(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第5462584号 (P5462584)

30 頁)

(45) 発行日 平成26年4月2日(2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月24日(2014.1.24)

(51) Int.Cl.			F 1			
C08L	23/02	(2006.01)	CO8L	23/02		
COBK	5/521	(2006.01)	CO8K	5/521		
COBK	9/04	(2006.01)	CO8K	9/04		
COBK	<i>5/3492</i>	(2006.01)	CO8K	5/3492		
HO1B	3/47	(2006.01)	HO1B	3/47		
					請求項の数 9	(全:
(21) 出願番号	#	寺願2009-242190	O (P2009-242190)	(73) 特許権者	000104364	
(22) 出願日	7	平成21年10月21	日 (2009.10.21)		出光ライオンコンポジット株式	式会社
(65) 公開番号	#	寺開2011-88970	(P2011-88970A)		東京都台東区秋葉原1番1号	

前置審査

(43) 公開日

審査請求日

||(74)代理人 110000637

特許業務法人樹之下知的財産事務所

(72) 発明者 林 日出夫

千葉県袖ケ浦市上泉1660番地

(72)発明者 塚本 昭宏

千葉県袖ケ浦市上泉1660番地

審査官 阪野 誠司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物及び成形品

平成23年5月6日(2011.5.6)

平成24年6月19日 (2012.6.19)

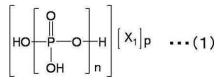
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の(A)、(B)及び(C)を含んでな<u>り、膨張黒鉛およびポリリン酸アンモニウ</u>ムのいずれも含まないことを特徴とするガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物。

- (A)ポリオレフィン系樹脂100質量部
- (B)下記(a)成分及び(b)成分からなるリン酸塩10質量部以上200質量部以下
- (a)成分:下記一般式(1)で表される<u>ピロリン酸メラミン</u>1質量部以上99質量部以 下
- (b)成分:下記一般式(3)で表される<u>ピロリン酸ピペラジン</u>1質量部以上99質量部以下
- (C)平均長さが2mm以上50mm以下のポリオレフィン樹脂含浸ガラス長繊維ペレット中のガラス長繊維0.5質量部以上200質量部以下

【化1】



(式中、n は $\underline{2}$ を示し、 X_1 は下記式(2)で表される $\underline{\mathsf{X}}$ ラミンである。また、 $\underline{\mathsf{p}}$ は $\underline{\mathsf{k}}$ を示す。)

[式中、 Z₁ 及び Z₂ は - N H₂ である。]

【化3】

$$\begin{bmatrix} Y_1 \end{bmatrix}_q \begin{bmatrix} O \\ \parallel \\ P - O - H \\ O H \end{bmatrix} \qquad \cdots (3)$$

(式中、rは2を示し、Y₁はピペラジンであり、qは1を示す。)

【請求項2】

前記(B)成分は、10質量部以上111質量部以下であることを特徴とする請求項<u>1</u>に記載のガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物。

【請求項3】

前記(B)成分は、10質量部以上95質量部以下であることを特徴とする請求項<u>1に</u> 記載のガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物。

【請求項4】

前記(B)成分は、10質量部以上82質量部以下であることを特徴とする請求項<u>1に</u> 記載のガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物。

【請求項5】

前記(B)成分100質量部に対して、(C)成分0.3質量部以上360質量部以下であることを特徴とする請求項1から請求項<u>4</u>のいずれか1項に記載のガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物。

【請求項6】

前記成分(A)のポリオレフィン系樹脂がポリプロピレンである請求項1から請求項<u>5</u>のいずれか1項に記載のガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物。

【請求項7】

前記ガラス長繊維は、ガラス繊維が、平行に配列され、長さ2mm以上50mm以下のペレット長と等しい長さのガラス長繊維を含むポリオレフィン樹脂ペレットとして配合されたものである請求項1から請求項<u>6</u>のいずれか1項に記載のガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1から請求項<u>7</u>のいずれか1項に記載のガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物を含んでなる成形品。

【請求項9】

成形品がケーブル用エンクロージャーである請求項8に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、ガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物及び成形品に関する。

【背景技術】

[0002]

ポリオレフィン系樹脂の難燃化には、主にハロゲン系難燃剤が用いられてきた。しかしながら、近年、環境や安全性の面からノンハロゲン化技術が強く望まれるようになってきた。現在、ノンハロゲン化技術としては、無機水和物系難燃剤、窒素系難燃剤,リン系難

10

20

30

40

燃剤及び膨張黒鉛系難燃剤などの各種の難燃剤を添加する方法が提案されており、これら の難燃剤を添加したポリオレフィン系樹脂の特性について、更なる向上が試みられている

[0003]

例えば、特許文献 1 には、ポリプロピレン樹脂にピロリン酸メラミン、ピロリン酸ピペ ラジン、リン酸エステル化合物を添加し、成形加工の際の加工性を改良した難燃性樹脂組 成物が記載されている。特許文献2には、窒素含有リン系難燃剤を含有するポリプロピレ ン樹脂に、少量の金属酸化物を添加し、難燃性を向上する技術が記載されている。

また一方で、ポリオレフィン系樹脂に前述の各種ノンハロゲン系難燃剤を添加し、さら にガラス繊維を添加することにより、難燃性以外の特性の向上を図る技術も知られている

10

20

特許文献3には、ポリオレフィン樹脂に膨張黒鉛およびガラス長繊維を添加し、安価で かつ機械的強度,剛性及び衝撃強度が高く、軽量で、成形品の反り変形も少ない難燃性強 化ポリオレフィン系樹脂成形材料が開示されている。特許文献4には、ポリオレフィン樹 脂にポリリン酸アンモニウム、窒素含有有機化合物およびガラス長繊維を添加し、燃焼時 に黒煙、有毒性ガス等の発生が少なく、絶縁性、耐衝撃性、剛性、外観が良く、難燃剤の ブリードアウト低減による表面固有抵抗値の低下抑制可能なガラス長繊維含有樹脂組成物 が開示されている。特許文献 5 には、ポリオレフィン樹脂にポリリン酸アンモニウム、窒 素含有有機化合物、酸化チタン、ガラス長繊維を添加し、燃焼時に黒煙、有毒性ガス等の 発生が少なく、絶縁性、耐衝撃性、剛性、外観が良いガラス長繊維含有樹脂組成物が開示 されている。特許文献6には、ポリオレフィン樹脂にポリリン酸アンモニウムおよび窒素 化合物を含有する難燃剤、ガラス長繊維を添加し、剛性、耐衝撃性のバランス特性に優れ 、難燃性、伸び特性、寸法安定性が良好で、燃焼時のドリップ防止効果が得られるガラス 長繊維含有樹脂組成物が記載されている。特許文献7には、ポリオレフィン樹脂、ポリフ ェニレンエーテル、SEBS(ポリスチレン-ポリ(エチレン/ブチレン)ブロック-ポリ スチレン)、ホスフィン酸アルミニウム、ガラス長繊維を含有する樹脂ペレットが開示さ れている。ガラス長繊維フィラー強化樹脂ペレット中のガラス長繊維フィラーを、ペレッ トの長さ方向を中心軸方向として、ペレット中に、スパイラル状に配することにより、ペ レット輸送時の縦割れや、長繊維フィラーのペレットからの脱離が極度に抑制され、ペレ ットの外観に優れ、更に、成形時の長繊維フィラーの解繊性にも優れ、極めて高い耐熱性 と、耐衝撃性を有する成形体が成形可能になっている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

[0004]

【特許文献 1 】特開 2 0 0 4 - 2 3 8 5 6 8

【特許文献2】特開2005-42060

【特許文献 3 】特開平 8 - 1 4 3 7 1 5

【特許文献4】特開平9-227726

【特許文献 5 】特開平 1 0 - 3 1 0 6 6 6

【特許文献 6 】特開平 1 0 - 3 3 8 7 7 4

【特許文献7】特開2005-239939

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

しかしながら、特許文献6~7に記載の技術では、難燃性は未だ十分でない。難燃性を 高くするには、難燃剤を多く配合する必要があるが、難燃剤の増加に伴い、ポリオレフィ ン系樹脂本来の特性は弱くなり、配合にも限界がある。特許文献1~5に記載の発明にお いては、様々な特性が付加または改善されるものの、難燃性に関しては、特許文献3にお いて、ガラス長繊維の添加により、わずかに酸素指数が高くなる例が示されているのみで あり、かつ十分に高い酸素指数が得られていなかった。また、耐候性に関しては、いずれ 40

20

40

50

の文献においても検討されていない。

[0006]

本発明は、このような状況を鑑み、ポリオレフィン系樹脂に難燃剤としてリン酸塩化合物を添加した樹脂組成物にガラス長繊維を配合し、酸素指数が高く、耐候性に優れたガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物及び該組成物からなる成形品を提供することを目的とする

【課題を解決するための手段】

[0007]

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究の結果、ポリオレフィン系樹脂、リン酸塩およびガラス長繊維を含んでなる樹脂組成物は、酸素指数が高く、耐候性に優れることを見出し、その知見をもとに本発明を完成した。

すなわち、本発明は、下記の(A)、(B)及び(C)を含んでな<u>り、膨張黒鉛およびポリリン酸アンモニウムのいずれも含まない</u>ことを特徴とするガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物である。

