

(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
2012 年 12 月 20 日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/173111 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 69/00 (2006.01) C08K 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065005
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 12 日(12.06.2012)
- (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 2011-135663 2011 年 6 月 17 日(17.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野寺 明夫 (NODERA, Akio) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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 MOLDING PRODUCED USING SAME

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂組成物及びそれを用いた成形体

(57) Abstract: The present invention relates to: a polycarbonate resin composition characterized by comprising 70-99.5 mass% of a polycarbonate resin (A) and 30-0.5 mass% of a graphene sheet (B), wherein the polycarbonate resin (A) comprises a polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer (A-1) and an aromatic polycarbonate (A-2) other than the component (A-1) at a ratio of 5:95 to 100:0 by mass; and a molding produced by molding the resin composition. The present invention provides: a polycarbonate resin composition which enables the production of a molding having excellent flame retardancy, stiffness, impact resistance, electric conductivity, molding appearance, heat conductivity and so on; and a molding which is produced by molding the resin composition and has the above-mentioned properties.

(57) 要約: 本発明は、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体 (A-1) と、(A-1) 以外の芳香族ポリカーボネート (A-2) との質量比が 5 : 95 ~ 100 : 0 からなるポリカーボネート系樹脂 (A) 70 ~ 99.5 質量% 及びグラフェンシート (B) 30 ~ 0.5 質量% を含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物、並びに、この樹脂組成物を成形してなる成形体である。本発明は、難燃性、剛性、耐衝撃性、導電性及び成形外観、さらには熱伝導性などに優れた成形体を与えるポリカーボネート樹脂組成物及び該樹脂組成物を成形してなる上記性状を有する成形体を提供する。



WO 2012/173111 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリカーボネート樹脂組成物及びそれを用いた成形体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物、及びそれを用いた成形体に関する。さらに詳しくは、難燃性、剛性、耐衝撃性、導電性及び成形外観、さらには熱伝導性などに優れた成形体を与えるポリカーボネート樹脂組成物、及び該樹脂組成物を成形してなる、上記性状を有する成形体に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、エレクトロニクス技術の発展により、情報処理装置及び電子事務機器が急速に普及しつつある。そして電子機器の普及に伴い、電子部品から発生するノイズが周辺機器に影響を与える電磁波障害、静電気による誤作動等のトラブルが増加し、大きな問題となりつつある。これらの問題の解決のため、導電性や制電性に優れた材料が要求されており、さらに製品の薄肉化に伴い、更なる高剛性化と難燃性が要求されるようになってきた。

[0003] 従来より、導電性の低い高分子材料に導電性フィラー等を配合した導電性高分子材料が広く利用されている。導電性フィラーとしては、金属繊維、金属粉末、カーボンブラック及び炭素繊維等が一般に用いられているが、金属繊維及び金属粉末を導電性フィラーとして用いると、優れた導電性付与効果はあるが、耐蝕性に劣り、機械的強度が得難い欠点がある。カーボンブラックを導電性フィラーとして用いる場合、少量の添加で高い導電性が得られるケッチェンブラック、バルカンXC72及びアセチレンブラック等の導電性カーボンブラックが用いられているが、これらは、樹脂への分散性が不良である。カーボンブラックの分散性が樹脂組成物の導電性に影響するため、安定した導電性を得るには独特の配合並びに混合技術が必要とされる。

また、炭素繊維を導電性フィラーして使用する場合、一般の補強用炭素繊維

維により、所望の強度、弾性率を得ることができるが、導電性を付与するには高充填を必要とし、樹脂本来の物性が低下する。

[0004] 特許文献1には、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（PC-PDMSと略記することがある。）にカーボンナノチューブを配合し、導電性と難燃性を向上させる技術、特許文献2には、ポリカーボネートに黒鉛を配合し、熱伝導性を付与する技術、特許文献3には、官能性グラフェンを樹脂に配合する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-221508号公報

特許文献2：特開2011-16937号公報

特許文献3：特表2010-506013号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載の技術においては、要求される剛性を十分に付与することができない上、さらなる薄肉難燃要求にも対応することができず、必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

また、特許文献2は、ポリカーボネートに黒鉛を配合し、熱伝導性を付与する技術であるが、難燃剤の併用でなければ、難燃性は発現せず、また、導電性や剛性についての記載はない。特許文献2には、ナノオーダーの厚さであるグラフェンについての記載はなく、ナノオーダーの厚さであるグラフェンの分散は、通常の押出機を使った製造では困難であり、グラフェンの持つ優れた性能を十分に発現するには到っていない。さらに、特許文献3は、官能性グラフェンを配合する技術であるが、ポリカーボネート材料において、難燃性や導電性に最適なグラフェンについての記載はない。

本発明は、このような状況下になされたものであり、難燃性、剛性、耐衝撃性、導電性及び成形外観、さらには熱伝導性などに優れた成形体を与える

ポリカーボネート樹脂組成物及び該樹脂組成物を成形してなる上記性状を有する成形体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

[0007] 本発明者は、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造単位からなるポリオルガノシロキサンプロックを所定の割合で含むポリカーボネートオルガノシロキサン共重合体と、それ以外の芳香族ポリカーボネートとを特定の割合で含むポリカーボネート系樹脂に対し、グラフェンシートを所定量含有する樹脂組成物がその目的に適合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。

[0008] すなわち、本発明は、下記（１）～（８）を提供する。

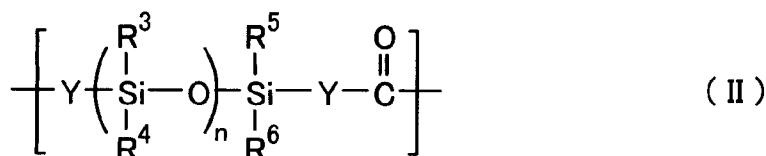
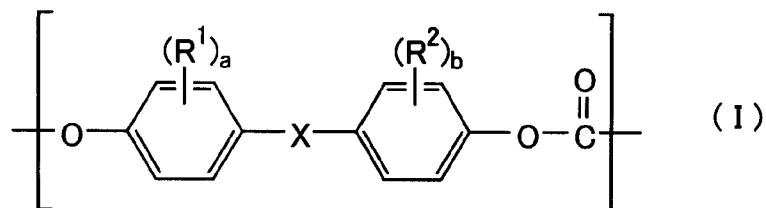
（１）ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体（Ａ－１）と、（Ａ－１）以外の芳香族ポリカーボネート（Ａ－２）との質量比が５：９５～１００：０からなるポリカーボネート系樹脂（Ａ）７０～９９．５質量％、及びグラフェンシート（Ｂ）３０～０．５質量％を含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

（２）グラフェンシート（Ｂ）の厚さが５～１０ｎｍであり、かつ大きさが３μｍ以上である上記（１）に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

