(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2007-2004
(P2007-2004A)
(43)公開日　平成19年1月11日(2007.1.11)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08L 23/02	(2006.01)	C08L 23/02		4J002
C08K 5/41	(2006.01)	C08K 5/41		

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 16 頁）

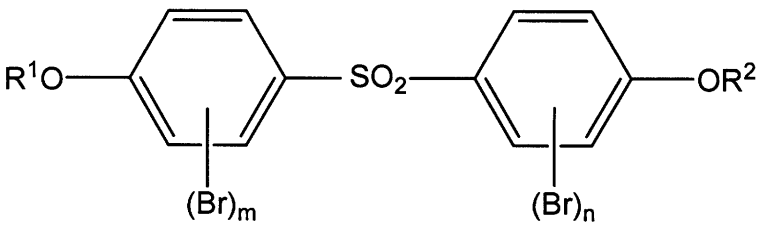
(21)出願番号　特願2005-180533 (P2005-180533)
(22)出願日　平成17年6月21日 (2005.6.21)

(71)出願人　000157717
丸菱油化工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜１丁目２番６号
新ダイビル２階
(74)代理人　100065215
弁理士　三枝　英二
(74)代理人　100076510
弁理士　掛樋　悠路
(74)代理人　100105821
弁理士　藤井　淳
(72)発明者　今川　昌裕
大阪府泉大津市臨海町２丁目１１番　丸菱油化工業株式会社研究部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】臭素系難燃剤及びこれを含む難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物

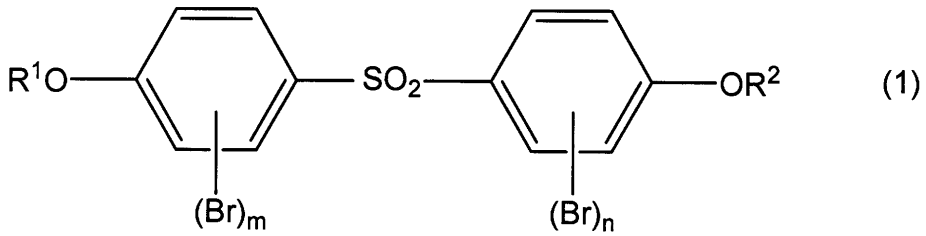
(57)【要約】
【課題】十分な難燃性能を有するとともに、ポリオレフィン系樹脂と混練後にブルーミングが生じ難い、臭素化ビスフェノールＳ誘導体を含む臭素系難燃剤を提供する。
【解決手段】臭素系難燃剤であって、下記一般式（１）
【化１】



(1)

〔式中、R^1及びR^2は、同一又は異なって、水素又は置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基を示す。ｍ及びｎは、同一又は異なって、０～２の整数を示す。〕で示されるビスフェノールＳ誘導体から選択される、ｍ＋ｎが４である誘導体とｍ＋ｎが０～３である誘導体とを、順に重量比で表して、９０：１０～６０：４０の割合で含有することを特徴とする臭素系難燃剤。
【選択図】なし

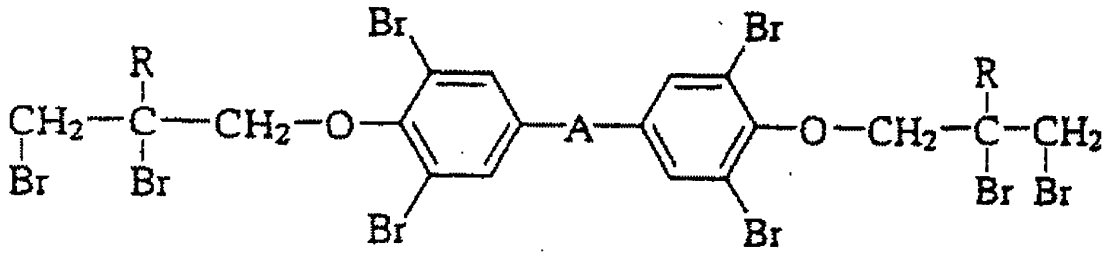
【特許請求の範囲】
【請求項１】
臭素系難燃剤であって、下記一般式（１）
【化１】



(1)

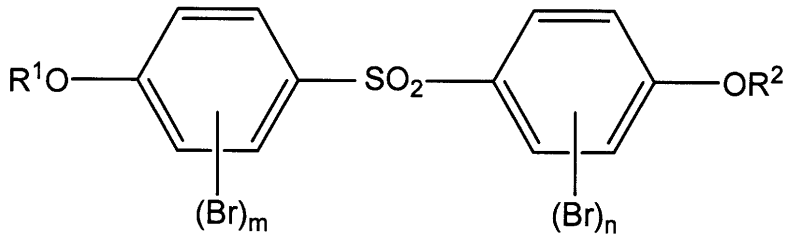
〔式中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、同一又は異なって、水素又は置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基を示す。ｍ及びｎは、同一又は異なって、０～２の整数を示す。〕で示されるビスフェノールＳ誘導体から選択される、ｍ＋ｎが４である誘導体とｍ＋ｎが０～３である誘導体とを、順に重量比で表して、９０：１０～６０：４０の割合で含有することを特徴とする臭素系難燃剤。
【請求項２】
Ｒ[1]及びＲ[2]が、同一又は異なって、臭素置換プロピル基である、請求項１に記載の臭素系難燃剤。
【請求項３】
Ｒ[1]及びＲ[2]が、同一又は異なって、２，３－ジブロモプロピル基又は２－ヒドロキシ－３－ブロモプロピル基である、請求項１に記載の臭素系難燃剤。
【請求項４】
請求項１～３のいずれかに記載の臭素系難燃剤及びポリオレフィン系樹脂を含有する、難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。
【請求項５】
ポリオレフィン系樹脂が、ポリプロピレンである、請求項４に記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。
【請求項６】
ポリオレフィン系樹脂１００重量部に対して、臭素系難燃剤１～５０重量部を含有する、請求項４又は５に記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。
【請求項７】
ポリオレフィン系樹脂１００重量部に対して、難燃助剤１～３０重量部を更に含有する、請求項６に記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。
【請求項８】
難燃助剤が、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、三酸化硼素及び硼酸亜鉛からなる群から選択される少なくとも１種である、請求項７に記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、臭素系難燃剤及びこれを含む難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、ポリオレフィン系樹脂の難燃剤として、臭素化合物とアンチモン化合物とを含む難燃剤が知られている。臭素化合物としては、例えば、臭素化ビスフェノールＳ誘導体が難燃性の高いものとして知られている。
【０００３】
例えば、特許文献１には、（Ａ）ポリオレフィン系樹脂７０～９８重量％、及び（Ｂ）

