

(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2004-162013

(P2004-162013A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 69/00

C08L 25/04

C08L 83/08

C08L 83/12

F I

C08L 69/00

C08L 25/04

C08L 83/08

C08L 83/12

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-181706 (P2003-181706)
 (22) 出願日 平成15年6月25日 (2003.6.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-277622 (P2002-277622)
 (32) 優先日 平成14年9月24日 (2002.9.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 594137579
 三菱エンジニアリングプラスチックス株式
 会社
 東京都中央区京橋一丁目1番1号
 (74) 代理人 100103997
 弁理士 長谷川 暁司
 (72) 発明者 金山 聡
 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三
 菱エンジニアリングプラスチックス株式会
 社技術センター内
 (72) 発明者 成田 賢一
 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三
 菱エンジニアリングプラスチックス株式会
 社技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】特に、流動性に優れたポリカーボネート系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A) ポリカーボネート樹脂95～5重量部および(B) スチレン系樹脂5～95重量部、および、成分(A) 及び(B) の合計100重量部に対し、(C) シロキサン化合物0.001～20重量部を含有してなるポリカーボネート樹脂組成物において、成分(C) のシロキサン化合物が、その構造中のシリコン原子に、少なくとも(1) 芳香族炭化水素基、(2) カルボン酸エステル結合及び／又はエーテル結合を少なくとも1個有する脂肪族もしくは芳香族の有機基、及び(3) リン原子含有基を結合してなるポリオルガノシロキサンであることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【選択図】

なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリカーボネート樹脂 95～5 重量部および (B) スチレン系樹脂 5～95 重量部、および、成分 (A) 及び (B) の合計 100 重量部に対し、(C) シロキサン化合物 0.001～20 重量部を含有してなるポリカーボネート樹脂組成物において、成分 (C) のシロキサン化合物が、その構造中のシリコン原子に、少なくとも (1) 芳香族炭化水素基、(2) カルボン酸エステル結合及び／又はエーテル結合を少なくとも 1 個有する脂肪族もしくは芳香族の有機基、及び (3) リン原子含有基を結合してなるポリオルガノシロキサンであることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 2】

(2) の有機基が、 $-R^1-(O-R^1)_m-O-(CO-R^1-O)_n-R^2$ 及び／又は $-R^1-O-(R^1O)_n-R^2$ (式中 R^1 はそれぞれ独立に炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基または炭素数 6～50 の脂肪族炭化水素基を置換基として有しても良い芳香族炭化水素基を表し、 m は 0～100 の整数、 n は 1～100 の整数を表す。 R^2 は、水素原子、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基若しくは炭素数 6～50 の芳香族炭化水素基を表す。) であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

10

【請求項 3】

(3) のリン原子含有基が、亜リン酸、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、リン酸、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルの中から選ばれる少なくとも一種類以上から誘導される基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

20

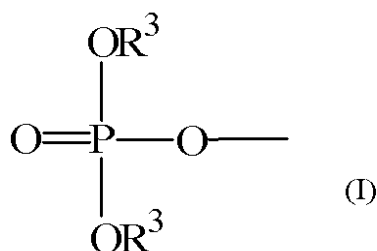
【請求項 4】

(3) のリン原子含有基が、リン酸エステルから誘導される基であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】

(3) のリン原子含有基が、下記一般式 (I) で示される基のいずれか 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【化 1】



30

(式中、 R^3 としては、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 6 から 50 のアリール基、アリールアルキル基、ポリエーテルの基、ポリオルガノシロキサンの基を示す。)

【請求項 6】

シロキサン化合物が $M-(W)_n-M$ で示される構造であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

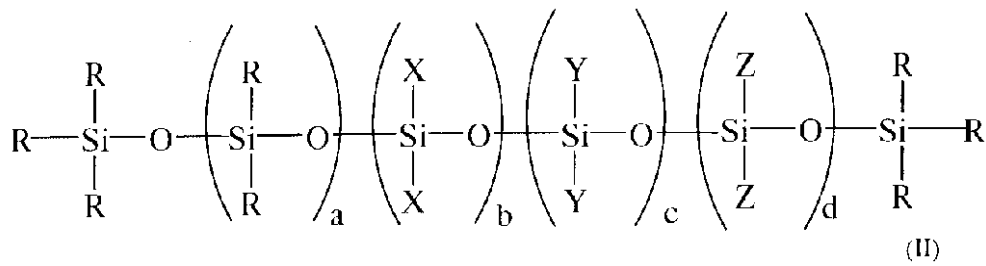
40

(M は一官能性構造単位を示し、W は二官能性構造単位を示し、 n は 3～1000 の整数を示す。W は、脂肪族系構造単位 (A)、芳香族系構造単位 (B)、カルボン酸エステル結合及び／又はエーテル結合を有する構造単位 (C)、リン原子含有構造単位 (D) からなり、該 W 中の構造単位の割合が、全 W を 1 とすると、それぞれ $A=0\sim0.6$ 、 $B=0.1\sim0.9$ 、 $C=0.01\sim0.4$ 、 $D=0.01\sim0.4$ である。)

【請求項 7】

シロキサン化合物が下記一般式 (II) で記載される化合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【化 2】



10

(式中、Rは、脂肪族炭化水素基を表し、Xは水素原子、脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であって、ただし、少なくとも一方が芳香族炭化水素基を表し、Yは水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはカルボン酸エステル結合及び／又はエーテル結合を少なくとも一個有する脂肪族もしくは芳香族の有機基であって、ただし、少なくとも一方が該有機基であり、Zは水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはリン原子含有基であって、ただし、少なくとも一方がリン原子含有基であり、さらに $3 \leq a + b + c + d \leq 1000$ であり、かつ a は 0 を含む整数、b、c 及び d はそれぞれ正の整数を表す。)

20

【請求項 8】

シロキサン化合物の分子量が 800～40,000 であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 9】

スチレン系樹脂が、スチレン系単量体の単独重合体であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 10】

スチレン系樹脂が、スチレン系単量体と他の炭素－炭素二重結合含有化合物との共重合体であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物に関し、詳しくはポリカーボネート樹脂とスチレン系樹脂とシロキサン化合物とからなる、特に流動性に優れたポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート樹脂は、優れた機械的強度や耐衝撃強度、耐熱性、電気的性質、透明性等を有することから、広範囲な用途に用いられている。しかし、一般に、熔融温度が高く、しかも、熔融時の粘度が高いため、成形性が悪いという欠点を有している。

40

【0003】

この為、ポリカーボネート樹脂の分子量を下げて流動性を改善できることは一般に知られているが、同時に、機械的特性、特に耐衝撃性が低下するという問題点がある。

【0004】

そこで、従来、ポリカーボネート樹脂の流動性を改良するために、各種可塑剤や、各種樹脂などを、配合する試みがなされている。

【0005】

例えば、環状シロキサン化合物を配合する方法（例えば、特許文献 1 参照）、シロキシーオキシアルキレンブロック共重合体を配合する方法（例えば、特許文献 2 参照）、ポリカ

