(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 12 月 15 日(15.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/155490 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 69/00 (2006.01) *C08L 27/18* (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/063050

(22) 国際出願日: 2011 年 6 月 7 日(07.06.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-132484 2010 年 6 月 9 日(09.06.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 **(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 青木　佑介 **(AOKI, Yusuke)** [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷　保, 外 **(OHTANI, Tamotsu** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階　特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2011/155490 A1

(54) **Title**: POLYCARBONATE-BASED RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE THEREOF

(54) 発明の名称 : ポリカーボネート系樹脂組成物及びその成形品

(57) **Abstract**: Disclosed is a polycarbonate-based resin composition having excellent impact strength and flame retardancy, and also disclosed is a molded article thereof. The polycarbonate-based resin composition comprises (A) 100 parts by mass of a resin mixture comprising (A-1) 30-100 mass% of a polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer, which has a constituent unit represented by general formula (I) and a constituent unit represented by general formula (II) and in which the average of repetitions of the constituent unit represented by general formula (II) is from 30 to 500 and (A-2) 70-0 mass% of an aromatic polycarbonate resin other than the polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer, (B) 0.01 to 0.15 parts by mass of an alkali metal salt of an organosulfonic acid and/or an alkaline earth metal salt of an organosulfonic acid, and (C) 0.1 to 1 part by mass of a mixed powder comprising polytetrafluoroethylene particles and organic polymer particles, wherein the content of a polyorganosiloxane block moiety comprising the constituent unit represented by general formula (II) in the resin mixture (A) is from 2 to 30 mass%, and either organohalogen-based flame retardant or organophosphate-based flame retardant is not contained.

(57) 要約:　優れた衝撃強度と難燃性を併せ持つポリカーボネート系樹脂組成物及びその成形品を提供すること。　（Ａ）；（Ａ－１）一般式（Ｉ）で表される構成単位及び一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有し、かつ、一般式（ＩＩ）で表される構成単位の平均繰り返し数が３０～５００であるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体３０～１００質量%、及び、（Ａ－２）該ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体以外の芳香族ポリカーボネート樹脂７０～０質量%からなる樹脂混合物１００質量部に対して、（Ｂ）有機スルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩０．０１～０．１５質量部、並びに（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体０．１～１質量部を含み、かつ、上記樹脂混合物（Ａ）中の一般式（ＩＩ）で表される構成単位からなるポリオルガノシロキサンブロック部分の含有量が２～３０質量%であって、有機ハロゲン系難燃剤及び有機リン酸エステル系難燃剤のいずれをも含まないことを特徴とするポリカーボネート系樹脂組成物である。

明　細　書

発明の名称 ： ポリカーボネート系樹脂組成物及びその成形品

技術分野

[0001] 本発明は、難燃性と低温衝撃特性に優れたポリカーボネート系樹脂組成物に関する。詳しくは、本発明は、特定の繰り返し数及び構造を持つオルガノシロキサンブロック部分を有するポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を含む樹脂混合物に対し、有機スルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩、及び、ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体を含む樹脂組成物、及び該樹脂組成物を成形してなる成形品に関する。

背景技術

[0002] ビスフェノールＡ等から製造されるポリカーボネート樹脂（ＰＣ）は、耐熱性、機械特性、寸法安定性等に優れることから電気・電子分野、自動車分野、建築分野等で各種部品の材料として多く使用されている。しかし、例えばー４０℃のような低温において、非常に高度な衝撃特性、難燃特性を必要とする情報通信ボックス等の屋外電気・電子収納ボックス、太陽光発電用ジャンクションボックス等の材料としては十分な性能が得られていない。

従来のポリカーボネート樹脂の場合、難燃剤等を用いることにより高い難燃性を付与することも可能であるが、難燃性と低温衝撃特性とを併せ持ち、実用上で満足できる性能のポリカーボネート樹脂は得られていない。例えば、ポリカーボネート樹脂にエラストマーを添加すれば衝撃特性が向上することは知られているが、低温における衝撃特性は十分ではない。また、ポリカーボネート樹脂の分子量を上げれば低温衝撃特性は向上するが、流動性が低下するという問題が生じる。

[0003] そこで、ポリカーボネート樹脂と他のポリマーとの共重合体を用いる方法が検討されている。このような共重合体の１つとしてポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体（ＰＣ－ＰＤＭＳ）がある。

ポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体は、従来のポリカーボネート樹脂に比べ難燃性や低温衝撃特性に優れているが、ポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体単体では、ＵＬ規格９４に基づくＶ－０といった高度な難燃性を得ることができない。そこで、高い難燃性を得るために、分岐鎖を有し、かつポリジメチルシロキサン量を１質量％としたポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体と、有機金属塩とを併用する方法がある（特許文献１）。この方法により、透明性の維持および燃焼時のドリップを防止する効果が期待できるが、流動性や低温衝撃特性が低下するという欠点がある。

一方、低温衝撃特性を維持しつつ高度な難燃性を達成するために、ポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体と有機臭素化合物、有機金属塩とを併用する方法がある（特許文献２）。しかしながらこの方法では、有機臭素化合物を使用しているため、樹脂の燃焼時に有害物質であるダイオキシン類を発生する可能性がある。またドリップ防止剤としてポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）を添加しているため、－４０℃といった低温における衝撃特性が低下するという欠点がある。

また、衝撃特性と難燃性を両立すべく、衝撃改良材とリン酸エステル系難燃剤を併用する方法がある（特許文献３）。しかしながらこの方法では、リン酸エステル系難燃剤を使用しているため、耐熱性が低下するという欠点がある。

一方、ポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体粒子とからなる混合粉体と金属塩とをポリカーボネート樹脂に添加する方法が知られている（特許文献４，５）。しかしながら、これらの文献には、ポリカーボネート樹脂として特定のポリジメチルシロキサン繰り返し数、及び特定のポリジメチルシロキサン含有量のポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体を選択することで、非常に高い難燃性と低温衝撃特性が得られることについては記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２００４－５３６１９３号公報

特許文献2：特公平８－３２８２０号公報

特許文献3：特開２００６－５２４０１号公報

特許文献4：特開２００５－２６３９０８号公報

特許文献5：特開２００４－２７１１３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたものであって、ハロゲン系、リン酸エステル系難燃剤を使用することなく、優れた低温衝撃特性と難燃性を併せ持つポリカーボネート系樹脂組成物、及びその成形品の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

