

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年10月27日(2005.10.27)

【公開番号】特開2004-67881(P2004-67881A)

【公開日】平成16年3月4日(2004.3.4)

【年通号数】公開・登録公報2004-009

【出願番号】特願2002-229268(P2002-229268)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 L 69/00

C 0 8 K 5/42

C 0 8 K 5/5399

C 0 8 K 9/04

//(C 0 8 L 69/00

C 0 8 L 83:04

C 0 8 L 85:02

C 0 8 L 27:12)

【F I】

C 0 8 L 69/00

C 0 8 K 5/42

C 0 8 K 5/5399

C 0 8 K 9/04

C 0 8 L 69/00

C 0 8 L 83:04

C 0 8 L 85:02

C 0 8 L 27:12

【手続補正書】

【提出日】平成17年7月6日(2005.7.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリカーボネート樹脂(A)100重量部、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基(芳香族基を除く)とからなるシリコン化合物(B)0.01~3重量部、ホスファゼン化合物(C)0.5~20重量部、有機金属塩(D)0.01~2重量部および繊維形成型の含フッ素ポリマー(E)0.01~2重量部から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。

【請求項2】

主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基(芳香族基を除く)とからなるシリコン化合物(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($R_{3-0}SiO_{2-0.5}$)に対して20モル%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。(Rは有機官能基を表わす。)

【請求項3】

主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基(芳香族基を除く)とからなるシリコン化合物(B)が、含有される有機官能基

のうち芳香族基が20モル%以上であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】

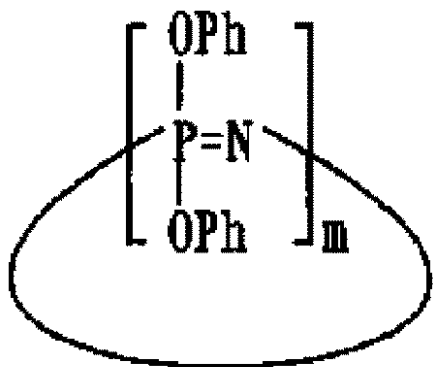
主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基（芳香族基を除く）とからなるシリコン化合物（B）が、含有される有機官能基のうち芳香族基がフェニル基であり、残りがメチル基であり、また末端基がメチル基、フェニル基、水酸基の内から選ばれた1種またはそれ以上の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】

（C）成分のホスファゼン化合物が

一般式（1）

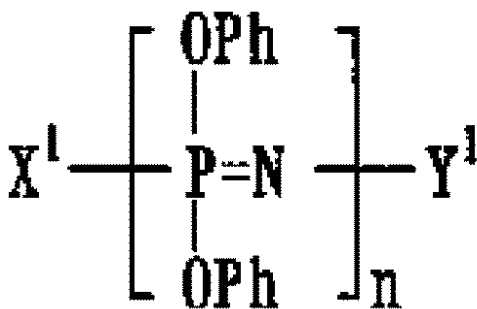
【化1】



〔式中mは3～25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。〕で表される環状フェノキシホスファゼン、

一般式（2）

【化2】



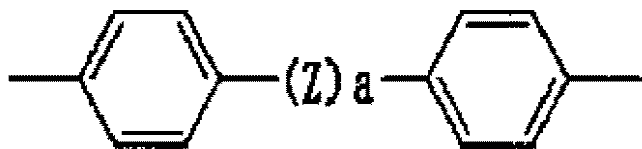
〔式中X¹は基-N=P(OPh)₃又は基-N=P(O)OPhを示し、Y¹は基-P(OPh)₄又は基-P(O)(OPh)₂を示す。nは3～10000の整数を示す。Phはフェニル基を示す。〕

で表される鎖状フェノキシホスファゼン、

並びに前記環状フェノキシホスファゼン及び前記鎖状フェノキシホスファゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種のホスファゼン化合物が、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基及び

一般式（3）

【化3】



〔式中Zは-C(CH₃)₂-、-SO₂-、-S-又は-O-を示す。aは0又は1を

示す。)で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(a)該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(b)フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(1)及び/又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に50~99.9%であり、且つ(c)分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物の群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】

有機金属塩(D)が、芳香族スルホン酸の金属塩またはパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項7】

