(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
2002 年5 月10 日 (10.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/36687 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08L 69/00, C08G 64/14, C08K 7/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/09393

(22) 国際出願日: 2001 年10 月25 日 (25.10.2001)

(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2000-334123 2000 年11 月1 日 (01.11.2000) JP
特願2000-349454
2000 年11 月16 日 (16.11.2000) JP
特願2000-349455
2000 年11 月16 日 (16.11.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6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): 岡本正哉 (OKAMOTO, Masaya) [JP/JP]. 野寺明夫 (NODERA, Akio) [JP/JP]. 石川康弘 (ISHIKAWA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士 片岡 誠(KATAOKA, Makoto); 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社 知的財産センター Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

[続葉有]

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂組成物

(57) Abstract: A polycarbonate resin composition (1) which comprises two aromatic polycarbonates having a specific terminal group and an inorganic filler incorporated therein and has been colored; a polycarbonate resin composition (2) which comprises a polycarbonate resin blocked with a specific phenoxy group, a functional silicone compound, and a core-shell type rubbery graft elastomer; and a polycarbonate resin composition (3) which comprises an aromatic polycarbonate/polyorganosiloxane copolymer having a specific terminal group, an aromatic polycarbonate having a specific terminal group, and polytetrafluoroethylene having the ability to form fibrils.

(57) 要約:

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り、（1）特定の末端基を有する２種の芳香族ポリカーボネートに無機充填剤を配合し、着色してなるもの、（2）特定のフェノキシ基で封止されたポリカーボネート樹脂，官能基含有シリコーン化合物及びコア／シエルタイプグラフトゴム状弾性体からなるもの、（3）特定の末端基を有する芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体，特定の末端基を有する芳香族ポリカーボネート及びフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンからなるものである。

WO 02/36687 A1

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。

明 細 書

ポリカーボネート樹脂組成物

技術分野

本発明は、第一発明～第三発明からなり、いずれもポリカーボネート樹脂組成物に関する。詳しくは、第一発明は、流動性及び耐衝撃性に優れ、かつ特に射出成形品の光沢に優れた着色されたポリカーボネート樹脂組成物に関するものであり、第二発明は、耐衝撃性を低下させることなく、成形性（溶融流動性）に優れ、さらに、ハロゲン系、リン系難燃剤を用いることなく難燃性を有するポリカーボネート樹脂組成物および成形品に関するものであり、さらに第三発明は、流動性、耐衝撃性及び難燃性に優れたポリカーボネート樹脂組成物に関する。

背景技術

ポリカーボネート樹脂は機械的強度（特に、耐衝撃性）、耐熱性、電気的特性などに優れ、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。中でも、電気・電子機器部品、電動工具部品、カメラ部品等は着色されたポリカーボネートが使用され、このようなポリカーボネート樹脂においても、剛性及び寸法安定性を向上させるために、無機充填剤として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。

近年、ガラス繊維強化ポリカーボネート樹脂を用いた薄肉の成形品の用途があり、高流動化が望まれている。ポリカーボネートの分子量を低下させることにより高流動化は可能であるが、耐衝撃性が著しく低下する。

上記問題点を解決する方法として、ガラス繊維強化ポリカーボネート樹脂にオルガノシロキサンを配合した組成物（特公昭５９－３５９２９号公

報、特表昭５７－５０１８６０号公報）や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ガラス繊維で強化したもの（特開平２－１７３０６１号公報）で流動性と耐衝撃性のバランスを向上させる技術が提案されているが十分ではない。また、着色されたポリカーボネート組成物の場合、一般のポリカーボネートを使用すると、特に射出成形品の光沢が優れたものが得られないという問題がある。

本第一発明は、上記状況に鑑みなされたもので、耐衝撃性が損なわれずに流動性が改良され、かつ特に射出成形品の光沢に優れた着色されたポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

また、ポリカーボネート樹脂は、一般的に自己消火性樹脂ではあるが、ＯＡ機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器分野を中心として、高度の難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。

ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上する方法として、ハロゲン化ビスフェノールＡ、ハロゲン化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン系難燃剤が難燃剤効率の点から酸化アンチモンなどの難燃助剤とともに用いられてきた。

しかし、近時、安全性、廃棄・焼却時の環境への影響の観点から、ハロゲンを含まない難燃剤による難燃化方法が市場より求められている。ノンハロゲン系難燃剤として、有機リン系難燃剤、特に有機リン酸エステル化合物を配合したポリカーボネート樹脂組成物は優れた難燃性を示すとともに、可塑剤としての作用もあり、多くの方法が提案されている。

ポリカーボネート樹脂をリン酸エステル化合物で難燃化するためには、リン酸エステル化合物を比較的多量に配合する必要がある。また、ポリカーボネート樹脂は成形温度が高く、溶融粘度も高いために、成形品の薄肉化、大型化に対応するために、ますます成形温度が高くなる傾向にある。このため、リン酸エステル化合物は一般的に難燃性には寄与するものの、

成形加工時の金型腐食、ガスの発生など、成形環境や成形品外観上必ずしも十分でない場合がある。また、成形品が加熱下に置かれたり、高温高湿度下に置かれた場合の、衝撃強度の低下、変色の発生などの問題点が指摘されている。さらに、近時の省資源化におけるリサイクル適性が熱安定性が不十分であることから困難であるなどの問題点を残している。

これに対して、ポリカーボネート樹脂にシリコーン化合物を配合することによって、燃焼時に有害なガスを発生することなく難燃性を付与することも知られている。例えば、（1）特開平１０－１３９９６４号公報には特定の構造や特定分子量を有するシリコーン樹脂からなる難燃剤が開示されている。

また、（2）特開昭５１－４５１６０号公報、特開平１－３１８０６９号公報、特開平６－３０６２６５号公報、特開平８－１２８６８号公報、特開平８－２９５７９６号公報、特公平３－４８９４７号公報などにおいてもシリコーン類を用いる難燃性ポリカーボネート樹脂が開示されている。

しかしながら、前者の（1）記載のものでは、難燃性のレベルはある程度優れたものであるが耐衝撃性が十分でない場合がある。後者の（2）記載のものは、シリコーン類は難燃剤としての単独使用ではなく、耐ドロッピング性の改良を目的としての、例示化合物としての使用であったり、他の難燃性添加剤としての、リン酸エステル化合物、周期律表第２族金属塩などとの併用を必須とするものである点において、前者とは異なるものである。また、難燃剤含有による成形性、物性の低下という別の問題点がある。

さらに、ポリカーボネート樹脂として、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体含有樹脂を用い、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンからなるポリカーボネート樹脂組成物からなる難燃性樹脂組成物も知られている（特開平８－８１６２０号公報）。この組成物はポリオルガノシロキサンの含有率が少量である特定範囲において優れ

た難燃性を示す組成物である。しかしながら、難燃特性は優れたものであるが、ポリカーボネート樹脂の特長である耐衝撃性が低下する場合がある。

本第二発明は、上記現状の下なされたもので、ポリカーボネート樹脂の特長である耐衝撃性を保持しながら、成形性、すなわち溶融流動性が改善され、しかも難燃性、耐熱性、リサイクル性に優れ、軽量化、省資源化の観点からの成形品の薄肉化に対応できるポリカーボネート樹脂組成物及びこの組成物を用いた成形品の提供を目的とするものである。

ポリカーボネート樹脂は、各種熱可塑性樹脂の中では酸素指数が高く、自己消火性を有するが、ＯＡ機器，電気・電子機器分野で要求される難燃性のレベルは、一般的にＵＬ９４規格で、Ｖ－０レベルと高く、難燃性を付与するには、通常難燃剤、難燃助剤を添加することによって行われているが、このような添加剤を用いることにより、耐衝撃性や耐熱性が低下する。

ところで、最近、コピー機やプリンターのハウジングのように、大型薄肉成形が可能な流動性に優れた難燃材料が求められている。しかし、上記技術では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分子量を低下させることにより流動性は向上できるが、耐衝撃性が低下するという問題がある。また、ポリカーボネート樹脂の分子量を低下させることにより流動性は向上できるが、難燃性及び耐衝撃性が悪化するという問題がある。

本第三発明は、上記状況に鑑みなされたもので、流動性、耐衝撃性及び難燃性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

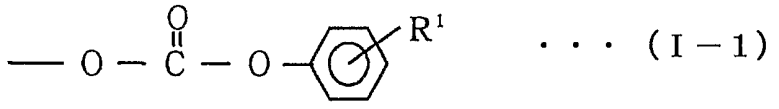
発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の末端基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を使用することにより上記本発明の目的に適合しうる

ことを見出し本第一発明を完成させるに到った。

すなわち、本第一発明の要旨は下記の通りである。

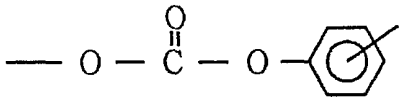
1．下記一般式（Ｉ－1）



・・・（Ｉ－1）

（式中、R^1は炭素数１０～３５のアルキル基を示す。）

で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート（A）１０～１００質量%及び下記一般式（Ｉ－2）



・・・（Ｉ－2）

（式中、R^2は炭素数１～９のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又はハロゲン原子を示し、ａは０～５の整数を示す。）

で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート（B）０～９０質量%からなるポリカーボネート樹脂１００質量部に対して、無機充填剤（C）５～１５０質量部を配合し、着色してなるポリカーボネート樹脂組成物。

2．無機充填剤（C）がガラス繊維である上記１記載のポリカーボネート樹脂組成物。

3．上記一般式（Ｉ－1）において、R^1が炭素数１０～３５の分岐状アルキル基である上記１又は２に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

4．ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が１０，０００～４０，０００である上記１～３のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

5．上記１～４のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を使用してなる電気・電子機器部品、電動工具部品又はカメラ部品。

また、本発明者らは、ポリカーボネート樹脂のシリコーン化合物による難燃化において、耐衝撃性、耐熱性、リサイクル性と共に、成形性などの改良について鋭意検討した。

その結果、ポリカーボネート樹脂組成物において、特定のポリカーボネート樹脂を選択するとともに、①特定の少量のシリコーン化合物と特定のゴム状弾性体を選択使用することにより、また、②スチレン系樹脂及び特定のフッ素系樹脂を組み合わせることにより、耐衝撃性を低下させることなく成形性、難燃性が著しく向上することを見いだし、本第二発明を完成するに到った。

すなわち、本第二発明は、

１．（A）分子末端が炭素数２１～３５のアルキル基を有するフェノキシ基で封止されたポリカーボネート樹脂を含むポリカーボネート系樹脂１００質量部に対して、（B）官能基含有シリコーン化合物０．１～１０質量部及び（C）コア／シエルタイプグラフトゴム状弾性体０．２～１０質量部を含有してなるポリカーボネート樹脂組成物。

２．（A）ポリカーボネート系樹脂が、少なくともポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体を含みポリカーボネート系樹脂中のポリオルガノシロキサン含有量が０．１～１０質量%である上記１記載のポリカーボネート樹脂組成物。

３．さらに、（A）ポリカーボネート系樹脂１００質量部に対して、（D）ポリフルオロオレフィン樹脂を０．０２～５質量部含有してなる上記１又は２に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

４．（A）分子末端が炭素数２１～３５のアルキルフェノールで封止されたポリカーボネート樹脂を含むポリカーボネート系樹脂１～９９質量%と（E）スチレン系樹脂９９～１質量%からなる樹脂１００質量部に対して、（D）ポリフルオロオレフィン樹脂０．０１～５質量部を含有してなるポリカーボネート樹脂組成物。

５．（A）ポリカーボネート樹脂が、少なくとも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含みポリカーボネート系樹脂中のポリオルガノシロキサン含有量が０．１～１０質量%である上記４記載のポリカーボネート樹脂組成物。

６．樹脂が、（A）ポリカーボネート系樹脂７０～９８質量%と（E）成分としてのゴム変性スチレン系樹脂３０～２質量%からなる上記４又は５に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

７．さらに、（A）及び（E）からなる樹脂１００質量部に対して、（B）官能基含有シリコーン化合物を０．１～１０質量部含有してなる上記４～６のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

８．さらに、（A）及び（E）からなる樹脂１００質量部に対して、（F）無機充填材を１～１００質量部含有する上記４～７のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

９．上記１～８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成形品。

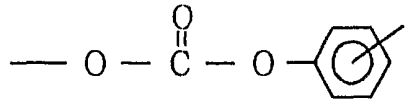
１０．上記１～８のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる電気・電子機器のハウジングまたは部品

を提供するものである。

さらに、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、①一般の末端基を有する芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体、及び特定の末端基を有する芳香族ポリカーボネートを含む芳香族ポリカーボネート樹脂又は②特定の末端基を有する芳香族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含む芳香族ポリカーボネート樹脂に、特定のポリテトラフルオロエチレンを配合したポリカーボネート樹脂組成物が上記本発明の目的に適合しうることを見い出し本第三発明を完成するに到った。

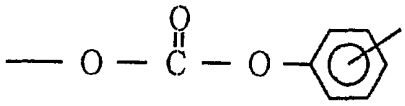
すなわち、本第三発明の要旨は下記の通りである。

１．下記式（ III-１）



・・・（III-1）

（式中、R^1は炭素数１～９のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又はハロゲン原子を示し、ａは０～５の整数を示す。）
で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体（A）及び下記式（III-2）



・・・（III-2）

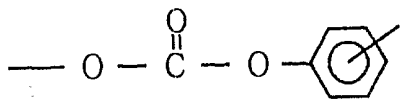
（式中、R^2は炭素数２１～３５のアルキル基を示す。）
で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート（B）を含む芳香族ポリカーボネート樹脂１００質量部に対して、フィブリル形成能を有する平均分子量５００，０００以上のポリテトラフルオロエチレン（C）０．０５～１質量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物。

２．（A）及び（B）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の粘度平均分子量が１０，０００～４０，０００である前記１記載のポリカーボネート樹脂組成物。

３．（A）成分中のポリオルガノシロキサンの割合が、（A）及び（B）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂の０．１～２質量%である前記１又は２に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

４．（B）成分の割合が、（A）及び（B）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の少なくとも１０質量%である前記項１～３のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

５．下記式（III-2'）



・・・（III-2'）

（式中、$R^{2'}$は炭素数２１～３５のアルキル基を示す。）

で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体（D）を含む芳香族ポリカーボネート樹脂１００質量部に対して、フィブリル形成能を有する平均分子量５００，０００以上のポリテトラフルオロエチレン（C）０．０５～１質量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物。

６．（D）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の粘度平均分子量が１０，０００～４０，０００である前記５記載のポリカーボネート樹脂組成物。

７．（D）成分中のポリオルガノシロキサンの割合が、（D）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の０．１～２質量%である前記５又は６に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

