

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6614574号
(P6614574)

(45) 発行日 令和1年12月4日(2019.12.4)

(24) 登録日 令和1年11月15日(2019.11.15)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 69/00	(2006.01)	CO8L 69/00
CO8L 55/02	(2006.01)	CO8L 55/02
CO8L 25/12	(2006.01)	CO8L 25/12
CO8L 33/20	(2006.01)	CO8L 33/20
CO8L 51/04	(2006.01)	CO8L 51/04

請求項の数 15 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-562874 (P2015-562874)
 (86) (22) 出願日 平成27年2月13日 (2015.2.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/053977
 (87) 国際公開番号 W02015/122492
 (87) 国際公開日 平成27年8月20日 (2015.8.20)
 審査請求日 平成29年9月26日 (2017.9.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-25712 (P2014-25712)
 (32) 優先日 平成26年2月13日 (2014.2.13)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100118131
 弁理士 佐々木 渉
 (72) 発明者 岡本 義生
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 (72) 発明者 村上 毅
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

審査官 中落 臣諭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

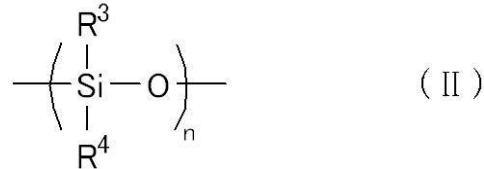
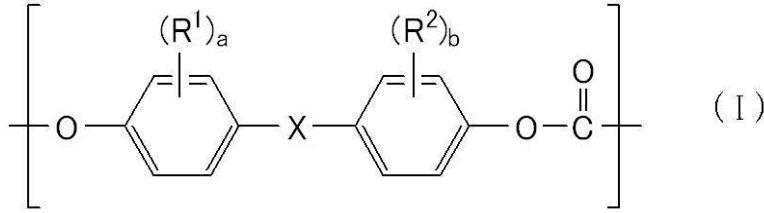
下記一般式(I)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロックと、下記一般式(II)で表される繰り返し単位を含み、平均繰り返し数nが90以上500以下であるポリオルガノシロキサブロックとを有するポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A-1)を含有するポリカーボネート樹脂(A)と、アクリロニトリル及びスチレンに由来する構成単位を有しかつメチルメタクリレートに由来する構成単位を有さない共重合体(B)と、ブタジエン及びメチルメタクリレートに由来する構成単位を有する共重合体(C)と、難燃剤(D)とを含み、前記ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A-1)中のポリオルガノシロキサブロック部分の含有量が2.0質量%以上15質量%以下であり、全樹脂組成物中のポリオルガノシロキサブロック部分の含有量が0.70質量%以上10質量%以下であり、全樹脂組成物中のブタジエンに由来する構成単位の含有量が3質量%以上10質量%以下であり、前記ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対し前記難燃剤(D)を10質量部以上40質量部以下含み、下記式(a)を満たすポリカーボネート樹脂組成物。

$$(Sf - 37) \times Ch / (Bd + Si) \quad 37 \dots (a)$$

【式(a)中、Sfは前記樹脂組成物をシリンダー温度240、金型温度40、厚み2.0mmのスパイラルフロー金型で、圧力設定125MPaにて成形した際の流動長(cm)を示す。Chは、前記樹脂組成物を厚さ4mmの成形体とした時の、温度23におけるシャルピー衝撃強度(kJ/m²)を示す。Bdは、前記樹脂組成物中の前記ブタ

ジエンに由来する構成単位の含有量（質量％）を示し、S i は、前記樹脂組成物中の前記ポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量（質量％）を示す。]

【化 1】



10

[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を示す。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、フルオレンジル基、炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキレン基、炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキリデン基、- S -、- S O -、- S O₂ -、- O - 又は - C O - を示す。R³ 及び R⁴ 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 のアリール基を示す。a 及び b は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。n は平均繰返し数を示す。]

20

【請求項 2】

さらに、下記式 (b) を満たし、かつ UL 94 規格による難燃性が、厚さ 1.5 mm の成形体において 5 V B ランクを満たす請求項 1 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

$$(S f - 37) \times C h / (B d + S i) - 0.05 V h \quad 32 \cdots (b)$$

[式 (b) 中、S f、C h、B d 及び S i は、前記と同じである。V h は、UL 94 規格の 5 V 燃焼試験における 5 回の燃焼時間の合計 (秒) を示す。なお、当該燃焼試験において前記成形体はドリップせずに消火するものとする。]

30

【請求項 3】

前記 (B) 成分が、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン 3 元共重合体 (B - 1) を含む請求項 1 又は 2 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 4】

前記 (B) 成分が、さらにアクリロニトリル - スチレン 2 元共重合体 (B - 2) を含む請求項 3 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 (C) 成分が、メチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン 3 元共重合体及びメチルメタクリレート - ブタジエン 2 元共重合体から選ばれる 1 種以上を含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

40

【請求項 6】

前記 (B - 1) 成分中のブタジエンに由来する構成単位の含有量が、8 ~ 75 質量%である請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 7】

前記 (B - 2) 成分の温度 200、荷重 10 kg f で測定したメルトボリュームレート (M V R) が、3 ~ 150 cm³ / 10 分である請求項 4 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 8】

前記 (D) 成分が、リン系難燃剤である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリカーボネ

50

ート樹脂組成物。

【請求項 9】

前記リン系難燃剤が、縮合リン酸エステルである請求項 8 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 10】

前記ポリカーボネート樹脂(A)の粘度平均分子量が、10,000~30,000である請求項 1~9のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 11】

前記流動長 S f が 35 cm 以上である請求項 1~10のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

10

【請求項 12】

前記シャルピー衝撃強度 C h が 15 k J / m²以上である請求項 1~11のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 13】

全樹脂組成物中のスチレンに由来する構成単位の含有量が 5 質量%以上 35 質量%以下である、請求項 1~12のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 14】

全樹脂組成物中のアクリロニトリルに由来する構成単位の含有量が 3 質量%以上 10 質量%以下である、請求項 1~13のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 15】

請求項 1~14のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を含む成形体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

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-POS」ともいう)は、その高い耐衝撃性、耐薬品性、及び難燃性等の優れた性質から注目されている。そのため、PC-POSを含むポリカーボネート樹脂組成物は、電気・電子機器分野、自動車分野等の様々な分野において幅広く利用が期待されている。特に、携帯電話、モバイルパソコン、デジタルカメラ、ビデオカメラ、電動工具などの筐体、及びその他の日用品への利用が広がっている。

30

【0003】

上記PC-POSを含むポリカーボネート樹脂組成物において、耐衝撃性や難燃性をさらに向上させること、及び、流動性等の他の特性を付与することについても検討が行われている。例えば特許文献1,2には、ポリカーボネート樹脂、アクリロニトリル - スチレン共重合体(以下、「AS」ともいう)やアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体(以下「ABS」ともいう)、ポリシロキサン - ポリカーボネート copolymer、及びリン含有難燃剤をそれぞれ所定量含有し、衝撃強さを実質的に悪化させることなく流動性や難燃性を向上した熱可塑性樹脂が開示されている。

40

特許文献3,4には、優れた難燃性を維持しながら、成形性、耐衝撃性、剛性を満足し、熱安定性に優れた成形体を成形可能なポリカーボネート樹脂組成物として、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、及びポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体及び/又は官能基含有シリコン化合物等を含有するポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。

また特許文献5には、ポリカーボネートおよび/または脂肪族セグメントを有するコポリエステルカーボネート、ABS系樹脂および/又はSAN(アクリロニトリル - スチレン)樹脂、リン酸エステル系化合物、およびポリシロキサン - ポリカーボネートブロック共重合体を含み、薄く成形されても優れた難燃性を有するポリカーボネート樹脂組成物が

50

開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-52401号公報

【特許文献2】特表2008-516013号公報

【特許文献3】特開2000-191898号公報

【特許文献4】特開2001-55500号公報

【特許文献5】特開平4-285655号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

薄肉でかつ大型の成形体を成形することが可能なポリカーボネート樹脂組成物には、ABS樹脂レベルの高い流動性が求められる。しかしながら、従来はPC-POSを含むポリカーボネート樹脂組成物の流動性を向上させようとするると衝撃強度が低下する傾向にあり、高いレベルで流動性と衝撃強度とを両立させることは困難であった。

さらに、ポリカーボネート樹脂組成物の流動性や耐衝撃性を向上させるためにABS樹脂やAS樹脂等を添加すると、難燃性が低下するという問題がある。

【0006】

本発明は、流動性及び難燃性に優れ、かつ高い衝撃強度を有する成形体を得ることが可能な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。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討した結果、PC-POS、特定の共重合体、及び難燃剤を含むポリカーボネート樹脂組成物において、該樹脂組成物が所定の式を満たすことにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、下記[1]～[13]に関する。

【0008】

[1] 下記一般式(I)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロックと、下記一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサブロックと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(A-1)を含有するポリカーボネート樹脂(A)と、アクリロニトリル及びスチレンに由来する構成単位を有しかつメチルメタクリレートに由来する構成単位を有さない共重合体(B)と、ブタジエン及びメチルメタクリレートに由来する構成単位を有する共重合体(C)と、難燃剤(D)とを含み、下記式(a)を満たすポリカーボネート樹脂組成物。

30

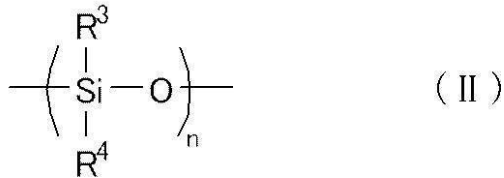
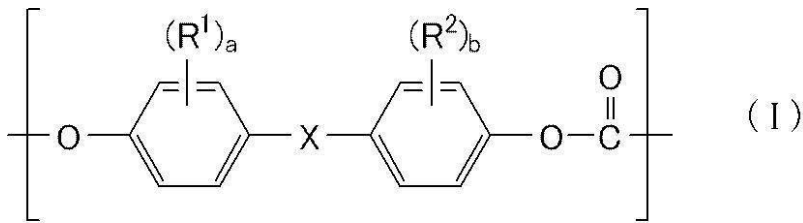
$$(Sf - 37) \times Ch / (Bd + Si) \quad 37 \quad \dots (a)$$

