

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4916623号  
(P4916623)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月3日(2012.2.3)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 69/00	(2006.01)	CO8L 69/00
CO8K 7/06	(2006.01)	CO8K 7/06
CO8L 51/04	(2006.01)	CO8L 51/04

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-178688 (P2001-178688)	(73) 特許権者	396021575 テクノポリマー株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(22) 出願日	平成13年6月13日(2001.6.13)	(74) 代理人	100094190 弁理士 小島 清路
(65) 公開番号	特開2002-69287 (P2002-69287A)	(72) 発明者	伊藤 博幸 東京都中央区京橋1丁目18番1号 テク ノポリマー株式会社内
(43) 公開日	平成14年3月8日(2002.3.8)	(72) 発明者	宮崎 広秋 東京都中央区京橋1丁目18番1号 テク ノポリマー株式会社内
審査請求日	平成20年3月19日(2008.3.19)	(72) 発明者	檜垣 圭吾 東京都中央区京橋1丁目18番1号 テク ノポリマー株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-180385 (P2000-180385)		
(32) 優先日	平成12年6月15日(2000.6.15)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ゴム質重合体(a)の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物及びマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも一種の単量体成分(b)を重合して得られるグラフト共重合体、又はこのグラフト共重合体と単量体成分(b)の(共)重合体との混合物からなり、且つ成分(a)の割合が5~60重量%、成分(b)の割合が40~95重量% [但し、(a)+(b)=100重量%]であるゴム強化樹脂5~60重量部及び(B)芳香族ポリカーボネート40~95重量部からなる熱可塑性樹脂100重量部 [但し、(A)+(B)=100重量部] に対して、(C)難燃剤1~30重量部、(D)難燃助剤0.1~20重量部、(E)PAN系炭素繊維1~30重量部、(F)ピッチ系炭素繊維1~30重量部、並びに(G)無機リン化合物0.1~3重量部を含む熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】

上記(G)無機リン化合物は、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム及びこれらの水和物から選択される請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム強化樹脂、芳香族ポリカーボネート、難燃剤、難燃助剤及びPAN系炭素繊維を含む熱可塑性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、成形品の剛性、難燃性、流動性、

耐衝撃性（面衝撃）及び成形外観に優れる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ABS樹脂／ポリカーボネートアロイ材料を難燃化した樹脂材料は、パソコン筐体、PPC部品等に広く使用されている。特にノートブック型パソコンは製品として薄肉化が進んでおり、該製品の筐体に使用される材料には薄肉で高剛性が要求されるようになってきた。薄肉で高剛性を得るためには炭素繊維等を配合するが、炭素繊維を用いた場合にはウェルドラインでの外観不良（特にウェルド部分が凹となる）となり、成形品表面を研磨しなければならないという問題が生じる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、剛性、難燃性、流動性、耐衝撃性（面衝撃）及び成形外観（特にウェルド部分）に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、

（A）ゴム質重合体（a）の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物及びマレイミド系化合物の群から選ばれた少なくとも一種の単量体成分（b）を重合して得られるグラフト共重合体、又はこのグラフト共重合体と単量体成分（b）の（共）重合体との混合物からなり、且つ成分（a）の割合が5～60重量％、成分（b）の割合が40～95重量％〔但し、（a）+（b）=100重量％〕であるゴム強化樹脂5～60重量部及び芳香族ポリカーボネート（B）40～95重量部からなる熱可塑性樹脂100重量部〔但し、（A）+（B）=100重量部〕に対して、（C）難燃剤1～30重量部、（D）難燃助剤0.1～20重量部及び（E）PAN系炭素繊維1～30重量部、（F）ピッチ系炭素繊維1～30重量部、並びに（G）無機リン化合物0.1～3重量部を含むことを特徴とする。

【0005】

まず、ゴム強化樹脂（A）について説明する。

上記ゴム強化樹脂（A）を形成する「ゴム質重合体（a）」は、ゴム質を示す重合体であれば特に限定されないが、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体、エチレン-ブテン-1-（非共役ジエン）共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、アクリルゴム等のジエン系（共）重合体、これらジエン系（共）重合体の水素添加物、ポリウレタンゴム、シリコーンゴム等が挙げられ、これらの中で、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ジエン系（共）重合体の水素添加物、エチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体、アクリルゴム、シリコーンゴムが好ましい。また、シリコーンゴムを用いる場合は、ビニル基を含有するグラフト交叉剤（例えば、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-（p-ビニルフェニル）エチルメチルジメトキシシラン、2-（p-ビニルフェニル）エチレンメチルジメトキシシラン等）をポリオルガノシロキサンの共縮合したものを使用するのが好ましい。

