

(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
2014年10月23日(23.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/171168 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 69/00 (2006.01) C08K 5/521 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052712
- (22) 国際出願日: 2014年2月6日(06.02.2014)
- (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 2013-088188 2013年4月19日(19.04.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社(MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 富田 恵介(TOMITA Keisuke); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 河備 健二(KAWABI Kenji); 〒1700013 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂組成物および成形品

(57) Abstract: Provided is a polycarbonate resin composition which has high flame retardance and high impact resistance and exhibits excellent thermal stability. A polycarbonate resin composition characterized by containing, per 100 parts by mass of a polycarbonate resin (A), 0.001 to 1 part by mass of an organosulfonic acid metal salt (B) and 0.5 to 5 parts by mass of a core-shell type graft copolymer (C) which comprises a butadiene-based rubber component as the core and which has an Si content of 300ppm or more, and further containing 0.1 to 3 parts by mass of a metal salt (D) of an organophosphoric ester per 100 parts by mass of the core-shell type graft copolymer (C).

(57) 要約: 高い難燃性と耐衝撃性を有し、さらに熱安定性に優れるポリカーボネート樹脂組成物を提供する。ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対し、有機スルホン酸金属塩(B)を0.001~1質量部、ブタジエン系ゴム成分をコアとし、Si含有量が300ppm以上であるコア/シェル型グラフト共重合体(C)を0.5~5質量部、さらに有機リン酸エステル金属塩(D)をコア/シェル型グラフト共重合体(C)100質量部に対し0.1~3質量部含有することを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。



WO 2014/171168 A1

明 細 書

発明の名称：ポリカーボネート樹脂組成物および成形品

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物および成形品に関し、詳しくは、高い難燃性と耐衝撃性を有し、かつ熱安定性に優れるポリカーボネート樹脂組成物およびそれを成形してなる成形品に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネート樹脂は、耐熱性、機械的物性、電気的特性に優れた樹脂であり、例えば、自動車材料、電気・電子機器材料、住宅材料、その他の工業分野における部品製造用材料等として幅広く利用されている。特に、難燃化されたポリカーボネート樹脂組成物は、コンピューター、ノートブック型パソコン、携帯電話、プリンター、複写機等のOA・情報機器等の部材として好適に使用されている。

[0003] ポリカーボネート樹脂に難燃性を付与する手段としては、従来、ハロゲン系難燃剤をポリカーボネート樹脂に配合することがなされてきた。しかしながら、塩素や臭素を含有するハロゲン系難燃剤を配合したポリカーボネート樹脂組成物は、熱安定性の低下を招いたり、成形加工時における成形機のスクリーや成形金型の腐食を招いたりすることがあった。これにかわる手法としてリン系難燃剤を配合したポリカーボネート樹脂組成物が、数多く採用（例えば、特許文献1～2を参照）されている。

[0004] このようにリン系難燃剤をポリカーボネート樹脂に含有させる手法は、リン化合物による樹脂表面の皮膜化、あるいは気相での燃焼ガスの希釈効果などにより、効果的に燃焼時間を短縮することができるが、一方でポリカーボネート樹脂が本来有する耐衝撃性が著しく低下するという欠点を有している。このため、さらにエラストマーを配合した処方とすることが行われる。本出願人は、このようなリン系難燃剤とエラストマーを配合したポリカーボネート樹脂組成物につき、特許文献3～7にあるような各種の提案をしてきた

。

[0005] すなわち、特許文献3では、芳香族ポリカーボネート樹脂にリン系難燃剤及び有機重合体被覆ポリフルオロエチレンという特別な滴下防止剤を配合することにより、成形表面における白点異物の発生を抑制したポリカーボネート樹脂組成物を、特許文献4では、芳香族ポリカーボネート樹脂にリン系難燃剤、ポリフルオロエチレン及び、第1、第2のビニル系単量体を特定の割合で共重合させたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を配合したポリカーボネート樹脂組成物を提案した。また、特許文献5では、芳香族ポリカーボネート樹脂にリン系難燃剤、ビニル系単量体をグラフトしたシリコーン／アクリル複合ゴム及び滴下防止剤を特定の割合で配合したポリカーボネート樹脂組成物を提案した。

[0006] また、特許文献6では、タルクを必須とし、芳香族ポリカーボネート樹脂にリン系難燃剤、ポリフルオロエチレン並びに、ポリオルガノシロキサン粒子の特定量存在下で第1、第2及び多官能性のビニル系単量体を特定の割合で共重合させたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を特定の割合で配合したポリカーボネート樹脂組成物を提案した。さらに、特許文献7では、ポリカーボネート樹脂にリン系難燃剤、フルオロポリマー、架橋ポリアルキルアクリレート系コアとアルキル（メタ）アクリレート系重合体系シェルを有する多層構造重合体、酸化チタン、カーボンブラック及び染顔料を特定の割合で配合したポリカーボネート樹脂組成物を提案した。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開昭59-202240号公報
特許文献2：特開昭62-4746号公報
特許文献3：特開2007-154173号公報
特許文献4：特開2008-280491号公報
特許文献5：特開2009-7487号公報
特許文献6：特開2008-285507号公報

特許文献7：特開2011-57888号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、近年、電気・電子機器部品等の分野に代表されるように、より高い性能が求められており、難燃性としてはUL94試験にてV-0レベルの高度の難燃性と高い耐衝撃性、さらには熱安定性に優れることが強く要求されている。しかしながら、前記した各特許文献の樹脂組成物は、必ずしもこれらの要求の全てを十分に満足できるものではなかった。

本発明はこのような課題に鑑みて創案されたもので、高い難燃性と耐衝撃性を有し、かつ熱安定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。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、有機スルホン酸金属塩の難燃剤とそれに組み合わせるエラストマーとして、ブタジエン系ゴム成分をコアとし、Si含有量が特定の量であるコア/シェル型グラフト共重合体を用い、さらにコア/シェル型グラフト共重合体と有機リン酸エステル金属塩をそれぞれ特定の量で組み合わせることにより、高度の難燃性と高い耐衝撃性及び熱安定性の全てを併せ有するポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

本発明は、以下のポリカーボネート樹脂組成物および成形品を提供する。

[0010] [1] ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対し、有機スルホン酸金属塩(B)を0.001~1質量部、ブタジエン系ゴム成分をコアとし、Si含有量が300ppm以上であるコア/シェル型グラフト共重合体(C)を0.5~5質量部、さらに有機リン酸エステル金属塩(D)をコア/シェル型グラフト共重合体(C)100質量部に対し0.1~3質量部含有することを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

[2] 有機スルホン酸金属塩(B)が、パーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ金属塩または芳香族スルホン酸アルカリ金属塩である上記[1]に記載

載のポリカーボネート樹脂組成物。

[3] コア／シェル型グラフト共重合体 (C) が、ブタジエン系ゴムに少なくとも1種のアルキル (メタ) アクリレートをグラフト重合してなるグラフト共重合体である上記 [1] または [2] に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[4] コア／シェル型グラフト共重合体 (C) のSi含有量が1000ppm以上である上記 [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] コア／シェル型グラフト共重合体 (C) のSi含有量が、1000~10000ppmである上記 [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] 上記 [1] ~ [5] 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成形品。

発明の効果

[0011] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物によれば、ブタジエン系ゴム成分をコアとし、Si含有量が300ppm以上であるコア／シェル型グラフト共重合体 (C) と有機スルホン酸金属塩 (B)、さらに有機リン酸エステル金属塩 (D) をそれぞれ上記特定量で併せて含有することにより、難燃性と耐衝撃性と熱安定性の全てを満足するポリカーボネート樹脂組成物材料を提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について実施形態及び例示物等を示して詳細に説明するが、本発明は以下に示す実施形態及び例示物等に限定して解釈されるものではない。

[0013] [概要]

