

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-94137

(P2020-94137A)

(43) 公開日 令和2年6月18日(2020.6.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 69/00 (2006.01)	CO8L 69/00	4J002
CO8K 7/14 (2006.01)	CO8K 7/14	
CO8K 3/38 (2006.01)	CO8K 3/38	
CO8K 5/521 (2006.01)	CO8K 5/521	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2018-233435 (P2018-233435)	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
(22) 出願日	平成30年12月13日 (2018.12.13)	(74) 代理人	100169085 弁理士 為山 太郎
		(72) 発明者	鬼澤 大光 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
		(72) 発明者	奥澤 俊介 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】熱伝導性、耐熱性、難燃性、剛性および絶縁性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A)ポリカーボネート樹脂(A成分)100重量部に対して、(B)ガラス繊維(B成分)20~60重量部、(C)平均粒子径が15~28 μ m、タップ密度が0.5g/ml以上である窒化ホウ素(C成分)5~40重量部、(D)臭素系難燃剤(D成分)5~30重量部および(E)含フッ素滴下防止剤(E成分)0.1~5重量部を含有することを特徴とする熱伝導性ポリカーボネート樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリカーボネート樹脂 (A 成分) 100 重量部に対して、(B) ガラス繊維 (B 成分) 20 ~ 60 重量部、(C) 平均粒子径が 15 ~ 28 μm 、タップ密度が 0.5 g / m¹ 以上である窒化ホウ素 (C 成分) 5 ~ 40 重量部、(D) 臭素系難燃剤 (D 成分) 5 ~ 30 重量部および (E) 含フッ素滴下防止剤 (E 成分) 0.1 ~ 5 重量部を含有することを特徴とする熱伝導性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 2】

A 成分 100 重量部に対して、(F) ホスフェート化合物 (F 成分) 0.01 ~ 1 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱伝導性ポリカーボネート樹脂組成物。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の熱伝導性ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性ポリカーボネート樹脂組成物およびその成形品に関する。さらに詳しくは、熱伝導性、耐熱性、難燃性、剛性および絶縁性に優れた熱可塑性樹脂組成物およびその成形品に関する。

【背景技術】

20

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、耐熱性、難燃性に優れ、また機械強度に優れた性質を有することから自動車の内装および外装部品の分野や OA 機器の分野、電気電子機器分野などに広く用いられている。近年は発生する熱を効率的に外部へ放熱するため、ポリカーボネート樹脂の熱伝導性を高めつつ、樹脂の耐熱性、難燃性、剛性、絶縁性に優れた熱可塑性樹脂組成物への要求が高まっている。

【0003】

これらの高分子組成物の熱伝導性を更に向上させる方法として、熱伝導性の高い炭素系材料を高分子材料に充填させた熱伝導性高分子材料が提案されている。例えば、高分子材料に黒鉛化炭素繊維を添加する方法 (特許文献 1 ~ 3 参照)、熱可塑性樹脂にピッチ系炭素繊維と鱗状黒鉛を添加する方法が公知であるが、絶縁性の低下や難燃性の低下など様々な課題があった。

30

【0004】

一方、絶縁性を維持したまま熱伝導率を向上させるためには酸化アルミニウムや窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、炭化ケイ素、石英、水酸化アルミニウムなどの金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物などの充填剤を添加することが知られているが、熱伝導性を向上させ、高い難燃性を発現させた熱可塑性樹脂を得ることは困難であった (特許文献 4 ~ 7 参照)。また、ポリカーボネート樹脂の絶縁性を維持したまま熱伝導性、難燃性など向上させるために特定の窒化ホウ素を使用したり、アミン系シランカップリング剤を添加することが知られているが、熱伝導性、耐熱性、難燃性、剛性が十分とはいえないのが現状である (特許文献 8、9 参照)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2002 - 88250 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 339171 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 112915 号公報

【特許文献 4】特開 2010 - 195890 号公報

【特許文献 5】特開 2008 - 239899 号公報

【特許文献 6】特開 2008 - 270709 号公報

50

【特許文献7】特開2011-12193号公報
 【特許文献8】特開2012-188579号公報
 【特許文献9】特開2013-203770号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記に鑑み、本発明の目的は、熱伝導性、耐熱性、難燃性、剛性および絶縁性に優れたポリカーボネート樹脂組成物およびその成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ポリカーボネート樹脂、ガラス繊維、特定の窒化ホウ素、臭素系難燃剤および含フッ素滴下防止剤を特性の割合で配合することにより、熱伝導性、耐熱性、難燃性、剛性および絶縁性に優れた熱伝導性ポリカーボネート樹脂組成物およびその成形品を得る方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明によれば、上記課題は(A)ポリカーボネート樹脂(A成分)100重量部に対して、(B)ガラス繊維(B成分)20~60重量部、(C)平均粒子径が15 μ m~28 μ m、タップ密度が0.5g/ml以上である窒化ホウ素(C成分)5~40重量部、(D)臭素系難燃剤5~30重量部(D成分)および(E)含フッ素滴下防止剤(E成分)0.1~5重量部を含有することを特徴とする熱伝導性ポリカーボネート樹脂組成物にて達成される。

【0009】

以下、本発明の詳細について説明する。

【0010】

(A成分：ポリカーボネート樹脂)

本発明において使用されるポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。反応方法の一例として界面重合法、溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法などを挙げることができる。

【0011】

ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ビフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、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)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、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、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)スルホキシド、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)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよび9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンなどが挙げられる。好ましい二価フェノールは、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカンであり、なかでも耐衝撃性の点からビスフェノールAが特に好ましく、汎用されている。

【0012】

本発明では、汎用のポリカーボネートであるビスフェノールA系のポリカーボネート以

10

20

30

40

50

外にも、他の2価フェノール類を用いて製造した特殊なポリカーボネートをA成分として使用することが可能である。

【0013】

例えば、2価フェノール成分の一部又は全部として、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(以下“BPM”と略称することがある)、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)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(以下“Bis-TMC”と略称することがある)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン及び9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(以下“BCF”と略称することがある)を用いたポリカーボネート(単独重合体又は共重合体)は、吸水による寸法変化や形態安定性の要求が特に厳しい用途に相当である。これらのBPA以外の2価フェノールは、該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分全体の5モル%以上、特に10モル%以上、使用するのが好ましい。

10

【0014】

殊に、高剛性かつより良好な耐加水分解性が要求される場合には、樹脂組成物を構成するA成分が次の(1)~(3)の共重合ポリカーボネートであるのが特に好適である。

(1) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPMが20~80モル%(より好適には40~75モル%、さらに好適には45~65モル%)であり、かつBCFが20~80モル%(より好適には25~60モル%、さらに好適には35~55モル%)である共重合ポリカーボネート。

20

(2) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPAが10~95モル%(より好適には50~90モル%、さらに好適には60~85モル%)であり、かつBCFが5~90モル%(より好適には10~50モル%、さらに好適には15~40モル%)である共重合ポリカーボネート。

(3) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPMが20~80モル%(より好適には40~75モル%、さらに好適には45~65モル%)であり、かつBis-TMCが20~80モル%(より好適には25~60モル%、さらに好適には35~55モル%)である共重合ポリカーボネート。

【0015】

これらの特殊なポリカーボネートは、単独で用いてもよく、2種以上を適宜混合して使用してもよい。また、これらを汎用されているビスフェノールA型のポリカーボネートと混合して使用することもできる。

30

【0016】

これらの特殊なポリカーボネートの製法及び特性については、例えば、特開平6-172508号公報、特開平8-27370号公報、特開2001-55435号公報及び特開2002-117580号公報等に詳しく記載されている。

