

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-509075

(P2005-509075A)

(43) 公表日 平成17年4月7日(2005.4.7)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 69/00
C08K 5/42
C08K 5/521
C08L 25/12
C08L 51/04

F 1

C08L 69/00
C08K 5/42
C08K 5/521
C08L 25/12
C08L 51/04

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2003-544130 (P2003-544130)
(86) (22) 出願日 平成14年10月23日 (2002.10.23)
(85) 翻訳文提出日 平成16年5月12日 (2004.5.12)
(86) 國際出願番号 PCT/US2002/034325
(87) 國際公開番号 WO2003/042303
(87) 國際公開日 平成15年5月22日 (2003.5.22)
(31) 優先権主張番号 10/015,053
(32) 優先日 平成13年11月12日 (2001.11.12)
(33) 優先権主張国 米国(US)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】難燃性樹脂組成物及び方法

(57) 【要約】

【課題】

難燃性樹脂組成物及びこの組成物の製造方法。

【解決手段】

本発明の組成物は、(i) 1種類以上の芳香族ポリカーボネート、(ii) ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和二トリルモノマー及びC₁~C₁₂アルキル(メタ)アクリレートモノマーからなる群から選択される1種以上のモノマーに由来する構造単位を有する1種類以上の第2のポリマー、(iii) 1種類以上のゴム変性グラフトコポリマー、(iv) 1種類以上のポリマー状又は非ポリマー状有機リン含有化学種、(v) 1種類以上のドリップ防止剤、並びに(vi) 組成物全体の重量を基準にして約0.01~約0.25重量%の範囲の量で存在する1種類以上のペルフルオロアルカンスルホン酸塩からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1種類以上の芳香族ポリカーボネート、
 (ii) ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及びC₁~C₁₂アルキル(メタ)アクリレートモノマーからなる群から選択される1種以上のモノマーに由来する構造単位を有する1種類以上の第2のポリマー、
 (iii) 1種類以上のゴム変性グラフトコポリマー、
 (iv) 1種類以上のポリマー状又は非ポリマー状有機リン含有化学種、
 (v) 1種類以上のドリップ防止剤、並びに
 (vi) 当該組成物全体の重量を基準にして約0.01~約0.25重量%の範囲の量で存在する1種類以上のペルフルオロアルカンスルホン酸塩
 を含んでなる難燃性樹脂組成物。
 10

【請求項 2】

芳香族ポリカーボネートが、6-ヒドロキシ-1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、4,4-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、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-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2,4-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-フェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-3-メトキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-2-クロロフェニル)エタン、2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシリメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、3,5,3,5-テトラクロロ-4,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2,4-ジヒドロキシフェニルスルホン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、6,6-ジヒドロキシ-3,3,3,3-テトラメチル-1,1-スピロビインダン、ヒドロキノン、レゾルシノール、C₁₋₃アルキル置換レゾルシノール、3-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,3-トリメチルインダン-5-オール及び1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン-5-オールからなる群から選択される1種類以上の二価フェノールに由来する構造単位を含んでなる、請求項1記載の組成物。
 20

【請求項 3】

二価フェノールがビスフェノールAからなる、請求項2記載の組成物。

【請求項 4】

第2のポリマーが、1種以上のビニル芳香族モノマーに由来する第1の構造単位と、1種以上のモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーに由来する第2の構造単位とを含んでなる、請求項1記載の組成物。
 30

【請求項 5】

第2のポリマーがスチレン及びアクリロニトリルに由来する構造単位を含んでなる、請求項4記載の組成物。

【請求項 6】

第2のポリマーが、組成物全体の重量を基準にして約0.05~約1.0重量%の範囲の量で存在する、請求項4記載の組成物。

【請求項 7】

ゴム変性グラフトコポリマーが連続硬質熱可塑性樹脂相中に分散した不連続ゴム相を含んでなり、硬質熱可塑性樹脂相の少なくとも一部分がゴム相に化学的にグラフト結合している、請求項1記載の組成物。
 40
 50

【請求項 8】

ゴム相のガラス転移温度が25以下である、請求項7記載の組成物。

【請求項 9】

ゴムが、1,3-ブタジエン、イソブレン又はブチルアクリレートの1種類以上に由来する構造単位を含んでなる、請求項8記載の組成物。

【請求項 10】

硬質熱可塑性樹脂のガラス転移温度が約25より高く、硬質熱可塑性樹脂相の約10～約90重量%がゴム相に化学的にグラフト結合している、請求項7記載の組成物。

【請求項 11】

ゴム相がポリブタジエンゴム、ポリ(スチレン-ブタジエン)ゴム、ポリ(ブチルアクリレート)ゴム又はエチレン-プロピレン-ジエン変性ゴムからなり、硬質熱可塑性樹脂相がスチレン-アクリロニトリルコポリマーからなる、請求項7記載の組成物。 10

【請求項 12】

ゴム変性グラフトコポリマーが組成物全体の重量を基準にして約0.05～約10重量%の範囲の量で存在する、請求項7記載の組成物。

【請求項 13】

有機リン含有化学種が、リン酸エステル、チオリン酸エステル、ホスホン酸エステル、チオホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、チオホスフィン酸エステル、ホスフィン、トリフェニルホスフィン、ホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、トリス(2-シアノエチル)ホスフィンオキシド、チオホスフィンオキシド及びホスホニウム塩からなる群から選択される、請求項1記載の組成物。 20

【請求項 14】

有機リン含有化学種が芳香族リン酸エステルである、請求項13記載の組成物。

【請求項 15】

芳香族リン酸エステルが、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択される、請求項14記載の組成物。

【請求項 16】

有機リン含有化学種が組成物全体の重量を基準にして約0.5～約15重量%の範囲の量で存在する、請求項13記載の組成物。 30

【請求項 17】

ドリップ防止剤が1種類以上のフルオロポリマーからなる、請求項1記載の組成物。

【請求項 18】

フルオロポリマーが組成物全体の重量を基準にして約0.01～約2重量%の範囲の量で存在する、請求項17記載の組成物。

【請求項 19】

フルオロポリマーがポリテトラフルオロエチレンからなる、請求項17記載の組成物。

【請求項 20】

フルオロポリマーが、組成物の1種類以上の他の樹脂質成分中のコンセントレートの形態で組成物に添加される、請求項17記載の組成物。 40

【請求項 21】

フルオロポリマーが、スチレン-アクリロニトリルコポリマー中のコンセントレートの形態で組成物に添加される、請求項20記載の組成物。

【請求項 22】

ペルフルオロアルカンスルホン酸塩が、ペルフルオロメチルブタンスルホン酸、ペルフルオロメタンスルホン酸、ペルフルオロエタンスルホン酸、ペルフルオロブロパンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸、ペルフルオロベンタンスルホン酸、ペルフルオロヘキサンスルホン酸、ペルフルオロヘプタンスルホン酸、ペルフルオロオクタンスルホン酸及びこれらの混合物からなる群から選択されるペルフルオロアルカンスルホン酸のナトリウム、カリウム又はテトラアルキルアンモニウム塩からなる、請求項1記載の組成物。 50

【請求項 2 3】

ペルフルオロアルカンスルホン酸塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムからなる、請求項 2 2 記載の組成物。

【請求項 2 4】

さらに、ポリ(アルキルアクリレート)又はポリ(アルキルメタクリレート)シェルを含む 1 種類以上のコア・シェル型耐衝撃性改良剤を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 2 5】

コア・シェル型耐衝撃性改良剤がポリ(メチルメタクリレート)シェルを含む、請求項 2 4 記載の組成物。

【請求項 2 6】

耐衝撃性改良剤が、組成物全体の重量を基準にして約 0.01 ~ 約 4 重量% の範囲の量で存在する、請求項 2 4 記載の組成物。

【請求項 2 7】

(vii) 約 8.8 ~ 約 9.8 重量% の範囲の量で存在するビスフェノール A ポリカーボネート

、
(viii) 約 0.2 ~ 約 6 重量% の範囲の量で存在するスチレン・アクリロニトリルコポリマー、

(ix) 約 0.2 ~ 約 6 重量% の範囲の量で存在する、ポリブタジエン又はポリ(スチレン・ブタジエン)ゴムとスチレン・アクリロニトリルコポリマーからなるゴム変性グラフトコポリマー、

(x) 約 2 ~ 約 6 重量% の範囲の量で存在する、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノール A ビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択される芳香族リン酸エステル、

(xi) 約 0.1 ~ 約 1 重量% の範囲の量で存在するポリテトラフルオロエチレン、並びに

(xii) 約 0.05 ~ 約 0.2 重量% の範囲の量で存在するペルフルオロブタンスルホン酸カリウム

を含んでなる難燃性樹脂組成物(但し、量は全て組成物全体の重量を基準にしている)。

【請求項 2 8】

さらに、組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 1 重量% の範囲の量で存在する、ポリ(メチルメタクリレート)シェルを含む 1 種類以上のコア・シェル型耐衝撃性改良剤を含む、請求項 2 7 記載の組成物。

