



(51) 国際特許分類6 C08L 27/12, 33/16, 101/00	A1	(11) 国際公開番号 WO98/13421 (43) 国際公開日 1998年4月2日 (02.04.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03218 (22) 国際出願日 1997年9月12日 (12.09.97) (30) 優先権データ 特願平8/252791 1996年9月25日 (25.09.96) JP 特願平8/330891 1996年12月11日 (11.12.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES LTD.)(JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 北原隆宏(KITAHARA, Takahiro)(JP/JP] 山口史彦(YAMAGUCHI, Fumihiko)(JP/JP] 本多良隆(HONDA, Yoshitaka)(JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: RESIN COMPOSITION (54)発明の名称 樹脂組成物 (57) Abstract A resin composition comprising (a) a nonfluororesin, (b) a fluororesin, and (c) a polymer having polyfluoroalkyl groups. The composition has an excellent impact strength and repels a flux.		

(57) 要約

本発明の樹脂組成物は、(a) 非フッ素系樹脂と、(b) フッ素樹脂と、
(c) ポリフルオロアルキル基を有する重合体からなり、優れた衝撃強度
を有し、フラックスをはじく。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

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

明 細 書

樹脂組成物

発明の分野

本発明は、樹脂組成物、および該樹脂組成物から製造された樹脂成形体に関する。

従来技術

従来より熱可塑性樹脂の難燃化において、燃焼時の滴下防止および難燃剤の削減を目的とし、熱可塑性樹脂に難燃剤とともに、フィブリル化性ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）を添加し、難燃樹脂をコンパウンドすることは知られている。

こういった難燃熱可塑性樹脂に添加される P T F E の添加量は、0.1～1.0 重量％程度の少ない量であるが、燃焼時の滴下防止性を発現させるには十分な添加量である。

しかしながら、P T F E は他素材との親和性がないため、こういった少量添加でも熱可塑性樹脂の衝撃強度を著しく低下させる欠点がある。

また、熱可塑性樹脂に摺動性を付与する目的で P T F E が添加されている。この場合の添加量は、摺動用途および熱可塑性樹脂の種類で変わる。低摺動用途、例えばパソコン等の C D - R O M トレー材等では、P T F E は、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン（A B S）樹脂に対し、2～5 重量％添加され、また O A 機器等で使用される歯車等でも、ポリカーボネート樹脂に対し 5 重量％程度添加される。

また、高摺動用途、例えば軸受材では、P T F E は、ポリフェニレンサルファイドに対し 20～50 重量％添加される例もある。

比較的多量に P T F E を添加する場合にも、衝撃強度を低下させてしまう欠点がある。

また、従来、電気、電子部品で使用されるコネクタやソケットを製造する時、端子をコネクタ樹脂に取り付ける際スルーホールを通しはんだ付けをするが、この時使用するフラックスが毛細管現象でスルーホールを通り端子まではい上がる。このフラックス中には酸性成分が含まれているため、端子の腐食の原因となり、接点不良等を起こすことがある。

発明の要旨

本発明の目的は、優れた衝撃強度を有し、フラックスをはじく樹脂組成物を提供することにある。

本発明は、

- (a) 非フッ素系樹脂と、
- (b) フッ素樹脂と、
- (c) ポリフルオロアルキル基を有する重合体

からなる樹脂組成物を提供する。

本発明の樹脂組成物は、(d) 難燃剤をも含有してもよい。

本発明は、前記樹脂組成物から製造された樹脂成形体をも提供する。

発明の詳細な説明

非フッ素系樹脂 (a) とは、フッ素原子を有しない熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂である。

熱可塑性樹脂は、スチレン系樹脂 (例えば、ポリスチレン、アクリロニトリル／スチレン樹脂 (A S)、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン樹脂 (A B S))；オレフィン系樹脂 (例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなど)；ポリ塩化ビニル；カーボネート系樹脂 (例えば、ポリカーボネート (P C)、ポリカーボネートーアクリロニ