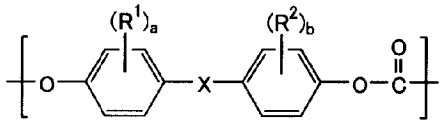
[0006] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の繰り返し数と構造を持つオルガノポリシロキサンブロック部分を有するポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を含む樹脂混合物（Ａ）に、（Ｂ）有機スルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩、及び、（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体を配合することにより、その目的を達成し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

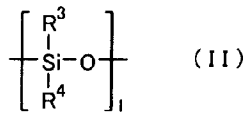
[0007] すなわち、本発明は、（Ａ）；（Ａ－１）一般式（Ｉ）で表される構成単位及び一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有し、かつ、一般式（ＩＩ）で表される構成単位の平均繰り返し数が３０～５００であるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体３０～１００質量％、及び、（Ａ－２）該ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体以外の芳香族ポリカーボネート樹脂７０～０質量％からなる樹脂混合物１００質量部に対して、（Ｂ）有機スルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩０．

０１～０．１５質量部、並びに（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体０．１～１質量部を含み、かつ、前記樹脂混合物（Ａ）中の一般式（ＩＩ）で表される構成単位からなるポリオルガノシロキサンブロック部分の含有量が２～３０質量％であって、有機ハロゲン系難燃剤及び有機リン酸エステル系難燃剤のいずれをも含まないことを特徴とするポリカーボネート系樹脂組成物、並びに該ポリカーボネート系樹脂組成物を成形してなる成形品を提供するものである。

[0008] [化1]



（Ｉ）



（ＩＩ）

[0009] ［式中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立に炭素数１～６のアルキル基又はアルコキシ基を示し、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－又は－ＣＯ－を示し、Ｒ[3]及びＲ[4]は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を示し、ａ及びｂは、それぞれ独立に０～４の整数を示す。ｌは平均繰り返し単位数であり、３０～５００の整数を示す。］

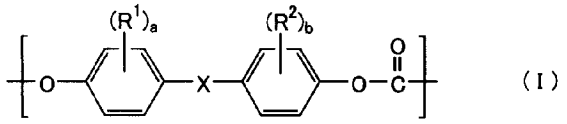
発明の効果

[0010] 本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、ハロゲン系、リン酸エステル系難燃剤を用いないため、燃焼時の有害ガスの発生、成形機の汚染、樹脂の焼け、耐熱性の低下のおそれがなく、また優れた衝撃強度と難燃性を併せ持つので、非常に高度な衝撃特性及び難燃特性を必要とする情報通信ボックス等の屋外電気・電子収納ボックスや、太陽光発電用ジャンクションボックス等の材料として使用することができる。

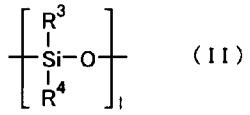
発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、（Ａ）；（Ａ－１）一般式（Ｉ）で表される構成単位及び一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有し、かつ、一般式（ＩＩ）で表される構成単位の平均繰り返し数が３０～５００であるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体３０～１００質量%、及び、（Ａ－２）該ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体以外の芳香族ポリカーボネート樹脂７０～０質量%からなる樹脂混合物１００質量部に対して、（Ｂ）有機スルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩０．０１～０．１５質量部、並びに（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体０．１～１質量部を含み、かつ、前記樹脂混合物（Ａ）中の一般式（ＩＩ）で表される構成単位からなるポリオルガノシロキサンブロック部分の含有量が２～３０質量%であって、有機ハロゲン系難燃剤及び有機リン酸エステル系難燃剤のいずれをも含まないことを特徴とするポリカーボネート系樹脂組成物、並びに該ポリカーボネート系樹脂組成物を成形してなる成形品である。

[0012] [化2]



（Ｉ）



（ＩＩ）

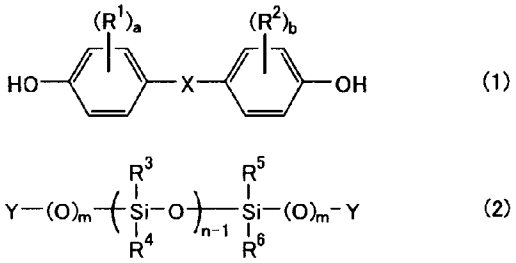
[0013] [式中、R^1及びR^2は、それぞれ独立に炭素数１～６のアルキル基又はアルコキシ基を示し、Ｘは単結合、炭素数１～８のアルキレン基、炭素数２～８のアルキリデン基、炭素数５～１５のシクロアルキレン基、炭素数５～１５のシクロアルキリデン基、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－Ｏ－又は－ＣＯ－を示し、R^3及びR^4は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を示し、ａ及びｂは、それぞれ独立に０～４の整数を示す。Ｉは平均繰り返し単位数であり、３０～５００の整数

を示す。]

[0014] 次に、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体について説明する。

（Ａ－１）本発明において用いられるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体は、一般式（１）で表される二価フェノールと一般式（２）で表されるポリオルガノシロキサン

[0015] [化3]



(1)

(2)

[0016] [式（１）中、Ｘ、Ｒ[1]～Ｒ[2]及びａ及びｂは一般式（Ｉ）と同様である。式（２）中、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は各々独立に水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を示し、Ｙはハロゲン、－Ｒ[7]ＯＨ、－Ｒ[7]ＣＯＯＨ、－Ｒ[7]ＮＨ$_2$、－ＣＯＯＨ又は－ＳＨを示し、Ｒ[7]は直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基、アリール置換アルキレン基、環上にアルコキシ基を有してもよいアリール置換アルキレン基、アリーレン基を示す。ｍは０又は１を表し、ｎはオルガノシロキサン構成単位の平均繰り返し単位数であり、３０～５００の整数を示す。]と、ホスゲン、炭酸エステル、或いはクロロホルメートとを共重合させて得られるものである。

[0017] 本発明のポリカーボネート系樹脂組成物において、（Ａ－１）ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の原料に用いる一般式（１）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（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、ビス（４－ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、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－ブロモフェニル）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－ジクロロフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジブロモフェニル）プロパン等のビス（ヒドロキシアリール）アルカン類、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）ノルボルナン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロドデカン等のビス（ヒドロキシアリール）シクロアルカン類、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のジヒドロキシアリールエーテル類、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のジヒドロキシジアリールスルフィド類、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－３，３’－ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、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のジヒドロキシジアリールスルホン類、４，４’－ジヒロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類、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）フルオレン等のジヒドロキシジアリールフルオレン類、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

