

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 17 日 (17.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/108489 A1

(51) 国際特許分類: **C08L 69/00, 83/10**

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/007869

(22) 国際出願日: 2005 年 4 月 26 日 (26.04.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-140839 2004 年 5 月 11 日 (11.05.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 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): 早田 祐介 (HAYATA, Yusuke) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 野寺 明夫 (NODERA, Akio) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂組成物及び成形品

(57) Abstract: Disclosed is a polycarbonate resin composition which is characterized by containing (A) 100 parts by mass of a polycarbonate which is composed of 10-100 mass% of a polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer (a-1) and 90-0 mass% of an aromatic polycarbonate (a-2), and (B) 5-100 parts by mass of a fatty acid polyester. This polycarbonate resin composition is improved in flame retardance without using a halogen flame retardant, while being improved in fluidity.

(57) 要約: 本発明は、(A) (a-1) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体 10~100 質量% と (a-2) 芳香族ポリカーボネート 90~0 質量% よりなるポリカーボネート 100 質量部、及び (B) 脂肪酸ポリエステル 5~100 質量部を含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物であって、ハロゲン系難燃剤を用いることなく、ポリカーボネート樹脂組成物の難燃性を向上させ、更には該樹脂組成物の高流動化を図るものである。

WO 2005/108489 A1

明 細 書

ポリカーボネート樹脂組成物及び成形品

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物に関する。更に詳しくは、高流動性を保有し、難燃性とのバランスに優れた、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

更に、この難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、OA機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器や、自動車分野、建築分野などに利用可能である。

背景技術

- [0002] ポリカーボネート／ポリエステルアロイは、耐熱性、耐薬品性に優れており、特に自動車部品に多く用いられてきた。

近年では軽量化の観点から更なる部品の薄肉化が要求されており、材料の流動性向上が求められている。

ポリカーボネート／ポリエステルアロイであるポリカーボネート／ポリ乳酸アロイは、上記の特性だけでなく、ポリ乳酸が有する高流動性の特性からポリカーボネートの高流動化に有効である。

また、ポリ乳酸はその構造上、ポリカーボネートとアロイ化し燃焼させても有毒ガスの発生が少ないことが考えられ、環境面でも優れたポリカーボネートアロイが期待できる。

- [0003] 従来のポリカーボネート／ポリエステルアロイは、耐熱性、耐薬品性に優れているものの、流動性に乏しく、ポリカーボネートの高流動化には一般的にスチレン系樹脂とのアロイや可塑剤の添加などが行なわれている(特許文献1)。

また、真珠光沢を有し、流動性と熱的・機械的物性の優れたポリカーボネート／ポリ乳酸アロイが知られているが、OA機器などの複雑な形態の成形品には更なる流動性向上が必要である(特許文献2)。

更に、ポリカーボネート樹脂は、自己消火性を有しているが、OA機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子分野においては、より高度の難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。

[0004] ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上する手法として、ハロゲン化ビスフェノールA、ハロゲン化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン系難燃剤が、難燃効率の点から酸化アンチモンなどの難燃助剤と共に用いられてきた。

しかし、近年、安全性、廃棄・焼却時の環境への影響の観点から、ハロゲンを含まない難燃剤による難燃化方法が市場より求められている。

そのノンハロゲン系難燃剤として、有機リン系難燃剤、特に有機リン酸エステル化合物を配合したポリカーボネート樹脂組成物は、優れた難燃性を示すと共に可塑剤としての作用もあり、数多くの方法が提案されている。

[0005] 更に、ポリカーボネート樹脂として、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を用い、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンを含有するポリカーボネート樹脂組成物からなる難燃性樹脂組成物も知られている(特許文献3)。

この組成物は、ポリオルガノシロキサンの含有率が少量である特定範囲において優れた難燃性を示す組成物である。

また、透明性を損なうことなく難燃性を改良するために、有機アルカリ金属塩又は有機アルカリ土類金属塩、ポリオルガノシロキサンなどを使用する方法も知られている(特許文献4)が、いずれも、流動性を更に向上させる必要がある。

[0006] ポリカーボネート樹脂の流動性を向上させるために、スチレン系樹脂や芳香族ポリエステル樹脂を用いることが知られている(特許文献5)が、脂肪酸ポリエステル、更にはポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を用いる高流動難燃ポリカーボネートについての記載はない。

