

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-524721

(P2005-524721A)

(43) 公表日 平成17年8月18日(2005.8.18)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 69/00
C08K 5/315
C08K 5/42
C08K 5/5435

F 1

C08L 69/00
C08K 5/315
C08K 5/42
C08K 5/5435

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-521709 (P2003-521709)
(86) (22) 出願日 平成14年7月29日 (2002.7.29)
(85) 翻訳文提出日 平成16年4月19日 (2004.4.19)
(86) 國際出願番号 PCT/US2002/024151
(87) 國際公開番号 WO2003/016389
(87) 國際公開日 平成15年2月27日 (2003.2.27)
(31) 優先権主張番号 09/932,914
(32) 優先日 平成13年8月20日 (2001.8.20)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、リバーロード、1番
(74) 代理人 100093908
弁理士 松本 研一
(74) 代理人 100105588
弁理士 小倉 博
(74) 代理人 100106541
弁理士 伊藤 信和
(74) 代理人 100129779
弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シアノアクリル酸エステルを含む耐候性の向上した難燃性ポリカーボネート組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐候性の向上した非塩素・非臭素系難燃性ポリカーボネート組成物の提供。

【解決手段】 本発明は、1種以上のシアノアクリル酸エステルを含んでなる耐候性の向上した難燃性ポリカーボネート組成物に関する。本発明は、シアノアクリル酸エステルを配合することでポリカーボネート組成物の難燃性及び耐候性を向上させる方法にも関する。最後に本発明は、シアノアクリル酸エステルを含んでなる難燃性ポリカーボネート組成物から製造した物品にも関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) ポリカーボネート配合物及び(b)シアノアクリル酸エステルを含んでなる透明な耐火性ポリカーボネート組成物。

【請求項 2】

ポリカーボネート配合物が、5000～100000の分子量を有するポリカーボネートを含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

ポリカーボネートが約10000～約65000の平均分子量を有する、請求項2記載の組成物。

10

【請求項 4】

ポリカーボネートが約15000～約35000の平均分子量を有する、請求項3記載の組成物。

【請求項 5】

さらに、無機プロトン酸のアルカリ金属塩、無機プロトン酸のアルカリ土類金属塩、有機ブレンステッド酸のアルカリ金属塩及び有機ブレンステッド酸のアルカリ土類金属塩からなる群から選択される塩系難燃剤を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 6】

塩系難燃剤がスルホン酸塩である、請求項5記載のポリカーボネート組成物。

【請求項 7】

スルホン酸塩が、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム及びペルフルオロブタンスルホン酸カリウムからなる群から選択される、請求項5記載の組成物。

20

【請求項 8】

シアノアクリル酸エステルが、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、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート及び2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートからなる群から選択される、請求項1記載の組成物。

【請求項 9】

さらにフェニルシロキサンを含む、請求項1記載の組成物。

30

【請求項 10】

さらにフェニルシロキサン及びスルホン酸塩を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 11】

フェニルシロキサンが、ポリ(メチルフェニルシロキサン)及びオクタフェニルシクロテトラシロキサンからなる群から選択される、請求項9記載の組成物。

【請求項 12】

ポリ(メチルフェニルシロキサン)が約1～約300センチストークスの粘度を有する、請求項9記載の組成物。

【請求項 13】

シアノアクリル酸エステルが、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)プロパンである、請求項1記載の組成物。

40

【請求項 14】

シアノアクリル酸エステルがエチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートである、請求項1記載の組成物。

【請求項 15】

シアノアクリル酸エステルが2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートである、請求項1記載の組成物。

