

(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2006-342271

(P2006-342271A)

(43) 公開日 平成18年12月21日(2006.12.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 69/00 (2006.01)	CO8L 69/00	4J002
CO8K 5/521 (2006.01)	CO8K 5/521	
CO8L 27/18 (2006.01)	CO8L 27/18	
CO8L 55/02 (2006.01)	CO8L 55/02	
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 A	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-170312 (P2005-170312)	(71) 出願人	396001175 住友ダウ株式会社 東京都中央区日本橋兜町8番8号
(22) 出願日	平成17年6月10日 (2005.6.10)	(72) 発明者	佐藤 一郎 大阪府大阪市此花区春日出中3-1-98 住友ダウ株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 BD15Z BN15X CD01U CD02U CD09U CD16U CG01W CG02W CG03W CP03Y EL027 EW046 FD010 FD050 FD060 FD065 FD067 FD090 FD136 GQ01

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】(A) ポリカーボネート樹脂 1 ~ 99 重量% と (B) ゴム強化スチレン系樹脂 99 ~ 1 重量% とからなる樹脂成分 100 重量部に対し、(C) リン酸エステル系難燃剤 2 ~ 25 重量部、(D) 主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基(芳香族基を除く)とからなるシリコン化合物 0.01 ~ 6 重量部、(E) ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 0.05 ~ 2 重量部、(F) エポキシ系安定剤 0.01 ~ 2 重量部からなることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、難燃性、耐衝撃性や耐熱性等の物性バランス、湿熱劣化性、表面外観等に極めて優れており、電気、電子、ITE 等分野の各種製品に好適に使用が可能であり、工業的利用価値が極めて高い。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリカーボネート樹脂 1 ~ 99 重量% と (B) ゴム強化スチレン系樹脂 99 ~ 1 重量% とからなる樹脂成分 100 重量部に対し、(C) リン酸エステル系難燃剤 2 ~ 25 重量部、(D) 主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基(芳香族基を除く)とからなるシリコン化合物 0.01 ~ 6 重量部、(E) ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体 0.05 ~ 2 重量部および(F) エポキシ系安定剤 0.01 ~ 2 重量部からなることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、難燃性熱可塑性樹脂組成物に関するものである。更に、詳しくはポリカーボネート樹脂とゴム強化スチレン系樹脂とのポリマーブレンドに、リン酸エステル系難燃剤、特定のシリコン化合物、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体ならびにエポキシ系安定剤を配合することにより、極めて優れた難燃性、物性バランス、湿熱劣化性、表面外観を有する難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。また、塩素、臭素化合物等のハロゲン系難燃剤を含有しないため環境調和性にも極めて優れている。

20

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂やこれにABS樹脂(アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体)等ゴム強化スチレン系樹脂をブレンドしたポリマーブレンドは、電気/電子、ITE等分野の数多くの製品に広く使用されている。

【0003】

これら電気・電子・ITEの分野では、高度な難燃性(UL94V)、流動性、物性バランスを要求される部品が少なくない。ポリカーボネート樹脂やこれにABS樹脂等ゴム強化スチレン系樹脂をブレンドしたポリマーブレンドは、難燃性の高いプラスチック材料ではあるが、電気・電子・ITE分野では安全上の要求を満たすため、UL94V-0や94V-1相当のより一層高い難燃性が求められており、これらの樹脂単独では市場のニーズを十分満足させることはできなかった。

30

【0004】

そこで当該樹脂の難燃性を向上するために、従来から、レゾルシンポリフォスフェート等の燐系難燃剤を多量に配合する方法が提案されている。

【0005】

【特許文献1】特開平6-240127号公報

【特許文献2】特開昭59-45351号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

しかしながら、レゾルシンポリフォスフェート等の燐系化合物を難燃剤として多量に配合した場合には、確かにポリカーボネート樹脂の難燃性や流動性は向上するが、耐衝撃性や耐熱性が大きく低下してしまうといった致命的な欠点があった。

【0007】

前述の耐衝撃性については、エラストマーを多量配合することにより改善できなくもないが、得られた組成物の難燃性や耐熱性が低下するといった新たな問題が発生してしまい、市場でのニーズを十分満足する高度な難燃性、耐衝撃性、耐熱性等の物性バランスを具備した好適な材料は得られていなかった。

