

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4970055号
(P4970055)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 69/00 (2006.01) CO8L 69/00
CO8K 3/00 (2006.01) CO8K 3/00
CO8K 5/521 (2006.01) CO8K 5/521
CO8K 5/42 (2006.01) CO8K 5/42

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2006-552239 (P2006-552239)
 (86) (22) 出願日 平成17年2月2日(2005.2.2)
 (65) 公表番号 特表2007-520621 (P2007-520621A)
 (43) 公表日 平成19年7月26日(2007.7.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/003417
 (87) 国際公開番号 W02005/075568
 (87) 国際公開日 平成17年8月18日(2005.8.18)
 審査請求日 平成20年1月18日(2008.1.18)
 (31) 優先権主張番号 10/771,589
 (32) 優先日 平成16年2月3日(2004.2.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508171804
 サビック・イノベティブ・プラスチック
 ス・アイピー・ベスローテン・フェンノー
 トシャップ
 オランダ国4612 ビーエックス・ベル
 ゲン・オブ・ゾーム, プラスティックスラ
 ン 1
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄肉難燃性を有するポリカーボネート組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) ポリカーボネートシロキサノコポリマー、又はポリカーボネートシロキサノコポリマーとポリカーボネート樹脂との混合物である、ポリカーボネート/シロキサン成分(ここで、前記ポリカーボネート樹脂は、線状及び/又は枝分れポリカーボネートからなる)、

(b) 組成物全体の1~20重量%の、鉱物質充填材、並びに

(c) 組成物全体の0.1~10重量%の、ホスフェート系難燃剤からなる難燃剤を含んでなる組成物であって、

- 前記組成物がさらに、組成物全体の45重量%以下のABSゴム、及び組成物全体の0.1~1.4重量%のフルオロポリマー含有ドリップ抑制剤を含み、

- 前記組成物は、ポリカーボネートシロキサノコポリマーのポリカーボネート部分及びポリカーボネート樹脂をすべて計算に入れて50重量%以上のポリカーボネートを含んでおり、

- 前記ポリカーボネート/シロキサン成分中のシロキサンが組成物全体の0.5~6重量%の量で存在し、

- 前記組成物が、厚さ1.2mmでのUL94のV0等級、25kg・cm/cm以上のノッチ付アイゾット衝撃強さ、及び29000kg/cm²以上の曲げ弾性率を有し、

- 但し、前記組成物が、式:P-(X)₃(式中、Xは炭化水素基であり、少なくともその1つが置換基を有していてもよい炭素数6~18のアリール基である)のアリールホ

10

20

スフィンを含まないことを条件とする、組成物（但し、成分（b）として組成物全体の0.1～6重量%のケイ酸塩鉱物を含む組成物を除く）。

【請求項2】

ポリカーボネートシロキサンコポリマー中のシロキサンがポリジメチルシロキサンである、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

ポリカーボネート/シロキサン成分中のシロキサンが組成物全体の1～4重量%の量で存在する、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】

前記組成物が、厚さ0.8mmでのUL94のV0等級、 $kg \cdot cm / cm$ 以上のノッチ付アイゾット衝撃強さ、及び、 $29000 kg / cm^2$ 以上の曲げ弾性率を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項5】

鉱物質充填材が、クレー、タルク及びウォラストナイトからなる群から選択される充填材からなる、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

(a) ポリカーボネートシロキサンコポリマー、又はポリカーボネートシロキサンコポリマーとポリカーボネート樹脂との混合物からなる、ポリカーボネート/シロキサン成分（ここで、前記ポリカーボネート樹脂は、線状及び/又は枝分れポリカーボネートからなる）、

20

(b) 組成物全体の1～20重量%の、鉱物質充填材、及び

(c) 組成物全体の0.1～10重量%の、ホスフェート系難燃剤からなる難燃剤を含んでなる組成物（但し、成分（b）として組成物全体の0.1～6重量%のケイ酸塩鉱物を含む組成物を除く）を調製する工程であって、

- 前記組成物がさらに、組成物全体の45重量%以下のABSゴム、及び組成物全体の0.1～1.4重量%のフルオロポリマー含有ドリップ抑制剤を含み、

- 前記組成物は、ポリカーボネートシロキサンコポリマーのポリカーボネート部分及びポリカーボネート樹脂をすべて計算に入れて50重量%以上のポリカーボネートを含んでおり、

- 前記ポリカーボネート/シロキサン成分中のシロキサンが組成物全体の0.5～6重量%の量で存在し、

30

- 前記組成物が、厚さ1.2mmでのUL94のV0等級、 $25 kg \cdot cm / cm$ 以上のノッチ付アイゾット衝撃強さ、及び $29000 kg / cm^2$ 以上の曲げ弾性率を有し、

- 但し、前記組成物が、式： $P - (X)_3$ （式中、Xは炭化水素基であり、少なくともその1つが置換基を有していてもよい炭素数6～18のアリール基である）のアリールホスフィン

