

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4700770号
(P4700770)

(45) 発行日 平成23年6月15日 (2011. 6. 15)

(24) 登録日 平成23年3月11日 (2011. 3. 11)

(51) Int. Cl. F I
C O S L 69/00 (2006.01) C O S L 69/00

請求項の数 15 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2010-549968 (P2010-549968)	(73) 特許権者	594137579
(86) (22) 出願日	平成22年9月8日 (2010. 9. 8)		三菱エンジニアリングプラスチックス株式
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/065371		会社
(87) 国際公開番号	W02011/030772		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(87) 国際公開日	平成23年3月17日 (2011. 3. 17)	(74) 代理人	110000109
審査請求日	平成22年12月20日 (2010. 12. 20)		特許業務法人特許事務所サイクス
(31) 優先権主張番号	特願2009-211362 (P2009-211362)	(72) 発明者	門田 敏樹
(32) 優先日	平成21年9月14日 (2009. 9. 14)		神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		菱エンジニアリングプラスチックス株式会
(31) 優先権主張番号	特願2010-27080 (P2010-27080)		社内
(32) 優先日	平成22年2月10日 (2010. 2. 10)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	審査官	芦原 ゆりか
(31) 優先権主張番号	特願2010-93620 (P2010-93620)		
(32) 優先日	平成22年4月15日 (2010. 4. 15)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

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及び成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリカーボネート樹脂 (A) 100質量部に対し、
有機スルホン酸金属塩 (B) 0.001～2質量部、
フルオロポリマー (C) 0.001～1質量部、
平均粒径0.6～5 μm のポリアルキルシルセスキオキサン粒子 (D) 0.5～5質量部、
及びブタジエン含有率50～95%のグラフト共重合体 (E) 0.5～8質量部とを含む
有す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】

有機スルホン酸金属塩 (B) が、含フッ素脂肪族スルホン酸アルカリ金属塩であることを
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】

有機スルホン酸金属塩 (B) が、パーフルオロブタンスルホン酸カリウムであることを特
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。

【請求項 4】

ポリアルキルシルセスキオキサン粒子 (D) が、ポリメチルシルセスキオキサン粒子であ
ることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】

グラフト共重合体 (E) が、ブタジエン系ゴムと、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル
化合物および (メタ) アクリル酸エステル化合物から選ばれる少なくとも 1 種とのグラフ

20

ト共重合体であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 6】

グラフト共重合体（E）が、ブタジエン系ゴムからなるコアと、（メタ）アクリル酸エステルからなるシェルとからなるコア／シェル型グラフト共重合体であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 7】

グラフト共重合体（E）の含有量が、ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、0.5～4.5 質量部であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

10

【請求項 8】

さらに、ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、カーボンブラック（F）0.0001～3 質量部含有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 9】

カーボンブラック（F）が、熱可塑性樹脂でマスターバッチ化されたカーボンブラックマスターバッチであることを特徴とする請求項 8 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 10】

フルオロポリマー（C）が、フィブリル形成能を有するフルオロエチレン樹脂である、請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

20

【請求項 11】

ポリアルキルシルセスキオキサン粒子（D）とグラフト共重合体（E）の含有量比（質量比）が、1：0.5～1：6 である、請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 12】

0.8 mm 厚みにおける、UL 94 に準拠して試験した難燃性が V-1 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 12 の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物を成形してなることを特徴とするポリカーボネート樹脂成形体。

30

【請求項 14】

電気・電子機器筐体であることを特徴とする請求項 13 に記載のポリカーボネート樹脂成形体。

【請求項 15】

電池パック、充電器、電源アダプターまたは電源タップのための筐体であることを特徴とする請求項 13 に記載のポリカーボネート樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、難燃性、耐衝撃性、表面外観にも優れ、高温成形時においても良好な耐衝撃性を維持し、種々のコーナー R を有する部位においても良好な耐衝撃性を示し、さらには耐長期熱劣化特性にも優れるポリカーボネート樹脂組成物及び、それを成形してなる成形体に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、耐熱性、機械的物性、電気的特性に優れた樹脂であり、例えば自動車材料、電気電子機器材料、住宅材料、その他の工業分野における部品製造用材料等に幅広く利用されている。特に、難燃化されたポリカーボネート樹脂組成物は、コンピューター、ノートブック型パソコン、携帯電話、プリンター、複写機等の OA・情報機器

50

等の部材として好適に使用されている。

【0003】

ポリカーボネート樹脂に難燃性を付与する手段としては、従来、ハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤をポリカーボネート樹脂に配合することがなされてきた。しかしながら、塩素や臭素を含有するハロゲン系難燃剤を配合したポリカーボネート樹脂組成物は、熱安定性の低下を招いたり、成形加工時における成形機のスクリーや成形金型の腐食を招いたりすることがあった。

また、リン系難燃剤を配合したポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂の特徴である高い透明性を阻害したり、耐衝撃性、耐熱性の低下を招いたりするため、その用途が制限されることがあった。加えて、これらのハロゲン系難燃剤及びリン系難燃剤は、製品の廃棄、回収時に環境汚染を惹起する可能性があるため、近年ではこれらの難燃剤を使用することなく難燃化することが望まれている。

10

【0004】

かかる状況下、近年、有機スルホン酸アルカリ金属塩化合物および有機アルカリ土類金属塩化合物に代表される有機スルホン酸金属塩化合物（例えば、特許文献1～2参照）が有用な難燃剤として盛んに検討されている。

【0005】

しかしながら、有機スルホン酸金属塩のみを配合して得られる難燃性は、限定的であり、近年要求されるような高い難燃レベルを達成することはできなかった。有機スルホン酸金属塩は、触媒的作用によってポリカーボネート樹脂に難燃性を付与する機構であり、高い難燃性を得ようと添加量を多くしても難燃性は向上しないばかりか、かえって悪化してしまう。

20

【0006】

一方、ポリカーボネート樹脂に、ポリアルキルシルセスキオキサン粒子を配合すること手法は公知である。（特許文献3～4参照）この場合、ポリアルキルシルセスキオキサン粒子を配合する目的は、ポリカーボネート樹脂に拡散性を付与するものである。

【0007】

また、上述の有機スルホン酸金属塩と、シルセスキオキサンとをポリカーボネート樹脂を配合することで難燃性を向上させる手法が提案されている。（特許文献5～6参照）

このとき、難燃性を向上させるためには、エポキシ基や、ビニル基、フェニル基等の特殊な官能基をもったシルセスキオキサンを用いる必要があると記載されている。

30

しかしながら、このようなシルセスキオキサンは、実際には工業的に入手することが困難であり、また難燃性のレベルも不十分であった。

【0008】

さらに、特許文献7～8では、ポリカーボネート樹脂に、ポリアルキルシルセスキオキサンと、有機スルホン酸金属塩と、フルオロポリマーとを配合するポリカーボネート樹脂組成物が記載されている。しかしながら、難燃性のレベルはやはり不十分であり、具体的には、薄肉（0.8mm以下）で、UL94規格で定められているV-1以上の難燃性を達成することはできなかった。

【0009】

また、上述の組成物では、筐体材料等で必要とされるような十分な耐衝撃性を発現することは困難であり、特に部品の大型化、あるいは薄肉小型化に伴い、高温で成形しようとした場合、製品デザインの自由度を向上させる為、小型化を達成するために種々のコーナーR部を有する複雑な製品形状とした場合、長期的に熱が加えられた場合において耐衝撃性が著しく低下するという課題を有していた。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特公昭54-32456号公報

【特許文献2】特開2000-169696号公報

50

【特許文献3】特許3263795号公報
【特許文献4】特開2006-206751号公報
【特許文献5】特開平8-176425号公報
【特許文献6】特表2004-510869号公報
【特許文献7】特開2006-143949号公報
【特許文献8】特開2009-108281号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記の課題に鑑みて創案されたもので、環境や人体への負荷が高いハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤と用いることなく、薄肉成形体とした場合にも極めて高い難燃性を有し、さらには、難燃性、耐衝撃性、表面外観にも優れ、高温成形時においても良好な耐衝撃性を維持し、種々のコーナーRを有する部位においても良好な耐衝撃性を示し、さらには耐長期熱劣化特性にも優れるポリカーボネート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。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の発明者は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ポリカーボネート樹脂に有機スルホン酸金属塩と、フルオロポリマーと、特定のシルセスキオキサン粒子と、特定のグラフト共重合体とを含有させることにより、極めて高い難燃性を有し、更に、耐衝撃性、外観にも優れるポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は以下の手段により達成された。

(1) ポリカーボネート樹脂(A) 100質量部に対し、有機スルホン酸金属塩(B) 0.001~2質量部、フルオロポリマー(C) 0.001~1質量部、平均粒径0.6~5 μ mのポリアルキシルシルセスキオキサン粒子(D) 0.5~5質量部、及びブタジエン含有率50~95%のグラフト共重合体(E) 0.5~8質量部とを含有することを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

(2) 有機スルホン酸金属塩(B)が、含フッ素脂肪族スルホン酸アルカリ金属塩であることを特徴とする(1)に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(3) 有機スルホン酸金属塩(B)が、パーフルオロブタンスルホン酸カリウムであることを特徴とする(1)に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(4) ポリアルキシルシルセスキオキサン粒子(D)が、ポリメチルシルセスキオキサン粒子であることを特徴とする(1)乃至(3)の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(5) グラフト共重合体(E)が、ブタジエン系ゴムと、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および(メタ)アクリル酸エステル化合物から選ばれる少なくとも1種とのグラフト共重合体であることを特徴とする(1)乃至(4)の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(6) グラフト共重合体(E)が、ブタジエン系ゴムからなるコアと、(メタ)アクリル酸エステルからなるシェルとからなるコア/シェル型グラフト共重合体であることを特徴とする(1)乃至(4)の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(7) グラフト共重合体(E)の含有量が、ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、0.5~4.5質量部であることを特徴とする(1)乃至(6)の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(8) さらに、ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、カーボンブラック(F) 0.0001~3質量部含有することを特徴とする(1)乃至(7)の何れか1項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(9) カーボンブラック(F)が、熱可塑性樹脂でマスターバッチ化されたカーボンブラックマスターバッチであることを特徴とする(8)に記載のポリカーボネート樹脂組成物

10

20

30

40

50

。

(10) フルオロポリマー (C) が、フィブリル形成能を有するフルオロエチレン樹脂である、(1) 乃至 (9) の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(11) ポリアルキルシルセスキオキサン粒子 (D) とグラフト共重合体 (E) の含有量比 (質量比) が、1 : 0.5 ~ 1 : 6 である、(1) 乃至 (10) の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(12) 0.8 mm 厚みにおける、UL 94 に準拠して試験した難燃性が V-1 以上であることを特徴とする (1) 乃至 (11) の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(13) (1) 乃至 (12) の何れか 1 項に記載のポリカーボネート樹脂組成物を成形してなることを特徴とするポリカーボネート樹脂成形体。

