

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年4月25日(25.04.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/084885 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/00 (2006.01) *C08K 5/49* (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/034223

(22) 国際出願日: 2023年9月21日(21.09.2023)

(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 2022-167971 2022年10月19日(19.10.2022) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社
(**mitsubishi chemical corporation**)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内
一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 西井 博幸(**nishii, hiroyuki**); 〒1008251
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミ
カル株式会社内 Tokyo (JP). 松井 純(**matsui,
jun**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目
1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 H A R A K E N Z
O W O R L D P A T E N T & T
R A D E M A R K (**haraenzo world
patent & trademark**); 〒5300041 大阪府
大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大
和南森町ビル 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, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING RESIN PRODUCT, AND FLAME RETARDANT
MASTERBATCH

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、樹脂製品の製造方法及び難燃剤マスターバッチ

(57) **Abstract:** The present invention provides a technology that is ideal for increasing the degree of freedom of composi-
tion for flame-resistant resin products. The resin composition according to the present invention contains a thermoplastic
resin (A), a phosphorus flame retardant (B), and an acid-modified polyolefin resin (C). The ratio of phosphorus flame
retardant (B) is 70 mass% or greater.

(57) 要約: 本発明は、難燃性の樹脂製品における組成の自由度を高めるのに好適な技術を提供す
る。本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(A)と、リン系難燃剤(B)と、酸変性ポリオレフィン
系樹脂(C)と、を含有する。リン系難燃剤(B)の割合は70質量%以上である。



WO 2024/084885 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、樹脂製品の製造方法及び難燃剤マスターバッチ

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、樹脂製品の製造方法及び難燃剤マスターバッチに関する。

背景技術

[0002] ポリオレフィン樹脂は、力学的特性（曲げ特性及び引張特性等）、耐薬品性並びに成形加工性等に優れ、低比重であり、安価であることから、その成形体が機械、電気・電子機器、OA機器、自動車内外装材及び電気自動車等の種々の用途に使用されている。これらの用途において成形体には難燃性が要求されることがある。例えば電気・電子機器又はOA機器のハウジング（枠、筐体、外装及びカバー等）、並びにケーブル等に使用される成形体には高い難燃性が要求される。

[0003] 樹脂製品の難燃性は、その材料である樹脂組成物に難燃剤を配合することにより高められる。このような難燃剤を含有する樹脂組成物には、熱可塑性樹脂（A）、リン系難燃剤（B）、及び、 α -オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体（C）と、を特定の割合で含有する樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2021／241682号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、難燃性が要求される樹脂製品では、通常、難燃性以外の特性の発現も要求される。そのため、難燃性の樹脂製品には、組成の自由度を高めることも求められることがある。

[0006] 本発明の一態様は、難燃性の樹脂製品における組成の自由度を高めるのに好適な技術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] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（Ａ）と、リン系難燃剤（Ｂ）と、酸変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ）と、を含み、前記リン系難燃剤（Ｂ）の割合が７０質量％以上である。

[0008] また、上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る樹脂製品の製造方法は、上記の樹脂組成物を材料組成物で希釈した製品樹脂組成物を成形して樹脂製品を製造する。

[0009] また、上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る難燃剤マスターバッチは、上記の樹脂組成物のペレットである。

発明の効果

[0010] 本発明の一態様によれば、難燃性の樹脂製品における組成の自由度を高めるのに好適な樹脂組成物と樹脂製品の製造方法と難燃剤マスターバッチとを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 〔樹脂組成物〕

以下、本発明の一実施形態について、詳細に説明する。本発明の実施形態に係る樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（Ａ）と、リン系難燃剤（Ｂ）と、酸変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ）と、を含む。

[0012] 〔熱可塑性樹脂（Ａ）〕

熱可塑性樹脂としては、特段の制限はないが、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂、ＡＢＳ樹脂、ポリアミド樹脂及び変性ポリフェニレンオキサイド等が挙げられる。なお、これらは１種を使用してもよく、２種以上を使用してもよい。例えば熱可塑性樹脂（Ａ）が、上記のうち２種以上の熱可塑性樹脂の複合樹脂であってもよい。

[0013] ポリオレフィン樹脂としては、特段の制限はなく、後述の樹脂が挙げられ

る。ポリエステル樹脂としては、特段の制限はなく、例えば、ポリブチレンテレフタレートが挙げられる。ポリアミド樹脂としては、特段の制限はなく、例えば、ナイロン66及びナイロン6が挙げられる。なかでも、本発明は特に、熱可塑性樹脂（A）がポリオレフィン樹脂である場合に特に有用である。

[0014] 本発明において「ポリオレフィン樹脂」とは、樹脂を構成する全ての構成単位100m o l %に対し、オレフィン単位4又はシクロオレフィン単位が占める割合が90m o l %以上である樹脂を意味する。ポリオレフィン樹脂を構成する全ての構成単位100m o l %に対し、オレフィン単位又はシクロオレフィン単位が占める割合は、95m o l %以上が好ましく、98m o l %以上が特に好ましい。

[0015] ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ（3-メチルー1-ブテン）、ポリ（3-メチルー1-ペンテン）及びポリ（4-メチルー1-ペンテン）等の α -オレフィン重合体；エチレン-プロピレンブロック又はランダム共重合体、炭素原子数4以上の α -オレフィン-プロピレンブロック又はランダム共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、及びエチレン-酢酸ビニル共重合体等の α -オレフィン共重合体；ポリシクロヘキセン及びポリシクロペンテン等のシクロオレフィン重合体等が挙げられる。ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレン等が挙げられる。ポリプロピレンとしては、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ヘミアイソタクチックポリプロピレン及びステレオブロックポリプロピレン等が挙げられる。炭素原子数4以上の α -オレフィン-プロピレンブロック又はランダム共重合体において、炭素原子数4以上の α -オレフィンとしては、ブテン、3-メチルー1-ブテン、3-メチルー1-ペンテン及び4-メチルー1-ペンテン等が挙げられる。これらのポリオレフィン樹脂は1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

- [0016] ポリオレフィン樹脂は、ポリプロピレンを含むことが好ましい。ポリプロピレンと他のポリオレフィン樹脂とが併用されてもよい。例えば、ポリオレフィン樹脂として、ポリプロピレンと、エチレン-プロピレンブロック又はランダム共重合体、又は炭素原子数4以上の α -オレフィン-プロピレンブロック又はランダム共重合体等の他の α -オレフィン重合体との混合物を用いてもよい。
- [0017] ポリオレフィン樹脂は、ポリプロピレンが主成分であることが好ましい。ポリオレフィン樹脂100質量%に対しポリプロピレンが占める割合は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。ポリオレフィン樹脂は、難燃性の点から、その100質量%がポリプロピレンであることが特に好ましい。
- [0018] 熱可塑性樹脂(A)のメルトマスフローレート(MFR)は、0.1g/10分以上が好ましく、0.5g/10分以上がより好ましく、一方、80g/10分以下が好ましく、60g/10分以下がより好ましい。熱可塑性樹脂(A)のMFRが前記下限値以上であれば、成形加工性がより優れ、前記上限値以下であれば、曲げ特性、引張特性、耐薬品特性等がより優れる。好ましい下限値及び上限値は適宜組み合わせることができる(以下同様)。熱可塑性樹脂(A)のMFRは、例えば、0.1g/10分以上80g/10分以下であってよく、0.5g/10分以上60g/10分以上であってよい。熱可塑性樹脂(A)のメルトマスフローレートは、JIS K7210に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定される。
- [0019] 本樹脂組成物の総質量に対する熱可塑性樹脂(A)の割合は、樹脂組成物中のリン系難燃剤(B)の含有量をより高める観点から、29質量%以下が好ましく、27質量%以下がより好ましく、25質量%以下がさらに好ましい。一方、生産性の観点から、10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、18質量%以上がさらに好ましい。
- [0020] ポリプロピレンは、MFRが10g/10分以上であることが好ましく、20g/10分以上であることがより好ましい。流動性が高いポリプロピレ

ンであることは、樹脂組成物をマスターバッチとして使用するのに好適である。

[0021] [リン系難燃剤（B）]

リン系難燃剤（B）は、リン化合物、すなわち分子中にリン原子を含む化合物である。リン系難燃剤（B）は、樹脂組成物の燃焼時にチャーを形成させることで難燃効果を発揮する。リン系難燃剤（B）としては、公知のものであってよく、例えば（ポリ）リン酸塩及び（ポリ）リン酸エステル等が挙げられる。「（ポリ）リン酸塩」は、リン酸塩又はポリリン酸塩を示す。「（ポリ）リン酸エステル」は、リン酸エステル又はポリリン酸エステルを示す。リン系難燃剤（B）は、80℃において固体であることが好ましい。

[0022] リン系難燃剤（B）としては、難燃性の点で、（ポリ）リン酸塩が好ましい。（ポリ）リン酸塩としては、例えば、ポリリン酸アンモニウム塩、ポリリン酸メラミン塩、ポリリン酸ピペラジン塩、オルトリン酸ピペラジン塩、ピロリン酸メラミン塩、ピロリン酸ピペラジン塩、ポリリン酸メラミン塩、オルトリン酸メラミン塩、リン酸カルシウム及びリン酸マグネシウムが挙げられる。