【0017】

なお、上述した各種のポリカーボネートの中でも、共重合組成等を調整して、吸水率及びTg(ガラス転移温度)を下記の範囲にしたものは、ポリマー自体の耐加水分解性が良好で、かつ成形後の低反り性においても格段に優れているため、形態安定性が要求される分野では特に好適である。

40

(i) 吸水率が0.05~0.15%、好ましくは0.06~0.13%であり、かつTgが120~180であるポリカーボネート、あるいは

(ii) Tgが160~250、好ましくは170~230であり、かつ吸水率が0.10~0.30%、好ましくは0.13~0.30%、より好ましくは0.14~0.27%であるポリカーボネート。

【0018】

ここで、ポリカーボネートの吸水率は、直径45mm、厚み3.0mmの円板状試験片を用い、ISO62-1980に準拠して23の水中に24時間浸漬した後の水分率を測定した値である。また、Tg(ガラス転移温度)は、JIS K7121に準拠した示

50

差走査熱量計 (D S C) 測定により求められる値である。

【 0 0 1 9 】

カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、炭酸ジエステルまたはハロホルメートなどが使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメートなどが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

前記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重合法によってポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールが酸化するのを防止するための酸化防止剤などを使用してもよい。また本発明のポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂、芳香族または脂肪族 (脂環式を含む) の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂、二官能性アルコール (脂環式を含む) を共重合した共重合ポリカーボネート樹脂、並びにかかると二官能性カルボン酸および二官能性アルコールを共に共重合したポリエステルカーボネート樹脂を含む。また、得られたポリカーボネート樹脂の 2 種以上を混合した混合物であってもよい。

10

【 0 0 2 1 】

分岐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、ドリップ防止性能などを付与できる。かかる分岐ポリカーボネート樹脂に使用される三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または 4 , 6 - ジメチル - 2 , 4 , 6 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘプテン - 2 、 2 , 4 , 6 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘプタン、 1 , 3 , 5 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) ベンゼン、 1 , 1 , 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、 1 , 1 , 1 - トリス (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) エタン、 2 , 6 - ビス (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェノール、 4 - { 4 - [1 , 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン } - , - ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) ケトン、 1 , 4 - ビス (4 , 4 - ジヒドロキシトリフェニルメチル) ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも 1 , 1 , 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、 1 , 1 , 1 - トリス (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) エタンが好ましく、特に 1 , 1 , 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタンが好ましい。

20

30

【 0 0 2 2 】

分岐ポリカーボネートにおける多官能性芳香族化合物から誘導される構成単位は、2価フェノールから誘導される構成単位とかかると多官能性芳香族化合物から誘導される構成単位との合計 1 0 0 モル % 中、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 モル % 、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 9 モル % 、さらに好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 8 モル % である。

【 0 0 2 3 】

また、特に溶融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造単位が生ずる場合があるが、かかる分岐構造単位量についても、2価フェノールから誘導される構成単位との合計 1 0 0 モル % 中、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 1 モル % 、より好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 0 . 9 モル % 、さらに好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 8 モル % であるものが好ましい。なお、かかる分岐構造の割合については 1 H - N M R 測定により算出することが可能である。

40

【 0 0 2 4 】

脂肪族の二官能性のカルボン酸は、 , - ジカルボン酸が好ましい。脂肪族の二官能性のカルボン酸としては例えば、セバシン酸 (デカン二酸) 、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、オクタデカン二酸、イコサン二酸などの直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸、並びにシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が好ましく挙げられる。二官能性アルコールとしては脂環族ジオールがより好適であり、例えばシクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、およびトリシクロデカンジメタノールなどが例示される。

50

【0025】

本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法である界面重合法、溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマー固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法などの反応形式は、各種の文献および特許公報などで良く知られている方法である。

【0026】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物を製造するにあたり、ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、12,500～32,000であることが好ましく、より好ましくは16,000～28,000、さらに好ましくは18,000～26,000である。粘度平均分子量が12,500未満のポリカーボネート樹脂では、良好な機械的特性が得られない場合がある。一方、粘度平均分子量が32,000を超えるポリカーボネート樹脂から得られる樹脂組成物は、難燃性に劣る場合がある。

10

【0027】

本発明でいう粘度平均分子量は、まず、次式にて算出される比粘度 (η_{sp}) を20で塩化メチレン100mlにポリカーボネート0.7gを溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求め、

$$\text{比粘度}(\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

[t_0 は塩化メチレンの落下秒数、 t は試料溶液の落下秒数]

求められた比粘度 (η_{sp}) から次の数式により粘度平均分子量 M を算出する。

$$\eta_{sp} / c = [\quad] + 0.45 \times [\quad]^2 c \quad (\text{但し} [\quad] \text{ は極限粘度})$$

$$[\quad] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

20

【0028】

尚、本発明のポリカーボネート樹脂組成物におけるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量の算出は次の要領で行なわれる。すなわち、該組成物を、その20～30倍重量の塩化メチレンと混合し、組成物中の可溶分を溶解させる。かかる可溶分をセライト濾過により採取する。その後得られた溶液中の溶媒を除去する。溶媒除去後の固体を十分に乾燥し、塩化メチレンに溶解する成分の固体を得る。かかる固体0.7gを塩化メチレン100mlに溶解した溶液から、上記と同様にして20における比粘度を求め、該比粘度から上記と同様にして粘度平均分子量 M を算出する。

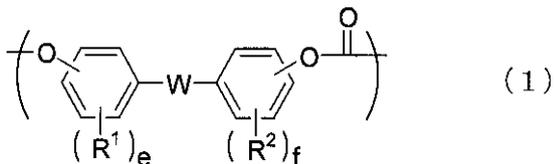
【0029】

30

本発明のポリカーボネート樹脂としてポリカーボネート-ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂を使用することも出来る。ポリカーボネート-ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂は下記一般式(1)で表される二価フェノールおよび下記一般式(3)で表されるヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンを共重合させることにより調製される共重合樹脂であることが好ましい。

【0030】

【化1】



40

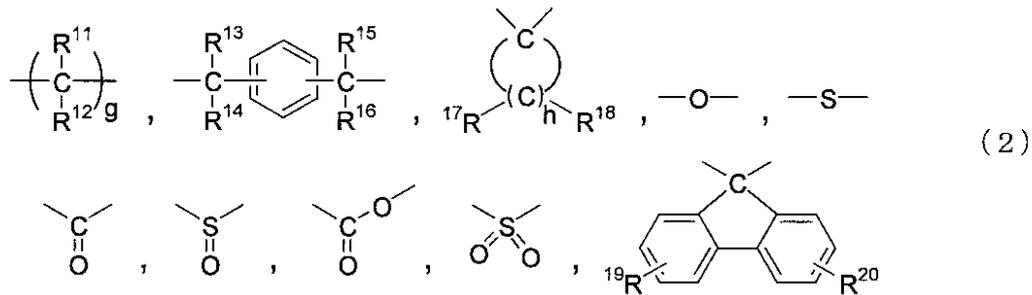
[上記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数1～18のアルコキシ基、炭素原子数6～20のシクロアルキル基、炭素原子数6～20のシクロアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数6～14のアリアル基、炭素原子数6～14のアリアルオキシ基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表し、それぞれ複数ある場合はそれらは同一でも異なっても良く、 e 及び f は夫々1～4

50

の整数であり、Wは単結合もしくは下記一般式(2)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基である。]

