

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 94108672

※ 申請日期： 94-3-21

※IPC 分類： C09K 2/14 (2006.01)

C08F 8/36 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 33/20 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

難燃劑、難燃性樹脂組合物、難燃劑之製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商新力股份有限公司

SONY CORPORATION

代表人：(中文/英文)

安藤 國威

ANDO, KUNITAKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME SHINAGAWA-KU, TOKYO JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

稻垣 靖史

INAGAKI, YASUHITO

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004年03月23日；特願2004-085477
2. 日本；2004年03月23日；特願2004-085479
3. 日本；2004年03月23日；特願2004-085480

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種對樹脂組合物賦予難燃性之難燃劑、含有該難燃劑之難燃性樹脂組合物、以及難燃劑之製造方法。

本申請案係以日本國2004年3月23日申請之日本專利申請號2004-085477、日本專利申請號2004-085479以及日本專利申請號2004-085480為基礎而主張優先權者，該等申請可作為參照，援用於本申請專利中。

【先前技術】

近年來，作為對樹脂組合物賦予難燃性之樹脂用難燃劑，可列舉例如金屬氫氧化物系(氫氧化鎂、氫氧化鋁)難燃劑、矽系(聚矽氧、二氧化矽)難燃劑、鹵素(溴)系難燃劑、磷系(磷酸酯、紅磷等)難燃劑等。

然而，於金屬氫氧化物系難燃劑於樹脂中添加量變多時，會存在損害樹脂機械特性等不良情形，或矽系難燃劑可適用之樹脂組合物存在限制等不良情形等。又，鹵素系難燃劑有可能產生自動物或母乳中檢測出或於燃燒時產生溴系戴奧辛等不良情形，故而存在使用量減少的趨勢。

因此，作為該等難燃劑之代替品，現在備受注目的是磷系難燃劑。然而，該磷系難燃劑存在於射出成形樹脂組合物時產生氣體，或降低樹脂組合物之耐熱性

等問題。

又，例如作為樹脂組合物而使用聚碳酸酯樹脂之情形時，於日本專利特開2001-181342號公報、日本專利特開2001-181444號公報、以及日本專利特開2001-2941號公報中提出有作為金屬鹽型難燃劑之聚苯乙烯磺酸鹽型樹脂用難燃劑。

該等公報中所提出之樹脂用難燃劑存在可適用之樹脂組合物限定於聚碳酸酯樹脂，或難燃效果並不充分，或無法於樹脂組合物中大致均一地分散即有所謂相溶性較差等問題，期望難燃效果更優良之樹脂用難燃劑。

特別是，於日本專利特開2001-2941號公報中所提出之樹脂用難燃劑具有易吸附水之鹼胺基或羧基等，故而若所含有之樹脂組合物長時間保存，則可能會產生變色而損害外觀，或樹脂本身變脆即所謂機械性強度降低等問題。

【發明內容】

本發明提供一種對於樹脂組合物之相溶性優良，且所含有之樹脂組合物即使長期保存亦可抑制外觀不良或機械性強度降低的難燃劑、難燃性樹脂組合物、以及難燃劑之製造方法。

(日本專利申請2004-085477)

為解決上述問題，發明者等經過反覆銳意研究的結

果發現，於具有特定量丙烯腈作為單體單位之苯乙烯系聚合物中導入有特定量磺酸基以及/或磺酸鹽基者作為樹脂用難燃劑較優良，從而完成本發明。

即，本發明有關之難燃劑係含於樹脂組合物中而對該樹脂組合物賦予難燃性，具有至少含有丙烯腈與苯乙烯之丙烯腈-苯乙烯系聚合物，藉由以水分未滿3重量%之磺化劑將該丙烯腈-苯乙烯系聚合物實施磺化處理，藉此於丙烯腈-苯乙烯系聚合物中導入磺酸基以及/或磺酸鹽基。

又，本發明有關之難燃性樹脂組合物係於樹脂組合物中含有難燃劑而賦予難燃性，難燃劑具有至少含有丙烯腈與苯乙烯之丙烯腈-苯乙烯系聚合物，藉由以水分未滿3重量%之磺化劑將該丙烯腈-苯乙烯系聚合物實施磺化處理，藉此於丙烯腈-苯乙烯系聚合物中導入磺酸基以及/或磺酸鹽基。

進而，本發明有關之難燃劑之製造方法，係含於樹脂組合物中而對樹脂組合物賦予難燃性之難燃劑之製造方法，係藉由以水分未滿3重量%之磺化劑將至少含有丙烯腈與苯乙烯之丙烯腈-苯乙烯系聚合物實施磺化處理，於丙烯腈-苯乙烯系聚合物中導入磺酸基以及/或磺酸鹽基，從而獲得難燃劑。

進而，本發明有關之難燃劑之製造方法，係含於樹脂組合物中而對樹脂組合物賦予難燃性之難燃劑之製

造方法，其特徵為使至少含有丙烯腈與苯乙烯之粉末狀丙烯腈-苯乙烯系聚合物與 SO_3 氣體反應，而實施磺化處理，藉此於粉末狀丙烯腈-苯乙烯系聚合物中導入磺酸基以及/或磺酸鹽基。

根據本發明，藉由使用以水分未滿3重量%之磺化劑實施磺化處理而導入有磺酸基以及/或磺酸鹽基之丙烯腈-苯乙烯系聚合物作為難燃劑，而可使可適當賦予難燃性之樹脂組合物的種類增多，並可使難燃劑大致均一地分散於樹脂組合物中。

又，根據本發明，藉由將導入有磺酸基以及/或磺酸鹽基之丙烯腈-苯乙烯系聚合物作為難燃劑含於樹脂組合物中，可獲得於長期保存時無外觀不良或機械性強度降低的優良難燃性樹脂組合物。

(日本專利申請2004-085479)

又，本發明有關之難燃劑係含於樹脂組合物中而對該樹脂組合物性賦予難燃性，於芳香族聚合物中導入磺酸基以及/或磺酸鹽基，並使磺酸基以及/或磺酸鹽基之硫成分為0.001重量%~20重量%範圍內，上述芳香族聚合物含有1莫耳%~100莫耳%之範圍內之具有芳香族骨架的單體單位，且重量平均分子量為25000~10000000範圍。

進而，本發明有關之難燃性樹脂組合物係於樹脂組合物中含有難燃劑而賦予有難燃性，而難燃劑係於芳

香族聚合物中導入磺酸基以及/或磺酸鹽基，並使磺酸基以及/或磺酸鹽基之硫成分為0.001重量%~20重量%範圍內，上述芳香族聚合物含有1莫耳%~100莫耳%之範圍內之具有芳香族骨架的單體單位，且重量平均分子量為25000~10000000範圍。

根據本發明，藉由使用導入有特定量之磺酸基以及/或磺酸鹽基的特定分子量之芳香族聚合物作為難燃劑，而可使可適當賦予難燃性之樹脂組合物的種類增多，並可使難燃劑大致均一地分散於樹脂組合物中。

又，根據本發明，藉由將導入有磺酸基以及/或磺酸鹽基的特定分子量之芳香族聚合物作為難燃劑含於樹脂組合物中，可獲得於長期保存時無外觀不良或機械性強度降低的優良難燃性樹脂組合物。

(日本專利申請2004-085480)

進而，本發明有關之難燃劑係含於樹脂組合物中而對該樹脂組合物賦予難燃性，且具有含有1莫耳%~100莫耳%範圍內之具有芳香族骨架的單體單位之芳香族聚合物，於該芳香族聚合物中，導入有0.01莫耳%~14.9莫耳%之範圍內之磺酸基以及/或磺酸鹽基。

又，本發明有關之難燃性樹脂組合物係於樹脂組合物中含有難燃劑而賦予有難燃性，難燃劑具有芳香族聚合物，於該芳香族聚合物中導入有0.01莫耳%~14.9莫耳%範圍內之磺酸基以及/或磺酸鹽基，上述芳香族

聚合物含有1莫耳%~100莫耳%之範圍內之具有芳香族骨架的單體單位。

根據本發明，藉由使用導入有特定量之磺酸基以及/或磺酸鹽基的芳香族聚合物作為難燃劑，而可使可適當賦予難燃性之樹脂組合物的種類增多，並可使難燃劑大致均一地分散於樹脂組合物中。

又，根據本發明，藉由將以水分未滿3重量%之磺化劑實施磺化處理而導入有磺酸基以及/或磺酸鹽基之芳香族聚合物作為難燃劑含於樹脂組合物中，可獲得於長期保存時無外觀不良或機械性強度降低的優良難燃性樹脂組合物。

本發明之進而其他目的以及藉由本發明而獲得之優點可根據以下說明之實施形態以及實施例更加明確。

【實施方式】

(日本專利申請號2004-085477)

以下，就使用本發明之難燃劑、難燃性樹脂組合物、以及難燃劑之製造方法進一步加以詳細說明。

使用本發明之難燃性樹脂組合物係例如家電製品或纖維等中所使用之樹脂材料，藉由於作為被難燃樹脂之樹脂組合物中含有難燃劑而賦予有難燃性者。

難燃性樹脂組合物中所含有之難燃劑係於至少含有丙烯腈與苯乙烯的聚合物中導入有特定量磺酸基以及/或磺酸鹽基者。

具體的是，作為含有丙烯腈與苯乙烯之聚合物(以下，記作丙烯腈-苯乙烯系聚合物)，可列舉例如丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯樹脂(ACS)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)、丙烯腈-乙烯丙烯橡膠-苯乙烯共聚物(AES)、丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯樹脂(AEPDMS)等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

並且，於丙烯腈-苯乙烯系聚合物中，所含有之丙烯腈單位為1莫耳%~90莫耳%的範圍，較好是10莫耳%~80莫耳%的範圍，更好是20莫耳%~70莫耳%的範圍。

丙烯腈-苯乙烯系聚合物中所含有之丙烯腈單位若少於1莫耳%，則難以大致均一地分散於難燃性樹脂組合物中，即難燃劑相對於樹脂組合物之相溶性變差，無法獲得優良之難燃性。另一方面，丙烯腈-苯乙烯系聚合物中所含有之丙烯腈單位若多於90莫耳%，則磺酸基或磺酸鹽基相對於丙烯腈-苯乙烯系聚合物之導入率降低，從而對於難燃性樹脂組合物賦予難燃性的效果降低。

又，於丙烯腈-苯乙烯系聚合物中，所含有之苯乙烯單位為1莫耳%~99莫耳%的範圍，較好是10莫耳%~90莫耳%的範圍，更好是20莫耳%~80莫耳%的範圍。

丙烯腈-苯乙烯系聚合物中所含有之苯乙烯單位若

少於1莫耳%，則磺酸基或磺酸鹽基之導入率降低，無法獲得良好之難燃性。另一方面，丙烯腈-苯乙烯系聚合物中所含有之苯乙烯單位若多於99莫耳%，則難燃劑相對於樹脂組合物之相溶性變差，難以獲得優良之難燃性。

再者，丙烯腈單位與苯乙烯單位可交互地共聚合，亦可為嵌段聚合，但為對於難燃性樹脂組合物適當地賦予難燃性，更好是交互共聚合者。

又，丙烯腈-苯乙烯系聚合物中，其重量平均分子量為1000～10000000範圍，較好是5000～1000000之範圍，更好是20000～500000之範圍。

丙烯腈-苯乙烯系聚合物中，於重量平均分子量為5000～10000000範圍外之情形時，難以大致均一地將難燃劑分散於被難燃樹脂中，即相溶性降低，故而無法對於難燃性樹脂組合物適當地賦予難燃性。

並且，丙烯腈-苯乙烯系聚合物中，由於苯乙烯單位保有苯環，故而有助於導入下述磺酸基以及/或磺酸鹽基，另一方面，丙烯腈單位有助於提高對於樹脂組合物的相溶性。

又，丙烯腈-苯乙烯系聚合物中亦可使用例如使用過之回收材或工場內排出的端材。即，難燃劑中，作為原料之丙烯腈-苯乙烯系聚合物具有優良之回收性，從而可實現低成本化。

作為於丙烯腈-苯乙烯系聚合物中導入磺酸基以及/或磺酸鹽基之方法，有例如將丙烯腈-苯乙烯系聚合物以特定之磺化劑實施磺化處理的方法。

作為於該情形下將丙烯腈-苯乙烯系聚合物實施磺化處理中所使用之磺化劑，較好是例如所含有之水分未滿3重量%者。具體的是，作為磺化劑，可列舉例如硫酸酐、發煙硫酸、氯磺酸、聚烷基磺酸類等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。又，作為磺化劑，亦可使用例如烷基磷酸酯或二噁烷等與路易斯鹼的錯合物。

作為磺化劑而使用水分為96重量%之濃硫酸等之情形時，於以磺化丙烯腈-苯乙烯系聚合物製造難燃劑時，水解聚合物中之氰基，轉換為吸水效果較高之醯胺基或羧基，生成含有該等醯胺基或羧基的難燃劑。若使用此種含有大量醯胺基或羧基等之難燃劑，則雖可對難燃性樹脂組合物賦予較高之難燃性，但隨著時間流逝，會自外部吸收水分，從而有可能導致難燃性樹脂組合物產生變色，有損外觀或樹脂之機械性強度劣化等不良情形。具體的是，日本專利特開2001-2941號公報等中所提出之聚苯乙烯磺酸鹽型難燃劑係此類難燃劑。

考慮到以上情形，作為對丙烯腈-苯乙烯系聚合物實施磺化處理之方法，有例如於將丙烯腈-苯乙烯系聚合

物溶解於有機溶劑(氣系溶劑)狀態的溶液中添加特定量特定之磺化劑加以反應的方法。此外，亦有例如於使粉末狀丙烯腈-苯乙烯系聚合物分散於有機溶劑中之狀態(非溶解狀態)之分散溶液中添加特定量特定之磺化劑，使其反應的方法。進而，亦有例如將丙烯腈-苯乙烯系聚合物直接投入至磺化劑中使其反應的方法，或將磺化氣體、具體的是硫酸酐(SO_3)氣體直接吹附至粉末狀丙烯腈-苯乙烯系聚合物中，使其反應的方法等。該等方法中，更好是不使用有機溶劑之將磺化氣體直接吹附至粉末狀丙烯腈-苯乙烯系聚合物中使其反應的方法。

並且，以例如磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)狀態、磺酸鹽基狀態、以鹵或胺化合物中和之狀態導入至丙烯腈-苯乙烯系聚合物中。具體的是，作為磺酸鹽基，可列舉例如磺酸Na鹽基、磺酸K鹽基、磺酸Li鹽基、磺酸Ca鹽基、磺酸Mg鹽基、磺酸Al鹽基、磺酸Zn鹽基、磺酸Sb鹽基、磺酸Sn鹽基等。