トリル／ブタジエン／スチレンアロイ樹脂（PC／ABS）などのPC系アロイ樹脂）；ポリアミド系樹脂（例えば、ナイロン、全芳香族ポリアミド）；ポリエステル系樹脂（例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、全芳香族ポリエステル）；ポリアミド系アロイ樹脂；ポリエステル系アロイ樹脂；アクリル系樹脂（例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル）；ポリアセタール；ポリエーテルエーテルケトン；ポリフェニレンサルファイド；変性ポリフェニレンエーテルなどである。

熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂；フェノール樹脂；尿素樹脂；メラミン樹脂；アルキド樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ジアリルフタレート（DAP）樹脂；ポリウレタン；シリコーン樹脂である。

非フッ素系樹脂（a）の重量平均分子量は、1000～1000000であってよい。

フッ素樹脂（b）は、テトラフルオロエチレン（TFE）のホモポリマー、変性ポリマー、コア／シェルポリマーであってよい。フッ素樹脂（b）は、乳化重合より得られるファインパウダー、懸濁重合より得られるモールドディングパウダーであってよい。

テトラフルオロエチレンの変性ポリマーとは、テトラフルオロエチレンに下記変性モノマーを（共重合体に対して）0.001～1.0重量％共重合させたものである。変性ポリマーにおいて使用される変性モノマーは、例えば、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロモノクロロエチレン、パーフルオロビニルエーテル、フルオロアルキルエチレン等である。コア／シェルポリマーは、例えば、特開平4-154842号公報、特開平2-158651号公報、特開平2-274711号公報、特開平1-247408号公報、特開昭63-312836号公報に記載されている。

コア／シェルポリマーは、例えば、(i) フィブリル化しうる高分子量ポリテトラフルオロエチレンからなるコア部とフィブリル化しない低分子量ポリテトラフルオロエチレンからなるシェル部からなる平均粒径0.05～1.0 μm のポリテトラフルオロエチレン微粒子、(ii) テトラフルオロエチレン99～100重量%とテトラフルオロエチレンと共重合しうる含フッ素オレフィン0～1重量%からなる重合体をコア部とし、エチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体、エチレン／クロロトリフルオロエチレン系共重合体、テトラフルオロエチレン／エチレン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロビニルエーテル系共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／パーフルオロビニルエーテル系共重合体およびビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン系共重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の共重合体をシェル部とした平均粒径0.05～1.0 μm の微粒子である。

フッ素樹脂(b)は、低分子量(例えば、重量平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^5$)のテトラフルオロエチレンのホモポリマーおよび変性ポリマーであってよい。

フッ素樹脂(b)は、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン／パーフルオロビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)、テトラフルオロエチレン／エチレン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／パーフルオロビニルエーテル系共重合体、ビニリデンフルオライド系共重合体などであってもよい。ビニリデンフルオライド系共重合体において、ビニリデンフルオライドと

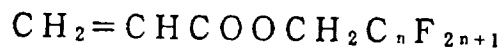
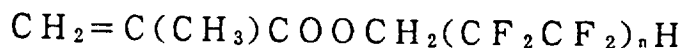
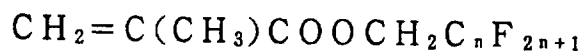
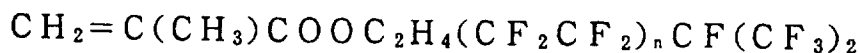
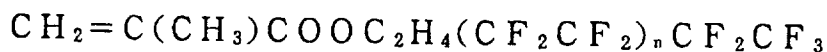
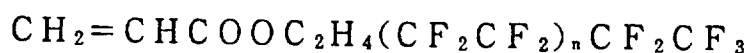
共重合するモノマーとしては、テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロモノクロロエチレン (TrFE) 等の1種または2種以上の組み合わせが挙げられる。

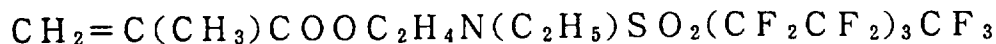
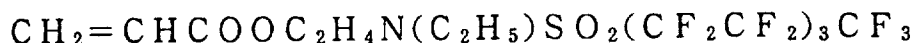
フッ素樹脂 (b) の重量平均分子量は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であってよい。

