

(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
2012年3月1日(01.03.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/026236 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 69/00 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
C08G 64/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066154
- (22) 国際出願日: 2011年7月14日(14.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-189952 2010年8月26日(26.08.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 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). 竹内 敬直 (TAKEUCHI, Noritada) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 前場 誠一 (ZEMBA, Seichi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号

ブリヂストン虎ノ門ビル6階 特許業務法人
大谷特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリカーボネート系樹脂組成物

(57) Abstract: The present invention improves the impact resistance of a polycarbonate resin composition which contains glass fibers. Disclosed is a polycarbonate resin composition which contains: 100 parts by mass of a polycarbonate resin mixture that is composed of (A-1) 5-100% by mass of a polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer wherein the main chain has a repeating unit represented by general formula (I) and a constituent unit represented by general formula (II) (wherein the average number of repetitions (n) of organosiloxane constituent units is 65-600) and (A-2) 0-95% by mass of an aromatic polycarbonate other than (A-1); and (B) 3-20 parts by mass of glass fibers that have been treated with a polyolefin.

(57) 要約: ガラス繊維を含有するポリカーボネート系樹脂組成物の耐衝撃性の向上。(A-1); 主鎖が一般式(I)で表される繰り返し単位及び一般式(II)で表される構成単位(オルガノシロキサン構成単位の平均繰り返し数nが65~600)を有するポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体5~100質量%、及び(A-2); (A-1)以外の芳香族ポリカーボネート0~95質量%からなるポリカーボネート系樹脂混合物100質量部と、(B)ポリオレフィンで処理されたガラス繊維3~20質量部とを含有するポリカーボネート系樹脂組成物である。

WO 2012/026236 A1

明 細 書

発明の名称：ポリカーボネート系樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、耐衝撃性に優れたガラス繊維強化ポリカーボネート系樹脂組成物に関するものである。詳細には、特定の鎖長を有するポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体と、特定の集束剤で処理されたガラス繊維とからなる、耐衝撃性に優れたガラス繊維強化ポリカーボネート系樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] ポリカーボネート樹脂は、機械的強度、電気的特性、透明性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして、電気・電子機器分野、自動車分野等様々な分野において幅広く利用されている。ポリカーボネート樹脂の耐衝撃性及び寸法安定性を向上させるために、ガラス繊維を添加した、ガラス繊維強化ポリカーボネート樹脂が知られている。しかしながら、ガラス繊維を添加すると、ポリカーボネート樹脂の耐衝撃性が大幅に低下するという問題がある。

従来、ガラス繊維を添加したポリカーボネート樹脂の耐衝撃性を改善する方法について、種々検討されている。例えば、ポリカーボネート樹脂にポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を配合する方法が開示されている（特許文献1及び2）。しかしながら、上記方法では耐衝撃性向上効果は未だ十分なものではなく、その改善が要望されている。

このような問題点を改善するために、エポキシ樹脂を含む収束剤で処理されたガラス繊維をポリカーボネート樹脂に添加することが知られている（特許文献3）。しかしながら、ガラス繊維量が樹脂100質量部に対して25質量部以下である場合には、耐衝撃強さの向上効果は未だ十分なものではなく、その改善が要望されている。そして、特許文献3の実施例では、ポリオレフィン系樹脂を含む集束剤で処理されたガラス繊維とポリカーボネートー

ポリジメチルシロキサンとからなるポリカーボネート系樹脂組成物は、エポキシ樹脂及びウレタン樹脂を含む集束剤で処理されたガラス繊維とポリカーボネートーポリジメチルシロキサンとからなる樹脂組成物よりも耐衝撃強さに劣ることが示されている。

[0003] 一方、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂との混合樹脂に対して、ポリオレフィンワックスを含む被覆剤で処理されたガラス繊維を添加することにより、ポリカーボネート樹脂組成物のアイゾット衝撃強さを改善できることが知られている（特許文献4）。しかしながら、該ポリカーボネート樹脂としては、ビスフェノールAから誘導されたホモポリカーボネートが開示されているのみである。

さらに、芳香族ポリカーボネート樹脂に、該ポリカーボネート樹脂との密着性が低い被覆剤で予め被覆されたガラス繊維を配合し、さらに有機アルカリ金属塩や有機リン化合物を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物が知られている（特許文献5、6）。ここで用いられているガラス繊維は、ポリオレフィン、好ましくはポリオレフィンワックスからなる被覆剤で予め処理されたガラス繊維である。しかしながら、用いられるポリカーボネート樹脂として、本願発明で用いる特定のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体は開示されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開昭55-160052号公報
特許文献2：特開平2-173061号公報
特許文献3：特開平7-26149号公報
特許文献4：特開平10-273585号公報
特許文献5：特開2002-309076号公報
特許文献6：特開2002-277597号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、ガラス繊維を含有するポリカーボネート系樹脂組成物において、より優れた耐衝撃性を得ることを目的とする。

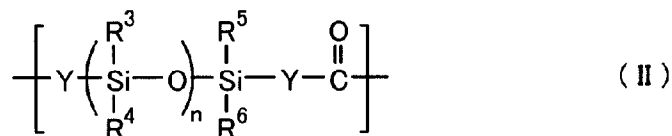
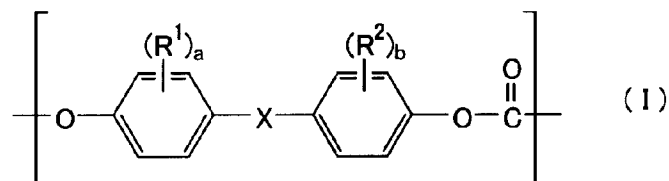
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、ポリオルガノシロキサン部分の鎖長が特定の値を有するポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体と、ポリオレフィンを含む集束剤で処理されたガラス繊維を用いることで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

[0007] すなわち、本発明は、

(A) : (A-1) ; 主鎖が一般式 (I) で表される繰り返し単位及び一般式 (II) で表される構成単位を有するポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 5 ~ 100 質量%、及び (A-2) ; (A-1) 以外の芳香族ポリカーボネート 0 ~ 95 質量% からなるポリカーボネート系樹脂混合物 100 質量部と、(B) ポリオレフィンで処理されたガラス繊維 3 ~ 20 質量部とを含有するポリカーボネート系樹脂組成物に関するものである。

[0008] [化1]



[0009] [式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基又はアルコキシ基を示し、Xは単結合、炭素数1~8のアルキレン基、炭素数2~8のアルキリデン基、炭素数5~15のシクロアルキレン基、炭素数5~15のシクロアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-又は-CO-を示し、R³~R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1