【0008】

50

また、リン酸エステル系難燃剤の加水分解による組成物の湿熱劣化性（耐加水分解性）の低下も問題となっており、その改善が望まれてきた。

【0009】

さらには、ポリカーボネート樹脂やポリカーボネート樹脂とABS樹脂とのポリマーブレンドに滴下防止用のポリテトラフルオロエチレン（PTFE樹脂）を配合した組成物は、当該PTFE樹脂の凝集に由来する表面外観の低下が指摘されているが、これら組成物は電気、電子、ITE等分野の各種機器の筐体、外装材料として使用されることが多々あり、常に良好な表面外観を有することが望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上述の問題点に鑑み鋭意研究した結果、ポリカーボネート樹脂とゴム強化スチレン系樹脂のポリマーブレンドに配合する難燃剤として、燐系難燃剤と特定のシリコン化合物を併用し、さらにこれらに加えてポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体とエポキシ系安定剤を配合することにより、高度な物性バランス、耐湿熱劣化特性ならびに良好な表面外観を具備した難燃性熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち本発明は、（A）ポリカーボネート樹脂1～99重量%と（B）ゴム強化スチレン系樹脂99～1重量%とからなる樹脂成分100重量部に対し、（C）リン酸エステル系難燃剤2～25重量部、（D）主鎖が分岐構造でかつ含有する有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基（芳香族基を除く）とからなるシリコン化合物0.01～6重量部、（E）ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体0.05～2重量部および（F）エポキシ系安定剤0.01～2重量部からなることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、難燃性、耐衝撃性や耐熱性等の物性バランス、湿熱劣化性、表面外観等に極めて優れており、電気、電子、ITE等分野の各種製品に好適に使用が可能であり、工業的利用価値が極めて高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明に使用される（A）ポリカーボネート樹脂とは、種々のジヒドロキシジアリール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、またはジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によって得られる重合体であり、代表的なものとしては、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)から製造されたポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0014】

上記ジヒドロキシジアリール化合物としては、ビスフェノールAの他に、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)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4,4-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4-ジヒドロキシ-3,3-ジメチルジフェニルエーテルのようなジヒドロキシジアリールエーテル類、4,4-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのようなジヒドロキシジアリールスルフ

10

20

30

40

50

イド類、4,4 - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4 - ジヒドロキシ - 3,3 - ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4,4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4 - ジヒドロキシ - 3,3 - ジメチルジフェニルスルホンのようなジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられる。

【0015】

これらは、単独または2種類以上混合して使用されるが、ハロゲンで置換されていない方が燃焼時に懸念される当該ハロゲンを含むガスの環境への排出防止の面から好ましい。これらの他に、ピペラジン、ジピペリジルヒドロキノン、レゾルシン、4,4 - ジヒドロキシジフェニル等を混合して使用してもよい。

10

【0016】

さらに、上記のジヒドロキシアリール化合物と以下に示すような3価以上のフェノール化合物を混合使用してもよい。

【0017】

3価以上のフェノールとしてはフロログルシン、4,6 - ジメチル - 2,4,6 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - ヘプテン、2,4,6 - ジメチル - 2,4,6 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - ヘプタン、1,3,5 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾール、1,1,1 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - エタンおよび2,2 - ビス - [4,4 - (4,4 - ジヒドロキシジフェニル) - シクロヘキシル] - プロパンなどが挙げられる。

20

【0018】

(A) ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は通常10000 ~ 100000、好ましくは15000 ~ 35000、より好ましくは17000 ~ 22000である。かかるポリカーボネート樹脂を製造するに際し、分子量調節剤、触媒等を必要に応じて使用することができる。

【0019】

本発明にて使用される(B) ゴム強化スチレン系樹脂とは、(a) 芳香族ビニル単量体成分、(b) シアン化ビニル単量体成分および(c) ゴム質重合体を共重合体の構成成分として含む(B-1) 共重合体と前記(a) および(b) を共重合体の構成成分として含む(B-2) 共重合体とから構成されることを特徴とする樹脂である。好ましい(B) ゴム強化スチレン系樹脂の例としては、(c) ゴム質重合体の存在下に(a)、(b) 成分がグラフト共重合したグラフト共重合体を含むものが挙げられ、さらに好ましくは塊状重合によって作られるABS樹脂が挙げられる。

