

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-509077

(P2005-509077A)

(43) 公表日 平成17年4月7日(2005.4.7)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 69/00
C08G 64/04
C08K 3/38
C08K 5/053
C08K 5/49

F I

C08L 69/00
C08G 64/04
C08K 3/38
C08K 5/053
C08K 5/49

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 029

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-544132 (P2003-544132)
(86) (22) 出願日 平成14年10月29日 (2002.10.29)
(85) 翻訳文提出日 平成16年5月12日 (2004.5.12)
(86) 國際出願番号 PCT/US2002/034785
(87) 國際公開番号 WO2003/042305
(87) 國際公開日 平成15年5月22日 (2003.5.22)
(31) 優先権主張番号 10/015,049
(32) 優先日 平成13年11月12日 (2001.11.12)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、リバーロード、1番
(74) 代理人 100093908
弁理士 松本 研一
(74) 代理人 100105588
弁理士 小倉 博
(74) 代理人 100106541
弁理士 伊藤 信和
(74) 代理人 100129779
弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】難燃性樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

(i) 1種以上の芳香族ポリカーボネート、(ii) 1種以上のシリコーン源、(iii) 1種以上のホウ素源、並びに(iv) 適宜、ドリップ防止剤、ポリカーボネート樹脂以外の第二の熱可塑性樹脂、及びゴム改質グラフトコポリマーからなる群から選択される1種以上を含んでなる難燃性樹脂組成物が開示される。また、前記組成物の製造方法も開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 1種以上の芳香族ポリカーボネート、
 (ii) 1種以上のシリコーン源、
 (iii) 1種以上のホウ素源、並びに
 (iv) 適宜、ドリップ防止剤、ポリカーボネート樹脂以外の第二の熱可塑性樹脂、及びゴム改質グラフトコポリマーからなる群から選択される1種以上を含んでなる難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】

芳香族ポリカーボネートが、6 - ヒドロキシ - 1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 10
 3 , 3 - トリメチルインダン、4 , 4 - (3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキシリデン)ジフェノール、1 , 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)シクロヘキサン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、4 , 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル)プロパン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - エチルフェニル)プロパン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピルフェニル)プロパン、2 , 4 - ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(2 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシ - 5 - ニトロフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチル - 3 - メトキシフェニル)メタン、1 , 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1 , 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 2 - クロロフェニル)エタン、2 , 2 - ビス(3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルプロパン、3 , 5 , 3 , 20
 5 - テトラクロロ - 4 , 4 - ジヒドロキシフェニル)プロパン、2 , 4 - ジヒドロキシフェニルスルホン、2 , 6 - ジヒドロキシナフタレン、6 , 6 - ジヒドロキシ - 3 , 3 , 3 , 3 - テトラメチル - 1 , 1 - スピロビインダン、ヒドロキノン、レゾルシノール、C₁₋₃アルキル置換レゾルシノール、3 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 5 - オール及び1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 3 - トリメチルインダン - 5 - オールからなる群から選択される1種以上の二価フェノールから導かれる構造単位を含む、請求項1記載の組成物。 30

【請求項 3】

二価フェノールがビスフェノールAからなる、請求項2記載の組成物。

【請求項 4】

シリコーン源が、シロキサン構造単位を第二の非ケイ素含有ポリマー由来の構造単位と共に含むコポリマー、ヒドロキシ末端ポリ(ジオルガノシロキサン)、並びに1以上のケイ素原子、1以上の芳香族部分及び1以上のヒドロキシ基を含む分子量約500未満の非ポリマー分子からなる群から選択される1種以上からなる、請求項1記載の組成物。

【請求項 5】

シリコーン源が、ポリジメチルシロキサンの構造単位をビスフェノールAポリカーボネートの構造単位と共に含むコポリマーからなる、請求項4記載の組成物。 40

【請求項 6】

シリコーン源が、ポリ(ジメチルシロキサン)構造単位を含むヒドロキシ末端ポリマーである、請求項4記載の組成物。

【請求項 7】

シリコーン源が、組成物全体の重量を基準にして約0.1~約10wt%の範囲内の量で存在する、請求項4記載の組成物。

【請求項 8】

ホウ素源が、ホウ酸、酸化ホウ素及びリン酸ホウ素からなる群から選択される1種以上である、請求項1記載の組成物。

【請求項 9】

ホウ素源が、組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 10 wt % の範囲内の量で存在する、請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】

さらに 1 種以上のドリップ防止剤を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 11】

ドリップ防止剤が 1 種以上のフルオロポリマーからなる、請求項 10 記載の組成物。

【請求項 12】

フルオロポリマーが、組成物全体の重量を基準にして約 0.01 ~ 約 2 wt % の範囲内の量で存在する、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 13】

フルオロポリマーがポリテトラフルオロエチレンからなる、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 14】

フルオロポリマーが、組成物の 1 種以上の他の樹脂成分中におけるコンセントレートとして組成物に添加される、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 15】

さらに、ポリカーボネート樹脂ではなく、約 25 を超える T_g を示す第二の熱可塑性樹脂の 1 種以上を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 16】

第二の熱可塑性樹脂が、ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及び $C_1 \sim C_{12}$ アルキル(メタ)アクリレートモノマーからなる群から選択される 1 種以上のモノマーから導かれる構造単位を含む、請求項 15 記載の組成物。

【請求項 17】

第二の熱可塑性樹脂が、スチレン及びアクリロニトリルから導かれる構造単位を含む、請求項 16 記載の組成物。

【請求項 18】

第二の熱可塑性樹脂が、組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 35 wt % の範囲内の量で存在する、請求項 15 記載の組成物。

【請求項 19】

さらに、連続硬質熱可塑性樹脂相中に分散した不連続ゴム相を含み、硬質熱可塑性樹脂相の少なくとも一部がゴム相に対して化学的にグラフトしている 1 種以上のゴム改質グラフトコポリマーを含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 20】

ゴム相が 25 以下のガラス転移温度を有する、請求項 19 記載の組成物。

【請求項 21】

ゴムが、1,3-ブタジエン、イソブレン又はブチルアクリレートの 1 種以上から導かれる構造単位を含む、請求項 20 記載の組成物。

【請求項 22】

硬質熱可塑性樹脂が約 25 を超えるガラス転移温度を有し、硬質熱可塑性樹脂相の約 10 ~ 約 90 wt % がゴム相に対して化学的にグラフトしている、請求項 19 記載の組成物。

【請求項 23】

ゴム相がポリブタジエンゴム、ポリ(スチレン-ブタジエン)ゴム、ポリ(ブチルアクリレート)ゴム又はエチレン-プロピレン-ジエン改質ゴムからなり、硬質熱可塑性樹脂相がスチレン-アクリロニトリルコポリマーからなる、請求項 19 記載の組成物。

【請求項 24】

ゴム改質グラフトコポリマーが、組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 35 wt % の範囲内の量で存在する、請求項 19 記載の組成物。

【請求項 25】

さらに、第二の熱可塑性樹脂の 1 種以上及び 1 種以上のゴム改質グラフトコポリマーを含み、

10

20

30

40

50

第二の熱可塑性樹脂が約25℃を超えるT_gを示すと共にポリカーボネート樹脂ではなく、

ゴム改質グラフトコポリマーが連続硬質熱可塑性樹脂相中に分散した不連続ゴム相を含み、硬質熱可塑性樹脂相の少なくとも一部がゴム相に対して化学的にグラフトしている、請求項1記載の組成物。

【請求項26】

第二の熱可塑性樹脂がスチレン及びアクリロニトリルから導かれる構造単位を含み、ゴム改質グラフトコポリマーのゴム相がポリブタジエンゴム又はポリ(スチレン-ブタジエン)ゴムからなり、硬質熱可塑性樹脂相がスチレン-アクリロニトリルコポリマーからなる、請求項25記載の組成物。

10

【請求項27】

さらに、2以上のヒドロキシ基を有する1種以上の多官能性アルコールを含む、請求項1記載の組成物。

【請求項28】

多官能性アルコールが、マンニトール、ソルビトール、フルクトース、グルコース、ペンタエリトリトール、シクロデキストリン、スクロース、ガラクトース、マルトース、リボース及びキシリトールからなる群から選択される、請求項27記載の組成物。

【請求項29】

多官能性アルコールが、組成物全体の重量を基準にして約0.1～約10wt%の範囲内の量で存在する、請求項27記載の組成物。

20

【請求項30】

さらに、リン酸エステル、チオリン酸エステル、ホスホン酸エステル、チオホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、チオホスフィン酸エステル、ホスフィン類、トリフェニルホスフィン、ホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、トリス(2-シアノエチル)ホスフィンオキシド、チオホスフィンオキシド及びホスホニウム塩からなる群から選択される1種以上のポリマー状又は非ポリマー状有機リン化合物を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項31】

リン化合物が芳香族リン酸エステルである、請求項30記載の組成物。

30

【請求項32】

芳香族リン酸エステルが、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択される、請求項31記載の組成物。

【請求項33】

リン化合物が、組成物全体の重量を基準にして約0.5～約15wt%の範囲内の量で存在する、請求項30記載の組成物。

【請求項34】

(v) 約88～約98wt%の範囲内の量で存在するビスフェノールAポリカーボネート、

、

(vi) ポリジメチルシロキサン構造単位をビスフェノールAポリカーボネート構造単位と共に含むコポリマー、及びヒドロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン)からなる群から選択され、約0.4～約3wt%の範囲内の量で存在する1種以上のシリコーン源、並びに

40

(vii) ホウ酸、酸化ホウ素及びリン酸ホウ素からなる群から選択され、約0.2～約2wt%の範囲内の量で存在する1種以上のホウ素源(すべての量は組成物全体の重量を基準にしている)

を含んでなる難燃性樹脂組成物。

【請求項35】

さらに、組成物全体の重量を基準にして約0.1～約1wt%の範囲内の量で存在するポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項34記載の組成物。

50

【請求項 3 6】

(viii) 約 6.5 ~ 約 8.4 wt % の範囲内の量で存在するビスフェノール A ポリカーボネート、

(ix) 約 1.0 ~ 約 1.8 wt % の範囲内の量で存在するスチレン - アクリロニトリルコポリマー、

(x) ポリジメチルシロキサン構造単位をビスフェノール A ポリカーボネート構造単位と共に含むコポリマー、及びヒドロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン)からなる群から選択され、約 0.4 ~ 約 3 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上のシリコーン源、並びに

(xi) ホウ酸、酸化ホウ素及びリン酸ホウ素からなる群から選択され、約 0.2 ~ 約 2 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上のホウ素源(すべての量は組成物全体の重量を基準にしている) 10

を含んでなる難燃性樹脂組成物。

【請求項 3 7】

さらに、組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 1 wt % の範囲内の量で存在するポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項 3 6 記載の組成物。

【請求項 3 8】

さらに、マンニトール、ソルビトール、フルクトース及びペンタエリトリトールからなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約 0.5 ~ 約 3.5 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上の多官能性アルコールを含む、請求項 3 6 記載の組成物。 20

【請求項 3 9】

さらに、

(a) 組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 1 wt % の範囲内の量で存在するポリテトラフルオロエチレン、及び

(b) マンニトール、ソルビトール、フルクトース及びペンタエリトリトールからなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約 0.5 ~ 約 3.5 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上の多官能性アルコールを含む、請求項 3 6 記載の組成物。 30

【請求項 4 0】

(xii) 約 6.5 ~ 約 8.4 wt % の範囲内の量で存在するビスフェノール A ポリカーボネート、

(xiii) ポリブタジエン又はポリ(スチレン - ブタジエン)ゴムとスチレン - アクリロニトリルコポリマーとを含み、約 2 ~ 約 1.4 wt % の範囲内の量で存在するゴム改質グラフトコポリマー、

(xiv) ポリジメチルシロキサン構造単位をビスフェノール A ポリカーボネート構造単位と共に含むコポリマー、及びヒドロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン)からなる群から選択され、約 0.4 ~ 約 3 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上のシリコーン源、並びに

(xv) ホウ酸、酸化ホウ素及びリン酸ホウ素からなる群から選択され、約 0.2 ~ 約 2 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上のホウ素源(すべての量は組成物全体の重量を基準にしている) 40

を含んでなる難燃性樹脂組成物。

【請求項 4 1】

さらに、組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 1 wt % の範囲内の量で存在するポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項 4 0 記載の組成物。

【請求項 4 2】

さらに、マンニトール、ソルビトール、フルクトース及びペンタエリトリトールからなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約 0.5 ~ 約 3.5 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上の多官能性アルコールを含む、請求項 4 0 記載の組成物。

【請求項 4 3】

さらに、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(50

ジフェニルホスフェート) 及びビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約2～約6wt%の範囲内の量で存在する1種以上の芳香族リン酸エステルを含む、請求項40記載の組成物。

【請求項44】

さらに、

マンニトール、ソルビトール、フルクトース及びペントエリトリトールからなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約0.5～約3.5wt%の範囲内の量で存在する1種以上の多官能性アルコール、並びに

トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約2～約6wt%の範囲内の量で存在する1種以上の芳香族リン酸エステルを共に含む、請求項40記載の組成物。
10

【請求項45】

(xvi) 約6.5～約8.4wt%の範囲内の量で存在するビスフェノールAポリカーボネート、

(xvii) 約1.0～約1.8wt%の範囲内の量で存在するスチレン-アクリロニトリルコポリマー、

(xviii) ポリブタジエン又はポリ(スチレン-ブタジエン)ゴムとスチレン-アクリロニトリルコポリマーとを含み、約2～約1.4wt%の範囲内の量で存在するゴム改質グラフトコポリマー、
20

(xix) ポリジメチルシロキサン構造単位をビスフェノールAポリカーボネート構造単位と共に含むコポリマー、及びヒドロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン)からなる群から選択され、約0.4～約3wt%の範囲内の量で存在する1種以上のシリコーン源、並びに

(xx) ホウ酸、酸化ホウ素及びリン酸ホウ素からなる群から選択され、約0.2～約2wt%の範囲内の量で存在する1種以上のホウ素源(すべての量は組成物全体の重量を基準にしている)

を含んでなる難燃性樹脂組成物。

【請求項46】

さらに、組成物全体の重量を基準にして約0.1～約1wt%の範囲内の量で存在するポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項45記載の組成物。
30

【請求項47】

さらに、マンニトール、ソルビトール、フルクトース及びペントエリトリトールからなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約0.5～約3.5wt%の範囲内の量で存在する1種以上の多官能性アルコールを含む、請求項45記載の組成物。

【請求項48】

さらに、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約2～約6wt%の範囲内の量で存在する1種以上の芳香族リン酸エステルを含む、請求項45記載の組成物。
40

【請求項49】

さらに、

マンニトール、ソルビトール、フルクトース及びペントエリトリトールからなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約0.5～約3.5wt%の範囲内の量で存在する1種以上の多官能性アルコール、並びに

トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約2～約6wt%の範囲内の量で存在する1種以上の芳香族リン酸エステルを共に含む、請求項45記載の組成物。

【請求項50】

(i) 1種以上の芳香族ポリカーボネート、

(ii) 1種以上のシリコーン源、

(iii) 1種以上のホウ素源、並びに

(iv) 適宜、ドリップ防止剤、ポリカーボネート樹脂以外の第二の熱可塑性樹脂、及びゴム改質グラフトコポリマーからなる群から選択される1種以上を含む難燃性樹脂組成物の製造方法であって、

