

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 8 月 31 日 (31.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/090751 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) C08K 5/5313 (2006.01)
C08K 3/18 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) C08L 101/04 (2006.01)
C08K 5/03 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/303196

(22) 国際出願日: 2006 年 2 月 22 日 (22.02.2006)

(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2005-047557 2005 年 2 月 23 日 (23.02.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目 1 8 番 1 号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原科 初彦 (HARASHINA, Hatsuhiko) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内
Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 鎌田 充生 (KUWATA, Mitsuo); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 6 丁目 3 番 1 7 号みなと梅田ビル 6 階 鎌田充生特許事務所 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃性樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is a resin composition improved in flame retardance and electrical characteristics. Specifically disclosed is a flame retardant resin composition which is improved in electrical characteristics and composed of a base resin, a halogen flame retardant (namely, a bromine-containing flame retardant such as a brominated polybenzyl (meth)acrylate resin or brominated styrene resin), an organic phosphinic acid (such as dialkylphosphinic acid, alkylphenosphinic acid or cycloalkylphenosphinic acid) or a salt thereof (such as a metal salt or a salt with a nitrogen-containing compound having an amino group), and a flame retardant assistant which are different from the base resin (namely, an antimony-containing compound such as an antimony oxide or an antimonate, a fluorine-containing resin, a silicon-containing compound, an aromatic resin and/or a phosphorus-containing compound except for (fused) aminotriazine phosphates). This resin composition may further contain an olefin resin and an electrical characteristics improver assistant. Per 100 parts by weight of the base resin, there may be contained 3-30 parts by weight of a halogen flame retardant, 1-30 parts by weight of an organic phosphinic acid or a salt thereof, and 0.1-30 parts by weight of a flame retardant assistant.

(57) 要約: 難燃性及び電気特性が改善された樹脂組成物を提供する。ベース樹脂と、ハロゲン系難燃剤（臭素化ポリベンジル（メタ）アクリレート系樹脂、臭素化スチレン系樹脂などの臭素含有難燃剤など）と、有機ホスフィン酸（ジアルキルホスフィン酸、アルキレンホスフィン酸、シクロアルキレンホスフィン酸など）又はその塩（金属塩、アミノ基を有する窒素含有化合物との塩など）と、前記ベース樹脂とは種類が相違する難燃助剤（酸化アンチモン、アンチモン酸塩などのアンチモン含有化合物、フッ素含有樹脂、ケイ素含有化合物、芳香族樹脂及び／又は（縮合）リン酸アミノトリアジン塩を除くリン含有化合物など）とで、電気特性が改善された難燃性樹脂組成物を構成する。樹脂組成物は、さらにオレフィン系樹脂及び／又は電気特性向上助剤を含有してもよい。各成分の割合は、ベース樹脂 100 重量部に対して、ハロゲン系難燃剤 3～30 重量部、有機ホスフィン酸又はその塩 1～30 重量部、難燃助剤 0.1～30 重量部であってもよい。

WO 2006/090751 A1

明 細 書

難燃性樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、難燃性に優れる樹脂組成物及びこの難燃性樹脂組成物で形成された成形品に関する。

背景技術

- [0002] 熱可塑性樹脂のうち、ポリブチレンテレフタレート(PBT)などのポリエステル系樹脂やポリアミド系樹脂などは、優れた機械的特性、電気的特性、耐候性、耐水性、耐薬品性や耐溶剤性を有するため、電気・電子部品、機械機構部品、自動車部品など種々の用途に利用されている。一方、前記熱可塑性樹脂には、利用分野が拡大するにつれ、機械的特性の向上とともに、安全上、難燃性であることが要求される。一般的には、熱可塑性樹脂に、ハロゲン系難燃剤や、リン系化合物、窒素含有化合物などの非ハロゲン系難燃剤を添加することにより、難燃化する方法が知られている。ハロゲン系難燃剤は、非ハロゲン系難燃剤に比べ、難燃性が高く、少量で樹脂を難燃化することが可能であり、樹脂の成形性を維持できる。

- [0003] 一方、特開平10-114854号公報(特許文献1)及び特開平10-273589号公報(特許文献2)には、ポリエステル樹脂又はポリアミド樹脂、ハロゲン化難燃剤などを含む組成物に、電気的性質(比較トラッキング指数など)を改良するのに有効量のピロ／ポリリン酸金属塩を含む電気的性質の向上した難燃性樹脂成形組成物が開示されている。しかし、ハロゲン系難燃剤とピロ／ポリリン酸塩とを併用しても、比較トラッキング指数の改善効果が不十分であり、また、難燃性と電気特性とを両立することが困難である。

特許文献1:特開平10-114854号公報(請求項1及び実施例)

特許文献2:特開平10-273589号公報(請求項1及び実施例)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 従って、本発明の目的は、難燃剤などの割合が少量でも、難燃性に優れるとともに

電気特性を向上できる難燃性樹脂組成物及びその成形品を提供することにある。

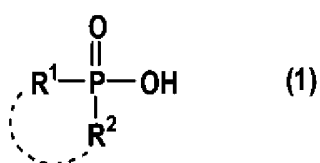
[0005] 本発明の他の目的は、耐トラッキング性などの電気特性がさらに向上された難燃性樹脂組成物及びその成形品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、ハロゲン系難燃剤と、有機ホスフィン酸又はその塩と、難燃助剤とを組み合わせると、少量でもベース樹脂の難燃性及び電気特性を改善できることを見だし、本発明を完成した。

[0007] すなわち、本発明の難燃性樹脂組成物は、ベース樹脂と、ハロゲン系難燃剤と、有機ホスフィン酸又はその塩と、難燃助剤とで構成されており、電気特性が向上されている。前記ハロゲン系難燃剤は、臭素含有アクリル系樹脂、臭素含有スチレン系樹脂、臭素含有ポリカーボネート系樹脂、臭素含有エポキシ化合物(臭素含有フェノキシ樹脂を含む)、臭素含有リン酸エステル、臭素含有トリアジン化合物、臭素含有イソシアヌル酸化合物、臭素化ポリアリールエーテル化合物、臭素化芳香族イミド化合物、臭素化ビスアリール化合物などの臭素原子含有難燃剤であってもよい。前記有機ホスフィン酸は、下記式(1)で表される化合物であってもよい。

[0008] [化1]



(式中、R¹及びR²は同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。R¹及びR²は互いに結合して隣接するリン原子とともに環を形成してもよい)

有機ホスフィン酸の塩は、有機ホスフィン酸と、金属及びアミノ基を有する窒素含有化合物から選択された少なくとも一種との塩であってもよい。前記難燃助剤は、例えば、アンチモン含有化合物、フッ素含有樹脂、ケイ素含有化合物、芳香族樹脂、(縮合)リン酸アミノトリアジン塩を除くリン含有化合物などであってもよい。なお、難燃助剤が樹脂状難燃剤である場合、前記ベース樹脂とは種類の異なる成分が使用できる。

- [0009] ベース樹脂100重量部に対する各成分の割合は、ハロゲン系難燃剤が3～30重量部程度、有機ホスフィン酸又はその塩の割合が1～30重量部程度、難燃助剤が0.1～30重量部程度であってもよい。ハロゲン系難燃剤100重量部に対して、有機ホスフィン酸又はその塩5～500重量部及び難燃助剤0.1～200重量部を含有してもよい。
- [0010] 樹脂組成物は、さらにオレフィン系樹脂(α -C₂₋₃オレフィン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体など)などを含有してもよい。また、樹脂組成物は、さらに電気特性向上助剤などを含有してもよい。前記電気特性向上助剤は、金属酸化物、金属硫化物、(含水)ケイ酸金属塩、(含水)ホウ酸金属塩、(含水)スズ酸金属塩、リン酸水素金属塩、アミノトリアジン化合物、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、ポリメタリン酸塩及びポリリン酸アミドから選択された少なくとも一種であってもよい。
- [0011] 有機ホスフィン酸又はその塩の割合は、ハロゲン系難燃剤100重量部に対して10～300重量部であってもよく、オレフィン系樹脂の割合は、ハロゲン系難燃剤と有機ホスフィン酸又はその塩との総量100重量部に対して、1～150重量部であってもよい。
- [0012] 前記樹脂組成物は、さらに、酸化防止剤、安定剤、滑剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含有してもよい。
- [0013] 前記樹脂組成物は、IEC112に準拠した比較トラッキング指数が300V以上(特に、350V以上)であってもよい。また、樹脂組成物には、(a)(i)試験片の厚み1.6mmで測定したとき、UL94燃焼性試験に準拠した難燃性がV-1以上であり、かつ(ii)IEC112に準拠した比較トラッキング指数が500V以上である樹脂組成物、(b)(i)試験片の厚み1.6mmで測定したとき、UL94燃焼性試験に準拠した難燃性がV-0以上であり、かつ(ii)IEC112に準拠した比較トラッキング指数が350V以上である樹脂組成物、(c)(i)試験片の厚み0.8mmで測定したとき、UL94燃焼性試験に準拠した難燃性がV-0以上であり、かつ(ii)IEC112に準拠した比較トラッキング指数が300V以上である樹脂組成物なども含まれる。
- [0014] 本発明には、前記樹脂組成物で形成された成形品も含まれる。成形品は、電気及び／又は電子部品、家電機器部品、オフィスオートメーション(OA)機器部品、機械

機構部品、及び自動車部品から選択された少なくとも一種などであってもよい。

発明の効果

- [0015] 本発明では、ハロゲン系難燃剤と、有機ホスフィン酸又はその塩と、難燃助剤とを組み合わせるので、これらの成分の使用量が少量であっても、樹脂の難燃性だけでなく、電気特性(比較トラッキング指数など)を改善できる。また、さらにオレフィン系樹脂を含む難燃性樹脂組成物では、耐トラッキング性などの電気特性をさらに改善できる。

発明の詳細な説明

- [0016] 本発明の難燃性樹脂組成物は、ベース樹脂と、ハロゲン系難燃剤と、有機ホスフィン酸又はその塩と、難燃助剤とで構成されている。このような樹脂組成物では、難燃性だけでなく、電気特性(比較トラッキング指数などで表される耐トラッキング性など)も改善されている。

- [0017] (ベース樹脂)

ベース樹脂としては、特に制限されず、種々の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などが挙げられる。ベース樹脂を構成する熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、及びビニル系樹脂などが挙げられる。

- [0018] (ポリエステル系樹脂)

ポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合、オキシカルボン酸又はラク톤の重縮合、またはこれらの成分の重縮合などにより得られるホモポリエステル又はコポリエステルである。好ましいポリエステル系樹脂には、通常、飽和ポリエステル系樹脂、特に芳香族飽和ポリエステル系樹脂が含まれる。

- [0019] ジカルボン酸成分としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸(例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ダイマー酸などの C_{4-40} ジカルボン酸、好ましくは C_{4-14} ジカルボン酸)、脂環式ジカルボン酸(例えば、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ハイミック酸などの C_{8-12} ジカルボン酸)、芳香族ジカルボン酸[C_{8-16} ジカルボン酸、例えば、アレーンジカルボン酸(フタル酸、イソフタ

ル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸など)、ビスフェニル-ジカルボン酸(4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルアルカンジカルボン酸(4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸など)、4, 4'-ジフェニルケトンジカルボン酸など)]、又はこれらの誘導体(例えば、低級アルキルエステル、アリアルエステル、酸無水物などのエステル形成可能な誘導体)などが挙げられる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。さらに、必要に応じて、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸などを併用してもよい。

[0020] 好ましいジカルボン酸成分には、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が含まれる。

[0021] ジオール成分には、例えば、脂肪族ジオール[例えば、アルキレングリコール(例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオールなどの C_{2-12} アルキレングリコール、好ましくは C_{2-10} アルキレングリコール)、ポリアルキレングリコール(複数のオキシ C_{2-4} アルキレン単位を有するグリコール、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジテトラメチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど)など]、脂環族ジオール[例えば、1, 4-シクロヘキサンジオール、シクロアルカンジアルカノール(1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどの C_{5-6} シクロアルカンジ C_{1-2} アルカノールなど)、水素化ビスフェノールAなど]などが挙げられる。また、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビフェノール、ビスフェノール類又はその C_{2-3} アルキレンオキッド付加体[2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)プロパン又はこれらの臭素化誘導体など]、キシリレングリコールなどの芳香族ジオールを併用してもよい。これらのジオール成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。さらに、必要に応じて、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオールを併用してもよい。

[0022] 好ましいジオール成分には、 C_{2-6} アルキレングリコール(エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどの直鎖状アルキ

レングリコール)、繰返し数が2~4程度のオキシアルキレン単位を有するポリアルキレングリコール[ジエチレングリコールなどのポリ(オキシ-C₂₋₄アルキレン)単位を含むグリコール]、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが含まれる。

[0023] オキシカルボン酸には、例えば、オキシ安息香酸(p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸など)、オキシナフトエ酸(2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸など)、4-カルボキシ-4'-ヒドロキシビフェニル、ヒドロキシフェニル酢酸、グリコール酸、D-、L-又はD/L-乳酸、オキシカプロン酸などのオキシカルボン酸又はこれらの誘導体などが含まれる。

[0024] ラクトンには、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン(例えば、ε-カプロラクトンなど)などのC₃₋₁₂ラクトンなどが含まれる。

