(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/132869 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 1/00 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056355

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 13 日(13.03.2012)

(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 2011-073115 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小池　誠 (KOIKE, Makoto) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 市川　靖典 (ICHIKAWA, Yasunori) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 三好　良幸 (MIYOSHI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 松浦　憲三 (MATSUURA, Kenzo); 〒1630223 東京都新宿区西新宿二丁目６番１号 新宿住友ビル２３階　私書箱第１７６号　新都心国際特許事務所 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

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

(54) 発明の名称 : 難燃性樹脂組成物、その製造方法、及び成形品

(57) **Abstract**: A flame-retardant resin composition comprises a flame retardant as well as a thermoplastic resin comprising a cellulose-based resin. 40-60 wt% of the overall flame retardant is constituted of a first metal hydroxide particulate having a particle size of 100-1,000 nm, the particle surfaces having been modified by an epoxy-based silane coupling agent; and 60-40 wt% of the overall flame retardant is constituted of a second metal hydroxide particulate having a particle size of 10-50 nm, the particle surfaces having been modified by an amino-based silane coupling agent. This flame-retardant resin composition possesses superior flame-retardant performance, mechanical properties, and moldability.

(57) 要約:　難燃性樹脂組成物は、セルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂と、難燃剤を含み、前記難燃剤は、難燃剤全体の４０重量%～６０重量%がエポキシ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１００ｎｍ～１０００ｎｍの第１の金属水酸化物の粒子で構成され、難燃剤全体の６０重量%～４０重量%がアミノ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１０ｎｍ～５０ｎｍの第２の金属水酸化物の粒子で構成される。この難燃性樹脂組成物は、優れた難燃性、力学特性、成形性を具備する。

WO 2012/132869 A1

明　細　書

発明の名称 ： 難燃性樹脂組成物、その製造方法、及び成形品

技術分野

[0001] 本発明は難燃性樹脂組成物、その製造方法、及び成形品に関し、特に、セルロース系樹脂を含む難燃性樹脂組成物、その製造方法、及び成形品に関する。

背景技術

[0002] 従来、射出成形原料や押出成形原料等の溶融成形する原料として、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル、ポリアミド、ポリスチレン樹脂、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）樹脂等の石油系樹脂が広く使用されている。

[0003] 石油系樹脂で製造された生活必需品や工業製品の廃棄物は、一部はリサイクルされるものの、多くが焼却や埋め立て等によって処分される。そのため地球環境問題（温暖化、石油枯渇等）への対応から、セルロース系樹脂がバイオマス樹脂として注目されている。

[0004] セルロース系樹脂は、電気電子機器部品、筐体用材料等、様々の用途で使用されることが期待される。セルロース系樹脂を含む樹脂組成物がテレビやパソコン等のＯＡ機器の外装材に用いられる場合、セルロース系樹脂を含む樹脂組成物には難燃性、力学特性、成形性が求められる。

[0005] 一般に、高分子材料である樹脂に難燃性を付与する方法として、高分子材料に難燃剤を添加することが行なわれている。難燃剤の代表的なものとして、ハロゲン系、リン系、無機粒子系がある。しかしハロゲン系難燃剤については、燃焼時のハロゲンガス、黒煙の発生、焼却時のダイオキシンの発生等、環境面での問題が多い。またリン系難燃剤については、ホスフィンガスの発生等、環境面での問題があり、さらに価格の高さ、原材料であるリン鉱石の供給懸念等の問題がある。

[0006] これに対し、無機粒子系難燃剤の代表である金属水酸化物、例えば、水酸

化マグネシウム粒子については、無害であり、環境面での問題が少ない。さらには安価、原料資源豊富といった特徴もあり、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤それぞれの問題を解決できる。

[0007] 特許文献１は、水酸化マグネシウム粒子からなる難燃剤について、水酸化マグネシウムに遷移金属化合物を１００～１０００ｐｐｍ含有させることにより、難燃性が高く、一酸化炭素発生量、発煙量の少ない水酸化マグネシウム粒子を開示する。

[0008] 特許文献２は、プロピレンーエチレンブロックコポリマー及びエチレン・酢酸ビニルコポリマー、並びに、水酸化マグネシウムで代表される金属水酸化物を含有する難燃性耐摩耗性樹脂組成物であって、さらにアミノ基を有するシランカップリング剤を含有することを開示する。