【請求項 16】

当該組成物が実質的に塩素を含まない、請求項1記載の組成物。

50

【請求項 17】

当該組成物が実質的に臭素を含まない、請求項1記載の組成物。

【請求項 18】

当該組成物が、2.6ミリメートル以上の厚さで難燃性に関するUL94 V0等級を有する、請求項1記載の組成物。

【請求項 19】

当該組成物が、シアノアクリル酸エステルを含まないポリカーボネート組成物に比べて向上した難燃性を有する、請求項1記載の組成物。

【請求項 20】

当該組成物が、シアノアクリル酸エステルを含まないポリカーボネート組成物に比べて向上した耐候性及び難燃性を有する、請求項1記載の組成物。 10

【請求項 21】

ポリカーボネート配合物が70~99.9重量%の量で存在し、シアノアクリル酸エステルが0.01~1.0重量%の量で存在する、請求項1記載の組成物。

【請求項 22】

ポリカーボネート配合物が70~99.9重量%の量で存在し、シアノアクリル酸エステルが0.01~0.5重量%の量で存在する、請求項1記載の組成物。

【請求項 23】

ポリカーボネート組成物の難燃性を向上させる方法であって、該ポリカーボネート組成物を製造するためのポリカーボネート配合物に、シアノアクリル酸エステルを含まないポリカーボネート組成物の難燃性に比べて該ポリカーボネート組成物の難燃性を向上させるのに有効な量のシアノアクリル酸エステルを添加することを含んでなる方法。 20

【請求項 24】

ポリカーボネート組成物の耐候性及び難燃性を向上させる方法であって、該ポリカーボネート組成物を製造するためのポリカーボネート配合物に、シアノアクリル酸エステルを含まないポリカーボネート組成物の耐候性に比べて該ポリカーボネート組成物の耐候性及び難燃性を向上させるのに有効な量のシアノアクリル酸エステルを添加することを含んでなる方法。

【請求項 25】

請求項1記載のポリカーボネート組成物を含んでなる製品。 30

【請求項 26】

請求項23記載の方法で製造したポリカーボネート組成物を含んでなる製品。

【請求項 27】

請求項24記載の方法で製造したポリカーボネート組成物を含んでなる製品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、1種以上のシアノアクリル酸エステルを含む耐候性の向上した難燃性ポリカーボネート組成物に関する。本発明は、ポリカーボネート組成物の難燃性及び耐候性を向上させる方法にも関する。また、本発明は、シアノアクリル酸エステルを含む難燃性ポリカーボネート組成物から製造した物品にも関する。 40

【背景技術】**【0002】**

各種プラスチックが熱又は火炎に暴露される可能性がある用途においては、防火性、耐火性及び/又は難燃性材料に対する要望が一段と高まっている。大半のポリマー組成物では、最終製品に難燃性を付与するための物質を組成物に添加する必要がある。難燃性材料及び難燃性を付与するための添加剤は、電気・電子機器用ハウジング及び絶縁材などの用途に特に有用である。難燃性を付与するため従前使用されてきた物質の例は、臭素化樹脂、酸化アンチモン充填材及び有機リン酸エステルである。従前、難燃性の付与は、主に、ハロゲン系難燃剤、特に臭素系及び塩素系難燃剤を各種プラスチック組成物に配合するこ 50

とで行われてきた。

【0003】

様々な環境団体から指摘されている通り、かかるハロゲン化難燃剤の使用に関する周知でしかも重大な問題となりかねない欠点は、組成物が高温に加熱されると有害又は有毒ガスが放出されかねないことである。したがって、環境にやさしい難燃剤系が含ハロゲン難燃剤系よりも好ましい。

【0004】

シアノアクリル酸エステルは、様々な性質を付与するためのプラスチック添加剤として公知である。例えば、ある種のシアノアクリル酸エステルは光安定剤として有用である。米国特許第5821380号、同第3215725号及びドイツ特許出願公開第4122475号には、光、酸素及び熱の作用から塗料又はプラスチックを安定化する目的でプラスチック及び/又は塗料に用いられる新規な構造の2-シアノアクリル酸エステルが教示されている。米国特許第5821380号、同第3215725号及びドイツ特許出願公開第4122475号のシアノアクリル酸エステル及び組成物に関する記載内容は、本発明のポリカーボネート組成物での使用に関して、援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【0005】

ある種のポリシロキサンは、ポリカーボネート材料を始めとする数多くのプラスチックに耐火性を付与することが知られている。こうしたポリシロキサンは通常スルホン酸塩との組合せで使用される。

【0006】

電気関連に使用される材料に関する様々な燃焼性及び難燃性試験がUnderwriters Laboratories Laboratoriesによって開発されている。UL評価は影響力が強く、難燃性が必要とされる用途にUL難燃性評価をもたないポリマー組成物が購入されることはないであろう。UL燃焼試験はUL-94と呼ばれており、この試験法で試験した組成物は試験結果に応じてV-0(難燃性が最も高い)、V-1又はV-2(難燃性が最も低い)の評価が与えられる。

