

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7081883号

(P7081883)

(45)発行日 令和4年6月7日(2022.6.7)

(24)登録日 令和4年5月30日(2022.5.30)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 69/00 (2006.01)

C 0 8 L 69/00

C 0 8 G 64/18 (2006.01)

C 0 8 G 64/18

請求項の数 11 (全32頁)

(21)出願番号	特願2020-136421(P2020-136421)	(73)特許権者	000183646
(22)出願日	令和2年8月12日(2020.8.12)		出光興産株式会社
(62)分割の表示	特願2017-524758(P2017-524758)		東京都千代田区大手町一丁目2番1号
	)の分割	(74)代理人	100078732
原出願日	平成28年5月24日(2016.5.24)		弁理士 大谷 保
(65)公開番号	特開2020-189994(P2020-189994)	(74)代理人	100118131
	A)		弁理士 佐々木 渉
(43)公開日	令和2年11月26日(2020.11.26)	(72)発明者	山田 亜起
審査請求日	令和2年9月10日(2020.9.10)		千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(31)優先権主張番号	特願2015-122369(P2015-122369)	(72)発明者	石川 康弘
(32)優先日	平成27年6月17日(2015.6.17)		千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	飛弾 浩一

最終頁に続く

(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体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) を含むポリカーボネート系樹脂及び難燃剤 (C) を含むポリカーボネート系樹脂組成物であって、
前記ポリカーボネート系樹脂 100質量部に対して、難燃剤 (C) 0.001 ~ 1質量部を含み、

前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) が、下記一般式 (I) で表される繰返し単位からなるポリカーボネートブロック (A) 及び下記一般式 (II) で表される繰返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック (B) を有し、

前記ポリオルガノシロキサンプロック (B) の含有量が、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体の 0.5 ~ 20.0質量%であり、

前記ポリオルガノシロキサンプロック (B) のポリスチレンを換算基準としたゲル浸透クロマトグラフ法による測定から得られる、横軸が分子量 M の対数値 $\log(M)$ であり、縦軸が濃度分率 w を分子量の対数値 $\log(M)$ で微分した $dw/d\log(M)$ である微分分子量分布曲線において、

(1) $dw/d\log(M)$ の値が、 $3.4\log(M) - 4.0$ の範囲で最大となり、

(2) 前記微分分子量分布曲線において、 $4.00\log(M) - 4.50$ の範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値が、 $\log(M)$ の全範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値に対して 6 ~ 40% であり、

前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) が、

〔１〕平均鎖長が３４であり、前記 $dw/d\log(M)$ が最大値となる $\log(M)$ が ３．６であり、前記 $\log(M)$ ４．００～４．５０の割合が５．６％であるポリジメチルシロキサンと、

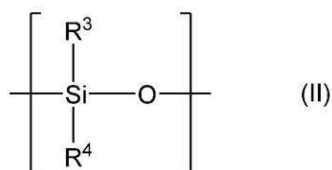
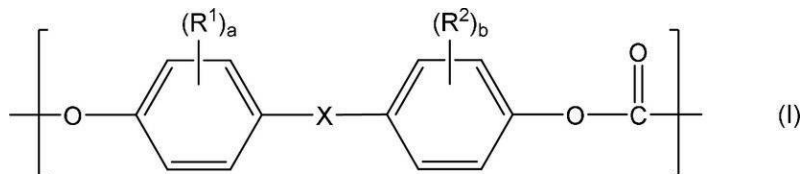
〔２〕平均鎖長が９２であり、前記 $dw/d\log(M)$ が最大値となる $\log(M)$ が ４．１であり、前記 $\log(M)$ ４．００～４．５０の割合が３４．８％であるポリジメチルシロキサンとを質量比５：５で配合してなるポリオルガノシロキサンを原料として用いたポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体であり、

３ｍｍ厚における全光線透過率が７５％以上であり、

-４０における $Izod$ 衝撃強度が 40 kJ/m^2 以上である、ポリカーボネート系樹脂組成物。

10

【化１】



20

〔式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基又は炭素数１～６のアルコキシ基を示す。 X は、単結合、炭素数１～８のアルキレン基、炭素数２～８のアルキリデン基、炭素数５～１５のシクロアルキレン基、炭素数５～１５のシクロアルキリデン基、フルオレンジル基、炭素数７～１５のアリールアルキレン基、炭素数７～１５のアリールアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示す。 R^3 及び R^4 はメチル基を示す。 a 及び b は、それぞれ独立に０～４の整数を示す。〕

【請求項２】

30

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体（Ｅ－１）を含むポリカーボネート系樹脂及び難燃剤（Ｃ）を含むポリカーボネート系樹脂組成物であって、前記ポリカーボネート系樹脂１００質量部に対して、難燃剤（Ｃ）０．００１～１質量部を含み、

前記ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体（Ｅ－１）が、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック（Ａ）及び下記一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック（Ｂ）を有し、

前記ポリオルガノシロキサンプロック（Ｂ）の含有量が、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の０．５～２０．０質量％であり、

ポリスチレンを換算基準としたゲル浸透クロマトグラフ法による測定から得られる、横軸が分子量 M の対数値 $\log(M)$ であり、縦軸が濃度分率 w を分子量の対数値 $\log(M)$ で微分した $dw/d\log(M)$ である微分分子量分布曲線において、

40

（１） $dw/d\log(M)$ の値が、 $3.4 \sim 4.0$ の範囲で最大となり、

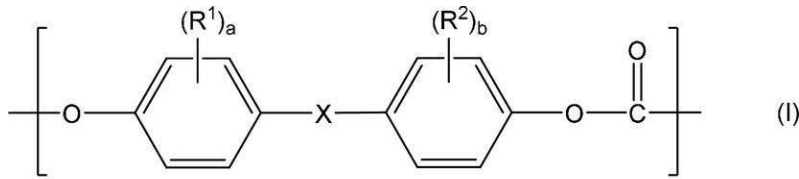
（２）前記微分分子量分布曲線において、 $4.00 \sim 4.50$ の範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値が、 $\log(M)$ の全範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値に対して６～４０％であるポリオルガノシロキサンを原料に用い、前記原料として用いたポリオルガノシロキサンが、

〔１〕平均鎖長が３４であり、前記 $dw/d\log(M)$ が最大値となる $\log(M)$ が ３．６であり、前記 $\log(M)$ ４．００～４．５０の割合が５．６％であるポリジメチルシロキサンと、

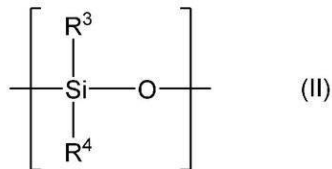
50

〔 2 〕 平均鎖長が 9.2 であり、前記 $dw / d \log (M)$ が最大値となる $\log (M)$ が 4.1 であり、前記 $\log (M)$ 4.00 ~ 4.50 の割合が 34.8 % であるポリジメチルシロキサンとを質量比 5 : 5 で配合したものであり、
3 mm 厚における全光線透過率が 75 % 以上であり、
- 40 における Izod 衝撃強度が 40 kJ / m² 以上である、ポリカーボネート系樹脂組成物。

【化 2】



10



〔 式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を示す。 X は、単結合、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基、フルオレンジイル基、炭素数 7 ~ 15 のアリーラルアルキレン基、炭素数 7 ~ 15 のアリーラルアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示す。 R^3 及び R^4 はメチル基を示す。 a 及び b は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。〕

20

【請求項 3】

ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) を含むポリカーボネート系樹脂及び難燃剤 (C) を含むポリカーボネート系樹脂組成物であって、
前記ポリカーボネート系樹脂 100 質量部に対して、難燃剤 (C) 0.001 ~ 1 質量部を含み、

30

前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) が、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック (A) 及び下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック (B) を有し、

前記ポリオルガノシロキサンプロック (B) の含有量が、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体の 0.5 ~ 20.0 質量 % であり、

前記ポリオルガノシロキサンプロック (B) のポリスチレンを換算基準としたゲル浸透クロマトグラフ法による測定から得られる、横軸が分子量 M の対数値 $\log (M)$ であり、縦軸が濃度分率 w を分子量の対数値 $\log (M)$ で微分した $dw / d \log (M)$ である微分分子量分布曲線において、

(1) $dw / d \log (M)$ の値が、3.4 ~ 4.0 の範囲で最大となり、

40

(2) 前記微分分子量分布曲線において、4.00 ~ 4.50 の範囲で $dw / d \log (M)$ 値を積分した値が、 $\log (M)$ の全範囲で $dw / d \log (M)$ 値を積分した値に対して 6 ~ 40 % であり、

前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) が、

〔 1 〕 平均鎖長が 3.4 であり、前記 $dw / d \log (M)$ が最大値となる $\log (M)$ が 3.6 であり、前記 $\log (M)$ 4.00 ~ 4.50 の割合が 5.6 % であるポリジメチルシロキサンと、

〔 2 〕 平均鎖長が 9.2 であり、前記 $dw / d \log (M)$ が最大値となる $\log (M)$ が 4.1 であり、前記 $\log (M)$ 4.00 ~ 4.50 の割合が 34.8 % であるポリジメチルシロキサンとを質量比 5 : 5 で配合してなるポリオルガノシロキサンを原料として用

50

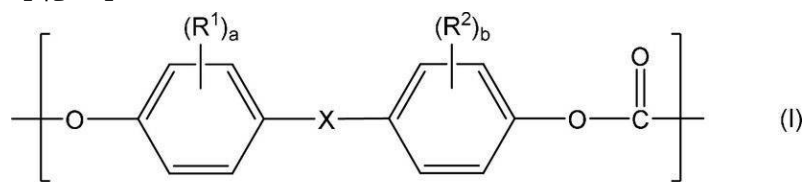
いたポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体であり、

3 mm厚における全光線透過率が85%以上であり、

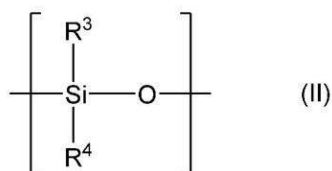
粘度平均分子量が14,000～22,000であり、

-40におけるIzod衝撃強度が40kJ/m²以上である、ポリカーボネート系樹脂組成物。

【化3】



10



[式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。Xは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、フルオレンジル基、炭素数7～15のアリールアルキレン基、炭素数7～15のアリールアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-又は-CO-を示す。R³及びR⁴はメチル基を示す。a及びbは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。]

20

【請求項4】

前記ポリカーボネート系樹脂の粘度平均分子量が14,000～22,000である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項5】

前記難燃剤(C)が、有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

30

【請求項6】

前記難燃剤(C)が、有機スルホン酸アルカリ金属塩及び有機スルホン酸アルカリ土類金属塩の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項5に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項7】

前記有機アルカリ金属塩が、パーフルオロブタンスルホン酸カリウムである、請求項5に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項8】

前記一般式(I)におけるa及びbが0であり、Xが単結合又は炭素数2～8のアルキリデン基である、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

40

【請求項9】

前記一般式(I)におけるa及びbが0であり、Xが炭素数3のアルキリデン基である、請求項1～8のいずれか1項に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項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体。

【請求項11】

電気及び電子機器用部品である、請求項10に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明性、耐衝撃性及び難燃性に優れるポリカーボネート系樹脂組成物及びその成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂（以下、「PC樹脂」と略記することがある）は、その高い耐衝撃性、耐薬品性及び難燃性等の優れた性質から注目されている。そのため、電気機器分野、電子機器分野、自動車分野等の様々な分野において幅広く利用が期待されている。特に、携帯電話、モバイルパソコン、デジタルカメラ、ビデオカメラ、電動工具等の筐体、及びその他の日用品への利用が広がっている。