８．前記１～７のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を使用してなる電気・電子機器ハウジング又は部品。

図面の簡単な説明

図１は、本第二発明における組成物の耐グリース性を評価するための試験片取り付け治具の斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

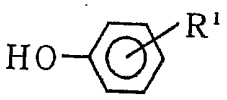
以下に、本発明の実施の形態について説明する。

［Ｉ］第一発明

本第一発明（この項においては、以降、「本第一発明」を単に「本発明

」と呼ぶことがある）のポリカーボネート樹脂組成物を構成する（A）成分は、上記一般式（Ｉ－１）で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネートである。この一般式（Ｉ－１）において、R^1は炭素数１０～３５のアルキル基であり、直鎖状でも、分岐状でもよい。

この芳香族ポリカーボネートは、慣用の製造方法、すなわち、通常、二価フェノールとホスゲンまたは炭酸エステル化合物等のポリカーボネート前駆体とを反応させることにより製造することができる。具体的には、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体や、末端停止剤として下記一般式（Ｉ－３）



・・・（Ｉ－３）

（式中、R^1は前記と同じである。）

で表される長鎖アルキルフェノールの存在下、更に、必要により分岐剤を添加し、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネート等のカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造することができる。

上記の二価フェノールとしては多種あるが、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。ビスフェノールA以外の二価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、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－１－メチルフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－ブロモフェニル）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－テトラクロロフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－テトラブロモフェニル）プロパン等のビス（ヒドロキシアリール）アルカン類；２，２－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）ナフチルメタン等のビス（ヒドロキシアリール）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等のジヒドロキシジフェニル類など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。

また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネート，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等を挙げることができる。

末端停止剤としては、前記一般式（Ｉ－３）で表される長鎖モノアルキルフェノールが使用されるが、なかでもｐ－アルキルフェノールが好まし

い。ここで、R^1は炭素数１０～３５のアルキル基であり、直鎖状でも分岐状でもよいが、分岐状の方が好ましい。好ましくは、炭素数１２～２４のアルキル基である。

炭素数が９以下であると、芳香族ポリカーボネート樹脂の流動性に劣り、３６以上であると、耐熱性が徐々に低下するので好ましくない。

上記の長鎖モノアルキルフェノールは単独でも、二種以上を組み合わせて使用してもよい。また、効果を損ねない程度なら炭素数９以下のアルキル基を有するアルキルフェノールを含有してもよい。

なお、末端全てが封止されず、二価フェノールの水酸基が残っていてもよく、末端分率で約６０％以上でよい。

その他、分岐剤として、例えば１，１，１－トリス（４－ヒドキシフェニル）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、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、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス（ｏ－クレゾール）等の官能基を三個以上有する化合物を用いることができる。

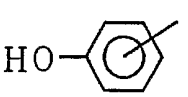
次に、本第一発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成する（Ｂ）成分は、前記一般式（Ｉ－２）で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネートである。その芳香族ポリカーボネートは、特に制限はないが、二価フェノールとホスゲン又は炭酸エステル化合物とを反応させることにより容易に製造することができる。

すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、トリエチルアミンなどの触媒と末端停止剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。

ここで、二価フェノールとしては、前記の化合物と同じものでもよく、また異なるものでもよい。また、前記の二価フェノール一種を用いたホモポリマーでも、二種以上用いたコポリマーであってもよい。さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートや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が例示できる。

末端停止剤として、下記一般式（Ｉ－４）



・・・（Ｉ－４）

（式中、R^2、ａは前記と同じである。）

で表される一価フェノール化合物を使用すればよく、パラ置換体が好ましい。具体的には、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－アミルフェノールなどを挙げることができる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物に使用されるポリカーボネート樹脂は（Ａ）成分と（Ｂ）成分からなる。その配合割合は、（Ａ）成分が１０～１００質量%に対して、（Ｂ）成分が０～９０質量%である。（Ａ）成分が１０質量%未満であると、本発明の樹脂組成物の流動性、成形品の光沢度が劣り好ましくない。

また、ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量（Ｍｖ）は１０，０００～４０，０００が好ましく、より好ましくは１２，０００～３０，０００、特に好ましくは１５，０００～２５，０００である。分子量が低すぎると、

耐衝撃性に劣る場合があり、高すぎると、成形が困難になる場合がある。

本発明において、ポリカーボネート樹脂に配合する（C）成分の無機充填剤としては、各種のものがあり、ポリカーボネート樹脂組成物の機械的強度あるいは寸法安定性の向上に、また増量を目的に使用される。

上記の無機充填剤としては、例えば、チタン酸カリウムウイスカー、鉱物繊維（ロックウール等）、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維（ステンレス繊維等）、ホウ酸アルミニウムウイスカー、窒化ケイ素ウイスカー、ボロン繊維、テトラポット状酸化亜鉛ウイスカー、タルク、クレー、マイカ、パールマイカ、アルミ箔、アルミナ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスバルーン、カーボンブラック、黒鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アスベスト、石英粉等を挙げることができる。これらの無機充填剤は、予め表面処理を施してもよく、また無処理であっても差し支えない。その表面処理剤としては、例えば、シランカップリング剤系、高級脂肪酸系、脂肪酸金属塩系、不飽和有機酸系、有機チタネート系、樹脂酸系、ポリエチレングリコール系等の各種処理剤での化学的または物理的表面処理を挙げることができる。

以上の無機充填剤の中で、ガラス繊維、炭素繊維が好ましい。

ガラス繊維としては、含アルカリガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラス等を原料としたいずれをも好適に用いることができる。このガラス繊維の長さは、好ましくは０．１～８ｍｍ、より好ましくは０．３～６ｍｍの範囲にあるものであって、繊維径は０．１～３０μｍ、好ましくは０．５～２５μｍの範囲である。そして、これらのガラス繊維の形態は、特に制限はなく、例えば、ロービング、ミルドファイバー、チョップドストランドなどいずれの形態のものも使用できる。また、これらのガラス繊維は単独でも二種以上を組み合わせて用いることもできる。さらに、これらのガラス繊維は、ポリカーボネート系樹脂との接着性をよくする目的で、表面処理剤で表面処理したのち、適当な集束剤で集束処理したものを用い

ることが望ましい。ここで、表面処理剤としては、例えば、アミノシラン系，エポキシシラン系，ビニルシラン系，ア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、ホウ素系のカップリング剤などを挙げることができる。これらの中では、シラン系カップリング剤やチタネート系カップリング、特にシラン系カップリング剤が好適である。ガラス繊維を上記表面処理剤で処理する方法については特に制限はなく、従来から用いられている方法、例えば、水溶液法、有機溶媒法、スプレー法などの方法を用いることができる。また、集束剤としては、例えば、ウレタン系、アクリル系、アクリロニトリルースチレン系共重合体系、エポキシ系などがあり、いずれも用いることができる。これらの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、従来から慣用されている方法、例えば、浸漬塗り、ローラ塗り、吹き付け塗り、流し塗り、スプレー塗りなどの方法を用いることができる。

次に、炭素繊維としては、一般にセルロース繊維，アクリル繊維，リグニン，石油あるいは石炭系特殊ピッチを原料として焼成によって製造されたものであり、耐炎質，炭素質あるいは黒鉛質等の種々のタイプのものがある。炭素繊維の長さは、通常０．０１～１０ｍｍの範囲にあり、繊維径は５～１５μｍの範囲である。この炭素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、ミルドファイバー、チョップドストランドなど各種のものを挙げることができる。なお、炭素繊維の表面は、ポリカーボネート樹脂との親和性を高めるために、エポキシ樹脂やウレタン樹脂等で表面処理されていてもよい。

上記無機充填剤の添加量については、ポリカーボネート樹脂１００質量部に対して、５～１５０質量部、好ましくは１０～８０質量部配合される。５質量部未満では、剛性が不十分であり、寸法安定性が低下する。また、１５０質量部を超えると、混練が困難又は不可能となり好ましくない。そして、上記の好適な範囲では、耐衝撃性のより一層の向上効果が得られる。

上記のポリカーボネート樹脂組成物に着色剤を１００～５，０００ｐｐｍ程度添加し、さらに、必要に応じて、添加剤、またはその他の合成樹脂、エラストマー等を、本発明の目的を阻害しない範囲で配合することができる。

まず、添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系（亜リン酸エステル系、リン酸エステル系等）、アミン系等の酸化防止剤、例えばベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、例えばヒンダードアミン系などの光安定剤、例えば脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコーンオイル、ポリエチレンワックス等の内部滑剤、離型剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、着色剤等を挙げることができる。

その他の合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ＡＳ樹脂（アクリロニトリルースチレン共重合体）、ＡＢＳ樹脂（アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体）、ポリメチルメタクリレート等の各樹脂を挙げることができる。また、エラストマーとしては、イソブチレンーイソプレンゴム、スチレンーブタジエンゴム、エチレンープロピレンゴム、アクリル系エラストマーなどを挙げることができる。

前記各成分を配合し、混練する方法は通常の方法で行えばよく、例えば、リボンブレンダー，ドラムタンブラー，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，コニーダ，多軸スクリュー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２４０～３２０℃の範囲が適当である。

かくして得られた着色されたポリカーボネート樹脂組成物は、既知の種々の成形方法、例えば、射出成形，中空成形，押出成形，圧縮成形，カレンダー成形，回転成形等を適用して、着色された電気・電子機器部品、電動工具部品、カメラ部品等各種成形品を製造することができる。

本第一発明について、製造例，実施例及び比較例によりさらに具体的に説明するが、本第一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。

[アルキルフェノール（ａ）の調製]

バッフル及び攪拌翼を備えた反応器に、フェノール３００質量部と１－エイコセン、１－ドコセン及び１－テトラコセン〔組成比（モル%）；５３．３：４０．２：６．５〕１０５質量部〔フェノール／オレフィン＝９／１（モル比）〕及び触媒として強酸性ポリスチレン系スルホン酸型カチオン樹脂（Ａｍｂｅｒｌｙｓｔ１５；ロームアンドハース社製）１０．５質量部の仕込み割合で、反応原料及び触媒を仕込み、１２０℃において、攪拌下に３時間反応を行った。反応終了後、減圧蒸留により精製し、アルキルフェノール（ａ）を得た。この得られたアルキルフェノール（ａ）のアルキル基の平均炭素数は２１であり、分岐状であった。

[アルキルフェノール（ｂ）の調製]

前記のアルキルフェノール（ａ）の調製において、オレフィンとして１－ドコセンを１１０質量部〔フェノール／オレフィン＝９／１（モル比）〕を用い、かつ触媒量を１１質量部とした他は、同様にして、アルキルフェノール（ｂ）を得た。この得られたアルキルフェノール（ｂ）のアルキル基の炭素数は２２であり、分岐状であった。

[ポリカーボネートオリゴマーの製造]

４００リットルの５質量%水酸化ナトリウム水溶液に、６０ｋｇのビスフェノール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。

次いで、室温に保持したこのビスフェノールＡの水酸化ナトリウム水溶液を１３８リットル／時間の流量で、また、塩化メチレンを６９リットル／時間の流量で、内径１０ｍｍ、管長１０ｍの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを並流して１０．７ｋｇ／時間の流量で吹き込み、３時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を２

５℃に保った。また、排出液のｐＨは１０～１１となるように調整した。

このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離、除去し、塩化メチレン相（２２０リットル）を採取して、ポリカーボネートオリゴマー（濃度３１７ｇ／リットル）を得た。ここで得られたポリカーボネートオリゴマーの重合度は２～４であり、クロロホーメイト基の濃度は０．７規定であった。

[ポリカーボネートA_1の製造]

内容積５０リットルの撹拌付き容器に、前記で得られたポリカーボネートオリゴマー１０リットルを入れ、ｐ－ドデシルフェノール（油化スケネクタディ社製、分岐状）１３６ｇを溶解させた。次いで、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム５３ｇ、水１リットル）とトリエチルアミン５．８ミリリットルを加え、１時間３００ｒｐｍで撹拌し、反応させた。その後、上記系にビスフェノールＡの水酸化ナトリウム溶液（ビスフェノール：７２０ｇ、水酸化ナトリウム４１２ｇ、水５．５リットル）を混合し、塩化メチレン８リットルを加え、１時間５００ｒｐｍで撹拌し、反応させた。反応後、塩化メチレン７リットル及び水５リットルを加え、１０分間５００ｒｐｍで撹拌し、撹拌停止後静置し、有機相と水相を分離した。得られた有機相を５リットルのアルカリ（０．０３規定－ＮａＯＨ）、５リットルの酸（０．２規定ー塩酸）及び５リットルの水（２回）の順で洗浄した。その後、塩化メチレンを蒸発させ、フレーク状のポリマー（ポリカーボネートA_1）を得た。アルキルフェノキシ基の末端分率は９９．５％であり、ポリマーの粘度平均分子量は２０，０００であった。

[ポリカーボネートA_2の製造]

ポリカーボネートA_1の製造において、ｐ－ドデシルフェノールの代わりに、アルキルフェノール（ａ）２０２ｇを用いた他は同様にしてポリカーボネートA_2を得た。アルキルフェノキシ基の末端分率は９９．０％であり、ポリマーの粘度平均分子量は２０，０００であった。

[ポリカーボネートA_3の製造]

ポリカーボネートA_1の製造において、ｐ－ドデシルフェノールの代わりに、アルキルフェノール（ｂ）２０９ｇを用いた他は同様にしてポリカーボネートA_3を得た。アルキルフェノキシ基の末端分率は９９．０％であり、ポリマーの粘度平均分子量は２０，０００であった。

[ポリカーボネートB_1の製造]

ポリカーボネートA_1の製造において、ｐ－ドデシルフェノールの代わりに、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール７７．６ｇを用いた他は、同様に実施し、ポリカーボネートB_1を得た。ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシ基の末端分率は９９．５％であり、ポリマーの粘度平均分子量は２０，０００であった。

なお、ポリカーボネートの粘度平均分子量（Ｍｖ）は、ウベローデ型粘度計にて、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］を求めた後、次式にて算出した。

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

[実施例Ｉ－１～Ｉ－１２及び比較例Ｉ－１～Ｉ－３]

上記の製造例で得られたポリカーボネートに着色剤として、カーボンブラック（三菱カーボンシャープ１０００，三菱化学社製）を２，０００ｐｐｍを添加し、さらにガラス繊維（旭ファイバーグラス社製、ＭＡ－４０９Ｃ）を第１表に示す配合割合で配合し、ベント付き二軸押出機（東芝機械社製、ＴＥＭ－３５Ｂ）によって、温度３００℃で混練し、ペレット化した。なお、実施例Ｉ－２，３，６，７，１０，１１及び比較例Ｉ－２，３では、酸化防止剤（旭電化工業社製、ＰＥＰ３６、リン系酸化防止剤）を２００ｐｐｍ配合した。また、実施例２，６，１０及び比較例３では、離型剤（東レ・ダウコーニング社製、ＳＨ２００）を２，０００ｐｐｍ配合した。

