

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6499581号
(P6499581)

(45) 発行日 平成31年4月10日 (2019. 4. 10)

(24) 登録日 平成31年3月22日 (2019. 3. 22)

(51) Int. Cl.

F I

CO8J 5/18 (2006.01)
 CO8L 69/00 (2006.01)
 CO8K 5/521 (2006.01)
 CO8K 5/5399 (2006.01)
 CO8K 3/04 (2006.01)

CO8J 5/18 C F D
 CO8L 69/00
 CO8K 5/521
 CO8K 5/5399
 CO8K 3/04

請求項の数 12 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-524001 (P2015-524001)
 (86) (22) 出願日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/066182
 (87) 国際公開番号 W02014/208423
 (87) 国際公開日 平成26年12月31日 (2014. 12. 31)
 審査請求日 平成29年3月8日 (2017. 3. 8)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-134331 (P2013-134331)
 (32) 優先日 平成25年6月26日 (2013. 6. 26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (73) 特許権者 597003516
 MGCフィルシート株式会社
 埼玉県所沢市三ヶ島4丁目2242番地
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100110663
 弁理士 杉山 共永
 (74) 代理人 100156476
 弁理士 潮 太朗
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性シートまたはフィルム、及びそれを用いた製品及びその製造方法

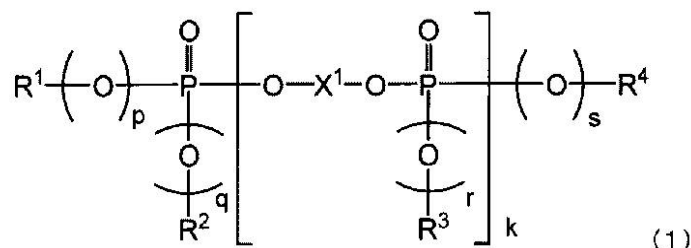
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、下記一般式(1)または(2)または(3)で示されるリン系難燃剤を含む難燃剤7～30質量部を含有するポリカーボネート樹脂組成物から成形される厚さ0.01～0.22mmのシートまたはフィルムであり、前記シートまたはフィルムの成形時における樹脂流動方向に垂直な方向(TD方向)の厚み分布が平均厚みの±9%以内に制御され、

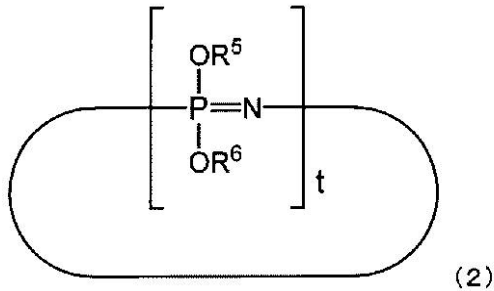
UL94規格における難燃性がV T M-0である難燃性シートまたはフィルム。

【化2】



[式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基、またはアルキル基で置換されていてよい炭素数6～20のアリール基を示し、 p 、 q 、 r および s は、それぞれ0または1であり、 k は1から5の整数であり、 X^1 はアリーレン基を示す。]

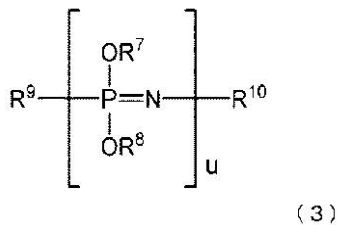
【化 3】



[式 (2) 中、 t は 3 ～ 25 の整数であり、 R^5 、及び R^6 は、同一又は異なっているとしてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。]

10

【化 4】



[式 (3) 中、 u は 3 ～ 10, 000 の整数であり、 R^9 は、 $-N=P(OR^7)_3$ 基、 $-N=P(OR^8)_3$ 基、 $-N=P(O)OR^7$ 基、 $-N=P(O)OR^8$ 基から選ばれる少なくとも 1 種を示し、 R^{10} は、 $-P(OR^7)_4$ 基、 $-P(OR^8)_4$ 基、 $-P(O)(OR^7)_2$ 基、 $-P(O)(OR^8)_2$ 基から選ばれる少なくとも 1 種を示す。 R^7 及び R^8 は、同一又は異なっているとしてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。]

20

【請求項 2】

前記ポリカーボネート樹脂組成物が、ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、1 種または 2 種以上の無機充填剤 12 質量部以下をさらに含有する、請求項 1 に記載の難燃性シートまたはフィルム。

【請求項 3】

前記ポリカーボネート樹脂組成物が、さらに、カーボンブラックを含有し、前記カーボンブラックの含有量が前記ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対して 0.0001 ～ 10 質量部であり、前記難燃性シートまたはフィルムの全光線透過率が 5 % 以下である請求項 2 に記載の難燃性シートまたはフィルム。

30

【請求項 4】

前記ポリカーボネート樹脂組成物が、ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、フイブリル化性能を有するフルオロポリマー 0.001 質量部以上 0.75 質量部以下をさらに含有する、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の難燃性シートまたはフィルム。

【請求項 5】

前記ポリカーボネート樹脂組成物が、酸化防止剤および紫外線吸収剤の群から選択される 1 種または 2 種以上の安定剤をさらに含有する、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の難燃性シートまたはフィルム。

40

【請求項 6】

前記難燃性シートまたはフィルムが、前記ポリカーボネート樹脂組成物を押出機により板状に押出して、冷却ロールで冷却することにより製造された請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の難燃性シートまたはフィルム。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の難燃性シートまたはフィルムを、内部に電池を収容するために箱型または袋型に加工した電池パック用ケース。

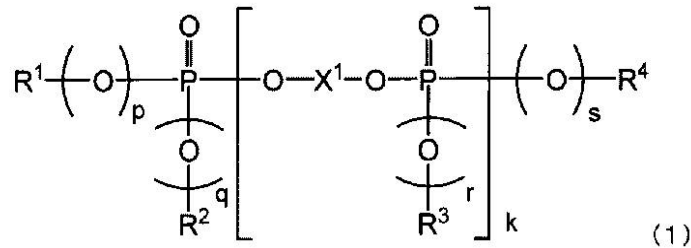
【請求項 8】

ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、下記一般式 (1) または (2) または (3)

50

）で示されるリン系難燃剤を含む難燃剤 7 ～ 30 質量部を含有するポリカーボネート樹脂組成物から成形される厚さ 0.01 ～ 0.25 mm のシートまたはフィルムであり、前記シートまたはフィルムの成形時における樹脂流動方向に垂直な方向（TD 方向）の厚み分布が平均厚みの ± 10 % 以内に制御された難燃性シートまたはフィルムを 2 枚重ね、四辺をヒートシールもしくは超音波溶着によりパウチ状袋型に加工して内部に電池を収容した、電池パック用ケース。

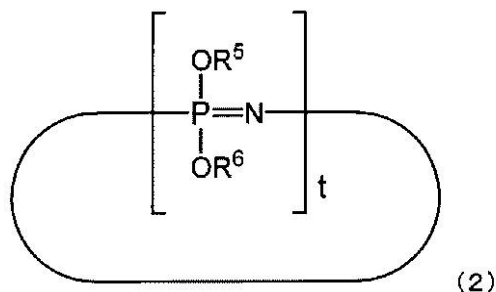
【化 5】



10

〔式（1）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、またはアルキル基で置換されているもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基を示し、 p 、 q 、 r および s は、それぞれ 0 または 1 であり、 k は 1 から 5 の整数であり、 X^1 はアリーレン基を示す。〕

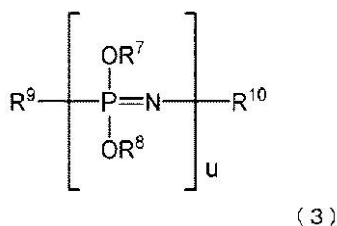
【化 6】



20

〔式（2）中、 t は 3 ～ 25 の整数であり、 R^5 、及び R^6 は、同一又は異なっているもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。〕

【化 7】



30

〔式（3）中、 u は 3 ～ 10,000 の整数であり、 R^9 は、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OR}^7)_3$ 基、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OR}^8)_3$ 基、 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OR}^7$ 基、 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OR}^8$ 基から選ばれる少なくとも 1 種を示し、 R^{10} は、 $-\text{P}(\text{OR}^7)_4$ 基、 $-\text{P}(\text{OR}^8)_4$ 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^7)_2$ 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^8)_2$ 基から選ばれる少なくとも 1 種を示す。 R^7 及び R^8 は、同一又は異なっているもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。〕

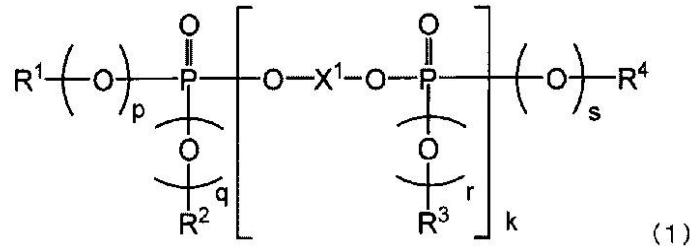
40

【請求項 9】

ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、下記一般式（1）または（2）または（3）で示されるリン系難燃剤を含む難燃剤 7 ～ 30 質量部を含有するポリカーボネート樹脂組成物から成形される厚さ 0.01 ～ 0.25 mm のシートまたはフィルムであり、前記シートまたはフィルムの成形時における樹脂流動方向に垂直な方向（TD 方向）の厚み分布が平均厚みの ± 10 % 以内に制御された難燃性シートまたはフィルムを折り畳み、三辺をヒートシールもしくは超音波溶着によりパウチ状袋型に加工して内部に電池を収容可能にした、電池パック用ケース。

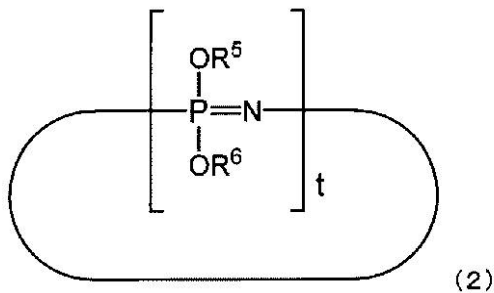
50

【化 8】



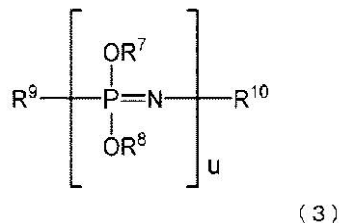
[式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基、またはアルキル基で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基を示し、 p 、 q 、 r および s は、それぞれ0または1であり、 k は1から5の整数であり、 X^1 はアリーレン基を示す。]

【化 9】



[式(2)中、 t は3～25の整数であり、 R^5 、及び R^6 は、同一又は異なっていてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。]

【化 10】

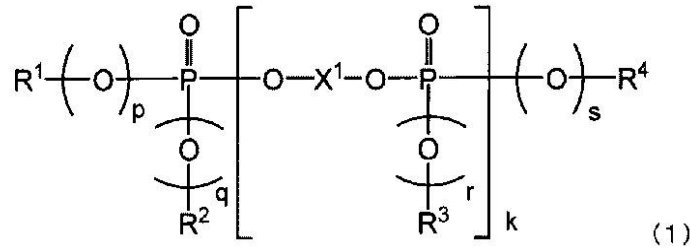


[式(3)中、 u は3～10、000の整数であり、 R^9 は、 $-N=P(OR^7)_3$ 基、 $-N=P(OR^8)_3$ 基、 $-N=P(O)OR^7$ 基、 $-N=P(O)OR^8$ 基から選ばれる少なくとも1種を示し、 R^{10} は、 $-P(OR^7)_4$ 基、 $-P(OR^8)_4$ 基、 $-P(O)(OR^7)_2$ 基、 $-P(O)(OR^8)_2$ 基から選ばれる少なくとも1種を示す。 R^7 及び R^8 は、同一又は異なっていてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。]

【請求項 10】

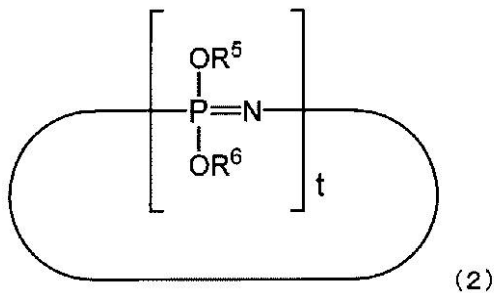
ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、下記一般式(1)または(2)または(3)で示されるリン系難燃剤を含む難燃剤7～30質量部を含有するポリカーボネート樹脂組成物から成形される厚さ0.01～0.25mmのシートまたはフィルムであり、前記シートまたはフィルムの成形時における樹脂流動方向に垂直な方向(TD方向)の厚み分布が平均厚みの±10%以内に制御された難燃性フィルムを円筒状に丸め、天面および底面を、射出成形で加工した前記難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなる蓋材により密封し、内部に電池を収容した、電池パック用ケース。