を含まないことを条件とする、
工程と、射出成形又は押出によって組成物を薄肉物品に形成する工程とを含んでなる、物品の形成方法。

【請求項7】

ポリカーボネートシロキサンコポリマー中のシロキサンがポリジメチルシロキサンである、請求項6記載の方法。

40

【請求項8】

請求項6又は7に記載の方法によって形成された薄肉物品。

【請求項9】

物品が射出成形によって形成されており、最小の肉厚が1.2mmである、請求項8に記載の物品。

【請求項10】

物品が押出によって形成されており、最小の肉厚が2mmである、請求項8または9に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本出願は、特に薄肉難燃性に関連して高まった性質を有するポリカーボネート組成物に関する。この組成物は、射出成形又は押出物品の形成に使用することができる。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネートは広範な用途に対して優れた適合性を示している。各種の目的のため、例えば、難燃性を得るため、衝撃強さを高めるため、そして光及び/又は化学薬品への曝露の結果起こる分解・劣化に対する抵抗性を高めるために、数多くの添加剤が当技術分野で公知である。これらの添加剤は各々が有益な作用を有するが、多くの場合この利益は 10
何らかの他の性質を犠牲にして初めて達成される。従って、いかなる所与の用途でも、その用途に必要なとされる性質を達成するには添加剤の慎重な選択が必要である。

【0003】

ポリカーボネート物品の難燃性は、点火されたときの組成物の燃焼時間、及び近くの物質を着火させることができる溶融したプラスチック(ドリップ)を滴下する組成物の傾向の両方に反映される。難燃性は、物質の組成、及びその物質から形成された物品の肉厚の両方の関数である。従って、難燃性は、所与の厚さの試験物質で達成された等級、例えば V0 として試験結果が表される UL 94 試験の等級系を用いて評価されることが多い。物質の幾つかの異なる厚さをこの試験に使用することができ、1つの厚さで V0 等級が達成された場合、この等級はより厚い試験片を使用したときにも達成されると予想される。しかし、耐火性又は難燃性を増大する物質は、その組成物の強度特性を始めとする他の性質を低下させることが多い。これは、そもそも難燃性を達成するのがより困難であり、機械的強度の結果としてより不具合を起こし易い薄肉構造を必要とする用途の場合、特別な難問となる可能性がある。このように、薄肉構造でも良好な難燃性を有しながら機械的強度を保持する特定の組成物が望ましい。

【特許文献1】米国特許第5091461号明細書

【特許文献2】米国特許第5714537号明細書

【特許文献3】米国特許第5965655号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、薄肉のポリカーボネート物品に使用したときに望ましい難燃特性を達成する特定の組合せの添加剤を含有するポリカーボネート組成物を提供する。これらの組成物は

(a) ポリカーボネート/シロキサン成分(このポリカーボネート/シロキサン成分は、ポリカーボネートシロキサンコポリマー、又はポリカーボネートシロキサンコポリマーとポリカーボネート樹脂の混合物である)、

(b) 鉱物質充填材、及び

(c) 難燃剤

を含んでなる。この組成物は、ポリカーボネートシロキサンコポリマーのポリカーボネート及びあらゆるポリカーボネート樹脂(線状又は枝分れ)をすべて計算に入れて50重量%以上のポリカーボネートを含んでおり、ポリカーボネートシロキサンコポリマーと鉱物質充填材は、 29000 kg/cm^3 以上、例えば 30000 kg/cm^3 以上の曲げ弾性率、良好な曲げ-折り畳み強さ、及び良好な衝撃強さ、例えば 25 kgf-cm/cm 以上、例えば 30 kgf-cm/cm 以上の室温ノッチ付アイゾット衝撃強さを達成するのに有効な量で存在する。また、この組成物は難燃剤も含んでいて、1.2mmの試験厚さでUL94のV0等級を得ることが可能である。本発明はさらに、この組成物から作成される薄肉物品、及びかかる物品の作成方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

10

20

30

40

50

本発明は、曲げ弾性率、薄肉難燃性及び衝撃強さの点で望ましい特性を達成する特定の組合せの添加剤を含有するポリカーボネート組成物を提供する。

【0006】

本出願の明細書及び特許請求の範囲で使用する場合、用語「薄肉難燃性」とは、射出成形によって作成されたとき2.0mm未満、さらに好ましくは1.5mm未満の、また押出によって作成されたときは2.5mm未満、さらに好ましくは2mm未満の肉厚を有する物品における難燃性をいう。射出成形した物品及び押出した物品は一定の肉厚でないことがあり、物品の難燃性は物品の肉(壁)の薄い部分によるということが了解されるであろう。従って、物品が「薄肉物品」と記載される場合、物品の必ずしも全部ではなく幾らかの部分が前記のような肉を有することを意味している。

10

【0007】

本出願の明細書及び特許請求の範囲で、特にポリマーの組成に関する数値は、異なる特性の個別のポリマーを含有し得る組成物の平均値を表す。また、これらの数値は、有効数字の同じ数に換算したときに同じになる数値、及び記載した値からその値を決定するのに本出願で記載するタイプの通常の測定技術の実験誤差の範囲で異なる数値を含むものと解されたい。

【0008】

本明細書及び特許請求の範囲で1.2mmにおけるUL94のV0等級を得る組成物について言及する場合、これは最低レベルの難燃性をいい、実施例の多くで見られるようにより良好な難燃性、例えば1.0mm又は0.8mmにおけるV0が特許請求の範囲内で得ることができないことを示すものではない。

