

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3961089号
(P3961089)

(45) 発行日 平成19年8月15日(2007.8.15)

(24) 登録日 平成19年5月25日(2007.5.25)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 23/10 (2006.01)
CO8K 3/32 (2006.01)
CO8K 5/3492 (2006.01)
CO8K 9/04 (2006.01)
CO8L 71/12 (2006.01)

CO8L 23/10
 CO8K 3/32
 CO8K 5/3492
 CO8K 9/04
 CO8L 71/12

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-315349
 (22) 出願日 平成9年11月17日(1997.11.17)
 (65) 公開番号 特開平11-147979
 (43) 公開日 平成11年6月2日(1999.6.2)
 審査請求日 平成16年9月28日(2004.9.28)

(73) 特許権者 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
 (74) 代理人 100094709
 弁理士 加々美 紀雄
 (74) 代理人 100116713
 弁理士 酒井 正己
 (74) 代理人 100117145
 弁理士 小松 純
 (72) 発明者 秋山 義邦
 千葉県袖ケ浦市中袖5番地1 旭化成工業
 株式会社内
 (72) 発明者 坂田 稔
 千葉県袖ケ浦市中袖5番地1 旭化成工業
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) ポリフェニレンエーテル系樹脂(但し、その末端変性物は除く)

55 ~ 5重量%

(b) ポリプロピレン系樹脂

45 ~ 95重量%

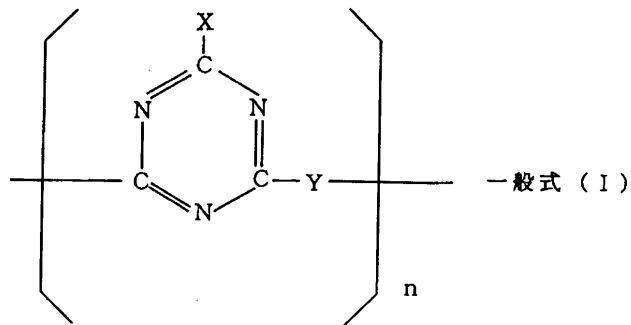
上記(a)、(b)成分の合計100重量部に対して、

(c) ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物の1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合量の合計量が40~90%である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体1~30重量部、

(d) メラミン被覆ポリ磷酸アンモニウム4~28重量部、

(e) 下記の一般式(I)で表される化学構造を有する1,3,5-トリアジン誘導体2~12重量部を含むことを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【化 1】



10

(式中、Xはホルホルノ基またはピペリジノ基であり、Yはピペラジンから誘導される2価の基であり、nは1以上の数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は耐油性、耐薬品性、耐熱性に優れ、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野で利用できる難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

20

ポリフェニレンエーテル樹脂は、優れた難燃性、耐熱性、寸法安定性、非吸水性および電気特性に優れたエンジニアリングプラスチックとして知られているが、熔融流動性が悪く成形加工性に劣り、かつ、耐溶剤性、耐衝撃性に劣る欠点がある。一方、ポリオレフィン樹脂は、低比重で安価なプラスチックであり、耐薬品性、耐溶剤性、成形加工性などに優れるため自動車部品や電気・電子機器部品および家庭用電気製品などの各種分野に使用されている。

【0003】

そこで、この両樹脂を混ぜ合わせ、互いの短所を補い、長所を引き出すことにより、成形性、耐熱性、難燃性に優れた樹脂組成物が得られることが予測され、利用分野の広い優れた樹脂材料が期待できる。

30

【0004】

このため、このポリオレフィン/ポリフェニレンエーテル系ポリマーアロイに関して数多くの提案がなされている。例えば、米国特許第3361851号公報明細書では、ポリフェニレンエーテルをポリオレフィンとブレンドすることにより、耐溶剤性、耐衝撃性を改良する提案がなされ、米国特許第3994856号明細書には、ポリフェニレンエーテルまたはポリフェニレンエーテルおよびスチレン系樹脂を水添ブロック共重合体とブレンドすることによる耐衝撃性、耐溶剤性の改良に関する記載があり、米国特許第4145377号明細書には、ポリフェニレンエーテルまたはポリフェニレンエーテルおよびスチレン系樹脂をポリオレフィン/水添ブロック共重合体=20~80重量部/80~20重量部からなる予備混合物および水添ブロック共重合体とブレンドすることによる耐衝撃性、耐溶剤性の改良に関する記載があり、さらに米国特許第4166055号明細書および米国特許第4239673号明細書には、ポリフェニレンエーテルを水添ブロック共重合体およびポリオレフィンとブレンドすることによる耐衝撃性の改良が記載されている。そして米国特許第4383082号明細書およびヨーロッパ公開特許第115712号明細書ではポリフェニレンエーテルをポリオレフィンおよび水添ブロック共重合体とブレンドすることにより耐衝撃性を改良するという記載がなされている。また、特開昭63-113058号公報、特開昭63-225642号公報、米国特許第4863997号公報および特開平3-72512号公報、特開平4-183748号公報、特開平5-320471号公報には、ポリオレフィン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物の改質に特定の水添ブロック共重合体を配合し、耐薬品性、加工性に優れた樹脂組成物が提案

