

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-320469

(P2005-320469A)

(43) 公開日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO8L 69/00	CO8L 69/00	4J002
CO8L 67/04	CO8L 67/04	
CO8L 83/10	CO8L 83/10	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-140839 (P2004-140839)	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成16年5月11日(2004.5.11)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
		(72) 発明者	早田 祐介 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72) 発明者	野寺 明夫 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		Fターム(参考)	4J002 BD124 CF18Y CG01X CG02W CP17W DA016 DE186 DE236 DG046 DG056 DJ006 DJ036 DJ046 DJ056 DL006 EG027 EG037 EV257 EW047 FA046 FD016 FD137 GQ00

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物及び成形品

## (57) 【要約】

【課題】 ハロゲン系難燃剤を用いることなく、ポリカーボネート樹脂組成物の難燃性を向上させ、更には該樹脂組成物の高流動化を図ること。

【解決手段】 (A)(a-1)ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体10~100質量%と(a-2)芳香族ポリカーボネート90~0質量%よりなるポリカーボネート100質量部、及び(B)脂肪酸ポリエステル5~100質量部を含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) (a-1) ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 10 ~ 100 質量%と (a-2) 芳香族ポリカーボネート 90 ~ 0 質量%よりなるポリカーボネート 100 質量部、及び (B) 脂肪酸ポリエステル 5 ~ 100 質量部を含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 2】

(A) 成分の粘度平均分子量が 10,000 ~ 40,000 の範囲である請求項 1 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 3】

(a-1) ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体のポリオルガノシロキサンセグメントがポリジメチルシロキサンである請求項 1 又は 2 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

10

## 【請求項 4】

(B) 成分の脂肪酸ポリエステルがポリ乳酸又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸との共重合体である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 5】

(A) 成分 100 質量部に対し、(C) 無機充填剤 40 質量部以下を添加してなる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 6】

(A) 成分 100 質量部に対し、(D) 難燃剤 15 質量部以下を添加してなる請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

20

## 【請求項 7】

(A) 成分 100 質量部に対し、(E) フッ素樹脂 5 質量部以下を添加してなる請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 8】

O A 機器、情報・通信機器、又は家庭電化機器用である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 いずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる成形体。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

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

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

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリカーボネート / ポリエステルアロイは、耐熱性、耐薬品性に優れており、特に自動車部品に多く用いられてきた。近年では軽量化の観点から更なる部品の薄肉化が要求されており、材料の流動性向上が求められている。

40

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

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

## 【0003】

従来のポリカーボネート / ポリエステルアロイは、耐熱性、耐薬品性に優れているもの

50

の、流動性に乏しく、ポリカーボネートの高流動化には一般的にスチレン系樹脂とのアロイや可塑剤の添加などが行なわれている（特許文献1）。

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

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

#### 【0004】

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

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

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

#### 【0005】

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

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

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

#### 【0006】

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

#### 【0007】

【特許文献1】特公平7-68445号公報

【特許文献2】特開平7-109413号公報

【特許文献3】特開平8-81620号公報

【特許文献4】特開平8-176425号公報

【特許文献5】特開2003-147188号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

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

【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

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

#### 【0010】

即ち、本発明は、

10

20

30

40

50

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

10

20

## 【発明の効果】

## 【0011】

脂肪酸ポリエステルの添加することによって、ポリカーボネート樹脂組成物の高流動化が可能となり、同時に、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体を用いることにより、高い難燃性を得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

