(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3555313号
(P3555313)
(45)発行日　平成16年8月18日(2004.8.18)　(24)登録日　平成16年5月21日(2004.5.21)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08L 85/02　C08L 85/02
C08L 101/00　C08L 101/00

請求項の数 12　(全 24 頁)

(21)出願番号　特願平8-68842
(22)出願日　平成8年3月25日(1996.3.25)
(65)公開番号　特開平9-255877
(43)公開日　平成9年9月30日(1997.9.30)
審査請求日　平成14年3月14日(2002.3.14)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目２番１号
(72)発明者　山内　幸二
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１　東レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者　松岡　英夫
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１　東レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者　井上　俊英
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１　東レ株式会社名古屋事業場内

審査官　佐々木　秀次

最終頁に続く

(54)【発明の名称】難燃性樹脂組成物

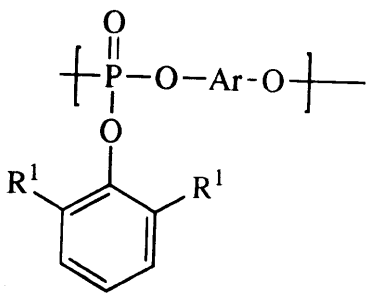
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）熱可塑性樹脂１００重量部に対して、

（Ｂ）下記一般式（１）で表される繰り返し単位からなり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、標準ポリスチレンで換算した数平均分子量が１００００以上であり、かつ２０℃におけるアセトン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフランから選ばれた少なくとも一種の有機溶媒に対する溶解性が９０ｗｔ％以上であるポリホスフェート１～１００重量部を含有せしめてなる難燃性樹脂組成物。

【化１】



（１）

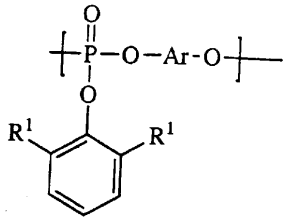
（ただしＲ[1]　は同一または相異なる水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表す。Ａｒはフェニレン基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニレン基を表す。）

【請求項２】

（Ａ）熱可塑性樹脂１００重量部に対して、

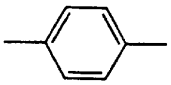
（Ｂ）下記一般式（１）で表される繰り返し単位からなり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、標準ポリスチレンで換算した数平均分子量が１００００以上であり、かつ２０℃におけるアセトン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフランから選ばれた少なくとも一種の有機溶媒に対する溶解性が９０ｗｔ％以上であるポリホスフェート１～１００重量部を含有せしめてなる難燃性樹脂組成物。

【化２】

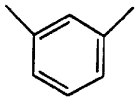


（1）

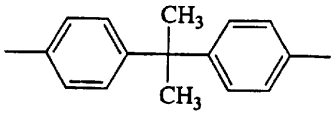
（ただしＲ[1] は同一または相異なる水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表す。Ａｒはフェニレン基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニレン基を表す。Ａｒは一般式（２）～（７）で表される構造から選択される構造を表す。）



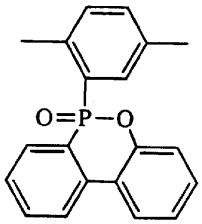
（2）



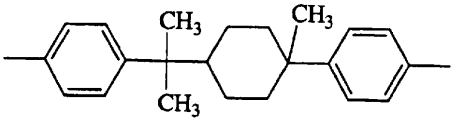
（3）



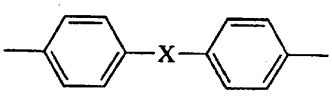
（4）



（5）



（6）



（7）

（Ｘは直接結合、Ｏ、Ｓ、SO_2 、CH_2 、ＣＨＰｈを表し、Ｐｈはフェニル基を表す。）

【請求項３】

Ｒ[1] が炭素数１～５のアルキル基である請求項１または２記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項４】

熱可塑性樹脂１００重量部に対して、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩１～１００重量部をさらに配合してなる請求項１または２記載の難燃

性樹脂組成物。
【請求項５】
トリアジン系化合物がメラミンである請求項４記載の難燃性樹脂組成物。
【請求項６】
熱可塑性樹脂１００重量部に対して、非ハロゲン系難燃剤１～５０重量部をさらに配合してなる請求項１または２記載の難燃性樹脂組成物。
【請求項７】
非ハロゲン系難燃剤がリンを含有する難燃剤である請求項６記載の難燃性樹脂組成物。
【請求項８】
熱可塑性樹脂１００重量部に対して、フッ素系樹脂０．０１～１０重量部をさらに配合してなる請求項１または２記載の難燃性樹脂組成物。
【請求項９】
熱可塑性樹脂１００重量部に対してヒンダードフェノール系安定剤０．０１～３重量部をさらに配合してなる請求項１または２記載の難燃性樹脂組成物。
【請求項１０】
熱可塑性樹脂１００重量部に対して、充填剤５～１４０重量部をさらに配合してなる請求項１または２記載の難燃性樹脂組成物。
【請求項１１】
熱可塑性樹脂が、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ＡＢＳ、ポリアミド、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂から選ばれる１種または２種以上の混合物である請求項１または２記載の難燃性樹脂組成物。
【請求項１２】
請求項１または２記載の難燃性樹脂組成物からなる成形品。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、新規高分子量ポリホスフェートを使用した難燃性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、難燃性、耐衝撃特性、耐熱性に優れ、かつ難燃剤のブリードアウトが少なく、コネクター、リレー、スイッチ、ケース部材、トランス部材、コイルボビン等の電気・電子機器部品、自動車部品、機械部品に好適な難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートなどに代表されるポリエステル、あるいはポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂は、その優れた諸特性を生かし、射出成形材料として機械機構部品、電気部品、自動車部品などの幅広い分野に利用されつつある。一方、これら熱可塑性樹脂は本質的に可燃性であるため、工業用材料として使用するには一般の化学的、物理的諸特性のバランス以外に火炎に対する安全性、すなわち難燃性が要求される場合が多い。
【０００３】
熱可塑性樹脂に難燃性を付与する方法としては、難燃剤としてハロゲン系有機化合物、さらに難燃助剤としてアンチモン化合物を樹脂にコンパウンドする方法が一般的である。しかしながら、この方法には、燃焼の際の発煙量が多いなどの問題点を有している。
【０００４】
そこで、近年これらハロゲン系難燃剤の欠点を克服するためにハロゲンを全く含まない難燃剤を用いることが強く望まれるようになった。
【０００５】
これまで、ハロゲン系難燃剤を使わずに熱可塑性樹脂を難燃化する方法としてはリン化合物をブレンドする方法が広く知られている。たとえば、芳香族ホスフェート、芳香族ホスフェートオリゴマーを添加して難燃化する技術が特開昭４８－９０３４８号公報、特開昭

