世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6
C08L 69/00, C08K 5/36 // (C08L 69/00, 83:04, 27:12)

A1

(11) 国際公開番号 WO99/28387

(43) 国際公開日 1999年6月10日(10.06.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05324

(22) 国際出願日 1998年11月26日(26.11.98)

(30) 優先権データ
特願平9/343699 1997年11月28日(28.11.97) JP

(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 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
四之宮忠司(SHINOMIYA, Tadashi)[JP/JP]
佐藤一郎(SATO, Ichiro)[JP/JP]
〒569-1046 大阪府高槻市塚原二丁目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 東京都港区芝五丁目7番1号
日本電気株式会社内 Tokyo, (JP)

(74) 代理人
弁理士 倉内基弘, 外(KURAUCHI, Motohiro et al.)
〒103-0027 東京都中央区日本橋3丁目13番11号
油脂工業会館 Tokyo, (JP)

(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).

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION**

(54)発明の名称 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

(57) Abstract

A flame-retardant polycarbonate resin composition characterized by comprising 100 parts by weight of a polycarbonate resin (A), about 0.01 to 8 parts by weight of a silicone compound (B) whose main chain has a branched structure and whose organic substituents bear aromatic groups, either about 0.03 to 5 parts by weight of a metal salt (C) of an aromatic sulfur compound or about 0.01 to 5 parts by weight of a metal salt (D) of a perfluoroalkanesulfonic acid and, if necessary, about 0.05 to 5 parts by weight of a fiber-forming fluoropolymer (E). This composition is remarkably improved in flame retardance without impairing the impact resistance and moldability, and is out of danger of generating a halogen-containing gas due to a flame retardant in burning by virtue of its being free from a flame retardant comprising a chlorine or bromine compound, thus being advantageous in respect to environmental protection.

(57)要約

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ーン化合物（Ｂ）約０．０１重量部以上約８重量部以下及び芳香族硫黄化合物の金属塩（Ｃ）約０．０３重量部以上約５重量部以下若しくはパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（Ｄ）約０．０１重量部以上約５重量部以下、又はこれらと繊維形成型の含フッ素ポリマー（Ｅ）約０．０５重量部以上約５重量部以下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を提供する。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。

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

明　細　書

難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

技術分野

本発明は、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ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

従来技術

ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐衝撃性、耐熱性及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。

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（ＵＬ９４Ｖ）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、ＵＬ９４Ｖ－０や９４Ｖ－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、従来より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。

発明が解決しようとする課題

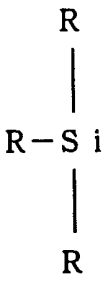
しかし臭素化ビスフェノールＡのカーボネート誘導体のオリゴマーあるいはポリマーを難燃剤として多量に配合した場合には、確かにポリカーボネート樹脂の難燃性は向上するが、耐衝撃性が低下することにより成形品に割れが発生しやすいという問題があった。

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、シリコー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。

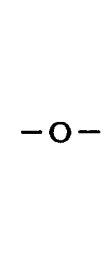
難燃剤としてのシリコーン化合物は、以下に示す４つのシロキサン単位（M単位、D単位、T単位、Q単位）の少なくともいずれかが重合してなるポリマーである。

① M単位

構造  化学式 $R_3SiO_{0.5}$

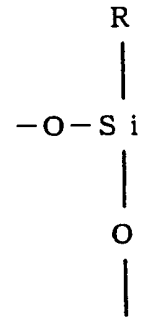
ここで、Rは有機置換基を表す。

② D単位

構造  化学式 $R_2SiO_{1.0}$

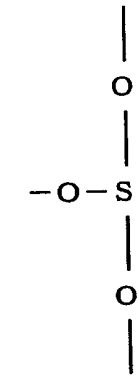
ここで、Rは有機置換基を表す。

③ T単位

構造  化学式 $RSiO_{1.5}$

ここで、Rは有機置換基を表す。

④ Q単位

構造  化学式 $SiO_{2.0}$

この内、特にT単位及び／又はQ単位を含有すると分岐状構造となる。

シリコーン化合物を難燃剤として使用するため、従来より、特開平１－３１８０６９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ーン化合物が試されてきた。

しかし、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たすには多量に添加する必要があり、その結果、プラスチックスの成形性、混練性及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、シリコー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、シリコー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ーンと金属水酸化物と亜鉛化合物（特開平２－１５０４３６号公報)、ポリジメチルシリコーンと有機酸のⅡａ族金属塩（特

開昭５６－１００８５３号公報)、シリコーンレジン特にＭ単位とＱ単位で表されるものとシリコーンオイル及び有機酸の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。

さらに、エポキシ基（γ－グリシドキシプロピル基）とフェニル基及び／又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及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、このシリコーン化合物の場合、反応性の高いエポキシ基やビニル基があるため、プラスチックス、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ー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、シリコー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。

課題を解決するための手段

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、特定のシリコーン化合物及び族硫黄化合物の金属塩又はパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩を併用し、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。

