(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 3 月 13 日(13.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/038595 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 75/04 (2006.01) *C08K 5/3477* (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01) *C08K 5/53* (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) *C08L 85/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073816

(22) 国際出願日: 2013 年 9 月 4 日(04.09.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-193997 2012 年 9 月 4 日(04.09.2012) JP
特願 2013-147491 2013 年 7 月 16 日(16.07.2013) JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社 (DIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号 Tokyo (JP). ディーアイシーバイエルポリマー株式会社 (DIC BAYER POLYMER LTD.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門３丁目１１番１５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 伊藤　聡信(ITOU Satoshi); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２　ＤＩＣ株式会社　千葉工場内 Chiba (JP). 竹澤　豊(TAKEZAWA Yutaka); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２　ＤＩＣ株式会社　千葉工場内 Chiba (JP). 石塚豊(ISHIZUKA Yutaka); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２　ＤＩＣ株式会社　千葉工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 志賀　正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(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, 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.

(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).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: HALOGEN-FREE FIRE-RESISTANT RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称 : 非ハロゲン系難燃性樹脂組成物および成形体

(57) **Abstract**: Provided are: a fire-resistant resin composition that contains thermoplastic polyurethane, that does not contain halogen elements or talc, that requires few essential components, and that exhibits superior fire resistance characteristics and does not melt and drip (trickle) during combustion; and a molded body of said resin composition. The halogen-free fire-resistant resin composition comprises as essential components thereof: a thermoplastic polyurethane (a); an organic phosphate (b); and a melamine derivative (c). The halogen-free fire-resistant composition and molded body thereof are characterized by: the content of the thermoplastic polyurethane (a) being in the range of 55-70 mass%; the content of the organic phosphate (b) being in the range of 18-30 mass%; the content of the melamine derivative (c) being in the range of 10-30 mass%; and by the mass ratio (b)/(c) being in the range of 1/1-2/1.

(57) 要約: 熱可塑性ポリウレタンを含む樹脂組成物において、ハロゲン系元素およびタルクを含まず、かつより少ない必須成分で、燃焼時に溶融滴下（滴り）の無い、優れた難燃性を有する難燃性樹脂組成物およびその成形体を提供すること。（ａ）熱可塑性ポリウレタン、（ｂ）有機リン酸塩および（ｃ）メラミン誘導体を必須成分として含有する非ハロゲン系難燃性樹脂組成物であって、該組成物は、（ａ）熱可塑性ポリウレタンが５５～７０質量%の範囲であり、（ｂ）有機リン酸塩が１８～３０質量%の範囲であり、（ｃ）メラミン誘導体が１０～３０質量%の範囲であり、かつ、質量比で（ｂ）／（ｃ）＝１／１～２／１の範囲であることを特徴とする非ハロゲン系難燃性樹脂組成物、およびその成形体。

WO 2014/038595 A1

明　細　書

発明の名称 ： 非ハロゲン系難燃性樹脂組成物および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、非ハロゲン系難燃性樹脂組成物および成形体に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性ポリウレタン（以下、「TPU」と記すことがある）は優れた機械特性や高い反撥弾性を有し、かつ射出成形や押出成形など成形性に富むことから、自動車部材、合成皮革、電線被覆、チューブなど様々な分野で使用される。しかし熱可塑性ポリウレタンは難燃性に乏しく、高い難燃性が求められる用途では、その使用が困難であった。この問題を解決するため、熱可塑性ポリウレタンを含む樹脂組成物に対して難燃性を付与する様々な手法が開発されてきた。

[0003] たとえば、臭素などのハロゲン系元素を含有する難燃剤の添加があげられる。しかし、ハロゲン系難燃剤の使用により、高い難燃性を付与できるものの、一方で加工時に発生する腐食性ガスや、環境に対する負荷の懸念があり、近年、ハロゲン系元素を用いずに高い難燃性を付与することが求められている。

