特定之末端基之聚碳酸酯樹脂的樹脂薄片，本發明係有關適合真空成形或壓空成形等熱成形用之合成樹脂層合薄片、及將此合成樹脂層合薄片成形而成的成形體。

【先前技術】

[0002] 聚碳酸酯樹脂不僅透明性優異，且相較於玻璃，加工性、耐衝擊性優異，相較於其他的塑膠材料，也不需擔心有毒氣體，故在各種領域被廣為使用，也可作為真空成形或壓空成形等之熱成形用材料使用。

[0003] 但是聚碳酸酯樹脂一般而言表面硬度低，故具有由聚碳酸酯樹脂所構成之成形品的表面容易受傷的問題點。因此，以往，提案在聚碳酸酯樹脂層之表面形成由丙烯酸系樹脂所構成之保護層，避免製品表面受傷。

[0004] 例如專利文獻 1 提案藉由共押出，在聚碳酸酯樹脂層之一面，層合厚度 $50\sim 120\mu\text{m}$ 之丙烯酸系樹脂層，成為總厚度為 $0.5\sim 1.2\text{mm}$ 的層合體。

[0005] 又，專利文獻 2 中揭示適合攜帶型資訊終端

S

之顯示窗保護板之耐擦傷性丙烯酸薄膜為對於含有在甲基丙烯酸樹脂中分散有橡膠粒子之丙烯酸系樹脂層之丙烯酸薄膜施加硬化處理，賦予耐擦傷性而成之耐擦傷性丙烯酸薄膜。

[0006] 又，專利文獻 3 中揭示一種將成形用樹脂薄片進行熱成形而得的熱成形體，其中該成形用樹脂薄片係由芳香族聚碳酸酯樹脂與其他之樹脂之聚合物合金所構成之聚碳酸酯系樹脂、與丙烯酸系樹脂之玻璃轉移溫度之差的絕對值為 30℃ 以內為特徵。

[0007]

[專利文獻 1]日本特開 2006-103169 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2004-143365 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 4971218 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0008] 如上述，在聚碳酸酯樹脂層之表面形成由丙烯酸系樹脂所構成之保護層的層合體，在熱成形時，特別是深抽成形時，必須將薄片加熱至聚碳酸酯樹脂充分延伸之溫度，對於丙烯酸系樹脂而言，施加了過多的熱，故在聚碳酸酯系樹脂層與丙烯酸系樹脂層之界面產生剝離，表面白化，或有時產生龜裂。又，上述之層合體在熱成形前未充分乾燥時，也有發泡的情形。此外，使用藉由聚合物合金而得之聚碳酸酯系樹脂的情形，在與丙烯酸系樹脂之

共押出時，有時在樹脂界面產生層合不良（界面不規則）。又，藉由聚合物合金而得的聚碳酸酯系樹脂，容易因熱產生分解，且黑點或常發生凸起物等被確認。使硬化層（以下稱為 HC 或 HC 層）層合之薄片在熱成形時，也同樣發生界面白化或 HC 產生龜裂之不良。

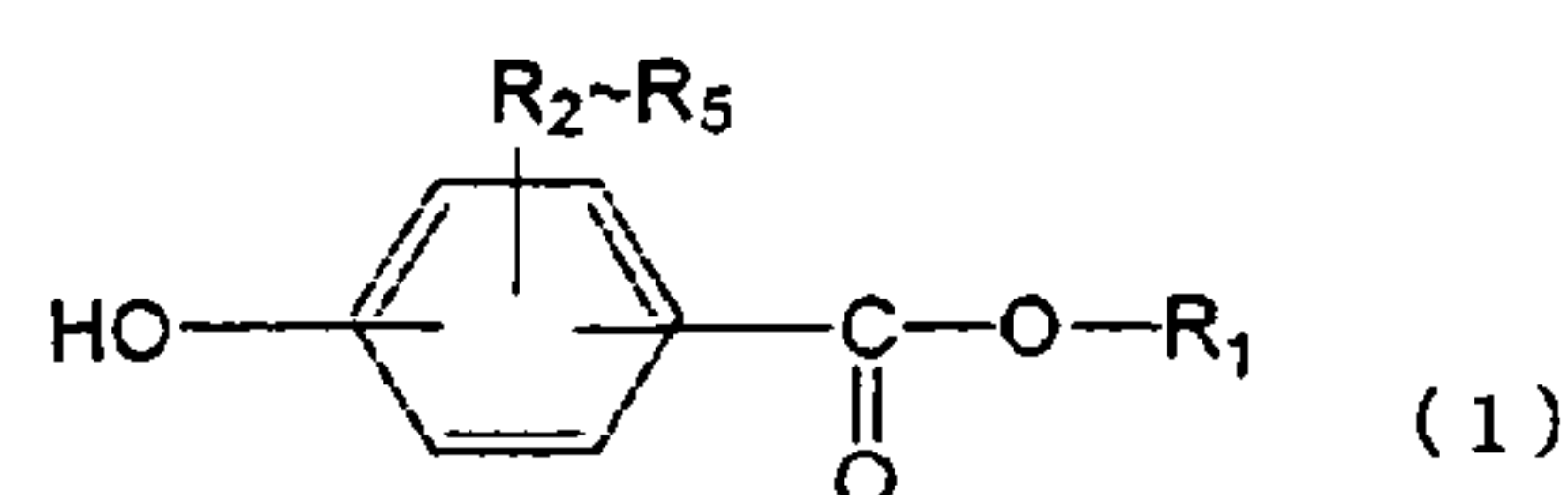
[0009] 因此，本發明係提供一種具備在聚碳酸酯樹脂層之表面層合丙烯酸系樹脂層之構造的合成樹脂層合薄片，即使熱成形時，特別是深抽成形時，也不會產生白化或龜裂及發泡，且 HC 層合時，也同樣不會產生不良之新穎的合成樹脂層合薄片、及將此成形而成之成形體。又，基材層並非含有以聚合物合金所得之其他之成分的聚碳酸酯系樹脂，而是實質上，藉由使用聚碳酸酯樹脂單體，可防止共押出時之層合不良之發生。又，藉由使用耐熱性較高之聚碳酸酯樹脂，可抑制黑點或凸起物之發生。

[用以解決課題之手段]

[0010] 本發明人等，為了解決上述各課題之目的，精心檢討的結果，而完成本發明。具體而言，本發明係如下述。

[0011] (I) 一種合成樹脂層合薄片，其係於含有以下述一般式 (1) 表示之一元酚作為鏈終止劑，使與二元酚及碳酸酯結合劑反應所得之黏度平均分子量 18000～35000 的聚碳酸酯樹脂 (A) 所成之基材層之至少單面，具備含有丙烯酸系樹脂 (B) 之被覆層的層合薄片。

【化1】

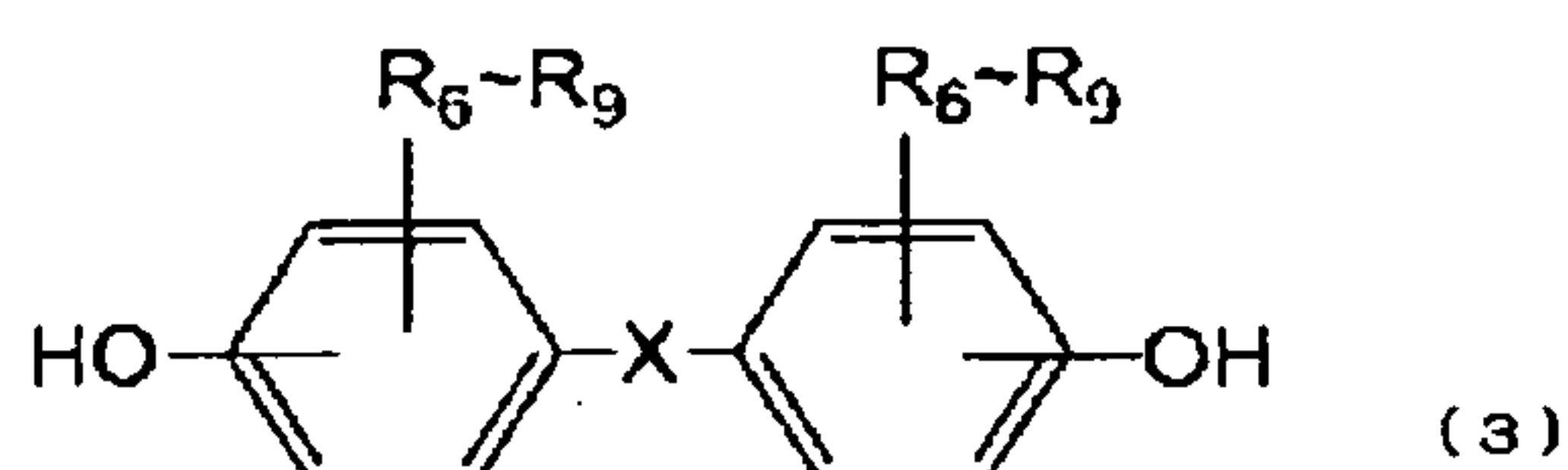


(式中， R_1 表示碳數 8～36 之烷基、或碳數 8～36 之烯基， $\text{R}_2\sim\text{R}_5$ 各自表示氫、鹵素、或可具有取代基之碳數 1～20 之烷基或碳數 6～12 之芳基，

前述取代基為鹵素、碳數 1～20 之烷基、或碳數 6～12 之芳基)。

(II) 如前述 (I) 項之合成樹脂層合薄片，其中前述二元酚為以下述一般式 (3) 表示，

【化2】

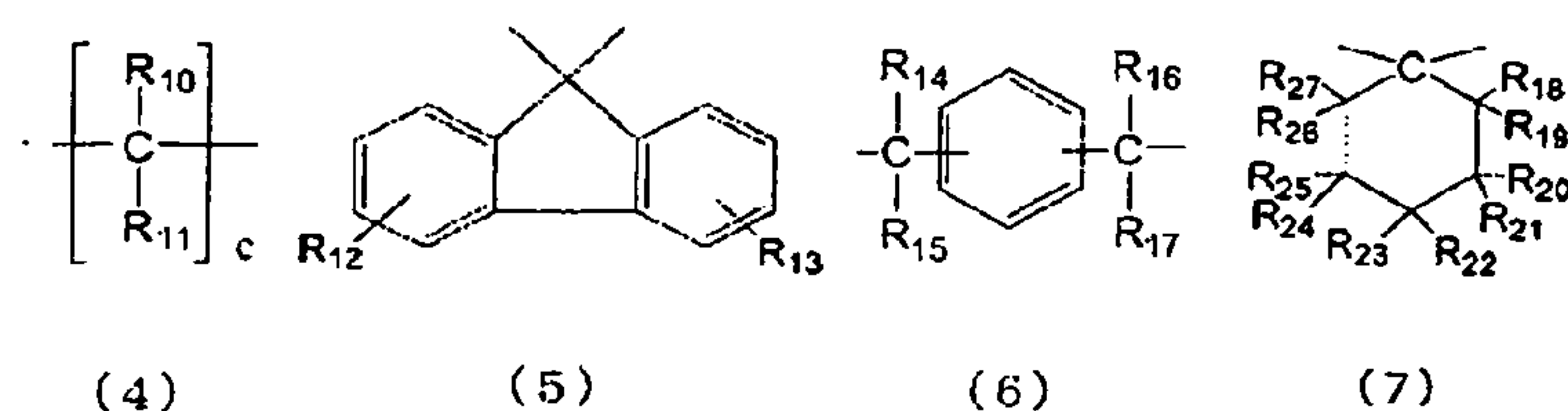


(式中， $\text{R}_6\sim\text{R}_9$ 各自獨立表示氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1～20 之烷基、可具有取代基之碳數 1～5 之烷氧基、可具有取代基之碳數 6～12 之芳基、可具有取代基之碳數 7～17 之芳烷基、或可具有取代基之碳數 2～15 之烯基，

前述取代基為鹵素、碳數 1～20 之烷基、或碳數 6～12 之芳基，

X 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、或以下述式 (4)～(7) 表示之任一的鍵結基。)

【化3】



(式中， R_{10} 及 R_{11} 各自表示氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1~20 之烷基、可具有取代基之碳數 1~5 之烷氧基、可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、可具有取代基之碳數 2~5 之烯基、或可具有取代基之碳數 7~17 之芳烷基，

R_{10} 及 R_{11} 互相鍵結可形成碳數 1~20 之碳環或雜環， c 表示 0~20 之整數，

R_{12} 及 R_{13} 各自表示氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1~20 之烷基、可具有取代基之碳數 1~5 之烷氧基、可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、可具有取代基之碳數 2~5 之烯基、或可具有取代基之碳數 7~17 之芳烷基，

R_{12} 及 R_{13} 互相鍵結可形成碳數 1~20 之碳環或雜環，

R_{14} ~ R_{17} 各自表示氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1~20 之烷基、可具有取代基之碳數 1~5 之烷氧基、可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、可具有取代基之碳數 2~5 之烯基、或可具有取代基之碳數 7~17 之芳烷基，

R_{14} 及 R_{15} 、及 R_{16} 及 R_{17} 各自互相鍵結可形成碳數 1~20 之碳環或雜環)

前述式 (2) ~ (6) 之取代基為鹵素、碳數 1~20 之

烷基、或碳數 6~12 之芳基，

$R_{18} \sim R_{27}$ 各自為氫原子、或碳數 1~3 之烷基。

(III) 如前述 (I) 或 (II) 項之合成樹脂層合薄片，其中前述式 (1) 表示之一元酚為選自對羥基苯甲酸 2-己基癸酯、對羥基苯甲酸十六烷酯、對羥基苯甲酸十二烷酯及對羥基苯甲酸 2-乙基己酯之群中的至少 1 種類以上。

(IV) 如前述 (I) ~ (III) 項中任一項之合成樹脂層合薄片，其中應變速度 $0.01 \sim 5.0/\text{sec}$ 之條件下之前述聚碳酸酯樹脂 (A) 之拉伸黏度 (elongation viscosity) 表示應變軟化性。

(V) 如前述 (I) ~ (IV) 項中任一項之合成樹脂層合薄片，其中前述聚碳酸酯樹脂 (A) 與前述丙烯酸系樹脂 (B) 之玻璃轉移溫度的絕對值差為 30°C 以內。

(VI) 如前述 (I) ~ (V) 項中任一項之合成樹脂層合薄片，其係在前述丙烯酸系樹脂 (B) 層中之與前述聚碳酸酯樹脂 (A) 層相反側之表面上，層合硬化層。

(VII) 如前述 (VI) 項之合成樹脂層合薄片，其中前述硬化層之厚度為 $1 \sim 20\mu\text{m}$ 。

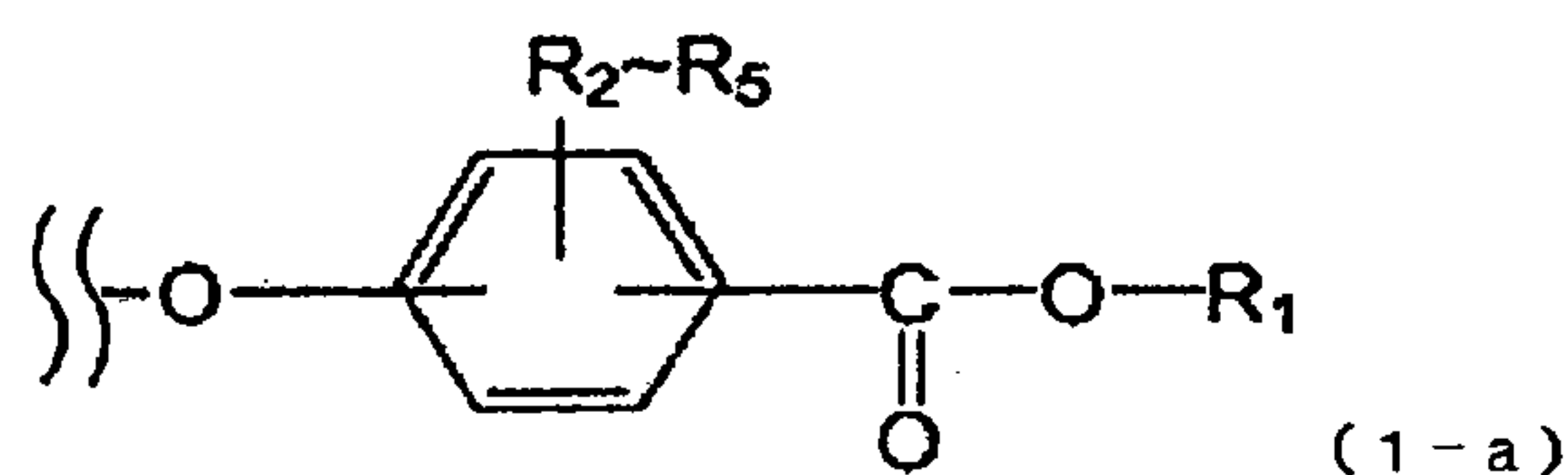
(VIII) 一種熱成形體，其係將如前述 (I) ~ (VII) 項中任一項之合成樹脂層合薄片進行熱成形成深抽 (deep drawing) 高度 5mm 以上所成。

