(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
2005 年9 月15 日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/085353 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08L 69/00, C08K 5/42

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003936

(22) 国際出願日: 2005 年3 月8 日 (08.03.2005)

(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2004-065905 2004 年3 月9 日 (09.03.2004) 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): 磯崎 敏夫 (ISOZAKI, Toshio) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP). 池田 佳生 (IKEDA, Yoshio) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP). 石川 康弘 (ISHIKAWA, Yasuhiro) [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 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

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

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品

(57) **Abstract:** Disclosed is a polycarbonate resin composition which has an excellent balance among fluidity, rigidity, heat resistance and impact resistance while maintaining flame retardance. The polycarbonate resin composition further has an excellent recycling efficiency. Also disclosed is a molded article of such a polycarbonate resin composition. A polycarbonate resin composition contains a resin mixture (A) composed of 10-100 mass% of an aromatic polycarbonate resin (A-1) wherein a dihydroxybiphenyl is used in a part of a divalent phenol as the raw material and 90-0 mass% of an aromatic polycarbonate resin other than the aromatic polycarbonate resin (A-2), and an amorphous styrene resin (B). The mass ratio between the component (A) and the component (B) is within a range from 50:50 to 95:5. Also disclosed is an injection molded article made from such a polycarbonate resin composition.

(57) 要約: 難燃性を維持し、流動性、剛性、耐熱性及び耐衝撃性のバランスに優れ、且つリサイクル性にも優れたポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品を提供する。 （Ａ）（Ａ－１）原料の二価フェノールの一部にジヒドロキシビフェニルを用いた芳香族ポリカーボネート樹脂１０～１００質量%及び（Ａ－２）該芳香族ポリカーボネート樹脂以外の芳香族ポリカーボネート樹脂９０～０質量%からなる樹脂混合物並びに（Ｂ）非晶質スチレン系樹脂を含み、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との割合が質量比で５０：５０～９５：５の範囲にあるポリカーボネート樹脂組成物、並びにこのポリカーボネート樹脂組成物からなる射出成形品である。

WO 2005/085353 A1

明 細 書

ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品

技術分野

[0001] 本発明はポリカーボネート樹脂組成物、この樹脂組成物を射出成形してなる射出成形品に関し、より詳しくは、難燃性を維持し、流動性、剛性、耐熱性及び耐衝撃性のバランスに優れ、且つリサイクル性にも優れたポリカーボネート樹脂組成物及びその射出成形品に関するものである。その射出成形品は、自動車部品や、OA(オフィスオートメーション)機器、電気・電子機器、家庭電化機器のハウジウングや各種部品に好適に使用される。

背景技術

[0002] ポリカーボネート樹脂/スチレン系アロイは、剛性、耐衝撃性等の機械的性質に優れ、また流動性、耐熱性、電気的性質、寸法安定性にも優れることから家電、自動車等多くの分野に幅広く用いられている。近年では軽量化の観点から更なる部品の薄肉化が要求されており、材料の流動性向上が求められている。

また、ポリカーボネート樹脂はそれ自体が自己消火性であるが、アロイ化することにより難燃性は低下する。ポリカーボネート樹脂をOA、情報・通信、電気・電子機器の素材として使用する場合、安全性のさらなる向上のため、難燃性の程度をより高めることが要請されている。

ポリカーボネート樹脂/スチレン系樹脂アロイにおいて、流動性をさらに上げるためにはスチレン系樹脂の含有量を増やしたり、ポリカーボネート樹脂の分子量を下げる方法が一般的であるが、スチレン系樹脂の含有量を増やすと面衝撃が低下すると共に、難燃性も低下する。また、ポリカーボネート樹脂の分子量を下げるとアイゾット衝撃強度や伸びが低下してしまい、流動性とこれら物性をバランスすることは困難である。

また、一般にポリカーボネート樹脂に可塑剤を添加することによって、ポリカーボネート樹脂の流動性を向上させる方法は古くから提案されている(例えば、特許文献1参照)。ポリカーボネート系材料ではリン酸エステルが可塑剤として用いられ、比較的

流動性と耐衝撃性のバランスに優れ、また難燃性も付与することが知られている。しかしながら、リン酸エステルを添加すると材料の耐熱性低下、成形時の金型付着や成形品の外観不良発生、またポリカーボネートの加水分解を引き起こすことによるリサイクル性の低下等の問題が生じる。一方、これらの問題点を解決するために、次世代の難燃系材料としてシリコーン系材料の開発が進められてきているが、大型成形品に適用可能な流動性を有する材料は、まだ開発されていない。

[0003] 特許文献1:特公平7−68445号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、難燃性を維持し、流動性、剛性、耐熱性及び耐衝撃性のバランスに優れ、且つリサイクル性にも優れたポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂として、その全部又は一部がポリカーボネート−ビフェノール共重合体であるポリカーボネート樹脂を用い、このポリカーボネート樹脂組成物及び非晶質スチレン系樹脂のそれぞれを特定量配合した樹脂組成物が、難燃性を維持したまま、流動性、剛性、耐熱性及び耐衝撃性のバランスに優れる上、成形加工性及び長期安定性にも優れ、且つリサイクル性にも優れること、そして、この樹脂組成物を射出成形してなる成形品は良好な外観を有することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、以下のポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品を提供するものである。

