

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6543969号
(P6543969)

(45) 発行日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(51) Int. Cl.		F I
B 2 9 C 45/34 (2006.01)		B 2 9 C 45/34
C 0 8 L 69/00 (2006.01)		C 0 8 L 69/00
C 0 8 K 5/524 (2006.01)		C 0 8 K 5/524
C 0 8 K 5/527 (2006.01)		C 0 8 K 5/527
B 2 9 K 69/00 (2006.01)		B 2 9 K 69:00

請求項の数 5 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-46046 (P2015-46046)
 (22) 出願日 平成27年3月9日(2015.3.9)
 (65) 公開番号 特開2016-165817 (P2016-165817A)
 (43) 公開日 平成28年9月15日(2016.9.15)
 審査請求日 平成29年10月2日(2017.10.2)

(73) 特許権者 594137579
 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (74) 代理人 100144967
 弁理士 重野 隆之
 (72) 発明者 広野 正樹
 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三
 菱エンジニアリングプラスチックス株式会
 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粘度平均分子量 10,000 ~ 22,000 の芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 100質量部に対し、少なくとも1種類の安定剤 (B) 0.01 ~ 0.5質量部と、脂肪酸エステル (C) 0.03 ~ 0.3質量部とを含むポリカーボネート樹脂組成物のペレットを、射出成形機で成形して芳香族ポリカーボネート樹脂成形品を製造する方法において、

該安定剤 (B) が、スピロ環骨格を有するホスファイト系安定剤と、スピロ環骨格を有さないホスファイト系安定剤とを含み、該芳香族ポリカーボネート樹脂組成物中の該スピロ環骨格を有するホスファイト系安定剤の含有量が、該スピロ環骨格を有さないホスファイト系安定剤の含有量よりも少なく、

該ペレットの水分量が 500 ~ 3000 ppm であり、

該射出成形機は、射出シリンダーの可塑化ゾーンよりも下流の少なくとも1箇所にベンチが設けられており、

前記ペレットを、前記射出成形機に飢餓状態で供給することを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【請求項2】

前記ペレットの水分量が 1330 ~ 3000 ppm であることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【請求項3】

前記芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) の粘度平均分子量が 12,000 ~ 18,000

0であることを特徴とする請求項1又は2に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【請求項4】

L/Dが30以上の長尺の成形品を製造する請求項1乃至3のいずれか1項に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【請求項5】

前記成形品が導光部材である請求項4に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、射出成形時の黄変の問題を改善し、著しく色相に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂成形品を製造する方法と、この方法により製造された成形品に関する。

本発明はまた、この成形品よりなる導光部材と、この導光部材を用いた照明装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、欧州及び北米等においては、自動車のヘッドランプ及びリアランプに常時点灯するデイライトを設置することにより、昼間の歩行者や対向車からの視認性を高める、自動車のデイライト化が進んでいる。デイライトは一般に、導光部材と、導光部材に光を入射させる光源とを備えている。導光部材の構成材料としては、透明性や耐熱性の観点から、ポリカーボネート樹脂が用いられているが、導光部材には、透明性や耐熱性に加えて、黄色の少ない、優れた色相を有することが要求される。即ち、導光部材は、一般的に、光路長の長いレンズ部品であるため、光源から入射された光を減衰させることなく高効率で伝達するためには、導光部材には、黄変等の着色の問題がなく優れた色相を有することが求められている。

20

【0003】

従来、導光部材用の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物として、特許文献1に、芳香族ポリカーボネート樹脂にリン系安定剤及び脂肪酸エステルを配合した芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。

30

また、特許文献1の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の色相と耐黄変性を更に改善したものとして、特許文献2には、芳香族ポリカーボネート樹脂に配合するリン系安定剤として、2種類のホスファイト系安定剤を用いた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。

【0004】

即ち、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を用いて導光部材を成形した場合、成形過程で受ける熱で芳香族ポリカーボネート樹脂が劣化し、得られる成形品は僅かながら黄色味を帯びることがある。特許文献2の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、特許文献1の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物における色相を改善するものである。

40

【0005】

なお、ポリカーボネート樹脂組成物の射出成形に当たっては、原料を熔融混練して得られたポリカーボネート樹脂組成物のペレットを、所定の条件で乾燥した後、射出成形機のホッパーに投入して射出成形が行われる。例えば、特許文献1の実施例では、得られたペレットを熱風循環式乾燥機により120で5～7時間乾燥した後、射出成形を行っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2007-204737号公報

50

【特許文献2】特開2013-139097号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1及び2の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物であれば、通常の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に比べて、色相が良好な成形品が得られるが、自動車用照明装置に用いられる導光部材にあつては、例えば、300mm長光路のYI値として21未満というような、著しく優れた色相が要求されるのに対して、従来の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物ではこのような要求特性を満足し得ない。

