

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5635239号
(P5635239)

(45) 発行日 平成26年12月3日(2014.12.3)

(24) 登録日 平成26年10月24日(2014.10.24)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 69/00 (2006.01) CO8L 69/00
CO8K 5/521 (2006.01) CO8K 5/521
 CO8L 83/04 (2006.01) CO8L 83/04

請求項の数 6 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2009-51917 (P2009-51917)	(73) 特許権者	000003001 帝人株式会社
(22) 出願日	平成21年3月5日(2009.3.5)		大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(65) 公開番号	特開2010-202825 (P2010-202825A)	(74) 代理人	100169085 弁理士 為山 太郎
(43) 公開日	平成22年9月16日(2010.9.16)	(72) 発明者	友田 琢也 東京都千代田区霞が関3丁目2番1号 帝人化成株式会社内
審査請求日	平成23年12月14日(2011.12.14)		
審判番号	不服2013-23764 (P2013-23764/J1)		
審判請求日	平成25年12月3日(2013.12.3)		

合議体
 審判長 小野寺 務
 審判官 田口 昌浩
 審判官 大島 祥吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

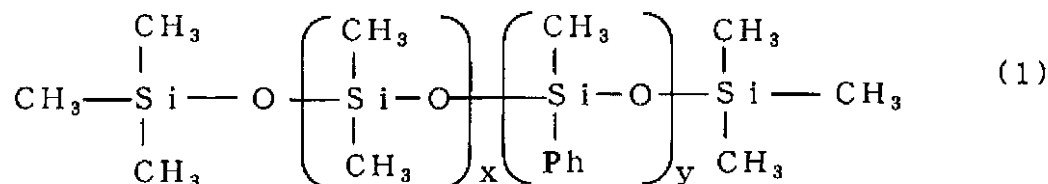
【請求項1】

芳香族ポリカーボネート樹脂(A成分)100重量部に対して、屈折率(nd)が1.42~1.65であるフェニル基含有シリコンオイル(B成分)0.05~3.0重量部、およびホスフェート化合物(C成分)0.01~2.0重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】

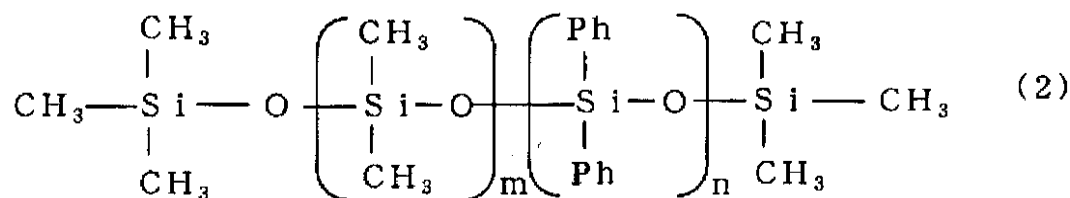
フェニル基含有シリコンオイル(B成分)が、下記式[1]~[4]で示される化合物よりなる群から選ばれた1種以上のフェニル基含有シリコンオイルである請求項1記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【化1】



(式中、Phはフェニル基、x、yはそれぞれ0 ≤ x ≤ 10、1 ≤ y ≤ 100の範囲の整数)

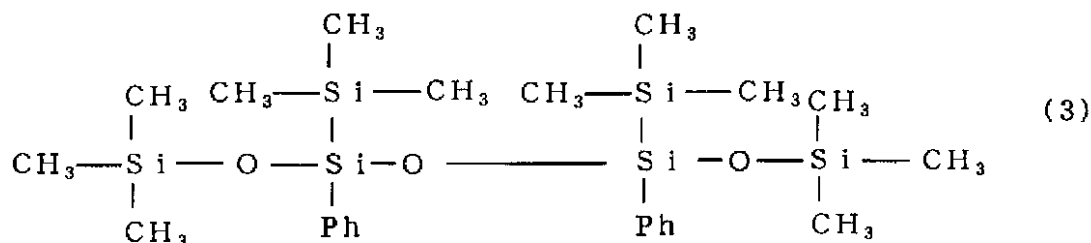
【化2】



(式中、Phはフェニル基、m、nはそれぞれ0 ≤ m ≤ 10、1 ≤ n ≤ 100の範囲の整数)

10

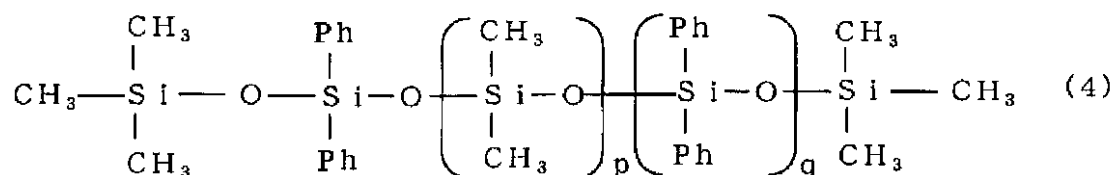
【化3】



(式中、Phはフェニル基)

20

【化4】



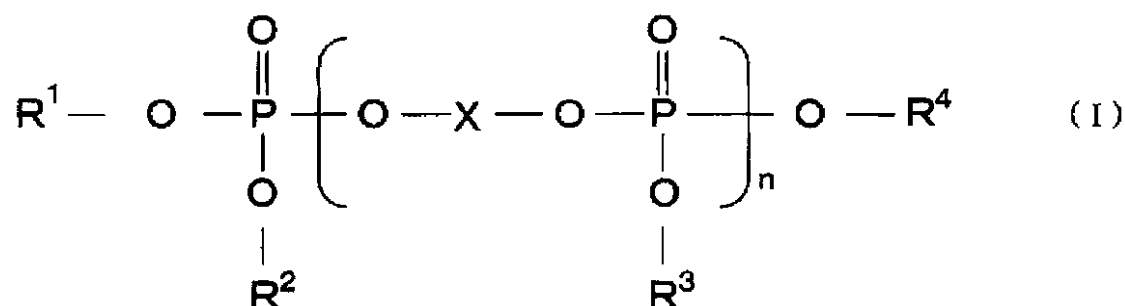
(式中、Phはフェニル基、p、qはそれぞれ0 ≤ p ≤ 25、0 ≤ q ≤ 100であり、7～80重量%のフェニル基含有量を与える整数)

【請求項3】

30

難燃剤(C成分)が下記式(I)で表されるホスフェート化合物である請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【化5】



40

(式中のXは、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビス(4-ヒドロキシジフェニル)メタン、ビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンおよびビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイドからなる群より選ばれるジヒドロキシ化合物より誘導される二価フェノール残基であり、nは0～5の整数であり、またはn数の異なるリン酸エステルの混合物の場合はそれらの平均値であり、R¹、R²、R³、およびR⁴はそれぞれ独立したフェノール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノールおよびp-クミルフェノールからなる群より選ばれるアリール基より誘導

50

される一価フェノール残基である。)

【請求項 4】

A 成分 100 重量部に対して、含フッ素滴下防止剤 (D 成分) 0.03 ~ 1 重量部含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物で成形された成形体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物で形成されたテレビ用のベゼル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明で且つ耐擦傷性に優れたポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。詳しくは、さらに難燃性に優れたポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

芳香族ポリカーボネート樹脂は透明性を有し、かつ優れた難燃性、耐熱性および強度を有することから、広い分野で使用されている。また芳香族ポリカーボネート樹脂、更にこれと ABS 樹脂で代表されるグラフト共重合体とのポリマーアロイは、優れた成形性を有しており、事務機器、電気電子機器、自動車などの幅広い用途に使用されている。

【0003】

なかでも、レーザービームプリンター、複写機、及びノートパソコンや液晶テレビ、プロジェクター装置などの事務機器や電気電子機器のハウジングにおいては、更に UL 規格 (米国アンダーライターズラボラトリー規格) - 94 において V-0 に適合するような高度な難燃性の要求も多く、かかる芳香族ポリカーボネート樹脂と ABS 樹脂で代表されるグラフト共重合体にリン酸エステルを配合した難燃性ポリマーアロイが提案されている。

(特許文献 1)

【0004】

一方、近年 OA 関連部品などでは、感覚的部分を含めたデザインも求められている。しかしながら、かかる難燃性ポリマーアロイは、成形性、難燃性には優れるものの透明性が低下する問題があった。透明性低下は、光透過性を落とすだけでなく、感覚的部分を含めた着色等のデザインの幅が小さくなるという不都合を伴う。逆の見方をすれば、透明性が維持された材料、すなわち、成形品におけるヘーズの低い材料 (透明性が高い材料) は、感覚的部分を含めたデザインの幅が大きいといえる。具体的には、ヘーズの低い材料については、染料系着色剤を用いて透明カラー (通称スケルトンカラー) の付与が可能であるし、さらに顔料系色材を組み合わせた、顔料系色材単独の使用で、半透明カラーや不透明カラーの付与も可能となる。さらに、光拡散剤添加によって光拡散性の発現が可能で、添加量の制御により目的のレベルの光拡散性を付与することも可能である。したがって、透明性低下、すなわち、光線透過率の低下は透明カラーの着色が困難な方向となり、感覚的部分を含め、さらに、光拡散性付与も含めた着色全体に関わるデザインの幅を小さくしてしまうことになる。そのため、かかる難燃性ポリマーアロイの透明性については満足できるものとはいえなかった。また、ABS 樹脂で代表されるグラフト共重合体を添加しない芳香族ポリカーボネート樹脂とリン酸エステルを配合した難燃性ポリマーも提案されている。(特許文献 2)

【0005】

しかしながら、OA 関連部品などでは、透明性と同時に耐久性を高めるという観点から優れた耐擦傷性も求められている。そのため、この提案では耐久性について満足できるものとは言えず、その解決方法についても明確にされていなかった。

【0006】

10

20

30

40

50

一方、透明性を損なうことなく耐擦傷性を付与する方法として、芳香族ポリカーボネート樹脂、特定のフェニル基含有シリコンオイル、ポリカプロラク톤を配合したポリカーボネート樹脂組成物が提案されている。(特許文献3)

