



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113661227 B

(45) 授权公告日 2023.02.17

(21) 申请号 202080025784.7

(22) 申请日 2020.03.19

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113661227 A

(43) 申请公布日 2021.11.16

(30) 优先权数据  
2019-069108 2019.03.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/012521 2020.03.19

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/203374 JA 2020.10.08

(73) 专利权人 株式会社ADEKA

地址 日本东京都

(72) 发明人 樱井久史 米泽丰 丹治直子

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C09K 21/10 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

审查员 秦圆圆

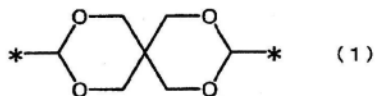
权利要求书1页 说明书18页

## (54) 发明名称

阻燃剂组合物和阻燃性合成树脂组合物

## (57) 摘要

本发明提供:即使为较少的添加量也能对合成树脂赋予优异的阻燃性的阻燃剂组合物、及含有该阻燃剂组合物和树脂且发挥优异的阻燃性的阻燃性合成树脂组合物。该阻燃剂组合物含有下述(A)成分和下述(B)成分,(A)成分:磷酸盐系阻燃剂,(B)成分:在结构中具有下述化学式(1)所示的结构的受阻胺化合物,上述化学式(1)中的\*表示原子键,上述化学式(1)所示的结构任选1个或多个存在于化合物中。



1. 一种阻燃剂组合物,其特征在于,含有下述(A)成分和下述(B)成分,

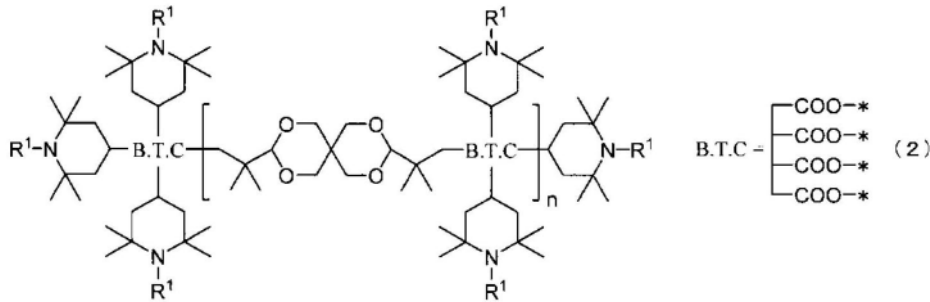
(A)成分:磷酸盐系阻燃剂,

所述(A)成分含有下述(A-1)成分和(A-2)成分,

(A-1)成分:选自由正磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺和聚磷酸三聚氰胺组成的组中的1种以上的三聚氰胺盐,

(A-2)成分:选自由正磷酸哌嗪、焦磷酸哌嗪及聚磷酸哌嗪组成的组中的1种以上的哌嗪盐,

(B)成分:在结构中具有下述通式(2)所示的结构的受阻胺化合物,



所述通式(2)中的\*表示原子键,n表示1~100的整数, $R^1$ 表示氢原子、羟基、碳原子数1~30的烷基、碳原子数1~30的烷氧基、碳原子数1~30的羟基烷基、碳原子数1~30的羟基烷氧基、碳原子数2~30的烯基或氧自由基,烷基、烷氧基、羟基烷基、羟基烷氧基及烯基任选被单个或多个氧原子或羰基中断,

所述(A)成分与所述(B)成分的含有比例以质量比计为99:1~80:20的范围。

2. 一种阻燃性合成树脂组合物,其特征在于,在合成树脂中配混有权利要求1的阻燃剂组合物。

3. 根据权利要求2所述的阻燃性合成树脂组合物,其中,所述合成树脂为聚烯烃系树脂。

4. 一种成型体,其特征在于,是权利要求2的阻燃性合成树脂组合物成型而成的。

## 阻燃剂组合物和阻燃性合成树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及：含有磷酸盐系阻燃剂和具有特定结构的受阻胺化合物的阻燃剂组合物、及配混有该阻燃剂组合物的阻燃性合成树脂组合物（以下也简称为“树脂组合物”）。

### 背景技术

[0002] 以往，合成树脂由于优异的化学、机械特性而被广泛用于建筑材料、汽车部件、包装材料、农业用材料、家电制品的外壳材料、玩具等。然而，大多数合成树脂为可燃性物质，根据用途而使阻燃化变得不可或缺。特别地，以聚烯烃树脂为代表的具有高可燃性的合成树脂被用于广泛的领域中，因此为了对这些树脂赋予阻燃性，阻燃剂的配混是必不可少的。

[0003] 作为合成树脂的阻燃化方法，众所周知的有单独或组合使用卤素系阻燃剂、以红磷、聚磷酸铵等聚磷酸系阻燃剂为代表的无机磷系阻燃剂、以三芳基磷酸酯化合物为代表的有机磷系阻燃剂、氢氧化镁等金属氢氧化物、作为阻燃助剂的氧化锑、三聚氰胺化合物。然而，卤素系阻燃剂有在燃烧时产生有害气体的问题。另外，金属氢氧化物由于若不大量配混则得不到阻燃性，因此有使树脂的加工性、成型品的物性降低的问题。因此，作为不发生这样的问题的阻燃剂，尝试使用了磷系阻燃剂。

[0004] 例如，专利文献1中公开了含有聚磷酸铵、含多元羟基的化合物、含有三嗪环的化合物和金属氢氧化物的阻燃性树脂组合物。另外，专利文献2和专利文献3中公开了含有三聚氰胺聚磷酸盐和季戊四醇～三季戊四醇的阻燃性合成树脂组合物。

[0005] 这些当中，作为通过在燃烧时形成表面膨胀层(Intumescent)，抑制分解产物的扩散、传热而发挥阻燃性的阻燃剂的膨胀系阻燃剂具有优异的阻燃性。关于这样的阻燃剂的技术，例如记载于专利文献4中。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特开平8-176343号公报

[0009] 专利文献2：美国专利第3936416号公报

[0010] 专利文献3：美国专利第4010137号公报

[0011] 专利文献4：日本特开2003-26935号公报

### 发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 然而，对于这些现有的磷酸盐系阻燃剂，为了对合成树脂赋予充分的阻燃性而需要大量添加，因此对于树脂原本的物性造成不良影响，而且有配混成本变高的问题。因此，需要以更少的添加量发挥优异的阻燃性的阻燃剂。

[0014] 因此，本发明的目的在于，提供：即使较少的添加量也能对合成树脂赋予优异的阻燃性的阻燃剂组合物、及含有该阻燃剂组合物和树脂且发挥优异的阻燃性的阻燃性合成树脂

脂组合物。

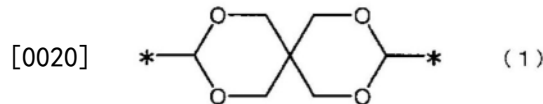
[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:通过制成包含磷酸盐系阻燃剂和具有特定结构的受阻胺化合物的阻燃剂组合物,从而能解决上述课题,以至完成了本发明。

