

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5480676号  
(P5480676)

(45) 発行日 平成26年4月23日(2014.4.23)

(24) 登録日 平成26年2月21日(2014.2.21)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 69/00	(2006.01)	CO8L 69/00
CO8L 27/12	(2006.01)	CO8L 27/12
CO8K 5/00	(2006.01)	CO8K 5/00
CO8L 83/05	(2006.01)	CO8L 83/05
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00

請求項の数 13 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2010-53014 (P2010-53014)	(73) 特許権者	000003001 帝人株式会社
(22) 出願日	平成22年3月10日 (2010.3.10)		大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(65) 公開番号	特開2011-184619 (P2011-184619A)	(74) 代理人	100169085 弁理士 為山 太郎
(43) 公開日	平成23年9月22日 (2011.9.22)	(72) 発明者	友田 琢也 東京都千代田区霞が関3丁目2番1号 帝人化成株式会社内
審査請求日	平成24年12月27日 (2012.12.27)	審査官	車谷 治樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 芳香族ポリカーボネート系樹脂(A成分)100重量部に対して、(B)分岐状ポリテトラフルオロエチレン粒子および有機系重合体からなるポリテトラフルオロエチレン系混合体(B成分)0.01~6重量部、並びに(C)難燃剤(C成分)0.01~20重量部を含有す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】

B成分が懸濁重合により製造されるポリテトラフルオロエチレン系混合体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3】

C成分が、有機金属塩系難燃剤およびシリコン系難燃剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の難燃剤である請求項1または2に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】

有機金属塩系難燃剤が有機スルホン酸アルカリ(土類)金属塩である請求項3に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

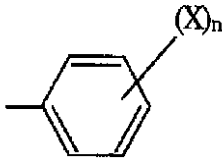
【請求項5】

有機スルホン酸アルカリ(土類)金属塩がパーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ(土類)金属塩である請求項4に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】

シリコン系難燃剤が、分子中にSi-H基および芳香族基を含有するシリコン化合物であって、(1) Si-H基含有量(Si-H量)が0.1~1.2 mol/100g、(2) 下記一般式(1)で示される芳香族基含有量(芳香族基量)が10~70重量%、かつ(3)平均重合度が3~150である請求項3に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【化1】



(1)

10

(式(1)中、Xはそれぞれ独立にOH基、ヘテロ原子含有官能基を有しても良い炭素数1~20の炭化水素基を表す。nは0~5の整数を表わす。さらに式(1)中においてnが2以上の場合はそれぞれ互いに異なる種類のXを取ることができる。)

【請求項7】

シリコン系難燃剤が、シロキサン単位  $M$ 、 $M^H$ 、 $D$ 、 $D^H$ 、 $D^{2-}$ 、 $T$ 、および  $T$  (ただし、 $M$ :  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 、 $M^H$ :  $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 、 $D$ :  $(CH_3)_2SiO$ 、 $D^H$ :  $H(CH_3)SiO$ 、 $D^{2-}$ :  $(C_6H_5)_2SiO$ 、 $T$ :  $(CH_3)SiO_{3/2}$ 、 $T$ :  $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ )を有しており、1分子あたりに有する各シロキサン単位の平均数をそれぞれ  $m$ 、 $m_h$ 、 $d$ 、 $d_h$ 、 $d_{p2}$ 、 $t$ 、 $t_p$  とした場合 下記関係式のすべてを満足することを特徴とする請求項3に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

$$\begin{array}{r} 2 \\ 0.35 \\ 0 \\ 0.35 \end{array} \begin{array}{r} m + m_h \\ d + d_h + d_{p2} \\ t + t_p \\ m_h + d_h \end{array} \begin{array}{r} 40 \\ 148 \\ 38 \\ 110 \end{array}$$

20

【請求項8】

A成分100重量部に対し、さらに、(D)板状無機充填材(D-1成分)および繊維状無機充填材(D-2成分)からなる群より選ばれる少なくとも一種の強化充填材(D成分)1~100重量部を含有することを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

30

【請求項9】

D-1成分が、タルクである請求項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】

D-2成分が、ガラス繊維およびガラス短繊維からなる群より選ばれる少なくとも一種の繊維状無機充填材である請求項8に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項11】

A成分100重量部に対し、さらに、(E)芳香族ポリカーボネート系樹脂以外の熱可塑性樹脂(E成分)を1~50重量部含有することを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

40

【請求項12】

E成分が、ポリエステル樹脂およびABS樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂である請求項11に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項13】

請求項1~12のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形体

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

## 【0001】

本発明は、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。更に詳しくは、外観、滴下防止性能、衝撃強度、および耐加水分解性に優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

芳香族ポリカーボネート樹脂は透明性を有し、かつ優れた難燃性、耐熱性および強度を有することから、広い分野で使用されている。しかしながら、近年の電子・電気機器部品、OA関連部品などの薄肉化に対しては、芳香族ポリカーボネート樹脂の難燃性も十分とはいえない場合がある。更に最近ではUL規格（米国アンダーライターズラボラトリー規格）-94においてV-0に適合するような高度な難燃性が要求される例が多く、用途が制限されている。また、高度な難燃性を得るためには燃焼時の樹脂の滴下（ドリップ）が起こらないことが重要である。

10

## 【0003】

一般的にドリップ抑制にはポリテトラフルオロエチレンの添加が知られているが、静電気などの影響により二次凝集しやすく、ポリカーボネート樹脂に配合し押出機シリンダーへのフィード性不良および該樹脂の分散性悪化に伴う外観、衝撃強度を低下させる問題がある。この分散性向上の目的としては、ポリテトラフルオロエチレンと有機重合体を混合する方法が各種提案されている。（例えば特許文献1～4参照）

## 【0004】

20

一方、近年OA関連部品などでは、感覚的部分を含めたデザインも求められている。しかしながら、ポリテトラフルオロエチレンを添加する方法は、滴下防止効果は得られ易いものの、透明性が低下する問題があった。透明性低下は、光透過性を落とすだけでなく、感覚的部分を含めた着色等のデザインの幅が小さくなるという不都合を伴う。逆の見方をすれば、透明性が維持された材料、すなわち、成形品におけるヘーズの低い材料（透明性が高い材料）は、感覚的部分を含めたデザインの幅が大きいといえる。具体的には、ヘーズの低い材料については、染料系着色剤を用いて透明カラー（通称スケルトンカラー）の付与が可能であるし、さらに顔料系色材を組み合わせたリ、顔料系色材単独の使用で、半透明カラーや不透明カラーの付与も可能となる。さらに、光拡散剤添加によって光拡散性の発現が可能で、添加量の制御により目的のレベルの光拡散性を付与することも可能である。したがって、透明性低下、すなわち、光線透過率の低下は透明カラーの着色が困難な方向となり、感覚的な部分を含め、さらに、光拡散性付与も含めた着色全体に関わるデザインの幅を小さくしてしまうことになる。そのため、デザインの幅を広げるためには、ポリテトラフルオロエチレンの添加が少ない場合においても、十分な滴下防止性能を有することが必要である。

30

## 【0005】

また同時に、電子・電気機器部品、製品の耐久性を高めるという観点から優れた耐加水分解性も求められている。そのため、樹脂中のポリテトラフルオロエチレンの分散性向上による良好な外観、高い衝撃性に加え、良好な耐加水分解性、高い滴下防止性能を有する難燃性樹脂組成物が望まれている。

40

## 【0006】

特許文献1では、樹脂中のポリテトラフルオロエチレンと有機系重合体を混合することによる分散性向上に関する記載はあるが、記載された樹脂組成物の耐加水分解性については満足できるものとは言えない。また特許文献2～4においても、同様の方法でポリテトラフルオロエチレンの分散性を向上させてはいるが、記載された樹脂組成物の耐加水分解性および滴下防止性能については満足できるものとは言えず、更に衝撃強度に関しても十分であるとはいえない。そのため、かかる技術的課題の解決方法を十分に開示するものとはいえなかった。

## 【0007】

また、ポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性向上において、リン系、フェノール系、

50

硫黄系の熱安定剤による効果は知られている。しかしながら、これらの熱安定剤の添加には耐加水分解性を著しく低下させるという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特許第3469391号公報

【特許文献2】特開2000-297220号公報

【特許文献3】特許第3066012号公報

【特許文献4】特開2005-263908号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、外観、滴下防止性能、衝撃強度、および耐加水分解性に優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、かかる課題を解決するため鋭意検討した結果、分岐状ポリテトラフルオロエチレン粒子および有機系重合体からなるポリテトラフルオロエチレン系混合体、並びに難燃剤を配合したポリカーボネート樹脂組成物が、上記の課題を解決する樹脂材料であることを見出し、更に検討を進めて本発明を完成した。

20

【0011】

本発明によれば、(A)芳香族ポリカーボネート系樹脂(A成分)100重量部に対して、(B)分岐状ポリテトラフルオロエチレン粒子および有機系重合体からなるポリテトラフルオロエチレン系混合体(B成分)0.01~6重量部、好ましくは0.05~3重量部、更に好ましくは0.1~2重量部、並びに(C)難燃剤(C成分)0.01~20重量部、好ましくは0.03~10重量部、更に好ましくは0.05~5重量部を含有す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が提供される。かかる構成の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、外観、滴下防止性能、衝撃強度、および耐加水分解性に優れた従来技術にない特性を有する。

【0012】

30

以下、更に本発明の詳細について説明する。

(A成分：芳香族ポリカーボネート系樹脂)

本発明でA成分として使用される芳香族ポリカーボネート系樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。反応方法の一例として界面重合法、溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法などを挙げることができる。

【0013】

ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ビフェノール、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(通称ビスフェノールA)、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-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、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)スルホキシド、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)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチ

40

50

ルフェニル)スルフィド、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよび9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンなどが挙げられる。好ましい二価フェノールは、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカンであり、なかでも耐衝撃性の点からビスフェノールAが特に好ましく、汎用されている。

#### 【0014】

本発明では、汎用のポリカーボネートであるビスフェノールA系のポリカーボネート以外にも、他の2価フェノール類を用いて製造した特殊なポリカーボネートをA成分として使用することが可能である。

例えば、2価フェノール成分の一部又は全部として、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(以下“BPM”と略称することがある)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(以下“Bis-TMC”と略称することがある)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよび9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(以下“BCF”と略称することがある)を用いたポリカーボネート(単独重合体又は共重合体)は、吸水による寸法変化や形態安定性の要求が特に厳しい用途に相当である。これらのBPA以外の2価フェノールは、該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分全体の5モル%以上、特に10モル%以上、使用するのが好ましい。

#### 【0015】

殊に、高剛性かつより良好な耐加水分解性が要求される場合には、樹脂組成物を構成するA成分が次の(1)~(3)の共重合ポリカーボネートであるのが特に好適である。

(1) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPMが20~80モル%(より好適には40~75モル%、さらに好適には45~65モル%)であり、かつBCFが20~80モル%(より好適には25~60モル%、さらに好適には35~55モル%)である共重合ポリカーボネート。

(2) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPAが10~95モル%(より好適には50~90モル%、さらに好適には60~85モル%)であり、かつBCFが5~90モル%(より好適には10~50モル%、さらに好適には15~40モル%)である共重合ポリカーボネート。

