

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-344006

(P2005-344006A)

(43) 公開日 平成17年12月15日(2005.12.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 69/00	C08L 69/00	4F206
B29C 45/76	B29C 45/76	4J002
C08K 3/38	C08K 3/38	
C08K 5/103	C08K 5/103	
// B29K 69:00	B29K 69:00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2004-165460 (P2004-165460)

(22) 出願日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(74) 代理人 100099678

弁理士 三原 秀子

(72) 発明者 佐藤 大司

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

Fターム(参考) 4F206 AA28A AP051 AP054 AP10 JA07
 4J002 CG001 CG021 CG031 CG041 DE098
 DE138 DE148 DJ018 DK008 EH037
 EH046 FB278 FD030 FD050 FD060
 FD090 FD100 FD130 FD200 GL00
 GN00

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 熱線遮蔽剤に代表される無機微粒子を極微量含有するポリカーボネート樹脂組成物のペレットの色むらに由来する問題を解決し、かつ大型射出成形品の良好な生産効率、熱安定性を有するポリカーボネート樹脂組成物、ペレットの提供。

【解決手段】 ポリカーボネート樹脂(A成分)100重量部、高級脂肪酸および多価アルコールからなるフルエステルを主成分とする脂肪酸エステル(B成分)0.01~0.5重量部、および平均粒径2~500nmの無機微粒子(C成分)0.1×10⁻⁴~1,000×10⁻⁴重量部からなる樹脂組成物。

【効果】 熱安定性や離型性に優れ、窓材の如き大型成形品に好適な組成物、およびそのペレットが提供される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリカーボネート樹脂（A成分）100重量部、高級脂肪酸および多価アルコールからなるフルエステルを主成分とする脂肪酸エステル（B成分）0.01～0.5重量部、および平均粒径2～500nmの無機微粒子（C成分） $0.1 \times 10^{-4} \sim 1,000 \times 10^{-4}$ 重量部からなる樹脂組成物であって、該B成分は下記の条件-Iを満足することを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

条件-I：粘度平均分子量22,500のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂99.9重量部にB成分0.1重量部を配合して得られる樹脂組成物（組成物-S）の成形品表面濃度が4～11重量%の範囲である。尚、ここで該成形品は、表面の算術平均粗さ（Ra）が0.01μmであり、直径が115mmおよび厚みが3mmであり、かつ中心部にダイレクトゲートを有する円盤状金型キャビティを用い、シリンダ温度300、金型温度80および射出時間1.4秒の条件で、組成物-Sを射出成形して得られる円盤状成形品であり、該表面濃度は該成形品表面をX線光電子分光法で測定することにより算出される。

10

【請求項 2】

ポリカーボネート樹脂（A成分）100重量部、高級脂肪酸および多価アルコールからなるフルエステルを主成分とする脂肪酸エステル（B成分）0.01～0.5重量部、および平均粒径2～500nmの無機微粒子（C成分） $0.1 \times 10^{-4} \sim 1,000 \times 10^{-4}$ 重量部からなる樹脂組成物であって、該B成分は、高級脂肪酸と多価アルコールからなるエステル（B-1成分）、並びに高級脂肪酸および高級脂肪酸と一価アルコールとのモノエステルから選択される少なくとも1種（B-2成分）とを含有し、B-1成分とB-2成分とのモル比（B-1/B-2）が96/4～65/35の範囲にあることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

20

【請求項 3】

上記B成分は、高級脂肪酸とペンタエリスリトールとのフルエステルである請求項1または請求項2のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 4】

上記C成分は、La、Pr、Nd、Ce、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWの群から選択される1種以上の金属のホウ化物からなる無機微粒子である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

30

【請求項 5】

上記請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂組成物からなるペレット。

【請求項 6】

上記請求項5のペレットを射出成形することにより製造された、最大投影面積が500～50,000cm²であるポリカーボネート樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱線遮蔽剤に代表される無機微粒子を極微量含有するポリカーボネート樹脂組成物に関する。詳しくはかかる樹脂組成物において特定の条件を満足する脂肪酸エステルを含有した樹脂組成物に関する。該樹脂組成物は、ペレットの色むらにより生ずる悪影響を低減し、熱安定性や離型性に優れ、窓材の如き大型成形品に好適な樹脂組成物を与える。

40

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、優れた透明性、耐熱性、および機械的強度等を有するため電気、機械、自動車、および医療用途等に幅広く使用されている。例えば、光学情報記録媒体、光学レンズ、建築物・車輛用グレーディング材料（以下単に“窓材”と称する場合はあ

50

る)などの用途を具体的に例示することができる。

【0003】

窓材は生産効率の向上や、より自由度の高いデザインや生産性の向上のため、射出成形による検討が盛んになっている。よって窓材に使用される樹脂組成物は十分な熱安定性を有することが求められるようになってきた。

【0004】

一方、窓材には窓材に覆われた内部の温度を上昇させないため、赤外線や近赤外線などの熱線を内部に透過し難い性質が求められる場合がある。かかる要求に対して熱線遮蔽剤を使用して対処する場合がある。また酸化チタンの如き金属酸化物微粒子やカーボンブラックなどにおいても、可視光領域の透過性の効率は劣るものの熱線遮蔽の効果を少なからず有している。ホウ化ランタンの如き特定の金属ホウ化物からなる熱線遮蔽剤、並びに該遮蔽剤を含有するコート液、および該コート液を塗布した樹脂フィルムは公知である。更に該遮蔽剤はプラズマ波長が近赤外域の比較的長波長側にあるATOやITOに比べて可視光に近い近赤外域の反射・吸収効果に優れること、および導電性の低い膜を形成できる点で優れることは公知である(特許文献1参照)。しかしながら該遮蔽剤は可視光をある程度吸収することから、該遮蔽剤を含有する樹脂組成物(通常ペレットの形態をとる)は着色し、その結果樹脂組成物のペレットを製造時、その色相が経時的に変化する色むらを生ずることが少なからず避けられない。成形品たる製品にかかる色むらの与える影響を希釈するため、ペレットはその製造後においてしばしばブレンドされる。しかし該ブレンドにおいていわゆるカット屑と称される微粉が発生する。該カット屑はあまりに多量であるとペレットの乾燥装置や輸送配管に付随して設けられるフィルターを目詰まりさせたり、圧空輸送の効率を低下させる場合があるため、生産効率上好ましいものではない。更にかかるカット屑が樹脂材料の成形時の熱安定性に影響を与え、殊に熱負荷の高い大型の射出成形品においてシルバーストリークや黄変などに代表される成形不良を生ずる場合があった。

【0005】

ポリカーボネート樹脂、ATOおよびITOなどの金属酸化物からなる熱線遮蔽性無機化合物、およびステアリン酸モノグリセリドなどの分散剤からなり、かつ該無機化合物と該分散剤との含有量が特定式を満足する透明性を有する樹脂組成物は公知である。更に該無機化合物および該分散剤を含有しないポリカーボネート樹脂フィルムの表面にシリコン系ハードコートを被覆したフィルムを装填した金型内に、かかる樹脂組成物を充填することにより形成された成形体は公知である(特許文献1参照)。しかしながら該樹脂組成物は、大型の射出成形品において十分な熱安定性を有しておらず、良好な成形品が得られない場合が多い。

【0006】

【特許文献1】特開2000-072484号公報

【特許文献2】特開2000-234066号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のごとく、極微量の無機微粒子を配合したポリカーボネート樹脂組成物は、概して色むらを生じやすく、更に該色むらの影響を薄めるためにペレットのブレンドを行うと樹脂組成物成形時の生産効率を低下させ、殊に大型の射出成形品においては熱安定性の低下が顕在化する場合があり、いずれの特性においても良好なポリカーボネート樹脂が必要とされる。

【0008】

本発明の目的は、熱線遮蔽剤に代表される無機微粒子を極微量含有するポリカーボネート樹脂組成物において、その大量生産されるペレットの色むらに由来する問題を解決し、かつ大型射出成形品の成形時において良好な生産効率および熱安定性を有する、窓材の如き用途に好適なポリカーボネート樹脂組成物、並びに該樹脂組成物からなるペレットを提

10

20

30

40

50

供することにある。本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、無機微粒子を極微量含有するポリカーボネート樹脂組成物において、更に特定条件を満足する脂肪酸エステルを配合した場合にかかる問題の解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、上記課題を解決する構成として、(1)ポリカーボネート樹脂(A成分)100重量部、高級脂肪酸および多価アルコールからなるフルエステルを主成分とする脂肪酸エステル(B成分)0.01~0.5重量部、および平均粒径2~500nmの無機微粒子(C成分) $0.1 \times 10^{-4} \sim 1,000 \times 10^{-4}$ 重量部からなる樹脂組成物であって、該B成分は下記の条件-Iを満足することを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物が提供される。該樹脂組成物は、上記A成分に、B成分およびC成分を配合することにより製造される。特に好適にはA成分に、B成分およびC成分を配合し、これらの混合物を溶融混練することにより製造される。

10

【0010】

条件-I:粘度平均分子量22,500のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂99.9重量部にB成分0.1重量部を配合して得られる樹脂組成物(組成物-S)の成形品表面濃度が4~11重量%の範囲である。尚、ここで該成形品は、表面の算術平均粗さ(Ra)が $0.01 \mu\text{m}$ であり、直径が115mmおよび厚みが3mmであり、かつ中心部にダイレクトゲートを有する円盤状金型キャビティを用い、シリンダ温度300、金型温度80および射出時間1.4秒の条件で、組成物-Sを射出成形して得られる円盤状成形品であり、該表面濃度は該成形品表面をX線光電子分光法で測定することにより算出される。

20

【0011】

かかる表面濃度は次の方法により算出される。即ち、まずポリカーボネート樹脂単体(即ち脂肪酸エステル濃度:0重量%)から上記と同様に成形して得られた円盤状成形品における表面の酸素原子数と炭素原子数との比(O_{1s}/C_{1s})をESCA法により算出する。5点のサンプルの平均値を該サンプルの値とする。一方、脂肪酸エステル単独(即ち脂肪酸エステル濃度:100重量%)の O_{1s}/C_{1s} をESCA法により算出する。これらの O_{1s}/C_{1s} を直線で結び、脂肪酸エステル濃度と O_{1s}/C_{1s} との比例関係を算出する。更に上記方法により、対象となる組成物-Sの O_{1s}/C_{1s} から、表面濃度を算出することができる。

30

【0012】

上記 O_{1s}/C_{1s} は、ポリカーボネート樹脂中における脂肪酸エステルの表面移行性の指標の1つとなる。表面移行性がある程度良好であることにより、押出機中における不要な滞留の防止、ペレタイザ刃による切断抵抗の低減、並びにペレット間の摩擦力の低減などの効果が発揮され、カット屑が生じにくくなるものと推察される。

【0013】

本発明によれば、かかる指標に基づき、無機微粒子を極少量含有しかつ良好な大型成形品の製造に適するポリカーボネート樹脂組成物を得ることができる。上記表面濃度の条件は、脂肪酸エステルの含有量とその表面移行性とに依存することから、各脂肪酸エステルにおいてその含有量を調整することにより達成される。しかしながら、脂肪酸エステル自体の熱安定性と表面移行性との両立を得るためには、B成分の脂肪酸エステルは、比較的分子量の高い高級脂肪酸と多価アルコールからなるフルエステル成分を主成分とすると共に、少量の比較的分子量の低いアルキル基含有成分を含有することが好ましい。かかる基本的な構成に沿って簡便なテストによりその適否を判断することができる。かかるアルキル基含有成分としては、高級脂肪酸および高級脂肪酸と一価アルコールとのモノエステルが好適に例示され、特に高級脂肪酸が好ましい。アルキル基含有成分の炭素数は、好ましくは10~60、より好ましくは10~32である。

40

【0014】

50

更にかかるアルキル基含有成分の割合は、高級脂肪酸および多価アルコールからなるフルエステルを主成分とする脂肪酸エステル（B成分）が、高級脂肪酸と多価アルコールからなるエステル（B-1成分）、並びに高級脂肪酸および高級脂肪酸と一価アルコールとのモノエステルから選択される少なくとも1種（B-2成分）とを含有し、B-1成分とB-2成分とのモル比（B-1/B-2）が、好ましくは96/4～65/35の範囲、より好ましくは90/10～70/30の範囲である。

【0015】

即ち、本発明の別の態様によれば、（2）ポリカーボネート樹脂（A成分）100重量部、高級脂肪酸および多価アルコールからなるフルエステルを主成分とする脂肪酸エステル（B成分）0.01～0.5重量部、および平均粒径2～500nmの無機微粒子（C成分） $0.1 \times 10^{-4} \sim 1,000 \times 10^{-4}$ 重量部からなる樹脂組成物であって、該B成分は、高級脂肪酸と多価アルコールからなるエステル（B-1成分）、並びに高級脂肪酸および高級脂肪酸と一価アルコールとのモノエステルから選択される少なくとも1種（B-2成分）とを含有し、B-1成分とB-2成分とのモル比（B-1/B-2）が96/4～65/35の範囲にあることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物が提供される。

10

【0016】

尚、本発明において高級脂肪酸および多価アルコールからなるフルエステルを主成分とする脂肪酸エステルは、該脂肪酸エステルの水酸基価を目安に判断することができる。本発明における水酸基価は30以下であり、好ましくは0.1～30の範囲、より好ましくは1～30の範囲、更に好ましくは2～20の範囲である。ここで水酸基価は試料1gをアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムのmg数であり、JIS K 0070に規定された方法により求めることができる。

