

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5305632号
(P5305632)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 69/00	(2006.01)	CO8L 69/00	
CO8K 3/40	(2006.01)	CO8K 3/40	
CO8K 5/42	(2006.01)	CO8K 5/42	
CO8K 5/098	(2006.01)	CO8K 5/098	
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00	

請求項の数 9 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-278058 (P2007-278058)
(22) 出願日	平成19年10月25日(2007.10.25)
(65) 公開番号	特開2009-102589 (P2009-102589A)
(43) 公開日	平成21年5月14日(2009.5.14)
審査請求日	平成22年5月13日(2010.5.13)

(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	100081765 弁理士 東平 正道
(73) 特許権者	000116792 旭ファイバーグラス株式会社 東京都千代田区神田鍛冶町三丁目六番地三
(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(72) 発明者	磯崎 敏夫 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

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、ポリカーボネート樹脂成形品及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂60～90質量部と、(B) 前記芳香族ポリカーボネート樹脂との屈折率の差が0.002以下であるガラスフィラー40～10質量部とからなる組成物100質量部に対して、(C) 反応性官能基を有するシリコン化合物0.05～2.0質量部、(D) 有機アルカリ金属塩化合物及び/又は有機アルカリ土類金属塩化合物0.03～1.0質量部、(E) 光沢粒子0.05～7.0質量部、及び(F) 着色剤0.0001～3質量部を含むポリカーボネート樹脂組成物であって、前記(C) 反応性官能基を有するシリコン化合物の屈折率が1.45～1.65であり、反応性官能基はアルコキシ基、アリアルオキシ基、ポリオキシアルキレン基、水素基、水酸基、カルボキシ基、シラノール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基及びビニル基から選ばれるものである、ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】

前記(B) 成分のガラスフィラーが、ガラス繊維及び/又はミルドファイバーである請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】

前記(B) 成分のガラスフィラーが、屈折率1.584～1.586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。

【請求項4】

前記(E) 成分の光沢粒子が、マイカ、金属粒子、金属硫化物粒子、表面を金属又は金

属酸化物で被覆された粒子、表面を金属又は金属酸化物で被覆されたガラスフレークからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 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成形してなるポリカーボネート樹脂成形品。

【請求項 6】

金型温度 120 以上で射出成形してなる請求項 5 に記載のポリカーボネート樹脂成形品。

【請求項 7】

60°鏡面光沢度が 80 以上で、かつ可視光に対する全光線透過率が 40% 以上である請求項 5 又は 6 に記載のポリカーボネート樹脂成形品。

【請求項 8】

UL94 に準拠した難燃性評価法で 1.5mm V-0 である請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂成形品。

【請求項 9】

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、金型温度 120 以上で射出成形することを特徴とするポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【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、それを用いたポリカーボネート樹脂成形品及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明はガラスフィラーを含有し、メタリック調外観、強度及び耐熱性に優れると共に、高い難燃性が付与されたポリカーボネート樹脂組成物、この樹脂組成物を成形してなるポリカーボネート樹脂成形品及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂成形品は、透明性及び機械強度に優れていることから、電気・電子分野、機械分野、自動車分野などにおける工業用透明材料として、また、レンズや光学ディスクなどの光学用材料等として幅広く用いられているが、さらに高い機械強度が必要な場合には、ガラスフィラーなどを添加して強化している。

このガラスフィラーとしては、一般に E ガラスと呼ばれているガラスから構成されたガラス繊維が使用されているが、ポリカーボネート樹脂のナトリウム D 線における屈折率 (n_D、以下単に屈折率とする) は、1.580 ~ 1.590 であるのに対し、E ガラスの屈折率は 1.555 程度と若干小さく、機械強度を向上させるために必要な量のガラスフィラーを添加すると、この屈折率の差によって、E ガラス強化ポリカーボネート樹脂組成物は、透明性が維持できず、不透明化してしまうという問題が生じる。

【0003】

また、メタリック調外観や銀河調 (夜空に星を散りばめたようにキラめく模様) 外観を持つ樹脂組成物に関する特許も多数出願されているが、これらは透明樹脂を用いたものであり、ガラスフィラー強化樹脂に関しては記述がない。これはメタリック調外観や銀河調外観を得るために光沢粒子を添加しているが、透明樹脂でない場合は、成形品の表面近傍の光沢粒子しか見えず、メタリック調外観や銀河調外観が得られないためである。

【0004】

このような問題を解決するために、ポリカーボネート樹脂の改良による樹脂側の屈折率の低下や、ガラスフィラー組成の改良によるガラスフィラー側の屈折率の増大などが検討されている。

【0005】

例えば、(1) 末端停止剤として、ヒドロキシアララルキルアルコールとラクトンとの反

10

20

30

40

50

応生成物を用いたポリカーボネート樹脂組成物と、該ポリカーボネート樹脂組成物との屈折率の差が0.01以下であるガラスフィラーを含む組成物（特許文献1参照）、（2）ポリカーボネート樹脂と、該ポリカーボネート樹脂との屈折率の差が0.015以下であるガラスフィラー及びポリカプロラクトンからなる組成物（特許文献2参照）、（3）ガラスフィラー組成物中に ZrO_2 、 TiO_2 、 BaO 、 ZnO などを特定の割合で含有させ、屈折率をポリカーボネート樹脂に近づけたガラス組成物（特許文献3参照）、（4）メタリック調外観を有するガラスフィラー強化ポリカーボネート樹脂組成物（特許文献4参照）などが提案されている。

【0006】

しかしながら、前記（1）のポリカーボネート樹脂組成物においては、機械強度を向上させるために必要なガラスフィラー量を添加する場合、この程度の屈折率の差では不十分であり、かつポリカーボネート樹脂の製造に用いる原料としても高価であるため、実用的ではない。

10

前記（2）のポリカーボネート樹脂組成物においては、ポリカプロラクトンを含むために、ポリカーボネート樹脂との屈折率差が0.015以下のガラスフィラーでも透明性は維持できるものの、耐熱性や機械物性が低下するのを免れないという問題がある。

前記（3）のガラス組成物においては、 ZrO_2 、 TiO_2 、 BaO 、 ZnO などをそれぞれの含有量を適切に調整しないとガラスが失透してしまい、屈折率がポリカーボネート樹脂と同じでも、それを含むポリカーボネート樹脂組成物は、透明性が得られない場合がある。加えてガラスフィラー自身の比重も大きくなるので、軽量化という意味でガラスフィラー強化ポリカーボネート樹脂組成物を用いる意義が薄れてしまう。

20

さらに、前記（4）のポリカーボネート樹脂組成物においては、難燃性については言及されておらず、難燃性を付与しないと使用できる分野が限られてしまう。

【0007】

【特許文献1】特開平7-118514号公報

【特許文献2】特開平9-165506号公報

【特許文献3】特開平5-155638号公報

【特許文献4】特開平6-212068号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

本発明は、このような状況下で、ガラスフィラーを含有し、メタリック調外観、強度及び耐熱性に優れると共に、高い難燃性が付与されたポリカーボネート樹脂組成物、この樹脂組成物を成形してなるポリカーボネート樹脂成形品、及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、芳香族ポリカーボネート樹脂、この樹脂との屈折率の差が0.002以下であるガラスフィラー、反応性官能基を有するシリコン化合物、有機アルカリ金属塩化合物及び/又は有機アルカリ土類金属塩化合物、光沢粒子、及び着色剤とを、それぞれ所定割合で含み、かつ所定の難燃グレードを有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物、及びこの樹脂組成物を成形してなるポリカーボネート樹脂成形品により、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