臭素含有難燃剤２～３０重量％の比率を有する難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物であり、前記臭素含有難燃剤が、重量基準で、
（Ｂ１）下記式：
【０００４】
【化１】



（式中、Ｒは水素又はメチル、Ａは－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－又は－ＣＨ$_2$－）で示される臭素化ビスフェノールエーテル誘導体３４～９５％、
（Ｂ２）４０％以上の臭素含量を有するハロゲン化脂環族炭化水素５～５０％、及び
（Ｂ３）２，４，６－トリス（モノ－，ジもしくはトリブロモフェノキシ）トリアジン０～３３％を合計して１００％となる割合で含んでいる組成物が開示されている。また、特許文献１には、臭素含有難燃剤とともに、難燃助剤として三酸化アンチモンを併用しても良いことが記載されている（特許文献１［特許請求の範囲］）。
【０００５】
他方、臭素化ビスフェノールＳ誘導体を含む臭素系難燃剤は、ポリオレフィン系樹脂と混練して難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物を調製中及び調製後（成形後も含む）に樹脂表面から難燃剤がブルーミングし易いという欠点がある。特に成形体の表面から難燃剤がブルーミングした場合には、外観不良の問題が生じる。
【０００６】
以上より、十分な難燃性能を有するとともに、ポリオレフィン系樹脂と混練後にブルーミングが生じ難い、臭素化ビスフェノールＳ誘導体を含む臭素系難燃剤の開発が望まれている。
【特許文献１】特開２００４－９９７８０号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明は、十分な難燃性能を有するとともに、ポリオレフィン系樹脂と混練後にブルーミングが生じ難い、臭素化ビスフェノールＳ誘導体を含む臭素系難燃剤を提供することを主な目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、２種類のビスフェノールＳ誘導体を特定の割合で併用することにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００９】
即ち、本発明は、下記の臭素系難燃剤及びこれを含む難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。
【００１０】
１．臭素系難燃剤であって、下記一般式（１）
【００１１】

【化２】



(1)

〔式中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、同一又は異なって、水素又は置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基を示す。ｍ及びｎは、同一又は異なって、０～２の整数を示す。〕で示されるビスフェノールＳ誘導体から選択される、ｍ＋ｎが４である誘導体とｍ＋ｎが０～３である誘導体とを、順に重量比で表して、９０：１０～６０：４０の割合で含有することを特徴とする臭素系難燃剤。

【００１２】

２．Ｒ[1]及びＲ[2]が、同一又は異なって、臭素置換プロピル基である、上記項１に記載の臭素系難燃剤。

【００１３】

３．Ｒ[1]及びＲ[2]が、同一又は異なって、２，３－ジブロモプロピル基又は２－ヒドロキシ－３－ブロモプロピル基である、上記項１に記載の臭素系難燃剤。

【００１４】

４．上記項１～３のいずれかに記載の臭素系難燃剤及びポリオレフィン系樹脂を含有する、難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【００１５】

５．ポリオレフィン系樹脂が、ポリプロピレンである、上記項４に記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【００１６】

６．ポリオレフィン系樹脂１００重量部に対して、臭素系難燃剤１～５０重量部を含有する、上記項４又は５に記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【００１７】

７．ポリオレフィン系樹脂１００重量部に対して、難燃助剤１～３０重量部を更に含有する、上記項６に記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【００１８】

８．難燃助剤が、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、三酸化硼素及び硼酸亜鉛からなる群から選択される少なくとも１種である、上記項７に記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

以下、本発明の臭素系難燃剤及び難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物について説明する。

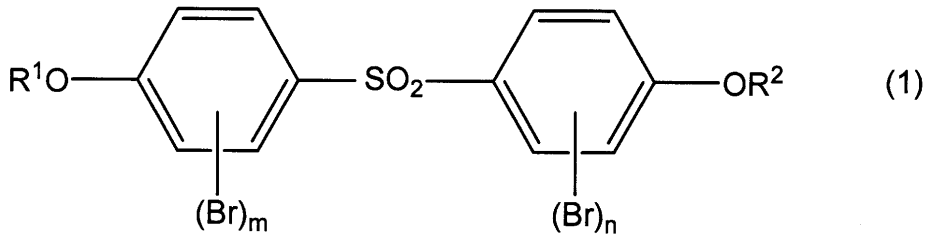
【００１９】

１．臭素系難燃剤

本発明の臭素系難燃剤は、下記一般式（１）

【００２０】

【化３】



(1)