[0004] そこで、熱可塑性ポリウレタンに、有機リン酸塩、メラミン誘導体といったハロゲン系元素を含まない難燃剤（ハロゲンフリー難燃剤）と、さらにタルク、ジペンタエリスリトールとを特定割合で配合することで高い難燃性を付与し、例えば、ＵＬ－９４垂直燃焼試験（アンダーライター・ラボラトリー）において「Ｖ－０」レベル、かつ燃焼時の溶融物滴下（ドリップ）を抑制できることが知られている（特許文献１）。しかし、当該方法で得られる組成物は、高い難燃性を発揮するための必須成分が多く、種々の用途に適した材料設計がしにくいことからより少ない成分で優れた難燃性を発揮することが求められている。さらに、タルクは安全性の高い材料ではあるものの、天然鉱物であるため、極まれにアスベストなどの不純物が微量含まれている

ことがあり、安全性への懸念が示されている（非特許文献１）。このため、タルクを製造原料として取り扱う製造現場などでは、高い水準の安全性確保が求められることから、タルクを必須成分とせずとも高い難燃性を付与することが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表２０１１－５０８０２４号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：生労働省労働基準局安全衛生部　化学物質対策課長　平野良雄、厚生労働省発表［online］、平成１８年１０月１６日、［平成24年８月30日検索］、インターネット　URL：http://www.mhlw.go.jp/houdou/2006/10/h1016-3.html

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで本発明が解決しようとする課題は、熱可塑性ポリウレタンを含む樹脂組成物において、ハロゲン系元素およびタルクを必須成分として含まず、かつより少ない種類の必須成分で、燃焼時に溶融滴下（滴り）の無い、優れた難燃性を有する難燃性樹脂組成物およびその成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、上記の課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、難燃性ポリウレタンに有機リン酸塩とメラミン誘導体をそれぞれ特定量かつ特定比率で配合することで上記課題を解決できることを見出し、本発明を解決するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、

（ａ）熱可塑性ポリウレタン、（ｂ）有機リン酸塩および（ｃ）メラミン誘導体を必須成分として含有する非ハロゲン系難燃性樹脂組成物であって、該

組成物は、（ａ）熱可塑性ポリウレタンが５５～７０質量％の範囲であり、（ｂ）有機リン酸塩が１８～３０質量％の範囲であり、（ｃ）メラミン誘導体が１０～３０質量％の範囲であり、かつ、質量比で（ｂ）／（ｃ）＝１／１～２／１の範囲であることを特徴とする非ハロゲン系難燃性樹脂組成物、およびその成形体に関する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、熱可塑性ポリウレタンを含む樹脂組成物において、ハロゲン系元素およびタルクを必須成分として含まず、かつより少ない種類の必須成分で、燃焼時に溶融滴下（滴り）の無い、優れた難燃性を有する難燃性樹脂組成物およびその成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、（ａ）熱可塑性ポリウレタン、（ｂ）有機リン酸塩および（ｃ）メラミン誘導体を必須成分として含有する非ハロゲン系難燃性樹脂組成物であって、該組成物は、（ａ）熱可塑性ポリウレタンが５５～７０質量％の範囲であり、（ｂ）有機リン酸塩が１８～３０質量％の範囲であり、（ｃ）メラミン誘導体が１０～３０質量％の範囲であり、かつ、質量比で（ｂ）／（Ｃ）＝１／１～２／１の範囲である。

[0012] 本発明に用いる（ａ）熱可塑性ポリウレタンとしては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、有機ジイソシアネート（ａ１）、鎖伸長剤（ａ２）および高分子ポリオール（ａ３）から合成して得られたものを用いることが好ましく、さらに具体的には、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートおよび脂環族ジイソシアネートからなる群より選ばれる有機ジイソシアネート（ａ１）、鎖伸長剤（ａ２）および高分子ポリオール（ａ３）から合成して得られ、高分子量ポリオール（ａ３）が数平均分子量５００～３０００００のポリエーテル系ポリオールおよび／またはポリカーボネート系ポリオールを原料に合成して得られるものがより好ましい。

[0013] 構成成分である有機ジイソシアネート（ａ１）としては、例えば、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、１－メチルエチレンジイ

ソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、２－メチルブタン－１，４－ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、２，５－ジメチルヘキサン－１，６－ジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートや、Ｐ，Ｐ’－シクロヘキシルメタンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、Ｐ－フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートが挙げられる。これらのイソシアネートは、単独で用いることも、２種類以上を併用して用いることもできる。

[0014] また、鎖伸長剤（ａ２）として用いる炭素原子数が２～１０の低分子量ジオール（ａ２ｉ）としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２－メチルペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、トリメチールプロパン、グリセリンなどの脂肪族グリコール類、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンメタノールなどの低分子の脂環族ジオール類、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、キシレングリコールなどの芳香族グリコール類、などが挙げられる。これらのポリオール（ａ２ｉ）は、単独で用いることも、２種類以上を併用して用いることもできる。これらのポリオール（ａ２ｉ）の単独または混合物の平均官能基数は２以上が好ましく、平均分子量は５０～４００の範囲が好ましい。得られる成形品にゴム弾性が要求される場合には、ポリオール（ａ２ｉ）として脂肪族ジオールを用いることが好ましい。

[0015] また、高分子ポリオール（ａ３）としては、例えば、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなどが挙げられる。これらのポリオールは、単独で用いることも、２種類以上を併用して用いることもできる。これらの高分子ポリオール（ａ３）の単独または混合

物の平均官能基数は２以上が好ましく、平均分子量は５００～３００００の範囲が好ましい。平均官能基数は約２が好ましく、平均分子量は５００～５０００の範囲が特に好ましく、平均分子量は５００～３０００の範囲が最も好ましい。

[0016] また、高分子ポリオール（ａ３）としては、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂の耐候性や耐熱性が優れる点で、特にポリカーボネートポリオールを用いることが好ましい。ポリカーボネートポリオールは、例えば、低分子ポリオールとジアルキルカーボネートもしくはジアリールカーボネートとを縮合反応させることにより、容易に製造することができる。上記低分子ポリオールとしては、例えば、１，６－ヘキサンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、などが挙げられる。また、ジアルキルカーボネートもしくはジアリールカーボネートとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、などが挙げられる。

[0017] また、ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリカーボネートポリオールに、更に、ラクトンを開環付加重合して得られるラクトン変性ポリカーボネートポリオールや、他のポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオール等とポリカーボネートポリオールとを共縮合させた共縮合ポリカーボネートポリオールが挙げられる。

[0018] ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，６－ペンタンジオール、シクロヘキサンジメタノールあるいはその他の低分子ジオール成分の１種または２種以上と、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の低分子ジカルボン酸の１種または２種以上との縮重合物やラクトンの開環重合で得たラクトンポリオール、例えば、ポリプロピオラクトンポリオール、ポリ

カプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオール、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0019] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリプロピレンエーテルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルポリオール、ヘキサメチレンエーテルポリオール、などが挙げられる。

[0020] 本発明の（ａ）熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造は、通常の熱可塑性ポリウレタンの製造で行うことができる。例えば、高分子ポリオール（ａ３）に過剰のイソシアネート（ａ１）をあらかじめ１２０℃以下、好ましくは１００℃以下の温度において反応を完結させた末端イソシアネートのプレポリマーと鎖伸長剤（ａ２）との二液（プレポリマー法）、または高分子ポリオール（ａ３）と鎖伸長剤（ａ２）を混合したポリオールコンパウンドとイソシアネート（ａ１）との二液（ワンショット法）を各々計量し、混合攪拌する方法、上記の原料を定量ポンプで計量し、強烈に混合攪拌した後、バット上に注下して、更に例えば８０～２００℃の範囲、好ましくは１２０～１８０℃の温度範囲で反応させ、その後粉砕する方法で製造できる。

また、例えば８０～２５０℃の範囲、好ましくは１２０～２５０℃の範囲に設定された押出機に上記の原料を供給し、該押出機内で原料を混練、搬送しながら重合を行い、熱可塑性ポリウレタンをダイから押し出す方法でも製造できる。