(14) 電気・電子機器筐体であることを特徴とする (13) に記載のポリカーボネート樹脂成形体。

(15) 電池パック、充電器、電源アダプターまたは電源タップのための筐体であることを特徴とする (13) に記載のポリカーボネート樹脂成形体。

【発明の効果】

【0013】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物及び成形体によれば、難燃性、耐衝撃性、外観を同時に高めることが可能である。さらに、高温成形時におけるノッチ依存性も含めた耐衝撃性、耐長期熱劣化特性をも高めることができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について実施形態及び例示物等を示して詳細に説明するが、本発明は以下に示す実施形態及び例示物等に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。

【0015】

[1. 概要]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、少なくとも、ポリカーボネート樹脂 (A) と、有機スルホン酸金属塩 (B) と、フルオロポリマー (C) と、平均粒径 0.6 ~ 5 μm のポリアルキルシルセスキオキサン粒子 (D) と、ブタジエン含有率 50 % 以上のグラフト共重合体 (E) とを含有する。また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、必要に応じて、その他の成分を含有していてもよい。

【0016】

[2. ポリカーボネート樹脂]

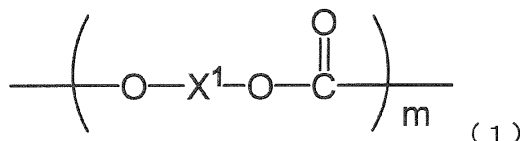
本発明のポリカーボネート樹脂組成物に用いるポリカーボネート樹脂の種類に制限はない。また、ポリカーボネート樹脂は、1 種類を用いてもよく、2 種類以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で併用してもよい。

【0017】

なお、本発明におけるポリカーボネート樹脂は、下記一般式 (1) で表される、炭酸結合を有する基本構造の重合体である。

【0018】

【化 1】



【0019】

式 (1) 中、X¹ は一般には炭化水素残基であるが、種々の特性付与のためヘテロ原子および／またはヘテロ結合が導入されていてもよい。

【0020】

また、ポリカーボネート樹脂は、炭酸結合に直接結合する炭素がそれぞれ芳香族炭素である芳香族ポリカーボネート樹脂、及び脂肪族炭素である脂肪族ポリカーボネート樹脂に分類できるが、いずれを用いることもできる。なかでも、耐熱性、機械的物性、電気的特性等の観点から、芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。

【0021】

ポリカーボネート樹脂の具体的な種類に制限は無いが、例えば、ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体とを反応させてなるポリカーボネート重合体が挙げられる。この際、ジヒドロキシ化合物及びカーボネート前駆体に加えて、ポリヒドロキシ化合物等を反応させるようにしても良い。また、二酸化炭素をカーボネート前駆体として、環状エーテルと反応させる方法も用いても良い。またポリカーボネート重合体は、直鎖状でもよく、分岐鎖状でもよい。さらに、ポリカーボネート重合体は1種の繰り返し単位からなる単重合体であってもよく、2種以上の繰り返し単位を有する共重合体であってもよい。このとき共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体等、種々の共重合形態を選択することができる。なお、通常、このようなポリカーボネート重合体は、熱可塑性の樹脂となる。

10

【0022】

芳香族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーのうち、芳香族ジヒドロキシ化合物の例を挙げると、

【0023】

1, 2-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン（即ち、レゾルシノール）、1, 4-ジヒドロキシベンゼン等のジヒドロキシベンゼン類；

20

【0024】

2, 5-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル等のジヒドロキシビフェニル類；

【0025】

2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン類；

【0026】

2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、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、1, 4-ビス（3-ヒドロキシフェノキシ）ベンゼン、1, 3-ビス（4-ヒドロキシフェノキシ）ベンゼン等のジヒドロキシジアリールエーテル類；

30

【0027】

2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（即ち、ビスフェノールA）、
1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、
2, 2-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、
2, 2-ビス（3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、
2-（4-ヒドロキシフェニル）-2-（3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、
1, 1-ビス（3-tert-ブチル-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、
2-（4-ヒドロキシフェニル）-2-（3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、
α, α'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、
1, 3-ビス[2-（4-ヒドロキシフェニル）-2-プロピル]ベンゼン、
ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、
ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキシルメタン、

40

50

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) (4-プロペニルフェニル) メタン、
 ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、
 ビス (4-ヒドロキシフェニル) ナフチルメタン、
 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、
 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、
 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、
 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-ナフチルエタン、
 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、
 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) ペンタン、
 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、
 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、
 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、
 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、
 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、
 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、
 4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、
 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ノナン、
 10-ビス (4-ヒドロキシフェニル) デカン、
 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、
 等のビス (ヒドロキシアリール) アルカン類；

【0028】

1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、
 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、
 4-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-ジメチルシクロヘキサン、
 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 4-ジメチルシクロヘキサン、
 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 5-ジメチルシクロヘキサン、
 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、
 1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -3, 3, 5-トリメチル
 シクロヘキサン、
 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-プロピル-5-メチルシクロヘキサン、
 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-tert-ブチル-シクロヘキサン、
 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-tert-ブチル-シクロヘキサン、
 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-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) -4-フェニルシクロヘキサン、
 等のビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類；

【0029】

9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-
 3-メチルフェニル) フルオレン等のカルド構造含有ビスフェノール類；

【0030】

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ
 メチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類；

【0031】

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-
 ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類；

【0032】

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメ
 チルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類；等が挙げられる。

【0033】

これらの中でもビス（ヒドロキシアリール）アルカン類が好ましく、中でもビス（4-ヒドロキシフェニル）アルカン類が好ましく、特に耐衝撃性、耐熱性の点から2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（即ち、ビスフェノールA）が好ましい。

なお、芳香族ジヒドロキシ化合物は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0034】

また、脂肪族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーの例を挙げると、エタン-1, 2-ジオール、プロパン-1, 2-ジオール、プロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-プロピルプロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、デカン-1, 10-ジオール等のアルカンジオール類；

10

【0035】

シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、4-（2-ヒドロキシエチル）シクロヘキサノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-シクロブタン-1, 3-ジオール等のシクロアルカンジオール類；

【0036】

2, 2'-オキシジエタノール（即ち、エチレングリコール）、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、スピログリコール等のグリコール類；

20

【0037】

1, 2-ベンゼンジメタノール、1, 3-ベンゼンジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール、1, 4-ベンゼンジエタノール、1, 3-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、2, 3-ビス（ヒドロキシメチル）ナフタレン、1, 6-ビス（ヒドロキシエトキシ）ナフタレン、4, 4'-ビフェニルジメタノール、4, 4'-ビフェニルジエタノール、1, 4-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ビフェニル、ビスフェノールAビス（2-ヒドロキシエチル）エーテル、ビスフェノールSビス（2-ヒドロキシエチル）エーテル等のアラルキルジオール類；

【0038】

1, 2-エポキシエタン（即ち、エチレンオキシド）、1, 2-エポキシプロパン（即ち、プロピレンオキシド）、1, 2-エポキシシクロペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 4-エポキシシクロヘキサン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、2, 3-エポキシノルボルナン、1, 3-エポキシプロパン等の環状エーテル類；

30

【0039】

芳香族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーのうち、カーボネート前駆体の例を挙げると、カルボニルハライド、カーボネートエステル等が使用される。なお、カーボネート前駆体は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0040】

カルボニルハライドとしては、具体的には例えば、ホスゲン；ジヒドロキシ化合物のビスクロロホルメート体、ジヒドロキシ化合物のモノクロロホルメート体等のハロホルメート等が挙げられる。

40

【0041】

カーボネートエステルとしては、具体的には例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等のジアリールカーボネート類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート類；ジヒドロキシ化合物のビスカーボネート体、ジヒドロキシ化合物のモノカーボネート体、環状カーボネート等のジヒドロキシ化合物のカーボネート体等が挙げられる。

【0042】

・ポリカーボネート樹脂の製造方法

50

ポリカーボネート樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、任意の方法を採用できる。その例を挙げると、界面重合法、溶融エステル交換法、ピリジン法、環状カーボネート化合物の開環重合法、プレポリマーの固相エステル交換法などを挙げることができる。本発明では界面重合法が好ましい。以下、これらの方法のうち特に好適なものについて具体的に説明する。

【0043】

・・界面重合法

まず、ポリカーボネート樹脂を界面重合法で製造する場合について説明する。界面重合法では、反応に不活性な有機溶媒及びアルカリ水溶液の存在下で、通常pHを9以上に保ち、ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体（好ましくは、ホスゲン）とを反応させた後、重合触媒の存在下で界面重合を行うことによってポリカーボネート樹脂を得る。なお、反応系には、必要に応じて分子量調整剤（末端停止剤）を存在させるようにしてもよく、ジヒドロキシ化合物の酸化防止のために酸化防止剤を存在させるようにしてもよい。

【0044】

ジヒドロキシ化合物及びカーボネート前駆体は、前述のとおりである。なお、カーボネート前駆体の中でもホスゲンを用いることが好ましく、ホスゲンを用いた場合の方法は特にホスゲン法と呼ばれる。

【0045】

反応に不活性な有機溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素等；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；などが挙げられる。なお、有機溶媒は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0046】

アルカリ水溶液に含有されるアルカリ化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物が挙げられるが、中でも水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましい。なお、アルカリ化合物は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0047】

アルカリ水溶液中のアルカリ化合物の濃度に制限は無いが、通常、反応のアルカリ水溶液中のpHを10～12にコントロールするために、5～10質量%で使用される。また、例えばホスゲンを吹き込む際には、水相のpHが10～12、好ましくは10～11になる様にコントロールするために、ビスフェノール化合物とアルカリ化合物とのモル比を、通常1：1.9以上、中でも1：2.0以上、また、通常1：3.2以下、中でも1：2.5以下とすることが好ましい。

【0048】

重合触媒としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリヘキシルアミン等の脂肪族三級アミン；N, N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N'-ジエチルシクロヘキシルアミン等の脂環式三級アミン；N, N'-ジメチルアニリン、N, N'-ジエチルアニリン等の芳香族三級アミン；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等；ピリジン；グアニン；グアニジンの塩；等が挙げられる。なお、重合触媒は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0049】

分子量調節剤としては、例えば、一価のフェノール性水酸基を有する芳香族フェノール；メタノール、ブタノールなどの脂肪族アルコール；メルカプタン；フタル酸イミド等が挙げられるが、中でも芳香族フェノールが好ましい。このような芳香族フェノールとしては、具体的に、m-メチルフェノール、p-メチルフェノール、m-プロピルフェノール、p-プロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-長鎖アルキル置換フ

10

20

30

40

50

ェノール等のアルキル基置換フェノール；イソプロパニルフェノール等のビニル基含有フェノール；エポキシ基含有フェノール；0-オキシ安息香酸、2-メチル-6-ヒドロキシフェニル酢酸等のカルボキシル基含有フェノール；等が挙げられる。なお、分子量調整剤は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0050】

分子量調整剤の使用量は、ジヒドロキシ化合物100モルに対して、通常0.5モル以上、好ましくは1モル以上であり、また、通常50モル以下、好ましくは30モル以下である。分子量調整剤の使用量をこの範囲とすることで、ポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性及び耐加水分解性を向上させることができる。

