

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5124090号
(P5124090)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月2日(2012.11.2)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 25/04 (2006.01)		CO8L 25/04
CO8K 5/3492 (2006.01)		CO8K 5/3492
CO8K 5/136 (2006.01)		CO8K 5/136
CO8K 5/521 (2006.01)		CO8K 5/521
CO8K 3/22 (2006.01)		CO8K 3/22

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2005-356609 (P2005-356609)	(73) 特許権者	399051593 東洋スチレン株式会社
(22) 出願日	平成17年12月9日 (2005.12.9)		東京都港区西新橋2丁目7番4号
(65) 公開番号	特開2007-161774 (P2007-161774A)	(74) 代理人	100112874 弁理士 渡邊 薫
(43) 公開日	平成19年6月28日 (2007.6.28)	(74) 代理人	100147865 弁理士 井上 美和子
審査請求日	平成20年12月3日 (2008.12.3)	(74) 代理人	100149076 弁理士 梅田 慎介
		(74) 代理人	100130683 弁理士 松田 政広
		(74) 代理人	100173646 弁理士 大森 桂子
		(74) 代理人	100168033 弁理士 竹山 圭太

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー溶着透過用スチレン系難燃性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

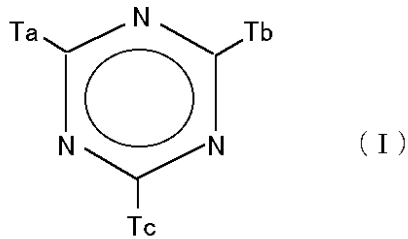
【請求項1】

スチレン系樹脂 100 質量部に対し、
融点または軟化点が 250 以下の臭素系難燃化剤 10 ~ 25 質量部と、
体積平均粒子径が 0.01 ~ 0.05 μm の難燃化助剤 0.1 ~ 1.5 質量部と、を含有し、

2 mm の厚さに成形した試験片における波長 940 nm、出力 30 W のレーザー光の透過率が 45 % 以上であるレーザー溶着透過用スチレン系難燃性樹脂組成物。

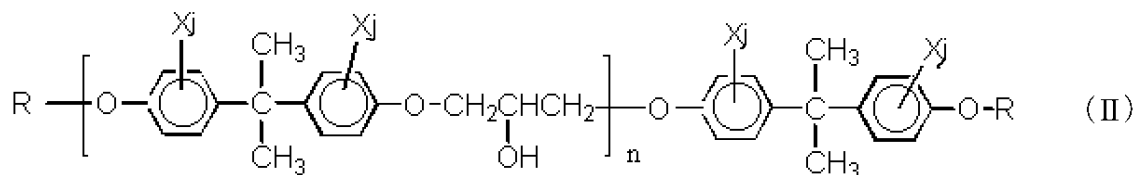
【請求項2】

前記臭素系難燃化剤は、下記の一般式 (I) ~ (III) で表される化合物のうち少なくとも一つであることを特徴とする請求項1に記載のレーザー溶着透過用スチレン系難燃性樹脂組成物。



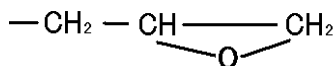
10

「式(I)中のTa、Tb、及びTcは同種又は異種のハロゲン化アルキル基、又はハロゲン化フェノキシ基を表す。」



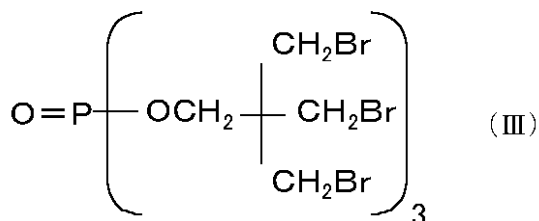
20

「式(II)中のRは水素原子、



又は $\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—O—R}'$ (R'は低級アルキル基、及び/又は臭素、塩素原子で置換されてもよいフェニル基を示す。)、Xは臭素又は塩素原子、jは1~4の整数、nは0~30の整数を示す。」