10

通常、代表的なポリカーボネート樹脂としては、原料の二価フェノールとして、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。「BPA」と略記することがある）を用いたホモポリカーボネートが一般的に使用されている。このホモポリカーボネートの難燃性及び耐衝撃性等の物性を改良するために、ポリオルガノシロキサンを共重合モノマーとして用いたポリカーボネート系樹脂組成物としてのポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体（以下、「PC-POS」と略記することがある）が知られている（特許文献1～3参照）。

ポリカーボネート系樹脂組成物の耐衝撃性、特に低温下での耐衝撃性を改善する場合には、特許文献3に開示されるように、鎖長の長いポリオルガノシロキサンを用いる方法が知られている。しかし、この方法では、透明性が低下するという問題があった。

20

逆に、ポリカーボネート系樹脂組成物の透明性をより改善するためには、比較的鎖長の短いポリオルガノシロキサンを用いる方法が知られている（特許文献4,5参照）。しかし、この方法では、耐衝撃性が低下するという問題があった。

また、特許文献6では、光線透過率の相違する2種類のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の配合によって、優れた耐衝撃性を維持しつつ透明性を向上させる試みがなされているが、その透明性は十分とは言えないものであった。

このように、これまでのポリカーボネート系樹脂組成物において、透明性、耐衝撃性及び難燃性の全てに優れた性能を有することは困難であった。

【0003】

30

【文献】特許第2662310号公報

特開2011-21127号公報

特開2012-246430号公報

特開平8-81620号公報

特開2011-46911号公報

特表2006-523243号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、透明性、耐衝撃性及び難燃性に優れるポリカーボネート系樹脂組成物及びその成形体を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、ポリカーボネート系樹脂に対して所定量の難燃剤を含有させたポリカーボネート系樹脂組成物であることにより、上記課題が達成されることを見出した。

すなわち本発明は、下記1～14に関する。

1. ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体（E-1）を含むポリカーボネート系樹脂及び難燃剤（C）を含むポリカーボネート系樹脂組成物であって、前記ポリカーボネート系樹脂100質量部に対して、難燃剤（C）0.001～1質量部を含み、

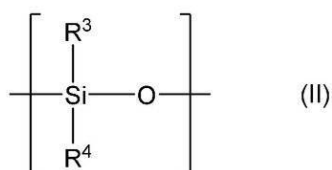
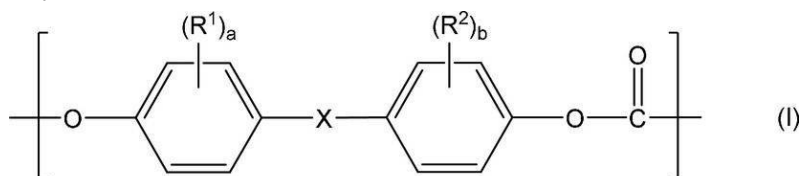
50

前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) が、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック (A) 及び下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック (B) を有し、前記ポリオルガノシロキサンプロック (B) のポリスチレンを換算基準としたゲル浸透クロマトグラフ法による測定から得られる、横軸が分子量 M の対数値 $\log(M)$ であり、縦軸が濃度分率 w を分子量の対数値 $\log(M)$ で微分した $dw/d\log(M)$ である微分分子量分布曲線において、

- (1) $dw/d\log(M)$ の値が、 $3.4 \sim 4.0$ の範囲で最大となり、
 (2) 前記微分分子量分布曲線において、 $4.00 \sim 4.50$ の範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値が、 $\log(M)$ の全範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値に対して $6 \sim 40\%$ である、ポリカーボネート系樹脂組成物。

10

【化 1】



20

[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を示す。X は、単結合、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基、フルオレンジル基、炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキレン基、炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキリデン基、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $-CO-$ を示す。 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を示す。 a 及び b は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。]

30

2. ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) を含むポリカーボネート系樹脂及び難燃剤 (C) を含むポリカーボネート系樹脂組成物であって、

前記ポリカーボネート系樹脂 100 質量部に対して、難燃剤 (C) 0.001 ~ 1 質量部を含み、

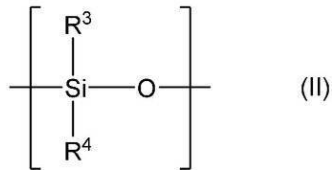
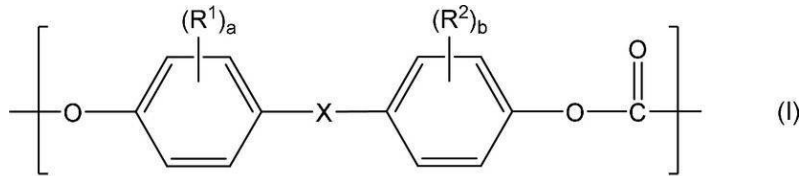
前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) が、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック (A) 及び下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック (B) を有し、ポリスチレンを換算基準としたゲル浸透クロマトグラフ法による測定から得られる、横軸が分子量 M の対数値 $\log(M)$ であり、縦軸が濃度分率 w を分子量の対数値 $\log(M)$ で微分した $dw/d\log(M)$ である微分分子量分布曲線において、

40

- (1) $dw/d\log(M)$ の値が、 $3.4 \sim 4.0$ の範囲で最大となり、
 (2) 前記微分分子量分布曲線において、 $4.00 \sim 4.50$ の範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値が、 $\log(M)$ の全範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値に対して $6 \sim 40\%$ であるポリオルガノシロキサンを原料に用いる、ポリカーボネート系樹脂組成物。

50

【化 2】



10

[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。 X は、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、フルオレンジイル基、炭素数7～15のアリールアルキレン基、炭素数7～15のアリールアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示す。 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6～12のアリール基を示す。 a 及び b は、それぞれ独立に0～4の整数を示す。]

20

3. ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(E-1)を含むポリカーボネート系樹脂及び難燃剤(C)を含むポリカーボネート系樹脂組成物であって、前記ポリカーボネート系樹脂100質量部に対して、難燃剤(C)0.001～1質量部を含み、

前記ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(E-1)が、下記一般式(I)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック(A)及び下記一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック(B)を有し、前記ポリオルガノシロキサンプロック(B)のポリスチレンを換算基準としたゲル浸透クロマトグラフ法による測定から得られる、横軸が分子量Mの対数値 $\log(M)$ であり、縦軸が濃度分率 w を分子量の対数値 $\log(M)$ で微分した $dw/d\log(M)$ である微分分子量分布曲線において、

30

- (1) $dw/d\log(M)$ の値が、 $3.4 \leq \log(M) \leq 4.0$ の範囲で最大となり、
- (2) 前記微分分子量分布曲線において、 $4.00 \leq \log(M) \leq 4.50$ の範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値が、 $\log(M)$ の全範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値に対して6～40%であり、

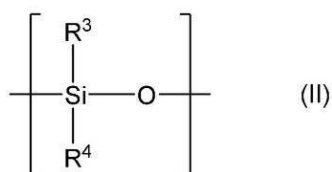
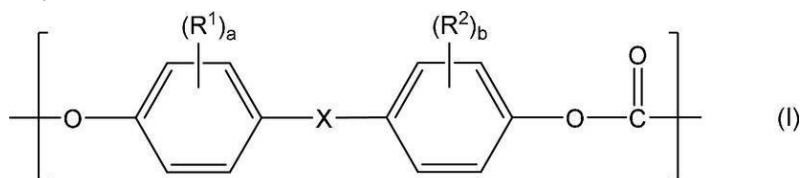
3mm厚における全光線透過率が85%以上であり、

粘度平均分子量が14,000～22,000であり、

-40におけるIzod衝撃強度が40kJ/m²以上である、ポリカーボネート系樹脂組成物。

40

【化 3】



10

[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基を示す。 X は、単結合、炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ～ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ～ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ～ 15 のシクロアルキリデン基、フルオレンジイル基、炭素数 7 ～ 15 のアリアルアルキレン基、炭素数 7 ～ 15 のアリアルアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示す。 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基又は炭素数 6 ～ 12 のアリアル基を示す。 a 及び b は、それぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を示す。]

20

4．前記ポリオルガノシロキサンプロック (B) の平均鎖長が 30 ～ 85 である、1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

5．前記ポリオルガノシロキサンプロック (B) の含有量が、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体の 0.5 ～ 20.0 質量%である、1 ～ 4 のいずれか 1 つに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

6．粘度平均分子量が 14,000 ～ 22,000 である、1 ～ 5 のいずれか 1 つに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

7．前記難燃剤 (C) が、有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩の中から選ばれる少なくとも 1 種である、1 ～ 6 のいずれか 1 つに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

30

8．前記難燃剤 (C) が、有機スルホン酸アルカリ金属塩及び有機スルホン酸アルカリ土類金属塩の中から選ばれる少なくとも 1 種である、7 に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

9．前記有機アルカリ金属塩が、パーフルオロブタンスルホン酸カリウムである、7 に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

10．前記一般式 (I) における a 及び b が 0 であり、 X が単結合又は炭素数 2 ～ 8 のアルキリデン基である、1 ～ 9 のいずれか 1 つに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

11．前記一般式 (I) における a 及び b が 0 であり、 X が炭素数 3 のアルキリデン基である、1 ～ 10 のいずれか 1 つに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

12．前記一般式 (II) における R^3 及び R^4 がメチル基である、1 ～ 11 のいずれか 1 つに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

40

13．1 ～ 12 のいずれか 1 つ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体。

14．電気及び電子機器用部品である、13 に記載の成形体。

【発明の効果】

【0006】

本発明では、ポリカーボネート系樹脂に対して所定量の難燃剤を含有させることにより、ポリカーボネートと低分子量ポリオルガノシロキサンとの共重合体と同じレベルの透明性を維持しつつ、ポリカーボネートと高分子量ポリオルガノシロキサンとの共重合体に匹敵する低温耐衝撃性を有し、かつ高い難燃性を有するポリカーボネート系樹脂組成物を得る

50

ことができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 7 】

【図 1】得られる微分分布曲線の一例を示すグラフであり、 $dw / d \log (M)$ について、 $4.00 \sim 4.50$ の範囲で積分した値を斜線部分で示したものである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

以下、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物について詳細に説明する。なお、本明細書において、好ましいとされている規定は任意に採用することができ、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましいといえる。また、本明細書において、「 $XX \sim YY$ 」の記載は、「 XX 以上 YY 以下」を意味する。

【 0 0 0 9 】

本発明の第 1 の形態によるポリカーボネート系樹脂組成物は、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) を含むポリカーボネート系樹脂及び難燃剤 (C) を含むポリカーボネート系樹脂組成物であって、前記ポリカーボネート系樹脂 100 質量部に対して、難燃剤 (C) 0.001 ~ 1 質量部を含み、

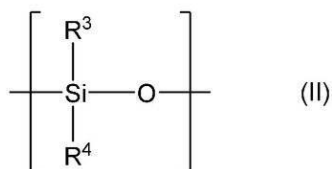
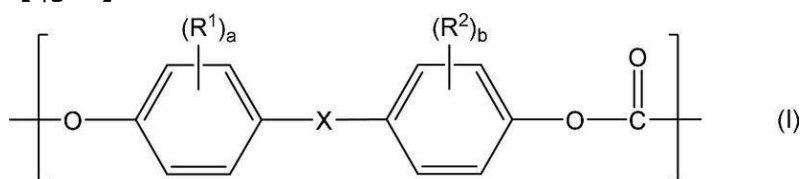
前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) が、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック (A) 及び下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック (B) を有し、

