



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2005 002 961 T5** 2007.10.18

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2006/062031**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2005 002 961.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2005/022154**
(86) PCT-Anmeldetag: **02.12.2005**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **15.06.2006**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **18.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 69/00** (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/52 (2006.01)
C08K 7/04 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2004-352723 **06.12.2004** **JP**
2005-255122 **02.09.2005** **JP**

(74) Vertreter:
Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593
Düsseldorf

(71) Anmelder:
Idemitsu Kosan Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:
Nodera, Akio, Ichihara, Chiba, JP; Tsubokura,
Yutaka, Ichihara, Chiba, JP; Hayata, Yusuke,
Ichihara, Chiba, JP; Miura, Yoshiaki, Ichihara,
Chiba, JP

(54) Bezeichnung: **Polycarbonat-Harzzusammensetzung und Formkörper**

(57) Hauptanspruch: Eine Polycarbonat-Harzzusammensetzung, umfassend 4 bis 50 Masseteile eines nichtmetallischen anorganischen Füllstoffes (B) und 0,01 bis 1 Masseanteil einer Phosphatverbindung (C), bezogen auf 100 Masseteile eines Harzgemisches (A), welches aus 60 bis 97 Masse% eines aromatischen Polycarbonatharzes (a-1) und 40 bis 3 Masse% eines Fettsäurepolyesters (a-2) zusammengesetzt ist.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polycarbonat-Harzzusammensetzung. Genauer betrifft sie eine Polycarbonat-Harzzusammensetzung mit hoher Steifigkeit, hoher Fließfähigkeit und hoher Hitzebeständigkeit, wie auch hervorragender Balance mit Flammverzögerungsvermögen.

[0002] Weiter kann eine solche Polycarbonat-Harzzusammensetzung eingesetzt werden für elektrische und elektronische Ausrüstung, wie automatisierte Büroausstattung, Informations- und Kommunikationsausstattung, Heimanwendungen und Ähnliches, auf dem Automobilgebiet, Gebäude, Baugebiet und Ähnlichen, und ist zur Verwendung als Einschalung oder Innenteile von elektrischen und elektronischen Geräten besonders geeignet.

Technischer Hintergrund

[0003] Polycarbonat-Polyestergemische sind in Hitzebeständigkeit und chemischer Beständigkeit hervorragend und werden besonders oft für Automobilteile verwendet. In den kurz zurückliegenden Jahren wird eine weitere Verdünnung der Teile vom Gesichtspunkt der Gewichtsreduktion verlangt und die Verbesserung der Fließfähigkeit der Materialien gefordert. Als Reaktion auf die Verdünnung der Produkte werden weiter höhere Steifigkeit, höhere Hitzebeständigkeit und ein besseres Flammverzögerungsvermögen der Materialien gefordert.

[0004] Polycarbonat-Polymilchsäuregemische, die zu den Polycarbonat-Polyestergemischen gehören, haben nicht nur die obigen Eigenschaften, sondern ermöglichen auch, die Fließfähigkeit von Polycarbonat (gegebenenfalls hierin nachfolgend als PC abgekürzt) zu erhöhen, aufgrund der Eigenschaft hoher Fließfähigkeit, die von der Polymilchsäure herrührt.

[0005] Wenn Polymilchsäure mit Polycarbonat gemischt und dann verbrannt wird, wird wegen ihrer chemischen Struktur auch in Betracht gezogen, dass sie eine geringere Menge an toxischen Gasen freisetzt, so dass umweltfreundliche Polycarbonatgemische erwartet werden können.

[0006] Herkömmliche PC-Polyestergemische sind in Hitzebeständigkeit und chemischer Beständigkeit hervorragend, jedoch hinsichtlich Fließfähigkeit schlecht, so dass die Vermischung mit Harzen vom Styroltyp oder Zusatz von Weichmachern allgemein angewendet wird, um die Fließfähigkeit von PC-Harzen siehe (zum Beispiel Patentedokument 1) zu erhöhen. PC-Polymilchsäuregemische mit Perlmutteffekt, guter Fließfähigkeit und guten thermischen und mechanischen Eigenschaften sind bekannt, jedoch wird weitere Verbesserung der Fließfähigkeit für Formkörper mit komplexer Gestalt, wie automatisierte Büroausstattung und Ähnliches verlangt (zum Beispiel Patentedokument 2). Jedoch sind auch hiernach solche Gemische in Steifigkeit minderwertig und gering im Flammverzögerungsvermögen und Anwendungen daraus geformter Gegenstände begrenzt.

[0007] Auch sind Technologien offenbart worden, PC-thermoplastische Polyestergemische mit Glasfasern zu vermengen, (siehe zum Beispiel die Patentedokumente 3 und 4), jedoch nur für aromatische Polyester und es wird keiner jener Fettsäurepolyester beschrieben. Solche Technologien sind zur Verbesserung der Steifigkeit gut, jedoch hinsichtlich Fließfähigkeit ungenügend und können die Hitzebeständigkeit reduzieren.

[0008] Obwohl Technologien offenbart worden sind, anorganische Füllstoffe mit einer Verhältniszahl von 5 oder mehr Fettsäurepolyestern zuzusetzen, (zum Beispiel das Dokument 5), sind Steifigkeit, Hitzebeständigkeit, Flammverzögerungsvermögen und Schlagfestigkeit niedrig und die Anwendungen von Formkörpern begrenzt.

[0009] Weiter hat ein Polycarbonatharz selbstverlöschende Eigenschaften, jedoch liegt mit dem Gebiet elektrischer und elektronischer Ausrüstung, wie automatisierter Büroausstattung, Informations- und Kommunikationsausrüstung, Heimanwendungen und Ähnlichen ein Gebiet vor, auf welchem ein höherer Level an Flammverzögerungsvermögen verlangt wird und der Zusatz verschiedener Flammverzögerungsmittel zu seiner Verbesserung versucht wird.

[0010] Hinsichtlich Flammschutz-Wirksamkeit werden Flammschutzmittel vom Halogentyp, wie halogeniertes Bisphenol A, halogenierte Polycarbonatoligomere und Ähnliche in Kombination mit Flammschutzhilfsmitteln, wie Antimonoxid und Ähnlichen als Verfahren, den Flammschutz eines Polycarbonatharzes zu verbessern,

verwendet.

[0011] Jedoch verlangt der Markt in den kurz zurückliegenden Jahren nach einem flammwidrigen Verfahren mit halogenfreien Flammschutzmitteln vom Gesichtspunkt Sicherheit und Auswirkung auf die Umwelt bei Ent-sorgung und Verbrennung.

[0012] Es werden verschiedene Verfahren vorgeschlagen, bei welchen phosphorhaltige organische Flammschutzmittel, insbesondere organische Phosphatesterverbindungen, als halogenfreie Flammschutzmittel her-vorragendes Flammverzögerungsvermögen zeigen und bei der Bildung einer Polycarbonat-Harzzusammen-setzung vermischt, auch als Weichmacher dienen.

[0013] Andererseits wird auch eine Technologie offenbart, sowohl Glasfasern und Flammschutzmittel vom Phosphortyp einem Polymilchsäure als Hauptbestandteil umfassenden Harz zuzusetzen, (als Beispiel Patent-dokument 6), jedoch ist der Zusatz eines großen Volumens solcher Flammschutzmittel vom Phosphattyp er-forderlich, um Flammverzögerungsvermögen zu vermitteln, resultierend in ungenügender Hitzebeständigkeit, Schlagfestigkeit und Wasserbeständigkeit. Es gibt keine Offenbarung über das Mischen von PC mit Polymilch-säure und über die Wirksamkeit von Flammschutzmitteln vom Phosphattyp, um die Hitzebeständigkeit und Stabilität der PC-Polymilchsäuregemische zu erhöhen.

Patentdokument 1: japanische Patentanmeldung Veröffentlichung Nr. H7(1995)-68445

Patentdokument 2: offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. H7(1995)-109413

Patentdokument 3: offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. S54(1979)-94556

Patentdokument 4: offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. H6(1994)-49344

Patentdokument 5: offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. 2002-105298

Patentdokument 6: offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. 2004-175831

Offenbarung der Erfindung

Mit der Erfindung zu lösende Probleme

[0014] Die vorliegende Erfindung ist begonnen worden, die obigen Probleme anzugehen und hat das Ziel, eine Polycarbonat-Harzzusammensetzung mit hoher Steifigkeit, hoher Fließfähigkeit, hoher Hitzebeständig-keit, wie auch hervorragendem Flammverzögerungsvermögen und Formkörper mit gutem Aussehen unter Ver-wendung der Polycarbonat-Harzzusammensetzung zur Verfügung zu stellen.

Mittel zur Lösung der Probleme

[0015] Die gegenwärtigen Erfinder haben ernsthaft geforscht um die obigen Probleme zu lösen und gefun-den, dass das obige Ziel erreicht werden kann durch eine Polycarbonat-Harzzusammensetzung, worin ein nichtmetallischer anorganischer Füllstoff und eine Phosphatverbindung in einem gegebenen Verhältnis mit ei-nem Harzgemisch, umfassend ein aromatisches Polycarbonatharz und einen Fettsäurepolyester, in einem speziellen Verhältnis, vermengt sind. Die vorliegende Erfindung wurde aufgrund dieser Erkenntnis vollendet.