４８－９１１４７号公報等に開示されている。また欧州公開特許ＥＰ４９１９８６号にはＰＢＴ系アロイ成形品の難燃化にレゾルシン型芳香族ホスフェートオリゴマーを添加する方法が、また特開平０５－７０６７１号公報ではポリアルキレンテレフタレートに対してレゾルシン型芳香族ビスホスフェート、メラミンシアヌレートおよび無機充填材を添加する方法が、特表平６－５０４５６３ではポリブチレンテレフタレートとポリカーボネートのブレンドあるいはポリブチレンテレフタレートとポリエーテルイミドのブレンドに対して、レゾルシン型芳香族ビスホスフェートを添加する方法が開示されている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

射出成形用、特に機械部品、電気・電子部品、自動車部品用としての難燃性樹脂組成物は、成形品の優れた難燃性、機械的性能、耐熱性だけでなく、樹脂組成物中に多量に含まれる難燃剤が成形品表面に滲み出てくるブリードアウトの抑制が要求される。特にコネクター部品として使用する場合、難燃性樹脂組成物の優れた耐衝撃特性、耐熱性、さらに難燃剤のブリードアウトが少ないといった特性が要求される。しかしながら従来の技術であるレゾルシン型芳香族ビスホスフェートあるいはレゾルシン型芳香族ホスフェートオリゴマーを配合した樹脂組成物を成形品にした場合、これらの化合物の可塑化効果による耐熱性の低下、さらにこれらの化合物が成形品表面に滲み出て来るブリードアウトが問題となった。

【０００７】

そこで本発明は非ハロゲン系難燃剤を使用し、熱可塑性樹脂に高度な難燃性を付与すると同時に、耐衝撃特性、耐熱性が良好で、さらに難燃剤のブリードアウトが少ない熱可塑性樹脂射出成形品を得ることを課題とする。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは以上の状況を鑑み、鋭意検討を重ねた結果、特定の反応条件により得られる高分子量ポリホスフェートを含有する熱可塑性樹脂が、高度な難燃性を有し、耐衝撃特性、耐熱性が良好で、さらに難燃剤のブリードアウトが少ないことを見出し本発明に到達した。

【０００９】

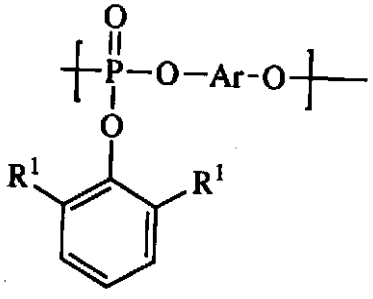
すなわち本発明は、

（Ａ）熱可塑性樹脂１００重量部に対して、

（Ｂ）下記一般式（１）で表される繰り返し単位からなり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、標準ポリスチレンで換算した数平均分子量が１００００以上であり、かつ２０℃におけるアセトン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフランから選ばれた少なくとも一種の有機溶媒に対する溶解性が９０ｗｔ％以上であるポリホスフェート１～１００重量部を含有せしめてなる難燃性樹脂組成物である。

【００１０】

【化３】



（１）

【００１１】

【発明の実施の形態】

本発明の熱可塑性樹脂（Ａ）とは、加熱すると流動性を示し、これを利用して成形加工できる合成樹脂のことである。その具体例としては、例えば、ポリエステル、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂、フェノール－ホルムアルデヒド樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレンなどのオレフィン系重合体、エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／１－ブテン共重合体、エチレン／プロピレン／非共役ジエン共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン／プロピレン－ｇ－無水マレイン酸共重合体、ＡＢＳなどのオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマー等のエラストマーから選ばれる１種または２種以上の混合物が挙げられるが、ポリエステル、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ＡＢＳ、ポリフェニレンオキシド、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、フェノール－ホルムアルデヒド樹脂から選ばれる一種または２種以上の混合物が好ましく、さらに好ましくはポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ＡＢＳ、ポリアミド、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂から選ばれる１種または２種以上の混合物である。

【００１２】

また本発明のポリホスフェートは、上記のごとく一般式（１）で表される繰り返し単位からなる。

【００１３】

一般式（１）中R^1　は同一または相異なる水素原子または炭素数１～５のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数１～５のアルキル基である。ここで炭素数１～５のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチルなどが挙げられるが、メチル、エチル、ｎ－プロピルが好ましく、さらに好ましくはメチルである。

【００１４】

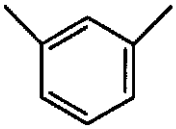
またＡｒはフェニレン基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニレン基であれば特に制限はない。また、下記一般式（２）～（７）で表される構造から選択される構造が好ましい。

【００１５】

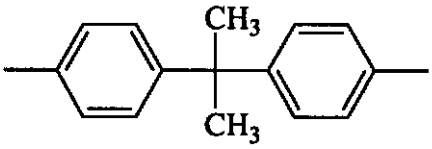
【化４】



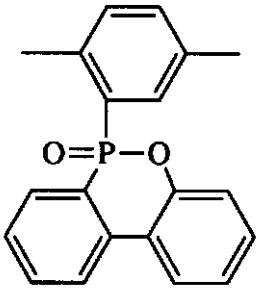
(2)



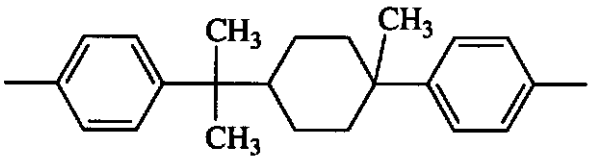
(3)



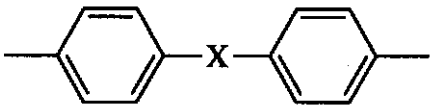
(4)



(5)



(6)



(7)

（Ｘは直接結合、Ｏ、Ｓ、SO_2、CH_2、ＣＨＰｈを表し、Ｐｈはフェニル基を表す。）

また本発明のポリホスフェートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、標準ポリスチレンで換算した数平均分子量（Ｍｎ）が１００００以上のものが成形加工性、熱可塑性樹脂組成物の耐熱性低下の抑制およびブリードアウトの抑制の面で必須である。

【００１６】

さらに本発明のポリホスフェートは２０℃におけるアセトン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフランから選ばれる少なくとも一種の有機溶媒に対する溶解性が９０ｗｔ％以上である。

【００１７】

ここでポリホスフェートの溶解性は以下のように測定した値を示す。すなわちポリホスフ

ェート１ｇをアセトン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン１００ｍｌにそれぞれ溶解させ、６時間、２０℃で撹拌した後、溶液不溶部をろ過により回収し、真空下、１００℃で乾燥することにより溶媒不溶なポリホスフェートの重量を計量し、この値から溶解性＝（１－溶媒不溶部の重量）／１ｇ×１００を算出した。アセトン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフランの内、溶解性の最も高い有機溶媒に対する溶解性をポリホスフェートの溶解性の指標とした。