【特許文献1】米国特許第5821380号

【特許文献2】米国特許第3215725号

【特許文献3】ドイツ特許出願公開第4122475号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

望ましいのは、耐候性の向上した非塩素・非臭素系難燃性ポリカーボネート組成物である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、エコフレンドリーなポリカーボネート材料にシアノアクリル酸エステルUV吸収剤を用いると燃焼特性が大幅に向上するという予想外の知見を得た。UV吸収剤を含まない対照ポリカーボネート配合物及びベンゾトリアゾール系UV吸収剤を含む対照ポリカーボネート配合物に比べ、優れた難燃性が得られる。本明細書では、耐候性の向上した非塩素・非臭素系難燃性ポリカーボネート組成物について開示する。

【0009】

従来技術の上記その他の短所及び欠点は、特に1種以上のシアノアクリル酸エステルを配合した本発明の難燃性ポリカーボネート組成物によって解消又は軽減される。

【0010】

特に、本発明は、難燃性と向上した耐候性と視覚的透明性を呈し、従来の難燃性ポリカーボネート組成物の加熱時の放出物に比べ、高温加熱時の毒性が低減したポリカーボネート組成物を提供する。

【0011】

10

20

20

30

40

50

さらに具体的には、本発明は含塩素又は含臭素添加剤を使用せずに U L - 9 4 の V 0 規格に合格する難燃性を有するポリカーボネート組成物であって、1種以上の市販スルホン酸塩と、1種以上の市販シロキサンと、特に限定されないが B A S F 社から市販の U v i n u l 3 0 3 5 、 U v i n u l 3 0 3 0 又は U v i n u l 3 0 3 9 のような1種以上の市販シアノアクリル酸エステルとを含むポリカーボネート組成物を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

1種以上のシアノアクリル酸エステルを含む本発明の難燃性ポリカーボネート組成物は、視覚的に透明で、塩素も臭素も含まず、さらに1種以上の相乗難燃剤が配合されている。有用な相乗難燃剤は塩系難燃剤であり、例えば無機プロトン酸及び炭素原子数1以上の有機ブレンステッド酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩などである。これらの塩は塩素及び／又は臭素を含有すべきでない。好ましくは、塩系難燃剤はスルホン酸塩であり、さらに好ましくはジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム(K S S)、ペルフルオロブタンスルホン酸カリウム(R i m a r 塩)、さらにはこれらの塩の1種以上を含む組合せからなる群から選択される。他の相乗難燃剤は、ポリ(フェニルメチルシロキサン)及びオクタフェニルテトラシクロシロキサンのようなフェニルポリシロキサンである。

【0013】

本発明の一実施形態では、(a)ポリカーボネート及び(b)シアノアクリル酸エステルを含んでなる透明な難燃性で低燃焼毒性のポリカーボネート組成物が提供される。別の実施形態では、ポリカーボネート組成物はさらに(c)スルホン酸塩及び(d)シロキサンを含む。

【0014】

本明細書中で「低燃焼毒性」とは、燃焼時に放出される煙の毒性の一因となりかねない臭素系及び／又は塩素系添加剤が存在しないことを意味する。

【0015】

好ましい実施形態では、本発明は、(a)臭素も塩素も含まないポリカーボネート、(b)シアノアクリル酸エステル、(c)スルホン酸カリウム塩及び(d)分子量約120～約150000、最も好ましくは120～150のフェニルシロキサンを含む透明ポリカーボネート組成物を提供する。本発明で有用なフェニルシロキサンとしては、G E Bay e r S i l i c o n e s 社から市販の「 P D 5 」及び「 S R 4 7 6 」又はD o w Corning 社から市販の同様の材料のようなポリ(メチルフェニルシロキサン)が挙げられるが、これらに限定されない。

【0016】

本発明で有用なスルホン酸塩としては、特に限定されないが、3 M 社及び Bay e r 社から市販のペルフルオロブタンスルホン酸カリウム、並びに Seal S a n d s 社から市販のジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウムのようなスルホン酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩が挙げられる。

【0017】

本発明で有用なシアノアクリル酸エステルとしては、特に限定されないが、B A S F 社から市販の U v i n u l 3 0 3 0 、 U v i n u l 3 0 3 5 及び U v i n u l 3 0 3 9 が挙げられる。