50

ーボネートにシリコン鎖を共重合する方法（例えば、特許文献3参照）、ポリジメチルシロキサン付加イソプロペニルフェノールをポリカーボネートの連鎖停止剤とする方法（例えば、特許文献4参照）、両末端エポキシ基オルガノシロキサンとポリカーボネートを反応させる方法（例えば、特許文献5参照）が記載されている等、種々の方法が提案されているが、いずれも効果が不十分であったり、透明性や、機械物性や、耐熱性等が犠牲になったり、また高価であったりと、それぞれ問題を有している。

【0006】

【特許文献1】

特開昭55-18406号公報

【特許文献2】

特開昭54-100453号公報

【特許文献3】

特開平3-79626号公報

【特許文献4】

特開平3-84028号公報

【特許文献5】

特許第3090764号明細書

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、特に流動性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、（A）ポリカーボネート樹脂95～5重量部および（B）スチレン系樹脂5～95重量部、および、成分（A）及び（B）の合計100重量部に対し、（C）シロキサン化合物0.001～20重量部を含有してなるポリカーボネート樹脂組成物において、成分（C）のシロキサン化合物が、その構造中のシリコン原子に、少なくとも（1）芳香族炭化水素基、（2）カルボン酸エステル結合及び／又はエーテル結合を少なくとも1個有する脂肪族もしくは芳香族の有機基、及び（3）リン原子含有基を結合してなるポリオルガノシロキサンであることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0009】

以下、本発明につき詳細に説明する。

【0010】

本発明に於けるポリカーボネート樹脂は、公知の方法により得ることが出来、例えば、ポリカーボネート樹脂ハンドブック（日刊工業新聞社（1992））に詳述されており、界面重合法、ピリジン法、エステル交換法をはじめとする各種製造方法が挙げられている。具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物又はこれと少量のポリヒドロキシ化合物を、一般にホスゲンとして知られている塩化カルボニル、又はジメチルカーボネートやジフェニルカーボネートに代表される炭酸ジエステル、又は一酸化炭素や二酸化炭素と言ったカルボニル系化合物とを、反応させることによって得られる、直鎖状又は、分岐していても良い熱可塑性芳香族ポリカーボネートの重合体又は共重合体である。

【0011】

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、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）、2, 2-ビス（3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル）プロパン（＝テトラブromo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、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、1, 1-ビス（3-tert-butyl-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフ

フェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、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-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1-トリクロロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサクロロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等で例示されるビス(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, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等で例示される、ビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類; 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)フルオレン等で例示されるカルド構造含有ビスフェノール類; 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で例示されるジヒドロキシジ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で例示される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で例示される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で例示されるジヒドロキシジアリールスルホン類; ハイドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等が挙げられる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は単独で或いは二種以上併用してもよい。これらの中で、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好適に用いられている。

【0012】

又、分岐した芳香族ポリカーボネート樹脂を得るには、フロログリシン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-3-ヘプテン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾール、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、 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等で例示されるポリヒドロキシ化合物、あるいは3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)、5-クロロイサチンビスフェノール、5, 7-ジクロロイサチンビスフェノール、5-ブロムイサチンビスフェノールなどを用いればよい。

【0013】

界面重合法ポリカーボネートの場合、末端停止剤又は分子量調節剤を使用しても良い。末端停止剤又は分子量調節剤としては、一価のフェノール性水酸基、又は、一価のカルボン酸誘導体構造を有する化合物が挙げられる。一価のフェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、フェノール、アルキルフェノール、ハロゲン化フェノール、アルコキシフェノール、アルコキシカルボニルフェノール等の置換フェノール類が挙げられ、具体的には、フェノール、メチルフェノール、p-n-ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、アリルフェノール、クミルフェノール、ナフチルフェノール、ナフトール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、トリフルオロフェノール、メトキシフェノール、ブトキシフェノール、メトキシカルボニルフェノール、ブトキシカルボニルフェノール、ドデシロキシカルボニルフェノール、オクタデシロキシカルボニルフェノール等が挙げられる。一価のカルボン酸誘導体構造を有する化合物としては、例えば、カルボン酸、カルボン酸クロライドが挙げられ、具体的には、酢酸、アクリル酸、ギ酸、プロピオン酸、プロピオル酸、酪酸、イソ酪酸、メタクリル酸

、パルミチン酸、ステアリン酸、ピルビン酸、アセト酢酸、グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、ヘキサフルオロ酢酸、安息香酸、ナフトエ酸、メチル安息香酸、ブチル安息香酸、ビニル安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、ペンタブロモ安息香酸、メチルナフトエ酸、エチルナフトエ酸等のカルボン酸、及びこれらカルボン酸から誘導されるカルボン酸クロライドが挙げられる。

【0014】

エステル交換法ポリカーボネートの場合、通常、原料のジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのモル比を調節したり、減圧度を調節したりする事によって、その末端のヒドロキシ末端構造の量比が調整できる。また、より積極的な方法として、反応時に別途、末端停止剤を添加する調整方法も周知である。この際の末端停止剤としては、一価フェノール類、一価カルボン酸類、炭酸ジエステル類が挙げられ、例えば、炭素数が9以上の一価フェノールや一価カルボン酸が好適に使用され、具体的には、p-プロピルフェノール、o-sec-ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、クミルフェノール、tert-オクチルフェノール、フェニルフェノール、ナフチルフェノール、4-ヒドロキシ-p-クロタールフェニル、ブチル安息香酸、オクチル安息香酸、フェニル安息香酸、ナフタレンカルボン酸等が挙げられ、炭酸ジエステル類としては、例えば、上記炭素数9以上の一価フェノールから誘導される炭酸ジエステル類が好適に使用され、具体的には、フェニルブチルフェニルカーボネート、ジ(ブチルフェニル)カーボネート、フェニルクミルフェニルカーボネート、ジ(ノニルフェニル)カーボネート、メチルフェニルナフチルフェニルカーボネート等が挙げられる。

10

20

【0015】

本発明で使用されるポリカーボネート樹脂においては、一種類でも、又は二種類以上を併用しても良い。

ポリカーボネート樹脂の分子量は、溶媒としてメチレンクロライドを用い、温度20℃で測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量で、好ましくは10,000~100,000であり、より好ましくは15,000~50,000である。

【0016】

本発明で使用するスチレン系樹脂は、スチレン系単量体を単独重合してなる重合体、スチレン系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体のいずれであってもよい。