[0023] また、上記例示において、メラミン又はピペラジンを他の窒素化合物に置き換えた化合物も同様に使用できる。他の窒素化合物としては、例えば、N，N，N'，N'－テトラメチルジアミノメタン、エチレンジアミン、N，N'－ジメチルエチレンジアミン、N，N'－ジエチルエチレンジアミン、N，N－ジメチルエチレンジアミン、N，N－ジエチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'－テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'－ジエチルエチレンジアミン、1，2－プロパンジアミン、1，3－プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1，7－ジアミノヘプタン、1，8－ジアミノオクタン、1，9－ジアミノノナン、1，10－ジアミノデカン、trans-2，5－ジメチルピペラジン、1，4－ビス（2－アミノエチル）ピペラジン、1，4－ビス（3－アミノプロピル）ピペラジン、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-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ジヒドロキシ-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-エトキシ-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、2-アミノ-4, 6-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン、アンメリン、ベンズグアナミン、アセトグアナミン、フタロジグアナミン、メラミンシアヌレート、ピロリン酸メラミン、ブチレンジグアナミン、ノルボルネンジグアナミン、メチレンジグアナミン、エチレンジメラミン、トリメチレンジメラミン、テトラメチレンジメラミン、ヘキサメチレンジメラミン及び1, 3-ヘキシレンジメラミンが挙げられる。これらの（ポリ）リン酸塩は1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0024] リン系難燃剤（B）としては、上記の中でも、（ポリ）リン酸と窒素化合物との塩（以下、「化合物（B1）」とも記す。）が好ましい。化合物（B1）は、イントメッセント系難燃剤であり、樹脂組成物の燃焼時に、発泡したチャーである表面膨張層（イントメッセント）を形成させる。表面膨張層が形成されることで、分解生成物の拡散又は伝熱が抑制され、優れた難燃性が発現する。化合物（B1）における窒素化合物としては、アンモニア、メラミン、ピペラジン及び前記した他の窒素化合物等が挙げられる。

[0025] リン系難燃剤（B）の市販品としては、例えば、アデカスタブ（登録商標）FP-2100J、FP-2200及びFP-2500S（ADEKA社製）が挙げられる。

[0026] 樹脂組成物全量に対するリン系難燃剤（B）の割合が70質量%以上である。当該割合が70質量%以上であることは、樹脂組成物の難燃性を高める観点及び樹脂組成物における難燃性以外の所望の特性を十分に発現させる観点から好適である。さらに、上記割合が70質量%以上であることは、樹脂

組成物を難燃剤マスターバッチ（以下、単に「マスターバッチ」とも言う）として使用するのに好適であり、樹脂製品の材料となる樹脂組成物（以下、「フルコンパウンド」とも言う）における難燃剤以外の組成の自由度を高めるのに好適である。また、上記割合が70質量%以上であることは、後述の酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）と併用してマスターバッチとして使用したときに、樹脂製品の高い難燃性を発現するとともに、引張強度をより高めることが可能である。また、上記割合が70質量%以上であることは、樹脂組成物の帯電性の低減が可能である。これにより、樹脂組成物をペレット化してマスターバッチとして用いる場合に、樹脂組成物ペレットが帯電して容器及びホッパー内壁に付着すること、あるいはペレット同士が付着すること、を抑制し、当該ペレットのハンドリング性を改善することができる。

[0027] 樹脂組成物全量に対するリン系難燃剤（B）の割合は、71質量%以上、72質量%以上、73質量%以上又は74質量%以上であってもよいが、上記の観点から、75質量%以上であることが好ましく、76質量%以上であることがより好ましく、78質量%以上であることがさらに好ましい。また当該割合は、リン系難燃剤（B）を十分に分散させる観点から適宜に決めてもよく、このような観点から90質量%以下であってよく、85質量%以下であってよく、82質量%以下であってよい。

[0028] また、熱可塑性樹脂（A）に対するリン系難燃剤（B）の比率（B/A）は、難燃性の観点、及び樹脂組成物又はマスターバッチとして使用する場合のフルコンパウンドにおける組成の自由度を高める観点から、2.4倍以上であることが好ましく、3.0倍以上であることがより好ましく、4.0倍以上であることがさらに好ましい。一方で、生産性の観点から、上記の割合は、9.0倍以下であってよい。

[0029] [酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）]

酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）は、リン系難燃剤（B）の熱可塑性樹脂（A）への分散性を高める。また、樹脂組成物が酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）を含むことで、リン系難燃剤（B）を非常に高い濃度で含む樹脂

組成物を得ることができる。本発明において「酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）」とは、酸性のモノマーによって化学的に修飾された構造を有するポリオレフィンを意味し、例えば α -オレフィンと不飽和カルボン酸との共重合体（以下、「共重合体（C）」とも言う）である。

[0030] 当該共重合体は、 α -オレフィン単位と不飽和カルボン酸単位との合計100mol%に対する α -オレフィン単位の割合が20mol%以上80mol%以下の共重合体を意味する。共重合体（C）において、 α -オレフィン単位と不飽和カルボン酸単位との合計100mol%に対する α -オレフィン単位の割合は、共重合体（C）と熱可塑性樹脂（A）との相溶性を高める観点から30mol%以上が好ましく、共重合体（C）とリン系難燃剤（B）との相溶性を高める観点から70mol%以下が好ましい。

[0031] 共重合体（C）において、 α -オレフィンの炭素原子数は5以上80以下であることが好ましい。 α -オレフィンの炭素原子数が5以上であれば、特にポリオレフィン樹脂との相溶性がより良好となる傾向があり、80以下であれば、原料コストがより良好となる傾向がある。このような理由から、 α -オレフィンの炭素原子数の下限は、10以上であることがより好ましく、12以上であることがさらに好ましく、15以上であることがより一層好ましく、18以上であることが特に好ましい。また、上記の理由から、 α -オレフィンの炭素原子数の上限は、70以下であることがより好ましく、60以下であることがさらに好ましい。

[0032] 共重合体（C）において、不飽和カルボン酸としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、メチルマレイン酸、フマル酸、メチルフマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、グルタコン酸、ノルボルナン-5-エン-2,3-ジカルボン酸、及びこれらの不飽和カルボン酸のエステル、無水物、イミド等が挙げられる。「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸又はメタクリル酸を示す。

[0033] 不飽和カルボン酸のエステル、無水物又はイミドの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブ

チル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル及び（メタ）アクリル酸グリシジル等の（メタ）アクリル酸エステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸及び５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物等のジカルボン酸無水物；並びにマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド及びＮ－フェニルマレイミド等のマレイミド化合物等が挙げられる。

[0034] 上記の不飽和カルボン酸として、これらの１種を単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。上記の中では、共重合反応性の点から、不飽和カルボン酸のエステル又はジカルボン酸無水物が好ましい。中でも、リン系難燃剤（Ｂ）との相溶性の点から、ジカルボン酸無水物が好ましく、無水マレイン酸が特に好ましい。

[0035] 共重合体（Ｃ）の重量平均分子量は、２，０００以上が好ましく、３，０００以上がより好ましく、一方、５０，０００以下が好ましく、３０，０００以下がより好ましい。共重合体（Ｃ）の重量平均分子量が前記上下限值範囲であれば、リン系難燃剤（Ｂ）の分散性がより優れる。共重合体（Ｃ）の重量平均分子量は、例えば、２，０００以上５０，０００以下であってよく、３，０００以上３０，０００以下であってよい。共重合体（Ｃ）の重量平均分子量は、共重合体（Ｃ）をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定される標準ポリスチレン換算の値である。

[0036] 共重合体（Ｃ）の市販品としては、例えば、リコルブ（登録商標）ＣＥ２（クラリアントジャパン（株）製）、ダイヤカルナ（登録商標）３０Ｍ（三菱ケミカル（株）製）が挙げられる。

[0037] 樹脂組成物において、酸変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ）の割合は、リン系難燃剤（Ｂ）を十分に分散させる観点から適宜に決めることが可能である。当該割合は、樹脂組成物の引張特性を高める観点から、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましく、４．８質量％以下であることがさらに好ましく、４．６質量％以下であることが特に好ましい。また、当該割合は、リン系難燃剤（Ｂ）を樹脂組成物中に良好に分

散させる観点から、1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることがさらに好ましい。

[0038] リン系難燃剤（B）に対する酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）の割合が上記範囲内であることは、樹脂組成物をマスターバッチとして使用した場合に、高い機械的強度及び高い曲げ弾性率を維持したまま、高い難燃性を有する樹脂製品を得ることができる。上記の観点から、樹脂組成物におけるリン系難燃剤（B）に対する酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）の割合は、例えば、15質量%以下であってよく、12質量%以下であってよく、10質量%以下であってよく、9質量%以下であってよく、1質量%以上であってよく、2質量%以上であってよく、3質量%以上であってよく、4質量%以上であってよく、5質量%以上であってよく、6質量%以上であってよい。

