

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3648032号

(P3648032)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月18日(2005.2.18)

(51) Int. Cl.⁷

F I

CO8L 23/00
 CO8K 13/02
 //(CO8K 13/02
 CO8K 5:06
 CO8K 5:3477

CO8L 23/00
 CO8K 13/02
 CO8K 13/02
 CO8K 5:06
 CO8K 5:3477

請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-327645
 (22) 出願日 平成9年11月28日(1997.11.28)
 (65) 公開番号 特開平11-158329
 (43) 公開日 平成11年6月15日(1999.6.15)
 審査請求日 平成15年11月17日(2003.11.17)

(73) 特許権者 000104364
 カルプ工業株式会社
 東京都千代田区神田和泉町1番地277
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 清野 充
 千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56) 参考文献 特公昭62-049900(JP, B1)
)
 特開平08-231777(JP, A)
 特開昭60-001241(JP, A)
 特開平10-081791(JP, A)
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリオレフィン系樹脂100重量部、(B)(b1)テトラプロモビスフェノールAのビス(2,3-ジプロモプロピル)エーテルと、(b2)テトラプロモビスフェノールSのビス(2,3-ジプロモプロピル)エーテル又は(b3)トリス(2,3-ジプロモプロピル)イソシアヌレートとの混合物1~30重量部、(C)酸化アンチモン0.5~20重量部及び(D)ハイドロタルサイト類0.05~2重量部からなり、(b1)成分と(b2)成分との混合比が重量比で4:6~9:1であり、(b1)成分と(b3)成分との混合比が重量比で1:9~9:1である難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性樹脂組成物に関し、詳しくは家電製品、OA製品、自動車分野等の難燃性を必要とする外装材料(ハウジング等)、内部部品(コネクタ、基板ホルダー等)など、現在難燃性ポリオレフィン材料からなる成形品の成形に有用な難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリオレフィンはその優れた特性を生かし、成形材料として広範な分野で使用されているが、ポリオレフィンは可燃性であるため、工業材料として使用するには難燃性を要求さ

れる場合が多い。

従来、ポリオレフィンの難燃化方法として、デカブロモジフェニルオキシド等の各種ハロゲン化合物を添加する方法が提案されているが、成形加工時の耐熱性や最終製品でのブリード性を満足し、かつ高い難燃効果を示す樹脂組成物は少ない。

【0003】

ポリオレフィンに難燃性を付与するための方法として、難燃剤としてテトラブロモビスフェノールAのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテルとテトラブロモビスフェノールSのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテルを併用することにより、成形品におけるブリード性を改良する方法(特開昭57-73032号公報)や、テトラブロモビスフェノールAのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテルとテトラブロモビスフェノールSのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテルとの混合物に脂肪酸のアルミニウム塩を配合する方法(特開平9-87437号公報)等が提案されている。しかしながら、これらの難燃性樹脂組成物は耐熱性が十分とはいえず、このため成形加工時に焼けが生じ易いという問題点がある。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の従来技術の問題点を解消し、高度の難燃性(UL-94、1/32インチ、V-0)を付与することができ、耐熱性が良好なので、加工時における焼けが少なく、成形品にブリードアウトが少ない難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは鋭意研究の結果、ポリオレフィン系樹脂に、テトラブロモビスフェノールAのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテルと、テトラブロモビスフェノールSのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテル又はトリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレートとの混合物にハイドロタルサイト類を特定量配合することにより、難燃性のみならず耐熱性が向上した樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

20

すなわち、本発明は、(A)ポリオレフィン系樹脂100重量部、(B)(b1)テトラブロモビスフェノールAのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテルと、(b2)テトラブロモビスフェノールSのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテル又は(b3)トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレートとの混合物1~30重量部及び(C)ハイドロタルサイト類0.05~2重量部からなり、(b1)成分と(b2)成分との混合比が重量比で4:6~9:1であり、(b1)成分と(b3)成分との混合比が重量比で1:9~9:1である難燃性樹脂組成物を提供するものである。

30

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の樹脂組成物において、(A)成分のポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリペンテン系樹脂等が挙げられ、例えば、ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体(ポリプロピレン)、プロピレンを主成分とする共重合体が挙げられる。

40

【0007】

上記共重合体としては、例えば、プロピレン/α-オレフィン共重合体が挙げられ、α-オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ブテン、1-ペンテン等が挙げられる。

