



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08L 69/00, C08K 5/42 // (C08L 69/00, 27:12, 83:04)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/64976</p> <p>(43) 国際公開日 2000年11月2日(02.11.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02472</p> <p>(22) 国際出願日 2000年4月14日(14.04.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/116560 1999年4月23日(23.04.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友ダウ株式会社(SUMITOMO DOW LIMITED)[JP/JP] 〒103-0027 東京都中央区日本橋2丁目15番3号 Tokyo, (JP) 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)[JP/JP] 〒108-8001 東京都港区芝5丁目7番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 梅山 哲(UMEYAMA, Satoshi)[JP/JP] 四之宮忠司(SHINOMIYA, Tadashi)[JP/JP] 佐藤一郎(SATO, Ichiro)[JP/JP] 〒569-1046 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友ダウ株式会社内 Osaka, (JP) 位地正年(IJI, Masatoshi)[JP/JP] 芹澤 慎(SERIZAWA, Shin)[JP/JP] 〒108-8001 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 下田 昭, 外(SHIMODA, Akira et al.) 〒160-0021 東京都新宿区歌舞伎町2丁目41番12号 岡埜ビル7階 滝田・下田技術特許事務所内 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物</p> <p>(57) Abstract A flame-retardant polycarbonate resin composition characterized by comprising (A) 100 parts by weight of a polycarbonate resin, (B) 0.01 to 8 parts by weight of a silicone compound in which the main chain has a branched structure and which contains organic substituents comprising aromatic groups, and (C) 0.01 to 2 parts by weight of an alkali metal salt of a specific aromatic sulfonic acid and optionally further containing (D) 0.05 to 5 parts by weight of a fluoropolymer capable of forming fibers. The composition has high flame retardancy while retaining intact impact resistance and moldability. Since the composition contains no halogenated flame retardants comprising a chlorine or boron compound or the like, it has no fear of generating, upon burning, a halogen-containing gas attributable to such a flame retardant. Thus, it has an excellent performance also from the standpoint of environmental protection.</p>		

(57)要約

この発明は、ポリカーボネート樹脂 (A) 100重量部に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機置換基中に芳香族基を持つシリコン化合物 (B) 0.01~8重量部および特定の芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩 (C) 0.01~2重量部、またはこれらと繊維形成型の含フッ素ポリマー (D) 0.05~5重量部を配合してな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である。

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、耐衝撃性や成形性を損なうことなく高度な難燃性を具備し、かつ塩素、臭素化合物等からなるハロゲン系難燃剤を含まないことから燃焼時に当該難燃剤に起因するハロゲンを含むガスの発生の懸念もなく、環境保護の面においても優れた性能を併せ持つ。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

5 技術分野：

この発明は、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。更に、詳しくはポリカーボネート樹脂が本来有する優れた耐衝撃性等の機械的性質、流動性ならびに成型品の外観等の性能を損なうことなく難燃性を向上させ、かつ塩素、臭素化合物等のハロゲン系難燃剤ならびにりん系難燃剤を含有しない難燃性
10 ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

背景技術：

ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐衝撃性、耐熱性および電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックとして電気・電子・OA分野を始め、広範な分野にて使用されている。
15

これら電気・電子・OAの分野では、パーソナルコンピュータ外装部品のように高度な難燃性（UL 94 V）や耐衝撃性を要求される部品が少なくない。ポリカーボネート樹脂は、自己消火性を備えた難燃性の高いプラスチック材料ではあるが、電気・電子・OA分野では安全上の要求を満たすため、UL 94 V-0や
20 94 V-1相当の一層高い難燃性が求められている。

そこでポリカーボネート樹脂の難燃性を向上するために、従来から臭素化ビスフェノールAのカーボネート誘導体のオリゴマーあるいはポリマーを多量に配合する方法が採用されている。

しかしながら、臭素化ビスフェノールAのカーボネート誘導体のオリゴマーあるいはポリマーを難燃剤として多量に配合した場合には、確かにポリカーボネート樹脂の難燃性は向上するが、耐衝撃性が低下することにより成形品に割れが発生しやすいという問題があった。
25

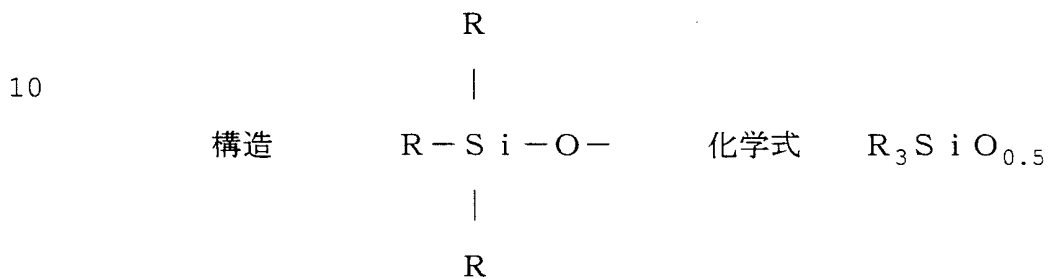
一方、臭素を含む多量のハロゲン系化合物を配合することから、燃焼時に当該ハロゲンを含むガスが発生する懸念もあり、環境面でも塩素、臭素等を含有しな

い難燃剤の使用が望まれている。

これに対して、シリコン化合物は耐熱性が高く、燃焼時に有害ガスを発生しにくく、それ自体の安全性も高いため、これを難燃剤として利用しようとする試みも数多くなされてきた。

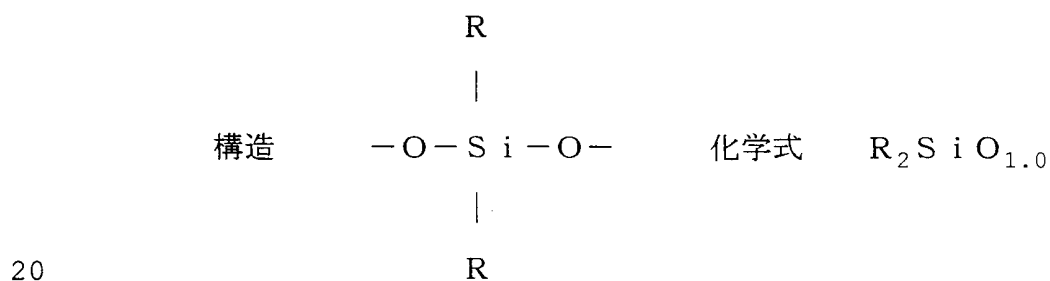
- 5 難燃剤としてのシリコン化合物は、以下に示す4つのシロキサン単位（M単位、D単位、T単位、Q単位）の少なくともいずれかが重合してなるポリマーである。

