(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2006-504823
(P2006-504823A)
(43)公表日　平成18年2月9日(2006.2.9)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08L 69/00	(2006.01)	C08L	69/00	4H028
C08K 5/42	(2006.01)	C08K	5/42	4J002
C09K 21/08	(2006.01)	C09K	21/08	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 18 頁）

(21)出願番号　特願2004-548303 (P2004-548303)
(86)(22)出願日　平成15年8月27日 (2003.8.27)
(85)翻訳文提出日　平成17年6月28日 (2005.6.28)
(86)国際出願番号　PCT/US2003/027048
(87)国際公開番号　WO2004/039879
(87)国際公開日　平成16年5月13日 (2004.5.13)
(31)優先権主張番号　10/065,545
(32)優先日　平成14年10月29日 (2002.10.29)
(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　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデイ、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】難燃化ポリカーボネートの製造法及び関連組成物

(57)【要約】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩の組合せは、好ましくは高い溶融強度を与えるドリップ防止剤の存在下で、相乗的に作用して、低レベルで難燃化ポリカーボネート組成物を与える。すなわち、難燃化ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネート樹脂に、有効難燃量のペルフルオロアルカンスルホン酸カリウム塩とトルエンスルホン酸ナトリウム塩を添加することにより製造することができる。これら２種の塩は予め配合物として添加剤組成物としてもよい。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
高溶融強度のポリカーボネート樹脂に有効難燃量のペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩の組合せを添加する工程を含んでなる難燃化ポリカーボネート樹脂の製造方法。
【請求項２】
高溶融強度のポリカーボネート樹脂がドリップ防止剤を含む、請求項１記載の方法。
【請求項３】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩が炭素数１～４のアルカン基を含む、請求項２記載の方法。
【請求項４】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムであり、トルエンスルホン酸のナトリウム塩がトルエンスルホン酸ナトリウムである、請求項３記載の方法。
【請求項５】
ペルフルオロブタンスルホン酸カリウムを０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加する、請求項４記載の方法。
【請求項６】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がトリフルオロメタンスルホン酸カリウムであり、トルエンスルホン酸のナトリウム塩がトルエンスルホン酸ナトリウムである、請求項３記載の方法。
【請求項７】
トリフルオロメタンスルホン酸カリウムを０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加する、請求項６記載の方法。
【請求項８】
トルエンスルホン酸のナトリウム塩がトルエンスルホン酸ナトリウムである、請求項２記載の方法。
【請求項９】
トルエンスルホン酸ナトリウムを０．００５～０．１重量％の量で添加する、請求項８記載の方法。
【請求項１０】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩が炭素数１～４のアルカン基を含む、請求項９記載の方法。
【請求項１１】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムである、請求項１０記載の方法。
【請求項１２】
ペルフルオロブタンスルホン酸カリウムを０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加する、請求項１１記載の方法。
【請求項１３】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がトリフルオロメタンスルホン酸カリウムである、請求項１０記載の方法。
【請求項１４】
トリフルオロメタンスルホン酸カリウムを０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加する、請求項１３記載の方法。
【請求項１５】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩を難燃性組成物として一緒に添加する、請求項２記載の方法。
【請求項１６】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩が炭素数１～４のアルカン基を含む、請求

項１５記載の方法。
【請求項１７】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムであり、トルエンスルホン酸のナトリウム塩がトルエンスルホン酸ナトリウムである、請求項１６記載の方法。
【請求項１８】
ペルフルオロブタンスルホン酸カリウムを０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加する、請求項１７記載の方法。
【請求項１９】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がトリフルオロメタンスルホン酸カリウムであり、トルエンスルホン酸のナトリウム塩がトルエンスルホン酸ナトリウムである、請求項１６記載の方法。
【請求項２０】
トリフルオロメタンスルホン酸カリウムを０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加する、請求項１９記載の方法。
【請求項２１】
トルエンスルホン酸のナトリウム塩がトルエンスルホン酸ナトリウムである、請求項１５記載の方法。
【請求項２２】
トルエンスルホン酸ナトリウムを０．００５～０．１重量％の量で添加する、請求項２１記載の方法。
【請求項２３】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩が炭素数１～４のアルカン基を含む、請求項２２記載の方法。
【請求項２４】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムである、請求項２３記載の方法。
【請求項２５】
ペルフルオロブタンスルホン酸カリウムを０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加する、請求項２４記載の方法。
【請求項２６】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がトリフルオロメタンスルホン酸カリウムである、請求項２３記載の方法。
【請求項２７】
トリフルオロメタンスルホン酸カリウムを０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加する、請求項２６記載の方法。
【請求項２８】
難燃性組成物がペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩を水性担体中に含む、請求項１５記載の方法。
【請求項２９】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩が炭素数１～４のアルカン基を含む、請求項２８記載の方法。
【請求項３０】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムであり、トルエンスルホン酸のナトリウム塩がトルエンスルホン酸ナトリウムである、請求項２７記載の方法。
【請求項３１】
ペルフルオロブタンスルホン酸カリウムを０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加する、請求項３０記載の方法。
【請求項３２】

ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がトリフルオロメタンスルホン酸カリウムであり、トルエンスルホン酸のナトリウム塩がトルエンスルホン酸ナトリウムである、請求項２９記載の方法。
【請求項３３】
トリフルオロメタンスルホン酸カリウムを０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加する、請求項３２記載の方法。
【請求項３４】
トルエンスルホン酸のナトリウム塩がトルエンスルホン酸ナトリウムである、請求項２８記載の方法。
【請求項３５】
トルエンスルホン酸ナトリウムを０．００５～０．１重量％の量で添加する、請求項３４記載の方法。
【請求項３６】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩が炭素数１～４のアルカン基を含む、請求項３５記載の方法。
【請求項３７】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムである、請求項３６記載の方法。
【請求項３８】
高溶融強度のポリカーボネート樹脂並びに有効難燃量のペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩を含んでなる組成物。
【請求項３９】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩が炭素数１～４のアルカン基を含む、請求項３８記載の組成物。
【請求項４０】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムである、請求項３９記載の組成物。
【請求項４１】
ペルフルオロブタンスルホン酸カリウムが０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加されている、請求項４０記載の組成物。
【請求項４２】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がトリフルオロメタンスルホン酸カリウムである、請求項３９記載の組成物。
【請求項４３】
トリフルオロメタンスルホン酸カリウムが０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加されている、請求項４２記載の組成物。
【請求項４４】
トルエンスルホン酸のナトリウム塩がトルエンスルホン酸ナトリウムである、請求項３８記載の組成物。
【請求項４５】
トルエンスルホン酸ナトリウムが０．００５～０．０５重量％の量で添加されている、請求項４４記載の組成物。
【請求項４６】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩が炭素数１～４のアルカン基を含む、請求項４５記載の組成物。
【請求項４７】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムである、請求項４６記載の組成物。
【請求項４８】
ペルフルオロブタンスルホン酸カリウムが０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボ

ネート樹脂に添加されている、請求項４７記載の組成物。
【請求項４９】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がトリフルオロメタンスルホン酸カリウムである、請求項４８記載の組成物。
【請求項５０】
トリフルオロメタンスルホン酸カリウムが０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加されている、請求項４９記載の組成物。
【請求項５１】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩が炭素数１～４のアルカン基を含む、請求項４５記載の組成物。
【請求項５２】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムである、請求項５１記載の組成物。
【請求項５３】
ペルフルオロブタンスルホン酸カリウムが０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加されている、請求項５２記載の組成物。
【請求項５４】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がトリフルオロメタンスルホン酸カリウムである、請求項５１記載の組成物。
【請求項５５】
トリフルオロメタンスルホン酸カリウムが０．００５～０．０５重量％の量でポリカーボネート樹脂に添加されている、請求項５４記載の組成物。
【請求項５６】
さらにドリップ防止剤を含む、請求項３８記載の組成物。
【請求項５７】
高溶融強度のポリカーボネートに対する難燃性添加剤として相乗的作用を与える比でペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩を含んでなる難燃性添加剤。
【請求項５８】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩が約０．１～２．０の重量比で存在する、請求項５７記載の添加剤。
【請求項５９】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩が約０．１８～１．８の重量比で存在する、請求項５８記載の添加剤。
【請求項６０】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩が炭素数１～４のアルカン基を有する、請求項５７記載の添加剤。
【請求項６１】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムである、請求項６０記載の添加剤。
【請求項６２】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がトリフルオロメタンスルホン酸カリウムである、請求項６０記載の添加剤。
【請求項６３】
トルエンスルホン酸のナトリウム塩がトルエンスルホン酸ナトリウムである、請求項５７記載の添加剤。
【請求項６４】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩が炭素数１～４のアルカン基を有する、請求項６３記載の添加剤。
【請求項６５】

ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムである、請求項６４記載の添加剤。
【請求項６６】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩が約０．１～２．０の重量比で存在する、請求項６５記載の添加剤。
【請求項６７】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩が約０．１８～１．８の重量比で存在する、請求項６５記載の添加剤。
【請求項６８】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がトリフルオロメタンスルホン酸カリウムである、請求項６４記載の添加剤。
【請求項６９】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩が約０．１～２．０の重量比で存在する、請求項６８記載の添加剤。
【請求項７０】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩が約０．１８～１．８の重量比で存在する、請求項６８記載の添加剤。
【請求項７１】
添加剤がペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩を水性担体中に含む、請求項５７記載の添加剤。
【請求項７２】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩が約０．１～２．０の重量比で存在する、請求項７１記載の添加剤。
【請求項７３】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩が約０．１８～１．８の重量比で存在する、請求項７１記載の添加剤。
【請求項７４】
ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムであり、トルエンスルホン酸のナトリウム塩がトルエンスルホン酸ナトリウムである、請求項７１記載の添加剤。
【請求項７５】
さらにドリップ防止剤を含む、請求項５７記載の添加剤。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本願は、ポリカーボネート樹脂に難燃特性を付与する方法、当該方法に有用な組成物、及び当該方法で製造される難燃化ポリカーボネート樹脂に関する。難燃化ポリカーボネートは、成形品、特に薄肉成形品の製造に使用するのに適している。
【背景技術】
【０００２】
ポリカーボネート樹脂にはその強度と透明性のために非常に多くの重要な工業用途がある。残念なことに、ポリカーボネート樹脂は本来可燃性であり、高温溶融材料が滴下しかねず、さらに付近の物質を発火させるおそれもある。そのため、ポリカーボネートを多くの用途に安全に使用するには、材料の可燃性を抑制及び／又はドリップ滴下を低減する添加剤を配合する必要がある。問題は、強度と透明性という望ましい特性を低下させることなく、新たな問題（例えば、ある種のハロゲン化添加剤に関連した潜在的な環境問題）を持ち込むことなく、しかも価格をさほど上昇させることなく、上記目的を達成する添加剤を発見・確認することである。
【０００３】
難燃化及び／又は耐ドリップ性ポリカーボネートの製造に用いられる様々な物質が既に

記載されている。これらの例は、米国特許第３９７１７５６号、同第４０２８２９７号、同第４１１０２９９号、同第４１３０５３０号、同第４３０３５７５号、同第４３３５０３８号、同第４５５２９１１号、同第４９１６１９４号、同第５２１８０２７号及び同第５５０８３２３号に記載されている物質である。しかし、これらの多様な開示にもかかわらず、難燃性ポリカーボネート樹脂の処方を改良する余地が残されている。

【０００４】

難燃化ポリカーボネート樹脂組成物に工業的に広く使用されている添加剤として、有機塩、特にスルホン酸塩がある。こうした塩の具体例は、ペルフルオロブタンスルホン酸カリウム（「ＫＰＦＢＳ」、「Ｒｉｍａｒ塩」ともいう。）のようなペルフルオロアルカンスルホン酸塩及びジフェニルスルホンスルホン酸カリウム（「ＫＳＳ」）であり、ポリカーボネート樹脂とブレンドするとヘイズのない組成物を生ずる。ペルフルオロアルカンスルホン酸塩をポリカーボネート樹脂に使用することは米国特許第３７７５３６７号に記載されている。しかし、これらの物質を単独で用いて得られる効果は限られたものであり、実際一般に追加の添加剤を配合する。かかるタイプの組成物の透明性を保持しつつその難燃特性を高める慣用手段は可溶性有機ハロゲン添加剤を添加することであった。例えば、工業グレードのＬＥＸＡＮポリカーボネート樹脂（例えば９４０Ａ、９２０Ａ）はＫＳＳ（０．３ｐｈｒ）とテトラブロモ－ビスフェノール／ビスフェノールＡコポリマー（０．５ｐｈｒ、正味臭素含量０．１３ｐｈｒ）の組合せを含んでいる。臭素なしでは、これら９２０Ａ及び９４０Ａグレードは、これらのグレードが合格するように設計されたＵＬ９４　ＶＯ　１２５ミル燃焼性試験でばらついた／信頼できない性能を示す。しかし、「エコフレンドリー」規格では臭素や塩素を有するＦＲ添加剤の配合が禁止されているので、これらの規格を満たすことが要求される組成物には臭素化添加剤は不適当である。