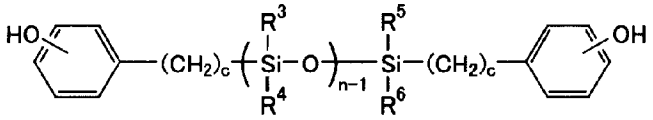
ーヒドロキシフェニル）アダマンタン、２，２ービス（４ーヒドロキシフェニル）アダマンタン、１，３ービス（４ーヒドロキシフェニル）ー５，７ージメチルアダマンタン等のジヒドロキシジアリールアダマンタン類、４，４’ー［１，３ーフェニレンビス（１ーメチルエチリデン）］ビスフェノール、１０，１０ービス（４ーヒドロキシフェニル）ー９ーアントロン、１，５ービス（４ーヒドロキシフェニルチオ）ー２，３ージオキサペンタエン等が挙げられる。

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、２種以上を混合して用いてもよい。

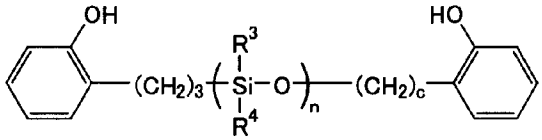
[0018] 一般式（２）で表されるポリオルガノシロキサンを例示すると、例えば、

[0019]

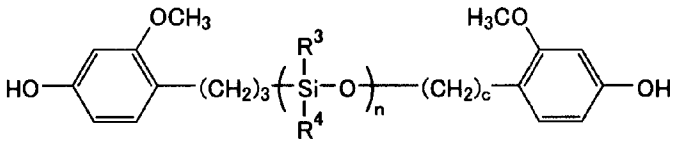
[化4]



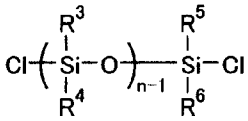
(3)



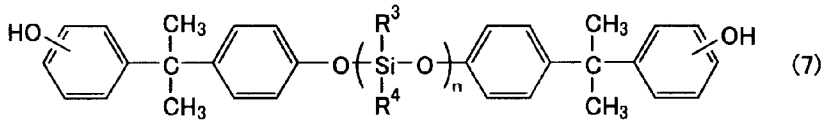
(4)



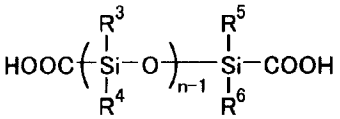
(5)



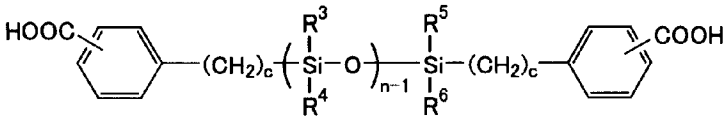
(6)



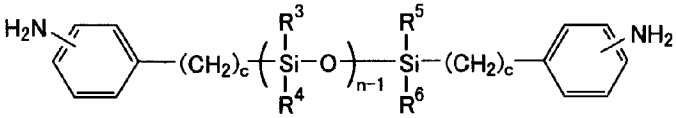
(7)



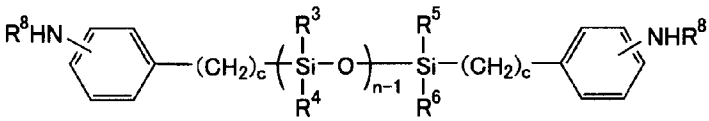
(8)



(9)



(10)



(11)

[0020] [前記一般式（３）～（１１）中、R^3、R^4、R^5及びR^6は一般式（１）と同様に各々独立に水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を示し、R^8はアルキル、アルケニル、アリール又はアラルキル基を示し、ｎはオルガノシロキサン構成単位の平均繰り返し単位数で３０～５００の整数を示し、ｃは正の整数を示す。]等が挙げられる。

これらの中でも、式（３）に示すフェノール変性ポリオルガノシロキサンが重合の容易さから好ましく、更には式（４）に示す化合物の一種であるα

，ωービス［３－（ｏ－ヒドロキシフェニル）プロピル］ポリジメチルシロキサン、又は式（５）に示す化合物の一種であるα，ωービス［３－（４－ヒドロキシ－３－メトキシフェニル）プロピル］ポリジメチルシロキサンが入手の容易さから好ましい。

[0021] 一般式（２）で表されるポリオルガノシロキサンは、オレフィン性の不飽和炭素－炭素結合を有するフェノール類、好適にはビニルフェノール、アリルフェノール、オイゲノール、イソプロペニルフェノール等を所定の重合度ｎを有するポリオルガノシロキサン鎖の末端に、ハイドロシラネーション反応させることにより容易に製造することができる。

[0022] （Ａ－１）ポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体において、一般式（ＩＩ）で表される構成単位の平均繰り返し数は３０～５００であり、好ましくは７０～５００であり、より好ましくは８０～４００であり、さらに好ましくは９０～３００である。一般式（ＩＩ）で表される構成単位の平均繰り返し数が３０より少ないと、－４０℃における衝撃強度が十分でない。一方、一般式（ＩＩ）で表される構成単位の平均繰り返し数が５００より多いと、－４０℃における衝撃強度と難燃性が十分でない。

[0023] （Ａ－１）ポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体の粘度平均分子量（Ｍｖ）は、１３，０００～５０，０００であることが好ましく、より好ましくは１５，０００～３０，０００、さらに好ましくは１５，０００～２６，０００である。粘度平均分子量が１３，０００以上であれば成形品の強度が十分なものとなり、５０，０００以下であれば生産性が低下することはない。

[0024] 次に、（Ａ－２）ポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体以外の芳香族ポリカーボネート樹脂について説明する。

（Ａ－２）芳香族ポリカーボネート樹脂は、反応に不活性な有機溶媒、及びアルカリ水溶液の存在下、二価フェノール系化合物及びホスゲンを反応させた後、第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩等の重合触媒を添加して重合させる界面重合法や、二価フェノール系化合物をピリジンまたはピリ