【0018】

本発明は、ポリカーボネート組成物の難燃性及び耐候性を向上させる方法にも関する。そこで、一実施形態では、本発明は、(a) 8 9 ~ 9 9 . 9 重量%存在するポリカーボネート、(b) 0 . 0 1 ~ 0 . 5 重量%存在する1種以上のシアノアクリル酸エステル、(c) 0 . 0 1 ~ 0 . 5 重量%存在する1種以上のスルホン酸塩及び(d) 0 . 0 1 ~ 1 . 0 重量%存在する1種以上のシロキサンを含む組成物を提供する。

【0019】

本発明の組成物では、例えば C i b a 社の I r g a p h o s 1 6 8 のようなトリス(

10

20

30

40

50

2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトを始めとする熱安定剤を使用できる。

【0020】

また、特に限定されないが、Henkel社のLoxio1として知られるペンタエリトリトールテトラステアレート(PEETS)のような離型剤も本発明で有用である。

【0021】

本発明の重要な特徴として、ポリカーボネートは実質的にハロゲンを含まない。本明細書中で「実質的にハロゲンを含まない」とは、燃焼時に有毒な煙を生じるのに不十分な量として定義される。一般に、ポリカーボネートに含まれるハロゲンは約1.0重量%未満、好ましくは約0.5重量%未満、最も好ましくは約0.2重量%未満である。

【0022】

本明細書中で用いる「ポリカーボネート」及び「ポリカーボネート組成物」という用語は、以下の式(I)の構造単位を有する組成物が包含される。

【0023】

【化1】



【0024】

式中、R¹基の総数の約60%以上は芳香族有機基であり、残りは脂肪族、脂環式又は芳香族基である。この種の基の非限定的な具体例は、-O-、-S-、-S(O)-、S(O₂)-、C(O)-、メチレン、シクロヘキシリメチレン、2-[2.2.1]-ビシクロヘプチリデン、エチリデン、イソプロピリデン、ネオペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデン及びアダマンチリデンである。

【0025】

ポリカーボネートは、一般に酸受容体及び分子量調節剤の存在下、ジヒドロキシ化合物をホスゲン、ハロホルムート、カーボネート又は炭酸エステルのようなカーボネート前駆体と反応させることによって製造することができる。有用な重合法として、界面重合法、溶融重合法及び再分配法がある。

【0026】

適当なジヒドロキシ化合物の非限定的な代表例を幾つか挙げると、米国特許第4217438号に化合物名又は式(一般式又は個々の式)で開示されているジヒドロキシ置換芳香族炭化水素がある。本発明で有用となり得るタイプの前駆体化合物の具体例の非包括的なリストには、以下のものがある。

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「ビスフェノールA」又は「BPA」という。)、

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-n-ブタン、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、

2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、

1,1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン、

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、及び

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン。

【0027】

ホモポリマーよりもカーボネートコポリマーを用いることが望まれる場合、ポリカーボネートの製造に2種以上のジヒドロキシ化合物を用いてもよいし、或いはジヒドロキシ化合物とグリコール又はヒドロキシ末端もしくは酸末端ポリエステル又は二塩基酸又はヒドロキシ酸とのコポリマーを用いてもよい。ポリアリーレート及びポリエステル-カーボネート樹脂又はこれらのブレンドも使用できる。枝分れポリカーボネートも有用であり、線状ポリカーボネートと枝分れポリカーボネートとのブレンドも有用である。枝分れポリカーボネートは重合時に枝分れ剤を添加することで製造できる。

【0028】

これらの枝分れ剤は3個以上の官能基を有する多官能有機化合物であればよく、官能基はヒドロキシル、カルボキシル、無水カルボキシル又はこれらの組合せとし得る。具体例としては、トリメリト酸、無水トリメリト酸、トリメリト酸トリクロライド、トリス-p-ヒドロキシフェニルエタン、イサチン-ビスフェノール、トリスフェノールTC(1,3,5-トリス((p-ヒドロキシフェニル)イソプロピル)ベンゼン)、トリスフェノールPA(4,4,1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エチル)-、-ジメチル(ベンジル)フェノール)、トリメシン酸及びベンゾフェノンテトラカルボン酸がある。枝分れ剤は約0.05~2.0重量%のレベルで添加すればよい。枝分れ剤及び枝分れポリカーボネートの製造方法は米国特許第3635895号及び同第4001184号に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。あらゆるタイプのポリカーボネート末端基が本発明の技術的範囲に属すると考えられる。