30



【請求項3】

前記難燃化助剤は、三酸化アンチモンである請求項1又は2に記載のレーザー溶着透過用スチレン系難燃性樹脂組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性樹脂からなる成形品同士を接着するレーザー溶着技術の透過側に必要なレーザー溶着透過用スチレン系難燃性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂からなる成形品同士を相互に接合する方法としてレーザー溶着法がある。レーザー溶着法は、接合する一方をレーザー光吸収材料で構成し、他方をレーザー光透過性

50

材料で構成し、これらを重ね密着させた後、透過材料側からレーザーを照射する事により、透過材料を透過したレーザー光のエネルギーにより吸収材料の表面が加熱して該材料を溶融させると同時に、熱伝達により透過材料も溶融し、その後冷却する事で双方の樹脂を接合する技術である（特許文献1参照）。レーザー光としては、ガラスレーザー、YAGレーザー、ルビーレーザー、ヘリウム-ネオンレーザー、クリプトンレーザー、アルゴンレーザー、水素レーザー、窒素レーザー、二酸化炭素レーザー、半導体レーザー等のレーザー光が挙げられ、そのうち、溶着装置の設計の自由度やメンテナンス性、コストで有利な半導体レーザーが選定されている。この方法は、レーザー技術の発展と低コスト化から1900年代後半に実用化され糸引きや、粉、バリなどが発生せず、接合部の見栄えも良く、あらゆる成形品の接合に使用できる点で好都合である。しかしながら、この方法で接合を行うには、一方の成形品の材料にレーザー光を透過させる特徴が必須となる。レーザー光の透過率が低い材料を透過側に用いた場合、レーザー光出力を上げる、レーザー光走査速度を下げるといった加工条件の対応が必要となり、実際の生産工程では設備費が増加や生産効率の低下といった事態を招く。最悪の場合には、レーザー光入射表面で成形品の溶融、発煙、発火といった不具合を生じ、溶着が実現出来ない可能性も有り得る。

10

【特許文献1】特開2001-71384号

【0003】

スチレン系樹脂はその特性を生かし広範囲な用途に使用されている。中でもスチレン系樹脂に高度な難燃性を付与させた難燃性樹脂は、難燃特性を始め機械的特性、物理的特性、電気特性、寸法安定性に優れる事から、ワープロ、パーソナルコンピュータ、プリンター、複写機等のOA機器、TV、VTR、オーディオ等の家電製品等を初めとする多岐の分野で使用されている。しかしながら、これらのスチレン系難燃性樹脂材料は、難燃化剤や難燃助剤等の各種添加剤を添加の影響と、スチレン系樹脂の配合の影響で、レーザー光の透過性が極めて低くなる為、従来のレーザー溶着法の検討ではレーザー光吸収材料にしか使用されてこなかった。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、高速でかつ低出力のレーザー溶着が可能なレーザー光透過性を有する、レーザー溶着透過用スチレン系難燃性樹脂組成物を提供するものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、スチレン系難燃性樹脂組成物の難燃化に使用される添加剤の粒子状態とレーザー光透過性の検討結果から、さらに詳しくは臭素系難燃化剤の溶融温度と難燃化助剤の粒子径に着目し鋭意研究検討を重ねた結果、臭素系難燃化剤の溶融温度が当該樹脂組成物の製造時の樹脂温度（加工温度）以下であり、難燃化助剤の粒子径及びその粒度分布が一定範囲にある場合に、スチレン系難燃性樹脂組成物がレーザー溶着するのに十分なレーザー光を透過することを見出し、本発明の完成に至った。

【0006】

すなわち、本発明に係るレーザー溶着透過用スチレン系難燃性樹脂組成物は、

40

スチレン系樹脂：100質量部と、

融点または軟化点が250以下の臭素系難燃化剤（B）：10～25質量部と、

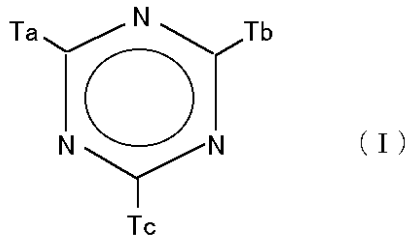
体積平均粒子径が0.01～0.05μmの難燃化助剤（C）：0.1～1.5質量部と