40

50

されている。

【0005】

また、本出願人は、特開平2-225563号公報、特開平3-185058号公報、特開平5-70679号公報、特開平5-295184号公報、特開平6-9828号公報、特開平6-16924号公報、特開平6-57130号公報、特開平6-136202号公報ではポリフェニレンエーテルとポリオレフィンおよび特定の水添ブロック共重合体からなる相溶性、剛性と耐熱性に優れ、耐溶剤性に優れた樹脂組成物を提案した。また、特開平4-28739号公報、特開平4-28740号公報ではポリフェニレンエーテルとポリオレフィンおよび水添ブロック共重合体またはゴム状重合体からなる、機械的物性、特に衝撃強度と剛性のバランスに優れた樹脂組成物の製造方法が提案されている。また、特開平7-166026号公報ではポリフェニレンエーテル系樹脂とポリオレフィン系の相溶性が良好で、優れた機械特性、特に耐衝撃性を有する樹脂組成物の製造方法が提案されている。さらに、特開平7-53859号公報にはポリフェニレンエーテル系樹脂とポリオレフィン系樹脂のブレンド物にハロゲン含有有機リン酸エステル化合物とアンチモン化合物をさらに加えた難燃性樹脂組成物が提案されており、同様に特開平7-216145号公報に於いては、ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリオレフィン系樹脂のブレンド物に有機リン酸エステル化合物、ポリリン酸アンモニウムと環状含窒素化合物をさらに加えた難燃性樹脂組成物が提案されている。

10

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

20

この上記した先行技術で得られるポリマーアロイ組成物は、概ね、耐熱性、機械的強度、加工性に関して、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリオレフィン樹脂の各々の特徴を活かした改良された樹脂組成物を提供している。しかしながらこのポリマーアロイ組成物は、ポリフェニレンエーテルが本来有する優れた難燃性ポテンシャルは全く見受けられず、多量の難燃剤を必要とするため機械的強度を著しく損なうという欠点があった。

【0007】

本発明は、マトリックスがポリプロピレン系樹脂、分散相がポリフェニレンエーテル系樹脂、混和剤が水添ブロック共重合体からなる樹脂組成物の難燃性を改良し、難燃性、耐油性、耐薬品性、耐熱性および機械的強度に優れた難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。

30

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、この課題を解決するため、マトリックスがポリプロピレン系樹脂、分散相がポリフェニレンエーテル系樹脂、およびこれらの両樹脂成分の混和剤としての水添ブロック共重合体から成る樹脂組成物の難燃性に関して鋭意検討を重ねた結果、特定のリン化合物と特定構造の1,3,5-トリアジン誘導体を含む樹脂組成物がポリフェニレンエーテル系樹脂と相俟って難燃性に優れ、さらに機械的性質に優れた樹脂組成物をもたらすことを見出した。

【0009】

すなわち、本発明は、

40

(a) ポリフェニレンエーテル系樹脂(但し、その末端変性物は除く) 55~5重量%

(b) ポリプロピレン系樹脂 45~95重量%

上記(a)、(b)成分の合計100重量部に対して、

(c) ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物の1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合量の合計量が40~90%である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体1~30重量部、

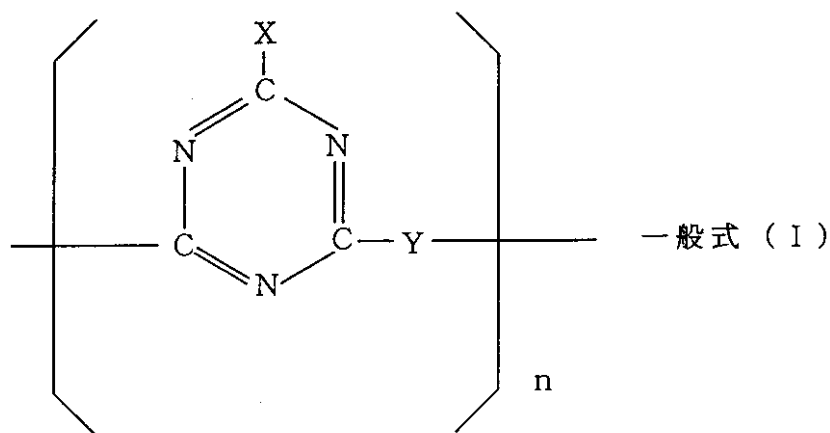
(d) メラミン被覆ポリリン酸アンモニウム4~28重量部、

(e) 下記的一般式(I)で表される化学構造を有する1,3,5-トリアジン誘導体2~12重量部を含むことを特徴とする難燃性樹脂組成物。

50

【 0 0 1 0 】

【 化 2 】



10

【 0 0 1 1 】

(式中、Xはモルホリノ基またはピペリジノ基であり、Yはピペラジンから誘導される2価の基であり、nは1以上の数である。)

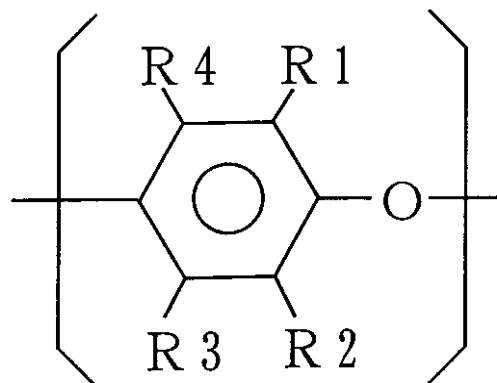
本発明で(a)成分のポリフェニレンエーテル(以下、単にPPEと略記)は、本発明の樹脂組成物に耐熱性および難燃性を付与するうえで必須な成分であり、該PPEは、結合