【0008】

本発明は、特許文献1及び2の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形品よりも、更に成形による黄変が少なく、著しく優れた色相を有する芳香族ポリカーボネート樹脂成形品を製造する方法と、この方法により製造された成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記課題を解決するべく、芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法について鋭意研究を重ねた結果、特定の粘度平均分子量の芳香族ポリカーボネート樹脂に、所定の割合で安定剤を配合してなり、所定量以上の水分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを、ベントを有する射出成形機を用いて射出成形することにより、上記課題を解決し得ることを見出した。

【0010】

本発明はこのような知見に基づいて達成されたものであり、以下を要旨とする。

【0011】

[1] 粘度平均分子量10,000~22,000の芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対し、少なくとも1種類の安定剤(B)を0.01~0.5質量部含むポリカーボネート樹脂組成物のペレットを、射出成形機で成形して芳香族ポリカーボネート樹脂成形品を製造する方法において、該ペレットの水分量が200ppm以上であり、該射出成形機は、射出シリンダーの少なくとも1箇所にベントが設けられていることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【0012】

[2] 前記ペレットを、前記射出成形機に飢餓状態で供給することを特徴とする[1]に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【0013】

[3] 前記芳香族ポリカーボネート樹脂(A)の粘度平均分子量が12,000~18,000であることを特徴とする[1]又は[2]に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【0014】

[4] 前記安定剤(B)が、スピロ環骨格を有するホスファイト系安定剤と、スピロ環骨格を有さないホスファイト系安定剤とを含み、前記芳香族ポリカーボネート樹脂組成物中の該スピロ環骨格を有するホスファイト系安定剤の含有量が、該スピロ環骨格を有さないホスファイト系安定剤の含有量よりも少ないことを特徴とする[1]乃至[3]のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【0015】

[5] [1]乃至[4]のいずれかに記載の方法により得られる、L/Dが30以上の長尺の成形品。

【0016】

[6] [5]に記載の成形品よりなる導光部材。

【0017】

[7] [6]に記載の導光部材と、該導光部材に光を入射させる光源とを備えてなる照

10

20

30

40

50

明装置。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、射出成形時の芳香族ポリカーボネート樹脂の劣化、及びそれによる黄変を効果的に抑制し、著しく優れた色相を有する芳香族ポリカーボネート樹脂成形品を製造することができる。

本発明によれば、300mm長光路成形品について測定した300mm長のYI値として21未満を満足する著しく良好な色相の芳香族ポリカーボネート樹脂成形品を製造することが可能であり、製造された芳香族ポリカーボネート樹脂成形品は、特に導光部材、とりわけ自動車用照明装置の導光部材として有用であり、長尺ないしは肉厚の導光部材であ

10

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明で用いる射出成形機の一例を示す構成図である。

【図2】射出成形機へのペレットの供給方法の説明図であり、(a)図は飢餓フィードを示し、(b)図は通常フィードを示す。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0021】

[芳香族ポリカーボネート樹脂組成物]

まず、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法において、成形材料として用いる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物(以下「本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物」と称す場合がある。)について説明する。

20

【0022】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、粘度平均分子量10,000~22,000の芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対して、少なくとも1種類の安定剤(B)を0.01~0.5質量部含むものであり、好ましくは更に、脂肪酸エステル(C)を含有する。

【0023】

<芳香族ポリカーボネート樹脂(A)>

芳香族ポリカーボネート樹脂(A)は、芳香族ヒドロキシ化合物と、ホスゲン又は炭酸のジエステルとを反応させることによって得られる芳香族ポリカーボネート重合体である。上記芳香族ポリカーボネート重合体は分岐を有していてもよい。芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、ホスゲン法(界面重合法)、熔融法(エステル交換法)等の従来法によることができる。

30

【0024】

芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的なものとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、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-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-ジプロモフェニル)プロパン、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、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)ケトン等が挙げられる。

40

【0025】

上記芳香族ジヒドロキシ化合物の中では、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)が特に好ましい。

50

上記芳香族ジヒドロキシ化合物は、1種類を単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0026】

芳香族ポリカーボネート樹脂(A)を製造する際に、上記芳香族ジヒドロキシ化合物に加えてさらに分子中に3個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール等を少量添加してもよい。この場合、上記芳香族ポリカーボネート樹脂(A)は分岐を有するものになる。

【0027】

上記3個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノールとしては、例えばフロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2、4,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのポリヒドロキシ化合物、あるいは3,3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)、5-クロルイサチン、5,7-ジクロルイサチン、5-ブロムイサチン等が挙げられる。この中でも、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン又は1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンが好ましい。上記多価フェノールの使用量は、上記芳香族ジヒドロキシ化合物を基準(100モル%)として好ましくは0.01~10モル%となる量であり、より好ましくは0.1~2モル%となる量である。