【0007】

しかしながら、かかる樹脂組成物の難燃性については満足できるものとは言えず、更に成形性に関しても十分であるとは言えなかった。そのため、かかる技術的課題の解決方法を十分に開示するものとはいえなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平2-115262号公報

【特許文献2】特表2003-535173号公報

【特許文献3】特許第3474329号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記に鑑み本発明の目的はその元来有する透明性を維持しつつ、より高いレベルに改良された耐擦傷性と難燃性を有するポリカーボネート系樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、芳香族ポリカーボネート樹脂と特定のシリコンオイルおよび難燃剤を配合したポリカーボネート樹脂組成物が、上記の課題を解決する樹脂材料であることを見出し、更に検討を進めて本発明を完成した。

【0011】

本発明によれば、上記課題は、芳香族ポリカーボネート樹脂(A成分)100重量部に対して、屈折率(nd)が1.42~1.65であるフェニル基含有シリコンオイル(B成分)0.05~3.0重量部、好ましくは0.08~2.0重量部、更に好ましくは0.1~1.0重量部、および難燃剤(C成分)0.01~20重量部、好ましくは0.03~15重量部、更に好ましくは0.05~10重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が提供される。

かかる構成の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、透明性および難燃性、且つ耐擦傷性に優れた従来技術にない特性を有する。

【0012】

以下、更に本発明の詳細について説明する。

(A成分：芳香族ポリカーボネート系樹脂)

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

【0013】

ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ピフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキ

10

20

30

40

50

シド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよび9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンなどが挙げられる。好ましい二価フェノールは、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカンであり、なかでも耐衝撃性の点からビスフェノールAが特に好ましく、汎用されている。

【0014】

本発明では、汎用のポリカーボネートであるビスフェノールA系のポリカーボネート以外にも、他の二価フェノール類を用いて製造した特殊なポリカーボネートをA成分として使用することが可能である。

10

【0015】

例えば、二価フェノール成分の一部又は全部として、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(以下“BPM”と略称することがある)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(以下“Bis-TMC”と略称することがある)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよび9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(以下“BCF”と略称することがある)を用いたポリカーボネート(単独重合体又は共重合体)は、吸水による寸法変化や形態安定性の要求が特に厳しい用途に適當である。これらのBPA以外の二価フェノールは、該ポリカーボネートを構成する二価フェノール成分全体の5モル%以上、特に10モル%以上、使用するのが好ましい。

20

【0016】

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

(1) 該ポリカーボネートを構成する二価フェノール成分100モル%中、BPMが20~80モル%(より好適には40~75モル%、さらに好適には45~65モル%)であり、かつBCFが20~80モル%(より好適には25~60モル%、さらに好適には35~55モル%)である共重合ポリカーボネート。

(2) 該ポリカーボネートを構成する二価フェノール成分100モル%中、BPAが10~95モル%(より好適には50~90モル%、さらに好適には60~85モル%)であり、かつBCFが5~90モル%(より好適には10~50モル%、さらに好適には15~40モル%)である共重合ポリカーボネート。

30

(3) 該ポリカーボネートを構成する二価フェノール成分100モル%中、BPMが20~80モル%(より好適には40~75モル%、さらに好適には45~65モル%)であり、かつBis-TMCが20~80モル%(より好適には25~60モル%、さらに好適には35~55モル%)である共重合ポリカーボネート。

【0017】

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

40

【0018】

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

【0019】

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

50

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

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

【0020】

ここで、ポリカーボネートの吸水率は、直径45mm、厚み3.0mmの円板状試験片を用い、ISO62-1980に準拠して23の水中に24時間浸漬した後の水分率を測定した値である。また、Tg(ガラス転移温度)は、JISK7121に準拠した示差走査熱量計(DSC)測定により求められる値である。

10

【0021】

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

【0022】

前記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重合法によって芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールが酸化するのを防止するための酸化防止剤などを使用してもよい。また本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂、芳香族または脂肪族(脂環式を含む)の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂、二官能性アルコール(脂環式を含む)を共重合した共重合ポリカーボネート樹脂、並びにかかる二官能性カルボン酸および二官能性アルコールを共に共重合したポリエステルカーボネート樹脂を含む。また、得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

20

【0023】

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

30

40

【0024】

分岐ポリカーボネートにおける多官能性芳香族化合物から誘導される構成単位は、2価フェノールから誘導される構成単位とかかる多官能性芳香族化合物から誘導される構成単位との合計100モル%中、0.01~1モル%、好ましくは0.05~0.9モル%、特に好ましくは0.05~0.8モル%である。

【0025】

また、特に溶融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造単位が生ずる場合があるが、かかる分岐構造単位量についても、2価フェノールから誘導される構成単位との合計100モル%中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.9モル%、特に好

50

ましくは0.01~0.8モル%であるものが好ましい。なお、かかる分岐構造の割合については¹H-NMR測定により算出することが可能である。

【0026】

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

さらにポリオルガノシロキサン単位を共重合した、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の使用も可能である。

10

【0027】

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

【0028】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を製造するにあたり、芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M)は、特に限定されないが、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ であり、より好ましくは $1.4 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ であり、さらに好ましくは $1.4 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ である。

20

【0029】

粘度平均分子量が 1×10^4 未満の芳香族ポリカーボネート樹脂では、良好な機械的特性が得られない。一方、粘度平均分子量が 5×10^4 を超える芳香族ポリカーボネート樹脂から得られる樹脂組成物は、射出成形時の流動性に劣る点で汎用性に劣る。

【0030】

なお、前記芳香族ポリカーボネート樹脂は、その粘度平均分子量が前記範囲外のものを混合して得られたものであってもよい。殊に、前記範囲(5×10^4)を超える粘度平均分子量を有する芳香族ポリカーボネート樹脂は、樹脂のエントロピー弾性が向上する。その結果、強化樹脂材料を構造部材に成形する際に使用されることのあるガスアシスト成形、および発泡成形において、良好な成形加工性を発現する。かかる成形加工性の改善は前記分岐ポリカーボネートよりもさらに良好である。より好適な態様としては、A成分が粘度平均分子量 $7 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ の芳香族ポリカーボネート樹脂(A-1-1成分)、および粘度平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ の芳香族ポリカーボネート樹脂(A-1-2成分)からなり、その粘度平均分子量が $1.6 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4$ である芳香族ポリカーボネート樹脂(A-1成分)(以下、“高分子量成分含有芳香族ポリカーボネート樹脂”と称することがある)も使用できる。

30

【0031】

かかる高分子量成分含有芳香族ポリカーボネート樹脂(A-1成分)において、A-1-1成分の分子量は $7 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ が好ましく、より好ましくは $8 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ 、特に好ましくは $1 \times 10^5 \sim 1.6 \times 10^5$ である。またA-1-2成分の分子量は $1 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$ が好ましく、より好ましくは $1.1 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ 、特に好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 2.3 \times 10^4$ である。

40

【0032】

高分子量成分含有芳香族ポリカーボネート樹脂(A-1成分)は前記A-1-1成分とA-1-2成分を種々の割合で混合し、所定の分子量範囲を満足するよう調整して得ることができる。好ましくは、A-1成分100重量%中、A-1-1成分が2~40重量%の場合であり、より好ましくはA-1-1成分が3~30重量%であり、さらに好ましくはA-1-1成分が4~20重量%であり、特に好ましくはA-1-1成分が5~20重量%である。

50

【0033】

また、A - 1成分の調製方法としては、(1) A - 1 - 1成分とA - 1 - 2成分とを、それぞれ独立に重合しこれらを混合する方法、(2) 特開平5 - 306336号公報に示される方法に代表される、GPC法による分子量分布チャートにおいて複数のポリマーピークを示す芳香族ポリカーボネート樹脂を同一系内において製造する方法を用い、かかる芳香族ポリカーボネート樹脂を本発明のA - 1成分の条件を満足するよう製造する方法、および(3)かかる製造方法((2)の製造法)により得られた芳香族ポリカーボネート樹脂と、別途製造されたA - 1 - 1成分および/またはA - 1 - 2成分とを混合する方法などを挙げることができる。

【0034】

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

$$\eta_{sp} / c = (t - t_0) / t_0$$

[t_0 は塩化メチレンの落下秒数、 t は試料溶液の落下秒数]

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

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

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

$$c = 0.7$$

【0035】

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

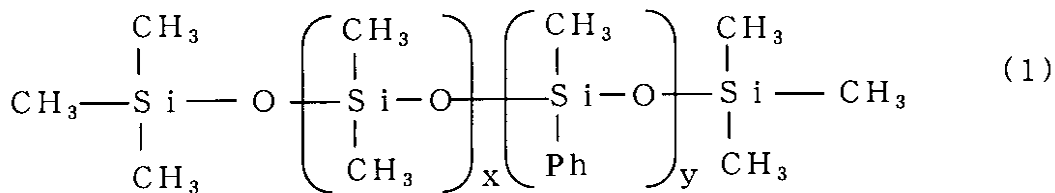
【0036】

(B成分：フェニル基含有シリコンオイル)

本発明のフェニル基含有シリコンオイルは、屈折率(nd)が1.42~1.65のものであり、屈折率は1.43~1.59が好ましく、1.44~1.56がより好ましく、1.46~1.54が最も好ましい。なお、フェニル基含有量は7~80重量%が好ましく、30~70重量%がより好ましい。ポリカーボネート樹脂にフェニル基含有シリコンオイルを添加した場合、屈折率(nd)が1.42未満である場合、得られた組成物は不透明になり、屈折率(nd)が1.65を越えた場合もまた、組成物は不透明になる。特に下記式(1)~(4)で示されるフェニル基含有シリコンオイルが好ましく、下記式(1)、(2)及び(4)で表される構造中の繰り返し単位はランダムでもブロックでもよい。

【0037】

【化1】



(式中、Phはフェニル基、 x 、 y はそれぞれ0 x 10、1 y 100の範囲の整数)