[0016] Das heißt, die vorliegende Erfindung stellt die folgende Polycarbonat-Harzzusammensetzung und Formkörper daraus zur Verfügung.

1. Eine Polycarbonat-Harzzusammensetzung, umfassend 4 bis 50 Masseteile eines nichtmetallischen an-organischen Füllstoffes (B) und 0,01 bis 1 Masseteil einer Phosphatverbindung (C), bezogen auf 100 Mas-seteile eines Harzgemisches (A), welches aus 60 bis 97 Masse% eines aromatischen Polycarbonatharzes (a-1) und 40 bis 3 Masse% eines Fettsäurepolyesters (a-2) zusammengesetzt ist.
2. Die oben in 1 beschriebene Polycarbonat-Harzzusammensetzung, worin das aromatische Polycarbona-tharz der Komponente (a-1) ein Polycarbonat-Polyorganosiloxancopolymer ist oder ein aromatisches Poly-carbonatharz, welches ein Polycarbonat-Polyorganosiloxancopolymer enthält.
3. Die oben in 2 beschriebene Polycarbonat-Harzzusammensetzung, worin das Polycarbonat-Polyorgano-siloxancopolymer ein Polycarbonat-Polydimethylsiloxancopolymer mit einer Kettenlänge (n) des Polydime-thylsiloxans von 30 bis 120 ist.
4. Die oben in 2 oder 3 beschriebene Polycarbonat-Harzzusammensetzung, worin die Menge des Polyor-ganosiloxans 0,1 bis 3,2 Masse% in dem Harzgemisch der Komponente (A) ist.
5. Die oben in einem der 1 bis 4 beschriebene Polycarbonat-Harzzusammensetzung, worin der Fettsäure-polyester der Komponente (a-2) Polymilchsäure ist und/oder ein Copolymer aus Milchsäurehomolog mit ei-ner anderen Hydroxycarbonsäure.
6. Die oben in einem der 1 bis 5 beschriebene Polycarbonat-Harzzusammensetzung, worin der nichtmetal-

liche anorganische Füllstoff der Komponente (B) eine Art ist, die aus Glasfasern, Glasblättchen oder Kohlefasern ausgewählt ist.

7. Die oben in einem der 1 bis 6 beschriebene Polycarbonat-Harzzusammensetzung, worin die Phosphatverbindung der Komponente (C) entweder ein Phosphorigsäureester und/oder Phosphorsäureester ist.

8. Die oben in einem der 1 bis 7 beschriebene Polycarbonat-Harzzusammensetzung, welche für Einschaltungen oder Innenteile elektrischer oder elektronischer Ausstattung verwendet wird.

9. Formstücke, welche die in einem der 1 bis 8 beschriebene Polycarbonat-Harzzusammensetzung umfassen.

Ergebnisse der Erfindung

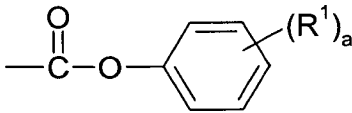
[0017] Vermischen mit einem Fettsäurepolyester kann eine PC-Harzzusammensetzung mit sehr hoher Fließfähigkeit, hoher Hitzebeständigkeit und hoher Steifigkeit, wie auch hervorragendem Flammverzögerungsvermögen hervorbringen und verbessert das Aussehen daraus geformter Gegenstände. Das heißt, Mischen mit einem nichtmetallischen anorganischen Füllstoff verbessert die Steifigkeit, wie auch das Flammverzögerungsvermögen und Hitzebeständigkeit und weiteres Mischen mit einer kleinen Menge einer Phosphatverbindung verhindert die Reaktion von PC mit dem Fettsäurepolyester und Verschlechterung des PC-Fettsäurepolyestergemisches, vermindert jedoch die Hitzebeständigkeit nicht, und liefert so eine PC-Harzzusammensetzung mit hohem Flammverzögerungsvermögen und hoher mechanischer Festigkeit. Die PC-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann bei dünnwandigen geformten Gegenständen, welche Flammschutz und Hitzebeständigkeit verlangen, großen Formstücken und komplex gestalteten Formstücken angewendet werden.

[0018] Die Verwendung eines Polycarbonat-Polyorganosiloxancopolymeren verbessert auch die Schlagfestigkeit, wie auch den Flammschutz.

Beste Ausführungsform der Erfindung

[0019] Das aromatische PC-Harz des Bestandteils (a-1) in der Komponente (A) in der PC-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist ein aromatisches PC-Harz mit einer durch die allgemeine Formel (1) dargestellten endständigen Gruppe.

[Formel 1]



(1)

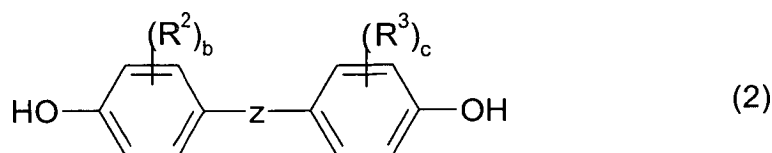
[0020] In der allgemeinen Formel (1) ist R¹ eine C₁-C₃₅ Alkylgruppe und kann geradkettig oder verzweigt sein. R¹ kann an der p-, m- oder o-Stellung, bevorzugt an der p-Stellung gebunden sein. Das Symbol a stellt eine ganze Zahl von 0 bis 5 dar. Das mittlere Viskositäts-Molekulargewicht dieses aromatischen PC-Harzes ist gewöhnlich 10000 bis 40000, bevorzugt 13000 bis 30000, mehr bevorzugt 15000 bis 24000, im Hinblick auf Hitzebeständigkeit, Flammverzögerungsvermögen und Schlagfestigkeit.

[0021] Das mittlere Viskositäts-Molekulargewicht (Mv) ist ein mit der Formel $[\eta] = 1,23 \times 10^{-5} Mv^{0,83}$ berechneter Wert nach Bestimmung der Grenzviskosität $[\eta]$, welche durch Messung von Methylenchloridlösungen bei 20°C mit einem Ubbelohde-Viskosimeter erhalten wird.

[0022] Das aromatische Polycarbonat mit der durch die obige Formel (1) dargestellten endständigen Gruppe kann durch Umsetzen eines zweiwertigen Phenols mit Phosgen oder einer Kohlensäureesterverbindung leicht hergestellt werden. Das heißt, es wird zum Beispiel durch Umsetzen eines zweiwertigen Phenols mit einem Kohlensäurevorprodukt, wie Phosgen, in Gegenwart eines Katalysators, wie Triethylamin und Ähnlichen und eines speziellen Terminators in einem Lösungsmittel, wie Methylenchlorid oder durch eine Umesterungsreaktion eines zweiwertigen Phenols mit dem Kohlensäurevorprodukt, wie Kohlensäurediphenylester oder Ähnlichen, hergestellt.

[0023] Hier schließt das zweiwertige Phenol die durch die folgende allgemeine Formel (2) dargestellten Verbindungen ein.

[Formel 2]



[0024] R^2 und R^3 stellen jeweils eine C_1 - C_6 Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe dar und können gleich oder verschieden sein. Z bedeutet eine Einfachbindung, eine C_1 - C_{20} Alkylgruppe oder eine C_2 - C_{20} Alkylidengruppe, eine C_5 - C_{20} Cycloalkylengruppe oder eine C_5 - C_{20} Cycloalkylidengruppe oder eine $-SO_2$ -, $-SO$ -, $-S$ -, $-O$ - oder $-CO$ - Bindung. Bevorzugt ist es eine Isopropylidengruppe. Die Symbole b und c sind eine ganze Zahl von 0 bis 4 und bevorzugt 0.

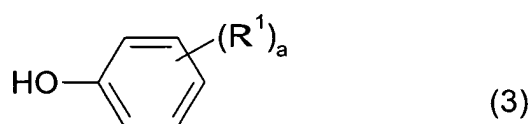
[0025] Durch die allgemeine Formel (2) dargestellte zweiwertige Phenole schließen ein 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis(4-hydroxyphenyl)phenylalkane, wie 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)methan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und Ähnliche, Bis(4-Hydroxyphenyl)cycloalkane, Bis(4-hydroxyphenyl)oxid, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfid, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfoxid, Bis(4-hydroxyphenyl)keton und Ähnliche. Unter ihnen sind 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) bevorzugt. Diese zweiwertigen Phenole können einzeln oder in Kombination von zwei Arten oder mehr verwendet werden.

[0026] Unter den zweiwertigen Phenolen können entweder eine einzelne Art von ihnen oder zwei Arten oder mehr von ihnen jeweils für ein Homopolymer oder ein Copolymer verwendet werden. Weiterhin kann auch ein thermoplastisches ungeordnet verzweigtes Polycarbonat verwendet werden, wobei das Polycarbonat durch Verwendung einer multifunktionellen aromatischen Verbindung in Kombination mit den obigen zweiwertigen Phenolen erhalten werden kann.