[0007] 特許文献1:特公平7-68445号公報

特許文献2:特開平7-109413号公報

特許文献3:特開平8-81620号公報

特許文献4:特開平8-176425号公報

特許文献5:特開2003-147188号公報

発明の開示

[0008] 本発明は、ハロゲン系難燃剤を用いることなく、ポリカーボネート樹脂組成物の難燃性を向上させ、更には該樹脂組成物の高流動化を図ることを目的とするものである。

[0009] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体、芳香族ポリカーボネート、脂肪酸ポリエステル、必要に応じて、無機充填剤、難燃剤及びフッ素樹脂を所定の割合で含むポリカーボネート樹脂組成物により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、

1. (A) (a-1) ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体10～100質量%と(a-2) 芳香族ポリカーボネート90～0質量%よりなるポリカーボネート100質量部、及び(B) 脂肪酸ポリエステル5～100質量部を含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物、
2. (A) 成分の粘度平均分子量が10,000～40,000の範囲である上記1に記載のポリカーボネート樹脂組成物、
3. (a-1) ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体のポリオルガノシロキサンセグメントがポリジメチルシロキサンである上記1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物、
4. (B) 成分の脂肪酸ポリエステルがポリ乳酸又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸との共重合体である上記1に記載のポリカーボネート樹脂組成物、
5. (A) 成分100質量部に対し、(C) 無機充填剤40質量部以下を添加してなる上記1に記載のポリカーボネート樹脂組成物、
6. (A) 成分100質量部に対し、(D) 難燃剤15質量部以下を添加してなる上記1に記載のポリカーボネート樹脂組成物、
7. (A) 成分100質量部に対し、(E) フッ素樹脂5質量部以下を添加してなる上記1に記載のポリカーボネート樹脂組成物、
8. OA機器、情報・通信機器、又は家庭電化機器用である上記1に記載のポリカーボネート樹脂組成物、
9. 上記1に記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる成形体を提供するものである。

[0011] 脂肪酸ポリエステルを添加することによって、ポリカーボネート樹脂組成物の高流動化が可能となり、同時に、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を用い

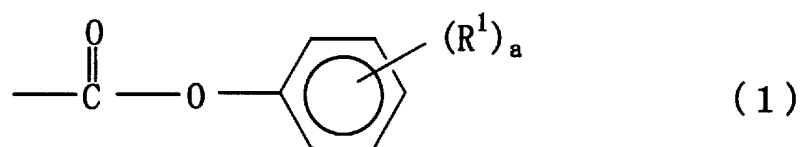
ることにより、高い難燃性を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、(A)成分のポリカーボネートの一成分である(a-1)ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体は、一般式(1)

[0013] [化1]

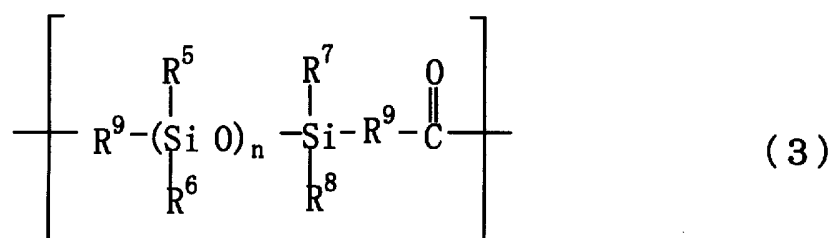
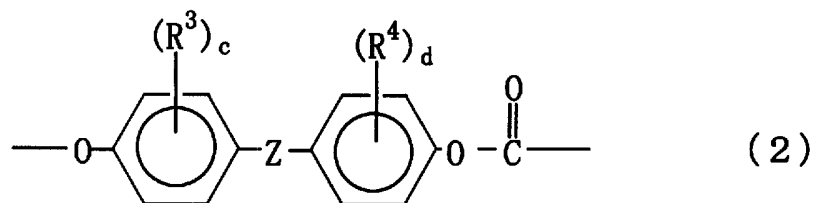


[0014] (式中、 R^1 は炭素数1～35のアルキル基を示し、 a は0～5の整数を示す。)

で表わされる末端基を有し、例えば、特開昭50-29695号公報、特開平3-292359号公報、特開平4-202465号公報、特開平8-81620号公報、特開平8-302178号公報及び特開平10-7897号公報に開示されている共重合体を挙げることができる。 R^1 で示される炭素数1～35のアルキル基は、直鎖状のものでも分岐状のものでもよく、結合の位置は、p位、m位、o位のいずれもよいがp位が好ましい。