【０００５】

米国特許第３９３３７３４号には、ポリカーボネート用の難燃性添加剤としてモノマー状又はポリマー状芳香族スルホン酸塩又はこれらの混合物を使用することが開示されている。２００２年3月5日発行の米国特許第６３５３０４６号には、ペルフルオロブタンスルホン酸カリウムのようなペルフルオロアルカンスルホン酸塩とオクタフェニルシクロテトラシロキサンのような環状シロキサンからなる難燃成分をポリカーボネートに配合することによって向上した難燃特性をポリカーボネート樹脂組成物に付与することができると開示されている。

【特許文献１】米国特許第３９７１７５６明細書
【特許文献２】米国特許第４０２８２９７明細書
【特許文献３】米国特許第４１１０２９９明細書
【特許文献４】米国特許第４１３０５３０明細書
【特許文献５】米国特許第４３０３５７５明細書
【特許文献６】米国特許第４３３５０３８明細書
【特許文献７】米国特許第４５５２９１１明細書
【特許文献８】米国特許第４９１６１９４明細書
【特許文献９】米国特許第５２１８０２７明細書
【特許文献１０】米国特許第５５０８３２３明細書
【特許文献１１】米国特許第３７７５３６７明細書
【特許文献１２】米国特許第３９３３７３４明細書
【特許文献１３】米国特許第６３５３０４６明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【０００６】

今回、ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩の組合せが高溶融強度のポリカーボネート組成物において低レベルで相乗的作用を発揮して難燃化ポリカーボネート組成物を与えるという予想外の知見が得られた。従って、本発明は、高い溶融強度のポリカーボネート樹脂に、有効難燃量のペルフルオロアルカン

スルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩を添加することを含む難燃化ポリカーボネート樹脂の製造方法を提供する。適宜、ドリップ防止剤を添加してポリカーボネートの溶融強度を高める。これら２種の塩を予め本発明の組成物として配合してもよい。かかる組成物を、特に水性担体中で使用すると卓越した難燃性能が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００７】

本発明は、高溶融強度のポリカーボネート樹脂（例えばドリップ防止剤を添加して製造したもの）に、有効難燃量のペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩を添加することによって難燃化ポリカーボネート樹脂を製造する方法を提供する。別の態様では、本発明は、難燃特性を有する高溶融強度のポリカーボネート樹脂組成物を提供する。本組成物は、高溶融強度のポリカーボネート樹脂及び有効難燃量のペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩を含む。さらに別の態様では、本発明は、ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩を、ポリカーボネート用の難燃性添加剤として相乗的作用を発揮する比で含む難燃剤組成物を提供する。

【０００８】

本発明の方法及び組成物に用いるポリカーボネート樹脂はいかなるグレードのものでもよいし、いかなる方法で製造してもよい。例えば、ポリカーボネートは界面法又は溶融法（触媒エステル交換）で製造することができる。ポリカーボネートは枝分れ構造のものでも、線状構造のものでもよく、官能性置換基を含んでいてもよい。ポリカーボネートコポリマーも本発明に包含される。これらの方法でポリカーボネートを製造する技術は、例えば米国特許第３０３０３３１号、同第３１６９１２１号、同第４１３０５４８号、同第４２８６０８３号、同第４５５２７０４号、同第５２１０２６８号及び同第５６０６００７号から周知である。ポリカーボネートは、高い溶融強度、すなわちＲ＊＝１．８以上の溶融強度を有することを特徴とする。Ｒ＊は、１００ｒａｄ／ｓでの粘度が２００００ポアズに等しくなる温度で測定した１ｒａｄ／ｓでの粘度と１００ｒａｄ／ｓでの粘度の比である。高い溶融強度はポリカーボネートの固有の特性（例えば枝分れポリカーボネート構造の結果）であってもよいし、ドリップ防止剤の添加によって達成することもできる。

【０００９】

ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩は好ましくはアルカン基の炭素原子数が１～４のものである。適当な化合物の非限定的な具体例は、ペルフルオロブタンスルホン酸カリウムとトリフルオロメタンスルホン酸カリウムである。トルエンスルホン酸のナトリウム塩は好ましくはトルエンスルホン酸ナトリウムである。