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 (A) 100質量部に対し、有機スルホン酸金属塩 (B) を0.001~1質量部、ブタジエン系ゴム成分をコアとし、Si含有量が300ppm以上であるコ

ア／シェル型グラフト共重合体（C）を0.5～5質量部、さらに有機リン酸エステル金属塩（D）をコア／シェル型グラフト共重合体（C）100質量部に対し0.1～3質量部含有することを特徴とする。

[0014] [ポリカーボネート樹脂（A）]

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

[0015] ポリカーボネート樹脂は、一般式： $-[-O-X-O-C(=O)-]-$ で表される、炭酸結合を有する基本構造の重合体である。なお、式中、Xは、一般には炭化水素基であるが、種々の特性付与のためヘテロ原子、ヘテロ結合の導入されたXを用いてもよい。

[0016] また、ポリカーボネート樹脂は、炭酸結合に直接結合する炭素がそれぞれ芳香族炭素である芳香族ポリカーボネート樹脂、及び脂肪族炭素である脂肪族ポリカーボネート樹脂に分類できるが、いずれを用いることもできる。なかでも、耐熱性、機械的物性、電気的特性等の観点から、芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。

[0017] ポリカーボネート樹脂の具体的な種類に制限はないが、例えば、ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体とを反応させてなるポリカーボネート重合体が挙げられる。この際、ジヒドロキシ化合物及びカーボネート前駆体に加えて、ポリヒドロキシ化合物等を反応させるようにしてもよい。また、二酸化炭素をカーボネート前駆体として、環状エーテルと反応させる方法も用いてもよい。またポリカーボネート重合体は、直鎖状でもよく、分岐鎖状でもよい。さらに、ポリカーボネート重合体は1種の繰り返し単位からなる単重合体であってもよく、2種以上の繰り返し単位を有する共重合体であってもよい。このとき共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体等、種々の共重合形態を選択することができる。なお、通常、このようなポリカーボネート重合体は、熱可塑性の樹脂となる。

[0018] 芳香族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーのうち、芳香族ジヒド

ロキシ化合物の例としては、

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

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

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

[0019] 2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、1, 4-ビス（3-ヒドロキシフェノキシ）ベンゼン、1, 3-ビス（4-ヒドロキシフェノキシ）ベンゼン等のジヒドロキシジアリールエーテル類；

[0020] 2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（即ち、ビスフェノール A）、

1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、

2, 2-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、

2, 2-ビス（3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、

2-（4-ヒドロキシフェニル）-2-（3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、

1, 1-ビス（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン

、

2, 2-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、

2, 2-ビス（3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、

2-（4-ヒドロキシフェニル）-2-（3-シクロヘキシル-4-ヒドロ

キシフェニル) プロパン、

α , α' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) - 1, 4-ジイソプロピルベンゼン、

1, 3-ビス [2 - (4-ヒドロキシフェニル) - 2-プロピル] ベンゼン、

ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、

ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシルメタン、

ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、

ビス (4-ヒドロキシフェニル) (4-プロペニルフェニル) メタン、

ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、

ビス (4-ヒドロキシフェニル) ナフチルメタン、

1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、

1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) - 1-フェニルエタン、

1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) - 1-ナフチルエタン、

1, 1-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) ブタン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、

1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、

1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、

1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、

4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、

2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ノナン、

1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) デカン、

1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、

等のビス (ヒドロキシアリール) アルカン類；

- [0021] 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, 3-ジメチルシクロヘキサ
ン、
1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 4-ジメチルシクロヘキサ
ン、
1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5-ジメチルシクロヘキサ
ン、
1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロ
ヘキサン、
1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 3, 5
-トリメチルシクロヘキサン、
1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-プロピル-5-メチルシク
ロヘキサン、
1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-tert-ブチル-シクロ
ヘキサン、
1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-tert-ブチル-シクロ
ヘキサン、
1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルシクロヘキサン、
1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、
等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；
- [0022] 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、
9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン等のカル
ド構造含有ビスフェノール類；
- [0023] 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；
- [0024] 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；

[0025] 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、
4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類；
等が挙げられる。

[0026] これらの中でもビス（ヒドロキシアリール）アルカン類が好ましく、中でもビス（4-ヒドロキシフェニル）アルカン類が好ましく、特に耐衝撃性、耐熱性の点から2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（即ち、ビスフェノールA）が好ましい。

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

[0027] また、脂肪族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーの例を挙げると、
エタン-1, 2-ジオール、プロパン-1, 2-ジオール、プロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-プロピルプロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、デカン-1, 10-ジオール等のアルカンジオール類；

[0028] シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)シクロヘキサノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-シクロブタン-1, 3-ジオール等のシクロアルカンジオール類；

[0029] エチレングリコール、2, 2'-オキシジエタノール（即ち、ジエチレングリコール）、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、スピログリコール等のグリコール類；

[0030] 1, 2-ベンゼンジメタノール、1, 3-ベンゼンジメタノール、1, 4

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

[0031] 1, 2-エポキシエタン(即ち、エチレンオキシド)、1, 2-エポキシプロパン(即ち、プロピレンオキシド)、1, 2-エポキシシクロペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 4-エポキシシクロヘキサン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、2, 3-エポキシノルボルナン、1, 3-エポキシプロパン等の環状エーテル類；等が挙げられる。

[0032] 芳香族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーのうち、カーボネート前駆体の例を挙げると、カルボニルハライド、カーボネートエステル等が使用される。なお、カーボネート前駆体は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0033] カルボニルハライドとしては、具体的には例えば、ホスゲン；ジヒドロキシ化合物のビスクロロホルメート体、ジヒドロキシ化合物のモノクロロホルメート体等のハロホルメート等が挙げられる。

[0034] カーボネートエステルとしては、具体的には例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等のジアリールカーボネート類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート類；ジヒドロキシ化合物のビスカーボネート体、ジヒドロキシ化合物のモノカーボネート体、環状カーボネート等のジヒドロキシ化合物のカーボネート体等が挙げられる。

[0035] ・ポリカーボネート樹脂の製造方法

ポリカーボネート樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、任意

の方法を採用できる。その例を挙げると、界面重合法、溶融エステル交換法、ピリジン法、環状カーボネート化合物の開環重合法、プレポリマーの固相エステル交換法などを挙げることができる。以下、これらの方法のうち特に好適なものについて具体的に説明する。

[0036] ・ ・ 界面重合法

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

[0037] ジヒドロキシ化合物及びカーボネート前駆体は、前述のとおりである。なお、カーボネート前駆体の中でもホスゲンを用いることが好ましく、ホスゲンを用いた場合の方法は特にホスゲン法と呼ばれる。

[0038] 反応に不活性な有機溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素等；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；などが挙げられる。なお、有機溶媒は、1 種を用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0039] アルカリ水溶液に含有されるアルカリ化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物が挙げられるが、中でも水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましい。なお、アルカリ化合物は、1 種を用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0040] アルカリ水溶液中のアルカリ化合物の濃度に制限は無いが、通常、反応のアルカリ水溶液中の pH を 10 ~ 12 にコントロールするために、5 ~ 10

質量%で使用される。また、例えばホスゲンを吹き込むに際しては、水相の pH が 10~12、好ましくは 10~11 になる様にコントロールするために、ビスフェノール化合物とアルカリ化合物とのモル比を、通常 1 : 1.9 以上、中でも 1 : 2.0 以上、また、通常 1 : 3.2 以下、中でも 1 : 2.5 以下とすることが好ましい。

