

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5879124号
(P5879124)

(45) 発行日 平成28年3月8日(2016.3.8)

(24) 登録日 平成28年2月5日(2016.2.5)

(51) Int. Cl.		F I	
B 2 9 B	9/12	(2006.01)	B 2 9 B 9/12
C O 8 G	64/00	(2006.01)	C O 8 G 64/00
C O 8 L	69/00	(2006.01)	C O 8 L 69/00
C O 8 L	83/04	(2006.01)	C O 8 L 83/04
C O 8 K	5/527	(2006.01)	C O 8 K 5/527

請求項の数 10 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-290051 (P2011-290051)
 (22) 出願日 平成23年12月28日(2011.12.28)
 (65) 公開番号 特開2013-139097 (P2013-139097A)
 (43) 公開日 平成25年7月18日(2013.7.18)
 審査請求日 平成26年12月4日(2014.12.4)

(73) 特許権者 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100081765
 弁理士 東平 正道
 (74) 代理人 100118131
 弁理士 佐々木 渉
 (72) 発明者 岡本 義生
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 (72) 発明者 田中 隆義
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 (72) 発明者 瀧本 正己
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

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ペレットの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粘度平均分子量(M_v)が11,000~22,000の範囲である、ポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法であって、

下記方法により測定した波長380nmにおける光線透過率が97.8%以上となるように、該ペレットを製造する際に用いられる混練機械の樹脂供給量Q(kg/h)と該混練機械のスクリー回転数Ns(rpm)との比Q/Nsを、滞留時間と樹脂に加わるせん断とのバランスから制御してポリカーボネート樹脂組成物を混練する、ポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法。

光線透過率の測定方法：

ポリカーボネート樹脂組成物ペレット6.0gをフラスコ内に計量したのち、全容積が50.0mLになるように塩化メチレンを注ぎ込み、前記ペレットが完全に溶解するまで攪拌する。前記ペレットが完全に溶解し、濃度ムラが無くなった溶液を、光路長5cm、幅1cmの石英ガラス製の透明セルに入れ、分光光度計を用いて波長300~800nmにおける光線透過率を測定する。なお、純塩化メチレンの光線透過率についても測定し、この値を光線透過率100%のリファレンスとする。

光源としては、波長300~359nmについては重水素ランプを、波長360~800nmについてはハロゲンランプを使用する。

【請求項2】

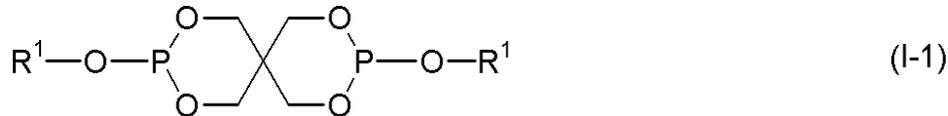
樹脂成分100質量部に対し、下記成分(A)~(F)からなる群より選ばれる少なく

とも1つの成分を含有する、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法。

(A) フェニル基、アルコキシ基及びビニル基のうち少なくとも一種の官能基を有するオルガノポリシロキサン化合物 0.01 ~ 0.3 質量部

(B) 下記一般式(I-1)で表される亜リン酸エステルから選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤 0.01 ~ 0.10 質量部

【化1】



10

[式中、R¹はアリール基又はアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。]

(C) 炭素数16 ~ 30の脂肪酸モノグリセリドから選ばれる少なくとも1種の離型剤 0.01 ~ 0.10 質量部

(D) 下記一般式(II)で表されるポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール 0.1 ~ 5 質量部



[式中、m及びnはそれぞれ独立に4 ~ 60の整数を表し、m+nは20 ~ 90の整数である。]

20

(E) 脂環式エポキシ化合物 0.01 ~ 0.03 質量部

(F) 分子量が200 ~ 10万のアクリル系樹脂 0.01 ~ 1 質量部

【請求項3】

前記混練機械が二軸混練機である、請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法。

【請求項4】

前記混練機械のシリンダー~ダイス温度が220 ~ 270 である、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ペレットの製造方法。

【請求項5】

前記混練機械が、幅広フルフライト、フルフライト、ニュートラルから選ばれるレイアウトを有する1本ものスクリューを有する、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ペレットの製造方法。

30

【請求項6】

(C) 成分の離型剤がステアリン酸モノグリセリドである、請求項2~5のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法。

【請求項7】

(F) 成分のアクリル系樹脂がポリメタクリル酸メチルである、請求項2~6のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法。

【請求項8】

(F) 成分のアクリル系樹脂の分子量が2万~6万である、請求項2~7のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法。

40

【請求項9】

前記波長380nmにおける光線透過率が98.0%以上である、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ペレットの製造方法。

【請求項10】

請求項1~9のいずれかに記載の製造方法により得られるポリカーボネート樹脂組成物ペレットを成形してなる導光部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物ペレット及びその製造方法に関し、詳しくは液晶バックライトユニットの導光板等の光学部材の原料として用いられるポリカーボネート樹脂組成物ペレット及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

ポリカーボネート樹脂又は樹脂組成物（以下「PC」と略することがある。）は、その耐熱性や機械的強度の観点から、小型液晶ディスプレイの導光部材として用いられている（例えば特許文献1を参照）。一般に、PCは、240～270で押出造粒によってペレットに造粒され、該ペレットを射出成形や押出成形することで種々の部材に成形される。

10

ところで、PCを用いた導光部材は、反入光部において光が黄色くなりやすいために画面の色調均一性が得られにくく、ディスプレイの大型化が著しい昨今にあっては、この傾向がより顕著になっている。

PCの短波長域の光線透過率を向上させることについて種々試みられているが、未だ十分でなく、実用に十分なレベルにあるとは言えなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 3 】

【特許文献1】特開平11-158364号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

本発明の課題は、短波長域における光線透過率が高く、導光部材に成形した際に色調均一性の優れるポリカーボネート樹脂組成物ペレットを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂組成物の短波長域の光線透過率は、ポリカーボネート樹脂組成物の混練時及び成形時における熱履歴に大きく影響されることを見出した。本発明はこのような知見に基づき完成するに至ったものである。

【 0 0 0 6 】

30

すなわち本発明は、以下のポリカーボネート樹脂組成物ペレット及びその製造方法を提供する。

< 1 > 濃度12g/dLの塩化メチレン溶液を光路長5cmの石英ガラスセルに入れて光線透過率を測定した際、波長380nmにおける光線透過率が97.0%以上であり、粘度平均分子量(Mv)が11,000～22,000の範囲である、ポリカーボネート樹脂組成物ペレット。

< 2 > ペレットを製造する際に用いられる混練機械の樹脂供給量Q(kg/h)と前記混練機械のスクリー回転数Ns(rpm)との比Q/Nsを、滞留時間と樹脂に加わるせん断とのバランスから適切な範囲に制御して製造された、前記< 1 >に記載のポリカーボネート樹脂組成物ペレット。

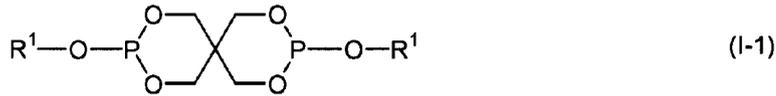
40

< 3 > 樹脂成分100質量部に対し、下記成分(A)～(F)からなる群より選ばれる少なくとも1つの成分を含有する、前記< 1 >又は< 2 >に記載のポリカーボネート樹脂組成物ペレット。

(A) フェニル基、アルコキシ基及びビニル基のうち少なくとも一種の官能基を有するオルガノポリシロキサン化合物0.01～0.3質量部

(B) 下記一般式(I-1)で表される亜リン酸エステルから選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤0.01～0.10質量部

【化1】



[式中、 R^1 はアリール基又はアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。]

(C) 炭素数16～30の脂肪酸モノグリセリドから選ばれる少なくとも1種の離型剤
0.01～0.10質量部

(D) 下記一般式(II)で表されるポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレング
リコール0.1～5質量部



[式中、 m 及び n はそれぞれ独立に4～60の整数を表し、 $m+n$ は20～90の整数である。]