【0017】

該スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン等が挙げられ、好ましくはスチレンが挙げられる。

30

スチレン系単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、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単量体や、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸フェニル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸メトキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アリールエステルや、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、マレイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられ、好ましくは、シアン化ビニル単量体、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、無水マレイン酸が挙げられる。

40

【0018】

本発明で使用するスチレン系共重合体としては、ランダム、グラフト、交互のいずれの共重合体であってもよく、このうち、グラフト共重合体としては、好ましくは、ゴム成分の存在下にスチレン系単量体と他の単量体を共重合させたグラフト共重合体が挙げられる。ゴム成分としては、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン/プロピレン共重合体ゴム、シリコンゴム等が挙げられ、好ましくは、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム等が挙げられる。

【0019】

ジエン系ゴムとしては、例えば、ポリブタジエン、ブタジエン/スチレン共重合体、ポリイソブレン、ブタジエン/(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステル共重合体、ブタジ

50

エン／スチレン／（メタ）アクリル酸の低級アルキルエステル共重合体等が挙げられ、（メタ）アクリル酸の低級アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。ブタジエン／（メタ）アクリル酸の低級アルキルエステル共重合体、またはブタジエン／スチレン／（メタ）アクリル酸の低級アルキルエステル共重合体における、（メタ）アクリル酸の低級アルキルエステルの割合は、ゴム重量の30重量%以下であることが好ましい。

【0020】

アクリル系ゴムとしては、例えば、アクリル酸アルキルゴムが挙げられ、アルキル基の炭素数は、好ましくは1～8である。アクリル酸アルキルゴムの具体例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル等が挙げられる。アクリル酸アルキルゴムには、任意に架橋性のエチレン性不飽和単量体が用いられていてもよく、架橋剤としては、例えば、アルキレンジオール、ジ（メタ）アクリレート、ポリエステルジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、シアヌル酸トリアリル、（メタ）アクリル酸アリル、ブタジエン、イソプレン等が挙げられる。アクリル系ゴムとしては、更に、コアとして架橋ジエン系ゴムを有するコア－シェル型重合体 that 挙げられる。

10

【0021】

本発明で使用するスチレン系共重合体としては、ランダム、グラフト、交互のいずれの共重合体にも限定されず、例えば、ランダム重合体としては、AS樹脂等が挙げられ、スチレン系グラフト共重合体等としては、例えば、HIPS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂等が挙げられ、交互重合体としては、スチレンと無水マレイン酸の交互共重合体（超耐熱性ポリスチレン樹脂として知られている）等が挙げられる。

20

スチレン系共重合体の製造方法としては、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法あるいは塊状重合法等の公知の方法が挙げられる。

本発明で使用するスチレン系樹脂は、一種類でも、又は二種類以上を併用しても良い。

【0022】

本発明で使用するシロキサン化合物は、その構造中のシリコン原子に、少なくとも（1）芳香族炭化水素基、（2）カルボン酸エステル結合及び／又はエーテル結合を少なくとも1個有する脂肪族もしくは芳香族の有機基、及び（3）リン原子含有基を結合してなるポリオルガノシロキサンである。

30

【0023】

ここで（1）の芳香族炭化水素基としては、炭素数6～50である芳香族炭化水素基であり、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリールアルキル基、アリールアルキルアリール基、アリールアルキルアリールアルキル基などが挙げられる。例えば、アリール構造としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等の芳香環由来の構造が挙げられ、アルキル構造としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のアルカンを出発物質とする、直鎖状もしくは分岐鎖状の構造が挙げられる。該芳香族炭化水素基としては、これらアリール構造とアルキル構造との組合せで示されるものである。具体的には、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ジメチルフェニル基、メチルエチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジブチルフェニル基、フェニルフェニル基、フェニルメチルフェニル基、フェネチルフェニル基、クミルフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、アントラセニル基、メチルアントラセニル基、フェナンスレニル基、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルイソプロピル基、メチルフェニルエチル基、ナフチルメチル基、メチルナフチルエチル基、クミルフェニルエチル基等が挙げられる。これら芳香族炭化水素基は、分子中に一種類だけでなく、二種類以上混在していても良い。これらの芳香族炭化水素基の中で、好ましくは、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、ナフチルエチル基、フェニルエチル基、メチルフェニルエチル基などが挙げられ、フェニル基、フェニルエチル基、ナフチル基、ナフチルエチル基が挙げられる。

40

50

【0024】

さらに、(2)の有機基は、カルボン酸エステル結合及び／又はエーテル結合を分子中に1個以上有する基であり、カルボン酸エステル結合を有する基を1個以上、好ましくはカルボン酸エステルの基を繰り返し単位として有する基が挙げられ、またエーテル結合を有する基を1個以上、好ましくはエーテル結合の基を繰り返し単位として複数有する基が挙げられ、さらにはカルボン酸エステル結合とエーテル結合とを両方持つ基も好ましい。例えば、 $-R^1-(O-R^1)_m-O-(CO-R^1-O)_n-R^2$ で示される基、 $-R^1-(O-R^1)_m-O-(CO-R^1-CO-O-R^1-O)_n-R^2$ で示される基、 $-R^1-O-(R^1O-)_n-R^2$ で示される基(式中、 R^1 は、それぞれ独立に炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、もしくは炭素数6～50の脂肪族炭化水素基を置換基として有していてもよい芳香族炭化水素基を表し、 m は0～100の整数、 n は1～100の整数を表す。 R^2 は、水素原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基若しくは炭素数6～40の芳香族炭化水素基を表す。)が挙げられる。特に好ましくは、 $-R^1-(O-R^1)_m-O-(CO-R^1-O)_n-R^2$ で示される基、 $-R^1-O-(R^1O-)_n-R^2$ で示される基が挙げられる。

10

【0025】

該式中 R^1 の炭素数1～30の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～30であるアルキリデン基が挙げられる。例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、プロピリデン基、ブチレン基、ブチリデン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、ドデシレン基、オクタデシレン基、エイコシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロヘキシルメチレン基、シクロヘキシルエチレン基、シクロヘキサジメチレン基等が挙げられ、直鎖状でも、分岐状でも良い。これらの脂肪族炭化水素基は、単独で或いは二種類以上を含んでいても良い。これらのアルキリデン基の中で、好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、プロピリデン基、ブチレン基、ブチリデン基などが挙げられる。

20

【0026】

また、炭素数6～50の脂肪族炭化水素基を置換基として有していてもよい芳香族炭化水素基として、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、及びこれらの基に前述の脂肪族炭化水素基が置換したものが挙げられ、更にアリールアルキリデン基としては、これらのフェニル基、ナフチル基等のアリール基が前記のアルキリデン基に置換したものが挙げられる。

30

該置換基として脂肪族置換基としては、上記のような基が挙げられ、これらとアリーレン基として上記したものを組み合わせたものをさす。

【0027】

該式中 R^2 としては、たとえば、水素原子の他、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基として前に例示したものが挙げられる。