[0041] 重合触媒としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリヘキシルアミン等の脂肪族三級アミン；N, N' -ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N' -ジエチルシクロヘキシルアミン等の脂環式三級アミン；N, N' -ジメチルアニリン、N, N' -ジエチルアニリン等の芳香族三級アミン；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等；ピリジン；グアニン；グアニジンの塩；等が挙げられる。なお、重合触媒は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0042] 分子量調節剤としては、例えば、一価のフェノール性水酸基を有する芳香族フェノール；メタノール、ブタノールなどの脂肪族アルコール；メルカプタン；フタル酸イミド等が挙げられるが、中でも芳香族フェノールが好ましい。このような芳香族フェノールとしては、具体的に、m-メチルフェノール、p-メチルフェノール、m-プロピルフェノール、p-プロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-長鎖アルキル置換フェノール等のアルキル基置換フェノール；イソプロパニルフェノール等のビニル基含有フェノール；エポキシ基含有フェノール；o-オキシ安息香酸、2-メチル-6-ヒドロキシフェニル酢酸等のカルボキシル基含有フェノール；等が挙げられる。なお、分子量調整剤は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0043] 分子量調節剤の使用量は、ジヒドロキシ化合物 100モルに対して、通常 0.5モル以上、好ましくは 1モル以上であり、また、通常 50モル以下、好ましくは 30モル以下である。分子量調整剤の使用量をこの範囲とするこ

とで、ポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性及び耐加水分解性を向上させることができる。

[0044] 反応の際に、反応基質、反応媒、触媒、添加剤等を混合する順番は、所望のポリカーボネート樹脂が得られる限り任意であり、適切な順番を任意に設定すればよい。例えば、カーボネート前駆体としてホスゲンを用いた場合には、分子量調節剤はジヒドロキシ化合物とホスゲンとの反応（ホスゲン化）の時から重合反応開始時までの間であれば任意の時期に混合できる。

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

[0045] ・・ 溶融エステル交換法

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

[0046] ジヒドロキシ化合物は、前述の通りである。

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

[0047] ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの比率は所望のポリカーボネート樹脂が得られる限り任意であるが、ジヒドロキシ化合物1モルに対して、炭酸ジエステルを等モル量以上用いることが好ましく、中でも1.01モル以上用いることがより好ましい。なお、上限は通常1.30モル以下である。このような範囲にすることで、末端水酸基量を好適な範囲に調整できる。

[0048] ポリカーボネート樹脂では、その末端水酸基量が熱安定性、加水分解安定性、色調等に大きな影響を及ぼす傾向がある。このため、公知の任意の方法

によって末端水酸基量を必要に応じて調整してもよい。エステル交換反応においては、通常、炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物との混合比率；エステル交換反応時の減圧度などを調整することにより、末端水酸基量を調整したポリカーボネート樹脂を得ることができる。なお、この操作により、通常は得られるポリカーボネート樹脂の分子量を調整することもできる。

[0049] 炭酸ジエステルとジヒドロキシ化合物との混合比率を調整して末端水酸基量を調整する場合、その混合比率は前記の通りである。

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

[0050] 熔融エステル交換法によりポリカーボネート樹脂を製造する際には、通常、エステル交換触媒が使用される。エステル交換触媒は任意のものを使用できる。なかでも、例えばアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を用いることが好ましい。また補助的に、例えば塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物などの塩基性化合物を併用してもよい。なお、エステル交換触媒は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0051] 熔融エステル交換法において、反応温度は通常100～320℃である。また、反応時の圧力は通常2 mmHg以下の減圧条件である。具体的操作としては、前記の条件で、芳香族ヒドロキシ化合物等の副生成物を除去しながら、熔融重縮合反応を行えばよい。

[0052] 熔融重縮合反応は、バッチ式、連続式のいずれの方法でも行うことができる。バッチ式で行う場合、反応基質、反応媒、触媒、添加剤等を混合する順番は、所望の芳香族ポリカーボネート樹脂が得られる限り任意であり、適切な順番を任意に設定すればよい。ただし中でも、ポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂組成物の安定性等を考慮すると、熔融重縮合反応は連

続式で行うことが好ましい。

[0053] 溶融エステル交換法においては、必要に応じて、触媒失活剤を用いてもよい。触媒失活剤としてはエステル交換触媒を中和する化合物を任意に用いることができる。その例を挙げると、イオウ含有酸性化合物及びその誘導体などが挙げられる。なお、触媒失活剤は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0054] 触媒失活剤の使用量は、前記のエステル交換触媒が含有するアルカリ金属又はアルカリ土類金属に対して、通常0.5当量以上、好ましくは1当量以上であり、また、通常10当量以下、好ましくは5当量以下である。更には、芳香族ポリカーボネート樹脂に対して、通常1ppm以上であり、また、通常100ppm以下、好ましくは20ppm以下である。

[0055] ・ポリカーボネート樹脂に関するその他の事項

ポリカーボネート樹脂の分子量は任意であり、適宜選択して決定すればよいが、溶液粘度から換算した粘度平均分子量 $[M_v]$ は、通常10,000以上、好ましくは16,000以上、より好ましくは17,000以上であり、また、通常40,000以下、好ましくは30,000以下、より好ましくは24,000以下である。粘度平均分子量を前記範囲の下限値以上とすることにより、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の機械的強度をより向上させることができ、機械的強度の要求の高い用途に用いる場合により好ましいものとなる。一方、粘度平均分子量を前記範囲の上限値以下とすることにより本発明のポリカーボネート樹脂組成物の流動性低下を抑制して改善でき、成形加工性を高めて薄肉成形加工を容易に行うこともできる。

なお、粘度平均分子量の異なる2種類以上のポリカーボネート樹脂を混合して用いてもよく、この場合には、粘度平均分子量が上記の好適な範囲外であるポリカーボネート樹脂を混合してもよい。

[0056] なお、粘度平均分子量 $[M_v]$ とは、溶媒としてメチレンクロライドを使用し、ウベローデ粘度計を用いて温度20℃での極限粘度 $[\eta]$ (単位 dl/g) を求め、Schneilの粘度式、すなわち、 $\eta = 1.23 \times 10^{-4}$

$M_v^{0.83}$ から算出される値を意味する。また極限粘度 $[\eta]$ とは、各溶液濃度 $[C]$ (g/dl) での比粘度 $[\eta_{sp}]$ を測定し、下記式により算出した値である。

[数1]

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

- [0057] ポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度は任意であり、適宜選択して決定すればよいが、通常1,000ppm以下、好ましくは800ppm以下、より好ましくは600ppm以下である。これにより本発明のポリカーボネート樹脂組成物の滞留熱安定性及び色調をより向上させることができる。また、その下限は、特に溶融エステル交換法で製造されたポリカーボネート樹脂では、通常10ppm以上、好ましくは30ppm以上、より好ましくは40ppm以上である。これにより、分子量の低下を抑制し、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の機械的特性をより向上させることができる。
- [0058] なお、末端水酸基濃度の単位は、ポリカーボネート樹脂の質量に対する、末端水酸基の質量をppmで表示したものである。その測定方法は、四塩化チタン/酢酸法による比色定量 (Macromol. Chem. 88 215 (1965) に記載の方法) である。
- [0059] ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネート樹脂単独 (ポリカーボネート樹脂単独とは、ポリカーボネート樹脂の1種のみを含む態様に限定されず、例えば、モノマー組成や分子量が互いに異なる複数種のポリカーボネート樹脂を含む態様を含む意味で用いる。) で用いてもよく、ポリカーボネート樹脂と他の熱可塑性樹脂とのアロイ (混合物) とを組み合わせ用いてもよい。さらに、例えば、難燃性や耐衝撃性をさらに高める目的で、ポリカーボネート樹脂を、シロキサン構造を有するオリゴマーまたはポリマーとの共重合体；熱酸化安定性や難燃性をさらに向上させる目的でリン原子を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーとの共重合体；熱酸化安定性を向上させる目的で、ジヒドロキシアントラキノン構造を有するモノマー、オリゴマーま

たはポリマーとの共重合体；光学的性質を改良するためにポリスチレン等のオレフィン系構造を有するオリゴマーまたはポリマーとの共重合体；耐薬品性を向上させる目的でポリエステル樹脂オリゴマーまたはポリマーとの共重合体；等の、ポリカーボネート樹脂を主体とする共重合体として構成してもよい。