【0008】

上記ポリエチレン系樹脂としては、エチレン単独重合体(ポリエチレン)、エチレンを主成分とする共重合体が挙げられる。

【0009】

上記共重合体としては、例えば、エチレン/α-オレフィン共重合体が挙げられ、α-オレフィンとしては、例えば、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、

50

1 - ブテン、1 - ペンテン等が挙げられる。

【0010】

上記以外のポリオレフィン系樹脂としては、例えば、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/エチルアクリレート共重合体等が挙げられる。

【0011】

本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂としては、上記ポリオレフィン系樹脂の混合物であってもよい。本発明においてはポリプロピレンが特に好ましく、良好な射出成形性及び物性を得る点から、230、2.16kgの条件で測定したフローレイトが1～70のポリプロピレンが特に好ましい。

【0012】

(B)成分は、(b1)テトラブロモビスフェノールAのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテルと(b2)テトラブロモビスフェノールSのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテルとの混合物又は(b1)テトラブロモビスフェノールAのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテルと(b3)トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレートとの混合物である。(b1)成分と(b2)成分との混合比又は(b1)成分と(b3)成分との混合比は、重量比で1:9～9:1であるが、5:5～7:3が好ましい。(b1)成分の割合が9を超えると、成形品におけるブリード性が悪化し、(b2)成分の割合が9を超えると、成形加工性(作業性)が悪化するため、成形品のコストが高くなってしまふ。なお、成形加工性が悪化するのは、(b2)成分のテトラブロモビスフェノールSのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテルの融点(A)成分のポリオレフィン系樹脂よりも極度に低いため、(b2)成分が多くなると成形機のスクリュウのスリップが大きくなることが原因である。また、(b3)成分の割合が9を超えると、ブリード性が悪化するため好ましくない。

【0013】

(B)成分の配合量は、(A)成分のポリオレフィン系樹脂100重量部に対して1～30重量部であるが、3～15重量部が好ましい。この配合量が1重量部より少ないと、十分な難燃性能が得られず、30重量部より多いと、物性が低下するとともにペレット状に造粒することが不可能となり、かつ非経済的である。

【0014】

(C)成分の酸化アンチモンは、難燃剤[(B)成分]の難燃助剤として添加するものであり、三酸化アンチモン(Sb_2O_3)、五酸化アンチモン(Sb_2O_5)などが挙げられる。酸化アンチモンの添加量は、(A)成分のポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、0.5～20重量部であるが、1～10重量部が好ましい。この添加量が0.5重量部より少ないと、難燃剤との十分な相乗効果が得られず、20重量部より多くても特に難燃効果が向上するものでもなく、物性が低下し、かつ非経済的である。

【0015】

(D)成分のハイドロタルサイト類としては、天然物と合成品とがあり、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ビスマス等の含水塩基性炭酸塩又はその結晶水を含まないものが挙げられる。天然物としては、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ の構造を有するものが挙げられる。合成品としては、 $Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot 0.54H_2O$ 、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{4.2}Al_2(OH)_{12.4}(CO_3)_{0.15}$ 、 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Ca_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg_{14}Bi_2(OH)_{29.6} \cdot 4.2H_2O$ などが挙げられる。

【0016】

本発明の組成物における(D)成分の添加量は、(A)成分のポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、0.05～2重量部である。この添加量が0.05重量部よりも少ないと、十分な耐熱性が発現されず、2重量部よりも多いと、難燃性が低下し、かつ非経済的である。

【0017】

本発明の難燃性樹脂組成物には、上記成分の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて通常樹脂組成物に配合される充填剤、滑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線

10

20

30

40

50

吸収剤、顔料などを適宜配合することができる。

【0018】

本発明の樹脂組成物は、上記各成分を任意の方法で熔融混練することによって製造することができる。その一例を挙げれば、ヘンシェルミキサーに代表される高速攪拌機、単軸又は二軸の連続混練機、ロールミキサーなどを単独で又は組み合わせて用いる方法がある。このようにして得られた樹脂組成物の成形法には、特に制限はなく、射出成形、押出成形、ブロー成形等の方法があるが、射出成形が特に好適である。

【0019】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定 10
されるものではない。

なお、下記の実施例及び比較例に用いる物質は、下記のとおりである。

1) ポリプロピレン

出光ポリプロ J2003GP (MI = 21g / 10分)

なお、ポリプロピレンのMI値は、試験機(東洋精機製作所(株)製、メルトインデクサー S-001)を用い、230、2.16kgの条件で測定した。2) テトラプロモビスフェノールAのビス(2,3-ジプロモプロピル)エーテル