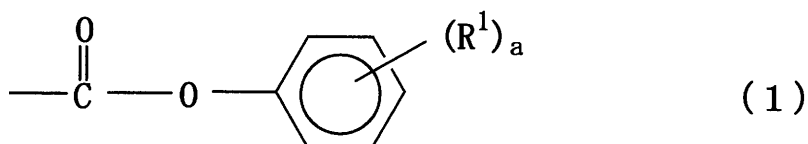
以下、本発明について詳細に説明する。

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

30

## 【0013】

## 【化1】



40

## 【0014】

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

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

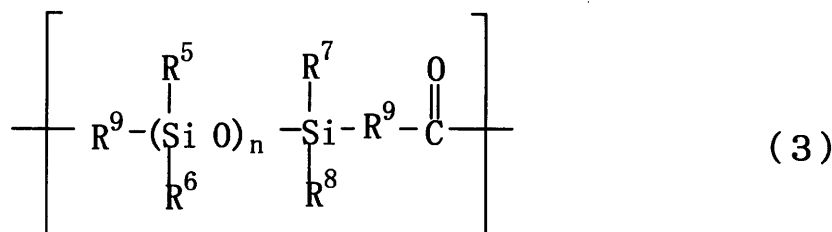
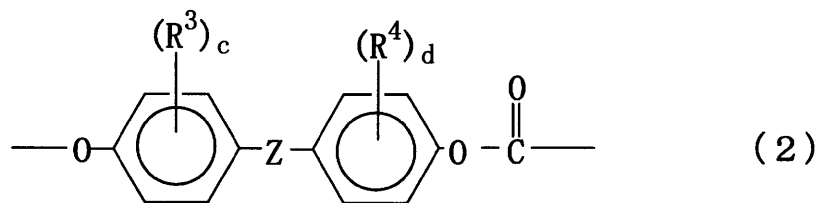
ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体として、好ましくは、一般式 (2) で表される構造単位からなるポリカーボネート部と一般式 (3) で表される構造単位からなるポリオルガノシロキサン部 (セグメント) を分子内に有する共重合体を挙げるこ

50

ができる。

【0015】

【化2】



10

【0016】

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

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

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

【0017】

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

30

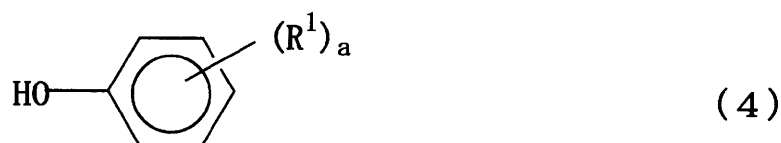
【0018】

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体は、例えば、予め製造されたポリカーボネート部を構成するポリカーボネートオリゴマー(以下、PCオリゴマーと略称する。)と、ポリオルガノシロキサン部(セグメント)を構成する末端に*o*-アリルフェノール基、*p*-ヒドロキシスチレン基、オイゲノール残基等の反応性基を有するポリオルガノシロキサン(反応性PORS)とを、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等の溶媒に溶解させ、二価フェノールの苛性アルカリ水溶液を加え、触媒として、第三級アミン(トリエチルアミン等)や第四級アンモニウム塩(トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等)を用い、一般式(4)

40

【0019】

【化3】



【0020】

(式中、 $R^1$ 、aは前記と同じである。)

で表されるフェノール化合物からなる一般の末端停止剤の存在下、界面重縮合反応するこ

50

とにより製造することができる。

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

これらは一種でもよく、二種以上を混合したものでよい。

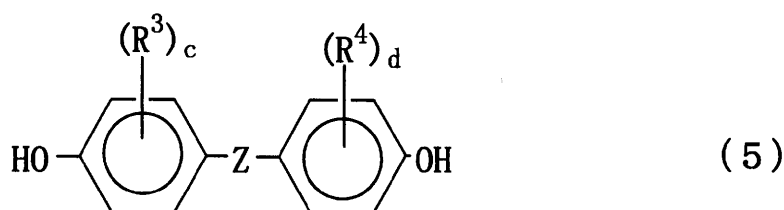
また、これらのフェノール化合物は、効果を損ねない範囲で他のフェノール化合物等を併用しても差し支えない。

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

10

【0021】

【化4】



20

【0022】

(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Z、c及びd、前記と同じである。)

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

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

【0023】

一般式(5)で表される二価フェノールとしては、4,4'-ジヒドロキシジフェニル; 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド; ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等を挙げることができる。

30

なかでも、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましい。

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

40

【0024】

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

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

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

その場合、分岐剤(多官能性芳香族化合物)として、1,1,1-トリス(4-ヒドロ

50

キシフェニル)エタン、  
5 - トリイソプロピルベンゼン、1 - [ -メチル - (4' - ヒドロキシフェニル)エチル] - 4 - [ -ビス(4'' - ヒドロキシシルフェニル)エチル]ベンゼン、フ  
ロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(o - クレゾール)等を使用することができる。