[0060] また、成形品の外観の向上や流動性の向上を図るため、ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネートオリゴマーを含有していてもよい。このポリカーボネートオリゴマーの粘度平均分子量 $[M_v]$ は、通常1,500以上、好ましくは2,000以上であり、また、通常9,500以下、好ましくは9,000以下である。さらに、含有されるポリカーボネートオリゴマーは、ポリカーボネート樹脂（ポリカーボネートオリゴマーを含む）の30質量%以下とすることが好ましい。

[0061] さらにポリカーボネート樹脂は、バージン原料だけでなく、使用済みの製品から再生されたポリカーボネート樹脂（いわゆるマテリアルリサイクルされたポリカーボネート樹脂）であってもよい。前記の使用済みの製品としては、例えば、光学ディスク等の光記録媒体；導光板；自動車窓ガラス、自動車ヘッドランプレンズ、風防等の車両透明部材；水ボトル等の容器；メガネレンズ；防音壁、ガラス窓、波板等の建築部材などが挙げられる。また、製品の不適合品、スプルー、ランナー等から得られた粉碎品またはそれらを溶融して得たペレット等も使用可能である。

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

[0062] [有機スルホン酸金属塩（B）]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、難燃剤として、有機スルホン酸

金属塩（B）を含有し、その含有量は、ポリカーボネート樹脂（A）100質量部に対し、0.001～1質量部であることを特徴とする。有機スルホン酸金属塩（B）をこのような量で含有することで、ポリカーボネート樹脂の燃焼時の炭化層形成を促進し、難燃性をより高めることができると共に、ポリカーボネート樹脂が有する耐衝撃性等の機械的物性、耐熱性、電気的特性などの性質を良好に維持できる。

[0063] 有機スルホン酸金属塩（B）の金属としては、特に制限はないが、好ましくは、ナトリウム、リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属が挙げられる。

これらの中ではアルカリ金属が好ましく、ナトリウム、カリウム、セシウムまたはリチウムがより好ましく、さらにはナトリウム、カリウム、セシウムが、特にはナトリウム、カリウムが好ましい。中でも難燃性と耐加水分解性との観点からはカリウムが好ましい。

[0064] 有機スルホン酸金属塩（B）のうち、好ましいものとしては、含フッ素脂肪族スルホン酸の金属塩、含フッ素脂肪族スルホン酸イミドの金属塩、芳香族スルホン酸の金属塩、芳香族スルホンアミドの金属塩が挙げられる。

[0065] その中でも好ましいものの具体例を挙げると、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸リチウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ナトリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸セシウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、ペンタフルオロエタンスルホン酸カリウム、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸カリウム、デカフルオロ-4-（ペンタフルオロエチル）シクロヘキサンスルホン酸カリウム等の、分子中に少なくとも1つのC-F結合を有する含フッ素脂肪族スルホン酸のアルカリ金属塩；

[0066] ノナフルオロブタンスルホン酸マグネシウム、ノナフルオロブタンスルホン酸カルシウム、ノナフルオロブタンスルホン酸バリウム、トリフルオロメ

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

[0067] ジフルオロメタンジスルホン酸ジナトリウム、ジフルオロメタンジスルホン酸ジカリウム、テトラフルオロエタンジスルホン酸ジナトリウム、テトラフルオロエタンジスルホン酸ジカリウム、ヘキサフルオロプロパンジスルホン酸ジカリウム、ヘキサフルオロイソプロパンジスルホン酸ジカリウム、オクタフルオロブタンジスルホン酸ジナトリウム、オクタフルオロブタンジスルホン酸ジカリウム等の、分子中に少なくとも1つのC-F結合を有する含フッ素脂肪族ジスルホン酸のアルカリ金属塩；等の、含フッ素脂肪族スルホン酸の金属塩、

[0068] ビス（パーフルオロプロパンスルホニル）イミドリチウム、ビス（パーフルオロプロパンスルホニル）イミドナトリウム、ビス（パーフルオロプロパンスルホニル）イミドカリウム、ビス（パーフルオロブタンスルホニル）イミドリチウム、ビス（パーフルオロブタンスルホニル）イミドナトリウム、ビス（パーフルオロブタンスルホニル）イミドカリウム、トリフルオロメタン（ペンタフルオロエタン）スルホニルイミドカリウム、トリフルオロメタン（ノナフルオロブタン）スルホニルイミドナトリウム、トリフルオロメタン（ノナフルオロブタン）スルホニルイミドカリウム、トリフルオロメタン等の、分子中に少なくとも1つのC-F結合を有する含フッ素脂肪族ジスルホン酸イミドのアルカリ金属塩；

[0069] シクロヘキサフルオロプロパン-1, 3-ビス（スルホニル）イミドリチウム、シクロヘキサフルオロプロパン-1, 3-ビス（スルホニル）イミドナトリウム、シクロヘキサフルオロプロパン-1, 3-ビス（スルホニル）イミドカリウム等の、分子中に少なくとも1つのC-F結合を有する環状含フッ素脂肪族スルホンイミドのアルカリ金属塩；等の、含フッ素脂肪族スルホン酸イミドの金属塩、

[0070] ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルス

ルホン-3-スルホン酸カリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、（ポリ）スチレンスルホン酸ナトリウム、パラトルエンスルホン酸ナトリウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸カリウム、スチレンスルホン酸カリウム、（ポリ）スチレンスルホン酸カリウム、パラトルエンスルホン酸カリウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、トリクロロベンゼンスルホン酸カリウム、ベンゼンスルホン酸セシウム、（ポリ）スチレンスルホン酸セシウム、パラトルエンスルホン酸セシウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸セシウム、トリクロロベンゼンスルホン酸セシウム等の、分子中に少なくとも1種の芳香族基を有する芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩；

[0071] パラトルエンスルホン酸マグネシウム、パラトルエンスルホン酸カルシウム、パラトルエンスルホン酸ストロンチウム、パラトルエンスルホン酸バリウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸マグネシウム、（分岐）ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム等の、分子中に少なくとも1種の芳香族基を有する芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩；等の、芳香族スルホン酸金属塩等、

[0072] サッカリンのナトリウム塩、N-（p-トリルスルホニル）-p-トルエンスルホイミドのカリウム塩、N-（N'-ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミドのカリウム塩、N-（フェニルカルボキシル）-スルファニルイミドのカリウム塩等の、分子中に少なくとも1種の芳香族基を有する芳香族スルホンアミドのアルカリ金属塩；等の、芳香族スルホンアミドの金属塩等が挙げられる。

[0073] 上述した例示物の中でも、含フッ素脂肪族スルホン酸金属塩、芳香族スルホン酸金属塩がより好ましく、含フッ素脂肪族スルホン酸金属塩が、特に好ましい。

また、含フッ素脂肪族スルホン酸金属塩としては、分子中に少なくとも1つのC-F結合を有する含フッ素脂肪族スルホン酸のアルカリ金属塩がより

好ましく、パーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩が特に好ましく、具体的にはノナフルオロブタンスルホン酸カリウム等が好ましい。

芳香族スルホン酸金属塩としては、芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩がより好ましく、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム等のジフェニルスルホン-スルホン酸のアルカリ金属塩；パラトルエンスルホン酸ナトリウム、及びパラトルエンスルホン酸カリウム、パラトルエンスルホン酸セシウム等のパラトルエンスルホン酸のアルカリ金属塩；が特に好ましく、パラトルエンスルホン酸のアルカリ金属塩がさらに好ましい。

[0074] なお、有機スルホン酸金属塩（B）は1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0075] 有機スルホン酸金属塩（B）の含有量は、ポリカーボネート樹脂（A）100質量部に対し、0.001～1質量部であるが、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.03質量部以上、さらに好ましくは0.05質量部以上、特には0.07質量部以上であることが好ましく、また、好ましくは0.7質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下、さらに好ましくは0.3質量部以下、特には0.2質量部以下であることが好ましい。含有量が0.001質量部を下回る場合は十分な難燃性が得られにくく、1質量部を超えると、熱安定性や耐加水分解性が低下しやすい。