【化 1 1】



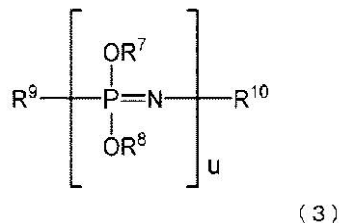
[式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基、またはアルキル基で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基を示し、 p 、 q 、 r および s は、それぞれ0または1であり、 k は1から5の整数であり、 X^1 はアリーレン基を示す。]

【化 1 2】



[式(2)中、 t は3～25の整数であり、 R^5 、及び R^6 は、同一又は異なっていてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。]

【化 1 3】

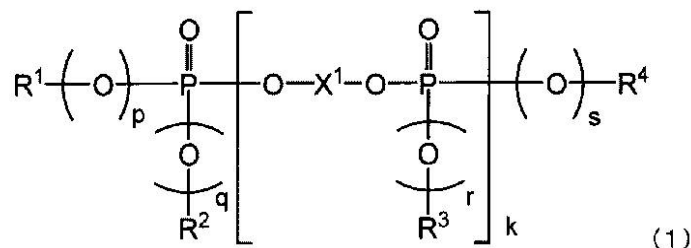


[式(3)中、 u は3～10、000の整数であり、 R^9 は、 $-N=P(OR^7)_3$ 基、 $-N=P(OR^8)_3$ 基、 $-N=P(O)OR^7$ 基、 $-N=P(O)OR^8$ 基から選ばれる少なくとも1種を示し、 R^{10} は、 $-P(OR^7)_4$ 基、 $-P(OR^8)_4$ 基、 $-P(O)(OR^7)_2$ 基、 $-P(O)(OR^8)_2$ 基から選ばれる少なくとも1種を示す。 R^7 及び R^8 は、同一又は異なっていてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。]

【請求項 1 1】

ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、下記一般式(1)または(2)または(3)で示されるリン系難燃剤を含む難燃剤7～30質量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなる枠をフィルムインサート成形により形成して箱型に加工し、容器内部に電池を収容した、電池パック用ケース。

【化 1 4】



[式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基、また

10

20

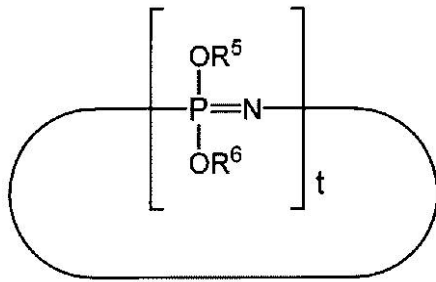
30

40

50

はアルキル基で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基を示し、p、q、rおよびsは、それぞれ0または1であり、kは1から5の整数であり、 X^1 はアリーレン基を示す。]

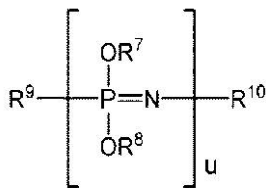
【化15】



(2)

[式(2)中、tは3～25の整数であり、 R^5 、及び R^6 は、同一又は異なってもよく、アリーール基又はアルキルアリーール基を示す。]

【化16】



(3)

[式(3)中、uは3～10,000の整数であり、 R^9 は、 $-N=P(OR^7)_3$ 基、 $-N=P(OR^8)_3$ 基、 $-N=P(O)OR^7$ 基、 $-N=P(O)OR^8$ 基から選ばれる少なくとも1種を示し、 R^{10} は、 $-P(OR^7)_4$ 基、 $-P(OR^8)_4$ 基、 $-P(O)(OR^7)_2$ 基、 $-P(O)(OR^8)_2$ 基から選ばれる少なくとも1種を示す。 R^7 及び R^8 は、同一又は異なってもよく、アリーール基又はアルキルアリーール基を示す。]

【請求項12】

請求項7に記載の電池パック用ケースに電池を収容した電池パック。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物を含むシートまたはフィルムに関するものである。さらに詳しくは、難燃性、耐熱性、耐湿熱性、低収縮性、成形加工性、表面外観、インサート密着性に優れるシートまたはフィルム、及びそのシートまたはフィルムを用いた難燃性電池パック用ケース等の製品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、耐熱性、および機械的物性に優れた樹脂であることから、例えば自動車材料、電気電子機器材料、住宅材料、その他の工業分野における部品製造用材料等に幅広く利用されている。これらの樹脂成形品等の製品は、高温による火災防止を目的とした安全上の観点から難燃性が要求されており、特に、難燃化されたポリカーボネート樹脂組成物は、コンピューター、ノートブック型パソコン、携帯電話、プリンター、複写機等のOA・情報機器等の筐体および内部部品として好適に使用されている。

【0003】

ポリカーボネート樹脂に難燃性を付与する手段としては、従来、有機臭素化合物等のハロゲン系難燃剤をポリカーボネート樹脂に配合する手法が広く知られている。

しかしながら、ハロゲン系難燃剤をポリカーボネート樹脂に配合した樹脂組成物は熱安定性が低下したり、成形加工時における成形機のスクリーや金型の腐食を招く恐れがある。またハロゲン系難燃剤を配合した場合は燃焼時に当該ハロゲンを含むガスが発生する

10

20

30

40

50

恐れや製品の廃棄、回収時に環境汚染が問題になる可能性があるため、ハロゲン系難燃剤を使用することなく難燃化することが求められている。

一方、ハロゲン系難燃剤を用いることなく難燃性を付与する方法として、リン系難燃剤をポリカーボネート樹脂に使用する手法の検討が盛んに行われている。リン系難燃剤としては、リン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム等が知られている。リン系難燃剤を配合したポリカーボネート樹脂組成物に関しては、例えば、特許文献1が知られている。

しかしながら、リン系難燃剤をポリカーボネート樹脂に含有させる手法は、高い難燃性と、優れた流動性を持つポリカーボネート樹脂を得ることができるが、一方でポリカーボネート樹脂が本来有する耐衝撃性が著しく低下するという欠点を有していた。

アリールオキシホスファゼン、アルコキシホスファゼン、チオホスファゼン、ハロゲン化ホスファゼン、これらの化合物から誘導されたホスファゼンポリマーなどの窒素とリンを含むホスファゼン化合物は、難燃剤、潤滑油、不燃性電解液、制癌剤等の用途で有用な化合物であり、様々な分野で研究がなされている。特に近年では、燐含有率が高い上に高い耐熱性、耐加水分解性、難燃性を持つことから注目されており、ホスファゼン系化合物を用いた樹脂組成物の難燃化手法が既に幾つか提案されている（例えば、特許文献2）。

【0004】

一方、近年、有機スルホン酸アルカリ金属塩化合物および有機アルカリ土類金属塩化合物に代表される有機スルホン酸金属塩化合物（例えば、特許文献3～4参照）が有用な難燃剤として盛んに検討されている。

【0005】

また、これらの難燃性ポリカーボネート材料の用途の1つとして樹脂の射出成形により得られる電池パックが知られている（例えば、特許文献5～8参照）。近年、製品の小型化、薄肉化が進むのに伴い、電池パックは大容量ながらより小型のものが求められている。そのため、電池を収容する電池パック用ケースにはより薄肉のものが必要とされるが、一般的な製法である射出成形では極めて高い流動性が必要であり、現行のリン系難燃剤とポリカーボネートを組み合わせた材料では流動性、強度、耐熱性のバランスが得られず、製品として使用することはできなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭62-4746号公報

【特許文献2】特許第3605719号

【特許文献3】特公昭54-32456号公報

【特許文献4】特開2000-169696号公報

【特許文献5】特開2011-057888号公報

【特許文献6】特開2009-007487号公報

【特許文献7】特開2008-285507号公報

【特許文献8】特開2008-280491号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明では、ポリカーボネート樹脂に難燃剤を含有させた難燃樹脂組成物を、例えばTダイを備え付けた押出機にて板状に押出し冷却することにより作製した難燃性シート、フィルムについて、厚み分布を均一にすることにより難燃性の高いシート、フィルムの提供、さらに、例えばカーボンブラックを添加することにより遮光性も付与した難燃シート、フィルムを提供することを課題とする。特に、シートまたはフィルムについては、一般的に、薄いものほど難燃性の付与が困難になるところ、本発明においては、薄くても優れた難燃性を有するシートまたはフィルムの提供を課題とする。

【0008】

さらに、本発明では、高い難燃性を備えた薄肉製品、特に、電子製品に用いられる電池パック用ケースとその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂に特定のリン系難燃剤を含有させた難燃性樹脂組成物を薄肉シートまたはフィルム化する場合、厚みを均一に制御することにより難燃性に優れ、さらに色ムラが少なく遮光性に優れ、外観の良好なシート、またはフィルムとなることを見出した。

【0010】

さらに、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、難燃性の高い薄肉シート、フィルムを、内部に電池を収容するために箱型、または袋型に加工することにより難燃性に優れる電池パック用ケースとなることを見出した。

10

【0011】

具体的には、本発明は以下の通りである。

(1) ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、後述する特定のリン系難燃剤を含む難燃剤7～30質量部を含有するポリカーボネート樹脂組成物から成形される厚さ0.01～0.25mmのシートまたはフィルムであり、シートまたはフィルムの成形時における樹脂流動方向に垂直な方向(TD方向)の厚み分布が平均厚みの±10%以内に制御された難燃性シートまたはフィルムである。

【0012】

20

(2) 上記(1)において、ポリカーボネート樹脂組成物が、ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、1種または2種以上の無機充填剤12質量部以下をさらに含有する難燃性シートまたはフィルムである。

【0013】

(3) 上記(1)および(2)において、ポリカーボネート樹脂組成物が、カーボンブラックを含有し、カーボンブラックの含有量がポリカーボネート樹脂100質量部に対して0.0001～10質量部であり、全光線透過率が5%以下であることを特徴とする難燃性シートまたはフィルムである。

【0014】

(4) 上記(1)～(3)のいずれかにおいて、ポリカーボネート樹脂組成物が、ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、フィブリル化性能を有するフルオロポリマー1質量部以下をさらに含有する難燃性シートまたはフィルムである。

30

【0015】

(5) 上記(1)～(4)のいずれかにおいて、ポリカーボネート樹脂組成物が、酸化防止剤および紫外線吸収剤の群から選択される1種または2種以上の安定剤をさらに含有する、難燃性シートまたはフィルムである。

【0016】

(6) 上記(1)～(5)のいずれかにおいて、厚さ0.01～0.25mmの試験片のUL94規格における難燃性がVTM-0またはVTM-1である、難燃性シートまたはフィルムである。

40

【0017】

(7) 上記(1)～(6)のいずれかにおいて、難燃性シートまたはフィルムが、ポリカーボネート樹脂組成物を、押出機により板状に押出して、冷却ロールで冷却することにより製造された、難燃性シートまたはフィルムである。

【0018】

(8) 上記(1)～(7)のいずれかに記載の難燃性シートまたはフィルムを、内部に電池を収容するために箱型または袋型に加工した電池パック用ケースである。

【0019】

(9) 上記難燃性シートまたはフィルムを2枚重ね、四辺をヒートシールもしくは超音波溶着によりパウチ状袋型に加工して内部に電池を収容可能にした、上記(8)に記載の

50

電池パック用ケースである。

【0020】

(10) 上記難燃性シートまたはフィルムを折り畳み、三辺をヒートシールもしくは超音波溶着によりパウチ状袋型に加工して内部に電池を収容可能にした、上記(8)に記載の電池パック用ケースである。

【0021】

(11) 上記難燃性フィルムを円筒状に丸め、天面および底面を、射出成形で加工した上記難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなる蓋材により密封し、内部に電池を収容可能にした、上記(8)に記載の電池パック用ケースである。

【0022】

(12) 上記難燃性フィルムの端部に、フィルムインサート成形により上記難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなる枠を形成して箱型に加工し、容器内部に電池を収容可能にした、上記(8)に記載の電池パック用ケースである。