【0006】

また、上記ゴム質重合体（a）がゴム状重合体ラテックスである場合の粒子径は特に問わないが、粒子径の異なる二種以上のゴム質重合体を用いたグラフト共重合体を用いると、成形品のより耐衝撃性、物性バランスに優れる熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。好ましい粒子径の例としては、平均粒子径が（a1）80～180nmと（a2）180～480nmの少なくとも二種の組み合わせである。この場合、少なくとも二種の粒子径分布を有するゴム質重合体の存在下で、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物、酸無水物単量体化合物及びマレイミド系化合物の群から選ばれる少なくとも一種の単量体成分（b）を重合して得られるグラフト共重合体を用

10

20

30

40

50

いることも、また、ゴム質重合体 ( a 1 ) と成分 ( b ) とを重合して得られるグラフト共重合体と、ゴム質重合体 ( a 2 ) と成分 ( b ) とを重合して得られるグラフト共重合体と、を混合して用いることもできる。

【 0 0 0 7 】

本発明において、上記ゴム質重合体 ( a ) と重合する単量体成分 ( b ) のうち、「芳香族ビニル化合物」としては、スチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、メチル-*m*-メチルスチレン、臭素化スチレン等が挙げられる。これらのうち、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレンが好ましく用いられる。

【 0 0 0 8 】

上記「シアン化ビニル化合物」としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられるが、アクリロニトリルが好ましく用いられる。

上記「(メタ)アクリル酸エステル化合物」としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が挙げられるが、これらのうち、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルが好ましく用いられる。

【 0 0 0 9 】

上記「酸無水物単量体化合物」としては、無水マレイン酸が好ましく用いられる。また、上記「マレイミド系化合物」としては、マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-(2-メチルフェニル)マレイミド、*N*-(4-ヒドキシフェニル)マレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられ、*N*-フェニルマレイミドが好ましく用いられる。

【 0 0 1 0 】

本発明のグラフト共重合体の製造において、ゴム質重合体 ( a ) に単量体成分 ( b ) をグラフト重合する際の仕込み組成は、成分 ( a ) が好ましくは 20 ~ 70 重量% (更に好ましくは 25 ~ 65 重量%、特に好ましくは 30 ~ 60 重量%)、成分 ( b ) が好ましくは 30 ~ 80 重量% (更に好ましくは 35 ~ 75 重量%、特に好ましくは 40 ~ 70 重量%) [但し、( a ) + ( b ) = 100 重量%] である。

尚、上記のようにして得られるグラフト共重合体中には、単量体成分 ( b ) がゴム質重合体 ( a ) にグラフトしていない未グラフト成分 [単量体成分 ( b ) の (共) 重合体] が含まれる。

また、本発明のゴム強化樹脂 ( A ) とは、上記のグラフト共重合体のほかに、これに単量体成分 ( b ) を (共) 重合して得られる (共) 重合体をブレンドしたものでよい。

従って、本発明のゴム強化樹脂 ( A ) 中の最終的な成分 ( a ) と成分 ( b ) の割合は、成分 ( a ) が 5 ~ 60 重量%、好ましくは 8 ~ 60 重量%、更に好ましくは 10 ~ 50 重量%、成分 ( b ) が 40 ~ 95 重量%、好ましくは 40 ~ 92 重量%、更に好ましくは 50 ~ 90 重量% [但し、( a ) + ( b ) = 100 重量%] である。ゴム強化樹脂 ( A ) 中の成分 ( a ) が 5 重量% 未満であると、成形品の耐衝撃性の発現が十分でなく、一方、60 重量% を越えると、外観不良や成形加工性の低下が生じる。

【 0 0 1 1 】

ゴム強化樹脂 ( A ) のグラフト率は、通常、10 ~ 200%、好ましくは 50 ~ 150% であり、更に好ましくは 60 ~ 130%、特に好ましくは 65 ~ 120% である。( A ) 成分のグラフト率が 10% 未満であると、本発明の熱可塑性樹脂組成物成形品の外観不良、衝撃強度の低下が見られる。また、200% を越えると成形加工性が劣る。

【 0 0 1 2 】

上記グラフト率は、下記の計算式により求められる値である。

$$\text{グラフト率 (\%)} = 100 \times (y - x) / x$$

(但し、「*x*」はゴム強化樹脂 1 g 中のゴム質重合体の重量を表し、仕込み量から計算した値である。また、「*y*」はメチルエチルケトン不溶分であり、ゴム強化樹脂 1 g を 50 ml のメチルエチルケトン中に投入し、室温下、振とう機で 2 時間振とうし、遊離の (共

10

20

30

40

50

) 重合体を溶解させ、遠心分離器を用いて、この溶液を 15,000rpm で 30 分間、遠心分離し、得られた不溶分を、真空乾燥により 120℃ で 1 時間乾燥したものの重量である。)

【0013】

本発明においてゴム強化樹脂(A)を製造する際のグラフト共重合体の重合方法あるいは単量体成分(b)の(共)重合体の重合方法としては、乳化重合、溶液重合、塊状重合、懸濁重合等が挙げられる。