第一工業製薬(株)製、ピロガード SR720

3) テトラプロモビスフェノールSのビス(2,3-ジプロモプロピル)エーテル

丸菱油化(株)製、ノンネンPR-2

20

4) トリス(2,3-ジプロモプロピル)イソシアヌレート

旭硝子(株)製、AFR1002

5) 三酸化アンチモン

平均粒径 1µm

6) ハイドロタルサイト

協和化学(株)製、DHT-4A

【0020】

実施例1~8及び比較例1~5

第1表に示す配合成分を、二軸混練機(池貝鉄鋼(株)製の商品名PCM45)を用いて 120~240 で熔融混練して組成物を作製し、ストランドカットを用いてペレット化 30
した。

こうして得られた組成物ペレットを、日精樹脂工業(株)製の射出成形機(商品名FE-120、PS-40)を用いてシリンダー温度190~210、金型温度50で射出成形して試験片を作製し、その特性を下記の評価方法(1)及び(2)で評価した。また、下記の試験(3)を行った。結果を第1表に示す。

【0021】

(1) 難燃性評価(UL-94)

試験機: Atlas社製、HVULプラスチックUL燃焼テストチャンバー

試験法: 試験片の厚み1/32インチについて、UL-94に従って垂直燃焼試験を行った。 40

(2) 成形品表面のブリードアウト性

射出成形プレート(80×80×3.2mm)を試験片とし、これを秤量してから、100のオープンに120時間放置した後、成形プレートの表面に滲出している難燃剤をアセトンで拭き取り、成形プレートを秤量する。試験前後の重量変化から、次式によりブリード率(%)を算出した。

ブリード率 = (試験前後の重量変化) / (試験片の初期重量) × 100 (%)

(3) 耐熱性(滞留焼け試験)

射出成形機: 日精樹脂工業(株)製、PS-40

試験法: 射出成形機のシリンダー内で、組成物を200~220で5分間滞留させ、続いて射出成形し、成形品(プレート)の表面の焼けの程度を下記の基準により目視で判定 50

した。

- 1 : 焼けが非常に多い
- 2 : 焼けが多い
- 3 : 焼けが中程度である
- 4 : 焼けが少ない
- 5 : 焼けがごくわずかである

【 0 0 2 2 】

【 表 1 】

第 1 表-1

	PP	TBA-DBP	TBS-DBP	B-TAIC	Sb ₂ O ₃	ハイドロクサイト
実施例 1	100	8	2	-	4	0.3
実施例 2	100	6	4	-	4	0.3
実施例 3	100	4	6	-	4	0.3
実施例 4	100	2	8	-	4	0.3
実施例 5	100	6	4	-	4	0.5
実施例 6	100	6	4	-	4	1.0
実施例 7	100	6	-	4	4	0.3
実施例 8	100	4	-	6	4	0.3
比較例 1	100	10	-	-	4	-
比較例 2	100	-	10	-	4	-
比較例 3	100	-	-	10	4	-
比較例 4	100	10	-	-	4	0.3
比較例 5	100	6	4	-	4	3.0

TBA-DBP: テトラプロモビスフェノールAのビス (2,3-ジプロモ) エーテル
TBS-DBP: テトラプロモビスフェノールSのビス (2,3-ジプロモ) エーテル
B-TAIC : トリス (2,3-ジプロモプロピル) イソシアヌレート

【 0 0 2 3 】

【 表 2 】

10

20

30

40

第 1 表-2

	難燃性 (UL-94, 1/32")	耐熱性	ブリード率
実施例 1	V-0	4	0.25
実施例 2	V-0	4	0.23
実施例 3	V-0	5	0.21
実施例 4	V-0	5	0.21
実施例 5	V-0	5	0.23
実施例 6	V-0	5	0.22
実施例 7	V-0	4	0.25
実施例 8	V-0	5	0.24
比較例 1	V-0	1	0.39
比較例 2	V-0	3	0.25
比較例 3	V-0	1	0.29
比較例 4	V-0	3	0.37
比較例 5	V-2	5	0.22

【 0 0 2 4 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によれば、高度の難燃性 (UL-94、1/32インチ、V-0) を付与することができ、耐熱性が良好なので、加工時における焼けが少なく、成形品にブリードアウトが少ない難燃性樹脂組成物を提供することができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 K 3:22

C 0 8 K 3:26)

F I

C 0 8 K 3:22

C 0 8 K 3:26

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C08L 1/00-101/16