すなわち、本発明は、ポリカーボネート樹脂（Ａ）に対し、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シリコーン化合物（B）及び芳香族硫黄化合物の金属塩（C）又はパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（D）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（E）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。

発明の実施の形態

以下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、又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。

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、単独又は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、ジピペリジルハイドロキノン、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。

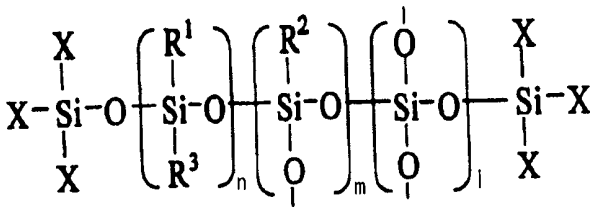
さらに、上記のジヒドロキシアリール化合物と以下に示すような３価以上のフェノール化合物を混合使用してもよい。

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）－エタン及び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約１００００以上約１０００００以下、好ましくは約１５０００以上約３５０００以下である。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（１）に示されるような、主鎖が分岐構造でかつR^1～R^3の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（１）



ここで、R^1、R^2及びR^3は主鎖の有機置換基を、Xは末端の置換基、n、m及びlはそれぞれのユニットのモル数を表す。

すなわち、分岐単位として T単位及び／又は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約２０ｍｏｌ％以上含有することが好ましい。約２０ｍｏｌ％未満であると、シリコーン化合物（Ｂ）の耐熱性が低下してその難燃性の効果が下がり、またシリコーン化合物（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。さらに好ましくは約３０ｍｏｌ％以上、約９５ｍｏｌ％以下である。約３０ｍｏｌ％以上だとシリコーン化合物（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。しかし約９５ｍｏｌ％を越えるとシリコー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。

また、シリコーン化合物（Ｂ）は、含有される有機置換基のうち芳香族基が約２０ｍｏｌ％以上であることが好ましい。この範囲以下であると、燃焼時に芳香環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。さらに好ましくは約４０ｍｏｌ％以上、約９５ｍｏｌ％以下である。約４０ｍｏｌ％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）中でのシリコーン化合物（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。しかし約９５ｍｏｌ％以上だ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、又はこれらの誘導体であるが、シリコーン化合物（Ｂ）の健康上の安全面からは、特にフェニル基が好ましい。本シリコーン化合物（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

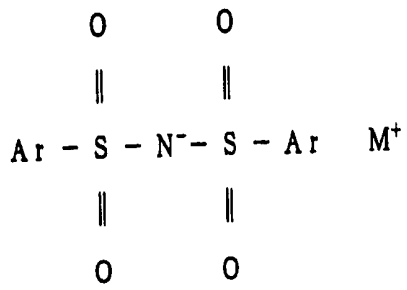
ましく、さらに、末端基はメチル基、フェニル基、水酸基、アルコキシ基（特にメトキシ基）の内から、選ばれた１種又はこれらの２種から４種までの混合物であることが好ましい。これらの末端基の場合、反応性が低いため、ポリカーボネート樹脂（Ａ）とシリコーン化合物（Ｂ）の混練時に、シリコーン化合物（Ｂ）のゲル化（架橋化）が起こりにくいので、シリコーン化合物（Ｂ）がポリカーボネート樹脂（Ａ）中に均一に分散でき、その結果、一層良好な難燃効果を持つことができ、さらに成形性も向上する。特に好ましくはメチル基である。これの場合、極端に反応性が低いので、分散性が極めて良好になり、難燃性をさらに向上することができる。

シリコーン化合物（Ｂ）の平均分子量（重量平均）は、好ましくは約５０００以上約５０万以下である。約５０００未満だとシリコー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、さらに溶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ーン化合物が浸み出して成形性を低下させる場合があり、また約５０万を超えると溶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約１００００以上約２７万以下である。この範囲ではシリコーン化合物（Ｂ）の溶融粘度が最適となるため、ポリカーボネート樹脂（Ａ）中でシリコーン化合物（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。

シリコーン化合物（Ｂ）の配合量は、ポリカーボネート樹脂（Ａ）１００重量部あたり約０．０１重量部以上約８重量部以下が好ましい。配合量が約０．０１重量部未満では難燃効果が不十分な場合があり、また約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、約０．１重量部以上約５重量部以下、更に好ましくは約０．５重量部以上約２重量部以下の範囲である。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。

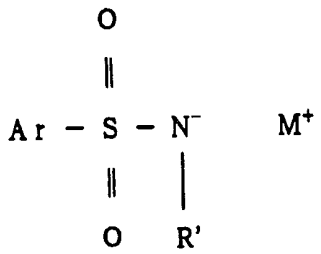
本発明にて使用される芳香族硫黄化合物の金属塩（Ｃ）としては、下記一般式（２）又は一般式（３）に示される芳香族スルホンアミドの金属塩又は下記一般式（４）に示される芳香族スルホン酸の金属塩である。