(IX) 如前述 (VIII) 項之熱成形體，其中熱成形成直角形狀之直角形狀部的半徑 R 為 3.0mm 以內。

(X) 一種模內成形體，其係於如前述 (I) ~ (VII) 項中任一項之合成樹脂層合薄片之基材層側，形成印刷層，進行熱成形，進一步將熔融樹脂射出成形於前述印刷層側，形成支撐層 (backing layer) 所成。

(XI) 一種合成樹脂層合薄片，其係於含有具有以一元酚之鏈終止劑之以下述一般式 (1-a) 表示的末端基，且黏度平均分子量 18000~35000 之聚碳酸酯樹脂 (A) 所成之基材層之至少單面，層合含有丙烯酸系樹脂 (B) 之被覆層，

【化4】



(式中， R_1 表示碳數 8~36 之烷基、或碳數 8~36 之烯基，

$\text{R}_2\sim\text{R}_5$ 各自表示氫、鹵素、或可具有取代基之碳數 1~20 之烷基或碳數 6~12 之芳基，

前述取代基為鹵素、碳數 1~20 之烷基、或碳數 6~12 之芳基)。

[0012] 本發明之合成樹脂層合薄片係因具備以丙烯酸系樹脂 (B) 作為主成分之被覆層，故具備在合成樹脂層合薄片之被覆層表面、及將該合成樹脂層合薄片成形而成之製品表面，不易受傷的特徵。

而且，基材層之聚碳酸酯樹脂 (A) 之詳細如後述，

應變速度 $0.01 \sim 5.0/\text{sec}$ 之條件下的拉伸黏度為顯示應變軟化性者，熱成形時，特別是深抽成形時，該聚碳酸酯樹脂非常容易延伸，故可抑制白化或龜裂。又，該聚碳酸酯樹脂（A）因具有長鏈之末端基，故具有相較於以往之聚碳酸酯，在高溫下容易軟化， T_g 降低的特徵，例如與被覆層之主成分的丙烯酸系樹脂（B）之玻璃轉移溫度之差（絕對值）可設定為 30°C 以內，故可防止成形時，將丙烯酸系樹脂（B）過度加熱，避免熱成形時產生發泡。此外，即使在被覆層之上設置硬化層的構成，對於聚碳酸酯樹脂之基材層的應變軟化性，層合體可變得更容易延伸，或藉由將玻璃轉移溫度之差設為 30°C 以內，可防止因加熱及變形所致之硬化層之龜裂。

因此，使用本發明之合成樹脂層合薄片進行熱成形時，可提供創意性優異之成形體，例如創意性優異之模內成型體等。

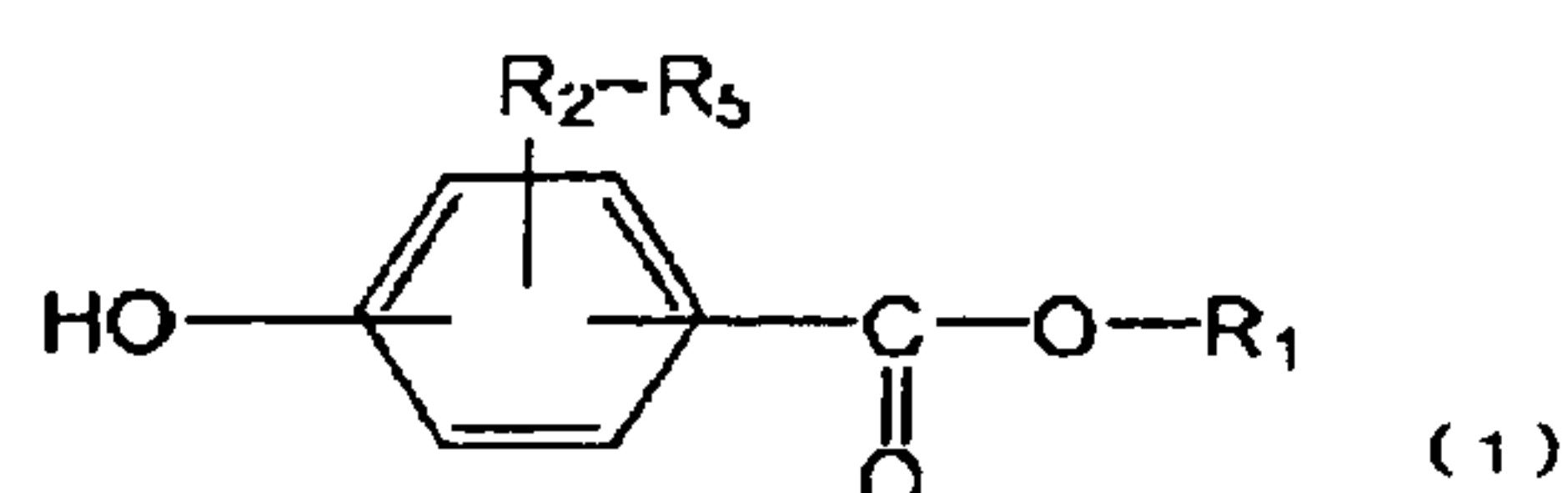
[實施發明之形態]

[0013] 其次，說明本發明之實施形態之一例，本發明不限定於下述實施形態者。

[0014] 本實施形態之合成樹脂層合薄片（以下稱為「本合成樹脂層合薄片」）係在使下述一般式（1）表示之一元酚作為鏈終止劑，進行反應所得之黏度平均分子量 $18000 \sim 35000$ 的聚碳酸酯樹脂（A）基材層之至少單面，具備以丙烯酸系樹脂（B）作為主成分之被覆層的層合薄

片。又，較佳為該聚碳酸酯樹脂（A）為在應變速度 0.01 ~ 5.0/sec 之條件下之拉伸黏度顯示應變軟化性，此外，該聚碳酸酯樹脂（A）與該丙烯酸系樹脂（B）之玻璃轉移溫度之差的絕對值為 30℃ 以內，亦即，0℃ ~ 30℃，較佳為 0 ~ 20℃，特佳為 0 ~ 10℃ 為特徵的合成樹脂層合薄片。

【化5】



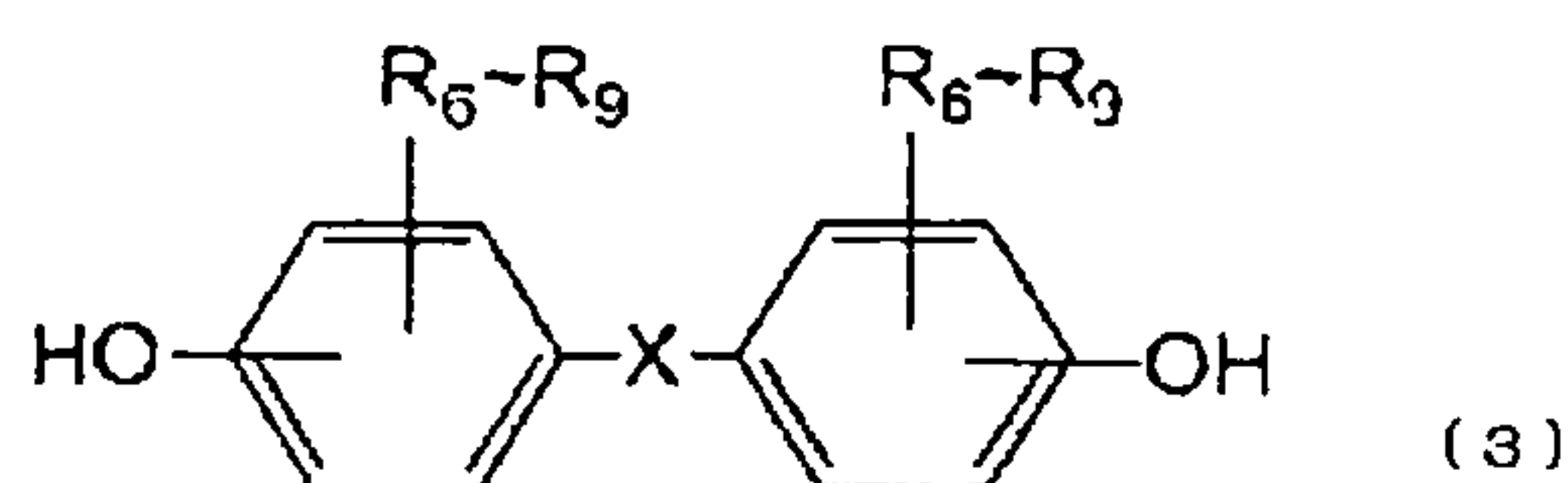
（式中， R_1 表示碳數 8 ~ 36 之烷基、或碳數 8 ~ 36 之烯基。 $\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ 各自表示氫、鹵素、或可具有取代基之碳數 1 ~ 20 之烷基或碳數 6 ~ 12 之芳基，前述取代基為鹵素、碳數 1 ~ 20 之烷基、或碳數 6 ~ 12 之芳基）。

[0015]

<基材層>

本合成樹脂層合薄片之基材層係以使一般式（3）所示之二元酚、碳酸酯結合劑、及上述一般式（1）所示之鏈終止劑反應可得之聚碳酸酯樹脂作為主要的成分。

【化6】



（式中， $\text{R}_6 \sim \text{R}_9$ 各自獨立表示氫、鹵素、可具有取代

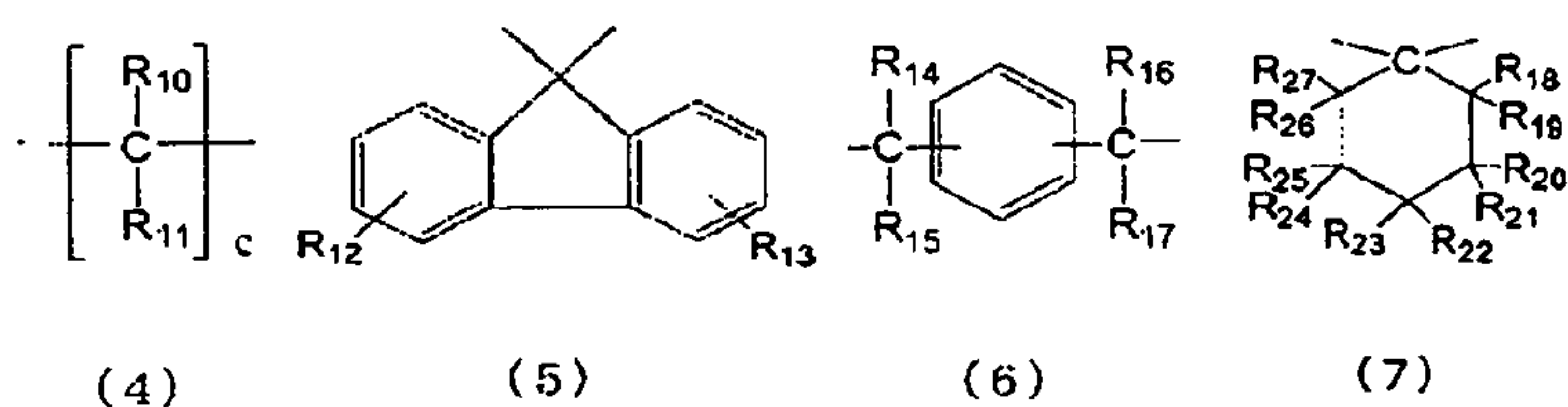
基之碳數 1~20、較佳為碳數 1~9 之烷基、可具有取代基之碳數 1~5、較佳為碳數 1~3 之烷氧基、可具有取代基之碳數 6~12、較佳為碳數 6~8 之芳基、或可具有取代基之碳數 7~17、較佳為碳數 7~12 之芳烷基、或可具有取代基之碳數 2~15 之烯基、較佳為碳數 2~5 之烯基。

此外，上述各取代基為鹵素、碳數 1~20 之烷基、或碳數 6~12 之芳基。

X 為 -O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、以下述式 (4)~(7) 表示之任一的鍵結基。)

[0016]

【化 7】



(式中，R₁₀ 及 R₁₁ 各自表示氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1~20、較佳為碳數 1~9 之烷基、可具有取代基之碳數 1~5、較佳為碳數 1~3 之烷氧基、可具有取代基之碳數 6~12、較佳為碳數 6~8 之芳基、可具有取代基之碳數 2~15、較佳為碳數 2~5 之烯基、或可具有取代基之碳數 7~17、較佳為碳數 7~12 之芳烷基。又，R₁₀ 及 R₁₁ 互相鍵結也可形成碳數 1~20、較佳為碳數 1~12 之碳環或雜環，c 表示 0~20 之整數、較佳為 1~12 之整

數。

(式(5)中, R_{12} 及 R_{13} 各自表示氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1~20、較佳為碳數 1~9 之烷基、可具有取代基之碳數 1~5、較佳為碳數 1~3 之烷氧基、可具有取代基之碳數 6~12、較佳為碳數 6~8 之芳基、可具有取代基之碳數 2~15、較佳為碳數 2~5 之烯基、或可具有取代基之碳數 7~17、較佳為碳數 7~12 之芳烷基。又, R_{12} 及 R_{13} 互相鍵結也可形成碳數 1~20、較佳為碳數 1~12 之碳環或雜環。)

(式(6)中, R_{14} ~ R_{17} 各自表示氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1~20、較佳為碳數 1~9 之烷基、可具有取代基之碳數 1~5、較佳為碳數 1~3 之烷氧基、可具有取代基之碳數 6~12、較佳為碳數 6~8 之芳基、可具有取代基之碳數 2~15、較佳為碳數 2~5 之烯基、或可具有取代基之碳數 7~17、較佳為碳數 7~12 之芳烷基。又, R_{14} 及 R_{15} 及 R_{16} 及 R_{17} 各自互相鍵結也可形成碳數 1~20 之碳環或雜環。)

(前述式(3)~(6)之取代基為鹵素、碳數 1~20 之烷基、或碳數 6~12 之芳基。)

(式(7)中, R_{18} ~ R_{27} 各自為氫原子、或碳數 1~3 之烷基。

[0017] 上述一般式(3)之二元酚之例, 可列舉例如 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷[=雙酚 A]、雙(4-羥基苯基)-p-二異丙基苯、4,4'-二羥基聯苯、2,2-雙(4-羥基-3,5-二

5

甲基苯基) 丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基) 丙烷、
 2,2-雙(4-羥基-3,5-二乙基苯基) 丙烷、2,2-雙(4-羥基-
 3,5-二苯基苯基) 丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)
 丙烷、2,2-雙(4-羥基苯基) 戊烷、2,4'-二羥基-二苯基甲
 烷、雙-(4-羥基苯基) 甲烷、雙-(4-羥基-3-硝基苯基)
 甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基) 乙烷、3,3-雙(4-羥基苯基)
 戊烷、1,1-雙(4-羥基苯基) 環己烷[=雙酚 Z]、雙(4-羥
 基苯基) 砒、2,4'-二羥基二苯基砒、雙(4-羥基苯基) 硫
 醚、4,4'-二羥基二苯基醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯
 基醚、4,4'-二羥基-2,5-二乙氧基二苯基醚、1-苯基-1,1-雙
 (4-羥基苯基) 乙烷、1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基) 環己
 烷、1-苯基-1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基) 乙烷、雙(4-羥
 基苯基) 二苯基甲烷、9,9-雙(4-羥基苯基) 蒽、9,9-雙
 (4-羥基-3-甲基苯基) 蒽、2,2-雙(4-羥基苯基) 六氟丙
 烷等，較佳為雙(4-羥基苯基) 烷烴類，特佳為 2,2-雙
 (4-羥基苯基) 丙烷[雙酚 A]。此等之芳香族二羥基化合
 物可單獨使用或混合 2 種以上使用。又，二羥基化合物之
 一部份為上述之芳香族二羥基化合物上鍵結有 1 個磷酸四
 烷基磷的化合物、或可併用具有矽氧烷結構之兩末端含有
 酚性 OH 基之聚合物或寡聚物等。

[0018] 形成基材層之聚碳酸酯樹脂，例如為了得到
 經分枝之芳香族聚碳酸酯樹脂時，將間苯三酚
 (phloroglucin)、4,6-二甲基-2,4,6-參(4-羥基苯基) 庚
 烯-2、4,6-二甲基-2,4,6-參(4-羥基苯基) 庚烷、2,6-二甲

基-2,4,6-參(4-羥基苯基)庚烯-3、1,3,5-參(4-羥基苯基)苯、1,1,1-參(4-羥基苯基)乙烷等表示之聚羥基化合物、或3,3-雙(4-羥基芳基)氧吡啶(=靛紅(isatin)雙酚)、5-氯靛紅雙酚、5,7-二氯靛紅雙酚、5-溴靛紅雙酚等作為上述芳香族二羥基化合物之一部份使用即可，上述化合物之全二元酚中的使用量為0.01~10mol%、較佳為0.1~3mol%。

[0019]