【請求項 2 9】

(i) 1 種類以上の芳香族ポリカーボネート、

(ii) ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及び C₁ ~ C₁₂ アルキル(メタ)アクリレートモノマーからなる群から選択される 1 種以上のモノマーに由来する構造単位を有する 1 種類以上の第 2 のポリマー、

(iii) 1 種類以上のゴム変性グラフトコポリマー、

(iv) 1 種類以上のポリマー状又は非ポリマー状有機リン含有化学種、

(v) 1 種類以上のドリップ防止剤、並びに

(vi) 当該組成物全体の重量を基準にして約 0.01 ~ 約 0.25 重量% の範囲の量で存在する 1 種類以上のペルフルオロアルカンスルホン酸塩

を含んでなる難燃性樹脂組成物の製造方法であって、

成分のブレンドの形成に適する条件下で当該組成物の成分を一緒に混合し、適宜、得られた組成物を粒状形態にすることを含んでなる、前記方法。

【請求項 3 0】

芳香族ポリカーボネートが、6 - ヒドロキシ - 1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 3 - トリメチルインダン、4 , 4 - (3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキシリデン)ジフェノール、1 , 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)シクロヘキサン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、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 - 3 , 5 - ジメチルフェニル)プロパ

10

20

30

40

50

ン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2,4-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-フェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-3-メトキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-2-クロロフェニル)エタン、2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシリメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、3,5,3,5-テトラクロロ-4,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2,4-ジヒドロキシフェニルスルホン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、6,6-ジヒドロキシ-3,3,3,3-テトラメチル-1,1-スピロビインダン、ヒドロキノン、レゾルシノール、C₁₋₃アルキル置換レゾルシノール、3-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,3-トリメチルインダン-5-オール及び1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン-5-オールからなる群から選択される1種類以上の二価フェノールに由来する構造単位を含む、請求項29記載の方法。10

【請求項31】

二価フェノールがビスフェノールAからなる、請求項30記載の方法。

【請求項32】

第2のポリマーが、1種以上のビニル芳香族モノマーに由来する第1の構造単位及び1種以上のモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーに由来する第2の構造単位を含んでなる、請求項29記載の方法。20

【請求項33】

第2のポリマーがスチレン及びアクリロニトリルに由来する構造単位を含んでなる、請求項32記載の方法。

【請求項34】

第2のポリマーが組成物全体の重量を基準にして約0.05～約10重量%の範囲の量で存在する、請求項32記載の方法。

【請求項35】

ゴム変性グラフトコポリマーが連続硬質熱可塑性樹脂相に分散した不連続ゴム相を含んでなり、硬質熱可塑性樹脂相の少なくとも一部分がゴム相に化学的にグラフト結合している、請求項29記載の方法。30

【請求項36】

ゴム相のガラス転移温度が25以下である、請求項35記載の方法。

【請求項37】

ゴムが1,3-ブタジエン、イソプレン又はブチルアクリレートの1種類以上に由来する構造単位を含む、請求項36記載の方法。

【請求項38】

硬質熱可塑性樹脂のガラス転移温度が約25より高く、硬質熱可塑性樹脂相の約10～約90重量%がゴム相に化学的にグラフト結合している、請求項35記載の方法。40

【請求項39】

ゴム相がポリブタジエンゴム、ポリ(スチレン-ブタジエン)ゴム、ポリ(ブチルアクリレート)ゴム又はエチレン-プロピレン-ジエン変性ゴムからなり、硬質熱可塑性樹脂相がスチレン-アクリロニトリルコポリマーからなる、請求項35記載の方法。

【請求項40】

ゴム変性グラフトコポリマーが組成物全体の重量を基準にして約0.05～約10重量%の範囲の量で存在する、請求項35記載の方法。

【請求項41】

有機リン含有化学種が、リン酸エステル、チオリン酸エステル、ホスホン酸エステル、チオホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、チオホスフィン酸エステル、ホスフィン50

、トリフェニルホスフィン、ホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、トリス(2-シアノエチル)ホスフィンオキシド、チオホスフィンオキシド及びホスホニウム塩からなる群から選択される、請求項29記載の方法。

【請求項42】

有機リン含有化学種が芳香族リン酸エステルである、請求項41記載の方法。

【請求項43】

芳香族リン酸エステルが、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択される、請求項42記載の方法。

【請求項44】

有機リン含有化学種が組成物全体の重量を基準にして約0.5～約15重量%の範囲の量で存在する、請求項41記載の方法。

【請求項45】

ドリップ防止剤が1種類以上のフルオロポリマーからなる、請求項29記載の方法。

【請求項46】

フルオロポリマーが組成物全体の重量を基準にして約0.01～約2重量%の範囲の量で存在する、請求項45記載の方法。

【請求項47】

フルオロポリマーがポリテトラフルオロエチレンからなる、請求項45記載の方法。

【請求項48】

フルオロポリマーを、組成物の1種類以上の他の樹脂質成分中のコンセントレートの形態で組成物に添加する、請求項45記載の方法。

【請求項49】

フルオロポリマーを、スチレン-アクリロニトリルコポリマー中のコンセントレートの形態で組成物に添加する、請求項48記載の方法。

【請求項50】

ペルフルオロアルカンスルホン酸塩が、ペルフルオロメチルブタンスルホン酸、ペルフルオロメタンスルホン酸、ペルフルオロエタンスルホン酸、ペルフルオロプロパンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸、ペルフルオロペンタンスルホン酸、ペルフルオロヘキサンスルホン酸、ペルフルオロヘプタンスルホン酸、ペルフルオロオクタンスルホン酸及びこれらの混合物からなる群から選択されるペルフルオロアルカンスルホン酸のナトリウム、カリウム又はテトラアルキルアンモニウム塩からなる、請求項29記載の方法。

【請求項51】

ペルフルオロアルカンスルホン酸塩がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムからなる、請求項50記載の方法。

【請求項52】

組成物がさらに、ポリ(アルキルアクリレート)又はポリ(アルキルメタクリレート)シェルを含む1種類以上のコア-シェル型耐衝撃性改良剤を含む、請求項29記載の方法。

【請求項53】

コア-シェル型耐衝撃性改良剤がポリ(メチルメタクリレート)シェルを含む、請求項52記載の方法。

【請求項54】

耐衝撃性改良剤が組成物全体の重量を基準にして約0.01～約4重量%の範囲の量で存在する、請求項52記載の方法。

【請求項55】

(vii) 約8.8～約9.8重量%の範囲の量で存在するビスフェノールAポリカーボネート、

(viii) 約0.2～約6重量%の範囲の量で存在するスチレン-アクリロニトリルコポリマー、

(ix) 約0.2～約6重量%の範囲の量で存在する、ポリブタジエン又はポリ(スチレン

10

20

30

40

50

- ブタジエン) ゴムとスチレン - アクリロニトリルコポリマーを含んでなるゴム変性グラフトコポリマー、

(x) 約 2 ~ 約 6 重量 % の範囲の量で存在する、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノール A ビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択される芳香族リン酸エステル、

(xi) 約 0 . 1 ~ 約 1 重量 % の範囲の量で存在するポリテトラフルオロエチレン、並びに

(xii) 約 0 . 05 ~ 約 0 . 2 重量 % の範囲の量で存在するペルフルオロブタンスルホン

酸カリウム

を含む難燃性樹脂組成物(但し、量は全て組成物全体の重量を基準にしている)の製造方法であって、

成分のブレンドを形成するのに適した条件下で組成物の成分を一緒に混合し、適宜、得られた組成物をその後粒状形態に成形することを含んでなる、前記方法。

【請求項 5 6】

さらに、組成物全体の重量を基準にして約 0 . 1 ~ 約 1 重量 % の範囲の量で存在する、ポリ(メチルメタクリレート)シェルを含む 1 種類以上のコア - シェル型耐衝撃性改良剤を含む、請求項 5 5 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、(i) 1 種類以上の芳香族ポリカーボネート、(ii) ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及び C₁ ~ C₁₂ アルキル(メタ)アクリレートモノマーからなる群から選択される 1 種以上の中ノマーに由来する構造単位を有する 1 種類以上の第 2 のポリマー、並びに(iii) 1 種類以上のゴム変性グラフトコポリマーを含んでなる難燃性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

芳香族ポリカーボネート樹脂を含む組成物の難燃性を改良するための様々な方法が文献に記載されている。通例、これらの方では、環境に有害な可能性があるハロゲン化難燃剤、或いは例えば耐熱特性の低下など、ブレンドの物理的性質に悪影響を及ぼすリン酸エステル系難燃剤のいずれかを使用する。芳香族ポリカーボネートを含む組成物中のハロゲン化難燃剤又はリン酸エステル系難燃剤の量を削減又は低減し、他の望ましい性質を損なうことなく良好な難燃性が得られる方法が必要とされている。