【0028】

エステル交換法による重合においては、ホスゲンの代わりに炭酸ジエステルがモノマーとして使用される。炭酸ジエステルの代表的な例としては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等に代表される置換ジアリールカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-tert-ブチルカーボネート等に代表されるジアルキルカーボネートが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、1種類を単独で、又は2種類以上を混合して用いることができる。これらのなかでも、ジフェニルカーボネート、置換ジフェニルカーボネートが好ましい。

【0029】

また上記の炭酸ジエステルは、好ましくはその50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量を、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルで置換してもよい。代表的なジカルボン酸又はジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル及びイソフタル酸ジフェニル等が挙げられる。このようなジカルボン酸又はジカルボン酸エステルで炭酸ジエステルの一部を置換した場合には、ポリエステルカーボネートが得られる。

【0030】

エステル交換法により芳香族ポリカーボネート樹脂を製造する際には、通常、触媒が使用される。触媒種に制限はないが、一般的にはアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、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使用される。中でもアルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物が特に好ましい。これらは、単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。エステル交換法では、上記触媒をp-トルエンスルホン酸エステル等で失活させることが一般的である。

【0031】

上記芳香族ポリカーボネート樹脂(A)には、難燃性等を付与する目的で、シロキサン構造を有するポリマー又はオリゴマーを共重合させることができる。

【0032】

芳香族ポリカーボネート樹脂(A)の粘度平均分子量は、10,000~22,000である。芳香族ポリカーボネート樹脂(A)の粘度平均分子量が10,000未満である場合、得られる成形品の機械的強度が不足し、十分な機械的強度を有するものを得ることができない場合がある。また、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)の粘度平均分子量が2

10

20

30

40

50

2,000を超える場合、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)の熔融粘度が大きくなるため、例えば芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を射出成形して導光部材等の長尺状の成形品を製造する際に優れた流動性を得ることができず、また、樹脂の剪断による発熱量が大きくなり、熱分解により樹脂が劣化する結果、優れた色相を有する成形品を得ることができない場合がある。

芳香族ポリカーボネート樹脂(A)の粘度平均分子量は、好ましくは12,000~18,000であり、より好ましくは14,000~17,000である。

【0033】

ここで粘度平均分子量は、溶媒としてメチレンクロライドを用い、20の温度で測定した溶液粘度より換算して求めたものである。

【0034】

芳香族ポリカーボネート樹脂(A)は、粘度平均分子量の異なる2種以上の芳香族ポリカーボネート樹脂を混合したものであってもよく、また粘度平均分子量が上記範囲外である芳香族ポリカーボネート樹脂を混合して上記粘度平均分子量の範囲内としたものであってもよい。

【0035】

<安定剤(B)>

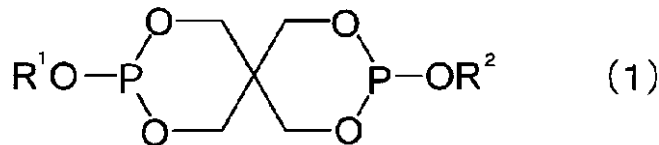
安定剤(B)としては、リン系安定剤が好ましく、特に本発明においては、スピロ環骨格を有するホスファイト系安定剤(以下「第1ホスファイト系安定剤」と称す場合がある。)と、スピロ環骨格を有さないホスファイト系安定剤(以下「第2ホスファイト系安定剤」と称す場合がある。)とを併用することが、黄変抑制の観点から好ましい。

【0036】

第1ホスファイト系安定剤としては、下記一般式(1)で表されるものが好ましい。

【0037】

【化1】



【0038】

(上記一般式(1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、炭素数1~30のアルキル基、又は炭素数6~30のアリール基を表す。)

【0039】

上記一般式(1)中、炭素数1~30のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。炭素数6~30のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0040】

上記スピロ環骨格を有する第1ホスファイト系安定剤としては、例えばジステアрил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-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、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。この中ではジステアрил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-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-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトが特に好ましく用いられる

10

20

30

40

50

これらの第1ホスファイト系安定剤は、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。

【0041】

第2ホスファイト系安定剤は、スピロ環骨格を有さないホスファイト系安定剤であればよく、特に制限はないが、例えばトリス(ジエチルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-*i*-プロピルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-*n*-ブチルフェニル)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(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト等のトリアリールフォスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)(2-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル)(2-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル)(2-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト等の二価フェノール類を含み環状構造を有するトリアリールフォスファイト等が挙げられる。

10

これらの第2ホスファイト系安定剤は、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。

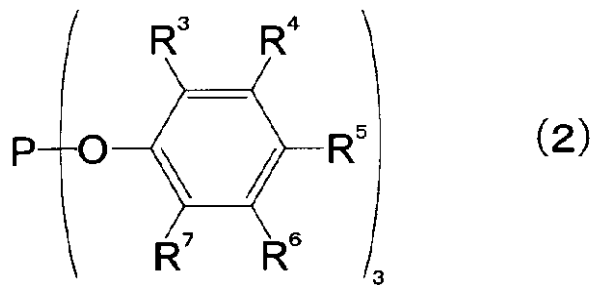
【0042】

20

上記スピロ環骨格を有さない第2ホスファイト系安定剤の中でも、下記一般式(2)で表されるホスファイト系安定剤が好ましい。

【0043】

【化2】



30

【0044】

(上記一般式(2)中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数1~20のアルキル基を表す。)

