

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日

2014年8月7日(07.08.2014)

(10) 国際公開番号

WO 2014/119158 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/00 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) *H01B 3/42* (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01) *H01B 3/44* (2006.01)

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所
(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大
阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2013/083766

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日:

2013年12月17日(17.12.2013)

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(25) 国際出願の言語:

日本語

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2013-017712 2013年1月31日(31.01.2013) JP
特願 2013-231225 2013年11月7日(07.11.2013) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区
中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル
Osaka (JP).

(72) 発明者: 村山 俊介(MURAYAMA Shunsuke). 大谷
克秀(OHTANI Katsuhide). 仲西 幸二(NAKANISHI
Koji). 増田 晴久(MASUDA Haruhisa). 笠井 俊二
(KASAI Shunji). 山田 雅彦(YAMADA Masahiko).
岩田 典己(IWATA Noriko). 宮本 光
(MIYAMOTO Hikaru). 助川 勝通(SUKEGAWA
Masamichi).



(54) Title: FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION, MASTER BATCH, MOLDED ARTICLE, ELECTRIC WIRE, AND JACKET

(54) 発明の名称: 難燃性樹脂組成物、マスターバッチ、成形品、電線及びジャケット

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a flame-retardant resin composition having excellent flame retardancy. The present invention is a flame-retardant resin composition characterized by comprising a thermoplastic resin (A) and a polytetrafluoroethylene (B), wherein the content of the polytetrafluoroethylene (B) is 0.01 to 5 parts by weight relative to 100 parts by weight of the thermoplastic resin (A) and the polytetrafluoroethylene (B) has a standard specific gravity (SSG) of 2.130 to 2.230.

(57) 要約: 本発明は、難燃性に優れる難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明は、熱可塑性樹脂(A)及びポリテトラフルオロエチレン(B)を含有し、ポリテトラフルオロエチレン(B)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して0.01~5重量部であり、ポリテトラフルオロエチレン(B)は、標準比重(SSG)が2.130~2.230であることを特徴とする難燃性樹脂組成物である。

明 細 書

発明の名称 :

難燃性樹脂組成物、マスターバッチ、成形品、電線及びジャケット

技術分野

[0001] 本発明は、難燃性樹脂組成物、マスターバッチ、成形品、電線及びジャケットに関する。

背景技術

[0002] 難燃性樹脂組成物は、従来、難燃性が求められる用途、家庭、オフィス、工場などで使用されている。熱可塑性樹脂成形品、例えば電気器具、OA機器では、熱可塑性樹脂の多くが易燃性であるため、樹脂成形品の難燃性を向上させる工夫が求められている。

[0003] 特許文献1には、ポリ塩化ビニル100重量部に対してポリテトラフルオロエチレン粉末を0.5～5重量部添加したポリ塩化ビニル組成物からなる被覆材料が開示されている。

[0004] 特許文献2には、懸濁重合で得られるポリテトラフルオロエチレン粒子であって、平均粒径が1～1000μm、見掛け密度が0.20～1.00g/cm³、かつ標準比重が2.13～2.23である粒子からなるドリップ防止剤と、易燃性熱可塑性樹脂と、難燃剤とからなる難燃性樹脂組成物が記載されている。

[0005] 特許文献3には、平均粒径0.05～1μmの微粒子（一次粒子）からなる見掛け密度が0.52～0.70g/m³、標準比重（SSG）が2.14～2.23、二次平均粒径が100～1000μmの粉末流動性に優れたポリテトラフルオロエチレンファインパウダーからなるドリップ防止剤と、易燃性熱可塑性樹脂と、難燃剤とからなる難燃性樹脂組成物が記載されている。

[0006] 特許文献4には、平均粒径が300～800μm、見掛け密度が0.40～0.52g/m³、圧縮性比が1.20以下、振動時間50秒における円柱押出圧力が80MPa以下、標準比重（SSG）が2.140～2.230で

あり、かつ変性ポリテトラフルオロエチレンからなることを特徴とするドリップ防止剤と熱可塑性樹脂とからなることを特徴とする樹脂組成物が記載されている。

[0007] 特許文献5には、ポリオレフィン系ポリマー100重量部に対して金属水酸化物20～80重量部、アスペクト比10～100のウィスカーオ.5～3.0重量部を配合してなる組成物であって、その組成物の比重が1.14以下、酸素指数24～34、摩耗量25%以下であるノンハロゲン難燃性樹脂組成物が記載されている。

[0008] 特許文献6には、(a) 塩化ビニル樹脂5～30重量部、(b) 平均粒径が0.5μm～20μmである、水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウム10～30重量部、(c) 繊維長が1μm～40μmであり、且つ纖維径0.1μm～5μmである、チタン酸カリウムウィスカーや又は塩基性硫酸マグネシウムウィスカーオ.1～2.5重量部、(d) 難燃剤として三酸化ニアンチモン0.5～3重量部、(e) その他の無機質充填材((a)～(e)の総和が100重量部)と、発泡剤、有機溶剤とを混練し、該混練物を加圧した金型内で加温、冷却した後、除圧することによって得られる無機質系発泡体の製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平6-313147号公報
特許文献2：特開平10-77378号公報
特許文献3：国際公開第97/17382号
特許文献4：国際公開第2012/043754号
特許文献5：特開2001-206992号公報
特許文献6：特許第5002825号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、難燃性に優れる難燃性樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明は、熱可塑性樹脂（A）及びポリテトラフルオロエチレン（B）を含有し、ポリテトラフルオロエチレン（B）の含有量は、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して0.01～5重量部であり、ポリテトラフルオロエチレン（B）は、標準比重（SSG）が2.130～2.230であることを特徴とする難燃性樹脂組成物である。
- [0012] 本発明の難燃性樹脂組成物は、更に、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して0.001～120重量部の難燃剤（C）を含有することが好ましい。
- [0013] 難燃剤（C）は、アンチモン化合物、リン系化合物、臭素系化合物、金属水酸化物、及び、イントメッセント系難燃剤からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。
- [0014] 热可塑性樹脂（A）は、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、及び、ポリカーボネート系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂であることが好ましい。
- [0015] 本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（A）は、ポリ塩化ビニル系樹脂であり、更に、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して30～100重量部の可塑剤（D）を含むことが好ましい。
- [0016] 本発明の難燃性樹脂組成物は、難燃剤（C）の添加量が、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して4重量部未満であることが好ましい。
- [0017] 本発明の難燃性樹脂組成物は、更に、纖維径が0.1～5μmであり、アスペクト比が5～100である針状フィラー（E）を含むことが好ましい。
- [0018] 本発明はまた、熱可塑性樹脂（A）及びポリテトラフルオロエチレン（B）を含有し、ポリテトラフルオロエチレン（B）の含有量は、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して3～50重量部であり、ポリテトラフルオロエチレン（B）は、標準比重（SSG）が2.130～2.230であることを特徴とするマスターバッチでもある。
- [0019] 本発明のマスターバッチは、更に、纖維径が0.1～5μmであり、アスペ

クト比が5～100である針状フィラー（E）を含むことが好ましい。

[0020] 本発明は、上記難燃性樹脂組成物を成形して得られる成形品、電線又はジャケットでもある。

発明の効果

[0021] 本発明の難燃性樹脂組成物は、上記構成を有することにより、優れた難燃性を有する。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（A）及びポリテトラフルオロエチレン（以下「PTFE」ともいう）（B）を含有し、PTFE（B）の含有量は、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して0.01～5重量部であり、ポリテトラフルオロエチレン（B）は、標準比重（SSG）が2.130～2.230である。