[0021] 本発明の製造方法においては、イソシアネート基と活性水素との反応当量比は特に制限はないが、通常０．９５～１．０５好ましくは０．９６～１．０４である。

[0022] 触媒は使用しなくても良いが、使用することも可能である。触媒としては、通常用いられているウレタン化触媒がいずれも使用できるが、例えばビスマス、鉛、錫、鉄、アンチモン、ウラン、カドミウム、コバルト、トリウム、アルミニウム、水銀、亜鉛、ニッケル、セリウム、モリブデン、バナジウム、銅、マンガン、ジルコニウム、カルシウムなどの有機化合物、無機化合物などが挙げられる。好ましい触媒は有機金属化合物、特にジアルキル錫化

合物が好ましい。代表的な有機錫触媒としては、例えばオクタン酸第一錫、オレイン酸第一錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジブチル錫メルカプトプロピオネート、ジブチル錫ドデシルメルカプトなどが挙げられる。使用する触媒の量は他の原料の性質、反応条件、所望の反応時間などによって決定されるものであるので特に制限されるものではないが、おおむね触媒は反応混合物全重量の０．０００１～５質量％、好ましくは０．０００１～２質量％の範囲で活性水素化合物側に混合して使用される。

[0023] 本発明の（ａ）熱可塑性ポリウレタン樹脂としては、耐熱性に優れる点で、流動開始温度が１２５℃以上であることが好ましい。

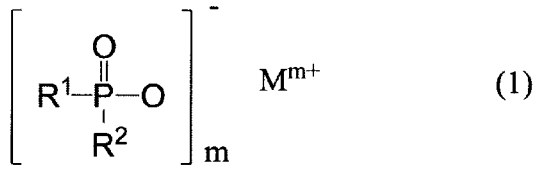
[0024] 本発明に用いる熱可塑性ポリウレタン樹脂の質量平均分子量は１００，０００～７００，０００の範囲、好ましくは、１００，０００～３００，０００の範囲である。なお、上記の質量平均分子量は、ＧＰＣ（ゲル濾過クロマトグラフィー）を用いて測定された平均分子量である。

[0025] 本発明に用いる（ｂ）有機リン酸塩としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、ホスフィン酸金属塩、リン酸アンモニウム化合物、および、シクロホスファゼンを開環重合して得られるポリホスファゼン化合物、からなる群から選ばれる１種以上のものであることが好ましく、このうち燃焼時のチャー（炭化層）形成性が優れることや、分解温度が高いことから、ホスフィン酸金属塩がより好ましい。

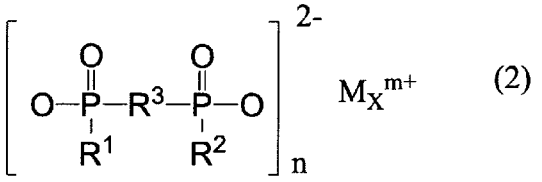
[0026] ホスフィン酸金属塩としては、下記一般式（１）または（２）

[0027]

[化1]



(1)



(2)

（式中、R^1、R^2は、それぞれ、炭素数１～６のアルキル基または炭素数１２以下のアリール基であり、R^3は炭素原子数１～１０の直鎖もしくは分岐鎖状アルキレン基、炭素原子数６～１０のアリーレン基、炭素原子数６～１０のアルキルアリーレン基または炭素原子数６～１０のアリールアルキレン基であり、Mは、カルシウム、アルミニウム又は亜鉛であり、ｍ＝２または３、ｎ＝１、２または３、ｘ＝１または２である。）で表されるホスフィン酸金属塩が挙げられる。

[0028] ホスフィン酸金属塩としては、クラリアントジャパン株式会社のＥＸＯＬＩＴ ＯＰ１２３０、ＥＸＯＬＩＴ ＯＰ１２４０、ＥＸＯＬＩＴ ＯＰ９３０、ＥＸＯＬＩＴ ＯＰ９３５等の有機ホスフィン酸のアルミニウム塩、またはＥＸＯＬＩＴ ＯＰ１３１２等の有機ホスフィン酸のアルミニウム塩とポリリン酸メラミンのブレンド物を使用できる。