碳酸酯結合劑

本發明之碳酸酯結合劑，可列舉例如光氣、三光氣(Triphosgene)、碳酸二酯、及一氧化碳或二氧化碳等之羰基系化合物。

[0020] 碳酸二酯可列舉例如二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二-*tert*-丁基碳酸酯等之碳酸二烷酯化合物、二苯基碳酸酯或二-*p*-甲苯基碳酸酯、苯基-*p*-甲苯基碳酸酯、二-*p*-氯苯基碳酸酯等之取代二苯基碳酸酯等。其中，較佳為二苯基碳酸酯、取代二苯基碳酸酯，特佳為二苯基碳酸酯。此等之碳酸二酯化合物可單獨使用或混合二種以上使用。

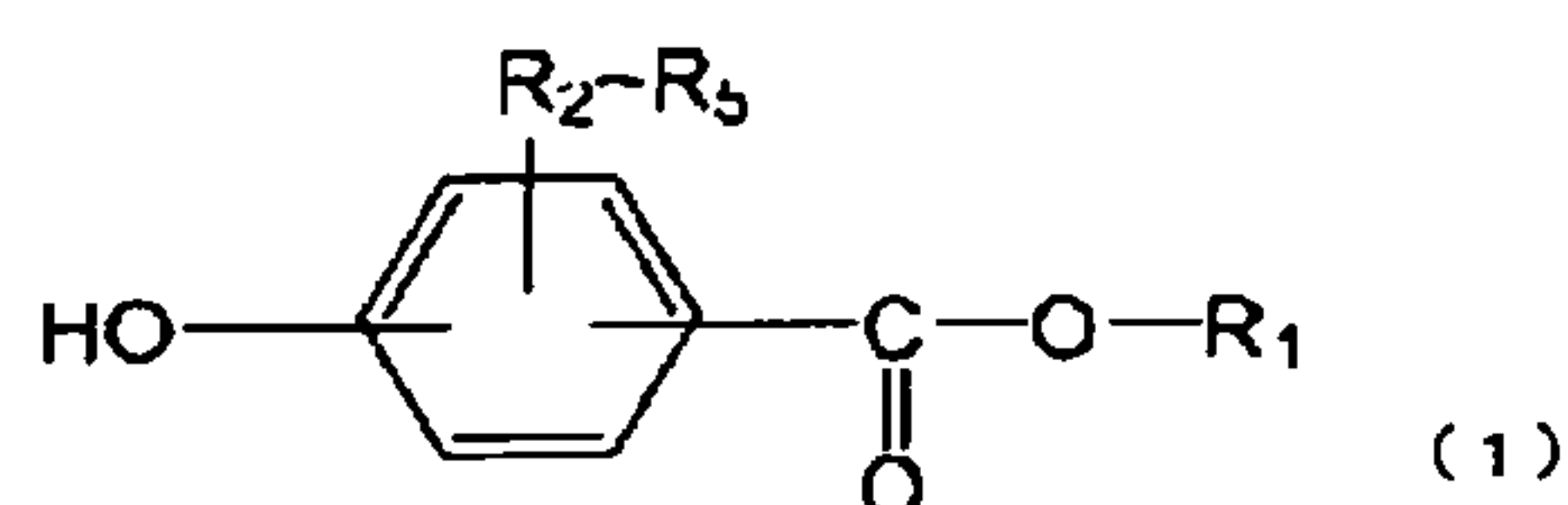
[0021]

鏈終止劑

本發明之鏈終止劑係以一般式(1)表示。

[0022]

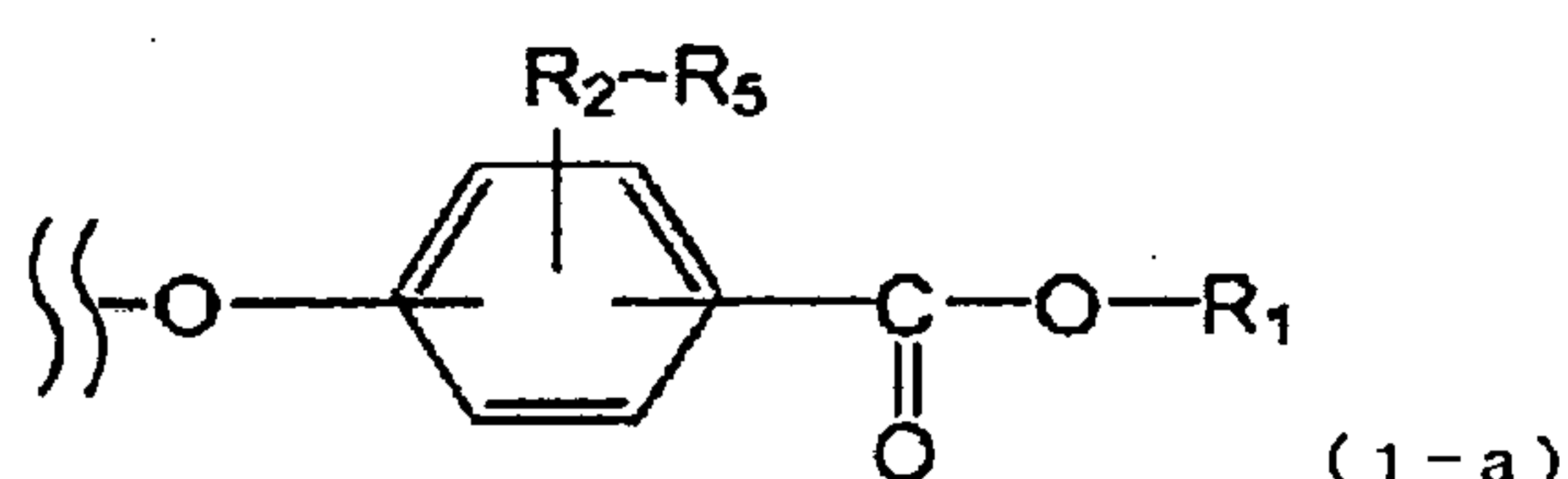
【化8】



[0023] (式中， R_1 表示碳數 8～36 之烷基、或碳數 8～36 之烯基。 $\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ 各自表示氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1～20 之烷基或可具有取代基之碳數 6～12 之芳基。 $\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ 較佳為氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1～9 之烷基或可具有取代基之碳數 6～8 之芳基。)

藉由使用上述式 (1) 之鏈終止劑，聚碳酸酯樹脂具有下述一般式 (1-a) 表示之末端基。

【化9】



(式中， R_1 表示碳數 8～36 之烷基、或碳數 8～36 之烯基，

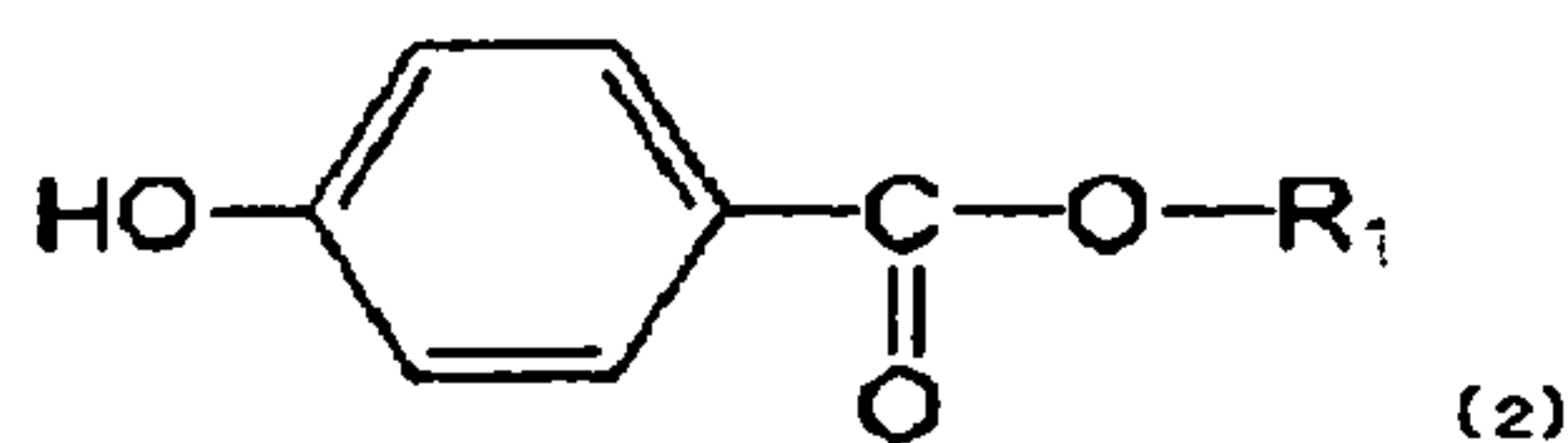
$\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ 各自表示氫、鹵素、或可具有取代基之碳數 1～20 之烷基或碳數 6～12 之芳基，

前述取代基為鹵素、碳數 1～20 之烷基、或碳數 6～12 之芳基。)

[0024] 更佳為一般式 (1) 之一元酚為以一般式 (2) 表示。

[0025]

【化10】



(式中， R_1 表示碳數 8~36 之烷基、或碳數 8~36 之烯基。)

[0026] 一般式 (1) 或一般式 (2) 中之 R_1 之碳數在特定之數值範圍內更佳。

具體而言， R_1 之碳數之上限值，較佳為 36，更佳為 22，特佳為 18。又， R_1 之碳數之下限值，較佳為 8，更佳為 12。

[0027] 一般式 (1) 或一般式 (2) 表示之一元酚 (鏈終止劑) 之中，特佳為將對羥基苯甲酸十六烷酯、對羥基苯甲酸 2-己基癸酯之任一或兩方作為鏈終止劑使用。

[0028] 使用 R_1 例如為碳數 16 之烷基的一元酚 (鏈終止劑) 的情形，玻璃轉移溫度、熔融流動性、成形性、耐垂流性 (Draw down)、聚碳酸酯樹脂製造時之一元酚的溶劑溶解性優異，因此，作為本發明之聚碳酸酯樹脂所使用的鏈終止劑特佳。

[0029] 另外，一般式 (1) 或一般式 (2) 中之 R_1 之碳數過度增加時，一元酚 (鏈終止劑) 之有機溶劑溶解性有降低的傾向，聚碳酸酯樹脂製造時之生產性有降低的情形。

舉一例， R_1 之碳數為 36 以下時，製造聚碳酸酯樹脂時，生產性高、經濟性也佳。 R_1 之碳數為 22 以下時，一

元酚特別是有機溶劑溶解性優異，製造聚碳酸酯樹脂時，可使生產性非常高，經濟性也提高。

一般式（1）或一般式（2）中之 R_1 之碳數過少時，聚碳酸酯樹脂之玻璃轉移溫度無法成為充分低的值，有時熱成形性降低。

[0030] 因對材料之要求特性，在不超脫本發明之要旨的範圍內，可容許主骨架或鏈終止劑與其他結構者併用，或與其他的聚碳酸酯樹脂、及其他之透明樹脂混合。較佳為使用的全鏈終止劑中之 80mol%以上為上述式（1）表示之結構，更佳為使用之全鏈終止劑中之 90mol%以上為上述式（1）表示之結構，特佳為使用之全鏈終止劑中為上述式（1）表示之結構。

其他可併用之鏈終止劑，可列舉例如苯酚、p-甲酚、o-甲酚、2,4-二甲苯酚、p-t-丁基苯酚、o-烯丙基苯酚、p-烯丙基苯酚、p-羥基苯乙烯、p-羥基- α -甲基苯乙烯、p-丙基苯酚、p-枯基苯酚、p-苯基苯酚、o-苯基苯酚、p-三氟甲基苯酚、p-壬基苯酚、p-十二烷基苯酚、丁香酚（eugenol）、戊基苯酚、己基苯酚、庚基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚、癸基苯酚、十二烷基苯酚、十四烷基苯酚、十六烷基苯酚、十八烷基苯酚、二十二烷基苯酚等之烷基苯酚及對羥基苯甲酸之甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、戊酯、己酯、庚酯等之對羥基苯甲酸烷酯。又，也可將上述一元酚併用 2 種類以上使用。

[0031] 因合成條件可形成不與鏈終止劑反應之酚性

OH 基的末端基。此酚性 OH 基越少越佳。具體而言，較佳為全末端基中之 80mol%以上為以上述式（1）表示之結構封端，特佳為全末端基中之 90mol%以上為以上述式（1）表示之結構封端。

[0032]

<聚合度、一元酚（鏈終止劑）之使用量>

本發明之聚碳酸酯樹脂係以一元酚（鏈終止劑）之使用量控制分子量。

主骨架所使用之二元酚（一般式（2）表示）之聚合度與一元酚（鏈終止劑）之使用量係如式（A）所示。

[0033]

[數 1]

一元酚(鏈終止劑)之使用量(莫耳)

=二元酚之使用量(莫耳)÷主骨架之聚合度×2 (A)

依據此式，決定一元酚與二元酚之使用量，但是二元酚之使用量（莫耳）：一元酚（鏈終止劑）之使用量（莫耳）之較佳範圍係 50：1～15：1，又更佳為 40：1～17：1 之範圍。

[0034] 作為一元酚（鏈終止劑），例如為了得到經分枝之芳香族聚碳酸酯樹脂時，將間苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-參（4-羥基苯基）庚烯-2、4,6-二甲基-2,4,6-參（4-羥基苯基）庚烷、2,6-二甲基-2,4,6-參（4-羥基苯基）庚烯-3、1,3,5-參（4-羥基苯基）苯、1,1,1-參（4-羥基苯基）乙烷等表示之聚羥基化合物、或 3,3-雙（4-羥基芳

基) 氧吡啶 (=靛紅 (isatin) 雙酚)、5-氯靛紅雙酚、5,7-二氯靛紅雙酚、5-溴靛紅雙酚等作為上述一元酚化合物之一部份使用即可，使用量為 0.01~10mol%、較佳為 0.1~3mol%。

[0035]

添加劑

本發明所使用的聚碳酸酯樹脂中，在不超脫本發明之要旨的範圍內，可添加各種添加劑。添加劑可列舉例如選自由熱安定劑、抗氧化劑、難燃劑、難燃助劑、紫外線吸收劑、脫模劑及著色劑所成群之至少 1 種類之添加劑。

又，只要不明顯損害所期望的各項物性時，也可以添加抗靜電劑、螢光增白劑、防霧劑、流動性改良劑、可塑劑、分散劑、抗菌劑等。

[0036] 熱安定劑可列舉例如苯酚系或磷系、硫系之熱安定劑。具體而言，可列舉例如磷酸、膦酸、亞磷酸 (Phosphorous acid)、膦酸、聚磷酸等之磷之含氧酸；酸性焦磷酸鈉、酸性焦磷酸鉀、酸性焦磷酸鈣等之酸性焦磷酸金屬鹽；磷酸鉀、磷酸鈉、磷酸銨、磷酸鋅等、第 1 族或第 10 族金屬之磷酸鹽；有機磷酸酯化合物、有機亞磷酸酯化合物、有機膦酸酯化合物等。或可列舉選自分子中之至少 1 個酯被苯酚及/或具有至少 1 個碳數 1~25 之烷基的苯酚所酯化的亞磷酸酯化合物 (a)、亞磷酸 (b) 及四 (2,4-二-*tert*-丁基苯基)-4,4'-亞聯苯基-二-膦酸酯 (c) 之醛中的至少 1 種。亞磷酸酯化合物 (a) 之具體

例，可列舉例如三辛基亞磷酸酯、三-十八烷基亞磷酸酯、三癸基亞磷酸酯、三月桂基亞磷酸酯、三硬脂基亞磷酸酯、三苯基亞磷酸酯、三（單壬基苯基）亞磷酸酯、三（單壬基/二壬基·苯基）亞磷酸酯、三壬基苯基亞磷酸酯、三（辛基苯基）亞磷酸酯、三（2,4-二-*tert*-丁基苯基）亞磷酸酯、三壬基亞磷酸酯、二癸基單苯基亞磷酸酯、二辛基單苯基亞磷酸酯、二異丙基單苯基亞磷酸酯、單丁基二苯基亞磷酸酯、單癸基二苯基亞磷酸酯、雙（2,4-二-*tert*-丁基苯基）季戊四醇亞磷酸酯、雙（2,6-二-*tert*-丁基-4-甲基苯基）季戊四醇亞磷酸酯、單辛基二苯基亞磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯、三環己基亞磷酸酯、二苯基季戊四醇二亞磷酸酯、雙（2,6-二-*tert*-丁基-4-甲基苯基）季戊四醇二亞磷酸酯、2,2-亞甲基雙（4,6-二-*tert*-丁基苯基）辛基亞磷酸酯、雙（壬基苯基）季戊四醇二亞磷酸酯、雙（2,4-二-*tert*-丁基苯基）季戊四醇二亞磷酸酯、雙（2,6-二-*tert*-丁基-4-乙基苯基）季戊四醇二亞磷酸酯等。此等可單獨使用或可混合2種以上使用。

[0037] 有機亞磷酸酯化合物，具體而言，可列舉例如 ADEKA 公司製（商品名、以下相同）「ADK STAB 1178」、「ADK STAB 2112」、「ADK STAB HP-10」、城北化學工業公司製「JP-351」、「JP-360」、「JP-3CP」、Ciba Specialty Chemicals 公司製「Irgafos168」等。