[式(a)中、Sfは前記樹脂組成物をシリンダー温度240℃、金型温度40℃、厚み2.0mmのスパイラルフロー金型で、圧力設定125MPaにて成形した際の流動長(cm)を示す。Chは、前記樹脂組成物を厚さ4mmの成形体とした時の、温度23℃におけるシャルピー衝撃強度(kJ/m²)を示す。Bdは、前記樹脂組成物中の前記ブタジエンに由来する構成単位の含有量(質量%)を示し、Siは、前記樹脂組成物中の前記ポリオルガノシロキサブロック部分の含有量(質量%)を示す。]

40

【0009】

【化1】



10

【0010】

[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。 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、フルオレンジイル基、炭素数7～15のアリールアルキレン基、炭素数7～15のアリールアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示す。 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～

20

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のアリール基を示す。 a 及び b は、それぞれ独立に0～4の整数を示す。 n は平均繰返し数を示す。]

[2]さらに、下記式(b)を満たし、かつUL94規格による難燃性が、厚さ1.5mmの成形体において5VBランクを満たす上記[1]に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

$$(Sf - 37) \times Ch / (Bd + Si) - 0.05Vh \quad 32 \quad \dots (b)$$

[式(b)中、 Sf 、 Ch 、 Bd 及び Si は、前記と同じである。 Vh は、UL94規格の5V燃焼試験における5回の燃焼時間の合計(秒)を示す。なお、当該燃焼試験において前記成形体はドリップせず消火するものとする。]

[3]前記(B)成分が、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン3元共重合体(B-1)を含む上記[1]又は[2]に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

30

[4]前記(B)成分が、さらにアクリロニトリル-スチレン2元共重合体(B-2)を含む上記[3]に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[5]前記(C)成分が、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン3元共重合体及びメチルメタクリレート-ブタジエン2元共重合体から選ばれる1種以上を含む上記[1]～[4]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[6]前記(B-1)成分中のブタジエンに由来する構成単位の含有量が、8～75質量%である上記[3]～[5]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[7]前記(B-2)成分の温度200℃、荷重10kgfで測定したメルトボリュームレート(MVR)が、3～150 $\text{cm}^3/10$ 分である上記[4]～[6]のいずれかに

40

記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[8]前記(D)成分が、リン系難燃剤である上記[1]～[7]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[9]前記リン系難燃剤が、縮合リン酸エステルである上記[8]に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[10]前記ポリカーボネート樹脂(A)の粘度平均分子量が、10,000～30,000である上記[1]～[9]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[11]前記流動長 Sf が35cm以上である上記[1]～[10]のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[12]前記シャルピー衝撃強度 Ch が15 kJ/m^2 以上である上記[1]～[11]

50

のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[1 3] 上記 [1] ~ [1 2] のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を含む成形体。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、流動性及び難燃性に優れ、かつ高い衝撃強度を有する成形体を得ることが可能なポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

〔ポリカーボネート樹脂組成物〕

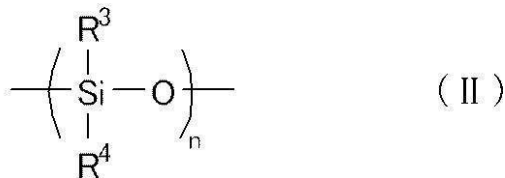
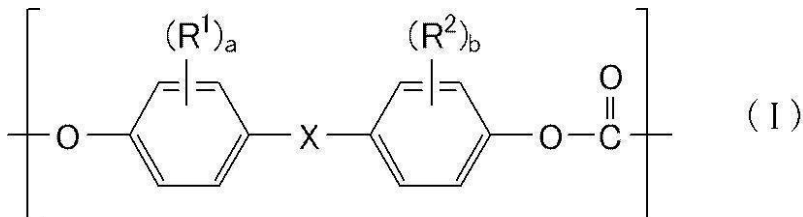
本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロックと、下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサブロックとを有するポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (A - 1) を含有するポリカーボネート樹脂 (A) と、アクリロニトリル及びスチレンに由来する構成単位を有しかつメチルメタクリレートに由来する構成単位を有さない共重合体 (B) と、ブタジエン及びメチルメタクリレートに由来する構成単位を有する共重合体 (C) と、難燃剤 (D) とを含み、下記式 (a) を満たすことを特徴とする。

$$(S f - 3 7) \times C h / (B d + S i) \quad 3 7 \quad \cdots (a)$$

[式 (a) 中、 S f は前記樹脂組成物をシリンダー温度 2 4 0 、金型温度 4 0 、厚み 2 . 0 m m のスパイラルフロー金型で、圧力設定 1 2 5 M P a にて成形した際の流動長 (c m) を示す。 C h は、前記樹脂組成物を厚さ 4 m m の成形体としたときの、温度 2 3 におけるシャルピー衝撃強度 (k J / m ²) を示す。 B d は、前記樹脂組成物中の前記ブタジエンに由来する構成単位の含有量 (質量 %) を示し、 S i は、前記樹脂組成物中の前記ポリオルガノシロキサブロック部分の含有量 (質量 %) を示す。]

【 0 0 1 3 】

【化 2】



【 0 0 1 4 】

[式中、 R ¹ 及び R ² はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を示す。 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 ~ 1 5 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 1 5 のシクロアルキリデン基、フルオレンジル基、炭素数 7 ~ 1 5 のアリールアルキレン基、炭素数 7 ~ 1 5 のアリールアルキリデン基、 - S - 、 - S O - 、 - S O ₂ - 、 - O - 又は - C O - を示す。 R ³ 及び R ⁴ 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 ~ 1 2 のアリール基を示す。 a 及び b は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。 n は平均繰り返し数を示す。]

【 0 0 1 5 】

〔ポリカーボネート樹脂 (A) 〕

本発明に用いられるポリカーボネート樹脂 (A) (以下、「 (A) 成分」ともいう) は

10

20

30

40

50

、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A-1)(以下「PC-POS(A-1)」又は「(A-1)成分」ともいう)を含有することを特徴とする。なお後述するように、(A)成分としては、本発明の効果を損なわない程度に(A-1)成分以外の芳香族ポリカーボネート樹脂(A-2)が含まれていてもよい。

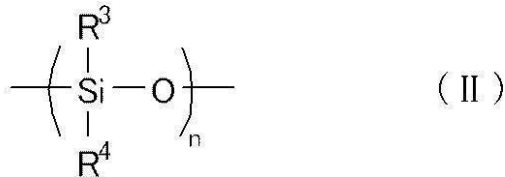
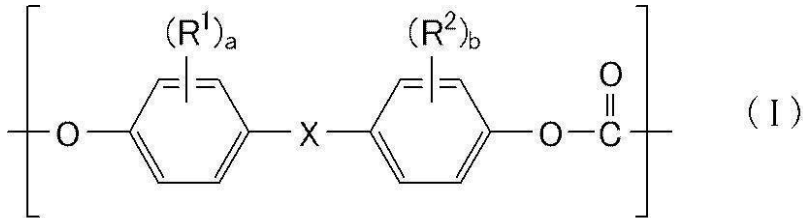
【0016】

<ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A-1)>

PC-POS(A-1)は、下記一般式(I)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック及び下記一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック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である。

【0017】

【化3】



【0018】

[式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を示す。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、フルオレンジル基、炭素数7~15のアリールアルキレン基、炭素数7~15のアリールアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-又は-CO-を示す。R³及びR⁴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のアリール基を示す。a及びbは、それぞれ独立に0~4の整数を示す。nは平均繰り返し数を示す。]

PC-POS(A-1)は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。またPC-POS(A-1)中の一般式(I)で表される繰り返し単位の種類は、1種のみでもよく、2種以上含まれていてもよい。PC-POS(A-1)中の一般式(II)で表される繰り返し単位についても同様である。

【0019】

前記一般式(I)中、R¹及びR²がそれぞれ独立して示すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

R¹及びR²がそれぞれ独立して示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基(「各種」とは、直鎖状及びあらゆる分岐鎖状のものを含むことを示し、以下、同様である。)、各種ペンチル基、各種ヘキシル基が挙げられる。R¹及びR²がそれぞれ独立して示すアルコキシ基としては、アルキル基部位が前記アルキル基である場合が挙げられる。

各R¹及びR²は、好ましくは炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシ基である。

Xが表すアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられ、炭素数1~5のアルキレン基が好ましい。Xが表すアルキリデン基としては、エチリデン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。Xが表すシクロアルキレン基としては、炭素数5~10のシクロアルキレン基が好

10

20

30

40

50

ましく、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサジイル基、シクロオクタジイル基等が挙げられる。Xが表すシクロアルキリデン基としては、例えば、シクロヘキシリデン基、3,5,5-トリメチルシクロヘキシリデン基、2-アダマンチリデン基等が挙げられ、炭素数5~10のシクロアルキリデン基が好ましく、炭素数5~8のシクロアルキリデン基がより好ましい。Xが表すアリールアルキレン基のアリール部位としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基などの環形成炭素数6~14のアリール基が挙げられる。Xが表すアリールアルキリデン基のアリール部位としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基などの環形成炭素数6~14のアリール基が挙げられる。

a及びbは、それぞれ独立に0~4の整数を示し、好ましくは0~2、より好ましくは0又は1である。

【0020】

一般式(II)中、R³及びR⁴がそれぞれ独立して示すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。R³及びR⁴がそれぞれ独立して示すアルキル基、アルコキシ基としては、R¹及びR²の場合と同じものが挙げられる。R³及びR⁴がそれぞれ独立して示すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