上記特定の含有量で、特定のSSGを有するPTFEを含有することによって、本発明の難燃性樹脂組成物は難燃性に優れる。

[0023] 热可塑性樹脂（A）としては、特に限定されないが、ポリオレフィン系樹脂（ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂など）、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂（ポリスチレン、AS、ABSなど）、ポリカーボネート（PC）系樹脂（PC、PC／ABSなどのPC系アロイ樹脂など）、ポリアミド系樹脂（ナイロン、半芳香族ポリアミドなど）、ポリエステル系樹脂（ポリブチレンテレフタート、ポリエチレンテレフタートなど）、アクリル系樹脂（ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリルなど）、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、変性ポリフェニレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、そのほか各種ポリマーアロイ等が挙げられる。

PTFE（B）を添加することによる難燃性向上効果が顕著に発揮されるところから、熱可塑性樹脂（A）としては、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂（特に、ポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂）、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、及び、ポリカーボネート系樹脂からなる

群より選択される少なくとも1種の樹脂であることが好ましい。より好ましくは、ポリオレフィン系樹脂及びポリ塩化ビニル系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂であり、特に好ましくは、ポリ塩化ビニル系樹脂である。

特にポリ塩化ビニルでは、通常使用される難燃剤は劇物である三酸化アンチモンであるため、これを削減しえることは、取扱い上及び環境上好ましい。

[0024] ポリ塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル単独重合体であってもよいし、塩化ビニルと他の共单量体とからなる共重合体であってもよい。

上記他の共单量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等の α -オレフィン；酢酸ビニル、アクリル酸エステル、アルキルビニルエーテル、臭化ビニル、フッ化ビニル、スチレン、アクリロニトリル等のビニル化合物；塩化ビニリデン等のビニリデン化合物等が挙げられる。

ポリ塩化ビニル系樹脂は、重合度が400～3000であることが好ましく、800～1700であることがより好ましい。重合度が上記範囲であることによって、本発明の難燃性樹脂組成物は、より柔軟性に優れたものとなる。

[0025] 本発明の難燃性樹脂組成物は、樹脂成分が、熱可塑性樹脂（A）及びPTFE（B）のみであることが好ましい。

[0026] 本発明の難燃性樹脂組成物は、PTFE（B）を熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して0.01～5重量部含有することが好ましい。より好ましくは、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して、上記PTFE（B）を0.03～2重量部、さらに好ましくは0.03～0.5重量部からなるものである。

PTFE（B）が0.01重量部よりも少ないと、所望の難燃性が得られない。PTFE（B）が5重量部よりも多いと、PTFEの分散不良が生じるおそれがある。

[0027] PTFE（B）は、標準比重（SSG）が2.130～2.230である。標準比重が2.230を超えると難燃性が劣る。

PTFE (B) の標準比重 (SSG) は、2.150～2.220であることが好ましい。標準比重が大きすぎると、難燃性が劣るおそれや、樹脂に対する分散性が劣るおそれがあり、小さすぎると、分散性に乏しく、外観が悪くなる。

SSGは、ASTM D-4895-89に準拠した方法で得た値である。

[0028] PTFE (B) は、非溶融加工性を有するものであり、テトラフルオロエチレン (TFE) 単独重合体であってもよいし、TFEに基づくTFE単位と TFE以外のモノマー（以下、「変性モノマー」ともいう。）に基づく変性モノマー単位とからなるものであってもよい。

変性PTFEは、変性モノマー単位が全单量体単位の0.001～1.0重量%であることが好ましい。より好ましくは、0.01～0.50重量%である。さらに好ましくは、0.02～0.30重量%である。

[0029] 上記変性モノマーとしては、TFEとの共重合が可能なものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサフルオロプロピレン [HFP] 等のパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン [CTFE] 等のクロロフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン [VDF] 等の水素含有フルオロオレフィン；フルオロアルキルビニルエーテル；フルオロアルキルエチレン；エチレン；ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル等が挙げられる。また、用いる変性モノマーは1種であってもよいし、複数種であってもよい。

[0030] 上記フルオロアルキルビニルエーテルとしては特に限定されず、例えば、下記一般式(1)

$$CF_2 = CF - ORf^1 \quad (1)$$

(式中、Rf¹は、パーフルオロ有機基を表す。)で表されるフルオロモノマー等が挙げられる。本明細書において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

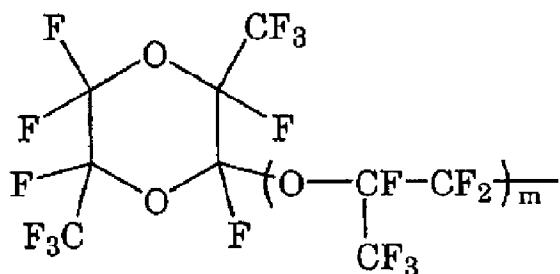
上記フルオロアルキルビニルエーテルとしては、例えば、上記一般式(1)

において、 R_f^1 が炭素数1～10のパーフルオロアルキル基を表すものであるフルオロモノマーが挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1～5である。

上記フルオロアルキルビニルエーテルにおけるパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられるが、パーフルオロアルキル基がパーフルオロプロピル基であるパープルオロ（プロピルビニルエーテル）〔PPVE〕が好ましい。

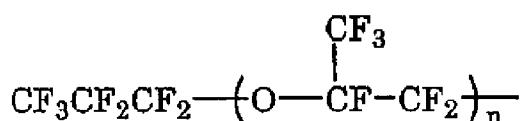
上記フルオロアルキルビニルエーテルとしては、更に、上記一般式（1）において、 R_f^1 が炭素数4～9のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基であるもの、 R_f^1 が下記式：

[0031] [化1]



[0032] (式中、mは、0又は1～4の整数を表す。)で表される基であるもの、 R_f^1 が下記式：

[0033] [化2]



[0034] (式中、nは、1～4の整数を表す。)で表される基であるもの等が挙げられる。

上記フルオロアルキルエチレンとしては特に限定されず、(パーフルオロアルキル)エチレンが好ましく、例えば、(パーフルオロブチル)エチレン(

P F B E)、(パーフルオロヘキシル)エチレン等が挙げられる。

[0035] P T F E (B) は、見掛け密度が 0.2~1.0 g/m³ であることが好ましい。より好ましくは、0.25~0.95 g/m³ である。見掛け密度が小さすぎると、粉体の取り扱い性が低下するおそれがあり、大きすぎると、樹脂に対する分散性が劣るおそれがある。上記見掛け密度は、J I S K 6 8 9 2 に準拠して測定した値である。

[0036] P T F E (B) は、平均粒径が 1~1 0 0 0 μm であることが好ましい。より好ましくは、100~700 μm である。平均粒径が小さすぎると、微粉末の存在割合が多くなり舞い立ちや付着等の問題が起こりやすくなるおそれがあり、大きすぎると、樹脂に対する分散性が劣るおそれがある。上記平均粒径は、J I S K 6 8 9 1 に準拠して測定した値である。

