(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2014-5366
(P2014-5366A)
(43)公開日　平成26年1月16日(2014.1.16)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08J 3/20	(2006.01)	C08J 3/20	CFDZ	4F070
C08L 101/00	(2006.01)	C08L 101/00		4J002
C08L 85/02	(2006.01)	C08L 85/02		
C08K 5/5399	(2006.01)	C08K 5/5399		

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 19 頁）

(21)出願番号　特願2012-141937(P2012-141937)
(22)出願日　平成24年6月25日(2012.6.25)

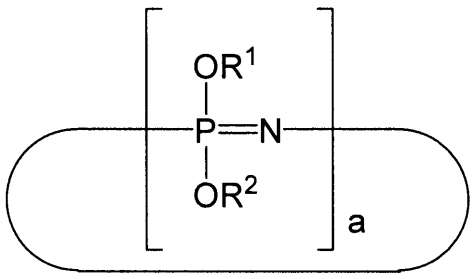
(71)出願人　594137579
三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社
東京都港区東新橋一丁目９番２号
(74)代理人　100106596
弁理士　河備　健二
(72)発明者　門田　敏樹
神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号　三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内

Ｆターム(参考)　4F070 AA50 AA52 AC55 AC65 AE07 FA03 FB05 FC06
4J002 AA011 CG011 CH071 CQ012 EW156 FD132 FD136 GQ00

(54)【発明の名称】難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法

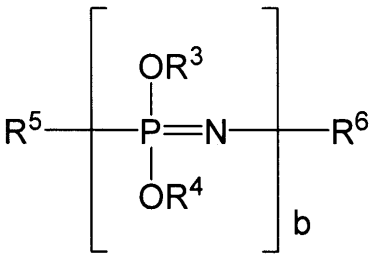
(57)【要約】
【課題】熱可塑性樹脂と芳香族ホスファゼン化合物とからなる難燃性熱可塑性樹脂組成物を、作業性良く、工業的に安定して製造する方法を提供する。
【解決手段】押出機を用いて熱可塑性樹脂（Ａ）及び芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造する方法であって、前記押出機は、原料の流れ方向に対し上流側に設けられた第一原料供給口と下流側に設けられた第二原料供給口を有しており、前記第一原料供給口から熱可塑性樹脂（Ａ）を供給し、前記第二原料供給口から芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を液体状態で添加することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
押出機を用いて熱可塑性樹脂（Ａ）及び芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造する方法であって、前記押出機は、原料の流れ方向に対し上流側に設けられた第一原料供給口と下流側に設けられた第二原料供給口を有しており、前記第一原料供給口から熱可塑性樹脂（Ａ）を供給し、前記第二原料供給口から芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を液体状態で添加することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
【請求項２】
芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を、温度８０℃～１５０℃に加熱しながら供給する請求項１に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
【請求項３】
熱可塑性樹脂（Ａ）が、芳香族ポリカーボネート樹脂である請求項１または２のいずれか１に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
【請求項４】
芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）が、下記式（１）及び／または（２）で表される芳香族ホスファゼン化合物である請求項１乃至３のいずれか１に記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。
【化１】



（１）

［式（１）中、ａは３～２５の整数であり、Ｒ^{1}、及びＲ^{2}は、同一又は異なっていてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。］
【化２】



（２）

［式（２）中、ｂは３～１０，０００の整数であり、Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、同一又は異なっていてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。Ｒ^{5}は、－Ｎ＝Ｐ（ＯＲ^{3}）$_{3}$基、－Ｎ＝Ｐ（ＯＲ^{4}）$_{3}$基、－Ｎ＝Ｐ（Ｏ）ＯＲ^{3}基、－Ｎ＝Ｐ（Ｏ）ＯＲ^{4}基から選ばれる少なくとも１種を示し、Ｒ^{6}は、－Ｐ（ＯＲ^{3}）$_{4}$基、－Ｐ（ＯＲ^{4}）$_{4}$基、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ^{3}）$_{2}$基、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ^{4}）$_{2}$基から選ばれる少なくとも１種を示す。］
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関し、詳しくは、熱可塑性樹脂と特定のホスファゼン化合物からなる難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、作業性良く、安定した製造が可能な難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関する。