40

すなわち、本発明は、

（1）（A）芳香族ポリカーボネート樹脂60～90質量部と、（B）前記芳香族ポリカーボネート樹脂との屈折率の差が0.002以下であるガラスフィラー40～10質量部とからなる組成物100質量部に対して、（C）反応性官能基を有するシリコン化合物0.05～2.0質量部、（D）有機アルカリ金属塩化合物及び/又は有機アルカリ土類金属塩化合物0.03～1.0質量部、（E）光沢粒子0.05～7.0質量部、及び

50

(F) 着色剤 0.0001 ~ 3 質量部を含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物、

(2) 前記(B)成分のガラスフィラーが、ガラス繊維及び/又はミルドファイバーである上記(1)に記載のポリカーボネート樹脂組成物、

(3) 前記(B)成分のガラスフィラーが、屈折率 1.584 ~ 1.586 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) 前記(E)成分の光沢粒子が、マイカ、金属粒子、金属硫化物粒子、表面を金属又は金属酸化物で被覆された粒子、表面を金属又は金属酸化物で被覆されたガラスフレークからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上であるポリカーボネート樹脂組成物、

(5) 前記(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成形してなるポリカーボネート樹脂成形品、

(6) 金型温度 120 以上で射出成形してなる上記(5)に記載のポリカーボネート樹脂成形品、

(7) 60°鏡面光沢度が 80 以上で、かつ可視光に対する全光線透過率が 40% 以上である上記(5)又は(6)に記載のポリカーボネート樹脂成形品、

(8) UL94 に準拠した難燃性評価法で 1.5mmV-0 である上記(5) ~ (7)のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂成形品、及び

(9) 前記(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、金型温度 120 以上で射出成形することを特徴とするポリカーボネート樹脂成形品の製造方法、を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、ガラスフィラーを含有し、透明性、強度及び耐熱性に優れると共に、高い難燃性が付与されたポリカーボネート樹脂組成物、この樹脂組成物を成形してなるポリカーボネート樹脂成形品、及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のポリカーボネート樹脂(以下、PC樹脂と略記する。)組成物は、(A)芳香族PC樹脂 60 ~ 90 質量部と、(B)前記芳香族PC樹脂との屈折率の差が 0.002 以下であるガラスフィラー 40 ~ 10 質量部とからなる組成物 100 質量部に対して、(C)反応性官能基を有するシリコン化合物 0.05 ~ 2.0 質量部、(D)有機アルカリ金属塩化合物及び/又は有機アルカリ土類金属塩化合物 0.03 ~ 1.0 質量部、(E)光沢粒子 0.05 ~ 7.0 質量部、及び(F)着色剤 0.0001 ~ 3 質量部を含むことを特徴とする。

本発明のPC樹脂組成物は、UL94 に準拠した難燃性評価で、1.5mmV-0 とすることができる。

本発明のPC樹脂組成物においては、(A)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂として、具体的には、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樹脂を用いることができる。

【0012】

当該(A)成分のPC樹脂は、その製造方法に特に制限はなく、従来公知の各種方法により製造されたものを用いることができる。例えば、二価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法(界面重縮合法)又は熔融法(エステル交換法)により製造されたもの、すなわち、末端停止剤の存在下に、二価フェノールとホスゲンとを反応させる界面重縮合法、又は末端停止剤の存在下に、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などにより反応させて製造されたものを用いることができる。

二価フェノールとしては、様々なものを挙げることができるが、特に 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス

10

20

30

40

50

(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)スルホキシド及びビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等を挙げることができる。その他、ハイドロキノン、レゾルシン及びカテコール等を挙げることができる。これらは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、これらの中で、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系のものが好ましく、特にビスフェノールAが好適である。

【0013】

一方、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、又はハロホルメート等であり、具体的にはホスゲン、二価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等である。

10

なお、このPC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、',','-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、トリメリット酸及びイサチンビス(o-クレゾール)等がある。

本発明において、(A)成分として用いられるPC樹脂の粘度平均分子量は(M_v)は、通常10,000~50,000、好ましくは13,000~35,000、更に好ましくは15,000~20,000である。

この粘度平均分子量(M_v)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[]を求め、次式にて算出するものである。

20

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

【0014】

当該(A)成分の芳香族PC樹脂における分子末端基については特に制限はなく、従来公知の末端停止剤である一価のフェノール由来の基であってもよいが、炭素数が10~35のアルキル基を有する一価のフェノール由来の基であることが好ましい。分子末端が、炭素数10以上のアルキル基を有するフェノール由来の基であれば、得られる難燃性PC樹脂組成物は良好な流動性を有し、また、炭素数35以下のアルキル基を有するフェノール由来の基であれば、得られる難燃性PC樹脂組成物は耐熱性及び耐衝撃性が良好なものとなる。

30

炭素数10~35のアルキル基を有する一価のフェノールとしては、例えばデシルフェノール、ウンデシルフェノール、ドデシルフェノール、トリデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ペンタデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、ヘプタデシルフェノール、オクタデシルフェノール、ノナデシルフェノール、イコシルフェノール、ドコシルフェノール、テトラコシルフェノール、ヘキサコシルフェノール、オクタコシルフェノール、トリアコンチルフェノール、ドトリアコンチルフェノール及びペンタトリアコンチルフェノール等が挙げられる。

【0015】

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、分岐状又はこれらの混合物であってもよい。

40

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

炭素数が10~35のアルキル基を有する一価のフェノールによる末端封止は、片末端及び両末端のいずれでもよく、また、末端変性率は、得られるPC樹脂組成物の高流動性の観点から、全末端に対して20%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。

すなわち、他の末端は、水酸基末端、又は下記の他の末端停止剤を用いて封止された末端であってもよい。

50

【0016】

ここにおいて、他の末端停止剤としては、PC樹脂の製造で常用されているフェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-ニルフェノール、p-tert-アミルフェノール、プロモフェノール及びトリプロモフェノール、ペンタプロモフェノール等を挙げることができる。

中でも、環境問題からハロゲンを含まない化合物が好ましい。

本発明のPC樹脂組成物においては、(A)成分の芳香族PC樹脂は、前記のPC樹脂以外に、本発明の目的が損なわれない範囲で、テレフタル酸等の2官能性カルボン酸、又はそのエステル形成誘導体等のエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによつて得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂等の共重合体、あるいはその他のポリカーボネート樹脂を適宜含有することができる。

10

【0017】

本発明のPC樹脂組成物において、(B)成分として用いられるガラスフィラーは、その屈折率と前記(A)成分である芳香族PC樹脂の屈折率との差が0.002以下であることを要す。この屈折率差が0.002を超えると、PC樹脂組成物を用いて得られた成形品の透明性が不十分となる。該屈折率差は、好ましくは0.001以下であり、特にガラスフィラーの屈折率と、(A)成分として用いる芳香族PC樹脂の屈折率とが同じであることが好ましい。

このようなガラスフィラーを構成するガラスとしては、以下に示す組成を有するガラスI及びガラスIIを挙げることができる。

20

【0018】

ガラスIは、二酸化ケイ素(SiO_2)50~60質量%、酸化アルミニウム(Al_2O_3)10~15質量%、酸化カルシウム(CaO)15~25質量%、酸化チタン(TiO_2)2~10質量%、酸化ホウ素(B_2O_3)2~8質量%、酸化マグネシウム(MgO)0~5質量%、酸化亜鉛(ZnO)0~5質量%、酸化バリウム(BaO)0~5質量%、酸化ジルコニウム(ZrO_2)0~5質量%、酸化リチウム(Li_2O)0~2質量%、酸化ナトリウム(Na_2O)0~2質量%、酸化カリウム(K_2O)0~2質量%を含有し、かつ、前記酸化リチウム(Li_2O)と前記酸化ナトリウム(Na_2O)と前記酸化カリウム(K_2O)との合計が0~2質量%である組成からなるものが好ましい。