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体として、好ましくは、一般式(2)で表される構造単位からなるポリカーボネート部と一般式(3)で表される構造単位からなるポリオルガノシロキサン部(セグメント)を分子内に有する共重合体を挙げることができる。

[0015] [化2]



[0016] ここで、 R^3 及び R^4 は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示し、同一でも異なってもよい。

$\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示し、好ましくはメチル基である。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

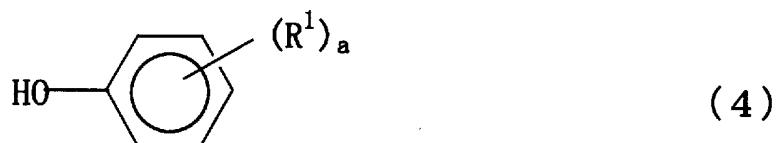
R^9 は脂肪族又は芳香族を含む二価の有機残基を示し、好ましくは、*o*-アリルフェノール残基、*p*-ヒドロキシスチレン残基またはオイゲノール残基である。

[0017] Zは単結合、炭素数1～20のアルキレン基又は炭素数2～20のアルキリデン基、炭素数5～20のシクロアルキレン基又は炭素数5～20のシクロアルキリデン基、あるいは $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---SO--- 、 ---S--- 、 ---O--- 、 ---CO--- 結合を示す。好ましくは、イソプロピリデン基である。*c*及び*d*は0～4の整数で好ましくは0である。*n*は1～500の整数で、好ましくは5～200である。

[0018] ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体は、例えば、予め製造されたポリカーボネート部を構成するポリカーボネートオリゴマー(以下、PCオリゴマーと略称する。)と、ポリオルガノシロキサン部(セグメント)を構成する末端に*o*-アリルフェノール基、*p*-ヒドロキシスチレン基、オイゲノール残基等の反応性基を有するポリオルガノシロキサン(反応性PORS)とを、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等の溶媒に溶解させ、二価フェノールの苛性アルカリ水溶液を加え、触媒として、第三級アミン(トリエチルアミン等)や第四級アンモニウム塩(トリメチルベンジルアンモニウムクロ

ライド等)を用い、一般式(4)

[0019] [化3]



[0020] (式中、R¹、aは前記と同じである。)

で表されるフェノール化合物からなる一般の末端停止剤の存在下、界面重縮合反応することにより製造することができる。

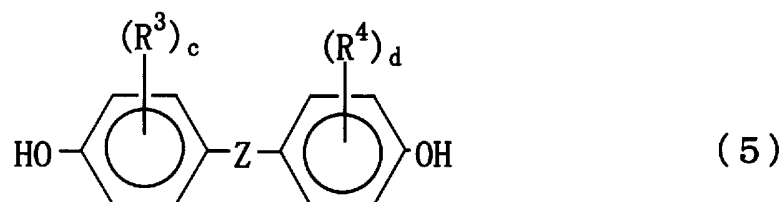
上記の末端停止剤としては、具体的には、フェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-ノニルフェノール、ドコシルフェノール、テトラコシルフェノール、ヘキサコシルフェノール、オクタコシルフェノール、トリアコンチルフェノール、ドトリアコンチルフェノール、テトラトリアコンチルフェノール等を挙げることができる。

これらは一種でもよく、二種以上を混合したものでもよい。

また、これらのフェノール化合物は、効果を損ねない範囲で他のフェノール化合物等を併用しても差し支えない。

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造に使用されるPCオリゴマーは、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中で、一般式(5)

[0021] [化4]



[0022] (式中、R³、R⁴、Z、c及びd、前記と同じである。)

で表される二価フェノールとホスゲン又は炭酸エステル化合物等のカーボネート前駆体とを反応させることによって容易に製造することができる。

即ち、例えば、塩化メチレン等の溶媒中において、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、又は二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応等によって製造される。

[0023] 一般式(5)で表される二価フェノールとしては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル; 1, 1-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)プロパン等のビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド; ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等を挙げることができる。

なかでも、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)が好ましい。

これらの二価フェノールはそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートを挙げるができる。

ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造に供されるPCオリゴマーは、前記の二価フェノール一種を用いたホモポリマーであってもよく、又二種以上を用いたコポリマーであってもよい。

