(19) **日本国特許庁(JP)**

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第5798922号 (P5798922)

(45) 発行日 平成27年10月21日(2015.10.21)

(24) 登録日 平成27年8月28日 (2015.8.28)

(51) Int.Cl. F I

B32B 27/36 (2006.01) B29C 45/14 (2006.01) C08G 64/02 (2006.01)

B 2 9 C 45/14 C O 8 G 64/02

27/36

B32B

102

請求項の数 6 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2011-527728 (P2011-527728)

(86) (22) 出願日 平成22年8月19日 (2010.8.19)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2010/064428 (87) 国際公開番号 W02011/021721

(87) 国際公開日平成23年2月24日 (2011. 2. 24)審査請求日平成24年3月27日 (2012. 3. 27)

(31) 優先権主張番号 特願2009-191991 (P2009-191991) (32) 優先日 平成21年8月21日 (2009.8.21)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

|(73)特許権者 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

|(74)代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

|(74)代理人 100109287

弁理士 白石 泰三

||(72)発明者 木下 真美

東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝

人化成株式会社内

審査官 岸 進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インサート成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

<u>アクリル樹脂で形成された</u>フィルムおよび基材を含み、基材は下記式(a)で表される ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含むポリカーボネート樹脂により形成された成 形品。

【化1】

O O O (a)

【請求項2】

ポリカーボネート樹脂は、 2 4 0 におけるキャピラリーレオメータで測定した溶融粘度が、シェアレート 6 0 8 0 s e c $^{-1}$ の条件下で 0 . 0 1 x 1 0 3 ~ 0 . 3 0 x 1 0 3

【請求項3】

ポリカーボネート樹脂中の式(a)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位の含有量は、全カーボネート結合単位に対して100~30モル%である請求項1記載の成形品。

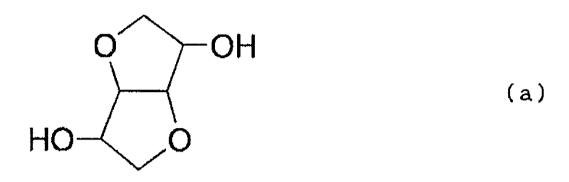
(2)

【請求項4】

(i)アクリル樹脂で形成されたフィルムを金型内にインサートし、

(ii)下記式(a)

【化2】



で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含むポリカーボネート樹脂を金型内に射出し成形する、

各工程を含むインサート成形品の製造方法。

【請求項5】

ポリカーボネート樹脂は、 2 4 0 におけるキャピラリーレオメータで測定した溶融粘度が、シェアレート 6 0 8 0 s e c $^{-1}$ の条件下で 0 . 0 1 × 1 0 3 ~ 0 . 3 0 × 1 0 3 P a · s の範囲にある請求項 4 記載の製造方法。

【請求項6】

ポリカーボネート樹脂中の式(a)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する単位の含有量は、全カーボネート結合単位に対して100~30モル%である請求項<u>4</u>記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、特定のポリカーボネート樹脂からなるインサート成形品に関する。更に詳しくは、機械的強度が良好で、流動性も高く、表面硬度が高く、バイオマス資源であるイソ ソルビドを含むカーボネート重合体よりなるインサート成形品に関する。

【背景技術】

[0002]

近年、石油資源の枯渇の懸念や、地球温暖化を引き起こす空気中の二酸化炭素の増加の問題から、原料を石油に依存せず、また燃焼させても二酸化炭素を増加させないカーボンニュートラルが成り立つバイオマス資源が大きく注目を集めるようになり、ポリマーの分野においても、バイオマス資源から生産されるバイオマスプラスチックが盛んに開発されている。

バイオマスプラスチックの代表例がポリ乳酸であり、バイオマスプラスチックの中でも 比較的高い耐熱性、機械特性を有するため、食器、包装材料、雑貨などに用途展開が広が りつつあるが、更に、工業材料としての可能性も検討されるようになってきた。 10

20

30

40

しかしながら、ポリ乳酸は、工業材料として使用するに当っては、その耐熱性が不足し、また生産性の高い射出成形によって成形品を得ようとすると、結晶性ポリマーとしてはその結晶性が低いため成形性が劣るという問題がある。

バイオマス資源を原料として使用し、かつ耐熱性が高い非晶性のポリカーボネート樹脂として、糖質から製造可能なエーテルジオール残基から得られる原料を用いたポリカーボネート樹脂が検討されている。

例えば、下記式(a)

[0004]

【化1】

O O O (a)

[0005]

に示したエーテルジオールは、たとえば糖類およびでんぷんなどから容易に作られ、3種の立体異性体が知られているが、具体的には下記式(b)

[0006]

【化2】

[0007]

に示す、 1 , 4 : 3 , 6 - ジアンヒドロ - D - ソルビトール(本明細書では以下「イソソルビド」と呼称する)、下記式(c)

[0 0 0 8]

10

(4)

[0009]

に示す、1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-マンニトール(本明細書では以下「イソマ ンニド」と呼称する)、下記式(d)

[0010]

【化4】

[0011]

に示す、1,4:3,6-ジアンヒドロ-L-イジトール(本明細書では以下「イソイデ ィッド」と呼称する)である。

イソソルビド、イソマンニド、イソイディッドはそれぞれ D - グルコース、 D - マンノ ース、L-イドースから得られる。たとえばイソソルビドの場合、D-グルコースを水添 した後、酸触媒を用いて脱水することにより得ることができる。

[0012]

[0013]

これまで上記のエーテルジオールの中でも、特に、モノマーとしてイソソルビドを中心 に用いてポリカーボネートに組み込むことが検討されてきた。特にイソソルビドのホモポ リカーボネートについては特許文献1、2、非特許文献1、2に記載されている。このう ち特許文献1では、溶融エステル交換法を用いて203 の融点を持つホモポリカーボネ ートを報告している。また非特許文献1では、酢酸亜鉛を触媒として用いた溶融エステル 交換法において、ガラス転移温度が166 のホモポリカーボネートを得ているが、熱分 解温度(5%重量減少温度)が283と熱安定性は充分でない。非特許文献2において は、イソソルビドのビスクロロフォーメートを用いた界面重合を用いてホモポリカーボネ ートを得ているが、ガラス転移温度が144 と耐熱性(殊に吸湿による耐熱性)が充分 でない。一方、耐熱性が高い例として、特許文献2では昇温速度10 /分での示差熱量 測定によるガラス転移温度が170 以上であるポリカーボネートを報告しているが、エ 業材料への展開を考えた場合、射出成形などによって成形品を得るには、ガラス転移温度 が高いため成形加工温度が高くなり、ポリマーの分解が促進されるなどの課題がある。

すなわち、モノマーとしてイソソルビドを用いたポリカーボネート樹脂で、射出成形に 適した溶融流動特性と耐熱安定性を有し、かつ優れた耐熱性、機械特性、耐環境特性を発

50

30

揮するインサート成形品を提供できるものは、未だ得られていなかった。

また、従来から、樹脂成形物の被着体の表面を加飾した加飾成形品が各種用途で使用さ れている。例えば、特許文献3等に開示の射出成形同時加飾方法では、樹脂成形物の成形 と同時にその表面に成形用加飾シートを積層一体化することで、表面が加飾された加飾成 形品が得られる。例えば、特許文献3には、バッカー層を積層した加飾シートを金型内壁 面に形成した後、成形用樹脂を射出成形することにより、シートで表面が被覆された成形 品を製造する方法、インサート成形による成形品を製造する方法が提案されている。

[0014]

しかし、インサート成形では、真空成形した後、射出成形するため、真空成形工程と射 出成形工程との間の移送等の際に、加飾シート表面が傷付いたり変形したり、汚れたりし やすいという問題がある。この問題を解決するために、加飾シートの表面に保護フィルム を積層することが提案されている(特許文献4~8)。

これらの、バッカー層や保護フィルムといった支持体が必要な理由の一つは、成形用樹 脂の流動性不足があげられる。これらの成形品には一般的にポリカーボネートが広く使用 されているが、機械物性を維持したたま更なる高流動化には限界がある。

また、特許文献9などではインサート成形品にハードコート処理する方法について記載 されているが、一般に携帯電話やPDA(Personal Digital Assi stants) 等の電気・電子部品用成形材料には、表面硬度も要求される。つまり、成 形用樹脂として主に使用されるポリカーボネートの表面硬度をより向上させることは潜在 的な要求であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0015]

【特許文献1】英国特許出願公開第1079686号明細書

【特許文献2】国際公開第2007/013463号パンフレット

【特許文献3】特公平8-2550号公報

【特許文献4】特開平10-329169号公報

【特許文献 5 】特開平 1 0 - 3 2 9 1 7 0 号公報

【特許文献 6 】特開 2 0 0 1 - 1 4 5 9 8 1 号公報

【特許文献7】特開2002-240202号公報

【特許文献8】特開2002-360809号公報

【特許文献9】特開2008-32928号公報

【非特許文献】

[0016]