20

【0009】

本発明の組成物はポリカーボネート/シロキサン成分、鉱物質充填材、及び難燃剤を含んでいる。組成物はさらに追加の樹脂成分、及び追加の添加剤を含んでもよい。ポリカーボネート/シロキサン成分中のポリカーボネートは本発明の組成物の50重量%以上、例えば組成物の60%以上又は65重量%以上を構成する。本発明の好ましい実施形態では、本発明の組成物は、組成物全体の5~30重量%、例えば10~20%のポリカーボネート-シロキサココポリマー、組成物全体の0.1~10重量%、例えば0.5~5%の難燃剤、及び組成物全体の1~20重量%、例えば5~15%の鉱物質充填材を含んでいる。

30

【0010】

表1に反映されているように、この組合せの成分は、望ましいバランスのとれた性質、特定的には 29000 kg/cm^2 以上、例えば $34000\sim 36000\text{ kg/cm}^2$ の曲げ弾性率、1.2mmの試験厚さにおけるUL94のV0等級、及び 25 kgf-cm/cm 以上のノッチ付アイゾット衝撃を達成する。対照的に、成分の1つを省いた比較例では、これらの性質の1以上で性能が低下する。このように、本発明の組成物は特定の所望の結果を生ずるように改良された組合せの成分を有する。

【0011】

本発明の組成物中のポリカーボネート/シロキサン成分はポリカーボネートシロキサココポリマー、又はポリカーボネートシロキサココポリマーとポリカーボネート樹脂の混合物でよい。幾つかの実施形態では、50重量%以上のポリカーボネートのレベルと、シロキサンの適当なレベルを得るためには、ポリカーボネートシロキサココポリマー中のシロキサンの比例量が低い場合には、ポリカーボネート樹脂を極めて少量添加するだけで、又は添加することなくポリカーボネートとシロキサンの両方の所望のレベルを達成できることが分かるであろう。一方、シロキサンの比例量が高い場合には、組成物中にポリカーボネート樹脂を含ませるのが適当であろう。特定の実施形態では、ポリカーボネート/シロキサン成分中のシロキサンは組成物全体の0.5~6重量%の量で存在するのが適切である。

40

【0012】

存在する場合、本発明のポリカーボネート/シロキサン成分はポリカーボネート樹脂を

50

含む。数多くのポリカーボネート樹脂配合が公知であり、本組成物中のポリカーボネート樹脂は所与の用途向けに所望の追加の特性を達成するように選択すればよい。すなわち、ポリカーボネート樹脂は、高熱ポリカーボネート、又は成形用途又は押出での使用に適合した良好な流動性を有するように選択されるポリカーボネートであり得る。

【 0 0 1 3 】

ポリカーボネートは界面プロセス又は溶融エステル交換プロセスで作成されたものでよい。界面プロセスの最も一般的な実施形態では、ビスフェノール A (B P A) とホスゲンを反応させてポリカーボネートを形成する。溶融エステル交換プロセスを使用する場合、ポリカーボネートはジアリールカーボネートと二価フェノールを反応させることによって作成される。溶融エステル交換反応を実施するための技術は周知であり、例えば、O r g a n i c P o l y m e r C h e m i s t r y , K . J . S a u n d e r s 編、1973年、Chapman and Hall Ltd.、並びに米国特許第3442854号、同第5026817号、同第5097002号、同第5142018号、同第5151491号及び同第5340905号を始めとする多くの米国特許に記載されている。当技術分野で公知のように、数多くのジアリールカーボネート及び二価フェノールを使用できる。選択される特定のジアリールカーボネート及び特定の二価フェノールは所望のポリカーボネートの性質に依存する。使用できる一般的なジアリールカーボネートとしては、特に限定されないが、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、及びジシクロヘキシルカーボネートがある。一般的な二価フェノールとしては、特に限定されないが、ビス(ヒドロキシアリール)アルカン、例えばビス(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)プロパン(ビスフェノールAともいわれる)、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-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、及び2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、ビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン、例えば1,1-(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン及び1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ジヒドロキシアリールエーテル、例えば4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル及び4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル、ジヒドロキシジアリールスルフィド、例えば4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド及び4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド、ジヒドロキシジアリールスルホキシド、例えば4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド及び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、並びにジヒドロキシジアリールスルホン、例えば4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン及び4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンがある。1つの一般的なポリカーボネートの場合、芳香族ジヒドロキシ化合物がビスフェノール A (B P A) であり、ジアリールカーボネートがジフェニルカーボネートである。

【 0 0 1 4 】

本発明で使用するポリカーボネート樹脂は次式 (I) の繰返し構造単位を含む。

【 0 0 1 5 】

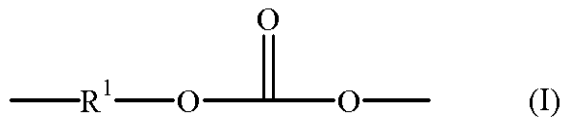
10

20

30

40

【化 1】



式中、 R^1 基の総数の約 60% 以上が芳香族有機基であり、その残りが脂肪族、脂環式、又は芳香族基である。好ましくは、 R^1 は芳香族有機基であり、さらに好ましくは、次式 (II) の基である。