30

【0019】

一方、ガラスIIは、二酸化ケイ素(SiO_2)50~60質量%、酸化アルミニウム(Al_2O_3)10~15質量%、酸化カルシウム(CaO)15~25質量%、酸化チタン(TiO_2)2~5質量%、酸化マグネシウム(MgO)0~5質量%、酸化亜鉛(ZnO)0~5質量%、酸化バリウム(BaO)0~5質量%、酸化ジルコニウム(ZrO_2)2~5質量%、酸化リチウム(Li_2O)0~2質量%、酸化ナトリウム(Na_2O)0~2質量%、酸化カリウム(K_2O)0~2質量%を含有し、酸化ホウ素(B_2O_3)を実質的に含有せず、かつ、前記酸化リチウム(Li_2O)と前記酸化ナトリウム(Na_2O)と前記酸化カリウム(K_2O)との合計が0~2質量%である組成からなるものが好ましい。

40

【0020】

前記ガラスI及びIIにおいて、 SiO_2 の含有量は、ガラスフィラーの強度及びガラス製造時の溶解性の観点から、50~60質量%であることが好ましい。 Al_2O_3 の含有量は、耐水性などの化学的耐久性及びガラス製造時の溶解性の観点から、10~15質量%であることが好ましい。 CaO の含有量は、ガラス製造時の溶解性及び結晶化抑制の観点から、15~25質量%であることが好ましい。

ガラスIにおいては、Eガラスのように、 B_2O_3 を2~8質量%含有することができる。この場合、 TiO_2 の含有量は、屈折率の向上効果及び失透抑制などの観点から、2~10質量%であることが好ましい。

また、ガラスIIにおいては、耐酸性や耐アルカリ性に優れるECRガラス組成のように

50

、 B_2O_3 を実質的に含有しないことが好ましい。この場合、 TiO_2 の含有量は、屈折率の調整の観点から、2～5質量%であることが好ましい。また、 ZrO_2 の含有量は、屈折率の増大、化学的耐久性の向上及びガラス製造時の溶解性の観点から、2～5質量%であることが好ましい。

ガラスI及びIIにおいて、 MgO は任意成分であり、引張り強度などの耐久性の向上及びガラス製造時の溶解性の観点から、0～5質量%程度含有させることができる。また、 ZnO 及び BaO は任意成分であり、屈折率の増大、失透の抑制の観点から、それぞれ0～5質量%程度含有させることができる。

【0021】

ガラスIにおいては、 ZrO_2 は任意成分であり、屈折率の増大及びガラス製造時の溶解性の観点から、0～5質量%程度含有させることができる。

ガラスI及びIIにおいて、アルカリ成分である Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O は任意成分であり、それぞれ0～2質量%程度含有させることができ、かつそれらの合計含有量は0～2質量%であることが好ましい。この合計含有量が2質量%以下であれば、耐水性の低下を抑制することができる。

このように、ガラスI及びIIは、アルカリ成分が少ないので、(A)成分の芳香族PC樹脂の分解による分子量低下を抑制し、成形品の物性低下を防止することができる。

当該ガラスI及びIIにおいては、前記のガラス成分以外に、紡糸性、耐水性等に悪影響を及ぼさない範囲で、例えば、ガラスの屈折率を上げる成分として、ランタン(La)、イットリウム(Y)、ガドリニウム(Gd)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)又はタングステン(W)等の元素を含む酸化物を含んでもよい。また、ガラスの黄色を消色する成分として、コバルト(Co)、銅(Cu)又はネオジウム(Nd)等の元素を含む酸化物を含んでもよい。

また、ガラスI及びIIの製造に使用されるガラス原料には、着色を抑えるために、不純物として、酸化物基準で Fe_2O_3 含有量が、ガラス全体に対して0.01質量%未満であることが好ましい。

【0022】

本発明のPC樹脂組成物における(B)成分のガラスフィラーは、前記のガラス組成を有するガラスI及びIIの中から、使用する(A)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂の屈折率との差が0.002以下であるものを適宜選択し、所望の形態のものを作製することにより、得ることができる。

当該ガラスフィラーの形態に特に制限はなく、様々な形態のガラスフィラー、例えばガラス繊維、ミルドファイバー、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスビーズなどを用いることができる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、最終的に得られる成形品の機械強度、耐衝撃性、透明性及び成形性などのパラメータの観点から、ガラス繊維及び/又はミルドファイバーが好適である。

ガラス繊維は、従来公知のガラス長繊維の紡糸方法を用いて得ることができる。例えば、熔融炉でガラス原料を連続的にガラス化してフォアハースに導き、フォアハースの底部にブッシングを取り付けて紡糸するダイレクトメルト(DM)法、又は、熔融したガラスをマール、カレット、棒状に加工してから再熔融して紡糸する再熔融法等の各種の方法を用いてガラスを繊維化することができる。

ガラス繊維の径に特に制限はないが、通常3～25 μm 程度のものが好ましく用いられる。径が3 μm 以上であれば、乱反射を抑制して成形品の透明性の低下を防止することができ、また、25 μm 以下であれば、良好な強度を有する成形品を得ることができる。

【0023】

ミルドファイバーは、従来公知のミルドファイバーの製造方法を用いて得ることができる。例えば、ガラス繊維のストランドをハンマーミルやボールミルで粉碎することにより、ミルドファイバーにすることができる。ミルドファイバーの繊維径及びアスペクト比は特に限定されないが、繊維径は3～25 μm 程度、アスペクト比は2～150程度のものが好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

ガラスパウダーは、従来公知の製造方法で得られる。例えば、溶融炉でガラス原料を溶融し、この融液を水中に投入し水砕したり、冷却ロールでシート状に成形して、そのシートを粉砕したりして、所望する粒径のパウダーにすることができる。ガラスパウダーの粒径は特に限定されないが、1～100 μm程度のものが好ましく用いられる。

ガラスフレークは、従来公知の方法で得られる。例えば、溶融炉でガラス原料を溶融し、この融液をチューブ状に引き出し、ガラスの膜厚を一定にした後、ロールで粉砕することにより、特定の膜厚のフリットを得て、そのフリットを粉砕して所望するアスペクト比を有するフレークにすることができる。ガラスフレークの厚み及びアスペクト比は特に限定されないが、厚み0.1～10 μm程度でアスペクト比が5～150程度のものが好ましく用いられる。

10

【0024】

ガラスビーズは、従来公知の製造方法で得られる。例えば、溶融炉でガラス原料を溶融し、この融液をバーナーで噴霧して、所望する粒径のガラスビーズにすることができる。ガラスビーズの粒径は特に限定されないが、5～300 μm程度のものが好ましく用いられる。

前記ガラスフィラーは、(A)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂との親和性を高め、密着性を向上させて、空隙形成による成形品の透明性や強度の低下を抑制するために、カップリング剤により表面処理することが好ましい。

カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、ボラン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤又はチタネート系カップリング剤等を使用することができる。特に芳香族PC樹脂とガラスとの接着性が良好である点からシラン系カップリング剤を用いるのが好ましい。