さらに、該式中 m としては、0～100の整数であるが、下限は、好ましくは1以上であり、さらに好ましくは2以上である。上限は50以下が好ましい。また、 n としては、1～100の整数であるが、下限は、好ましくは1以上であり、さらに好ましくは2以上である。上限は50以下が好ましい。

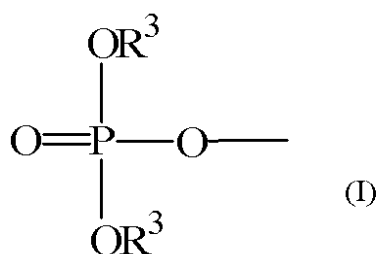
【0028】

(3)のリン原子含有基としては、リン原子が、亜リン酸、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、リン酸、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、等の構造で存在するものである。具体的には、下記構造式(I)で示される基が好ましい。

40

【0029】

【化3】



(式中、 R^3 としては、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6から50のアリール基、アリールアルキル基、ポリエーテルの基、ポリオルガノシロキサンの基を示す。)

10

【0030】

該 R^3 におけるアルキル基、アリール基、アリールアルキル基としては、前に例示したような基があげられるが、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、等が挙げられる。

また、ポリエーテルの基としては、ジオールや環状エーテルから誘導される基であれば、脂肪族、芳香族のいずれでもよいが、好ましくは、エチレングリコール、エチレンオキサイド、プロピレングリコール、プロピレンオキサイドから誘導される基が好ましく、繰り返し単位の数としては、1～100、好ましくは2～100であり、又、その末端はOH構造でもアルキルエーテル構造でも良い。ポリオルガノシロキサンの基としては、繰り返し単位が3～1000であり、好ましい下限は6であり、上限は100であり、さらに好ましくは50である。ポリオルガノシロキサンとしては、炭素数1～30のアルキル基や、炭素数6～50のアリール基やアリールアルキル基を有するポリオルガノシロキサンであるのが好ましい。

20

【0031】

本発明で使用するシロキサン化合物としては、シロキサン結合が直鎖状に連結した構造のものが好ましいが、一部に分岐構造を有していてもよい。そして本発明では、直鎖状のシロキサン化合物の側鎖に、上述したような、少なくとも1つずつの(1)芳香族炭化水素基、(2)カルボン酸エステル結合及び／又はエーテル結合を少なくとも1個有する脂肪族もしくは芳香族の有機基、及び(3)リン原子含有基を結合してなるものがより好ましく使用される。

30

【0032】

該直鎖状のポリオルガノシロキサンとしては、 $\text{M}-(\text{W})_n-\text{M}$ で示される構造のものが挙げられる。

(Mは一官能性構造単位を示し、Wは二官能性構造単位を示し、nは3～1, 000の整数を示す。Wは、脂肪族系構造単位(A)、芳香族系構造単位(B)、カルボン酸エステル結合及び／又はエーテル結合を有する構造単位(C)、リン原子含有構造単位(D)からなり、該W中の構造単位の割合が、それぞれ $A=0\sim0.6$ 、 $B=0.1\sim0.9$ 、 $C=0.01\sim0.4$ 、 $D=0.01\sim0.4$ である。)

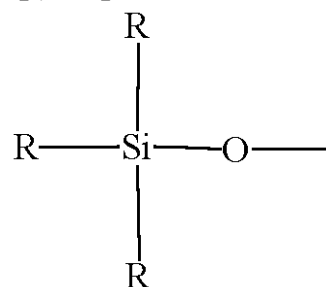
【0033】

Mの具体例としては、たとえば、

40

【0034】

【化4】



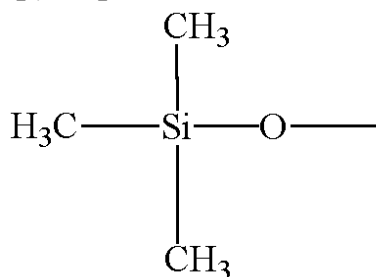
50

(式中、Rはそれぞれ独立に脂肪族炭化水素基を表す)

で示される構造の基が挙げられる。さらに具体的には、該式中のRとして、炭素数1～10のアルキル基などが好ましい。例えば、

【0035】

【化5】



10

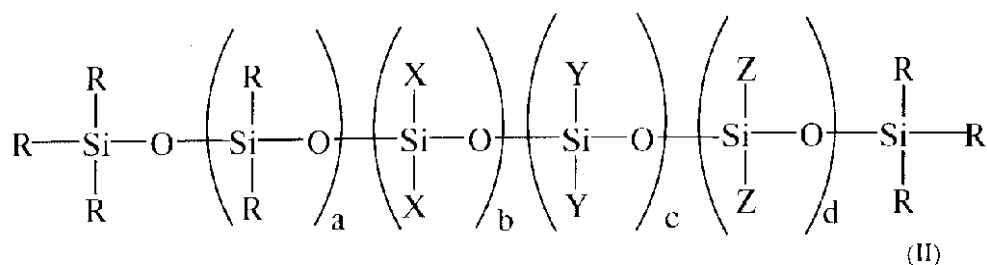
等の基が挙げられるが、これに限定されない。

【0036】

さらに本発明で使用するオルガノシロキサンは、下記構造式(II)で示されるような構造のものが好ましい。

【0037】

【化6】



20

30

(式中、Rは、脂肪族炭化水素基を表し、Xは水素原子、脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であって、ただし、少なくとも一方が芳香族炭化水素基を表し、Yは水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはカルボン酸エステル結合及び／又はエーテル結合を少なくとも一個有する脂肪族もしくは芳香族の有機基であって、ただし、少なくとも一方が該有機基であり、Zは水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはリン原子含有基であって、ただし、少なくとも一方がリン原子含有基であり、さらに $3 \leq a + b + c + d \leq 1000$ であり、かつaは0を含む整数、b、c及びdはそれぞれ正の整数を表す。)

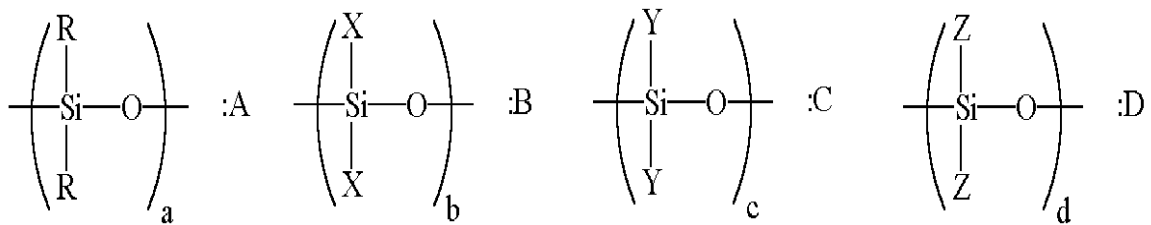
【0038】

該構造式(II)において、前記 $M-(W)_n-M$ の式中で、Wの二官能性基の部分として、脂肪族系構造単位(A)、芳香族系構造単位(B)、カルボン酸エステル結合及び／又はエーテル結合を有する構造単位(C)、リン原子含有構造単位(D)は、それぞれ以下の通りであり、本発明で使用するオルガノシロキサンとしては、これらの構成単位AからDが、それぞれ以下のものから選ばれる化合物が好ましいものとして挙げられる。