前記ポリオルガノシロキサンプロック (B) のポリスチレンを換算基準としたゲル浸透クロマトグラフ法による測定から得られる、横軸が分子量 M の対数値 $\log (M)$ であり、縦軸が濃度分率 w を分子量の対数値 $\log (M)$ で微分した $dw / d \log (M)$ である微分分子量分布曲線において、

(1) $dw / d \log (M)$ の値が、 $3.4 \sim 4.0$ の範囲で最大となり、

(2) 前記微分分子量分布曲線において、 $4.00 \sim 4.50$ の範囲で $dw / d \log (M)$ 値を積分した値が、 $\log (M)$ の全範囲で $dw / d \log (M)$ 値を積分した値に対して 6 ~ 40 % である、ポリカーボネート系樹脂組成物である。

【化 4】



[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を示す。X は、単結合、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基、フルオレンジル基、炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキレン基、炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキリデン基、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $-C(=O)-$ を示す。 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を示す。a 及び b は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。]

【 0 0 1 0 】

本発明の第 2 の形態によるポリカーボネート系樹脂組成物は、ポリカーボネート - ポリオ

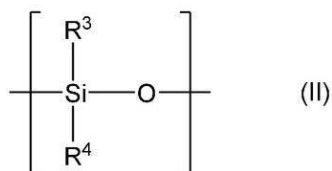
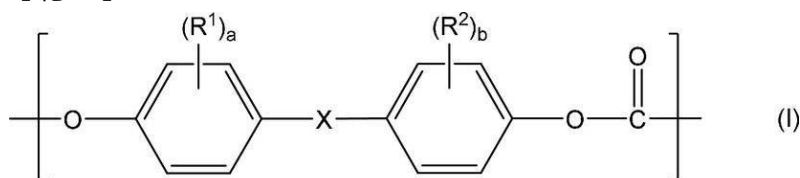
ルガノシロキサン共重合体（E - 1）を含むポリカーボネート系樹脂及び難燃剤（C）を含むポリカーボネート系樹脂組成物であって、前記ポリカーボネート系樹脂 100 質量部に対して、難燃剤（C）0.001 ~ 1 質量部を含み、

前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体（E - 1）が、下記一般式（I）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック（A）及び下記一般式（II）で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック（B）を有し、ポリスチレンを換算基準としたゲル浸透クロマトグラフ法による測定から得られる、横軸が分子量 M の対数値 $\log(M)$ であり、縦軸が濃度分率 w を分子量の対数値 $\log(M)$ で微分した $dw/d\log(M)$ である微分分子量分布曲線において、

（1） $dw/d\log(M)$ の値が、 $3.4 \leq \log(M) \leq 4.0$ の範囲で最大となり、

（2）前記微分分子量分布曲線において、 $4.00 \leq \log(M) \leq 4.50$ の範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値が、 $\log(M)$ の全範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値に対して 6 ~ 40 % であるポリオルガノシロキサンを原料に用いる、ポリカーボネート系樹脂組成物である。

【化 5】



〔式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を示す。X は、単結合、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基、フルオレンジル基、炭素数 7 ~ 15 のアリアルアルキレン基、炭素数 7 ~ 15 のアリアルアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-$ を示す。 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 12 のアリアル基を示す。a 及び b は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。〕

【0011】

本発明の第 3 の形態によるポリカーボネート系樹脂組成物は、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体（E - 1）を含むポリカーボネート系樹脂及び難燃剤（C）を含むポリカーボネート系樹脂組成物であって、前記ポリカーボネート系樹脂 100 質量部に対して、難燃剤（C）0.001 ~ 1 質量部を含み、

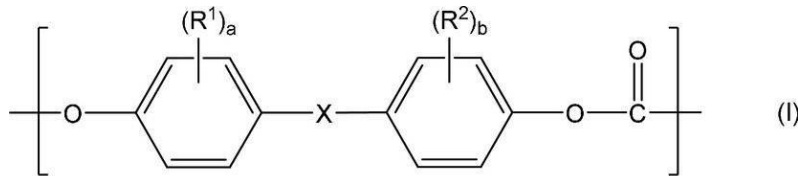
前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体（E - 1）が、下記一般式（I）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック（A）及び下記一般式（II）で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック（B）を有し、前記ポリオルガノシロキサンプロック（B）のポリスチレンを換算基準としたゲル浸透クロマトグラフ法による測定から得られる、横軸が分子量 M の対数値 $\log(M)$ であり、縦軸が濃度分率 w を分子量の対数値 $\log(M)$ で微分した $dw/d\log(M)$ である微分分子量分布曲線において、

（1） $dw/d\log(M)$ の値が、 $3.4 \leq \log(M) \leq 4.0$ の範囲で最大となり、

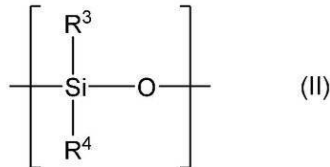
（2）前記微分分子量分布曲線において、 $4.00 \leq \log(M) \leq 4.50$ の範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値が、 $\log(M)$ の全範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値に対して 6 ~ 40 % であり、

3 mm厚における全光線透過率が85%以上であり、
 粘度平均分子量が14,000~22,000であり、
 -40におけるIzod衝撃強度が40kJ/m²以上である、ポリカーボネート系樹脂組成物である。

【化6】



10



[式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を示す。Xは、単結合、炭素数1~8のアルキレン基、炭素数2~8のアルキリデン基、炭素数5~15のシクロアルキレン基、炭素数5~15のシクロアルキリデン基、フルオレンジル基、炭素数7~15のアリールアルキレン基、炭素数7~15のアリールアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-又は-CO-を示す。R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数6~12のアリール基を示す。a及びbは、それぞれ独立に0~4の整数を示す。]

20

以下の記載において、特に断りのない限り、「本発明のポリカーボネート系樹脂組成物」とは、上記第1の形態、第2の形態及び第3の形態のポリカーボネート系樹脂組成物のすべてを指すものとする。

【0012】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、ポリカーボネートと低分子量ポリオルガノシロキサンとの共重合体と同じレベルの透明性を維持するという観点から、3 mm厚における全光線透過率が75%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、85%以上であることが更に好ましい。

30

【0013】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物の粘度平均分子量は、使用される用途や製品により、適宜、目的の分子量となるように分子量調整剤等を用いることにより製造することができる。通常は、14,000~22,000、好ましくは16,000~20,000程度の範囲として製造される。粘度平均分子量が14,000以上であれば、成形体の強度が十分であり、22,000以下であれば、適切な温度領域での射出成形や押出成形が可能となるため、良好な透明性が得られる。

また、成形温度を上げることによりポリカーボネート系樹脂組成物の粘度を下げることも可能であるが、その場合、成形サイクルが長くなり経済性に劣るほか、温度を上げすぎるとポリカーボネート系樹脂組成物の熱劣化により透明性が低下する傾向がある。

40

なお、粘度平均分子量(M_v)は、20における塩化メチレン溶液(濃度単位: g/L)の極限粘度[η]を測定し、S c h n e i l lの式([η] = 1.23 × 10⁻⁵ × M_v^{0.83})より算出した値である。

【0014】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物の粘度平均分子量は、ポリカーボネートと高分子量ポリオルガノシロキサンとの共重合体に匹敵する低温耐衝撃性を有するという観点から、-40におけるIzod衝撃強度が40kJ/m²以上であることが好ましく、45kJ/m²以上であることがより好ましく、50kJ/m²以上であることがさらに好まし

50

い。

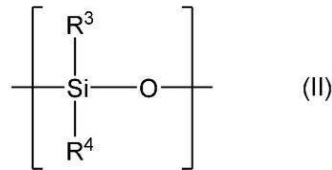
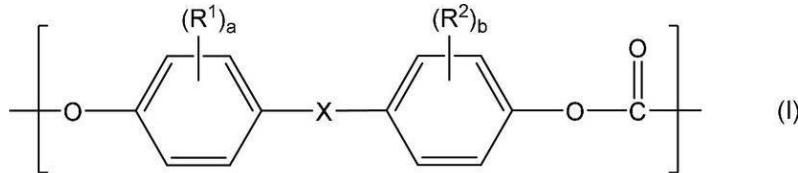
【 0 0 1 5 】

[ポリカーボネート系樹脂]

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物としては、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) を含むポリカーボネート系樹脂が用いられる。ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (E - 1) は、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック (A) 及び下記一般式 (I I) で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック (B) を有する。

【 0 0 1 6 】

【 化 7 】



【 0 0 1 7 】

上記一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して示すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基 (「各種」とは、直鎖状及びあらゆる分岐鎖状のものを含むことを示し、以下、同様である。) 、各種ペンチル基、及び各種ヘキシル基が挙げられる。 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して示すアルコキシ基としては、アルキル基部位が前記アルキル基である場合が挙げられる。

X が表すアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基が好ましい。 X が表すアルキリデン基としては、エチリデン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。 X が表すシクロアルキレン基としては、シクロペンタンジイル基やシクロヘキサンジイル基、シクロオクタンジイル基等が挙げられ、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキレン基が好ましい。 X が表すシクロアルキリデン基としては、例えば、シクロヘキシリデン基、3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシリデン基、2 - アダマンチリデン基等が挙げられ、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキリデン基が好ましく、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキリデン基がより好ましい。 X が表すアリールアルキレン基のアリール部位としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基などの環形成炭素数 6 ~ 14 のアリール基が挙げられる。 X が表すアリールアルキリデン基のアリール部位としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基などの環形成炭素数 6 ~ 14 のアリール基が挙げられる。

a 及び b は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示し、好ましくは 0 ~ 2、より好ましくは 0 又は 1 である。

中でも、 a 及び b が 0 であり、 X が単結合又は炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基であるもの、又は a 及び b が 0 であり、 X が炭素数 3 のアルキリデン基、特にイソプロピリデン基であるものが好適である。

【 0 0 1 8 】

上記一般式 (I I) 中、 R^3 又は R^4 で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。 R^3 又は R^4 で示されるアルキル基として

10

20

30

40

50

は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、及び各種ヘキシル基が挙げられる。R³又はR⁴示されるアルコキシ基としては、アルキル基部位が前記アルキル基である場合が挙げられる。R³又はR⁴で示されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

なお、R³及びR⁴としては、いずれも、好ましくは、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6～12のアリール基であり、いずれもメチル基であることがより好ましい。