一般式（２）



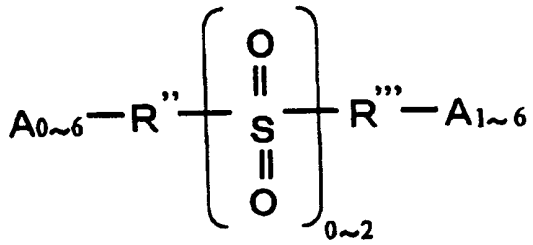
（一般式（２）において、Ａｒはフェニル基又は置換フェニル基を、Ｍは金属陽イオンを表わす。）

一般式（３）



（一般式（３）において、Ａｒはフェニル基又は置換フェニル基を、Ｒ'はスルホニル又はカルボニルを含有してもよい有機基を表すか、又はＡｒがフェニレン基であってＡｒとＲ'とが結合してもよく、Ｍは金属陽イオンを表わす。）

一般式（４）



（一般式（４）において、Ｒ" 及びＲ"' は、同じか又は異なってもよく、炭素原子が１～６個の脂肪族基、フェニル基、ビフェニリル基又置換フェニル基若しくはビフェニリル基を表し、ＡはＳＯ$_3$Ｍ（Ｍは、金属陽イオン）基を表わす。）

芳香族スルホンアミドの金属塩の好ましい例としては、サッカリンの金属塩、Ｎ－（ｐ－トリルスルホニル）－ｐ－トルエンスルホイミドの金属塩、Ｎ－（Ｎ

′－ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミドの金属塩及びＮ－（フェニルカルボキシル）－スルファニルイミドの金属塩が挙げられる。また、芳香族スルホン酸の金属塩としては、ジフェニルスルホン－３－スルホン酸の金属塩、ジフェニルスルホン－３，３′－ジスルホン酸の金属塩及びジフェニルスルフォン－３，４′－ジスルホン酸の金属塩が挙げられる。これらは、一種もしくはそれ以上を併用して使用しても良い。

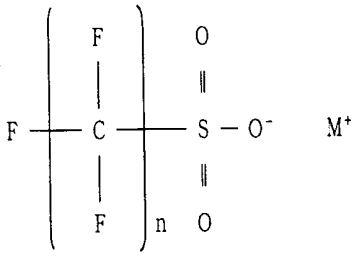
好適な金属としては、ナトリウム、カリウム等のＩ族の金属（アルカリ金属）、ＩＩ族の金属（アルカリ土類金属）、銅、アルミニウム等が挙げられ、特にアルカリ金属が好ましい。

これらのうちでも特に、Ｎ－（ｐ－トリルスルホニル）－ｐ－トルエンスルホイミドのカリウム塩、Ｎ－（Ｎ′－ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミドのカリウム塩又はジフェニルスルホン－３－スルホン酸のカリウム塩が好適に用いられ、さらに好ましくは、Ｎ－（ｐ－トリルスルホニル）－ｐ－トルエンスルホイミドのカリウム塩、Ｎ－（Ｎ′－ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミドのカリウム塩である。

芳香族硫黄化合物の金属塩（Ｃ）の配合量は、ポリカーボネート樹脂（Ａ）１００重量部に対し約０．０３重量部以上約５重量部以下が好ましい。配合量が約０．０３重量部未満の場合には顕著な難燃効果を得るのが困難な場合があり、また約５重量部を超えると射出成形時の熱安定性に劣る場合があるため、その結果、成形性及び衝撃強度に悪影響を及ぼす場合がある。より好適には、約０．０５重量部以上約２重量部以下、更に好適には約０．０６重量部以上約０．４重量部以下の範囲である。この範囲では特に、難燃性、成形性及び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パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（Ｄ）としては、下記一般式（５）に示されるパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩である。

一般式（５）



（式中、Mは金属陽イオン、ｎは１～８の整数を表わす。）

パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（Ｄ）の好ましい例としては、パーフルオロメタンスルホン酸の金属塩、パーフルオロエタンスルホン酸の金属塩、パーフルオロプロパンスルホン酸の金属塩、パーフルオロブタンスルホン酸の金属塩、パーフルオロペンタンスルホン酸の金属塩、パーフルオロヘキサンスルホン酸の金属塩、パーフルオロヘプタンスルホン酸の金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸の金属塩が挙げられる。これらは、一種もしくはそれ以上を併用して使用しても良い。また、パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（Ｄ）は、前述の芳香族硫黄化合物の金属塩（Ｃ）と併用して使用しても良い。

パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（Ｄ）に用いられる好適な金属としては、ナトリウム、カリウム等のＩ族の金属（アルカリ金属）、ＩＩ族の金属（アルカリ土類金属）、銅、アルミニウム等が挙げられ、特にアルカリ金属が好ましい。これらのうちでも特に、パーフルオロブタンスルホン酸のカリウム塩が好適に用いられる。

パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（Ｄ）の配合量は、ポリカーボネート樹脂（Ａ）１００重量部に対し約０．０１重量部以上約５重量部以下が好ましい。配合量が約０．０１重量部未満の場合には顕著な難燃効果を得るのが困難な場合があり、また約５重量部を超えると射出成形時の熱安定性に劣る場合があるため、その結果、成形性及び衝撃強度に悪影響を及ぼす場合がある。より好適には、約０．０２重量部以上約２重量部以下、更に好適には約０．０３重量部以上約０．２重量部以下の範囲である。この範囲では特に、難燃性、成形性及び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、繊維形成型の含フッ素ポリマー（Ｅ）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、本発明のシリコーン化合物（Ｂ）及び芳香族硫黄化合物の金属塩（Ｃ）、又はシリコーン化合物（Ｂ）及びパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（Ｄ）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（Ｅ）の配合量は、ポリカーボネート樹脂（Ａ）１００重量部に対し、約０．０５重量部以上約５重量部以下である。配合量が約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、約０．０５重量部以上約１重量部以下、更に好適には約０．１重量部以上約０．５重量部以下の範囲である。この範囲では、難燃性、成形性及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及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、通常約０重量部以上約０．５重量部以下の範囲で用いられる。

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、クレー粉、マイカ、チタン酸カリウムウィスカー、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。

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溶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。

実施例

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１～６１及び比較例１～３０

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、硫酸水素カリウム０．０３部と各種配合物を表２～１３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℃にて溶融混練し、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。

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．シリコーン化合物（Ｂ）：

シリコーン化合物（Ｂ）は、一般的な製造方法に従って製造した。すなわち、シリコーン化合物成分の分子量及びシリコーン化合物を構成するＭ単位、Ｄ単位、Ｔ単位及び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及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ーン化合物を形成し、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。上記方法で合成された１９種のシリコー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/ﾒﾄｷｼ基=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

＊：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桁である。

３．芳香族硫黄化合物の金属塩（Ｃ）：

・Ｎ－（ｐ－トリルスルホニル）－ｐ－トルエンスルホイミドのカリウム塩（以下、Ｃ－１と略記する。）

・ Ｎ－（Ｎ′－ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミドのカリウム塩（以下、Ｃ－２と略記する。）

・ ジフェニルスルホン－３－スルホン酸カリウム（以下、Ｃ－３と略記する。）

４．パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（Ｄ）：

・ パーフルオロブタンスルホン酸のカリウム塩（以下、金属塩Ｄと略記）

５．繊維形成型の含フッ素ポリマー（Ｅ）：

・ 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と略記する。）

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する。）

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／ｃｍ^{2}にて難燃性評価用の試験片（１２５ｘ１３ｘ１．６mm及び１２５ｘ１３ｘ３．２mm）を成形した。

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
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。結果を表２～１３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（３．２ｘ１２．７ｘ６３．５ｍｍ）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２～１３に示す。

なお表２～１３の中で、Ｂｒオリゴマー、シリコーン、金属塩及びＰＴＦＥの数値は、ポリカーボネート樹脂１００部に対する添加量（重量部）を示す。また、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）を示し、[ ]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。また、成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を評価した（○は発生せず、△は５試料中１～２試料で発生、×は５試料中３試料以上で発生、を表わす。）。

表２

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
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	4	1	1	1
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.04	0.1	0.4	4	0.1	0.06	0.2	2
ＰＴＦＥ		0.3	0.3	0.3	－	－	－	－	0.2	0.2	0.2	0.2
難燃性 UL94	3.2mm厚み	V-0 (26)	V-0 (25)	V-0 (20)	V-0 (44)	V-0 (29)	V-0 (31)	V-1 (65)	V-0 (19)	V-0 (34)	V-0 (14)	V-0 (37)
	1.6mm厚み	V-0 (33)	V-0 (34)	V-0 (25)	V-1 (59)	V-0 (37)	V-0 (40)	V-1 (83)	V-0 (24)	V-0 (48)	V-0 (17)	V-1 (53)
成形性		○	△	○	○	○	○	△	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度(kg・cm/cm)		62	61	63	63	63	63	59	63	63	64	61

表３

		実施例									
		１２	１３	１４	１５	１６	１７	１８	１９	２０	２１
シリコーンe		0.5	4	7	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	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-0 (31)	V-0 (25)	V-0 (40)	V-1 (70)	V-0 (16)	V-0 (13)	V-0 (28)	V-0 (25)	V-0 (33)	V-0 (19)
	1.6mm 厚み	V-0 (39)	V-0 (35)	V-0 (49)	V-1 (95)	V-0 (21)	V-0 (17)	V-0 (37)	V-0 (34)	V-0 (43)	V-0 (26)
成形性		○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
ノッチ付き衝撃強度(kg・cm/cm)		63	64	63	54	63	64	62	62	63	63