[0009] 特許文献３は、熱可塑性樹脂、ハロゲン系難燃剤、難燃助剤、シリコーン、水酸化マグネシウムよりなる難燃性熱可塑性樹脂組成物であって、水酸化マグネシウムが粒径０．２μｍ～６μｍを有することを開示する。

[0010] 特許文献４は、有機化合物金属塩及び分散剤を溶解させた水溶液中に、マグネシウムの水和物からなり粒径１～５００ｎｍの難燃性粒子の分散液を作製する工程と、該分散液に酸性水溶液を滴下して前記難燃性粒子表面に有機化合物を析出させて被覆層を形成する工程とを含む表面被覆難燃性粒子の製造方法を開示する。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開２００７－１１９５０８号公報

特許文献2：特開２０００－０８６８５８号公報

特許文献3：特開平１０－２０４２９８号公報

特許文献4：特開２００６－２３２９８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 上述したように、セルロース系樹脂を成形品の材料として使用する場合、セルロース系樹脂には難燃性、力学特性、成形性が求められる。しかしながら、難燃性を付与するために水酸化マグネシウムを多量に添加すると、セルロース系樹脂の本質的な特性が低下するという問題がある。

[0013] 特許文献１の水酸化マグネシウム粒子は粒子径が０．５μｍ～５μｍであるため難燃化の効果が低い。また、セルロース系樹脂を含む樹脂組成物に求められる難燃性、力学特性、成形性について考慮されていない。

[0014] 特許文献２の水酸化マグネシウムはその粒径について開示していない。また、セルロース系樹脂を含む樹脂組成物に求められる難燃性、力学特性、成形性について考慮されていない。

[0015] 特許文献３の水酸化マグネシウム粒子は粒子径が０．２μｍ～６μｍであるため難燃化の効果が低い。特許文献３の難燃性熱可塑性樹脂は、環境・安全性に問題のあるハロゲン系難燃剤を含んでいる。

[0016] 特許文献４は、樹脂に関する規定がなく、高度な難燃化効果は期待できない。また、表面被覆材料に関する規定が具体的でなく、高度な難燃化効果は期待できない。

[0017] この理由は以下のとおりである。すなわち、難燃剤による高度な難燃化効果は、難燃剤が樹脂中で凝集せずに分散していることで発現するため、粒子表面と樹脂との相性、親和性が重要な観点となる。しかし特許文献４は樹脂、粒子表面いずれについても材料に関する規定がなく、粒子表面と樹脂との相性、親和性の観点がないため、高度な難燃化効果は期待できない。

[0018] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、優れた難燃性、力学特性、成形性を具備する、金属水酸化物の粒子とセルロース系樹脂を含む難燃性樹脂組成物、その製造方法、及び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

[0019] 本発明者らは、セルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂に難燃剤として配合される金属水酸化物の粒子について鋭意研究をした。その結果、異なる粒子径を持ち、異なるシランカップリング処理された２種類の金属水酸化物の粒

子が特定の重量配分で構成された難燃剤を、セルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂に添加することで、難燃性、力学特性、成形性を満たす難燃性樹脂組成物を得られることを見出し、本発明に至った。

[0020] 本発明の一態様によると、難燃性樹脂組成物であって、セルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂と、難燃剤を含み、前記難燃剤は、難燃剤全体の４０重量％～６０重量％がエポキシ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１００ｎｍ～１０００ｎｍの第１の金属水酸化物の粒子で構成され、難燃剤全体の６０重量％～４０重量％がアミノ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１０ｎｍ～５０ｎｍの第２の金属水酸化物の粒子で構成される。

[0021] 本発明の一態様では、難燃剤が、エポキシ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾され、粒径１００ｎｍ～１０００ｎｍを有する第１の金属水酸化物の粒子を難燃剤全体の４０重量％～６０重量％含み、また、アミノ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾され、粒径１０ｎｍ～５０ｎｍを有する第２の金属水酸化物の粒子を難燃剤全体の６０重量％～４０重量％含む。その結果、セルロース系樹脂を含む難燃性樹脂組成物は優れた難燃性、力学特性、成形性を具備する。