成分のブレンドを形成するのに適した条件下で組成物の成分を配合して混合し、次いで適宜、こうして形成した組成物を粉粒体の状態にすることを含んでなる方法。

【請求項 5 1】

芳香族ポリカーボネートが、6 - ヒドロキシ - 1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 10
 3 , 3 - トリメチルインダン、4 , 4 - (3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキシリデン)
)ジフェノール、1 , 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)シクロヘキサン
 、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、4 , 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)
 ヘプタン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル)プロパン、
 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 - 3 - エチルフェニル)プロパン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピルフェニル)プロパン、2 , 4 - ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(2 -
 ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシ - 5 - ニトロフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチル - 3 -
 メトキシフェニル)メタン、1 , 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1 , 1 -
 ビス(4 - ヒドロキシ - 2 - クロロフェニル)エタン、2 , 2 - ビス(3 - フェニル - 4 -
 ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタ
 ン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルプロパン、3 , 5 , 3 ,
 5 - テトラクロロ - 4 , 4 - ジヒドロキシフェニル)プロパン、2 , 4 - ジヒドロ
 キシフェニルスルホン、2 , 6 - ジヒドロキシナフタレン、6 , 6 - ジヒドロキシ - 3
 , 3 , 3 , 3 - テトラメチル - 1 , 1 - スピロビインダン、ヒドロキノン、レゾル
 シノール、C₁₋₃アルキル置換レゾルシノール、3 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 ,
 1 , 3 - トリメチルインダン - 5 - オール及び1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3
 , 3 - トリメチルインダン - 5 - オールからなる群から選択される1種以上の二価フェノ
 ノールから導かれる構造単位を含む、請求項 5 0 記載の方法。 30

【請求項 5 2】

二価フェノールがビスフェノールAからなる、請求項 5 1 記載の方法。

【請求項 5 3】

シリコーン源が、シロキサン構造単位を第二の非ケイ素含有ポリマー由来の構造単位と共に含むコポリマー、ヒドロキシ末端ポリ(ジオルガノシロキサン)、並びに1以上のケイ素原子、1以上の芳香族部分及び1以上のヒドロキシ基を含む分子量約500未満の非ポリマー分子からなる群から選択される1種以上からなる、請求項 5 0 記載の方法。

【請求項 5 4】

シリコーン源が、ポリジメチルシロキサンの構造単位をビスフェノールAポリカーボネートの構造単位と共に含むコポリマーからなる、請求項 5 3 記載の方法。 40

【請求項 5 5】

シリコーン源が、ポリ(ジメチルシロキサン)構造単位を含むヒドロキシ末端ポリマーである、請求項 5 3 記載の方法。

【請求項 5 6】

シリコーン源が、組成物全体の重量を基準にして約0.1~約10wt%の範囲内の量で存在する、請求項 5 3 記載の方法。

【請求項 5 7】

ホウ素源が、ホウ酸、酸化ホウ素及びリン酸ホウ素からなる群から選択される1種以上である、請求項 5 0 記載の方法。

【請求項 5 8】

ホウ素源が、組成物全体の重量を基準にして約 0 . 1 ~ 約 1 0 w t % の範囲内の量で存在する、請求項 5 7 記載の方法。

【請求項 5 9】

さらに 1 種以上のドリップ防止剤を含む、請求項 5 0 記載の方法。

【請求項 6 0】

ドリップ防止剤が 1 種以上のフルオロポリマーからなる、請求項 5 9 記載の方法。

【請求項 6 1】

フルオロポリマーが、組成物全体の重量を基準にして約 0 . 0 1 ~ 約 2 w t % の範囲内の量で存在する、請求項 6 0 記載の方法。

【請求項 6 2】

フルオロポリマーがポリテトラフルオロエチレンからなる、請求項 5 8 記載の方法。

【請求項 6 3】

フルオロポリマーが、組成物の 1 種以上の他の樹脂成分中におけるコンセントレートとして組成物に添加される、請求項 5 8 記載の方法。

【請求項 6 4】

さらに、ポリカーボネート樹脂ではなく、約 2 5 を超える T_g を示す第二の熱可塑性樹脂の 1 種以上を含む、請求項 5 0 記載の方法。

【請求項 6 5】

第二の熱可塑性樹脂が、ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及び $C_{1 \sim 12}$ アルキル(メタ)アクリレートモノマーからなる群から選択される 1 種以上のモノマーから導かれる構造単位を含む、請求項 6 4 記載の方法。

【請求項 6 6】

第二の熱可塑性樹脂が、スチレン及びアクリロニトリルから導かれる構造単位を含む、請求項 6 5 記載の方法。

【請求項 6 7】

第二の熱可塑性樹脂が、組成物全体の重量を基準にして約 0 . 1 ~ 約 3 5 w t % の範囲内の量で存在する、請求項 6 4 記載の方法。

【請求項 6 8】

さらに、連続硬質熱可塑性樹脂相中に分散した不連続ゴム相を含み、硬質熱可塑性樹脂相の少なくとも一部がゴム相に対して化学的にグラフトしている 1 種以上のゴム改質グラフトコポリマーを含む、請求項 5 0 記載の方法。

【請求項 6 9】

ゴム相が 2 5 以下のガラス転移温度を有する、請求項 6 8 記載の方法。

【請求項 7 0】

ゴムが、1 , 3 - ブタジエン、イソブレン又はブチルアクリレートの 1 種以上から導かれる構造単位を含む、請求項 6 9 記載の方法。

【請求項 7 1】

硬質熱可塑性樹脂が約 2 5 を超えるガラス転移温度を有し、硬質熱可塑性樹脂相の約 1 0 ~ 約 9 0 w t % がゴム相に対して化学的にグラフトしている、請求項 6 8 記載の方法。

【請求項 7 2】

ゴム相がポリブタジエンゴム、ポリ(スチレン - ブタジエン)ゴム、ポリ(ブチルアクリレート)ゴム又はエチレン - プロピレン - ジエン改質ゴムからなり、硬質熱可塑性樹脂相がスチレン - アクリロニトリルコポリマーからなる、請求項 6 8 記載の方法。

【請求項 7 3】

ゴム改質グラフトコポリマーが、組成物全体の重量を基準にして約 0 . 1 ~ 約 3 5 w t % の範囲内の量で存在する、請求項 6 8 記載の方法。

【請求項 7 4】

さらに、第二の熱可塑性樹脂の 1 種以上及び 1 種以上のゴム改質グラフトコポリマーを含み、

第二の熱可塑性樹脂が約 2 5 を超える T_g を示すと共にポリカーボネート樹脂ではな

く、

ゴム改質グラフトコポリマーが連続硬質熱可塑性樹脂相中に分散した不連続ゴム相を含み、硬質熱可塑性樹脂相の少なくとも一部がゴム相に対して化学的にグラフトしている、請求項 50 記載の方法。

【請求項 75】

第二の熱可塑性樹脂がスチレン及びアクリロニトリルから導かれる構造単位を含み、ゴム改質グラフトコポリマーのゴム相がポリブタジエンゴム又はポリ(スチレン-ブタジエン)ゴムからなり、硬質熱可塑性樹脂相がスチレン-アクリロニトリルコポリマーからなる、請求項 74 記載の方法。

【請求項 76】

さらに、2以上のヒドロキシ基を有する1種以上の多官能性アルコールを含む、請求項 50 記載の方法。

【請求項 77】

多官能性アルコールが、マンニトール、ソルビトール、フルクトース、グルコース、ペンタエリトリトール、シクロデキストリン、スクロース、ガラクトース、マルトース、リボース及びキシリトールからなる群から選択される、請求項 76 記載の方法。

【請求項 78】

多官能性アルコールが、組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 1.0 wt % の範囲内の量で存在する、請求項 76 記載の方法。

【請求項 79】

さらに、リン酸エステル、チオリン酸エステル、ホスホン酸エステル、チオホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、チオホスフィン酸エステル、ホスフィン類、トリフェニルホスフィン、ホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、トリス(2-シアノエチル)ホスフィンオキシド、チオホスフィンオキシド及びホスホニウム塩からなる群から選択される1種以上のポリマー状又は非ポリマー状有機リン化学種を含む、請求項 50 記載の方法。

【請求項 80】

リン化学種が芳香族リン酸エステルである、請求項 79 記載の方法。

【請求項 81】

芳香族リン酸エステルが、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノール A ビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択される、請求項 80 記載の方法。

【請求項 82】

リン化学種が、組成物全体の重量を基準にして約 0.5 ~ 約 1.5 wt % の範囲内の量で存在する、請求項 79 記載の方法。

【請求項 83】

(v) 約 8.8 ~ 約 9.8 wt % の範囲内の量で存在するビスフェノール A ポリカーボネート

、
(vi) ポリジメチルシロキサン構造単位をビスフェノール A ポリカーボネート構造単位と共に含むコポリマー、及びヒドロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン)からなる群から選択され、約 0.4 ~ 約 3 wt % の範囲内の量で存在する1種以上のシリコーン源、並びに

(vii) ホウ酸、酸化ホウ素及びリン酸ホウ素からなる群から選択され、約 0.2 ~ 約 2 wt % の範囲内の量で存在する1種以上のホウ素源(すべての量は組成物全体の重量を基準にしている)

を含む難燃性樹脂組成物の製造方法であって、

成分のブレンドを形成するのに適した条件下で組成物の成分を配合して混合し、次いで適宜、こうして形成した組成物を粉粒体の状態にすることを含んでなる方法。

【請求項 84】

さらに、組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 1 wt % の範囲内の量で存在するボ

10

20

30

40

50

リテトラフルオロエチレンを含む、請求項 8 3 記載の方法。

【請求項 8 5】

(viii) 約 6.5 ~ 約 8.4 wt % の範囲内の量で存在するビスフェノール A ポリカーボネート、

(ix) 約 1.0 ~ 約 1.8 wt % の範囲内の量で存在するスチレン - アクリロニトリルコポリマー、

(x) ポリジメチルシロキサン構造単位をビスフェノール A ポリカーボネート構造単位と共に含むコポリマー、及びヒドロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン)からなる群から選択され、約 0.4 ~ 約 3 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上のシリコーン源、並びに

(xi) ホウ酸、酸化ホウ素及びリン酸ホウ素からなる群から選択され、約 0.2 ~ 約 2 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上のホウ素源(すべての量は組成物全体の重量を基準にしている)

を含む難燃性樹脂組成物の製造方法であって、

成分のブレンドを形成するのに適した条件下で組成物の成分を配合して混合し、次いで適宜、こうして形成した組成物を粉粒体の状態にすることを含んでなる方法。

【請求項 8 6】

さらに、組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 1 wt % の範囲内の量で存在するポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項 8 5 記載の方法。

【請求項 8 7】

さらに、マンニトール、ソルビトール、フルクトース及びペンタエリトリトールからなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約 0.5 ~ 約 3.5 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上の多官能性アルコールを含む、請求項 8 5 記載の方法。

【請求項 8 8】

さらに、

(a) 組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 1 wt % の範囲内の量で存在するポリテトラフルオロエチレン、及び

(b) マンニトール、ソルビトール、フルクトース及びペンタエリトリトールからなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約 0.5 ~ 約 3.5 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上の多官能性アルコールを含む、請求項 8 5 記載の方法。

【請求項 8 9】

(xii) 約 6.5 ~ 約 8.4 wt % の範囲内の量で存在するビスフェノール A ポリカーボネート、

(xiii) ポリブタジエン又はポリ(スチレン - ブタジエン)ゴムとスチレン - アクリロニトリルコポリマーとを含み、約 2 ~ 約 1.4 wt % の範囲内の量で存在するゴム改質グラフトコポリマー、

(xiv) ポリジメチルシロキサン構造単位をビスフェノール A ポリカーボネート構造単位と共に含むコポリマー、及びヒドロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン)からなる群から選択され、約 0.4 ~ 約 3 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上のシリコーン源、並びに

(xv) ホウ酸、酸化ホウ素及びリン酸ホウ素からなる群から選択され、約 0.2 ~ 約 2 wt % の範囲内の量で存在する 1 種以上のホウ素源(すべての量は組成物全体の重量を基準にしている)

を含む難燃性樹脂組成物の製造方法であって、

成分のブレンドを形成するのに適した条件下で組成物の成分を配合して混合し、次いで適宜、こうして形成した組成物を粉粒体の状態にすることを含んでなる方法。

【請求項 9 0】

さらに、組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 1 wt % の範囲内の量で存在するポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項 8 9 記載の方法。

【請求項 9 1】

10

20

30

40

50

さらに、マンニトール、ソルビトール、フルクトース及びペンタエリトリトールからなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約0.5～約3.5wt%の範囲内の量で存在する1種以上の多官能性アルコールを含む、請求項8.9記載の方法。

【請求項9.2】

さらに、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約2～約6wt%の範囲内の量で存在する1種以上の芳香族リン酸エステルを含む、請求項8.9記載の方法。

【請求項9.3】

さらに、

マンニトール、ソルビトール、フルクトース及びペンタエリトリトールからなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約0.5～約3.5wt%の範囲内の量で存在する1種以上の多官能性アルコール、並びに

トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約2～約6wt%の範囲内の量で存在する1種以上の芳香族リン酸エステルを共に含む、請求項8.9記載の方法。

【請求項9.4】

(xvi) 約6.5～約8.4wt%の範囲内の量で存在するビスフェノールAポリカーボネット、

(xvii) 約1.0～約1.8wt%の範囲内の量で存在するスチレン-アクリロニトリルコポリマー、

(xviii) ポリブタジエン又はポリ(スチレン-ブタジエン)ゴムとスチレン-アクリロニトリルコポリマーとを含み、約2～約1.4wt%の範囲内の量で存在するゴム改質グラフトコポリマー、

(xix) ポリジメチルシロキサン構造単位をビスフェノールAポリカーボネット構造単位と共に含むコポリマー、及びヒドロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン)からなる群から選択され、約0.4～約3wt%の範囲内の量で存在する1種以上のシリコーン源、並びに

(xx) ホウ酸、酸化ホウ素及びリン酸ホウ素からなる群から選択され、約0.2～約2wt%の範囲内の量で存在する1種以上のホウ素源(すべての量は組成物全体の重量を基準にしている)

を含む難燃性樹脂組成物の製造方法であって、

成分のブレンドを形成するのに適した条件下で組成物の成分を配合して混合し、次いで適宜、こうして形成した組成物を粉粒体の状態にすることを含んでなる方法。

【請求項9.5】

さらに、組成物全体の重量を基準にして約0.1～約1wt%の範囲内の量で存在するポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項9.4記載の方法。

【請求項9.6】

さらに、マンニトール、ソルビトール、フルクトース及びペンタエリトリトールからなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約0.5～約3.5wt%の範囲内の量で存在する1種以上の多官能性アルコールを含む、請求項9.4記載の方法。

【請求項9.7】

さらに、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約2～約6wt%の範囲内の量で存在する1種以上の芳香族リン酸エステルを含む、請求項9.4記載の方法。