[0027] Die Kohlensäureesterverbindungen schließen Kohlensäurediarylester, wie Kohlensäurediphenylester und Ähnliche und Kohlensäuredialkylester, wie Kohlensäuredimethylester, Kohlensäurediethylester und Ähnliche ein.

[0028] Phenolverbindungen, die zur Bildung der durch die allgemeine Formel (1) dargestellten endständigen Gruppe fähig sind, das heißt, durch die folgende Formel (3) dargestellte Phenolverbindungen können als Terminator verwendet werden.

[Formel 3]



(worin in der Formel, R^1 eine C_1 - C_{35} Alkylgruppe darstellt und a eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet).

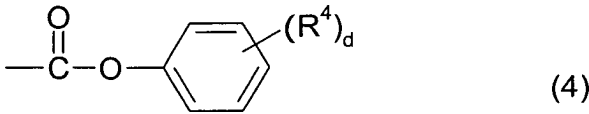
[0029] Die Phenolverbindungen schließen ein Phenol, p-Kresol, p-tert-Butylphenol, p-tert-Octylphenol, p-Cumylphenol, p-Nonylphenol, Docosylphenol, Tetracosylphenol, Hexacosylphenol, Octacosylphenol, Triacetylphenol, Dotriacetylphenol, Tetratriacontylphenol, p-tert-Pentylphenol und Ähnliche. Diese können einzeln oder als Gemisch von zwei oder mehr Arten verwendet werden. Diese Phenolverbindungen können bei Bedarf auch in Kombination mit anderen Phenolverbindungen verwendet werden.

[0030] Die nach obigem Verfahren hergestellten aromatischen Polycarbonate haben die durch die allgemeine Formel (1) dargestellte endständige Gruppe im Wesentlichen an einem oder beiden Enden.

[0031] In der vorliegenden Erfindung ist das aromatische Polycarbonatharz der obigen Komponente (a-1) bevorzugt ein aromatisches Polycarbonat-Polyorganosiloxancopolymer (gegebenenfalls hierin nachfolgend als aromatisches PC-POS Copolymer abgekürzt), im Hinblick auf die Verbesserung der Hitzebeständigkeit, Flammverzögerungsvermögen und Schlagfestigkeit. Aromatische PC-POS Copolymere schließen von diesem Gesichtspunkt ein Polycarbonat-Polydimethylsiloxancopolymer ein, in dem POS ein Polydimethylsiloxan mit einer Kettenlänge (n) von 30 bis 120 ist. Die Menge des Polyorganosiloxans ist bevorzugt 0,1 bis 3,2 Masse% im Harzgemisch der Komponente (A).

[0032] Das aromatische PC-POS Copolymer hat eine durch die allgemeine Formel (4) dargestellte endständige Gruppe.

[Formel 4]

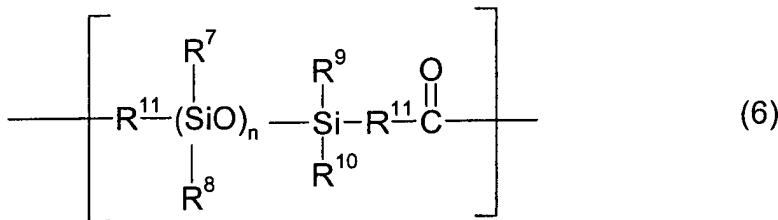
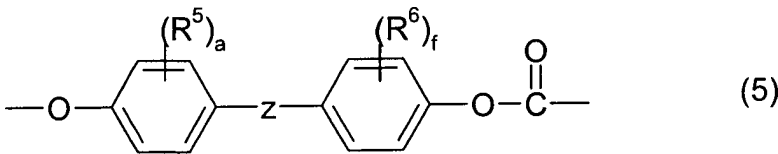


(worin in der Formel, R^4 eine C_1 - C_{35} Alkylgruppe darstellt und d eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet), und schließt Copolymere, offenbart in der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. S50(1975)-29695, offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. H3(1991)-292359, offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. H4(1992)-202465, offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. H8(1996)-81620, offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. H8(1996)-302178 und offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. H10(1998)-7897 ein.

[0033] Die durch R^4 dargestellte C_1 - C_{35} Alkylgruppe kann linear oder verzweigt sein und ist an einer der p-, m- und o-Positionen gebunden, bevorzugt an der p-Position.

[0034] Das aromatische PC-POS Copolymer schließt im Molekül ein Copolymer mit einem Polycarbonatabschnitt ein, der aus einer durch die allgemeine Formel (5) dargestellten Struktureinheit zusammengesetzt ist und einen Polyorganosiloxanabschnitt (Segment), der aus einer durch die allgemeine Formel (6) dargestellten Struktureinheit zusammengesetzt ist.

[Formeln 5 und 6]



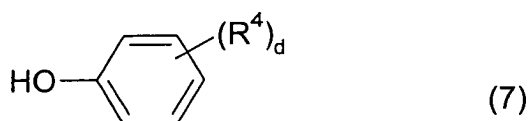
[0035] Hier stellen R^5 und R^6 jeweils eine C_1 - C_6 Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe dar und können gleich oder verschieden sein. R^7 bis R^{10} bedeuten jeweils eine C_1 - C_6 Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe und sind bevorzugt eine Methylgruppe. R^7 bis R^{10} können jeweils gleich oder verschieden sein. R^{11} stellt eine zweiwertige organische Restgruppe dar, enthaltend eine aliphatische oder aromatische Gruppe, und ist bevorzugt eine o-Allylphenol-, p-Hydroxystyrol- oder Eugenolrestgruppe.

[0036] Z bedeutet eine Einfachbindung, eine C_1 - C_{20} Alkylengruppe oder eine C_2 - C_{20} Alkylidengruppe, C_5 - C_{20} Cycloalkylengruppe oder eine C_5 - C_{20} Cycloalkylidengruppe oder $-SO_2$ -, $-SO$ -, $-S$ -, $-O$ - oder $-CO$ - Bindung. Bevorzugt ist es eine Isopropylidengruppe. Die Symbole e und f sind jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 4, bevorzugt 0. Das Symbol n ist eine ganze Zahl von 1 bis 500, bevorzugt 5 bis 200, mehr bevorzugt 15 bis 300, noch mehr bevorzugt 30 bis 150.

[0037] Das aromatische PC-POS Copolymer kann zum Beispiel hergestellt werden durch Lösen eines vorweg hergestellten Polycarbonatoligomeren (hierin nachfolgend abgekürzt als PC-Oligomer), das den Polycarbonatabschnitt bildet und eines Polyorganosiloxans (reaktives PORS) mit einer reaktionsfähigen Gruppe, wie einer o-Allylphenol-, p-Hydroxystyrol- oder Eugenolrestgruppe, am Ende, das den Polyorganosiloxanabschnitt (Segment) bildet, in einem Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, Chlorbenzol, Chloroform und Ähnlichen, zu welchen eine wässrige kaustische Alkalilösung eines zweiwertigen Phenols zugesetzt wird, und als Katalysator ein tertiäres Amin (Triethylamin und Ähnliche) oder ein quaternäres Ammoniumsalz (Trimethylbenzylammonium-

umchlorid und Ähnliche) verwendet wird, und dann durch Reaktion via Grenzflächenpolykondensation in Gegenwart eines üblichen Terminators, der Phenolverbindungen umfasst, die durch die allgemeine Formel (7) dargestellt werden.

[Formel 7]



(worin in der Formel, R^4 eine C_1 - C_{35} Alkylgruppe darstellt und d eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet).

[0038] Solche Phenolverbindungen schließen jene ein, die den erläuternden Verbindungen der obigen allgemeinen Formel (3) ähnlich sind. Der Anteil des obigen Polyorganosiloxanabschnitts (Segment) ist bevorzugt 0,2 bis 10 Masse%, bezogen auf das aromatische PC-POS Copolymer und 0,1 bis 5 Masse% der PC-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung.

[0039] Die zur Herstellung des aromatischen PC-POS Copolymeren verwendeten PC-Oligomere können zum Beispiel durch Umsetzen eines zweiwertigen Phenols mit einem Kohlensäurevorprodukt, wie Phosgen, Carbonatesterverbindungen oder Ähnlichen in einem Lösungsmittel, wie Methylenchlorid leicht hergestellt werden. Das hier verwendete zweiwertige Phenol schließt jene, die den erläuternden Verbindungen der obigen allgemeinen Formel (2) ähnlich sind, ein und unter ihnen wird 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) bevorzugt.

[0040] Die obigen PC-Oligomeren können zum Beispiel hergestellt werden durch Umsetzen eines zweiwertigen Phenols mit einem Kohlensäurevorprodukt, wie Phosgen in einem Lösungsmittel wie Methylenchlorid und Ähnlichen oder durch Umesterungsreaktion eines zweiwertigen Phenols mit dem Kohlensäurevorprodukt, wie Kohlensäurediphenylester.

[0041] Kohlensäureverbindungen schließen auch Kohlensäurediarylester, wie Kohlensäurediphenylester und Ähnliche und Kohlensäuredialkylester, wie Kohlensäuredimethylester, Kohlensäurediethylester und Ähnliche ein.