（３）ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体（Ａ－１）は、主鎖が一般式（Ⅰ）で表される構造単位及び一般式（Ⅱ）で表される構造単位を含み、かつ該一般式（Ⅱ）で表される構造単位からなるポリオルガノシロキサンプロックを２～４０質量％含むものである上記（１）又は（２）に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[0009]

[化1]



[0010] [式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基又はアルコキシ基、 X は単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ 、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基もしくは炭素数6～12のアリール基を示し、 Y は脂肪族または芳香族を含む有機残基を示し、 n は平均繰返し数であって、1～600の整数を示し、 a 及び b は0～4の整数を示す。]

(4) Y がアリルフェノールまたはオイゲノールからの有機残基である上記(3)に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(5) 一般式(I)で表される構造単位が、ビスフェノールAから誘導された構造単位である上記(3)又は(4)に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(6) 一般式(II)で表される構造単位中の R^3 及び R^4 が共にメチル基である上記(3)～(5)のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(7) 更に、ポリテトラフルオロエチレン(C)を(A)成分と(B)成分との合計量100質量部に対して0.01～1質量部を含有してなる上記(1)～(6)のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

(8) 上記(1)～(7)のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物

を成形してなる成形体。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、難燃性、剛性、耐衝撃性、導電性及び成形外観、さらには熱伝導性などに優れた成形体を与えるポリカーボネート樹脂組成物及び該樹脂組成物を成形してなる上記性状を有する成形体を提供することができる。

また、本発明の成形体は、上記の性状を有すると共に、カーボンの脱落による半導体等の汚染を起こすことがないことから、OA機器、情報機器、家庭電化機器等の電気・電子機器のハウジング、部品、フィルム、さらには自動車部品等その応用分野の拡大が期待される。

発明を実施するための形態

[0012] まず、本発明のポリカーボネート樹脂組成物について説明する。

[ポリカーボネート樹脂組成物]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体(A-1)と、(A-1)以外の芳香族ポリカーボネート(A-2)との質量比が5:95~100:0からなるポリカーボネート系樹脂(A)70~99.5質量%及びグラフェンシート(B)30~0.5質量%を含むことを特徴とする。

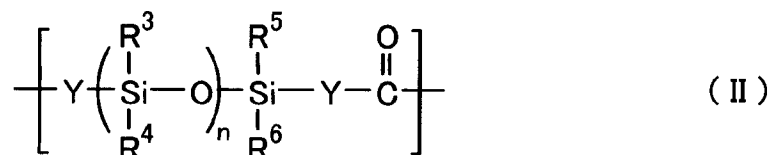
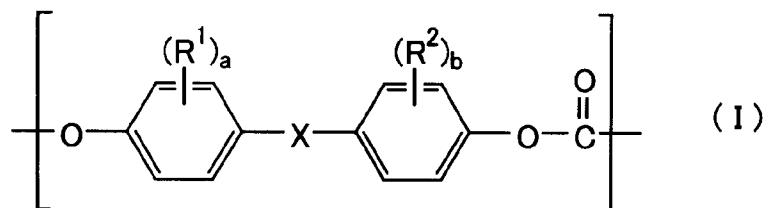
以下、本発明のポリカーボネート樹脂組成物中の各成分について説明する。

[0013] [ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体(A-1)]

本発明で用いるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体(A-1)は、主鎖が下記一般式(I)で表される構造単位及び下記一般式(II)で表される構造単位を含み、かつ該一般式(II)で表される構造単位からなるポリオルガノシロキサンプロックを2~40質量%含むものが好ましい。なお、本明細書において、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を「PC-PDMS共重合体」ということがある。

[0014]

[化2]



[0015] ここで、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基又はアルコキシ基、 X は単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ 、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基もしくは炭素数6～12のアリール基を示し、 Y は脂肪族または芳香族を含む有機残基を示し、 n は平均繰返し数であって、1～600の整数を示し、 a 及び b は0～4の整数を示す。前記 Y としては、アリルフェノール又はオイゲノールからの有機残基であることが好ましい。また、前記 n としては、得られるポリカーボネート樹脂組成物の性能の観点から、1～500の整数であることが好ましく、5～200であることがさらに好ましい。

[0016] 当該PC-PDMS共重合体(A-1)においては、前記ポリオルガノシロキサンプロックの含有量は、難燃性及び耐衝撃性などの観点から、2～40質量%であることが好ましく、3～25質量%であることがより好ましい。

また、得られるポリカーボネート樹脂組成物の性能の観点から、前記一般式(I)で表される構造単位が、ビスフェノールAから誘導される構造単位であるものが好ましく、前記一般式(II)で表される構造単位中の R^3 及び R^4

が共にメチル基であるものが好ましい。

[0017] また一般に、耐衝撃性を発現させるためには、PC-PDMS共重合体（A-1）の粘度平均分子量は大きい方が有効であるが、粘度平均分子量が大きくなると薄肉部材の成形が困難になる。

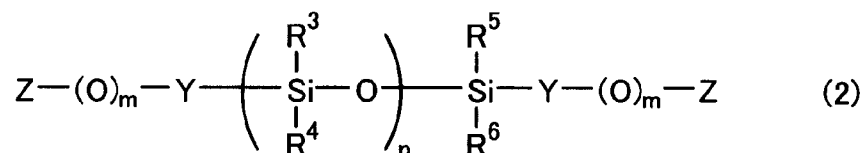
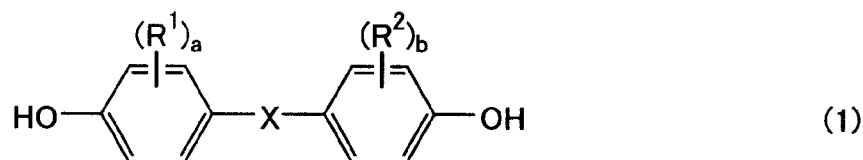
成形温度を上げることにより、樹脂組成物の粘度を下げることも可能であるが、その場合、成形サイクルが長くなり経済性に劣るほか、温度を上げすぎると樹脂組成物の熱劣化により生産安定性が低下する。

したがって、PC-PDMS共重合体（A-1）の粘度平均分子量は、好ましくは15000～24000、より好ましくは16000～22500、更に好ましくは17000～21000である。

粘度平均分子量が15000以上であると成形品の強度が十分であり、24000以下であると共重合体の粘度が小さくなるため製造時の生産性が良好であるほか、薄肉の成形も良好となる。

[0018] PC-PDMS共重合体（A-1）は、下記一般式（1）で表される二価フェノールと、下記一般式（2）で表されるポリオルガノシロキサンと、ホスゲン、炭酸エステル、又はクロロホーマート及び必要に応じて使用される分子量調節剤を用いて得られるものである。

[0019] [化3]