- (A) ポリオレフィン系樹脂 1 0 0 質量部
- (B)下記(a)成分及び(b)成分からなるリン酸塩10質量部以上200質量部以下
- (a)成分:下記一般式(1)で表される<u>ピロリン酸メラミン</u> 1 質量部以上 9 9質量部以 下
- (b)成分:下記一般式(3)で表される<u>ピロリン酸ピペラジン</u>1質量部以上99質量部以下
- (C)平均長さが2mm以上50mm以下のポリオレフィン樹脂含浸ガラス長繊維ペレット中のガラス長繊維0.5質量部以上200質量部以下

【化1】

$$\begin{bmatrix} O & & & & \\ HO & P & O & H \\ & OH & & n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \end{bmatrix} p \quad \dots (1)$$

(式中、nは $\underline{2}$ を示し、X₁は下記式(2)で表される $\underline{$ メラミンである。また、 \underline{p} は $\underline{2}$ を 30 示す。)

【化2】

$$\begin{bmatrix} Y_1 \end{bmatrix}_q \begin{bmatrix} O \\ \parallel \\ HO \end{bmatrix} P - O - H \end{bmatrix} \cdots (3)$$

(式中、rは2を示し、 Y_1 はピペラジンであり、qは1を示す。)

[0008]

本発明において、前記(B)成分は、10質量部以上111質量部以下であることが好

ましく、10質量部以上95質量部以下であることがより好ましく、10質量部以上82 質量部以下であることが特に好ましい。

本発明においては、前記(B)成分100質量部に対して、(C)成分0.3質量部以上360質量部以下であることが好ましい。

また、本発明においては、前記成分(A)のポリオレフィン系樹脂がポリプロピレンであることが好ましい。

[0010]

さらに、本発明おいて、前記ガラス長繊維は、ガラス繊維が、平行に配列され、長さ 2 mm以上 5 0 mm以下のペレット長と等しい長さのガラス長繊維を含むポリオレフィン樹脂ペレットとして配合されたものであることが好ましい。

[0011]

本発明の成形品は、前記したガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物を含んでなることを特徴とする。

さらに、本発明の成形品はケーブル用エンクロージャーとして好適に用いることができる。

【発明の効果】

[0012]

本発明の樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂に、前記一般式(1)として例えばピロリン酸メラミンと、前記一般式(3)として例えばピロリン酸ピペラジンと、さらにガラス長繊維とを含んでなるので、酸素指数がより高く、耐候性に優れ、且つ燃焼時に黒煙、有毒性ガス等の発生が少なく、絶縁性、耐衝撃性、剛性、外観が優れるという難燃性樹脂組成物が得られる。従って、本発明のガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物は、電線用被覆材、光ファイバー、電線などのエンクロージャーや端面板、電動工具ハウジング、家電・OA製品ハウジング、自動車用材料、車両用材料、船舶用材料、航空機用材料及び建築用材料等に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

[0013]

【図1】成分(B)の各添加量における成分(C)の添加量と酸素指数の関係を表すグラフである。

【図2】成分(B)の各添加量における成分(C)の添加による酸素指数上昇幅を表すグラフである。

【図3】本発明の一実施形態に係るケーブル用エンクロージャーの構成部材の斜視図。

【発明を実施するための形態】

[0014]

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明のガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物は、下記の(A)、(B)及び(C)を含んでなることを特徴とする。

(A)ポリオレフィン系樹脂100質量部

(B)下記(a)成分及び(b)成分からなるリン酸塩10質量部以上200質量部以下

(a)成分:前記一般式(1)で表されるリン酸塩化合物 1 質量部以上 9 9 質量部以下

(b)成分:前記一般式(3)で表されるリン酸塩化合物 1 質量部以上 9 9 質量部以下

(C) 平均長さが2mm以上50mm以下のポリオレフィン樹脂含浸ガラス長繊維ペレット中のガラス長繊維0.5質量部以上200質量部以下、且つ(B)成分100質量部に対して、(C)成分0.3質量部以上360質量部以下

[0015]

(A)成分〕

前記(A)成分のポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリペンテン系樹脂、熱可塑性エラストマー等が挙げられる。ポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレンを主成分とする共重合体が挙げられる。これらの共重合体としては、例えば、プロピレン/ -

10

20

30

40

オレフィン共重合体が挙げられ、 - オレフィンとしては、例えば、エチレン、1 - ヘキセン、4 - メチル・1 - ペンテン、1 - オクテン、1 - ブテン、1 - ペンテン等が挙げられる。

ポリエチレン系樹脂としては、エチレン単独重合体、エチレンを主成分とする共重合体が挙げられる。この共重合体としては、例えば、エチレン / ・オレフィン共重合体が挙げられ、 ・オレフィンとしては、例えば、1・ヘキセン、4・メチル・1・ペンテン、1・オクテン、1・ブテン、1・ペンテン等が挙げられる。また、極性基を有するポリエチレン系樹脂、例えば、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレンエチルアクリレート共重合体(EVA)等が挙げられる。

前述の樹脂の中で、剛性及び耐衝撃性の点でポリプロピレン樹脂が特に好ましい。また、耐衝撃性を付与するために、必要に応じて、ポリオレフィン熱可塑性エラストマー(TPO)又はスチレン系熱可塑性エラストマー、例えば、SBR[ポリスチレン・ポリブタジエンゴム]、SBS[ポリスチレン・ポリブタジエンブロック・ポリスチレン]、SEBS[ポリスチレン・ポリ(エチレン/ブチレン)ブロック・ポリスチレン]、SIR[ポリスチレン・ポリイソプレンゴム]、SIS[ポリスチレン・ポリイソプレンブロック・ポリスチレン・ポリイソプレンゴム]、SIS[ポリスチレン・ポリイソプレンブロック・ポリスチレン]、SEEPS[ポリスチレン・ポリ(エチレン/プロピレン)ブロック・プロック・ポリスチレン・ポリ(エチレン/プロピレン)ブロック・プロック・ポリスチレン・ポリ(エチレン/プロピレン)ブロック・プロック・ポリスチレン] などを添加しても良い。中でも、特に水素化ブタジエンブロック共重合体やブロックTPO、SEBS、SEPSが好適に用いられる。市販の商品としては、例えば、JSR社製のダイナロン6200やプライムポリマー社製のR・110MP、シェル化学社製のクレイトンG1651等のクレイトンシリーズ、クラレ社製のセプトン2104等のセプトンシリーズ、旭化成ケミカルズ社製のタフテックHシリーズが挙げられる。

更に、強度及び剛性を高くするために、無水マレイン酸等で変性されたポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリペンテン系樹脂、熱可塑性エラストマー等を使用することができる。

[0016]

〔(B)成分〕

前記(B)成分のうち(a)成分として用いられる上記一般式(1)で表されるリン酸塩化合物は、リン酸とトリアジン誘導体との塩である。

上記一般式(2)における Z_1 及び Z_2 で表される炭素原子数 $1 \sim 1$ 0の直鎖又は分岐のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、 R_1 0の直鎖又は分岐のアルコキシ基としては、これらアルキル基から誘導される基が挙げられる。

上記トリアジン誘導体の具体的な例としては、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、アクリルグアナミン、2 , 4 - ジアミノ - 6 - ノニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジアミノ - 6 - ハイドロキシ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - アミノ - 6 - バイドロキシ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジアミノ - 6 - メトキシ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジアミノ - 6 - メトキシ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジアミノ - 6 - プロポキシ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジアミノ - 6 - イソプロポキシ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ジアミノ - 6 - メルカプト - 1 , 3 , 5 - トリアジン、5 ・トリアジン、6 - メルカプト - 1 , 3 , 5 - トリアジン等が挙げられる。

(a)成分として好ましく使用される上記一般式(1)で表されるリン酸塩化合物としては、リン酸とメラミンとの塩が挙げられる。好ましく使用されるリン酸とメラミンとの塩としては、例えば、オルトリン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン等が挙げられ、これらの中でも、pが1で、X₁がメラミンであるポリリン酸メラミンが好ましく、上記一般式(1)におけるnが2、pが2、X₁がメラミンであるピロリン酸

10

20

30

40

メラミンが特に好ましい。リン酸とメラミンの塩は次の方法によって得ることができる。 例えばピロリン酸メラミンの場合は、ピロリン酸ナトリウムとメラミンとを任意の反応比 率で塩酸を加えて反応させ、水酸化ナトリウムで中和してピロリン酸メラミンを得る。

[0017]

前記(B)成分のうち、(b)成分として用いられる上記一般式(3)で表されるリン酸塩化合物は、リン酸とジアミン又はピペラジンとの塩である。

上記一般式(3)における Y_1 で表されるジアミンとしては、具体的には、 N ,

[0018]

(b)成分として好ましく使用される上記一般式(3)で表されるリン酸塩化合物としては、リン酸とピペラジンとの塩が挙げられる。リン酸とピペラジンとの塩としては、具体的には、オルソリン酸ピペラジン、ピロリン酸ピペラジン、ポリリン酸ピペラジン等が挙げられる。これらの中でも、上記一般式(3)における q が 1 、 Y_1 がピペラジンであるポリリン酸ピペラジンが好ましく、r が 2 、 q が 1 、 Y_1 がピペラジンであるピロリン酸ピペラジンが特に好ましい。

リン酸とピペラジンンの塩は、次の方法によって得ることができる。例えばピロリン酸ピペラジンの場合は、ピペラジンとピロリン酸とを水中又はメタノール水溶液中で反応させて、水難溶性の沈殿として容易に得られる。ただし、ポリリン酸ピペラジンの場合、オルトリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、その他のポリリン酸の混合物からなるポリリン酸とピペラジンとから得られた塩でもよく、原料のポリリン酸の構成は特に限定されない。

[0019]