[0042] Die zur Herstellung des aromatischen PC-POS Copolymeren eingesetzten PC-Oligomeren können ein Homopolymer unter Verwendung einer Art der obigen zweiwertigen Phenole einschließen oder ein Copolymer unter Verwendung zweier Arten oder mehreren von ihnen. Weiterhin können thermoplastische ungeordnet verzweigte Polycarbonate, die unter Verwendung multifunktionaler aromatischer Verbindungen in Kombination mit den obigen zweiwertigen Phenolen zu erhalten sind, auch verwendet werden.

[0043] In solchen Fällen schließen die verwendeten Verzweigungsmittel (multifunktionelle aromatische Verbindungen) ein

1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan,
 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -Tris(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-Triisopropylbenzol,
 1-[α -methyl- α -(4'-hydroxyphenyl)ethyl]-4-[α', α' -bis(4''-hydroxyphenyl)ethyl]benzol,
 Phloroglucin, Trimellithsäure, Isatinbis(o-kresol) und Ähnliche.

[0044] Das aromatische PC-POS Copolymer kann wie oben beschrieben hergestellt werden, jedoch werden aromatische Polycarbonate im Allgemeinen als Nebenprodukt gebildet, resultierend in Herstellung aromatischer Polycarbonate, die das Polycarbonat-Polyorganosiloxancopolymer enthalten.

[0045] Das nach dem obigen Verfahren hergestellte aromatische PC-POS Copolymer hat im Wesentlichen eine durch die obige allgemeine Formel (4) dargestellte aromatische Endgruppe an einem oder beiden Enden des Moleküls.

[0046] In der PC-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung schließen die Fettsäurepolyester des verwendeten Bestandteils (a-2) in der Komponente (A) bevorzugt Polymilchsäure oder ein Copolymer aus einem Milchsäurehomolog mit Hydroxycarbonsäure ein.

[0047] Polymilchsäure wird allgemein durch Ringöffnungspolymerisation eines cyclischen Dimeren von Milchsäure, bezeichnet als Lactid, synthetisiert und ein Herstellungsverfahren dafür ist in US Patent 1,995,970,

US Patent 2,362,511, US Patent 2,683,136 und anderen offenbart.

[0048] Ebenso werden Copolymere aus Milchsäure mit anderen Hydroxycarbonsäuren im Allgemeinen durch Ringöffnungspolymerisation von Lactid und eines cyclischen Esterzwischenproduktes der Hydroxycarbonsäure hergestellt und ein Herstellungsverfahren dafür ist in US Patent 3,635,956, US Patent 3,797,499 und anderen offenbart.

[0049] Wenn das Harz des Milchsäuretyps durch direkte Entwässerung und Polykondensation anstelle der Ringöffnungspolymerisation hergestellt wird, werden ein Milchsäurehomolog und falls benötigt, eine andere Hydroxycarbonsäure durch azeotrope Entwässerung und Kondensation polymerisiert, bevorzugt in einem organischen Lösungsmittel, speziell in Gegenwart eines Lösungsmittels vom Phenylethertyp und speziell vorzugsweise durch Rückführung des Lösungsmittels zum Reaktionssystem, wobei das Lösungsmittel durch Entfernen von Wasser durch azeotrope Destillation im Wesentlichen wasserfrei gemacht wird, und somit das Harz vom Milchsäuretyp mit einem passenden Polymerisationsgrad, geeignet für die vorliegende Erfindung, erhalten.

[0050] Ein als Ausgangsmaterial verwendetes Milchsäurehomolog kann L- und D-Milchsäure, eine Mischung davon oder Lactid, das ein Dimeres von Milchsäure ist, einschließen.

[0051] Andere Hydroxycarbonsäuren, welche in Verbindung mit einem Milchsäurehomolog verwendet werden können, schließen ein Glykolsäure, 3-Hydroxybuttersäure, 4-Hydroxybuttersäure, 4-Hydroxyvaleriansäure, 5-Hydroxyvaleriansäure, 6-Hydroxycaprinsäure und weitere cyclische Esterzwischenprodukte von Hydroxycarbonsäuren, zum Beispiel Glykolid, das ein Dimeres von Glykolsäure ist, ϵ -Caprolacton, das ein cyclischer Ester von 6-Hydroxycaprinsäure ist.

[0052] Geeignete Molekulargewichts-Modifizierungsmittel, Verzweigungsmittel, andere Modifizierungsmittel und Ähnliche können bei der Herstellung von Harz des Milchsäuretyps zugesetzt werden.

[0053] Weiter können Milchsäurehomolog und Hydroxycarbonsäuren als Copolymerkomponente auch einzeln oder in Kombination von zwei Arten oder mehreren verwendet werden und die erhaltenen Harze vom Milchsäuretyp können weiter als Gemisch von zwei Arten oder mehreren verwendet werden.

[0054] Als Fettsäurepolyester der Komponente (a-2), der in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist eine von einem natürlichen Produkt abgeleitete Polymilchsäure im Hinblick auf Fließfähigkeit, thermischen und mechanischen Eigenschaften ausgezeichnet und hat bevorzugt ein hohes Molekulargewicht, weiter bevorzugt ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 30000 oder mehr.

[0055] In dem Harzgemisch der Komponente (A) in der vorliegenden Erfindung liegt das Gehaltsverhältnis des Polycarbonatharzes der Komponente (a-1) zum Fettsäurepolyester der Komponente (a-2) im Bereich von 97:3 bis 60:40 Masseverhältnis, bevorzugt im Bereich von 95:5 bis 50:50.

[0056] Wenn das Gehaltsverhältnis der Komponente (a-1) zur Komponente (a-2) im obigen Bereich ist, hat die PC-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung gute mechanische Festigkeit, thermische Stabilität und Formungskonsistenz.

[0057] Die nichtmetallischen anorganischen Füllstoffe der Komponente (B) in der PC-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung werden eingemischt, um eine hohe Steifigkeit und ein gutes Flammverzögerungsvermögen zu ergeben. Die verwendeten nichtmetallischen anorganischen Füllstoffe sind vorzugsweise mindestens eine Art, ausgewählt aus Glasfasern, Glasblättchen und Kohlefasern. Die bevorzugten Glasfasern schließen solche, die unter Verwendung von Alkaliglas, niedrig Alkaliglas oder alkalifreiem Glas als Ausgangsmaterial hergestellt sind, ein, und deren Form kann eine von Roving, gemahlene Fasern und geschnittenen Strängen sein. Der Durchmesser solcher Glasfasern beträgt bevorzugt 3 bis 30 μm und deren Länge ist bevorzugt 1 bis 6 mm. Wenn der Durchmesser der Glasfasern 3 μm oder mehr ist, wird die PC-Harzzusammensetzung im hohen Masse steif, während wenn er 30 μm oder weniger ist, das Aussehen geformter Gegenstände gut wird. Die mit den Harzkomponenten gekneteten Glasfasern sind bevorzugt 0,01 bis 2 mm lang, bevorzugt 0,05 bis 1 mm lang in Pellets der Harzzusammensetzung, da die in den Knetextruder eingespeisten Glasfasern während des Knetens mit den Harzkomponenten gebrochen werden.

[0058] Bevorzugt werden die Glasfasern nach Behandlung mit einem Oberflächenbehandlungsmittel weiter mit einem Versiegelungsmittel versiegelt, um die Haftung an der Harzkomponente zu verbessern und dann mit

dem Harzgemisch der obigen Komponente (A) vermischt, geschmolzen und geknetet. Solche Oberflächenbehandlungsmittel für Glasfasern schließen zum Beispiel Silan-Kupplungsmittel, wie Aminosilane, Epoxysilane, Vinylsilane, Acrylsilane und Ähnliche und andere Kupplungsmittel, wie Titanate, Kupplungsmittel auf Aluminiumbasis, Chrombasis, Zirkoniumbasis und Borbasis ein. Unter ihnen werden Silan- und Titanatkupplungsmittel besonders bevorzugt verwendet. Ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung kann ein übliches Verfahren in wässriger Lösung, ein Verfahren in organischem Lösungsmittel, ein Sprühverfahren und Ähnliche einschließen. Nach solcher Oberflächenvorbehandlung verwendete Versiegelungsmittel schließen jene auf Basis Urethan, Acryl, Acrylnitril-Styrolcopolymer, Epoxy oder anderer Verbindungen ein. Ein Verfahren zum Versiegeln der Glasfasern mit den Versiegelungsmitteln schließt ein bekanntes Verfahren, wie Tauchbeschichten, Walzenbeschichten, Düsenbeschichten, Fließbeschichten, Sprühbeschichten und Ähnliche ein.