40

【0039】

【化7】

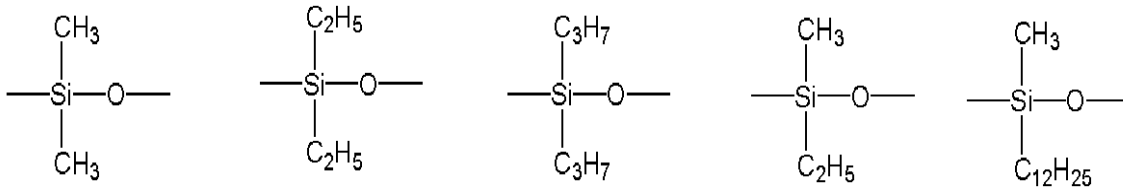


【 0 0 4 0 】

構成単位 A の具体例

【 0 0 4 1 】

【 化 8 】

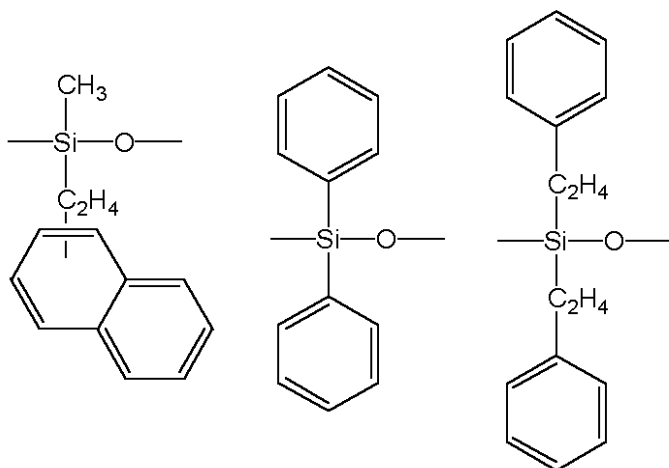
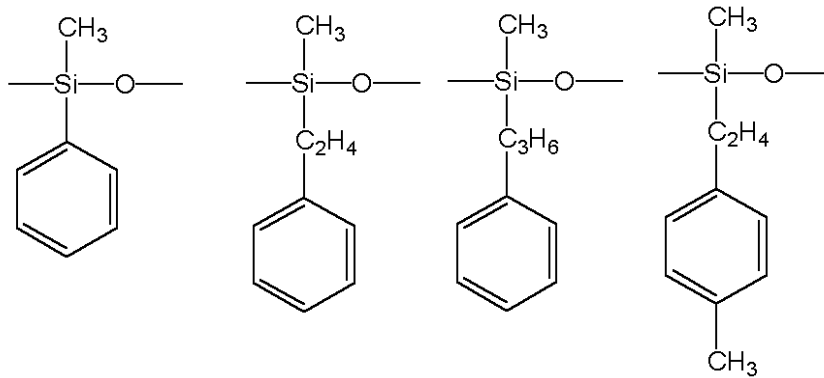


【 0 0 4 2 】

構成単位 B の具体例

【 0 0 4 3 】

【 化 9 】



構造単位 C の具体例

【 0 0 4 4 】

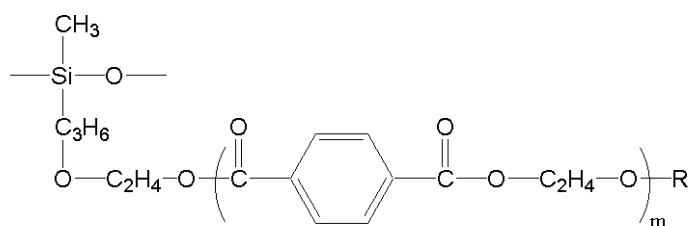
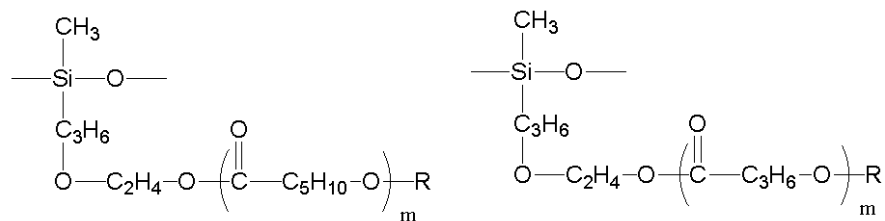
【 化 1 0 】