[0020] ここで、一般式（1）中、 R^1 及び R^2 、 X 、 a 及び b は、上記一般式（I）と同じであり、一般式（2）中、 $\text{R}^3\sim\text{R}^6$ 、 Y 、 n は、上記一般式（II）と同じであり、 m は0又は1を示し、 Z はハロゲン、 $-\text{R}^7\text{OH}$ 、 $-\text{R}^7\text{COOH}$ 、

—R⁷NH₂、—COOH又は—SHを示し、R⁷は直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基、アリール置換アルキレン基、環上にアルコキシ基を有してもよいアリール置換アルキレン基、アリーレン基を示す。

[0021] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、PC-PDMS共重合体(A-1)の原料に用いる、一般式(1)で表される二価フェノールとしては、特に限定されないが、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称：ビスフェノールA〕が好適である。二価フェノールとしてビスフェノールAを用いた場合、一般式(1)において、Xがイソプロピリデン基であり、且つa=b=0のPC-PDMS共重合体となる。

ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルナン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル

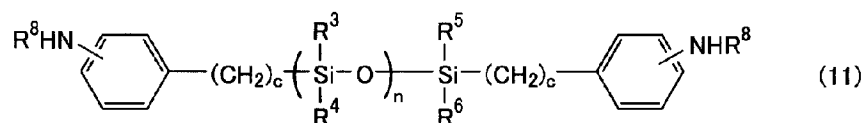
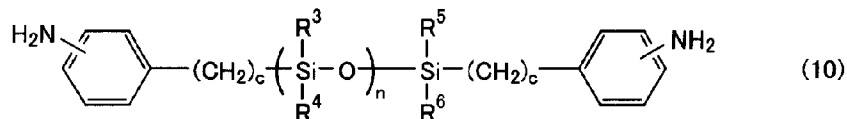
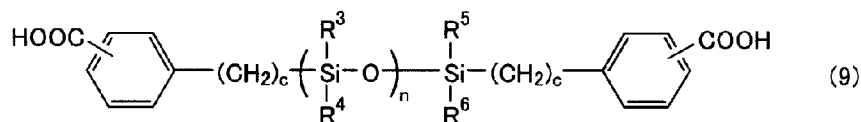
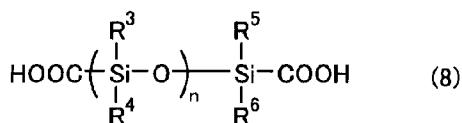
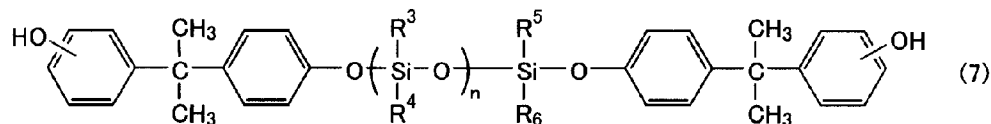
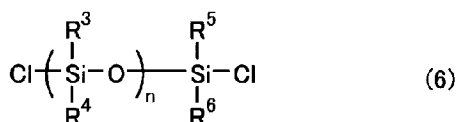
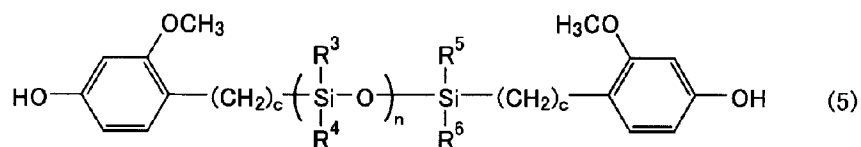
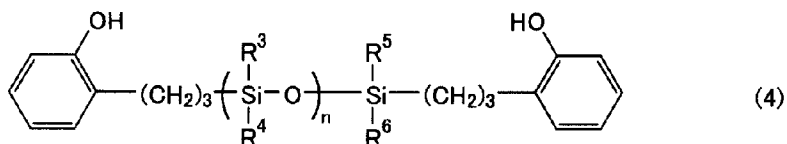
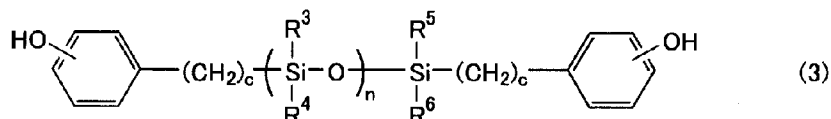
等のジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン等のジヒドロキシジアリールフルオレン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン等のジヒドロキシジアリールアダマンタン類、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、10, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9-アントロン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2, 3-ジオキサペンタエン等が挙げられる。

これらの二価フェノールは、単独で又は二種以上を混合して用いてもよい。

[0022] 一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンは、オレフィン性の不飽和炭素-炭素結合を有するフェノール類、好適にはビニルフェノール、アリルフェノール、オイゲノール、イソプロペニルフェノール等を所定の重合度 n を有するポリオルガノシロキサン鎖の末端に、ハイドロシラネーション反応させることにより容易に製造することができる。上記フェノール類は、アリルフェノール又はオイゲノールであることがより好ましい。この場合、(A-1)成分の一般式(II)におけるYがアリルフェノール又はオイゲノール由来の有機残基となる。

[0023] 一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンとしては、 R^3 及び R^4 が共にメチル基であるものが好ましく、例えば、以下の一般式(3)～(11)の化合物が挙げられる。

[0024] [化4]



[0025] 上記一般式(3)～(11)中、 R^3 ～ R^6 は一般式(II)と同様に、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルキル基、炭素数

1～6のアルコキシ基もしくは炭素数6～12のアリール基を示し、 n はオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し数であって1～600の数を示す。また、 R^8 はアルキル、アルケニル、アリール又はアラルキル基を示し、 c は正の整数を示し、通常1～6の整数である。

これらの中でも、重合の容易さの観点においては、一般式(3)に示すフェノール変性ポリオルガノシロキサンが好ましい。また、入手の容易さの観点においては、一般式(4)に示す化合物中の一種である α , ω -ビス[3-(α -ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサン、一般式(5)に示す化合物中の一種である α , ω -ビス[3-(4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンが好ましい。

[0026] 上記フェノール変性ポリオルガノシロキサンは、公知の方法により製造することができる。製造法としては、例えば、以下に示す方法が挙げられる。

まず、シクロトリシロキサンとジシロキサンとを酸性触媒存在下で反応させ、 α , ω -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを合成する。このとき、シクロトリシロキサンとジシロキサンとの仕込み比を変えることで所望の平均繰返し単位を持つ α , ω -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを合成することができる。次いで、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下に、この α , ω -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンにアリルフェノールやオイゲノール等の不飽和脂肪族炭化水素基を有するフェノール化合物を付加反応させることで、所望の平均繰返し単位を有するフェノール変性ポリオルガノシロキサンを製造することができる。