【0031】

【化2】



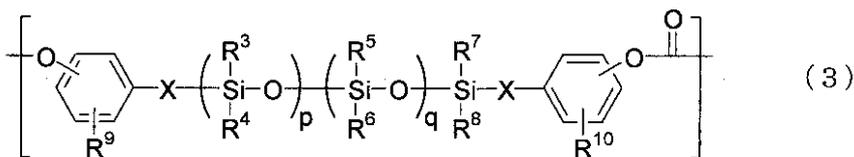
10

20

[上記一般式(2)においてR¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷及びR¹⁸は夫々独立して水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数6~14のアリール基及び炭素原子数7~20のアラルキル基からなる群から選ばれる基を表し、R¹⁹及びR²⁰は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数6~20のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のシクロアルコキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数6~14のアリール基、炭素原子数6~10のアリールオキシ基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表し、複数ある場合はそれらは同一でも異なっても良く、gは1~10の整数、hは4~7の整数である。]

【0032】

【化3】



30

[上記一般式(3)において、R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷及びR⁸は、各々独立に水素原子、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数6~12の置換若しくは無置換のアリール基であり、R⁹及びR¹⁰は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基であり、pは自然数であり、qは0又は自然数であり、p+qは10~300の自然数である。Xは炭素数2~8の二価脂肪族基である。]

【0033】

一般式(1)で表される二価フェノール(I)としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、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、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、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、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,3'-ビフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2-ビス(3-プロモ-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、1,1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

40

50

ル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、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、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)シクロペンタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエ-テル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエ-テル、4,4'-スルホニルジフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2,2'-ジメチル-4,4'-スルホニルジフェノール、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、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド、2,2'-ジフェニル-4,4'-スルホニルジフェノール、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジフェニルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジフェニルジフェニルスルフィド、1,3-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1,4-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,8-ビス(4-ヒドロキシフェニル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、4,4'-(1,3-アダマンタンジイル)ジフェノール、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が挙げられる。

10

【0034】

なかでも、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、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)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、4,4'-スルホニルジフェノール、2,2'-ジメチル-4,4'-スルホニルジフェノール、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、1,3-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1,4-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼンが好ましく、殊に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(BPZ)、4,4'-スルホニルジフェノール、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが好ましい。中でも強度に優れ、良好な耐久性を有する2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが最も好適である。また、これらは単独または二種以上組み合わせ用いてもよい。

20

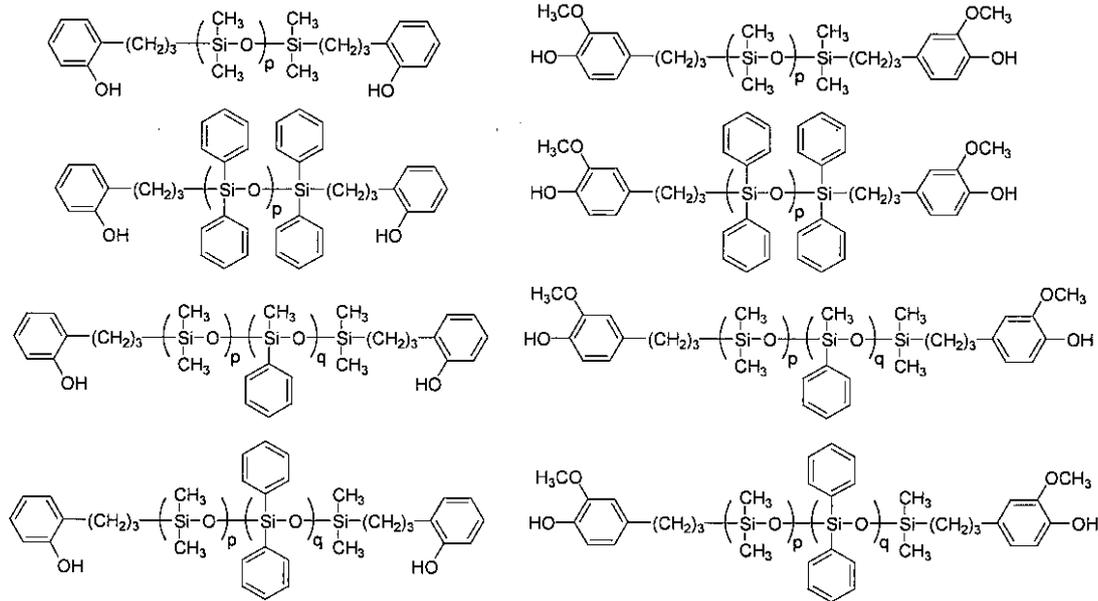
30

【0035】

上記一般式(3)で表されるヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサンとしては、例えば下記に示すような化合物が好適に用いられる。

【0036】

【化4】



10

【0037】

ヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン (II) は、オレフィン性の不飽和炭素-炭素結合を有するフェノール類、好適にはビニルフェノール、2-アシルフェノール、イソプロベニルフェノール、2-メトキシ-4-アシルフェノールを所定の重合度を有するポリシロキサン鎖の末端に、ハイドロシリレーション反応させることにより容易に製造される。なかでも、(2-アシルフェノール)末端ポリオルガノシロキサン、(2-メトキシ-4-アシルフェノール)末端ポリオルガノシロキサンが好ましく、殊に(2-アシルフェノール)末端ポリジメチルシロキサン、(2-メトキシ-4-アシルフェノール)末端ポリジメチルシロキサンが好ましい。ヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン (II) は、その分子量分布 (M_w/M_n) が3以下であることが好ましい。さらに優れた高温成形時の低アウトガス性と低温衝撃性を発現させるために、かかる分子量分布 (M_w/M_n) はより好ましくは2.5以下であり、さらに好ましくは2以下である。かかる好適な範囲の上限を超えると高温成形時のアウトガス発生量が多く、また、低温衝撃性に劣る場合がある。

20

30

【0038】

また、高度な耐衝撃性を実現するためにヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン (II) のジオルガノシロキサン重合度 ($p+q$) は10~300が適切である。かかるジオルガノシロキサン重合度 ($p+q$) は好ましくは10~200、より好ましくは12~150、更に好ましくは14~100である。かかる好適な範囲の下限未満では、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の特徴である耐衝撃性が有効に発現せず、かかる好適な範囲の上限を超えると外観不良が現れる。

【0039】

A成分で使用されるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合樹脂全重量に占めるポリオルガノシロキサン含有量は0.1~50重量%が好ましい。かかるポリオルガノシロキサン成分含有量はより好ましくは0.5~30重量%、さらに好ましくは1~20重量%である。かかる好適な範囲の下限以上では、耐衝撃性や難燃性に優れ、かかる好適な範囲の上限以下では、成形条件の影響を受けにくい安定した外観が得られやすい。かかるポリオルガノシロキサン重合度、ポリオルガノシロキサン含有量は、 ^1H-NMR 測定により算出することが可能である。

40

【0040】

本発明において、ヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン (II) は1種のみを用いてもよく、また、2種以上を用いてもよい。

50

【0041】

また、本発明の妨げにならない範囲で、上記二価フェノール（I）、ヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン（II）以外の他のモノマーを共重合体の全重量に対して10重量%以下の範囲で併用することもできる。

【0042】

本発明においては、あらかじめ水に不溶性の有機溶媒とアルカリ水溶液との混合液中における二価フェノール（I）と炭酸エステル形成性化合物の反応により末端クロロホルメート基を有するオリゴマーを含む混合溶液を調製する。

【0043】

二価フェノール（I）のオリゴマーを生成するにあたり、本発明の方法に用いられる二価フェノール（I）の全量を一度にオリゴマーにしてもよく、又は、その一部を後添加モノマーとして後段の界面重縮合反応に反応原料として添加してもよい。後添加モノマーとは、後段の重縮合反応を速やかに進行させるために加えるものであり、必要のない場合には敢えて加える必要はない。

10

【0044】

このオリゴマー生成反応の方式は特に限定はされないが、通常、酸結合剤の存在下、溶媒中で行う方式が好適である。

【0045】

炭酸エステル形成性化合物の使用割合は、反応の化学量論比（当量）を考慮して適宜調整すればよい。また、ホスゲン等のガス状の炭酸エステル形成性化合物を使用する場合、これを反応系に吹き込む方法が好適に採用できる。