更に、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

その場合、分岐剤(多官能性芳香族化合物)として、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(o-クレゾール)等を使用することができる。

[0025] (a-1)成分のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体は、上記のよう

にして製造することができるが、一般に芳香族ポリカーボネートが副生し、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を含む芳香族ポリカーボネートとして製造される。

尚、上記の方法によって製造される重合体は、実質的に分子の片方又は両方に一般式(1)で表される芳香族末端基を有するものである。

[0026] 一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の中のポリオルガノシロキサンセグメントの含有量は、この共重合体に対して0.1～4質量%、好ましくは0.3～2質量%である。

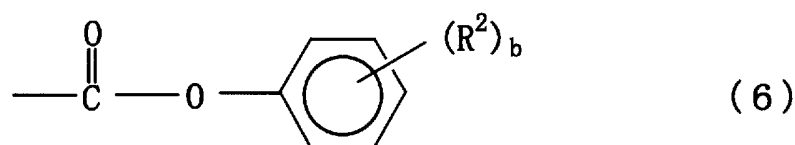
ポリオルガノシロキサンセグメントの含有量が0.1～4質量%の範囲にあれば、ポリカーボネート樹脂本来の物性を損なうことなく、良好な難燃性、耐衝撃性が得られる。

また、このポリオルガノシロキサンセグメントの含有量が上記範囲内であると、(a-2)芳香族ポリカーボネートとの相溶性が十分になる。

ポリオルガノシロキサンセグメントとしては、ポリジメチルシロキサン(PDMS)が特に好ましい。

[0027] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、(A)成分のポリカーボネートのもう一つの成分である(a-2)芳香族ポリカーボネートは、一般式(6)

[0028] [化5]



[0029] (式中、 R^2 は炭素数1～35のアルキル基を示し、 b は0～5の整数を示す。)

で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネートで、粘度平均分子量は通常10,000～40,000であり、難燃性、流動性、機械的物性面から、14,000～25,000が好ましく、更に好ましくは15,000～25,000である。

一般式(6)において、 R^2 は炭素数1～35のアルキル基であり、直鎖状のものでも分岐状のものでもよい。

[0030] また、結合の位置は、p位、m位、o位のいずれもよいがp位が好ましい。

この一般式(6)の末端基を有する芳香族ポリカーボネートは、二価フェノールとホスゲン又は炭酸エステル化合物とを反応させることにより容易に製造することができる。

[0031] 即ち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、トリエチルアミン等の触媒と特定の末端停止剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、又は二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応等によって製造される。

ここで、二価フェノールとしては、前記の一般式(5)で表される化合物と同じものでもよく、又異なるものでもよい。

また、前記の二価フェノール一種を用いたホモポリマーでも、二種以上を用いたコポリマーであってもよい。

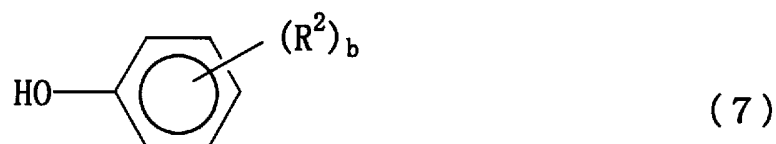
更に、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

[0032] 炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。

末端停止剤としては、一般式(6)で表される末端基が形成されるフェノール化合物を使用すればよい。

即ち、一般式(7)で表されるフェノール化合物であり、 R^2 は前記と同様である。

[0033] [化6]



[0034] このフェノール化合物としては、前記一般式(4)のフェノール化合物として例示したものと同一ものを挙げることができる。

例えば、フェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-ノニルフェノール、p-tert-アミルフェノール、

ール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、ペンタブロモフェノール等を挙げることができる。

なかでも、環境問題からハロゲンを含まない化合物が好ましい。

尚、上記の方法によって製造される芳香族ポリカーボネートは、実質的に分子の片末端又は両末端に一般式(6)で表される末端基を有するものである。

[0035] 本発明の(A)成分のポリカーボネートにおいて、一般式(1)で表される末端基を有する(a-1)ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の含有量は、10～100質量%であり、好ましくは、20～90質量%である。