【0045】

上記の一般式(2)中、 $R^3 \sim R^7$ で表されるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。 $R^3 \sim R^7$ で表されるアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

40

【0046】

安定剤(B)として、上記のスピロ環骨格を有する第1ホスファイト系安定剤と、スピロ環骨格を有さない第2ホスファイト系安定剤とを併用する場合、第1ホスファイト系安定剤を第2ホスファイト系安定剤より少なく用いることが、特に熱エージング時の黄変抑制の観点から好ましく、第1ホスファイト系安定剤及び第2ホスファイト系安定剤の合計に占める第1ホスファイト系安定剤の配合率は、好ましくは3~30質量%であり、より好ましくは5~25質量%である。

50

【0047】

また、安定剤(B)100質量%における第1ホスファイト系安定剤及び第2ホスファイト系安定剤の合計の含有率は、50~100質量%であることが好ましく、80~100質量%であることがより好ましく、100質量%であることが特に好ましい。

【0048】

なお、安定剤(B)100質量%における第1ホスファイト系安定剤及び第2ホスファイト系安定剤の合計の含有率が100質量%未満である場合、安定剤(B)は、上記ホスファイト系安定剤のほかに、ホスホナイト系安定剤、ホスフェート系安定剤等の他のリン系安定剤を含有していてもよい。

【0049】

ホスホナイト系安定剤としては、例えばテトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3,3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3,3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニルフェニルホスホナイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニルフェニルホスホナイト、ビス(2,6-ジ-n-ブチルフェニル)-3-フェニルフェニルホスホナイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニルフェニルホスホナイト等が挙げられる。

【0050】

ホスフェート系安定剤としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリプトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート等が挙げられる。

これらの他のリン系安定剤についても、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。

【0051】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物において、安定剤(B)の配合割合は、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対し、0.01~0.5質量部である。安定剤(B)の配合割合が0.01質量部未満である場合、黄変を十分に抑制することができず、良好な色相を得ることができない。一方、安定剤(B)の配合割合が0.5質量部を超える場合は、成形時のガスが多くなったり、モールドデポジットによる転写不良が起こったりするため、得られる成形品の透明性が低下する。安定剤(B)の配合割合は、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.03~0.4質量部であり、より好ましくは0.05~0.3質量部である。

【0052】

<脂肪酸エステル(C)>

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、成形品の色相をより一層高めるために、脂肪酸エステル(C)を含むことが好ましい。

脂肪酸エステル(C)は脂肪族カルボン酸とアルコールとの縮合化合物である。

【0053】

脂肪酸エステル(C)を構成する脂肪族カルボン酸としては、飽和又は不飽和の、脂肪族モノカルボン酸、ジカルボン酸及びトリカルボン酸が挙げられる。ここで、脂肪族カルボン酸は、脂環式カルボン酸も包含する。脂肪族カルボン酸としては、炭素数6~36のモノカルボン酸又はジカルボン酸が好ましく、炭素数6~36の脂肪族飽和モノカルボン

10

20

30

40

50

酸がさらに好ましい。このような脂肪族カルボン酸の具体例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、吉草酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、テトラトリアコンタン酸、モンタン酸、グルタル酸、アジピン酸及びアゼライン酸などが挙げられる。

【0054】

一方、上記アルコールとしては、飽和又は不飽和の、一価アルコール及び多価アルコールが挙げられる。これらのアルコールは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アリール基などの置換基を有していてもよい。これらのアルコールの中でも、炭素数30以下の一価又は多価の飽和アルコールが好ましく、炭素数30以下の脂肪族飽和一価アルコール又は多価アルコールがさらに好ましい。ここで、脂肪族アルコールは、脂環式アルコールも包含する。

10

【0055】

上記アルコールとしては、例えばオクタノール、デカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、2,2-ジヒドロキシペルフルオロプロパノール、ネオペンチレングリコール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0056】

上記脂肪酸エステル(C)としては、例えば蜜ロウ(ミリスチルパルミテートを主成分とする混合物)、硬化油、ブチルステアレート、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸オクチルドデシル、ステアリルステアレート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、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ジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート等が挙げられる。

20

【0057】

中でも、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート等の脂肪酸モノグリセリドを用いることが好ましい。この場合、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を製造する際、押出機内のバレル及びスクリュウ表面と樹脂との摩擦を低下させ、加工時のポリカーボネート樹脂の温度上昇を防ぐことができるため、得られる成形品の色相を特に優れたものとするとともに黄変をより高度に抑制することができるようになる。