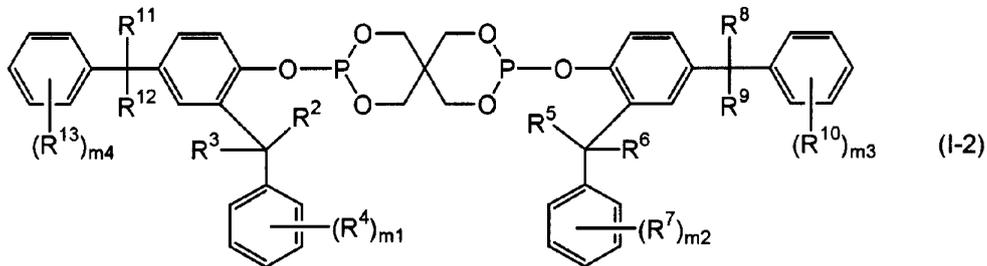
(E) 脂環式エポキシ化合物0.01～0.03質量部

(F) 分子量が200～10万のアクリル系樹脂0.01～1質量部

【0007】

<4> 前記一般式(I-1)で表される亜リン酸エステルが下記一般式(I-2)で表さ
れる化合物である、前記<1>～<3>のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物
ペレット。

【化2】

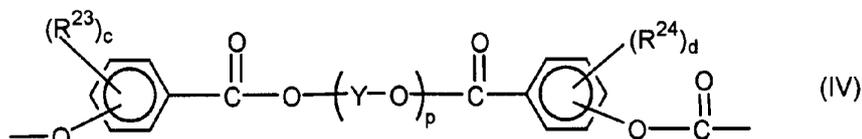
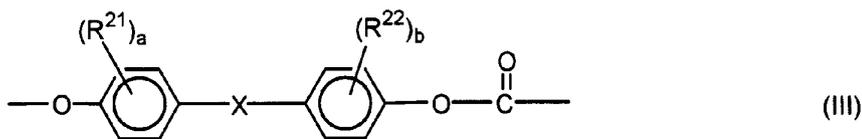


[式(I-2)中、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に水
素原子又はアルキル基を示し、 R^4 、 R^7 、 R^{10} 及び R^{13} は、それぞれ独立にアルキル基、
アリール基又はアラルキル基を示し、 $m_1 \sim m_4$ は、それぞれ独立に0～3の整数を示す
。]

【0008】

<5> ポリカーボネート樹脂組成物の樹脂成分が、下記一般式(III)及び(IV)で
表される繰返し単位をそれぞれ有し、下記一般式(IV)で表される繰返し単位の含有量
が1～10質量%である共重合体を、樹脂成分中5～70質量%含有する、前記<1>～
<4>のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物ペレット。

【化3】



[式中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を表す。Xは単結合

10

20

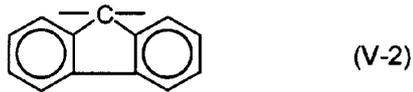
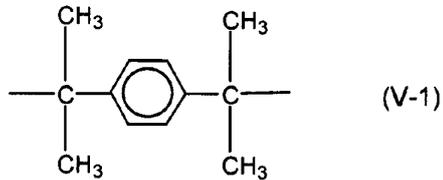
30

40

50

、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基、- S -、- S O -、- S O₂ -、- O -、- C O - 又は下記式 (V - 1) もしくは (V - 2) で表される結合を表す。R²³及びR²⁴は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、Yは炭素数 2 ~ 15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を表す。a ~ dは、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数であり、pは 2 ~ 200 の整数である。]

【化 4】



10

【 0 0 0 9 】

< 6 > 濃度 1.2 g / d L の塩化メチレン溶液を光路長 5 c m の石英ガラスセルに入れて光線透過率を測定した際、波長 380 n m における光線透過率が 97.0 % 以上であるポリカーボネート樹脂組成物ペレットを製造する方法であって、

20

溶融混練時の熱履歴による色調の劣化を抑制するような範囲に混練機械の樹脂供給量 Q (k g / h) と前記混練機械のスクリュウ回転数 N s (r p m) との比 Q / N s を制御してポリカーボネート樹脂組成物を混練造粒する、ポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法。

< 7 > ペレットに造粒する前のポリカーボネート樹脂組成物の波長 380 n m における溶液透過率が 98.0 % 以上であり、混練造粒工程における透過率の低下幅が 1.0 % 以下となるような条件にて混練する、前記 < 6 > に記載のポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法。

< 8 > 前記 < 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物ペレットを成形してなる導光部材。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物ペレットは、ブルーイング剤等の添加剤を含有せずとも黄色味が少なく、短波長域における光線透過率が高い。本発明のペレットを用いて導光部材を成形することで、色調均一性に優れた導光部材を提供することができる。

また、本発明の方法によれば、短波長域における光線透過率の高い、優れた色調を有するポリカーボネート樹脂組成物ペレットを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

40

本発明のポリカーボネート樹脂組成物ペレットは、濃度 1.2 g / d L の塩化メチレン溶液を光路長 5 c m の石英ガラスセルに入れて光線透過率を測定した際、波長 380 n m における光線透過率が 97.0 % 以上であり、粘度平均分子量 (M v) が 11,000 ~ 22,000 の範囲である。

【 0 0 1 2 】

通常、樹脂や樹脂組成物の透過率の測定は射出成形品を用いて行うことが多い。しかしながら、上述したように、本発明者らの知見によれば、ポリカーボネート樹脂組成物の短波長域の光線透過率は、ポリカーボネート樹脂組成物の混練時及び成形時における熱履歴に大きく影響される。すなわち、射出成形品に成形する際にも熱劣化が起こる可能性があり、また、成形ひずみ等の別の因子によって光線透過率が影響を受ける可能性もある。そ

50

のため、熱履歴を受けない方法で、ポリカーボネート樹脂組成物そのものの透過率を定量的に評価する必要がある。

したがって、本発明では、ポリカーボネート樹脂組成物を塩化メチレンに溶解させて濃度 12 g / d L の塩化メチレン溶液を調製し、これを光路長 5 cm (幅 1 cm) の石英ガラスセルに入れて光線透過率を測定する。これにより、ペレットに造粒する前の樹脂組成物、並びにペレットそのものの光学特性について成形の因子を排除して評価することができる。

また、本発明では、導光部材における入光部 / 反入光部の色差を評価する観点から、短波長域における光線透過率として波長 380 nm における光線透過率を測定する。

具体的には、本発明における光線透過率は、以下の方法に従って測定される。

【0013】

(溶液透過率測定法)

PCペレット 6.0 g をフラスコ内に計量したのち、全容積が 50.0 mL になるように塩化メチレンを注ぎ込み、PC が完全に溶解するまで攪拌する(濃度: 12 g / d L)。完全に PC が溶解し、濃度ムラが無くなった溶液を、光路長 5 cm、幅 1 cm の石英ガラス製の透明セルに入れ、波長 300 ~ 800 nm における光線透過率を測定する。なお、純塩化メチレンの光線透過率についても測定し、この値を光線透過率 100% のリファレンスとする。

安定した測定を行う観点から、測定は 25 以下で行うことが好ましい。同様の観点から、測定セルの洗浄は十分に実施し、また、埃が混入しないように測定環境には十分留意する。

光源としては、波長 300 ~ 359 nm については重水素ランプを、波長 360 ~ 800 nm についてはハロゲンランプを使用する。

導光部材向け PC の光線透過率は、一般に 500 ~ 800 nm の可視光中 ~ 高波長域ではペレットの導光性能が変わっても極端には変わらないが、500 nm 以下の短波長域はペレットの色調を反映する。本発明では、中でもサンプル間の透過率差異の反映しやすい、可視光で最も波長の短い 380 nm における光線透過率を選択し、導光特性の指標とした。

溶液の濃度が 12 g / d L よりも高い場合、サンプル間の色調の有意差は大きく検出できるものの、溶液中の塩化メチレンの揮発による濃度のムラが発生しやすいため測定の安定性に乏しく、セルに溶液を注ぎ込んでから長い静置時間を必要とする。一方、溶液の濃度が 12 g / d L よりも低い場合、測定を不安定にする要因である濃度ムラが発生しにくいため安定した測定が実施できるものの、測定で見出せるサンプル間の色調の有意差が小さい。このため、本発明における光線透過率の測定に用いる溶液の濃度は 12 g / d L とした。

【0014】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物ペレットは、色調の観点から、前記の方法で測定した波長 380 nm における光線透過率が 97.0% 以上であり、好ましくは 97.5% 以上、より好ましくは 97.8% 以上、更に好ましくは 98.0% 以上である。色調の観点からは光線透過率は高いほど好ましく、その上限は特に限定されない。

【0015】

本発明におけるポリカーボネート樹脂組成物は、樹脂成分 100 質量部に対し、下記成分(A) ~ (F) からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの成分を含有することが好ましい。

【0016】

(A) フェニル基、アルコキシ基及びビニル基のうち少なくとも一種の官能基を有するオルガノポリシロキサン化合物 0.01 ~ 0.3 質量部

(B) 下記一般式(I-1)で表される亜リン酸エステルから選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤 0.01 ~ 0.10 質量部