【請求項9.8】

さらに、

マンニトール、ソルビトール、フルクトース及びペンタエリトリトールからなる群から

10

20

30

40

50

選択され、組成物全体の重量を基準にして約0.5～約3.5wt%の範囲内の量で存在する1種以上の多官能性アルコール、並びに

トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)からなる群から選択され、組成物全体の重量を基準にして約2～約6wt%の範囲内の量で存在する1種以上の芳香族リン酸エステルを共に含む、請求項9～4記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1種以上の芳香族ポリカーボネート、1種以上のシリコーン源、1種以上のホウ素源、並びに適宜、ドリップ防止剤、ポリカーボネート樹脂以外の第二の熱可塑性樹脂、及びゴム改質グラフトコポリマーからなる群から選択される1種以上を含んでなる難燃性樹脂組成物に関する。 10

【背景技術】

【0002】

芳香族ポリカーボネート樹脂を含む組成物の難燃性を改良するための様々な方法が文献に記載されている。通例、これらの方では、環境に有害な可能性があるハロゲン化難燃剤、或いは例えば耐熱特性の低下など、ブレンドの物理的性質に悪影響を及ぼすリン酸エステル系難燃剤のいずれかが使用される。他の望ましい性質を悪化させずに良好な難燃性をもたらす芳香族ポリカーボネート含有組成物では、ハロゲン化難燃剤又はリン酸エステル難燃剤の量を排除又は低減させる方法が必要である。本願出願人の米国特許第5714550号でShawは、様々なタイプのポリマー状シロキサン化合物及び1種以上のホウ素化合物を含む難燃性ポリアミド-ポリフェニレンエーテル組成物を開示した。ポリカーボネートを含む組成物に適用可能な難燃剤系を開発することが、今なお必要とされている。 20

【特許文献1】米国特許第5714550号

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

本発明者らは、(i)1種以上の芳香族ポリカーボネート、(ii)1種以上のシリコーン源、(iii)1種以上のホウ素源、並びに(iv)適宜、ドリップ防止剤、ポリカーボネート樹脂以外の第二の熱可塑性樹脂、及びゴム改質グラフトコポリマーからなる群から選択される1種以上を含んでなる難燃性樹脂組成物を発見した。また、前記組成物の製造方法も開示される。本発明のその他様々な特徴、態様及び利点は、以下の説明及び特許請求の範囲を参照することでさらに明らかになろう。 30

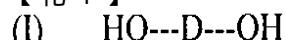
【発明を実施するための最良の形態】

【0004】

本発明の難燃性樹脂組成物は、1種以上の芳香族ポリカーボネート樹脂を含んでなる。本発明で使用するのに適した芳香族ポリカーボネート樹脂は、1種以上の二価フェノールから導かれる構造単位及びカーボネート前駆体を含む。好適な二価フェノールには、下記式(I)で表されるものがある。 40

【0005】

【化1】

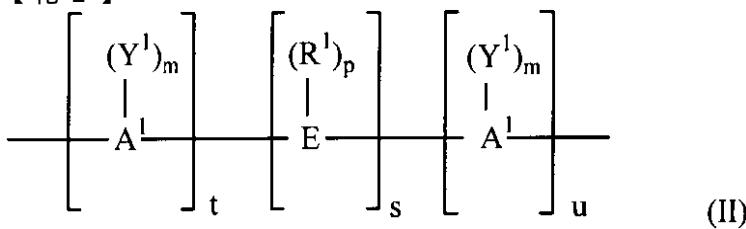


【0006】

式中、Dは二価芳香族基である。様々な実施形態で、Dは下記式(II)の構造を有する。

【0007】

【化2】



【0008】

式中、 A^1 はフェニレン、ビフェニレン、ナフチレンなどの芳香族基を表す。一部の実施形態で、Eは、特に限定されないがメチレン、エチレン、エチリデン、プロピレン、プロピリデン、イソプロピリデン、ブチレン、ブチリデン、イソブチリデン、アミレン、アミリデン、イソアミリデンを始めとするアルキレン基又はアルキリデン基であり得る。Eがアルキレン基又はアルキリデン基である場合、芳香族結合、第三アミノ結合、エーテル結合、カルボニル結合、ケイ素含有結合、硫黄含有結合（特に限定されないが、スルフィド、スルホキシド、スルホンを包含する）又はリン含有結合（特に限定されないが、ホスフィニル、ホスホニルを包含する）のような、アルキレン又はアルキリデンと異なる部分で連結された2以上のアルキレン基又はアルキリデン基からなっていてもよい。他の実施形態で、Eは、特に限定されないがシクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン、メチルシクロヘキシリデン、2-[2.2.1]-ビシクロヘプチリデン、ネオペンチリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデン、アダマンチリデンを始めとする脂環式基、スルフィド、スルホキシド又はスルホンのような硫黄含有結合、ホスフィニル又はホスホニルのようなリン含有結合、エーテル結合、カルボニル基、第三窒素基、或いはシラン又はシロキシのようなケイ素含有結合であり得る。 R^1 は、水素、或いはアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール又はシクロアルキルのような一価炭化水素基を表す。様々な実施形態で、 R^1 の一価炭化水素基は、例えばジクロロアルキリデンのように、ハロゲン置換（特に、フルオロ置換又はクロロ置換）されたものであり得る。 Y^1 は、特に限定されないがハロゲン（フッ素、臭素、塩素、ヨウ素）を始めとする無機原子、特に限定されないがニトロを始めとする無機基、特に限定されないがアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール又はシクロアルキルのような一価炭化水素基を始めとする有機基、或いはOR²（式中、R²はアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール又はシクロアルキルのような一価炭化水素基である）のようなオキシ基であり得る。 Y^1 は、ポリカーボネートを製造するために使用する反応体及び反応条件に対して不活性であると共に、これらによって影響されないものでありさえすればよい。若干の特定の実施形態で、 Y^1 はハロ基又はC₁~C₆アルキル基からなる。文字「m」は、0から、置換のために利用可能なA¹上の位置の数までの任意の整数を表し、「p」は、0から、置換のために利用可能なE上の位置の数までの整数を表し、「t」は1以上に等しい整数を表し、「s」は0又は1であり、「u」は0を含む任意の整数を表す。

【0009】

上記式(II)で表されるように2以上のY¹置換基が存在する場合、これらは同一のものでも相異なるものでもよい。2以上のR¹置換基が存在する場合、これらは同一のものでも相異なるものでもよい。式(II)中の「s」が0であり、「u」が0でない場合、芳香環はアルキリデン又は他の橋かけ基の介在なしに直接結合する。芳香族残基の2以上の環内炭素原子がY¹及びヒドロキシル基で置換される場合、芳香族残基A¹上のヒドロキシル基及びY¹の位置はオルト位、メタ位又はパラ位に変化し得ると共に、基は隣接関係、非対称関係又は対称関係にあり得る。

【0010】

式(I)の二価フェノールの若干の非限定的実例には、米国特許第4217438号中に名称又は式（一般式若しくは特定式）で開示されているジヒドロキシ置換芳香族炭化水素が含まれる。本発明の一部の実施形態で、二価フェノールは、6-ヒドロキシ-1-

10

20

30

40

50

(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 3 - トリメチルインダン、4 , 4 - (3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキシリデン)ジフェノール、1 , 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)シクロヘキサン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(一般にビスフェノールAとして知られる)、4 , 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル)プロパン、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 - 3 - エチルフェニル)プロパン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピルフェニル)プロパン、2 , 4 - ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(2 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシ - 5 - ニトロフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチル - 3 - メトキシフェニル)メタン、1 , 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1 , 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 2 - クロロフェニル)エタン、2 , 2 - ビス(3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルプロパン、3 , 5 , 3 , 5 - テトラクロロ - 4 , 4 - ジヒドロキシフェニル)プロパン、2 , 4 - ジヒドロキシフェニルスルホン、2 , 6 - ジヒドロキシナフタレン、6 , 6 - ジヒドロキシ - 3 , 3 , 3 , 3 - テトラメチル - 1 , 1 - スピロビインダン(時には「SBI」として知られる)、ヒドロキノン、レゾルシノール、C₁₋₃アルキル置換レゾルシノールを包含する。特定の実施形態では、二価フェノールはビスフェノールAからなる。

10

20

30

40

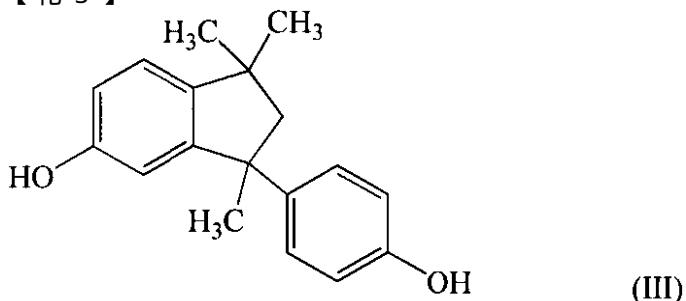
50

【0011】

好適な二価フェノールには、下記式(III)で表されるもの(この化合物は3 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 1 , 3 - トリメチルインダン - 5 - オールである)及び下記式(IV)で表されるもの(この化合物は1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 3 - トリメチルインダン - 5 - オールである)のような、インダン構造単位を含むものも包含される。

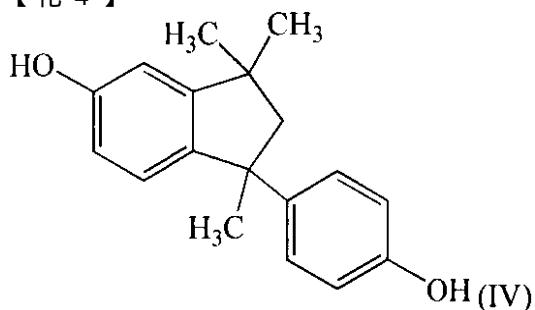
【0012】

【化3】



【0013】

【化4】



【0014】

様々な実施形態で、ポリカーボネートを製造するためのカーボネート前駆体は、1種以上のハロゲン化カルボニル、炭酸エステル又はハロホルメートを包含する。本発明で使用し得るハロゲン化カルボニルは、塩化カルボニル、臭化カルボニル及びこれらの混合物である。本発明で使用し得る典型的な炭酸エステルには、特に限定されないが、ジフェニル

カーボネート、ジ(ハロフェニル)カーボネート、ジ(クロロフェニル)カーボネート、ジ(ブロモフェニル)カーボネート、ジ(トリクロロフェニル)カーボネート、ジ(トリブロモフェニル)カーボネート、ジ(アルキルフェニル)カーボネート、ジ(トリル)カーボネート、ジ(ナフチル)カーボネート、ジ(クロロナフチル)カーボネート、フェニルトリルカーボネート、クロロフェニルクロロナフチルカーボネート、ジ(メチルサリチル)カーボネート及びこれらの混合物を始めとするジアリールカーボネートが含まれる。本発明での使用に適したハロホルメートは、特に限定されないが、ヒドロキノン、ビスフェノールA、3-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,3-トリメチルインダン-5-オール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン-5-オール、4,4-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサンなどのビスクロロホルメートを始めとする二価フェノールのビスハロホルメートと、ヒドロキノン、ビスフェノールA、3-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,3-トリメチルインダン-5-オール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン-5-オール、4,4-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサンなどを含むオリゴマーのような、ビスクロロホルメート末端ポリカーボネートオリゴマーと、特に限定されないが、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びポリエチレングリコールのビスハロホルメートを始めとするグリコール類のビスハロホルメートとを包含する。ハロホルメートの混合物も使用できる。特定の実施形態では、ホスゲンとして知られる塩化カルボニルが使用される。別の特定の実施形態では、ジフェニルカーボネートが使用される。ポリカーボネート樹脂は、例えば、界面重合、エステル交換、溶液重合又は溶融重合のような公知方法で製造される。
10
20
20

【0015】

好適な芳香族ポリカーボネート樹脂には、線状芳香族ポリカーボネート樹脂及び枝分れ芳香族ポリカーボネート樹脂がある。好適な線状芳香族ポリカーボネート樹脂には、例えば、ビスフェノールAポリカーボネート樹脂がある。好適な枝分れポリカーボネートは公知であり、多官能性芳香族化合物を二価フェノール及びカーボネート前駆体と反応させて枝分れポリマーをさせることにより、様々な実施形態で製造される(一般に、米国特許第3544514号、同第3635895号及び同第4001184号を参照されたい)。官能性化合物は一般に芳香族であり、例えば1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、無水トリメリト酸、トリメリト酸、三塩化トリメリチル、4-クロロホルミルタル酸無水物、ピロメリト酸、ピロメリト酸ジアンヒドリド、メリト酸、無水メリト酸、トリメシン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリドのように、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、フェノール基、ハロホルメート基又はこれらの混合物である3以上の官能基を含んでいる。若干の特定の実施形態では、多官能性芳香族化合物は1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、無水トリメリト酸又はトリメリト酸或いはこれらのハロホルメート誘導体である。
30

【0016】

特定の実施形態では、本発明ポリカーボネート樹脂成分は、ビスフェノールA及びホスゲンから導かれる線状ポリカーボネート樹脂である。若干の特定の実施形態では、ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量は、いずれもポリスチレン標準に対しゲルパーキューションクロマトグラフィーで測定して、一実施形態では約10000~約200000グラム/モル(「g/mol」)、別の実施形態では約20000~約100000g/mol、別の実施形態では約40000~約60000g/mol、さらに別の実施形態では約40000~約50000g/molである。かかる樹脂は、いずれも25%の塩化メチレン中で測定して、一実施形態では約0.1~約1.5デシリットル/グラム、別の実施形態では約0.35~約0.9デシリットル/グラム、別の実施形態では約0.4~約0.6デシリットル/グラム
40
50

、さらに別の実施形態では約0.48～約0.54デシリットル／グラムの固有粘度を示す。

【0017】

ポリカーボネート含有ブレンドでは、ある分子量グレードのポリカーボネートを一定比率の相対的に低い分子量グレードの同じポリカーボネートと併用した場合にメルトフロー及び／又は他の物理的性質が向上することがある。したがって本発明は、ただ1種の分子量グレードのポリカーボネートを含む組成物ばかりでなく、2種以上の分子量グレードのポリカーボネートを含む組成物も包含する。2種以上の分子量グレードのポリカーボネートが存在する場合、最低分子量ポリカーボネートの重量平均分子量は、一実施形態では最高分子量ポリカーボネートの重量平均分子量の約10～約95%であり、別の実施形態では約40～約85%であり、さらに別の実施形態では約60～約80%である。ある代表的な非限定的実施形態では、ポリカーボネート含有ブレンドは、（いずれの場合にもポリスチレン標準に対して）約40000～約48000の重量平均分子量を有するポリカーボネートを、約25000～約35000の重量平均分子量を有するポリカーボネートと共に含むものを包含する。2種以上の分子量グレードのポリカーボネートが存在する場合、各種分子量グレードの重量比は、ある分子量グレードが約1～約99部の範囲内にあり、その他分子量グレードが約99～約1部の範囲内にあり得る。一部の実施形態では、2種の分子量グレードのポリカーボネートが使用される。その場合、2種のグレードの重量比は、一実施形態では約99：1～約1：99の範囲内にあり、別の実施形態では約80：20～約20：80の範囲内にあり、さらに別の実施形態では約70：30～約50：50の範囲内にあり得る。すべてのポリカーボネート製造方法がその成分のあらゆる分子量グレードを製造できるわけではないので、本発明は、各ポリカーボネートが異なる製造方法で製造された2種以上の分子量グレードのポリカーボネートを含む組成物を包含する。特定の一実施形態では、本発明は、界面法で製造したポリカーボネートを、溶融法で製造した重量平均分子量の異なるポリカーボネートと共に含む組成物を包含する。

