

(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2005-200580

(P2005-200580A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 25/04

//C08L 25/04

C08L 71:10)

F I

C08L 25/04

C08L 25/04

C08L 71:10

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2004-9603 (P2004-9603)

(22) 出願日

平成16年1月16日 (2004.1.16)

(71) 出願人 000221557

東都化成株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番16号

(74) 代理人 100089406

弁理士 田中 宏

(74) 代理人 100096563

弁理士 樋口 榮四郎

(74) 代理人 100110168

弁理士 宮本 晴視

(72) 発明者 野澤 英則

東京都江戸川区東葛西3丁目17番14号
東都化成株式会社研究所内

最終頁に続く

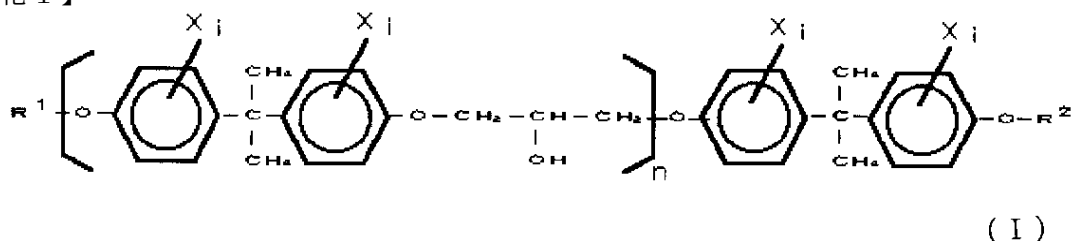
(54) 【発明の名称】 難燃性ポリスチレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、機械的特性（耐衝撃性）並びに、耐熱性、耐熱クリープ特性、耐光性、及び熱安定性が優れ、しかも一般的に使用されている押出機による連続でのコンパウンド成形性に問題がない難燃性スチレン系樹脂組成物を提供。

【構成】 スチレン系樹脂100重量部に対して、分子量1,500以下の成分量が60重量%以上であり、易混練指数が1以上である下記一般式（I）で表されるハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体を10～50重量部配合してなることを特徴とする難燃性スチレン系樹脂組成物である。

【化1】



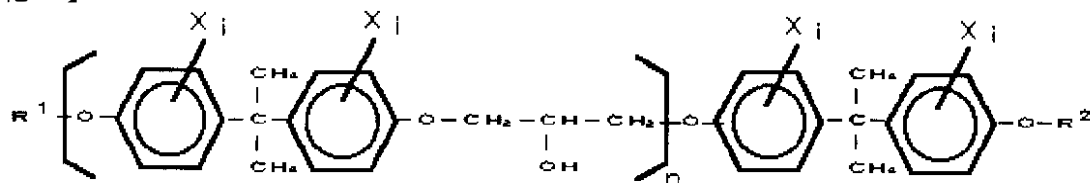
一般式（I）中、 R^1 、 R^2 は水素または一般式（II）または一般式（III）から選ばれた同一または異種の基であり、 X は臭素あるいは塩素、 i は1～4の整数、 n は自然数である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレン系樹脂 100 重量部に対して、分子量 1,500 以下の成分量が 60 重量%以上であり、易混練指数が 1 以上である下記一般式 (I) で表されるハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体を 10～50 重量部配合してなることを特徴とする難燃性スチレン系樹脂組成物。

【化 1】

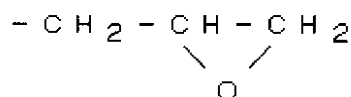


10

(I)

一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 は水素または一般式 (II) または一般式 (III) から選ばれた同一または異種の基であり、X は臭素あるいは塩素、 i は 1～4 の整数、 n は 0 以上の整数である。

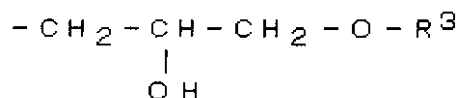
【化 2】



20

(II)

【化 3】

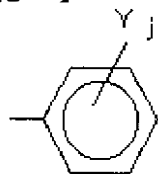


30

(III)

R^3 は C1～C8 のアルキル基または一般式 (IV) から選ばれた同一または異種の基である。

【化 4】



40

(IV)

Y は臭素あるいは塩素、 j は 1～5 の整数である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体を含有した難燃性スチレン系樹脂組成物に関し、更に詳しくは、高度の難燃性と共に耐光性、耐熱性、耐衝撃性、並びに流動性に優れ、コンパウンド作成が容易な難燃性スチレン系樹脂組成物に関するものであり、OA 機器、事務機器等、エンクロージャー等の用途に適する材料を提供するものであ