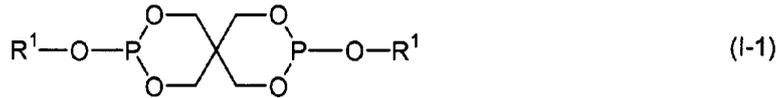
10

20

30

40

【化5】



[式中、R¹はアリール基又はアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。]

(C) 炭素数16～30の脂肪酸モノグリセリドから選ばれる少なくとも1種の離型剤
0.01～0.10質量部

(D) 下記一般式(II)で表されるポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレング
リコール0.1～5質量部



[式中、m及びnはそれぞれ独立に4～60の整数を表し、m+nは20～90の整数で
ある。]

(E) 脂環式エポキシ化合物0.01～0.03質量部

(F) 分子量が200～10万のアクリル系樹脂0.01～1質量部

【0017】

上記(A)成分のオルガノポリシロキサン化合物は、シリコーン系化合物にフェニル基、
アルコキシ基及びビニル基のうち少なくとも一種の官能基を有する反応性シリコーン系
化合物である。

前記オルガノポリシロキサン化合物は、フェニル基、アルコキシ基及びビニル基のうち
少なくとも一種の官能基を有するものであればよく、中でも、25℃における動粘度が1
～500cSt程度のものが好ましい。

この(A)成分は、PC系樹脂において安定剤として作用する化合物であり、(A)成
分を配合することで、成形時の熱劣化による黄変、シルバー(銀条)等の外観不良、気泡
混入を防止することができる。

前記のフェニル基、アルコキシ基及びビニル基のうち少なくとも一種の官能基を有する
オルガノポリシロキサン化合物としては、市販品であるKR-511、KR-9218(い
ずれも信越化学工業(株)製、商品名)を使用することができるが、これに限定されな
い。

(A)成分の配合量は、樹脂成分100質量部に対し、好ましくは0.01～0.3質
量部、より好ましくは0.05～0.2質量部である。少なすぎると安定剤としての効果
が不十分であり、多すぎると曇りが発生する。

【0018】

上記(B)成分の亜リン酸エステルは、前記一般式(I-1)で表される亜リン酸エス
テルであり、酸化防止剤として作用する化合物である。

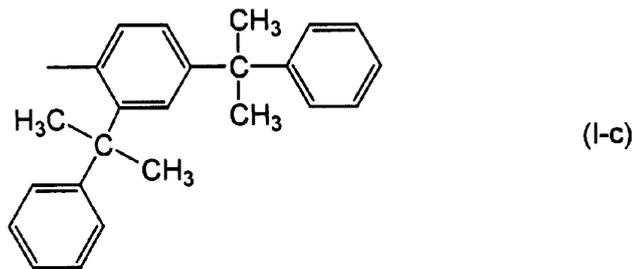
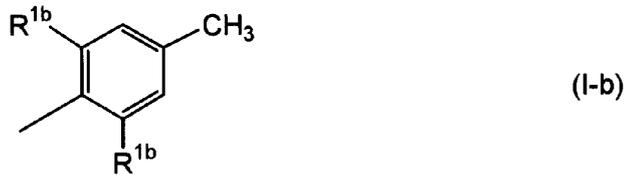
前記一般式(I-1)中、R¹で表されるアルキル基は、炭素数1～10の直鎖又は分
岐のアルキル基であることが好ましい。R¹がアリール基である場合、R¹は以下の一般式
(I-a)、(I-b)、又は(I-c)のいずれかで表されるアリール基が好ましい。

10

20

30

【化6】

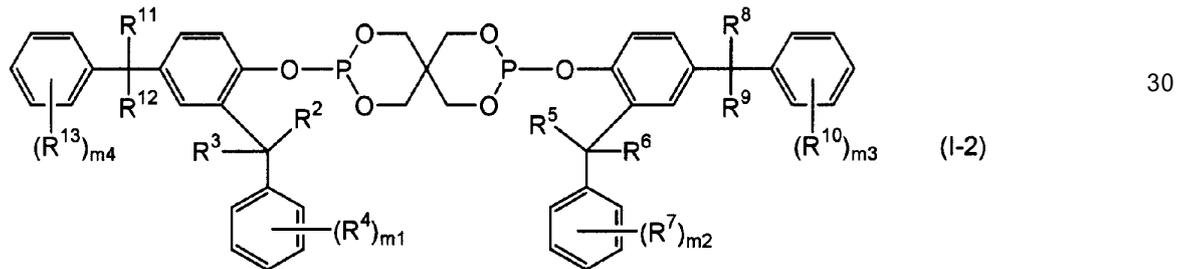


〔式(I-a)中、 R^{1a} は炭素数1～10のアルキル基を表す。式(I-b)中、 R^{1b} は炭素数1～10のアルキル基を表す。〕

【0019】

前記一般式(I-1)で表される亜リン酸エステルは、下記一般式(I-2)で表される化合物であることが好ましい。

【化7】



【0020】

式(I-2)中、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を示し、 R^4 、 R^7 、 R^{10} 及び R^{13} は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 $m_1 \sim m_4$ は、それぞれ独立に0～3の整数を示す。 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 及び R^{12} はメチル基が好ましく、 $m_1 \sim m_4$ は0が好ましい。

【0021】

上記(B)成分の亜リン酸エステルとして、市販品であるアデカスタブPEP36、アデカスタブPEP-8(以上、いずれも(株)ADEKA製、商品名)、Weston 618、Weston 619G(以上、いずれもGE社製、商品名)、及びDoverphos S-9228PC(Dover Chemical社製、商品名)を使用することができるが、これに限定されない。

(B)成分の配合量は、樹脂成分100質量部に対し、好ましくは0.01～0.10質量部、より好ましくは0.03～0.08質量部である。少なすぎると酸化防止効果が不十分であり、多すぎても酸化防止効果の向上は認められなくなる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

上記(C)成分の離型剤は、炭素数16～30の脂肪酸モノグリセリドから選ばれる少なくとも1種である。炭素数16～30の脂肪酸モノグリセリドの具体例としてはステアリン酸モノグリセリド等が挙げられる。

離型性に加え帯電性をも有することから、離型剤としては脂肪酸モノグリセリドが好適に用いられるが、脂肪酸フルエステルを用いることもできる。

(C)成分の配合量は、樹脂成分100質量部に対し、好ましくは0.01～0.10質量部、より好ましくは0.03～0.05質量部である。少なすぎると離型性が十分発現せず、多すぎると高温成形時の色調安定性が低下する。

【 0 0 2 3 】

上記(D)成分のポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコールは、前記一般式(II)で表される化合物である。

前記一般式(II)中、m、nは、それぞれ独立に4～60の整数を示し、m+nは20～90の整数である。好ましくは、mは10～40、nは10～40、m+nは20～80であり、より好ましくは、mは15～35、nは15～35、m+nは30～70である。

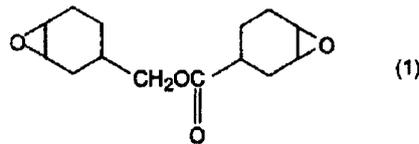
(D)成分の配合量は、樹脂成分100質量部に対し、色調向上効果の観点から、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.1～1.2質量部である。

【 0 0 2 4 】

上記(E)成分の脂環式エポキシ化合物は、脂環式エポキシ基、すなわち脂肪族環内のエチレン結合に酸素1原子が付加したエポキシ基をもつ環状脂肪族化合物をいう。具体的には特開平11-158364号公報に示された下記式(1)～(10)で表されるものが好適に用いられる。

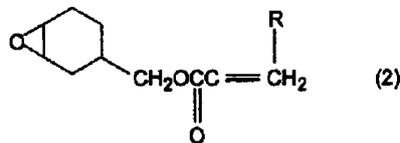
【 0 0 2 5 】

【化8】



【 0 0 2 6 】

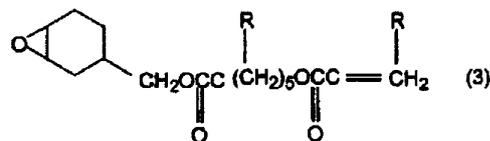
【化9】



(R : H 又は CH₃)

【 0 0 2 7 】

【化10】



(R : H 又は CH₃)