【背景技術】
【０００２】
従来、熱可塑性樹脂に難燃性を付与するために塩素原子や臭素原子を含有するハロゲン系の難燃剤が広く用いられてきた。しかしながら、近年、焼却灰記事の環境への影響や、火災時の人体への影響が懸念され、ハロゲン系難燃剤の使用が規制されるようになってきている。
【０００３】
一方、ハロゲン系に代わる難燃剤として、有機リン酸エステル系の難燃剤が盛んに検討されている。しかしながら有機リン酸エステルもまた、水生生物への影響が懸念されているために、その使用が一部制限されるようになってきている。
【０００４】
これに対し、有機リン酸エステルに代わるリン系の難燃剤としてホスファゼン化合物が注目されている。なかでも特定の芳香族ホスファゼン化合物を用いることで有機リン酸エステル化合物と比較し、熱可塑性樹脂の難燃性を効果的に高めることができるほか、機械物性や耐熱性をも向上させることができる。（特許文献１～３を参照）
【０００５】
従来、上述のような熱可塑性樹脂と芳香族ホスファゼン化合物からなる難燃性熱可塑性樹脂組成物を工業的に製造する方法は、熱可塑性樹脂と芳香族ホスファゼン化合物は両方が粉体であるので、単に粉体同士を混合し、得られる混合物を押出機等を使用して溶融混練し、ペレット化するという手法が用いられてきた。
【０００６】
しかしながら、芳香族ホスファゼン化合物は、圧縮やせん断に対して固まる性質を有しているために、熱可塑性樹脂に配合して溶融混練しようとした際に、配合物が固着し、押出機に安定的に供給することができないという致命的な欠点を有していた。
また、押出機のホッパー下の投入口付近や押出機の供給ゾーンに配合物が固着してしまい、樹脂が噛みこんでいかず、ブリッジしやすいために、オーバートルクとなったりして、連続生産が極めて難しいという課題も有していた。
さらに、仮に溶融混練できたとしても、押出機から押出されたストランドは、ストランド切れを起こしやすいという問題も有している。
【０００７】
このように、芳香族ホスファゼン化合物を用いた難燃性熱可塑性樹脂組成物を工業的に製造するための従来の方法は、作業性が悪く、安定した製造が困難であり製造効率が悪いという問題があった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特開２０１２－１５８０号公報
【特許文献２】特開２００６－３３５８８２号公報
【特許文献３】特開２００７－１３８１５１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明は上記の課題に鑑みて創案されたもので、熱可塑性樹脂と芳香族ホスファゼン化合物とからなる難燃性熱可塑性樹脂組成物を、作業性良く、工業的に安定して製造することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明者は、芳香族ホスファゼンが圧縮やせん断を受けると固化する性質を有していることを鑑み、常温で粉体である芳香族ホスファゼンをさらに固める方法、あるいは熱可塑性樹脂とのマスターバッチ化をする方法等の各種検討を行ってきたが、その固める工程や

、マスターバッチの製造もまた困難を伴うものであった。

本発明者は、熱可塑性樹脂を上流の供給口から供給し、下流側から芳香族ホスファゼン化合物を液体状態で添加することによって、従来実施されてきた難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法と比較し、作業性に優れ、生産安定性にも優れ、効率的に難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造ができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

芳香族ホスファゼンは通常粉体であり、熱可塑性樹脂も粉体であるので、芳香族ホスファゼンをわざわざ液体にして、これを粉体の熱可塑性樹脂と混合することは、当業者であれば、通常は発想すらもしないものと考えられ、その点で本発明は特異的である。

本発明は、以下の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法を提供する。

【００１１】

［１］押出機を用いて熱可塑性樹脂（Ａ）及び芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造する方法であって、前記押出機は、原料の流れ方向に対し上流側に設けられた第一原料供給口と下流側に設けられた第二原料供給口を有しており、前記第一原料供給口から熱可塑性樹脂（Ａ）を供給し、前記第二原料供給口から芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を液体状態で添加することを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

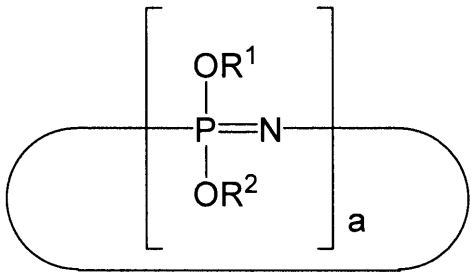
［２］芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を、温度８０℃～１５０℃に加熱しながら供給する上記［１］に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

［３］熱可塑性樹脂（Ａ）が、芳香族ポリカーボネート樹脂である上記［１］または［２］のいずれか１に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【００１２】

［４］芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）が、下記式（１）及び／または（２）で表される芳香族ホスファゼン化合物である上記［１］乃至［３］のいずれか１に記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

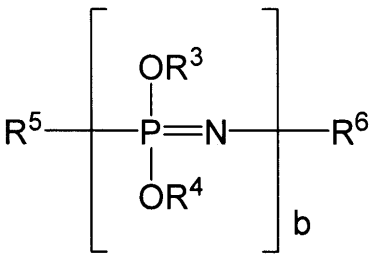
【化１】



（１）

［式（１）中、ａは３～２５の整数であり、Ｒ^{1}、及びＲ^{2}は、同一又は異なっていてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。］