20

【0017】

本発明の好適な態様の1つは、（3）上記B成分は、高級脂肪酸とペンタエリスリトールとのフルエステルである上記構成（1）～（2）のポリカーボネート樹脂組成物である。かかる構成（3）によれば、熱安定性が良好で大型成形品により適したポリカーボネート樹脂組成物が提供される。

【0018】

本発明の好適な態様の1つは、（4）上記C成分は、La、Pr、Nd、Ce、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWの群から選択される1種以上の金属のホウ化物からなる無機微粒子である上記構成（1）～（3）のポリカーボネート樹脂組成物である。かかる構成（4）によれば、良好な熱線遮蔽効果を有するポリカーボネート樹脂組成物、そのペレット、および該樹脂組成物から形成された窓材の如き成形品が提供される。

30

【0019】

本発明の好適な態様の1つは、（5）上記（1）～（4）のポリカーボネート樹脂組成物からなるペレットである。本発明によれば、上記の課題の解決された色むらが低減されかつ良好な熱安定性を有する、殊に熱線遮蔽効果を有する成形品（特に窓材）が提供される。

40

【0020】

本発明の好適な態様の1つは、（6）上記構成（5）のペレットを射出成形することにより製造された、最大投影面積が500～50,000cm²であるポリカーボネート樹脂成形体である。

以下、本発明の詳細について述べる。

【0021】

< A成分：ポリカーボネート樹脂 >

本発明でA成分として使用されるポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。反応方法の一例として界面重合法、溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、および環状カーボネ

50

ート化合物の開環重合法などを挙げることができる。

【0022】

ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ピフェノール、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(通称ビスフェノールA)、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-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、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)-3,3,5-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)ペンタン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、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、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、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)スルホキシド、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)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよび9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンなどが挙げられる。好ましい二価フェノールは、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカンであり、なかでも耐衝撃性の点からビスフェノールAが特に好ましい。すなわち、本発明の特に好適なA成分は、ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂である。

【0023】

カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、炭酸ジエステルまたはハロホルメートなどが使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメートなどが挙げられる。

【0024】

上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重合法によってポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールが酸化するのを防止するための酸化防止剤などを使用してもよい。また本発明のポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂、芳香族または脂肪族(脂環族を含む)の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂、二官能性アルコール(脂環族を含む)を共重合した共重合ポリカーボネート樹脂、並びにかかる二官能性カルボン酸および二官能性アルコールを共に共重合したポリエステルカーボネート樹脂を含む。また、得られたポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

【0025】

三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが使用できる。

【0026】

分岐ポリカーボネートを生ずる多官能性化合物を含む場合、かかる量は、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.9モル%、特に好ましくは0.01~0.8モル%である。また特に熔融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造が生ずる場合があるが、かかる分岐構造量についても、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.9モル%、特に好ましくは0.01~0.8モル%であるものが好ましい。尚、かかる割合については¹H-NMR測定により算出することが可能である。

【0027】

脂肪族の二官能性のカルボン酸は、 $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ -ジカルボン酸が好ましい。脂肪族の二官能

性のカルボン酸としては例えば、セバシン酸（デカン二酸）、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、オクタデカン二酸、イコサン二酸などの直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸、並びにシクロヘキサジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が好ましく挙げられる。二官能性アルコールとしては脂環族ジオールがより好適であり、例えばシクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール、およびトリシクロデカンジメタノールなどが例示される。

【0028】

更にポリオルガノシロキサン単位を共重合した、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の使用も可能である。

【0029】

界面重合法による反応は、通常二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ピリジンなどが用いられる。

10

【0030】

有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が用いられる。

【0031】

また、反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることができ、分子量調節剤として例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールなどの単官能フェノール類を用いるのが好ましい。更に単官能フェノール類としては、デシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどを挙げることができる。これらの比較的長鎖のアルキル基を有する単官能フェノール類は、流動性や耐加水分解性の向上が求められる場合に有効である。

20

【0032】

反応温度は通常0~40、反応時間は数分~5時間、反応中のpHは通常10以上に保つのが好ましい。

【0033】

溶融法による反応は、通常二価フェノールと炭酸ジエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールと炭酸ジエステルを混合し、減圧下通常120~350で反応させる。減圧度は段階的に変化させ、最終的には133Pa以下にして生成したフェノール類を系外に除去させる。反応時間は通常1~4時間程度である。

30

【0034】

炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、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およびジブチルカーボネートなどが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。

【0035】

重合速度を速めるために重合触媒を使用することができ、重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、ホウ素やアルミニウムの水酸化物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第4級アンモニウム塩、アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコキシド、アルカリ金属やアルカリ土類金属の有機酸塩、亜鉛化合物、ホウ素化合物、ケイ素化合物、ゲルマニウム化合物、有機錫化合物、鉛化合物、アンチモン化合物、マンガン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物などの通常エステル化反応やエステル交換反応に使用される触媒があげられる。触媒は単独で使用しても良いし、二種類以上を併用して使用しても良い。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-5}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-6}$ 当量の範囲で選ばれる。

40

【0036】

また、重合反応において、フェノール性の末端基を減少するために、重縮反応の後期あるいは終了後に、例えば2-クロロフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボ

50

ニルフェニルフェニルカーボネートおよび2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートなどの化合物を加えることができる。

【0037】

さらに溶融エステル交換法では触媒の活性を中和する失活剤を用いることが好ましい。かかる失活剤の量としては、残存する触媒1モルに対して0.5~50モルの割合で用いるのが好ましい。また重合後の芳香族ポリカーボネートに対し、0.01~500ppmの割合、より好ましくは0.01~300ppm、特に好ましくは0.01~100ppmの割合で使用する。失活剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩などのホスホニウム塩、テトラエチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェートなどのアンモニウム塩などが好ましく挙げられる。

10

【0038】

上記以外の反応形式の詳細についても、各種の文献および特許公報などでよく知られている。

【0039】

ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、14,000~100,000であり、20,000~30,000が好ましく、22,000~28,000がより好ましく、23,000~26,000が更に好ましい。上記範囲を超えて分子量が低すぎる場合には窓材としての強度が不足しやすく、上記範囲を超えて分子量が高すぎる場合には射出成形が困難となりやすい。上記の好適な範囲においては、例えばハードコートを行う場合にハードコート剤に対する耐性が十分であると共に、成形品中に生ずる樹脂流動の乱れを低減することが可能である。更により好ましい範囲においては、耐衝撃性と成形加工性との両立に優れる。尚、上記ポリカーボネート樹脂は、その粘度平均分子量が上記範囲外のもの混合して得られたものであってもよい。

20

【0040】

ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M)は塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを溶解した溶液から20で求めた比粘度(η_{sp})を次式に挿入して求めたものである。

$$\eta_{sp} / c = [\quad] + 0.45 \times [\quad]^2 \quad c \text{ (但し [\quad] は極限粘度)}$$

$$[\quad] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

30

【0041】

本発明におけるポリカーボネート樹脂の態様として以下のものを挙げることができる。すなわち、粘度平均分子量70,000~300,000の芳香族ポリカーボネート(PC-i)、および粘度平均分子量10,000~30,000の芳香族ポリカーボネート(PC-ii)からなり、その粘度平均分子量が15,000~40,000、好適には20,000~30,000である芳香族ポリカーボネート(以下、“高分子量成分含有芳香族ポリカーボネート”と称することがある)も使用できる。

【0042】

かかる高分子量成分含有芳香族ポリカーボネートは、PC-iの存在によりポリマーのエントロピー弾性を大きくし本発明において好適な射出プレス成形時においてより有利となる。例えばヘジテーションマークなどの外観不良はより低減でき、その分射出プレス成形の条件幅を広げることが可能である。一方PC-ii成分の低い分子量成分は全体の溶融粘度を低下し、樹脂の緩和を促進して、より低歪の成形を可能とする。尚、同様の効果は分岐成分を含有するポリカーボネート樹脂においても認められる。

40

【0043】

< B成分：脂肪酸フルエステル >

本発明のB成分は、高級脂肪酸と多価アルコールからなるフルエステル(以下単に“脂肪酸フルエステル”と称する場合がある)であって、上述の条件-Iを満足するものである。かかる条件-IにおけるB成分の表面濃度は、好ましくは4.5~10重量%、より好ましくは5~8重量%である。かかる特定の表面濃度を満足する場合に、樹脂組成物が

50

らなるペレットは、ブレンド時のカット屑の発生が抑制される。かかる特性およびB成分自体の熱安定性から、本発明の樹脂組成物からなるペレットは、シルバーストリークの如き成形不良の低減された良好な大型射出成形品の提供を可能とする。

【0044】

B成分の脂肪酸エステルは、上記のとおりB成分の全量が脂肪酸フルエステル成分からなる必要はなく、少量の他の成分を含有してもよい。特にアルキル基含有成分を少量含有することが好ましい。これによりB成分の脂肪酸エステルはそれ自体の耐熱性を維持しつつ、上記条件を満足する表面移行性を有することができる。

【0045】

B成分の脂肪酸エステルの構成単位として使用される多価アルコールは、特にその価数（水酸基数）が4～8であり、炭素原子数が5～30の脂肪族多価アルコールであることが好ましい。脂肪族多価アルコールの価数（水酸基数）は、好ましくは4～6であり、また炭素原子数は、好ましくは5～12、より好ましくは5～10である。脂肪族多価アルコールは、炭素鎖中にエーテル結合を含んでいてもよい。脂肪族多価アルコールの具体例としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ポリグリセロール（トリグリセロール～ヘキサグリセロール）、ジトリメチロールプロパン、キシリトール、ソルビトール、およびマンニトールなどが挙げられ、中でもペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトールが好ましく、特にペンタエリスリトールが好ましい。

10

【0046】

B成分の脂肪酸エステルの構成単位として使用される高級脂肪酸は、その炭素数が10以上であるものをいい、好ましくは炭素数10～32、より好ましくは炭素数10～22の脂肪族カルボン酸である。かかる高級脂肪酸としては、例えばデカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸（パルミチン酸）、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸（ステアリン酸）、ノナデカン酸、イコサン酸、ドコサン酸、およびモンタン酸などの飽和脂肪族カルボン酸、並びにパルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコセン酸、エイコサペンタエン酸、およびセトレン酸などの不飽和脂肪族カルボン酸を挙げることができる。上記の中でも高級脂肪酸は、特に炭素数14～20であるものが好ましい。なかでも飽和脂肪酸が好ましい。特にステアリン酸およびパルミチン酸がB成分の脂肪酸エステルの構成単位として好ましい。

20

30

【0047】

ステアリン酸やパルミチン酸などの高級脂肪酸は通常、動物性油脂（牛脂および豚脂など）や植物性油脂（パーム油など）などの天然油脂類から製造される。したがってステアリン酸などの高級脂肪酸は通常炭素原子数の異なる他のカルボン酸成分を含む混合物である。本発明のB成分の製造においてもかかる天然油脂類から製造され、他のカルボン酸成分を含む混合物の形態からなるステアリン酸やパルミチン酸が好ましく使用される。かかる混合物における各成分の組成割合の好ましい態様は次のとおりである。

【0048】

B成分を構成する高級脂肪酸はパルミチン酸成分とステアリン酸成分とを含み、その熱分解メチル化GC/MS（ガスクロマト-質量分析）法におけるピーク面積において、パルミチン酸成分の面積（ S_p ）とステアリン酸成分の面積（ S_s ）との合計が全脂肪族カルボン酸中80%以上であり、かつ両者の面積比（ S_s/S_p ）が1.3～3.0であるものが好ましい。

40

【0049】

ここで熱分解メチル化GC/MS法とは、パイロフィル上において試料である脂肪酸フルエステルと反応試剤である水酸化メチルアンモニウムを反応させて脂肪酸フルエステルを分解すると共に脂肪酸のメチルエステル誘導体を生成させ、かかる誘導体に対してGC/MS測定を行う方法である。かかる S_s/S_p の測定方法の詳細については、W003/095557号パンフレットにその詳細が記載されている。

50

【0050】

かかるSpおよびSsの合計は、全脂肪酸成分中85%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、91%以上がさらに好ましい。また一方で上記のSpおよびSsの合計は100%とすることも可能であるが、製造コストなどの観点から98%以下が好ましく、96%以下がより好ましい。また上記の面積比(Ss/Sp)は、1.3~30の範囲が好ましい。かかる範囲の上限は好ましくは10、より好ましくは4、更に好ましくは3である。なお、これらの混合比率は単独の脂肪酸で満足する必要はなく、2種以上の脂肪酸を混合することにより満足するものであってもよい。

【0051】

また上記の混合比率を満足する脂肪酸の原料となる油脂としては、例えば牛脂および豚脂などの動物性油脂、並びにアマニ油、サフラワー油、ヒマワリ油、大豆油、トウモロコシ油、落花生油、綿実油、ゴマ油、およびオリーブ油などの植物性油脂を挙げることができる。上記の中でもステアリン酸をより多く含む点で動物性油脂が好ましく、さらに牛脂がより好ましい。さらに牛脂の中でもステアリン酸およびパルミチン酸などの飽和成分を多く含むオレオステアリンが好ましい。