[0022] 本発明の他の態様によると、好ましくは、前記難燃剤が難燃性樹脂組成物全体の５重量％～３０重量％の範囲で含まれる。

[0023] 本発明の他の態様によると、好ましくは、前記セルロース系樹脂が熱可塑性樹脂全体の５０重量％以上含まれる。

[0024] 本発明の他の態様によると、好ましくは、前記第１の金属水酸化物及び前記第２の金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの何れかである。

[0025] 本発明の他の態様によると、好ましくは、前記第１の金属水酸化物の粒子が難燃剤全体の４０重量％～６０重量％の範囲で存在し、粒径１００ｎｍ～５００ｎｍを有し、前記第２の金属水酸化物の粒子が難燃剤全体の６０重量％～４０重量％の範囲で存在し、粒径１０ｎｍ～３０ｎｍを有する。

[0026] 本発明の他の態様によると、難燃性樹脂組成物の製造方法であって、セルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂と難燃剤を溶融混練する工程を少なくとも備え、前記難燃剤は、難燃剤全体の４０重量％～６０重量％がエポキシ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１００ｎｍ～１０００ｎｍの第１の金属水酸化物の粒子で構成され、難燃剤全体の６０重量％～４０重量％がアミノ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１０ｎｍ～５０ｎｍの第２の金属水酸化物の粒子で構成される。

[0027] 本発明の他の態様によると、難燃性樹脂組成物の製造方法であって、セルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂と難燃剤の一部とを溶融混練する工程と、前記混練物に難燃剤の残り全てを添加する工程を備え、前記難燃剤は、難燃剤全体の４０～６０重量％がエポキシ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１００ｎｍ～１０００ｎｍの第１の金属水酸化物の粒子で構成され、難燃剤全体の６０～４０重量％がアミノ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１０ｎｍ～５０ｎｍの第２の金属水酸化物の粒子で構成される。

[0028] 本発明の他の態様によると、好ましくは、前記難燃剤が難燃性樹脂組成物全体の５重量％～３０重量％の範囲で配合される。

[0029] 本発明の他の態様によると、好ましくは、前記第１の金属水酸化物及び前記第２の金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの何れかである。

[0030] 本発明の他の態様によると、成形品は上記の何れかの難燃性樹脂組成物を溶融成形することにより作製される。

[0031] なお、本発明では、粒径１０ｎｍ～５０ｎｍの第２の金属水酸化物の粒子を樹脂との結合力の弱いアミノ系のシランカップリング剤により表面修飾したことで、難燃性樹脂組成物の溶融時に難燃性樹脂組成物が粘度上昇することを抑制することができるので、成形品の成形性が悪化してしまうのを抑制することができる。

発明の効果

[0032] 本発明の金属水酸化物の粒子とセルロース系樹脂を含有する難燃性樹脂組成物は、優れた難燃性、力学特性、成形性を備える。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。本発明は以下の好ましい実施の形態により説明されるが、本発明の範囲を逸脱することなく、多くの手法により変更を行なうことができ、本実施の形態以外の他の実施の形態を利用することができる。従って、本発明の範囲内における全ての変更が特許請求の範囲に含まれる。また、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を含む範囲を意味する。

[0034] 本実施の形態は、難燃性樹脂組成物であって、セルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂と、難燃剤を含み、前記難燃剤は、難燃剤全体の４０重量％～６０重量％がエポキシ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１００ｎｍ～１０００ｎｍの第１の金属水酸化物の粒子で構成され、難燃剤全体の６０重量％～４０重量％がアミノ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１０ｎｍ～５０ｎｍの第２の金属水酸化物の粒子で構成されることを特徴とする。

[0035] ＜熱可塑性樹脂＞

（１）セルロース系樹脂

セルロース系樹脂は、セルロースに含まれるヒドロキシ基を他の官能基に変換した、セルロース誘導体からなる樹脂で定義される。セルロース系樹脂として、例えば、ジアセチルセルロース（ＤＡＣ）やトリアセチルセルロース（ＴＡＣ）、セルロースアセテートブチレート（ＣＡＢ）、セルロースアセテートプロピオネート（ＣＡＰ）を好ましく使用できる。