【化２】

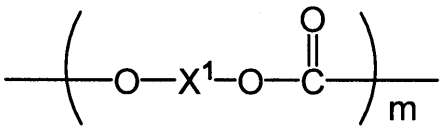


（２）

［式（２）中、ｂは３～１０，０００の整数であり、Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、同一又は異なっていてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。Ｒ^{5}は、－Ｎ＝Ｐ（ＯＲ^{3}）$_{3}$基、－Ｎ＝Ｐ（ＯＲ^{4}）$_{3}$基、－Ｎ＝Ｐ（Ｏ）ＯＲ^{3}基、－Ｎ＝Ｐ（Ｏ）ＯＲ^{4}基から選ばれる少なくとも１種を示し、Ｒ^{6}は、－Ｐ（ＯＲ^{3}）$_{4}$基、－Ｐ（ＯＲ^{4}）$_{4}$基、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ^{3}）$_{2}$基、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ^{4}）$_{2}$基から選ばれる少なくとも１種を示す。］

【発明の効果】
【００１３】
本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、従来実施されてきた難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法と比較し、作業性に優れ、生産安定性にも優れるため効率的に難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造することができる。
したがって、熱可塑性樹脂、特に、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等のエンジニアリングプラスチックと芳香族ホスファゼン化合物とからなる難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造する際に有用である。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
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されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。
【００１５】
［概要］
本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、押出機を用いて熱可塑性樹脂（Ａ）及び芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造する方法であって、前記押出機は、原料の流れ方向に対し上流側に設けられた第一原料供給口と下流側に設けられた第二原料供給口を有しており、前記第一原料供給口から熱可塑性樹脂（Ａ）を供給し、前記第二原料供給口から芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を液体状態で添加することを特徴とする。
【００１６】
［熱可塑性樹脂（Ａ）］
本発明で用いる熱可塑性樹脂は、特に限定されず、例えば、ポリカーボネート樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂等のポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）樹脂、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）樹脂、ポリ乳酸（ＰＬＡ）樹脂等のポリエステル系樹脂；ポリアミド６、ポリアミド６６、ポリアミドＭＸＤ等のポリアミド系樹脂；ポリオキシメチレン（ポリアセタール）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）、ＡＢＳ樹脂、アクリロニトリル－エチレンプロピレン系ゴム－スチレン共重合体（ＡＥＳ樹脂）、アクリロニトリル－スチレン－アクリレート（ＡＳＡ）樹脂等のスチレン系樹脂；ＰＭＭＡ樹脂等のメタクリル系樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；液晶ポリマー等の熱可塑性樹脂、又は２種類以上のこれらの熱可塑性樹脂からなるポリマーアロイを挙げることができる。
なかでも、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、及びポリカーボネート樹脂／ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂／スチレン系樹脂のポリマーアロイ樹脂組成物から構成された群から選択された熱可塑性樹脂を使用することが好ましく、ポリカーボネート樹脂及びポリフェニレンエーテル系樹脂が特に好ましい。
【００１７】
［ポリカーボネート樹脂］
熱可塑性樹脂（Ａ）として好ましく使用されるポリカーボネート樹脂の種類に制限は無く、また、１種のみを用いてもよく、２種以上を、任意の組み合わせ及び任意の比率で、併用してもよい。
ポリカーボネート樹脂は、下記一般式で表される、炭酸結合を有する基本構造の重合体である。

【化３】



式中、X^1は一般には炭化水素であるが、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^1を用いてもよい。

【００１８】

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。

【００１９】

芳香族ポリカーボネート樹脂の具体的な種類に制限は無いが、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芳香族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。また芳香族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、芳香族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、このような芳香族ポリカーボネート重合体は、熱可塑性の樹脂となる。

【００２０】

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を挙げると、

【００２１】

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；

【００２２】

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；

【００２３】

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；

【００２４】

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；

【００２５】

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（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）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－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、
２－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－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、
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－ビス（４－ヒドロキシフェニル）オクタン、
２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）オクタン、
１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサン、
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、
１０－ビス（４－ヒドロキシフェニル）デカン、
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；
【００２６】
１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロペンタン、
１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、
４－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－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）－４－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；
【００２７】
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；
【００２８】
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；
【００２９】
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；
【００３０】
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。
【００３１】
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。
【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】
・芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法
芳香族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、芳香族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節剤（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－オキシン安息香酸、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、分子量調節剤は、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。分子量調節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、芳香族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芳香族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】
芳香族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芳香族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、通常は得られる芳香族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】
溶融エステル交換法により芳香族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】
溶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２ｍｍＨｇ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、溶融重縮合反応を行えばよい。
【００５２】
溶融重縮合反応は、バッチ式、連続式の何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。

【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重量平均分子量［Ｍｗ］は、５，０００以上であることが好ましく、より好ましくは１０，０００以上であり、また、７７，０００以下であることが好ましく、より好ましくは５５，０００以下、さらに好ましくは５３，０００以下、特に好ましくは５０，０００以下である。
重量平均分子量を上記範囲の下限値以上とすることにより、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の生産性、取扱い作業性が向上し、さらには芳香族ホスファゼン化合物の分散性も向上するため好ましい。一方、重量平均分子量を上記範囲の上限値以下とすることにより本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の生産性が向上し、芳香族ホスファゼン化合物の分散性も向上する。
なお、重量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、重量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、重量平均分子量［Ｍｗ］は、ＧＰＣ（ＷＡＴＥＲＳ社製、２６９５）、カラム（昭和電工社製、商品名Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ－８０５Ｌ×３、８００Ｄ、ＫＦ－Ｇ　Ｇｕａｒｄ　Ｃｏｌｕｍｎ）を用い、展開溶媒：ＴＨＦ、温度：２５℃の条件で、ポリスチレン換算分子量（重量平均分子量［Ｍｗ］）として求めた値である。
【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。これにより本発明で得られる難燃性熱可塑性樹脂組成物の滞留熱安定性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。
【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。）で用いてもよい。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；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】