①M単位



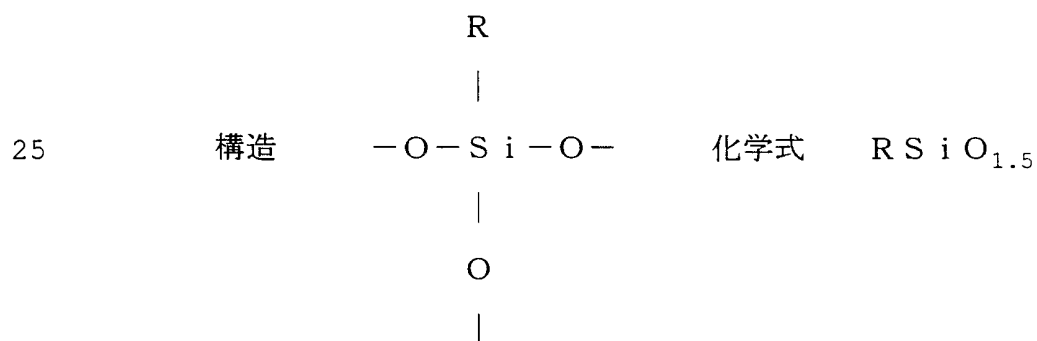
ここで、Rは有機置換基を表わす。

15 ②D単位



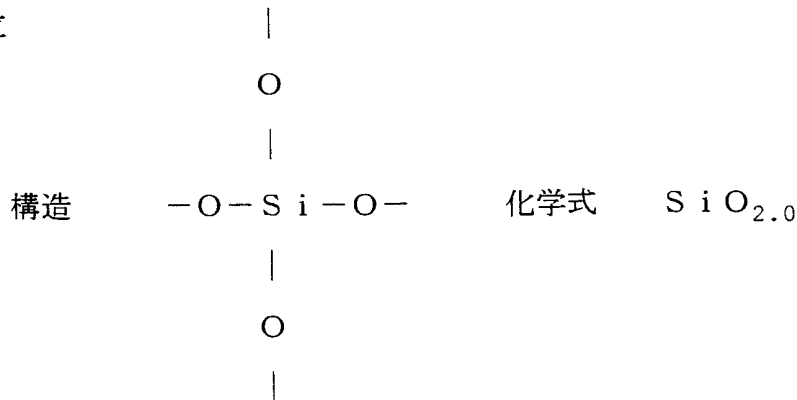
ここで、Rは有機置換基を表わす。

③T単位



ここで、Rは有機置換基を表わす。

④Q単位



この内、特にT単位および／またはQ単位を含有すると分岐状構造となる。

シリコン化合物を難燃剤として使用するため、従来から、特開平1-318
 10 069号公報、特公昭62-60421号公報等に記載される如き様々な有機置
 換基を持つシリコン化合物が試されてきた。

しかしながら、これらは単独の添加では大きな難燃効果を持つものは極めて少
 なく、比較的効果が認められたものでも電気電子機器関係の厳しい難燃基準を満
 15 たすには多量に添加する必要がある、その結果、プラスチックの成形性、混練
 性および他の必要特性に悪影響が生じ、またコスト的にも不利であるため、実用
 的ではなかった。

これに対して、シリコン化合物の難燃効果を向上させ、かつ添加量も削減す
 る試みとして、シリコン化合物と金属塩を併用する方法も報告されている。こ
 れについては、ポリジメチルシリコンと金属水酸化物と亜鉛化合物（特開平2
 20 -150436号公報）、ポリジメチルシリコンと有機酸のIIa族金属塩（特
 開昭56-100853号公報）、シリコンレジン特にM単位とQ単位で表され
 るものとシリコンオイルおよび有機酸のIIa族金属塩（特公平3-48947
 号公報）等の併用が挙げられるが、いずれも難燃性の面で効果に劣り、添加量の
 大幅な削減も困難であるという根本的な問題があった。

25 さらに、エポキシ基（γ-グリシドキシプロピル基）とフェニル基および／ま
 たはビニル基を持つオルガノポリシロキサンと有機スルホン酸のアルカリ金属塩
 およびアルカリ土類金属塩等を併用させたもの（特開平8-176425号公報）
 も報告されているが、このシリコン化合物の場合、反応性の高いエポキシ基や
 ビニル基があるため、プラスチック、特にポリカーボネート樹脂と混練中に高

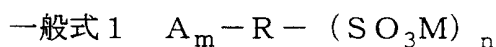
温のためシリコン化合物同士の反応が起こり高分子化（ゲル化）してしまうので、ポリカーボネート樹脂と均一な混練ができにくく、また全体的な粘度も上昇してしまい、その結果、ポリカーボネート樹脂の成形性、特に成形体表面の剥離やヒケ、ムラが生じてしまう課題がある。さらに、このゲル化のため、シリコン化合物のポリカーボネート樹脂中での分散性が不十分となって、その結果、顕著な難燃効果を発現するのが困難であり、また成形体の衝撃強度等の強度特性も低下してしまう問題も生じる。

発明の開示：

10 本発明者らは、上述の問題点に鑑み鋭意研究した結果、ポリカーボネート樹脂に配合する難燃剤として、特定のシリコン化合物と特定の芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩を併用し、さらにこれらに加えて繊維形成型の含フッ素ポリマーを使用することにより、耐衝撃性や成形性を低下させることなく高度な難燃性を備えた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

また、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は臭素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤を含有しないことから、燃焼時に当該ハロゲン系難燃剤に起因するハロゲンを含むガスの発生の懸念もなく、環境保護の面においても優れた性能を有する。

20 すなわち、本発明は、ポリカーボネート樹脂（A）100重量部に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機置換基中に芳香族基を持つシリコン化合物（B）0.01～8重量部および下記一般式1に示す芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩（C）0.01～2重量部を配合してな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であり、さらに、この配合に繊維形成型の含フッ素ポリマー（D）
25 を配合してな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に関するものである。



（式中、Rはフェニル基、ナフチル基又はAで置換されたフェニル基若しくはナフチル基、Aはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ビニル基、アルコキシ

基、アミノ基、メチルエステル基およびエチルエステル基から選択される1種またはそれ以上からなる置換基、Mはアルカリ金属を表す。また、Rがフェニル基の場合、mおよびnはそれぞれ0～5および1～2の整数 ($m+n \leq 6$) を、Rがナフチル基の場合、mおよびnはそれぞれ0～7および1～2の整数 ($m+n \leq 8$) を表わす。) 5

以下に、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物につき、詳細に説明する。

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂 (A) とは、種々のジヒドロキシジアリール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、またはジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によって得られる重合体であり、代表的なものとしては、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA) から製造されたポリカーボネート樹脂が挙げられる。 10

上記ジヒドロキシジアリール化合物としては、ビスフェノールAの他に、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) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) プロパンのようなビス (ヒドロキシアリール) アルカン類、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、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) シクロアルカン類、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のようなジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのようなジヒドロキシジアリールスルフィド類、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、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のようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシ 25

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のようなジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられる。

これらは、単独または2種類以上混合して使用されるが、ハロゲンで置換されていない方が燃焼時に懸念される当該ハロゲンを含むガスの環境への排出防止の面から好ましい。これらの他に、ピペラジン、ジピペリジルヒドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等を混合して使用してもよい。

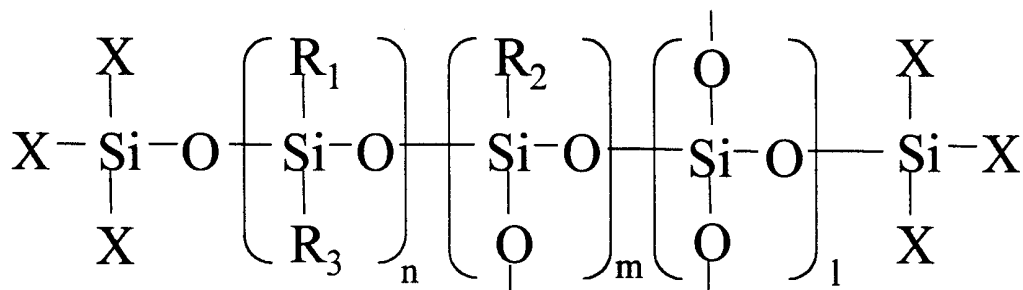
さらに、上記のジヒドロキシアリール化合物と以下に示すような3価以上のフェノール化合物を混合使用してもよい。

3価以上のフェノールとしてはフロログルシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプテン、2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプタン、1, 3, 5-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ベンゾール、1, 1, 1-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -エタンおよび2, 2-ビス- [4, 4- (4, 4'-ジヒドロキシジフェニル) -シクロヘキシル] -プロパンなどが挙げられる。

ポリカーボネート樹脂 (A) の粘度平均分子量は通常10000~100000、好ましくは15000~35000である。かかるポリカーボネート樹脂を製造するに際し、分子量調節剤、触媒等を必要に応じて使用することができる。

本発明にて使用されるシリコーン化合物 (B) としては、下記一般式2に示されるような、主鎖が分岐構造でかつ有機置換基として芳香族基を含有するものである。

一般式2



ここで、R₁、R₂およびR₃は主鎖の有機置換基を、Xは末端の置換基を、n、mおよび1はそれぞれのユニットのモル数を表わす。

すなわち、分岐単位として T 単位および/または Q 単位を持つことを特徴と

する。これらは全体のシロキサン単位の20m o 1%以上含有することが好ましい。20m o 1%未満であると、シリコン化合物(B)の耐熱性が低下してその難燃性の効果が下がり、またシリコン化合物(B)自体の粘度が低すぎてポリカーボネート樹脂(A)との混練性や成形性に悪影響を及ぼす場合がある。さらに好ましくは30~95m o 1%である。30m o 1%以上だとシリコン化合物(B)の耐熱性が一層上がり、これを含有したポリカーボネート樹脂の難燃性が大幅に向上する。しかし95m o 1%を越えるとシリコンの主鎖の自由度が減少して、燃焼時の芳香環の縮合が生じにくくなる場合があり、顕著な難燃性を発現しにくくなる場合がある。

10 また、シリコン化合物(B)は、含有される有機置換基のうち芳香族基が20m o 1%以上であることが好ましい。この範囲以下であると、燃焼時に芳香族基同士の縮合が起こりにくくなり難燃効果が低下する場合がある。さらに好ましくは40~95m o 1%以下である。40m o 1%以上だと燃焼時の芳香族基が一層効率的に縮合できると同時に、ポリカーボネート樹脂(A)中でのシリコン化合物(B)の分散性が大幅に改良され、極めて良好な難燃効果を発現できる。しかし95m o 1%を超えると芳香族基同士の立体障害により、これらの縮合が生じにくくなる場合があり、顕著な難燃効果を発現できにくくなる場合がある。

この含有される芳香族基としては、フェニル、ビフェニル、ナフタレン、またはこれらの誘導体であるが、シリコン化合物(B)の健康上の安全面からは、特にフェニル基が好ましい。本シリコン化合物(B)中の有機置換基で、主鎖や分岐した側鎖に付いたもののうち、芳香族基以外の有機基としてはメチル基が好ましく、さらに、末端基はメチル基、フェニル基、水酸基、アルコキシ基(特にメトキシ基)の内から、選ばれた1種またはこれらの2種から4種までの混合物であることが好ましい。これらの末端基の場合、反応性が低いため、ポリカーボネート樹脂(A)とシリコン化合物(B)の混練時に、シリコン化合物(B)のゲル化(架橋化)が起こりにくいので、シリコン化合物(B)がポリカーボネート樹脂(A)中に均一に分散でき、その結果、一層良好な難燃効果を持つことができ、さらに成形性も向上する。特に好ましくはメチル基である。この場合、極端に反応性が低いので、分散性が極めて良好になり、難燃性をさらに向上

することができる。

シリコン化合物 (B) の平均分子量 (重量平均) は、好ましくは 5000 ~ 500000 である。5000 未満だとシリコン化合物自体の耐熱性が低下して難燃性の効果が低下し、さらに熔融粘度が低すぎて成形時にポリカーボネート樹脂 (A) の成形体表面にシリコン化合物が浸み出して成形性を低下させる場合があり、また 500000 を超えると熔融粘度が増加してポリカーボネート樹脂 (A) 中での均一な分散が損なわれ難燃性の効果や成形性が低下する場合がある。さらに特に好ましくは 10000 ~ 270000 である。この範囲ではシリコン化合物 (B) の熔融粘度が最適となるため、ポリカーボネート樹脂 (A) 中でシリコン化合物 (B) が極めて均一に分散でき、表面への過度な浸みだしもないため、一層良好な難燃性と成形性を達成できる。

シリコン化合物 (B) の配合量は、ポリカーボネート樹脂 (A) 100 重量部あたり 0.01 ~ 8 重量部が好ましい。配合量が 0.01 重量部未満では難燃効果が不十分な場合があり、また 8 重量部を超えると成形品表面に表層剥離が発生し外観に劣る場合がある。より好ましくは、0.1 ~ 5 重量部、更に好ましくは 0.5 ~ 2 重量部の範囲である。この範囲では難燃性と成形性、さらに衝撃強度のバランスが一層良好となる。

本発明にて使用される芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩 (C) は、下記一般式 1 により表される。

20 一般式 1 $A_m - R - (SO_3M)_n$

(式中、R はフェニル基、ナフチル基又は A で置換されたフェニル基若しくはナフチル基、A はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ビニル基、アルコキシ基、アミノ基、メチルエステル基およびエチルエステル基から選択される 1 種またはそれ以上からなる置換基、M はアルカリ金属を表す。また、R がフェニル基の場合、m および n はそれぞれ 0 ~ 5 および 1 ~ 2 の整数 ($m + n \leq 6$) を、R がナフチル基の場合、m および n はそれぞれ 0 ~ 7 および 1 ~ 2 の整数 ($m + n \leq 8$) を表わす。)

一般式 1 を満たす芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩としては、例えば p-トルエンスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、イソ

フタル酸ジメチル-5-スルホン酸、2, 6-ナフタレンジスルホン酸、ベンゼン
 5 スルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、2, 4, 6-トリクロロ-5-スルホイ
 ソフタル酸ジメチル、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸、2, 4, 5-トリ
 クロロベンゼンスルホン酸、p-ヨードベンゼンスルホン酸、7-アミノ-1,
 3-ナフタレンジスルホン酸などのアルカリ金属塩が挙げられ、これらは1種も
 しくはそれ以上併用して使用することができる。

このうち、2, 4, 6-トリクロロ-5-スルホイソフタル酸ジメチル、2,
 5-ジクロロベンゼンスルホン酸、2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸
 10 から選択される1種もしくは2種以上のナトリウム塩および/またはカリウム
 塩; p-トルエンスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、1-ナフタレンスルホ
 ン酸、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸、2, 6-ナフタレンジスルホ
 ン酸、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸の中から選択される一種もしく
 は2種以上のナトリウム塩が好適に使用できる。

また、p-トルエンスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、1-ナフタレンス
 15 ルホン酸、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸、2, 6-ナフタレンジスル
 ホン酸、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸のナトリウム塩におい
 ては、下記計算式1に示すナトリウム量がポリカーボネート樹脂(A) 100重量部あ
 たり0.001~0.05重量部になるよう調整した方が好ましい。