並且，於難燃劑中，以磺酸鹽基導入至丙烯腈-苯乙烯系聚合物者較以磺酸基導入者，對於難燃性樹脂組合物可賦予更高之難燃性。

又，於難燃劑中，作為導入至丙烯腈-苯乙烯系聚合物中之磺酸基以及/或磺酸鹽基的導入量，以難燃劑中所含有之硫(S)成分為基準。具體是，於難燃劑中，以

0.001重量%~16重量%之範圍內含有硫成分，較好是以0.01重量%~10重量%之範圍內含有，更好是於0.1重量%~5重量%之範圍內含有。

難燃劑中所含有之硫成分若少於0.001重量%，則丙烯腈-苯乙烯聚合物中所導入之磺酸基以及/或磺酸鹽基之導入量會過少，從而難以對難燃性樹脂組合物賦予難燃性。另一方面，難燃劑中所含有之硫成分若多於16重量%，則丙烯腈-苯乙烯聚合物中所導入之磺酸基以及/或磺酸鹽基之導入量會過多，從而有可能存在其與樹脂組合物之相溶性會降低，或隨著時間流逝，難燃性樹脂組合物之機械性強度會劣化，或於燃燒時旺盛時間變長的情形。

至於含有上述難燃劑而賦予難燃性之樹脂組合物，即作為難燃性樹脂組合物之原料的被難燃樹脂，可列舉例如聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯醚(PPO)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚砜(PSF)、熱可塑性彈性體(TPE)、聚丁二烯(PB)、聚異戊二烯(PI)、腈橡膠(丙烯腈-丁二烯橡膠)、尼龍、聚乳酸(PLA)等，使用含有5重量%以上該等中之任一種以上的樹脂組合物。即，該等被難燃樹脂可使用一種，亦可作為混合有複數種混合物(合金)而使用。

至於含有上述難燃劑而特別有效地賦予難燃性之被難燃樹脂，可列舉例如PC、ABS、(HI)PS、AS、PPO、PBT、PET、PVC、PLA、ABS/PC合金、PS/PC合金、AS/PC合金、HIPS/PC合金、PET/PC合金、PBT/PC合金、PVC/PC合金、PLA(聚乳酸)/PC合金、PPO/PC合金、PS/PPO合金、HIPS/PPO合金、ABS/PET合金、PET/PBT合金等，可使用該等中之一種以上。

並且，於被難燃樹脂中，與上述難燃劑同樣，亦可使用例如使用過之回收材或工場內排出之端材。即，於難燃性樹脂組合物中，作為原料之被難燃樹脂之回收優良，可實現低成本化。

於以上構成之難燃性樹脂組合物中，使用藉由以水分未滿3重量%之磺化劑實施磺化處理而導入有磺酸基以及/或磺酸鹽基的丙烯腈-苯乙烯系聚合物作為難燃劑，從而可增多可適當賦予難燃性之被難燃樹脂的種類。

又，於該難燃性樹脂組合物中，作為難燃劑之丙烯腈-苯乙烯系聚合物之丙烯腈單位以使難燃劑大致均一地分散於被難燃樹脂中之方式發揮作用，因此可獲得優良之難燃性。

進而，於該難燃性樹脂組合物中，所含有之難燃劑係藉由以水分量未滿3重量%之磺化劑實施磺化處理而獲得者，於難燃劑中未導入吸水效果較高之鹽胺基或

羧基，故而於長期保存中可抑制吸收水分產生變色而有損外觀，或機械性強度降低等不良情形。

進而又於難燃性樹脂組合物中，難燃劑之含有量為0.0001重量%~30重量%之範圍，較好是0.001重量%~10重量%之範圍，更好是0.01重量%~3重量%之範圍。

難燃劑之含有量若少於0.0001重量%，則難以有效地對難燃性樹脂組合物賦予難燃性。另一方面，難燃劑之含有量若多於30重量%，則被難燃性樹脂組合物相反地會變得易燃燒。

即，該難燃劑藉由少量添加於被難燃樹脂中，而可獲得有效地賦予難燃性之難燃性樹脂組合物。

於以上說明之難燃性樹脂組合物中，除上述難燃劑以外，進而為提高難燃性，亦可添加例如先前眾所周知之難燃劑等。

作為先前眾所周知之難燃劑，可列舉例如有機磷酸酯系難燃劑、鹵化磷酸酯系難燃劑、無機磷系難燃劑、鹵化雙酚系難燃劑、鹵素化合物系難燃劑、銻系難燃劑、氮系難燃劑、硼系難燃劑、金屬鹽系難燃劑、無機系難燃劑、矽系難燃劑等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

具體的是，作為有機磷酸酯系難燃劑，可列舉例如磷酸三苯酯、甲基新苳基磷酸酯、季戊四醇二乙基二磷酸酯、甲基新戊基磷酸酯、苯基新戊基磷酸酯、季

戊四醇二苯基二磷酸酯、二環戊基次二磷酸酯、二新戊基次亞磷酸酯、苯基焦兒茶酚亞磷酸酯、乙基焦兒茶酚磷酸酯、二焦兒茶酚次二磷酸酯等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為鹵化磷酸酯系難燃劑，可列舉例如參(β -氯乙基)磷酸酯、參(二氯丙基)磷酸酯、參(β -溴乙基)磷酸酯、參(二溴丙基)磷酸酯、參(氯丙基)磷酸酯、參(二溴苯基)磷酸酯、參(三溴苯基)磷酸酯、參(三溴新戊基)磷酸酯、縮合型聚磷酸酯、縮合型聚磷酸酯等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為無機磷系難燃劑，可列舉例如紅磷、無機系磷酸鹽等，可使用該等中之一種或混合兩種而使用。

作為鹵化雙酚系難燃劑，可列舉例如四溴雙酚A及其寡聚物、雙(溴乙醚)四溴雙酚A等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為鹵素化合物系難燃劑，可列舉十溴二苯醚、六溴苯、六溴環十二烷、四溴鄰苯二甲酸酐、(四溴雙酚)環氧寡聚物、六溴聯苯醚、三溴苯酚、二溴甲苯酚基縮水甘油醚、十溴二苯基氧化物、鹵化聚碳酸酯、鹵化聚碳酸酯共聚物、鹵化聚苯乙烯、鹵化聚烯烴、氯化鏈烷烴、過氯癸烷等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為銻系難燃劑，可列舉例如三氧化銻、四氧化銻、

五氧化銻、銻酸鈉等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為氮系難燃劑，可列舉例如三聚氰胺、烷基或芳香族置換之三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸酯、異氰尿酸酯、三聚氰胺磷酸酯、三嗪、胍化合物、尿素、各種氰尿酸酸衍生物、磷氮烯化合物等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為硼系難燃劑，可列舉例如硼酸鋅、偏硼酸鋅、偏硼酸鋇等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為金屬鹽系難燃劑，可列舉例如全氟烷烴磺酸、烷苯磺酸、鹵化烷苯磺酸、烷磺酸、萘磺酸等鹼金屬鹽或鹼土類金屬鹽等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為無機系難燃劑，可列舉例如氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋇、氫氧化鈣、白雲石、鋁碳酸鎂、鹼性碳酸鎂、氫化鋯、氧化錫之水合物等無機金屬化合物之水合物，氧化鋁、氧化鐵、氧化鈦、氧化錳、氧化鎂、氧化鋯、氧化鋅、氧化鉬、氧化鈷、氧化鉍、氧化鉻、氧化錫、氧化鎳、氧化銅、氧化鎢等金屬氧化物，鋁、鐵、銅、鎳、鈦、錳、錫、鋅、鉬、鈷、鉍、鉻、鎢、銻等金屬粉，碳酸鋅、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇等碳酸鹽等，可使用該等中之任一種或混合複數

種而使用。

並且，於無機系難燃劑中，考慮到難燃性或經濟性方面，較好是氫氧化鎂、氫氧化鋁、為鎂之含水矽酸鹽的滑石、鹼性碳酸鎂、雲母、水鋅礦、鋁等。再者，亦可將使用過之回收材或工場內排出之端材等作為無機系難燃劑而使用。

作為矽系難燃劑，可列舉例如聚有機矽氧烷樹脂(聚矽氧、有機矽酸鹽等)、二氧化矽等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。並且，作為聚有機矽氧烷樹脂，可列舉例如聚甲基乙基矽氧烷樹脂、聚二甲基矽氧烷樹脂、聚甲基苯基矽氧烷樹脂、聚二苯基矽氧烷樹脂、聚二乙基矽氧烷樹脂、聚乙基苯基矽氧烷樹脂或該等之混合物等。

於該等聚有機矽氧烷樹脂之烷基部分可含有例如烷基、烷氧基、羥基、胺基、羧基、矽烷醇基、巰基、環氧基、乙烯基、芳氧基、聚氧化伸烷基、氨基、鹵素等官能基，特別好的是含有烷基、烷氧基、羥基、乙烯基等。

並且，作為聚有機矽氧烷樹脂，其平均分子量為100以上，較好是500~5000000之範圍，關於其形態，可為例如油狀、清漆狀、橡膠狀、粉末狀、顆粒狀之任一種形狀。又，關於二氧化矽，較好是以烴系化合物之矽烷偶合劑施以表面處理者。

以上說明之先前眾所周知的難燃劑根據其種類或所要求之難燃性水平或被難燃樹脂之種類而不同，通常其含有量相對於被難燃樹脂為0.001重量%~50重量%之範圍，較好是0.01重量%~30重量%之範圍，更好是0.1重量%~10重量%之範圍。

又，難燃性樹脂組合物中，除上述難燃劑以外，為提高機械性強度或進一步提高難燃性，亦可添加例如先前眾所周知之無機填充劑等。

作為先前眾所周知之無機填充劑，可列舉例如結晶性二氧化矽、熔融二氧化矽、氧化鋁、氧化鎂、滑石、雲母、高嶺土、黏土、矽藻土、矽酸鈣、氧化鈦、玻璃纖維、氟化鈣、硫酸鈣、硫酸鋇、磷酸鈣、碳纖維、奈米碳管、鈦酸鉀纖維等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。該等無機填充劑中，較好是使用滑石、雲母、碳、玻璃、奈米碳管。

相對於難燃性樹脂組合物，無機填充劑以0.1重量%~90重量%之範圍內含有，較好是0.5重量%~50重量%之範圍，更好是1重量%~30重量%之範圍。

無機填充劑之含有量若少於0.1重量%，則難燃性樹脂組合物之剛性或難燃性的改善效果降低。另一方面，無機填充劑之含有量若多於90重量%，則有可能存在難燃性樹脂組合物射出成形時，熔融之難燃性樹脂組合物的流動性降低，或機械性強度降低等不良情形。

進而，於難燃性樹脂組合物中，除上述難燃劑以外，為抑制燃燒時之滴落現象，亦可添加例如氟烯烴樹脂等。

作為可抑制滴落現象之氟烯烴樹脂，可列舉例如二氟乙烯聚合物、四氟乙烯聚合物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯系單體之共聚物等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

於該等氟烯烴樹脂中，特別好的是使用四氟乙烯聚合物等，其平均分子量為50000以上，較好是100000～20000000之範圍。再者，作為氟烯烴樹脂，更好是具有小纖維形成能者。

相對於難燃性樹脂組合物，氟烯烴樹脂以0.001重量%～5重量%之範圍含有，較好是0.005重量%～2重量%之範圍，更好是0.01重量%～0.5重量%之範圍。

氟烯烴樹脂之含有量若少於0.001重量%，則難以抑制滴落現象。另一方面，氟烯烴樹脂之含有量若多於5重量%，則可抑制滴落現象之效果飽和，有可能產生成本增高，或機械性強度降低等不良情形。

進而，難燃性樹脂組合物中，除上述難燃劑以外，為改善射出成形性、耐衝擊性、外觀、耐熱性、耐候性、剛性等，亦可添加例如氧化防止劑(苯酚系、磷系、硫系)、帶電防止劑、紫外線吸收劑、光線安定化劑、可塑劑、相溶化劑、著色劑(顏料、染料)、抗菌劑、水

解防止劑、表面處理劑等。

並且，以上說明之難燃性樹脂組合物可將難燃劑、被難燃樹脂、以及其他添加劑等藉由例如滾筒、帶型攪拌器、攪拌器、壓出機、混練擠壓機等混煉裝置大致均一地分散後，藉由射出成形、射出壓縮成形、壓出成形、吹出成形、真空成形、加壓成形、發泡成形、超臨界成形等成形法成形為特定形狀，以此狀態獲得。

並且，由難燃性樹脂組合物所成之成形品可作為例如家電製品、汽車、資訊機器、辦公機器、電話機、文具、傢具、纖維等各種製品之賦予難燃性的筐體或零件材，用於各種領域中。

繼而，就用以證明上述本發明之實施例、以及用以與實施例加以比較的比較例加以說明。

首先，作為實施例以及比較例中所含有之難燃劑，製作實施樣本以及比較樣本。

〈實施樣本1〉

於製作實施樣本1時，首先，作為丙烯腈-苯乙烯系聚合物，於注入有24 g環己烷之圓底燒瓶中投入並分散粉碎為32網眼以下的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合樹脂(丙烯腈單位：39莫耳%、苯乙烯單位：50莫耳%、丁二烯單位：11莫耳%) 3 g，調製懸濁液狀聚合物溶液。繼而，於聚合物溶液中添加無水硫酸7 g，於室溫下攪拌1小時，藉此對丙烯腈-苯乙烯系聚合物實施磺

化處理。繼而，藉由通入空氣去除燒瓶中之殘留氣體後，藉由玻璃過濾器過濾固體。繼而，將所獲得之固體投入水中，以氫氧化鉀調節pH值為7後，再次以玻璃過濾器過濾，乾燥(真空乾燥機：50°C×10小時)，從而獲得茶褐色難燃劑。即，可獲得導入有磺酸基之丙烯腈-苯乙烯系聚合物作為難燃劑。

並且，就所獲得之難燃劑，藉由燃燒燒瓶法實施元素分析發現，所獲得之難燃劑中含有之硫成分為14重量%。又，藉由傅立葉變換紅外分光高度計(FT-IR)分析難燃劑之成分發現，無法確認源自鹽胺基或羧基之特性吸收。

〈實施樣本2〉

製作實施樣本2時，首先，作為丙烯腈-苯乙烯系聚合物，將使用過之業務用卡帶內之透明卷材粉碎，將83網格粉末狀之丙烯腈-苯乙烯共聚合樹脂(丙烯腈單位：44莫耳%、苯乙烯單位：56莫耳%) 2 g投入圓底燒瓶中，就此攪拌，以此狀態於室溫下吹入自發煙硫酸3 g而產生之SO₃氣體4小時，從而對丙烯腈-苯乙烯系聚合物實施磺化處理。繼而，於燒瓶中送入空氣，從而自圓底燒瓶去除殘留SO₃氣體，其後，添加水，藉由氫氧化鈉將水之pH值調節為7。繼而，藉由玻璃過濾器過濾固體(改質樹脂)，並乾燥(真空乾燥機：50°C×10小時)，從而獲得白色粉末狀難燃劑。即，實施樣本2亦

為導入有磺酸基之丙烯腈-苯乙烯系聚合物。

並且，將所獲得之難燃劑以與上述實施樣本1相同之方式測定難燃劑中所含有之硫成分發現，硫成分為2.1重量%。又，與實施樣本1同樣，分析難燃劑之成分發現，無法確認源自鹽胺基或羧基的特性吸收。