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砕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、本発明の難燃性熱可塑性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。

【００６１】

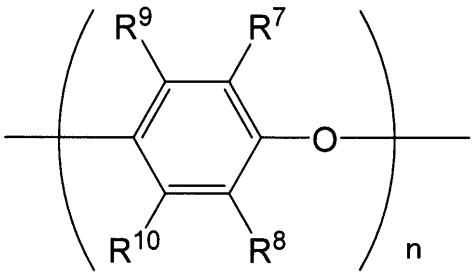
［ポリフェニレンエーテル系樹脂］

熱可塑性樹脂（Ａ）として好ましく使用されるポリフェニレンエーテル系樹脂の種類に制限は無く、また、１種のみを用いてもよく、２種以上を、任意の組み合わせ及び任意の比率で、併用してもよい。

ポリフェニレンエーテル樹脂は、下記一般式で表される構造単位を主鎖に有する重合体であって、単独重合体又は共重合体の何れであってもよい。また、ポリフェニレンエーテル樹脂は２種以上併用してもよい。

【００６２】

【化４】



（式中、Ｒ^{7}、Ｒ^{8}は相互に異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、第１級もしくは第２級アルキル基、アリール基、アミノアルキル基、ハロアルキル基、炭化水素オキシ基、又はハロ炭化水素オキシ基を表わし、Ｒ^{9}、Ｒ^{10}は相互に異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、第１級若しくは第２級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基、炭化水素オキシ基、又はハロ炭化水素オキシ基を表す。ただし、Ｒ^{7}、Ｒ^{8}がともに水素原子であることはない。）

【００６３】

Ｒ^{7}、Ｒ^{8}、Ｒ^{9}、Ｒ^{10}としては、水素原子、第１級若しくは第２級アルキル基、アリール基が好ましい。第１級アルキル基の好適な例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－アミル基、イソアミル基、２－メチルブチル基、２，３－ジメチルブチル基、２－、３－若しくは４－メチルペンチル基又はヘプチル基等炭素数１～８のものが挙げられる。第２級アルキル基の好適な例としては、イソプロピル基、ｓｅｃ－ブチル基又は１－エチルプロピル基が挙げられる。特に好ましくはＲ^{7}、Ｒ^{8}は第１級若しくは第２級の炭素数１～４のアルキル基又はフェニル基である。またＲ^{9}、Ｒ^{10}は水素原子であるのが好ましい。

【００６４】

ポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体としては、例えば、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２，６－ジエチル－１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２，６－ジプロピル－１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２－エチル－６－メチル－１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２－メチル－６－プロピル－１，４

－フェニレンエーテル）等の、２，６－ジアルキルフェニレンエーテルの重合体が挙げられる。

【００６５】

共重合体としては、２，６－ジメチルフェノール／２，３，６－トリメチルフェノール共重合体、２，６－ジメチルフェノール／２，３，６－トリエチルフェノール共重合体、２，６－ジエチルフェノール／２，３，６－トリメチルフェノール共重合体、２，６－ジプロピルフェノール／２，３，６－トリメチルフェノール共重合体等の２，６－ジアルキルフェノール／２，３，６－トリアルキルフェノール共重合体で代表される複数の異なるフェニレンオキシ基の共重合体、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）にスチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体、２，６－ジメチルフェノール／２，３，６－トリメチルフェノール共重合体にスチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体等、上記の（共）重合体にスチレン系単量体をグラフト重合させたものが挙げられる。

【００６６】

ポリフェニレンエーテル樹脂として特に好ましいのは、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）及び、２，６－ジメチルフェノール／２，３，６－トリメチルフェノールランダム共重合体である。また、特開２００５－３４４０６５号公報に記載されているような末端基数と銅含有率を規定したポリフェニレンエーテル樹脂も好適に使用できる。

【００６７】

ポリフェニレンエーテル樹脂の分子量は、クロロホルム中、３０℃で測定した固有粘度が０．２～０．８ｄｌ／ｇであるのが好ましく、０．３～０．６ｄｌ／ｇであるのがより好ましい。固有粘度が０．２ｄｌ／ｇ以上のものを用いると、得られる樹脂組成物の機械的強度が向上する傾向にある。また０．８ｄｌ／ｇ以下のものを用いると、一般に流動性がよく、成形加工性のよい樹脂組成物が得られる。なお、固有粘度の異なる２種以上のポリフェニレンエーテル樹脂を併用して、所望の固有粘度を有するものとしてもよい。