(a) 成分と(b) 成分の質量比は、1:99~99:1であり、10:90~90: 10が好ましく、30:70~70:30がより好ましい。1:99~99:1の範囲外であると、難燃化効果が発現しにくい。

(B)成分のリン酸塩化合物は、平均粒径 40μm以下、さらに好ましくは 10μm以下のものが難燃性の点から好適である。リン酸塩化合物の平均粒径が 40μmより大きい場合には、ポリオレフィン樹脂に対する分散性が悪くなり、高度な難燃性を得ることができないことがあるばかりか、成形樹脂の機械的強度の低下をもたらす場合がある。

(B)成分のリン酸塩化合物の配合量は、ポリオレフィン樹脂100質量部に対して10質量部以上200質量部以下が好ましく、さらに好ましくは20質量部以上180質量部以下である。配合量が10質量部未満では十分な難燃化効果が得られず、200質量部を超えて添加すると樹脂としての特性を低下させるので好ましくない。

(B)成分の市販品としては、例えばピロリン酸ピペラジン / ピロリン酸メラミン = 6 0 / 4 0 (重量比)の株式会社 A D E K A の F P 2 1 0 0 J 及び F P 2 2 0 0 が例示できる。

[0020]

〔(C)成分〕

(C)成分として、本発明に用いるガラス長繊維に、ガラスの連続状繊維を用いることができる。樹脂強化用として通常的に製造されて市販されている連続状ガラス繊維束としては、ガラスロービングがあげられる。通常、その平均繊維径は4~30μm、フィラメ

10

20

30

40

ント集束本数は 400~10~,000 本、およびテックス番手は 300~20~,000 g / k mであるが、好ましくは平均繊維径 $9~23~\mu$ m、集束本数 1~,000~6~,000 本のものである。補強効果の観点から、表面には、樹脂に対する界面接着性付与のためにシラン処理が施されていることが好ましい。

本発明で用いるガラス長繊維は、上記ガラス長繊維にポリオレフィンを含浸させたペレット状として用いる。具体的に、数千本のフィラメントからなるガラス長繊維のロービングを含浸ダイスに導き、フィラメントの間に溶融したポリオレフィン樹脂を均一に含浸させた後、必要な長さ(2mm以上50mm以下)に切断し、ポリオレフィン樹脂及びガラス長繊維から成るペレット状の組成物を得る。すなわち、ガラス長繊維が平行に配列され、ガラス長繊維の長さは、2mm以上50mm以下のペレット長と等しい。

[0021]

本発明では、例えば、ガラス長繊維ペレットと、ポリオレフィン / リン酸塩の難燃樹脂組成物ペレットをドライブレンドし、その混合物を直接成形する方法でガラス長繊維含有難燃樹脂組成物の成型品が得られる。

本願において、ガラス長繊維の平均長さとは、成形品組成物中のガラス長繊維の長さではなく、成形前の配合原料であるガラス長繊維ペレット中のガラス繊維長である。

ガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物の成形品中のガラス繊維長は、特許第3422198の実施例に測定方法が以下の通り、開示されている。成型品(約5g)を600 、5時間で蒸し焼きを行い、残存物を水中で攪拌し、その1部をガラスシャーレに移し乾燥させて繊維長を測定する。本発明では、前述の特許第3422198記載のガラス繊維長の測定方法、又は成型品から熱キシレンでポリオレフィン成分を溶出除去し、残ったリン酸塩/ガラス繊維の混合物からガラス繊維の長さを測定する方法を採用した。

これらの方法により、本発明の成形品中のガラス繊維長を測定すると、平均 1 ~ 6 mm である。成形前のガラス長繊維の長さが 2 mm以上 5 0 mm以下であることから、成形時のスクリュー回転の際及び金型内で溶融樹脂組成物が流れる際にガラス長繊維が切断されていることを示す。

[0022]

一方、ガラス短繊維とは、繊維長3mmのガラス繊維(チョップドストランド)である。根本的にポリオレフィンが含浸されていないチョップドストランド状のガラス繊維であり、上記ガラス長繊維ペレットのように直接成形することはできず、ポリオレフィン及びリン酸塩と溶融混練工程が必要となり、その後成形する。ガラス短繊維使用の場合は、溶融混練工程においてシリンダー内で強く練られるため、ガラス短繊維が強く切断され、成形品中のガラス繊維の平均繊維長は、成形前が3mmであったのに対して、1mm以下となる。

[0023]

ガラス長繊維ペレット中のガラス繊維長は、2mm以上50mm以下であり、好ましくは5mm以上30mm以下、特に好ましくは5mm以上20mm以下である。2mm未満であると、難燃性評価の一つである酸素指数が向上せず、50mmを超えると、成形時にホッパー下部からスクリュー噛み込みが困難となり、現実的でない。

ガラス長繊維の配合量は、0.5質量部以上200質量部以下であり、好ましくは0.7質量部以上150質量部以下、特に好ましくは1.0質量部以上100質量部以下である。0.5質量部未満であると、難燃性評価の一つである酸素指数が向上せず、200質量部を超えると、樹脂としての特性を低下させるので好ましくない。

また、(B)成分100質量部に対するガラス長繊維の配合量は、0.3質量部以上360質量部以下であり、好ましくは0.4質量部以上350質量部以下、特に好ましくは0.5質量部以上340質量部以下である。0.3質量部以上360質量部以下の範囲外であると、難燃性評価の一つである酸素指数が向上しないので、好ましくない。

[0024]

(C)成分のガラス長繊維ペレットの市販品としては、以下の商品が例示できる。尚、 以後、プロピレン単独重合体をホモPP、エチレン-プロピレンブロック共重合体をブロ 10

20

30

40

20

30

40

50

ックPPと略記する。

ホモ P P / ガラス長繊維 = 5 0 / 5 0 重量比の日本ポリプロ社製ファンクスター L R 2 5 Z、ブロック P P / ガラス長繊維 = 5 0 / 5 0 重量比の日本ポリプロ社製ファンクスター L R 8 5 Z、ホモ P P / ガラス長繊維 = 4 2 / 5 8 重量比の日本ポリプロ社製ファンクスター L R 2 6 Y。

[0025]

本発明においては、上記成分の他に、本発明の目的を損わない範囲で、必要に応じて従来公知の難燃剤、難燃助剤、添加剤、加工助剤等を添加することが出来る。

難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、リン酸エステル系難燃剤、ポリリン酸アンモニウム、赤燐、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、膨張黒鉛等が挙げられる。

[0026]

難燃助剤としては、無機系難燃助剤および有機系難燃助剤のどちらも添加することができる。

無機系難燃助剤としては、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、タルク、重炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化バナジウム、酸化モリブデン及びその表面処理品が挙げられ、中でも難燃助剤としての効果の面から、重炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム及び酸化ケイ素が好ましく用いられる。具体的には、重炭酸マグネシウム(神島化学(株)製分解開始温度210、平均粒度15μmの炭酸マグネシウム)、酸化亜鉛1種(三井金属工業(株)製)、部分被膜型酸化亜鉛(三井金属工業(株)製)、ナノファイン50(平均粒径0.02μmの超微粒子酸化亜鉛:堺化学工業(株)製)、ナノファインK(平均粒径0.02μmの珪酸亜鉛被膜した超微粒子酸化亜鉛:堺化学工業(株)製)、ナノファインK(平均粒径0.02μmの珪酸亜鉛被膜した超微粒子酸化亜鉛:堺化学工業(株)製)、オコアイン K(平均粒径0.02μmの珪酸亜鉛被膜した超微粒子酸化亜鉛:堺化学工業(株)製)、トクシールNP(酸化ケイ素マグ150(酸化マグネシウム:協和化学工業(株)製)、トクシールNP(酸化ケイ素、トクヤマ社製)等が例示できる。

[0027]

有機系難燃助剤としては、メラミン、メラミンシアヌレート、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、モノペンタエリスリトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

各難燃助剤は単独でも組合わせて用いてもよい。難燃助剤の添加により難燃剤の配合量を低減できたり、難燃剤単独では得られない難燃性が得られたりするので、難燃剤を配合する樹脂の種類や用途に応じて適宜併用することが好ましい。難燃助剤の粒径、融点、粘度等は難燃化効果や粉体特性で優れたものになるように選択される。

[0028]

酸化防止剤としては、フェノール系、リン系化合物、チオエーテル系化合物などが挙げられる。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ第三プチル-p-クレゾール、2,6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ジステアリル(3,5-ジ第三プチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、1,6-ヘキサメチレンビス〔(3,5-ジ第三プチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド〕、4,4'-チオビス(6-第三プチル-m-クレゾール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三プチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-第三プチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-第三プチル-m-クレゾール)、2,2'-エチリデンビス(4-第二プチル-6-第三プチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ・5-第三プチルフェニル)プタン、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ・4-第三プチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ第三プチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、2-ジ第三プチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、2-

20

30

40

50

第三ブチル・4・メチル・6・(2・アクリロイルオキシ・3・第三ブチル・5・メチルベンジル)フェノール、ステアリル(3、5・ジ第三ブチル・4・ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス〔3・(3、5・ジ第三ブチル・4・ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル〕メタン、チオジエチレングリコールビス〔(3、5・ジ第三ブチル・4・ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1、6・ヘキサメチレンビス〔(3、5・ジ第三ブチル・4・ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、だス〔3、3・ビス(4・ヒドロキシ・3・第三ブチルフェニル)プチリックアシッド〕グリコールエステル、ビス〔2・第三ブチル・4・メチル・6・(2・ヒドロキシ・3・第三ブチル・5・メチルベンジル)フェニル〕テレフタレート、1、3、5・トリス〔(3、5・ジ第三ブチル・4・ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、3、9・ビス〔1、1・ジメチル・2・{(3・第三ブチル・4・ヒドロキシ・5・メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル〕・2、4、8、10・テトラオキサスピロ〔5、5〕ウンデカン、トリエチレングリコールビス〔(3・第三ブチル・4・ヒドロキシ・5・メチルフェニル)プロピオネート〕等が挙げられる。これらは2種以上を混合して使用してもよい。