[0038] 又，磷酸酯可列舉例如三甲基磷酸酯、三乙

基磷酸酯、三丁基磷酸酯、三辛基磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲苯基（Tricresyl）磷酸酯、參（壬基苯基）磷酸酯、2-乙基苯基二苯基磷酸酯等。

[0039] 熱安定劑之添加比例在調配時，相對於芳香族聚碳酸酯樹脂 100 質量份，例如為 0.001 質量份以上，較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.03 質量份以上，又為 1 質量份以下，較佳為 0.7 質量份以下，更佳為 0.5 質量份以下。熱安定劑過少時，熱安定效果可能不充分，熱安定劑過多時，效果已達極限，可能不符合經濟效益。

[0040] 抗氧化劑可列舉例如酚系抗氧化劑、受阻酚系抗氧化劑、雙酚系抗氧化劑、多酚系抗氧化劑等。具體而言，可列舉例如 2,6-二-tert-丁基-4-甲基苯酚、三（3,5-二-tert-丁基-4-羥基苄基）異氰脲酸酯、正十八烷基-3-（3',5'-二-tert-丁基-4'-羥基苯基）丙酸酯、四[亞甲基-3-（3,5-二-tert-丁基-4-羥基苯基）丙酸酯]甲烷、4,4'-亞丁基雙-（3-甲基-6-tert-丁基苯酚）、三乙二醇-雙[3-（3-tert-丁基-4-羥基-5-甲基苯基）丙酸酯]、3,9-雙{2-[3-（3-tert-丁基-4-羥基-5-甲基苯基）丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷、季戊四醇四[3-（3,5-二-tert-丁基-4-羥基苯基）丙酸酯]、硫代二亞乙基雙[3-（3,5-二-tert-丁基-4-羥基苯基）丙酸酯]、N,N'-己烷-1,6-二基雙[3-（3,5-二-tert-丁基-4-羥基苯基丙醯胺）]、2,4-二甲基-6-（1-甲基十五烷基）苯酚、二乙基[[3,5-雙（1,1-二甲基乙基）-4-羥基苯基]甲基]磷酸酯、3,3',3'',5,5',5''-六-

tert-丁基-a,a',a''- (均三甲基苯-2,4,6-三基) 三-對甲酚、4,6-雙(辛基硫代甲基)-鄰甲酚、亞乙基雙(氧亞乙基)雙[3-(5-tert-丁基-4-羥基-間甲苯基)丙酸酯]、六亞甲基雙[3-(3,5-二-tert-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,3,5-三(3,5-二-tert-丁基-4-羥基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、2,6-二-tert-丁基-4-(4,6-雙(辛基硫代)-1,3,5-三嗪-2-基胺基)苯酚等。作為酚系抗氧化劑，具體而言可列舉例如 Ciba Specialty Chemicals 公司製「IRGANOX 1010」(註冊商標、以下相同)、「IRGANOX 1076」、ADEKA 公司製「Adekastab AO-50」、「Adekastab AO-60」等。

[0041] 抗氧化劑之添加比例在調配時，相對於芳香族聚碳酸酯樹脂 100 質量份，例如為 0.001 質量份以上，較佳為 0.01 質量份以上，又，為 1 質量份以下，較佳為 0.5 質量份以下。抗氧化劑之添加比例為下限值以下的情形，作為抗氧化劑之效果可能不足，而抗氧化劑之添加比例超過上限值的情形，效果已達極限，可能不符合經濟效益。

[0042] 難燃劑例如有有機磺酸金屬鹽等。有機磺酸金屬鹽可列舉例如脂肪族磺酸金屬鹽及芳香族磺酸金屬鹽等，此等可單獨使用 1 種或併用 2 種以上。又，金屬鹽較佳為鹼金屬鹽及鹼土類金屬鹽。鹼金屬可列舉例如鈉、鋰、鉀、銣、鉍。鹼土類金屬例如有鈣、鋁等。本發明使用之有機磺酸金屬鹽之較佳的金屬為鈉、鉀、銣、鉍等之

鹼金屬，更佳為鈉、鉀。藉由採用這種金屬，可得到可有效促進燃燒時之碳化層形成，可維持高透明性的效果。

[0043] 脂肪族磺酸鹽較佳為氟烷烴-磺酸金屬鹽，更佳為全氟烷烴-磺酸金屬鹽。

又，氟烷烴-磺酸金屬鹽可列舉例如鹼金屬鹽及鹼土類金屬鹽，較佳為鹼金屬鹽。氟烷烴磺酸金屬鹽之碳數，較佳為 1~8，更佳為 2~4。藉由設定為這種範圍，可得到可維持高透明性的效果。較佳之氟烷烴-磺酸金屬鹽之具體例，可列舉例如全氟丁烷-磺酸鈉、全氟丁烷-磺酸鉀、全氟乙烷-磺酸鈉、全氟乙烷-磺酸鉀等。

[0044] 芳香族磺酸金屬鹽可列舉例如鹼金屬鹽及鹼土類金屬鹽，較佳為鹼金屬鹽。芳香族磺酸鹼金屬鹽之具體例，可列舉例如 3,4-二氯苯磺酸鈉鹽、2,4,5-三氯苯磺酸鈉鹽、苯磺酸鈉鹽、二苯基砒-3-磺酸之鈉鹽、二苯基砒-3-磺酸之鉀鹽、4,4'-二溴二苯基-砒-3-磺酸之鈉鹽、4,4'-二溴二苯基-砒-3-磺酸之鉀鹽、二苯基砒-3,3'-二磺酸之二鈉鹽、二苯基砒-3,3'-二磺酸之二鉀鹽、十二烷基苯磺酸鈉鹽、十二烷基苯磺酸鉀鹽、p-甲苯磺酸鉀鹽、p-苯乙烯磺酸鉀鹽等。

[0045] 本發明使用的有機磺酸金屬鹽，特別是由提高透明性的觀點，較佳為二苯基砒-3-磺酸之鉀鹽、p-甲苯磺酸鉀鹽、p-苯乙烯磺酸鉀鹽、十二烷基苯磺酸鉀鹽，更佳為二苯基砒-3-磺酸之鉀鹽。此外，相對於芳香族聚碳酸酯樹脂 100 質量份時，有機磺酸金屬鹽之添加質量為

0.005 質量份～0.1 質量份，較佳為 0.01 質量份～0.1 質量份，更佳為 0.03 質量份～0.09 質量份。

又，本發明中，也可添加有機磺酸金屬鹽以外之難燃劑。

[0046] 難燃助劑例如可添加聚矽氧化合物。聚矽氧化合物較佳為分子中具有苯基者。藉由具有苯基，而提高聚矽氧化合物在聚碳酸酯中之分散性，聚碳酸酯樹脂之透明性與難燃性優異。聚矽氧化合物之較佳的質量平均分子量為 450～5000，其中較佳為 750～4000，更佳為 1000～3000，特佳為 1500～2500。將質量平均分子量設為 450 以上，變得容易製造，對工業上生產之適應變得容易，聚矽氧化合物之耐熱性也不易降低。相反地，將聚矽氧化合物之質量平均分子量設為 5000 以下，在聚碳酸酯樹脂組成物中之分散性不易降低，可更有效地抑制芳香族聚碳酸酯樹脂組成物中之難燃性之降低或機械物性之降低的傾向。

[0047] 難燃助劑之添加比例在添加時，相對於芳香族聚碳酸酯樹脂 100 質量份，例如為 0.1 質量份以上，較佳為 0.2 質量份以上，又，在 7.5 質量份以下，較佳為 5 質量份以下。難燃助劑之添加比例為下限值以下的情形，難燃性可能不足，難燃助劑之添加比例超過上限值的情形，產生分離（delamination）等外觀不良，透明性降低，同時難燃性效果已達極限，可能不符合經濟效益。

[0048] 紫外線吸收劑，除了氧化銻、氧化鋅等之無

機紫外線吸收劑外，可列舉例如苯並三唑化合物、二苯甲酮化合物、水楊酸酯化合物、氰基丙烯酸酯化合物、三嗪化合物、草醯替苯胺化合物、丙二酸酯化合物、受阻胺化合物、水楊酸苯酯系化合物等之有機紫外線吸收劑。此等之中，較佳為苯並三唑系或二苯甲酮系的有機紫外線吸收劑。特別是苯並三唑化合物之具體例，可列舉例如 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑、2-[2'-羥基-3',5'-雙(α,α-二甲基苄基)苯基]-苯並三唑、2-(2'-羥基-3',5'-二-tert-丁基-苯基)-苯並三唑、2-(2'-羥基-3'-tert-丁基-5'-甲基苯基)-5-氯代苯並三唑、2-(2'-羥基-3',5'-二-tert-丁基-苯基)-5-氯代苯並三唑)、2-(2'-羥基-3',5'-二-tert-戊基)-苯並三唑、2-(2'-羥基-5'-tert-辛基苯基)苯並三唑、2,2'-亞甲基雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2N-苯並三唑-2-基)苯酚]、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚、2-[4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)苯酚、2,2'-(1,4-伸苯基)雙[4H-3,1-苯並噁嗪-4-酮]、[(4-甲氧基苯基)-亞甲基]-丙二酸-二甲酯、2-(2H-苯並三唑-2-基)-對甲酚、2-(2H-苯並三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苯基甲基)苯酚、2-[5-氯(2H)-苯並三唑-2-基]-4-甲基-6-(tert-丁基)苯酚、2,4-二-tert-丁基-6-(5-氯代苯並三唑-2-基)苯酚、2-(2H-苯並三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四丁基)苯酚、2,2'-亞甲基雙[6-(2H-苯並三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四丁基)苯酚]、[甲基-3-[3-tert-丁基-5-(2H-苯並三唑-2-

基)-4-羥基苯基]丙酸酯-聚乙二醇]縮合物等。也可併用此等之2種以上。上述中,較佳為2-(2'-羥基-5'-tert-辛基苯基)苯並三唑、2,2'-亞甲基-雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2N-苯並三唑-2-基)苯酚]。又,二苯甲酮系紫外線吸收劑之具體例,可列舉例如2,4-二羥基-二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基-二苯甲酮、2-羥基-4-正辛氧基-二苯甲酮、2-羥基-4-十二烷氧基-二苯甲酮、2-羥基-4-十八烷氧基-二苯甲酮、2,2'-二羥基-4-甲氧基-二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基-二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基-二苯甲酮等。另外,作為水楊酸苯酯系紫外線吸收劑之具體例,可列舉例如苯基水楊酸酯、4-tert-丁基-苯基水楊酸酯等。此外,三嗪系紫外線吸收劑之具體例,可列舉例如2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚、2-[4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)苯酚等。另外,受阻胺系紫外線吸收劑之具體例,可列舉例如雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酯等。

[0049] 紫外線吸收劑之添加比例,在調配的情形,相對於芳香族聚碳酸酯樹脂100質量份,例如為0.01質量份以上,較佳為0.1質量份以上,且為3質量份以下,較佳為1質量份以下。紫外線吸收劑之添加比例為下限值以下的情形,有耐候性之改良效果不充分的可能性,紫外線吸收劑之添加比例超過上限值的情形,有產生模具沉積(Mold deposit)等,引起模具污染(冷卻輥污染)的可能性。

[0050] 脫模劑可列舉例如羧酸酯、聚矽氧烷化合物、石蠟（聚烯烴系）等。具體而言，可列舉例如選自脂肪族羧酸、脂肪族羧酸與醇之酯、數平均分子量 200～15000 之脂肪族烴化合物、聚矽氧烷系聚矽氧油中之至少 1 種的化合物。脂肪族羧酸可列舉例如飽和或不飽和之脂肪族一元、二元或三元羧酸。在此，脂肪族羧酸係指包括脂環式的羧酸。此等之中，較佳之脂肪族羧酸為碳數 6～36 之一元或二元羧酸，更佳為碳數 6～36 之脂肪族飽和一元羧酸。脂肪族羧酸之具體例，可列舉例如棕櫚酸、硬脂酸、戊酸、己酸、癸酸、月桂酸、二十烷酸、二十二烷酸、二十四烷酸、二十六烷酸、三十烷酸、四十烷酸、二十八烷酸、戊二酸、己二酸、壬二酸等。脂肪族羧酸與醇之酯的具體例，可列舉例如蜜蠟（以棕櫚酸蜂花醇酯為主要成分的混合物）、硬脂酸硬脂酯、二十二烷酸二十二烷基酯、山嶺酸硬脂酯、甘油單棕櫚酸酯、甘油單硬脂酸酯、甘油二硬脂酸酯、甘油三硬脂酸酯、季戊四醇單棕櫚酸酯、季戊四醇單硬脂酸酯、季戊四醇二硬脂酸酯、季戊四醇三硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯等。數平均分子量 200～15000 之脂肪族烴，可列舉例如液體石蠟、石蠟、微晶石蠟、聚乙烯蠟、費-托合成蠟、碳數 3～12 之 α -烯烴寡聚物等。在此，脂肪族烴也包括脂環式烴。又，此等之烴化合物也可為部分被氧化。此等之中，較佳為石蠟、聚乙烯蠟或聚乙烯蠟的部分氧化物，特佳為石蠟、聚乙烯蠟。數平均分子量較佳為 200～5000。此等之脂肪族烴既

可為單一物質，也可為構成成分或分子量各種之混合物，主要成分在上述範圍內即可。聚矽氧烷系聚矽氧油，可列舉例如二甲基聚矽氧油、苯基甲基聚矽氧油、二苯基聚矽氧油、氟化烷基聚矽氧等。可併用此等之 2 種以上。

脫模劑之添加比例，在調配時，相對於芳香族聚碳酸酯樹脂 100 質量份，較佳為 0.001 質量份以上，更佳為 0.01 質量份以上，另外，為 2 質量份以下，更佳為 1 質量份以下。在脫模劑之添加比例在下限值以下的情形，有時脫模性的效果不充分，在脫模劑之添加比例超過上限值的情形，有耐水解性降低、注射成型時產生模具污染等的可能性。

[0051] 作為著色劑的染料顏料，可列舉例如無機顏料、有機顏料、有機染料等。無機顏料可列舉例如碳黑、鎘紅、鎘黃等之硫化物系顏料；群青等之矽酸鹽系顏料；氧化鈦、鋅白、氧化鐵紅、氧化鉻、鐵黑、鈦黃、鋅-鐵系棕、鈦鈷系綠、鈷綠、鈷藍、銅-鉻系黑、銅-鐵系黑等之氧化物系顏料；鉻黃、鉬橙等之鉻酸系顏料；普魯士藍等之亞鐵氰化物系顏料等。另外，作為著色劑之有機顏料及有機染料，可列舉例如銅酞菁藍、銅酞菁綠等之酞菁系染料顏料；鎳偶氮黃等之偶氮系染料顏料；硫代靛藍系、紫環酮（Perinone）系、茈系、喹吖啶酮系、二噁嗪系、異吲哚啉酮系、奎酞酮系等之縮合多環染料顏料；喹啉系、蔥醌系、雜環系、甲基系的染料顏料等。而且，此等之中，從熱穩定性的觀點，較佳為氧化鈦、碳黑、花青苷

系、喹啉系、蔥醌系、酞菁系染料顏料等。並且，染料顏料可含有 1 種，也可以任意的組合及比率含有 2 種以上。又，為了改善押出時之操作性、改善在樹脂組合物中之分散性之目的，染料顏料也可以使用與聚苯乙烯系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、丙烯酸系樹脂母料化的物質。

著色劑之添加比例，在調配時，相對於芳香族聚碳酸酯樹脂 100 質量份，例如 1 質量份以下，較佳為 0.5 質量份以下，更佳為 0.1 質量份以下。著色劑之添加比例過多時，有耐衝擊性變得不充分的可能性。

[0052]

<製造方法>

本發明使用之聚碳酸酯樹脂之製造方法，可列舉例如界面聚合法、吡啶法、酯交換法之各種合成方法。

[0053] 藉由界面聚合法之反應係在對於反應惰性之有機溶劑、鹼水溶液之存在下，通常 pH 保持 10 以上，使用芳香族二羥基化合物及鏈終止劑、必要時之芳香族二羥基化合物之抗氧化用之抗氧化劑，使與光氣反應後，添加第三級胺或第四級銨鹽等之聚合觸媒，進行界面聚合可得到芳香族聚碳酸酯樹脂。分子量調節劑之添加，只要在光氣化時至聚合反應開始時為止之間時，即無特別限定。又，反應溫度為 0~35℃，反應時間為數分鐘~數小時。

[0054] 在此，反應中，惰性的有機溶劑，可列舉例如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯仿、單氯苯、二氯苯等之氯化烴類、苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴等。鏈終止劑

除上述所列舉之化合物外，在不影響本發明效果的範圍內，可併用具有一元之酚性羥基的化合物。聚合觸媒可列舉例如三甲基胺、三乙胺、三丁基胺、三丙基胺、三己基胺、吡啶等之第三級胺類；三甲基苄基氯化銨、四甲基氯化銨、三乙基苄基氯化銨等之第四級銨鹽等。