得られたペレットを用い、下記の要領でスパイラルフロー長さ（ＳＦＬ

）を測定した。また、シリンダー温度３００℃、金型温度８０℃でテストピースを作製し、光沢度（グロス）及びアイゾット強度を測定した。結果を第Ｉ－１表に示す。尚、表中、「実施例Ｉ－１」については、便宜上、「実施例１」と表わしてある。比較例についても同様である。

（１）ＳＦＬ

射出圧８０Ｋｇ／ｃｍ^2（７．８４ＭＰａ）、成形温度３００℃、金型温度８０℃、巾１０ｍｍ、厚み３ｍｍの条件で測定した。

（２）光沢度（グロス）

６０度鏡面光沢度をＪＩＳ　Ｋ　７１０５に準拠し測定した。

（３）アイゾット衝撃強度

ＪＩＳ　Ｋ　７１１０に準拠し測定した。５本試験を行い、その平均値を示した。

第Ｉ－１表

	ポリカーボネート		ガラス 繊維	ＳＦＬ	光沢度	アイゾット 衝撃強度
	A 質量%	B_1 質量%	配合量（質量部）	ｃｍ		ｋＪ／m^2
実施例１	A_1 （１００）	０	１１	５８	７３	６
実施例２	A_1 （１００）	０	２５	４９	４３	９
実施例３	A_1 （１００）	０	４３	４５	３１	１１
実施例４	A_1 （８５）	１５	４３	４３	２９	１１
実施例５	A_2 （１００）	０	１１	７２	７６	６
実施例６	A_2 （１００）	０	２５	５５	４８	１０
実施例７	A_2 （１００）	０	４３	４０	３５	１２
実施例８	A_2 （８５）	１５	４３	３６	３１	１１
実施例９	A_3 （１００）	０	１１	７３	７７	６
実施例10	A_3 （１００）	０	２５	５６	４９	１０
実施例11	A_3 （１００）	０	４３	４０	３６	１２
実施例12	A_3 （８５）	１５	４３	３６	３２	１１
比較例１	０	１００	１１	３８	５９	６
比較例２	０	１００	２５	３４	３５	８
比較例３	０	１００	４３	３１	１７	１１

第Ｉ－１表から、実施例は比較例に比べて耐衝撃性は変わらないが、流動性、光沢度ともに優れていることがわかる。

［II］第二発明

本第二発明（この項においては、以降、「本第二発明」を単に「本発明」と呼ぶことがある）のポリカーボネート樹脂組成物は、（Ａ）分子末端

が炭素数２１～３５のアルキル基を有するフェノキシ基で封止されたポリカーボネート樹脂を含むポリカーボネート系樹脂１００質量部に対して、（B）官能基含有シリコーン化合物０．１～１０質量部及び（C）コア／シエルタイプグラフトゴム状弾性体０．２～１０質量部を含有してなるものである。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の、構成成分（A）としてのポリカーボネート系樹脂として、分子末端が炭素数２１～３５のアルキル基を有するフェノキシ基で封止されたポリカーボネート樹脂（以下、末端変性ＰＣと略称することがある。）を含むポリカーボネート系樹脂を用いることを特徴とするものである。

ここで分子末端が炭素数２１～３５のアルキル基を有するフェノキシ基で封止された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２１～３５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、特に制限はなく、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、テトラトリアコンチルフェノール等を例示できる。これらは一種でもよく、二種以上を混合したものでもよい。また、これらのアルキルフェノールは、効果を損ねない範囲で、他のフェノール、例えば、炭素数２０以下のアルキルフェノール等を併用しても差し支えない。

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。またアルキル基は、直鎖状、分岐状どちらでもよい。

これらの特定の末端変性ＰＣ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また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使用することにより得られるものである。

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、前記炭素数が２１～３５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、又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２１～３５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、あるい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。

ここにおいて、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－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ｐ－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール、ｐ－クミルフェノールなどのフェノール類であり、これらのフェノール類のみを用いたのでは、本発明の優れた成形性と耐衝撃性を併せて満足する組成物を得ることができない。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の（Ａ）成分の末端変性ＰＣの粘度平均分子量は、通常１０，０００～４０，０００、好ましくは１２，０００～３０，０００である。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の（Ａ）成分は、分子末端が炭素数２１～３５のアルキル基を有するフェノキシ基で封止されたポリカーボネート樹脂を含有するものであり、この特定の末端変性ＰＣを単独で用いることもできるが、他の通常のポリカーボネート系樹脂との混合物として用いることも可能である。この場合の特定の末端変性ＰＣの含有率は、特に制限はないが、成形性（溶融流動性）の改善のためには、（Ａ）成分としてのポリカーボネート樹脂の全末端を考慮して、通常２０質量%以上、好ましくは５０質量%以上、より好ましくは７０質量%以上である。この含有率は、末端変性ＰＣの炭素数２１～３５のアルキル基を有するフェノキシ基の比率、他の末端の種類、他のポリカーボネート樹脂の末端の種類、

目的とする組成物の溶融流動性などを考慮して適宜決定できる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の（A）成分を構成するポリカーボネート系樹脂としては、特に制限はなく種々のものが挙げられる。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。すなわち、二価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法あるいは溶融法、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など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使用することができる。

二価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、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－ヒドロキシー3，5－ジメチルフェニル）プロパン、4，4’－ジヒドロキシジフェニル、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、ビス（4－ヒドロキシフェニル）ケトンなどが挙げられる。

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。また、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などであり、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、ジエチルカーボネートなどである。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、カテコール等が挙げられる。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。

なお、ポリカーボネート系樹脂は、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－ビドロキシフェニル）－１，３，５－トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス（ｏ－クレゾール）などがある。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、ｐ－クミルフェノール、あるいは前記の炭素数２１～３５のアルキル基を有するアルキルフェノール類などが用いられる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、この分子量調節剤として、少なくとも前記の炭素数２１～３５のアルキル基を有するアルキルフェノール類を用いて分子末端を封止してなる末端変性ＰＣを含むことに特徴を有するものである。

また、本発明に用いられるポリカーボネート系樹脂、末端変性ＰＣとしては、テレフタル酸、ポリメチレンジカルボン酸などの２官能性カルボン酸またはそのエステル形成誘導体など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－ポリカーボネート共重合体あるいは、種々のポリカーボネート樹脂の混合物であってもよい。

さらに、ポリカーボネート系共重合体としては、特にポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体（以下ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体と略記することがある。）を例示することができる。ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体は、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（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など）とを、塩化メチレンなどの溶媒に溶解させ、ビスフェノールＡの水酸化ナトリウム水溶液を加え、トリエチルアミンなどの触媒を用い、界面重縮合反

応することにより製造することができる。これらＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体は、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、特開平１０－７８９７号公報に開示されている。

ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体のポリカーボネート部の重合度は、３～１００、ポリジメチルシロキサン部の重合度は２～５００程度のものが好ましく用いられる。また、ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体中（副生するビスフェノールＡポリカーボネートを含む）のポリジメチルシロキサンの含有量としては、通常０．２～３０質量%、好ましくは０．３～２０質量%の範囲である。本発明に用いられるポリカーボネート系樹脂、ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体などの共重合体の粘度平均分子量は通常１０，０００～１００，０００、好ましくは１１，０００～４０，０００、特に好ましくは１２，０００～３０，０００である。ここで、これらの粘度平均分子量（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。

［η］＝１．２３×１０$^{-5}$Ｍｖ$^{0.83}$

本発明のポリカーボネート樹脂組成物としては、（Ａ）成分として、前記特定の末端変性ポリカーボネート樹脂、ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体およびビスフェノールＡポリカーボネートなどとの混合樹脂を用いることもできる。この場合には、（Ａ）成分中のポリカーボネート系樹脂全体中でのポリジメチルシロキサンの含有量が０．１～１０質量%、好ましくは０．３～５質量%となるように配合される。

（Ｂ）官能基含有シリコーン化合物

本願第一発明のポリカーボネート樹脂組成物の（Ｂ）成分としての、官能基含有シリコーン化合物は、官能基を有する（ポリ）オルガノシロキサン類である。その骨格としては、

式　$R^1aR^2bSiO_{(4-a-b)/2}$

〔式中、R^1は官能基含有基、R^2は炭素数１～１２の炭化水素基、ａおよびｂは、０＜ａ≦３、０≦ｂ＜３、０＜ａ＋ｂ≦３〕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、官能基としては、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、シアノール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基などを含有するものである。

これら官能基としては、複数の官能基を有するシリコーン化合物、異なる官能基を有するシリコーン化合物を併用することもできる。この官能基を有するシリコーン化合物は、その官能基（R^1）／炭化水素基（R^2）が、通常０．１～３、好ましくは０．３～２程度のものである。

これらシリコーン化合物は液状物、パ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１０～５００，０００mm^2／ｓ程度の液状のものを例示できる。本発明のポリカーボネート樹脂組成物にあっては、シリコーン化合物が液状であっても、組成物に均一に分散するとともに、成形時や成形品の表面にブリードすることが少ない大きな特長がある。

この官能基含有シリコーン化合物は、（Ａ）ポリカーボネート系樹脂１００質量部に対して、０．１～１０質量部、好ましくは０．２～５質量部含有することができる。ここで、０．１質量部未満では難燃性の改良効果が少なく、１０質量部を超えてもこれに見合った効果は少なくなる。なお、この官能基含有シリコーン化合物の含有量は、ポリカーボネート系樹脂として、ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体を含有するポリカーボネート系樹脂を用いた場合には、組成物全体におけるシリコーンの含有量も考慮して、適宜決定することができる。この場合は、既にある程度のシリコーンを含有しているので、官能基含有シリコーン化合物の含有量を少なくすることができ、また、組成物全体中のシリコーン含有量が低下しても難燃性のレベルを高く維持できる効果がある。

なお、この（B）成分の官能基を有するシリコーン化合物とし、官能基でない、一般のアルキル基であるジメチルシリコーン系化合物では、後記の比較例に示すように、難燃性を向上する効果が期待できない。

（C）コア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の（C）成分としてのコア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体は、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、弾性体自体は粉末状（粒子状態）であるグラフトゴム状弾性体である。このコア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体は、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／シェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、種々なものを挙げることができる。市販のものとしては、例えばハイブレン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。

これらの中で、例えば、アルキルアクリレートやアルキルメタクリレート、ジメチルシロキサンを主体とする単量体から得られるゴム状重合体の存在下に、ビニル系単量体の一種または二種以上を重合させて得られるものが挙げられる。ここで、アルキルアクリレートやアクリルメタクリレートとしては、炭素数２～１０のアルキル基を有するものが好適である。具体的には、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ｎ－オクチルメタクリレート等が挙げられる。これらのアルキルアクリレート類を主体とする単量体から得られるゴム状弾性体としては、アルキルアクリレート類７０質量%以上と、これと共重合

可能な他のビニル系単量体、例えばメチルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等３０質量%以下とを反応させて得られる重合体が挙げられる。なお、この場合、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性単量体を架橋剤として適宜添加して反応させてもよい。

ゴム状重合体の存在下に反応させるビニル系単量体としては、例えば、スチレン，α－メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸メチル，アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル，メタクリル酸メチル，メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。これらの単量体は、一種または二種以上を組み合わせて用いてもよいし、また、他のビニル系重合体、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物や、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物等と共重合させてもよい。この重合反応は、例えば塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの各種方法によって行うことができる。特に、乳化重合法が好適である。

このようにして得られるコア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体は、前記ゴム状重合体を２０質量%以上含有していることが好ましい。このようなコア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、具体的には６０～８０質量%のｎ－ブチルアクリレートと、スチレン、メタクリル酸メチルとのグラフト共重合体などのＭＡＳ樹脂弾性体が挙げられる。また、ポリシロキサンゴム成分が５～９５質量%とポリアクリル（メタ）アクリレートゴム成分９５～５質量%とが、分離できないように相互に絡み合った構造を有する、平均粒子径が０．０１～１μm程度の複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体が特に好ましい。この共重合体は、それぞれのゴム単独でのグラフト共重合体よりも耐衝撃改良効果が高い。この複合ゴム系グラフト共重合体は、市販品としての、三菱レイヨン社製メタブレンＳ－２００１などとし

て、入手できる。

この、（C）成分であるコア／シエルタイプグラフトゴム状弾性体の含有量は、（A）成分のポリカーボネート系樹脂１００質量部に対して、０．２～１０質量部、好ましくは０．５～５質量部である。ここで、グラフトゴム状弾性体の含有量が０．２質量部未満であると、耐衝撃性の改良効果が低く、１０質量%を超えると難燃性、耐熱性、剛性が低くなる場合があり、通常は１０質量部までで十分である。本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、（B）成分である官能基含有シリコーン化合物と（C）成分であるコア／シエルタイプグラフトゴム状弾性体を比較的少量併用することによって、初めて優れた効果を発揮するものである。なお、ここでコア／シェルタイプグラフトゴム状弾性体に代えて、他のグラフト共重合体を用いた場合には、耐衝撃強度の改良は見られる場合もあるが、難燃性のレベルを維持することが困難である場合がある。

なお、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、成形性（溶融流動性）、耐衝撃性、難燃性の観点からは、上記三成分により、十分本発明の目的を達成することができる。しかしながら、難燃性試験などにおける燃焼時の溶融滴下防止を目的にさらに、公知の溶融滴下防止剤を含有することができる。

（D）ポリフルオロオレフィン樹脂

溶融滴下防止剤としては、（D）ポリフルオロオレフィン樹脂を好適に用いることができる。ここでポリフルオロオレフィン樹脂としては、通常フルオロエチレン構造を含む重合体、共重合体であり、例えば、ジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体である。好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）であり、その平均分子量は、５００，０００以上であることが好ましく、特に好ましくは５００，０００～

１０，０００，０００である。本発明で用いることができるポリテトラフルオロエチレンとしては、現在知られているすべての種類のものを用いることができる。

なお、ポリテトラフルオロエチレンのうち、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ポリテトラフルオロエチレン（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（旭アイシーアイ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。これらのポリテトラフルオロエチレン（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ポリテトラフルオロエチレン（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、０．０１～１ＭＰａの圧力下、温度０～２００℃、好ましくは２０～１００℃で重合させることによって得られる。

ここで、ポリフルオロオレフィン樹脂の含有量は、前記（Ａ）成分のポリカーボネート系樹脂１００質量部に対して、好ましくは、０．０２～５質量部、より好ましくは、０．０５～２質量部である。ここで、０．０２質量部未満であると、目的とする難燃性における溶融滴下防止性が十分でない場合があり、５質量部を超えても、これに見合った効果の向上はなく、耐衝撃性、成形品外観に悪影響を与える場合がある。したがって、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度、たとえば、ＵＬ－９４のＶ－０、