【0016】

【化 2】



式中、 A^1 と A^2 は各々単環式二価アリール基であり、 Y^1 は A^1 と A^2 を隔てる 1 又は 2 個の原子を有する橋かけ基である。代表的な実施形態では、1 個の原子が A^1 と A^2 を隔てる。このタイプの基の具体的な非限定例は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、メチレン、シクロヘキシル-メチレン、2-[2.2.1]-ビスシクロヘプチリデン、エチリデン、イソプロピリデン、ネオペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデン、及びアダマンチリデンである。橋かけ基 Y^1 は炭化水素基又はメチレン、シクロヘキシリデン若しくはイソプロピリデンのような飽和炭化水素基であることができる。

【0017】

好ましいポリカーボネートは A^1 及び A^2 の各々が *p*-フェニレンで、 Y^1 がイソプロピリデンであるビスフェノール A に基づく。好ましくは、ポリカーボネートの平均分子量は約 5000 ~ 約 100000 の範囲、さらに好ましくは約 10000 ~ 約 65000 の範囲、最も好ましくは約 15000 ~ 約 35000 の範囲である。存在する場合、ポリカーボネート樹脂は、組成物の総重量を基準にして約 1 ~ 約 99 重量%の量で使用する。好ましくは、ポリカーボネート樹脂は、組成物の総重量を基準にして約 1 ~ 約 95、さらに好ましくは約 5 ~ 約 90、最も好ましくは約 5 ~ 約 85 の量で存在する。

【0018】

線状ホモ-ポリカーボネートに加えて、ポリカーボネート樹脂は、2 種以上の異なる二価フェノールを含むヘテロ-ポリカーボネート種、又は二価フェノールと、グリコール若しくはヒドロキシ末端若しくは酸末端ポリエステル若しくは二塩基酸若しくはヒドロキシ酸とのコポリマーを含んでいてもよい。ポリアリーレート及びポリエステル-カーボネート樹脂又はこれらのブレンドも使用することができる。枝分れポリカーボネート、並びに線状ポリカーボネートと枝分れポリカーボネートのブレンドも有用である。枝分れポリカーボネートは重合中に枝分れ剤を添加することによって製造することができる。これらの枝分れ剤は周知であり、ヒドロキシル、カルボキシル、カルボン酸、ハロホルミル及びこれらの混合物であり得る官能基を 3 個以上含有する多官能性有機化合物からなり得る。特定の例としては、トリメリト酸、トリメリト酸無水物、トリメリト酸三塩化物、トリス-*p*-ヒドロキシフェニルエタン、イサチン-ビス-フェノール、トリス-フェノール TC

10

20

30

40

50

(1, 3, 5 - トリス((p - ヒドロキシフェニル) - イソプロピル) ベンゼン)、トリス - フェノール PA (4 (4 (1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル) - エチル) , - ジメチルベンジル) フェノール)、4 - クロロホルミルフタル酸無水物、トリメシン酸及びベンゾフェノンテトラカルボン酸がある。枝分れ剤は、約 0.05 ~ 2.0 重量% のレベルで添加することができる。枝分れ剤及び枝分れポリカーボネートの製造方法は米国特許第 3635895 号及び同第 4001184 号(援用により本明細書の内容の一部をなす)に記載されている。あらゆるタイプのポリカーボネート末端基がポリカーボネート組成物に有用であると考えられる。

【0019】

ポリカーボネート/シロキサン成分中のポリカーボネート樹脂は、また、所望の最終製品条件を達成するように選択された異なる特性の幾つかのポリカーボネートポリマーのブレンドであってもよい。例えば、ポリカーボネートは、異なる分子量のホモ - 又はヘテロ - ポリカーボネートのブレンドとして、目的とする分子量を達成することができる(米国特許第 6441068 号参照。これは援用により本明細書の内容の一部をなす)。

【0020】

本組成物はさらに、ポリカーボネートではない追加の熱可塑性樹脂を組成物全体の 45 重量% 以下の量で含有することがある。本発明の組成物中に含ませることができる熱可塑性樹脂の非限定例として、(a) 構造成分として芳香族ビニルモノマーを含むポリマー、(b) 構造成分として芳香族ビニルモノマー及びシアン化ビニルモノマーを含むポリマー、(c) 構造成分として芳香族ビニルモノマー、シアン化ビニルモノマー及びゴム状ポリマーを含むポリマー、(d) 芳香族ポリエステル、(e) ポリフェニレンエーテル、(f) ポリエーテルイミド、並びに(g) ポリフェニレンスルフィドがある。かかる追加の熱可塑性樹脂の特定の例は a r e スチレンアクリロニトリルコポリマー及びポリメチル(メタクリレート)である。ゴム状ポリマーは、限定することはないが、グラフト若しくはコアシェルゴム又はこれらの改良剤の 2 種以上の組合せを始めとする幾つかの異なるタイプのゴム質改良剤のいずれでもよい。適切なものは、アクリルゴム、ASA ゴム、ジエンゴム、オルガノシロキサンゴム、EPDM ゴム、スチレン - ブタジエン - スチレン(SBS) 又はスチレン - エチレン - ブタジエン - スチレン(SEBS) ゴム、ABS ゴム(乳化若しくは塊状プロセス、又はこれらの混合により作成される)、Mitsubishi Rayon の Metabine S2001 のようなシリコン含有コア/シェル衝撃改良剤、及びグリシジルエステル衝撃改良剤として公知の改良剤の群である。