[0055] 藉由酯交換法之反應係碳酸二酯與芳香族二羥基化合物之酯交換反應。通常藉由調整碳酸二酯與芳香族二羥基化合物之混合比率，或調整反應時之減壓度，可決定所期望之芳香族聚碳酸酯樹脂之分子量與末端羥基量。末端羥基量對於芳香族聚碳酸酯樹脂之熱安定性、水解安定性、色調等有極大的影響，為了使具有實用的物性時，較佳為 1000ppm 以下，更佳為 700ppm 以下。相對於芳香族二羥基化合物 1 莫耳，一般碳酸二酯使用等莫耳量以上，較佳為使用 1.01~1.30 莫耳之量。

[0056] 碳酸二酯可列舉例如二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二-*tert*-丁基碳酸酯等之碳酸二烷酯化合物、二苯基碳酸酯或二-*p*-甲苯基碳酸酯、苯基-*p*-甲苯基碳酸酯、二-*p*-氯苯基碳酸酯等之取代二苯基碳酸酯等。其中，較佳為二苯基碳酸酯、取代二苯基碳酸酯，特佳為二苯基碳酸酯。此等之碳酸二酯化合物可單獨或混合 2 種以上使用。

[0057] 藉由酯交換法合成芳香族聚碳酸酯樹脂時，通常使用酯交換觸媒。酯交換觸媒無特別限定，主要使用鹼金屬化合物及/或鹼土類金屬化合物，而輔助地也可併

用鹼性硼化合物、鹼性磷化合物、鹼性銨化合物、或胺系化合物等之鹼性化合物。使用這種原料之酯交換反應係將二元酚、一元酚（鏈終止劑）、碳酸二酯之混合物在熔融下供給反應器，在 $100\sim 320^{\circ}\text{C}$ 之溫度條件進行反應，最終於 $2.7\times 10^2\text{Pa}$ （ 2mmHg ）以下之減壓下，邊除去芳香族羥基化合物等之副產物邊進行熔融聚縮合反應的方法。熔融聚縮合可以分批式、或連續式進行，但是本發明使用之芳香族聚碳酸酯樹脂，從安定性等之觀點，以連續式進行較佳。酯交換法中，芳香族聚碳酸酯樹脂中之觸媒的失活劑，較佳為使用中和觸媒之化合物，例如含硫之酸性化合物、或藉此形成之衍生物，其量係相對於觸媒之鹼金屬，為 $0.5\sim 10$ 當量，較佳為 $1\sim 5$ 當量之範圍，相對於芳香族聚碳酸酯樹脂，通常在 $1\sim 100\text{ppm}$ ，較佳為 $1\sim 20\text{ppm}$ 之範圍內添加。

[0058] 聚碳酸酯樹脂之碎片（flake），例如將以界面聚合法所得之含有芳香族聚碳酸酯樹脂之二氯甲烷溶液滴下於保持 45°C 之溫水中，使溶劑蒸發、除去而得，或將以界面聚合法所得之含有芳香族聚碳酸酯樹脂之二氯甲烷溶液投入於甲醇中，將析出之聚合物進行過濾、乾燥而得，或將以界面聚合法所得之含有聚碳酸酯樹脂之二氯甲烷溶液使用捏和機，邊攪拌下、保持 40°C 邊攪拌粉碎後，以 95°C 以上之熱水進行脫溶劑而得。

[0059] 必要時，依據公知方法將芳香族聚碳酸酯樹脂進行單離後，例如藉由公知方式之冷切（cold cut）法

(一度使熔融之芳香族聚碳酸酯樹脂組成物成形為股條 (strand) 狀，冷卻後，切成所定之形狀，進行顆粒化的方法)、空氣中熱切方式之熱切法(一度使熔融之芳香族聚碳酸酯樹脂組成物在空氣中，未接觸水時，切斷成顆粒狀的方法)、水中熱切方式之熱切法(一度使熔融之芳香族聚碳酸酯樹脂組成物，在水中切斷，同時冷卻形成顆粒化的方法)可得到聚碳酸酯樹脂顆粒。又，所得之聚碳酸酯樹脂顆粒，必要時，依據使用熱風乾燥爐、真空乾燥爐、脫濕乾燥爐之乾燥等的方法使乾燥較佳。

[0060]

物性

(I) 分子量

本發明所使用之聚碳酸酯樹脂的分子量係依據以下之測量條件測量之黏度平均分子量 (M_v) 來評價。

[0061]

<黏度平均分子量 (M_v) 測量條件>

測量機器：Ubbelohde 毛細管黏度計

溶劑：二氯甲烷

樹脂溶液濃度：0.5 g/dL

測量溫度：25°C

以上述條件進行測量，Huggins 常數 0.45 下求極限黏度 $[\eta]$ dL/g，藉由次式 (B) 算出。

[數 2]

$$\eta = 1.23 \times 10^{-4} \times Mv^{0.83} \quad (\text{B})$$

[0062] 本發明之合成樹脂層合薄片之基材層之聚碳酸酯樹脂的黏度平均分子量，較佳為 18,000～35,000，又更佳為 20,500～30,000，特佳為 22,000～28,000。

[0063] 玻璃轉移溫度、熔融流動性、耐垂流性係受分子量影響的物性，在上述範圍的情形，此等之特性全部對於薄片、薄膜、熱成形體之製造較佳。

黏度平均分子量大於 35,000 的情形，有時熔融流動性會降低。又，有時聚碳酸酯樹脂之玻璃轉移溫度不會成為低的值，且熱成形性會降低。

黏度平均分子量小於 18,000 的情形，有時耐垂流性會降低。

[0064]

(II) 拉伸黏度

本發明之合成樹脂層合薄片之基材層之聚碳酸酯樹脂的拉伸黏度係使用流變儀 (Rheometer)，依以下所示之條件進行測量。

<拉伸黏度測量條件>

裝置：Rheometrics 公司製 Ares

冶具：TA Instruments 公司製 Extentional Viscosity Fixture

測量溫度：聚碳酸酯樹脂 (A) 之玻璃轉移溫度 + 30℃

應變速度：0.01、1.0、5.0/sec

試驗片之製作：壓製成形製作 18mm×10mm、厚度 0.7mm 之薄片。

[0065] 形成本發明之合成樹脂層合薄片之基材層的聚碳酸酯樹脂，由熱成形的觀點，較佳為應變速度 0.01～5.0/sec 之條件下之拉伸黏度為顯示應變軟化性者。應變軟化性係指在特定之應變速度條件下，橫軸為時間 t （秒）、縱軸為樹脂之拉伸黏度 ηE （Pa·秒），描繪兩對數圖，隨著時間經過，樹脂之拉伸黏度會降低的舉動，亦即，上述兩對數圖中，連接描繪之複數的點的曲線為右肩下降之舉動來定義。

一般而言，吹塑成形、發泡成形、真空成形等之特定成形方法中，顯示拉伸黏度與時間一同急劇增加之應變硬化性的材料，從成形加工性之觀點較佳，因具有應變硬化性，在成形時可為均勻之厚度之變形。但是將丙烯酸系樹脂與熱可塑性樹脂之層合薄片、及再層合 HC 層之薄片進行深抽、熱成形成直角形狀的情形，熱可塑性樹脂層具有應變硬化性時，在產生均勻拉伸之力之餘，在與丙烯酸系樹脂層之界面產生白化，丙烯酸系樹脂之表面或 HC 層產生龜裂，直角形狀部之半徑 R 接近 0mm 有困難。相對於此，使用上述具有應變軟化性之熱可塑性樹脂時，不會發生白化、龜裂等之外觀不良，直角形狀部之半徑 R 也顯示接近 0mm 之值，故較佳。

[0066] 又，本發明中使用之聚碳酸酯樹脂具有應變

軟化性的理由，可列舉例如具有上述一般式（1）表示之長鏈之末端基。如此，例如具有碳數為 8 以上之烷基或烯基作為長鏈之末端基的聚碳酸酯樹脂（參照上述一般式（1））相較於具有更少之碳數之末端基之以往的聚碳酸酯時，具有在高溫下容易軟化的特徵。因此，成形時，對於聚碳酸酯樹脂不需要施加大的熱，可防止對層合之丙烯酸系樹脂過多之加熱。結果具有上述的效果。

[0067]

（III）玻璃轉移溫度

本發明之合成樹脂層合薄片之基材層之聚碳酸酯樹脂的玻璃轉移溫度係使用示差掃描熱量計，使用以下所示條件進行測量。

<玻璃轉移溫度之測量條件>

測量機器：示差掃描熱量測量機（DSC）

加溫速度：10°C/min

氣體吹送環境：氮 20ml/min

試料前處理：300°C加熱熔解

[0068] 本發明所使用之合成樹脂層合薄片之基材層的聚碳酸酯樹脂，從熱成形體之製造、成形之觀點，玻璃轉移溫度較佳為 100°C～135°C之範圍。由上述之熱成形體之製造、成形及聚碳酸酯樹脂之生產性之平衡，本發明之聚碳酸酯樹脂的玻璃轉移溫度，更佳為 110°C～130°C之範圍，特佳為 115°C～130°C之範圍。

玻璃轉移溫度（T_g）為未達 100°C時，聚碳酸酯樹脂

之製造上、造粒、乾燥步驟中，有聚碳酸酯樹脂粉末產生凝聚、生產性降低的情形。

因上述理由，玻璃轉移溫度較高時，聚碳酸酯樹脂製造上之製程餘裕較廣，能有效率地、安定地製造殘存溶劑含有率較低之高品質的聚碳酸酯樹脂，故本發明之聚碳酸酯樹脂之玻璃轉移溫度，更佳為 105℃ 以上，特佳為 110℃ 以上。

T_g 高於 135℃ 的情形，在製造熱成形體時，必須將樹脂以高溫熔融，又，將熱成形體成形成特定之形狀時，必須將樹脂以高溫軟化或熔融，有增加能量消耗量，或樹脂色相降低的情形，故不佳。又，在本發明之合成樹脂層合薄片之表面施予硬化層的情形，因與丙烯酸系樹脂（B）之玻璃轉移溫度之溫度差，以高溫使軟化時，硬化層變得容易產生龜裂，故不佳。

[0069] 本發明之合成樹脂層合薄片之基材層之聚碳酸酯樹脂的熔融流動性係使用定載試驗型流動試驗儀，使用以下所示條件進行測量之 Q 值來評價。Q 值較高時，表示熔融流動性較高，Q 值較低時，表示熔融流動性較低。

（IV）Q 值

<Q 值測量條件>

測量機器：流動特性評價裝置流動試驗儀

荷重：160kgf/cm²

流孔（orifice）：直徑 1mm×長度 10mm

測量溫度：280℃

[0070] 以上述測量條件測量之聚碳酸酯樹脂的 Q 值為未達 $1 \times 10^{-2} \text{cc/s}$ 時，即使玻璃轉移溫度低，因熔融流動性過低，故必須以比通常更高溫條件，將熱成形體製造、成形，有時也會引起聚碳酸酯樹脂之分解或色相惡化的情形。

[0071] 相反地，以上述測量條件測量之聚碳酸酯樹脂的 Q 值為 $30 \times 10^{-2} \text{cc/s}$ 以上時，因熔融流動性過高，故耐垂流性低，將熱成形體成形時，產生明顯的垂流，引起成形不良。基於上述理由，本發明之聚碳酸酯樹脂之 Q 值，較佳為 $1 \times 10^{-2} \text{cc/s} \sim 30 \times 10^{-2} \text{cc/s}$ 之範圍，特佳為 $2 \times 10^{-2} \text{cc/s} \sim 30 \times 10^{-2} \text{cc/s}$ 之範圍。

[0072]

(V) 熱減量

本發明之合成樹脂層合薄片之基材層之聚碳酸酯樹脂的熱分解特性係以熱減量溫度來評價。使用熱質量測量裝置 (TGA)，在加溫速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、空氣 $50 \text{ml}/\text{min}$ 流通環境下測量熱減量溫度。

[0073] 評價含有本發明之合成樹脂層合薄片之基材層之聚碳酸酯樹脂之熱成形體之製造、成形時之熱分解性時，以 0.2% 熱減量溫度作為指標為佳。本發明之聚碳酸酯樹脂之 0.2% 熱減量溫度，較佳為 260°C 以上、更佳為 280°C 以上、特佳為 300°C 以上。藉由設為這種範圍，可得到熱成形體之製造、成形時，聚碳酸酯樹脂不會熱分解，外觀或色相、機械強度等之良好的熱成形體。

[0074]

<被覆層>

本合成樹脂層合薄片之被覆層，可由以丙烯酸系樹脂（B）為主成分之樹脂組成物而形成。

[0075]

[丙烯酸系樹脂（B）]

本合成樹脂層合薄片所用的丙烯酸系樹脂，只要是具有丙烯醯基之樹脂時，即無特別限定。可列舉例如甲基丙烯酸甲酯與甲基丙烯酸酯或乙基丙烯酸酯之共聚物。其中，主成分為由甲基甲基丙烯酸聚合之甲基甲基丙烯酸樹脂（也稱為 PMMA：聚甲基丙烯酸甲酯）為佳。

[0076] 丙烯酸系樹脂之共聚合組成係藉由製造條件、例如共押出條件來適宜選擇為佳。例如甲基丙烯酸甲酯與甲基丙烯酸酯或乙基丙烯酸酯之共聚物的情形，甲基丙烯酸甲酯：甲基或乙基丙烯酸酯=80：20～1：99 之莫耳比為佳。

又，也可在可押出成形的範圍內含有交聯成分。

[0077] 丙烯酸系樹脂之分子量，一般質量平均分子量為 3 萬～30 萬，但是不限制於此範圍者。

[0078] 丙烯酸系樹脂也可使用市售品。例如可使用住友化學工業（股）公司製：SUMIPEX 系列、三菱 Rayon（股）公司製：ACRYPET 系列、（股）kuraray 公司製：parapet 系列、旭化成製：Delpet 等之甲基甲基丙烯酸樹脂。但是不限定於此等者。

[0079] 丙烯酸系樹脂（B）為了長期間保持耐候性之目的，因此也可為含有紫外線吸收劑者。紫外線吸收劑之含量，較佳為丙烯酸系樹脂之 0.01～3.0 質量%。

又，共押出成形時，為了防止丙烯酸系樹脂之熱劣化，也可含有抗氧化劑、著色防止劑等。此時，抗氧化劑之含量，較佳為丙烯酸系樹脂之 0.01～3 質量%，著色防止劑之含量，較佳為 0.01～3 質量%。

上述任一的情形，若未達丙烯酸系樹脂之 0.01 質量%時，預料無法得到充分的效果，相反地，含有超過 5 質量%，也無法期待更佳的效果，且產生浮出（bleed out）成為白化的原因，或導致密著性或衝擊強度降低，故不佳。

[0080] 又，為了進一步提高表面硬度，因此可在丙烯酸系樹脂中，使高 T_g 丙烯酸等分散，維持透明性。此外，藉由添加甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚合樹脂（MS 樹脂），降低吸水率，也可抑制發泡。又，藉由添加甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-馬來酸酐共聚合樹脂，使吸水率降低，也可降低成形體之濕熱環境下之翹曲。

[0081] 又，作為耐擦傷性補助劑，也可將例如奈米尺寸之金屬粒子分散於丙烯酸系樹脂中。藉由控制添加量，可抑制霧度之發生，且可提高因鋼絲絨（steel wool）或豬毛等所致之耐刮（Scratch）性能。奈米尺寸之金屬粒子，可列舉例如二氧化矽、氧化鋁等，但是不限制於此等。金屬粒子之平均粒徑，較佳為 150～350nm 左右，特佳為 200～350nm 左右。350nm 以上時，產生與光

之干擾，霧度上昇而失去透明性。又，150nm 以下的情形，幾乎未看到耐刮性能之提昇效果。添加量係依目的之耐刮性能而定，但是由包含霧度之透明性的觀點，相對於丙烯酸系樹脂（B）100 質量份，較佳為 1.5 質量份以下。添加 1.5 質量份以上時，有損透明性，本發明之合成樹脂層合體之特徵的創意性降低，故不佳。

[0082]

<硬化（Hard Coat）層>

本發明之合成樹脂層合薄片係在丙烯酸系樹脂層側之表面、亦即，丙烯酸系樹脂（B）層中之與聚碳酸酯樹脂（A）層相反側之表面上，也可層合硬化層。

硬化層可使用形成丙烯酸系、聚矽氧系、三聚氰胺系、胺基甲酸酯系、環氧系等之公知之交聯皮膜的化合物。又，硬化方法也可使用紫外線硬化、熱硬化、電子線硬化等公知方法。此等之中，在作為表面側的面，形成鉛筆硬度 H 以上者為佳，由與熱賦形性之平衡而言，較佳者例如丙烯酸系、胺基甲酸酯丙烯酸酯系。

硬化層之賦予可以通常的方法，或以輥塗法等之塗佈法、浸漬法、轉印法等來形成。不限制於此例者。

[0083] 形成硬化層之丙烯酸系的化合物，可使用分子內具有至少 2 個（甲基）丙烯醯氧基（丙烯醯氧基及/或甲基丙烯醯氧基，以下相同）之交聯聚合性化合物，結合各（甲基）丙烯醯氧基之殘基為烴或其衍生物，其分子內可含有醚鍵、硫醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵

等。又，賦予熱賦形性之成分，可適宜含有分子量為千～數千之長鏈成分。

[0084] 將日本鋼絲絨股份有限公司製之直徑為約 0.012mm 的 #0000 鋼絲絨裝設於 33mm×33mm 之正方形盤內，將此盤置於保持於台上之硬化層之試料表面上，在荷重 1000g 下，來回擦傷 15 次。此試料以乙醇洗淨後，測量的霧度值為 10% 以下較佳。

[0085] 硬化層可添加作為耐擦傷性補助劑，例如奈米尺寸之金屬粒子。奈米尺寸之金屬粒子可列舉例如二氧化矽、氧化鋁等，但是不限定於此。

[0086] 本發明中之硬化層的特性，可列舉熱成形可延伸為特徵及耐藥品性優異。特別是耐藥品性之中，Neutrogena 耐性優異為特徵。

[0087] 硬化層之厚度為 1～20 μm ，較佳為 2～10 μm ，更佳為 3～8 μm 。

[0088]

<薄片厚度>

本合成樹脂層合薄片之各層及薄片全體之厚度，可在表面硬度及成形性不會產生問題之範圍內適宜設定。但是一般而言，薄片全體之厚度，較佳為 0.1mm～2.0mm，被覆層之厚度為 10 μm ～60 μm ，特佳為 40 μm ～60 μm 。

[0089]

<製造方法>

本合成樹脂層合薄片之製造方法無特別限定，但是從

生產性之觀點，較佳為藉由共押出，層合基材層與被覆層。

例如將聚碳酸酯樹脂（A）及丙烯酸系樹脂（B）以各別之押出機加熱熔融，由 T 模之狹縫狀之吐出口分別押出、層合，接著密著固化於冷卻輥之製造方法。

[0090] 又，以押出機進行加熱熔融的溫度，較佳為比各自之樹脂之玻璃轉移溫度（ T_g ）高 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 之溫度。一般而言，將聚碳酸酯樹脂（A）押出之主（main）押出機之溫度條件，通常為 $230 \sim 290^\circ\text{C}$ ，較佳為 $240 \sim 280^\circ\text{C}$ ，將丙烯酸系樹脂（B）押出之副（sub）押出機之溫度條件，通常為 $220 \sim 270^\circ\text{C}$ ，較佳為 $230 \sim 260^\circ\text{C}$ 。

[0091] 又，將 2 種類之熔融樹脂共押出的方法，可採用分流器（feed block）方式、多重分歧管（multi-manifold die）方式等之公知方法。

例如分流器方式的情形時，將以分流器層合的熔融樹脂導入 T 模具等之薄片成形模具中，成形成薄片狀後，使流入表面經鏡面處理之成形輥（拋光輥）中，形成輥隙存料（bank），該成形輥通過中，進行鏡面處理與冷卻即可。

多重分歧管方式的情形時，將在多重分歧管模具內層合之熔融樹脂在模具內部成形成薄片狀後，以成形輥進行表面處理與冷卻即可。

不論如何，模具之溫度，通常為 $230 \sim 290^\circ\text{C}$ ，其中設定為 $250 \sim 280^\circ\text{C}$ 較佳，成形輥溫度通常為 $100 \sim 190^\circ\text{C}$ ，

其中設定為 110～190℃較佳。

[0092] 構成本發明中之聚碳酸酯樹脂（A）與丙烯酸系樹脂層（B）之各材料，藉由過濾器處理經過濾純化為佳。藉由通過過濾器生成或層合，可得到異物或缺點等之外觀不良較少之合成樹脂層合體。過濾方法無特別限定，可使用熔融過濾、溶液過濾、或該組合等。特別是過濾之時機，最佳為使層合於薄片之階段下進行。

[0093] 使用之過濾器無特別限定，可使用公知者，依據各材料之使用溫度、黏度、過濾精度來適宜選擇。過濾器之濾材無特別限定，可使用聚丙烯、棉、聚酯、黏液螺縈纖維（viscose rayon）或玻璃纖維之不織布或彩棉線（Roving Yarn）卷物、含浸苯酚樹脂之纖維素、金屬纖維不織布燒結體、金屬粉末燒結體、織入金屬纖維體、或此等之組合等任一者。特別是考慮耐熱性或耐久性、耐壓力性時，將金屬纖維不織布進行燒結的形態為佳。

[0094] 過濾精度係針對被使用於表層（A）之樹脂組成物與被使用於樹脂層（B）之聚碳酸酯系樹脂，為 50 μ m 以下，較佳為 30 μ m 以下，又更佳為 10 μ m 以下。又，硬化劑係被塗佈於合成樹脂層合體之最表層，因此硬化劑之過濾精度為 20 μ m 以下，較佳為 10 μ m 以下，又更佳為 5 μ m 以下。

[0095] 被使用於表層（A）之樹脂組成物與被使用於樹脂層（B）之聚碳酸酯系樹脂之過濾，較佳為使用例如被用於熱可塑性樹脂熔融過濾之聚合物過濾器。聚合物過

濾器因其構造，而分類成薄盤狀過濾器（leaf disk filter）、燭台過濾器、過濾碟（Pack Disk Filter）、圓筒型過濾器等，特佳為有效過濾面積大的薄盤狀過濾器。

[0096] 硬化（hard coat）處理係在押出步驟中，或押出後進行。通常耐磨耗性或耐指紋性（指紋擦除性）優異者為佳，但是必須熱成形後賦予所望之三次元形狀，因此，實施顯示所望之熱成形性的硬化者為佳。

[0097]

<合成樹脂層合薄片之特徵及用途>

本合成樹脂層合薄片因具備以丙烯酸系樹脂（B）為主成分之被覆層，故具備在合成樹脂層合薄片之被覆層表面、及將該合成樹脂層合薄片成形所成之製品表面不易損傷的特徵。又，基材層的聚碳酸酯樹脂（A）係在應變速度 $0.01 \sim 5.0/\text{sec}$ 之條件下的拉伸黏度，顯示應變軟化性，與丙烯酸系樹脂（B）之玻璃轉移溫度之差的絕對值設定為 30°C 以內，使被覆層側成為製品之表面進行熱成形時，特別是進行深抽成形時，也不會產生白化或龜裂及發泡。此外，層合 HC 層之薄片的情形，也同樣可形成良好的熱成形。

因此，使用本合成樹脂層合薄片進行熱成形時，可得到創意性優異之熱成形體、特別是深抽成形所得之創意性優異之熱成形體。

又，本發明中，成形時之深抽高度為 3mm 以上、特別是 5mm 以上的情形，稱為深抽，此外，成形成直角形

狀時之直角形狀部之半徑作為 R 。本合成樹脂層合薄片的情形，深抽高度為 5mm 以上、更佳之態樣為 7mm 以上之深抽、且成形成直角形狀的情形，也不會產生白化或龜裂及發泡，直角形狀部之半徑 R 為至少 3.0mm 以內、更佳的態樣可為 1.0mm 以內。

又，本合成樹脂層合薄片具備如上述之特徵，故例如合成樹脂層合薄片之基材層側形成印刷層進行熱成形，另外將熔融樹脂射出成形於前述印刷層側，形成支撐層，也可製造創意性優異之模內成形體。

【實施方式】

[製造例]

[0098] 其次，說明本發明所用之聚碳酸酯樹脂 (A) 之製造例，但是本發明為不限定於此等之製造例者。

[0099]

(鏈終止劑之合成)

<合成例 1>

依據有機化學手冊 (handbook) P143 ~ 150，使用東京化成工業 (股) 製 4-羥基苯甲酸與東京化成工業 (股) 製 1-十六醇 (hexadecyl alcohol)，藉由脫水反應進行酯化，得到對羥基苯甲酸十六烷酯 (CEPB)。

[0100]

<合成例 2>

合成例 1 中，除了將 1-十六醇變更為新日本理化 (股

）製 2-己基癸醇（商品名：NJCOL 160BR）外，與製造例 1 同樣操作得到對羥基苯甲酸 2-己基癸酯（HDPB）。

（製造例 1）

[0101] 在 9w/w%之氫氧化鈉水溶液 57.2kg 中，加入新日鐵住友化學（股）製之雙酚 A（以下稱為 BPA）7.1kg（31.14mol）與亞硫酸氫鹽 30g 進行溶解。在此中添加二氯甲烷 40kg，邊進行攪拌邊將溶液溫度保持 15℃～25℃之範圍，以 30 分鐘吹入光氣 4.33kg。

[0102] 光氣吹入結束後，添加將 9w/w%之氫氧化鈉水溶液 6kg、二氯甲烷 11kg、及作為鏈終止劑之對羥基苯甲酸十六烷酯（CEPB）551g（1.52mol）溶解於二氯甲烷 10kg 的溶液，快速攪拌使乳化。然後，在溶液中添加作為聚合觸媒之 10ml 的三乙胺，使聚合約 40 分鐘。

[0103] 將聚合液分離成水相與有機相，有機相以磷酸中和，以純水重複水洗直到洗液之 pH 成為中性為止。由此純化後之聚碳酸酯樹脂溶液中，藉由蒸發餾除有機溶劑，得到聚碳酸酯樹脂粉末。

[0104] 所得之聚碳酸酯樹脂粉末使用螺桿徑 35mm 之 2 軸押出機，以圓柱溫度 260℃熔融混練，押出成股條狀，使用造粒機進行顆粒化。

[0105] 使用所得之聚碳酸酯樹脂顆粒，測量黏度平均分子量、拉伸黏度、玻璃轉移溫度、Q 值的結果，黏度平均分子量為 23600，拉伸黏度顯示應變軟化性，玻璃轉

移溫度為 119°C ， Q 值為 $16.7 \times 10^{-2} \text{cc/s}$ 。

[0106]

(製造例 2)

製造例 1 中，除了將 CEPB 變更為東京化成工業(股)製對羥基苯甲酸 2-乙基己酯 (EHPB)，EHPB 的量設為 376g (1.50mol) 外，與製造例 1 同樣操作得到聚碳酸酯樹脂顆粒。

[0107] 所得之聚碳酸酯樹脂顆粒的黏度平均分子量為 22700，拉伸黏度顯示應變軟化性，玻璃轉移溫度為 132°C ， Q 值為 $11.2 \times 10^{-2} \text{cc/s}$ 。

[0108]

(製造例 3)

製造例 1 中，除了將 CEPB 變更為對羥基苯甲酸 2-己基癸酯 (HDPB)，HDPB 的量設為 383g (1.06mol) 外，與製造例 1 同樣操作得到聚碳酸酯樹脂顆粒。

[0109] 所得之聚碳酸酯樹脂顆粒的黏度平均分子量為 24600，拉伸黏度顯示應變軟化性，玻璃轉移溫度為 126°C ， Q 值為 $11.6 \times 10^{-2} \text{cc/s}$ 。

[0110]

(製造例 4)

製造例 1 中，除了將 CEPB 的量變更為 443g (1.22mol) 外，與製造例 1 同樣操作得到聚碳酸酯樹脂顆粒。

[0111] 所得之聚碳酸酯樹脂顆粒的黏度平均分子量

為 27600，拉伸黏度顯示應變軟化性，玻璃轉移溫度為 127℃，Q 值為 $7.7 \times 10^{-2} \text{cc/s}$ 。

[0112]

（製造例 5）

製造例 1 中，除了將 CEPB 變更為東京化成工業（股）製對羥基苯甲酸十二烷酯（PODB），PODB 的量設為 443g（1.45mol）外，與製造例 1 同樣操作得到聚碳酸酯樹脂顆粒。

[0113] 所得之聚碳酸酯樹脂顆粒的黏度平均分子量為 20300，拉伸黏度顯示應變軟化性，玻璃轉移溫度為 128℃，Q 值為 $21.4 \times 10^{-2} \text{cc/s}$ 。

[實施例]

[0114] 其次，說明本發明之實施例，但是本發明不限定於此等之實施例者。

[0115]

（實施例 1）

將聚碳酸酯樹脂（A）及丙烯酸系樹脂（B）以各自之押出機進行加熱熔融，由 T 模之狹縫狀的吐出口同時熔融押出 2 種類的樹脂，層合於由基材層及被覆層所構成之 2 種 2 層上。

押出聚碳酸酯樹脂（A）之主押出機係設定為筒（barrel）直徑 75mm、螺桿之 L/D=32、圓柱溫度 270℃。押出丙烯酸系樹脂（B）之副押出機係設定為筒直徑

S

40mm、螺桿之 $L/D=32$ 、圓柱溫度 250°C 。

[0116] 聚碳酸酯樹脂 (A) 使用製造例 1 之聚碳酸酯樹脂 (A)。丙烯酸系樹脂 (B) 使用丙烯酸系樹脂 (arkema 股份公司製、商品名 Altuglas V020、組成：聚甲基丙烯酸甲酯、 $T_g 105^{\circ}\text{C}$)。

[0117] 為了層合於 2 種 2 層上，而使用分流器。模頭內溫度為 250°C ，將在模內進行層合的樹脂導入於鏡面加工後之橫型配置之 3 支鑄造輥 (cast roll)。此時，第 1 號輥設定為溫度 110°C 、第 2 號輥設定為溫度 100°C 、第 3 號輥設定為溫度 110°C 。

此外，主押出機與副押出機之轉數設定為吐出量比為主/副=440/60，共押出成為 0.5mm 厚度，得到合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.5mm、被覆層厚度 $60\mu\text{m}$ ）。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 1 所示。

[0118]

（實施例 2）

實施例 1 之製造條件之中，僅變更吐出量比，得到合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.125mm、被覆層厚度 $30\mu\text{m}$ ）。吐出量比為主/副=95/30。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 1 所示。

[0119]

（實施例 3）

在以實施例 1 製造之合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.5mm、被覆層厚度 $60\mu\text{m}$ ）之丙烯酸系樹脂層之上，

使用輥塗法，進行硬膜處理（中國塗料股份公司製之胺基甲酸酯丙烯酸酯系樹脂、製品名 363C-224HG、硬膜延伸率；100%）、耐擦傷性試驗（將日本鋼絲絨股份公司製 #0000 鋼絲絨裝設於 33mm×33mm 之正方形盤上，使硬化層之表面在荷重 1000g 下往返 15 次），得到塗佈有 7 μ m 之使擦傷後之霧度為 10%以下之實用硬膜的合成樹脂層合薄片。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 1 所示。

[0120]

（實施例 4）

在實施例 2 製造之合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.125mm、被覆層厚度 30 μ m）之丙烯酸系樹脂層之上，與實施例 3 同樣得到塗佈有硬膜之合成樹脂層合薄片。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 1 所示。

[0121]

（實施例 5）

除改變聚碳酸酯樹脂（A）之種類外，以與實施例 1 相同製造條件得到合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.5mm、被覆層厚度 60 μ m）。聚碳酸酯樹脂（A）使用製造例 2 之聚碳酸酯樹脂。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 1 所示。

[0122]

（實施例 6）

實施例 5 之製造條件之中，僅變更吐出量比，得到合

成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.125mm、被覆層厚度 30 μ m）。吐出量比為主/副=95/30。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 1 所示。

[0123]

（實施例 7）

在實施例 5 製造之合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.5mm、被覆層厚度 60 μ m）之丙烯酸系樹脂層之上，與實施例 3 同樣塗佈硬膜得到合成樹脂層合薄片。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 2 所示。

[0124]

（實施例 8）

在實施例 6 製造之合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.125mm、被覆層厚度 30 μ m）之丙烯酸系樹脂層之上，與實施例 3 同樣塗佈硬膜得到合成樹脂層合薄片。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 2 所示。

[0125]

（實施例 9）

除改變聚碳酸酯樹脂（A）之種類外，以與實施例 1 相同製造條件得到合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.5mm、被覆層厚度 60 μ m）。聚碳酸酯樹脂（A）使用製造例 3 之聚碳酸酯樹脂。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 2 所示。

[0126]

（實施例 10）

除改變聚碳酸酯樹脂（A）之種類外，以與實施例 1 相同製造條件得到合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.5mm、被覆層厚度 60 μ m）。聚碳酸酯樹脂（A）使用製造例 4 之聚碳酸酯樹脂。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 2 所示。

[0127]

（實施例 11）

除改變聚碳酸酯樹脂（A）之種類外，以與實施例 1 相同製造條件得到合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.5mm、被覆層厚度 60 μ m）。聚碳酸酯樹脂（A）使用製造例 5 之聚碳酸酯樹脂。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 2 所示。

[0128]

（比較例 1）

除改變聚碳酸酯樹脂（A）之種類外，以與實施例 1 同樣之成形條件，未共押出丙烯酸系樹脂（B），得到聚碳酸酯樹脂（A）之單層薄片（薄片全體厚度 0.5mm）。

押出聚碳酸酯系樹脂組成物（A）之押出機設定為筒直徑 65mm、螺桿之 L/D=35、圓柱溫度 270℃。

[0129] 聚碳酸酯樹脂（A）使用芳香族聚碳酸酯樹脂（三菱 Engineering-Plastics（股）製、商品名 S-3000、Mv21、000、Tg147℃、（末端結構係對第三丁基苯酚（PTBP）拉伸黏度未顯示應變軟化性）。