【0038】

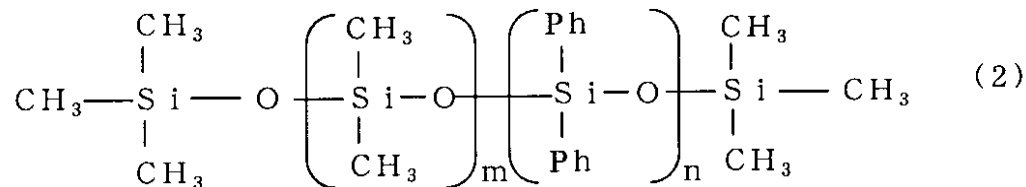
10

20

30

40

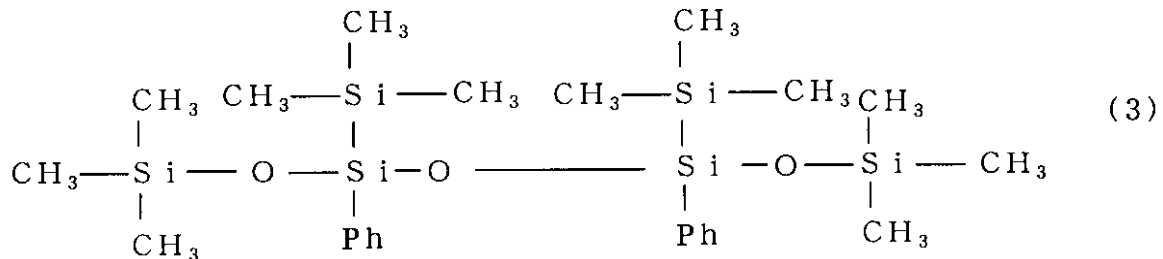
【化2】



(式中、Phはフェニル基、m、nはそれぞれ0 ≤ m ≤ 10、1 ≤ n ≤ 100の範囲の整数)

【0039】

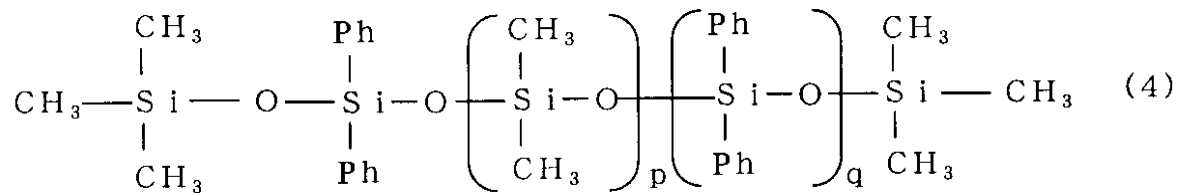
【化3】



(式中、Phはフェニル基)

【0040】

【化4】



(式中、Phはフェニル基、p、qはそれぞれ0 ≤ p ≤ 25、0 ≤ q ≤ 100であり、7~80重量%のフェニル基含有量を与える値)

【0041】

また、これらのフェニル基含有シリコンオイルを2種以上用いても良い。更に上記式(1)のフェニル基含有シリコンオイルの代表的な市販品としては東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製のメチルフェニルシリコンオイルSH-710(屈折率1.533)があり、容易に入手できる。

【0042】

(C成分：難燃剤)

本発明の難燃剤(C成分)は、従来芳香族ポリカーボネート樹脂の難燃剤として知られる各種の化合物が適用できるが、より好適には、(i)有機リン系難燃剤(例えば、モノホスフェート化合物、ホスフェートオリゴマー化合物、ホスホネートオリゴマー化合物、ホスホニトリルオリゴマー化合物、およびホスホン酸アミド化合物など)、(ii)有機金属塩系難燃剤(例えば有機スルホン酸アルカリ(土類)金属塩、ホウ酸金属塩系難燃剤、および錫酸金属塩系難燃剤など)、(iii)シリコン化合物からなるシリコン系難燃剤である。尚、難燃剤として使用される化合物の配合は難燃性の向上のみならず、各化合物の性質に基づき、例えば帯電防止性、流動性、剛性、および熱安定性の向上などもたらされる。

【0043】

(C-1成分：有機リン系難燃剤)

本発明の有機リン系難燃剤としては、ホスフェート化合物、特にアリアルホスフェート化合物が好適である。かかるホスフェート化合物は難燃性の向上に効果的であり、かつホスフェート化合物は可塑化効果があるため、耐熱性の低下はあるものの本発明の樹脂組成物の成形加工性を高められる点で有利である。かかるホスフェート化合物は、従来難燃剤

10

20

30

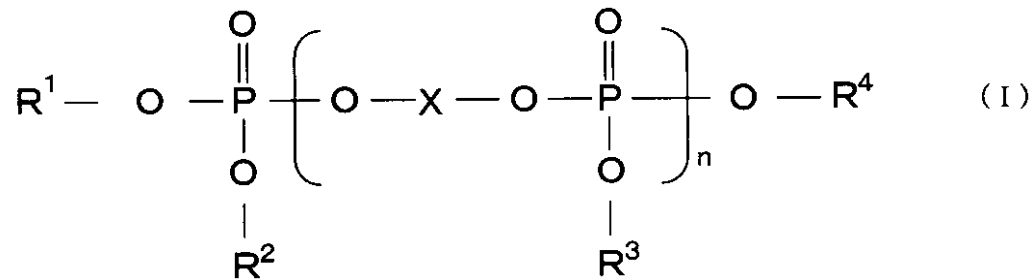
40

50

として公知の各種ホスフェート化合物が使用できるが、より好適には特に下記一般式 (I) で表される 1 種または 2 種以上のホスフェート化合物を挙げることができる。

【0044】

【化5】



10

(式中の X は、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビス(4-ヒドロキシジフェニル)メタン、ビスフェノール A、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンおよびビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイドからなる群より選ばれるジヒドロキシ化合物より誘導される二価フェノール残基であり、n は 0 ~ 5 の整数、または n 数の異なるリン酸エステルの混合物の場合はそれらの平均値であり、R¹、R²、R³、および R⁴ はそれぞれ独立したフェノール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、および p-クミルフェノールからなる群より選ばれるアリール基より誘導される一価フェノール残基である。)

20

【0045】

上記式 (I) のホスフェート化合物は、異なる n 数を有する化合物の混合物であってもよく、かかる混合物の場合、平均の n 数は好ましくは 0.5 ~ 1.5、より好ましくは 0.8 ~ 1.2、更に好ましくは 0.95 ~ 1.15、特に好ましくは 1 ~ 1.14 の範囲である。

【0046】

上記式 (I) の X を誘導する二価フェノールの好適な具体例としては、レゾルシノール、ビスフェノール A、およびジヒドロキシジフェニルで、中でも好ましくはレゾルシノール、ビスフェノール A である。

30

【0047】

上記式 (I) の R¹、R²、R³、および R⁴ を誘導する一価フェノールの好適な具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、2,6-ジメチルフェノールで、中でも好ましくはフェノール、および 2,6-ジメチルフェノールである。

【0048】

上記式 (I) のホスフェート化合物の具体例としては、トリフェニルホスフェートおよびトリ(2,6-キシリル)ホスフェートなどのモノホスフェート化合物、並びにレゾルシノールビスジ(2,6-キシリル)ホスフェートを主体とするホスフェートオリゴマー、4,4-ジヒドロキシジフェニルビス(ジフェニルホスフェート)を主体とするホスフェートオリゴマー、およびビスフェノール A ビス(ジフェニルホスフェート)を主体とするリン酸エステルオリゴマーが好適で、中でもレゾルシノールビスジ(2,6-キシリル)ホスフェートを主体とするホスフェートオリゴマー、4,4-ジヒドロキシジフェニルビス(ジフェニルホスフェート)を主体とするホスフェートオリゴマー、およびビスフェノール A ビス(ジフェニルホスフェート)を主体とするリン酸エステルオリゴマーが好ましい。

40

【0049】

難燃剤として有機リン系難燃剤を使用する場合、その配合量は、A 成分 100 重量部に対して、1 ~ 20 重量部であり、好ましくは 2 ~ 15 重量部、更に好ましくは 3 ~ 10 重量部である。かかる好ましい範囲であるほど有機リン系難燃剤の配合により期待される効果が発揮される。

50

【 0 0 5 0 】

(C - 2 成分：有機金属塩系難燃剤)

有機金属塩系難燃剤は、耐熱性がほぼ維持される点で有利である。本発明において最も有利に使用される有機金属塩系難燃剤は、スルホン酸アルカリ（土類）金属塩である。その中でも好ましいのはフッ素置換有機スルホン酸のアルカリ（土類）金属塩であり、特に好ましいのはパーフルオロアルキル基を有するスルホン酸のアルカリ（土類）金属塩である。ここでパーフルオロアルキル基の炭素数は、1 ~ 18 の範囲が好ましく、1 ~ 10 の範囲がより好ましく、更に好ましくは1 ~ 8 の範囲である。

【 0 0 5 1 】

フッ素置換有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩の金属イオンを構成する金属は、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属であり、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムが挙げられ、アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが挙げられる。より好適にはアルカリ金属である。したがって好適な有機金属塩系難燃剤は、パーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ金属塩である。かかるアルカリ金属の中でも、透明性の要求がより高い場合にはルビジウムおよびセシウムが好適である一方、これらは汎用的でなくまた精製もし難いことから、結果的にコストの点で不利となる場合がある。一方、コストや難燃性の点で有利であるがリチウムおよびナトリウムは逆に透明性の点で不利な場合がある。これらを勘案してパーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ金属塩中のアルカリ金属を使い分けることができるが、いずれの点においても特性のバランスに優れたパーフルオロアルキルスルホン酸カリウム塩が最も好適である。かかるカリウム塩と他のアルカリ金属からなるパーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ金属塩とを併用することもできる。