上記グラフト共重合体を乳化重合で製造する際には、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、水等が用いられる。尚、製造に用いるゴム質重合体(a)及び単量体成分(b)は、ゴム質重合体(a)全量の存在下に、単量体成分(b)を一括添加して重合してもよく、分割もしくは連続添加して重合してもよい。また、これらを組み合わせた方法で重合してもよい。更に、ゴム質重合体(a)の全量又は一部を、重合途中で添加して重合してもよい。

10

【0014】

「重合開始剤」としては、例えば、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシモノカーボネート等が挙げられる。

【0015】

「連鎖移動剤」としては、例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、テトラエチルチウラムスルフィド、アクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコール等が挙げられる。

20

【0016】

乳化重合の際に使用する「乳化剤」としては、例えば、高級アルコールの硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族スルホン酸塩、高級脂肪族カルボン酸塩、ロジン酸塩、リン酸系等のアニオン系界面活性剤等が挙げられる。

【0017】

また、乳化重合では、通常、凝固剤により凝固して得られた粉末を水洗後、乾燥することによってゴム強化樹脂の粉体が得られる。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム等の無機塩、あるいは硫酸等の酸を用いることができる。これらの凝固剤のうち、硫酸が好ましい。

30

【0018】

上記ゴム強化樹脂(A)に関しては、グラフト共重合体単独であっても、二種以上のグラフト共重合体のブレンドであってもよい。また、このグラフト共重合体に単量体成分(b)の(共)重合体を、別途、配合する方法でもよい。成分(b)のみを別途重合した(共)重合体を配合する場合の配合量は、ゴム強化樹脂(A)中に好ましくは10~80重量%、更に好ましくは15~60重量%となる量である。

【0019】

上記ゴム強化樹脂(A)の未グラフト(共)重合体又は当該(共)重合体と単量体成分(b)の(共)重合体との混合物の極限粘度[ ](メチルエチルケトン中、30℃で測定)は、好ましくは0.1~1dl/g、より好ましくは0.3~0.8dl/gである。この範囲であることにより、炭素繊維の分散性に優れた耐衝撃性と成形加工性(流動性)のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

40

【0020】

また、上記ゴム強化樹脂(A)には、官能基含有ビニル単量体を共重合することもできる。官能基としては、エポキシ基、水酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基及びオキサゾリン基等が挙げられ、具体的な官能基含有ビニル単量体としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルオキサゾリ

50

ン等が挙げられる。これらの官能基含有ビニル単量体を共重合することで、芳香族ポリカーボネート（Ｂ）あるいは他の熱可塑性樹脂を配合した際の界面密着（相溶性）を高めることができる。成分（Ｂ）との相溶性を考慮すると、官能基としてはエポキシ基、水酸基が好ましく、エポキシ基がポリカーボネートの末端の水酸基と反応することができることから、エポキシ基がより好ましい。

#### 【 0 0 2 1 】

次に、芳香族ポリカーボネート（Ｂ）について説明する。

上記「芳香族ポリカーボネート（Ｂ）」としては、種々のものを用いることができる。例えば、（１）ジヒドロキシアリール化合物とホスゲンとの反応によって得られるもの（ホスゲン法）や、（２）ジヒドロキシアリール化合物とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応によって得られるもの（エステル交換法）が挙げられる。

10

#### 【 0 0 2 2 】

ここで、ポリカーボネートの原料となるジヒドロキシアリール化合物としては、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）プロパン、２，２'-ビス（４-ヒドロキシフェニル）ブタン、４，４'-ジヒドロキシ-３，３'-ジメチルジフェニルエーテル、４，４'-ジヒドロキシフェニルスルフィド、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ン、ヒドロキノ、レゾルシン等が挙げられる。これらは、一種単独で使用することも、あるいは二種以上を組み合わせて使用することができる。代表的な芳香族ポリカーボネートとしては、２，

20

#### 【 0 0 2 3 】

上記芳香族ポリカーボネート（Ｂ）の好ましい粘度平均分子量は１５，０００～３５，０００であり、より好ましくは１７，０００～２８，０００、更に好ましくは１８，０００～２６，０００である。この範囲にあれば、更に成形加工性の優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。また、高い流動性を付与したい場合の好ましい芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量は１７，０００～２２，０００である。また、分子量の異なるポリカーボネートを用いることもできる。この場合、好ましい二種類の組み合わせは、粘度平均分子量が１８，０００～２２，０００と２６，０００～３０，０００との組み合わせである。

30

#### 【 0 0 2 4 】

本発明における熱可塑性樹脂はゴム強化樹脂（Ａ）５～６０重量部と芳香族ポリカーボネート（Ｂ）４０～９５重量部とからなり、（Ａ）＋（Ｂ）＝１００重量部を満たすものである。好ましい配合量は成分（Ａ）１０～４０重量部、成分（Ｂ）６０～９０重量部であり、更に好ましい配合量は成分（Ａ）１５～３０重量部、成分（Ｂ）７０～８５重量部である。成分（Ａ）の配合量が５重量部未満の時は樹脂組成物の流動性が劣り、６０重量部を越えると成形品の難燃性、衝撃強度が劣る。