【0051】

反応の際に、反応基質、反応媒、触媒、添加剤等を混合する順番は、所望のポリカーボネート樹脂が得られる限り任意であり、適切な順番を任意に設定すればよい。例えば、カーボネート前駆体としてホスゲンを用いた場合には、分子量調整剤はジヒドロキシ化合物とホスゲンとの反応（ホスゲン化）の時から重合反応開始時までの間であれば任意の時期に混合できる。

なお、反応温度は通常0～40℃であり、反応時間は通常は数分（例えば、10分）～数時間（例えば、6時間）である。

【0052】

・・溶融エステル交換法

次に、ポリカーボネート樹脂を溶融エステル交換法で製造する場合について説明する。溶融エステル交換法では、例えば、炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物とのエステル交換反応を行う。

【0053】

ジヒドロキシ化合物は、前述の通りである。

一方、炭酸ジエステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-tert-ブチルカーボネート等の炭酸ジアルキル化合物；ジフェニルカーボネート；ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネートなどが挙げられる。中でも、ジフェニルカーボネート及び置換ジフェニルカーボネートが好ましく、特にジフェニルカーボネートがより好ましい。なお、炭酸ジエステルは1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0054】

ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの比率は所望のポリカーボネート樹脂が得られる限り任意であるが、ジヒドロキシ化合物1モルに対して、炭酸ジエステルを等モル量以上用いることが好ましく、中でも1.01モル以上用いることがより好ましい。なお、上限は通常1.30モル以下である。このような範囲にすることで、末端水酸基量を好適な範囲に調整できる。

【0055】

ポリカーボネート樹脂では、その末端水酸基量が熱安定性、加水分解安定性、色調等に大きな影響を及ぼす傾向がある。このため、公知の任意の方法によって末端水酸基量を必要に応じて調整してもよい。エステル交換反応においては、通常、炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物との混合比率；エステル交換反応時の減圧度などを調整することにより、末端水酸基量を調整したポリカーボネート樹脂を得ることができる。なお、この操作により、通常は得られるポリカーボネート樹脂の分子量を調整することもできる。

【0056】

炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物との混合比率を調整して末端水酸基量を調整する場合、その混合比率は前記の通りである。

また、より積極的な調整方法としては、反応時に別途、末端停止剤を混合する方法が挙げられる。この際の末端停止剤としては、例えば、一価フェノール類、一価カルボン酸類、炭酸ジエステル類などが挙げられる。なお、末端停止剤は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0057】

溶融エステル交換法によりポリカーボネート樹脂を製造する際には、通常、エステル交換触媒が使用される。エステル交換触媒は任意のものを使用できる。なかでも、例えばアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を用いることが好ましい。また補助的に、例えば塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物などの塩基性化合物を併用してもよい。なお、エステル交換触媒は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0058】

溶融エステル交換法において、反応温度は通常100～320℃である。また、反応時の圧力は通常2mmHg以下の減圧条件である。具体的操作としては、前記の条件で、芳香族ヒドロキシ化合物等の副生成物を除去しながら、溶融重縮合反応を行えばよい。

10

【0059】

溶融重縮合反応は、バッチ式、連続式の何れの方法でも行うことができる。バッチ式で行う場合、反応基質、反応媒、触媒、添加剤等を混合する順番は、所望の芳香族ポリカーボネート樹脂が得られる限り任意であり、適切な順番を任意に設定すればよい。ただし中でも、ポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の安定性等を考慮すると、溶融重縮合反応は連続式で行うことが好ましい。

【0060】

溶融エステル交換法においては、必要に応じて、触媒失活剤を用いても良い。触媒失活剤としてはエステル交換触媒を中和する化合物を任意に用いることができる。その例を挙げると、イオウ含有酸性化合物及びその誘導体などが挙げられる。なお、触媒失活剤は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

20

【0061】

触媒失活剤の使用量は、前記のエステル交換触媒が含有するアルカリ金属又はアルカリ土類金属に対して、通常0.5当量以上、好ましくは1当量以上であり、また、通常10当量以下、好ましくは5当量以下である。更には、芳香族ポリカーボネート樹脂に対して、通常1ppm以上であり、また、通常100ppm以下、好ましくは20ppm以下である。

【0062】

・ポリカーボネート樹脂に関するその他の事項

30

ポリカーボネート樹脂の分子量は任意であり、適宜選択して決定すればよいが、溶液粘度から換算した粘度平均分子量 $[M_v]$ は、通常10000以上、好ましくは16000以上、より好ましくは17000以上であり、また、通常40000以下、好ましくは30000以下、より好ましくは24000以下である。粘度平均分子量を前記範囲の下限值以上とすることにより本発明のポリカーボネート樹脂組成物の機械的強度をより向上させることができ、機械的強度の要求の高い用途に用いる場合により好ましいものとなる。一方、粘度平均分子量を前記範囲の上限値以下とすることにより本発明のポリカーボネート樹脂組成物の流動性低下を抑制して改善でき、成形加工性を高めて成形加工を容易に行えるようになる。なお、粘度平均分子量の異なる2種類以上のポリカーボネート樹脂を混合して用いてもよく、この場合には、粘度平均分子量が上記の好適な範囲外であるポリカーボネート樹脂を混合してもよい。

40

【0063】

なお、粘度平均分子量 $[M_v]$ とは、溶媒としてメチレンクロライドを使用し、ウベローデ粘度計を用いて温度20℃での極限粘度 $[\eta]$ （単位 dl/g ）を求め、Schneellの粘度式、すなわち、 $\eta = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$ 、から算出される値を意味する。また極限粘度 $[\eta]$ とは、各溶液濃度 $[C]$ （ g/dl ）での比粘度 $[\eta_{sp}]$ を測定し、下記式により算出した値である。

【0064】

【数 1】

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c$$

【0065】

ポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度は任意であり、適宜選択して決定すればよいが、通常1000ppm以下、好ましくは800ppm以下、より好ましくは600ppm以下である。これにより本発明のポリカーボネート樹脂組成物の滞留熱安定性及び色調をより向上させることができる。また、その下限は、特に熔融エステル交換法で製造されたポリカーボネート樹脂では、通常10ppm以上、好ましくは30ppm以上、より好ましくは40ppm以上である。これにより、分子量の低下を抑制し、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の機械的特性をより向上させることができる。

10

【0066】

なお、末端水酸基濃度の単位は、ポリカーボネート樹脂の重量に対する、末端水酸基の重量をppmで表示したものである。その測定方法は、四塩化チタン／酢酸法による比色定量（Macromol. Chem. 88 215 (1965)に記載の方法）である。

【0067】

ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネート樹脂単独（ポリカーボネート樹脂単独とは、ポリカーボネート樹脂の1種のみを含む態様に限定されず、例えば、モノマー組成や分子量が互いに異なる複数種のポリカーボネート樹脂を含む態様を含む意味で用いる。）で用いてもよく、ポリカーボネート樹脂と他の熱可塑性樹脂とのアロイ（混合物）とを組み合わせて用いてもよい。さらに、例えば、難燃性や耐衝撃性をさらに高める目的で、ポリカーボネート樹脂を、シロキサン構造を有するオリゴマーまたはポリマーとの共重合体；熱酸化安定性や難燃性をさらに向上させる目的でリン原子を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーとの共重合体；熱酸化安定性を向上させる目的で、ジヒドロキシアントラキノン構造を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーとの共重合体；光学的性质を改良するためにポリスチレン等のオレフィン系構造を有するオリゴマーまたはポリマーとの共重合体；耐薬品性を向上させる目的でポリエステル樹脂オリゴマーまたはポリマーとの共重合体；等の、ポリカーボネート樹脂を主体とする共重合体として構成してもよい。

20

【0068】

また、成形品の外観の向上や流動性の向上を図るため、ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネートオリゴマーを含有していてもよい。このポリカーボネートオリゴマーの粘度平均分子量 $[M_v]$ は、通常1500以上、好ましくは2000以上であり、また、通常9500以下、好ましくは9000以下である。さらに、含有されるポリカーボネートオリゴマーは、ポリカーボネート樹脂（ポリカーボネートオリゴマーを含む）の30質量%以下とすることが好ましい。

30

【0069】

さらにポリカーボネート樹脂は、バージン原料だけでなく、使用済みの製品から再生されたポリカーボネート樹脂（いわゆるマテリアルリサイクルされたポリカーボネート樹脂）であってもよい。前記の使用済みの製品としては、例えば、光学ディスク等の光記録媒体；導光板；自動車窓ガラス、自動車ヘッドランプレンズ、風防等の車両透明部材；水ボトル等の容器；メガネレンズ；防音壁、ガラス窓、波板等の建築部材などが挙げられる。また、製品の不適合品、スプルー、ランナー等から得られた粉碎品またはそれらを溶融して得たペレット等も使用可能である。

40

ただし、再生されたポリカーボネート樹脂は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物に含まれるポリカーボネート樹脂のうち、80質量%以下であることが好ましく、中でも50質量%以下であることがより好ましい。再生されたポリカーボネート樹脂は、熱劣化や経年劣化等の劣化を受けている可能性が高いため、このようなポリカーボネート樹脂を前記の範囲よりも多く用いた場合、色相や機械的物性を低下させる可能性があるためである。

【0070】

50

[3. 有機スルホン酸金属塩]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は有機スルホン酸金属塩を含有する。このように有機スルホン酸金属塩を含有することで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の難燃性を向上させることができる。

【 0 0 7 1 】

有機スルホン酸金属塩が有する金属の種類としては、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) 等のアルカリ金属；マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) 等のアルカリ土類金属；並びに、アルミニウム (Al)、チタン (Ti)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr)、モリブテン (Mo) 等が挙げられるが、なかでもアルカリ金属又はアルカリ土類金属であることが好ましい。本発明のポリカーボネート樹脂組成物の燃焼時の炭化層形成を促進し、難燃性をより高めることができると共に、ポリカーボネート樹脂が有する耐衝撃性等の機械的物性、耐熱性、電気的特性などの性質を良好に維持できるからである。したがって、有機スルホン酸金属塩としては、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属塩化合物がより好ましく、なかでもアルカリ金属塩がさらに好ましく、ナトリウム、カリウム、セシウムが特に好ましい。

10

【 0 0 7 2 】

このような有機スルホン酸金属塩の例を挙げると、有機スルホン酸リチウム (Li) 塩、有機スルホン酸ナトリウム (Na) 塩、有機スルホン酸カリウム (K) 塩、有機スルホン酸ルビジウム (Rb) 塩、有機スルホン酸セシウム (Cs) 塩、有機スルホン酸マグネシウム (Mg) 塩、有機スルホン酸カルシウム (Ca) 塩、有機スルホン酸ストロンチウム (Sr) 塩、有機スルホン酸バリウム (Ba) 塩、等が挙げられる。この中でも特に、有機スルホン酸ナトリウム (Na) 塩、有機スルホン酸カリウム (K) 塩化合物、有機スルホン酸セシウム (Cs) 塩化合物等の有機スルホン酸アルカリ金属塩が好ましい。