フッ素樹脂 (b) の量は、非フッ素樹脂 (a) 100重量部当たり、0.01部～100重量部であってよい。好ましい量は、用途により異なる。例えば熱可塑性樹脂のドリップ防止性を付与させる場合、好ましい量は0.1～5.0重量部である。また摺動性を付与させる場合好ましい量は2～60重量部である。

ポリフルオロアルキル基を有する重合体 (c) は、ポリフルオロアルキル基を有する単量体の単独重合体または当該単量体と共重合可能なモノマーとの共重合体であってよい。

ポリフルオロアルキル基を有する単量体は、特開平3-41162号公報や特開平3-7745号公報等に記載されている化合物であってよい。ポリフルオロアルキル基を有する単量体は、ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートであってよい。ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートの具体例は次のとおりである。





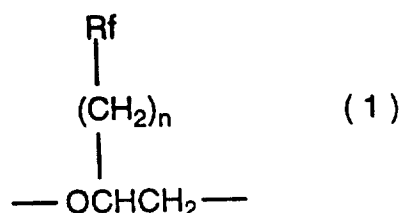
($n=1\sim 10$ の整数)

ポリフルオロアルキル基の炭素数は、5～18であってよい。ポリフルオロアルキル基は、パーフルオロアルキル基であってよい。中でも、ポリフルオロアルキル基の炭素数が8～12である(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。これらは1種のみを単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

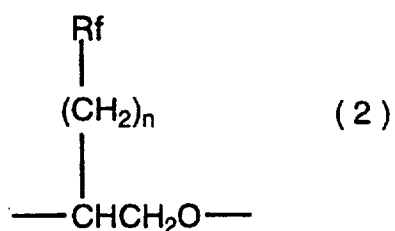
ポリフルオロアルキル基を有する単量体と共重合するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

ポリフルオロアルキル基を有する重合体(c)は、ポリフルオロエステルであってよい。ポリフルオロエステルは、ポリフルオロアルキル基とエステル基を有する化合物であり、特開昭53-139696号公報および特開昭53-139697号公報に記載されている化合物であってよい。

ポリフルオロエステルは、

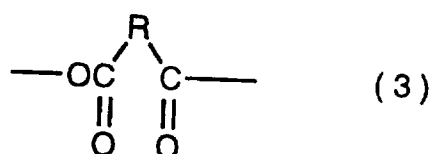


または

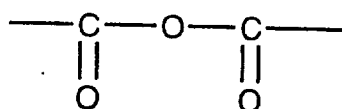


[ただし、Rfは炭素数3～21のポリフルオロアルキル基、nは0または1の整数である。]

および



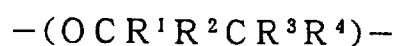
[ただし、Rは環状酸無水物から



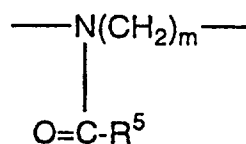
を除いた残基である。]

で示される繰り返し単位を有する。

ポリフルオロエステルは、繰り返し単位(1)または(2)および(3)に加えて、必要に応じて



および/または



[ただし、R¹, R², R³およびR⁴はそれぞれ水素原子、置換基を有していてもいなくてもよいアルキル基またはアリール基、R⁵は水素原子、置換

基を有していてもいなくてもよいアルキル基またはアリール基を、 m は2または3の整数である。]

で示される繰り返し単位を有してよい。

ポリフルオロアルキル基を有する重合体(c)の重量平均分子量は、1000～1000000であってよい。

ポリフルオロアルキル基を有する重合体(c)の量は、非フッ素系樹脂100重量部当たり、0.001部～50重量部、好ましくは0.01～10重量部、例えば、0.1～5重量部であってよい。