【0029】

好みしいタイプのポリカーボネートはビスフェノールA系のもので、ポリカーボネートの平均分子量は約5000~約100000、さらに好みしくは約10000~約65000、最も好みしくは約15000~約35000である。さらに、ポリカーボネートは好みしくは約4~約30cm³/10分の溶融粘度指数(MVI)を有する。本願において記載した分子量はゲルパーキューションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量である。

【0030】

本発明では、シアノアクリル酸エステルをポリカーボネート配合物に添加、混合、反応、導入その他の方法で接触させれば、燃焼毒性が低く、視覚的に透明な難燃性ポリカーボネート組成物を製造できる。本発明で特に有用なシアノアクリル酸エステルには、BASF社から市販のUvinul 3030として知られる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、BASF社から市販のUvinul 3035として知られるエチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、及びBASF社から市販のUvinul 3039として知られる2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートがあるが、これらに限定されない。

【0031】

本発明のポリカーボネート組成物で有用なその他のシアノアクリル酸エステルには、以下の一般式のものがある。



式中、R¹及びR²は各々水素又は1以上の同素芳香核もしくは複素芳香核をもつ同素環系もしくは複素環系を有する基であるが、R¹又はR²基の1以上は水素以外のものでなければならず、nは1~10であり、Xは脂肪族である。

【0032】

好みしい2-シアノアクリル酸エステルは、上記の基の3個以下、特に好みしくは1つが水素、C₁~C₄アルキル、シアノ、ヒドロキシル、アセチル、C₁~C₅アルコキシ、C₁~C₈アルコキシカルボニル又はシクロヘキソキシカルボニルで、残りの基が水素であるものである。

【0033】

特に好みしい2-シアノアクリル酸エステルは、1以上の基がヒドロキシル、メトキシ

10

20

30

40

50

、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ又はtert-ブトキシであるものであるが、その理由はかかる4-置換フェニル基が化合物の安定化作用に寄与するからである。

【0034】

本発明のポリカーボネート組成物は、この種の樹脂組成物に通常配合される各種添加剤を含んでいてもよい。かかる添加剤には、例えば充填剤又は補強材、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、帯電防止剤、離型剤、追加の樹脂、発泡剤などがある。充填剤又は補強材の具体例には、ガラス纖維、ガラスピーツ、炭素纖維、シリカ、タルク及び炭酸カルシウムがある。熱安定剤の具体例には、トリフェニルホスファイト、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(混成モノ-及びジ-ノニルフェニル)ホスファイト、ジメチルベンゼンホスホネート及びトリメチルホスフェートがある。酸化防止剤の具体例には、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*er-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート及びペンタエリトリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*er-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]がある。光安定剤の具体例には、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-*t*er-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール及び2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノンがある。可塑剤の具体例には、ジオクチル-4,5-エポキシ-ヘキサヒドロフタレート、トリス(オクトキシカルボニルエチル)イソシアヌレート、トリステアリン及びエポキシ化大豆油がある。帯電防止剤の具体例には、グリセロールモノステアレート、ステアリルスルホン酸ナトリウム及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムがある。離型剤の具体例には、ペンタエリトリトルテトラステアレート、ステアリン酸ステアリル、蜜蠟、モンタンワックス及びパラフィンワックスがある。他の樹脂の具体例には、ポリブロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート及びポリフェニレンオキシドがあるが、これらに限定されない。上述の添加剤の任意の組合せも使用できる。かかる添加剤は、組成物を製造するための諸成分の混合時の適当な段階で混合すればよい。

【0035】

本発明の透明な難燃性シアノアクリル酸エステル改質ポリカーボネート組成物を製造するには、公知の混合法又はブレンディング法を用いて、ポリカーボネート樹脂又はポリカーボネート樹脂前駆体と1種以上のシアノアクリル酸エステル、その他ポリ(メチルフェニルシロキサン)もしくはオクタフェニルテトラシクロシロキサン及び/又は溶液中もしくはメルトの形態のホスホネート系難燃剤のような添加剤を、均質に混合するか他の方法で接触させればよい。典型的には、予備混合段階と溶融混合段階という2つの別個の混合段階が存在する。予備混合段階では成分を混合する。この予備混合段階は通例、タンブラー-ミキサー又はリボンブレンダーを用いて実施される。ただし、所望に応じて、ヘンシェルミキサー又は同様の強力混合装置のような高剪断ミキサーを用いて予備混合物を製造してもよい。予備混合段階に続いて溶融混合段階を行わなければならないが、この段階では予備混合物を溶融してメルトとして再度混合する。別法として、予備混合段階を省いて、単に原料を個々の供給系から溶融混合装置(押出機等)の供給部に直接加えてもよい。溶融混合段階では、成分を通例单軸又は二軸押出機で溶融混練してペレットとして押出す。