なお、各R³及びR⁴は、好ましくは、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数6~12のアリール基であり、いずれもメチル基であることがより好ましい。

【0021】

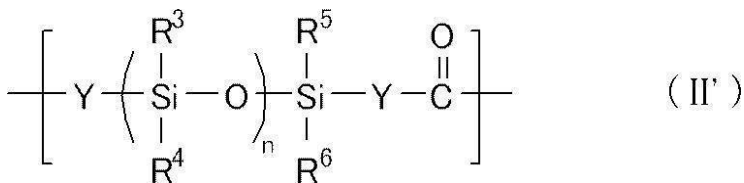
一般式(II)中、nは平均繰り返し数であり、好ましくは30~500、より好ましくは30~150、さらに好ましくは30~120の整数を示す。平均繰り返し数nが30以上であれば、耐衝撃性が十分である。平均繰り返し数nが500以下であれば、原料Pの粘度が高くなりすぎることにより共重合体を製造する際のハンドリングが困難となることを回避しやすい。

【0022】

一般式(II)で表される繰り返し構造を含むポリオルガノシロキサンプロックの構造としては、下記一般式(II')で表されるものであることが好ましい。

【0023】

【化4】



【0024】

上記式(II')中、R³~R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数6~12のアリール基を示す。Yは単結合、又は-C(=O)-、脂肪族基若しくは芳香族基を含む2価の有機残基を示す。nは平均繰り返し数である。

各R³~R⁶は、好ましくは、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数6~12のアリール基である。Yとしては、好ましくはアルキル基を有するフェノール系化合物の残基であり、アリルフェノール由来の有機残基やオイゲノール由来の有機残基がより好ましい。

また、一般式(II)で表される繰り返し構造を含むポリオルガノシロキサンプロックの構造としては、下記式(II'')で表されるものであることも好ましい。

【0025】

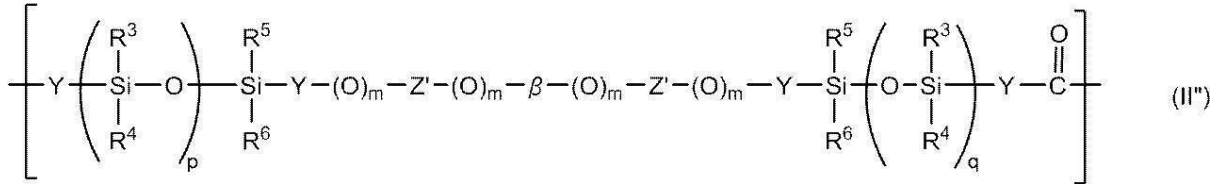
10

20

30

40

【化5】



【0026】

上記式(II''')中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 及び Y は、前記一般式(II')中のものと同様であり、好ましいものも同じである。 p と q の和は n である。 p 及び q はそれぞれ $n/2$ であることが好ましい。

10

m は、0又は1を示す。

Z' は、単結合、 $-\text{R}^7\text{O}-$ 、 $-\text{R}^7\text{COO}-$ 、 $-\text{R}^7\text{NH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{S}-$ を示し、該 R^7 は直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基、芳香環上にアルコキシ基を有してもよいアリーール置換アルキレン基、アリーレン基又はジアアリーレン基を示す。該 R^7 の具体例については後述する。

また、 β は、ジイソシアネート化合物由来の2価の基、ジカルボン酸由来の2価の基、又はジカルボン酸ハロゲン化物由来の2価の基を示す。該ジイソシアネート化合物由来の2価の基、ジカルボン酸由来の2価の基、及びジカルボン酸ハロゲン化物由来の2価の基の具体例については後述する。

【0027】

20

PC-POS(A-1)中の前記一般式(II)で表される繰り返し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は、好ましくは2.0~15質量%、より好ましくは3.0~8.5質量%、さらに好ましくは3.2~7.5質量%である。当該含有量が2.0質量%以上であれば、得られる樹脂組成物の耐衝撃性がより良好である。また15質量%以下であれば、PC-POS(A-1)の製造時のハンドリング性がより良好である。なお、(A-1)成分中の上記ポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量は、核磁気共鳴(NMR)により算出できる。

【0028】

PC-POS(A-1)の粘度平均分子量(M_v)は、好ましくは10,000~25,000であり、より好ましくは12,000~23,000である。(A-1)成分の

30

粘度平均分子量がこの範囲であれば、流動性と耐衝撃性のバランスがとりやすい。
なお、本発明において、粘度平均分子量(M_v)は、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、Schneillの式([η] = 1.23 × 10⁻⁵ × M_v^{0.83})より算出した値である。

【0029】

PC-POS(A-1)の製造方法に特に制限はなく、公知のPC-POSの製造方法、例えば、特開2010-241943号公報等に記載の方法を参照して容易に製造することができる。

具体的には、予め製造された芳香族ポリカーボネートオリゴマーと、末端に反応性基を有するポリオルガノシロキサン(下記一般式(2)及び(3)で表されるポリオルガノシロキサン等)とを、非水溶性有機溶媒(塩化メチレン等)に溶解させ、下記一般式(1)で表される二価フェノール(ビスフェノールA等)のアルカリ性化合物水溶液(水酸化ナトリウム水溶液等)を加え、重合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、分子量調節剤(末端停止剤)(p-t-ブチルフェノール等の1価フェノール)の存在下、界面重縮合反応させることにより製造できる。なお、前記ポリオルガノシロキサンの使用量を調整することなどにより、PC-POS(A-1)成分中の一般式(II)で表される繰り返し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調整することができる。

40

上記界面重縮合反応後、適宜静置して水相と非水溶性有機溶媒相とに分離し[分離工程]、非水溶性有機溶媒相を洗浄(好ましくは塩基性水溶液、酸性水溶液、水の順に洗浄)

50

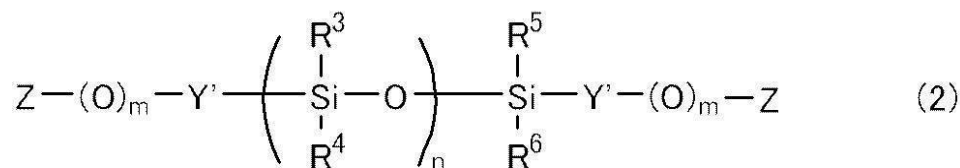
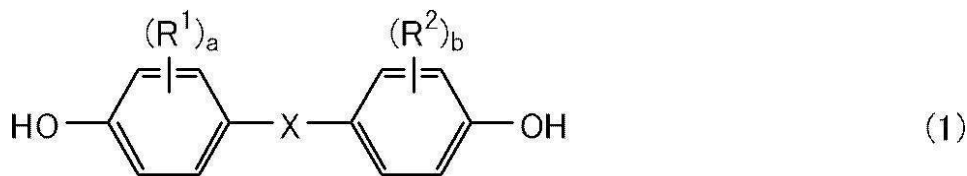
し〔洗浄工程〕、得られた有機相を濃縮〔濃縮工程〕、粉碎〔粉碎工程〕及び乾燥〔乾燥工程〕することによって、PC-POSを得ることができる。このポリオルガノシロキサンプロック含有量の調整されたPC-POS(A-1)成分と(A-1)以外の芳香族ポリカーボネート樹脂(A-2)からなるポリカーボネート樹脂(A)との使用比率を調整することにより、(A)成分中のポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量を調整することができる。

【0030】

また、PC-POSは、下記一般式(1)で表される二価フェノールと、下記一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンプロックと、ホスゲン、炭酸エステル又はクロロホルムとを共重合させることによっても製造できる。

【0031】

【化6】



【0032】

ここで、一般式(1)中、 R^1 及び R^2 、 X 、 a 及び b は、上記一般式(I)と同じである。一般式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、前記一般式(II')中のものと同じであり、 n は前記一般式(II)中のものと同じである。また、 Y' は、前記一般式(II')中の Y と同じである。

m は0又は1を示し、 Z はハロゲン原子、 $-\text{R}^7\text{OH}$ 、 $-\text{R}^7\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^7\text{NH}_2$ 、 $-\text{R}^7\text{NHR}^8$ 、 $-\text{COOH}$ 又は $-\text{SH}$ を示し、 R^7 は直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基、芳香環上にアルコキシ基を有してもよいアリーール置換アルキレン基、アリーレン基、又はジアアリーレン基を示し、 R^8 はアルキル基、アルケニル基、アリーール基、アラキル基又はアルコキシ基を示す。

ジアアリーレン基とは、二つのアリーレン基が直接、又は二価の有機基を介して連結された基のことであり、具体的には $-\text{Ar}^1-\text{W}-\text{Ar}^2-$ で表される構造を有する基である。ここで、 Ar^1 及び Ar^2 は、アリーレン基を示し、 W は単結合、又は二価の有機基を示す。 W の具体例及び好適例は、前記一般式(I)における X と同じである。

R^7 が表す直鎖又は分岐鎖アルキレン基としては、炭素数1~8、好ましくは炭素数1~5のアルキレン基が挙げられ、環状アルキレン基としては、炭素数5~15、好ましくは炭素数5~10のシクロアルキレン基が挙げられる。 R^7 が表すアリーール置換アルキレン基のアルキレン部位としては、炭素数1~8、好ましくは炭素数1~5のアルキレン基が挙げられる。 R^7 が表すアリーール置換アルキレン基のアリーール部位としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基などの環形成炭素数6~14のアリーール基が挙げられる。 R^7 、 Ar^1 及び Ar^2 が表すアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントリレン基などの環形成炭素数6~14のアリーレン基が挙げられる。

好ましくは、 Y' は、単結合、又は $-\text{C}(=\text{O})-$ 、脂肪族基若しくは芳香族基を含み、 Si と O 又は Si と Z に結合している二価の有機残基を示す。 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ としては、いずれも、好ましくは、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数6~12のアリーール基である。 n は上記と同じであり、 m は0又は1を示す。