【0018】

本発明の組成物中に存在するポリカーボネートの量は、一実施形態では組成物全体の重量を基準にして約55～約98wt%の範囲内にあり、別の実施形態では約60～約95wt%の範囲内にある。

【0019】

本発明の難燃性樹脂組成物は、適宜、ポリカーボネート樹脂でなく、ポリカーボネート含有組成物中で第二の相を形成する第二の熱可塑性樹脂の1種以上を含み得る。第二の熱可塑性樹脂は1種以上の熱可塑性ポリマーからなると共に、一実施形態では約25を超える、別の実施形態では約90以上、さらに別の実施形態では約100以上のガラス転移温度(T_g)を示す。本明細書中で述べるポリマーの T_g は、(20/分の加熱速度を用い、変曲点での T_g 値を求める)示差走査熱量測定法で測定した T_g 値である。特定の実施形態では、第二の熱可塑性樹脂は、ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及びC₁～C₁₂アルキル(メタ)アクリレートモノマーからなる群から選択される1種以上のモノマーから導かれる構造単位をそれぞれ有する1種以上のポリマーからなる。

【0020】

好適なビニル芳香族モノマーには、例えば、スチレン及び芳香環に結合した1以上のアルキル、アルコキシル、ヒドロキシル又はハロ置換基を有する置換スチレン(例えば、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、トリメチルスチレン、ブチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、p-ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン)、ビニル置換縮合芳香環構造(例えば、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン)、並びにビニル芳香族モノマーの混合物がある。

【0021】

本明細書中で使用する「モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー」という用語は、ただ1つのニトリル基及び1分子当たりただ1つのエチレン性不飽和部位を有するアクリル酸

10

20

30

40

50

化合物を意味し、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及び - クロロアクリロニトリルを包含する。

【0022】

「(メタ)アクリレートモノマー」という用語は、アクリレートモノマー及びメタクリレートモノマーを総称するものである。好適な C₁ ~ C₁₂ アルキル(メタ)アクリレートモノマーには、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートのような C₁ ~ C₁₂ アルキルアクリレートモノマー、並びに、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート及びデシルメタクリレートのような、その C₁ ~ C₁₂ アルキルメタクリレート類似体がある。10

【0023】

特定の実施形態では、第二の熱可塑性樹脂は、1種以上のビニル芳香族モノマー(例えば、スチレン)から導かれる第一の構造単位と、1種以上のモノエチレン性不飽和ニトリルモノマー(例えば、アクリロニトリル)から導かれる第二の構造単位とを有するビニル芳香族ポリマーからなる。第二の熱可塑性樹脂は、スチレンから導かれる構造単位を一部の実施形態では約 55 ~ 約 99 wt %、他の実施形態では約 60 ~ 約 90 wt % 含むと共に、アクリロニトリルから導かれる構造単位を一部の実施形態では約 1 ~ 約 45 wt %、他の実施形態では約 10 ~ 約 40 wt % 含む。特定の実施形態では、第二の熱可塑性樹脂の重量平均分子量はポリスチレン標準に対して約 50000 ~ 約 100000 g/mol である。20

【0024】

第二の熱可塑性樹脂は、樹脂に関する T_g の制限が満たされるならば、例えばモノエチレン性不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸)、ヒドロキシ C₁ ~ C₁₂ アルキル(メタ)アクリレートモノマー(例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート)、C₄ ~ C₁₂ シクロアルキル(メタ)アクリレートモノマー(例えば、シクロヘキシルメタクリレート)、(メタ)アクリルアミドモノマー(例えば、アクリルアミド及びメタクリルアミド)、マレイミドモノマー(例えば、N-アルキルマレイミド、N-アリールマレイミド)、無水マレイン酸、並びにビニルエステル(例えば、ビニルアセテート及びビニルプロピオネート)のような1種以上の他の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーから導かれる構造単位を適宜含み得る。本明細書中で使用する「C₄ ~ C₁₂ シクロアルキル」という用語は、1基当たり 4 ~ 12 の炭素原子を有する環状アルキル置換基を意味し、「(メタ)アクリルアミド」という用語はアクリルアミド及びメタクリルアミドを総称する。30

【0025】

存在する場合、本発明の組成物中に存在する第二の熱可塑性樹脂の量は、一実施形態では組成物全体の重量を基準にして約 0.1 ~ 約 35 wt % の範囲内にあり、別の実施形態では約 0.5 ~ 約 22 wt % の範囲内にあり、別の実施形態では約 1 ~ 約 20 wt % の範囲内にあり、さらに別の実施形態では約 10 ~ 約 18 wt % の範囲内にある。本発明の組成物中に第二の熱可塑性樹脂の1種以上が存在する場合、組成物中に存在するポリカーボネートの量は、一実施形態では組成物全体の重量を基準にして約 50 ~ 約 98 wt % の範囲内にあり、別の実施形態では約 60 ~ 約 95 wt % の範囲内にあり、別の実施形態では約 60 ~ 約 85 wt % の範囲内にあり、さらに別の実施形態では約 65 ~ 約 84 wt % の範囲内にある。40

【0026】

本発明の難燃性樹脂組成物は、適宜、連続硬質熱可塑性樹脂相中に分散した不連続ゴム相を含み、硬質熱可塑性樹脂相の少なくとも一部がゴム相に対して化学的にグラフトしている1種以上のゴム改質グラフトコポリマーを含み得る。以後、ゴム改質グラフトコポリマーを時にはゴム改質熱可塑性樹脂という。一実施形態では、ゴム改質グラフトコポリマーはバルク重合法又は(同義の)塊状重合法で製造されたものからなる。別の実施形態で

10

30

40

50

は、ゴム改質グラフトコポリマーは乳化重合で製造されたものからなる。

【0027】

ゴム相を製造するため使用するのに適したゴムは、一実施形態では25以下、別の実施形態では0以下、さらに別の実施形態では-30以下のガラス転移温度(T_g)を有するものからなる。一実施形態では、ゴムは1種以上の共役ジエンモノマーから導かれる構造単位を有するポリマー(大抵は線状ポリマー)からなる。好適な共役ジエンモノマーには、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ヘプタジエン、メチル-1,3-ヘプタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-エチル-1,3-ペントジエン、1,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、ジクロロブタジエン、プロモブタジエン及びジプロモブタジエン並びに共役ジエンモノマーの混合物がある。特定の実施形態では、共役ジエンモノマーは1,3-ブタジエン又はイソプレンの1種以上である。10

【0028】

ゴムは、適宜、 $C_2 \sim C_8$ オレフィンモノマー、ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及び $C_1 \sim C_{12}$ アルキル(メタ)アクリレートモノマーから選択される1種以上の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーから導かれる構造単位を含み得る。本明細書中で使用する「 $C_2 \sim C_8$ オレフィンモノマー」という用語は、1分子当たり2~8の炭素原子を有すると共に、1分子当たりただ1つのエチレン性不飽和部位を有する化合物を意味する。好適な $C_2 \sim C_8$ オレフィンモノマーには、例えば、エチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン及びヘプテンがある。好適なビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及び $C_1 \sim C_{12}$ アルキル(メタ)アクリレートモノマーは、第二の熱可塑性樹脂の記載に際して上述したものからなる。20

【0029】

特定の実施形態では、ゴムはポリブタジエンホモポリマーである。別の実施形態では、ゴムは、例えばスチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー又はスチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマーのように、1種以上の共役ジエンモノマーから導かれる構造単位と、ビニル芳香族モノマー及びモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーから選択される1種以上のモノマーから導かれる構造単位50重量%(「wt%」)以下とを含むコポリマー(例えば、ブロックコポリマー)である。別の特定の実施形態では、ゴムは、ブタジエンから導かれる構造単位約50~約95wt%と、スチレンから導かれる構造単位約5~約50wt%とを含むスチレン-ブタジエンブロックコポリマーである。別の特定の実施形態では、ゴムはブチルアクリレートから導かれる構造単位を含む。別の特定の実施形態では、ゴムはエチレン-プロピレン-ジエン改質ゴムである。30

【0030】

エラストマー系ゴム相は、ラジカル開始剤、ポリ酸界面活性剤及び(適宜)連鎖移動剤の存在下で水性乳化重合を行い、次いで凝固させてエラストマー相材料の粒子を形成することで製造できる。好適な開始剤には、例えば、有機過酸化物化合物(例えば、過酸化ベンゾイル)、過硫酸塩化合物(例えば、過硫酸カリウム)、アゾニトリル化合物(例えば、2,2-アゾビス-2,3,3-トリメチルブチロニトリル)又はレドックス開始剤系(例えば、クメンヒドロペルオキシド、硫酸第一鉄、ピロリン酸四ナトリウム、及び還元糖又はホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムの組合せ)のような通常のラジカル開始剤がある。好適な連鎖移動剤には、例えば、ノニルメルカプタン又はt-デシルメルカプタンのような $C_9 \sim C_{13}$ アルキルメルカプタン化合物がある。40

【0031】

エラストマー系ゴム相材料の乳化重合粒子は、一実施形態では光透過率で測定して約50~約1000ナノメートル(「nm」)、別の実施形態では約50~約800nm、別の実施形態では100~500nmの重量平均粒度を有する。乳化重合エラストマー粒子の粒度は、適宜、公知技術に従って乳化重合粒子を機械的、コロイド的又は化学的に凝集させることで増大させ得る。

【0032】

硬質熱可塑性樹脂相は、1種以上の熱可塑性ポリマーからなると共に、一実施形態では約25¹⁰を超え、別の実施形態では約90以上、さらに別の実施形態では約100以上のT_gを示す。特定の実施形態では、硬質熱可塑性樹脂相は、C₁～C₁₂アルキル(メタ)アクリレートモノマー、ビニル芳香族モノマー及びモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーからなる群から選択される1種以上のモノマーから導かれる構造単位をそれぞれ有する1種以上のポリマーからなる。

好適なビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及びC₁～C₁₂アルキル(メタ)アクリレートモノマーは、ゴム相の記載に際して上述したものからなる。

【0033】

特定の実施形態では、硬質熱可塑性樹脂相は、1種以上のビニル芳香族モノマー(例えば、スチレン)から導かれる第一の構造単位と、1種以上のモノエチレン性不飽和ニトリルモノマー(例えば、アクリロニトリル)から導かれる第二の構造単位とを有するビニル芳香族ポリマーからなる。硬質相は、スチレンから導かれる構造単位を一部の実施形態では約55～約99wt%、他の実施形態では約60～約90wt%含むと共に、アクリロニトリルから導かれる構造単位を一部の実施形態では約1～約45wt%、他の実施形態では約10～約40wt%含む。

【0034】

ゴム改質グラフトコポリマー中のゴム相の相対量は、一実施形態ではゴム改質グラフトコポリマーの重量を基準にして約2～約70wt%の範囲内にあり、別の実施形態では約6～約65wt%の範囲内にあり、別の実施形態では約8～約50wt%の範囲内にあり、別の実施形態では約10～約40wt%の範囲内にあり、さらに別の実施形態では約12～約24wt%の範囲内にある。硬質熱可塑性樹脂相とゴム相との間で起こるグラフティングの量は、ゴム相の相対量及び組成によって変化する。一実施形態では、約10～約90wt%の硬質熱可塑性樹脂相がゴム相に対して化学的にグラフトしており、約10～約90wt%の硬質熱可塑性樹脂相が「遊離」している(即ち、グラフトしていない)。別の実施形態では、約40～約75wt%の硬質熱可塑性樹脂相がゴム相に対して化学的にグラフトしており、約25～約60wt%の硬質熱可塑性樹脂相が遊離している。

【0035】

様々な実施形態で、ゴム改質熱可塑性樹脂の硬質熱可塑性樹脂相は、(i)ゴム相の存在下で重合を行うことのみ、又は(ii)ゴム相の存在下で重合した硬質熱可塑性ポリマーに1種以上の別途重合した硬質熱可塑性ポリマーを添加することで形成できる。特定の実施形態では、本発明の組成物の粘度をある所望の範囲内に調整するのを助けるため、1種以上の別途重合した硬質熱可塑性ポリマーがゴム相の存在下で重合した硬質熱可塑性ポリマーと配合される。特定の実施形態では、1種以上の別途重合した硬質熱可塑性ポリマーの重量平均分子量は、ポリスチレン標準に対して約50000～約1000000g/molである。

【0036】

別の特定の実施形態では、ゴム改質熱可塑性樹脂は、1種以上の共役ジエンモノマーから導かれる構造単位を有するポリマーからなり、さらに適宜ビニル芳香族モノマー及びモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーから選択される1種以上のモノマーから導かれる構造単位を含むゴム相を含むと共に、硬質熱可塑性樹脂相は、ビニル芳香族モノマー及びモノエチレン性不飽和ニトリルモノマーから選択される1種以上のモノマーから導かれる構造単位を有するポリマーからなる。さらに別の特定の実施形態では、ゴム改質熱可塑性樹脂のゴム相はポリブタジエン又はポリ(スチレン-ブタジエン)ゴムからなり、硬質相はスチレン-アクリロニトリルコポリマーからなる。

【0037】

ゴム改質熱可塑性樹脂のゴム相及び硬質熱可塑性樹脂相のポリマーの各々は、それぞれの相に関するT_gの制限が満たされるならば、例えばモノエチレン性不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸)、ヒドロキシC₁～C₁₂アルキル(メタ)アクリレートモノマー(例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート)、C₄～C₁₂

10

20

30

40

50

シクロアルキル(メタ)アクリレートモノマー(例えば、シクロヘキシリルメタクリレート)、(メタ)アクリルアミドモノマー(例えば、アクリルアミド及びメタクリルアミド)、マレイミドモノマー(例えば、N-アルキルマレイミド、N-アリールマレイミド)、無水マレイン酸、並びにビニルエステル(例えば、ビニルアセテート及びビニルプロピオネート)のような1種以上の他の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーから導かれる構造単位を適宜含み得る。本明細書中で使用する「C₄~C₁₂シクロアルキル」という用語は、1基当たり4~12の炭素原子を有する環状アルキル置換基を意味し、「(メタ)アクリルアミド」という用語はアクリルアミド及びメタクリルアミドを総称する。ゴム改質熱可塑性樹脂のゴム相は、一実施形態では約0.1~約10マイクロメートル(「μm」)、別の実施形態では約0.1~約3.0μm、別の実施形態では約0.2~約2.0μmの粒度を有する。

【0038】

存在する場合、本発明の組成物中に存在するゴム改質グラフトコポリマーの量は、一実施形態では組成物全体の重量を基準にして約0.1~約35wt%の範囲内にあり、別の実施形態では約0.1~約20wt%の範囲内にあり、別の実施形態では約0.2~約16wt%の範囲内にあり、別の実施形態では約0.5~約14wt%の範囲内にあり、さらに別の実施形態では約2~約14wt%の範囲内にある。本発明の組成物中に1種以上のゴム改質グラフトコポリマーが存在する場合、組成物中に存在するポリカーボネートの量は、一実施形態では組成物全体の重量を基準にして約55~約98wt%の範囲内にあり、別の実施形態では約60~約95wt%の範囲内にあり、別の実施形態では約60~約85wt%の範囲内にあり、さらに別の実施形態では約65~約84wt%の範囲内にある。