[0037] P T F E (B) は、単一構成の樹脂からなるものに加えて、コアシェル構造を有するものであってもよい。

上記コアシェル構造とは、従来公知の構造であり、米国特許第 6 8 4 1 5 9 4 号明細書に記載された方法等で製造することができる水性分散液中の一次粒子の構造である。例えば、先ずテトラフルオロエチレン [T F E] 及び必要に応じて変性モノマーを重合してコア部分 (T F E ホモポリマー又は変性 P T F E) を製造し、次いで、T F E 及び必要に応じて変性モノマーを重合してシェル部分 (T F E ホモポリマー又は変性 P T F E) を製造することによって得ることができる。

[0038] 上記コアシェル構造を有する P T F E (B) としては、コア部を製造するためのモノマー組成物 (T F E、及び、必要に応じて変性モノマー) と、シェル部を製造するためのモノマー組成物 (T F E、及び、必要に応じて変性モノマー) を乳化重合することにより、エマルションとして得られるものを挙げることができる。乳化重合は、従来公知の方法で行うことができる。上記変性モノマーとしては、上述した変性モノマーと同様のものを用いることができる。

[0039] 上記コアシェル構造を有する P T F E (B) としては、コア部分とシェル部

分の両方がポリテトラフルオロエチレン（T F E ホモポリマー又は変性 P T F E）からなるものであってもよいし、シェル部分が P T F E 以外の樹脂からなるものであってもよい。

P T F E 以外の樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリ（ α -アルキルスチレン）（例えば、ポリ- α -メチルスチレン、ポリ- α -エチルスチレン、ポリ- α -プロピルスチレン、ポリ- α -ブチルスチレン等）、ポリ- ρ -メチルスチレン、ハロゲン化ポリスチレン、アクリル系ポリマー（例えば、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル等）、ポリ（アルキルアクリレート）（例えば、ポリ（メチルアクリレート）、ポリ（エチルアクリレート）、ポリ（プロピルアクリレート）、ポリ（ブチルアクリレート）等）、ポリ（アルキルメタクリレート）（例えば、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（エチルメタクリレート）、ポリ（プロピルメタクリレート）、ポリ（ブチルメタクリレート）等）、ポリブタジエン、ビニル系ポリマー（例えば、ポリ（酢酸ビニル）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（フッ化ビニリデン）、ポリ（ビニルアルコール）等）、並びに、これらの混合物を挙げることができる。

また、上記のシェル部分は共重合体であってもよく、例えば、スチレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート又は塩化ビニルと、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのような別の単量体との共重合体、並びにグラフト重合物、例えば、ポリブタジエン、ポリクロロブレン又はスチレン-ブタジエン共重合体、例えば、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、アルキルアクリレートゴム、スチレン-ブタジエンゴム、E P D M ゴム又はシリコーンゴムを挙げることができる。

P T F E (B) のシェル部分が P T F E 以外の樹脂からなるものである場合、コア部分が 0.01 ~ 80 質量% であることが好ましく、0.05 ~ 70 質量% がより好ましい。上記コア部分は、0.1 質量% 以上が更に好ましく、1 質量% 以上が特に好ましい。

[0040] 本発明の難燃性樹脂組成物は、更に、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して0.001～120重量部の難燃剤（C）を含有することが好ましい。より好ましくは熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して0.01～80重量部、さらに好ましくは熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して0.1～50重量部である。難燃剤（C）が少なすぎると、難燃効果が不足する傾向にあり、多すぎると、経済的でないうえに、樹脂組成物の機械的性質が低下する傾向にある。

また、本発明の難燃性樹脂組成物は、PTFE（B）を含有するものであるため、難燃剤（C）の添加量を低減しても、優れた難燃性が得られる。例えば、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して4重量部以下であっても優れた難燃性が得られる。

また、難燃剤の添加量が少ないと発煙量を低減できるという効果も有する。この発煙量を低減できるという効果は、4重量部未満、更には2重量部以下、特には2重量部未満という添加量でより顕著である。

発煙量を特に低減させることができることから、本発明の難燃性樹脂組成物は難燃剤（C）を含有しないことも好ましい。本発明の難燃性樹脂組成物は、PTFE（B）を上記特定の割合で含有することから、難燃剤（C）を含有しなくても優れた難燃性を有する。

[0041] 難燃剤（C）としては、例えば窒素、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、脂環族、芳香族有機ハロゲン化合物、例えば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（OBDPF）、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等の臭素系化合物；塩素化パラフィン、パークロロシクロペンタデカン等の塩素系化合物等が挙げられる。

リン系化合物としては、例えばリン酸エステル、ポリリン酸塩系などが挙げ

られる。

アンチモン化合物としては、例えば三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどが挙げられる。

このほか、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；三酸化モリブデン、酸化銅等の金属酸化物；イントメッセント系難燃剤等も使用できる。

イントメッセント系難燃剤としては、反応性化合物として、例えばポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミン等のポリアルキレンポリアミン類のポリリン酸塩を用い、泡の骨格形成剤として、例えばデキストリン等の炭化水素化合物、ペンタエリスリトール等の多官能アルコール、ポリ酢酸ビニル等の炭化水素化合物等、発泡剤として、例えば分解性アンモニウム塩、ジシアニアミド、メラミン等のアミド化合物等、ビヒクルとして、例えば水系合成エマルジョン、溶剤系のアルキド樹脂、エポキシ樹脂等を組み合わせたものが挙げられる。

上記難燃剤（C）は、熱可塑性樹脂（A）の種類に応じて、単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

[0042] 難燃剤（C）としては、難燃性向上効果が優れることから、アンチモン化合物、リン系化合物、臭素系化合物、金属水酸化物、及び、イントメッセント系難燃剤からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。より好ましくは、リン系化合物及びアンチモン化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であり、更に好ましくは、アンチモン化合物である。

リン系化合物としては、トリクロレジルホスフェート、トリオクチルホスフェートなどのリン酸エステル系化合物、赤リン、ホスファゼン系化合物等が挙げられる。

アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン酸化物、硫化アンチモン、アンチモン酸及びその塩等が挙げられる。

[0043] 本発明の難燃性樹脂組成物は、更に、可塑剤（D）を含むことが好ましい。

従来、ポリ塩化ビニル系樹脂等の熱可塑性樹脂を加工する際、加工性および柔軟性を上げるために可塑剤を添加していたが、これによって樹脂が有する難燃性が低下する。しかしながら、本発明の難燃性樹脂組成物は、可塑剤を含むものであっても、優れた難燃性を有する。

[0044] 可塑剤（D）としては、一般に可塑剤として用いられる化合物を採用できる。例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルラウリルフタレートなどのフタル酸エステル類、トリブチルシトレーント、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートなどの脂肪酸エステル類、トリクレジルホスフェート、トリオクチルホスフェートなどのリン酸エステル類、アルキルエポキシステアレート、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物、塩素化パラフィン等が挙げられる。

上記可塑剤（D）としては、フタル酸エステル類、脂肪酸エステル類、エポキシ化合物、及び、塩素化パラフィンからなる群より選択される少なくとも1種を好適に使用できる。本発明の難燃性樹脂組成物は、フタル酸エステル類、脂肪酸エステル類、エポキシ化合物、塩素化パラフィンのような燃えやすい可塑剤（D）を含むものであっても、難燃性に優れる。