[0039] 酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）に対するリン系難燃剤（B）の比率は、樹脂組成物をマスターバッチとして使用した場合に、高い機械的強度及び高い曲げ弾性率を維持したまま、高い難燃性を有する樹脂製品を得られる観点から、15以上であることが好ましく、あるいは20以上であることが好ましい。当該比率は、マスターバッチとしての組成の安定性あるいはマスターバッチの性能の安定性の観点から、25以下であることが好ましく、20以下であることが好ましく、あるいは18以下であることが好ましい。

[0040] 本実施形態に係る樹脂組成物の総質量に対する熱可塑性樹脂（A）、リン系難燃剤（B）及び酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）の合計質量の割合は、特に限定されないが、マスターバッチとして使用する場合の組成の自由度を高める観点からは多いことが好ましい。このような観点から、当該割合は、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、99質量%以上であることがさらに好ましい。

[0041] [その他の成分]

本実施形態に係る樹脂組成物は、本発明の効果が得られる範囲において、熱可塑性樹脂（A）、リン系難燃剤（B）及び酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）以外の他の成分をさらに含有していてもよい。他の成分は一種でもそ

れ以上でもよく、本発明の効果と他の成分の効果との両方が得られる範囲において、その種類及び量を適宜に決めてよい。他の成分の例には、リン系難燃剤（B）以外の他の難燃剤及び難燃助剤が挙げられる。

[0042] <他の難燃剤及び難燃助剤>

他の難燃剤又は難燃助剤としては、ハロゲンを含有しない、有機又は無機系の難燃剤又は難燃助剤が好ましい。かかる難燃剤又は難燃助剤としては、トリアジン環含有化合物、シリコン系難燃剤、金属水酸化物、金属酸化物、ホウ酸化合物、膨張性黒鉛及びフッ素系ドリップ防止剤等が挙げられる。

[0043] トリアジン環含有化合物の例としては、メラミン、アンメリン、ベンズグアナミン、アセトグアナミン、フタロジグアナミン、メラミンシアヌレート、ブチレンジグアナミン、ノルボルネンジグアナミン、メチレンジグアナミン、エチレンジメラミン、トリメチレンジメラミン、テトラメチレンジメラミン、ヘキサメチレンジメラミン及び1, 3-ヘキシレンジメラミン等が挙げられる。シリコン系難燃剤の例としては、シリコンオイル、シリコンゴム及びシリコン樹脂等が挙げられる。金属水酸化物の例としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化亜鉛及びキスマー5A（協和化学工業（株）製水酸化マグネシウムの登録商標）等が挙げられる。金属酸化物の例としては、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、二酸化チタン、ハイドロタルサイト等の無機化合物、及びその表面処理品が挙げられる。金属酸化物の具体例としては、TIPAUQUE R-680（石原産業（株）製酸化チタンの登録商標）、キョーワマグ150（協和化学工業（株）製酸化マグネシウムの登録商標）、DHT-4A（ハイドロタルサイト：協和化学工業（株）製）、及びアルカマイザー4（協和化学工業（株）製亜鉛変性ハイドロタルサイトの登録商標）等が挙げられる。ホウ酸化合物の例としては、ホウ酸亜鉛等が挙げられる。フッ素系ドリップ防止剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等が挙げられる。これらの難燃剤又は難燃助剤は1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0044] 本樹脂組成物は、上記の他、通常合成樹脂に使用される添加剤、例えば、架橋剤、帯電防止剤、金属石鹼、充点剤、防曇剤、プレートアウト防止剤、表面処理剤、蛍光剤、防黴剤、殺菌剤、発泡剤、金属不活性剤、離型剤、顔料又は加工助剤等を、本発明の効果が得られる範囲で含むことができる。

[0045] 本発明の樹脂組成物は、前記の通り、各種添加材等を含むことができるが、樹脂組成物を難燃剤マスターバッチとして使用する場合には、樹脂組成物中の炭酸カルシウム又はタルク等の鉱物由来の無機フィラーの含有量が5質量%以下であることが好ましい。この場合には、マスターバッチとしてのハンドリング性が向上する。同様の観点から、当該含有量は、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0046] [樹脂組成物の製造方法]

上記の樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えば熱可塑性樹脂（A）、リン系難燃剤（B）、酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）、及び必要に応じて他の難燃剤又は難燃助剤等の他の成分を、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置又は押出混合機等の予備混合手段を用いて十分に混合し、場合により押出造粒器又はブリケットングマシーン等により造粒し、その後、溶融混練機で溶融混練し、押し出す方法が挙げられる。溶融混練機としては、ベント式二軸押出機等の二軸押出機、バンバリーミキサー、混練ロール、単軸押出機、3軸以上の多軸押出機等が挙げられる。溶融混練する際の温度は、例えば170～260℃である。上記の如く押し出された樹脂組成物の形態は限定されないが、マスターバッチとして樹脂製品の材料に使用する場合には、取扱性の観点及び他の材料と容易に混練させる観点から、ペレットの形態であることが好ましい。この場合、上記のように溶融混練された樹脂組成物は、直接、ペレタイザー等の機器により切断されてペレット化されてもよく、又は冷却されてストランドを形成した後、かかるストランドをペレタイザー等の機器により切断されてペレット化されてもよく、別途成形体とした樹脂組成物の塊を粉砕してペレット化

されていてもよい。ここで、ペレットは、製造方法によらず、長軸の長さが 0.1 ~ 10 mm の大きさを有する樹脂組成物の微片をいう。

[0047] 樹脂組成物は、樹脂製品のための材料樹脂組成物（フルコンパウンド）にリン系難燃剤（B）を分散させるための難燃剤マスターバッチに好適に用いられる。当該樹脂組成物は、十分に多量のリン系難燃剤（B）を含有することから、フルコンパウンドの組成の自由度がより一層高められる。よって、難燃性を要する様々な樹脂製品の製造に適用可能である。

[0048] 当該樹脂組成物は、適度な帯電防止特性を有することが、マスターバッチとして用いたときのハンドリング性を高める観点から好ましい。このような観点から、樹脂組成物の表面抵抗値は、 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であってよく、 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であってよく、あるいは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であってよい。下限は通常 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。樹脂組成物の表面抵抗値の測定方法は、例えば、JIS K 6911 に従って求めることが可能である。

[0049] 当該樹脂組成物をペレット化してなる（すなわち樹脂組成物のペレットである）マスターバッチは、特定の表面状態を有することが、マスターバッチとして用いたときのハンドリング性を高める観点から好ましい。このような観点から、当該樹脂組成物のペレットの表面粗さ（算術平均粗さ R_a ）は、 $5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $4 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $3.5 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。一方で樹脂組成物ペレットの表面粗さ（算術平均粗さ R_a ）は、取り扱い性の観点から、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上であってよい。

[0050] 同様の観点から、樹脂組成物ペレットの表面粗さ（最大山高さ R_p ）は、 $15 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $9 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。一方で樹脂組成物ペレットの表面粗さ（最大山高さ R_p ）は、取り扱い性の観点から、 $1 \mu\text{m}$ 以上であってよい。

[0051] 同様の観点から、樹脂組成物ペレットの表面粗さ（最大谷深さ R_v ）は、

15 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以下であることがより好ましく、9 μm 以下であることがさらに好ましい。一方で樹脂組成物ペレットの表面粗さ（最大谷深さ R_v ）は、取り扱い性の観点から、1 μm 以上であってよい。

[0052] 同様の観点から、樹脂組成物ペレットの表面粗さ（最大高さ R_z ）は、30 μm 以下であることが好ましく、25 μm 以下であることがより好ましく、20 μm 以下であることがさらに好ましい。一方で樹脂組成物ペレットの表面粗さ（最大高さ R_z ）は、取り扱い性の観点から、5 μm 以上であってよい。

[0053] 同様の観点から、樹脂組成物ペレットの表面粗さ（最大断面高さ R_t ）は、30 μm 以下であることが好ましく、25 μm 以下であることがより好ましく、20 μm 以下であることがさらに好ましい。一方で樹脂組成物ペレットの表面粗さ（最大断面高さ R_t ）は、取り扱い性の観点から、5 μm 以上であってよい。

[0054] 上記の樹脂組成物ペレットの表面粗さは、以下のようにして測定する。得られた樹脂組成物のペレットをランダムに3粒選択し、1粒につきそれぞれペレットの切断面以外の2か所の100 μm 幅を、ハイブリッドレーザー顕微鏡（レーザーテック株式会社製、OPTELICS HYBRID C3）で測定し、その平均値を使用した（JIS B0601:2001（ISO 4278:1997）準拠）。

[0055] 樹脂組成物ペレットの表面粗さが上記範囲内であると、難燃剤成分の粉落ちの抑制、樹脂組成物ペレットの搬送性（流動性）向上が可能になるため、マスターバッチとして特に好適である。