【0023】

(13) 上記(8)に記載の電池パック用ケースに電池を収容した電池パックである。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、特定のリン系難燃剤を含有したポリカーボネート樹脂組成物から形成されるシート・フィルムにおいて、特定の薄肉TD方向の厚み分布精度を高めることにより、色ムラが少なく・難燃性・耐屈曲性に優れた成形品を提供することができる。また、例えば所定量のカーボンブラックを併用することで、さらに高い難燃性および遮光性に優れた薄肉シート・フィルム成形品を提供することができる。さらに本発明の薄肉シート・フィルムは超音波溶着性に優れるため、電池パック用包装体としての利用が可能である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明について実施形態及び例示物等を示して詳細に説明するが、本発明は以下に示す実施形態及び例示物等に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

【0026】

[1. 概要]

本発明において用いられるポリカーボネート樹脂組成物は、少なくとも、ポリカーボネート樹脂と、特定のリン系難燃剤とが配合されていて、これを厚みが均一なシートまたはフィルムに加工することにより、難燃性、遮光性に優れたシート、フィルムが得られる。また、本発明の難燃性シートまたはフィルムは、必要に応じて、その他の成分を含有していてもよい。

【0027】

また、本発明の電池パック用ケースは、上述のポリカーボネート樹脂組成物から形成される厚さ0.01～0.25mmの薄肉の難燃性シートまたはフィルムを、内部に電池を収容するために箱型あるいは袋型に加工することによって製造される。また、本発明の電池パック用ケースは、必要に応じて、その他の成分を含有していても良い。

【0028】

[2. ポリカーボネート樹脂]

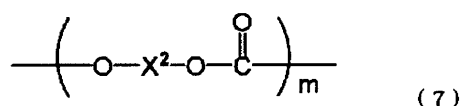
本発明のポリカーボネート樹脂組成物に用いるポリカーボネート樹脂の種類に、特に制限は無い。また、ポリカーボネート樹脂は、1種類を用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で併用してもよい。

【0029】

なお、本発明におけるポリカーボネート樹脂は、下記式(7)で表される、炭酸結合を有する基本構造の重合体である。

【0030】

【化 1】



【0031】

式(7)中、 X^2 は一般には炭化水素であるが、種々の特性付与のためヘテロ原子、ヘテロ結合の導入された X^2 を用いてもよい。

【0032】

また、ポリカーボネート樹脂は、炭酸結合に直接結合する炭素がそれぞれ芳香族炭素である芳香族ポリカーボネート樹脂、及び脂肪族炭素である脂肪族ポリカーボネート樹脂に分類できるが、いずれを用いることもできる。なかでも、耐熱性、機械的物性、電気的特性等の観点から、芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。

【0033】

ポリカーボネート樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、任意の方法を採用できる。その例を挙げると、界面重合法（ホスゲン法）、溶融エステル交換法、ピリジン法、環状カーボネート化合物の開環重合法、プレポリマーの固相エステル交換法などを挙げることができる。

【0034】

ポリカーボネート樹脂の具体的な種類に制限は無いが、例えば、ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体とを反応させてなるポリカーボネート重合体が挙げられる。この際、ジヒドロキシ化合物及びカーボネート前駆体に加えて、ポリヒドロキシ化合物等を反応させるようにしても良い。また、二酸化炭素をカーボネート前駆体として、環状エーテルと反応させる方法も用いても良い。またポリカーボネート重合体は、直鎖状でもよく、分岐鎖状でもよい。さらに、ポリカーボネート重合体は1種の繰り返し単位からなる単重合体であってもよく、2種以上の繰り返し単位を有する共重合体であってもよい。このとき共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体等、種々の共重合形態を選択することができる。なお、通常、このようなポリカーボネート重合体は、熱可塑性の樹脂となる。

【0035】

芳香族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーのうち、芳香族ジヒドロキシ化合物の例を挙げると、

【0036】

1, 2-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン（即ち、レゾルシノール）、1, 4-ジヒドロキシベンゼン等のジヒドロキシベンゼン類；

【0037】

2, 5-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル等のジヒドロキシビフェニル類；

【0038】

2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン類；

【0039】

2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、1, 4-ビス（3-ヒドロキシフェノキシ）ベンゼン、1, 3-ビス（4-ヒドロキシフェノキシ）ベンゼン等のジヒドロキシジアリールエーテル類；

【0040】

10

20

30

40

50

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(即ち、ビスフェノールA)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 α, α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)(4-プロペニルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフチルエタン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ドデカン、等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類；

【0041】

1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルシクロヘキサン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 4-ジメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5-ジメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-プロピル-5-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-tert-ブチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-tert-ブチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；

【0042】

9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン等のカルド構造含有ビスフェノール類；

【0043】

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類；

【0044】

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類；

【0045】

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類；等が挙げられる。

【0046】

10

20

30

40

50

これらの中でもビス（ヒドロキシアリール）アルカン類が好ましく、中でもビス（4-ヒドロキシフェニル）アルカン類が好ましく、特に耐衝撃性、耐熱性の点から2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（即ち、ビスフェノールA）が好ましい。

なお、芳香族ジヒドロキシ化合物は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0047】

また、脂肪族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーの例を挙げると、エタン-1, 2-ジオール、プロパン-1, 2-ジオール、プロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-プロピルプロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、デカン-1, 10-ジオール等のアルカンジオール類；

10

【0048】

シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、4-（2-ヒドロキシエチル）シクロヘキサノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-シクロブタン-1, 3-ジオール等のシクロアルカンジオール類；

【0049】

2, 2'-オキシジエタノール（即ち、エチレングリコール）、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、スピログリコール等のグリコール類；

20

【0050】

1, 2-ベンゼンジメタノール、1, 3-ベンゼンジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール、1, 4-ベンゼンジエタノール、1, 3-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、2, 3-ビス（ヒドロキシメチル）ナフタレン、1, 6-ビス（ヒドロキシエトキシ）ナフタレン、4, 4'-ビフェニルジメタノール、4, 4'-ビフェニルジエタノール、1, 4-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ビフェニル、ビスフェノールAビス（2-ヒドロキシエチル）エーテル、ビスフェノールSビス（2-ヒドロキシエチル）エーテル等のアラールキルジオール類；

【0051】

1, 2-エポキシエタン（即ち、エチレンオキシド）、1, 2-エポキシプロパン（即ち、プロピレンオキシド）、1, 2-エポキシシクロペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 4-エポキシシクロヘキサン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、2, 3-エポキシノルボルナン、1, 3-エポキシプロパン等の環状エーテル類；等が挙げられる。これらの脂肪族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーは、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

30

【0052】

芳香族ポリカーボネート樹脂の原料となるモノマーのうち、カーボネート前駆体の例を挙げると、カルボニルハライド、カーボネートエステル等が使用される。なお、カーボネート前駆体は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

40

【0053】

カルボニルハライドとしては、具体的には、例えば、ホスゲン；ジヒドロキシ化合物のビスクロロホルメート体、ジヒドロキシ化合物のモノクロロホルメート体等のハロホルメート等が挙げられる。

【0054】

カーボネートエステルとしては、具体的には例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等のジアリールカーボネート類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート類；ジヒドロキシ化合物のビスカーボネート体、ジヒドロキシ化合物のモノカーボネート体、環状カーボネート等のジヒドロキシ化合物のカーボネート体等が挙げられる。

50

【0055】

・ポリカーボネート樹脂に関するその他の事項

ポリカーボネート樹脂の分子量は任意であり、適宜選択して決定すればよいが、溶液粘度から換算した粘度平均分子量 $[M_v]$ は、通常10000以上、好ましくは16000以上、より好ましくは17000以上であり、また、通常40000以下、好ましくは30000以下、より好ましくは24000以下である。粘度平均分子量を前記範囲の下限值以上とすることにより本発明のポリカーボネート樹脂組成物の機械的強度をより向上させることができ、機械的強度の要求の高い用途に用いる場合により好ましいものとなる。一方、粘度平均分子量を前記範囲の上限値以下とすることにより本発明のポリカーボネート樹脂組成物の流動性低下を抑制して改善でき、成形加工性を高めて成形加工を容易に行えるようになる。なお、粘度平均分子量の異なる2種類以上のポリカーボネート樹脂を混合して用いてもよく、この場合には、粘度平均分子量が上記の好適な範囲外であるポリカーボネート樹脂を混合してもよい。

10

【0056】

なお、粘度平均分子量 $[M_v]$ とは、溶媒としてメチレンクロライドを使用し、ウベローデ粘度計を用いて温度20℃での極限粘度 $[\eta]$ (単位 dl/g) を求め、Schneillの粘度式、すなわち、 $\eta = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$ 、から算出される値を意味する。また極限粘度 $[\eta]$ とは、各溶液濃度 $[C]$ (g/dl) での比粘度 $[\eta_{sp}]$ を測定し、下記式により算出した値である。

【0057】

20

【数1】

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c$$

【0058】

ポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度は任意であり、適宜選択して決定すればよいが、通常1000ppm以下、好ましくは600ppm以下、より好ましくは300ppm以下である。これにより本発明のポリカーボネート樹脂組成物の滞留熱安定性及び色調をより向上させることができる。これにより、分子量の低下を抑制し、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の機械的特性をより向上させることができる。

30

【0059】

なお、末端水酸基濃度の単位は、ポリカーボネート樹脂の重量に対する、末端水酸基の重量をppmで表示したものである。その測定方法は、四塩化チタン／酢酸法による比色定量 (Macromol. Chem. 88 215 (1965) に記載の方法) である。

【0060】

ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネート樹脂単独 (ポリカーボネート樹脂単独とは、ポリカーボネート樹脂の1種のみを含む態様に限定されず、例えば、モノマー組成や分子量が互いに異なる複数種のポリカーボネート樹脂を含む態様を含む意味で用いる。) で用いてもよく、ポリカーボネート樹脂と他の熱可塑性樹脂とのアロイ (混合物) とを組み合わせて用いてもよい。さらに、例えば、難燃性や耐衝撃性をさらに高める目的で、ポリカーボネート樹脂を、シロキサン構造を有するオリゴマーまたはポリマーとの共重合体；熱酸化安定性や難燃性をさらに向上させる目的でリン原子を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーとの共重合体；熱酸化安定性を向上させる目的で、ジヒドロキシアントラキノン構造を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーとの共重合体；光学的性質を改良するためにポリスチレン等のオレフィン系構造を有するオリゴマーまたはポリマーとの共重合体；耐薬品性を向上させる目的でポリエステル樹脂オリゴマーまたはポリマーとの共重合体；等の、ポリカーボネート樹脂を主体とする共重合体として構成してもよい。

40

【0061】

また、成形品の外観の向上や流動性の向上を図るため、ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネートオリゴマーを含有していてもよい。このポリカーボネートオリゴマーの粘度

50

平均分子量 $[M_v]$ は、通常 1500 以上、好ましくは 2000 以上であり、また、通常 9500 以下、好ましくは 9000 以下である。さらに、含有されるポリカーボネートリゴマーは、ポリカーボネート樹脂（ポリカーボネートオリゴマーを含む）の 30 質量% 以下とすることが好ましく、より好ましくは、15 質量% 以下である。

【0062】

さらにポリカーボネート樹脂は、バージン原料だけでなく、使用済みの製品から再生されたポリカーボネート樹脂（いわゆるマテリアルリサイクルされたポリカーボネート樹脂）であってもよい。前記の使用済みの製品としては、例えば、光学ディスク等の光記録媒体；導光板；自動車窓ガラス、自動車ヘッドランプレンズ、風防等の車両透明部材；水ボトル等の容器；メガネレンズ；防音壁、ガラス窓、波板等の建築部材などが挙げられる。また、製品の不適合品、スプルー、ランナー等から得られた粉碎品またはそれらを溶融して得たペレット等も使用可能である。

10

ただし、再生されたポリカーボネート樹脂は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物に含まれるポリカーボネート樹脂のうち、80 質量% 以下であることが好ましく、中でも 50 質量% 以下であることがより好ましい。再生されたポリカーボネート樹脂は、熱劣化や経年劣化等の劣化を受けている可能性が高いため、このようなポリカーボネート樹脂を前記の範囲よりも多く用いた場合、色相や機械的物性を低下させる可能性があるためである。

【0063】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂を主成分とするものであり、ポリカーボネート樹脂組成物中、ポリカーボネート樹脂が 75 質量% 以上であることが好ましく、より好ましくは 80 質量% 以上、さらに好ましくは 85 質量% 以上である。

20

【0064】

[3. 難燃剤]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、難燃剤を、ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対して、7～30 質量部含有する。このように難燃剤を含有することで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の難燃性を向上させることができる。難燃剤の配合量は、ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、7～20 質量部がより好ましく、10～15 質量部がさらに好ましい。