[0076] [コア／シェル型グラフト共重合体（C）]

本発明で用いるコア／シェル型グラフト共重合体（C）は、ブタジエン系ゴム成分をコアとするコア／シェル型グラフト共重合体であって、コア／シェル型グラフト共重合体（C）中のSi含有量が300ppm以上であることを特徴とする。

[0077] 本発明において、コア／シェル型グラフト共重合体（C）は、コアを形成するゴム成分はブタジエン系ゴム成分であり、コアがシロキサン系ゴム成分を主たる構成成分とするようなコア／シェル型グラフト共重合体ではない。

コアを形成するジエン系ゴム成分の具体例としては、ポリブタジエンゴム

、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ブタジエン三元共重合体（EPDM）等のブタジエン系ゴム等が好ましく挙げられ、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴムがより好ましい。

これらは、単独でも2種以上を混合して使用してもよい。

[0078] また、本発明に用いるコア/シェルグラフト共重合体における、ブタジエン系ゴムに、グラフト重合させるビニル単量体としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；

フェニルメタクリレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、ナフチルメタクリレート等のアリール（メタ）アクリレート；

グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有（メタ）アクリレート；等の（メタ）アクリレート系単量体が好ましいが、特にメチルメタクリレートが好ましい。

[0079] また、上記（メタ）アクリレート単量体のほかに、他のビニル系単量体を共重合することも可能であり、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン等が挙げられる。

[0080] コア/シェル型グラフト共重合体（C）のブタジエン系ゴム成分の含有量は、コア/シェル型グラフト共重合体（C）全体の質量を100質量%としたとき、好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、また好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは85質量%以下である。ブタジエン含有量を前記範囲内とすることで、飛躍的に難燃性、耐衝撃性を向上させることができる。

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

[0081] コア／シェル型グラフト共重合体（C）における、ブタジエン系ゴムにグラフト重合させるビニル単量体の含有量は、コア／シェル型グラフト共重合体（C）全体の質量を100質量%としたとき、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上、また好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下である。グラフトさせるビニル単量体含有量を前記範囲内とすることで、飛躍的に難燃性、耐衝撃性を向上させることができる。

グラフトさせるビニル単量体の割合が1質量%未満の場合は、グラフト共重合体（C）のポリカーボネート樹脂中への分散性が極端に低下し、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の耐衝撃性の低下や、外観不良を引き起こす可能性があり、50質量%を超える場合には、難燃性の悪化を引き起こす可能性がある。

[0082] また、コア／シェル型グラフト共重合体（C）は、その平均粒子径が80～800nmであることが好ましい。平均粒子径が80nmより小さくなると難燃性の悪化を引き起こす可能性があり、800nmより大きくなると外観不良を引き起こすおそれがある。さらに好ましい平均粒子径の範囲は120～400nmであり、この範囲で最も安定な耐衝撃性の発現が期待できる。

[0083] コア／シェル型グラフト共重合体を製造する方法は、公知であり、本発明においても、公知の方法が採用できる。グラフト共重合体（C）の製造する際の重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などのいずれの方法であってもよく、共重合の方式は一段グラフトでも多段グラフトであってもよい。なかでも、乳化重合で行うのが最も容易であり、好ましい

方法である。

[0084] 本発明において、コア／シェル型グラフト共重合体（C）のSi含有量が300ppm以上であることを特徴とする。コア／シェル型グラフト共重合体（C）に、ケイ酸ナトリウム、二酸化ケイ素、アルミノケイ酸塩等の無機のケイ素化合物を含有させ、これを有機リン酸エステル金属塩（D）と組み合わせることで、難燃性と耐衝撃性と熱安定性を高度にバランスよく両立させることができることが見出された。そのSi含有量は300ppm以上であることが必要であり、好ましくは500ppm以上、より好ましくは700ppm以上、さらに好ましくは1000ppm以上、特に好ましくは1200ppm以上であり、好ましくは10000ppm以下、より好ましくは8000ppm以下である。

Si含有量をこのような量とすることにより、高い難燃性と耐衝撃性を有し、さらに熱安定性を良好にすることができる。Si含有量の調整は、上記したようなケイ素化合物の配合量を調整することにより容易に行うことができる。

[0085] なお、コア／シェル型グラフト共重合体（C）中のSi含有量は、実施例に後述される蛍光X線分析により求められる。

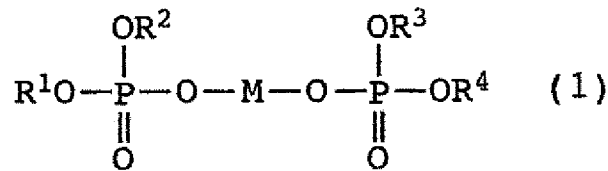
[0086] コア／シェル型グラフト共重合体（C）の含有量は、ポリカーボネート樹脂（A）100質量部に対して、0.5～5質量部の範囲であり、好ましくは0.7質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、好ましくは4質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。0.5質量部未満であると本発明の目的とする難燃性と耐衝撃性と熱安定性の改良効果が得られず、5質量部を超えると耐熱性の低下を生じ且つポリカーボネート樹脂組成物の難燃性の悪化を引き起こす。

[0087] [有機リン酸エステル金属塩（D）]

本発明において、有機スルホン酸金属塩（B）およびコア／シェル型グラフト共重合体（C）と併用する有機リン酸エステル金属塩（D）とは、リン原子にアルコキシ基又はアリールオキシ基が1～3個結合した部分構造を有

するものである。なお、これらのアルコキシ基やアリアルオキシ基には、さらに置換基が結合していてもよい。好ましくは下記一般式（１）、（２）、（３）及び（４）で表される有機リン酸エステル金属塩から成る群より選ばれた少なくとも一種である有機リン酸エステル金属塩であり、一般式（１）～（４）の有機リン酸エステル金属塩を二種以上組み合わせて使用してもよい。

[0088] [化1]



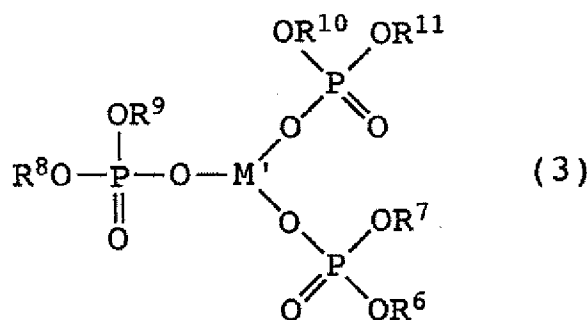
（一般式（１）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリアル基を表わし、 M はアルカリ土類金属および亜鉛より選ばれる金属原子を表す。）

[0089] [化2]



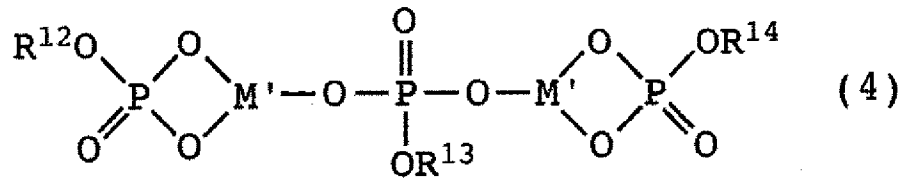
（一般式（２）中、 R^5 はアルキル基またはアリアル基を表し、 M はアルカリ土類金属および亜鉛より選ばれる金属原子を表す。）

[0090] [化3]



（一般式（３）中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリアル基を表し、 M' は３価の金属イオンとなる金属原子を表す。）

[0091] [化4]