[0025] 好ましいポリエステル系樹脂には、シクロアルカンジアルキレンアリレート(1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート単位など)及びアルキレンアリレート(アルキレンテレフタレート及び/又はアルキレンナフタレート単位、例えば、C₂₋₄アルキレンテレフタレート単位、C₂₋₄アルキレンナフタレート単位など)から選択された少なくとも一種の単位を主成分(例えば、50~100重量%、好ましくは75~100重量%程度)とするホモポリエステル又はコポリエステル[例えば、ポリ1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート(PCT)、ポリアルキレンテレフタレート(例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレンテレフタレート(PPT)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)などのポリC₂₋₄アルキレンテレフタレート)、ポリアルキレンナフタレート(例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリC₂₋₄アルキレンナフタレート)などのホモポリエステル;シクロアルカンジアルキレンテレフタレート、アルキレンテレフタレート及びアルキレンナフタレートから選択された少なくとも一種の単位を主成分(例えば、50重量%以上)として含有するコポリエステル]が含まれる。特に好ましいポリエステル系樹脂には、ブチレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリブチレンテレフタレート系樹脂(例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートコポリエステル)、プロピレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリプロピレンテレフタレート系樹脂(例えば、ポリプロピレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートコポリエステル)及びエチレンテレフタレー

ト単位を主成分として含有するポリエチレンテレフタレート系樹脂(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートコポリエステル)が含まれる。なお、これらのポリエステル系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0026] また、コポリエステルにおいて、共重合可能な単量体としては、 C_{2-6} アルキレングリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどの直鎖状アルキレングリコールなど)、繰返し数が2~4程度のオキシアルキレン単位を有するポリアルキレングリコール(ジエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ(オキシ- C_{2-4} アルキレン)単位を含むグリコールなど)、 C_{4-12} 脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸など)、脂環族ジオール(1, 4-シクロヘキサンジメタノールなど)、芳香族ジオール[ビスフェノール類の C_{2-3} アルキレンオキッド付加体、例えば、2, 2-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)プロパンなど]、芳香族ジカルボン酸[非対称芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、5-スルホイソフタル酸モノナトリウム塩など)、ジフェニルジカルボン酸など]、オキシカルボン酸(オキシ安息香酸、オキシナフトエ酸、4-カルボキシ-4'-ヒドロキシビフェニルなど)などが挙げられる。なお、ポリエステル系樹脂は、熔融成形性などを損なわない限り、直鎖状のみならず分岐鎖状であってもよく、架橋されていてもよい。また、ポリエステル系樹脂は、液晶ポリエステルであってもよい。さらに、ポリエステル系樹脂には、アミノ基含有単量体(例えば、3-又は4-アミノフェノール、3-又は4-アミノ安息香酸、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、m-キシリレンジアミンなど)で変性された(液晶)ポリエステルアミド系樹脂も含まれる。

[0027] ポリエステル系樹脂は、慣用の方法、例えば、エステル交換、直接エステル化法などにより製造できる。

[0028] ポリエステル系樹脂の固有粘度は、例えば、0.4~2.0、好ましくは0.5~1.8、さらに好ましくは0.6~1.5程度であってもよい。

[0029] (ポリアミド系樹脂)

ポリアミドには、ジアミンとジカルボン酸とから誘導されるポリアミド;アミノカルボン酸、必要に応じてジアミン及び/又はジカルボン酸を併用して得られるポリアミド;ラクタ

ム、必要に応じてジアミン及び／又はジカルボン酸との併用により誘導されたポリアミドが含まれる。ポリアミドには、コポリアミドも含まれる。ジアミン、ジカルボン酸、アミノカルボン酸、ラクタムは、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0030] ジアミンとしては、例えば、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのC₃₋₁₀脂肪族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタンなどの脂環族ジアミン(アルキル基などの置換基を有していてもよいビス(アミノC₅₋₈シクロアルキル)C₁₋₄アルカンなど)が挙げられる。必要であれば、フェニレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミンを併用してもよい。

[0031] ジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などのC₄₋₂₀脂肪族ジカルボン酸(C₆₋₁₆アルカンジカルボン酸など);二量体化脂肪酸(ダイマー酸);シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸やシクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸;フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸やテレフタル酸、ナフタレンカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

[0032] アミノカルボン酸としては、例えば、アミノヘプタン酸、アミノノナン酸、アミノウンデカン酸などのC₄₋₂₀アミノカルボン酸が例示される。ラクタムとしては、例えば、カプロラクタム、ドデカラクタムなどのC₄₋₂₀ラクタムが挙げられる。

[0033] ポリアミド系樹脂としては、ポリアミド46、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド11、ポリアミド12などの脂肪族ポリアミド;ビス(アミノシクロヘキシル)C₁₋₃アルカン類などの脂環族ジアミンとC₈₋₁₄アルカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸とから得られる脂環族ポリアミド;芳香族ジカルボン酸(例えば、テレフタル酸および／又はイソフタル酸)と脂肪族ジアミン(例えば、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミンなど)とから得られるポリアミド;芳香族および脂肪族ジカルボン酸(例えば、テレフタル酸とアジピン酸)と脂肪族ジアミン(例えば、ヘキサメチレンジアミン)とから得られるポリアミドなどが挙げられる。ポリアミド系樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0034] これらのポリアミド系樹脂のうち、非芳香族又は脂肪族ポリアミド(ポリアミド46、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド11、ポリアミド12など)

、半芳香族ポリアミド(ポリアミドMXD6、ポリアミド9Tなど)、半芳香族共重合ポリアミド(ポリアミド6T/6、ポリアミド6T/66、ポリアミド6T/11、ポリアミド6T/12、ポリアミド6I/6、ポリアミド6I/66、ポリアミド6T/6I、ポリアミド6T/6I/6、ポリアミド6T/6I/66、ポリアミド66/6I/6、ポリアミド66/6I/11、ポリアミド66/6I/12、ポリアミド66/6I/610、ポリアミド66/6I/612、ポリアミド6T/M5Tなど)などが好ましい。

[0035] (ポリカーボネート系樹脂)

ポリカーボネート系樹脂には、ジヒドロキシ化合物(脂環式ジオールやビスフェノール化合物など)と、ホスゲン又はジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとの反応により得られる重合体が含まれる。ビスフェノール化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)などのビス(ヒドロキシアリール) C_{1-10} アルカン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール) C_{4-10} シクロアルカン; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトンなどが挙げられる。

[0036] 好ましいポリカーボネート系樹脂には、ビスフェノールA型ポリカーボネートが含まれる。ポリカーボネート系樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0037] (ポリフェニレンオキシド系樹脂)

ポリフェニレンオキシド系樹脂(ポリフェニレンエーテル系樹脂)には、単独重合体および共重合体が含まれる。単独重合体としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)オキシド、ポリ(2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン)オキシド、ポリ(2, 5-ジエチル-1, 4-フェニレン)オキシド等のポリ(モノ、ジ又はトリ C_{1-6} アルキル-フェニレン)オキシド、ポリ(モノ又はジ C_{6-20} アリール-フェニレン)オキシド、ポリ(モノ C_{1-6} アルキル-モノ C_{6-20} アリール-フェニレン)オキシドなどが挙げられる。

[0038] ポリフェニレンオキシドの共重合体としては、前記単独重合体のモノマーユニットを2種以上有する共重合体(例えば、2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオキシド単位と、2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンオキシド単位とを有するランダム共重合体など)、ベンゼンホルムアルデヒド樹脂(フェノール樹脂などのホルムアルデヒド縮合

物)やアルキルベンゼンホルムアルデヒド樹脂に、クレゾールなどのアルキルフェノールを反応させて得られるアルキルフェノール変性ベンゼンホルムアルデヒド樹脂ブロックと、主体構造としてのポリフェニレンオキシドブロックとで構成された変性ポリフェニレンオキシド共重合体、ポリフェニレンオキシド又はその共重合体にスチレン系重合体及び／又は不飽和カルボン酸又は無水物((メタ)アクリル酸、無水マレイン酸など)がグラフトしている変性グラフト共重合体などが挙げられる。ポリフェニレンオキシド系樹脂は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0039] (ポリフェニレンスルフィド系樹脂)

ポリフェニレンスルフィド系樹脂(ポリフェニレンチオエーテル系樹脂)としては、ポリフェニレンスルフィド骨格 $-(Ar-S)-$ [式中、Arはフェニレン基を示す]を有する単独重合体及び共重合体が含まれる。フェニレン基 $-(Ar)-$ としては、例えば、p-、m-又はo-フェニレン基の他、置換フェニレン基(例えば、 C_{1-6} アルキル基などの置換基を有するアルキルフェニレン基や、フェニル基などの置換基を有するアリールフェニレン基)、 $-Ar-A^1-Ar-$ [式中、Arはフェニレン基、 A^1 は直接結合(又は単結合)、O、CO、又は SO_2 を示す]などであってもよい。ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、このようなフェニレン基で構成されるフェニレンスルフィド基のうち、同一の繰返し単位を用いたホモポリマーであってもよく、異種繰返し単位を含むコポリマーであってもよい。

[0040] ホモポリマーとしては、p-フェニレンスルフィド基を繰返し単位とする実質上線状のポリマーが好ましい。コポリマーは、前記フェニレンスルフィド基の中で相異なる2種以上を組み合わせて使用できる。コポリマーとしては、p-フェニレンスルフィド基を主な繰返し単位とし、m-フェニレンスルフィド基を含む組み合わせが好ましく、p-フェニレンスルフィド基を60モル%(好ましくは70モル%)以上含む実質上線状のコポリマーであってもよい。

[0041] ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、比較的低分子量の線状ポリマーを酸化架橋又は熱架橋したポリマーであってもよく、2官能性モノマーを主体とするモノマーから縮重合によって得られる実質的に線状構造のポリマーであってもよい。また、ポリフェニレンスルフィド樹脂には、3個以上の官能基を有するモノマーを組み合わせて重合し

た分岐又は架橋ポリフェニレンスルフィド樹脂や、この樹脂を前記の線状ポリマーにブレンドした樹脂組成物も含まれる。

[0042] ポリフェニレンスルフィド系樹脂としては、ポリフェニレンスルフィドやポリビフェニレンスルフィド(PBPS)の他、ポリフェニレンスルフィドケトン(PPSK)、ポリビフェニレンスルフィドスルホン(PPSS)等も使用できる。ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0043] ポリフェニレンスルフィド系樹脂の数平均分子量は、例えば、 $300 \sim 30 \times 10^4$ 、好ましくは $400 \sim 10 \times 10^4$ 程度である。

[0044] (アクリル系樹脂)

アクリル系樹脂には、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸 C_{1-10} アルキルエステル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシ C_{1-10} アルキルエステル、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリルなどの(メタ)アクリル系単量体の単独又は共重合体、あるいは(メタ)アクリル系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体などが含まれる。好ましいアクリル系樹脂としては、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸－スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸メチルースチレン共重合体などが挙げられる。これらのアクリル系樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0045] (スチレン系樹脂)

スチレン系樹脂としては、例えば、スチレン系単量体(例えば、スチレン、ビニルトルエンなど)の単独又は共重合体；スチレン系単量体とビニル系単量体[例えば、(メタ)アクリル系単量体(例えば、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸など)、無水マレイン酸などの α 、 β －モノオレフィン性不飽和カルボン酸又は酸無水物あるいはそのエステルなど]との共重合体；スチレン系グラフト共重合体、スチレン系ブロック共重合体などが挙げられる。

[0046] 好ましいスチレン系樹脂としては、ポリスチレン(GPPS)、スチレン－メタクリル酸メチル共重合体、スチレン－(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン－アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、ゴム成分(ポリブタジエン、アクリルゴム、スチレン－ブタジエン共重

合体ゴム、EPDM、EVAなど)にスチレン系単量体と必要により共重合性単量体(アクリロニトリル、メタクリル酸メチルなど)が重合したグラフト共重合体[耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ABS樹脂、MBS樹脂など]、ポリスチレンブロックとジエン又はオレフィンブロックとで構成された共重合体[例えば、スチレンーブタジエーンスチレン(SBS)ブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーイソプレーンスチレン(SIS)ブロック共重合体、水素添加スチレンーブタジエーンスチレン(SEBS)ブロック共重合体、水素添加スチレンーイソプレーンスチレン(SEPS)ブロック共重合体、エポキシ化SBS、エポキシ化SISなど]などが挙げられる。これらのスチレン系樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0047] (ビニル系樹脂)

ビニル系樹脂としては、ビニル系単量体(例えば、酢酸ビニルなどのビニルエステル;塩素含有ビニル単量体(例えば、塩化ビニルなど);フッ素含有ビニル単量体;ビニルケトン類;ビニルエーテル類;Nービニルカルバゾールなどのビニルアミン類など)の単独又は共重合体、あるいは他の共重合可能なモノマーとの共重合体などが含まれる。前記ビニル系樹脂の誘導体(例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール、エチレンー酢酸ビニル共重合体など)も使用できる。これらのビニル系樹脂は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0048] (その他の樹脂)

その他の樹脂としては、ポリアセタール樹脂(ポリアセタール単独又は共重合体など);ケトン樹脂;ポリスルホン系樹脂(例えば、ポリスルホン、ポリ(エーテルスルホン)、ポリ(4, 4'ービスフェノールエーテルスルホンなど);ポリエーテルケトン系樹脂(ポリエーテルケトン、ポリ(エーテルエーテルケトン)など);ポリエーテルイミド;熱可塑性ポリウレタン系樹脂;熱可塑性ポリイミド;ポリオキシベンジレン;熱可塑性エラストマーなどが例示できる。また、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、アミノ樹脂、熱硬化性ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂などが挙げられる。

[0049] これらの樹脂又は高分子化合物は、単独で又は二種以上組合わせて使用してもよ

い。

- [0050] 好ましいベース樹脂としては、液晶ポリエステルであってもよいポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂などの熱可塑性樹脂が挙げられ、さらに好ましくはポリエステル系樹脂(PBT系樹脂、PPT系樹脂、PET系樹脂など)、ポリアミド系樹脂などが挙げられる。
- [0051] また、ベース樹脂は、複数の樹脂で構成されたアロイであってもよい。前記ベース樹脂のうち、例えば、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂などは、他の樹脂(例えば、ポリエステル系樹脂及び／又はポリアミド系樹脂)と組み合わせてアロイとして用いてもよい。
- [0052] ベース樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、樹脂の種類や用途に応じて適宜選択され、例えば、 $5 \times 10^3 \sim 200 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ 程度の範囲から選択できる。また、ベース樹脂がポリエステル系樹脂の場合、数平均分子量は、例えば、 $5 \times 10^3 \sim 100 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 70 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ 程度であってもよい。
- [0053] (ハロゲン系難燃剤)
- ハロゲン系難燃剤としては、有機ハロゲン化合物が使用できる。有機ハロゲン化合物は、通常、塩素、臭素及びヨウ素原子から選択された少なくとも一種のハロゲン原子を含有している。
- [0054] ハロゲン系難燃剤としては、例えば、ハロゲン含有アクリル系樹脂[ハロゲン化ポリベンジル(メタ)アクリレート系樹脂、例えば、ポリ(ペンタブロモベンジル(メタ)アクリレート)などの臭素化ポリベンジル(メタ)アクリレート、ポリ(ペンタクロロベンジル(メタ)アクリレート)などのハロゲン化ベンジル(メタ)アクリレートの単独又は共重合体など]、ハロゲン含有スチレン系樹脂[ハロゲン化ポリスチレン(臭素化ポリスチレン、塩素化ポリスチレンなどのスチレン系樹脂をハロゲン化処理したハロゲン化合物、ハロゲン化スチレン系単量体の単独又は共重合体など)など]、ハロゲン含有ポリカーボネート系樹脂(臭素化ポリカーボネート、塩素化ポリカーボネートなどハロゲン化ポリカーボネートなど)、ハロゲン含有エポキシ化合物(臭素化エポキシ樹脂、塩素化エポキシ樹脂などのハロゲン化エポキシ樹脂;臭素化フェノキシ樹脂などのハロゲン化フェノキシ

樹脂など)、ハロゲン含有リン酸エステル[例えば、トリス(ブロモエチル)ホスフェート、トリス(モノ又はジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(モノ又はジブロモブチル)ホスフェート、トリス(モノ乃至トリブロモネオペンチル)ホスフェート、ビス(トリブロモネオペンチル)フェニルホスフェート、トリス(モノ乃至トリブロモフェニル)ホスフェートなどの臭素含有リン酸エステルなど]、ハロゲン含有トリアジン化合物(例えば、トリス(トリブロモフェノキシ)トリアジンなどの臭素含有トリアジン化合物など)、ハロゲン含有イソシアヌル酸化合物[例えば、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、トリス(2, 3, 4-トリブロモブチル)イソシアヌレート、トリス(ペンタブロモベンジル)イソシアヌレートなどの臭素含有イソシアヌル酸化合物など]、ハロゲン化ポリアリールエーテル化合物[例えば、オクタ乃至デカブロモジフェニルエーテル、オクタ乃至デカクロロジフェニルエーテルなどのビス(ハロゲン化アリール)エーテル(例えば、ビス(ハロゲン化フェニル)エーテルなど);臭素化ポリフェニレンエーテルなどのハロゲン含有ポリフェニレンオキシド系樹脂など]、ハロゲン化芳香族イミド化合物[例えば、エチレンビス臭素化フタルイミドなどの臭素化芳香族イミド化合物(例えば、ビスイミド化合物など)など]、ハロゲン化ビスアリール化合物[例えば、臭素化ジフェニルなどのビス(ハロゲン化C₆₋₁₀アリール);臭素化ジフェニルメタンなどのビス(ハロゲン化C₆₋₁₀アリール)C₁₋₄アルカン;臭素化ビスフェノールAなどのハロゲン化ビスフェノール類又はその誘導体(ハロゲン化ビスフェノール類のエチレンオキシド付加体を重合した臭素化ポリエステルなど)など]、ハロゲン化脂環族炭化水素(架橋環式飽和又は不飽和ハロゲン化脂環族炭化水素、例えば、ドデカクロロペンタシクロオクタデカ-7, 15-ジエンなどのハロゲン化ポリシクロアルカジエンなど)などが挙げられる。ハロゲン系難燃剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- [0055] ハロゲン系難燃剤としては、塩素原子及び／又は臭素原子を含有する化合物が好ましく、特に臭素原子を含有する有機臭素化物[臭素含有アクリル系樹脂、臭素含有スチレン系樹脂、臭素含有ポリカーボネート系樹脂、臭素含有エポキシ化合物(臭素化エポキシ樹脂などの臭素含有エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂などの臭素含有フェノキシ樹脂など)、臭素含有リン酸エステル、臭素含有トリアジン化合物、臭素含有イソシアヌル酸化合物、臭素化ポリアリールエーテル化合物(オクタブロモジフェ

ニルエーテルなどのビス(臭素化アリール)エーテル化合物など)、臭素化芳香族イミド化合物、臭素化ビスアリール化合物など)などの臭素原子含有難燃剤]が好ましい。

[0056] これらの臭素原子含有難燃剤のうち、特に、臭素化ポリベンジル(メタ)アクリレート系樹脂、アルキレン臭素化フタルイミド、スチレン系樹脂の臭素化物及び臭素化スチレン系単量体の単独又は共重合体(臭素化ポリスチレンなど)から選択された少なくとも一種などが好ましい。また、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型フェノキシ樹脂及び臭素化ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂から選択された少なくとも一種なども好ましい。

[0057] (有機ホスフィン酸又はその塩)

有機ホスフィン酸又はその塩(以下、単に有機ホスフィン酸化合物と称する場合がある)としては、ホスフィン酸又はホスフィン酸が縮合したビスホスフィン酸に、有機基(置換基を有していてもよい炭化水素基など)が置換した有機基置換ホスフィン酸、多価ホスフィン酸(多価有機基で複数のホスフィン酸が連結された多価ホスフィン酸など)、又はその塩[金属、ホウ素、アンモニウム及び塩基性窒素含有化合物から選択された少なくとも一種の塩形成成分との塩(金属塩、ホウ素塩(ボリル化合物など)、アンモニウム塩、アミノ基含有窒素含有化合物との塩など)など]などが使用できる。なお、有機ホスフィン酸化合物は、ハロゲン系難燃剤を用いても、樹脂の電気特性を改善することができる。そのため、有機ホスフィン酸化合物は電気特性向上剤として機能するようである。

[0058] 有機ホスフィン酸のうち、前記式(1)で表される化合物、多価ホスフィン酸(ビスホスフィン酸など)などが好ましい。

[0059] 前記式(1)において、前記 R^1 及び R^2 で表される炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基[アルキル基(メチル、エチル、*t*-ブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-20} アルキル基など)、アルケニル基(ビニル、アリル、イソプロペニル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{2-20} アルケニル基など)など]、脂環族炭化水素基[シクロアルキル基(シクロヘキシル基などの C_{5-10} シクロアルキル基など)など]、芳香族炭化水素基[アリール基(フェニル基などの C_{6-10} アリール基など)、アラルキル基(ベンジル基

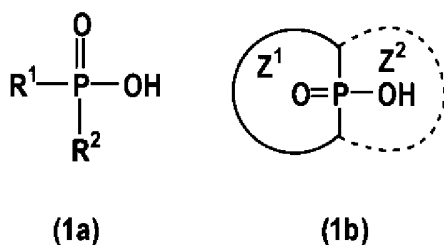
などのC₆₋₁₀アリール-C₁₋₄アルキル基など]などが挙げられる。

[0060] R¹及びR²が結合して隣接するリン原子と共に形成する環は、環を構成するヘテロ原子として前記リン原子を有するヘテロ環(リン原子含有ヘテロ環)であり、通常、4～20員ヘテロ環、好ましくは5～16員ヘテロ環が挙げられる。また、前記リン原子含有ヘテロ環は、ビシクロ環であってもよい。前記リン原子含有ヘテロ環は、環内に、不飽和基(アルケニレン基、アルキニレン基など)及び／又は置換基を有していてもよい。

[0061] 前記炭化水素基及びリン原子含有ヘテロ環が有する置換基としては、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子など)、アルキル基(メチル、エチル、*t*-ブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状C₁₋₆アルキル基など)、アルケニル基(ビニル基などの直鎖状又は分岐鎖状C₂₋₆アルケニル基など)、前記例示のシクロアルキル基、前記例示のアリール基、前記例示のアラルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基(メキシ、エトキシ基などの直鎖状又は分岐鎖状C₁₋₄アルコキシ基など)、カルボキシル基、アシル基(アセチル基などのC₂₋₆アシル基など)、アルコキシカルボニル基(メキシカルボニル基などのC₁₋₄アルコキシカルボニル基など)、アミノ基、N-置換アミノ基(メチルアミノ基、ジメチルアミノ基などのアルキルアミノ基など)、ニトロ基、シアノ基、オキシ基(=O)などが挙げられる。炭化水素及びリン原子含有ヘテロ環は、前記置換基を1つ有していてもよく、同種又は異種の置換基を複数個有していてもよい。

[0062] 前記有機ホスフィン酸(1)には、例えば、下記式(1a)及び(1b)などの化合物が含まれる。

[0063] [化2]



(式中、環Z¹及びZ²は同一又は異なって、リン原子を環の構成原子として含む4～10員環を示し、前記置換基を有してもよい。R¹及びR²は前記に同じ)

なお、前記環Z¹、及び環Z¹と環Z²とで構成されるビシクロ環は、前記式(1)において

、 R^1 及び R^2 が隣接するリン原子と共に形成する環(リン原子含有ヘテロ環)に対応する。

[0064] 環 Z^1 及び Z^2 の員数は、好ましくは4～8員、さらに好ましくは5～6員程度であってもよい。また、ヘテロ環 Z^1 及び Z^2 では、ヘテロ環は、1～2個の炭素－炭素不飽和結合を有していてもよい。

[0065] 前記式(1a)において、 R^1 及び R^2 は、置換基(ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基など)を有していてもよいアルキル基(C_{1-16} アルキル基など)であるのが好ましい。

[0066] 有機ホスフィン酸塩を形成する金属としては、周期表第1族金属(アルカリ金属)(カリウム、ナトリウムなど)、周期表第2族金属(アルカリ土類金属)(マグネシウム、カルシウム、バリウムなど)、周期表第4族金属(チタン、ジルコニウムなど)、遷移金属(マンガンなどの周期表第7族金属;鉄などの周期表第8族金属;コバルトなどの周期表第9族金属;ニッケルなどの周期表第10族金属;銅などの周期表第11族金属など)、亜鉛などの周期表第12族金属、アルミニウムなどの周期表第13族金属などが挙げられる。これらの金属は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの金属のうち、周期表第1族金属、第2族金属、第4族金属、第8族金属、第12族金属及び第13族金属から選択された少なくとも一種、特に、周期表第2族金属及び／又は周期表第13族金属が好ましい。金属塩は、含水塩、例えば、含水マグネシウム塩、含水カルシウム塩、含水アルミニウム塩、含水亜鉛塩などであってもよい。また、金属塩には、金属が部分的に酸化された塩(例えば、チタニル塩、ジルコニル塩など)も含まれる。

[0067] また、塩を形成する塩基性窒素含有化合物としては、例えば、アミノ基を有する窒素含有化合物[アミノトリアジン化合物(メラミン、グアニミン、ベンゾグアニミン及び／又はその縮合物(メラム、メレム、メロンなどのメラミン縮合物など)など)、グアニジン化合物(グアニジンなど)など]、尿素化合物(尿素など)などが挙げられる。塩基性窒素含有化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの窒素含有化合物のうち、特に、アミノトリアジン化合物(メラミン、メラミン縮合物など)が好ましい。

- [0068] これらの塩形成成分は、単独で又は二種以上組合せて使用できる。有機ホスフィン酸塩には、有機ホスフィン酸と複数種の塩形成成分との複塩、例えば、メラミン・メラム・メレム複塩、メラミン・メラム・メレム・メロン複塩なども含まれる。
- [0069] 有機ホスフィン酸化合物の具体例としては、前記式(1a)で表される有機ホスフィン酸又はその塩、例えば、置換基を有していてもよいアルキルホスフィン酸[ジアルキルホスフィン酸類(ジC₁₋₁₀アルキルホスフィン酸など)、例えば、ジメチルホスフィン酸、メチルエチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、エチル(n-、イソ-又はt-)ブチルホスフィン酸、ジn-プロピルホスフィン酸、ジイソプロピルホスフィン酸、ジn-ブチルホスフィン酸、ジイソブチルホスフィン酸、ジt-ブチルホスフィン酸、ジペンチルホスフィン酸、ジオクチルホスフィン酸などのジアルキルホスフィン酸；(ヒドロキシメチル)メチルホスフィン酸、(ヒドロキシエチル)メチルホスフィン酸、ビス(ヒドロキシメチル)ホスフィン酸、ビス(ヒドロキシエチル)ホスフィン酸などのヒドロキシル基含有ジアルキルホスフィン酸；(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸などのカルボキシル基含有ジアルキルホスフィン酸；(メトキシメチル)メチルホスフィン酸などのアルコキシ基含有ジアルキルホスフィン酸など]、アリールホスフィン酸[フェニルホスフィン酸などのC₆₋₁₀アリールホスフィン酸；ジフェニルホスフィン酸などのジC₆₋₁₀アリールホスフィン酸など]、アルキルアリールホスフィン酸(メチルフェニルホスフィン酸などのC₁₋₄アルキル-C₆₋₁₀アリールホスフィン酸など)、及びこれらの有機ホスフィン酸の塩(ジメチルホスフィン酸Ca塩、メチルエチルホスフィン酸Ca塩、ジエチルホスフィン酸Ca塩、ジ(n-又はイソ-)プロピルホスフィン酸Ca塩、ジ(n-、イソ-又はt-)ブチルホスフィン酸Ca塩、エチル(n-又はイソ-)プロピルホスフィン酸Ca塩、エチル(n-、イソ-又はt-)ブチルホスフィン酸Ca塩、ジ(n-、イソ-又はt-)ブチルホスフィン酸Ca塩、ジペンチルホスフィン酸Ca塩、ジオクチルホスフィン酸Ca塩、(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸Ca塩及びこれらのカルシウム塩に対応するMg塩などのアルカリ土類金属塩；ジメチルホスフィン酸Al塩、メチルエチルホスフィン酸Al塩、ジエチルホスフィン酸Al塩、ジ(n-又はイソ-)プロピルホスフィン酸Al塩、ジ(n-、イソ-又はt-)ブチルホスフィン酸Al塩、エチル(n-又はイソ-)プロピルホスフィン酸Al塩、エチル(n-、イソ-又はt-)ブチルホスフィン酸Al塩、ジペンチルホスフィン