難燃剤(d)は、たとえば窒素、リン、アンチモン、ビスマスなどの周期律表5B族を含む化合物や、7B族のハロゲン化合物を含む化合物などが代表的である。ハロゲン化合物としては脂肪族ハロゲン化合物、脂肪族環式ハロゲン化合物、芳香族有機ハロゲン化合物、たとえば臭素系のテトラブロモビスフェノールA(TBA)、デカブロモジフェニルエーテル(DBDPE)、オクタブロモジフェニルエーテル(OBDPE)、TBAエポキシ/フェノキシオリゴマー、臭素化架橋ポリスチレン、塩素系の塩素化パラフィン、パークロロシクロペンタデカンなどがあげられる。リン化合物としてはたとえばリン酸エステル、ポリリン酸塩系などがあげられる。また、アンチモン化合物はハロゲン化合物と組み合わせて使用することが好ましく、たとえば三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどがあげられる。このほか、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、三酸化モリブデンも使用できる。難燃剤(d)は、種類および配合量を任意に選ぶことができ、これらに限定されるものではない。

難燃剤(d)の量は、非フッ素系樹脂(a)100重量部当たり、0～40重量部、例えば、0.01～30重量部であってよい。

本発明の樹脂組成物には、さらに公知の添加剤、たとえば紫外線吸収剤、

酸化防止剤、顔料、成形助剤、炭酸カルシウム、ガラス繊維などを必要に応じて添加することができる。

本発明の樹脂組成物の成分をブレンドする方法としては、例えば、一軸押出し機、二軸押出し機、オープンロール、ニーダー、ミキサー等、いずれも採用することができるが、これらに限定されるものではない。

本発明の樹脂組成物は、OA機器（例えば、パソコン、ファクシミリ、コピー機、プリンター等のハウジング材、シャーシー材、CD-ROMトレイ材、軸受摺動部材、紙送り機材、キーボード材）で使用される難燃性樹脂や摺動部材として使用できる。

また、本発明の樹脂組成物は、家電（例えば、エアコン、ビデオ）、カメラ、自動車部品等ですべり性、耐摩耗性、きしみ音解消を要する樹脂としても使用できる。

加えて、低表面張力を有するポリフルオロアルキル基含有ポリマーを添加することで、撥水撥油性に優れる樹脂成形体を得られることを見出した。この撥水撥油性は樹脂成形体を70～130℃で加熱処理することでさらに向上することがわかり、汚れ防止等を必要とする、台所用品、浴室周り用品、トイレ用品等（例えば、洗面器、バスタブ、汚物入れ等）にも使用できる。

具体的な成形体の応用例としては、

浴室用品（バスタブ、ユニットバスの内装部分、洗面器、湯桶、石鹸台、石鹸皿、シャンプーラック、腰掛け等）、

台所用品（システムキッチンの天板扉、シンク、洗い桶、三角コーナー、水切りカゴ、洗剤ラック等）、

トイレタリー用品（便座、ペーパーホルダー、トイレコーナー、貯水槽、タオルかけ、トイレブラシおよびそのケース等）、

衛生介護用品（ポータブルトイレ、簡易便座、手すり等）、
洗面用品（洗面台、チューブスタンド、歯磨きコップ、トレイ、タオルかけ、ミラー台等）、
清掃用品（バケツ、コンポスト、たらい、ごみ箱等）、
収納用品（衣装ケース、キャスターラック、フック等）、
ベビー用品（おまる、子供用便座、ベビーシンク、踏み台、ほ乳瓶入れ等）
が挙げられる。

また、家庭の中で汚れの気になる部分（サッシ、床材シート、壁紙、化学畳、テレビやラジオのキャビネット、オーディオラック、冷蔵庫の内張り）等にも使用可能である。

加熱処理の時間は、30分～20時間、例えば、1～3時間であってよい。

さらに、本発明の樹脂組成物は、電子用または電気用コネクタ材（特にポリブチレンテレフタレート樹脂）におけるフラックスはい上り防止するための樹脂としても使用できる。本発明の樹脂組成物をコネクタ部材として使用すると端子をスルーホールを通しはんだ付けする際に、フラックスがスルーホールを通して端子上にはい上がるのを防止することができる。

本発明の樹脂組成物を成形することによって成形体を得ることができる。成形は、射出成形、圧縮成形、トランスファー成形、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形などによって行える。