30

【0065】

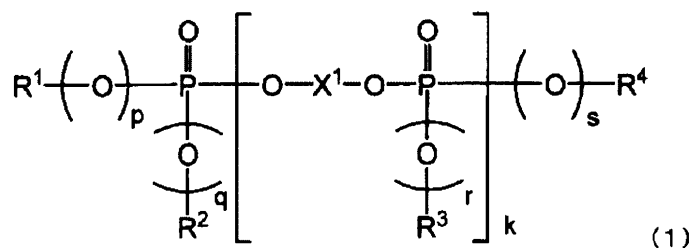
本願発明においては、難燃剤として、リン系難燃剤を用いることにより、難燃性、および流動性に優れるポリカーボネート樹脂組成物が得られる。

【0066】

本発明におけるリン系難燃剤としては、分子中にリンを含む化合物であり、低分子であっても、オリゴマーであっても、ポリマーであってもよいが、特に好ましいものとしては、熱安定性の面から、式（1）で表される縮合型リン酸エステル化合物や、式（2）であらわされる環状ホスファゼン化合物、および（3）で表される直鎖状ホスファゼン化合物が挙げられる。

【0067】

[化 2]



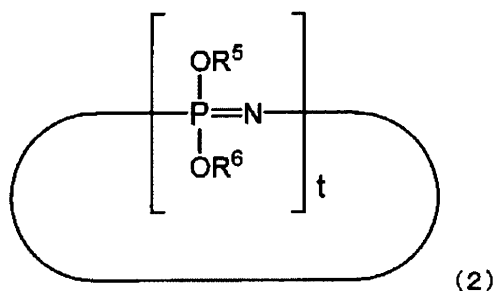
[式（1）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ、炭素数 1～6 のアルキル基、また

50

はアルキル基で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基を示し、p、q、rおよびsは、それぞれ0または1であり、kは1から5の整数であり、X¹はアリーレン基を示す]

【0068】

【化3】

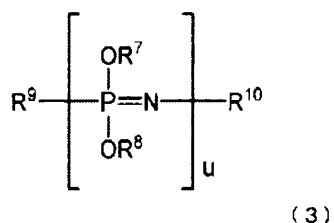


10

[式(2)中、tは3～25の整数であり、R⁵、及びR⁶は、同一又は異なっているもよく、アリーレン基又はアルキルアリーレン基を示す。]

【0069】

【化4】



20

[式(3)中、uは3～10、000の整数であり、R⁹は、-N=P(OR⁷)₃基、-N=P(OR⁸)₃基、-N=P(O)OR⁷基、-N=P(O)OR⁸基から選ばれる少なくとも1種を示し、R¹⁰は、-P(OR⁷)₄基、-P(OR⁸)₄基、-P(O)(OR⁷)₂基、-P(O)(OR⁸)₂基から選ばれる少なくとも1種を示す。R⁷及びR⁸は、同一又は異なっているもよく、アリーレン基又はアルキルアリーレン基を示す。]

30

【0070】

上記式(1)で表される縮合リン酸エステル化合物は、異なるk数を有する化合物の混合物であってもよく、かかるkが異なる縮合リン酸エステルの混合物の場合は、kはそれらの混合物の平均値となる。kは、通常0～5の整数であり、異なるk数を有する化合物の混合物の場合は、平均のk数は好ましくは0.5～2、より好ましくは0.6～1.5、さらに好ましくは0.8～1.2、特に好ましくは0.95～1.15の範囲である。

【0071】

また、X¹は、二価のアリーレン基を示し、例えばレゾルシノール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、2,2'-ジヒドロキシビフェニル、2,3'-ジヒドロキシビフェニル、2,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジヒドロキシビフェニル、3,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、1,8-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシ化合物から誘導される二価の基である。これらのうち、特に、レゾルシノール、ビスフェノールA、3,3'-ジヒドロキシビフェニルから誘導される二価の基が好ましい。

40

【0072】

また、式(1)におけるp、q、rおよびsは、それぞれ0または1を表し、なかでも

50

1であることが好ましい。

【0073】

また、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基またはアルキル基で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基を示す。このようなアリール基としては、フェニル基、クレジル基、キシリル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、ジ-tert-ブチルフェニル基、p-クミルフェニル基等が挙げられるが、フェニル基、クレジル基、キシリル基がより好ましい。

【0074】

式(1)で表されるリン酸エステル化合物の具体例としては、レゾルシノールビス-ジフェニルホスフェート(RDP)、レゾルシノールビス-ジキシレニルホスフェート(RDX)、ビスフェノールAビス-ジフェニルホスフェート(BDP)、ビフェニルビス-ジフェニルホスフェート等の縮合リン酸エステル類；等が挙げられる。

10

【0075】

式(1)で表されるリン酸エステル化合物の酸価は、0.2mg KOH/g以下が好ましく、より好ましくは0.15mg KOH/g以下であり、さらに好ましくは0.1mg KOH以下であり、特に好ましくは0.05mg KOH/g以下である。かかる酸化の下限は実質的に0とすることも可能である。一方、ハーフエステルの含有量は1.1質量部以下がより好ましく、0.9質量部以下がさらに好ましい。酸価が0.2mg KOH/gを超える場合やハーフエステル含有量が1.1質量部を超える場合は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性や耐加水分解性の低下を招く可能性がある。

20

【0076】

本発明に用いるリン酸エステル化合物としては、上述のものの他に、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(2,3-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、リン酸エステル部位を含有するポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂も当然含まれる。

【0077】

また、上述の式(1)の化合物には含まれないものの、芳香族リン酸エステル類、例えば、トリフェニルホスフェート(TPP)、トリクレジルホスフェート(TCP)、トリキシレニルホスフェート(TXP)、クレジルジフェニルホスフェート(CDP)、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート(EHDP)、tert-ブチルフェニルジフェニルホスフェート、ビス-(tert-ブチルフェニル)フェニルホスフェート、トリス-(tert-ブチルフェニル)ホスフェート、イソプロピルフェニルジフェニルホスフェート、ビス-(イソプロピルフェニル)ジフェニルホスフェート、トリス-(イソプロピルフェニル)ホスフェート等も、高温時の熱分解を抑制可能であれば使用可能となり得る。

30

【0078】

式(2)及び(3)で表されるホスファゼン化合物としては、例えば、フェノキシホスファゼン、(ポリ)トリルオキシホスファゼン(例えば、o-トリルオキシホスファゼン、m-トリルオキシホスファゼン、p-トリルオキシホスファゼン、o, m-トリルオキシホスファゼン、o, p-トリルオキシホスファゼン、m, p-トリルオキシホスファゼン、o, m, p-トリルオキシホスファゼン等)、(ポリ)キシリルオキシホスファゼン等の環状及び／又は鎖状 C_{1-6} アルキル C_{6-20} アリールオキシホスファゼンや、(ポリ)フェノキシトリルオキシホスファゼン(例えば、フェノキシo-トリルオキシホスファゼン、フェノキシm-トリルオキシホスファゼン、フェノキシp-トリルオキシホスファゼン、フェノキシo, m-トリルオキシホスファゼン、フェノキシo, p-トリルオキシホスファゼン、フェノキシm, p-トリルオキシホスファゼン、フェノキシo, m, p-トリルオキシホスファゼン等)、(ポリ)フェノキシキシリルオキシホスファゼン、(ポリ)フェノキシトリルオキシキシリルオキシホスファゼン等の環状及び／又は鎖状 C_{6-20} アリール C_{1-10} アルキル C_{6-20} アリールオキシホスファゼン等が例示でき、好ましくは環状

40

50

及び／又は鎖状フェノキシホスファゼン、環状及び／又は鎖状 C_{1-3} アルキル C_{6-20} アリールオキシホスファゼン、 C_{6-20} アリールオキシ C_{1-3} アルキル C_{6-20} アリールオキシホスファゼン（例えば、環状及び／又は鎖状トリルオキシホスファゼン、環状及び／又は鎖状フェノキシトリルフェノキシホスファゼン等）である。

【0079】

式（2）で表される環状ホスファゼン化合物としては、 R^5 及び R^6 は、同一又は異なっているてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。このようなアリール基又はアルキルアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、ベンジル基等が挙げられるが、なかでも R^5 及び R^6 がフェニル基である環状フェノキシホスファゼンが特に好ましい。このような環状フェノキシホスファゼン化合物としては、例えば、塩化アンモニウムと五塩化リンとを $120\sim 130^\circ\text{C}$ の温度で反応させて得られる環状及び直鎖状のクロロホスファゼン混合物から、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン、オクタクロロシクロテトラホスファゼン、デカクロロシクロペンタホスファゼン等の環状のクロロホスファゼンを取り出した後にフェノキシ基で置換して得られる、フェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、デカフェノキシシクロペンタホスファゼン等の化合物が挙げられる。

また、式（2）中、 t は $3\sim 25$ の整数を表すが、なかでも t が $3\sim 8$ の整数である化合物が好ましく、 t の異なる化合物の混合物であってもよい。なかでも、 $t=3$ のものが 50 質量%以上、 $t=4$ のものが $10\sim 40$ 質量%、 $t=5$ 以上のものが合わせて 30 質量%以下である化合物の混合物が好ましい。

【0080】

式（3）中、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なっているてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。このようなアリール基又はアルキルアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、ベンジル基等が挙げられるが、 R^7 及び R^8 がフェニル基である鎖状フェノキシホスファゼンが特に好ましい。このような鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、上記の方法で得られるヘキサクロロシクロトリホスファゼンを $220\sim 250^\circ\text{C}$ の温度で開環重合し、得られた重合度 $3\sim 10$ 、 000 の直鎖状ジクロロホスファゼンをフェノキシ基で置換することにより得られる化合物が挙げられる。

【0081】

また、 R^9 は、 $-N=P(OR^7)_3$ 基、 $-N=P(OR^8)_3$ 基、 $-N=P(O)OR^7$ 基、 $-N=P(O)OR^8$ 基から選ばれる少なくとも1種を示し、 R^{10} は、 $-P(OR^7)_4$ 基、 $-P(OR^8)_4$ 基、 $-P(O)(OR^7)_2$ 基、 $-P(O)(OR^8)_2$ 基から選ばれる少なくとも1種を示す。

【0082】

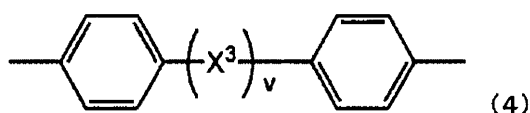
また、式（3）中、 u は $3\sim 10$ 、 000 の整数を示し、好ましくは $3\sim 1000$ 、より好ましくは $3\sim 100$ 、さらに好ましくは $3\sim 25$ である。

【0083】

また、本発明に用いるホスファゼン化合物は、その一部が架橋された架橋ホスファゼン化合物であってもよい。このような架橋構造を有することで耐熱性が向上する傾向にある。このような架橋ホスファゼン化合物としては、例えば、 $4,4'$ -スルホニルジフェニレン（ビスフェノールS残基）の架橋構造を有する化合物、 $2,2-(4,4'$ -ジフェニレン)イソプロピリデン基の架橋構造を有する化合物、 $4,4'$ -オキシジフェニレン基の架橋構造を有する化合物、 $4,4'$ -チオジフェニレン基の架橋構造を有する化合物等の、 $4,4'$ -ジフェニレン基の架橋構造を有する化合物等が挙げられる。

【0084】

【化 5】



[式 (4) 中、 X^3 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、又は $-\text{O}-$ であり、 v は0又は1である。]

【0085】

また、架橋ホスファゼン化合物としては、式 (2) において R^5 及び R^6 がフェニル基である環状フェノキシホスファゼン化合物が上記式 (4) で表される架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物、又は、上記式 (3) において R^7 及び R^8 がフェニル基である鎖状フェノキシホスファゼン化合物が上記式 (4) で表される架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物が難燃性の点から好ましく、環状フェノキシホスファゼン化合物が上記式 (4) で表される架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物がより好ましい。

10

【0086】

また、架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニレン基の含有量は、式 (2) で表される環状ホスファゼン化合物及び／又は式 (3) で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物中の全フェニル基及びフェニレン基数を基準として、通常50～99.9%、好ましくは70～90%である。また、該架橋フェノキシホスファゼン化合物は、その分子内にフリーの水酸基を有しない化合物であることが特に好ましい。

20

【0087】

本発明においては、ホスファゼン化合物は、上記式 (2) で表される環状フェノキシホスファゼン化合物、及び、上記式 (3) で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物が架橋基によって架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物より成る群から選択される少なくとも1種であることが、難燃性及び機械的特性の点から好ましい。