計算式1:

20 ナトリウム量(重量部) = ポリカーボネート樹脂(A) 100重量部あた
 りの芳香族スルホン酸のナトリウム塩の配合量(重量部) × 下記計算式2のナト
 リウムモル分率

計算式2:

25 ナトリウムモル分率 = ナトリウムの原子量 / 芳香族スルホン酸のナトリウ
 ム塩の分子量

計算式2に示されるナトリウムモル分率の計算において、各元素の原子量は国
 際純正および応用化学連合(IUPAC)の原子量表(1995年)に基づいて
 算出される。例えば、水素であれば1.0080、炭素、酸素、窒素、硫黄、ナ
 トリウムであればそれぞれ12.0107、15.9994、14.0067、

32.0666、22.9898である。

ナトリウム量が0.001重量部未満では、ポリカーボネート樹脂(A)中に含まれるナトリウムの割合が少なくなりすぎるため難燃性に劣る場合がある。一方、ナトリウム量が0.05重量部を超えると難燃性が劣る場合がある。好ましくは、0.002~0.04重量部の範囲である。

一般式1に示される芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩(C)の配合量は、ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し、0.01~2重量部である。0.01重量部未満では難燃性に劣り、また2重量部を超えると射出成形時の熱安定性に劣るので好ましくはない。好ましくは、0.01~1重量部、より好ましくは0.02~0.4重量部の範囲である。

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に、公知の他の難燃剤、例えばハロゲン系難燃剤、他のシリコン系難燃剤、リン系難燃剤等を必要に応じ、混合してもよい。ハロゲン系難燃剤としては臭素化ビスフェノールA誘導体、ポリブROMO置換芳香族類縁体等が、他のシリコン系難燃剤としてはポリオルガノシロキサン類、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体等が、リン系難燃剤としてはリン酸エステル類等が挙げられる。

本発明にて使用される繊維形成型の含フッ素ポリマー(D)としては、ポリカーボネート樹脂(A)中で繊維構造(フィブリル状構造)を形成するものがよく、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン系共重合体(例えば、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体、等)、米国特許第4379910号に示される様な部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート等が挙げられる。これらは、本発明のシリコン化合物(B)と芳香族スルホン酸アルカリ金属塩(C)の併用系に併せて使用した場合、従来のドリッピング防止効果だけでなく、特異的に燃焼時間の低減にも効果がある。

繊維形成型の含フッ素ポリマー(D)の配合量は、ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し、0.05~5重量部である。配合量が0.05重量部未満では燃焼時のドリッピング防止効果に劣る場合があり、かつ5重量部を超えると造粒が困難となることから安定生産に支障をきたす場合がある。より好適には、

0.05～1重量部、更に好適には0.1～0.5重量部の範囲である。この範囲では、難燃性、成形性および衝撃強度のバランスが一層良好となる。

更に、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリカーボネート樹脂（A）に各種の熱安定剤、酸化防止剤、着色剤、蛍光増白剤、充填材、離型剤、軟化材、帯電防止剤、等の添加剤、衝撃性改良材、他のポリマーを配合しても良い。

熱安定剤としては、例えば硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸水素リチウム等の硫酸水素金属塩および硫酸アルミニウム等の硫酸金属塩等が挙げられる。これらは、ポリカーボネート樹脂（A）100重量部に対して、通常0～0.5重量部の範囲で用いられる。

10 充填材としては、例えばガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭素繊維、タルク粉、クレイ粉、マイカ、チタン酸カリウムウイスキー、ワラストナイト粉、シリカ粉等が挙げられる。

衝撃性改良材としては、例えばアクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、コアシェル型のメチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・スチレン共重合体、エチレン・プロピレン系ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン系ゴム、等が挙げられる。

他のポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体とこれのアクリルゴム変成物、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエン系ゴム（EPDM）・スチレン共重合体等のスチレン系ポリマー、ポリプロピレン、さらにポリカーボネート樹脂とアロイ化して通常使用されるポリマーが挙げられる。

25 本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物中の各種配合成分の混合方法には、特に制限はなく、公知の混合機、例えばタンブラー、リボンブレンダー等による混合や押出機による熔融混練が挙げられる。

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を成形する方法としては、特に制限はなく、公知の射出成形法、射出・圧縮成形法等を用いることができる。

発明を実施するための最良の形態：

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれら実施例に制限されるものではない。尚、「部」は重量基準に基づく。

実施例 1～68 および比較例 1～33

- 5 ビスフェノールAから製造されたポリカーボネート樹脂100部に対し、各種配合物を表3～17に示す配合量に基づき37mm径の二軸押出機（神戸製鋼所製KTX-37）を用いて、シリンダー温度280℃にて熔融混練し、各種ペレットを得た。

使用された原料の詳細は、それぞれ次のとおりである。

- 10 1. ポリカーボネート樹脂（A）：

住友ダウ社製カリバー 200-20（粘度平均分子量19000）

2. シリコン化合物（B）：

- 15 シリコン化合物（B）は、一般的な製造方法に従って製造した。すなわち、シリコン化合物成分の分子量およびシリコン化合物を構成するM単位、D単位、T単位およびQ単位の割合に応じて、適量のジオルガノジクロロシラン、モノオルガノトリクロロシランおよびテトラクロロシラン、あるいはそれらの部分加水分解縮合物を有機溶剤中に溶解し、水を添加して加水分解して、部分的に縮合したシリコン化合物を形成し、さらにトリオルガノクロロシランを添加して反応させることによって、重合を終了させ、その後、溶媒を蒸留等で分離した。
- 20 上記方法で合成された19種のシリコン化合物の構造特性を表1に示す。

表 1

シリコーン	主鎖構造の D/T/Q比率 (mol比)	全有機置換基 中のフェニル基* の比率(mol%)	末端基の 構造と比率 (mol比)	分子量 (重量平均)**
a	0.7/9.3/0	60	メチル基のみ	12,000
b	2/8/0	60	メチル基のみ	7,000
c	2/8/0	60	メチル基のみ	12,000
d	2/8/0	60	メチル基のみ	70,000
e	2/8/0	60	メチル基のみ	250,000
f	2/8/0	60	メチル基のみ	300,000
g	2/8/0	60	水酸基のみ	250,000
h	5/5/0	40	メチル基	80,000
i	6.5/3.5/0	50	メチル基のみ	50,000
j	6.5/1.5/2	50	メチル基のみ	50,000
k	6.5/3.5/0	50	メチル基/オキシ基= 1/1	50,000
l	7.5/2.5/0	50	メチル基のみ	50,000
m	9/1/0	50	メチル基のみ	50,000
n	10/0/0	50	メチル基のみ	50,000
o	2/8/0	90	フェニル基のみ	70,000
p	2/8/0	45	メチル基のみ	70,000
q	2/8/0	25	メチル基のみ	70,000
r	2/8/0	10	メチル基のみ	70,000
s	2/8/0	0	メチル基のみ	70,000

注) * : フェニル基は、T単位を含むシリコーン中ではT単位にまず含まれ、残
 5 った場合がD単位に含まれる。D単位にフェニル基が付く場合、1個付くものが
 優先し、さらにフェニル基が残余する場合に2個付く。末端基を除き、有機置換
 基は、フェニル基以外は全てメチル基である。

** : 重量平均分子量は、有効数字2桁。

10 3. 芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩 (C) :

表 2

記号	芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩 (C)
C-1	2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム
C-2	2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム
C-3	2, 4, 6-トリクロロ-5-スルホイソフタル酸ジメチルのナトリウム塩
C-4	p-トルエンスルホン酸ナトリウム
C-5	1-ナフタレンスルホン酸ナトリウム
C-6	p-スチレンスルホン酸ナトリウム
C-7	イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム
C-8	ベンゼンスルホン酸ナトリウム
C-9	2, 6-ナフタレンジスルホン酸ナトリウム
C-10	m-ベンゼンジスルホン酸ナトリウム

4. 繊維形成型の含フッ素ポリマー (D) :

5 ポリテトラフルオロエチレン (ダイキン社製ポリフロンFA-500)

(以下、PTFEと略記)

6. テトラブロモビスフェノールAのカーボネート・オリゴマー :

グレート・レイクス・ケミカルズ社製BC-52

(以下、Br系オリゴマーと略記)

10 得られた各種ペレットを125℃で4時間、乾燥した後に、射出成形機 (日本製鋼社製J100-E-C5) を用いて280℃、射出圧力1600Kg/cm²にて難燃性評価用の試験片 (125 x 13 x 1.6mmおよび125 x 13 x 3.2mm) を成形した。

15 該試験片を温度23℃、湿度50%の恒温室の中で48時間放置し、アンダーライターズ・ラボラトリーズが定めているUL94試験 (機器の部品用プラスチック材料の燃焼性試験) に準拠した難燃性の評価を行った。UL94Vとは、鉛直に保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を10秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり、以下のクラスに分けられる。

	V-0	V-1	V-2
20 各試料の残炎時間	10秒以下	30秒以下	30秒以下
5試料の全残炎時間	50秒以下	250秒以下	250秒以下
ドリップによる綿の着火	なし	なし	あり

上に示す残炎時間とは、着火源を遠ざけた後の、試験片が有炎燃焼を続ける時間の長さであり、ドリップによる綿の着火とは、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。また、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、V-2を満足しないとしてNR（not rated）と評価した。結果を表3～17に示す。

また、得られた各種ペレットを用いて、同様に射出成形を行い、衝撃強度評価用試験片（3.2×12.7×63.5mm）を作成した。この試験片を用いて、ASTM D-256に準じてノッチ付き衝撃強度を測定した。また、成形品の外観についても衝撃強度測定の前に試験片を目視判定し、表層剥離や表面のヒケの有無を評価した。結果をそれぞれ表3～17に示す。

尚、表3～17においては、

- ・シリコン、金属塩およびPTFEの数値は、ポリカーボネート樹脂100部に対する添加量（部）を示す。
- ・ナトリウム量は、下記計算式1で計算された部数を示す。

計算式1：

ナトリウム量（部） = ポリカーボネート樹脂（A）100部あたりの芳香族スルホン酸のナトリウム塩の配合量（部）× 下記計算式2のナトリウムモル分率

計算式2：

ナトリウムモル分率 = ナトリウムの原子量 / 芳香族スルホン酸のナトリウム塩の分子量

- ・表中の難燃性の評価結果で、（ ）値は5試料の残炎時間（着火後の燃焼時間）の合計（秒）を示す。また、表中の[]値はドリップによる標識綿の着火発生の個数（5試料中の発生試料数）を示す。

・成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を下記のとおり評価した。

○：発生せず。

△：5試料中1～2試料で発生。

×：5試料中3試料以上で発生。

表 3

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
シリコーンa		2	—	—	—	—	—	—
シリコーンb		—	2	—	—	—	—	—
シリコーンc		—	—	2	—	—	—	—
シリコーンd		—	—	—	4	4	4	4
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.02	0.1	1.0	1.5
PTFE		0.3	0.3	0.3	—	—	—	—
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (27)	V-0 (25)	V-0 (21)	V-0 (45)	V-0 (27)	V-0 (30)	V-1 (62)
	1.6mm 厚み	V-0 (35)	V-0 (36)	V-0 (27)	V-1 (62)	V-0 (35)	V-0 (40)	V-1 (88)
成形性		○	△	○	○	○	○	△
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		63	60	61	62	61	62	59

5

表 4

		実施例						
		8	9	10	11	12	13	14
シリコーンd		4	1	1	1	—	—	—
シリコーンe		—	—	—	—	0.5	4	7
金属塩 C-1		0.1	0.02	0.6	1.2	0.1	0.1	0.1
PTFE		0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	—
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (20)	V-0 (32)	V-0 (22)	V-0 (38)	V-0 (30)	V-0 (25)	V-0 (41)
	1.6mm 厚み	V-0 (24)	V-0 (45)	V-0 (30)	V-1 (55)	V-0 (37)	V-0 (33)	V-0 (49)
成形性		○	○	○	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		62	63	64	60	63	60	61

表 5

		実施例						
		15	16	17	18	19	20	21
シリコーンe		0.02	0.5	4	7	—	—	—
シリコーンf		—	—	—	—	4	—	—
シリコーンg		—	—	—	—	—	4	4
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PTFE		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-1 (75)	V-0 (15)	V-0 (13)	V-0 (27)	V-0 (24)	V-0 (31)	V-0 (17)
	1.6mm 厚み	V-1 (98)	V-0 (20)	V-0 (16)	V-0 (40)	V-0 (33)	V-0 (45)	V-0 (27)
成形性		○	○	○	○	△	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		55	61	62	62	62	63	64

表 6

		実施例						
		22	23	24	25	26	27	28
シリコーンh		2	2	2	2	2	2	2
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PTFE		—	0.06	0.1	0.3	0.5	1	4
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (38)	V-0 (28)	V-0 (18)	V-1 (17)	V-0 (16)	V-0 (30)	V-0 (34)
	1.6mm 厚み	V-1 (54)	V-0 (39)	V-0 (28)	V-1 (28)	V-0 (27)	V-0 (38)	V-0 (49)
成形性		○	○	○	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		63	60	61	60	61	62	60

表 7

		実施例							
		29	30	31	32	33	34	35	36
シリコーンi		2	2	—	—	—	—	—	—
シリコーンj		—	—	2	—	—	—	—	—
シリコーンk		—	—	—	2	—	—	—	—
シリコーンl		—	—	—	—	2	2	—	—
シリコーンm		—	—	—	—	—	—	2	2
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PTFE		—	0.3	0.3	0.3	—	0.3	—	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (31)	V-0 (20)	V-0 (17)	V-0 (28)	V-0 (48)	V-0 (33)	V-1 (60)	V-1 (53)
	1.6mm 厚み	V-0 (49)	V-0 (30)	V-0 (26)	V-0 (41)	V-1 (73)	V-0 (49)	V-2 [1]	V-1 (83)
成形性		○	○	○	○	○	○	△	△
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		62	62	63	62	60	60	57	58

5

表 8

		実施例							
		37	38	39	40	41	42	43	44
シリコーンo		2	2	—	—	—	—	—	—
シリコーンp		—	—	2	2	—	—	—	—
シリコーンq		—	—	—	—	2	2	—	—
シリコーンr		—	—	—	—	—	—	2	2
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PTFE		—	0.3	—	0.3	—	0.3	—	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (30)	V-0 (20)	V-0 (30)	V-0 (14)	V-0 (45)	V-0 (31)	V-1 (60)	V-1 (56)
	1.6mm 厚み	V-0 (42)	V-0 (33)	V-0 (45)	V-0 (23)	V-1 (66)	V-0 (44)	V-2 [1]	V-1 (78)
成形性		○	○	○	○	○	○	△	△
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		62	62	63	62	60	60	57	58