#### 【 0 0 2 5 】

上記「難燃剤（Ｃ）」としては、臭素系難燃剤、リン系難燃剤が使用できる。リン系難燃剤を使用した場合、環境問題の点において好ましい。一方、臭素系難燃剤を使用した場合、臭素系難燃剤を配合した熱可塑性樹脂組成物成形品の耐熱性が高くなる。本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、臭素系難燃剤及びリン系難燃剤を組み合わせ使用してもよい。

40

#### 【 0 0 2 6 】

「臭素系難燃剤」としては、テトラブロモビスフェノール-Ａのオリゴマー（即ち、臭素化エポキシ樹脂；末端はエポキシ基のまま、あるいはエポキシ基をトリプロモフェノール、メチルアルコール、エチルアルコール等で封止してあってもよい）、臭素化スチレン、後臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネートのオリゴマー、テトラブロモビスフェノール-Ａ、臭素化トリアジン等が挙げられる。これらのうち、テトラブロモビスフェノール-Ａ、臭素化トリアジン等が挙げられる。これらのうち、テトラブロモビスフェノール-Ａ、臭素化トリアジン等が挙げられる。

50

ル - A のオリゴマー（臭素化エポキシ樹脂）が好ましく（好ましい分子量は 1,000 ~ 6,000、より好ましくは 1,500 ~ 4,500 である）、末端がトリプロモフェノールで封止してあるものが好ましい。また、臭素系難燃剤の好ましい臭素濃度は 30 ~ 65 重量%、より好ましくは 45 ~ 60 重量% である。更に、好ましい軟化点（融点）は 100 ~ 180、より好ましくは 110 ~ 140 である。

【0027】

「リン系難燃剤」としては、トリフェニルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルチオフォスフェート、ヒドロキノンとジフェニルフォスフェートの縮合物、レゾルシノールとジフェニルフォスフェートの縮合物、レゾルシノールとジキシレニルフォスフェートの縮合物、トリフェニルフォスフェートのオリゴマー、ビスフェノール A - ビス（ジフェニルフォスフェート）、ビスフェノール - A とジキシレニルフォスフェートの縮合物等が例示される。これらの中でも、トリフェニルフォスフェート、レゾルシノールとジキシレニルフォスフェートの縮合物（平均縮合度：1 ~ 2）、トリフェニルフォスフェートのオリゴマー、ビスフェノール A とジフェニルフォスフェートの縮合物（平均縮合度：1 ~ 2）が好ましい。リン系難燃剤の好ましいリン濃度は 4 ~ 30 重量%、より好ましくは 6 ~ 25 重量% である。オリゴマー型又は縮合型のリン系難燃剤（1 分子中にリン元素が 2 個以上）を用いると、金型汚染を抑制できる熱可塑性樹脂組成物が得られる。リン系難燃剤において、常温で液体のものも使用できる。リン系難燃剤が液体の場合は、押し出し機で溶融混練りする際に、途中フィードすることが好ましい。

【0028】

本発明において、難燃剤（C）の配合量は、成分（A）及び成分（B）からなる熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 1 ~ 30 重量部であり、好ましくは 5 ~ 25 重量部、更に好ましくは 10 ~ 20 重量部である。成分（C）の配合量が 1 重量部未満では難燃性付与効果が小さく、30 重量部を越えると熱可塑性樹脂組成物成形品の衝撃強度を損なう。

【0029】

上記「難燃助剤（D）」としては、例えば、アンチモン化合物、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等が挙げられる。臭素系難燃剤を用いる時には難燃助剤としてアンチモン化合物を用い、リン系難燃剤を用いる時にはポリテトラフルオロエチレンを使用することが好ましい。

【0030】

上記「アンチモン化合物」としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等が例示される。

また、「ポリテトラフルオロエチレン」は、燃焼時のドリッピング（溶融液だれ）を防止する効果がある。好ましい重量平均分子量は、50 万以上、より好ましくは百万以上である。ポリテトラフルオロエチレンを他の成分と混合及び混練する際の好ましい平均粒子径は 90 ~ 600  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 100 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは 120 ~ 400  $\mu\text{m}$  である。なお、他の成分と混練された後のポリフルオロエチレンは、平均粒子径が 0.1 ~ 100  $\mu\text{m}$  の粒状物又は、それよりも微細な繊維状物として分散される。またポリテトラフルオロエチレンを他の成分と混合する際の好ましい比重は 1.5 ~ 2.5、より好ましくは、2.1 ~ 2.3 であり、好ましい嵩密度は 0.5 ~ 1  $\text{g}/\text{ml}$ 、より好ましくは 0.6 ~ 0.9  $\text{g}/\text{ml}$  である。ポリテトラフルオロエチレンを配合すると、燃焼時のドリッピング防止が可能となるので、より高い難燃レベルを達成することができる。ポリテトラフルオロエチレン等を水等の溶媒あるいは滑剤（ポリエチレンワックス、有機酸、ステアрил酸マグネシウム等の有機金属塩）に分散させたディスパージョン型のポリテトラフルオロエチレンも使用できる。