～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基もしくは炭素数6～12のアリール基を示し、Yは脂肪族又は芳香族を含む有機残基を示す。nは平均繰返し数であって、65～600の数を示し、a及びbは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。]

発明の効果

[0010] 本発明によれば、ポリオルガノシロキサン部分の鎖長が特定の値を有するポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体と、ポリオレフィンを含む集束剤で処理されたガラス繊維とを用いることで、より耐衝撃性の高いガラス繊維強化ポリカーボネート系樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]一般式(II)におけるオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し数nが90である(A-1)成分を用いた、粘度平均分子量(M_v)が19,000の本発明のポリカーボネート系樹脂組成物のアイゾッド衝撃強さ(23℃)及びその比較例である。

[図2]一般式(II)におけるオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し数nが90である(A-1)成分を用いた、粘度平均分子量(M_v)が19,000の本発明のポリカーボネート系樹脂組成物のアイゾッド衝撃強さ(-10℃)及びその比較例である。

[図3]一般式(II)におけるオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し数nが90である(A-1)成分を用いた、粘度平均分子量(M_v)が21,000の本発明のポリカーボネート系樹脂組成物のアイゾッド衝撃強さ(23℃)及びその比較例である。

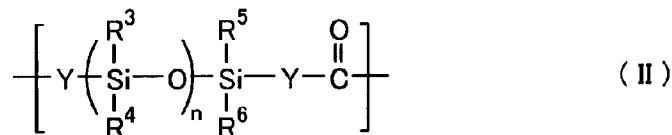
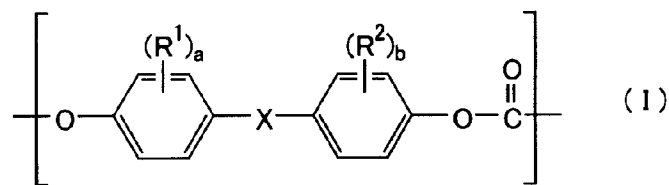
[図4]一般式(II)におけるオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し数nが90である(A-1)成分を用いた、粘度平均分子量(M_v)が21,000の本発明のポリカーボネート系樹脂組成物のアイゾッド衝撃強さ(-10℃)及びその比較例である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明は、(A) : (A-1) ; 主鎖が一般式(I)で表される繰返し

単位及び一般式 (II) で表される構成単位を有するポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 5～100 質量%、及び (A-2) ; (A-1) 以外の芳香族ポリカーボネート 0～95 質量%からなるポリカーボネート系樹脂混合物 100 質量部と、(B) ポリオレフィンで処理されたガラス繊維 3～20 質量部とを含有するポリカーボネート系樹脂組成物に関するものである。

[0013] [化2]



[0014] [式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数 1～6 のアルキル基又はアルコキシ基を示し、 X は単結合、炭素数 1～8 のアルキレン基、炭素数 2～8 のアルキリデン基、炭素数 5～15 のシクロアルキレン基、炭素数 5～15 のシクロアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示す。 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基もしくは炭素数 6～12 のアリール基を示し、好ましくは、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ はいずれもメチル基である。 Y は脂肪族又は芳香族を含む有機残基を示し、好ましくはアリルフェノール又はオイゲノール由来の有機残基である。 n は平均繰り返し数であって、65～600 の数を示し、 a 及び b は、それぞれ独立に 0～4 の整数を示す。上記一般式 (I) において、好ましくは、 X はイソプロピリデン基であり、且つ $a = b = 0$ である。]

[0015] はじめに、(A-1) ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体について説明する。

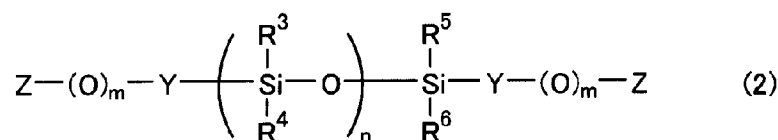
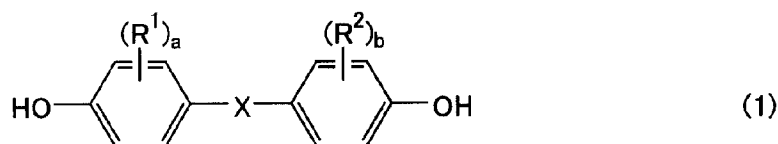
(A-1) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体は、上記一般式 (II) で表される構成単位を含むポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量が、好ましくは 1~20 質量%であり、より好ましくは 1.5~15 質量%、さらに好ましくは 2~13 質量%である。1 質量%以上であれば耐衝撃強さ向上の効果が十分であり、また 20 質量%以下であれば十分な耐熱性を有する。

また、(A-1) において、上記一般式 (II) で表される構成単位における平均繰り返し数 n は、65~600 であり、より好ましくは 70~200、さらに好ましくは 80~180 である。 n が 65 未満であると耐衝撃強さ向上の効果が十分ではなく、600 を超えると、(A-1) ポリオルガノシロキサン-ポリカーボネート共重合体を製造する際の取り扱い性が困難になり経済性に劣る。

(A-1) の粘度平均分子量 (M_v) は、好ましくは 12,000~50,000 であり、より好ましくは 14,000~30,000 であり、さらに好ましくは 16,000~25,000 である。

[0016] (A-1) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体は、一般式 (1) で表される二価フェノールと、一般式 (2) で表されるポリオルガノシロキサン

[0017] [化3]



[0018] [一般式 (1) 中、X、 $\text{R}^1\sim\text{R}^2$ 及び a 及び b は一般式 (1) と同様であり、 n はオルガノシロキサン構成単位の平均繰り返し数で 65~600 の数を示す。一般式 (2) 中、 $\text{R}^3\sim\text{R}^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又

は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基もしくは炭素数 6 ～ 12 のアリール基を示し、Y は脂肪族又は芳香族を含む有機残基を示し、Z はハロゲン、 $-R^7OH$ 、 $-R^7COOH$ 、 $-R^7NH_2$ 、 $-COOH$ 又は $-SH$ を示し、 R^7 は直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基、アリール置換アルキレン基、環上にアルコキシ基を有してもよいアリール置換アルキレン基、アリーレン基を示す。m は 0 又は 1 を示す。]

と、ホスゲン、炭酸エステル、或いはクロロホーマートとを共重合させて得られるものである。

[0019] 本発明のポリカーボネート系樹脂組成物において、(A-1) ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の原料に用いる、一般式 (1) で表される二価フェノールとしては様々なものがあるが、特に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称：ビスフェノール A〕が好適である。二価フェノールとしてビスフェノール A を用いると、一般式 (1) において、X がイソプロピリデン基であり、且つ $a = b = 0$ の (A-1) ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体となる。