20

【 0 0 7 3 】

有機スルホン酸金属塩のうち、好ましいものの例としては、含フッ素脂肪族スルホン酸の金属塩、含フッ素脂肪族スルホン酸イミドの金属塩、芳香族スルホン酸の金属塩、芳香族スルホンアミドの金属塩が挙げられる。その中でも好ましいものの具体例を挙げると、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸リチウム、パーフルオロブ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セシウム、トリフルオロメ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ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、パーフルオロエタンスルホン酸カリウム、パーフルオロプロパンスルホン酸カリウム等の、分子中に少なくとも 1 つの C-F 結合を有する含フッ素脂肪族スルホン酸のアルカリ金属塩；

30

【 0 0 7 4 】

パーフルオロブタンスルホン酸マグネシウム、パーフルオロブタンスルホン酸カルシウム、パーフルオロブタンスルホン酸バリウム、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム、トリフルオロメタンスルホン酸カルシウム、トリフルオロメタンスルホン酸バリウム等の、分子中に少なくとも 1 つの C-F 結合を有する含フッ素脂肪族スルホン酸のアルカリ土類金属塩；

40

【 0 0 7 5 】

パーフルオロメタンジスルホン酸ジナトリウム、パーフルオロメタンジスルホン酸ジカリウム、パーフルオロエタンジスルホン酸ナトリウム、パーフルオロエタンジスルホン酸ジカリウム、パーフルオロプロパンジスルホン酸ジカリウム、パーフルオロイソプロパンジスルホン酸ジカリウム、パーフルオロブタンジスルホン酸ジナトリウム、パーフルオロブタンジスルホン酸ジカリウム、パーフルオロオクタンジスルホン酸ジカリウム等の、分子中に少なくとも 1 つの C-F 結合を有する含フッ素脂肪族ジスルホン酸のアルカリ金属塩；等の、含フッ素脂肪族スルホン酸の金属塩、

【 0 0 7 6 】

50

ビス（パーフルオロプロパンスルホニル）イミドリチウム、ビス（パーフルオロプロパンスルホニル）イミドナトリウム、ビス（パーフルオロプロパンスルホニル）イミドカリウム、ビス（パーフルオロブタンスルホニル）イミドリチウム、ビス（パーフルオロブタンスルホニル）イミドナトリウム、ビス（パーフルオロブタンスルホニル）イミドカリウム、トリフルオロメタン（ペンタフルオロエタン）スルホニルイミドカリウム、トリフルオロメタン（ノナフルオロブタン）スルホニルイミドナトリウム、トリフルオロメタン（ノナフルオロブタン）スルホニルイミドカリウム、トリフルオロメタン等の、分子中に少なくとも1つのC－F結合を有する含フッ素脂肪族ジスルホン酸イミドのアルカリ金属塩；
【0077】

シクロヘキサフルオロプロパン－1，3－ビス（スルホニル）イミドリチウム、シクロヘキサフルオロプロパン－1，3－ビス（スルホニル）イミドナトリウム、シクロヘキサフルオロプロパン－1，3－ビス（スルホニル）イミドカリウム等の、分子中に少なくとも1つのC－F結合を有する環状含フッ素脂肪族スルホンイミドのアルカリ金属塩；等の、含フッ素脂肪族スルホン酸イミドの金属塩、
【0078】

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－スルホン酸カリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、（ポリ）スチレンスルホン酸ナトリウム、パラトルエンスルホン酸ナトリウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸カリウム、スチレンスルホン酸カリウム、（ポリ）スチレンスルホン酸カリウム、パラトルエンスルホン酸カリウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、トリクロロベンゼンスルホン酸カリウム、ベンゼンスルホン酸セシウム、（ポリ）スチレンスルホン酸セシウム、パラトルエンスルホン酸セシウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸セシウム、トリクロロベンゼンスルホン酸セシウム等の、分子中に少なくとも1種の芳香族基を有する芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩；
【0079】

パラトルエンスルホン酸マグネシウム、パラトルエンスルホン酸カルシウム、パラトルエンスルホン酸ストロンチウム、パラトルエンスルホン酸バリウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸マグネシウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム等の、分子中に少なくとも1種の芳香族基を有する芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩；等の、芳香族スルホン酸金属塩等、
【0080】

サッカリンのナトリウム塩、N－（p－トリルスルホニル）－p－トルエンスルホイミドのカリウム塩、N－（N’－ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミドのカリウム塩、N－（フェニルカルボキシル）－スルファニルイミドのカリウム塩等の、分子中に少なくとも1種の芳香族基を有する芳香族スルホンアミドのアルカリ金属塩；等の、芳香族スルホンアミドの金属塩等が挙げられる。
【0081】

上述した例示物の中でも、含フッ素脂肪族スルホン酸金属塩、芳香族スルホン酸金属塩がより好ましく、含フッ素脂肪族スルホン酸金属塩が、特に好ましい。

また、含フッ素脂肪族スルホン酸金属塩としては分子中に少なくとも1つのC－F結合を有する含フッ素脂肪族スルホン酸のアルカリ金属塩がより好ましく、パーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩が特に好ましく、具体的にはパーフルオロブタンスルホン酸カリウム等が好ましい。芳香族スルホン酸金属塩としては芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩がより好ましく、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－スルホン酸カリウム等のジフェニルスルホンスルホン酸のアルカリ金属塩；パラトルエンスルホン酸ナトリウム、及びパラトルエンスルホン酸カリウム、パラトルエンスルホン酸セシウム等のパラトルエンスルホン酸のアルカリ金属塩；が特に好ましく、パラトルエンスルホン酸のアルカリ金属塩がさらに好ましい。

なお、有機スルホン酸金属塩は1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び

10

20

30

40

50

比率で併用してもよい。

【0082】

本発明に用いる有機スルホン酸金属塩としては、上述の有機スルホン酸金属塩の他に、ポリマー型の有機スルホン酸金属塩を用いても良い。このようなポリマー型の有機スルホン酸金属塩としては、ポリスチレン、ポリアクリロニトリルスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂にスルホン酸アルカリ金属塩残基を有する金属塩等が挙げられる。

【0083】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物における有機スルホン酸金属塩の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、0.001質量部以上、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.03質量部以上、特に好ましくは0.05質量部以上であり、2質量部以下、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下、特に好ましくは0.3質量部以下である。有機スルホン酸金属塩の含有量が少なすぎると得られるポリカーボネート樹脂組成物の難燃性が不十分となる可能性があり、逆に多すぎてもポリカーボネート樹脂の熱安定性の低下、並びに、成形品の外観不良及び機械的強度の低下が生ずる可能性がある。

【0084】

[4. フルオロポリマー]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物に用いるフルオロポリマーの種類に制限は無い。また、フルオロポリマーは、1種類を用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で併用してもよい。

【0085】

フルオロポリマーとしては、例えば、フルオロオレフィン樹脂が挙げられる。フルオロオレフィン樹脂は、通常フルオロエチレン構造を含む重合体あるいは共重合体である。具体例としてはジフルオロエチレン樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂、テトラフルオロエチレン／パーフルアルキルビニルエーテル共重合樹脂等が挙げられる。なかでも好ましくはテトラフルオロエチレン樹脂等が挙げられる。このフルオロエチレン樹脂としては、フィブリル形成能を有するフルオロエチレン樹脂が挙げられる。

【0086】

フィブリル形成能を有するフルオロエチレン樹脂としては、例えば、三井・デュポンフロロケミカル社製「テフロン（登録商標）6J」、「テフロン（登録商標）640J」、ダイキン化学工業社製「ポリフロンF201L」、「ポリフロンF103」、「ポリフロンFA500B」などが挙げられる。さらに、フルオロエチレン樹脂の水性分散液の市販品として、例えば、三井デュポンフロロケミカル社製「テフロン（登録商標）30J」、「テフロン（登録商標）31-JR」、ダイキン化学工業社製「フルオンD-1」等が挙げられる。さらに、ビニル系単量体を重合してなる多層構造を有するフルオロエチレン重合体も使用することができ、このようなフルオロエチレン重合体としては、ポリスチレン-フルオロエチレン複合体、ポリスチレン-アクリロニトリル-フルオロエチレン複合体、ポリメタクリル酸メチル-フルオロエチレン複合体、ポリメタクリル酸ブチル-フルオロエチレン複合体等が挙げられ、具体例としては三菱レイヨン社製「メタブレンA-3800」、GEスペシャリティケミカル社製「ブレンデックス449」等が挙げられる。なお、滴下防止剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【0087】

フルオロポリマーの含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常0.001質量部以上、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.05質量部以上、特に好ましくは0.1質量部以上であり、また、通常1質量部以下、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.75質量部以下である。フルオロポリマーの含有量が前記範囲の下限値以下の場合は、滴下防止剤による難燃性の効果が不十分となる可能性があり、

滴下防止剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、ポリカーボネート樹脂組成物を成形した成形品の外観不良や機械的強度の低下が生じる可能性がある。

【0088】

[5. ポリアルキルシルセスキオキサン粒子]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物はポリアルキルシルセスキオキサン粒子を含有する。このようにポリアルキルシルセスキオキサン粒子を上述の有機スルホン酸金属塩と同時に含有することで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の難燃性を向上させることができる。

また、通常、粒子をポリカーボネート樹脂に含有させると耐衝撃性は低下する傾向であるが、本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、ポリアルキルシルセスキオキサン粒子を含有することにより、驚くべきことに耐衝撃性、長期物性をも向上させることができる。これは、ポリアルキルシルセスキオキサンがポリカーボネート樹脂に対し、程よい密着性を有している為、衝撃が加わった際に、界面剥離によって空隙が生じることによりその空隙が亀裂を止める役割を果たし、結果的にエラストマーのような働きをする為と考えられる。

【0089】

本発明のポリアルキルシルセスキオキサンは、ポリアルキルシルセスキオキサンは、 $R\text{SiO}_{1.5}$ (Rは一価の有機基) で示される3官能性シロキサン単位 (以下、「T単位」ということがある。) を有するポリオルガノシロキサンをいい、全シロキサン単位 (M単位、D単位、T単位、Q単位) の合計100モル%中、90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは100モル%含有するものである。

なお、上記M単位は、 $R_3\text{SiO}_{0.5}$ (Rは一価の有機基) で表される1官能性シロキサン単位を示し、D単位は、 $R_2\text{SiO}_{1.0}$ (Rは一価の有機基) で表される2官能性シロキサン単位を示し、Q単位は、 $\text{SiO}_{2.0}$ (Rは一価の有機基) で表される4官能性シロキサン単位を示す。

【0090】

本発明のポリアルキルシルセスキオキサン粒子は、上記T単位のほかにM単位を含有してもよい。このようにM単位を含有することで、ポリアルキルシルセスキオキサン粒子自体の耐熱性が向上し、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性、色相が良好なものになることがある。

【0091】

ポリアルキルシルセスキオキサンに結合する有機基Rとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、デシル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基等の炭素数1～20アルキル基が好ましく挙げられる。なかでも、有機基Rとしては、ポリアルキルシルセスキオキサン自体の耐熱性が向上し、本発明のポリカーボネート樹脂の熱安定性が向上する傾向にあるため、メチル基が好ましい。