【非特許文献1】"Journal of Applied Polymer Scie nce",2002年,第86巻,p.872~880

【非特許文献 2 】 " Macromolecules " , 1996年 , 第29巻 , p.80 77~8082

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0017]

本発明は、機械強度が良好で、表面硬度が高く、バイオマス資源からなるポリカーボネ ート樹脂からなるインサート成形品を提供することにある。

本発明者らはかかる目的を達成すべく鋭意研究の結果、特定の構造および溶融流動特性 を有するポリカーボネート樹脂を用いることで、機械特性が良好で、表面硬度が高く、耐 環境特性に優れたインサート成形品が得られることを見出し、本発明を完成した。

【課題を解決するための手段】

[0 0 1 8]

すなわち本発明によれば、以下の発明が提供される。

1 . アクリル樹脂で形成されたフィルムおよび基材を含み、基材は下記式(a)で表さ

20

10

30

40

40

50

れるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含むポリカーボネート樹脂により形成された成形品。

(6)

[0019]

【化5】

[0020]

2 . ポリカーボネート樹脂は、2 4 0 におけるキャピラリーレオメータで測定した溶融粘度が、シェアレート 6 0 8 0 s e c $^{-1}$ の条件下で 0 . 0 1 x 1 0 3 ~ 0 . 3 0 x 1 0 3 P a \cdot s の範囲にある前項 1 記載の成形品。

3. ポリカーボネート樹脂中の式(a)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位の含有量は、全カーボネート結合単位に対して100~30モル%である前項1記載の成形品。

[0021]

4. (i)アクリル樹脂で形成されたフィルムを金型内にインサートし、

(i i) 下記式(a)

[0022]

【化6】

[0023]

で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含むポリカーボネート樹脂を金型内に射出し成形する、

各工程を含むインサート成形品の製造方法。

<u>5</u>. ポリカーボネート樹脂は、240 におけるキャピラリーレオメータで測定した溶融粘度が、シェアレート6080sec¹の条件下で0.01×10³~0.30×10³Pa・sの範囲にある前項4記載の製造方法。

6. ポリカーボネート樹脂中の式(a)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する単位の含有量は、全カーボネート結合単位に対して100~30モル%である前項4記載の製造方法。

【発明の効果】

[0024]

本発明の成形品は、バイオマス資源を原料としたポリカーボネート樹脂から得られ、機械強度、表面硬度が高い。本発明の製造方法によれば、溶融流動特性に優れたポリカーボ

ネート樹脂を用いるので、得られるインサート成形品不良率が低い。

【発明を実施するための形態】

[0025]

以下、本発明の成形品について説明する。

[0026]

<成形品>

(フィルム)

<u>フ</u>ィルムは、樹脂成形物に加飾を施し、さらに耐摩耗性、高表面硬度などのハードコート性、耐溶剤性を付与するものが挙げられる。

本発明においてフィルムは、フィルムの一方の面に加飾層を形成することにより得られる。加飾層を形成する方法としては、公知な印刷法、コート法によりインクを塗布する方法が挙げられる。具体的には、グラビア印刷法、フレキソグラフ印刷法、シルクスクリーン印刷法、オフセット印刷法、ロールコート法、グラビアコート法、コンマコート法など、従来公知の各種方法を使用することができる。加飾層を形成するために使用するインキは、アクリル系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂など公知の熱可塑性樹脂をバインダーとして用いることができる。

メタリック調の加飾層の場合、インキ中には高輝度顔料を必須成分として含むが、例えば、ノンリーフィングアルミニウムペースト(昭和アルミパウダー社製商品名)等のアルミ顔料、イリオジン(メルク社製商品名)等のパール顔料など公知の高輝度顔料を用いる。上記アルミ顔料の好ましい市販品の例としては、また、適当な色の顔料または染料を着色剤として含有することができる。

[0027]

また、印刷法、コート法以外の方法として、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等の公知の方法でメタリック調の加飾層を形成することができる。公知の金属を加飾層として用いることができるが、展性に優れたアルミニウム、インジウム、あるいはこれらを含有する合金を用いることがインモールド成形性の観点から好ましい。

加飾方法として、ベースとなるフィルム上に加飾層が積層され、最表層としてハードコート層が積層されてなる射出成形用加飾シートを樹脂成形物の成形時に貼り付ける方法が知られている。

フィルムは、アクリル樹脂で形成される。

 $\underline{\mathcal{D}}$ ィルムの総厚みは、 2 0 ~ 2 0 0 μ m の範囲であることが好ましく、より好ましくは 5 0 ~ 1 5 0 μ m、さらに好ましくは 6 0 ~ 1 4 0 μ m である。

[0028]

(基材)

本発明において基材を形成するポリカーボネート樹脂(A成分)は、240 におけるキャピラリーレオメータで測定した溶融粘度が、シェアレート6080sec $^{-1}$ の条件下で0.01×10 3 ~ 0.3×10 3 Pa・sの範囲にあるものが好ましく、0.01×10 3 ~ 0.25×10 3 Pa・sの範囲にあることがより好ましく、0.01×10 3 ~ 0.24×10 3 Pa・sの範囲にあることがさらに好ましい。溶融粘度がこの範囲であると、射出成形時、金型内で発生する樹脂滞留跡(フローマーク)の抑制に効果的であり、またインサート成形時には特にインサート材への影響低減、ひいてはインサート成形の不良率低減に効果的である。

ポリカーボネート樹脂中の式(a)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する単位の含有量は、全カーボネート結合単位に対して好ましくは100~30モル%、より好ましくは100~40モル%、さらに好ましくは100~50モル%である。他の成分としては、脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する脂肪族ジオール残基をさらに含むことができる。この脂肪族ジヒドロキシ化合物は直鎖脂肪族ジオールであるか、あるいは脂環式ジオールであるのが好ましい。

さらに、他の成分としては、芳香族ジヒドロキシ化合物に由来する芳香族ジオール残基

10

20

30

40

30

40

50

を含むことができる。

[0029]

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、下記式(a)

[0030]

【化7】

[0031]

で表されるエーテルジオールおよび炭酸ジエステルとから溶融重合法により製造することができる。エーテルジオールとしては、具体的には下記式(b)、(c)および(d)で表されるイソソルビド、イソマンニド、イソイディッドなどが挙げられる。

[0 0 3 2]

【化8】

[0033]

これら糖質由来のエーテルジオールは、自然界のバイオマスからも得られる物質で、再生可能資源と呼ばれるものの1つである。イソソルビドは、でんぷんから得られるD-グルコースに水添した後、脱水を受けさせることにより得られる。その他のエーテルジオールについても、出発物質を除いて同様の反応により得られる。

特に、カーボネート構成単位がイソソルビド(1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-ソ ルビトール)由来のカーボネート構成単位を含んでなるポリカーボネート樹脂が好ましい

20

30

40

50

。イソソルビドはでんぷんなどから簡単に作ることができるエーテルジオールであり資源として豊富に入手することができる上、イソマンニドやイソイディッドと比べても製造の容易さ、性質、用途の幅広さの全てにおいて優れている。

[0034]

一方、本発明において、植物由来のエーテルジオールと共に用いることができる他のジオール化合物としては、直鎖脂肪族ジオール化合物、脂環式ジオール化合物、芳香族ジヒドロキシ化合物を挙げることができる。これらは単独であるいは組合せて使用することができる。

[0035]

直鎖脂肪族ジオール化合物として、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、水素化ジリノレイルグリコール,水素化ジオレイルグリコールなどを挙げることができる。これらのうち、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオールが好ましい。これらの直鎖脂肪族ジオール類は単独または二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0036]

また、脂環式ジオールとしては、例えば1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどのシクロヘキサンジメタノール、2,5-ノルボルナンジメタノール、2,5-ノルボルナンジメタノール、2,5-ノルボルナンジメタノール、2,5-ノルボルナンジメタノール、2,2-アダマンタンジオール、2,2-アダマンタンジオール、2,2-アダマンタンジオール、2,2-アダマンタンジオール、デカリンジメタノール及び3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンが好ましい。これらの脂環式ジオール類は単独または二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0037]

また芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば4′-ビフェノール、3,3′,5, 5 '-テトラフルオロ-4,4'-ビフェノール、 , '-ビス(4-ヒドロキシフェ ニル) - o - ジイソプロピルベンゼン、 , '- ビス(4-ヒドロキシフェニル) - m - ジイソプロピルベンゼン(通常 " ビスフェノール M " と称される)、 , ' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - p - ジイソプロピルベンゼン、 , ' - ビス(4 - ヒドロ キシフェニル) - m - ビス(1,1,1,3,3,3,4+サフルオロイソプロピル) ベ ンゼン、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、9,9・ビス(3・フルオロ・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-トリフルオロメチルフェ ニル)フルオレン、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)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビ ス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1,1-ビス(3-シクロヘキシル・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)シクロペンタン、1,1-ビス(3-フルオロ-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)パーフルオロシクロヘキサ ン、4,4'‐ジヒドロキシジフェニルエ‐テル、4,4'‐ジヒドロキシ‐3,3'‐ ジメチルジフェニルエ・テル、4,4'・ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'・ ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、