発明の好ましい態様

以下において、部は、特記しないかぎり、重量部を表す。

本発明においては、以下のようにして、試験を行った。

衝撃エネルギー

東洋精機製作所(株)製、シャルピー衝撃試験機を用い、ハンマー容量 60 kgf・cm、衝撃速度 3.45 m/sec、試験片ノッチなしで試験回数 10 回の平均値を衝撃エネルギー値とした。

難燃性

難燃性は、アメリカの U L (Underwriters' Laboratories) 94 燃焼テスト V クラスに準拠して測定した。

接触角

協和界面科学(株)製接触角測定機を用い、成型品表面上で水および n-ヘキサデカンの接触角を求めた。

摩耗係数

オリエンテック(株)製、スラスト摩耗試験機を用い、相手材を A B S 樹脂 (三菱レイヨン社製、商品名ダイヤペット A B S 1002) とし、荷重 1000 g/cm²、回転速度 0.3 m/sec、測定時間 24 時間の試験を行ない、摩耗体積から比摩耗量を求めた。比摩耗量は次式によって計算した。

式： 比摩耗量 = $W / P \cdot V \cdot T$

ここで W = 摩耗体積 (cm³)

P = 荷重 (kg)

V = 回転速度 (m/sec)

T = 測定時間 (hr)

フラックスバリアー性

成型品にリード端子を挿入する小さいスルーホールを空け、この成型品を市販のフラックス (SOLDERITE CF-220VH) の 80 重量 % イソプロピルアルコール溶液に 1 分間放置し、ついでスルーホールにリード端子を挿入し、フラックスがリード端子にはい上るかどうか目視で判定した。

○： フラックスがリード端子にはい上がらない。

×： フラックスがリード端子にはい上がる。

合成例 1

2 Lの4つ口フラスコにポリフルオロアルキルアクリレート $[\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3]$ (n の平均値：3.65) 300gとステアリルメタアクリレート $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_{17}\text{H}_{35}]$ 300gとイソプロピルアルコール(溶媒) 600gおよびラウリルメルカプタン(溶媒) 30gを仕込み、フラスコ内を窒素置換し、70℃に昇温した後、アゾビスイソブチルニトリル4gを加え、攪拌しながら15時間重合させた。その後、反応混合物を大量のメタノール中に投入して沈殿物を生じさせ、次いで沈殿物を濾別し、40℃で減圧乾燥し538gのポリフルオロアルキル基含有重合体を得た。この重合体を乳バチで粉碎し、粉末とした。

合成例 2

ポリフルオロアルキルアクリレートの量を210gとし、ステアリルメタアクリレートの量を90gとし、イソプロピルアルコール600gに代えてn-パーフルオロヘキサン600gを使用する以外は、合成例1と同様の手順を繰り返し、261gのポリフルオロアルキル基含有重合体の粉末を得た。

実施例 1

ABS樹脂(熱可塑性樹脂)[日本合成ゴム(株)製 商品名ABS15] 100部、臭素化エポキシ樹脂(難燃剤)[東都化成(株)製、商品名YDB-408] 22.5部と三酸化アンチモン(難燃剤)[日本精鉱(株)製、商品名ATOX-S] 7.0部、ならびに、あらかじめポリテトラフルオロエチレンファインパウダー[ダイキン工業(株)製、商品名ポリフロンF

ー 201] と合成例 1 のポリフルオロアルキル基含有重合体を、重量比 2 : 1 にブレンドした粉体 0.39 部を、タンブラー中において、室温で 10 分間予備混合し、二軸混練り押出機において、コンパウンドペレット化し、難燃性 ABS 樹脂組成物を得た。

混練り押出しの条件として、押出し温度 210℃、スクリー回転数 130 回転/分、供給量 8 kg/hr を採用した。

次に射出成形機 [住友重機械(株)、商品名 SG50] を用いて UL94 燃焼試験片 (長さ 5 インチ、幅 1/2 インチ、厚み 1/16 インチ) とシャルピー衝撃試験片 (長さ 5 インチ、幅 1/2 インチ、厚み 1/8 インチ) を作成した。次いで UL94 燃焼試験と、シャルピー衝撃試験を行なった。結果を表 1 に示す。