含有量を、10質量%以上とすることにより、難燃性が向上し、衝撃強度も向上する。

本発明の(A)成分のポリカーボネートにおいて、(a-2)芳香族ポリカーボネートの含有量は、90～0質量%、好ましくは80～10質量%である。

(A)成分のポリカーボネート中に芳香族ポリカーボネートが存在すると、衝撃強度、耐熱性が向上する。

(A)成分のポリカーボネートの粘度平均分子量は、通常10,000～40,000であり、好ましくは12,000～30,000である。

[0036] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、(B)成分の脂肪酸ポリエステルとしては、ポリ乳酸又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸との共重合体を好ましく用いることができる。

ポリ乳酸は、通常ラクタイドと呼ばれる乳酸の環状二量体から開環重合により合成され、その製造方法は、米国特許第1,995,970号明細書、米国特許第2,362,511号明細書、米国特許第2,683,136号明細書等の開示されている。

また、乳酸とその他のヒドロキシカルボン酸の共重合体は、通常ラクタイドとヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体から開環重合により合成され、その製造方法は、米国特許第3,635,956号明細書、米国特許第3,797,499号明細書等の開示されている。

開環重合によらず、直接脱水重縮合により乳酸系樹脂を製造する場合には、乳酸類と必要に応じて、他のヒドロキシカルボン酸を、好ましくは有機溶媒、特に、フェニ

ルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは、共沸により留出した溶媒から水を除き、実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合することにより、本発明に適した重合度の乳酸系樹脂が得られる。

原料の乳酸類としては、L-及びD-乳酸、又はその混合物、乳酸の二量体であるラクタイドのいずれも使用することができる。

また、乳酸類と併用できる他のヒドロキシカルボン酸類としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロシカプロン酸などがあり、更にヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えば、グリコール酸の二量体であるグリコライドや6-ヒドロシカプロン酸の環状エステルである ϵ -カプロラクトンを使用することもできる。

乳酸系樹脂の製造に際し、適当な分子量調節剤、分岐剤、その他の改質剤などを添加することもできる。

また、乳酸類及び共重合体成分としてのヒドロキシカルボン酸類は、いずれも単独又は2種以上を使用することができ、更に得られた乳酸系樹脂を2種以上混合し使用してもよい。

[0037] 本発明の(B)脂肪酸ポリエステルとしては、ポリ乳酸が流動性と熱的・機械的物性の点で優れており、分子量の大きいものが好ましく、重量平均分子量3万以上のものが更に好ましい。

(B)脂肪酸ポリエステルの含有量としては、当該(A)成分のポリカーボネート100質量部に対して、5～100質量部、好ましくは10～50質量部である。

脂肪酸ポリエステルの含有量が、5質量部以上であると、樹脂組成物は良好な流動性が発揮され、また、100質量部以下であると、難燃性も良好である。

[0038] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、更に必要に応じて、(C)無機充填剤、(D)難燃剤及び(E)フッ素樹脂を添加することができる。

本発明における(C)成分の無機充填剤としては、タルク、マイカ、カオリン、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムなどが用いられる。

これらの無機充填剤の中でも、その形態が板状であるタルクやマイカが特に好まし

い。

タルクは、マグネシウムの含水ケイ酸塩であり、一般に市販されているものを用いることができる。

更に、タルクとしては、その平均粒径が0.1～50 μmであるものが用いられるが、平均粒径0.2～20 μmであるものが特に好適に用いられる。

無機充填剤は、剛性や難燃性の向上の為に添加するものであり、板状タルクが好ましい。

(C)無機充填剤の添加量としては、当該(A)成分のポリカーボネート100質量部に対して、40質量部以下、好ましくは1～20質量部、更に好ましくは2～15質量部である。

[0039] 本発明における(D)成分の難燃剤としては、有機アルカリ金属塩、有機アルカリ土類金属塩、リン酸エステル化合物が挙げられる。

有機アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩としては、各種のものがあるが、少なくとも一つの炭素原子を有する有機酸又は有機酸エステルのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩である。

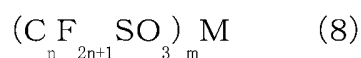
ここで、有機酸又は有機酸エステルは、有機スルホン酸、有機カルボン酸などである。

一方、アルカリ金属は、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムなど、又、アルカリ土類金属は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどである。

なかでも、ナトリウム、カリウム、セシウムの塩が好ましく用いられる。

また、その有機酸の塩は、フッ素、塩素、臭素のようなハロゲンが置換されていてもよい。

[0040] 上記各種の有機アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩の中では、例えば、有機スルホン酸の場合、下記一般式(8)