20

単位：

【 0 0 1 2 】

【 化 3 】



30

【 0 0 1 3 】

(ここで、R1、R2、R3、およびR4はそれぞれ、水素、ハロゲン、炭素数1～7までの第一級または第二級低級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基または少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異

なっていてよい)からなり、還元粘度(0.5g/dl, クロロホルム溶液, 30測定)が、0.15～2.0の範囲、より好ましくは0.20～1.0の範囲にあるホモ重合体および/または共重合体である。このPPEの具体的な例としては、例えばポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2, 3, 6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体が

40

50

好ましく、さらにポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。

【0014】

かかるPPEの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3306874号記載のHayによる第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3306875号、同第3257357号および同第3257358号、特公昭52-17880号および特開昭50-51197号および同63-152628号等に記載された方法で容易に製造できる。

【0016】

また、本発明で用いるPPEは上記したPPEのほかに、これらPPE100重量部に対してポリスチレンまたはハイインパクトポリスチレンを400重量部を超えない範囲で加えたものも好適に用いることができる。

10

【0017】

つぎに本発明で用いる(b)成分として用いるポリプロピレン系樹脂は、結晶性プロピレンホモポリマーおよび、重合の第一工程で得られる結晶性プロピレンホモポリマー部分と重合の第二工程以降でプロピレン、エチレンおよび/もしくは少なくとも1つの他の α -オレフィン(例えば、ブテン-1、ヘキセン-1等)を共重合して得られるプロピレン-エチレンランダム共重合体部分を有する結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体であり、さらにこれら結晶性プロピレンホモポリマーと結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体の混合物であってもかまわない。

20

【0018】

かかるポリプロピレン系樹脂は、通常、三塩化チタン触媒または塩化マグネシウムなどの担体に担持したハロゲン化チタン触媒等とアルキルアルミニウム化合物の存在下に、重合温度0~100の範囲で、重合圧力3~100気圧の範囲で重合して得られる。この際、重合体の分子量を調製するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能であり、また重合方法としてバッチ式、連続式いずれの方法でも可能で、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の溶媒下での溶液重合、スラリー重合等の方法も選択でき、さらには無溶媒下モノマー中での塊状重合、ガス状モノマー中での気相重合方法などが適用できる。

【0019】

また、さらには、上記した重合触媒の他に得られるポリプロピレンのアイソタクティシティーおよび重合活性を高めるため、第三成分として電子供与性化合物を内部ドナー成分または外部ドナー成分として用いることができる。

30

【0020】

これらの電子供与性化合物としては公知のものが使用でき、例えば、 α -カプロラクトン、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、トルイル酸メチルなどのエステル化合物、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリブチルなどの亜リン酸エステル、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどのリン酸誘導体などや、アルコキシエステル化合物、芳香族モノカルボン酸エステルおよび/または芳香族アルキルアルコキシシラン、脂肪族炭化水素アルコキシシラン、各種エーテル化合物、各種アルコール類および/または各種フェノール類などが挙げられる。本発明で供するポリプロピレン系樹脂は上記した方法で得られるものであれば、いかなる結晶性や融点を有するものでも単独でも併用でも用いることができる。また、このポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート(MFR)(230、荷重2.16kg)は、0.01~300g/10分であり、好ましくは0.1~100g/10分、より好ましくは0.3~50g/10分の範囲である。また、これらの範囲のMFRであれば、単独でも、併用しても用いることができる。

40

【0021】

つぎに本発明で(c)成分として用いる水添ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、好ましくは全ビニル結合量が40~90%である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなる

50

ブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体であり、例えば、A - B、A - B - A、B - A - B - A、(A - B -)₄ - Si、A - B - A - B - A等の構造を有するブロック共重合体のブロックBに基づく脂肪族系二重結合を水素添加反応せしめて得られる水添ブロック共重合体である。かかる脂肪族系二重結合の水素添加率は少なくとも50%を超え、好ましくは80%以上、より好ましくは耐熱安定性の観点より85%以上である。そしてこの水素添加率は通常、水添反応の前後のヨウ素価滴定、赤外分光光度計やNMR等で知ることができる。

【0022】

この(c)成分の水添ブロック共重合体は、その水素添加する前のブロック共重合体が結合したビニル芳香族化合物の量は20～80重量%、好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～60重量%である。またブロック構造に言及すると、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAとは、ビニル芳香族化合物のホモ重合体ブロックまたは、ビニル芳香族化合物を50重量%を超え好ましくは70重量%以上含有するビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックの構造を有しており、そしてさらに、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとは、共役ジエン化合物のホモ重合体ブロックまたは、共役ジエン化合物を50重量%を超え好ましくは70重量%以上含有する共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体ブロックの構造を有するものである。

10

【0023】

そして、これらのビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、それぞれの重合体ブロックにおける分子鎖中の共役ジエン化合物またはビニル芳香族化合物の分布がランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの)、一部ブロック状またはこれらの任意の組み合わせでなっているとしてもよく、該ビニル芳香族化合物を主体とする重合体および該共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックがそれぞれ2個以上ある場合は、各重合体ブロックはそれぞれ同一構造であってもよく、異なる構造であってもよい。