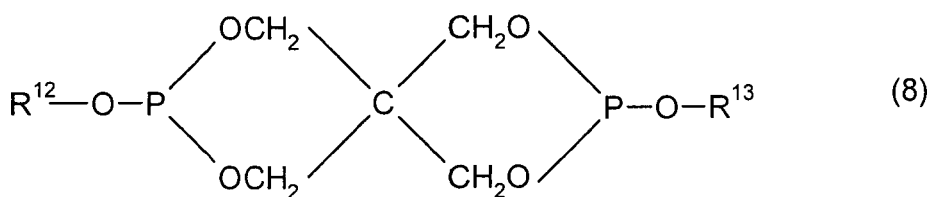
[0059] Die Glasblättchen können aus dem Rohmaterial, ähnlich wie bei den obigen Glasfasern, hergestellt werden und ähnlich oberflächenbehandelt werden. Die Größe der Glasblättchen ist nicht besonders eingeschränkt, jedoch ist deren Dicke vorzugsweise 3 bis 30 μm , wobei der Wert dem Durchmesser von Glasfasern ähnlich ist. Wenn Dimensionsgenauigkeit der geformten Gegenstände verlangt wird, ist die Verwendung von Glasblättchen bevorzugt und die Verwendung in Kombination mit Glasfasern oder Kohlefasern bevorzugt.

[0060] Die bevorzugt verwendeten Kohlefasern schließen solche ein, die durch Kalzinieren von Zellulosefasern, Acrylfasern, Lignin, Petroleumpech oder Kohlepech als Ausgangsmaterial erhalten werden. Es gibt solche Kohlefasern die flammbeständig sind, kohlenstoffhaltige und graphitartige Typen je nach Kalzinierungsbedingungen, jedoch kann ein beliebiger Typ von ihnen verwendet werden. Die Form der Kohlefasern kann eine von Roving, gemahlene Fasern und geschnittenen Strängen sein. Der Faserdurchmesser beträgt bevorzugt 5 bis 15 μm und die Faserlänge ist bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 10 mm in den Pellets der mit der Harzkomponente gekneteten Zusammensetzung. Weiterhin werden solche Kohlefasern bevorzugt vorweg mit einem Epoxy- oder Urethanharz oberflächenbehandelt, um die Affinität zur Harzkomponente zu verbessern.

[0061] Das Mischvolumen der nichtmetallischen anorganischen Füllstoffe der Komponente (B) ist 4 bis 50 Masseteile, bevorzugt 10 bis 40 Masseteile, bezogen auf 100 Masseteile des Harzgemisches der Komponente (A). Wenn das Volumen 4 Masseteile oder mehr ist, sind die Steifigkeit und das Flammverzögerungsvermögen verbessert, während, wenn es 50 Masseteile oder weniger ist, die PC-Harzzusammensetzung in Fließfähigkeit gut ist und Formstücke mit gutem Aussehen und guter mechanischer Festigkeit ergibt.

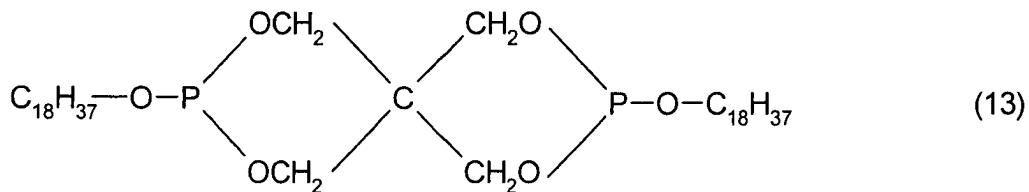
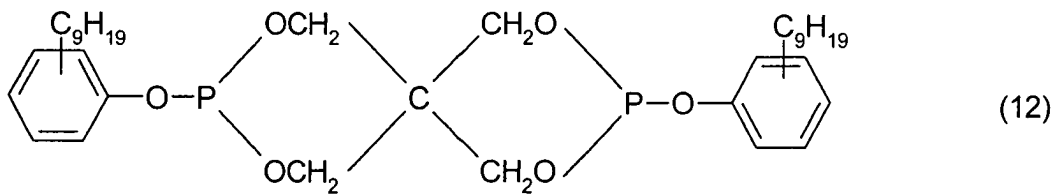
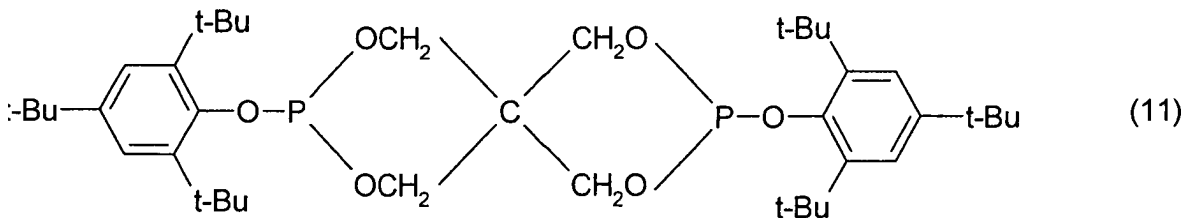
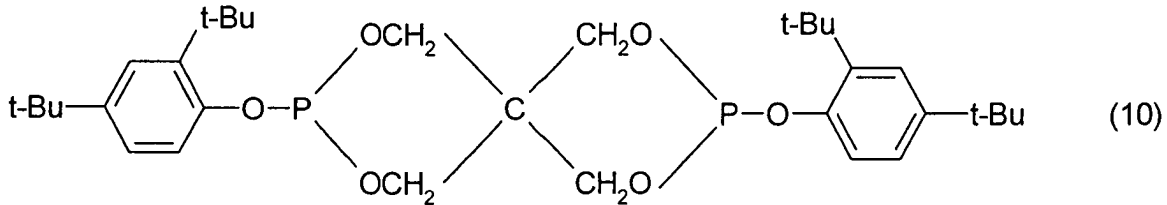
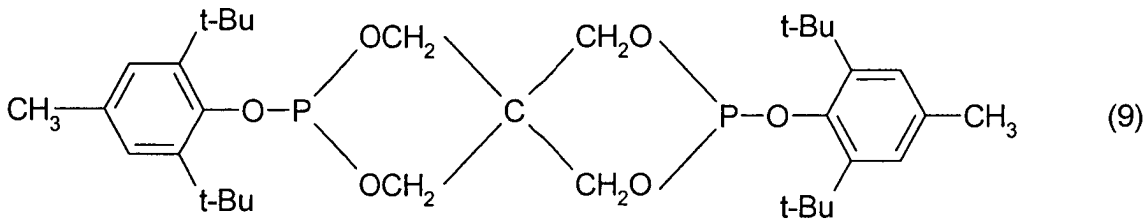
[0062] Die in der PC-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendeten Phosphatverbindungen der Komponente (C) schließen bevorzugt Phosphitester und Phosphatester ein, die einzeln oder in Kombination von zwei Arten oder mehreren verwendet werden können. Die Phosphitester schließen einen durch die folgende allgemeine Formel (8) dargestellten ein,

[Formel 8]



(worin in der Formel, R^{12} und R^{13} jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Arylgruppe darstellen, Cycloalkyl- und Arylgruppen können mit Alkylgruppe (n) substituiert sein.) Spezielle Beispiele können durch die Verbindungen der folgenden Formeln (9) (Adekastab PEP-36 hergestellt von Asahi Denka Co., Ltd.) und (10) bis (13) veranschaulicht werden.

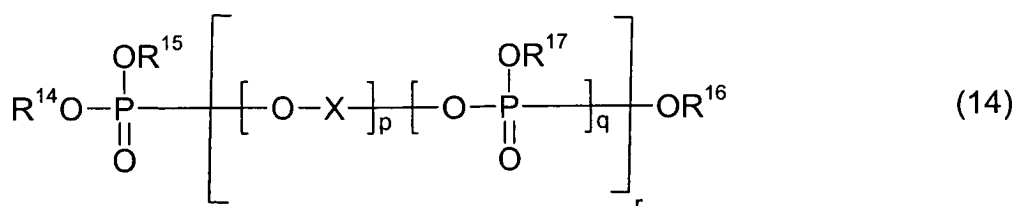
[Formel 9 bis 13]



[0063] Andere Phosphorsäureester als in den obigen Beispielen können weiter als Tri(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Trinonylphenylphosphit, Triphenylphosphit, Tridecylphosphit, Trioctadecylphosphit und Ähnliche dargestellt werden. Ein bevorzugter Phosphorsäureester schließt einen mit einer Pentaerythritstruktur oder Alkylesterstruktur ein.

[0064] Phosphorsäureester schließen die durch die allgemeine Formel (14) dargestellten Verbindungen ein,

[Formel 14]



worin in der Formel, R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine organische Grup-

pe darstellen, X eine zweiwertige oder höherwertige organische Gruppe bedeutet, p 0 oder 1 ist, q eine ganze Zahl von 1 oder höher ist und r eine ganze Zahl von 0 oder höher ist.

[0065] Die organische Gruppe in der obigen allgemeinen Formel (14) deutet auf eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Arylgruppe und andere hin. Substituenten in den substituierten Fällen schließen eine Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Arylthiogruppe und andere ein. Weiterhin können eine Arylalkoxyalkylgruppe und Ähnliche, in welchen diese Substituenten kombiniert sind und eine Arylsulfonylarylgruppe und Ähnliche, in welchen diese Substituenten durch Verknüpfung über ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefelatom und Ähnliche kombiniert sind, eingeschlossen sein.