10

20

30

40

50

Zとしては、好ましくは $-R^7OH$ 、 $-R^7COOH$ 、 $-R^7NH_2$ 、 $-COOH$ 又は $-SH$ である。該 R^7 は、前記定義の通りであり、好ましいものも同じである。

R^8 としては、好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基である。

【0033】

PC-POSの原料である一般式(1)で表される二価フェノールとしては、特に限定されないが、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を用いた場合、一般式(I)において、Xがイソプロピリデン基であり、且つ $a = b = 0$ のPC-POSとなる。

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、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-t-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)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-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-ジプロモフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類；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'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、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；9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン等のジヒドロキシジアリールフルオレン類；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等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等が挙げられる。

これらの二価フェノールは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0034】

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(好ましく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等)を、所定の重合度(n；繰返し数)を有するポリオルガノシロキサン鎖の末端に、ヒドロシリル化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。

【0035】

10

20

30

40

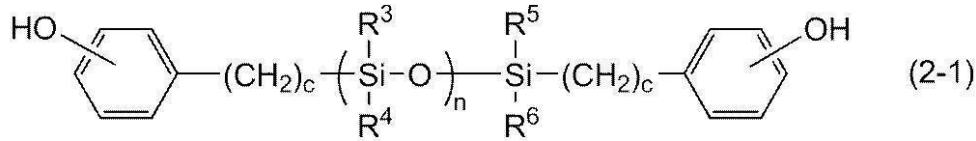
50

一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンとしては、 $R^3 \sim R^6$ がいずれもメチル基であるのが好ましい。

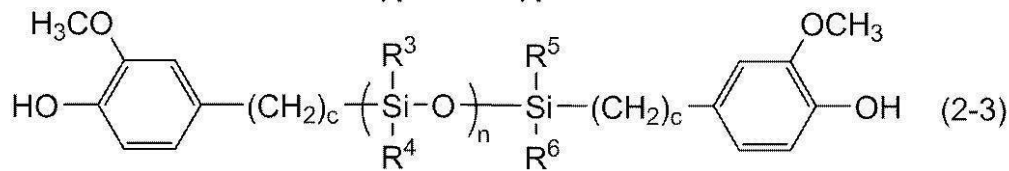
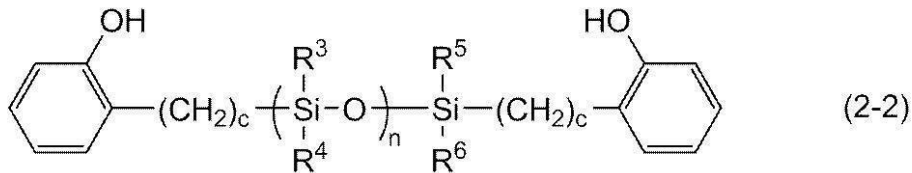
一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンとしては、例えば、以下の一般式(2-1)~(2-10)の化合物が挙げられる。

【0036】

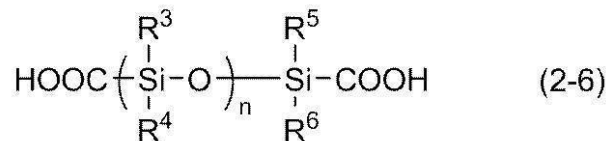
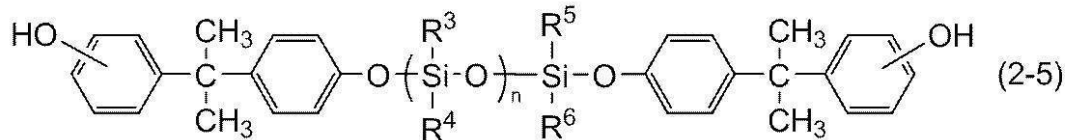
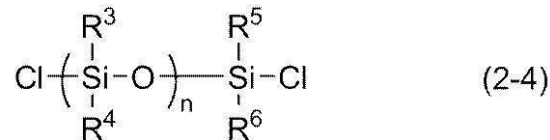
【化7】



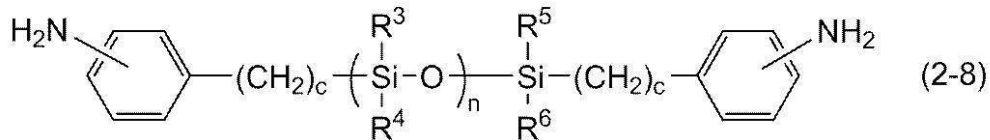
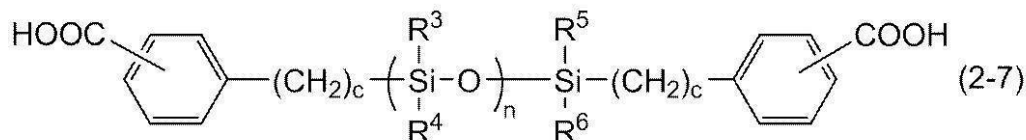
10



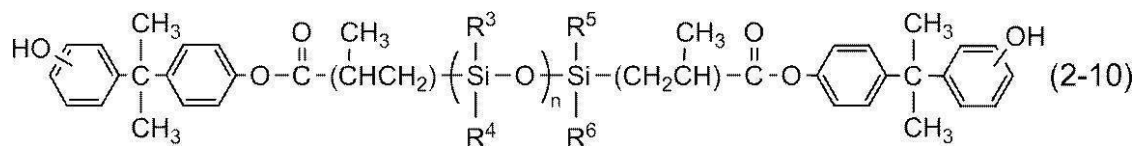
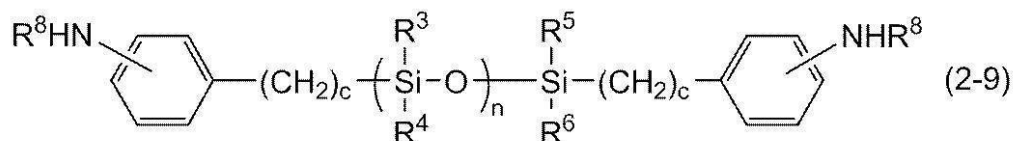
20



30



40



【0037】

上記一般式(2-1)~(2-10)中、 $R^3 \sim R^6$ 、 n 及び R^8 は、前記定義の通り

50

であり、好ましいものも同じである。cは正の整数を示し、通常1～6の整数である。

これらの中でも、重合の容易さの観点においては、一般式(2-1)で表されるフェノール変性ポリオルガノシロキサンが好ましい。また、入手の容易さの観点においては、一般式(2-2)で表される化合物中の一種である、 $\text{--[Si(R}^3\text{)(O--ヒドロキシフェニル)プロピル]}_n\text{--}$ ビス[3-(4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンが好ましい。

【0038】

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。製造法としては、例えば、以下に示す方法が挙げられる。

まず、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、 $\text{--[Si(R}^3\text{)(R}^4\text{)}_2\text{]}_n\text{--}$ 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返し数を持つ、 $\text{--[Si(R}^3\text{)(R}^4\text{)}_2\text{]}_n\text{--}$ ジハイドロジェンポリオルガノ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、 $\text{--[Si(R}^3\text{)(R}^4\text{)}_2\text{]}_n\text{--}$ ジハイドロジェンポリオルガノシロキサンにアシ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、所望の平均繰返し数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。

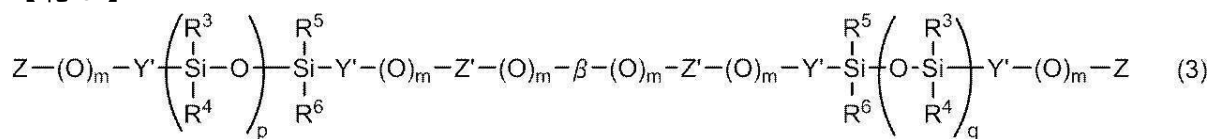
また、この段階では、低分子量の環状ポリオルガノシロキサンや過剰量の上記フェノール化合物が不純物として残存するために、減圧下で加熱し、これらの低分子化合物を留去することが好ましい。

【0039】

さらに、PC-POSは、一般式(1)で表される二価フェノールと、下記一般式(3)で表されるポリオルガノシロキサンと、ホスゲン、炭酸エステル又はクロロホーメートとを共重合させることによって製造されたものでもよい。一般式(3)で表されるポリオルガノシロキサンは、一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンと、ジイソシアネート化合物、ジカルボン酸又はジカルボン酸ハロゲン化物との反応生成物である。

【0040】

【化8】



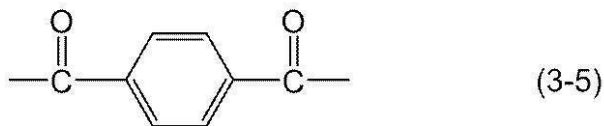
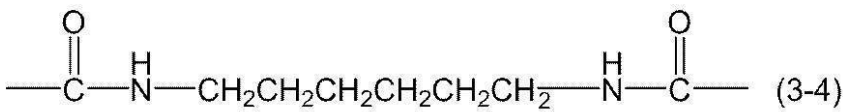
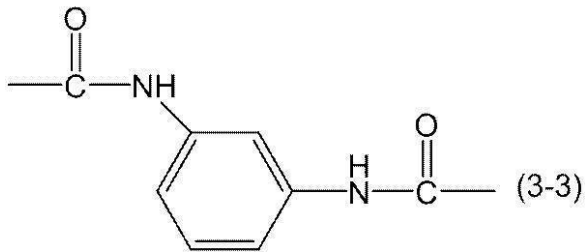
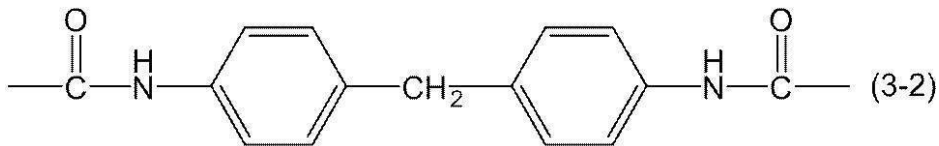
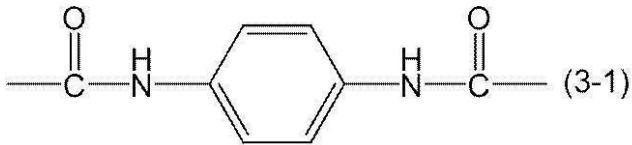
【0041】