[0029] リン酸アンモニウム化合物としては、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アミド、ポリリン酸アミドアンモニウム、ポリリン酸カルバミン酸等を使用できる。

[0030] シクロホスファゼンを開環重合して得られるポリホスファゼン化合物としては、大塚化学（株）製のＳＰＲ－１００、ＳＡ－１００、ＳＲ－１００、ＳＲＳ－１００、ＳＰＢ－１００Ｌ等を使用できる。

[0031] 本発明に用いる（ｃ）メラミン誘導体としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、シアヌル酸メラミン、メラミン、硫酸ジメラミン、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミンおよびピロリン酸メラミンからなる群から選ばれる１種以上のものであることが好ましく、このうち、燃焼時の消炎性に優れることから、エーテル系ポリウレタンには、シアヌル酸メラミン、カーボネート系ポリウレタンには、シアヌル酸メラミンやポリリン酸メラミンが特に好ましい。また、シアヌル酸メラミンとしては、日産化学工業株式会社のＭＣ－６０００などが使用できる。さらに、リン酸メラミン化合物としては、ＢＡＳＦジャパン株式会社のＭＥＬＡＰＵＲ２００等のポリリン酸メラミンや、ＳＵＮ ＳＨＩＮＥ ＣＯＭＭＥＲＣＩＡＬ ＆ ＩＮＤＵＳＴＲＩＡＬ ＣＯＲＰ．社のＭＰＰ－１等のピロリン酸メラミン、またはリン酸メラミン、オルソリン酸メラミン等を使用できる。

[0032] 本発明の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、（ａ）熱可塑性ポリウレタン、（ｂ）有機リン酸塩および（ｃ）メラミン誘導体の合計質量に対して、（ａ）熱可塑性ポリウレタンが５５～７０質量％の範囲、好ましくは６０～６８質量％の範囲であり、（ｂ）有機リン酸塩が１８～３０質量％の範囲、好ましくは１８～２５質量％の範囲であり、（ｃ）メラミン誘導体が１０～３０質量％の範囲、好ましくは１５～２５質量％の範囲である。

また、（ｂ）有機リン酸塩と（ｃ）メラミン誘導体とが、質量比で（ｂ）／（ｃ）＝１／１～２／１の範囲である。

[0033] （ａ）熱可塑性ポリウレタンが５５質量％以上であれば、（ｂ）有機リン酸塩および（ｃ）メラミン誘導体との混練が容易となり、また、機械的強度に優れるものとなり好ましく、一方、７０質量％以下であれば、相対的に難燃性効果を示す有機リン酸塩やメラミン誘導体の含有割合が高くなるため難燃性に優れるものとなり好ましい。また、（ｂ）有機リン酸塩および（ｃ）メラミン誘導体とが上記範囲内であれば、熱可塑性ポリウレタンの樹脂特性を維持しつつ、難燃性に優れたものとなり、特に、燃焼時に溶融物の滴下（ドリップ）を抑えることができるため好ましい。

[0034] 本発明の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、上記成分（ａ）～（ｃ）に加え、さらに必要に応じて、水酸化マグネシウム等の金属水和物、炭酸カルシウム、シリカ、赤燐等の無機化合物、およびフェノール系、チオエーテル系、ホスファイト系、ラクトン系、ビタミン類等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、トリアジン系、ヒンダードアミン系等の紫外線吸収剤、金属不活性化剤等の安定剤類、シリコーン系、脂肪酸アマイド等の離型剤および滑剤、金属石鹸、脂肪酸アマイド等の分散剤、染料や有機系および無機系顔料等の着色剤および発泡剤、ｐ－トルエンスルホンアミド、安息香酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等の可塑剤を添加することも可能であり、これら添加剤の種類と添加量を調整することにより、目的とする機能を自由に調整することができる。また、アクリルビーズ、ウレタンビーズやガラスビーズなどの有機、無機材料からなる１～５０μｍの範囲の球状粒子を添加して熱可塑性ポリウレタンのタック性（べた付き）を改善することも可能である。