20

【0025】

このシラン系カップリング剤の具体例としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、2-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(1,1-エポキシシクロヘキシル)ニチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)プロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)プロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノプロピル)トリエトキシシラン、N-フェニルプロピルトリメトキシシラン、N-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-クロロプロピルトリメトキシシラン、N-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジルプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-(4,5-ジヒドロイミダゾリル)プロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N,O-(ビス(トリメチルシリル)アミド)、N,N-ビス(トリメチルシリル)ウレア等が挙げられる。これらの中で好ましいのは、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)プロピルトリメトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のアミノシラン、エポキシシランである。

30

40

このようなカップリング剤を用いて前記ガラスフィラーの表面処理を行うには、通常の公知の方法で行うことができ、特に制限はない。例えば、上記カップリング剤の有機溶媒溶液あるいは懸濁液をいわゆるサイジング剤としてガラスフィラーに塗布するサイジング処理法、あるいはヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、レーディゲミキサー、V型ブレンダーなどを用いての乾式混合法、スプレー法、インテグラルブレンド法、ドライコンセントレート法など、ガラスフィラーの形状により適宜な方法にて行うことができるが、サイジング処理法、乾式混合法、スプレー法により行うことが望ましい。

【0026】

本発明のPC樹脂組成物においては、前記の(A)成分である芳香族ポリカーボネート

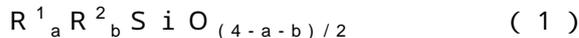
50

樹脂と(B)成分であるガラスフィラーとの含有割合は、それらの合計量100質量部に基つき、(A)成分が60~90質量部で、(B)成分が40~10質量部であることを要す。(B)成分の含有量が10質量部未満では剛性の向上効果が十分に発揮されず、また40質量部を超えると比重が大きくなると共に、耐衝撃性が低下する。剛性、耐衝撃性及び比重などの観点から、前記(A)成分と(B)成分との含有割合は、(A)成分が70~90質量部で、(B)成分が30~10質量部であることが好ましい。

本発明のPC樹脂組成物においては、難燃性のさらなる向上などの目的で、(C)成分として反応性官能基を有するシリコン化合物が添加される。

【0027】

前記(C)成分である反応性官能基を有するシリコン化合物(以下、反応性官能基含有シリコン化合物と称することがある。)としては、例えば一般式(1)



で表される基本構造を有する、ポリオルガノシロキサン重合体及び/又は共重合体を挙げることができる。

前記一般式(1)において、R¹は反応性官能基を示す。この反応性官能基としては、例えば、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ポリオキシアルキレン基、水素基、水酸基、カルボキシ基、シラノール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基及びビニル基等が挙げられる。これらの中で、アルコキシ基、水酸基、水素基、エポキシ基及びビニル基が好ましい。

R²は炭素数1~12の炭化水素基を示す。この炭化水素基としては、直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~12のアルキル基、炭素数5~12のシクロアルキル基、炭素数6~12のアリアル基、炭素数7~12のアラルキル基などが挙げられ、具体的には、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、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基などを挙げることができる。

a及びbは、0 < a ≤ 3、0 < b ≤ 3、0 < a + b ≤ 3の関係を満たす数を示す。R¹が複数ある場合、複数のR¹は同一でも異なってもよく、R²が複数ある場合、複数のR²は同一でも異なってもよい。

【0028】

本発明においては、同一の反応性官能基を複数有するポリオルガノシロキサン重合体及び/又は共重合体並びに異なる反応性官能基を複数有するポリオルガノシロキサン重合体及び/又は共重合体を併用することもできる。

一般式(1)で表される基本構造を有するポリオルガノシロキサン重合体及び/又は共重合体は、その反応性官能基(R¹)数/炭化水素基(R²)数の比が、通常0.1~3、好ましくは0.3~2程度のものが好ましい。また、これらの反応性官能基含有シリコン化合物は、添加時の透光性を保持するために屈折率が1.45~1.65、好ましくは1.48~1.60のものが好ましい。

これらの反応性官能基含有シリコン化合物は液状物、パウダー等であるが熔融混練において分散性の良好なものが好ましい。例えば、室温での粘度が10~500,000 mPa·s程度の液状のものを例示することができる。

本発明のPC樹脂組成物にあつては、反応性官能基含有シリコ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、成形時又は成形品の表面にブリードすることが少ない特徴がある。

【0029】

本発明のPC樹脂組成物においては、この(C)成分の反応性官能基含有シリコン化合物は、(A)成分の芳香族PC樹脂と(B)成分のガラスフィラーとからなる組成物100質量部に対して、0.05~2.0質量部を含有させることを要す。当該(C)成分の含有量が0.05質量部未満では、燃焼時における熔融滴下(ドリッピング)防止効果が不十分であり、また、2.0質量部を超えると混練時にスクリュウの滑りが発生し、フィードがうまくできず、生産能力が低下する。熔融滴下防止及び生産性の観点から、当該

10

20

30

40

50

(C)成分の好ましい含有量は0.1~1.0質量部であり、より好ましい含有量は0.2~0.8質量部である。

【0030】

本発明のPC樹脂組成物においては、難燃性の付与などの目的で、(D)成分として有機アルカリ金属塩化合物及び/又は有機アルカリ土類金属塩化合物が添加される。有機アルカリ金属塩化合物及び/又は有機アルカリ土類金属塩化合物としては、種々のものが挙げられるが、少なくとも一つの炭素原子を有する有機酸又は有機酸エステルのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩である。

ここで、有機酸又は有機酸エステルとしては、有機スルホン酸、有機カルボン酸、ポリスチレンスルホン酸などが挙げられる。一方、アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム及びセシウムなどが挙げられる。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムなどが挙げられる。中でも、ナトリウム、カリウム及びセシウムの塩が好ましく用いられる。また、その有機酸の塩は、フッ素、塩素及び臭素のようなハロゲン原子で置換されていてもよい。

10

【0031】

前記各種の有機アルカリ金属塩化合物や有機アルカリ土類金属塩化合物のうちの有機スルホン酸としては、一般式(2)



(式中、cは1~10の整数を示し、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム及びセシウム等のアルカリ金属、又はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム等のアルカリ土類金属を示し、dはMの原子価を示す。)

20

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

【0032】

一般式(2)において、パーフルオロアルカンスルホン酸としては、例えば、パーフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、パーフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロメチルブタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸及びパーフルオロオクタンスルホン酸等を挙げることができる。特に、これらのカリウム塩が好ましく用いられる。

30

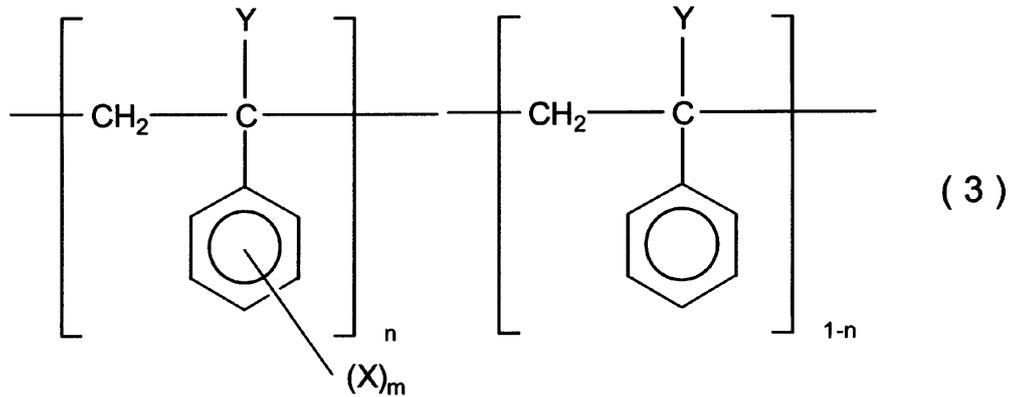
その他、アルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ジフェニルスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸、2,4,5-トリクロロベンゼンスルホン酸、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸、ナフタレントリスルホン酸及びこれらのフッ素置換体並びにポリスチレンスルホン酸等の有機スルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等を挙げることができる。特に、有機スルホン酸としては、パーフルオロアルカンスルホン酸及びジフェニルスルホン酸が好ましい。