【0025】

(a - 1)成分のポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体は、上記のよう  
にして製造することができるが、一般に芳香族ポリカーボネートが副生し、ポリカーボネ  
ート - ポリオルガノシロキサン共重合体を含む芳香族ポリカーボネートとして製造される  
。

10

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

【0026】

一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共  
重合体の中のポリオルガノシロキサンセグメントの含有量は、この共重合体に対して0 .  
1 ~ 4 質量%、好ましくは0 . 3 ~ 2 質量%である。

ポリオルガノシロキサンセグメントの含有量が0 . 1 ~ 4 質量%の範囲にあれば、ポリ  
カーボネート樹脂本来の物性を損なうことなく、良好な難燃性、耐衝撃性が得られる。

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

20

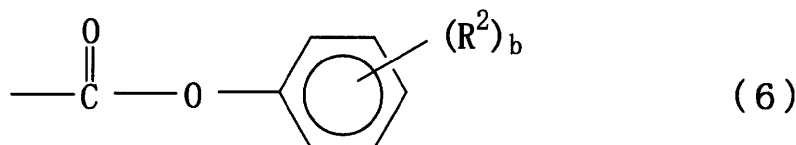
ポリオルガノシロキサンセグメントとしては、ポリジメチルシロキサン(PDMS)が  
特に好ましい。

【0027】

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

【0028】

【化5】



30

【0029】

(式中、R<sup>2</sup>は炭素数1 ~ 35のアルキル基を示し、bは0 ~ 5の整数を示す。)  
で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネートで、粘度平均分子量は通常10,0  
00 ~ 40,000であり、難燃性、流動性、機械的物性面から、14,000 ~ 25,  
000が好ましく、更に好ましくは15,000 ~ 25,000である。

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

【0030】

40

また、結合の位置は、p位、m位、o位のいずれもよいがp位が好ましい。

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

【0031】

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

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

50

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

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

【0032】

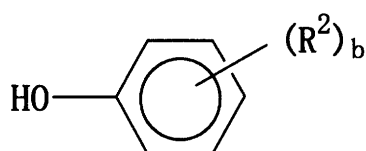
炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。

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

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

【0033】

【化6】



(7)

10

【0034】

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

例えば、フェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-ニルフェノール、p-tert-アミルフェノール、プロモフェノール、トリプロモフェノール、ペンタプロモフェノール等を挙げることができる。

なかでも、環境問題からハロゲンを含まない化合物が好ましい。

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

【0035】

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

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

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

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

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

20

30

40

【0036】

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

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

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

50



れている。

開環重合によらず、直接脱水重縮合により乳酸系樹脂を製造する場合には、乳酸類と必要に応じて、他のヒドロキシカルボン酸を、好ましくは有機溶媒、特に、フェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは、共沸により留出した溶媒から水を除き、実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合することにより、本発明に適した重合度の乳酸系樹脂が得られる。

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

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

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

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

#### 【0037】

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

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

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

#### 【0038】

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

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

これらの無機充填剤の中でも、その形態が板状であるタルクやマイカが特に好ましい。

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

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

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

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

#### 【0039】

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

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

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

一方、アルカリ金属は、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムなど、又、アルカ

10

20

30

40

50

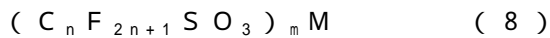
リ土類金属は、マグネシウム，カルシウム，ストロンチウム，バリウムなどである。

なかでも、ナトリウム，カリウム，セシウムの塩が好ましく用いられる。

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

【0040】

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



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

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

【0041】

上記一般式(8)において、ペルフルオロアルカンスルホン酸としては、例えば、ペルフルオロメタンスルホン酸，ペルフルオロエタンスルホン酸，ペルフルオロプロパンスルホン酸，ペルフルオロブタンスルホン酸，ペルフルオロメチルブタンスルホン酸，ペルフルオロヘキサンスルホン酸，ペルフルオロヘプタンスルホン酸，ペルフルオロオクタンスルホン酸などを挙げることができる。