【0039】

本発明の組成物は、1種以上の芳香族ポリカーボネート樹脂を、適宜ポリカーボネート樹脂以外の第二の熱可塑性樹脂の1種以上と共に、又は1種以上のゴム改質グラフトコポリマーと共に、或いは適宜1種以上のゴム改質グラフトコポリマーとポリカーボネート樹脂以外の第二の熱可塑性樹脂の1種以上との混合物と共に含むものを包含する。一部の実施形態では、本発明の組成物は、1種以上の芳香族ポリカーボネート樹脂を、1種以上のゴム改質グラフトコポリマーとポリカーボネート樹脂以外の第二の熱可塑性樹脂の1種以上との混合物と共に含み得る。この場合、第二の熱可塑性樹脂はゴム改質グラフトコポリマーの硬質熱可塑性樹脂相のモノマー構造単位と同じ過半量のモノマー構造単位を含む。本発明の組成物中にポリカーボネート以外の第二の熱可塑性樹脂もゴム改質グラフトコポリマーも存在しない場合、組成物中に存在するポリカーボネートの量は、一実施形態では組成物全体の重量を基準にして約88~約98wt%の範囲内にあり、別の実施形態では約90~約98wt%の範囲内にある。

【0040】

様々な実施形態で、本発明の難燃性樹脂組成物は1種以上のシリコーン源を含んでなる。一実施形態では、シリコーン源はシロキサン構造単位を第二の非ケイ素含有ポリマー由来の構造単位と共に含むコポリマーである。特定の実施形態では、シロキサン含有コポリマーはポリジオルガノシロキサン構造単位を芳香族ポリカーボネートの構造単位と共に含む(以後時には「P C - シロキサンコポリマー」という)。別の特定の実施形態では、シロキサン含有コポリマーはポリジメチルシロキサンの構造単位をビスフェノールAポリカーボネートの構造単位と共に含む。一部の実施形態では、シロキサン含有コポリマーは1以上のヒドロキシアリール基を末端とするポリジメチルシロキサンから導かれ、前駆体ポリジメチルシロキサンがビスフェノールA含有ポリカーボネート中に重合される。P C - シロキサンコポリマーは、一実施形態では約0.5~約80wt%のポリジオルガノシロキサン、別の実施形態では約1~約60wt%のポリジオルガノシロキサン、別の実施形態では約2~約50wt%のポリジオルガノシロキサン、さらに別の実施形態では約3~約40wt%のポリジオルガノシロキサンを含むブロックコポリマーからなる。P C - シロキサンブロックコポリマーは、一実施形態では約2~約100ジオルガノシロキサン構

10

20

30

40

50

造単位、別の実施形態では約2～約60ジオルガノシロキサン構造単位、さらに別の実施形態では約2～約50ジオルガノシロキサン構造単位の平均ブロック長さを有する。P C - シロキサンコポリマー及びその製造方法は当技術分野で公知であり、米国特許第5530083号、同第5616674号及び同第6072011号のような特許に開示されている。

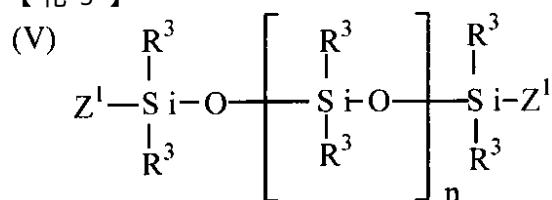
【0041】

別の実施形態では、好適なシリコーン源はポリ(ジオルガノシロキサン)である。ポリ(ジオルガノシロキサン)は、通常、交互に配列したケイ素原子及び酸素原子からなる主鎖を有し、ケイ素原子の位置で各種の有機基で置換されている。様々な実施形態で、ポリ(ジオルガノシロキサン)は下記式(V)で示される構造を有する。

10

【0042】

【化5】



【0043】

式中、各R³は独立にC₁₋₁₅アルキル、C₂₋₁₀アルケニル、C₅₋₁₂シクロアルキル又はアリールを表し、これらの基はハロゲン化(特にフッ素化)されてもよく、Z¹はR³又はOHを表し、「n」はこの化合物が約500～約1500000グラム/モルの公称重量平均分子量を有するような数である。一実施形態では、ポリ(ジオルガノシロキサン)はジメチルシロキサン構造単位を含む。特定の実施形態では、ポリ(ジオルガノシロキサン)はポリ(ジメチルシロキサン)からなる。一部の実施形態では、好適なポリ(ジメチルシロキサン)は約5～約100cSt(センチストークス)の範囲内の粘度を有する。別的好適な実施形態では、ポリ(ジオルガノシロキサン)はジメチルシロキサン構造単位をジフェニルシロキサン又はメチルフェニルシロキサン構造単位と共に含む。

20

【0044】

別の特定の実施形態では、好適なシリコーン源はヒドロキシ末端停止ポリ(ジオルガノシロキサン)であり、式(V)中のZ¹がOHであるように、前記ヒドロキシ基はケイ素に直接結合している。一部の実施形態では、ヒドロキシ末端停止ポリ(ジオルガノシロキサン)はヒドロキシ末端停止ポリ(ジメチルシロキサン)である。好適なヒドロキシ末端停止ポリ(ジオルガノシロキサン)は、一実施形態では約5～約11500cStの範囲内、別の実施形態では約5～約50000cStの範囲内、別の実施形態では約20～約10000cStの範囲内、別の実施形態では約25～約5000cStの範囲内、別の実施形態では約25～約2000cStの範囲内、さらに別の実施形態では約25～約1000cStの範囲内の粘度を有する。

30

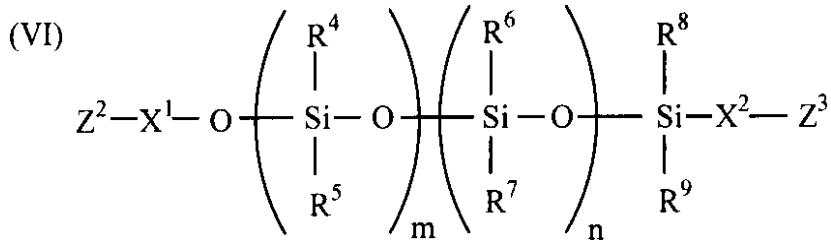
【0045】

下記式(VI)、(VII)及び(VIII)で表されるポリシロキサンを使用することも本発明の技術的範囲に含まれる。

40

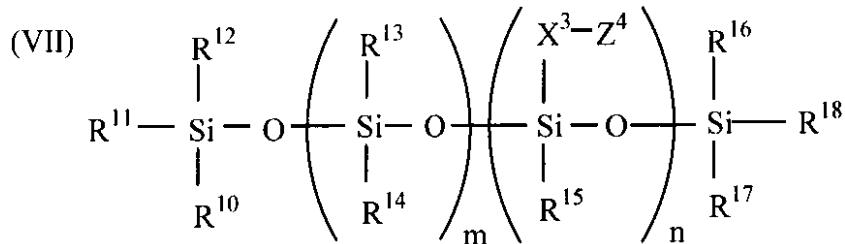
【0046】

【化6】



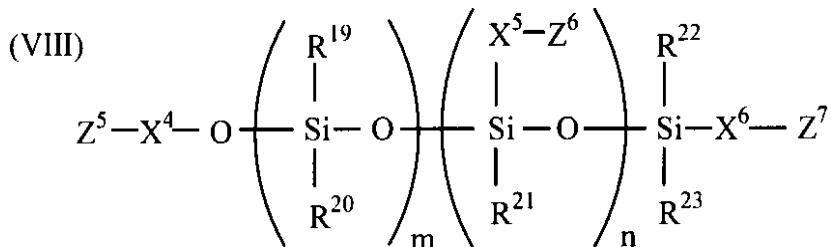
【0047】

【化7】



【0048】

【化8】



【0049】

各式中の「m」+「n」は約5～約2000の値を有し、20の部分 R^4 ～ R^{23} は各々独立に水素原子或いはハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～12のアルキル、アルコキシ、アルケニル、アリール、アラルキル及びアルキルアリールの1種の基を表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 及び X^6 は各々独立にアルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、アラルキレン及びアルキルアリーレンの1種の基を表し、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 及び Z^7 は各々独立に

(a) - $\text{N R}^{24}\text{R}^{25}$ 及び(- $\text{NH-(C H}_2)_k-\text{N R}^{24}\text{R}^{25}$) (式中、 R^{24} 及び R^{25} は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、「k」は1～10の値を有する)、

(b) 脂肪族又は脂環式エポキシド、並びに

(c) カルボン酸基又は無水物基の1種の基を表す。

ただし、官能化ポリ(ジオルガノシロキサン)化合物は、アミン基及びエポキシド基を同時に含んではならず、アミン基及びカルボン酸基を同時に含んではならず、エポキシド基及びカルボン酸基又は無水物基を同時に含んではならない。

【0050】

別の特定の実施形態では、好適なシリコーン源は下記式(IX)で表される。

【0051】

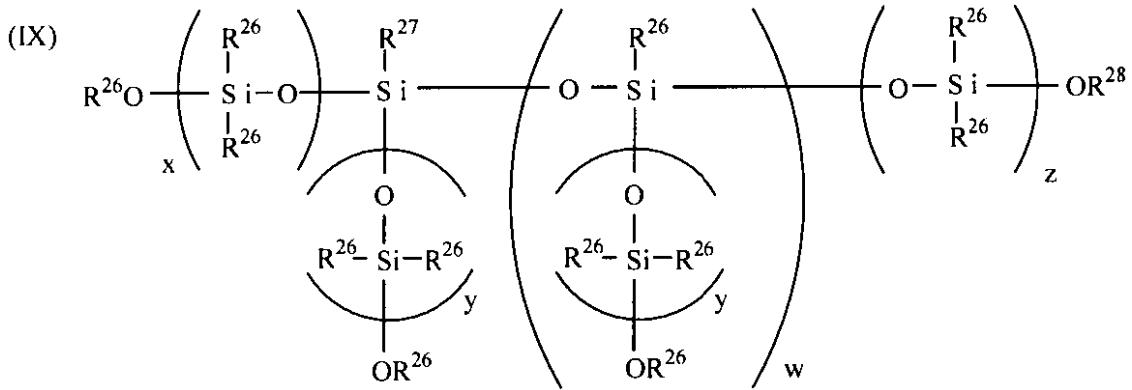
10

20

30

40

【化9】



10

【0052】

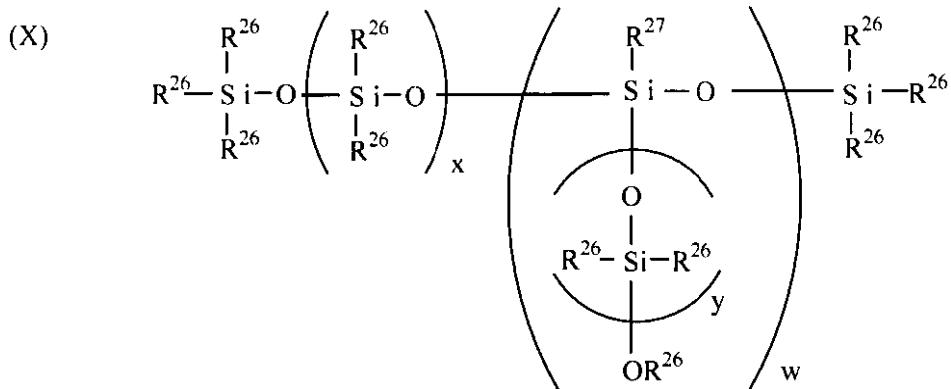
式中、各 R^{26} は独立に $C_{1\sim 5}$ アルキル基であり、 R^{27} は $C_{1\sim 5}$ アルキル基又は $N - (2 - \text{アミノアルキル}) - 3 - \text{アミノアルキル基}$ のような第一若しくは第二アミノ基である。特定の実施形態では、 R^{26} はメチル基である。様々な実施形態で、 R^{27} はメチル基又は $N - (2 - \text{アミノエチル}) - 3 - \text{アミノプロピル基}$ である。様々な実施形態で、 R^{28} は水素又は $C_{1\sim 5}$ アルキル基である。特定の実施形態では、 R^{28} はメチル基である。パラメーター「w」は0又は1の値を有し、「x」及び「y」は各々独立に1～約50の整数であり、「z」は0～約7の整数である。本発明では、式(IX)で表される化合物の任意の組合せも使用し得ることに注意されたい。

【0053】

別の特定の実施形態では、好適なシリコーン源は下記式(X)で表される。

【0054】

【化10】



30

【0055】

式中、各 R^{26} は独立に $C_{1\sim 5}$ アルキル基であり、 R^{27} は $C_{1\sim 5}$ アルキル基又は $N - (2 - \text{アミノアルキル}) - 3 - \text{アミノアルキル基}$ のような第一若しくは第二アミノ基である。特定の実施形態では、 R^{26} はメチル基である。様々な実施形態で、 R^{27} は $N - (2 - \text{アミノエチル}) - 3 - \text{アミノプロピル基}$ である。パラメーター「w」は1～約18の値を有し、「x」及び「y」は各々独立に1～約50の整数である。本発明では、式(X)で表される化合物の任意の組合せも使用し得ることに注意されたい。

【0056】

他の実施形態では、シリコーン源は、1以上のケイ素原子、1以上の芳香族部分、及び1以上のヒドロキシ基を有する1種以上の低分子量非ポリマー状分子からなり得る。本明細書中でいう低分子量は、一実施形態では500未満の分子量、別の実施形態では約400未満の分子量、さらに別の実施形態では約300未満の分子量を意味する。芳香族部分は、置換されていなくてもよいし、例えばアルキル基又はハロゲン基で置換されていてもよい。一部の実施形態では、芳香族部分は非置換フェニル基である。ヒドロキシ基は、ケ

40

50

イ素に直接結合してもよいし、ケイ素に結合したアルキル基に結合してもよい。様々な実施形態で、1以上のケイ素原子を有する前記低分子量分子は、ジフェニルシランジオールのようなフェニルシラノールである。一部の実施形態では、前記低分子量分子の1種以上と1種以上の他のシリコーン源との混合物が使用される。特定の実施形態では、ジフェニルシランジオールとP C - シロキサンコポリマーのような1種以上の他のシリコーン源との混合物が使用される。

【0057】

シリコーン源は、一実施形態では組成物全体の重量を基準にして約0.1～約10wt%の範囲内、別の実施形態では約0.2～約6wt%の範囲内、別の実施形態では約0.2～約5wt%の範囲内、さらに別の実施形態では約0.4～約3wt%の範囲内の量で本発明の組成物中に存在している。シリコーン源がシロキサン構造単位を第二の非シリコーンポリマー由来の構造単位と共に含むコポリマーとして組成物中に存在する場合、シリコーン源の量はコポリマー中のシロキサン構造単位のwt%を基準にして計算される。

【0058】

様々な実施形態で、本発明の難燃性樹脂組成物は1種以上のホウ素源を含んでなる。好適なホウ素源には、ホウ酸、酸化ホウ素(B_2O_3)、リン酸ホウ素などのホウ素化合物がある。ホウ素源は、一実施形態では組成物全体の重量を基準にして約0.1～約10wt%の範囲内、別の実施形態では約0.2～約6wt%の範囲内、別の実施形態では約0.2～約5wt%の範囲内、さらに別の実施形態では約0.2～約2wt%の範囲内の量で本発明の組成物中に存在している。一部の実施形態では、0.1wt%未満の量のホウ素源を含む組成物は組成物の加工が困難である。