30

【0058】

脂肪酸エステル(C)は、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

【0059】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物において、脂肪酸エステル(C)の含有量は、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対し、0.03~0.3質量部であることが好ましい。脂肪酸エステル(C)の含有量が0.03質量部未満であっても、0.3質量部を超えても、得られる成形品の色相が劣る傾向がある。上記脂肪酸エステル(C)の含有量は、好ましくは芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対し0.04~0.25質量部であり、さらに好ましくは0.05~0.2質量部である。

40

【0060】

<その他の成分>

本発明の芳香族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、任意成分としてさらに酸化防止剤、離型剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、染料、難燃剤、耐衝撃改良剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、相溶化剤、充填剤等が配合されてもよい。

【0061】

<芳香族ポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法>

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを製造するには、例えば、各成分を一括又は分割して配合し、熔融混練してペレット化する方法が挙げられる。各成分の配合方法としては、例えばタンブラー、ヘンシェルミキサー等を使用する方法、フィーダ

50

ーにより定量的に押出機のホッパーに供給して混合する方法などが挙げられる。溶融混練には、例えば単軸混練押出機、二軸混練押出機等を使用することが好ましく、押出機先端の吐出ノズルから押出された芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のストランドを、引き取りローラーにより引き取り、水槽内を搬送して冷却した後、ペレタイザーで所定の大きさにカットして芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得ることができる。

【0062】

[射出成形方法]

次に、上記のような本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを用いて本発明に従って射出成形を行う方法について説明する。

【0063】

<メカニズム>

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法において、射出シリンダーにベントを有する射出成形機を用いて、水分量500ppm以上の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを、好ましくは飢餓状態で供給(以下、「飢餓フィード」と称す場合がある。)して射出成形することにより、成形時の黄変を防止して色相が良好な芳香族ポリカーボネート樹脂成形品を得ることができるメカニズムは以下のように考えられる。

【0064】

即ち、射出シリンダーにベントを有する射出成形機であれば、射出シリンダーにおけるペレットの溶融可塑化でペレットから発生したオリゴマーや残留モノマー等の揮発成分をベントから排出させることができ、これらの成分が成形品中に残留することによる黄変を防止することができる。この際、ペレットが所定量以上の水分を含むことにより、ペレットから発生した水蒸気が、揮発成分を巻き込んでベントから揮散することで、黄変の原因となる揮発成分を効率的に排出させることができるようになる。このため、得られる成形品は、黄変の問題がなく、著しく色相に優れたものとなる。

【0065】

また、ペレットを飢餓フィードとすることにより、後述の通り、ペレットの供給部からも水蒸気や揮発成分を排出することが可能となり、より一層良好な色相の成形品を得ることができるようになる。

【0066】

<射出成形機>

図1を参照して、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法で好適に用いられる射出成形機を説明する。

図1は、本発明に好適に用いられる射出成形機の一例を示す構成図である。

以下において、射出成形機の射出方向の上流側及び下流側を、それぞれ単に「上流」、「下流」と称す。

【0067】

1は、射出シリンダーであり、内部にスクリー2が配置されている。射出シリンダー1の射出方向基端側の供給口1aの直上には、ペレット供給装置10が設けられている。このペレット供給装置10については後述する。

射出シリンダー1の射出方向先端側には、射出ノズル3が設けられており、このノズル3内にスクリー2のヘッド部2aが挿入されている。また、射出シリンダー1の外周には加熱用ヒーター4が装着されている。

【0068】

図1の射出成形機では、射出シリンダー1の射出方向の途中部分の1箇所にはベント5が設けられているため、このベント5から、前述の通り、揮発成分を効率的に排出することができる。

【0069】

ベント5から、揮発成分を効率的に排出するために、ベント5は、射出シリンダー1の可塑化ゾーンよりも下流に設けられていることが好ましい。

即ち、図1に示されるように、射出成形機の射出シリンダー1は、射出方向の基端側か

10

20

30

40

50

ら先端の射出側に向けて、可塑化ゾーン、熔融圧縮ゾーン及び計量ゾーンで構成され、スクリュウ 2 は各々の領域の目的に応じた設計とされている。

【 0 0 7 0 】

可塑化ゾーンは、ペレット供給装置 1 0 により供給されたペレットを熔融、可塑化するための領域であり、この可塑化ゾーンにおいて、ペレットから揮発成分が発生する。

熔融圧縮ゾーンは、可塑化ゾーンからの熔融樹脂を更に熔融させると共に圧縮して揮発成分を脱気する領域であり、本発明に係るベント 5 は、この領域に設けられていることが好ましい。