[0045] 可塑剤（D）の含有量は、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して0～100重量部であることが好ましい。100重量部を超えると、熱可塑性樹脂（A）の機械物性が低下するおそれがある。可塑剤（D）の含有量の下限は、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して0.1重量部であることが好ましく、1重量部であることがより好ましく、10重量部であることが更に好ましい。

熱可塑性樹脂（A）がポリ塩化ビニル系樹脂である場合、可塑剤（D）の含有量は、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して30～100重量部であることが好ましい。30重量部以上とすることで、柔軟性が優れる難燃性樹脂組成物が得られる。

[0046] 本発明の難燃性樹脂組成物は、針状フィラー（E）を含むことも好ましい。

本発明者らは、特定のSSGを有するPTEを含有する難燃性樹脂組成物から難燃性に優れる成形品が得られることを見出すと同時に、PTEを含むと成形品が収縮しやすくなることも併せて見出した。

例えば、難燃性樹脂組成物を芯線上に押出成形することによって、芯線と被覆材とからなる電線を製造した後、得られた電線を切断すると、切断部分において芯線が露出することが観察された。また、得られた電線はVW-1燃焼試験には合格するのであるが、燃焼試験後に得られる電線には、被覆材が炭化することにより生じる炭化層（Char）に割れが観察されることがあった。この割れは、可燃ガスや放射熱を放出する出口となる可能性があるため、割れを抑制することが好ましい。

本発明の難燃性樹脂組成物が針状フィラー（E）を含むものであると、得られる被覆材の収縮を抑制することができ、切断部分における芯線の露出や燃焼試験時の割れの発生を抑制することができる。

[0047] 針状フィラー（E）は、纖維径が0.1～5μmであることが好ましく、0.2～4μmであることがより好ましく、0.3～3μmであることが更に好ましい。纖維径が小さすぎると収縮を抑制する効果が得られないおそれがあり、纖維径が大きすぎると分散性に劣り機械物性が低くなるおそれがある。

[0048] 針状フィラー（E）は、アスペクト比が5～100であることが好ましい。

アスペクト比が小さすぎると収縮を抑制する効果が得られないおそれがあり、アスペクト比が大きすぎると分散性に劣り機械物性が低くなるおそれがある。

[0049] 針状フィラー（E）は、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して1～20重量部であることが好ましく、3～15重量部であることがより好ましく、5～10重量部であることが更に好ましい。針状フィラーの量が少なすぎると収縮を抑制する効果が得られないおそれがあり、多すぎると、得られる成形品の機械物性を損なうおそれがある。

[0050] 針状フィラー（E）は、人工フィラー又は天然鉱物繊維であることが好ましい。

[0051] 人工フィラーとしては、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、塩基性硫酸マグネシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化チタン、アルミナ、ガラスファイバー、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、グラファイト、マグネシア、ホウ酸マグネシウム、二ホウ化チタン等が挙げられる。

[0052] 天然鉱物繊維としては、セピオライト、パリゴルスカイト、ワラストナイト、繊維状ブルーサイト等が挙げられる。

[0053] 針状フィラー（E）としては、なかでも、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、ワラストナイトからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0054] 本発明の難燃性樹脂組成物は、上記熱可塑性樹脂（A）、PTFE（B）、難燃剤（C）、可塑剤（D）、針状フィラー（E）以外にも、公知の添加剤、例えば、シリカ、マイカ、タルク、クレー、ベントナイト、二硫化モリブデン、硫酸バリウム、中空ガラス、木粉、針状でない炭酸カルシウム、針状でないグラファイト、針状でない酸化チタン、針状でないアルミナ等の充填剤；ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ジアルキルスズラウレート、ジアルキルスズマレート、ジアルキルスズメルカプタイト等の熱安定剤；紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤、顔料、滑剤、成形助剤、ガラス繊維、炭素繊維などを必要に応じて添加することができる。

上記添加剤は、本発明の効果を妨げない範囲で使用すればよい。

[0055] 本発明の難燃性樹脂組成物は、上述した各成分を公知の方法によってブレンドして製造できるが、ブレンドする順序、粉末状態でブレンドするか分散体の状態でブレンドするか、あるいはブレンド機械の種類とその組合せなどは公知の製造方法によればよい。

本発明の難燃性樹脂組成物は、例えば、熱可塑性樹脂（A）及びPTFE（

B)、並びに、必要に応じて難燃剤（C）、可塑剤（D）、針状フィラー（E）、各種添加剤をミキサーに投入し混合することで製造することができる。

本発明の難燃性樹脂組成物はまた、熱可塑性樹脂（A）及びP T F E（B）、並びに、必要に応じて難燃剤（C）、可塑剤（D）、針状フィラー（E）、各種添加剤をミキサーに投入し混合して後述するマスターバッチを得る工程、及び、マスターバッチと熱可塑性樹脂（A）等をミキサーに投入し混合して難燃性樹脂組成物を得る工程、を含む製造方法によっても製造することができる。

その他混合方法としては、単軸及び二軸押出機、オープンロール、ニーダー、バンバリーミキサーなどを用いることも出来る。

[0056] 本発明の難燃性樹脂組成物は、通常公知の射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、紡糸などの任意の方法で成形することができ、各種成形品に加工し利用することができる。

本発明は、上記難燃性樹脂組成物を成形して得られる成形品でもある。

本発明の成形品としては、射出成形品、押出成形品、ブロー成形品、一軸延伸、二軸延伸などの各種フィルム、シート、電線（電線の被覆材）、ジャケットや、未延伸糸、延伸糸、超延伸糸などの各種繊維などとして利用することができる。

[0057] 本発明の難燃性樹脂組成物は、自動車部品、電気・電子部品、建築部材、各種容器、日用品、生活雑貨および衛生用品など各種用途に利用することができる。

具体的な用途としては、エアフローメーター、エアポンプ、サーモスタッフハウジング、エンジンマウント、イグニッションホビン、イグニッションケース、クラッチボビン、センサーハウジング、アイドルスピードコントロールバルブ、バキュームスイッチングバルブ、E C Uハウジング、バキュームポンプケース、インヒビタースイッチ、回転センサー、加速度センサー、ディストリビューターキャップ、コイルベース、A B S用アクチュエーター

ース、ラジエータタンクのトップ及びボトム、クーリングファン、ファンシュラウド、エンジンカバー、シリンダーへッドカバー、オイルキャップ、オイルパン、オイルフィルター、フューエルキャップ、フューエルストレーナー、ディストリビュータークリップ、ベーパーキャニスターハウジング、エアクリーナーハウジング、タイミングベルトカバー、ブレーキブースター部品、各種ケース、各種チューブ、各種タンク、各種ホース、各種クリップ、各種バルブ、各種パイプなどの自動車用アンダーフード部品、トルクコントロールレバー、安全ベルト部品、レジスターべード、ウォッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、各種モーターハウジングなどの自動車用内装部品、ルーフレール、フェンダー、ガーニッシュ、バンパー、ドアミラーステー、spoイラー、フードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ランプリフレクター、ランプベゼル、ドアハンドルなどの自動車用外装部品、ワイヤーハーネスコネクター、SMJコネクター、PCBコネクター、ドアクロメットコネクターなど各種自動車用コネクター、リレーケース、コイルボビン、光ピックアップシャーシ、モーターケース、ノートパソコンハウジングおよび内部部品、CRTディスプレーハウジングおよび内部部品、プリンターハウジングおよび内部部品、携帯電話、モバイルパソコン、ハンドヘルド型モバイルなどの携帯端末ハウジングおよび内部部品、記録媒体(CD、DVD、PD、FDDなど)ドライブのハウジングおよび内部部品、コピー機のハウジングおよび内部部品、ファクシミリのハウジングおよび内部部品、パラボラアンテナなどに代表される電気・電子部品を挙げることができる。更に、VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、ビデオカメラ、プロジェクターなどの映像機器部品、レーザーディスク(登録商標)、コンパクトディスク(CD)、CD-ROM、CD-R、CD-RW、DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM、ブルーレイディスクなどの光記録媒体の基板、照明部品、

冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサー部品、などに代表される家庭・事務電気製品部品を挙げることができる。また電子楽器、家庭用ゲーム機、携帯型ゲーム機などのハウジングや内部部品、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEDランプ、コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドホン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、トランス部材、コイルボビン、電線、ケーブル、ジャケットなどの電気・電子部品、サッシ戸車、ブラインドカーテンパーツ、配管ジョイント、カーテンライナー、ブラインド部品、ガスマーター部品、水道メーター部品、湯沸かし器部品、ルーフパネル、断熱壁、アジャスター、プラ束、天井釣り具、階段、ドアー、床などの建築部材、釣り糸、漁網、海藻養殖網、釣り餌袋などの水産関連部材、植生ネット、植生マット、防草袋、防草ネット、養生シート、法面保護シート、飛灰押さえシート、ドレンシート、保水シート、汚泥・ヘドロ脱水袋、コンクリート型枠などの土木関連部材、歯車、ねじ、バネ、軸受、レバー、キーステム、カム、ラチエット、ローラー、給水部品、玩具部品、結束バンド、クリップ、ファン、テグス、パイプ、洗浄用治具、モーター部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などの機械部品、マルチフィルム、トンネル用フィルム、防鳥シート、植生保護用不織布、育苗用ポット、植生杭、種紐テープ、発芽シート、ハウス内張シート、農ビの止め具、緩効性肥料、防根シート、園芸ネット、防虫ネット、幼齢木ネット、プリントラミネート、肥料袋、試料袋、土嚢、獣害防止ネット、誘因紐、防風網などの農業部材、紙おむつ、生理用品包材、綿棒、おしほり、便座ふきなどの衛生用品、医療用不織布（縫合部補強材、癒着防止膜、人工器官補修材）、創傷被服材、キズテープ包帯、貼符材基布、手術用縫合糸、骨折補強材、医療用フィルムなどの医療用品、便座、カレンダー、文具、衣料、食品等の包装用フィルム、トレ

イ、ブリストー、ナイフ、フォーク、スプーン、チューブ、プラスチック缶、パウチ、コンテナー、タンク、カゴなどの容器・食器類、ホットフィル容器類、電子レンジ調理用容器類化粧品容器、ラップ、発泡緩衝剤、紙ラミ、シャンプーボトル、飲料用ボトル、カップ、キャンディ包装、シュリンクラベル、蓋材料、窓付き封筒、果物かご、手切れテープ、イージーピール包装、卵パック、HDD用包装、コンポスト袋、記録メディア包装、ショッピングバック、電気・電子部品等のラッピングフィルムなどの容器・包装、天然繊維複合、ポロシャツ、Tシャツ、インナー、ユニホーム、セーター、靴下、ネクタイなどの各種衣料、カーテン、イス貼り地、カーペット、テーブルクロス、布団地、壁紙、ふろしきなどのインテリア用品、キャリアーテープ、プリントラミ、感熱孔版印刷用フィルム、離型フィルム、多孔性フィルム、コンテナバッグ、クレジットカード、キャッシュカード、IDカード、ICカード、紙、皮革、不織布等のホットメルトバインダー、磁性体、硫化亜鉛、電極材料等粉体のバインダー、光学素子、導電性エンボステープ、ICトレイ、ゴルフティー、ゴミ袋、レジ袋、各種ネット、歯ブラシ、文房具、水切りネット、ボディタオル、ハンドタオル、お茶パック、排水溝フィルター、クリアファイル、コート剤、接着剤、カバン、イス、テーブル、クーラーボックス、クマデ、ホースリール、プランター、ホースノズル、食卓、机の表面、家具パネル、台所キャビネット、ペンキャップ、ガスライターなどとして有用である。

[0058] 本発明の難燃性樹脂組成物は、難燃性に優れるとともに、柔軟で機械強度に優れることから、電線及びジャケットの材料として特に有用である。

本発明は、上記難燃性樹脂組成物を成形して得られる電線又はジャケットでもある。

上記電線は、例えば、金属からなる芯線と、芯線上に上記難燃性樹脂組成物を成形して得られる被覆材とからなるものであってもよいし、金属からなる芯線と、芯線を被覆する被覆材と、上記難燃性樹脂組成物を成形して得られるジャケットとからなるものであってもよい。

上記ジャケットは、芯線及びその被覆材を納めるチューブ状の成形体である。

[0059] 本発明の電線及びジャケットは、上記難燃性樹脂組成物を成形して得られることから、優れた難燃性を有する。また、機械強度にも優れる。

[0060] 難燃性樹脂組成物を成形する方法としては公知の成形方法を採用することができ、例えば、押出成形が好ましく用いられる。押出成形の温度は、使用する熱可塑性樹脂（A）の種類等により適宜設定すればよいが、通常、120～400°Cであり、好ましくは、150～250°Cである。

[0061] 本発明はまた、上記熱可塑性樹脂（A）及び上記ポリテトラフルオロエチレン（B）を含有し、ポリテトラフルオロエチレン（B）の含有量は、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して3～50重量部であり、ポリテトラフルオロエチレン（B）は、標準比重（SSG）が2.130～2.230であることを特徴とするマスターバッチでもある。

[0062] 上記熱可塑性樹脂（A）は、難燃性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂（A）として説明したものと同様である。

[0063] 本発明のマスターバッチは、樹脂成分が、熱可塑性樹脂（A）及びPTFE（B）のみであることが好ましい。

[0064] 本発明のマスターバッチは、PTFE（B）を熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して3～50重量部含有することが好ましい。より好ましくは、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して、上記PTFE（B）を4～40重量部、さらに好ましくは5～20重量部からなるものである。

[0065] PTFE（B）は、標準比重（SSG）が2.130～2.230である。

標準比重が2.230を超えると難燃性が劣る。

PTFE（B）の標準比重（SSG）は、2.150～2.220であることが好ましい。標準比重が大きすぎると、難燃性が劣るおそれや、樹脂に対する分散性が劣るおそれがあり、小さすぎると、分散性に乏しく、外観が悪くなる。

SSGは、ASTM D-4895-89に準拠した方法で得た値である。

[0066] PTFE (B) は、難燃性樹脂組成物を構成するPTFE (B) として説明したものと同様である。

[0067] 本発明のマスターバッチは、更に、熱可塑性樹脂 (A) 100重量部に対して0.001～120重量部の難燃剤 (C) を含有してもよい。

[0068] 難燃剤 (C) としては、上記熱可塑性樹脂 (A) は、難燃性樹脂組成物を構成する難燃剤 (C) として説明したものと同様である。

[0069] 本発明のマスターバッチは、更に、可塑剤 (D) を含むことが好ましい。従来、ポリ塩化ビニル系樹脂等の熱可塑性樹脂を加工する際、加工性および柔軟性を上げるために可塑剤を添加していたが、これによって樹脂が有する難燃性が低下する。しかしながら、本発明のマスターバッチは、可塑剤を含むものであっても、優れた難燃性を有する。