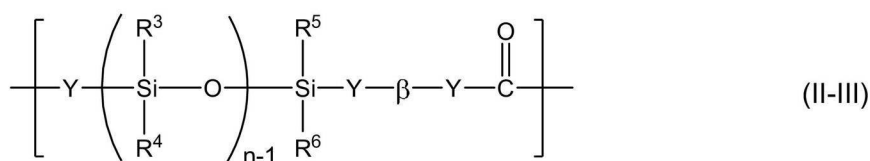
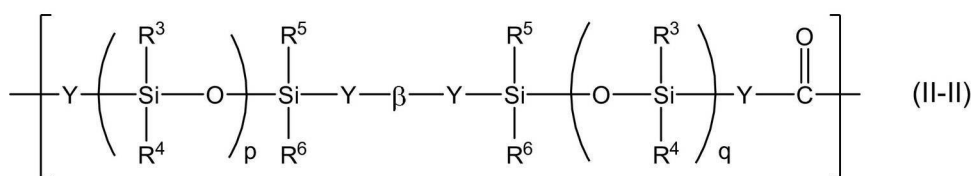
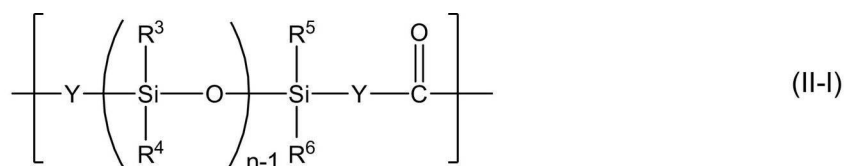
【0019】

本発明に用いられるPC-POS共重合体(E-1)における一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック(B)の含有量は、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の好ましくは0.5～20.0質量%、より好ましくは1.5～15.0質量%である。ポリオルガノシロキサンプロック(B)の含有量が0.5質量%以上であると、十分な低温耐衝撃性が得られ、20.0質量%以下であると、十分な耐熱性が得られる。

【0020】

本発明に用いられるPC-POS共重合体(E-1)における上記一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック(B)は、好ましくは下記一般式(II-I)～(II-III)で表される。

【化8】



[式中、R³～R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6～12のアリール基を示し、複数のR³～R⁶は、互いに同一であっても異なってもよい。Yは-R⁷O-、-R⁷COO-、-R⁷NH-、-R⁷NR⁸-、-COO-、-S-、-R⁷COO-R⁹-O-、又は-R⁷O-R¹⁰-O-を示し、複数のYは、互いに同一であっても異なってもよい。前記R⁷は、単結合、直鎖、分岐鎖若しくは環状アルキレン基、アリール置換アルキレン基、置換又は無置換のアリーレン基、又はジアリーレン基を示す。R⁸は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を示す。R⁹は、ジアリーレン基を示す。R¹⁰は、直鎖、分岐鎖若しくは環状アルキレン基、又はジアリーレン基を示す。βは、ジイソシアネート化合物由来の2価の基、又はジカルボン酸若しくはジカルボン酸のハロゲン化合物由来の2価の基を示す。pとqはそれぞれ1以上の整数であり、pとqの和はn-2である。nは、ポリオルガノシロキサンの平均鎖長を表す。]

【0021】

R³～R⁶がそれぞれ独立して示すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。R³～R⁶がそれぞれ独立して示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル

基、及び各種ヘキシル基が挙げられる。 $R^3 \sim R^6$ がそれぞれ独立して示すアルコキシ基としては、アルキル基部位が前記アルキル基である場合が挙げられる。 $R^3 \sim R^6$ がそれぞれ独立して示すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

$R^3 \sim R^6$ としては、いずれも、好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基である。

一般式 (II-I)、(II-II) 及び / 又は (II-III) 中の、 $R^3 \sim R^6$ がいずれもメチル基であるものが好ましい。

【0022】

Y が示す $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^7COO-R^9-O-$ 、又は $-R^7O-R^{10}-O-$ における R^7 が表す直鎖又は分岐鎖アルキレン基としては、炭素数 1 ~ 8、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基が挙げられ、環状アルキレン基としては、炭素数 5 ~ 15、好ましくは炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキレン基が挙げられる。

10

【0023】

本発明に用いられる PC-POS 共重合体 (E-1) におけるポリオルガノシロキサンプロック (B) の平均鎖長 n は、好ましくは 30 ~ 85、より好ましくは 40 ~ 75、さらに好ましくは 45 ~ 65 である。平均鎖長 n は核磁気共鳴 (NMR) 測定により算出される。平均鎖長 n が 30 以上であれば低温における耐衝撃性が十分な樹脂組成物及び成形体を得ることができる。また、平均鎖長 n が 85 以下であれば、成形外観に優れる樹脂組成物及び成形体を得ることができる。

20

【0024】

本発明に用いられる PC-POS 共重合体 (E-1) を構成する一般式 (II) で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック (B) は、上記ポリオルガノシロキサンプロック (B) のポリスチレンを換算基準としたゲル浸透クロマトグラフ法による測定から得られる、横軸が分子量 M の対数値 $\log(M)$ であり、縦軸が濃度分率 w を分子量の対数値 $\log(M)$ で微分した $dw/d\log(M)$ である微分分子量分布曲線において、下記 (1) 及び (2) を満たす。

(1) $dw/d\log(M)$ の値が、 $3.4 \leq \log(M) \leq 4.0$ の範囲で最大となる。

(2) 微分分子量分布曲線において、 $4.00 \leq \log(M) \leq 4.50$ の範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値が、 $\log(M)$ の全範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値に対して 6 ~ 40 % である。

30

【0025】

<ポリオルガノシロキサン>

本発明に用いられるポリオルガノシロキサンは、ポリスチレンを換算基準としたゲル浸透クロマトグラフ法による測定から得られる、横軸が分子量 M の対数値 $\log(M)$ であり、縦軸が濃度分率 w を分子量の対数値 $\log(M)$ で微分した $dw/d\log(M)$ である微分分子量分布曲線において、

(1) $dw/d\log(M)$ の値が、 $3.4 \leq \log(M) \leq 4.0$ の範囲で最大となり、

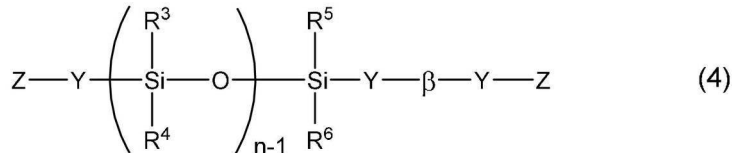
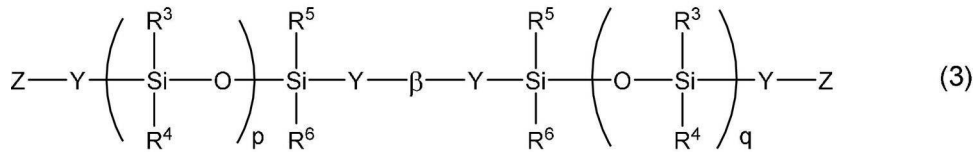
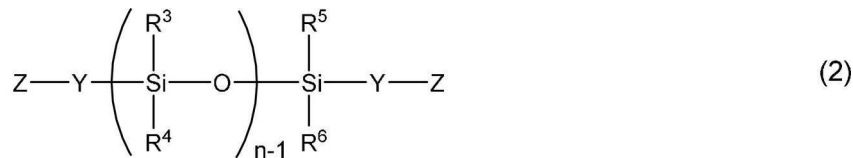
(2) 前記微分分子量分布曲線において、 $4.00 \leq \log(M) \leq 4.50$ の範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値が、 $\log(M)$ の全範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値に対して 6 ~ 40 % のポリオルガノシロキサンである。

40

【0026】

本発明に用いられるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体 (E-1) を構成するポリオルガノシロキサンプロック (B) が当該特徴を有するには、以下の一般式 (2)、(3) 及び / 又は (4) に示すポリオルガノシロキサンを原料として用いることができる。

【化 9】



[式中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基又は炭素数 6 ～ 12 のアリール基を示し、複数の $R^3 \sim R^6$ は、互いに同一であっても異なってもよい。 Y は $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^7COO-R^9-O-$ 、又は $R^7O-R^{10}-O-$ を示し、複数の Y は、互いに同一であっても異なってもよい。前記 R^7 は、単結合、直鎖、分岐鎖若しくは環状アルキレン基、アリール置換アルキレン基、置換又は無置換のアリーレン基、又はジアリーレン基を示す。 R^8 は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を示す。 R^9 は、ジアリーレン基を示す。 R^{10} は、直鎖、分岐鎖若しくは環状アルキレン基、又はジアリーレン基を示す。 Z は、水素原子又はハロゲン原子を示し、複数の Z は、互いに同一であっても異なってもよい。 β は、ジイソシアネート化合物由来の 2 価の基、又はジカルボン酸若しくはジカルボン酸のハロゲン化物由来の 2 価の基を示す。 p と q はそれぞれ 1 以上の整数であり、 p と q の和は $n-2$ である。 n は、ポリオルガノシロキサン平均鎖長を表す。]

【0027】

$R^3 \sim R^6$ がそれぞれ独立して示すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。 $R^3 \sim R^6$ がそれぞれ独立して示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、及び各種ヘキシル基が挙げられる。 $R^3 \sim R^6$ がそれぞれ独立して示すアルコキシ基としては、アルキル基部位が前記アルキル基である場合が挙げられる。 $R^3 \sim R^6$ がそれぞれ独立して示すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

$R^3 \sim R^6$ としては、いずれも、好ましくは、水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基又は炭素数 6 ～ 12 のアリール基である。

一般式 (2)、(3) 及び / 又は (4) で表されるポリオルガノシロキサンとしては、 $R^3 \sim R^6$ がいずれもメチル基であるものが好ましい。

【0028】

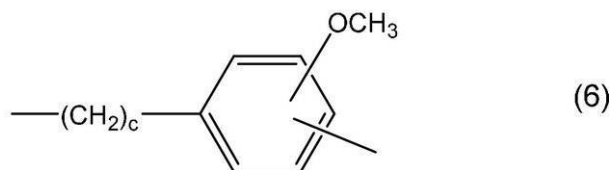
Y が示す $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^7COO-R^9-O-$ 、又は $-R^7O-R^{10}-O-$ における R^7 が表す直鎖又は分岐鎖アルキレン基としては、炭素数 1 ～ 8、好ましくは炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基が挙げられ、環状アルキレン基としては、炭素数 5 ～ 15、好ましくは炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキレン基が挙げられる。

【0029】

R^7 が表すアリール置換アルキレン基としては、芳香環にアルコキシ基、アルキル基のような置換基を有していてもよく、その具体的構造としては、例えば、下記の一般式 (5) 又は (6) の構造を示すことができる。なお、アリール置換アルキレン基を有する場合、

アルキレン基が S_i に結合している。

【化 1 0】



10

[式中 c は正の整数を示し、通常 1 ~ 6 の整数である。]

【 0 0 3 0】

R^7 、 R^9 及び R^{10} が示すジアリーレン基とは、二つのアリーレン基が直接、又は二価の有機基を介して連結された基のことであり、具体的には $\text{---Ar}^1\text{---W---Ar}^2\text{---}$ で表わされる構造を有する基である。ここで、 Ar^1 及び Ar^2 は、アリーレン基を示し、 W は単結合、又は 2 価の有機基を示す。 W の示す 2 価の有機基は、例えばイソプロピリデン基、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基である。

R^7 、 Ar^1 及び Ar^2 が表すアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントリレン基などの環形成炭素数 6 ~ 14 のアリーレン基が挙げられる。これらアリーレン基は、アルコキシ基、アルキル基等の任意の置換基を有していてもよい。 R^8 が示すアルキル基としては炭素数 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 5 の直鎖又は分岐鎖のものである。アルケニル基としては、炭素数 2 ~ 8、好ましくは 2 ~ 5 の直鎖又は分岐鎖のものが挙げられる。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基等が挙げられる。