【0 0 0 3】

リン酸エステルと組合せてある種のスルホン酸塩を含有する難燃性ポリカーボネート組成物が本出願人の米国特許第 5 2 0 4 3 9 4 号に報告されている。しかし、かかる組成物は、湿性雰囲気条件において難燃性能に劣ることが多い。この条件は、かかる組成物から製造された市販品が受ける条件と似ている。従って、ポリカーボネートを含む組成物に適用できる難燃系を開発する必要性が残されている。

【特許文献 1】米国特許第 5 2 0 4 3 9 4 号

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 4】

本発明者らは、他の有益な性質のうち、特に湿性雰囲気において改良された難燃性を示す難燃性樹脂組成物を発見した。これらの難燃性樹脂組成物は、

(i) 1 種類以上の芳香族ポリカーボネート、

(ii) ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及び C₁ ~ C₁₂ アルキル(メタ)アクリレートモノマーからなる群から選択される 1 種以上のモノマーに由来する構造単位を有する 1 種類以上の第 2 のポリマー、

(iii) 1 種類以上のゴム変性グラフトコポリマー、

(iv) 1 種類以上のポリマー状又は非ポリマー状有機リン含有化学種、

(v) 1種類以上のドリップ防止剤、並びに

(vi) 組成物全体の重量を基準にして約0.01～約0.25重量%の範囲の量で存在する1種類以上のペルフルオロアルカンスルホン酸塩を含んでなる。

【0005】

本発明の他の様々な特徴及び利点は、以下の説明及び特許請求の範囲の記載を参照するとより一層明白になるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

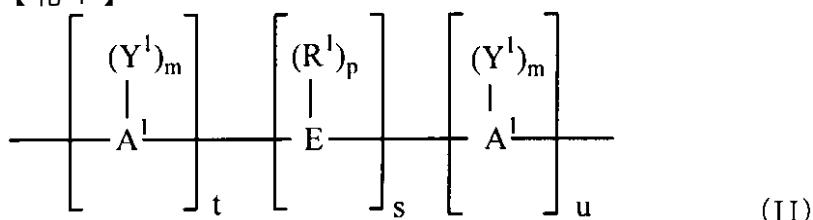
本発明の難燃性樹脂組成物は、1種類以上の芳香族ポリカーボネート樹脂を含んでいる。本発明で使用するのに適した芳香族ポリカーボネート樹脂は、1種類以上の二価フェノール及びカーボネート前駆体に由来する構造単位を含んでいる。適當な二価フェノールとしては、次式(I)で表されるものがある。



式中、Dは二価芳香族基からなる。各種実施形態において、Dは次式(II)の構造を有する。

【0007】

【化1】



【0008】

式中、A¹はフェニレン、ビフェニレン、ナフチレンなどの芳香族基を表す。ある実施形態では、Eは、限定されることはないが、メチレン、エチレン、エチリデン、プロピレン、プロピリデン、イソプロピリデン、ブチレン、ブチリデン、イソブチリデン、アミレン、アミリデン、イソアミリデンを始めとするアルキレン又はアルキリデン基であってもよい。Eがアルキレン又はアルキリデン基である場合、芳香族結合、第三アミノ結合、エーテル結合、カルボニル結合、ケイ素含有結合又はイオウ含有結合（例えば、特に限定されないが、スルフィド、スルホキシド、スルホン）又はリン含有結合（例えば、特に限定されないが、ホスフィニル、ホスホニル）のようなアルキレン又はアルキリデンとは異なる部分で連結した2以上のアルキレン又はアルキリデン基からなるものでもよい。他の実施形態では、Eは、特に限定されないが、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン、メチルシクロヘキシリデン、2-[2.2.1]-ビシクロヘプチリデン、ネオペンチリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデン、アダマンチリデンを始めとする環式脂肪族基、スルフィド、スルホキシド若しくはスルホンのようなイオウ含有結合、ホスフィニル若しくはホスホニルのようなリン含有結合、エーテル結合、カルボニル基、第三窒素基又はシラン若しくはシロキシのようなケイ素含有結合であってもよい。R¹は、水素又はアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、若しくはシクロアルキルのような一価炭化水素基を表す。様々な実施形態では、R¹の一価炭化水素基はハロゲン置換、特にフルオロ又はクロロ置換されていてもよく、例えばジクロロアルキリデンであってもよい。Y¹は、特に限定されないがハロゲン（フッ素、臭素、塩素、ヨウ素）を始めとする無機原子、特に限定されないがニトロを始めとする無機基、特に限定されないがアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール若しくはシクロアルキルのような一価炭化水素基を始めとする有機基又は式OR²のようなオキシ基であることができ、式中のR²はアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール又はシクロアルキルのような一価炭化水素基である。ここで必要なことは、Y¹が、ポリカーボネートを製造するのに使用する反応体及び反応条件に対して不活性でありその影響

10

20

30

40

50

を受けないということだけである。ある具体的実施形態では、 Y^1 はハロ基又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基からなる。文字「m」はゼロから A^1 上の置換に利用できる位置の数までの任意の整数を表し、「p」はゼロからE上の置換に利用できる位置の数までの整数を表し、「t」は1以上の整数を表し、「s」はゼロ又は1であり、「u」はゼロを含む任意の整数を表す。

【0009】

前記式(II)で示されているように2以上の Y^1 置換基が存在する存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。また、2以上の R^1 置換基が存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。式(II)中の「s」がゼロで、「u」がゼロでない場合、芳香環はアルキリデンその他の架橋が介在することなく直接連結する。芳香族残基の2以上の環炭素原子が Y^1 及びヒドロキシル基で置換されている場合、芳香族残基 A^1 上のヒドロキシル基及び Y^1 の位置はオルト、メタ又はパラ位のいずれでもよく、またそれらの配置は隣接、非対称又は対称のいずれの関係にあってもよい。10

【0010】

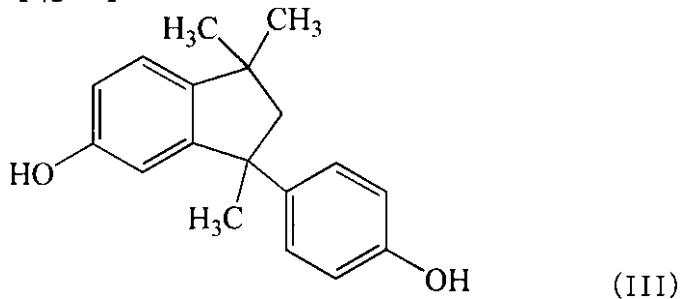
式(I)の二価フェノールの非限定的な具体例には、名称又は式(一般式又は個々の式)が米国特許第4217438号に開示されているジヒドロキシ置換芳香族炭化水素がある。本発明のある実施形態では、二価フェノールには、6-ヒドロキシ-1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、4,4-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般にビスフェノール-Aといわれる)、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2,4-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-3-メトキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-2-クロロフェニル)エタン、2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、3,5,3,5-テトラクロロ-4,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2,4-ジヒドロキシフェニルスルホン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、6,6-ジヒドロキシ-3,3,3,3-テトラメチル-1,1-スピロビインダン(「SBI」ともいう)、ヒドロキノン、レゾルシノール、 C_{1-3} アルキル置換レゾルシノールが含まれる。特定の実施形態では、二価フェノールはビスフェノールAからなる。2030

【0011】

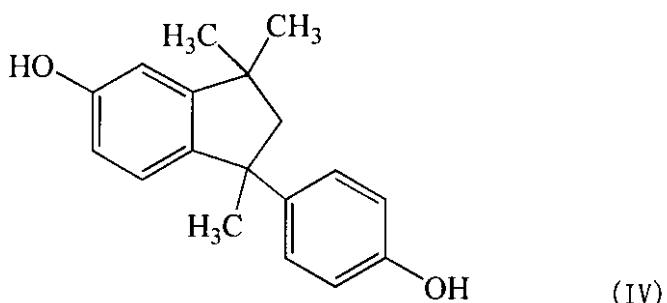
また、適当な二価フェノールには、下記式(III)で表される3-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,3-トリメチルインダン-5-オール及び下記式(IV)で表される1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン-5-オールのようなインダン構造単位を含有するものもある。40