ビスフェノール A 以外のビスフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ

フェニル) シクロペンタン、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ノルボルナン、 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロドデカン等のビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類、 4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類、 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、 9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、 9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレンなどのジヒドロキシジアリールフルオレン類、 ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、 1, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) アダマンタン、 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) アダマンタン、 1, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -5, 7-ジメチルアダマンタンなどのジヒドロキシジアリールアダマンタン類、 4, 4'-[1, 3-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)] ビスフェノール、 10, 10-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -9-アントロン、 1, 5-ビス (4-ヒドロキシフェニルチオ) -2, 3-ジオキサペンタエンなどが挙げられる。

これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

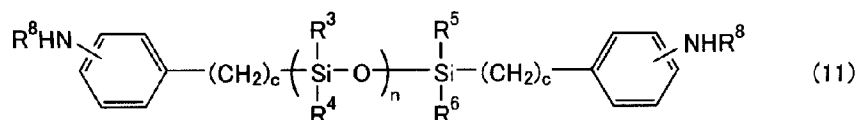
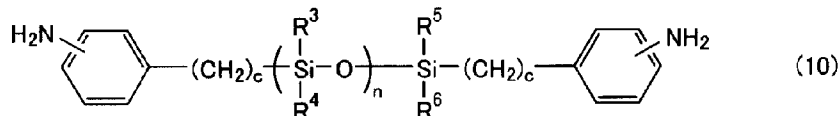
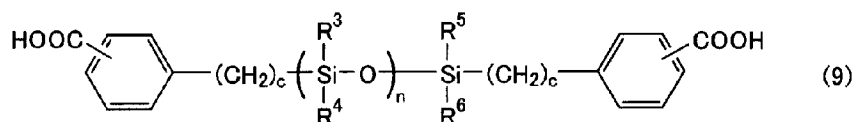
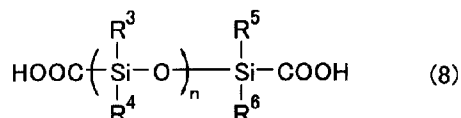
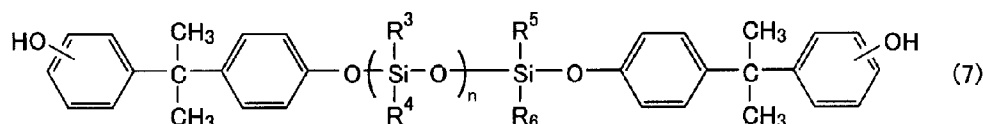
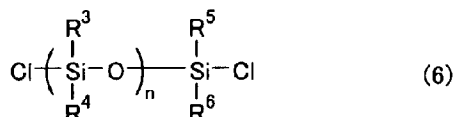
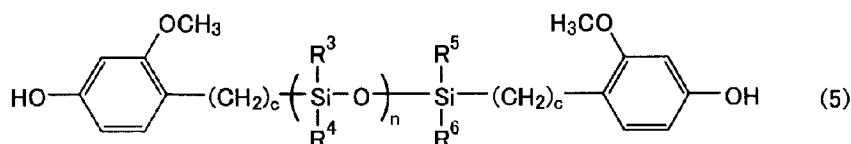
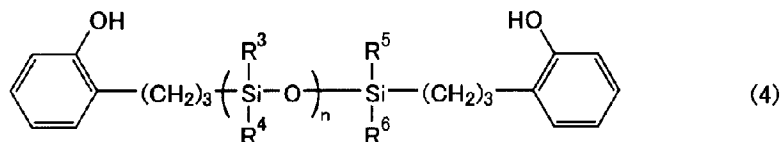
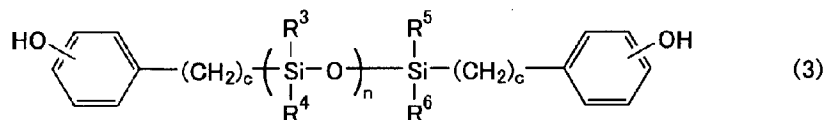
[0020] 一般式 (2) で表されるポリオルガノシロキサンは、オレフィン性の不飽和炭素-炭素結合を有するフェノール類、好適にはビニルフェノール、アリ

ルフェノール、オイゲノール、イソプロペニルフェノールなどを所定の重合度 n を有するポリオルガノシロキサン鎖の末端に、ハイドロシラネーション反応させることにより容易に製造することができる。上記フェノール類は、アリルフェノール又はオイゲノールであることがより好ましい。この場合、(A-1) の一般式 (II) における Y がアリルフェノール又はオイゲノール由来の有機残基となる。

[0021] 一般式 (2) で表されるポリオルガノシロキサンを例示すると、例えば、

[0022]

[化4]



[0023] [前記一般式(3)～(11)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は一般式(1)と同様に、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基もしくは炭素数6～12のアリール基を示し、 R^8 はアルキル、アルケニル、アリール又はアラルキル基を示し、 n はオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し数であって65～600の数を示し、 c は正の整数を示す。 c は、通常1～6の整数である。]

等が挙げられる。

これらの中でも、式（３）に示すフェノール変性ポリオルガノシロキサンが重合の容易さから好ましく、さらには式（４）に示す化合物中の一種である α ， ω -ビス〔３-（ α -ヒドロキシフェニル）プロピル〕ポリジメチルシロキサン、又は式（５）に示す化合物中の一種である α ， ω -ビス〔３-（４-ヒドロキシ-３-メトキシフェニル）プロピル〕ポリジメチルシロキサンが入手の容易さから好ましい。

[0024] 上記フェノール変性ポリオルガノシロキサンは、公知の方法により製造することができる。公知の製造法としては、例えば次のようなものがある。

シクロトリシロキサンとジシロキサンとを酸性触媒存在下で反応させ、 α ， ω -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを合成する。このとき、シクロトリシロキサンとジシロキサンとの仕込み比を変えることで所望の平均繰り返し単位を持つ α ， ω -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを合成することができる。次いで、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下に、この α ， ω -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンにアリルフェノールやオイゲノール等の不飽和脂肪族炭化水素基を有するフェノール化合物を付加反応させることで、所望の平均繰り返し単位を有するフェノール変性ポリオルガノシロキサンを製造することができる。

また、この段階では、低分子量の環状ポリオルガノシロキサンや過剰量の上記フェノール化合物が不純物として残存するために、減圧下で加熱し、これらの低分子化合物を留去する。