【 0 0 5 2 】

かかるパーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ金属塩としては、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸カリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、ペンタフルオロエタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロブタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、パーフルオロブタンスルホン酸リチウム、パーフルオロヘプタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸セシウム、パーフルオロブタンスルホン酸セシウム、パーフルオロオクタンスルホン酸セシウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸セシウム、パーフルオロブタンスルホン酸ルビジウム、およびパーフルオロヘキサンスルホン酸ルビジウム等が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上を併用して使用することができる。これらの中で特にパーフルオロブタンスルホン酸カリウムが好ましい。

【 0 0 5 3 】

上記の有機金属塩系難燃剤はイオンクロマトグラフィー法により測定した弗化物イオンの含有量が好ましくは50 ppm以下、より好ましくは20 ppm以下、更に好ましくは10 ppm以下である。弗化物イオンの含有量が低いほど、難燃性や耐光性が良好となる。弗化物イオンの含有量の下限は実質的に0とすることも可能であるが、精製工数と効果との兼ね合いから実用的には0.2 ppm程度が好ましい。かかる弗化物イオンの含有量のパーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ金属塩は例えば次のように精製される。パーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ金属塩を、該金属塩の2 ~ 10重量倍のイオン交換水に、40 ~ 90（より好適には60 ~ 85）の範囲において溶解させる。該パーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ金属塩は、パーフルオロアルキルスルホン酸をアルカリ金属の炭酸塩または水酸化物で中和する方法、もしくはパーフルオロアルキルスルホン酸をアルカリ金属の炭酸塩または水酸化物で中和する方法により（より好適には後者の方法により）生成される。また該イオン交換水は、特に好適には電気抵抗値が18 M・cm以上である水である。金属塩を溶解した液を上記温度下で0.1 ~ 3時間、より好適には0.5 ~ 2.5時間攪拌する。その後該液を0 ~ 40、より好適に10 ~ 35の範囲に冷却する。冷却により結晶が析出する。析出した結晶をろ過によって取

10

20

30

40

50

り出す。これにより好適な精製されたパーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ金属塩が製造される。

【0054】

難燃剤としてフッ素置換有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩を使用する場合、その配合量は、A成分100重量部に対して、0.01～1.0重量部、好ましくは0.03～0.8重量部、更に好ましくは0.05～0.5重量部である。かかる好ましい範囲であるほどフッ素置換有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩の配合により期待される効果（例えば難燃性や帯電防止性など）が発揮される。

【0055】

フッ素置換有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩以外の有機金属塩系難燃剤としては、フッ素原子を含有しない有機スルホン酸の金属塩が好適である。該金属塩としては、例えば脂肪族スルホン酸のアルカリ金属塩、脂肪族スルホン酸のアルカリ土類金属塩、芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩、および芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩等（いずれもフッ素原子を含有しない）が挙げられる。

【0056】

脂肪族スルホン酸金属塩の好ましい例としては、アルキルスルホン酸アルカリ（土類）金属塩を挙げることができ、これらは1種もしくは2種以上を併用して使用することができる（ここで、アルカリ（土類）金属塩の表記は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩のいずれも含む意味で使用）。かかるアルキルスルホン酸アルカリ（土類）金属塩に使用するアルカンスルホン酸の好ましい例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、メチルブタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸等が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上を併用して使用することができる。

【0057】

芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩に使用する芳香族スルホン酸としては、モノマー状またはポリマー状の芳香族サルファイドのスルホン酸、芳香族カルボン酸およびエステルのスルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族エーテルのスルホン酸、芳香族スルホネートのスルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホンスルホン酸、芳香族ケトンのスルホン酸、複素環式スルホン酸、芳香族スルホキサイドのスルホン酸、芳香族スルホン酸のメチレン型結合による縮合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の酸を挙げることができ、これらは1種もしくは2種以上を併用して使用することができる。

【0058】

芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩の具体例としては、例えばジフェニルサルファイド-4,4'-ジスルホン酸ジナトリウム、ジフェニルサルファイド-4,4'-ジスルホン酸ジカリウム、5-スルホイソフタル酸カリウム、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、ポリエチレンテレフタル酸ポリスルホン酸ポリナトリウム、1-メトキシナフタレン-4-スルホン酸カルシウム、4-ドデシルフェニルエーテルジスルホン酸ジナトリウム、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ(1,3-フェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ(1,4-フェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリカリウム、ポリ(2-フルオロ-6-ブチルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸リチウム、ベンゼンスルホネートのスルホン酸カリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ストロンチウム、ベンゼンスルホン酸マグネシウム、p-ベンゼンジスルホン酸ジカリウム、ナフタレン-2,6-ジスルホン酸ジカリウム、ピフェニル-3,3'-ジスルホン酸カルシウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン-3,4'-ジスルホン酸ジカリウム、トリフルオロアセトフェノン-4-スルホン酸ナトリウム、ベンゾフェノン-3,3'-ジスルホン酸ジカリウム、チオフェン-2,5-ジスルホン

10

20

30

40

50

酸ジナトリウム、チオフェン - 2, 5 - ジスルホン酸ジカリウム、チオフェン - 2, 5 - ジスルホン酸カルシウム、ベンゾチオフェンスルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホキサイド - 4 - スルホン酸カリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、およびアントラセンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物などを挙げることができる。

【0059】

フッ素原子を含有しない有機スルホン酸の金属塩の中でも、芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩が好ましく、特にカリウム塩が好適である。難燃剤としてかかる芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩を配合する場合、その含有量は、A成分100重量部に対し、0.01~1重量部であり、好ましくは0.03~0.8重量部、更に好ましくは0.05~0.5重量部である。

10

【0060】

（C-3成分：シリコーン系難燃剤）

本発明のシリコーン系難燃剤として使用されるシリコーン化合物は、燃焼時の化学反応によって難燃性を向上させるものである。該化合物としては従来芳香族ポリカーボネート樹脂の難燃剤として提案された各種の化合物を使用することができる。シリコーン化合物はその燃焼時にそれ自体が結合してまたは樹脂に由来する成分と結合してストラクチャーを形成することにより、または該ストラクチャー形成時の還元反応により、ポリカーボネート樹脂に難燃効果を付与するものと考えられている。したがってかかる反応における活性の高い基を含んでいることが好ましく、より具体的にはアルコキシ基およびハイドロジェン（即ちSi-H基）から選択された少なくとも1種の基を所定量含んでいることが好ましい。かかる基（アルコキシ基、Si-H基）の含有割合としては、0.1~1.2 mol/100gの範囲が好ましく、0.12~1 mol/100gの範囲がより好ましく、0.15~0.6 mol/100gの範囲が更に好ましい。かかる割合はアルカリ分解法より、シリコーン化合物の単位重量当たりが発生した水素またはアルコールの量を測定することにより求められる。尚、アルコキシ基は炭素数1~4のアルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基が好適である。

20

【0061】

一般的にシリコーン化合物の構造は、以下に示す4種類のシロキサン単位を任意に組み合わせることによって構成される。すなわち、

30

M単位： $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 、 $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 、 $H_2(CH_3)SiO_{1/2}$ 、 $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$ 、 $(CH_3)_2(C_6H_5)SiO_{1/2}$ 、 $(CH_3)(C_6H_5)(CH_2=CH)SiO_{1/2}$ 等の1官能性シロキサン単位、

D単位： $(CH_3)_2SiO$ 、 $H(CH_3)SiO$ 、 H_2SiO 、 $H(C_6H_5)SiO$ 、 $(CH_3)(CH_2=CH)SiO$ 、 $(C_6H_5)_2SiO$ 等の2官能性シロキサン単位、

T単位： $(CH_3)SiO_{3/2}$ 、 $(C_3H_7)SiO_{3/2}$ 、 $HSiO_{3/2}$ 、 $(CH_2=CH)SiO_{3/2}$ 、 $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 等の3官能性シロキサン単位、

Q単位： SiO_2 で示される4官能性シロキサン単位である。

40

【0062】

シリコーン系難燃剤に使用されるシリコーン化合物の構造は、具体的には、示性式として D_n 、 T_p 、 $M_m D_n$ 、 $M_m T_p$ 、 $M_m Q_q$ 、 $M_m D_n T_p$ 、 $M_m D_n Q_q$ 、 $M_m T_p Q_q$ 、 $M_m D_n T_p Q_q$ 、 $D_n T_p$ 、 $D_n Q_q$ 、 $D_n T_p Q_q$ が挙げられる。この中で好ましいシリコーン化合物の構造は、 $M_m D_n$ 、 $M_m T_p$ 、 $M_m D_n T_p$ 、 $M_m D_n Q_q$ であり、さらに好ましい構造は、 $M_m D_n$ または $M_m D_n T_p$ である。

【0063】

ここで、上記示性式中の係数 m 、 n 、 p 、 q は各シロキサン単位の重合度を表す1以上の整数であり、各示性式における係数の合計がシリコーン化合物の平均重合度となる。この平均重合度は好ましくは3~150の範囲、より好ましくは3~80の範囲、更に好ま

50

しくは3～60の範囲、特に好ましくは4～40の範囲である。かかる好適な範囲であるほど難燃性において優れるようになる。更に後述するように芳香族基を所定量含むシリコン化合物においては透明性や色相にも優れる。

【0064】

またm、n、p、qのいずれかが2以上の数値である場合、その係数の付いたシロキサン単位は、結合する水素原子や有機残基が異なる2種以上のシロキサン単位とすることができる。

【0065】

シリコン化合物は、直鎖状であっても分岐構造を持つものであってもよい。またシリコン原子に結合する有機残基は炭素数1～30、より好ましくは1～20の有機残基であることが好ましい。かかる有機残基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、およびデシル基などのアルキル基、シクロヘキシル基の如きシクロアルキル基、フェニル基の如きアリール基、並びにトリル基の如きアラルキル基を挙げることができる。さらに好ましくは炭素数1～8のアルキル基、アルケニル基またはアリール基である。アルキル基としては、特にメチル基、エチル基、およびプロピル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