[0035] 本発明の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、上記した各成分を所定量ずつ混合し、単軸押出型混錬機、オープンロールミキサー、加圧型ニーダー、バンバリーミキサー、二軸押出型混錬機等、既知の混合機を用い、樹脂設定温度を融点以上にして溶融混練する。このなかでも二軸押出型混練機は混練性、生産性の点で好ましい。溶融混練後、所望により粉砕して得た難燃性樹脂組成物のペレットを、さらに成形機に供して押出成形法、射出成形法、圧縮成形法、吹込成形法、射出圧縮成形法などの公知の各種成形法に適用して、難燃性樹脂成形体を製造する。

[0036] 本発明の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、難燃性に極めて優れており、燃焼時および焼却時において、ハロゲンガスの発生が無く、かつ熱可塑性ポリウレタンを含有する場合に見られる溶融滴下（滴り）の発生をなくすことができ、高難燃性が求められる用途で使用することが可能である。このため、本発明の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、フィルム、および一般家庭用の壁紙等、電子部品成形材料等への適用が可能であるが、その中でも近年、

特に高難燃性が求められている電線被覆材料、シート、チューブといった用途に好適に用いることができる。

実施例

[0037] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例において、特に断りが無い場合は、%表示、部表示は、質量基準である。

（実施例１～６、比較例１～３）

表１～３に記載した成分および配合割合で混合した後、３０ｍｍφの二軸ベント式押出機（設定温度１５０～２００℃）で溶融混練後、ペレット化した。ペレットをプレス成形（設定温度１５０～２００℃）し、長さ１２７ｍｍ×幅１２．７ｍｍ×厚３ｍｍの試験片を作成した。各特性の評価は以下の方法で実施し、評価結果は表１～３に併せて記載した。

（難燃性試験および滴りの有無の判定）

実施例１～６、比較例１～３で作製した試験片を用いて、ＵＬ－９４垂直燃焼試験に準拠して測定した。また、測定時の溶融滴下（滴り）の有無を以下の基準に沿って評価した。

滴り有り：有り

滴り無し：無し

[0038] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3
(a)	TPU1	70	70	64
	TPU2			
(b)	有機リン酸塩	18	20	18
(c)	メラミン誘導体1	12	10	18
	メラミン誘導体2			
(b)＋(c) (難燃剤総量)		30	30	36
(b)／(c) (難燃剤比率)		1．5／1	2／1	1／1
UL垂直燃焼試験		V－0	V－0	V－0
UL垂直燃焼試験時の滴りの有無		無し	無し	無し

[0039]

[表2]

		実施例４	実施例５	実施例６
（ａ）	ＴＰＵ１			５５
	ＴＰＵ２	６４	６４	
（ｂ）	有機リン酸塩	１８	１８	３０
（ｃ）	メラミン誘導体１	１８		１５
	メラミン誘導体２		１８	
（ｂ）＋（ｃ）　（難燃剤総量）		３６	３６	４５
（ｂ）／（ｃ）　（難燃剤比率）		１／１	１／１	２／１
ＵＬ垂直燃焼試験		Ｖ－０	Ｖ－０	Ｖ－０
ＵＬ垂直燃焼試験時の滴りの有無		無し	無し	無し

[0040] [表3]

		比較例１	比較例２	比較例３
（ａ）	ＴＰＵ１	７５	７３	７０
	ＴＰＵ２			
（ｂ）	有機リン酸塩	１６．７	１８	１５
（ｃ）	メラミン誘導体１	８．３	９	１５
	メラミン誘導体２			
（ｂ）＋（ｃ）　（難燃剤総量）		２５	２７	３０
（ｂ）／（ｃ）　（難燃剤比率）		２／１	２／１	２／１
ＵＬ垂直燃焼試験		Ｖ－２	Ｖ－０	Ｖ－０
ＵＬ垂直燃焼試験時の滴りの有無		有り	有り	有り