、を含有し、

2mmの厚さで成形した試験片における波長940nm、出力30Wのレーザー光の透過率が45%以上である。

このとき、前記臭素系難燃化剤は、下記の一般式（I）～（III）で表される化合物のうち少なくとも1つであってよい。

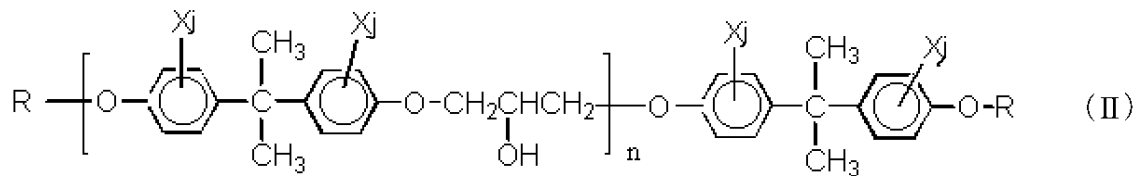
【化 1】



10

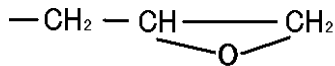
「式 (I) 中の Ta、Tb、及び Tc は同種又は異種のハロゲン化アルキル基、又はハロゲン化フェノキシ基を表す。」

【化 2】



20

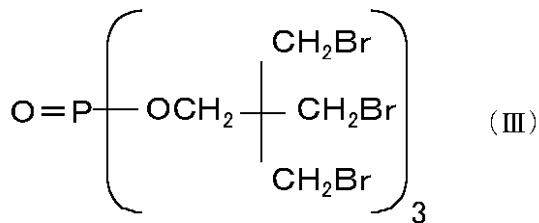
「式 (II) 中の R は水素原子、



又は $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R}'$ (R' は低級アルキル基、及び/又は臭素、塩素原子で置換されてもよいフェニル基を示す。)、X は臭素又は塩素原子、j は 1 ~ 4 の整数、n は 0 ~ 30 の整数を示す。」

30

【化 3】



40

また、前記難燃化助剤は三酸化アンチモンであつてもよい。

【発明の効果】

【0007】

本発明に関わる、スチレン系難燃性樹脂組成物はレーザー光の透過率に優れており、この利点を活かして、ワープロ、パーソナルコンピュータ、プリンター、複写機等のOA機器、TV、VTR、オーディオ等の家電製品等、電気、電子関連機器、精密機械関連機器、事務用機器、自動車、車両関連部品、建材、包装材、家具、日用雑貨などの各種レーザー溶着法にて製造される成形品に使用でき、今後のレーザー溶着技術の発展に寄与すると共

50

に、その産業上の利用価値は極めて大である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明を構成する成分の特徴は次の通りである。

スチレン系樹脂(A)は、ポリスチレン樹脂(GPPS)、耐衝撃性ポリスチレン樹脂(HIPS)、スチレンメタアクリレート樹脂(MS)、耐衝撃ゴム含有スチレンメタアクリルアクリレート樹脂(MBS)、スチレンブタジエンブロック共重合体(SBS)等で、これらの単独又は2種類以上を用いることができる。スチレン系樹脂(A)により成形された2mm厚の試験片における波長940nmのレーザー光の透過率は、45%以上が必要であり、好ましくは50%以上を必要とする。

10

【0009】

臭素系難燃化剤(B)は、融点または軟化点が250以下であり、好ましくは融点又は軟化点が230以下である。

【0010】

具体例としては、ヘキサブROMシクロドデカン、2,4,6-トリス(2,4,6-トリブROMフェノキシ)-1,3,5-トリアジン、テトラブROMビスフェノールA、トリス(トリブROMネオペンチル)ホスフェート、トリブROMフェノール・2,2-ビス(ジブROM-4-ヒドロキシフェニル)プロパン・2,2-ビス[ジブROM-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン重付加物、2,2-ビス(4-(2,3-ジブROMプロポキシ)-3,5-ジブROMフェニル)プロパン、TBA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、TBA-ビス(2,3-ジブROMプロピルエーテル)、TBAカーボネートオリゴマー、TBAエポキシオリゴマー・ポリマー等が挙げられる。