[0056] 一般に、難燃剤マスターバッチであれば難燃剤の濃度が高くなるほどマスターバッチの表面荒れが顕著になる傾向にある。これに対して、上記から明らかのように、本発明の一実施形態に係る樹脂組成物のペレット（難燃剤マスターバッチ）は、高い濃度で難燃剤を含有しているにもかかわらず、表面荒れが少なく、比較的良好な表面状態を有する。そのため搬送性（流動性）

に優れ、良好なハンドリング性を示す。このような表面状態となる理由は定かではないが、酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）に起因する効果の一つと考えられる。

[0057] 〔樹脂製品の製造方法〕

本発明の実施形態は、上記の樹脂組成物を材料組成物で希釈した製品樹脂組成物を成形して樹脂製品を製造する樹脂製品の製造方法を含む。このように、上記の樹脂組成物は、リン系難燃剤（B）を高濃度で含有することから、難燃剤用のマスターバッチとして好適に用いられる。

[0058] 本発明の一態様に係る樹脂製品は、前述の本実施形態に係る樹脂組成物からなる。樹脂製品の形状は特に限定されず、樹脂板、シート、フィルム、ケーブル及び異形品等の種々の形状をとり得る。

[0059] 樹脂製品は、上記の樹脂組成物を成形することにより得られる。成形方法は、特に限定されるものではなく、押し出し加工、カレンダー加工、射出成形、ロール、圧縮成形及びブロー成形等が挙げられる。当該樹脂組成物を成形する際の温度は、例えば、170～260℃である。

[0060] 材料組成物は、例えばマトリクス樹脂と、当該マトリクス樹脂及び前述の樹脂組成物以外の他の材料成分と、を含有する。

[0061] 〔マトリクス樹脂〕

マトリクス樹脂には、前述した熱可塑性樹脂（A）を採用し得る。マトリクス樹脂としての熱可塑性樹脂（A）は、上記の樹脂組成物における熱可塑性樹脂（A）と同じであってもよく、異なってもよいが、マトリクス樹脂としての熱可塑性樹脂（A）は、上記の樹脂組成物における熱可塑性樹脂（A）と同じであることが好ましい。前述の樹脂組成物に対するマトリクス樹脂の比率は、樹脂製品に要求される難燃性に基づいて適宜に決めればよい。例えば、当該比率は、100～500質量%であってよい。

[0062] 前述の熱可塑性樹脂（A）から、マトリクス樹脂としてポリオレフィン系樹脂を採用し、樹脂組成物の熱可塑性樹脂（A）としてポリオレフィン系樹脂を採用することは、難燃性向上の観点から好適である。

[0063] [他の材料成分]

材料組成物は、ガラス繊維及び炭素繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種の無機繊維フィラー（D）を含んでいてもよい。無機繊維フィラー（D）は1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0064] ガラス繊維の種類は特に限定されず、Eガラス、Cガラス、Sガラス及びDガラス等の何れのガラス繊維も用いることができる。ガラス繊維の形態も特に限定されず、チョップドストランド、ロービング、ヤーン及びガラスウール等の何れのガラス繊維も用いることができるが、作業性の点では、チョップドストランド又はガラスウールが好ましい。

[0065] 炭素繊維の種類は特に限定されず、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維及びグラファイト繊維等の何れの炭素繊維も用いることができる。炭素繊維の形態も特に限定されず、フィラメント、レギュラートウ、ラージトウ、ステーブルヤーン、及びチョップドストランド等の何れの炭素繊維も用いることができるが、作業性の点では、チョップドストランドが好ましい。

[0066] 材料組成物が無機繊維フィラー（D）を含む場合、材料組成物の総質量に対する無機繊維フィラー（D）の割合は、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、一方、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下がより好ましく、25質量%以下がより好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましく、3質量%以下が特に好ましい。無機繊維フィラー（D）の割合が前記下限値以上であれば、リップ防止効果と発煙抑制効果が得られやすく、前記上限値以下であれば、マトリクス樹脂本来の物性を損ないにくい。

[0067] 材料組成物が無機繊維フィラー（D）を含む場合、無機繊維フィラー（D）の界面強度向上剤（E）をさらに含んでいてもよい。界面強度向上剤（E）としては、特にポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂（A）との相溶性の点から、オレフィン骨格を有する重合体（ただし、ポリオレフィン樹脂及び共重合体（C）を除く）が好ましい。オレフィン骨格がポリオレフィン樹脂

と相溶することによって界面強度がより向上する。

[0068] 界面強度向上剤（E）は、酸性基を有することが好ましい。無機繊維状フィラー（D）と酸性基とが反応することによって界面強度がより向上する。酸性基としては、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基等が挙げられ、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基及びホスフィン酸基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、カルボキシル基、カルボン酸無水物基及びホスホン酸基からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、カルボキシル基及びカルボン酸無水物基からなる群より選択される少なくとも1種が特に好ましい。

[0069] オレフィン骨格及び酸性基を有する界面強度向上剤（E）の製造方法としては、（1）オレフィン樹脂を高温下で熱分解により低分子量化した後、酸性基を有する化合物又は単量体を付加させる方法、（2）低分子量のオレフィン樹脂を重合した後、酸性基を有する化合物又は単量体を付加させる方法、（3） α -オレフィンと酸性基を有する化合物又は単量体を共重合する方法等が挙げられる。重合方法としては、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合等のラジカル重合法、又はリビング重合法を採用することができる。さらに一旦マクロモノマーを形成した後、重合する方法も採用可能である。酸性基を有する化合物又は単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸及び無水シトラコン酸等が挙げられ、特に無水マレイン酸が好適である。

[0070] 界面強度向上剤（E）の市販品としては、例えば、ユーメックス（登録商標）1001、1010（三洋化成工業（株）製）、カヤブリッド（化薬アクゾ（株）の登録商標）002PP、及び003PP（化薬ヌーリオン（株）製）が挙げられる。

[0071] 材料組成物は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤及び老化防止剤からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。

[0072] 酸化防止剤としては、例えばフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤

及びチオエーテル系酸化防止剤が挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ第三ブチル-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-第三ブチル-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-ジ第三ブチル-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-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4-第二ブチル-6-第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、2-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]、ビス[3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド]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

ー { (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、及び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。フェノール系酸化防止剤の含有量は、フルコンパウンド中の合成樹脂成分 100 質量部に対して、0.001 質量部以上が好ましく、0.05 質量部以上がより好ましく、一方、10 質量部以下が好ましく、5 質量部以下がより好ましい。

[0073] 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, 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-第三ブチルフェニル) 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-10-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-テトラキス第三ブチルジベンゾ〔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、及びトリス（2，4-ジ-第三ブチルフェニル）ホスファイト等が挙げられる。リン系酸化防止剤の含有量は、フルコンパウンド中の合成樹脂成分100質量部に対して、0.001質量部以上が好ましく、0.05質量部以上がより好ましく、一方、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。

[0074] 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、及び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、並びにペンタエリスリトールテトラ（ β -アルキルチオプロピオン酸エステル）類が挙げられる。チオエーテル系酸化防止剤の含有量は、フルコンパウンド中の合成樹脂成分100質量部に対して、0.001質量部以上が好ましく、0.05質量部以上がより好ましく、一方、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。

[0075] 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、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、及び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'-ジ第三ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-第三オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'，5'-ジクミルフェニル）ベンゾトリアゾール、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）、及び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、及びヘキサデシル-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'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類；エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、及びメチル-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、及び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。紫外線吸収剤の含有量は、フルコンパウンド中の合成樹脂成分100質量部に対して、0.001質量部以上が好ましく、0.05質量部以上がより好ましく、一方、30質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。

[0076] 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－ピペリジノール／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)ヘキサン／2, 4－ジクロロ－6－モルホリノール－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, 12－テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12－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, 8－12－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、及び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。光安定剤の含有量は、フルコンパウンド中の合成樹脂成分100質量部に対して、0.001質量部以上が好ましく、0.05質量部以上がより好ましく、一方、30質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。

[0077] 材料組成物は、無機繊維フィラー(D)以外の他のフィラーを含んでもよい。他のフィラーとしては、繊維状、板状、粒状、又は粉末状のものを用いることができる。具体的には、アスベスト繊維、金属繊維、チタン酸カ

リウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、マグネシウム系ウイスキー、珪素系ウイスキー、ワラステナイト、セピオライト、アスベスト、スラグ繊維、ゾノライト、エレスタダイト、石膏繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維及び硼素繊維等の無機繊維状強化材、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、再生セルロース繊維、アセテート繊維、ケナフ、ラミー、木綿、ジュート、麻、サイザル、亜麻、リネン、絹、マニラ麻、さとうきび、木材パルプ、紙屑、古紙及びウール等の有機繊維状強化材、並びに、ガラスフレーク、非膨潤性雲母、グラファイト、金属箔、セラミックビーズ、クレー、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、ドロマイト、カオリン、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、二酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、石膏、ノバキュライト、ドーソナイト及び白土等の板状又は粒状の強化材が挙げられる。これらのフィラーは、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性樹脂、あるいは、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂で被覆又は集束処理されていてもよく、アミノシラン及びエポキシシラン等のカップリング剤等で処理されていてもよい。他のフィラーの含有量は、フルコンパウンド中の合成樹脂成分100質量部に対して、10質量部以上が好ましく、20質量部以上が好ましく、一方、60質量部以下が好ましく、50質量部以下がより好ましい。