30

【0020】

(a) 芳香族ビニル単量体成分としては、例えばスチレン、メチルスチレン、o - 、m - 、p - メチルスチレン、ビニルキシレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、これらを一種または二種以上使用することができる。これらの成分のうちスチレンが好適に使用される。

【0021】

(b) シアン化ビニル単量体成分としては、例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等が挙げられ、これらを一種または二種以上使用することができる。これらの成分のうちアクリロニトリルが好適に使用される。

40

【0022】

(c) ゴム質重合体としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンのランダム共重合体またはブロック共重合体、当該ブロック共重合体の水素添加物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、イソプレン-ブタジエン共重合体等のジエン系ゴム、エチレン-プロピレンのランダム共重合体またはブロック共重合体、ポリイソプレン、エチレンと - オレフィンとの共重合体、エチレン - メタクリレ - ト、エチレン - ブチルアクリレ - トなどのエチレン - 不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、アクリル酸エステル - ブタジエン共重合体、例えばブチルアクリレ - ト - ブタジエン共重合体などのアクリル系弾性重合体、

50

エチレン - 酢酸ビニル等のエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体、エチレン - プロピレン - ヘキサジエン共重合体などのエチレン - プロピレン非共役ジエンタ - ポリマ - 、ブチレン - イソブレン共重合体、塩素化ポリエチレン等が挙げられ、これらを一種または2種以上の組合せで使用することができる。好ましいゴム質重合体としては、ジエン系ゴム、エチレン - プロピレン非共役ジエンタ - ポリマ - およびアクリル系弾性重合体であり、ポリブタジエンおよびスチレン - ブタジエン共重合体が好適に使用される。

【0023】

上記(a)、(b)、(c)の各成分の組成比には特に制限はなく、用途に応じて調整可能である。また、(B-1)共重合体には、上記の成分(a)、(b)、(c)の他に、これらの成分と共重合可能な単量体を本発明の目的を損なわない範囲で使用することができる。

10

【0024】

そのような共重合可能な単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸などの、 α -不飽和カルボン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の、 α -不飽和カルボン酸エステル類；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の、 α -不飽和ジカルボン酸無水物類；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-o-クロロフェニルマレイミド等の、 α -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物類；等を挙げることができる。

20

【0025】

(B-2)共重合体は、前述の(a)芳香族ビニル単量体成分および(b)シアン化ビニル単量体成分から構成され、好適にはSAN樹脂(スチレン-アクリロニトリル共重合体)が使用される。(B-2)共重合体は、得られた難燃性熱可塑性樹脂組成物の成形性(流動性)の改善に寄与する。

【0026】

上記(a)、(b)の各成分の組成比には特に制限はなく、用途に応じて調整可能であるが、好ましくは、(B-2)共重合体を基準にして(a)成分が95~50重量%、(b)成分が5~50重量%であり、さらに好ましくは(a)が90~65重量%、(b)が10~35重量%である。また、(B-2)共重合体には、上記の成分(a)、(b)の他に、これらの成分と共重合可能な単量体を本発明の目的を損なわない範囲で使用することができる。

30

【0027】

そのような共重合可能な単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸などの、 α -不飽和カルボン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の、 α -不飽和カルボン酸エステル類；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の、 α -不飽和ジカルボン酸無水物類；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-o-クロロフェニルマレイミド等の、 α -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物類；等を挙げることができる。