〔式中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、同一又は異なって、水素又は置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基を示す。ｍ及びｎは、同一又は異なって、０～２の整数を示す。〕で示されるビスフェノールＳ誘導体から選択される、ｍ＋ｎが４である誘導体とｍ＋ｎが０～３である誘導体とを、順に重量比で表して、９０：１０～６０：４０の割合で含有することを特徴とする。

【００２１】

本発明の臭素系難燃剤は、上記ビスフェノールＳ誘導体のうち、特にｍ＋ｎが４である誘導体（即ち、フェニル基に置換している臭素総数が４であるもの。以下「テトラ体」と称する。）とｍ＋ｎが０～３である誘導体（即ち、フェニル基に置換している臭素総数が０～３であるもの。以下「非テトラ体」と称する。）とを、順に重量比で表して、特定の９０：１０～６０：４０の割合で含有することにより、十分な難燃性能を発揮すると共に、ポリオレフィン系樹脂と混練後はブルーミングの発生が抑制されている。

【００２２】

上記一般式（１）において、Ｒ[1]及びＲ[2]は、同一又は異なって、水素又は置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基を示す。置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基としては限定的ではないが、臭素置換プロピル基が好ましい。なお、臭素置換プロピル基は、置換基の少なくとも１つが臭素であればよく、全ての置換基が臭素であるものに限定されない。このような臭素置換プロピル基としては、特に２，３－ジブロモプロピル基又は２－ヒドロキシ－３－ブロモプロピル基が好ましい。

【００２３】

上記一般式（１）において、ｍ及びｎは、同一又は異なって、０～２の整数を示す。このうち、ｍ＋ｎが４（テトラ体）の場合には、各フェニル基に２つずつ（総数４）の臭素原子が置換している。図１にテトラ体の好適な具体例を示す。

【００２４】

また、ｍ＋ｎが０～３（非テトラ体）の場合には、フェニル基に置換している臭素原子総数は３以下である。非テトラ体は、具体的には、ｍ＋ｎが３の「トリ体」、ｍ＋ｎが２の「ジ体」、ｍ＋ｎが１の「モノ体」及びｍ＋ｎが０の「ゼロ体」に分類される。トリ体、ジ体、モノ体及びゼロ体の具体例を順に図２～５に示す。

【００２５】

本発明の臭素系難燃剤は、当該テトラ体と非テトラ体とを、順に９０：１０～６０：４０の割合で含有する。かかる範囲内であれば含有割合は限定されないが、９０：１０～７０：３０程度がより好ましい。テトラ体の割合が９０重量％を超える場合には、ポリオレフィン系樹脂と混練後にブルーミングの発生を十分に抑制できないおそれがある。テトラ体の割合が６０重量％未満の場合には、難燃性能が十分に発揮できないおそれがある。

【００２６】

本発明の臭素系難燃剤は、難燃助剤を更に含んでもよい。難燃助剤としては、臭素置換ビスフェノールＳ誘導体以外の構造を有するものを使用し、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、三酸化硼素及び硼酸亜鉛からなる群から選択される少なくとも１種が好適である。これらの難燃助剤を更に含有する場合には、より良好な難燃性能を発揮する。上記の中でも、三酸化アンチモン及び五酸化アンチモンの少なくとも１種が好適である。なお、難燃助剤を用いる場合には、常に臭素系難燃剤に含めておく必要はなく、後記す

るポリオレフィン系樹脂との混練の際に、臭素系難燃剤とは別に、添加剤として樹脂に添加してもよい。難燃助剤の量については、ポリオレフィン系樹脂に対する量として規定するため後記する。

【００２７】

本発明の臭素系難燃剤で用いるビスフェノールＳ誘導体（テトラ体と非テトラ体とを特定割合で含有するものであって、下記説明では「目的物」と称する。）の製造方法は特に限定されないが、例えば、下記（１）又は（２）の製造方法により好適に製造できる。

【００２８】

製造方法（１）の手順は、次の通りである。先ず、ビスフェノールＳと臭素とを反応槽内で混合し、ビスフェノールＳのフェニル基に対して臭素置換を行う。ここで、混合する臭素量を調整することにより、目的物におけるテトラ体と非テトラ体との割合を所望の範囲内（９０：１０～６０：４０）に調整できる。

【００２９】

次いで、反応槽に水酸化ナトリウムを加える。これにより、置換反応により生じた臭化水素を中和するとともに、臭素置換ビスフェノールＳの水酸基はナトリウム塩に変わる。

【００３０】

次いで、炭素数１～６の低級アルコールとアリルハライドを加えて脱ハロゲン化水素反応を起こすことにより、臭素置換ビスフェノールＳのジアリルエーテルを得る。

【００３１】

次いで、反応槽内の不要成分を除去後、反応槽にジアリルエーテルの不活性良溶媒を加えてジアリルエーテルを溶解し、臭素を加えてアリル基の二重結合に臭素を付加する。

【００３２】

最後に、溶媒を減圧留去することにより、所望の割合でテトラ体と非テトラ体との混合物である目的物を得る。

【００３３】

製造方法（２）は、テトラ体と非テトラ体とを別々に調製後、両者を所望の割合で混合することにより、所望の目的物を得るものであり、その手順は次の通りである。

【００３４】

先ず、純度が９５％以上のビス（３，５－ジブロモ－４－ヒドロキシフェニル）スルホン（ＴＢＳ）を出発原料とし、臭素置換反応を除いて、上記（１）と同様の手順でジアリルエーテルを得た後、臭素付加反応を行うことによってテトラ体を得る。