特に、これらのカリウム塩が好ましく用いられる。

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

【0042】

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

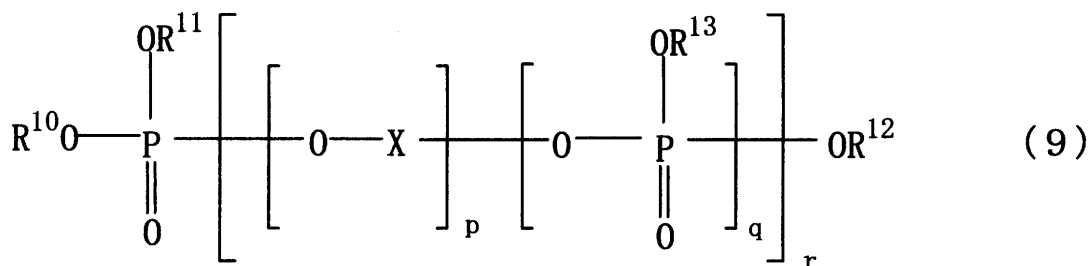
アルカリ金属やアルカリ土類金属は、前記と同じである。

【0043】

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

【0044】

【化7】



【0045】

(R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表し、Xは2価以上の有機基を表し、pは0又は1であり、qは1以上の整数であり、rは0以上の整数を表す。)

で表わされるリン酸エステル化合物である。

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

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

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

【0046】

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

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

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

【0047】

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

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

【0048】

しかし、これらの中でも、前記式(9)で示す、rが1以上のリン酸エステル化合物が主成分であるものや、フェニル基の一部がアルキル基などで置換されたものが、成形時の金型付着性、成形品の耐熱性、耐湿性などの点で好ましい場合がある。

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

【0049】

上記の(D)難燃剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

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

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

【0050】

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

フッ素樹脂としては、通常フルオロエチレン構造を含む重合体、共重合体であり、例えば、ジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレ

10

20

30

40

50

ン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体である。

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

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

#### 【0051】

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

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

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

#### 【0052】

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

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

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

#### 【0053】

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

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

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

また、本発明は、上記ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形体をも提供する。

#### 【0054】

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

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

尚、混練に際しての加熱温度は、通常240～320の範囲で選ばれる。

#### 【実施例】

#### 【0055】

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

実施例1～7及び比較例1～4

#### 【0056】

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

10

20

30

40

50

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

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

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

その評価結果を表1に示す。

#### [配合成分]

##### 【0057】

実施例1～7及び比較例1～4では次の配合成分を用いた。

##### （A）成分

###### （a-1）成分

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

###### （a-2）成分

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

##### （B）成分

PLA：ポリ乳酸（三井化学製H100）。

##### （C）成分

タルク（富士タルク工業製TP-A25、平均粒径4.9μm）。

##### （D）成分

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

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

##### （E）成分

PTFE：ポリフルオロエチレン（旭ICIフルオロポリマーズ製CD076）。

#### [性能評価方法]

##### 【0058】

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

（2）難燃性：UL94規格に準拠（試験片厚さ1.5mm、3.0mm）。

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

##### 【0059】

10

20

30

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4		
配合割合	(a-1)	37	22	22	89	89	100	0	35	0	67		
	(a-2)	63	78	78	11	11	0	100	65	100	33		
	(B)	5.3	11	11	11	11	100	0	1	11	122		
	(C)	5.3	11	11	0	11	40	0	5.1	0	0		
	(D)	金属塩(質量部)	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	
		リン酸エステル(質量部)	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	
	(E)	0.32	0.32	0.32	0.32	0	0.32	0.6	0.3	0.3	0.33	0	
	評価	流動性	22	30	60	26	30	70	18	18	26	80	
		難燃性	1.5mm(U/L94)	V-1	V-1	V-0	V-2	V-1	-	V-2	V-1	-	-
			3.0mm(U/L94)	V-0	V-1	V-0	V-2	V-2	V-2	V-2	V-1	V-2out	V-2out

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

表 1 から、以下のことが判明した。

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

( 2 ) 比較例 1 ~ 2 では、ポリ乳酸の添加量が ( A ) 成分 1 0 0 質量部に対し、1 質量部以下の場合、流動性向上効果が低い。

( 3 ) 比較例 3 では、( a - 1 ) 成分の P C - 1 を用いないと、難燃性が低い。

( 4 ) 比較例 4 では、( B ) 成分のポリ乳酸の添加量が ( A ) 成分 1 0 0 質量部に対し、1 2 2 質量部の場合、難燃性が低下する。