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

[0027] [(A-1)以外の芳香族ポリカーボネート(A-2)]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、前記(A-1)以外の芳香族ポリカーボネートである(A-2)成分は、反応に不活性な有機溶媒、アルカリ水溶液の存在下、二価フェノール系化合物及びホスゲンと反応させ

た後、第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩等の重合触媒を添加して重合させる界面重合法や、二価フェノール系化合物をピリジン又はピリジンと不活性溶媒の混合溶液に溶解し、ホスゲンを導入し直接製造するピリジン法等従来の芳香族ポリカーボネートの製造法により得られるものが使用できる。

[0028] (A-2) 成分の芳香族ポリカーボネートの製造に使用される二価フェノール系化合物としては、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〕、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルナン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリー

ルスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシー-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシー-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシー-3-メチルフェニル)フルオレン等のジヒドロキシジアリールフルオレン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマントタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマントタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマントタン等のジヒドロキシジアリールアダマントタン類、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、10, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9-アントロン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2, 3-ジオキサペンタエン等が挙げられる。これらの二価フェノールは、単独で又は二種以上を混合して用いてもよい。

[0029] (A-2) 成分の芳香族ポリカーボネートの製造にあたっては、必要に応じて、分子量調節剤、末端停止剤等を用いてもよい。これらは、通常、ポリカーボネート樹脂の重合に用いられるものであれば、各種のものを用いることができる。

具体的な分子量調節剤としては、一価フェノールとして、例えば、フェノール、o-n-ブチルフェノール、m-n-ブチルフェノール、p-n-ブチルフェノール、o-イソブチルフェノール、m-イソブチルフェノール、p-イソブチルフェノール、o-t-ブチルフェノール、m-t-ブチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、o-n-ペンチルフェノール、m-n-ペンチルフェノール、p-n-ペンチルフェノール、o-n-ヘキシルフェノール、m-n-ヘキシルフェノール、p-n-ヘキシルフェノール、p-t-オクチルフェノール、o-シクロヘキシルフェノール、m-シクロ

ヘキシルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、o-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、p-フェニルフェノール、o-n-ノニルフェノール、m-ノニルフェノール、p-n-ノニルフェノール、o-クミルフェノール、m-クミルフェノール、p-クミルフェノール、o-ナフチルフェノール、m-ナフチルフェノール、p-ナフチルフェノール、2, 5-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、3, 5-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 5-ジクミルフェノール、3, 5-ジクミルフェノール、p-クレゾール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、平均炭素数12～35の直鎖状又は分岐状のアルキル基をオルト位、メタ位又はパラ位に有するモノアルキルフェノール、9-(4-ヒドロキシフェニル)-9-(4-メトキシフェニル)フルオレン、9-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-9-(4-メトキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、4-(1-アダマンチル)フェノール等が挙げられる。

これらの一価フェノールの中では、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、p-フェニルフェノール等が好ましい。また、これらの化合物は、単独で又は二種以上の化合物を併用して用いることができる。

[0030] 末端停止剤としては、一価のカルボン酸とその誘導体や、一価のフェノールを用いることができる。例えば、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノール、p-パーフルオロノニルフェノール、p-(パーフルオロノニルフェニル)フェノール、p-(パーフルオロキシルフェニル)フェノール、p-tert-パーフルオロブチルフェノール、1-(p-ヒドロキシベンジル)パーフルオロデカン、p-[2-(1H, 1H-パーフルオロトリドデシルオキシ)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]フェノール、3, 5-ビス(パーフルオロヘキシルオキシカルボニル)フェノール、p-ヒドロキシ安息香酸パーフルオロドデシル、p-(1H, 1H-パーフルオロオクチルオキシ)フェノール、2H, 2H, 9H-パーフルオロノナン酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-テトラフロロ-2-プロパノール等が挙げられる。

[0031] 更に、上記の二価フェノール系化合物に対して、分岐化剤を用いて、分岐化ポリカーボネートとすることもできる。この分岐化剤の添加量は、上記の二価フェノール系化合物に対して、好ましくは0.01～3モル%、より好ましくは0.1～1.0モル%である。

分岐化剤としては、例えば、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フロログリシン、トリメリト酸、イサチンビス(オークレゾール)等の官能基を3つ以上有する化合物が挙げられる。

[0032] (A-1)成分及び(A-2)成分からなるポリカーボネート系樹脂(A)において、(A-1)の含有量は、5～100質量%であり、好ましくは70～100質量%、より好ましくは50～100質量%であり、(A-2)の含有量は、95～0質量%、好ましくは30～0質量%、より好ましくは50～0質量%である。

(A-1)の含有量が5質量%以上、もしくは(A-2)の含有量が95質量%以下である場合、ポリカーボネート系樹脂(A)中のポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量を多くし、低温衝撃強度を向上させるために、(A-1)成分の製造時に、一般式(II)で表される構造単位を含むポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量を多くする必要がなく、したがって、(A-1)成分の製造時において、重合工程で反応の均一性が低下することがなく、また重合物の洗浄工程で重合物と洗浄水との分離性が悪化することがないため、(A-1)成分の生産性が良好となる。

一般式(II)の構造単位を有するポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量は、(A-1)成分及び(A-2)成分からなるポリカーボネート系樹脂(A)中、好ましくは0.1～40質量%、より好ましくは0.5～2

5質量%、更に好ましくは0.5～15質量%、より更に好ましくは0.5～10質量%である。0.1質量%以上であれば耐衝撃強さ向上の効果が十分であり、一方、40質量%以下であれば十分な難燃性、耐熱性を有する。

[0033] [グラフェンシート (B)]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、成形体に難燃性、導電性、剛性、成形外観、及び熱伝導性などの性状を付与するために、(B)成分としてグラフェンシートを含有することを要する。

グラフェンシートとは、1つまたは複数層のグラフェン面を有するグラフェン板のことであり、通常、超音波エネルギーを用いて薄片状にされ、薄片化のレベルは音波発生 (sonification) 時間を調整することによって制御することができる。

本発明に用いるグラフェンシートは、厚さが5～10 nmであることが好ましく、大きさが3 μ m以上であることが好ましい。本発明に用いるグラフェンシートの厚さが5～10 nm及び大きさが3 μ m以上であれば、グラフェンシートの分散性が向上し、樹脂と複合化しやすく、難燃性、導電性、剛性、成形外観、さらには熱伝導性に優れる成形体を得られる。上記の観点から、グラフェンシートの厚さは、6～8 nmが好ましく、グラフェンシートの大きさは、3～30 μ mが好ましく、5～25 μ mがより好ましく、5～20 μ mが更に好ましい。上記で述べた性状の中で、より高い導電性を付与させる観点からは、グラフェンシートの大きさが5～30 μ mであることが好ましく、5～20 μ mであることがより好ましい。