(式中、nは1～10の整数を示し、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムなどのアルカリ金属、又はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属を示し、mはMの原子価を示す。)

で表されるペルフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が好ましく用いられる。

[0041] 上記一般式(8)において、ペルフルオロアルカンスルホン酸としては、例えば、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、ペルフルオロメチルブタンスルホン酸、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などを挙げるができる。

特に、これらのカリウム塩が好ましく用いられる。

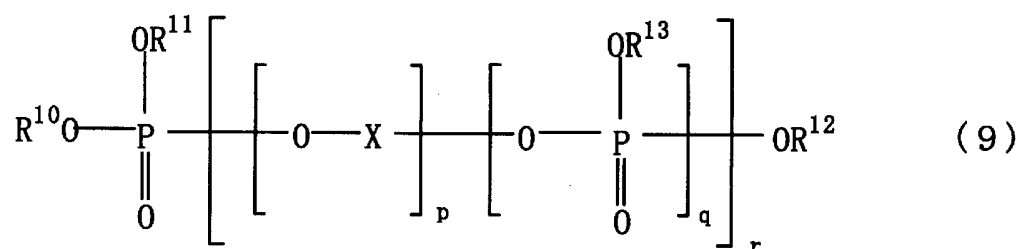
その他、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸; 2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸; ジフェニルスルホン-3-スルホン酸; ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸; ナフタレントリスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸などの有機スルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩などを挙げるができる。

[0042] また、有機カルボン酸としては、例えば、ペルフルオロギ酸、ペルフルオロメタンカルボン酸、ペルフルオロエタンカルボン酸、ペルフルオロプロパンカルボン酸、ペルフルオロブタンカルボン酸、ペルフルオロメチルブタンカルボン酸、ペルフルオロヘキサカルボン酸、ペルフルオロヘプタンカルボン酸、ペルフルオロオクタカルボン酸などを挙げることができ、これら有機カルボン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が用いられる。

アルカリ金属やアルカリ土類金属は、前記と同じである。

[0043] リン酸エステル化合物としては、特に制限はなく、ハロゲンを含まないものが好ましく、例えば、下記一般式(9)

[0044] [化7]



[0045] (R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表し、Xは2価以

上の有機基を表し、 p は0又は1であり、 q は1以上の整数であり、 r は0以上の整数を表す。)

で表わされるリン酸エステル化合物である。

式(9)において、有機基とは、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基などで、置換されていても、いなくてもよい。

また、置換されている場合の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、アリアルチオ基などがある。

更に、これらの置換基を組み合わせた基であるアリアルアルコキシアルキル基など、又はこれらの置換基を酸素原子、窒素原子、イオウ原子などにより結合して組み合わせたアリアルスルホニルアリアル基などを置換基としたものなどである。

[0046] また、式(9)において、2価以上の有機基Xとしては、上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の1個以上を除いてできる2価以上の基を意味する。

例えば、アルキレン基、(置換)フェニレン基、多核フェノール類であるビスフェノール類から誘導されるものである。

好ましいものとしては、ビスフェノールA、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタレン等がある。

[0047] リン酸エステル化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマー又はこれらの混合物であってもよい。

具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、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、オクチルジフェニルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、レゾルシノールジフェニルホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート又はこれらの置換体、縮合物などを例示することができる。

[0048] しかし、これらの中でも、前記式(9)で示す、 r が1以上のリン酸エステル化合物が主成分であるものや、フェニル基の一部がアルキル基などで置換されたものが、成形時

の金型付着性、成形品の耐熱性、耐湿性などの点で好ましい場合がある。

ここで、市販のハロゲン非含有リン酸エステル化合物としては、例えば、大八化学工業株式会社製の、TPP〔トリフェニルホスフェート〕、TXP〔トリキシレニルホスフェート〕、CR-733S〔レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)〕、PX200〔1, 3-フェニレン-テトラキス(2, 6-ジメチルフェニル)リン酸エステル〕、PX201〔1, 4-フェニレン-テトラキス(2, 6-ジメチルフェニル)リン酸エステル〕、PX202〔4, 4'-ビフェニレン-テトラキス(2, 6-ジメチルフェニル)リン酸エステル〕、CR741〔ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)〕などを挙げるができる。