【 0 0 2 8 】

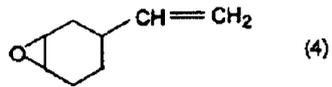
10

20

30

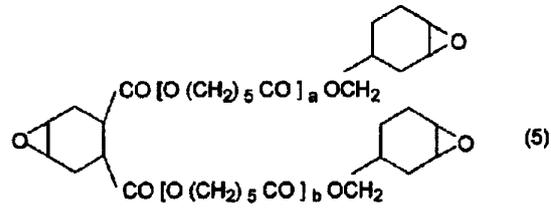
40

【化11】



【0029】

【化12】

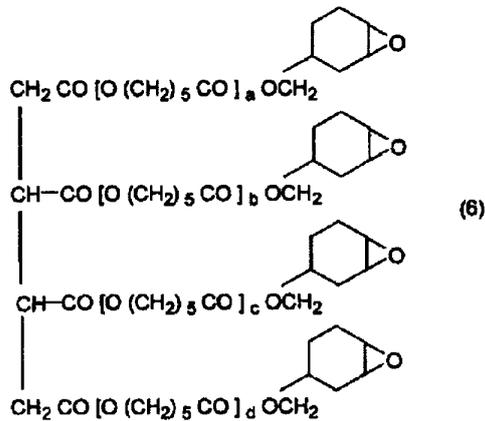


10

(a + b = 1 又は 2)

【0030】

【化13】

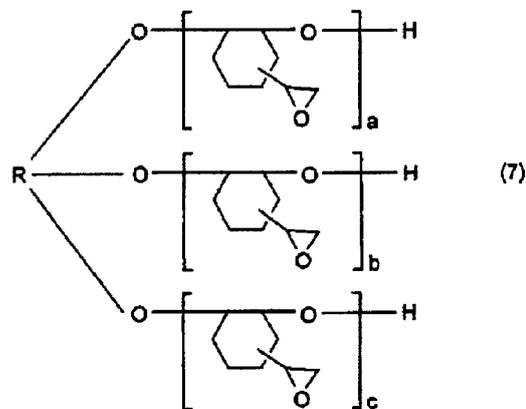


20

(a + b + c + d = 1 ~ 3)

【0031】

【化14】

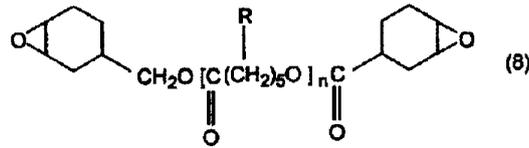


40

(a + b + c = n (整数) , R : 炭化水素基)

【0032】

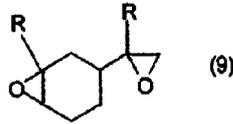
【化15】



(n : 整数, R : 炭化水素基)

【0033】

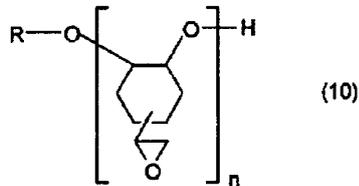
【化16】



(R : 炭化水素基)

【0034】

【化17】



(n : 整数, R : 炭化水素基)

【0035】

上記脂環式エポキシ化合物の中でも、式(1)、式(7)又は式(10)で表される化合物が、PC系樹脂への相溶性に優れ、透明性を損なうことがない点でより好ましく用いられる。

ポリカーボネート樹脂に脂環式エポキシ化合物を配合することにより、耐加水分解性も向上させることが可能となる。

(E)成分の脂環式エポキシ化合物の配合量は、樹脂成分100質量部に対し、0.01~0.03質量部である。

【0036】

上記(F)成分のアクリル系樹脂とは、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリロニトリル及びその誘導体のモノマー単位から選ばれる少なくとも一種を繰り返し単位とするポリマーをいい、単独重合体又はスチレン、ブタジエン等との共重合体をいう。具体的にはポリアクリル酸、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリアクリロニトリル、アクリル酸エチル-アクリル酸-2-クロロエチル共重合体、アクリル酸-n-ブチル-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体などが挙げられる。これらの中でも、特に、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を好適に用いることができる。

(F)成分のアクリル系樹脂は、分子量が200~10万であることを要し、好ましくは2万~6万である。分子量が200~10万であると、成形時に、PC共重合体及び他のPC樹脂とアクリル系樹脂との間の相分離が速くなりすぎることがないので、成形品において十分な透明性が得られる。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)としては公知のものを使用することができるが、通常、過氧化物、アゾ系の重合開始剤の存在下、メタクリル酸メチルモノマーを塊状重合して製造されたものが好ましい。

(F)成分の配合量は、樹脂成分100質量部に対し、好ましくは0.01~1質量部

10

20

30

40

50

、より好ましくは0.05～0.5質量部、更に好ましくは0.1～0.3質量部である。アクリル系樹脂の配合量が0.01質量部以上であると、成形品の透明性が向上し、1質量部以下であると、他の所望物性を損なうことなく透明性を保持することができる。

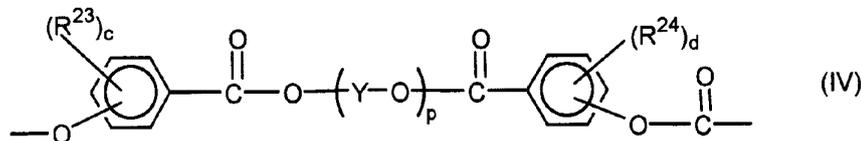
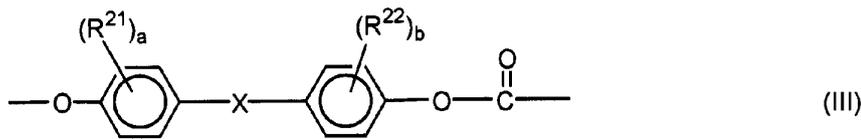
【0037】

本発明におけるポリカーボネート樹脂組成物の樹脂成分は、単一のポリカーボネート樹脂でもよく、2種以上のポリカーボネート樹脂の混合物でもよい。ポリカーボネート樹脂は特に限定されないが、ビスフェノールAを原料とするビスフェノールAポリカーボネート樹脂が好ましい。

【0038】

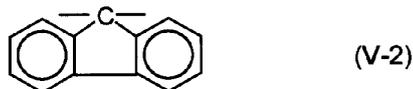
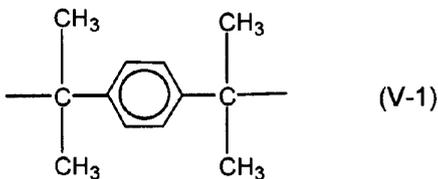
また、ポリカーボネート樹脂は共重合体であってもよく、色調の観点から、下記一般式(III)及び(IV)で表される繰返し単位をそれぞれ有し、下記一般式(IV)で表される繰返し単位の含有量が1～10質量%である、フェノール変性ジオール共重合ポリカーボネートを用いることができる。

【化18】



[式中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を表す。Xは単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 又は下記式(V-1)もしくは(V-2)で表される結合を表す。 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を表し、Yは炭素数2～15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を表す。a～dは、それぞれ独立に0～4の整数であり、pは2～200の整数である。]

【化19】



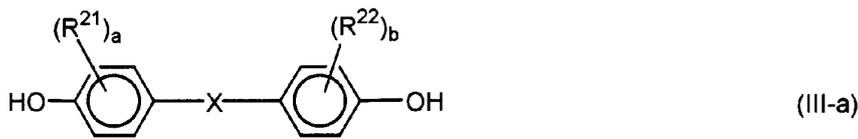
【0039】

上記共重合体は、後述する二価フェノールとフェノール変性ジオールとを界面重合法によって共重合させることにより得ることができる。具体的には、例えば、塩化メチレン等の不活性溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、更に必要により触媒や分岐剤を添加し、二価フェノール、フェノール変性ジオール及びホスゲン等のカーボネート前駆体を反応させる。

【 0 0 4 0 】

二価フェノールとしては、下記一般式 (I I I - a) で表される化合物を挙げるができる。

【 化 2 0 】



【 0 0 4 1 】

前記一般式 (I I I) 及び (I I I - a) 中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。アルキル基は直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げるができる。a 及び b は、それぞれ R^{21} 及び R^{22} の置換数を表し、0 ~ 4 の整数である。なお、 R^{21} が複数ある場合、複数の R^{21} は互いに同一でも異なってもよく、 R^{22} が複数ある場合、複数の R^{22} は互いに同一でも異なってもよい。

【 0 0 4 2 】

前記一般式 (I I I) 及び (I I I - a) 中、X は、単結合、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、-CO- 又は前記式 (V - 1) もしくは (V - 2) で表される結合を表す。

炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチリレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基としては、例えばエチリデン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基としては、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基としては、例えばシクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

上記一般式 (I I I - a) で表される二価フェノールとしては様々なものがあるが、特に、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン [通称 : ビスフェノール A] が好適である。