20

30

40

50

3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、 3 , 3 ' - ジメチ ル - 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルフォン、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'-ジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒ ドロキシ - 3 , 3 ' - ジフェニルスルホキシド、4 , 4 ' - ジヒドロキシ - 3 , 3 ' - ジ フェニルスルホン、1,1-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)プロパン(通 常 " ビスフェノールA " と称される)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(通常 "ビスフェノール C"と称される)、 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) ペンタン、 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシー 3 - フェニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェ ニル)プロパン、2,2-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ パン、 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ブタン、 4 , 4 - ビス (4 - ヒドロキシ フェニル) ヘプタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) オクタン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)デカン、1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニ ル)デカン、1,1-ビス(2,3-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル)デカン、2, 2 - ビス(3 - ブロモ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロキシフェ ニル)ジフェニルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピル シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(通常 "ビスフェノールAF"と称される)、2,2-ビス(4 ヒドロキシ・3・メチルフェニル)・1,1,1,3,3,3・ヘキサフルオロプロパ ン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン、2 , 2 - ビス(3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン、および 2 , 2 - ビス (3 , 5 -ジフルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロ パン、2,2-ビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパンおよび 2 , 2 - ビス(3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパンが挙げられる。

[0038]

上記の中でも、ビスフェノールM、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、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)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ビスフェノールA、ビスフェノールC、ビスフェノールAF、および1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカンが好ましい。これらの芳香族ジオール類は単独または二種以上組み合わせて用いてもよい。

上記の他のジオール化合物に由来するジオール残基は、全ジオール残基を基準にして、 好ましくは 0 ~ 7 0 モル%、より好ましくは 0 ~ 6 0 モル%、さらに好ましくは 0 ~ 5 0 モル%で、ポリカーボネート樹脂に含有される。

[0039]

反応温度は、エーテルジオールの分解を抑え、着色が少なく高粘度の樹脂を得るために、できるだけ低温の条件を用いることが好ましいが、重合反応を適切に進める為には重合温度は180~280 の範囲であることが好ましく、より好ましくは180~260 の範囲である。

また、反応初期にはエーテルジオールと炭酸ジエステルとを常圧で加熱し、予備反応させた後、徐々に減圧にして反応後期には系を $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-5}$ M P a 程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる方法が好ましい。反応時間は通常 $0.5 \sim 4$ 時間程度である。

[0040]

炭酸ジエステルとしては、水素原子が置換されていてもよい炭素数6~12のアリール

20

30

基またはアラルキル基、もしくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基などのエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m - クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)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、ジブチルカーボネートなどが挙げられ、なかでも反応性、コスト面からジフェニルカーボネートが好ましい。

炭酸ジエステルはエーテルジオールに対してモル比で1.02~0.98となるように混合することが好ましく、より好ましくは1.01~0.98であり、さらに好ましくは1.01~0.99である。炭酸ジエステルのモル比が1.02より多くなると、炭酸ジエステル残基が末端封止として働いてしまい充分な重合度が得られなくなってしまい好ましくない。また炭酸ジエステルのモル比が0.98より少ない場合でも、充分な重合度が得られず好ましくない。

[0041]

重合触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、二価フェノールのナトリウム塩またはカリウム塩等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物、などが挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上組み合わせて使用してもよい。なかでも、含窒素塩基性化合物とアルカリ金属化合物とを併用して使用することが好ましい。これらの触媒を用いて重合したものは、5%重量減少温度が十分高く保たれるため好ましい。

これらの重合触媒の使用量は、それぞれ炭酸ジエステル成分 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。また反応系は窒素などの原料、反応混合物、反応生成物に対し不活性なガスの雰囲気に保つことが好ましい。窒素以外の不活性ガスとしては、アルゴンなどを挙げることができる。更に、必要に応じて酸化防止剤等の添加剤を加えてもよい。

[0042]

上記のごとく反応を行うことにより得られるポリカーボネート樹脂は、その末端構造はヒドロキシ基または、炭酸ジエステル残基となるが、本発明で用いるポリカーボネート樹脂は、その特性を損なわない範囲で別途末端基を導入しても良い。かかる末端基は、モノヒドロキシ化合物を重合時に添加することにより導入することができる。モノヒドロキシ化合物としては下記式(2)または(3)で表されるヒドロキシ化合物が好ましく用いられる。

[0 0 4 3]

【化9】

$$-\mathbf{O} - \mathbf{R}^{1}$$

$$-\mathbf{O} \longrightarrow \mathbf{X}^{-}(\mathbf{R}^{1})_{a}$$

$$(2)$$

$$(3)$$

[0044]

上記式(2),(3)中、R¹は炭素原子数4~30のアルキル基、炭素原子数7~30のアラルキル基、炭素原子数4~30のパーフルオロアルキル基、または下記式(4)【0045】

$$-(CH2)b - \begin{bmatrix} R^{2} \\ Si - O \\ Si - R^{5} \end{bmatrix}_{c} \begin{bmatrix} R^{4} \\ Si - R^{5} \\ R^{6} \end{bmatrix}$$
(4)

20

30

40

[0046]

であり、好ましくは炭素原子数 4~20のアルキル基、炭素原子数 4~20のパーフルオロアルキル基、または上記式(4)であり、特に炭素原子数 8~20のアルキル基、または上記式(4)が好ましい。 X は単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、アミノ結合およびアミド結合からなる群より選ばれる少なくとも一種の結合が好ましいが、より好ましくは単結合、エーテル結合およびエステル結合からなる群より選ばれる少なくとも一種の結合であり、なかでも単結合、エステル結合が好ましい。 a は 1~5の整数であり、好ましくは 1~3の整数であり、特に 1 が好ましい。

[0047]

また、上記式(4)中、 R ² , R ³ , R ⁴ , R ⁵ および R ⁶ は、夫々独立して炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 2 0 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ~ 1 0 のアルケニル基、炭素原子数 6 ~ 1 0 のアリール基および炭素原子数 7 ~ 2 0 のアラルキル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、好ましくは夫々独立して炭素に子数 1 ~ 1 0 のアルキル基および炭素原子数 6 ~ 1 0 のアリール基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、サに夫々独立してメチル基およびフェニル基からな選ばれる少なくとも一種の基が好ましい。 b は 0 ~ 3 の整数であり、 1 ~ 3 の整数が好ましい。 c は 4 ~ 1 0 0 の整数であり、 4 ~ 5 0 の整数が好ましく、特に 2 ~ 3 の整数が好ましい。本発明に用いるポリカーボネート樹脂(A 成分)は、上記式(a)で表される再生可能資源のエーテルジオールから得られるカート構成単位を主鎖構造に持つことから、これらのモノヒドロキシ化合物もまた植物なネート構成単位を主鎖構造に持つことから、これらのモノヒドロキシ化合物もまた植物の再生可能資源から得られる原料であることが好ましい。植物から得られるモノヒドロキシ化合物としては、植物油から得られる炭素数 1 4 以上の長鎖アルキルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール)などが挙げられる。

[0048]

これらの末端基を導入することにより、該ポリカーボネート樹脂からなるインサート成形品の耐吸湿性または表面エネルギー性(防汚性や摩耗耐性)等を向上させる効果が得られる。これらの末端基は好ましくはポリマー主鎖構造に対して0.3~9.0重量%含まれており、より好ましくは0.3~7.5重量%含まれており、特に好ましくは0.5~6.0重量%含まれている。

基材は、上述のポリカーボネート樹脂に各種成分を加えた樹脂組成物から形成しても良い。それら使用可能な成分を次に例示する。

[0049]

(i)無機充填材

本発明のインサート成形品を構成する樹脂組成物において、無機充填材を更に配合すると、機械特性、寸法特性などに優れた成形品を得ることができるようになる。

無機充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスフレーク、ワラストナイト、カオリンクレー、マイカ、タルクおよび各種ウイスカー類(チタン酸カリウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカーなど)といった一般に知られている各種無機充填材を挙げることができる。無機充填材の形状は繊維状、フレーク状、球状、中空状を自由に選択でき、樹脂組成物の強度や耐衝撃性の向上のためには繊維状、フレーク状のものが好適である

中でも、無機充填材としては、好適には天然鉱物の粉砕物からなる無機充填材であり、より好適には珪酸塩の天然鉱物の粉砕物からなる無機充填材であり、さらにその形状の点からは、マイカ、タルク、およびワラストナイトが好ましい。

一方、これらの無機充填材は、炭素繊維のような石油資源材料に比較して脱石油資源材料であることから、環境負荷のより低い原料を用いることとなり、結果として環境負荷の小さいA成分を使用する意義がより高められるという効果を奏する。さらに、前記のより好適な無機充填材は、炭素繊維などに比較して良好な難燃性が発現するとの有利な効果を奏する。