【0092】

また、本発明に用いるポリアルキルシルセスキオキサンの平均粒径は、通常0.6 μm 以上、好ましくは0.7 μm 以上、より好ましくは1 μm 以上、また通常5 μm 以下、好ましくは4 μm 以下、より好ましくは3 μm 以下である。平均粒径が、0.6 μm 未満のものは、ポリアルキルシルセスキオキサンの凝集性が高まり、ポリカーボネート樹脂中への分散性に劣るため、難燃性が低下する傾向にあるため好ましくない。一方、平均粒径が5 μm を超えるものは、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向にあり、また外観不良を引き起こすため好ましくない。さらに、ポリアルキルシルセスキオキサンの表面積が著しく小さくなるため難燃性も低下する傾向にあるため好ましくない。これは、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の難燃性が向上するメカニズムとして、ポリアルキルシルセスキオキサン粒子の表面で、上述した有機スルホン酸金属塩と、後述するグラフト共重合体のブタジエンとが、特異的な反応をおこし、難燃性を向上させているためだと考えられる。

【0093】

なお、本発明において、ポリアルキシルセスキオキサン粒子の平均粒径は、コールターカウンター法にて測定した体積平均粒子径を採用する。コールターカウンター法は、サンプル粒子を懸濁させた電解質を細孔（アパチャー）に通過させ、そのときに粒子の体積に比例して発生する電圧パルスの変化を読み取って粒子径を定量するもので、また電圧パルス高を1個ずつ計測処理して、サンプル粒子の体積分布ヒストグラムを得ることができる。このようなコールターカウンター法による粒径又は粒径分布測定は、粒度分布測定装置として最も多用されているものである。

本発明においては、ポリアルキシルセスキオキサン粒子の粒径測定は、ベックマン・コールター株式会社の粒度分布測定装置 *M u l t i s i z e r 4* を使用し、分散媒 *I S O T O N I I*、アパチャー径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、分散剤エタノール、超音波処理3分の条件にて測定する。また、測定に当たっては、極めて小さい微小粒子と極めて大きい極大粒子の影響を排除し、信頼性が高く、再現性の高いデータを担保するため、直径 $0.4\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で測定を行うことで定義される。

【0094】

上記したような好ましいポリアルキシルセスキオキサンは公知の方法で製造することができる。例えば、特開平01-217039号公報、特開平5-125187号公報、特開平6-263875号公報に記載されるように、オルガノトリアルコキシシランを酸性条件下で加水分解してオルガノシラントリオールの水または水／有機溶媒に、アルカリ性水溶液を添加、混合し、静置状態において、オルガノシラントリオールを重縮合させることによって得られる。

【0095】

粒径の調整は、主にアルカリの水溶液のpHの調整によって行うことができ、小さい粒子を得ようとすればpHを高く、大きい粒子を得ようとすればpHを低くすることで粒子径の制御が可能であり、縮合反応は通常アルカリ添加後 $0.5\sim 10$ 時間、好ましくは $0.5\sim 5$ 時間の範囲で行われ、縮合物が熟成されるが、熟成時の攪拌を弱くして、粒子の会合を防止することで、粒径および粒径分布の調整が可能である。さらに、得られたポリオルガノシロキサン粒子を更に粉碎して粒度を調整してもよい。また、ポリアルキシルセスキオキサン粒子は、その製造者に所望の粒径と分布のスペックを指定することでも、入手可能である。

【0096】

ポリアルキシルセスキオキサン粒子の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、通常 0.5 質量部以上、好ましくは 0.75 質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、また通常5質量部以下、好ましくは4質量部以下、より好ましくは 3.5 質量部以下である。ポリアルキシルセスキオキサン粒子の含有量が前記範囲の下限値以下の場合には、難燃性向上の効果が不十分となる可能性があり、ポリアルキシルセスキオキサン粒子の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、ポリカーボネート樹脂組成物を成形した成形品の外観不良や耐衝撃性の低下が生じる可能性があるばかりでなく、難燃性も低下する傾向にある。

【0097】

[6. グラフト共重合体]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物はブタジエンを所定量含有するグラフト共重合体を含有する。このようにグラフト共重合体を上述の含有することで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の耐衝撃性を向上させるばかりでなく、上述の有機スルホン酸金属塩及びポリアルキシルセスキオキサン粒子と同時に配合することで、驚くべきことに難燃性を向上させることができる。従来、ブタジエンを含有するグラフト共重合体は、燃焼しやすい、所謂難燃性に劣る添加剤であり、このものをポリカーボネート樹脂に配合した場合は、ポリカーボネート樹脂の難燃性を低下させるものであった。しかしながら、本発明のポリカーボネート樹脂組成物では、グラフト共重合体中のブタジエン含有量を所定量にし、さらに有機スルホン酸金属塩とポリアルキシルセスキオキサン粒子と組み合わせることによって特異的に難燃性が向上することができる。

【0098】

本発明のグラフト共重合体は、少なくともブタジエン成分を含有するゴム成分と、これと共重合可能な単量体成分とをグラフト共重合したものである。

ゴム成分は、ガラス転移温度が通常0℃以下、なかでも-20℃以下が好ましく、さらには-30℃以下が好ましい。ゴム成分の具体例としては、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブチルアクリレートやポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)、ブチルアクリレート・2-エチルヘキシルアクリレート共重合体などのポリアルキルアクリレートゴム、ポリオルガノシロキサンゴムなどのシリコーン系ゴム、ブタジエン-アクリル複合ゴム、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキルアクリレートゴムとからなるIPN型複合ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴムやエチレン-ブテンゴム、エチレン-オクテンゴムなどのエチレン- α オレフィン系ゴム、エチレン-アクリルゴム、フッ素ゴムなど挙げることができる。

これらは、単独でも2種以上を混合して使用してもよい。但し、ブタジエンを所定量含有することが必要である。

これらのなかでも、機械的特性や表面外観の面から、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴムが好ましい。

【0099】

ゴム成分とグラフト共重合可能な単量体成分の具体例としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、(メタ)アクリル酸化合物、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル化合物；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド化合物；マレイン酸、フタル酸、イタコン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸化合物やそれらの無水物(例えば無水マレイン酸等)などが挙げられる。これらの単量体成分は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、機械的特性や表面外観の面から、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、(メタ)アクリル酸化合物が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸エステル化合物である。(メタ)アクリル酸エステル化合物の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル等を挙げることができる。

【0100】

これらグラフト共重合体の好ましい具体例としては、メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン共重合体(MBS)、メチルメタクリレート-アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(MABS)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS)、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体(MB)、メチルメタクリレート-アクリル・ブタジエンゴム共重合体、メチルメタクリレート-アクリル・ブタジエンゴム-スチレン共重合体等が挙げられる。このようなゴム性重合体は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0101】

また、本発明に用いるグラフト共重合体は、耐衝撃性や表面外観の点からコア/シェル型グラフト共重合体タイプのものが好ましい。なかでもポリブタジエン含有ゴムをコア層とし、その周囲に(メタ)アクリル酸エステルを共重合して形成されたシェル層からなる、コア/シェル型グラフト共重合体が特に好ましい。

【0102】

なお、グラフト共重合体の製造方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などのいずれの製造方法であってもよく、共重合の方式は一段グラフトでも多段グラフトであってもよい。

【0103】

本発明のグラフト共重合体のブタジエン含有量は、通常50質量%以上、好ましくは55質量%以上、より好ましくは70質量%以上、また通常95質量%以下、好ましくは9

10

20

30

40

50

0質量%以下、より好ましくは85質量%以下である。ブタジエン含有量を前記範囲内とすることで、飛躍的に難燃性、耐衝撃性を向上させることができる。

ブタジエン含有量が下限値以下の場合は、難燃性向上効果が不十分となる可能性があり、ブタジエン含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、グラフト共重合体のポリカーボネート樹脂中への分散性が極端に低下し、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の耐衝撃性の低下や、外観不良を引き起こす可能性がある。

【0104】

このようなグラフト共重合体としては、例えば、チェイルインダストリーズ社製「CHT」、UMGABS社製「B602」等のABS樹脂、ローム・アンド・ハース・ジャパン社製、「パラロイドEXL2602」、「パラロイドEXL2603」、「パラロイドEXL2655」、三菱レイヨン社製、「メタブレンC-223A」、「メタブレンE-901」、ガンツ化成社製「スタフィロイドIM-601」、カネカ社製「カネエースM-511」、「カネエースM-600」等のコア／シェル型グラフト共重合体が挙げられる。

【0105】

グラフト共重合体の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常0.5質量部以上、好ましくは1質量部以上、より好ましくは1.5質量部以上であり、また、通常8質量部以下、好ましくは7質量部以下、より好ましくは6質量部以下、特に好ましくは8質量部以下、最も好ましくは4.5質量部以下である。グラフト共重合体の含有量が前記範囲の下限値以下の場合は、グラフト共重合体による難燃性、耐衝撃性向上効果が不十分となる可能性があり、グラフト共重合体の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、難燃性や耐熱性、耐衝撃性の低下、ポリカーボネート樹脂組成物を成形した成形品の外観不良が生じる可能性がある。

また、本発明の組成物中において、ポリアルキルシルセスキオキサン粒子(D)とグラフト共重合体(E)の含有量比(質量比)は、1:0.5~1:6が好ましく、1:0.8~1:2.5がより好ましい。このような範囲とすることにより、衝撃性をより高く維持しつつ、必用な難燃性を確保できる。

【0106】

[7. カーボンブラック(F)]

本発明に用いるカーボンブラック(F)は、その製造方法、原料種等に制限はなく、従来公知の任意のもの、例えばオイルファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のいずれをも使用することができる。これらの中でも、着色性とコストの点から、オイルファーネスブラックが好ましい。

【0107】

本発明で用いるカーボンブラックの平均粒子径は適宜選択して決定すればよいが、なかでも5~60nmが好ましく、更には7~55nm、特に10~50nmであることが好ましい。平均粒子径を前記範囲とすることで、カーボンブラックの凝集を抑制し、外観が向上する傾向にある。なお、カーボンブラックの平均粒子径は、透過型電子顕微鏡を用いて求めることができる。

【0108】

本発明で用いるカーボンブラックの窒素吸着比表面積は、通常1000m²/g未満が好ましく、なかでも50~400m²/gであることが好ましい。窒素吸着比表面積を1000m²/g未満にすることで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の流動性や成形品の外観が向上する傾向にあり好ましい。なお、窒素吸着比表面積は、JIS K6217に準拠して測定することができる(単位はm²/g)。

【0109】

またカーボンブラックのDBP吸収量は、300cm³/100g未満であることが好ましく、なかでも30~200cm³/100gであることが好ましい。DBP吸収量を300cm³/100g未満にすることで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の流動性や成形品の外観が向上する傾向にあり好ましい。

【0110】

なお、DBP吸収量はJIS K6217に準拠して測定することができる（単位は $\text{cm}^3/100\text{g}$ ）。また本発明で使用するカーボンブラックは、そのpHについても特に制限はないが、通常、2～10であり、3～9であることが好ましく、4～8であることがさらに好ましい。