ビスフェノール A 以外のビスフェノールとしては、例えば、ビス (ヒドロキシアリール) アルカン類、ビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類、ジヒドロキシアリールエーテル類、ジヒドロキシジアリールスルフィド類、ジヒドロキシジアリールスルホキソド類、ジヒドロキシジアリールスルホン類、ジヒドロキシジフェニル類、ジヒドロキシジアリールフルオレン類、ジヒドロキシジアリールアダマンタン類、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、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、10, 10 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 9 - アントロン、1, 5 - ビス (4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 2, 3 - ジオキサペンタエン、
- ビスヒドロキシフェニルポリジメチルシロキサン化合物等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

ビス (ヒドロキシアリール) アルカン類の具体例としては、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン ; 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン ; 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ブタン ; 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) オクタン ; 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フェニルメタン ; 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパン ; ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ナフチルメタン ; 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - *t* - ブチルフェニル) プロパン ; 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - プロモフェニル) プロパン ; 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - テトラメ

10

20

30

40

50

チルフェニル)プロパン; 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - クロロフェニル)プロパン; 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - テトラクロロフェニル)プロパン; 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - テトラブロモフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0045】

ビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類の具体例としては、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロペンタン; 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン; 2, 2' - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ノルボルネン等が挙げられる。

ジヒドロキシアリールエーテル類の具体例としては、4, 4' - ジヒドロキシフェニルエーテル; 4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルフェニルエーテル等が挙げられる。

10

ジヒドロキシジアリールスルフィド類の具体例としては、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド; 4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルフィド等が挙げられる。

ジヒドロキシジアリールスルホキsid類の具体例としては、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホキsid; 4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホキsid等が挙げられる。

【0046】

ジヒドロキシジアリールスルホン類の具体例としては、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホン等が挙げられる。

20

ジヒドロキシジフェニル類の具体例としては、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル等が挙げられる。

ジヒドロキシジアリールフルオレン類の具体例としては、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン; 9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレン等が挙げられる。

ジヒドロキシジアリールアダマンタン類の具体例としては、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン; 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン; 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等が挙げられる。

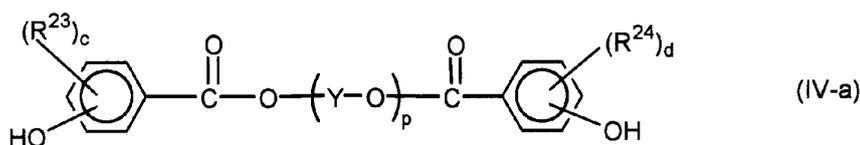
30

これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

【0047】

フェノール変性ジオールとしては、下記一般式(IV-a)で表される化合物を挙げる
ことができる。

【化21】



40

【0048】

前記一般式(IV)及び(IV-a)中、R²³及びR²⁴は、それぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基を表し、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。c及びdは、それぞれR²³及びR²⁴の置換数を表し、0~4の整数である。なお、R²³が複数ある場合、複数のR²³は互いに同一でも異なってもよく、R²⁴が複数ある場合、複数のR²⁴は互いに同一でも異なってもよい。

【0049】

前記一般式(IV)及び(IV-a)中、Yは炭素数2~15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を表す。炭素数2~15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基としては、エチレン基

50

、プロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基及びイソペンチレン基等のアルキレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基及びイソペンチリデン基等のアルキリデン残基が挙げられる。pは2～200の整数であり、好ましくは6～70である。

【0050】

上記一般式(IV-a)で表されるフェノール変性ジオールは、ヒドロキシ安息香酸又はそのアルキルエステル、酸塩化物とポリエーテルジオールから誘導される化合物である。フェノール変性ジオールは、特開昭62-79222号公報、特開昭60-79072号公報、特開2002-173465号公報等で提案されている方法により合成することができるが、これらの方法により得られるフェノール変性ジオールに対し適宜精製を加えることが望ましい。精製方法としては、例えば、反応後段で系内を減圧にし、過剰の原料(例えばパラヒドロキシ安息香酸)を留去する方法、フェノール変性ジオールを水又はアルカリ水溶液(例えば炭酸水素ナトリウム水溶液)等で洗浄する方法等が望ましい。

【0051】

ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルとしては、ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、ヒドロキシ安息香酸エチルエステル等が代表例である。ポリエーテルジオールは、 $\text{HO}-(\text{Y}-\text{O})_p-\text{H}$ で表され、炭素数2～15の直鎖状または分岐状のアルキルエーテルの繰返しからなるものである。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。入手性及び疎水性の観点からポリテトラメチレングリコールが特に好ましい。ポリエーテルジオールのエーテル部の繰返し数pは2～200、好ましくは6～70であるものが好ましい。pが2以上であると、フェノール変性ジオールを共重合する際の効率が良く、pが70以下であると、PC共重合体の耐熱性の低下が小さいという利点がある。

酸塩化物の代表例としてはヒドロキシ安息香酸とホスゲンから得られるものが代表例である。より具体的には特許第2652707号公報等に記載の方法により得ることができる。ヒドロキシ安息香酸又はそのアルキルエステルはパラ体、メタ体、オルト体のいずれでも良いが、共重合反応の面からはパラ体が好ましい。オルト体は水酸基に対する立体障害のため共重合の反応性に劣るおそれがある。

【0052】

PC共重合体の製造工程において、フェノール変性ジオールは、その変質等を防ぐため、可能な限り塩化メチレン溶液として用いるのが好ましい。塩化メチレン溶液として用いることができない場合、NaOH等のアルカリ水溶液として用いることができる。

PC共重合体において、フェノール変性ジオールの共重合量を増やせば流動性は改善されるが耐熱性が低下する。従って、フェノール変性ジオールの共重合量は所望の流動性と耐熱性のバランスにより選択することが好ましい。フェノール変性ジオール共重合量が40質量%を超えると特開昭62-79222号公報に示されるように、エラストマー状となり、一般のPC樹脂と同様の用途への適用ができなくなるおそれがある。100以上の耐熱性を保持するにはPC共重合体中に含まれるフェノール変性ジオール残基の量は、本発明においては1～30質量%であることを要し、好ましくは1～20質量%、より好ましくは1～15質量%である。

【0053】

分子量調節剤としては、通常PC樹脂の重合に用いられるものであれば、任意のものを用いることができる。

具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、o-n-ブチルフェノール、m-n-ブチルフェノール、p-n-ブチルフェノール、o-イソブチルフェノール、m-イソブチルフェノール、p-イソブチルフェノール、o-t-ブチルフェノール、m-t-ブチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、o-n-ペンチルフェノール、m-n-ペンチルフェノール、p-n-ペンチルフェノール、o-n-ヘキシルフェノール、m-n-ヘキシルフェノール、p-n-ヘキシルフェノール、p-t-オクチルフェノール、o-シクロヘキシルフェノール、m-シクロヘキシルフェノール、p-シクロヘキ

10

20

30

40

50

シルフェノール，o - フェニルフェノール，m - フェニルフェノール，p - フェニルフェノール，o - n - ノニルフェノール，m - ノニルフェノール，p - n - ノニルフェノール，o - クミルフェノール，m - クミルフェノール，p - クミルフェノール，o - ナフチルフェノール，m - ナフチルフェノール，p - ナフチルフェノール；2，5 - ジ - t - ブチルフェノール；2，4 - ジ - t - ブチルフェノール；3，5 - ジ - t - ブチルフェノール；2，5 - ジクミルフェノール；3，5 - ジクミルフェノール；p - クレゾール，プロモフェノール，トリプロモフェノール、平均炭素数12～35の直鎖状又は分岐状のアルキル基をオルト位、メタ位又はパラ位に有するモノアルキルフェノール；9 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 9 - (4 - メトキシフェニル)フルオレン；9 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 9 - (4 - メトキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレン；4 - (1 - アダマンチル)フェノール等が挙げられる。

10

これらの一価フェノールの中では、p - t - ブチルフェノール，p - クミルフェノール，p - フェニルフェノール等が好ましく用いられる。

【0054】

触媒としては、相間移動触媒、例えば三級アミン又はその塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩等を好ましく用いることができる。三級アミンとしては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N，N - ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン等が挙げられ、また三級アミン塩としては、例えばこれらの三級アミンの塩酸塩、臭素酸塩等が挙げられる。四級アンモニウム塩としては、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリブチルベン

20

ジルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド等が、四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミド等が挙げられる。これらの触媒は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。上記触媒の中では、三級アミンが好ましく、特にトリエチルアミンが好適である。