【００６８】

ポリフェニレンエーテル系樹脂は、通常、ポリフェニレンエーテルの成型加工性、流動性、耐衝撃性の改良を目的として、ポリスチレン系樹脂を配合したものがよく用いられるが、本発明においても、このようなブレンド物を好ましく使用することができる。

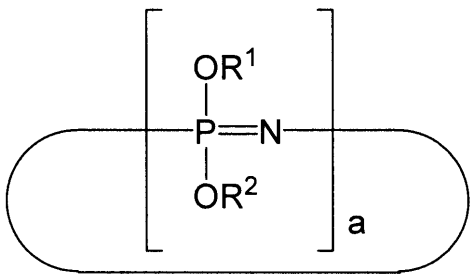
【００６９】

［芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）］

本発明において用いられる芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）は、常温で粉体であり、分子中に－Ｐ＝Ｎ－結合、及び芳香族基を有する有機化合物であり、好ましくは、下記一般式（１）で表される環状芳香族ホスファゼン化合物、下記一般式（２）で表される鎖状芳香族ホスファゼン化合物、ならびに、下記一般式（１）及び下記一般式（２）からなる群より選択される少なくとも一種の芳香族ホスファゼン化合物が架橋基によって架橋されてなる架橋芳香族ホスファゼン化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物である。芳香族ホスファゼン化合物は、常温で固体の、通常その性状は粉体である。

【００７０】

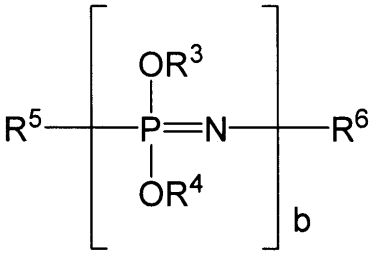
【化５】



（１）

式（１）中、ａは３～２５の整数であり、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、同一又は異なっていてもよ

く、アリール基又はアルキルアリール基を示す。
【００７１】
【化６】



（２）

式（２）中、ｂは３～１０，０００の整数であり、Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、同一又は異なっていてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。
Ｒ^{5}は、－Ｎ＝Ｐ（ＯＲ^{3}）$_{3}$基、－Ｎ＝Ｐ（ＯＲ^{4}）$_{3}$基、－Ｎ＝Ｐ（Ｏ）ＯＲ^{3}基、－Ｎ＝Ｐ（Ｏ）ＯＲ^{4}基から選ばれる少なくとも１種を示し、Ｒ^{6}は、－Ｐ（ＯＲ^{3}）$_{4}$基、－Ｐ（ＯＲ^{4}）$_{4}$基、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ^{3}）$_{2}$基、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ^{4}）$_{2}$基から選ばれる少なくとも１種を示す。
【００７２】
上記式（１）及び式（２）中、アリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル（即ち、トリル）基、ジメチルフェニル（即ち、キシリル）基、トリメチルフェニル基、ナフチル基等の炭素数６～２０のアリール基が挙げられるが、なかでも炭素数６～１０のアリール基が好ましく、フェニル基が特に好ましい。
また、アルキルアリール基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等の炭素数６～２０のアラルキル基が挙げられるが、なかでも炭素数７～１０のアラルキル基が好ましく、ベンジル基が特に好ましい。
【００７３】
式（１）中のＲ^{1}及びＲ^{2}、式（２）中のＲ^{3}及びＲ^{4}は、なかでもアリール基が好ましく、フェニル基が最も好ましい。このような芳香族ホスファゼンを用いることで、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物を配合した熱可塑性樹脂の難燃性、耐熱性を効果的に高めることができる。
【００７４】
一般式（１）及び（２）で表される環状及び／又は鎖状芳香族ホスファゼン化合物としては、例えば、フェノキシホスファゼン、
ｏ－トリルオキシホスファゼン、ｍ－トリルオキシホスファゼン、ｐ－トリルオキシホスファゼン等の（ポリ）トリルオキシホスファゼン、
ｏ，ｍ－キシリルオキシホスファゼン、ｏ，ｐ－キシリルオキシホスファゼン、ｍ，ｐ－キシリルオキシホスファゼン等の（ポリ）キシリルオキシホスファゼン、
ｏ，ｍ，ｐ－トリメチルフェニルオキシホスファゼン、
フェノキシｏ－トリルオキシホスファゼン、フェノキシｍ－トリルオキシホスファゼン、フェノキシｐ－トリルオキシホスファゼン等の（ポリ）フェノキシトリルオキシホスファゼン、
フェノキシｏ，ｍ－キシリルオキシホスファゼン、フェノキシｏ，ｐ－キシリルオキシホスファゼン、フェノキシｍ，ｐ－キシリルオキシホスファゼン等の（ポリ）フェノキシトリルオキシキシリルオキシホスファゼン、
フェノキシｏ，ｍ，ｐ－トリメチルフェニルオキシホスファゼン等が例示でき、好ましくは環状及び／又は鎖状フェノキシホスファゼン等である。
【００７５】
一般式（１）で表される環状芳香族ホスファゼン化合物としては、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}がフェニル基である環状フェノキシホスファゼンが特に好ましい。このような環状フェノキシホスファゼン化合物としては、例えば、塩化アンモニウムと五塩化リンとを１２０～１３０℃