【0111】

本発明で用いるカーボンブラックは、単独でまたは2種以上併用して使用することができる。更にカーボンブラックは、バインダーを用いて顆粒化することも可能であり、他の樹脂中に高濃度で溶融混練したマスターバッチでの使用も可能である。溶融混練したマスターバッチを使用することによって、押出時のハンドリング性改良、樹脂組成物中への分散性改良が達成できる。上記樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂等が挙げられる。好ましいカーボンブラックマスターバッチとしてはポリスチレンをベースとしたカーボンブラック／ポリスチレンマスターバッチや、ポリカーボネートオリゴマーをベースとしたカーボンブラックーポリカーボネートオリゴマーマスターバッチが挙げられる。カーボンブラック／マスターバッチの場合、カーボンブラックの含有率は20～50%であることが好ましい。

10

【0112】

[8. その他の成分]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、所望の諸物性を著しく損なわない限り、必要に応じて、上述したもの以外にその他の成分を含有していてもよいが、本発明の組成物は、上記(A)～(F)の成分で、組成物の重量の90質量%以上を占めることが好ましい。その他の成分の例を挙げると、ポリカーボネート樹脂以外の樹脂、各種樹脂添加剤などが挙げられる。なお、その他の成分は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

20

【0113】

・その他の樹脂

その他の樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート樹脂などの熱可塑性ポリエステル樹脂；ポリスチレン樹脂、高衝撃ポリスチレン樹脂(HIPS)、アクリロニトリルースチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリルースチレンーアクリルゴム共重合体(ASA樹脂)、アクリロニトリルーエチレンプロピレン系ゴースチレン共重合体(AES樹脂)などのスチレン系樹脂；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリメタクリレート樹脂等が挙げられる。

30

なお、その他の樹脂は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

これらの樹脂成分は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、10質量部以下であることが好ましい。

【0114】

・樹脂添加剤

樹脂添加剤としては、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、離型剤、紫外線吸収剤、染顔料、難燃剤、滴下防止剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤などが挙げられる。なお、樹脂添加剤は1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

40

以下、本発明のポリカーボネート樹脂組成物に好適な添加剤の例について具体的に説明する。

【0115】

・熱安定剤

熱安定剤としては、例えばリン系化合物が挙げられる。リン系化合物としては、公知の任

50

意のものを使用できる。具体例を挙げると、リン酸、ホスホン酸、亜リン酸、ホスフィン酸、ポリリン酸などのリンのオキソ酸；酸性ピロリン酸ナトリウム、酸性ピロリン酸カリウム、酸性ピロリン酸カルシウムなどの酸性ピロリン酸金属塩；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸セシウム、リン酸亜鉛など第1族または第2B族金属のリン酸塩；有機ホスフェート化合物、有機ホスファイト化合物、有機ホスホナイト化合物などが挙げられるが、有機ホスファイト化合物が特に好ましい。

【0116】

有機ホスファイト化合物としては、トリフェニルホスファイト、トリス（モノノニルフェニル）ホスファイト、トリス（モノノニル／ジノニル・フェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステアリルホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト等が挙げられる。このような、有機ホスファイト化合物としては、具体的には、例えば、アデカ社製「アデカスタブ1178」、「アデカスタブ2112」、「アデカスタブHP-10」、城北化学工業社製「JP-351」、「JP-360」、「JP-3CP」、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガフォス168」等が挙げられる。

【0117】

なお、熱安定剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【0118】

熱安定剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常0.001質量部以上、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.03質量部以上であり、また、通常1質量部以下、好ましくは0.7質量以下、より好ましくは0.5質量部以下である。熱安定剤の含有量が前記範囲の下限值以下の場合は、熱安定効果が不十分となる可能性があり、熱安定剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、効果が頭打ちとなり経済的でなくなる可能性がある。

【0119】

・・・酸化防止剤

酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤が挙げられる。その具体例としては、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデシル-3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、チオジエチレンビス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、N，N'-ヘキサン-1，6-ジイルビス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナミド〕、2，4-ジメチル-6-（1-メチルペンタデシル）フェノール、ジエチル〔〔3，5-ビス（1，1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシフェニル〕メチル〕ホスフォエート、3，3'，3''，5，5'，5''-ヘキサ-tert-ブチル-a，a'，a''-（メシチレン-2，4，6-トリイル）トリーp-クレゾール、4，6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾール、エチレンビス（オキシエチレン）ビス〔3-（5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル）プロピオネート〕、ヘキサメチレンビス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1，3，5-トリス（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-1，3，5-トリアジン-2，4，6（1H，3H，5H）-トリオン、2，6-ジ-tert-ブチル-4-（4，6-ビス（オクチルチオ）-1，3，5-トリアジン-2-イルアミノ）フェノール、2-[1-（2-ヒドロキシ-3，5-ジ-tert-ペンチルフェニル）エチル]-4，6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート等が挙げられる。

【0120】

なかでも、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデシル-3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートが好ましい。このようなフェノール系酸化防止剤としては、具体的には、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガノックス1010」、「イルガノックス1076」、アデカ社製「アデカスタブAO-50」、「アデカスタブAO-60」等が挙げられる。

なお、酸化防止剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【0121】

酸化防止剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常0.001質量部以上、好ましくは0.01質量部以上であり、また、通常1質量部以下、好ましくは0.5質量部以下である。酸化防止剤の含有量が前記範囲の下限值以下の場合は、酸化防止剤としての効果が不十分となる可能性があり、酸化防止剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、効果が頭打ちとなり経済的でなくなる可能性がある。

【0122】

・・・離型剤

離型剤としては、例えば、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステル、数平均分子量200～15000の脂肪族炭化水素化合物、ポリシロキサン系シリコンオイルなどが挙げられる。

【0123】

脂肪族カルボン酸としては、例えば、飽和または不飽和の脂肪族一価、二価または三価カルボン酸を挙げることができる。ここで脂肪族カルボン酸とは、脂環式のカルボン酸も包含する。これらの中で好ましい脂肪族カルボン酸は炭素数6～36の一価または二価カルボン酸であり、炭素数6～36の脂肪族飽和一価カルボン酸がさらに好ましい。かかる脂肪族カルボン酸の具体例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、テトラリアコンタン酸、モンタン酸、アジピン酸、アゼライン酸などが挙げられる。

【0124】

脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルにおける脂肪族カルボン酸としては、例えば、前記脂肪族カルボン酸と同じものが使用できる。一方、アルコールとしては、例えば、飽和または不飽和の一価または多価アルコールが挙げられる。これらのアルコールは、フッ素原子、アリアル基などの置換基を有していてもよい。これらの中では、炭素数30以下の一価または多価の飽和アルコールが好ましく、炭素数30以下の脂肪族飽和一価アルコールまたは脂肪族飽和多価アルコールがさらに好ましい。なお、ここで脂肪族とは、脂環式化合物も含有する。

【0125】

かかるアルコールの具体例としては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、2，2-ジヒドロキシペルフルオロプロパノール、ネオペンチレングリコール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0126】

なお、上記のエステルは、不純物として脂肪族カルボン酸及び／またはアルコールを含有していてもよい。また、上記のエステルは、純物質であってもよいが、複数の化合物の混合物であってもよい。さらに、結合して一つのエステルを構成する脂肪族カルボン酸及びアルコールは、それぞれ、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0127】

脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルの具体例としては、蜜ロウ（ミリシルパルミテートを主成分とする混合物）、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン

10

20

30

40

50

酸ステアリル、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリスステアレート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリスステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート等が挙げられる。

【0128】

数平均分子量200～15000の脂肪族炭化水素としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュアトロプシュワックス、炭素数3～12の α -オレフィンオリゴマー等が挙げられる。なお、ここで脂肪族炭化水素としては、脂環式炭化水素も含まれる。また、これらの炭化水素は部分酸化されていてもよい。

10

【0129】

これらの中では、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスまたはポリエチレンワックスの部分酸化物が好ましく、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスがさらに好ましい。

また、前記の脂肪族炭化水素の数平均分子量は、好ましくは5000以下である。

なお、脂肪族炭化水素は単一物質であってもよいが、構成成分や分子量が様々なものの混合物であっても、主成分が上記の範囲内であれば使用できる。

【0130】

ポリシロキサン系シリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、ジフェニルシリコンオイル、フッ素化アルキルシリコン等が挙げられる。

20

【0131】

なお、上述した離型剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【0132】

離型剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常0.001質量部以上、好ましくは0.01質量部以上であり、また、通常2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。離型剤の含有量が前記範囲の下限值以下の場合は、離型性の効果が十分でない場合があり、離型剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、耐加水分解性の低下、射出成形時の金型汚染などが生じる可能性がある。

30

【0133】

・・・・・・紫外線吸収剤

紫外線吸収剤としては、例えば、酸化セリウム、酸化亜鉛などの無機紫外線吸収剤；ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、サリシレート化合物、シアノアクリレート化合物、トリアジン化合物、オギザニリド化合物、マロン酸エステル化合物、ヒンダードアミン化合物などの有機紫外線吸収剤などが挙げられる。これらの中では有機紫外線吸収剤が好ましく、ベンゾトリアゾール化合物がより好ましい。有機紫外線吸収剤を選択することで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の透明性や機械物性が良好なものになる。

40

【0134】

ベンゾトリアゾール化合物の具体例としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テト

50

ラメチルブチル) - 6 - (2 N-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール]等が挙げられ、なかでも2 - (2' -ヒドロキシ-5' -tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2, 2' -メチレンビス[4 - (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) - 6 - (2 N-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール]が好ましく、特に2 - (2' -ヒドロキシ-5' -tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾールが好ましい。このようなベンゾトリアゾール化合物としては、具体的には例えば、シプロ化成社製「シーソープ701」、「シーソープ705」、「シーソープ703」、「シーソープ702」、「シーソープ704」、「シーソープ709」、共同薬品社製「バイオソープ520」、「バイオソープ582」、「バイオソープ580」、「バイオソープ583」、ケミプロ化成社製「ケミソープ71」、「ケミソープ72」、サイテックインダストリーズ社製「サイアソープUV5411」、アデカ社製「LA-32」、「LA-38」、「LA-36」、「LA-34」、「LA-31」、チバ・スペシャリティケミカルズ社製「チヌビンP」、「チヌビン234」、「チヌビン326」、「チヌビン327」、「チヌビン328」等が挙げられる。

【0135】

ベンゾフェノン化合物の具体例としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-n-ドデシロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン等が挙げられ、このようなベンゾフェノン化合物としては、具体的には例えば、シプロ化成社製「シーソープ100」、「シーソープ101」、「シーソープ101S」、「シーソープ102」、「シーソープ103」、共同薬品社製「バイオソープ100」、「バイオソープ110」、「バイオソープ130」、ケミプロ化成社製「ケミソープ10」、「ケミソープ11」、「ケミソープ11S」、「ケミソープ12」、「ケミソープ13」、「ケミソープ111」、「BAS F社製「ユビヌル400」、BAS F社製「ユビヌルM-40」、BAS F社製「ユビヌルMS-40」、サイテックインダストリーズ社製「サイアソープUV9」、「サイアソープUV284」、「サイアソープUV531」、「サイアソープUV24」、「アデカ社製「アデカスタブ1413」、「アデカスタブLA-51」等が挙げられる。