20

R^{10} が示す直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基は、 R^7 と同様である。

【 0 0 3 1】

Y としては、好ましくは $\text{---R}^7\text{O---}$ であって、 R^7 が、アリール置換アルキレン基であって、特にアルキル基を有するフェノール系化合物の残基であり、アリルフェノール由来の有機残基やオイゲノール由来の有機残基がより好ましい。

30

なお、一般式 (3) 中の p 及び q については、 $p = q$ 、すなわち、 $p = (n - 2) / 2$ 、 $q = (n - 2) / 2$ であることが好ましい。

n は上述した通り、好ましくは 20 ~ 85、より好ましくは 20 ~ 75、さらに好ましくは 20 ~ 60 である。

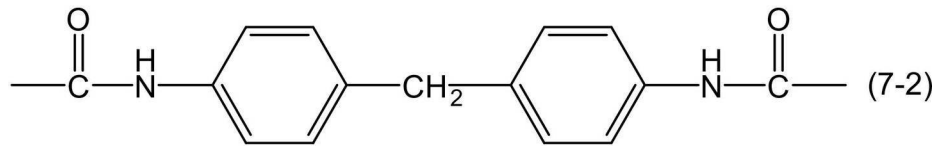
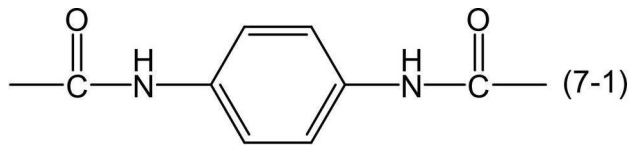
また、 β は、ジイソシアネート化合物由来の 2 価の基又はジカルボン酸又はジカルボン酸のハロゲン化物由来の 2 価の基を示し、例えば、以下の一般式 (7 - 1) ~ (7 - 5) で表される 2 価の基が挙げられる。

【 0 0 3 2】

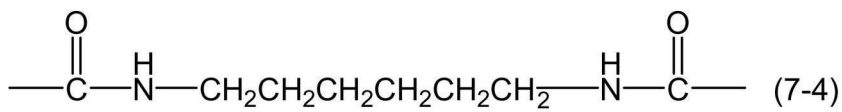
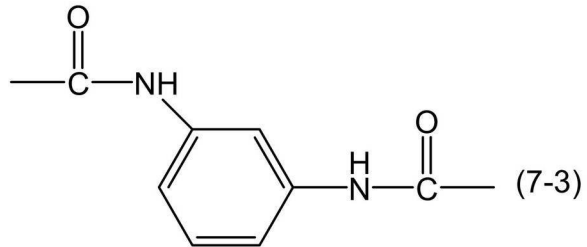
40

50

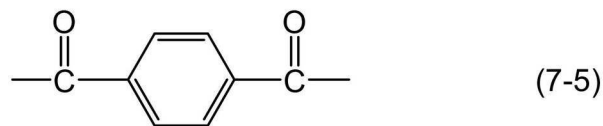
【化 1 1】



10



20



【 0 0 3 3】

一般式 (2) で表されるポリオルガノシロキサンとしては、例えば、以下の一般式 (2 - 1) ~ (2 - 1 1) の化合物が挙げられる。

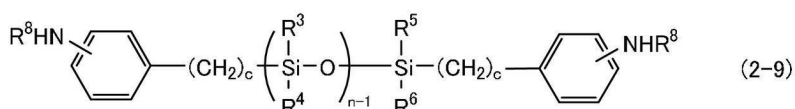
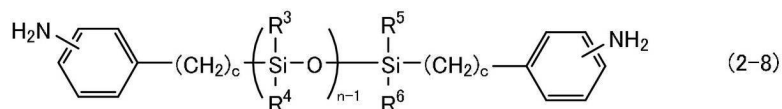
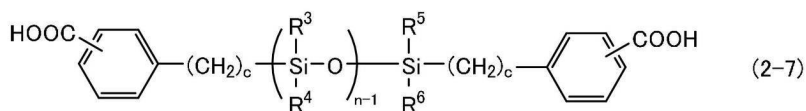
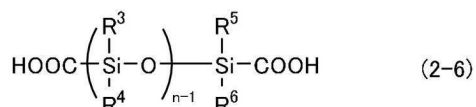
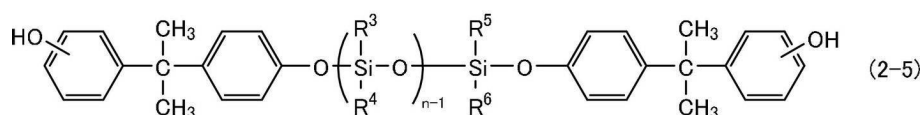
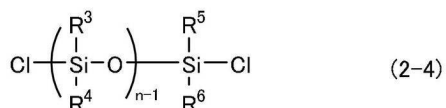
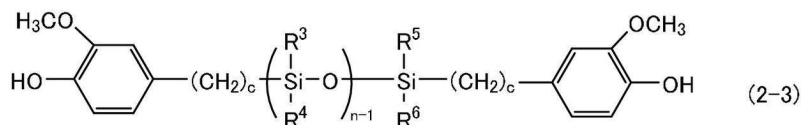
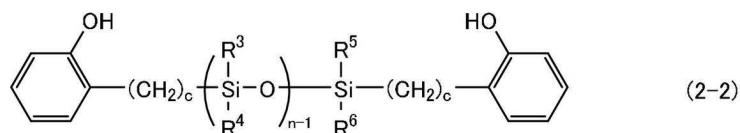
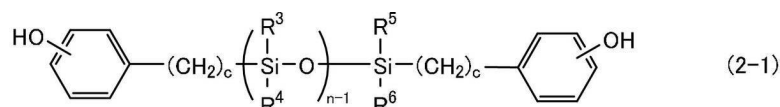
【 0 0 3 4】

30

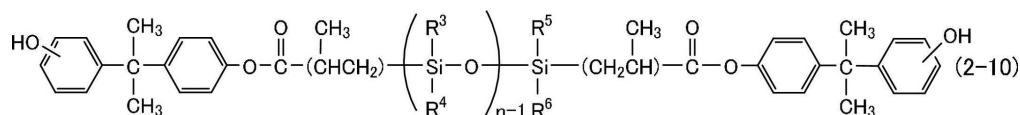
40

50

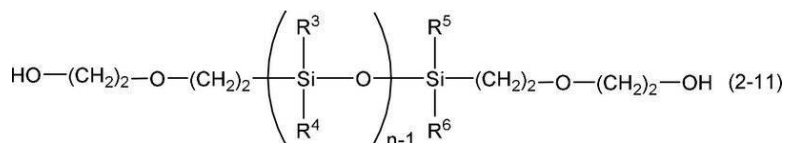
【化 1 2】



【化 1 3】



【化 1 4】



【0035】

上記一般式(2-1)～(2-11)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 、 n 及び R^8 は上記の定義の通りであり、好ましいものも同じである。 c は正の整数を示し、通常1～6の整数である。これらの中でも、重合の容易さの観点においては、上記一般式(2-1)で表されるフェノール変性ポリオルガノシロキサンが好ましい。また、入手の容易さの観点においては、

10

20

30

40

50

上記一般式(2-2)で表される化合物中の一種である α , ω -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、上記一般式(2-3)で表される化合物中の一種である α , ω -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好ましい。

【0036】

上記で掲げたものの他、特表2013-523938号公報、特開平4-225059号公報、特表2006-518803号公報、及び国際公開第2013/115604号等に記載されているポリオルガノシロキサン化合物も好適に用いることができる。

【0037】

上記一般式で示したポリオルガノシロキサンの平均鎖長 n は、好ましくは30~85、より好ましくは40~75、さらに好ましくは58~72である。平均鎖長 n は核磁気共鳴(NMR)測定により算出される。平均鎖長 n が30以上であれば低温における耐衝撃性が十分に得られる。また、平均鎖長 n が85以下であれば、成形外観に優れる共重合体を得ることができる。

【0038】

ポリオルガノシロキサンの分子量及び分子量分布測定値を得るためのゲル浸透クロマトグラフ(GPC)装置には特に制限はなく、一般に市販されている型GPC装置、例えば、東ソー株式会社製、示差屈折計(RI)内蔵型GPC測定機、「HLC-8200」を利用することが可能である。具体的には、GPCカラムとして、東ソー株式会社製、「TSK-GEL G4000HXL」と「TSK-GEL G2000HXL」とを連結させたものを用いる。カラム温度は40℃に設定し、溶離液にはテトラヒドロフラン(THF)を用い、流速1.0mL/分にて測定する。検量線の作製には、東ソー株式会社製の標準ポリスチレンを用いる。このようにして得られる分子量の対数値を、対数分子量($\log(M)$)と称する。

【0039】

GPC装置の示差屈折(RI)検出計において検出される強度分布の時間曲線(一般に、溶出曲線と呼ぶ)を、分子量既知の物質から得た校正曲線を用いて溶出時間を分子量に換算する。ここで、RI検出強度は成分濃度とは比例関係にあるので、溶出曲線の全面積を100%としたときの強度面積を求め、それぞれの溶出時間の濃度分率を求める。濃度分率を順次積算し、横軸に分子量の対数値($\log(M)$)、縦軸に濃度分率(w)の積算値をプロットすることにより積分分子量分布曲線を得ることができる。

続いて、各分子量の対数値における曲線の微分値(すなわち、積分分子量曲線の傾き)を求め、横軸に分子量の対数値($\log(M)$)、縦軸に上記微分値($dw/d\log(M)$)をプロットして微分分子量分布曲線を得ることができる。従って、微分分子量分布とは、濃度分率(w)を分子量の対数値($\log(M)$)で微分した値、すなわち「 $dw/d\log(M)$ 」を意味する。この微分分子量分布曲線から、特定の $\log(M)$ における微分分子量分布 $dw/d\log(M)$ を読み取ることができる。なお、複数のポリオルガノシロキサンを配合したポリオルガノシロキサン配合物についても、ポリオルガノシロキサン配合物をGPC法により測定した後、同じ手法により微分分子量分布曲線を得ることができる。

【0040】

本発明においては、(1) $dw/d\log(M)$ の値が、3.4 $\log(M)$ 4.0の範囲で、好ましくは3.5 $\log(M)$ 3.8の範囲で最大となる。微分分子量分布 $dw/d\log(M)$ の最大値とは、微分分子量曲線におけるピークトップを指す。微分分子量曲線におけるピークトップの $\log(M)$ の値が3.4以上であると、十分な低温耐衝撃性が得られ、4.0以下であれば、良好な透明性が得られる。

【0041】

また、(2)前記微分分子量分布曲線において、4.00 $\log(M)$ 4.50の範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値が、 $\log(M)$ の全範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値に対して6~40%であり、好ましくは6.5%~30%である。上

10

20

30

40

50

割合が6%以上であると、十分な低温耐衝撃性が得られ、40%以下であれば、良好な透明性が得られる。ここで、 $4.00 \leq \log(M) \leq 4.50$ の範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値の、 $\log(M)$ の全範囲で $dw/d\log(M)$ 値を積分した値に対する割合は、POSの分子量分布において、 $\log(M)$ が $4.00 \sim 4.50$ である成分がPOS全体に対して存在する割合を示すものである。