ジンと不活性溶媒の混合溶液に溶解し、ホスゲンを導入し直接製造するピリジン法等従来の芳香族ポリカーボネートの製造法により得られるものが使用される。

上記の反応に際し、必要に応じて、分子量調節剤（末端停止剤）、分岐化剤等が使用される。

[0025] （Ａ－２）芳香族ポリカーボネート樹脂の製造に使用される二価フェノール系化合物としては、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン〔＝ビスフェノールＡ〕、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、ビス（４－ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、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－３－ｔ－ブチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－ブロモフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－クロロフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジクロロフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジブロモフェニル）プロパン等のビス（ヒドロキシアリール）アルカン類、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）ノルボルナン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロドデカン等のビス（ヒドロキシアリール）シクロアルカン類、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のジヒドロキシアリールエーテル類、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のジヒドロキシジアリールスルフィド

類、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－３，３’－ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、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のジヒドロキシジアリールスルホン類、４，４’－ジヒロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類、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）フルオレン等のジヒドロキシジアリールフルオレン類、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のジヒドロキシジアリールアダマンタン類、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等が挙げられる。

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、２種以上を混合して用いてもよい。

[0026] （Ａ－２）芳香族ポリカーボネート樹脂の製造にあたっては、分子量調節剤（末端停止剤）が通常使用される。

分子量調節剤としては、通常、ポリカーボネート樹脂の重合に用いられる各種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、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、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。

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。

２種以上の化合物を併用することも当然に可能である。

更に、分岐化剤を上記の二価フェノール系化合物に対して、０．０１～３．０モル％、特に０．１～１．０モル％の範囲で併用して分岐化ポリカーボネートとすることができる。分岐化剤としては、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、α，α’，α”－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－［α－メチル－α－（４’－ヒドロキシフェニル）エチル］－４－［α’，α’－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ができる。

［0027］ また、（Ａ－２）芳香族ポリカーボネート樹脂としては、必要に応じて（

Ａ－１）ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体以外の芳香族ポリカーボネート樹脂を２種以上併用することができる。

[0028] 上記（Ａ－１）ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体と（Ａ－２）芳香族ポリカーボネート樹脂とからなる（Ａ）樹脂混合物において、後述のように一般式（ＩＩ）で表される構成単位からなるポリオルガノシロキサンブロック部分の含有量を２～３０質量％に調整する関係から、（Ａ）樹脂混合物中の（Ａ－１）の含有量は、３０～１００質量％であり、好ましくは４０～１００質量％、より好ましくは５０～９５質量％である。（Ａ－１）の含有量が３０質量％より少ない場合は、（Ａ）樹脂混合物においてポリオルガノシロキサンブロック部分の含有量が比較的多い（Ａ－１）を使用する必要があり、このような（Ａ－１）は工業的な製造が困難となる可能性もあるためである。

また、（Ａ－２）の含有量は７０～０質量％であり、好ましくは６０～０質量％、より好ましくは５０～５質量％である。

[0029] また、（Ａ）樹脂混合物は、一般式（ＩＩ）で表される構成単位からなるポリオルガノシロキサンブロック部分の含有量が２～３０質量％になるように調整されることが必要である。上記含有量は好ましくは２～２０質量％、より好ましくは３～１５質量％である。上記含有量が２質量％より少ないか、或いは３０質量％より多いと、－４０℃における衝撃特性と難燃性が両立できない。

[0030] 本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、上記（Ａ）樹脂混合物１００質量部に対して、（Ｂ）有機スルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩、及び、（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体を含むものである。

[0031] 次に、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物における（Ｂ）有機スルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩について説明する。（Ｂ）成分は、難燃性の付与等の目的で本発明の組成物に添加される。

有機スルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩としては、種々の

ものが挙げられるが、少なくとも一つの炭素原子を有する有機スルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩である。

有機酸スルホン酸としては、有機スルホン酸、ポリスチレンスルホン酸等が挙げられる。

アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム及びセシウム等が挙げられる。

また、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム等が挙げられる。中でも、有機酸スルホン酸塩としては、ナトリウム、カリウム及びセシウムのアルカリ金属塩が好ましく用いられる。

[0032] 各種有機スルホン酸アルカリ金属塩及び／又は有機スルホン酸アルカリ土類金属塩のうち、有機スルホン酸としては、一般式（１２）

$$(C_cF_{2c+1}SO_3)_dM \quad \cdots \quad (12)$$

[式中、ｃは１～１０の整数を示し、Ｍはリチウム、ナトリウム、カリウム及びセシウム等のアルカリ金属、又はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム等のアルカリ土類金属を示し、ｄはＭの原子価を示す。]で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が好ましく用いられる。

これらの金属塩としては、例えば、特公昭４７－４０４４５号公報に記載されているものが該当する。

[0033] 一般式（１２）において、パーフルオロアルカンスルホン酸としては、例えば、パーフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、パーフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロメチルブタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸及びパーフルオロオクタンスルホン酸等を挙げることができる。特に、これらのカリウム塩が好ましく用いられる。

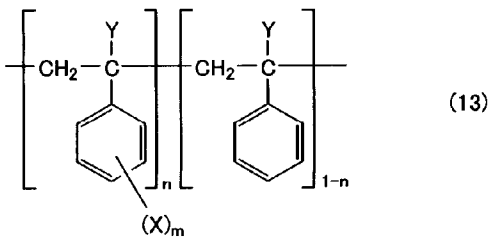
その他、アルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ジフェニルスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、２，５－ジクロ

ロベンゼンスルホン酸、２，４，５－トリクロロベンゼンスルホン酸、ジフェニルスルホン－３－スルホン酸、ジフェニルスルホン－３，３’－ジスルホン酸、ナフタレントリスルホン酸及びこれらのフッ素置換体並びにポリスチレンスルホン酸等の有機スルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等を挙げることができる。

特に、有機スルホン酸としては、パーフルオロアルカンスルホン酸及びジフェニルスルホン酸が好ましい。

ポリスチレンスルホン酸のアルカリ金属塩及び／又アルカリ土類金属塩としては、一般式（１３）

[0034] [化5]



(13)

[0035] ［式中、Ｘはスルホン酸塩基を示し、ｍは１～５の整数を示す。Ｙは水素原子又は炭素数１～１０の炭化水素基を示す。ｎはモル分率を示し、０＜ｎ≦１である。］で表されるスルホン酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂を挙げることができる。