表 9

		実施例					
		45	46	47	48	49	50
シリコーンd		1	1	1	—	—	—
シリコーンh		—	—	—	2	2	2
金属塩 C-1		0.1	—	—	0.1	—	—
金属塩 C-2		—	0.1	—	—	0.1	—
金属塩 C-3		—	—	0.1	—	—	0.1
PTFE		0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (8)	V-0 (7)	V-0 (18)	V-0 (17)	V-0 (16)	V-0 (27)
	1.6mm 厚み	V-0 (10)	V-0 (10)	V-0 (26)	V-0 (20)	V-0 (19)	V-0 (34)
成形性		○	○	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		64	64	63	63	63	64

表 10

		実施例					
		51	52	53	54	55	56
シリコーンd		1	1	1	1	1	1
金属塩 C-4		0.05	0.05	0.01	0.01	0.4	0.4
ナトリウム量		0.0059	0.0059	0.00118	0.00118	0.0472	0.0472
PTFE		0.3	—	0.3	—	0.3	—
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (10)	V-0 (18)	V-0 (26)	V-0 (42)	V-0 (25)	V-0 (40)
	1.6mm 厚み	V-0 (12)	V-0 (24)	V-0 (35)	V-1 (58)	V-0 (33)	V-1 (55)
成形性		○	○	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		64	60	65	62	61	60

表 1 1

		実施例					
		57	58	59	60	61	62
シリコーンd		1	1	1	1	1	1
金属塩 C-5		0.05	0.05	—	—	—	—
金属塩 C-6		—	—	0.05	0.05	—	—
金属塩 C-7		—	—	—	—	0.05	0.05
ナトリウム量		0.005	0.005	0.0056	0.0056	0.0039	0.0039
PTFE		0.3	—	0.3	—	0.3	—
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (12)	V-0 (21)	V-0 (10)	V-0 (19)	V-0 (18)	V-0 (30)
	1.6mm 厚み	V-0 (16)	V-0 (29)	V-0 (14)	V-0 (27)	V-0 (23)	V-0 (40)
成形性		○	○	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		63	61	63	61	61	62

表 1 2

		実施例					
		63	64	65	66	67	68
シリコーンd		1	1	1	1	1	1
金属塩 C-8		0.05	0.05	—	—	—	—
金属塩 C-9		—	—	0.05	0.05	—	—
金属塩 C-10		—	—	—	—	0.05	0.05
ナトリウム量		0.0064	0.0064	0.0069	0.0069	0.00815	0.00815
PTFE		0.3	—	0.3	—	0.3	—
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (11)	V-0 (21)	V-0 (10)	V-0 (20)	V-0 (10)	V-0 (19)
	1.6mm 厚み	V-0 (16)	V-0 (28)	V-0 (16)	V-0 (27)	V-0 (15)	V-0 (26)
成形性		○	○	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		63	64	64	63	63	63

表 1 3

		比較例				
		1	2	3	4	5
Br系オリゴマー		—	—	—	—	5
シリコーン		—	—	—	—	—
金属塩 C-1		—	0.1	—	0.1	—
PTFE		—	—	0.3	0.3	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-2 [5]	V-2 [5]	V-1 (162)	V-1 (150)	V-1 (35)
	1.6mm 厚み	V-2 [5]	V-2 [5]	V-2 [2]	V-2 [2]	V-1 (44)
成形性		○	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		67	61	40	41	27

表 1 4

		比較例						
		6	7	8	9	10	11	12
シリコーンd		1	1	1	—	—	—	—
シリコーンe		—	—	—	0.005	0.005	10	10
金属塩 C-1		0.008	3	3	0.1	0.1	0.1	0.1
PTFE		0.2	0.2	—	—	0.3	—	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-1 (84)	V-1 (98)	V-1 (125)	V-1 (131)	V-1 (106)	V-0 (44)	V-0 (37)
	1.6mm 厚み	V-1 (110)	V-1 (115)	V-1 (133)	V-2 [5]	V-2 [2]	V-1 (61)	V-0 (47)
成形性		○	△	△	○	○	×	×
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		65	43	48	63	40	61	62

表 1 5

		比較例					
		13	14	15	16	17	18
シリコーンh		2	—	—	—	—	—
シリコーンi		—	2	—	—	—	—
シリコーンk		—	—	2	—	—	—
シリコーンn		—	—	—	2	2	2
金属塩 C-1		—	—	—	—	0.1	0.1
PTFE		—	—	—	—	—	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-1 (82)	V-1 (83)	V-1 (92)	V-2 [4]	V-1 (130)	V-1 (115)
	1.6mm 厚み	V-2 [2]	V-2 [2]	V-2 [3]	V-2 [5]	V-2 [5]	V-2 [3]
成形性		○	○	○	×	×	×
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		63	62	62	46	45	45

表 1 6

		比較例							
		19	20	21	22	23	24	25	26
シリコーンo		2	—	—	—	—	—	—	—
シリコーンp		—	2	—	—	—	—	—	—
シリコーンq		—	—	2	—	—	—	—	—
シリコーンr		—	—	—	2	—	—	—	—
シリコーンs		—	—	—	—	2	2	2	2
金属塩 C-1		—	—	—	—	—	0.1	0.1	0.3
PTFE		—	—	—	—	—	—	0.3	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-1 (97)	V-1 (80)	V-1 (89)	V-1 (121)	V-2 [4]	V-2 [4]	V-1 (136)	V-1 (122)
	1.6mm 厚み	V-2 [3]	V-2 [2]	V-2 [3]	V-2 [4]	V-2 [5]	V-2 [5]	V-2 [3]	V-2 [3]
成形性		○	○	△	△	×	×	×	×
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		63	63	61	53	45	46	45	41

表 1 7

		比較例						
		27	28	29	30	31	32	33
シリコーンd		1	1	1	1	1	1	1
金属塩 C-4		0.005	-	-	-	-	-	-
金属塩 C-5		-	0.005	-	-	-	-	-
金属塩 C-6		-	-	0.005	-	-	-	-
金属塩 C-7		-	-	-	0.005	-	-	-
金属塩 C-8		-	-	-	-	0.005	-	-
金属塩 C-9		-	-	-	-	-	0.005	-
金属塩 C-10		-	-	-	-	-	-	0.005
ナトリウム量 (x0.001)		0.59	0.50	0.56	0.39	0.64	0.33	0.815
PTFE		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-1 (118)	V-1 (122)	V-1 (121)	V-1 (128)	V-1 (109)	V-1 (131)	V-1 (101)
	1.6mm 厚み	V-1 (132)	V-1 (140)	V-1 (135)	V-1 (150)	V-1 (133)	V-1 (158)	V-1 (130)
成形性		○	○	○	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度 (Kgcm/cm)		64	64	64	65	63	65	64