一般式(3)式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 、m、p、q、Y'、Z及びZ'は、前記定義の通りであり、好ましいものも同じである。なお、一般式(3)中のp及びqについては、 $p = q$ 、すなわち、 $p = n/2$ 、 $q = n/2$ であるものを好ましいものとして挙げるができる。

また、 β は、ジイソシアネート化合物由来の2価の基、ジカルボン酸由来の2価の基、又はジカルボン酸ハロゲン化物由来の2価の基を示し、例えば、以下の一般式(3-1)～(3-5)で表される2価の基が挙げられる。

【0042】

【化 9】



10

20

【0043】

前述のとおり、(A)成分としては、本発明の効果を損なわない程度に、(A-1)成分以外の芳香族ポリカーボネート樹脂(A-2)(以下「(A-2)成分」ともいう)が含まれていてもよい。該(A-2)成分は、芳香族二価フェノール系化合物を用いて得られ、(A)成分に含まれる、一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサブロック部分の含有量を調整するために用いることができる。

30

該(A-2)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、物性面の観点から、好ましくは10,000~40,000、より好ましくは13,000~30,000である。

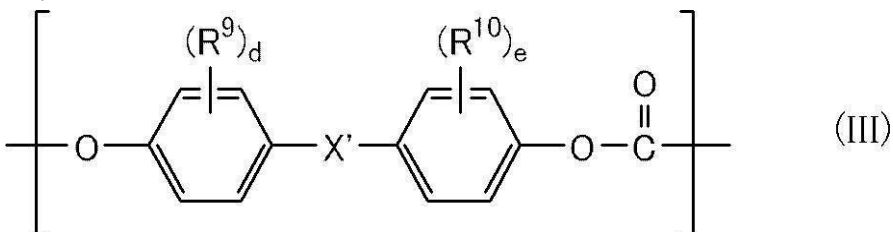
【0044】

上記芳香族ポリカーボネート樹脂(A-2)は、前記一般式(II)で表される繰り返し構造を有していないものであり、かつ主鎖が下記一般式(III)で表される繰り返し単位からなるものであることが好ましい。このような芳香族ポリカーボネート樹脂としては、特に制限はなく種々の公知の芳香族ポリカーボネート樹脂を使用できる。

40

【0045】

【化10】



【0046】

[式中、R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基

50

又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を示す。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 -、- S O -、- S O₂ -、- O - 又は - C O - を示す。d 及び e は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。]

R⁹ 及び R¹⁰ の具体例としては、前記 R¹ 及び R² と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。R⁹ 及び R¹⁰ としては、より好ましくは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基である。X' の具体例としては、前記 X と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。d 及び e は、それぞれ独立に、好ましくは 0 ~ 2、より好ましくは 0 又は 1 である。

【0047】

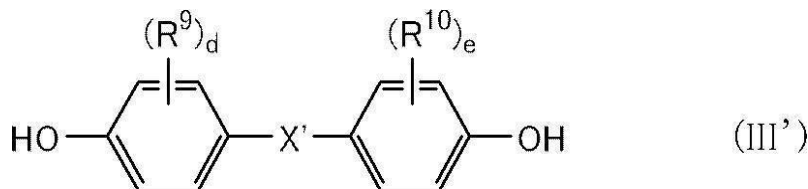
上記芳香族ポリカーボネート樹脂は、具体的には、反応に不活性な有機溶媒、アルカリ水溶液の存在下、芳香族二価フェノール系化合物及びホスゲンと反応させた後、第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩等の重合触媒を添加して重合させる界面重合法や、芳香族二価フェノール系化合物をピリジン又はピリジンと不活性溶媒の混合溶液に溶解し、ホスゲンを導入し直接製造するピリジン法等従来の芳香族ポリカーボネートの製造法により得られるものを使用できる。

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

なお、上記芳香族二価フェノール系化合物としては、下記一般式 (III') で表されるものが挙げられる。

【0048】

【化11】



【0049】

[式中、R⁹、R¹⁰、X'、d 及び e は前記定義の通りであり、好ましいものも同じである。]

該芳香族二価フェノール系化合物の具体例としては、例えば、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノール A〕、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、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)ケトン等が挙げられる。

これらの中でも、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系二価フェノールが好ましく、ビスフェノール A がより好ましい。

上記芳香族ポリカーボネート樹脂 (A - 2) は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0050】

ポリカーボネート樹脂 (A) の粘度平均分子量 (M_v) は、好ましくは 10,000 ~ 30,000 であり、より好ましくは 12,000 ~ 26,000 である。(A) 成分の粘度平均分子量がこの範囲であれば、流動性と耐衝撃性のバランスがより優れる。

【0051】

ポリカーボネート樹脂 (A) 中の一般式 (II) で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサブロック部分の含有量は、好ましくは 0.75 ~ 15 質量%、より好ましくは 0.75 ~ 10 質量%、さらに好ましくは 0.80 ~ 6.0 質量% である。上記含有

10

20

30

40

50

量が0.75質量%以上であれば、衝撃強度の向上効果がより高く、1.5質量%以下であれば、衝撃強度の低下を回避しやすい。

ここで、(A)成分中の上記ポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量は、核磁気共鳴(NMR)により算出できる。

【0052】

(A)成分中における、(A-1)成分の含有量は、(A)成分中のポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量を好ましくは上記範囲に調整する観点から、好ましくは10~100質量%、より好ましくは15~100質量%、さらに好ましくは20~100質量%である。

(A-1)成分が10質量%以上であると、(A-1)成分中のポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量を高くする必要がなく、PC-POSの製造上好ましい。

【0053】

〔共重合体(B)〕

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、(B)成分として、アクリロニトリル及びスチレンに由来する構成単位を有しかつメチルメタクリレートに由来する構成単位を有さない共重合体を含む。ポリカーボネート樹脂組成物が当該(B)成分を含有することで、流動性に優れ、かつアクリロニトリルに由来する構成単位を有することから、前記(A)成分との相溶性も良好な樹脂組成物を得ることができる。

当該(B)成分としては、アクリロニトリル-スチレン2元共重合体(AS)、及び、アクリロニトリルとスチレンに他の成分をさらに共重合した3元以上の共重合体等が挙げられる。

上記他の成分の具体例としては、ポリブタジエン、(メタ)アクリル酸エステル(但しメチルメタクリレートを除く)、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、イソブレン-スチレンゴム、イソブレン-アクリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエ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。

上記3元以上の共重合体の具体例としては、アクリロニトリル-アクリル酸エステル-スチレン3元共重合体(AAS)、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アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン3元共重合体(ABS)、アクリロニトリル-(エチレン/プロピレン/ジエン共重合体)-スチレン共重合体(AES)等が挙げられる。

【0054】

上記共重合体は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記共重合体のうち、流動性を向上させ、かつゴム成分を含有することにより耐衝撃性も向上させる点から、(B)成分は少なくともアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン3元共重合体(B-1)(以下「(B-1)成分」ともいう)を含むことが好ましい。また、流動性向上の点からは、さらにアクリロニトリル-スチレン2元共重合体(B-2)(以下「(B-2)成分」ともいう)を含んでもよい。

【0055】

前記(B-1)成分中のブタジエンに由来する構成単位の含有量は、好ましくは8~75質量%、より好ましくは30~70質量%、さらに好ましくは50~70質量%である。(B-1)成分中のブタジエンに由来する構成単位の含有量が8質量%以上であると、成形体の耐衝撃性がより向上する。

【0056】

前記(B-2)成分は、温度200、荷重10kgfで測定したメルトボリュームレ

10

20

30

40

50

ート (MVR) が $3 \sim 150 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ であることが好ましい。(B-2) 成分の MVR が上記範囲であることにより、樹脂組成物の流動性がより向上する。特に前記 (B-1) 成分としてブタジエンに由来する構成単位の含有量が $30 \sim 70 \text{ 質量\%}$ のものを用いる場合には、流動性向上の観点から、使用する (B-2) 成分の上記 MVR は $50 \sim 150 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ であることがより好ましい。

MVR は、ISO 1133 に準拠した方法で測定することができる。

【0057】

上記 (B-1) 成分である ABS の市販品としては、サンタック AT-05、クララスチック SXH-330 (以上、日本エイアンドエル (株) 製)、トヨラック 500、700 (東レ (株) 製)、PA-756 (奇美実業社製)、HR181 (KUMHO PETROCHEMICAL 社製) 等を挙げることができる。また、上記 (B-2) 成分である AS の市販品としては、290FF (テクノポリマー (株) 製)、S100N、S200N、S101N (ユーエムジー・エービーエス (株) 製)、PN-117C (奇美実業社製) 等を挙げることができる。

【0058】

〔共重合体 (C)〕

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、(C) 成分として、ブタジエン及びメチルメタクリレートに由来する構成単位を有する共重合体を含む。当該 (C) 成分を含有することで、特に耐衝撃性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

当該 (C) 成分としては、ポリブタジエンにメチルメタクリレートとスチレンが重合したメチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン 3 元共重合体 (MBS)、メチルメタクリレート-アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン 4 元共重合体 (MABS)、メチルメタクリレート-ブタジエン 2 元共重合体 (MB) 等が挙げられる。

上記共重合体は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。中でも、耐衝撃性を向上させる点から、(C) 成分はメタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン 3 元共重合体及びメチルメタクリレート-ブタジエン 2 元共重合体から選ばれる 1 種以上を含むことが好ましい。