50

る。

【背景技術】

【0002】

スチレン系樹脂は優れた成形加工性、バランスのとれた機械的特性を有するため、従来より家庭電化製品及びOA機器、事務機器等のハウジング材料として使用されている。しかし、米国のUL規格、カナダのCSA規格に適合するには材料の難燃化を図る必要があり、その方法として有機系及び無機系の難燃剤を添加する方法が採用されている。有機系の難燃剤としてはリン系化合物、ハロゲン系化合物が使用され、無機系の難燃剤としてはアンチモン酸化合物が使用されている。このうちハロゲン系化合物はスチレン系樹脂の難燃剤としては効果的であり、その中でも物性、難燃性の点からテトラブロモビスフェノールA、ポリブロモジフェニルエーテル、臭素化ポリカーボネートオリゴマー、ビストリブロモフェノキシエタン、臭素化エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂のトリブロモフェノール反応物等がよく知られ、その用途に応じて使い分けられている。

【0003】

テトラブロモビスフェノールAを難燃剤として使用した場合、スチレン系樹脂の熱安定性及び耐熱性が大幅に低下するため、耐熱グレードとしての使用には限界があり、耐光性もあまりよくないため、耐光性を向上させるには耐光安定剤、紫外線吸収剤等を添加せねばならず、それらにより大幅なコストアップ、機械的特性及び難燃性の低下を引き起こす欠陥を有していた。ポリブロモジフェニルエーテルを難燃剤として使用した場合、スチレン系樹脂の耐熱性、機械的特性は良好であるが、耐光性が著しく悪く、紫外線に晒される用途のカラー着色品は変色するため専ら黒色に着色した材料としてのみ使用されていた。特許文献1には、臭素化ポリカーボネートオリゴマーを難燃剤として使用しているが、スチレン系樹脂の耐熱性、機械的特性及び耐光性は良好であるが、熱安定性に乏しいため成形加工時に成型品の表面にフラッシュ、シルバー不良を発生しやすく、成形加工メーカーで注意深い条件管理を行ってもフラッシュ、シルバーによる不良率を皆無にすることはできないという問題を抱えていた。ビストリブロモフェノキシエタンを難燃剤として使用したスチレン系樹脂の場合、耐光性は良好であるが、樹脂の耐熱性が低く、また成型品の表面に難燃剤がブリードアウトするという問題があった。

【0004】

特許文献2には、臭素化エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂のトリブロモフェノール反応物等を難燃剤として使用し、特許文献3には、臭素化エポキシ樹脂にジブロモフェノール反応物をスチレン系樹脂に用いることが提案されているが、これらはOA機器、事務機器のハウジング材料として使用されているが、難燃性が劣り、耐熱性も低く、耐熱クリープ特性も低いため、使用される用途が制限されていた。特に分子量が1,000未満の場合、一般的に使用されている押出機による連続でのコンパウンド成形性が劣るという問題もあり、特殊な成形条件等にする必要があった。

【0005】

特許文献4には、末端に水酸基、エポキシ基、トリブROMフェノール反応残基を有する難燃剤をスチレン系樹脂に配合することを提案されているが、重量平均分子量が1,500～20,000の範囲にあるハロゲン含有芳香族ジオールを用いなければならなかった。

【特許文献1】特開昭58-198543号公報

【特許文献2】特開昭63-072749号公報

【特許文献3】特開平01-240571号公報

【特許文献4】特開昭61-211354号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者はかかる状況に鑑み、難燃性、機械的特性（耐衝撃性）並びに、耐熱性、耐熱クリープ特性、耐光性、及び熱安定性が優れ、しかも一般的に使用されている押出機によ

10

20

30

40

50

る連続でのコンパウンド成形性に問題がない難燃性スチレン系樹脂組成物を提供することを目的として鋭意研究を進めた結果、本発明に到達したものである。

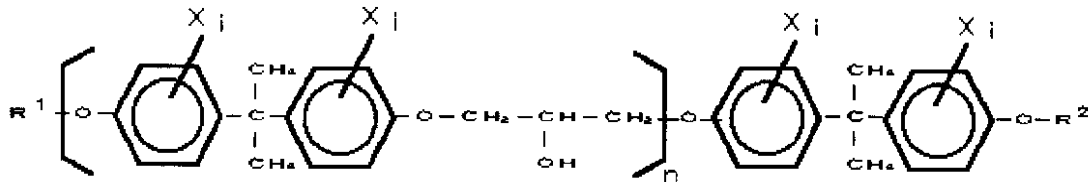
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、スチレン系樹脂100重量部に対して、分子量1,500以下の成分量が60重量%以上であり、易混練指数が1以上である下記一般式(I)で表されるハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体を10～50重量部配合してなることを特徴とする難燃性スチレン系樹脂組成物である。