【 0 0 7 1 】

計量ゾーンは、樹脂の吐出前に樹脂を安定化させ、吐出量のバラツキを抑えるための調整を行う領域である。

【 0 0 7 2 】

通常、可塑化ゾーンは、その長さ L_1 が、射出シリンダー 1 の全長（ここで射出シリンダーの全長とは、射出シリンダーにペレットを供給するための供給口 1 a の中心からスクリュウ 2 のヘッド部 2 a の基端部までの長さをいう。） L に対して、 $1/2 \sim 7/10$ 程度の長さの領域である。また、熔融圧縮ゾーンの長さ L_2 は、射出シリンダー 1 の全長 L の $1/10 \sim 3/10$ 程度であり、計量ゾーンの長さ L_3 は、射出シリンダー 1 の全長 L の $1/10 \sim 3/10$ 程度である。

【 0 0 7 3 】

本発明において、ベント 5 は、射出シリンダー 1 の全長 L に対して、可塑化ゾーンの下流側であって、基端側から $3/10 \sim 1/2$ の部分、即ち、図 1 において、 L_4 が L の $1/2 \sim 7/10$ となるような位置、好ましくは、 $L_4 - L_2$ が L の $1/5 \sim 3/5$ である位置に設けられていることが、揮発成分の排出効率の面で好ましい。

なお、図 1 において、長さ L_4 は、ペレット供給口の中心から、ベント 5 の中心までの距離を示している。

【 0 0 7 4 】

ベント 5 は、図 1 に示す通り、1 箇所のみ設けられていてもよく、射出シリンダー 1 の射出方向の複数箇所に設けられていてもよいが、最も上流側のベントが上記の位置であることが好ましい。

【 0 0 7 5 】

なお、ベント 5 の口径は、通常 $10 \sim 20$ cm 程度である。

【 0 0 7 6 】

< ペレットの水分量 >

本発明においては、上記のようなベントを有する射出成形機に、水分量が 200 ppm 以上のペレットを供給して射出成形を行う。

ペレットの水分量が 200 ppm 未満であると、ベントを有する射出成形機で射出成形を行っても、ベントから揮発成分を効率的に排出することができず、色相の良好な成形品を得ることができない。

揮発成分の排出効率の面から、ペレットの水分量が多い程好ましく、この水分量は 300 ppm 以上であることが好ましく、 500 ppm 以上であることがより好ましい。ただし、計量安定性の観点から、水分量は 3000 ppm 以下であることが好ましく、 2500 ppm 以下であることがより好ましく、 2000 ppm 以下であることが更に好ましい。

【 0 0 7 7 】

上気の水分量のペレットは、射出成形機に供給するペレットの乾燥条件を調節することにより、或いは、前述の方法で得られたペレットを乾燥せずにそのまま用いることにより得ることができる。

通常、前述のように水槽で冷却し、ペレタイザーでペレット化して得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットの水分量は $500 \sim 2000$ ppm 程度であり、本発明では、このようなペレットを乾燥を行うことなく射出成形機に供給することができる。

10

20

30

40

50

この場合には、ペレットの乾燥工程を省略することができ、生産効率の向上を図ることもできる。

【0078】

< 飢餓フィード >

前述の通り、本発明では射出成形機への芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットの供給を飢餓フィードで行うことが好ましい。

以下に、この供給方法について、図2を参照して説明する。

【0079】

通常、ペレットは、図2(a)に示す通り、射出成形機の射出シリンダーの基端側のペレット供給口1aに取り付けられたペレット供給ホッパー20より、その自重で落下させて供給される。この場合、ホッパー20から射出シリンダーの供給口1aを経てスクリー2に到る部分は、図2(a)に示す通り、ペレット30で充満された状態となる。

10

【0080】

これに対して、飢餓フィードを行う場合は、図2(a)に示すように、ホッパー20からのペレット30の供給量を調整可能なスクリーフィーダー11を有するペレット供給装置10を用い、ホッパー20からのペレット30が、自重による落下ではなく、スクリーフィーダー11の回転で所定量が射出シリンダー1の供給口1aに投入されるようにする。このように、ペレット30の投入量を制御することにより、供給口1aの直下のスクリー2のスクリーベット(スクリーのねじ溝部分)はペレットで覆われることなく、その一部が露出した状態となる。このような状態でペレットを供給することを飢餓フィードという。

20

【0081】

このように、飢餓状態でペレットを供給した場合、射出シリンダー1の供給口1a部分にはペレットの存在しない空隙が形成され、この空隙を経て射出シリンダー1内で発生したガス成分等が系外へ排出されるようになる。即ち、ペレット供給口1aが、ベントと同様の機能を果たすようになり、揮発成分や水蒸気の排出効率がより一層向上し、得られる成形品の色相が更に改善される。

【0082】

このような飢餓フィードを行うためのペレット供給装置は市販されており、例えば、後述の実施例で用いた日本油機製「HF-I型」等を用いることができる。

30

【0083】

< 射出成形条件 >

本発明においては、上記のように、ベントを有する射出成形機を用い、好ましくは所定の水分量のペレットを飢餓フィードすること以外は、射出成形条件については通常の状態を採用することができる。例えば、シリンダー温度260~320、金型温度60~120で行うことができる。

【0084】

[成形品]