[0006] 1. (A)(A−1)原料の二価フェノールの一部にジヒドロキシビフェニルを用いた芳香族ポリカーボネート樹脂10ー100質量%及び(A−2)該芳香族ポリカーボネート樹脂以外の芳香族ポリカーボネート樹脂90ー0質量%からなる樹脂混合物並びに(B)非晶質スチレン系樹脂を含み、(A)成分と(B)成分との割合が質量比で50:50ー95:5にあることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

2. (B)成分の非晶質スチレン系樹脂が、ゴム状重合体の存在下又は不存在下に重合したスチレンと、アクリロニトリル及びメタクリル酸メチルから選ばれる少なくとも一種との共重合体である上記1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

3. (A−2)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂が、ポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂である上記1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

4. ポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂のポリオルガノシロキサンがポリジメチルシロキサンである上記3に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

5. (A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、(C)無機充填剤1ー20質量部を含む上記1ー4のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

6. (A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、(D)耐衝撃性向上剤1ー15質量部を含む上記1ー5のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

7. (A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、(E)有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも一種0.05ー2質量部を含む上記1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

8. (E)成分が、スルホン酸アルカリ金属塩、スルホン酸アルカリ土類金属塩、ポリスチレンスルホン酸アルカリ金属塩及びポリスチレンスルホン酸アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも一種である上記7に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

9. (A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、(C)無機充填剤1ー20質量部を含む上記7又は8に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

10. (A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、(D)耐衝撃性向上剤1ー15質量部を含む上記7ー9のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

11. 上記1ー10のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる射出成形品。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、流動性、剛性、耐熱性及び耐衝撃性のバランスに優れ、且つリサイクル性にも優れたポリカーボネート樹脂組成物及びその射出成形品を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、(A−1)原料の二価フェノールの一部にジヒドロキシビフェニルを用いた芳香族ポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシビフェニル以外の二価フェノールとジヒドロキシビフェニルとの混合二価フェノールを用い、以下に示す(A−2)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂と同様にして製造することができる。(A−2)ポリカーボネート樹脂としては、特に制限はなく種々のものを挙げることができる。通常、二価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。二価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法又は溶融法、すなわち、二価フェノールとホスゲンの反応、二価フェノールとジフェニルカーボネート等とのエステル交換法により反応させて製造されたものを用いることができる。

[0009] 二価フェノールとしては、様々なものを挙げることができるが、特に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−3, 5−ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4−ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4−ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4−ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4−ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4−ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4−ヒドロキシフェニル)エーテル及びビス(4−ヒドロキシフェニル)ケトン等を挙げることができる。

[0010] 特に、好ましい二価フェノールとしては、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、特に、ビスフェノールAを主原料としたものである。

カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、又はハロホルメート等であり、具体的にはホスゲン、二価フェノールのジハロホーメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等である。この他、二価フェノールとしては、ハイドロキノン、レゾルシン及びカテコール等を挙げることができる。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、二種以上を混合して用いてもよい。

[0011] なお、(A−1)、(A−2)成分のポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1, 1, 1−トリス(4−ヒドロキシフェニル)エタン、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、フロログリシン、トリメリ

ット酸及びイサチンビス(o—クレゾール)等がある。また、分子量の調節のためには、フェノール、p—t—ブチルフェノール、p—t—オクチルフェノール及びp—クミルフェノール等が用いられる。

[0012] また、本発明で(A—1)、(A—2)成分として用いるポリカーボネート樹脂としては、テレフタル酸等の2官能性カルボン酸、又はそのエステル形成誘導体等のエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル—ポリカーボネート樹脂等の共重合体、又は種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。

[0013] 本発明で(A—1)、(A—2)成分として用いるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、通常10,000ー50,000、好ましくは13,000ー35,000、さらに好ましくは15,000ー20,000である。この粘度平均分子量(Mv)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の粘度を測定し、これより極限粘度[η]を求め、次式にて算出するものである。

$[\eta]=1.23\times10^{-5}Mv^{0.83}$

[0014] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、(A—1)、(A—2)成分のポリカーボネート樹脂としては、ポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂も用いることができる。ポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部からなるものであり、例えば、ポリカーボネートオリゴマーとポリオルガノシロキサン部を構成する末端に反応性基を有するポリオルガノシロキサンとを、塩化メチレン等の溶媒に溶解させ、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を加え、トリエチルアミン等の触媒を用い、界面重縮合反応することにより製造することができる。

ポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂は、例えば、特開平3—292359号公報、特開平4—202465号公報、特開平8—81620号公報、特開平8—302178号公報及び特開平10—7897号公報等に開示されている。

[0015] ポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂のポリカーボネート部の重合度は、3ー100、ポリオルガノシロキサン部の重合度は2ー500程度のものが好ましく用いられる。また、ポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂のポリオ

ルガノシロキサンの含有量としては、通常0．1ー2質量%、好ましくは0．3ー1．5質量%の範囲である。

本発明に用いられるポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、通常5，000ー100，000、好ましくは10，000ー30，000、特に好ましくは12，000ー30，000である。

ポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性の向上の観点から有用である。ポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂において、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等が好ましく、ポリジメチルシロキサンが特に好ましい。

ここで、これらの粘度平均分子量（Mv）は、上記ポリカーボネート樹脂と同様に求めることができる。

本発明においては、（A−2）成分として、ポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂を用いることが好ましい。

[0016] さらに、本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、（A−1）、（A−2）成分のポリカーボネート樹脂としては、分子末端が炭素数10ー35のアルキル基を有するポリカーボネート樹も用いることができる。