【0136】

サリシレート化合物の具体例としては、例えば、フェニルサリシレート、4-tert-ブチルフェニルサリシレート等が挙げられ、このようなサリシレート化合物としては、具体的には例えば、シプロ化成社製「シーソープ201」、「シーソープ202」、ケミプロ化成社製「ケミソープ21」、「ケミソープ22」等が挙げられる。

【0137】

シアノアクリレート化合物の具体例としては、例えば、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート等が挙げられ、このようなシアノアクリレート化合物としては、具体的には例えば、シプロ化成社製「シーソープ501」、共同薬品社製「バイオソープ910」、第一化成社製「ユビソレータ-300」、BAS F社製「ユビヌルN-35」、「ユビヌルN-539」等が挙げられる。

【0138】

トリアジン化合物としては、例えば1, 3, 5-トリアジン骨格を有する化合物等が挙げられ、このようなトリアジン化合物としては、具体的には例えば、アデカ社製「LA-46」、チバ・スペシャリティケミカルズ社製「チヌビン1577ED」、「チヌビン400」、「チヌビン405」、「チヌビン460」、「チヌビン477-DW」、「チヌビン479」等が挙げられる。

【0139】

オギザニリド化合物の具体例としては、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキザリニックアシッドビスアリニド等が挙げられ、このようなオキザリニド化合物としては、具体的には例えば、クラリアント社製「サンデュボアV S U」等が挙げられる。

【0140】

マロン酸エステル化合物としては、2-(アルキリデン)マロン酸エステル類が好ましく、2-(1-アリールアルキリデン)マロン酸エステル類がより好ましい。このようなマロン酸エステル化合物としては、具体的には例えば、クラリアントジャパン社製「PR-25」、チバ・スペシャリティケミカルズ社製「B-CAP」等が挙げられる。

【0141】

紫外線吸収剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常0.01質量部以上、好ましくは0.1質量部以上であり、また、通常3質量部以下、好ましくは1質量部以下である。紫外線吸収剤の含有量が前記範囲の下限值以下の場合は、耐候性の改良効果が不十分となる可能性があり、紫外線吸収剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、モールドデボジット等が生じ、金型汚染を引き起こす可能性がある。なお、紫外線吸収剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【0142】

・・・・・・染料

染料としては、例えば、無機顔料、有機顔料、有機染料などが挙げられる。

無機顔料としては、例えば、カドミウムレッド、カドミウムイエロー等の硫化物系顔料；群青などの珪酸塩系顔料；酸化チタン、亜鉛華、弁柄、酸化クロム、鉄黒、チタンイエロー、亜鉛-鉄系ブラウン、チタンコバルト系グリーン、コバルトグリーン、コバルトブルー、銅-クロム系ブラック、銅-鉄系ブラック等の酸化物系顔料；黄鉛、モリブデートオレンジ等のクロム酸系顔料；紺青などのフェロシアン系顔料などが挙げられる。

【0143】

有機顔料および有機染料としては、例えば、銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系染料；ニッケルアゾイエロー等のアゾ系染料；チオインジゴ系、ペリノン系、ペリレン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系などの縮合多環染料；アンスラキノ系、複素環系、メチル系の染料などが挙げられる。

【0144】

これらの中では、熱安定性の点から、酸化チタン、シアニン系、キノリン系、アンスラキノ系、フタロシアニン系化合物などが好ましい。

なお、染料は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【0145】

染料の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常5質量部以下、好ましくは3質量部以下、より好ましくは2質量部以下である。染料の含有量が多すぎると耐衝撃性が十分でなくなる可能性がある。

【0146】

[8. ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法に制限はなく、公知のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法を広く採用できる。

具体例を挙げると、本発明に係るポリカーボネート樹脂及び有機スルホン酸金属塩、フルオロポリマー、ポリアルキルシルセスキオキサン、グラフト共重合体、並びに、必要に応じて配合されるその他の成分を、例えばタンブラーやヘンシェルミキサーなどの各種混合機を用い予め混合した後、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸混練押出機、二軸混練押出機、ニーダーなどの混合機で溶融混練する方法が挙げられる。

【0147】

また、例えば、各成分を予め混合せずに、または、一部の成分のみを予め混合し、フィ

10

20

30

40

50

ーダーを用いて押出機に供給して熔融混練して、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を製造することもできる。

また、例えば、一部の成分を予め混合し押出機に供給して熔融混練することで得られる樹脂組成物をマスターバッチとし、このマスターバッチを再度残りの成分と混合し、熔融混練することによって本発明のポリカーボネート樹脂組成物を製造することもできる。

また、例えば、分散し難い成分を混合する際には、その分散し難い成分を予め水や有機溶剤等の溶媒に溶解又は分散させ、その溶液又は分散液と混練するようにすることで、分散性を高めることもできる。

【0148】

[9. 成形体]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、通常、任意の形状に成形して成形体（樹脂組成物成形体）として用いる。この成形体の形状、模様、色彩、寸法などに制限はなく、その成形体の用途に応じて任意に設定すればよい。

【0149】

成形体の例を挙げると、電気・電子機器、OA機器、情報端末機器、機械部品、家電製品、車輛部品、建築部材、各種容器、レジャー用品・雑貨類、照明機器、計器等の部品が挙げられる。これらの中でも、特に電気・電子機器、OA機器、情報端末機器、家電製品、照明機器等の部品へ用いて好適であり、電気・電子機器の部品に用いて特に好適である。

【0150】

前記の電気電子機器としては、例えば、パソコン、ゲーム機、テレビなどのディスプレイ装置、プリンター、コピー機、スキャナー、ファックス、電子手帳やPDA、電子式卓上計算機、電子辞書、カメラ、ビデオカメラ、携帯電話、電池パック、記録媒体のドライブや読み取り装置、マウス、テンキー、CDプレーヤー、MDプレーヤー、携帯ラジオ・オーディオプレーヤー等が挙げられる。

【0151】

なかでも、本発明のポリカーボネート樹脂成形体は、耐衝撃性に優れる為、電気・電子機器筐体（ハウジング）に好適に用いることができる。また、耐長期劣化特性に優れることから、電池パック、充電器、電源アダプター、電源タップ等の電気・電源周辺機器に好適に用いることができる。

【0152】

成形体の製造方法は、特に限定されず、ポリカーボネート樹脂組成物について一般に採用されている成形法を任意に採用できる。その例を挙げると、射出成形法、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、二色成形法、ガスアシスト等の中空成形法、断熱金型を使用した成形法、急速加熱金型を使用した成形法、発泡成形（超臨界流体も含む）、インサート成形、IMC（インモールドコーティング成形）成形法、押出成形法、シート成形法、熱成形法、回転成形法、積層成形法、プレス成形法などが挙げられる。また、ホットランナー方式を使用した成形法を用いることも出来る。

得られた本発明の成形体は、上述したようにポリカーボネート樹脂の優れた性質を損なうことなく、難燃性、機械物性の高い実用的な成形体として用いることが可能である。

【実施例】

【0153】

以下、実施例を示して本発明について更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。なお、以下の説明において「部」とは、特に断らない限り質量基準に基づく「質量部」を表す。

【0154】

[樹脂ペレット製造]

後述する表2～表3に記した各成分を、表4～表8に記した割合（質量比）で配合し、タンブラーにて20分混合した後、1ペントを備えた日本製鋼所社製（TEX30HSS

10

20

30

40

50

T) に供給し、スクリー回転数 200 rpm、吐出量 15 kg/時間、バレル温度 290℃の条件で混練し、ストランド状に押出された熔融樹脂を水槽にて急冷し、ペレタイザーを用いてペレット化し、ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。

【0155】

(実施例 1～15、比較例 1～12)

〔試験片の作製〕

上述の製造方法で得られたペレットを 120℃で 5 時間乾燥させた後、日本製鋼所製の J50-E P 型射出成形機を用いて、シリンダー温度 290℃、金型温度 80℃の条件で射出成形し、長さ 125 mm、幅 13 mm、厚さ 0.8 mm の UL 試験用試験片、及び平板状試験片 (90 mm×50 mm×1-3 mm 厚の 2 段厚み)、ASTM D1822 Type S に準拠した ASTM 引張衝撃試験用試験片 (厚さ 3.2 mm) を成形した。

同様に上述の製造方法で得られたペレットを 120℃で 5 時間乾燥させた後、住友重機械工業社製のサイキャップ M-2、型締め力 75 T を用いて、シリンダー温度 290℃、金型温度 80℃の条件で射出成形し、ISO 多目的試験片 (3 mm) を成形した。

また、同様に上述の製造方法で得られたペレットを 120℃で 5 時間乾燥させた後、東芝機械工業社製の EC160、型締め力 160 T を用いて、シリンダー温度 280、300℃、あるいは 320℃、金型温度 80℃の条件で、あらかじめ R=0.25、0.5、あるいは 1 のノッチが入った Izod 試験片 (3.2 mm 厚み) を射出成形した。

【0156】

〔難燃性評価〕

各ポリカーボネート樹脂組成物の難燃性の評価は、上述の方法で得られた UL 試験用試験片を温度 23℃、湿度 50% の恒温槽の中で 48 時間調湿し、米国アンダーライターズ・ラボラトリーズ (UL) が定めている UL94 試験 (機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験) に準拠して行なった。UL94 V とは、鉛直に保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を 10 秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり、V-0、V-1 及び V-2 の難燃性を有するためには、以下の表 1 に示す基準を満たすことが必要となる。

【0157】

【表 1】

表1	V-0	V-1	V-2
各試料の残炎時間	10秒以下	30秒以下	30秒以下
5試料の全残炎時間	50秒以下	250秒以下	250秒以下
ドリップによる綿着火	無し	無し	有り

【0158】

ここで残炎時間とは、着火源を遠ざけた後の、試験片の有炎燃焼を続ける時間の長さである。また、ドリップによる綿着火とは、試験片の下端から約 300 mm 下にある標識用の綿が、試験片からの滴下 (ドリップ) 物によって着火されるかどうかによって決定される。さらに、5 試料のうち、1 つでも上記基準を満たさないものがある場合、V-2 を満足しないとして NR (not rated) と評価した。なお、表 4～6 中、「難燃性」と表記する。

【0159】

〔耐衝撃性評価〕

上述の方法で得られた ISO 多目的試験片 (3 mm) を用い、ISO 179 に準拠し、R=0.25 の V ノッチを入れ、23℃の条件で、ノッチ有りシャルピー衝撃強度 (単位: kJ/m²) を測定した。なお、表 4～6 中、「Charpy」と表記する。

【0160】

〔成形品外観評価〕

上述の方法で得られた平板状試験片の外観を目視で観察し、表面が荒れておらず光沢感のあるものを「○」、表面が荒れ、光沢感がないものを「×」と評価した。なお、表４～６中、「外観」と表記する。