[0029]

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス〔2 - 第三ブチル - 4 - (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニルチオ) - 5 - メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスフ ァイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトー ルジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2 , 4 - ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2 , 6 -ジ第三ブチル・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、ビス(2, 4 , 6 - トリ第三プチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2 , 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソ プロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル) - 4 , 4 ' - n - ブチ リデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデ シル) - 1 , 1 , 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 第三プチルフェニル) ブタントリホスファイト、テトラキス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ビフェニレンジ ホスホナイト、9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-1 0 - オキサイド、2 , 2 ' - メチレンビス(4 , 6 - 第三ブチルフェニル) - 2 - エチル ヘキシルホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-第三ブチルフェニル)-オク タデシルホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ第三ブチルフェニル)フ ルオロホスファイト、トリス(2‐〔(2,4,8,10‐テトラキス第三プチルジベン ゾ〔d,f〕[1,3,2]ジオキサホスフェピン-6-イル)オキシ〕エチル)アミン 、2-エチル-2-ブチルプロピレングリコールと2,4,6-トリ第三ブチルフェノー ルのホスファイト等が挙げられる。これらは2種以上を混合して使用してもよい。

[0030]

チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類、及びペンタエリスリトールテトラ(- アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。これらは2種以上を混合して使用してもよい。

[0031]

耐候剤としては、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤等を用いることができる。 紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、5,5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類;2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ第三プチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三プチル-5'-メチルフェニル

20

30

40

50

) - 5 - クロロベンゾトリアゾ - ル、2 - (2 '- ヒドロキシ - 5 '- 第三オクチルフェ ニル)ベンゾトリアゾ・ル、2・(2′・ヒドロキシ・3′、5′・ジクミルフェニル) ベンゾトリアゾ・ル、2,2'-メチレンビス(4-第三オクチル・6-(ベンゾトリア ゾリル)フェノール)、2 - (2 ′ - ヒドロキシ - 3 ′ - 第三ブチル - 5 ′ - カルボキシ フェニル)ベンゾトリアゾール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾー ル類:フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2,4-ジ第三ブチル フェニル・3,5‐ジ第三ブチル・4‐ヒドロキシベンゾエート、2,4‐ジ第三アミル フェニル・3,5・ジ第三ブチル・4・ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル・3,5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類; 2 - エチル - 2 ' -エトキシオキザニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリ ド類;エチル・ - シアノ・ 、 - ジフェニルアクリレート、メチル・2 - シアノ・3 - メチル - 3 - (p - メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類: 2 -(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジ第三ブチルフ ェニル) - s - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル) - 4 , 6 -ジフェニル - s - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - プロポキシ - 5 - メチルフェ ニル)-4,6-ビス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン等のトリアリ ールトリアジン類が挙げられる。これらは2種以上を混合して使用してもよい。

[0032]

ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレ ート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2,2,6 ,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-テトラ メチル・4 - ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ・2,2,6,6-テトラ メチル - 4 - ピペリジル) セバケート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボ キシレート、ビス(2,2,6,6.テトラメチル・4.ピペリジル)・ジ(トリデシル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペン タメチル・4 - ピペリジル)・ジ(トリデシル) - 1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボ キシレート、ビス(1,2,2,4,4-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル - 2 - (3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒド ロキシエチル) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノ - ル/コハク酸ジエチ ル重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)へ キサン / 2 , 4 - ジクロロ - 6 - モルホリノ - s - トリアジン重縮合物、 1 , 6 - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルアミノ) ヘキサン / 2 , 4 - ジクロロ -6 - 第三オクチルアミノ - s - トリアジン重縮合物、1,5,8,12 - テトラキス〔2 , 4 - ビス(N - ブチル - N - (2,2,6,6-テトラメチル - 4-ピペリジル)アミ ノ) - s - トリアジン - 6 - イル〕 - 1 , 5 , 8 , 1 2 - テトラアザドデカン、1 , 5 , 8 , 1 2 - テトラキス〔2 , 4 - ビス(N - ブチル - N - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペン タメチル - 4 - ピペリジル) アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル〕 - 1 , 5 , 8 - 1 2 - テトラアザドデカン、1,6,11-トリス〔2,4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル] ア ミノウンデカン、1,6,11-トリス〔2,4-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル] アミ ノウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。これらは 2 種以上を混合して使 用してもよい。

[0033]

滑剤としては、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、脂肪酸、脂肪酸金属塩系などを用いることができる。

脂肪族アミド系滑剤としては、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミ

ド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリル酸アミドなどが挙げられる。これらは2種以上を混合して使用してもよい。

[0034]

脂肪族エステル系滑剤としては、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル、エルカ酸メチル、ベヘニン酸メチル、フウリル酸ブチル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸オクチル、ヤシ脂肪酸オクチルエステル、ステアリン酸ステアリン酸ステアリン酸ステアリン酸ステアリン酸ステアリン酸ステアリン酸ステアリン酸ステアリル、大脂脂肪酸オクチルエステル、ラウリル酸ラウリル、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸ステアリル、大力ルボン酸(以下モンタン酸と略記する)とエチレングリコールのエステル、モンタン酸とグリセリンのエステル、モンタン酸とブチレングリコールのエステル、モンタン酸とグリセリンのエステル、モンタンがリコールのエステル、モンタンとトリメチロールプロパンのエステルとグリメチロールエステル、アレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノステアレート、パルミテート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタントノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレートなどが挙げられる。これらは2種以上を混合して使用してもよい。

[0035]

脂肪酸系滑剤のうち飽和脂肪酸として、具体的には、ラウリン酸(ドデカン酸)、イソデカン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸(テトラデカン酸)、ペンタデシル酸、パルミチン酸(ヘキサデカン酸)、マルガリン酸(ヘプタデカン酸)、ステアリン酸(オクタデカン酸)、イソステアリン酸、ツベルクロステアリン酸(ノナデカン酸)、2-ヒドロキシステアリン酸、アラキジン酸(イコサン酸)、ベヘン酸(ドコサン酸)、リグノセリン酸(テトラドコサン酸)、セロチン酸(ヘキサドコサン酸)、モンタン酸(オクタドコサン酸)、メリシン酸等が挙げられ、特に、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸及びモンタン酸などが挙げられる。

脂肪酸系滑剤のうち不飽和脂肪酸として、具体的には、ミリストレイン酸(テトラデセン酸)、パルミトレイン酸(ヘキサデセン酸)、オレイン酸(cis‐9‐オクタデセン酸)、エライジン酸(trans‐9‐オクタデセン酸)、リシノール酸(オクタデカジエン酸)、バクセン酸(cis‐11‐オクタデセン酸)、リノール酸(オクタデカジエン酸)、リノレン酸(9,11,13‐オクタデカトリエン酸)、エレステアリン酸(9,11,13‐オクタデカトリエン酸)、ガドレイン酸(イコサン酸)、エルカ酸(ドコサン酸)、ネルボン酸(テトラドコサン酸)等が挙げられる。これらは2種以上を混合して使用してもよい。

[0036]

脂肪酸金属塩系滑剤としては、上記脂肪酸系滑剤の脂肪酸のリチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩及びアルミニウム塩などが挙げられる。これらは2種以上を混合して使用してもよい。

[0037]

帯電防止剤としては、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性系、グリセリン脂肪酸モノエステルなどの脂肪酸部分エステル類などを用いることができる。

具体的には、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-(3-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)メチルアンモニウムメソスルフェート、(3-ラウリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムメチルスルフェート、ステアロアミドプロピルジメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム硝酸塩、ステアロアミドプロピルジメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムリン酸塩、カチオン性ポリマー、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリ

10

20

30

40

ウム、アルキル硝酸エステル塩、リン酸アルキルエステル塩、アルキルホスフェートアミ ン塩、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ソルビタン モノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ジグリセリン脂肪酸エステル、アルキ ルジエタノールアミン、アルキルジエタノールアミン脂肪酸モノエステル、アルキルジエ タノールアミド、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフ ェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリオキシエチレンアルキル アミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリエーテルブロックコポリマー、セチル ベタイン、ヒドロキシエチルイミダゾリン硫酸エステルなどが挙げられる。これらは2種 以上を混合して使用してもよい。

[0038]

核剤としては、ルビトール類、リン系、ロジン類、石油樹脂類などを用いることができ る。

アルキル置換ベンジリデンソルビトールなどのソルビトール類としては、例えば、1, 3 , 2 , 4 - ジベンジリデンソルビトール、1 , 3 , 2 , 4 - ジ - (p - メチルベンジリ デン)ソルビトール、1,3-o-メチルベンジリデン2,4-p-メチルベンジリデン ソルビトール、1,3,2,4‐ジ‐(p‐エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3 , 2 , 4 - ジ - (2 ' , 4 ' - ジメチルベンジリデン)ソルビトール。リン系としては、 リン酸ビス(4-t-ブチルフェニル)ナトリウム、リン酸2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-t-ブチルフェニル)ナトリウム、有機リン酸塩系複合品。その他、安息 香酸ナトリウム、 p ・ t ・ ブチル安息香酸アルミニウム、モンタン酸ナトリウム、モンタ ン酸カルシウム、酸化アルミニウム、カオリンクレー、タルク、ロジン類、石油樹脂類な どが挙げられる。これらは2種以上を混合して使用してもよい。