ここで、スルホン酸塩基は、スルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩であり、金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム等が挙げられる。

[0036] なお、Ｙは水素原子又は炭素数１～１０の炭化水素基であり、好ましくは水素原子又はメチル基である。

ｍは１～５の整数であり、ｎは、０＜ｎ≦１の関係である。

すなわち、スルホン酸塩基（Ｘ）は、芳香環に対して、全置換したものであっても、部分置換したもの、又は無置換のものを含んだものであってもよ

い。

[0037] （Ｂ）有機スルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩の含有量は、（Ａ）樹脂混合物１００質量部に対して０．０１～０．１５質量部であり、好ましくは０．０２～０．１３質量部、より好ましくは０．０３～０．１２質量部である。０．０１質量部より少ないか、或いは０．１５質量部より多いと、本発明の課題である難燃性が十分でない。

[0038] 次に、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物における（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体について説明する。

[0039] （Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体におけるポリテトラフルオロエチレン粒子は、粒子径が、通常１０μｍ以下であり、好ましくは０．０５～１．０μｍである。

ポリテトラフルオロエチレン粒子は、例えば乳化剤等を含んだ水に分散した、水性分散液として調製される。このポリテトラフルオロエチレン粒子の水性分散液は、含フッ素界面活性剤を用い、テトラフルオロエチレンモノマーを乳化重合することにより得られる。

[0040] ポリテトラフルオロエチレン粒子の乳化重合の際、ポリテトラフルオロエチレンの特性を損なわない範囲で、共重合成分としてヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン及びパーフルオロアルキルビニルエーテル等の含フッ素オレフィン、パーフルオロアルキル（メタ）アクリレート等の含フッ素アルキル（メタ）アクリレートを用いることができる。

共重合成分の含有量は、好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン粒子中のテトラフルオロエチレンに対して１０質量％以下である。

[0041] 次に、（Ｃ）成分における有機系重合体粒子について説明する。

本発明に用いられる有機系重合体粒子としては、特に制限されるものではないが、（Ａ）樹脂混合物に配合する際のポリテトラフルオロエチレン粒子の分散性の観点から、ポリカーボネート樹脂に親和性を有するものであるこ

とが好ましい。

[0042] 有機系重合体粒子を製造するための単量体の具体例としては、スチレン、ｐ－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｐ－クロルスチレン、ｏ－クロルスチレン、ｐ－メトキシスチレン，ｏ－メトキシスチレン、２，４－ジメチルスチレン、α－メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸－２－エチルヘキシル、メタクリル酸－２－エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、メタクリル酸トリデシル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系単量体；ブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエン等のジエン系単量体等を挙げることができる。特に、（メタ）アクリル酸アルキルエステル系単量体の使用が好ましい。なお、（メタ）アクリル酸アルキルエステル系単量体とは、アクリル酸アルキルエステル系及びメタクリル酸アルキルエステル系の両方の単量体を指す。

これらの単量体を重合することにより、有機系重合体粒子が得られる。上記単量体は、１種又は２種以上混合して用いることができる。有機系重合体粒子としては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル系共重合体からなる粒子が好ましい。

[0043] 有機系重合体粒子は、例えば有機系重合体粒子の水性分散液として調製される。有機系重合体粒子の水性分散液の製造法は、特に制限はないが、例えば、イオン性乳化剤を用いる乳化重合法、イオン性重合開始剤を用いるソープフリー乳化重合法等を挙げることができる。

イオン性乳化剤としては、アニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤及び両性

イオン乳化剤のいずれも用いることができる。又、これらのイオン性乳化剤と共に、ノニオン性乳化剤を併用することもできる。

アニオン性乳化剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、脂肪族アミン及び脂肪族アマイドの硫酸塩類、脂肪族アルコールリン酸エステル塩類、二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩類、脂肪酸アミドスルホン酸塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類及びホルマリン縮合物のナフタリンスルホン酸塩類等を挙げることができる。

カチオン性乳化剤としては、脂肪族アミン塩類、第四アンモニウム塩類及びアルキルピリジニウム塩等を挙げることができる。

両性乳化剤としては、アルキルベタイン等を挙げることができる。

[0044] イオン性重合開始剤としては、過硫酸塩（例えば、過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウム）、アゾビス（イソブチロニトリルスルホン酸塩）、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）等のアニオン性重合開始剤、２，２’－アゾビス（アミジノプロパン）二塩酸塩、２，２’－アゾビス［２－（５－メチル－２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］二塩酸塩、２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］二塩酸塩、２，２’－アゾビスイソブチルアミド二水和物等のカチオン性重合開始剤を挙げることができる。

[0045] 本発明に用いられる有機系重合体粒子の粒子径ｄとしては、特に制限はないが、ポリテトラフルオロエチレン粒子との凝集状態の安定性の観点から、ポリテトラフルオロエチレン粒子の粒子径Ｄに対して次式の範囲であることが好ましい。

０．１Ｄ＜ｄ＜１０Ｄ

[0046] （Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体は、例えば、上記ポリテトラフルオロエチレン粒子の水性分散液と、有機系重合体粒子の水性分散液とを混合し、その後、後述の方法により粉体化することによって得られる。この混合粉体は、ポリテトラフルオロエチレ

ン粒子と有機系重合体粒子とが表面電荷の違いにより凝集した凝集粒子と、凝集せずに残存したそれぞれの単独粒子を含むものである。

凝集粒子は、ポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体粒子とが一体となった構造を有するが、そのモルフォロジーは両粒子の混合比や粒子径により様々なものがある。即ち、ポリテトラフルオロエチレン粒子の周りを有機系重合体が取り囲んだ形態、その反対に有機系重合体粒子の周りをポリテトラフルオロエチレン粒子が取り囲んだ形態、及び１つの粒子に対して数個の粒子が凝集した形態等が存在する。

[0047] 上記水性分散液の混合の際の凝集速度を低下させるために、混合前に、ノニオン性乳化剤をポリテトラフルオロエチレン粒子及び／又は有機系重合体粒子の表面上に吸着させておくこともできる。

[0048] ノニオン性乳化剤としては、特に制限はなく、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ジアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸及びアルキルセルロース等を挙げることができる。