[0025] 次に、（Ａ-２）；（Ａ-１）以外の芳香族ポリカーボネートについて説明する。

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物において、（Ａ-２）；（Ａ-１）以外の芳香族ポリカーボネートは、反応に不活性な有機溶媒、アルカリ水溶液の存在下、二価フェノール系化合物及びホスゲンと反応させた後、第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩などの重合触媒を添加して重合させる界面重合法や、二価フェノール系化合物をピリジン又はピリジンと不活性

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

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

[0026] (A-2) 芳香族ポリカーボネートの製造に使用される二価フェノール系化合物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン [=ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルナン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒド

ロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシジアリールフルオレン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタンなどのジヒドロキシジアリールアダマンタン類、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、10, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9-アントロン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2, 3-ジオキサペンタエンなどが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

[0027] (A-2) 芳香族ポリカーボネートの製造にあたっては、末端停止剤或いは分子量調節剤が通常使用される。

分子量調節剤としては、通常、ポリカーボネート樹脂の重合に用いられるものであれば、各種のものをを用いることができる。

具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、o-n-ブチルフェノール、m-n-ブチルフェノール、p-n-ブチルフェノール、o-イソブチルフェノール、m-イソブチルフェノール、p-イソブチルフェノール、o-t-ブチルフェノール、m-t-ブチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、o-n-ペンチルフェノール、m-n-ペンチルフェノール、p-n-ペンチルフェノール、o-n-ヘキシルフェノール、m-n-ヘキシルフェノール、p-n-ヘキシルフェノール、p-t-オクチルフェノール、o-シクロヘキシルフェノール、m-シクロヘキシルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、o-フェニルフェノール、m-フェニル

フェノール、*p*-フェニルフェノール、*o*-*n*-ニルフェノール、*m*-ニルフェノール、*p*-*n*-ニルフェノール、*o*-クミルフェノール、*m*-クミルフェノール、*p*-クミルフェノール、*o*-ナフチルフェノール、*m*-ナフチルフェノール、*p*-ナフチルフェノール、2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノール、3, 5-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 5-ジクミルフェノール、3, 5-ジクミルフェノール、*p*-クレゾール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、平均炭素数12～35の直鎖状又は分岐状のアルキル基をオルト位、メタ位又はパラ位に有するモノアルキルフェノール、9-(4-ヒドロキシフェニル)-9-(4-メトキシフェニル)フルオレン、9-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-9-(4-メトキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、4-(1-アダマンチル)フェノールなどが挙げられる。

これらの一価フェノールのなかでは、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、*p*-フェニルフェノールなどが好ましく用いられる。二種以上の化合物を併用することも当然に可能である。

さらに、分岐化剤を上記の二価フェノール系化合物に対して、0.01～3モル%、特に0.1～1.0モル%の範囲で併用して分岐化ポリカーボネートとすることができ、分岐化剤としては、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フロログリシン、トリメリト酸、イサチンビス(*o*-クレゾール)等の官能基を3つ以上有する化合物を用いることができる。

[0028] 上記(A-1)ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体、及び(A-2)芳香族ポリカーボネート樹脂とからなる(A)樹脂混合物において、前記ポリオルガノシロキサンの含有量は、耐衝撃性の観点から、1～

10質量%であることが好ましく、2～7質量%であることがより好ましい。また、上記(A)樹脂混合物において、(A-1)の含有量は、5～100質量%、好ましくは20～100質量%、より好ましくは40～100質量%であり、(A-2)の含有量は、95～0質量%、好ましくは80～0質量%、より好ましくは60～0質量%である。

(A-1)ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の含有量が5質量%未満であると、(A-1)製造時に一般式(II)で表される構成単位を含むポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量を20質量%以上にする必要があるが、この場合(A-1)製造時の重合工程で反応の均一性が低下することがあり、また重合物の洗浄工程で重合物と洗浄水との分離性が悪化することがあるため、(A-1)の生産性が大きく低下する。

一方、(A-2)芳香族ポリカーボネート樹脂の含有量が95質量%を越えると、(A-1)の比率が5質量%未満となるため、(A-1)製造時に一般式(II)で表される構成単位を含むポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量を多くする必要があるが、上記と同様の理由から好ましくない。

[0029] 次に、(B)ポリオレフィンで処理されたガラス繊維について説明する。

(B)ポリオレフィンで処理されたガラス繊維としては、ガラス繊維を予めポリオレフィン系樹脂を含む集束剤で集束処理したガラス繊維が用いられる。集束剤には、その他にポリウレタン系、エポキシ樹脂系、酢酸ビニル樹脂系、ポリアクリル酸系等の種類があるが、これらの集束剤で処理されたガラス繊維を用いても、本発明の効果は得られない。

ポリオレフィン系集束剤は、ポリオレフィン系樹脂及び任意に官能化されたシラン集束剤を含んだ集束剤である。上記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリオレフィンワックスが好ましい。ポリオレフィンワックスは、好ましくはポリエチレンワックス又はポリプロピレンワックスあるいはこれらのコポリマー、例えばポリエチレン-プロピレンワックスおよびポリエチレン-ブチレンワックスを含むものである。

上記ポリオレフィンワックスは、好ましくは2～18個の炭素原子、より

好ましくは2～8個の炭素原子、さらに好ましくは2～4個の炭素原子を有するオレフィンに基づくものであり、特に好ましくはポリエチレンワックスである。このようなポリオレフィン系樹脂で集束されたガラス繊維は商業的に入手できる。

[0030] ポリオレフィン系樹脂を含む集束剤で集束処理するのに供されるガラス繊維は、含アルカリガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラスのいずれであってもよい。

上記ガラス繊維の形態については、特に制限はなく、例えば、ロービング、チョップドストランド、ミルドファイバー等、いずれのものも用いることができる。

上記ガラス繊維の平均繊維径は、1～30 μm 、好ましくは5～25 μm 、さらに好ましくは8～20 μm である。繊維径が1 μm 以上であれば、繊維が折れにくくなり剛性が向上しやすく、30 μm 以下であれば、成形品の外観が悪化するなどの問題が生じにくい。

上記ガラス繊維の断面の形状は真円状の他に、楕円状、マユ型、三つ葉型などの真円以外の形状ものを使用してもよい。さらに、真円状ガラス繊維と真円以外の形状のガラス繊維が混合したものでもよい。

本発明に用いられる(B)ポリオレフィンで処理されたガラス繊維は、前記の集束剤で上記ガラス繊維を処理して、100～1,000本程度に集束しストランドを造ったものである。集束剤を用いてガラス繊維を集束処理する方法については、特に制限はなく、従来慣用されている方法、例えば、浸漬塗布、ローラ塗布、吹き付け塗布、流し塗布、スプレー塗布など、任意の方法を用いることができる。次いで、得られたストランドを平均繊維長1～8 mm、好ましくは3～6 mm程度にカットしたチョップドストランドが用いられる。