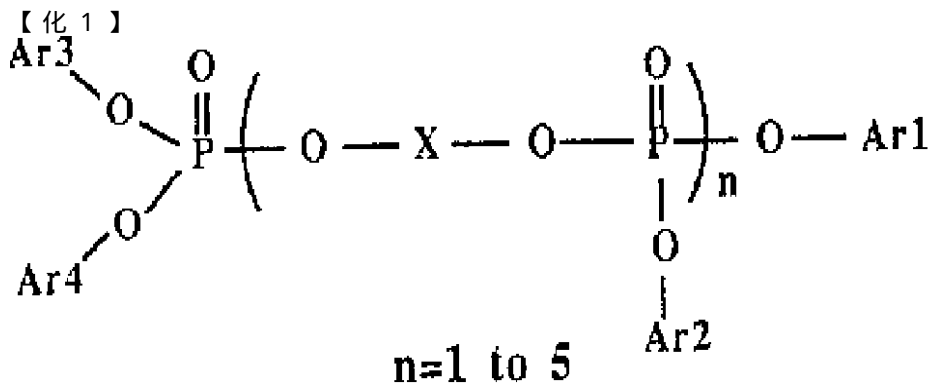
40

【0028】

本発明にて使用される(c)リン酸エステル系難燃剤としては、下記一般式(1)にてあらわされる化合物である。

一般式(1)

【0029】



10

【0030】

上記一般式において、式中 Ar 1、Ar 2、Ar 3、Ar 4 は、各々、同一もしくは相異なる 1 価の芳香族基であり、フェニル基、クレジル基、キシリル基、*t*-ブチルフェニル基等が挙げられる。また、X は 2 価のフェノール類より誘導される芳香族基であり、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノール、4-*t*-ブチルカテコール、2-*tert*-ブチルヒドロキノン、ビスフェノール A、ビスフェノール S スルフィド、ビスフェノール F、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。これらの、2 価のフェノールは、レゾルシノール、ヒドロキノール、ビスフェノール A が好ましく、特に、レゾルシノールやビスフェノール A が好適である。

20

【0031】

(C)リン酸エステル系難燃剤としては、例えば、フェニル・レゾルシンポリホスフェート、クレジル・レゾルシンポリホスフェート、フェニル・クレジル・レゾルシンポリホスフェート、フェニル・ヒドロキノンポリホスフェート、クレジル・ヒドロキノンポリホスフェート、フェニル・クレジル・ヒドロキノンポリホスフェート、フェニル・2,2-ビス(4-オキシフェニル)プロパン(：ビスフェノール A 型)ポリホスフェート、クレジル・2,2-ビス(4-オキシフェニル)プロパン(：ビスフェノール A 型)ポリホスフェート、フェニル・クレジル・2,2-ビス(4-オキシフェニル)プロパン(：ビスフェノール A 型)ポリホスフェート、キシリル・レゾルシンポリホスフェート、フェニル、*p*-*t*-ブチルフェニルレゾルシン・ポリホスフェート、フェニルイソプロピルフェニルレゾルシンポリホスフェート、クレジルキシリルレゾルシンポリホスフェート、フェニルイソプロピルフェニルジイソプロピルフェニルレゾルシンポリホスフェート等が挙げられる。これらは市販品、例えば大八化学工業社製 CR 7 4 1、CR 7 3 3 S、PX - 2 0 0 等として容易に入手可能である。

30

【0032】

(C)リン酸エステル系難燃剤の配合量は、(A)ポリカーボネート樹脂と(B)ゴム強化スチレン系樹脂とからなる樹脂成分 100 重量部に対して、2~25 重量部である。配合量が 2 重量部未満の場合は十分な難燃性が得られず、また 25 重量部を超えると機械的物性や耐熱性が大きく損なわれるので好ましくない。好ましくは 5~21 重量部、さらに好ましくは 8~18 重量部の範囲である。

40

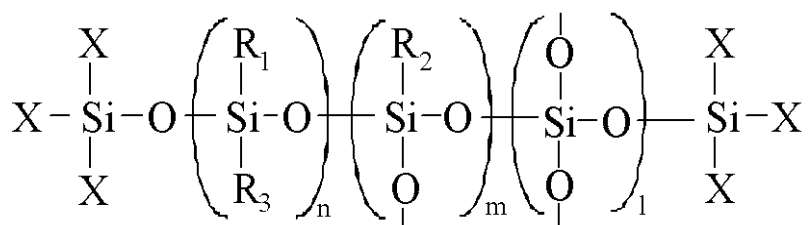
【0033】

(D)主鎖が分岐構造でかつ有機官能基が芳香族基からなるか、または芳香族基と炭化水素基(芳香族基を除く)とからなるシリコン化合物としては、下記一般式(2)に示されるようなものが挙げられる。

一般式(2)