酸Al塩、ジオクチルホスフィン酸Al塩、(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸Al塩などのアルミニウム塩;ジメチルホスフィン酸Ti塩、メチルエチルホスフィン酸Ti塩、ジエチルホスフィン酸Ti塩、ジ(n-又はイソ-)プロピルホスフィン酸Ti塩、ジ(n-、イソ-又はt-)ブチルホスフィン酸Ti塩、エチル(n-又はイソ-)プロピルホスフィン酸Ti塩、エチル(n-、イソ-又はt-)ブチルホスフィン酸Ti塩、ジペンチルホスフィン酸Ti塩、ジオクチルホスフィン酸Ti塩、(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸Ti塩及びこれらの塩に対応するチタニル塩などのチタン塩;ジメチルホスフィン酸Zn塩、ジエチルホスフィン酸Zn塩、メチルエチルホスフィン酸Zn塩、ジ(n-又はイソ-)プロピルホスフィン酸Zn塩、ジ(n-、イソ-又はt-)ブチルホスフィン酸Zn塩、エチル(n-又はイソ-)プロピルホスフィン酸Zn塩、エチル(n-、イソ-又はt-)ブチルホスフィン酸Zn塩、ジペンチルホスフィン酸Zn塩、ジオクチルホスフィン酸Zn塩、(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸Zn塩などの亜鉛塩;ジメチルホスフィン酸メラミン塩、メチルエチルホスフィン酸メラミン塩、ジエチルホスフィン酸メラミン塩、ジ(n-又はイソ-)プロピルホスフィン酸メラミン塩、ジ(n-、イソ-又はt-)ブチルホスフィン酸メラミン塩、エチル(n-又はイソ-)プロピルホスフィン酸メラミン塩、エチル(n-、イソ-又はt-)ブチルホスフィン酸メラミン塩、ジペンチルホスフィン酸メラミン塩、ジオクチルホスフィン酸メラミン塩、(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸メラミン塩、これらのメラミン塩に対応するメラミン・メラム・メレム複塩などのアミノトリアジン化合物との塩など)などが挙げられる。

- [0070] また、有機ホスフィン酸化合物の具体例としては、前記式(1b)で表される有機ホスフィン酸又はその塩、例えば、1-ヒドロキシ-1H-ホスホラン-1-オキシド、2-カルボキシ-1-ヒドロキシ-1H-ホスホラン-1-オキシドなどの置換基を有していてもよいアルキレンホスフィン酸(C_{3-8} アルキレンホスフィン酸など);1-ヒドロキシホスホラン-1-オキシドなどの置換基を有していてもよいアルケニレンホスフィン酸(C_{3-8} アルケニレンホスフィン酸など);1,3-シクロブチレンホスフィン酸、1,3-シクロペンチレンホスフィン酸、1,4-シクロオクチレンホスフィン酸、1,5-シクロオクチレンホスフィン酸などのシクロアルキレンホスフィン酸(C_{4-10} シクロアルキレンホスフィン酸など);又はこれらの塩(1-ヒドロキシ-1H-ホスホラン-1-オキシドのアルカリ

土類金属塩(Ca塩、Mg塩など)、Al塩、Ti塩、チタニル塩、Zn塩などの金属塩；メラミン塩、メラミン・メラム・メレム複塩などのアミノトリアジン塩など)などが挙げられる。

[0071] また、好ましい有機ホスフィン酸化合物のうち、前記多価ホスフィン酸の具体例としては、複数のホスフィン酸(又は有機ホスフィン酸)が多価有機基で連結された多価ホスフィン酸、例えば、アルカンビスホスフィン酸[エタン-1, 2-ビス(ホスフィン酸)などのC₁₋₁₀アルカンビス(ホスフィン酸)など]、アルカンビス(アルキルホスフィン酸)[エタン-1, 2-ビス(メチルホスフィン酸)などのC₁₋₁₀アルカンビス(C₁₋₆アルキルホスフィン酸)など]、又はこれらの塩などが挙げられる。塩としては、エタン-1, 2-ビスホスフィン酸Ca塩、エタン-1, 2-ビス(メチルホスフィン酸)のCa塩、Mg塩、Al塩、Zn塩、Ti塩、又はチタニル塩などの金属塩；エタン-1, 2-ビスホスフィン酸メラミン塩、エタン-1, 2-ビス(メチルホスフィン酸)メラミン塩、メラム塩、メレム塩、メラミン・メラム・メレム複塩などの窒素含有化合物との塩などが挙げられる。

[0072] 有機ホスフィン酸塩の具体例として、例えば、特開昭55-5979号公報、特開平8-73720号公報、特開平9-278784号公報、特開平11-236392号公報、特開2001-2686号公報、特開2004-238378号公報、特開2004-269526号公報、特開2004-269884号公報、特開2004-346325号公報、特表2001-513784号公報、特表2001-525327号公報、特表2001-525328号公報、特表2001-525329号公報、特表2001-540224号公報、米国特許第4180495号明細書、米国特許第4208321号明細書、米国特許第4208322号明細書、米国特許第6229044号明細書、米国特許第6303674号明細書に記載されている化合物が挙げられる。

[0073] (難燃助剤)

難燃助剤としては、芳香族樹脂[フェノール系樹脂、アニリン系樹脂、ポリフェニレンオキンド系樹脂、芳香族エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂など)、フェノキシ樹脂(ビスフェノールA型フェノキシ樹脂など)、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、液晶性であってもよい芳香族ポリエステル樹脂、液晶性であってもよい芳香族ポリエステルアミド樹脂など]、アンチモン含有化合物、モリブデン含有化合物

(酸化モリブデンなど)、タングステン含有化合物(酸化タングステンなど)、ビスマス含有化合物(酸化ビスマスなど)、スズ含有化合物(酸化スズなど)、鉄含有化合物(酸化鉄など)、銅含有化合物(酸化銅など)、リン含有化合物[(縮合)リン酸アミノトリアジン塩を除くリン含有化合物、例えば、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、リン酸エステルアミド(ホスホルアミドなど)、縮合リン酸エステルアミド、ホスホニトリル化合物[例えば、(架橋)フェノキシホスファゼン、(架橋)トリルオキシホスファゼン、(架橋)キシリルオキシホスファゼン、(架橋)トリルオキシフェノキシホスファゼン、(架橋)キシリルオキシフェノキシホスファゼンなどの非架橋又は架橋アリールオキシホスファゼンなど]、有機ホスホン酸化合物又は有機亜ホスホン酸化合物(例えば、有機(亜)ホスホン酸エステル、有機(亜)ホスホン酸アミノトリアジン塩、有機(亜)ホスホン酸金属塩など)などの有機化合物;赤リン、リン酸ホウ素、(亜)リン酸金属塩、次亜リン酸金属塩などの無機化合物など]、ケイ素含有化合物[(ポリ)オルガノシロキサン、層状ケイ酸塩など]、イオウ含有化合物(有機スルホン酸化合物、パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩、スルファミン酸化合物又はその塩など)、フッ素含有樹脂などが例示できる。これらの難燃助剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、前記難燃助剤としては、通常、前記ベース樹脂とは種類の異なる成分が使用される。特に、難燃助剤が樹脂状難燃助剤(芳香族樹脂、例えば、芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂など)の場合、前記ベース樹脂とは種類の異なる樹脂が使用される。

- [0074] これらの難燃助剤のうち、特に、アンチモン含有化合物、芳香族樹脂[フェノール系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、芳香族エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート樹脂、芳香族ポリアミド樹脂(構成単量体成分の全てが芳香族系単量体であるポリアミド樹脂、例えば、芳香族ジカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とのポリアミドなど)、液晶性であってもよい芳香族ポリエステル樹脂(構成単量体成分の全てが芳香族系単量体であるポリエステル樹脂、例えば、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとのポリエステルなど)及び液晶性であってもよい芳香族ポリエステルアミド樹脂(構成単量体成分の全てが

芳香族系単量体であるポリエステルアミド樹脂など]及びリン含有化合物((縮合)リン酸アミノトリアジン塩を除くリン含有化合物)から選択された少なくとも一種を用いるのが好ましい。アンチモン含有化合物を用いると難燃性をさらに向上させることができ、フッ素含有樹脂及び／又はケイ素含有化合物を用いると、ドリップングを効果的に防止できる。なお、前記芳香族ジカルボン酸、芳香族ジアミン、芳香族ジオールなどの単量体成分は、前記ベース樹脂の項で例示の各成分が使用できる。

[0075] アンチモン含有化合物としては、例えば、酸化アンチモン[三酸化アンチモン(Sb_2O_3 など)、五酸化アンチモン($x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x=0\sim1$, $y=0\sim4$)など)など]、アンチモン酸塩[アンチモン酸金属塩(例えば、アンチモン酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩、アンチモン酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩など)、アンチモン酸アンモニウムなど]などが挙げられる。これらのアンチモン含有化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。前記アンチモン含有化合物のうち、酸化アンチモン及びアンチモン酸のアルカリ金属塩などが好ましい。

[0076] また、アンチモン含有化合物は、必要により、エポキシ化合物、シラン化合物、イソシアネート化合物及び／又はチタネート化合物などの表面処理剤で表面処理して用いてもよい。

[0077] なお、アンチモン含有化合物の平均粒子径は、例えば、 $0.02\sim5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim3\mu\text{m}$ 程度であってもよい。

[0078] 前記フッ素含有樹脂には、フッ素含有単量体の単独又は共重合体、例えば、フッ素含有単量体(テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなど)の単独又は共重合体や、前記フッ素含有単量体と他の共重合性単量体(エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体、(メタ)アクリレートなどのアクリル系単量体など)との共重合体などが含まれる。

[0079] このようなフッ素含有樹脂としては、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリドなどの単独重合体;テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体

、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体などの共重合体が例示できる。フッ素含有樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0080] なお、前記フッ素含有樹脂は、粒子状で使用してもよく、平均粒径は、例えば、10～5000 μm 程度、好ましくは100～1000 μm 程度、さらに好ましくは100～700 μm 程度であってもよい。

[0081] ケイ素含有化合物としては、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライトなどのスメクタイト系層状ケイ酸塩、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Li型四ケイ素フッ素雲母、Na型四ケイ素フッ素雲母などの膨潤性合成フッ素雲母、バーミュライト、ハロイサイトなどが挙げられる。尚、層状ケイ酸塩には、四級アンモニウムや四級ホスホニウムなどの有機オニウムカチオンを層間にインタカレートした変性層状ケイ酸塩、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、オキサゾリン基等の反応性官能基を付加した変性層状ケイ酸塩(反応性官能基を有するシランカップリング剤で処理した層状ケイ酸塩など)なども含まれる。さらに、その他のケイ素含有化合物として、(ポリ)オルガノシロキサン、例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンなどのポリオルガノシロキサン(オルガノシロキサンの単独重合体又は共重合体など)などが挙げられる。これらの(ポリ)オルガノシロキサンのうち、粘度 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (25℃)程度のオルガノシロキサンが好ましい。これらのケイ素含有化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0082] リン含有化合物としては、(縮合)リン酸アミノトリアジン塩を除くリン含有化合物、例えば、リン酸エステル又は縮合リン酸エステル[例えば、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドキノンビス(ジフェニルホスフェート)、ビフェニルビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールーA(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジ-2, 6-キシリルホスフェート)、ハイドキノンビス(ジ-2, 6-キシリルホスフェート)、ビフェニルビス(ジ-2, 6-キシリルホスフェート)、ビスフェノールーAビス(ジ-2, 6-キシリルホスフェート)、ペンタエリスリトールジフェニルホスフェート、ペンタエリスリトールジ-2, 6-キシリルホスフェート、2, 6, 7-トリオキサー1-ホスファビシクロ[2. 2. 2]オクタン-4-メタノール-1-オキシド、及び米国特許第4154775号