【0012】

【化2】



10



20

【0013】

様々な実施形態では、ポリカーボネートを製造するためのカーボネート前駆体には、1種類以上のハロゲン化カルボニル、カーボネートエステル又はハロホルメートがある。本発明で使用することができるハロゲン化カルボニルは、塩化カルボニル、臭化カルボニル及びこれらの混合物である。本発明で使用できる典型的なカーボネートエステルとしては、特に限定されないが、ジアリールカーボネート、例えば、特に限定されないが、ジフェニルカーボネート、ジ(ハロフェニル)カーボネート、ジ(クロロフェニル)カーボネート、ジ(ブロモフェニル)カーボネート、ジ(トリクロロフェニル)カーボネート、ジ(トリブロモフェニル)カーボネート、ジ(アルキルフェニル)カーボネート、ジ(トリル)カーボネート、ジ(ナフチル)カーボネート、ジ(クロロナフチル)カーボネート、フェニルトリルカーボネート、クロロフェニルクロロナフチルカーボネート、ジ(メチルサリチル)カーボネート及びこれらの混合物がある。本発明で使用するのに適したハロホルメートには、二価フェノールのビスハロホルメート、例えば、特に限定されないが、ヒドロキノン、ビスフェノール-A、3-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,3-トリメチルインダン-5-オール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン-5-オール、4,4-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサンなどのビスクロロホルメート、ヒドロキノン、ビスフェノール-A、3-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,3-トリメチルインダン-5-オール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン-5-オール、4,4-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサンなどを含むオリゴマーのようなビスクロロホルメート-末端ポリカーボネートオリゴマー、並びに、特に限定されないが、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びポリエチレングリコールのビスハロホルメートを始めとするグリコールのビスハロホルメートがある。ハロホルメートの混合物を使用してもよい。特定の実施形態では、ホスゲンともいわれる塩化カルボニルを使用する。別の特定の実施形態ではジフェニルカーボネートを使用する。ポリカーボネート樹脂は、例えば界面重合、エステル交換、溶液重合又は溶融重合のような公知の方法によって製造される。

30

40

40

【0014】

適当な芳香族ポリカーボネート樹脂には、線状芳香族ポリカーボネート樹脂及び枝分れ芳香族ポリカーボネート樹脂が含まれる。適当な線状芳香族ポリカーボネート樹脂として

50

は、例えばビスフェノールAポリカーボネート樹脂がある。適当な枝分れポリカーボネートは公知であり、様々な実施形態では多官能性芳香族化合物を二価フェノール及びカーボネート前駆体と反応させて枝分れポリマーを形成することによって製造される。概論として、米国特許第3544514号、同第3635895号及び同第4001184号を参考されたい。多官能性化合物は一般に芳香族であり、カルボキシル、カルボン酸無水物、フェノール、ハロホルメート又はこれらの混合物などの官能基を3個以上含有しており、例えば1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,3,5,-トリヒドロキシ-ベンゼン、トリメリト酸無水物、トリメリト酸、トリメリト酸三塩化物、4-クロロホルミルタル酸無水物、ピロメリト酸、ピロメリト酸二無水物、メリト酸、メリト酸無水物、トリメシン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物である。ある特定の実施形態では、多官能性芳香族化合物は1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリメリト酸無水物若しくはトリメリト酸又はこれらのハロホルメート誘導体である。

10

20

【0015】

特定の実施形態では、本発明のポリカーボネート樹脂成分は、ビスフェノールA及びホスゲンから誘導された線状ポリカーボネート樹脂である。ある特定の実施形態では、ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量は、ある実施形態では約10000～約200000グラム／モル(「g/mol」)、別の実施形態では約20000～約100000g/mol、また別の実施形態では約30000～約80000g/mol、さらに別の実施形態では約40000～約60000g/mol、さらに別の実施形態では約40000～約50000g/molであり、これらは全てゲルパーキュロマトグラフィーによりポリスチレン標準に対して決定される。かかる樹脂は、固有粘度が、ある実施形態では約0.1～約1.5デシリットル／グラム、別の実施形態では約0.35～約0.9デシリットル／グラム、さらに別の実施形態では約0.4～約0.6デシリットル／グラム、さらに他の実施形態では約0.48～約0.5デシリットル／グラムであり、これらは全て塩化メチレン中25で測定される。

30

30

【0016】

ポリカーボネートを含有するブレンドにおいて、ある分子量グレードのポリカーボネートを相対的に低い分子量グレードの類似のポリカーボネートの一部と組み合わせると、溶融流動性及び／又はその他の物理的性質が改良されることがある。従って、本発明は、ある分子量グレードのポリカーボネートのみを含む組成物ばかりでなく、2以上の分子量グレードのポリカーボネートを含む組成物も包含する。2以上の分子量グレードのポリカーボネートが存在する場合、最低の分子量のポリカーボネートの重量平均分子量は、ある実施形態では最高の分子量のポリカーボネートの重量平均分子量の約10～約95%であり、別の実施形態では約40～約85%、さらに別の実施形態では約60～約80%である。ある代表的な非限定的な実施形態では、ポリカーボネート含有ブレンドとしては、重量平均分子量約40000～約48000のポリカーボネートを、重量平均分子量約25000～約35000のポリカーボネートと組合せて含むものがある(いずれも、分子量はポリスチレン標準に対するものである)。2以上の分子量グレードのポリカーボネートが存在する場合、様々な分子量グレードのものの重量比は、ある分子量グレードのものが約1～約99部で、その他の分子量グレードのものが約99～約1部の範囲とすることができる。ある実施形態では、2つの分子量グレードのポリカーボネートの混合物を使用する場合、その2つのグレードのものの重量比は、ある実施形態で約99:1～約1:99、別の実施形態では約80:20～約20:80、さらに別の実施形態では約70:30～約50:50の範囲とすることができます。全てのポリカーボネートの製造方法であらゆる分子量グレードのものを製造することができるわけではないので、本発明は、各々異なる製造方法で製造された2以上の分子量グレードのポリカーボネートを含む組成物を包含する。ある特定の実施形態では、本発明は、界面法で製造されたポリカーボネートを、溶融法で製造された異なる重量平均分子量のポリカーボネートと組合せて含む組成物を包含する。

40

50

【0017】

本発明の組成物中に存在するポリカーボネートの量は、ある実施形態では組成物全体の重量を基準にして約88～約98重量%の範囲であり、別の実施形態では約90～約95重量%の範囲である。

【0018】

本発明の難燃性樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂以外の1種類以上の第2の熱可塑性樹脂を含んでいる。ある実施形態では、第2の熱可塑性樹脂はポリカーボネートを含む組成物中で第2の相を形成する。この第2の熱可塑性樹脂は1種類以上の熱可塑性ポリマーからなり、ガラス転移温度(T_g)がある実施形態では約25より高く、別の実施形態では約90以上であり、さらに別の実施形態では約100以上である。本明細書で、ポリマーの T_g とは、示差走査熱量測定法(加熱速度20/分、 T_g 値は変曲点で測定)で測定した T_g 値である。特定の実施形態では、第2の熱可塑性樹脂は、各々ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及び C_1 ～ C_{12} アルキル(メタ)アクリレートモノマーからなる群から選択された1種以上のモノマーに由来する構造単位を有する1種以上のポリマーからなる。

10

【0019】

適当なビニル芳香族モノマーは、例えばスチレン、及び芳香環に結合した1以上のアルキル、アルコキシル、ヒドロキシル又はハロ置換基を有する置換スチレン、例えば-メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、トリメチルスチレン、ブチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、 p -ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン、及びビニル置換縮合芳香環構造、例えばビニルナフタレン、ビニルアントラセン、並びにビニル芳香族モノマーの混合物からなる。

20

【0020】

本明細書で使用する「モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー」という用語は、1分子当たり單一のニトリル基と單一のエチレン性不飽和部位とを含む非環式化合物を意味しており、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル及び-クロロアクリロニトリルがある。

20

【0021】

「(メタ)アクリレートモノマー」という用語は、アクリレートモノマー及びメタクリレートモノマーの総称である。適当な C_1 ～ C_{12} アルキル(メタ)アクリレートモノマーは、 C_1 ～ C_{12} アルキルアクリレートモノマー、例えばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソ-ペンチル、アクリル酸 n -ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、並びにその C_1 ～ C_{12} アルキルメタクリレート類似体、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル及びメタクリル酸デシルからなる。

30

【0022】

特定の実施形態では、第2の熱可塑性樹脂は、1種以上のビニル芳香族モノマー、例えばスチレンに由来する第1の構造単位を有し、かつ1種以上のモノエチレン性不飽和ニトリルモノマー、例えばアクリロニトリルに由来する第2の構造単位を有するビニル芳香族ポリマーからなる。第2の熱可塑性樹脂は、スチレンに由来する構造単位を、ある実施形態では約55～約99重量%、他の実施形態では約60～約90重量%含み、アクリロニトリルに由来する構造単位を、ある実施形態では約1～約45重量%、他の実施形態では約10～約40重量%含む。特定の実施形態では、第2の熱可塑性樹脂の重量平均分子量はポリスチレン標準に対して約50000～約100000g/molである。

40

【0023】

第2の熱可塑性樹脂は、この樹脂に対する T_g の要件が満たされることを条件として、適宜、1種以上の他の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー、例えばモノエチレン性不飽和カルボン酸(例えばアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸)、ヒドロキシ C_1 ～ C_{12} アルキル(メタ)アクリレートモノマー(例えばメタクリル酸ヒドロキシエチル)、 C_4 ～ C_{12} シクロアルキル(メタ)アクリレートモノマー(例えばメタクリル酸シク