[0050]

本発明で使用できるマイカは、その平均粒子径が走査型電子顕微鏡により観察し、 1 μ m以上のものを抽出した合計 1 , 0 0 0 個の数平均にて算出される数平均粒子径で表して 1 0 ~ 5 0 0 μ mが好ましく、より好ましくは 3 0 ~ 4 0 0 μ m、 さらに好ましくは 3 0 ~ 2 0 0 μ m、 最も好ましくは 3 5 ~ 8 0 μ m である。数平均粒子径が 1 0 μ m未満となると衝撃強度が低下する場合がある。また 5 0 0 μ mを超えると、衝撃強度は向上するが外観が悪化しやすい。

マイカの厚みとしては、電子顕微鏡観察により実測した厚みが $0.01\sim10\mu$ mのものを使用できる。好ましくは $0.1\sim5\mu$ mのものを使用できる。アスペクト比としては $5\sim200$ 、好ましくは $10\sim100$ のものを使用できる。また使用するマイカはマスコバイトマイカが好ましく、そのモース硬度は約3である。マスコバイトマイカはフロゴパイトなど他のマイカに比較してより高剛性および高強度を達成でき、より好適なインサート成形品が提供される。

また、マイカの粉砕法としては、マイカ原石を乾式粉砕機にて粉砕する乾式粉砕法と、マイカ原石を乾式粉砕機にて粗粉砕した後、水などの粉砕助剤を加えてスラリー状態にて湿式粉砕機で本粉砕し、その後脱水、乾燥を行う湿式粉砕法がある。本発明のマイカはいずれの粉砕法において製造されたものも使用できるが、乾式粉砕法の方が低コストで一般的である。一方湿式粉砕法は、マイカをより薄く細かく粉砕するのに有効であるがコストがかかる。マイカは、シランカップリング剤、高級脂肪酸エステル、およびワックスなどの各種表面処理剤で表面処理されていてもよく、さらに各種樹脂、高級脂肪酸エステル、およびワックスなどの集束剤で造粒し顆粒状とされていてもよい。

[0051]

本発明で使用できるタルクとは、層状構造を持った鱗片状の粒子であり、化学組成的には含水珪酸マグネシウムであり、一般的には化学式 4 S i O $_2$ ・ 3 M g O ・ 2 H $_2$ O で表され、通常 S i O $_2$ を 5 6 ~ 6 5 重量 %、 M g O を 2 8 ~ 3 5 重量 %、 H $_2$ O 約 5 重量 % 程度から構成されている。その他の少量成分として F e $_2$ O $_3$ が 0 . 0 3 ~ 1 . 2 重量 %、 A l $_2$ O $_3$ が 0 . 0 5 ~ 1 . 5 重量 %、 C a O が 0 . 0 5 ~ 1 . 2 重量 %、 K $_2$ O が 0 . 2 重量 %以下、 N a $_2$ O が 0 . 2 重量 %以下などを含有しており、比重は約 2 . 7、 モース硬度は 1 である。

本発明で使用できるタルクの平均粒子径は $0.5 \sim 3.0 \mu$ mが好ましい。該平均粒子径はJIS M 8.0.1.6 に従って測定したアンドレアゼンピペット法により測定した粒度分布から求めた積重率 5.0 % 時の粒子径である。タルクの粒子径は $2 \sim 3.0 \mu$ mがより好ましく、 $5 \sim 2.0 \mu$ mがさらに好ましく、 $1.0 \sim 2.0 \mu$ mが最も好ましい。 $0.5 \sim 3.0 \mu$ mの範囲のタルクはインサート成形品に剛性および低異方性に加えて、良好な表面外観および難燃性を付与する。

またタルクを原石から粉砕する際の製法に関しては特に制限はなく、軸流型ミル法、アニュラー型ミル法、ロールミル法、ボールミル法、ジェットミル法、および容器回転式圧縮剪断型ミル法等を利用することができる。さらに粉砕後のタルクは、各種の分級機によって分級処理され、粒子径の分布が揃ったものが好適である。分級機としては特に制限はなく、インパクタ型慣性力分級機(バリアブルインパクターなど)、コアンダ効果利用型慣性力分級機(エルボージェットなど)、遠心場分級機(多段サイクロン、ミクロプレッ

10

20

30

40

20

30

40

50

クス、ディスパージョンセパレーター、アキュカット、ターボクラシファイア、ターボプレックス、ミクロンセパレーター、およびスーパーセパレーターなど)などを挙げることができる。

[0052]

さらにタルクは、その取り扱い性等の点で凝集状態であるものが好ましく、かかる製法としては脱気圧縮による方法、集束剤を使用し圧縮する方法等がある。特に脱気圧縮による方法が簡便かつ不要の集束剤樹脂成分を本発明の成形品中に混入させない点で好ましい

これら無機充填材の配合量は、ポリカーボネート樹脂100重量部あたり、0.3~2 00重量部が好ましく、1.0~100重量部がより好ましく、3~50重量部が最も好ましい。かかる配合量が0.3重量部より小さい場合には、本発明の成形品の機械特性に対する補強効果が十分でなく、また200重量部を超えると、成形加工性や色相が悪化するため好ましくない。

[0053]

なお、本発明の成形品を構成する樹脂組成物において、繊維状無機充填材やフレーク状無機充填材を用いる場合、それらの折れを抑制するための折れ抑制剤を含むことができる。折れ抑制剤はマトリックス樹脂と無機充填材との間の密着性を阻害し、溶融混練時に無機充填材に作用する応力を低減して無機充填材の折れを抑制する。折れ抑制剤の効果としては(1)剛性向上(無機充填材のアスペクト比が大きくなる)、(2)靭性向上、(3)導電性の向上(導電性無機充填材の場合)などを挙げることができる。折れ抑制剤は具体的には、(ⅰ)樹脂と親和性の低い化合物を無機充填材の表面に直接被覆した場合の該化合物、および(ii)樹脂と親和性の低い構造を有し、かつ無機充填材の表面と反応可能な官能基を有する化合物である。

[0054]

樹脂と親和性の低い化合物としては各種の滑剤を代表的に挙げることができる。滑剤としては例えば、鉱物油、合成油、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、ポリオルガノシロキサン(シリコーンオイル、シリコーンゴムなど)、オレフィン系ワックス(パラフィンワックス、ポリオレフィンワックスなど)、ポリアルキレングリコール、フッ素化脂肪酸エステル、トリフルオロクロロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレングリコールなどのフッ素オイルなどが挙げられる。

[0055]

樹脂と親和性の低い化合物を無機充填材の表面に直接被覆する方法としては、(1)該化合物を直接、または該化合物の溶液や乳化液を無機充填材に浸漬する方法、(2)該化合物の蒸気中または粉体中に無機充填材を通過させる方法、(3)該化合物の粉体などを無機充填材に高速で照射する方法、(4)無機充填材と該化合物を擦り付けるメカノケミカル的方法などを挙げることができる。

樹脂と親和性の低い構造を有し、かつ無機充填材の表面と反応可能な官能基を有する化合物としては、各種の官能基で修飾された前記の滑剤を挙げることができる。かかる官能基としては例えばカルボキシル基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、オキサゾリン基、イソシアネート基、エステル基、アミノ基、アルコキシシリル基などを挙げることができる。

[0056]

好適な折れ抑制剤の1つは、炭素数5以上のアルキル基が珪素原子に結合したアルコキ

20

30

40

50

シシラン化合物である。かかる珪素原子に結合したアルキル基の炭素数は好ましくは5~60、より好ましくは5~20、さらに好ましくは6~18、特に好ましくは8~16である。アルキル基は1または2が好適であり、特に1が好ましい。またアルコキシ基としてはメトキシ基およびエトキシ基が好適に例示される。かかるアルコキシシラン化合物は、無機充填材表面に対する反応性が高く被覆効率に優れる点で好ましい。したがってより微細な無機充填材において好適である。

好適な折れ抑制剤の1つは、カルボキシル基、およびカルボン酸無水物基から選択された少なくとも1種の官能基を有するポリオレフィンワックスである。分子量としては重量平均分子量で500~20,000が好ましく、より好ましくは1,000~15,000である。かかるポリオレフィンワックスにおいて、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基の量としては、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選択される少なくとも1種の官能基を有する滑剤1g当り0.05~10meq/gの範囲が好ましく、より好ましくは0.1~6meq/gであり、さらに好ましくは0.5~4meq/gである。折れ抑制剤中の官能基の割合は、カルボキシル基以外の官能基においても前記のカルボキシル基およびカルボン酸無水物基の割合と同程度であることが好ましい。

[0057]

折れ抑制剤として特に好ましいものとして - オレフィンと無水マレイン酸との共重合体を挙げることができる。かかる共重合体は、常法に従いラジカル触媒の存在下に、溶融重合あるいはバルク重合法で製造することができる。ここで - オレフィンとしてはその炭素数が平均値として10~60のものを好ましく挙げることができる。 - オレフィンとしてより好ましくはその炭素数が平均値として16~60、さらに好ましくは25~50ものを挙げることができる。