(一般式(4)中、 $R^{12} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリール基を表す。 M' は3価の金属イオンとなる金属原子を表し、2つの M' はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

[0092] 一般式(1)～(4)中、 $R^1 \sim R^{14}$ は、好ましくは、それぞれ、炭素数1～30のアルキル基または炭素数6～30のアリール基であり、より好ましくは、それぞれ、炭素数2～25のアルキル基であり、特に好ましくは、それぞれ、炭素数6～23のアルキル基である。難燃性と耐衝撃性と熱安定性の観点から、炭素数2～25のアルキル基であるのが好ましく、更には炭素数6～23のアルキル基であるのが最も好ましい。アルキル基としては、オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等が好ましく挙げられる。また、一般式(1)～(2)中の M は好ましくは亜鉛原子であり、一般式(3)～(4)中の M' は好ましくはアルミニウム原子である。

[0093] 有機リン酸エステル金属塩としては、好ましくは、前記一般式(1)で表される有機リン酸エステル金属塩と前記一般式(2)で表される有機リン酸エステル金属塩の混合物であり、より好ましくは一般式(1)及び(2)中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ炭素数2～25のアルキル基であり、特に好ましくは前記一般式(1)および前記一般式(2)中の M が亜鉛である。さらに、前記一般式(1)で表される有機リン酸エステル金属塩と前記一般式(2)で表される有機リン酸エステル金属塩の混合物の質量比は、10/90～90/10であることが好ましく、より好ましくは20/80～60/40であり、特に好ましくは30/70～50/50である。

[0094] 有機リン酸エステル化合物の好ましい具体例としては一般式(1)の化合

物としてはビス（ジステアリルアシッドホスフェート）亜鉛塩、一般式（2）の化合物としてはモノステアリルアシッドホスフェート亜鉛塩、一般式（3）の化合物としてはトリス（ジステアリルアシッドホスフェート）アルミニウム塩、一般式（4）の化合物としては1個のモノステアリルアシッドホスフェートと2個のモノステアリルアシッドホスフェートアルミニウム塩との塩等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また混合物として用いてもよい。

[0095] 有機リン酸エステル金属塩（D）の含有量は、コア／シェル型グラフト共重合体（C）100質量部に対し0.1～3質量部であり、好ましくは0.1～2.5質量部、より好ましくは0.1～2質量部である。有機リン酸エステル金属塩（D）を前記範囲内とすることで、良好な熱安定性を示すポリカーボネート樹脂組成物が得られる。

[0096] [含フッ素樹脂]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、含フッ素樹脂を含有することが好ましく、その量は、ポリカーボネート樹脂（A）100質量部に対し、好ましくは0.001～1質量部である。含フッ素樹脂は、1種類を用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で併用してもよい。このように含フッ素樹脂を含有することで、樹脂組成物の熔融特性を改良することができ、燃焼時の滴下防止性を向上させることができる。

[0097] 含フッ素樹脂の含有量は、0.001質量部より少ないと、難燃性向上効果が不十分になりやすく、1質量部を超えると、熱可塑性樹脂組成物を成形した成形品の外観不良や機械的強度の低下が生じやすい。含フッ素樹脂の含有量は、ポリカーボネート樹脂（A）100質量部に対し、より好ましくは0.01質量部以上、さらに好ましくは0.05質量部以上、特に好ましくは0.1質量部以上であり、また、より好ましくは0.9質量部以下、さらに好ましくは0.8質量部以下、特に好ましくは0.6質量部以下である。

[0098] 含フッ素樹脂としては、フルオロオレフィン樹脂が好ましい。フルオロオレフィン樹脂は、通常フルオロエチレン構造を含む重合体あるいは共重合体

であり、具体例としては、ジフルオロエチレン樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂等が挙げられるが、なかでもテトラフルオロエチレン樹脂が好ましい。

また、この含フッ素樹脂としては、フィブリル形成能を有するものが好ましく、具体的には、フィブリル形成能を有するフルオロオレフィン樹脂が挙げられる。このように、フィブリル形成能を有することで、燃焼時の滴下防止性が著しく向上する傾向にある。

[0099] また、含フッ素樹脂として、有機重合体被覆フルオロオレフィン樹脂も好適に使用することができる。有機重合体被覆フルオロオレフィン樹脂を用いることで、分散性が向上し、成形品の表面外観が向上し、表面異物を抑制できる。有機重合体被覆フルオロオレフィン樹脂は、公知の種々の方法により製造でき、例えば（１）ポリフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合して、凝固またはスプレードライにより粉体化して製造する方法、（２）ポリフルオロエチレン粒子水性分散液存在下で、有機系重合体を構成する単量体を重合した後、凝固またはスプレードライにより粉体化して製造する方法、（３）ポリフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合した分散液中で、エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳化重合した後、凝固またはスプレードライにより粉体化して製造する方法、等が挙げられる。

[0100] フルオロオレフィン樹脂を被覆する有機系重合体を生成するための単量体としては、ポリカーボネート樹脂に配合する際の分散性の観点から、ポリカーボネート樹脂との親和性が高いものが好ましく、芳香族ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、シアン化ビニル系単量体がより好ましい。

[0101] [リン系安定剤]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、リン系安定剤を含有することが好ましい。リン系安定剤としては、公知の任意のものを使用できる。具体例を挙げると、リン酸、ホスホン酸、亜リン酸、ホスフィン酸、ポリリン酸など

のリンのオキソ酸；酸性ピロリン酸ナトリウム、酸性ピロリン酸カリウム、酸性ピロリン酸カルシウムなどの酸性ピロリン酸金属塩；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸セシウム、リン酸亜鉛など第1族または第2B族金属のリン酸塩；有機ホスフェート化合物、有機ホスファイト化合物、有機ホスホナイト化合物などが挙げられるが、有機ホスファイト化合物が特に好ましい。

[0102] 有機ホスファイト化合物としては、トリフェニルホスファイト、トリス（モノニルフェニル）ホスファイト、トリス（モノニル／ジニル・フェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステアリルホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト等が挙げられる。このような、有機ホスファイト化合物としては、具体的には、例えば、ADEKA社製「アデカスタブ1178」、「アデカスタブ2112」、「アデカスタブHP-10」、城北化学工業社製「JP-351」、「JP-360」、「JP-3CP」、BASF社製「イルガフォス168」等が挙げられる。

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

[0103] リン系安定剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂（A）100質量部に対して、通常0.001質量部以上、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.03質量部以上であり、また、通常1質量部以下、好ましくは0.7質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下である。リン系安定剤の含有量が前記範囲の下限値未満の場合は、熱安定効果が不十分となる可能性があり、リン系安定剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、効果が頭打ちとなり経済的でなくなる可能性がある。

[0104] [フェノール系安定剤]

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

[0105] なかでも、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートが好ましい。このようなフェノール系酸化防止剤としては、具体的には、例えば、BASF社製「イルガノックス1010」、「イルガノックス

1076」、ADEKA社製「アデカスタブAO-50」、「アデカスタブAO-60」等が挙げられる。

なお、フェノール系安定剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

[0106] フェノール系安定剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対して、通常0.001質量部以上、好ましくは0.01質量部以上であり、また、通常1質量部以下、好ましくは0.5質量部以下である。フェノール系安定剤の含有量が前記範囲の下限值未満の場合は、フェノール系安定剤としての効果が不十分となる可能性があり、フェノール系安定剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、効果が頭打ちとなり経済的でなくなる可能性がある。

[0107] [離型剤]

また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、離型剤を含有することも好ましい。離型剤としては、例えば、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステル、数平均分子量200~15,000の脂肪族炭化水素化合物、ポリシロキサン系シリコンオイルなどが挙げられる。