[0017] 即,本发明提供阻燃剂组合物,其特征在于,含有下述(A)成分和下述(B)成分,

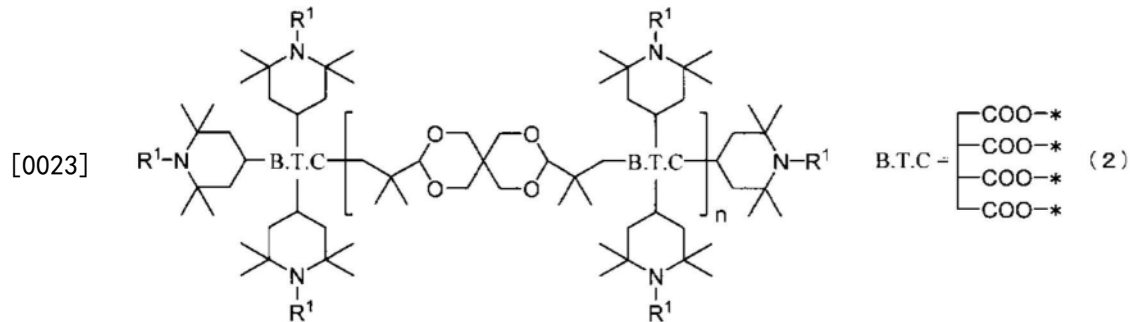
[0018] (A)成分:磷酸盐系阻燃剂

[0019] (B)成分:在结构中具有下述化学式(1)所示的结构受阻胺化合物,



[0021] 上述化学式(1)中的\*表示原子键,上述化学式(1)所示的结构任选1个或多个存在于化合物中。

[0022] 本发明的阻燃剂组合物中,上述(B)成分优选具有下述通式(2)所示的结构:



[0024] 上述通式(2)中的\*表示原子键,n表示1~100的整数, $R^1$ 表示氢原子、羟基、碳原子数1~30的烷基、碳原子数1~30的烷氧基、碳原子数1~30的羟基烷基、碳原子数1~30的羟基烷氧基、碳原子数2~30的烯基或氧自由基,烷基、烷氧基、羟基烷基、羟基烷氧基及烯基任选被单个或多个氧原子或羰基中断。

[0025] 另外,在本发明的阻燃剂组合物中,上述(A)成分优选含有下述(A-1)成分和/或(A-2)成分,

[0026] (A-1)成分:选自由正磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺和聚磷酸三聚氰胺组成的组中的1种以上的三聚氰胺盐

[0027] (A-2)成分:选自由正磷酸哌嗪、焦磷酸哌嗪及聚磷酸哌嗪组成的组中的1种以上的哌嗪盐

[0028] 进而,在本发明的阻燃剂组合物中,上述(A)成分与上述(B)成分的含有比例优选以质量比表示为99:1~80:20的范围。

[0029] 另外,本发明提供一种阻燃性合成树脂组合物,其特征在于,在合成树脂中配混有上述阻燃剂组合物。

[0030] 本发明的阻燃性合成树脂组合物中,上述合成树脂优选为聚烯烃系树脂。

[0031] 进而,本发明提供一种成型体,其是上述阻燃性合成树脂组合物成型而成的。

[0032] 发明的效果

[0033] 依照本发明,可以提供能对合成树脂赋予比往更优异的阻燃性的阻燃剂组合物。

另外,依照本发明,可以提供阻燃性优异的阻燃性合成树脂组合物。进而,依照本发明,可以提供阻燃性优异的成型体。

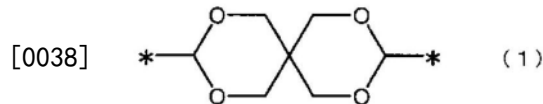
### 具体实施方式

[0034] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0035] 本发明的阻燃剂组合物含有下述(A)成分和(B)成分:

[0036] (A)成分:磷酸盐系阻燃剂

[0037] (B)成分:在结构中具有下述化学式(1)所示的结构受阻胺化合物



[0039] 上述化学式(1)中的\*表示原子键,上述化学式(1)所示的结构任选1个或多个存在于化合物中。

[0040] 本发明的阻燃剂组合物中,作为(A)成分使用的磷酸盐系阻燃剂包含磷酸类。

[0041] 磷酸盐系阻燃剂使用的磷酸类中,没有特别限定,可列举出正磷酸、焦磷酸、聚磷酸等各种磷酸类。

[0042] 作为磷酸盐系阻燃剂,例如可列举出包含上述各种磷酸类与选自周期表第1族~第14族的金属、氨、脂肪族胺和芳香族胺中的至少一种金属或化合物的盐的磷酸盐。

[0043] 作为上述周期表第1族~第14族的金属,可列举出锂、钠、钙、钡、铁(II)、铁(III)、铝等。

[0044] 作为上述脂肪族胺,可列举出甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、哌嗪等。

[0045] 作为上述芳香族胺,可列举出吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、三嗪、三聚氰胺、蜜白胺、蜜勒胺等。

[0046] 需要说明的是,对于上述磷酸盐系阻燃剂,可以施加硅烷偶联剂处理、或施加用三聚氰胺树脂覆盖等众所周知的耐水性改善处理,也可添加三聚氰胺、三聚氰胺氰脲酸酯、季戊四醇等众所周知的发泡助剂。

[0047] 作为磷酸盐系阻燃剂的具体例,例如可列举出正磷酸盐、焦磷酸盐、聚磷酸盐等。

[0048] 作为上述正磷酸盐,没有特别限定,例如可列举出磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵等铵盐、磷酸一钠、磷酸二钠、磷酸三钠、亚磷酸一钠、亚磷酸二钠、次磷酸钠等钠盐、磷酸一钾、磷酸二钾、磷酸三钾、亚磷酸一钾、亚磷酸二钾、次磷酸钾等钾盐、磷酸一锂、磷酸二锂、磷酸三锂、亚磷酸一锂、亚磷酸二锂、次磷酸锂等锂盐、磷酸二氢钡、磷酸氢钡、磷酸三钡、次磷酸钡等钡盐、磷酸一氢镁、磷酸氢镁、磷酸三镁、次磷酸镁等镁盐、磷酸二氢钙、磷酸氢钙、磷酸三钙、次磷酸钙等钙盐、磷酸锌、亚磷酸锌、次磷酸锌等锌盐、磷酸哌嗪、磷酸三聚氰胺等胺盐等。

[0049] 作为上述焦磷酸盐,没有特别限定,例如可列举出焦磷酸铵、焦磷酸哌嗪、焦磷酸三聚氰胺、焦磷酸铝等。

[0050] 作为上述聚磷酸盐,没有特别限定,例如可列举出聚磷酸铵、聚磷酸哌嗪、聚磷酸三聚氰胺、聚磷酸铝等。

[0051] 磷酸盐系阻燃剂可以使用1种或混合2种以上而使用。

[0052] 作为(A)成分的磷酸盐系阻燃剂,从阻燃性、耐热性的方面考虑,优选含有下述(A-1)成分和/或(A-2)成分,

[0053] (A-1)成分:选自由正磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺和聚磷酸三聚氰胺组成的组中的1种以上的三聚氰胺盐

[0054] (A-2)成分:选自由正磷酸哌嗪、焦磷酸哌嗪及聚磷酸哌嗪组成的组中的1种以上的哌嗪盐

[0055] 本发明的(A)成分中,作为(A-1)成分使用的三聚氰胺盐,选自由正磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺和聚磷酸三聚氰胺组成的组,这些可以单独使用或以混合物使用。这些当中,从阻燃性、处理性、保存稳定性的方面考虑,优选焦磷酸三聚氰胺。以混合物使用这些时,焦磷酸三聚氰胺的含有比例越高越优选。另外,焦磷酸三聚氰胺中的焦磷酸与三聚氰胺之比以摩尔比计优选为1:2。