【0021】

本組成物はまた、フルオロポリマーのようなドリップ抑制剤を含んでいてもよい。このフルオロポリマーはフィブリル形成性でも非 - フィブリル形成性のフルオロポリマーでもよい。好ましくは、フルオロポリマーはフィブリル形成性ポリマーである。幾つかの実施形態では、ポリテトラフルオロエチレンが好ましいフルオロポリマーである。幾つかの実施形態では、封入フルオロポリマー、すなわちポリマーで封入されたフルオロポリマーをドリップ抑制剤として使用するのが好ましい。封入フルオロポリマーは、フルオロポリマーの存在下でポリマーを重合することによって作成することができる。また、フルオロポリマーは、例えば、米国特許第 5521230 号及び同第 4579906 号のように、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第 2 のポリマーと幾つかのやり方で予めブレンドして、ドリップ抑制剤として使用される凝集した物質を形成することができる。どちらの方法を用いても、封入フルオロポリマーを製造することができる。

【0022】

封入フルオロポリマー中のフルオロポリマーは、約 320 以上の融点を有するポリテトラフルオロエチレンのようなフルオロポリマーからなる。好ましい封入フルオロポリマーはスチレン - アクリロニトリルコポリマーで封入されたポリテトラフルオロエチレン(すなわち、TSAN)である。TSAN は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の

10

20

30

40

50

水性分散液の存在下でスチレンとアクリロニトリルを共重合することによって作成することができる。T S A Nは、例えば、封入フルオロポリマーの総重量を基準にして約50wt%のPTFEと約50wt%のスチレン - アクリロニトリルコポリマーからなることができる。スチレン - アクリロニトリルコポリマーは、例えば、コポリマーの総重量を基準にして約75wt%のスチレンと約25wt%のアクリロニトリルであることができる。T S A Nはポリテトラフルオロエチレンと比べて重大な利点を示す。すなわち、T S A Nは組成物中により容易に分散する。

【0023】

存在する場合、ドリップ抑制剤は、滴下する可能性を低下させるのに有効な量で、例えば0.1~1.4重量%、より一般的には0.5~1重量%の量で存在する。

10

【0024】

本発明の組成物はまた、ポリカーボネート組成物に一般に使用されるタイプの他の任意成分を含んでいてもよい。かかる成分としては、特に限定されないが、酸化防止剤s、UV安定剤、離型剤、ガラス繊維のような強化剤、及び帯電防止剤がある。

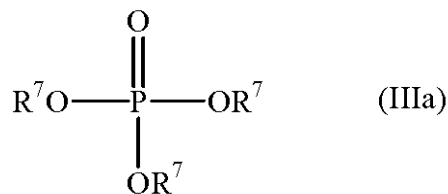
【0025】

本発明の組成物はまた、有効難燃化量の難燃剤も含有している。この難燃剤はホスフェート系難燃剤又はスルホン酸塩難燃剤からなり得る。本組成物がアルキル芳香族コポリマーのような可燃性成分を含む場合、難燃剤は有機ホスフェート難燃剤からなるのが好ましい。有機ホスフェート難燃剤は、次式(IIIa)の芳香族ホスフェート化合物であるのが適切である。

20

【0026】

【化3】



30

式中、R⁷は同じであるか又は異なり、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキル置換アリール、ハロゲン置換アリール、アリール置換アルキル、ハロゲン又はこれらの任意の組合せである。但し、1以上のR⁷がアリールである。

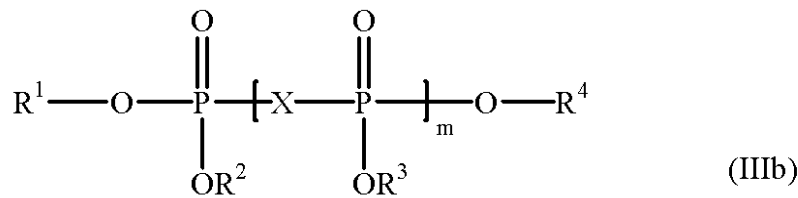
【0027】

適切なホスフェート難燃剤には、次式(IIIb)のリン酸エステルがある。

【0028】

40

【化4】



10

式IIIbで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は各々独立して1～30個、好ましくは1～5個の炭素原子を有する炭化水素基、好ましくは置換又は非置換芳香族炭化水素基である。置換されている場合、置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン、アリール基、及びアリールオキシ基がある。

【0029】

本発明で、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の例としては、フェニル基、クレジル基、キシレニル基（例えば、2,6-キシレニル基）、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、クミル基、及びプチルフェニル基がある。このように炭化水素基を含有する場合、得られる樹脂組成物は特に際立った難燃性を有する。

20

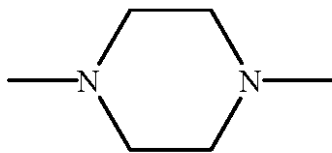
【0030】

Xは、酸素原子及び/又は窒素原子を含有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ 二価有機基である。このXは、例えば、 $-O-Y^1-O-$ （ここで、 Y^1 は置換又は非置換芳香族炭化水素基、好ましくは1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、などである）、又は $-O-Y^2-R^5-Y^3-O-$ （ここで、 Y^2 と Y^3 は二価置換又は非置換芳香族炭化水素基であり、その特定の例としては置換若しくは非置換フェニレン基であり、 R^5 は $C_1 \sim C_8$ 二価炭化水素基又はオキシ炭化水素基（ $-R^6-O-$ 、ここで R^6 は $C_1 \sim C_8$ 二価炭化水素基）、より特定のには $C_1 \sim C_9$ 二価脂肪族炭化水素基、例えば2,2'-プロピレン基である）である。Xは、窒素原子が直接リン原子に結合する有機基であってもよく、その例は1,4-ピペラジニル基（次式）である。