(3) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPMが20~80モル%(より好適には40~75モル%、さらに好適には45~65モル%)であり、かつBis-TMCが20~80モル%(より好適には25~60モル%、さらに好適には35~55モル%)である共重合ポリカーボネート。

#### 【0016】

これらの特殊なポリカーボネートは、単独で用いてもよく、2種以上を適宜混合して使用してもよい。また、これらを汎用されているビスフェノールA型のポリカーボネートと混合して使用することもできる。

これらの特殊なポリカーボネートの製法および特性については、例えば、特開平6-172508号公報、特開平8-27370号公報、特開2001-55435号公報および特開2002-117580号公報等に詳しく記載されている。

#### 【0017】

なお、上述した各種のポリカーボネートの中でも、共重合組成等を調整して、吸水率およびTg(ガラス転移温度)を下記の範囲にしたものは、ポリマー自体の耐加水分解性が良好で、かつ成形後の低反り性においても格段に優れているため、形態安定性が要求される分野では特に好適である。

(i) 吸水率が0.05~0.15%、好ましくは0.06~0.13%であり、かつTgが120~180であるポリカーボネート、あるいは

(ii) Tgが160~250、好ましくは170~230であり、かつ吸水率が0.10~0.30%、好ましくは0.13~0.30%、より好ましくは0.14~0.27%であるポリカーボネート。

## 【0018】

ここで、ポリカーボネートの吸水率は、直径45mm、厚み3.0mmの円板状試験片を用い、ISO62-1980に準拠して23℃の水中に24時間浸漬した後の水分率を測定した値である。また、T<sub>g</sub>(ガラス転移温度)は、JIS K7121に準拠した示差走査熱量計(DSC)測定により求められる値である。

## 【0019】

カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、炭酸ジエステルまたはハロホルメートなどが使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメートなどが挙げられる。

## 【0020】

前記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重合法によって芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するに当たっては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールが酸化するのを防止するための酸化防止剤などを使用してもよい。また本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂、芳香族または脂肪族(脂環式を含む)の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂、二官能性アルコール(脂環式を含む)を共重合した共重合ポリカーボネート樹脂、並びにかかる二官能性カルボン酸および二官能性アルコールを共に共重合したポリエステルカーボネート樹脂を含む。また、得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

## 【0021】

分岐ポリカーボネート樹脂は、本発明の強化芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に、ドリップ防止性能などを付与できる。かかる分岐ポリカーボネート樹脂に使用される三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2、2,4,6-トリメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4-{4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン}-ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)ケトン、1,4-ビス(4,4-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましく、特に1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。

## 【0022】

分岐ポリカーボネートにおける多官能性芳香族化合物から誘導される構成単位は、2価フェノールから誘導される構成単位とかかる多官能性芳香族化合物から誘導される構成単位との合計100モル%中、0.01~1モル%、好ましくは0.05~0.9モル%、特に好ましくは0.05~0.8モル%である。

## 【0023】

また、特に溶融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造単位が生ずる場合があるが、かかる分岐構造単位量についても、2価フェノールから誘導される構成単位との合計100モル%中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.9モル%、特に好ましくは0.01~0.8モル%であるものが好ましい。なお、かかる分岐構造の割合については<sup>1</sup>H-NMR測定により算出することが可能である。

## 【0024】

脂肪族の二官能性のカルボン酸は、 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  - ジカルボン酸が好ましい。脂肪族の二官能性のカルボン酸としては例えば、セバシン酸(デカン二酸)、ドデカン二酸、テトラデカ

10

20

30

40

50

ン二酸、オクタデカン二酸、イコサン二酸などの直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸、並びにシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が好ましく挙げられる。二官能性アルコールとしては脂環族ジオールがより好適であり、例えばシクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、およびトリシクロデカンジメタノールなどが例示される。

さらにポリオルガノシロキサン単位を共重合した、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の使用も可能である。

#### 【0025】

本発明のポリカーボネート樹脂の製造方法である界面重合法、溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマー固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法などの反応形式は、各種の文献および特許公報などで良く知られている方法である。

10

#### 【0026】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を製造するにあたり、芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M)は、特に限定されないが、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ であり、より好ましくは $1.4 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ であり、さらに好ましくは $1.4 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ である。

粘度平均分子量が $1 \times 10^4$ 未満の芳香族ポリカーボネート樹脂では、良好な機械的特性が得られない。一方、粘度平均分子量が $5 \times 10^4$ を超える芳香族ポリカーボネート樹脂から得られる樹脂組成物は、射出成形時の流動性に劣る点で汎用性に劣る。

#### 【0027】

なお、前記芳香族ポリカーボネート樹脂は、その粘度平均分子量が前記範囲外のものを混合して得られたものであってもよい。殊に、前記範囲( $5 \times 10^4$ )を超える粘度平均分子量を有する芳香族ポリカーボネート樹脂は、樹脂のエントロピー弾性が向上する。その結果、強化樹脂材料を構造部材に成形する際に使用されることのあるガスアシスト成形、および発泡成形において、良好な成形加工性を発現する。かかる成形加工性の改善は前記分岐ポリカーボネートよりもさらに良好である。より好適な態様としては、A成分が粘度平均分子量 $7 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ の芳香族ポリカーボネート樹脂(A-1-1成分)、および粘度平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ の芳香族ポリカーボネート樹脂(A-1-2成分)からなり、その粘度平均分子量が $1.6 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4$ である芳香族ポリカーボネート樹脂(A-1成分)(以下、“高分子量成分含有芳香族ポリカーボネート樹脂”と称することがある)も使用できる。

20

30

#### 【0028】

かかる高分子量成分含有芳香族ポリカーボネート樹脂(A-1成分)において、A-1-1成分の分子量は $7 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ が好ましく、より好ましくは $8 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ 、特に好ましくは $1 \times 10^5 \sim 1.6 \times 10^5$ である。またA-1-2成分の分子量は $1 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$ が好ましく、より好ましくは $1.1 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ 、特に好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 2.3 \times 10^4$ である。

#### 【0029】

高分子量成分含有芳香族ポリカーボネート樹脂(A-1成分)は前記A-1-1成分とA-1-2成分を種々の割合で混合し、所定の分子量範囲を満足するように調整して得ることができる。好ましくは、A-1成分100重量%中、A-1-1成分が2~40重量%の場合であり、より好ましくはA-1-1成分が3~30重量%であり、さらに好ましくはA-1-1成分が4~20重量%であり、特に好ましくはA-1-1成分が5~20重量%である。

40

#### 【0030】

また、A-1成分の調製方法としては、(1)A-1-1成分とA-1-2成分とを、それぞれ独立に重合しこれらを混合する方法、(2)特開平5-306336号公報に示される方法に代表される、GPC法による分子量分布チャートにおいて複数のポリマーピークを示す芳香族ポリカーボネート樹脂を同一系内において製造する方法を用い、かかる芳香族ポリカーボネート樹脂を本発明のA-1成分の条件を満足するように製造する方法、

50

および(3)かかる製造方法((2)の製造法)により得られた芳香族ポリカーボネート樹脂と、別途製造されたA-1-1成分および/またはA-1-2成分とを混合する方法などを挙げることができる。

#### 【0031】

本発明でいう粘度平均分子量は、まず、次式にて算出される比粘度( $\eta_{sp}$ )を20で塩化メチレン100mlに芳香族ポリカーボネート0.7gを溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求め、

$$\text{比粘度}(\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

[ $t_0$ は塩化メチレンの落下秒数、 $t$ は試料溶液の落下秒数]

求められた比粘度( $\eta_{sp}$ )から次の数式により粘度平均分子量Mを算出する。

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{但し} [\eta] \text{は極限粘度})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

#### 【0032】

尚、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物における芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量の算出は次の要領で行なわれる。すなわち、該組成物を、その20~30倍重量の塩化メチレンと混合し、組成物中の可溶分を溶解させる。かかる可溶分をセライト濾過により採取する。その後得られた溶液中の溶媒を除去する。溶媒除去後の固体を十分に乾燥し、塩化メチレンに溶解する成分の固体を得る。かかる固体0.7gを塩化メチレン100mlに溶解した溶液から、上記と同様にして20における比粘度を求め、該比粘度から上記と同様にして粘度平均分子量Mを算出する。

#### 【0033】

(B成分：分岐状ポリテトラフルオロエチレン粒子および有機系重合体からなるポリテトラフルオロエチレン系混合体)

本発明でB成分として使用されるポリテトラフルオロエチレン系混合体は分岐状ポリテトラフルオロエチレン粒子および有機系重合体からなるポリテトラフルオロエチレン系混合体であり、分岐状ポリテトラフルオロエチレンの外部に有機系重合体、好ましくはスチレン系単量体由来単位及び/又はアクリル系単量体由来単位を含む重合体からなるコーティング層を有する。前記コーティング層は、分岐状ポリテトラフルオロエチレンの表面上に形成される。また、前記コーティング層はスチレン系単量体及びアクリル系単量体の共重合体を含むことが好ましい。

#### 【0034】

本発明のB成分として使用されるポリテトラフルオロエチレン系混合体に含まれるポリテトラフルオロエチレンは分岐状ポリテトラフルオロエチレンである。含まれるポリテトラフルオロエチレンが分岐状ポリテトラフルオロエチレンでない場合、ポリテトラフルオロエチレンの添加が少ない場合の滴下防止効果が不十分となる。分岐状ポリテトラフルオロエチレンは粒子状であり、好ましくは0.1~0.6 $\mu$ m、より好ましくは0.3~0.5 $\mu$ m、さらに好ましくは0.3~0.4 $\mu$ mの粒子径を有する。0.1 $\mu$ mより粒子径が小さい場合には成形品の表面外観に優れるが、0.1 $\mu$ mより小さい粒子径を有するポリテトラフルオロエチレンを商業的に入手することは難しい。また0.6 $\mu$ mより粒子径が大きい場合には成形品の表面外観が悪くなる。本発明に使用されるポリテトラフルオロエチレンの数平均分子量は $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ が好ましく、より好ましくは $2 \times 10^6 \sim 9 \times 10^6$ であり、一般的に高い分子量のポリテトラフルオロエチレンが安定性の側面においてより好ましい。粉末又は分散液の形態いずれも使用され得る。

#### 【0035】

ポリテトラフルオロエチレン系混合体における分岐状ポリテトラフルオロエチレンの含有量は、ポリテトラフルオロエチレン系混合体の総重量100重量部に対して、好ましくは20~60重量部、より好ましくは40~55重量部、さらに好ましくは47~53重量部、特に好ましくは48~52重量部、最も好ましくは49~51重量部である。分岐状ポリテトラフルオロエチレンの割合がかかる範囲にある場合は、分岐状ポリテトラフル