50

ロヘキシル)、(メタ)アクリルアミドモノマー(例えばアクリルアミド及びメタクリルアミド)、マレイミドモノマー(例えばN-アルキルマレイミド、N-アリールマレイミド)、無水マレイン酸、並びにビニルエステル(例えば酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル)に由来する構造単位を含んでいてもよい。本明細書で使用する「C₄～C₁₂シクロアルキル」という用語は、基当たり4～12個の炭素原子を有する環状アルキル置換基を意味し、「(メタ)アクリルアミド」という用語はアクリルアミドとメタクリルアミドの総称である。

【0024】

本発明の組成物中に存在する第2の熱可塑性樹脂の量は、組成物全体の重量を基準にして、ある実施形態では約0.05～約10重量%の範囲であり、別の実施形態では約0.1～約8重量%の範囲であり、また別の実施形態では約0.2～約6重量%の範囲であり、さらに別の実施形態では約0.5～約4重量%の範囲である。

【0025】

本発明の難燃性樹脂組成物は、連続硬質熱可塑性樹脂相中に分散した不連続ゴム相を有し、硬質熱可塑性樹脂相の少なくとも一部分がゴム相に化学的にグラフト結合している1種類以上のゴム変性グラフトコポリマーを含んでいる。以下、ゴム変性グラフトコポリマーをゴム変性熱可塑性樹脂ということがある。ある実施形態では、ゴム変性グラフトコポリマーはバルク重合又は同義語の塊状重合法によって製造されたものからなる。別の実施形態では、ゴム変性グラフトコポリマーは乳化重合によって製造されたものからなる。

【0026】

ゴム相を製造する際に使用するのに適したゴムは、ガラス転移温度(T_g)が、ある実施形態では25以下、別の実施形態では0以下、さらに別の実施形態ではマイナス30以下のものからなる。ある実施形態では、ゴムは、1種以上の共役ジエンモノマーに由来する構造単位を有するポリマー、大抵は線状ポリマーからなる。適當な共役ジエンモノマーは、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ヘプタジエン、メチル-1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-エチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、ジクロロブタジエン、ブロモブタジエン及びジブロモブタジエン、並びに共役ジエンモノマーの混合物からなる。特定の実施形態では、共役ジエンモノマーは1,3-ブタジエン又はイソプレンの1種以上である。

【0027】

適宜、ゴムは、C₂～C₈オレフィンモノマー、ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及びC₁～C₁₂アルキル(メタ)アクリレートモノマーから選択される1種以上の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーに由来する構造単位を含んでいてもよい。本明細書で使用する「C₂～C₈オレフィンモノマー」という用語は、1分子当たり2～8個の炭素原子を有しており、かつ1分子当たり單一のエチレン性不飽和部位を有する化合物を意味する。適當なC₂～C₈オレフィンモノマーは、例えばエチレン、プロパン、1-ブテン、1-ペンテン及びヘプテンからなる。適當なビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及びC₁～C₁₂アルキル(メタ)アクリレートモノマーは第2の熱可塑性樹脂の説明で前記したものからなる。

【0028】

特定の実施形態では、ゴムはポリブタジエンホモポリマーである。別の実施形態では、ゴムは、コポリマー、例えば1種以上の共役ジエンモノマーに由来する構造単位と、ビニル芳香族モノマー及びモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーから選択される1種以上のモノマーに由来する50重量パーセント(「重量%」)以下の構造単位とからなるブロックコポリマー、例えばスチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー又はスチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマーである。別の特定の実施形態では、ゴムは、ブタジエンに由来する構造単位を約50～約95重量%とスチレンに由来する構造単位を約5～約50重量%含有するスチレン-ブタジエンブロックコポリマーである。別の特定の実施形態では、ゴムはアクリル酸ブチルに由来する構造単位を含んでいる。さらに別の特定の実施形態では、ゴムはエチレン-プロピレン-ジエン変性

10

20

30

40

50

ゴムである。

【0029】

エラストマー性ゴム相を製造するには、ラジカル開始剤、ポリ酸界面活性剤及び適宜連鎖移動剤の存在下で水性乳化重合させ、凝集させてエラストマー相物質の粒子を形成するとい。適当な開始剤は、通常のラジカル開始剤、例えば有機過酸化化合物（例えば過酸化ベンゾイル）、過硫酸塩化合物（例えば過硫酸カリウム）、アゾニトリル化合物（例えば2,2'-アゾビス-2,3,3'-トリメチルブチロニトリル）又はレドックス開始剤系（例えばクメンヒドロペルオキシド、硫酸第一鉄、ピロリン酸四ナトリウム及び還元糖又はホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムの組合せ）からなる。適当な連鎖移動剤は、例えばノニルメルカプタン又はt-ドデシルメルカプタンのようなC₉~C₁₃アルキルメルカプタン化合物からなる。

10

【0030】

エラストマー性ゴム相物質の乳化重合粒子は、光透過率で測定した重量平均粒度が、ある実施形態では約50~約1000ナノメートル（「nm」）、別の実施形態では約50~約800nm、さらに別の実施形態では100~500nmである。乳化重合エラストマー粒子の大きさは、適宜、公知技術に従って乳化重合粒子の機械的、コロイド又は化学的凝集によって増大させてよい。

【0031】

硬質熱可塑性樹脂相は1種以上の熱可塑性ポリマーからなり、T_gがある実施形態では約25より高く、別の実施形態では約90以上であり、さらに別の実施形態では約100以上である。特定の実施形態では、硬質熱可塑性樹脂相は、各々C₁~C₁₂アルキル（メタ）アクリレートモノマー、ビニル芳香族モノマー及びモノエチレン性不飽和二トリルモノマーからなる群から選択される1種以上のモノマーに由来する構造単位を有する1種以上のポリマーからなる。適当なビニル芳香族モノマー及びモノエチレン性不飽和二トリルモノマー及びC₁~C₁₂アルキル（メタ）アクリレートモノマーはゴム相の説明で前記したものからなる。

20

【0032】

特定の実施形態では、硬質熱可塑性樹脂相は、1種以上のビニル芳香族モノマー、例えばスチレンに由来する第1の構造単位を有し、かつ1種以上のモノエチレン性不飽和二トリルモノマー、例えばアクリロニトリルに由来する第2の構造単位を有するビニル芳香族ポリマーからなる。この硬質相は、スチレンに由来する構造単位を、ある実施形態では約55~約99重量%、他の実施形態では約60~約90重量%、及びアクリロニトリルに由来する構造単位を、ある実施形態では約1~約45重量%、他の実施形態では約10~約40重量%含んでいる。

30

【0033】

ゴム変性グラフトコポリマー中のゴム相の相対量は、ゴム変性グラフトコポリマーの重量を基準にして、ある実施形態では約2~約70重量%の範囲、別の実施形態では約6~約65重量%の範囲、また別の実施形態では約8~約50重量%の範囲、さらに別の実施形態では約10~約40重量%の範囲、さらにまた別の実施形態では約12~約24重量%の範囲である。硬質熱可塑性樹脂相とゴム相との間で起こるグラフト化の量は、ゴム相の相対量及び組成と共に変化する。ある実施形態では、硬質熱可塑性樹脂相の約10~約90重量%がゴム相に化学的にグラフト結合しており、硬質熱可塑性樹脂相の約10~約90重量%が「遊離」のままであり、すなわち、グラフト結合していない。別の実施形態では、硬質熱可塑性樹脂相の約40~約75重量%がゴム相に化学的にグラフト結合しており、硬質熱可塑性樹脂相の約25~約60重量%が遊離のまま残る。

40

【0034】

様々な実施形態では、ゴム変性熱可塑性樹脂の硬質熱可塑性樹脂相は、(i)単にゴム相の存在下で重合させることによって、又は(ii)ゴム相の存在下で重合させた硬質熱可塑性ポリマーに別途重合させた1種以上の硬質熱可塑性ポリマーを添加することによって製造することができる。特定の実施形態では、本発明の組成物の粘度をある所望の範囲に

50

調節するのを補助するために、1種以上の別途重合した硬質熱可塑性ポリマーを、ゴム相の存在下で重合させた硬質熱可塑性ポリマーと混合する。特定の実施形態では、1種以上の別途重合した硬質熱可塑性ポリマーの重量平均分子量はポリスチレン標準に対して約50000～約100000g/molである。

【0035】

別の特定の実施形態では、ゴム変性熱可塑性樹脂は、1種以上の共役ジエンモノマーに由来する構造単位を有し、適宜、さらにビニル芳香族モノマー及びモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーから選択される1種以上のモノマーに由来する構造単位を含むポリマーからなるゴム相を含んでおり、硬質熱可塑性樹脂相はビニル芳香族モノマー及びモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーから選択される1種以上のモノマーに由来する構造単位を有するポリマーからなる。さらに別の特定の実施形態では、ゴム変性熱可塑性樹脂のゴム相はポリブタジエン又はポリ(スチレン-ブタジエン)ゴムからなり、硬質相はスチレン-アクリロニトリルコポリマーからなる。