【0055】

不活性有機溶剤としては、各種のものがある。例えば、ジクロロメタン（塩化メチレン）；トリクロロメタン；四塩化炭素；1，1 - ジクロロエタン；1，2 - ジクロロエタン；1，1，1 - トリクロロエタン；1，1，2 - トリクロロエタン；1，1，1，2 - テ

30

トラクロロエタン；1，1，2，2 - テトラクロロエタン；ペンタクロロエタン；クロロベンゼン等の塩素化炭化水素や、トルエン、アセトフェノン等が挙げられる。これらの有機溶剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせ用いてもよい。これらの中では、特に塩化メチレンが好適である。

【0056】

分岐剤として、例えば、1，1，1 - トリス（4 - ヒドロキシフェニル）エタン；4，4' - [1 - [4 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール；，'，" - トリス（4 - ヒドロキシフェニル） - 1，3，5 - トリイソプロピルベンゼン；1 - [- メチル - - (4' - ヒドロキシフェニル)エチル] - 4 - ['，' - ビス（4" - ヒドロキシフェニル）エチル]ベンゼン；フロログリシン，トリメリト酸，イサチンビス（o - クレゾール）等の官能基を3つ以上有する化合物を用いることもできる。

40

【0057】

樹脂成分中における前記共重合体の配合量は、樹脂成分100質量%に対し、色調向上効果の観点から、好ましくは5～70質量%、より好ましくは15～60質量%、更に好ましくは20～50質量%である。

【0058】

ポリカーボネート樹脂組成物には、上記各成分の他に必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で各種添加剤を配合してもよい。各種添加剤としては、例えば、上記（B）成分以外のリン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾ

50

フェノン系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系等の光安定剤、脂肪族カルボン酸エステル系化合物、パラフィン系化合物、シリコンオイル、ポリエチレンワックス等の内部潤滑剤、常用の難燃化剤、難燃助剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤等が挙げられる。これらの成分の配合量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜決定されるが、例えば、樹脂成分100質量部に対して、0.01~1質量部程度であり、好ましくは0.05~0.3質量部、より好ましくは0.1~0.3質量部である。

【0059】

上記(B)成分以外のリン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルニルホスファイト、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、フェニルジ(トリデシル)ホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリス(イソデシル)ホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、ジブチルヒドロジェンホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ピフェニレンジホスホナイト、4,4'-イソプロピリデンジフェノールドデシルホスファイト、4,4'-イソプロピリデンジフェノールトリデシルホスファイト、4,4'-イソプロピリデンジフェノールテトラデシルホスファイト、4,4'-イソプロピリデンジフェノールペンタデシルホスファイト、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジ-トリデシルホスファイト-5-t-ブチルフェニル)ブタン、3,4,5,6-ジベンゾ-1,2-オキサホスファン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルブチルホスフィン、ジフェニルオクタデシルホスフィン、トリス-(p-トリル)ホスフィン、トリス-(p-ノニルフェニル)ホスフィン、トリス-(ナフチル)ホスフィン、ジフェニル-(ヒドロキシメチル)-ホスフィン、ジフェニル-(アセトキシメチル)-ホスフィン、ジフェニル-(エチルカルボキシエチル)-ホスフィン、トリス-(p-クロロフェニル)ホスフィン、トリス-(p-フルオロフェニル)ホスフィン、ジフェニルベンジルホスフィン、ジフェニル-シアノエチルホスフィン、ジフェニル-(p-ヒドロキシフェニル)-ホスフィン、ジフェニル-1,4-ジヒドロキシフェニル-2-ホスフィン、フェニルナフチルベンジルホスフィン等が挙げられる。

【0060】

上記(B)成分以外のリン系酸化防止剤としては、例えば、Irgafos 168、Irgafos 12、Irgafos 38(以上、いずれもBASF社製、商品名)、アデカスタブC、アデカスタブ329K(以上、いずれも(株)ADEKA製、商品名)、JC263(城北化学工業(株)製、商品名)、Sardstab P-EPQ(クラリアント社製、商品名)及びWeston 624(GE社製、商品名)等の市販品を挙げる事ができる。

【0061】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕等のヒンダードフェノール類が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、Irganox 1010、Irganox 1076、Irganox 1330、Irganox 3114、Irganox 3125(以上、いずれもBASF社製、商品名)、BHT(武田薬品工業(株)製、商品名)、Cyanox 1790(サイアナミド社製、商品名)及びSumilizer GA-80(住友化学(株)製、商品名)等の市販品を挙げる事ができる。

【0062】

10

20

30

40

50

本発明においては、ポリカーボネート樹脂組成物の混練時及び成形時における熱履歴を小さくし、熱劣化を緩和することが必要である。

本発明では、ペレットを製造する際に用いられる混練機械の樹脂供給量 Q (kg/h) と前記混練機械のスクリー回転数 N_s (rpm) との比 Q/N_s を、滞留時間と樹脂に加わるせん断とのバランスから適切な範囲に制御することにより、ポリカーボネート樹脂組成物の混練時及び成形時における熱履歴を小さくし、熱劣化を緩和する。ここで、 Q/N_s は使用される押出機の出力や、スクリー径、そのスクリーディメンジョン、温度条件や吐出量によって大きく変動するため、全ての押出機において同じ Q/N_s の範囲で規定することはできない。

【0063】

例えば、後述する実施例では、

- (1) スクリュー長/スクリー径 (L/D) = 31.5 の二軸混練機 (商品名「TEX 65 II」、(株)日本製鋼所製) に、
 - (2) 幅広フルフライト、フルフライト、ニュートラル等のレイアウトを有する1本ものスクリーを用い、
 - (3) シリンダー~ダイス温度を 220 ~ 270 とし、
 - (4) 吐出量を 800 ~ 1000 kg/hr とし、
- ストランドを形成し、ペレットを造粒した。

原料に供したポリカーボネートフレークの溶液透過率と、得られたペレットの溶液透過率とを測定し、その差を計算したところ、ペレットの溶液透過率は、ペレットが受けた熱履歴が大きいほど、低下し色調が悪化する傾向が見られた。そこで、スクリー回転数 N_s を変更しながら、フレークとペレットの溶液透過率の低下が一番小さくなり、かつ最終的に 3mm 厚のプレートの射出 YI が小さくなった Q/N_s の範囲 (1.85 ~ 1.95) に制御することで、色調の悪化を抑制して黄色味が少ない (色調に優れる) ペレットを得ることができた。

前述したように、 Q/N_s を 1.85 ~ 1.95 に制御しても、全ての押出機に適用できることにはならない。

一般的に色調は、厚み一定の、例えば 3mm 厚のプレートを成形し測定される。しかし、そのようにして測定されたフレークの色調は、プレート成形時の熱履歴を既に受けたものである。ペレットの色調も、ペレット造粒時の熱履歴に加えてプレート成形時の熱履歴を受けたものである。この方法ではプレート成形時の熱履歴を排除することができない。そこで、本発明では、溶液透過率測定法を考案しプレート成形による熱履歴を排除しながら、ペレット造粒の熱履歴を最小限に抑えるよう、押出条件を最適化した。

【0064】

前記の方法で測定した波長 380 nm における光線透過率が 97.0 % 以上であるポリカーボネート樹脂組成物ペレットを製造する観点からは、ペレットに造粒する前のポリカーボネート樹脂組成物の波長 380 nm における溶液透過率が 98.0 % 以上であり、混練造粒工程における透過率の低下幅が 1.0 % 以下となるような条件にて混練することが好ましい。

【実施例】

【0065】

以下に、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0066】

[粘度平均分子量 (M_v) の測定]

ウペローデ型粘度計にて、20 における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度 [] を求めた後、次式にて算出した。

$$[] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

【0067】

[溶液の光線透過率の測定]

PCペレット6.0gをフラスコ内に計量したのち、全容積が50.0mLになるように塩化メチレンを注ぎ込み、PCが完全に溶解するまで攪拌した(濃度:12g/dL)。完全にPCが溶解し、濃度ムラが無くなった溶液を、光路長5cm、幅1cmの石英ガラス製の透明セルに入れ、分光光度計((株)島津製作所製、商品名「UV-2150」)を用いて波長300~800nmの光線透過率を測定した。なお、純塩化メチレンの光線透過率についても測定し、この値を光線透過率100%のリファレンスとした。

光源としては、波長300~359nmについては重水素ランプを、波長360~800nmについてはハロゲンランプを使用する。

導光部材向けPCの光線透過率は、一般に500~800nmの可視光中~高波長域ではペレットの導光性能が変わっても極端には変わらないが、500nm以下の短波長域はペレットの色調を反映する。本発明では、中でもサンプル間の透過率差異の反映しやすい、可視光で最も波長の短い380nmにおける光線透過率を選択し、導光特性の指標とした。