前記折れ抑制剤は本発明に用いられるポリカーボネート樹脂(A成分)100重量部当 り0.01~2重量部が好ましく、0.05~1.5重量部がより好ましく、0.1~0 .8重量部がさらに好ましい。

[0058]

(i i) 有機充填材

本発明において基材を構成する樹脂組成物には、有機充填材を配合することもでき、有機充填材としてはアラミド繊維、ポリエステル繊維、ナイロン繊維などの合成繊維や、ケナフ、麻、竹などの天然繊維が例示される。有機充填材についても、環境負荷の観点から、天然繊維を用いることが好ましい。有機充填材の好ましい配合量は、無機充填材と同様である。

[0059]

(i i i) 難燃剤

本発明において基材を構成する樹脂組成物には、難燃剤を配合することもできる。難燃剤としては、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリアクリレート、および塩素化ポリエチレンなどのハロゲン系難燃剤、モノホスフェート化合物およびホスフェートオリゴマー化合物などのリン酸エステル系難燃剤、ホスフィネート化合物、ホスホネートオリゴマー化合物、ホスホニトリルオリゴマー化合物、ホスホン酸アミド化合物などのリン酸エステル系難燃剤以外の有機リン系難燃剤、有機スルホン酸アルカリ(土類)金属塩、ホウ酸金属塩系難燃剤、および錫酸金属塩系難燃剤などの有機金属塩系難燃剤、並びにシリコーン系難燃剤、ポリリン酸アンモニウム系難燃剤、トリアジン系難燃剤等が挙げられる。また別途、難燃助剤(例えば、アンチモン酸ナトリウム、三酸化アンチモン等)や滴下防止剤(フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン等)等を配合し、難燃剤と併用してもよい。

上述の難燃剤の中でも、塩素原子および臭素原子を含有しない化合物は、焼却廃棄やサーマルリサイクルを行う際に好ましくないとされる要因が低減されることから、環境負荷の低減をも1つの特徴とする本発明の成形品における難燃剤としてより好適である。

難燃剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂(A成分)100重量部当たり0.05~50重量部の範囲が好ましい。0.05重量部未満では十分な難燃性が発現せず、50重量

20

30

40

50

部を超えると成形品の強度や耐熱性などを損なう。

[0060]

(i v) 熱安定剤

本発明において基材を構成する樹脂組成物には、さらに良好な色相かつ安定した流動性を得るため、リン系安定剤を含有することが好ましい。殊にリン系安定剤として、下記一般式(5)に示すペンタエリスリトール型ホスファイト化合物を配合することが好ましい

[0061]

【化11】

$$R^{21} - O - P = \begin{pmatrix} O - CH_2 \\ O - CH_2 \end{pmatrix} C \begin{pmatrix} CH_2 - O \\ CH_2 - O \end{pmatrix} P - O - R^{22}$$
 (5)

[0062]

(式中 R 2 1 、 R 2 2 はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基ないしアルキルアリール基、炭素数 7 ~ 3 0 のアラルキル基、炭素数 4 ~ 2 0 のシクロアルキル基、または炭素数 1 5 ~ 2 5 の 2 - (4 - オキシフェニル)プロピル置換アリール基を示す。なお、シクロアルキル基およびアリール基は、アルキル基で置換されていてもよい。)

[0063]

前記ペンタエリスリトール型ホスファイト化合物としては、より具体的には、例えば、ジステアリル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(2,6‐ジ‐tert‐ブチル・4‐エチルフェニル)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、ビス(ノニルフェニル)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などが挙げられ、中でも好適には、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトおじス(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およびビス(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が挙げられる。

他のリン系安定剤としては、前記以外の各種ホスファイト化合物、ホスホナイト化合物 、およびホスフェート化合物が挙げられる。

[0064]

ホスファイト化合物としては、例えば、トリ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、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジ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)オクチルホスファイト、トリス(ジエチルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ・iso・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)ホスファイトなどが挙げられる。

[0065]

さらに他のホスファイト化合物としては二価フェノール類と反応し環状構造を有するものも使用できる。例えば、2,2,-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェ

20

30

40

50

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)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)がスファイト、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)ホスファイトなどを挙げることができる。

ホスフェート化合物としては、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、トリブ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などを挙げることができ、好ましくはトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートである。

[0066]

ホスホナイト化合物としては、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 - t e r t - 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‐ter t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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、ビス(2,6‐ジ‐tert‐ブチルフェニル)‐3‐フェニル‐フェニル ホスホナイト等があげられ、テトラキス(ジ・tert‐ブチルフェニル)‐ビフェニレ ンジホスホナイト、ビス(ジ・tert-ブチルフェニル)-フェニル-フェニルホスホ ナイトが好ましく、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-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)-フェニル-フェニ ルホスホナイトがより好ましい。かかるホスホナイト化合物は上記アルキル基が2以上置 換したアリール基を有するホスファイト化合物との併用可能であり好ましい。

[0067]

ホスホネイト化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエ チル、およびベンゼンホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。

上記のリン系安定剤は、単独でまたは2種以上を併用して使用することができ、少なくともペンタエリスリトール型ホスファイト化合物を有効量配合することが好ましい。リン系安定剤はポリカーボネート樹脂(A成分)100重量部当たり、好ましくは0.001~1重量部、より好ましくは0.01~0.5重量部、さらに好ましくは0.01~0.3重量部配合される。

[0068]

(v) 弹性重合体

本発明において基材を構成する樹脂組成物には、衝撃改良剤として弾性重合体を使用することができ、弾性重合体の例としては、天然ゴムまたは、ガラス転移温度が10 以下のゴム成分に、芳香族ビニル、シアン化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、およびこれらと共重合可能なビニル化合物から選択されたモノマーの1種または2種以上が共重合されたグラフト共重合体を挙げることができる。より好適な弾性重合体は、ゴム成分のコアに前記モノマーの1種または2種以上のシェルがグラフト共重合されたコア・シェル型のグラフト共重合体である。

[0069]

またかかるゴム成分と上記モノマーのブロック共重合体も挙げられる。かかるブロック

20

30

40

50

共重合体としては具体的にはスチレン・エチレンプロピレン・スチレンエラストマー(水添スチレン・イソプレン・スチレンエラストマー)、および水添スチレン・プタジエン・スチレンエラストマーなどの熱可塑性エラストマーを挙げることができる。さらに他の熱可塑性エラストマーして知られている各種の弾性重合体、例えばポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリエーテルアミドエラストマー等を使用することも可能である。

衝撃改良剤としてより好適なのはコア・シェル型のグラフト共重合体である。コア・シェル型のグラフト共重合体において、そのコアの粒径は重量平均粒子径において $0.05\sim0.8\mu$ mが好ましく、 $0.1\sim0.6\mu$ mがより好ましく、 $0.1\sim0.5\mu$ mがさらに好ましい。 $0.05\sim0.8\mu$ mの範囲であればより良好な耐衝撃性が達成される。弾性重合体は、ゴム成分を40%以上含有するものが好ましく、60%以上含有するものがさらに好ましい。

[0070]

ゴム成分としては、ブタジエンゴム、ブタジエン・アクリル複合ゴム、アクリルゴム、アクリル・シリコーン複合ゴム、イソブチレン・シリコーン複合ゴム、イソプレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ニトリルゴム、エチレン・アクリルゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴムおよびこれらの不飽和結合部分に水素が添加されたものを挙げることができるが、燃焼時の有害物質の発生懸念という点から、ハロゲン原子を含まないゴム成分が環境負荷の面において好ましい。

ゴム成分のガラス転移温度は好ましくは - 10 以下、より好ましくは - 30 以下であり、ゴム成分としては特にブタジエンゴム、ブタジエン - アクリル複合ゴム、アクリルゴム、アクリル - シリコーン複合ゴムが好ましい。複合ゴムとは、2種のゴム成分を共重合したゴムまたは分離できないよう相互に絡み合ったIPN構造をとるように重合したゴムをいう。

[0071]

ゴム成分に共重合するビニル化合物における芳香族ビニルとしては、スチレン、 - メチルスチレン、 p - メチルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲン化スチレン等を挙げることができ、特にスチレンが好ましい。またアクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル等を挙げることができ、メタアクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル等を挙げることができ、メタクリル酸メチルが特に好ましい。これらの中でも特にメタクリル酸メチルなどのメタアクリル酸エステルを必須成分として含有することが好ましい。より具体的には、メタアクリル酸エステルはグラフト成分100重量%中(コア・シェル型重合体の場合にはシェル100重量%中)、好ましくは10重量%以上、より好ましくは15重量%以上含有される。

[0072]