表４

		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 (29)	V-0 (20)	V-0 (18)	V-0 (19)	V-0 (31)	V-0 (35)
	1.6mm 厚み	V-1 (51)	V-0 (40)	V-0 (28)	V-0 (26)	V-0 (27)	V-0 (35)	V-0 (48)
成形性		○	○	○	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度(kg・cm/cm)		62	62	62	62	62	61	60

表5

		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 (33)	V-0 (21)	V-0 (18)	V-0 (29)	V-0 (46)	V-0 (34)	V-1 (64)	V-1 (55)
	1.6mm 厚み	V-0 (48)	V-0 (28)	V-0 (27)	V-0 (39)	V-1 (75)	V-0 (50)	V-2 [1]	V-1 (81)
成形性		○	○	○	○	○	○	△	△
ノッチ付き衝撃強度(kg・cm/cm)		61	61	62	61	60	60	58	58

表6

		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 (32)	V-0 (21)	V-0 (30)	V-0 (16)	V-0 (44)	V-0 (31)	V-1 (62)	V-1 (53)
	1.6mm 厚み	V-0 (44)	V-0 (33)	V-0 (43)	V-0 (24)	V-1 (68)	V-0 (46)	V-2 [1]	V-1 (78)
成形性		○	○	○	○	○	○	△	△
ノッチ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		65	65	63	63	61	61	56	55

表7

		実施例								
		45	46	47	48	49	50	51	52	53
シリコーン d		1	1	1	—	—	—	—	—	—
シリコーン e		—	—	—	4	4	4	—	—	—
シリコーン h		—	—	—	—	—	—	2	2	2
金属塩 C－1		0.1	—	—	0.2	—	—	0.1	—	—
金属塩 C－2		—	0.1	—	—	0.2	—	—	0.1	—
金属塩 C－3		—	—	0.1	—	—	0.2	—	—	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 (9)	V-0 (10)	V-0 (19)	V-0 (25)	V-0 (27)	V-0 (36)	V-0 (19)	V-0 (21)	V-0 (29)
	1.6mm 厚み	V-0 (11)	V-0 (11)	V-0 (20)	V-0 (36)	V-0 (38)	V-0 (49)	V-0 (28)	V-0 (29)	V-0 (40)
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度(kg・cm/cm)		64	64	64	63	64	63	62	62	62

表8

		実施例							
		54	55	56	57	58	59	60	61
シリコーンd		4	4	4	4	4	1	1	1
金属塩 D		0.02	0.07	0.2	4	0.07	0.03	0.1	2
PTFE		—	—	—	—	0.3	0.3	0.3	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-0 (49)	V-0 (36)	V-0 (42)	V-1 (76)	V-0 (24)	V-0 (39)	V-0 (16)	V-0 (45)
	1.6mm 厚み	V-1 (90)	V-0 (40)	V-0 (55)	V-1 (109)	V-0 (31)	V-0 (48)	V-0 (18)	V-1 (61)
成形性		○	○	○	△	○	○	○	○
ノッチ付き衝撃強度(kg・cm/cm)		62	63	63	57	63	62	63	60

表９

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Br系オリゴマー		－	－	－	－	5	－	－	－
シリコーン d		－	－	－	－	－	1	1	4
金属塩 C-1		－	0.1	－	0.1	－	0.02	6	6
ＰＴＦＥ		－	－	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	－
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-2 [5]	V-2 [5]	V-1 (151)	V-1 (147)	V-0 (38)	V-1 (81)	V-1 (94)	V-1 (118)
	1.6mm 厚み	V-2 [5]	V-2 [5]	V-2 [2]	V-2 [2]	V-0 (45)	V-1 (101)	V-1 (111)	V-1 (127)
成形性		○	○	○	○	○	○	△	△
ノッチ付き衝撃強度(kg・cm/cm)		68	60	41	40	28	63	46	49

表１０

		比較例			
		9	１０	１１	１２
シリコーン e		0.005	0.005	10	10
金属塩 C-1		0.1	0.1	0.1	0.1
ＰＴＦＥ		－	0.3	－	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-1 (124)	V-1 (106)	V-0 (45)	V-0 (34)
	1.6mm 厚み	V-2 [5]	V-2 [2]	V-1 (57)	V-0 (45)
成形性		○	○	×	×
ノッチ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		61	43	60	60

表１１

		比較例								
		１３	１４	１５	１６	１７	１８	１９	２０	２１
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	－	－	－
シリコーン o		-	－	－	－	－	-	2	－	－
シリコーン p		-	－	－	－	－	-	－	2	－
シリコーン q		-	－	－	－	－	－	－	－	2
金属塩 C-1		－	－	－	-	0.1	0.1	－	－	－
ＰＴＦＥ		－	－	－	-	－	0.3	－	－	－
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-1 (79)	V-1 (80)	V-1 (92)	V-2 [4]	V-1 (124)	V-1 (111)	V-1 (95)	V-1 (78)	V-1 (87)
	1.6mm 厚み	V-2 [2]	V-2 [2]	V-2 [3]	V-2 [5]	V-2 [5]	V-2 [3]	V-2 [3]	V-2 [2]	V-2 [3]
成形性		○	○	○	×	×	×	○	○	△
ノッチ付き衝撃強度(kg・cm/cm)		62	61	60	47	46	47	64	63	61