明細書及び米国特許第4801625号明細書に記載のリン酸エステル化合物など]、リン酸エステルアミド又は縮合リン酸エステルアミド[例えば、1, 4-ピペラジンジイルテトラフェニルホスフェート、1, 4-ピペラジンジイルテトラ-2, 6-キシリルホスフェート、N, N'-ビス(ネオペンチレンジオキシホスフィニル)ピペラジン、及び特開平10-175985号公報、特開2001-139823号公報及び特開2001-354689号公報に記載のリン酸エステルアミド(ホスホルアミドなど)など]、ホスホニトリル化合物[例えば、フェノキシホスファゼン、トリルオキシホスファゼン、キシリルオキシホスファゼン、フェノキシトリルオキシホスファゼン、フェノキシキシリルホスファゼンなどの環状及び／又は鎖状のアリールオキシホスファゼン(非架橋アリールオキシホスファゼン)、それらの架橋物(例えば、ビスフェノール類残基で架橋されたフェノキシホスファゼンなどの架橋アリールオキシホスファゼンなど)、及びWO99/19383号公報、WO00/9518号公報、WO02/98886号公報及びWO04/24844号公報に記載のホスファゼン化合物など]、有機(亜)ホスホン酸化合物[例えば、有機(亜)ホスホン酸エステル、有機(亜)ホスホン酸金属塩(例えば、Li, Na, Kなどのアルカリ金属塩; Mg, Ca, Srなどのアルカリ土類金属塩; Ceなどの周期表第3族金属塩; Ti, Zrなどの第4族金属塩; Mnなどの第7族金属塩; Feなどの第8族金属塩; Znなどの第12族金属塩; Alなどの第13族金属塩; Sn, Geなどの第14族金属塩; Sb, Biなどの第15族金属塩などの各種金属塩)、有機(亜)ホスホン酸の塩基性窒素化合物塩[メラミン塩、グアニミン塩、ベンゾグアニミン塩及び／又はそれらの縮合物塩(メラム塩、メレム塩、メロン塩などのメラミン縮合物塩など)などのアミノトリアジン塩など]、及び無機リン化合物[例えば、赤リン; リン酸類(リン酸、亜リン酸、次亜リン酸など)とアルカリ土類金属又は周期表第13族金属との塩(複塩も含む)、例えば、リン酸金属塩(リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、リン酸・亜リン酸アルミニウム複塩など)、亜リン酸金属塩(亜リンカルシウム、亜リン酸アルミニウムなど)、次亜リン酸金属塩(次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸アルミニウムなど); リン酸ホウ素など]などが挙げられる。リン含有化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0083] これらのリン含有化合物のうち、特に、有機(亜)ホスホン酸化合物が好ましい。有機(亜)ホスホン酸化合物の具体例としては、例えば、メチルホスホン酸、エチルホスホ

ン酸、*n*-プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、*n*-ブチルホスホン酸、イソブチルホスホン酸、ペンチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、ヒドロキシアシルホスホン酸(ヒドロキシメチルホスホン酸、ヒドロキシエチルホスホン酸、ヒドロキシプロピルホスホン酸など)、アルコキシアシルホスホン酸(メキシメチルホスホン酸、エトキシエチルホスホン酸など)、カルボキシアシルホスホン酸(カルボキシメチルホスホン酸、2-カルボキシエチルホスホン酸など)、メチル亜ホスホン酸、エチル亜ホスホン酸、*n*-プロピル亜ホスホン酸、イソプロピル亜ホスホン酸、*n*-ブチル亜ホスホン酸、イソブチル亜ホスホン酸、ペンチル亜ホスホン酸、オクチル亜ホスホン酸などの置換基を有していてもよいアルキル(亜)ホスホン酸(C_{1-16} アルキル(亜)ホスホン酸など); フェニルホスホン酸、トリルホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸などの置換基を有していてもよいアリール(亜)ホスホン酸(C_{6-10} アリール(亜)ホスホン酸など); エタン-1, 2-ジホスホン酸、ヒドロキシエタンジホスホン酸などの置換基を有していてもよいアルキレンジホスホン酸(C_{2-6} アルキレンジホスホン酸など); 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸などの置換基を有していてもよいアルキリデンジホスホン酸(C_{1-4} アルキリデンジホスホン酸など); 1, 4-フェニレンジホスホン酸、1, 4-フェニレンジ亜ホスホン酸などのアリーレンジ(亜)ホスホン酸(C_{6-12} アリーレンジ(亜)ホスホン酸など); ニトリロトリス(メチルホスホン酸)などの置換基(ヒドロキシル基など)を有していてもよいニトリロトリス(アルキルホスホン酸)[ニトリロトリス(C_{1-4} アルキルホスホン酸)など]; オキシジメチルホスホン酸などの置換基(ヒドロキシル基など)を有していてもよいオキシジ(アルキルホスホン酸)[オキシジ(C_{1-4} アルキルホスホン酸)など]; ポリビニルホスホン酸、ポリアリルホスホン酸などの高分子型ホスホン酸; これらの有機(亜)ホスホン酸のエステル[メチルホスホン酸モノメチルエステル、2-カルボキシエチルホスホン酸エチル、カルボキシメチルホスホン酸トリエチル、カルボキシエチルホスホン酸トリエチルなどの置換基を有していてもよいアルキル(亜)ホスホン酸のモノ又はポリアルキルエステル(C_{1-16} アルキル(亜)ホスホン酸のモノ又はジ C_{1-16} アルキルエステルなど); メチルホスホン酸のペンタエリスリトールエステル、メチルホスホン酸の2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールエステル、ヒドロキシエチルポリ(オキシエチル)ホスホン酸エステルなどの置換基を有していてもよいアルキル

(亜)ホスホン酸と多価アルコールとのエステルなど];これらの有機(亜)ホスホン酸の塩[メチル(亜)ホスホン酸Ca塩、エチル(亜)ホスホン酸Ca塩、n-プロピル(亜)ホスホン酸Ca塩、イソプロピル(亜)ホスホン酸Ca塩、n-ブチル(亜)ホスホン酸Ca塩、イソブチル(亜)ホスホン酸Ca塩、t-ブチル(亜)ホスホン酸Ca塩、ペンチル(亜)ホスホン酸Ca塩、オクチル(亜)ホスホン酸Ca塩などのアルキル(亜)ホスホン酸Ca塩、これらのアルキル(亜)ホスホン酸Ca塩に対応するアルキル(亜)ホスホン酸Mg塩、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸Ca塩、ニトリロトリス(メチルホスホン酸)Ca塩、ニトリロトリス(メチルホスホン酸)Mg塩などのアルカリ土類金属塩;前記アルキル(亜)ホスホン酸Ca塩に対応するアルキル(亜)ホスホン酸Ti塩、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸Ti塩、ニトリロトリス(メチルホスホン酸)Ti塩およびこれらのTi塩に対応するチタニル塩などのチタン塩(チタニル塩も含む);前記アルキル(亜)ホスホン酸Ca塩に対応するアルキル(亜)ホスホン酸Al塩、エタン-1, 2-ジホスホン酸Al塩、カルボキシメチルホスホン酸Al塩、2-カルボキシエチルホスホン酸Al塩、メチルホスホン酸モノメチルエステルのAl塩、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸Al塩、ニトリロトリス(メチルホスホン酸)Al塩などのアルミニウム塩;前記アルキル(亜)ホスホン酸Ca塩に対応するアルキル(亜)ホスホン酸Zn塩、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸Zn塩、ニトリロトリス(メチルホスホン酸)Zn塩などの亜鉛塩;前記アルキル(亜)ホスホン酸Ca塩に対応するアルキル(亜)ホスホン酸メラミン塩、これらのメラミン塩に対応するメラム塩、メレム塩、メロン塩、メラミン・メラム・メレム複塩、メラミン・メラム・メレム・メロン複塩、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸のモノ乃至テトラメラミン塩、ニトリロトリス(メチルホスホン酸)モノ乃至ヘキサメラミン塩などのアミノトリアジン化合物(メラミン又はその縮合物など)との塩など]などが挙げられる。これらの有機(亜)ホスホン酸化合物のうち、特に、有機(亜)ホスホン酸塩が好ましい。

[0084] また、有機(亜)ホスホン酸化合物として、例えば、特開昭48-57988号公報、特開昭55-5979号公報、特開昭56-84750号公報、特開昭63-22866号公報、特開平1-226891号公報、特開平2-180875号公報、特開平4-234893号公報、特開平7-224078号公報、特開平7-247112号公報、特開平8-59679号

公報、特開平8-245659号公報、特開平9-272759号公報、特開2000-63843号公報、特開2001-2688号公報、特開2001-64438号公報、特開2001-64521号公報、特開2001-98161号公報、特開2001-98273号公報、特開2001-106919号公報、WO00/11108号公報、WO01/57134号公報、米国特許第3789091号明細書、米国特許第3849368号明細書、米国特許第4390477号明細書に記載の化合物なども使用できる。

[0085] これらの有機(亜)リン酸化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0086] (オレフィン系樹脂)

本発明の樹脂組成物は、さらにオレフィン系樹脂を含有してもよい。オレフィン系樹脂を用いると、樹脂組成物の電気特性(例えば、耐トラッキング性)をさらに改善することができる。

[0087] オレフィン系樹脂としては、例えば、オレフィン系単量体[エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン(特に、 α -C₂₋₁₀オレフィン);環状オレフィン{例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどのシクロアルケン(C₃₋₁₀シクロアルケンなど);シクロペンチン、シクロヘキシンなどのC₃₋₁₀シクロアルキン;架橋環式オレフィン(ノルボルネン、テトラジシクロドデセンなどのポリシクロアルケン、ジシクロペンタジエンなどのジシクロアルカジエンなど);又はこれらの誘導体(アルキル置換体、アルキリデン置換体、アルコキシ置換体、アシル置換体、カルボキシ置換体など)など]などの単独又は共重合体、前記オレフィン系単量体又は重合体と、共重合性単量体[ビニル系単量体、例えば、(メタ)アクリル酸又はその塩(金属塩など)、(メタ)アクリル酸エステル((メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステルなど)などのアクリル系単量体;酢酸ビニルなどの有機酸ビニルエステル系単量体;フマル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、(無水)シトラコン酸、(無水)ナジック酸などの α 、 β -不飽和ジカルボン酸系単量体;(メタ)アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体など]との共重合体(ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体など)などが挙げられる。

[0088] オレフィン系樹脂としては、具体的に、例えば、 α -オレフィン系樹脂[例えば、ポリ

エチレン、ポリプロピレン、プロピレンーエチレン共重合体などの $\alpha - C_{2-3}$ オレフィン
 の単独又は共重合体;エチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、プロピレンー(メタ)ア
 クリル酸共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸金属塩共重合体、エチレンー(メタ)ア
 クリル酸エステル共重合体(エチレンーエチルアクリレート共重合体などのエチレンー(メ
 タ)アクリル酸アルキル共重合体;エチレンー(メタ)アクリル酸グリシジル共重合体;
 エチレンー(メタ)アクリル酸グリシジルー(メタ)アクリル酸アルキル共重合体など)な
 どの $\alpha - C_{2-3}$ オレフィンと共重合性単量体との共重合体など]、酸変性オレフィン系
 樹脂[例えば、オレフィン系樹脂の単独又は共重合体を、 α 、 β -不飽和カルボン酸
 ((メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ナジック酸など)
 及び/又はその酸無水物で変性した酸変性オレフィン系樹脂など]、環状オレフィン
 系樹脂(例えば、環状オレフィンの単独重合体、 $\alpha - C_{2-10}$ オレフィンー環状オレフィ
 ン共重合体など)などが挙げられる。オレフィン系樹脂は、単独で又は2種以上組み
 合わせて使用できる。

[0089] これらのオレフィン系樹脂のうち、ポリ $\alpha - C_{2-3}$ オレフィン(特にポリエチレン、ポリプ
 ロピレン、プロピレンーエチレンブロック共重合体)、 $\alpha - C_{2-3}$ オレフィンー(メタ)ア
 クリル酸エステル共重合体[例えば、 $\alpha - C_{2-3}$ オレフィンー(メタ)アクリル酸 C_{1-4} アル
 キル共重合体(特に、エチレンーアクリル酸エチル共重合体)、 $\alpha - C_{2-3}$ オレフィン
 ー(メタ)アクリル酸グリシジル共重合体(特に、エチレンー(メタ)アクリル酸グリシジル
 共重合体)、 $\alpha - C_{2-3}$ オレフィンー(メタ)アクリル酸グリシジルー(メタ)アクリル酸 C_{1-4}
 アルキル共重合体(特に、エチレンー(メタ)アクリル酸グリシジルー(メタ)アクリル酸
 メチル共重合体など)など]、酸変性ポリオレフィン(無水マレイン酸変性ポリプロピレ
 ンなどの酸変性ポリ C_{2-3} オレフィンなど)などが好ましい。

[0090] オレフィン系樹脂の数平均分子量は、特に制限されないが、例えば、 $300 \sim 20 \times 10^5$ 、好ましくは $500 \sim 10 \times 10^4$ 程度である。

[0091] (電気特性向上助剤)

本発明の難燃性樹脂組成物は、必要により、さらに、電気特性を向上させるための
 添加剤(電気特性向上助剤)、例えば、窒素含有化合物[アミノトリアジン化合物(メラ
 ミン;グアナミン;メラム、メレムなどのメラミン縮合物など)、アミノトリアジン化合物の塩

(前記アミノトリアジン化合物の有機酸又は無機酸塩、例えば、メラミンシアヌレートなどのシアヌール酸塩など)など]、リン含有化合物[(ポリ)リン酸塩(塩基性窒素含有化合物との塩、金属塩など)、有機リン酸エステル、ポリリン酸アミドなど]、ケイ素含有化合物[ケイ酸塩(タルク、カオリン、ケイ酸アルミニウムなど)、ハイドロタルサイト、ゼオライトなど]、無機金属化合物[無機酸(リン酸及びケイ酸以外の無機酸、例えば、炭酸、ホウ酸、スズ酸、タングステン酸、硫酸など)の金属塩、金属酸化物(酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナなど)、金属水酸化物(水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、アルミナ水和物(ペーマイト)など)、金属硫化物(硫化亜鉛、硫化モリブデン、硫化タングステンなど)など]などを含有してもよい。これらの電気特性向上助剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、電気特性向上助剤としては、通常、前記有機ホスフィン酸又はその塩及び難燃助剤とは種類の異なる化合物が使用される。