[0070] 可塑剤 (D) としては、上記熱可塑性樹脂 (A) は、難燃性樹脂組成物を構成する可塑剤 (D) として説明したものと同様である。

[0071] 可塑剤 (D) の含有量は、熱可塑性樹脂 (A) 100重量部に対して30～100重量部であることが好ましい。

[0072] 本発明のマスターバッチは、針状フィラー (E) を含むことも好ましい。

[0073] 針状フィラー (E) は、熱可塑性樹脂 (A) 100重量部に対して20～200重量部であることが好ましく、30～150重量部であることがより好ましく、50～100重量部であることが更に好ましい。

[0074] 針状フィラー (E) は、難燃性樹脂組成物を構成する針状フィラー (E) として説明したものと同様である。

[0075] 本発明のマスターバッチは、上記熱可塑性樹脂 (A) 、PTFE (B) 、難燃剤 (C) 、可塑剤 (D) 、針状フィラー (E) 以外にも、公知の添加剤を必要に応じて添加することができる。

公知の添加剤としては、難燃性樹脂組成物を構成する公知の添加剤として説明したものと同様である。

上記添加剤は、本発明の効果を妨げない範囲で使用すればよい。

[0076] 本発明のマスターバッチは、上述した各成分を公知の方法によってブレンド

して製造できるが、ブレンドする順序、粉末状態でブレンドするか分散体の状態でブレンドするか、あるいはブレンド機械の種類とその組合せなどは公知の製造方法によればよい。

例えば、熱可塑性樹脂（A）及びP T F E（B）、並びに、必要に応じて難燃剤（C）、可塑剤（D）、針状フィラー（E）、各種添加剤をミキサーに投入し混合することで製造することができる。

その他混合方法としては、単軸及び二軸押出機、オープンロール、ニーダー、バンバリーミキサーなどを用いることも出来る。

[0077] 本発明のマスターバッチは、熱可塑性樹脂（A）等と配合して、上記難燃性樹脂組成物を製造するために好適に用いることができる。

実施例

[0078] 以下に、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0079] 下記実施例、比較例、表1～4に記載されている配合剤は下記の通りである。

PVC（株式会社カネカ製、ポリ塩化ビニル樹脂、重合度 1300）

可塑剤（株式会社ジェイ・プラス製、フタル酸ジオクチル（DOP））

增量剤（白石工業株式会社製、重質炭酸カルシウム）

熱安定剤（N1ケミテック株式会社製、ND-876）

難燃剤（山中産業株式会社製、三酸化アンチモン）

P T F E A (SSG=2. 175)

P T F E B (SSG=2. 163)

P T F E C (重量平均分子量 (Mw) = 9万、SSGは測定不可)

P T F E D (SSG=2. 102)

P T F E E (SSG=2. 253)

チタン酸カリウムウィスカ（纖維径=0. 4 μm、アスペクト比=30）

ワラストナイト（纖維径=2. 2 μm、アスペクト比=7. 5）

ガラスフレーク（纖維径=6 μm、アスペクト比=3）

[0080] 実施例 1

ポリ塩化ビニル樹脂 100 重量部、フタル酸ジオクチル 40 重量部、重質炭酸カルシウム 25 重量部、熱安定剤 5 重量部をそれぞれ高速ミキサー (100 L) に入れ、せん断発熱によりミキサー内部の混合物の温度が約 100 °C に昇温するまで混合した。

この混合物に三酸化アンチモン 4 重量部と PTFE A0.3 重量部を加え、袋の中でタンブリング混合した。得られた混合物を二軸オーブンロール（株式会社大阪ロール機製作所製、8 φ TR）を使用して 150 °C で 10 分間混練しシート化した。

得られたシートをヒートプレス機を使用して 150 mm × 150 mm × 2 mm のシートへ成形加工し、このシートから UL-94 V 用試験片 (125 mm × 13 mm × 2 mm) 及び引張試験用試験片 (ASTM D638 V 号ダンベル) をそれぞれ 5 本ずつ切り出した。

得られた UL-94 V 用試験片を燃焼試験装置（株式会社安田精機製作所製、No. 252-UL94 Flammability Tester）を使用して UL-94 V 試験法に則して燃焼性の評価を行った。n = 5 の試験結果は全て V-0 となり、総燃焼時間は 6.7 sec であった。

UL-94 V 試験の際に目視にて発煙量の評価を行った。評価結果は発煙量がほとんど無い場合を○、少量の発煙が認められる場合を△、多量の発煙が認められる場合を×として評価した。

また、発煙量（煙濃度 Ds）を、NBS スモークチャンバーを用いて、ASTM E-662-05 に準拠して測定した。

また、得られた引張試験用試験片をオートグラフ（株式会社島津製作所製、AGS-J 5 kN）を使用して ASTM D638 に則して引張試験評価を行った。引張強度は 21.4 MPa、伸びは 276 % であった。

更に、ヒートプレス成形によって得られた厚み 0.2 mm 樹脂シートの外観を評価した。評価結果は、目視にて白斑が見られない場合を○、目視にて白斑が顕著である場合を×として評価した。

結果を表1に示す。

[0081] 実施例2～16及び比較例1～5

表1、2、3又は4のように配合量を変えた以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を作製して、実施例1と同様に難燃性評価（UL-94燃焼試験）、引張試験、発煙量測定、外観評価を行った。

結果を表1、2、3又は4に示す。

[0082] 実施例17～23及び参考例1～4

表5又は6のように配合量を変えた以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を作製して、実施例1と同様にUL-94燃焼試験、引張試験を行った。更に、以下の方法によりデュロメーター硬度（t y p e A）を測定した。

結果を表5又は6に示す。

[0083] (デュロメーター硬度 (t y p e A))

得られた樹脂組成物を成形した測定用サンプルを用い、タイプAデュロメーター（商品名：アスカー、高分子計器株式会社製）を用いてJIS K 6253に準拠して測定した。

[0084] 実施例17～23、比較例2、及び、参考例1～4で得られた樹脂組成物を押出成型し、電線を作製した。尚、芯線には、銅撚り線（素線数／素線径=7本／0.8mm）のものを用い、樹脂層の厚みを0.8mm設定とした。これを165°Cで押出成型し、電線とした。得られた電線は、以下の方法により評価した。結果を表5又は6に示す。

[0085] (VW-1燃焼試験)

UL規格1581-1080項の記載に基づいてUL VW-1燃焼試験を実施して評価した。具体的には、得られた電線の垂直燃焼試験として、表示旗の付いた電線（試料）を垂直に保持した状態で、この電線に対して、表示旗から250mm離れた所に20°の角度でバーナー（使用燃料：メタンガス、ガス流量：965ml/分）の炎をあて15秒着火、15秒休止の操作を5回繰り返した。その後、残炎が60秒を超えないこと、表示旗が25%以上焼損しないこと、落下物によって、試料底部の綿が燃焼しないこと、の

3つの基準を満たしたものを、合格とした。

[0086] (炭化層 (Char) の割れ)

UL VW-1 燃焼試験後に得られる電線を観察し、被覆材が炭化することにより生じる炭化層 (Char) に割れがあるものを×、ないものを○とした。

[0087] (収縮率)