Ｖ－１、Ｖ－２などにより他の含有成分の使用量などを考慮して適宜決定することができる。

また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、必要により、無機充填材を、成形品の剛性、さらには難燃性をさらに向上させるために含有させることができる。ここで、無機充填材としては、タルク、マイカ、カオリン、珪藻土、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、チタン酸カリウム繊維などをあげることができる。なかでも、板状であるタルク、マイカなどや、ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状の充填材が好ましい。タルクとしては、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。また、タルクなどの無機充填材の平均粒径は０．１～５０μｍ、好ましくは、０．２～２０μｍである。これら無機充填材、特にタルクを含有させることにより、剛性向上効果に加えて、シリコーン化合物の配合量を減少させることができる場合がある。

ここで、無機充填材の含有量は、（Ａ）成分であるポリカーボネート系樹脂１００質量部に対して、好ましくは、１～１００質量部、より好ましくは、２～５０質量部である。ここで、１質量部未満であると、目的とする剛性、難燃性改良効果が十分でない場合があり、１００質量部を超えると、耐衝撃性、溶融流動性が低下する場合があり、成形品の厚み、樹脂流動長など、成形品の要求性状と成形性を考慮して適宜決定することができる。

次いで、本第二発明のポリカーボネート樹脂組成物は、（Ａ）分子末端が炭素数２１～３５のアルキルフェノキシ基で封止されたポリカーボネート樹脂を含むポリカーボネート系樹脂１～９９質量％と（Ｅ）スチレン系樹脂９９～１質量％からなる樹脂１００質量部に対して、（Ｄ）ポリフルオロオレフィン樹脂０．０１～５質量部を含有してなるものである。

本第二発明のポリカーボネート樹脂組成物の、構成成分（Ａ）としての

ポリカーボネート系樹脂として、分子末端が炭素数２１～３５のアルキル基を有するフェノキシ基で封止されたポリカーボネート樹脂（以下、末端変性ＰＣと略称することがある。）を含むポリカーボネート系樹脂を用いることを特徴とするものであり、前述の（Ａ）成分と同じものを使用できる。

（Ｅ）スチレン系樹脂

本第二発明のポリカーボネート樹脂組成物の構成成分（Ｅ）としてのスチレン系樹脂としては、スチレン、α－メチルスチレンなどのモノビニル系芳香族単量体２０～１００質量%、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体０～６０質量%、およびこれらと共重合可能なマレイミド、（メタ）アクリル酸メチルなどの他のビニル系単量体０～５０質量%からなる単量体または単量体混合物を重合して得られる重合体がある。これらの重合体としては、ポリスチレン（ＧＰＰＳ）、アクリロニトリルースチレン共重合体（ＡＳ樹脂）などがある。

また、スチレン系樹脂としてはゴム変性スチレン系樹脂が好ましく用いられる。このゴム変性スチレン系樹脂としては、好ましくは、少なくともスチレン系単量体がゴムにグラフト重合した耐衝撃性スチレン系樹脂である。ゴム変性スチレン系樹脂としては、たとえば、ポリブタジエンなどのゴムにスチレンが重合した耐衝撃性ポリスチレン（ＨＩＰＳ）、ポリブタジエンにアクリロニトリルとスチレンとが重合したＡＢＳ樹脂、ポリブタジエンにメタクリル酸メチルとスチレンが重合したＭＢＳ樹脂などがあり、ゴム変性スチレン系樹脂は、二種以上を併用することができるとともに、前記のゴム未変性であるスチレン系樹脂との混合物としても使用できる。

ゴム変性スチレン系樹脂中のゴムの含有量は、例えば２～５０質量%、好ましくは、５～３０質量%、特に５～１５質量%である。ゴムの割合が２質量%未満であると、耐衝撃性が不十分となり、また、５０質量%を超えると熱安定性が低下したり、溶融流動性の低下、ゲルの発生、着色など

の問題が生じる場合がある。

上記ゴムの具体例としては、ポリブタジエン、アクリレートおよび／またはメタクリレートを含有するゴム質重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンゴム（ＳＢＳ）、スチレン・ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブタジエン・アクリルゴム、イソプレン・ゴム、イソプレン・スチレンゴム、イソプレン・アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴム等が挙げられる。このうち、特に好ましいものはポリブタジエンである。ここで用いるポリブタジエンは、低シスポリブタジエン（例えば１，２－ビニル結合を１～３０モル%、１，４－シス結合を３０～４２モル%含有するもの）、高シスポリブタジエン（例えば１，２－ビニル結合を２０モル%以下、１，４－シス結合を７８モル%以上含有するもの）のいずれを用いてもよく、また、これらの混合物であってもよい。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂にスチレン系樹脂を配合することにより、樹脂組成物の溶融流動性を向上させるものである。ここで、両樹脂の配合比は、（Ａ）成分のポリカーボネート系樹脂が１～９９質量%、好ましくは５０～９８質量%、より好ましくは７０～９５質量%、（Ｅ）スチレン系樹脂が９９～１質量%、好ましくは５０～２質量%、より好ましくは３０～５質量%である。ここで、（Ａ）成分のポリカーボネート樹脂が１質量%未満では、耐熱性、強度が十分でなく、（Ｅ）成分のスチレン系樹脂が１質量%未満では成形性の改良効果が不十分である。なお、この場合の（Ｅ）スチレン系樹脂としては、前記したゴム変性スチレン系樹脂が好ましく用いられる。このゴム変性ポリスチレン系樹脂の場合には、（Ａ）成分のポリカーボネート系樹脂７０～９８質量%と（Ｅ）ゴム変性ポリスチレン系樹脂３０～２質量%からなるものが好ましい。

これらの配合比は、末端変性ポリカーボネート樹脂、他のポリカーボネート樹脂などの分子量、スチレン系樹脂の種類、メルトフローレート、ゴ

ムの含有量や成形品の用途、大きさ、厚みなどを考慮して適宜決定される。

（D）ポリフルオロオレフィン樹脂

前述の（D）成分と同じものを使用できる。

ここで、ポリフルオロオレフィン樹脂の含有量は、前記（A）成分および（E）成分からなる樹脂１００質量部に対して、０．０１～５質量部、好ましくは、０．０５～２質量部である。

ここで、０．０１質量部未満であると、難燃性における溶融滴下防止性が十分でなく、５質量部を超えても、これに見合った効果の向上はなく、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度、例えば、ＵＬ－９４のＶ－０、Ｖ－１、Ｖ－２などにより他の含有成分の使用量などを考慮して適宜決定することができる。

（B）官能基含有シリコーン化合物

次に、難燃性のさらなる向上にために好ましく用いられる（B）成分として、官能基含有シリコーン化合物は前述の（B）成分と同じものを使用できる。

この官能基含有シリコーン化合物は、（A）成分および（E）成分からなる樹脂１００質量部に対して、好ましくは、０．１～１０質量部、より好ましくは、０．２～５質量部含有することができる。ここで、０．１質量部未満では難燃性の改善効果が少なく、１０質量部を超えても、これに見合った効果は期待できない。なお、この官能基含有シリコーン化合物の含有量は、ポリカーボネート系樹脂として、ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体を含有するポリカーボネート樹脂を用いた場合には、組成物全体におけるシリコーンの含有量も考慮して、適宜決定することができる。この場合は、既にある程度のシリコーンを含有しているので、官能基含有シリコーン化合物の含有量を少なくすることができ、また、組成物全体中のシリコーン含有量が低下しても難燃性のレベルを高く維持できる効果がある。

（F）無機充填材

本第二発明のポリカーボネート樹脂は、剛性などの向上のために無機充填材を配合することができ、無機充填材は前述のものと同じものを使用できる。

ここで、無機充填材の含有量は、（A）成分および（E）成分からなる樹脂１００質量部に対して、好ましくは１～１００質量部、より好ましくは、２～５０質量部である。ここで、１質量部未満であると、目的とする剛性、難燃性改良効果が十分でない場合があり、１００質量部を超えると、耐衝撃性、溶融流動性が低下する場合があり、成形品の厚み、樹脂流動長など、成形品の要求性状と成形性を考慮して適宜決定することができる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、成形性、耐衝撃性、外観改善、耐候性改善、剛性改善等の目的で、上記（A）、（B）、（C）からなる必須成分に、（D）、無機充填材などの任意成分とともに、又は上記（A）、（E）、（D）からなる必須成分に、（B）、（F）などの任意成分とともにポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などの熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂に常用されている添加剤成分を必要により含有することができる。例えば、フェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤、帯電防止剤、ポリアミドポリエーテルブロック共重合体（永久帯電防止性能付与）、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤（耐候剤）、可塑剤、抗菌剤、相溶化剤、着色剤（染料、顔料）等が挙げられる。任意成分の配合量は、本発明の，ポリカーボネート樹脂組成物の特性が維持される範囲とすることが望ましい。

次に、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法について説明する。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、前記の各必須成分と任意成分を所定量配合し、混練することにより得られる。このときの配合および混練は、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、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２４０～３００℃の範囲で適宜選択される。この溶融混練成形としては、押出成形機、特にベント式の押出成形機の使用が好ましい。なお、ポリカーボネート樹脂以外の含有成分は、あらかじめ、ポリカーボネート樹脂あるいは他の熱可塑性樹脂と溶融混練、すなわちマスターバッチとして添加することもできる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記の溶融混練成形機で直接成形品を成形したり、あるいは、得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法、発泡成形法などにより各種成形品を製造することができる。しかし、上記溶融混練方法により、ペレット状の成形原料を製造し、ついで、このペレットを用いて、射出成形、射出圧縮成形による射出成形品の製造に特に好適に用いることができる。なお、射出成形方法としては、外観のヒケ防止のため、あるいは軽量化のためのガス注入成形を採用することもできる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物から得られる成形品としては、複写機、ファックス、テレビ、ラジオ、テープレコーダー、ビデオデッキ、パソコン、プリンター、電話機、情報端末機、冷蔵庫、電子レンジなどの電気・電子機器のハウジウングまたは部品、さらには、自動車部品など他の分野にも用いられる。

更に、本第二発明を製造例，実施例及び比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

［アルキルフェノールの調製］

バッフル及び攪拌翼を備えた反応器に、フェノール３００質量部と１－ドコセン１１０質量部〔フェノール／オレフィン＝９／１（モル比）〕及び触媒として強酸性ポリスチレン系スルホン酸型カチオン樹脂（ロームアンドハース社；Ａｍｂｅｒｌｙｓｔ１５）１１質量部の仕込み割合で、反

応原料及び触媒を仕込み、１２０℃において、攪拌下に３時間反応を行った。反応終了後、減圧蒸留により精製し、アルキルフェノール（ａ）を得た。この得られたアルキルフェノール（ａ）のアルキル基の炭素数は２２であった。

［ＰＣオリゴマーの製造］

４００リットルの５質量%水酸化ナトリウム水溶液に、６０ｋｇのビスフェノールＡを溶解させ、ビスフェノールＡの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

次いで、室温に保持したこのビスフェノールＡの水酸化ナトリウム水溶液を１３８リットル／時間の流量で、また、塩化メチレンを６９リットル／時間の流量で、内径１０ｍｍ、管長１０ｍの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを並流して１０．７ｋｇ／時間の流量で吹き込み、３時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を２５℃に保った。また、排出液のｐＨは１０～１１となるように調整した。

このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離、除去し、塩化メチレン相（２２０リットル）を採取して、ＰＣオリゴマー（濃度３１７ｇ／リットル）を得た。ここで得られたＰＣオリゴマーの重合度は２～４であり、クロロホーメイト基の濃度は０．７規定であった。

［末端変性ポリカーボネートの製造］

内容積５０リットルの攪拌付き容器に、製造例１で得られたＰＣオリゴマー１０リットルを入れ、アルキルフェノール（ａ）２４７ｇを溶解させた。次いで、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム５３ｇ、水１リットル）とトリエチルアミン５．８ｃｃを加え、１時間３００ｒｐｍで攪拌し、反応させた。その後、上記系にビスフェノールＡの水酸化ナトリウム溶液（ビスフェノールＡ：７２０ｇ、水酸化ナトリウム４１２ｇ、水５．５リットル）を混合し、塩化メチレン８リットルを加え、１時間、５００

ｒｐｍで攪拌し、反応させた。反応後、塩化メチレン７リットル及び水５リットルを加え、１０分間、５００ｒｐｍで攪拌し、攪拌停止後静置し、有機相と水相を分離した。得られた有機相を５リットルのアルカリ（０．０３規定－ＮａＯＨ）、５リットルの酸（０．２規定－塩酸）及び５リットルの水（２回）の順で洗浄した。その後、塩化メチレンを蒸発させ、フレーク状のポリマーを得た。粘度平均分子量は１７，５００であった。

［反応性ＰＤＭＳの製造］

１，４８３ｇのオクタメチルシクロテトラシロキサン、９６ｇの１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン及び３５ｇの８６％硫酸を混合し、室温で１７時間攪拌した。その後、オイル相を分離し、２５ｇの炭酸水素ナトリウムを加え１時間攪拌した。濾過した後、１５０℃、３ｔｏｒｒ（４×10^2 Ｐａ）で真空蒸留し、低沸点物を除きオイルを得た。

６０ｇの２－アリルフェノールと０．００１４ｇの塩化白金－アルコラート錯体としてのプラチナとの混合物に、上記で得られたオイル２９４ｇを９０℃の温度で添加した。この混合物を９０～１１５℃の温度に保ちながら３時間攪拌した。生成物を塩化メチレンで抽出し、８０％の水性メタノールで３回洗浄し、過剰の２－アリルフェノールを除いた。その生成物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で１１５℃に加熱して溶剤を留去した。

得られた末端フェノールＰＤＭＳは、ＮＭＲの測定により、ジメチルシラノオキシ単位の繰り返し数は３０であった。

〔ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体の製造〕

前記で得られた反応性ＰＤＭＳ１８２ｇを塩化メチレン２リットルに溶解させ、製造例１で得られたＰＣオリゴマー１０リットルを混合した。そこへ、水酸化ナトリウム２６ｇを水１リットルに溶解させたものと、トリエチルアミン５．７ｃｃを加え、５００ｒｐｍで室温にて１時間攪拌、反応させた。

反応終了後、上記反応系に、５．２重量%の水酸化ナトリウム水溶液５リットルにビスフェノールＡ６００ｇを溶解させたもの、塩化メチレン８リットル及びｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール９６ｇを加え、５００ｒｐｍで室温にて２時間攪拌、反応させた。