【００３５】

次いで、上記（１）の手順を利用して、（臭素混合量を調整して）非テトラ体を高濃度に含む（実質的に非テトラ体のみ）反応生成物を得る。

【００３６】

最後に、溶融混合又は粉体混合によって、上記テトラ体と非テトラ体とを、両者の割合が９０：１０～６０：４０の範囲になるように混合し、所望の目的物を得る。

【００３７】

上記（１）及び（２）のいずれの製造方法においても、各種反応条件、試薬量等は、常法に従って適宜設定できる。

【００３８】

２．難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物

本発明の難燃剤は、各種の樹脂に対する難燃剤として用いることができる。とりわけ、ポリオレフィン系樹脂の難燃剤として好適に使用できる。即ち、ポリオレフィン系樹脂用難燃剤として好適である。これとポリオレフィン系樹脂を混練することにより、本発明の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物（以下「樹脂組成物」と略記する）が得られる。

【００３９】

ポリオレフィン系樹脂としては限定的ではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィン類の単独重合体又は共重合体が挙げられる。詳細には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸エチル共重合

体、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－メタクリル酸メチル共重合体、エチレン－α－オレフィン共重合体、エチレン－プロピレン共重合体、プロピレン－ブテン共重合体等が挙げられる。これらの樹脂は、単独又は２種以上を混合して使用できる。これらの樹脂の中でも、特にポリプロピレンが好適である。

【００４０】

樹脂組成物における難燃剤の含有量は限定的ではないが、樹脂１００重量部に対して１～５０重量部程度が好ましく、２～４０重量部程度がより好ましく、３～１５重量部程度が最も好ましい。１重量部未満の配合量では実用的な難燃性能が得られず、５０重量部を超える場合には、樹脂組成物の機械的な物性の低下や加工性の低下、熱安定性の低下又はブルーミングの発生という不都合を生じるばかりでなく、配合量に応じた難燃性能の上昇が見られないという不経済な問題も生じる。

【００４１】

樹脂組成物に難燃助剤を含有する場合には、樹脂１００重量部に対して１～３０重量部程度が好ましく、２～１０重量部がより好ましく、３～７重量部が最も好ましい。３０重量部を超える場合には、難燃性能の一層の向上が見られないばかりか、難燃性能が低下する場合もあり、また難燃性樹脂組成物の機械的物性が低下するため好ましくない。前記の通り、難燃助剤は、本発明の臭素系難燃剤に含まれていてもよく、難燃剤とは別の添加剤として樹脂組成物に含めてもよい。

【００４２】

樹脂組成物の調製方法は特に限定されない。例えば、所定量の樹脂及び難燃剤を、ヘンシェルミキサー、タンブラー型ミキサー、ローター型ミキサー等の混合機で事前混合後、樹脂の溶融温度にまで加熱した混練機に供給することにより、樹脂組成物ペレットが得られる。なお、樹脂及び難燃剤は、事前混合せずに、別々に定量フィーダーにより混練機に供給してもよい。また、難燃剤の各成分（例えば、難燃助剤を含む場合における臭素化ビスフェノールＳ誘導体及び難燃助剤）及び樹脂を別々に定量フィーダーにより混練機に供給してもよい。

【００４３】

当該樹脂組成物ペレットは、加熱圧縮成形機、射出成型機等で成形することにより、樹脂成形体（難燃性樹脂製品）となる。成形条件は特に限定されず、ペレットの種類に応じて適宜設定できる。

【００４４】

樹脂組成物は、必要に応じて、耐候安定剤、酸化防止剤、防曇剤、帯電防止剤、抗菌剤、耐衝撃剤、発泡剤、炭素繊維、ステンレス繊維、導電性フィラー、核剤、架橋剤、着色剤、カーボンブラック、滑剤等の添加剤；タルク、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、硫酸バリウム、ガラス繊維等の充填材；を含んでもよい。これらの添加剤・充填材の含有量は、最終製品（難燃性樹脂製品）の特性に応じて適宜設定できる。

【００４５】

樹脂組成物から得られる成形体としては、例えば、洗濯機、冷蔵庫、食器乾燥機、炊飯器、扇風機、テレビ、パソコン、ステレオ、電子レンジ、暖房便器、アイロン等の部品及びカバー；携帯電話、パソコン、プリンター、ファクシミリ等の電子機器回路基盤；エアコン、ストーブ、コンロ、ファンヒーター、給湯器等の部品及びカバー；建築材料、自動車、船舶、航空機等の部品及び内装材；などが挙げられる。

【発明の効果】

【００４６】

本発明の臭素系難燃剤は、特にｍ＋ｎが４である誘導体（テトラ体）とｍ＋ｎが０～３である誘導体（非テトラ体）とを、順に重量比で表して、９０：１０～６０：４０の割合で含有することにより、十分な難燃性能を発揮するとともに、ポリオレフィン系樹脂と混練後はブルーミングの発生が抑制されている。