【0088】

リン系難燃剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対し、7質量部以上、さらに好ましくは10質量部以上であり、40質量部以下、好ましくは30質量部以下、さらに好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは15質量部以下である。リン系難燃剤の配合量が1質量部を下回る場合は、難燃性が不十分であり、40質量部を超えると著しい耐熱性の低下や、機械物性の低下を引き起こす可能性があり、また経済的にも不利である。

30

【0089】

本発明では、リン化合物（リン系難燃剤）のみを難燃剤として用いることが好ましい。すなわち、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、リン化合物（リン系難燃剤）を、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、7～30質量部含有することが好ましく、7～20質量部がより好ましく、10～15質量部がさらに好ましい。しかしながらリン系難燃剤は、本願特許の効果が損なわれない程度において、以下の難燃剤や難燃助剤等と併用されてもよい。難燃剤または難燃助剤としては、三酸化アンチモン、ホウ酸亜鉛、水酸化マグネシウムに代表される無機系難燃剤、メラミンシアヌレートに代表されるメラミン系難燃剤、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、パラトルエンスルホン酸マグネシウムに代表される有機スルホン酸金属塩系難燃剤、オルガノポリシロキサンに代表されるシリコン系難燃剤が挙げられる。

40

【0090】

[4. フルオロポリマー]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、フルオロポリマーをポリカーボネート樹脂100質量部に対し0.001～1質量部含有してもよい。フルオロポリマーの種類に制限はなく、また、フルオロポリマーは、1種類を用いてもよく、2種類以上を任意の組み合

50

わせ及び任意の比率で併用してもよい。

【0091】

フルオロポリマーとしては、例えば、ポリフルオロオレフィン樹脂が挙げられる。ポリフルオロオレフィン樹脂は、通常フルオロエチレン構造を含む重合体あるいは共重合体である。具体例としてはポリジフルオロエチレン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリ（テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合樹脂、ポリテトラフルオロエチレン／パーフルアルキルビニルエーテル共重合樹脂等が挙げられる。なかでも好ましくはテトラフルオロエチレン樹脂等が挙げられる。このポリフルオロエチレン樹脂のなかでもフィブリル形成能を有するポリフルオロエチレン樹脂が挙げられる。

【0092】

フィブリル形成能を有するフルオロエチレン樹脂としては、例えば、三井・デュポンフロロケミカル社製「テフロン（登録商標）6J」、「テフロン（登録商標）640J」、ダイキン工業社製「ポリフロンF201L」、「ポリフロンF103」、「ポリフロンFA500B」などが挙げられる。さらに、フルオロエチレン樹脂の水性分散液の市販品として、例えば、三井デュポンフロロケミカル社製「テフロン（登録商標）30J」、「テフロン（登録商標）31-JR」、ダイキン工業社製「フルオンD-1」等が挙げられる。さらに、ニル系単量体を重合してなる多層構造を有するフルオロエチレン重合体も使用することができ、このようなフルオロエチレン重合体としては、ポリスチレンーフルオロエチレン複合体、ポリスチレンーアクリロニトリルフルオロエチレン複合体、ポリメタクリル酸メチルーフルオロエチレン複合体、ポリメタクリル酸ブチルーフルオロエチレン複合体等が挙げられ、具体例としては三菱レイヨン社製「メタブレンA-3800」、GEスペシャリティケミカル社製「ブレンデックス449」等が挙げられる。なお、滴下防止剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【0093】

フルオロポリマーの含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常0.001質量部以上、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.05質量部以上、特に好ましくは0.1質量部以上であり、また、通常1質量部以下、好ましくは0.75質量部以下である。フルオロポリマーの含有量が前記範囲の下限値以下の場合には、フルオロポリマーによる難燃性改良の効果が不十分となる可能性があり、フルオロポリマーの含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、ポリカーボネート樹脂組成物を成形した成形品の外観不良や機械的強度の低下が生じる可能性がある。

【0094】

[5. 安定剤]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、安定剤を含有していてもよい。安定剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂成分100質量部に対して、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常0.001質量部以上、好ましくは0.01質量部以上であり、また、通常1質量部以下、好ましくは0.5質量部以下である。

安定剤として、酸化防止剤および紫外線吸収剤から選択される1種、または複数種のもものが使用可能であり、好ましくは、酸化防止剤としてのリン系安定剤、フェノール系安定剤が挙げられ、紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系等、好ましくはベンゾトリアゾール系等も使用可能であり、詳細を以下に説明する。

【0095】

[5-1. リン系安定剤]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、必要に応じてリン系安定剤を含有することが好ましい。リン系安定剤を含有することで、本発明のポリカーボネート樹脂の色相が良好なものとなり、さらには耐変色性や連続生産性も向上する

リン系安定剤としては、公知の任意のものを使用できる。具体例を挙げると、リン酸、ホスホン酸、亜リン酸、ホスフィン酸、ポリリン酸などのリンのオキソ酸；酸性ピロリン酸ナトリウム、酸性ピロリン酸カリウム、酸性ピロリン酸カルシウムなどの酸性ピロリン酸

金属塩；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸セシウム、リン酸亜鉛など第1族または第2B族金属のリン酸塩；ホスフェート化合物、ホスファイト化合物、ホスホナイト化合物などが挙げられるが、ホスファイト化合物が特に好ましい。ホスファイト化合物を選択することで、より高い耐変色性と連続生産性を有するポリカーボネート樹脂組成物が得られる。

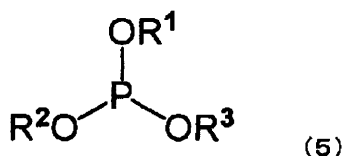
ここでホスファイト化合物は、一般式 $P(OR)^3$ で表される3価のリン化合物であり、Rは、1価または2価の有機基を表す。このようなホスファイト化合物としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス（モノノニルフェニル）ホスファイト、トリス（モノノニル／ジノニル・フェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステアリルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、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、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-ホスファイト、6-[3-(3-tert-ブチル-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2，4，8，10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d，f][1，3，2]-ジオキサホスフェピン等が挙げられる。

【0096】

このようなホスファイト化合物のなかでも、下記式（5）および／または（6）で表される芳香族ホスファイト化合物が、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の耐変色性が効果的に高まるため、より好ましい。

【0097】

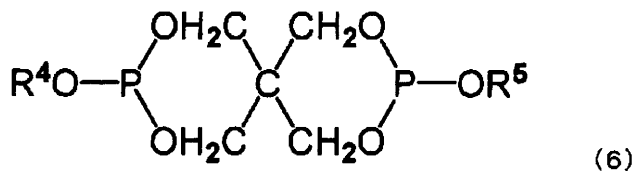
【化6】



[式（5）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は炭素数6以上、30以下のアリール基を表す。なお、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。]

【0098】

【化7】



[式（6）中、 R^4 及び R^5 は炭素数6以上、30以下のアリール基を表す。なお、 R^4 及び R^5 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。]

【0099】

上記式（5）で表されるホスファイト化合物としては、なかでもトリフェニルホスファイト、トリス（モノノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト等が好ましく、なかでもトリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトがより好ましい。このような、有機ホスファイト化合物としては、具体的には例えば、アデカ社製「アデカスタブ1178」、住友化学社製「スミライザーTNP」、城北化学工業社製「JP-351」、アデカ社製「アデカスタブ2112」、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガフォス168」、城北化学工業社

製「JP-650」等が挙げられる。

【0100】

上記式(6)で表されるホスファイト化合物としては、なかでもビス(2,4-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイトがより好ましい。このような、有機ホスファイト化合物としては、具体的には例えば、アデカ社製「アデカスタブPEP-24G」、「アデカスタブPEP-36」等が挙げられる。

【0101】

なお、リン系安定剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

10

【0102】

リン系安定剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常0.001質量部以上、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.03質量部以上であり、また、通常0.5質量部以下、好ましくは0.3質量以下、より好ましくは0.1質量部以下である。リン系安定剤の含有量が前記範囲の下限値以下の場合は、色相、耐変色性、連続生産性が不十分となる可能性があり、リン系安定剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、耐変色性がかえって悪化するだけでなく、湿熱安定性も低下する傾向にあるため好ましくない。

【0103】

[5-2. フェノール系安定剤]

20

フェノール系安定剤としては、例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤が挙げられる。その具体例としては、ペンタエリスリトールテトラキス[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]、オクタデシル-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、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]、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド]、2,4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル)フェノール、ジエチル[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスフォエート、3,3',3'',5,5',5''-ヘキサ-tert-ブチル-a,a',a''-(メシチレン-2,4,6-トリイル)トリ-p-クレゾール、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[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]、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート等が挙げられる。

30

【0104】

40

なかでも、ペンタエリスリトールテトラキス[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]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートが好ましい。このようなフェノール系酸化防止剤としては、具体的には、例えば、BASF社製「イルガノックス1010」、「イルガノックス1076」、アデカ社製「アデカスタブAO-50」、「アデカスタブAO-60」等が挙げられる。

なお、フェノール系安定剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【0105】

フェノール系安定剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常0

50

． 0 0 1 質量部以上、好ましくは 0． 0 1 質量部以上であり、また、通常 1 質量部以下、好ましくは 0． 5 質量部以下である。フェノール系安定剤の含有量が前記範囲の下限値以下の場合は、フェノール系安定剤としての効果が不十分となる可能性があり、フェノール系安定剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、効果が頭打ちとなり経済的でなくなる可能性がある。

【 0 1 0 6 】

[5 - 3 . 紫外線吸収剤]

紫外線吸収剤としては、例えば、酸化セリウム、酸化亜鉛などの無機紫外線吸収剤；ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、サリシレート化合物、シアノアクリレート化合物、トリアジン化合物、オギザニリド化合物、マロン酸エステル化合物、ヒンダードアミン化合物などの有機紫外線吸収剤などが挙げられる。これらの中では有機紫外線吸収剤が好ましく、ベンゾトリアゾール化合物がより好ましい。有機紫外線吸収剤を選択することで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の透明性や機械物性が良好なものになる。

【 0 1 0 7 】

ベンゾトリアゾール化合物の具体例としては、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 - 3 ' , 5 ' - ビス (α , α - ジメチルベンジル) フェニル] - ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t e r t - ブチルフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t e r t - 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 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t e r t - 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 - t e r t - アミル) - ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - t e r t - オクチルフェニル) 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 - (2 N - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール] 等が挙げられ、なかでも 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - t e r t - オクチルフェニル) 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 - (2 N - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール] が好ましく、特に 2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - t e r t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾールが好ましい。このようなベンゾトリアゾール化合物としては、具体的には例えば、シプロ化成社製「シーソーブ 7 0 1」、「シーソーブ 7 0 5」、「シーソーブ 7 0 3」、「シーソーブ 7 0 2」、「シーソーブ 7 0 4」、「シーソーブ 7 0 9」、共同薬品社製「バイオソーブ 5 2 0」、「バイオソーブ 5 8 2」、「バイオソーブ 5 8 0」、「バイオソーブ 5 8 3」、ケミプロ化成社製「ケミソーブ 7 1」、「ケミソーブ 7 2」、サイテックインダストリーズ社製「サイアソーブ UV 5 4 1 1」、アデカ社製「LA - 3 2」、「LA - 3 8」、「LA - 3 6」、「LA - 3 4」、「LA - 3 1」、BASF 社製「チヌビン P」、「チヌビン 2 3 4」、「チヌビン 3 2 6」、「チヌビン 3 2 7」、「チヌビン 3 2 8」等が挙げられる。

【 0 1 0 8 】

ベンゾフェノン化合物の具体例としては、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 - メトキシベンゾフェノン - 5 - スルホン酸、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - n - ドデシロ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 , 2 ' - ジヒドロキシ - 4 , 4 ' - ジメトキシベンゾフェノン等が挙げられ、このようなベンゾフェノン化合物としては、具体的には例えば、シプロ化成社製「シーソーブ 1 0 0」、「シーソーブ 1 0 1」、「シーソーブ 1 0 1 S」、「シーソーブ 1 0 2」、「シーソーブ 1 0 3」、共同薬品社製「バイオソーブ 1 0 0」、「バイオソーブ 1 1 0」、「バイオソーブ 1 3 0」、ケミプロ化成社製「ケミソーブ 1 0」、「ケミソーブ 1 1」、「ケミソーブ 1 1 S」、「ケミソーブ 1 2」、「ケミソーブ 1 3」、「ケミソーブ 1 1