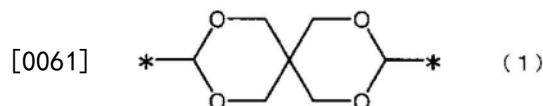
[0056] 这些磷酸类与三聚氰胺的盐也可以通过使各自对应的磷酸类或磷酸类的盐与三聚氰胺反应而得到,但作为本发明的(A-1)成分使用的三聚氰胺盐,优选为使正磷酸三聚氰胺加热缩合而得到的焦磷酸三聚氰胺或聚磷酸三聚氰胺,特别优选焦磷酸三聚氰胺。

[0057] 本发明的(A)成分中,作为(A-2)成分使用的哌嗪盐,选自由正磷酸哌嗪、焦磷酸哌嗪及聚磷酸哌嗪组成的组,这些可以单独使用或以混合物使用。这些当中,从阻燃性、处理性、保存稳定性的方面考虑,优选焦磷酸哌嗪,以混合物使用时,焦磷酸哌嗪的含有比例越高越优选。另外,焦磷酸哌嗪中的焦磷酸与哌嗪之比以摩尔比计优选为1:1。

[0058] 这些磷酸类与哌嗪的盐也可以通过使各自对应的磷酸类或磷酸类的盐与哌嗪反应而得到,但作为本发明的(A-2)成分使用的哌嗪盐,优选为使1-哌嗪2-正磷酸加热缩合而得到的焦磷酸哌嗪或聚磷酸哌嗪,特别优选焦磷酸哌嗪。

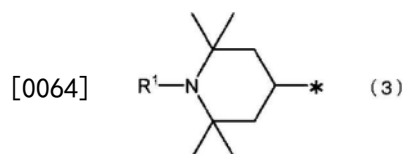
[0059] 本发明的(A)成分含有(A-1)成分和(A-2)成分时的(A-1)成分与(A-2)成分的含有比例以(A-1)成分与(A-2)成分的质量比计优选为20:80~50:50,从阻燃性的方面考虑,进一步优选为30:70~45:55。

[0060] 本发明的(B)成分是在其结构中具有下述化学式(1)所示的结构受阻胺化合物。



[0062] 上述化学式(1)中的\*表示原子键,上述化学式(1)所示的结构任选1个或多个存在于化合物中。

[0063] 另外,作为(B)成分,从热稳定性、耐着色性、耐热着色性的方面考虑,更优选列举出具有下述通式(3)所示的结构化合物。



[0065] 上述化学式(3)中的\*表示原子键, $R^1$ 表示氢原子、羟基、碳原子数1~30的烷基、碳原子数1~30的烷氧基、碳原子数1~30的羟基烷基、碳原子数1~30的羟基烷氧基、碳原子数2~30的烯基或氧自由基,烷基、烷氧基、羟基烷基、羟基烷氧基及烯基任选被单个或多个氧原子或羰基中断。另外,上述通式(3)所示的结构任选1个或多个存在于化合物中。

[0066] 作为上述通式(3)中的 $R^1$ 可采用的碳原子数1~30的烷基,可列举出直链烷基或支链烷基。直链烷基例如可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基等。支链烷基可列举出上述直链烷基的1个或2个以上被碳原子数1~9的烷基取代的基团。

[0067] 作为上述通式(3)的 $R^1$ 可采用的碳原子数1~30的烷氧基,可列举出对应于上述烷基的烷氧基。

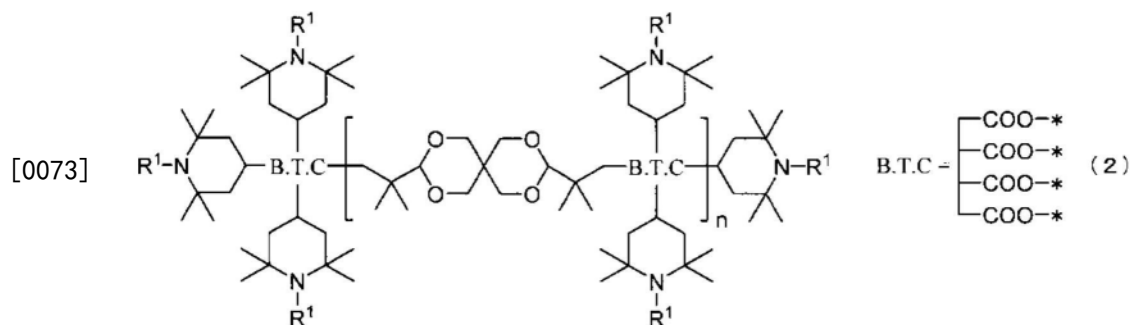
[0068] 作为上述通式(3)的 $R^1$ 可采用的碳原子数1~30的羟基烷基,可列举出对应于上述烷基的羟基烷基。

[0069] 作为上述通式(3)的 $R^1$ 可采用的碳原子数1~30的羟基烷氧基,可列举出对应于上述烷氧基的羟基烷氧基。

[0070] 作为上述通式(3)的 $R^1$ 可采用的碳原子数2~30的烯基,例如可列举出乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、十九碳烯基、二十碳烯基、二十一碳烯基、二十二碳烯基、二十三碳烯基、二十四碳烯基、二十五碳烯基、二十六碳烯基、二十七碳烯基、二十八碳烯基、二十九碳烯基、三十碳烯基,也包括烷二烯基及烷三烯基。

[0071] 作为上述通式(3)所示的结构,从热稳定性、耐着色性、耐热着色性的方面考虑, $R^1$ 优选为碳原子数1~30的烷基或氢原子,进一步优选为碳原子数1~4的烷基或氢原子,最优选为甲基或氢原子。

[0072] 另外,对于(B)成分的受阻胺化合物,从热稳定性、耐着色性、耐热着色性的方面考虑,优选具有下述通式(2)所示的结构。



[0074] 上述通式(2)中的\*表示原子键,n表示1~100的整数。另外,对于上述通式(2)中的 $R^1$ ,可列举出作为上述通式(3)中的 $R^1$ 所示例者。

[0075] 作为上述通式(2)所示的结构,从热稳定性、耐着色性、耐热着色性的方面考虑, $R^1$ 优选为碳原子数1~30的烷基或氢原子,进一步优选为碳原子数1~4的烷基或氢原子,最优选为甲基或氢原子。

[0076] 本发明的(B)成分可以以使用1种或2种以上。

[0077] 作为本发明的(B)成分的具体例,可列举出ADK STAB LA-63P(株式会社ADEKA制)、ADK STAB LA-68(株式会社ADEKA制)等。

[0078] 对于本发明的阻燃剂组合物中的(A)成分与(B)成分的含有比例,从阻燃性的方面

考虑, (A) 成分与 (B) 成分的质量比优选为 99:1~80:20 的范围, 进一步优选为 97:3~84:16 的范围。

[0079] 另外, 在本发明的阻燃剂组合物中, 在不损害本发明的效果的范围内也可以根据需要配混防滴剂。作为防滴剂, 可列举出氟系防滴剂、硅橡胶类、层状硅酸盐等。

[0080] 作为层状硅酸盐, 可列举出蒙脱石、皂石、锂蒙脱石、贝得石、硅镁石、绿脱石等蒙皂石系粘土矿物、蛭石、埃洛石、膨润性云母、滑石等, 也可以为在其层间嵌入有机阳离子、季铵阳离子、磷阳离子而成者。

[0081] 作为防滴剂, 特别优选氟系的防滴剂, 作为氟系的防滴剂的具体例, 例如可列举出聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯等氟系树脂、全氟甲磺酸钠盐、全氟正丁磺酸钾盐、全氟叔丁磺酸钾盐、全氟辛磺酸钠盐、全氟-2-乙基己磺酸钙盐等全氟烷磺酸碱金属盐化合物或全氟烷磺酸碱土金属盐等。防滴剂中, 从防滴性的方面出发, 最优选聚四氟乙烯。