反応後、塩化メチレン５リットルを加え、さらに、水５リットルで水洗、０．０３規定水酸化ナトリウム水溶液５リットルでアルカリ洗浄、０．２規定塩酸５リットルで酸洗浄、及び水５リットルで水洗２回を順次行い、最後に塩化メチレンを除去し、フレーク状のＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体を得た。得られたＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体を１２０℃で２４時間真空乾燥した。粘度平均分子量は１７，０００であり、ＰＤＭＳ含有率は４．０質量%であった。

なお、粘度平均分子量、ＰＤＰＳ含有率は下記の要領で行った。

（１）粘度平均分子量（Ｍｖ）

ウベローデ型粘度計にて、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］を求めた後、次式にて算出した。

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

（２）ＰＤＭＳ含有率

^{1}Ｈ－ＮＭＲで１．７ｐｐｍに見られるビスフェノールＡのイソプロピルのメチル基のピークと、０．２ｐｐｍに見られるジメチルシロキサンのメチル基のピークとの強度比を基に求めた。

[末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体の製造]

前記のＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体の製造において、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール９６ｇに変えてアルキルフェノール（ａ）２５７ｇを用いた以外は同様にして末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体を得た。得られた末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体を１２０℃で２４時間真空乾燥した。粘度平均分子量は１７，０００であり、ＰＤＭＳ含有率は４．０質量%であった。

[実施例 II－１～II－４及び比較例 II－１～II－７]

第 II－１表に示す割合で各成分を配合〔（A）成分は質量%）他の成分は、（A）成分１００質量部に対する質量部で示す。〕し、ベント式二軸押出成形機（機種名：ＴＥＭ３５、東芝機械株式会社製）に供給し、２８０℃で溶融混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例および比較例において、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６（チバ・スペシヤルティ・ケミカルズ社製）０．２質量部およびアデカスタブＣ（旭電化工業社製）０．１質量部をそれぞれ配合した。得られたペレットを、１２０℃で１２時間乾燥した後、成形温度２７０℃、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各種試験によって評価し、その結果を第 II－１表に示した。尚、表中、「実施例 II－１」については、便宜上、「実施例１」と表わしてある。比較例についても同様である。

用いた成形材料および性能評価方法を次に示す。

（A）ポリカーボネート系樹脂

・ＰＣ－１：タフロン　Ａ１７００（出光石油化学社製）：ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、メルトフローレート（ＭＦＲ）＝２７ｇ／１０分〔ＪＩＳ

Ｋ　７２１０：温度：３００℃、荷重：１１．７７N〕、粘度平均分子量：１７，０００、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシ基末端封止。

・ＰＣ－２：タフロン　Ａ１５００（出光石油化学社製）：ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、ＭＦＲ＝５０ｇ／１０分、粘度平均分子量：１５，０００、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシ基末端封止。

・末端変性ＰＣ：前記で得られたｐ－ドコシルフェノキシ基末端封止されたポリカーボネート樹脂

・ＰＣ－ＰＤＭＳ：前記で得られたビスフェノールＡ－ポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）共重合体、ＰＤＭＳ含有量＝４．０質量%、粘度平均分子量：１７，０００、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシ基末端封止。

（B）シリコーン化合物

・シリコーン－１：ビニル基メトキシ基含有メチルフェニルシリコーン、ＫＲ２１９（信越化学工業株式会社製）、動粘度＝１８mm^2／ｓ

・シリコーン－３：ジメチルシリコーン、ＳＨ２００（東レダウコーニング株式会社製）、動粘度＝３５０mm^2／ｓ

（Ｃ）コアシェルタイプグラフトゴム状弾性体

・ゴム状弾性体－１：複合ゴム系グラフト共重合体：メタブレンＳ２００１（三菱レーヨン株式会社製）：ポリジメチルシロキサン含有量：５０質量%以上

・ゴム状弾性体－２：ＳＢＳ系グラフト共重合体（比較）：ＶＥＣＴＯＲ８５５０－５（ＤｅｘｃｏＰｏｌｙｍｅｒｓ社製）

（Ｄ）ポリフルオロオレフィン樹脂

・ＰＴＦＥ：ＣＤ０７６（旭アイシーアイフロロポリマーズ社製）

〔性能評価方法〕

（１）溶融流動性

ＭＦＲ（メルトフローレート）：ＪＩＳ　Ｋ　７２１０に準拠。温度：３００℃、荷重：１１．７７Ｎ

（２）ＩＺＯＤ（アイゾット衝撃強度）、（肉厚：３．２ｍｍ）

ＡＳＴＭ　Ｄ２５６に準拠、２３℃で測定

（３）難燃性

ＵＬ９４燃焼試験に準拠

なお、Ｖ－２ＮＧは、Ｖ－０、Ｖ－１、Ｖ－２のいずれにも該当しないことを示す。

（５）耐グリース性

耐薬品性評価法（１／４楕円による限界歪み）に準拠した。

図 II-１（斜視図）に示す、１／４楕円の面に試料片（厚み＝３ｍｍ）を固定し、試料片にアルバニアグリース（昭和シェル石油株式会社製）を塗布し、４８時間保持した。クラックが発生する最小長さ（Ｘ）を読み取り、

下記の式（II－1）より限界歪（%）を求めた。

$$\text{限界歪み}\ (\%) = \frac{b}{2a^2}\left[1-\left(\frac{1}{a^2}-\frac{b^2}{a^4}\right)X^2\right]^{-3/2}\cdot t\times 100 \quad \cdots\ (\text{II}-1)$$

（t：試験片肉厚）

（5）リサイクル性

各組成物ペレットを用いて、成形温度３００℃、金型温度８０℃の条件で射出成形によりノートパソコンハウジング（Ａ４タイプ）を成形した。この成形品を粉砕して、１００％リサイクル原料として再度、同条件で試験片を成形した。

・リサイクル成形試験片のＩＺＯＤ衝撃強度を測定した。

・リサイクル成形試験片の色調変化を測定した。ＪＩＳ　Ｈ　７１０３（黄変度試験方法）に準拠して、色差計でリサイクル前後の試験片の色相（Ｌ，ａ，ｂ）を測定し、色相変化を（ΔＥ）として算出した。

第 II－1表 （1）

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
組成	（A）	PC－1 ：A1700				25	100	
		PC－2 ：A1500						
		末端変性PC	100	100	75	50		100
		PC－PDMS			25	25		
		（A）樹脂中のPDMS含有量（質量%）	0	0	1.0	1.0	0	0
	（B）	シリコーン－1	3	3	1	1	3	
		シリコーン－3（比較）						
	（C）	ゴム状弾性体－1	1	1	2	2	1	1
		ゴム状弾性体－2（比較）						
	（D）	PTFE		0.5	0.3	0.3		0.5
評価	（1）溶融流動性：MFR〔g／10分〕		45	45	47	44	28	43
	（2）IZOD衝撃強度〔kJ／m²〕		60	60	55	65	65	60
	（3）難燃性94 UL－94	試験片厚み：1.5mm	V－2	V－0	V－0	V－0	V－2NG	V－2NG
		試験片厚み：2.5mm	V－2	V－0	V－0	V－0	V－2	V－2NG
	（4）耐グリース性		1.0	1.0	0.9	0.8	0.8	1.0
	（5）リサイクル性	IZOD衝撃強度〔kJ／m²〕	60	60	50	60	60	60
		色調変化：（ΔE）	1.3	1.4	1.2	1.4	1.5	1.3

第 II－1表 （2）

			比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
組成	(A)	PC－1 ：A1700		50	100		
		PC－2 ：A1500		50			
		末端変性PC	100			75	75
		PC－PDMS				25	25
		(A) 樹脂中のPDMS含有量（質量%）	0	0	0	1.0	1.0
	(B)	シリコーン－1	3	3	3	1	
		シリコーン－3（比較）					1
	(C)	ゴム状弾性体－1		1	1		2
		ゴム状弾性体－2（比較）				2	
	(D)	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3
評価	(1) 溶融流動性：MFR〔g／10分〕		45	36	28	46	46
	(2) IZOD衝撃強度〔kJ／m²〕		15	20	65	55	60
	(3) 難燃性94 UL－94	試験片厚み：1.5mm	V－0	V－0	V－0	V－2NG	V－2NG
		試験片厚み：2.5mm	V－0	V－0	V－0	V－2NG	V－2NG
	(4) 耐グリース性		0.8	0.4	0.8	0.7	0.7
	(5) リサイクル性	IZOD衝撃強度〔kJ／m²〕	10	10	65	40	55
		色調変化：（ΔE）	1.4	1.2	1.2	3.5	1.4

［実施例 II－５～II－１１及び比較例 II－８～ II－１３］

第 II－２表に示す割合で各成分を配合〔（A）成分と（E）成分は質量%）他の成分は、（A）成分及び（E）成分からなる樹脂１００質量部に対する質量部で示す。〕し、ベント式二軸押出成形機（機種名：ＴＥＭ３５、東芝機械株式会社製）に供給し、２８０℃で溶融混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例および比較例において、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６（チバ・スペシヤルティ・ケミカルズ社製）０．２質量部およびアデカスタブＣ（旭電化工業社製）０．１質量部をそれぞれ配合した。得られたペレットを、１２０℃で１２時間乾燥した後、成形温度２７０℃、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各種試験によって評価し、その結果を第 II－２表に示した。尚、表中、「実施例 II－５」については、便宜上、「実施例５」と表わしてある。比較例についても同様である。

用いた成形材料および性能評価方法を次に示す。

（A）ポリカーボネート系樹脂

・ＰＣ－２：前記に同じ

・ＰＣ－３：タフロン　Ａ１９００（出光石油化学社製）：ビスフェノールＡポリカーボネート樹脂、メルトフローレート（ＭＦＲ）＝１９ｇ／１０分〔ＪＩＳ

Ｋ　７２１０：温度：３００℃、荷重：１１．７７Ｎ〕、粘度平均分子量：１９，０００、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシ基末端封止。

・末端変性ＰＣ：前記に同じ。

・ＰＣ－ＰＤＭＳ：前記に同じ。

・末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ：前記で得られたビスフェノールＡ－ポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）共重合体、ＰＤＭＳ含有量＝４．０質量%、粘度平均分子量：１７，１００、ｐ－ドコシルフェノキシ基末端封止

（E）スチレン系樹脂

・ＨＩＰＳ：耐衝撃性ポリスチレン（ＨＩＰＳ）；ＩＤＥＭＩＴＳＵ　ＰＳ　ＩＴ４４（出光石油化学社製）ポリブタジエンにスチレンがグラフト重合したもの、ゴム含有量１０質量%、ＭＦＲ：８ｇ／１０分（ＪＩＳ　Ｋ７２１０：温度；２００℃、荷重；４９．０３Ｎ）

・ＡＢＳ：アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ＡＢＳ）：ＤＰ－６１１（テクノポリマー社製）、ＭＦＲ：２ｇ／１０分

（D）ポリフルオロオレフィン樹脂

・ＰＴＦＥ：前記に同じ。

（B）シリコーン化合物

・シリコーン－１：前記に同じ。

・シリコーン－２：メトキシ基含有ジメチルシリコーン、ＫＣ－８９（信越化学工業社製、動粘度＝２０mm^2／ｓ

（F）無機充填材

・タルク：ＦＦＲ（浅田製粉社製）、平均粒径＝０．７μｍ

なお、性能評価方法は前記に同じである。

第 II－2表 （1）

			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
組成	（A）	ＰＣ－１　：Ａ１５００							
		ＰＣ－３　：Ａ１９００							
		末端変性ＰＣ	９０	９０	８０	６５	９０	１０	５０
		ＰＣ－ＰＤＭＳ				２５		８０	
		末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ							４０
	（A）樹脂中のＰＤＭＳ含有量（質量%）		０	０	０	１．０	０	３．２	１．６
	（E）	ＨＩＰＳ	１０	１０		１０	１０	１０	１０
		ＡＢＳ			２０				
	（D）	ＰＴＦＥ	０．５	０．５	０．３	０．５	０．５	０．５	０．５
	（B）	シリコーン－１		４	４		４		
		シリコーン－２				２			
	（F）	タルク					１０	５０	１０
評価	（1）溶融流動性：ＭＦＲ〔g／１０分〕		１６	２０	２４	１４	１７	８	１８
	（2）ＩＺＯＤ衝撃強度〔kＪ／m²〕		６０	６０	６５	７５	４５	５５	６０
	（3）難燃性９４	試験片厚み：１．５ｍｍ	Ｖ－２ＮＧ	Ｖ－２ＮＧ	Ｖ－２ＮＧ	Ｖ－２ＮＧ	Ｖ－０	Ｖ－０	Ｖ－０
	ＵＬ－９４	試験片厚み：２．５ｍｍ	Ｖ－２ＮＧ	Ｖ－０	Ｖ－１	Ｖ－０	V-0,5VB	V-0,5VB	V-0,5VB
	（4）耐グリース性		１．２	１．２	１．５	１．２	１．５	１．３	１．３
	（5）	ＩＺＯＤ衝撃強度〔kＪ／m²〕	５５	５０	５５	７０	３５	４５	５０
	リサイクル性	色調変化：（ΔＥ）	１．５	１．３	２．２	１．４	２．０	３．０	１．８

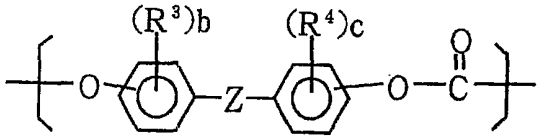
第 II－2表 （2）

			比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
組成	（A）	PC－1 ：A1500			45			
		PC－3 ：A1900	90	90	45	90		
		末端変性PC					100	90
		PC－PDMS						
		末端変性PC－PDMS						
		（A）樹脂中のPDMS含有量（質量%）	0	0	0	0	0	0
	（E）	HIPS	10	10	10	10		10
		ABS						
	（D）	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	（B）	シリコーン－1		4	4	4	4	4
		シリコーン－2						
	（F）	タルク				10		
評価	（1）溶融流動性：MFR〔g／10分〕		6	8	12	6	3	20
	（2）IZOD衝撃強度〔kJ／m²〕		60	65	20	40	10	60
	（3）難燃性94 UL－94	試験片厚み：1．5mm	V－2NG	V－2NG	V－2NG	V－0	V－0	V－2NG
		試験片厚み：2．5mm	V－2NG	V－0	V－0	V-0,5VB	V-0,5VB	V－2NG
	（4）耐グリース性		1．2	1．2	0．6	1．0	0．4	1．2
	（5）リサイクル性	IZOD衝撃強度〔kJ／m²〕	55	60	10	35	3	50
		色調変化：（ΔE）	1．5	1．4	1．5	3．1	1．4	1．4