【0034】

【化2】



【0035】

ここで、R₁、R₂およびR₃は主鎖の有機官能基を、Xは末端の官能基を表わす。すなわち、分岐単位としてT単位(R₃SiO_{1.5})および/またはQ単位(SiO_{2.0})を持つことを特徴とする。これらは全体のシロキサン単位(R₃₋₀SiO_{2-0.5})の20モル%以上含有することが好ましい。(Rは有機官能基をあらわす。)また、(D)シリコン化合物は、含有される有機官能基のうち芳香族基が20モル%以上であることが好ましい。この含有される芳香族基としては、フェニル、ビフェニル、ナフタレンまたはこれらの誘導体であるが、フェニル基が好適に使用できる。

10

【0036】

(D)シリコン化合物中の有機官能基で、主鎖や分岐した側鎖に付いたもののうち芳香族基以外の有機基としては、炭素数4以下の炭化水素基が好ましく、メチル基が好適に使用できる。さらに、末端基はメチル基、フェニル基、水酸基の内から選ばれた1種またはこれらの2種から3種までの混合物であることが好ましい。

20

【0037】

(D)シリコン化合物の平均分子量(重量平均)は、好ましくは3000~500000であり、更に好ましくは5000~270000である。

【0038】

(D)シリコン化合物の配合量は、(A)ポリカーボネート樹脂と(B)ゴム強化スチレン系樹脂とからなる樹脂成分100重量部に対して、0.01~6重量部である。配合量が当該範囲外においてはいずれの場合も難燃効果が不十分であるので好ましくない。より好ましくは2~4重量部である。

【0039】

本発明にて使用される(E)ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体は、粒子径10μm以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるものであり、ポリテトラフルオロエチレンは粒子径が10μmを超え凝集体となっていないものが好ましい。さらに、熱可塑性樹脂に配合した際の分散性の観点から、粒子径0.05~1.0μmのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合した分散液中で、ビニル単量体を重合した後、凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるものが好適に使用される。本発明に係わる(E)ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体を得るために用いる、粒子径0.05~1.0μmポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液は、含フッ素界面活性剤を用いる乳化重合でテトラフルオロエチレンモノマーを重合させることにより得られる。

30

40

【0040】

ポリテトラフルオロエチレン粒子の乳化重合の際、ポリテトラフルオロエチレンの特性を損なわない範囲で、共重合成分としてヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等の含フッ素オレフィンや、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート等の含フッ素アルキル(メタ)アクリレートを用いることができる。共重合成分の含量は、テトラフルオロエチレンに対して10重量%以下であることが好ましい。

【0041】

ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液の市販原料としては、旭硝子フロンポリマー社製のフルオンAD-1、AD-936、ダイキン工業社製のポリフロンD-1、D-2、

50

三井デュポンフロロケミカル社製のテフロン30J等を代表例として挙げる事ができる。

【0042】

(E)ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体を得るために用いる有機系重合体粒子水性分散液は、ビニル単量体を乳化重合等の公知の方法により重合させることにより得ることができる。

【0043】

有機系重合体粒子水性分散液を得るために用いるビニル単量体および、粒子径0.05~1.0 μ mのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合した分散液中で重合させるビニル単量体としては特に制限されるものではないが、分散性の観点から本発明の樹脂成分(A)および/または(B)との親和性が高いものであることが好ましい。

10

【0044】

これらビニル単量体の具体例としては、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-クロロスチレン、*o*-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-メトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、メタクリル酸トリデシル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；無水マレイン酸等の、*α*-不飽和カルボン酸；N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヒキシルマレイミド等のマレイミド単量体；グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等の α -オレフィン単量体；ブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエン等のジエン単量体等を挙げる事ができる。これらの単量体は、単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

20

30

【0045】

これらの単量体の中で(A)ポリカーボネート樹脂との親和性の観点から好ましいものとして、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体からなる群より選ばれる1種以上の単量体を30重量%以上含有する単量体を挙げる事ができる。特に好ましいものとして、スチレン、アクリロニトリルからなる群より選ばれる1種以上の単量体を30重量%以上含有する単量体を挙げる事ができる。

【0046】

(E)ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体中に占めるポリテトラフルオロエチレンの含有割合は、0.1重量%~90重量%であることが好ましい。0.1重量%未満であると難燃性の改良効果が不十分となり、90重量%を超えると表面外観に悪影響を及ぼす場合がある。