20

【0024】

このブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ジフェニルエチレンなどの中から1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また、共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどの中から1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。そして、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックは、そのブロックにおける共役ジエン化合物の結合形態は、全ビニル結合量(1,2-ビニル結合量と3,4-ビニル結合量の合計量)が40～90%、好ましくは45～85%、より好ましくは45～80%である。かかる全ビニル結合量が40%未満であると得られる樹脂組成物に分散するポリフェニレンエーテル系樹脂の分散性が悪化し好ましくない。全ビニル結合量が90%を超えてもポリフェニレンエーテル系樹脂の分散性の改良は顕著でない。

30

【0025】

また、上記の構造を有するブロック共重合体の数平均分子量は10,000～1,000,000、好ましくは30,000～500,000、より好ましくは50,000～300,000であり、分子量分布(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比)は10以下である。さらに、このブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。

40

【0026】

本発明で用いる(c)成分の水添ブロック共重合体は、上記した構造を有するものであれば、1種のみならず2種以上を併用することができる。

【0027】

50

これらの上記した(c)成分の水添ブロック共重合体は、上記した構造を有するものであればどのような製造方法で得られるものであってもかまわない。公知の製造方法の例としては、例えば、特開昭47-11486号公報、特開昭49-66743号公報、特開昭50-75651号公報、特開昭54-126255号公報、特開昭56-10542号公報、特開昭56-62847号公報、特開昭56-100840号公報、特開平2-300218号公報、英国特許第1130770号および米国特許第3281383号および同第3639517号に記載された方法や英国特許第1020720号および米国特許第3333024号および同第4501857号等に記載された方法が挙げられる。

【0028】

また、本発明で用いる(c)成分の水添ブロック共重合体は、上記した水添ブロック共重合体のほかに、該水添ブロック共重合体と、 α -不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル発生剤の存在下または非存在下で、熔融状態、溶液状態またはスラリー状態で80~350℃の温度下で反応させることによって得られる公知の変性(該 α -不飽和カルボン酸またはその誘導体が0.01~10重量%がグラフトまたは付加した)水添ブロック共重合体であってもよく、さらに上記した水添ブロック共重合体と該変性水添ブロック共重合体の任意の割合の混合物であってもかまわない。

【0029】

つぎに本発明で(d)成分として用いるメラミン被覆ポリリン酸アンモニウムとは、ポリリン酸アンモニウムからなる芯材表面に、メラミンを付加および/または付着させた粒状体である。このようなメラミン被覆ポリリン酸アンモニウムは、例えば、下記一般式(II)：
 $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1} \cdots$ 一般式(II)
 (式中nは2を超える正数である)で表される非ハロゲン系難燃剤の粒子表面にメラミンを付加及び/または付着させたものである。

【0030】

芯材としてのポリリン酸アンモニウムは、ポリリン酸アンモニウムとして市販されており、具体的には、商標「スミセーフ-P」(住友化学社製)、商標「エクソリット-422」(ヘキスト社製)、商標「エクソリット-700」(ヘキスト社製)、商標「フォスチェックP/40」(モンサント社製)等を挙げることができる。またさらに、メラミン被覆ポリリン酸アンモニウムの原料として、特開平4-300204号公報に記載されたII型ポリリン酸アンモニウム微粒子も用いることができる。II型ポリリン酸アンモニウム粉末は例えば次の方法で得ることができる。すなわち、等モルのリン酸ジアンモニウムと五酸化リンとを温度290~300℃で加熱攪拌し、次いで尿素が0.5倍モルとなる量の尿素水溶液(濃度77重量%)を噴霧しながら添加し、引き続きアンモニア雰囲気下で数時間、温度250~270℃で焼成してII型ポリリン酸アンモニウム粉末を得る。

【0031】

本発明で用いるメラミン被覆ポリリン酸アンモニウムは、このようなポリリン酸アンモニウムを用い、下記方法によって製造可能である。

【0032】

すなわち、第一段階として予備加熱されたニーダー等の加熱混練装置内に、上記した粉末状ポリリン酸アンモニウムを投入し、該ポリリン酸アンモニウム粉末が熔融せずにしかも該ポリリン酸アンモニウム中のアンモニアが容易に脱離を起こす温度即ち300℃以下、好ましくは200~280℃において0.5~5時間加熱する。この加熱処理によって、本来ポリリン酸アンモニウム中に化学量論量で存在しているアンモニアの一部(化学量論量のアンモニアに対して5~10重量%)が脱離する。このようにして得たポリリン酸アンモニウム(以下、「アンモニア不足ポリリン酸アンモニウム」と略記する)の表面は、アンモニアの脱離によって、ヒドロキシ基(オキシ基)が形成されて酸性を示すようになる。このアンモニア不足ポリリン酸アンモニウムは、具体的には、1重量%懸濁水溶液のpHが4~6を示す程度にアンモニア不足状態となっていることが望ましい。