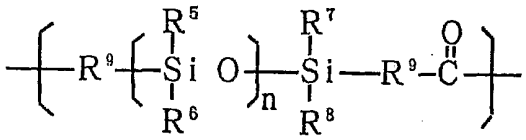
第 II－１表、第 II－２表の結果から、実施例の本発明のポリカーボネート樹脂組成物からの成形品は、高い衝撃強度を維持して、成形性（溶融流動性）が改良されていることが明らかである。また、耐グリース性、リサイクル性にも優れている。

［III］第三発明

本第三発明（この項においては、以降、「本第三発明」を単に「本発明」と呼ぶことがある）の樹脂組成物を構成する（A）成分は、前記式（III-１）で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体（以下、ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体と略記する。）であり、例えば、特開昭５０－２９６９５号公報、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、特開平１０－７８９７号公報に開示されている共重合体を挙げることができ、好ましくは、下記構造式（ III-３）で表される構造単位からなる芳香族ポリカーボネート部と下記構造式（ III-４）で表される構造単位からなるポリオルガノシロキサン部を分子内に有する共重合体を挙げることができる。



・・・ （ III-３）



・・・ （ III-４）

ここで、R^3 及びR^4 は炭素数１～６のアルキル基又はフェニル基を示し、同一でも異なっていてもよい。R^5 ～R^8 は炭素数１～６のアルキル基又は

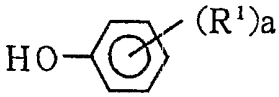
フェニル基を示し、好ましくはメチル基である。R^5～R^8はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

R^9は脂肪族もしくは芳香族を含む有機残基を示し、好ましくは、o－アリルフェノール残基、p－ヒドロキシスチレン残基又はオイゲノール残基である。

Zは単結合、炭素数１～２０のアルキレン基又は炭素数１～２０のアルキリデン基、炭素数５～２０のシクロアルキレン基又は炭素数５～２０のシクロアルキリデン基、あるいは－SO_2－、－SO－、－S－、－O－、－CO－結合を示す。好ましくは、イソプロピリデン基である。

b及びcは０～４の整数で好ましくは０である。nは１～５００の整数で、好ましくは５～１００である。

このPC－PDMS共重合体は、例えば、予め製造された芳香族ポリカーボネート部を構成する芳香族ポリカーボネートオリゴマー（以下、PCオリゴマーと略称する。）と、ポリオルガノシロキサン部を構成する末端にo－アリルフェノール基、p－ヒドロキシスチレン基、オイゲノール残等の反応性基を有するポリオルガノシロキサン（反応性PDMS）とを、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等の溶媒に溶解させ、二価フェノールの苛性アルカリ水溶液を加え、触媒として、第三級アミン（トリエチルアミン等）や第四級アンモニウム塩（トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等）を用い、下記一般式（ III-5）



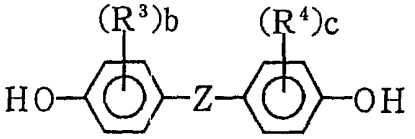
・・・（ III-5）

（式中、R^1、aは前記と同じである。）

で表されるフェノール化合物からなる一般の末端停止剤の存在下界面重縮合反応することにより製造することができる。

上記の末端停止剤としては、具体的には、例えば、フェノール、ｐ－クレゾール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ｐ－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール、ｐ－クミルフェノール、ｐ－ノニルフェノール、ｐ－ｔｅｒｔ－アミルフェノール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、ペンタブロモフェノールなどをが挙げることができる。なかでも、環境問題からハロゲンを含まない化合物が好ましい。

ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体の製造に使用されるＰＣオリゴマーは、例えば塩化メチレンなどの溶媒中で、下記一般式（ III-6）



・・・（ III-6）

（式中、R^3、R^4、Ｚ、ｂ及びｃは、前記と同じである。）
で表される二価フェノールとホスゲンまたは炭酸エステル化合物などのカーボネート前駆体とを反応させることによって容易に製造することができる。

すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。

前記一般式（ III-6）で表される二価フェノールとしては、４，４’－ジヒドロキシジフェニル；１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン等のビス（４－ヒドロキシフェニル）アルカン；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；ビス（４－ヒドロキシフェニル）ケトンなどを挙げることができる。なかでも、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）が好ましい。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、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートや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を挙げることができる。

本発明において、ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体の製造に供されるＰＣオリゴマーは、前記の二価フェノール一種を用いたホモポリマーであってもよく、また二種以上を用いたコポリマーであってもよい。さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。その場合、分岐剤（多官能性芳香族化合物）として、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、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”－ヒドロキシルフェニル）エチル］ベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス（ｏ－クレゾール）などを使用することができる。

（A）成分は上記によって製造することができるが、一般に芳香族ポリカーボネートが副生し、ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体を含む芳香族ポリカーボネート樹脂として製造され、全体の粘度平均分子量は１０，０００～４０，０００が好ましく、さらに好ましくは１２，０００～３０，０００である。また、ポリオルガノシロキサンの割合は（A）成分を含むポリカーボネート樹脂全体の０．５～１０質量%であることが好ましい。

なお、上記の方法によって製造される重合体は、実質的に分子の片方又

は両方に前記式（ III-１）で表される末端基を有するものである。

次に、本発明の樹脂組成物を構成する（B）成分は、前記式（ III-２）で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート（以下、末端変性ポリカーボネートと略記する。）であり、その粘度平均分子量は１０，０００～４０，０００が好ましく、さらに好ましくは１２，０００～３０，０００である。

前記式（ III-２）において、R^2 は炭素数２１～３５のアルキル基であり、直鎖状のものでも分岐状のものでもよい。

また、結合の位置は、ｐ位、ｍ位、ｏ位のいずれもよいがｐ位が好ましい。

この末端変性ポリカーボネートは二価フェノールとホスゲン又は炭酸エステル化合物とを反応させることにより容易に製造することができる。

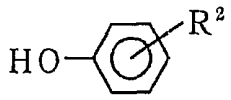
すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、トリエチルアミン等の触媒と特定の末端停止剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。

ここで、二価フェノールとしては、前記の一般式（ III-６）で表される化合物と同じものでもよく、また異なるものでもよい。また、前記の二価フェノール一種を用いたホモポリマーでも、二種以上用いたコポリマーであってもよい。さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートや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が例示できる。

末端停止剤としては、前記式（ III-２）で表される末端基が形成されるフェノール化合物を使用すればよい。すなわち、下記一般式（ III-７）で

表されるフェノール化合物で、R^2の記載は前記と同様である。



・・・（III-7）

これらのアルキルフェノールとしては、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、テトラトリアコンチルフェノール等を例示できる。これらは一種でもよく、二種以上を混合したものでもよい。また、これらのアルキルフェノールは、効果を損ねない範囲で、他のフェノール、例えば、炭素数２０以下のアルキルフェノール等を併用しても差し支えない。

なお、上記の方法によって製造される芳香族ポリカーボネートは、実質的に分子の片末端又は両末端に前記式（III-2）で表される末端基を有するものである。

上記（A）成分及び（B）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂は、（A）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂と（B）成分を配合することによって得られるが、さらに一般の芳香族ポリカーボネート樹脂を配合してもよい。その場合、新たに配合する芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は１０，０００～４０，０００のものが好ましく、さらに好ましくは１２，０００～３０，０００である。その芳香族ポリカーボネート樹脂は、末端停止剤として、前記一般式（III-5）の一般に使用されるフェノール化合物を使用して、（B）成分と同様に製造すればよい。その際、二価フェノールとして、（A）成分の製造の際に使用される前記一般式（III-6）のもの及び（B）成分の製造の際に使用されるものと同一でも異なっていてもよい。

（A）成分及び（B）成分を含む全体の芳香族ポリカーボネート樹脂の

粘度平均分子量は１０，０００～４０，０００が好ましく、さらに好ましくは１２，０００～３０，０００であり、特に好ましくは１４，０００～２６，０００である。分子量が低すぎると、本発明の樹脂組成物の機械的強度に劣る場合があり、分子量が高すぎると、本発明の樹脂組成物の流動性に劣る場合がある。

前記のポリオルガノシロキサン含有率は、（A）及び（B）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の０．１～２質量%の範囲が、本発明の樹脂組成物の難燃性の点で好ましい。さらに好ましくは０．２～１．５質量%であり、特に好ましくは０．５～１．３質量%である。

また、前記（B）成分のポリカーボネートの量は、（A）及び（B）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の少なくとも１０質量%が好ましく、より好ましくは３０～９０質量%、特に好ましくは４０～８０質量%である。１０質量%未満であると、本発明の組成物の流動性が改善されない場合がある。

本発明の樹脂組成物を構成する（C）成分のフィブリル形成能を有する平均分子量５００，０００以上のポリテトラフルオロエチレン（以下ＰＴＦＥと略称する。）は溶融滴下防止効果を付与するものであり、高い難燃性を付与することができる。その平均分子量は５００，０００以上であることが必要であり、好ましくは５００，０００～１０，０００，０００、さらに好ましくは１，０００，０００～１０，０００，０００である。

（C）成分の量は、（A）成分及び（B）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂１００質量部に対して０．０５～１質量部、好ましくは０．１～０．５質量部である。この量が１質量部を超えると、耐衝撃性及び成形品外観に悪影響を及ぼすだけでなく、混練押出時にストランドの吐出が脈動し、安定したペレット製造ができず好ましくない。また、０．０５質量部未満では十分な溶融滴下防止効果が得られない。好ましい範囲では好適な溶融滴下防止効果が得られ、優れた難燃性のものが得られる。

（C）成分のフィブリル形成能を有するＰＴＦＥとしては、特に制限はないが、具体的には、テフロン６－Ｊ（商品名　三井・デュポンフロロケミカル社製）、ポリフロンＤ－１及びポリフロンＦ－１０３（商品名　ダイキン工業社製）、アルゴフロンＦ５（商品名　モンテフルオス社製）及びポリフロンＭＰＡ　ＦＡ－１００（商品名　ダイキン工業社製）等を挙げることができる。これらのＰＴＦＥは二種以上組み合わせて用いてもよい。

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、カリウムあるいはアンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、７～７００ｋＰａの圧力下、温度０～２００℃、好ましくは２０～１００℃で重合させることによって得ることができる。

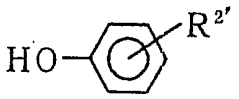
本発明の樹脂組成物を構成する（D）成分は、前記式（ III-2’）で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体（以下末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体と略記する。）である。

前記式（2’）において、$R^{2'}$は炭素数２１～３５のアルキル基であり、前のR^2の記載と同様である。

末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体は、芳香族ポリカーボネート部とポリシロキサン部からなる共重合体であり、末端基以外の骨格としては、第一発明におけるＰＣ－ＰＤＭＳと同様であり、好ましくは、前記構造式（ III-3）で表される構造単位からなる芳香族ポリカーボネート部と下記構造式（ III-4）で表される構造単位からなるポリオルガノシロキサン部を分子内に有する共重合体を挙げることができる。

この末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体は、前記のＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体と同様に、例えば、予め製造された芳香族ポリカーボネート部を構成する芳香族ポリカーボネートオリゴマー（以下ＰＣオリゴマーと略称する。）と、ポリオルガノシロキサン部を構成する末端にｏ－アリルフェノール

残基、ｐ－ヒドロキシスチレン残基、オイゲノール残基等の反応性基を有するポリオルガノシロキサン（反応性ＰＤＭＳ）とを、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等の溶媒に溶解させ、二価フェノールの苛性アルカリ水溶液を加え、触媒として、第三級アミン（トリエチルアミン等）や第四級アンモニウム塩（トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等）を用い、下記一般式（ III-7’）



・・・（ III-7’）

（$R^{2'}$は前記と同じである。）

で表されるフェノール化合物からなる末端停止剤の存在下界面重縮合反応することにより製造することができる。

上記一般式（ III-7’）において、$R^{2'}$の記載は前のR^{2}の 記載と同じである。

末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体の製造に使用されるＰＣオリゴマーは、例えば塩化メチレンなどの溶媒中で、前記一般式（ III-6）で表される二価フェノールとホスゲンまたは炭酸エステル化合物などのカーボネート前駆体とを反応させることによって容易に製造することができる。

すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。

また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートや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を挙げることができる。

本発明において、末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体の製造に供されるＰ

Cオリゴマーは、前記の二価フェノール一種を用いたホモポリマーであってもよく、また二種以上を用いたコポリマーであってもよい。さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。その場合、分岐剤（多官能性芳香族化合物）として、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、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"－ヒドロキシルフェニル）エチル］ベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス（ｏ－クレゾール）などを使用することができる。

（D）成分は上記の方法によって製造することができるが、一般に前記一般式（ III-2' ）で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート（以下、末端変性ポリカーボネートと略記する。）が副生し、末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体を含む芳香族ポリカーボネート樹脂として製造され、その場合、全体の粘度平均分子量は１０，０００～４０，０００が好ましく、さらに好ましくは１２，０００～３０，０００である。

また、ポリオルガノシロキサンの割合は（D）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の０．５～１０質量%であることが好ましい。

なお、上記の方法によって製造される重合体は、実質的に、分子の片末端又は両末端に前記一般式（ III-2' ）で表される末端基を有するものである。

本発明においては、上記の方法で製造される（D）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂を、そのまま使用してもよいが、さらに一般の芳香族ポリカーボネート樹脂あるいは別に製造された末端変性芳香族ポリカーボネート樹脂を配合してもよい。その場合、（D）成分の末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体の量と末端変性ポリカーボネートの量の和を、（D）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の少なくとも１０質量%にするの

が好ましく、より好ましくは３０質量%以上であり、特に好ましくは５０質量%以上である。１０質量%未満であると、本発明の組成物の流動性が改善されない場合がある。また、新たに配合する芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は１０，０００～４０，０００のものが好ましく、さらに好ましくは１２，０００～３０，０００である。

その芳香族ポリカーボネート樹脂は、特に制限はないが、二価フェノールとホスゲン又は炭酸エステル化合物とを反応させることにより容易に製造することができる。

すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、トリエチルアミン等の触媒と末端停止剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。

ここで、二価フェノールとしては、（D）成分の製造に使用される前記の一般式（ III-6）で表される化合物と同じものでもよく、また異なるものでもよい。また、前記の二価フェノール一種を用いたホモポリマーでも、二種以上用いたコポリマーであってもよい。さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートや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が例示できる。

末端停止剤としては、一般の芳香族ポリカーボネート樹脂の場合には、例えば、フェノール，ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール，ｐ－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール，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，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。末端変性芳香族ポ

リカーボネート樹脂の場合には、前記一般式（III-7'）で表されるフェノール化合物を使用する。

（D）成分を含む全体の芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は１０，０００～４０，０００が好ましく、さらに好ましくは１２，０００～３０，０００であり、特に好ましくは１４，０００～２６，０００である。分子量が低すぎると、本発明の樹脂組成物の機械的強度に劣る場合があり、分子量が高すぎると、本発明の樹脂組成物の流動性に劣る場合がある。