10

20

30

40

50

オロエチレンの良好な分散性を達成することができる。

【0036】

また本発明のポリテトラフルオロエチレン系混合体に使用される有機系重合体に使用されるスチレン系単量体としては、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基およびハロゲンからなる群より選ばれた1つ以上の基で置換されてもよいスチレン、例えば、オルト-メチルスチレン、メタ-メチルスチレン、パラ-メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチル-スチレン、パラ-tert-ブチルスチレン、メトキシスチレン、フルオロスチレン、モノプロモスチレン、ジプロモスチレン、およびトリプロモスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレンが例示されるが、これらに制限されない。前記スチレン系単量体は単独又は2つ以上の種類を混合して使用することができる。

10

【0037】

本発明のポリテトラフルオロエチレン系混合体(B成分)に使用される有機系重合体に使用されるアクリル系単量体は、置換されてもよい(メタ)アクリレート誘導体を含む。具体的に前記アクリル系単量体としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、アリール基、及びグリシジル基からなる群より選ばれた1つ以上基によりの置換されてもよい(メタ)アクリレート誘導体、例えば(メタ)アクリロニトリル、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートおよびグリシジル(メタ)アクリレート、炭素数1～6のアルキル基、又はアリール基により置換されてもよいマレイミド、例えば、マレイミド、N-メチル-マレイミドおよびN-フェニル-マレイミド、マレイン酸、フタル酸およびイタコン酸が例示されるが、これらに制限されない。前記アクリル系単量体は単独又は2つ以上の種類を混合して使用することができる。これらの中でも(メタ)アクリロニトリルが好ましい。

20

【0038】

コーティング層に用いられる有機重合体に含まれるアクリル系単量体由来単位の量は、スチレン系単量体由来単位100重量部に対して8～11重量部、好ましくは8～10重量部、より好ましくは8～9重量部である。アクリル系単量体由来単位が8重量部より少ないとコーティング強度が低下することがあり、11重量部より多いと成形品の表面外観が悪くなり得る。

30

【0039】

本発明のポリテトラフルオロエチレン系混合体は、残存水分含量が0.5重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.2～0.4重量%、さらに好ましくは0.1～0.3重量%である。残存水分量が0.5重量%より多いと難燃性に悪影響を与えることがある。

【0040】

本発明のポリテトラフルオロエチレン系混合体の製造工程には、開始剤の存在下でスチレン系単量体及びアクリル単量体からなるグループより選ばれた1つ以上の単量体を含むコーティング層を分岐状ポリテトラフルオロエチレンの外部に形成するステップが含まれる。さらに、前記コーティング層形成のステップ後に残存水分含量を0.5重量%以下、好ましくは0.2～0.4重量%、より好ましくは0.1～0.3重量%となるように乾燥させるステップを含むことが好ましい。乾燥のステップは、例えば、熱風乾燥又は真空乾燥方法のような当業界に公知にされた方法を用いて行なうことができる。

40

【0041】

本発明のポリテトラフルオロエチレン系混合体に使用される開始剤は、スチレン系及び/又はアクリル系単量体の重合反応に使用されるものであれば制限なく使用され得る。前記開始剤としては、クミルヒドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ヒドロゲンパーオキサイド、およびポタシウムパーオ

50

キサイドが例示されるが、これらに制限されない。本発明のポリテトラフルオロエチレン系混合体には、反応条件に応じて前記開始剤を1種以上使用することができる。前記開始剤の量は、ポリテトラフルオロエチレンの量及び単量体の種類/量を考慮して使用される範囲内で自由に選択され、全組成物の量を基準として0.15~0.25重量部使用することが好ましい。

#### 【0042】

本発明のポリテトラフルオロエチレン系混合体は、懸濁重合法により下記の手順にて製造を行った。

まず、反応器中に水および分岐状ポリテトラフルオロエチレンディスパーション（固形濃度：60%、ポリテトラフルオロエチレン粒子径：0.15~0.3 $\mu$ m）を入れた後、攪拌しながらアクリルモノマー、スチレンモノマーおよび水溶性開始剤としてクメンハイドロパーオキサイドを添加し80~90 $^{\circ}$ Cにて9時間反応を行なった。反応終了後、遠心分離機にて30分間遠心分離を行うことにより水分を除去し、ペースト状の生成物を得た。その後、生成物のペーストを熱風乾燥機にて80~100 $^{\circ}$ Cにて8時間乾燥した。その後、かかる乾燥した生成物の粉碎を行い本発明のポリテトラフルオロエチレン系混合体を得た。

#### 【0043】

かかる懸濁重合法は、特許3469391号公報などに例示される乳化重合法における乳化分散による重合工程を必要としないため、乳化剤および重合後のラテックスを凝固沈殿するための電解質塩類を必要としない。また乳化重合法で製造されたポリテトラフルオロエチレン混合体では、混合体中の乳化剤および電解質塩類が混在しやすく取り除きにくくなるため、かかる乳化剤、電解質塩類由来のナトリウム金属イオン、カリウム金属イオンを低減することは難しい。本発明で使用するポリテトラフルオロエチレン系混合体（B成分）は、懸濁重合法で製造されているため、かかる乳化剤、電解質塩類を使用しないことから混合体中のナトリウム金属イオン、カリウム金属イオンが低減することができ、熱安定性および耐加水分解性を向上することができる。

#### 【0044】

（C成分：難燃剤）

C成分の難燃剤は、難燃性ポリカーボネート樹脂の難燃剤として知られる各種の化合物が配合されてよい。かかる化合物の配合は難燃性の向上をもたらすが、それ以外にも各化合物の性質に基づき、例えば帯電防止性、流動性、剛性、および熱安定性の向上などがもたらされる。かかる難燃剤としては、(i)有機金属塩系難燃剤（例えば有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩、ホウ酸金属塩系難燃剤、および錫酸金属塩系難燃剤など）、(ii)シリコン化合物からなるシリコン系難燃剤、(iii)有機リン系難燃剤（例えば、モノホスフェート化合物、ホスフェートオリゴマー化合物、ホスホネートオリゴマー化合物、ホスホニトリルオリゴマー化合物、およびホスホン酸アミド化合物など）が挙げられ、その中でも有機金属塩系難燃剤、シリコン系難燃剤が好ましい。

#### 【0045】

（i）有機金属塩系難燃剤

本発明における有機金属塩系難燃剤は炭素原子数1~50、好ましくは1~40の有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩であることが好ましい。この有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩には、炭素原子数1~10、好ましくは2~8のパーフルオロアルキルスルホン酸とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との金属塩の如きフッ素置換アルキルスルホン酸の金属塩、並びに炭素原子数7~50、好ましくは7~40の芳香族スルホン酸とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との金属塩が含まれる。

#### 【0046】

本発明の金属塩を構成するアルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムが挙げられ、アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが挙げられる。より好適にはアルカリ金属である。かかるアルカリ金属の中でも、透明性の要求がより高い場合にはイオン半径

10

20

30

40

50

のより大きいルビジウムおよびセシウムが好適である一方、これらは汎用的でなくまた精製もし難いことから、結果的にコストの点で不利となる場合がある。一方、リチウムおよびナトリウムなどのより小さいイオン半径の金属は逆に難燃性の点で不利な場合がある。これらを勘案してスルホン酸アルカリ金属塩中のアルカリ金属を使い分けることができるが、いずれの点においても特性のバランスに優れたスルホン酸カリウム塩が最も好適である。かかるカリウム塩と他のアルカリ金属からなるスルホン酸アルカリ金属塩とを併用することもできる。

【 0 0 4 7 】

パーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ金属塩の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸カリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、ペンタフルオロエタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロブタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、パーフルオロブタンスルホン酸リチウム、パーフルオロヘブタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸セシウム、パーフルオロブタンスルホン酸セシウム、パーフルオロオクタンスルホン酸セシウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸セシウム、パーフルオロブタンスルホン酸ルビジウム、およびパーフルオロヘキサンスルホン酸ルビジウム等が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上を併用して使用することができる。ここでパーフルオロアルキル基の炭素数は、1～18の範囲が好ましく、1～10の範囲がより好ましく、更に好ましくは1～8の範囲である。これらの中で本発明の有機金属塩系難燃剤としては、パーフルオロブタンスルホン酸カリウムが好適である。

【 0 0 4 8 】

アルカリ金属からなるパーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ(土類)金属塩中には、通常少なからず弗化物イオン(F<sup>-</sup>)が混入する。かかる弗化物イオンの存在は難燃性を低下させる要因となり得るので、できる限り低減されることが好ましい。かかる弗化物イオンの割合はイオンクロマトグラフィー法により測定できる。弗化物イオンの含有量は、100ppm以下が好ましく、40ppm以下が更に好ましく、10ppm以下が特に好ましい。また製造効率的に0.2ppm以上であることが好適である。かかる弗化物イオン量の低減されたパーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ(土類)金属塩は、製造方法は公知の製造方法を用い、かつ含フッ素有機金属塩を製造する際の原料中に含有される弗化物イオンの量を低減する方法、反応により得られた弗化水素などを反応時に発生するガスや加熱によって除去する方法、並びに含フッ素有機金属塩を製造に再結晶および再沈殿等の精製方法を用いて弗化物イオンの量を低減する方法などによって製造することができる。特にC成分は比較的水に溶けやすいことから、イオン交換水、特に電気抵抗値が18M<sup>2</sup>・cm以上、すなわち電気伝導度が約0.55μS/cm以下を満足する水を用い、かつ常温よりも高い温度で溶解させて洗浄を行い、その後冷却させて再結晶化させる工程により製造することが好ましい。

【 0 0 4 9 】

芳香族スルホン酸アルカリ(土類)金属塩の具体例としては、例えばジフェニルサルファイド-4,4'-ジスルホン酸ジナトリウム、ジフェニルサルファイド-4,4'-ジスルホン酸ジカリウム、5-スルホイソフタル酸カリウム、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、ポリエチレンテレフタル酸ポリスルホン酸ポリナトリウム、1-メトキシナフタレン-4-スルホン酸カルシウム、4-ドデシルフェニルエーテルジスルホン酸ジナトリウム、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ(1,3-フェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ(1,4-フェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリカリウム、ポリ(2-フルオロ-6-ブチルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸リチウム、ベンゼンスルホネートのスルホン酸カリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ストロンチウム、ベンゼンスルホン酸マグネシウム、p-ベンゼンジスルホン酸ジカリウム、ナフタレン-2,6-ジスルホン酸ジ

10

20

30

40

50

カリウム、ピフェニル - 3 , 3 ' - ジスルホン酸カルシウム、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン - 3 , 3 ' - ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン - 3 , 4 ' - ジスルホン酸ジカリウム、  
 , , - トリフルオロアセトフェノン - 4 - スルホン酸ナトリウム、ベンゾフェノン - 3 , 3 ' - ジスルホン酸ジカリウム、チオフエン - 2 , 5 - ジスルホン酸ジナトリウム、チオフエン - 2 , 5 - ジスルホン酸ジカリウム、チオフエン - 2 , 5 - ジスルホン酸カルシウム、ベンゾチオフエンスルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホキサイド - 4 - スルホン酸カリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、およびアントラセンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物などを挙げることができる。これら芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩では、特にカリウム塩が好適である。これらの芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩の中でも、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸カリウム、およびジフェニルスルホン - 3 , 3 ' - ジスルホン酸ジカリウムが好適であり、特にこれらの混合物（前者と後者の重量比が 15 / 85 ~ 30 / 70）が好適である。