【0042】

上記ポリオルガノシロキサン製造方法は特に限定されない。例えば、特開平11-217390号公報に記載の方法によれば、シクロトリシロキサンとジシロキサンとを酸性触媒存在下で反応させて、 α, ω -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンを合成し、次いで、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下に、該 α, ω -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンにフェノール性化合物（例えば2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、オイゲノール、2-プロペニルフェノール等）等を付加反応させることで、粗ポリオルガノシロキサンを得ることができる。また、特許第2662310号公報に記載の方法によれば、オクタメチルシクロテトラシロキサンとテトラメチルジシロキサンとを硫酸（酸性触媒）の存在下で反応させ、得られた α, ω -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを上記と同様に、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下にフェノール性化合物等を付加反応させることで、粗ポリオルガノシロキサンを得ることができる。なお、 α, ω -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンは、その重合条件によりその鎖長 n を適宜調整して用いることもできるし、市販の α, ω -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを用いてもよい。

【0043】

上記ヒドロシリル化反応用触媒としては、遷移金属系触媒が挙げられるが、中でも反応速度及び選択性の点から白金系触媒が好ましく用いられる。白金系触媒の具体例としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金とビニル基含有シロキサンとの錯体、白金担持シリカ、白金担持活性炭等が挙げられる。

【0044】

粗ポリオルガノシロキサンを吸着剤と接触させることにより、粗ポリオルガノシロキサン中に含まれる、上記ヒドロシリル化反応用触媒として使用された遷移金属系触媒に由来する遷移金属を、吸着剤に吸着させて除去することが好ましい。

吸着剤としては、例えば、 1000 以下の平均細孔直径を有するものを用いることができる。平均細孔直径が 1000 以下であれば、粗ポリオルガノシロキサン中の遷移金属を効率的に除去することができる。このような観点から、吸着剤の平均細孔直径は、好ましくは 500 以下、より好ましくは 200 以下、更に好ましくは 150 以下、より更に好ましくは 100 以下である。また同様の観点から、吸着剤は多孔性吸着剤であることが好ましい。

【0045】

吸着剤としては、上記の平均細孔直径を有するものであれば特に限定されないが、例えば活性白土、酸性白土、活性炭、合成ゼオライト、天然ゼオライト、活性アルミナ、シリカ、シリカ-マグネシア系吸着剤、珪藻土、セルロース等を用いることができ、活性白土、酸性白土、活性炭、合成ゼオライト、天然ゼオライト、活性アルミナ、シリカ及びシリカ-マグネシア系吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0046】

粗ポリオルガノシロキサン中に含まれる遷移金属を吸着剤に吸着させた後、吸着剤は任意の分離手段によってポリオルガノシロキサンから分離することができる。ポリオルガノシロキサンから吸着剤を分離する手段としては、例えばフィルタや遠心分離等が挙げられる。フィルタを用いる場合は、メンブランフィルタ、焼結金属フィルタ、ガラス繊維フィルタ等のフィルタを用いることができるが、特にメンブランフィルタを用いることが好ましい。

遷移金属の吸着後に吸着剤をポリオルガノシロキサンから分離する観点から、吸着剤の平均粒子径は、通常 $1 \mu\text{m} \sim 4 \text{mm}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 4 7 】

上記吸着剤を使用する場合には、その使用量は特に限定されない。粗ポリオルガノシロキサン 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 3 0 質量部、より好ましくは 2 ~ 2 0 質量部の範囲の量の多孔性吸着剤を使用することができる。

【 0 0 4 8 】

なお、処理する粗ポリオルガノシロキサンの分子量が高いために液体状態でない場合は、吸着剤による吸着及び吸着剤の分離を行う際に、ポリオルガノシロキサンが液体状態となるような温度に加熱してもよい。又は、塩化メチレンやヘキサン等の溶剤に溶かして行ってもよい。

【 0 0 4 9 】

所望の分子量分布のポリオルガノシロキサンは、例えば、複数のポリオルガノシロキサンを配合することにより分子量分布を調節して得られる。配合は、複数の α 、 ω -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを配合したあと、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下にフェノール化合物等を付加反応させることで所望の分子量分布となる粗ポリオルガノシロキサンを得ることもできる。また、複数の粗ポリオルガノシロキサンを配合したのち、ヒドロシリル化反応触媒を除去させるなどの精製を行ってもよい。精製後の複数のポリオルガノシロキサンを配合してもよい。また、ポリオルガノシロキサン製造時の重合条件により適宜調整することもできる。また、既存のポリオルガノシロキサンから各種分離等の手段によって一部のみを分取することで得ることもできる。

【 0 0 5 0 】

< P C - P O S 共重合体 (E - 1) の製造方法 >

本発明に用いる P C - P O S 共重合体 (E - 1) を製造する方法としては、界面重合法 (ホスゲン法)、ピリジン法、エステル交換法等の公知の製造方法を用いることができる。特に界面重合法の場合に、P C - P O S 共重合体 (E - 1) を含む有機相と未反応物や触媒残渣等を含む水相との分離工程が容易となり、アルカリ洗浄、酸洗浄、純水洗浄による各洗浄工程における P C - P O S 共重合体 (E - 1) を含む有機相と水相との分離が容易となり、効率よく P C - P O S 共重合体 (E - 1) が得られる。

【 0 0 5 1 】

P C - P O S 共重合体 (E - 1) の製造方法に特に制限はなく、公知の P C - P O S 共重合体の製造方法、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 4 1 9 4 3 号公報等に記載の方法を参照して製造することができる。

具体的には、予め製造された芳香族ポリカーボネートオリゴマーと、上記ポリオルガノシロキサンとを、非水溶性有機溶媒 (塩化メチレン等) に溶解させ、二価フェノール系化合物 (ビスフェノール A 等) のアルカリ性化合物水溶液 (水酸化ナトリウム水溶液等) を加え、重合触媒として第三級アミン (トリエチルアミン等) や第四級アンモニウム塩 (トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等) を用い、末端停止剤 (p - t - ブチルフェノール等の 1 価フェノール) の存在下、界面重縮合反応させることにより製造できる。また、P C - P O S 共重合体 (E - 1) は、ポリオルガノシロキサンと、二価フェノールと、ホスゲン、炭酸エステル又はクロロホルムとを共重合させることによっても製造できる。

【 0 0 5 2 】

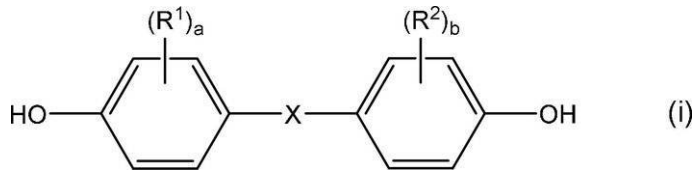
本発明においては、上述した通り、ポリスチレンを換算基準とした G P C 法による測定結果から得られる微分分子量分布曲線において、縦軸を $dw / d \log (M)$ 、横軸を $\log (M)$ (w は濃度分率、 M は分子量である) としたとき、(1) $dw / d \log (M)$ の値が、 $3.4 \sim 4.0$ の範囲で最大となり、(2) 上記微分分子量分布曲線において、 $4.0 \sim 4.50$ の範囲で $dw / d \log (M)$ 値を積分した値が、 $\log (M)$ の全範囲で $dw / d \log (M)$ 値を積分した値に対して 6 ~ 40 % であるポリオルガノシロキサンを原料に用いる。具体的には、一般式 (2)、(3) 又は (4) で表されるポリオルガノシロキサンを用いる。

【 0 0 5 3 】

ポリカーボネートオリゴマーは、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等の有機溶剤中で、二価フェノールとホスゲンやトリホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応によって製造することができる。なお、エステル交換法を用いてポリカーボネートオリゴマーを製造する際には、二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体との反応によって製造することもできる。

二価フェノールとしては、下記一般式 (i) で表される二価フェノールを用いることが好ましい。

【化 15】



式中、R¹、R²、a、b 及び X は上述した通りである。

【0054】

上記一般式 (i) で表される二価フェノールとしては、例えば、ビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、ビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、ジヒドロキシアリールエーテル類、ジヒドロキシジアリールスルフィド類、ジヒドロキシジアリールスルホキシド類、ジヒドロキシジアリールスルホン類、ジヒドロキシジフェニル類、ジヒドロキシジアリールフルオレン類、ジヒドロキシジアリールアダマンタン類等が挙げられる。これらの二価フェノールは、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0055】

ビス(ヒドロキシアリール)アルカン類としては、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)プロパン[ビスフェノール A]、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-プロモフェニル)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-ジプロモフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0056】

ビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類としては、例えば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)シクロドデカン等が挙げられる。ジヒドロキシアリールエーテル類としては、例えば4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル等が挙げられる。

【0057】

ジヒドロキシジアリールスルフィド類としては、例えば4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等が挙げられる。ジヒドロキシジアリールスルホキシド類としては、例えば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が挙げられる。ジヒドロキシジアリールスルホン類としては、例えば4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

ジヒドロキシジフェニル類としては、例えば 4, 4' - ジヒドロキシジフェニル等が挙げられる。ジヒドロキシジアリールフルオレン類としては、例えば 9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン、 9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) フルオレン等が挙げられる。ジヒドロキシジアリールアダマンタン類としては、例えば 1, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) アダマンタン、 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) アダマンタン、 1, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 5, 7 - ジメチルアダマンタン等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

上記以外の二価フェノールとしては、例えば 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 - ジオキサペントン等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

上記二価フェノールは、 1 種を単独で使用してもよいし、 2 種以上を混合して用いてもよい。

これらの中でも、ビス (ヒドロキシフェニル) アルカン類が好ましく、ビスフェノール A がより好ましい。二価フェノールとしてビスフェノール A を用いた場合、前記一般式 (i) において、X がイソプロピリデン基であり、且つ $a = b = 0$ となる。

【 0 0 6 1 】

得られる PC - POS 共重合体の分子量を調整するために、末端停止剤を使用することができる。末端停止剤としては、例えば、フェノール、p - クレゾール、p - tert - ブチルフェノール、p - tert - オクチルフェノール、p - クミルフェノール、p - ノニルフェノール、m - ペンタデシルフェノール及び p - tert - アミルフェノール等の一価フェノールを挙げることができる。これら一価フェノールは、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 6 2 】

上記界面重縮合反応後、適宜静置して水相と有機溶媒相とに分離し [分離工程]、有機溶媒相を洗浄 (好ましくは塩基性水溶液、酸性水溶液、水の順に洗浄) し [洗浄工程]、得られた有機相を濃縮 [濃縮工程]、及び乾燥する [乾燥工程] ことによって、PC - POS 共重合体を得ることができる。

【 0 0 6 3 】

本発明に用いられる PC - POS 共重合体 (E - 1) の粘度平均分子量は、使用される用途や製品により、適宜、目的の分子量となるように分子量調整剤等を用いることにより製造することができる。通常は、14, 000 ~ 22, 000、好ましくは 16, 000 ~ 20, 000 程度の範囲として製造される。粘度平均分子量が 14, 000 以上であれば、成形体の強度が十分であり、22, 000 以下であれば、適切な温度領域での射出成形や押出成形が可能となるため、良好な透明性が得られる。

また、成形温度を上げることにより PC - POS 共重合体 (E - 1) の粘度を下げることも可能であるが、その場合、成形サイクルが長くなり経済性に劣るほか、温度を上げすぎると PC - POS 共重合体 (E - 1) の熱劣化により透明性が低下する傾向がある。

なお、粘度平均分子量 (M_v) は、20 における塩化メチレン溶液 (濃度単位 : g / L) の極限粘度 [η] を測定し、Schneell の式 ($[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times M_v^{0.83}$) より算出した値である。