[0031] 前記のポリオレフィン系樹脂を含む集束剤で集束処理するのに供されるガラス繊維は、アミノシラン系、エポキシシラン系、ビニルシラン系、メタクリルシラン系等のシラン系、チタネート系、アルミニウム系、クロム系、ジ

ルコニウム系、ボラン系のカップリング剤で表面処理されたものであってもよい。これらの中では、シラン系カップリング剤及びチタネート系カップリング剤が好ましく、特に、シラン系カップリング剤が好適である。上記の好適なシラン系カップリング剤としては、具体的には、トリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらの中では、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン及びN- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシランが好適に用いられる。

なお、前記のポリオレフィン系樹脂を含む集束剤で集束処理するのに供されるガラス繊維を上記のカップリング剤で表面処理する方法については、特に制限はなく、従来慣用されている方法、例えば、水溶液法、有機溶媒法、スプレー法など、任意の方法を用いることができる。そして、前記集束剤及び上記カップリング剤の使用量は、特に制限はないが、通常それらの合計量が、ガラス繊維に対して、0.1～1.5質量%になるように用いられる。

[0032] 本発明のポリカーボネート系樹脂組成物において、（B）ポリオレフィンで処理されたガラス繊維の含有量は、（A）ポリカーボネート系樹脂混合物100質量部に対し、3～20質量部、好ましくは4～19質量部、より好ましくは5～18質量部である。3質量部より少ないと、ガラス繊維を入れることによる耐熱性や剛性の向上効果が十分でない。一方、20質量部を超えると、ポリオレフィン系集束剤を用いることで得られるアイゾッド衝撃強さの向上効果が低下する。

[0033] 本発明のポリカーボネート系樹脂組成物には、前記の各成分（A-1）、（A-2）、（B）の他、必要に応じて、従来、ポリカーボネート系樹脂組

成物に添加される公知の種々の添加剤類が配合可能である。これらとしては補強材、充填剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、染料、顔料、その他の難燃剤や耐衝撃性改良用のエラストマーなどが挙げられる。

[0034] 本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、前記の各成分（A-1）、（A-2）、（B）、必要に応じて公知の添加剤類を配合し、混練することによって得ることができる。

該配合、混練は、通常、用いられている方法、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等を用いる方法により行うことができる。

なお、混練に際しての加熱温度は、通常、250～320℃の範囲で選択される。

[0035] 上記のようにして得られた本発明のポリカーボネート系樹脂組成物の成形には、従来公知の各種成形方法、例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法及び発泡成形法などを用いることができる。

実施例

[0036] 本発明の実施例をさらに説明する。なお、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

[0037] [ポリカーボネートオリゴマーの合成例]

5. 6質量%水酸化ナトリウム水溶液に、後から溶解するビスフェノールAに対して2000質量ppmの亜二チオン酸ナトリウムを加え、これにビスフェノールA濃度が13.5質量%になるようにビスフェノールAを溶解し、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

このビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液40L/hr、塩化メチレン15L/hrの流量で、ホスゲンを4.0kg/hrの流量で内径6mm、管長30mの管型反応器に連続的に通した。管型反応器はジャケット部

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

管型反応器を出た反応液は後退翼を備えた内容積40Lのバッフル付き槽型反応器へ連続的に導入され、ここにさらにビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液2.8L/h、25質量%水酸化ナトリウム水溶液0.07L/h、水17L/h、1質量%トリエチルアミン水溶液を0.64L/h添加して反応を行った。槽型反応器から溢れ出る反応液を連続的に抜き出し、静置することで水相を分離除去し、塩化メチレン相を採取した。

このようにして得られたポリカーボネートオリゴマーは濃度318g/L、クロロホーマート基濃度0.75mol/Lであった。また、その重量平均分子量(Mw)は、1190であった。なお、重量平均分子量(Mw)は、展開溶媒としてTHF(テトラヒドロフラン)を用い、GPC〔カラム：TOSOH TSK-GEL MULTIPORE HXL-M(2本) + Shodex KF801(1本)、温度40℃ 流速1.0ml/分、検出器：RI〕にて、標準ポリスチレン換算分子量(重量平均分子量：Mw)として測定した。

[0038] [ポリカーボネートポリジメチルシロキサン共重合体(A-1-1)の製造例1]

邪魔板、パドル型攪拌翼及び冷却用ジャケットを備えた50L槽型反応器に上記で製造したポリカーボネートオリゴマー溶液15L、塩化メチレン8.9L、ジメチルシロキシ単位の平均繰り返し数が90である2-アリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサン(PDMS-1)393g及びトリエチルアミン8.8mL、を仕込み、攪拌下でここに6.4質量%水酸化ナトリウム水溶液1389gを加え、10分間ポリカーボネートオリゴマーと2-アリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサンの反応を行った。

この重合液に、p-tert-ブチルフェノール(PTBP)の塩化メチレン溶液(p-tert-ブチルフェノール137.9gを塩化メチレン2.0Lに溶解したもの)、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウ

ム 581 g と亜二チオン酸ナトリウム 2.3 g を水 8.5 L に溶解した水溶液にビスフェノール A 1147 g を溶解させたもの) を添加し 50 分間重合反応を実施した。希釈のため塩化メチレン 10 L を加え 10 分間攪拌した後、ポリカーボネートを含む有機相と過剰のビスフェノール A 及び水酸化ナトリウムを含む水相に分離し、有機相を単離した。

こうして得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体の塩化メチレン溶液を、その溶液に対して順次、15 容積%の 0.03 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、0.2 mol/L 塩酸で洗浄し、次いで洗浄後の水相中の電気伝導度が 0.01 μ S/m 以下になるまで純水で洗浄を繰り返した。洗浄により得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体の塩化メチレン溶液を濃縮・粉砕し、得られたフレークを減圧下 120°C で乾燥した。

上記のようにして得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体は、NMR 測定により求めたポリジメチルシロキサン残基の量が 6.0 質量%、ISO 1628-4 (1999) に準拠して測定した粘度数が 47.4 であり、また、後述する計算式より求めた粘度平均分子量 (M_v) は 17700 であった。

[0039] [ポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体 (A-1-2 ~ A-1-9) の製造例 2 ~ 9]

ポリジメチルシロキサンの種類、ポリジメチルシロキサンの使用量、p-tert-ブチルフェノールの使用量を表 1 に記載のとおりに変更し、ポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体 (A-1-2 ~ A-1-9) を製造した。結果を表 1 に示す。