【0033】

なお、アンモニア不足ポリリン酸アンモニウムは、当然ながらポリリン酸アンモニウムの公知

10

20

30

40

50

の製造工程においてアンモニアの結合量を化学量論量以下に調整することによっても製造できる。

【0034】

次いで第二段階として、例えばアンモニア脱離を行った同一の装置で、アンモニア不足ポリリン酸アンモニウム粉末を、その融点未満、かつ、メラミンが昇華し得る温度、具体的には250～300の温度でメラミンを添加して、アンモニア不足ポリリン酸アンモニウム粒子表面に該メラミンを付加および/または付着させる。この反応で使用するメラミンはメラミンモノマーとして市販されているものを使用することができる。ここで、「付加」とは、添加されたメラミンがポリリン酸アンモニウムに由来する酸性のヒドロキシ基（オキシ基）とイオンの結合した状態を意味する。従って、「付加」したメラミンは加熱されても安定であって再度離脱することはない。また、「付着」とは、添加されたメラミンがポリリン酸アンモニウム粒子の表面に吸着された状態を意味し、加熱の継続によってポリリン酸アンモニウム粒子の表面に吸着しているメラミンが昇華と吸着を繰り返して最終的には酸性ヒドロキシ基とイオンの結合する。この際にメラミンは、ポリリン酸アンモニウムに対して0.5～20重量%、好ましくは2～10重量%の量で添加されることが望ましい。添加されたメラミンは全量ポリリン酸アンモニウム粒子表面に付加および/または付着し、その結果メラミン被覆ポリリン酸アンモニウムが得られる。

【0035】

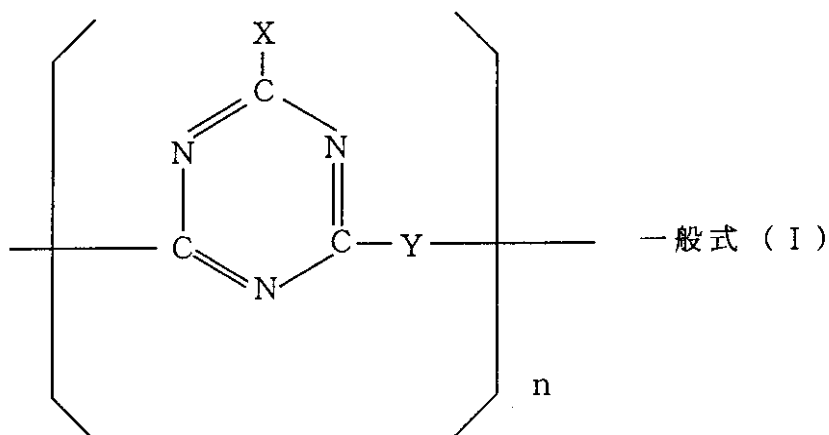
このようにして得られたメラミン被覆ポリリン酸アンモニウムを、本発明の樹脂組成物に配合した場合、高温または炎との接触などによる熱分解に際しても、非引火性ガス（水、二酸化炭素、窒素など）と炭素質残渣のみを生じ、腐食性ガス、ハロゲン系ガスや有毒性ガスの発生を殆ど伴わない利点を有する。

【0036】

つぎに本発明で（e）成分として用いる1, 3, 5 - トリアジン誘導体とは、非ハロゲン系難燃剤であって、1位、3位および5位の位置で窒素原子を含む六員環複素化合物の誘導体である。このような1, 3, 5 - トリアジン誘導体成分は、下記の一般式（I）：

【0037】

【化4】



【0038】

（式中、Xはモルホリノ基またはピペリジノ基、Yはピペラジンから誘導される2価の基、nは1以上、好ましくは2～50であって通常は約11である）

で表される。このような1, 3, 5 - トリアジン誘導体成分の好適具体例としては、置換基Xがモルホリノ基である2 - ピペラジニレン - 4 - モルホリノ - 1, 3, 5 - トリアジンのオリゴマーまたはポリマー、および置換基Xがピペリジノ基である2 - ピペラジニレン - 4 - ピペリジノ - 1, 3, 5 - トリアジンのオリゴマーまたはポリマー等を挙げることができる。

【0039】

10

20

30

40

50

具体的に、２ - ピペラジニレン - ４ - モルホリノ - １，３，５ - トリアジンのポリマーは、以下の方法で製造することができる。

【 ０ ０ ４ ０ 】

すなわち、等モルの２，６ - ジハロ - ４ - モルホリノ - １，３，５ - トリアジン（例として、２，６ - ジクロロ - ４ - モルホリノ - １，３，５ - トリアジンや ２，６ - ジブロモ - ４ - モルホリノ - １，３，５ - トリアジン）とピペラジンとを、有機塩基（例えば、トリエチルアミンまたはトリブチルアミン等）または無機塩基（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは炭酸ナトリウム等）の共存下、例えばキシレン等の不活性溶媒中で、好ましくはこの種の不活性溶媒の沸点以下の温度に加熱して反応させる。反応終了後に、反応混合物を濾過して固形物を分離し、分離された固形物を沸騰水で洗浄し、この際、反応で生成する副製品の塩を該沸騰水に溶解させて除去した後に、残存する固形物を乾燥する。ここで得られるポリ（２ - ピペラジニレン - ４ - モルホリノ - １，３，５ - トリアジン）の性状は以下の通りである。