本発明において、グラフェンシートは板状の形状をしており、その厚さとは、グラフェンシートが重なってできる厚み方向の大きさであり、大きさとは、グラフェン構造そのものの大きさであり、実施例に記載の方法により測定することができる。

製品としては、XG Sciences社製造の「xGnP」(グラフェン・ナノプレートレット) などがある。カーボンナノチューブと対照的にオープンでフラットな形状の為、周囲のエッジ部に官能基を導入したり、表面に界面処理剤を施

すことも可能である。

[0034] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、導電性、剛性、難燃性、熱伝導性などの性状を付与するために、前述したポリカーボネート系樹脂（A）を70～99.5質量%及び当該グラフェンシート（B）を30～0.5質量%の割合で含有することを要する。グラフェンシート（B）の含有量が0.5質量%未満では、前記性状の付与効果が発揮されにくく、一方、30質量%を超えると、衝撃強度が著しく低下すると共に、成形外観も低下する。以上の観点から、当該グラフェンシート（B）の好ましい含有量は、ポリカーボネート系樹脂（A）との合計量に対して、1～30質量%であり、より好ましくは1～20質量%である。

[0035] [ポリテトラフルオロエチレン（C）]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、溶融滴下防止効果を有し、高い難燃性を付与するために、（C）成分としてポリテトラフルオロエチレンを含有することが好ましい。

当該ポリテトラフルオロエチレン（C）は、フィブリル形成能を有する平均分子量500,000以上のポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと略称する。）であり、溶融滴下防止効果を有し、高い難燃性を付与することができる。その平均分子量は500,000以上であることが必要であり、好ましくは500,000～10,000,000、さらに好ましくは1,000,000～10,000,000である。

フィブリル形成能を有するPTFEとしては、特に制限はないが、具体的には、“テフロン（登録商標）”6-J（三井・デュポンフロロケミカル社製）、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201、ポリフロンMPAFA-100（ダイキン工業社製）、CD076（旭硝子フロロポリマーズ社製）及びアルゴフロンF5（モンテフルオス社製）等を挙げることができる。

[0036] 上記のようなフィブリル形成能を有するPTFEは、例えば、テトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウムあるいはアンモニウム

パーオキシジスルフィドの存在下で、 $7 \sim 700 \text{ kPa}$ の圧力下、温度 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 100^\circ\text{C}$ で重合させることによって得ることができる。

当該PTFEの含有量は、前述したポリカーボネート系樹脂（A）と、グラフェンシート（B）との合計量100質量部に対して、通常 $0.01 \sim 1$ 質量部であり、好ましくは $0.05 \sim 0.9$ 質量部、より好ましくは $0.1 \sim 0.8$ 質量部である。当該PTFEの含有量が上記範囲にあれば、目的とする難燃性における溶融滴下防止性が十分となる。

[0037] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、前記PTFEの代わりに、ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体を含有することができる。

当該混合粉体におけるポリテトラフルオロエチレン粒子は、粒子径が、通常 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

ポリテトラフルオロエチレン粒子は、例えば乳化剤等を含んだ水に分散した、水性分散液として調製される。このポリテトラフルオロエチレン粒子の水性分散液は、含フッ素界面活性剤を用い、テトラフルオロエチレンモノマーを乳化重合することにより得られる。

[0038] ポリテトラフルオロエチレン粒子の乳化重合の際、ポリテトラフルオロエチレンの特性を損なわない範囲で、共重合成分としてヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン及びパーフルオロアルキルビニルエーテル等の含フッ素オレフィン、パーフルオロアルキル（メタ）アクリレート等の含フッ素アルキル（メタ）アクリレートを用いることができる。

共重合成分の含有量は、好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン粒子中のテトラフルオロエチレンに対して10質量%以下である。

当該混合粉体における有機系重合体粒子としては、特に制限されるものではないが、ポリカーボネート系樹脂（A）に配合する際のポリテトラフルオロエチレン粒子の分散性の観点から、ポリカーボネート樹脂に親和性を有す

るものであることが好ましい。

ポリテトラフルオロエチレン粒子及び有機系重合体粒子からなる混合粉体の含有量は、ポリカーボネート系樹脂（A）とグラフェンシート（B）との合計量100質量部に対して、通常0.1～1質量部であり、好ましくは0.1～0.9質量部、より好ましくは0.2～0.8質量部である。

上記混合粉体の含有量が0.1質量部以上ではドリップ性能が良好であり、難燃性が達成できる。一方、1質量部以下であれば、組成物中の有機系重合体の割合が増加しすぎることがなく、難燃性が達成できる。

[0039] 〔任意添加成分〕

本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、前述した（A）成分、（B）成分、及び（C）成分又は混合粉体以外に、本発明の効果が損なわれない範囲で、必要に応じて、従来ポリカーボネート樹脂組成物に添加される公知の各種添加成分を含有することができる。このような添加成分としては、例えばリン系酸化防止剤、難燃向上剤としての有機スルホン酸のアルカリ（土類）金属塩、補強材、充填剤、ヒンダードアミン系光安定剤、リン系以外の酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、染料、顔料、耐衝撃性改良用のエラストマー等が挙げられる。

[0040] （リン系酸化防止剤）

本発明で用いるリン系酸化防止剤としては、特に制限はない。代表的な例としては、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、2-エチルヘキシジフェニルホスファイトの他、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスチルジホスファイト、トリス（2-クロロエチル）ホスファイト、トリス（2,3-ジクロロプロピル）ホスファイト等のトリアルキルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト等のトリシクロアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス（エチルフェニル）ホスファイト、トリス（ブチルフェニル）ホス

ファイト、トリス（ヒドロキシフェニル）ホスファイト、トリス（2，4－ジ－t e r t－ブチルフェニル）ホスファイト等のトリアリールホスファイト、トリメチルホスフェイト、トリエチルホスフェイト、トリブチルホスフェイト、トリオクチルホスフェイト、トリデシルホスフェイト、トリオクタデシルホスフェイト、ジステアリルペンタエリスリチルジホスフェイト、トリス（2－クロロエチル）ホスフェイト、トリス（2，3－ジクロロプロピル）ホスフェイト等のトリアルキルホスフェイト、トリシクロヘキシー１－ホスフェイト等のトリシクロアルキルホスフェイト、トリフェニルホスフェイト、トリクレジルホスフェイト、トリス（ノニルフェニル）ホスフェイト、2－エチルフェニルジフェニルホスフェイト等のトリアリールホスフェイトなどが挙げられる。この中では、トリアリールホスファイト及びトリアリールホスフェイトが好適に用いられる。