20

好ましくは、2,4,6-トリス(2,4,6-トリブROMフェノキシ)-1,3,5-トリアジンとトリブROMフェノール・2,2-ビス(ジブROM-4-ヒドロキシフェニル)プロパン・2,2-ビス[ジブROM-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン重付加物、及びトリス(トリブROMネオペンチル)ホスフェートが挙げられ、これら臭素系難燃化剤を単独、又は2種以上を組み合わせて使用することも可能である。

【0011】

難燃化助剤(C)は、微粒子の酸化アンチモンであることが好ましい。酸化アンチモンとしては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等が挙げられるが、特に好ましくは三酸化アンチモンである。その最適な体積平均粒子径は0.01~0.05µmである。

30

【0012】

本発明に係わるスチレン系難燃性樹脂組成物を得る方法は、特に限定される訳では無く公知の混合技術を適用することが出来る。例えば、ミキサー型混合機、V型他ブレンダー、及びタンブラー型混合機等の混合装置であらかじめ混合しておいた混合物を、バンパリー型ミキサー、ニーダー、ロール、単軸押出機、特殊単軸押出機、及び二軸押出機等で熔融混練することが挙げられる。更に、押出機等の熔融混練装置の途中から難燃化剤等の添加剤を別途に添加する方法を利用することも出来る。各原材料の添加方法としては、スチレン系樹脂(A)と臭素系難燃化剤(B)と必要により難燃化助剤(C)を直接上記のような混練機に投入して樹脂組成物を得てもよいし、本発明の趣旨を超えない範囲で予め樹脂等と臭素系難燃化剤(B)と難燃化助剤(C)等を混練してペレット状にしたマスターバッチを作製し、このマスターバッチとスチレン系樹脂を混練機に投入する方法でもよい。また重合時に添加する方法としては、スチレン系樹脂の重合開始前の溶液、重合途中の反応液、または重合終了後の熔融樹脂のいずれかの段階で臭素系難燃化剤(B)と必要により難燃化助剤(C)を添加して樹脂組成物を得る方法がある。

40

【0013】

本発明のスチレン系難燃性樹脂には、本発明の要旨を超えない範囲で各種添加物、例えば染料、着色防止剤、老化防止剤、光安定剤、滑剤、潤滑剤、帯電防止剤、充填剤、離型剤、摺動性付与剤、相溶化剤等の公知の添加剤を添加できる。これらの添加方法は特に限定される訳では無く、公知の方法例えば、使用するスチレン系樹脂の重合開始前、重合途

50

中の反応液に対して、または重合終了後、及び難燃化剤 (B) と難燃化助剤 (C) を配合する際、更には、押出機や成形機においても添加することができる。

【実施例】

【0014】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。実施例、比較例に使用した材料を以下に示す。

「スチレン系樹脂 (A)」

スチレン系樹脂 (A) には、東洋スチレン社製 HIPS 樹脂 H870 と東洋スチレン社製 GPPS 樹脂 G320C を、70 : 30 の樹脂配合で均一に混合したものを使用した。この配合の樹脂単体は、2mm 厚での波長 940nm のレーザー光を約 55% 透過した。

10

【0015】

「臭素系難燃化剤 (B)」

臭素系難燃化剤 (B1)

第一工業製薬社製 SR245

化合物名：2, 4, 6-トリス(2, 4, 6-トリプロモフェノキシ)-1, 3, 5トリアジン 融点 230

臭素系難燃化剤 (B2)

東都化成社製 TB-60A

化合物名：トリプロモフェノール・2,2-ビス(ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン・2,2-ビス[ジプロモ-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン重付加物、軟化点 100

20

臭素系難燃化剤 (B3)

大八化学社製 CR900

化合物名：トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート、融点 182

臭素系難燃化剤 (B4)