比較例 1

合成例 1 のポリフルオロアルキル基含有重合体を使用しない以外は、実施例 1 と同様の手順を繰り返した。結果を表 1 に示す。

実施例 2

ABS 樹脂 (熱可塑性樹脂) [日本合成ゴム(株)製、商品名 ABS15] 100 部とポリテトラフルオロエチレン低分子量体 [ダイキン工業(株)製、商品名 ルブロン L-5] (重量平均分子量約 30 万) 4.0 部と合成例 1 のポリフルオロアルキル基含有重合体 2.0 部を、実施例 1 と同様に混合し、ABS 樹脂組成物を得た。

実施例 1 と同様に射出成形機でシャルピー衝撃試験片 (長さ 5 インチ、幅 1/2 インチ、厚み 1/8 インチ) と摩耗試験片 (外径 4.6 cm、内径 1.2 cm、厚み 0.3 cm の円板状成型品) を作成し、シャルピー衝撃試験と、摩耗試験を行なった。結果を表 1 に示す。

さらに、シャルピー衝撃試験片を用い、この試験片を 90℃で 1 時間加

熱処理した後、水およびn-ヘキサデカンで接触角を測定した。結果を表1に示す。

比較例 2

合成例1のポリフルオロアルキル基含有重合体を使用しない以外は、実施例2と同様の手順を繰り返した。結果を表1に示す。

実施例 3

ポリテトラフルオロエチレン低分子量体に代えて、特開平4-154842号公報の実施例2に記載されたテトラフルオロエチレンのコア/シェルポリマーを使用する以外は、前記実施例2と同様の手順を繰り返した。結果を表1に示す。

ポリテトラフルオロエチレンのコア/シェルポリマーは、以下のようにして製造した。6 L容積のステンレス鋼オートクレーブに、脱イオン水2960 mL、およびパーフルオロオクタン酸アンモニウム1.0 gを仕込み、55℃に加温しながら、窒素ガスで3回、テトラフルオロエチレン(TFE)ガスで2回、系内を置換して酸素を除いた後、TFEで内圧を8 kgf/cm²にして攪拌を250 rpm、内温を55℃に保った。20 mLの水に30 mg(全水量に対して10 ppm)の過硫酸アンモニウム(APS)を溶かした水溶液をTFEで圧入し、オートクレーブ内圧を9 kgf/cm²にした。反応は加速的に進行するが、反応温度は55℃で、攪拌は250 rpmに保つようにした。TFEはオートクレーブ内圧を9 ± 0.5 kgf/cm²に保つように連続的に供給した。開始剤を添加してから反応で消費されたTFEが390 gに達した時点で、TFEの供給と攪拌を停止し、オートクレーブ内のTFEを放出した。

次に、TFEで内圧を9 kgf/cm²まで昇圧しながら20 mLの水に1800 mg(全水量に対して600 ppm)のAPSを溶かした水溶液、および

1, 2-ジクロロエタン 36g を圧入した。その後、攪拌することによって反応を再開し、オートクレーブの内圧を $9 \pm 0.5 \text{ kgf/cm}^2$ に保つように TFE を連続的に供給した。合計 780g の TFE モノマーが反応に消費された時点で攪拌およびモノマー供給を停止、直ちにオートクレーブ内のガスを常圧まで放出し反応を終了させた。コア部とシェル部の重量比は 50 : 50 であった。全反応時間は 20 時間であった。得られたラテックスに炭酸アンモニウムを添加し、攪拌して、凝析および洗浄の後、 140°C で 15 時間乾燥し、テトラフルオロエチレンのコア/シェルポリマーの粉末を得た。