10

## 【 0 0 5 0 】

スルホン酸アルカリ（土類）金属塩以外の有機金属塩としては、硫酸エステルアルカリ（土類）金属塩および芳香族スルホンアミドアルカリ（土類）金属塩などが好適に例示される。硫酸エステルアルカリ（土類）金属塩としては、特に一価および/または多価アルコール類の硫酸エステルアルカリ（土類）金属塩を挙げることができ、かかる一価および/または多価アルコール類の硫酸エステルとしては、メチル硫酸エステル、エチル硫酸エステル、ラウリル硫酸エステル、ヘキサデシル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル、ペンタエリスリトールのモノ、ジ、トリ、テトラ硫酸エステル、ラウリン酸モノグリセライドの硫酸エステル、パルミチン酸モノグリセライドの硫酸エステル、およびステアリン酸モノグリセライドの硫酸エステルなどを挙げることができる。これらの硫酸エステルアルカリ（土類）金属塩として好ましくはラウリル硫酸エステルアルカリ（土類）金属塩が挙げられる。

20

## 【 0 0 5 1 】

芳香族スルホンアミドアルカリ（土類）金属塩としては、例えばサッカリン、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、および N - ( フェニルカルボキシル ) スルファニルイミドのアルカリ（土類）金属塩などが挙げられる。

30

有機金属塩系難燃剤の含有量は、A成分 100重量部に対し、好ましくは 0.01 ~ 20重量部、より好ましくは 0.03 ~ 10重量部、さらに好ましくは 0.05 ~ 5重量部である。

## 【 0 0 5 2 】

## ( ii ) シリコーン系難燃剤

本発明のシリコーン系難燃剤として使用されるシリコーン化合物は、燃焼時の化学反応によって難燃性を向上させるものである。該化合物としては従来芳香族ポリカーボート樹脂の難燃剤として提案された各種の化合物を使用することができる。シリコーン化合物はその燃焼時にそれ自体が結合してまたは樹脂に由来する成分と結合してストラクチャーを形成することにより、または該ストラクチャー形成時の還元反応により、ポリカーボネート樹脂に難燃効果を付与するものと考えられている。したがってかかる反応における活性の高い基を含んでいることが好ましく、より具体的にはアルコキシ基およびハイドロジェン（即ち Si - H 基）から選択された少なくとも 1 種の基を所定量含んでいることが好ましい。かかる基（アルコキシ基、Si - H 基）の含有割合としては、0.1 ~ 1.2 mol / 100 g の範囲が好ましく、0.12 ~ 1 mol / 100 g の範囲がより好ましく、0.15 ~ 0.6 mol / 100 g の範囲が更に好ましい。かかる割合はアルカリ分解法より、シリコーン化合物の単位重量当たり発生した水素またはアルコールの量を測定することにより求められる。尚、アルコキシ基は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基が好適である。

40

50

## 【0053】

一般的にシリコン化合物の構造は、以下に示す4種類のシロキサン単位を任意に組み合わせることによって構成される。すなわち、

M単位： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 等の1官能性シロキサン単位、

D単位： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 、 $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}$ 、 $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ 等の2官能性シロキサン単位、

T単位： $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiO}_{3/2}$ 、 $\text{HSiO}_{3/2}$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{3/2}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 等の3官能性シロキサン単位、

Q単位： $\text{SiO}_2$ で示される4官能性シロキサン単位である。

## 【0054】

シリコン系難燃剤に使用されるシリコン化合物の構造は、具体的には、示性式として $\text{D}_n$ 、 $\text{T}_p$ 、 $\text{M}_m\text{D}_n$ 、 $\text{M}_m\text{T}_p$ 、 $\text{M}_m\text{Q}_q$ 、 $\text{M}_m\text{D}_n\text{T}_p$ 、 $\text{M}_m\text{D}_n\text{Q}_q$ 、 $\text{M}_m\text{T}_p\text{Q}_q$ 、 $\text{M}_m\text{D}_n\text{T}_p\text{Q}_q$ 、 $\text{D}_n\text{T}_p$ 、 $\text{D}_n\text{Q}_q$ 、 $\text{D}_n\text{T}_p\text{Q}_q$ が挙げられる。この中で好ましいシリコン化合物の構造は、 $\text{M}_m\text{D}_n$ 、 $\text{M}_m\text{T}_p$ 、 $\text{M}_m\text{D}_n\text{T}_p$ 、 $\text{M}_m\text{D}_n\text{Q}_q$ であり、さらに好ましい構造は、 $\text{M}_m\text{D}_n$ または $\text{M}_m\text{D}_n\text{T}_p$ である。

## 【0055】

ここで、前記示性式中の係数 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ は各シロキサン単位の重合度を表す1以上の整数であり、各示性式における係数の合計がシリコン化合物の平均重合度となる。この平均重合度は好ましくは3～150の範囲、より好ましくは3～80の範囲、更に好ましくは3～60の範囲、特に好ましくは4～40の範囲である。かかる好適な範囲であるほど難燃性において優れるようになる。更に後述するように芳香族基を所定量含むシリコン化合物においては透明性や色相にも優れる。その結果良好な反射光が得られる。

また $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ のいずれかが2以上の数値である場合、その係数の付いたシロキサン単位は、結合する水素原子や有機残基が異なる2種以上のシロキサン単位とすることができる。

## 【0056】

シリコン化合物は、直鎖状であっても分岐構造を持つものであってもよい。またシリコン原子に結合する有機残基は炭素数1～30、より好ましくは1～20の有機残基であることが好ましい。かかる有機残基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、およびデシル基などのアルキル基、シクロヘキシル基の如きシクロアルキル基、フェニル基の如きアリール基、並びにトリル基の如きアラルキル基を挙げることができる。さらに好ましくは炭素数1～8のアルキル基、アルケニル基またはアリール基である。アルキル基としては、特にメチル基、エチル基、およびプロピル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

## 【0057】

さらにシリコン系難燃剤として使用されるシリコン化合物はアリール基を含有することが好ましい。一方、二酸化チタン顔料の有機表面処理剤としてのシラン化合物およびシロキサン化合物は、アリール基を含有しない方が好ましい効果が得られる点で、シリコン系難燃剤とはその好適な態様において明確に区別される。より好適なシリコン系難燃剤は、下記一般式(1)で示される芳香族基が含まれる割合(芳香族基量)が10～70重量%(より好適には15～60重量%)のシリコン化合物である。

## 【0058】

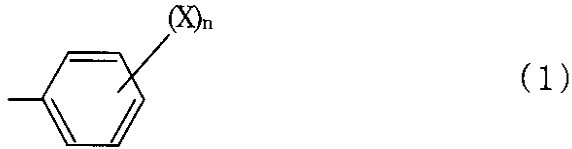
10

20

30

40

## 【化 1】



(式(1)中、Xはそれぞれ独立にOH基、ヘテロ原子含有官能基を有しても良い炭素数1~20の炭化水素基を表す。nは0~5の整数を表わす。さらに式(1)中においてnが2以上の場合はそれぞれ互いに異なる種類のXを取ることができる。)

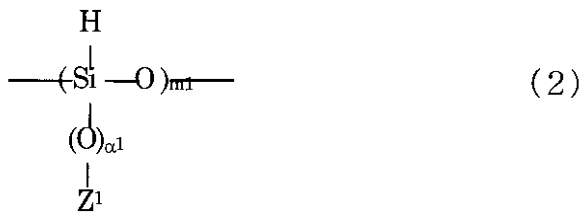
## 【0059】

シリコン系難燃剤として使用されるシリコン化合物は、前記Si-H基およびアルコキシ基以外にも反応基を含有していてもよく、かかる反応基としては例えば、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、およびメタクリロキシ基などが例示される。

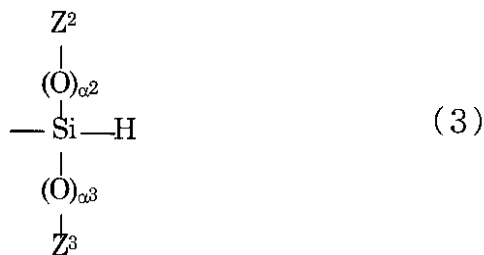
Si-H基を有するシリコン化合物としては、下記一般式(2)および(3)で示される構成単位の少なくとも一種以上を含むシリコン化合物が好適に例示される。

## 【0060】

## 【化 2】



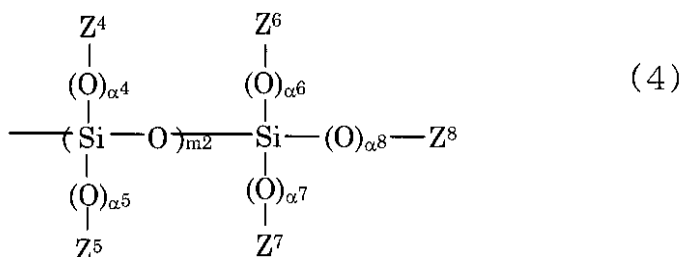
## 【化 3】



(式(2)および式(3)中、Z<sup>1</sup>~Z<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20の一価の有機残基、または下記一般式(4)で示される化合物を示す。1~3はそれぞれ独立に0または1を表わす。m<sub>1</sub>は0もしくは1以上の整数を表わす。さらに式(2)中においてm<sub>1</sub>が2以上の場合の繰返し単位はそれぞれ互いに異なる複数の繰返し単位を取ることができる。)

## 【0061】

## 【化 4】



(式(4)中、Z<sup>4</sup>~Z<sup>8</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20の一価の有機残基を示す。4~8はそれぞれ独立に0または1を表わす。m<sub>2</sub>は0もしくは1以上の整数を表わす。さらに式(4)中においてm<sub>2</sub>が2以上の場合の繰返し単位はそれぞれ互いに異なる複数の繰返し単位を取ることができる。)

10

20

30

40

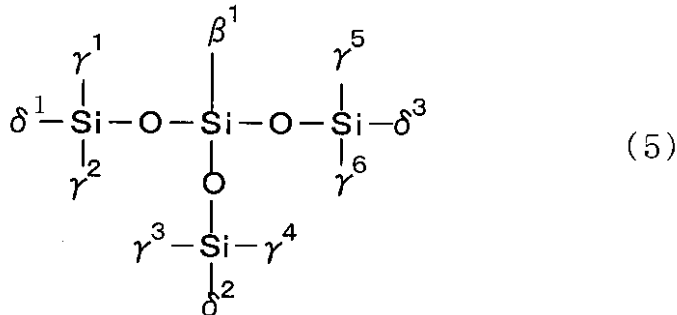
50

## 【 0 0 6 2 】

シリコン系難燃剤に使用されるシリコン化合物において、アルコキシ基を有するシリコン化合物としては、例えば一般式(5)および一般式(6)に示される化合物から選択される少なくとも1種の化合物があげられる。