- [0092] 前記電気特性向上助剤のうち、前記リン含有化合物としては、(ポリ)リン酸塩[ポリリン酸アンモニウムなどのアンモニウム塩;ポリリン酸(ピロリン酸も含む)とアミノトリアジン化合物との塩(ポリリン酸メラミン;ポリリン酸とメラミン縮合物との塩、例えば、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メレム、ポリリン酸メロン、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム・メロン複塩、ポリメタリン酸メラミン、ポリメタリン酸メラミン・メラム・メレム複塩など];リン酸又はポリリン酸(ピロリン酸も含む)の金属塩(リン酸水素カルシウムなどのリン酸水素金属塩(アルカリ土類金属塩など);(ポリ)リン酸アルミニウム塩などの(ポリ)リン酸金属塩;ピロリン酸アルミニウム塩、リン酸ピロリン酸アルミニウム複塩などのピロリン酸金属塩など)など]、有機リン酸エステル(脂肪族有機リン酸エステル、例えば、リン酸トリメチルなどのリン酸アルキルなど)、ポリリン酸アミド((ポリ)リン酸及び/又は有機リン酸と、シアナミド誘導体とを、尿素及び/又はリン酸尿素の存在下で焼成、縮合して得られる高分子化合物など)などが挙げられる。また、前記無機金属化合物を構成する金属としては、アルカリ金属(K、Naなど)、アルカリ土類金属(Mg、Ca、Baなど)、遷移金属(Fe、Coなど)、周期表第12属金属(Znなど)などが挙げられる。無機金属化合物のうち、無機酸の金属塩としては、炭酸塩(炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属塩など)、ホウ酸塩(無水又は含水ホウ酸亜

鉛、無水又は含水ホウ酸カルシウムなどの(含水)ホウ酸金属塩など)、スズ酸塩(無水又は含水スズ酸亜鉛などの(含水)スズ酸金属塩など)、タングステン酸塩(タングステン酸亜鉛など)、硫酸塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウムなど)などが挙げられる。

- [0093] 電気特性向上助剤のうち、金属酸化物、金属硫化物、(含水)ケイ酸金属塩、(含水)ホウ酸金属塩、(含水)スズ酸金属塩、リン酸水素金属塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、ポリメタリン酸塩及びポリリン酸アミドから選択された少なくとも一種などが好ましい。特に、酸化チタン、硫化亜鉛、タルク、カオリン、(含水)ホウ酸亜鉛、(含水)ホウ酸カルシウム、(含水)スズ酸亜鉛、リン酸水素カルシウム、メラミンシアヌレート、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メレム、ポリリン酸メロン、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム・メロン複塩、ポリメタリン酸メラミン及びポリメタリン酸メラミン・メラム・メレム複塩から選択された少なくとも一種が好ましい。

- [0094] (各成分の割合)

ハロゲン系難燃剤の割合は、ベース樹脂100重量部に対して、例えば、3～30重量部、好ましくは5～25重量部、さらに好ましくは7～20重量部程度である。

- [0095] 有機ホスフィン酸化合物の割合は、ベース樹脂100重量部に対して、例えば、1～30重量部、好ましくは3～28重量部、さらに好ましくは5～25重量部程度である。また、有機ホスフィン酸化合物の割合は、ハロゲン系難燃剤100重量部に対して、例えば、5～500重量部、好ましくは10～300重量部、さらに好ましくは20～280重量部程度であつてもよい。

- [0096] 難燃助剤の割合は、ベース樹脂100重量部に対して、例えば、0.1～30重量部、好ましくは0.5～20重量部、さらに好ましくは1～15重量部程度である。また、難燃助剤の割合は、ハロゲン系難燃剤100重量部に対して、例えば、0.1～200重量部、好ましくは0.2～150重量部、さらに好ましくは0.5～120重量部程度であつてもよい。また、有機ホスフィン酸又はその塩と難燃助剤との割合(重量比)は、有機ホスフィン酸又はその塩／難燃助剤＝10／90～99.9／0.1、好ましくは20／80～99／1、さらに好ましくは25／75～97／3程度であつてもよい。

- [0097] オレフィン系樹脂の割合は、ベース樹脂100重量部に対して、例えば、0～30重量部、好ましくは1～20重量部、さらに好ましくは2～15重量部程度であつてもよい。ま

た、オレフィン系樹脂の割合は、ハロゲン系難燃剤100重量部に対して、例えば、0～300重量部(例えば、0.5～200重量部)、好ましくは1～150重量部、さらに好ましくは5～120重量部程度であつてもよい。また、オレフィン系樹脂の割合は、ハロゲン系難燃剤と有機ホスフィン酸又はその塩との総量100重量部に対して、例えば、1～150重量部、好ましくは5～100重量部、さらに好ましくは10～90重量部程度である。

[0098] 電気特性向上助剤の割合は、ベース樹脂100重量部に対して、例えば、0～30重量部、好ましくは1～20重量部、さらに好ましくは1.5～15重量部(例えば、2～15重量部)程度であつてもよい。また、電気特性向上助剤の割合は、ハロゲン系難燃剤100重量部に対して、例えば、0～300重量部、好ましくは0.5～200重量部、さらに好ましくは1～150重量部程度であつてもよい。

[0099] 本発明において、難燃性樹脂組成物は、さらに他の添加剤、例えば、他の難燃剤(窒素系、リン系難燃剤など)、酸化防止剤(フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ヒドロキノン系酸化防止剤、キノリン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤など)、安定剤(紫外線吸収剤、耐候(光)安定剤、熱安定剤、加工安定剤、リン系安定剤、反応性安定剤など)、帯電防止剤、滑剤、離型剤、結晶化核剤、可塑剤、着色剤(染料、顔料など)、潤滑剤、ドリッピング防止剤、充填剤(ガラス繊維や炭素繊維などの繊維状無機充填剤や、ガラスフレークなどの非繊維状無機充填剤など)などを含有してもよい。これらの他の添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

[0100] 前記樹脂組成物は、前記添加剤のうち、酸化防止剤、安定剤(特に、リン系安定剤、反応性安定剤)、滑剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含有するのが好ましい。また、上記添加剤のうち、少なくとも充填剤を用いてもよい。

[0101] 難燃性樹脂組成物における充填剤の割合は、ベース樹脂100重量部に対して、例えば、0～100重量部、好ましくは0.5～80重量部、さらに好ましくは1～70重量部程度であつてもよい。

[0102] 前記酸化防止剤のうち、フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、1,6-ヘキサンジオールービス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフ

エニル)プロピオネート]などの C_{2-10} アルカンジオールービス[3-(3, 5-ジ-分岐 C_{3-6} アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート];トリエチレングリコールービス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのジ又はトリオキシ C_{2-4} アルキレンジオールービス[3-(3, 5-ジ-分岐 C_{3-6} アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート];グリセリントリス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などの C_{3-8} アルキレントリオールービス[3-(3, 5-ジ-分岐 C_{3-6} アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート];ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などの C_{4-8} アルキレンテトラオールテトラキス[3-(3, 5-ジ-分岐 C_{3-6} アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート];*n*-オクタデシル[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などの C_{10-35} アルキル[3-(3, 5-ジ-分岐状 C_{3-6} アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート];N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド)などのN, N'- C_{2-10} アルキレンビス(3, 5-ジ-分岐状 C_{3-6} アルキル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド)などが好ましい。

[0103] アミン系酸化防止剤には、ヒンダードアミン類、例えば、トリ又はテトラ C_{1-3} アルキルピペリジン又はその誘導体(4-位にメキシ、ベンゾイルオキシ、フェノキシなどが置換していてもよい2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなど)、ビス(トリ、テトラ又はペンタ C_{1-3} アルキルピペリジン) C_{2-20} アルカンジカルボン酸エステル[例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)オギザレート、オギザレートに対応するマロネート、アジペート、セバケート、テレフタレートなど;ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート]、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)エタン、フェニルナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミンなどが含まれる。

[0104] ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれる。また、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリ

ルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含まれる。

- [0105] リン系安定剤(又はリン系酸化防止剤)としては、例えば、ホスファイト系安定剤(トリアルキルホスファイト、トリアルキルアリールホスファイト、トリス(分岐アルキルフェニル)ホスファイト、(分岐アルキルフェニル)フェニルホスファイト、ビス(アルキルアリール)ペンタエリスリトールジホスファイトなど)、トリフェニルホスフェート系安定剤、ジホスホナイト系安定剤などが挙げられる。
- [0106] 反応性安定剤としては、例えば、エポキシ系反応性安定剤(グリシジルエーテル化合物、エポキシ基含有アクリル系重合体など)、オキサゾリン系反応性安定剤(1, 3-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、1, 4-フェニレンビス(2-オキサゾリン)など)、カルボジイミド系反応性安定剤(ポリアリールカルボジイミド、ポリアルキルアリールカルボジイミド、ポリ[アルキレンビス(アルキル又はシクロアルキルアリール)カルボジイミド]など)などが挙げられる。
- [0107] これらの酸化防止剤及び／又は安定剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。酸化防止剤の割合は、ベース樹脂(A)100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~8重量部、さらに好ましくは0.1~5重量部程度の範囲から選択できる。また、安定剤の割合も、酸化防止剤の割合と同様の範囲から選択できる。
- [0108] また、前記添加剤のうち、前記滑剤としては、長鎖脂肪酸又はその誘導体[一価の飽和又は不飽和脂肪酸(カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、モンタン酸等の C_{10-34} 飽和脂肪酸など)、二価の飽和又は不飽和脂肪酸(オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸等の C_{10-34} 不飽和脂肪酸など)、及びこれらの脂肪酸エステルや脂肪酸アミドなど]、ポリアルキレングリコール[C_{2-6} アルキレングリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなど)の単独又は共重合体、若しくはこれらの誘導体など]、シリコーン系化合物[ジアルキルシロキサン(ジメチルシロキサンなど)、アルキルアリールシロキサン(フェニルメチルシロキサンなど)、ジアリールシロキサン(ジフェニルシロキサンなど)などのモノオルガノシロキサン、もしくはこれらの単独重合体又は共重合体(ポリオルガノシロキサン)、変性ポリオルガノシロキ

サンなど]、ワックス類[天然パラフィン、合成パラフィン、マイクロワックス、ポリオレフィン系ワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリC₂₋₄オレフィン系ワックス、エチレン共重合体ワックスなどのオレフィン共重合体ワックスなど)など]などが挙げられる。滑剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0109] 滑剤の割合は、ベース樹脂(A)100重量部に対して、例えば、0.01~20重量部、好ましくは0.01~15重量部、さらに好ましくは0.01~10重量部(例えば、0.1~10重量部)程度である。

[0110] 本発明の難燃性樹脂組成物は、粉粒体混合物や溶融混合物であってもよく、ベース樹脂と、ハロゲン系難燃剤と、有機ホスフィン酸又はその塩と、難燃助剤と、必要により他の成分(オレフィン系樹脂、電気特性向上助剤、添加剤など)とを慣用の方法で混合することにより調製できる。また、本発明には、前記難燃性樹脂組成物で形成された成形品(例えば、前記溶融混合物を固化することにより形成された樹脂組成物(成形品))も含まれる。

[0111] 難燃性樹脂組成物及び成形品(成形体)は、例えば、(1)各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練し押出してペレットを調製した後、成形する方法、(2)一旦、組成の異なるペレット(マスターバッチ)を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、(3)成形機に各成分の1又は2以上を直接仕込み、成形する方法などが採用できる。なお、ベース樹脂以外の成分の全て又は一部を予め混合し、ベース樹脂と混合してもよく、ベース樹脂以外の成分同士を予め混合することなく、ベース樹脂と直接混合してもよい。また、ベース樹脂以外の成分の添加順序も特に制限されず、ベース樹脂に、ベース樹脂以外の成分の全てを一度に添加してもよく、一部の成分を添加して混合した後、残る成分を(必要により複数回に分割して)添加してもよい。

[0112] なお、成形品は、難燃性樹脂組成物を、慣用の方法により溶融混練し、押出成形、射出成形、圧縮成形などの慣用の方法で成形することにより製造できる。

[0113] 本発明の難燃性樹脂組成物(及び成形品)は、ハロゲン系難燃剤を含有するにも拘わらず、難燃性と電気特性とを両立できる。本発明の樹脂組成物及び成形品は、試験片の厚み1.6mmで測定したとき、UL94燃焼性試験に準拠した難燃性がV-

1以上、好ましくはV-0以上である。また、本発明の樹脂組成物及び成形品は、IEC112(UL746A)に準拠した比較トラッキング指数(CTI)が300V以上(例えば、300~1000V程度)、好ましくは350V以上(例えば、400~900V程度)、さらに好ましくは500V以上(例えば、500~800V程度)である。

[0114] 本発明には、(a)前記UL94に準拠した難燃性がV-1以上であり、かつ前記比較トラッキング指数が500V以上である難燃性樹脂組成物(及び成形品)、(b)前記UL94に準拠した難燃性がV-0以上であり、かつ前記比較トラッキング指数が350V以上である難燃性樹脂組成物(及び成形品)、並びに(c)試験片の厚み0.8mmで測定したときのUL94に準拠した難燃性がV-0以上であり、かつ前記比較トラッキング指数が300V以上である難燃性樹脂組成物(及び成形品)も含まれる。

[0115] また、本発明の樹脂成形品(成形体)は、機器内部の電気火災に対する安全性、成形品自体の火災に対する安全性、機械特性及び電気特性などに優れているため、電気又は電子部品(コイルボビン、コネクタ、リレー、ディスクドライブシャーシ、トランス、電磁開閉器、スイッチ部品、コンセント部品、ソケット、プラグ、コンデンサー、各種ケース類、抵抗器、金属端子又は導線が組み込まれる箇所に使用される部品など)、家電機器部品[例えば、一般家庭用電化製品のハウジング、コンピューター又はその周辺機器に関連する部品、照明部品、電話又はファクシミリ機器関連部品、エアコン部品、家庭用視聴覚機器(テレビ、デジタルバーサタイルディスクプレーヤー、ビデオデッキなど)用の部品など]、オフィスオートメーション(OA)機器部品(コンピューター関連部品、音響部品、照明部品、電信又は電話機器関連部品、ファクシミリ用部品、複写機用部品、空調部品、光学機器用部品など)、機械機構部品(各種ギヤー、各種軸受、モーター部品など)及び自動車部品(自動車点火装置部品、自動車用コネクタ、及び各種自動車用電装部品など)などに有用である。