30

【0031】

【化5】



40

なお、 m は0～5の整数である。

【0032】

好ましいリン酸エステルとしては、ビスフェノールAテトラフェニルジホスフェート（BPADP）、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ビスフェノールAテトラクレジルジホスフェート、レゾルシノールテ

50

トラキス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート、及びテトラキシリルピペリジノスホルアミドがある。これらのうち、ビスフェノールAテトラフェニルジホスフェート(BPADP)及びビスフェノールAテトラクレジルジホスフェートがリン酸エステルとして好ましい。

【0033】

使用することができるその他の難燃剤は、米国特許第6566428号(援用により本明細書の内容の一部をなす)に記載されているビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)のようなものである。

【0034】

また、難燃剤物質は、Rimar塩(ペルフルオロブタンスルホン酸カリウム)及びジフェニルスルホンスルホン酸カリウムのようなスルホン酸塩であってもよい。米国特許第3775367号(援用により本明細書の内容の一部をなす)に記載されているペルフルオロアルカンスルホン酸塩も参照されたい。

【0035】

難燃剤は、本発明の組成物中に、1.2mmの厚さでUL94のV0等級を有する組成物を提供するのに有効な量で存在する。特定の実施形態では、難燃剤は組成物全体の0.1~10重量%、例えば0.5~5%の量で存在する。

【0036】

シロキサノ-ポリカーボネートブロックコポリマーは、その低温延性及び難燃性が認められており、蛍光性顔料を配合するためのマトリックスとしても利用することができる。これらのブロックコポリマーは、BPAのような二価フェノールと、ヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサノとの混合物中にホスゲンを導入することによって作成することができる。これら反応体の重合は第三アミン触媒を使用することによって促進することができる。

【0037】

本発明の組成物に有用なポリカーボネート-シロキサノコポリマーは、例えば米国特許第4746701号、同第4994532号、同第5455310号及び同第6252013号(援用により本明細書の内容の一部をなす)から公知であり、General Electric社からLEXAN STという名称で市販されている。三菱エンジニアリングプラスチック(株)の特開平10-007897号公報には、(A)(a)1~99wt.%のポリカーボネート樹脂と(b)99~1wt.%のポリカーボネート-オルガノポリシロキサノコポリマーからなる100重量部(pts.wt.)のポリカーボネートタイプの樹脂、(B)0.1~5pts.wt.のホスフェートタイプの化合物、及び(C)0.2~2pts.wt.のフィブリル形成性ポリテトラフルオロエチレンを含んでなるポリカーボネートタイプの樹脂組成物が記載されている。そこに開示されているポリカーボネート-ポリシロキサノコポリマーも本発明で使用できる。

【0038】

一般に、本発明に有用なポリカーボネート-シロキサノコポリマーはポリカーボネートブロックとポリ(ジオルガノシロキサノ)ブロックとから形成されている。ポリカーボネートブロックは式(I)の繰返し構造単位を含んでおり、式中のR1基の総数の約60%以上は芳香族有機基であり、その残りは脂肪族、脂環式、又は芳香族基である。好ましくは、R1は芳香族有機基、さらに好ましくは式(II)の基であり、この式中のA1とA2は各々が単環式二価アリール基であり、Y1はA1とA2を隔てる1又は2個の原子を有する橋かけ基である。代表的な実施形態では、1個の原子がA1とA2を隔てる。このタイプの基の具体的な非限定例は-O-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(O)-、メチレン、シクロヘキシル-メチレン、2-[2.2.1]-ビスクロヘプチリデン、エチリデン、イソプロピリデン、ネオペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデン、及びアダマンチリデンである。橋かけ基Y1は炭化水素基、又はメチレン、シクロヘキシリデン若しくはイソプロピリデンのような飽和炭化水素基であることができる。