ガラス転移温度が10 以下のゴム成分を含有する弾性重合体は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合のいずれの重合法で製造したものであってもよく、共重合の方式は一段グラフトであっても多段グラフトであっても差し支えない。また製造の際に副生するグラフト成分のみのコポリマーとの混合物であってもよい。さらに重合法としては一般的な乳化重合法の他、過硫酸カリウム等の開始剤を使用するソープフリー重合法、シード重合法、二段階膨潤重合法等を挙げることができる。また懸濁重合法において、水相とモノマー相とを個別に保持して両者を正確に連続式の分散機に供給し、粒子径を分散機の回転数で制御する方法、および連続式の製造方法において分散能を有する水性液体中にモノマー相を数~数十μm径の細径オリフィスまたは多孔質フィルターを通すことにより供給した数で制御する方法などを行ってもよい。コア・シェル型のグラフト重合体の場合、その反応はコアおよびシェル共に、1段であっても多段であってもよい。

[0073]

20

30

40

50

かかる弾性重合体は市販されており容易に入手することが可能である。例えばゴム成分として、ブタジエンゴム、アクリルゴムまたはブタジエン・アクリル複合ゴムを主体とするものとしては、鐘淵化学工業(株)製のカネエースBシリーズ(例えばB-56など)、三菱レイヨン(株)製のメタブレンCシリーズ(例えばC-223Aなど)、Wシリーズ(例えばW-450Aなど)、呉羽化学工業(株)製のパラロイドEXLシリーズ(例えばEXL-2602など)、HIAシリーズ(例えばHIA-15など)、BTAシリーズ(例えばBTA-IIIなど)、KCAシリーズ、ローム・アンド・ハース社のパラロイドEXLシリーズ、KMシリーズ(例えばKM-336P、KM-357Pなど)、並びに宇部サイコン(株)製のUCLモディファイヤーレジンシリーズ(ユーエムジー・エービーエス(株)製のUMG AXSレジンシリーズ)などが挙げられ、ゴム成分としてアクリル・シリコーン複合ゴムを主体とするものとしては三菱レイヨン(株)製よりメタブレンS-2001あるいはSRK-200という商品名で市販されているものが挙げられる。

衝撃改良剤の組成割合は、ポリカーボネート樹脂(A成分)100重量部あたり0.2~50重量部が好ましく、1~30重量部が好ましく、1.5~20重量部がより好ましい。かかる組成範囲は、剛性の低下を抑制しつつ組成物に良好な耐衝撃性を与えることができる。

[0074]

(v i) その他の添加剤

本発明において基材を構成する樹脂組成物には、本発明の効果を発揮する範囲で、他の 熱可塑性樹脂(例えば、他のポリカーボネート樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、脂肪族ポ リエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ イミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ポリフェニ レンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエチレンお よびポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル/ スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(A BS樹脂)、ポリスチレン樹脂、高衝撃ポリスチレン樹脂、シンジオタクチックポリスチ レン樹脂、ポリメタクリレート樹脂、並びにフェノキシまたはエポキシ樹脂など)、酸化 防止剤(例えば、ヒンダードフェノール系化合物、イオウ系酸化防止剤等)、紫外線吸収 剤(ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、ベンゾフェノン系など)、光安定剤(HAL Sなど)、離型剤(飽和脂肪酸エステル、不飽和脂肪酸エステル、ポリオレフィン系ワッ クス、フッ素化合物、パラフィンワックス、蜜蝋など)、流動改質剤(ポリカプロラクト ンなど)、着色剤(カーボンブラック、二酸化チタン、各種の有機染料、メタリック顔料 など)、光拡散剤(アクリル架橋粒子、シリコーン架橋粒子など)、蛍光増白剤、蓄光顔 料、蛍光染料、帯電防止剤、無機および有機の抗菌剤、光触媒系防汚剤(微粒子酸化チタ ン、 微粒子酸化亜鉛など)、 赤外線吸収剤、 並びにフォトクロミック剤紫外線吸収剤など を配合してもよい。これら各種の添加剤は、ビスフェノールAポリカーボネート等の熱可 塑性樹脂に配合する際の周知の配合量で利用することができる。

[0075]

(樹脂組成物の製造方法)

本発明において基材を構成する樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えば各成分、並びに任意に他の成分を予備混合し、その後溶融混練し、ペレット化する方法を挙げることができる。予備混合の手段としては、ナウターミキサー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、押出混合機などを挙げることができる。予備混合においては場合により押出造粒器やブリケッティングマシーンなどにより造粒を行うこともできる。予備混合後、ベント式二軸押出機に代表される溶融混練機で溶融混練、およびペレタイザー等の機器によりペレット化する。溶融混練機としては他にバンバリーミキサー、混練ロール、恒熱撹拌容器などを挙げることができるが、ベント式二軸押出機が好ましい。他に、各成分、並びに任意に他の成分を予備混合することなく、それぞれ独立に二軸押出機に代表される溶融混練機に供給する方法も取ることもできる。溶融混練

する際のシリンダー温度は 190~270~ の範囲で行うことが好ましく、 200~26~ 0 の範囲がより好ましく、 200~250~ の範囲が更に好ましい。シリンダー温度が 270~ を超えると、本発明に用いられるポリカーボネートの熱分解の進行が大きくなってくる。

[0076]

< インサート成形品の製造方法 >

本発明のインサート成形品は、例えば以下の方法で製造される。

[0077]

[予備成形工程]

成形品形状に応じて、インサート成形に先立って<u>アクリル樹脂で形成された</u>フィルムを 所望形状に加工する予備成形を実施する工程である。予備成形をすること<u>でフ</u>ィルムを複 雑な立体形状にもインサート成形することができるため、実施することが好ましい。

予備成形の方法としては以下の方法が挙げられる。すなわち、先<u>ずフ</u>ィルムをクランプ等で把持しながら加熱し、当<u>該フ</u>ィルムを軟化させて塑性変形可能とする。その後、この軟化され<u>たフ</u>ィルムを真空成形型の複数の真空孔を介して真空吸引<u>し、フ</u>ィルムを金型表面の形状に沿って密着させる。金型表面に密着させる方法は必ずしも真空吸引である必要はないが、真空吸引が一般的である。そし<u>てフ</u>ィルムが冷却されて硬化すると、所望の成形品形状が転写されたフィルムが得られる。

[0078]

[トリミング工程]

予備成形工程で得られた<u>アクリル樹脂で形成された</u>フィルムの金型鏡面部以外の余分な部分を切り取り、所望の形状にトリミングする。レーザー、ダイカット型等を用いてトリミングすることができる。レーザーよりもダイカット(打ち抜き)が一般的である。

[0079]

[インサート成形工程]

可動側に予備成形及びトリミング工程により所望形状に加工された<u>アクリル樹脂で形成された</u>フィルムをバッキング層側が基材樹脂と接触するように取付ける。次に、射出成形機のノズルから基材樹脂を射出し、キャビティ内に導入する。その<u>際、フ</u>ィルムは基材樹脂から圧力を受け金型に沿って密着する。そして、基材樹脂の熱によっ<u>てフ</u>ィルムのバッキング層の一部が溶融して基材樹脂と互いに密着する。

上記、射出成形は、下記式(a)

[0800]

【化12】

[0081]

で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含むポリカーボネート樹脂を金型内 に射出し成形する工程である。

[0082]

ポリカーボネート樹脂は、シリンダー温度190~270 の範囲で射出成形する。ポリカーボネート樹脂の分解による着色や分子量低下を抑制するために、この温度範囲は200~260 の範囲がより好ましく、200~250 の範囲が更に好ましい。シリンダー温度が270 を超えると、ポリカーボネート樹脂の分解が大きく促進されてしまう。金型温度は40~140 の範囲で好ましく行うことができるが、成形サイクルを短縮

10

20

30

し、樹脂の溶融滞留時間を短くするため、40~120 がより好ましく、さらに好ましくは40~100 の範囲である。

射出成形は、通常のコールドランナー方式の成形法だけでなく、ホットランナー方式の成形法も可能である。かかる射出成形においては、インサート成形法を用いて成形品を得ることができる。

[0083]

< インサート成形品の用途 >

本発明のインサート成形品は、例えばOA機器や家電製品の外装材に好適であり、例え ばパソコン、ノートパソコン、ゲーム機(家庭用ゲーム機、業務用ゲーム機、パチンコ、 およびスロットマシーンなど)、ディスプレー装置(CRT、液晶、プラズマ、プロジェ クタ、および有機ELなど)、マウス、並びにプリンター、コピー機、スキャナーおよび ファックス(これらの複合機を含む)などの外装材、キーボードのキーや各種スイッチな どのスイッチ成形品が例示される。さらに本発明のインサート成形品は、その他幅広い用 途に有用であり、例えば、各種レンズ、記録媒体(CD、MD、DVD、Blu-ray (登録商標) Disc、次世代高密度ディスク、ハードディスクなど)の基板等の光学部 材や、携帯情報端末(いわゆるPDA)、携帯電話、携帯書籍(辞書類等)、携帯テレビ 、記録媒体のドライブ、記録媒体(ICカード、スマートメディア、メモリースティック など)の読取装置、光学カメラ、デジタルカメラ、パラボラアンテナ、電動工具、VTR アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器、電子レンジ、音響機器、照明機器、冷蔵庫、エ アコン、空気清浄機、マイナスイオン発生器、およびタイプライターなど電気・電子機器 の外装材などの各種部品に本発明の成形品を適用することができる。また、コネクター、 スイッチ、リレー、コンデンサーなどの電気・電子部品や、各種容器、カバー、筆記具本 体、装飾品などの各種雑貨においても好適である。さらにはランプソケット、ランプリフ レクター、ランプハウジング、インストルメンタルパネル、センターコンソールパネル、 ディフレクター部品、カーナビゲーション部品、カーオーディオビジュアル部品、ハーネ スコネクターなどの車載用電装部品、車載用機構部品、オートモバイルコンピュータ部品 などの車両用部品を挙げることができる。