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法は、特に導光部材のような長尺の成形品の製造に有効であり、例えば、L/D(長径/短径比)が30以上の長尺成形品の製造に適用した場合において、長さ方向においても良好な色相の成形品を得ることができる。

40

この成形品は、導光部材、特に自動車用照明装置の導光部材として有用である。

【0085】

本発明の成形品よりなる導光部材の構成には特に制限はなく、例えば、長尺状の本体部と、この本体部に、その長さ方向に沿って突設された複数のプリズム部とで構成されたものが挙げられる。

このような導光部材と光源を有する照明装置では、光源から、導光部材の本体部の一方の端面又は両方の端面から入射された光が、プリズム部で導光され、本体部の光出射面から出射される。

50

【実施例】

【0086】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0087】

以下の実施例、参考例及び比較例において用いた材料は次のとおりである。

【0088】

(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂

(A-1) 界面重合法で製造されたビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート樹脂
三菱エンジニアリングプラスチックス社製 ユーピロン(登録商標)S-3000 10
粘度平均分子量22,000

(A-2) 界面重合法で製造されたビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート樹脂
三菱エンジニアリングプラスチックス社製 ユーピロン(登録商標)H-4000
粘度平均分子量16,000

(A-3) 界面重合法で製造されたビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート樹脂
三菱エンジニアリングプラスチックス社製 ユーピロン(登録商標)H-7000
粘度平均分子量14,000

【0089】

(B) リン系安定剤

(B-1) ADEKA社製、商品名「アデカスタブAS2112」(トリス(2,4-ジ 20
-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、第2ホスファイト系安定剤)

(B-2) ADEKA社製、商品名「アデカスタブ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、第1ホ
スファイト系安定剤)

(B-3) Properties & Characteristics社製「Doverp
hos S-9228」:ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホ
スファイト(第1ホスファイト系安定剤)

【0090】

(C) 脂肪酸エステル

(C-1) 理研ビタミン(株)製、商品名「リケマールS-100A」(グリセリンモノ 30
ステアレート)

(C-2) 日油(株)製、商品名「ユニスターH476DP」(ペンタエリスリトールジ
ステアレート)

【0091】

[実施例1~3, 5~8, 10、参考例4, 9及び比較例1~6]

<ペレットの製造>

表1~2に示す割合となるように上記(A)~(C)成分を配合し、タンブラーミキサーで均一に混合し、混合物を得た。その後、この混合物を、フルフライトスクリュートとベントとを備えた単軸押出機(製品名:VS-40、いすゞ化工機社製)に供給し、スクリュート回転数70rpm、吐出量10kg/時間、バレル温度250の条件で混練し、押 40
出ノズル先端から、ストランド状に押出した。そして、押出物を水槽にて急冷し、ペレタイザーを用いてカットしてペレット化し、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。なお、表1~2において、各成分の配合割合の単位は質量部である。また、PC分子量は、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物中の芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量である。

【0092】

<射出成形>

上記のようにして得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを用い、図1の通り、射出シリンダーにベント(口径15cm)を有し、またホッパー部にはペレット供給装置(日本油機製「HF-I型」)を備えた射出成形機(東芝機械社製「EC100 50

」)を使用して、飢餓フィードで射出成形を行った。この射出成形機の射出シリンダーの全長 L は75 cmで、可塑化ゾーンの長さ $L_1 = 45$ cm、熔融圧縮ゾーンの長さ $L_2 = 15$ cm、計量ゾーンの長さ $L_3 = 15$ cmで、ベントは、 $L_4 = 50$ cmの位置に設けられている。

ただし、比較例2においては、ベントを閉鎖して(ベントなし)射出成形した。また、比較例4では、飢餓フィードではなく、通常フィード(飢餓フィードなし)とした。

成形は、シリンダー温度280℃、金型温度80℃で行い、300 mmの長光路成形品(6 mm × 4 mm × 300 mm、 $L/D = 75$)を製造した。なお、成形に先立ち、一部のペレットについては乾燥を行い、各ペレットの水分量をカールフィッシャー水分計(三菱化学製水分計/V A - 100)にて測定した。

10

【0093】

<色相評価>

得られた長光路成形品について、長光路分光透過色計(日本電色工業社製「ASA1」)を使用して300 mm長光路のY I値を測定した。

結果を表1~2に示す。色相の指標としてのY I値の合格基準は以下の通りとした。

合格：Y I値が2.1未満

【0094】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	参考例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	参考例9	実施例10
PC分子量	18,000	18,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	16,000	16,000	14,000
芳香族ポリカーボネート樹脂組成物 樹脂配合	50	50	15	15	15	15	15			
	50	50	85	85	85	85	85	100	100	
										100
	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		0.02	0.02	
							0.02			0.02
	0.10		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
		0.05								
	1680	780	1520	1520	920	600	1480	1330	1330	1410
	あり	あり	あり	なし	あり	あり	あり	あり	なし	あり
あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	
300mm長光路Y1	19.8	20.5	18.8	20.1	19.5	19.9	18.4	18.1	19.5	17.5