40

【0047】

(E)ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体は、その水性分散液を、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固した後に乾燥するか、スプレードライにより粉体化することができる。

【0048】

通常のポリテトラフルオロエチレンファインパウダーは、粒子分散液の状態から粉体として回収する工程で100 μ m以上の凝集体となってしまうために熱可塑性樹脂に均一に分散させることが困難であるのに対して、本発明に用いる(E)ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体は、ポリテトラフルオロエチレンが単独で粒子径10 μ mを超えるドメ

50

インを形成していないため分散性がきわめて優れている。この結果、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリテトラフルオロエチレンが樹脂成分中で効率よく微細繊維化しており、難燃性が優れる上に、表面性、衝撃特性にも優れるものとなる。

【0049】

(E) ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体の配合量は、(A) ポリカーボネート樹脂 1 ~ 99 重量% と (B) ゴム強化スチレン系樹脂 99 ~ 1 重量% とからなる樹脂成分 100 重量部に対し、0.05 ~ 2 重量部である。0.05 重量部未満ではドリッピング防止効果に劣るため難燃性が得られにくい。また 2 重量部を超えると耐衝撃性や表面外観等が低下するので好ましくない。好ましくは 0.1 ~ 1.5 重量部、より好ましくは 0.6 ~ 1.0 重量部である。

10

【0050】

本発明に使用される (F) エポキシ系安定剤としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラプロモビスフェノールAグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエニルエーテル、ビス-エポキシエチレングリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジペート、ブタジエンエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクチルエポキシタレート、エポキシ化ポリブタジエン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-t-ブチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2-イソプロピル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-t-ブチル-4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレート、ジ-n-ブチル-3-t-ブチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレートなどが挙げられる。

20

30

【0051】

このうちエポキシ大豆油や脂環式エポキシ樹脂が好ましく、後者では特に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートまたはビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペートが好適に使用される。この脂環式エポキシ安定剤は、旭電化工業社製 R-51、ダイセル化学工業社製セロキサイド 2021P またはセロキサイド 2080 として容易に入手可能である。また、エポキシ大豆油としては、旭電化工業社製 アデカサイザ-O-130P 等が挙げられる。

40

【0052】

このような (F) エポキシ系安定剤が含まれていると、樹脂組成物の耐湿熱劣化特性を向上させることができる。本発明の (F) エポキシ系安定剤の配合量は、(A) ポリカーボネート樹脂と (B) ゴム強化スチレン系樹脂とからなる樹脂成分 100 重量部に対し、

50

0.01~2重量部である。配合量が0.01重量部未満では、湿熱劣化性の改善がみられにくいので好ましくない。逆に配合量が2重量を超えると、組成物の機械的強度（衝撃強度）の顕著な低下や成形時の金型汚れ等問題を引き起こすことあるので、好ましくない。好適には0.1~1重量部、より好適には0.2~0.5重量部の範囲である。

【0053】

本発明の成分（A）、（B）、（C）、（D）、（E）、（F）を混合するにおいて、その形態および順序には何ら制限はない。例えば有機溶媒溶液、パウダー、ペレット状態の（A）ポリカーボネート樹脂に、（B）、（C）、（D）、（E）、（F）を添加する方法、熔融状態の（A）ポリカーボネート樹脂に、（B）、（C）、（D）、（E）、（F）を添加する方法などである。また、全ての成分をタンブラー、リボンブレンダー、高速ミキサー等により一括混合する方法や任意の成分を一旦これら混合機により混合した後に残りの成分を配合する方法等が挙げられる。そして、これらの混合物は通常の一軸または二軸押出機を用いて容易に熔融混練され、ペレット化される。