[0084]

さらに本発明のインサート成形品には、表面改質を施すことによりさらに他の機能を付与することが可能である。ここでいう表面改質とは、蒸着(物理蒸着、化学蒸着等)、メッキ(電気メッキ、無電解メッキ、溶融メッキ等)、塗装、コーティング、印刷等の樹脂成形品の表層上に新たな層を形成させるものであり、通常の樹脂成形品に用いられる方法が適用できる。

【実施例】

[0085]

以下、実施例により本発明を詳述する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。下記の製造例に示す方法により、ポリカーボネート樹脂の製造方法を行った。また、実施例中における各値は下記の方法で求めた。

[0086]

(1)溶融粘度

(株)東洋精機製キャピラリーレオメータ(キャピログラフ 型式 1 D)を用い、キャピラリー長 1 O . O mm、キャピラリー径 1 . O mm、測定温度 2 4 O にて測定速度を任意に変更し測定した結果得られた S h e a r R a t e / Viscosityカーブより 6 O 8 O s e c $^{-1}$ での溶融粘度を読み取った。

(2)ガラス転移温度(ガラス転移点)

TA Instruments社製 DSC (型式 DSC2910)により測定した。

(3)5%重量減少温度

TA Instruments社製 TGA (型式 TGA2950)により測定した。

10

20

30

00

40

[0087]

(4)比粘度(sp)

ペレットを塩化メチレンに溶解、濃度を約0.7g/dLとして、温度20 にて、オ ストワルド粘度計(装置名:RIGO AUTO VISCOSIMETER VMR-0525・PC)を使用して測定した。なお、比粘度 、。は下記式から求め られる。

 $_{sp} = t / to - 1$

: 試料溶液のフロータイム to:溶媒のみのフロータイム

(5) 防傷性評価

得られたインサート成形品を用いて、その樹脂面および加飾フィルム面を、JIS K 5600に基づいた試験方法によってえんぴつ硬度を測定した。

[0088]

(6)耐薬品性(耐溶剤性)

得られたインサート成形品を、室温下、トルエン、キシレン、アセトン、トリクロロエ タン中に24時間浸漬し、目視で表面状態を観察した。

:影響なし、:一部白化する、x:溶解、または白化する

(7)曲げ強度、曲げ弾性率

ISO178に従って曲げ特性を測定した(試験片形状:長さ80mm×幅10mm× 厚み4mm)。

[0089]

実施例1

フィルムとして、以下のものを用いた。大日精化工業(株)製"NT・ハイラミック" (登録商標) 7 0 1 R 白を酢酸エチル / メチルエチルケトン / イソプロピルアルコールの 2 : 2 : 1 混合溶液で印刷粘度 1 5 秒 (ザーンカップ # 3) に調製し、グラビア印刷法に よりアクリルベースフィルムにパターン印刷を施し、70 のオーブン中で10秒間乾燥 し、35μmの加飾層を設けた。

基材用のポリカーボネート樹脂を以下の方法で製造した。

イソソルビド(以下、ISSと称することがある)1,608重量部(11モル)とジ フェニルカーボネート2,356重量部(11モル)とを反応器に入れ、重合触媒として テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを1.0重量部(ジフェニルカーボネート成分1 モルに対して1×10⁻⁴ モル)、および水酸化ナトリウムを1.1×10⁻³ 重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して0.25×10^{・6}モル)仕込んで窒素雰囲 気下常圧で180に加熱し溶融させた。

撹拌下、反応槽内を30分かけて徐々に減圧し、生成するフェノールを留去しながら1 3 . 3 × 1 0 ^{- 3} M P a まで減圧した。この状態で 2 0 分反応させた後に 2 0 0 した後、20分かけて徐々に減圧し、フェノールを留去しながら4.00×10^{・3} MP aで20分間反応させ、さらに、220 に昇温し30分間、250 に昇温し30分間 反応させた。

[0090]

次いで、徐々に減圧し、2.67×10^{~3} M P a で10分間、1.33×10^{~3} M Paで10分間反応を続行し、さらに減圧し、4.00×10⁵MPaに到達したら、 まで昇温し、最終的に260 、6.66×10⁻⁵MPaで1時間反応 せしめた。反応後のポリマーをペレット化した。得られたポリマーの比粘度は0.26、 ガラス転移温度は163、5%重量減少温度は347 であった。

該樹脂を成形材として用いて、フィルムとのインサート成形品を作製した。

[0091]

「予備成形工程]

加飾フィルムをクランプで把持しながら、80 に加熱された予備賦型用の金型に密着 させ、金型を閉じることによって所望の成形品形状に加工した。

10

20

30

40

[0092]

[トリミング工程]

予備成形工程で得られた加飾フィルムの金型鏡面部以外の余分な部分をハサミを用いて切り取った。

[0093]

「インサート成形工程]

可動側に予備成形及びトリミング工程により所望形状に加工された加飾フィルムをバッキング層側が基材樹脂と接触するように金型のキャビティ内に取付けた。製造したポリカーボネート樹脂のペレットを120 にて4時間熱風乾燥機により乾燥させ、型締めカ1470kNの成形機にてシリンダー温度250、金型温度80 にて成形を実施し、インサート成形品を得た。そのインサート成形品の防傷性評価、耐薬品性試験を実施した。

[0094]

実施例2

イソソルビド66.42重量部(0.45モル)と1,3.プロパンジオール(以下、 P D と称することがある)11.52重量部(0.15モル)とジフェニルカーボネート 1 29.81重量部(0.61モル)とを反応器に入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを1.0重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して1 × 1 0 $^{-4}$ モル)、および水酸化ナトリウムを1.1×10 $^{-3}$ 重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して0.25×10 $^{-6}$ モル)とを用いた以外は実施例1と同様にしてポリカーボネート樹脂の溶融重合を行った。得られたポリマーの比粘度は0.25、ガラス転移温度は116 、5%重量減少温度は338 であった。実施例1と同様に該樹脂を成形材として用いて、フィルムとのインサート成形品を作製し、評価した。

[0095]

実施例3

イソソルビド804重量部(5.5モル)、ビスフェノールA(BPA)1,256重量部(5.5モル)およびジフェニルカーボネート2,356重量部(11モル)を反応槽に入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド1.0重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して1×10 $^{-4}$ モル)、および水酸化ナトリウム1.1×10 $^{-3}$ 重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して0.25×10 $^{-6}$ モル)とを用いた以外は実施例1と同様にしてポリカーボネート樹脂の溶融重合を行った。得られたポリマーの比粘度は0.35、ガラス転移温度は153、5%重量減少温度は366であった。

実施例1と同様に該樹脂を成形材として用い<u>て、フ</u>ィルムとのインサート成形品を作製し、評価した。

[0096]

実施例4

イソソルビド1,242重量部(8.5モル)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン(以下、DEDと略することもある)490重量部(1.5モル)およびジフェニルカーボネート2,142重量部(10モル)を反応槽に入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド1.0重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して1×10¹⁴モル)、および水酸化ナトリウム1.1×10¹³重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して0.25×10¹⁶モル)とを用いた以外は実施例1と同様にしてポリカーボネート樹脂の溶融重合を行った。得られたポリマーの比粘度は0.25、ガラス転移温度は124 、5%重量減少温度は357 であった。

実施例1と同様に該樹脂を成形材として用い<u>て、フ</u>ィルムとのインサート成形品を作製し、評価した。

[0097]

実施例5

イソソルビド1,608重量部(11モル)とジフェニルカーボネート2,356重量部(11モル)、ステアリルアルコール59重量部(0.22モル)とを反応器に入れ、

10

20

30

40

重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを 1.0 重量部(ジフェニルカーボネート成分 1 モルに対して 1×10^{-4} モル)、および水酸化ナトリウムを 1.1×10^{-3} 重量部(ジフェニルカーボネート成分 1 モルに対して 0.25×10^{-6} モル)とを用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリカーボネートの溶融重合を行った。得られたポリマーの比粘度は 0.28、ガラス転移温度は 150、 5% 重量減少温度は 362 であった。