【図面の簡単な説明】

【００４７】

【図１】ｍ＋ｎ＝４である臭素系難燃剤（テトラ体）の具体例である。
【図２】ｍ＋ｎ＝３である臭素系難燃剤（トリ体）の具体例である。
【図３】ｍ＋ｎ＝２である臭素系難燃剤（ジ体）の具体例である。
【図４】ｍ＋ｎ＝１である臭素系難燃剤（モノ体）の具体例である。
【図５】ｍ＋ｎ＝０である臭素系難燃剤（ゼロ体）の具体例である。
【発明を実施するための最良の形態】
【００４８】
以下に製造例、実施例、比較例及び参考例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発明は実施例の記載に限定されない。
【００４９】
なお、製造例では、フェニル基に置換されている臭素原子総数、及びテトラ体：非テトラ体の重量比については、ＬＣ／ＭＳ／ＭＳ^{n}（サーモエレクトロン社製、ＬＣＱ－ＤＥＣＡ　ＸＰ）を使用して同定した。
【００５０】
≪臭素系難燃剤の製造≫
製造例１（実施品）
撹拌装置、コンデンサー、温度計、滴下ロート及び加熱冷却装置を備えたガラス製の反応容器を用意した。
【００５１】
反応容器に、水１０００ｇ及びビスフェノールＳ２５０ｇ（１モル）を収容した。収容物を撹拌しながら臭素５９１ｇ（３．７モル）を２時間かけて滴下することにより、フェニル基を臭素置換した。滴下により、収容物の温度は５℃から４０℃まで上昇した。滴下終了後、更に１時間反応を継続した。ここで、反応液が遊離臭素により赤味を帯びていたため、亜硫酸ナトリウム（還元剤）を赤味が消失するまで加えた。更に１時間かけて還元反応を完結させた。なお、製造例１で臭素量を５９１ｇとしたのは、置換反応後のテトラ体：非テトラ体の重量比を約９：１に設定するためである。
【００５２】
次いで、５０％水酸化ナトリウム水溶液４６４ｇ（水酸化ナトリウムとして５．８モル）を３０分かけて反応液に添加した。添加後の反応液のｐＨは９以上であった。添加により、反応液の温度は５℃から４０℃まで上昇した。この添加は、置換反応により生じた臭化水素を中和すること及び臭素置換ビスフェノールＳを水溶性のアルカリ金属塩（Ｎａ塩）とすることを目的として行った。
【００５３】
次いで、反応液にイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）（沸点８２．５℃）４００ｇと塩化アリル１８７．４ｇ（２．４５モル）とを添加しながら還流した。還流により、液温は４０から８３℃に上昇した。この操作は、臭素置換ビスフェノールＳをアリルエーテル化するものである。なお、反応中に反応液のｐＨが酸性となった際には、アルカリ性を示すまで水酸化ナトリウム水溶液を添加した。当該反応の終点は、次の通りに判断した。即ち、反応液を少量抜き取り、塩酸水溶液を添加して白濁～乳白色を示さなくなった時を終点とした。製造例１では、白濁～乳白色を示さなくなるまで８時間を要した。反応終了後の反応容器には、ジアリルエーテルの針状結晶が生成していた。
【００５４】
次いで、反応容器から液体成分を除去後、反応容器に水を加えて容器及び反応生成物を洗浄し、不要なアルカリ塩、ＩＰＡ、塩化アリル等を溶解・除去した。更に反応生成物は、磁製の濾過器に移し替えた後、１０００ｍｌの水を注ぎ、不要なアルカリ塩、ＩＰＡ、塩化アリル等を完全に溶解・除去した。洗浄後の反応生成物は、容量２リットルのガラス製ナスフラスコに移し替えた後、ナスフラスコを湯温（６０℃）のエバポレーターに接続し、減圧度２０Ｔｏｒｒで減圧乾燥した。
【００５５】
次いで、撹拌装置、コンデンサー、温度計、滴下ロート及び加熱冷却装置を備えたガラ

ス製の反応容器を用意した。反応容器に乾燥後の反応生成物を収容し、更に塩化メチレン（溶媒）６００ｇを加えて完全に溶解させた。この溶液に臭素２モルを滴下ロートにより少量ずつ滴下した。この滴下により、臭素置換ビスフェノールＳ誘導体のアリル基の不飽和結合に臭素が付加される。この反応は急激な発熱を伴うため撹拌と冷却を十分に行った。反応中の液温は、４０℃を超えないように制御した。臭素付加反応の終点は、所定量の臭素を滴下終了後、反応液が赤味を保持する状態となった時とした。製造例１では、臭素の滴下開始から２時間を要した。その後、熟成のため、更に１時間反応を継続した。

【００５６】

次いで、反応液に１０００ｍｌの水を加えて強撹拌して不要な未反応の臭素を水相に溶解後、デカンテーションを繰り返して水相を除去した。その後、反応生成物を、強撹拌状態である２０００ｍｌのメタノール中に５分間かけて投入し、再沈殿させた。沈殿物は一旦粉砕し、更にメタノール中で１０時間静置して結晶化させた。その後、濾過によってメタノールの大部分を除去後、ガラス製２０００ｍｌのナスフラスコに移し替えた。ナスフラスコは、温湯（７０℃）のエバポレーターに接続し、減圧度１０Ｔｏｒｒで不要な溶媒（メタノール、水等）を留去した。

【００５７】

反応生成物（臭素系難燃剤）の収量は７４５ｇであった。反応生成物のテトラ体：非テトラ体の重量比をＬＣ／ＭＳ／$ＭＳ^{n}$から同定した結果、８９：１１であった。また、反応生成物の融解吸熱ピーク温度を示差走査熱量計により測定した結果、１２２℃に融点ピークが確認された。

【００５８】

製造例２（比較品）

臭素置換ビスフェノールＳとして、臭素置換数が４（テトラ体）のビスフェノールＳを９５重量％以上含むテトラブロモビスフェノールＳ（ＴＢＳ、商品名ＥＢ４００Ｓ、マナック（株）製）をアリルエーテル化の出発原料とし、アリルエーテル化の反応触媒として臭化ナトリウム４１２ｇ（４モル）を反応液に溶解させる以外は、製造例１と同様にして臭素系難燃剤を得た。

【００５９】

反応生成物（臭素系難燃剤）の収量は７６５ｇであった。反応生成物のテトラ体：非テトラ体の重量比率をＬＣ／ＭＳ／$ＭＳ^{n}$から同定した結果、９９：１であった。また、反応生成物の融解吸熱ピーク温度を示差走査熱量計により測定した結果、１２０℃に融点ピークが確認された。