【0052】

B成分の脂肪酸エステルは、その全体としてエステル化率が必ずしも100%である必要はなく、80%以上であればよく、好ましくは85%以上であることを指す。上述のとおり、その水酸基価は30以下であり、0.1~30の範囲が好ましい。かかるエステルはそれ自体の熱安定性に優れ、またポリカーボネート樹脂に対する熱分解作用も少ない。その結果、良好な熱安定性のポリカーボネート樹脂組成物を提供する。更にフルエステル成分は、樹脂内部における樹脂間の摩擦力を低減し、よりスムーズな樹脂流動を実現し、結果して成形品内部の樹脂流動の乱れによる歪みを低減可能とする効果も有する。

【0053】

B成分の脂肪酸エステルの製造方法は、特に限定されるものではなく、アルコールと高級脂肪酸とを従来公知の各種方法を利用することができる。また本発明の特定の条件を満足するためには、特にフルエステルの製造においては十分な時間をかけて反応を完全に完結するよりも、見かけ上エステル化反応が終了した比較的早い段階で反応を終了することが好ましい。反応触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、並びに2-エチルヘキシル錫などの有機錫化合物が挙げられる。

【0054】

上述のとおり、本発明の成分は、高級脂肪酸と多価アルコールからなるエステル(B-1成分)、並びに高級脂肪酸および高級脂肪酸と一価アルコールとのモノエステルから選択される少なくとも1種(B-2成分)とを含有し、B-1成分とB-2成分とのモル比(B-1/B-2)が好ましくは96/4~65/35の範囲、より好ましくは90/10~70/30の範囲である。

【0055】

通常、脂肪酸エステルは遊離脂肪酸を含有している。かかる脂肪酸エステル中に含有されるエステル成分(正味のエステル化合物)と遊離脂肪酸とのモル比は下記の方法により算出される。即ち、かかるモル比の算出には、エステル結合を形成していない水酸基の量を勘案する。しかしながらかかる水酸基の量を水酸基価より算出するためには、全体の分子量を求める必要がある。以下具体的に説明する。

【0056】

(i) 脂肪酸成分の平均鎖長の算出

通常、脂肪酸エステルの原料たる脂肪酸は、異なる鎖長、即ち炭素数の異なるアルキル基を有する脂肪酸の混合物である。したがってかかるアルキル基の分布が脂肪酸エステルの分子量に与える影響を反映させる必要がある。そのため脂肪酸の平均鎖長を算出する。かかる算出は測定周波数400MHz以上のNMR測定装置を用いた¹H-NMR測定に

より行われる。より具体的には、アルキル基末端のメチル基（-CH₃基）における水素原子のピーク面積と、アルキル基中のメチレン結合（-CH₂-結合）における水素原子のピーク面積との比から、平均鎖長を算出する。尚、かかる平均鎖長は、脂肪酸エステル中のエステル成分および遊離脂肪酸のいずれにおいても同一であると仮定する。かかる仮定は製造方法を考慮すると十分に合理的である。

【0057】

(ii) 脂肪酸エステル中のエステル成分のモル数（P）と遊離脂肪酸のモル数（Q）の算出

脂肪酸エステル中には遊離脂肪酸が少なからず含有されることから、脂肪酸エステル中の脂肪酸エステル成分と遊離脂肪酸との比率が脂肪酸エステルの分子量に与える影響を反映させる必要がある。

10

【0058】

(ii-1) 遊離脂肪酸のエステル結合に結合した脂肪酸成分に対する割合（F_f/F_e）の算出

上記PおよびQの算出のためには、エステル結合に結合した脂肪酸成分と遊離脂肪酸との割合を第1に算出する必要がある。かかる算出は、脂肪酸エステルを測定周波数400MHz以上のNMR測定装置を用いた¹H-NMR測定により行われる。具体的には、脂肪酸のカルボキシル基（遊離酸およびエステル結合に結合した脂肪酸成分のいずれのカルボキシル基も含む）に結合した炭化水素結合（例えばメチレン結合）の水素原子のピーク面積を算出する。かかるピーク面積は全脂肪酸成分の量に比例する。一方、脂肪酸エステルのアルコール成分においてエステル結合と結合した炭化水素結合の水素原子のピーク面積を算出する。かかるピーク面積は全エステル結合の量に比例する。したがってこれらのピーク面積から、上記F_f/F_e（=yとする）を算出することができる。

20

【0059】

更に具体的には、例えば脂肪酸エステルがペンタエリスリトールのエステルの場合には、次のように算出される。脂肪酸のカルボキシル基に結合したメチレン基の水素原子のシグナルは約2.3ppmに現れる。かかる領域のピーク面積をS_cとする。一方、エステル結合と結合したペンタエリスリトール成分中のメチレン基の水素原子のシグナルは約4.1ppmに現れる。かかる領域のピーク面積をS_eとする。これらより、

$$F_f / F_e = y = (S_c / 2 - S_e / 2) / (S_e / 2)$$

30

の関係からF_f/F_e（=y）が算出される。

【0060】

(ii-2) エステル成分のモル数（P）および遊離酸のモル数（Q）の算出

1モルの脂肪酸エステル中に含有されるエステル結合に結合した脂肪酸成分のモル数をとす。1モルの脂肪酸エステル中に含有される水酸基（-OH基）のモル数をxとする。脂肪酸エステルのアルコール成分の価数をvとする。このとき1モルの脂肪酸エステル中に含有される正味のエステル化合物であるエステル成分のモル数は、（-x）/vで表される。PとQとの和（P+Q）を1としたとき、Pは1モルの脂肪酸エステル中に含有されるエステル成分のモル数を表す。したがってP = （+x）/vとなる。一方、Q = y × = 1 - Pとなる。したがって およびxを確定することによりPおよびQを求めることができる。

40

【0061】

(iii) 脂肪酸エステルの分子量の算出

(iii-1) の算出

1モルの脂肪酸エステル中に含有されるエステル結合に結合した脂肪酸成分のモル数である は、上記のPおよびQの関係から、 = (v - x) / (1 + v × y) の関係式を満足する。したがってxを確定することにより を求めることができる。

【0062】

(iii-2) 脂肪酸エステルの分子量に対するエステル成分の寄与分M_eの算出

1モルの脂肪酸エステルには、 モルのエステル結合に結合した脂肪酸成分、 P（=（

50

+ x) / v) モルの脂肪酸エステルにおけるアルコール成分、および x モルの OH 基の水素原子が結合してエステル成分を形成している。したがって脂肪酸エステルの分子量に対するエステル成分の寄与分 M_e は、 $M_e = (x m_s) + (P x m_t) + (x \times 1)$ となる。ここで m_s は脂肪酸成分の分子量、 m_t は脂肪酸エステルにおけるアルコール成分の分子量である。 m_s は脂肪酸成分の平均鎖長から算出することができる。 M_e の算出においても x の確定が必要である。

【0063】

(i i i - 3) 脂肪酸エステルの分子量に対する遊離脂肪酸の寄与分 M_f の算出
かかる M_f は、遊離脂肪酸の分子量を m_u とすると、 $M_f = m_u \times Q$ となる。 m_u は脂肪酸成分の平均鎖長から算出することができる。

10

【0064】

(i i i - 4) 脂肪酸エステルの分子量 (M) の算出
上記より脂肪酸エステルの分子量は、 $M = M_e + M_f$ から算出される。しかしながら上記の如くかかる M_e および M_f を算出するためには、x の確定が必要である。1 モルの脂肪酸エステル中に含有される水酸基 (- OH 基) のモル数 x は、脂肪酸エステルの水酸基価より算出することができる。但し水酸基価から x を算出するためには、分子量 M の数値が必要であり、x は M の関数となる。かかる x を $M = M_e + M_f$ の式に導入することにより、M を計算することが可能である。より簡便には次のように M を算出する。即ち x を仮定して仮の分子量 (M') を算出する。次に該分子量 M' と水酸基価より仮の x たる x' を算出する。かかる x と x' が一致する数値が真の x であり、かかる真の x より算出される分子量を M とする。

20

【0065】

このようにして x が算出されるため、かかる x より上記の P および Q を求めることができる。即ち、 $B - 1 / B - 2 = P / Q$ が算出される。

【0066】

B - 2 成分が高級脂肪酸である場合に、例えばその酸価が 4 ~ 20 の範囲である脂肪酸エステルが、好適な B 成分として例示される。かかる範囲を満足する脂肪酸エステルを配合することにより、適度に遊離脂肪酸成分が混入し、上記の条件を満足しやすくなる。かかる酸価は 4 ~ 18 の範囲がより好ましく、5 ~ 15 の範囲が更に好ましい。酸価が 20 を超えるものは熱安定性の不足する場合がある。ここで酸価は試料 1 g 中に含まれる遊離脂肪酸などを中和するのに必要とする水酸化カリウムの mg 数であり、J I S K 0070 に規定された方法により求めることができる。該遊離脂肪酸は、フルエステルの原料脂肪酸に相当することから、その好ましい態様は上記の高級脂肪酸と同様である。

30

【0067】

さらに上記の如く低い酸価のフルエステルに、別途脂肪酸を添加して、上記条件を満足する脂肪酸エステルを得ることもできる。同様に酸価の異なる 2 種以上の脂肪酸エステルを混合して本発明の条件を満足する脂肪酸エステルを調整することも可能である。

【0068】

また B - 2 成分における脂肪酸モノエステル成分における好適な高級脂肪酸としては、例えば、カブロン酸、カプリル酸、2 - エチルヘキサン酸、カプリン酸、ラウリン酸、イソトリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリンアラキン酸、カドレイン酸、ベヘン酸、およびエルカ酸などが例示される。これらの中でもより好ましくは飽和脂肪酸である。

40

【0069】

また一価アルコールとしては、炭素数 6 ~ 22 のアルコールまたは炭素数 6 ~ 12 のアルコールから誘導されるゲルベアルコールなどが例示される。ゲルベアルコールは通例、脂肪アルコールの塩基触媒縮合によって得られる油性剤である。一価アルコールの例としては、カブロンアルコール、カプリルアルコール、カプリンアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、およびラウリルアルコールなどが

50

例示される。ゲルベアルコールの例としては、カブロンアルコール、カプリルアルコール、カブリンアルコール、またはラウリルアルコール、およびこれらの混合物から誘導されるゲルベアルコールが例示される。かかるB-2成分の脂肪酸モノエステルのエステル化度は100%であり得るが、70%以上であればよい。

【0070】

本発明のB成分においてヨウ素価は、熱安定性の点から低いことが好ましい。C成分のヨウ素価は10以下が好ましく、1以下がより好ましい。かかるヨウ素価は試料100gにハロゲンを反応させたとき、結合するハロゲンの量をヨウ素のg数に換算した量であり、JIS K 0070に規定された方法により求めることができる。

【0071】

<測定用サンプルの成形条件>

本発明のB成分に関する条件-Iの判定のために製造される測定サンプルの成形条件について説明する。成形機としては上記ディスク状成形品が成形可能な成形機であれば特に限定されないが、例えば型締力2548kNの成形機が用いられる。またそのシリンダの最大容量は約201cm³のものが使用される。成形機のホッパーより120で5時間熱風乾燥された組成物-Sからなる測定用のペレットが投入され、その後シリンダ温度300にて可塑化溶融され、金型温度80に設定されたキャビティ内に射出時間1.4秒および射出圧力(充填ピーク圧力)134MPaにて射出充填される。成形時のクッション量は設定値で13.5mmとする。型締め調整は射出充填時に可動側金型の移動が全くないように行われる。

【0072】

その後、保圧工程において90MPaの保持圧力が7秒間保持され、冷却固化工程に35秒間費やされる。冷却工程後初期速度110mm/秒で型開きが行われ、その後突き出し速度25mm/秒でエジェクタピンが17.5mm前進させられることにより、成形品が離型される。かかる成形を数10ショット繰り返し、成形が安定したところで測定用のサンプル取りを行う。サンプルはその表面を汚染しないよう即座に密封容器中に保管される。

【0073】

<組成物-Sの製造方法について>

上記のサンプル採取に使用される組成物-Sからなるペレットは、次の方法により製造される。粘度平均分子量22,5000のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂粉末が用意される。かかるポリカーボネート樹脂は、末端停止剤としてp-tert-ブチルフェノールを用いた界面重合法により製造されたものである。ポリカーボネート樹脂としては、例えば帝人化成(株)製「パンライトL-1225WP」(商品名)が例示され、容易に入手可能である。かかる樹脂粉末を120で5時間熱風乾燥した後、脂肪酸フルエステル(B成分)が配合されドライブレンドされる。これらの割合はビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂99.9重量部とB成分0.1重量部の合計100重量部とされる。ドライブレンドされた混合物は、ベント式二軸押出機に供給され260、かつベントの真空度3kPaの条件で溶融押出され、得られたストランドはペレタイザーによりカットされペレットが製造される。かかるペレットの形状は、直径が2.0~3.3mmで長さが2.5~3.5mmのものが適当である。

【0074】

<C成分：無機微粒子について>

本発明のC成分は、その平均粒径が2~500nm、好ましくは5~200nmであり、より好ましくは10~100nmである。かかる平均粒径は、電子顕微鏡観察により得られた画像を画像解析することにより、個々の1次微粒子の面積を算出し、該面積を有する円の直径を求め、該直径を重量平均することにより算出されるものである。かかる算出は500個以上の微粒子に対してその換算直径を求めることにより算出される。本発明によれば、かかる超微粒子の分散の悪化によるペレットの経時的な色むらがあった場合であっても、良好な成形品を得ることの可能な耐熱性良好なペレットが提供される。また個々