実施例 1～68 に示すように、主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を持つシリコーン化合物 (B) 0.01～8 部、および一般式 1 に示す芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩 (C) 0.01～2 部を添加してなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物、またはこれらの配合にさらに繊維形成型の含フッ素ポリマー (D) 0.05～5 部を添加したポリカーボネート樹脂組成物は、これらの添加剤の全てを含まないポリカーボネート樹脂単独 (比較例 1) またはシリコーン化合物 (B) と一般式 1 に示す芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩 (C) を併せ持たないポリカーボネート樹脂組成物 (比較例 2～4、13～16、19～23) または本発明以外の構造のシリコーン化合物を添加したポリカーボネート樹脂組成物 (比較例 17～18、23～26) よりも極めて大きな難燃効果を発揮した。さらに比較例 5 に示すような、従来の臭素系難燃剤を添加した際に問題となっているポリカーボネート樹脂組成物の衝撃強度の低下については、本実施例に示すように著しく改善されている。

シリコーン化合物 (B) の添加量としては、実施例 12～18 および比較例 9

～12に示すように、0.01部未満であると難燃性が低下し（比較例9～10）、8部より多くなると特に成形性が低下（比較例11～12）する。

一般式1に示す芳香族スルホン酸アルカリ金属塩（C）の添加量としては、実施例4～11および比較例6～8に示すように、0.01部未満であると難燃性が低下し（比較例6）、2部より多くなると成形性及び衝撃強度が低下（比較例7～8）する。

また、一般式1に示す芳香族スルホン酸アルカリ金属塩（C）のうち、それらの非ハロゲン系のナトリウム塩のナトリウム量としては、実施例51～68に示すように、ナトリウム量として0.001～0.05部に調整したものが優れた難燃性を示す。

シリコン化合物（B）および一般式1に示す芳香族スルホン酸アルカリ金属塩（C）と併用して使用される繊維形成型の含フッ素ポリマー（D）は、実施例22～28、実施例29と30、33と34、35と36、37と38、39と40、41と42、43と44に示すように、これを添加すると燃焼時のポリカーボネート樹脂組成物のドリップ防止効果が向上するだけでなく燃焼時間の低減にも大きな効果がある。また、シリコン化合物（B）およびナトリウム量を調整した非ハロゲン系芳香族スルホン酸ナトリウムと併用して使用される繊維形成型の含フッ素ポリマー（D）は、実施例51～56、実施例57～68に示すように、これを添加すると燃焼時のポリカーボネート樹脂組成物のドリップ防止効果が向上するだけでなく燃焼時間の低減にも大きな効果がある。本含フッ素ポリマー（D）は単なるドリップ防止剤としての機能だけでなく本シリコン化合物（B）と本金属塩（C）の併用系、または、本シリコン化合物（B）とナトリウム量を調整した非ハロゲン系芳香族スルホン酸ナトリウムの併用系に対して特有な難燃化全体の向上への相乗効果がある。また、実施例22の配合に本含フッ素ポリマー（D）を6部添加した組成物を作製しようとしたところ、造粒が困難になり評価ができなかった。

また、このシリコン化合物の構造としては、実施例29～36と比較例16～18に示すように、主鎖の分岐単位、すなわち式 $\text{R Si O}_{1.5}$ の単位（T単位）および／または式 $\text{Si O}_{2.0}$ の単位（Q単位）が含まれると、これらが含まれな

いシリコーンに比べ（比較例 16～18）、添加したポリカーボネート樹脂組成物の難燃性、成形性および衝撃強度が大幅に向上し、特に全体のシロキサン単位（ $R_{3\sim 0}SiO_{2\sim 0.5}$ ）に対して 20 mol% 以上含有するもの（実施例 29～34）では、これらの特性が一層良好となる。さらに、特に実施例 29、30 と実施例 5 33、34 の比較から明らかなように、これらの分岐単位が特に 30 mol% 以上含有するシリコーン化合物（実施例 29、30）は、難燃性及び衝撃性がさらに良くなっている。また、これらの分岐単位が 95 mol% より多くなると顕著な難燃効果を発現しにくくなる場合がある。このように、分岐単位すなわち、式 $RSiO_{1.5}$ の単位（T 単位）および／または式 $SiO_{2.0}$ の単位（Q 単位）は、
10 全体のシロキサン単位（ $R_{3\sim 0}SiO_{2\sim 0.5}$ ）に対して 20 mol% 以上が好ましく、特に 30 mol% 以上 95 mol% 以下が、難燃性、成形性および衝撃強度に対して好ましい。

さらに、実施例 30、31 に示すように、分岐単位として式 $SiO_{2.0}$ の単位（Q 単位）を含むものは、式 $RSiO_{1.5}$ の単位（T 単位）だけのものに比べ、
15 同等以上の難燃性を示す。

また、シリコーン化合物（B）の有機置換基中の芳香族基（フェニル基）は、実施例 37～42 と、実施例 43～44 および比較例 23～26 に示すように、これらのが含有されると、含有されないものに比べ（比較例 23～26）、添加したポリカーボネート樹脂組成物の難燃性、成形性および衝撃強度が向上し、特に
20 20 mol% 以上含有（実施例 37～42）されると難燃性、成形性および衝撃強度は一層良好となり、さらに実施例 37～40 と、実施例 41～42 に示すように、40 mol% 以上（実施例 37～40）で難燃性を大幅に向上することができる。また、有機置換基中の芳香族基（フェニル基）が 95 mol% より多くなると顕著な難燃効果が発現しにくくなる場合がある。このように、シリコーン
25 化合物（B）の有機置換基中の芳香族基（フェニル基）は、20 mol% 以上が好ましく、特に 40 mol% 以上 95 mol% 以下が、難燃性、成形性および衝撃強度から好ましい。

シリコーン化合物（B）の末端基については、実施例 13 と 17、20～21、30 と 32、37～38 に示すように、メチル基（実施例 13、17、30）、フ

エニル基（実施例 37～38）、水酸基（実施例 20～21）、アルコキシ基（メ
トキシ基）（実施例 32）を含むものが良好な難燃性、成形性および衝撃強度を示
すことがわかる。さらに、実施例 13 と 17、20 と 21 に示すように、末端基
が水酸基よりもメチル基が、また実施例 30 と 32 に示すように、アルコキシ基
5 よりもメチル基が難燃性に良好である。さらに、フェニル基よりもメチル基のほ
うが難燃性に良好である。また、エポキシ基（γ-グリシドキシプロピル基）や
ビニル基を含むものは、特に反応性が強いため、ポリカーボネート樹脂との混練
の際にシリコン化合物同志の反応が起こり、シリコン化合物（B）がゲル化
してしまい、ポリカーボネート樹脂の成形性が大幅に低下し、さらにシリコン
10 化合物（B）のポリカーボネート樹脂中での分散性も低下するため、十分な難燃
効果や衝撃強度が得られなくなる。よって、シリコン化合物（B）の末端基は
メチル基が最も好ましい。

本シリコン化合物（B）の分子量は、実施例 2、3、17、19 からわかる
ように、成形性と難燃性の点から 5000～500000、特に 10000～2
15 70000 が好ましい。

また、一般式 1 に示す芳香族スルホン酸アルカリ金属塩（C）としては、実施
例 45～50 に示されるように、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウ
ム（C-1）、2,4,5-トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム（C-2）
または 2,4,6-トリクロロ-5-スルホイソフタル酸ジメチルのナトリウム
20 塩（C-3）が好適に用いられ、特に好ましくは、2,5-ジクロロベンゼンス
ルホン酸ナトリウムおよび 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウ
ムである。