アルベマール社製 Saytex 8010

エチレンビス(ペンタプロモベンゼン)、融点 361

【0016】

「難燃化助剤 (C)」

難燃化助剤 (C1)：日本精鉱社製の三酸化アンチモン PATOX-U、体積平均粒子径 0.04 μm

30

難燃化助剤 (C2)：日本精鉱社製の三酸化アンチモン PATOX-CF、体積平均粒子径 0.71 μm

難燃化助剤 (C3)：日本精鉱社製の三酸化アンチモン PATOX-M、体積平均粒子径 1.06 μm

難燃化助剤 (C4)：日本精鉱社製の三酸化アンチモン PATOX-L、体積平均粒子径 7.07 μm

平均粒子径の測定方法は、島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD 7000 を使用し、分散媒の純水に中性洗剤を数滴添加した分散媒 30ml 中に微量の難燃化助剤をマイクロスパーテルで 2 杯を投入し、トミー精工社製 UD201 超音波ホモジナイザー (200W) で 3 分間分散処理した試料を、測定器の予め分散媒で満たしたフローセルを用いて測定器の標準方法にて適性濃度に調整し測定した。

40

【0017】

実施例、比較例の樹脂組成物は次の方法にて製造され、各データは以下の測定法で求められたものである。

スチレン系難燃性樹脂組成物の調製

上記のスチレン系樹脂 (A)、臭素系難燃化剤 (B)、及び必要により難燃助剤 (C) を実施例・比較例に記載した配合割合 (質量部) で秤量しタンブラーで混合し、得られた混合物をスクリーフィーダー付き 2 軸押出機 (押出機：池貝 PCM30) にて 240 で混練して樹脂組成物のペレットを製造した。

50

押出し条件

シリンダー設定温度：180（搬送部位）～240（混練り～計量部位）

スクリー回転数：350rpm

押出速度：15kg/h

樹脂温度：250～260（加工温度）

【0018】

この樹脂組成物それぞれに対し、射出成形機（射出成形機：東芝IS130F II-3A）を使用して評価用試験片を作製した。成形温度230、金型温度40の条件で、2mm厚みの40mm角形試験片及び三段ステッププレートを作製した。

【0019】

各々の試験片について、以下に示す方法でレーザー光透過率の評価、溶着性評価としてレーザー溶着試験実施後の試験片のせん断強度を測定、及びUL燃焼試験を実施した。これら結果を表1、2に示す。

レーザー光の透過率の評価

射出成形法により得られた厚さ2mmの試験片を940nm、10Wのレーザー光を透過させ、透過したレーザー光をパワーメーターにて測定し、透過前出力10Wを100%とし透過後のパワーメーター出力値を百分率で計算し透過率とした。

ファインデバイス社製 レーザー溶着機FD-2000使用

オフィール社製ディスプレイNOVAヘッドF300A パワーメーター使用

【0020】

溶着性評価（レーザー溶着後のせん断強度）

本発明の実施例及び比較例の樹脂組成物をレーザー光透過側材料として使用し、レーザー光吸収側材料は東洋スチレン製トヨースチロールF2C（黒着色品）を使用した。この三段ステッププレート試験片は、肉厚が1mm、2mm、3mmが連続した三段構造となっており、中央の2mm部でレーザー光透過側と吸収側の2つの試験片を重ね合わせ、下記条件で透過側からレーザーを照射してレーザー溶着を実施した。

ファインデバイス社製 レーザー溶着機FD-2000を使用。

レーザー出力 30W

スピード 150mm/sec

スポット径 0.6mm

圧力 0.5kgf

溶着距離 30mm

溶着した試験片の肉厚3mm側の両端をチャックし引張試験を実施した時の、最大せん断剥離強度を測定し、実施例、比較例のレーザー溶着後のせん断強度（kgf）として記載した。

引張試験 インテスコ社製5本掛精密万能材料試験機2005-5型を使用。

試験速度 50mm/sec、50mm変位

【0021】

難燃性UL燃焼試験

米国アンダーライタズ・ラボラトリーズ社のサブジェクト94号の垂直燃焼試験方法に準拠し、1.4mm、3mmの厚みのサンプルで燃焼試験を実施した。この試験法でV-2以上の評価となった場合を合格とし、V-2に満たなかった場合を不合格とした。

【0022】

ピカット軟化温度（50N荷重）は、JIS K7206に準拠した方法により23で測定を行った。

【0023】

シャルピー衝撃強度は、JIS K7111に準拠した測定法により23で測定を行った。（Vノッチあり）。

【0024】

参考例1～3、比較例1

10

20

30

40

50

スチレン系樹脂（A）の100質量部に対し、融点250 以下の臭素系難燃化剤のみを表1に示す配合で押し出し調製した。比較例1は、表2に示す配合で融点260 以上の臭素系難燃化剤（B4）を用いた。