10

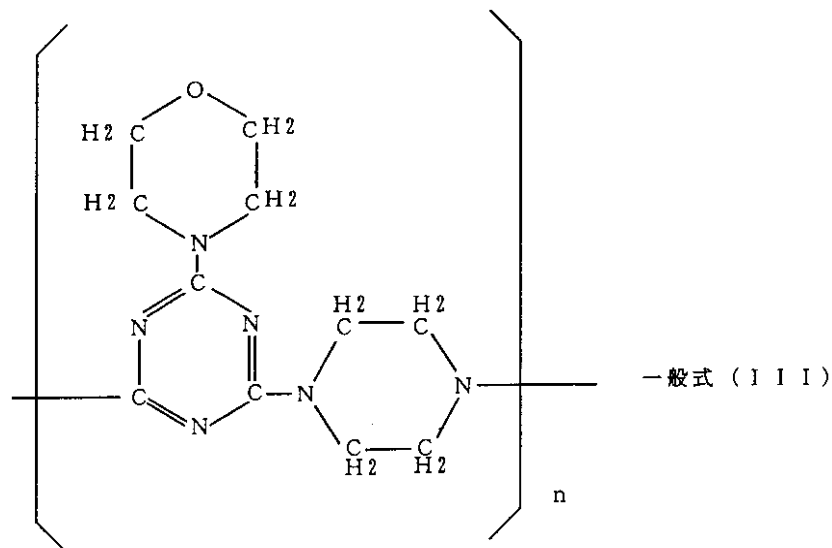
【 ０ ０ ４ １ 】

- ・ 溶解性：水および有機溶剤に不溶
- ・ 融点：なし（分解温度 310 付近）
- ・ 嵩密度：0.3 g / c c
- ・ 構造式：下記的一般式（ⅠⅠⅠ）に示す

【 ０ ０ ４ ２ 】

【 化 ５ 】

20



30

【 ０ ０ ４ ３ 】

（式中、 n は11である）

このようにして得られた１，３，５ - トリアジン誘導体成分を、本発明の樹脂組成物に配合した場合、高温または炎との接触などによる熱分解に際しても、非引火性ガス（水、二酸化炭素、窒素など）と炭素質残渣のみを生じ、腐食性ガス、ハロゲン系ガスや有毒性ガスの発生を殆ど伴わない利点を有する。

40

【 ０ ０ ４ ４ 】

また、１，３，５ - トリアジン誘導体は、上記したメラミン被覆ポリ燐酸アンモニウムおよびポリフェニレンエーテル系樹脂との相乗効果によって、本発明の樹脂組成物に優れた難燃性を付与する。

【 ０ ０ ４ ５ 】

本発明の難燃性樹脂組成物は、上記した（ a ）～（ e ）成分より構成され、かかる成分の割合は、（ a ）成分のポリフェニレンエーテル系樹脂が 55 ～ 5 重量％、（ b ）成分のポリプロピレン系樹脂が 45 ～ 95 重量％、（ c ）成分の水添ブロック共重合体が（ a ）成分 + （ b ）成分の合計量 100 重量部に対して 1 ～ 30 重量部であり、（ d ）成分のメラ

50

ミン被覆ポリ燐酸アンモニウムが (a) 成分 + (b) 成分の合計量 100 重量部に対して 4 ~ 40 重量部であり、(e) 成分の 1, 3, 5 - トリアジン誘導体が (a) 成分 + (b) 成分の合計量 100 重量部に対して 2 ~ 20 重量部である。

【0046】

本発明において、(a) ポリフェニレンエーテル系樹脂の配合量は 55 ~ 5 重量%、好ましくは 55 ~ 15 重量%である。かかる配合量が 55 重量%を超える場合、得られる樹脂組成物の耐熱性は極度に優れるものの、成形加工性、耐溶剤性が劣り好ましくない。また、5 重量%未満では成形加工性、耐溶剤性に優れるものの、耐熱性が劣り耐熱材料として利用できない。

【0047】

本発明において、(b) ポリプロピレン系樹脂の配合量は、45 ~ 95 重量%であり、好ましくは 45 ~ 85 重量%である。かかる配合量が 45 重量%未満では、得られる樹脂組成物の耐熱性は優れるものの、成形加工性、耐溶剤性が劣り好ましくない。また、95 重量%を超える場合は成形加工性、耐溶剤性は良好なものの、耐熱性が劣り耐熱性材料として利用できない。

【0048】

本発明において、(c) 水添ブロック共重合体の配合量は、上記 (a)、(b) 成分の合計 100 重量部に対して、1 ~ 30 重量部である。かかる配合量が 1 重量部未満では本発明の樹脂組成物の混和剤としての効果 (ポリプロピレン系樹脂中にポリフェニレンエーテル系樹脂を微細に乳化分散させる) が見られず好ましくない。また、かかる配合量が 30 重量部を超える場合は、(a)、(b) 成分が示す作用効果の耐熱性、耐溶剤性、剛性および機械的強度の低下が顕著であり好ましくない。

【0049】

また、本発明において (d)、(e) 成分の配合量は、上記した各々の範囲で用い、これらの下限値に満たない場合は難燃性改良効果が見られず好ましくなく、またこれらの上限値を超える場合は難燃性に優れるものの、機械的物性が顕著に悪化し好ましくない。