20

【0046】

前記酸結合剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、ピリジン等の有機塩基あるいはこれらの混合物などが用いられる。酸結合剤の使用割合も、上記同様に、反応の化学量論比（当量）を考慮して適宜定めればよい。具体的には、オリゴマーの形成に使用する二価フェノール（I）のモル数（通常1モルは2当量に相当）に対して2当量若しくはこれより若干過剰量の酸結合剤を用いることが好ましい。

【0047】

前記溶媒としては、公知のポリカーボネートの製造に使用されるものなど各種の反応に不活性な溶媒を1種単独であるいは混合溶媒として使用すればよい。代表的な例としては、例えば、キシレン等の炭化水素溶媒、塩化メチレン、クロロベンゼンをはじめとするハロゲン化炭化水素溶媒などが挙げられる。特に塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素溶媒が好適に用いられる。

30

【0048】

オリゴマー生成の反応圧力は特に制限はなく、常圧、加圧、減圧のいずれでもよいが、通常常圧下で反応を行うことが有利である。反応温度は-20～50の範囲から選ばれ、多くの場合、重合に伴い発熱するので、水冷又は氷冷することが望ましい。反応時間は他の条件に左右され一概に規定できないが、通常、0.2～10時間で行われる。オリゴマー生成反応のpH範囲は、公知の界面反応条件と同様であり、pHは常に10以上に調製される。

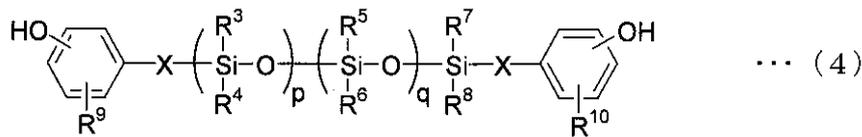
40

【0049】

本発明はこのようにして、末端クロロホルメート基を有する二価フェノール（I）のオリゴマーを含む混合溶液を得た後、該混合溶液を攪拌しながら分子量分布（Mw/Mn）が3以下まで高度に精製された一般式（4）で表わされるヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン（II）を二価フェノール（I）に加え、該ヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン（II）と該オリゴマーを界面重縮合させることによりポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を得る。

【0050】

【化5】



(上記一般式(4)において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、各々独立に水素原子、炭素数1~12のアルキル基又は炭素数6~12の置換若しくは無置換のアリール基であり、 R^9 及び R^{10} は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基であり、 p は自然数であり、 q は0又は自然数であり、 $p+q$ は10~300の自然数である。 X は炭素数2~8の二価脂肪族基である。)

【0051】

界面重縮合反応を行うにあたり、酸結合剤を反応の化学量論比(当量)を考慮して適宜追加してもよい。酸結合剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、ピリジン等の有機塩基あるいはこれらの混合物などが用いられる。具体的には、使用するヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン(II)、又は上記の如く二価フェノール(I)の一部を後添加モノマーとしてこの反応段階に添加する場合には、後添加分の二価フェノール(I)とヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン(II)との合計モル数(通常1モルは2当量に相当)に対して2当量若しくはこれより過剰量のアルカリを用いることが好ましい。

【0052】

二価フェノール(I)のオリゴマーとヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン(II)との界面重縮合反応による重縮合は、上記混合液を激しく攪拌することにより行われる。

【0053】

かかる重合反応においては、末端停止剤或いは分子量調節剤が通常使用される。末端停止剤としては一価のフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられ、通常のフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、トリプロモフェノールなどの他に、長鎖アルキルフェノール、脂肪族カルボン酸クロライド、脂肪族カルボン酸、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル、ヒドロキシフェニルアルキル酸エステル、アルキルエーテルフェノールなどが例示される。その使用量は用いる全ての二価フェノール系化合物100モルに対して、100~0.5モル、好ましくは50~2モルの範囲であり、二種以上の化合物を併用することも当然に可能である。

【0054】

重縮合反応を促進するために、トリエチルアミンのような第三級アミン又は第四級アンモニウム塩などの触媒を添加してもよい。

【0055】

かかる重合反応の反応時間は、好ましくは30分以上、更に好ましくは50分以上である。所望に応じ、亜硫酸ナトリウム、ヒドロサルファイドなどの酸化防止剤を少量添加してもよい。

【0056】

分岐化剤を上記の二価フェノール系化合物と併用して分岐化ポリカーボネート-ポリジオルガノシロキサンとすることができる。かかる分岐ポリカーボネート-ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂に使用される三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2、2,4,6-トリメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、

1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1 - トリス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6 - ビス(2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェノール、4 - {4 - [1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン} - , - ジメチルベンジルフエノール等のトリスフェノール、テトラ(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4 - ジヒドロキシフェニル)ケトン、1, 4 - ビス(4, 4 - ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1 - トリス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)エタンが好ましく、特に1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。分岐ポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂中の多官能性化合物の割合は、ポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂全量中、好ましくは0.001 ~ 1モル%、より好ましくは0.005 ~ 0.9モル%、さらに好ましくは0.01 ~ 0.8モル%、特に好ましくは0.05 ~ 0.4モル%である。なお、かかる分岐構造量については¹H - NMR測定により算出することが可能である。

10

20

30

40

50

【0057】

反応圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでも可能であるが、通常は、常圧若しくは反応系の自圧程度で好適に行い得る。反応温度は - 20 ~ 50 の範囲から選ばれ、多くの場合、重合に伴い発熱するので、水冷又は氷冷することが望ましい。反応時間は反応温度等の他の条件によって異なるので一概に規定はできないが、通常、0.5 ~ 10時間で行われる。

【0058】

場合により、得られたポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂に適宜物理的処理(混合、分画など)及び/又は化学的処理(ポリマー反応、架橋処理、部分分解処理など)を施して所望の還元粘度[η_{sp}/c]のポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂として取得することもできる。

【0059】

得られた反応生成物(粗生成物)は公知の分離精製法等の各種の後処理を施して、所望の純度(精製度)のポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂として回収することができる。

【0060】

ポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂成形品中のポリジオルガノシロキサンドメインの平均サイズは、1 ~ 40 nmの範囲が好ましい。かかる平均サイズはより好ましくは1 ~ 30 nm、更に好ましくは5 ~ 25 nmである。かかる好適な範囲の下限未満では、耐衝撃性や難燃性が十分に発揮されず、かかる好適な範囲の上限を超えると耐衝撃性が安定して発揮されない場合がある。これにより耐衝撃性および外観に優れたポリカーボネート樹脂組成物が提供される。

【0061】

本発明におけるポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂成形品のポリジオルガノシロキサンドメインの平均ドメインサイズ、規格化分散は、小角エックス線散乱法(Small Angle X-ray Scattering: SAXS)により評価した。小角エックス線散乱法とは、散乱角(2θ) < 10°以内の小角領域で生じる散漫な散乱・回折を測定する方法である。この小角エックス線散乱法では、物質中に1 ~ 100 nm程度の大きさの電子密度の異なる領域があると、その電子密度差によりエックス線の散漫散乱が計測される。この散乱角と散乱強度に基づいて測定対象物の粒子径を求める。ポリカーボネートポリマーのマトリックス中にポリジオルガノシロキサンドメインが分散した凝集構造となるポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合樹脂の場合、ポリカーボネートマトリックスとポリジオルガノシロキサンドメインの電子密度差により、エックス線の散漫散乱が生じる。散乱角(2θ)が10°未満の範囲の各散乱角(2θ)における散乱強度Iを測定して、小角エックス線散乱プロファイルを測定し、ポリ