【0025】

実施例4～9、比較例2

スチレン系樹脂（A）の100質量部に対し、臭素系難燃化剤と難燃化助剤（C1）を表1、2に示す配合で押し出し調製した。実施例4、7、8、9は臭素系難燃化剤（B1）、実施例5は臭素系難燃化剤（B2）、実施例6は臭素系難燃化剤（B3）を用いた、比較例2は、表2に示す配合で融点260 以上の臭素系難燃化剤（B4）を用いた。

【0026】

比較例3～8

スチレン系樹脂（A）の100質量部に対し、融点250 以下の難燃化剤（B1）と粒子径の大きい難燃化助剤を表2に示す配合で押し出し調製した。比較例3は難燃化助剤（C2）、比較例4は難燃化助剤（C3）、比較例5は難燃化助剤（C4）を用いた。

【0027】

実施例10

スチレン系樹脂（A）の100質量部に対し、融点250 以下の臭素系難燃化剤（B1）と（B2）を併用し、難燃化助剤（C1）を表1に示す配合で押し出し調製した。

【0028】

【 表 1 】

表1	参考例1	参考例2	参考例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ゴム変性スチレン系樹脂(A)	質量部 100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
臭素系難燃化剤(B1)	質量部 25	-	12.5	15	-	-	15	10	25	12.5
臭素系難燃化剤(B2)	質量部 -	-	12.5	-	15	-	-	-	-	12.5
臭素系難燃化剤(B3)	質量部 -	10	-	-	-	15	-	-	-	-
臭素系難燃化剤(B4)	質量部 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃化助剤(C1)	質量部 -	-	-	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5	0.5	0.5
難燃化助剤(C2)	質量部 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃化助剤(C3)	質量部 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃化助剤(C4)	質量部 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
940nm透過率	% 56	58	55	55	55	55	45	46	54	54
レーザー溶着後せん断強度	kgf 85	86	82	92	87	89	78	76	79	81
難燃性(UL94 1.4mm厚V-2)	- 合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
難燃性(UL94 3.0mm厚V-2)	- 合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
ピカット軟化温度(50N荷重)	°C 89	88	88	93	89	86	93	94	90	88
JIS K7206										
シャルピー衝撃強度	KJ/m2 7.8	8.4	7.4	8.5	8.6	8.2	8.4	9.1	7.8	7.3
JIS K7111										

【 0 0 2 9 】

表1から明らかなように、実施例4～10は、本発明のレーザー溶着透過用スチレン系難燃性樹脂組成物であり、本発明の目的とするレーザー光の透過率、溶着性に優れていることがわかる。特に、実施例4はレーザー光の透過率、溶着性に優れており更には、ピカット軟化温度とシャルピー衝撃強度が高くバランスの良いレーザー溶着透過用スチレン系難燃性樹脂組成物で有ることが明らかである。

【 0 0 3 0 】

これらの実施例に対し表2の比較例1と比較例2は、本発明より臭素系難燃化剤の融点が高いもので、スチレン系難燃性樹脂組成物の中に溶解しない固体粉末の大粒子が存在し、

10

20

30

40

50

この粒子の遮蔽効果によってレーザー光透過率を0%となり溶着が実現出来なかった。

【0031】

また比較例3～8は、本発明の請求範囲を超えて難燃化助剤の粒子径が大きい為に、スチレン系難燃性樹脂組成物のレーザー光透過率を低下させている。比較例2～4は、溶着出来ず燃焼試験が不合格で実用性が無い。比較例5は、溶着は可能なもののせん断強度が弱く、燃焼試験が不合格である。比較例6～8も同様に、溶着が不可能であった。

フロントページの続き

- (72)発明者 坂本 英章
千葉県市原市五井南海岸6
- (72)発明者 野田 鉄二
千葉県市原市五井南海岸6
- (72)発明者 中田 悠司
千葉県市原市五井南海岸6

審査官 和田 勇生

- (56)参考文献 特開2005-314602(JP,A)
特開2004-250621(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 25/00-04
C08K 3/22
C08K 5/136
C08K 5/3492
C08K 5/521