【００６０】

製造例３（比較品）

ビスフェノールＳに臭素を４７９．４ｇ（３モル）加えて、アリルエーテル化反応のために加える５０％水酸化ナトリウム水溶液の量を４０８ｇ（水酸化ナトリウムとして５．１モル）とした以外は、製造例１と同様にして臭素系難燃剤を得た。

【００６１】

反応生成物（臭素系難燃剤）の収量は６５６ｇであった。反応生成物のテトラ体：非テトラ体の重量比率をＬＣ／ＭＳ／$ＭＳ^{n}$から同定した結果、５４：４６であった。また、反応生成物の融解吸熱ピーク温度を示差走査熱量計により測定した結果、９６℃に融点ピークが確認された。

【００６２】

製造例４（比較品）

アリルエーテル化の出発原料として臭素置換されていないビスフェノールＳを２５０ｇ（１モル）使用し、反応溶媒としての水を２０００ｇ使用し、アリルエーテル化反応のために加える５０％水酸化ナトリウム水溶液を１７２ｇ（水酸化ナトリウムとして２．１５モル）使用した以外は、製造例１と同様にして臭素系難燃剤を得た。

【００６３】

反応生成物（臭素系難燃剤）の収量は５３６ｇであった。反応生成物のテトラ体：非テ

トラ体の重量比率をＬＣ／ＭＳ／ＭＳ^{n}から同定した結果、０：１００であった。また、反応生成物の融解吸熱ピーク温度を示差走査熱量計により測定した結果、７５℃に融点ピークが確認された。

【００６４】

製造例５（実施品）

製造例２で得た反応生成物１４０ｇと製造例３で得た反応生成物１６０ｇとをタンブラー型混合機で混合し、臭素系難燃剤３００ｇを得た。

【００６５】

本品のテトラ体：非テトラ体の重量比率は計算により７５：２５と求められた。本品を示差走査熱量計で融解吸熱ピーク温度を求めたところ、９６℃及び１２０℃に融点ピークが確認された。

【００６６】

製造例６（実施品）

製造例２で得た反応生成物７３ｇと製造例３で得た反応生成物２２０ｇとをタンブラー型混合機で混合し、臭素系難燃剤３００ｇを得た。

【００６７】

本品のテトラ体：非テトラ体の重量比率は計算により６５：３５と求められた。本品を示差走査熱量計で融解吸熱ピーク温度を求めたところ、９４℃及び１１８℃に融点ピークが確認された。

【００６８】

≪難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物の製造及び特性評価≫

実施例１

下記材料を二軸押出機（ハイパーＫＴＸ３０、神戸製鋼所（株）製）を使用して混練・造粒することにより難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物ペレットを得た。

・　ホモポリマーのポリプロピレン（Ｙ１０１、ＭＦＲ＝１５，住友三井ポリオレフィン（株）製）１００重量部、
・　製造例１で得た臭素系難燃剤１０重量部、
・　三酸化アンチモン（三酸化アンチモンＭＳＦ、山中産業（株）製）５重量部、
・　カーボンブラックマスターバッチ（ＲＢ９９０４Ｐ、カーボンブラック１０％品、ハイテックケム（株）製）１重量部。

【００６９】

当該樹脂組成物の特性評価を行った。特性評価は、下記の観点から行った。

【００７０】

（１）燃焼性

樹脂組成物の燃焼性評価は、米国Underwriter Laboratoriesの安全基準「ＵＬ－９４燃焼試験」に従って行った。試験片の寸法は、厚さ１．５ｍｍ、幅１３ｍｍ、長さ１５０ｍｍとした。ＵＬ９４燃焼試験は、水平試験（ＨＢ法）と垂直試験（Ｖ法）の２種類に大別される。燃焼性総合評価は、ＦＡＩＬ＜ＨＢ＜Ｖ－２＜Ｖ－１＜Ｖ－０の順に高くなる。

【００７１】

また、試験片が５ｃｍ又は３分間燃え続けるのに必要な酸素濃度を測定する、限界酸素指数（ＬＯＩ値）測定法（JIS K7201-1976）によっても評価した。試験片の寸法は、厚さ３ｍｍ、幅６ｍｍ、長さ１５０ｍｍとする。評価数値はＬＯＩ値と呼称され、その値が大きいほど、難燃性が高いことを意味する。

【００７２】

各試験片は、上記樹脂組成物ペレットを加熱圧縮成型機（神籐金属工業所製、２００℃に設定）により、１０ＭＰａ（１００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}）の圧力で圧縮成型し、１．５ｍｍ及び３ｍｍ厚みのプレートとし、各プレートを所定寸法に裁断することにより作製した。

【００７３】

（２）加工性

樹脂組成物の加工性は、ペレット作製過程において成分の混練・成型が良好に行えたか

否かの観点から評価した。成分の混練・成形が良好に行えた場合を○と評価した。成分の混練・成型が困難な場合を×と評価した。

【００７４】

（３）ブルーミング性

ペレットを射出成型機（日精樹脂工業（株）製、ＦＥ８０Ｓ　１８ＡＳＥ、金型温度４０℃）で成型（幅３５×長さ４８×厚さ１．５ｍｍ）し、ブルーミング試験用プレートとした。このプレートを７０℃のオーブン中に設置し、１５０時間後の表面状態を肉眼観察で評価した。ブルーミングが確認されなかったものを○と評価した。確認されたものを×と評価した。