## 【 0 0 6 3 】

## 【化5】



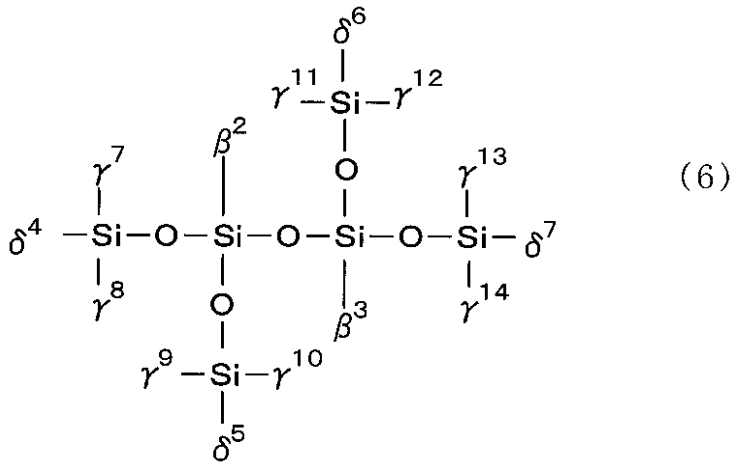
10

(式(5)中、 $\beta^1$ はビニル基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、並びに炭素数6~12のアリール基およびアラルキル基を示す。 $\gamma^1$ 、 $\gamma^2$ 、 $\gamma^3$ 、 $\gamma^4$ 、 $\gamma^5$ 、および $\gamma^6$ は炭素数1~6のアルキル基およびシクロアルキル基、並びに炭素数6~12のアリール基およびアラルキル基を示し、少なくとも1つの基がアリール基またはアラルキル基である。 $\delta^1$ 、 $\delta^2$ 、および $\delta^3$ は炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

20

## 【 0 0 6 4 】

## 【化6】



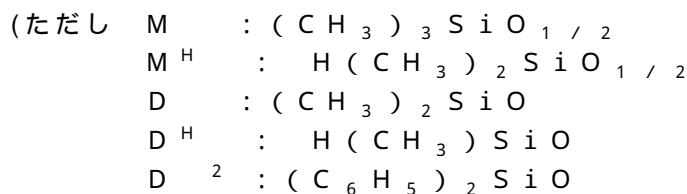
30

(式(6)中、 $\beta^2$ および $\beta^3$ はビニル基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、並びに炭素数6~12のアリール基およびアラルキル基を示す。 $\gamma^7$ 、 $\gamma^8$ 、 $\gamma^9$ 、 $\gamma^{10}$ 、 $\gamma^{11}$ 、 $\gamma^{12}$ 、 $\gamma^{13}$ および $\gamma^{14}$ は炭素数1~6のアルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、並びに炭素数6~12のアリール基およびアラルキル基を示し、少なくとも1つの基がアリール基またはアラルキルである。 $\delta^4$ 、 $\delta^5$ 、 $\delta^6$ 、および $\delta^7$ は炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

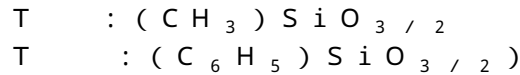
40

## 【 0 0 6 5 】

さらに、シリコン系難燃剤が下記の構造式で示されるシロキサン単位 M、M<sup>H</sup>、D、D<sup>H</sup>、D<sup>2</sup>、T、T



50



を有しており、1分子あたりに有する各シロキサン単位の平均数をそれぞれ  $m$ 、 $m_h$ 、 $d$ 、 $d_h$ 、 $d_{p2}$ 、 $t$ 、 $t_p$  とした場合、下記関係式のすべてを満足することが好ましい。

$$\begin{array}{rcl} 2 & m + m_h & 40 \\ 0.35 & d + d_h + d_{p2} & 148 \\ 0 & t + t_p & 38 \\ 0.35 & m_h + d_h & 110 \end{array}$$

【0066】

この範囲を外れると本発明の樹脂組成物において良好な難燃性と優れた透明性を同時に達成することが困難となり、場合によってはB成分の製造が困難となる。

10

シリコーン系難燃剤の配合量は、A成分100重量部に対し、好ましくは0.01~20重量部、より好ましくは0.5~10重量部、さらに好ましくは1~5重量部である。

【0067】

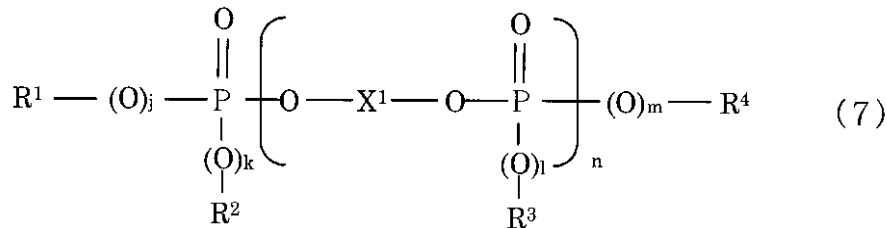
(iii) 有機リン系難燃剤

本発明の有機リン系難燃剤としては、アリールホスフェート化合物が好適である。かかるホスフェート化合物は概して色相に優れるためである。またホスフェート化合物は可塑化効果があるため本発明の樹脂組成物の成形加工性を高められる点で有利である。かかるホスフェート化合物は、従来難燃剤として公知の各種ホスフェート化合物が使用できるが、より好適には特に下記一般式(7)で表される1種または2種以上のホスフェート化合物を挙げることができる。

20

【0068】

【化7】



30

(但し前記式中の $X^1$ は、二価フェノールから誘導される二価の有機基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および $R^4$ はそれぞれ一価フェノールから誘導される一価の有機基を表し、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ および $m$ はそれぞれ独立して0または1であり、 $n$ は0~5の整数であり、重合度 $n$ の異なるリン酸エステルの混合物の場合は $n$ はその平均値を表し、0~5の値である。)

【0069】

前記式のホスフェート化合物は、異なる $n$ 数を有する化合物の混合物であってもよく、かかる混合物の場合、平均の $n$ 数は好ましくは0.5~1.5、より好ましくは0.8~1.2、更に好ましくは0.95~1.15、特に好ましくは1~1.14の範囲である。

40

【0070】

上記 $X^1$ を誘導する二価フェノールの好適な具体例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビス(4-ヒドロキシジフェニル)メタン、ビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタレン、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)ケトンおよびビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイドからなる群から選ばれたジヒドロキシ化合物の2個の水酸基を除去して得られる二価の基が挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および $R^4$ の具体例としては、それぞれ独立して1個以上のハロゲン原子で置換されていてもよいフェノール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノールおよびp-クミルフェノールからなる群から選ばれたモノヒドロキシ化合物の1個の水酸基を除去して得られる一価の基が挙げられる。

50

## 【0071】

上記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>を誘導する一価フェノールの好適な具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、およびp-クミルフェノールが例示され、中でも好ましくはフェノール、および2,6-ジメチルフェノールである。

## 【0072】

尚、かかる一価フェノールはハロゲン原子で置換されてもよく、該一価フェノールから誘導される基を有するホスフェート化合物の具体例としては、トリス(2,4,6-トリプロモフェニル)ホスフェートおよびトリス(2,4-ジプロモフェニル)ホスフェート、トリス(4-プロモフェニル)ホスフェートなどが例示される。

10

## 【0073】

一方、ハロゲン原子で置換されていないホスフェート化合物の具体例としては、トリフェニルホスフェートおよびトリ(2,6-キシリル)ホスフェートなどのモノホスフェート化合物、並びにレゾルシノールビスジ(2,6-キシリル)ホスフェートを主体とするホスフェートオリゴマー、4,4-ジヒドロキシジフェニルビス(ジフェニルホスフェート)を主体とするホスフェートオリゴマー、およびビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)を主体とするリン酸エステルオリゴマーが好適である(ここで主体とするとは、重合度の異なる他の成分を少量含んでよいことを示し、より好適には前記式(1)におけるn=1の成分が80重量%以上、より好ましくは85重量%以上、更に好ましくは90重量%以上含有されることを示す。)

20

有機リン系難燃剤の配合量は、A成分100重量部に対し、好ましくは0.01~20重量部、より好ましくは2~15重量部、さらに好ましくは2~10重量部である。

## 【0074】

(D成分：強化充填材)

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には強化充填材として板状無機充填材(D-1成分)および繊維状無機充填材(D-2成分)からなる群より選ばれる少なくとも1種の強化充填材を配合することができる。しかしながら本発明の樹脂組成物は外観が求められるため、強化充填材としては形状の小さい珪酸塩鉱物系充填材もしくはガラス系充填材が好ましい。かかる珪酸塩鉱物系充填材としてはタルク、マスコバイトマイカ、合成フッ素マイカ、スメクタイト、およびワラストナイトが好適に例示される。ガラス系充填材としてはガラス繊維、ガラスフレーク、およびガラスミルドファイバーなどが例示される。珪酸塩鉱物系フィラーおよびガラス系フィラーは、これらの表面に酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、および酸化ケイ素などの金属酸化物コートされた充填材も利用できる。

30

## 【0075】

前記強化充填材は、予め各種の表面処理剤で表面処理されていてもよい。かかる表面処理剤としては、シランカップリング剤(アルキルアルコキシシランやポリオルガノヒドロジェンシロキサンなどを含む)、高級脂肪酸エステル、酸化合物(例えば、亜リン酸、リン酸、カルボン酸、およびカルボン酸無水物など)並びにワックスなどの各種表面処理剤で表面処理されていてもよい。さらに各種樹脂、高級脂肪酸エステル、およびワックスなどの集束剤で造粒し顆粒状とされていてもよい。

40

強化充填材はA成分100重量部に対し、好ましくは1~100重量部、より好ましくは1~60重量部、さらに好ましくは5~30重量部である。

## 【0076】

(E成分：芳香族ポリカーボネート系樹脂以外の熱可塑性樹脂)

本発明の樹脂組成物には、A成分の芳香族ポリカーボネート樹脂の一部に代えて、他の熱可塑性樹脂(E成分)を本発明の効果を発揮する範囲において、少割合使用することもできる。他の熱可塑性樹脂の含有量は、A成分100重量部に対し、好ましくは1~50重量部、より好ましくは1~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部、特に好ましくは1~5重量部である。

50

## 【0077】

芳香族ポリカーボネート系樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、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樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル/スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリメタクリレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、イソブチレン/イソブレンゴム、スチレン/ブタジエンゴム、エチレン/プロピレンゴム、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、コアシェル型のエラストマーであるMBS（メタクリル酸メチル/ステレン/ブタジエン）ゴム、MAS（メタクリル酸メチル/アクリロニトリル/スチレン）ゴム等が挙げられ、これらの中でもポリエステル樹脂および/またはABS樹脂が好ましく用いられる。

10

## 【0078】

（その他の添加剤について）

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、上記A成分～E成分以外にも、通常ポリカーボネート樹脂に配合される各種の添加剤が配合されることができる。

## 【0079】

（I）リン系安定剤

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、加水分解性を促進させない程度において、リン系安定剤が配合されることが好ましい。かかるリン系安定剤は製造時または成形加工時の熱安定性を向上させ、機械的特性、色相、および成形安定性を向上させる。リン系安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸およびこれらのエステル、並びに第3級ホスフィンなどが例示される。