所得之合成樹脂薄片之評價結果如表 3 所示。

[0130]

(比較例 2)

比較例 1 之製造條件之中，僅變更吐出量比，得到合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.125mm）。

所得之合成樹脂薄片之評價結果如表 3 所示。

[0131]

(比較例 3)

比較例 1 所得之合成樹脂薄片之上，塗佈與實施例 3 同樣之硬膜得到合成樹脂層合薄片。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 3 所示。

[0132]

(比較例 4)

比較例 2 所得之合成樹脂薄片之上，塗佈與實施例 3 同樣之硬膜得到合成樹脂層合薄片。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 3 所示。

[0133]

(比較例 5)

除變更聚碳酸酯樹脂（A）之種類外，以與實施例 1 相同製造條件得到合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.5mm、被覆層厚度 60 μ m）。

聚碳酸酯樹脂（A）使用芳香族聚碳酸酯樹脂（三菱 Engineering-Plastics（股）製、商品名 S-3000、Mv21、000、Tg147℃、（末端結構為對第三丁基苯酚（PTBP），拉伸黏度未顯示應變軟化性）。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 3 所示。

[0134]

(比較例 6)

比較例 5 之製造條件之中，僅變更吐出量比，得到合成樹脂層合薄片（薄片全體厚度 0.125mm、被覆層厚度 30 μ m）。吐出量比為主/副=95/30。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 3 所示。

[0135]

(比較例 7)

比較例 5 所得之合成樹脂層合薄片之丙烯酸系樹脂層之上，塗佈有與實施例 3 同樣的硬膜得到合成樹脂層合薄片。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 4 所示。

[0136]

(比較例 8)

比較例 6 所得之合成樹脂層合薄片之丙烯酸系樹脂層之上，塗佈有與實施例 3 同樣的硬膜得到合成樹脂層合薄片。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 4 所示。

[0137]

(比較例 9)

除了鏈終止劑使用 p-tert-丁基苯酚（PTBP）取代製造例 1 之 CEPB，及改變聚碳酸酯樹脂（A）之種類外，與實施例 1 相同製造條件得到合成樹脂層合薄片（薄片全

體厚度 0.5mm、被覆層厚度 60 μ m)。

聚碳酸酯樹脂 (A) 使用芳香族聚碳酸酯樹脂 (三菱 Engineering-Plastics (股) 製、商品名 E-2000、Mv28、000、Tg147℃) 與聚環己烷二亞甲基對苯二甲酸酯樹脂 (具有 PET 之乙二醇之 65mol% 以 1,4-CHDM 取代之結構之低結晶性的共聚合聚酯。Tg86℃) 以質量比 70:30 之比例進行混合，邊加熱邊熔融混練，使聚合物合金化而成的聚碳酸酯系樹脂組成物。測量此聚碳酸酯系樹脂組成物之玻璃轉移溫度時，DSC 曲線之微分之極大值為單一個 (Tg121℃)，可確認為聚合物合金。又，拉伸黏度顯示應變軟化性。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 4 所示。

[0138]

(比較例 10)

比較例 9 之製造條件之中，僅改變吐出量比，得到合成樹脂層合薄片 (薄片全體厚度 0.125mm、被覆層厚度 30 μ m)。吐出量比為主/副=95/30。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 4 所示。

[0139]

(比較例 11)

比較例 9 所得之合成樹脂層合薄片之丙烯酸系樹脂層之上，塗佈有與實施例 3 同樣的硬膜，得到合成樹脂層合薄片。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 4 所示。

[0140]

(比較例 12)

比較例 10 所得之合成樹脂層合薄片之丙烯酸系樹脂層之上，塗佈有與實施例 3 同樣的硬膜得到合成樹脂層合薄片。

所得之合成樹脂層合薄片之評價結果如表 4 所示。

[0141]

<試驗及評價>

1) 鉛筆硬度

依據 JIS K5400，在 1Kg 荷重下，測量實施例及比較例所得之合成樹脂層合薄片之表面（形成被覆層的情形係在被覆層側表面）之鉛筆硬度。

此外，以實用上無問題水準之「H」作為基準，此基準以上之「H」「2H」等評價為合格（「良好」），而未達此基準之「B」評價為不合格（「不良」）。

[0142]

2) 薄片外觀

實施例及比較例所得之合成樹脂層合薄片之聚碳酸酯樹脂（A）與丙烯酸系樹脂（B）之界面無不規則（流動模樣），良好外觀的情形，評價為（「良好」），而界面產生不規則的情形，評價為（「不良」）。

[0143]

3) 成形加工性（深抽性、直角形狀賦形性）

將實施例及比較例所得之合成樹脂層合薄片裁切成

210mm×297mm×（厚度）0.5mm、0.125mm，將所得之樣品薄片預熱至聚碳酸酯樹脂（A）之 $T_g+30^{\circ}\text{C}$ ，該溫度（參照表 1 及表 2）下，藉由 5MPa 之高壓空氣，以表 1 及表 2 所示之深抽高度，使用直角形狀之模具進行壓空成形。又，使用以 1mm 刻度變更深抽高度之直角形狀模具，設定深抽高度成為 1mm、2mm…5mm。

觀察所得之成形體之表面狀態（龜裂、白化、發泡、不均）狀態，均未觀察到龜裂、白化、發泡及不均的情形，評價為「外觀無異常」，此外，以 5mm 以上深抽高度，直角形狀部之半徑 R 為 3.0mm 以內的成形體，可形成外觀無異常之狀態者，綜合評價為合格（「良好」）。又，直角形狀部之半徑 R 之測量係使用接觸式輪廓形狀測量機 CONTOURECORD2700/503（（股）東京精密製），實測半徑 R。

【表 1】

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
被覆層	丙烯酸系樹脂 (B) 之 Tg (°C)	105	105	105	105	105	105
	厚度 (μm)	60	30	60	30	60	30
基材層	拉伸黏度 (應變軟化性)	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	聚碳酸酯樹脂之鍵終止劑	CEPB	CEPB	CEPB	CEPB	EHPB	EHPB
	聚碳酸酯樹脂 (A) 之 Tg (°C)	119	119	119	119	132	132
	與丙烯酸系樹脂之 Tg 差: Tg(A)-Tg(B) (°C)	14	14	14	14	27	27
	厚度 (μm)	440	95	440	95	440	95
HC 層	厚度 (μm)	—	—	7	7	—	—
評價	薄片鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H
		良好	良好	良好	良好	良好	良好
	薄片外觀	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		9mm	10mm	7mm	8mm	7mm	8mm
	成形加工性(深抽性)	成形溫度	149	149	149	162	162
		直角形狀半徑 R	1.0mm	1.0mm	1.3mm	1.7mm	2.0mm
		外觀觀察	外觀無異常	外觀無異常	外觀無異常	外觀無異常	外觀無異常
		評價	良好	良好	良好	良好	良好
	綜合	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【表 2】

		實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	
被覆層	丙烯酸系樹脂 (B) 之 T _g (°C)	105	105	105	105	105	
	厚度 (μm)	60	30	60	60	60	
基材層	拉伸黏度 (應變軟化性)	良好	良好	良好	良好	良好	
	聚碳酸酯樹脂之鏈終止劑	EHPB	EHPB	HDPB	CEPB	PODB	
	聚碳酸酯樹脂 (A) 之 T _g (°C)	132	132	126	127	128	
	與丙烯酸系樹脂之 T _g 差: T _g (A) - T _g (B) (°C)	27	27	21	22	23	
	厚度 (μm)	440	95	440	440	440	
HC層	厚度 (μm)	7	7	—	—	—	
評價	薄片鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H	
		良好	良好	良好	良好	良好	
	薄片外觀	良好	良好	良好	良好	良好	
		深抽高度	6mm	7mm	8mm	8mm	8mm
	成形加工性(深抽性)	成形溫度	162	162	156	157	158
		直角形狀半徑R	1.7mm	2.0mm	1.5mm	1.5mm	1.7mm
		外觀觀察	外觀無異常	外觀無異常	外觀無異常	外觀無異常	外觀無異常
		評價	良好	良好	良好	良好	良好
綜合		良好	良好	良好	良好	良好	

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
被覆層	丙烯酸系樹脂 (B) 之 Tg (°C)	—	—	—	—	105	105
	厚度 (μm)	—	—	—	—	60	30
基材層	拉伸黏度 (應變軟化性)	不良	不良	不良	不良	不良	不良
	聚碳酸酯樹脂之鍵終止劑	PTBP	PTBP	PTBP	PTBP	PTBP	PTBP
	聚碳酸酯樹脂 (A) 之 Tg (°C)	148	148	148	148	148	148
	與丙烯酸系樹脂之 Tg 差: Tg(A)-Tg(B) (°C)	—	—	—	—	43	43
	厚度 (μm)	500	125	500	125	440	95
HC層	厚度 (μm)	—	—	7	7	—	—
評價	薄片鉛筆硬度	2B	2B	B	B	2H	2H
	薄片外觀	不良	不良	不良	不良	良好	良好
		良好	良好	良好	良好	良好	良好
	深抽高度	9mm	8mm	7mm	7mm	7mm	8mm
	成形溫度	178	178	178	178	178	178
	直角形狀半徑R	3.2mm	3.5mm	3.2mm	3.5mm	2.8mm	3.2mm
	外觀觀察	外觀無異常	外觀無異常	外觀無異常	外觀無異常	丙烯酸發泡	丙烯酸發泡
	評價	良好	良好	良好	良好	不良	不良
	綜合	不良	不良	不良	不良	不良	不良

【表 4】

		比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
被覆層	丙烯酸系樹脂 (B) 之 Tg (°C)	105	105	105	105	105	105
	厚度 (μm)	60	30	60	30	60	30
基材層	拉伸黏度 (應變軟化性)	不良	不良	良好	良好	良好	良好
	聚碳酸酯樹脂之鍵終止劑	PTBP	PTBP	PTBP	PTBP	PTBP	PTBP
	聚碳酸酯樹脂 (A) 之 Tg (°C)	148	148	121	121	121	121
	與丙烯酸系樹脂之 Tg 差: Tg(A)-Tg(B) (°C)	43	43	16	16	16	16
	厚度 (μm)	440	95	440	95	440	95
HC層	厚度 (μm)	7	7	—	—	7	7
評價	薄片鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H
	薄片外觀	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		良好	良好	不良	不良	不良	不良
	成形加工性(深抽性)	4mm	5mm	9mm	10mm	7mm	8mm
		178	178	151	151	151	151
		3.0mm	3.3mm	1.0mm	1.3mm	1.0mm	1.3mm
		龜裂	龜裂	外觀無異常	外觀無異常	外觀無異常	外觀無異常
		不良	不良	良好	良好	良好	良好
	綜合		不良	不良	不良	不良	不良

[0144]

(考 察)

以上的結果，可確認藉由形成以丙烯酸系樹脂（B）為主成分之被覆層，可充分提高合成樹脂層合薄片表面（被覆層表面）之硬度。因此，合成樹脂層合薄片及將此成形而成之製品表面變得不易損傷。

又，基材層之聚碳酸酯樹脂（A）的拉伸黏度顯示應變軟化性，即使深抽至深抽高度 7mm 以上，且成形成直角形狀，也可得到不會產生龜裂、白化、發泡、不均等之外觀不良的成形品。更具體而言，聚碳酸酯樹脂（A）之鏈終止劑藉由使用末端烷基（上述式（1）之 R_1 ）之碳數為 8 的 CEPB（實施例 1～4）、末端烷基之碳數為 16 的 EHPB（實施例 5～8）、HDPB（實施例 9）及 CEPB（實施例 10）、及末端烷基之碳數為 12 的 PODB（實施例 11），使聚碳酸酯樹脂（A）之拉伸黏度具備應變軟化性，而實現合成樹脂層合薄片之優異之成形性，同時外觀也可保持良好。又，因具有藉由丙烯酸系樹脂（B）形成之層，故表面之硬度也充分。

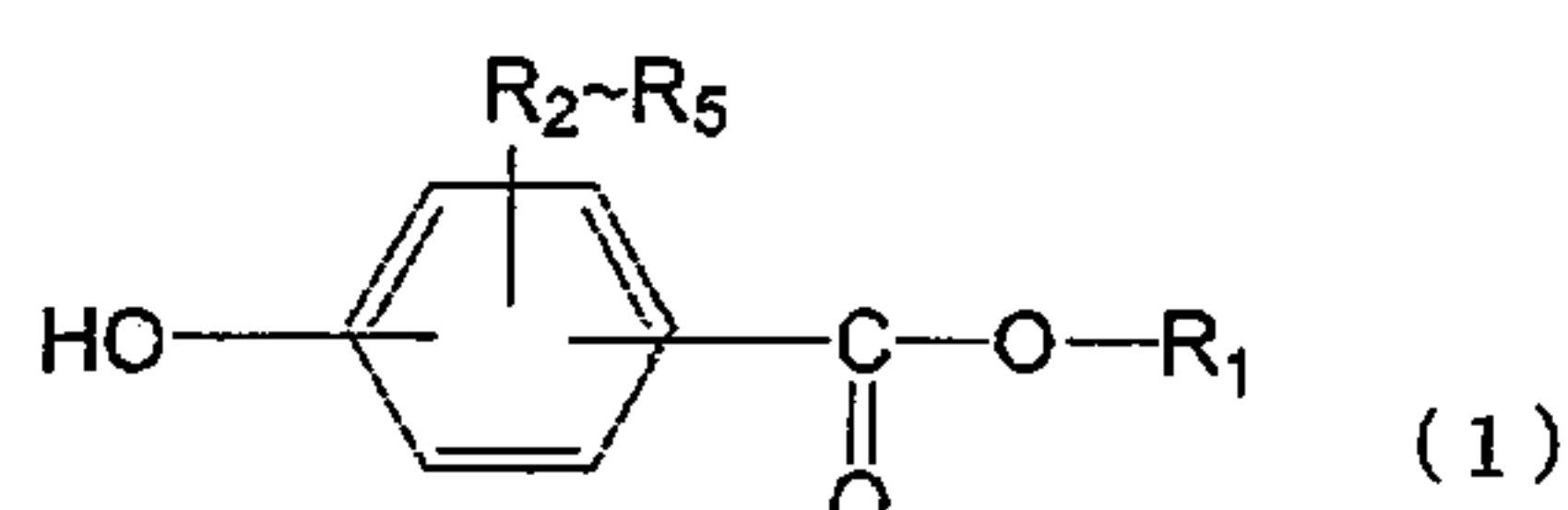
相對於此，未具有丙烯酸系樹脂（B）之層之比較例 1～4 之合成樹脂層合薄片之表面硬度不足，鏈終止劑因使用末端烷基之碳數較少者，故得到應變軟化性及成形加工性差的結果。又，雖具有丙烯酸系樹脂（B）之層，但是使用末端烷基之碳數較少之聚碳酸酯樹脂（A）之比較例 5～8，確認有發泡或龜裂，結果成形性差。此外，雖

具備有應變軟化性，但是聚碳酸酯系樹脂採用含有其他的樹脂之聚合物合金的比較例 9～12，結果薄片外觀差。

藉此，使用本發明之合成樹脂層合薄片時，不僅可得到表面不易受傷，且成形性優異之成形品，且可製造印刷油墨之無退色之模內成型品。模內成型品，例如在基材層側設置以印刷油墨所成之印刷層，進行熱成形，再將熔融樹脂射出成形於印刷層側，設置支撐層者等。

申請專利範圍

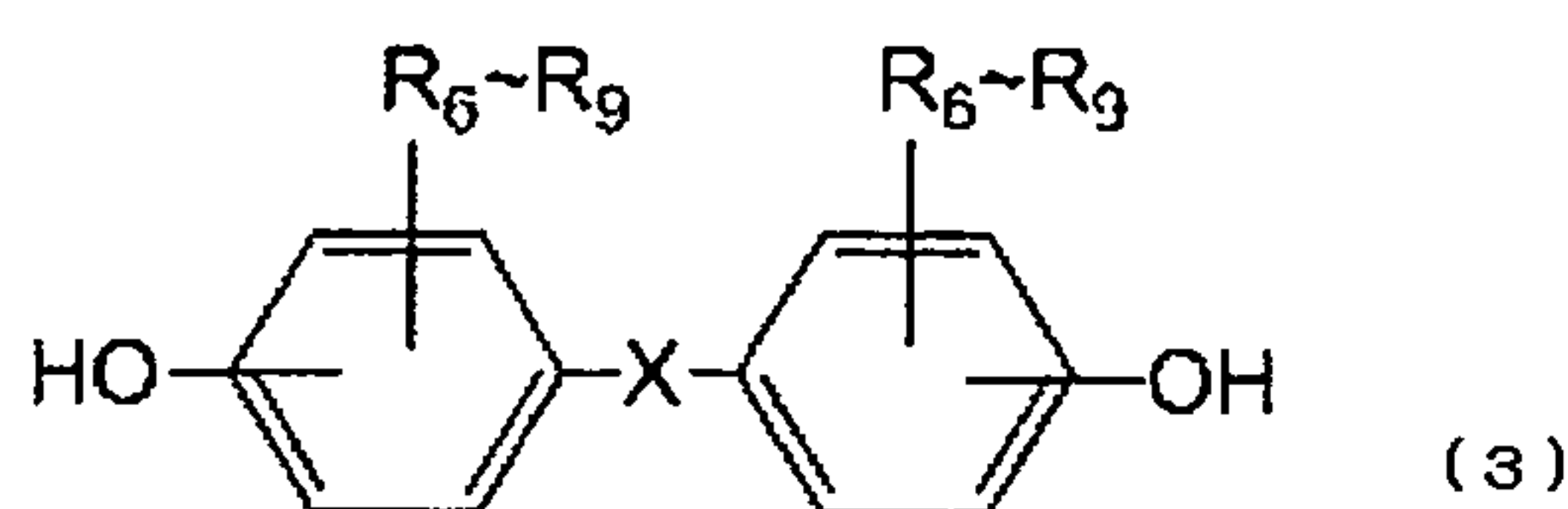
1.一種合成樹脂層合薄片，其係於含有以下述一般式（1）表示之一元酚作為鏈終止劑，使與二元酚及碳酸酯結合劑反應所得之黏度平均分子量 18000~35000 的聚碳酸酯樹脂（A）所成之基材層之至少單面，層合含有丙烯酸系樹脂（B）之被覆層，