ジオルガノシロキサンドメインが球状ドメインであり、粒径分布のばらつきが存在すると仮定して、仮の粒径と仮の粒径分布モデルから、市販の解析ソフトウェアを用いてシミュレーションを行い、ポリジオルガノシロキサンドメインの平均サイズと粒径分布（規格化分散）を求める。小角エックス線散乱法によれば、透過型電子顕微鏡による観察では正確に測定できない、ポリカーボネートポリマーのマトリックス中に分散したポリジオルガノシロキサンドメインの平均サイズと粒径分布を、精度よく、簡便に、再現性良く測定することができる。平均ドメインサイズとは個々のドメインサイズの数平均を意味する。規格化分散とは、粒径分布の広がりを平均サイズで規格化したパラメータを意味する。具体的には、ポリジオルガノシロキサンドメインサイズの分散を平均ドメインサイズで規格化した値であり、下記式（１）で表される。

【 0 0 6 2 】

【 数 1 】

$$\text{規格化分散 (\%)} = \frac{\delta}{D_{av}} \dots (1)$$

上記式（１）において、 δ はポリジオルガノシロキサンドメインサイズの標準偏差、 D_{av} は平均ドメインサイズである。

【 0 0 6 3 】

本発明に関連して用いる用語「平均ドメインサイズ」、「規格化分散」は、かかる小角エックス線散乱法により、実施例記載の方法で作製した３段型プレートの厚み 1.0 mm 部を測定することにより得られる測定値を示す。また、粒子間相互作用（粒子間干渉）を考慮しない孤立粒子モデルにて解析を行った。

【 0 0 6 4 】

（ B 成分：ガラス繊維 ）

本発明で使用されるガラス繊維はガラス繊維を切断または粉碎したものであり、一般に合成樹脂用強化材として使用されるものである。該ガラス繊維は、樹脂組成物中の平均繊維長が 30 ~ 900 μm であり、かつ平均 L/D が 10 ~ 300 を満足するガラス繊維であることが好ましい。ここでいう L はガラス繊維の平均長さ、 D は丸型断面を有するガラス繊維の場合は平均直径であり、扁平断面ガラス繊維の場合は、断面の長径の平均値を言う。平均繊維長は 30 ~ 500 μm であることがより好ましく、 L/D は 10 ~ 200 であることがより好ましい。 L/D が 10 より小さいと耐熱性が発現しない場合があり、300 よりも大きいと成形品の外観や成形性が低下する場合があるため、好ましくない。また、平均繊維長が 30 μm より小さいと耐熱性が発現しない場合があり、900 μm より大きいと成形品の外観や成形性が低下する場合がある。さらに、ガラス繊維の直径は特に制限する必要がないが、3 ~ 50 μm の範囲が好ましい。50 μm を超えると成形品の外観が損なわれる場合があり、好ましくない。

【 0 0 6 5 】

ガラス繊維としては、丸型断面を有するガラス繊維および扁平断面ガラス繊維が好ましく、丸型断面を有するガラス繊維がより好ましい。

【 0 0 6 6 】

ガラス繊維のガラス組成は、A ガラス、C ガラス、T ガラス、NCR ガラス、HME ガラスおよび E ガラス等に代表される各種のガラス組成が適用され、特に限定されない。

【 0 0 6 7 】

B 成分の含有量は、A 成分 100 重量部に対して、20 ~ 60 重量部であり、好ましくは 20 ~ 55 重量部、より好ましくは 20 ~ 50 重量部である。B 成分の含有量が 20 重量部未満である場合十分な耐熱性が得られず剛性も不足し、60 重量部より多くなると、成形性が低下する。

【 0 0 6 8 】

（ C 成分：窒化ホウ素 ）

10

20

30

40

50

窒化ホウ素としては立方晶窒化ホウ素、六方晶窒化ホウ素等が挙げられ、六方晶窒化ホウ素が好ましい。また、窒化ホウ素には、球状、鱗片状、およびそれらの凝集体などがあり、本発明にはいずれも使用することができる。なかでも鱗片状、鱗片状の凝集体を用いるとより熱伝導性の良好な組成物が得られるとともに機械物性等が良好となるので好ましい。

【0069】

窒化ホウ素の平均粒子径(D50)はレーザー回折・散乱法にて測定した数値にて15~28 μ mであり、15~25 μ mが好ましく、17~25 μ mがより好ましい。平均粒子径が15 μ m未満では樹脂組成物製造時の押出安定性が悪く生産性が低下する。平均粒子径が28 μ mを超えると熱伝導性が低下する。

10

【0070】

窒化ホウ素のタップ密度は0.5g/ml以上であり、好ましくは0.52g/ml以上、より好ましくは0.55g/ml以上である。なお、上限は特に限定されないが、1.0g/ml以下が好ましく、より好ましくは0.9g/ml以下である。タップ密度が0.5g/ml未満では押出安定性が悪く生産性が低下する。

【0071】

C成分の含有量はA成分100重量部に対して、5~40重量部であり、好ましくは5~35重量部、より好ましくは10~30重量部である。C成分の含有量が5重量部未満の場合には剛性が低いうえ、熱伝導性が低く、40重量部を超えると押出加工性が低下する。

20

【0072】

(D成分：臭素系難燃剤)

本発明において用いる臭素系難燃剤としては、例えば臭素含有率20重量%以上の臭素化ビスフェノールA型ポリカーボネート難燃剤、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびその末端グリシジル基の一部または全部を封鎖した変性物、臭素化ジフェニルエーテル難燃剤、臭素化イミド難燃剤、臭素化ポリスチレン難燃剤等を挙げることができる。

【0073】

具体例としては、デカブロモジフェニルオキサイド、オクタブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモ無水フタル酸、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス(2,4,6-トリブロモフェノキシ)エタン、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモベンゼン、1,1-スルホニル[3,5-ジブロモ-4-(2,3-ジブロモプロポキシ)]ベンゼン、ポリジブロモフェニレンオキサイド、テトラブロムビスフェノールS、トリス(2,3-ジブロモプロピル-1)イソシアヌレート、トリブロモフェノール、トリブロモフェニルアリルエーテル、トリブロモネオペンチルアルコール、ブロム化ポリスチレン、ブロム化ポリエチレン、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA誘導体、テトラブロムビスフェノールAエポキシオリゴマーまたはポリマー、テトラブロムビスフェノールAカーボネートオリゴマーまたはポリマー、ブロム化フェノールノボラックエポキシなどのブロム化エポキシ樹脂、テトラブロムビスフェノールAビス(2-ヒドロキシジエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノールAビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロムビスフェノールAビス(アリルエーテル)、テトラブロモシクロオクタン、エチレンビスペンタブロモジフェニル、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、ポリ(ペンタブロモベンジルポリアクリレート)、オクタブロモトリメチルフェニルインダン、ジブロモネオペンチルグリコール、ペンタブロモベンジルポリアクリレート、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、N,N-エチレンビステトラブロモフタルイミドなどが挙げられる。なかでも、テトラブロムビスフェノールA-エポキシオリゴマー、テトラブロムビスフェノールA-カーボネートオリゴマー、ブロム化エポキシ樹脂等が挙げられる。

30

40

【0074】

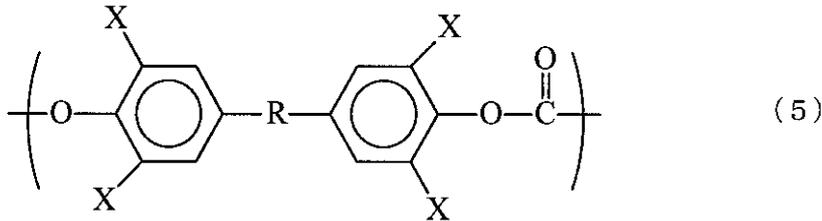
本発明の臭素系難燃剤としては、臭素化ポリカーボネート(オリゴマーを含む)が特に好適である。臭素化ポリカーボネートは耐熱性に優れ、かつ大幅に難燃性を向上できる。