【0008】

【化1】

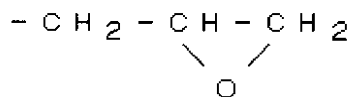


(I)

一般式(I)中、 R^1 、 R^2 は水素または一般式(II)または一般式(III)から選ばれた同一または異種の基であり、Xは臭素あるいは塩素、 i は1～4の整数、 n は0以上の整数である。

【0009】

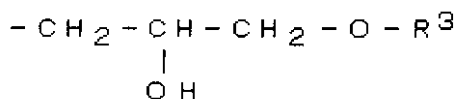
【化2】



(II)

【0010】

【化3】

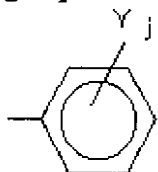


(III)

R^3 はC1～C8のアルキル基または一般式(IV)から選ばれた同一または異種の基である。

【0011】

【化4】



(IV)

Yは臭素あるいは塩素、 j は1～5の整数である。

【発明の効果】

【0012】

本発明に於ける難燃性スチレン系樹脂組成物は一般的に使用されている連続式コンパウンド生産において、特殊な機械や特別な条件を必要とせず、容易に生産する事が可能でありながら、高度の難燃性を有し、1/16インチの厚みでUL規格のV-0材料に相当し、耐衝撃性や優れた流動性を有する為、OA機器、事務機器、家庭電化製品等のハウジング材料として極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体の分子量1,500以下の成分量を60重量%以上にする必要がある。60重量%未満だと得られた難燃性スチレン樹脂組成物の流動性及び成形加工性が著しく悪化するため、成分量を60重量%以上、好ましくは65重量%以上にする必要がある。ここで述べる分子量とは、標準ポリスチレン換算によるゲルパーミネーション測定での重量平均分子量を示す。

【0014】

本発明に於いて用いられるハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体の易混練指数は1以上にする必要がある。易混練指数が1未満の場合、コンパウンド作成時、スチレン樹脂と難燃剤の分離が起こり、連続生産が困難となるため、易混練指数は1以上、より好ましくは1.3以上である。ここで述べる易混練指数とは、スチレン樹脂100部に対し、難燃剤を21.5部、三酸化アンチモンを5部配合し、ミキサーにて、220℃の温度で5分間混練りし、混練1分以内の最低トルク値を混練5分後のトルク値で割った値を示す。なお、ミキサーとは温度調節および攪拌速度を調整でき、なおかつ攪拌時の経時のトルク変化が記録できる装置であり、プラストミルメーターやブラベンダーを指す。(例えば、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルやHAAKE BUCHLER Instruments Inc., 製レオコードシステム90、レオミックス600型ミキサー等であるが、同様の性能を有した機器であればかまわない。)

【0015】

本発明で用いられるハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体は前記一般式(I)で表され、その具体例としては、含ハロゲンビスフェノールAと含ハロゲンビスフェノールA型エポキシ樹脂、及び/または、アルキルグリシジルエーテル化合物の反応生成物、含ハロゲンビスフェノールAとエピクロルヒドリン、及び/または、アルキルグリシジルエーテル化合物を常法に従って反応せしめることによって得られる反応生成物が挙げられる。含ハロゲンビスフェノールAと含ハロゲンビスフェノールA型エポキシ樹脂、及び/または、アルキルグリシジルエーテル化合物の反応比率を変化させることにより、末端を水酸基とすること、あるいはエポキシ基とすることができ、このようにして得られた反応生成物はいずれも好適な難燃剤となる。更に、末端エポキシ基にトリブロモフェノール、ペンタブロモフェノール等を反応させることによって得られるエーテル誘導体や、末端水酸基をアルキルグリシジルエーテル化合物と反応させることによって得られるエーテル誘導体も本発明の目的に適する難燃剤となる。

【0016】

含ハロゲンビスフェノールAの具体例としては、テトラブロモビスフェノールA、ジブロモビスフェノールA等がある。また、含ハロゲンビスフェノールA型エポキシ樹脂の具体例としては、テトラブロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ジブロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル等がある。特に、好ましいハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体は、テトラブロモビスフェノールAとテトラブロモビスフェノールAのジグリシジルエーテルの反応生成物、テトラブロモビスフェノールAとエピクロルヒドリンの反応生成物、及びこれらの反応生成物のうち末端にエポキシ基を有する化合物を、トリブロモフェノール、ペンタブロモフェノール等のハロゲン含有フェノールまたはメタノール等のアルコールと反応させることによって得られるエーテル誘導体である。