[0036] （２）その他の樹脂

上述のセルロース系樹脂に加えて、ポリカーボネート、ＡＢＳ樹脂、ポリオレフィン等の石油系樹脂を使用することができる。これらの石油系樹脂を使用する理由は、使用用途に応じて求められる力学特性、成形性を付与するためである。

[0037] セルロース系樹脂は、好ましくは、熱可塑性樹脂全体の５０重量%以上を占めることである。熱可塑性樹脂全体に対するセルロース系樹脂の比率を上げることで、熱可塑性樹脂全体として環境負荷を低減することができる。

[0038] ＜難燃剤＞

本実施の形態で使用される難燃剤は、異なる粒径を有し、異なるシランカップリング処理がなされた、少なくとも、２種類の金属水酸化物の粒子を含んでいる。

[0039] 第１の金属水酸化物の粒子は１００ｎｍ～１０００ｎｍの粒径を有し、その粒子表面がエポキシ系のシランカップリング剤によって修飾される。第２の金属水酸化物の粒子は１０ｎｍ～５０ｎｍの粒径を有し、その粒子表面がアミノ系のシランカップリング剤によって修飾される。

[0040] そして、好ましくは、第１の金属水酸化物の粒子は１００ｎｍ～５００ｎｍの粒径を有し、その粒子表面がエポキシ系のシランカップリング剤によって修飾される。第２の金属水酸化物の粒子は１０ｎｍ～３０ｎｍの粒径を有し、その粒子表面がアミノ系のシランカップリング剤によって修飾される。

[0041] なおここで示す粒径とは、日機装株式会社のＭＩＣＲＯＴＲＡＣ　ＵＰＡ（動的光散乱法）で測定された、体積平均粒径である。

[0042] シランカップリング剤は、一般式Ｒ－Ｓｉ（ＯＲ′）$_3$と表される。Ｒ′はメチル基またはエチル基等である。（ＯＲ′）を加水分解、脱水縮合させることにより、シランカップリング剤は水酸化マグネシウム粒子の表面と化学結合する。

[0043] エポキシ系のシランカップリング剤は、一般式中のＲで示される官能基として、エポキシ基を有する。エポキシ系のシランカップリング剤として、例えば、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等を、好ましく使用できる。エポキシ基とセルロース系樹脂が化学結合を形成する。

[0044] アミノ系のシランカップリング剤は、一般式中のＲで示される官能基とし

て、アミノ基を有する。アミノ系のシランカップリング剤として、例えば、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン等を、好ましく使用できる。アミノ基とセルロース系樹脂が化学結合を形成する。

[0045] エポキシ系のシランカップリング剤は、アミノ系のシランカップリング剤に比較して、セルロース系樹脂との結合力が強い。

[0046] 本実施の形態では、粒径の大きい第１の金属水酸化物の粒子がエポキシ系のシランカップリング剤で表面処理され、粒径の小さい第２の金属水酸化物の粒子がアミノ系のシランカップリング剤で表面処理される。

[0047] 第１の金属水酸化物の粒子が難燃剤全体の４０重量％～６０重量％の範囲を占め、第２の金属水酸化物の粒子が難燃剤全体の６０重量％～４０重量％の範囲を占める。

[0048] これは樹脂の難燃性の向上とともに、力学特性と成形性のバランスを取るためである。粒径の小さい粒子は難燃化効果が高いものの、樹脂中で凝集しやすい。樹脂中で凝集してしまうと難燃性は向上せず、強度の低下を引き起こす。このため粒径の小さい粒子と大きい粒子をそれぞれ使用することとし、このうち粒径の大きい粒子については、セルロース系樹脂と共有結合を形成するエポキシ系シランカップリング剤で表面処理することにより、樹脂中での凝集を防ぐ。

[0049] 一方、粒径の小さい粒子についてもセルロース系樹脂と共有結合を形成するエポキシ系シランカップリング剤で表面処理してしまうと、溶融時の粘度が上昇して成形性が悪化してしまう。本発明では、粒径の小さい粒子を親和性はあるが共有結合は形成しない結合力の弱いアミノ系シランカップリング剤により表面修飾したことで、難燃性樹脂組成物の溶融時に難燃性樹脂組成物が粘度上昇することを抑制することができるので、成形品の成形性が悪化してしまうのを抑制することができる。