[0041] 本発明においては、これらのリン系酸化防止剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよい。また、ポリカーボネート樹脂組成物中の当該リン系酸化防止剤の含有量は、ポリカーボネート系樹脂（A）１００質量部に対して、０．１～１質量部であることが好ましい。当該リン系酸化防止剤を上記範囲で含有することにより、十分な酸化防止効果が得られる。

[0042] （有機スルホン酸のアルカリ（土類）金属塩）

本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、難燃性を向上させるために、有機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（以下、有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩、ともいう）を含有することができる。

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やポリスチレンスルホン酸等が挙げられる。

有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、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スルホン酸アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩である。

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等が挙げられ、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等が挙げられる。これら中でも、ナトリウム、カリウム及びセシウムの塩が好ましい。

(C) 成分としては、パーフルオロアルカンスルホン酸又は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が好ましい。

[0043] パーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ（土類）金属塩として、下記一般式（12）で表されるものが挙げられる。



式（12）中、 d 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、 e は M の原子価を示す。

これらの金属塩としては、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。

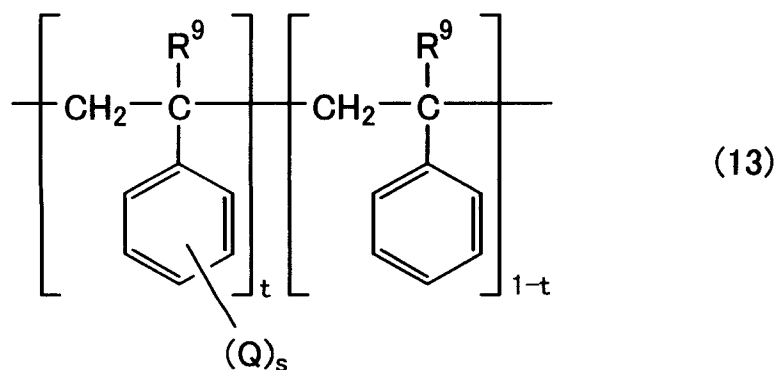
[0044] 一般式（12）において、パーフルオロアルカンスルホン酸としては、例えば、パーフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、パーフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロメチルブタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸及びパーフルオロオクタンスルホン酸等を挙げることができる。特に、これらのカリウム塩が好ましく用いられる。

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られる。これらの中でも、特に、有機スルホン酸として、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。

[0045] ポリスチレンスルホン酸のアルカリ（土類）金属塩としては、下記一般式（13）で表されるスルホン酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂のアルカリ（土類）金属塩が挙げられる。

[0046] [化5]



[0047] 式（13）中、Qはスルホン酸塩基を示し、R⁹は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を示す。sは1～5の整数を示し、tはモル分率を示し、0 < t ≤ 1である。

ここで、Qのスルホン酸塩基は、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等が挙げられる。

また、R⁹は、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基であるが、好ましくは水素原子又はメチル基である。

sは1～5の整数であり、tは、0 < t ≤ 1の関係である。そのため、スルホン酸塩基（Q）は、芳香環に対して、全置換したもの、部分置換したものを含んでもよい。

[0048] （C）有機スルホン酸のアルカリ（土類）金属塩の含有量は、ポリカーボネート系樹脂（A）100質量部に対して、0.01～0.15質量部であることが好ましく、より好ましくは0.02～0.13質量部、さらに好ましくは0.03～0.12質量部である。0.01質量部以上であって、0

、 15 質量部以下である場合、難燃性を十分に向上させることができる。

[0049] 本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、有機ハロゲン系難燃剤及び有機リン酸エステル系難燃剤のいずれをも実質的に含まない。このため、有害ガスの発生、成形機の汚染、樹脂の焼け、耐熱性の低下のおそれがない。

[0050] [ポリカーボネート樹脂組成物の調製方法]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、前述した（Ａ）成分〔（Ａ－１）及び（Ａ－２）〕、（Ｂ）成分及び必要に応じて用いられる（Ｃ）成分又は混合粉体、さらには各種任意成分を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。

この際の配合及び混練は、通常用いられている機器、例えば、リボンブレンダー、ドラムタンブラー等で予備混合して、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、コニーダ等を用いる方法で行うことができる。

混練の際の加熱温度は、通常 240～300℃の範囲で適宜選択される。

尚、ポリカーボネート系樹脂以外の含有成分は、予め、ポリカーボネート系樹脂と溶融混練、即ち、マスターバッチとして添加することもできる。

[0051] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記の溶融混練成形機を用いるか、あるいは得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法及び発泡成形法等により各種成形体を製造することができる。

特に、上記溶融混練方法により、ペレット状の成形原料を製造し、次いで、このペレットを用いて、射出成形、射出圧縮成形による射出成形品の製造に好適に用いることができる。

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

[0052] このようにして作製された本発明の成形体は、難燃性、剛性、耐衝撃性、導電性、成形外観、熱伝導性などに優れると共に、カーボンの脱落による半導体などの汚染を起こすことがないことから、OA機器、情報機器、家庭電

化機器等の電気・電子機器のハウジング、部品、フィルム、さらには自動車部品等に好適に用いられる。

実施例

[0053] 次に、本発明を実施例及び比較例により、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、各例における特性値は、以下に示す要領に従って求めた。

[0054] <PC-PDMS共重合体（A-1）及び芳香族ポリカーボネート（A-2）の粘度平均分子量>

これらの粘度平均分子量（ 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 $[\eta]$ を求め、次式にて算出するものである。

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

[0055] <ポリカーボネート樹脂組成物（以下、PC組成物と略記することがある。）の性能評価>

（試験片の作製方法）

第1表～第3表に示す割合で各成分を配合し、押出機（機種名：VS40、田辺プラスチック機械（株）製）に供給し、240℃で熔融混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例及び比較例において、酸化防止剤としてイルガノックス1076（BASFジャパン（株）製）0.2質量部を配合した。得られたペレットを、120℃で12時間乾燥させ後、射出成形機（東芝機械（株）製、型式：IS100N）シリンダー温度260℃、金型温度80℃の条件で射出成形して試験片を得た。得られた試験片を用いて、以下の測定を行い、性能を評価した。

[0056] （1）IZOD（アイゾット衝撃強度）：ASTM D256に準拠、23℃（肉厚1／8インチ）、単位：kJ／m²

（2）曲げ弾性率：ASTM D-790に準拠（試験条件等：23℃、4mm）、単位：MPa

（3）体積固有抵抗値：JIS K6911に準拠（試験平板：80×80×

3 mm)、単位： $\Omega \cdot \text{cm}$

(4) 難燃性UL94 燃焼試験に準拠(試験片厚み：1.5 mm、1.0 mm、又は3.0 mm)

(5) 成形外観；以下の基準にて評価した。

○：良好、×：表面にブツ等不良外観有り

[0057] <グラフェンシートの厚さ及び大きさ>

グラフェンシートの厚さ及び大きさは、電子顕微鏡の観察により測定した。

[0058] 製造例1 [PCオリゴマーの製造]