[0049] そして、上記のようにして混合した水性分散液を、例えば塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固した後に乾燥、又は、スプレードライにより粉体化することができる。

また、上記の混合水性分散液中で、エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳化重合して、凝固又はスプレードライにより粉体化することもできる。

[0050] 混合した水性分散液中で乳化重合させるエチレン性不飽和単量体としては、スチレン、ｐ－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｐ－クロルスチレン、ｏ－クロルスチレン、ｐ－メトキシスチレン，ｏ－メトキシスチレン、２，４－ジメチルスチレン、α－メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸－２－エチルヘキシル、メタクリル酸－２－エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル

、等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン単量体；ブタジエン、イソプレン、プレン、ジメチルブタジエン等のジエン系単量体等を挙げることができる。これらの単量体は、１種又は２種以上混合して用いることができる。

[0051] 本発明の（Ｃ）混合粉体中のポリテトラフルオロエチレン粒子の含有量は、得られる樹脂組成物のアンチドリッピング効果による難燃性、及び成形品の外観や、ウェルド強度などの観点から、好ましくは０．１～９０質量％であり、より好ましくは３０～９０質量％、更に好ましくは４０～９０質量％である。

[0052] 本発明のポリカーボネート系樹脂組成物における（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体の含有量は、（Ａ）樹脂混合物１００質量部に対して、０．１～１質量部であり、好ましくは０．１～０．９質量部、より好ましくは０．２～０．８質量部である。

上記混合粉体の含有量が０．１質量部未満ではドリップ性能が低下し、難燃性が達成できない。一方、１質量部を超えると、組成物中の有機系重合体の割合が増加し、難燃性が達成できない。

[0053] 本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、外観改善、帯電防止、耐候性改善、剛性改善等の目的で、ポリカーボネート系樹脂に常用されている添加剤成分を必要により添加含有することができる。

例えば、帯電防止剤、ポリアミドポリエーテルブロック共重合体（永久帯電防止性能付与）、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤（耐候剤）、抗菌剤、相溶化剤、着色剤（染料、顔料）等が挙げられる。

任意成分の配合量は、本発明の，ポリカーボネート系樹脂組成物の特性が維持される範囲であれば特に制限はない。

[0054] 本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、有機ハロゲン系難燃剤及び有機リン酸エステル系難燃剤のいずれをも含まない。このため、有害ガスの発生、成形機の汚染、樹脂の焼け、耐熱性の低下のおそれがない。

[0055] 次に、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物の製造方法について説明する。

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、前記の各成分、（Ａ）[（Ａ－１），（Ａ－２）]、（Ｂ）、（Ｃ）を上記割合で、更に必要に応じて用いられる各種任意成分、更には他の一般的な成分を適当な割合で配合し、混練することにより得られる。

このときの配合及び混練は、通常用いられている機器、例えば、リボンブレンダー、ドラムタンブラー等で予備混合して、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、多軸スクリュー押出機、コニーダ等を用いる方法で行うことができる。

混練の際の加熱温度は、通常２４０～３００℃の範囲で適宜選択される。

尚、ポリカーボネート系樹脂以外の含有成分は、予め、ポリカーボネート系樹脂と溶融混練、即ち、マスターバッチとして添加することもできる。

[0056] 本発明のポリカーボネート樹脂成形品は、上記のようにして製造されたポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる。

本発明のポリカーボネート樹脂成形品は、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物を、上記の溶融混練成形機を用いて溶融混練した組成物、又は、該組成物から得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法及び発泡成形法等により各種成形品を製造することができる。

特に、上記溶融混練方法により、ペレット状の成形原料を製造し、次いで、このペレットを用いて、離型性が最も問題となるところの射出成形、射出圧縮成形による射出成形品の製造に好適に用いることができる。

尚、射出成形方法としては、外観のヒケ防止のため、又は、軽量化のためのガス注入成形方法を採用することもできる。

[0057] 上記のようにして得られたポリカーボネート系樹脂組成物を成形してなる本発明の成形品は、非常に高度な衝撃特性、難燃特性を必要とする情報通信ボックス等の屋外電気・電子収納ボックスや太陽光発電用ジャンクションボックス等の材料として使用できる。

実施例

[0058] 本発明の実施例をさらに説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

[0059] 〔ポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体（ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体）の製造例１〕

＜ポリカーボネートオリゴマー製造＞

５．６質量％水酸化ナトリウム水溶液に後から溶解するビスフェノールＡ（ＢＰＡ）に対して２０００ｐｐｍの亜二チオン酸ナトリウムを加え、これにビスフェノールＡ濃度が１３．５質量％になるようにビスフェノールＡを溶解し、ビスフェノールＡの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

このビスフェノールＡの水酸化ナトリウム水溶液４０Ｌ（以下、Ｌはリットルの省略である。）／ｈｒ、塩化メチレン１５Ｌ／ｈｒの流量で、ホスゲンを４．０ｋｇ／ｈｒの流量で内径６ｍｍ、管長３０ｍの管型反応器に連続的に通した。

管型反応器はジャケット部分を有しており、ジャケットに冷却水を通して反応液の温度を４０℃以下に保った。

管型反応器を出た反応液は後退翼を備えた内容積４０Ｌのバッフル付き槽型反応器へ連続的に導入され、ここにさらにビスフェノールＡの水酸化ナトリウム水溶液２．８Ｌ／ｈｒ、２５質量％水酸化ナトリウム水溶液０．０７Ｌ／ｈｒ、水１７Ｌ／ｈｒ、１質量％トリエチルアミン水溶液を０．６４Ｌ／ｈｒ添加して反応を行った。

槽型反応器から溢れ出る反応液を連続的に抜き出し、静置することで水相を分離除去し、塩化メチレン相を採取した。

このようにして得られたポリカーボネートオリゴマーは、濃度３２９ｇ／

Ｌ、クロロホーメート基濃度０．７４ｍｏｌ／Ｌであった。

[0060] ＜ポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体の製造＞

邪魔板、パドル型攪拌翼及び冷却用ジャケットを備えた５０Ｌ槽型反応器に、上記で製造したポリカーボネートオリゴマー溶液１５Ｌ、塩化メチレン９．０Ｌ、ジメチルシロキサン単位の繰り返し数が９０であるｏーアリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）４１１ｇ及びトリエチルアミン８．８ｍＬを仕込み、攪拌下でここに６．４質量％水酸化ナトリウム水溶液１３８９ｇを加え、１０分間ポリカーボネートオリゴマーとアリルフェノール末端変性ＰＤＭＳの反応を行った。