次に、ポリスチレンスルホン酸のアルカリ金属塩化合物及び/又はアルカリ土類金属塩化合物としては、一般式(3)

【0033】

40

【化 1】



10

【0034】

(式中、Xはスルホン酸塩基を示し、mは1～5を示す。Yは水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を示す。nはモル分率を示し、 $0 < n < 1$ である。)

で表わされるスルホン酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂を挙げることができる。

ここで、スルホン酸塩基はスルホン酸のアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩であり、金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムなどが挙げられる。

【0035】

20

なお、Yは水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基であり、好ましくは水素原子又はメチル基である。mは1～5であり、nは、 $0 < n < 1$ の関係である。すなわち、スルホン酸塩基(X)は、芳香環に対して、全置換したものであっても、部分置換したもの、又は無置換のものを含んだものであってもよい。

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

【0036】

なお、ポリスチレンスルホン酸のアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩において、スルホン酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂は、前記一般式(3)のスルホン酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂に限定されるものではなく、スチレン系単量体と共重合可能な他の単量体との共重合体であってもよい。

30

ここで、酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の製造方法としては、(a)前記のスルホン酸基等を有する芳香族ビニル系単量体、又はこれらと共重合可能な他の単量体とを重合又は共重合する方法、(b)芳香族ビニル系重合体、又は芳香族ビニル系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体、又はこれらの混合重合体をスルホン化し、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属で中和する方法がある。

【0037】

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

40

前述のスルホン酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の重量平均分子量としては、1,000～300,000、好ましくは2,000～200,000程度である。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法で測定することができる。

【0038】

有機カルボン酸としては、例えば、パーフルオロカルボン酸、パーフルオロメタンカルボン酸、パーフルオロエタンカルボン酸、パーフルオロプロパンカルボン酸、パーフルオ

50

ロブタンカルボン酸，パーフルオロメチルブタンカルボン酸，パーフルオロヘキサンカルボン酸，パーフルオロヘプタンカルボン酸及びパーフルオロオクタンカルボン酸等を挙げることができ、これら有機カルボン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が用いられる。アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩は前記と同じである。

有機アルカリ金属塩及び有機アルカリ土類塩において、スルホン酸アルカリ金属塩、スルホン酸アルカリ土類金属塩、ポリスチレンスルホン酸アルカリ金属塩及びポリスチレンスルホン酸アルカリ土類金属塩が好ましい。

有機アルカリ金属塩化合物及び／又は有機アルカリ土類塩化合物は一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0039】

本発明のPC樹脂組成物においては、この(D)成分の有機アルカリ金属塩化合物及び／又は有機アルカリ土類金属塩化合物は、(A)成分の芳香族PC樹脂と(B)成分のガラスフィラーとからなる組成物100質量部に対して、0.03～1.0質量部を含有させることを要す。当該(D)成分の含有量が0.03質量部未満では、難燃性の発現が不十分であり、また、1.0質量部を超えると、透明性を維持することが困難となる。難燃性の発現及び透明性の維持の観点から、当該(D)成分の好ましい含有量は0.05～0.4質量部であり、より好ましい含有量は0.1～0.3質量部である。

【0040】

本発明のPC樹脂組成物における(E)成分の光沢粒子として、マイカ、金属粒子、金属硫化物粒子、表面を金属又は金属酸化物で被覆された粒子、表面を金属又は金属酸化物で被覆されたガラスフレークを挙げることができる。

金属粒子の具体例としては、アルミニウム、金、銀、銅、ニッケル、チタン、ステンレス等の金属粉末、表面を金属又は金属酸化物で被覆された粒子の具体例としては、酸化チタンで被覆された雲母チタン、三塩化ビスマスで被覆された雲母のような金属酸化被膜雲母系のもの、金属硫化物粒子の具体例としては、硫化ニッケル、硫化コバルト、硫化マンガン、等の金属硫化物粉末、及び表面を金属又は金属酸化物で被覆したガラスフレークに用いられる金属としては、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル、銅、クロム、錫、チタン、ケイ素などを、それぞれ挙げることができる。

(E)成分としての光沢粒子の体積平均粒径は10～300μm程度が好ましい。

上記(E)成分の光沢材料の配合量は、(A)、(B)成分よりなる組成物100質量部に対して、0.05～7.0質量部、好ましくは0.5～5質量部である。0.05質量部未満であると、表面外観としてメタリック調の模様が形成されにくくなり、7.0質量部を超えると、光沢粒子自身の表面に浮き出る量が多くなり外観が損なわれると共に、難燃性も低下するため好ましくない。

【0041】

上記(F)成分の着色剤としては、隠蔽性を持たないものがよく、例えばメチン系染料、ピラゾロン系染料、ペリノン系染料、アゾ系染料、キノフタロン系染料、アンスラキノン系染料などが挙げられる。

上記(F)成分の着色剤の配合量は、(A)成分の芳香族PC樹脂と(B)成分のガラスフィラーとからなる組成物100質量部に対して、0.0001～3.0質量部、好ましくは0.1～3.0質量部である。0.0001質量部未満であると、所望の色調が得られなく、3.0質量部を超えると、隠蔽性が高まり、メタリック調外観が得られなくなる。

【0042】

本発明のPC樹脂組成物には、前記の(A)成分、(B)成分、(C)成分(D)成分、(E)成分及び(F)成分以外に、本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じ、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、及びシランカップリング剤(ガラスフィラーの表面処理を乾式混合法で行う場合)などを適宜含有させることができる。

【0043】

10

20

30

40

50

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤及びピリン系酸化防止剤を好ましく用いることができる。

フェノール系酸化防止剤としては、例えばトリエチレングリコール - ビス [3 - (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 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]、ペンタエリスリトール - テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、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、N, N - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナマイド)、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、3, 9 - ビス [1, 1 - ジメチル - 2 - [(3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

リン系酸化防止剤としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、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、2, 2 - メチレンビス (4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) オクチルホスファイト、ビス (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

これらの酸化防止剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。その添加量は、前記 (A) 成分の芳香族 PC 樹脂と (B) 成分のガラスフィラーとからなる組成物 100 質量部に対して、通常 0.05 ~ 1.0 質量部程度である。

【 0 0 4 5 】

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾオキサジン系紫外線吸収剤又はベンゾフェノン系紫外線吸収剤などを用いることができる。

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 - 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、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 - 5' - tert - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert - ブチル - 5' - メチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - 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' - ビス (, - ジメチルベンジル) フェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (3', 5' - ジ - tert - アミル - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、5 - トリフルオロメチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - (4 - メトキシ - - クミル) - 5 - tert - ブチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

中でも 2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - tert - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾールが好ましい。