10

20

30

40

50

の無機微粒子の換算直径は、500以下が好ましく、380nm以下がより好ましく、更に150nm以下であることが好ましい。更に個々のホウ化物微粒子の換算直径は、好ましくは平均直径を中心として前後平均粒径の50%の範囲内が好ましく、前後平均粒径の30%の範囲内がより好ましい。

【0075】

本発明の無機微粒子は、各種金属（例えば、La、Pr、Nd、Ce、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Si、Al、およびMgなど）の酸化物、ホウ化物、窒化物、およびフッ化物などが好適に例示される。中でも好適であるのは、La、Pr、Nd、Ce、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWの群から選択される1種以上の金属のホウ化物である。更に本発明の無機微粒子はカーボンブラックの如き炭素化合物を含む。

10

【0076】

かかるホウ化物微粒子としては、ホウ化ランタン(LaB₆)、ホウ化プラセオジウム(PrB₆)、ホウ化ネオジウム(NdB₆)、ホウ化セリウム(CeB₆)、ホウ化イットリウム(YB₆)、ホウ化チタン(TiB₂)、ホウ化ジルコニウム(ZrB₂)、ホウ化ハフニウム(HfB₂)、ホウ化バナジウム(VB₂)、ホウ化タンタル(TaB₂)、ホウ化クロム(CrB、CrB₂)、ホウ化モリブデン(MoB₂、Mo₂B₅、MoB)、ホウ化タングステン(W₂B₅)などの微粒子がその代表的なものとして挙げられる。特にC成分としてホウ化ランタン(LaB₆)が好ましい。

【0077】

また本発明に使用されるホウ化物微粒子は、その表面が酸化していないことが好ましいが、通常得られる物は僅かに酸化していることが多く、また微粒子の分散工程で表面の酸化が起こることはある程度避けられない。しかしその場合でも熱線遮蔽効果を発現する有効性に変わりはない。

20

【0078】

ホウ化物微粒子は結晶としての完全性が高いほど大きい熱線遮蔽効果が得られるが、結晶性が低くX線回折で極めてブロードな回折ピークを生じるようなものであっても、微粒子内部の基本的な結合が金属とホウ素の結合から成り立っているものであるならば熱線遮蔽効果を発現する。

【0079】

本発明のC成分はそれ自体単独でA成分のポリカーボネート樹脂中に配合することもできるが、樹脂中の分散性を良好にするため、各種の表面処理剤や界面活性剤で表面処理され、かかる剤との混合物の状態でもポリカーボネート樹脂中に配合されてもよい。より好ましくはC成分は、金属ホウ化物微粒子と、Si、Zr、TiおよびAlの群から選択される少なくとも1種または2種以上の金属酸化物との混合物であることが好ましい。特に該混合物は、金属ホウ化物微粒子と、Si、Zr、TiもしくはAlの金属アルコキシドまたは該金属アルコキシドの部分加水分解縮合物とを混合し、該混合物において該金属アルコキシド類を加水分解縮合することにより製造されたものが好ましい。該混合は水または有機溶媒中で行われること、特にアルコール中で行われることが好ましい。かかる混合液中にpH調整のための酸またはアルカリ、界面活性剤、およびカップリング剤などが添加されてもよい。かかる混合においては、ビーズミル、ボールミル、およびサンドミルなどの各種ミルや、超音波混合機などが利用できる。

30

40

【0080】

上記の金属アルコキシドとしては、Siの金属アルコキシドとしてテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、およびデカエトキシテトラロキサランなどが例示され、Zrの金属アルコキシドとしてテトラメトキシジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、およびテトラプロポキシジルコニウムイソプロパノール錯体などが例示され、Tiの金属アルコキシドとしてチタンイソプロポキシド、およびチタンブトキシドなどが例示される。特に色相が良好である、Zrの金属アルコキシド類が好ましい。

50

【0081】

本発明の無機微粒子は、樹脂バインダーにより結合されていてもよい。樹脂バインダーが熱可塑性樹脂の場合には該熱可塑性樹脂の溶融下においてもしくは溶液下において、無機微粒子との混合を行うことができる。樹脂バインダーが熱硬化性樹脂の場合には反応により該熱硬化性樹脂を構成する液状化合物下においてもしくは反応により該熱硬化性樹脂を構成する化合物の溶液下において、無機微粒子との混合を行うことができる。かかる混合は、樹脂バインダーの溶液、反応により樹脂バインダーを形成する液状化合物もしくは反応により樹脂バインダーを形成する化合物の溶液下で行われる方法が好ましい。かかる混合の後、溶媒の除去または液状化合物の硬化を行うことにより、もしくは該金属アルコキシド類を加水分解縮合反応させると同時にもしくはその後溶媒の除去または液状化合物の硬化を行うことにより混合物を得ることができる。

【0082】

樹脂バインダーは熱硬化性樹脂が好ましく、特にエポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂はポリカーボネート樹脂との相容性に優れ、透明性に対する悪影響が少なく、ポリカーボネート樹脂に対する攻撃性も少ないためである。

【0083】

<各成分の組成割合について>

本発明のB成分の含有量は、100重量部のA成分を基準として0.01~0.5重量部、好ましくは0.02~0.5重量部、更に好ましくは0.03~0.3重量部である。本発明のC成分の含有量は、100重量部のA成分を基準として $0.1 \times 10^{-4} \sim 1,000 \times 10^{-4}$ 重量部、好ましくは $0.5 \times 10^{-4} \sim 200 \times 10^{-4}$ 重量部、更に好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4}$ 重量部である。

【0084】

<その他の添加剤>

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記A成分~C成分以外にも本発明の目的を損なわない範囲において公知の各種の添加剤を含むことができる。

【0085】

<必要により配合し得る付加的成分について>

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、A成分の芳香族ポリカーボネート、B成分の特定の脂肪酸エステル、およびC成分の無機微粒子を必須成分とする樹脂組成物より構成される。しかしながら、更に所望により付加的成分として各種添加剤を加えても差し支えない。

【0086】

(i) A成分以外の重合体

本発明の樹脂組成物には、A成分以外の重合体を本発明の目的が損なわれない範囲で配合することができる。

【0087】

かかる他の重合体としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリウレタン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、アクリロニトリル/スチレン共重合体(いわゆるAS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(いわゆるABS共重合体)、ポリアクリレートやポリメタクリレートなどのアクリル樹脂、フェノール樹脂、並びにエポキシ樹脂等が例示される。

【0088】

また、かかる重合体はエラストマーであってもよい。エラストマーとしては、例えばイソブチレン/イソプレンゴム、スチレン/ブタジエンゴム、エチレン/プロピレンゴム、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、コアシエル型のエラストマーであるMBS(メタクリル酸メチル/スチレン/ブタジエン)ゴム、MAS(メタクリル酸メチル/アクリロニトリル/スチレン)ゴム等が挙げられる

【0089】

上記の中でも特にスチレン系ポリマーおよび芳香族ポリエステル等を好適に例示することができる。

【0090】

かかるスチレン系ポリマーとしては、ポリスチレン（PS）（シンジオタクチックポリスチレンを含む）、AS共重合体、ABS共重合体、アクリロニトリル/アクリルゴム/スチレン共重合体（いわゆるASA共重合体）、アクリロニトリル/エチレン-オレフィン共重合体ゴム/スチレン共重合体（いわゆるAES共重合体）、およびこれらのアクリロニトリル/スチレン共重合体成分を含有する共重合体に更にメチルメタクリレート10の如きアクリル単量体成分を共重合した共重合体（いわゆるMABS共重合体に代表される）、これらのアクリロニトリル/スチレン共重合体成分を含有する共重合体のアクリロニトリルをメチルメタクリレートに置き換えた共重合体（いわゆるMBS共重合体に代表される）、並びにスチレン-無水マレイン酸共重合体（いわゆるSMA共重合体）などが例示される。これらの中でもアクリロニトリル/スチレン共重合体成分を含有する共重合体が芳香族ポリカーボネートとの相容性に優れることから好適である。かかる共重合体にはいわゆる透明ABS樹脂などを含む。スチレン系ポリマーは、エポキシ基および酸無水物基などに代表される各種の官能基で変性されていてもよい。これらスチレン系ポリマーは、2種以上混合して使用することも可能である。

【0091】

芳香族ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリエチレン-1,2-ビス（フェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボキシレート等の他、1,4-シクロヘキサジメタノールを共重合したポリエチレンテレフタレート（いわゆるPET-G）、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレートのような共重合ポリエステルも使用できる。なかでも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートが好ましい。また、成形性および機械的性質のバランスが求められる場合、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレートが好ましく、さらに重量比でポリブチレンテレフタレート/30ポリエチレンテレフタレートが2~10の範囲のブレンドや共重合体が好ましい。芳香族ポリエステルの分子量については特に制限されないが、o-クロロフェノールを溶媒として35で測定した固有粘度が0.4~1.2、好ましくは0.6~1.15である。

【0092】

さらに、本発明の目的または効果を損なわない範囲で、前記スチレン系ポリマーや芳香族ポリエステル以外にも、その他の非晶性熱可塑性ポリマーや結晶性熱可塑性ポリマーを含むことができる。

【0093】

(ii) リン系安定剤

本発明の車輛用外装成形品を形成する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、リン系熱安定剤を含むことが好ましい。かかるリン系安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸およびこれらのエステル、並びに第3級ホスフィンなどが例示される。かかるリン系安定剤は、1種のみならず2種以上を混合して用いることができる。

【0094】

具体的にはホスファイト化合物としては、例えば、トリデシルホスファイトの如きトリアルキルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイトの如きジアルキルモノアリー40ルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイトの如きモノアルキルジアリールホスファイト、トリフェニルホスファイトおよびトリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトの如きトリアリールホスファイト、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50

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、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などのペンタエリスリトールホスファイト、並びに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および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)ホスファイトなどの環状ホスファイトが例示される。

【0095】

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、およびジイソプロピルホスフェートなどが例示され、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。

10

【0096】

ホスホナイト化合物としては、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、およびビス(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例示され、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、およびビス(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。

20

【0097】

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。第3級ホスフィンとしては、例えばトリフェニルホスフィンが例示される。

【0098】

かかるリン系熱安定剤の配合量は、100重量部のA成分を基準として好ましくは0.001~1重量部、より好ましくは0.005~0.5重量部、更に好ましくは0.01~0.3重量部である。かかるリン系熱安定剤の配合によりさらに熱安定性が向上し良好な成形加工特性を得ることができる。

【0099】

(iii) ヒンダードフェノール系安定剤

ヒンダードフェノール系安定剤は、車輛用外装成形品の熱老化による変色を抑制するのに効果的である。かかる変色が重視される場合に該安定剤を配合することが好ましい。ヒンダードフェノール系安定剤としては、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-N-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、3, 9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]}-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、N, N'-ヘキサメチレンビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、およびテトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどが例示される。これらはいずれも入手容易である。中でもオクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートが好ましく利用される。上記ヒンダードフェノール系安定剤は、単独でまたは2種以上を組合せて使用することができる。これら安定剤の配合量は、100重量部のA成分を基準として、好ましくは0.0001~0.5重量部、より好ましくは0.005~0.3重量部である。

30

40

50

【0100】

(iv) 光拡散剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は高分子微粒子の如き光拡散剤を含有することができる。かかる光拡散剤は例えば窓材に使用された場合に室内の明るさを損なうことなく目隠しや入射太陽光の緩和ができる点において有用である。かかる高分子微粒子としては、非架橋性モノマーと架橋性モノマーを重合して得られる有機架橋粒子を挙げることができる。非架橋性モノマーとしては、アクリル系モノマー、スチレン系モノマー、アクリロニトリル系モノマー等の非架橋性ビニル系モノマーおよびオレフィン系モノマー等を挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。さらにかかるモノマー以外の他の共重合可能なモノマーを使用することもできる。他の有機架橋粒子としては、シリコン系架橋粒子を挙げることができる。一方、ポリエーテルサルホン粒子等の非晶性耐熱ポリマーの粒子も本発明の高分子微粒子として挙げることができる。かかるポリマーの粒子の場合には、A成分と加熱溶融混練した場合であっても微粒子の形態が損なわれることがないため、必ずしも架橋性モノマーを必要としない。さらに、本発明の高分子微粒子としては、各種のエポキシ樹脂粒子、ウレタン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、およびフェノール樹脂粒子等も使用可能である。高分子微粒子からなる光拡散剤のなかでも、耐熱性の観点から有機架橋粒子が好適に使用できる。更に好適な高分子微粒子は、その色相の観点からポリメチルシルセスキオキサンに代表されるシリコン系架橋粒子である。

10

【0101】

高分子微粒子の平均粒径は好ましくは0.01~50 μm 、より好ましくは0.1~10 μm 、更に好ましくは0.1~8 μm の範囲である。かかる平均粒子径は、レーザー回折・散乱法で求められる粒度の積算分布の50%値(D50)で表されるものである。また、粒径の分布については狭いものが好ましく、平均粒径-2 μm ~平均粒径+2 μm の範囲に存在する粒子が全体の70重量%以上の範囲である分布を有するものがより好ましい。