10

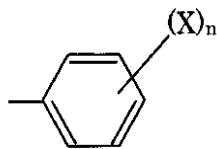
【0066】

さらにシリコン系難燃剤として使用されるシリコン化合物はアリール基を含有することが好ましい。より好適には下記一般式(II)で示される芳香族基が含まれる割合(芳香族基量)が10～70重量%(より好適には15～60重量%)である。

20

【0067】

【化6】



(II)

(式(II)中、Xはそれぞれ独立にOH基、炭素数1～20の一価の有機残基を示す。nは0～5の整数を表わす。さらに式(II)中においてnが2以上の場合はそれぞれ互いに異なる種類のXを取ることができる。)

30

【0068】

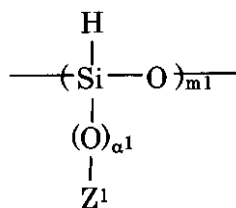
シリコン系難燃剤として使用されるシリコン化合物は、上記Si-H基およびアルコキシ基以外にも反応基を含有していてもよく、かかる反応基としては例えば、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、およびメタクリロキシ基などが例示される。

【0069】

Si-H基を有するシリコン化合物としては、下記一般式(III)および(IV)で示される構成単位の少なくとも一種以上を含むシリコン化合物が好適に例示される。

【0070】

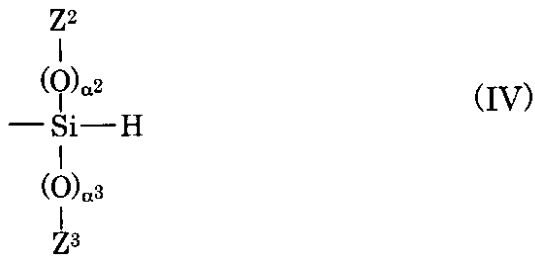
【化7】



(III)

40

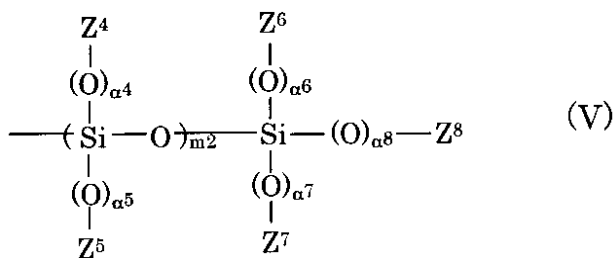
【化 8】



(式 (III) および式 (IV) 中、 $Z^1 \sim Z^3$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 の一価の有機残基、または下記一般式 (V) で示される化合物を示す。 $\alpha^1 \sim \alpha^3$ はそれぞれ独立に 0 または 1 を表わす。 m_1 は 0 もしくは 1 以上の整数を表わす。さらに式 (IV) 中において m_1 が 2 以上の場合の繰返し単位はそれぞれ互いに異なる複数の繰返し単位を取ることができる。)

【0071】

【化 9】



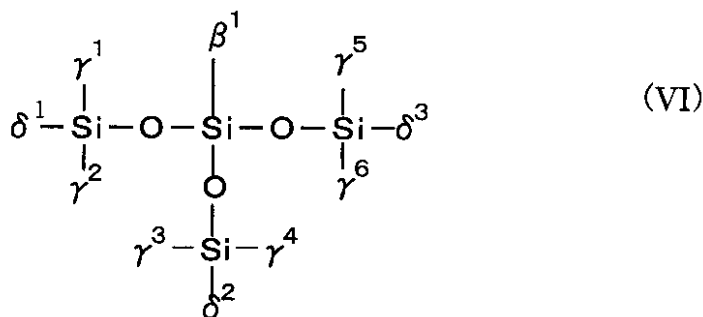
(式 (V) 中、 $Z^4 \sim Z^8$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 の一価の有機残基を示す。 $\alpha^4 \sim \alpha^8$ はそれぞれ独立に 0 または 1 を表わす。 m_2 は 0 もしくは 1 以上の整数を表わす。さらに式 (V) 中において m_2 が 2 以上の場合の繰返し単位はそれぞれ互いに異なる複数の繰返し単位を取ることができる。)

【0072】

シリコン系難燃剤に使用されるシリコン化合物において、アルコキシ基を有するシリコン化合物としては、例えば一般式 (VI) および一般式 (VII) に示される化合物から選択される少なくとも 1 種の化合物があげられる。

【0073】

【化 10】



(式 (VI) 中、 β^1 はビニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、並びに炭素数 6 ~ 12 のアリール基およびアラルキル基を示す。 α^1 、 α^2 、 α^3 、 α^4 、 α^5 、および α^6 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基およびシクロアルキル基、並びに炭素数 6 ~ 12 のアリール基およびアラルキル基を示し、少なくとも 1 つの基がアリール基またはアラルキル基である。 δ^1 、 δ^2 、および δ^3 は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を示す。)

【0074】

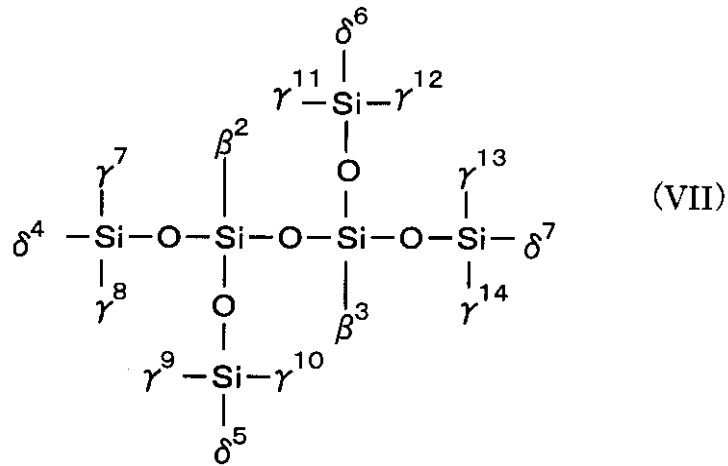
10

20

30

40

【化 1 1】



10

(式(VII)中、²および³はビニル基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、並びに炭素数6~12のアリール基およびアラルキル基を示す。
⁷、⁸、⁹、¹⁰、¹¹、¹²、¹³および¹⁴は炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、並びに炭素数6~12のアリール基およびアラルキル基を示し、少なくとも1つの基がアリール基またはアラルキル基である。
⁴、⁵、⁶、および⁷は炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

20

【0075】

難燃剤としてシリコーン系難燃剤を使用する場合、その配合量は、A成分100重量部に対して、0.01~5重量部であり、好ましくは0.1~4重量部、更に好ましくは0.3~3重量部である。

【0076】

上記難燃剤(C-1成分)、(C-2成分)および(C-3成分)は、単独であるいは2種以上の併用で使用してもよい。好ましくは、成形性と難燃性の観点から(C-1成分)のリン系難燃剤である。

【0077】

(D成分：含フッ素滴下防止剤)

本発明で使用する含フッ素滴下防止剤(D成分)とは、燃焼時の熔融滴下を防止し難燃性を更に向上させる含フッ素化合物であり、代表的にはフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。尚、以下ポリテトラフルオロエチレンを単にPTFEと称することがある。フィブリル形成能を有するPTFEの分子量は極めて高い分子量を有し、せん断力などの外的作用によりPTFE同士を結合して繊維状になる傾向を示すものである。その分子量は、標準比重から求められる数平均分子量において100万~1000万、より好ましく200万~900万である。かかるPTFEは、固体形状の他、水性分散液形態のものも使用可能である。またかかるフィブリル形成能を有するPTFEは樹脂中での分散性を向上させ、更に良好な難燃性および機械的特性を得るために他の樹脂との混合形態のPTFE混合物を使用することも可能である。

30

40

【0078】

かかるフィブリル形成能を有するPTFEの市販品としては例えば三井・デュポンフロロケミカル(株)のテフロン(登録商標)6J、ダイキン化学工業(株)のポリフロンプAFP AF500、およびF-201Lなどを挙げることができる。PTFEの水性分散液の市販品としては、旭アイシーアイフロロポリマーズ(株)製のフルオンAD-1、AD-936、ダイキン工業(株)製のフルオンD-1、D-2、三井・デュポンフロロケミカル(株)製のテフロン(登録商標)30Jなどを代表として挙げることができる。

【0079】

混合形態のPTFEとしては、(1)PTFEの水性分散液と有機重合体の水性分散液または溶液とを混合し共沈殿を行い共凝集混合物を得る方法(特開昭60-258263

50

号公報、特開昭63-154744号公報などに記載された方法)、(2)PTFEの水性分散液と乾燥した有機重合体粒子とを混合する方法(特開平4-272957号公報に記載された方法)、(3)PTFEの水性分散液と有機重合体粒子溶液を均一に混合し、かかる混合物からそれぞれの媒体を同時に除去する方法(特開平06-220210号公報、特開平08-188653号公報などに記載された方法)、(4)PTFEの水性分散液中で有機重合体を形成する単量体を重合する方法(特開平9-95583号公報に記載された方法)、および(5)PTFEの水性分散液と有機重合体分散液を均一に混合後、更に該混合分散液中でビニル系単量体を重合し、その後混合物を得る方法(特開平11-29679号などに記載された方法)により得られたものが使用できる。これらの混合形態のPTFEの市販品としては、三菱レイヨン(株)の「メタブレン A3800」(商品名)、「メタブレン A3700」(商品名)、「メタブレン A3750」(商品名)、GEスペシャルティケミカルズ社製「BLEND EX B449」(商品名)、PIC社製「POLY TS AD001」(商品名)、およびSHINE POLYMER社製「SN3307」などを挙げることができる。

10

【0080】

混合形態におけるPTFEの割合としては、PTFE混合物100重量%中、PTFEが1~60重量%が好ましく、より好ましくは5~55重量%である。PTFEの割合がかかる範囲にある場合は、PTFEの良好な分散性を達成することができる。

【0081】

(各成分の含有量について)