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

トリアジン系の紫外線吸収剤としては、ヒドロキシフェニルトリアジン系の例えば商品名チヌビン400(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)が好ましい。

ベンゾオキサジン系の紫外線吸収剤としては、2-メチル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-ブチル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-フェニル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(1-又は2-ナフチル)-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(4-ピフェニル)-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2,2'-ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-m-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(4,4'-ジフェニレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(2,6又は1,5-ナフタレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、1,3,5-トリス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)ベンゼンなどが挙げられるが、中でも2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)が好ましい。

10

【0047】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、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-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等が挙げられ、なかでも2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンが好ましい。

これらの紫外線吸収剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。その添加量は、前記(A)成分と(B)成分とからなる組成物100質量部に対して、通常0.05~2.0質量部程度である。

20

【0048】

離型剤としては、一価又は多価アルコールの高級脂肪酸エステルを用いることができる。かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素数1~20の一価又は多価アルコールと炭素数10~30の飽和脂肪酸との部分エステル又は完全エステルであるものが好ましい。一価又は多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステル又は完全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、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テトラステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、2-エチルヘキシルステアレートなどが挙げられ、なかでもステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレートが好ましく用いられる。

30

これらの離型剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その添加量は、前記の(A)成分の芳香族PC樹脂と(B)成分のガラスフィラーとからなる組成物100質量部に対して、通常0.1~5.0質量部程度である。

【0049】

帯電防止剤としては、例えば炭素数14~30の脂肪酸のモノグリセリド、具体的にはステアリン酸モノグリセリド、パルミチン酸モノグリセリドなどを、あるいはポリアミドポリエーテルブロック共重合体などを用いることができる。

40

蛍光増白剤としては、例えばスチルベン系、ベンズイミタゾール系、ナフタルイミド系、ローダミン系、クマリン系、オキサジン系化合物等が挙げられる。具体的には、ユビテック(商品名チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、OB-1(商品名イーストマン社製)、TBO(商品名住友精化(株)製)、ケイコール(商品名日本曹達(株)製)、カヤライト(商品名日本化薬(株)製)、リユーコプアEGM(商品名クラリアントジャパン(株)製)などの市販品を用いることができる。

なお、シランカップリング剤としては、前述で例示した化合物を用いることができる。

【0050】

本発明のPC樹脂組成物の調製方法に特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができる。具体的には、前記の(A)成分の芳香族PC樹脂、(B)成分のガラスフィラ

50

一、(C)成分の反応性官能基含有シリコン化合物、(D)成分の有機アルカリ金属塩化合物及び/又は有機アルカリ土類金属塩化合物、(E)成分の光沢粒子、(F)成分の着色剤、及び必要に応じて用いられる上記各種任意成分を、それぞれ所定の割合で配合し、混練することにより、調製することができる。

配合及び混練は、通常用いられている機器、例えば、リボンブレンダー、ドラムタンブラーなどで予備混合して、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリー押出機、二軸スクリー押出機、多軸スクリー押出機及び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の範囲で適宜選定される。

なお、芳香族PC樹脂以外の含有成分は、あらかじめ、該芳香族PC樹脂の一部と熔融混練したものの、すなわち、マスターバッチとして添加することもできる。

このようにして調製された本発明のPC樹脂組成物は、UL94に準拠した難燃性評価で、1.5mmV-0であり、優れた難燃性を有している。なお、難燃性評価試験については、後で説明する。

【0051】

次に、本発明のPC樹脂成形品について説明する。

本発明のPC樹脂成形品は、前述の本発明のPC樹脂組成物を成形してなるものである。その際、PC樹脂組成物の厚さは好ましくは0.3～10mm程度とし、該成形品の用途によって、前記範囲から適宜選定される。

本発明のPC樹脂成形品の製造方法に特に制限はなく、従来公知の各種成形方法、例えば射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法及び発泡成形法などを用いることができるが、金型温度120以上、好ましくは120～140で射出成形することが好ましい。この際、射出成形における樹脂温度は、通常240～300程度、好ましくは260～280である。

金型温度120以上、好ましくは120～140で射出成形することにより、ガラスフィラーが沈み、良好な外観が得られるなどのメリットが得られる。より好ましい金型温度は、125以上140以下であり、さらに好ましくは130～140である。

成形原料である本発明のPC樹脂組成物は、前記熔融混練方法により、ペレット状にして使用することが好ましい。

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を採用することができる。

このようにして得られた本発明のPC樹脂成形品の光学特性は、可視光に対する全光線透過率が40%以上、好ましくは42%以上であり、かつ60°鏡面光沢度が通常80以上、好ましくは85以上であることが望ましい。なお、光学特性の測定方法については、後で説明する。

【0052】

本発明はまた、前述の本発明のPC樹脂組成物を、金型温度120以上、好ましくは120～40で射出成形し、好ましくは厚さ0.3～10mmの成形品を作製することを特徴とするPC樹脂成形品の製造方法をも提供する。

本発明のPC樹脂組成物は、芳香族PC樹脂の屈折率と屈折率が同じか、又は近似したガラスフィラーを含有し、透明性、機械強度、耐衝撃性及び耐熱性に優れると共に、高い難燃性が付与されており、この組成物を用いて得られた本発明のPC樹脂成形品は、透明性、難燃性、機械強度、耐衝撃性及び耐熱性に優れている。

本発明のPC樹脂成形品は、例えば、

(1) テレビ、ラジオカセット、ビデオカメラ、ビデオテープレコーダ、オーディオプレーヤー、DVDプレーヤー、エアコンディショナ、携帯電話、ディスプレイ、コンピュータ、レジスター、電卓、複写機、プリンター、ファクシミリ等の各種部品、外板及びハウジング材等の電気・電子機器用部品、

(2) PDA、カメラ、スライドプロジェクター、時計、計測器、表示器械等の精密機械などのケース及びカバー類等の精密機器用部品、

10

20

30

40

50

(3) インstrumentパネル、アッパーガーニッシュ、ラジエータグリル、スピーカーグリル、ホイールカバー、サンルーフ、ヘッドランプリフレクター、ドアバイザー、スポイラー、リアウィンド、サイドウィンド等の自動車内装材、外装品及び車体部品等の自動車用部品、

(4) イス、テーブル、机、ブラインド、照明カバー、インテリア器具類等の家具用部品などとして好適に用いることができる。

【実施例】

【0053】

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

なお、各例で得られたPC樹脂組成物ペレットを用い、下記のようにして試験片を成形して、諸特性を評価した。

(1) 機械特性

ペレットを100t射出成形機[東芝機械(株)製、機種名「IS100E」]を用いて、金型温度130、樹脂温度280で射出成形し、所定形状の各試験片を作製した。

各試験片について、引張特性(破断強度、伸び)を、ASTM D638に準拠して測定し、曲げ特性(強度、弾性率)を、ASTM 790に準拠して測定した。またIzod衝撃強度をASTM D256に準拠し、荷重撓み温度をASTM D648に準拠し、比重をASTM D792に準拠して、それぞれ測定した。

(2) 難燃性

ペレットを45t射出成形機[東芝機械(株)製、機種名「IS45PV」]を用いて、金型温度130、樹脂温度280で射出成形し、127×12.7×1.5mmの試験片を作製した。この試験片について、難燃性をUL94(アンダーライターズラボラトリー・サブジェクト94)に準拠して測定した。