[0040] [実施例 1 ~ 15 及び比較例 1 ~ 26]

表 2 及び表 3 に示す配合比で、製造例 1 ~ 9 で得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体 (A-1-1 ~ A-1-9)、芳香族ポリカーボネート (A-2-1 ~ A-2-4)、ガラス繊維 (B-1、B-2)、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト [BA

SF製、商品名「Irgafos 168」] 0.10質量部を混合し、ベント付き二軸押出機〔東芝機械（株）製、機種名「TEM-35B」〕によって樹脂温度290℃で熔融混練することにより各ポリカーボネート系樹脂組成物ペレットを作製した。

尚、使用した芳香族ポリカーボネート（A-2-1～A-2-4）は以下に示すとおりである。

A-2-1：粘度平均分子量23300であるビスフェノールAポリカーボネート〔出光興産（株）製、商品名「タフロンFN2500A」〕

A-2-2：粘度平均分子量19000であるビスフェノールAポリカーボネート〔出光興産（株）製、商品名「タフロンFN1900A」〕

A-2-3：粘度平均分子量21100であるビスフェノールAポリカーボネート〔出光興産（株）製、商品名「タフロンFN2200A」〕

A-2-4：粘度平均分子量26100であるビスフェノールAポリカーボネート〔出光興産（株）製、商品名「タフロンFN2600A」〕

[0041] ガラス繊維は次のものを使用した。なお、下記B-1は本願の（B）成分であり、B-2は本願の（B）成分ではないガラス繊維である。

B-1：ポリオレフィン系樹脂を含む集束剤で処理されたガラス繊維〔オーウェンスコーニング社製、O3 MA FT 415A（平均繊維径14 μ m、平均繊維長4mm）のチョップドストランド〕

B-2：ウレタン系樹脂を含む集束剤で処理されたガラス繊維〔オーウェンスコーニング社製、O3 MA FT 737（平均繊維径13 μ m、平均繊維長4mm）のチョップドストランド〕

[0042] 各実施例及び比較例で得られたポリカーボネート系樹脂組成物ペレットを用い、諸特性を求めた。結果を表2及び表3に示す。

なお、諸特性は下記のようにして評価した。

（1）機械特性

ペレットを100t射出成形機〔東芝機械（株）製、機種名「IS100E」〕を用いて、金型温度130℃、樹脂温度280℃で射出成形し、所定

形状の各試験片を作製した。作製した試験片を用いて、以下の特性評価を行った。

(1-1) 曲げ弾性率〔単位；MPa〕

ASTM 790に準拠して測定した。

(1-2) アイゾッド衝撃強さ〔単位；kJ/m²〕

JIS-K-7110に準拠し、23℃及び-10℃におけるノッチ付きアイゾッド衝撃強さを測定した。

(2) Q値（流れ値）〔単位；10⁻²ml/sec.〕

JIS K 7210に準拠し、高架式フローテスターを用いて、280℃、15.7MPaの圧力下にて、直径1mm、長さ10mmのノズルより流出する溶融樹脂量（ml/sec.）を測定した。

Q値は、単位時間当たりの流出量を表しており、数値が高いほど、流動性が良好であることを示す。

(3) 粘度平均分子量（M_v）

前記ポリカーボネート系樹脂組成物ペレットを一旦塩化メチレンに溶解し、ろ過することによりガラス繊維をろ別した。得られたろ液をシャーレ上で乾燥させ、ガラス繊維を除いた後のポリカーボネート系樹脂組成物を得た。このポリカーボネート系樹脂組成物を用い、ウベローデ型粘度管にて、20℃における塩化メチレン溶液の極限粘度〔η〕を測定し、次の関係式（Scheneilの式）より計算した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times M_v^{0.83}$$

[0043] [表1]

表1

	単位	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9
		A-1-1	A-1-2	A-1-3	A-1-4	A-1-5	A-1-6	A-1-7	A-1-8	A-1-9
一般式(II)中の構成単位の平均繰返し数 n	—	90	110	70	160	50	90	110	70	50
PDMS使用量	g	393	393	393	393	393	249	249	249	249
PTBP使用量	g	138	138	138	138	138	111	111	111	111
PDMS残基量	質量%	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	3.8	3.8	3.8	3.8
粘度数	ml/g	47.4	47.3	47.4	47.4	47.4	55.2	55.2	55.1	55.2
粘度平均分子量M _v	—	17700	17600	17700	17700	17700	21100	21100	21000	21100

[0044] [表2]

項目	単位	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	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
配合比 質量%	A-1-1	75	-	-	-	75	72	-	72	68	-	68	-	64
	A-1-2	-	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-1-3	-	-	75	-	-	-	72	-	-	-	-	-	-
	A-1-4	-	-	-	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-1-5	-	-	-	-	75	-	-	72	-	-	64	-	-
	A-1-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-1-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-1-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-1-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-2-1	19	19	19	19	18	18	18	18	17	17	16	16	16
	A-2-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	80	-
	A-2-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-2-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
組成	B-1 (FT-415A)	6	6	6	6	-	10	10	10	15	15	20	20	-
	B-2 (FT 737)	-	-	-	-	6	-	-	10	-	15	-	-	20
	(A)-D+(A-2)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B-1)又は(B-2)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	11	11	11	11	18	25	25	25
特性	PDMS鎖長 n	90	110	70	160	50	-	90	110	70	50	90	50	90
	(A)成分中のPDMS量	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	0	4.8	0	4.8
	結度平均分子量	18900	18900	18900	18600	18900	18500	18400	18500	18500	18700	18700	18700	18700
	Q値	6.1	6.2	6.2	6.3	7.0	6.4	5.8	6.0	5.7	5.1	5.1	4.1	4.5
特性	曲げ弾性率	2840	2820	2820	2800	2790	3190	2890	3300	3390	3470	4420	4530	5390
	IZOD 23℃	36	36	35	37	26	13	24	31	29	22	18	20	11
	IZOD -10℃	24	26	22	26	18	11	20	22	19	16	15	16	9

[0045]

[表3]