【００１８】

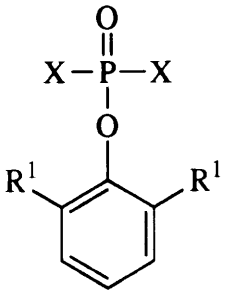
尚、ここでポリマーの溶解性は同時にポリマーの架橋度を反映している。すなわち架橋したポリホスフェートは、実質的には熱硬化性樹脂と同様の分子構造を有するため、各種溶媒に膨潤し、加熱しても溶融流動しない材料となる。したがって溶解性の低いポリホスフェートは架橋性が高く、そのため製造性や成形加工性および熱可塑性樹脂に配合した際に樹脂組成物の耐衝撃特性が著しく低下する。この様な面からポリホスフェートの２０℃におけるアセトン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフランから選ばれる少なくとも一種の有機溶媒に対する溶解性が９０ｗｔ％以上であることは必須である。

【００１９】

このようなポリホスフェートは以下に示す方法により製造することができる。すなわち下記一般式（８）で表されるリン化合物と下記一般式（９）で表される芳香族ジヒドロキシ化合物を、触媒存在下あるいは触媒なしで、重合第一段階で１００℃以上２５０℃以下の温度で加熱した後、引き続き重合第二段階で減圧下、２５０℃以下の重合温度で加熱することにより製造することができる。

【００２０】

【化５】



（８）



（９）

（ただしＸはハロゲン原子を表し、Ｒ１　は同一または相異なる水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表す。）

本発明で使用されるリン化合物は上記式（８）で表されるものである。一般式（８）中Ｒ１　は同一または相異なる水素原子または炭素数１～５のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数１～５のアルキル基である。ここで炭素数１～５のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチルなどが挙げられるが、メチル、エチル、ｎ－プロピルが好ましく、さらに好ましくはメチルである。またＸはハロゲン原子を表し、具体的にはクロリド、ブロミドが挙げられる。

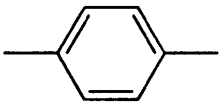
【００２１】

また本発明で使用される芳香族ジヒドロキシ化合物は上記式（９）で表されるものであり、Ａｒはフェニレン基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニレン基であれば特に制限はない。また、一般式（２）～（７）で表される構造から選択される構

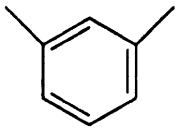
造が好ましい。

【００２２】

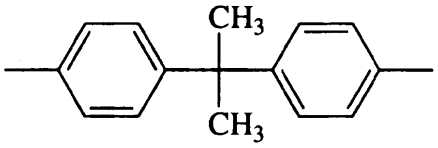
【化６】



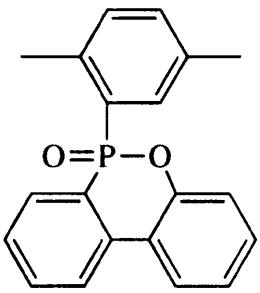
（２）



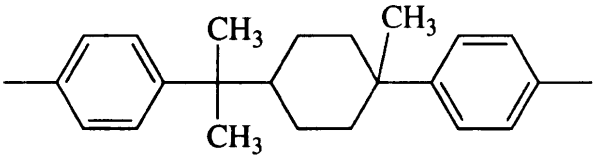
（３）



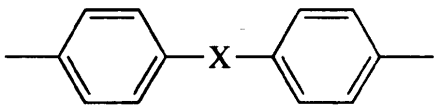
（４）



（５）



（６）



（７）

また本発明において、リン化合物に対する芳香族ジヒドロキシ化合物の比は、得られるポリホスフェートの分子量の点から１倍モル以上１．１倍モル以下であることが好ましく、さらに好ましくは１倍モル以上１．０５倍モル以下である。

【００２３】

また本発明の製造方法では、重合第一段階で１００℃以上２５０℃以下の温度で加熱する。

【００２４】

この時の重合温度は反応速度、使用する芳香族ジヒドロキシ化合物の昇華抑止、架橋反応

の抑止の点から通常、１００℃以上２５０℃以下であり、好ましくは１００℃以上２４０℃以下、さらに好ましくは１００℃以上２３０℃以下である。

【００２５】

またこの段階における重合温度は１００以上２５０℃以下が好ましいが、この温度範囲内であれば重合温度を一定温度に保持してもあるいは連続的に重合温度を昇温してもよい。

【００２６】

重合温度を連続的に昇温する場合、その昇温速度は特に制限はないが、急激な重合温度の上昇は、重合発熱によるポリマーの架橋を引き起こすため、通常１００℃／分以下が好ましく、さらに好ましくは５０℃／分である。

【００２７】

この段階における重合時間は重合温度および触媒の使用の有無により著しく異なるが、通常０．１～５０時間、好ましくは０．２～２０時間、さらに好ましくは０．５～１０時間である。

【００２８】

またこの段階における重合は、得られるポリマーの分子量を十分なものとするためには塊状重合であることが好ましい。すなわちリン化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物以外に有機溶媒を使用しないことが好ましい。

【００２９】

また本発明ではリン化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物の重合に際して、触媒を使用してもよい。触媒としては、一般的に「ルイス酸」と呼ばれる空きのｐ軌道を有する金属を中心原子として有する触媒であれば特に制限はない。具体的には塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛などが挙げられるが、特にこのましくは塩化マグネシウムである。

【００３０】

本発明の製造方法では引き続き重合第二段階で減圧下、２５０℃以下の重合温度で加熱することより、目的のポリホスフェートを製造することができる。

【００３１】

重合第二段階における減圧度は得られるポリマーの重合度の点から通常、０．１ｍｍＨｇ以上１００ｍｍＨｇ以下であり、好ましくは０．１ｍｍＨｇ以上５０ｍｍＨｇ以下、さらに好ましくは０．１ｍｍＨｇ以上１０ｍｍＨｇ以下である。

【００３２】

また本発明の重合第二段階における重合温度は架橋反応の進行抑止の点から２５０℃以下であり、好ましくは２４０℃以下、さらに好ましくは２２０℃以下である。

【００３３】

またこの段階における重合温度は２５０℃以下であるが、この温度以下であれば重合温度を一定温度に保持してもあるいは連続的に重合温度を昇温してもよい。

【００３４】

重合温度を連続的に昇温する場合、その昇温速度は特に制限はないが、急激な重合温度の上昇は、重合発熱によるポリマーの架橋を引き起こすため、通常１００℃／分以下が好ましく、さらに好ましくは５０℃／分である。