【0036】

ゴム変性熱可塑性樹脂のゴム相及び硬質熱可塑性樹脂相のポリマーは各々、それぞれの相に対する T_g 要件が満たされることを条件として、適宜、1種以上の他の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー、例えばモノエチレン性不飽和カルボン酸(例えばアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸)、ヒドロキシC₁～C₁₂アルキル(メタ)アクリレートモノマー(例えばメタクリル酸ヒドロキシエチル)、C₄～C₁₂シクロアルキル(メタ)アクリレートモノマー(例えばメタクリル酸シクロヘキシル)、(メタ)アクリルアミドモノマー(例えばアクリルアミド及びメタクリルアミド)、マレイミドモノマー(例えばN-アルキルマレイミド、N-アリールマレイミド)、無水マレイン酸及びビニルエステル(例えば酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル)に由来する構造単位を含んでいてよい。本明細書で使用する「C₄～C₁₂シクロアルキル」という用語は基当たり4～12個の炭素原子を有する環状アルキル置換基を意味しており、「(メタ)アクリルアミド」という用語はアクリルアミド及びメタクリルアミドの総称である。ゴム変性熱可塑性樹脂のゴム相の粒度は、ある実施形態では約0.1～約10マイクロメートル(「μm」)、別の実施形態では約0.1～約3.0μm、さらに別の実施形態では約0.2～約2.0μmである。ある実施形態では、本発明の組成物は、1種類以上の芳香族ポリカーボネット樹脂と組合せて、1種類以上のゴム変性グラフトコポリマー及びポリカーボネット樹脂以外の1種類以上の第2の熱可塑性樹脂の混合物を含んでいることがあり、この場合第2の熱可塑性樹脂のモノマー構造単位の大部分がゴム変性グラフトコポリマーの硬質熱可塑性樹脂相のものと同じである。

【0037】

本発明の組成物中に存在するゴム変性グラフトコポリマーの量は、組成物全体の重量を基準にして、ある実施形態では約0.05～約10重量%の範囲であり、別の実施形態では約0.1～約8重量%の範囲、また別の実施形態では約0.2～約6重量%の範囲、さらに別の実施形態では約0.5～約4.5重量%の範囲である。

【0038】

本発明の難燃性樹脂組成物は、リン酸エステル、チオリン酸エステル、ホスホン酸エステル、チオホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、チオホスフィン酸エステル、トリフェニルホスフィンを始めとするホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド及びトリス(2-シアノエチル)ホスフィンオキシドを始めとするホスフィンオキシド、チオホスフィンオキシド、並びにホスホニウム塩からなる群から選択される1種類以上のポリマー状又は非ポリマー状有機リン含有化学種を含んでいる。ある実施形態では、有機リン含有化学種は、例えばリン酸アルキルエステル、リン酸アリールエステル、レゾルシノール系リン酸エステル及びビスフェノール系リン酸エステルを始めとする非ポリマー状のリン酸エステルである。他の実施形態では、有機リン含有化学種は芳香族リン酸エステルである。かかるリン含有化学種の非限定的な具体例としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノ

10

20

30

40

50

ールAビス(ジフェニルホスフェート)及びその他当技術分野で公知の芳香族リン酸エステルがある。

【0039】

有機リン含有化学種は、組成物全体の重量を基準にして、ある実施形態では約0.5～約1.5重量%の範囲、別の実施形態では約1～約8重量%の範囲、さらに別の実施形態では約2～約6重量%の範囲の量で、本発明の組成物中に存在する。

【0040】

様々な実施形態では、本発明の難燃性樹脂組成物は、この樹脂組成物にドリップ抑制特性を付与するのに有効な量でフルオロポリマーを含んでいる。組成物中に存在するフルオロポリマーの量は、組成物全体の重量を基準にして、ある実施形態では約0.01～約2重量%の範囲であり、別の実施形態では約0.1～約1重量%の範囲である。適当なフルオロポリマー及びかかるフルオロポリマーの製造方法は公知である。例えば、米国特許第3671487号及び同第3723373号を参照されたい。適当なフルオロポリマーとしては、1種以上のフッ素化-オレフィンモノマーに由来する構造単位を含むホモポリマー及びコポリマーがある。「フッ素化-オレフィンモノマー」という用語は、1個以上のフッ素原子置換基を含む-オレフィンモノマーを意味する。適当なフッ素化-オレフィンモノマーとしては、例えばフルオロエチレン(例えば $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CHF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHF}$ 、 $\text{CClF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CCl}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CClF} = \text{CCl}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CClF}$ 及び $\text{CCl}_2 = \text{CClF}$)並びにフルオロプロピレン(例えば $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHF}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH} = \text{CHF}$ 及び $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CH}_2$)がある。特定の実施形態では、フッ素化-オレフィンモノマーは1種以上のテトラフルオロエチレン($\text{CF}_2 = \text{CF}_2$)、クロロトリフルオロエチレン($\text{CClF} = \text{CF}_2$)、フッ化ビニリデン($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$)及びヘキサフルオロプロピレン($\text{CF}_2 = \text{CF}\text{CF}_3$)である。様々な実施形態では適当なフッ素化-オレフィンホモポリマーとしては、例えばポリ(テトラ-フルオロエチレン)及びポリ(ヘキサフルオロエチレン)がある。

【0041】

他の実施形態では、適当なフッ素化-オレフィンコポリマーとしては、2種以上のフッ素化-オレフィンコポリマーに由来する構造単位を含むコポリマー、例えばポリ(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン)、並びに、1種以上のフッ素化モノマー及びこのフッ素化モノマーと共に重合可能な1種以上の非フッ素化モノエチレン性不飽和モノマーに由来する構造単位を含むコポリマー、例えばポリ(テトラフルオロエチレン-エチレン-プロピレン)コポリマーがある。適当な非フッ素化モノエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば-オレフィンモノマー(例えばエチレン、プロピレン、ブテン)、アクリレートモノマー(例えばメタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル)、ビニルエーテル(例えばシクロヘキシリルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル)、ビニルエステル(例えば酢酸ビニル、ビニルバーサテート)がある。特定の実施形態では、フルオロポリマー粒子は、その大きさが電子顕微鏡で測定して約50～約500nmの範囲である。特定の実施形態では、フルオロポリマーはポリ(テトラフルオロエチレン)ホモポリマー(「PTFE」)である。

【0042】

フルオロポリマーを熱可塑性樹脂組成物中に直接配合するのは困難である傾向があるので、ある実施形態では、フルオロポリマーをなんらかの方法で第2のポリマーと予備的にブレンドしてコンセントレートを形成するとよい。ある実施形態では、この第2のポリマーは組成物の1種類以上の他の樹脂質成分である。特定の実施形態では、第2のポリマーは例えば芳香族ポリカーボネート樹脂又はスチレン-アクリロニトリル樹脂のような熱可塑性樹脂である。例えば米国特許第5521230号などに開示されているように、フルオロポリマーとポリカーボネート樹脂の水性分散液を蒸気沈澱させて、熱可塑性樹脂組成物のドリップ防止剤添加剤として使用するフルオロポリマーコンセントレートを形成してもよいし、或いは、例えば米国特許第4579906号に開示されているように、水性ス

10

20

30

40

50

チレン - アクリロニトリル樹脂乳濁液又は水性アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂乳濁液を使用し、沈澱後共凝結したフルオロポリマー - 熱可塑性樹脂組成物を乾燥させて P T F E - 熱可塑性樹脂粉末を得てもよい。

【 0 0 4 3 】

フルオロポリマー - 熱可塑性樹脂粉末の形態のフルオロポリマー添加剤は、ある実施形態では約 10 ~ 約 90 重量%、別の実施形態では約 30 ~ 約 70 重量%、さらに別の実施形態では約 40 ~ 約 60 重量% のフルオロポリマーを含み、ある実施形態では約 30 ~ 約 70 重量%、別の実施形態では約 40 ~ 約 60 重量% の第 2 のポリマーを含んでいる。