10

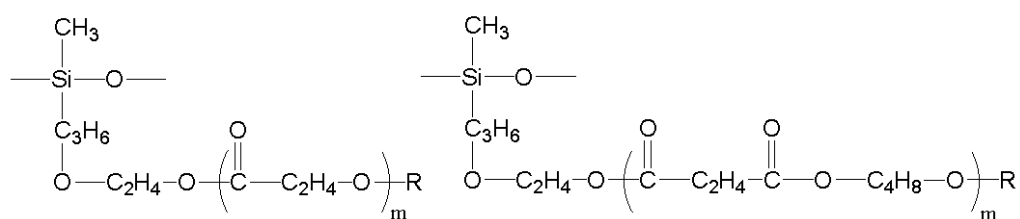
20

30

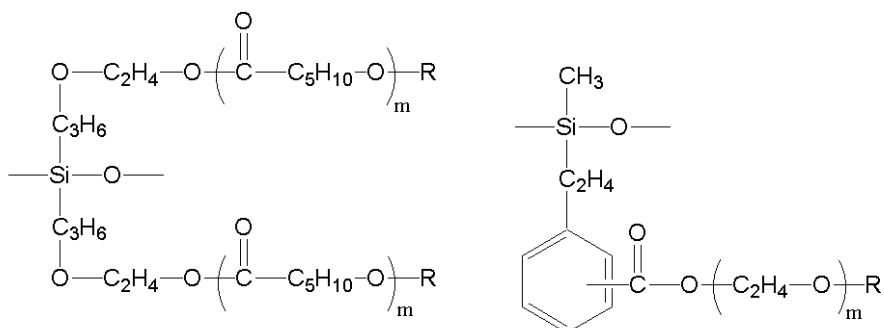
40



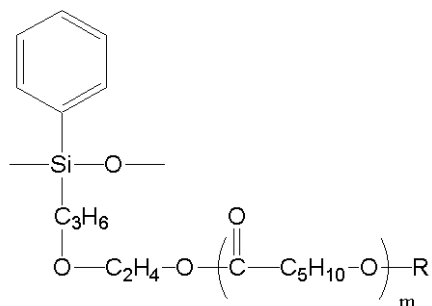
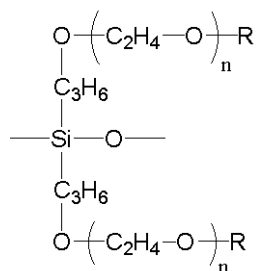
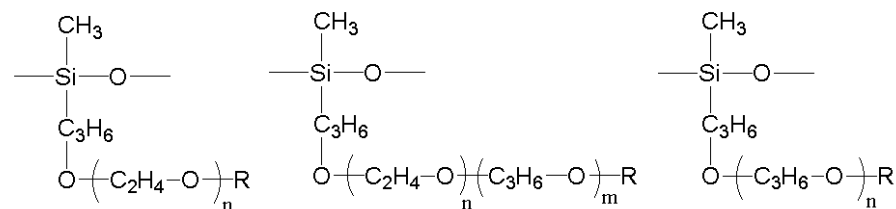
10



20



30



40

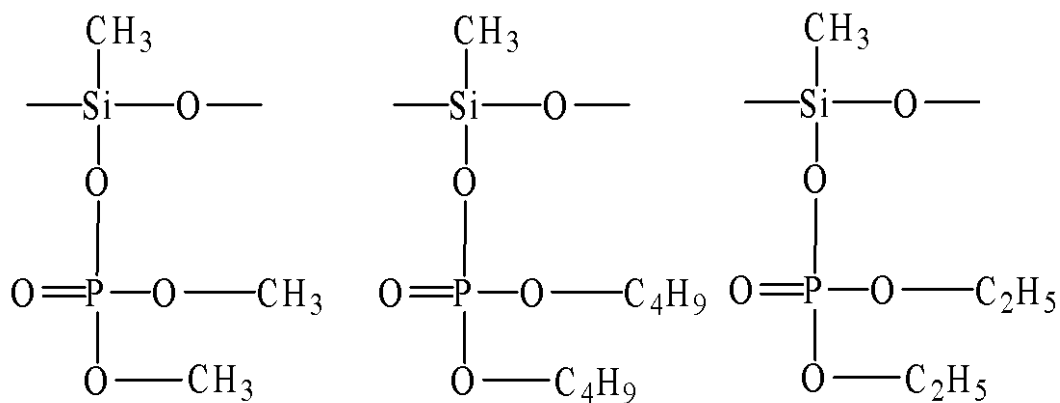
【 0 0 4 5 】

構造単位 D の具体例

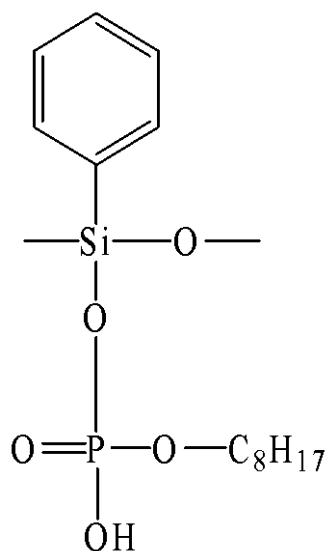
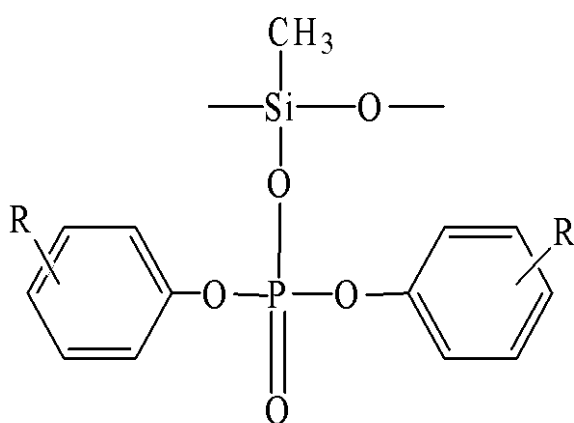
【 0 0 4 6 】

【 化 1 1 】

50



10

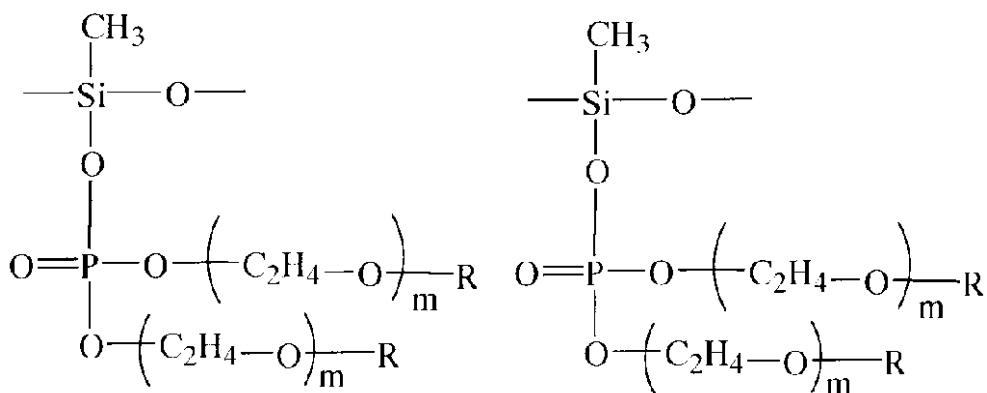


20

【 0 0 4 7 】

【 化 1 2 】

30



40

【 0 0 4 8 】

各構成単位中の a, b, c, d は、これら構成単位の、構成数を示すものであり、a は 0 を含む整数、b、c 及び d はそれぞれ正の整数を表す。好ましくは a + b + c + d の下限は 3 であり、上限は 1000 である。a + b + c + d が、3 未満であると、揮散性等の問題があり、好ましくない。より好ましい下限は 6 である。また上限は、好ましくは 100 以下であり、より好ましくは 50 以下である。余り大きすぎると粘度が高くなり過ぎ、ハ

50

ンドリング性が悪くなる。

a, b, c, dを全二官能性構成単位(W)の数を1とした場合に、それに対する割合で表現した値を各々A, B, C, Dと表現する。

Aの下限は、好ましくは0であり、上限は、好ましくは0.6である。Aが、0.6を超えると、透明性に影響を及ぼすので好ましくない。

【0049】

Bの下限は、好ましくは0.1であり、上限は、好ましくは0.9である。Bが0.1未満では、透明性に問題があるため好ましくなく、又、0.9を超える場合は、流動性改良効果に劣るため好ましくない。Bのより好ましい下限は、0.2である。又、より好ましい上限は、0.85である。