産業上の利用可能性

[0116] 本発明の難燃性樹脂組成物(及び成形品)は、難燃性及び電気特性に優れており、種々の用途、例えば、電気・電子部品、家電機器部品、オフィスオートメーション(OA)機器部品、機械機構部品、自動車部品などに好適に用いることができる。

実施例

[0117] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、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。

[0118] なお、下記の試験により、樹脂組成物の難燃性及び電気特性(比較トラッキング指数)を評価した。

[0119] [燃焼性試験]

UL94に準拠して、試験片の厚み1.6mm又は0.8mmで燃焼性を評価した。

[0120] [比較トラッキング指数(CTI)]

IEC112に準拠して、溶液Aを用いて比較トラッキング指数(CTI)[単位:V]を評価した。

[0121] また、実施例及び比較例で使用したベース樹脂(A)、ハロゲン系難燃剤(B)、有機ホスフィン酸又はその塩(C)、難燃助剤(D)、オレフィン系樹脂(E)、電気特性向上助剤(F)、充填剤(G)、酸化防止剤(H)、安定剤(I)、滑剤(J)は以下の通りである。

[0122] 1. ベース樹脂(A)

(A-1):ポリブチレンテレフタレート[固有粘度=0.85]

(A-2):ポリエチレンテレフタレート[固有粘度=0.75]

(A-3):ポリプロピレンテレフタレート[固有粘度=0.85]

(A-4):ポリアミド66

2. ハロゲン系難燃剤(B)

(B-1):ポリ(ペンタブロモベンジルアクリレート)[FR1025、ブロムケムファーマーイースト社製]

(B-2):臭素化ポリスチレン[パイロチェック 68 PB、フェロケミカルズ社製]

(B-3):エチレンビステトラブロモフタルイミド[SYTEX BT-93、アルベマール社製]

(B-4):臭素化エポキシ樹脂[SRT5000、阪本薬品工業(株)製]

(B-5):臭素化ポリカーボネート樹脂[ファイヤガード FG-7500、帝人化成(株)製]

3. 有機ホスフィン酸又はその塩(C)

(C-1):メチルエチルホスフィン酸アルミニウム塩

- (C-2): メチルエチルホスフィン酸カルシウム塩
- (C-3): ジメチルホスフィン酸アルミニウム塩
- (C-4): 1-ヒドロキシ-1H-ホスホラン-1-オキシドのアルミニウム塩
- (C-5): ジメチルホスフィン酸メラミン塩
- (C-6): (2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸のアルミニウム塩
- (C-7): ジエチルホスフィン酸アルミニウム塩。

[0123] 4. 難燃助剤(D)

(i) アンチモン含有化合物D1

- (D1-1): 三酸化アンチモン
- (D1-2): 五酸化アンチモン
- (D1-3): アンチモン酸ナトリウム

(ii) フッ素含有樹脂D2

- (D2-1): ポリテトラフルオロエチレン

(iii) ケイ素含有化合物D3

- (D3-1): 膨潤性合成フッ素雲母[ME-100、コープケミカル(株)製]
- (D3-2): モンモリロナイト
- (D3-3): ポリジメチルシロキサン[7500cSt ($7.5 \times 10^{-3} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)]。

[0124] (iv) リン含有化合物(D4)

- (D4-1): エチルホスホン酸アルミニウム塩
- (D4-2): エチル亜ホスホン酸アルミニウム塩
- (D4-3): レゾルシノールビス(ジ-2, 6-キシリルホスフェート)
- (D4-4): 環状フェノキシホスファゼン(3量体と4量体との混合物)
- (D4-5): 1, 4-ピペラジンジイルテトラフェニルホスフェート
- (D4-6): ニトリロトリス(メチルホスホン酸)カルシウム塩

(v) 芳香族樹脂(D5)

- (D5-1): ポリカーボネート樹脂[パンライトL1225、帝人化成(株)製]
- (D5-2): ビスフェノール-A型エポキシ樹脂[エピコート1004K、油化シェルエポキシ(株)製]

5. オレフィン系樹脂(E)

(E-1): エチレン-アクリル酸エチル共重合体[NUC-6570、日本ユニカー(株)製]

(E-2): エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体[ボンドファーストE、住友化学工業(株)製]

6. 電気特性向上助剤(F)

(F-1): 酸化チタン

(F-2): ポリリン酸メラミン[Melapur200、DSM社製]

(F-3): 硫化亜鉛

(F-4): タルク

(F-5): 含水ホウ酸亜鉛[Fire Brake ZB、USボラックス社製]

(F-6): メラミンシアヌレート

7. 充填剤(G)

(G-1): ガラス繊維(直径13 μ m、長さ3mmのチョップドストランド)

(G-2): ガラス繊維(直径10 μ m、長さ3mmのチョップドストランド)

8. 酸化防止剤(H)

(H-1): ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] [Irganox1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製]

9. 安定剤(I)

(i) リン系安定剤I1

(I1-1): テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト[サンドスタブP-EPQ、サンド(株)製]

(I1-2): ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト[アデカスタブPEP36、アデカアーガス(株)製]

(I1-3): 第一リン酸カルシウム

(ii) 反応性安定剤I2

(I2-1): ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル[エピコート828、油化シェルエ

ポキシ(株)製]

10. 滑剤(J)

(J-1): ポリエチレンワックス[サンワックス、三洋化成(株)製]

(J-2): モンタン酸エステル[LUZA WAX-P、東洋ペトロライト(株)製]

実施例1～20及び比較例1～3

上記成分を表1及び2に示す割合(重量部)で混合し、押出機により混練押出してペレット状の樹脂組成物を調製した。得られたペレットを用いて、射出成形により試験用成形品を作製し、燃焼性(1.6mmt)及び耐トラッキング性(比較トラッキング指数)を評価した。結果を表1及び表2に示す。

[0125] [表1]

表 1

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ベース樹脂 A 重量部	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ハロゲン系難燃剤 B 重量部	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	20	12
有機スフィア酸又はその塩 C 重量部	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-4
	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
難燃剤 D 重量部	D1-1	—	—	D1-1	D1-1	D1-1	D1-1	D1-1	D1-1	D1-1	D1-2	D1-3	D1-1
	10	—	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	D2-1	—	—	D2-1	D2-1	D2-1	D2-1	—	D2-1	D2-1	—	—	D2-1
	1.0	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	—	1.0	1.0	—	—	1.0
オレフィン系樹脂 E 重量部	—	D3-1	2.0	—	—	—	—	D3-1	—	—	D3-2	D3-3	—
	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—	2.0	2.0	—
電気特性向上助剤 F 重量部	—	—	—	E-1	—	—	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1
	—	—	10	10	—	—	10	10	10	10	10	10	10
充填剤 G 重量部	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	F-2	F-1	F-3	F-4	F-5	—	—	—
	60	60	60	60	60	5.0	2.0	2.0	5.0	5.0	—	—	—
UL94 燃焼試験	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
CTI (V)	400	450	450	550	450	450	>600	>600	>600	>600	>600	>600	>600

表 2

	実施例										比較例		
	13	14	15	16	17	18	19	20	1	2	3		
ベース樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 70 A-2 30	A-3 100	A-3 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100		
ハロゲン系難燃剤 B 重量部	B-1 12	B-1 12	B-1 16	B-1 10	B-1 10	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 12
有機スフィア酸又はその塩 C 重量部	C-5 10	C-1 20	C-1 16	C-6 25	C-1 10	C-6 10	C-1 10	C-1 10	—	—	—	—	—
難燃助剤 D 重量部	D1-1 10	—	—	—	—	D1-1 10	D1-1 10	D1-1 10	D1-1 10	D1-1 10	D1-1 10	D1-1 10	D1-1 10
	D2-1 1.0	D2-1 1.5	—	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.0	—	D2-1 1.0	—	D2-1 1.0	D2-1 1.0	D2-1 1.0	D2-1 1.0
	—	—	D3-1 2.0	—	—	—	D3-1 2.0	—	—	—	—	—	—
オレフィン系樹脂 E 重量部	E-1 10	E-1 10	E-2 10	E-1 10	E-1 10	E-1 10	—	E-1 10	—	—	—	—	—
電気特性向上助剤 F 重量部	—	—	—	—	F-2 10	—	—	—	—	—	—	F-4 10	—
充填剤 G 重量部	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-2 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60
UL 94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
CTI (V)	>600	>600	>600	>600	>600	>600	400	>600	300	300	300	300	325

実施例21～23及び比較例4

上記成分を表3に示す割合(重量部)で混合し、押出機により混練押出してペレット状の樹脂組成物を調製した。得られたペレットを用いて、射出成形により試験用成形品を作製し、燃焼性(1.6mmt)及び耐トラッキング性(比較トラッキング指数)を評価した。結果を表3に示す。

[0127] [表3]

	実施例			比較例
	21	22	23	
ベース樹脂 A 重量部	A-4 100	A-4 100	A-4 100	A-4 100
ハロゲン系難燃剤 B 重量部	B-1 15	B-1 15	B-1 15	B-1 20
有機スフィン酸又はその塩 C 重量部	C-1 10	C-1 20	C-1 10	—
難燃剤 D 重量部	D1-1 10	—	D1-1 10	D1-1 10
	D2-1 1.0	D2-1 1.5	D2-1 1.0	—
オレフィン系樹脂 E 重量部	E-1 10	E-1 10	E-1 10	—
電気特性向上助剤 F 重量部	—	—	F-2 5.0	—
充填剤 G 重量部	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60
UL94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0
CTI (V)	>600	>600	>600	250

実施例24～32及び比較例5

上記成分を表4に示す割合(重量部)で混合し、押出機により混練押出してペレット状の樹脂組成物を調製した。得られたペレットを用いて、射出成形により試験用成形品を作製し、燃焼性(1.6mmt)及び耐トラッキング性(比較トラッキング指数)を評価した。結果を表4に示す。

[0128] [表4]

表 4

	実施例											比較例
	24	25	26	27	28	29	30	31	32			
ベース樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-3 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100		5 A-1 100
ハロゲン系難燃剤 B 重量部	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 12		B-1 12
有機スズ酸又はその塩 C 重量部	C-7 18	C-7 20	C-7 18	C-7 18	C-7 18	C-7 18	C-7 18	C-7 18	C-7 18	C-7 18		C-7 18
難燃助剤 D 重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—
	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5		—
	D4-1 2.0	—	D4-1 2.0	D4-2 2.0	D4-3 2.0	D4-4 2.0	D4-5 2.0	D5-1 2.0	D5-2 2.0	D5-2 2.0		—
オレフィン系樹脂 E 重量部	—	E-1 10	E-1 10	E-1 10	E-1 10	E-1 10	E-1 10	—	E-1 10	E-1 10		—
電気特性向上剤 F 重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—
充填剤 G 重量部	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60		G-1 60
酸化防止剤 H 重量部	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5		H-1 0.5
安定剤 I 重量部	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-2 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3		I1-1 0.3
滑剤 J 重量部	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-2 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0		J-1 2.0
UL 94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0		V-2
CTI (V)	500	>600	>600	>600	>600	>600	>600	450	>600	>600		450

実施例33～41及び比較例6

上記成分を表5に示す割合(重量部)で混合し、押出機により混練押出してペレット状の樹脂組成物を調製した。得られたペレットを用いて、射出成形により試験用成形品を作製し、燃焼性(1.6mmt)及び耐トラッキング(比較トラッキング指数)を評価した。結果を表5に示す。

[0129] [表5]

表 5

	実施例										比較例
	33	34	35	36	37	38	39	40	41		
ベース樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	
	B-1 12	B-1 12	B-1 20	B-1 25	B-3 25	B-1 12	B-1 12	B-1 12	B-1 25	B-1 12	
有機スズ酸又はその塩 C 重量部	C-7 10	C-7 9.0	C-7 12	C-7 12	C-7 12	C-7 9.0	C-7 5.0	C-7 10	C-7 10	C-7 10	
	D1-1 10	D1-1 10	D1-1 12	D1-1 12	D1-1 12	D1-1 10	D1-1 10	D1-1 10	D1-1 10	—	
	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	—	
難燃助剤 D 重量部	—	D4-1 1.0	D5-1 5.0	—	—	D4-1 1.0	D4-6 5.0	—	—	—	
	—	—	—	E-1 12	E-1 12	E-1 10	E-1 10	—	E-1 10	—	
オレフィン系樹脂 E 重量部	—	—	—	—	—	—	—	F-6 10	F-6 5.0	—	
電気特性向上剤 F 重量部	G-1 60	G-1 60	G-1 70	G-1 70	G-1 70	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 70	G-1 60	
	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	
酸化防止剤 H 重量部	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-3 0.02	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-3 0.3	
	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	
安定剤 I 重量部	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	HB	
滑剤 J 重量部	400	450	400	450	450	550	>600	450	450	400	
UL 94 燃焼試験											
CTI (V)											

実施例42～51及び比較例7～13

上記成分を表6及び表7に示す割合(重量部)で混合し、押出機により混練押出してペレット状の樹脂組成物を調製した。得られたペレットを用いて、射出形成により試

験用成形品を作製し、燃焼性(0.8mmt)及び耐トラッキング性(比較トラッキング指数)を評価した。結果を表6及び表7に示す。

[0130] [表6]