【0050】

本発明では、上記の成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の附加的成分、例えば、スチレン - ブタジエンブロック共重合体、スチレン - イソプレネブロック共重合体、酸化防止剤、金属不活性化剤、難燃剤 (有機リン酸エステル系化合物、シリコン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなど)、難燃効果を示すフッ素系ポリマー、可塑剤 (オイル、低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等)、三酸化アンチモン等の難燃助剤、耐候 (光) 性改良剤、ポリオレフィン用造核剤、スリップ剤、無機または有機の充填材や強化材 (ガラス繊維、カーボン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ウイスキー、マイカ、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ワラストナイト、導電性金属繊維、導電性カーボンブラック等)、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。

【0051】

本発明の難燃性樹脂組成物の製造方法は、上記した各成分を用いて、1 (a) ~ (e) 成分を一括して熔融混練する方法、2 (a) 成分と (c) 成分の熔融混練状態下に (b) 成分、(d) 成分および (e) 成分を追加添加し熔融混練する方法、3 (a) 成分を熔融混練した状態下に、(b) 成分、(c) 成分、(d) 成分および (e) 成分を追加添加し熔融混練する方法や 4 (a) 成分と (b) 成分の一部を熔融混練した状態下に、(b) 成分の残部と (c) 成分、(d) 成分および (e) 成分を追加添加し熔融混練する方法など種々の方法で製造することができる。これらの方法として例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、プラベンダープラスチックグラフ、バンバリーミキサー等による加熱熔融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた熔融混練方法が最も好ましい。この際の熔融混練温度は特に限定されるものではないが、通常 200 ~ 350 の中から好適な樹脂組成物が得られる条件を任意に選ぶことができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

このようにして得られる本発明のポリマー組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形、押出成形、中空成形により各種部品の成形体として成形できる。これら各種部品としては、例えば自動車部品が挙げられ、具体的には、バンパー、フェンダー、ドアパネル、各種モール、エンブレム、エンジンフード、ホイールキャップ、ルーフ、スポイラー、各種エアロパーツ等の外装品や、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、トリム等の内装部品等に適している。さらに、電気機器の内外装部品としても好適に使用でき、具体的には各種コンピューターおよびその周辺機器、その他のOA機器、テレビ、ビデオ、各種ディスクプレーヤー等のシャーシー、キャビネット、二次電池用電槽材料および冷蔵庫等の部品用途に適している。

10

【 0 0 5 3 】

【 発明の実施の形態 】

以下、実施例によって、さらに詳細に説明するが、これらの実施例により限定されるものではない。

【 0 0 5 4 】

(a) 成分の P P E

(a) : 2 , 6 - キシレノールを酸化重合して得た還元粘度 0 . 4 1 のポリフェニレンエーテル

(b) 成分の高結晶ポリプロピレン

(b) : ホモ - ポリプロピレン

20

融点 = 1 6 2 、 M F R = 0 . 4

ポリプロピレンの M F R (メルトフローレート) は A S T M D 1 2 3 8 に準拠し、 2 3 0 、 2 . 1 6 K g の荷重で測定した。

【 0 0 5 5 】

(c) 成分の水添ブロック共重合体

(c 1) : ポリスチレン - 水素添加されたポリイソブレン - ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量 4 8 % 、数平均分子量 8 6 , 0 0 0 、分子量分布 1 . 0 5 、水素添加前のポリイソブレンの全ビニル結合量 (1 , 2 - ビニル結合および 3 , 4 - ビニル結合の合計量) が 5 5 % 、水素添加率が 8 4 . 8 % 水添ブロック共重合体を合成した。

【 0 0 5 6 】

30

(c 2) : ポリスチレン - 水素添加されたポリ (イソブレン / ブタジエン = 6 7 w t % / 3 3 w t % のランダム共重合体) - ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量 4 8 % 、数平均分子量 8 2 , 0 0 0 、分子量分布 1 . 0 4 、水素添加前のポリブタジエンとポリイソブレンのランダム共重合体の全ビニル結合量 (1 , 2 - ビニル結合および 3 , 4 - ビニル結合の合計量) が 5 0 % 、水素添加率が 8 4 . 3 % の水添ブロック共重合体を合成した。

【 0 0 5 7 】

(c 3) : ポリスチレン - 水素添加されたポリブタジエン - ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量 4 8 % 、数平均分子量 9 1 , 0 0 0 、分子量分布 1 , 0 6 、水素添加前のポリブタジエンの全ビニル結合量 (1 , 2 - ビニル結合) が 7 6 % 、水素添加率が 9 9 . 6 % の水添ブロック共重合体を合成した。

40

【 0 0 5 8 】

(d) 成分のメラミン被覆ポリ燐酸アンモニウム

(d) : テラージュ (T E R R A J U) - C 6 0 (商標、チッソ株式会社製)

(e) 成分の 1 , 3 , 5 - トリアジン誘導体

シアヌル酸クロライド、モルホリンおよびピペラジンを用いて、 2 - ピペラジニレン - 4 - モルホリノ - 1 , 3 , 5 - トリアジンのポリマー (n = 1 1 、分子量約 2 7 7 0 、前記式 (I I I)) を合成した。

【 0 0 5 9 】

(f) 他の環状含窒素化合物

50

本発明で用いる（e）成分と異なる構造で、イソシアヌル酸の誘導体であるトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（融点134：四国化成工業（株）製）を（f）成分として用いた。