【0059】

MBS の市販品としては、メタブレン C223A (三菱レイヨン (株) 製)、デンカ TH ポリマー (電気化学工業 (株) 製)、カネエース B ((株) カネカ製)、パラロイド EXL2620 (ダウ・ケミカル製) 等を挙げることができる。MABS の市販品としては、デンカ CL ポリマー、デンカ TE ポリマー、デンカ TP ポリマー (以上電気化学工業 (株) 製) 等を挙げることができる。MB の市販品としては、カネエース M-711 ((株) カネカ製)、パラロイド EXL2603、パラロイド EXL2690 (以上ダウ・ケミカル製) 等を挙げることができる。

【0060】

ここで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、前記 (A) 成分 100 質量部に対する前記 (B-1) 成分、(B-2) 成分、及び (C) 成分の好ましい含有量は以下の通りである。各成分の含有量が下記範囲であると、流動性及び耐衝撃性のバランスがより良好なものとなる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、前記 (A) 成分 100 質量部に対して、好ましくは、(B-1) 成分の含有量が $8 \sim 100 \text{ 質量部}$ 、(B-2) 成分の含有量が 2.5 質量部以下 、及び (C) 成分の含有量が $0.5 \sim 8 \text{ 質量部}$ である。より好ましくは、(B-1) 成分の含有量が $8 \sim 50 \text{ 質量部}$ 、(B-2) 成分の含有量が $1 \sim 20 \text{ 質量部}$ 、及び (C) 成分の含有量が $1 \sim 5 \text{ 質量部}$ である。また、(B-1) 成分のブタジエンに由来する構成単位の含有量が $30 \sim 70 \text{ 質量\%}$ である場合には、上記含有量は、前記 (A) 成分 100 質量部に対して、好ましくは、(B-1) 成分の含有量が $8 \sim 15 \text{ 質量部}$ 、(B-2) 成分の含有量が $1.0 \sim 2.5 \text{ 質量部}$ 、及び (C) 成分の含有量が $1 \sim 5 \text{ 質量部}$ である。

【0061】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、前記一般式 (II) で表される繰り返し

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は、全樹脂組成物中、0.50～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.60～8.0質量%、さらに好ましくは0.70～5.0質量%である。

当該含有量が0.50質量%以上であれば、得られる成形体の衝撃強度がより高くなる。また当該含有量が10質量%以下であれば経済性の点で好ましい。

ここで、樹脂組成物中のポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量は、核磁気共鳴(NMR)測定により算出された値である。

【0062】

また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、全組成物中の前記ブタジエンに由来する構成単位の含有量が3～10質量%であることが好ましい。ブタジエンに由来する構成単位の含有量が3質量%以上であれば、成形体の耐衝撃性がより高くなり、10質量%以下であれば流動性及び難燃性の低下を抑制しやすい。上記観点から、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、より好ましくは、全樹脂組成物中の前記ブタジエンに由来する構成単位の含有量が3～8質量%であり、さらに好ましくは3.5～6質量%である。

【0063】

さらに本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、全樹脂組成物中の前記スチレンに由来する構成単位の含有量が5～35質量%であることが好ましく、前記アクリロニトリルに由来する構成単位の含有量が3～10質量%であることが好ましい。スチレンに由来する構成単位の含有量が5質量%以上であれば流動性がより良好であり、35質量%以下であれば成形体の耐衝撃性が低下することを回避しやすい。また、アクリロニトリルに由来する構成単位の含有量が3質量%以上であれば(A)成分との相溶性がより良好であり、10質量%以下であれば成形体の耐衝撃性が低下することを回避しやすい。

上記観点から、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、より好ましくは、前記スチレンに由来する構成単位の含有量が7～20質量%であり、更に好ましくは8～15質量%である。また、より好ましくは、前記アクリロニトリルに由来する構成単位の含有量が3～8質量%であり、さらに好ましくは3～6質量%である。

【0064】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、前記一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック部分と、前記ブタジエンに由来する構成単位の合計の含有量は、好ましくは3.5～15質量%、より好ましくは4.0～10質量%である。ポリオルガノシロキサンプロック部分と、ブタジエンに由来する構成単位は、いずれも耐衝撃性を向上させる。そのため、上記合計含有量が3.5質量%以上であると、より高い耐衝撃性を得ることができる。また15質量%以下であれば、流動性の低下をより抑えることができる。

【0065】

〔難燃剤(D)〕

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、さらに(D)成分として難燃剤を含む。

難燃剤としては、本発明の効果の範囲で燃焼性を向上させる効果のあるものであれば特に制限はなく、各種公知の難燃剤、例えば、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、金属塩系難燃剤が例示される。これらの各種公知の難燃剤の中でも、高い難燃性を付与する観点から、(D)成分としてリン系難燃剤を用いることが好ましい。

リン系難燃剤としては、赤リンやリン酸エステル系の難燃剤が挙げられる。

リン酸エステル系の難燃剤としては、特にハロゲンを含まないものが好ましく、リン酸エステルのモノマー、オリゴマー、ポリマーあるいはこれらの混合物からなるものが挙げられる。具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロ

10

20

30

40

50

キノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、レゾルシノール - ジフェニルホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート等、又はこれらの置換体、縮合物等が挙げられる。中でも、縮合リン酸エステルを用いることが好ましい。

【0066】

リン酸エステル系難燃剤として好適に用いることができる市販のリン酸エステル化合物としては、例えば、大八化学工業株式会社製の、T P P〔トリフェニルホスフェート〕、T X P〔トリキシレニルホスフェート〕、C R 7 3 3 S〔レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)〕、C R 7 4 1〔ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)〕、P X 2 0 0〔1, 3 - フェニレン - テトラキス(2, 6 - ジメチルフェニル)ホスフェート、P X 2 0 1 L〔1, 4 - フェニレン - テトラキス(2, 6 - ジメチルフェニル)ホスフェート、P X 2 0 2〔4, 4' - ビフェニレン - テトラキス(2, 6 - ジメチルフェニル)ホスフェート等を挙げることができる。

10

上記リン酸エステル系難燃剤は、2価のフェノール類及びAr・OHで表される1価のフェノール類とオキシ塩化リンとの反応によって得られる。

【0067】

これらの難燃剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物中の(D)成分の含有量は、前記(A)成分100質量部に対して、好ましくは10~40質量部であり、より好ましくは10~30質量部、さらに好ましくは15~30質量部である。当該含有量が10質量部以上であれば、より良好な難燃性が得られるとともに、樹脂組成物の流動性がより向上する。また40質量部以下であれば、耐衝撃性及び耐熱性を維持しやすい。

20

【0068】

〔その他の成分〕

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、本発明の効果を著しく損なわない程度において、適宜、その他の成分を含有させることができる。

その他の成分としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、難燃助剤、無機充填材、着色剤(染料、顔料)等の添加剤が挙げられる。

【0069】

酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、及びフェノール系酸化防止剤等が挙げられる。

30

リン系酸化防止剤としては、特に制限はない。代表的な例としては、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトの他、トリアルキルホスファイト、トリシクロアルキルホスファイト、トリアリールホスファイト、トリアルキルホスフェート、トリシクロアルキルホスフェート、トリアリールホスフェートなどが挙げられる。この中では、トリアリールホスファイト、及びトリアリールホスフェートが好適に用いられる。

【0070】

イオウ系酸化防止剤としては、特に制限はないが、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、テトラキス〔メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート〕メタンが好ましい。

40

【0071】

フェノール系酸化防止剤としては、特に制限はないが、ヒンダードフェノール系が好適に用いられる。中でも、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等が好ましい。

【0072】

本発明においては、酸化防止剤を用いる場合は、1種を単独で用いてもよく、2種以上

50

を組み合わせ用いてもよい。酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤を用いることが好ましく、リン系酸化防止剤を単独で用いるか、リン系酸化防止剤とイオウ系酸化防止剤及び/又はフェノール系酸化防止剤とを併用して用いることがより好ましい。

【0073】

酸化防止剤の配合量は、前記(A)成分100質量部に対して、好ましくは0.001~5質量部、より好ましくは0.005~3質量部、更に好ましくは0.01~1質量部である。酸化防止剤の配合量が上記の範囲内であれば、樹脂組成物の成形時の変色や分子量低下を十分に防止でき、酸化防止効果を向上させることができる。

【0074】

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ヒドロキシフェニルトリアジン系、環状イミノエステル系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤を用いることができる。紫外線吸収剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましく、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を用いることがより好ましい。

10

【0075】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシトリハイドロイドレイトベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-ソジウムスルホキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、および2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

20

【0076】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジクミルフェニル)フェニルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-クミル-6-ベンゾトリアゾールフェニル)、2,2'-p-フェニレンビス(1,3-ベンゾオキサジン-4-オン)、及び2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、並びに2-(2'-ヒドロキシ-5-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールと該モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体や2-(2'-ヒドロキシ-5-アクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールと該モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体などの2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール骨格を有する重合体などが挙げられる。

30

40

【0077】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物中の紫外線吸収剤の配合量は、前記(A)成分1

50

0.0質量部に対して、好ましくは0.001~1質量部、より好ましくは0.005~0.7質量部、更に好ましくは0.01~0.5質量部である。紫外線吸収剤の配合量が0.001質量部以上であれば、成形体が黄変等の着色を生じることを十分に抑制できる。また、1質量部以下であれば、経済性の面で好ましく、また、成形する際に金型汚染を生じることもない。

【0078】

離型剤としては、脂肪酸エステル、ポリオレフィン系ワックス、フッ素オイル、パラフィンワックス等を使用することができる。なかでも脂肪酸エステルが好ましく、例えばステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ベヘニン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ソルビタンモノステアレート、グリセリンモノステアレート等の部分エステルや、ペンタエリスリトールテトラステアレートが好ましい。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