【0059】

本発明者らは、意外にも、本発明の組成物中にシロキサン源及びホウ素源の両方が存在すると難燃性に対する相乗効果が得られることを発見した。本発明は動作理論に依存しないが、熱可塑性樹脂組成物の難燃性を向上させるためのシリコーン化学種の有効性に関する少なくとも1つの可能な機構は、燃焼時にシリコーン化学種が分解して生じる(環状シロキサンのような)揮発性化学種が熱可塑性樹脂から導かれる揮発性燃料成分よりも低い燃焼熱を有することにあると考えられる。したがって、一実施形態では、本発明は1種以上のシリコーン源と1種以上のシリコーン分解剤又は触媒とを含む組成物を包含する。別の実施形態では、本発明は1種以上のシリコーン源と1種以上のシリコーン分解剤又は触媒である1種以上のホウ素源とを含む組成物を包含する。図1は、2.66wt%のシロキサン及び1.08wt%のホウ素源を含む実施例51の加工組成物に関する熱分解質量分析データを示す。図2は、2.66wt%のシロキサン及び0.11wt%のホウ素源を含む実施例53の加工組成物に関する熱分解質量分析データを示す。図1のデータを図2に示すデータと比較すれば、10倍量のホウ素源を含む組成物(図1)は少ないホウ素源を含む組成物(図2)より早期のシロキサン分解を示すことがわかる。また、10倍量のホウ素源を含む図1の組成物は、少ないホウ素源を含む図2の組成物に比べてFOTの減少も示した。図3は、実施例51～53及び比較例51の加工組成物中の酸化ホウ素レベルに対する第二消炎時間(FOT2)を示すグラフである。これら最後の実施例は、一定のシロキサンレベルで増加するレベルの酸化ホウ素を含んでいる。図3のデータからは、一定のシロキサンレベルでFOT2が酸化ホウ素レベルの増加と共に減少することがわかる。

【0060】

様々な実施形態で、本発明の難燃性樹脂組成物は、樹脂組成物にドリップ防止性を付与するのに有効なフルオロポリマーを適宜含む。組成物中に存在するフルオロポリマーの量は、一実施形態では組成物全体の重量を基準にして約0.01～約2wt%の範囲内にあり、別の実施形態では約0.1～約1wt%の範囲内にある。好適なフルオロポリマー及びかかるフルオロポリマーの製造方法は公知であり、例えば、米国特許第3671487号及び同第3723373号を参照されたい。好適なフルオロポリマーには、1種以上のフッ素化-オレフィンモノマーから導かれる構造単位を含むホモポリマー及びコポリマ

10

20

30

40

50

ーがある。「フッ素化 - オレフィンモノマー」という用語は、1以上のフッ素原子置換基を含む - オレフィンモノマーを意味する。好適なフッ素化 - オレフィンモノマーには、例えば $C F_2 = C F_2$ 、 $C H F = C F_2$ 、 $C H_2 = C F_2$ 、 $C H_2 = C H F$ 、 $C C 1 F = C F_2$ 、 $C C 1_2 = C F_2$ 、 $C C 1 F = C C 1 F$ 、 $C H F = C C 1_2$ 、 $C H_2 = C C 1 F$ 及び $C C 1_2 = C C 1 F$ のようなフルオロエチレン、並びに $C F_3 C F = C F_2$ 、 $C F_3 C H = C H F$ 、 $C F_3 C H = C F_2$ 、 $C F_3 C H = C H_2$ 、 $C F_3 C F = C H F$ 、 $C H F_2 C H = C H F$ 及び $C F_3 C F = C H_2$ のようなフルオロプロピレンがある。特定の実施形態では、フッ素化 - オレフィンモノマーはテトラフルオロエチレン ($C F_2 = C F_2$)、クロロトリフルオロエチレン ($C C 1 F = C F_2$)、フッ化ビニリデン ($C H_2 = C F_2$) 及びヘキサフルオロプロピレン ($C F_2 = C F C F_3$) の1種以上である。様々な実施形態で、好適なフッ素化 - オレフィンホモポリマーには、例えばポリ(テトラフルオロエチレン)及びポリ(ヘキサフルオロエチレン)がある。

10

20

30

【0061】

他の実施形態では、好適なフッ素化 - オレフィンコポリマーには、2種以上のフッ素化 - オレフィンコポリマーから導かれる構造単位を含むコポリマー、並びに1種以上のフッ素化モノマー及びフッ素化モノマーと共に重合し得る1種以上の非フッ素化モノエチレン性不飽和モノマーから導かれる構造単位を含むコポリマー(例えば、ポリ(テトラフルオロエチレン - エチレン - プロピレン)コポリマー)がある。好適な非フッ素化モノエチレン性不飽和モノマーには、例えば、例えはエチレン、プロピレン、ブテンのような - オレフィンモノマー、例えはメチルメタクリレート、ブチルアクリレートのようなアクリル酸エステルモノマー、例えはシクロヘキシリルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル、及び例えはビニルアセテート、ビニルバーサテートのようなビニルエステルがある。特定の実施形態では、フルオロポリマー粒子の粒度は電子顕微鏡検査で測定して約50～約500nmの範囲内にある。特定の実施形態では、フルオロポリマーはポリ(テトラフルオロエチレン)ホモポリマー(「PTFE」)である。

20

【0062】

熱可塑性樹脂組成物中へのフルオロポリマーの直接混入は困難な傾向があるので、一実施形態ではフルオロポリマーを何らかの方法で第二のポリマーとプレブレンドしてコンセントレートを形成することができる。一実施形態では、第二のポリマーは組成物の1種以上の他の樹脂成分である。特定の実施形態では、第二のポリマーは、例えは芳香族ポリカーボネート樹脂又はスチレン - アクリロニトリル樹脂のような熱可塑性樹脂である。例えは、例え米国特許第5521230号に開示されているように、フルオロポリマー及びポリカーボネート樹脂の水性分散液を水蒸気沈殿させることで、熱可塑性樹脂組成物中にドリップ防止剤添加剤として使用するためのフルオロポリマーコンセントレートを形成できる。別法として、水性スチレン - アクリロニトリル樹脂乳濁液又は水性アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂乳濁液も使用できる。この場合には、例え米国特許第4579906号に開示されているように、沈殿後に共凝固したフルオロポリマー - 热可塑性樹脂組成物を乾燥することで PTFE - 热可塑性樹脂粉末が得られる。

30

40

【0063】

フルオロポリマー - 热可塑性樹脂粉末の形態のフルオロポリマー添加剤は、一実施形態では約10～約90wt%、別の実施形態では約30～約70wt%、さらに別の実施形態では約40～約60wt%のフルオロポリマーを含むと共に、一実施形態では約30～約70wt%、別の実施形態では約40～約60wt%の第二のポリマーを含む。

【0064】

別の実施形態では、フルオロポリマー添加剤は、水性フルオロポリマー分散物の存在下で1種以上のモノエチレン性不飽和モノマーを乳化重合させ、フルオロポリマーの存在下で第二のポリマーを生成させることで製造できる。好適なモノエチレン性不飽和モノマーは上記に開示されている。次いで、乳濁液を例えは硫酸の添加で沈殿させる。沈殿を例えは遠心分離で脱水し、次いで乾燥して、フルオロポリマー及び付随した第二のポリマーか

50

らなるフルオロポリマー添加剤を生成させる。乾燥した乳化重合フルオロポリマー添加剤は、自由流動性粉末の形態を有している。別の実施形態では、乳化重合して第二のポリマーを生成するモノエチレン性不飽和モノマーは、ビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及びC₁～C₁₂アルキル(メタ)アクリレートモノマーから選択される1種以上のモノマーからなる。好適なビニル芳香族モノマー、モノエチレン性不飽和ニトリルモノマー及びC₁～C₁₂アルキル(メタ)アクリレートモノマーは上記に開示されている。特定の実施形態では、第二のポリマーはスチレン及びアクリロニトリルから導かれる構造単位を含む。別の特定の実施形態では、第二のポリマーは、スチレンから導かれる構造単位約60～約90wt%及びアクリロニトリルから導かれる約10～約40wt%を含む。乳化重合反応混合物は、例えば乳化ブタジエンゴムラテックスのような第三のポリマーの乳化又は分散粒子を適宜含み得る。乳化重合反応は、ゴム改質グラフトコポリマーに関して上記に開示されたような、通常のラジカル開始剤を用いて開始させることができる。適宜、第二のポリマーの分子量を低下させるため、重合反応中に連鎖移動剤(例えば、ノニルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンのようなC₉～C₁₃アルキルメルカプタン化合物)を反応器に添加することもできる。特定の実施形態では、連鎖移動剤は使用されない。別の実施形態では、安定化フルオロポリマー分散液を反応器に仕込み、攪拌しながら加熱する。次いで、開始剤系及び1種以上のモノエチレン性不飽和モノマーを反応器に仕込んで加熱し、分散液のフルオロポリマー粒子の存在下でモノマーを重合させることで第二のポリマーを生成させる。好適なフルオロポリマー添加剤及び乳化重合方法は、例えば、米国特許第5804654号に開示されている。特定の実施形態では、第二のポリマーはポリスチレン標準に対して約10000～約20000g/molの重量平均分子量を示す。

10

20

30

40

50

【0065】

本発明の難燃性樹脂組成物は、適宜、リン酸エステル、チオリン酸エステル、ホスホン酸エステル、チオホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、チオホスフィン酸エステル、トリフェニルホスフィンを始めとするホスフィン類、トリフェニルホスフィンオキシドやトリス(2-シアノエチル)ホスフィンオキシドを始めとするホスフィンオキシド、チオホスフィンオキシド及びホスホニウム塩からなる群から選択される1種以上のポリマー状又は非ポリマー状有機リン化学種を含み得る。一部の実施形態では、有機リン化学種は、例えばアルキルリン酸エステル、アリールリン酸エステル、レゾルシノール系リン酸エステル及びビスフェノール系リン酸エステルを始めとする非ポリマー状リン酸エステルである。他の実施形態では、有機リン化学種は芳香族リン酸エステルである。かかるリン化学種の非限定的な実例には、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(シフェニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)及び、当技術分野で公知の他の芳香族リン酸エステルがある。

【0066】

存在する場合、有機リン化学種は、一実施形態では組成物全体の重量を基準にして約0.5～約15wt%の範囲内、別の実施形態では約1～約8wt%の範囲内、及びさらに他の実施形態では約2～約6wt%の範囲内の量で本発明の組成物中に存在している。

【0067】

本発明の様々な実施形態で使用する「アルキル」という用語は、直鎖アルキル基、枝分れアルキル基、アラルキル基及びシクロアルキル基を表すものである。様々な実施形態で、直鎖及び枝分れアルキル基は1～約12の炭素原子を有するものであり、非限定的な実例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシルがある。様々な実施形態で、表されるシクロアルキル基は3～約12の環内炭素原子を有するものである。これらのシクロアルキル基の若干の非限定的な実例には、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル及びシクロヘプチルがある。様々な実施形態で、アラルキル基は7～約14の炭素原子を有するものであり、これらには、特に限定されないが、ベンジル、フェニルブチ

ル、フェニルプロピル及びフェニルエチルがある。様々な実施形態で、本発明の様々な実施形態で使用するアリール基は6～約12の環内炭素原子を有するものである。これらのアリール基の若干の非限定的な実例には、フェニル、ビフェニル及びナフチルがある。本発明の一部の実施形態で使用するハロゲン基は、塩素及び臭素である。

【0068】

本発明の難燃性樹脂組成物は、適宜、多官能性アルコールである1種以上の安定剤を含み得る。好適な多官能性アルコールは、2以上のヒドロキシ基を有するものからなる。多官能性アルコールの例には、マンニトール、ソルビトール、フルクトース、グルコース、ペンタエリトリトール、シクロデキストリン、スクロース、ガラクトース、マルトース、リボース及びキシリトールがある。特定の実施形態では、多官能性アルコールはマンニトール、ソルビトール、ペンタエリトリトール及びフルクトースからなる。本発明はいかなる動作理論にも依存しないが、一定の加工条件下では、多官能性アルコール安定剤はホウ酸又は酸化ホウ素のようなホウ素源と錯体を生成することがあり得る。したがって、一実施形態では、本発明は1種以上のホウ素源及び1種以上のホウ素源用安定剤を含む組成物を包含する。別の実施形態では、本発明は、1種以上のホウ素源、及びホウ素源と錯体を生成し得る1種以上の多官能性アルコールを含む組成物を包含する。様々な実施形態で、本発明の組成物中に1種以上の多官能性アルコール安定剤が存在することは、本発明の組成物中のポリカーボネート分子量の低下に対する抵抗性の向上をもたらす。ポリカーボネート分子量の低下は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー、溶融粘度又はメルトフローのような、当技術分野で公知の方法で測定できる。顕著なポリカーボネート分子量低下が起こった組成物では、成形品に望ましくない表面外観が生じることがある。1種以上の多官能性アルコール安定剤を含む組成物は、向上した成形品表面外観及びその他の有益な性質を示すことが多い。多官能性アルコール安定剤は、一実施形態では組成物全体の重量を基準にして約0.1～約10wt%の範囲内、別の実施形態では約0.2～約6wt%の範囲内、別の実施形態では約0.3～約4wt%の範囲内、さらに別の実施形態では約0.5～約3.5wt%の範囲内の量で本発明の組成物中に適宜存在し得る。

【0069】

本発明の難燃性樹脂組成物は、帯電防止剤、熱安定剤や光安定剤のような安定剤、顔料、染料、UV遮断剤、抑制剤、可塑剤、流れ促進剤、補助難燃剤、離型剤、耐衝撃性改良剤、エステル交換抑制剤、他のドリップ防止剤及び充填材を始めとする他の常用添加剤も含み得る。一部の実施形態では、本発明の組成物は、1種以上の增量充填材又は1種以上の補強充填材或いは1種以上の增量充填材及び1種以上の補強充填材の両方を含む。增量充填材の代表例には、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、マグネシア、タルク、雲母、ガラスビーズ、中空ガラスビーズなどがある。補強充填材の代表例には、炭素纖維、ガラス纖維、石英などがある。離型剤の代表例には、ペンタエリトリトールテトラステアレート、オクチルベヘネート及びポリエチレンがある。

【0070】

本発明はいかなる動作理論にも依存しないが、一定の加工条件下では、添加剤又はポリマー樹脂或いはその両方が当技術分野で公知の過程（例えば、錯生成、エステル交換又は脱水）を通じて少なくとも部分的に反応があり得る。一実施形態では、本発明の組成物中のホウ酸添加剤が少なくとも部分的に酸化ホウ素に転化することがあり得る。本発明の様々な実施形態は、1種以上の成分がそれ自体として化学反応を受けたり、或いは1種以上の他のブレンド成分と共に化学反応を受けたりしてなる組成物も包含している。即ち、本発明は、最初に存在したままの前記成分を含んでなる組成物、及びその反応生成物を含んでなる組成物の両方を包含する。組成物中の比率が明記される場合、これらはかかる反応後に残存する物質ではなく最初に混入した物質に適用される。

【0071】

別の実施形態では、本発明は本明細書中に開示した組成物の製造方法からなる。本発明の難燃剤樹脂組成物は、成分のブレンドを形成するのに適した条件下で（例えば、二本口ルミル、バンバリーミキサー又は一軸若しくは二軸押出機を用いた溶融混合で）組成物