1」、BASF社製「ユビヌル400」、BASF社製「ユビヌルM-40」、BASF社製「ユビヌルMS-40」、サイテックインダストリーズ社製「サイアソープUV9」、「サイアソープUV284」、「サイアソープUV531」、「サイアソープUV24」、アデカ社製「アデカスタブ1413」、「アデカスタブLA-51」等が挙げられる。

【0109】

サリシレート化合物の具体例としては、例えば、フェニルサリシレート、4-tert-ブチルフェニルサリシレート等が挙げられ、このようなサリシレート化合物としては、具体的には例えば、シプロ化成社製「シーソープ201」、「シーソープ202」、ケミプロ化成社製「ケミソープ21」、「ケミソープ22」等が挙げられる。

10

【0110】

シアノアクリレート化合物の具体例としては、例えば、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、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等が挙げられ、このようなシアノアクリレート化合物としては、具体的には例えば、シプロ化成社製「シーソープ501」、共同薬品社製「バイオソープ910」、第一化成社製「ユビソレーター300」、BASF社製「ユビヌルN-35」、「ユビヌルN-539」等が挙げられる。

【0111】

トリアジン化合物としては、例えば1,3,5-トリアジン骨格を有する化合物等が挙げられ、このようなトリアジン化合物としては、具体的には例えば、アデカ社製「LA-46」、BASF社製「チヌビン1577ED」、「チヌビン400」、「チヌビン405」、「チヌビン460」、「チヌビン477-DW」、「チヌビン479」等が挙げられる。

20

【0112】

オギザニリド化合物の具体例としては、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキザリニックアシッドビスアリニド等が挙げられ、このようなオキザリニド化合物としては、具体的には例えば、クラリアント社製「サンデュポアVSU」等が挙げられる。

【0113】

マロン酸エステル化合物としては、2-(アルキリデン)マロン酸エステル類が好ましく、2-(1-アリアルアルキリデン)マロン酸エステル類がより好ましい。このようなマロン酸エステル化合物としては、具体的には例えば、クラリアントジャパン社製「PR-25」、「サンデュポアB-CAP」等が挙げられる。

30

【0114】

紫外線吸収剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常0.01質量部以上、好ましくは0.1質量部以上であり、また、通常3質量部以下、好ましくは1質量部以下である。紫外線吸収剤の含有量が前記範囲の下限值以下の場合は、耐候性の改良効果が不十分となる可能性があり、紫外線吸収剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、モールドデボジット等が生じ、金型汚染を引き起こす可能性がある。なお、紫外線吸収剤は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

40

【0115】

[6. 無機充填剤]

また、本発明においてポリカーボネート樹脂組成物は、難燃性、機械的強度をより向上させることを主目的に無機充填剤を含有していてもよい。

無機充填剤としては、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)の酸化物、又はこれら酸化物の任意の混合物を挙げることができる。具体的には、各種無機化合物や酸化物として、ゼオライト、シリカ、カオリンクレー、タルク、ウォラストナイト、酸化チタン、ガラスビーズ、ガラスフレーク、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリ

50

ウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、チタン酸カリウム、硼酸アルミニウム、硼酸マグネシウムなどの非繊維状補強剤等や、炭素繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、ガラス繊維、石英繊維等の繊維状補強剤を挙げることができる。これらは、有機物や無機物等で被覆されていてもよく、上述した形状維持ポリマーと親和性、相溶性ないしは反応性を有するものが好ましい。また、上述したように、フィラーとして多孔質のものをを用いることができる。本発明では特に、タルクを配合すると、他のフィラーと比べ良好な表面平滑性が得られ、また燃焼時の熔融樹脂鎮火効果が大きく、難燃性をより向上させることができる。

【0116】

タルクは、特に限定されないが、光透過式粒度分布測定器を用いる沈降法（浅田法）で測定した数平均粒子径で好ましくは $1.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.5 \sim 8.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ のタルクである。数平均粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 未満では難燃性が不足する場合があります、 $9.0 \mu\text{m}$ を超えると成形品の外観が低下する場合がある。

【0117】

タルク中のFe成分およびAl成分の含有量は、それぞれ Fe_2O_3 、 Al_2O_3 として $0.001 \sim 0.4$ 重量%であることが好ましく、 $0.001 \sim 0.2$ 重量%でがより好ましい。また、耐衝撃性の観点から、表面処理されていないタルクが、さらに好ましく用いられる。

無機充填剤の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常1質量部以上、好ましくは3質量部以上であり、また、通常、12質量部以下、好ましくは5質量部以下である。無機充填剤の下限値以下の場合、燃焼性向上効果が不十分となり、無機充填剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、樹脂分量が低下するため超音波溶着性が低下する可能性がある。

【0118】

[7. カーボンブラック]

本発明においては、遮光性、難燃性を高める目的として、カーボンブラックを用いてもよいが、その製造方法、原料種等に制限はなく、従来公知の任意のもの、例えばオイルファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のいずれをも使用することができる。これらの中でも、着色性とコストの点から、オイルファーネスブラックが好ましい。例えば、三菱化学（株）製 三菱カーボンブラック#1000などが使用できる。

【0119】

本発明で用いるカーボンブラックの平均粒子径は適宜選択して決定すればよいが、中でも $5 \sim 60 \text{nm}$ が好ましく、更には $7 \sim 55 \text{nm}$ 、特に $10 \sim 50 \text{nm}$ であることが好ましい。平均粒子径を前記範囲とすることで、カーボンブラックの凝集を抑制し、外観が向上する傾向にある。なお、カーボンブラックの平均粒子径は、透過型電子顕微鏡を用いて求めることができる。

【0120】

本発明で用いるカーボンブラックの窒素吸着比表面積は、通常 $1000 \text{m}^2/\text{g}$ 未満が好ましく、なかでも $50 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。窒素吸着比表面積を $1000 \text{m}^2/\text{g}$ 未満にすることで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の流動性や成形品の外観が向上する傾向にあり好ましい。なお、窒素吸着比表面積は、JIS K6217に準拠して測定することができる（単位は m^2/g ）。

【0121】

またカーボンブラックのDBP吸収量は、 $300 \text{cm}^3/100 \text{g}$ 未満であることが好ましく、なかでも $30 \sim 200 \text{cm}^3/100 \text{g}$ であることが好ましい。DBP吸収量を $300 \text{cm}^3/100 \text{g}$ 未満にすることで、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の流動性や成形品の外観が向上する傾向にあり好ましい。

【0122】

なお、DBP吸収量はJIS K 6217に準拠して測定することができる（単位は $\text{cm}^3 / 100 \text{g}$ ）。また本発明で使用するカーボンブラックは、そのpHについても特に制限はないが、通常、2～10であり、3～9であることが好ましく、4～8であることが、ポリカーボネートの熱安定性への影響の観点からさらに好ましい。

【0123】

本発明で用いるカーボンブラックは、単独でまたは2種以上併用して使用することができる。更にカーボンブラックは、バインダーを用いて顆粒化することも可能であり、他の樹脂中に高濃度で溶融混練したマスターバッチでの使用も可能である。溶融混練したマスターバッチを使用することによって、押出時のハンドリング性改良、樹脂組成物中への分散性改良が達成できる。上記樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂等が挙げられる。

10

【0124】

カーボンブラックの含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常0.0001質量部以上、好ましくは0.0005質量部以上、より好ましくは0.001質量部以上、さらに好ましくは0.05質量部以上、特に好ましくは0.5質量部以上であり、また、通常、10質量部以下、好ましくは5質量部以下、より好ましくはあるいは2質量部以下、さらに好ましくは1質量部以下である。カーボンブラックが前記範囲の下限値以下の場合、遮光性に劣る可能性があり、カーボンブラックの含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性が低下する可能性がある。

20

【0125】

[8. その他の成分]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、所望の諸物性を著しく損なわない限り、必要に応じて、上述したもの以外にその他の成分を含有してもよい。たとえば、衝撃強度改良剤であるコア／シェル型エラストマーを含有してもよい。さらに、その他の成分を含有してもよい。その他の成分の例を挙げると、ポリカーボネート樹脂以外の樹脂、各種樹脂添加剤などが挙げられる。なお、その他の成分は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【0126】

・ポリカーボネート樹脂以外の樹脂

30

ポリカーボネート樹脂以外の樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート樹脂などの熱可塑性ポリエステル樹脂；ポリスチレン樹脂、高衝撃ポリスチレン樹脂（HIPS）、アクリロニトリルースチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリルースチレンーアクリルゴム共重合体（ASA樹脂）、アクリロニトリルーエチレンプロピレン系ゴースチレン共重合体（AES樹脂）などのスチレン系樹脂；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリメタクリレート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、ポリカーボネート樹脂組成物中、好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下である。

40

なお、その他の樹脂は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【0127】

・樹脂添加剤

樹脂添加剤としては、例えば、染顔料、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤、離型剤、衝撃強度改良剤などが挙げられる。なお、樹脂添加剤は1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

以下、本発明のポリカーボネート樹脂組成物に好適な添加剤の例について具体的に説明する。

50

【0128】

・・・染料

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、無機顔料として酸化チタンを含有しても良い。酸化チタン以外の染料としては、例えば、無機顔料、有機顔料、有機染料などが挙げられる。無機顔料としては、例えば、カドミウムレッド、カドミウムイエロー等の硫化物系顔料；群青などの珪酸塩系顔料；酸化チタン、亜鉛華、弁柄、酸化クロム、鉄黒、チタンイエロー、亜鉛－鉄系ブラウン、チタンコバルト系グリーン、コバルトグリーン、コバルトブルー、銅－クロム系ブラック、銅－鉄系ブラック等の酸化物系顔料；黄鉛、モリブデートオレンジ等のクロム酸系顔料；紺青などのフェロシアン系顔料などが挙げられる。

【0129】

有機顔料および有機染料としては、例えば、銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系染料；ニッケルアゾイエロー等のアゾ系染料；チオインジゴ系、ペリノン系、ペリレン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系などの縮合多環染料；アンスラキノン系、複素環系、メチル系の染料などが挙げられる。

【0130】

これらの中では、熱安定性の点から、酸化チタン、シアニン系、キノリン系、アンスラキノン系、フタロシアニン系化合物などが好ましい。なお、染料は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

【0131】

染料の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、通常5質量部以下、好ましくは3質量部以下、より好ましくは2質量部以下である。染料の含有量が多すぎると耐衝撃性が十分でなくなったり、ロール汚染につながったりする可能性がある。

【0132】

・・・衝撃改良剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、衝撃改良剤を配合してもよい。衝撃強度改良剤としては、内核にゴム成分としてポリブタジエン系重合体またはシリコンゴム系重合体を有し、最外殻層にポリカーボネートとの接着性を有する熱可塑性樹脂層を有する多層構造重合体が挙げられる。例えば、先の段階の重合体を後の段階の重合体が順次被覆するような連続した多段階シード重合によって製造される重合体である。ポリブタジエン系重合体とは、ブタジエンの単独重合体の他、ブタジエンとこれと共重合可能な単量体との共重合体を含み、架橋されたものも含む。そして基本的な重合体構造としては、ガラス転移温度が低く、好ましくは架橋されたポリブタジエン系重合体の構造を含むゴム成分としての内核層と樹脂組成物のマトリックス樹脂との接着性を改善するアルキル（メタ）アクリレート化合物、あるいは芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物から選択された1種以上のモノマーから合成される高分子化合物からなる最外殻層を有する多層構造重合体である。

【0133】

該多層構造重合体として、好ましくは、架橋されたポリブタジエンを含有するゴム状重合体からなる内核層とアルキル（メタ）アクリレート系重合体からなる最外殻層を有する多層構造重合体が挙げられる。ゴム弾性を有する内核層を形成する成分としては、ポリブタジエン、ポリブタジエン／ポリスチレン共重合体等のポリブタジエン系重合体の構造を有する成分が選択される。尚、さらにアルキル（メタ）アクリレートあるいはシリコン等を共重合成分とすることができる。一方、最外殻層を形成する成分としては、アルキル（メタ）アクリレート、あるいはそれと共重合可能なスチレン等の芳香族ビニル化合物、あるいはアクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等を使用することができる。より好ましくは、ポリブタジエン系重合体の内核層にポリメチルメタクリレート等のアルキルメタクリレートからなる最外殻層を有する多層構造重合体が挙げられる。更に、例えば、最内核層を芳香族ビニル単量体からなる重合体で形成し、中間層をゴム状のポリブタジエン系重合体で形成し、さらに最外殻層をアルキル（メタ）アクリレート系重合体で形成した