繊維形成型の含フッ素ポリマー(E)が、ポリテトラフルオロエチレンである請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に、酸化チタン(F)5~25重量部およびポリオルガノ水素シロキサン(G)0.05~2重量部((F)、(G)ともにそれぞれポリカーボネート樹脂(A)100重量部あたり)をさらに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。

【請求項9】

酸化チタン(F)が、ポリエンのリン酸化物で表面処理された酸化チタンであることを特徴とする請求項8に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項10】

酸化チタン(F)の表面処理される度合いが、酸化チタンに対し少なくとも0.04~0.1重量%のリンを含むことを特徴とする請求項9に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

本発明にて使用されるシリコン化合物(B)としては、下記一般式(4)に示されるような、主鎖が分岐構造でかつ有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基(芳香族基を除く)とからなるものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

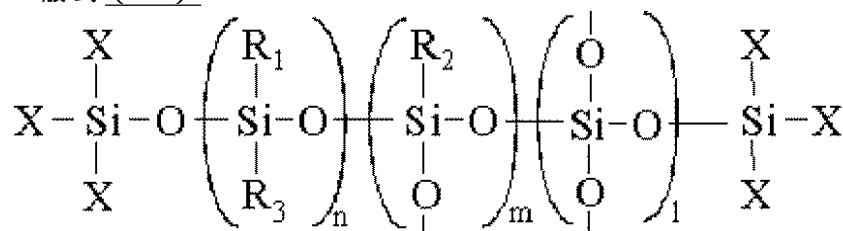
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

【化4】

一般式(4)



〔式中R₁、R₂およびR₃は、主鎖の有機官能基を表す。Xは、末端の官能基を表す。〕

n、mおよび1はそれぞれユニットのモル数を表す。]

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

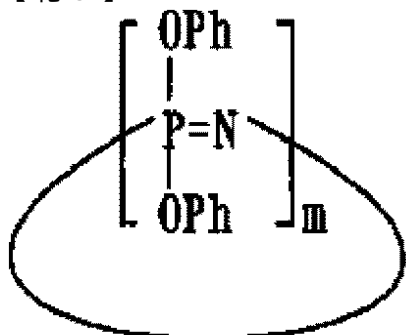
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

一般式(1)

【化5】



〔式中mは3～25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。〕で表される環状フェノキシホスファゼン、

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

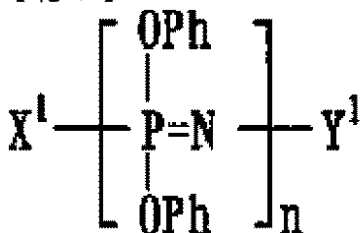
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

一般式(2)

【化6】



【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

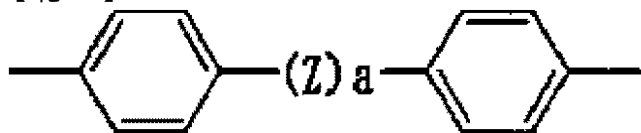
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

一般式(3)

【化7】



【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

〔式中Zは - C (C H ₃)₂ -、 - S O₂ -、 - S - 又は - O - を示す。aは0又は1を示す。〕で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(a)該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(b)フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(1)及び/又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であり、且つ(c)分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物等を挙げることができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

上記一般式(1)で表される環状フェノキシホスファゼン化合物及び一般式(2)で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、H. R. Allcock著、" Phosphorus - Nitrogen Compounds ", Academic Press, (1972)、J. E. Mark、H. R. Allcock、R. West著、" Inorganic Polymers ", Prentice - Hall International, Inc. (1992)等に記載されている方法で合成することができる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

その合成例として、例えばクロルベンゼン又はテトラクロルエタン等を溶媒とし、塩化アンモニウムと五塩化リン、又は塩化アンモニウムと三塩化リンと塩素とを、120～130程度で反応して得た一般式(1)及び(2)のOPhが塩素原子(Cl)で表され、且つ、m及びnが3から25の整数で表される環状及び鎖状のジクロルホスファゼンオリゴマー混合物にフェノールを置換し、製造することができる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