10

20

30

40

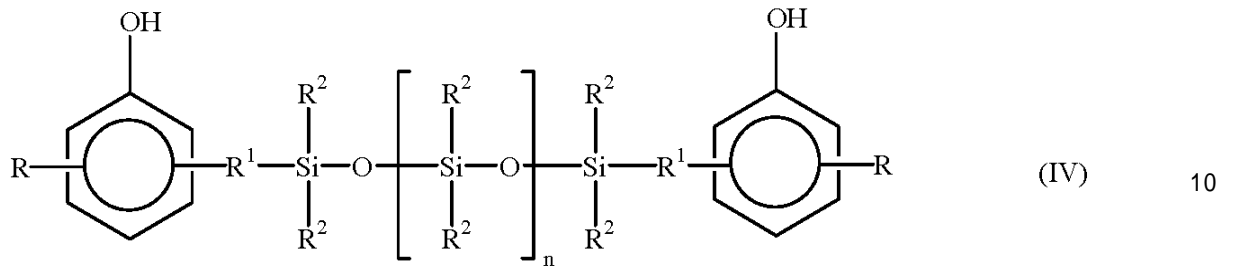
50

【 0 0 3 9 】

ポリ（ジオルガノシロキサン）ブロックは次式（IV）の繰返し構造単位を含む。

【 0 0 4 0 】

【化6】



式中、各 R² は同じでも異なってもよく、C₍₁₋₁₃₎ 一価有機基から選択され、n は 1 以上、好ましくは約 10 以上、さらに好ましくは約 25 以上、最も好ましくは約 40 以上の整数である。n は約 1000 以下、好ましくは約 100 以下、さらに好ましくは約 75 以下、最も好ましくは約 60 以下の整数であるのが望ましい。当業者には容易に理解されるように、n は平均値を表す。

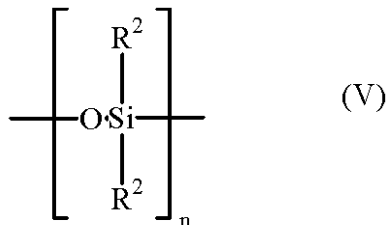
【 0 0 4 1 】

20

好ましい実施形態では、ポリ（ジオルガノシロキサン）ブロックは次式（V）の繰返し構造単位を含んでいる。

【 0 0 4 2 】

【化7】



式中、各 R は同じでも異なってもよく、水素、ハロゲン、C₍₁₋₈₎ アルコキシ、C₍₁₋₈₎ アルキル及び C₍₆₋₁₃₎ アリールからなる基の群から選択され、R¹ は C₍₂₋₈₎ 二価脂肪族基であり、R² は同じ又は異なる C₍₁₋₁₃₎ 一価有機基から選択され、n は 1 以上、好ましくは約 10 以上、さらに好ましくは約 25 以上、最も好ましくは約 40 以上の整数である。また、n は 1000 以下、好ましくは 100 以下、さらに好ましくは約 75 以下、最も好ましくは約 60 以下の整数であるのが好ましい。一実施形態では、n は 50 以下である。特に好ましいヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサンは、R² がメチルであり、R が水素又はメトキシでフェノール性置換基に対してオルト位に位置しており、R¹ はプロピルでフェノール性置換基に対してオルト又はパラに位置しているものである。

【 0 0 4 3 】

40

上記式の R に包含される基の幾つかは、プロモ、及びクロロのようなハロゲン基、メチル、エチル、及びプロピルのようなアルキル基、メトキシ、エトキシ、及びプロポキシのようなアルコキシ基、フェニル、クロロフェニル、及びトリルのようなアリール基である。R³ に包含される基は、例えばジメチレン、トリメチレン及びテトラメチレンである。

50

R 4 に包含される基は、例えば、C₍₁₋₈₎ アルキル基、トリフルオロプロピル及びシアノアルキル基のようなハロアルキル基、フェニル、クロロフェニル及びトリルのようなアリアル基である。R 4 は好ましくはメチル、又はメチルとトリフルオロプロピルの混合物、又はメチルとフェニルの混合物である。

【0044】

シロキサン - ポリカーボネートブロックコポリマーは、重量平均分子量 (M_w、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、超遠心、又は光散乱によって測定) が、約 10000 以上、好ましくは約 20000 以上である。また、好ましい重量平均分子量は約 200000 以下、好ましくは約 100000 以下である。一般に、ポリオルガノシロキサン単位は、シロキサン - ポリカーボネートコポリマーの総重量の約 0.5 ~ 約 80 wt % であるのが望ましい。シロキサンプロックの鎖長は約 10 ~ 約 100 個の化学結合したオルガノシロキサン単位に相当する。これらは、例えば米国特許第 5530083 号 (援用によりその全体が本明細書の内容の一部をなす) に記載されているようにして製造することができる。

10

【0045】

後述の実施例で、ポリカーボネート - シロキサンコポリマーは、シロキサン含量がコポリマーの総重量を基準にして 20 重量% で、ブロック長が 50 単位のポリ (ジオルガノシロキサン) (式 IV 及び V 中の n) のポリカーボネート / ポリジメチルシロキサン (PC / PDMS) コポリマーである LEXAN ST (General Electric) である。

20

【0046】

本発明の組成物はまた 鋳物質充填材も含有している。適切な鋳物質充填材の特定の例としては、限定することはないが、クレー、タルク、ウォラストナイト、及びこれらの組合せがある。鋳物質充填材は組成物全体の 1 ~ 20 重量%、例えば 5 ~ 15 % の量で存在するのが適切である。

【0047】

本発明の組成物は薄肉の射出成形物品又は押出物品を作成するために使用するのに適切である。従って、本発明はまた、以下の工程からなる薄肉物品の形成方法も提供する。すなわち、(a) ポリカーボネート / シロキサン成分であって、ポリカーボネートシロキサンコポリマー、又はポリカーボネートシロキサンコポリマーとポリカーボネート樹脂の混合物であるポリカーボネート / シロキサン成分と、(b) 鋳物質充填材と、(c) ホスフェート系難燃剤及びスルホン酸塩難燃剤から選択される難燃剤とからなる組成物であって、ポリカーボネートシロキサンコポリマーのポリカーボネート及びあらゆるポリカーボネート樹脂 (線状又は枝分れ) をすべて計算に入れて 50 重量% 以上のポリカーボネートを含んでおり、ポリカーボネートシロキサンコポリマー、鋳物質充填材及び難燃剤の量が厚さ 1.2 mm での UL 94 の V0 等級、25 k - cm / cm 以上のノッチ付アイゾット衝撃強さ、及び 29000 kg / cm² 以上の曲げ弾性率を当該組成物に付与するのに有効である、組成物を提供する工程と、その組成物から射出成形又は押出により薄肉物品を形成する工程からなる。