表１２

		比較例				
		２２	２３	２４	２５	２６
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	－
金属塩 C-3		－	－	－	－	0.1
ＰＴＦＥ		－	－	－	0.3	0.3
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-1 (116)	V-2 [4]	V-2 [4]	V-1 (136)	V-1 (131)
	1.6mm 厚み	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(kg・cm/cm)		55	47	46	46	45

表１３

		比較例			
		２７	２８	２９	３０
シリコーンｄ		1	1	4	4
金属塩 D		0.005	6	0.005	6
ＰＴＦＥ		0.2	0.2	－	－
難燃性 UL94	3.2mm 厚み	V-1 (94)	V-1 (106)	V-1 (90)	V-1 (140)
	1.6mm 厚み	V-1 (130)	V-1 (132)	V-2 [2]	V-2 [2]
成形性		○	△	○	△
ﾉｯﾁ付き衝撃強度 (kg・cm/cm)		63	44	58	45

実施例１～６１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）約０．０１重量部以上約８重量部以下、及び芳香族硫黄化合物の金属塩（Ｃ）約０．０３重量部以上約５重量部以下又はパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（Ｄ）約０．０１重量部以上約５重量部以下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、又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（Ｅ）約０．０５重量部以上約５重量部以下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）又はシリコーン化合物（Ｂ）と芳香族硫黄化合物の金属塩（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、１３～１５、１９～２２）又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１６～１８、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及び比較例９～１２に示すように、約０．０１重量部未満であると難燃性が低下し（比較例９～１０）、約８重量部より多くなると特に成形性が低下（比較例１１～１２）する。

芳香族硫黄化合物の金属塩（Ｃ）の添加量としては、実施例４～１１及び比較

例６～８に示すように、約０．０３重量部未満であると難燃性が低下（比較例６）し、約５重量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。

シリコーン化合物（Ｂ）及び芳香族硫黄化合物の金属塩（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（Ｅ）は、実施例２２～２８、実施例2.9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り、本含フッ素ポリマー（Ｅ）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ーン化合物（Ｂ）と本金属塩（Ｃ）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（Ｅ）を６重量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。

パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（Ｄ）の添加量としては、実施例５４～５７および比較例２９～３０に示すように、約０．０１重量部未満であると難燃性が低下（比較例２９）し、約５重量部より多くなると難燃性、成形性及び衝撃強度が低下（比較例３０）する。

シリコーン化合物（Ｂ）およびパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（Ｄ）と併用して使用される繊維形成型の含フッ素ポリマー（Ｅ）は、実施例５５と実施例５８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り、本含フッ素ポリマー（Ｅ）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ーン化合物（Ｂ）と本金属塩（Ｄ）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５５の配合に本含フッ素ポリマー（Ｅ）を６重量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、このシリコー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ＲＳｉ$O_{1.5}$の単位（Ｔ単位）及び／又は式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、成形性及び衝撃強度が大幅に向上し、特に全体のシロキサン単位（$R_{3\sim0}SiO_{2\sim0.5}$）に対して約２０ｍｏｌ％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約３０ｍｏｌ％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約９５ｍｏｌ％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）及び／又は式$SiO_{2.0}$の単位（Ｑ単位）は、全体のシロキサン単位（$R_{3\sim0}SiO_{2\sim0.5}$）に対して約２０ｍｏｌ％以上が好ましく、特に約３０ｍｏｌ％以上約９５ｍｏｌ％以下が、難燃性、成形性及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、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及び比較例２３～２６に示すように、これらがが含有されると、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、成形性及び衝撃強度が向上し、特に２０ｍｏｌ％以上含有（実施例３７～４２）されると難燃性、成形性及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、約４０ｍｏｌ％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）が約９５ｍｏｌ％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、シリコーン化合物（Ｂ）の有機置換基中の芳香族基（フェニル基）は、約２０ｍｏｌ％以上が好ましく、特に約４０ｍｏｌ％以上約９５ｍｏｌ％以下が、難燃性、成形性及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）

、フェニル基（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、成形性及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ーン化合物同士の反応が起こり、シリコーン化合物（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、さらにシリコーン化合物（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、シリコーン化合物（Ｂ）の末端基はメチル基が最も好ましい。

本シリコーン化合物（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約５０００以上約５０万以下、特に約１００００以上約２７万以下が好ましい。

また、この芳香族硫黄化合物の金属塩（Ｃ）の構造としては、実施例４５～５３に示されるように、Ｎ－（ｐ－トリルスルホニル）－ｐ－トルエンスルホイミドのカリウム塩（Ｃ－１）、Ｎ－（Ｎ′－ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミドのカリウム塩（Ｃ－２）又はジフェニルスルホン－３－スルホン酸のカリウム塩（Ｃ－３）が好適に用いられ、特に好ましくは、Ｎ－（ｐ－トリルスルホニル）－ｐ－トルエンスルホイミドのカリウム塩及びＮ－（Ｎ′－ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミドのカリウム塩である。