20

## 【0080】

具体的にはホスファイト化合物としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリス(ジエチルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-iso-プロピルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-n-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

30

40

## 【0081】

更に他のホスファイト化合物としては二価フェノール類と反応し環状構造を有するものも使用できる。例えば、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイトなどを挙げるることができる。

50

## 【 0 0 8 2 】

ホスフェート化合物としては、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリプトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどを挙げることができ、好ましくはトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートである。

## 【 0 0 8 3 】

ホスホナイト化合物としては、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-n-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト等があげられ、テトラキス(ジ-tert-ブチルフェニル)-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(ジ-tert-ブチルフェニル)-フェニル-フェニルホスホナイトが好ましく、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-フェニル-フェニルホスホナイトがより好ましい。かかるホスホナイト化合物は上記アルキル基が2以上置換したアリール基を有するホスファイト化合物との併用可能であり好ましい。

## 【 0 0 8 4 】

ホスホネイト化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、およびベンゼンホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。

## 【 0 0 8 5 】

第3級ホスフィンとしては、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリアミルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、ジフェニルオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリナフチルホスフィン、およびジフェニルベンジルホスフィンなどが例示される。特に好ましい第3級ホスフィンは、トリフェニルホスフィンである。

## 【 0 0 8 6 】

上記リン系安定剤は、1種のみならず2種以上を混合して用いることができる。上記リン系安定剤の中でもトリメチルホスフェートに代表されるアルキルホスフェート化合物が配合されることが好ましい。またかかるアルキルホスフェート化合物と、ホスファイト化合物および/またはホスホナイト化合物との併用も好ましい態様である。

## 【 0 0 8 7 】

## (II) ヒンダードフェノール系安定剤

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、更にヒンダードフェノール系安定剤を配合することができる。かかる配合は例えば成形加工時の色相悪化や長期間の使用における色相の悪化などを抑制する効果が発揮される。ヒンダードフェノール系安定剤としては、例えば、トコフェロール、ブチルヒドロキシトルエン、シナピルアルコール、ビタミンE、n-オクタデシル-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,

10

20

30

40

50

6 - ジ - tert - ブチル - 4 - ( N , N - ジメチルアミノメチル ) フェノール、 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、 2 , 2 ' - メチレンビス ( 4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール )、 2 , 2 ' - メチレンビス ( 4 - エチル - 6 - tert - ブチルフェノール )、 4 , 4 ' - メチレンビス ( 2 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノール )、 2 , 2 ' - メチレンビス ( 4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール )、 2 , 2 ' - ジメチレン - ビス ( 6 - - メチル - ベンジル - p - クレゾール )、 2 , 2 ' - エチリデン - ビス ( 4 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノール )、 2 , 2 ' - ブチリデン - ビス ( 4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール )、 4 , 4 ' - ブチリデンビス ( 3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール )、 トリエチレングリコール - N - ビス - 3 - ( 3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) プロピオネート、 1 , 6 - ヘキサンジオールビス [ 3 - ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ]、 ビス [ 2 - tert - ブチル - 4 - メチル 6 - ( 3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル ) フェニル ] テレフタレート、 3 , 9 - ビス { 2 - [ 3 - ( 3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) プロピオニルオキシ ] - 1 , 1 , - ジメチルエチル } - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ [ 5 , 5 ] ウンデカン、 4 , 4 ' - チオビス ( 6 - tert - ブチル - m - クレゾール )、 4 , 4 ' - チオビス ( 3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール )、 2 , 2 ' - チオビス ( 4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール )、 ビス ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) スルフィド、 4 , 4 ' - ジ - チオビス ( 2 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノール )、 4 , 4 ' - トリ - チオビス ( 2 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノール )、 2 , 2 - チオジエチレンビス - [ 3 - ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ]、 2 , 4 - ビス ( n - オクチルチオ ) - 6 - ( 4 - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - tert - ブチルアニリノ ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 N , N ' - ヘキサメチレンビス - ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナミド )、 N , N ' - ビス [ 3 - ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオニル ] ヒドラジン、 1 , 1 , 3 - トリス ( 2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル ) ブタン、 1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) ベンゼン、 トリス ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) イソシアヌレート、 トリス ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) イソシアヌレート、 1 , 3 , 5 - トリス ( 4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル ) イソシアヌレート、 1 , 3 , 5 - トリス 2 [ 3 ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオニルオキシ ] エチルイソシアヌレート、 およびテトラキス [ メチレン - 3 - ( 3 ' , 5 ' - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ] メタンなどが例示される。これらはいずれも入手容易である。上記ヒンダードフェノール系安定剤は、単独でまたは 2 種以上を組合せて使用することができる。

#### 【 0 0 8 8 】

リン系安定剤およびヒンダードフェノール系安定剤の配合量は、 A 成分 1 0 0 重量部に対し、好ましくは 0 . 0 0 0 1 ~ 1 重量部、より好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 重量部、さらに好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 0 . 3 重量部である。

#### 【 0 0 8 9 】

( I I I ) 前記以外の熱安定剤

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、前記リン系安定剤およびヒンダードフェノール系安定剤以外の他の熱安定剤を配合することもできる。かかる他の熱安定剤としては、例えば 3 - ヒドロキシ - 5 , 7 - ジ - tert - ブチル - フラン - 2 - オンと o - キシレンとの反応生成物に代表されるラクトン系安定剤が好適に例示される。かかる安定剤の詳細は特開平 7 - 2 3 3 1 6 0 号公報に記載されている。かかる化合物は I r g a n o x H P - 1 3 6 ( 商標、 C I B A S P E C I A L T Y C H E M I C A L S 社製 ) として市販され、該化合物を利用できる。更に該化合物と各種のホスファイト化合物お

10

20

30

40

50

よびヒンダードフェノール化合物を混合した安定剤が市販されている。例えば前記社製の I r g a n o x H P - 2 9 2 1 が好適に例示される。ラクトン系安定剤の配合量は、A成分100重量部に対して好ましくは0.0005~0.05重量部、より好ましくは0.001~0.03重量部である。

【0090】

またその他の安定剤としては、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、およびグリセロール-3-ステアリルチオプロピオネートなどのイオウ含有安定剤が例示される。かかるイオウ含有安定剤の配合量は、A成分100重量部に対して好ましくは0.001~0.1重量部、より好ましくは0.01~0.08重量部である。

10

【0091】

(IV) 紫外線吸収剤

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物においては、耐光性を付与することを目的として紫外線吸収剤の配合も可能である。

紫外線吸収剤としては、具体的にはベンゾフェノン系では、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシトリハイドライドイトベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-ソジウムスルホキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、および2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノンなどが例示される。

20

【0092】

紫外線吸収剤としては、具体的に、ベンゾトリアゾール系では、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジクミルフェニル)フェニルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-クミル-6-ベンゾトリアゾールフェニル)、2,2'-p-フェニレンビス(1,3-ベンゾオキサジン-4-オン)、および2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、並びに2-(2'-ヒドロキシ-5-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールと該モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体や2-(2'-ヒドロキシ-5-アクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールと該モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体などの2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール骨格を有する重合体などが例示される。

30

40

【0093】

紫外線吸収剤は、具体的に、ヒドロキシフェニルトリアジン系では、例えば、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-メチルオキ

50

シフェノール、2 - ( 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 5 - エチルオキシフェノール、2 - ( 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 5 - プロピルオキシフェノール、および 2 - ( 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 5 - ブチルオキシフェノールなどが例示される。さらに 2 - ( 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 5 - ヘキシルオキシフェノールなど、上記例示化合物のフェニル基が 2 , 4 - ジメチルフェニル基となった化合物が例示される。

【 0 0 9 4 】

紫外線吸収剤は、具体的に環状イミノエステル系では、例えば 2 , 2 ' - p - フェニレンビス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン )、2 , 2 ' - m - フェニレンビス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン )、および 2 , 2 ' - p , p ' - ジフェニレンビス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン ) などが例示される。

10

【 0 0 9 5 】

また紫外線吸収剤としては、具体的にシアノアクリレート系では、例えば 1 , 3 - ビス - [ ( 2 ' - シアノ - 3 ' , 3 ' - ジフェニルアクリロイル ) オキシ ] - 2 , 2 - ビス [ ( 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリロイル ) オキシ ] メチル ) プロパン、および 1 , 3 - ビス - [ ( 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリロイル ) オキシ ] ベンゼンなどが例示される。

【 0 0 9 6 】

さらに上記紫外線吸収剤は、ラジカル重合が可能な単量体化合物の構造をとることにより、かかる紫外線吸収性単量体および/または光安定性単量体と、アルキル ( メタ ) アクリレートなどの単量体とを共重合したポリマー型の紫外線吸収剤であってもよい。前記紫外線吸収性単量体としては、( メタ ) アクリル酸エステルのエステル置換基中にベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格、トリアジン骨格、環状イミノエステル骨格、およびシアノアクリレート骨格を含有する化合物が好適に例示される。

20

【 0 0 9 7 】

前記の中でも紫外線吸収能の点においてはベンゾトリアゾール系およびヒドロキシフェニルトリアジン系が好ましく、耐熱性や色相の点では、環状イミノエステル系およびシアノアクリレート系が好ましい。前記紫外線吸収剤は単独であるいは 2 種以上の混合物で用いてもよい。

30

【 0 0 9 8 】

紫外線吸収剤の配合量は、A 成分 1 0 0 重量部に対して好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 重量部、より好ましくは 0 . 0 2 ~ 2 重量部、さらに好ましくは 0 . 0 3 ~ 1 重量部、最も好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 重量部である。

【 0 0 9 9 】

( V ) 上記以外の他の成分

上記以外にも本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、成形品に種々の機能の付与や特性改善のために、それ自体知られた添加物を少割合配合することができる。これら添加物は本発明の目的を損なわない限り、通常の配合量である。

かかる添加剤としては、摺動剤 ( 例えば P T F E 粒子 )、着色剤 ( 例えばカーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、染料 )、光拡散剤 ( 例えばアクリル架橋粒子、シリコーン架橋粒子、炭酸カルシウム粒子 )、蛍光染料、蛍光増白剤、光安定剤 ( ヒンダードアミン化合物に代表される )、無機系蛍光体 ( 例えばアルミン酸塩を母結晶とする蛍光体 )、帯電防止剤、結晶核剤、無機および有機の抗菌剤、光触媒系防汚剤 ( 例えば微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛 )、離型剤、流動改質剤、ラジカル発生剤、赤外線吸収剤 ( 熱線吸収剤 )、並びにフォトクロミック剤などが挙げられる。

40

【 0 1 0 0 】

< 樹脂組成物の製造方法について >

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造に当たっては、その製造方法は特に限定されるものではない。しかしながらポリテトラフルオロエチレン系混合体の良好な分散を達