一方、非ハロゲン系の芳香族スルホン酸ナトリウムとしては、実施例 51～6
8 に示されるように、p-トルエンスルホン酸ナトリウム（C-4）、1-ナフタ
25 レンスルホン酸ナトリウム（C-5）、p-スチレンスルホン酸ナトリウム（C-
6）、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム（C-7）、ベンゼンス
ルホン酸ナトリウム（C-8）、1-ナフタレンスルホン酸ナトリウム（C-9）、
o-ベンゼンジスルホン酸ナトリウム（C-10）等が好適に用いられ、特に好
ましくは p-トルエンスルホン酸ナトリウムおよび 1-ナフタレンスルホン酸ナ

トリウムである。

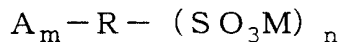
以上の結果により、本発明のシリコーン化合物（B）0.01～8部と、一般式1に示す芳香族スルホン酸アルカリ金属塩（C）0.01～2部を組み合わせると、ポリカーボネート樹脂（A）の難燃化に対して本シリコーン化合物
5 （B）単独では成し得ない極めて大きな難燃効果を発揮した。さらに、非ハロゲン系の芳香族スルホン酸ナトリウムについては、ナトリウム量を0.001～0.05部の範囲に調整することによって極めて優れた難燃性効果を発現することができた。これは、これらの組合せの系においてのみに認められた特有の相乗効果である。

10 さらに、繊維形成型の含フッ素ポリマー（D）0.05～5部とこれらを組み合わせると、燃焼時のポリカーボネート樹脂組成物に対するドリップ防止効果が向上するだけでなく燃焼時間の低減にも大きな効果があり、本シリコーン化合物（B）と本金属塩（C）の併用系に対してのみに特有な難燃化全体の向上への相乗効果がある。

15 本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、耐衝撃性や成形性を損なうことなく高度な難燃性を具備し、かつ塩素、臭素化合物等からなるハロゲン系難燃剤を含まないことから燃焼時に当該難燃剤に起因するハロゲンを含むガスの発生の懸念もなく、環境保護の面においても優れた性能も併せ持つ。

請求の範囲

1. ポリカーボネート樹脂 (A) 100重量部に対し、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機置換基中に芳香族基を持つシリコン化合物 (B) 0.01~8重量部および下記一般式



(式中、Rはフェニル基、ナフチル基又はAで置換されたフェニル基若しくはナフチル基、Aはハロゲン原子、アルキル基、アリアル基、ビニル基、アルコキシ基、アミノ基、メチルエステル基およびエチルエステル基から成る群から選択される少なくとも1種の置換基、Mはアルカリ金属を表す。また、Rがフェニル基の場合、mおよびnはそれぞれ0~5および1~2の整数 ($m+n \leq 6$) を、Rがナフチル基の場合、mおよびnはそれぞれ0~7および1~2の整数 ($m+n \leq 8$) を表わす。) で表される芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩 (C) 0.01~2重量部を配合してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

2. 更に、繊維形成型の含フッ素ポリマー (D) 0.05~5重量部を配合してなる請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

3. 前記シリコン化合物 (B) の配合量が0.1~5重量部であつて、前記アルカリ金属塩 (C) の配合量が0.01~1重量部である請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

4. 前記シリコン化合物 (B) の配合量が0.1~5重量部、前記アルカリ金属塩 (C) の配合量が0.01~1重量部および前記含フッ素ポリマー (D) の配合量が0.05~1重量部である請求項2に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

5. 前記シリコン化合物 (B) が、式 $RSiO_{1.5}$ の単位 (T単位) および/または式 $SiO_{2.0}$ の単位 (Q単位) を全体のシロキサン単位 ($R_{3\sim 0}SiO_{2\sim 0.5}$) に対して20mol%以上含有する請求項1~4のいずれか一項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

6. 前記シリコン化合物 (B) に含有される有機置換基のうち芳香族基が20mol%以上である請求項1~5のいずれか一項に記載の難燃性ポリカーボネ

一ト樹脂組成物。

7. 前記芳香族基がフェニル基であり、前記有機置換基中の末端基がメチル基、フェニル基、水酸基、及びアルコキシ基から成る群から選択される少なくとも1種からなり、残りの有機置換基がメチル基である請求項1～6のいずれか一項に

5 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

8. 前記アルカリ金属塩(C)が、p-トルエンスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸、2,6-ナフタレンジスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、2,4,6-トリクロロ-5-スルホイソフタル酸ジメチル、2,5-ジクロロ

10 ベンゼンスルホン酸、及び2,4,5-トリクロロベンゼンスルホン酸から成る群から選択される少なくとも1種の芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩である請求項1～4のいずれか一項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

9. 前記アルカリ金属塩(C)が、2,4,6-トリクロロ-5-スルホイソフタル酸ジメチル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸、及び2,4,5-トリ

15 クロロベンゼンスルホン酸から成る群から選択される少なくとも1種の芳香族スルホン酸のナトリウム塩および/またはカリウム塩である請求項8に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

10. 前記アルカリ金属塩(C)が、p-トルエンスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン

20 酸、2,6-ナフタレンジスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、及びベンゼンジスルホン酸から成る群から選択される少なくとも1種の芳香族スルホン酸のナトリウム塩である請求項8に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

11. 前記ナトリウム塩のナトリウム量がポリカーボネート樹脂(A)100重量部あたり0.001～0.05重量部である請求項10に記載の難燃性ポリ

25 カーボネート樹脂組成物。

12. 前記ナトリウム塩のナトリウム量がポリカーボネート樹脂(A)100重量部あたり0.002～0.04重量部である請求項11に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

13. 前記含フッ素ポリマー(D)が、ポリテトラフルオロエチレンである請


求項 2 又は 4 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08L69/00, C08K5/42// (C08L69:00, C08L27:12, C08L83:04)		
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) Int.Cl ⁷ C08L69/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, 4387176, A (General Electric Company), 07 June, 1983 (07.06.83), Column 21, lines 17 to 49 & JP, 59-500099, A page 1, lower left column, line 2 to page 1, lower left line 5)	1-13
Y	JP, 9-151309, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 June, 1997 (10.06.97), page 2, left column, lines 2 to 29 (Family: none)	1-13
Y	JP, 11-92678, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 April, 1999 (06.04.99), page 2, left column, lines 2 to 13; page 2, left column, lines 27 to 830; page 2, left column, lines 37 to 43 (Family: none)	2,4,13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family 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		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 10 July, 2000 (10.07.00)		Date of mailing of the international search report 18 July, 2000 (18.07.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl⁷ C08L69/00、C08K5/42// (C08L69:00、C08L27:12、C08L83:04)</p>		
<p>B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl⁷ C08L69/00</p>		
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-2000年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年</p>		
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 4387176, A (General Electric Company)、 7. 6月. 1983 (07. 06. 83)、第21欄第17行-第 49行& JP, 59-500099, A、第1頁左下欄第2行-同 頁右下欄第5行)	1-13
Y	JP, 9-151309, A (ダイセル化学工業株式会社)、 10. 6月. 1997 (10. 06. 97)、第2頁左欄第2行- 第29行 (ファミリーなし)	1-13
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>		
<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日 10. 07. 00	国際調査報告の発送日 18.07.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡  4J 9268 電話番号 03-3581-1101 内線 3456	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 11-92678, A (旭化成工業株式会社)、 6. 4月. 1999 (06. 04. 99)、第2頁左欄第2行-第 13行、第2頁左欄第27行-第830行、第2頁左欄第37行- 第43行 (ファミリーなし)	2、4、13