10

20

30

40

【表 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
PC分子量		18,000	17,000	17,000	17,000	16,000	14,000
芳香族ポリカーボネート樹脂組成物配合	PC-A	50	15	15	15		
	PC-B	50	85	85	85	100	
	PC-C						100
	リン系安定剤-1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	リン系安定剤-2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	リン系安定剤-3						
	脂肪酸エステル-1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	脂肪酸エステル-2						
成形条件	ペレット水分量 (ppm)	195	180	180	180	170	165
	飢餓フィードあり/なし	あり	あり	あり	なし	あり	あり
	ベントあり/なし	あり	なし	あり	あり	あり	あり
300mm長光路YI		25.8	21.0	24.7	26.1	24.1	23.5

10

【0096】

20

表1, 2より、所定の水分量の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを、ベントを備える射出成形機を用いて射出成形することにより、300mm長光路のYI値21未満を満足する、色相が良好な芳香族ポリカーボネート樹脂成形品を得ることができ、特に、芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量を下げると共に、ペレットの水分量を1000ppm以上として飢餓フィードとすることで、300mm長光路のYI値19以下の著しく色相が良好な成形品を得ることができることが分かる。

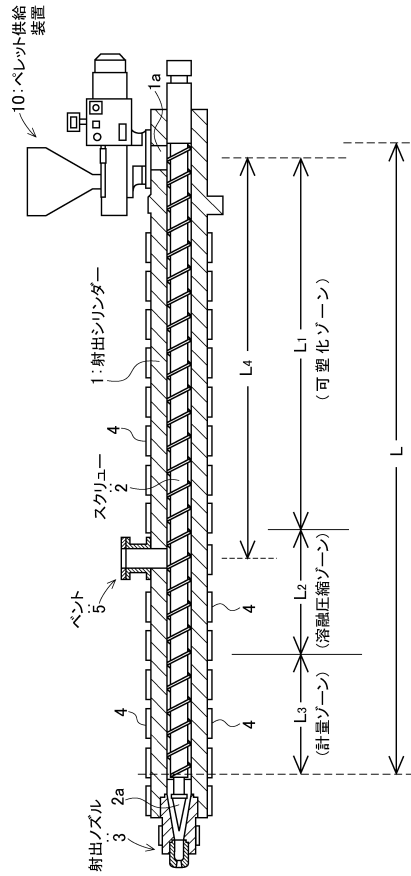
【符号の説明】

【0097】

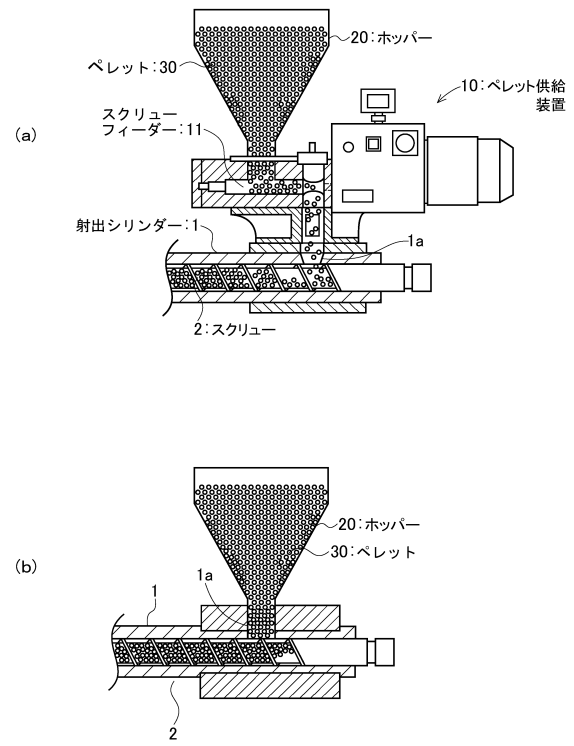
- 1 射出シリンダー
- 2 スクリュー
- 3 射出ノズル
- 4 加熱用ヒーター
- 5 ベント
- 10 ペレット供給装置
- 11 スクリューフィーダー
- 20 ホッパー
- 30 ペレット

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 L 11/00 (2006.01) B 2 9 L 11:00

(72)発明者 江川 誠
神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内

審査官 山本 雄一

(56)参考文献 特開2015-116742(JP,A)
特開2015-110701(JP,A)
特開2016-166277(JP,A)
特開2014-131864(JP,A)
特開2012-162048(JP,A)
特開2010-105373(JP,A)
特開2013-234233(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 9 C 4 5 / 0 0 - 4 5 / 8 4
B 2 9 B 7 / 0 0 - 1 1 / 1 4
B 2 9 B 1 3 / 0 0 - 1 5 / 0 6
C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 0 2
C 0 8 J 5 / 1 2 - 5 / 2 2