前記のポリオルガノシロキサン含有率は、（D）を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の０．１～２質量%の範囲が、本発明の樹脂組成物の難燃性の点で好ましい。さらに好ましくは０．２～１．５質量%であり、特に好ましくは０．５～１．３質量%である。

本発明の樹脂組成物を構成する（C）成分のフィブリル形成能を有する平均分子量５００，０００以上のポリテトラフルオロエチレン（以下ＰＴＦＥと略称する。）は溶融滴下防止効果を付与するものであり、高い難燃性を付与することができる。その平均分子量は５００，０００以上であることが必要であり、好ましくは５００，０００～１０，０００，０００、さらに好ましくは１，０００，０００～１０，０００，０００である。

（C）成分の量は、（D）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂１００質量部に対して０．０５～１質量部、好ましくは０．１～０．５質量部である。この量が１質量部を超えると、耐衝撃性及び成形品外観に悪影響を及ぼすだけでなく、混練押出時にストランドの吐出が脈動し、安定したペレット製造ができず好ましくない。また、０．０５質量部未満では十分な溶融滴下防止効果が得られない。好ましい範囲では好適な溶融滴下防止効果が得られ、優れた難燃性のものが得られる。

（C）成分のフィブリル形成能を有するＰＴＦＥとしては、特に制限はないが、第一発明と同様なものを挙げることができ、同様にして製造でき

る。

本発明の樹脂組成物は、さらに、必要に応じて、各種の無機質充填材、添加剤、またはその他の合成樹脂、エラストマー等を、本発明の目的を阻害しない範囲で配合することができる〔以下、これらを（E）成分と略記する〕。

まず、ポリカーボネート樹脂組成物の機械的強度、耐久性または増量を目的として配合される前記無機質充填材としては、例えばガラス繊維（GF）、炭素繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、カーボンブラック、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、アルミナ、シリカ、アスベスト、タルク、クレー、マイカ、石英粉などが挙げられる。また、前記添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系（亜リン酸エステル系、リン酸エステル系等）、アミン系等の酸化防止剤、例えばベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、例えば脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコーンオイル、ポリエチレンワックス等の滑剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤等を挙げることができる。

その他の合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ＡＳ樹脂（アクリロニトリル－スチレン共重合体）、ＡＢＳ樹脂（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体）、ポリメチルメタクリレート等の各樹脂を挙げることができる。また、エラストマーとしては、イソブチレン－イソプレンゴム、スチレン－ブタジエンゴム、エチレン－プロピレンゴム、アクリル系エラストマーなどが挙げられる。

本発明の樹脂組成物は、前記の各成分と必要に応じて（E）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，ドラムタンブラー，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，コニーダ，多軸スクリュー押出機

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２４０～３２０℃の範囲で選ばれる。

かくして得られたポリカーボネート樹脂組成物は、既知の種々の成形方法、例えば、射出成形，中空成形，押出成形，圧縮成形，カレンダー成形，回転成形等を適用して、難燃性が必要な電気・電子機器のハウジングや部品に好適に供される。

更に、本発明を製造例，実施例及び比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

[製造例 III-１]

[アルキルフェノール（ａ）の調製]

バッフル及び攪拌翼を備えた反応器に、フェノール３００質量部と１－ドコセン１１０質量部〔フェノール／オレフィン＝９／１（モル比）〕及び触媒として強酸性ポリスチレン系スルホン酸型カチオン樹脂（ロームアンドハース社；Ａｍｂｅｒｌｙｓｔ１５）１１質量部の仕込み割合で、反応原料及び触媒を仕込み、１２０℃において、攪拌下に３時間反応を行った。反応終了後、減圧蒸留により精製し、アルキルフェノール（ａ）を得た。この得られたアルキルフェノール（ａ）のアルキル基の炭素数は２２であった。

[製造例 III-２]

[ＰＣオリゴマーの製造]

４００リットルの５質量%水酸化ナトリウム水溶液に、６０ｋｇのビスフェノール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。

次いで、室温に保持したこのビスフェノールＡの水酸化ナトリウム水溶液を１３８リットル／時間の流量で、また、塩化メチレンを６９リットル／時間の流量で、内径１０ｍｍ、管長１０ｍの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを並流して１０．７ｋｇ／時間の流量で

吹き込み、３時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を２５℃に保った。また、排出液のｐＨは１０～１１となるように調整した。

このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離、除去し、塩化メチレン相（２２０リットル）を採取して、ＰＣオリゴマー（濃度３１７ｇ／リットル）を得た。ここで得られたＰＣオリゴマーの重合度は２～４であり、クロロホーメイト基の濃度は０．７規定であった。

[製造例 III-３－１]

[反応性ＰＤＭＳ－Ａの製造]

１，４８３ｇのオクタメチルシクロテトラシロキサン、９６ｇの１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン及び３５ｇの８６％硫酸を混合し、室温で１７時間攪拌した。その後、オイル相を分離し、２５ｇの炭酸水素ナトリウムを加え１時間攪拌した。濾過した後、１５０℃、３ｔｏｒｒ（４×10^2Ｐａ）で真空蒸留し、低沸点物を除きオイルを得た。

６０ｇの２－アリルフェノールと０．００１４ｇの塩化白金－アルコラート錯体としてのプラチナとの混合物に、上記で得られたオイル２９４ｇを９０℃の温度で添加した。この混合物を９０～１１５℃の温度に保ちながら３時間攪拌した。生成物を塩化メチレンで抽出し、８０％の水性メタノールで３回洗浄し、過剰の２－アリルフェノールを除いた。その生成物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で１１５℃の温度まで溶剤を留去した。

得られた末端フェノールＰＤＭＳは、ＮＭＲの測定により、ジメチルシラノオキシ単位の繰り返し数は３０であった。

[製造例 III-３－２]

[反応性ＰＤＭＳ－Ｂの製造]

製造例 III-３－１において、６０ｇの２－アリルフェノールを、７３．４ｇのオイゲノールに変えた以外は、同様に実施した。

得られた末端フェノールＰＤＭＳは、ＮＭＲの測定により、ジメチルシラノオキシ単位の繰り返し数は３０であった。

[製造例 III-３－３]

[反応性ＰＤＭＳ－Ｃの製造]

製造例 III-３－１において、１，１，３，３－テトラメチルジシロキサンの量を１８．１ｇに変えた以外は、同様に実施した。

得られた末端フェノールＰＤＭＳは、ＮＭＲの測定により、ジメチルシラノオキシ単位の繰り返し数は１５０であった。

[製造例 III-４－１]

[ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_1の製造]

製造例 III-３－１で得られた反応性ＰＤＭＳ－Ａ１３８ｇを塩化メチレン２リットルに溶解させ、前記で得られたＰＣオリゴマー１０リットルを混合した。そこへ、水酸化ナトリウム２６ｇを水１リットルに溶解させたものと、トリエチルアミン５．７ｃｃを加え、５００ｒｐｍで室温にて１時間攪拌、反応させた。

反応終了後、上記反応系に、５．２質量%の水酸化ナトリウム水溶液５リットルにビスフェノールＡ６００ｇを溶解させたもの、塩化メチレン８リットル及びｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール９６ｇを加え、５００ｒｐｍで室温にて２時間攪拌、反応させた。

反応後、塩化メチレン５リットルを加え、さらに、水５リットルで水洗、０．０３規定水酸化ナトリウム水溶液５リットルでアルカリ洗浄、０．２規定塩酸５リットルで酸洗浄、及び水５リットルで水洗２回を順次行い、最後に塩化メチレンを除去し、フレーク状のＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_1を得た。得られたＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体Ａを１２０℃で２４時間真空乾燥した。粘度平均分子量は１７，０００であり、ＰＤＭＳ含有率は３．０質量%であった。なお、粘度平均分子量、ＰＤＰＳ含有率は下記の要領で行った。

（1）粘度平均分子量（Mv）

ウベローデ型粘度計にて、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］を求めた後、次式にて算出した。

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

（2）ＰＤＭＳ含有率

^{1}Ｈ－ＮＭＲで１．７ｐｐｍに見られるビスフェノールＡのイソプロピルのメチル基のピークと、０．２ｐｐｍに見られるジメチルシロキサンのメチル基のピークとの強度比を基に求めた。

[製造例 III-４－２]

［ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_2の製造］

製造例 III-４－１において、反応性ＰＤＭＳ－Ａ１３８ｇを反応性ＰＤＭＳ－Ｂ９１ｇに変え、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール９６ｇをｐ－クミルフェノール１３６ｇに変えた他は、製造例 III-４－１と同様にして、フレーク状のＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_2を得た。粘度平均分子量は１６，８００であり、ＰＤＭＳ含有率は２．０質量%であった。

[製造例 III-４－３]

［ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_3の製造］

製造例 III-４－１において、反応性ＰＤＭＳ－Ａを反応性ＰＤＭＳ－Ｃに変えた他は、製造例 III-４－１と同様にして、フレーク状のＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_3を得た。粘度平均分子量は１７，２００であり、ＰＤＭＳ含有率は３．０質量%であった。

[製造例 III-５－１]

［末端変性ポリカーボネートB_1の製造］

内容積５０リットルの攪拌付き容器に、製造例 III-２で得られたＰＣオリゴマー１０リットルを入れ、製造例 III-１で製造したアルキルフェノール（ａ）２４９ｇを溶解させた。次いで、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム５３ｇ、水１リットル）とトリエチルアミン５．８ｃｃを加

え、１時間３００ｒｐｍで攪拌し、反応させた。その後、上記系にビスフェノールＡの水酸化ナトリウム溶液（ビスフェノール：７２０ｇ、水酸化ナトリウム４１２ｇ、水５．５リットル）を混合し、塩化メチレン８リットルを加え、１時間５００ｒｐｍで攪拌し、反応させた。反応後、塩化メチレン７リットル及び水５リットルを加え、１０分間５００ｒｐｍで攪拌し、攪拌停止後静置し、有機相と水相を分離した。得られた有機相を５リットルのアルカリ（０．０３規定－ＮａＯＨ）、５リットルの酸（０．２規定－塩酸）及び５リットルの水（２回）の順で洗浄した。その後、塩化メチレンを蒸発させ、フレーク状のポリマーを得た。粘度平均分子量は１７，５００であった。

[製造例 III-５－２]

[ポリカーボネートB_2の製造]

製造例 III-５－１において、アルキルフェノール（ａ）をｐ－ｎ－ノニルフェノール１３６ｇに変えた他は、製造例 III-５－１と同様にして、フレーク状のポリマーを得た。粘度平均分子量は１７，４００であった。

[製造例 III-６－１]

[末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_4の製造]

製造例 III-３－１で得られた反応性ＰＤＭＳ－Ａ４６ｇを塩化メチレン２リットルに溶解させ、製造例 III-２で得られたＰＣオリゴマー１０リットルを混合した。そこへ、水酸化ナトリウム２６ｇを水１リットルに溶解させたものと、トリエチルアミン５．７ｃｃを加え、５００ｒｐｍで室温にて１時間攪拌、反応させた。

反応終了後、上記反応系に、５．２質量%の水酸化ナトリウム水溶液５リットルにビスフェノールＡ６００ｇを溶解させたもの、塩化メチレン８リットル及びアルキルフェノール（ａ）２４９ｇを加え、５００ｒｐｍで室温にて２時間攪拌、反応させた。

反応後、塩化メチレン５リットルを加え、さらに、水５リットルで水洗、

０．０３規定水酸化ナトリウム水溶液５リットルでアルカリ洗浄、０．２規定塩酸５リットルで酸洗浄、及び水５リットルで水洗２回を順次行い、最後に塩化メチレンを除去し、フレーク状の末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_4を得た。得られた末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_4を１２０℃で２４時間真空乾燥した。粘度平均分子量は１７，５００であり、ＰＤＭＳ含有率は１．０質量%であった。

[製造例 III-６－２]

[末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_5の製造]

製造例 III-６－１において、反応性ＰＤＭＳ－Ａの代わりに反応性ＰＤＭＳ－Ｂを９１ｇ使用したこと以外は同様にしてフレーク状の末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_5を得た。粘度平均分子量は１７，０００であり、ＰＤＭＳ含有率は２．０質量%であった。

[製造例 III-６－３]

[末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_6の製造]

製造例 III-６－１において、反応性ＰＤＭＳ－Ａの代わりに反応性ＰＤＭＳ－Ｂを１３８ｇ使用したこと以外は同様にしてフレーク状の末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_6を得た。粘度平均分子量は１７，０００であり、ＰＤＭＳ含有率は３．０質量%であった。

[製造例 III-６－４]

[末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_7の製造]

製造例 III-６－１において、反応性ＰＤＭＳ－Ａの代わりに反応性ＰＤＭＳ－Ｂを使用したこと以外は同様にしてフレーク状の末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_7を得た。粘度平均分子量は１７，１００であり、ＰＤＭＳ含有率は１．０質量%であった。

[製造例 III-６－５]

[末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_8の製造]

製造例 III-６－１において、反応性ＰＤＭＳ－Ａの代わりに反応性ＰＤ

ＭＳ－Ｃを使用したこと以外は同様にしてフレーク状の末端変性ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_8を得た。粘度平均分子量は１７，２００であり、ＰＤＭＳ含有率は１．０質量%であった。

[製造例 III-６－６]

［ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_9の製造]

製造例 III-６－１において、製造例 III-１で得られたアルキルフェノール（ａ）の代わりにｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを９６ｇ使用したこと以外は同様にしてフレーク状のＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_9を得た。粘度平均分子量は１７，０００であり、ＰＤＭＳ含有率は１．０質量%であった。

[製造例 III-６－７]

［ＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_{10}の製造]

製造例 III-６－１において、製造例 III-１で得られたアルキルフェノール（ａ）の代わりにｐ－ノニルフェノールを１４１ｇ使用したこと以外は同様にしてフレーク状のＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_{10}を得た。粘度平均分子量は１７，０００であり、ＰＤＭＳ含有率は１．０質量%であった。

[実施例 III-１～III-３及び比較例III-１～III-４]

製造例で得られたＰＣ－ＰＤＭＳ共重合体A_1～A_3、末端変性ポリカーボネートB_1，B_2、市販のポリカーボネート及びＰＴＦＥを第 III-１表（表中、「実施例 III－1」については、便宜上、「実施例１」と表わしてある。比較例についても同様である。以下、第 III-２表，第 III-３表，第 III-４表においても同様である。）に示す配合割合で配合し、ベント付き二軸押出機［東芝機械（株）製、ＴＥＭ－３５Ｂ］によって、温度２８０℃で混練し、ペレット化した。市販のポリカーボネートとして出光石油化学社製のタフロンＦＮ１７００Ａ（粘度平均分子量：１７，２００）を使用し、ＰＴＦＥとしてモンテフルオス社製のアルゴフロンＦ５を使用した。