【００１０】

本発明方法の一実施形態では、ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩とを、例えばスクリュー式押出機で、溶融ポリカーボネートと共にブレンドし、押出し、所望の形状の部品に成形する。これらの塩は、組合せて、例えばペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩を含む難燃性添加剤組成物として添加してもよいし、或いはいずれかの順序で逐次ポリカーボネートに添加してもよい。

【００１１】

ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩は有効難燃量でポリカーボネート樹脂と混合する。有効難燃量は、ポリカーボネートの難燃特性を、ペルフルオロアルカンスルホン酸とトルエンスルホン酸の塩を含まない以外は同一の組成物と比較して向上させる量である。難燃特性を具体的試験法は特に重要なものではないが、使用できる一般的方法では、押出ポリカーボネートから成形した短冊状試験片を形成し、標準的Ｕｎｄｅｒｗｒｉｔｅｒｓ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ ＵＬ ９４試験法を用いて試験する。データは、平均消炎時間（ａｖＦＯＴｓｅｃ）、消炎時間の標準偏差（ｓｄＦＯＴｓｅｃ）及びドリップの総数を計算することによって分析し、統計的方法を用いてデータを、そのサンプル処方が５枚の短冊状試験片の慣用ＵＬ９４試験でＶ０「合

格」評価を達成する初回合格の確率すなわち「ｐ（ＦＴＰ）」の予測値に変換すればよい。ＵＬ試験での最高難燃性能が得られるように、好ましくは、ｐ（ＦＴＰ）はできるだけ１に近く、例えば０．９を上回り、さらに好ましくは０．９５を上回る。

【００１２】

本発明の方法及びポリカーボネート含有組成物において、ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩の量は、好適にはコストを最小限に抑えるために低くし、例えば０．００４～０．０５重量％、さらに好ましくは０．００８～０．０３重量％の範囲である。トルエンスルホン酸のナトリウム塩の量は好適には０．００１～０．１重量％、さらに好ましくは０．００５～０．０５重量％である。特に好ましいのは、０．００９重量％以上のペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム金属塩と０．００５重量％以上のトルエンスルホン酸のナトリウム塩との組合せ、例えば０．００１～０．０５％のペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩と０．００５～０．２％のトルエンスルホン酸のナトリウム塩との組合せである。

【００１３】

本発明の難燃化ポリカーボネート樹脂はドリップ防止剤を含んでいてもよい。本願明細書及び特許請求の範囲で用いる「ドリップ防止剤」という用語は、ポリカーボネートの溶融強度を増大させて、樹脂を融点付近に加熱したときのドリップ形成傾向を低下させる添加剤をいう。適当なドリップ防止剤の例としては、ＰＴＦＥ系ドリップ防止剤、例えばスチレンアクリロニトリル樹脂中のＰＴＦＥの１／１分散物、エマルジョン系ＰＴＦＥ、及び水蒸気沈澱ＰＴＦＥなどが挙げられる。ドリップ防止剤は溶融強度を増大させ、かつドリップを低減するのに有効な量、例えば０．０５～０．５重量％の範囲で添加する。

【００１４】

本発明の方法及び組成物においては、当技術分野で慣用されるその他の添加剤も、ポリカーボネート樹脂に添加することができる。かかる添加剤としては、特に限定されないが、安定剤、離型剤、光安定剤、熱安定剤、顔料、染料、ＰＴＦＥ、ガラス繊維及び充填材がある。

【００１５】

ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩とを含む難燃剤を含有する本発明のポリカーボネート樹脂は成形品の製造に使用するのに適している。ポリカーボネートは、薄肉の材料でも良好な難燃性を達成できるその能力のために、薄肉品、例えば肉厚１．５ｍｍ未満、すなわち１～１．５ｍｍの物品の製造に特に適している。これらの物品は押出又はブロー成形によって形成することができる。

【００１６】

本発明の難燃性添加剤は、好適にはポリカーボネート用の難燃性添加剤として相乗的作用を与える比のペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩を含む。例えば、本組成物は、ペルフルオロアルカンスルホン酸のカリウム塩とトルエンスルホン酸のナトリウム塩を好適には約０．１～２．０、さらに好ましくは０．１８～１．８の重量比で含有する。本組成物は、上述の個々の添加剤のレベルを達成するのに適した量でポリカーボネート樹脂に添加される。