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、A成分100重量部に対し、B成分の含有量は0.05~3.0重量部、好ましくは0.08~2.0重量部、更に好ましくは0.1~1.0重量部である。B成分が0.05重量部未満では得られる成形品の摺動性が不十分であり、3.0重量部より多いと透明性が不十分になり不適である。

20

【0082】

C成分の含有量は、A成分100重量部に対し、0.01~2.0重量部、好ましくは0.03~1.5重量部、更に好ましくは0.05~1.0重量部である。C成分が0.01重量部未満であると難燃性および成形性が不十分であり、また2.0重量部より多いと耐熱性や機械的強度が著しく低下し不適である。

【0083】

D成分の含有量は、A成分100重量部に対し、好ましくは0.03~1重量部、より好ましくは0.04~0.5重量部、更に好ましくは0.05~0.3重量部である。D成分が0.03重量部未満であると難燃性が不十分であり、また1重量部より多いと透明性が不十分になり好ましくない。

30

【0084】

(その他の添加剤について)

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、上記A成分~D成分以外にも、通常ポリカーボネート樹脂に配合される各種の添加剤が配合されることができる。

【0085】

(I)リン系安定剤

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、加水分解性を促進させない程度において、リン系安定剤が配合されることが好ましい。かかるリン系安定剤は製造時または成形加工時の熱安定性を向上させ、機械的特性、色相、および成形安定性を向上させる。リン系安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸およびこれらのエステル、並びに第3級ホスフィンなどが例示される。

40

【0086】

具体的にはホスファイト化合物としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニ

50

ルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、2, 2 - メチレンビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリス(ジエチルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ - iso - プロピルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ - n - ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - エチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

10

【0087】

更に他のホスファイト化合物としては二価フェノール類と反応し環状構造を有するものも使用できる。例えば、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)(2 - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ホスファイト、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェニル)(2 - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ホスファイト、2, 2' - エチリデンビス(4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェニル)(2 - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ホスファイトなどを挙げる事ができる。

20

【0088】

ホスフェート化合物としては、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリプトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどを挙げる事ができ、好ましくはトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートである。

【0089】

ホスホナイト化合物としては、テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス(2, 6 - ジ - n - ブチルフェニル) - 3 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3 - フェニル - フェニルホスホナイト等があげられ、テトラキス(ジ - tert - ブチルフェニル) - ビフェニレンジホスホナイト、ビス(ジ - tert - ブチルフェニル) - フェニル - フェニルホスホナイトが好ましく、テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - フェニル - フェニルホスホナイトがより好ましい。かかるホスホナイト化合物は上記アルキル基が2以上置換したアリール基を有するホスファイト化合物との併用可能であり好ましい。

30

40

【0090】

ホスホネイト化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、およびベンゼンホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。

50

【 0 0 9 1 】

第3級ホスフィンとしては、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリアミルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、ジフェニルオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリナフチルホスフィン、およびジフェニルベンジルホスフィンなどが例示される。特に好ましい第3級ホスフィン、トリフェニルホスフィンである。

【 0 0 9 2 】

上記リン系安定剤は、1種のみならず2種以上を混合して用いることができる。上記リン系安定剤の中でもトリメチルホスフェートに代表されるアルキルホスフェート化合物が配合されることが好ましい。またかかるアルキルホスフェート化合物と、ホスファイト化合物および/またはホスホナイト化合物との併用も好ましい態様である。

【 0 0 9 3 】

(I I) ヒンダードフェノール系安定剤

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、更にヒンダードフェノール系安定剤を配合することができる。かかる配合は例えば成形加工時の色相悪化や長期間の使用における色相の悪化などを抑制する効果が発揮される。ヒンダードフェノール系安定剤としては、例えば、
 - トコフェロール、ブチルヒドロキシトルエン、シナピルアルコール、ビタミンE、n-オクタデシル - (4' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - tert - ブチルフェル) プロピオネート、2 - tert - ブチル - 6 - (3' - tert - ブチル - 5' - メチル - 2' - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - (N, N - ジメチルアミノメチル) フェノール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (4 - エチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、2, 2' - ジメチレン - ビス (6 - - メチル - ベンジル - p - クレゾール) 2, 2' - エチリデン - ビス (4, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - ブチリデン - ビス (4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、トリエチレングリコール - N - ビス - 3 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオネート、1, 6 - ヘキサンジオールビス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ビス [2 - tert - ブチル - 4 - メチル 6 - (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) フェニル] テレフタレート、3, 9 - ビス { 2 - [3 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ] - 1, 1, - ジメチルエチル } - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、4, 4' - チオビス (6 - tert - ブチル - m - クレゾール)、4, 4' - チオビス (3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - チオビス (4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、ビス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) スルフィド、4, 4' - ジ - チオビス (2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、4, 4' - トリ - チオビス (2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、2, 2 - チオジエチレンビス - [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 4 - ビス (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - tert - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、N, N' - ヘキサメチレンビス - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナミド)、N, N' - ビス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 -

10

20

30

40

50

ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス2[3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチルイソシアヌレート、およびテトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどが例示される。これらはいずれも入手容易である。上記ヒンダードフェノール系安定剤は、単独でまたは2種以上を組合せて使用することができる。

【0094】

リン系安定剤およびヒンダードフェノール系安定剤の配合量は、A成分100重量部に対し、好ましくは0.0001~1重量部、より好ましくは0.001~0.5重量部、さらに好ましくは0.005~0.3重量部である。

10

【0095】

(III)強化フィラー

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には強化フィラーとして公知の各種充填材を配合することができる。しかしながら本発明の樹脂組成物は透明性が求められるため、強化フィラーとしては透明性を損なわない珪酸塩鉱物系フィラーもしくはガラス系フィラーが好ましい。かかる珪酸塩鉱物系フィラーとしてはタルク、マスコバイトマイカ、合成フッ素マイカ、スメクタイト、およびワラストナイトが好適に例示される。ガラス系フィラーとしてはガラス繊維、ガラスフレーク、およびガラスミルドファイバーなどが例示される。珪酸塩鉱物系フィラーおよびガラス系フィラーは、これらの表面に酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、および酸化ケイ素などの金属酸化物コートされたフィラーも利用できる。

20

【0096】

前記強化フィラーは、予め各種の表面処理剤で表面処理されていてもよい。かかる表面処理剤としては、シランカップリング剤(アルキルアルコキシシランやポリオルガノハイドロジェンシロキサンなどを含む)、高級脂肪酸エステル、酸化合物(例えば、亜リン酸、リン酸、カルボン酸、およびカルボン酸無水物など)並びにワックスなどの各種表面処理剤で表面処理されていてもよい。さらに各種樹脂、高級脂肪酸エステル、およびワックスなどの集束剤で造粒し顆粒状とされていてもよい。

30

強化フィラーはA成分100重量部を基準として100重量部を上限として配合できる。かかる上限は好ましくは25重量部、より好ましくは20重量部である。

【0097】

(IV)前記以外の熱安定剤

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、前記リン系安定剤およびヒンダードフェノール系安定剤以外の他の熱安定剤を配合することもできる。かかる他の熱安定剤としては、例えば3-ヒドロキシ-5,7-ジ-tert-ブチル-フラン-2-オンとo-キシレンとの反応生成物に代表されるラクトン系安定剤が好適に例示される。かかる安定剤の詳細は特開平7-233160号公報に記載されている。かかる化合物はIrganox HP-136(商標、CIBA SPECIALTY CHEMICALS社製)として市販され、該化合物を利用できる。更に該化合物と各種のホスファイト化合物およびヒンダードフェノール化合物を混合した安定剤が市販されている。例えば前記社製のIrganox HP-2921が好適に例示される。ラクトン系安定剤の配合量は、A成分100重量部に対して好ましくは0.0005~0.05重量部、より好ましくは0.001~0.03重量部である。

40

【0098】

またその他の安定剤としては、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、およびグリセロール-3-ステアリルチオプロピオネートなどのイオウ含有安定剤が例示される。かかるイオウ含有安定剤の配合量は、A成分100重量部に対して好ましくは0

50

． 0 0 1 ~ 0 . 1 重量部、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 0 8 重量部である。

【 0 0 9 9 】

(V) 紫外線吸収剤

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物においては、耐光性を付与することを目的として紫外線吸収剤の配合も可能である。

紫外線吸収剤としては、具体的にはベンゾフェノン系では、例えば、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - ベンジロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 5 - スルホキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 5 - スルホキシトリハイドライドレイトベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシ - 5 - ソジウムスルホキシベンゾフェノン、ビス(5 - ベンゾイル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メトキシフェニル)メタン、2 - ヒドロキシ - 4 - n - ドデシルオキシベンゾフェノン、および 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 2' - カルボキシベンゾフェノンなどが例示される。

【 0 1 0 0 】

紫外線吸収剤としては、具体的に、ベンゾトリアゾール系では、例えば、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - tert - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジクミルフェニル)フェニルベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2, 2' - メチレンビス[4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル)フェノール]、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - tert - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2' - メチレンビス(4 - クミル - 6 - ベンゾトリアゾールフェニル)、2, 2' - p - フェニレンビス(1, 3 - ベンゾオキサジン - 4 - オン)、および 2 - [2 - ヒドロキシ - 3 - (3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタルイミドメチル) - 5 - メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、並びに 2 - (2' - ヒドロキシ - 5 - メタクリロキシエチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾールと該モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体や 2 - (2' - ヒドロキシ - 5 - アクリロキシエチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾールと該モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体などの 2 - ヒドロキシフェニル - 2H - ベンゾトリアゾール骨格を有する重合体などが例示される。

【 0 1 0 1 】

紫外線吸収剤は、具体的に、ヒドロキシフェニルトリアジン系では、例えば、2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - ヘキシルオキシフェノール、2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - メチルオキシフェノール、2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - エチルオキシフェノール、2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - プロピルオキシフェノール、および 2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - ブチルオキシフェノールなどが例示される。さらに 2 - (4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - ヘキシルオキシフェノールなど、上記例示化合物のフェニル基が 2, 4 - ジメチルフェニル基となった化合物が例示される。