以上の結果により、本発明のシリコーン化合物（Ｂ）約０．０１重量部以上約８重量部以下と、本発明の芳香族硫黄化合物の金属塩（Ｃ）約０．０３重量部以上約５重量部以下又はパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩（Ｄ）約０．０１重量部以上約５重量部以下を組み合わせて用いると、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（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。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。

さらに、繊維形成型の含フッ素ポリマー（Ｅ）約０．０５重量部以上約５重量部以下とこれらを組み合わせて用いると、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）、又は本シリコーン化合物（Ｂ）と本金属塩（Ｄ）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。

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ーン化合物約０．０１重量部以上約８重量部以下を含み、かつ芳香族硫黄化合物の金属塩約０．０３重量部以上約５重量部以下又はパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩約０．０１重量部以上約５重量部以下を含む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約０．０５重量部以上約５重量部以下を含む請求項１に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

3． 前記シリコーン化合物の配合量が約０．１重量部以上約５重量部以下及び前記芳香族硫黄化合物の金属塩の配合量が約０．０５重量部以上約２重量部以下である請求項１に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

4． 前記シリコーン化合物の配合量が約０．１重量部以上約５重量部以下及び前記パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩の配合量が約０．０２重量部以上約２重量部以下である請求項１に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

5． 前記シリコーン化合物の配合量が約０．１重量部以上約５重量部以下、前記芳香族硫黄化合物の金属塩の配合量が約０．０５重量部以上約２重量部以下、及び前記繊維形成型の含フッ素ポリマーの配合量が約０．０５重量部以上約１重量部以下である請求項２に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

6． 前記シリコーン化合物の配合量が約０．１重量部以上約５重量部以下、前記パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩の配合量が約０．０２重量部以上約２重量部以下及び前記繊維形成型の含フッ素ポリマーの配合量が約０．０５重量部以上約１重量部以下である請求項２に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

7． 前記シリコーン化合物が、式$RSiO_{1.5}$の単位（Ｔ単位）及び／又は式$SiO_{2.0}$の単位（Ｑ単位）を全体のシロキサン単位（$R_{3\sim0}SiO_{2\sim0.5}$）（式中、Ｒは有機置換基を表わす。）に対して約２０ｍｏｌ％以上含有する請求項１に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

8． 前記シリコーン化合物が、式$RSiO_{1.5}$の単位（Ｔ単位）及び／又は式Ｓ

$iO_{2.0}$の単位（Q単位）を全体のシロキサン単位（$R_{3\sim0}SiO_{2\sim0.5}$）（式中、Rは有機置換基を表わす。）に対して約２０ｍｏｌ％以上含有する請求項２に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

９．　前記有機置換基のうちの前記芳香族基の比率が約２０ｍｏｌ％以上である請求項１に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

１０．　前記有機置換基のうちの前記芳香族基の比率が約２０ｍｏｌ％以上である請求項２に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

１１．　前記芳香族基がフェニル基であり、前記芳香族基以外の前記有機置換基がメチル基であり、前記シリコーン化合物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。

１２．　前記芳香族基がフェニル基であり、前記芳香族基以外の前記有機置換基がメチル基であり、前記シリコーン化合物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。

１３．　前記芳香族硫黄化合物の金属塩が、芳香族スルホンアミドの金属塩又は芳香族スルホン酸の金属塩であり、前記パーフルオロアルカンスルホン酸の炭素数が１～８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。

１４．　前記芳香族硫黄化合物の金属塩が、芳香族スルホンアミドの金属塩又は芳香族スルホン酸の金属塩であり、前記パーフルオロアルカンスルホン酸の炭素数が１～８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。

１５．　前記芳香族硫黄化合物の金属塩が、サッカリン、Ｎ－（ｐ－トリルスルホニル）－ｐ－トルエンスルホイミド、Ｎ－（Ｎ′－ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミド、Ｎ－（フェニルカルボキシル）－スルファニルイミド、ジフェニルスルホン－３－スルホン酸、ジフェニルスルホン－３，３′－ジスルホン酸及びジフェニルスルホン－３，４′－ジスルホン酸から成る群から選択される少なくとも１種の金属塩である請求項１３に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

１６．　前記芳香族硫黄化合物の金属塩が、サッカリン、Ｎ－（ｐ－トリルスル

ホニル）－ｐ－トルエンスルホイミド、Ｎ－（Ｎ′－ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミド、Ｎ－（フェニルカルボキシル）－スルファニルイミド、ジフェニルスルホン－３－スルホン酸、ジフェニルスルホン－３，３′－ジスルホン酸及びジフェニルスルホン－３，４′－ジスルホン酸から成る群から選択される少なくとも１種の金属塩である請求項１４に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

１７．　前記芳香族硫黄化合物の金属塩及び前記パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩の金属がアルカリ金属である請求項１に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