[0078] 材料組成物は、結晶核剤を含んでいてもよい。結晶核剤としては、一般にポリオレフィン樹脂の結晶核剤として用いられるものを適宜用いることができ、例えば無機系結晶核剤、有機系結晶核剤が挙げられる。

[0079] 無機系結晶核剤の具体例としては、カオリナイト、合成マイカ、クレー、ゼオライト、グラファイト、カーボンブラック、酸化マグネシウム、酸化チタン、硫化カルシウム、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化ネオジウム及びフェニルホスホネート等の金属塩が挙げられる。これらの無機系結晶核剤は、組成物中での分散性を高めるために、

有機物で修飾されていてもよい。

[0080] 有機系結晶核剤の具体例としては、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウム、安息香酸バリウム、テレフタル酸リチウム、テレフタル酸ナトリウム、テレフタル酸カリウム、シュウ酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸カルシウム、オクタコサン酸ナトリウム、オクタコサン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、トルイル酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、サリチル酸亜鉛、アルミニウムジベンゾエート、カリウムジベンゾエート、リチウムジベンゾエート、ナトリウムβ-ナフタレート、及びナトリウムシクロヘキサンカルボキシレート等の有機カルボン酸金属塩、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、及びスルホイソフタル酸ナトリウム等の有機スルホン酸塩、ステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、パルチミン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、及びトリメシン酸トリス（t-ブチルアミド）等のカルボン酸アミド、ベンジリデンソルビトール及びその誘導体、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス（4, 6-ジ-t-ブチルフェニル）ホスフェート等のリン化合物金属塩、並びに2, 2'-メチルビス（4, 6-ジ-t-ブチルフェニル）ナトリウム等が挙げられる。

[0081] 材料組成物は、可塑剤を含んでいてもよい。可塑剤としては、一般にポリオレフィン樹脂の可塑剤として用いられるものを適宜用いることができ、例えばポリエステル系可塑剤、グリセリン系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、及びポリアルキレングリコール系可塑剤、エポキシ系可塑剤等が挙げられる。これらの可塑剤は1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0082] ポリエステル系可塑剤の具体例としては、アジピン酸、セバチン酸、テレ

フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、及びロジン等の酸成分と、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、エチレングリコール、及びジエチレングリコール等のジオール成分とからなるポリエステル、又は、ポリカプロラクトン等のヒドロキシカルボン酸からなるポリエステル等が挙げられる。これらのポリエステルは、単官能カルボン酸又は単官能アルコールで末端が封鎖されていてもよく、エポキシ化合物等で末端が封鎖されていてもよい。

[0083] グリセリン系可塑剤の具体例としては、グリセリンモノアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノオレート及びグリセリンモノアセトモノモンタネート等が挙げられる。

[0084] 多価カルボン酸エステル系可塑剤の具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジル、及びフタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル、及びトリメリット酸トリヘキシル等のトリメリット酸エステル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸n-オクチル-n-デシル、アジピン酸メチルジグリコールブチルジグリコール、アジピン酸ベンジルメチルジグリコール、及びアジピン酸ベンジルブチルジグリコール等のアジピン酸エステル、アセチルクエン酸トリエチル、及びアセチルクエン酸トリブチル等のクエン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル等のアゼライン酸エステル、並びに、セバシン酸ジブチル、及びセバシン酸ジ-2-エチルヘキシル等のセバシン酸エステル等が挙げられる。

[0085] ポリアルキレングリコール系可塑剤の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ（エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド）ブロック及び／又はランダム共重合体、ポリテトラメチレングリコール、及びビスフェノール類のエチレンオキシド付加重合体、ビスフ

エノール類のプロピレンオキシド付加重合体、ビスフェノール類のテトラヒドロフラン付加重合体等のポリアルキレングリコール、或いはその末端エポキシ変性化合物、末端エステル変性化合物、及び末端エーテル変性化合物等の、末端封鎖化合物等が挙げられる。

[0086] エポキシ系可塑剤は、一般にはエポキシステアリン酸アルキルと大豆油とからなるエポキシトリグリセリド等を指すが、その他にも、主にビスフェノールAとエピクロロヒドリンを原料とするような、いわゆるエポキシ樹脂も使用することができる。

[0087] その他の可塑剤の具体例としては、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、及びトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート等の脂肪族ポリオールの安息香酸エステル、及びステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、及びアセチルリシノール酸ブチル等のオキシ酸エステル、ペンタエリスリトール、各種ソルビトール、ポリアクリル酸エステル並びにパラフィン類等が挙げられる。

[0088] 材料組成物は、含フッ素滴下防止剤を含んでいてもよい。含フッ素滴下防止剤としては、フィブリル形成能を有する含フッ素ポリマーが挙げられる。かかる含フッ素ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン（以下、「PTFE」とも記す。）、テトラフルオロエチレン系共重合体（例えば、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体）、米国特許第4379910号公報に示されるような部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート樹脂等が挙げられる。中でもPTFEが好ましい。

[0089] フィブリル形成能を有するPTFEは、極めて高い分子量を有し、せん断力等の外的作用によりPTFE同士を結合して繊維状になる傾向を示すものである。その分子量は、標準比重から求められる数平均分子量において100万以上が好ましく、200万以上がより好ましく、一方、1000万以下が好ましく、900万以下がより好ましい。フィブリル形成能を有するPT

F E は、固体形状の他、水性分散液形態のものも使用可能である。

[0090] フィブリル形成能を有する P T F E の市販品としては、例えば三井・デュポンフロロケミカル（株）のテフロン（登録商標）6 J、ダイキン工業（株）のポリフロン（登録商標）M P A F A 5 0 0 及び F - 2 0 1 L が挙げられる。P T F E の水性分散液の市販品としては、旭アイシーアイフロロポリマーズ（株）製のフルオン（A G C （株）の登録商標）A D - 9 3 9 E、ダイキン工業（株）製のフルオン D - 3 1 0 及び D - 2 1 0 C、三井・デュポンフロロケミカル（株）製のテフロン 3 1 J R 等が挙げられる。

[0091] フィブリル形成能を有する P T F E のフルコンパウンド中での分散性を向上させ、さらに良好な難燃性、機械的特性及び曲げ弾性率を得るために、フィブリル形成能を有する P T F E と他の樹脂との混合形態の P T F E 混合物を使用することも可能である。P T F E 混合物の総質量に対する P T F E の割合は、1 質量%以上が好ましく、5 質量%以上がより好ましく、一方、6 0 質量%以下が好ましく、5 5 質量%以下がより好ましい。P T F E の割合がかかる範囲にある場合は、P T F E の良好な分散性を達成することができる。

[0092] P T F E 混合物は、例えば、（1）P T F E の水性分散液と他の樹脂の水性分散液又は溶液とを混合し共沈殿して共凝集混合物を得る方法（特開昭 6 0 - 2 5 8 2 6 3 号公報、特開昭 6 3 - 1 5 4 7 4 4 号公報等に記載された方法）、（2）P T F E の水性分散液と乾燥した他の樹脂の粒子とを混合する方法（特開平 4 - 2 7 2 9 5 7 号公報に記載された方法）、（3）P T F E の水性分散液と他の樹脂の溶液とを均一に混合し、かかる混合物からそれぞれの媒体を同時に除去する方法（特開平 0 6 - 2 2 0 2 1 0 号公報、特開平 0 8 - 1 8 8 6 5 3 号公報等に記載された方法）、（4）P T F E の水性分散液中で他の樹脂を形成する単量体を重合する方法（特開平 9 - 9 5 5 8 3 号公報に記載された方法）、又は（5）P T F E の水性分散液と他の樹脂の分散液を均一に混合し、得られた混合分散液中でビニル系単量体を重合し、その後混合物を得る方法（特開平 1 1 - 2 9 6 7 9 号等に記載された方法

）により得られたものが使用できる。P T F E 混合物の市販品としては、三菱ケミカル社の「メタブレン（登録商標）A 3 0 0 0」、GE スペシャルティケミカルズ社の「B L E N D E X（ガラタケミカルズ社の登録商標）B 4 4 9」等が挙げられる。

[0093] 含フッ素滴下防止剤の含有量は、フルコンパウンド100質量部あたり、P T F E 量として0.01質量部以上が好ましく、0.05質量部以上がより好ましく、0.1質量部以上がさらに好ましく、一方、1質量部以下が好ましく、0.8質量部以下がより好ましく、0.5質量部以下がさらに好ましい。

[0094] 材料組成物は、前述の材料の集合であってもよく、前述の材料の混合物であってもよく、また前述の材料の溶融混練物であってもよい。すなわち、材料組成物は、マトリクス樹脂を分散媒とする上記の他の成分のマスターバッチであってもよい。