[0082] 本发明的阻燃剂组合物中含有防滴剂时, 防滴剂的含量相对于 (A) 成分与 (B) 成分的总计 100 质量, 优选为 0.005~5 质量份, 进一步优选为 0.01~5 质量份, 特别优选为 0.05~3 质量份, 特别优选 0.1~1 质量份。若低于 0.005 质量份, 则防滴效果不充分, 若超过 5 质量份, 则有使树脂的特性降低的情况。

[0083] 本发明的阻燃剂组合物中, 在不损害本发明的效果的范围内, 为了抑制配混时的二次聚集、改善耐水性, 可以根据需要配混硅油。作为硅油的例子, 可列举出聚硅氧烷的侧链、末端全部为甲基的二甲基硅油、聚硅氧烷的侧链的一部分为苯基的甲基苯基硅油、聚硅氧烷的侧链的一部分为氢的甲基氢硅油等、它们的共聚物, 而且还可以使用: 在它们的侧链和/或末端的一部分导入有机基团而得到的、胺改性、环氧改性、脂环式环氧改性、羧基改性、甲醇改性、巯基改性、聚醚改性、长链烷基改性、氟烷基改性、高级脂肪酸酯改性、高级脂肪酰胺改性、硅烷醇基改性、二醇改性、酚改性和/或芳烷基改性的改性硅油。

[0084] 若举出上述硅油的市售品的具体例, 则作为二甲基硅油, 可列举出 KF-96 (信越化学株式会社制)、KF-965 (信越化学株式会社制)、KF-968 (信越化学株式会社制) 等, 作为甲基氢硅油或具有甲基氢聚硅氧烷结构的硅油, 可列举出 KF-99 (信越化学株式会社制)、KF-9901 (信越化学株式会社制)、HMS-151 (Gelest 公司制)、HMS-071 (Gelest 公司制)、HMS-301 (Gelest 公司制)、DMS-H21 (Gelest 公司制) 等, 作为甲基苯基硅油的例子, 可列举出 KF-50 (信越化学株式会社制)、KF-53 (信越化学株式会社制)、KF-54 (信越化学株式会社制)、KF-56 (信越化学株式会社制) 等, 作为环氧改性品, 例如可列举出 X-22-343 (信越化学株式会社制)、X-22-2000 (信越化学株式会社制)、KF-101 (信越化学株式会社制)、KF-102 (信越化学株式会社制)、KF-1001 (信越化学株式会社制), 作为羧基改性品, 例如可列举出 X-22-3701E (信越化学株式会社制), 作为甲醇改性品, 例如可列举出 X-22-4039 (信越化学株式会社制)、X-22-4015 (信越化学株式会社制), 作为胺改性品, 例如可列举出 KF-393 (信越化学株式会社制) 等。

[0085] 另外, 在本发明的阻燃剂组合物中, 在不损害本发明的效果的范围内也可以根据需要配混多元醇化合物作为阻燃性助剂。多元醇化合物是键合有多个羟基而成的化合物, 例如为季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、聚季戊四醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基)丙烷、1,3,5-三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯 (THEIC)、聚乙二醇、甘油、二甘油、甘露醇、麦芽糖醇、乳糖醇、山梨醇、赤藓醇、木糖醇、木糖、蔗糖 (sucrose)、海藻糖、肌醇、果糖、麦芽

糖、乳糖等。在这些多元醇化合物中,优选为选自季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、聚季戊四醇等季戊四醇、季戊四醇的缩合物的组中的一种以上,特别优选二季戊四醇、季戊四醇的缩合物,最优选为二季戊四醇。另外,也可适优选使用THEIC和山梨醇。

[0086] 对于本发明的阻燃剂组合中含有多元醇化合物时的含量,相对于(A)成分与(B)成分的总计100质量份,优选为0.5~15质量份,进一步优选为2~12质量份,特别优选为5~10质量份。

[0087] 另外,在本发明的阻燃剂组合中,在不损害本发明的效果的范围内,根据需要可以配混润滑剂。作为这样的润滑剂,可列举出液体石蜡、天然石蜡、微晶石蜡、合成石蜡、低分子量聚乙烯、聚乙烯蜡等纯烃系润滑剂;卤代烃系润滑剂;高级脂肪酸、含氧脂肪酸等脂肪酸系润滑剂;脂肪酰胺、双脂肪酰胺等脂肪酰胺系润滑剂;脂肪酸的低级醇酯、甘油酯等脂肪酸的多元醇酯、脂肪酸的聚二醇酯、脂肪酸的脂肪醇酯(酯蜡)等酯系润滑剂;金属皂、脂肪醇、多元醇、聚二醇、聚丙三醇、脂肪酸与多元醇的偏酯、脂肪酸与聚二醇、聚丙三醇的偏酯系的润滑剂、硅油、矿物油等。润滑剂可以为2种以上。

[0088] 对于本发明的阻燃剂组合中含有润滑剂时的含量,相对于(A)成分与(B)成分的总计100质量份,优选为0.05~10质量份,进一步优选为0.1~5质量份。

[0089] 本发明的阻燃剂组合中,在不损害本发明的效果的范围内也可以根据需要使用不含卤素的有机或无机系的阻燃剂或阻燃助剂的一种以上。作为这样的阻燃剂/阻燃助剂,可列举出含有三嗪环的化合物、金属氢氧化物、磷酸酯系阻燃剂、缩合磷酸酯系阻燃剂、无机磷系阻燃剂、二烷基次膦酸盐、有机硅系阻燃剂、金属氧化物、硼化合物、膨胀性石墨、其它无机系阻燃助剂、其它有机系阻燃剂等。

[0090] 作为上述含有三嗪环的化合物,例如可列举出三聚氰胺、三聚氰酸二酰胺、苯并胍胺、乙酰胍胺、苯二甲酰双胍胺、三聚氰胺氰脲酸酯、亚丁基双胍胺、降冰片烯基双胍胺、亚甲基双胍胺、亚乙基双(三聚氰胺)、三亚甲基双(三聚氰胺)、四亚甲基双(三聚氰胺)、六亚甲基双(三聚氰胺)、1,3-亚己基双(三聚氰胺)等。

[0091] 作为上述金属氢氧化物,可列举出氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化锌、Kisuma 5A(协和化学工业株式会社制氢氧化镁的商标)等。

[0092] 作为上述磷酸酯系阻燃剂的例子,例如可列举出磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三丁氧基乙酯、磷酸三氯乙酯、磷酸三(二氯丙基)酯、磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸甲苯基二苯基酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸辛基二苯基酯、磷酸二甲苯基二苯基酯、磷酸三异丙基苯基酯、磷酸2-乙基己基二苯基酯、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、磷酸双-(叔丁基苯基)苯基酯、磷酸三-(叔丁基苯基)酯、磷酸异丙基苯基二苯基酯、磷酸双-(异丙基苯基)二苯基酯、磷酸三-(异丙基苯基)酯等。

[0093] 作为上述缩合磷酸酯系阻燃剂的例子,可列举出1,3-亚苯基双(二苯基磷酸酯)、1,3-亚苯基双(二(二甲苯基)磷酸酯)、双酚A双(二苯基磷酸酯)等。

[0094] 作为上述无机磷系阻燃剂,可列举出红磷。

[0095] 作为上述二烷基次膦酸盐,可列举出二乙基次膦酸铝、二乙基次膦酸锌等。

[0096] 作为上述其它无机系阻燃助剂,例如可列举出氧化钛、氧化铝、氧化镁、水滑石等无机化合物、及其表面处理品。作为其具体例,例如可以使用TIPAQUE R-680(石原产业株式会社制氧化钛的商标)、Kyowamag 150(协和化学工业株式会社制氧化镁的商标)、DHT-4A