10

【0050】

Cの下限は、好ましくは0.01であり、上限は、好ましくは0.4である。Cが0.01未満であると透明性が劣るため好ましくなく、0.4を超えると耐熱性に劣るため、好ましくない。Cのより好ましい下限は、0.05である。又、より好ましい上限は、0.3である。

Dの下限は、好ましくは0.01であり、上限は、好ましくは0.4である。Dが0.01未満であると、流動性改良効果に劣り、0.4を超えると耐熱性に劣るため好ましくない。Dの好ましい下限は、0.05である。又、より好ましい上限は、0.3である。

なお、これらの構造単位の比率は、シロキサン化合物を、¹H-NMRで分析した測定データから算出してモル含有率(mol/mol)で示したものである。

20

【0051】

本発明で使用するシロキサン化合物は、上述の特徴を有するものであり、これらは単独で使用しても、二種類以上併用しても良い。

【0052】

また、該シロキサン化合物は、公知の方法により得ることが出来、例えば、シリコーンハンドブック(日刊工業新聞社(1990))に詳述されている。

具体的には、置換法や直接法により、オルガノクロロシランを合成し、更にアルコールなどを反応させて、オルガノアルコキシシラン等を得る。これらオルガノクロロシランやオルガノアルコキシシランを用いて縮合反応によりシロキサン化合物が得られる。この様にして得られるシロキサン化合物中のSi-H基に、目的のシロキサン化合物の置換基に対応する、アルケン、アルキン、アルコール、カルボン酸、リン酸等の各種官能基を含有する化合物の付加反応により、得ることが出来る。このSi-H基の付加反応に際して、触媒として、白金、パラジウム、ニッケル、ロジウム等の金属或いはそれらの化合物や錯体等を用いて行っても良い。本発明で使用するシロキサン化合物は、例えば特開平6-128380号公報に記載のオルガノポリシロキサン-ポリラクトン共重合体の製造方法や、特開2001-247582号公報に記載のリン酸化ポリオルガノシロキサンの製造方法等を適用することができる。

30

また、このようなシロキサン化合物を市場より入手してもよい。

【0053】

本発明の熱可塑性樹脂組成物に於ける(A)ポリカーボネート樹脂と(B)スチレン系樹脂の割合は、(A)ポリカーボネート樹脂95~5重量部および(B)スチレン系樹脂5~95重量部である。スチレン系樹脂が5重量部未満では流動性改良効果が不十分であり、95重量部を超えると耐熱性が不十分となる。スチレン系樹脂の割合の下限は、好ましくは6重量部以上であり、より好ましくは7重量部以上である。スチレン系樹脂の割合の上限は、好ましくは70重量部以下であり、より好ましくは60重量部以下であり、更に好ましくは50重量部以下である。

40

【0054】

本発明の熱可塑性樹脂組成物に於けるシロキサン化合物の割合は、(A)ポリカーボネート樹脂と(B)スチレン系樹脂の合計100重量部に対し、(C)シロキサン化合物0.001~20重量部の範囲である。シロキサン化合物が0.001重量部未満では流動性

50

改良効果が不十分であり、20重量部を超えると耐熱性が不十分となる。シロキサン化合物の割合の下限は、好ましくは0.05重量部以上であり、より好ましくは0.1重量部以上である。シロキサン化合物の割合の上限は、好ましくは10重量部以下であり、より好ましくは5重量部以下である。

【0055】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造する方法としては、最終成形品を成形する直前までの任意の段階で、当業者に周知の種々の方法によって配合し、混練する方法が挙げられる。配合方法としては、例えば、タンブラー、ヘンシェルミキサー等で混合する方法や、フィーダーにより定量的に押出機ホッパーに供給して混合する方法等が挙げられる。混練方法としては、一軸押出機、二軸押出機などを用いて混練する方法が挙げられる。

10

【0056】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には更にその目的に応じ、所望の特性を付与する為のポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の他のポリマーや、難燃剤、耐衝撃改良剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、離型剤、滑剤、相溶化剤、発泡剤、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭素繊維、繊維状マグネシウム、チタン酸カリウムウィスカー、セラミックスウィスカー、マイカ、タルク等の補強剤、充填剤、染顔料等を、一種又は二種以上添加含有させてもよい。

【0057】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、ブロー成形等、慣用の成形方法に従って、所望の成形品とすることができる。本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品の用途としては、例えば、シート、フィルム、雑貨、家電部品、自動車部品、建築材料、中空容器などが挙げられる。

20

【0058】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

各実施例にて使用した原材料は下記の通りである。

(1) ポリカーボネート樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製品 商品名：ユーピロン（登録商標） S-2000（粘度平均分子量25,000）

(2) ポリカーボネート樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製品 商品名：ユーピロン（登録商標） S-3000（粘度平均分子量21,000）

30

(3) ポリスチレン樹脂：三菱化学株式会社製品 商品名：ダイヤレックス（登録商標） HH-102

(4) 超耐熱性ポリスチレン樹脂：積水化成工業株式会社製品 商品名：ダイラーク（登録商標） D-232

(5) HIP S樹脂：三菱化学株式会社製品 商品名：ダイヤレックス（登録商標） HT478

(6) ABS樹脂：日本エイアンドエル株式会社製品 商品名：サンタック（登録商標） UT-61

(7) 流動性改良剤：ポリカプロラクトン：ダイセル化学工業株式会社 商品名：プラクセル H1P（分子量10,000）

40

(8)～(9) シロキサン化合物A～B：日本ユニカー株式会社製（下記表1記載）

なお、表中の構造単位の比率は、シロキサン化合物を、¹H-NMRで分析した測定データから算出してモル含有率（mol/mol）で示し、粘度は50℃における測定値を示した。

【0059】

【表1】

	シロキサン化合物中の二官能性構成単位(W)含有割合										粘度 mPa/s
	脂肪族系(A)		芳香族系(B)		エステル系(C)		エーテル系(C)		リン系(D)		
A	-	-	B-1	0.6	C-1	0.22	-	-	D-1	0.18	1270
B	A-1	0.06	B-1	0.50	C-1	0.07	C-2	0.13	D-2	0.24	160