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

次いで、室温に保持したこのビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を138リットル/時間の流量で、また、塩化メチレンを69リットル/時間の流量で、内径10mm、管長10mの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを並流して10.7kg/時間の流量で吹き込み、3時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を25℃に保った。また、排出液のpHは10~11となるように調整した。

このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離、除去し、塩化メチレン相(220リットル)を採取して、PCオリゴマー(濃度317g/リットル)を得た。ここで得られたPCオリゴマーの重合度は2~4であり、クロロホーメイト基の濃度は0.7mol/Lであった。

[0059] 製造例2 [反応性PDMSの製造]

1,483gのオクタメチルシクロテトラシロキサン、96gの1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン及び35gの86質量%硫酸を混合し、室温で17時間攪拌した。その後、オイル相を分離し、25gの炭酸水素ナトリウムを加え1時間攪拌した。濾過した後、150℃、3torr(4×

1 0² P a) で真空蒸留し、低沸点物を除きオイルを得た。

6 0 g の 2 - アリルフェノールと 0 . 0 0 1 4 g の塩化白金 - アルコーラート錯体としてのプラチナとの混合物に、上記で得られたオイル 2 9 4 g を 9 0 ° C の温度で添加した。この混合物を 9 0 ~ 1 1 5 ° C の温度に保ちながら 3 時間攪拌した。生成物を塩化メチレンで抽出し、8 0 質量% の水性メタノールで 3 回洗浄し、過剰の 2 - アリルフェノールを除いた。その生成物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で 1 1 5 ° C に加熱して溶剤を留去した。得られた末端フェノール P D M S は、N M R の測定により、ジメチルシラノオキシ単位の繰り返し数は 3 0 であった。

[0060] 製造例 3 [P C - P D M S 共重合体の製造]

製造例 2 で得られた反応性 P D M S 1 8 2 g を塩化メチレン 2 リットルに溶解させ、製造例 1 で得られた P C オリゴマー 1 0 リットルを混合した。そこへ、水酸化ナトリウム 2 6 g を水 1 リットルに溶解させたものと、トリエチルアミン 5 . 7 c m³ を加え、5 0 0 r p m で室温にて 1 時間攪拌、反応させた。

反応終了後、上記反応系に、5 . 2 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 5 リットルにビスフェノール A 6 0 0 g を溶解させたもの、塩化メチレン 8 リットル及び p - t - ブチルフェノール 9 6 g を加え、5 0 0 r p m で室温にて 2 時間攪拌、反応させた。

反応後、塩化メチレン 5 リットルを加え、さらに、水 5 リットルで水洗、0 . 0 3 モル / L 水酸化ナトリウム水溶液 5 リットルでアルカリ洗浄、0 . 2 モル / L 塩酸 5 リットルで酸洗浄、及び水 5 リットルで水洗 2 回を順次行い、最後に塩化メチレンを除去し、フレーク状の P C - P D M S 共重合体を得た。得られた P C - P D M S 共重合体を 1 2 0 ° C で 2 4 時間真空乾燥した。粘度平均分子量は 1 7 , 0 0 0 であり、P D M S 含有率は 4 . 0 質量% であった。

なお、P D M S 含有率は、¹H - N M R で 1 . 7 p p m に見られるビスフェノール A のイソプロピルのメチル基のピークと、0 . 2 p p m に見られるジ

メチルシロキサンのメチル基のピークとの強度比を基に求めた。

[0061] 実施例 1 ～ 10 及び比較例 1 ～ 13

前述した「試験片の作製方法」に従って、各例における試験片をそれぞれ作製し、この試験片を用いて性能を各種試験によって評価した。その結果を第 1 表～第 3 表に示す。

[0062] [表1]

			実 施 例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
配合割合 〔質量部〕	(A-1)	PC-PDMS	99	95	90	80	50	50	95	90
	(A-2)	PC	—	—	—	—	40	40	—	—
	(B)	グラフェンシート1	1	5	10	20	10	10	—	—
		グラフェンシート2	—	—	—	—	—	—	5	10
	(C)	PTFE	—	—	—	—	—	0.3	—	—
評価	IZOD衝撃強度(kJ/m ²)		80	70	20	15	15	15	60	20
	曲げ弾性率(MPa)		2300	3200	4800	6000	5000	5000	3600	5500
	体積固有抵抗値		5×10^{13}	5×10^6	8×10^2	0.08	1×10^3	1×10^3	3×10^5	80
	難燃性	1. 5mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
		1. 0mm	V-2	V-2	V-1	V-0	V-2	V-0	V-2	V-1
	成形外観		○	○	○	○	○	○	○	○

[0063] [表2]

			実施例		比 較 例				
			9	10	1	2	3	4	5
配合割合 〔質量部〕	(A-1)	PC-PDMS	95	90	100	—	65	90	90
	(A-2)	PC	—	—	—	95	—	—	—
	(B)	グラフェンシート1	—	—	—	5	35	—	—
		グラフェンシート3	5	10	—	—	—	—	—
	カーボンナノチューブ1		—	—	—	—	—	10	—
	黒鉛		—	—	—	—	—	—	10
評価	IZOD衝撃強度(kJ/m ²)		70	20	85	20	2	25	3
	曲げ弾性率(MPa)		2400	2600	2100	3300	2250	3500	4500
	体積固有抵抗値		5×10^{12}	5×10^6	$>10^{16}$	3×10^7	0.2	0.08	—
	難燃性	1. 5mm	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-2	NG
		1. 0mm	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-2	NG
	成形外観		○	○	○	○	×	○	×

[0064]

[表3]

表3

			比 較 例							
			6	7	8	9	10	11	12	13
配合割合 〔質量部〕	(A-1)	PC-PDMS	99.5	50	50	90	100	—	—	65
	(A-2)	PC	—	47	47	—	—	99.5	97	—
	カーボンナノチューブ1		—	—	3	10	—	—	—	35
	カーボンナノチューブ2		0.5	3	—	—	—	0.5	3	—
	(C)	PTFE	—	0.3	0.1	0.1	—	—	0.3	0.3
評価	IZOD衝撃強度(kJ/m ²)		85	75	70	60	85	40	15	5
	曲げ弾性率(MPa)		2100	2400	2800	3500	2100	2250	2500	4500
	体積固有抵抗値		5×10^{13}	8×10^2	1×10^3	0.08	$>10^{16}$	$>10^{16}$	1×10^5	0.1
	難燃性	3mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	NG	V-0
		1.5mm	—	V-0	V-0	V-0	—	—	NG	V-0

[0065] [注]