[0095] [主な作用効果]

前述の樹脂組成物は、70質量%以上ものリン系難燃剤（B）を、樹脂組成物中で良好に分散した状態で含有する。

[0096] マスターバッチにおける目的成分の高濃度化の実現には、目的成分が混練時に溶融することが必要と一般に考えられている。リン系難燃剤（B）は、通常、微粉であり、また高い融点を有するためにポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂（A）の加工温度では溶融しない。リン系難燃剤（B）は微粉であるため、ハンドリングの観点からマスターバッチ化が望まれているが、上記のように熱可塑性樹脂（A）の加工温度で溶融しないことから、熱可塑性樹脂（A）中にリン系難燃剤（B）を高濃度で適切に分散させることは、通常は困難と考えられる。

[0097] しかしながら、前述の樹脂組成物では、酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）とともに混練することで溶融を伴わずにリン系難燃剤（B）が適切に分散され、酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）の量を増やすことでリン系難燃剤（B）のさらなる高濃度化の実現が可能である。このように当該樹脂組成物

は良好に分散した状態で高濃度のリン系難燃剤を含有することから、樹脂製品のフルコンパウンドにおける難燃剤のマスターバッチに好適に使用可能であり、フルコンパウンドにおける難燃剤以外の材料組成の自由度をより一層高めることが可能である。

[0098] 前述の樹脂組成物は、マスターバッチとして使用したときに、特許文献1に記載されているような、マトリクス樹脂本来の物性（例えば、機械的強度及び曲げ弾性率）を十分に保ちつつフルコンパウンドにおいて優れた難燃性を発現させることが可能である。

[0099] また、前述の樹脂組成物は、帯電性が低減されるため、マスターバッチとして使用したときに、優れたハンドリング性を発現させることが可能である。

[0100] さらに、前述の樹脂組成物は、上記のように、マスターバッチとしてリン系難燃剤（B）をより高い濃度で含有することができるが、それに伴って酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）をより多く含有する。酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）は低分子量であり、かつワックスの性質を有する。そのため、リン系難燃剤（B）の量が多くても、マスターバッチの製造時又は使用時において、剪断発熱の発生が抑制される傾向があり、よって樹脂温度及び樹脂圧力の上昇が抑制される傾向がある。したがって、前述の樹脂組成物は、リン系難燃剤（B）の量に応じた条件よりもより緩和された条件で、マスターバッチとして製造することが可能であり、あるいは使用することが可能となる。このため、マスターバッチの製造時及び使用時（フルコンパウンドの製造）における加工がより容易になる。

[0101] さらに前述の樹脂組成物は、マスターバッチとして使用してフィルム状の樹脂製品としたときに、高い難燃性が維持されつつ樹脂製品の機械物性がより高められ得る。このメカニズムは明かではないが、樹脂組成物において酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）がリン系難燃剤（B）の分散性を向上させるため、及び、さらにはリン系難燃剤（B）とマトリクス樹脂との界面強度が高まるため、と考えられる。

[0102] 〔まとめ〕

以上の説明から明らかなように、本発明の第一の態様の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（A）と、リン系難燃剤（B）と、酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）と、を含み、リン系難燃剤（B）の割合が70質量%以上である。第一の態様は、難燃剤用のマスターバッチに好適に使用され得ることから、第一の態様によれば、難燃性の樹脂製品における組成の自由度を高めるのに好適な樹脂組成物が実現される。

[0103] 本発明の第二の態様は、第一の態様において、リン系難燃剤（B）の割合が75質量%以上である。第二の態様は、樹脂製品における上記の自由度を高める観点及び機械特性を高める観点からより一層効果的である。

[0104] 本発明の第三の態様は、第一の態様又は第二の態様において、酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）の割合が10質量%以下である。第三の態様は、樹脂組成物の引張特性を高める観点より一層効果的である。

[0105] 本発明の第四の態様は、第一の態様から第三の態様のいずれかにおいて、リン系難燃剤（B）に対する酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）の割合が15質量%以下である。第四の態様は、リン系難燃剤（B）の割合が相対的に高まることから、樹脂製品における上記の自由度を高める観点及び機械特性を高める観点からより一層効果的である。

[0106] 本発明の第五の態様は、第一の態様から第四の態様のいずれかにおいて、リン系難燃剤（B）が、イントメッセント系難燃剤を含む。第五の態様は、樹脂組成物の燃焼時に分解生成物の拡散又は伝熱が抑制されることから、難燃性を高める観点からより一層効果的である。

[0107] 本発明の第六の態様は、第一の態様から第五の態様のいずれかにおいて、変性ポリオレフィン系樹脂（C）が、 α -オレフィンと不飽和カルボン酸の共重合体を含む。第六の態様は、熱可塑性樹脂（A）と変性ポリオレフィン系樹脂（C）との相溶性、及び、リン系難燃剤（B）と変性ポリオレフィン系樹脂（C）との相溶性、を高める観点からより一層効果的である。

[0108] 本発明の第七の態様は、第六の態様において、 α -オレフィンの炭素数が

15以上である。第七の態様は、熱可塑性樹脂（A）としてのポリオレフィン樹脂との相溶性を高める観点からより一層効果的である。

[0109] 本発明の第八の態様における樹脂製品の製造方法は、第一の態様から第七の態様のいずれかの樹脂組成物を材料組成物で希釈した製品樹脂組成物を成形して樹脂製品を製造する。第八の態様では、上記態様の樹脂組成物が難燃剤用のマスターバッチとして使用されることから、第八の態様によれば、難燃性の樹脂製品における組成の自由度を高めるのに好適な樹脂製品の製造方法が実現される。

[0110] 本発明の第九の態様における樹脂製品の製造方法は、第一の態様から第七の態様のいずれかの樹脂組成物をペレット化させてなる難燃剤マスターバッチである。第九の態様は、使用時のハンドリング性を高める観点からより一層効果的である。

[0111] 本発明の第十の態様における樹脂製品の製造方法は、第九の態様において、ペレット表面の算術平均粗さ R_a が $5\ \mu\text{m}$ 以下である。第十の態様は、使用時のハンドリング性を高める観点からより一層効果的である。

[0112] 本発明によれば、高い難燃性を有する樹脂製品を高い自由度で設計し、製造することが可能である。このような本発明は、金属製品からより軽量の樹脂製品への代替を可能とすることから、例えば、国連が提唱する持続可能な開発目標（SDGs）における、産業と技術革新の基盤作りに関する目標9等の達成にも貢献することが期待される。

[0113] 本発明は上述した各実施形態に限定されず、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態も、本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0114] 以下、本発明を実施例により、具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例により何ら制限されない。尚、以下の実施例等において、%は特に記載が無い限り質量基準である。評価としては以下の項目について実施した。

[0115] （1）難燃性（UL94）

得られた成形体（1／16インチの試験棒）を用い、UL94規格に準拠して垂直燃焼試験によって難燃性を判断した。「総燃焼時間」は、当該燃焼試験中の有炎燃焼時間の合計である。「ドリップ本数」は、当該燃焼試験中に試験片から落下する粒子（ドリップ）の数である。「判定」はUL94規格で規定されている、（1）各試験片の接炎後の燃焼時間、（2）5本の試料の合計燃焼時間、（3）各試験片の燃焼到達位置、（4）ドリップによる発火、及び（5）二回目の接炎後の赤熱、で決まる等級である。

[0116] （2）引張特性

得られた成形体（JIS K7139-A1又はJIS K6251-1、ダンベル試験片）を用い、JIS K7161-1に準拠して引張最大点強度（MPa）及び引張伸度（％）を測定した。

[0117] （3）曲げ特性

得られた成形体（JIS K7139-A1ダンベル試験片）を長さ80mmに切断し、JIS K7171に準拠して曲げ弾性率（MPa）及び曲げ最大点強度（MPa）を測定した。

[0118] （4）シャルピー強度

得られた成形体を用い、JIS K7111-1：2012に準拠してシャルピー衝撃強度（kJ/m²）を測定した。

[0119] （5）表面抵抗値

得られた樹脂組成物のペレットを200℃で熱プレスし100mm角、厚さ0.3mmのシート試験片を得た。このシート試験片の表面抵抗値を表面抵抗テスター TRACK MODEL-100で計測した。

[0120] （6）表面粗さ

得られた樹脂組成物のペレット表面の表面粗さを以下の項目について測定した。結果を表1に示す。なおここで、ランダムに選択したペレット3粒の切断面以外の箇所(それぞれ2か所)の100μm幅を、ハイブリッドレーザー顕微鏡（レーザーテック株式会社製、OPTELICS HYBRID C3）で測定し、その平均値を使用した（JIS B0601：2001（I