ここで分子末端が炭素数10ー35のアルキル基を有するポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネート樹脂の製造において、末端停止剤として、炭素数10ー35のアルキル基を有するアルキルフェノールを用いることにより得ることができる。

これらのアルキルフェノールとしては、デシルフェノール、ウンデシルフェノール、ドデシルフェノール、トリデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ペンタデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、ヘプタデシルフェノール、オクタデシルフェノール、ノナデシルフェノール、イコシルフェノール、ドコシルフェノール、テトラコシルフェノール、ヘキサコシルフェノール、オクタコシルフェノール、トリアコンチルフェノール、ドトリアコンチルフェノール及びペンタトリアコンチルフェノール等が挙げられる。

[0017] これらのアルキルフェノールのアルキル基は、水酸基に対して、o−、m−、p−のいずれの位置であってもよいが、p−の位置が好ましい。アルキル基は、直鎖状、分岐

状又はこれらの混合物であってもよい。

この置換基としては、少なくとも1個が前記の炭素数10ー35のアルキル基であればよく、他の4個は特に制限はなく、炭素数1ー9のアルキル基、炭素数6ー20アリール基、ハロゲン原子又は無置換であってもよい。

[0018] この分子末端が炭素数10ー35のアルキル基を有するポリカーボネート樹脂は、後述するポリカーボネート系樹脂のいずれの場合でもよく、例えば、二価フェノールとホスゲン又は炭酸エステル化合物との反応において、分子量を調節するために、これらのアルキルフェノールを末端封止剤として用いることにより得られるものである。

[0019] 例えば、塩化メチレン溶媒中において、トリエチルアミン触媒、上記炭素数が10ー35のアルキル基を有するフェノールの存在下、二価フェノールとホスゲン、あるいはポリカーボネートオリゴマーとの反応により得られる。ここで、炭素数が10ー35のアルキル基を有するフェノールは、ポリカーボネート樹脂の片末端又は両末端を封止し、末端が変性される。この場合の末端変性は、全末端に対して20%以上、好ましくは50%以上とされる。すなわち、他の末端は、水酸基末端、又は下記の他の末端封止剤を用いて封止された末端である。

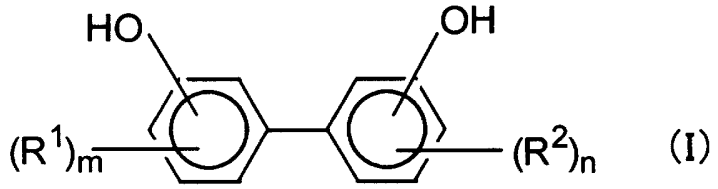
[0020] 他の末端封止剤として、ポリカーボネート樹脂の製造で常用されているフェノール、p—クレゾール、p—tert—ブチルフェノール、p—tert—オクチルフェノール、p—クミルフェノール、p—ノニルフェノール、p—tert—アミルフェノール、ブロモフェノール及びトリブロモフェノール、ペンタブロモフェノール等を挙げることができる。中でも、環境問題からハロゲンを含まない化合物が好ましい。

また、高流動化のためには、芳香族ポリカーボネート樹脂の分子末端は、炭素数10ー35のアルキル基であるものが好ましい。分子末端を炭素数10以上のアルキル基にすると、ポリカーボネート樹脂組成物の流動性が向上する。しかし、分子末端が炭素数36以上のアルキル基では、耐熱性及び耐衝撃性が低下する。

[0021] 上述したように、(A—1)原料の二価フェノールの一部にジヒドロキシビフェニルを用いた芳香族ポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシビフェニル以外の二価フェノールとジヒドロキシビフェニルとの混合二価フェノールを用い、(A—2)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂と同様にして製造することができる。ジヒドロキシビフェニルとしては、

下記一般式(I)

[0022] [化1]



(I)

(式中、R^1及びR^2は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1ー6のアルキル基、炭素数5ー7のシクロアルキル基、炭素数6ー12の置換又は無置換のアリール基及びハロゲン原子から選ばれる基を示す。m及びnは1ー4の整数である。)

[0023] 表される化合物が挙げられる。具体的には、4, 4'ージヒドロキシビフェニル、3, 3'ージメチルー4, 4'ージヒドロキシビフェニル、3, 5, 3', 5'ーテトラメチルー4, 4'ージヒドロキシビフェニル、3, 3'ージフェニルー4, 4'ージヒドロキシビフェニル及び2, 3, 5, 6, 2', 3', 5', 6'ーヘキサフルオロー4, 4'ージヒドロキシビフェニルなどが挙げられる。これらのジヒドロキシビフェニルは、芳香族ポリカーボネート重合時に二価フェノールと併用して使用されるが、その使用量は、二価フェノールの全量に基づき、通常5ー50モル%程度、好ましくは5ー30モル%である。ジヒドロキシビフェニルの含有率が5モル%以上であると、十分な難燃性効果が得られ、また50モル%以下であると、良好な耐衝撃性が得られる。

本発明の樹脂組成物における(A)成分は、(A−1)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂10ー100質量%及び(A−2)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂90ー0質量%からなる樹脂混合物であり、(A−1)成分が10質量%以上であると、期待通りの難燃性の向上が得られる。(A−1)成分は、好ましくは15ー100質量%、(A−2)成分は、好ましくは85ー0質量%である。