【 0 1 0 2 】

紫外線吸収剤は、具体的に環状イミノエステル系では、例えば 2, 2' - p - フェニレ

ンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-m-フェニレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、および2, 2'-p, p'-ジフェニレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)などが例示される。

【0103】

また紫外線吸収剤としては、具体的にシアノアクリレート系では、例えば1, 3-ビス-[(2'-シアノ-3', 3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]-2, 2-ビス[(2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]メチル)プロパン、および1, 3-ビス-[(2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]ベンゼンなどが例示される。

【0104】

さらに上記紫外線吸収剤は、ラジカル重合が可能な単量体化合物の構造をとることにより、かかる紫外線吸収性単量体および/または光安定性単量体と、アルキル(メタ)アクリレートなどの単量体とを共重合したポリマー型の紫外線吸収剤であってもよい。前記紫外線吸収性単量体としては、(メタ)アクリル酸エステルのエステル置換基中にベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格、トリアジン骨格、環状イミノエステル骨格、およびシアノアクリレート骨格を含有する化合物が好適に例示される。

【0105】

前記の中でも紫外線吸収能の点においてはベンゾトリアゾール系およびヒドロキシフェニルトリアジン系が好ましく、耐熱性や色相の点では、環状イミノエステル系およびシアノアクリレート系が好ましい。前記紫外線吸収剤は単独であるいは2種以上の混合物で用いてもよい。

【0106】

紫外線吸収剤の配合量は、A成分100重量部に対して好ましくは0.01~2重量部、より好ましくは0.02~2重量部、さらに好ましくは0.03~1重量部、最も好ましくは0.05~0.5重量部である。

【0107】

(VI) 離型剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、その成形時の生産性向上や成形品の歪みの低減を目的として、更に離型剤を配合することが好ましい。かかる離型剤としては公知のものが使用できる。例えば、飽和脂肪酸エステル、不飽和脂肪酸エステル、ポリオレフィン系ワックス(ポリエチレンワックス、1-アルケン重合体など。酸変性などの官能基含有化合物で変性されているものも使用できる)、シリコン化合物、フッ素化合物(ポリフルオロアルキルエーテルに代表されるフッ素オイルなど)、パラフィンワックス、蜜蝋などを挙げることができる。中でも好ましい離型剤として脂肪酸エステルが挙げられる。かかる脂肪酸エステルは、脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸とのエステルである。かかる脂肪族アルコールは1価アルコールであっても2価以上の多価アルコールであってもよい。また該アルコールの炭素数としては、3~32の範囲、より好適には5~30の範囲である。かかる一価アルコールとしては、例えばドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコサノール、テトラコサノール、セリルアルコール、およびトリアコンタノールなどが例示される。かかる多価アルコールとしては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ポリグリセロール(トリグリセロール~ヘキサグリセロール)、ジトリメチロールプロパン、キシリトール、ソルビトール、およびマンニトールなどが挙げられる。本発明の脂肪酸エステルにおいては多価アルコールがより好ましい。

【0108】

一方、脂肪族カルボン酸は炭素数3~32であることが好ましく、特に炭素数10~22の脂肪族カルボン酸が好ましい。該脂肪族カルボン酸としては、例えばデカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸(パルミチン酸)、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸(ステアリン酸)、ノナデカン酸、ベヘン酸、イコサン酸、およびドコサン酸などの飽和脂肪族カルボン酸、並びにパルミ

10

20

30

40

50

トレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコセン酸、エイコサペンタエン酸、およびセトレイン酸などの不飽和脂肪族カルボン酸を挙げることができる。上記の中でも脂肪族カルボン酸は、炭素原子数14~20であるものが好ましい。なかでも飽和脂肪族カルボン酸が好ましい。特にステアリン酸およびパルミチン酸が好ましい。

【0109】

ステアリン酸やパルミチン酸など上記の脂肪族カルボン酸は通常、牛脂や豚脂などに代表される動物性油脂およびパーム油やサンフラワー油に代表される植物性油脂などの天然油脂類から製造されるため、これらの脂肪族カルボン酸は、通常炭素原子数の異なる他のカルボン酸成分を含む混合物である。したがって本発明の脂肪酸エステル製造において、かかる天然油脂類から製造され、他のカルボン酸成分を含む混合物の形態からなる脂肪族カルボン酸、殊にステアリン酸やパルミチン酸が好ましく使用される。

10

【0110】

本発明の脂肪酸エステルは、部分エステルおよび全エステル（フルエステル）のいずれであってもよい。しかしながら部分エステルでは通常水酸基価が高くなり高温時の樹脂の分解などを誘発しやすいことから、より好適にはフルエステルである。本発明の脂肪酸エステルにおける酸価は、熱安定性の点から好ましく20以下、より好ましくは4~20の範囲、更に好ましくは4~12の範囲である。尚、酸価は実質的に0を取り得る。また脂肪酸エステルの水酸基価は、0.1~30の範囲がより好ましい。更にヨウ素価は、10以下が好ましい。尚、ヨウ素価は実質的に0を取り得る。これらの特性はJIS K 0070に規定された方法により求めることができる。

20

【0111】

離型剤の含有量は、A成分100重量部に対し、好ましくは0.005~2重量部、より好ましくは0.01~1重量部、更に好ましくは0.05~0.5重量部である。かかる範囲においては、ポリカーボネート樹脂組成物は良好な離型性および離口性性を有する。特にかかる量の脂肪酸エステルは良好な色相を損なうことなく良好な離型性および離口性性を有するポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【0112】

(VII) 上記以外の他の成分

上記以外にも本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、成形品に種々の機能の付与や特性改善のために、それ自体知られた添加物を少割合配合することができる。これら添加物は本発明の目的を損なわない限り、通常の配合量である。

30

かかる添加剤としては、摺動剤（例えばPTFE粒子）、着色剤（例えばカーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、染料）、光拡散剤（例えばアクリル架橋粒子、シリコーン架橋粒子、炭酸カルシウム粒子）、蛍光染料、蛍光増白剤、光安定剤（ヒンダードアミン化合物に代表される）、無機系蛍光体（例えばアルミン酸塩を母結晶とする蛍光体）、帯電防止剤、結晶核剤、無機および有機の抗菌剤、光触媒系防汚剤（例えば微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛）、流動改質剤、ラジカル発生剤、赤外線吸収剤（熱線吸収剤）、並びにフォトクロミック剤などが挙げられる。

【0113】

(ポリカーボネート樹脂組成物の製造)

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造に当たっては、その製造方法は特に限定されるものではない。しかしながらシリコーンオイルの良好な分散性を達成するため、本発明の樹脂組成物の好ましい製造方法は、二軸押出機の如き多軸押出機を用いて各成分を溶解混練する方法である。

40

【0114】

二軸押出機の代表的な例としては、ZSK（Werner & Pfleiderer社製、商品名）を挙げることができる。同様のタイプの具体例としてはTEX（（株）日本製鋼所製、商品名）、TEM（東芝機械（株）製、商品名）、KTX（（株）神戸製鋼所製、商品名）などを挙げることができる。その他、FCM（Farrel社製、商品名）、Ko-Kneader（Buss社製、商品名）、およびDSM（Krauss-M

50

a f f e i 社製、商品名)などの熔融混練機も具体例として挙げる事ができる。上記の中でも Z S K に代表されるタイプがより好ましい。かかる Z S K タイプの二軸押出機においてそのスクリューは、完全噛合い型であり、スクリューは長さやピッチの異なる各種のスクリューセグメント、および幅の異なる各種のニーディングディスク(またそれに相当する混練用セグメント)からなるものである。

【 0 1 1 5 】

二軸押出機においてより好ましい態様は次の通りである。スクリュー形状は 1 条、2 条、および 3 条のネジスクリューを使用することができ、特に熔融樹脂の搬送能力やせん断混練能力の両方の適用範囲が広い 2 条ネジスクリューが好ましく使用できる。二軸押出機におけるスクリューの長さ(L)と直径(D)との比(L/D)は、20~45が好ましく、更に28~42が好ましい。L/Dが大きい方が均質な分散が達成されやすい一方、大きすぎる場合には熱劣化により樹脂の分解が起こりやすい。スクリューには混練性を上げるためのニーディングディスクセグメント(またはそれに相当する混練セグメント)から構成された混練ゾーンを1個所以上有することが必要であり、1~3箇所有することが好ましい。

10

【 0 1 1 6 】

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

20

【 0 1 1 7 】

更に B 成分 ~ D 成分およびその他添加剤(以下の例示において単に“添加剤”と称する)の押出機への供給方法は特に限定されないが、以下の方法が代表的に例示される。(i)添加剤をポリカーボネート樹脂とは独立して押出機中に供給する方法。(ii)添加剤とポリカーボネート樹脂粉末とをスーパーミキサーなどの混合機を用いて予備混合した後、押出機に供給する方法。(iii)添加剤とポリカーボネート樹脂とを予め熔融混練してマスターペレット化する方法。

30

【 0 1 1 8 】

上記方法(iii)の1つは、必要な原材料を全て予備混合して押出機に供給する方法である。また他の方法は、添加剤が高濃度に配合されたマスター剤を作成し、該マスター剤を独立にまたは残りのポリカーボネート樹脂と更に予備混合した後、押出機に供給する方法である。尚、該マスター剤は、粉末形態および該粉末を圧縮造粒などした形態のいずれも選択できる。また他の予備混合の手段は、例えばナウターミキサー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、および押出混合機などがあるが、スーパーミキサーのような高速攪拌型の混合機が好ましい。更に他の予備混合の方法は、例えばポリカーボネート樹脂と添加剤を溶媒中に均一分散させた溶液とした後、該溶媒を除去する方法である。

40

【 0 1 1 9 】

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

50

円柱である。かかる円柱の直径は好ましくは1～5 mm、より好ましくは1.5～4 mm、さらに好ましくは2～3.3 mmである。一方、円柱の長さは好ましくは1～30 mm、より好ましくは2～5 mm、さらに好ましくは2.5～3.5 mmである。