【0031】

本発明において、難燃助剤（D）の配合量は、成分（A）及び成分（B）からなる熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部であり、好ましくは 0.2 ~ 10 重量部、更に好ましくは 0.3 ~ 8 重量部である。成分（D）の配合量が 0.1 重量部未満では

難燃性付与効果が小さく、20重量部を越えると熱可塑性樹脂組成物成形品の衝撃強度、成形加工性を損なう。

【0032】

本発明の熱可塑性樹脂組成物成形品に高剛性を備えるようにするために、PAN系炭素繊維を配合する。PAN系の炭素繊維を用いた場合、炭素繊維の配合により剛性が得られるものの、成形品のウェルド部分が目立つこともあり、塗装工程を施す前に、成形品の表面を研磨してウェルド部分を平らにする必要が生じる場合もある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物成形品にさらに優れた高剛性を備えるようにするために、PAN系とピッチ系の二種の炭素繊維を組み合わせる使用して使用する。炭素繊維としてPAN系とピッチ系の二種を組み合わせる使用することで、該ウェルド部分が凸状にならず、且つ

10

【0033】

上記「PAN系炭素繊維(E)」は、ポリアクリロニトリルを原料として焼成させて得られるもので、好ましい炭素繊維径は5~15 $\mu$ m、より好ましくは、6~10 $\mu$ mである。繊維径が細いほど、剛性付与、成形外観の点で好ましい。また、好ましい引っ張り弾性率は100~700GPa、より好ましくは200~500GPaである。

【0034】

本発明において、上記PAN系炭素繊維(E)の配合量は、成分(A)及び成分(B)からなる熱可塑性樹脂100重量部に対して1~30重量部であり、好ましくは5~25重量部、更に好ましくは10~20重量部である。成分(E)の配合量が1重量部未満では

20

【0035】

本発明においては、PAN系炭素繊維と共に、「ピッチ系炭素繊維(F)」を併用することによって本発明の効果を向上させる。上記「ピッチ系炭素繊維(F)」は、ピッチを原料として紡糸し、熱処理して得られるものである。好ましい炭素繊維径は5~15 $\mu$ m、より好ましくは8~12 $\mu$ mである。繊維径が細いほど、剛性付与、成形外観の点で好ましい。また、好ましい引っ張り弾性率は10~900GPa、より好ましくは30~600GPaである。

炭素繊維には、通常、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の収束剤が使用される。この収束剤の使用量は炭素繊維100重量部に対して3~9重量部程度である。

30

【0036】

本発明において、上記ピッチ系炭素繊維(F)の配合量は、成分(A)及び成分(B)からなる熱可塑性樹脂100重量部に対して1~30重量部であり、より好ましくは5~25重量部、特に好ましくは10~20重量部である。成分(F)が1重量部未満では剛性付与効果が小さく、30重量部を越えると熱可塑性樹脂組成物成形品の衝撃強度及び成形外観を損なう。

【0037】

上記二種の炭素繊維の配合方法は、2軸押し出し機で樹脂成分を混練する際に各々を途中フィードしても、予め二種の炭素繊維をタンブラーでブレンドし、ブレンド物を途中フィードしてもよい。タンブラー等でブレンドする場合は5~20回転/分で、1~3分間前後である。回転数が速すぎても、ブレンド時間が長すぎても、炭素繊維の解繊が生じ好ましくない。更に、炭素繊維のみをタンブラーブレンドする際にポリエチレンワックス、硬化ひまし油等の滑剤等を炭素繊維に対して100~10,000ppm程度配合すると、ブレンド時及び2軸押し出し機でフィードする際の炭素繊維の解繊を防止することができる。

40

【0038】

本発明において、混練後の熱可塑性樹脂組成物中に残存する炭素繊維の平均繊維長は、好ましくは0.05~0.7mmであり、更に好ましくは0.10~0.5mm、特に好ましくは0.15~0.4mmである。残存平均繊維長が0.05mm未満の時は剛性付与

50

効果が小さく、0.7mmを越えると流動性、成形外観が劣る。尚、残存平均繊維長の測定方法は、ペレット又は成形品をジクロロメタン（あるいはメチルエチルケトン、強酸）に溶解して、炭素繊維のみを分離する。その後炭素繊維のみを電子顕微鏡にて写真撮影し、該写真を画像処理により解析する。

**【0039】**

上記炭素繊維の残存平均繊維長を長くするには、2軸押し出し機での加工温度を高くすることが最も効果的である。好ましい加工温度は230～270、より好ましくは、240～260である。また、2軸押し出し機のスクリュージェイメンションは練りパーツが少ないものが好ましい。更に、炭素繊維をフィードする位置は2軸押し出し機の先端（ダイス側）に近い方が好ましい。