[0041] なお、表中、各成分は以下の通りである。

ＴＰＵ１：エーテル系ポリウレタン「ＰＡＮＤＥＸ　Ｔ－８１８０Ｎ」ディーアイシーバイエルポリマー株式会社

ＴＰＵ２：エステル系ポリウレタン（カーボネート系）「ＰＡＮＤＥＸ　Ｔ－９２８０Ｎ」ディーアイシーバイエルポリマー株式会社

有機リン酸塩：ジエチルリン酸アルミニウム塩「Ｅｘｏｌｉｔ　ＯＰ－９３０」クラリアントジャパン株式会社

メラミン誘導体１：メラミンシアヌレート「ＭＣ－６０００」日産化学工業株式会社

メラミン誘導体２：ポリリン酸メラミン「Ｍｅｌａｐｕｒ２００」ＢＡＳＦジャパン株式会社

メラミン誘導体３：ピロリン酸メラミン「ＭＰＰ－１」ＳＵＮ　ＳＨＩＮＥ　ＣＯＭＭＥＲＣＩＡＬ＆　ＩＮＤＵＳＴＲＩＡＬ　ＣＯＲＰ

請求の範囲

［請求項1］ （ａ）熱可塑性ポリウレタン、

（ｂ）有機リン酸塩、および

（ｃ）メラミン誘導体

を必須成分として含有する非ハロゲン系難燃性樹脂組成物であって、該組成物は、（ａ）熱可塑性ポリウレタン、（ｂ）有機リン酸塩および（ｃ）メラミン誘導体の合計質量に対して、（ａ）熱可塑性ポリウレタンが５５～７０質量％の範囲であり、（ｂ）有機リン酸塩が１８～３０質量％の範囲であり、（ｃ）メラミン誘導体が１０～３０質量％の範囲であり、かつ、

質量比で（ｂ）／（ｃ）＝１／１～２／１の範囲であること

を特徴とする非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

［請求項2］ 前記（ｂ）有機リン酸塩が、

ホスフィン酸金属塩、

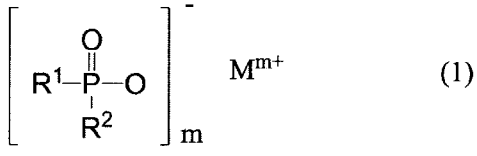
リン酸アンモニウム化合物、および、

シクロホスファゼンを開環重合して得られるポリホスファゼン化合物、

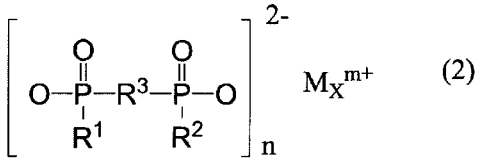
からなる群から選ばれる１種以上である請求項１記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

［請求項3］ 前記（ｂ）有機リン酸塩が、下記一般式（１）または（２）

［化2］



(1)



(2)

（式中、R^1、R^2は、それぞれ、炭素数１～６のアルキル基または炭素数１２以下のアリール基であり、R^3は炭素原子数１～１０の直鎖もしくは分岐鎖状アルキレン基、炭素原子数６～１０のアリーレン基、炭素原子数６～１０のアルキルアリーレン基または炭素原子数６～１０のアリールアルキレン基であり、Ｍは、カルシウム、アルミニウム又は亜鉛であり、ｍ＝２または３、ｎ＝１、２または３、ｘ＝１または２である。）で表されるホスフィン酸金属塩である請求項１記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

［請求項4］ 前記（ｃ）メラミン誘導体が、シアヌル酸メラミン、メラミン、硫酸ジメラミン、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミンおよびピロリン酸メラミンからなる群から選ばれる１種以上である請求項１記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

［請求項5］ 前記（ａ）熱可塑性ポリウレタン樹脂が、有機ジイソシアネート（ａ１）、鎖伸長剤（ａ２）および高分子ポリオール（ａ３）から合成して得られるものである請求項１記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