ような３層以上の多層構造重合体も挙げられ、パール光沢等の外観不良の改善に効果をもたらす。

【０１３４】

該多層構造重合体の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂１００質量部に対し、０．５～３０質量部である。配合量が０．５質量部未満であると衝撃強度の改善が不十分となり、３０質量部を越えると耐熱性が低下しやすい。この配合量の好ましい範囲は、芳香族ポリカーボネート樹脂１００質量部に対し、１～２５質量部であり、更に好ましくは２～１５質量部である。

【０１３５】

〔９．ペレット状ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法〕

本発明のシートまたはフィルムを製造する際に使用するペレット状ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法に制限はなく、公知の製造方法を広く採用できる。

具体例を挙げると、本発明に係るポリカーボネート樹脂及び有機リン系難燃剤、並びに、必要に応じて配合されるその他の成分を、例えばタンブラーやヘンシェルミキサーなどの各種混合機を用い予め混合した後、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸混練押出機、二軸混練押出機、ニーダーなどの混合機で熔融混練する方法が挙げられる。

【０１３６】

また、例えば、各成分を予め混合せずに、または、一部の成分のみを予め混合し、フィーダーを用いて押出機に供給して熔融混練して、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を製造することもできる。

また、例えば、一部の成分を予め混合し押出機に供給して熔融混練することで得られる樹脂組成物をマスターバッチとし、このマスターバッチを再度残りの成分と混合し、熔融混練することによって本発明のポリカーボネート樹脂組成物を製造することもできる。

また、例えば、分散し難い成分を混合する際には、その分散し難い成分を予め水や有機溶剤等の溶媒に溶解又は分散させ、その溶液又は分散液と混練するようにすることで、分散性を高めることもできる。

【０１３７】

〔１０．難燃性シートまたはフィルムの製造方法〕

本発明の難燃性シートまたはフィルムは、難燃剤を含有するポリカーボネート樹脂組成物から成形される。この成形体の模様、色彩、寸法などに制限はなく、その用途に応じて任意に設定することが出来る。また、共押出、熱ラミネーションにより難燃剤を含有するポリカーボネート樹脂組成物からなる層と別の熱可塑性樹脂層を多層化してもよい。

【０１３８】

難燃性シートまたはフィルムの製造方法に特に制限はなく、公知のシート、フィルムの製造方法を広く採用できる。例えば、上記製造方法で予め製造したペレット状ポリカーボネート樹脂組成物を、Ｔダイを備えた押出機にて平板状に押出し、冷却ロールにより冷却することにより所望の難燃性シートまたはフィルムを得ることが出来る。また、ポリカーボネート樹脂、リン系難燃剤等の各成分を、各種混合機を用いて混合した材料を、直接Ｔダイを備えた押出機にて平板状に押出し、冷却ロールにより冷却することにより難燃性シートまたはフィルム化することも出来る。

【０１３９】

また、シートまたはフィルム化の際、Ｔダイのリップ開度を調整することによりシートまたはフィルムの厚さが均一となる。さらに、押出機とＴダイの間にギアポンプを配置し、樹脂流れの脈動を抑制することにより、厚み精度がさらに向上する。また、シートまたはフィルム成形の際、熔融樹脂が最初に接触する冷却ロールの速度と川下側のロール速度の速度比を合わせることにより、加熱収縮率の小さいシートまたはフィルムを得ることができる。このようにして得られた、厚み精度が高く加熱収縮率の小さいシートまたはフィルムを用い、二次加工によってケース等を容易に製造することができる。さらに、シートまたはフィルムに難燃剤として環状ホスファゼンを含有させた場合、湿熱条件下の物性低下が特に少なく、さらに耐衝撃性が良好なシートまたはフィルムが得られる。

【0140】

本発明において、シートまたはフィルムの厚さを均一に制御し、全光線透過率を5%以下に抑制することにより、難燃性が高く容器にした際に中身が見えない外観が良好なシートまたはフィルムが得られる。シートまたはフィルムのTD方向の厚みを均一に制御するには、シートまたはフィルム化の際、Tダイのリップ開度を調整することにより均一な厚み分布とする。さらに、フィルム・シート成形時における樹脂流動方向に平行な方向(MD方向)の厚み分布を均一にするため、押出機とTダイの間にギアポンプを配置し、樹脂の流れの脈動を抑えることも出来る。さらに、シートまたはフィルム成形の際、溶融樹脂が最初に接触する冷却ロールの速度と川下側のロール速度の速度比を合わせることで、加熱収縮率の小さいシートまたはフィルムとすることが出来る。加熱収縮率の小さいシートまたはフィルムは、電池パッケースにした際に、電池の過熱等の影響で部材のシートまたはフィルムが収縮し、応力が生じて破断する問題を解消する効果があり好適である。シートまたはフィルムの加熱収縮率(JIS-K-7133, 120°C, 30分)は、3%以下が好ましく、2%以下がより好ましく、1%以下がさらに好ましい。

10

【0141】

厚み分布を均一に制御することにより、収縮率が均一となり、溶着時の均一性や強度が向上する効果が得られる。これは、シール強度のバラつきを抑えることが可能である等の理由による。厚み分布は平均厚みの±10%以内が好ましく、±5%以内がより好ましく、±3%以内がさらに好ましい。このような本発明においては、ポリカーボネート樹脂組成物からなる難燃シートまたはフィルムを超音波溶着または加熱溶着により溶着させ、容器に加工することが出来る。また、シートまたはフィルム表面にシボ加工を施すことにより熱シール強度をさらに向上させることが出来、さらに外観も良好となる。これに対し、厚み分布が±10%以上であると、シートまたはフィルムの収縮率が均一とならず、強度が低下する上に、外観が悪く、容器に加工した場合、薄い部分で内容物が透けて見えてしまうという問題がある。内容物が透けて見えないためには、シートまたはフィルムの全光線透過率は5%以下が好ましく、1%以下がより好ましい。

20

【0142】

[11. 難燃性シートまたはフィルムの性状]

ポリカーボネート樹脂組成物から形成される本発明のシートまたはフィルムの厚さは、0.01~0.25mmであり、好ましくは0.02~0.22mm、より好ましくは0.03~0.08mmである。また、本発明のシートまたはフィルムの厚み分布は、平均厚みの±10%以内に制御され、好ましくは±5%以内、より好ましくは±3%以内に制御され、特に、MD方向に比べて制御が困難なTD方向の厚みがこのように制御される。この結果、シートまたはフィルムの外観が良好になり、内容物、例えば電池等がシートまたはフィルムの薄い領域においてのみ、外部から視認可能となってしまうことが防止される。

30

【0143】

本発明のシートまたはフィルムの全光線透過率は5%以下であり、好ましくは3%以下、より好ましくは1%以下である。このように、全光線透過率の値が十分に低い本発明のシートまたはフィルムは、遮光性に優れている。また、本発明のシートまたはフィルムの厚さ0.01~0.25mmの試験片のUL94規格における難燃性は、VTM-0またはVTM-1、好ましくはVTM-0であり、難燃性にも優れている。

40

【0144】

[12. 電池パック用ケースおよび電池パックの製造]

本発明の電池パック用ケースは、難燃性シートまたはフィルムを重ねて超音波溶着もしくは熱シールで溶着したり、難燃剤を含有させたポリカーボネート樹脂組成物をシートまたはフィルムの端部にフィルムインサート成形で形成する等、任意の形状に加工することにより製造可能である。より具体的には、本発明の難燃性シートまたはフィルムを2枚重ね、内部に電池が収容可能となるように、四辺をヒートシールもしくは超音波溶着によりパウチ状袋型に加工する。また、本発明の難燃性シートまたはフィルムを折り畳み、内部

50

に電池が収容可能となるように、三辺をヒートシールもしくは超音波溶着によりパウチ状袋型に加工する。

上述の場合、ヒートシールもしくは超音波溶着により溶着したシートまたはフィルム間のシール強度は、 $0.2 \text{ kgf} / 15 \text{ mm}$ 以上であり、好ましくは $1 \text{ kgf} / 15 \text{ mm}$ 以上、より好ましくは $2 \text{ kgf} / 15 \text{ mm}$ 以上である。

【0145】

また、難燃性シートまたはフィルムを真空成形または圧空成形で予め加工した後、熱溶着、超音波溶着、フィルムインサート成形によって、任意の形状に加工してもよい。より具体的には、射出成形で加工した難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の蓋材により、内部に電池を収容可能としつつ、円筒状に丸めた難燃性フィルムの天面および底面を密封する。また、難燃性フィルムの端部に、フィルムインサート成形により難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の枠を形成し、容器内部に電池を収容可能な箱型に加工する。

10

【0146】

また、本発明の電池パックは、上述のように製造された電池パック用ケースに、電池を収納したものである。

【実施例】

【0147】

以下、実施例を示して本発明について更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。なお、以下の説明において「部」とは、特に断らない限り質量基準に基づく「質量部」を表す。

20

【0148】

〔樹脂ペレット製造〕

後述する表に記した各成分を、後述する表に記した割合（質量比）で配合し、タンブラーにて20分混合した後、1ペントを備えた二軸押出機（東芝機械社製、TEM35B）に供給し、スクリー回転数300rpm、吐出量25kg/時間、バレル温度240℃の条件で混練し、ストランド状に押出された溶融樹脂を水槽にて急冷し、ペレタイザーを用いてペレット化し、ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。

【0149】

〔フィルム製造〕

ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを、Tダイを備えたフィルム成形用単軸押出機（プラエンジ社製、PLAENGI-EXTRUDER 型式PSV-30）に供給し、スクリー回転数40rpm、バレル温度260℃の条件で押出し、平板状に押出された溶融樹脂を冷却ロール（ロール温度110℃）にて冷却し、ポリカーボネート樹脂組成物のフィルム（幅約200mm）を得た。この工程においては、厚さ0.2mmのシートを製造する場合において、ロール速度1.0m/min、ピンチロール1.1m/minに設定した。また他の厚みに変更する際はロール速度/ピンチロール速度比を一定にし、両引取速度を変更した。

30

【0150】

〔難燃性評価〕

各ポリカーボネート樹脂組成物の難燃性の評価は、上述の方法で得られたUL試験用試験片を温度23℃、湿度50%の恒温槽の中で48時間調湿し、米国アンダーライターズ・ラボラトリーズ（UL）が定めているUL94試験（機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験）に準拠して行なった。UL94VTMとは、円筒状に巻き、クランプに垂直に取り付けたフィルム試験片に20mmのバーナーの炎で3秒間接炎を2回行った際の燃焼挙動により難燃性を評価する方法であり、VTM-0、VTM-1及びVTM-2の難燃性を有するためには、以下の表1に示す基準を満たすことが必要となる。

40

【0151】

【表 1】

判定基準	燃焼性分類		
	VTM-0	VTM-1	VTM-2
各試験片の燃焼時間	10秒以下	30秒以下	30秒以下
5本の合計燃焼時間	50秒以下	250秒以下	250秒以下
各試験片の燃焼＋グローイング時間	30秒以下	60秒以下	60秒以下
標線までの燃焼	なし	なし	なし
滴下物による綿着火	なし	なし	あり

10

【0152】

ここで燃焼時間とは、着火源を遠ざけた後の、試験片の有炎燃焼を続ける時間の長さである。また、滴下物による綿着火とは、試験片の下端から約300mm下にある標識用の綿が、試験片からの滴下（ドリップ）物によって着火されるかどうかによって決定される。さらに、5試料のうち、1つでも上記基準を満たさないものがある場合、VTM-2を満足しないとしてNR（not rated）と評価した。なお、後述する表中、「UL難燃性」と表記する。

【0153】

〔全光線透過率評価〕

20

JIS K7105（1981年）に準拠し、株式会社村上色彩技術研究所製ヘイズメーターHM-150型を使用し、D65光源にて全光線透過率を測定した。

【0154】

〔遮光性評価〕

遮光性について、目視で判断し、特に優れているものに◎、優れているものに○、やや劣るものに△、劣るものに×を付した。

【0155】

〔超音波溶着性評価〕

超音波溶着試験の方法を述べる。超音波溶着装置は、日本エマソン社製2000Xdtを用い、ジョイント構成ではバットジョイントに三角形リブ状のエネルギーダイレクターを施した。サンプルは、幅15mm×長さ200mmの短冊片を切り出し、短冊片2本を重ねて中央部幅15mm×長さ4mmを溶着試験部とした。溶着条件は、周波数40Hz、トリガー加圧44Nで溶着時間を0.4秒、冷却時間を0.3秒とした。試験後のサンプルの溶着強度を、引張試験により評価した。引張試験装置は、島津製作所社製オートグラフAGS-100Gを用いた。溶着して生じた四片のうち、一辺とその対角辺を上下の引張治具でチャックし、速度300mm/秒で引張試験を行った。破断までの最大荷重を測定し、母材の破断強度と比較して、母材の破断強度と同等あるいはそれ以上であった場合に、溶着強度が十分である（○）と判断した。一方、破断までの最大荷重が、母材の破断強度に満たなかった場合には、溶着面が剥離したと考え、溶着強度が不十分である（×）と判断した。