上記電線を 100 mm の長さに切り取り、電気炉中で 170°C × 2 時間加熱後取り出し、収縮した樹脂被覆部の長さをノギスで測定し、これを X mm とした。収縮率 (%) は、 $(100 - X) / 100 \times 100$ の式にて算出した。

[0088] 実施例 24

配合を PVC : 100 重量部、可塑剤 : 40 重量部、增量剤 : 10 重量部、熱安定剤 : 5 重量部、PTFE A : 10 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にして PTFE 濃度の高いマスターバッチを作製した。次いで、二軸オーブンロールにて、このマスターバッチに PVC、可塑剤、增量剤、熱安定剤、難燃剤を適宜加えて混練することで希釈し、実施例 14 と同じ配合の樹脂組成物のシートを得た。このシートを用いて、実施例 1 と同様に UL-94 燃焼試験、引張試験、発煙量測定、外観評価を行ったところ、実施例 14 と同等の結果が得られた。結果を表 7 に示す。

[0089]

[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	実施例8
配合(phr)								
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100
可塑剤	40	40	40	40	40	40	40	40
增量剤	25	25	25	25	25	25	25	25
熱安定剤	5	5	5	5	5	5	5	5
難燃剤	4	4	2	4	4	2	4	4
PTFE A	0.3	0.5	0.5	0	0	0	0.02	0.02
PTFE B	0	0	0	0.3	0.5	0.5	0	0
UL-94燃焼試験(垂直)								
グレード判定	V-O							
n=5の総燃焼時間	6.7	5.4	3.2	5.7	1.1	1.7	7.5	1.1
引張試験								
強度(MPa)	21.4	22.4	25.6	24.6	24.5	23.3	23.2	22.2
伸度(%)	276	302	325	336	309	308	280	274
発煙量								
目視	X	X	△	X	X	△	X	X
煙濃度Ds	643	660	417	623	659	430	650	620
外観	O	O	O	O	O	O	O	O
目視	O	O	O	O	O	O	O	O

[0090]

[表2]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2
配合(phr)							
PVC	100	100	100	100	100	100	100
可塑剤	40	40	40	40	80	40	40
增量剤	25	25	25	25	25	25	25
熱安定剤	5	5	5	5	5	5	5
難燃剤	0	0	0.002	100	50	0	4
PTFE A	0.3	0	0.3	0.3	1	0	0
PTFE B	0	0.3	0	0	0	0	0
UL-94燃焼試験(垂直) グレード判定 <i>n=5</i> の総燃焼時間	V-O 11.1	V-O 8.5	V-O 13.2	V-O 0	V-O 10.5	V-O 16.2	V-O 10.1
引張試験							
強度(MPa)	24.8	24.4	25.1	20.1	20.3	24.8	24.8
伸度(%)	326	306	328	273	281	284	326
発煙量 目視 煙濃度Ds	○ 256	○ 273	○ 258	×	×	○ 336	×
外観 目視	○	○	○	○	○	○ 660	○

[0091]

[表3]

	実施例14	実施例15	比較例3	比較例4	比較例5
配合(phr)					
PVC	100	100	100	100	100
可塑剤	40	40	40	40	40
增量剤	25	25	25	25	25
熱安定剤	5	5	5	5	5
難燃剤	1	1	1	1	1
PTFE A	0.5	0	0	0	0
PTFE B	0	0.5	0	0	0
PTFE C (Mw=9万)	0	0	0.5	0	0
PTFE D	0	0	0	0.5	0
PTFE E	0	0	0	0	0.5
UL-94燃焼試験(垂直)					
グレード判定	V-0	V-0	Not	V-0	Not
n=5の総燃焼時間	1.7	3.3	58.3	8.2	46.2
引張試験					
強度(MPa)	22.9	20.3	24.8	20.4	24.6
伸度(%)	280	243	336	164	336
発煙量					
目視	○	○	×	○	×
煙濃度Ds	241	286	634	326	636
外観					
目視	○	○	○	×	○

[0092] [表4]

	実施例16
配合(phr)	
PVC	100
可塑剤	36
增量剤	25
熱安定剤	5
リン酸トリクロレジル	4
PTFE A	0.5
UL-94燃焼試験(垂直)	
グレード判定	V-0
n=5の総燃焼時間	10.1
引張試験	
強度(MPa)	24.3
伸度(%)	316
発煙量	
目視	○
煙濃度Ds	283
外観	
目視	○

[0093]

[表5]

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
配合(phr)							
PVC	100	100	100	100	100	100	100
可塑剤	40	40	40	40	40	40	40
增量剤	25	25	25	25	25	25	25
熱安定剤	5	5	5	5	5	5	5
難燃剤	1	1	1	1	1	1	1
PTFE A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PTFE B	0	0	0	0	0	0	0
チタン酸カリウムウイスカ	1	5	10	20	0	10	10
ワラストナイト	0	0	0	0	10	0	0
UL-94燃焼試験(垂直)							
グレード判定	V-O						
n=5の燃焼時間	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
引張試験							
強度(MPa)	25.1	25.4	25.2	25.0	25.5	25.3	25.6
伸度(%)	300	290	290	290	300	310	290
デュロメーター硬度(タイプA)	92	93	93	93	92	93	92
VW-1燃焼試験	合格						
Charの割れ	O	O	O	O	O	O	O
収縮率(%)	2	2	2	1	2	2	2

[0094]

[表6]

	比較例2	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
配合(phr)					
PVC	100	100	100	100	100
可塑剤	40	40	40	40	40
增量剤	25	25	25	25	25
熱安定剤	5	5	5	5	5
難燃剤	4	1	1	1	1
PTFE A	0	0.4	0.5	0.5	0.5
PTFE B	0	0	0	0	0
チタン酸カリウムウィスカ	0	0	0.5	30	0
ガラスフレーク	0	0	0	0	2
UL-94燃焼試験(垂直)					
グレード判定	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O
n=5の総燃焼時間	10.1	4.9	7.7	4.7	1.8
引張試験					
強度(MPa)	24.8	22.9	25.4	17.2	25.3
伸度(%)	326	280	300	150	290
デュロメータ硬度(タイプA)	92	92	92	95	92
VW-1燃焼試験	合格	合格	合格	合格	合格
Charの割れ	○	×	×	○	×
収縮率(%)	1	7	5	1	5

[0095] [表7]

	実施例24
配合(phr)	
PVC	100
可塑剤	40
增量剤	25
熱安定剤	5
難燃剤	1
PTFE A	0.5
UL-94燃焼試験(垂直)	
グレード判定	V-O
n=5の総燃焼時間	1.6
引張試験	
強度(MPa)	22.8
伸度(%)	282
発煙量	
目視	○
煙濃度Ds	240
外観	
目視	○