本発明のポリカーボネート樹脂組成物中の離型剤の配合量は、前記(A)成分100質量部に対して、好ましくは0.01~3質量部、より好ましくは0.1~2質量部、さらに好ましくは0.2~2質量部である。

【0079】

難燃助剤は、前記難燃剤(D)と併用して用いられ、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)や酸化アンチモン化合物を用いることができる。なかでもPTFEを用いることが好ましく、フィブリル形成能を有するPTFEを用いることが望ましい。また、PTFE粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体を用いることも望ましい。

20

有機系重合体粒子を製造するための単量体の具体例としては、スチレン系単量体；(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体；シアン化ビニル系単量体；ビニルエーテル系単量体；カルボン酸ビニル系単量体；オレフィン系単量体；ジエン系単量体等を挙げることができる。特に、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体の使用が好ましい。なお、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体とは、アクリル酸アルキルエステル系及びメタアクリル酸アルキルエステル系の両方の単量体を指す。

これらの単量体を重合することにより、有機系重合体粒子が得られる。上記単量体は、1種又は2種以上混合して用いることができる。有機系重合体粒子としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系共重合体からなる粒子が好ましい。

30

難燃助剤の配合量は、前記(A)成分100質量部に対して、好ましくは0.1~2質量部、より好ましくは0.3~1.5質量部である。

【0080】

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。無機充填材を配合することにより、難燃性や寸法安定性をより向上させることができる。

これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

40

無機充填材の配合量は、前記(A)成分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0.5~5質量部である。上記配合量が0.1質量部以上であれば難燃性や寸法安定性の向上効果を十分に得ることができ、10質量部以下であれば流動性、耐衝撃性を維持しやすい。

【0081】

着色剤としては、ペリレン系染料、クマリン系染料、チオインジゴ系染料、アンスラキノン系染料、チオキサントン系染料、フェロシアン化物、ペリノン系染料、キノリン系染料、フタロシアニン系染料の染料等が挙げられる。

【0082】

<ポリカーボネート樹脂組成物の物性>

50

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記(A)～(D)成分を含み、かつ下記式(a)を満たすことを特徴とする。

$$(Sf - 37) \times Ch / (Bd + Si) \geq 37 \quad \dots (a)$$

[式(a)中、Sfは前記樹脂組成物をシリンダー温度240℃、金型温度40℃、厚み2.0mmのスパイラルフロー金型で、圧力設定125MPaにて成形した際の流動長(cm)を示す。Chは、前記樹脂組成物を厚さ4mmの成形体とした時の、温度23℃におけるシャルピー衝撃強度(kJ/m²)を示す。Bdは、前記樹脂組成物中の前記ブタジエンに由来する構成単位の含有量(質量%)を示し、Siは、前記樹脂組成物中の前記ポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量(質量%)を示す。]

式(a)の値が37未満であると、当該樹脂組成物は流動性、耐衝撃性、及び難燃性のすべてを高いレベルでバランスよく達成することが困難である。

式(a)の値は、流動性、耐衝撃性、及び難燃性のすべてを高いレベルでバランスよく達成する観点から、好ましくは40以上、より好ましくは50以上、さらに好ましくは60以上である。

【0083】

Sfの値は、具体的には実施例に記載の方法で測定される。シャルピー衝撃強度Chの値は、厚さ4mmの成形体からノッチ付きの試験片を作製し、ISO179に準拠して温度23℃で測定され、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。Siの値は前述のとおり、核磁気共鳴(NMR)測定により算出できる。

【0084】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、さらに、下記式(b)を満たし、かつUL94(アンダーライターズラボラトリー・サブジェクト94)規格による難燃性が、厚さ1.5mmの成形体において5VBランクを満たすことが好ましい。

$$(Sf - 37) \times Ch / (Bd + Si) - 0.05Vh \geq 32 \quad \dots (b)$$

[式(b)中、Sf、Ch、Bd及びSiは、前記と同じである。Vhは、UL94規格の5V燃焼試験における5回の燃焼時間の合計(秒)を示す。なお、当該燃焼試験において前記成形体はドリップせずに消火するものとする。]

式(b)の値が32以上であれば、当該樹脂組成物は流動性、耐衝撃性、及び難燃性のすべてをより高いレベルでバランスよく達成できる。式(b)の値は、上記観点から、より好ましくは34以上、さらに好ましくは40以上である。

【0085】

Vhの値及び難燃性のランクは、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を厚さ1.5mmに成形した成形体を用いて、UL94規格に準拠した垂直燃焼試験により測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。燃焼時間Vhは、UL94規格の5V燃焼試験を5回行った際の燃焼時間の合計である。

【0086】

なお、Sf、Chの好ましい範囲は、それぞれ下記の通りである。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の流動長Sfは、通常38cm以上、好ましくは42cm以上、より好ましくは45cm以上である。上述のように、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は高い流動性を有するため、例えば薄肉でかつ大型の成形体を成形することも可能となる。

【0087】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物のシャルピー衝撃強度Chは、該樹脂組成物を厚さ4mmの成形体とした時の温度23℃における測定値が、通常15kJ/m²以上であり、好ましくは20kJ/m²以上、より好ましくは30kJ/m²以上である。

【0088】

<ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法>

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(A)～(D)成分、更には他の一般的な成分を配合し、混練することにより得られる。

10

20

30

40

50

このときの配合及び混練は、通常用いられている機器、例えば、リボンブレンダー、ドラムタンブラー等で予備混合して、ヘンシェルミキサー、バンパリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、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。

なお、ポリカーボネート樹脂(A)以外の成分は、予め、ポリカーボネート樹脂(A)と熔融混練、すなわち、マスターバッチとして添加することもできる。

【0089】

[成形体]

本発明の成形体は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を含むものである。

本発明の成形体は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を、上記の熔融混練成形機を用いて熔融混練した組成物、又は、該組成物から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、真空成形法及び発泡成形法等により成形することにより得られる。

特に好適には、上記熔融混練方法により、ペレット状の成形原料を製造し、次いで、このペレットを用いて、射出成形、射出圧縮成形を用いることにより、成形体とすることができる。

なお、射出成形方法としては、外観のヒケ防止のため、又は、軽量化のためのガス注入成形方法を採用することもできる。

【0090】

<成形体の物性>

上記のようにして得られた本発明のポリカーボネート樹脂組成物の成形体は、厚さ4mmの試験片を用い、ISO 178に準拠して23で測定した曲げ強度が、通常85～95MPaであり、曲げ弾性率は、通常2,000～3,000MPaである。

なお、上記特性値は、いずれも、具体的には実施例に記載の方法により測定される。

【0091】

本発明の成形体は、耐熱性にも優れる。具体的には、厚さ4mmの試験片を用い、荷重1.8MPaで測定した荷重たわみ温度(HDT)が、通常70以上であり、好ましくは75以上である。当該HDTはISO 75-1,2に準拠して測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

【0092】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物及びこれを含む成形体は、自動車部品(例えば、外装、内装、計器パネルなど)、電子機器や情報機器のハウジング等に好適に用いることができる。

【実施例】

【0093】

本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【0094】

調製例1

<ポリカーボネートオリゴマー製造>

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(BPA)に対して2000ppm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(以下、Lはリットルの省略である。)/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。

10

20

30

40

50

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/hr、25質量%水酸化ナトリウム水溶液0.07L/hr、水17L/hr、1質量%トリエチルアミン水溶液を0.64L/hr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329g/L、クロロホルム基濃度0.74mol/Lであった。

【0095】

製造例1

<ポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体(PC-PDMS共重合体1)の製造>

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、上記調製例1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9.0L、ジメチルシロキサン繰り返し単位の平均繰り返し数nが90であるo-アリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサン(PDMS)384g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アリルフェノール末端変性PDMSの反応を行った。

この重合液に、p-t-ブチルフェノール(PTBP)の塩化メチレン溶液(PTBP137g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577gと亜二チオン酸ナトリウム2.0gを水8.4Lに溶解した水溶液にビスフェノールA1012gを溶解させたもの)を添加し、50分間重合反応を行った。

希釈のため塩化メチレン10Lを加え10分間攪拌した後、ポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体(PC-PDMS共重合体)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PC-PDMS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0.03mol/L水酸化ナトリウム水溶液、0.2mol/L塩酸で洗浄し、次いで洗浄後の水相中の電気伝導度が0.01μS/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PC-PDMS共重合体の塩化メチレン溶液を濃縮・粉碎し、得られたフレークを減圧下120℃で乾燥し、PC-PDMS共重合体1を製造した。

得られたPC-PDMS共重合体1の核磁気共鳴(NMR)により求めたPDMSブロック部分の含有量は6.0質量%、粘度数は47.5、粘度平均分子量M_vは17,700であった。

【0096】

製造例2

<ポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体(PC-PDMS共重合体2)の製造>

製造例1において、ジメチルシロキサン繰り返し単位の平均繰り返し数nが40であるo-アリルフェノール末端変性PDMSを用いたこと以外は、製造例1と同様にして、PC-PDMS共重合体2を製造した。

得られたPC-PDMS共重合体2のNMRにより求めたPDMSブロック部分の含有量は6.0質量%、粘度数は47.5、粘度平均分子量M_vは17,700であった。

【0097】

上記の製造例で使用したアリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサンのPDMS平均繰り返し数、PDMSの使用量、p-t-ブチルフェノール(PTBP)の使用量、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PDMSブロック部分の含有量、粘度数、粘度平均分子量M_vを表1に示す。なお、本発明の製造例において測定された粘度数は、ISO1628-4(1999)に準拠して測定した値である。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 8 】

【 表 1 】

表1

	製造例	
	1	2
PDMS平均繰返し数 n	90	40
PDMS使用量(g)	384	384
PTBP使用量(g)	137	137
PDMSブロック部分含有量(質量%)	6.0	6.0
粘度数	47.5	47.5
粘度平均分子量Mv	17,700	17,700