[0049] 上記の(D)難燃剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D)難燃剤の添加量は、当該(A)成分のポリカーボネート100質量部に対して、15質量部以下であり、有機アルカリ金属塩及び／又は有機アルカリ土類金属塩の場合は、好ましくは0.05～1質量部、更に好ましくは0.1～1質量部である。

リン酸エステル化合物の場合は、好ましくは0.5～15質量部、更に好ましくは3～12質量部である。

[0050] 本発明における(E)成分のフッ素樹脂は、難燃性試験などにおける燃焼時の熔融滴下(ドリッピング)防止を目的に使用される。

フッ素樹脂としては、通常フルオロエチレン構造を含む重合体、共重合体であり、例えば、ジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、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、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体である。

好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)であり、その平均分子量は、500,000以上であることが好ましく、特に好ましくは500,000～10,000,000である。

本発明で用いることができるフッ素樹脂としては、現在知られている全ての種類のものをを用いることができる。

[0051] 尚、フッ素樹脂のうち、フィブリル形成能を有するものをを用いると、更に高い熔融滴下防止性を付与することができる。

フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)には特に制限はないが、例えば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。

その具体例としては、例えば、テフロン6-J(三井・デュポンフロケミカル社製)、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201(ダイキン工業社製)、CD076(旭アイシーアイフロポリマーズ社製)等を挙げることができる。

- [0052] また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えば、アルゴフロンF5(モンテフルオス社製)、ポリフロンMPA、ポリフロンFA-100(ダイキン工業社製)等を挙げることができる。

これらのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。

上記のようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、例えば、テトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムペルオキシジスルフィドの存在下で、7~700kPa程度の圧力下、温度0~200℃程度、好ましくは20~100℃で重合させることによって得られる。

- [0053] (E)フッ素樹脂の添加量は、当該(A)成分のポリカーボネート100質量部に対して、5質量部以下、好ましくは0.01~2質量部である。

添加量が0.01質量部以上であると、目的とする難燃性における溶融滴下防止性が十分であり、5質量部以下であると、添加量に見合った効果の向上(具体的には、V-1、V-0、5Vなどの高い難燃性)があり、耐衝撃性、成形品外観が良好である。

即ち、要求される難燃性の程度、例えば、UL-94のV-0、V-1、V-2などにより他の含有成分の使用量などを考慮して適宜決定すればよい。

また、本発明は、上記ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形体をも提供する。

- [0054] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、前記の各成分(A)、(B)及び、必要に応じて(C)、(D)、(E)と、更に必要に応じてその他の成分を配合し、混練することによって得ることができる。

この配合、混練は、通常用いられている方法、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等を用いる方法により行うことができる。

尚、混練に際しての加熱温度は、通常240~320℃の範囲で選ばれる。

実施例

[0055] 次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～7及び比較例1～4

[0056] 表1に示す配合割合で(A)～(E)の各成分を配合し、ベント式二軸押出成形機(機種名TEM35、東芝機械社製)に供給し、260℃で熔融混練し、ペレット化した。

尚、すべての実施例、比較例において、安定剤としてリン系酸化防止剤(旭電化社製、商品名PEP36)及びフェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名イルガノックス1076をそれぞれ(A)～(E)成分の合計100質量部に対して0.1質量部配合した。

得られたペレットを80℃で10時間乾燥した後、成形温度260℃(金型温度80℃)で射出成形して、実施例と比較例の樹脂組成物を使用した試験片を得た。

得られた試験片を用いて、それぞれの性能を下記の各種評価試験によって評価した。

その評価結果を表1に示す。

[配合成分]

[0057] 実施例1～7及び比較例1～4では次の配合成分を用いた。

(A)成分

(a-1)成分

PC-1:ポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン(PDMS)ビスフェノールAポリカーボネート[MI=45g/10分(300℃、1.2kg荷重)、粘度平均分子量20,000、PDMS含有量4質量%、PDMS鎖長(n)30]

(a-2)成分

PC-2:ビスフェノールAポリカーボネート(出光石油化学社製FN1700A、粘度平均分子量17,500)

(B)成分

PLA:ポリ乳酸(三井化学製H100)。

(C)成分

タルク(富士タルク工業製TP-A25、平均粒径4.9 μm)。

(D)成分

金属塩:パーフルオロブタンスルホン酸カリウム(大日本インキ社製メガファックF-114)

リン酸エステル:ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)(大八化学製CR741)

(E)成分

PTFE:ポリフルオロエチレン(旭ICIフルオロポリマーズ製CD076)。

[性能評価方法]