【 0 0 4 4 】

別の実施形態では、フルオロポリマー添加剤を製造するには、水性フルオロポリマー分散液の存在下で 1 種以上のモノエチレン性不飽和モノマーを乳化重合して、フルオロポリマーの存在下で第 2 のポリマーを形成するとよい。適当なモノエチレン性不飽和モノマーは既に開示したものである。この乳濁液を次に、例えば硫酸の添加によって沈澱させる。この沈澱を、例えば遠心分離により脱水し、その後乾燥して、フルオロポリマー及び会合した第 2 のポリマーからなるフルオロポリマー添加剤を形成する。この乾燥乳化重合フルオロポリマー添加剤は自由流動性粉末の形態である。別の実施形態では、第 2 のポリマーを形成するために乳化重合するモノエチレン性不飽和モノマーは、ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及び C₁ ~ C₁₂ アルキル(メタ)アクリレートモノマーから選択される 1 種以上のモノマーからなる。適当なビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及び C₁ ~ C₁₂ アルキル(メタ)アクリレートモノマーは既に開示したものである。特定の実施形態では、第 2 のポリマーはスチレン及びアクリロニトリルに由来する構造単位を含んでいる。別の特定の実施形態では、第 2 のポリマーは、約 60 ~ 約 90 重量% のスチレン由来構造単位及び約 10 ~ 約 40 重量% のアクリロニトリル由来構造単位を含む。この乳化重合反応混合物は、適宜、例えば乳化ブタジエンゴムラテックスのような第 3 のポリマーの乳化又は分散粒子を含んでいてもよい。この乳化重合反応は、ゴム変性グラフトコポリマーに関連して既に開示したように、慣用のラジカル開始剤を用いて開始させることができる。適宜、例えば C₉ ~ C₁₃ アルキルメルカプタン化合物のような連鎖移動剤、例えばノニルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタンを、重合反応中反応容器に添加して、第 2 のポリマーの分子量を低下させてもよい。特定の実施形態では連鎖移動剤を用いない。別の実施形態では、安定化フルオロポリマー分散液を反応容器に装入し、攪拌しながら加熱する。その後、開始剤系及び 1 種以上のモノエチレン性不飽和モノマーを反応容器に装入し、加熱して分散液のフルオロポリマー粒子の存在下でモノマーを重合させることにより、第 2 のポリマーを形成する。適当なフルオロポリマー添加剤及び乳化重合法は、例えば米国特許第 5 8 0 4 6 5 4 号に開示されている。特定の実施形態では、第 2 のポリマーは、ポリスチレン標準に対して約 1 0 0 0 0 ~ 約 2 0 0 0 0 0 g / mol の重量平均分子量を有する。

【 0 0 4 5 】

本発明の難燃性樹脂組成物は 1 種類以上のポリマー状又は非ポリマー状ペルフルオロアルカンスルホン酸塩を含んでいる。様々な実施形態では、ペルフルオロアルカンスルホン酸塩は、ペルフルオロメチルブタンスルホン酸、ペルフルオロメタンスルホン酸、ペルフルオロエタンスルホン酸、ペルフルオロプロパンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸(ノナフルオロブタンスルホン酸ともいわれる)、ペルフルオロペンタンスルホン酸、ペルフルオロヘキサンスルホン酸、ペルフルオロヘプタンスルホン酸、ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその他のペルフルオロアルカンスルホン酸の 1 種類以上から誘導されたものからなる。様々な実施形態では、ペルフルオロアルカンスルホン酸塩は、特に限定されないが、ナトリウム、カリウム、テトラアルキルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム及びメチルトリブチルアンモニウムのようなアルカリ金属又はアンモニウム塩からなる。特定の実施形態では、ペルフルオロアルカンスルホン酸塩は、ペルフルオロブタンスルホン酸カリウム、ペルフルオロオクタンスルホン酸カリウム、ペルフルオロブタンスルホン酸テトラエチルアンモニウム及びペルフルオロメチ

10

20

30

40

50

ルブタンスルホン酸テトラエチルアンモニウムからなる。

【0046】

ペルフルオロアルカンスルホン酸塩は、本発明の組成物中で、組成物全体の重量を基準にして、ある実施形態では約0.01～約0.25重量%の範囲、別の実施形態では約0.03～約0.2重量%の範囲、また別の実施形態では約0.05～約0.15重量%の範囲、さらに別の実施形態では約0.07～約0.13重量%の範囲の量で存在する。

本発明の難燃性樹脂組成物は、適宜、上述のいかなるゴム変性グラフトコポリマーとも、そのゴム変性グラフトコポリマーのいかなるゴムとも異なる1種類以上の耐衝撃性改良剤を含んでいてもよい。様々な実施形態で、適當な耐衝撃性改良剤は、ポリ(アルキルアクリレート)又はポリ(アルキルメタクリレート)シェルを含むコア-シェル型耐衝撃性改良剤であるものからなる。他の実施形態では、適當な耐衝撃性改良剤は、ポリ(メチルメタクリレート)シェルを含むコア-シェル型耐衝撃性改良剤であるものからなる。また他の実施形態では、適當な耐衝撃性改良剤は、ポリ(メチルメタクリレート)からなるシェルと、ポリブタジエンゴムからなるコアとを含むコア-シェル型耐衝撃性改良剤からなる。さらに他の実施形態では、適當な耐衝撃性改良剤は、ポリ(メチルメタクリレート)からなるシェルと、シリコーンゴムからなるコアとを含むコア-シェル型耐衝撃性改良剤であるものからなる。代表的なシリコーンゴムは、ポリ(ジメチルシロキサン)のようなポリ(ジオルガノシロキサン)からなるものでもよい。また、その他の実施形態では、適當な耐衝撃性改良剤は、ポリ(メチルメタクリレート)からなるシェルと、シリコーンゴム及びこのシリコーンゴムよりガラス転移温度が高い1種類以上の他のポリマーからなるコアとを含むコア-シェル型耐衝撃性改良剤であるものからなる。さらにその他の実施形態では、適當な耐衝撃性改良剤は、ポリ(メチルメタクリレート)からなるシェルと、シリコーンゴム及びこのシリコーンゴムよりガラス転移温度が高い1種類以上のポリ(アルキルアクリレート)とを含むコアとを有するコア-シェル型耐衝撃性改良剤であるものからなる。特定の実施形態では、適當な耐衝撃性改良剤は、ポリ(メチルメタクリレート)からなるシェルと、シリコーンゴムとポリ(アクリル酸ブチル)からなるコアとを含むコア-シェル型耐衝撃性改良剤である。あるタイプの適當なコア-シェル型耐衝撃性改良剤は、米国特許第5132359号に教示されているようにSasakiらの方法によって調製することができる。ある実施形態では、適當な耐衝撃性改良剤は、三菱レイヨン(株)からMETABLENという商標で販売されているものがある。

【0047】

存在する場合、耐衝撃性改良剤は、ある実施形態では、組成物全体の重量を基準にして、約0.01～約4重量%の範囲、別の実施形態では約0.02～約2重量%の範囲、また別の実施形態では約0.05～約1重量%の範囲、別の実施形態では約0.1～約1重量%の範囲、さらに別の実施形態では約0.2～約1重量%の範囲の量で本発明の組成物中に存在する。

【0048】

本発明の様々な実施形態で使用する「アルキル」という用語は、直鎖アルキル、枝分れアルキル、アラルキル及びシクロアルキル基を全て指称するものである。様々な実施形態では、直鎖及び枝分れアルキル基は、1～約12個の炭素原子を含有するものであり、非限定的な具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、第三-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシルがある。様々な実施形態では表されるシクロアルキル基は、3～約12個の環炭素原子を含有するものである。これらのシクロアルキル基の幾つかの非限定的な具体例としては、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル及びシクロヘプチルがある。様々な実施形態では、アラルキル基は7～約14個の炭素原子を含有するものであり、これらには、特に限定されないが、ベンジル、フェニルブチル、フェニルプロピル及びフェニルエチルがある。様々な実施形態では、本発明の様々な実施形態で使用するアリール基は6～12個の環炭素原子を含有するものである。これらのアリール基の幾つかの非限定的な具体例としてはフェニル

10

20

30

40

50

、ビフェニル及びナフチルがある。本発明のある実施形態で使用するハロゲン基は塩素及び臭素である。

【0049】

また、本発明の難燃性樹脂組成物は、帯電防止剤、熱安定剤及び光安定剤のような安定剤、顔料、染料、UV遮断剤、禁止剤、可塑剤、流動促進剤、補助難燃剤、離型剤、補助耐衝撃性改良剤、エステル交換防止剤、他のドリップ防止剤、並びに充填材を始めとする他の慣用の添加剤を含有していてもよい。ある実施形態では、本発明の組成物は、1種類以上の增量用充填材又は1種類以上の強化用充填材又は1種類以上の增量用充填材と1種類以上の強化用充填材の両者を含んでいる。增量用充填材の代表例は、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、マグネシア、タルク、雲母、ガラスビーズ、中空ガラスビーズなどからなる。強化用充填材の代表例は、炭素繊維、ガラス繊維、石英などからなる。離型剤の代表例としては、ペンタエリトリトールテトラステアレート、ベヘン酸オクチル及びポリエチレンがある。

【0050】

本発明はいかなる動作理論にも依存することはないが、一定の加工条件下で添加剤又はポリマー状樹脂又は両者が少なくとも部分的に当技術分野で周知の過程、例えばエステル交換によって反応することができると考えられる。本発明の様々な実施形態には、成分の1種類以上がそれら自身で又は1種類以上の他のブレンド成分と共に化学反応を起こしている組成物が含まれる。すなわち、本発明は、最初に存在する状態で前記成分を含む組成物と、それらのなんらかの反応生成物を含む組成物との両方を包含する。組成物中の割合が特定されている場合には、かかる反応後に残るものではなく最初に配合した物質についていうものとする。