【実施例】

【００１７】

以下、非限定実施例を参照して本発明をさらに説明する。

【００１８】

実施例１

ポリカーボネート、及びペルフルオロブタンスルホン酸カリウム（Ｒｉｍａｒ塩）とトルエンスルホン酸ナトリウム（ＮａＴＳ）との組合せを含む各種処方を用いて一組の実験を行った。これら２種類の添加剤は低配合量であったので、各々樹脂粉末コンセントレートを製造し、これを処方物に添加した。表１のデータは、０．１～０．２の配合レベルのＮａＴＳで難燃性能がばらつくことを示しており、配合量は好ましくは＜０．１とすべきことを示唆している。

【００１９】
統計的「ＵＬ　Ｔｏｏｌ」を用いて燃焼性試験を実施した。通常の５枚の短冊状試験片ではなく、特定の厚さの２０枚の短冊状試験片を、ＵＬ９４試験法を用いて燃焼させ、平均消炎時間と消炎時間の標準偏差（ＳＤ）を計算し、次いでＵＬ９４試験の単純で情報量の少ない合格／不合格基準に代えて初回合格の確率「ｐ［ＦＴＰ］」値の推定値に変換する。

【００２０】
本願実施例に示す処方物はすべてＰＣ樹脂（ある範囲のメルトフローをカバーすべく様々な比率の高流動性線状ＰＣと１００グレードＰＣのブレンド）１００部、離型剤としてのペンタエリトリトールテトラステアレート［ＰＥＴＳ］０．３５ｐｈｒ、及び各種添加剤を標記の配合量で含んでいる。表１に、具体的な処方及び難燃性の結果を示す。０．００５Ｒｉｍａｒと０．１ＮａＴＳのバッチ２では０．９６のｐ［ＦＴＰ］値が得られた。

【００２１】
【表１】
表1

	バッチ 1-1	バッチ 1-2	バッチ 1-3	バッチ 1-4	バッチ 1-5
高流動性 PC	60	60	60	60	60
100 グレード PC	40	40	40	40	40
離型剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
熱安定剤	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ドリップ防止剤	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
Rimar	0.005	0.005	0.0075	0.01	0.01
NaTS	0.1	0.1	0.15	0.2	0.2
P(FTP) @ 62mil	0.68	0.96	0.8	0.3	0.31

【００２２】
実施例２
０．００９Ｒｉｍａｒと０．０５ＮａＴＳという非常に低い配合量で別の一組の実験を行った。この実験では、両添加剤を水に溶解し、各溶液を用いて別々に樹脂粉末コンセントレートを製造した。表２にまとめた通り、この処方は０．９３という好ましいｐ［ＦＴＰ］値を示す。さらに、燃焼試験の結果は、ＮａＴＳのレベルを増しても必ずしも難燃特性が向上しないことを示している。

【００２３】
【表２】
表2

	バッチ 2-1	バッチ 2-2	バッチ 2-3	バッチ 2-4	バッチ 2-5
高流動性 PC	60	60	60	60	60
100 グレード PC	40	40	40	40	40
離型剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
熱安定剤	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ドリップ防止剤	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
Rimar	0.003	0.009	0.006	0.003	0.009
NaTS	0.05	0.05	0.08	0.11	0.11
脱イオン水	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
P(FTP) @ 62mil	0.87	0.93	0.13	0.48	0.13

【００２４】
実施例３
配合量の種々異なる水溶液の樹脂粉末コンセントレートを用いてさらに実験を行った。

表３にまとめた通り、これらの実験で、ＲｉｍａｒとＮａＴＳの最適配合量はそれぞれ０．０１と０．０２５であった。

【００２５】

【表３】

表3

	バッチ3-1	バッチ3-2	バッチ3-3	バッチ3-4	バッチ3-5
高流動性PC	60	60	60	60	60
100グレードPC	40	40	40	40	40
離型剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
熱安定剤	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ドリップ防止剤	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
Rimar	0.006	0.01	0.008	0.006	0.01
NaTS	0.025	0.025	0.035	0.045	0.045
脱イオン水	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
P(FTP) @ 62mil	0.99	1	0.55	0.67	0.23

【００２６】

実施例４

Ｒｉｍａｒの配合量を０．００９に固定し、ＮａＴＳの配合量を０～０．０３で変えて別の一組の実験を行った。表４に示す通り、データは、ＮａＴＳ配合量が０．００５～０．０５の範囲で、０．００９のＲｉｍａｒにするとｐ［ＦＴＰ］＞０．９となることを示している。また、これらの結果は、低レベルの添加剤使用量で良好なＦＲ性能を得るには、両添加剤共に存在する必要があることを示している。Ｒｉｍａｒのみを０．００９で有するバッチ１では、ｐ［ＦＴＰ］は０．１０６７と非常に低かった。