【0120】

(本発明の樹脂組成物からなる成形品について)

上記の如く得られた本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は通常前記の如く製造されたペレットを射出成形して各種製品を製造することができる。更にペレットを経由することなく、押出機で溶融混練された樹脂を直接シート、フィルム、異型押出成形品、ダイレクトブロー成形品、および射出成形品にすることも可能である。

【0121】

かかる射出成形においては、通常の成形方法だけでなく、適宜目的に応じて、射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出成形、発泡成形(超臨界流体の注入によるものを含む)、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形などの射出成形法を用いて成形品を得ることができる。これら各種成形法の利点は既に広く知られるところである。また成形はコールドランナー方式およびホットランナー方式のいずれも選択することができる。

【0122】

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

【0123】

これにより優れた透明性および耐擦傷性、難燃性を有するポリカーボネート樹脂組成物の成形品が提供される。即ち、本発明によれば、(A)芳香族ポリカーボネート樹脂(A成分)100重量部に対して、(B)屈折率(n_d)が1.42～1.65であるフェニル基含有シリコンオイル(B成分)0.05～3.0重量部、および(C)難燃剤(C成分)0.01～2.0重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を溶融成形してなる成形品が提供される。

【0124】

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

【発明の効果】**【0125】**

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、透明性に優れ、更に優れた耐擦傷性と、且つ優れた難燃性とを有することから、各種電子・電気機器(特にテレビ用のベゼル)、OA機器、車両部品、機械部品、その他農業資材、搬送容器、遊戯具および雑貨などの各種用途に有用であり、その奏する産業上の効果は格別である。

【図面の簡単な説明】**【0126】**

【図1】実施例において使用したベゼルを模した成形品の表側斜視概要図である(縦250 mm×横300 mm×幅40 mm×縁の高さ10 mm、厚み2.0 mm)。

【図2】実施例において使用したピンゲートで成形した成形品の表面側正面概要図であり、耐擦傷性、透明性測定用サンプルの切り出し部分を示す。

10

20

30

40

50

【図3】実施例において使用したベゼルを模した成形品の裏面側正面概要図であり、リブ付ボスがある様子を示す。(ボスの形状：外径が6.5mm、内径が2.5mm、高さ10mm)

【発明を実施するための形態】

【0127】

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

【実施例】

【0128】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。なお、評価は下記の方法によった。

(1) 耐擦傷性：評価機器として(株)オリエンテック製往復動摩擦摩耗試験機AFT-15Mを使用した。直径10mm、長さ30mmの円柱の先端に帝人(株)製あっちこっちふきんを取り付けた試験片(材質：ポリエステル50%、ナイロン50%)を固定側試験片ホルダーに装着した。

一方得られたペレットを100で6時間熱風乾燥機により乾燥した後、射出成形機(住友重機械工業(株)製SG-150U)により、図1に示すベゼル成形品(ほぼ均一な肉厚であり、その平均肉厚は2.0mmである)を、シリンダー温度260、金型温度60、射出速度は30mm/secにて成形を行った。なお、ベゼル成形品のゲートは4点ピンゲート(ゲート径1.5mm、断面積1.77mm²)で実施した。次にかかる成形品より成形板(長さ40mm×幅50mm)を切り出し、かかる成形板を往復動作する台座上に固定した。上記試験片の先端部分にかかる成形板平面部分に、試験片の円柱軸方向と成形板の平面法線方向が平行となる状態で200g負荷荷重をかけた状態で接触させた。かかる接触状態で、23、相対湿度50%RHの雰囲気中で平面内の1直線上を1往復2秒の割合で片道10mmの距離を50回往復動作させ、試験後の成形板の表面状態を2,000~4,000lxの人工光源下(ISO/FDIS 3668に基づく)で30cmの距離から傷の有無を目視で判断した。

なお評価は下記の基準に従って実施した。

：擦傷発生無 ：やや擦傷発生有 x：擦傷発生有

(2) 透明性：「(1)耐擦傷性」と同じ成形板を使用し、測定機に村上色彩技術研究所製反射・透過率計(HR-100型)を使用し、ASTM D-1003に準拠してヘーズを測定した。

(3) 難燃性：UL規格94の垂直燃焼試験を、厚み0.8mmおよび2.4mmで行いその等級を評価した。

【0129】

[実施例1~15、および比較例1~8]

ビスフェノールAとホスゲンから界面縮重合法により製造されたポリカーボネート樹脂パウダーに、表1~表2記載の各種添加剤を各配合量で配合し、ブレンダーにて混合した後、ペント式二軸押出機((株)日本製鋼所製：TEX30(完全かみ合い、同方向回転、2条ネジスクリュー))を用いて熔融混練しペレットを得た。添加剤はそれぞれ配合量の10倍の濃度で予めポリカーボネート樹脂パウダーとの予備混合物をヘンシェルミキサーを用いて作成した後、ブレンダーによる全体の混合を行った。押出条件は吐出量20kg/h、スクリュー回転数150rpm、ペントの真空度3kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで260とした。

【0130】

得られたペレットを100で6時間、熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、射出成形機を用いて、シリンダー温度260および金型温度60、並びに射速50mm/secの条件で、長さ125mm、幅13mm、厚さが0.8mmおよび2.4mmの難燃性評価用の成形板を成形した。なお、射出成形機として住友重機械工業(株)製：SG-150Uを使用した。また、「(1)耐擦傷性」および「(2)透明性」に記載の方法で成形

10

20

30

40

50

板を作成した。得られた成形板の各評価結果を表1～表2に示した。

【0131】

なお、表1～表2中記号表記の各成分の内容は下記の通りである。

(A成分)

PC-1: ビスフェノールAおよび末端停止剤としてp-tert-ブチルフェノール、並びにホスゲンから界面重縮合法で合成した直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂パウダー(帝人化成(株)製: L-1225WS(商品名)、粘度平均分子量20,900)

PC-2: ビスフェノールAおよび末端停止剤としてp-tert-ブチルフェノール、並びにホスゲンから界面重縮合法で合成した直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂パウダー(帝人化成(株)製: パンライトL-1225WX(商品名)、粘度平均分子量19,700)

10

(B成分)

B-1: 屈折率(nd)が1.533のメチルフェニルシリコンオイル(東レダウコーニングシリコン(株)製、SH710)

(B成分の比較用)

B-2: 屈折率(nd)が1.404のジメチルシリコンオイル(東レダウコーニングシリコン(株)製、SH200)

(C成分)

C-1: ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)を主成分とするリン酸エステル(大八化学工業(株)製、CR-741(商品名))

20

C-2: メガファックF-114P(商品名)(大日本インキ化学(株)製、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩)

(D成分)

D-1: ポリフロンMPA FA500(商品名)(ダイキン工業(株)製、ポリテトラフルオロエチレン)

D-2: ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 メタブレン A3750(商品名)(三菱レイヨン(株)製、該ポリテトラフルオロエチレン系混合体は、ポリテトラフルオロエチレンおよびアクリル系共重合体からなる混合物(ポリテトラフルオロエチレン含有量50重量%))

(その他)

30

SL: リケマールSL900(商品名)(理研ビタミン(株)製飽和脂肪酸エステル系離型剤)

TMP: TMP(商品名)(大八化学工業(株)製リン系安定剤)

【0132】

【 表 1 】

項目	組成	単位	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A成分	PC-1		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	B成分	重量部	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	2		0.2		4
	B成分比較用											0.2	
	C成分	重量部	1	7	7	5	7	15	15	7			7
	SL	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	TMP	重量部	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
耐擦傷性	目視	-	○	○	○	○	○	○	○	x	○	○	○
	ヘイズ	-	2	2	8	8	8	8	20	2	2	50	50
	0.8mm	-	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	Not-V	V-2	V-2

【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

項目	組成	単位	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	参考例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	
A成分	PC-1		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	PC-2				100										
	B成分	B-1	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5		0.2		
		B-2												0.2	0.2
	B成分比較用	C-1	重量部	5	7	7	7		5	7	15	7		7	25
		C-2						0.1							
	D成分	D-1	重量部	0.05	0.08				0.1			0.08		0.08	0.08
		D-2				0.16	0.16	0.16		0.2	0.5				
	その他	SL	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		TMP	重量部	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
項目	耐擦傷性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	x	○	○	○	
	透明性	-	20	22	25	25	25	28	30	40	22	2	65	22	
	難燃性	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	Not-V	V-0	V-2	

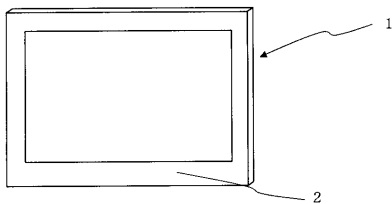
上記表 1 ~ 表 2 から明らかなように、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は透明で且つ耐擦傷性に優れ、更に優れた難燃性を有することが分かる。

【符号の説明】

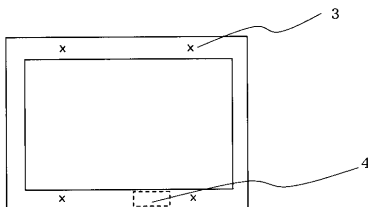
【 0 1 3 5 】

- 1 ベゼルを模した成形品本体
- 2 鏡面部
- 3 ゲート（ピンゲート 4 個所 1 . 5 mm ）
- 4 耐擦傷試験用サンプル切り出し位置
- 5 リブ付ボス（外径が 6 . 5 mm、内径が 2 . 5 mm、高さ 1 0 mm ）

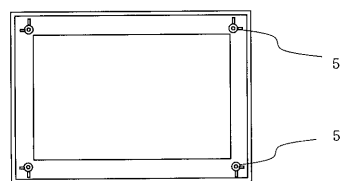
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平6 - 306265 (JP, A)
特開2008 - 297425 (JP, A)
特開2002 - 220526 (JP, A)
特開平9 - 87504 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 69/00