[0039]

金属不活性化剤としては、トリアジン類、フォスフォン類、エポキシ類、トリアゾール 類、ヒドラジド類、オキサミド類などを用いることができる。

具体的には、N,N'-ビス「3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニ ル)プロピオニル 1 ヒドラジン、イソフタル酸ビス(2 - フェノキシプロピオニルヒドラ ジド)、デカンジカルボン酸ジサリチロイルビドラジド、シュウ酸ビスベンジリデンヒド ラジド、N,N'-ビス{2-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニ ル)プロピオニルオキシル]エチル}オキサミド、3 - (N - サリチロイル)アミノ - 1 ,2,4,-トリアゾール、酸アミド系、メラミン、トリス[2-t-ブチル-4-チオ (2 ' - メチル - 4 ' - ヒドロキシ - 5 - t - プチル)フェニル - 5 - メチル]ホスファ イトなどが挙げられる。これらは2種以上を混合して使用してもよい。

[0040]

充填剤としては、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、炭素繊維、マイカ、ワラス トナイト、ウィスカなどを用いることができる。

プロセス安定剤及び軟化剤としては、流動パラフィン、鉱物油系軟化剤(プロセスオイ ル)、非芳香族系ゴム用鉱物油系軟化剤(プロセスオイル)を用いることができる。

その他、着色剤、ブルーミング防止剤、表面処理剤、抗菌剤、目ヤニ防止剤(特開20 09-120717に記載のシリコーンオイル、高級脂肪族カルボン酸のモノアミド化合 物、及び高級脂肪族カルボン酸と1価~3価のアルコール化合物とを反応させてなるモノ エステル化合物などの目ヤニ防止剤)等を添加してもよい。

[0041]

本発明の組成物を製造する方法としては、下記の2つの方法が例示できる。

(方法1)

数千本のフィラメントからなるガラス繊維のロービングを含浸ダイスに導き、フィラメ ントの間に溶融したポリオレフィン樹脂を均一に含浸させた後、必要な長さ(2~50m m)に切断しポリオレフィン樹脂及び長繊維から成るペレット状の組成物であるガラス長 繊維ペレットを得る。

一方、成分(A)のポリオレフィン樹脂、成分(B)のリン酸塩を混合し、押出機によ

10

20

30

40

20

50

り溶融混練し、ペレット状の難燃マスターバッチ組成物を得る。

最後に上記で得られた2つのペレットと、必要に応じてポリオレフィン樹脂ペレットを添加し、その混合ペレットをタンブラー等でドライブレンド混合し長繊維強化樹脂組成物を得る。

[0042]

(方法2)

数千本のフィラメントからなるガラス繊維のロービングを含浸ダイスに導き、フィラメントの間に予め溶融混練した成分(A)のポリオレフィン樹脂と成分(B)のリン酸塩の溶融樹脂組成物を均一に含浸させた後、必要な長さ(2~50mm)に切断し、ペレット状の長繊維強化樹脂組成物を得る。

[0043]

(前記方法1および方法2で使用する溶融混練方法)

本発明の成分(A)及び(B)の配合物を任意の方法で溶融混練することによって、難燃性樹脂組成物を製造することができる。例えば、ヘンシェルミキサーに代表される高速撹拌機、単軸又は二軸の連続混練機、ロールミキサーなどを単独で、又は組み合わせて用いる方法が挙げられる。特に、特許3964314号に記載の混練押出機が好ましく用いられる。当該混練押出機は、二軸部のL/D(長さ/径)が12以上であるスクリューを備え、かつ二軸部端部においてせき止め構造を有する二軸混練部と、単軸押出部とからなり、スクリュー径D(mm)と原料供給部の長さLf(mm)とが(Lf/D)/D=0.12~0.33mm~1の関係にある混練押出機であり、(1)難燃剤の分散性が著しく向上するため、少量の難燃剤で高度の難燃性が発揮され、また機械物性が著しく向上する、(2)サージングが発生せず、また開放ベントからの難燃剤の噴出がなく、生産性が向上する、(3)溶融混練の押出性能(吐出量)が向上する、という利点がある。

[0044]

本発明の成形品を得る方法としては、本発明の組成物を用いた公知公用の成形方法(射出成形、シート成形、押出成型、異形押出成型、熱プレス成形等)が例示でき、経済性、得られる成型品の外観等の理由により、本発明の組成物を射出成型機を用い射出成形する方法、及び溶融押出機を用い異形押出成型する方法が好ましい。

[0045]

成形品の好適な例としては、電線用被覆材、光ファイバー、電線などのエンクロージャーや端面板、電動工具ハウジング、家電・OA製品ハウジング、自動車用材料、車両用材料、船舶用材料、航空機用材料及び建築用材料等が挙げられる。

また、製品での落球衝撃強度、金属バンドによる締付け強度、高度な難燃性、燃焼ガスの ph、煙濃度、成形耐熱性及び耐候性を必要とするケーブル用エンクロージャーまたは端 面板が特に好適である。

更に、準不燃及び不燃などの高度な難燃性が要求される建築用材料などが特に好適である

【実施例】

[0046]

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例 40 により何ら制限されるものではない。なお、下記の実施例及び比較例に用いる物質は、下記のとおりである。

[0047]

成分(A) ポリオレフィン

SA06A(ホモPP) 日本ポリプロ社製

H-700(ホモPP) プライムポリマー社製

J-784HV(ブロックPP) プライムポリマー社製

B-780(ブロックPP) プライムポリマー社製

成分(B) リン酸塩化合物

FP2100J(ピロリン酸ピベラジン/ピロリン酸メラミン=60/40

重量比) ADEKA社製

成分(C) ガラス長繊維(ガラス長繊維ペレットとして)

LR-25Z(ホモPP/ガラス長繊維=50/50重量比)

日本ポリプロ社製 ペレット長さ10mm

LR-85Z(ブロックPP/ガラス長繊維=50/50重量比) 日本ポ リプロ社製 ペレット長さ10mm

L R - 2 6 Y (ホモ P P / ガラス長繊維 = 4 2 / 5 8 重量比)

日本ポリプロ社製 ペレット長さ10mm

ガラス短繊維

3 J 2 5 4 S [繊維径 1 3 μm、繊維長 3 mmのガラス繊維 (チョップドスト 10 日東紡ガラス繊維社製

その他樹脂

EG8200 (メタロセン系ポリエチレン樹脂) ダウ・ケミカル社製

ユーメックス1010(無水マレイン酸付加量5重量%のホモPP)三洋化成

工業社製

その他難燃剤

AP422(非被覆ポリリン酸アンモニウム) クラリアント社製

GREP-EG(膨張黒鉛) 鈴裕化学社製

AP745(非被覆ポリリン酸アンモニウム/トリス(2-ヒドロ

キシエチル)イソシアヌレート/金属酸化物=組成比非公開) クラリアント社製 その他難燃助剤

酸化亜鉛 1種 堺化学工業社製

トクシールNP(酸化ケイ素) トクヤマ社製

添加剂

アデカスタブAO-60(フェノール系酸化防止剤) テトラ キス[メチレン-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 1 メタン ADEKA社製

アデカスタブ2112(リン系酸化防止剤) トリス(2,4-ジ-t-ブ チルフェニル) ホスファイト ADEKA社製

リコモントET132(分散剤・滑剤) 飽和脂肪族炭素数30 のモンタン酸エステル クラリアント社製

アデカスタブLA502(耐候剤) N-メチル型ヒンダードア ミン/安定剤の混合物 ADEKA社製

ダイアナプロセスオイルPW90(プロセス安定剤) 非芳香族 系ゴム用鉱物油系軟化剤 出光興産社製

JA-24RL(タルク) 浅田製粉社製

[0048]

[1]製造

成分(A)のポリオレフィン樹脂、成分(B)の(a)成分及び(b)成分からなるリ ン酸塩及びその他成分を混合し、押出機により溶融混練し、ペレット状の難燃マスターバ ッチ(以下、マスターバッチをMBと略記することがある)組成物を得る製造法を用いた 。以下、各工程を詳細に説明する。

(1)予備混合

表1に示す各成分の組成で配合し、ヘンシェルミキサーで予備混合した。各成分の合計 量 1 0 0 質量部に対して、アデカスタブ 2 1 1 2 0 . 2 質量部、アデカスタブ A O - 6 0 0 . 1 質量部、リコモントET132 0 . 3 質量部、アデカスタブLA502 . 6 質量部及びダイアナプロセスオイルPW90 0.3 質量部添加した。

[0049]

(2)溶融混練

50

20

30

特許3964314号記載の製造方法に従って、溶融混練を行った。

得られた予備混合物を、シーティーイー社製HTM型2軸連続混練押出機HTM38[スクリュー系 = 38 mm, L / D = 28 (2 軸部)]で混練を行った。HTM混練押出機は、2 軸混練部と単軸混練部とが一体構造であり、スクリューは非噛合い異方向型のものであり、スクリューのネジ構造は2条ネジであり、2 軸混練部の第1混練部と第2混練部にミキシングローターがあり、第1混練部と第2混練部の間に開放ベントがあり、2 軸混練部の端部には、せき止め構造と、樹脂流量調節するオリフィス調節機能を有している。このせき止め構造とオリフィス調節機能により、難燃性樹脂組成物の吐出量を調節した。オリフィス開度は全開とした。オリフィス調節機能部からダイスまでが単軸混練部であり、その間に真空ベントを有する。