ISO 4278 : 1997) 準拠)。

Ra (μm) 算術平均粗さ

Rp (μm) 最大山高さ

Rv (μm) 最大谷深さ

Rz (μm) 最大高さ

Rt (μm) 最大断面高さ

[0121] 原料として、以下の材料を用いた。

[0122] <熱可塑性樹脂 (A)>

A-1 : ポリプロピレン樹脂 (日本ポリプロ (株) 製、「ノバテック (登録商標) SA06GA」、メルトマスフローレート 60 g / 10 分)。

A-2 : ポリプロピレン樹脂 (日本ポリプロ (株) 製、「ノバテック (登録商標) BC10HRF」、メルトマスフローレート 100 g / 10 分)。

A-3 : ポリプロピレン樹脂 (日本ポリプロ (株) 製、「ノバテック (登録商標) BC05B」、メルトマスフローレート 50 g / 10 分)。

A-4 : 長繊維ガラス繊維 (GF) 入り PP コンパウンド (日本ポリプロ (株) 製、「ファンクスター (登録商標) LR24A」、(GF = 40%))。

[0123] <リン系難燃剤 (B)>

リン系難燃剤組成物 ((株) ADEKA 製、「アデカスタブ (登録商標) FP-2500S」、リン系難燃剤組成物の総質量に対し、ピロリン酸ピペラジンを 50 ~ 60 %、ピロリン酸メラミンを 35 ~ 45 %、酸化亜鉛を 3 ~ 6 % 含有)。

[0124] <酸変性ポリオレフィン (PO) 系樹脂 (C)>

α -オレフィン・無水マレイン酸共重合体 (三菱ケミカル (株) 製、「ダイヤカルナ (登録商標) 30M」、重量平均分子量 7,800)。

[0125] [実施例 1]

下記成分を下記の量で配合し、ハンドブレンドで混合した。その後、 $\phi 30\text{ mm}$ 同方向二軸押出機 (機種名「BT-30」、(株) プラスチック工学

研究所製、 $L/D=30$)を用い、スクリー回転数 250rpm 、シリンダー温度 200°C の条件で熔融混練してペレット状の樹脂組成物1を得た。

なお、「 L/D 」はスクリーの長さ(L)と直径(D)の比を示す。

リン系難燃剤(B) 70%

酸変性ポリオレフィン系樹脂(C) 3.5%

熱可塑性樹脂(A) A-1 残り

[0126] ペレット状の樹脂組成物1を 200°C で熱プレスして得たシート試験片について、表面抵抗値を測定した。結果は、 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0127] 次に、下記成分を下記の量でハンドブレンドにて混合した。次に、得られた混合物を、全電動射出成型機「SE100DU」(住友重機械工業(株))を用いて、シリンダー温度 $180 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ($180-190-200-200-200^{\circ}\text{C}$)、金型温度 80°C の条件で射出成形し、前述したJISK7139-A1のダンベル試験片である試験片Aを得た。

熱可塑性樹脂(A) A-4 63.0%

熱可塑性樹脂(A) A-1 8.0%

樹脂組成物1 29.0%

[0128] また、前述の射出成形の条件で、長さ 80.0mm 、幅 10.0mm 、厚み 4mm であり、かつVノッチを有する試験片Bを得た。これらの試験片A及びBのそれぞれを樹脂製品1とする。

[0129] [実施例2]

リン系難燃剤(B)の量を75%に変更し、酸変性ポリオレフィン系樹脂(C)の量を4.6%に変更する以外は樹脂組成物1と同様に製造して樹脂組成物2を得た。ペレット状の樹脂組成物2の表面粗さを3次元顕微鏡で測定した。また、29.0%の樹脂組成物1に代えて27.0%の樹脂組成物2を用い、熱可塑性樹脂(A) A-1の量を10.0%に変更する以外は樹脂製品1と同様に製造して試験片A及び試験片Bを得た。これらの試験片A及びBのそれぞれを樹脂製品2とする。

[0130] [実施例3]

熱可塑性樹脂（Ａ）Ａ－１に代えて熱可塑性樹脂（Ａ）Ａ－２を用い、リン系難燃剤（Ｂ）の量を７８％に変更し、酸変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ）の量を３．９０％に変更する以外は樹脂組成物１と同様に製造して樹脂組成物３を得た。また、２９．０％の樹脂組成物１に代えて２６．０％の樹脂組成物３を用い、熱可塑性樹脂（Ａ）Ａ－１の量を１１．０％に変更する以外は樹脂製品１と同様にして製造して試験片Ａ及び試験片Ｂを得た。これらの試験片Ａ及びＢのそれぞれを樹脂製品３とする。

[0131] 〔参考例〕

熱可塑性樹脂（Ａ）Ａ－１に代えて熱可塑性樹脂（Ａ）Ａ－３を用い、リン系難燃剤（Ｂ）の量を５０％に変更し、酸変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ）を添加しなかったこと以外は樹脂組成物１と同様に製造して樹脂組成物４を得た。ペレット状の樹脂組成物４の表面粗さを測定した。

[0132] 〔比較例１〕

リン系難燃剤（Ｂ）の量を６０％、酸変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ）の量を２．０％に変更する以外は樹脂組成物１と同様に製造して樹脂組成物５を得た。また、２９．０％の樹脂組成物１に代えて３３．５％の樹脂組成物５を用い、熱可塑性樹脂（Ａ）Ａ－１の量を３．５％に変更する以外は樹脂製品１と同様にして製造して試験片Ａ及び試験片Ｂを得た。これらの試験片Ａ及びＢのそれぞれを樹脂製品５とする。

[0133] 〔比較例２〕

リン系難燃剤（Ｂ）の量を６８％、酸変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ）の量を３．４％に変更する以外は樹脂組成物１と同様に製造して樹脂組成物６を得た。２９．０％の樹脂組成物１に代えて３０％の樹脂組成物６を用い、熱可塑性樹脂（Ａ）Ａ－１の量を７％に変更する以外は樹脂製品１と同様にして製造して試験片Ａ及び試験片Ｂを得た。これらの試験片Ａ及びＢのそれぞれを樹脂製品６とする。

[0134] 樹脂組成物１～６の材料の組成を表１に示す。また、樹脂組成物２、４及び５のペレットの表面粗さの測定結果を表２に示す。樹脂製品１～３、５及

び6の製造時の配合比率、及び製造後の各成分の含有量を表3に示す。

[0135] [表1]

表 1

樹脂組成物 No.	熱可塑性樹脂		リン系難燃剤 (質量%)	酸変性 PO 系樹脂 (質量%)
	種類	MFR (g/10min)		
1	A-1	60	70	3.5
2	A-1	60	75	4.6
3	A-2	100	78	3.9
4	A-3	50	50	0
5	A-1	60	60	2.0
6	A-1	60	68	3.4

[0136] [表2]

表 2

樹脂組成物 No.	Ra (μm)	Rp (μm)	Rv (μm)	Rz (μm)	Rt (μm)
2	2.6	8.6	9.9	18.5	18.5
4	4.2	12.0	14.9	26.9	26.9
5	2.5	9.6	12.3	21.9	21.9

[0137]

[表3]

表 3

樹脂製品 No.	希釈前の配合比率				希釈後の組成			
	熱可塑性樹脂		樹脂組成物		熱可塑性 樹脂成分 (質量%)	リン系 難燃剤濃度 (質量%)	酸変性 PO 系樹脂濃度 (質量%)	GF 含有量 (質量%)
	A-4 (質量%)	A-1 (質量%)	種類 —	量 (質量%)				
1	63	8	No.1	29	53.5	20.3	1.0	25.2
2	63	10	No.2	27	53.3	20.3	1.2	25.2
3	63	11	No.3	26	53.5	20.3	1.0	25.2
5	63	3.5	No.5	33.5	54.0	20.1	0.7	25.2
6	63	7	No.6	30	53.4	20.4	1.0	25.2

[0138] [実施例 4]

熱可塑性樹脂 (A) A-1 57.0%

樹脂組成物 1 43.0%

上記成分を上記の量でハンドブレンドにて混合し、得られた混合物を、Tダイを備えた25mm単軸押出機を用いて、シリンダー温度180～200℃（180－190－190－200－200℃）、回転数30rpmの条件でシート状に押出成形し、Tダイの下流側の冷却ロール、引取機及び巻取機で成形品を引き取って厚さ300μmのフィルムを得た。当該フィルムを前述したJIS K6251-1のダンベル状1号形の形状に切り出し、試験片Cを得た。得られた試験片Cを樹脂製品7とする。

[0139] [実施例5]

熱可塑性樹脂（A）A-1の量を60.0%に変更し、樹脂組成物1に代えて40.0%の量の樹脂組成物2を用いる以外は樹脂製品7と同様にして製造して試験片Cを得た。得られた試験片Cを樹脂製品8とする。

[0140] [実施例6]

熱可塑性樹脂（A）A-1の量を61.5%に変更し、樹脂組成物1に代えて38.5%の量の樹脂組成物3を用いる以外は樹脂製品7と同様にして製造して試験片Cを得た。得られた試験片Cを樹脂製品9とする。

[0141] [比較例3]

熱可塑性樹脂（A）A-1 70.0%

リン系難燃剤（B） 30.0%

上記成分の混合物を用いる以外は樹脂製品7と同様にして製造して試験片Cを得た。得られた試験片Cを樹脂製品10とする。

[0142] [比較例4]