産業上の利用可能性

[0096] 本発明の難燃性樹脂組成物は、難燃性に優れた成形品を得ることができるため、難燃性が要求される種々の用途に使用することができる。中でも、電線及びジャケットの材料として特に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂（A）及びポリテトラフルオロエチレン（B）を含有し、
ポリテトラフルオロエチレン（B）の含有量は、熱可塑性樹脂（A）
100重量部に対して0.01～5重量部であり、
ポリテトラフルオロエチレン（B）は、標準比重（SSG）が2.1
30～2.230である
ことを特徴とする難燃性樹脂組成物。
- [請求項2] 更に、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して0.001～120
重量部の難燃剤（C）を含有する請求項1記載の難燃性樹脂組成物。
- [請求項3] 難燃剤（C）は、アンチモン化合物、リン系化合物、臭素系化合物、
金属水酸化物、及び、イントメッセント系難燃剤からなる群より選択
される少なくとも1種の化合物である
請求項2記載の難燃性樹脂組成物。
- [請求項4] 熱可塑性樹脂（A）は、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹
脂、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、及び、ポリカーボネート
系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂である
請求項1、2又は3記載の難燃性樹脂組成物。
- [請求項5] 熱可塑性樹脂（A）は、ポリ塩化ビニル系樹脂であり、
更に、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して30～100重量部
の可塑剤（D）を含む請求項1、2、3又は4記載の難燃性樹脂組成
物。
- [請求項6] 難燃剤（C）の添加量が、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して
4重量部未満である請求項2又は3記載の難燃性樹脂組成物。
- [請求項7] 更に、纖維径が0.1～5μmであり、アスペクト比が5～100で
ある針状フィラー（E）を含む請求項1、2、3、4、5又は6記載
の難燃性樹脂組成物。
- [請求項8] 熱可塑性樹脂（A）及びポリテトラフルオロエチレン（B）を含有し

、
ポリテトラフルオロエチレン（B）の含有量は、熱可塑性樹脂（A）
100重量部に対して3～50重量部であり、
ポリテトラフルオロエチレン（B）は、標準比重（SSG）が2.1
3.0～2.23.0である
ことを特徴とするマスターバッチ。

- [請求項9] 更に、纖維径が0.1～5 μmであり、アスペクト比が5～100である針状フィラー（E）を含む請求項8記載のマスターバッチ。
- [請求項10] 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の難燃性樹脂組成物を成形して得られる成形品。
- [請求項11] 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の難燃性樹脂組成物を成形して得られる電線。
- [請求項12] 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の難燃性樹脂組成物を成形して得られるジャケット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C08J3/22(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i, H01B3/30(2006.01)i, H01B3/42(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i

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)

C08L101/00, C08J3/22, C08L27/18, H01B3/30, H01B3/42, H01B3/44

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>

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 10-077378 A (Daikin Industries, Ltd.), 24 March 1998 (24.03.1998), claims; paragraphs [0025], [0027]; examples (Family: none)	1-4, 6, 8, 10 5, 7, 9, 11, 12
X Y	WO 97/017382 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 15 May 1997 (15.05.1997), claims; page 7, lines 8 to 24; page 8, lines 2 to 23; examples & JP 3985271 B & EP 861856 A1 & DE 69612210 T & CN 1202179 A	1-4, 6, 8, 10 5, 7, 9, 11, 12

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 March, 2014 (03.03.14)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2014 (11.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083766

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/043754 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraphs [0117], [0118], [0121], [0122]; examples & JP 2012-92322 A & JP 2013-14773 A & US 2013/0184395 A1 & EP 2623556 A1 & CN 103080221 A	1-4, 6, 8, 10 5, 7, 9, 11, 12
Y	JP 08-109294 A (Tonen Chemical Corp.), 30 April 1996 (30.04.1996), paragraphs [0040], [0041] & US 5621046 A & EP 696616 A2 & AU 2490895 A & CA 2153625 A & AU 689895 B & CA 2153625 A1	5, 7, 9 1-4, 6, 8, 10-12
A	JP 2008-088305 A (Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims; paragraphs [0047], [0075] & US 2008/0081182 A1 & EP 2109638 A1 & WO 2008/042395 A1 & KR 10-2009-0080952 A & CN 101646725 A	11, 12 1-10
A	JP 37-004643 B1 (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 15 June 1962 (15.06.1962), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 48-017863 B1 (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 01 June 1973 (01.06.1973), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 61-016907 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 24 January 1986 (24.01.1986), claims; examples & US 4576869 A & US 4640955 A & EP 170382 A2 & DE 3582831 D & DE 3582831 C & CA 1260200 A	1-12
A	WO 2000/002935 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 20 January 2000 (20.01.2000), claims; examples & JP 4686861 B & US 6747108 B1 & EP 1172379 A1 & DE 69938845 D	1-12
A	JP 2002-047315 A (Daikin Industries, Ltd.), 12 February 2002 (12.02.2002), claims; examples & US 2004/0236047 A1 & EP 1306407 A1 & WO 2002/012392 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08J3/22(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i, H01B3/30(2006.01)i, H01B3/42(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i

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. C08L101/00, C08J3/22, C08L27/18, H01B3/30, H01B3/42, H01B3/44

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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 請求項の番号
X	JP 10-077378 A (ダイキン工業株式会社) 1998.03.24,	1-4, 6, 8, 10
Y	特許請求の範囲、【0025】、【0027】、実施例 (ファミリーなし)	5, 7, 9, 11, 12
X	WO 97/017382 A1 (ダイキン工業株式会社) 1997.05.15,	1-4, 6, 8, 10
Y	請求の範囲、第7頁第8行～第24行、第8頁第2行～第23行、 実施例 & JP 3985271 B & US 6503988 B1 & EP 861856 A1 & DE 69612210 D & DE 69612210 T & KR 10-0270136 B & CN 1202179 A & TW 421653 B	5, 7, 9, 11, 12

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」国際出願日前の出願または特許であるが、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」国際出願目前で、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

03.03.2014

国際調査報告の発送日

11.03.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

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)

4J	4674
----	------

北澤 健一

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 請求項の番号
X	WO 2012/043754 A1 (ダイキン工業株式会社) 2012. 04. 05, 請求の範囲、[0117]、[0118]、[0121]、[0122]、 実施例 & JP 2012-92322 A & JP 2013-14773 A & US 2013/0184395 A1 & EP 2623556 A1 & CN 103080221 A	1-4, 6, 8, 10
Y	JP 08-109294 A (東燃化学株式会社) 1996. 04. 30, 【0040】、【0041】 & US 5621046 A & EP 696616 A2 & AU 2490895 A & CA 2153625 A & AU 689895 B & CA 2153625 A1	5, 7, 9
A	JP 2008-088305 A (三井・デュポンプロロケミカル株式会社) 2008. 04. 17, 特許請求の範囲、【0047】、【0075】 & US 2008/0081182 A1 & EP 2109638 A1 & WO 2008/042395 A1 & KR 10-2009-0080952 A & CN 101646725 A	1-4, 6, 8, 10-12
A	JP 37-004643 B1 (イー アイ デュポン デ ニモアス アンド カンパニー) 1962. 06. 15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	11, 12
A	JP 48-017863 B1 (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・ カンパニー) 1973. 06. 01, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 61-016907 A (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・ カンパニー) 1986. 01. 24, 特許請求の範囲、実施例 & US 4576869 A & US 4640955 A & EP 170382 A2 & DE 3582831 D & DE 3582831 C & CA 1260200 A	1-12
A	WO 2000/002935 A1 (ダイキン工業株式会社) 2000. 01. 20, 請求の範囲、実施例 & JP 4686861 B & US 6747108 B1 & EP 1172379 A1 & DE 69938845 D	1-12
A	JP 2002-047315 A (ダイキン工業株式会社) 2002. 02. 12, 特許請求の範囲、実施例 & US 2004/0236047 A1 & EP 1306407 A1 & WO 2002/012392 A1	1-12