【 0 0 6 4 】

[難燃剤]

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物に用いられる難燃剤 (C) としては、有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩が挙げられる。これらは、1 種を単独でも又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。難燃剤 (C) としては、有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩のいずれか 1 種であることが好ましい。

上記アルカリ金属又はアルカリ土類金属（以下、両者を合わせて「アルカリ（土類）金属」と記載することがある）の有機スルホン酸塩としては、パーフルオロアルカンスルホン酸とアルカリ金属又はアルカリ土類金属との金属塩のようなフッ素置換アルキルスルホン酸の金属塩、並びに芳香族スルホン酸とアルカリ金属又はアルカリ土類金属との金属塩等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムが挙げられる。アルカリ土類金属としては、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が挙げられる。より好ましくはアルカリ金属である。

これらのアルカリ金属の中でも、難燃性と熱安定性の観点からカリウム及びナトリウムが好ましく、特にカリウムが好ましい。

10

カリウム塩と他のアルカリ金属からなるスルホン酸アルカリ金属塩とを併用することもできる。

【 0 0 6 6 】

パーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ金属塩の具体例としては、例えば、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸カリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、ペンタフルオロエタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロブタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、パーフルオロブタンスルホン酸リチウム、パーフルオロヘブタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸セシウム、パーフルオロブタンスルホン酸セシウム、パーフルオロオクタンスルホン酸セシウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸セシウム、パーフルオロブタンスルホン酸ルビジウム及びパーフルオロヘキサンスルホン酸ルビジウム等が挙げられ、これらは1種若しくは2種以上を併用して使用することができる。

20

ここでパーフルオロアルキル基の炭素数は、1～18が好ましく、1～10がより好ましく、更に好ましくは1～8である。

これらの中で、特にパーフルオロブタンスルホン酸カリウムが好ましい。

【 0 0 6 7 】

芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩の具体例としては、例えば、ジフェニルサルファイド - 4, 4' - ジスルホン酸ジナトリウム、ジフェニルサルファイド - 4, 4' - ジスルホン酸ジカリウム、5 - スルホイソフタル酸カリウム、5 - スルホイソフタル酸ナトリウム、ポリエチレンテレフタル酸ポリスルホン酸ポリナトリウム、1 - メトキシナフタレン - 4 - スルホン酸カルシウム、4 - ドデシルフェニルエーテルジスルホン酸ジナトリウム、ポリ(2, 6 - ジメチルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ(1, 3 - フェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ(1, 4 - フェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ(2, 6 - ジフェニルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリカリウム、ポリ(2 - フルオロ - 6 - ブチルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸リチウム、ベンゼンスルホン酸カリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、p - トルエンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ストロンチウム、ベンゼンスルホン酸マグネシウム、p - ベンゼンジスルホン酸ジカリウム、ナフタレン - 2, 6 - ジスルホン酸ジカリウム、ピフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸カルシウム、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン - 3, 3' - ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン - 3, 4' - ジスルホン酸ジカリウム、 α, α, α - トリフルオロアセトフェノン - 4 - スルホン酸ナトリウム、ベンゾフェノン - 3, 3' - ジスルホン酸ジカリウム、チオフエン - 2, 5 - ジスルホン酸ジナトリウム、チオフエン - 2, 5 - ジスルホン酸ジカリウム、チオフエン - 2, 5 - ジスルホン酸カルシウム、ベンゾチオフエンスルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホキサイド - 4 - スルホン酸カリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、及びアントラセンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物等が挙げられる。

30

40

50

これら芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩では、特にナトリウム塩及びカリウム塩が好適である。

【 0 0 6 8 】

難燃剤（C）の配合量は、ポリカーボネート系樹脂 1 0 0 質量部に対して、通常 0 . 0 0 1 ~ 1 質量部、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 1 質量部、より好ましくは 0 . 0 2 ~ 0 . 0 8 質量部である。0 . 0 0 1 質量部以上であれば十分な難燃性が得られ、1 質量部以下であれば金型の汚染を抑制できる。

【 0 0 6 9 】

[その他の添加剤]

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の添加剤を含ませることができる。その他の添加剤としては、離型剤及び染料等を挙げることができる。

10

【 0 0 7 0 】

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を適当な割合で配合し、混練することにより得られる。

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、ドラムタンブラーなどで予備混合して、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機及び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、2 4 0 ~ 3 2 0 の範囲で適宜選択される。

この熔融混練成形としては、押出成形機、特に、ベント式の押出成形機の使用が好ましい。

20

【 0 0 7 1 】

[成形体]

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、上記の熔融混練成形機、又は、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体を製造することができる。特に、得られたペレットを用いて、射出成形及び射出圧縮成形による射出成形体の製造に好適に用いることができる。

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物からなる成型体は、例えば、

（１）テレビ、ラジオカセット、ビデオカメラ、ビデオテープレコーダ、オーディオプレーヤー、DVDプレーヤー、エアコンディショナ、携帯電話、ディスプレイ、コンピュータ、レジスター、電卓、複写機、プリンター、ファクシミリ等の電気及び電子機器用部品、

30

（２）上記（１）の電気及び電子機器用の筐体等として好適に用いることができる。

【 実施例 】

【 0 0 7 2 】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。なお、各例における特性値、評価結果は、以下の要領に従って求めた。

【 0 0 7 3 】

（１）ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）

ポリオルガノシロキサンのGPC測定は以下の条件で行った。

40

試験機器：T O S O H H L C 8 2 2 0

カラム：T O S O H T S K - G E L G H X L - L , G 4 0 0 0 H X L , G 2 0 0 0 H X L

溶媒：テトラヒドロフラン（THF）

カラム温度：4 0

流速：1 . 0 m L / 分

検出器：R I

注入濃度：0 . 1 w / v %

注入量：0 . 1 m L

検量線の作製には、東ソー株式会社製の標準ポリスチレンを用いた。

【 0 0 7 4 】

50

微分分子量分布曲線は、次のような方法で得ることができる。まず、R I 検出計において検出される強度分布の時間曲線（溶出曲線）を、検量線を用いて分子量の対数值（ $\log(M)$ ）に対する分子量分布曲線とした。次に、分布曲線の全面積を100%とした場合の $\log(M)$ に対する積分分子量分布曲線を得た後、この積分分子量分布曲線を $\log(M)$ で、微分することによって $\log(M)$ に対する微分分子量分布曲線を得ることができる。なお、微分分子量分布曲線を得るまでの一連の操作は、通常、GPC測定装置に内蔵の解析ソフトウェアを用いて行うことができる。図1は、得られる微分分布曲線の一例を示すグラフであり、 $dw/d\log(M)$ の値が最大値の $\log(M)$ の値及び $dw/d\log(M)$ について、 $4.00 \sim 4.50$ の範囲で積分した値を斜線部分で示したものである。

10

【0075】

なお、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体（E-1）中のポリオルガノシロキサンプロック（B）のGPC測定は以下の条件で行った。

得られたPC-POS共重合体のフレーク4.3gにメチレンクロライドを20mL加え、完全に溶解した。マグネチックスターラーで攪拌しながら、水酸化ナトリウムのメタノール溶液（48質量%のNaOH水溶液とメタノールを容積比で1：9の割合で混合したもの）20mLを加え、30分攪拌した。析出したPC由来の固形分結晶を溶解するため、イオン交換水25mLを加え1分間攪拌後、静置することで有機層と水層に分離し有機層を得た。有機層に有機層の15容積%の0.03mol/LのNaOH水溶液を加え攪拌により洗浄後、静置分離し有機層を得る操作を二回実施した。得られた有機層に有機層の15容積%の0.2mol/Lの塩酸を加え攪拌により洗浄後、静置分離し有機層を得た。次に、有機層を有機層の15容積%の純水を加え攪拌により洗浄後、静置分離し有機層を得た。得られた有機層を乾燥機にて60℃で16時間乾燥した。得られたサンプルをGPCにて測定した。ここで、得られるGPCスペクトルにおいて、ポリスチレン換算分子量で $\log[M] 2.0$ 以上 3.0 未満に最大値を持つPC由来の低分子量成分と、 $\log[M] 3.0$ 以上 4.5 未満に最大値を持つPOS成分であることが分かる。このPOSのスペクトルについて確認することで、用いたポリオルガノシロキサンの分子量分布を確認することができる。

20

【0076】

（2）ポリジメチルシロキサン（PDMS）鎖長及び含有量

30

NMR測定によって、ポリジメチルシロキサンのメチル基の積分値比により算出した。

<ポリジメチルシロキサンの鎖長の定量方法>

^1H -NMR測定条件

NMR装置：株式会社JEOL RESONANCE製 ECA500

プローブ：50TH5AT/FG2

観測範囲：-5～15ppm

観測中心：5ppm

パルス繰り返し時間：9秒

パルス幅：45°

NMR試料管：5φ

40

サンプル量：45～55mg

溶媒：重クロロホルム

測定温度：室温

積算回数：256回

アリルフェノール末端ポリジメチルシロキサンの場合

A： δ -0.02～0.5付近に観測されるジメチルシロキサン部のメチル基の積分値

B： δ 2.50～2.75付近に観測されるアリルフェノールのベンジル位のメチレン基の積分値

ポリジメチルシロキサンの鎖長 = $(A/6)/(B/4)$

【0077】

50

< P C - P D M S 中のポリジメチルシロキサン含有量の定量方法 >

例) アリルフェノール末端ポリジメチルシロキサンを共重合した p - t - ブチルフェノール (P T B P) 末端ポリカーボネート中のポリジメチルシロキサン共重合量の定量方法にて定量した。

N M R 装置 : 株式会社 J E O L R E S O N A N C E 製 E C A - 5 0 0

プローブ : T H 5 5 φ N M R 試料管対応

観測範囲 : - 5 ~ 1 5 p p m

観測中心 : 5 p p m

パルス繰り返し時間 : 9 秒

パルス幅 : 4 5 °

積算回数 : 2 5 6 回

N M R 試料管 : 5 φ

溶媒 : 重クロロホルム

測定温度 : 室温

A : δ 1 . 5 ~ 1 . 9 付近に観測される B P A 部のメチル基の積分値

B : δ - 0 . 0 2 ~ 0 . 3 付近に観測されるジメチルシロキサン部のメチル基の積分値

C : δ 1 . 2 ~ 1 . 4 付近に観測される p - t e r t - ブチルフェニル部のブチル基の積分値

$a = A / 6$

$b = B / 6$

$c = C / 9$

$T = a + b + c$

$f = a / T \times 1 0 0$

$g = b / T \times 1 0 0$

$h = c / T \times 1 0 0$

$T W = f \times 2 5 4 + g \times 7 4 . 1 + h \times 1 4 9$

$P D M S (w t \%) = g \times 7 4 . 1 / T W \times 1 0 0$

【 0 0 7 8 】

(3) 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

粘度平均分子量 (M_v) は、ウベローデ型粘度計を用いて、20 における塩化メチレン溶液 (濃度単位 : g / L) の粘度を測定し、これより極限粘度 [η] を求め、次式 (S c h n e l l 式) にて算出した。