【００７５】

これらの評価結果を表１に併せて示す。

【００７６】

実施例２

製造例５で得られた臭素系難燃剤を用いる以外は、実施例１と同様の方法でペレットを作製した。

【００７７】

各特性評価手順・評価方法については実施例１と同様である。

【００７８】

各評価結果を表１に併せて示す。

【００７９】

実施例３

製造例６で得られた臭素系難燃剤を用いる以外は、実施例１と同様の方法でペレットを作製した。

【００８０】

各特性評価手順・評価方法については実施例１と同様である。

【００８１】

各評価結果を表１に併せて示す。

【００８２】

実施例４

臭素系難燃剤３０重量部及び三酸化アンチモン１５重量部を用いる以外は、実施例１と同様の方法でペレットを作製した。

【００８３】

各特性評価手順・評価方法については実施例１と同様である。

【００８４】

各評価結果を表１に併せて示す。

【００８５】

実施例５

製造例５で得られた臭素系難燃剤３重量部及び三酸化アンチモン１．５重量部を用いる以外は、実施例１と同様の方法でペレットを作製した。

【００８６】

各特性評価手順・評価方法については実施例１と同様である。

【００８７】

各評価結果を表１に併せて示す。

【００８８】

比較例１

製造例２で得られた臭素系難燃剤を用いる以外は、実施例１と同様の方法でペレットを作製した。

【００８９】

各特性評価手順・評価方法については実施例１と同様である。

【００９０】

各評価結果を表２に併せて示す。

【００９１】

比較例２

製造例３で得られた臭素系難燃剤を用いる以外は、実施例１と同様の方法でペレットを作製した。

【００９２】

各特性評価手順・評価方法については実施例１と同様である。

【００９３】

各評価結果を表２に併せて示す。

【００９４】

比較例３

製造例４で得られた臭素系難燃剤を用いる以外は、実施例１と同様の方法でペレットを作製した。

【００９５】

各特性評価手順・評価方法については実施例１と同様である。

【００９６】

各評価結果を表２に併せて示す。

【００９７】

比較例４

製造例３で得られた臭素系難燃剤３重量部及び三酸化アンチモン１．５重量部を用いる以外は、実施例１と同様の方法でペレットを作製した。

【００９８】

各特性評価手順・評価方法については実施例１と同様である。

【００９９】

各評価結果を表２に併せて示す。

【０１００】

参考例１

製造例１で得られた臭素系難燃剤０．５重量部及び三酸化アンチモン０．３重量部を用いる以外は、実施例１と同様の方法でペレットを作製した。

【０１０１】

各特定（特性）評価手順・評価方法については実施例１と同様である。

【０１０２】

各評価結果を表３に併せて示す。

【０１０３】

参考例２

製造例１で得られた臭素系難燃剤６０重量部及び三酸化アンチモン３０重量部を用いる以外は、実施例１と同様の方法でペレットを作製した。

【０１０４】

各特性評価手順・評価方法については実施例１と同様である。

【０１０５】

各評価結果を表３に併せて示す。

【０１０６】

参考例３

製造例１で得られた臭素系難燃剤１５重量部及び三酸化アンチモン３５重量部を用いる以外は、実施例１と同様の方法でペレットを作製した。

【０１０７】

各特性評価手順・評価方法については実施例１と同様である。

【０１０８】

各評価結果を表３に併せて示す。なお、加工性が極めて困難であり、試験用プレートが得られなかったため、燃焼性及びブルーミング性の評価を実施できなかった場合、評価欄

には、「***印」で示した。

【０１０９】

【表１】

実　施　例		1	2	3	4	5
臭素系難燃剤	製造例番号	1	5	6	4	5
	テトラ体：非テトラ体の比率（重量比）	89:11	75:25	65:35	89:11	75:25
	配合量（重量部*）	10	10	10	30	3
三酸化ｱﾝﾁﾓﾝ	配合量（重量部*）	5	5	5	15	1.5
燃焼性	ＬＯＩ値	30.5	30.2	30.0	30.2	28.0
	ＵＬ９４法	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2
加工性		○	○	○	○	○
ブルーミング性		○	○	○	○	○

［重量部*は、ポリプロピレン１００重量部に対する配合量を示す］

【０１１０】

【表２】

比　較　例		1	2	3	4
臭素系難燃剤	製造例番号	2	3	4	3
	テトラ体：非テトラ体の比率（重量比）	99:1	54:46	0:100	54:46
	配合量（重量部*）	10	10	10	3
三酸化ｱﾝﾁﾓﾝ	配合量（重量部*）	5	5	5	1.5
燃焼性	ＬＯＩ値	30.5	30.0	27.3	25.5
	ＵＬ９４法	V-0	V-2	ﾗﾝｸ外	HB
加工性		○	○	○	○
ブルーミング性		×	○	○	○