10

20

30

30

40

50

の成分を配合して混合し、次いで適宜こうして形成した組成物を（例えば、組成物をペレット化又は粉碎することで）粉粒体の状態にすることで製造できる。一部の実施形態では、1種以上の成分を水性混合物又は水溶液として組成物に添加し、次いで押出機のような適当な加工設備で脱揮発成分を行うことができる。別の実施形態では、ホウ素源及び安定剤を水溶液中で混合し、次いで蒸発させて得られた材料を本発明の組成物に添加することができる。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えばコンピューターや事務器のハウジング、家庭用具のような物品を形成するための射出成形、押し出し、回転成形、吹込み成形及び熱成形のような各種の手段で有用な成形物品に成形することができる。

【0072】

1種以上のポリカーボネート、1種以上のシリコーン源、1種以上のホウ素源、1種以上のドリップ防止剤、及び適宜ポリカーボネート以外の第二の熱可塑性樹脂の1種以上又は1種以上のゴム改質グラフトコポリマー、或いは適宜1種以上のゴム改質グラフトコポリマーとポリカーボネート樹脂以外の第二の熱可塑性樹脂の1種以上との混合物を含んでなる本発明の組成物は、UL94試験プロトコルで試験した場合に難燃性の向上を示す。シリコーン源又はホウ素源を含んでなる組成物も、燃焼試験に際してドリップ抵抗性の向上を示すことが多い。本発明は、ハロゲン系難燃剤の排除を可能にすると共に、ポリカーボネートのガラス転移温度及びそれに伴う組成物成形品の熱変形温度のような物理的性質に悪影響を及ぼすことがあるリン系難燃剤の低減又は排除を可能にする。

【実施例】

【0073】

さらに検討を行わなくても、当業者は本明細書中の説明を用いて本発明を十二分に利用し得ると考えられる。以下の実施例は、本発明を実施する際の追加の指針を当業者に提供するために示される。ここに示した実施例は、本願の教示に役立つ作業を代表するものにすぎない。したがって、これらの実施例は特許請求の範囲に規定された本発明を決して限定するものではない。

【0074】

以下の実施例では、成分は、約40000～約50000の範囲内の（ポリスチレン標準に対する）重量平均分子量を有するビスフェノールAポリカーボネート、約75：25のスチレン-アクリロニトリル重量比及び約8～25%のグラフトポリブタジエンを有すると共に、スチレン/アクリロニトリル部分の総合重量平均分子量がポリスチレン標準に対して約50000～約100000の範囲内にあるABS、約75：25のスチレン-アクリロニトリル重量比を有すると共に、総合重量平均分子量がポリスチレン標準に対して約50000～約100000の範囲内にあるSAN、並びに特記しない限り、組成物の全重量を基準にして0.25wt%のポリテトラフルオロエチレンを与えるように、SAN中の50wt%コンセントレートとして添加されるポリテトラフルオロエチレンであった。特記しない限り、実施例中の組成物のすべては、難燃性に影響を及ぼさないと考えられる0.66wt%の離型剤及び熱安定剤も含んでいた。ある種の実施例は、シリコーン源としてPC-シロキサンコポリマーを含んでいた。特記しない限り、PC-シロキサンコポリマーは約20wt%のポリジメチルシロキサンを含むビスフェノールAポリカーボネートとのコポリマーであり、初期シリコーン出発原料は約50の重合度(D50)を有していた。ある種の実施例では、記載のように有機リン酸エステルを組成物に添加した。実施例中の組成物は、ヘンシェルミキサーでドライブレンディングを行い、次いで押し出し及び成形を行うことで製造した。成形組成物の難燃性は、室温及び50%相対湿度で48時間のコンディショニングを施した厚さ1/16インチの試験片を用いながら、UL94プロトコルで測定した。チャー収率は、窒素下で100°K/分の加熱速度で加熱して800°Kの最高温度に達した後、窒素下で800°Kに5分間保持し、次いで空気下で800°Kに5分間保持する熱重量分析(TGA)で測定した。チャー収率データは、窒素下で800°Kに5分間保持した後及び空気下で800°Kに5分間保持した後の両方に關し、下記の表中に報告されている。組成物中のポリカーボネート相に関するガラス転移温度(T_g)は、20/分の加熱速度で窒素下で示差走査熱量測定法(DSC)を

10

20

30

40

50

行って測定した。略語「C E x」は比較例を意味する。

【0075】

実施例1～6及び比較例1

67.96wt%のポリカーボネート、12.5wt%のABS、12.5wt%のSAN及び5.88wt%のレゾルシノールジホスフェート(RDP)を含んでなる対照組成物(CEx.1)を製造した(すべてのwt%値は組成物全体の重量を基準にしている)。本発明の組成物は、表中に示す通り、対照組成物中のポリカーボネートの一部をPC-シロキサンコポリマー又はホウ酸或いはPC-シロキサンコポリマー及びホウ酸の両方で置換することで製造した。難燃性試験に関する結果を、PC-シロキサンコポリマーもホウ酸も含まない対照組成物と比較して表1に示す。

【0076】

【表1】

表1

例	添加剤(wt%)	試験片の総数当たりのドリップ数	FOT1(平均秒)	FOT2(平均秒)	チャー収率(wt%; N ₂ /空気)	Tg(°C)
CEx.1	---	10/10	0.9	---	15.1 / 0	118.5
1	PC-シロキサン(0.5)	3/10	44.2	---	---	---
2	ホウ酸(0.38)	2/10	2.4	24.7	---	---
3	PC-シロキサン(0.5) ホウ酸(0.38)	0/5	2.0	> 60	---	---
4	PC-シロキサン(2.5)	0/10	9.9	50	15.5 / 0.9	118.8
5	ホウ酸(1.92)	8/9	4.6	63.8	16.3 / 4	---
6	PC-シロキサン(2.5)ホウ酸(1.92)	0/10	2.5	28.8	18.9 / 3.3	120.9

【0077】

PC-シロキサンコポリマー及びホウ酸の混合物を含む組成物は、対照組成物及びPC-シロキサンコポリマーのみ又はホウ酸のみを含む組成物に比べ、ポリカーボネート相に関するT_gの低下なしに難燃性の向上及びチャー収率の向上を示す。PC-シロキサンコポリマー又はホウ酸を含む組成物も、燃焼試験中にドリップ抵抗性の向上を示した。

【0078】

実施例7～12及び比較例7

83.84wt%のポリカーボネート及び15wt%のSANを含んでなる対照組成物(CEx.7)を製造した(すべてのwt%値は組成物全体の重量を基準にしている)。本発明の組成物は、表中に示す通り、対照組成物中のポリカーボネートの一部をPC-シロキサンコポリマー又はホウ酸或いはPC-シロキサンコポリマー及びホウ酸の両方で置

10

20

30

40

50

換することで製造した。難燃性試験に関する結果を、PC - シロキサンコポリマーもホウ酸も含まない対照組成物と比較して表2に示す。

【0079】

【表2】

表2

例	添加剤 (wt %)	試験片の総 数当たりの ドリップ数	FOT1 (平均秒)	FOT2 (平均秒)	チャー 収率 (wt %; N_2 /空気)	Tg (°C)
CEx.7	---	7/8	63	---	18.7 / 0	143.8
7	PC-シロキサン (0.5)	5/5	---	---	---	---
8	ホウ酸 (0.38)	3/5	39.8	---	---	---
9	PC-シロキサン (0.5) ホウ酸 (0.38)	0/5	8.6	> 60	---	---
10	PC-シロキサン (2.5)	2/5	60	---	18.3 / 0.4	143.7
11	ホウ酸 (1.92)	8/10	82	---	19.9 / 2.4	---
12	PC-シロキサン (2.5) ホウ酸 (1.92)	0/10	4.4	33.1	20.7 / 0.8	141.2

10

20

30

40

【0080】

PC - シロキサンコポリマー及びホウ酸の混合物を含む組成物は、対照組成物及びPC - シロキサンコポリマーのみ又はホウ酸のみを含む組成物に比べ、ポリカーボネート相に関するT_gの顕著な低下なしに難燃性の向上及びチャー収率の向上を示す。

【0081】

実施例13～18及び比較例13

92.4 wt %のポリカーボネート、4 wt %のABS、2 wt %のビスフェノールAジホスフェート(BPADP)、1%のSAN中50%ポリテトラフルオロエチレンコンセントレート、並びに0.6 wt %の離型剤及び熱安定剤を含んでなる対照組成物(CEx.13)を製造した(すべてのwt %値は組成物全体の重量を基準にしている)。本発明の組成物は、表中に示す通り、対照組成物中のポリカーボネートの一部をPC - シロキサンコポリマー又はホウ酸或いはPC - シロキサンコポリマー及びホウ酸の両方で置換することで製造した。難燃性試験に関する結果を、PC - シロキサンコポリマーもホウ酸も含まない対照組成物と比較して表3に示す。

【0082】

【表3】
表3

例	添加剤 (wt %)	試験片の総 数当たりの ドリップ数	FOT1 (平均秒)	FOT2 (平均秒)	チャー 収率 (wt %; N ₂ /空気)	Tg (°C)
CEx.13	---	3/10	1.6	9.2	19.2 / 0	137.3
13	PC-シロキサン (0.5)	0/5	43.8	28.4	---	---
14	ホウ酸(0.38)	1/10	1.1	9.3	---	---
15	PC-シロキサン (0.5) ホウ酸 (0.38)	0/10	4.1	15.1	---	---
16	PC-シロキサン (2.5)	0/10	3.7	8.7	21.0 / 0.6	132.8
17	ホウ酸(1.92)	0/10	1.1	8.0	23.4 / 3.2	---
18	PC-シロキサン (2.5) ホウ酸 (1.92)	0/10	2.0	3.9	24.8 / 1.8	133.2

【0083】

PC - シロキサンコポリマー及びホウ酸の混合物を含む組成物は、対照組成物及びPC - シロキサンコポリマーのみ又はホウ酸のみを含む組成物に比べ、ポリカーボネート相に関するT_gの顕著な低下なしに難燃性の向上及びチャー収率の向上を示す。

【0084】

実施例16及び18の加工組成物に、下記の方法を用いて熱分解質量分析を施した。約1ミリグラムの組成物を熱重量装置のるつぼに入れ、るつぼを前もって700に加熱した炉内に配置した。炉内にヘリウムガスを連続的に流し、最終的にHewlett-Packardモデル5973質量選択検出器に導いた。検出器に到達する前にヘリウムガスの流れを2度分割し、分析用として適当なサイズの試料を得た。試料の加熱に伴い、10~800の質量範囲にわたる質量スペクトルを毎秒約1回の速度で記録した。データは3分間にわたって収集した。完全な質量スペクトルを求めた。ポリカーボネート、ABS及びシリコーンの分解速度を監視するため、m/z 94、104及び281に関する抽出イオンクロマトグラムを作成した。

【0085】

実施例19~24及び比較例19

94.4wt%のポリカーボネート、4wt%のABS、2wt%のビスフェノールAジホスフェート(BPAPD)、1%のSAN中50%ポリテトラフルオロエチレンコンセントレート、並びに0.6wt%の離型剤及び熱安定剤を含んでなる対照組成物(CEx.19)を製造した(すべてのwt%値は組成物全体の重量を基準にしている)。本発明の組成物は、表中に示す通り、対照組成物中のポリカーボネートの一部をPC - シロキサンコポリマー又はホウ酸或いはPC - シロキサンコポリマー及びホウ酸の両方で置換す

10

20

30

40

50

ることで製造した。難燃性試験に関する結果を、PC - シロキサンコポリマーもホウ酸も含まない対照組成物と比較して表4に示す。

【0086】

【表4】

表4

例	添加剤 (wt %)	試験片の総 数当たりの ドリップ数	FOT1 (平均秒)	FOT2 (平均秒)	チャ一収 率 (wt %; N ₂ /空気)	Tg (°C)
CEx.19	---	7/9	7.5	---	21.2 / 0	145.7
19	PC-シロキサン (0.5)	1/5	> 60	---	---	---
20	ホウ酸 (0.38)	2/10	1.7	32.5	---	---
21	PC-シロキサン (0.5) ホウ酸 (0.38)	0/10	10.7	29.8	---	---
22	PC-シロキサン (2.5)	0/10	17	29.9	21.0 / 0.7	145.2
23	ホウ酸 (1.92)	0/10	1.6	11.9	23.9 / 2.1	---
24	PC-シロキサン (2.5) ホウ酸 (1.92)	0/10	2.9	4.6	21.8 / 1.9	142.4

【0087】

PC - シロキサンコポリマー及びホウ酸の混合物を含む組成物は、対照組成物及びPC - シロキサンコポリマーのみ又はホウ酸のみを含む組成物に比べ、ポリカーボネート相に関するT_gの顕著な低下なしに難燃性の向上を示す。

【0088】

実施例25～30及び比較例25

98.4 wt %のポリカーボネート、1 %のSAN中50 %ポリテトラフルオロエチレンコンセントレート、並びに0.6 wt %の離型剤及び熱安定剤を含んでなる対照組成物(CEx.25)を製造した(すべてのwt %値は組成物全体の重量を基準にしている)。本発明の組成物は、表中に示す通り、対照組成物中のポリカーボネートの一部をPC - シロキサンコポリマー又はホウ酸或いはPC - シロキサンコポリマー及びホウ酸の両方で置換することで製造した。難燃性試験に関する結果を、PC - シロキサンコポリマーもホウ酸も含まない対照組成物と比較して表5に示す。

【0089】

10

20

30

40

【表5】

表5

例	添加剤 (wt %)	試験片の総 数当たりの ドリップ数	FOT1 (平均秒)	FOT2 (平均秒)	チャー 収率 (wt %; N_2 /空気)	Tg (°C)
CEx.25	---	0/10	12.8	38.0	22.4 / 0	145.1
25	PC-シロキサン (0.5)	0/10	10.4	17.5	---	---
26	ホウ酸(0.38)	4/10	3.0	23.7	---	---
27	PC-シロキサン (0.5) ホウ酸 (0.38)	0/10	11.8	13.6	---	---
28	PC-シロキサン (2.5)	0/10	5.8	10.5	21.2 / 0.1	146.3
29	ホウ酸(1.92)	0/10	1.1	6.6	24.6 / 0.9	---
30	PC-シロキサン (2.5) ホウ酸 (1.92)	0/10	2.4	3.7	25.3 / 2.4	142.8

【0090】

PC - シロキサンコポリマー及びホウ酸の混合物を含む組成物は、対照組成物及びPC - シロキサンコポリマーのみ又はホウ酸のみを含む組成物に比べ、ポリカーボネート相に関するT_gの顕著な低下なしに難燃性の向上及びチャー収率の向上を示す。

【0091】

実施例31～38

基礎配合物は、4 wt %のABS、1 %のSAN中50 %ポリテトラフルオロエチレンコンセントレート、並びに0.6 wt %の離型剤及び熱安定剤と共にポリカーボネートを含んでいた（すべてのwt %値は組成物全体の重量を基準にしている）。本発明の組成物は、基礎配合物中のポリカーボネートの一部を2.5 wt %のシリコーン源及び（シリコーン源を基準にして、又はPC - シロキサンコポリマーの場合には存在するシロキサン繰返し単位を基準にして）1.1モル当量のホウ素源で置換することで製造した。一部の組成物は、表中に示す量のビスフェノールAジホスフェート(BPADP)も含み、ポリカーボネートの一部を置換することで製造した。一部の組成物は、表中に示す量の安定剤も含み、ポリカーボネートの一部を置換することで製造した。難燃性試験、メルトフローインデックス試験及びガラス転移温度に関する結果を表6に示す。平均の第一及び第二消炎時間(FOT)は秒単位で示してある。メルトフローインデックス(MFI)値は、1.2 kgの荷重を用いて280で測定し、3分当たりのグラム数を単位として報告している。