[0050] 金属水酸化物の粒子の製造方法として、以下の方法を採用することができ

る。例えば、金属塩の水溶液と水酸化物塩の水溶液を混合し、金属水酸化物粒子を析出する。金属水酸化物粒子を水熱反応で結晶化し、その後、シランカップリング剤で表面処理する。

[0051] 金属水酸化物粒子を析出する場合、例えば、特許４３３９１６３号に記載されたマイクロデバイスを用いて混合・析出することができる。

[0052] ここで、本発明では、金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの何れかであることが好ましい。なお、金属水酸化物は、樹脂が燃焼しても燃焼しないこと、樹脂の燃焼温度付近では分解して吸熱すること、そして分解して熱容量の大きな水分子を放出することにより、樹脂の燃焼を阻害する。以下に水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの熱分解温度と吸熱量を示す。

[0053] [表1]

	熱分解（脱水開始）温度（℃）	吸熱量（cal/g）
水酸化アルミニウム	２０５	４７０
水酸化マグネシウム	３４０	１８０
水酸化カルシウム	４５０	２２２

[0054] 金属水酸化物粒子は、樹脂が燃焼してもそれ自体は燃焼しないこと、樹脂の燃焼温度付近で分解して吸熱すること、そして分解して熱容量の大きな水分子を放出することにより、樹脂の燃焼を阻害する。

[0055] 理想的な難燃剤の熱分解温度は、樹脂成形時の加工温度と樹脂燃焼時の分解温度の間である。なお、樹脂の成形時の温度は概ね２００～３００℃程度であり、樹脂の燃焼時の温度は３５０～５５０℃である。したがって、金属水酸化物粒子のうち吸熱量はやや小さいが、水酸化マグネシウムが難燃剤として理想的である。

[0056] なお、ここで、上述した難燃剤は難燃性樹脂組成物全体の５重量%～３０重量%の範囲で配合されることが好ましい。

[0057] また、本実施の形態の難燃性樹脂組成物に、上述した熱可塑性樹脂、及び

難燃剤に加えて、各種の添加剤を必要に応じ添加することができる。例えば、添加剤としては、着色剤、可塑剤、酸化防止剤等を添加することができる。

[0058] ＜難燃性樹脂組成物の製造方法＞

上述したセルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂と難燃剤を、例えば、二軸混練押出機で溶融混練することにより、製造することができる。また、上述したセルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂を二軸混練押出機で溶融混練し、その後上述の難燃剤を添加することができる。さらに、上述したセルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂と上述の難燃剤を二軸混練押出機で溶融混練し、その後更に上述の難燃剤を添加することもできる。

[0059] ［実施例］

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0060] 表２は実施例１～１２と比較例１～１０の処方を示す。表２の処方に基づき水酸化マグネシウム粒子Ａ、水酸化マグネシウム粒子Ｂを準備した。エポキシ系のシランカップリング剤としてＫＢＭ－４０３（信越化学工業）を、アミノ系のシランカップリング剤としてＫＢＥ－９０３（信越化学工業)を使用した。ビニル系のシランカップリング剤としてＫＢＥ－１００３（信越化学工業）を使用した。エポキシ系のシランカップリング剤を水酸化マグネシウム粒子Ａの重量に対し１重量％添加し、アミノ系のシランカップリング剤を水酸化マグネシウム粒子Ｂの重量に対し１重量％添加した。

[0061] 熱可塑性樹脂として、セルロースアセテートプロピオネート（ＣＡＰ）とポリカーボネート（ＰＣ）のペレットを準備した。ＣＡＰとＰＣの重量比を１：１とした。

[0062] 表２にしたがい、水酸化マグネシウム粒子Ａ、水酸化マグネシウム粒子Ｂ、熱可塑性樹脂を、混練機を用いて２３０℃で５分間混練した。次いで２３

０℃、０．２ＭＰａで射出成形して、燃焼試験、力学試験用の試験片を得た。

[0063] [表2]