[0024] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物の(B)成分は非晶質スチレン系樹脂であり、ゴム変性スチレン系樹脂及び/又はゴム未変性スチレン系樹脂を挙げることができる。上記ゴム変性スチレン系樹脂は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体を含むものをいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び

必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法により得られる。

ゴム変性スチレン系樹脂及び／又はゴム未変性スチレン系樹脂として、各種のスチレン系樹脂が存在するが、スチレン単量体以外に他の単量体として、アクリロニトリル又はメタクリル酸メチルを併用することにより得られるゴム変性スチレン共重合体又はゴム未変性スチレン共重合体がポリカーボネートとの相溶性を向上させる点から好ましい。具体的には、ABS樹脂（アクリロニトリル－ブタジエンゴム－スチレン共重合体、AES樹脂（アクリロニトリル－エチレンプロピレンゴム－スチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル－アクリルゴム－スチレン共重合体）、MBS樹脂（メタクリ酸メチル－ブタジエンゴム－スチレン共重合体）、AS樹脂（アクリロニトリル－スチレン共重合体）、MS樹脂（メタクリ酸メチル－スチレン共重合体）などを挙げることができる。

本発明の樹脂組成物において（B）非晶質スチレン系樹脂の含有量は、（A）及び（B）成分の合計量中5ー50質量％であることを要する。（B）成分の含有量が5質量％未満であると、流動性が向上せず、50質量％を超えると、耐熱性、耐衝撃性（面衝撃強度、アイゾット衝撃強度）及び難燃性が低下する。（B）成分の含有量は、好ましくは10ー40質量％である。

[0025] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、剛性や難燃性を向上させるために、必要に応じて（C）無機充填剤を配合することができる。無機充填剤としては、タルク、マイカ、カオリン、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムなどが用いられる。これら無機充填剤の中でも、その形態が板状であるタルクやマイカが特に好ましい。そして、このタルクは、マグネシウムの含水ケイ酸塩であり、一般に市販されているものを用いることができる。さらに、ここで用いるタルクとしては、通常、その平均粒径が0．1ー50μm程度であるものが用いられるが、平均粒径0．2ー20μmであるものが特に好適に用いられる。

本発明の樹脂組成物において、（C）無機充填剤の配合量は、（A）及び（B）成分の合計100質量部に対して、通常1ー20質量部程度であり、好ましくは2ー15質量部である。

[0026] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、耐衝撃性を向上させるために、必要に

応じて(D)耐衝撃向上剤を配合することができる。耐衝撃向上剤としては、コアーシェルエラストマーが好ましい。コアーシェルエラストマーは、コア(芯)とシェル(殻)から構成される二層構造を有しており、コア部分は軟質なゴム状態であって、その表面のシェル部分は硬質な樹脂状態であり、エラストマー自体は粉末状(粒子状態)であるグラフトゴム状弾性体である。このコアーシェルエラストマーは、ポリカーボネート樹脂と溶融ブレンドした後も、その粒子状態は、大部分がもとの形態を保っている。配合されたグラフトゴム状弾性体の大部分がもとの形態を保っていることにより、均一に分散し表層剥離を起こさない効果が得られる。

このコアーシェルエラストマーとしては、種々のものを挙げることができ、市販のものとしては、例えば、EXL2603(呉羽化学工業社製)、ハイブレンB621(日本ゼオン社製)、KM−330(ローム&ハース社製)、メタブレンW529、メタブレンS2001、メタブレンC223、メタブレンB621(三菱レイヨン社製)等が挙げられる。

本発明の樹脂組成物において、(D)耐衝撃向上剤の配合量は、(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して、通常1ー15質量部程度であり、好ましくは3ー10質量部である。(D)成分の配合量を1質量部以上とすることにより、耐衝撃性の改良効果が得られ、15質量部以下とすることにより、難燃性、耐熱性及び剛性を維持することができる。

[0027] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、難燃性を向上させるために、必要に応じて(E)有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも一種を配合することができる。有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩としては、種々のものがあるが、少なくとも一つの炭素原子を有する有機酸又は有機酸エステルの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。ここで、有機酸又は有機酸エステルは、有機スルホン酸, 有機カルボン酸などである。一方、アルカリ金属は、リチウム, ナトリウム, カリウム, セシウムなど、アルカリ土類金属は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどであり、この中で、ナトリウム, カリウムの塩が好ましく用いられる。また、その有機酸の塩は、フッ素、塩素, 臭素のようなハロゲンが置換されていてもよい。アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

上記各種の有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩の中で、例えば、有機スルホン酸の場合、下記一般式(II)

$$(CaF_{2a+1}SO_3)_bM \qquad (II)$$

(式中、aは1ー10の整数を示し、Mはリチウム，ナトリウム，カリウム，セシウムなどのアリカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロナチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属を示し、bはMの原子価を示す。)

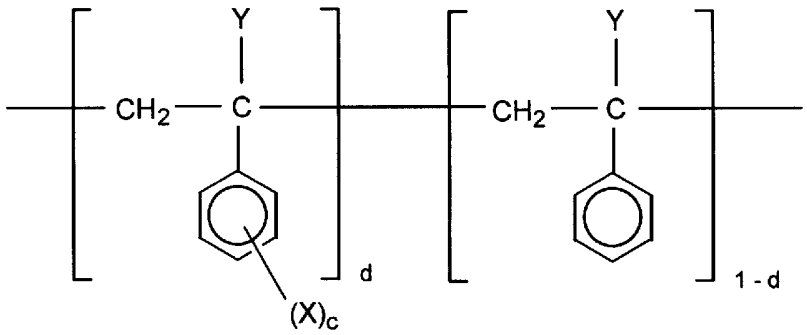
で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩が好ましく用いられる。これらの化合物としては、例えば、特公昭47−40445号公報に記載されているものがこれに該当する。