【0036】

本発明の幾つかの実施例では、厚さ2.6mmでUL94-V0難燃性評価を有するシアノアクリル酸エステル改質ポリカーボネート組成物が得られる。

【実施例】

【0037】

実施例

難燃性及び視覚的透明性

1. ポリメチルフェニルシロキサン(PD5)とスルホン酸塩系相乗難燃剤(KSS)を含む处方に基づく線状低粘度ポリカーボネートの難燃性に与えるシアノアクリル酸エステルの影響を評価する実験を行った。この例において、対照例1及び対照例2はシアノア

10

20

30

40

50

クリル酸エステルを含まない従来のポリカーボネート組成物の代表例であり、実施例1及び実施例2はポリカーボネート組成物にシアノアクリル酸エステルを配合した本発明の組成物の代表例である。

【0038】

【表1】

重量パーセント

<u>組成</u>	<u>対照例1</u>	<u>対照例2</u>	<u>実施例1</u>	<u>実施例2</u>	
ポリカーボネート	98.6	98.45	98.45	98.45	
PD5	0.7	0.7	0.7	0.7	10
KSS	0.25	0.25	0.25	0.25	
Cyasorb 5411		0.15			
Uvinul 3039				0.15	
Uvinul 3035			0.15		
PETS	0.35	0.35	0.35	0.35	
Irgaphos 168	0.1	0.1	0.1	0.1	
溶融粘度指数					20
(ISO 1133) 300°C					
1.2kg (cc/10min)	18.8	19.4	18.9	18.8	
各々4サンプルの燃焼性試験(1サンプルについて5枚の短冊状試験片を試験し、合計20枚の短冊状試験片を試験)					
2.6 mm での UL94	1×V0 3×V2	4×V2 ----	3×V0 1×V2	2×V0 2×V2	
燃焼滴下物					30
燃焼滴下物の数	6	8	1	4	
視覚的透明性					
視覚的透明性の尺度としての%透過率 (ASTM D1003)					
3.2 mm	89.4	89.8	88.9	89.7	
2.5 mm	89.9	89.9	89.5	90.0	40
視覚的透明性の尺度としてのヘイズ					
(ASTM D1003)					
3.2 mm	2.6	2.1	2.7	2.3	
2.5 mm	2.1	2.0	2.3	2.1	

【0039】

この例は、実施例1及び実施例2で例示される本発明のポリカーボネート組成物が驚くべきことに向上したUL94性能を示すことを実証している。実施例1の4サンプルのうちの3サンプルが最高のV0評価を示し、実施例2の4サンプルのうちの2サンプルが最

高のV0評価を示した。これに対して、対照例1では4サンプルのうちの3サンプルがV2のUL94評価を示し、対照例2では4サンプルのうちの4サンプルがV2のUL94評価を示した。いずれの場合も、UL94-V2評価は、各サンプル当たり1以上の燃焼滴下物によるものである。対照例1及び対照例2での燃焼滴下物がそれぞれ6及び8という非常に望ましからざる結果に比べ、シアノアクリル酸エステルを用いた実施例1及び実施例2での燃焼滴下物はそれぞれ1及び4にすぎなかった。この例では、ASTM D1003に準じて測定した本発明のポリカーボネート組成物の視覚的透明性も例示されている。

【0040】

難燃性及び視覚的透明性

10

1. オクタフェニルシクロテトラシロキサン及びスルホン酸塩系相乗難燃剤Bayonet C4を含む処方に基づく線状ポリカーボネートの難燃性に与えるシアノアクリル酸エステルの影響を評価する実験を行った。この例において、対照例3及び対照例4はシアノアクリル酸エステルを含まない従来のポリカーボネート組成物の代表例であり、実施例3及び実施例4はポリカーボネート組成物にシアノアクリル酸エステルを配合した本発明の組成物の代表例である。