〈實施樣本3〉

於實施樣本3中，除將磺化處理的時間設為10分鐘以外，以與上述實施樣本2相同之方式獲得白色粉末狀難燃劑。並且，將所獲得之難燃劑以與上述實施樣本1相同之方式測定難燃劑中所含有之硫成分，發現硫成分為0.05重量%。又，與實施樣本1同樣，分析難燃劑之成分發現，無法確認源自鹽胺基或羧基的特性吸收。即，實施樣本3亦為導入有磺酸基之丙烯腈-苯乙烯系聚合物。

〈比較樣本1〉

於比較樣本1中，除使用聚苯乙烯樹脂(分子量：2萬)代替丙烯腈-苯乙烯系聚合物以外，以與上述實施樣本2相同之方式獲得難燃劑。即，比較樣本1與各實施樣本不同，其係於聚苯乙烯樹脂中導入有磺酸基者。

並且，將所獲得之難燃劑以與上述實施樣本1相同之方式測定難燃劑中所含有之硫成分發現，硫成分為2.2重量%。又，與實施樣本1同樣，分析難燃劑之成分發現，無法確認源自鹽胺基或羧基的特性吸收。

〈比較樣本2〉

於比較樣本2中，使用聚苯乙烯磺酸鈉(重量平均分子量：1.8萬)作為難燃劑。並且，將該難燃劑以與上述實施樣本1相同之方式測定難燃劑中所含有之硫成分發現，硫成分為14重量%。又，與實施樣本1同樣，分析難燃劑之成分發現，無法確認源自醯胺基或羧基的特性吸收。

〈比較樣本3〉

於比較樣本3中，作為磺化處理所使用之磺化劑，將96重量%濃硫酸加熱至80℃，於其中投入與實施樣本2相同之樹脂粉末，使其反應一小時。反應結束後，過濾固形物，於第二次水洗時藉由氫氧化鈉調節為pH 7。其後，乾燥經過濾之固形物，獲得難燃劑。並且，將所獲得之難燃劑以與上述實施樣本1相同之方式測定難燃劑中所含有之硫成分發現，硫成分為8重量%。又，與實施樣本2同樣，分析難燃劑之成分發現，可確認源自醯胺基或羧基的特性吸收。即，比較樣本3係除磺酸基以外，亦導入有醯胺基或羧基的丙烯腈-苯乙烯聚合物。

繼而，將以上獲得之實施樣本以及比較樣本，即難燃劑含於特定被難燃樹脂中，製作實施例以及比較例。

〈實施例1〉

於實施例1中，混合作為被難燃樹脂之聚碳酸酯樹脂

(雙酚A型)(以下，記作PC) 99.8重量份、作為難燃劑之0.1重量份實施樣本2、以及作為滴落抑制劑之聚四氟乙烯(小纖維形成性)(以下，記作PTFE) 0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體，將該難燃性樹脂前驅體供給至壓出機，以特定溫度混煉，顆粒化之後，將該顆粒投入射出成形機，以特定溫度射出形成，形成厚度為1.5 mm之由難燃性樹脂組合物所成的短冊狀試驗片。

〈實施例2〉

於實施例2中，除混合作為被難燃樹脂之PC為84.3重量份以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合樹脂(丙烯腈/聚丁二烯/苯乙烯=24/20/56：重量比)(以下，記作ABS樹脂)為15重量份、作為難燃劑之實施樣本1為0.1重量份、作為其他難燃劑即矽系難燃劑之聚甲基苯基矽氧烷(以下，記作SI)為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例3〉

於實施例3中，除混合作為被難燃樹脂之PC為89.2重量份以及橡膠變性聚苯乙烯(聚丁二烯/聚苯乙烯=10/90：重量比)(以下，記作HIPS樹脂)為10重量份、作為難燃劑之實施樣本3為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例4〉

於實施例4中，除混合作為被難燃樹脂之PC為89.5重量份以及丙烯腈-苯乙烯共聚合樹脂(丙烯腈/苯乙烯=25/75：重量比)(以下，記作AS樹脂)為10重量份、作為難燃劑之實施樣本1為0.2重量份、作為其他難燃劑之SI為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例5〉

於實施例5中，除混合作為被難燃樹脂之PC為84重量份以及聚對苯二甲酸乙二醇酯(以下，記作PET)為15重量份、作為難燃劑之實施樣本2為0.2重量份、作為其他難燃劑之SI為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例6〉

於實施例6中，除混合作為被難燃樹脂之PC為48.8重量份以及聚乳酸(以下，記作PLA)為50重量份、作為難燃劑之實施樣本2為0.5重量份、作為其他難燃劑之SI為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例1〉

於比較例1中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.8重量份、作為難燃劑之比較樣本1為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例2〉

於比較例2中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.8重量份、作為難燃劑之比較樣本2為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例3〉

於比較例3中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.8重量份、作為難燃劑之比較樣本3為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例4〉

於比較例4中，除混合作為被難燃樹脂之PC為84.3重量份以及ABS樹脂為15重量份、作為難燃劑之比較樣本2為0.1重量份、作為其他難燃劑之SI為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短

冊狀試驗片。

〈比較例5〉

於比較例5中，除混合作為被難燃樹脂之PC為89.2重量份以及HIPS樹脂為10重量份、作為難燃劑之比較樣本1為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例6〉

於比較例6中，除混合作為被難燃樹脂之PC為89.5重量份以及AS樹脂為10重量份、作為難燃劑之比較樣本3為0.2重量份、作為其他難燃劑之SI為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例7〉

於比較例7中，除混合作為被難燃樹脂之PC為84重量份以及PET為15重量份、作為難燃劑之比較樣本2為0.2重量份、作為其他難燃劑之SI為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例8〉

於比較例8中，除混合作為被難燃樹脂之PC為48.8重

量份以及PLA為50重量份、作為難燃劑之比較樣本1為0.5重量份、作為其他難燃劑之SI為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗片。

繼而，關於所獲得之各實施例以及各比較例，實施燃燒性試驗與外觀檢查。

此處之燃燒性試驗依據UL94 (Underwriters Laboratory Subject 94)之V-0、V-1、V-2規格，實施垂直燃燒試驗。具體的是，準備各實施例以及各比較例之試驗片各5個，對於大致垂直狀指示之短冊狀試驗片，自下側點火並保持10秒鐘，其後將火自短冊狀試驗片撤離。若火焰消失，則即刻再點火10秒鐘，之後撤火。此時，根據第一次與第二次接火結束後之有火焰燃燒持續時間、第二次接火結束後之有火焰燃燒持續時間以及無火焰燃燒持續時間之合計、共5個試驗片之有火焰燃燒時間合計、燃燒滴下物之有無加以判定。並且，V-0規格為第一次、第二次均於10秒以內結束有火焰燃燒，V-1、V-2規格為第一次、第二次均於30秒以內結束有火焰燃燒。又，第二次有火焰燃燒持續時間與無火焰燃燒持續時間之合計，根據V-0規格為30秒以內，V-1以及V-2規格為60秒以內。進而，5個試驗片之有火焰燃燒時間之合計，根據V-0規格為50秒以

內，V-1以及V-2規格為250秒以內。進而又，燃燒落下物僅於V-2規格中容許。即，UL燃燒試驗法(UL94)中，以V-0、V-1、V-2規格之順序，難燃性依次增高。

又，外觀檢查於80℃氣體環境下、濕度80%之恆溫恆濕槽內暴露各實施例以及各比較例之試料片30天後，目視確認試驗片之外觀，無變色之情形以○表示，產生變色之情形以x表示。

以下，於表1表示就各實施例以及各比較例之燃燒性試驗與外觀檢查加以評價的結果。

[表 1]

	被難燃樹脂(重量%)						難燃劑		難燃劑 (SI) (重量%)	滴落抑制劑 (重量%)	燃燒性試驗 (UL94)	高溫貯藏後之外 觀檢查
	PC	ABS	HIPS	AS	PET	PLA	種類	含有量 (重量%)				
實施例1	99.8	-	-	-	-	-	實施sp2	0.1	-	0.1	V-0規格/合格	○
實施例2	84.3	15.0	-	-	-	-	實施sp1	0.1	0.5	0.1	V-0規格/合格	○
實施例3	89.2	-	10.0	-	-	-	實施sp3	0.5	-	0.3	V-0規格/合格	○
實施例4	89.5	-	-	10.0	-	-	實施sp1	0.2	0.1	0.2	V-0規格/合格	○
實施例5	84.0	-	-	-	15.0	-	實施sp2	0.2	0.5	0.3	V-0規格/合格	○
實施例6	48.8	-	-	-	-	50.0	實施sp2	0.5	0.5	0.2	V-1規格/合格	○
比較例1	99.8	-	-	-	-	-	比較sp1	0.1	-	0.1	V-1規格/不合格	○
比較例2	99.8	-	-	-	-	-	比較sp2	0.1	-	0.1	V-1規格/不合格	○
比較例3	99.8	-	-	-	-	-	比較sp3	0.1	-	0.1	V-0規格/合格	×
比較例4	84.3	15.0	-	-	-	-	比較sp2	0.1	0.5	0.1	V-1規格/不合格	○
比較例5	89.2	-	10.0	-	-	-	比較sp1	0.5	-	0.3	V-1規格/不合格	○
比較例6	89.5	-	-	10.0	-	-	比較sp3	0.2	0.1	0.2	V-0規格/合格	×
比較例7	84.0	-	-	-	15.0	-	比較sp2	0.2	0.5	0.3	V-1規格/不合格	×
比較例8	48.8	-	-	-	-	50.0	比較sp1	0.5	0.5	0.2	V-2規格/不合格	○



根據表1所示之評價結果可知，難燃劑中含有丙烯腈單位之實施例1的難燃性優於難燃劑中未含有丙烯腈單位之比較例1以及比較例2。

又，根據表1所示之評價結果可知，比較例3於難燃劑中存在易吸收水等之鹼胺基或羧基之情形時，雖可一定程度賦予難燃性樹脂組合物難燃性，但易受到長期保存導致的經時變化之影響，產生變色，具體的是於樹脂中產生斑點(同聚合物吸收有水分者)，外觀受損。

進而，根據表1所示之評價結果可知，含有適用本發明之實施樣本作為難燃劑的實施例2～實施例6與含有不適用本發明之比較樣本作為難燃劑的比較例4～比較例8相比，其為難燃性以及外觀得以同時滿足的難燃性樹脂組合物。

根據以上情形可知，於製作難燃性樹脂組合物時，使用藉由水分未滿3重量%之磺化劑實施磺化處理而導入有磺酸基的丙烯腈-苯乙烯系聚合物作為難燃劑之情形，於獲得可適當賦予難燃性，且即使長期保存亦不會產生外觀不良的優良難燃性樹脂組合物方面非常重要。

(日本專利申請2004-085479)

繼而，就適用本發明之難燃劑以及使用有該難燃劑之難燃性樹脂組合物的其他實施形態加以說明。

本實施形態之難燃性樹脂組合物係於例如家電製品或汽車製品、辦公機器、文具、雜貨、建材、纖維等中所使用之樹脂材料，藉由於作為被難燃樹脂之樹脂組合物中含有難燃劑而賦予有難燃性者。

難燃性樹脂組合物中所含有之難燃劑係於芳香族聚合物中導入有特定量之磺酸基以及/或磺酸鹽基者，上述芳香族聚合物含有1莫耳%～100莫耳%範圍內之具有芳香族骨架之單體單位，且重量平均分子量為25000～10000000範圍。並且，難燃劑中所含有之芳香族聚合物可於側鏈具有芳香族骨架，亦可於主鏈具有芳香族骨架。

具體的是，作為於側鏈具有芳香族骨架之芳香族聚合物，可列舉例如聚苯乙烯(PS)、高抗衝聚苯乙烯(HIPS：苯乙烯-丁二烯共聚物)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯樹脂(ACS)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)、丙烯腈-乙烯丙烯橡膠-苯乙烯共聚物(AES)、丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯樹脂(AEPDMS)等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

又，作為於主鏈具有芳香族骨架之芳香族聚合物，可列舉例如聚碳酸酯(PC)、聚苯醚(PPO)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚砜(PSF)等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使

用。又，該等於主鏈具有芳香族骨架之芳香族聚合物亦可作為混合有其他樹脂等之混合物(合金)使用。具體的是，作為與其他樹脂的合金，可列舉例如ABS/PC合金、PS/PC合金、AS/PC合金、HIPS/PC合金、PET/PC合金、PBT/PC合金、PVC/PC合金、PLA(聚乳酸)/PC合金、PPO/PC合金、PS/PPO合金、HIPS/PPO合金、ABS/PET合金、PET/PBT合金等之至少一種以上。

於芳香族聚合物中，具有芳香族骨架之單體單位的含有量為1莫耳%~100莫耳%之範圍，較好是30莫耳%~100莫耳%之範圍，更好是40莫耳%~100莫耳%。

具有芳香族骨架之單體單位若少於1莫耳%，則難以於被難燃樹脂中大致均一地分散難燃劑，或磺酸基以及/或磺酸鹽基對於芳香族聚合物之導入率降低，因此無法適當地對難燃性樹脂組合物賦予難燃性。

作為構成芳香族聚合物之芳香族骨架，可列舉例如芳香族烴、芳香族酯、芳香族醚(苯酚類)、芳香族硫醚(硫酚類)、芳香族醯胺、芳香族醯亞胺、芳香族醯胺醯亞胺、芳香族醚醯亞胺、芳香族砜、芳香族醚砜為代表，具有苯、萘、蒽、菲、六苯并苯等環狀構造者。並且，該等芳香族骨架中，苯環或烷基苯環構造最為普遍。

作為芳香族聚合物中所含有之芳香族骨架以外的單體單位，並無特別限定，可列舉例如丙烯腈、丁二烯、

異戊二烯、戊二烯、環戊二烯、乙烯、丙烯、丁烯、異丁烯、氯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、馬來酸、富馬酸、乙二醇等，可使用該等中之任一種或複數種。

芳香族聚合物之重量平均分子量為25000～10000000之範圍，較好是30000～1000000之範圍，更好是50000～500000之範圍。

於芳香族聚合物中，於重量平均分子量為25000～10000000範圍外之情形時，難以大致均一地將難燃劑分散於被難燃樹脂中，即相溶性降低，故而無法對難燃性樹脂組合物適當地賦予難燃性。

如此，於芳香族聚合物中，藉由使重量平均分子量為25000～10000000之範圍，可提高相對於被難燃樹脂的相溶性，大致均一地分散於樹脂中，從而可對難燃性樹脂組合物大致均一且適當地賦予難燃性。再者，芳香族聚合物之重量平均分子量可藉由使用已知之分子量樣本(標準品)的檢量線GPC(凝膠滲透層析儀)測定、溶液黏度測定、光散射測定等測定方法而容易地獲得。

又，芳香族聚合物中可使用例如使用過之回收材或工場內排出之端材。即，可藉由使用回收材作為原料而實現低成本化。

藉由於上述芳香族聚合物中導入特定量磺酸基以及/或磺酸鹽基，可獲得使其含於被難燃樹脂中可賦予較高難燃性之難燃劑。並且，作為於芳香族聚合物中導入磺酸基以及/或磺酸鹽基之方法，存有例如將芳香族聚合物以特定量之磺化劑實施磺化處理的方法。