【0017】

ハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体の分子量を制御するため、分子分子量の異なる樹脂を混合することも可能だが、この場合は、加熱溶融し均一な樹脂とし、所定の易混練指数にする必要がある。均一な混合が不完全な場合、コンパウンド作成時にスチレン樹脂と難燃剤の分離が起こり連続生産が困難となる。

スチレン系樹脂 100 重量部に対するハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体の配合比率は、10～50 重量部と広範囲に変化させることができるが、より好ましい配合比率は、15～30 重量部である。

【0018】

本発明に於いて用いられるスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ゴム強化ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン三元共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン- α -メチルスチレン三元共重合体等が挙げられ、これらは夫々単独に、若しくは相溶性の良いポリマーにあっては、必要に応じて2種類以上の混合物として使用できる。

10

【0019】

本発明に於いては、難燃助剤として三酸化アンチモンを用いることができる。用いられる三酸化アンチモンの配合量はスチレン系樹脂 100 重量部に対して1～20 重量部であり、20 重量部を超えると機械特性が著しく低下する。特に好ましい配合比率は3～15 重量部である。また、三酸化アンチモンの平均粒子径は3 μm 以下であり、好ましくは1 μm 以下が効果的である。平均粒子径が3 μm を超えると機械特性が著しく低下する。

20

【0020】

本発明に於けるスチレン系樹脂、ハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体及び三酸化アンチモンの配合方法は一般的なブレンド機器が使用でき、即ち、タンブラー、スーパーミキサー、フローター等による方法等がある。

【0021】

本発明組成物には、必要に応じて通常のスチレン系樹脂に用いられる他種類の難燃助剤、例えば、塩素化ポリエチレンを添加することができる。又、スチレン系樹脂に一般的に配合されている各種添加剤、例えば充填剤、滑剤、補強剤、安定剤、耐光安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤、色相改良剤等を添加してもよい。

【0022】

以下、合成例、実施例、及び比較例を示し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。また、例中の部及び%の表示はいずれも重量基準である。さらに本発明では以下の試験方法を使用した。

30

分子量

装置 : HLC-8120 (東ソー社製)

カラム : SuperHZ2000 $\times$ 1本 + SuperHZ3000 $\times$ 1本 + SuperHZ4000 $\times$ 1本 (東ソー社製)

温度 : 40 $^{\circ}\text{C}$

溶離液/流量 : THF 0.35 ml/min

検出器 : RI

40

校正法 : 標準ポリスチレンによる換算

(2) 易混練指数 : スチレン樹脂 100 部に対し、難燃剤を 21.5 部、三酸化アンチモンを 5 部配合し、ミキサーとして、HAAKE-BUCHLER Instruments Inc., 製レオコードシステム 90、レオミックス 600 型ミキサーを使用して、220 $^{\circ}\text{C}$ の温度にて 5 分間混練し、混練 1 分以内の最低トルク値を混練 5 分後のトルク値で割った値。

(3) 軟化点 : JIS K-7234、環球法。

(4) 混練性 : コンパウンド作成時、スチレン樹脂と難燃剤の分離が起きた場合は $\times$ で、問題なかった場合は $\bigcirc$ とした。

(5) 難燃性 : 米国 UL 規格の UL 94 に規定されている垂直燃焼性試験に準拠し、

50

厚み 1.6 mm の試験片を評価した。

(6) 耐衝撃性 : J I S K-7211。

(7) 流動性 : スパイラルフローを用いて 200 °C にて測定した。

【0023】

合成例 1

テトラブロモビスフェノール A (以下, TBA と略す) 型エポキシ樹脂 YDB-400 (東都化成社製、エポキシ当量 400 g/e q、臭素含有量 49%) 125 g と TBA (デットシーブルミン社製、水酸基当量 272 g/e q、臭素含有量 58.5%) 75 g を温度計、攪拌機、コンデンサーの付いた 1 リットルセパラブルフラスコに入れ、内部を窒素ガス置換してから、120 °C に加熱溶解し、触媒としてトリフェニルホスフィン (以下、TPP と略す) 0.08 g を加え、180 °C で 4 時間反応させた後、YDB-400 (前述) を 200 g 添加し 1 時間攪拌後、さらに YDB-400 を 250 g、トリブロムフェノール (プロモケム社製、水酸基当量 331 g/e q、臭素含有量 72.5%) を 350 g、TPP (前述) を 0.3 g 添加し、さらに 3 時間攪拌を行い、難燃剤 a を得た。得られた難燃剤 a の性状を表 1 に示す。 10