[0028] 上記一般式(II)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，パーフルオロオクタンスルホン酸など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、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などの有機スルホン酸のアルカリ金属塩などを挙げることができる。

また、有機カルボン酸としては、例えば、パーフルオロギ酸，パーフルオロメタンカルボン酸，パーフルオロエタンカルボン酸，パーフルオロプロパンカルボン酸，パーフルオロブタンカルボン酸，パーフルオロメチルブタンカルボン酸，パーフルオロヘキサンカルボン酸，パーフルオロヘプタンカルボン酸，パーフルオロオクタンカルボン酸などを挙げることができ、これら有機カルボン酸のアルカリ金属塩が用いられる。

次に、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、下記一般式(III)

[0029] [化2]



(III)

(式中、Xはスルホン酸塩基、Yは水素又は炭素数1ー10の炭化水素基を示す。cは1ー5である。dはモル分率を表し、0＜d≦1である。)

[0030] で表わされるスルホン酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂を用いることができる。

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、バリウム等が挙げられる。

式中、Yは水素基原子又は炭素数1ー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。また、cは1ー5であり、dは、0＜d≦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、部分置換したものであってもよい。

本発明の難燃性の効果を得るためには、スルホン酸塩基の置換比率は、スルホン酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の含有量等を考慮して決定され、特に制限なく、一般的には10ー100％置換のものが用いられる。

[0031] なお、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において、スルホン酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂は、上記一般式(III)のポリスチレン樹脂に限定されるものではなく、スチレン系単量体と共重合可能な他の単量体との共重合体であってもよい。

ここで、スルホン酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の製造方法としては、(1) 上記のスルホン酸基等を有する芳香族ビニル系単量体、又はこれらと共重合可能な他の単量体とを重合又は共重合する方法。(2) 芳香族ビニル系重合体、又は芳香族ビニル

系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体、又はこれらの混合重合体をスルホン化し、アルカリ金属化合物及び／又アルカリ土類金属化合物で中和する方法がある。

[0032] 例えば、上記(2)の方法としては、ポリスチレン樹脂の1，2―ジクロロエタン溶液に濃硫酸と無水酢酸の混合液を加えて加熱し、数時間反応することにより、ポリスチレンスルホン酸化物を製造する。次いで、スルホン酸基と当モル量の水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムで中和することによりポリスチレンスルホン酸カリウム塩又はナトリウム塩を得ることができる。

本発明で用いる、スルホン酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の重量平均分子量としては、1，000ー300，000、好ましくは2，000ー200，000程度である。なお、重量平均分子量は、GPC法で測定することができる。

本発明の樹脂組成物において、(E)アルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩の配合量は、(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して、通常0．05ー2質量部程度であり、好ましくは0．05ー1質量部、より好ましくは0．1ー1質量部である。(E)成分の配合量を0．05質量部以上とすることにより、難燃性の向上効果が得られ、2質量部以下とすることにより、配合量に見合った難燃性の向上効果が認められる。

[0033] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、さらなる難燃性向上のために、必要に応じて(F)反応基含有シリコーン化合物を配合することができる。反応基含有シリコーン化合物は、反応基を有する(ポリ)オルガノシロキサン類であり、その骨格としては、下記一般式(IV)

$$R^3_e R^4_f SiO_{(4-e-f)/2} \qquad (IV)$$

(式中、R^3は反応基、R^4は炭素数1ー12の炭化水素基を示し、$0<e\leqq 3$、$0\leqq f<3$、$0<e+f\leqq 3$である。)

で表される基本構造を有する重合体、共重合体である。また、反応基としては、アルコキシ基、アリールオキシ、ポリオキシアルキレン基、水素基、水酸基、カルボキシル基、シラノール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、ビニル基などを含有するものである。中でも、アルコキシ基、水素基、水酸基、エポキシ基が好ましく、メトキシ基、ビニル基が特に好ましい。

これら反応基含有シリコーン化合物としては、複数の反応基を有するシリコーン化合物、異なる反応基を有するシリコーン化合物を併用することもできる。この反応基含有シリコーン化合物は、その反応基(R^3)／炭化水素基(R^4)が、通常0．1ー3、好ましくは0．3ー2程度のものである。これらシリコーン化合物は液状物、ハウダーなどであるが、溶融混練において分散性の良好なものが好ましい。例えば、室温での動粘度が10ー500，000mm^2／s程度の液状のものを例示できる。

本発明の樹脂組成物において、(F)反応基含有シリコーン化合物の配合量は、(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して、通常0．1ー3質量部程度であり、好ましくは0．1ー2質量部である。(F)成分の配合量を0．1質量部以上とすることにより、さらなる難燃性の向上効果が得られ、3質量部以下とすることにより、配合量に見合った難燃性の向上効果が認められる。

[0034] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、さらなる難燃性向上(例えばUL94におけるV−0、5V)のために、必要に応じて(G)ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を配合することができる。PTFEの平均分子量は、500，000以上であることが好ましく、特に好ましくは500，000ー10，000，000である。

PTFEのうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、さらに高い溶融滴下防止性を付与することができる。フィブリル形成能を有するPTFEには特に制限はないが、例えば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、例えばテフロン(登録商標)6−J(三井・デュポンフロロケミカル社製)、ポリフロンD−1、ポリフロンF−103、ポリフロンF201(ダイキン工業社製)、CD076(旭硝子フロロポリマーズ社製)等が挙げられる。

また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロンF5(モンテフルオス社製)、ポリフロンMPA、ポリフロンFA−100(ダイキン工業社製)等が挙げられる。これらのPTFEは、単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。上記のようなフィブリル形成能を有するPTFEは、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、6．9ー690kPa(1ー100psi)の圧力下、温度0ー200℃、好ましくは20ー100℃で重合させることによって得られる。

[0035] 本発明の樹脂組成物において、(G)PTFEの配合量は、(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して、通常0．1ー2質量部程度であり、好ましくは0．1ー1質量部である。(G)成分の配合量を0．1質量部以上とすることにより、目的とする難燃性における溶融滴下防止性が十分なものとなり、2質量部以下とすることにより、配合量に見合った難燃性の向上効果が認められ、また、耐衝撃性、成形品外観に悪影響を与えることもない。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、上記の各成分の他に、成形品に要求される特性に応じて、一般の熱可塑性樹脂やその組成物に用いられている添加剤の適宜量を含有させることができる。このような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤(耐候剤)、可塑剤、抗菌剤、相溶化剤、着色剤(染料、顔料)などが挙げられる。

[0036] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記(A)及び(B)成分、必要に応じて用いられる、(C)、(D)、(E)、(F)及び(G)成分、さらには他の成分を配合し、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ー300℃の範囲で適宜選択される。なお、ポリカーボネート樹脂及びスチレン系樹脂以外の配合成分は、あらかじめ、ポリカーボネート樹脂又はスチレン系樹脂と溶融混練し、マスターバッチとして添加することもできる。

[0037] 本発明の射出成形品は、上記各成分を溶融混練して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射出成形又は射出圧縮成形することにより得ることができる。また、射出成形法として、ガス注入成形法を採用すると、引けがなく外観に優れると共に、軽量化された成形品を得ることができる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物を用いることにより、耐熱性(HDT)が110℃以上であり、且つ260℃において、厚み2mm、射出圧力110MPaの条件で測定したSFL(スパイラルフロー長さ)が35cm以上である射出成形品を得ることができる。

実施例

[0038] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

製造例1(ポリカーボネート−ビフェノール共重合体の製造)

(1)ポリカーボネートオリゴマー合成工程

濃度5．6質量%水酸化ナトリウム水溶液に、後に溶解するビスフェノールA(BPA)に対して0．2質量%の亜二チオン酸ナトリウムを加え、ここにBPA濃度が13．5質量%になるようにBPAを溶解し、BPAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。内径6mm、管長30mの管型反応器に、上記BPAの水酸化ナトリウム水溶液を40L／hr及び塩化メチレンを15L／hrの流量で連続的に通すと共に、ホスゲンを4．0kg／hrの流量で連続的に通した。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。

管型反応器から送出された反応液は、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BPAの水酸化ナトリウム水溶液を2．8L／hr、25質量%水酸化ナトリウム水溶液を0．07L／hr、水を17L／hr、1質量%トリエチルアミン水溶液を0．64L／hrの流量で供給し、29ー32℃で反応を行った。槽型反応器から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溶液は、オリゴマー濃度338g／L、クロロホーメート基濃度0．71mol／Lであった。

[0039] (2)ポリカーボネート−ビフェノール共重合体の重合工程

邪魔板、パドル型攪拌翼を備えた内容積50Lの槽型反応器に上記オリゴマー溶液15．0L、塩化メチレン10．5L、PTBP(p−tert−ブチルフェノール)132．7g、トリエチルアミン1．4mLを仕込み、ここにビフェノールの水酸化ナトリウム水溶液(NaOH640gと亜ニチオン酸ナトリウム$Na_2S_2O_4$ 1．8gを水9．3Lに溶解した水溶液に、4，4’−ビフェノール890gを溶解させたもの)を添加し、1時間重合反応を行った。希釈のため塩化メチレン10．0Lを加えた後、静置することにより、ポリカーボネートを含む有機相と過剰の4，4’−ビフェノール及びNaOHを含む水相に分離し、有機相を単離した。

(3)洗浄工程

上記(2)の工程で得られたポリカーボネート−ビフェノール共重合体の塩化メチレン溶液を、その溶液に対して15体積%の0．03mol／L水酸化ナトリウム水溶液、0．2mol／L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0．05μS／m以下になるまで純水で洗浄を繰り返した。

(4)フレーク化工程

上記(3)の工程で得られたポリカーボネート−ビフェノール共重合体の塩化メチレン溶液を濃縮、粉砕することでポリカーボネート−ビフェノール共重合体のフレークを得た。得られたフレークは減圧下120℃で12時間乾燥した。NMRによりビフェニル含有量を測定したところ、15．9mol%であった。

[0040] 製造例2(アクリロニトリルスチレン共重合体AS−1の製造)

スチレン70質量部、アクリロニトリル30質量部、リン酸カルシウム1．0質量部、GAFAC GB520(分散助剤、東邦化学(株)製商品名)0．03質量部、ラウリルパーオキサイド0．6質量部、t−ドデシルメルカプタン1．0質量部及びイオン交換水200質量部を撹拌機付きステンレス鋼製の反応釜に仕込み、80℃に昇温後6時間重合を行ない、転化率98%で、固有粘度0．6デシリットル／g(20℃、N，N′−ジメチルホルムアミド中)の共重合体を得た。