[0066] Weiter weist die zweiwertige oder höherwertige Gruppe X in der obigen allgemeinen Formel (14) auf eine zweiwertige oder höherwertige Gruppe hin, die durch Entfernen eines oder mehrerer an ein Kohlenstoffatom gebundener Wasserstoffatome in der obigen organischen Gruppe gebildet ist. Die Gruppe schließt zum Beispiel eine Alkylengruppe, eine (substituierte) Phenylengruppe und von Bisphenolen abgeleitete Gruppen, welche mehrkernige Phenole sind, ein. Bevorzugte Beispiele schließen Bisphenol A, Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxynaphthalin und Ähnliche ein.

[0067] Die Phosphorsäureester können ein Monomer, Oligomer, Polymer oder ein Gemisch davon sein. Spezielle Beispiele schließen ein Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tributylphosphat Trioctylphosphat Tributoxyethylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Kresyldiphenylphosphat, Octyldiphenylphosphat, Tris(2-ethylhexyl)phosphat, Diisopropylphenylphosphat, Trixylenylphosphat, Tris(isopropylphenyl)phosphat, Tributylphosphat, Bisphenol A Bisphosphat, Hydrochinonbisphosphat, Resorcinbisphosphat, Resorcindiphenylphosphat, Trioxybenzotriphosphat, Kresyldiphenylphosphat und Ähnliche. Monoalkyl/dialkylphosphate sind als Phosphatester bevorzugt.

[0068] Kommerziell verfügbare, bevorzugt verwendete halogenfreie Phosphorsäureester-Verbindungen schließen ein, zum Beispiel AX-71 [Mono/dialkoxyphosphat] hergestellt von Asahi Denka Co., Ltd., TPP [Triphenylphosphat], TXP [Triphenylphosphat], PFR [Resorcin(diphenylphosphat)], PX200 [1,3-Phenylentetrakis(2,6-dimethylphenyl)phosphat], PX201 [1,4-Phenylentetrakis(2,6-dimethylphenyl)phosphat], PX202 [4,4'-Biphenylentetrakis(2,6-dimethylphenyl)phosphat] und Ähnliche hergestellt von Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.

[0069] Das Mischvolumen der Phosphatverbindung der Komponente (C) beträgt 0,01 bis 1 Masseteile, bevorzugt 0,02 bis 0,6 Masseteile, mehr bevorzugt 0,05 bis 0,4 Masseteile, bezogen auf 100 Masseteile des Harzgemisches der Komponente (A). Wenn das Mischvolumen 0,01 Masseteile oder mehr ist, kann die Reaktion von PC mit Polymilchsäure und Verschlechterung davon verhindert werden, was zu keiner Abnahme der Hitzebeständigkeit, gutem Flammverzögerungsvermögen und hoher mechanischer Festigkeit führt. Wenn das Mischvolumen 1 Masseteil oder weniger ist, ist seine Wirksamkeit und Wirtschaftlichkeit gut ausgewogen.

[0070] Zur PC-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann Polytetrafluorethylen (PTFE) und Ähnliche zugesetzt werden, um das Flammverzögerungsvermögen weiter zu erhöhen und wenn notwendig, Elastomere und Ähnliche, um, die Schlagfestigkeit zu verbessern.

[0071] Die PC-Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann erhalten werden durch Mischen der obigen Komponenten (a-1) und (a-2) mit den Komponenten (B), (C) und wenn nötig, weiteren anderen Komponenten, Schmelzen und Kneten.

[0072] Solches Mischen und Kneten wird unter Verwendung herkömmlicher Verfahren ausgeführt, zum Beispiel Verfahren unter Verwendung von Bandmischern, Henschelmischern, Bamburymischern, Trommelmischern, Einschneckenextrudern, Zwillingsschneckenextrudern, Coknetern, Mehrschneckenextrudern und Ähnlichen.

[0073] Die Heiztemperatur während des Schmelzens und Knetens wird normalerweise aus einem Bereich von 220 bis 260°C ausgewählt.

[0074] Die vorliegende Erfindung stellt auch Formkörper zur Verfügung, welche die obige thermoplastische Harzzusammensetzung enthalten. Die Formungstemperatur für die thermoplastische Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird auch allgemein aus einem Bereich von 240 bis 320°C ausgewählt.

Beispiele

[0075] Die vorliegende Erfindung wird nun mit Beispielen mehr im Detail beschrieben, jedoch auf keinen Fall durch solche Beispiele eingeschränkt.

Herstellungsbeispiel 1 [PC-PDMS1; Herstellung von PC-PDMS (Polydimethylsiloxan)copolymer]

(1) Herstellung von PC-Oligomeren

[0076] Es wurde eine Bisphenol A enthaltende wässrige Natriumhydroxidlösung, hergestellt durch Auflösen von 60 kg Bisphenol A in 400 L 5 Masse% wässriger Natriumhydroxidlösung. Diese bei Raumtemperatur gehaltene wässrige Natriumhydroxidlösung, enthaltend Bisphenol A, und Methylenchlorid wurden mit einer Fließgeschwindigkeit von 138 L/Stunde beziehungsweise 69 L/Stunde durch eine Messblende in einen röhrenförmigen Reaktor mit einem inneren Durchmesser von 10 mm und einer Rohrlänge von 10 m eingespeist, zu welchen Phosgen gleichlaufend mit einer Fließgeschwindigkeit von 10,7 kg/Stunde eingespritzt wurde, um kontinuierlich drei Stunden zu reagieren.

[0077] Der hier verwendete röhrenförmige Reaktor war aus einer doppelwandigen Röhre zusammengesetzt, in welchem Kühlwasser durch einen ummantelten Teil zirkuliert wurde, um die Ausgangstemperatur des Reaktionsgemisches bei 25°C zu halten. Der pH-Wert des Ausflusses wurde auf 10 bis 11 eingestellt.

[0078] Das so erhaltene Reaktionsgemisch blieb stehen, um die wässrige Phase zu trennen und zu entfernen, um die Methylenchloridphase (220 L) zu sammeln, was PC-Oligomere (Konzentration 317 g/L) ergab. Der Polymerisationsgrad des erhaltenen PC-Oligomeren war 2 bis 4 und die Konzentration der Chlorformiatgruppe betrug 0,7 mol/L.

(2) Herstellung von reaktivem PDMS

[0079] Ein Gemisch aus 1,483 g Octamethylcyclotetrasiloxan, 96 g 1,13,3-Tetramethyldisiloxan und 35 g 86 Masse% Schwefelsäure wurde hergestellt und 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Ölphase wurde dann abgetrennt, zu welcher 25 g Natriumhydrogencarbonat zugesetzt wurden und das resultierende Gemisch 1 Stunde gerührt.

[0080] Nach Filtration wurde das Reaktionsgemisch bei 150°C und 3 torr (400 Pa) vakuumdestilliert, um niedrig siedende Produkte zu entfernen, was ein Öl ergab. Das wie oben erhaltene 294 g wiegende Öl wurde bei 90°C einem Gemisch von 60 g 2-Allylphenol und Platinchlorid-Alkoholatkomplex, entsprechend 0,0014 g Platin, zugesetzt. Dieses Gemisch wurde 3 Stunden gerührt, wobei die Temperatur bei 90 bis 115°C gehalten wurde.

[0081] Das Reaktionsprodukt wurde mit Methylenchlorid extrahiert und mit 80 Masse% wässrigem Methanol dreimal gewaschen, um Überschuss von 2-Allylphenol zu entfernen. Dieses Produkt wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei einer Temperatur von 115°C unter Vakuum abdestilliert.

[0082] Die Zahl der sich wiederholenden Dimethylsilanoxyeinheit im erhaltenen reaktiven PDMS mit phenolischen Endgruppen wurde durch NMR-Messungen mit 30 bestimmt.

(3) Herstellung von Polycarbonat-Polydimethylsiloxan Bisphenol A Polycarbonatharz (PC-PDMS Copolymer)

[0083] Eine Teilmenge des oben in (2) erhaltenen reaktiven PDMS mit einem Gewicht von 138 g wurde in 2 L Methylenchlorid gelöst, mit welchem 10 L des oben in (1) erhaltenen PC-Oligomeren gemischt wurden. Zu diesem Gemisch wurden 26 g Natriumhydroxid, gelöst in 1 L Wasser, und 5,7 ml Triethylamin zugesetzt und das resultierende Gemisch unter Rühren mit 500 UpM eine Stunde bei Raumtemperatur umgesetzt.

[0084] Nach vollendeter Reaktion wurden eine durch Lösen von 600 g Bisphenol A in 5 L von 5,2 Masse% wässriger Natriumhydroxidlösung, hergestellte Lösung, 8 L Methylenchlorid und 96 g p-tert-Butylphenol zu dem obigen Reaktionssystem gegeben und die resultierende Lösung 2 Stunden unter Rühren mit 500 UpM bei Raumtemperatur umgesetzt.

[0085] Nach vollendeter Reaktion wurden dem Reaktionsgemisch 5 L Methylenchlorid zugesetzt, welches nacheinander mit 5 L Wasser gewaschen wurde, mit 5 L 0,03 mol/L wässriger Natriumhydroxidlösung alkalisch

gewaschen wurde, mit 5 L 0,2 mol/L Chlorwasserstoffsäure und zweimal 5 L Wasser sauer gewaschen wurde, und schließlich Methylenchlorid entfernt, um ein flockiges PC-PDMS Copolymer zu erhalten.