なお、混練機のスクリューサイズは、スクリュー径 D = 3 8 m m 、第 1 混練部の L $_1$ (ミキシングローターの長さ m m) / D = 1 2 、第 2 混練部の L $_2$ (ミキシングローターの長さ m m) / D = 3 で行った。また、吐出量、シリンダー設定温度、スクリュー回転数などの運転条件は、吐出量 5 0 ~ 8 0 k g / h 、シリンダー設定温度 2 0 0 ~ 2 1 0 、スクリュー回転数 5 0 0 r p m の運転条件で混練を行った。

表1に、難燃MBの配合を示す。

[0050]

【表1】

ホモPPベース 難燃MB-VI (膨張黒鉛)	25		20				5	50			
	7								· ·		
PEペース 難燃MB-V (AP745)					25				75		
ホモPPベース 難燃MB-IV (ZnO)	19		20			09				1	
ホモPPベース 難燃MB-II	10		20			70					
ブロックPPベース 難燃MB-II		20		20		09					
ホモPPベース 難燃MB- I	20		20			09					
	ホモPP (SA06A)	ブロックPP (J784HV)	ホモPP (H700)	ブロックPP (B780)	メタロセン系ポリエチレン (EG8200)	リン酸植た合物 (FP2100J)	無水マレイン酸付加量5重量%のホモPP (ユーメックス1010)	膨張黒鉛 (GREP-EG)	ポリリン酸アンモニウム/ 難燃助剤系(AP745)	酸化亜鉛 (酸化亜鉛 1種)	
			成分(A)			成分(B)	その他樹脂	その名	難燃剤	その他 難燃助剤	

[0051]

〔2〕成形

溶融混練で得られた難燃 M B ペレット、ガラス長繊維ペレット及び必要に応じて樹脂ペレットを、各表に示す所定の配合に計量し、ドライブレンドして十分に均一に混合する。これを射出成形機のホッパーに投入し、シリンダー温度 1 9 0 ~ 2 1 0 、金型温度 5 0で射出成形して試験片及びエンクロージャー部材 1 を作製した。図 3 に作製したエンクロージャー部材 1 を示す。エンクロージャー部材 1 は半円筒型であり、内径の直径 1 9 0 mm(高さ 9 5 mm)、長さ 6 7 0 mmである。使用の際は、エンクロージャー部材1を

20

30

40

2 つ対向配置させ円筒型にして用いる。

[0052]

〔3〕評価

前記の試験片及びエンクロージャー部材 1 について、その特性を下記の評価方法で評価 した。評価結果を各表に示す。

(1)難燃性評価(酸素指数) JIS K-7201に準拠して測定した。

試験機: (株)東洋精機製作所 キャンドル法燃焼試験機D-2型

試験片:ASTM D790 曲げ試験片から、120×6×3.2mmの 試験片を作製した。

試験法:試験片を各種酸素濃度の雰囲気下に置き、その上端に点火器を近づけ、着火後に燃焼時間180秒以下かつ燃焼距離50mm以下を満足する時の酸素濃度を求めた。

(2) 耐候性評価

試験機:デューサイクル・サンシャインスーパーロングライフウェザメーター スガ試験機社製

試験片: 50 × 50 × 3 m m

試験法:サンシャインウェザーメーターを用い63 (雨あり)の条件で100 0時間、紫外線等を照射し、照射前後の試験片の色差(単位: E)を測定、クラック発 生有無を観察した。

(3)色差 E測定

試験機:スガ試験機社製、SMカラーコンピュータSM-3で、 Eを測定した。

(4)曲げ強度・弾性率

ASTM D790に準拠して測定した。

(5)アイゾット衝撃強度(ノッチ有り・なし)

A S T M D 2 5 6 に準拠して測定した。

(6)成型品中のガラス繊維長の測定

成型品から熱キシレンでポリオレフィン成分を溶出除去し、残ったリン酸塩 / ガラス繊維 の混合物からガラス繊維の長さを測定した。

(7)燃焼ガスのph

JIS K-7217に準拠し、燃焼ガスをトラップし、そのpHを測定及び下記の基準で評価した。

p H が 5 . 0 以上

p H が 3 . 5 以上 5 . 0 未満

x p H が 3 . 5 未満

(8)煙濃度

JIS C-60695-6-31に準拠し、燃焼時の最大煙濃度を測定及び下記の基準で評価した。

煙濃度が300未満

× 煙濃度が300以上

(9)エンクロージャー部材での評価

[1]落球衝擊強度

3 k g の鋼球を1.5 mの高さから落下させ、下記の基準で評価した。

破壊されなかった。

× 破壊された。

[2]金属バンドによる締付け強度

金属バンドによる300kgの締めつけ荷重により行い、下記の基準で評価した。

破壊されなかった。

× 破壊された。

[3]成型耐熱性

190~210 でエンクロージャー部材1の成形を行い、下記の基準で評価した

50

成形品外観良好で、成形性問題なし。

成形品表面にシルバー又はフローマークなどの外観不良が認められた。

× 成形時に材料の発泡現象があり、成形不可。

[0053]

[実施例1~24、比較例1~6]

表 1 で得られた難燃 M B ペレットに、ガラス長繊維ペレット及び必要に応じてポリプロピレンペレットを、表 2 及び表 3 に示す配合組成でドライブレンドし、続いて射出成形して成形品組成物を得た。その難燃性(酸素指数)、物性及び耐候性の評価の結果も表 2 及び表 3 に示す。

[0054]

【表2】

			比較例	実施例 1	実施例 2	実施例3	実施例 b	比較例3	実施例 35	実施例 3 6	実施例 37	実施例 8	比較 3	実施例 9	実施例 10	実施例 3-11	実施例 12
	PPペレット	亦毛PP(SA06A)	84.8	83.2	76.8	69.4	50.6	61.5	60.3	55.6	50.0	12.9	44.4	43.5	39.8	35.4	5.2
ドウイブレンド 配合組成	難然MBペレット	ホモPPペース難燃MB- I (SA06A/H700/FP2100J=20/20/60)	15.2	15.0	14.5	13.9	12.3	38.5	38.2	37.0	35.7	26.9	55.6	55.2	53.8	52.1	40.5
	ガラス長繊維ペレット	<i>ファンクスター</i> LR252 (ホモPP/ガラス=50/50質量部)	0	1.8	8.7	16.7	37	0	1.5	7.4	14.3	60.2	0	1.3	6.5	12.5	54.4
	成分(A)	水モPP	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
組成内訳	成分(B)	リン酸塩化合物 (FP2100J)	10	10	10	10	0	30	30	30	30	30	20	50	20	20	20
	成分(C)	ガラス長繊維	0	1	5	10	25	0	1	2	10	56	0	_	5	10	26
74 44 77		酸素指数(%)	21	23	24	25	25	99	32	34	34	35	38	40	43	43	43
難燃1生	酸素	酸素指数の試験片中のガラス繊維長	ı	4.2	4.3	4.6	4.3	ı	4.3	4.0	4.2	3.9	ı	4.4	4.2	3.9	3.8
		曲げ強度(MPa)	20	25	30	40	80	23	30	40	20	130	33	36	42	53	135
物性		曲(f彈性率(MPa)	1500	1800	2300	2600	3000	1800	2200	3000	2000	7000	2700	2900	3200	5200	7200
	アイツ	アイゾット衝撃強度(ノッチ付、kJ/m2)	9	10	20	25	30	5	10	15	20	25	4	10	13	20	23
44 54		色差(ΔE)	4.6	4.3	4.1	4.6	4.4	4.8	4.6	4.4	4.5	4.3	4.6	4.2	4.6	4.2	4.3
三 天 工 工 工		クラック発生有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

10

20

30

20

30

40

50

【表3】

			比較例	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	おる	来施例 17	東 新 18	来 19	実 20	比較例 3	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
	PPペレット	水モPP(SA06A)	25.0	24.2	21.6	18.5	0	25.0	11.8	9.7	19.3	0	8.2	7.9	6.9	5.6	0
		ホモPPベース難燃MB-1 (SA06A/H700/FP2100J=20/20/60)	75.0	74.7	73.1	71.1	0.09										
ドライブレンド 配合組成	常然MDへアシア	ホモPPペース難燃MB-Ⅲ (SA06A/H700/FP2100J=10/20/70)						75.0	87.3	85.6	71.6	0.09	91.8	91.5	90.2	88.7	81.9
	- 一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・一・	ファンクスターLR25Z (木モPP/ガラス=50/50質量部)	0	1.1	5.3	10.4	40.0	0	6.0	4.6	9.1	40.0					
,	ソンク技機能、アンド	ファンクスターLR26Y (ホモPP/ガラス=42/58質量部)											0	9.0	2.9	5.7	18.1
	成分(A)	木モPP	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
組成内訳	成分(B)	リン酸塩化合物 (FP2100J)	82	82	82	82	82	111	111	111	111	111	180	180	180	180	180
	成分(C)	ガラス長機維	0		5	10	45	0	-	2	10	53	0	-	2	2	34
77 441 77#		酸素指数(%)	43	45	48	51	51	48	50	54	57	58	09	62	70	74	74
難燃性	日報	酸素指数の試験片中のガラス繊維長	ı	4.6	4.1	3.9	3.8	1	4.3	4.2	4.1	3.8	!	4.1	4.1	3.8	3.7
		曲げ強度(MPa)	45	48	55	70	122	46	49	57	73	135	46	48	56	09	11
物性		曲げ弾性率(MPa)	3500	3800	4300	4800	0989	3600	3900	4400	4900	7000	3700	3850	4350	2000	5210
	74	アイゾット衝撃強度(ノッチ付、kJ/m2)	2	က	5	01	16	1.8	က	9	1	17	1.5	2	4	7	8.4
1 1		色差(ΔE)	4.7	4.1	4.3	4.2	4.3	4.8	4.3	4.1	4.5	4.3	4.6	4.2	4.3	4.1	4.2
画91条1 注		クラック発生有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