50

本発明で使用する臭素化ポリカーボネートは、下記一般式(5)で表される構成単位が全構成単位の少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも80モル%であり、特に好ましくは実質的に下記一般式(5)で表される構成単位からなる臭素化ポリカーボネート化合物である。

【0075】

【化6】



10

(式(5)中、Xは臭素原子、Rは炭素数1~4のアルキレン基、炭素数1~4のアルキリデン基または-SO₂-である。)

また、かかる式(5)において、好適にはRはメチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、-SO₂-、特に好ましくはイソプロピリデン基を示す。

【0076】

臭素化ポリカーボネートは、残存するクロロホーマート基末端が少なく、末端塩素量が0.3ppm以下であることが好ましく、より好ましくは0.2ppm以下である。かかる末端塩素量は、試料を塩化メチレンに溶解し、4-(p-ニトロベンジル)ピリジンを加えて末端塩素(末端クロロホーマート)と反応させ、これを紫外可視分光光度計(日立製作所製U-3200)により測定して求めることができる。末端塩素量が0.3ppm以下であると、樹脂組成物の熱安定性がより良好となり、更に高温の成形が可能となり、その結果成形加工性により優れた樹脂組成物が提供される。

20

【0077】

また臭素化ポリカーボネートは、残存する水酸基末端が少ないことが好ましい。より具体的には臭素化ポリカーボネートの構成単位1モルに対して、末端水酸基量が0.0005モル以下であることが好ましく、より好ましくは0.0003モル以下である。末端水酸基量は、試料を重クロロホルムに溶解し、¹H-NMR法により測定して求めることができる。かかる末端水酸基量であると、樹脂組成物の熱安定性が更に向上し好ましい。

30

【0078】

臭素化ポリカーボネートの比粘度は、好ましくは0.015~0.1の範囲、より好ましくは0.015~0.08の範囲である。臭素化ポリカーボネートの比粘度は、前述した本発明のA成分であるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量を算出するに際し使用した上記比粘度の算出式に従って算出されたものである。

【0079】

D成分の含有量は、A成分100重量部に対して、5~30重量部であり、好ましくは5~25重量部、より好ましくは5~20重量部である。含有量が5重量部未満では、難燃性が改善されず、30重量部を超えると押出加工性が低下する。

40

【0080】

(E成分：含フッ素滴下防止剤)

本発明の樹脂組成物は、含フッ素滴下防止剤を含有する。かかる含フッ素滴下防止剤を上記難燃剤と併用することにより、より良好な難燃性を得ることができる。かかる含フッ素滴下防止剤としては、フィブリル形成能を有する含フッ素ポリマーを挙げることができ、かかるポリマーとしてはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン系共重合体(例えば、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体、など)、米国特許第4379910号公報に示されるような部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート樹脂などを挙げることができるが、好ましくはポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEと称することがある)である。

50

【 0 0 8 1 】

フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン（フィブリル化 P T F E ）は極めて高い分子量を有し、せん断力などの外的作用により P T F E 同士を結合して繊維状になる傾向を示すものである。その数平均分子量は、150万～数千万の範囲である。かかる下限はより好ましくは300万である。かかる数平均分子量は、特開平6-145520号公報に開示されているとおり、380 でのポリテトラフルオロエチレンの溶融粘度に基づき算出される。即ち、フィブリル化 P T F E は、かかる公報に記載された方法で測定される380 における溶融粘度が107～1013 p o i s e の範囲であり、好ましくは108～1012 p o i s e の範囲である。

【 0 0 8 2 】

かかる P T F E は、固体形状の他、水性分散液形態のものも使用可能である。またかかるフィブリル形成能を有する P T F E は樹脂中での分散性を向上させ、更に良好な難燃性および機械的特性を得るために他の樹脂との混合形態の P T F E 混合物を使用することも可能である。また、特開平6-145520号公報に開示されているとおり、かかるフィブリル化 P T F E を芯とし、低分子量のポリテトラフルオロエチレンを殻とした構造を有するものも好ましく利用される。

【 0 0 8 3 】

フィブリル化 P T F E の市販品としては例えば三井・デュボンフロロケミカル（株）のテフロン（登録商標）6 J、ダイキン化学工業（株）のポリフロン M P A F A 5 0 0、F - 2 0 1 L など挙げることができる。フィブリル化 P T F E の水性分散液の市販品としては、旭アイシーアイフロロポリマーズ（株）製のフルオン A D - 1、A D - 9 3 6、ダイキン工業（株）製のフルオン D - 1、D - 2、三井・デュボンフロロケミカル（株）製のテフロン（登録商標）3 0 J など代表として挙げることができる。

【 0 0 8 4 】

混合形態のフィブリル化 P T F E としては、（1）フィブリル化 P T F E の水性分散液と有機重合体の水性分散液または溶液とを混合し共沈殿を行い共凝集混合物を得る方法（特開昭60-258263号公報、特開昭63-154744号公報などに記載された方法）、（2）フィブリル化 P T F E の水性分散液と乾燥した有機重合体粒子とを混合する方法（特開平4-272957号公報に記載された方法）、（3）フィブリル化 P T F E の水性分散液と有機重合体粒子溶液を均一に混合し、かかる混合物からそれぞれの媒体を同時に除去する方法（特開平06-220210号公報、特開平08-188653号公報などに記載された方法）、（4）フィブリル化 P T F E の水性分散液中で有機重合体を形成する単量体を重合する方法（特開平9-95583号公報に記載された方法）、および（5）P T F E の水性分散液と有機重合体分散液を均一に混合後、更に該混合分散液中でビニル系単量体を重合し、その後混合物を得る方法（特開平11-29679号などに記載された方法）により得られたものが使用できる。これらの混合形態のフィブリル化 P T F E の市販品としては、三菱レイヨン（株）の「メタブレン A 3 8 0 0」（商品名）、G E スペシャルティケミカルズ社製「B L E N D E X B 4 4 9」（商品名）および P a c i f i c I n t e r c h e m C o r p o r a t i o n 社製「P O L Y T S A D 0 0 1」（商品名）などが例示される。

【 0 0 8 5 】

上記フィブリル化 P T F E は機械的強度を低下させないため、できる限り微分散されることが好ましい。かかる微分散を達成する手段として、上記混合形態のフィブリル化 P T F E は有利である。また水性分散液形態のものを溶融混練機に直接供給する方法も微分散には有利である。但し水性分散液形態のものはやや色相が悪化する点に配慮を要する。混合形態におけるフィブリル化 P T F E の割合としては、かかる混合物100重量%中、フィブリル化 P T F E が10～80重量%が好ましく、より好ましくは15～75重量%である。フィブリル化 P T F E の割合がかかる範囲にある場合は、フィブリル化 P T F E の良好な分散性を達成することができる。

【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

50

E成分の含有量は、A成分100重量部に対して、0.1~5重量部であり、好ましくは0.2~3重量部、より好ましくは0.2~0.8重量部である。含有量が0.1重量部未満では難燃性が低下し、5重量部を超えると押出加工性が低下する。

【0087】

(F成分：ホスフェート化合物)