【0060】

【実施例1～7および比較例1～4】

（a）成分としてポリフェニレンエーテル、（b）成分としてポリプロピレン、（c）成分として混和剤である水添ブロック共重合体、（d）成分としてメラミン被覆ポリリン酸アンモニウムおよび（e）成分として1,3,5-トリアジン誘導体を表1に示した組成で配合し、樹脂流れ方向に対し上流に第1供給口及び下流に第2供給口を有し、第2供給口の上流及び第2供給口とダイとの間に真空ベント口を設けた二軸押出機ZSK-40（WERNER & PFLEIDERER社製）を用いて前段バレル設定温度290～310、後段バレル設定温度250～290、スクリー回転数295rpm、吐出量60kg/時間の条件にて熔融混練しペレットとして得た。なお、ここで、（a）成分のポリフェニレンエーテルは押出機の第1供給口より供給し、（b）成分、（d）成分および（e）成分は押出機の第2供給口より供給し、（c）成分の水添ブロック共重合体のうちイソブレン系水添ブロック共重合体は押出機の第2供給口より供給し、ブタジエン系水添ブロック共重合体は押出機の第1供給口より供給した。また、別の方法として（a）～（e）成分のすべてを押出機の第1供給口より全量を供給する方法も実施した。

【0061】

上記の製造条件で得たペレットを用いて240～280に設定したスクリーインライン型射出成形機に供給し、金型温度60の条件で曲げ弾性率測定試験用テストピース、アイゾット衝撃試験用テストピースおよび熱変形温度測定用テストピースを射出成形した。これらのテストピースを用いて曲げ弾性率（ASTM D-790：23）、アイゾット（ノッチ付き）衝撃強度（ASTM D-256：23）および熱変形温度（ASTM D-648）を測定した。また燃焼試験としてUL94規格に準拠して、試験片厚さ1/16インチのサンプルを用いて燃焼試験を実施した。

【0062】

これらの結果を併せて表1に載せた。

【0063】

これらの結果より、ポリフェニレンエーテル系樹脂/ポリプロピレン系樹脂/水添ブロック共重合体から構成される樹脂組成物の難燃化において、下記のことが明確になった。

【0064】

1 本系樹脂組成物の難燃剤としてメラミン被覆ポリリン酸アンモニウム/環状含窒素化合物の併用系の中でも、環状含窒素化合物として1,3,5-トリアジン誘導体化合物が顕著に難燃性効果がある。

【0065】

2 本系のポリプロピレン系樹脂をマトリックスとする樹脂組成物はメラミン被覆ポリリン酸アンモニウム/1,3,5-トリアジン誘導体化合物の難燃剤の他にポリフェニレンエーテル系樹脂を併用することによりさらに難燃効果が発揮される。

【0066】

【表1】

10

20

30

40

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
第 1 供給口	ポリフェニレンエーテル (a)	重量% 4.0	3.2	2.0	1.2	4.0	4.0	4.0	3.2	2.0	4.0
	ポリプロピレン (b)	重量% 1.0	8	5	3	1.0	6.0	1.0	8	5	1.0
	水添ブロック共重合体 (c1)	重量部 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	メミン被覆ポリ燐酸アンモニウム (c2)	重量部 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,3,5-トリアジン誘導体 (c3)	重量部 1.0	8	5	3	-	1.0	1.0	8	5	1.0
	他の環状含窒素化合物 (d)	重量部 -	-	-	-	-	2.8	-	-	-	-
	1,3,5-トリアジン誘導体 (e)	重量部 -	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-
	他の環状含窒素化合物 (f)	重量部 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
第 2 供給口	ポリフェニレンエーテル (a)	重量% -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ポリプロピレン (b)	重量% 5.0	6.0	7.5	8.5	5.0	5.0	5.0	6.0	7.5	5.0
	水添ブロック共重合体 (c1)	重量部 -	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
	メミン被覆ポリ燐酸アンモニウム (c2)	重量部 -	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
	1,3,5-トリアジン誘導体 (c3)	重量部 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	他の環状含窒素化合物 (d)	重量部 1.4	1.4	1.6	2.0	1.5	-	1.4	1.4	1.6	3
	1,3,5-トリアジン誘導体 (e)	重量部 6	6	8	1.0	8	-	-	-	-	1
	他の環状含窒素化合物 (f)	重量部 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
評価結果	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)	16800	16600	16200	16000	16400	16500	16600	16000	16100	16700
	アイソット衝撃強度 (Kg・cm/cm ² /mm)	27	22	15	10	23	22	20	13	8	31
	熱変形温度 (°C)	107	102	97	90	106	107	106	99	95	108
	燃焼性レベル	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0	V-2	全焼	全焼	全焼

【0067】

【発明の効果】

本発明の難燃樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂をマトリックスとしポリフェニレンエーテル系樹脂を分散相とする樹脂組成物であり、分散相のポリフェニレンエーテル系樹脂と難燃剤のメラミン被覆ポリ燐酸アンモニウム / 1, 3, 5 - トリアジン誘導体化合物を複合併用することにより、難燃性が著しく改良される。

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 三谷 祥子

- (56)参考文献 特開平03-231962(JP,A)
特開平07-196845(JP,A)
特開平04-146944(JP,A)
特開昭54-088960(JP,A)
特開昭63-128064(JP,A)
特開昭63-225642(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L, C08K