$[\eta] = 1 . 2 3 \times 1 0^{-5} \times M_v^{0.83}$

【 0 0 7 9 】

< ポリカーボネートオリゴマーの製造 >

5 . 6 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液に、ビスフェノール A (B P A) (後から溶解する) に対して 2 0 0 0 p p m の亜二チオン酸ナトリウムを加えた。これに B P A 濃度が 1 3 . 5 質量 % となるように B P A を溶解し、B P A の水酸化ナトリウム水溶液を調製した。この B P A の水酸化ナトリウム水溶液を 4 0 L / h r 、塩化メチレンを 1 5 L / h r 、及びホスゲンを 4 . 0 k g / h r の流量で内径 6 m m 、管長 3 0 m 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 4 0 以下に保った。管型反応器を出た反応液を、後退翼を備えた内容積 4 0 L のパッフル付き槽型反応器へ連続的に導入し、ここにさらに B P A の水酸化ナトリウム水溶液を 2 . 8 L / h r 、2 5 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液を 0 . 0 7 L / h r 、水を 1 7 L / h r 、1 質量 % のトリエチルアミン水溶液を 0 . 6 4 L / h r の流量で添加して反応を行なった。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 3 3 0 g / L 、クロロホルム - トルエン相抽出率 0 . 7 1 m o l / L であった。

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

50

< PC - POS 共重合体 (E - 1) の製造 >

製造例 1 (PC - POS 共重合体 A - 1 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 50 L 槽型反応器に上記の通り製造したポリカーボネートオリゴマー溶液 13.5 L、塩化メチレン 11.4 L、及び平均鎖長 $n = 64$ 、 $dw / d \log (M)$ が最大値となる $\log (M)$ が 3.7、 $\log (M)$ 4.00 ~ 4.50 の範囲で $dw / d \log (M)$ 値を積分した値が $\log (M)$ の全範囲で $dw / d \log (M)$ 値を積分した値に対して (以下、実施例においては $\log (M)$ 4.00 ~ 4.50 の割合と呼ぶことがある) 15.0 % であるアリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサン (以下、ポリジメチルシロキサンを PDMS と呼ぶことがある) 350 g を塩化メチレン 800 mL に溶解したもの、並びにトリエチルアミン 7.9 mL を仕込み、攪拌下でここに 6.4 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液 1284 g を加え、20 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。なお、ここで用いたアリルフェノール末端変性 PDMS は、平均鎖長 $n = 34$ 、 $dw / d \log (M)$ が最大値となる $\log (M)$ が 3.6、 $\log (M)$ 4.00 ~ 4.50 の割合が 5.6 % のアリルフェノール末端変性 PDMS と、平均鎖長 $n = 92$ 、 $dw / d \log (M)$ が最大値となる $\log (M)$ が 4.1、 $\log (M)$ 4.00 ~ 4.50 の割合が 34.8 % のアリルフェノール末端変性 PDMS とを質量比 5 : 5 で配合したものである。

10

この重合液に、p - t - ブチルフェノール (PTBP) の塩化メチレン溶液 (PTBP 128.1 g を塩化メチレン 1.3 L に溶解したもの)、BPA の水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 567 g と亜二チオン酸ナトリウム 1.9 g とを水 8.3 L に溶解した水溶液に BPA 997 g を溶解させたもの) を添加し 40 分間重合反応を実施した。

20

希釈のため塩化メチレン 10 L を加え 20 分間攪拌した後、PC - PDMS を含む有機相と過剰の BPA 及び NaOH 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 PC - PDMS の塩化メチレン溶液を、その溶液に対して、15 容積 % の 0.03 mol / L NaOH 水溶液、0.2 N 塩酸で順次洗浄し、次いで洗浄後の水相中の電気伝導度が 0.01 $\mu S / m$ 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の塩化メチレン溶液を濃縮・粉碎し、得られたフレークを減圧下 120 で乾燥した。PDMS 濃度は 6.0 質量 %、ISO 1628 - 4 (1999) に準拠して測定した粘度数は 47.7、粘度平均分子量 $M_v = 17,800$ であった。このようにして、PC - PDMS (E - 1) として、PC - POS 共重合体 A - 1 を得た。

30

ここで、得られた PC - POS 共重合体 A - 1 中のポリオルガノシロキサンプロック (B) のGPC測定を行ったところ、平均鎖長 $n = 51$ 、 $dw / d \log (M)$ が最大値となる $\log (M)$ は 3.7、 $\log (M)$ 4.00 ~ 4.50 の割合は 15.0 % であった。

【0081】

< PC - POS 共重合体 (E - 1) 以外の PC - POS 共重合体の製造 >

製造例 2 (PC - POS 共重合体 A - 2 の製造)

製造例 1 において用いたアリルフェノール末端変性 PDMS を、平均鎖長 $n = 34$ 、 $dw / d \log (M)$ が最大値を取るときの $\log (M)$ が 3.6、 $\log (M)$ 4.00 ~ 4.50 の割合が 5.6 % のアリルフェノール末端変性 PDMS に、ポリカーボネートオリゴマー溶液に加える塩化メチレンを 6.7 L に変えた以外は製造例 1 と同様に行って、PC - POS 共重合体 A - 2 のフレークを得た。得られたフレークの PDMS 量は 6.0 質量 %、ISO 1628 - 4 (1999) に準拠して測定した粘度数は 47.3、粘度平均分子量は 17,500 であった。

40

【0082】

< PC - POS 共重合体 (E - 1) 以外の PC - POS 共重合体の製造 >

製造例 3 (PC - POS 共重合体 A - 3 の製造)

製造例 1 において用いたアリルフェノール末端変性 PDMS を、平均鎖長 $n = 92$ 、 $dw / d \log (M)$ が最大値を取るときの $\log (M)$ が 4.1、 $\log (M)$ 4.00 ~

50

4.50の割合が34.8%のアリルフェノール末端変性PDMSを350gに、ポリカーボネートオリゴマー溶液に加える塩化メチレンを6.7Lに変えた以外は製造例1と同様に行って、PC-POS共重合体A-3のフレークを得た。得られたフレークのPDMS量は6.0質量%、ISO1628-4(1999)に準拠して測定した粘度数は47.4、粘度平均分子量は17,700であった。

【0083】

<難燃剤>

難燃剤：「メガファックF114(商品名)」[パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、DIC株式会社製]

【0084】

<その他の成分>

酸化防止剤：「IRGAFOS168(商品名)」[トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、BASFジャパン株式会社製]

【0085】

実施例1~2、参考例1~3及び比較例1~2

製造例1~3で得られたPC-POS共重合体、及びその他の各成分を表1に示す配合割合(単位;質量部)で混合し、ペント式二軸押出機(東芝機械株式会社製、「TEM35B」)に供給し、スクリー回転数150rpm、吐出量20kg/hr、樹脂温度295~300にて熔融混練し、評価用ペレットサンプルを得た。この評価用ペレットサンプルを120で8時間乾燥させた後、射出成形機(日精樹脂工業株式会社製、「NEX110」、スクリー径36mmφ)を用いて、シリンダー温度280、金型温度80にて、射出成形してIzod試験片(63×13×3.2mmのIzod試験片2個)を作成した。さらに乾燥させた評価用ペレットを射出成形機(株式会社ニイガタマシンテクノ社製、「MD50XB」、スクリー径30mmφ)を用いて、シリンダー温度280、金型温度80にて透明性評価用3段プレート(90mm×50mm、3mm厚部分45mm×50mm、2mm厚部分22.5mm×50mm、1mm厚部分22.5mm×50mm)を作成した。評価試験結果について、表1に示す。

なお、PC系樹脂の透明性の評価のために、PC-POS共重合体A-1~A-3のそれぞれについて上記と同様にして透明性評価用3段プレートを作成し、全光線透過率(Tt)を測定した。

【0086】

[評価試験]

<全光線透過率(Tt)及びヘイズ値>

上記3段プレートの3mm厚部分について、全光線透過率についてはISO13468に基づいて3回測定し、ヘイズ値についてはISO14782に基づいて3回測定し、それぞれその平均を求めた。

【0087】

<アイゾット(Izod)衝撃強度>

射出成形機で作製した厚み3.2mm(約1/8インチ)の試験片に後加工にてノッチを付与した試験片を用いて、ASTM規格D-256に準拠して、測定温度23及び-40におけるノッチ付きアイゾット衝撃強度を測定した。その判断基準として23で55kJ/m²以上であれば、23での耐衝撃性が優れており、-40で40kJ/m²以上であれば、低温での耐衝撃性が優れていることを示すものである。

【0088】

<難燃性評価>

厚み1.0mm、1.5mm及び2.0mmの2つの試験片(長さ12.7mm、幅12.7mm)を用いて、アンダーライターズラボラトリー・サブジェクト94(UL94)燃焼試験に準拠して垂直燃焼試験を行い、V-0、V-1及びV-2に分類して評価した。V-0に分類されるものが難燃性に優れることを示す。

【0089】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

			参考例			実施例		比較例	
			1	2	3	1	2	1	2
樹脂組成 (質量部)	PC	A-1	100	—	—	100	100	—	—
		A-2	—	100	—	—	—	100	—
		A-3	—	—	100	—	—	—	100
	酸化防止剤	IRAGAFOS 168	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	難燃剤	メガファックF114	—	—	—	0.03	0.06	0.03	0.03
性能評価	PC系樹脂の透明性		87	89	66	87	87	89	70
	全光線透過率	%、3mm	87	89	66	87	86	89	70
	ヘイズ値	%、3mm	1.3	0.8	19	1.3	1.5	0.6	10
	IZOD衝撃強度(23℃)	kJ/m ²	70	68	72	77	77	77	78
	IZOD衝撃強度(-40℃)	kJ/m ²	57	24	57	55	55	14	68
	難燃性評価		V-2 (2.0mm)	V-2 (2.0mm)	V-2 (2.0mm)	V-0 (2.0mm)	V-0 (2.0mm)	V-1 (2.0mm)	V-0 (2.0mm)

10

【0090】

表1から明らかなように、実施例1～2のポリカーボネート系樹脂組成物から得られた成形体は、透明性、耐衝撃性及び難燃性に優れていることが示されている。特に実施例1～2は、比較例1と比較して低温での耐衝撃性に優れており、比較例2と比較して透明性に優れていることが示されている。

20

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明で得られるポリカーボネート系樹脂組成物は、成形外観及び耐衝撃性に優れるため、電気及び電子機器用部品、照明器具内外装部品、車両内外装部品、食品トレーや食器に好適に用いることができる。

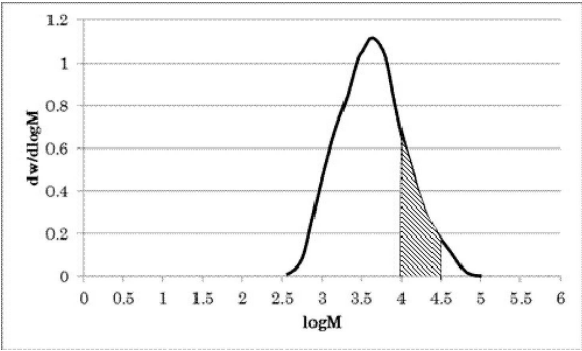
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 1 7 2 9 3 8 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 4 / 1 3 6 8 7 9 (W O , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 0 0 9 9 1 9 (U S , A 1)
 国際公開第 2 0 1 3 / 0 5 1 5 5 7 (W O , A 1)
 中国特許出願公開第 1 0 3 8 5 7 7 4 5 (C N , A)
 国際公開第 2 0 1 5 / 0 8 7 5 9 5 (W O , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 0 1 7 1 0 2 (U S , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- C 0 8 L 6 9 / 0 0
 C 0 8 G 6 4 / 1 8