【００３５】

またこの段階における重合温度の下限は、特に制限はないが十分な分子量のポリマーを得るためには、１５０℃以上が好ましく、さらに好ましくは１８０℃以上である。

【００３６】

また重合第二段階での重合時間は重合温度および触媒の使用の有無により著しく異なるが、通常０．１～５０時間、好ましくは０．２～２０時間、さらに好ましくは０．５～１０時間である。

【００３７】

また本発明では、重合第二段階が終了後、さらに一価以上のアルコールまたはアミン化合物を添加し、ポリホスフェートの末端を封鎖することによりポリホスフェートの熱安定性

を向上させることができる。

【００３８】

１価以上のアルコールまたはアミン化合物、すなわち水酸基を分子中に１個以上有する化合物またはアミノ基を分子中に１個以上有する化合物であれば特に制限はないが、１価以上のアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、フェノール、２，６－ジメチルフェノール、キシレノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどが挙げられる。また１価以上のアミン化合物としては具体的にはアニリン、フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミンなどが挙げられる。

【００３９】

一価以上のアルコールまたはアミン化合物の添加量はリン化合物に対して１ｗｔ％以下が好ましく、さらに好ましくは０．５ｗｔ％以下である。

【００４０】

この時の反応温度は２５０℃以下であれば特に制限はないが、ポリマー末端と一価以上のアルコールまたはアミン化合物の反応を迅速に進行させる面およびポリマーの架橋反応を抑制する面で、２５０℃以下が好ましく、さらに好ましくは２２０℃以下である。

【００４１】

この時の反応は、減圧下で行うこともできるし、常圧下で行うこともできるが、ポリマー末端と一価以上のアルコールまたはアミン化合物の反応を迅速に進行させる面で、減圧下で行うことが好ましい。

【００４２】

減圧下で行う場合の減圧度は、０．１ｍｍＨｇ以上１００ｍｍＨｇ以下であり、好ましくは０．１ｍｍＨｇ以上５０ｍｍＨｇ以下、さらに好ましくは０．１ｍｍＨｇ以上１０ｍｍＨｇ以下である。

【００４３】

このようにして得られたポリホスフェートは、このまま重合装置から吐出してそのまま使用しても良いし、吐出後、溶媒で洗浄あるいは再沈殿精製してから使用してもよい。

【００４４】

本発明のポリホスフェートの添加量は通常、熱可塑性樹脂１００重量部に対して１～１００重量部、好ましくは２～８０重量部、さらに好ましくは３～７０重量部である。

【００４５】

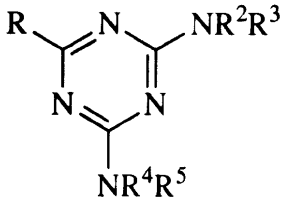
本発明の難燃性樹脂組成物はさらにシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩を添加すると難燃性が向上する。シアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩とは、シアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン系化合物との付加物であり、通常は１対１（モル比）、場合により１対２（モル比）の組成を有する付加物である。トリアジン系化合物のうち、シアヌール酸またはイソシアヌール酸と塩を形成しないものは除外される。

【００４６】

またトリアジン系化合物とは、下記一般式（１０）で表される化合物を表す。

【００４７】

【化７】



（１０）

（ただし上式においてR^2、R^3、R^4、R^5は同一または相異なる水素、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、または－$CONH_2$である。また、Ｒは上

式中の－ＮＲ^{2}　Ｒ^{3}　または－ＮＲ^{4}　Ｒ^{5}　と同一の基、またはこれらと独立に水素、アリール基、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、－ＮＨ$_{2}$　、または－ＣＯＮＨ$_{2}$　から選ばれた基である。）
前記一般式（１０）においてＲ^{2}　、Ｒ^{3}　、Ｒ^{4}　、Ｒ^{5}　は同一または相異なる水素、アリール基、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、または－ＣＯＮＨ$_{2}$　である。ここでアリール基としては炭素数６～１５のもの、アルキル基としては炭素数１～１０のもの、アラルキル基としては炭素数７～１６のもの、シクロアルキル基としては４～１５のものが好ましい。また、Ｒは上式中の－ＮＲ^{2}　Ｒ^{3}　または－ＮＲ^{4}　Ｒ^{5}　と同一の基、またはこれらと独立に水素、アリール基、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、－ＮＨ$_{2}$　、または－ＣＯＮＨ$_{2}$　から選ばれた基であり、ここでアリール基としては炭素数６～１５のもの、アルキル基としては炭素数１～１０のもの、アラルキル基としては炭素数７～１６のもの、シクロアルキル基としては４～１５のものが好ましい。

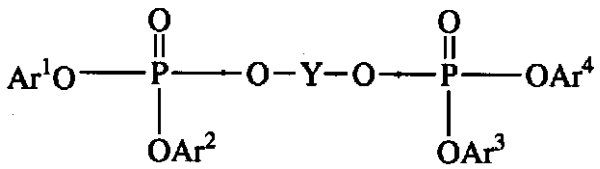
【００４８】
Ｒ^{2}　、Ｒ^{3}　、Ｒ^{4}　、Ｒ^{5}　の具体的な例としては水素、フェニル基、ｐ－トルイル基、α－ナフチル基、β－ナフチル基、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、ベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、２－メチル－１－ペンチル基、４－メチル－１－シクロヘキシル基、アミド基などが挙げられるが、中でも水素、フェニル基、メチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、ベンジル基、アミド基が好ましい。

【００４９】
また、Ｒの具体的な例としてはアミノ基、アミド基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノ（ヒドロキシメチル）アミノ基、ジ（ヒドロキシメチル）アミノ基、モノ（メトキシメチル）アミノ基、ジ（メトキシメチル）アミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、水素、フェニル基、ｐ－トルイル基、α－ナフチル基、β－ナフチル基、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、２－メチル－１－ペンチル基、４－メチル－１－シクロヘキシル基などが挙げられるが、中でも水素、アミノ基、アミド基、メチル基、モノ（ヒドロキシメチル）アミノ基、ジ（ヒドロキシメチル）アミノ基、モノ（メトキシメチル）アミノ基、ジ（メトキシメチル）アミノ基、フェニル基、ベンジル基が好ましい。

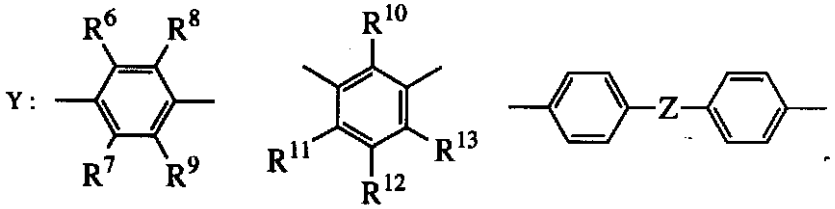
【００５０】
前記一般式（１０）で表わされる化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩のうち、特に好ましい例としてはメラミン、モノ（ヒドロキシメチル）メラミン、ジ（ヒドロキシメチル）メラミン、トリ（ヒドロキシメチル）メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、２－アミド－４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジンの塩が挙げられ、とりわけメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンの塩が好ましい。