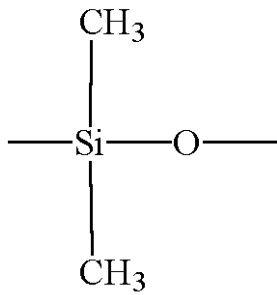
【0060】

なお、表1中の置換基を示すA-1、B-1、C-1、C-2、D-1、D-2は、それぞれ以下のような置換基を示す。

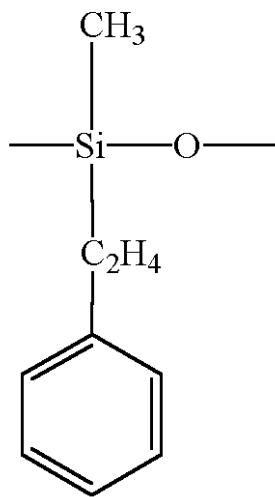
【0061】

【化13】

A-1



B-1



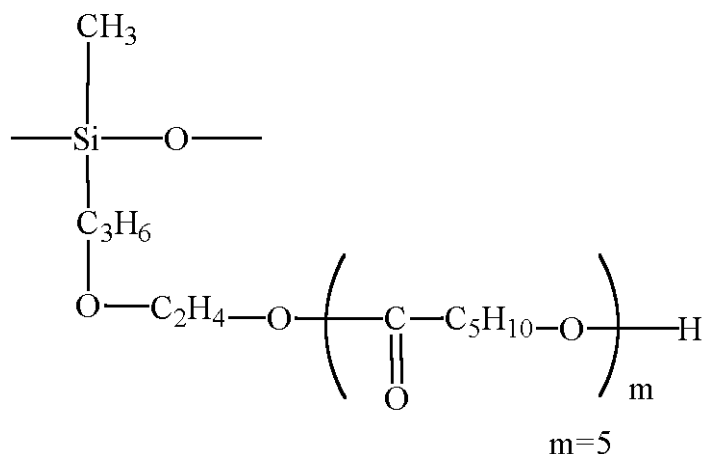
【0062】

【化14】

10

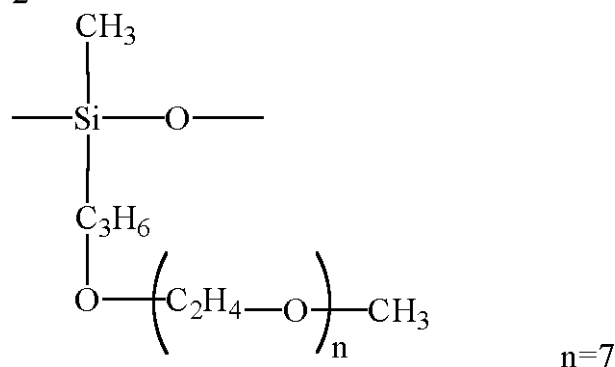
20

C-1



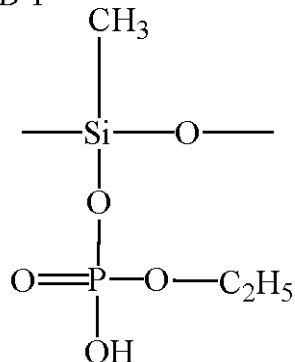
10

C-2

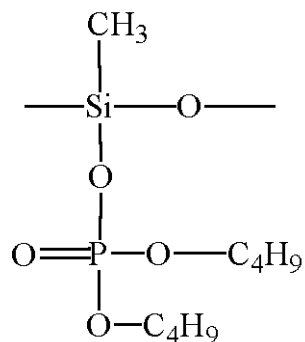


20

D-1



D-2



30

【0063】

〔実施例1, 2, 5~8〕〔比較例1, 2, 4, 5〕

表2に記載の比率で、ポリカーボネート樹脂と、同表に記載のスチレン系樹脂、実施例と比較例2では、シロキサン化合物又はポリカプロラクトン（公知の流動性改良剤）のいずれかの添加剤とを、ヘンシェルミキサー、又はタンブラーにて混合し、φ65mmの一軸ベント式押出機を用いて、バレル温度260℃で押出してペレットを得た。このペレットを熱風乾燥器中で100℃にて8時間以上乾燥した後、樹脂温度260℃、金型温度80℃にて、物性測定用試験片を射出成形し、評価を行った。結果を表2に示す。

40

【0064】

〔実施例3, 4〕〔比較例3〕

表2に記載の比率で、ポリカーボネート樹脂と同表に記載のスチレン系樹脂、実施例ではシロキサン化合物とを、ヘンシェルミキサー、又はタンブラーにて混合し、φ65mmの一軸ベント式押出機を用いて、バレル温度270℃で押出してペレットを得た。このペレットを熱風乾燥器中で120℃にて5時間以上乾燥した後、樹脂温度280℃、金型温度80℃にて、物性測定用試験片を射出成形し、評価を行った。結果を表2に示す。

50

【0065】

【表2】

	PC	重量部	スチレン系樹脂	重量部	添加剤	重量部	Q値 ×0.01cc/s	DTUL °C	曲げ弾性率 MPa
実1	S-2000	70	HH-102	30	A	1.0	47.2	119	2680
実2	S-2000	70	HH-102	30	A	4.0	112.3	106	2710
実3	S-2000	90	D-232	10	B	1.0	30.9	131	2570
実4	S-2000	90	D-232	10	B	8.0	181.8	114	2700
実5	S-2000	70	HT478	30	A	1.0	32.8	118	2240
実6	S-2000	70	HT478	30	A	2.0	52.6	115	2270
実7	S-3000	55	UT-61	45	A	1.0	28.3	109	2480
実8	S-3000	55	UT-61	45	A	4.0	89.4	103	2530
比1	S-2000	70	HH-102	30	—	—	24.4	122	2620
比2	S-2000	70	HH-102	30	HIP	5.0	33.1	97	2730
比3	S-2000	90	D-232	10	—	—	14.2	134	2540
比4	S-2000	70	HT478	30	—	—	21.5	122	2170
比5	S-3000	55	UT-61	45	—	—	18.0	112	2390

10

【0066】

(注) 前記表中「実」は実施例を、「比」は比較例を表す。

各実施例における評価方法は下記の通りである。

20

流動性 (Q 値) : 高化式フローテスターを用いて、荷重 160 kgf/cm^2 、直径 1 mm × 長さ 10 mm のノズルからの 240°C における、樹脂の流出量を測定した。 (cc/s)。但し、実施例 3, 4 及び、比較例 2 は、 280°C にて測定した。

曲げ弾性率 (MPa) : ASTM D790 に基づき、 23°C にて測定した。

荷重撓み温度 (DTUL) : ASTM D-648 に基づき、荷重 1.82 MPa にて測定した。

【0067】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、流動性がポリカーボネート樹脂とスチレン系樹脂との組成物に比べ非常に優れており、耐熱性や弾性率も良好であり、流動性がより一層必要な各種用途に有用である。

30

フロントページの続き

(72)発明者 田村 匡希

神奈川県平塚市東八幡五丁目 6 番 2 号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

F ターム(参考) 4J002 BC03X BC06X BC07X BC08X BC09X BH01X BN14X CG01W CG02W CG03W
CP113 CP183 GG01 GL00 GN00