この重合液に、ｐーｔーブチルフェノール（ＰＴＢＰ）の塩化メチレン溶液（ＰＴＢＰ１３２ｇを塩化メチレン２．０Ｌに溶解したもの）、ビスフェノールＡの水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム５７７ｇと亜二チオン酸ナトリウム２．０ｇを水８．４Ｌに溶解した水溶液にビスフェノールＡ１０１２ｇを溶解させたもの）を添加し、５０分間重合反応を行った。

希釈のため塩化メチレン１０Ｌを加え１０分間攪拌した後、ポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体を含む有機相と過剰のビスフェノールＡ及び水酸化ナトリウムを含む水相に分離し、有機相を単離した。

こうして得られたポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体の塩化メチレン溶液を、その溶液に対して順次、１５容積％の０．０３ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム水溶液、０．２モル／Ｌ塩酸で洗浄し、次いで洗浄後の水相中の電気伝導度が０．０１μＳ／ｍ以下になるまで純水で洗浄を繰り返した。

洗浄により得られたポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体の塩化メチレン溶液を濃縮・粉砕し、得られたフレークを減圧下１２０℃で乾燥した。

得られたポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体の核磁気共鳴（ＮＭＲ）により求めたＰＤＭＳブロック部分含有量は６．０質量％、ＩＳＯ１６２８－４（１９９９）に準拠して測定した粘度数は４９．５、粘度

平均分子量Ｍｖ＝１８，５００であった。

[0061] 〔ポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体（ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体）の製造例２～９〕

アリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサンのＰＤＭＳ平均繰り返し数、使用量、ｐ－ｔ－ブチルフェノールの使用量を表１に記載の通りとして、ポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体を製造した。

得られたポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体のＰＤＭＳブロック部分含有量（質量％）、粘度数、粘度平均分子量Ｍｖを表１に示す。

[0062] [表1]

表1

PC-PDMS共重合体 製造例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PDMS平均繰り返し数l	90	20	40	700	90	90	90	150	300
PDMS使用量(g)	411	411	411	411	685	343	1029	480	411
PTBP使用量(g)	132	132	132	132	132	132	132	132	132
PDMSブロック部分 含有量(質量%)	6	6	6	6	10	5	15	7	6
粘度数	49.5								
粘度平均分子量Mv	18,500								

[0063] 実施例１～７、比較例１～１０

表２に示す割合で各成分を混合〔表中の各成分の数値は、樹脂組成物中の質量部を示す。〕し、さらに酸化防止剤としてトリス（２，４－ジーｔ－ブチルフェニル）フォスファイト（商品名；ＩＲＧＡＦＯＳ１６８、ＢＡＳＦ社製）０．１質量部とを均一に混合し、ベント付き５０ｍｍφの単軸押出機を用いて樹脂温度２８０℃で造粒し、ペレットを得た。

用いた成形材料及び性能評価方法を次に示す。

[0064] （Ａ－１）ポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体

製造例１～９に記載のポリカーボネートーポリジメチルシロキサン共重合体

（Ａ－２）芳香族ポリカーボネート樹脂

ｐ－ｔ－ブチルフェノールを末端基に有するビスフェノールＡポリカーボネート（商品名；タフロンＦＮ１９００Ａ、出光興産（株）製、粘度数４９．５、粘度平均分子量Ｍｖ＝１８，５００）

（Ｂ）有機スルホン酸のアルカリ金属塩

パーフルオロブタンスルホン酸カリウム（商品名；メガファックＦ１１４、大日本インキ化学工業（株）製）

（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）粒子と有機系重合体粒子とからなる混合粉体

ＰＴＦＥ－１

ポリテトラフルオロエチレン粒子と（メタ）アクリル酸アルキルエステル系共重合体からなる混合粉体；ＰＴＦＥ含有量約５０～６０質量％（商品名；Ａ３８００、三菱レイヨン（株）製）

本願の（Ｃ）成分ではないＰＴＦＥ

ＰＴＦＥ－２

ポリフルオロオレフィン樹脂（商品名；ＣＤ０７６、旭硝子（株）製）

ＰＴＦＥ－３

ＰＴＦＥの水性分散液；ＰＴＦＥ含有量約６０質量％（商品名；ＡＤ９３８Ｌ、旭硝子（株）製）

（Ｄ）リン酸エステル化合物

レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）（商品名；ＦＰ５００、大八化学工業（株）製）

[0065] ［性能評価］

上記方法で得られたペレットを、射出成形機（型番；ＩＳ１００ＥＮ、東芝機械（株）製）を用い、シリンダー温度２８０℃、金型温度８０℃の成形条件で射出成形して試験片を得た。得られた試験片を用いて以下の測定を行った。

（１）衝撃試験（衝撃強度）

ＡＳＴＭ　Ｄ２５６に準じ、２３℃および－４０℃にてノッチ付アイゾッ

ド衝撃試験を行った。

（２）燃焼性

米国アンダーライターラボラトリー社が定めるＵＬ９４垂直難燃試験に従い、試験片厚み１／１６インチ成形品について行い、Ｖ－０、Ｖ－１及びＶ－２に分類して評価した。

[0066]

［表2］

表2

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
(A-1)	製造例1 (l=90)	質量部	80		80	80						80	80			20	80		80
	製造例2 (l=20)	質量部								80									
	製造例3 (l=40)	質量部		80															
	製造例4 (l=700)	質量部									80								
	製造例5 (l=90)	質量部												90					
	製造例6 (l=90)	質量部													80				
	製造例7 (l=90)	質量部					70												
	製造例8 (l=150)	質量部						60											
	製造例9 (l=300)	質量部							80										
(A-2)	タフロンFN1900A	質量部	20	20	20	20	30	40	20	20	20	20	20	10	20	80	20	100	20
(B)	メガファックF114	質量部	0.03	0.05	0.12	0.03	0.1	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	–	0.03	0.03	0.03	–
(C)	PTFE-1	質量部	0.3	0.2	0.3	0.8	0.5	0.2	0.3	0.3	0.3	–	–	–	0.5	0.3	1.5	0.3	0.3
その他PTFE	PTFE-2	質量部	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.3	–	–	–	–	–	–	–
	PTFE-3	質量部	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.3	–	–	–	–	–	–
(D)	FP500	質量部	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	7
(A-1)+(A-2)中のPDMSブロック部分含有量		質量%	4.8	4.8	4.8	4.8	10.5	4.2	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	9.0	4.0	1.2	4.8	0	4.8
評価	ノッチ付Izod衝撃強度(23℃)	kJ/m^2	84	78	85	81	82	80	83	73	75	83	84	83	85	75	80	73	76
	ノッチ付Izod衝撃強度(-40℃)	kJ/m^2	64	43	60	57	60	58	60	19	48	27	31	59	64	18	51	5	14
	UL94燃焼性(1/16インチ)	–	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-2	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0