(水滑石:协和化学工业株式会社制)、Alcamizer 4(协和化学工业株式会社制锌改性水滑石的商标)等各种市售品。

[0097] 本发明的阻燃剂组合物中也可以根据需要配混酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫醚系抗氧化剂、紫外线吸收剂、(B)成分以外的其它受阻胺化合物、防老剂等。这些成分可以预先配混于本发明的阻燃剂组合物中,也可在配混于合成树脂中时配混于合成树脂中。通过配混这些而使合成树脂稳定化。

[0098] 作为上述酚系抗氧化剂,例如可列举出2,6-二叔丁基-对甲酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、二硬脂基(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)膦酸酯、1,6-六亚甲基双((3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酰胺)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-间甲酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-间甲酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4-仲丁基-6-叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)丁烷、1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、2-叔丁基-4-甲基-6-(2-丙烯酰氧基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯酚、十八基(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯、四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸甲酯)甲烷、硫代二乙二醇双((3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯)、1,6-六亚甲双((3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯)、双(3,3-双(4-羟基-3-叔丁基苄基)丁酸)二醇酯、双(2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苄基]对苯二甲酸酯、1,3,5-三((3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酰氧基乙基)异氰脲酸酯、3,9-双(1,1-二甲基-2-((3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酰氧基)乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷、三乙二醇双((3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酸酯)等。

[0099] 对于这些酚系抗氧化剂的用量,在配混于合成树脂中时,在树脂组合物中优选为0.001~5质量%,进一步优选为0.05~3质量%。

[0100] 作为上述磷系抗氧化剂,例如可列举出亚磷酸三壬基苯基酯、三[2-叔丁基-4-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)-5-甲基苄基]亚磷酸酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸辛基二苯基酯、亚磷酸二癸基单苯基酯、双(十三基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(壬基苄基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苄基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苄基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三叔丁基苄基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二异丙基苄基)季戊四醇二亚磷酸酯、四(十三基)异亚丙基二苯酚二亚磷酸酯、四(十三基)-4,4'-正亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)二亚磷酸酯、六(十三基)-1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)丁烷三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苄基)亚联苯基二亚磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、2,2'-亚甲基双(4,6-叔丁基苄基)-2-乙基己基亚磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-叔丁基苄基)-十八基亚磷酸酯、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苄基)氟亚磷酸酯、三(2-((2,4,8,10-四叔丁基二苯并(d,f)(1,3,2)二氧杂磷杂环庚烯-6-基)氧基)乙基)胺、2-乙基-2-丁基丙二醇与2,4,6-三叔丁基苯酚的亚磷酸酯等。

[0101] 对于这些磷系抗氧化剂的用量,配混于合成树脂中时,在树脂组合物中优选为0.001~5质量%,进一步优选为0.05~3质量%。

[0102] 作为上述硫醚系抗氧化剂,例如可列举出硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二肉豆蔻酯、硫代二丙酸二硬脂酯等二烷基硫代二丙酸酯类、及季戊四醇四(β-烷基巯基丙酸

酯)类。

[0103] 对于这些硫醚系抗氧化剂的用量,配混于合成树脂中时,在树脂组合中优选为0.001~5质量%,进一步优选为0.05~3质量%。

[0104] 作为上述紫外线吸收剂,例如可列举出2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、5,5'-亚甲基双(2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮)等2-羟基二苯甲酮类;2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二枯基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-叔辛基-6-(苯并三唑基)苯酚)、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-羧基苯基)苯并三唑等2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类;苯基水杨酸酯、间苯二酚单苯甲酸酯、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、2,4-二叔戊基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十六烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等苯甲酸酯类;2-乙基-2'-乙氧基草酰苯胺、2-乙氧基-4'-十二烷基草酰苯胺等取代草酰苯胺类;乙基- $\alpha$ -氰基- $\beta,\beta$ -二苯基丙烯酸酯、甲基-2-氰基-3-甲基-3-(对甲氧基苯基)丙烯酸酯等氰基丙烯酸酯类;2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二叔丁基苯基)-均三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-均三嗪、2-(2-羟基-4-丙氧基-5-甲基苯基)-4,6-双(2,4-二叔丁基苯基)-均三嗪等三芳基三嗪类。

[0105] 对于这些紫外线吸收剂的用量,配混于合成树脂中时,在树脂组合中优选为0.001~5质量%,进一步优选为0.05~3质量%。

[0106] 作为上述其它受阻胺化合物,例如可列举出2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基苯甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)·双(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)·双(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-丁基-2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯、1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇/琥珀酸二乙酯缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/2,4-二氯-6-吗啉基-均三嗪缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/2,4-二氯-6-叔辛基氨基-均三嗪缩聚物、1,5,8,12-四[2,4-双(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-均三嗪-6-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1,5,8,12-四[2,4-双(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基)-均三嗪-6-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1,6,11-三[2,4-双(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-均三嗪-6-基]氨基十一烷、1,6,11-三[2,4-双(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基)-均三嗪-6-基]氨基十一烷等受阻胺化合物。

[0107] 对于这些其它受阻胺化合物的用量,配混于合成树脂中时,在树脂组合中优选为0.001~5质量%,进一步优选为0.05~3质量%。

[0108] 作为上述防老剂,可列举出萘胺系、二苯基胺系、对苯基二胺系、喹啉系、氢醌衍生物、单酚系、硫代双酚系、受阻酚系、亚磷酸酯系等。

[0109] 对于这些防老剂的用量,配混于合成树脂中时,在树脂组合中优选为0.001~5质量%,进一步优选为0.05~3质量%。

[0110] 本发明的阻燃剂组合物中,在不损害本发明的效果的范围内可以配混增强材料作为任意成分。这些成分可以在将本发明的阻燃剂组合物配混于合成树脂中时配混于合成树脂中。作为该增强材料,可以使用合成树脂的强化中通常使用的纤维状、板状、粒状、粉末状者。具体而言,可列举出玻璃纤维、石棉纤维、碳纤维、石墨纤维、金属纤维、钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、镁系晶须、硅系晶须、硅灰石、海泡石、石棉、矿渣纤维、硬硅钙石、硅磷灰石、石膏纤维、二氧化硅纤维、二氧化硅/氧化铝纤维、氧化锆纤维、氮化硼纤维、氮化硅纤维和硼纤维等无机纤维状增强材料、聚酯纤维、尼龙纤维、丙烯酸系纤维、再生纤维素纤维、乙酸酯纤维、洋麻、苧麻、木绵、黄麻、麻、琼麻、亚麻、亚麻布、绢、马尼拉麻、甘蔗、木浆、纸屑、旧纸和羊毛等有机纤维状增强材料、玻璃片、非膨润性云母、石墨、金属箔、陶瓷珠、黏土、云母、绢云母、沸石、皂土、白云石、高岭土、微粉硅酸、长石粉、钛酸钾、白砂球(shirasu balloon)、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、氧化钙、氧化铝、氧化钛、硅酸铝、氧化硅、石膏、致密石英岩(novaculite)、碳钠铝石(dawsonite)和白土等板状、粒状的增强材料。这些增强材料,可以用乙烯/乙酸乙烯酯共聚物等热塑性树脂、环氧树脂等热固性树脂进行覆盖或集束处理,也可以用氨基硅烷、环氧硅烷等偶联剂等进行处理。