於該情形下，作為將芳香族聚合物實施磺化處理時所使用之磺化劑，較好是例如所含有之水分未滿3重量%者。具體的是，作為磺化劑，可列舉例如無水硫酸、發煙硫酸、氯磺酸、聚烷基苯磺酸類等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。又，作為磺化劑，亦可使用例如烷基磷酸酯或二噁烷等與路易斯鹼的錯合物。

作為磺化劑而使用水分為96重量%之濃硫酸等之情形時，於以磺化芳香族聚合物製造難燃劑時，會水解聚合物中之氯基，轉換為吸水效果較高之鹽胺基或羧基，生成含有該等鹽胺基或羧基的難燃劑。若使用此種含有大量鹽胺基或羧基等之難燃劑，則雖可對難燃性樹脂組合物賦予較高之難燃性，但隨著時間流逝，會自外部吸收水分，從而有可能導致難燃性樹脂組合物產生變色，有損外觀或樹脂之機械性強度劣化等不良情形。具體的是，日本專利特開2001-2941號公報等中所提出之聚苯乙烯磺酸鹽型難燃劑係此類難燃劑。

考慮到以上情形，至於對芳香族聚合物實施磺化處

理之方法，存有例如於將芳香族聚合物溶解於有機溶劑(氣系溶劑)之狀態的溶液中添加特定量特定之磺化劑，並使其反應的方法。此外，存有例如於有機溶劑中分散粉末狀芳香族聚合物之狀態(非溶解狀態)的分散溶液中添加特定量特定之磺化劑，並產生反應的方法。進而，亦存有例如將芳香族聚合物直接投入磺化劑中加以反應之方法，或於粉末狀芳香族聚合物中直接吹附磺化氣體，具體的是無水硫酸(SO_3)氣體並加以反應的方法等。於該等方法中，更好是未使用有機溶劑之於粉末狀芳香族聚合物中直接吹附磺化氣體並使其反應的方法。

並且，以例如磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)狀態、磺酸鹽基狀態、以鹵或胺化合物中和之狀態導入至丙烯腈-苯乙烯系聚合物中。具體的是，作為磺酸鹽基，可列舉例如磺酸Na鹽基、磺酸K鹽基、磺酸Li鹽基、磺酸Ca鹽基、磺酸Mg鹽基、磺酸Al鹽基、磺酸Zn鹽基、磺酸Sb鹽基、磺酸Sn鹽基等。

再者，於難燃劑中，以磺酸鹽基導入至芳香族聚合物者較以磺酸基導入者，對於難燃性樹脂組合物可賦予更高之難燃性。於該等之中，較好是磺酸Na鹽基、磺酸K鹽基、磺酸Ca鹽基等。

又，磺酸基以及/或磺酸鹽基相對於芳香族聚合物之導入率可根據磺化劑之添加量、使磺化劑反應之時

間、反應溫度、路易斯鹼之種類或量等而調整。於該等方法中，更好是根據磺化劑之添加量、與磺化劑反應之時間、反應溫度等而調整。

具體的是，磺酸基以及/或磺酸鹽基相對於芳香族聚合物之導入率，以硫成分計為0.001重量%~20重量%之範圍，較好是0.01重量%~10重量%之範圍，更好是0.1重量%~5重量%之範圍。

磺酸基以及/或磺酸鹽基相對於芳香族聚合物之導入率，若硫成分低於0.001重量%，則難燃成分變少，因此對於難燃性樹脂組合物難以賦予難燃性。另一方面，磺酸基以及/或磺酸鹽基相對於芳香族聚合物之導入率，若硫成分多於20重量%，則難燃性樹脂組合物易受經時變化(吸水)之影響，或燃燒之旺盛時間變長。

磺酸基以及/或磺酸鹽基相對於芳香族聚合物之導入率可藉由燃燒燒瓶法等定量分析例如經磺化處理之芳香族聚合物中所含有之硫(S)成分，從而較容易地求出。

至於藉由含有上述難燃劑而賦予難燃性之樹脂組合物，即作為難燃性樹脂組合物之原料的被難燃樹脂，可列舉例如聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯醚(PPO)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚砜(PSF)、

熱可塑性彈性體(TPE)、聚丁二烯(PB)、聚異戊二烯(PI)、腈橡膠(丙烯腈-丁二烯橡膠)、尼龍、聚乳酸(PLA)等，使用含有5重量%以上該等中之任一種以上的樹脂組合物。即，該等被難燃樹脂可使用一種，亦可作為混合有複數種之混合物(合金)而使用。

至於藉由含有上述難燃劑而可特別有效地賦予難燃性之被難燃樹脂，可列舉例如PC、ABS、(HI)PS、AS、PPO、PBT、PET、PVC、PLA、ABS/PC合金、PS/PC合金、AS/PC合金、HIPS/PC合金、PET/PC合金、PBT/PC合金、PVC/PC合金、PLA(聚乳酸)/PC合金、PPO/PC合金、PS/PPO合金、HIPS/PPO合金、ABS/PET合金、PET/PBT合金等之至少一種以上樹脂。

如此，可藉由使用於重量平均分子量為25000～10000000範圍之芳香族聚合物中導入有磺酸基以及/或磺酸鹽基者作為難燃劑，而增加可賦予難燃性之被難燃樹脂的種類。

並且，於被難燃樹脂中，與上述難燃劑同樣，亦可使用例如使用過之回收材或工場內排出之端材。即，可藉由使用回收樹脂作為原料而實現低成本化。

於具有以上構成之難燃性樹脂組合物中，由於使用於重量平均分子量為25000～10000000範圍之芳香族聚合物中導入有特定量磺酸基以及/或磺酸鹽基者作為難燃劑，故難燃劑相對於被難燃樹脂之相溶性得以提

高，可適當賦予難燃性。

又，於該難燃性樹脂組合物中，所含有之難燃劑可藉由水分量未滿3重量%之磺化劑，將重量平均分子量為25000～10000000範圍之芳香族聚合物實施磺化處理而獲得，因可抑制於難燃劑中導入吸水效果較高之鹽胺基或羧基等，故於長期保存中吸收大氣中之水分產生變色，從而損害外觀，或機械性強度降低等不良情形得以抑制。

於該難燃性樹脂組合物中，難燃劑之含有量為0.0001重量%～30重量%之範圍，較好是0.001重量%～10重量%之範圍，更好是0.01重量%～5重量%之範圍。

難燃劑之含有量若少於0.0001重量%，則難以有效地對難燃性樹脂組合物賦予難燃性。另一方面，難燃劑之含有量若多於30重量%，則被難燃性樹脂組合物相反地會變得易燃燒。

即，該難燃劑藉由少量添加於被難燃樹脂中，而可獲得有效地賦予有難燃性之難燃性樹脂組合物。

於以上說明之難燃性樹脂組合物中，除上述難燃劑以外，進而為提高難燃性，亦可添加例如先前眾所周知之難燃劑等。

作為先前眾所周知之難燃劑，可列舉例如有機磷酸酯系難燃劑、鹵化磷酸酯系難燃劑、無機磷系難燃劑、鹵化雙酚系難燃劑、鹵素化合物系難燃劑、銻系難燃

劑、氮系難燃劑、硼系難燃劑、金屬鹽系難燃劑、無機系難燃劑、矽系難燃劑等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

具體的是，作為有機磷酸酯系難燃劑，可列舉例如磷酸三苯酯、甲基新苄基磷酸酯、季戊四醇二乙基二磷酸酯、甲基新戊基磷酸酯、苯基新戊基磷酸酯、季戊四醇二苯基二磷酸酯、二環戊基次二磷酸酯、二新戊基次亞磷酸酯、苯基焦兒茶酚亞磷酸酯、乙基焦兒茶酚磷酸酯、二焦兒茶酚次二磷酸酯等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為鹵化磷酸酯系難燃劑，可列舉例如參(β -氯乙基)磷酸酯、參(二氯丙基)磷酸酯、參(β -溴乙基)磷酸酯、參(二溴丙基)磷酸酯、參(氯丙基)磷酸酯、參(二溴苯基)磷酸酯、參(三溴苯基)磷酸酯、參(三溴新戊基)磷酸酯、縮合型聚磷酸酯、縮合型聚膦酸酯等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為無機磷系難燃劑，可列舉例如紅磷、無機系磷酸鹽等，可使用該等中之一種或混合兩種而使用。

作為鹵化雙酚系難燃劑，可列舉例如四溴雙酚A及其寡聚物、雙(溴乙醚)四溴雙酚A等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為鹵素化合物系難燃劑，可列舉十溴二苯醚、六溴苯、六溴環十二烷、四溴鄰苯二甲酸酐、(四溴雙酚)

環氧寡聚物、六溴聯苯醚、三溴苯酚、二溴甲苯酚基縮水甘油醚、十溴二苯基氧化物、鹵化聚碳酸酯、鹵化聚碳酸酯共聚物、鹵化聚苯乙烯、鹵化聚烯烴、氯化鏈烷烴、過氯癸烷等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為銻系難燃劑，可列舉例如三氧化銻、四氧化銻、五氧化銻、銻酸鈉等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為氮系難燃劑，可列舉例如三聚氰胺、烷基或芳香族置換之三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸酯、異氰尿酸酯、三聚氰胺磷酸酯、三嗪、胍化合物、尿素、各種氰尿酸酸衍生物、磷氮烯化合物等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為硼系難燃劑，可列舉例如硼酸鋅、偏硼酸鋅、偏硼酸鋁等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為金屬鹽系難燃劑，可列舉例如全氟烷烴磺酸、烷苯磺酸、鹵化烷苯磺酸、烷磺酸、萘磺酸等鹼金屬鹽或鹼土類金屬鹽等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為無機系難燃劑，可列舉例如氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋇、氫氧化鈣、白雲石、鋁碳酸鎂、鹼性碳酸鎂、氫化鋯、氧化錫之水合物等無機金屬化合物

之水合物，氧化鋁、氧化鐵、氧化鈦、氧化錳、氧化鎂、氧化鋯、氧化鋅、氧化鉬、氧化鈷、氧化鉍、氧化鉻、氧化錫、氧化鎳、氧化銅、氧化鎢等金屬氧化物，鋁、鐵、銅、鎳、鈦、錳、錫、鋅、鉬、鈷、鉍、鉻、鎢、鎘等金屬粉，碳酸鋅、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇等碳酸鹽等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

並且，於無機系難燃劑中，考慮到難燃性或經濟性方面，較好是作為氫氧化鎂、氫氧化鋁、鎂之含水矽酸鹽的滑石、鹼性碳酸鎂、雲母、水鋅礦、鋁等。再者，亦可將使用過之回收材或工場內排出之端材等作為無機系難燃劑而使用。

作為矽系難燃劑，可列舉例如聚有機矽氧烷樹脂(聚矽氧、有機矽酸鹽等)、二氧化矽等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。並且，作為聚有機矽氧烷樹脂，可列舉例如聚甲基乙基矽氧烷樹脂、聚二甲基矽氧烷樹脂、聚甲基苯基矽氧烷樹脂、聚二苯基矽氧烷樹脂、聚二乙基矽氧烷樹脂、聚乙基苯基矽氧烷樹脂或該等混合物等。

於該等聚有機矽氧烷樹脂之烷基部分可含有例如烷基、烷氧基、羥基、胺基、羧基、矽烷醇基、巰基、環氧基、乙烯基、芳氧基、聚氧化伸烷基、氫基、鹵素等官能基，特別好的是含有烷基、烷氧基、羥基、

乙烯基等。

並且，作為聚有機矽氧烷樹脂，其平均分子量為100以上，較好是500～5000000之範圍，關於其形態，可為例如油狀、清漆狀、橡膠狀、粉末狀、顆粒狀之任一種形狀。又，關於二氧化矽，較好是以烴系化合物之矽烷偶合劑施以表面處理者。

以上說明之先前眾所周知的難燃劑根據其種類或所要求之難燃性水平或被難燃樹脂之種類而相異，通常其含有量相對於被難燃樹脂為0.001重量%～50重量%之範圍，較好是0.01重量%～30重量%之範圍，更好是0.1重量%～10重量%之範圍。

又，難燃性樹脂組合物中，除上述難燃劑以外，為提高機械性強度或進一步提高難燃性，亦可添加例如先前眾所周知之無機填充劑等。

作為先前眾所周知之無機填充劑，可列舉例如結晶性二氧化矽、熔融二氧化矽、氧化鋁、氧化鎂、滑石、雲母、高嶺土、黏土、矽藻土、矽酸鈣、氧化鈦、玻璃纖維、氟化鈣、硫酸鈣、硫酸鋇、磷酸鈣、碳纖維、奈米碳管、鈦酸鉀纖維等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。該等無機填充劑中，較好是使用滑石、雲母、碳、玻璃、奈米碳管。

相對於難燃性樹脂組合物，無機填充劑以0.1重量%～90重量%之範圍內含有，較好是0.5重量%～50重量%

之範圍，更好是1重量%~30重量%之範圍。

無機填充劑之含有量若少於0.1重量%，則難燃性樹脂組合物之剛性或難燃性的改善效果降低。另一方面，無機填充劑之含有量若多於90重量%，則有可能存在難燃性樹脂組合物射出成形時，熔融之難燃性樹脂組合物的流動性會降低，或機械性強度降低等不良情形。

進而，於難燃性樹脂組合物中，除上述難燃劑以外，為抑制燃燒時之滴落現象，亦可添加例如氟烯烴樹脂等。

作為可抑制滴落現象之氟烯烴樹脂，可列舉例如二氟乙烯聚合物、四氟乙烯聚合物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯系單體之共聚物等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

於該等氟烯烴樹脂中，特別好的是使用四氟乙烯聚合物等，其平均分子量為50000以上，較好是100000~20000000之範圍。再者，作為氟烯烴樹脂，更好是具有小纖維形成能者。

相對於難燃性樹脂組合物，氟烯烴樹脂以0.001重量%~5重量%之範圍含有，較好是0.005重量%~2重量%之範圍，更好是0.01重量%~0.5重量%之範圍。

氟烯烴樹脂之含有量若少於0.001重量%，則難以抑制滴落現象。另一方面，氟烯烴樹脂之含有量若多於5

重量%，則可抑制滴落現象之效果飽和，有可能產生成本增高，或機械性強度降低等不良情形。

進而，難燃性樹脂組合物中，除上述難燃劑以外，為改善射出成形性、耐衝擊性、外觀、耐熱性、耐候性、剛性等，亦可添加例如氧化防止劑(苯酚系、磷系、硫系)、帶電防止劑、紫外線吸收劑、光線安定化劑、可塑劑、相溶化劑、著色劑(顏料、染料)、抗菌劑、水解防止劑、表面處理劑等。

並且，以上說明之難燃性樹脂組合物可將難燃劑、被難燃樹脂、以及其他添加劑等藉由例如滾筒、帶型攪拌器、攪拌器、壓出機、混練擠壓機等混煉裝置大致均一地分散後，藉由射出成形、射出壓縮成形、壓出成形、吹出成形、真空成形、加壓成形、發泡成形、超臨界成形等成形法成形為特定形狀，以此狀態獲得。