20

【0102】

高分子微粒子の屈折率は、好ましくは1.33~1.7、より好ましくは1.35~1.67である。良好な色相を得るためにはA成分の芳香族ポリカーボネートよりも屈折率の低いことが好ましい。したがって更に好ましい屈折率は、1.35~1.55、更に好ましくは1.35~1.45である。高分子微粒子の形状は、光拡散性の観点から球状に近いものが好ましく、真球状に近い形態であるほどより好ましい。かかる球状には楕円球を含む。

30

【0103】

(v) 加水分解安定剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、その耐加水分解性を更に改良する目的で、芳香族ポリカーボネートの加水分解改良剤として従来知られた化合物を、本発明の目的を損なわない範囲において配合することもできる。かかる化合物としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物、シラン化合物およびホスホン酸化合物などが例示され、特にエポキシ化合物およびオキセタン化合物が好適に例示される。エポキシ化合物としては、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シルカルボキシレートに代表される脂環式エポキシ化合物、および3-グリシジルプロポキシ-トリエトキシシランに代表される珪素原子含有エポキシ化合物が好適に例示される。かかる加水分解改良剤は、A成分100重量部あたり1重量部以下とすることが好ましい。

40

【0104】

(vi) 紫外線吸収剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、その色相を長期に維持するため紫外線吸収剤を含有することができる。紫外線吸収剤としては、紫外線吸収剤として公知のベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン系化合物、環状イミノエステル系化合物、およびシアノアクリレート系化合物などが例示される。よ

50

り具体的には、例えばベンゾトリアゾール系化合物としては、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - p - クレゾール、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェノール、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 , 6 - ビス (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェノール、2 - [5 - クロロ (2 H) - ベンゾトリアゾール - 2 - イル] - 4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール、および 2 , 2 ' - メチレンビス [6 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェノール] などが好適に例示され、ヒドロキシフェニルtriaジン系化合物としては、2 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - [(ヘキシル) オキシ] フェノールが好適に例示され、環状イミノエステル系化合物としては 2 , 2 ' - p - フェニレンビス (3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン) が好適に例示され、並びにシアノアクリレート系化合物としては 1 , 3 - ビス [(2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリロイル) オキシ] - 2 , 2 - ビス [[(2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリロイル) オキシ] メチル] プロパンが好適に例示される。

10

【 0 1 0 5 】

さらに上記紫外線吸収剤は、ラジカル重合が可能な単量体化合物の構造をとることにより、かかる紫外線吸収性単量体と、アルキル (メタ) アクリレートなどの単量体とを共重合したポリマー型の紫外線吸収剤であってもよい。上記紫外線吸収性単量体としては、(メタ) アクリル酸エステルのエステル置換基中にベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格、トリアジン骨格、環状イミノエステル骨格、およびシアノアクリレート骨格を含む化合物が好適に例示される。

20

【 0 1 0 6 】

上記の中でも良好な熱安定性を有する点から、より好適な紫外線吸収剤として環状イミノエステル系化合物が挙げられる。その他化合物においても比較的高分子量である方が良好な耐熱性が得られ、例えば、2 , 2 ' - メチレンビス [6 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェノール]、2 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - [(ヘキシル) オキシ] フェノール、および 1 , 3 - ビス [(2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリロイル) オキシ] - 2 , 2 - ビス [[(2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリロイル) オキシ] メチル] プロパンが好適に例示される。紫外線吸収剤の含有量は、100重量部のA成分を基準として好ましくは0.005~5重量部、より好ましくは0.01~3重量部、更に好ましくは0.05~0.5重量部である。

30

【 0 1 0 7 】

また本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケートに代表されるヒンダードアミン系の光安定剤も含むことができる。ヒンダードアミン系光安定剤と上記紫外線吸収剤との併用が耐候性を効果的に向上させる。かかる併用では両者の重量比 (光安定剤 / 紫外線吸収剤) は 9 5 / 5 ~ 5 / 9 5 の範囲が好ましく、80 / 20 ~ 20 / 80 の範囲が更に好ましい。光安定剤は単独であるいは2種以上の混合物で用いてもよい。光安定剤の含有量は100重量部のA成分を基準として、好ましくは0.0005~3重量部、より好ましくは0.01~2重量部、更に好ましくは0.05~0.5重量部である。

40

【 0 1 0 8 】

(v i i) ブルーイング剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、更にブルーイング剤を樹脂組成物中0.05~3.0ppm (重量割合) 含んでなることが好ましい。本発明の樹脂組成物において更に黄色味を減少させ成形品に自然な透明感を付与するためにはブルーイング剤の使用は非常に有効である。ここでブルーイング剤とは、橙色ないし黄色の光線を吸収することにより青色ないし紫色を呈する着色剤をいい、特に染料が好ましい。ブルーイング剤の配合により本発明の樹脂組成物は更に良好な色相を得る。ブルーイング剤の量が0.05ppm未満では色相の改善効果が不十分な場合がある一方、3.0ppmを超える場合には着色

50

が過度になり適当ではない。より好ましいブルーイング剤の量は樹脂組成物中 0.2 ~ 2.0 ppm の範囲である。ブルーイング剤としては代表例として、バイエル社のマクロレックスバイオレット B 及びマクロレックスブルー RR、並びにクラリアント社のポリシンスレンブルー RLS などが挙げられる。

【0109】

(viii) 染顔料

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、発明の目的を損なわない範囲で各種の染顔料を使用することができる。かかる染顔料としては、例えばペリレン系染料、クマリン系染料、チオインジゴ系染料、アンスラキノ系染料、チオキサントン系染料、紺青等のフェロシアン化物、ペリノン系染料、キノリン系染料、キナクリドン系染料、ジオキサジン系染料、イソインドリノン系染料、およびフタロシアニン系染料などが例示される。更にビスベンゾオキサゾリル - スチルベン誘導体、ビスベンゾオキサゾリル - ナフタレン誘導体、ビスベンゾオキサゾリル - チオフエン誘導体、およびクマリン誘導体などの蛍光増白剤を使用することもできる。その他メタリック顔料を配合してより良好なメタリック色彩を得ると共に、適度に熱線反射を行い、室内温度をより適正に保つこともできる。他の染顔料の含有量は、100重量部の A 成分を基準として、好ましくは 0.0001 ~ 1重量部、より好ましくは 0.0005 ~ 0.8重量部である。

10

【0110】

(ix) 帯電防止剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、帯電防止性能が求められる場合があり、かかる場合帯電防止剤を含むことが好ましい。かかる帯電防止剤としては、例えば(1)ドデシルベンゼンスルホン酸ホスホニウム塩に代表されるアリアルスルホン酸ホスホニウム塩、およびアルキルスルホン酸ホスホニウム塩などの有機スルホン酸ホスホニウム塩、並びにテトラフルオロホウ酸ホスホニウム塩の如きホウ酸ホスホニウム塩が挙げられる。該ホスホニウム塩の含有量は100重量部の A 成分を基準として、5重量部以下が適切であり、好ましくは 0.05 ~ 5重量部、より好ましくは 1 ~ 3.5重量部、更に好ましくは 1.5 ~ 3重量部の範囲である。

20

【0111】

帯電防止剤としては例えば、(2)有機スルホン酸リチウム、有機スルホン酸ナトリウム、有機スルホン酸カリウム、有機スルホン酸セシウム、有機スルホン酸ルビジウム、有機スルホン酸カルシウム、有機スルホン酸マグネシウム、および有機スルホン酸バリウムなどの有機スルホン酸アルカリ(土類)金属塩が挙げられる。具体的には例えばドデシルベンゼンスルホン酸の金属塩やパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩などが例示される。有機スルホン酸アルカリ(土類)金属塩の含有量は100重量部の A 成分を基準として、0.5重量部以下が適切であり、好ましくは 0.001 ~ 0.3重量部、より好ましくは 0.005 ~ 0.2重量部である。特にカリウム、セシウム、およびルビジウムなどのアルカリ金属塩が好適である。

30

【0112】

帯電防止剤としては、例えば(3)アルキルスルホン酸アンモニウム塩、およびアリアルスルホン酸アンモニウム塩などの有機スルホン酸アンモニウム塩が挙げられる。該アンモニウム塩は100重量部の A 成分を基準として、0.05重量部以下が適切である。帯電防止剤としては、例えば(iv)ポリエーテルエステルアミドの如きポリ(オキシアルキレン)グリコール成分をその構成成分として含有するポリマーが挙げられる。該ポリマーは100重量部の A 成分を基準として5重量部以下が適切である。

40

【0113】

(x) 熱線吸収能を有する有機化合物

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、本発明の目的が損なわれない量の熱線吸収能を有する有機化合物を使用することができる。該化合物としてはフタロシアニン系近赤外線吸収剤が好適に例示される。かかるフタロシアニン系近赤外線吸収剤としてはたとえば三井化学(株)製 MIR-362 が市販され容易に入手可能である。フタロシアニン系

50

近赤外線吸収剤は、100重量部のA成分を基準として好ましくは0.0005~0.2重量部、より好ましくは0.0008~0.1重量部、更に好ましくは0.001~0.07重量部である。

【0114】

(xi) その他

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、本発明の目的が損なわれない量の難燃剤を使用することができる。難燃剤としては、例えば、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、モノホスフェート化合物、ホスフェートオリゴマー化合物、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、スルホン酸塩以外の有機酸金属塩、およびシリコン系難燃剤などが挙げられ、それらを一種以上使用することができる。かかる難燃剤はそれぞれポリカーボネート樹脂に対する公知の量を配合することができる。

10

【0115】

更に本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、流動改質剤、抗菌剤、光触媒系防汚剤、およびフォトクロミック剤などを配合することができる。

【0116】

<樹脂組成物の製造方法について>

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造に当たっては、その製造方法は特に限定されるものではない。しかしながら無機微粒子の分散を良好にするため、二軸押出機でA成分~C成分および任意の成分を溶融混練することが好ましい。

20

【0117】

二軸押出機の代表的な例としては、ZSK(Werner & Pfleiderer社製、商品名)を挙げることができる。同様のタイプの具体例としてはTEX((株)日本製鋼所製、商品名)、TEM(東芝機械(株)製、商品名)、KTX((株)神戸製鋼所製、商品名)などを挙げることができる。その他、FCM(Farrel社製、商品名)、Ko-Kneader(Buss社製、商品名)、およびDSM(Krauss-Maffei社製、商品名)などの溶融混練機も具体例として挙げることができる。上記の中でもZSKに代表されるタイプがより好ましい。かかるZSKタイプの二軸押出機においてそのスクリューは、完全噛合い型であり、スクリューは長さとは異なる各種のスクリューセグメント、および幅の異なる各種のニーディングディスク(またそれに相当する混練用セグメント)からなるものである。

30

【0118】

二軸押出機においてより好ましい態様は次の通りである。スクリュー形状は1条、2条、および3条のネジスクリューを使用することができ、特に溶融樹脂の搬送能力やせん断混練能力の両方の適用範囲が広い2条ネジスクリューが好ましく使用できる。二軸押出機におけるスクリューの長さ(L)と直径(D)との比(L/D)は、20~45が好ましく、更に28~42が好ましい。L/Dが大きい方が均質な分散が達成されやすい一方、大きすぎる場合には熱劣化により樹脂の分解が起こりやすい。スクリューには混練性を上げるためのニーディングディスクセグメント(またはそれに相当する混練セグメント)から構成された混練ゾーンを1個所以上有することが必要であり、1~3箇所有することが好ましい。

40

【0119】

更に押出機としては、原料中の水分や、溶融混練樹脂から発生する揮発ガスを脱気できるベントを有するものが好ましく使用できる。ベントからは発生水分や揮発ガスを効率よく押出機外部へ排出するための真空ポンプが好ましく設置される。また押出原料中に混入した異物などを除去するためのスクリーンを押出機ダイス部前のゾーンに設置し、異物を樹脂組成物から取り除くことも可能である。かかるスクリーンとしては金網、スクリーンチェンジャー、焼結金属プレート(ディスクフィルターなど)などを挙げることができる。

【0120】

50

更にB成分、C成分およびその他添加剤（以下の例示において単に“添加剤”と称する）の押出機への供給方法は特に限定されないが、以下の方法が代表的に例示される。（i）添加剤をポリカーボネート樹脂とは独立して押出機中に供給する方法。（ii）添加剤とポリカーボネート樹脂粉末とをスーパーミキサーなどの混合機を用いて予備混合した後、押出機に供給する方法。（iii）添加剤とポリカーボネート樹脂とを予め溶融混練してマスターペレット化する方法。

【0121】

上記方法（ii）の1つは、必要な原材料を全て予備混合して押出機に供給する方法である。また他の方法は、添加剤が高濃度に配合されたマスター剤を作成し、該マスター剤を独立にまたは残りのポリカーボネート樹脂等と共に予備混合した後、押出機に供給する方法である。尚、該マスター剤は、粉末形態および該粉末を圧縮造粒などした形態のいずれも選択できる。また他の予備混合の手段としては、例えばナウターミキサー、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、および押出混合機などが例示されるが、スーパーミキサーのような高速攪拌型の混合機が好ましい。更に他の予備混合の方法は、例えばポリカーボネート樹脂と添加剤を溶媒中に均一分散させた溶液とした後、該溶媒を除去する方法である。