50

成するため、本発明の樹脂組成物の好ましい製造方法は、二軸押出機の如き多軸押出機を用いて各成分を熔融混練する方法である。

【0101】

二軸押出機の代表的な例としては、ZSK (Werner & Pfleiderer 社製、商品名) を挙げることができる。同様のタイプの具体例としてはTEX ( (株) 日本製鋼所製、商品名)、TEM (東芝機械 (株) 製、商品名)、KTX ( (株) 神戸製鋼所製、商品名) などを挙げることができる。その他、FCM (Farrel社製、商品名)、Ko-Kneader (Buss社製、商品名)、およびDSM (Krauss-Maffei社製、商品名) などの熔融混練機も具体例として挙げることができる。上記の中でもZSKに代表されるタイプがより好ましい。かかるZSKタイプの二軸押出機においてそのスクリューは、完全噛合い型であり、スクリューは長さとは異なる各種のスクリューセグメント、および幅の異なる各種のニーディングディスク (またそれに相当する混練用セグメント) からなるものである。

10

【0102】

二軸押出機においてより好ましい態様は次の通りである。スクリュー形状は1条、2条、および3条のネジスクリューを使用することができ、特に熔融樹脂の搬送能力やせん断混練能力の両方の適用範囲が広い2条ネジスクリューが好ましく使用できる。二軸押出機におけるスクリューの長さ(L)と直径(D)との比(L/D)は、20~45が好ましく、更に28~42が好ましい。L/Dが大きい方が均質な分散が達成されやすい一方、大きすぎる場合には熱劣化により樹脂の分解が起こりやすい。スクリューには混練性を上げるためのニーディングディスクセグメント (またはそれに相当する混練セグメント) から構成された混練ゾーンを1個所以上有することが必要であり、1~3箇所有することが好ましい。

20

【0103】

更に押出機としては、原料中の水分や、熔融混練樹脂から発生する揮発ガスを脱気できるベントを有するものが好ましく使用できる。ベントからは発生水分や揮発ガスを効率よく押出機外部へ排出するための真空ポンプが好ましく設置される。また押出原料中に混入した異物などを除去するためのスクリーンを押出機ダイス部前のゾーンに設置し、異物を樹脂組成物から取り除くことも可能である。かかるスクリーンとしては金網、スクリーンチェンジャー、焼結金属プレート (ディスクフィルターなど) などを挙げることができる。

30

【0104】

更にB成分~E成分およびその他添加剤 (以下の例示において単に“添加剤”と称する) の押出機への供給方法は特に限定されないが、以下の方法が代表的に例示される。(i) 添加剤をポリカーボネート樹脂とは独立して押出機中に供給する方法。(ii) 添加剤とポリカーボネート樹脂粉末とをスーパーミキサーなどの混合機を用いて予備混合した後、押出機に供給する方法。(iii) 添加剤とポリカーボネート樹脂とを予め熔融混練してマスターペレット化する方法。

【0105】

上記方法(ii)の1つは、必要な原材料を全て予備混合して押出機に供給する方法である。また他の方法は、添加剤が高濃度に配合されたマスター剤を作成し、該マスター剤を独立にまたは残りのポリカーボネート樹脂と更に予備混合した後、押出機に供給する方法である。尚、該マスター剤は、粉末形態および該粉末を圧縮造粒などした形態のいずれも選択できる。また他の予備混合の手段は、例えばナウターミキサー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、および押出混合機などがあるが、スーパーミキサーのような高速攪拌型の混合機が好ましい。更に他の予備混合の方法は、例えばポリカーボネート樹脂と添加剤を溶媒中に均一分散させた溶液とした後、該溶媒を除去する方法である。

40

【0106】

押出機より押出された樹脂は、直接切断してペレット化するか、またはストランドを形

50

成した後かかるストランドをペレタイザーで切断してペレット化される。更に外部の埃などの影響を低減する必要がある場合には、押出機周囲の雰囲気を清浄化することが好ましい。更にかかるペレットの製造においては、光学ディスク用ポリカーボネート樹脂において既に提案されている様々な方法を用いて、ペレットの形状分布の狭小化、ミスカット物の低減、運送または輸送時に発生する微小粉の低減、並びにストランドやペレット内部に発生する気泡（真空気泡）の低減を適宜を行うことができる。これらの処方により成形のハイサイクル化、およびシルバーの如き不良発生割合の低減を行うことができる。またペレットの形状は、円柱、角柱、および球状など一般的な形状を取り得るが、より好適には円柱である。かかる円柱の直径は好ましくは1～5mm、より好ましくは1.5～4mm、さらに好ましくは2～3.3mmである。一方、円柱の長さは好ましくは1～30mm、より好ましくは2～5mm、さらに好ましくは2.5～3.5mmである。

10

## 【0107】

<本発明の樹脂組成物からなる成形品について>

上記の如く得られた本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は通常前記の如く製造されたペレットを射出成形して各種製品を製造することができる。更にペレットを経由することなく、押出機で熔融混練された樹脂を直接シート、フィルム、異型押出成形品、ダイレクトブロー成形品、および射出成形品にすることも可能である。

## 【0108】

かかる射出成形においては、通常の成形方法だけでなく、適宜目的に応じて、射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出成形、発泡成形（超臨界流体の注入によるものを含む）、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形などの射出成形法を用いて成形品を得ることができる。これら各種成形法の利点は既に広く知られるところである。また成形はコールドランナー方式およびホットランナー方式のいずれも選択することができる。

20

## 【0109】

また本発明の樹脂組成物は、押出成形により各種異形押出成形品、シート、およびフィルムなどの形で利用することもできる。またシート、フィルムの成形にはインフレーション法や、カレンダー法、キャスト法なども使用可能である。さらに特定の延伸操作をかけることにより熱収縮チューブとして成形することも可能である。また本発明の樹脂組成物を回転成形やブロー成形などにより成形品とすることも可能である。

30

## 【0110】

これにより優れた外観および衝撃強度、熱安定性、耐加水分解性を有するポリカーボネート樹脂組成物の成形品が提供される。即ち、本発明によれば、(A)芳香族ポリカーボネート系樹脂(A成分)100重量部に対して、(B)分岐状ポリテトラフルオロエチレン粒子および有機系重合体からなるポリテトラフルオロエチレン系混合体(B成分)0.01～6重量部、並びに(C)難燃剤(C成分)0.01～20重量部からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を熔融成形してなる成形品が提供される。

## 【0111】

更に本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形品には、各種の表面処理を行うことが可能である。ここでいう表面処理とは、蒸着（物理蒸着、化学蒸着など）、メッキ（電気メッキ、無電解メッキ、熔融メッキなど）、塗装、コーティング、印刷などの樹脂成形品の表層上に新たな層を形成させるものであり、通常のポリカーボネート樹脂に用いられる方法が適用できる。表面処理としては、具体的には、ハードコート、撥水・撥油コート、紫外線吸収コート、赤外線吸収コート、並びにメタライジング（蒸着など）などの各種の表面処理が例示される。

40

## 【発明の効果】

## 【0112】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、外観、滴下防止性能、衝撃強度、および耐加水分解性に優れることから、各種電子・電気機器、OA機器、車両部品、機械部品

50

、その他農業資材、搬送容器、遊戯具および雑貨などの各種用途に有用であり、その奏する産業上の効果は格別である。

【発明を実施するための形態】

【0113】

本発明者が現在最良と考える本発明の形態は、前記の各要件の好ましい範囲を集約したものとなるが、例えば、その代表例を下記の実施例中に記載する。もちろん本発明はこれらの形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0114】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。なお、評価は下記の方法によった。

(1) 難燃性：UL規格94の垂直燃焼試験を、厚み0.8mm、1.0mm、1.3mm、1.5mmおよび2.0mmで行いその等級を評価した。

【0115】

(2) 外観評価：得られたペレットを120℃で6時間熱風乾燥機により乾燥した後、射出成形機（住友重機械工業（株）SG-150U）を用いてシリンダー温度280℃、金型温度70℃で厚さ2mmの成形板（長さ40mm×幅50mm）を成形し、パーズ直後から10ショット目までを廃棄し、11ショット目を表面状態（表面のスジ発生有無）評価用に使用した。なお評価は下記の基準に従って実施した。

○：スジ発生無      △：ややスジ発生有      ×：スジ発生有

【0116】

(3) 熱安定性：

(i) 分子量低下量（ $M_v$ ）の測定

得られたペレットを120℃で6時間熱風乾燥機により乾燥した後、射出成形機（住友重機械工業（株）SG-150U）を用いてシリンダー温度280℃、金型温度70℃で厚さ2mmの成形板（長さ40mm×幅50mm）を作成した。かかる成形板を20ショット連続成形した後、計量が完了した状態で射出シリンダーを後退させてシリンダー内で熔融樹脂を10分間滞留させた。かかる滞留後に再度同様の条件で4ショットの成形を行った。かかる成形によりシリンダ内で滞留された樹脂組成物の成形板を作成した。またペレットの粘度平均分子量を本文記載の方法により測定した。一方、滞留後の4ショット目の成形板の粘度平均分子量も同様に測定した。かかるペレットの分子量から滞留後の成形板の分子量を差し引いた値を $M_v$ として評価した。かかる $M_v$ が少ないほど熱安定性が良好といえる。

【0117】

(4) 耐加水分解性

得られたペレットを120℃で6時間熱風乾燥機により乾燥した後、射出成形機（住友重機械工業（株）SG-150U）を用いてシリンダー温度280℃、金型温度70℃で厚さ2mmの成形板（長さ40mm×幅50mm）を作成した。評価はパーズ直後から10ショット目までを廃棄し、11ショット目の成形板を耐加水分解性評価用に使用した。耐加水分解性は、プレッシャークッカー（平山製作所プレッシャークッカーpc-305III/V）を用いて、特定処理条件下（処理温度：120℃、処理湿度：100%、処理時間：48時間）で試験を行い、処理後の成形板の粘度平均分子量を本文記載の方法により測定した。一方、処理前の成形板の粘度平均分子量も同様に測定した。かかる処理前の成形板の分子量から処理後の成形板の分子量を差し引いた値を $M_v$ として評価した。かかる $M_v$ が少ないほど耐加水分解性が良好といえる。

【0118】

[実施例1～48、および比較例1～19]

ビスフェノールAとホスゲンから界面縮重合法により製造されたポリカーボネート樹脂パウダーに、表1～表6記載の各種添加剤を各配合量で配合し、ブレンダーにて混合した後、ベント式二軸押出機（（株）日本製鋼所製：TEX30（完全かみ合い、同方向回転、2条ネジスクリュー））を用いて熔融混練しペレットを得た。添加剤はそれぞれ配合

10

20

30

40

50

量の10倍の濃度で予めポリカーボネート樹脂パウダーとの予備混合物をヘンシェルミキサーを用いて作成した後、ブレンダーによる全体の混合を行った。押出条件は吐出量20kg/h、スクリー回転数150rpm、ベントの真空度3kPaであり、また押出温度は第1供給口からダイス部分まで260とした。各樹脂組成物の評価結果を表1～表6に示した。

## 【0119】

なお、表1～表6中記号表記の各成分の内容は下記の通りである。

## (A成分)

PC-1:ビスフェノールAおよび末端停止剤としてp-tert-ブチルフェノール、並びにホスゲンから界面重縮合法で合成した直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂パウダー(帝人化成(株)製:パンライトL-1225WS(商品名)、粘度平均分子量20,900)