また、ヘキサクロルシクロトリホスファゼンを220～250に加熱し、開環重合して得られる一般式(2)のnが3から10,000の整数で表される鎖状のジクロルホスファゼンにフェノールを置換した鎖状フェノキシホスファゼン化合物を挙げることができる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 3 6 】

架橋フェノキシホスファゼン化合物は、前記一般式 (1) 及び / 又は (2) で表される環状及び / 又は鎖状ホスファゼン化合物中のフェニル基の一部が、分子内に 1 又は 2 個以上のベンゼン環を有し且つ 2 個のヒドロキシ基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物で置き換え、すなわち、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基及び前記一般式 (3) で表される (架橋) 基で、架橋することで製造することができる。

【 手 続 補 正 1 2 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 4 3

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 4 3 】

架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基の含有量は、上記ホスファゼン化合物 (1) 及び又は (2) 中の全フェニル基の総数を基準に 5 0 ~ 9 9 . 9 % であり、好ましくは 7 0 ~ 9 0 % である。

【 手 続 補 正 1 3 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 4 4

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 4 4 】

斯くして本発明の (C) 成分として使用されるホスファゼン化合物が、すなわち、一般式 (1) で表される環状ホスファゼン化合物、一般式 (2) で表される鎖状ホスファゼン化合物、並びに、前記一般式 (1) 及び / 又は一般式 (2) で表される環状及び鎖状ホスファゼン化合物中のフェニル基の一部が *o*-フェニル基、*m*-フェニル基、*p*-フェニル基及び前記一般式 (3) で表される架橋基で置き換えられた架橋フェノキシホスファゼン化合物が製造される。

【 手 続 補 正 1 4 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 5 7

【 補 正 方 法 】 変 更

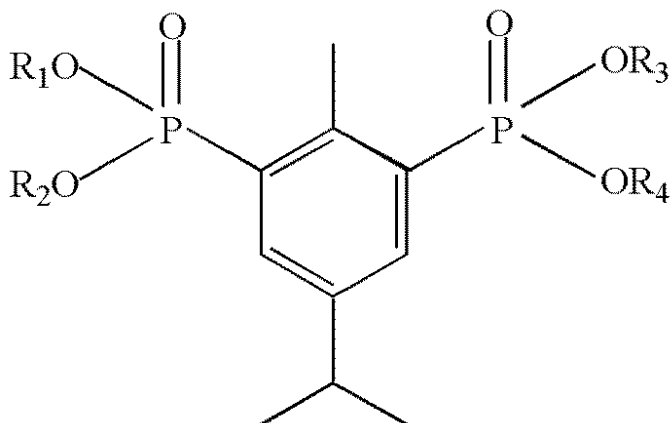
【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 5 7 】

その他の有効なポリエンとしては、パラメンタンのジホスホン酸もしくはジホスホン酸エステル類が挙げられる。その構造としては、

一般式 (5)

【 化 8 】



【 手 続 補 正 1 5 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

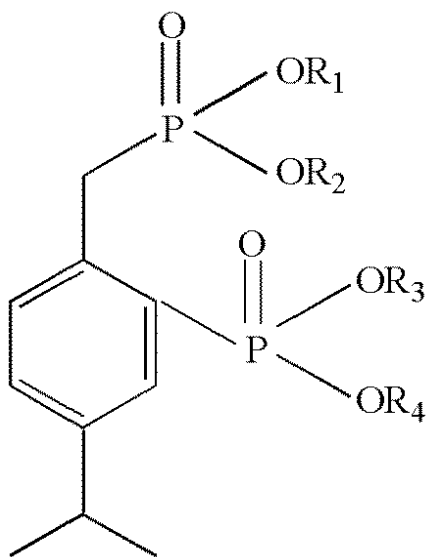
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

一般式(6)

【化9】



【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

一般式(5)および(6)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ水素原子またはC1~C10のアルキル基をあらわす。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

本発明にて使用されるポリオルガノ水素シロキサン(G)としては、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシクロシロキサン等が挙げられ、とりわけ下記一般式(7)~(9)の構成単位から選択された化合物が好ましい。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

一般式(7)

【化10】



(式中、Rは脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基、

aは1.00～2.10、

bは0.1～1.0、

(a+b)は2.00～2.67である。)