10

【0122】

二軸押出機より押出された樹脂は、直接切断してペレット化するか、またはストランドを形成した後かかるストランドをペレタイザーで切断してペレット化される。更に外部の埃などの影響を低減する必要がある場合には、押出機周囲の雰囲気清浄化することが好ましい。更にかかるペレットの製造においては、光学ディスク用ポリカーボネート樹脂において既に提案されている様々な方法を用いて、ペレットの形状分布の狭小化、ミスカット物の更なる低減、運送または輸送時に発生する微小粉の更なる低減、並びにストランドやペレット内部に発生する気泡（真空気泡）の低減を適宜を行うことができる。これらの処方により成形のハイサイクル化、およびシルバーの如き不良発生割合の低減を行うことができる。またペレットの形状は、円柱、角柱、および球状など一般的な形状を取り得るが、より好適には円柱（楕円柱を含む）である。かかる円柱の直径は好ましくは1～5mm、より好ましくは1.5～4mm、さらに好ましくは2～3.3mmである。楕円柱において長径に対する短径の割合は、好ましくは60%以上、より好ましくは65%以上である。一方、円柱の長さは好ましくは1～30mm、より好ましくは2～5mm、さらに好ましくは2.5～3.5mmである。

20

30

【0123】

<本発明の樹脂組成物からなる成形品について>

上記の如く得られた本発明のポリカーボネート樹脂組成物は通常上記の如く製造されたペレットを射出成形して各種製品を製造することができる。更にペレットを経由することなく、二軸押出機で溶融混練された樹脂を直接シート、フィルム、異型押出成形品、ダイレクトブロー成形品、および射出成形品にすることも可能である。

【0124】

かかる射出成形においては、通常の方法だけでなく、適宜目的に応じて、射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出成形、発泡成形（超臨界流体の注入によるものを含む）、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形などの射出成形法を用いて成形品を得ることができる。これら各種成形法の利点は既に広く知られるところである。また成形はコールドランナー方式およびホットランナー方式のいずれも選択することができる。

40

【0125】

また本発明の樹脂組成物は、押出成形により各種異形押出成形品、シート、およびフィルムなどを製造し、これらの形状で使用することもできる。またシート、フィルムの成形にはインフレーション法や、カレンダー法、キャスト法なども使用可能である。さらに特定の延伸操作をかけることにより熱収縮チューブとして成形することも可能である

50

。また本発明のポリカーボネート樹脂組成物を回転成形やブロー成形などにより成形品とすることも可能である。

【0126】

本発明の樹脂組成物、より具体的には該樹脂組成物からなるペレットは、窓材の如き大型成形品を射出成形により製造可能な良好な熱安定性を有する。したがってかかる大型成形品が射出成形法により量産され、その結果優れたコストパフォーマンスを有するかかる大型成形品が提供される。即ち、本発明によれば、100重量部のA成分、0.01~0.5重量部のB成分、および $0.1 \times 10^{-4} \sim 1,000 \times 10^{-4}$ 重量部のC成分からなるポリカーボネート樹脂組成物を射出成形してなる大型成形品が提供される。

【0127】

<射出プレス成形について>

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、窓材の如き大型成形品を射出成形法により製造するのに好適である。かかる大型成形品を射出成形するためには、射出プレス成形法が好適に利用される。かかる射出プレス成形法については既に広く知られている。

【0128】

射出プレス成形においては、高圧で樹脂の充填を行う必要が低減されるため、成形品中の歪みが低減する。かかる歪みの低減は透過光の均一性において重要である。更にかかる歪みの低減はより密着性の高いハードコート剤の適用を可能とする。

【0129】

成形品表面の歪みの低減の観点からは、断熱金型成形および急速加熱冷却金型成形（ハロゲンランプ照射、誘導加熱、熱媒体の高速切り替え、および超音波金型など）も組み合わせることが好適である。

【0130】

また射出プレス成形は通常知られているように、極めて低い圧力での成形が可能であるため、射出成形機の型締め圧力のレベルを大幅に低減することが可能である。これは殊に大型の成形品であってその流動長の長い成形品において、製品の品質の向上と共に設備にかかるコストを低減できる。別の観点で論じると、射出プレス成形は成形温度の低減が可能な成形法である。しかしながら大型である故の熱負荷の低減には限界がある。大型である故の熱負荷とは、例えば極めて長い流路、および長い射出時間などが例示される。

【0131】

上記の射出プレス成形、殊に大型成形品の射出プレス成形においては、その中間型締め状態および中間型締め状態から最終型締め状態までの間の金型間の平行度の維持が重要である。射出プレス成形は上記の如く型締め力の小さな成形機にその上限に近い高重量の金型を備え付け成形を行う場合が多い。したがって金型重量により成形機の型締め機構における平行度の維持が困難となりやすい。また、樹脂充填時の圧力によって偏荷重が発生し金型の平行度の維持が困難となりやすい。平行度の狂いは金型のかじりなどを生じ製品の量産を困難にする。更に金型間の平行度の維持は、金型内の樹脂に対するより均一な圧力の負荷を達成する。これにより樹脂に負荷する圧力は全体として低い圧力を達成し、より歪みの少ない成形品の提供を可能とする。金型間の平行度が十分でない場合、樹脂成形品の箇所の違いにより負荷される圧力に差異が生じ、これは1つの歪み発生の要因となり得る。

【0132】

上記の金型間の平行度の維持方法としては、(i)金型取り付け板を複数箇所、好ましくは角部4箇所の型締め機構で金型間の平行度を調整しながら金型間の平行度を維持する方法、並びに(ii)金型取り付け板(金型取り付け面)に対し複数箇所、好ましくは角部4箇所に対して矯正力を付与することにより金型間の平行度を調整しながら金型間の平行度を維持する方法が好適に例示される。かかる(i)の方法は型締め機構による平行度の維持方法であり、(ii)の方法は別途設けられた矯正力の付与機構による平行度の維持方法である。(i)の方法を実現する成形機としては、例えばプラテンの4軸平行制御機構を備えた射出プレス成形可能な大型成形機である(株)名機製作所製MDIPシリー

10

20

30

40

50

ズを例示することができる。尚、型締め機構や矯正力の付与機構としては、通常の油圧シリンダーが好ましく用いられるが、その他圧空シリンダー、ボールネジおよびスクリュアの組み合わせ、並びにラックギアおよびピニオンギアの組み合わせなどが例示される。

【0133】

更に射出プレス成形における成形条件に関し簡単に説明する。射出プレス成形の中間型締め状態における金型容量の拡大倍率は、目的とする成形品容量の目的とする成形品容量の1.2～5倍の範囲が好ましく、1.3～4倍の範囲がより好ましく、1.5～3.5倍の範囲が更に好ましく、1.7～3倍の範囲が特に好ましい。但しかかる範囲は、下記の圧縮ストローク量が適正な範囲にあることを前提とする。かかる範囲では大型の射出成形品においても成形品の歪みが少なく、割れ耐性に優れた射出成形品が得られる。

10

【0134】

更に樹脂の供給完了時における金型容量の拡大倍率は、目的とする成形品容量の1.05～4.5倍の範囲が好ましく、1.1～3.5倍の範囲がより好ましく、1.2～3倍の範囲が更に好ましく、1.4～2.7倍の範囲が特に好ましい。

【0135】

射出プレス成形の最終型締め状態は、可動側金型と固定側金型とのパーティング面が互いに接触しない状態であることが好ましい。かかる状態とすることにより均一に樹脂に圧力を伝えることを可能とし成形品の歪みが少なく、割れ耐性に優れた射出成形品が得られる。かかる状態の成形は、上記の金型間の平行度の維持の下で安定してなされる。したがって上記の金型間の平行度の維持は、かかる点からも射出プレス成形において重要である。

尚、最終型締め状態における可動側金型と固定側金型とのパーティング面間の距離は0.05～3mmの範囲が好ましく、1～2mmがより好ましい。

20

【0136】

射出プレス成形の中間型締め状態から最終型締め状態までの金型の移動量（以下、圧縮ストロークと称する場合がある）は、1～10mmの範囲が好ましく、1～6mmの範囲がより好ましく、2～4mmの範囲が更に好ましい。かかる範囲の後退量は、射出プレス成形方法の利点である低い型締め力と、良好な成形効率および成形品外観とを両立する。また成形品の厚みは特に制限されないものの0.5～10mmの範囲が好ましく、1～7mmの範囲がより好ましい。

【0137】

更に金型を中間型締め状態から最終型締め状態に移動する際の移動速度は、0.5mm/sec以上が好ましく、1mm/sec以上がより好ましく、10mm/sec以上が更に好ましい。L/Dの高い成形品ほど高い金型容量の拡大倍率が必要となり速い移動速度が求められる。成形品の歪みを低減するためには金型内部の溶融樹脂の熱的分布の変化が少ない間に所定の最終型締め状態までの圧縮工程を終了することが重要なためである。かかる移動速度がより速いほど大きい圧縮ストロークに対応できる。したがって移動速度は可能な限り高いことが好ましいが、現時点では事実上40mm/sec程度が装置上の限界となっている。35mm/secのレベルであれば十分に精密な速度制御が可能である。尚、かかる移動速度は中間型締め状態から最終型締め状態までの圧縮ストロークを圧縮に要した時間で除したものであり、必ずしも一定速度である必要はない。また上記の如く圧縮ストロークが大きく、金型の移動速度が大きいほど金型のかじりは生じやすくなることから、金型間の平行度の維持は重要かつ必須の条件となる。

30

40

【0138】

本発明の射出成形品は成形品側面部分の1つのゲートのみを有するものがより好ましい。かかる射出成形品は通常大きい流動長を有しやすくより高い熱負荷がかかる場合が多い（全ての樹脂が長い流路をとり1点のゲートを通るため、せん断発熱が過大となりやすい）。その結果として成形品の光透過性が不均一となったり、本来有する色相が阻害されたりする。本発明の樹脂組成物からなるペレットは熱安定性が改良されている。したがって成形品側面部分の1つのゲートのみを有する成形品は本発明において殊に好適な成形品形状である。大型成形品の射出成形に好適な射出プレス成形法は、本発明の効果を更

50

に発揮させる成形法である。

【0139】

<大型成形品について>

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は良好な熱安定性を有することから、より大型成形品に好適である。より具体的にはかかる大型成形品とは、その最大投影面積が好ましくは $500 \sim 50,000 \text{ cm}^2$ 、より好ましくは $5,000 \sim 40,000 \text{ cm}^2$ 、更に好ましくは $10,000 \sim 35,000 \text{ cm}^2$ の成形品である。更にその流動長としては 30 cm 以上である成形品が本発明の効果を発揮する上で好適であり、 35 cm 以上がより好ましい。一方、流動長の上限としては 200 cm 以下が適切であり、 180 cm 以下がより適切である。

10

【0140】

更に好適な成形品形状としては、成形品の厚み ($D (\text{mm})$) に対するゲート部から流動末端までの距離 ($L (\text{mm})$) の比 L/D が、 75 以上であることが好ましく、 100 以上がより好ましく、 130 以上が更に好ましく、 150 以上が特に好ましい。一方、その上限は $1,000$ 以下が適切であり、 800 以下が好ましく、 600 以下が更に好ましい。

【0141】

上述の本発明のポリカーボネート樹脂組成物からなる成形品は、その表面がフレネルレンズ形状やシリンドリカルレンズ形状等の表面形状を有するものであってもよい。成形品はまたかかる形状を別途他の材料によって積層して積層板としてもよい。表面において光散乱効果を有することで、熱線遮蔽効果を高めることも可能である。更に成形品に光輝性顔料を含む層を積層することにより、同様の効果を奏することも可能である。

20

【0142】

得られた成形品は、各種の方法によって最終製品中に取り付けられる。該成形品が窓材の場合は通常窓枠材に取り付けられる。かかる取り付けは、2色成形法やインサート成形法を利用する方法が公知である。更にレーザー溶接法、熱板溶着法、超音波溶着法、および接着剤による接着が公知である。かかる種々の方法によって本発明の樹脂組成物からなる成形品は、窓枠材の如き部材に取り付けられる。

【0143】

<表面改質について>

本発明のポリカーボネート樹脂組成物から形成された成形品は、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、および印刷等の手段で樹脂成形品の表層上に新たな層を形成させることをいう。かかる表面改質は通常の樹脂成形品に用いられる方法が適用できる。更にかかる表面改質方法は、(i)本発明の車輛用外装成形品に直接施す方法、および(ii)かかる処理を施した樹脂フィルムを本発明の車輛用外装成形品に積層する方法のいずれの方法も適用可能である。

30

【0144】

樹脂成形品（上記(ii)の場合の樹脂フィルムを含む）の表面に金属層または金属酸化物層を積層する方法としては、例えば、物理蒸着法、化学蒸着法、溶射法およびメッキ法が挙げられる。物理蒸着法としては真空蒸着法、スパッタリングおよびイオンプレーティングが例示される。化学蒸着(CVD)法としては、熱CVD法、プラズマCVD法および光CVD法等が例示される。かかる方法によりダイヤモンドライクカーボンの如き硬質被膜を形成することが可能である。また、溶射法としては大気圧プラズマ溶射法、および減圧プラズマ溶射法等が例示される。メッキ法としては、無電解メッキ（化学メッキ）法、溶融メッキおよび電気メッキ法等が挙げられ、電気メッキ法においてはレーザーメッキ法を用いることができる。