の温度で反応させて得られる環状及び直鎖状のクロロホスファゼン混合物から、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン、オクタクロロシクロテトラホスファゼン、デカクロロシクロペンタホスファゼン等の環状のクロルホスファゼンを取り出した後にフェノキシ基で置換して得られる、フェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、デカフェノキシシクロペンタホスファゼン等の化合物が挙げられる。また、該環状フェノキシホスファゼン化合物は、一般式（１）中のａが３～８の整数である化合物が好ましく、ａの異なる化合物の混合物であってもよい。

【００７６】

上記ａの平均は、３～５であることが好ましく、３～４であることがより好ましい。また、なかでも、ａ＝３のものが５０質量％以上、ａ＝４のものが１０～４０質量％、ａ＝５以上のものが合わせて３０質量％以下である化合物の混合物が好ましい。

【００７７】

一般式（２）で表される鎖状芳香族ホスファゼン化合物としては、R^3、R^4がフェニル基である鎖状フェノキシホスファゼンが特に好ましい。このような鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、上記の方法で得られるヘキサクロロシクロトリホスファゼンを２２０～２５０℃の温度で開還重合し、得られた重合度３～１０，０００の直鎖状ジクロロホスファゼンをフェノキシ基で置換することにより得られる化合物が挙げられる。該直鎖状フェノキシホスファゼン化合物の、一般式（２）中のｂは、好ましくは３～１，０００、より好ましくは３～１００、さらに好ましくは３～２５である。

【００７８】

架橋芳香族ホスファゼン化合物としては、例えば、４，４’－スルホニルジフェニレン（即ち、ビスフェノールＳ残基）の架橋構造を有する化合物、２，２－（４，４’－ジフェニレン）イソプロピリデン基の架橋構造を有する化合物、４，４’－オキシジフェニレン基の架橋構造を有する化合物、４，４’－チオジフェニレン基の架橋構造を有する化合物等の、４，４’－ジフェニレン基の架橋構造を有する化合物等が挙げられる。

また、架橋芳香族ホスファゼン化合物としては、一般式（１）においてR^1、R^2がフェニル基である環状フェノキシホスファゼン化合物が上記架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物、又は、上記一般式（２）においてR^3、R^4がフェニル基である鎖状フェノキシホスファゼン化合物が上記架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物が難燃性の点から好ましく、環状フェノキシホスファゼン化合物が上記架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物がより好ましい。

【００７９】

また、架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニレン基の含有量は、一般式（１）で表される環状フェノキシホスファゼン化合物及び／又は一般式（２）で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物中の全フェニル基及びフェニレン基数を基準として、通常５０～９９．９％、好ましくは７０～９０％である。また、該架橋フェノキシホスファゼン化合物は、その分子内にフリーの水酸基を有しない化合物であることが特に好ましい。

【００８０】

本発明においては、芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）は、上記一般式（１）で表される環状フェノキシホスファゼン化合物、及び、上記一般式（１）で表される環状フェノキシホスファゼン化合物が架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物よる成る群から選択される少なくとも１種であることが、難燃性及び機械的特性の点から好ましい。

【００８１】

［難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造］

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、原料の流れ方向に対し上流側に設けられた第一原料供給口と下流側に設けられた第二原料供給口を有する押出機を用い、第一原料供給口から熱可塑性樹脂（Ａ）を供給し、前記第二原料供給口から芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を液体状態で添加する。