[0108] 脂肪族カルボン酸としては、例えば、飽和または不飽和の脂肪族一価、二価または三価カルボン酸を挙げることができる。ここで脂肪族カルボン酸とは、脂環式のカルボン酸も包含する。これらの中で好ましい脂肪族カルボン酸は、炭素数6~36の一価または二価カルボン酸であり、炭素数6~36の脂肪族飽和一価カルボン酸がさらに好ましい。かかる脂肪族カルボン酸の具体例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、テトラリアコンタン酸、モンタン酸、アジピン酸、アゼライン酸などが挙げられる。

[0109] 脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルにおける脂肪族カルボン酸としては、例えば、前記脂肪族カルボン酸と同じものが使用できる。一方、アルコールとしては、例えば、飽和または不飽和の一価または多価アルコール

が挙げられる。これらのアルコールは、フッ素原子、アリアル基などの置換基を有していてもよい。これらの中では、炭素数30以下の一価または多価の飽和アルコールが好ましく、炭素数30以下の脂肪族飽和一価アルコールまたは脂肪族飽和多価アルコールがさらに好ましい。なお、ここで脂肪族とは、脂環式化合物も包含する用語として使用される。

[0110] かかるアルコールの具体例としては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、2, 2-ジヒドロキシペルフルオロプロパノール、ネオペンチレングリコール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0111] なお、上記のエステルは、不純物として脂肪族カルボン酸及び／またはアルコールを含有していてもよい。また、上記のエステルは、純物質であってもよいが、複数の化合物の混合物であってもよい。さらに、結合して一つのエステルを構成する脂肪族カルボン酸及びアルコールは、それぞれ、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0112] 脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルの具体例としては、蜜ロウ（ミリシルパルミテートを主成分とする混合物）、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸ステアリル、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート等が挙げられる。

[0113] 数平均分子量200～15,000の脂肪族炭化水素としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュアトロプシュワックス、炭素数3～12の α -オレフィンオリゴマー等が挙げられる。なお、ここで脂肪族炭化水素としては、脂環式炭化水素も含まれる。また、これらの炭化水素は部分酸化されていてもよ

い。

[0114] これらの中では、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスまたはポリエチレンワックスの部分酸化物が好ましく、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスがさらに好ましい。

また、前記の脂肪族炭化水素の数平均分子量は、好ましくは5,000以下である。

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

[0115] ポリシロキサン系シリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、ジフェニルシリコンオイル、フッ素化アルキルシリコン等が挙げられる。

[0116] なお、上述した離型剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

[0117] 離型剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対して、通常0.001質量部以上、好ましくは0.01質量部以上であり、また、通常2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。離型剤の含有量が前記範囲の下限値未満の場合は、離型性の効果が十分でない場合があり、離型剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、耐加水分解性の低下、射出成形時の金型汚染などが生じる可能性がある。

[0118] [その他の成分]

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

[0119] ・その他の樹脂

その他の樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート樹脂などの熱可塑性ポリエステル樹脂；

ポリスチレン樹脂、高衝撃ポリスチレン樹脂（HIPS）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）などのスチレン系樹脂；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリメタクリレート樹脂等が挙げられる。

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

[0120] ・樹脂添加剤

樹脂添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、染顔料（カーボンブラックを含む）、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤などが挙げられる。なお、樹脂添加剤は1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

[0121] [ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法]

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

具体例を挙げると、ポリカーボネート樹脂（A）、有機スルホン酸金属塩（B）、コア／シェル型グラフト共重合体（C）及び有機リン酸エステル金属塩（D）、並びに、必要に応じて配合されるその他の成分を、例えばタンブラーやヘンシェルミキサーなどの各種混合機を用い予め混合した後、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸混練押出機、二軸混練押出機、ニーダーなどの混合機で熔融混練する方法が挙げられる。

[0122] また、例えば、各成分を予め混合せずに、または、一部の成分のみを予め混合し、フィーダーを用いて押出機に供給して熔融混練して、本発明のポリ

カーボネート樹脂組成物を製造することもできる。

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

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

[0123] 成形品の製造方法は、ポリカーボネート樹脂組成物について一般に採用されている成形法を任意に採用できる。その例を挙げると、射出成形法、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、二色成形法、ガスアシスト等の中空成形法、断熱金型を使用した成形法、急速加熱金型を使用した成形法、発泡成形（超臨界流体も含む）、インサート成形、IMC（インモールドコーティング成形）成形法、押出成形法、シート成形法、熱成形法、回転成形法、積層成形法、プレス成形法、ブロー成形法などが挙げられ、また、ホットランナー方式を使用した成形法を用いることも出来る。なかでも、射出成形法、超高速射出成形法、射出圧縮成形法などの射出成形法が好ましい。

[0124] [成形品]

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

実施例

[0125] 以下、実施例を示して本発明について更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定して解釈されるものではない。

なお、以下の説明において「部」とは、特に断らない限り質量基準に基づく「質量部」を表す。

実施例および比較例に使用した各成分は以下の表1のとおりである。

[0126] [表1]

成分	略号	
ポリカーボネート樹脂 (A)	A 1	三菱エンジニアリングプラスチックス社製「ユーピロンS3000F」 粘度平均分子量 (M _v) : 21000
	A 2	三菱エンジニアリングプラスチックス社製「ユーピロンH4000F」 粘度平均分子量 (M _v) : 16000
スルホン酸金属塩 (B)	B	ノナフルオロブタンスルホン酸カリウム 商品名: Bayowet C4 (ランクセス社製)
コア/シェル型グラフト共重合体 (C)	C 1	ブタジエン系ゴムをコアとし、シェルがメチルメタクリレート、スチレンからなるコア/シェル型グラフト共重合体 Si濃度: 2580 ppm
	C 2	ブタジエン系ゴムをコアとし、シェルがメチルメタクリレート、スチレンからなるコア/シェル型グラフト共重合体 Si濃度: 1300 ppm
	C 3	ブタジエン系ゴムをコアとし、シェルがメチルメタクリレート、スチレンからなるコア/シェル型グラフト共重合体 Si濃度: 520 ppm
	C 4	ブタジエン系ゴムをコアとし、シェルがメチルメタクリレートからなるコア/シェル型グラフト共重合体 Si濃度: 40 ppm
	C 5	ブタジエン系ゴムをコアとし、シェルがメチルメタクリレート、スチレンからなるコア/シェル型グラフト共重合体 Si濃度: 50 ppm
有機リン酸エステル金属塩 (D)	D	下記の化学式で示されるジステアリルアシッドホスフェートの亜鉛塩とモノステアリルアシッドホスフェートの亜鉛塩の混合物 商品名: JP-518Zn (城北化学社製) $\left[\left(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O} \right)_2 \text{P} \left(\text{O} \right) \text{O} \right]_2 \text{Zn}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O} - \text{P} \left(\text{O} \right) \text{O} \text{Zn}$
フルオロポリマー	E	ポリテトラフルオロエチレン 商品名: FA-500H (ダイキン工業社製)
安定剤	F 1	リン系酸化防止剤 トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト 商品名: アデカスタブ2112 (ADEKA社製)
	F 2	フェノール系酸化防止剤 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] 商品名: イルガノックス1010 (BASFジャパン社製)
離型剤	G 1	ステアリルテトラステアレート 商品名: VPG861 (コグニス・オレオケミカルズ・ジャパン社製)
	G 2	ステアリルステアレート 商品名: M-9676 (日油社製)

[0127] なお、コア/シェル型グラフト共重合体中のSi含有量は、蛍光X線分析

装置（Z S X P r i m u s、株式会社リガク製）を用いて測定した。管球はR h管球を使用し、真空雰囲気下で、照射領域30mmφで測定を実施した。

[0128]（実施例1～7、比較例1～5）

[樹脂ペレット製造]

表1に記載した各成分を、後記表3～4に記した割合（質量比）で配合し、タンブラーにて20分混合した後、1ベントを備えた日本製鋼所社製二軸押出機（TEX30HSS T）に供給し、スクリー回転数200rpm、吐出量15kg/時間、バレル温度280℃の条件で混練し、ストランド状に押出された熔融樹脂を水槽にて急冷し、ペレタイザーを用いてペレット化し、ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。