30

【実施例】

40

【0048】

以下の非限定実施例により、本発明をさらに説明する。

【0049】

表 1 に概略を示す組成物を以下の成分から調製した。

PC 1 は、LEXAN 145 (General Electric 社) 線状ポリカーボネートであり、300 / 1.2 kg 荷重におけるメルトインデックスが 12.3 g / 10 min である。

PC 2 は、LEXAN 6739 枝分れポリカーボネートである。

PC - PDMS は、LEXAN ST (General Electric) であり、これはコポリマーの総重量を基準にして 20 重量% のシロキサン含量、及びポリ (ジオルガ

50

ノシロキサン) 50 単位のブロック長 (式IV及びV中のn) を有するポリカーボネート / ポリジメチルシロキサン (PC/PDMS) コポリマーである。

クレーは、組成: $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ である。市場のあらゆるタイプのクレーを使用することができる。望ましい直径は $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ が最も望ましい。一例として Huber Clay HG90 を使用した。

タルクは、組成: SiOMgO である。あらゆるタイプの市販タルクを使用することができる。望ましい直径は $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ が最も望ましい。一例として Hayashi chemical HST05 を使用した。

ウォラストナイトは、組成: CaOSiO_2 であり、繊維形状で長さは $2 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、例えば、 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ 、又は $5 \sim 200$ である。 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、例えば $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の直径が望ましい。望ましい $L/D = 1 \sim 1000$ 以上である。一例として Nycos 4 を使用した。

ABS は、ゴム含量 16% の C29449 (General Electric) という ABS である。

PTFE は、ポリテトラフルオロエチレンで、Daikin chemical Polyfuron D-2C であり、PTFE の水分散液である。

BPADP は、ビス-フェノール A テトラフェニルジホスフェート (CR741S、Diahaichi Chemicals) である。

【0050】

で作成したビスフェノール-A ポリカーボネートと適宜枝分れポリカーボネートの組成物ポリカーボネートペレットを、Werner & Pfleiderer 同方向回転型二軸式押出機 (25 ミリメートルのスクリー) で残りの成分とコンパウンディングし、次いで UL 短冊状試験片を製造するための Axixon ISO Manufactured (AIM) Mould 系を用いて ENGEL 射出成形機で ISO294 に従って成形した。ウォラストナイトを組成物に含ませるには、別途下流で添加した。

【0051】

以下のプロトコルに従って組成物を試験した。

曲げ弾性率は ASTM D790、

ノッチ付アイゾットは室温で行った ASTM D256 試験、

UL94 燃焼時間及び等級は表示した厚さの短冊状試験片を用いて UL94 の標準試験プロトコルに従って決定し、

加熱撓み温度 (HDT) は ASTM D648 (荷重レベル 18.6 kg/cm^2) に従って決定した。

【0052】

結果をまとめて表 1 に示す。

【0053】

10

20

30

【表 1】

【表 1】

表 1

組成	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
PC1 (線状 PC)	84.5	74.5	74.5	76.5	59.5	58.14	61.5	59.5	59.5	59.5	59.5	29.75
PC2 (枝分れ PC)					0							29.75
PC-PDMS 共重合体	0	0	0	0	15	15	15	15	15	15	15	15
クレー	0	10	0	0	10	0	0	10	5	5	5	10
タルク	0	0	10	0	0	11	0	0	5	5	0	0
ウォラストナイト	0	0	0	8	0	0	8	0	0	0	5	0
ABS1 (塊状型)	8	8	8	8	8	4.8	8	8	8	6.4	8	8
ABS2 (乳化型)					0	3.2				1.6		
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BPADP	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
性質												
F.M. (kg/cm ³)	27500	34000	40000	35000	36000	35000	36000	34000	36000	35000	36000	35000
ノッチ付アイソット (k-cm/cm)	45	14	18	15	30	30	30	45	40	40	35	60
UL94 @ 0.8mm 5 枚試験片燃焼 時間 (秒)	50	65	50	70	35	40	40	45	30	45	40	48
UL94 0.8mm 等級	V1	V1	V1	V1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
HDT (°C)	107	106	106	106	104	103	104	103	104	103	104	104

フロントページの続き

(72)発明者 マ, シビン

日本国321-4341 栃木県真岡市高勢町2-106

(72)発明者 エベリング, トーマス

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

(72)発明者 レイン, シュリッシュ

アメリカ合衆国、47006、インディアナ州、ベイツビル、アーバー・レイク・ドライブ、26030番

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開平05-247195(JP, A)

特開平06-329894(JP, A)

特開平10-007897(JP, A)

特開2001-115003(JP, A)

国際公開第2003/037986(WO, A1)

特開2004-143410(JP, A)

特表2005-507445(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 69/00