【0041】

【表2】
重量パーセント

<u>組成</u>	<u>対照例3</u>	<u>対照例4</u>	<u>実施例3</u>	<u>実施例4</u>
ポリカーボネート	99.37	99.22	99.22	99.22
オクタフェニルシクロ-	0.1	0.1	0.1	0.1
テトラシロキサン				
Bayowet C4	0.08	0.08	0.08	0.08
Cyasorb 5411	--	0.15	--	--
Uvinul 3039	--	--	--	0.15
Uvinul 3035	--	--	0.15	--
PETS	0.35	0.35	0.35	0.35
Irgaphos 168	0.1	0.1	0.1	0.1

各々4サンプルの燃焼性試験(1サンプルについて5枚の短冊状試験片を試験し、

合計20枚の短冊状試験片を試験)

3.2 mm での UL94	3×V0 1×V2	3×V0 1×V2	4×V0 ----	4×V0 ----
----------------	--------------	--------------	--------------	--------------

燃焼滴下物

燃焼滴下物の数	1	1	0	0
---------	---	---	---	---

溶融粘度指数 (ISO 1133)

300°C, 1.2kg (cc/10min)	17.8	18.2	18.2	18.3
-------------------------	------	------	------	------

視覚的透明性

(ASTM D1003)

3.2 mm	90.2	89.4	90.0	90.2
2.5 mm	90.5	90.1	90.4	90.4

視覚的透明性の尺度としてのヘイズ

(ASTM D1003)

3.2 mm	1.8	2.6	2.0	2.1
2.5 mm	1.6	2.1	1.7	1.8

【0042】

この例は、実施例3及び実施例4で例示される本発明のポリカーボネート組成物が驚くべきことに向上したUL94性能を示すことを実証している。実施例3及び実施例4の4サンプルのうちの4サンプルすべてが最高のV0評価を示した。これに対して、対照例3及び対照例4では4サンプルのうちの1サンプルがV2のUL94評価を示した。いずれの場合も、UL94-V2評価は、各サンプル当たり1つの燃焼滴下物によるものである。この例では、ASTM D1003に準じて測定した本発明のポリカーボネート組成物の視覚的透明性も例示されている。

10

20

30

40

50

【0043】

実施例

難燃性、人工耐候性及び視覚的透明性

2. ポリメチルフェニルシロキサン（PD5）及びスルホン酸塩系相乗難燃剤（KSS）を含む処方に基づく線状ポリカーボネートの難燃性に与えるシアノアクリル酸エステルの影響を評価する実験を行った。この例において、対照例5及び対照例6はシアノアクリル酸エステルを含まない従来のポリカーボネート組成物の代表例であり、実施例5はポリカーボネート組成物にシアノアクリル酸エステルを配合した本発明の組成物の代表例である。

【0044】

10

【表3】

重量パーセント

組成	対照例5	対照例6	実施例5
ポリカーボネート	98.6	98.45	98.45
PD5	0.7	0.7	0.7
KSS	0.25	0.25	0.25
Cyasorb 5411		0.15	
Uvinul 3035			0.15
PETS	0.35	0.35	0.35
Irgaphos 168	0.1	0.1	0.1

20

各々4サンプルの燃焼性試験(1サンプルについて5枚の短冊状試験片を試験し、合計20枚の短冊状試験片を試験)

3.2 mm での UL94	4×V0	4×V0	4×V0
1回目平均消炎時間(s)	0.50	0.65	0.25
2回目平均炎時間(s)	4.00	4.70	2.85

30

溶融粘度指数(ISO 1133)

300°C, 1.2kg (cc/10min)	20.7	21.3	20.2
-------------------------	------	------	------

視覚的透明性

視覚的透明性の尺度としての%透過率

(ASTM D1003)

40

3.2 mm	89.7	89.7	88.5
2.5 mm	90.0	90.0	89.3

【0045】

この例は、実施例5で例示される本発明のポリカーボネート組成物が驚くべきことに短い平均消炎時間にみられるように向上したUL94性能を示すことを実証している。実施例5での平均消炎時間は、対照例5及び対照例6での平均消炎時間よりも短い。実施例5における0.25秒の1回目平均消炎時間は、対照例5及び対照例6におけるそれぞれ0.50秒及び0.65秒の1回目平均消炎時間よりも格段に短い。実施例5における2.85秒の2回目平均消炎時間は、対照例5及び対照例6におけるそれぞれ4.00秒及び4.70秒の2回目平均消炎時間よりも格段に短い。