なお、実施例 III-１及び比較例 III-１には、酸化防止剤として旭電化

工業社製のＰＥＰ３６〔ビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトール－ジ－ホスファイト〕を０．０５質量部配合した。

得られたペレットは、各々１２０℃で５時間熱風乾燥させた後、東芝機械（株）製、ＩＳ１００ＥＮ（射出成形機）を用いて、２８０℃の成形温度、８０℃の金型温度で測定用のテストピースを成形した。そのテストピースについて、下記の要領で燃焼性、アイゾット衝撃強度及びスパイラルフロー長さ（ＳＦＬ）を測定した。その結果を第 III-２表に示す。

（１）燃焼性

ＵＬ９４規格。厚み1.５ｍｍ。アンダーライターズラボラトリー・サブジェクト９４に従って垂直燃焼試験を行った。

（２）アイゾット衝撃強度

ＪＩＳ　Ｋ　７１１０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）ＳＦＬ

射出圧８０Ｋｇ／ｃｍ^2（７．８４ＭＰａ）、成形温度２８０℃、金型温度８０℃、厚み２ｍｍの条件で測定した。

第 III-1表

	PC-PDMS 共重合体		末端変性PC		ポリカーボネート	PDMS含有率*1	PTFE
	種類	配合量（質量部）	種類	配合量（質量部）	配合量（質量部）		配合量（質量部）
実施例1	A_1	33	B_1	67	0	1.0	0.3
実施例2	A_2	50	B_1	50	0	1.0	0.3
実施例3	A_3	33	B_1	67	0	1.0	0.3
比較例1	A_1	33	—	0	67	1.0	0.3
比較例2	A_2	50	—	0	50	1.0	0.3
比較例3	A_3	33	—	0	67	1.0	0.3
比較例4	A_1	33	B_2	67	0	1.0	0.3

注）＊1：ポリカーボネート樹脂全体中のポリオルガノシロキサンの割合（質量%）

第 III-2表

	SFL（cm）	燃焼性	アイゾット衝撃強度（kJ／m^2）
実施例1	35	V－0	70
実施例2	32	V－0	72
実施例3	35	V－0	71
比較例1	24	V－0	68
比較例2	22	V－0	67
比較例3	24	V－0	69
比較例4	26	V－0	69

[実施例 III-4～ III-8及び比較例 III-5，III-6]

製造例で得られた末端変性PC－PDMS共重合体A_4～A_8、PC－PDMS共重合体A_9，A_{10}、市販のポリカーボネート及びPTFEを第 III-3表に示す配合割合で配合し、ベント付き二軸押出機［東芝機械（株）製、

ＴＥＭ－３５Ｂ］によって、温度２８０℃で混練し、ペレット化した。市販のポリカーボネートとして出光石油化学社製のタフロンＦＮ１７００Ａ（粘度平均分子量：１７，２００）を使用し、ＰＴＦＥとしてモンテフルオス社製のアルゴフロンＦ５を使用した。

なお、実施例 III-４及び比較例 III-５には、酸化防止剤として旭電化工業社製のＰＥＰ３６〔ビス（２，６－ジーｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトール－ジーホスファイト〕を０．０５質量部配合した。

得られたペレットは、各々１２０℃で５時間熱風乾燥させた後、東芝機械（株）製、ＩＳ１００ＥＮ（射出成形機）を用いて、２８０℃の成形温度、８０℃の金型温度で測定用のテストピースを成形した。そのテストピースについて、前記の要領で燃焼性、アイゾット衝撃強度及びスパイラルフロー長さ（ＳＦＬ）を測定した。その結果を第 III-４表に示す。

第 III-３表

	末端変性PC-PDMS 共重合体		ポリカーボネート	PDMS 含有率*1	PTFE
	種類	配合量（質量部）	配合量（質量部）		配合量（質量部）
実施例４	A_4	１００	０	１．０	０．３
実施例５	A_5	５０	５０	１．０	０．３
実施例６	A_6	３３	６７	１．０	０．３
実施例７	A_7	１００	０	１．０	０．３
実施例８	A_8	１００	０	１．０	０．３
比較例５	A_9	１００	０	１．０	０．３
比較例６	A_{10}	１００	０	１．０	０．３

注）＊１：ポリカーボネート樹脂全体中のポリオルガノシロキサンの割合（質量%）

第 III-4表

	SFL (cm)	燃焼性	アイゾット衝撃強度 (kJ/m²)
実施例4	40	V-0	70
実施例5	32	V-0	72
実施例6	30	V-0	72
実施例7	39	V-0	69
実施例8	39	V-0	70
比較例5	24	V-0	67
比較例6	26	V-0	67

第 III-2表及び第 III-4表から、実施例は比較例に比べて流動性、耐衝撃性ともに優れていることがわかる。

産業上の利用分野

本第一発明によれば、耐衝撃性が損なわれずに流動性が改良され、特に射出成形品の光沢が優れた着色されたポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。したがって、本第一発明によって得られるポリカーボネート樹脂組成物は、例えば、着色した電気・電子機器部品、電動工具部品、カメラ部品などで好適に用いられる。

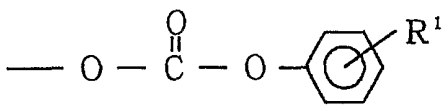
また、本第二発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ハロゲン系、リン系難燃剤を用いることなく、しかも少量の添加剤の含有で、耐衝撃性、溶融流動性、難燃性の全てにおいて、高いレベルにある。また、リサイクル性に優れ、再生使用が可能となり、良成形性による成形品の薄肉化、大型化に対応可能となり環境問題、省資源に貢献できるものである。したがって、OA機器、情報機器、家庭電化機器などの電気・電子機器、自動車部

品などその応用分野の拡大が期待される。

本第三発明によれば、流動性、耐衝撃性及び難燃性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。したがって、本第三発明によって得られる樹脂組成物は、例えば、電気・電子分野（ハウジング、部品）などで好適に用いられる。

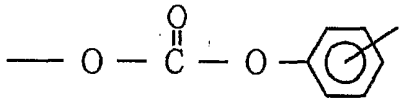
請 求 の 範 囲

1．下記一般式（Ｉ－１）



・・・（Ｉ－１）

（式中、R^1は炭素数１０～３５のアルキル基を示す。）
で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート（Ａ）１０～１００質量%及び下記一般式（Ｉ－２）



・・・（Ｉ－２）

（式中、R^2は炭素数１～９のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又はハロゲン原子を示し、ａは０～５の整数を示す。）
で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート（Ｂ）０～９０質量%からなるポリカーボネート樹脂１００質量部に対して、無機充填剤（Ｃ）５～１５０質量部を配合し、着色してなるポリカーボネート樹脂組成物。

２．無機充填剤（Ｃ）がガラス繊維である請求項１記載のポリカーボネート樹脂組成物。

３．上記一般式（Ｉ－１）において、R^1が炭素数１０～３５の分岐状アルキル基である請求項１又は２に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

４．ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が１０，０００～４０，０００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樹脂組成物。

５．請求項１～４のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を使用

してなる電気・電子機器部品、電動工具部品又はカメラ部品。

6．（A）分子末端が炭素数２１～３５のアルキル基を有するフェノキシ基で封止されたポリカーボネート樹脂を含むポリカーボネート系樹脂１００質量部に対して、（B）官能基含有シリコーン化合物０．１～１０質量部及び（C）コア／シエルタイプグラフトゴム状弾性体０．２～１０質量部を含有してなるポリカーボネート樹脂組成物。

7．（A）ポリカーボネート系樹脂が、少なくとも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含みポリカーボネート系樹脂中のポリオルガノシロキサン含有量が０．１～１０質量%である請求項６記載のポリカーボネート樹脂組成物。

8．さらに、（A）ポリカーボネート系樹脂１００質量部に対して、（D）ポリフルオロオレフィン樹脂を０．０２～５質量部含有してなる請求項６又は７に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

9．（A）分子末端が炭素数２１～３５のアルキルフェノールで封止されたポリカーボネート樹脂を含むポリカーボネート系樹脂１～９９質量%と（E）スチレン系樹脂９９～１質量%からなる樹脂１００質量部に対して、（D）ポリフルオロオレフィン樹脂０．０１～５質量部を含有してなるポリカーボネート樹脂組成物。

１０．（A）ポリカーボネート樹脂が、少なくとも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含みポリカーボネート系樹脂中のポリオルガノシロキサン含有量が０．１～１０質量%である請求項９記載のポリカーボネート樹脂組成物。

１１．樹脂が、（A）ポリカーボネート系樹脂７０～９８質量%と（E）成分としてのゴム変性スチレン系樹脂３０～２質量%からなる請求項９又は１０に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

１２．さらに、（A）及び（E）からなる樹脂１００質量部に対して、（B）官能基含有シリコーン化合物を０．１～１０質量部含有してなる請求

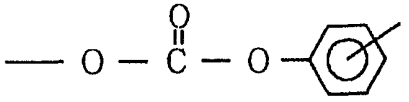
項９～１１のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

１３．さらに、（A）及び（E）からなる樹脂１００質量部に対して、（F）無機充填材を１～１００質量部含有する請求項９～１２のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

１４．請求項６～１３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成形品。

１５．請求項６～１３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電気・電子機器のハウジングまたは部品

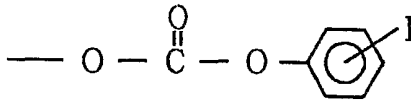
１６．下記式（III-1）



・・・（III-1）

（式中、R^1は炭素数１～９のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又はハロゲン原子を示し、aは０～５の整数を示す。）

で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体（A）及び下記式（III-2）



・・・（III-2）

（式中、R^2は炭素数２１～３５のアルキル基を示す。）

で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート（B）を含む芳香族ポリカーボネート樹脂１００質量部に対して、フィブリル形成能を有する平均分子量５００，０００以上のポリテトラフルオロエチレン（C）０．０５～１質量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物。

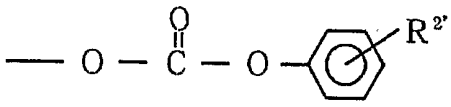
１７．（A）及び（B）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の粘

度平均分子量が１０，０００～４０，０００である請求項１６記載のポリカーボネート樹脂組成物。

１８．（A）成分中のポリオルガノシロキサンの割合が、（A）及び（B）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂の０．１～２質量%である請求項１６又は１７に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

１９．（B）成分の割合が、（A）及び（B）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の少なくとも１０質量%である請求項１６～１８のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

２０．下記式（III-2'）



・・・（III-2'）

（式中、$R^{2'}$は炭素数２１～３５のアルキル基を示す。）

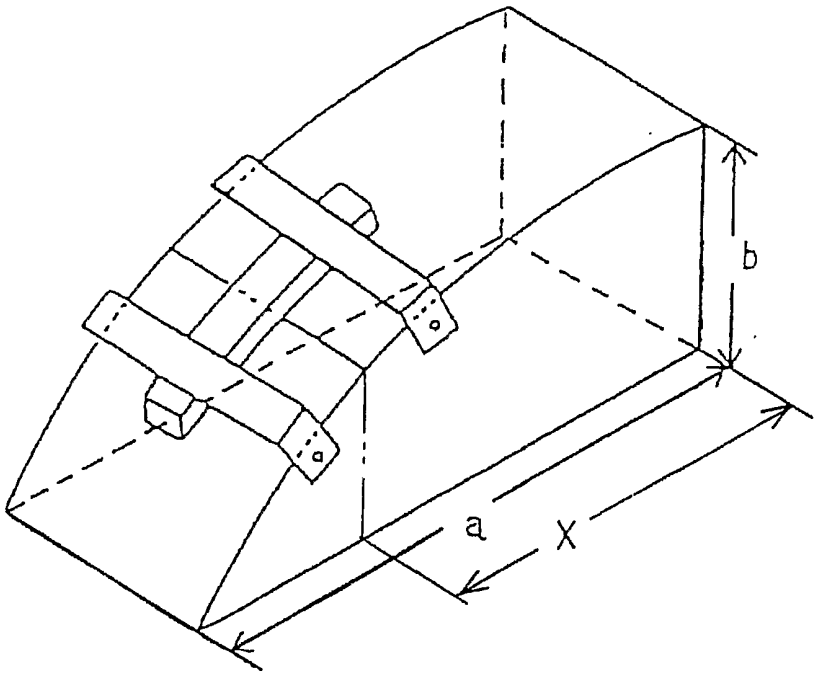
で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体（D）を含む芳香族ポリカーボネート樹脂１００質量部に対して、フィブリル形成能を有する平均分子量５００，０００以上のポリテトラフルオロエチレン（C）０．０５～１質量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物。

２１．（D）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の粘度平均分子量が１０，０００～４０，０００である請求項２０記載のポリカーボネート樹脂組成物。

２２．（D）成分中のポリオルガノシロキサンの割合が、（D）成分を含む芳香族ポリカーボネート樹脂全体の０．１～２質量%である請求項２０又は２１に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

２３．請求項１６～２２のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を使用してなる電気・電子機器ハウジング又は部品。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/09393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08L 69/00, C08G 64/14, C08K 7/14

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] C08G 64/00-64/42, C08L 69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

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 60-203632 A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 15 October, 1985 (15.10.1985), page 1, lower left column, line 5 to page 1, lower right column, line 5 (Family: none)	1-23
A	EP 969031 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION), 05 January, 2000 (05.01.2000), page 16, lines 14 to 34 & JP 11-269260 A Column 1, lines 2 to 14 & WO 99/36456 A1	1-23

☐ 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 document 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
18 February, 2002 (18.02.02)	05 March, 2002 (05.03.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０１／０９３９３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷ Ｃ０８Ｌ　６９／００、Ｃ０８Ｇ　６４／１４、Ｃ０８Ｋ　７／１４

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．Ｃｌ⁷ Ｃ０８Ｇ　６４／００－６４／４２、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　　１９２６－２００２年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００２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
Ａ	ＪＰ　６０－２０３６３２　Ａ（三菱瓦斯化学株式会社） １９８５．１０．１５、第１頁左下欄第５行－第１頁右下欄第５行 （ファミリーなし）	１－２３
Ａ	ＥＰ　９６９０３１　Ａ１（MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION） ２０００．０１．０５、第１６頁第１４－３４行 ＆ＪＰ　１１－２６９２６０　Ａ、第１欄第２－１４行 ＆ＷＯ　９９／３６４５６　Ａ１	１－２３

☐ 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
１８．０２．０２	05.03.02

国際調査機関の名称及びあて先
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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９２６８
森川　聡

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５６