【0024】

合成例 2

TBA 型フェノキシ樹脂 YPB-43C (東都化成社製、臭素含有量 53%) 300 g と TBA (前述) 523 g とアルキルグリシジルエーテル、エピオール M (日本油脂社製、エポキシ当量 92 g/e q) 177 g、触媒として TPP (前述) 0.3 g を合成例 1 と同様のフラスコに仕込み、160 °C で 5 時間反応させて難燃剤 b を得た。得られた難燃剤 b の性状を表 1 に示す。 20

【0025】

合成例 3

YPB-43C (前述) 100 g と TB-60 (東都化成社製、臭素含有量 59%) 900 g を合成例 1 と同様のフラスコに仕込み、180 °C で 3 時間攪拌混合して難燃剤 c を得た。得られた難燃剤 c の性状を表 1 に示す。

【0026】

合成例 4

YPB-43C (前述) 300 g と TB-60 (東都化成社製、臭素含有量 59%) 700 g を合成例 1 と同様のフラスコに仕込み、180 °C で 3 時間攪拌混合して難燃剤 d を得た。得られた難燃剤 d の性状を表 1 に示す。 30

【0027】

【表 1】

	分子量1,500 以下の成分量 (%)	易混練指数	軟化点 (℃)	臭素含有量 (%)
難燃剤 a	75	1.4	115	58
難燃剤 b	70	1.2	110	47
難燃剤 c	75	1.4	113	58
難燃剤 d	65	1.6	143	57
YPB-43C	0	1.6	>200	53
TB-62	54	1.1	115	59
TB-60	94	0.2	100	59

10

20

【実施例 1】

【0028】

ハイインパクトポリスチレン、H650（東洋スチレン社製、以下HIPSと略す）100部に、合成例1で得られた難燃剤aを25部、三酸化アンチモンを6部、酸化チタン2部をヘンシェルミキサーで混合した後に、2軸押出機（池貝鉄工社製PCM-30型）にて、溶融混練し、コンパウンドを得た。得られたコンパウンドをさらに射出成形により試験片を作成した。

【実施例 2】

【0029】

HIPS（前述）を100部、合成例2で得られた難燃剤bを25部、三酸化アンチモンを6部、酸化チタン2部を実施例1と同様の操作で試験片を作成した。

30

【実施例 3】

【0030】

HIPS（前述）を100部、合成例2で得られた難燃剤cを25部、三酸化アンチモンを6部、酸化チタン2部を実施例1と同様の操作で試験片を作成した。

【実施例 4】

【0031】

HIPS（前述）を100部、合成例2で得られた難燃剤dを25部、三酸化アンチモンを6部、酸化チタン2部を実施例1と同様の操作で試験片を作成した。

比較例 1

40

【0032】

HIPS（前述）を100部、TB-60（前述）17.5部、YPB-43C（前述）7.5部、三酸化アンチモンを6部、酸化チタン2部を実施例1と同様の操作で試験片を作成した。

比較例 2

【0033】

HIPS（前述）を100部、TB-62（東都化成社製、臭素含有量59%）25部、三酸化アンチモンを6部、酸化チタン2部を実施例1と同様の操作で試験片を作成した。

比較例 3

50

【0034】

HIPS（前述）を100部、TB-60（前述）を25部、三酸化アンチモンを6部、酸化チタン2部を実施例1と同様の操作で試験片を作成した。

比較例4

【0035】

HIPS（前述）を100部、実施例1で得られた難燃剤aを8部、三酸化アンチモンを3部、酸化チタン2部を実施例1と同様の操作で試験片を作成した。

実施例1～4、比較例1～4の物性を評価し、その結果を表2に示した。

【0036】

【表2】

	混練性	難燃性	耐衝撃性 (cm)	流動性 (cm)
実施例1	○	V-0	40	34
実施例2	○	V-0	50	35
実施例3	○	V-0	45	35
実施例4	○	V-0	50	31
比較例1	×	V-0	35	32
比較例2	○	V-0	20	30
比較例3	×	V-0	35	35
比較例4	○	V-1	60	28

【産業上の利用可能性】

【0037】

以上述べたように、本発明にかかる難燃性スチレン樹脂組成物は難燃性、機械的特性（耐衝撃性）、並びに耐熱性、耐熱クリープ特性、耐光性、及び熱安定性が優れていると共に、成形性にも優れているので、優れた特性を有する各種成形品を容易に製造することが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 軍司 雅男

東京都江戸川区東葛西3丁目17番14号 東都化成株式会社研究所内

Fターム(参考) 4J002 BC031 BC061 BC091 BN141 BN151 CD122 CH082 FD132 GQ00

【要約の続き】