10

【0054】

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、公知の添加剤、例えばフェノール系またはリン系熱安定剤〔2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、4,4'-チオビス-(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2-メチレンビス-(4-エチル-6-t-メチルフェノール)、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、4,4'-ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス-(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)等〕、紫外線吸収剤〔p-t-ブチルフェニルサリシレート、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等〕、滑剤〔パラフィンワックス、n-ブチルステアレート、合成蜜蝋、天然蜜蝋、グリセリンモノエステル、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、ペンタエリスリトールテトラステアレート等〕、着色剤〔例えば酸化チタン、カーボンブラック、蛍光増白剤等〕、充填剤〔炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ガラス繊維、ガラス球、ガラスフレーク、有機金属塩（パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、パラトルエンスルホン酸ナトリウム等化合物）、カーボン繊維、タルク、マイカ、各種ウイスキー類等〕、展着剤〔流動パラフィン等〕、さらには他の熱可塑性樹脂、例えばポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、非晶性ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタアクリレート等や各種耐衝撃改良剤（ポリブタジエン、ポリアクリル酸エステル、エチレン・プロピレン系ゴム等のゴムに、メタアクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル等の化合物をグラフト重合してなるゴム強化樹脂等が例示される。）を必要に応じて添加することができる。

20

30

【実施例】

【0055】

本発明をさらに具体的に説明するために以下に実施例を挙げて説明する。ただし、これらによって本発明は何ら制限されるものではない。

【0056】

ポリカーボネート樹脂：住友ダウ社製、カリバー200-13

（粘度平均分子量：21000、以下「PC」と略記。）

ABS樹脂：日本A&L社製サンタックAT07

（塊状重合ABS、以下「ABS」と略記。）

リン酸エステル系難燃剤：

・旭電化工業社製アデカスタブFP500

（1,3フェニレンビス(ジキシレニルホスフェート)、以下「P-1」と略記。）

・旭電化工業社製アデカスタブFP700

（ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、以下「P-2」と略記。）

シリコン化合物：

40

50

シリコン化合物は、一般的な製造方法に従って製造した。すなわち、適量のジオルガノジクロロシラン、モノオルガノトリクロロシランおよびテトラクロロシラン、あるいはそれらの部分加水分解縮合物を有機溶剤中に溶解し、水を添加して加水分解して、部分的に縮合したシリコン化合物を形成し、さらにトリオルガノクロロシランを添加して反応させることによって重合を終了させ、その後、溶媒を蒸留等で分離した。上記方法で合成したシリコン化合物の構造特性は、以下のとおり：

- ・主鎖構造の D / T / Q 単位の比率：40 / 60 / 0 (モル比)
- ・全有機官能基中のフェニル基の比率(*)：60モル%
- ・末端基：メチル基のみ
- ・重量平均分子量(**)：15000

*：フェニル基は、T単位を含むシリコン中ではT単位にまず含まれ、残った場合がD単位に含まれる。D単位にフェニル基が付く場合、1個付くものが優先し、さらにフェニル基が残余する場合に2個付く。末端基を除き、有機官能基は、フェニル基以外は全てメチル基である。

**：重量平均分子量は、有効数字2桁。

ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体：

三菱レイヨン社製メタブレンA3800

(PTFE含量：50%、以下「PTFE」と略記。)

エポキシ系安定剤：

旭電化工業社製アデカサイザーO-130P(以下「EPO」と略記。)

【0057】

表1、2に示された各成分の配合比率に基づいて配合後ドライブレンドし、神戸製鋼社製37mm二軸押出機(KTX37)を用いて熔融温度240の条件下、造粒を行った。得られたペレットを、日本製鋼所製射出成形機(J100EC5)により、シリンダー設定温度260の条件下、各試験片を作成し、次の各評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0058】

1. 難燃性：

UL94に準じて1.6mm厚みの試験片で難燃性(自己消火性)を測定した。該試験片を温度23湿度50%の恒温室の中で48時間放置し、アンダーライタース・ラボラトリーズが定めているUL94試験(機器の部品用プラスチック材料の燃焼性試験)に準拠した難燃性の評価を行った。UL94Vとは、鉛直に保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を10秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり、以下のクラスに分けられる。

【0059】

【表1】

	V-0	V-1	V-2
各試料の残炎時間	10秒以下	30秒以下	30秒以下
5試料の全残炎時間	50秒以下	50秒以下	250秒以下
ドリップによる綿の着火	なし	なし	あり

【0060】

上に示す残炎時間とは、着火源を遠ざけた後の試験片が有炎燃焼を続ける時間の長さであり、ドリップによる綿の着火とは、試験片の下端から約300mm下にある標識用の綿が、試験片からの滴下(ドリップ)物によって着火されるかどうかによって決定される。評価の基準は、1.6mm厚さの試験においてV-0を合格とした。