	水酸化マグネシウム粒子Ａ			水酸化マグネシウム粒子Ｂ			樹脂
	平均粒径 (nm)	シランカップリング剤	配合量 (g)	平均粒径 (nm)	シランカップリング剤	配合量 (g)	配合量 (g)
実施例１	10	アミノ系	1	100	エポキシ系	1.5	47.5
実施例２	10	アミノ系	1.5	100	エポキシ系	1	47.5
実施例３	10	アミノ系	6	100	エポキシ系	9	35
実施例４	10	アミノ系	9	100	エポキシ系	6	35
実施例５	50	アミノ系	1	1000	エポキシ系	1.5	47.5
実施例６	50	アミノ系	1.5	1000	エポキシ系	1	47.5
実施例７	50	アミノ系	6	1000	エポキシ系	9	35
実施例８	50	アミノ系	9	1000	エポキシ系	6	35
実施例９	30	アミノ系	1	500	エポキシ系	1.5	47.5
実施例１０	30	アミノ系	1.5	500	エポキシ系	1	47.5
実施例１１	30	アミノ系	6	500	エポキシ系	9	35
実施例１２	30	アミノ系	9	500	エポキシ系	6	35
比較例１	10	アミノ系	0.5	100	エポキシ系	2	47.5
比較例２	10	アミノ系	12	100	エポキシ系	3	35
比較例３	50	アミノ系	0.5	1000	エポキシ系	2	47.5
比較例４	50	アミノ系	12	1000	エポキシ系	3	35
比較例５	5	アミノ系	1.25	100	エポキシ系	1.25	47.5
比較例６	75	アミノ系	1.25	100	エポキシ系	1.25	47.5
比較例７	10	アミノ系	1.25	50	エポキシ系	1.25	47.5
比較例８	10	アミノ系	1.25	1500	エポキシ系	1.25	47.5
比較例９	10	アミノ系	1.25	100	ビニル系	1.25	47.5
比較例１０	10	ビニル系	1.25	100	エポキシ系	1.25	47.5

[0064] 次に、このように作製した試験片に対して、以下の試験を行なった。

[0065] （１）燃焼試験

ＵＬ燃焼試験法のＵＬ９４　Ｖ－０、Ｖ－１、Ｖ－２規格に基づいて試験を行った。

[0066] （２）力学試験

下記ＪＩＳ規格（Japanese Industrial Standards）に基づいて試験を行った。

曲げ弾性率：ＪＩＳ　Ｋ７１７１

試験機：株式会社島津製作所　ＡＵＴＯＧＲＡＰＨ　ＡＧＳ

曲げ最大強度：ＪＩＳ　Ｋ７１７１

試験機：株式会社島津製作所　ＡＵＴＯＧＲＡＰＨ　ＡＧＳ

シャルピー衝撃強度：ＪＩＳ　Ｋ７１１１

試験機：株式会社東洋精機製作所　ＩＭＰＡＣＴ　ＴＥＳＴＥＲ

（３）成形性

シャルピー衝撃強度試験用の試験片の作製において、長さ８０ｍｍ、幅１０ｍｍ、厚さ４ｍｍの形状に成形できるかどうかで評価した。成形できたものを優良（G:Good）、成形できなかったものを不良（B:Bad）で表３に記載した。

[0067] 表３は、実施例１～１２と比較例１～１０について、燃焼試験、力学試験、成形性の結果を示す。

[0068]

[表3]

	燃焼試験結果			力学試験結果			成形性
	第一接炎燃焼時間 (sec)	第二接炎燃焼時間 (sec)	有炎ドリップ	曲げ弾性率 (GPa)	曲げ最大強度 (MPa)	シャルピー衝撃強度 (kJ/m²)	
実施例1	7	8	無し	3.0	100	35	G
実施例2	7	8	無し	3.0	100	35	G
実施例3	1	2	無し	3.5	110	30	G
実施例4	1	2	無し	3.5	110	30	G
実施例5	9	10	無し	3.0	100	35	G
実施例6	9	10	無し	3.0	100	35	G
実施例7	3	4	無し	3.5	110	30	G
実施例8	3	4	無し	3.5	110	30	G
実施例9	8	9	無し	3.0	100	35	G
実施例10	8	9	無し	3.0	100	35	G
実施例11	2	3	無し	3.5	110	30	G
実施例12	2	3	無し	3.5	110	30	G
比較例1	10	焼失	有り				
比較例2							B
比較例3	焼失		有り				
比較例4							B
比較例5							B
比較例6	10	焼失	有り				
比較例7							B
比較例8						5	G
比較例9						5	G