10

【 0 0 9 9 】

[性能評価]

< 流動性評価 >

(M F R)

A S T M D 1 2 3 8 に準拠して、温度 2 6 0 、荷重 2 . 1 6 k g における M F R を測定した。

(Q 値)

J I S K 7 2 1 0 に準拠して、温度 2 6 0 、荷重 1 0 0 k g における Q 値を高架式フローテスターで測定した。

20

(S F L 値)

各例で得られたペレットを、シリンダー温度 2 4 0 、金型温度 4 0 、厚み 2 . 0 m m のスパイラルフロー金型で、圧力設定 1 2 5 M P a にて成形した際の流動長 (c m) を測定した。

【 0 1 0 0 】

< 耐衝撃性評価 >

(シャルピー衝撃強度)

各例で得られた厚さ 4 m m の試験片からノッチ付きの試験片を作製し、I S O 1 7 9 に準拠して、温度 2 3 でシャルピー衝撃強度を測定した。数値が大きいほど、耐衝撃性が良好であることを示す。

30

【 0 1 0 1 】

< 機械的特性評価 >

(曲げ試験)

各例で得られた厚さ 4 m m の試験片を用いて、I S O 1 7 8 に準拠して、温度 2 3 、曲げ速度 2 m m / 分の条件で曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。数値が大きいほど、曲げ特性が良好であることを示す。

【 0 1 0 2 】

< 耐熱性評価 >

(荷重たわみ温度)

各例で得られた厚さ 4 m m の試験片を用いて、I S O 7 5 - 1 , 2 の測定方法に準拠し、荷重 1 . 8 M P a で荷重たわみ温度 (H D T) を測定した。荷重たわみ温度が高いほど、耐熱性が良好であることを示す。

40

【 0 1 0 3 】

< 難燃性評価 >

(U L 9 4 燃焼性)

各例で得られた長さ 1 2 7 m m × 幅 1 2 . 7 m m × 厚さ 1 . 5 m m の試験片について、U L 9 4 垂直難燃試験 (アンダーライターズラボラトリー・サブジェクト 9 4) に準拠して 5 V 燃焼試験 (n = 5) を行い、5 回の燃焼時間の合計 (秒) を求め、これを V h とし

50

た。また難燃性評価は、5 Vランクを満たすか否かを判定することにより行った。

実施例に記載のポリカーボネート樹脂組成物は、厚さ1.5 mmの成形体においていずれも5 V Bランクを満たしており、ドリップせずに消火した。

なお表2の難燃性評価において、5 Vランクを満たしたものを「5 V」、満たさなかったものを「5 V - O U T」と表記する。

【0104】

実施例1～8及び比較例1～8

表2に示す割合で各成分を混合し、ベント付き50 mmの単軸押出機を用いて樹脂温度280で造粒し、ポリカーボネート樹脂組成物からなるペレットを得た。

上記方法で得られたペレットを、射出成形機(型番; IS100EN、東芝機械(株)製)を用い、シリンダー温度240、金型温度40の成形条件で射出成形して試験片を得た。得られた試験片を用いて前記の性能評価を行った。

【0105】

実施例及び比較例で使用した、表2に示す各成分の詳細は以下のとおりである。

<ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A-1)>

PC-PDMS共重合体1(製造例1に記載のポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体)

PC-PDMS共重合体2(製造例2に記載のポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体)

【0106】

<芳香族ポリカーボネート樹脂(A-2)>

タフロンFN2200(ビスフェノールAポリカーボネート、出光興産(株)製、粘度数56.1、粘度平均分子量 $M_v = 21,500$)

タフロンFN1900(ビスフェノールAポリカーボネート、出光興産(株)製、粘度数51.0、粘度平均分子量 $M_v = 19,200$)

タフロンFN1700(ビスフェノールAポリカーボネート、出光興産(株)製、粘度数47.5、粘度平均分子量 $M_v = 17,700$)

【0107】

<アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン3元共重合体(B-1)>

クララスチックSXH-330(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン3元共重合体(ABS)、日本エイアンドエル(株)製、ブタジエンに由来する構成単位の含有量; 12質量%)

HR181(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン3元共重合体(ABS)、KUMHO PETROCHEMICAL社製、ブタジエンに由来する構成単位の含有量; 60質量%)

サンタックAT05(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン3元共重合体(ABS)、日本エイアンドエル(株)製、ブタジエンに由来する構成単位の含有量; 14質量%)

<アクリロニトリル-スチレン2元共重合体(B-2)>

S101N(アクリロニトリル-スチレン2元共重合体(AS)、ユーエムジー・エービーエス(株)製、MVR[温度200、荷重10kgf]; $95 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$)

【0108】

<共重合体(C)>

パラロイドEXL2603(メチルメタクリレート-ブタジエン2元共重合体(MB)、ダウ・ケミカル製)

メタブレンC223A(メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン3元共重合体(MBS)、三菱レイヨン(株)製)

【0109】

<難燃剤(D)>

CR-741(芳香族縮合リン酸エステル系難燃剤、大八化学工業(株)製)

10

20

30

40

50

【0110】

<難燃助剤>

Fluon AD939E (PTFE水性分散液、旭硝子(株)製)

【0111】

各種評価結果を表2に示す。

【0112】

【表 2】

表2	単位	実施例								比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリカーボネート樹脂組成物	(A-1)	15.6		22.7		25.0		50.0	50.0			12.1	24.2	22.1			100.0
			18.8		22.7		25.0								100.0		
	(A-2)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	48.5	48.5			
										50.0	50.0				100.0		
	(B-1)	34.4	31.3	27.3	27.3	25.0	25.0					37.9	27.3	29.4			
		26.6	26.6			26.6	26.6	10.6	10.6	26.6		10.6	10.6	10.3			
	(B-2)	3.1	3.1	15.2	15.2	3.1	3.1	3.1	15.2	3.1	15.2	15.2	3.0	14.7			100.0
	(C)	3.1	3.1	3.0	3.0	3.1	3.1		3.0		3.0	3.0					
	(D)	23.4	23.4	22.7	22.7	23.4	23.4		22.7	23.4	22.7	22.7	22.7	22.1			
評価結果	難燃助剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8			
		19,600	19,600	19,600	19,600	19,600	19,600	19,600	19,600	20,400	20,400	19,600	19,500	19,500	19,200	17,700	17,700
	成分(A)中のPOS部分の含有量	質量%	0.94	1.13	1.36	1.36	1.50	1.50	3.00	0.00	0.00	0.73	1.45	1.32	0.00	6.00	6.00
	組成物中のPOS部分の含有量(Si)	質量%	0.60	0.72	0.90	0.90	0.96	0.96	1.91	0.00	0.00	0.48	0.95	0.90	0.00	3.00	3.00
	ブタジエンに由来する構成単位の含有量(Bd)	質量%	3.6	3.6	5.7	5.7	3.6	3.6	3.5	5.7	3.5	5.7	2.0	4.1	6.9	6.9	6.9
	スチレンに由来する構成単位の含有量(St)	質量%	12.0	12.0	9.2	9.2	12.0	12.0	12.0	9.2	12.0	9.2	12.0	9.2	6.9	6.9	6.9
	アクリロニトリルに由来する構成単位の含有量(An)	質量%	4.7	4.7	3.4	3.4	4.7	4.7	4.7	3.4	4.7	3.4	4.7	3.4	0.0	3.0	3.0
	Bd+Si	質量%	4.2	4.3	6.6	6.6	4.6	4.6	5.4	7.7	3.5	5.7	6.2	3.0	5.0	6.9	9.9
	MFR	g/10分	30	32	25	28	28	31	31	23	35	20	28	42	33	20	16
	流動性	Q値	24	30	35	32	32	33	31	31	38	38	21	23	21	21	23
耐衝撃性	SFL(2mm) (Sf)	cm	46	46	46	45	47	46	46	45	44	46	47	46	-	-	
	シャルピー衝撃強度(Ch)	kJ/m ²	28	31	53	32	38	40	48	55	13	14	22	10	12	63	
	曲げ強度	MPa	92	94	88	88	91	93	90	87	94	92	90	97	93	79	74
	曲げ弾性率	MPa	2566	2568	2462	2451	2545	2553	2513	2390	2618	2518	2495	2655	2549	2166	2062
機械的特性	耐熱性	°C	77	77	77	76	77	75	75	77	78	77	77	77	96	92	
	荷重たわみ温度(HDT)	°C	50	75	36	93	93	97	93	50	41	50	40	25	-	-	
難燃性	UL94燃焼試験(1.5mm)	秒	5V	5V	5V	5V	5V	5V	5V	5V	5V	5V	5V	5V	5V-OUT	5V-OUT	
	判定	判定	60	65	72	39	83	79	80	65	29	17	32	22	-	-	
	式(a): (Sf-37) × Ch / (Bd+Si)	-	58	61	71	34	79	74	75	62	27	15	30	20	-	-	
	式(b): (St-37) × Ch / (Bd+Si) - 0.05 V/h	-															

表 2 より、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、流動性、難燃性及び耐衝撃性に優れ、機械的特性、耐熱性も良好であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 1 4 】

本発明によれば、流動性及び難燃性に優れ、かつ高い衝撃強度を有する成形体を得ることが可能なポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。該樹脂組成物は薄肉でかつ大型の成形体を成形することが可能であるため、自動車部品（例えば、外装、内装、計器パネルなど）、電子機器や情報機器のハウジング等に好適に用いられる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
<i>C 0 8 G 81/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 G 81/00
<i>C 0 8 L 83/10</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 L 83/10
<i>C 0 8 G 64/18</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 G 64/18

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 0 9 / 0 1 7 9 3 8 (W O , A 1)
特開 2 0 0 8 - 1 8 9 7 6 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 8 1 1 6 1 (W O , A 1)
特開 2 0 1 3 - 1 9 4 2 0 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 5 1 5 5 7 (W O , A 1)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8