[0056]

成分(A)ホモPP/成分(B)FP2100J=100/10質量部の組成に、成分

(C)ガラス長繊維を0~25質量部添加した組成系において、ガラス長繊維を添加していない比較例1では酸素指数21であるが、実施例1でガラス長繊維を僅か1質量部添加しただけで酸素指数が2上昇し23まで高くなっている。実施例2ではガラス長繊維5質量部で酸素指数24、実施例3ではガラス長繊維10質量部で酸素指数25、実施例4ではガラス長繊維25質量部で酸素指数25と、酸素指数はガラス長繊維添加量とともに上昇し、ガラス長繊維が5又は10質量部でほぼ最高値に達し、その後低下せず維持していた。

[0057]

成分(A)ホモPP/成分(B)FP2100Jの組成が、それぞれ100/30、100/50、100/82、100/111、100/180質量部の組成系に、成分(C)ガラス長繊維を添加した系においても、同様な結果を示した。

その結果を、図1にまとめる。このように、成分(A)ホモPP/成分(B)FP2100Jの組成に、僅か1質量部の成分(C)ガラス長繊維を添加しただけで酸素指数が高くなり、更にガラス長繊維添加量とともに酸素指数は上昇し、その後最高値に達し、ガラス長繊維添加量が多い領域においても低下せず維持していた。

また、成分(B)FP2100Jの各添加量において、曲げ強度、曲げ弾性率及び衝撃強度は、ガラス長繊維の添加量とともに高くなった。更に、耐候性は、ガラス長繊維を添加しても低下しなかった。

成分(A)ホモPP/成分(B)FP2100Jの組成が、それぞれ100/10、100/30、100/50、100/82、100/111、100/180質量部の組成系において、成分(B)FP2100Jの各添加量(質量部)におけるガラス長繊維添加による酸素指数の上昇幅(ガラス長繊維添加での酸素指数最高値・ガラス長繊維無添加での酸素指数)の関係を図2に示す。このように、成分(B)FP2100Jの添加量が多くなるにつれて、ガラス長繊維添加による酸素指数の上昇幅が大きくなった。これは、成分(B)FP2100Jの添加量が多くなるに従い、炭化層生成量が多くなり、またガラス長繊維による補強効果でよりいっそう強固な炭化層になったため高い酸素指数になったと考える。

[0058]

特に、本発明の実施例 2 3、 2 4 は酸素指数が 7 4 であり、ほぼ実用物性を保持している。一般的に、酸素指数が非常に高いとされる樹脂の酸素指数はそれぞれ、スーパーエンジニアリングプラスチックのポリイミドの酸素指数 3 6 ~ 3 7、塩化ビの酸素指数 4 5 ~ 4 9、塩化ビニリデンの酸素指数 6 0 であり、本発明の実施例 2 3、 2 4 のガラス長繊維含有難燃樹脂組成物は、燃えやすい酸素指数 1 8 の P P を使用していながら、それらの酸素指数が非常に高いとされる樹脂に比較して、酸素指数が劇的に改良されていることがわかる(酸素指数 7 4)。

[0059]

[実施例25~30、比較例7~12]

実施例25~30の成形組成物は、表4に記載の組成を用い、前述の実施例1~24に記載の方法と同様にして得た。

比較例 8 ~ 1 2 は、マスターバッチを使用せず、全配合物(表 4 の組成内訳)を溶融混練し、その作製したペレットを射出成形して、成形品組成物を得た。評価結果を表 4 に示す。

[0060]

10

20

30

【表4】

比較例 12			•				100		66.7		10				14	1	38	3000	0.5	7.5	有り	
比較例			用住手	至配台物(下記租以内訳) を溶融混練			100		66.7		3				43	1	41	3100	-	8.9	有り	
比較例			マスターバッチ使用せずへむくかんだった。	(ト記者) 対離距が			100		66.7						45	I	43	3200	1.5	6.2	なし	
比較例 9			7.79—7	記 で 多か			100		66.7					55.6	26	1	43	4960	1.0	6.9	有り	10
比較例 8				ļH 			100		66.7				55.6		40	0.4	106	7260	3.6	6.3	なし	
実施例 30	0.4			49.8	49.8		100		66.7	55.6		_			53	3.6	141	7550	22	4.8	なし	
実施例 29			50.0			50.0		100	66.7	55.6					49	3.8	140	7300	25	4.6	なし	
実施例 28		50.0			50.0		100		66.7	55.6					49	3.9	142	7560	22	4.3	なし	
実施例 27	25.8	62.9			11.3		100		66.7	10					49	4.8	70	0009	15	4.2	なし	20
実施例 26	31.0	65.5			3.5		100		66.7	3					46	4.2	20	4000	7.0	4.3	なし	
実施例 25	32.5	66.3			1.2		100		66.7	1					43	4.8	45	3500	4.0	4.3	なし	
比較例	33.0	66.7					100		66.7						41	_	41	3030	2.2	4.7	なし	
	木モPP(SA06A)	ホモPPベース難燃MB- I (SA06A/H700/FP2100J=20/20/60)	ブロックPPペース難燃MB-II (J784HV/B780/FP2100J=20/20/60)	ホモPPベース難燃MB-IV(ZnO) (SA06A/H700/FP2100J/酸化亜鉛=19/20/60/1)		()	dd主华	PPP	リン酸塩化合物 (FP2100J)	ガラス長繊維	酸化ケイ素 (トクシールNP)	酸化亜鉛 (酸化亜鉛 (酸化亜鉛)	繊維長3mmのガラス繊維 (CS3J254S)	タルク (JA-24RL)	酸素指数(%)	酸素指数の試験片中のガラス繊維長	曲げ強度(MPa)	曲げ弾性率(MPa)	アイゾット衝撃強度(ノッチ付、kJ/m2)	色差(ΔΕ)	クラック発生有無	30
	PPペレット		無 素 る アシナ		ガラス長繊維	ペレット	成分(A)	成分(A)	成分(B)	成分(C)	14 44 14 文三	*E X公り月リ	ガラス短繊維	タルク					7			40
			ドライブレンド	配合組成						# # #					特任 49% 144	TI WHE		物性		新伊林	H K	

[0061]

表4において、実施例28と29を比較すると、成分(A)ホモPP/成分(B)FP2100J/成分(C)ガラス長繊維系の成分(A)をホモPPからブロックPPに替えても、酸素指数、物性及び耐候性に変化はないことが分かる。また、実施例28と30の

相違は、酸化亜鉛を少量添加したことにあり、これにより実施例 3 0 では、更に酸素指数が向上した。

実施例28はガラス長繊維、比較例8はガラス短繊維、比較例7はガラス繊維無添加の例である。比較例8と比較例7においては、酸素指数がほぼ同じであることから、ガラス短繊維添加系は、無添加系と酸素指数がほぼ同じであり、すなわち、ガラス短繊維添加による酸素指数向上効果はない。また、ガラス短繊維添加系(比較例8)は、ガラス長繊維添加系(実施例28)に比較して物性及び耐候性が低下した。

比較例9は実施例28において、ガラス長繊維をタルクに換えた例である。タルク添加系(比較例9)と無添加系(比較例7)を比較すると、タルク添加系は、無添加系よりも酸素指数が低下した。また、タルク添加系は、ガラス長繊維添加系に比較して物性及び耐候性が低下した。

[0062]

特許文献 7 には、ポリプロピレン樹脂に窒素含有リン系難燃剤を配合し、金属酸化物を添加する技術が記載されており、窒素含有リン系難燃剤に特定の金属酸化物を少量添加することにより、樹脂の酸素指数が高くなることが開示されている。比較例 1 0 ~ 1 2 に示すように、窒素含有リン系難燃剤としてFP2100J、金属酸化物として酸化ケイ素を用いた場合、酸化ケイ素 1 ~ 3 質量部で酸素指数の向上効果は認められるが、10質量部以上になると酸素指数は低下した。また、物性及び耐候性が低下した。これに対して、実施例 2 5 ~ 2 8 に示すように、ガラス長繊維を添加した系は、ガラス長繊維の添加量とともに酸素指数は高くなり、多量の添加においても酸素指数は低下することがなく、物性及び耐候性の低下もない。

[0063]

[実施例31~32、比較例14~18]

実施例31~32および比較例14~18は、表5に記載の組成を用い、前述の実施例1~24に記載の方法と同様にして得た。評価結果を表5に示す。

[0064]