[0058] (1)流動性(スパイラルフロー長さ:SFL):成形温度260℃、金型温度80℃、肉厚2mm、幅10mm、射出圧力7.8MPaで測定。単位:cm

(2)難燃性:UL94規格に準拠(試験片厚さ1.5mm、3.0mm)。

アンダーライターズラボラトリー・サブジェクト94に従って垂直燃焼試験を行った。

[0059] [表1]

表 1

		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	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合割合	(A)											
	(a-1)	37	22	22	89	89	89	100	0	35	0	67
	(a-2)	63	78	78	11	11	11	0	100	65	100	33
	(B)	5.3	11	11	11	11	11	100	0	1	11	122
	(C)	5.3	11	11	0	11	11	40	0	5.1	0	0
	(D)	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
評価		0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0
	(E)	0.32	0.32	0.32	0.32	0	0.32	0.6	0.3	0.3	0.33	0
	流動性	22	30	60	26	30	30	70	18	18	26	80
	難燃性	V-1	V-1	V-0	V-2	V-2	V-1	-	V-2	V-1	-	-
		V-0	V-1	V-0	V-2	V-2	V-0	V-2	V-2	V-1	V-2out	V-2out

[0060] 表1から、以下のことが判明した。

(1) 実施例1～7では、(A)成分のポリカーボネートに(B)成分としてポリ乳酸を添加することにより流動性が向上し、(C)成分のタルクと(D)成分の金属塩及びリン酸エステル、(E)成分のPTFEを用いることにより難燃性が向上する。

(2) 比較例1～2では、ポリ乳酸の添加量が(A)成分100質量部に対し、1質量部以下の場合、流動性向上効果が低い。

(3) 比較例3では、(a-1)成分のPC-1を用いないと、難燃性が低い。

(4) 比較例4では、(B)成分のポリ乳酸の添加量が(A)成分100質量部に対し、122質量部の場合、難燃性が低下する。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明によれば、脂肪酸ポリエステルを添加することによって、ポリカーボネート樹脂組成物の高流動化が可能となり、同時に、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いることにより、高い難燃性を得ることができるため、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、OA機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器や、自動車分野、建築分野などに利用可能である。

請求の範囲

- [1] (A) (a-1) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体10～100質量%と (a-2) 芳香族ポリカーボネート90～0質量%よりなるポリカーボネート100質量部、及び(B) 脂肪酸ポリエステル5～100質量部を含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。
- [2] (A) 成分の粘度平均分子量が10,000～40,000の範囲である請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [3] (a-1) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体のポリオルガノシロキサンセグメントがポリジメチルシロキサンである請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [4] (B) 成分の脂肪酸ポリエステルがポリ乳酸又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸との共重合体である請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [5] (A) 成分100質量部に対し、(C) 無機充填剤40質量部以下を添加してなる請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [6] (A) 成分100質量部に対し、(D) 難燃剤15質量部以下を添加してなる請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [7] (A) 成分100質量部に対し、(E) フッ素樹脂5質量部以下を添加してなる請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [8] OA機器、情報・通信機器、又は家庭電化機器用である請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [9] 請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L69/00, 83/10

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.⁷ C08L69/00, 83/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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.
A	JP 2003-246986 A (Tohkem Products Corp.), 05 September, 2003 (05.09.03), Claims 1, 2, 4 to 6, 8; Par. Nos. [0032], [0034] (Family: none)	1-9
P,X	JP 2005-48066 A (Teijin Kasei Kabushiki Kaisha), 24 February, 2005 (24.02.05), Claims 1, 2; Par. Nos. [0039], [0120] (Family: none)	1-6, 8, 9

☐

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 application or patent 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

13 May, 2005 (13.05.05)

Date of mailing of the international search report

31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L69/00, 83/10

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.⁷ C08L69/00, 83/10

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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
A	J P 2003-246986 A (株式会社トーケムプロダクツ) 2003.09.05、【請求項1】、【請求項2】、【請求項4】-【請求項6】、【請求項8】、段落【0032】、【0034】 (ファミリーなし)	1-9
PX	J P 2005-48066 A (帝人化成株式会社) 2005.02.24、【請求項1】、【請求項2】、段落【0039】、【0120】 (ファミリーなし)	1-6、8、9

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

13.05.2005

国際調査報告の発送日

31.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9268