10

**【0040】**

本発明の熱可塑性樹脂組成物の好ましい流動性（MFR）値は、ASTM D1238に準じた方法で、測定温度240、荷重10kgで、20～70g/10min、より好ましくは25～65g/10min、更に好ましくは30～60g/10minである。上記範囲内であれば、1.5mm厚みのA4サイズのノートブックパソコンの筐体が1～5点前後のピンゲートでも成形可能である。但し、MFR値が低くても、肉厚の厚い用途、あるいは成形品のゲート点数を増やすことができれば十分に実用に耐え得ることができる。

**【0041】**

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、剛性を付与する目的で公知の充填剤を配合することができる。充填剤としては、ワラストナイト、タルク、マイカ、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カルシウムウイスキー、ガラス繊維、ガラスビーズ等が挙げられる。これらの無機充填剤の中で、タルク、マイカ、ガラス繊維が好ましく、特に好ましくはタルクである。

20

**【0042】**

上記タルクの好ましい平均粒子径は0.5～20μm、より好ましくは1～15μm、更に好ましくは1.3～13μmである。平均粒子径が0.5μm未満であると混練り時に凝集を起こし、成形品の外観が劣り、20μmを越えると成形品の耐衝撃性等の物性及び外観を損なう。

**【0043】**

また、上記無機充填剤はシランカップリング剤で表面を処理したのも使用できる。シランカップリング剤の使用量は上記無機充填剤に対して0.1～5重量%、好ましくは0.5～3重量%である。シランカップリング剤としては、エポキシ基、アミノ基、ビニル基、ヒドロキシル基等の官能基を有するものが使用できる。特にエポキシ基、アミノ基のものが好ましい。

30

**【0044】**

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(A)成分であるゴム強化樹脂中の残存乳化剤、凝固剤等により、高温時（成形時等）において、(B)成分の芳香族ポリカーボネートの分解反応が生じ、組成物の物性低下が生じることがある。しかしながら、無機リン化合物を配合することによって、高温時における芳香族ポリカーボネートの分解反応を抑制できる。(G)無機リン化合物としては、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム及びこれらの水和物が挙げられる。配合量としては本熱可塑性樹脂100重量部（成分(A)と成分(B)の合計量）に対して0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部である。

40

**【0045】**

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、公知の耐候剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、シリコンオイル等の添加剤を配合することができる。耐候剤としては、リン系、硫黄系の有機化合物、水酸基、ビニル基を含有する有機化合物（住友化学（株）社製：スミライザーGS等）が好ましい。帯電防止剤としてはアルキル基を有するスルホン酸塩等が挙げられる。これらの添加剤の好ましい配合量は、本熱可塑性樹脂100重量部（成分(A)と成分(B)の合計量）に対して0.1～10重量部、より好ましく

50

は 0.5 ~ 5 重量部である。

【0046】

更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物には要求される用途に応じて、他の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を配合することができる。例えば、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、スチレン-酢酸ビニリデン共重合体、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリエーテルエステルアミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂等である。これらの配合量は本熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対して、好ましくは 1 ~ 150 重量部、より好ましくは 5 ~ 100 重量部である。

【0047】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、シート押し出し、真空成形、異形押し出し、発泡成形等によって各種成形品に成形することができる。上記成形法によって得られる各種成形品はその優れた性質を利用して、OA製品、家電製品のハウジング材料、特にパソコン、DVD、CD-ROMの筐体材料、各種トレー材料等に使用することができる。特に、パソコン筐体材料に適している。更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物にレーザーマーキング方法を用いて、印字、マーキングすることも可能である。

【0048】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例において、部及び%は、特に断らない限り重量部及び重量%である。

【0049】

1. 評価方法

本実施例において用いられる評価方法は以下のとおりである。

(1) ゴム質重合体の平均粒子径

ゴム質重合体分散粒子の平均粒子径は、予め乳化状態で合成したラテックスの粒子径がそのまま樹脂中の分散粒子の粒子径を示すことを電子顕微鏡で確認しており、ラテックス中の分散粒子の粒子径を光散乱法で測定した。測定機器は大塚電子(株)社製、LPA-3100を使用し、70回積算でキュムラント法を用い、粒子径を測定した。

【0050】

(2) グラフト率

本文中に詳細を記した。

(3) 極限粘度

サンプルをメチルエチルケトンで溶解し、30 の温度条件でウベローデ型粘度計で測定した。

(4) 粘度平均分子量

芳香族ポリカーボネートを、メチレンクロライドに溶解させ、濃度の異なる試料を5点作った。ウベローデ型粘度管を使用し、20 で濃度の異なる試料の還元粘度を測定した結果から、極限粘度値を得た。得られた極限粘度値より、Mark-Houwinkの式を使用して、粘度平均分子量を計算した。使用したMark-Houwink定数は、 $K = 1.23 \times 10^{-4}$ 、 $a = 0.83$ である。