【0061】

2. 耐衝撃性：

A S T M D - 2 5 6 に準じてノッチ付アイゾット衝撃強度を測定し、衝撃値が 3 5 k g ・ c m / c m 以上を合格とした。厚みは 3 . 2 m m である。

【 0 0 6 2 】

3 . 荷重たわみ温度 :

A S T M D 6 4 8 に準じて荷重たわみ温度 (試験片厚み : 6 . 4 m m) を測定した。
8 0 以上を合格とした。

【 0 0 6 3 】

4 . 表面外観 :

サイズ : 7 0 × 5 5 × 3 m m のカラーチップの表面外観を目視により確認した。

その結果、表面外観が良好なものを合格 () とし、不良ものを不合格 (×) とした。

10

【 0 0 6 4 】

5 . 耐湿熱劣化性

タバイエスペック製プレッシャークッカー (T P C - 4 1 1) により、 1 2 0 × 1 0 0 % 相対湿度条件下において、 4 . のカラーチップを 4 8 時間暴露した。そして、暴露前後の試験片からポリカーボネート樹脂を分別し、その分子量を塩化メチレンを用いる溶液粘度法により測定した。(粘度管 : キヤノンフェンスケ粘度管、測定温度 : 2 5) 蒸気暴露試験後の試験片のポリカーボネート分子量が、 1 3 0 0 0 以上を合格とした。

【 0 0 6 5 】

【 表 2 】

		実施例				
		1	2	3	4	5
P C (部)		80	80	70	80	80
A B S (部)		20	20	30	20	20
P - 1 (部)		9	—	12	9	9
P - 2 (部)		—	9	—	—	—
シリコン化合物 (部)		3	3	3	1	3
P T F E (部)		1.2	1.2	1.2	1.2	0.6
E P O (部)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
難燃性		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
アイゾット衝撃強度 (K g ・ c m / c m)		65	57	50	58	62
荷重たわみ温度 (°C)		105	103	94	104	105
表面外観		○	○	○	○	○
耐湿 熱劣化性	試験前	20000	20000	20000	20000	20000
	試験後	17000	18000	17300	17000	17000

20

30

40

【 0 0 6 6 】

【表 3】

		比較例				
		1	2	3	4	5
P C (部)		80	80	80	80	80
A B S (部)		20	20	20	20	20
P-1 (部)		9	28	9	9	9
シリコン化合物 (部)		0.005	3	3	3	3
P T F E (部)		1.2	1.2	0.02	2.5	1.2
E P O (部)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.005
難燃性		V-1	V-0	V-2	V-0	V-0
アイゾット衝撃強度 (K g · c m / c m)		42	20	67	22	65
荷重たわみ温度 (°C)		105	67	105	105	105
表面外観		○	○	○	×	○
耐湿	試験前	20000	20000	20000	20000	20000
	試験後	17000	15000	17000	17000	11000

10

20

【0067】

表2のとおり、組成物が本発明の構成を満足する場合（実施例1～5）にあつては、全ての性能にわたり規格を満足していた。

【0068】

一方、表3のとおり、組成物が本発明の構成を満足しない場合（比較例1～5）は、いずれの場合も何らかの欠点を有していた。

30

比較例1は、本発明のシリコン化合物の配合量が規定範囲の下限よりさらに低い場合であるが、難燃性が不合格となった。

比較例2は、本発明のリン酸エステルの配合量が規定範囲の上限を上回る場合であるが、耐衝撃性や耐熱性が不合格となった。

比較例3は、本発明のポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体の配合量が規定範囲の下限よりさらに低い場合であるが、難燃性が不合格となった。

比較例4は、本発明のポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体の配合量が規定範囲の上限を上回る場合であるが、耐衝撃性や表面外観が不合格となった。

比較例5は、本発明のエポキシ系安定剤の配合量が規定範囲の下限よりさらに低い場合であるが、耐湿熱劣化性が不合格となった。

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

C 0 8 L 83/04 (2006.01)

F I

C 0 8 L 83/04

テーマコード(参考)