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

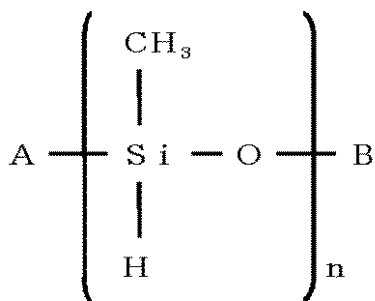
【補正方法】変更

【補正の内容】

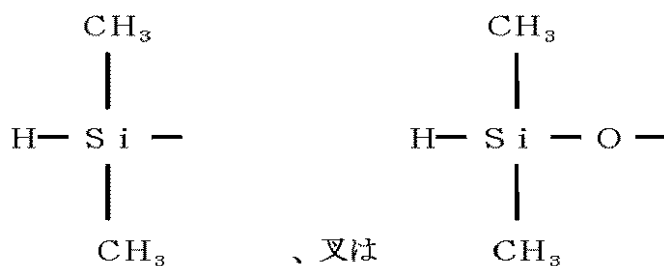
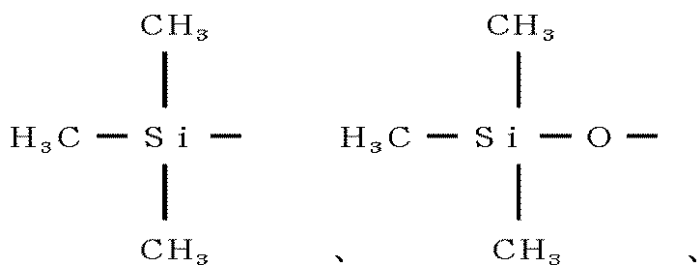
【0063】

一般式(8)

【化11】



(式中、AおよびBは個々に



から選ばれ、nは1～500の整数である。)

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

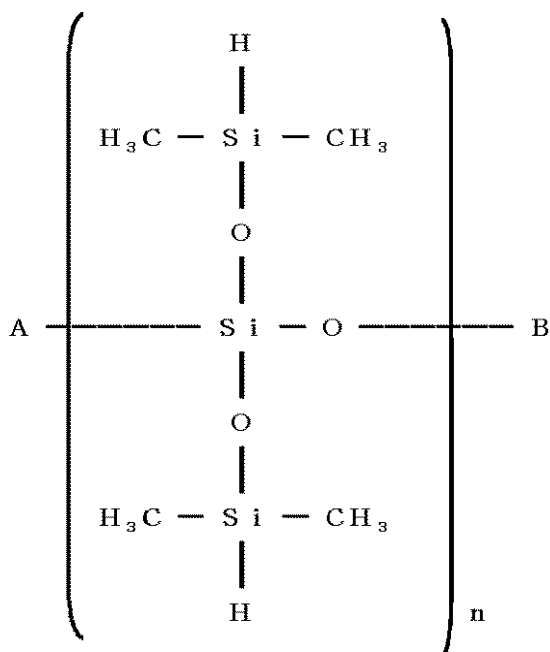
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

一般式 (9)

【化 12】



(式中、A、Bおよびnは、一般式⑧に示すものと同一である。)

【手続補正 21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

実験に用いた材料はそれぞれ以下のとおりである。

1. ポリカーボネート樹脂 (以下PCと略記する) :

住友ダウ社製・カリバー200-20

分子量 : 18,600

【手続補正 22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0076】

4. リン酸エステル (1) : 旭電化工業製・アデカスタブFP500 (レゾルシノールダイキシルニルホスフェート : 以下P1と略記する)

リン酸エステル (2) : 旭電化工業製・アデカスタブFP700 (ビスフェノールAダイフェニルホスフェート : 以下P2と略記する)

リン酸エステル(3)：旭電化工業製・アデカスタブPFR（レゾルシノールダイフェニルホスフェート：以下P3と略記する）

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0080】

8. ポリオルガノ水素シロキサン：

信越化学工業社製KF99（粘度：20cSt、25）

（以下POHSと略記する）

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

配合方法としては、前述の各種原料を表1～3に示す配合比率にて一括してタンブラーに投入し、10分間乾式混合した後、二軸押出機（神戸製鋼製KT×37）を用いて、熔融温度280にて熔融混練し、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。