並且，由難燃性樹脂組合物所成之成形品可作為例如家電製品、汽車、資訊機器、辦公機器、電話機、文具、傢具、纖維等各種製品之賦予難燃性的筐體或零件材，用於各種領域中。

繼而，就用以證明上述本發明之實施例、以及用以對實施例加以比較的比較例加以說明。

首先，作為實施例以及比較例中所含有之難燃劑，製作實施樣本以及比較樣本。

〈實施樣本4〉

於製作實施樣本4時，首先，作為芳香族聚合物，將重量平均分子量為250000(藉由檢量線GPC測定而測定)之苯乙烯均聚物2.6 g投入注入有1,2-二氯乙烷23.4 g之圓底燒瓶中，加熱至50℃，使其溶解，調製聚合物溶液。繼而，將98%硫酸0.5 g與乙酸酐0.6 g之混合液以10分鐘滴液至聚合物溶液中，滴加後熟成4小時，藉此對芳香族聚合物實施磺化處理。繼而，於沸騰之純水中注入反應液，去除溶劑區分，將所獲得之固體以溫純水清洗3次後，實施減壓乾燥，獲得乾燥之固體。

此時，關於所獲得之固體，藉由燃燒燒瓶法實施元素分析發現，所獲得之難燃劑中所含之硫成分為3.9重量%(磺酸基導入率：14莫耳%)。

繼而，藉由氫氧化鉀中和乾燥之固體後，再次乾燥，藉此製作難燃劑。即，實施樣本4係於重量平均分子量為250000之芳香族聚合物中導入有磺酸鹽基者。

〈實施樣本5〉

於製作實施樣本5時，首先，作為芳香族聚合物，粉碎使用過之8 mm卡帶透明窗材，將83網格之粉末狀且重量平均分子量為120000 (藉由檢量線GPC測定測定)之丙烯腈-苯乙烯共聚合樹脂(丙烯腈單位：43莫耳%、苯乙烯單位：57莫耳%) 3 g投入圓底燒瓶中，就此攪拌，並以此狀態將自發煙硫酸4 g產生之SO₃氣體於室溫下吹入4小時，對芳香族聚合物實施磺化處理。繼

而，藉由於燒瓶中送入空氣，而自圓底燒瓶去除殘留 SO_3 氣體，將固體水洗三次後加以乾燥。

此時，關於所獲得之固體，藉由燃燒燒瓶法實施元素分析發現，所獲得之難燃劑中所含之硫成分為2.1重量%(磺酸基導入率：9.4莫耳%)。

繼而，藉由氫氧化鈉中和乾燥之固體後，再次乾燥，藉此製作包含淡黃色固體之難燃劑。即，實施樣本5係於重量平均分子量為120000之芳香族聚合物中導入有磺酸鹽基者。

〈實施樣本6〉

於實施樣本6中，使用重量平均分子量為70000之聚苯乙烯磺酸鈉(硫成分：14.1重量%)作為難燃劑。

〈實施樣本7〉

於實施樣本7中，使用重量平均分子量為500000之聚苯乙烯磺酸鈉(硫成分：13.9重量%)作為難燃劑。

〈實施樣本8〉

於實施取樣8中，除作為芳香族聚合物，使用粉碎工場排出之MD碟片回收品，使用83網格之粉末狀且重量平均分子量為31000 (藉由檢量線GPC測定而測定)之聚碳酸酯以外，以與上述實施樣本5相同之方式，獲得由白色固體所成之難燃劑。即，實施樣本8係於重量平均分子量為31000之芳香族聚合物中導入有磺酸鹽基者。並且，將所獲得之難燃劑以與上述實施樣本4相同

之方式測定難燃劑中所含有之硫成分發現，硫成分為0.31重量%。

〈實施樣本9〉

於實施樣本9中，除作為芳香族聚合物使用粉末狀且重量平均分子量為50000（藉由檢量線GPC測定而測定）之聚(2,6-二甲基-p-苯醌)以外，以與上述實施樣本5相同之方式，獲得由茶色固體所成之難燃劑。即，實施樣本9係於重量平均分子量為50000之芳香族聚合物中導入有磺酸鹽基者。並且，將所獲得之難燃劑以與上述實施樣本4相同之方式測定難燃劑中所含有之硫成分發現，硫成分為2.3重量%。

〈比較樣本4〉

於比較樣本4中，除作為芳香族聚合物使用重量平均分子量為9000之聚苯乙烯以外，以與上述實施樣本4相同之方式獲得難燃劑。即，比較樣本4係於重量平均分子量為9000之芳香族聚合物中導入有磺酸基者。並且，將所獲得之難燃劑以與上述實施樣本4相同之方式測定難燃劑中之硫成分發現，其為4.1重量%。

〈比較樣本5〉

於比較樣本5中，除作為芳香族聚合物使用重量平均分子量為20000之聚苯乙烯以外，以與上述實施樣本5相同之方式獲得難燃劑。即，比較樣本5係於重量平均分子量為20000之芳香族聚合物中導入有磺酸基者。並

且，將所獲得之難燃劑以與上述實施樣本4相同之方式測定難燃劑中之硫成分發現，其為2.0重量%。

〈比較樣本6〉

於比較樣本6中，使用重量平均分子量為18000之聚苯乙烯磺酸鈉(硫成分：14.0重量%)作為難燃劑。

繼而，將以上獲得之實施樣本4～9以及比較樣本4～6，即難燃劑含於特定被難燃樹脂中，製作實施例以及比較例。

〈實施例7〉

於實施例7中，混合作為被難燃樹脂之聚碳酸酯樹脂(雙酚A型)(以下，記作PC)為99.8重量份、作為難燃劑之實施樣本4為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之聚四氟乙烯(小纖維形成性)(以下，記作PTFE)為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體，將該難燃性樹脂前驅體供給至壓出機，以特定溫度混煉，顆粒化之後，將該顆粒投入射出成形機，以特定溫度射出形成，形成厚度為1.5 mm之由難燃性樹脂組合物所成的短冊狀試驗片。

〈實施例8〉

於實施例8中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.8重量份、作為難燃劑之實施樣本5為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例1相同之方式形成短冊狀試驗

片。

〈實施例9〉

於實施例9中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.4重量份、作為難燃劑之實施樣本6為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例7相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例10〉

於實施例10中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.4重量份、作為難燃劑之實施樣本7為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例7相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例11〉

於實施例11中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.85重量份、作為難燃劑之實施樣本8為0.05重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例7相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例12〉

於實施例12中，除混合作為被難燃樹脂之PC為84重量份以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合樹脂(丙烯腈/聚丁二烯/苯乙烯=24/20/56：重量比)(以下，記作ABS



樹脂)15重量份、作為難燃劑之實施樣本5為0.4重量份、作為其他難燃劑即矽系難燃劑之聚甲基苯基矽氧烷(以下，記作SI)為0.4重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例7相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例13〉

於實施例13中，除混合作為被難燃樹脂之PC為89重量份以及橡膠變性聚苯乙烯(聚丁二烯/聚苯乙烯=10/90：重量比)(以下，記作HIPS樹脂)為10重量份、作為難燃劑之實施樣本5為0.5重量份、作為其他難燃劑之SI為0.3重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例7相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例14〉

於實施例14中，除混合作為被難燃樹脂之PC為84重量份以及聚對苯二甲酸乙二醇酯(以下，記作PET)為15重量份、作為難燃劑之實施樣本4為0.4重量份、作為其他難燃劑之SI為0.4重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例7相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例15〉

於實施例15中，除混合作為被難燃樹脂之PC為49重量份以及聚乳酸(以下，記作PLA)為50重量份、作為難

燃劑之實施樣本8為0.3重量份、作為其他難燃劑之SI為0.4重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例7相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例16〉

於實施例16中，除混合作為被難燃樹脂之PC為89重量份以及HIPS樹脂為10重量份、作為難燃劑之實施樣本9為0.3重量份、作為其他難燃劑之SI為0.4重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例7相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例9〉

於比較例9中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.8重量份、作為難燃劑之比較樣本4為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例7相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例10〉

於比較例10中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.8重量份、作為難燃劑之比較樣本2為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例7相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例 11〉

於比較例 11 中，除混合作為被難燃樹脂之 PC 為 99.4 重量份、作為難燃劑之比較樣本 6 為 0.5 重量份、以及作為滴落抑制劑之 PTFE 為 0.1 重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例 1 相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例 12〉

於比較例 12 中，除混合作為被難燃樹脂之 PC 為 84 重量份以及 ABS 樹脂 15 重量份、作為難燃劑之比較樣本 1 為 0.4 重量份、作為其他難燃劑之 SI 為 0.4 重量份、以及作為滴落抑制劑之 PTFE 為 0.2 重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例 7 相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例 13〉

於比較例 13 中，除混合作為被難燃樹脂之 PC 為 89 重量份以及 HIPS 樹脂為 10 重量份、作為難燃劑之比較樣本 2 為 0.5 重量份、作為其他難燃劑之 SI 為 0.3 重量份、以及作為滴落抑制劑之 PTFE 為 0.2 重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例 7 相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例 14〉

於比較例 14 中，除混合作為被難燃樹脂之 PC 為 84 重量份以及 PET 為 15 重量份、作為難燃劑之比較樣本 3 為

0.4重量份、作為其他難燃劑之SI為0.4重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例7相同之方式形成短冊狀試驗片。

繼而，關於所獲得之各實施例以及各比較例，實施燃燒性試驗。

此處之燃燒性試驗依據UL94 (Underwriters Laboratory Subject 94)之V-0、V-1、V-2規格，實施垂直燃燒試驗。具體的是，準備各實施例以及各比較例之試驗片各5個，對於大致垂直狀指示之短冊狀試驗片，自下側點火並保持10秒鐘，其後將火自短冊狀試驗片撤離。若火焰消失，則即刻再點火10秒鐘，之後撤火。此時，根據第一次與第二次接火結束後之有火焰燃燒持續時間、第二次接火結束後之有火焰燃燒持續時間以及無火燄燃燒持續時間之合計、共5個試驗片之有火焰燃燒時間合計、燃燒滴下物之有無加以判定。並且，V-0規格為第一次、第二次均於10秒以內結束有火焰燃燒，V-1、V-2規格為第一次、第二次均於30秒以內結束有火焰燃燒。又，第二次有火焰燃燒持續時間與無火焰燃燒持續時間之合計，根據V-0規格為30秒以內，V-1以及V-2規格為60秒以內。進而，5個試驗片之有火焰燃燒時間之合計，根據V-0規格為50秒以內，V-1以及V-2規格為250秒以內。進而又，燃燒落下

物僅於V-2規格中容許。即，UL燃燒試驗法(UL94)中，以V-0、V-1、V-2規格之順序，難燃性依次增高。

以下，於表2表示就各實施例以及各比較例之燃燒性試驗加以評價的結果。

[表 2]

	被難燃樹脂					難燃劑		難燃劑(SI) (重量%)	滴落抑制劑 (重量%)	燃燒性試驗 (UL94)
	PC	ABS	HIPS	PET	PLA	種類	含有量 (重量%)			
								芳香族聚合物 之分子量		
實施例7	99.8	-	-	-	-	實施sp4	0.1	25000	0.1	V-0規格/合格
實施例8	99.8	-	-	-	-	實施sp5	0.1	12000	0.1	V-0規格/合格
實施例9	99.4	-	-	-	-	實施sp6	0.5	7000	0.1	V-0規格/合格
實施例10	99.4	-	-	-	-	實施sp7	0.5	50000	0.1	V-0規格/合格
實施例11	99.85	-	-	-	-	實施sp8	0.05	3100	0.1	V-0規格/合格
實施例12	84.0	15	-	-	-	實施sp5	0.4	12000	0.2	V-0規格/合格
實施例13	89.0	-	10	-	-	實施sp4	0.5	25000	0.2	V-0規格/合格
實施例14	84.0	-	-	15	-	實施sp8	0.4	3100	0.2	V-1規格/合格
實施例15	49.0	-	-	-	50	實施sp5	0.3	25000	0.3	V-1規格/合格
實施例16	89.0	-	10	-	-	實施sp9	0.3	5000	0.3	V-0規格/合格
比較例9	99.8	-	-	-	-	比較sp4	0.1	9000	0.1	V-1規格/不合格
比較例10	99.8	-	-	-	-	比較sp5	0.1	2000	0.1	V-1規格/不合格
比較例11	99.4	-	-	-	-	比較sp9	0.5	1800	0.1	V-1規格/不合格
比較例12	84	15	-	-	-	比較sp7	0.4	9000	0.2	V-2規格/不合格
比較例13	89	-	10	-	-	比較sp4	0.5	2000	0.2	V-2規格/不合格
比較例14	84	-	-	15	-	比較sp5	0.4	1800	0.2	V-2規格/不合格

根據表2所示之評價結果可知，含有於重量平均分子量為31000～500000之範圍的芳香族聚合物中導入有磺酸基之難燃劑的實施例7～實施例16之難燃性優於含有於重量平均分子量為9000～20000之範圍的芳香族聚合物中導入有磺酸基之難燃劑的比較例9～比較例14。

於各比較例中，產生有易燃者與難燃者。此係因為於各比較例中，難燃劑未大致均一地分散於難燃性樹脂組合物中，即難燃劑相對於被難燃樹脂之相溶性降低。

對於該等情形，於各實施例中，藉由使用於重量平均分子量為31000～500000之範圍之芳香族聚合物中導入有磺酸基的難燃劑，難燃劑相對於被難燃樹脂之相溶性得以提高，難燃劑大致均一地分散於難燃性樹脂組合物中，而可適當地賦予難燃性。

又，根據表2所示之評價結果可知，各實施例藉由添加少量難燃劑至被難燃樹脂中，從而可有效地賦予難燃性。

根據以上情形可知，於製作難燃性樹脂組合物時，使用於重量平均分子量為31000～500000之範圍之芳香族聚合物中導入有磺酸基者作為難燃劑並含於被難燃樹脂中，對獲得適當賦予有難燃性之優良的難燃性樹脂組合物方面非常重要。

(日本專利申請2004-085480)

繼而，就適用本發明之難燃劑以及使用有該難燃劑之難燃性樹脂組合物的進而其他實施形態加以說明。

本實施形態之難燃性樹脂組合物與上述難燃性樹脂組合物相同，係於例如家電製品或汽車製品、辦公機器、文具、雜貨、建材、纖維等中所使用之樹脂材料，藉由於作為被難燃樹脂之樹脂組合物中含有難燃劑而賦予有難燃性者。

難燃性樹脂組合物中所含有之難燃劑係於芳香族聚合物中導入有特定量磺酸基以及/或磺酸鹽基者，上述芳香族聚合物含有1莫耳%～100莫耳%之範圍內之具有芳香族骨架之單體單位者。並且，難燃劑中所含有之芳香族聚合物可於側鏈具有芳香族骨架，亦可於主鏈具有芳香族骨架。