40

【0145】

前記方法のなかでも蒸着法およびメッキ法は、本発明の樹脂組成物からなる成形品上に

50

金属層を形成する上で好ましく、蒸着法は金属酸化物層を形成する上で好ましい。ATO、ITO、および酸化スズなどに代表される金属酸化物による表面改質が好ましい。これは該表面改質された樹脂成形品は比較的良好な光線透過率および透過光の色相を有し、かつ熱線の遮蔽率が高いためである。かかる熱線遮蔽は例えば車輛室内の温度をより適切に保つことが可能である。かかる金属酸化物による表面改質は成形品の外側および内側に相当するいずれの側になされてもよい。

【0146】

次に本発明のハードコート層について説明する。本発明では、ハードコート処理として各種のハードコート剤が使用可能であり、本発明で使用するハードコート剤としては、シリコーン樹脂系ハードコート剤や有機樹脂系ハードコート剤などが例示される。かかるハードコート層の硬度は特に限定されるものではなく、ポリカーボネートの硬度より高いものであればよい。

10

【0147】

シリコーン樹脂系ハードコート剤は、シロキサン結合をもった硬化樹脂層を形成するものであり、例えば、3官能シロキサン単位に相当する化合物(トリアルコキシシラン化合物など)を主成分とする化合物の部分加水分解縮合物、好ましくは更に4官能シロキサン単位に相当する化合物(テトラアルコキシシラン化合物など)を含む部分加水分解縮合物、並びに更にこれらにコロイダルシリカなどの金属酸化物微粒子を充填した部分加水分解縮合物などが挙げられる。シリコーン樹脂系ハードコート剤は更に2官能性のシロキサン単位および1官能性のシロキサン単位を含んでよい。これらには縮合反応時に発生するアルコール(アルコキシシランの部分加水分解縮合物の場合)などが含まれるが、更に必要に応じて任意の有機溶剤、水、あるいはこれらの混合物に溶解ないしは分散させてもよい。そのための有機溶剤としては、低級脂肪酸アルコール類、多価アルコールとそのエーテル、エステル類などが挙げられる。なお、ハードコート層には平滑な表面状態を得るため各種界面活性剤、例えば、シロキサン系、フッ化アルキル系界面活性剤などを添加してもよい。

20

【0148】

有機樹脂系ハードコート剤としては、例えば、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、多官能アクリル樹脂などが挙げられる。ここで多官能アクリル樹脂としてはポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ホスファゼンアクリレートなどの樹脂が挙げられる。これらの中でも特に好適に紫外線硬化型のハードコート剤が好適である。更にかかるハードコート剤は、紫外線吸収性単量体および/または光安定性単量体が共重合した構成単位を含有することがより好ましい。より好適な有機樹脂系ハードコート剤は、かかる単量体とアルキル(メタ)アクリレート単量体とを共重合することによりハードコート層が形成されるものである。かかる紫外線硬化型のハードコート剤はその処理が簡便である点で好ましく、更に紫外線吸収性単量体および/または光安定性単量体が共重合した構成単位を容易に包含できる点において、成形品の耐光性を大きく改良できる点で好ましい。アクリル系ハードコート剤の市販品としては、例えばオリジン電気(株)製オリジンアプトシリーズ、および(株)日本触媒製ユーダブルシリーズなどが例示される。これらは架橋剤成分と混合して使用することができる。

30

40

【0149】

一方、ガラス様の硬度が成形品に求められる場合には、長期間の耐候性に優れ、かつ表面硬度が比較的高いシリコーン樹脂系ハードコート剤が好ましい。特に各種の樹脂からなるプライマー層(第1層)を形成した後、その上にシリコーン樹脂系ハードコート剤から調整されたトップ層(第2層)を形成したものが好ましい。

【0150】

かかるプライマー層(第1層)を形成する樹脂としては、各種ブロックイソシアネート成分およびポリオール成分からなるウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アミノ樹脂、およびポリエステルアクリレート、ウレタンア

50

クリレート、エポキシアクリレート、ホスファゼンアクリレート、メラミンアクリレート、アミノアクリレートなどの各種多官能アクリル樹脂を挙げることができ、これらは単独でも2種以上を併用して使用することもできる。これらの中でも好ましくはアクリル樹脂、多官能アクリル樹脂が50重量%、より好ましくは60重量%以上含有するものを挙げることができ、特にアクリル樹脂およびウレタンアクリレートからなるものが好ましい。これらは未反応状態のものを塗布後所定の反応をさせて硬化樹脂とすること、並びに反応後の樹脂を直接塗布し硬化樹脂層を形成することのいずれも適用可能である。後者は通常樹脂を溶媒に溶解し溶液とした後、塗布されその後溶媒が除去される。また前者の場合も溶媒を使用することが一般的である。

【0151】

10

更に、本発明のシリコン樹脂系ハードコート剤のプライマー層を形成する樹脂には、上述した光安定剤や紫外線吸収剤、並びにシリコン樹脂ハードコート剤の触媒、熱・光重合開始剤、重合禁止剤、シリコン消泡剤、レベリング剤、増粘剤、沈殿防止剤、垂れ防止剤、難燃剤、有機・無機顔料・染料の各種添加剤および添加助剤を含むことができる。

【0152】

本発明のハードコート層は、紫外線吸収剤を含有することが、良好な耐久性（殊に密着性に対する耐久性）を有することから好適である。更に本発明のハードコート層のより好適な態様は次のとおりである。すなわち、本発明の車輛用外装成形品または芳香族ポリカーボネート樹脂フィルムの上に第1層が形成され、第1層の表面に第2層が形成された構成のハードコート層であって、

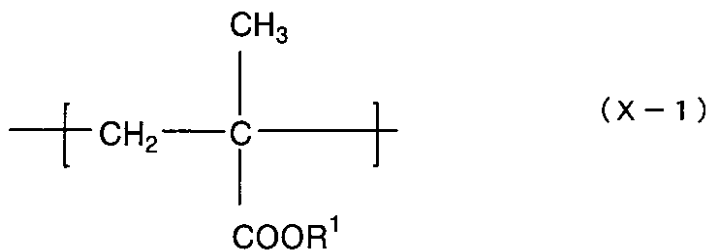
20

第1層は、架橋したアクリル共重合体（アクリル共重合体 - I）および紫外線吸収剤からなり、第2層は、架橋したオルガノシロキサン重合体からなり、

該架橋したアクリル共重合体（アクリル共重合体 - I）は、50モル%以上の下記式（X-1）

【0153】

【化1】



30

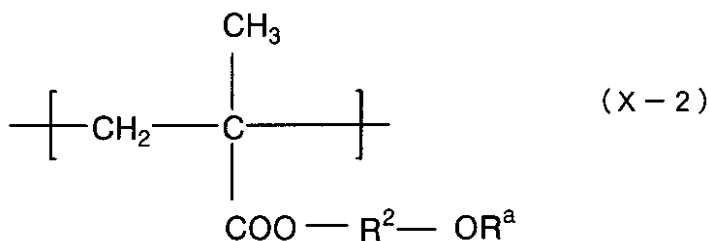
（式中 R^1 はメチル基またはエチル基である。）

で表される繰り返し単位、

5 ~ 30モル%の下記式（X-2）

【0154】

【化2】



40

（式中 R^2 は炭素数2 ~ 5のアルキレン基である。式（X-2）で表される繰り返し単位において少なくとも一部の R^a は単結合であり、残りが水素原子である。 R^a が単結合の

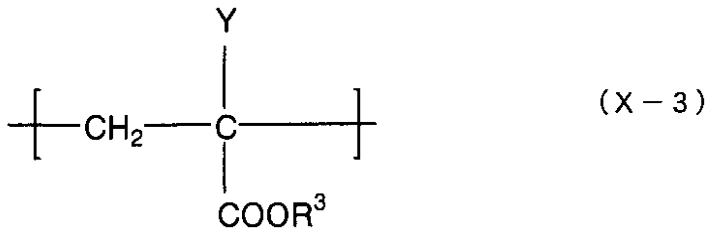
50

場合はウレタン結合を介して、他の式 (X - 2) で表される繰り返し単位と結合している。
。)

で表される繰り返し単位、および
0 ~ 30 モル % の下記式 (X - 3)

【 0 1 5 5 】

【 化 3 】



10

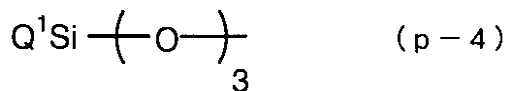
(但し、式中 Y は水素原子またはメチル基であり、 R³ は水素原子、炭素数 2 ~ 5 のアルキル基、紫外線吸収残基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基である。但し、 Y がメチル基であり、かつ R³ がメチル基またはエチル基である場合を除く。) で表される繰り返し単位からなり、ウレタン結合と式 (X - 1) ~ (X - 3) で表される繰り返し単位の合計量とのモル比が 4 / 100 ~ 30 / 100 の範囲にある架橋したアクリル共重合体であり、

該架橋したオルガノシロキサン重合体は、下記式 (p - 4) ~ (p - 6)

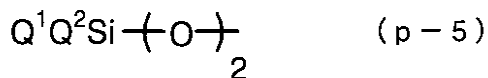
20

【 0 1 5 6 】

【 化 4 】



【 化 5 】



30

【 化 6 】



(式中、 Q¹、 Q² は、それぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ビニル基、またはメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基および 3, 4 - エポキシシクロヘキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基で置換された炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。)

で表される繰り返し単位からなり、該繰り返し単位の全量を 100 モル % としたとき、式 (p - 4) : 80 ~ 100 モル %、式 (p - 5) : 0 ~ 20 モル %、および式 (p - 6) : 0 ~ 20 モル % である架橋したオルガノシロキサン重合体である、ハードコート層である。

40

【 0 1 5 7 】

コート方法としては、バーコート法、ディップコート法、フローコート法、スプレーコート法、スピコート法、ローラーコート法等の方法を、塗装される基材となる成形品の形状に応じて適宜選択することができる。中でも複雑な成形品形状に対応しやすいディップコート法、フローコート法、およびスプレーコート法が好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 1 5 8 】

50

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、熱線遮蔽剤に代表される無機微粒子を極微量含有するポリカーボネート樹脂組成物において、その大量生産されるペレットの色むらに由来する問題を解決し、かつ大型射出成形品の成形時において良好な生産効率および熱安定性を有する、窓材の如き用途に好適である。したがって、本発明のポリカーボネート樹脂組成物ペレットは、建築物・車両用グレーディング材料、いわゆる窓材の用途において、有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0159】

本発明者が現在最良と考える本発明の形態は、前記の各要件の好ましい範囲を集約したものとなるが、例えば、その代表例を下記の実施例中に記載する。もちろん本発明はこれらの形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0160】

以下、実施例及び比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、評価としては以下の項目について実施した。

(I) 評価方法

(I-1) 成形品表面の O_{1s} / C_{1s} 測定

本文規定の方法で作成された各脂肪酸エステルからなる組成物-Sから形成された円盤状成形品の表面をX線光電子分光(ESCA)装置で測定し、その O_{1s} / C_{1s} を求めた。かかる O_{1s} / C_{1s} から予め算出された脂肪酸エステル濃度と O_{1s} / C_{1s} との較正線より、その成形品における表面濃度を算出した。ESCA測定は、英国VG社製ESCALAB 200Sの装置にて、励起線源MgK線(300W)、エネルギー20eV、ステップ幅0.1eV、光電子取出角45°、Wide(survey、1100~1.0eV)&Narrow(O,C,etc./0.1eV)Scanの条件において行い、得られたESCAスペクトルの O_{1s} ピークと C_{1s} ピークの面積比(O_{1s} / C_{1s} ピーク面積比)から O_{1s} / C_{1s} を求めた。かかる測定は円盤状成形品の半径約35mm付近の5箇所をサンプリングした5回の測定とし、その値の平均値を各脂肪酸エステルにおける O_{1s} / C_{1s} とした。

【0161】

(I-2) 成形品表面の算術平均粗さ測定

(株)東京精密製表面粗さ計サーフコム1400Aを用いて行った。

【0162】

(I-3) ペレットのカット屑の発生量の測定

下記製造法-Iにより製造されたポリカーボネート樹脂組成物のペレット5Kgを秤量し幅500mm、長さ864mmおよび厚み0.08mmのポリエチレン製袋を2枚重ねたものの中に入れた。該袋に更に圧縮空気を入れて内容量約38リットルとした状態で密封した。かかる袋をタンブラー型のブレンダー(容量約50リットル)に入れ、25rpmの回転速度で60分間回転させることにより袋内のペレットを振り混ぜた。かかるペレットは200gずつ25回に分けて振動篩機(徳寿工作所製TM-70-2S)で5分間処理した。振動篩機の篩は目開き1mmの標準篩(16メッシュ)を使用した。かかる処理は5分間処理後に篩上に残ったサンプルを廃棄し、新たなサンプルで処理するとの手順を繰り返すことにより行われた。尚、ポリエチレン袋内面に付着して取りきれないカット屑(明らかに上記篩を通過する大きさ)が残留する。かかるカット屑の重量は、ポリエチレン袋を水洗し、ろ紙でろ過した後60で24時間乾燥し、その後かかるろ紙の重量から初期のろ紙重量を差し引くことにより算出した。振動篩機で採取されたカット屑量とかかるポリエチレン袋に付着したカット屑量との合計量を振り混ぜた後のカット屑量とし、そのカット屑量含有率(B(ppm))を得た。同様に、上記のブレンダー処理をしないペレットのカット屑量からカット屑含有率(A(ppm))を算出した。かかるB(ppm)からA(ppm)を差し引いてペレットのカット屑の発生しやすさの指標を求めた。かかる値が高いほどペレットの運搬もしくは配管輸送中においてカット屑が発生しやすい