【0051】

(5) アイゾット衝撃強度

ASTM D256に準じて測定した。ノッチ付きで測定した。

(6) 流動性(メルトフローレイト)

ASTM D1238に準じて測定した。測定温度は240、荷重は10kgである。

(7) 燃焼試験

UL-94 Vテストに準拠した。厚みは1.0mmである。

【0052】

(8) ウェルド外観の評価

10

20

30

40

50

150 × 150 × 2 mmの成形品を両端ゲートにて成形し、ウェルド部分の凸状態を調べた。最終的には塗装を施し、ウェルド部分が目立つかどうかで判断した。

A：塗装後、ウェルド部分が全く目立たない。

B：塗装後、ウェルド部分のほとんどが目立たないが、部分的に目立つところがある。

C：塗装後、ウェルド部分が目立つ。

D：塗装前にウェルド部分を指の腹で触って凸状となっていることが判る。

【0053】

(9) 面衝撃強度の評価

デュポンインパクト測定装置を用いて、荷重200grを高さ10～50cmで10cm毎に落下させて、試験片が割れた時の高さで評価した。割れた高さが30cm以上が実用に供し得る。サンプル厚みは2.4mmである。

10

(10) 熱安定性

両端ゲートにて、シリンダ温度270℃で、150 × 150 × 2 mmの成形品を成形し、ゲート付近とウェルド部にシルバーストリークがないかどうか確認した。

○：シルバーストリークがない。

×：シルバーストリークがある。

【0054】

2. ゴム質重合体について

ゴム質重合体(a)として、平均粒子径280nmのポリブタジエンラテックスを使用した。

20

【0055】

3. ゴム強化樹脂の調製

攪拌機を備えた内容積7リットルのガラス製フラスコに、イオン交換水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部、t-ドデシルメルカプタン0.1部、ポリブタジエン(a)40部(固形分換算)、スチレン15部及びアクリロニトリル5部を加え、攪拌しながら昇温した。温度が45℃に達した時点で、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.1部、硫酸第1鉄0.003部、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート・2水和物0.2部及びイオン交換水15部よりなる活性剤水溶液、並びにジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド0.1部を添加し、1時間反応を続けた。

その後、イオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、t-ドデシルメルカプタン0.1部、ジイソプロピルヒドロパーオキシド0.2部、スチレン30部及びアクリロニトリル10部からなるインクレメンタル重合成分を3時間に渡って連続的に添加し重合反応を続けた。添加終了後、更に攪拌を1時間続けた後、2,2-メチレン-ビス-(4-エチレン-6-t-ブチルフェノール)0.2部を添加し反応生成物をフラスコより取り出した。反応生成物のラテックスを希硫酸で凝固し、反応生成物を良く水洗した後、75℃で24時間乾燥し、白色粉末のゴム強化樹脂(A-1)を得た。重合添加率は97.2%、グラフト率は75%、未グラフト(共)重合体の極限粘度は0.44dl/gであった。同様にして、ゴム強化樹脂(A-2)とゴム強化樹脂に含有させるアクリロニトリル-スチレン樹脂(A-3)を得た(表1参照)。

30

【0056】

40

【表1】

表1

	ゴム強化樹脂		AS樹脂
	A-1	A-2	A-3
<b>1段目重合成分</b>			
ポリブタジエン (重量%)	40	40	—
スチレン (重量%)	15	15	73
アクリロニトリル (重量%)	5	5	27
<b>2段目重合成分</b>			
スチレン (重量%)	30	30	—
アクリロニトリル (重量%)	10	10	—
極限粘度 (dl/g)	0.44	0.38	0.50
グラフト率 (%)	75	50	—

## 【0057】

## 4. 実施例1～8、比較例1～5

上記(A)及び下記(B)～(G)を、表2及び表3に示す配合割合で、230～250の温度条件下で2軸押し出し機(装置名;TEM50、会社名;東芝機械(株)製)を用い、ペレット化した。二種の炭素繊維を用いた場合は、それらを予めタンブラーを用いてブレンドし、これを2軸押し出し機で、途中フィードした。得られたペレットを射出成形(成形温度230)により評価サンプルを得た。尚、表2及び表3の炭素繊維の残存平均繊維長はペレットにて評価した。

## 【0058】

## (B) 芳香族ポリカーボネート

B-1;出光石油化学(株)製「タフロンFN2200」(粘度平均分子量:22,000)

B-2;出光石油化学(株)製「タフロンFN3000」(粘度平均分子量:29,500)

## (C) 難燃剤

C-1;大日本インキ(株)製「プラサームEC-20」

臭素化エポキシ系難燃剤(末端はトリプロモフェノールで封止)

C-2;大八化学(株)社製「PX200」

レゾルシノールとジキシレニルフォスフェートの縮合物(平均縮合度:1.0)