具體的是，作為於側鏈具有芳香族骨架之芳香族聚合物，可列舉例如聚苯乙烯(PS)、高抗衝聚苯乙烯(HIPS：苯乙烯-丁二烯共聚物)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯樹脂(ACS)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)、丙烯腈-乙烯丙烯橡膠-苯乙烯共聚物(AES)、丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯樹脂(AEPDMS)等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

並且，上述於側鏈具有芳香族骨架之芳香族聚合物

的重量平均分子量為10,000~10,000,000之範圍，較好是50,000~1,000,000之範圍，更好是10,000~500,000之範圍。

於側鏈具有芳香族骨架之芳香族聚合物中，於重量平均分子量為10,000~10,000,000範圍外之情形時，難以大致均一地將難燃劑分散於被難燃樹脂中，即相溶性降低，故而無法對難燃性樹脂組合物適當地賦予難燃性。

又，作為於主鏈具有芳香族骨架之芳香族聚合物，可列舉例如聚碳酸酯(PC)、聚苯醚(PPO)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚砜(PSF)等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。又，該等於主鏈具有芳香族骨架之芳香族聚合物亦可作為混合有其他樹脂等之混合物(合金)使用。具體的是，作為與其他樹脂混合的合金，可例如ABS/PC合金、PS/PC合金、AS/PC合金、HIPS/PC合金、PET/PC合金、PBT/PC合金、PVC/PC合金、PLA(聚乳酸)/PC合金、PPO/PC合金、PS/PPO合金、HIPS/PPO合金、ABS/PET合金、PET/PBT合金等之至少一種以上。

於芳香族聚合物中，具有芳香族骨架之單體單位的含有量為1莫耳%~100莫耳%之範圍，較好是30莫耳%~100莫耳%之範圍，更好是40莫耳%~100莫耳%。

具有芳香族骨架之單體單位若少於1莫耳%，則難以

於被難燃樹脂中大致均一地分散難燃劑，或磺酸基以及/或磺酸鹽基對於芳香族聚合物之導入率降低，因此無法適當地對難燃性樹脂組合物賦予難燃性。

作為構成芳香族聚合物之芳香族骨架，可列舉例如以芳香族烴、芳香族酯、芳香族醚(苯酚類)、芳香族硫醚(硫酚類)、芳香族鹽胺、芳香族鹽亞胺、芳香族鹽胺鹽亞胺、芳香族醚鹽亞胺、芳香族砜、芳香族醚砜為代表，具有苯、萘、蒽、菲、六苯并苯等環狀構造者。並且，該等芳香族骨架中，苯環或烷基苯環構造最為普遍。

作為芳香族聚合物中所含有之芳香族骨架以外的單體單位，並無特別限定，可列舉例如丙烯腈、丁二烯、異戊二烯、戊二烯、環戊二烯、乙烯、丙烯、丁烯、異丁烯、氯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、馬來酸、富馬酸、乙二醇等，可使用該等中之任一種或複數種。

又，芳香族聚合物可使用例如使用過之回收材或工場內排出之端材。即，可藉由使用回收材作為原料而實現低成本化。

可藉由於上述芳香族聚合物中導入特定量磺酸基以及/或磺酸鹽基，而獲得含於被難燃樹脂時可賦予較高難燃性之難燃劑。並且，作為於芳香族聚合物中導入

磺酸基以及/或磺酸鹽基之方法，存有例如將芳香族聚合物以特定量之磺化劑實施磺化處理的方法。

於該情形下，作為將芳香族聚合物實施磺化處理時所使用之磺化劑，較好是例如所含有之水分未滿3重量%者。具體的是，作為磺化劑，可列舉例如無水硫酸、發煙硫酸、氯磺酸、聚烷基磺酸類等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。又，作為磺化劑，亦可使用例如烷基磷酸酯或二噁烷等與路易斯鹼的錯合物。

作為磺化劑而使用96重量%之濃硫酸等之情形時，於以磺化芳香族聚合物製造難燃劑時，水解聚合物中之氯基，轉換為吸水效果較高之鹽胺基或羧基，生成含有該等鹽胺基或羧基的難燃劑。若使用此種含有大量鹽胺基或羧基等之難燃劑，則雖可對難燃性樹脂組合物賦予較高之難燃性，但隨著時間流逝，會自外部吸收水分，從而有可能導致難燃性樹脂組合物產生變色，有損外觀或樹脂之機械性強度劣化等不良情形。具體的是，日本專利特開2001-2941號公報等中所提出之磺酸鹽型難燃劑係此類難燃劑。

考慮到以上情形，至於對芳香族聚合物實施磺化處理之方法，存有例如於將芳香族聚合物溶解於有機溶劑(氯系溶劑)之狀態的溶液中添加特定量特定之磺化劑，並使其反應的方法。此外，存有例如於有機溶劑

中分散粉末狀芳香族聚合物之狀態(非溶解狀態)的分散溶液中添加特定量特定之磺化劑，並使其反應的方法。進而，亦存有例如將芳香族聚合物直接投入磺化劑中加以反應之方法、或於粉末狀芳香族聚合物中直接吹附磺化氣體具體的是無水硫酸(SO_3)氣體並使其反應的方法等。於該等方法中，更好是未使用有機溶劑之於粉末狀芳香族聚合物中直接吹附磺化氣體並使其反應的方法。

並且，以例如磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)之狀態、磺酸鹽基之狀態、經氫或胺化合物中和之狀態導入至芳香族聚合物中。具體的是，作為磺酸鹽基，可列舉例如磺酸Na鹽基、磺酸K鹽基、磺酸Li鹽基、磺酸Ca鹽基、磺酸Mg鹽基、磺酸Al鹽基、磺酸Zn鹽基、磺酸Sb鹽基、磺酸Sn鹽基等。

再者，於難燃劑中，以磺酸鹽基導入至芳香族聚合物者較以磺酸基導入者，對於難燃性樹脂組合物可賦予更高之難燃性。於該等之中，較好是磺酸Na鹽基、磺酸K鹽基、磺酸Ca鹽基等。

又，磺酸基以及/或磺酸鹽基相對於芳香族聚合物之導入率可根據磺化劑之添加量、使磺化劑反應之時間、反應溫度、路易斯鹼之種類或量等而調整。於該等方法中，更好是根據磺化劑之添加量、與磺化劑反應之時間、反應溫度等而調整。

具體的是，磺酸基以及/或磺酸鹽基相對於芳香族聚合物之導入率為0.01莫耳%~14.9莫耳%之範圍，較好是0.05莫耳%~12莫耳%之範圍，更好是1莫耳%~10莫耳%之範圍。

磺酸基以及/或磺酸鹽基相對於芳香族聚合物之導入率若低於0.01莫耳%，則難以對難燃性樹脂組合物賦予難燃性。另一方面，磺酸基以及/或磺酸鹽基相對於芳香族聚合物之導入率若多於14.9莫耳%，則其與樹脂組合物之相溶性有可能降低，或隨時間流逝，難燃性樹脂組合物之機械性強度有可能會劣化。

磺酸基以及/或磺酸鹽基相對於芳香族聚合物之導入率可藉由燃燒燒瓶法等定量分析例如經磺化處理之芳香族聚合物中所含有之硫(S)成分，從而較容易地求出。並且，於將導入至芳香族聚合物中之磺酸基以及/或磺酸鹽基之導入率以芳香族聚合物中所含有之硫成分為基準時，芳香族聚合物中所含有之硫成分根據芳香族聚合物之種類等而不同，但通常為0.001重量%~4.1重量%之範圍，較好是0.005重量%~2.5重量%之範圍。

至於藉由含有上述難燃劑而賦予難燃性之樹脂組合物即作為難燃性樹脂組合物之原料的被難燃樹脂，可列舉例如聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、聚

氯乙烯(PVC)、聚苯醚(PPO)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚砜(PSF)、熱可塑性彈性體(TPE)、聚丁二烯(PB)、聚異戊二烯(PI)、腈橡膠(丙烯腈-丁二烯橡膠)、尼龍、聚乳酸(PLA)等，使用含有5重量%以上該等中之任一種以上的樹脂組合物。即，該等被難燃樹脂可使用一種，亦可作為混合有複數種之混合物(合金)而使用。

至於藉由含有上述難燃劑而可特別有效地賦予難燃性之被難燃樹脂，可列舉例如PC、ABS、(HI)PS、AS、PPO、PBT、PET、PVC、PLA、ABS/PC合金、PS/PC合金、AS/PC合金、HIPS/PC合金、PET/PC合金、PBT/PC合金、PVC/PC合金、PLA(聚乳酸)/PC合金、PPO/PC合金、PS/PPO合金、HIPS/PPO合金、ABS/PET合金、PET/PBT合金等之至少一種以上樹脂。

如此，藉由使用磺酸基以及/或磺酸鹽基以0.01莫耳%~14.9莫耳%之範圍導入至芳香族聚合物中者作為難燃劑，而可增多可賦予難燃性之被難燃性樹脂的種類。

並且，於被難燃樹脂中，與上述難燃劑同樣，亦可使用例如使用過之回收材或工場內排出之端材。即，可藉由使用回收樹脂作為原料而實現低成本化。

於具有以上構成之難燃性樹脂組合物中，由於使用於0.01莫耳%~14.9莫耳%之範圍內導入有磺酸基以及

/或磺酸鹽基的芳香族聚合物作為難燃劑，因此可提高難燃劑對於被難燃樹脂之相溶性，從而可適當賦予難燃性。

又，於該難燃性樹脂組合物中，所含有之難燃劑可藉由水分量未滿3重量%之磺化劑對芳香族聚合物實施磺化處理而獲得，因可抑制於難燃劑中導入吸水效果較高之鹽胺基或羧基，因此可抑制於長期保存中吸收大氣中之水分產生變色，從而損害外觀，或機械性強度降低等不良情形。

進而，於難燃性樹脂組合物中，難燃劑相對於被難燃樹脂之含有量為0.001重量%~10重量%之範圍，較好是0.005重量%~5重量%之範圍，更好是0.01重量%~3重量%之範圍。

難燃劑相對於被難燃樹脂之含有量若少於0.001重量%，則對於難燃性樹脂組合物難以有效地賦予難燃性。另一方面，難燃劑相對於被難燃樹脂之含有量若多於10重量%，則被難燃性樹脂組合物相反地會變得易燃燒。

即，該難燃劑藉由少量添加於被難燃樹脂中，而可獲得有效地賦予有難燃性之難燃性樹脂組合物。

於以上說明之難燃性樹脂組合物中，除上述難燃劑以外，進而為提高難燃性，亦可添加例如先前眾所周知之難燃劑等。

作為先前眾所周知之難燃劑，可列舉例如有機磷酸酯系難燃劑、鹵化磷酸酯系難燃劑、無機磷系難燃劑、鹵化雙酚系難燃劑、鹵素化合物系難燃劑、銻系難燃劑、氮系難燃劑、硼系難燃劑、金屬鹽系難燃劑、無機系難燃劑、矽系難燃劑等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

具體的是，作為有機磷酸酯系難燃劑，可列舉例如磷酸三苯酯、甲基新苳基磷酸酯、季戊四醇二乙基二磷酸酯、甲基新戊基磷酸酯、苯基新戊基磷酸酯、季戊四醇二苯基二磷酸酯、二環戊基次二磷酸酯、二新戊基次亞磷酸酯、苯基焦兒茶酚亞磷酸酯、乙基焦兒茶酚磷酸酯、二焦兒茶酚次二磷酸酯等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為鹵化磷酸酯系難燃劑，可列舉例如參(β -氯乙基)磷酸酯、參(二氯丙基)磷酸酯、參(β -溴乙基)磷酸酯、參(二溴丙基)磷酸酯、參(氯丙基)磷酸酯、參(二溴苯基)磷酸酯、參(三溴苯基)磷酸酯、參(三溴新戊基)磷酸酯、縮合型聚磷酸酯、縮合型聚磷酸酯等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為無機磷系難燃劑，可列舉例如紅磷、無機系磷酸鹽等，可使用該等中之一種或混合兩者而使用。

作為鹵化雙酚系難燃劑，可列舉例如四溴雙酚A及其寡聚物、雙(溴乙醚)四溴雙酚A等，可使用該等中之任

一種或混合複數種而使用。

作為鹵素化合物系難燃劑，可列舉十溴二苯醚、六溴苯、六溴環十二烷、四溴鄰苯二甲酸酐、(四溴雙酚)環氧寡聚物、六溴聯苯醚、三溴苯酚、二溴甲苯酚基縮水甘油醚、十溴二苯基氧化物、鹵化聚碳酸酯、鹵化聚碳酸酯共聚物、鹵化聚苯乙烯、鹵化聚烯烴、氯化鏈烷烴、過氯癸烷等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為銻系難燃劑，可列舉例如三氧化銻、四氧化銻、五氧化銻、銻酸鈉等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為氮系難燃劑，可列舉例如三聚氰胺、烷基或芳香族置換之三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸酯、異氰尿酸酯、三聚氰胺磷酸酯、三嗪、胍化合物、尿素、各種氰尿酸酸衍生物、磷氮烯化合物等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為硼系難燃劑，可列舉例如硼酸鋅、偏硼酸鋅、偏硼酸鋁等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為金屬鹽系難燃劑，可列舉例如全氟烷烴磺酸、烷苯磺酸、鹵化烷苯磺酸、烷磺酸、萘磺酸等鹼金屬鹽或鹼土類金屬鹽等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

作為無機系難燃劑，可列舉例如氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋇、氫氧化鈣、白雲石、鋁碳酸鎂、鹼性碳酸鎂、氫化鋇、氧化錫之水合物等無機金屬化合物之水合物，氧化鋁、氧化鐵、氧化鈦、氧化錳、氧化鎂、氧化鋇、氧化鋅、氧化鉬、氧化鈷、氧化鈹、氧化鉻、氧化錫、氧化鎳、氧化銅、氧化鎢等金屬氧化物，鋁、鐵、銅、鎳、鈦、錳、錫、鋅、鉬、鈷、鈹、鉻、鎢、銻等金屬粉，碳酸鋅、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇等碳酸鹽等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

並且，於無機系難燃劑中，考慮到難燃性或經濟性方面，較好是作為氫氧化鎂、氫氧化鋁、鎂之含水矽酸鹽的滑石、鹼性碳酸鎂、雲母、水鋅礦、鋁等。再者，亦可將使用過之回收材或工場內排出之端材等作為無機系難燃劑而使用。

作為矽系難燃劑，可列舉例如聚有機矽氧烷樹脂(聚矽氧、有機矽酸鹽等)、二氧化矽等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。並且，作為聚有機矽氧烷樹脂，可列舉例如聚甲基乙基矽氧烷樹脂、聚二甲基矽氧烷樹脂、聚甲基苯基矽氧烷樹脂、聚二苯基矽氧烷樹脂、聚二乙基矽氧烷樹脂、聚乙基苯基矽氧烷樹脂或該等混合物等。