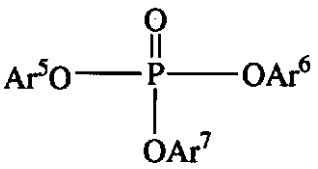
【００５１】
前記一般式（１０）で表わされる化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩は、一般式（１０）で表わされる化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の混合物を水スラリーとなし、良く混合して両者の塩を微粒子状に形成させた後、このスラリーを濾過、乾燥して得られる粉末であり、単なる混合物とは異なる。この塩は完全に純粋である必要は無く、多少未反応の（１０）式で表わされる化合物ないしシアヌール酸、イソシアヌール酸が残存していても良い。また、この塩の形態としては特に制限はないが、できる限り微細な粉末として得られたものを用いるのが、本発明の組成物から得られる成形品の機械的強度や表面性の点から好ましく、樹脂に配合する前の平均粒径が１００μｍのものが特に好ましい。また、上記塩の分散性が悪い場合には、トリス（β－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートなどの分散剤を併用してもかまわない。

【００５２】
本発明においては、このようなトリアジン化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩を必要に応じて添加することができるが、その際の上記塩の使用量は熱可塑性樹脂１００重量部に対して１～１００重量部、好ましくは２～８０重量部、さらに好ましくは３～７０重量部である。上記塩の使用量が１重量部より少ないと難燃性の向上効果が認められず、また１００重量部を超えると成形品の機械的物性や表面外観が損なわれるため好ましくない。
【００５３】
また本発明の樹脂組成物は非ハロゲン系難燃剤を添加することにより、さらに難燃性を向上させることができる。
【００５４】
このような非ハロゲン系難燃剤としては、ハロゲンを含有しない難燃剤であれば特に制限はないが、リンを含有する難燃剤が好ましく、具体的には下記一般式（１１）、（１２）で表されるものを好ましく挙げることができる。
【００５５】
【化８】



（１１）





（１２）

（ただし上記式R^6　、R^7　、R^8　、R^9　、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}は、同一または相異なる水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表す。またAr^1　、Ar^2　、Ar^3　、Ar^4　、Ar^5　、Ar^6　、Ar^7　は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を表す。また、Ｚは直接結合、Ｏ、Ｓ、SO_2　、Ｃ（CH_3　）$_2$　、CH_2　、ＣＨＰｈを表し、Ｐｈはフェニル基を表す。）
まず前記式（１１）で表される難燃剤の構造について説明する。前記式（１１）の式中、R^6　～R^{13}は同一または相異なる水素または炭素数１～５のアルキル基を表す。ここで炭素数１～５のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、２－ペンチル基、３－ペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられるが、水素、メチル基、エチル基が好ましく、とりわけ水素が好ましい。
【００５６】
またAr^1　、Ar^2　、Ar^3　、Ar^4　は同一または相異なるフェニル基あるいは

ハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を表す。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基などが挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。

【００５７】

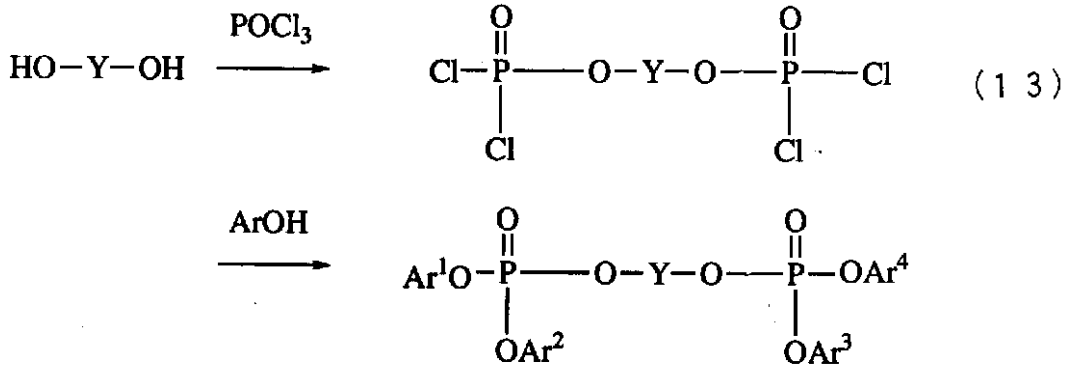
またＺは直接結合、Ｏ、Ｓ、SO_2、$C(CH_3)_2$、CH_2、ＣＨＰｈを表し、Ｐｈはフェニル基を表す。

【００５８】

前記式（１１）で表される難燃剤は一般に下記化学式（１３）に従って製造される。

【００５９】

【化９】



（１３）

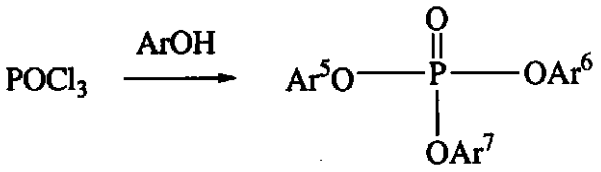
つづいて、前記式（１２）で表される難燃剤について説明する。前記式（１２）中、Ar^5、Ar^6、Ar^7は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を表す。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基などが挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。

【００６０】

前記式（１２）で表される難燃剤は一般に下記化学式（１３）に従って製造することができる。

【００６１】

【化１０】



（１４）

本発明においては、このような非ハロゲン系難燃剤を本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて添加することができるが、その際の添加量は通常、熱可塑性樹脂１００重量部に対して、１～１００重量部、好ましくは２～８０重量部、さらに好ましくは３～７０重量部である。

【００６２】

本発明の樹脂組成物はさらにフッ素系樹脂を添加すると燃焼時の液滴の落下（ドリップ）が抑制される。そのようなフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、（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、（テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル）共重合体、（

テトラフルオロエチレン／エチレン）共重合体、（ヘキサフルオロプロピレン／プロピレン）共重合体、ポリビニリデンフルオライド、（ビニリデンフルオライド／エチレン）共重合体などが挙げられるが、中でもポリテトラフルオロエチレン、（テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル）共重合体、（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、（テトラフルオロエチレン／エチレン）共重合体、ポリビニリデンフルオライドが好ましく、特にポリテトラフルオロエチレン、（テトラフルオロエチレン／エチレン）共重合体が好ましい。

【００６３】

本発明においては、フッ素系樹脂を必要に応じて添加することができるが、その際の添加量は、成形性の面から熱可塑性樹脂１００重量部に対して通常０．０１～１０重量部であり、好ましくは０．１～５重量部、さらに好ましくは０．２～３重量部である。