C-3;旭電化工業(株)製「FP700」

ビスフェノールAとジフェニルフォスフェートの縮合物(平均縮合度:1.1)

## (D) 難燃助剤

D-1;三酸化アンチモン

D-2;ヘキスト(株)製「TF1620」

(平均粒子径:220μm,嵩密度:0.85g/dl)

(E)PAN系炭素繊維;東邦レーヨン(株)製「HTA-C6」

(繊維径:7μm、繊維長さ:6mm チョップドストランド)

(F)ピッチ系炭素繊維;三菱化学(株)製「K223Y1」

(繊維径:10μm、繊維長さ:6mm チョップドストランド)

(G)その他の添加剤;リン酸二水素ナトリウム・二水和物

## 【0059】

## 【表2】

10

20

30

40

表2

組成	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(A) (A-1) (部)	20	15		15	20	15	20
(A-2) (部)			20				
(A-3) (部)	20		20	10	10	10	10
(B) (B-1)ポリカーボネート (部)	60	85	60	75	40		50
(B-2)ポリカーボネート (部)					30	75	20
(C) (C-1)臭素化エポキシ樹脂 (部)	15		15	14	15	14	
(C-2)PX200 (部)		18		7			
(C-3)FP700 (部)							20
(D) (D-1)三酸化アンチモン (部)	6		6		5	7	
(D-2)PTFE (部)		0.3		0.5			
(E) PAN系炭素繊維 (部)	15	13	15	15	10	15	10
(F) ピッチ系炭素繊維 (部)	15	10	15	20	13	15	10
(G) リン酸二水素ナトリウム (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
<b>熱可塑性樹脂組成物の評価</b>							
アイソット衝撃強度 (J/m)	98	86	75	94	115	94	86
流動性 (g/10min.)	38	58	45	50	25	22	45
熱変形温度 (°C)	98	91	93	93	97	97	89
曲げモジュラス (MPa)	12800	8500	12900	11700	9500	11500	8000
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
ウエルド外観	B	A	B	A	B	B	B
面衝撃強度 (cm)	40	40	30	40	50	40	50
炭素繊維の残存平均繊維長(mm)	0.25	0.28	0.29	0.18	0.27	0.19	0.24
熱安定性	○	○	○	○	○	○	○

【 0 0 6 0 】  
【 冊 3 】

表3

組成	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A) (A-1) (部)	20	20	20	20	20	12
(A) (A-2) (部)						
(A) (A-3) (部)	60	20	20	20	20	
(B) (B-1)ポリカーボネート (部)	20	60	60	60	60	44
(B) (B-2)ポリカーボネート (部)						44
(C) (C-1)臭素化エポキシ樹脂 (部)	15	15	15	15	40	
(C) (C-2)PX200 (部)						24
(D) (D-1)三酸化アンチモン (部)	6	6	6	6	25	
(D) (D-2)PTFE (部)						
(E) PAN系炭素繊維 (部)	15	35		35	15	19
(F) ピッチ系炭素繊維 (部)	15		30	35	15	
(G) リン酸二水素ナトリウム (部)						0.2
<b>熱可塑性樹脂組成物の評価</b>						
アイゾット衝撃強度 (J/m)	65	78	95	63	37	75
流動性 (g/10min.)	52	37	38	27	43	30
熱変形温度 (°C)	97	98	98	98	95	90
曲げモジュラス (MPa)	13000	14500	12300	16000	10400	7500
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
ウエルド外観	B	D	C	D	C	C
面衝撃強度 (cm)	10	20	40	20	10	40
炭素繊維の残存平均繊維長 (mm)	0.28	0.24	0.25	0.15	0.31	0.23
熱安定性	x	x	x	x	x	○

## 【0061】

表2の結果から、いずれの熱可塑性樹脂組成物も優れた剛性、流動性、耐衝撃性（面衝撃強度）、難燃性を示した。

## 【0062】

## 【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、流動性に優れることから成形加工性が良好であり、その成形品は、剛性、難燃性、耐衝撃性（面衝撃）及びウエルド部分の成形外観に優れている。従って、その成形品はOA製品、家電製品のハウジング材料、パソコン、DVD、CD-ROMの筐体材料、各種トレイ材料等に好適に使用することができる。なかでも、軽量化を目的とした薄肉成形品には最適な素材である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 野呂 雅彦

東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノポリマー株式会社内

審査官 芦原 ゆりか

- (56)参考文献 特開平07-258529(JP,A)  
特開平10-158498(JP,A)  
特開平10-237282(JP,A)  
特開平06-279664(JP,A)  
特開昭50-046763(JP,A)  
特開平11-035816(JP,A)  
特開平06-240049(JP,A)  
特開平07-324143(JP,A)  
特開昭60-120743(JP,A)  
特開平05-311029(JP,A)  
特開2000-136302(JP,A)  
特開昭61-255962(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L

C08K