表3

配合比		単位	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 14	比較例 15	比較例 16	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 17	比較例 18	比較例 19	実施例 15	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24	比較例 25	比較例 26	
配合比 wt%	A-1-1	質量%	-	-	-	-	-	-	57	-	-	-	-	57	54	-	-	54	50	-	-	50	
	A-1-2	質量%	-	-	-	-	-	-	-	57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-1-3	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-	57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-1-4	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-1-5	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	57	-	-	-	54	-	-	-	50	-	-	
	A-1-6	質量%	94	-	-	-	-	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-1-7	質量%	-	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-1-8	質量%	-	-	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-1-9	質量%	-	-	-	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-2-1	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
配合比 (質量部)	A-2-2	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-2-3	質量%	-	-	-	-	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-2-4	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	85	-	-	-	80	-	
	B-1 (FT-415A)	質量%	6	6	6	6	6	-	10	10	10	10	10	-	33	31	31	-	31	30	30	-	30
	B-2 (FT 737)	質量%	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	10	-	15	15	15	-	20	20	-	-
	(A-1)-(A-2)	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B-1)又は(B-2)	質量部	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	11	11	11	11	11	11	11	18	18	18	18	25	25	25	25
	PDMS鎖長 n	-	90	110	70	50	50	-	90	90	110	70	50	-	90	90	50	-	90	90	50	-	90
	(A)成分中の PDMS量	質量%	3.8	3.8	3.8	3.8	0	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	0	3.8	3.8	3.8	0	3.8	3.8	0	3.8	3.8
	特性	粘度平均分子 量	-	21100	21000	20800	20900	20800	20900	20700	20500	20500	20600	20600	20800	20600	20600	20500	20600	20100	19900	20600	20100
Q値		×10 ⁻² ml/s	4.0	4.2	4.5	4.4	4.5	4.1	3.3	3.5	3.5	3.7	4.0	3.5	2.9	3.3	3.5	3.3	3.3	2.6	3.0	3.0	3.1
曲げ弾性率		MPa	2800	2810	2800	2750	3070	2830	3370	3370	3370	3350	3790	3500	4250	4190	4710	4710	4420	5150	5030	5620	5340
IZOD 23℃		kJ/m ²	45	45	44	33	25	27	38	38	39	37	32	22	24	32	26	19	23	25	24	16	22
IZOD -10℃	kJ/m ²	26	27	25	21	19	21	21	25	25	22	20	18	21	23	18	14	18	20	18	10	18	

[0046] 表2及び表3より、実施例1～15のポリカーボネート系樹脂組成物は、比較例1～26のポリカーボネート系樹脂組成物よりも優れた特性を示すことがわかる。すなわち、実施例1～15のポリカーボネート系樹脂組成物は、(A-1)ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を配合しない組成物や、(A-1)におけるPDMS鎖長が65未満、すなわち(A-1)中の一般式(II)におけるオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し数 n が65未満の該共重合体を用いた組成物、(B)ポリオレフィンで処理されたガラス繊維ではないガラス繊維を用いた組成物、及び、上記(B)成分の含有量が20質量部を超える組成物と比較して、より高いアイゾッド衝撃強さを示すことがわかる。

[0047] また、図1～4は、本願実施例及び比較例のポリカーボネート系樹脂組成物のアイゾッド衝撃強さ(23℃及び-10℃)を、横軸をガラス繊維の含有量としてプロットしたものである。

図1及び図2は、一般式(II)におけるオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し数 n が90である(A-1)成分を用いた、粘度平均分子量(M_v)が19,000の本願実施例のポリカーボネート系樹脂組成物のアイゾッド衝撃強さ、及びその比較例である。

図3及び図4は、一般式(II)におけるオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し数 n が90である(A-1)成分を用いた、粘度平均分子量(M_v)が21,000の本願実施例のポリカーボネート系樹脂組成物のアイゾッド衝撃強さ、及びその比較例である。

なお、図1～4において、図1a、図2a、図3a、及び図4aは本願実施例(但し、ガラス繊維の配合量が25質量部のものは比較例)の組成物、図1b、図2b、図3b、及び図4bは本願(B)成分以外のガラス繊維(B-2)を含有した組成物、図1c、図2c、図3c、及び図4cは本願(A-1)成分を含有しない組成物、図1d、図2d、図3d、及び図4dは本願(A-1)成分における n が65未満である組成物のデータを示す。

図1～4のaと、図1～4のb～dとの比較から、本願実施例のポリカー

ボネート系樹脂組成物は、本願比較例のポリカーボネート系樹脂組成物よりも優れたアイゾッド衝撃強さを示すことがわかる。

産業上の利用可能性

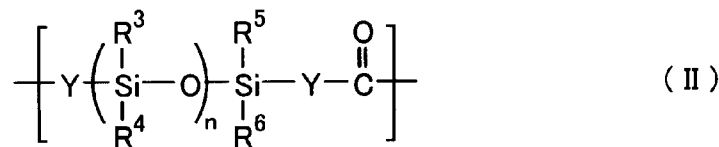
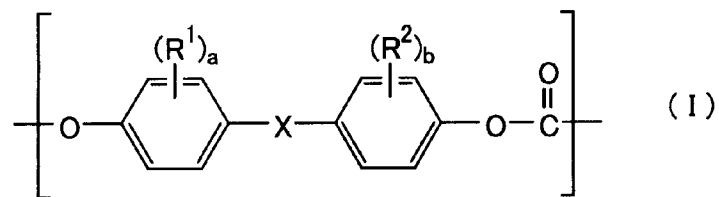
[0048] 本発明によれば、より耐衝撃性の高いガラス繊維強化ポリカーボネート系樹脂組成物を提供できる。

請求の範囲

[請求項1]

(A) : (A-1) ; 主鎖が一般式 (I) で表される繰り返し単位及び一般式 (II) で表される構成単位を有するポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体 5 ~ 100 質量%、及び (A-2) ; (A-1) 以外の芳香族ポリカーボネート 0 ~ 95 質量%からなるポリカーボネート系樹脂混合物 100 質量部と、(B) ポリオレフィンで処理されたガラス繊維 3 ~ 20 質量部とを含有するポリカーボネート系樹脂組成物。

[化1]



[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基又はアルコキシ基を示し、 X は単結合、炭素数1~8のアルキレン基、炭素数2~8のアルキリデン基、炭素数5~15のシクロアルキレン基、炭素数5~15のシクロアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示し、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基もしくは炭素数6~12のアリール基を示し、 Y は脂肪族又は芳香族を含む有機残基を示す。 n は平均繰り返し数であって、65~600の数値を示し、 a 及び b は、それぞれ独立に0~4の整数を示す。]

[請求項2]