【０１６１】

〔高温成形時の耐衝撃性評価〕

上述の方法で得られた成形機の各シリンダー温度にいて、射出成形時にあらかじめ $R = 0.25$ 、 0.5 、あるいは１のノッチが入った $Izod$ 試験片を用い、 $ASTM D256$ に準拠し、 $23^{\circ}C$ の条件で、ノッチ有りアイゾッド衝撃強度（単位： J/m ）を測定した。なお、表７中、「 $Izod$ 」と表記する。

【０１６２】

〔耐長期劣化特性評価〕

上述の方法で得られた $ASTM$ 引張衝撃試験用試験片を、 $100^{\circ}C$ で所定時間処理し、処理前（ $0h$ ）、 $500h$ 、 $1000h$ 、 $1500h$ 処理後の引張衝撃強さを、東洋精機社製デジタル衝撃試験機を用い、 $ASTM D1822$ に準拠して測定した。なお、表７中、「引張衝撃」と表記する。

【０１６３】

【表２】

	略号	サンプル
ポリカーボネート樹脂	(A1)	界面重合法で製造されたビスフェノールAを出発原料とする芳香族ポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量:19000
	(A2)	界面重合法で製造されたビスフェノールAを出発原料とする芳香族ポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量:21000
有機スルホン酸金属塩	(B)	パーフルオロブタンスルホン酸カリウム ランクセス社製、商品名:BayowetC4
フルオロポリマー	(C)	フィブリル形成能を有するフルオロポリマー ダイキン工業社製、商品名:FA-500B
ポリアルキルシルセスキオキサン粒子	(D1)	平均粒径 $0.8\mu m$ のポリメチルシルセスキオキサン粒子 日興リカ社製、商品名:MSP-N080
	(D2)	平均粒径 $2\mu m$ のポリメチルシルセスキオキサン粒子 モメンティブパフォーマンスマテリアルズ社製、 商品名:トスパール120
	(D3)	平均粒径 $2\mu m$ のポリメチルシルセスキオキサン粒子 信越化学工業社製、商品名:X-52-7056
	(D4)	平均粒径 $4.5\mu m$ のポリメチルシルセスキオキサン粒子 モメンティブパフォーマンスマテリアルズ社製、 商品名:トスパール145
	(D5)	平均粒径 $0.5\mu m$ のポリメチルシルセスキオキサン粒子 日興リカ社製、商品名:MSP-N050
	(D6)	平均粒径 $6\mu m$ のポリメチルシルセスキオキサン粒子 モメンティブパフォーマンスマテリアルズ社製、 商品名:トスパール2000B

【０１６４】

【表 3】

	略号	サンプル
グラフト共重合体	(E1)	ブタジエン系ゴムからなるコアとメチルメタアクリレートからなるシェルとからなるコア／シェル型グラフト共重合体 ブタジエン含有率:80% ロームアンドハース社製、商品名:EXL2603
	(E2)	ブタジエン系ゴムとスチレン・アクリロニトリルグラフト共重合体 ブタジエン含有率:58% チェイルインダストリーズ社製、商品名:G-ABS CHT
	(E3)	ブタジエン系ゴムとスチレン・アクリロニトリルグラフト共重合体 ブタジエン含有率:40% テクノポリマー社製、商品名:DP611
	(E4)	ポリアルキルアクリレート系ゴムからなるコアとメチルメタアクリレートからなるシェルとからなるコア／シェル型グラフト共重合体 ブタジエン含有率:実質的に0% ロームアンドハース社製、商品名:EXL2315
	(E5)	ポリジメチルシロキサン系ゴムからなるコアとスチレン・アクリロニトリルからなるシェルとからなるコア／シェル型グラフト共重合体 ブタジエン含有率:実質的に0% 三菱レーヨン社製、商品名:SRK200
	(E6)	ブタジエン系ゴムとスチレンからなるコアと、メチルメタアクリレートからなるシェルとからなるコア／シェル型グラフト共重合体 ブタジエン含有率:80% 三菱レーヨン社製、商品名:E-901
その他の成分	(F1)	熱安定剤 トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト 旭電化工業社製 商品名:アデカスタブ2112
	(F2)	熱安定剤 オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート チバ社製、商品名:イルガノックス1076
	(F3)	離型剤 ステアリン酸ステアリル 日油社製、商品名:ユニスターM9676
	(F4)	リン酸エステル系難燃剤 大八化学工業社製、商品名:PX-200
カーボンブラック	(G1)	カーボンブラック／ポリスチレンマスターバッチ カーボンブラック含有率:40%、カーボンブラック平均粒子径:18nm
	(G2)	カーボンブラックーポリカーボネートオリゴマーマスターバッチ カーボンブラック含有率:33%、カーボンブラック平均粒子径:18nm

【表 4】

			実施例					
	略号	単位	1	2	3	4	5	6
樹脂組成	A	質量部	96.2	96.2	96.2	96.2	94.2	96.2
	B		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	C		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	D1		1					
	D2			1	1	1.5	2	3
	D3							
	D4							
	D5							
	D6							
	E1		2	1	2	2	2	2
	E2							
	E3							
	E4							
	E5							
	E6							
	F1		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	F2		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	F3		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
難燃性			V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0
Charpy	kJ／m ²		56	50	57	55	54	51
外観	○～×		○	○	○	○	○	○

【0 1 6 6】

10

20

【表 5】

			実施例				
	略号	単位	7	8	9	10	11
樹脂組成	A	質量部	96.2	96.2	96.7	94.2	96.2
	B		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	C		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	D1						
	D2		3			1	1
	D3			1			
	D4				1		
	D5						
	D6						
	E1		4	2	2		
	E2					2	
	E3						
	E4						
	E5						
	E6						2
	F1		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	F2		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	F3		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
難燃性			V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
Charpy	kJ/m ²		51	55	40	59	56
外観	○～×		○	○	○	○	○

【0 1 6 7】

10

20

【表 6】

			比較例									
	略号	単位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
樹脂組成	A	質量部	96.2	96.2	96.2	94.2	94.2	96.1	96.1	96.1	96.1	94.1
	B		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	C		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	D1											
	D2		1	1	1	1	1		0.3	8		
	D3											
	D4											
	D5										1	
	D6											1
	E1			0.3				2	2	2	2	2
	E2											
	E3				2							
	E4					2						
	E5						2					
	F1		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	F2		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	F3		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
難燃性			V-2	V-2	V-2	NR	NR	NR	NR	V-2	V-2	V-2
Charpy		kJ/m ²	18	54	61	53	50	57	54	14	55	28
外観		○～×	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×

【0 1 6 8】

10

20

【表 7】

	略号	単位	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例11	比較例12
樹 脂 組 成	A	質量部	96.2	96.2	96.2	94.2	94.2	84.4
	B		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	C		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3
	D2		1	1	1	1		
	E1		2	3	4	5	2	5
	F1		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	F2		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	F3		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	F4							10
Izod								
280℃、R=1	J／m	856	813	832	743	909	723	
280℃、R=0.5		823	744	662	675	822	734	
280℃、R=0.25		610	575	590	626	422	630	
300℃、R=1		887	875	757	596	867	864	
300℃、R=0.5		775	773	632	584	642	880	
300℃、R=0.25		617	637	574	576	307	613	
320℃、R=1		901	849	910	594	723	673	
320℃、R=0.5		566	677	610	505	296	642	
320℃、R=0.25		378	523	518	282	112	172	
引張衝撃								
処理前(0h)	kJ／m ²	324	—	320	325	341	257	
100℃、500h		301	—	296	226	243	210	
100℃、1000h		311	—	280	247	192	141	
100℃、1500h		257	—	243	122	—	—	

【0169】

(実施例16～19、比較例13)

[難燃性評価]

上述の製造方法で得られたペレットを120℃で5時間乾燥させた後、住友重機械工業社製のSE100DU型射出成形機を用いて、シリンダー温度290℃、金型温度80℃の条件で射出成形し、長さ125mm、幅13mm、厚さ0.75mmのUL試験用試験片を射出成形した。

得られた0.75mmのUL試験用試験片を温度23℃、湿度50%の恒温室の中で48時間調湿し、上述の方法と同様にUL94試験（機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験）に準拠して行なった。

なお、表8中、UL94試験の結果を、「難燃性（0.75mm）」と、5試料の全残炎時間（総燃焼時間）を「Σt」と表記する。

【0170】

[シボ外観評価]

上述の製造方法で得られたペレットを120℃で5時間乾燥させた後、住友重機械工業社製のSE100DU型射出成形機を用いて、シリンダー温度290℃、金型温度80℃の条件で射出成形し、60mm×60mm×厚さ2mmのシボ付き平板を射出成形した。シボ付き平板の表面を目視で評価した。

○：シボ外観は良好

×：シボ外観はテカリ、白モヤが発生し、不良

【0171】

【表 8】

	略号	単位	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例2 (再掲)	比較例13
樹脂組成	A	質量部	96.2	96.2	96.2	96.2	96.7	94.2
	B		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	C		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	D1							
	D2		1	1	2	3	1	
	D3							
	D4							
	D5							
	D6							
	E1		2	2	2	2	2	2
	E2							
	E3							
	E4							
	E5							
	G1		0.5	2				0.5
	G2				1	0.25		
	F1		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	F2		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	F3		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
難燃性(0.75mm)			V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-2
Σt			30	28	35	42	109	—
シボ外観	○～×	○	○	○	○	—	×	

【0172】

表4～表6からわかるように、実施例では難燃性がV-1以上と良好であり、かつ耐衝撃性、外観ともに良好であるのに対し、比較例を見ると、グラフト共重合体の添加量または種類、ポリアルキルシルセスキオキサン粒子の添加量や種類によっては難燃性がV-2あるいはNRであり難燃性に劣る。さらに、グラフト共重合体を含まない比較例1では耐衝撃性に劣り、難燃性も不十分であることがわかる。またポリアルキルシルセスキオキサン粒子添加量が多い比較例8及び平均粒径が大きいポリアルキルシルセスキオキサン粒子比較例10では耐衝撃性に劣り、かつ外観が不良であることがわかる。

さらに、表7からわかるように、実施例では、高温成形時の耐衝撃性も良好であり、かつ、成形品のノッチ依存性も少ない。また、耐長期劣化性も良好であることがわかる。このため、電気・電子機器筐体、特に長時間にわたり熱がこもりやすく、落下時の耐衝撃性も求められる電池パック、充電器、電源アダプター、電源タップ等の機器に好適に用いることができることがわかる。

また、表8からわかるようにポリアルキルシルセスキオキサンとカーボンブラックが同時に添加された実施例16～19は、添加されていない実施例2と比較し、難燃性が向上していることがわかる。また、比較例13と比較し、シボの外観に良好であるため電気・電子機器筐体に好適に用いることができることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0173】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物及び成形体によれば、難燃性、耐衝撃性、外観を同時に高めることが可能であり、電気電子機器、OA機器、情報端末機器、家電製品、照明機器等の部品、特に、電気電子機器の部品などの広範囲の分野に利用でき、産業上の利用性は非常に高い。

フロントページの続き

早期審査対象出願

(56)参考文献 国際公開第2008/114462 (WO, A 1)

特開2004-510869 (J P, A)

特開2002-332401 (J P, A)

特開2009-108281 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C08L

C08K