本発明の樹脂組成物はホスフェート化合物を含有することができる。ホスフェート化合物としては、例えば、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノトリメチルホスフェート、モノ-n-ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、モノオレイルホスフェート、モノテトラデシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-ドデシル)フェニルホスフェート、モノ(4-メチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-プロピルフェニル)ホスフェート、モノ(4-ドデシルフェニル)ホスフェート、モノトリルホスフェート、モノキシリルホスフェート、モノピフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、及びモノアントリルホスフェート等のモノアルキルホスフェート類及びモノアリアルホスフェート類を包含し、これらは単独で用いられてもよく、或は2種以上の混合物として、例えばモノアルキルホスフェートとモノアリアルホスフェートとの混合物として用いられてもよい。但し、上記リン化合物を2種以上の混合物として用いる場合、モノアルキルホスフェートの比率が50%以上を占めていることが好ましく、90%以上を占めていることがより好ましく、特に100%を占めていることがさらに好ましい。

10

20

【0088】

F成分の含有量は、A成分100重量部に対して、0.01~1重量部であることが好ましく、より好ましくは0.02~0.8重量部である。含有量が0.01重量部未満では成形熱安定性に劣る場合があり、1重量部を超えると耐湿熱性が低下する場合がある。

【0089】

(その他の添加剤について)

また、本発明の組成物は必要に応じて種々の特開2016-160278号公報に記載の公知の添加剤を添加することができる。

【0090】

(樹脂組成物の製造)

本発明の樹脂組成物の調製には任意の方法が採用される。例えばA成分、B成分、C成分、D成分、E成分および任意に他の成分を予備混合し、その後溶融混練し、ペレット化する方法を挙げることができる。予備混合の手段としては、ナウターミキサー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、押出混合機などを挙げることができる。予備混合においては必要に応じて押出造粒器やブリケッティングマシンなどにより造粒を行うこともできる。他の方法としては例えば、パウダーの形態を有するものを含む場合、かかるパウダーの一部と配合する添加剤とをブレンドしてパウダーで希釈した添加剤のマスターバッチを製造し、かかるマスターバッチを利用する方法が挙げられる。予備混合後、ベント式二軸押出機に代表される溶融混練機で溶融混練、およびペレタイザー等の機器によりペレット化する。溶融混練機としては他にバンパリーミキサー、混練ロール、恒熱攪拌容器などを挙げることができるが、ベント式二軸押出機が好ましい。

30

40

【0091】

他に、各成分を予備混合することなく、それぞれ独立に二軸押出機に代表される溶融混練機に供給する方法も取ることができる。また一部の成分を予備混合した後、残りの成分と独立に溶融混練機に供給する方法が挙げられる。特に無機充填材が配合される場合には、無機充填材は押出機途中の供給口から溶融樹脂中にサイドフィーダーの如き供給装置を用いて供給されることが好ましい。予備混合の手段や造粒に関しては、前記と同様である。なお、配合する成分に液状のものがある場合には、溶融混練機への供給にいわゆる液注装置、または液添装置を使用することができる。

50

【0092】

押出機としては、原料中の水分や、溶融混練樹脂から発生する揮発ガスを脱気できるベントを有するものが好ましく使用できる。ベントからは発生水分や揮発ガスを効率よく押出機外部へ排出するための真空ポンプが好ましく設置される。また押出原料中に混入した異物などを除去するためのスクリーンを押出機ダイス部前のゾーンに設置し、異物を樹脂組成物から取り除くことも可能である。かかるスクリーンとしては金網、スクリーンチェンジャー、焼結金属プレート（ディスクフィルターなど）などを挙げることができる。

【0093】

溶融混練機としては二軸押出機の他にパンパリーミキサー、混練ロール、単軸押出機、3軸以上の多軸押出機などを挙げることができる。

10

【0094】

上記の如く押出された樹脂は、直接切断してペレット化するか、またはストランドを形成した後かかるストランドをペレタイザーで切断してペレット化される。ペレット化に際して外部の埃などの影響を低減する必要がある場合には、押出機周囲の雰囲気を清浄化することが好ましい。更にかかるペレットの製造においては、光学ディスク用ポリカーボネート樹脂において既に提案されている様々な方法を用いて、ペレットの形状分布の狭小化、ミスカット物の低減、運送または輸送時に発生する微小粉の低減、並びにストランドやペレット内部に発生する気泡（真空気泡）の低減を適宜行うことができる。これらの処方により成形のハイサイクル化、およびシルバーの如き不良発生割合の低減を行うことができる。またペレットの形状は、円柱、角柱、および球状など一般的な形状を取り得るが、より好適には円柱である。かかる円柱の直径は好ましくは1～5mm、より好ましくは1.5～4mm、さらに好ましくは2～3.3mmである。一方、円柱の長さは好ましくは1～30mm、より好ましくは2～5mm、さらに好ましくは2.5～3.5mmである。

20

【0095】

本発明の樹脂組成物は通常上記の如く製造されたペレットを射出成形して成形品を得ることにより各種製品を製造することができる。かかる射出成形においては、通常の成形方法だけでなく、射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出成形、発泡成形（超臨界流体を注入する方法を含む）、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、多色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形などを挙げることができる。また成形はコールドランナー方式およびホットランナー方式のいずれも選択することができる。

30

【0096】

また本発明の樹脂組成物は、押出成形により各種異形押出成形品、シート、フィルムなどの形で使用することもできる。またシート、フィルムの成形にはインフレーション法や、カレンダー法、キャスト法なども使用可能である。更に特定の延伸操作をかけることにより熱収縮チューブとして成形することも可能である。また本発明の樹脂組成物を回転成形やブロー成形などにより成形品とすることも可能である。

【0097】

本発明の樹脂組成物が利用される成形品は、各種電子・電気機器部品、カメラ部品、OA機器部品、精密機械部品、機械部品、車両部品（特に車両用内外装部品）、その他農業資材、搬送容器、遊戯具および雑貨などの各種用途に有用であり、その奏する産業上の効果は格別である。

40

【0098】

更に本発明の樹脂組成物からなる成形品には、各種の表面処理を行うことが可能である。ここでいう表面処理とは、蒸着（物理蒸着、化学蒸着など）、メッキ（電気メッキ、無電解メッキ、溶融メッキなど）、塗装、コーティング、印刷などの樹脂成形品の表層上に新たな層を形成させるものであり、通常熱可塑性樹脂に用いられる方法が適用できる。表面処理としては、具体的には、ハードコート、撥水・撥油コート、紫外線吸収コート、赤外線吸収コート、並びにメタライジング（蒸着など）などの各種の表面処理が例示され

50

る。ハードコートは特に好ましくかつ必要とされる表面処理である。加えて、本発明の樹脂組成物は、改良された金属密着性を有することから、蒸着処理およびメッキ処理の適用も好ましい。かようにして金属層が設けられた成形品は、電磁波シールド部品、導電部品、およびアンテナ部品などに利用できる。かかる部品は特にシート状およびフィルム状が好ましい。

【0099】

本発明の樹脂組成物が利用される成形品の具体例としては、生活資材・建材・インテリア用品やOA機器・家電製品の内部部品やハウジングなどへの応用に好適なものである。これらの製品としては例えば、パソコン、ノートパソコン、CRTディスプレイ、プリンター、携帯端末、携帯電話、コピー機、ファックス、記録媒体(CD、CD-ROM、DVD、PD、FDDなど)ドライブ、パラポラアンテナ、電動工具、VTR、テレビ、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器、電子レンジ、音響機器、オーディオ・レーザーディスク(登録商標)・コンパクトディスクなどの音声機器、照明機器、冷蔵庫、エアコン、タイプライター、ワードプロセッサ、スーツケースや清掃用具などの生活資材などを挙げることができ、これらの筐体などの各種部品に本発明の熱可塑性樹脂組成物から形成された樹脂製品を使用することができる。またその他の樹脂製品としては、ディフレーター部品、カーナビゲーション部品、カーステレオ部品、充電インフラ部品、自動車内外装部品などの車両用部品を挙げることができる。