一般式 (II) で表される構成単位において、 Y がアリルフェノール

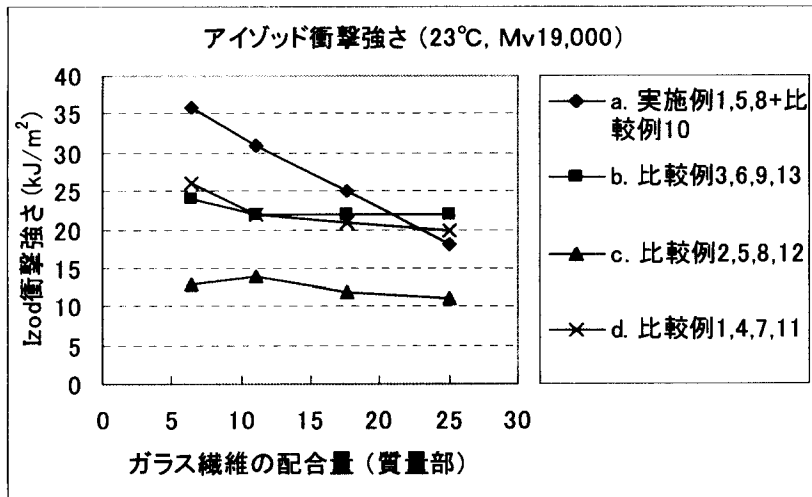
又はオイゲノール由来の有機残基である請求項 1 に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[請求項3] 一般式 (I) で表される繰り返し単位において、X がイソプロピリデン基であり、かつ $a = b = 0$ である、請求項 1 又は 2 に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

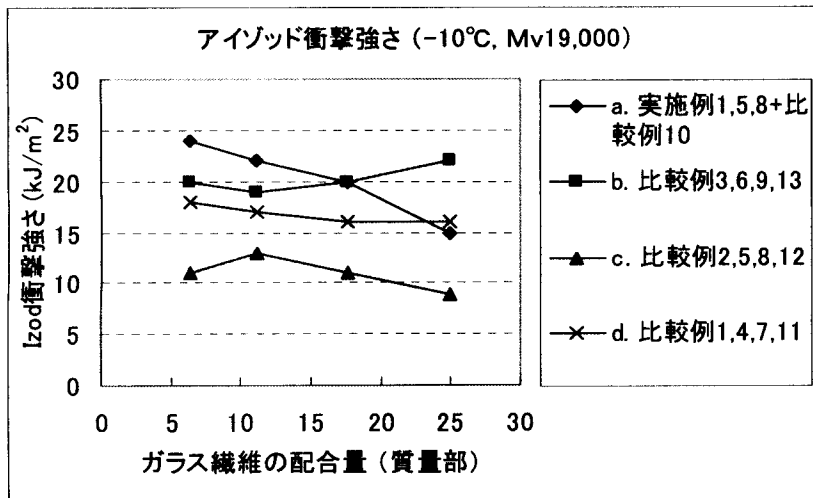
[請求項4] 一般式 (II) で表される構成単位において、 $R^3 \sim R^6$ がいずれもメチル基である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[請求項5] ポリオレフィンがポリオレフィンワックスである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

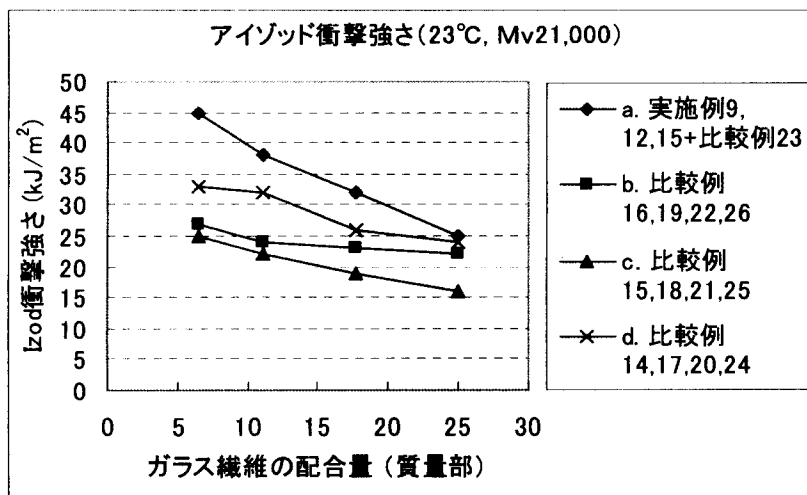
[図1]



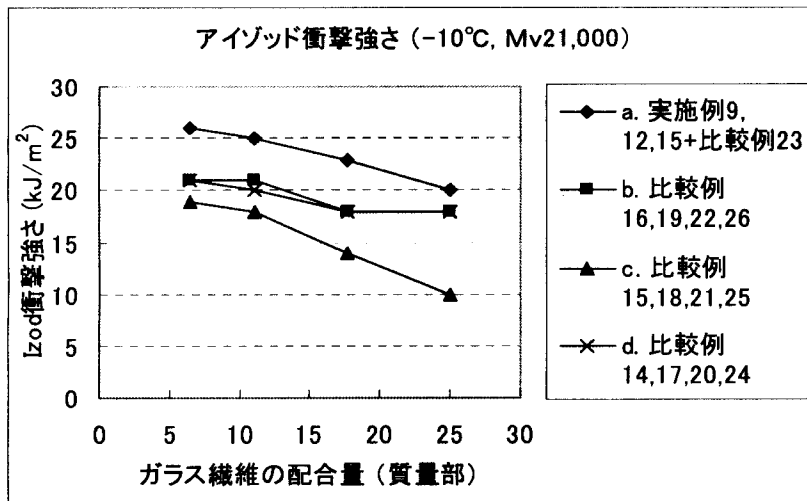
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L69/00(2006.01)i, C08G64/18(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L69/00, C08G64/18, C08K9/04

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-026149 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 27 January 1995 (27.01.1995), entire text; (Family: none)	1-5
A	JP 2003-277597 A (Teijin Chemicals Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), entire text; (Family: none)	1-5

☒ 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
12 October, 2011 (12.10.11)

Date of mailing of the international search report
25 October, 2011 (25.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066154

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-273585 A (General Electric Co.), 13 October 1998 (13.10.1998), entire text; & US 6060538 A & EP 856559 A3 & EP 856559 A2 & DE 69804882 D & DE 69804882 T & SG 66427 A & ES 2175609 T	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L69/00(2006.01)i, C08G64/18(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L69/00, C08G64/18, C08K9/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-026149 A（出光石油化学株式会社）1995.01.27, 全文,（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2003-277597 A（帝人化成株式会社）2003.10.02, 全文,（ファミリーなし）	1-5
A	JP 10-273585 A（ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ） 1998.10.13, 全文, & US 6060538 A & EP 856559 A3 & EP 856559 A2 & DE 69804882 D & DE 69804882 T & SG 66427 A & ES 2175609 T	1-5

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

1 2 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

福井 美穂

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 7 7 1