［請求項6］ 請求項１～５のいずれか１つに記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物を成形してなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/073816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L75/04(2006.01)i, *C08G18/65*(2006.01)i, *C08K3/32*(2006.01)i, *C08K5/3477*(2006.01)i, *C08K5/53*(2006.01)i, *C08L85/02*(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)
C08L75/04, C08G18/65, C08K3/32, C08K5/3477, C08K5/53, C08L85/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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 2004-510863 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 08 April 2004 (08.04.2004), claims 1, 3, 4, 6; paragraphs [0015], [0017]; examples & US 2004/0021135 A1 & EP 1322702 A1 & WO 2002/028953 A1 & KR 10-0820116 B1	1-3,5 4
X Y	JP 2007-138185 A (Clariant Produkte (Deutschland) GmbH), 07 June 2007 (07.06.2007), claims 1, 5, 8, 11; paragraph [0030]; examples & US 6365071 B1 & EP 0892829 A1 & WO 1997/039053 A1 & KR 10-2000-0005491 A	1-3,5 4

☒ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
25 November, 2013 (25.11.13)	10 December, 2013 (10.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/073816

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-508024 A (Lubrizol Advanced Materials Inc.), 10 March 2011 (10.03.2011), claim 1; paragraphs [0015] to [0019]; examples & US 2009/0326108 A1 & EP 2222767 A1 & WO 2009/086035 A1 & KR 10-2009-0067663 A & CN 101903446 A	4 1-3,5
A	JP 2001-098273 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 10 April 2001 (10.04.2001), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2008-138202 A (Bayer MaterialScience AG.), 19 June 2008 (19.06.2008), entire text & US 2008/0132615 A1 & EP 1927608 A1 & KR 10-2008-0049666 A & CN 101200586 A	1-5
A	JP 11-172254 A (Tosoh Corp.), 29 June 1999 (29.06.1999), entire text & US 6207735 B1 & EP 0921174 A1	1-5
A	JP 2005-054040 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), entire text (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７３８１６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L75/04(2006.01)i, C08G18/65(2006.01)i, C08K3/32(2006.01)i, C08K5/3477(2006.01)i, C08K5/53(2006.01)i, C08L85/02(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.　C08L75/04, C08G18/65, C08K3/32, C08K5/3477, C08K5/53, C08L85/02

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　１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１３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 Y	JP 2004-510863 A (チバ　スペシャルティ　ケミカルズ　ホールディング　インコーポレーテッド) 2004.04.08, 【請求項１】、【請求項３】、【請求項４】、【請求項６】、【００１５】、【００１７】、実施例 & US 2004/0021135 A1 & EP 1322702 A1 & WO 2002/028953 A1 & KR 10-0820116 B1	1-3,5 4
X Y	JP 2007-138185 A (クラリアント・プロドゥクテ・(ドイチュラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング) 2007.06.07, 【請求項１】、【請求項５】、【請求項８】、【請求項１１】、【００３０】、	1-3,5 4

☑　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	国際調査報告の発送日
２５．１１．２０１３	１０．１２．２０１３

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　５２８２
藤井　勲
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
	実施例 & US 6365071 B1 & EP 0892829 A1 & WO 1997/039053 A1 & KR 10-2000-0005491 A	
Y	JP 2011-508024 A (ルブリゾル　アドバンスド　マテリアルズ，インコーポレイテッド) 2011.03.10, 【請求項１】、【００１５】－【００１９】、実施例 & US 2009/0326108 A1 & EP 2222767 A1 & WO 2009/086035 A1 & KR 10-2009-0067663 A & CN 101903446 A	4
A		1-3,5
A	JP 2001-098273 A (日本化学工業株式会社) 2001.04.10, 全文（ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-138202 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチェンゲゼルシャフト) 2008.06.19, 全文 & US 2008/0132615 A1 & EP 1927608 A1 & KR 10-2008-0049666 A & CN 101200586 A	1-5
A	JP 11-172254 A (東ソー株式会社) 1999.06.29, 全文 & US 6207735 B1 & EP 0921174 A1	1-5
A	JP 2005-054040 A (大倉工業株式会社) 2005.03.03, 全文（ファミリーなし)	1-5