【００８２】
本発明に用いる押出機は、供給口を２箇所以上有し、熱可塑性樹脂を溶融し、樹脂組成物（ペレット）を得る押出機であれば、特に制限はなく、例えば、単軸押出機、２軸押出機、それ以上の多軸押出機等が使用できるが、２軸押出機が好ましく使用できる。
また、押出機のスクリューの長さ、径、噛みあい率、回転方向（同方向、異方向）等は、任意のもの或いは任意の設定が可能である。
本発明に使用する押出機において、原料の流れ方向に対し上流側、好ましくは最上流側、に設けられた供給口を第一原料供給口とし、それより下流側に設けた原料供給口を第二原料供給口という。
【００８３】
本発明において、原料の熱可塑性樹脂（Ａ）は、第一原料供給口より供給される。この際、必要に応じて配合される、芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）以外の他の添加剤も、第一原料供給口より供給することができるが、第三原料供給口より供給してよい。このとき、第三原料供給口は、第一原料供給口より下流であれば第二原料供給口より上流であっても、下流であっても構わない。第三原料供給口からの供給法としては、例えばオープンベントからの添加剤や強化材の供給や、サイドフィードからの添加剤や強化材の供給が挙げられる。
また、一部の原料を予め混合して他の原料と第一原料供給口や第三原料供給口に供給する、または、これら全てを予め混合して第一原料供給口や第三原料供給口に供給してもよい。
【００８４】
本発明において、芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）は、第一原料供給口より下流にある第二原料供給口から液体状態で添加されるが、液体状態で添加するには、芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を、好ましくは８０～１５０℃、より好ましくは１００～１４０℃に加熱しながら、添加することが好ましい。５０℃未満では液体状態での安定した供給が確保されにくく、１５０℃を超えると芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）が気化や劣化を起こしやすいため好ましくない。添加の方法としては、供給ポンプ等を用いて加圧注入することが好ましい。
【００８５】
芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）の添加量は、目的とする難燃性熱可塑性樹脂組成物における所望する配合量により異なるが、通常、熱可塑性樹脂（Ａ）１００質量部に対し、芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）５～２０質量部程度が好ましい。また、難燃性の樹脂組成物を製造するために配合するマスターバッチを製造する場合には、通常、熱可塑性樹脂（Ａ）１００質量部に対し、芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）２０～１００質量部程度が好ましい。
【００８６】
このように、芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）を、第一原料供給口より下流にある第二原料供給口から液体状態で添加することにより、芳香族ポリカーボネート樹脂（Ａ）と芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）からなる難燃性熱可塑性樹脂組成物を安定的に生産性よく製造できる。
【００８７】
［その他添加剤］
本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造する際には、熱可塑性樹脂（Ａ）及び芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）以外に、さらにフルオロポリマーを配合することも好ましい。
フルオロポリマーを配合させることで、難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造する際に、ストランド切れを起こすことなく、生産量を上げられ、飛躍的に生産性を向上させることができる。
【００８８】
フルオロポリマーとしては、例えば、フルオロオレフィン樹脂が挙げられる。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る。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、テトラフルオロエチレン／パーフルアルキルビニルエーテル共重合樹脂等が挙げられる。なかでも好ましくはテトラフルオロエチレン樹脂等が挙げられる。このフルオロエチレン樹脂としては、フィブリル形成能を有するフルオロエチレン樹脂が挙げられる。

フルオロポリマーは、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。

【００８９】

フィブリル形成能を有するフルオロエチレン樹脂としては、例えば、三井・デュポンフロロケミカル社製「テフロン（登録商標）６Ｊ」、「テフロン（登録商標）６４０Ｊ」、ダイキン化学工業社製「ポリフロンＦ２０１Ｌ」、「ポリフロンＦ１０３」、「ポリフロンＦＡ５００Ｂ」、「ポリフロンＦＡ５００Ｈ」などが挙げられる。さらに、フルオロエチレン樹脂の水性分散液の市販品として、例えば、三井デュポンフロロケミカル社製「テフロン（登録商標）３１－ＪＲ」、ダイキン化学工業社製「フルオンＤ－１」等が挙げられる。さらに、ビニル系単量体を重合してなる多層構造を有するフルオロエチレン重合体も使用することができ、このようなフルオロエチレン重合体としては、ポリスチレン－フルオロエチレン複合体、ポリスチレン－アクリロニトリル－フルオロエチレン複合体、ポリメタクリル酸メチル－フルオロエチレン複合体、ポリメタクリル酸ブチル－フルオロエチレン複合体等が挙げられ、具体例としては三菱レイヨン社製「メタブレンＡ－３８００」、ＧＥスペシャリティケミカル社製「ブレンデックス４４９」等が挙げられる。

【００９０】

フルオロポリマーの好ましい含有量は、熱可塑性樹脂（Ａ）１００質量部に対し、０．００５質量部以上であり、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２質量部以下、より好ましくは１質量部以下、さらに好ましくは０．７５質量部以下、特に好ましくは０．５質量部以下である。

フルオロポリマーの含有量が前記範囲の下限値以下の場合は、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の生産性改良効果が小さく、また配合量が前記範囲の上限値を超える場合は、難燃性熱可塑性樹脂組成物中にダマが生じやすく、やはり生産性を低下させる傾向にあるため好ましくない。

【００９１】

また、難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造する際には、その他の樹脂添加剤を配合することができ、このような樹脂添加剤としては、耐衝撃性改良剤、染顔料、帯電防止剤、防曇剤、滑剤・アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、防菌剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤が挙げられ、無機系樹脂添加剤としては、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭素繊維、シリカ、アルミナ、硫酸カルシウム粉体、石膏、石膏ウィスカー、硫酸バリウム、タルク、マイカ、珪酸カルシウム、カーボンブラック、グラファイト等の無機フィラーが挙げられる。これらは、一種または任意の割合で二種以上を併用してもよい。

【００９２】

前述したように、芳香族ホスファゼン化合物（Ｂ）以外の他の添加剤は、第一原料供給口より供給されることが好ましい。しかし、上記したガラス繊維や炭素繊維等の繊維状物は、第二原料供給口の下流に設けた第三原料供給口よりサイドフィーダーにより供給することが好ましい。