於該等聚有機矽氧烷樹脂之烷基部分可含有例如烷

基、烷氧基、羥基、胺基、羧基、矽烷醇基、巰基、環氧基、乙烯基、芳氧基、聚氧化伸烷基、氨基、鹵素等官能基，特別好的是含有烷基、烷氧基、羥基、乙烯基等。

並且，作為聚有機矽氧烷樹脂，其平均分子量為100以上，較好是500～5000000之範圍，關於其形態，可為例如油狀、清漆狀、橡膠狀、粉末狀、顆粒狀之任一種形狀。又，關於二氧化矽，較好是以烴系化合物之矽烷偶合劑施以表面處理者。

以上說明之先前眾所周知的難燃劑根據其種類或所要求之難燃性水平或被難燃樹脂之種類而相異，通常其含有量相對於被難燃樹脂為0.001重量%～50重量%之範圍，較好是0.01重量%～30重量%之範圍，更好是0.1重量%～10重量%之範圍。

又，難燃性樹脂組合物中，除上述難燃劑以外，為提高機械性強度或進一步提高難燃性，亦可添加例如先前眾所周知之無機填充劑等。

作為先前眾所周知之無機填充劑，可列舉例如結晶性二氧化矽、熔融二氧化矽、氧化鋁、氧化鎂、滑石、雲母、高嶺土、黏土、矽藻土、矽酸鈣、氧化鈦、玻璃纖維、氟化鈣、硫酸鈣、硫酸鋇、磷酸鈣、碳纖維、奈米碳管、鈦酸鉀纖維等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。該等無機填充劑中，較好是使用

滑石、雲母、碳、玻璃、奈米碳管。

相對於難燃性樹脂組合物，無機填充劑以0.1重量%～90重量%之範圍內含有，較好是0.5重量%～50重量%之範圍，更好是1重量%～30重量%之範圍。

無機填充劑之含有量若少於0.1重量%，則難燃性樹脂組合物之剛性或難燃性的改善效果降低。另一方面，無機填充劑之含有量如多於90重量%，則有可能存在難燃性樹脂組合物射出成形時，熔融之難燃性樹脂組合物的流動性會降低，或機械性強度降低等不良情形。

進而，於難燃性樹脂組合物中，除上述難燃劑以外，為抑制燃燒時之滴落現象，亦可添加例如氟烯烴樹脂等。

作為可抑制滴落現象之氟烯烴樹脂，可列舉例如二氟乙烯聚合物、四氟乙烯聚合物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯系單體之共聚物等，可使用該等中之任一種或混合複數種而使用。

於該等氟烯烴樹脂中，特別好的是使用四氟乙烯聚合物等，其平均分子量為50000以上，較好是100000～20000000之範圍。再者，作為氟烯烴樹脂，更好是具有小纖維形成能者。

相對於難燃性樹脂組合物，氟烯烴樹脂以0.001重量%～5重量%之範圍含有，較好是0.005重量%～2重量%

之範圍，更好是0.01重量%~0.5重量%之範圍。

氟烯烴樹脂之含有量若少於0.001重量%，則難以抑制滴落現象。另一方面，氟烯烴樹脂之含有量若多於5重量%，則可抑制滴落現象之效果飽和，有可能產生成本增高，或機械性強度降低等不良情形。

進而，難燃性樹脂組合物中，除上述難燃劑以外，為改善射出成形性、耐衝擊性、外觀、耐熱性、耐候性、剛性等，亦可添加例如氧化防止劑(苯酚系、磷系、硫系)、帶電防止劑、紫外線吸收劑、光線安定化劑、可塑劑、相溶化劑、著色劑(顏料、染料)、抗菌劑、水解防止劑、表面處理劑等。

並且，以上說明之難燃性樹脂組合物可將難燃劑、被難燃樹脂、以及其他添加劑等藉由例如滾筒、帶型攪拌器、攪拌器、壓出機、混練擠壓機等混煉裝置大致均一地分散後，藉由射出成形、射出壓縮成形、壓出成形、吹出成形、真空成形、加壓成形、發泡成形、超臨界成形等成形法成形為特定形狀，以此狀態獲得。

並且，由難燃性樹脂組合物所成之成形品可作為例如家電製品、汽車、資訊機器、辦公機器、電話機、文具、傢具、纖維等各種製品之賦予難燃性的筐體或零件材，用於各種領域種。

繼而，就用以證明上述本發明之實施例、以及用以對實施例加以比較的比較例加以說明。

首先，作為實施例以及比較例中所含有之難燃劑，製作實施樣本以及比較樣本。

〈實施樣本10〉

於製作實施樣本10時，首先作為芳香族聚合物，將苯乙烯均聚物(重量平均分子量：28萬) 2.6 g投入注入有1,2-二氯乙烷23.4 g之圓底燒瓶中溶解，調製聚合物溶液。繼而，將96%硫酸0.25 g與乙酸酐0.3 g之混合液以10分鐘滴液至聚合物溶液中，滴加後熟成4小時，藉此對芳香族聚合物實施磺化處理。繼而，於沸騰之純水中注入反應液，去除溶劑分，將所獲得之固體以溫純水清洗3次後，實施減壓乾燥，獲得乾燥之固體。

此時，對所獲得之固體藉由燃燒燒瓶法實施元素分析發現，根據所獲得之難燃劑中所含有之硫成分，磺酸基導入率為8莫耳%。

繼而，藉由氫氧化鉀中和乾燥之固體後，再次乾燥，藉此製作難燃劑。即，作為難燃劑，可獲得導入有磺酸基之芳香族聚合物。

〈實施樣本11〉

於製作實施樣本11時，首先作為芳香族聚合物，粉碎使用過之風扇的扇葉，將成為83網格粉末狀之丙烯腈-苯乙烯共聚合樹脂(丙烯腈單位：44莫耳%、苯乙烯單位：56莫耳%) 3 g投入圓底燒瓶內，就此攪拌，並以此狀態將自發煙硫酸4 g產生之 SO_3 氣體於室溫下吹入

4小時，從而對芳香族聚合物實施磺化處理。繼而，藉由於燒瓶中送入空氣，而自圓底燒瓶去除殘留 SO_3 氣體，將固體水洗三次後加以乾燥。

此時，對所獲得之固體，藉由燃燒燒瓶法實施元素分析發現，磺酸基導入率為7.2莫耳%。

繼而，藉由氫氧化鉀中和乾燥之固體後，再次乾燥，藉此製作包含淡黃色固體之難燃劑。即，實施樣本11亦為導入有磺酸基之芳香族聚合物。

〈實施樣本12〉

於實施樣本12中，除作為芳香族聚合物，粉碎使用過之8 mm卡帶，使用83網格粉末狀之丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合樹脂(丙烯腈單位：38莫耳%、苯乙烯單位：50莫耳%、丁二烯單位：12莫耳%，黑色)，實施磺化處理的時間為10分鐘以外，以與上述實施樣本11相同之方式獲得難燃劑。即，實施樣本12亦為導入有磺酸基之芳香族聚合物。並且，將所獲得之難燃劑以與上述實施樣本10相同之方式，藉由燃燒燒瓶法實施元素分析發現，磺酸基導入率為0.10莫耳%。

〈實施樣本13〉

於實施樣本13中，除使用聚對苯二甲酸乙二醇酯作為芳香族聚合物以外，以與上述實施樣本11相同之方式，獲得包含白色固體之難燃劑。即，實施樣本13亦為導入有磺酸基之芳香族聚合物。並且，將所獲得之

難燃劑以與上述實施樣本10相同之方式，藉由燃燒燒瓶法實施元素分析發現，磺酸基導入率為0.12莫耳%。

〈實施樣本14〉

於實施樣本14中，除作為芳香族聚合物，粉碎工場排出之透明光碟，使用83網格粉末狀之聚碳酸酯以外，以與上述實施樣本11相同之方式，獲得由白色固體所成的難燃劑。即，實施樣本14亦為導入有磺酸基之芳香族聚合物。並且，將所獲得之難燃劑以與上述實施樣本10相同之方式，藉由燃燒燒瓶法實施元素分析發現，磺酸基導入率為2莫耳%。

〈實施樣本15〉

於實施樣本15中，除使用粉末狀聚(2,6-二甲基-p-苯醌)作為芳香族聚合物以外，以與上述實施樣本11相同之方式，獲得由茶色固體所成之難燃劑。即，實施樣本15亦為導入有磺酸基之芳香族聚合物。並且，將所獲得之難燃劑以與上述實施取樣10相同之方式，藉由燃燒燒瓶法實施元素分析發現，磺酸基導入率為7.5莫耳%。

〈比較樣本7〉

於製作比較樣本7時，首先，作為芳香族聚合物，將實施樣本10中所使用之苯乙烯均聚物2 g投入注入有1,2-二氯乙烷18 g之圓底燒瓶中並溶解，調製聚合物溶液。繼而，將1,2-二氯乙烷15 g、磷酸三乙酯0.6 g、以

及發煙硫酸 2.3 g 之混合液滴加至聚合物溶液中 1.5 小時，滴加後熟成 2 小時，藉此對芳香族聚合物實施磺化處理。繼而，取出析出物，溶解於甲醇後，藉由二乙醚再次沉澱後，乾燥沉澱物，獲得固體。

此時，對所獲得之固體，以與上述實施樣本 10 相同之方式，藉由燃燒燒瓶法實施元素分析發現，難燃劑中所含有之磺酸基導入率為 65 莫耳%。

繼而，藉由氫氧化鉀中和乾燥之固體後，再次乾燥，藉此製作由白色固體所成之難燃劑。即，作為難燃劑，可獲得導入有磺酸基 65% 之芳香族聚合物。

〈比較樣本 8〉

於比較樣本 8 中，使用聚苯乙烯磺酸鈉(重量平均分子量：1.8 萬)作為難燃劑。並且，將該難燃劑以與上述實施樣本 10 相同之方式，藉由燃燒燒瓶法實施元素分析發現，磺酸基導入率為 99 莫耳%。

〈比較樣本 9〉

於比較樣本 9 中，除使用 90 重量%濃硫酸作為磺化處理中所使用之磺化劑，且於 80℃ 氣體環境下實施磺化處理 1 小時以外，以與上述實施樣本 12 相同之方式，獲得由黑色固體所成的難燃劑。並且，將所獲得之難燃劑以與上述實施樣本 10 相同之方式，藉由燃燒燒瓶法實施元素分析發現，磺酸基導入率為 36 莫耳%。作為難燃劑，可獲得導入有磺酸基 36 莫耳%之芳香族聚合物。

繼而，將以上獲得之實施樣本10～15以及比較樣本7～9，即難燃劑含於特定被難燃樹脂中，製作實施例以及比較例。

〈實施例17〉

於實施例17中，混合作為被難燃樹脂之聚碳酸酯樹脂(雙酚A型)(以下，記作PC)99.8重量份、作為難燃劑之實施樣本10為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之聚四氟乙烯(小纖維形成性)(以下，記作PTFE)為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體，將該難燃性樹脂前驅體供給至壓出機，以特定溫度混煉，顆粒化之後，將該顆粒投入射出成形機，以特定溫度射出形成，形成厚度為1.5 mm之由難燃性樹脂組合物所成的短冊狀試驗片。

〈實施例18〉

於實施例18中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.85重量份、作為難燃劑之實施樣本11為0.05重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例19〉

於實施例19中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.85重量份、作為難燃劑之實施樣本14為0.05重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂

前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例20〉

於實施例20中，除混合作為被難燃樹脂之PC為83.8重量份以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合樹脂(丙烯腈/聚丁二烯/苯乙烯=24/20/56：重量比)(以下，記作ABS樹脂)為15重量份、作為難燃劑之實施樣本12為0.5重量份、作為其他難燃劑即矽系難燃劑之聚甲基苯基矽氧烷(以下，記作SI)為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例21〉

於實施例21中，除混合作為被難燃樹脂之PC為89.5重量份以及橡膠變性聚苯乙烯(聚丁二烯/聚苯乙烯=10/90：重量比)(以下，記作HIPS樹脂)為10重量份、作為難燃劑之實施樣本11為0.1重量份、作為其他難燃劑之SI為0.2重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例22〉

於實施例22中，除混合作為被難燃樹脂之PC為89.4重量份以及丙烯腈-苯乙烯共聚合樹脂(丙烯腈/苯乙烯=25/75：重量比)(以下，記作AS樹脂)為10重量份、作

為難燃劑之實施樣本10為0.2重量份、作為其他難燃劑之SI為0.2重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例23〉

於實施例23中，除混合作為被難燃樹脂之PC為84重量份以及聚對苯二甲酸乙二醇酯(以下，記作PET)為15重量份、作為難燃劑之實施樣本13為0.3重量份、作為其他難燃劑之SI為0.4重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例24〉

於實施例24中，除混合作為被難燃樹脂之PC為49重量份以及聚乳酸(以下，記作PLA)為50重量份、作為難燃劑之實施樣本14為0.2重量份、作為其他難燃劑之SI為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈實施例25〉

於實施例25中，除混合作為被難燃樹脂之ABS為99重量份、作為難燃劑之實施樣本11為0.5重量份、作為其他難燃劑即SI為0.2重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與

上述實施例17相同之方式，形成短冊狀試驗片。

〈實施例26〉

於實施例26中，除混合作為被難燃樹脂之PET為99重量份、作為難燃劑之實施樣本13為0.5重量份、作為其他難燃劑即SI為0.2重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式，形成短冊狀試驗片。

〈實施例27〉

於實施例27中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.8重量份、作為難燃劑之實施樣本15為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例15〉

於比較例15中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.8重量份、作為難燃劑之比較樣本7為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例16〉

於比較例16中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.8重量份、作為難燃劑之比較樣本8為0.1重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前

驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例17〉

於比較例17中，除混合作為被難燃樹脂之PC為99.85重量份、作為難燃劑之比較樣本9為0.05重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.1重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例18〉

於比較例18中，除混合作為被難燃樹脂之PC為83.8重量份以及ABS樹脂為15重量份、作為難燃劑之比較樣本9為0.5重量份、作為其他難燃劑之SI為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例19〉

於比較例19中，除混合作為被難燃樹脂之PC為89.5重量份以及HIPS樹脂10重量份、作為難燃劑之比較樣本7為0.1重量份、作為其他難燃劑之SI為0.2重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例20〉

於比較例20中，除混合作為被難燃樹脂之PC為89.4重量份以及AS樹脂10重量份、作為難燃劑之比較樣本8為0.2重量份、作為其他難燃劑之SI為0.2重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.2重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例21〉

於比較例21中，除混合作為被難燃樹脂之PC為84重量份以及PET為15重量份、作為難燃劑之比較樣本9為0.3重量份、作為其他難燃劑之SI為0.4重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例22〉

於比較例22中，除混合作為被難燃樹脂之PC為49重量份以及PLA為50重量份、作為難燃劑之比較樣本7為0.2重量份、作為其他難燃劑之SI為0.5重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式形成短冊狀試驗片。

〈比較例23〉

於實施例23中，除混合作為被難燃樹脂之ABS為99重量份、作為難燃劑之比較樣本8為0.5重量份、作為其

他難燃劑即SI為0.2重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式，形成短冊狀試驗片。

〈比較例24〉

於實施例24中，除混合作為被難燃樹脂之PET為99重量份、作為難燃劑之比較樣本9為0.5重量份、作為其他難燃劑即SI為0.2重量份、以及作為滴落抑制劑之PTFE為0.3重量份，調製難燃性樹脂前驅體以外，以與上述實施例17相同之方式，形成短冊狀試驗片。