【0051】

別の実施形態では、本発明は、本明細書に開示した組成物の製造方法からなる。本発明の難燃性樹脂組成物を製造するには、成分のブレンドの形成に適した条件下で、例えば二本ロールミル、Banburyミキサー又は単軸式若しくは二軸式押出機などを用いて溶融混合することにより、組成物の成分を一緒に混合し、適宜、得られた組成物を例えばペレット化又は粉碎することによって、組成物を粒状形態にするとよい。ある実施形態では、1種以上の成分を水性混合物又は溶液として組成物に添加した後押出機のような適当な加工処理装置で揮発分除去ができる。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、押出、回転成形、ブロー成形及び熱成形のような各種の手段により有用な成形品に成形して、例えばコンピューター及び事務機器ハウジング、家庭用電気製品のような物品を形成することができる。

【0052】

本明細書の説明に基づき、当業者は、さらに苦心することなく、本発明を最大限に利用することができると考えられる。本発明を実施する際の追加の手引きを当業者に示すべく以下の実施例を挙げる。以下に挙げる実施例は、本出願の教示の元となった研究の単なる代表例である。従って、これらの実施例は特許請求の範囲に記載の本発明をいかなる意味でも限定するものではない。

【実施例】

【0053】

実施例1～3及び比較例1～6

以下の実施例で、成分は、重量平均分子量が(ポリスチレン標準に対して)約40000～約50000の範囲のビスフェノールAポリカーボネート、重量比約75:25のスチレンとアクリロニトリル及び約8～25%のグラフト化ポリブタジエンを含みスチレン/アクリロニトリル部分の全重量平均分子量がポリスチレン標準に対して約50000～約100000の範囲のABS、重量比約75:25のスチレンとアクリロニトリルを含み全重量平均分子量がポリスチレン標準に対して約50000～約100000の範囲のSAN、並びに組成物の総重量を基準にして0.5重量%のポリテトラフルオロエチレンとなるようにSAN中50重量%のコンセントレートとして添加したポリテトラフルオロ

10

20

30

40

50

エチレンであった。特に断らない限り、以下の実施例の組成物は全て、難燃性に影響しないと考えられる0.5重量%の離型剤と熱安定剤も含有していた。表に示す通り、ペルフルオロブタンスルホン酸カリウム（表中では「塩」と省略して示す）を組成物に添加した。また表に示す通り、1種類以上の有機リン酸エステルを組成物に添加した。略号「RDP」はレゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）を意味し、略号「BPADP」はビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）を意味する。ある実施例では、表に示す通り、耐衝撃性改良剤（「IM」）を組成物に添加した。この耐衝撃性改良剤はシリコーンゴムからなるコアとポリ（メチルメタクリレート）からなるシェルとを有するコア・シェル型物質であり、三菱レイヨン（株）からMETABLEN S-2001という商品名で市販されているものである。

10

20

【0054】
これらの実施例の組成物は、Henschelミキサーでドライブレンドした後典型的な加工処理装置を用いて約250～280℃で押出成形することによって調製した。「As molded平均FOT」は、成形の少し後にUL94試験法に従って試験した厚さ1/16インチの10枚の短冊状試験片の第1回及び第2回消炎時間の平均の合計（秒）である。「Conditioned平均FOT」は、23℃、相対湿度50%で48時間以上コンディショニングした後UL94試験法に従って試験した厚さ1/16インチの10枚の短冊状試験片の第1回及び第2回消炎時間の平均の合計（秒）である。難燃試験の結果を、リン酸エステルもペルフルオロアルカンスルホン酸塩も含まない对照組成物と比較して表1に示す。「比較例」は比較例を意味する。

30

40

【0055】**【表1】**

表1

例	PC %	SAN %*	ABS %	IM %	ホスフェート (%)	塩 %	As molded 平均 FOT (sec)	Conditioned 平均 FOT (sec)
比較例1	94.48	0.5	4	0	--	--	2.9	12.4
比較例2	94.38	0.5	4	0	--	0.1	3.77	14.1
比較例3	92.48	0.5	4	0	RDP(2)	--	3.1	14.5
実施例1	92.38	0.5	4	0	RDP(2)	0.1	2.7	5.1
実施例2	92.38	0.5	2	0	RDP(4)	0.1	2.1	8.1
比較例4	92.18	0.5	2	0	RDP(4)	0.3	2.4	29.8
比較例5	94.28	4	0.5	0.2	--	--	--	29
比較例6	94.2	4	0.5	0.2	--	0.08	--	11.5
実施例3	92.2	4	0.5	0.2	BPADP(2)	0.08	--	7.2

* ポリテトラフルオロエチレンコンセントレート由来の0.5wt%SANも含める。

【0056】

このデータは、ペルフルオロアルカンスルホン酸塩もリン酸エステルも含有しない对照組成物（比較例1）がコンディショニング後に許容できないFOTを有することを示して

50

いる。同様に、ペルフルオロアルカンスルホン酸塩を含むがリン酸エステルを含まないか又はリン酸エステルを含むがペルフルオロアルカンスルホン酸塩を含まない組成物はコンディショニング後に許容できないF O Tを有している（比較例2及び比較例3）。これに對して、リン酸エステルと、組成物全体の重量を基準にして約0.01～約0.25重量%の量のペルフルオロアルカンスルホン酸塩を含む組成物はコンディショニング後に改良されたF O Tを有している（実施例1及び2）。リン酸エステルと0.3重量%のペルフルオロアルカンスルホン酸塩を含む対照組成物（比較例4）はコンディショニング後に許容できないF O Tを有している。同様な結果が耐衝撃性改良剤を含む組成物で見られる。これらの結果は、本発明の組成物が、これらの組成物から製造される市販品が遭遇し得る条件と類似の湿度条件に曝された後の成形品に良好な難燃性を付与することを示している。従って、その別の実施形態では、本発明は、室温で48時間以上50%以上の相対湿度の雰囲気に曝された後の成形品でUL94のV-0難燃等級を得る方法からなる。ある特定の実施形態では、本発明の組成物は、約0.07～約0.13重量%のペルフルオロアルカンスルホン酸塩、約3～約5重量%の有機リン含有化学種及び約3～約5重量%のABSを含む。ここで、量は全て組成物全体の重量を基準にしている。他の特定の実施形態では、本発明の組成物は、約0.07～約0.13重量%のペルフルオロアルカンスルホン酸塩、約1～約2.5重量%の有機リン含有化学種及び約1～約2.5重量%のABSを含む。ここで、量は全て組成物全体の重量を基準にしている。

10

20

【0057】

典型的な実施形態について本発明を例示し説明してきたが、本発明の思想からいかなる意味でも逸脱することなく様々な修正と置換が可能であるので、本発明はここに示した詳細に特に限定されない。すなわち、本明細書に開示した本発明の別の修正や等価物は通常以下の実験によって当業者には明らかであるので、かかる修正と等価物は特許請求の範囲に記載の本発明の思想と範囲内に入るものと考えられる。本明細書で引用した特許は全て援用により本明細書に内容の一部をなす。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US u2/34325									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L69/00 C08K5/521 C08K5/42											
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 C08L 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											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">WO 00 06648 A (GEN ELECTRIC) 10 February 2000 (2000-02-10) page 28-30; claims 1-17 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-56</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 4 303 575 A (REINERT GERARD E) 1 December 1981 (1981-12-01) claims 1,7; example ALL -----</td> <td style="padding: 2px;">1-56</td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	WO 00 06648 A (GEN ELECTRIC) 10 February 2000 (2000-02-10) page 28-30; claims 1-17 -----	1-56	A	US 4 303 575 A (REINERT GERARD E) 1 December 1981 (1981-12-01) claims 1,7; example ALL -----	1-56
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	WO 00 06648 A (GEN ELECTRIC) 10 February 2000 (2000-02-10) page 28-30; claims 1-17 -----	1-56									
A	US 4 303 575 A (REINERT GERARD E) 1 December 1981 (1981-12-01) claims 1,7; example ALL -----	1-56									
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.									
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed											
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										
22 January 2003	28/01/2003										
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Dury, O										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT In relation on patent family members				International application No PCT/US 02/34325	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
WO 0006648	A 10-02-2000	CN	1310747 T	29-08-2001	
		EP	1117742 A1	25-07-2001	
		JP	2002521547 T	16-07-2002	
		WO	0006648 A1	10-02-2000	
US 4303575	A 01-12-1981	CA	1166393 A1	24-04-1984	
		DE	3103141 A1	03-12-1981	

フロントページの続き

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

(72)発明者 キャンベル, ジョン・ロバート

アメリカ合衆国、12065、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ペッパー・ハロウ、41番

(72)発明者 ミーバック, トマス

アメリカ合衆国、12065、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ルックアウト・レーン、1307番

(72)発明者 マルガン, モニカ

オランダ、ベルゲン・オプ・ゾーム、4623イクスゼット、シェイプマンラーン・70番

(72)発明者 エベリング, トマス・アーノルド

アメリカ合衆国、47711、インディアナ州、エバンズビル、ブルックビュー・ドライブ、201番

F ターム(参考) 4J002 BC062 BD124 BD154 BN143 BN153 CG001 EV237 EW046 EW126 EW136
EW146 EW176 FD136