10

PC-2:ビスフェノールAおよび末端停止剤としてp-tert-ブチルフェノール、並びにホスゲンから界面重縮合法で合成した直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂パウダー(帝人化成(株)製:L-1225WX(商品名)、粘度平均分子量19,700)

## 【0120】

## (B成分)

B-1:SN3300B7(商品名)(Shine polymer社製、該ポリテトラフルオロエチレン系混合体は、懸濁重合にて製造された分岐状ポリテトラフルオロエチレン粒子とスチレン-アクリロニトリル共重合体粒子の混合物(ポリテトラフルオロエチレン含有量50重量%))

20

B-2:SN3306(商品名)(Shine polymer社製、該ポリテトラフルオロエチレン系混合体は、懸濁重合にて製造された分岐状ポリテトラフルオロエチレン粒子とメタクリル酸メチル-スチレン共重合体粒子の混合物(ポリテトラフルオロエチレン含有量50重量%))

## (B成分の比較用)

B-3:SN3307(商品名)(Shine polymer社製、該ポリテトラフルオロエチレン系混合体は、懸濁重合にて製造された直鎖状ポリテトラフルオロエチレン粒子とスチレン-アクリロニトリル共重合体粒子の混合物(ポリテトラフルオロエチレン含有量50重量%))

30

B-4:Blendex449(商品名)(Cronpton製、該ポリテトラフルオロエチレン系混合体は、乳化重合にて製造された直鎖状ポリテトラフルオロエチレン粒子とスチレン-アクリロニトリル共重合体粒子からなる混合物(ポリテトラフルオロエチレン含有量50重量%))

B-5:ポリフロンMPA FA500(商品名)(ダイキン工業(株)製、ポリテトラフルオロエチレン)

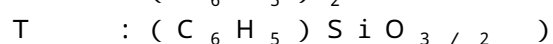
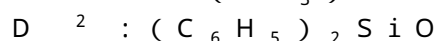
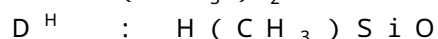
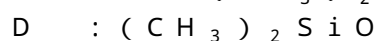
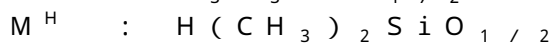
## 【0121】

## (C成分)

C-1:メガファックF-114P(商品名)(大日本インキ化学(株)製パーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩)

40

C-2:下記の製法にて作成したシリコン化合物(示性式: $M_2 D^H_2 D_1 D^2_3$ 、Si-H量が $0.21 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 、芳香族基量が49重量%、平均重合度が8.0。なお、上記示性式における各記号は以下のシロキサン単位を表し、各記号の係数(下付文字)は1分子中における各シロキサン単位の数(重合度)を示す。



50

〔製造方法〕攪拌機、冷却装置、温度計を取り付けた1 Lフラスコに水301.9 gとトルエン150 gを仕込み、内温5℃まで冷却した。滴下ロートにトリメチルクロロシラン21.7 g、メチルジクロロシラン23.0 g、ジメチルジクロロシラン12.9およびジフェニルジクロロシラン76.0の混合物を仕込み、フラスコ内へ攪拌しながら2時間かけて滴下した。この間、内温を20℃以下に維持するよう、冷却を続けた。滴下終了後、さらに内温20℃で攪拌を4時間続けて熟成した後、静置して分離した塩酸水層を除去し、10%炭酸ナトリウム水溶液を添加して5分間攪拌後、静置して分離した水層を除去した。その後、さらにイオン交換水で3回洗浄し、トルエン層が中性になったことを確認した。このトルエン溶液を減圧下内温120℃まで加熱してトルエンと低沸点物を除去した後、濾過により不溶物を取り除いてシリコン化合物C-2を得た。

10

C-3：ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)を主成分とするリン酸エステル(大八化学工業(株)製：CR-741(商品名))

C-4：ハロゲン系難燃剤(テトラプロモビスフェノールAからの芳香族ポリカーボネートトリゴマー)(帝人化成(株)製：ファイヤガードFG-7000(商品名))

【0122】

(D成分)

D-1：ECS 03T-511(商品名)(日本電気硝子(株)製ガラスファイバー、直径13μm、カット長3mm)

D-2：PEF-301S(商品名)(日東紡(株)製ガラスミルドファイバー、直径9μm、数平均繊維長30μm)

20

D-3：CSG 3PA-830(商品名)(日東紡績(株)製扁平断面チョップドガラス繊維、長径28μm、短径7μm、カット長3mm、エポキシ系集束剤)

D-4：Upn HS-T0.8(商品名)(林化成工業(株)製タルク、板状、平均粒子径2μm)

【0123】

(E成分)

E-1：SXH330(商品名)(日本A&L(株)製ABS樹脂 プタジエンゴム成分約18重量%、乳化重合品)

E-2：AT-08(商品名)(日本A&L(株)製ABS樹脂 プタジエンゴム成分約18重量%、塊状重合品)

30

E-3：700FP(商品名)(ウインテックポリマー(株)製ポリブチレンテレフタレート樹脂)

E-4：TR8580(商品名)(帝人(株)製ポリエチレンテレフタレート樹脂)

E-5：メタブレンC-223A(商品名)(三菱レイヨン(株)製コア-シェルグラフト共重合体、コアがポリブタジエン70重量%、シェルがスチレンおよびメチルメタクリレートであるグラフト共重合体、平均ゴム粒子径が270nm)

【0124】

(その他)

SL：リケマールSL900(商品名)(理研ビタミン(株)製飽和脂肪酸エステル系離型剤)

40

EW：リケスターEW-400(商品名)(理研ビタミン(株)製ペンタエリスリトールテトラステアレートの主成分とする脂肪酸エステル系離型剤)

TMP：TMP(商品名)(大八化学工業(株)製リン系安定剤)

AY：AY43-048(商品名)(東レ・ダウ・コーニング(株)製イソブチルトリメトキシシラン)

【0125】

【 表 1 】

組成	単位	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	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A成分	PC-1																
	PC-2							100									
	B-1	0.05	0.1	0.1	0.2	0.4	0.8	0.8	1.0								0.05
B成分	B-2																
	C-1	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0	
	C-2										0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
C成分	C-3																0.5
	EW	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	TMP	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
その他		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	200
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
特性	熱安定性	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	外観評価	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	耐加水分解性 ΔMv	300	400	500	500	600	700	700	800	800	300	400	500	500	600	700	800
	0.8mmt	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-0
	1.0mmt	V-2	V-2	V-2	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-2	V-1	V-0	V-0	V-2
難燃性	1.3mmt	V-2	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2
	1.5mmt	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

		単位	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	
組成	A成分		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	B成分		0.05	0.1	0.2	0.4	0.8					0.2	0.2	0.4	0.4	0.8		
	C成分	C-1	重量部	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.4	0.8						0.8
		C-2		1	1	1	1	1	1	1	1	1						
		C-3											5	10	5	10	15	15
	その他		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
特性	熱安定性		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
	外観評価		200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	400	300	500	600	600	
	耐加水分解性ΔMv	0.8mmt	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		1.0mmt	-	400	500	700	800	800	400	500	700	800	800	1200	900	1300	1700	1700
		1.3mmt	-	V-2	V-2	V-2	V-0	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-2	V-2	V-2	V-1	V-0	V-0
		1.5mmt	-	V-2	V-2	V-0	V-0	V-2	V-2	V-2	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
	難燃性		-	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
		-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	
組成	A成分	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	B成分	B-3	0.05	0.1	0.1	0.2	0.2	0.8			
		B-4							0.05		
		B-5									
		C成分	0.05	0.05	0.05	0.05		0.05	0.05	0.05	0.05
	その他	C-1			1						
		C-2					10				
		C-3									
		EW	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	特性	TMP	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
熱安定性			100	100	200	100	100	100	100	100	100
		外觀評価	○	○	○	○	○	○	○	×	×
耐加水分解性 ΔMv			300	400	500	500	1200	800	1300	700	1000
		0.8mmt	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-1	V-2	V-2	V-2
		1.0mmt	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-2	V-2	V-2
		1.3mmt	V-2	V-2	V-2	V-2	V-0	V-0	V-2	V-2	V-0
1.5mmt		V-2	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-0	

【 0 1 2 8 】

10

20

30

【 表 4 】

		実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	
組成	A成分	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	B成分	B-1	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.2	0.2	0.4	0.8	0.8
		B-2				0.8										
	C成分	C-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05					
		C-3														
	D成分	D-1	10	10	20	20						10	10	10	10	15
		D-2			10	10						5	10			
		D-3					10	20						10	10	10
		D-4							5	10	15					
	その他	SL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		TMP	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
		AY							0.5	0.5	0.5					
	特性	熱安定性	500	500	1000	1000	600	1100	600	1200	1600	600	1200	1400	1400	1600
		外觀評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		耐加水分解性 ΔMv	800	900	1100	1100	900	1200	800	900	1000	1100	1200	1400	1500	1600
1.3mmt		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
1.5mmt		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
難燃性	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

【表 5】

			単位	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
組成	A成分	PC-1	重量部	100	100	100	100	100	100	100
		B成分		B-3	0.8	0.8	0.8	0.8		
	B-4							0.8		
	B-5								0.4	0.4
	C成分	C-1		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
		C-3								10
	D成分	D-1		10	20			10	10	10
		D-2			10	10				
		D-3				20				
		D-4					15			
その他	SL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
	TMP	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		
	AY				0.5					
特性	熱安定性		-	500	1000	1100	1200	600	500	1400
	外観評価		-	○	○	○	○	○	×	×
	耐加水分解性 ΔMv		-	800	1100	1200	1000	2500	900	1500
	難燃性	1.3mmt	-	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
		1.5mmt	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

10

【 0 1 3 0 】

【表 6】

			単位	実施例46	実施例47	実施例48	比較例17	比較例18	比較例19
組成	A成分	PC-1	重量部	100	100	100	100	100	100
		B成分		B-1	1.0	1.0	0.7		
	B-3						1.0		0.7
	B-4							1.0	
	C成分	C-3		18	18		18	18	
		C-4				11			11
	E成分	E-1		20			20	20	
		E-2			20				
		E-3				6			6
		E-4				17			17
E-5		2	2		2	2			
その他	SL	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
	TMP	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		
特性	熱安定性		-	1800	1500	2000	1800	1800	2000
	外観評価		-	○	○	○	○	○	○
	耐加水分解性 ΔMv		-	1900	1700	1500	1900	2200	1500
	難燃性	1.3mmt	-	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-2
		2.0mmt	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

20

30

【 0 1 3 1 】

上記表 1 ~ 表 6 から明らかなように、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は難燃性、外観および滴下防止性能、衝撃強度に優れ、更に優れた熱安定性と耐加水分解性を有するが分かる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-128439(JP,A)  
特開平10-338814(JP,A)  
特開2005-068379(JP,A)  
特開2009-114364(JP,A)  
特表2011-521048(JP,A)  
国際公開第2009/145340(WO,A1)  
国際公開第2009/139534(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08K 3/00-13/08  
C08L 1/00-101/14