安定した測定を行う観点から、測定は25以下で行うことが好ましい。同様の観点から、測定セルの洗浄は十分に実施し、また、埃が混入しないように測定環境には十分留意する。

【0068】

[射出成形品のYIの測定]

PCペレットを、25mm×35mmの角板形状で、1mm厚みが1枚、2mm厚みが2枚、3mm厚みが1枚の成形品が取れるファミリー金型(熱安定金型Iを公称とする)を用い、280のシリンダー温度設定で、サイクル時間40秒で射出成形した。成形した3mm厚のプレートのYI(黄色度)を分光光度計((株)日立ハイテクノロジーズ製、商品名「U-4100」)を用いて、以下の式より求めた。

$$YI(黄色度) = 100 \times (1.28X - 1.06Z) / Y$$

X, Y, Zは、C光源2°視野角の3刺激値である。

【0069】

[導光板の評価]

PCペレットを用いて340にて成形した対角線長2.5インチ×厚さ0.4mmの導光板端面からLED光源を入光させ、面発光させた。

導光板を光の進行方向に沿って8分割したとき入光部端面から1/8、7/8となる位置(それぞれ入光部、反入光部と呼ぶ)において、XYZ表色系のx色度及びy色度をそれぞれ測定し、x色度及びy色度の入光部と反入光部との差をそれぞれ測定した。

【0070】

実施例及び比較例において用いた各成分を下記に示す。

(1)ポリカーボネート樹脂

PC-1:ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量(Mv)=11,400、出光興産(株)製

PC-2:ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量(Mv)=12,300、出光興産(株)製

PC-3:ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量(Mv)=14,500、出光興産(株)製

PC-4:ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量(Mv)=17,300、出光興産(株)製

PC-5:ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量(Mv)=19,200、出光興産(株)製

PC-6:ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量(Mv)=21,500、出光興産(株)製

PC-7:ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量(Mv)=23,500、出光興産(株)製

PC-8:ビスフェノールAポリカーボネート-ポリテトラメチレングリコール共重合体

10

20

30

40

50

(PC-PTMG)、粘度平均分子量(Mv) = 12,700、フェノール変性ジオールの共重合量: 4.0質量%、出光興産(株)製

【0071】

(2)(A)オルガノポリシロキサン化合物

A-1:オルガノポリシロキサン化合物、商品名「KR511」、信越化学工業(株)製、屈折率 = 1.518

【0072】

(3)(B)亜リン酸エステル(酸化防止剤)

B-1: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、商品名「アデカスタブPEP36」、(株)ADEKA製

B-2: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、商品名「Doverphos S-9228PC」、Dover Chemical社製

【0073】

(4)(C)脂肪酸モノグリセリド(離型剤)

C-1:ステアリン酸モノグリセリド、商品名「リケマールS-100A」、理研ビタミン(株)製

【0074】

(5)(D)ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール(PEG-PTMG)

D-1:商品名「ポリセリンDC-3000E」、日油(株)製、重量平均分子量3,000、m = 26、n = 26

D-2:商品名「ポリセリンDC-1800E」、日油(株)製、重量平均分子量1,800、m = 15、n = 15

【0075】

(6)(E)脂環式エポキシ化合物

E-1:3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、商品名「セロキサイド2021P」、(株)ダイセル製

【0076】

(7)(F)分子量が200~10万のアクリル系樹脂

F-1:アクリル樹脂、商品名「ダイヤナールBR83」、三菱レーヨン(株)製、Tg = 75、重量平均分子量40,000

【0077】

(8)その他

G-1:トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、リン系酸化防止剤、商品名「イルガフォス168」、BASF社製

【0078】

実施例1~5、9~17、参考例6~8及び比較例1~15

表1に示す配合で各原料を二軸混練機(商品名「TEX65II」、(株)日本製鋼所製、スクリー長/スクリー径(L/D) = 31.5)に投入し、樹脂の流動性に見合った適切な値にシリンダー温度を適宜設定し、表1に示したQ/Nsとなるように制御して、ポリカーボネート樹脂組成物ペレットを製造した。評価結果を表1に示す。

実施例1及び比較例1~4では、樹脂成分としてMv = 11,400のビスフェノールAポリカーボネート樹脂を用い、樹脂供給量Qを1000kg/hに固定し、スクリー回転数NsをQ/Nsが1.4~2.4になるように変化させた。

実施例3及び比較例5~8では、樹脂成分としてMv = 14,500のビスフェノールAポリカーボネート樹脂を用い、樹脂供給量Qを800kg/hに固定し、スクリー回転数NsをQ/Nsが1.4~2.4になるように変化させた。

参考例6及び比較例9~12では、樹脂成分としてMv = 17,300のビスフェノールAポリカーボネート樹脂を用い、樹脂供給量を1000kg/hに固定し、スクリー回転数NsをQ/Nsが1.4~2.4になるように変化させた。

10

20

30

40

50

【0079】

また、実施例3、12及び13、並びに比較例14のペレットについては、導光板を製作し、導光板におけるx色度及びy色度の入光部と反射光部との差を評価した。結果を表2に示す。

【0080】

【表1-1】

表1(1/4)

No.		一般名称	実施例					参考例			
			1	2	3	4	5	6	7	8	
配合 (樹脂)	PC-1	ビスフェノールA系ポリカーボネート	Mv: 11,400	100							
	PC-2		Mv: 12,300		100						
	PC-3		Mv: 14,500			100	100				
	PC-4		Mv: 17,300					100			
	PC-5		Mv: 19,200						100		
	PC-6		Mv: 21,500							100	
	PC-7		Mv: 23,500								
	PC-8	PC-PTMG 共重合体	Mv: 12,700								
配合 (添加剤)	A-1	KR511	シリカ/シリケート化合物	0.10	0.10	0.10	0.10		0.10	0.10	0.10
	B-1	75%アスタブ PEP36	ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ベンジジスチレン系アスタブ	0.05	0.05	0.05		0.05	0.03	0.03	0.03
	B-2	Doverphos S-9228PC	ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンジジスチレン系アスタブ				0.05				
	C-1	リケマールS100A	スチレン酸モノリセリト			0.03	0.03	0.03			
	D-1	シリセリンDC-3000E	シリセリト系シリケート/シリケート/シリケート								
	D-2	シリセリンDC-1800E									
	E-1	セロサイト 2021P	3,4-ジ-tert-ブチル-2,6-ジ-tert-ブチル-5-メチル-1,4-ベンジジスチレン系シリケート	0.02	0.02				0.03	0.03	0.03
	F-1	ダイナールBR83	アクリル樹脂			0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
G-1	Irg168	トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)アスタブ									
分子量	PC粘度数	ml/g	33.4	36.5	40.4	40.4	40.4	46.5	50.6	56.1	
	粘度平均分子量(Mv)	g/mol	11,500	12,800	14,500	14,500	14,500	17,000	19,000	21,500	
溶液透過率	%T@380nm	%	98.0	97.9	97.8	97.8	97.8	97.6	97.3	97.1	
射出YI	射出プレートYI (280°C成形, 3mm厚)	-	0.96	0.98	1.05	1.04	1.04	1.01	1.10	1.13	
混練条件	樹脂供給量 Q	kg/h	1000	1000	800	800	800	1000	800	800	
	スクロー回転数 Ns	rpm	530	522	422	422	423	526	423	423	
	Q/Na	kg/(h・rpm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	

10

20

【0081】

【表1-2】

表1(2/4)