１８．　前記芳香族硫黄化合物の金属塩及び前記パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩の金属がアルカリ金属である請求項２に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

１９．　前記芳香族硫黄化合物の金属塩及び前記パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩の金属がアルカリ金属である請求項１３に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

２０．　前記芳香族硫黄化合物の金属塩及び前記パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩の金属がアルカリ金属である請求項１４に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

２１．　前記繊維形成型の含フッ素ポリマーがポリテトラフルオロエチレンである請求項２に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

２２．　前記繊維形成型の含フッ素ポリマーがポリテトラフルオロエチレンである請求項５に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

２３．　前記繊維形成型の含フッ素ポリマーがポリテトラフルオロエチレンである請求項６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/JP98/05324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C08L69/00, C08K5/36 // (C08L69/00, C08L83:04, C08L27:12)

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[6] C08L69/00, C08K5/36-5/47, C08L83/00-83/16, C08L27/12-27/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

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.
X Y	JP, 59-500099, A (General Electric Co.), 19 January, 1984 (19. 01. 84), Claims ; page 7, upper left column, line 20 to page 8, upper right column, line 7 & US, 4387176, A & WO, 8302751, A & AU, 8312242, A & NO, 8303555, A & EP, 100349, A1	1, 3 1-23
Y	JP, 9-111109, A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 28 April, 1997 (28. 04. 97), Claims ; page 4, right column, line 5 to left column, line 33 ; page 5, left column, lines 15 to 31, right column, lines 10 to 17 (Family: none)	1-23

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] 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	Date of mailing of the international search report
22 February, 1999 (22. 02. 99)	2 March, 1999 (02. 03. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/05324

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 2-214728, A (The Dow Chemical Co.), 27 August, 1990 (27. 08. 90), Claims ; page 3, lower right column, line 10 to page 4, left column, line 6 & EP, 374816, A1 & AU, 8946976, A & CA, 2005962, A & BR, 8906572, A & US, 5041479, A & DE, 68925794, E	1-23
Y	JP, 6-329894, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 29 November, 1994 (29. 11. 94), Claims ; Par. Nos. [0021] to [0026] & EP, 625547, A1 & BR, 9401992, A & US, 5449710, A & DE, 69413877, E	1-23

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９８／０５３２４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl[6]　Ｃ０８Ｌ６９／００、Ｃ０８Ｋ５／３６
//（Ｃ０８Ｌ６９／００、Ｃ０８Ｌ８３：０４、Ｃ０８Ｌ２７：１２）

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.Cl[6]　Ｃ０８Ｌ６９／００、Ｃ０８Ｋ５／３６－５／４７、
Ｃ０８Ｌ８３／００－８３／１６、Ｃ０８Ｌ２７／１２－２７／２０

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	１９２６－１９９８年
日本国公開実用新案公報	１９７１－１９９８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－１９９８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－１９９８年

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）

Ｃ．　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
Ｘ	ＪＰ，５９－５００９９，Ａ（ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ）１９．１月．１９８４（１９．０１．８４）	１，３
Ｙ	特許請求の範囲、第７頁左上欄第２０行～第８頁右上欄第７行 &ＵＳ，４３８７１７６，Ａ　&ＷＯ，８３０２７５１，Ａ &ＡＵ，８３１２２４２，Ａ　&ＮＯ，８３０３５５５，Ａ &ＥＰ，１００３４９，Ａ１	１～２３
Ｙ	ＪＰ，９－１１１１０９，Ａ（三菱エンジニアリングプラスチック株式会社）２８．４月．１９９７（２８．０４．９７） 特許請求の範囲、第４頁右欄第５行～左欄第３３行、第５頁左欄第１５行～第３１行、第５頁右欄第１０行～第１７行 ファミリーなし	１～２３

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　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の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

国際調査を完了した日 ２２．０２．９９	国際調査報告の発送日 02.03.99
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） 林　美穂　印　４Ｊ　９６４１ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９８／０５３２４

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，２－２１４７２８，Ａ（ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー）２７．８月．１９９０（２７．０８．９０） 特許請求の範囲、第３頁右下欄第１０行～第４頁左欄第６行 ＆ＥＰ，３７４８１６，Ａ１　＆ＡＵ，８９４６９７６，Ａ ＆ＣＡ，２００５９６２，Ａ　＆ＢＲ，８９０６５７２，Ａ ＆ＵＳ，５０４１４７９，Ａ　＆ＤＥ，６８９２５７９４，Ｅ	１～２３
Ｙ	ＪＰ，６－３２９８９４，Ａ（出光石油化学株式会社）２９．１１月．１９９４（２９．１１．９４） 特許請求の範囲、段落［００２１］～［００２６］ ＆ＥＰ，６２５５４７，Ａ１　＆ＢＲ，９４０１９９２，Ａ ＆ＵＳ，５４４９７１０，Ａ　＆ＤＥ，６９４１３８７７，Ｅ	１～２３