【００２７】

【表４】

表4

	バッチ4-1	バッチ4-2	バッチ4-3	バッチ4-4	バッチ4-5
高流動性PC	60	60	60	60	60
100グレードPC	40	40	40	40	40
離型剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
熱安定剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ドリップ防止剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
Rimar	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
NaTS	0	0.005	0.01	0.02	0.03
P(FTP) @ 62mil	0.1067	0.913	0.947	0.963	0.86

【００２８】

実施例５

ＮａＴＳの配合量を０．０１５に固定し、Ｒｉｍａｒの配合量を変えた別の一組の実験を行った。これらの実験も、低濃度で使用してｐ［ＦＴＰ］＞０．９を達成するには両添加剤共に必要であることを示していた。これらの実験でｐ［ＦＴＰ］＞０．９を達成するのに必要とされるＲｉｍａｒの最少量は０．００６であり、ＮａＴＳは０．０１５である。

【００２９】

【表５】
表5

	バッチ 5-1	バッチ 5-2	バッチ 5-3	バッチ 5-4	バッチ 5-5	バッチ 5-6	バッチ 5-7
高流動性PC	60	60	60	60	60	60	60
100グレードPC	40	40	40	40	40	40	40
離型剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
熱安定剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ドリップ防止剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
Rimar	0	0.003	0.006	0.009	0.015	0.026	0.045
NaTS	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
P(FTP) @ 62mil	0.071	0.4355	0.908	0.999	0.999	0.999	1

【００３０】
実施例６
高流動性樹脂の使用量を高くして実験を行った。メルトフローは１４．３～１５．３の範囲であった。バッチ１ではさらに、ＲｉｍａｒとＮａＴＳを共に水に溶解した後に樹脂粉末に配合してコンセントレートを形成した。これは、製造規模で実施する場合に押出プロセスが容易になるためであった。これによって、両添加剤を極く少量で使用することも可能となり、経済的に一段と魅力的になる。バッチ２～５では、２種類の添加剤を別々に粉末形態で添加した。結果をまとめて表６に示す。表から分かるように、ＲｉｍａｒとＮａＴｓを予備混合したバッチ１は格段に優れた難燃特性を示した。
【００３１】
【表６】
表6

	バッチ 6-1	バッチ 6-2	バッチ 6-3	バッチ 6-4	バッチ 6-5
高流動性PC	65	65	65	65	65
100グレードPC	35	35	35	35	35
離型剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
熱安定剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ドリップ防止剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
Rimar		0.02	0.03	0.04	0.05
NaTS		0.015	0.015	0.015	0.015
Rimar+NaTS 混合物*	4				
(*1 kg 粉末中 2.25gRimar+ 3.75g NaTS = 0.009 Rimar, 0.015 NaTS)					
メルトフロー	14.34	15.25	15.32	15.24	15.24
P(FTP)	0.958	0.1	0.204	0.808	0.527

【００３２】
実施例７
ＲｉｍａｒとＮａＴＳの組合せの難燃性能は６２ミルで堅調であったので、４５ミルという薄さでも同様に良好であるか否かを確認することが望まれた。以下の表７に示す通り、２つのメルトフロー、すなわちバッチ７－１（メルトフロー範囲８～１２）の９４０とバッチ２（メルトフロー範囲１２～１６）の９２０で測定したこの厚さの難燃性能は非常に良好であり、ｐ［ＦＴＰ］値はそれぞれ０．９７と０．９６であった。これらの処方は１２５ミルで５Ｖの良好な性能も示した。
【００３３】

【表７】
表7

	バッチ7-1	バッチ7-2
高流動性PC	40	60
100グレードPC	60	40
離型剤	0.35	0.35
熱安定剤	0.05	0.05
ドリップ防止剤	0.45	0.45
Rimar	0.012	0.012
NaTS	0.015	0.015
脱イオン水	0.3	0.3
P(FTP) @ 45mil	0.97	0.96
5V @125mil	合格	合格