[0069] 表３によれば、実施例１～１２の難燃性樹脂組成物の難燃剤は、エポキシ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１００ｎｍ～１０００ｎｍの水酸化マグネシウム粒子Ａを難燃剤全体の４０重量%～６０重量%含み、アミノ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１０ｎｍ～５０ｎｍの水酸化マグネシウム粒子Ｂを難燃剤全体の６０重量%～４０重量%含む。その結果、燃焼試験、力学試験、成形性の各試験

について良好な結果が得られた。

[0070] 一方、比較例１について、粒径の小さい水酸化マグネシウム粒子Ａの量が少なかった。その結果、難燃効果が低かった。

[0071] 比較例２について、粒径の小さい水酸化マグネシウム粒子Ａの量が多かった。その結果、流動性が低く成形性が悪かった。

[0072] 比較例３について、粒径の小さい水酸化マグネシウム粒子Ａの量が少なかった。その結果、難燃効果が低かった。

[0073] 比較例４について、粒径の小さい水酸化マグネシウム粒子Ａの量が多かった。その結果、流動性が低く成形性が悪かった。

[0074] 比較例５について、水酸化マグネシウム粒子Ａは粒径が５ｎｍであった。その結果、流動性が低く成形性が悪かった。

[0075] 比較例６について、水酸化マグネシウム粒子Ａは粒径が７５ｎｍであった。その結果、難燃効果が低かった。

[0076] 比較例７について、水酸化マグネシウム粒子Ｂは粒径が５０ｎｍであった。その結果、流動性が低く成形性が悪かった。

[0077] 比較例８について、水酸化マグネシウム粒子Ｂは粒径が１５００ｎｍであった。その結果、脆くなりシャルピー衝撃強度が低かった。

[0078] 比較例９について、水酸化マグネシウム粒子Ｂはビニル系のシランカップリング剤で表面処理されていた。従って、熱可塑性樹脂との親和性がなく凝集した。その結果、脆くなりシャルピー衝撃強度が低かった。

[0079] 比較例１０について、水酸化マグネシウム粒子Ａはビニル系のシランカップリング剤で表面処理されていた。従って、熱可塑性樹脂との親和性がなく凝集した。その結果、難燃効果が低かった。

請求の範囲

[請求項1] セルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂と、難燃剤を含み、

前記難燃剤は、

難燃剤全体の４０重量％～６０重量％がエポキシ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１００ｎｍ～１０００ｎｍの第１の金属水酸化物の粒子で構成され、

前記難燃剤全体の６０重量％～４０重量％がアミノ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１０ｎｍ～５０ｎｍの第２の金属水酸化物の粒子で構成される、

難燃性樹脂組成物。

[請求項2] 請求項１記載の難燃性樹脂組成物であって、前記難燃剤が難燃性樹脂組成物全体の５重量％～３０重量％の範囲で含まれる難燃性樹脂組成物。

[請求項3] 請求項１又は２記載の難燃性樹脂組成物であって、前記セルロース系樹脂が熱可塑性樹脂全体の５０重量％以上含まれる難燃性樹脂組成物。

[請求項4] 請求項１～３の何れか１に記載の難燃性樹脂組成物であって、前記第１の金属水酸化物の粒子が難燃剤全体の４０重量％～６０重量％の範囲で存在し、粒径１００ｎｍ～５００ｎｍを有し、

前記第２の金属水酸化物の粒子が難燃剤全体の６０重量％～４０重量％の範囲で存在し、粒径１０ｎｍ～３０ｎｍを有する難燃性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項１～４の何れか１に記載の難燃性樹脂組成物であって、前記第１の金属水酸化物及び前記第２の金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの何れかである難燃性樹脂組成物。

[請求項6] セルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂と難燃剤を溶融混練する工程を少なくとも備え、

前記難燃剤は、

難燃剤全体の４０重量％～６０重量％がエポキシ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１００ｎｍ～１０００ｎｍの第１の金属水酸化物の粒子で構成され、