[0111] 本发明的阻燃剂组合物中,在不损害本发明的效果的范围内可以进一步配混结晶成核剂作为任意成分。作为结晶成核剂,可以适宜使用通常用作聚合物的结晶成核剂者,本发明中,可以使用无机系结晶成核剂和有机系结晶成核剂中的任意者。这些成分可以在将本发明的阻燃剂组合物配混于合成树脂中时配混在合成树脂中。

[0112] 作为上述无机系结晶成核剂的具体例,可列举出高岭石、合成云母、黏土、沸石、二氧化硅、石墨、碳黑、氧化镁、氧化钛、硫化钙、氮化硼、碳酸钙、硫酸钡、氧化铝、氧化钨和苯基膦酸酯等金属盐。这些无机系结晶成核剂可以用有机物修饰来提高组合物中的分散性。

[0113] 作为上述有机系结晶成核剂的具体例,可列举出苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸锂、苯甲酸钙、苯甲酸镁、苯甲酸钡、对苯二甲酸锂、对苯二甲酸钠、对苯二甲酸钾、草酸钙、月桂酸钠、月桂酸钾、肉豆蔻酸钠、肉豆蔻酸钾、肉豆蔻酸钙、二十八烷酸钠、二十八烷酸钙、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸锂、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸钡、褐煤酸钠、褐煤酸钙、甲苯甲酸钠、水杨酸钠、水杨酸钾、水杨酸锌、二苯甲酸铝、二苯甲酸钾、二苯甲酸锂、 $\beta$ -萘二甲酸钠、环己烷羧酸钠、4-叔丁基苯甲酸铝盐等有机羧酸金属盐、对甲苯磺酸钠、磺基间苯二甲酸钠等有机磺酸盐、硬脂酰胺、亚乙基双月桂酰胺、棕榈酰胺、羟基硬脂酰胺、芥酰胺、均苯三酸三(叔丁基酰胺)等羧酰胺、苜叉基山梨醇及其衍生物、钠-2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯等磷化合物金属盐和2,2-甲基双(4,6-二叔丁基苯基)钠等。

[0114] 另外,在本发明的阻燃剂组合物中,在不损害本发明的效果的范围内可以进一步配混丙烯酸类加工助剂作为任意成分。丙烯酸类加工助剂可以使用使(甲基)丙烯酸酯的1种聚合或2种以上共聚而得到者。这些成分可以在将本发明的阻燃剂组合物配混于合成树脂中时配混在合成树脂中。作为聚合或共聚的(甲基)丙烯酸酯的例子,可列举出丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十三烷酯等(甲基)丙烯酸酯等。另外,除这些之外,还可列举出(甲基)丙烯酸、含有羟基的(甲基)丙烯酸酯。

[0115] 本发明的阻燃剂组合物中,在不损害本发明的效果的范围内可以配混增塑剂作为任意成分。作为这样的增塑剂,可以适宜使用一般用作聚合物的增塑剂的物质,例如可列举出聚酯系增塑剂、甘油系增塑剂、多元羧酸酯系增塑剂、聚亚烷基二醇系增塑剂和环氧系增塑剂等。

[0116] 这些成分可以在将本发明的阻燃剂组合物配混于合成树脂中时配混于合成树脂中。

[0117] 此外,在本发明的阻燃剂组合物中,在不损害本发明的效果的范围内可以根据需要配混通常合成树脂中使用的添加剂,例如交联剂、抗静电剂、金属皂、填充剂、防雾剂、抗析出结垢剂、表面处理剂、荧光剂、防霉剂、杀菌剂、发泡剂、金属减活剂、脱模剂、颜料、中和剂、除丙烯酸类加工助剂以外的加工助剂等。

[0118] 这些成分可以在将本发明的阻燃剂组合物配混于合成树脂中时配混于合成树脂中。

[0119] 本发明的阻燃剂组合物可以通过混合(A)成分和(B)成分、进而根据需要的其它任意成分而得到,混合可以使用各种混合机。混合时也可以进行加热。若举出能使用的混合机的例子,则可列举出转鼓混合机、亨舍尔混合机、螺带混合机、V型混合机、W型混合机、超级混合机、诺塔混合机等。

[0120] 本发明的阻燃剂组合物对合成树脂的阻燃化有效果,通过配混于合成树脂,从而可优选地用作阻燃性合成树脂组合物。

[0121] 作为通过本发明的阻燃剂组合物而阻燃化的合成树脂的具体例,可列举出聚丙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直链低密度聚乙烯、交联聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚1-丁烯、聚-3-甲基戊烯等 $\alpha$ -烯烃聚合物或乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃和它们的共聚物、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、聚偏二氟乙烯、氯化橡胶、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙烯共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯-乙酸乙烯酯三元共聚物、氯乙烯-丙烯酸酯共聚物、氯乙烯-马来酸酯共聚物、氯乙烯-环己基马来酰亚胺共聚物等含卤素树脂;石油树脂、香豆酮树脂、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、丙烯酸类树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚乙烯缩甲醛、聚乙烯缩丁醛;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯等聚对苯二甲酸亚烷基酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯等聚萘二甲酸亚烷基酯等芳香族聚酯和聚四亚甲基对苯二甲酸酯等直链聚酯;聚羟基丁酸酯、聚己内酯、聚丁二酸丁二酯、聚乙烯琥珀酸酯、聚乳酸树脂、聚苹果酸、聚二醇酸、聚二氧杂环己烷、聚(2-氧杂环丁酮)等分解性脂肪族聚酯;聚亚苯基氧化物、聚己内酰胺和聚己二酰己二胺等聚酰胺、聚碳酸酯、支链聚碳酸酯、聚缩醛、聚苯硫醚、聚氨酯、纤维素系树脂等热塑性树脂和它们的共混物或酚醛树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂等热固性树脂、氟系树脂、有机硅树脂、聚醚砜、聚砜、聚亚苯基醚、聚醚酮、聚醚醚酮、液晶聚合物等。进而可列举出异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、丙烯-丁二烯共聚橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚橡胶、氟橡胶、硅橡胶等。

[0122] 进而,若举出阻燃化的合成树脂的其它具体例,则可列举出烯烃系热塑性弹性体、苯乙烯系热塑性弹性体、聚酯系热塑性弹性体、腈系热塑性弹性体、尼龙系热塑性弹性体、氯乙烯系热塑性弹性体、聚酰胺系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体等。

[0123] 这些合成树脂可以使用1种也可以使用2种以上。而且合成树脂也可以进行了合金化。

[0124] 本发明中使用的合成树脂无论分子量、聚合度、密度、软化点、不溶成分在溶剂中的比例、立构规整性的程度、催化剂残渣的有无、成为原料的单体的种类、配混比率、聚合催化剂的种类(例如齐格勒型催化剂、茂金属催化剂等)等均可以使用。

[0125] 这些合成树脂中,从能赋予优异的阻燃性的方面出发,优选聚烯烃系树脂。

[0126] 若举出聚烯烃系树脂的例,则例如可列举出聚乙烯、低密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、均聚丙烯、无规共聚物聚丙烯、嵌段共聚物聚丙烯、抗冲共聚物聚丙烯、高抗冲共聚物聚丙烯、全同立构聚丙烯、间规聚丙烯、半全同立构聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚丁烯、环烯烃聚合物、立体嵌段聚丙烯、聚-3-甲基-1-丁烯、聚-3-甲基-1-戊烯、聚-4-甲基-1-戊烯等 $\alpha$ -烯烃聚合物、乙烯/丙烯嵌段或无规共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等 $\alpha$ -烯烃共聚物等。