[0041] 実施例1ー8及び比較例1ー7(難燃材料)

配合成分として下記のものを用いた。

PC−1:粘度平均分子量17500のビスフェノールAポリカーボネート(FN1700A、出光石油化学社製)

PC−2:粘度平均分子量17500、PDMS(ポリジメチルシロキサン)含有量3質量%、PDMS鎖長(n)30のPC−PDMS含有ビスフェノールAポリカーボネート(FC1700、出光石油化学社製)

PC−3:粘度平均分子量17500、ビフェノール含有量15．9mol%のポリカーボネートビフェノール共重合体(製造例1のもの)

ABS−1:ゴム含有量60質量%のアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体(B600N、宇部サイコン社製)

ABS−2:MI(200℃、荷重4．9N)＝5．2g／10分のアクリロニトリルブタジエンスチ

レン共重合体(AT−05、日本エイアンドエル社製)

AS−1:MI(200℃、荷重4．9N)＝38g／10分のアクリロニトリルスチレン共重合体(製造例2のもの)

AS−2:MI(200℃、荷重4．9N)＝15g／10分のアクリロニトリルスチレン共重合体(290FF、テクノポリマー社製)

可塑剤−a:リン酸エステル(PFR、旭電化工業社製)

タルク:TP−A25、富士タルク工業社製、平均粒径4．9μm

エラストマー−1:コアシェルタイプのグラフトゴム状弾性体(EXL2603、呉羽化学社製)

エラストマー−2:コアシェルタイプのグラフトゴム状弾性体(C223A、三菱レイヨン社製)

金属塩−1:パーフルオロアルカンスルホン酸カリウム(メガファックF−114、大日本インキ社製)

金属塩−2:ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(FRPSSN30、ライオン社製)を乾燥・粉砕して得られた平均粒径30μmの粉体

シリコーン:メチル水素シリコーン(X40−2664A、信越化学工業社製)

PTFE:CD076、旭ICIフルオロポリマーズ社製

[0042] 表1及び表2に示す割合で各成分を混合し、ベント式二軸押出成形機〔東芝機械社製、TEM35〕に供給し、260℃で溶融混練してペレット化した。溶融混練に先だち、すべての組成において、酸化防止剤としてイルガノックス1076(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0．1質量部及びアデカスタブC(旭電化工業社製)0．1質量部を添加した。

得られたペレットを、120℃で12時間乾燥した後、成形温度260℃、金型温度80℃で射出成形して試験片を得た。得られた試験片を用いて性能を下記各種試験によって評価した。その結果を表1及び表2に示す。

[0043] (1)SFL(スパイラルフロー長さ)

成形温度280℃、金型温度80℃、肉厚2mm、幅1cm、射出圧力7．84MPa(80kg／cm^2)で試験を行った。数値が大きいほど流動性が良好であることを示し、35cm

以上が好ましい。

(2)アイゾット衝撃強度

JIS K7110に準拠し測定した。5本試験を行い、その平均値を示した。

(3)HDT(熱変形温度)

ASTM D648に準拠し、荷重1．83MPaで測定した。この値は耐熱性の目安となるものであり、樹脂組成物の使用目的にもよるが、通常100℃以上が実用上好ましい範囲である。

(4)曲げ強度

ASTM D790に準拠して実施した。試験条件は、温度23℃、試料として肉厚4mmのものを用いた。

(5)曲げ弾性率

ASTM D790に準拠して実施した。試験条件は、温度23℃、試料として肉厚4mmのものを用いた。

(6)難燃性試験

外形寸法が127mm×12．7mmで、肉厚が1．5mmの試験片用い、アンダーライターズラボラトリー・サブジェクト94(UL94規格)に準拠して、垂直燃焼試験を行った。

(7)酸素指数(LOI)

ASTM D2863に準拠し測定した。

[0044] [表1]

表1

配合成分(質量部)		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	実施例8
(A)	PC−1	15	35					40	
	PC−2		30	30	30	35	35		
	PC−3	70	20	50	50	50	50	40	85
(B)	ABS−1				20				
	ABS−2	15	15	20				20	
	AS−1					15			15
	AS−2						15		
	可塑剤−a								
(C)	タルク		10	10	10	10	10	10	10
(D)	エラストマー−1					5			5
	エラストマー−2						5		
(E)	金属塩−1	0.1						0.1	
	金属塩−2								0.1
(F)	シリコーン							0.3	0.3
(G)	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価	SFL(260℃、2mm厚)(cm)	41	37	40	42	45	42	43	43
	アイゾット衝撃強度(kJ／cm^2)	70	40	45	45	40	40	40	40
	HDT(荷重1．83MPa)(℃)	118	125	125	118	117	116	120	120
	曲げ強度(MPa)	60	94	96	92	91	92	94	93
	曲げ弾性率(MPa)	2200	3500	3500	3450	3500	3500	3500	3500
	難燃性(UL94，1．5mm厚)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	LOI	40	39	42	41	41	41	40	44

[0045] [表2]