[0129] [難燃性評価 UL94試験]

上述の製造方法で得られたペレットを120℃で4時間乾燥させた後、住友重機械工業社製のSE100DU型射出成形機を用いて、シリンダー温度270℃、金型温度80℃の条件で射出成形し、長さ125mm、幅13mm、厚さ1.1mmのUL試験用試験片を成形した。

各ポリカーボネート樹脂組成物の難燃性の評価は、上述の方法で得られたUL試験用試験片を温度23℃、湿度50%の恒温室の中で48時間調湿し、米国アンダーライタース・ラボラトリーズ（UL）が定めているUL94試験（機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験）に準拠して行った。

UL94Vとは、鉛直に保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を10秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり、V-0、V-1及びV-2の難燃性を有するためには、以下の表2に示す基準を満たすことが必要となる。

[0130]

[表2]

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

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

なお、表中、「燃焼性」と表記する。

[0131] [耐衝撃性評価 シャルピー衝撃強度（単位：kJ/m²）]

ISO 179-1及び179-2に準拠し、以下の手順にて測定した。

得られたペレットを、射出成形機（住友重機械工業社製「SG75M11」）にて、シリンダー温度280℃、金型温度80℃、成形サイクル45秒の条件で、ISO 179-1、2に基づく3mm厚のノッチ付耐衝撃性試験片を作製し、23℃の温度でノッチ付シャルピー衝撃強度（kJ/m²）を測定した。数値が大きいほど、耐衝撃性が優れていることを意味する。

なお、表中、「ノッチ付シャルピー」と表記する。

[0132] [単位時間あたり流出量 Q値（単位：×10⁻²cm³/sec）]

前述の製造方法で得られたペレットを120℃で4時間以上乾燥した後、高架式フローテスターを用いて、280℃及び300℃の温度、荷重160kgfの条件下で組成物の単位時間あたりの流出量Q値（単位：×10⁻²cm³/sec）を測定し、また300℃と280℃でのQ値の差（ $\Delta Q = Q(300^\circ\text{C}) - Q(280^\circ\text{C})$ ）を求め、流動性を評価した。なお、オリフィスは直径1mm×長さ10mmのものを使用した。 ΔQ が小さいほど熱安定

性に優れることを意味する。

なお、表中、「Q値（280℃）」、「Q値（300℃）」及び「 ΔQ （300℃－280℃）」と表記する。

以上の評価結果を表3～4に示す。

[0133]

[表3]

		実施例						
成分	略号	1	2	3	4	5	6	7
ポリカーボネート樹脂(A)	A 1	59.16	59.16	59.16	59.16	59.16	59.16	59.16
	A 2	40.84	40.84	40.84	40.84	41.87	40.84	40.84
スルホン酸金属塩(B)	B	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
コア/シェル型グラフト共重合体(C)	C 1	2.06	2.06	2.06	2.06	1.03		
	C 2						2.06	
	C 3							2.06
	C 4							
	C 5							
有機リン酸エステル金属塩(D)	D	0.003	0.005	0.010	0.031	0.005	0.005	0.005
フルオロポリマー	E	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
安定剤	F 1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	F 2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
離型剤	G 1	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	G 2	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
共重合体(C)100質量部に対するリン酸エステル金属塩(D)の質量部		0.15	0.25	0.5	1.5	0.5	0.25	0.25
Q値 (280°C、 $\times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{sec}$)		15.9	15.3	15.3	16	15.6	15.1	14.9
Q値 (300°C、 $\times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{sec}$)		32.2	30.7	30.9	31.9	32.5	31.9	31.1
ΔQ (300°C-280°C)		16.3	15.4	15.6	15.9	16.9	16.8	16.2
燃焼性(1.1mmt)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
ノッチ付シャルピー (3mmt、kJ/m ²)		56	57	58	57	50	58	58

[0134]

[表4]

		比較例				
成分	略号	1	2	3	4	5
ポリカーボネート樹脂(A)	A 1	59.16	59.16	59.16	59.16	59.16
	A 2	40.84	40.84	40.84	40.84	40.84
スルホン酸金属塩(B)	B	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
コア/シェル型グラフト共重合体(C)	C 1	2.06			2.06	2.06
	C 2					
	C 3					
	C 4		2.06			
	C 5			2.06		
有機リン酸エステル金属塩(D)	D				0.001	0.103
フルオロポリマー	E	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
安定剤	F 1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	F 2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
離型剤	G 1	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	G 2	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
共重合体(C) 100質量部 に対するリン酸エステル 金属塩(D)の質量部					0.05	5
Q値 (280°C、 $\times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{sec}$)		18.9	15.4	15.7	18.2	19.2
Q値 (300°C、 $\times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{sec}$)		39.4	30.5	30.9	38.5	40.1
ΔQ (300°C-280°C)		20.5	15.1	15.2	20.3	20.9
燃焼性(1.1mmt)		V-0	V-1	V-1	V-0	V-0
ノッチ付シャルピー (3mmt、 kJ/m^2)		52	56	56	52	53

産業上の利用可能性

[0135] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、高い難燃性と耐衝撃性と熱安定

性に優れたポリカーボネート樹脂材料であるので、電気電子機器、OA機器、情報端末機器、家電製品等の部品に広く好適に利用でき、産業上の利用性は非常に高い。

請求の範囲

- [請求項1] ポリカーボネート樹脂（A）100質量部に対し、有機スルホン酸金属塩（B）を0.001～1質量部、ブタジエン系ゴム成分をコアとし、Si含有量が300ppm以上であるコア／シェル型グラフト共重合体（C）を0.5～5質量部、さらに有機リン酸エステル金属塩（D）をコア／シェル型グラフト共重合体（C）100質量部に対し0.1～3質量部含有することを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項2] 有機スルホン酸金属塩（B）がパーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ金属塩または芳香族スルホン酸アルカリ金属塩である請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項3] コア／シェル型グラフト共重合体（C）がブタジエン系ゴムに少なくとも1種のアシル（メタ）アクリレートグラフト重合してなるグラフト共重合体である請求項1または2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項4] コア／シェル型グラフト共重合体（C）のSi含有量が1000ppm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] コア／シェル型グラフト共重合体（C）のSi含有量が1000～10000ppmである請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～5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成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/052712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L69/00(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08K5/521(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L69/00, C08K5/42, C08K5/521, C08L51/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2007-99798 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 19 April 2007 (19.04.2007), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2008-285507 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2009-7487 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 15 January 2009 (15.01.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17 April, 2014 (17.04.14)	Date of mailing of the international search report 28 April, 2014 (28.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052712

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-57888 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 4990417 B2 (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 01 August 2012 (01.08.2012), entire text & US 2012/0301766 A1 & EP 2520617 A1 & WO 2012/067108 A1 & CN 102741346 A	1-6
A	JP 2012-126841 A (UMG ABS, Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), entire text (Family: none)	1-6
P,A	WO 2013/81161 A1 (Teijin Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L69/00(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08K5/521(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L69/00, C08K5/42, C08K5/521, C08L51/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-99798 A（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社） 2007.04.19, 全文（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2008-285507 A（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社） 2008.11.27, 全文全図（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2009-7487 A（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社） 2009.01.15, 全文全図（ファミリーなし）	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 17.04.2014	国際調査報告の発送日 28.04.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9 1 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-57888 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2011.03.24, 全文全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 4990417 B2 (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2012.08.01, 全文 & US 2012/0301766 A1 & EP 2520617 A1 & WO 2012/067108 A1 & CN 102741346 A	1-6
A	JP 2012-126841 A (ユーエムジー・エービーエス株式会社) 2012.07.05, 全文 (ファミリーなし)	1-6
P, A	WO 2013/81161 A1 (帝人株式会社) 2013.06.06, 全文 (ファミリー なし)	1-6