No.		一般名称	実施例											
			9	10	11	12	13	14	15	16	17			
配合 (樹脂)	PC-1	ビスフェノールA系ポリカーボネート	Mv: 11,400		75									
	PC-2		Mv: 12,300			50								
	PC-3		Mv: 14,500	95			40	65						
	PC-4		Mv: 17,300								100	100		
	PC-5		Mv: 19,200						65					
	PC-6		Mv: 21,500							65				
	PC-7		Mv: 23,500											
	PC-8	PC-PTMG 共重合体	Mv: 12,700	5	25	50	60	35	35	35				
配合 (添加剤)	A-1	KR511	シリカ/シリケート化合物	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10	
	B-1	75%アスタブ PEP36	ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ベンジジスチレン系アスタブ	0.05	0.05	0.08	0.10	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05		
	B-2	Doverphos S-9228PC	ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンジジスチレン系アスタブ											
	C-1	リケマールS100A	スチレン酸モノリセリト	0.03		0.03		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03		
	D-1	シリセリンDC-3000E	シリセリト系シリケート/シリケート/シリケート									1.0		
	D-2	シリセリンDC-1800E											1.0	
	E-1	セロサイト 2021P	3,4-ジ-tert-ブチル-2,6-ジ-tert-ブチル-5-メチル-1,4-ベンジジスチレン系シリケート		0.02	0.01				0.01	0.01			
	F-1	ダイナールBR83	アクリル樹脂	0.10				0.10						
G-1	Irg168	トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)アスタブ												
分子量	PC粘度数	ml/g	40.4	34.2	36.2	37.9	38.3	44.8	50.6	46.8	46.7			
	粘度平均分子量(Mv)	g/mol	14,500	11,811	12,700	13,400	13,600	16,500	19,000	17,400	17,300			
溶液透過率	%T@380nm	%	97.8	98.0	98.4	98.1	98.1	98.0	97.8	98.0	97.9			
射出YI	射出プレートYI (280°C成形, 3mm厚)	-	0.98	0.88	0.91	0.91	0.91	0.95	1.00	1.02	1.00			
混練条件	樹脂供給量 Q	kg/h	1000	1000	800	800	800	800	800	800	800			
	スクロー回転数 Ns	rpm	530	530	423	424	421	423	423	423	423			
	Q/Na	kg/(h・rpm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9			

40

50

【 0 0 8 2 】

【 表 1 - 3 】

表1 (3/4)

No.	一般名称	比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
配合 (樹脂)	PG-1	Mv:11,400	100	100	100	100				
	PG-2	Mv:12,300								
	PG-3	Mv:14,500					100	100	100	100
	PG-4	Mv:17,300								
	PG-5	Mv:19,200								
	PG-6	Mv:21,500								
	PG-7	Mv:23,500								
	PG-8	PC-PTMG 共重合体 Mv:12,700								
配合 (添加剤)	A-1 KR511	トリメチルシリル化合物	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	B-1 77' カスタブ PEP36	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スファイト	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	B-2 Doverphos S-9228PC	ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジスファイト								
	C-1 ヲカマ-S100A	スチレン酸モノ/グリセリド					0.03	0.03	0.03	0.03
	D-1 〆'リレンDC-3000E	〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン								
	D-2 〆'リレンDC-1800E	〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン								
	E-1 〆'リレンDC-2021P	3,4-ジ-tert-ブチルフェニルペンタエリスリトールジスファイト (3,4-ジ-tert-ブチルフェニルペンタエリスリトールジスファイト)	0.02	0.02	0.02	0.02				
	F-1 〆'リレンDC-4BR83	アクリル樹脂					0.10	0.10	0.10	0.10
G-1 Irg168	トリ(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)スファイト									
分子量	PC粘度数	ml/g	33.4	33.4	33.4	33.4	40.4	40.4	40.4	40.4
	粘度平均分子量(Mv)	g/mol	11,500	11,500	11,500	11,500	14,500	14,500	14,500	14,500
溶液透過率	%T@380nm	%	97.1	97.5	97.8	97.2	96.9	97.4	97.5	97.0
射出YI	射出プレートYI (280℃成形, 3mm厚)	-	1.13	1.08	1.06	1.11	1.15	1.09	1.08	1.14
混練条件	樹脂供給量 Q	kg/h	1000	1000	1000	1000	800	800	800	800
	スクリーン回転数 Ne	rpm	714	821	455	417	571	498	364	333
	Q/Ne	kg/(h·rpm)	1.4	1.6	2.2	2.4	1.4	1.6	2.2	2.4

10

20

【 0 0 8 3 】

【 表 1 - 4 】

表1 (4/4)

No.	一般名称	比較例								
		9	10	11	12	13	14	15		
配合 (樹脂)	PG-1	Mv:11,400								
	PG-2	Mv:12,300								
	PG-3	Mv:14,500						100		
	PG-4	Mv:17,300	100	100	100	100				100
	PG-5	Mv:19,200								
	PG-6	Mv:21,500								
	PG-7	Mv:23,500						100		
	PG-8	PC-PTMG 共重合体 Mv:12,700								
配合 (添加剤)	A-1 KR511	トリメチルシリル化合物	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10			
	B-1 77' カスタブ PEP36	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スファイト	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03			
	B-2 Doverphos S-9228PC	ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジスファイト								
	C-1 ヲカマ-S100A	スチレン酸モノ/グリセリド								
	D-1 〆'リレンDC-3000E	〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン								
	D-2 〆'リレンDC-1800E	〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン〆'リレンジエチレン								
	E-1 〆'リレンDC-2021P	3,4-ジ-tert-ブチルフェニルペンタエリスリトールジスファイト (3,4-ジ-tert-ブチルフェニルペンタエリスリトールジスファイト)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03			
	F-1 〆'リレンDC-4BR83	アクリル樹脂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10			
G-1 Irg168	トリ(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)スファイト							0.023	0.023	
分子量	PC粘度数	ml/g	46.5	46.5	46.5	46.5	60.1	40.5	47.3	
	粘度平均分子量(Mv)	g/mol	17,000	17,000	17,000	17,000	23,500	14,600	17,600	
溶液透過率	%T@380nm	%	96.4	97.2	97.1	96.5	96.6	96.7	96.4	
射出YI	射出プレートYI (280℃成形, 3mm厚)	-	1.22	1.12	1.13	1.20	1.20	1.18	1.23	
混練条件	樹脂供給量 Q	kg/h	1000	1000	1000	1000	800	800	1000	
	スクリーン回転数 Ne	rpm	714	821	455	417	423	423	526	
	Q/Ne	kg/(h·rpm)	1.4	1.6	2.2	2.4	1.9	1.9	1.9	

30

40

【 0 0 8 4 】

【表 2】

表2

導光板と しての評価	実施例			比較例
	3	12	13	14
x色度の差 (入光部-反入光部)	1.6	1.4	1.3	2.9
y色度の差 (入光部-反入光部)	1.8	1.3	1.2	3.1

【0085】

10

このように、二軸混練機（TEX65 II）を用いる場合、 Q/N_s を1.85～1.95に制御することでペレットの色調が最も良くなることが分かる。 Q/N_s の値がこの値からずれるほど、短波長域の溶液透過率および射出プレートYIは低下する。

【0086】

本実施例において、色調向上効果のあるPC-8、D-1、D-2を処方していない実施例1（ $M_v = 11, 500$ ）、実施例3・4・5（ $M_v = 14, 500$ ）、参考例6（ $M_v = 17, 300$ ）、参考例7（ $M_v = 19, 200$ ）、参考例8（ $M_v = 21, 500$ ）を比較した場合、 M_v が小さいものほど380nmにおける溶液透過率が高く、色調に優れることが分かる。これは M_v が小さいものほど、流動性の観点から押出機の温度設定を低くできるため、混練時に樹脂に加わる熱履歴が低減でき、色調の低下を抑えられたためであると考えられる。一方、力学的な強度は、分子量が高いほど優れる。

20

【0087】

また、導光部材を成形した場合、比較例14では、x色度差が2.9%、y色度差が3.1%と高いのに対し、実施例3、12及び13では、x色度差が1.3～1.6%、y色度差が1.2～1.8%に抑制されている。したがって、本発明のペレットを用いて導光部材を成形することで、光源からの位置によらず、色調均一性に優れた導光部材を提供できることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物ペレットは、ブルーイング剤等の添加剤を含有せずとも黄色味が少なく、短波長域における光線透過率が高く、液晶バックライトユニットの導光板等の光学部材の原料として有用である。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 8 K	5/103	(2006.01)	C 0 8 K	5/103	
C 0 8 L	71/02	(2006.01)	C 0 8 L	71/02	
F 2 1 S	2/00	(2016.01)	F 2 1 S	2/00	4 3 2

(72)発明者 山崎 康宣
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

審査官 長谷部 智寿

(56)参考文献 特開2007-204737(JP,A)
特開2007-131679(JP,A)
特開2010-275484(JP,A)
特開2002-060609(JP,A)
特開2005-112963(JP,A)
特開2005-247947(JP,A)
特開2009-298994(JP,A)
国際公開第2011/083635(WO,A1)
特開2007-302794(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 9 B 9 / 1 2
G 0 2 B 1 / 0 2 - 1 / 0 4
C 0 8 G 6 4 / 0 0
C 0 8 K 5 / 1 0 3
C 0 8 K 5 / 5 2 7
C 0 8 L 6 9 / 0 0
C 0 8 L 7 1 / 0 2
C 0 8 L 8 3 / 0 4
F 2 1 S 2 / 0 0
F 2 1 Y 1 0 1 / 0 2