前記難燃剤全体の６０重量％～４０重量％がアミノ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１０ｎｍ～５０ｎｍの第２の金属水酸化物の粒子で構成される、

難燃性樹脂組成物の製造方法。

[請求項7] セルロース系樹脂を含む熱可塑性樹脂と難燃剤の一部とを溶融混練する工程と、

前記混練物に難燃剤の残り全てを添加する工程を備え、

前記難燃剤は、

難燃剤全体の４０～６０重量％がエポキシ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１００ｎｍ～１０００ｎｍの第１の金属水酸化物の粒子で構成され、

前記難燃剤全体の６０～４０重量％がアミノ系のシランカップリング剤によって粒子表面が修飾された粒径１０ｎｍ～５０ｎｍの第２の金属水酸化物の粒子で構成される、

難燃性樹脂組成物の製造方法。

[請求項8] 請求項６又は７記載の難燃性樹脂組成物の製造方法であって、前記難燃剤が難燃性樹脂組成物全体の５重量％～３０重量％の範囲で配合される難燃性樹脂組成物の製造方法。

[請求項9] 請求項６～８の何れか１に記載の難燃性樹脂組成物の製造方法であって、前記第１の金属水酸化物及び前記第２の金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの何れかである難燃性樹脂組成物の製造方法。

[請求項10] 請求項１～５の何れか１に記載の難燃性樹脂組成物を溶融成形により成形した成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L1/00(2006.01)i, *C08J3/20*(2006.01)i, *C08J5/00*(2006.01)i, *C08K9/06*(2006.01)i

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)
C08L1/00-1/32, C08J3/00-3/28, C08J5/00-5/24, C08K9/00-9/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2010-509430 A (Servicios Industriales Penoles, S.A. de C.V.), 25 March 2010 (25.03.2010), entire text & EP 2083053 A1 & WO 2008/056966 A1 & KR 10-2009-0082473 A & CA 2669072 A & CN 101583673 A & IL 198540 D & RU 2009122193 A	1-10
A	JP 2005-162874 A (Sony Corp.), 23 June 2005 (23.06.2005), entire text & US 2007/0257239 A1 & EP 1698658 A1 & WO 2005/054359 A1 & KR 10-2007-0001889 A & CN 1914266 A	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	Date of mailing of the international search report
16 April, 2012 (16.04.12)	24 April, 2012 (24.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056355

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-162871 A (Sony Corp.), 23 June 2005 (23.06.2005), entire text & US 2007/0270527 A1 & EP 1690899 A1 & WO 2005/054373 A1 & KR 10-2006-0117961 A & CN 1914278 A & CN 101864155 A	1-10
A	JP 2010-18677 A (Yazaki Corp.), 28 January 2010 (28.01.2010), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2010-202889 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 16 September 2010 (16.09.2010), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2007-217474 A (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), entire text (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５６３５５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L1/00(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L1/00-1/32, C08J3/00-3/28, C08J5/00-5/24, C08K9/00-9/12

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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
A	JP 2010-509430 A (セルヴィシオス　インダストリアレス　ペニョーレス, ソシエダッド　アノニマ　デ　キャピタル　ヴァリアブル) 2010.03.25, 文献全体 & EP 2083053 A1 & WO 2008/056966 A1 & KR 10-2009-0082473 A & CA 2669072 A & CN 101583673 A & IL 198540 D & RU 2009122193 A	1-10
A	JP 2005-162874 A (ソニー株式会社) 2005.06.23, 文献全体 & US 2007/0257239 A1 & EP 1698658 A1 & WO 2005/054359 A1 & KR 10-2007-0001889 A & CN 1914266 A	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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １６．０４．２０１２	国際調査報告の発送日 ２４．０４．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４５１５ 岡▲崎▼　忠 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2005-162871 A (ソニー株式会社) 2005.06.23, 文献全体 & US 2007/0270527 A1 & EP 1690899 A1 & WO 2005/054373 A1 & KR 10-2006-0117961 A & CN 1914278 A & CN 101864155 A	1-10
A	JP 2010-18677 A (矢崎総業株式会社) 2010.01.28, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2010-202889 A (三菱樹脂株式会社) 2010.09.16, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2007-217474 A (協和化学工業株式会社) 2007.08.30, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10