10

20

30

40

50

といえる。

【0163】

(I-4)ペレットの熱安定性の評価

下記製造法 - IIにより製造されたポリカーボネート樹脂組成物のペレットをプラテンの4軸平行制御機構を備えた射出プレス成形可能な大型成形機((株)名機製作所製:MDIP2100、最大型締め力33540kN)を用いて射出プレス成形し、図1に示す自動車用透明ルーフを製造した。かかる成形機は、上記と同水準に乾燥可能なホッパードライヤー設備を付帯しており、かかる乾燥後のペレットが圧空輸送により成形機供給口に供給され成形に使用された。成形はシリンダー温度300、ホットランナー設定温度290、金型温度は固定側120、可動側110、充填時間24秒、プレスストローク:5mm、および冷却時間:150秒であった。また可動側金型パーティング面は最終の前進位置において固定側金型パーティング面に接触しないものとした。ランナーはモールドマスターズ社製のバルブゲート型のホットランナー(直径7mm)を用い、充填完了直前に型圧縮を開始し、充填完了後直ちにバルブゲートを閉じて熔融樹脂がゲートからシリンダーへ逆流しない条件とした。得られた成形品の外観不良の有無を観察することにより、その熱安定性を確認した。シルバーストリークや黄変などの外観不良がわずかに認められる場合を“x”、著しいものを“xx”とし、かかる外観不良のないものを“ ”と評価した。

10

【0164】

(II)評価用サンプルの作成方法

20

(II-1)組成物 - Sの作成

後述する4種類の脂肪酸エステル(FAE-1~FAE-4)それぞれ0.1重量部と、粘度平均分子量22,5000のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂粉末(下記符号PC)99.9重量部とを均一にドライブレンドした。PCはドライブレンドに先立ち120で5時間熱風乾燥した。ブレンド物をベント式二軸押出機((株)日本製鋼所製:TEX30、完全かみ合い、同方向回転、2条ネジスクリュー)に供給してペレットを作成した。押出機の混練ゾーンはベント口手前に1箇所設けられた。押出条件は吐出量20kg/h、スクリュー回転数150rpm、およびベントの真空度3kPaであった。押出温度は第1供給口220からダイス部分270まで段階的に上昇させる温度構成であった。押出されたストランドを水冷後ペレタイザーでカットしてそれぞれの脂肪酸エステルに対応する組成物 - Sの4種類のペレット(いずれも長径3.4mm、短径2.3mm、長さ2.7mm)を作成した。

30

【0165】

(II-2)ESCAおよび表面粗さ測定用成形品の作成

“課題を解決するための手段”の項において詳述した方法により作成した。即ち、上記組成物 - Sのペレットを120で5時間熱風乾燥した。その後該ペレットから型締め力2548kNの射出成形機(住友重機械工業(株)製:SG260MP-HP)を用いてESCA測定用のサンプルを作成した。かかる成形の安定性は、成形品重量の測定がいずれも36.5gであることから確認された。更に得られた成形品が金型表面の平滑性を十分に転写したものであるか否かを確認した。かかる確認は、離型力測定時に成形された成形品表面の算術平均粗さを測定し、該表面のRaが0.01μmであることから行われた。尚、かかる算術平均粗さの測定は、(株)東京精密製表面粗さ計サーフコム1400Aを用いて行われた。

40

【0166】

(II-3)カット屑の発生量の測定用ペレットの作成

ビスフェノールAとホスゲンから界面縮重合法により製造されたポリカーボネート樹脂パウダー100重量部に各種の添加剤を配合した。各添加剤の配合量は表1に記載のとおりであった。かかる混合物をブレンダーで均一化した。得られた混合物をベント式二軸押出機に供給して熔融混練しペレットを得た。尚、ポリカーボネート樹脂パウダーはパドルドライヤーを通して十分に乾燥された後使用された。また含有される添加剤はその全てを

50

ポリカーボネート樹脂パウダーと混合して添加剤を10重量%含有するマスター剤とした。別途計量器を用いてかかるマスター剤の所定量を押し出し機に供給した。使用された押し出し機は、スクリー径77mmのベント式二軸押し出し機（（株）日本製鋼所製：TEX77CHT（完全かみ合い、同方向回転、2条ネジスクリー））であった。該押し出し機は、スクリー根元から見てL/D約8～11の部分に順に送りのニーディングディスクと逆送りのニーディングディスクとの組合せからなる混練ゾーンを有し、その後L/D約16～17の部分に送りのニーディングディスクからなる混練ゾーンを有していた。更に該押し出し機は、後半の混練ゾーンの直後にL/D0.5長さの逆送りのフルフライトゾーンを有していた。ベント口はL/D約18.5～20の部分に1箇所設けられた。押し出し条件は吐出量320kg/h、スクリー回転数160rpm、およびベントの真空度3kPaであった。

10

【0167】

ダイスから押し出されたストランドは、温水浴中で冷却され、ペレタイザーにより切断されペレット化された。ペレット化直後のペレットを内容積5リットルのバケツに受け熱電対を挿入して温度を測定したところ約125であった（かかる温度はいずれのサンプルについても同様であった）。尚、切断された直後のペレットは、振動式篩部を約10秒ほど通過することにより、切断の不十分な長いペレットおよびカット屑のうち除去可能なものが除去された。かかる振動式篩部通過後のペレットを得るまでの工程を製造法-Iとする。

20

【0168】

その後得られたペレットは配管を圧空輸送して、容量約16m³の重力式の混合機（いわゆるタコ足ブレンダー）に投入された。かかる混合は更新容量が200%となるように混合を行った。かかる混合されたペレットを得るまでの工程を製造法-IIとする。

【0169】

(III) サンプル用の原料

なお、表1中記号表記の各成分の内容は下記の通りである。

(A成分)

PC：ビスフェノールAとホスゲンから界面縮重合法により製造された粘度平均分子量23,700のポリカーボネート樹脂パウダー（帝人化成（株）製：パンライトL-1250WP（商品名））

30

【0170】

(B成分およびB成分に類似する比較用の化合物；B-1/B-2比の算出方法については後述する)

FAE-1（比較用）：ペンタエリスリトールとステアリン酸（和光純薬（株）製、特級試薬）とを常法により反応させて得られたペンタエリスリトールテトラステアレート。かかるエステルは酸価は0.8mgKOH/g、水酸基価は10mgKOH/gであった。脂肪酸エステル成分と遊離脂肪酸との比（B-1/B-2）は96.3/3.7（モル比）であった。更に組成物-Sにおける脂肪酸エステルの表面濃度は3.5重量%であった。

40

FAE-2：上記FAE-1：95重量%とステアリン酸（和光純薬（株）製、特級試薬）5重量%との混合物。該混合物はFAE-1を80に加熱して溶解し、該溶解物にステアリン酸を添加し、電動ブレンダー（ブラウン社製）を用いて均一に混合することにより得られたエステル。かかるエステルは酸価は8.5mgKOH/g、水酸基価は9.5mgKOH/gであった。脂肪酸エステル成分と遊離脂肪酸成分との比（B-1/B-2）は79.8/20.2（モル比）であった。更に組成物-Sにおける脂肪酸エステルの表面濃度は5.5重量%であった。

FAE-3：ペンタエリスリトールと脂肪酸カルボン酸（ステアリン酸およびパルミチン酸を主成分とする）とのフルエステル（理研ビタミン（株）製：リケスターEW-400）。かかるエステルは酸価は10.4mgKOH/g、水酸基価は6.9mgKOH/g

50

gであった。脂肪酸エステル成分と遊離脂肪酸成分との比(B - 1 / B - 2)は75.7 / 24.3 (モル比)であった。更に組成物 - Sにおける脂肪酸エステルの表面濃度は5.2重量%であった。

FAE - 4 (比較用) : グリセリンモノ脂肪酸エステル (理研ビタミン株製 : リケマールS - 100A)。かかるエステルの酸価は0.8 mg KOH / g、水酸基価は327 mg KOH / gであった。

【0171】

(B - 1 / B - 2 比の算出方法)

本文記載の方法によって $B - 1 / B - 2 = P / Q$ を算出した。基礎となる $F_f / F_e = y$ を算出するためのNMR測定は次のように行った。35 mgの試料 (FAE - 1 ~ FAE - 3) を秤量した。かかる試料を0.5 mlの重クロロホルムに溶解した。得られた溶液を¹H - NMR測定用のアンプル管に入れた。該アンプル管を¹H - NMR測定用試料とした。かかる測定用試料を周波数600 MHzのNMR測定装置 (JEOL社製、JNM - alpha 600) により、¹H - NMR測定した。測定条件は1サンプルにつき、積算回数2048回および測定時間約4時間とした。

10

【0172】

かかる測定より F_f / F_e を次のように算出した。すなわち、脂肪族カルボン酸成分 (酸およびエステルのいずれも含む) のカルボキシル基に結合したメチレン基の水素原子のシグナルは約2.3 ppmに現れる。かかる領域のピーク面積を S_c とした。一方、エステル結合と結合したペンタエリスリトール成分中のメチレン基の水素原子のシグナルは約

20

4.1 ppmに現れる。かかる領域のピーク面積を S_e とした。これらより、

$$F_f / F_e = y = (S_c / 2 - S_e / 2) / (S_e / 2)$$

の関係から $F_f / F_e (= y)$ が算出された。

【0173】

(C成分)

LAB : 平均粒径70 nmのLAB。微粒子約20重量%、ZrO₂ 約24重量%および樹脂バインダーからなる熱線遮蔽剤 (住友金属鉱山 (株) 製K H D S - 06)

【0174】

(その他の成分)

PEPQ : ホスホナイト系熱安定剤 (Sandoz社製 : サンドスタブP - EPQ)

30

IRGF : ホスファイト系熱安定剤 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製 : Ir g a f o s 168)

IRGN : ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 : Ir g a n o x 1076)

UV1577 : 2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - [(ヘキシル)オキシ]フェノール (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 : T i n u v i n 1577)

BL : ブルーイング剤 (バイエル社製 : マクロレックスバイオレットB)

【0175】

【表 1】

項目		単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
A成分	PC	重量部	100	100	100	100
B成分およびB成分以外	FAE-2	"	0.1			
	FAE-3	"		0.1		
	FAE-1	"			0.1	
	FAE-4	"				0.1
C成分	LAB	$\times 10^{-4}$ 重量部	25	25	25	25
その他	PEPQ	重量部	0.03	0.03	0.03	0.03
	IRGF	"	0.03	0.03	0.03	0.03
	IRGN	"	0.05	0.05	0.05	0.05
	UV1577	"	0.25	0.25	0.25	0.25
	BL	$\times 10^{-4}$ 重量部	1	1	1	1
カッター屑の発生量		ppm	80	73	115	68
ペレットの熱安定性		—	○	○	×	×

10

【0176】

上記表から明らかなように、本発明の要件を満足する樹脂組成物のペレットは、カッター屑の発生量が低減され、大型成形品において良好な熱安定性を示すことが分かる。

20

【産業上の利用可能性】

【0177】

以上より、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、基準組成物において特定の表面濃度を示す脂肪酸エステルと、熱線遮蔽剤に代表される特定粒径の無機微粒子を含有する。かかる樹脂組成物は、カッター屑が低減され、熱負荷の高い大型の射出成形品に好適な熱安定性を有する。かかる特性を活かして本発明の樹脂組成物は、車輛用グレーディング材、例えばバックドアウインドウ、サンルーフ、ルーフパネル、デタッチャブルトップ、ウインドーリフレクター、ウインカーランプレンズ、ルームランプレンズ、およびディスプレイ表示用前面板などにおいて好適に利用することができる。更に車輛用グレーディング材以外にも、建設機械の窓ガラス、ビル、家屋、および温室などの窓ガラス、ガレージおよびアーケードなどの屋根、照灯用レンズ、信号機レンズ、光学機器のレンズ、ミラー、眼鏡、ゴーグル、消音壁、バイクの風防、銘板、太陽電池カバーまたは太陽電池基材、ディスプレイ装置用カバー、タッチパネル、並びに遊技機（パチンコ機など）用部品（回路カバー、シャーシ、パチンコ玉搬送ガイドなど）などの幅広い用途に使用可能である。したがって本発明のポリカーボネート樹脂成形体は、各種電子・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り、その奏する産業上の効果は格別である。

30

【図面の簡単な説明】

【0178】

【図1】実施例において成形した自動車用透明ルーフの成形品の概略図を示す。図示されるとおり該透明ルーフはなだらかな曲面から構成される3次元形状を有する。[1-A]は正面図（成形時のプラテン面に投影した図）を示し、[1-B]は長手方向の側面図、[1-C]は流動末端側からの側面図を示す。

40

【符号の説明】

【0179】

- 11 透明ルーフ成形品本体（本体部は厚み5mm、最大投影面積は約11,000cm²である）
 12 ホットランナーノズル先端に対応する部分
 13 成形品のゲート（該ゲートは厚み5mmの平板状である）
 14 成形品ゲート側長さ（成形品の最大幅に相当し、1000mmである）

50

- 15 成形品流動末端側の長さ(900mm)
- 16 成形品本体の長さ(1240mm)
- 17 ゲート部を含む成形品全体の長さ(1350mm)
- 18 成形品の高さ(90mm)
- 19 取り付け用爪部

【図1】