実施例 4

ポリブチレンテレフタレート樹脂（熱可塑性樹脂）〔東レ(株)製、商品名 1401X06〕100部、臭素化エポキシ樹脂（難燃剤）〔東都化成(株)製、商品名 YDB-408〕20部と三酸化アンチモン（難燃剤）〔日本精鉍(株)製、商品名 ATOX-S〕7部と、ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー〔ダイキン工業(株)製、商品名 ポリフロン MPA FA-500〕1.3部、さらに合成例 2 のポリフルオロアルキル基含有重合体を 2.0部をタンブラー中において、室温で 10 分間予備混合し、二軸押出機においてコンパウンドペレット化し PBT 樹脂組成物を得た。

混練り押出しの条件として、押出し温度 240°C 、スクリュウ回転数 130 回転/分、供給量 8 kg/hr を採用した。

次に、UL94 燃焼試験片とシャルピー衝撃試験片を作成し、試験を行なった。また、UL94 燃焼試験片を用いてフラックスバリアーのテストを行なった。結果を表 1 に示す。

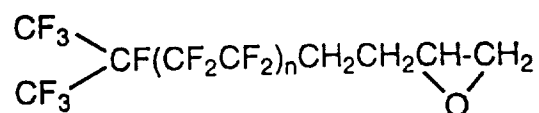
比較例 3

合成例 2 のポリフルオロアルキル基含有重合体を使用しない以外は、実

施例 4 と同様の手順を繰り返した。結果を表 1 に示す。

合成例 3

526gのRfエポキシ:



120 gのフェニルグリシジルエーテル、238gの無水フタル酸、41gの無水酢酸を1.5 Lのガラス製反応器にいれ、オイルバスで130℃まで加熱した。全体が溶けた後、0.72gのN,N-ジメチルベンジルアミンを加えて攪拌しながら10時間反応させ、ガスクロでRfエポキシのピークがなくなるのを見て反応を中止した。反応終了後、重合物をバットにあげて冷やし、固めたものを砕いて粉末状にした。

合成例 4

876gのRfエポキシ（合成例3で使用したのと同様のもの）、31gの無水コハク酸、104gの無水フタル酸を1.5Lのガラス製反応器に入れ、オイルバスで140℃まで加熱した。ここへ1.00gのN,N-ジメチルベンジルアミンを加えて攪拌しながら15時間反応させた。ガスクロでRfエポキシのピークがなくなるのを見て反応を中止した。反応終了後、重合物をバットにあけて冷やし、固めたものを砕いて粉末状にした。

实施例 5

熱硬化性樹脂として、フェノール樹脂（住友ベークライト製、PM840J）100部にポリテトラフルオロエチレン低分子量体〔ダイキン工業（株）製、商品名ルブロンL-5〕（重量平均分子量約30万）4.0部と合成例3のポリフルオロアルキル基含有重合体2.0部を加えてニーダーで十分に混練りして樹脂中に均一に分散させた。ついでこの樹脂を金型温

度 165℃、硬化速度 3 分の条件下で成形し、5 cm 角、厚さ 0.3 cm の成型品を得た。この成型品を 100℃で 1 時間加熱処理した後、水および n-ヘキサデカンに付する接触角を測定した。結果を表 1 に示す。

実施例 6

不飽和ポリエステル樹脂（東芝ケミカル製 AP301B）100 部にポリテトラフルオロエチレン低分子量体〔ダイキン工業(株)製、商品名ルブロン L-5〕（重量平均分子量約 30 万）4.0 部と合成例 4 のポリフルオロアルキル基含有重合体 2.0 部を加えてニーダーで十分に混練りして樹脂中に均一に分散させた。ついでこの樹脂を金型温度 145℃、硬化速度 3 分の条件下で成形し、5 cm 角、厚さ 0.3 cm の成型品を得た。実施例 5 と同様に加熱処理し接触角を測定した。結果を表 1 に示す。

比較例 4

ポリテトラフルオロエチレンと合成例 3 の化合物を入れない以外、実施例 5 と同様にフェノール樹脂を硬化させ、接触角を測定した。結果を表 1 に示す。

比較例 5

ポリテトラフルオロエチレンと合成例 4 の化合物を入れない以外、実施例 6 と同様に不飽和ポリエステル樹脂を硬化させ、接触角を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