(3) 光学特性

ペレットを80t射出成形機[(株)小松製作所製、機種名「FK80HG」]を用いて、金型温度130、樹脂温度280で射出成形し、12.7×127×0.4mmの試験片を作製した。この試験片について、380~780nmの可視光領域の全光線透過率を、分光光度計[(株)日立製作所製、機種名「U-4100」]を用いて、JIS K 7105に準拠して測定した。

60°鏡面光沢度は、光沢計を使用し、JIS K 7105に従って測定した。

すなわち、鏡面光沢度は、光沢計[日本電色(株)製、機種名「VGS-901」]を使用し、JIS K 7105に従って、試料面に規定された入射角で規定の開き角の光束を入射し、鏡面反射方向に反射する規定の開き角の光束を受光器で測り、標準面の光沢度と標準面からの鏡面反射光束を基に算出したものであり、60°鏡面光沢度は、このときの入射角を60±0.2°としたものである。

【0054】

また、PC樹脂組成物ペレットの作製に用いた各成分の種類を以下に示す。

(1) PC樹脂; 粘度平均分子量19000であるビスフェノールAポリカーボネート[出光興産(株)製、商品名「タフロンFN1900A」、屈折率1.585]

(2) 屈折率改良GF1; 屈折率1.585である13μm×3mmのチョップドストランドからなるガラス繊維[旭ファイバーガラス(株)製、ガラス組成: SiO₂57.5質量%、Al₂O₃12.0質量%、CaO21.0質量%、TiO₂5.0質量%、MgO2.5質量%、ZnO1.5質量%、Na₂O+K₂O+Li₂O=0.5質量%]

(3) 屈折率改良GF2; 屈折率1.585である13μm×3mmのチョップドストランドからなるガラス繊維をミリングしたミルドファイバー[旭ファイバーガラス(株)製、ガラス組成は上記(2)と同様]

(4) GF1; 屈折率1.555のEガラス製の13μm×3mmのチョップドストランドからなるガラス繊維[旭ファイバーガラス(株)製、商品名「03MA409C」、

10

20

30

40

50

ガラス組成：SiO₂ 55.4質量%、Al₂O₃ 14.1質量%、CaO 3.2質量%、B₂O₃ 6.0質量%、MgO 0.4質量%、Na₂O + K₂O + Li₂O = 0.7質量%、Fe₂O₃ 0.2質量%、F₂O 0.6質量%]

(5) GF2；屈折率1.579のECRガラス製の13μm×3mmのチョップドストランドからなるガラス繊維[旭ファイバーガラス(株)製、ガラス組成：SiO₂ 58.0質量%、Al₂O₃ 11.4質量%、CaO 22.0質量%、TiO₂ 2.2質量%、MgO 2.7質量%、ZnO 2.7質量%、Na₂O + K₂O + Li₂O = 0.8質量%、Fe₂O₃ 0.2質量%]

(6) 安定化剤1；酸化防止剤。オクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート[チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名「Irganox 1076」]

10

(7) 安定化剤2；酸化防止剤。トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト[チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名「Irgafos 168」]

(8) 離型剤；ペンタエリスリトールテトラステアレート[理研ビタミン(株)製、商品名「EW440A」]

(9) 難燃剤1；パーフルオロブタンスルホン酸カリウム[大日本インキ化学工業(株)製、商品名「メガファックF114」]

(10) 難燃剤2；重量平均分子量が20000であり、かつスルホン化率が100%であるポリスチレンスルホン酸ナトリウムの濃度30質量%の水溶液[ライオン(株)製、商品名「レオスタッドFRPSS-N430」]

20

(11) 難燃助剤1；屈折率が1.51であり、官能基としてビニル基及びメトキシ基を有する反応性シリコン化合物[信越化学工業(株)製、商品名「KR-219」]

(12) 難燃助剤2；屈折率が1.49であり、官能基としてビニル基及びメトキシ基を有する反応性シリコン化合物[東レ・ダウコーニング(株)製、商品名「DC3037」]

(13) 難燃助剤3；ポリテトラフルオロエチレン樹脂[旭硝子(株)製、商品名「CD076」]

(14) 光沢粒子1；酸化チタンをコーティングしたガラスフレーク[日本板硝子(株)製、商品名「MC1030RS」]

30

(15) 光沢粒子2；酸化チタン及び酸化ケイ素をコーティングしたガラスフレーク[MERCK社製、商品名「Miraval 5411」]

(16) 光沢粒子3；着色材をコーティングしたアルミニウム箔[日本防湿工業(株)製、商品名「アストロフレック」]

(17) 着色剤1；アンスラキノン系オレンジ染料[三菱化学(株)製、商品名「ダイヤレジンオレンジHS」]

(18) 着色剤2；アンスラキノン系グリーン染料[住友化学(株)製、商品名「スミブラストグリーンG」]

【0055】

実施例1～7及び比較例1～9

40

第1表に示す配合割合で、各成分を混合し、2軸押し機[東芝機械(株)製、機種名「TEM-35B」]を用い、280にて溶融混練することにより、各PC樹脂組成物ペレットを作製した。

この各ペレットを用い、前述したように試験片を成形して、機械特性、難燃性及び光学特性を求めた。その結果を第1表に示す。

【0056】

【表 1】

第1表-1

		実施例					
		1	2	3	4	5	
PC樹脂 組成物 (質量部)	(A)PC樹脂	90	90	90	90	80	
	(B)屈折率改良GF1	10	10	10	10	-	
	(B)屈折率改良GF2	-	-	-	-	20	
	(B)GF1	-	-	-	-	-	
	(B)GF2	-	-	-	-	-	
	安定化剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	安定化剤2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	離型剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	(D)難燃剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	(D)難燃剤2	-	-	-	-	-	
	(C)難燃助剤1	0.3	-	0.3	0.3	0.3	
	(C)難燃助剤2	-	0.5	-	-	-	
	(C)難燃助剤3	-	-	-	-	-	
	(E)光沢粒子1	2	4	-	-	-	
	(E)光沢粒子2	-	-	1	3	-	
	(E)光沢粒子3	-	-	-	-	2	
	(F)着色剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	(F)着色剤2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	機械 物性	引張破断強度(MPa)	80	80	80	80	80
		引張伸び (%)	5	5	5	5	5
曲げ強度 (MPa)		120	120	120	120	100	
曲げ弾性率 (MPa)		3900	3900	3900	3900	3600	
Izod衝撃強度 [ノッチあり] (kJ/m ²)		10	10	10	10	10	
荷重撓み温度 (°C)		141	141	141	141	141	
比重		1.27	1.27	1.27	1.27	1.33	
難燃性		UL-94 [試験片肉厚:1.5mm]	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	光学特性						
[厚み0.4mm]	全光線透過率 (%)	45	42	49	44	44	
	60° 鏡面光沢度	91	88	90	87	88	
外観		メタリック調	メタリック調	メタリック調	メタリック調	メタリック調	