【００６４】

また本発明の難燃性樹脂組成物はさらにヒンダードフェノール系の安定剤を併用すると長期間高温にさらされても極めて良好な耐熱性が維持されることが見いだされた。このような安定剤としては例えば、トリエチレングリコール－ビス［３－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、１，６－ヘキサンジオール－ビス［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］、ペンタエリスリチル－テトラキス［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］、２，２－チオ－ジエチレンビス［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］、オクタデシル－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、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルホスホネート　ジエチルエステル、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ビスもしくはトリス（３－ｔ－ブチル－６－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナマミド）、Ｎ，Ｎ’－トリメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナマミド）などが挙げられる。

【００６５】

本発明においては、このようなヒンダードフェノール系安定剤を必要に応じて添加することができるが、その際のヒンダードフェノール系安定剤の添加量は通常、熱可塑性樹脂１００重量部に対し０．０１～３重量部、好ましくは０．０１～１重量部、更に好ましくは０．０３～０．５重量部である。

【００６６】

また本発明の樹脂組成物は周期律表ＩＩ～Ｖ族の金属を中心原子とする金属酸化物や金属水酸化物あるいは金属水酸化物の水和物を配合すると、難燃性を向上させることができる。この様な化合物としては、具体的には水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムの水和物、水酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム水和物、水酸化亜鉛、水酸化亜鉛水和物、ホウ酸、酸化アンチモン、亜鉛スズ水酸化物、亜鉛スズ水酸化物の水和物、亜鉛スズ酸化物、ハイドロタルサイト、ドーソナイトなどが挙げられる。

【００６７】

このような金属酸化物や金属水酸化物あるいは金属水酸化物の水和物の添加量は通常、熱可塑性樹脂１００重量部に対し１～１００重量部、好ましくは２～８０重量部、さらに好ましくは３～７０重量部である。

【００６８】

また本発明の樹脂組成物に対して本発明の目的を損なわない範囲でリン系、イオウ系などの酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、および染料・顔料を含む着色剤などの通常の添加剤を１種以上添加することができる。

【００６９】

なお、特に必須ではないが、本発明組成物に対してさらに繊維状、および／または粒状の充填材を添加することにより、強度、剛性、耐熱性などを大幅に向上させることができる

。
【００７０】
このような充填材の具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、アスベスト、チタン酸カリウムウィスカ、ワラステナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンおよび酸化アルミニウムなどが挙げられ、なかでもチョップドストランドタイプのガラス繊維が好ましく用いられる。これらの添加量は熱可塑性樹脂１００重量部に対して５～１４０重量部が好ましく、特に好ましくは５～１００重量部である。
【００７１】
本発明の樹脂組成物は通常公知の方法で製造される。例えば、熱可塑性樹脂、ポリホスフェート、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩およびその他の必要な添加剤をエクストルーダーで溶融混合する方法、あるいは粒子状物同士を均一に機械的に混合した後、射出成形機で混合と同時に成形する方法などが挙げられる
【００７２】
【実施例】
以下実施例により本発明の効果を更に詳細に説明する。ただし本発明はこれらの例になんら限定されるものではない。
【００７３】
実施例および比較例で述べられている各測定項目は以下の方法に従った。
【００７４】
以下実施例により本発明の効果を更に詳細に説明する。ここで部とはすべて重量部をあらわす。各特性の測定方法は以下の通りである。
【００７５】
（１）数平均分子量（Ｍｎ）
検出器にＷＡＴＥＲＳ社示差屈折計ＷＡＴＥＲＳ４１０を用い、ＭＯＤＥＬ５１０高速液体クロマトグラフィーを用いて測定した。測定条件は、ＴＨＦを溶離液とし、カラム温度３９℃、試料濃度１～２ｍｇ／ｍｌの溶液を０．１ｍｌ注入した。カラムはＷＡＴＥＲＳ社のポリスチレン多孔性膨潤ゲルが充填されたウルトラスタイラジェル１００Ａを直列に接続し、溶離液０．５ｍｌ／ｍｉｎ、カラム圧力５００ｐｓｉとした。ポリマー分子量は、標準ポリスチレンによる校正曲線と対比して換算した。
【００７６】
（２）ガラス転移温度（Ｔｇ）測定
ＰＥＲＫＩＮ－ＥＬＭＥＲ　ＤＳＣ－７を用い、窒素雰囲気下、サンプル量１０ｍｇ、－１００℃から２０℃／ｍｉｎの昇温条件で測定した際に観察されるピークの変曲点から中点法によりＴｇを決定した。
【００７７】
（３）２５％重量減量温度（Ｔｄ（２５％））
セイコー電子社ＴＧ／ＤＴＡを用い、５０℃～８００℃まで２０℃／ｍｉｎで昇温し、熱減量が２５ｗｔ％に到達した温度をＴｄ（２５％）とした。
【００７８】
（４）難燃性樹脂組成物の製造および試験片の作成
ポリホスフェート、シアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩、およびポリホスフェート以外の非ハロゲン系難燃剤やその他の添加剤を混合し、１０ｍｍΦ単軸押出機を用いて樹脂温度２６０℃で溶融混練した。得られたペレットを乾燥後、住友ネスタール射出成形機・プロマット４０／２５（住友重機械工業（株）製）に供給し、シリンダー温度２９０℃、金型温度８０℃の条件で、１／８”厚×２・１／２”長のモールドノッチ衝撃試験片を作成し、アイゾット衝撃強度を測定した。また同条件においてＡＳＴＭＤ－６３８に規定されている引張試験片を作製し、荷重１．８２ＭＰａにおける荷重たわみ温度を測定した。またプレス成形を行なってＵＬ９４に基く難燃性評価用サンプルおよび難燃剤ブリードアウト評価サンプルとした。