【0046】

50

耐候性データ

上記の実施例(3)から、対照例5、対照例6及び実施例5の試料を用いて耐候性試験用の2.5mm板状試験片を成形した。キセノン1200LM装置(ISO 4892、第2部、方法Aに準拠)において1500時間の暴露時間におよぶ対比可能な人工耐候性挙動を得るためにこれらの試験片を観察した。0.15%UV吸収剤の効果を、対照例5及び対照例6から成形した材料の耐候性と対比して、以下の表に示す。

【0047】

【表4】

黄色度(ASTM 1925)

暴露時間(hrs)	対照例5	対照例6	実施例5
0	2.3	2.5	3
51	6.2	3.1	3.3
96	8.6	3.8	3.9
124	12.1	5	5.3
331	16.8	7.2	8.2
427	18.7	8.4	9
664	22.7	9.6	10.8
826	26.7	10	10.9
958	29.3	11	12.2
1104	35.4	13	14.5
1475	46.2	16.6	18.4

【0048】

したがって、本発明の好ましい組成物は下記の通りである。

【0049】

【表5】

重量%

ポリカーボネート	89 – 99.9
シアノアクリル酸エステル	0.1 – 0.3
スルホン酸塩	0.05 – 0.3
フェニルシロキサン	0.1 – 1.0

【0050】

本明細書中で開示した本発明の詳細な説明及び実施例を参照すれば、本発明のその他の実施形態は当業者には明らかであろう。本明細書の詳細な説明及び実施例は例示にすぎず、本発明の技術的範囲及び要旨は特許請求の範囲に記載されている。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/24151
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/315 C08L69/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CHIBA, HISASHI ET AL: "Fire -resistant polycarbonate compositions with improved heat and light resistance" retrieved from STN Database accession no. 127:66721 XP002223424 abstract & JP 09 157512 A (DENKI KAGAKU KOGYO K. K., JAPAN) 17 June 1997 (1997-06-17) --- WO 01 16224 A (DOW CHEMICAL CO) 8 March 2001 (2001-03-08) --- claims 1,4,6,7 ---	1,8,14, 16,17, 19-24
X	---	1-4,8, 13,16, 17,21, 22,25
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 3 December 2002		Date of mailing of the international search report 20/12/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rose, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/24151
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 675 159 A (GEN ELECTRIC) 4 October 1995 (1995-10-04) claim 1 ---	1,21,22
X	US 4 242 381 A (GOOSSENS JOHN C ET AL) 30 December 1980 (1980-12-30) claims 1,11,15 ---	1,14,16, 17,21, 22,25
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TAKIGAWA, AKIO ET AL: "Abrasion- and weather-resistant coated polycarbonate moldings" retrieved from STN Database accession no. 115:281617 XP002223425 abstract & JP 03 168227 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD., JAPAN) 22 July 1991 (1991-07-22) ----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No PCT/US 02/24151	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
JP 9157512	A 17-06-1997	NONE			
WO 0116224	A 08-03-2001	AU 6624800 A		26-03-2001	
		BR 0013836 A		23-04-2002	
		CN 1371404 T		25-09-2002	
		EP 1216272 A2		26-06-2002	
		WO 0116224 A2		08-03-2001	
		US 6441071 B1		27-08-2002	
EP 0675159	A 04-10-1995	EP 0675159 A1		04-10-1995	
		JP 8041244 A		13-02-1996	
US 4242381	A 30-12-1980	AU 5750280 A		23-10-1980	
		BR 8002495 A		09-12-1980	
		CA 1165643 A1		17-04-1984	
		DE 3014581 A1		30-10-1980	
		FR 2454335 A1		14-11-1980	
		GB 2047569 A		03-12-1980	
		JP 55144033 A		10-11-1980	
		NL 8002218 A ,B,		21-10-1980	
JP 3168227	A 22-07-1991	NONE			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ゲーセンス , ヨハネス・マルチヌス

オランダ、エンエル - 4 6 2 4 ・ハーエン・ベルゲン・オプ・ゾーム、フォンデルラーン・ 6 6 番

(72)発明者 ヘルホーフト , ヘンドリック

オランダ、エンエル - 4 6 1 7 ・ヘーカー・ベルゲン・オプ・ゾーム、レメラーク・ 5 1 番

F ターム(参考) 4J002 CG001 CP032 ET006 EV257 EX038 FD136 FD137 FD138