熱可塑性樹脂（A）A-1 68.5%

リン系難燃剤（B） 30.0%

酸変性ポリオレフィン系樹脂（C） 1.50%

上記成分の混合物を用いる以外は樹脂製品7と同様にして製造して試験片Cを得た。得られた試験片Cを樹脂製品11とする。

[0143] [比較例5]

熱可塑性樹脂（A）A－1の量を50％に変更し、樹脂組成物1に代えて50％の量の樹脂組成物5を用いる以外は樹脂製品7と同様にして製造して試験片Cを得た。得られた試験片Cを樹脂製品12とする。

[0144] 〔比較例6〕

熱可塑性樹脂（A）A－1の量を55.5％に変更し、樹脂組成物1に代えて44.5％の量の樹脂組成物6を用いる以外は樹脂製品7と同様にして製造して試験片Cを得た。得られた試験片Cを樹脂製品13とする。

[0145] なお、参考として、樹脂組成物1に代えて熱可塑性樹脂（A）A－1を用いる以外は前述した実施例1における樹脂製品1と同様にして試験片A及び試験片Bを得た。これらの試験片A及びBのそれぞれを樹脂製品14とする。

[0146] 〔評価〕

前述した試験片Aを用いて、樹脂製品1～3、5及び6の前述した難燃性、引張特性及び曲げ特性の評価を実施した。また、前述した試験片Bを用いて前述したシャルピー強度の評価を実施した。結果を表4に示す。

[0147]

[表4]

表 4

樹脂製品 No.	UL94			引張		曲げ		
	総燃焼時間 (sec)	ドリッブ 本数	判定	最大点強度 (MPa)	伸度 (%)	弾性率 (MPa)	最大点強度 (MPa)	シャルピー 強度 (kJ/m ²)
1	39	5	V-2	74	3	6272	112	7.2
2	9	0	V-0	63	3	6374	104	6.8
3	10	0	V-0	72	3	5983	108	7.0
5	16	0	V-0	72	3	6754	112	7.1
6	14	0	V-0	71	3	6580	113	7.4
14	702	5	fail	108	20	5135	142	15

[0148] 前述した試験片Cを用いて、樹脂製品7～13の前述した引張特性の評価

を実施した。樹脂製品の材料の組成及び測定結果を表5に示す。

[0149] [表5]

表 5

樹脂製品 No.	希釈前の配合比率			希釈後の組成			引張	
	熱可塑性 樹脂 A-1 (質量%)	樹脂組成物 種類 —	量 (質量%)	熱可塑性 樹脂成分 (質量%)	リン系 難燃剤 (質量%)	酸変性 PO 系樹脂 (質量%)	最大点強度 (MPa)	伸度 (%)
7	57	No.1	43	68.8	30.1	1.1	33	41
8	60	No.2	40	68.6	30	1.4	32	59
9	61.5	No.3	38.5	68.8	30	1.2	31	109
10	70	—	—	70	30	0	31	11
11	68.5	—	—	68.5	30	1.5	35	28
12	50	No.5	50	69.4	30.0	0.6	33	38
13	55.5	No.6	44.5	68.7	30.3	1	33	38

[0150] [考察]

表3及び表4に示されるように、樹脂組成物1～3を用いて得られた樹脂

製品 1 ～ 3 は、力学物性を維持したまま、優れた難燃特性を有している。また、表 1、表 2 に示されるように、樹脂組成物 1 ～ 3 はリン系難燃剤の含有比率が高い。このため、例えば樹脂組成物 1 ～ 3 を難燃剤マスターバッチとして用いる場合、希釈後の樹脂製品を所望の難燃剤濃度としたい場合に必要マスターバッチの量が低減できる。これにより樹脂製品の組成の自由度が高まり、従来では実現できなかった組成比の樹脂製品を得ることができる。

[0151] また、表 5 から明らかなように、樹脂製品 7 ～ 13 は、いずれもリン系難燃剤（B）の量が約 30%、熱可塑性樹脂成分が 70% 前後である。つまり、これらの樹脂製品の組成はほとんど同じである。にもかかわらず、樹脂製品 10、11 に比べて、引張伸度が大きくなっている。前述の通り、樹脂製品 7 ～ 9 は、樹脂組成物 1 ～ 3 を用いて得られたのに対し、樹脂製品 10、11 は、樹脂組成物 1 ～ 3 を用いずに、各材料を直接混合して得ている。このことから、得られた樹脂製品の組成がほとんど同じにもかかわらず、樹脂組成物 1 ～ 3 をマスターバッチとして用いることで、得られる樹脂組成物の引張強度を向上させることができることがわかる（表 5 参照）。その理由は現段階では明らかでないが、リン系難燃剤（B）が良好に分散していること、及び、リン系難燃剤（B）と熱可塑性樹脂（A）の界面強度が高いため、と考えられる。以上より、リン系難燃剤（B）をより高い濃度で含有する樹脂組成物をマスターバッチとして用いることにより、フィルム状の樹脂製品の引張伸度がより高められ得ることがわかる。

産業上の利用可能性

[0152] 本発明は、高い難燃性と組成の高い自由度とを有する樹脂製品の製造に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂（A）と、リン系難燃剤（B）と、酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）と、を含み、
前記リン系難燃剤（B）の割合が70質量%以上である、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記リン系難燃剤（B）の割合が75質量%以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）の割合が10質量%以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記リン系難燃剤（B）に対する前記酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）の割合が15質量%以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記リン系難燃剤（B）が、イントメッセント系難燃剤を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記酸変性ポリオレフィン系樹脂（C）が、 α -オレフィンと不飽和カルボン酸の共重合体を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記 α -オレフィンの炭素数が15以上である、請求項6に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物を材料組成物で希釈した製品樹脂組成物を成形して樹脂製品を製造する、樹脂製品の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物のペレットである、難燃剤マスターバッチ。
- [請求項10] ペレット表面の算術平均粗さ R_a が5 μ m以下である、請求項9に記載の難燃剤マスターバッチ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/034223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 101/00(2006.01)i; **C08J 3/22**(2006.01)i; **C08K 3/32**(2006.01)i; **C08K 5/49**(2006.01)i; **C08L 23/26**(2006.01)i
 FI: C08L101/00; C08J3/22 CES; C08K3/32; C08K5/49; C08L23/26

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)

C08L1/00-101/14; C08J3/00-3/28; C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	WO 2021/241682 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 02 December 2021 (2021-12-02) claims, example 9	1-10
A	WO 2022/030480 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 10 February 2022 (2022-02-10) claims, examples 1-9	1-10
A	JP 2011-088970 A (LION IDEMITSU COMPOSITES CO LTD) 06 May 2011 (2011-05-06) claims, table 1	1-10
A	JP 2015-113365 A (LION IDEMITSU COMPOSITES CO LTD) 22 June 2015 (2015-06-22) claims, examples 1-9	1-10

☐ 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

26 October 2023

Date of mailing of the international search report

07 November 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/034223

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/241682	A1	02 December 2021	US	2023/0159734	A1	
				claims, example 9			
				EP	4159804	A1	
				CN	115667388	A	
				KR	10-2023-0017191	A	
WO	2022/030480	A1	10 February 2022	EP	4194496	A1	
				claims, examples 1-9			
				CN	116209711	A	
JP	2011-088970	A	06 May 2011	(Family: none)			
JP	2015-113365	A	22 June 2015	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 101/00(2006.01)i; C08J 3/22(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C08K 5/49(2006.01)i; C08L 23/26(2006.01)i FI: C08L101/00; C08J3/22 CES; C08K3/32; C08K5/49; C08L23/26		
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）） C08L1/00-101/14; C08J3/00-3/28; C08K3/00-13/08 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 請求項の番号
X	WO 2021/241682 A1（三菱ケミカル株式会社）02.12.2021（2021-12-02） 請求の範囲、実施例 9	1-10
A	WO 2022/030480 A1（住友化学株式会社）10.02.2022（2022-02-10） 請求の範囲、実施例 1-9	1-10
A	JP 2011-088970 A（出光ライオンコンポジット株式会社）06.05.2011（2011-05-06） [特許請求の範囲]、[表 1]	1-10
A	JP 2015-113365 A（出光ライオンコンポジット株式会社）22.06.2015（2015-06-22） [特許請求の範囲]、実施例 1-9	1-10
☐ 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、一般的な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の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抵触するものではなく、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 26.10.2023		国際調査報告の発送日 07.11.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		権限のある職員（特許庁審査官） 南 宏樹 4J 6288 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/034223

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/241682	A1	02.12.2021	US 2023/0159734 A1 Claims, Example 9 EP 4159804 A1 CN 115667388 A KR 10-2023-0017191 A	
WO	2022/030480	A1	10.02.2022	EP 4194496 A1 Claims, Examples 1-9 CN 116209711 A	
JP	2011-088970	A	06.05.2011	(ファミリーなし)	
JP	2015-113365	A	22.06.2015	(ファミリーなし)	