30

40

【0156】

〔耐屈曲性評価〕

フィルムサンプルを半分に折り合わせる屈曲試験を行い、破断しなかった場合には屈曲性が十分であり、破断した場合には屈曲性が不十分であると判断した。

【0157】

〔電池パック化評価〕

フィルム成形が可能な樹脂組成物であって、該樹脂組成物を前述の方法で成形して得たフィルムを評価し、該フィルムが十分な外観と溶着強度、および耐屈曲性を備えていた場合、電池パッケージ化が可能（○）と判断した。

【0158】

50

以下、実施例 1 ～ 1 6、および比較例 1 ～ 1 1 の組成を表 2 ～ 4 に、性状を表 3 ～ 4 にまとめた。

【 0 1 5 9 】

【表 2】

	略号	
芳香族ポリカーボネート樹脂	(A)	界面重合法で製造されたビスフェノールAを出発原料とする芳香族ポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量:21000 三菱エンジニアリングプラスチックス社製、商品名:「ユーピロン(登録商標)S3000」
難燃剤	(B-1)	環状ホスファゼン、 伏見製薬社製、商品名:「ラビトルFP110」
	(B-2)	1, 3フェニレンビス(ジ2, 6-キシレニルホスフェート、 大八化学工業社製、商品名:「PX-200」
	(B-3)	トリフェニルホスフェート、 大八化学工業社製、商品名:「TPP」
カーボンブラック	(C)	三菱化学社製、商品名:「三菱カーボンブラック#1000」
無機充填剤	(D)	タルク 林化成製、商品名:「ミクロンホワイト5000S」
フルオロポリマー	(E)	フィブリル形成能を有するフルオロポリマー ダイキン工業社製、商品名:「FA-500B」
熱安定剤	(F-1)	トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト ADEKA社製、商品名:「アデカスタブ2112」
	(F-2)	ペンタエリスリトールテトラキス[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] BASF社製、商品名:「イルガノックス1010」

10

20

【 0 1 6 0 】

【表 3】

略号	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	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
A	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B-1	質量部	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	30			
B-2	質量部														13.5	13.5	13.5
B-3	質量部																
C	質量部			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
D	質量部					4	4	4				4	4	4	4	4	4
E	質量部								0.6	0.6	0.6	0.6	0.6				
F-1	質量部	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
F-2	質量部	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
フィルム厚さ	[mm]	0.2	0.05	0.2	0.05	0.2	0.1	0.04	0.2	0.08	0.04	0.2	0.05	0.05	0.19	0.1	0.04
厚み分布		+3%, -5%	+7%, -6%	+2%, -4%	+4%, -6%	+8%, -5%	+2%, -7%	+8%, -3%	+8%, -6%	+9%, -2%	+8%, -8%	+7%, -5%	+9%, -5%	+8%, -6%	+10%, -4%	+5%, -8%	+8%, -6%
フィルム成形性		可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
フィルム外観	O:良好、x:不良	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
UL難燃性		VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-1	VTM-0	VTM-0
燃焼時間合計	[秒]	47	39	38	36	34	20	4	14	4	12	10	10	11	35	30	10
全光線透過率	[%]	89	91	0	0~0.3	0	0	0~0.9	0	0~0.1	3.0	0	0~0.4	0~0.4	0	0	0~0.3
透光性		x	x	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	△	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
超音波透過性	割離試験において、 O:良好透過 x:透過不良	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
耐腐蝕性	屈曲試験において、 O:無腐蝕、x:腐蝕	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
電池パック ケース化		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

【0161】

10

20

30

40

【表 4】

番号	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
A	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B-1	質量部	5	5	40	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5		
B-2	質量部											
B-3	質量部										13.5	
C	質量部	1	1	1	15	1	1	1	1	1	1	1
D	質量部	4	4	4	4	15	15			4		
E	質量部							1	1		0.6	0.6
F-1	質量部	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
F-2	質量部	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
フィルム厚さ	[mm]	0.2	0.05		0.2	0.2	0.05	0.2	0.04	0.04	0.05	0.05
厚み分布		+6%, -5%	+8%, -9%		+5%, -4%	+6%, -5%	+7%, -8%	+15%, -18%	+21%, -25%	+19%, -16%	+17%, -20%	+2%, -5%
フィルム成形性		可	可	不可	可	可	可	可	可	可	可	可
フィルム外観	○:良好, ×:不良	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
UL難燃性		VTM-2	VTM-2		VTM-0	試験不可	試験不可	VTM-不適合	VTM-不適合	VTM-0	VTM-不適合	VTM-0
燃焼時間合計	[秒]	25	69		39	-	-	24	20	10	57	20
全光透過率	[%]	0~0.4	0		0	0	0~0.4	0	3.5	0~2.2	10.8	0~0.3
透光性		○	○		○	○	○	○	△	△	×	○
超音波透過性	試験試験において、 ○:良好、×:不良	○	○		○	○	○	○	×	×	×	○
耐屈曲性	屈曲試験において、 ○:良好、×:不良	○	○		×	×	×	○	○	○	○	○
電池パッケージ化		○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×

【0162】

表3、および4から明らかなとおり、実施例1～16においては、リン化合物を含む難燃剤（B-1またはB-2）を含んでいて難燃性が高く、TD方向の厚みがほぼ均一なシートまたはフィルムが得られた。特に、薄いシートまたはフィルムにおいては、通常、難燃性に劣る傾向が認められるのに対し、0.04～0.2mmの薄さにも関わらず、上述の多くの実施例においてVTM-0の優れた難燃性が実現された。また、フィルム成形性についても、いずれの実施例も優れた結果を示した。また特に、実施例3～16において

10

20

30

40

50

は、カーボンブラックを添加したところ、遮光性が高く外観が良好で、燃焼時間も短縮され、電池パックにした際に内容物が透けて見えにくいシートまたはフィルムが得られた。

なお、実施例 13 においては、ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対してリン化合物を含む難燃剤を 30 質量部使用しており、他の実施例の 13.5 質量部よりも難燃剤を多量に用いた。このように、難燃剤を 30 質量部使用した実施例 13 においても、難燃性のみならずフィルム成形性が良好であり、また、遮光性、外観も優れていた。このため、少なくとも、ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対してリン化合物を含む難燃剤を約 10 質量部～30 質量部の割合で使用すれば、良好な結果が得られることが確認された。

【0163】

一方、比較例（参考例）1～11の組成物においては、難燃性、遮光性、フィルム成形性、および外観の少なくともいずれかにおいて実施例よりも劣る結果となった。

比較例 1、2 においては、難燃剤（B-1）の量が 5 質量部と少ないため、難燃性が低下した。また、比較例 3 においては、難燃剤（B-1）の量が 40 質量部と多かったため、フィルム成形が困難であった。

参考例 4 においては、カーボンブラック（C）の量が 15 質量部と多かったため、フィルムを屈曲した際の破断が避けられず、電池パッカース化が不可能であった。

参考例 5、6 においては、タルク（D）の量が 15 質量部と多かったため、耐屈曲性が不足して電池パッカース化が不可能であった。加えて、難燃性評価において円筒状の試験片を作製する際にも破断を避けられず、難燃性の評価も不可能であった。

比較例 7、8 においては、フルオロポリマー（E）の含有量が 1 質量部と多かったため、燃焼性評価において燃焼中のフィルム収縮が大きく、標線到達のため不適合となった。さらに、フルオロポリマーを含有することに由来する樹脂流れの脈動が大きいため、厚みムラが大きくなり、外観不良につながった。

比較例 9、10 においては、厚みムラが大きいため、外観不良となった。さらに、厚みムラが大きいため超音波溶着性が不足し、電池パッカース化が不可能であった。

参考例 11 においては、非縮合リン酸エステル系難燃剤を添加したところ、難燃剤の熱分解温度が低いために、シート・フィルム成形時に揮発物が多く生じ、ロール表面の付着物汚れにつながり、それらの汚れがシートおよびフィルムに転写するために、外観良好なシートおよびフィルムを得ることができなかった。

【0164】

なお、上述の参考例の組成物においては、電池パッカース化が困難であったものの、難燃性のフィルムとしては十分に使用可能なものが含まれる。例えば、表 4 から明らかであるように、参考例 4 の組成物は、優れた難燃性および遮光性を有し外観も良好であるため、高い耐屈曲性が必要とされない用途においては、難燃性のフィルムとして良好に使用可能である。

また、例えば、参考例 5 および 6 の組成物においては、試験片が成形されなかったために上述の難燃性試験の対象とはならなかったものの、タルク（D）が多く含まれることによって難燃性が悪化するとは考えられず、またフィルム外観および遮光性は良好であった。このため、これらの参考例の組成物についても、電池パッカース化の用途以外において、難燃性のフィルムとしては良好に使用可能であるものと考えられる。

さらに、フィルム外観に劣る比較例 9 および参考例 11 においては、難燃性に優れていることが確認済みであり、特に参考例 11 の組成物は、遮光性にも優れている。従って、これらの比較例または参考例についても、電池パッカースとしての用途以外であって、外観について高い品質が要求されない用途においては、難燃性フィルムとしての使用が可能である。

【0165】

このように、上述の実施例、参考例、および比較例の結果から、本発明によれば、色ムラが少なく・難燃性・耐屈曲性に優れた成形品を提供することができることが確認できた。なお、比較例 1 および 2 においては、リン化合物を含む難燃剤の量が 5 質量部と少なかったために難燃性が低下したものの、同じ難燃剤の量が 13.5 質量部である実施例 1～

12、および14～16の概ね全ての場合に最も優れた評価であるVTM-0を達成している。このため、難燃剤の量が5質量部を上回れば難燃性が向上するものといえ、具体的には、難燃剤を7質量部以上用いることにより、薄肉シート・フィルム成形品としての使用に十分耐える難燃性が実現され得る。また所定量のカーボンブラックを併用することで、さらに高い難燃性および遮光性に優れた薄肉シート・フィルム成形品を提供することができると確認できた。

【0166】

さらに、全ての実施例において、比較例に比べて優れた超音波溶着性および耐屈曲性が達成された（表3ご参照）。このため、例えば、本発明の組成物による薄肉シート・フィルムを2枚重ねて端部をヒートシールもしくは超音波溶着によりパウチ状袋型に加工し、また、折り畳んで内部に電池を収容可能としつつ端部をヒートシールもしくは超音波溶着によりパウチ状袋型に加工可能であることが確認された。さらに、本発明の組成物による難燃性シートまたはフィルムを真空成形または圧空成形で予め加工した後、熱溶着、超音波溶着、フィルムインサート成形によって、内部に電池を収容可能な箱型に加工することも可能であると確認された。このように、本発明の組成物により難燃性シートまたはフィルムを用いることにより、電池パック用ケース、およびその内部に電池が収納された電池パックも製造可能である（表3の電池パックケース化の欄ご参照）。

以上のように、本発明の組成物による薄肉シート・フィルムは、超音波溶着性等に優れるため、電池パック用包装体としての利用が可能である。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 27/12 (2006.01) C 0 8 L 27/12
H 0 1 M 2/10 (2006.01) H 0 1 M 2/10 F

(72)発明者 造田 敬一
 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

(72)発明者 中尾 公隆
 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社内

(72)発明者 高木 優子
 三重県四日市市日永東二丁目 4 番 1 6 号 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内

(72)発明者 石井 太樹
 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 9 7 3 0 5 (J P, A)
 特開 2 0 0 8 - 2 8 5 5 0 7 (J P, A)
 特開 2 0 0 2 - 0 5 0 3 2 9 (J P, A)
 特開 2 0 0 3 - 1 9 7 1 6 8 (J P, A)
 特開 2 0 1 3 - 1 0 1 9 0 2 (J P, A)
 特開 2 0 1 2 - 1 7 2 0 5 8 (J P, A)
 国際公開第 2 0 0 7 / 0 5 5 3 0 5 (W O, A 1)
 中国特許出願公開第 1 0 2 2 7 6 9 7 0 (C N, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
 C 0 8 J 5 / 1 8
 H 0 1 M 2 / 1 0
 C 0 8 L 6 9 / 0 0