（式中， R_1 表示碳數 12~36 之烷基、或碳數 12~36 之烯基， $\text{R}_2\sim\text{R}_5$ 各自表示氫、鹵素、或可具有取代基之碳數 1~20 之烷基或碳數 6~12 之芳基，

前述取代基為鹵素、碳數 1~20 之烷基、或碳數 6~12 之芳基）。

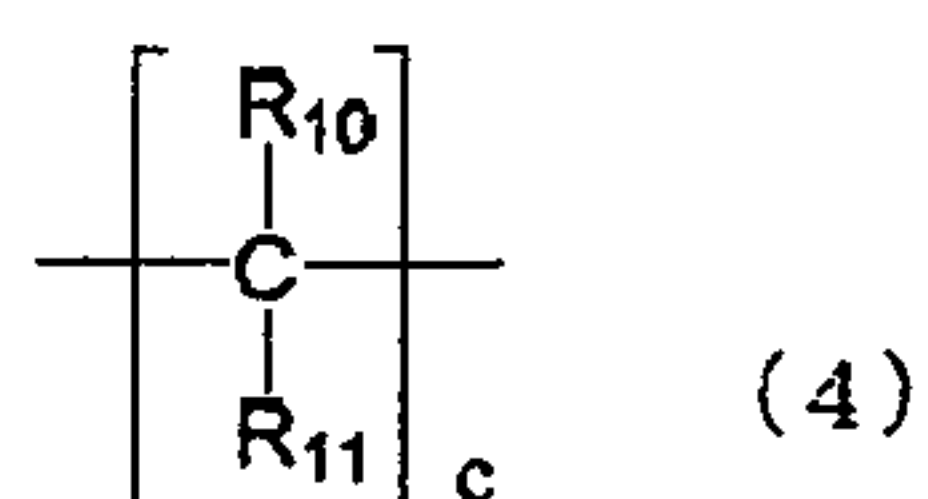
2.如申請專利範圍第 1 項之合成樹脂層合薄片，其中前述二元酚為以下述一般式（3）表示，



（式中， $\text{R}_6\sim\text{R}_9$ 各自獨立表示氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1~20 之烷基、可具有取代基之碳數 1~5 之烷氧基、可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、可具有取代基之碳數 7~17 之芳烷基、或可具有取代基之碳數 2~15 之烯基，

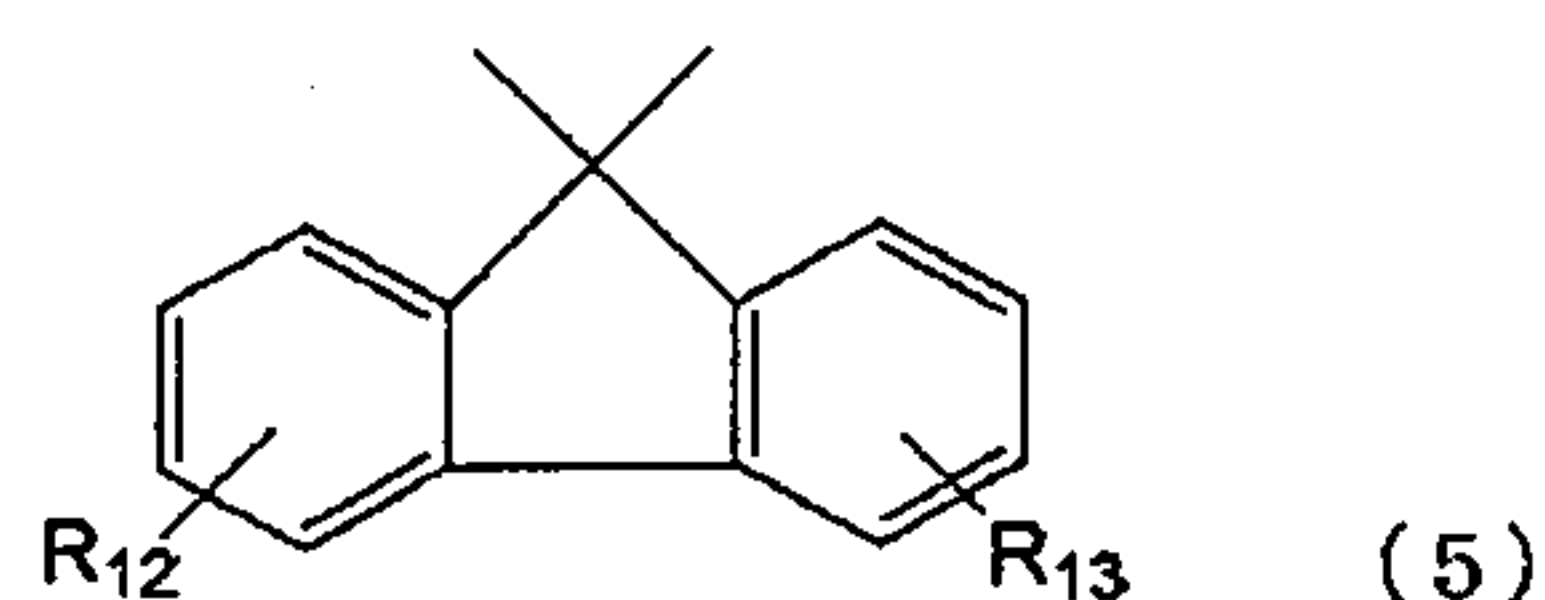
前述取代基為鹵素、碳數 1~20 之烷基、或碳數 6~12 之芳基，

X 為 -O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、或以下述式 (4)~(7) 表示之任一的鍵結基)



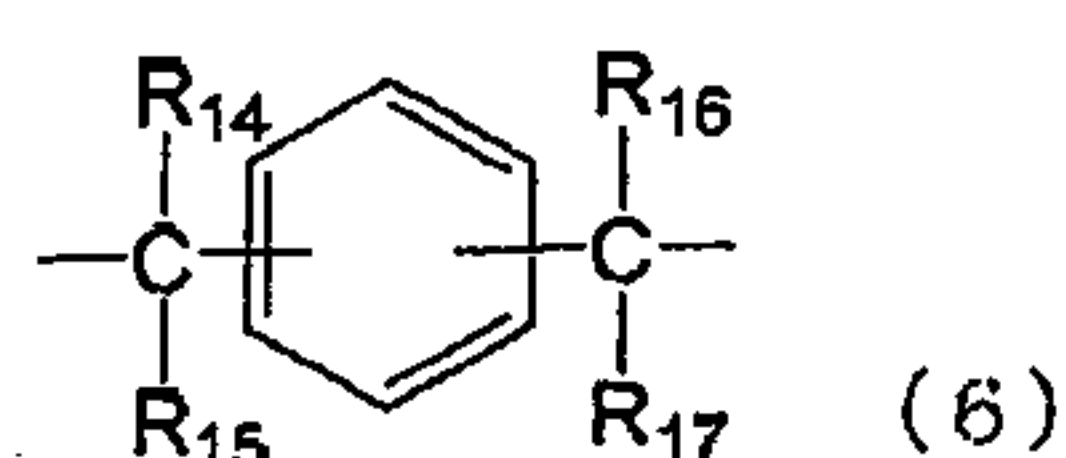
(式中，R₁₀ 及 R₁₁ 各自表示氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1~20 之烷基、可具有取代基之碳數 1~5 之烷氧基、可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、可具有取代基之碳數 2~5 之烯基、或可具有取代基之碳數 7~17 之芳烷基，

R₁₀ 及 R₁₁ 互相鍵結可形成碳數 1~20 之碳環或雜環，c 表示 0~20 之整數)



(式中，R₁₂ 及 R₁₃ 各自表示氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1~20 之烷基、可具有取代基之碳數 1~5 之烷氧基、可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、可具有取代基之碳數 2~5 之烯基、或可具有取代基之碳數 7~17 之芳烷基，

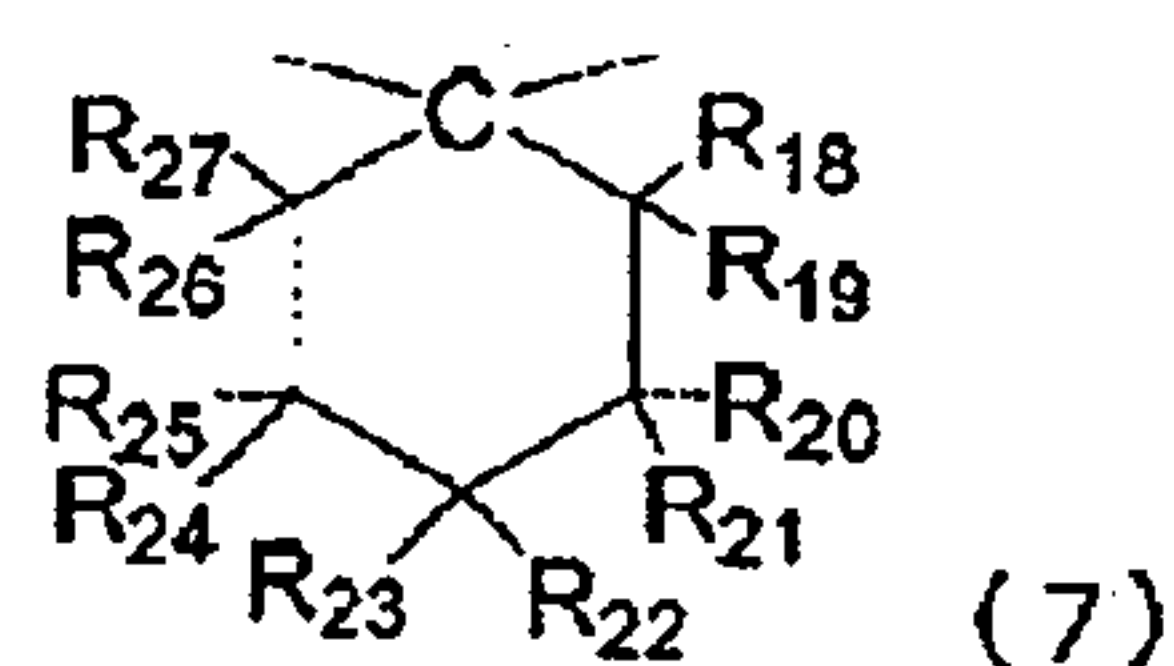
R₁₂ 及 R₁₃ 互相鍵結可形成碳數 1~20 之碳環或雜環)



(式中， $R_{14} \sim R_{17}$ 各自表示氫、鹵素、可具有取代基之碳數 1~20 之烷基、可具有取代基之碳數 1~5 之烷氧基、可具有取代基之碳數 6~12 之芳基、可具有取代基之碳數 2~5 之烯基、或可具有取代基之碳數 7~17 之芳烷基，

R_{14} 及 R_{15} 、及 R_{16} 及 R_{17} 各自互相鍵結可形成碳數 1~20 之碳環或雜環)

(前述式 (3) ~ (6) 之取代基為鹵素、碳數 1~20 之烷基、或碳數 6~12 之芳基)



(式中， $R_{18} \sim R_{27}$ 各自為氫原子、或碳數 1~3 之烷基)。

3.如申請專利範圍第 1 項之合成樹脂層合薄片，其中前述式 (1) 表示之一元酚為選自對羥基苯甲酸 2-己基癸基酯、對羥基苯甲酸十六烷基酯、對羥基苯甲酸十二烷基酯及對羥基苯甲酸 2-乙基己基酯之群中的至少 1 種類以上。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之合成樹脂層合薄片，其中應變速度 0.01~5.0/sec 之條件下之前述聚碳酸酯樹脂 (A) 之拉伸黏度 (elongation viscosity) 表示

應變軟化性。

5.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之合成樹脂層合薄片，其中前述聚碳酸酯樹脂（A）與前述丙烯酸系樹脂（B）之玻璃轉移溫度的絕對值差為 30℃ 以內。

6.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之合成樹脂層合薄片，其係在前述丙烯酸系樹脂（B）層中之與前述聚碳酸酯樹脂（A）層相反側之表面上，層合硬化層。

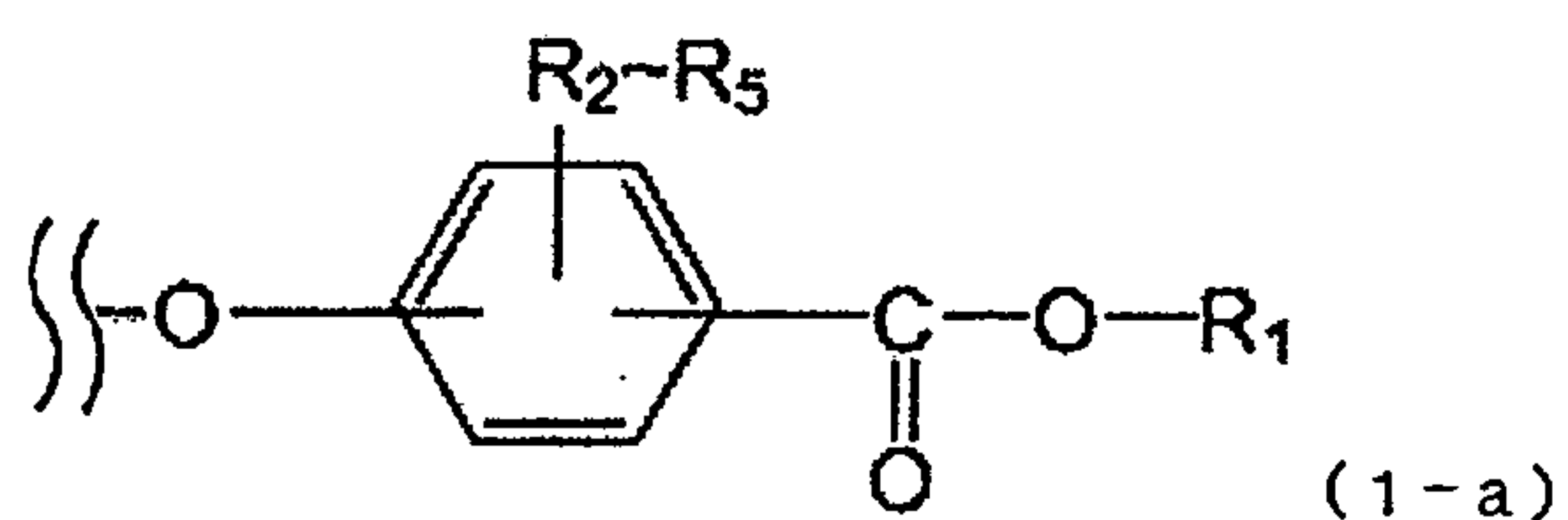
7.如申請專利範圍第 6 項之合成樹脂層合薄片，其中前述硬化層之厚度為 1~20 μ m。

8.一種熱成形體，其係將如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之合成樹脂層合薄片進行熱成形成深抽（deep drawing）高度 5mm 以上所成。

9.如申請專利範圍第 8 項之熱成形體，其中熱成形成直角形狀之直角形狀部的半徑 R 為 3.0mm 以內。

10.一種模內成形體，其係於如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之合成樹脂層合薄片之基材層側，形成印刷層，進行熱成形，進一步將熔融樹脂射出成形於前述印刷層側，形成支撐層（backing layer）所成。

11.一種合成樹脂層合薄片，其係於含有具有以一元酚之鏈終止劑之以下述一般式（1-a）表示的末端基，且黏度平均分子量 18000~35000 之聚碳酸酯樹脂（A）所成之基材層之至少單面，層合含有丙烯酸系樹脂（B）之被覆層，



（式中， R_1 表示碳數 12～36 之烷基、或碳數 12～36 之烯基，

$R_2 \sim R_5$ 各自表示氫、鹵素、或可具有取代基之碳數 1～20 之烷基或碳數 6～12 之芳基，

前述取代基為鹵素、碳數 1～20 之烷基、或碳數 6～12 之芳基）。