実施例 1 と同様に該樹脂を成形材として用い<u>て、フ</u>ィルムとのインサート成形品を作製し、評価した。

[0098]

実施例6

実施例1で製造したポリカーボネート樹脂ペレット50部と実施例2で製造した共重合ポリカーボネート樹脂ペレット50部とをブレンダーにて混合してイソソルビド構成単位87モル%および1,3-プロパンジオール構成単位13モル%のポリカーボネート樹脂プレンド物を得た。得られたポリマーの比粘度は0.26、ガラス転移温度は140、5%重量減少温度は348であった。

実施例1と同様に該樹脂を成形材として用い<u>て、フ</u>ィルムとのインサート成形品を作製し、評価した。

[0099]

実施例7

<u>フ</u>ィルムとして、金属調加飾フィルム日本ウェーブロック(株)製スーパーテクミラー (商品名)を用いた。

イソソルビド1,169重量部(8モル)とジフェニルカーボネート2,142重量部(10モル)、ヘキサンジオール(以下、HDと称することがある)236重量部(2モル)とを反応器に入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを1.0重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して1×10 $^{-4}$ モル)、および水酸化ナトリウムを1.1×10 $^{-3}$ 重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して0.25×10 $^{-6}$ モル)とを用いた以外は実施例1と同様にしてポリカーボネートの溶融重合を行った。得られたポリマーの比粘度は0.26、ガラス転移温度は111 、5%重量減少温度は350 であった。

該樹脂を成形材として用いて、フィルムとのインサート成形品を作製した。

[0100]

[予備成形工程]

金属調加飾フィルムをクランプで把持しながら、80 に加熱された予備賦型用の金型に密着させ、金型を閉じることによって所望の成形品形状に加工した。

[0101]

[トリミング工程]

予備成形工程で得られた金属調加飾フィルムの金型鏡面部以外の余分な部分をハサミを用いて切り取った。

[0102]

[インサート成形工程]

可動側に予備成形及びトリミング工程により所望形状に加工された金属調加飾フィルムをバッキング層側が基材樹脂と接触するように金型のキャビティ内に取付けた。製造したポリカーボネート樹脂のペレットを100 にて6時間熱風乾燥機により乾燥させ、型締め力1470kNの成形機(FANUC社製:T-150D)にてシリンダー温度220、金型温度70 にて成形を実施し、インサート成形品を得た。そのインサート成形品の防傷性評価、耐薬品性試験を実施した。

[0103]

実施例8

イソソルビド1,169重量部(8 モル)とジフェニルカーボネート2,142重量部(10 モル)、ヘキサンジオール236重量部(2 モル)とを反応器に入れ、重合触媒と

10

20

30

40

してテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを 1.0 重量部(ジフェニルカーボネート成分 1 モルに対して 1×10^{-4} モル)、および水酸化ナトリウムを 1.1×10^{-3} 重量部(ジフェニルカーボネート成分 1 モルに対して 0.25×10^{-6} モル)とを用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリカーボネートの溶融重合を行った。得られたポリマーの比粘度は 0.36、ガラス転移温度は 1.13、 5.9 重量減少温度は 3.52 であった。

実施例1と同様に該樹脂を成形材として用い<u>て、フ</u>ィルムとのインサート成形品を作製し、評価した。

[0104]

実施例9

イソソルビド1,096重量部(7.5モル)とジフェニルカーボネート2,142重量部(10モル)、ヘキサンジオール295重量部(2.5モル)とを反応器に入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを1.0重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して1×10 $^{-3}$ 重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して0.25×10 $^{-6}$ モル)とを用いた以外は実施例1と同様にしてポリカーボネートの溶融重合を行った。得られたポリマーの比粘度は0.28、ガラス転移温度は97 、5%重量減少温度は349 であった。

実施例1と同様に該樹脂を成形材として用い<u>て、フ</u>ィルムとのインサート成形品を作製し、評価した。

[0105]

実施例10

イソソルビド1,096重量部(7.5モル)とジフェニルカーボネート2,142重量部(10モル)、ヘキサンジオール295重量部(2.5モル)とを反応器に入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを1.0重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して1×10 4 モル)、および水酸化ナトリウムを1.1×10 3 重量部(ジフェニルカーボネート成分1モルに対して0.25×10 6 モル)とを用いた以外は実施例1と同様にしてポリカーボネートの溶融重合を行った。得られたポリマーの比粘度は0.34、ガラス転移温度は99 、5%重量減少温度は347 であった。

実施例 8 と同様に該樹脂を成形材として用い<u>て、フ</u>ィルムとのインサート成形品を作製し、評価した。

[0106]

比較例1

ビスフェノールA - ポリカーボネート樹脂(PC - A)を、実施例1と同様の方法で溶融製膜フィルムを得た。得られたフィルムを用い防傷性評価を行った。その結果を表1に示した。実施例1と同様に該樹脂を成形材として用いて、フィルムとのインサート成形品を作製し、評価した。

[0107]

10

20

【表1】

Author Nation 1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例5 実施例5 実施例6 実施例6 実施例5 実施例6 上いいの DC-ISS/PD (75/26) PC- PC- PC- PC- PC- PC-ISS/PD (75/26) PC-ISS/PD (80/26) PC-ISS/PD (80		実施例6	C-ISS/PD	(87/13)	0.26	140	348	167	3850	120	Ŧ	0	0	V	0	2H
実施例1 実施例2 実施例3 実施例3 大大・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	ŀ				0.28	150	362	200	3820	86	Т	0	0	◁	0	2H
## 150 100 1		実施例4	PC-	(85/15)	0.25	124	357	82	1		НВ	0	0	◁	0	2H
## 15 14 14 14 14 14 14 14		実施例3	PC-	(50/50)	0.35	153	366	193	3110	111	В	0	0	◁	0	2H
組成 上粘度 カラス転移点(°C) 5%重量減少温度(°C) 溶融粘度(Pa·s) 曲げ弾性率(MPa) 由げ強度(MPa) えんぴつ硬度 耐 トルエン 溶溶 キシレン 溶溶 トルエン ネんぴつ硬度 トルエン ネんぴつ硬度 トルエン ネんぴつ硬度 トルエン ネんぴつ硬度 トルエン ネんぴつ硬度 トルエン ネんぴつ硬度 トルエン ネんぴつ硬度 トルエン ネんぴつ硬度 トルエン ネんぴつ硬度 トルエン ネんぴつ硬度		実施例2	Dd/SSI-Od	(75/25)	0.25	116	338	08	3810	150	L	0	0	◁	0	2H
		実施例1	001	8 C	0.24	163	347	250	3900	111	I	0	0	◁	0	2H
			ť	<u> </u>	比粘度		重量減少温度(°C)	s融粘度(Pa·s)	IIげ弾性率(MPa)	曲げ強度(MPa)	えんぴつ硬度	トルエン	キシレン	アセトン	トリクロロエタン	えんぴつ硬度
			Π ₂	趣 温 2%						計						

10

20

30

40

[0108]

【表2】

				表1 (つづき)	1 - 1	- - - - - - - -	1-47
			実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1
	712	組成	PC-ISS/HD (80/20)	PC-ISS/HD (80/20)	PC-ISS/HD (75/25)	PC-ISS/HD (75/25)	PC-A
		比粘度	0.26	0.36	0.28	0.34	0.36
		ガラス転移点(°C)	=	113	97	66	145
	ည်	5%重量減少温度(°C)	350	352	349	347	476
華品		溶融粘度(Pa·s)	06	175	80	117	350
		曲げ弾性率(MPa)	3060	2960	2930	2850	2350
		曲げ強度(MPa)	93	122	116	112	92
		えんぴつ硬度	I	エ	L	ட	2B
	寉	トルエン	0	0	0	0	×
-	脞	キシレン	0	0	0	0	×
インサート ロート	兩	アセン	٥	◁	\triangledown	∇	×
及形品	મ	トリクロロエタン	0	0	0	0	×
		えんぴつ硬度	2H	2H	2H	2H	エ

【産業上の利用可能性】

[0109]

本発明のインサート成形品は、各種光学部材、電子・電気機器、OA機器、車両部品、 機械部品、その他農業資材、漁業資材、搬送容器、包装容器、遊戯具および雑貨などの各 種用途に有用である。

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-139416(JP,A)

特開2009-074029(JP,A)

特開2007-223203(JP,A)

特開2009-161746(JP,A)

国際公開第2008/093860(WO,A1)

国際公開第2004/111106(WO,A1)

特開2009-079190(JP,A)

本間精一,ポリカーボネート樹脂ハンドブック,日刊工業新聞社,1992年 8月28日,第641-642頁

杉原威史,フィルムインサート成形(FIM)による金属光沢感の付与,MATERIAL STAGE,株式会社技術情報協会,2008年10月10日,Vol.8/No.7/10月号,第60頁

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

B32B 1/00-43/00

B 2 9 C 4 5 / 0 0 - 4 5 / 8 4

C 0 8 G 6 3 / 0 0 - 6 4 / 4 2