	衝撃エネルギー (kgf・cm)	難燃性		接触角(°)		比摩耗量 ($\times 10^{-5} \text{cm}^3 \cdot \text{sec/kg} \cdot \text{m} \cdot \text{hr}$)	フラックス バリアー性
		Vクラス	滴下数	水	n-ヘキサデカン		
実施例 1	32	V-0	0/10	—	—	—	—
比較例 1	13	V-0	0/10	—	—	—	—
実施例 2	52	—	—	90°	44°	263	—
実施例 3	54	—	—	89°	44°	223	—
比較例 2	12	—	—	74°	22°	320	—
実施例 4	22	V-0	0/10	105°	48°	—	○
比較例 3	8	V-0	0/10	76°	24°	—	×
実施例 5	—	—	—	88°	53°	—	—
実施例 6	—	—	—	86°	56°	—	—
比較例 4	—	—	—	76°	14°	—	—
比較例 5	—	—	—	74°	16°	—	—

発明の効果

本願の樹脂組成物は、非フッ素系樹脂に難燃ドリップ防止性や摺動性を付与するため添加するフッ素樹脂と非フッ素系樹脂の双方に相溶性のあるポリフルオロアルキル基含有重合体を含むので、耐衝撃性に優れた成形体を与える。さらに本願の樹脂組成物は、撥水撥油性に優れ、フラックスをはじく効果を有する。これは、樹脂塑性物を成形した後に、ポリフルオロアルキル基含有重合体が成形品の表面に移行するためであると考えられる。

請 求 の 範 囲

1. (a) 非フッ素系樹脂と、
(b) フッ素樹脂と、
(c) ポリフルオロアルキル基を有する重合体
からなる樹脂組成物。
2. (d) 難燃剤を含む請求項 1 に記載の樹脂組成物。
3. 請求項 1 に記載の樹脂組成物からなる樹脂成形体。
4. 樹脂組成物が (d) 難燃剤を含む請求項 3 に記載の樹脂成形体。
5. 樹脂組成物を成形した後、70～130℃で加熱処理されている請求項 3 または 4 記載の樹脂成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ C08L27/12, C08L33/16, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ C08L27/12, C08L33/16, C08L101/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 4-85349, A (NTN Ruron K.K.), March 18, 1992 (18. 03. 92), Claims; page 5, lower left column, line 16 to lower right column, line 15 (Family: none)	1 - 4 5
X Y	JP, 4-76030, A (NTN Ruron K.K.), March 10, 1992 (10. 03. 92), Claims; page 5, lower left column, line 5 to lower right column, line 4 (Family: none)	1 - 4 5
X Y	JP, 4-20217, A (Mitsubishi Kasei Vinyl Co.), January 23, 1992 (23. 01. 92), Claims; page 4, lower left column, line 6 to page 6, upper left column, line 1 (Family: none)	1, 3 2, 4, 5
X Y	JP, 1-123849, A (Asahi Glass Co., Ltd.), May 16, 1989 (16. 05. 89), Claims (Family: none)	1, 3 2, 4, 5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
December 10, 1997 (10. 12. 97)

Date of mailing of the international search report
December 24, 1997 (24. 12. 97)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C08L27/12, C08L33/16, C08L101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C08L27/12, C08L33/16, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 4-85349, A (エヌティエヌ・ルーロン株式会社) 18. 3月. 1992 (18. 03. 92), 特許請求の範囲, 第5頁左下欄16行-右下欄15行 (ファミリーなし)	1-4 5
X Y	J P, 4-76030, A (エヌティエヌ・ルーロン株式会社) 10. 3月. 1992 (10. 03. 92), 特許請求の範囲, 第5頁左下欄5行-右下欄4行 (ファミリーなし)	1-4 5
X Y	J P, 4-20217, A (三菱化成ビニル株式会社) 23. 1月. 1992 (23. 01. 92), 特許請求の範囲, 第4頁左下欄6行-第6頁左上欄1行 (ファミリーなし)	1, 3 2, 4, 5

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 12. 97

国際調査報告の発送日

24. 12. 97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

印

4 J

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 1-123849, A (旭硝子株式会社) 16. 5月. 1989 (16. 05. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3 2, 4, 5