【００７９】
（５）難燃剤のブリードアウト評価
引張試験ダンベルをギヤーオーブン中で１００℃、２４時間処理した。処理前後のダンベル表面のリン量を蛍光Ｘ線により測定し、リンのピーク強度を測定した。処理前後のピーク強度比（処理後のリンピーク強度／処理前のリンピーク強度）をブリードアウトの指標とした。
【００８０】
（６）ポリホスフェートの製造
本発明で使用するポリホスフェートは以下の方法で製造した。
【００８１】
参考例１　２，６－ジメチルフェニルリン酸ジクロライドーヒドロキノンから合成したポリホスフェート（Ａ－１）
スリーワンモーターを取り付けた重縮合用へそ付き試験管に２，６－ジメチルフェニルりん酸ジクロライド（２４０．９ｍｍｏｌ）と２，６－ジメチルフェニルりん酸ジクロライドに対して等モルのヒドロキノンおよび触媒として０．１ｍｍｏｌの塩化マグネシウムを添加し、１００℃から１時間かけて１５０℃にし、その後１時間反応させた。その後減圧度１０ｍｍＨｇ、重合温度１５０℃から１時間かけて２２０℃にし、４時間反応させ、試験管下部のへそ部分からポリマーを吐出した。
【００８２】
^{1}　Ｈ－ＮＭＲ：７．２ｐｐｍ（芳香族フェニル）、２．２ｐｐｍ（２，６－ジメチル）
ＩＲスペクトル：１３００ｃｍ$^{-1}$（Ｐ＝Ｏ）、１１９０ｃｍ$^{-1}$、９８０ｃｍ$^{-1}$（Ｐ－Ｏ－Ｃ）
以上のスペクトルデータから本発明の方法により目的物とする２，６－ジメチルフェニルリン酸ジクロライドーヒドロキノン型ポリホスフェートが得られていることは明らかである。従って本発明の重合方法により、２，６－ジメチルフェニルりん酸ジクロライドと各種ビフェノールの反応は脱ＨＣｌ反応によりポリホスフェートが得られたことは明らかである。
【００８３】
Ａ－２ではヒドロキノンの代わりにレゾルシンを用いた。
【００８４】
また比較のため参考例２に示した方法により、有機溶媒に対する溶解性が９０ｗｔ％未満の架橋構造を有するポリホスフェート（Ｂ－１）を合成した。
【００８５】
参考例２　　フェニルリン酸ジクロライドーレゾルシンから合成したポリホスフェート（Ｂ－１）
スリーワンモーターを取り付けた重縮合用へそ付き試験管にフェニルりん酸ジクロライド（２４０．９ｍｍｏｌ）とフェニルりん酸ジクロライドに対して等モルのレゾルシンおよび触媒として０．１ｍｍｏｌの塩化マグネシウムを添加し、１００℃から１時間かけて１６０℃にし、その後２時間反応させた。その後減圧度１０ｍｍＨｇ、重合温度１６０℃から１時間かけて２９０℃にし、２時間反応させた。
【００８６】
Ａ－１、Ａ－２、Ｂ－１の合成について一連の結果を表１に示す。
【００８７】
【表１】

表1

参考例	各種芳香族ジヒドロキシ化合物の構造	芳香族ジヒドロキシ化合物/リン化合物 (mol比)	温度条件 (1)重合第一段階 (2)重合第二段階	収率 (%)	Mn $\times 10^{-3}$	Td (25%)	Tg (℃)	溶解性 (%) (溶媒)
A-1		1.0	(1)100~150℃/1h, 1h (2)10mmHg,150~220℃/1h,4h* 触媒：塩化ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ(0.1mol%)	88.2	14.3	510	20	100 (THF)
A-2		1.0	(1)100~150℃/1h,1h (2)10mmHg,150~220℃/1h,4h 触媒：塩化ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ(0.1mol%)	89.0	17.5	521	5	100 (THF)
B-1		1.0	(1)100~160℃/1h,2h (2)10mmHg,160~290℃/1h,2h	87.0	測定不可	510	5.0	30 (DMF) ゲル化

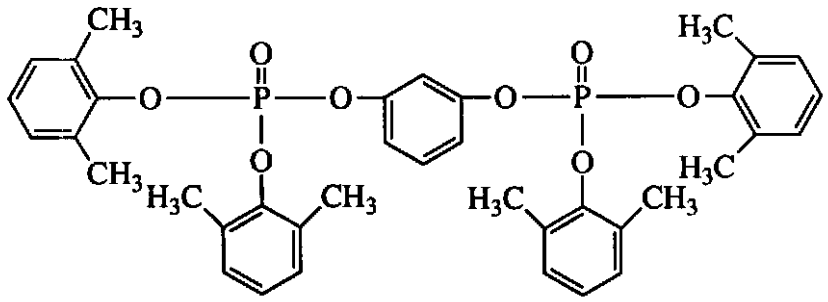
* (1)100~150℃/1h,1h：100℃から1時間かけて150℃に昇温し、その後4時間反応
(2)10mmHg,150~220℃/1h,4h：減圧度10mmHg、150℃から1時間かけて200℃に昇温し、その後4時間反応

【００８８】

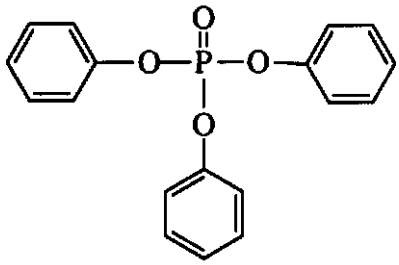
（７）ポリホスフェート以外の非ハロゲン難燃剤

上記において合成したポリホスフェート以外で、実施例および比較例中で使用される非ハロゲン系難燃剤の略記号、構造を以下に示す。

【００８９】
【化１１】



C－1



C－2

【００９０】
（８）シアヌール酸塩
本実施例で用いたシアヌール酸塩を電子顕微鏡を用いて観察したところ、いずれも平均粒径（固体数１００の平均値）は１００μｍより小さかった。
【００９１】
実施例１～７、比較例１～３
熱可塑性樹脂としてＰＢＴを用い、参考例で製造した本発明のポリホスフェート（Ａ－１、Ａ－２、Ｂ－１）、シアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩、およびポリホスフェート以外の非ハロゲン系難燃剤やその他の添加剤を混合し、１０ｍｍΦ単軸押出機を用いて樹脂温度２６０℃で溶融混練した。配合処方および結果を表２に示した。
【００９２】
【表２】

表2

	配合処方														結果			
	熱可塑性樹脂		ポリホスフェート		MC塩		ポリホスフェート以外の難燃剤		酸化防止剤	GF	ポリテトラフロロエチレン	難燃性	アイゾット衝撃値	荷重たわみ温度	ブリードアウト評価
	100重量部		種類	重量部	シアヌール酸塩の種類	重量部	種類	重量部	重量部	重量部	重量部		J/m	(℃)	表面リン量の比(熱処理後/熱処理前)
実施例1	PBT		A-1	20	-	-	-	-	-	-	-	V-2	40	58	1.04
実施例2	PBT		A-2	20	-	-	-	-	-	-	-	V-2	40	57	1.05
比較例1	PBT		-	-	-	-	-	-	-	-	-	HB	39	60	-
比較例2	PBT		B-1	20	-	-	-	-				V-2	15	60	1.05
実施例3	PBT		A-1	20	メラミン	10	-	-	-	-	-	V-0	39	59	1.03
実施例4	PBT		A-1	20	ベンゾグアナミン	10	-	-	-	-	-	V-0	38	58	1.02
比較例3	PBT		-	-	メラミン	10	C-1	20	-	-	-	V-0	40	50	1.90
実施例5	PBT		A-1	15	メラミン	10	C-1	5	-	-	-	V-0	39	56	1.1
実施例6	PBT		A-2	15	メラミン	10	C-2	5	-	-	-	V-0	39	55	1.1
実施例7	PBT		A-1	20	ベンゾグアナミン	10	-	-	0.15	-	-	V-0	40	59	1.02
実施例8	PBT		A-2	20	メラミン	10	-	-	0.15	30	0.5	V-0	88	211	1.04
比較例4	PBT		-	-	メラミン	10	C-2	20	0.15	30	0.5	V-2	88	198	2.00