【発明の効果】

【0100】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、熱伝導性、耐熱性、難燃性、剛性および絶縁性に優れているため、屋外/屋内に限らず、自動車用途、インフラ設備用途、住宅設備用途、建材用途、生活資材用途、OA・EE用途、屋外機器用途、その他の各種分野において幅広く有用である。したがって本発明の奏する産業上の効果は極めて大である。

【発明を実施するための形態】

【0101】

本発明者が現在最良と考える発明の形態は、上記の各要件の好ましい範囲を集約したものとなるが、例えば、その代表例を下記の実施例中に記載する。もちろん本発明はこれらの形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0102】

以下に実施例をあげて本発明を更に説明する。なお、評価は下記の方法によって実施した。

(熱伝導性ポリカーボネート樹脂組成物の評価)

(i) 熱伝導率

下記の方法で得られた引張りダンベル片(ISO規格ISO527-1および2準拠)の中央部分を所定の大きさ(100mm×10mm×3mm t)に切削し、レーザーフラッシュ装置(NETZSCH社製キセノンレーザーフラッシュアナライザLFA447型)を使用して、サンプルの流動方向の熱拡散率を測定し、熱伝導率を算出した。

(ii) 荷重たわみ温度

下記の方法で得られたISO曲げ試験片を用いISO75-1および2に従い、1.80MPaの荷重で荷重たわみ温度を測定した。

(iii) 曲げ弾性率

下記の方法で得られたISO曲げ試験片を用い、ISO178に従い、曲げ弾性率の測定を実施した。

(iv) 難燃性

下記の方法で得られたUL試験片を用いて、UL94に従い、厚み2.8mmにおけるV(垂直難燃試験)試験を実施した。

(v) 押出加工性

押出時の安定性に関して以下の基準で評価を実施した。

10

20

30

40

50

押出時にシュートアップが発生せず、ストランドも安定している：○

押出時にシュートアップが発生しないが、ストランドが不安定で、ペレット化が困難：

押出時にシュートアップが発生して、ペレット化が困難：×

(vi) 絶縁性

IEC 60250 に従い表面抵抗率を測定し、以下の基準で評価を実施した。

表面抵抗率が 1×10^{15} 以上：○

表面抵抗率が 1×10^{15} 未満：×

【0103】

[実施例 1 ~ 10、比較例 1 ~ 10]

表 1 および表 2 に示す組成で、B 成分のガラス繊維を除く成分からなる混合物を押出機の第 1 供給口から供給した。かかる混合物は V 型ブレンダーで混合して得た。B 成分のガラス繊維は、第 2 供給口からサイドフィーダーを用いて供給した。押出は径 30 mm のベント式二軸押出機（（株）日本製鋼所 TEX 30 38.5 BW - 3 V）を使用し、スクリー回転数 230 rpm、吐出量 25 kg/h、ベントの真空度 3 kPa で熔融混練し、ペレットを得た。なお、押出温度については、第 1 供給口からダイス部分まで 300 で実施した。得られたペレットの一部は、120 で 6 時間熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、射出成型機を用いて、シリンダー温度 300、金型温度 90 にて評価用の引張ダンベル片（ISO 527 - 1 および 2 準拠）、ISO 曲げ試験片（ISO 178 および ISO 179 準拠）および UL 試験片を成形した。

10

【0104】

20

なお、表 1、表 2 中の記号表記の各成分は以下の通りである。

(A 成分)

A - 1：芳香族ポリカーボネート樹脂（ビスフェノール A とホスゲンから常法によって作られた粘度平均分子量 19,700 のポリカーボネート樹脂粉末、帝人（株）製 パンライト L - 1225 WX（製品名））

A - 2：芳香族ポリカーボネート樹脂（ビスフェノール A とホスゲンから常法によって作られた粘度平均分子量 22,200 のポリカーボネート樹脂ペレット、帝人（株）製 パンライト L - 1225 Y（製品名））

(B 成分)

B - 1：ガラス繊維（日東紡績（株）製 CSG 3PE - 455（商品名）、繊維径 13 μm、カット長 3 mm、ウレタン系集束剤）

30

(C 成分)

C - 1：窒化ホウ素（Dandong Chemical Engineering Institute 製 HS（製品名）、板状 レーザー回析・散乱法により測定される平均粒子径（D50）：20 μm タップ密度：0.6 g/ml）

C - 2：窒化ホウ素（Dandong Chemical Engineering Institute 製 HN（製品名）、板状 レーザー回析・散乱法により測定される平均粒子径（D50）：10 μm タップ密度：0.3 g/ml）

C - 3：窒化ホウ素（Dandong Chemical Engineering Institute 製 HSL（製品名）、板状 レーザー回析・散乱法により測定される平均粒子径（D50）：30 μm タップ密度：0.6 g/ml）

40

(D 成分)

D - 1：臭素系難燃剤（帝人（株）製 ファイヤガード FG 8500（商品名））

(E 成分)

E - 1：含フッ素滴下防止剤（ダイキン工業（株）製 ポリフロン MPA FA500H（商品名））

(F 成分)

F - 1：ホスフェート化合物（大八化学工業（株）製 TMP（商品名））

【0105】

【表 1】

項目	単位	実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成	A成分	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	A-1	重量部									
	A-2	"									
	合計	"	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	B成分	"	25.0	55.0	30.0	40.0	40.0	40.0	35.0	35.0	35.0
	C成分	"	20.0	25.0	15.0	35.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	C-1	"									
	C-2	"									
	C-3	"									
	D成分	"	15.0	20.0	15.0	20.0	10.0	10.0	25.0	20.0	20.0
E成分	"	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	4.5	1.0	
F成分	"	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	
評価項目	熱伝導率	W/m・K	0.9	1.1	0.8	1.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	荷重たわみ温度	℃	147	151	149	150	148	151	151	150	151
	曲げ弾性率	MPa	7,900	9,600	8,700	9,200	8,800	9,100	9,000	8,900	9,000
	難燃性(2.8mm/V)	-	V-0								
	押出加工性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
絶縁性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

【表 2】

項目	単位	比較例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
組成	A成分	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
	A-1	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
	A-2	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	B成分	35.0	35.0	15.0	70.0	30.0	40.0	30.0	40.0	40.0	35.0	35.0	35.0	35.0	
	B-1	35.0	35.0	15.0	70.0	30.0	40.0	30.0	40.0	40.0	35.0	35.0	35.0	35.0	
	C成分	20.0		20.0	25.0	0.0	50.0	20.0	25.0	25.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
	C-1	20.0		20.0	25.0	0.0	50.0	20.0	25.0	25.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
	C-2														
	C-3		20.0												
D成分		15.0	15.0	15.0	20.0	15.0	20.0	20.0	20.0	15.0	0.0	40.0	15.0	15.0	
E成分		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	10.0	
F成分		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
評価項目	熱伝導率		0.7	0.8	1.1	0.5						1.0	1.0	1.0	1.0
	荷重たわみ温度	pellets 化 不可	151	140	150	147				pellets 化 不可	147	150	150	150	150
	曲げ弾性率	pellets 化 不可	9,000	5,400	9,800	6,300					8,600	9,000	8,800	8,900	8,900
	難燃性(2.8mm/V)		V-0	V-0	V-0	V-0					not V	V-0	not V	not V	V-0
	押出加工性		x	o	o	△	o				x	o	o	o	△
絶縁性		o	o	o	o	o				o	o	o	o	o	o

10

20

30

40

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB242 BC112 BD153 BG082 CD122 CG011 CG032 DK007 DL006 EB098
EB138 EB168 ED048 ED078 EJ058 EW049 EW058 FA046 FD016 FD069
FD132 FD133 FD138 FD207 GL00 GN00 GQ01