［重量部*は、ポリプロピレン１００重量部に対する配合量を示す］

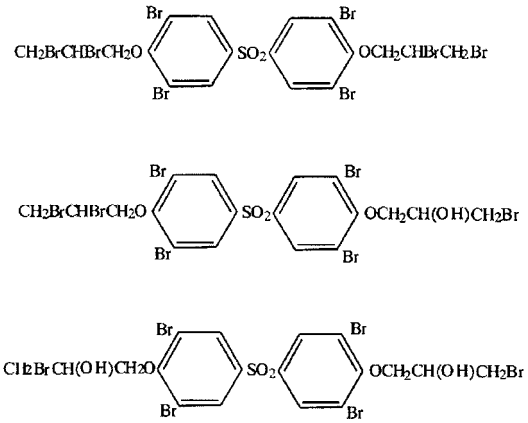
【０１１１】

【表３】

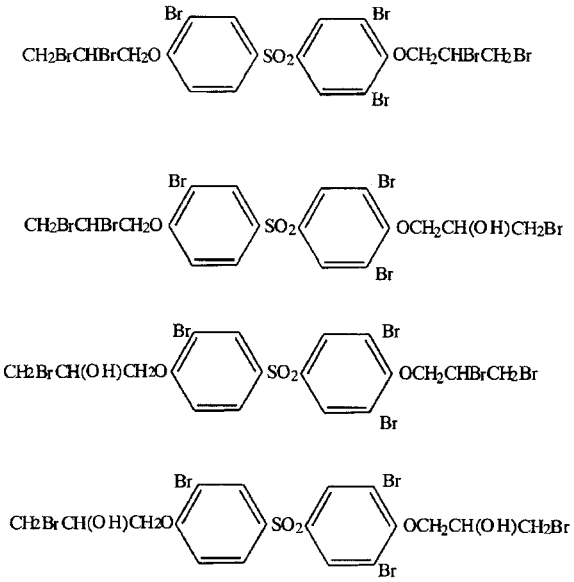
参　考　例		1	2	3
臭素系難燃剤	製造例番号	1	1	1
	テトラ体：非テトラ体の比率（重量比）	89:11	89:11	89:11
	配合量（重量部*）	0.5	60	15
三酸化ｱﾝﾁﾓﾝ	配合量（重量部*）	0.3	30	35
燃焼性	ＬＯＩ値	21.2	***	31.5
	ＵＬ９４法	ﾗﾝｸ外	***	V-1
加工性		○	×	○
ブルーミング性		○	***	○

［重量部*は、ポリプロピレン１００重量部に対する配合量を示す］

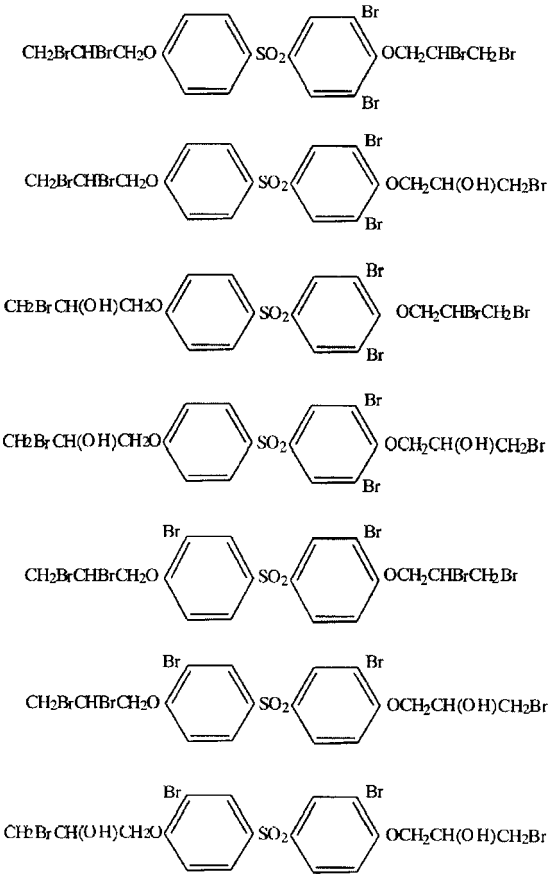
【図１】



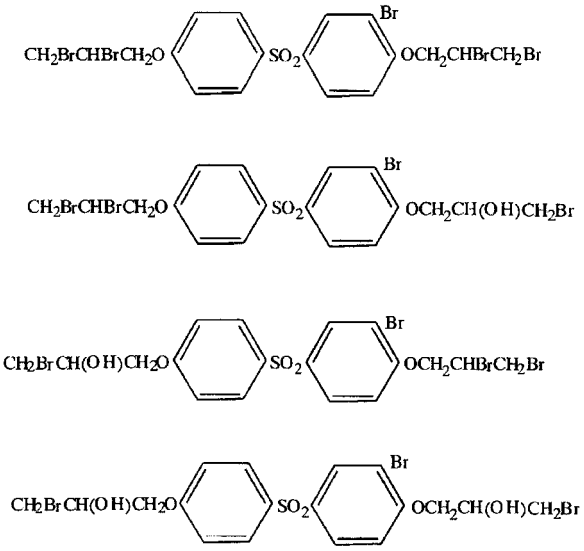
【図２】



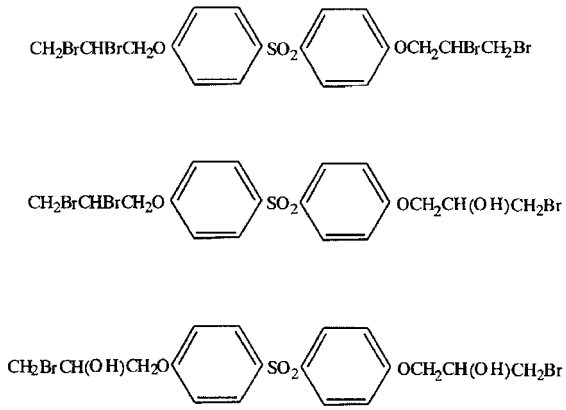
【図３】



【図４】



【図５】



フロントページの続き

(72)発明者　小嶋　隆吉
大阪府泉大津市臨海町２丁目１１番　丸菱油化工業株式会社研究部内
(72)発明者　木崎　文彦
大阪府泉大津市臨海町２丁目１１番　丸菱油化工業株式会社研究部内

Ｆターム(参考) 4J002 BB031 BB051 BB061 BB071 BB081 BB121 BB151 DE097 DK007 EV226
FD136 FD137