【００３４】
上記の２種類の処方では、両方の塩を水に溶解して配合物に分散させた。まず一緒に水に溶解させるとこれらの塩の相乗作用が高まるようである。このように難燃化活性が向上する理由は正確には不明である。特定の機序に限定されるものではないが、仮説として、両方の塩を一緒に水に溶解すると、両方の塩の錯化が起こり、別々に水溶液として樹脂粉末に分散させたときの相乗作用に比べて、卓越した難燃相乗作用を示すと説明できる。

【００３５】
実施例８
次の段階は、ＮａＴＳとトリフルオロメタンスルホン酸カリウム（Ｔｒｉｆｌａｔｅ－Ｃ１塩）の組合せがＮａＴＳ＋Ｒｉｍａｒの組合せと同等に良好であるか否かを確認することであった。Ｒｉｍａｒ＋ＮａＴＳの組合せは０．００９のＲｉｍａｒの配合量で良好な難燃性能を示し、Ｃ１塩はＲｉｍａｒ塩と構造的に類似しているので、Ｃ１塩の使用量は同じにした。ＮａＴＳの量は表８に示す通り変化させた。以下の処方ではすべて４５ミルで難燃性能を測定した。

【００３６】
【表８】
表8

	バッチ8-1	バッチ8-2	バッチ8-3	バッチ8-4	バッチ8-5
高流動性PC	40	40	40	40	40
100グレードPC	60	60	60	60	60
離型剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
熱安定剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ドリップ防止剤	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Triflate-C1塩	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
NaTS	0	0.004	0.008	0.012	0.016
脱イオン水	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
P(FTP) @ 45mil	0.003	0.057	0.172	0.715	0.765

【００３７】
実施例９
実施例８ではＣ１塩を一定のレベルにしたので、次の段階ではＮａＴＳを一定に保ち、Ｃ１塩の量を表９に示す通り変えた。これらの実験で、Ｃ１塩とＮａＴＳの組合せも強い難燃活性を示すことが確認される。

【００３８】

【表９】

表９

	バッチ 9-1	バッチ 9-2	バッチ 9-3	バッチ 9-4	バッチ 9-5
高流動性 PC	40	40	40	40	40
100 グレード PC	60	60	60	60	60
離型剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
熱安定剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ドリップ防止剤	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Triflate-C1 塩	0	0.006	0.009	0.012	0.015
NaTS	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
脱イオン水	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
P(FTP) @ 45mil	0.007	0.568	0.913	0.936	0.953

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/27048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/42 C08K5/00

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

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, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 104 253 A (MARK VICTOR) 1 August 1978 (1978-08-01) column 1, line 47 - line 66 column 3, line 3 column 3, line 8 column 4, line 32 column 4, line 36 - line 37; example S; table 1 ---	1-75
Y	US 3 775 367 A (NOUVERTNE W) 27 November 1973 (1973-11-27) cited in the application claims 1,2,4; examples 1-4,8-10,12 --- -/--	1-75

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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

"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	Date of mailing of the international search report
8 December 2003	17/12/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Lohner, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/27048

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 462 111 B1 (FISCHER JOHN MICHAEL ET AL) 8 October 2002 (2002-10-08) column 4, line 41 - line 45; examples 13-16; table 3 column 5, line 28 - line 44	1-75

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/[redacted]03/27048

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4104253	A	01-08-1978	DE	2745592 A1	20-04-1978
			JP	53066958 A	14-06-1978
US 3775367	A	27-11-1973	DE	1930257 A1	17-12-1970
			AT	297333 B	27-03-1972
			AT	325310 B	10-10-1975
			BE	751924 A1	14-12-1970
			CH	531548 A	15-12-1972
			DK	128686 B	17-06-1974
			FR	2046762 A5	12-03-1971
			GB	1299618 A	13-12-1972
			NL	7008632 A ,B	15-12-1970
			NO	126027 B	11-12-1972
			SE	365230 B	18-03-1974
US 6462111	B1	08-10-2002	WO	03050176 A1	19-06-2003

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

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,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,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,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 シン，ラジェンドラ・ケイ
アメリカ合衆国、４７７１２、インディアナ州、エバンスヴィル、カレ・ラス・パルマス、５６０３番
(72)発明者 リン，イーギャング
アメリカ合衆国、４７７１４、インディアナ州、エバンスヴィル、キー・ウエスト・ドライブ、３３４番

Ｆターム(参考) 4H028 AA22 AA23 AA25 BA06
4J002 CG001 EV236 EV256 FD060 FD136 FD160 FD207 GM00