【 0 0 5 7 】

【表2】

第1表-2

		実施例		比較例		
		6	7	1	2	3
PC樹脂 組成物 (質量部)	(A)PC樹脂	60	80	80	80	80
	(B)屈折率改良GF1	40	20	20	20	20
	(B)屈折率改良GF2	-	-	-	-	-
	(B)GF1	-	-	-	-	-
	(B)GF2	-	-	-	-	-
	安定化剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	安定化剤2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	離型剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	(D)難燃剤1	0.1	-	-	0.1	0.1
	(D)難燃剤2	-	0.3	-	-	-
	(C)難燃助剤1	-	0.3	-	-	-
	(C)難燃助剤2	-	-	-	-	-
	(C)難燃助剤3	-	-	-	-	0.3
	(E)光沢粒子1	2	3	2	2	2
	(E)光沢粒子2	-	-	-	-	-
	(E)光沢粒子3	-	-	-	-	-
	(F)着色剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(F)着色剤2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
機械 物性	引張破断強度(MPa)	127	100	100	100	100
	引張伸び (%)	2	4	4	4	4
	曲げ強度 (MPa)	180	140	140	140	140
	曲げ弾性率 (MPa)	10800	5900	5900	5900	5900
	Izod衝撃強度 [ノッチあり] (kJ/m ²)	15	15	14	14	14
	荷重撓み温度 (°C)	144	143	142	142	142
	比重	1.52	1.33	1.33	1.33	1.33
	難燃性	UL-94 [試験片肉厚:1.5mm]	V-0	V-0	V-2out	V-1
光学特性						
[厚み0.4mm]	全光線透過率 (%)	45	43	45	45	28
	60° 鏡面光沢度	91	88	91	91	67
外観		メタリック調	メタリック調	メタリック調	メタリック調	石目調

【0058】

【表 3】

第1表-3

		比較例					
		4	5	6	7	8	9
PC樹脂 組成物 (質量部)	(A)PC樹脂	80	80	80	80	80	80
	(B)屈折率改良GF1	-	20	-	-	20	20
	(B)屈折率改良GF2	20	-	-	-	-	-
	(B)GF1	-	-	20	-	-	-
	(B)GF2	-	-	-	20	-	-
	安定化剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	安定化剤2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	離型剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	(D)難燃剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.5	0.01
	(D)難燃剤2	-	-	-	-	-	-
	(C)難燃助剤1	0.3	0.3	-	-	0.3	0.3
	(C)難燃助剤2	-	-	-	-	-	-
	(C)難燃助剤3	-	-	0.3	0.3	0.3	-
	(E)光沢粒子1	10	4	-	-	2	2
	(E)光沢粒子2	-	-	-	-	-	-
	(E)光沢粒子3	-	-	-	-	-	-
	機械 物性	(F)着色剤1	0.1	1	0.1	0.1	0.1
(F)着色剤2		0.3	3	0.3	0.3	0.3	0.3
引張破断強度(MPa)		80	100	100	100	100	100
引張伸び (%)		5	4	4	4	4	4
曲げ強度 (MPa)		100	140	140	140	140	140
曲げ弾性率 (MPa)		3600	5900	5900	5900	5900	5900
Izod衝撃強度 [ノッチあり] (kJ/m ²)		14	14	14	14	14	14
荷重撓み温度 (°C)		142	142	142	142	142	142
比重		1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33
難燃性		UL-94 [試験片肉厚:1.5mm]	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
	光学特性 [厚み0.4mm]	全光線透過率 (%)	26	32	7	18	32
	60° 鏡面光沢度	63	71	62	74	69	91
外観		石目調	石目調	石目調	石目調	石目調	メタリック調

【0059】

第1表から、以下に示すことが分かる。

実施例1～7から、芳香族PC樹脂と、該PC樹脂との屈折率差が0.002以下のガラスフィラーとからなる組成物に、反応性官能基含有シリコン化合物、有機アルカリ金属塩化合物、光沢粒子及び着色剤を添加することにより、メタリック調外観を有した透明性、強度及び耐熱性を維持したまま、優れた難燃性を付与することができる。

比較例1、2から、芳香族PC樹脂と、該PC樹脂との屈折率の差が0.002以下のガラスフィラー、光沢粒子、着色剤からなる樹脂組成物、又はこれに有機金属塩化合物を添加した組成物では、良好なメタリック調外観(全光線透過率が40%以上、かつ60°鏡面光沢度が80以上)、強度及び耐熱性を維持できるが、十分な難燃性を付与することはできない。

比較例3から、芳香族PC樹脂と、該PC樹脂との屈折率の差が0.002以下のガラ

スフィラー、有機金属塩化合物、光沢粒子及び着色剤からなる樹脂組成物に難燃助剤としてポリテトラフルオロエチレン樹脂を添加した組成物では、強度、耐熱性及び難燃性を維持できるが、良好なメタリック調外観（全光線透過率が40%以上、かつ60°鏡面光沢度が80以上）を付与することはできない。

比較例4から、芳香族PC樹脂と、該PC樹脂との屈折率の差が0.002以下のガラスフィラー、有機金属塩化合物、反応性シリコン、光沢粒子及び着色剤からなる樹脂組成物では、光沢粒子の添加量が多すぎると、強度及び耐熱性は維持できるが、十分な難燃性及び良好なメタリック調外観（全光線透過率が40%以上、かつ60°鏡面光沢度が80以上）を付与することはできない。

比較例5から、芳香族PC樹脂と、該PC樹脂との屈折率の差が0.002以下のガラスフィラー、有機金属塩化合物、反応性シリコン、光沢粒子及び着色剤からなる樹脂組成物では、着色剤の添加量が多すぎると、強度、耐熱性及び十分な難燃性は維持できるが良好なメタリック調外観（全光線透過率が40%以上、かつ60°鏡面光沢度が80以上）を付与することはできない。

比較例6、7から、芳香族PC樹脂と、Eガラス（屈折率1.555）又はECRガラス（屈折率1.579）からなるガラスフィラー、有機金属塩化合物、光沢粒子及び着色剤からなる樹脂組成物に難燃助剤としてポリテトラフルオロエチレン樹脂を添加した組成物では、強度、耐熱性及び難燃性は維持できるが、良好なメタリック調外観（全光線透過率が40%以上、かつ60°鏡面光沢度が80以上）を付与することはできない。

比較例8から、芳香族PC樹脂と、該PC樹脂との屈折率の差が0.002以下のガラスフィラー、有機金属塩化合物、反応性シリコン、光沢粒子及び着色剤からなる樹脂組成物では、有機金属塩化合物の添加量が多すぎると、白濁してしまい、強度、耐熱性及び難燃性は維持できるが、良好なメタリック調外観（全光線透過率が40%以上、かつ60°鏡面光沢度が80以上）を付与することはできない。

比較例9から、芳香族PC樹脂と、該PC樹脂との屈折率の差が0.002以下のガラスフィラー、有機金属塩化合物、反応性シリコン、光沢粒子及び着色剤からなる樹脂組成物では、有機金属塩化合物の添加量が少なすぎると、強度、耐熱性及びメタリック調外観（全光線透過率が40%以上、かつ60°鏡面光沢度が80以上）は維持できるが、十分な難燃性を付与することはできない。

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明のPC樹脂組成物は、芳香族PC樹脂の屈折率と屈折率が同じか、又は近似したガラスフィラー、反応性シリコン、有機アルカリ金属塩化合物及び/又は有機アルカリ土類金属塩化合物、光沢粒子及び着色剤を含有し、透明性、機械強度、耐衝撃性及び耐熱性などに優れると共に、高い難燃性が付与されており、この組成物を用いて得られた本発明のPC樹脂成形品は、様々な分野における用途に好適に用いられる。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 C 45/00 (2006.01) B 2 9 C 45/00

(72)発明者 佐藤 浩二
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開平06-212068(JP,A)
特開2006-169324(JP,A)
特開2006-022236(JP,A)
特開2006-022235(JP,A)
特開平06-329894(JP,A)
特開平06-336547(JP,A)
特開2000-063653(JP,A)
特開2004-143410(JP,A)
国際公開第2005/110695(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 6 9 / 0 0
C 0 8 L 8 3 / 0 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
B 2 9 C 4 5 / 0 0