[0067] 実施例１～７から明らかなように、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物の成形体のアイゾッド衝撃強度は、２３℃及び－４０℃のいずれにおいても４０ｋＪ／m^2以上であり、低温においても高い衝撃特性が得られた。また、燃焼性評価結果はいずれもＶ－０であり、高い難燃性を示した。

一方、比較例１及び２のように、（Ａ－１）成分中のＰＤＭＳ、すなわち前記一般式（ＩＩ）で表される構成単位の平均繰り返し数が３０未満、或いは５００を超える場合は、いずれも低温における衝撃特性が低下した。また、比較例３及び４のように、本願（Ｃ）成分ではないポリテトラフルオロエチレンを用いた場合には低温における衝撃特性が低下した。

比較例５及び６より、（Ｂ）又は（Ｃ）成分を添加しない場合や、比較例８のように（Ｃ）成分が１質量部を超える場合にはいずれも難燃性が低下した。比較例７及び９では、ポリカーボネート系樹脂（Ａ）における（Ａ－１）成分の含有量が３０質量％未満であり、また（Ａ）中のＰＤＭＳブロック部分含有量が２質量％未満であるため、－４０℃における衝撃特性と難燃性の両方が低下した。

さらに、比較例１０のように、（Ｄ）有機リン酸エステル系難燃剤であるリン酸エステル化合物を添加した場合には、低温における衝撃特性が低下することがわかった。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明によれば、有害ガスの発生等のおそれがなく、優れた衝撃特性と難燃性を併せ持つポリカーボネート系樹脂組成物を提供することが出来る。また、この組成物からなる成形品は、非常に高度な衝撃特性、難燃特性を必要とする情報通信ボックス等の屋外電気・電子収納ボックスや、太陽光発電用ジャンクションボックス等の材料として使用することができる。

請求の範囲

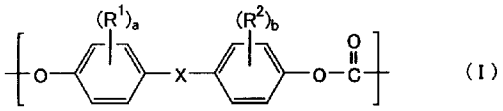
［請求項1］ （Ａ）；（Ａ－１）一般式（Ｉ）で表される構成単位及び一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有し、かつ、一般式（ＩＩ）で表される構成単位の平均繰り返し数が３０～５００であるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体３０～１００質量％、及び、（Ａ－２）該ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体以外の芳香族ポリカーボネート樹脂７０～０質量％からなる樹脂混合物１００質量部に対して、

（Ｂ）有機スルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩０．０１～０．１５質量部、並びに

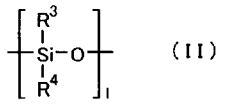
（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体０．１～１質量部を含み、

かつ、前記樹脂混合物（Ａ）中の一般式（ＩＩ）で表される構成単位からなるポリオルガノシロキサンブロック部分の含有量が２～３０質量％であって、有機ハロゲン系難燃剤及び有機リン酸エステル系難燃剤のいずれをも含まないことを特徴とするポリカーボネート系樹脂組成物。

［化1］



（Ｉ）



（ＩＩ）

［式中、R^1及びR^2は、それぞれ独立に炭素数１～６のアルキル基又はアルコキシ基を示し、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－又は－ＣＯ－を示し、R^3及びR^4は、それぞれ独立に

水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を示し、ａ及びｂは、それぞれ独立に０～４の整数を示す。ｌは平均繰り返し単位数であり、３０～５００の整数を示す。］

［請求項2］ （Ｂ）有機スルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩がパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩である、請求項１に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

［請求項3］ （Ｃ）成分における有機系重合体粒子が（メタ）アクリル酸アルキルエステル系共重合体からなる粒子である、請求項１又は２に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

［請求項4］ 請求項１～３のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物を成形してなる成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/063050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L69/00(2006.01)i, *C08K5/42*(2006.01)i, *C08L27/18*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L69/00, C08K5/42, C08L27/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-208151 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), claims; paragraphs [0002], [0003]; examples & US 2010/0048779 A1 & EP 2113533 A1 & WO 2008/102614 A1	1-4
Y	JP 2005-263908 A (Sumitomo Dow Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), claims; paragraphs [0005], [0006]; examples (Family: none)	1-4
A	WO 2007/132657 A1 (Kaneka Corp.), 22 November 2007 (22.11.2007), entire text (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 July, 2011 (11.07.11)	19 July, 2011 (19.07.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/063050

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-280636 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2009-280725 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), entire text & CN 101585961 A & KR 10-2009-0122151 A	1-4
A	JP 2010-37495 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), entire text & WO 2010/016348 A1	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６３０５０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L69/00(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L69/00, C08K5/42, C08L27/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2008-208151 A (出光興産株式会社) 2008.09.11, 特許請求の範囲, 【０００２】, 【０００３】, 実施例 & US 2010/0048779 A1 & EP 2113533 A1 & WO 2008/102614 A1	1-4
Y	JP 2005-263908 A (住友ダウ株式会社) 2005.09.29, 特許請求の範囲, 【０００５】, 【０００６】, 実施例（ファミリーなし）	1-4
A	WO 2007/132657 A1 (株式会社カネカ) 2007.11.22, 全文（ファミリーなし）	1-4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １１．０７．２０１１	国際調査報告の発送日 １９．０７．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９１２１ 藤井　勲 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-280636 A (出光興産株式会社) 2009.12.03, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2009-280725 A (出光興産株式会社) 2009.12.03, 全文 & CN 101585961 A & KR 10-2009-0122151 A	1-4
A	JP 2010-37495 A (出光興産株式会社) 2010.02.18, 全文 & WO 2010/016348 A1	1-4