【００９３】

実施例１、２および比較例１、２の比較から本発明のポリホスフェートの添加により、難燃性を付与することができ、さらに衝撃強度や荷重たわみ温度の低下も少なく、かつ難燃剤のブリードアウトが少ないことがわかる。また実施例３、４および比較例３の比較からトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩と本発明のポリホスフェートを併用することによりさらに難燃性が向上することがわかる。また実施例５～７より本発明のポリホスフェートとポリホスフェート以外の難燃剤あるいは酸化防止剤を少量併用しても本発明の効果が得られることがわかる。

【００９４】

一方、低分子量タイプである芳香族ビスホスフェート（Ｃ１、Ｃ２）を難燃剤として用いると、難燃性は付与できるものの荷重たわみ温度が低下、難燃剤がブリードアウトを引き起こし（比較例３、４）、また溶解性の低い（架橋した）ポリホスフェート（Ｂ－１）を

用いると、難燃性の向上および荷重たわみ温度の低下抑制効果は認められるものの、衝撃強度が顕著に低下することがわかる（比較例２）。

【００９５】

さらに実施例８、比較例４の比較から充填剤としてガラス繊維（ＧＦ）を添加した場合も、本発明のポリホスフェートの添加により、難燃性を付与することができ、さらに衝撃強度や荷重たわみ温度の低下も少なく、かつ難燃剤のブリードアウトが少ないことがわかる。

【００９６】

実施例９～１６、比較例５～１２

熱可塑性樹脂としてＰＢＴの代わりにＰＥＴ、ＰＣＴ、ＰＣ、ＡＢＳ、ＰＣ／／ＡＢＳ（９０／／１０）、ナイロン６、ナイロン６６を用い、ＰＢＴ／／ＰＰＯ（７０／／３０）を用いた以外は前記実施例と同様に行った。一連の配合処方および結果を表３に示した。

【００９７】

【表３】

表3

	熱可塑性樹脂		ポリホスフェート		MC塩		ポリホスフェート以外の難燃剤		酸化防止剤	GF	ポリテトラフロロエチレン	難燃性	アイゾット衝撃値	荷重たわみ温度	ブリードアウト評価
	100重量部		種類	重量部	シアヌル酸塩の種類	重量部	種類	重量部	重量部	重量部	重量部		J/m	(℃)	表面リン量の比(熱処理後/熱処理前)
実施例9	PET		A-1	20	メラミン	10	-	-	-	-	-	V-0	29	59	1.04
比較例5	PET		B-1	20	メラミン	10	-	-	-	-	-	V-0	8	59	1.04
実施例10	PCT		A-2	20	メラミン	10	-	-	-	30	0.5	V-0	78	235	1.02
比較例6	PCT		-	-	メラミン	10	C-1	20	-	30	0.5	V-0	70	190	1.71
実施例11	PC		A-1	15	メラミン	10	-	-	-	-	-	V-0	831	131	1.04
比較例7	PC		B-1	15	メラミン	10	-	-	0.15	-	-	V-0	600	131	1.02
実施例12	PA6		A-2	20	メラミン	10	-	-	0.15	-	-	V-0	54	75	1.03
比較例8	PA6		B-1	20	メラミン	10	-	-	0.15	-	-	V-0	24	75	1.02
実施例13	PA66		A-1	20	メラミン	10	-	-	0.15	30	0.5	V-0	88	255	1.05
比較例9	PA66		B-1	20	メラミン	10	-	-	0.15	30	0.5	V-0	45	255	1.05
実施例14	ABS		A-2	20	メラミン	10	-	-	0.15	-	0.5	V-0	100	90	1.03
比較例10	ABS		-	-	メラミン	10	C-2	20	0.15	-	0.5	V-0	90	70	1.82
実施例15	PBT/PPO (70//30)		A-1	20	メラミン	10	-	-	0.15	30	0.5	V-0	89	212	1.06
比較例11	PBT/PPO (70//30)		B-1	20	メラミン	10	-	-	0.15	30	0.5	V-0	45	211	1.05
実施例16	PC//ABS (90//10)		A-1	15	メラミン	10	-	-	0.15	-	0.5	V-0	385	100	1.05
比較例12	PC//ABS (90//10)		-	-	メラミン	10	C-2	15	0.15	-	0.5	V-0	385	85	1.81

【００９８】

各樹脂の実施例および比較例を比較すると、ＰＥＴ、ＰＣＴ、ＰＣ、ＰＡ６、ＰＡ６６、ＡＢＳ、ＰＢＴ／／ＰＰＯ、ＰＣ／／ＡＢＳの場合も同様に、本発明のポリホスフェートにより、衝撃強度および荷重たわみ温度を低下させることなく難燃性が付与でき、さらに難燃剤のブリードアウトが少ないことがわかる。一方本発明以外の溶解性の低いポリホスフェート（Ｂ－１）を添加すると耐衝撃性が顕著に低下し、また低分子量タイプである芳香族ビスホスフェート（Ｃ－１、Ｃ－２）を使用した場合、荷重たわみ温度は顕著に低下し、またこれらの化合物がブリードアウトすることがわかる。

【００９９】

以上の結果から本発明のポリホスフェートを熱可塑性樹脂にブレンドすることにより、難燃性、耐衝撃性、耐熱性に優れ、かつ難燃剤のブリードアウトが少ない樹脂組成物が得られることがわかる。充填剤としてＧＦを添加した場合も同様である。また添加剤としてトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸からなる塩、少量の非ハロゲン

系難燃剤、フッ素系樹脂をさらに添加することにより難燃性が向上することがわかる。

【０１００】

【発明の効果】

熱可塑性樹脂に新規高分子量ポリホスフェートを配合した樹脂組成物は、従来公知の芳香族ホスフェートや芳香族ホスフェートオリゴマーなどのリン系難燃剤を含有した樹脂組成物に比べ、難燃性、耐衝撃特性、耐熱性に優れ、さらに難燃剤のブリードアウトが少ないためコネクター、リレー、スイッチ、ケース部材、トランス部材、コイルボビン等の電気・電子機器部品、自動車部品、機械部品、建材に好適な難燃性樹脂組成物として使用することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５９－０６４６３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３００５６２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３００５６１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 85/02
C08L101/00