表2

配合成分(質量部)		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
(A)	PC−1	85	80	55	50	90	17	
	PC−2			30	30		30	30
	PC−3		5		5		50	10
(B)	ABS−1	15	15			10	3	60
	ABS−2			15	15			
	AS−1							
	AS−2							
	可塑剤−a					5		
(C)	タルク		10	10	10	10	10	10
(D)	エラストマー−1							
	エラストマー−2							
(E)	金属塩−1							
	金属塩−2	0.1	0.1					
(F)	シリコーン							
(G)	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価	SFL(260℃、2mm厚)(cm)	41	39	37	37	35	25	50
	アイゾット衝撃強度(kJ／cm^2)	65	40	40	40	10	20	10
	HDT(荷重1．83MPa)(℃)	118	120	120	120	96	120	110
	曲げ強度(MPa)	55	96	95	95	95	95	80
	曲げ弾性率(MPa)	2200	3500	3500	3500	3000	3500	3200
	難燃性(UL94，1．5mm厚)	V-2out	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-1
	LOI	30	33	33	33	33	44	33

[0046] 上記評価結果から、以下のことがわかる。

(a)実施例1ー8は、ポリカーボネートービフェノール共重合体成分[(A−1)成分]を所定量以上用いているので、難燃性が向上し、そのためアロイ材の添加量を増やすことができるので、剛性、耐熱性、流動性及び衝撃性を高度にバランスし、難燃性に優れる樹脂組成物である。

(b)比較例1及び2は、実施例1においてポリカーボネートービフェノール共重合体成分[(A−1)成分]が、それぞれ無添加及び所定量以下の樹脂組成物であり、流動性は実施例1と同等であるが、難燃性が低下している。

(c)比較例3及び4は、実施例2においてポリカーボネートービフェノール共重合体成分[(A−1)成分]が、それぞれ無添加及び所定量以下の樹脂組成物であり、流動性は実施例2と同等であるが、難燃性が低下している。

(d)比較例5は、可塑剤としてリン酸エステルを添加した樹脂組成物であり、流動性の向上は図れるが難燃性及び耐熱性に劣ってしまう。

(e)比較例6は、(B)成分の含有量が(A)成分及び(B)成分の合計量中、所定量未満であるので、実施例4との対比において流動性が向上していない。

(f)比較例7は、(B)成分の含有量が(A)成分及び(B)成分の合計量中、所定量を超えているので、実施例4との対比において耐熱性、耐衝撃性及び難燃性が低下している。

産業上の利用可能性

[0047] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、難燃性を維持し、流動性、剛性、耐熱性及び耐衝撃性のバランスに優れ、且つリサイクル性にも優れるものであり、その射出成形品は、自動車部品や、OA(オフィスオートメーション)機器、電気・電子機器、家庭電化機器のハウジウングや各種部品に好適に使用される。

請求の範囲

[1] (A)(A−1)原料の二価フェノールの一部にジヒドロキシビフェニルを用いた芳香族ポリカーボネート樹脂10ー100質量%及び(A−2)該芳香族ポリカーボネート樹脂以外の芳香族ポリカーボネート樹脂90ー0質量%からなる樹脂混合物並びに(B)非晶質スチレン系樹脂を含み、(A)成分と(B)成分との割合が質量比で50:50ー95:5にあることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

[2] (B)成分の非晶質スチレン系樹脂が、ゴム状重合体の存在下又は不存在下に重合したスチレンと、アクリロニトリル及びメタクリル酸メチルから選ばれる少なくとも一種との共重合体である請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[3] (A−2)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂が、ポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂である請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[4] ポリオルガノシロキサン含有芳香族ポリカーボネート樹脂のポリオルガノシロキサンがポリジメチルシロキサンである請求項3に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[5] (A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、(C)無機充填剤1ー20質量部を含む請求項1ー4のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[6] (A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、(D)耐衝撃性向上剤1ー15質量部を含む請求項1ー5のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[7] (A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、(E)有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも一種0.05ー2質量部を含む請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[8] (E)成分が、スルホン酸アルカリ金属塩、スルホン酸アルカリ土類金属塩、ポリスチレンスルホン酸アルカリ金属塩及びポリスチレンスルホン酸アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも一種である請求項7に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[9] (A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、(C)無機充填剤1ー20質量部を含む請求項7又は8に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[10] (A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、(D)耐衝撃性向上剤1ー15質量部を含む請求項7ー9のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[11] 請求項1ー10のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる射出成形

品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/003936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08L69/00, C08K5/42

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)
Int.Cl[7] C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

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.
X A	JP 2004-59690 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 26 February, 2004 (26.02.04), Claim 1; Par. Nos. [0011], [0012], [0032], [0033], [0037], [0080] (Family: none)	1,2,5,7-9,11 3,4,6,10

☐ 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
24 March, 2005 (24.03.05)	12 April, 2005 (12.04.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP2005／003936

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[7] C08L 69／00、C08K 5／42

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[7] C08L 69／00

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　1926－2005年
日本国公開実用新案公報　1971－2005年
日本国登録実用新案公報　1994－2005年
日本国実用新案登録公報　1996－2005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	関連する請求の範囲の番号
X	JP　2004－59690　A（旭化成ケミカルズ株式会社）2004．02．26、【請求項1】、段落【0011】、【0012】、【0032】、【0033】、【0037】、【0080】	1、2、5、7－9、11
A	（ファミリーなし）	3、4、6、10

☐ 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	国際調査報告の発送日
24．03．2005	12.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	4J	9268
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	森川　聡 電話番号　03－3581－1101　内線　3456		

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（2004年1月）