繼而，關於所獲得之各實施例以及各比較例，實施燃燒性試驗與外觀檢查。

此處之燃燒性試驗依據UL94 (Underwriters Laboratory Subject 94)之V-0、V-1、V-2規格，實施垂直燃燒試驗。具體的是，準備各實施例以及各比較例之試驗片各5個，對於大致垂直狀指示之短冊狀試驗片，自下側點火並保持10秒鐘，其後將火自短冊狀試驗片撤離。若火焰消失，則即刻再點火10秒鐘，之後撤火。此時，根據第一次與第二次接火結束後之有火焰燃燒持續時間、第二次接火結束後之有火焰燃燒持續時間以及無火焰燃燒持續時間之合計、共5個試驗片之有火焰燃燒時間合計、燃燒滴下物之有無加以判定。並且，V-0規格為第一次、第二次均於10秒以內結束有火焰燃燒，V-1、V-2規格為第一次、第二次均於

30秒以內結束有火焰燃燒。又，第二次有火焰燃燒持續時間與無火焰燃燒持續時間之合計，根據V-0規格為30秒以內，V-1以及V-2規格為60秒以內。進而，5個試驗片之有火焰燃燒時間之合計，根據V-0規格為50秒以內，V-1以及V-2規格為250秒以內。進而又，燃燒落下物僅於V-2規格中容許。即，UL燃燒試驗法(UL94)中，以V-0、V-1、V-2規格之順序，難燃性依次增高。

又，外觀檢查於80℃氣體環境下、濕度80%之恆溫恆濕槽內暴露各實施例以及各比較例之試驗片30天後，目視確認試驗片之外觀，無變色之情形以○表示，產生變色之情形以×表示。

以下，於表3表示就各實施例以及各比較例之燃燒性試驗與外觀檢查加以評價的結果。

[表 3]

	被難燃樹脂(重量%)					難燃劑		難燃劑(SI) (重量%)	滴落抑制劑 (重量%)	燃燒性試驗 (UL94)	高溫貯藏後 之外觀檢查
	PC	ABS	HIPS	AS	PET	PLA	種類	磺酸基導 入率(mol%)			
實施例17	99.8	-	-	-	-	-	實施sp10	8.0	0.1	V-0規格/合格	○
實施例18	99.85	-	-	-	-	-	實施sp11	7.2	0.05	V-0規格/合格	○
實施例19	99.85	-	-	-	-	-	實施sp14	0.1	0.05	V-0規格/合格	○
實施例20	83.8	15.0	-	-	-	-	實施sp12	0.12	0.5	V-0規格/合格	○
實施例21	89.5	-	10.0	-	-	-	實施sp11	2.0	0.1	V-0規格/合格	○
實施例22	89.4	-	-	10.0	-	-	實施sp10	7.5	0.2	V-0規格/合格	○
實施例23	84.0	-	-	-	15.0	-	實施sp13		0.3	V-0規格/合格	○
實施例24	49.0	-	-	-	-	50.0	實施sp14		0.2	V-1規格/合格	○
實施例25	-	99.0	-	-	-	-	實施sp11		0.5	V-2規格/合格	○
實施例26	-	-	-	-	99.0	-	實施sp13		0.5	V-2規格/合格	○
實施例27	99.8	-	-	-	-	-	實施sp15		0.1	V-0規格/合格	○
比較例15	99.8	-	-	-	-	-	比較sp17	65	0.1	V-0規格/不合格	○
比較例16	99.8	-	-	-	-	-	比較sp18	99	0.1	V-1規格/不合格	○
比較例17	99.85	-	-	-	-	-	比較sp19	36	0.05	V-1規格/不合格	×
比較例18	83.8	15.0	-	-	-	-	比較sp9		0.5	V-1規格/不合格	×
比較例19	89.5	-	10.0	-	-	-	比較sp7		0.1	V-0規格/不合格	○
比較例20	89.4	-	-	10.0	-	-	比較sp8		0.2	V-2規格/不合格	○
比較例21	84.0	-	-	-	15.0	-	比較sp9		0.3	V-1規格/不合格	×
比較例22	49.0	-	-	-	-	50.0	比較sp7		0.2	V-1規格/不合格	○
比較例23	-	99.0	-	-	-	-	比較sp8		0.5	V-2規格/不合格	○
比較例24	-	-	-	-	99.0	-	比較sp9		0.5	V-2規格/不合格	×

根據表3所示之評價結果可知，含有於磺酸基相對於芳香族聚合物之導入率為0.1莫耳%～8莫耳%之範圍內之難燃劑之實施例17～實施例19、以及實施例27與含有於磺酸基相對於芳香族聚合物之導入率為36莫耳%～95莫耳%之範圍內之難燃劑的比較例15～比較例17相比，難燃性得以提高。

於比較例15～比較例17中，產生有易燃者與難燃者，其結果是，僅可獲得難燃性劣於實施例17～實施例19、以及實施例27者。

又，根據表3所示之評價結果可知，於含有比較樣本9作為難燃劑之比較例17、18、21、24中，暴露於高溫高濕下，會於難燃性樹脂組合物中產生微小吸濕物的斑點，造成外觀不良。

於比較例17、18、21、24中，於使用水分為90重量%之濃硫酸作為磺化劑的比較樣本9中，除磺酸基以外，亦會導入易吸收水分之醃胺基或羧基等，因使用含有此種醃胺基或羧基等之比較樣本9作為難燃劑，故而易吸收水分。

進而，根據表3所示之評價結果可知，實施例20～實施例27與比較例18～比較例24相比，難燃性得以提高。

於實施例20～實施例27中，藉由使用芳香族聚合物中所含有之磺酸基之導入率降低的難燃劑，難燃劑與被難燃樹脂之相溶性得以提高，藉此可成為適當賦予有難燃性之難燃性樹脂組合物。

又，根據表3所示之評價結果可知，各實施例藉由添加少

量難燃劑至被難燃樹脂中，從而可有效地賦予難燃性。

根據以上情形可知，於製作難燃性樹脂組合物時，使用於0.1莫耳%～8莫耳%之範圍內導入有磺酸基之芳香族聚合物作為難燃劑，該情形於獲得可適當賦予難燃性，即使長期保存亦不會產生外觀不良的優良難燃性樹脂組合物方面非常重要。

再者，本發明並非僅限於參照圖式加以說明之上述實施例，業者應清楚，於不脫離隨附申請專利範圍及其主旨的範圍內，可作各種變更、置換或其同等操作。

五、中文發明摘要：

本發明係一種難燃性樹脂組合物，其藉由於被難燃樹脂中含有丙烯腈-苯乙烯系聚合物可實現難燃化，上述丙烯腈-苯乙烯系聚合物藉由水分未滿3重量%之磺化劑實施磺化處理，導入有磺酸基以及/或磺酸鹽基。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種難燃劑，係含於樹脂組合物中而對該樹脂組合物賦予難燃性者，其特徵在於：

具有至少含有丙烯腈、苯乙烯、磺酸基以及/或磺酸鹽基之丙烯腈-苯乙烯系聚合物，且上述磺酸基以及/或磺酸鹽基之硫成分含量為0.001重量%~16重量%之範圍。

2. 如請求項1之難燃劑，其中上述丙烯腈-苯乙烯系聚合物係以特定目的而製造以及/或使用之樹脂回收物。

3. 一種難燃性樹脂組合物，係於樹脂組合物中含有難燃劑而賦予難燃性者，其特徵在於：

上述難燃劑具有至少含有丙烯腈、苯乙烯、磺酸基以及/或磺酸鹽基之丙烯腈-苯乙烯系聚合物，且上述磺酸基以及/或磺酸鹽基之硫成分為0.001重量%~16重量%之範圍。

4. 如請求項3之難燃性樹脂組合物，其中上述樹脂組合物含有3重量%以上之聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚苯醚、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚砜、熱可塑性彈性體、聚丁二烯、聚異戊二烯、丙烯腈-丁二烯橡膠、尼龍中之任一種以上。

5. 如請求項3之難燃性樹脂組合物，其中上述樹脂組合物以及/或上述丙烯腈-苯乙烯系聚合物係以特定目的而製造以及/或使用之樹脂回收物。

6. 如請求項3之難燃性樹脂組合物，其中含有氟烯烴樹脂作

為滴落抑制劑。

7. 一種難燃劑之製造方法，該難燃劑係含於樹脂組合物中而對該樹脂組合物賦予難燃性者；其特徵在於：

藉由水分未滿3重量%之磺化劑對至少含有丙烯腈與苯乙烯的丙烯腈-苯乙烯系聚合物實施磺化處理，藉此於上述丙烯腈-苯乙烯系聚合物中導入磺酸基以及/或磺酸鹽基。

8. 如請求項7之難燃劑之製造方法，其中使用無水硫酸、發煙硫酸、氯磺酸、聚烷苯磺酸中之任一種以上作為上述磺化劑。

9. 如請求項7之難燃劑之製造方法，其中使用以特定目的而製造以及/或使用之樹脂回收物作為上述丙烯腈-苯乙烯系聚合物。

10. 一種難燃劑之製造方法，該難燃劑係含於樹脂組合物中而對該樹脂組合物賦予難燃性者；其特徵在於：

使至少含有丙烯腈與苯乙烯之粉末狀丙烯腈-苯乙烯系聚合物與 SO_3 氣體反應，實施磺化處理，藉此於上述丙烯腈-苯乙烯系聚合物中導入磺酸基以及/或磺酸鹽基。

11. 一種難燃劑，係含於樹脂組合物中而對該樹脂組合物賦予難燃性者，其特徵在於：

於芳香族聚合物中導入有磺酸基以及/或磺酸鹽基，上述芳香族聚合物含有1莫耳%~100莫耳%之範圍內之具有芳香族骨架的單體單位，且重量平均分子量為25000~10000000之範圍，

上述磺酸基以及/或磺酸鹽基之硫成分為0.001重量%～20重量%之範圍。

12. 如請求項11之難燃劑，其中上述芳香族聚合物於側鏈具有芳香族骨架，且至少含有聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(高抗衝聚苯乙烯)、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯樹脂、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-乙烯丙烯橡膠-苯乙烯共聚物、丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯樹脂中之任一種或複數種。
13. 如請求項11之難燃劑，其中上述芳香族聚合物於主鏈具有芳香族骨架，且至少含有聚碳酸酯、聚苯醚、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚砜中之任一種或複數種。
14. 如請求項11之難燃劑，其中上述芳香族聚合物係以特定目的而製造以及/或使用之樹脂回收物。
15. 一種難燃性樹脂組合物，係於樹脂組合物中含有難燃劑而賦予有難燃性者，其特徵在於：上述難燃劑係於芳香族聚合物中導入磺酸基以及/或磺酸鹽基，上述芳香族聚合物含有1莫耳%～100莫耳%之範圍之具有芳香族骨架的單體單位，且重量平均分子量為25000～10000000之範圍，

上述磺酸基以及/或磺酸鹽基之硫成分為0.001重量%～20重量%之範圍。

16. 如請求項15之難燃性樹脂組合物，其中上述難燃劑以

0.001重量%~30重量%之範圍含於該難燃性樹脂組合物中。

17. 如請求項15之難燃性樹脂組合物，其中上述芳香族聚合物於側鏈具有芳香族骨架，且至少含有聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(高抗衝聚苯乙烯)、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯樹脂、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-乙烯丙烯橡膠-苯乙烯共聚物、丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯樹脂中之任一種或複數種。
18. 如請求項15之難燃性樹脂組合物，其中上述芳香族聚合物於主鏈具有芳香族骨架，且至少含有聚碳酸酯、聚苯醚、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚砜中之任一種或複數種。
19. 如請求項15之難燃性樹脂組合物，其中上述樹脂組合物含有5重量%以上之聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚苯醚、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚砜、熱可塑性彈性體、聚丁二烯、聚異戊二烯、丙烯腈-丁二烯橡膠、尼龍中之任一種以上。
20. 如請求項15之難燃性樹脂組合物，其中上述樹脂組合物以及/或上述芳香族聚合物係以特定目的而製造以及/或使用之樹脂回收物。
21. 如請求項15之難燃性樹脂組合物，其中含有氟烯烴樹脂作為滴落抑制劑。

22. 一種難燃劑，係含於樹脂組合物中而對該樹脂組合物賦予難燃性者，其特徵在於：

具有芳香族聚合物，且於該芳香族聚合物中，以0.1莫耳%～8.0莫耳%之範圍導入有磺酸基以及/或磺酸鹽基，上述芳香族聚合物含有1莫耳%～100莫耳%之範圍之具有芳香族骨架的單體單位。

23. 如請求項22之難燃劑，其中上述芳香族聚合物係於側鏈具有芳香族骨架，且至少含有聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(高抗衝聚苯乙烯)、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯樹脂、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-乙烯丙烯橡膠-苯乙烯共聚物、丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯樹脂中之任一種或複數種。

24. 如請求項23之難燃劑，其中上述芳香族聚合物之重量平均分子量為10000～10000000。

25. 如請求項22之難燃劑，其中上述芳香族聚合物係於主鏈具有芳香族骨架，且至少含有聚碳酸酯、聚苯醚、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚砜中之任一種或複數種。

26. 如請求項22之難燃劑，其中上述芳香族聚合物係以特定目的而製造以及/或使用之樹脂回收物。

27. 一種難燃性樹脂組合物，係於樹脂組合物中含有難燃劑而賦予有難燃性者，其特徵在於：

上述難燃劑具有芳香族聚合物，且於該芳香族聚合物

中，以0.1莫耳%~8.0莫耳%之範圍導入有磺酸基以及/或磺酸鹽基，上述芳香族聚合物含有1莫耳%~100莫耳%之範圍之具有芳香族骨架的單體單位。

28. 如請求項27之難燃性樹脂組合物，其中上述芳香族聚合物於側鏈具有芳香族骨架，且至少含有聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(高抗衝聚苯乙烯)、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯樹脂、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-乙烯丙烯橡膠-苯乙烯共聚物、丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯樹脂中之任一種或複數種。
29. 如請求項28之難燃性樹脂組合物，其中上述芳香族聚合物之重量平均分子量為10000~10000000。
30. 如請求項27之難燃性樹脂組合物，其中上述芳香族聚合物於主鏈具有芳香族骨架，且至少含有聚碳酸酯、聚苯醚、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚砜中之任一種或複數種。
31. 如請求項27之難燃性樹脂組合物，其中上述樹脂組合物含有5重量%以上之聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚苯醚、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚砜、熱可塑性彈性體、聚丁二烯、聚異戊二烯、丙烯腈-丁二烯橡膠、尼龍中之任一種以上。
32. 如請求項27之難燃性樹脂組合物，其中上述樹脂組合物以及/或上述芳香族聚合物係以特定目的而製造以及/或

使用之樹脂回收物。

33. 如請求項27之難燃性樹脂組合物，其中含有氟烯烴樹脂
作為滴落抑制劑。