(A) 成分：

(A-1) PC-PDMS：製造例3で得られた、粘度平均分子量が17,000、PDMS含有率が4.0質量%のPC-PDMS共重合体

(A-2) PC：「FN1900A」（出光興産（株）製）、粘度平均分子量19,500

(B) 成分：

グラフェンシート1：「グラフェン・ナノプレートレットxGnP」（XG Sciences社製）、厚さ6～8nm、大きさ（シートサイズ）5μm

グラフェンシート2：「グラフェン・ナノプレートレットxGnP」（XG Sciences社製）、厚さ6～8nm、大きさ（シートサイズ）15μm

グラフェンシート3：「グラフェン・ナノプレートレットxGnP」（XG Sciences社製）、厚さ2～4nm、大きさ（シートサイズ）2μm

(C) 成分：

PTFE：PTFE「CD076」（旭硝子フロロポリマーズ（株）製）

その他の成分：

カーボンナノチューブ 1：マルチウォール直径 50～100 nm、長さ 1～10 μ m、両端開口、アモルファスカーボン量 15 質量%（サンナノテック社製）

カーボンナノチューブ 2：マルチウォール直径 10～30 nm、長さ 1～10 μ m、両端開口、アモルファスカーボン量 15 質量%（サンナノテック社製）

黒鉛：「PC99-300M」（伊東黒鉛工業（株）製）、平均粒径 56 μ m、厚さ 1.7 μ m

[0066] 第 1 表～第 3 表から分かるように、本発明に属するポリカーボネート樹脂組成物は、グラフェンシートを特定の割合で含有することにより、高い難燃性が得られると共に、衝撃強度の低下を少なくすることができ、剛性、導電性及び成形外観にも優れる。特に PC-PDMS 共重合体を特定の割合で含むことにより、衝撃強度及び難燃性が優れたものになる。さらに PTFE を含むことによって、さらに薄肉の難燃性が可能となる。また、厚さが 5～10 nm 及び大きさが 3 μ m 以上のグラフェンシートを用いることにより、より高い難燃性、剛性、導電性が得られる。

一方、比較例で用いたカーボンナノチューブでは、グラフェンシートと比較し、剛性と難燃性に劣り、また、マイクロオーダーの黒鉛では、衝撃強度が著しく低下するだけでなく、難燃性が低下してしまう。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、難燃性、剛性、耐衝撃性、導電性及び成形外観、さらには熱伝導性などに優れた成形体を与えることができる。この成形体は、OA 機器、情報機器、家庭電化機器等の電気・電子機器のハウジング、部品、フィルム、さらには自動車部品等その応用分野の拡大が期待される。

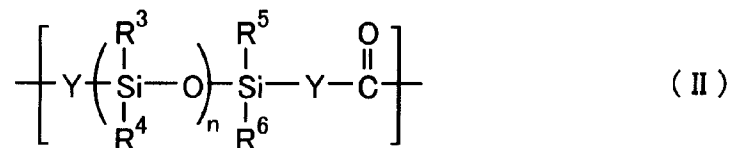
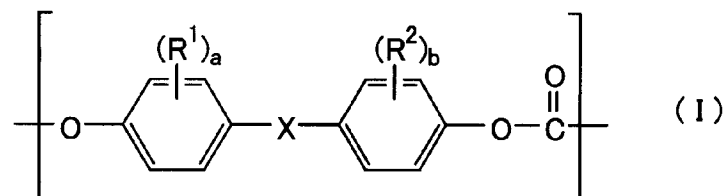
請求の範囲

[請求項1] ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体（A-1）と、（A-1）以外の芳香族ポリカーボネート（A-2）との質量比が5：95～100：0からなるポリカーボネート系樹脂（A）70～99.5質量%、及びグラフェンシート（B）30～0.5質量%を含む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] グラフェンシート（B）厚さが5～10nmであり、かつ大きさが3μm以上である請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項3] ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体（A-1）は、主鎖が一般式（I）で表される構造単位及び一般式（II）で表される構造単位を含み、かつ該一般式（II）で表される構造単位からなるポリオルガノシロキサンプロックを2～40質量%含むものである請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[化1]



[式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基又はアルコキシ基、Xは単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-又は-CO-、R³～R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコ

キシ基もしくは炭素数 6 ～ 12 のアリール基を示し、Y は脂肪族または芳香族を含む有機残基を示し、n は平均繰返し数であって、1 ～ 600 の整数を示し、a 及び b は 0 ～ 4 の整数を示す。]

[請求項4] Y がアリルフェノールまたはオイゲノールからの有機残基である請求項 3 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項5] 一般式 (I) で表される構造単位が、ビスフェノール A から誘導された構造単位である請求項 3 又は 4 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項6] 一般式 (II) で表される構造単位中の R^3 及び R^4 が共にメチル基である請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

[請求項7] 更に、ポリテトラフルオロエチレン (C) を (A) 成分と (B) 成分との合計量 100 質量部に対して 0.01 ～ 1 質量部を含有してなる請求項 1 ～ 6 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8] 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L69/00 (2006.01) i, C08K7/00 (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, C08K7/00

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
X A	JP 2003-221508 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 08 August 2003 (08.08.2003), claims; paragraphs [0011] to [0018], [0032] to [0035]; examples & US 2006/0089434 A1 & EP 1471114 A1 & WO 2003/064536 A1 & DE 60315132 T	1, 3-8 2
A	JP 2010-233429 A (Institute of National Colleges of Technology, Japan), 14 October 2010 (14.10.2010), paragraph [0036] (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 August, 2012 (06.08.12)Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065005

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 2009-191392 A (Teijin Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2010/38784 A1 (Hodogaya Chemical Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), entire text; all drawings & CN 102227782 A & TW 201027565 A	1-8
A	JP 2011-32156 A (Kaneka Corp.), 17 February 2011 (17.02.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
E,A	JP 2012-136712 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 July 2012 (19.07.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L69/00(2006.01)i, C08K7/00(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 (I P C))

Int.Cl. C08L69/00, C08K7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X A	JP 2003-221508 A (出光石油化学株式会社) 2003.08.08, 特許請求の範囲, 【0011】～【0018】, 【0032】～【0035】, 実施例 & US 2006/0089434 A1 & EP 1471114 A1 & WO 2003/064536 A1 & DE 60315132 T	1, 3-8 2
A	JP 2010-233429 A (独立行政法人国立高等専門学校機構) 2010.10.14, 【0036】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-191392 A (帝人株式会社) 2009.08.27, 全文 (ファミリー	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

4 J

9 1 2 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
	なし)	
A	WO 2010/38784 A1 (保土谷化学工業株式会社) 2010.04.08, 全文全図 & CN 102227782 A & TW 201027565 A	1-8
A	JP 2011-32156 A (株式会社カネカ) 2011.02.17, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8
E, A	JP 2012-136712 A (積水化学工業株式会社) 2012.07.19, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8