	実施例									
	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
ベース樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-3 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
ハロゲン系難燃剤 B 重量部	B-4 15	B-4 15	B-4 15	B-4 15	B-4 15	B-4 15	B-4 15	B-5 18	B-5 18	B-5 18
有機スルホン酸又はその塩 C 重量部	C-1 15	C-7 15	C-7 15	C-7 15	C-7 15	C-7 15	C-7 15	C-7 15	C-7 15	C-7 15
難燃剤 D 重量部	—	—	D1-1 10	D1-1 10	D1-1 10	D1-1 10	D1-1 10	—	D1-1 10	D1-1 10
	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5	D2-1 1.5
	—	D4-1 2.0	—	—	—	—	—	D4-1 2.0	—	—
オレフィン系樹脂 E 重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	E-1 10
電気特性向上剤 F 重量部	—	—	—	—	F-2 10	F-4 10	F-6 10	—	—	—
充填剤 G 重量部	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60
酸化防止剤 H 重量部	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5
安定剤 I 重量部	—	—	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-3 0.02	I1-3 0.02
滑剤 J 重量部	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0
UL94 燃焼試験	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
CTI (V)	300	350	300	300	350	350	300	350	300	350

[0131] [表7]

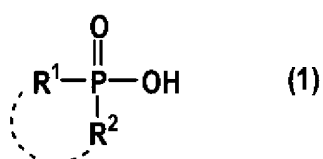
表 7

	比較例											
	7	8	9	10	11	12	13					
ベース樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100					
ハロゲン系難燃剤 B 重量部	B-4 15	—	—	B-4 15	B-5 18	B-5 18	B-4 15					
有機スズ酸又はその塩 C 重量部	—	C-7 15	C-1 15	—	—	—	C-1 15					
難燃助剤 D 重量部	—	—	—	D1-1 10	—	D1-1 10	—					
	—	—	D2-1 1.5	D2-1 1.5	—	D2-1 1.5	—					
	—	—	—	—	—	—	—					
オレフィン系樹脂 E 重量部	—	—	—	—	—	—	—					
電気特性向上剤 F 重量部	—	—	—	—	—	—	—					
充填剤 G 重量部	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60	G-1 60					
酸化防止剤 H 重量部	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5	H-1 0.5					
安定剤 I 重量部	—	—	—	I1-1 0.3	I1-1 0.3	I1-3 0.02	—					
滑剤 J 重量部	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0	J-1 2.0					
UL 94 燃焼試験	HB	HB	HB	V-0	HB	V-0	HB					
CTI (V)	<250	>600	>600	<250	<250	<250	<250					

請求の範囲

- [1] ベース樹脂と、ハロゲン系難燃剤と、有機ホスフィン酸又はその塩と、難燃助剤とで構成され、電気特性の向上した難燃性樹脂組成物。
- [2] ベース樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、及びビニル系樹脂から選択された少なくとも一種の熱可塑性樹脂である請求項1記載の樹脂組成物。
- [3] ベース樹脂が、1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、 C_{2-4} アルキレンテレフタレート及び C_{2-4} アルキレンナフタレートから選択された少なくとも一種の単位を有するホモ又はコポリエステルである請求項1記載の樹脂組成物。
- [4] ハロゲン系難燃剤が、臭素含有アクリル系樹脂、臭素含有スチレン系樹脂、臭素含有ポリカーボネート系樹脂、臭素含有エポキシ化合物、臭素含有リン酸エステル、臭素含有トリアジン化合物、臭素含有イソシアヌル酸化合物、臭素化ポリアリールエーテル化合物、臭素化芳香族イミド化合物及び臭素化ビスアリール化合物から選択された少なくとも一種の臭素原子含有難燃剤である請求項1記載の樹脂組成物。
- [5] ハロゲン系難燃剤が、臭素化ポリベンジル(メタ)アクリレート系樹脂、アルキレン臭素化フタルイミド、スチレン系樹脂の臭素化物及び臭素化スチレン系単量体の単独又は共重合体から選択された少なくとも一種である請求項1記載の樹脂組成物。
- [6] ハロゲン系難燃剤が、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型フェノキシ樹脂及び臭素化ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂から選択された少なくとも一種である請求項1記載の樹脂組成物。
- [7] 有機ホスフィン酸が、下記式(1)で表される化合物である請求項1記載の樹脂組成物。

[化1]



(式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。 R^1 及び R^2 は互いに結合して隣接するリン原子とともに環を形成してもよい)

- [8] 有機ホスフィン酸の塩が、有機ホスフィン酸と、金属及びアミノ基を有する窒素含有化合物から選択された少なくとも一種との塩である請求項1記載の樹脂組成物。
- [9] 有機ホスフィン酸が、置換基を有していてもよいジアルキルホスフィン酸、置換基を有していてもよいアルキレンホスフィン酸、及び置換基を有していてもよいシクロアルキレンホスフィン酸から選択された少なくとも一種であり、有機ホスフィン酸の塩が、有機ホスフィン酸と、周期表第1族金属、第2族金属、第4族金属、第8族金属、第12族金属、第13族金属、及びアミノトリアジン化合物から選択された少なくとも一種との塩である請求項1記載の樹脂組成物。
- [10] 難燃助剤が、アンチモン含有化合物、フッ素含有樹脂、ケイ素含有化合物、芳香族樹脂、及び(縮合)リン酸アミノトリアジン塩を除くリン含有化合物から選択された少なくとも一種で構成されている請求項1記載の樹脂組成物。
- [11] 難燃助剤が、酸化アンチモン、アンチモン酸塩、(ポリ)オルガノシロキサン、層状ケイ酸塩、及びフッ素含有単量体の単独又は共重合体から選択された少なくとも一種である請求項1記載の樹脂組成物。
- [12] 難燃助剤が、フェノール系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、芳香族エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、液晶性であってもよい芳香族ポリエステル樹脂及び液晶性であってもよい芳香族ポリエステルアミド樹脂から選択された少なくとも一種である請求項1記載の樹脂組成物。
- [13] 難燃助剤が、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、リン酸エステルアミド、縮合リン酸エステルアミド、非架橋アリールオキシホスファゼン、架橋アリールオキシホスファゼン、有機(亜)ホスホン酸エステル、有機(亜)ホスホン酸アミノトリアジン塩、有機(亜)ホスホン酸金属塩、(亜)リン酸金属塩及び次亜リン酸金属塩から選択された少なくとも一種である請求項1記載の樹脂組成物。
- [14] ベース樹脂100重量部に対して、ハロゲン系難燃剤の割合が3～30重量部であり、有機ホスフィン酸又はその塩の割合が1～30重量部であり、難燃助剤の割合が0.

1～30重量部である請求項1記載の樹脂組成物。

- [15] ハロゲン系難燃剤100重量部に対して、有機ホスフィン酸又はその塩の割合が5～500重量部であり、難燃助剤の割合が0.1～200重量部である請求項1記載の樹脂組成物。
- [16] さらにオレフィン系樹脂を含む請求項1記載の樹脂組成物。
- [17] オレフィン系樹脂が、 $\alpha-C_{2-3}$ オレフィン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体である請求項16記載の樹脂組成物。
- [18] 有機ホスフィン酸又はその塩の割合が、ハロゲン系難燃剤100重量部に対して10～300重量部であり、オレフィン系樹脂の割合が、ハロゲン系難燃剤と有機ホスフィン酸又はその塩との総量100重量部に対して、1～150重量部である請求項16記載の樹脂組成物。
- [19] さらに、電気特性向上助剤を含む請求項1記載の樹脂組成物。
- [20] 電気特性向上助剤が、金属酸化物、金属硫化物、（含水）ケイ酸金属塩、（含水）ホウ酸金属塩、（含水）スズ酸金属塩、リン酸水素金属塩、アミノトリアジン化合物、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、ポリメタリン酸塩及びポリリン酸アミドから選択された少なくとも一種である請求項19記載の樹脂組成物。
- [21] 電気特性向上助剤が、酸化チタン、硫化亜鉛、タルク、カオリン、（含水）ホウ酸亜鉛、（含水）ホウ酸カルシウム、（含水）スズ酸亜鉛、リン酸水素カルシウム、メラミンシアヌレート、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メレム、ポリリン酸メロン、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム・メロン複塩、ポリメタリン酸メラミン及びポリメタリン酸メラミン・メラム・メレム複塩から選択された少なくとも一種である請求項19記載の樹脂組成物。
- [22] さらに、酸化防止剤、安定剤、滑剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含む請求項1記載の樹脂組成物。
- [23] IEC112に準拠した比較トラッキング指数が350V以上である請求項1記載の樹脂組成物。
- [24] (i)試験片の厚み1.6mmで測定したとき、UL94燃焼性試験に準拠した難燃性がV-1以上であり、かつ(ii)IEC112に準拠した比較トラッキング指数が500V以上で

ある請求項1記載の樹脂組成物。

[25] (i)試験片の厚み1.6mmで測定したとき、UL94燃焼性試験に準拠した難燃性がV-0以上であり、かつ(ii)IEC112に準拠した比較トラッキング指数が350V以上である請求項1記載の樹脂組成物。

[26] (i)試験片の厚み0.8mmで測定したとき、UL94燃焼性試験に準拠した難燃性がV-0以上であり、かつ(ii)IEC112に準拠した比較トラッキング指数が300V以上である請求項1記載の樹脂組成物。

[27] 請求項1記載の樹脂組成物で形成された成形品。

[28] 電気又は電子部品、家電機器部品、オフィスオートメーション機器部品、機械機構部品、及び自動車部品から選択された少なくとも一種である請求項27記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L101/00 (2006.01), C08K3/18 (2006.01), C08K3/34 (2006.01), C08K5/03 (2006.01), C08K5/5313 (2006.01), C08L23/00 (2006.01), C08L101/04 (2006.01) 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) C08L1/00-101/00, C08K3/18, C08K3/34, C08K5/03, C08K5/5313 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 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.
Y	JP 10-114854 A (General Electric Co.), 06 May, 1998 (06.05.98), Claims; Par. Nos. [0005], [0008] to [0040] & EP 824130 A2 & SG 65670 A1 & EP 824130 B1 & DE 69709504 E & ES 2167684 T3	1-28
Y	JP 10-273589 A (General Electric Co.), 13 October, 1998 (13.10.98), Claims; Par. Nos. [0004], [0008] to [0041] & EP 855421 A1 & US 5863974 A & SG 65728 A1 & EP 855421 B1 & DE 69823245 E & ES 2218765 T3	1-28
☒ 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 24 May, 2006 (24.05.06)		Date of mailing of the international search report 06 June, 2006 (06.06.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303196

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-241395 A (Hoechst AG.), 16 September, 1997 (16.09.97), Claims; Par. Nos. [0008] to [0032] & EP 794220 A1 & DE 19608008 A1 & EP 794220 B1 & DE 59707347 G	1-28
Y	JP 9-235465 A (Hoechst AG.), 09 September, 1997 (09.09.97), Claims; Par. Nos. [0005] to [0043] & EP 792912 A2 & DE 19607635 A1 & EP 792912 A3 & US 5773556 & EP 792912 B1 & DE 59705125 G	1-28
E,A	JP 2006-83282 A (Wintekku Prima Kabushiki Kaisha), 30 March, 2006 (30.03.06), Claims (Family: none)	1-28
P,A	JP 2006-45544 A (Mitsubishi Engineering- Plastics Corp.), 16 February, 2006 (16.02.06), Claims & EP 1614716 A1	1-28
P,A	JP 2005-232410 A (Mitsubishi Engineering- Plastics Corp.), 02 September, 2005 (02.09.05), Claims (Family: none)	1-28
P,A	JP 2005-89534 A (Mitsubishi Engineering- Plastics Corp.), 07 April, 2005 (07.04.05), Claims (Family: none)	1-28
P,A	JP 2005-200636 A (Mitsubishi Engineering- Plastics Corp.), 28 July, 2005 (28.07.05), Claims & EP 1544240 A1	1-28

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L101/00(2006.01), C08K3/18(2006.01), C08K3/34(2006.01), C08K5/03(2006.01), C08K5/5313(2006.01), C08L23/00(2006.01), C08L101/04(2006.01)			
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. C08L1/00-101/00, C08K3/18, C08K3/34, C08K5/03, C08K5/5313			
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号	
Y	JP 10-114854 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1998.05.06, 特許請求の範囲, 段落[0005], [0008] - [0040] & EP 824130 A2 & SG 65670 A1 & EP 824130 B1 & DE 69709504 E & ES 2167684 T3	1-28	
Y	JP 10-273589 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1998.10.13, 特許請求の範囲, 段落[0004], [0008] - [0041] & EP 855421 A1 & US 5863974 A & SG 65728 A1 & EP 855421 B1 & DE 69823245 E & ES 2218765 T3	1-28	
☒ 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 24.05.2006		国際調査報告の発送日 06.06.2006	
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） 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 8930

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 請求の範囲の番号
Y	JP 9-241395 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1997. 09. 16, 特許請求の範囲, 段落[0008]－[0032] & EP 794220 A1 & DE 19608008 A1 & EP 794220 B1 & DE 59707347 G	1-28
Y	JP 9-235465 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1997. 09. 09, 特許請求の範囲, 段落[0005]－[0043] & EP 792912 A2 & DE 19607635 A1 & EP 792912 A3 & US 5773556 & EP 792912 B1 & DE 59705125 G	1-28
E, A	JP 2006-83282 A (ウインテックポリマー株式会社) 2006. 03. 30, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	1-28
P, A	JP 2006-45544 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2006. 02. 16, 特 許請求の範囲 & EP 1614716 A1	1-28
P, A	JP 2005-232410 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2005. 09. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-28
P, A	JP 2005-89534 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2005. 04. 07, 特 許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-28
P, A	JP 2005-200636 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2005. 07. 28, 特許請求の範囲 & EP 1544240 A1	1-28