【実施例】

【００９３】

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が、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。

【００９４】

［実施例１］

供給ゾーンの上流側に第一原料供給口と、供給ゾーン内の第一原料供給口下流側に第二原料供給口を有し、１ベントを備えた日本製鋼所社製二軸押出機（ＴＥＸ３０ＨＳＳＴ）を用い、重量平均分子量４７，５００のビスフェノール型の芳香族ポリカーボネート樹脂を９０ｋｇ／ｈｒで第一原料供給口に供給し、また、フェノキシホスファゼン化合物（伏見製薬所社製、商品名「ラビトルＦＰ－１１０」）温度１２０℃に加熱しながら、プランジャーポンプにより第二原料供給口から液体状態にて１０ｋｇ／ｈｒで加圧注入し、スクリュー回転数２５０ｒｐｍ、吐出量２０ｋｇ／時間、バレル温度２６０℃の条件で溶融混練し、押出機先端ノズルよりストランド状に溶融樹脂組成物を押し出し、水槽にて急冷し、ペレタイザーを用いてペレット化し、芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族ホスファゼン化合物とが均一に混練された難燃性ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。

この間、押出機内で、フェノキシホスファゼンは固化することもなく、安定した溶融混練が２時間連続して行うことが出来、またストランド切れの発生も皆無であった。

【００９５】

［実施例２］

実施例１と同様の手法にて、重量平均分子量３４，０００のビスフェノール型の芳香族ポリカーボネート樹脂を７０ｋｇ／ｈｒで第一原料供給口に供給し、また、フェノキシホスファゼン化合物（伏見製薬所社製、商品名「ラビトルＦＰ－１１０」）温度１２０℃に加熱しながら、プランジャーポンプにより第二原料供給口から液体状態にて３０ｋｇ／ｈｒで加圧注入し、スクリュー回転数２５０ｒｐｍ、吐出量１０ｋｇ／時間、バレル温度２６０℃の条件で溶融混練し、押出機先端ノズルよりストランド状に溶融樹脂組成物を押し出し、水槽にて急冷し、ペレタイザーを用いてペレット化し、芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族ホスファゼン化合物とが均一に混練された難燃性ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。

この間、押出機内で、フェノキシホスファゼンは固化することもなく、安定した溶融混練が２時間連続して行うことが出来、またストランド切れの発生も皆無であった。

【００９６】

［実施例３］

芳香族ポリカーボネート樹脂の代わりにポリフェニレンエーテル（極限粘度０．４０ｄｌ／ｇ）を用い、スクリュー回転数を３００ｒｐｍ、バレル温度２７０℃としたほかは、実施例２と同様の条件で行い、ポリフェニレンエーテル系樹脂と芳香族ホスファゼン化合物とが均一に混練された難燃性熱可塑性樹脂組成物を得た。

押出機内で、フェノキシホスファゼンは固化することもなく、安定した溶融混練が２時間連続して行うことが出来、またストランド切れの発生も皆無であった。

【００９７】

［比較例１］

フェノキシホスファゼン化合物（「ラビトルＦＰ－１１０」）をパウダー状のまま、第一原料供給口から同じ供給量で、芳香族ポリカーボネート樹脂と一緒に供給したほかは、実施例１と同様の条件で製造を試みた。フェノキシホスファゼン化合物は、供給ゾーン内のスクリュー溝に固着してしまい、オーバートルクとなって、生産時間１時間のうち１３回ストランド切れが発生し、安定に生産することができなかった。

【００９８】

［比較例２］

フェノキシホスファゼン化合物（「ラビトルＦＰ－１１０」）をパウダー状のまま、第一原料供給口から同じ供給量で、芳香族ポリカーボネート樹脂と一緒に供給したほかは、実施例２と同様の条件で製造を試みた。フェノキシホスファゼン化合物は、供給ゾーン内のスクリュー溝やアジテーターに固着してしまい、オーバートルクとなって、生産開始から約２０分後には運転を中止せざるを得なかった。

【００９９】

［比較例３］

フェノキシホスファゼン化合物（「ラビトルＦＰ－１１０」）をパウダー状のまま、第

一原料供給口から同じ供給量で、ポリフェニレンエーテル系樹脂と一緒に供給したほかは、実施例３と同様の条件で製造を試みた。ペレット化はできたが、ポリフェニレンエーテル系樹脂と芳香族ホスファゼン化合物とは均一に混練されておらず、生産時間１時間のうち２６回ストランド切れが発生し、安定に生産することができなかった。

【産業上の利用可能性】

【０１００】

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法によれば、生産性、品質安定性に優れ、難燃性にばらつきがなく高い難燃効果を有する難燃性熱可塑性樹脂組成物が得られるので、特に電気・電子機器、ＯＡ機器等の筐体に用いて好適であり、産業上の利用性は非常に大である。