[0127] 对于本发明的阻燃性合成树脂组合物,从阻燃性的方面考虑,(A)成分与(B)成分的总计含量优选为10质量%以上且低于60质量%,进一步优选为20质量%以上且低于50质量%,特别优选为25质量%以上且低于45质量%。若低于10质量%,则有时无法发挥充分的阻燃性,若为60质量%以上,则有时破坏树脂原有的物性。

[0128] 可以通过将本发明的阻燃性树脂组合物成型而得到阻燃性优异的成型体。成型方法没有特别限定,可列举出挤出加工、压延加工、注射成型、辊、压缩成型、吹塑成型等,可以制造树脂板、片、薄膜、异形品等各种形状的成型体。

[0129] 本发明的阻燃性树脂组合物可以用于电动汽车、机械、电气/电子设备、OA设备等的壳体(框、壳体、盖子、外饰)、部件、汽车内外饰材料等,可适宜地用于需要UL-94VTM的规格的用途。

[0130] 本发明的阻燃性合成树脂组合物及其成型体可以用于电气·电子·通信、农林水产、矿业、建设、食品、纤维、衣类、医疗、石炭、石油、橡胶、皮革、汽车、精密设备、木材、建筑材料、土木、家具、印刷、乐器等广泛产业领域。更具体而言,可使用于打印机、个人计算机、文字处理机、键盘、PDA(小型信息终端机)、电话机、复印机、传真机、ECR(电子式收款机)、电子计算器、电子手帐、卡片、支架、文具等事务、OA设备、洗衣机、冷藏库、扫除机、微波炉、照明器具、游戏机、电熨斗、暖炉等家电设备、TV、VTR、摄影机、录音机(boombox)、录音机、小型光碟、CD播放器、扬声器、液晶显示器等AV设备、连接器、继电器、电容器、开关、印刷基板、绕线管、半导体密封材料、LED密封材料、电线、电缆、变压器、偏转线圈、配电盘、钟等电气/电子零件及通信设备、OA设备等的壳体(框、壳壳、盖子、外饰)、部件、汽车内外饰材料的用途。

[0131] 本发明的阻燃性合成树脂组合物及其成型体可以用于座位(填充物、外里布等)、安全带、天花板覆盖、顶篷、扶手、门饰板、后行李托盘、地毯、垫子、遮阳板、轮套、床垫套、气囊、绝缘材料、拉环、拉环带、电线包覆材料、电绝缘材料、涂料、涂覆材料、覆盖材料、地板材料、拐角墙、地毯、壁纸、墙覆层、外饰材料、内饰材料、屋顶材料、甲板材料、墙壁材料、柱材料、垫板、围墙材料、骨架及造型、窗及门形材料、木瓦板、护墙板、露台、阳台、隔音板、隔热板、窗户材料等、汽车、油电混合车、电动车、车辆、船舶、飞机、建筑物、住宅及建筑用材料、土木材料、衣料、窗帘、床单、胶合板、合纤板、地毯、门扣垫子、坐垫、水桶、管、容器、眼镜、皮包、盒子、护目镜、滑雪板、球拍、帐篷、乐器等生活用品、运动用品等各种用途。

[0132] 实施例

[0133] 以下,通过实施例对本发明进行详细地说明。但是,本发明不受以下实施例的任何限制。需要说明的是,下述表中的配混量均为质量份基准。

[0134] [实施例1~6和比较例1~9]

[0135] 以表1、2所示的配方配混各种成分,制造包含本发明的阻燃剂组合物的树脂组合物(实施例1~6)和比较用的树脂组合物(比较例1~9)。

[0136] (A)成分的磷酸盐系阻燃剂通过以下的方法制造其构成成分的(A-1)成分与(A-2)成分,使用将(A-1)成分与(A-2)成分以30:70、35:65、40:60及45:55的质量比率混合而成者。

[0137] [制造例1]

[0138] (A-1)成分:三聚氰胺盐

[0139] 将正磷酸三聚氰胺在220℃下以固相状态进行加热缩合反应6小时,制造以焦磷酸三聚氰胺为主成分的二聚氰胺盐。三聚氰胺盐不进行精制而直接使用。三聚氰胺盐中的焦磷酸三聚氰胺的纯度为98.5%。

[0140] 纯度使用Thermo Fisher Scientific K.K.制离子层析仪(ICS-2100)、Thermo Fisher Scientific K.K.制柱(Dionex Ion Pac AS-19)、电导率检测器、氢氧化钾水溶液(洗脱液)进行分析。

[0141] [制造例2]

[0142] (A-2)成分:哌嗪盐

[0143] 将正磷酸哌嗪在250℃下以固相状态进行加热缩合反应1小时,制造以焦磷酸哌嗪为主成分的二聚哌嗪盐。哌嗪盐不进行精制而直接使用。哌嗪盐中的焦磷酸哌嗪的纯度为99.0%。

[0144] 纯度使用Thermo Fisher Scientific K.K.制离子层析仪(ICS-2100)、Thermo Fisher Scientific K.K.制柱(Dionex Ion Pac AS-19)、电导率检测器、氢氧化钾水溶液(洗脱液)进行分析。

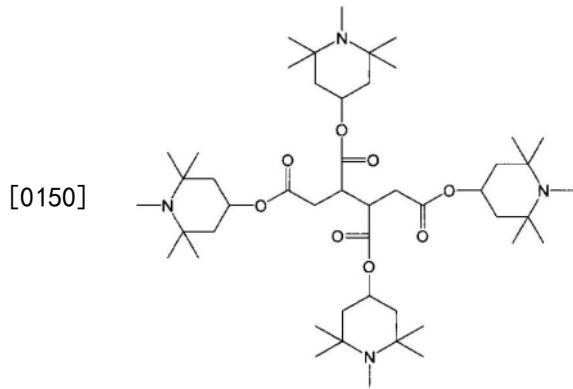
[0145] (B)成分的受阻胺化合物使用下述的受阻胺化合物1和2作为具有化学式(1)所示的结构的化合物。

[0146] 受阻胺化合物1:ADK STAB LA-63P(株式会社ADEKA制,通式(2)中的R<sup>1</sup>为CH<sub>3</sub>的化合物)

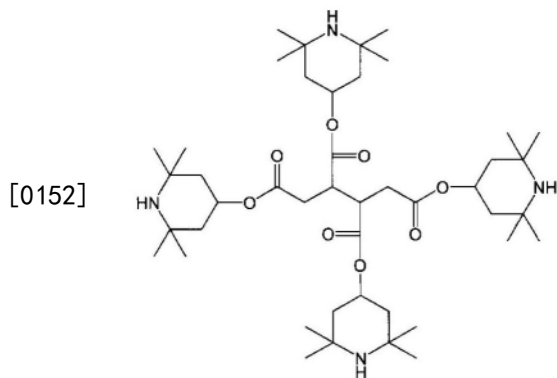
[0147] 受阻胺化合物2:ADK STAB LA-68(株式会社ADEKA制,通式(2)中的R<sup>1</sup>为H的化合物)

[0148] 在比较例中,为了与实施例中使用的(B)成分的受阻胺化合物进行比较,使用不具有化学式(1)所示的结构的下述的受阻胺化合物3~5。

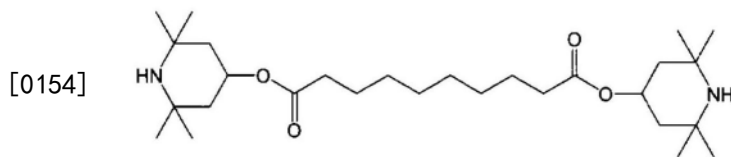
[0149] 受阻胺化合物3:



[0151] 受阻胺化合物4:



[0153] 受阻胺化合物5:



[0155] 配混表1、2中记载的成分,将得到的阻燃性合成树脂组合物在200℃下挤出而制造粒料。将得到的粒料在200℃下加压成型,得到厚度0.37~0.47mm的阻燃性试验用的薄膜样品。使用该薄膜样品,利用下述的试验方法进行UL-94VTM试验。表1、2中示出结果。

[0156] <UL-94VTM阻燃性试验方法>

[0157] 依据UL-94VTM法评价了各薄膜样品。将样品切割成20cm×5cm,在23±2℃、50±5%RH中放置48小时。然后,以下端不重叠的方式将样品卷绕成圆筒状,将试料的下端垂直地保持在距离燃烧器10mm的上方。以内径9.5mm、火焰长度20mm的本生灯作为加热源,使该试料的下端接触火焰3秒后,测定燃烧秒数。熄火后,再次接触火焰3秒,测定燃烧秒数。依照VTM-0、VTM-1、VTM-2的评价基准来评价阻燃性,在n=5的测定次数中,将相当于最低基准的试验片的等级作为树脂组合物的评价等级。将不相当于VTM-0~VTM-2的等级中的任一者作为NR(No Rating)。另外,也同时评价置于试验片下方的棉是否因落下的火种而着火,记录着火的次数。

[0158] [表1]

		实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	比较例	比较例
		1	2	3	4	5	6	1	2
[0159]	配混量								
	低密度聚乙烯* <sup>1</sup>	71	71	67	71	71	71	72	71
	酚系抗氧化剂* <sup>2</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	磷系抗氧化剂* <sup>3</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	中和剂* <sup>4</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	润滑剂* <sup>5</sup>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(A)成分: 磷酸盐系阻燃剂1 (A-1):(A-2)=30:70				28				
	(A)成分: 磷酸盐系阻燃剂2 (A-1):(A-2)=35:65					28			
	(A)成分: 磷酸盐系阻燃剂3 (A-1):(A-2)=40:60	28	28	28				28	29
	(A)成分: 磷酸盐系阻燃剂4 (A-1):(A-2)=45:55						28		
	(B)成分: 受阻胺化合物1	1		5	1	1	1		
	(B)成分: 受阻胺化合物2		1						
	比较成分: 受阻胺化合物3								
	比较成分: 受阻胺化合物4								
	比较成分: 受阻胺化合物5								
UL-94VTM 阻燃性试验 评价等级	VTM -2	VTM -2	VTM -2	VTM -2	VTM -2	VTM -2	NR	NR	
UL-94VTM 阻燃性试验 基于滴加物的棉点火次数 (次)	3	5	1	2	3	2	5	5	

[0160] \*1:低密度聚乙烯(Japan Polypropylene Corporation制:Novatec LF441B)

[0161] \*2:四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基甲基]甲烷(株式会社ADEKA制:ADK STAB AO-60)

[0162] \*3:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(株式会社ADEKA制:ADK STAB 2112)

[0163] \*4:硬脂酸钙

[0164] \*5:甘油单硬脂酸酯

[0165] [表2]

		比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
配混量	低密度聚乙烯* <sup>1</sup>	72	72	72	71	71	71	71
	酚系抗氧化剂* <sup>2</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	磷系抗氧化剂* <sup>3</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	中和剂* <sup>4</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	润滑剂* <sup>5</sup>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(A)成分: 磷酸盐系阻燃剂1 (A-1):(A-2)=30:70	28						28
	(A)成分: 磷酸盐系阻燃剂2 (A-1):(A-2)=35:65		28					
	(A)成分: 磷酸盐系阻燃剂3 (A-1):(A-2)=40:60				28	28	28	
	(A)成分: 磷酸盐系阻燃剂4 (A-1):(A-2)=45:55			28				
	(B)成分: 受阻胺化合物1							
	(B)成分: 受阻胺化合物2							
	比较成分: 受阻胺化合物3				1			1
	比较成分: 受阻胺化合物4					1		
	比较成分: 受阻胺化合物5						1	
	UL-94VTM阻燃性试验 评价等级	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
UL-94VTM阻燃性试验 基于滴加物的棉点火次数(次)	5	5	5	5	5	5	5	

[0167] [实施例7~9和比较例10~16]

[0168] 以表3、4所示的配方配混各种成分,制造包含本发明的阻燃剂组合物的树脂组合物(实施例7~9)和比较用的树脂组合物(比较例10~16)。对于得到的阻燃性合成树脂组合物,与实施例1等同样地进行UL-94VTM试验。表3、4中显示结果。

[0169] (A)成分的磷酸盐系阻燃剂使用与制造例1同样地制造的作为(A-1)成分的聚磷酸三聚氰胺盐及与制造例2同样地制造的作为(A-2)成分的聚磷酸哌嗪盐。

[0170] [表3]

		实施例	实施例	实施例	比较例	比较例	比较例	比较例
		7	8	9	10	11	12	13
[0171]	配混量							
	低密度聚乙烯 * <sup>1</sup>	71	71	71	72	72	72	71
	酚系抗氧化剂 * <sup>2</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	磷系抗氧化剂 * <sup>3</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	中和剂 * <sup>4</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	润滑剂 * <sup>5</sup>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(A)成分: (A-1) 聚磷酸三聚氰胺	8.4	11.2	12.6	8.4	11.2	12.6	11.6
	(A)成分: (A-2) 聚磷酸哌嗪	19.6	16.8	15.4	19.6	16.8	15.4	17.4
	(B)成分: 受阻胺化合物1	1	1					
	(B)成分: 受阻胺化合物2			1				
	比较成分: 受阻胺化合物3							
	比较成分: 受阻胺化合物4							
比较成分: 受阻胺化合物5								
UL-94VTM 阻燃性试验 评价等级	VTM -2	VTM -2	VTM -2	NR	NR	NR	NR	
UL-94VTM 阻燃性试验 基于滴加物的棉点火次数 (次)	2	4	3	5	5	5	5	

[0172] [表4]

[0173]

		比较例	比较例	比较例
		14	15	16
配混量	低密度聚乙烯* <sup>1</sup>	71	71	71
	酚系抗氧化剂* <sup>2</sup>	0.1	0.1	0.1
	磷系抗氧化剂* <sup>3</sup>	0.1	0.1	0.1
	中和剂* <sup>4</sup>	0.1	0.1	0.1
	润滑剂* <sup>5</sup>	0.3	0.3	0.3
	(A)成分: (A-1) 聚磷酸三聚氰胺	8.4	11.2	12.6
	(A)成分: (A-2) 聚磷酸哌嗪	19.6	16.8	15.4
	(B)成分: 受阻胺化合物1			
	(B)成分: 受阻胺化合物2			
	比较成分: 受阻胺化合物3	1		
	比较成分: 受阻胺化合物4		1	
	比较成分: 受阻胺化合物5			1
	UL-94VTM 阻燃性试验 评价等级		NR	NR
UL-94VTM 阻燃性试验 基于滴加物的棉点火次数 (次)		5	5	5

[0174] 如表1~4所示,在UL-94VTM阻燃性试验的结果中,实施例1~9为VTM-2判定,而比较例1~16中均为NR判定。