10

【表5】

			比較例 13	実施例 31	比較例 14	比較例 15	比較例 16	実施例 32	比較例 17	比較例 18
	1, 1,200	木モPP(SA06A)	50.7	10	40		49.9	2.3	09	16
	700	ブロックPP (J784HV)								
		ホモPPペース雑燃MB-I (SA06A/H700/T1063F=20/20/60)	49.3	50			50.1	66.5		
ドウイブレンド 配合組成	難然MB ペワット	ホモPPペース雑燃MB-VI (SA06A/H700/ユーメックス1010/膨張黒鉛=25/20/5/50)			09	09				
		PEベース難燃MB-V (EG8200/AP745=25/75)							40	53
	ガラス長繊維	ファンクスターLR25Z (ホモPP/ガラス=50/50質量部)	0	40	0	40				
	ペレット	ファンクスターLR26Y (ホモPP/ガラス=42/58質量部)					0	31.2	0	31
	(٧)公祖	木モРР	100 (20%)	100 (50%)	100 (20%)	100 (50%)	(%0 <i>L</i>)	100 (42%)	(%09) 98	69 (29%)
	(A) (A)	メタロセン系ポリエチレン (EG8200)							14 (10%)	31 (13%)
# 1	(日)长弹	リン酸塩化合物 (FP2100J)	42 (30%)	(%0E)			43 (30%)	95 (40%)		
	本報##	膨張黒鉛 (GREP-EG)			42 (30%)	(30%)				
	美田 深公月19	ポリリン酸アンモニウム/難燃助剤系 (AP745)							43 (30%)	95 (40%)
	成分(C)	ガラス長繊維	0	40 (20%)	0	40 (20%)	0	43 (18%)	0	43 (18%)
大学 本学 光柱		酸素指数(%)	35	47	24	25.5	35	55	43	40
発 ※ 注		酸素指数の試験片中のガラス繊維長	-	4.2	I	3.8	ı	4.1	1	3.9
		曲げ強度(MPa)	30	120	30	83	30	122	15	50
物性		曲げ弾性率(MPa)	2500	7500	2500	7500	2700	7000	1400	3900
		アイゾット衝撃強度(ノッチ付、kJ/m2)	4.3	19	2.0	15	3.0	17	5.0	14
革命		色差(△E)	4.5	4.3	10	14	4.4	4.5	6.5	9.6
H K		クラック発生有無	なし	なし	有り	有り	なし	なし	なし	なし
40		30	20				10			

[0065]

特許文献3には、ポリオレフィン樹脂に膨張黒鉛とガラス長繊維を配合する技術が記載 されている。同様の組成を用いて、当該特許文献の実施例1を比較例15に、当該特許文 献の比較例1を比較例14に再現した。まず、比較例14と比較例15を比較すると、ガ ラス長繊維無添加の比較例14に対し、ガラス長繊維を添加した比較例15では、耐候性 は低下したものの、各種物性が向上したことがわかる。しかしながら、酸素指数はわずか 1 . 5 の上昇であり、ガラス長繊維を添加した効果が少ない。この結果は特許文献 3 に記 載の結果と同様である。

20

難燃剤として、膨張黒鉛の代わりにリン酸塩化合物を用い、特許文献3と同様の組成比で本発明を実施したところ、比較例13および実施例31に示すように、著しい酸素指数の向上と良好な耐候性が得られた。

[0066]

特許文献6には、ポリオレフィン樹脂に難燃剤としてポリリン酸アンモニウムと難燃助剤を配合したAP745およびガラス長繊維を添加した樹脂組成物が記載されている。本願発明に同様の組成比を用いて、当該特許文献の比較例1を比較例17に、実施例2を比較例18に再現した。

その結果、特許文献 6 に記載された結果と同様に、ガラス長繊維無添加の比較例 1 7 では酸素指数が 4 3 であったのに対し、ガラス長繊維を添加した比較例 1 8 では酸素指数が 4 0 に低下した。一般的に、難燃剤添加量が増えると酸素指数は高くなるが、これらの比較例では、ガラス長繊維の添加で酸素指数が逆に少し低下している。

特許文献6と同様の組成比で本発明を実施したところ、比較例16および実施例32に示すように、本発明は、特許文献6に記載の技術と比較して、著しく酸素指数が高くなり、また、曲げ強度及び曲げ弾性率が高く、耐候性も良好である。

[0067]

[実施例33~34、比較例19~20]

表 6 の実施例 3 3 ~ 3 4 及び比較例 1 9 ~ 2 0 は、それぞれ、実施例 3 3 が表 5 の実施例 3 1、実施例 3 4 が表 5 の実施例 3 2、比較例 1 9 が表 5 の比較例 1 5、比較例 2 0 が表 5 の比較例 1 8 と同組成物である。各組成物の燃焼ガスの p H、燃焼時の最大煙濃度及びエンクロージャー成形品での評価結果を表 6 に示す。

[0068]

20

30

40

50

【表6】

			実施例 33	比較例 19	実施例 34	比較例 20
	PPペレット	ホモPP(SA06A)	10		2.3	16
	PERVOYE	ブロックPP(J784HV)				
		ホモPPベース難燃MB- I (SA06A/H700/T1063F=20/20/60)	50		66.5	
ドライブレンド 配合組成	難燃MB ペレット	ホモPPベース難燃MB-VI (SA06A/H700/ユーメックス1010/膨張黒鉛=25/20/5/50)		60		
		PEベース難燃MB- V (EG8200/AP745=25/75)				53
	ガラス長繊維	ファンクスターLR25Z (ホモPP/ガラス=50/50質量部)	40	40		
	ペレット	ファンクスターLR26Y (ホモPP/ガラス=42/58質量部)			31.2	31
	成分(A)	ホ モ PP	100 (50%)	100 (50%)	100 (42%)	69 (29%)
	1,2,7, (~)	メタロセン系ポリエチレン (EG8200)				31 (13%)
組成内訳	成分(B)	リン酸塩化合物 (FP2100J)	60 (30%)		95 (40%)	
小丘 / 以 / 内	難燃剤	膨張黒鉛 (GREP-EG)		60 (30%)		
	美世 <i>以</i> 公月1	ポリリン酸アンモニウム/難燃助剤系 (AP745)				95 (40%)
	成分(C)	ガラス長繊維	40 (20%)	40 (20%)	43 (18%)	43 (18%)
		燃焼ガスのph	O (9.5)	△ (4.6)	O (10)	O (10.5)
		燃焼時の最大煙濃度	O (200)	O (230)	O (210)	O (200)
		成型耐熱性	0	Δ	0	×
	ージャ ー 品評価	落球衝擊強度	0	0	0	_
		金属バンドによる締付け強度	0	0	0	

[0069]

特許文献3には、ポリオレフィン樹脂に膨張黒鉛とガラス長繊維を配合する技術が記載されている。同様の組成を用いて、当該特許文献の実施例1を比較例19に再現した。また、難燃剤として、膨張黒鉛の代わりにリン酸塩化合物を用い、特許文献3と同様の組成比で本発明を実施した実施例33と比較例19を比較したところ、比較例19が燃焼時に有害で腐食性のある酸性ガスが発生するのに対して、本発明の実施例33は酸性ガスを発生しなかった。膨張黒鉛は黒鉛層間に濃硫酸と濃硝酸がインターカレーションされているため、酸性ガスを発生すると考える。更に、成形性においても比較例19は成形品の外観が少し不良であるが、本発明の実施例33は外観良好である。また、表5に示すように、実施例31(実施例33)は比較例15(比較例19)に比較して、難燃性、物性及び耐候性が良好であり、本発明の実施例33はエンクロージャーに適している。

[0070]

特許文献 6 には、ポリオレフィン樹脂に難燃剤としてポリリン酸アンモニウムと難燃助剤を配合した A P 7 4 5 およびガラス長繊維を添加した樹脂組成物が記載されている。本願発明に同様の組成比を用いて、当該特許文献の実施例 2 を比較例 2 0 に再現した。また、特許文献 6 と同様の組成比で本発明を実施した実施例 3 4 と比較例 2 0 を比較したところ、両者ともに酸性ガスの発生はなく、煙濃度も高くなかったが、比較例 2 0 は成形時に発泡したため、エンクロージャーの成形ができなかった。特許文献 6 に使用している難燃剤

は耐熱性が低いために、エンクロージャーのような大型の成形品を成形する際に大型射出成形機のスクリュー径が大きくなることによる剪断発熱などにより難燃剤が熱分解しやすく、発泡して成形困難となる。これに対して、本発明の難燃剤のリン酸塩は耐熱性が高いため、エンクロージャーのような大型の成形品においても問題なく成形できる。

【産業上の利用可能性】

[0071]

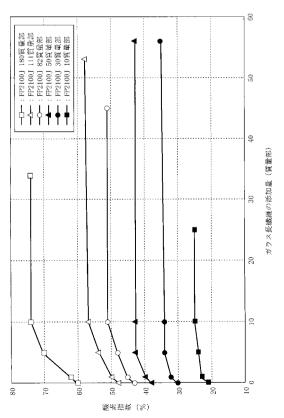
本発明のガラス長繊維含有難燃性樹脂組成物は、電線用被覆材、光ファイバー、電線などのクロージャー用スリーブ、電動工具ハウジング、家電・OA製品ハウジング、自動車用材料、車両用材料、船舶用材料、航空機用材料及び建築用材料等に好適に利用できる。

【符号の説明】

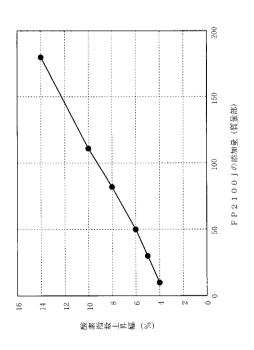
[0072]

1 ... エンクロージャー部材

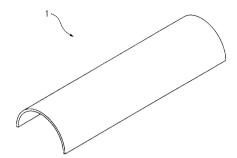
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-238568(JP,A)

特開平08-143715 (JP,A)

特開平09-227726(JP,A)

特開2003-026935(JP,A)

特開平11-049869(JP,A)

国際公開第2009/031521(WO,A1)

特開2000-026743(JP,A)

特開2003-049077(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C 0 8 L 2 3 / 0 0

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 0