[0086] Das erhaltene PC-PDMS Copolymer wurde 24 Stunden bei 120°C vakuumgetrocknet. Das Viskositäts-mittlere Molekulargewicht war 17000 und der PDMS Gehalt war 4,0 Masse%. Der PDMS Gehalt wurde nach dem folgenden Verfahren bestimmt.

[0087] Die Bewertung beruhte auf dem Verhältnis der Intensität des Methylpeaks der Isopropylgruppe in Bisphenol A, beobachtet bei 1,7 ppm, und derjenigen des Methylpeaks von Dimethylsiloxan, beobachtet bei 0,2 ppm im ¹H-NMR.

Herstellungsbeispiel 2 [PC-PDMS2; Herstellung von PC-PDMS Copolymer]

[0088] Es wurde ein reaktives PDMS ähnlich wie im Herstellungsbeispiel 1(2) erhalten, mit der Ausnahme, dass die Menge 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan im Herstellungsbeispiel 1(2) in 37,6 g verändert wurde. Die Zahl der sich wiederholenden Dimethylsilanoxyeinheit des reaktiven PDMS war 120.

[0089] Ein PC-PDMS Copolymer wurde unter Verwendung dieses reaktiven PDMS ähnlich dem Herstellungsbeispiel 1(3) erhalten. Durch Ausführung der gleichen Messungen wie oben wurde ein Viskositäts-mittleres Molekulargewicht von 17000 und ein PDMS Gehalt von 4,0 Masse% bestimmt.

Herstellungsbeispiel 3 [PC-PDMS3; Herstellung von PC-PDMS Copolymer]

[0090] Es wurde ein reaktives PDMS ähnlich wie im Herstellungsbeispiel 1(2) erhalten, mit der Ausnahme, dass die Menge 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan im Herstellungsbeispiel 1(2) in 18,1 g verändert wurde. Die Zahl der sich wiederholenden Dimethylsilanoxyeinheit des reaktiven PDMS war 150.

[0091] Ein PC-PDMS Copolymer wurde unter Verwendung dieses reaktiven PDMS ähnlich dem Herstellungsbeispiel 1(3) erhalten. Durch Ausführung der gleichen Messungen wie oben wurde ein Viskositäts-mittleres Molekulargewicht von 17000 und ein PDMS Gehalt von 4,0 Masse% bestimmt.

Beispiele 1 bis 14 und Vergleichsbeispiele 1 bis 7

[0092] Jede Komponente wurde in dem in Tabelle 1 gegebenen Anteil gemischt und in einen belüfteten Zwilingschneckenextruder, [TEM35 hergestellt von Toshiba Machine Co., Ltd.], zum Schmelzen, Kneten bei 240°C, und Pelletieren eingespeist. Nachdem die erhaltenen Pellets 5 Stunden bei 80 bis 120°C getrocknet worden waren, wurden sie bei einer Verformungstemperatur von 260°C und einer Formtemperatur von 80°C spritzgegossen, um Teststücke zu erhalten. Die erhaltenen Teststücke wurden verwendet, um die Eigenschaften entsprechend den folgenden verschiedenen Bewertungstests zu beurteilen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0093] Die verwendeten Mischkomponenten und Verfahren zur Bewertung der Eigenschaften werden nachfolgend wiedergegeben.

[Mischkomponenten]

Komponente (a-1)

PC:	Aromatisches Polycarbonatharz, Tarflon A1900 [hergestellt von Idemitsu Kosan Co., Ltd., Viskositäts-mittleres Molekulargewicht = 19500].
PC-PDMS1:	Viskositäts-mittleres Molekulargewicht = 17000, PDMS Gehalt 4,0 Masse%, Kettenlänge von PDMS (n) = 30 (gemäß Herstellungsbeispiel 1).
PC-PDMS2:	Viskositäts-mittleres Molekulargewicht = 17000, PDMS Gehalt = 4,0 Masse%, Kettenlänge von PDMS (n) = 120 (gemäß Herstellungsbeispiel 2).
PC-PDMS3:	Viskositäts-mittleres Molekulargewicht = 17000, PDMS Gehalt = 4,0 Masse%, Kettenlänge von PDMS (n) = 150 (gemäß Herstellungsbeispiel 3).

Komponente (a-2)

- PLA-1: Polymilchsäure, Laysia H-400 [hergestellt von Mitsui Chemicals, Inc., MFR für das Molekulargewicht (190°C und 21,2N) = 3].
- PLA-2: Polymilchsäure, Laysia H-100 [hergestellt von Mitsui Chemicals, Inc., MFR für das Molekulargewicht (190°C und 21,2N) = 8].
- PBT: Polybutylenterephthalat, Tufpet N1000 [hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.].

Komponente (B)

- GF: Glasfasern, MA 409C [hergestellt von Asahi Fiberglass Co., Ltd., Faserdurchmesser = 12 µm, Faserlänge = 13 mm].
- Glassblättchen: REFG 101 [hergestellt von Nippon Sheet Glass Co., Ltd., mittlere Länge der längeren Achse = 1400 µm].
- CF: Kohlefasern, HTAC-6SRS [hergestellt von Toho Rayon Co., Ltd., Faserdurchmesser = 6 µm, Faserlänge = 13 mm].

Komponente (C)

- Phosphatverbindung 1: Phosphitester vom Pentaerythrittyp, Adekastab PEP-36 [hergestellt von Asahi Denka Co., Ltd.].
- Phosphatverbindung 2: Phosphitester vom Phenoxytyp, Irgafos 168 [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.].
- Phosphatverbindung 3: Phosphatester vom Mono/Dialkoxytyp, AX-71 [hergestellt von Asahi Denka Co., Ltd.].

[Verfahren zur Bewertung der physikalischen Eigenschaften]

(1) Izod (Izod Schlagfestigkeit)

[0094] Eine Probe mit einer Dicke von 3,18 mm wurde verwendet, um die Izod Schlagfestigkeit bei 23°C in Übereinstimmung mit ASTM D256 zu messen. Die Einheit ist kJ/m².

(2) Biegemodul

[0095] Eine Probe mit einer Dicke von 4 mm wurde verwendet, um den Biegemodul bei 23°C in Übereinstimmung mit ASTM D790 zu messen. Die Einheit ist MPa.

(3) HDT (Formbeständigkeitstemperatur)

[0096] Die Formbeständigkeitstemperatur wurde unter einer Last von 1,83 MPa in Übereinstimmung mit ASTM D648 gemessen. Solche Werte weisen auf Hitzebeständigkeit, bevorzugt in einem Bereich von 100°C oder höher, hin, abhängig vom Verwendungszweck der Harzzusammensetzung. Die Einheit ist °C.

(4) Fließfähigkeit (SFL)

[0097] Die Fließfähigkeit wurde bei einer Verformungstemperatur von 260°C und einem Injektionsdruck von 7,85 MPa unter Verwendung einer Form mit einer Dicke von 2 mm und einer Weite von 10 mm bei einer Temperatur der Form von 80°C gemessen. Die Einheit ist cm.

(5) Aussehen von Formkörpern

[0098] Ein Stück wurde zu einer rechteckigen Platte von 80 × 40 × 3 mm geformt und visuell begutachtet. Das Aussehen wurde als „gut“ für wenig ungleichmäßigen Fluss und „schlecht“ für ungleichmäßigen Fluss eingestuft.

(6) Höchstzulässiger Sauerstoffindex (LOI)

[0099] Der höchstzulässige Sauerstoffindex wurde in Übereinstimmung mit ASTM D2863 gemessen. Die Einheit ist %.

(7) Flammverzögerungsvermögen

[0100] Eine Probe mit einer Dicke von 1,5 mm wurde verwendet, um einen vertikalen Verbrennungstest durchzuführen, basierend auf UL94 Standard, in Übereinstimmung mit Underwriters Laboratory Subjekt 94.