【0092】

【表6】

実施例	ホウ素源	シロキサン源	BPADP	安定剤	FOT1 (平均, 秒)	FOT2 (平均, 秒)	MFI	T _g (°C)	表面外観
31	ホウ酸	PC-シロキサン	2 wt %	---	2.0	3.9	---	137.3	銀条
32	ホウ酸	PC-シロキサン	---	---	5.0	4.5	3.79	142.8	銀条
33	酸化ホウ素	PC-シロキサン	---	---	6.7	5.4	4.32	---	銀条
34	リン酸ホウ素	PC-シロキサン	---	---	5.5	8.4	1.21	---	灰色
35	ホウ酸	Ph ₂ Si(OH) ₂	---	---	4.7	10.9	5.46	141.4	銀条
36	酸化ホウ素	PC-シロキサン	1 wt %	マンニトール (2.8 wt %)	3.7	3.9	1.01	140.2	銀条なし
37	酸化ホウ素	PC-シロキサン	1 wt %	ベンタエリトリトル (2.1 wt %)	2.1	4.0	1.33	135.2	銀条なし
38	酸化ホウ素	PC-シロキサン	1 wt %	Ph ₂ Si(OH) ₂ (3.3 wt %)	1.9	4.5	2.69	136.4	銀条なし

表6

【0093】

安定剤を含む組成物は、ポリカーボネート相のガラス転移温度の顕著な低下なしに満足すべき消炎時間を示した。さらに、安定剤を含む組成物は、ポリカーボネート分子量の保

持の向上に付随する表面外観及びMFI値の向上を示した。

【0094】

実施例39～45及び比較例39

表中に示す量のポリカーボネット(PC)、ホウ素源及びシリコーン源を含んでなる組成物を製造した。すべての組成物は、4wt%のABS、2wt%のBPA DP、及び1%のSAN中50%ポリテトラフルオロエチレンコンセントレートも含んでいた。すべての組成物は、難燃性に影響を及ぼさないと考えられる0.6wt%の離型剤及び熱安定剤も含んでいた。すべてのwt%値は組成物全体の重量を基準にしている。難燃性試験に関する結果を、シロキサン源もホウ素源も含まない対照組成物と比較して表7に示す。略語「PDMS」は、センチストークス単位で示す粘度を有するポリジメチルシロキサンを意味する。略語「Me-co-Ptシリコーン」は、センチストークス単位で示す粘度を有するポリ(ジメチルシロキサン-コ-ジフェニルシロキサン)を意味する。組成物は押出しで加工した。成形品表面上の銀条に関する値は、1～5の主観的スケールで格付けされ、5は銀条が実質的に存在しないことを表す。「全平均FOT」は、第一消炎時間の平均値と第二消炎時間の平均値の合計である。10

【0095】

【表7】

成分	比較例 39	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
PC	92.4	86.45	75.76	86.45	88.66	86.45	85.75	81.13
PC-シロキサンコポリマー		13.35						6.65
PDMS / OH末端 25 cSt				2.66				
PDMS / OH末端 60 cSt				2.66			1.46	
PDMS / OH末端 750 cSt						2.66		
PDMS / OMe末端 Me-co-Phシリコーン/ ジヒドロキシ末端 60 cSt		2.66					3.36	
酸化ホウ素 リン酸ホウ素	3.29	3.29	3.29	1.08		3.29	3.29	3.29
加工 銀条	良好	不良	良好	良好	良好	良好	良好	良好
全平均 FOT(秒)	5	--	5	3	4.5	3	5	5
	21	--	7.7	6.7	3.3	8.9	6.7	7.7

表7

【0096】

ヒドロキシ末端停止シロキサン源とホウ素源との混合物を含む組成物は、良好な表面特性を示すと共に、シロキサン源もホウ素源も含まない対照組成物に比べて向上した難燃性

を示す。それとは対照的に、メトキシ末端停止シロキサン源を用いて得られた組成物は、押出しで加工できなかった。

【0097】

実施例46～50

表中に示す量のポリカーボネート(PC)、ホウ素源及びシリコーン源を含んでなる組成物を製造した。すべての組成物は、4wt%のABS、2wt%のBPA DP、及び1%のSAN中50%ポリテトラフルオロエチレンコンセントレートも含んでいた。すべての組成物は、難燃性に影響を及ぼさないと考えられる0.6wt%の離型剤及び熱安定剤も含んでいた。一定の組成物は、表中に示す量の安定剤も含んでいた。すべてのwt%値は組成物全体の重量を基準にしている。難燃性試験に関する結果を表8に示す。略語「PDMS」は、センチストークス単位で示す粘度を有するポリジメチルシロキサンを意味する。メルトフローインデックス(MFI)値は、1.2kgの荷重を用いて280で測定し、3分当たりのグラム数を単位として報告してある。「全平均FOT」は、第一消炎時間の平均値と第二消炎時間の平均値の合計である。「発泡」という見出しの列には、MFI試験中に発泡が認められたか否かを示してある。

10

20

30

40

【0098】

【表8】

表8

成分	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
PC	88.66	87.24	87.96	87.96	88.16
PDMS / OH末端 25 cSt	2.66	2.66	2.66		2.66
PDMS / OH末端 60 cSt				2.66	
酸化ホウ素	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08
マンニトール		1.42	0.7	0.7	
ペンタエリトリトール					0.5
MFI	8.1	2.84	2.03	1.81	2.15
発泡	あり	軽微	軽微	あり	なし
全平均FOT(秒)	3.8	6.55	7.5	4.26	5.41

【0099】

安定剤を含む組成物は、満足すべき消炎時間、ポリカーボネート分子量の保持の向上に付随する満足すべきMFI値、及び安定剤を含まない組成物に比べて低い発泡傾向を示し

50

た。

【0100】

実施例51～53及び比較例51～52

表中に示す量のポリカーボネート(PC)、ホウ素源及びシリコーン源を含んでなる組成物を製造した。すべての組成物は、4wt%のABS、2wt%のBPA DP、及び1%のSAN中50%ポリテトラフルオロエチレンコンセントレートも含んでいた。すべての組成物は、難燃性に影響を及ぼさないと考えられる0.6wt%の離型剤及び熱安定剤も含んでいた。すべてのwt%値は組成物全体の重量を基準にしている。難燃性試験に関する結果を表9に示す。略語「PDMS」は、センチストークス単位で示す粘度を有するポリジメチルシロキサンを意味する。「全平均FOT」は、第一消炎時間及び第二消炎時間の平均値の合計である。略語「PDMS」は、センチストークス単位で示す粘度を有するポリジメチルシロキサンを意味する。組成物は押出しで加工した。

【0101】

【表9】

表9

成分	実施例51	実施例52	実施例53	比較例51	比較例52
PC	88.66	89.2	89.63	89.72	89.73
PDMS / OH末端 60 cSt	2.66	2.66	2.66	2.66	2.66
酸化ホウ素	1.08	0.54	0.11	0.022	0.011
FOT1(平均秒)	1.13	1.18	3.89	1.76	---
FOT2(平均秒)	2.08	3.6	6.43	9.42	---
全平均FOT(秒)	3.21	4.78	10.32	11.18	---
加工	良好	良好	粗い押出 ストランド	粗い押出 ストランド	押出不可

【0102】

0.1wt%を超える量のホウ素源を含む組成物は、満足すべき消炎時間を示すと共に、0.1wt%未満のホウ素源を含む組成物に比べて加工の容易さを示した。図3は、実施例51～53及び比較例51の加工組成物中での酸化ホウ素レベルに対するFOT2を示すグラフである。一定のシロキサンレベルでは、FOT2が酸化ホウ素レベルの増加と共に減少することがわかる。

【0103】

実施例54～61

基礎配合物は、4wt%のABS、1.92wt%のホウ酸、1%のSAN中50%ポリテトラフルオロエチレンコンセントレート、並びに0.6wt%の離型剤及び熱安定剤と共にポリカーボネートを含んでいた(すべてのwt%値は組成物全体の重量を基準にしている)。本発明の組成物は、基礎配合物中のポリカーボネートの一部を、組成物全体の重量を基準にしたwt%で表中に示す量のシリコーン源で置換することで製造した。一部

10

20

30

40

50

の組成物は、様々な含有量のポリジメチルシロキサンセグメントを B P A ポリカーボネートセグメントと共に含む P C - シロキサンコポリマーをシリコーン源として含んでいた。表中の P C - シロキサンコポリマーは、第一の数がコポリマー中のシロキサンの wt % を表し、第二の「 D 」数（例えば、 D 2 、 D 1 0 など）が初期シリコーン出発原料中の D 単位の概略数を表す方式で示されている。他のシリコーン源には、約 5 c S t の粘度を有するポリジメチルシロキサンである「 P D M S L V 」があった。難燃性試験に関する結果を表 1 0 に示す。平均の第一及び第二消炎時間（ F O T ）は秒単位で示してある。

【 0 1 0 4 】

【表 1 0 】

表 1 0

10

20

30

実施例	シリコーン源	シロキサン源の量(wt %)	FOT1	FOT2
54	5D2	50	3.0	11.9
55	3D10	83.3	2.1	6.9
56	3D20	83.3	4.2	7.7
57	20D50	12.5	4.8	8.8
58	36D50	6.94	5.2	8.4
59	PDMS LV	2.5	4.7	4.5
60	Ph ₂ Si(OH) ₂	7.29	4.7	10.9
61	オクタフェニルシクロテトラシロキサン	6.69	1.7	8.2

【 0 1 0 5 】

これらのデータは、ホウ素源と組み合わせた様々なシリコーン源がポリカーボネート含有組成物において適切な F O T 値を与えることを示す。

【 0 1 0 6 】

以上、典型的な実施形態で本発明を例示し説明したが、本発明の技術的思想から決して逸脱せずに様々な修正や置換を行うことができるので、示した細部に本発明が限定されることはない。したがって、当業者ならば、日常的な実験のみを用いて本明細書中に開示した本発明の追加の修正や同等物を想起することができ、かかる修正や同等物のすべてが特許請求の範囲に規定された本発明の技術的思想及び技術的範囲に含まれるものと考えられる。本明細書中で引用された特許のすべてが、援用によって本明細書の内容の一部をなす。

40

【 図面の簡単な説明 】

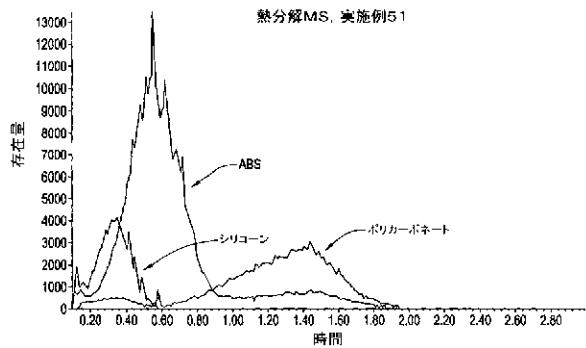
【 0 1 0 7 】

【 図 1 】実施例 5 1 の組成物に関する熱分解質量分析データを示す。

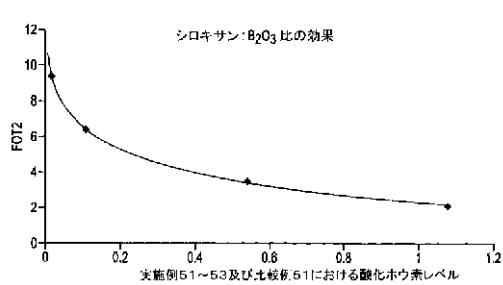
【 図 2 】実施例 5 3 の組成物に関する熱分解質量分析データを示す。

【 図 3 】実施例 5 1 ~ 5 3 及び比較例 5 1 の組成物中での酸化ホウ素レベルに対する F O T 2 を示すグラフである。

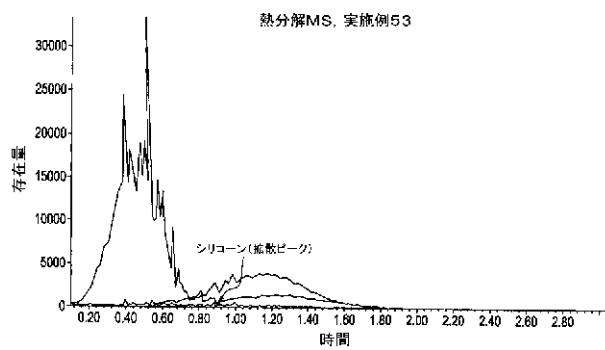
【図1】



【図3】



【図2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/US 02/34785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L83/10 C08L69/00 C08K3/38 // (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)
IPC 7 C08L C08K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 520 186 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 30 December 1992 (1992-12-30) page 4, line 53; claims 1-7; examples 1-7 page 4, line 58 -page 5, line 12 -----	1-3, 8-98
Y	US 5 530 083 A (PHELPS PETER D ET AL) 25 June 1996 (1996-06-25) cited in the application column 1, line 15-17 -----	4-7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

10 January 2003

Date of mailing of the international search report

21/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestreich, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/34785

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0520186	A 30-12-1992	JP	3202259 B2	27-08-2001
		JP	4363343 A	16-12-1992
		DE	69223550 D1	29-01-1998
		DE	69223550 T2	16-04-1998
		EP	0520186 A1	30-12-1992
		US	5266618 A	30-11-1993
		JP	3190975 B2	23-07-2001
		JP	5179123 A	20-07-1993
US 5530083	A 25-06-1996	BE	1009624 A5	03-06-1997
		DE	19523000 A1	25-01-1996
		JP	8169947 A	02-07-1996

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 08 L 27/12	C 08 L 27/12	
C 08 L 51/04	C 08 L 51/04	
C 08 L 83/10	C 08 L 83/10	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW)

(72)発明者 ミーバック , トマス

アメリカ合衆国、12065、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ルックアウト・レーン、1
307番

(72)発明者 キャンベル , ジョン・ロバート

アメリカ合衆国、12065、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ペッパー・ハロウ、41番

(72)発明者 マルガン , モニカ

オランダ、エンエー - 4623イクスゼット・ベルゲン・オプ・ゾーム、シェイプマンラーン・7
0番

(72)発明者 エベリング , トマス・アーノルド

アメリカ合衆国、47711、インディアナ州、エバンスビル、ブルックビュー・ドライブ、20
1番

F ターム(参考) 4J002 BC023 BC063 BD123 BD153 BG043 BG053 BG103 BN064 BN124 BN144
CG011 CG021 CG031 CP032 CP172 DK007 EC048 EC058 EW049 EW129
EW139 EW149 EW169 EW179 EX036 FD203
4J029 AA10 AB07 AC01 AC02 BB04A BB04B BB05A BB12A BB12B BB12C
BB13A BB13B BB13C BC04A BC06A BD09B BD09C BG08X BH01 BH02
DA03 DB13 HA01 HC01 HC02 HC05