[Tabelle 1]

Tabelle 1-1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
Mischungsverhältnis (Masscile)	(A) (a-1)	80				40	72.5
			80				
				80			
					80		
(a-2)	PC						
	PC-PDMS1						
	PC-PDMS2						
(B)	PC-PDMS3						
	PLA-1	20	20	20	20	20	20
	PLA-2						
(C)	PBT						
	GF	20	20	20	20	20	20
	Glasblättchen						
PMDS-Gehalt in (A) (Masse %)	CF						
	Phosphatverbindung 1	0.3		0.3		0.3	0.3
	Phosphatverbindung 2		0.3				
Auswertung	Phosphatverbindung 3						
	Izod-Schlagfestigkeit (kJ/m ²)	0	0	3.2	3.2	3.2	2.0
	Biegemodul (MPa)	10	6	14	16	16	14
	HDT (unter hoher Last)	6300	6300	6400	6400	6200	6400
	Fließfähigkeit SFL (cm)	130	121	128	126	124	128
	Aussehen von Formkörpern	30	34	30	32	34	30
	höchster Sauerstoffindex LOI (%)	gut	gut	gut	gut	gut	gut
	Flammverzögerungsvermögen	34	33	38	39	34	40
		V-2	V-2	V-1	V-1	V-2	V-0

[Tabelle 2]

Tabelle 1-2

		Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
Mischungsverhältnis (Masseteile)	(A)							
	(a-1)	77.5	62	42	70		90	60
				20			70	
		2.5						
	(a-2)	20						
			38	38		30	30	
(B)	GF	20	20	20	50			
	Glasblättchen		10	10				
	CF							
(C)	Phosphatverbindung 1	0.3	0.1	0.1	0.3		5	5
	Phosphatverbindung 2						0.2	0.2
	Phosphatverbindung 3		0.2	0.2				
PMDS -Gehalt in (A) (Masse %)		0.1	0	0.8	0	1.2	0	1.2
Auswertung								
Izod-Schlagfestigkeit (kJ/m ²)		8	7	11	4	5	18	18
Biegemodul dulus (MPa)		6300	6600	6800	9500	10200	5400	5500
HDT (unter hoher Last)		122	118	120	132	131	137	138
Fließfähigkeit, SFL (cm)		34	56	58	22	24	26	27
Aussehen von Formkörpern		gut	gut	gut	schlecht	schlecht	gut	gut
höchstzulässiger Sauerstoffindex LOI (%)		35	27	32	29	34	32	36
Flammverzögerungs-UL 94, 1.5 mm vermögen		V-1	V-2	V-2	V-2	V-1	V-1	V-0

[Tabelle 3]

Tabelle 1-3

		Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6	Vergleichs- beispiel 7	
Mischungs- verhältnis (Masseteil)	(A) (a-1)	98	15	80	80	80	80		
								30	
	(a-2)	2	85	20	20	20		70	
(B)	GF	20	20	3	60	20	20	50	
	Glasblätchen								
	CF								
(C)	Phosphatverbindung 1	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	
	Phosphatverbindung 2								
	Phosphatverbindung 3								
PMDS -Gehalt in (A) (Masse %)		0	0	0	0	0	0	1.2	
Auswertung	Izod-Schlagfestigkeit (kJ/m ²)	12	1	8	5	5	6	5	
	Biegemodul (MPa)	5700	6700	3100	11200	5800	5300	11300	
	HDT (unter hoher Last)	136	82	123	135	89	92	96	
	Fließfähigkeit SFL (cm)	15	90	35	16	45	17	57	
	Aussehen von Formkörpern	Fließmarkierung	gut	gut	gut	Fließmarkierung	gut	Fließmarkierung	schlecht
	höchstzulässiger Sauerstoffindex LOI (%)	35	25	28	32	29	28	30	
Flammverzögerungs- vermögen	UL 94, 1.5 mm	V-2	unbrauchbar zu bewerten	V-2	unbrauchbar zu bewerten	unbrauchbar zu bewerten	unbrauchbar zu bewerten	V-2	

[0101] Aus Tabelle 1 wird das Folgende ersichtlich. Vergleichsbeispiele 1 bis 6 sind im Gegensatz zu Beispiel 1.

(1) Beispiel 1 bis 14

[0102] Die PC-Harzzusammensetzungen, in Beispielen 1 bis 14, haben Charakteristiken mit guter Steifigkeit, hoher Hitzebeständigkeit und hoher Fließfähigkeit, wie auch die Eigenschaft Formkörper mit hervorragendem Aussehen und Flammverzögerungsvermögen zu bilden. Der Vergleich von Beispiel 1 mit Beispiel 2 weist darauf hin, dass bessere Hitzebeständigkeit mit der mit Phosphit vom Pentaerythrittyp vermischten Zusammensetzung als derjenigen mit dem Phosphitester vom Phenoxytyp erhalten wird. Vergleiche von Beispiel 1 mit Beispiel 3, Beispiel 1 mit Beispiel 4, und Beispiel 11 mit Beispiel 12 weisen darauf hin, dass die Verwendung von PC-PDMS Copolymer als PC-Harz, insbesondere das PC-PDMS Copolymer mit einer Kettenlänge von 30 bis 120 weiterhin höheres Flammverzögerungsvermögen ergibt.

(2) Vergleichsbeispiel 1

[0103] Wenn das Mischvolumen von Polymilchsäure niedrig ist, ist die Fließfähigkeit gering und das Aussehen von Formkörpern schlecht.

(3) Vergleichsbeispiel 2

[0104] Wenn das Mischvolumen von Polymilchsäure übermäßig ist, sind Flammverzögerungsvermögen und Hitzebeständigkeit herabgesetzt und die Schlagfestigkeit drastisch reduziert.

(4) Vergleichsbeispiel 3

[0105] Wenn das Mischvolumen von Glasfasern niedrig ist, ist die Steifigkeit nicht verbessert und auch das Flammverzögerungsvermögen reduziert.

(5) Vergleichsbeispiel 4

[0106] Wenn das Mischvolumen von Glasfasern übermäßig ist, ist die Fließfähigkeit gering und das Aussehen von Formkörpern schlecht.

(6) Vergleichsbeispiel 5

[0107] Wenn keine Phosphatverbindungen als Komponente (C) zugesetzt sind, sind beide, Hitzebeständigkeit und Flammverzögerungsvermögen deutlich herabgesetzt.

(7) Vergleichsbeispiel 6

[0108] Wenn PBT, welches ein aromatischer Polyester ist, anstelle von aromatischem PC-Harz zugesetzt ist, sind Hitzebeständigkeit, Flammverzögerungsvermögen und Fließfähigkeit niedrig und das Aussehen von Formkörpern schlecht. Die Verbesserung der Steifigkeit ist geringfügig.

Industrielle Anwendbarkeit

[0109] Die vorliegende Erfindung kann eine PC-Harzzusammensetzung mit sehr hoher Fließfähigkeit, hoher Hitzebeständigkeit und hoher Steifigkeit, wie auch ausgezeichnetem Flammverzögerungsvermögen zur Verfügung stellen. Die PC-Harzzusammensetzung kann für elektrische und elektronische Ausrüstung, wie automatisierte Bürogeräte, Informations- und Kommunikationsausrüstung, Heimanwendungen und Ähnliche, auf dem Automobilgebiet, Gebäude und Konstruktionsgebiet und anderen, eingesetzt werden.

Zusammenfassung

[0110] Zur Verfügung gestellt wird eine Polycarbonat-Harzzusammensetzung mit hoher Steifigkeit, hoher Fließfähigkeit, hoher Hitzebeständigkeit und hervorragendem Flammverzögerungsvermögen und Formkörper mit gutem Aussehen unter Verwendung der Polycarbonat-Harzzusammensetzung.

[0111] Die Polycarbonat-Harzzusammensetzung umfasst 4 bis 50 Masseteile eines nichtmetallischen anorganischen Füllstoffes (B) und 0,01 bis 1 Masseteil einer Phosphatverbindung (C), bezogen auf 100 Masseteile eines Harzgemisches (A), welches aus 60 bis 97 Masse% eines aromatischen Polycarbonatharzes (a-1) und 40 bis 3 Masse% eines Fettsäurepolyesters (a-2) zusammengesetzt ist.

Patentansprüche

1. Eine Polycarbonat-Harzzusammensetzung, umfassend 4 bis 50 Masseteile eines nichtmetallischen anorganischen Füllstoffes (B) und 0,01 bis 1 Masseteil einer Phosphatverbindung (C), bezogen auf 100 Masseteile eines Harzgemisches (A), welches aus 60 bis 97 Masse% eines aromatischen Polycarbonatharzes (a-1) und 40 bis 3 Masse% eines Fettsäurepolyesters (a-2) zusammengesetzt ist.
2. Die Polycarbonat-Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das aromatische Polycarbonatharz der Komponente (a-1) ein Polycarbonat-Polyorganosiloxancopolymer ist oder ein aromatisches Polycarbonatharz, welches ein Polycarbonat-Polyorganosiloxancopolymer enthält.
3. Die Polycarbonat-Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 2, worin das Polycarbonat-Polyorganosiloxancopolymer ein Polycarbonat-Polydimethylsiloxancopolymer mit einer Kettenlänge (n) des Polydimethylsiloxans von 30 bis 120 ist.
4. Die Polycarbonat-Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 2 oder 3, worin die Menge des Polyorganosiloxans 0,1 bis 3,2 Masse% im Harzgemisch der Komponente (A) ist.
5. Die Polycarbonat-Harzzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Fettsäurepolyester der Komponente (a-2) Polymilchsäure und/oder ein Copolymer aus Milchsäurehomolog mit anderer Hydroxycarbonsäure ist.
6. Die Polycarbonat-Harzzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, worin der nichtmetallische anorganische Füllstoff der Komponente (B) mindestens einer, ausgewählt aus Glasfasern, Glasblättchen und Kohlefasern ist.
7. Die Polycarbonat-Harzzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die Phosphatverbindung der Komponente (C) ein Phosphorigsäureester und/oder ein Phosphorsäureester ist.
8. Die Polycarbonat-Harzzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, die für Einschaltungen oder Innenteile elektrischer und elektronischer Ausstattung verwendet wird.
9. Formkörper, welche die Polycarbonat-Harzzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 umfassen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen