

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77333

(P2010-77333A)

(43) 公開日 平成22年4月8日 (2010. 4. 8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4 J 0 0 2
CO8K 5/5313 (2006.01)	CO8K 5/5313	
CO8L 77/00 (2006.01)	CO8L 77/00	
CO8K 5/3477 (2006.01)	CO8K 5/3477	
CO8K 5/49 (2006.01)	CO8K 5/49	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)		

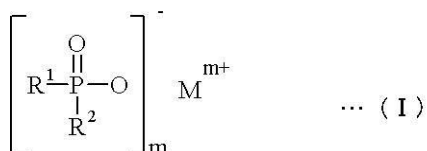
(21) 出願番号	特願2008-249710 (P2008-249710)	(71) 出願人	508296738
(22) 出願日	平成20年9月29日 (2008. 9. 29)		富士電機機器制御株式会社
			東京都中央区日本橋大伝馬町 5 番 7 号
		(74) 代理人	100086689
			弁理士 松井 茂
		(72) 発明者	菅田 好信
			東京都日野市富士町 1 番地 富士電機アド
			バンストテクノロジー株式会社内
		(72) 発明者	菅野 敏之
			東京都日野市富士町 1 番地 富士電機アド
			バンストテクノロジー株式会社内
		F ターム (参考)	4J002 AC021 BC001 BC061 BG001 BN151
			CB001 CF001 CF051 CF061 CG001
			CH071 CL001 CN001 EU198 EW047
			EW136 EW157 FD010 FD136 FD137
			FD138 GQ00 GQ05

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】難燃剤として非ハロゲン系難燃剤を用い、難燃性及び耐熱性に優れた樹脂加工品を得ることができる難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】下記一般式 (I) で表されるホスフィン酸金属塩 (a) と、有機リン系難燃剤 (b) とを含む非ハロゲン系難燃剤 (A) と、分子構造内にグリシジル基を 1 つ以上有するイソシアヌレート化合物 (B) と、熱可塑性樹脂 (C) とを含有する難燃性樹脂組成物。



(式 (I) 中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 12 以下のアリール基であり、M は、カルシウム、アルミニウム又は亜鉛であり、M = アルミニウムするとき $m = 3$ であり、それ以外は $m = 2$ である。)

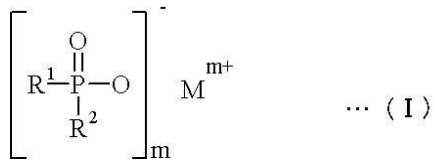
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) で表されるホスフィン酸金属塩 (a) と有機リン系難燃剤 (b) とを含む非ハロゲン系難燃剤 (A) と、分子構造内にグリシジル基を 1 つ以上有するイソシアヌレート化合物 (B) と、熱可塑性樹脂 (C) とを含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【化 1】



10

(式 (I) 中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 12 以下のアリール基であり、M は、カルシウム、アルミニウム又は亜鉛であり、M = アルミニウムするとき $m = 3$ であり、それ以外は $m = 2$ である。)

【請求項 2】

前記有機リン系難燃剤 (b) が、末端に不飽和基を有する反応性有機リン系難燃剤である請求項 1 に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ホスフィン酸金属塩 (a) と、前記有機リン系難燃剤 (b) との合計含有量が 5 ~ 30 質量% である、請求項 1 又は 2 に記載の難燃性樹脂組成物。

20

【請求項 4】

前記イソシアヌレート化合物 (B) が、分子構造内に、グリシジル基を 1 つ以上有し、かつ、アリール基及び / 又はメタリル基を 1 つ以上有する化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記イソシアヌレート化合物 (b) を 0.5 ~ 10 質量% 含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記熱可塑性樹脂 (C) が、数平均分子量 10,000 ~ 30,000 のポリアミド系樹脂である請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の難燃性樹脂組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、電気部品や電子部品に用いられる難燃性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、ハロゲンを含有しない非ハロゲン系の難燃性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステルやポリアミド等の熱可塑性樹脂や、エポキシ等の熱硬化性樹脂は、汎用樹脂、エンジニアリングプラスチックとして優れた成形加工性、機械的強度、電気特性を有していることから、電気、電子分野等を始めとして広く用いられている。そして、これら加工・成形した樹脂成形品は、高温による火災防止を目的とした安全上の観点から難燃性が要求されており、例えば、難燃グレードとして UL94 のような規格が設けられている。

40

【0003】

一般に、このような樹脂成形品の難燃化には、ハロゲン物質が有効であることが知られており、ハロゲン系難燃剤を樹脂に添加して樹脂成形品を難燃化している。このハロゲン系難燃剤による難燃化のメカニズムは、主に熱分解によりハロゲン化ラジカルが生成し、この生成したハロゲン化ラジカルが燃焼源である有機ラジカルを捕捉することで、燃焼の

50

連鎖反応を停止させ、高難燃性を発現させると言われている。

【 0 0 0 4 】

しかし、ハロゲン化合物を大量に含む難燃剤は、燃焼条件によってはダイオキシン類が発生する可能性があり、環境への負荷を低減する観点から、近年ハロゲン量を低減させる要求が高まっている。したがって、ハロゲン物質を含有しない非ハロゲン系難燃剤が各種検討されている。

【 0 0 0 5 】

例えば、非ハロゲン系難燃剤としては、リン酸エステル等の有機リン系難燃剤等が知られている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、有機リン系難燃剤は有機系化合物であるため、成型時、混練加工時の熱や樹脂組成物中に共存する各種成分の作用によって分解されやすく、成形性、混練加工性が悪化しやすかった。特に混練加工性の悪化は、難燃剤、添加剤などを樹脂中に均一に分散できなくなるので、難燃性を充分発揮できないばかりか、耐熱性が劣りやすかった。

【 0 0 0 7 】

また、非ハロゲン系難燃剤は、通常ハロゲン系難燃剤に比べて樹脂に多量に配合する必要がある。このため、樹脂組成物の混練性が悪くなり、成形性が低下し易かった。また、難燃剤、添加剤などを樹脂中に均一に分散させにくく、得られる成形品等の機械的強度や、電気特性や、難燃性などの各種物性にばらつきなどが生じやすかった。特に、熱可塑性樹脂を用いる場合、熱硬化性樹脂に比べ、耐熱性が低下し易かった。

【 0 0 0 8 】

一方、得られる樹脂成形品の耐熱性を向上させるにあたり、樹脂にグリシジル基を分子構造に持つイソシアヌレート化合物を添加して、耐熱性を向上させることが、下記特許文献 1、2 に開示されている。

【特許文献 1】特開平 1 0 - 2 1 2 4 0 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 2 0 3 9 4 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

しかしながら、上記特許文献 1、2 に開示されているように、樹脂にグリシジル基を分子構造に持つイソシアヌレート化合物を添加した場合であっても、難燃剤を含む樹脂組成物においては、その樹脂組成物の混練加工性や成形性が十分ではないことから、得られる樹脂成形品の難燃性、耐熱性は未だ十分とはいえなかった。

【 0 0 1 0 】

したがって、本発明の目的は、難燃剤として非ハロゲン系難燃剤を用い、難燃性及び耐熱性に優れた樹脂加工品を得ることができる難燃性樹脂組成物を提供することである。

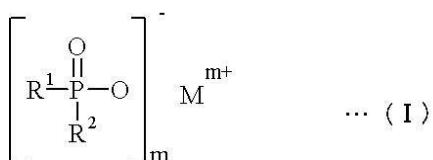
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

上記目的を達成するため、本発明の難燃性樹脂組成物は、下記式 (I) で表されるホスフィン酸金属塩 (a) と有機リン系難燃剤 (b) とを含む非ハロゲン系難燃剤 (A) と、分子構造内にグリシジル基を 1 つ以上有するイソシアヌレート化合物 (B) と、熱可塑性樹脂 (C) とを含有することを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

【化 1】



【 0 0 1 3 】

10

20

30

40

50

(式(I)中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数12以下のアリール基であり、Mは、カルシウム、アルミニウム又は亜鉛であり、M＝アルミニウムするとき $m=3$ であり、それ以外は $m=2$ である。)

【0014】

上記ホスフィン酸金属塩(a)は、約300～400の温度で気化してホスフィン酸化物イオンと、金属イオンとに分解されやすい。このため、この化合物を含む樹脂組成物を成形して得られる樹脂加工品は、燃焼時において、樹脂加工品の表面にホスフィン酸化物イオンが移行していく。また、樹脂加工品の表面には、燃焼時の樹脂分解などに伴ない、スス成分が生成・堆積し、金属イオンを取り込んで強化された、熱・酸素の遮断効果の高いチャー(熱分解残渣)が形成される。更には、そのチャーの表面層には、リン化合物が析出する。このため、上記ホスフィン酸金属塩(a)を樹脂組成物を用いて得られる樹脂加工品は、燃焼時において、リン化合物による難燃効果の高い拡散層(難燃層)が形成されるので、優れた難燃性が得られる。

また、上記ホスフィン酸金属塩(a)と、有機リン系難燃剤(b)とを併用することで、相乗効果が得られ、少量であっても高い難燃性が発揮できる。

また、上記イソシアヌレート化合物(c)を含有させることで、得られる樹脂加工品の耐熱性を向上できる。

そして、上記ホスフィン酸金属塩(a)と、有機リン系難燃剤(b)と、上記イソシアヌレート化合物(c)とを併用することで、樹脂組成物の混練加工時におけるガスの発生量が低減するので、混練加工性が向上して、難燃剤を樹脂中により均一に分散できる。このため、得られる樹脂成形品は、機械物性や、電気特性や、難燃性や、耐熱性などの各種物性にバラつきがなく、更には外観が良好となる。また、成形時の加工温度も低下するので、難燃剤の気化を防止でき、難燃剤による難燃効果に優れる。

【0015】

また、本発明の難燃性樹脂組成物は、有機リン系難燃剤(b)が、末端に不飽和基を有する反応性有機リン系難燃剤であることが好ましい。反応性有機リン系難燃剤は、加熱又は放射線の照射によって樹脂と結合し、樹脂が3次元網目構造に架橋化するので、化学的安定性、耐熱性、機械特性、電気特性、寸法安定性、難燃性、及び成形性の全てに優れる樹脂加工品を得ることができ、特に耐熱性と機械強度を向上させることができる。更には薄肉成形加工も可能になる。そして、難燃剤成分は樹脂中に安定して存在するため、難燃剤成分のブリードアウトが生じにくくなり、難燃剤の含有量が少量であっても、優れた難燃性を長期間付与できる。

【0016】

また、本発明の難燃性樹脂組成物は、ホスフィン酸金属塩(a)と、有機リン系難燃剤(b)との合計含有量が5～30質量%であることが好ましい。

【0017】

また、本発明の難燃性樹脂組成物は、イソシアヌレート化合物(B)が、分子構造内に、グリシジル基を1つ以上有し、かつ、アリル基及び/又はメタリル基を1つ以上有する化合物であることが好ましい。この態様によれば、イソシアヌレート化合物(B)中のアリル基及び/又はメタリル基が、加熱又は放射線の照射によって樹脂と結合し、樹脂が3次元網目構造に架橋化するので、化学的安定性、耐熱性、機械特性、電気特性、寸法安定性、難燃性、及び成形性の全てに優れる樹脂加工品を得ることができ、特に耐熱性と機械強度を向上させることができる。

【0018】

また、本発明の難燃性樹脂組成物は、イソシアヌレート化合物(b)を0.5～10質量%含有することが好ましい。

【0019】

また、本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(C)が、数平均分子量10,000～30,000のポリアミド系樹脂であることが好ましい。この態様によれば、得られる樹脂成形品の耐熱性、難燃性をより向上できる。

【発明の効果】

【0020】

本発明の難燃性樹脂組成物は、混練加工性及び成形性に優れ、難燃剤を樹脂中に均一に分散できるので、機械物性、電気特性、難燃性、耐熱性などの各種物性に優れ、更には外観の良好な樹脂加工品を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

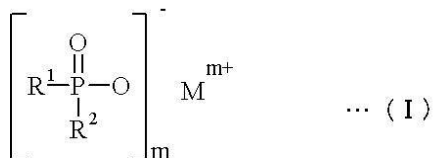
【0021】

本発明の難燃性樹脂組成物は、下記一般式（I）で表されるホスフィン酸金属塩（a）と有機リン系難燃剤（b）とを含む非ハロゲン系難燃剤（A）と、分子構造内にグリシジル基を1つ以上有するイソシアヌレート化合物（B）と、熱可塑性樹脂（C）とを含有する樹脂組成物である。

10

【0022】

【化2】



【0023】

（式（I）中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数12以下のアリール基であり、Mは、カルシウム、アルミニウム又は亜鉛であり、M＝アルミニウムするとき $m=3$ であり、それ以外は $m=2$ である。）

20

【0024】

本発明の難燃性樹脂組成物に用いる上記ホスフィン酸金属塩（a）は、約300～400の温度で気化してホスフィン酸化物イオンと、金属イオンとに分解されやすいことから、燃焼時において、ホスフィン酸化物イオンと、金属イオンとに分解されやすく、ホスフィン酸化物イオンが表面に移行しやすい。このため、上記ホスフィン酸金属塩（a）を含む樹脂組成物を成形加工して得られる樹脂加工品は、燃焼時に、ホスフィン酸化物イオンが選択的に表層部に析出し、リン化合物による拡散層（難燃層）を有した熱・酸素の遮断作用の極めて大きいチャー（熱分解残渣）が形成される。また、燃焼時の分解により生じた金属イオンは、このチャーをより強固なものとすることができるため、高い難燃性が得られる。

30

【0025】

また、上記ホスフィン酸金属塩（a）は、分子量が大きすぎると、樹脂中にスタッキングされにくくなるおそれがあり、ブリードアウトが発生しやすくなるので、上記式（I）中の R^1 及び/又は R^2 は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、フェニル、ベンジルから選ばれた一種であることが好ましく、より好ましくは、メチル及びエチルである。

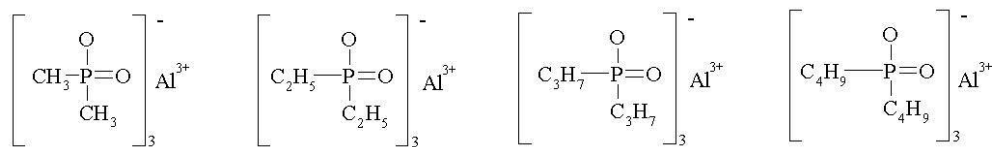
【0026】

そして、上記ホスフィン酸金属塩（a）の具体例としては、下記に示す（I-1）～（I-30）等の化合物が例示できる。

40

【0027】

【化 3】

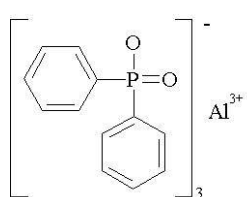


(I - 1)

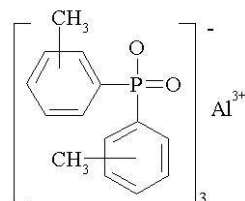
(I - 2)

(I - 3)

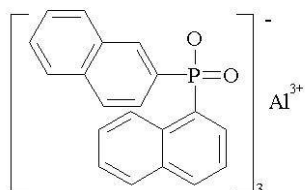
(I - 4)



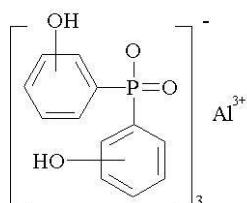
(I - 5)



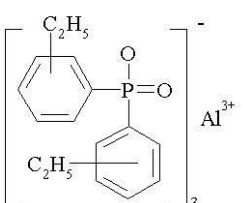
(I - 6)



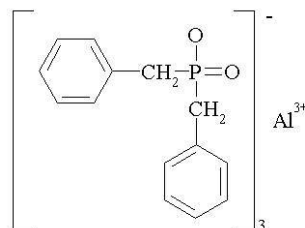
(I - 7)



(I - 8)



(I - 9)



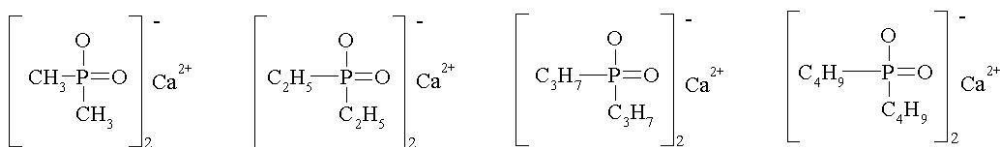
(I - 10)

10

20

【 0 0 2 8 】

【化 4】



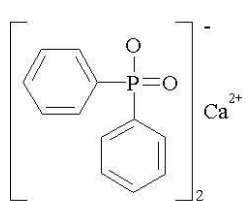
(I - 11)

(I - 12)

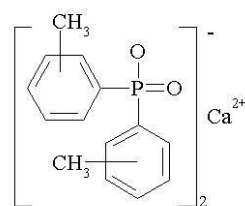
(I - 13)

(I - 14)

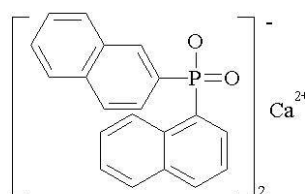
30



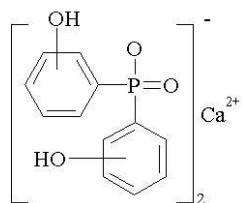
(I - 15)



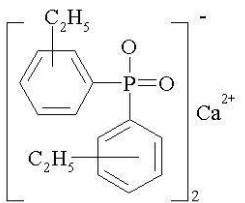
(I - 16)



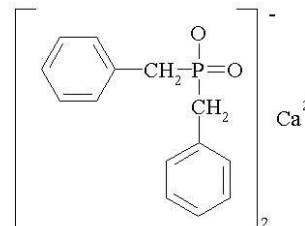
(I - 17)



(I - 18)



(I - 19)

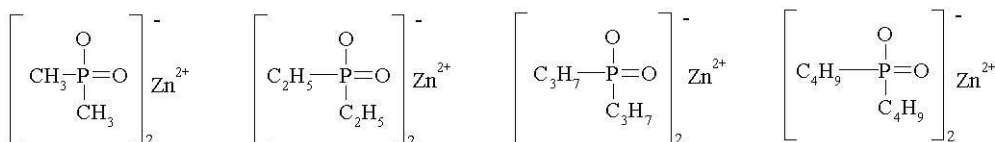


(I - 20)

40

【 0 0 2 9 】

【化 5】

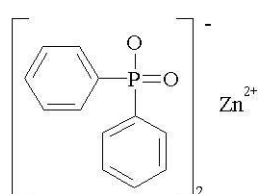


(I - 21)

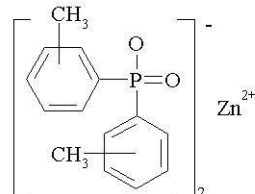
(I - 22)

(I - 23)

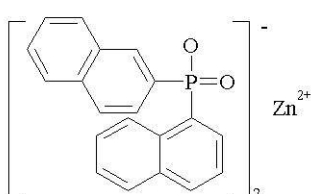
(I - 24)



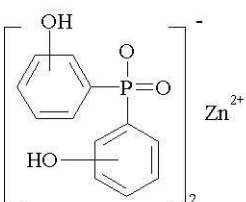
(I - 25)



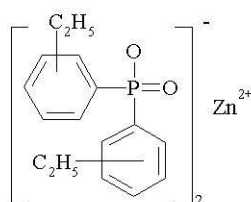
(I - 26)



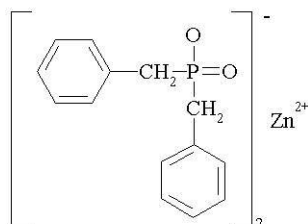
(I - 27)



(I - 28)



(I - 29)



(I - 30)

10

20

【0030】

そして、上記ホスフィン酸金属塩 (a) は、本発明の難燃性樹脂組成物中に 5 質量% 以上含有することが好ましく、より好ましくは、5 ~ 20 質量% である。上記ホスフィン酸金属塩 (a) の含有量が 5 質量% 未満であると、難燃性が十分に得られないことがある。

【0031】

なお、このようなホスフィン酸金属塩は、市販されているものを用いてもよく、例えば「OP-1230」(商品名、クラリアント製)などが使用できる。

【0032】

また、本発明の難燃性樹脂組成物に用いることのできる有機リン系難燃剤 (b) は、特に限定はなく、例えば、1) トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのモノリン酸エステル、2) ビスフェノール A ビス(ジフェニル)ホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェートなどのリン酸エステル、3) ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アミド、リン酸ゲアニジン、ポリリン酸メラミンなどのリン酸塩、4) 末端に不飽和基を有する反応性有機リン系難燃剤等が挙げられる。そして、これらの有機リン系難燃剤は、単独で併用してもよく、2 種以上を用いてもよい。

【0033】

本発明において、有機リン系難燃剤 (b) としては、末端に不飽和基を有する反応性有機リン系難燃剤が好ましく、分子構造内の末端にアリル基を少なくとも有する有機リン系化合物が特に好ましい。末端に不飽和基を有する反応性有機リン系難燃剤は、加熱又は放射線によって樹脂と結合し、樹脂を 3 次元網目構造に架橋するので、樹脂加工品とした際、機械的物性、熱的物性、電気的物性を向上させることができる。そして、難燃剤は樹脂と結合し、樹脂中に安定して存在するため、難燃剤のブリードアウトが生じにくい。そして、上記ホスフィン酸金属塩 (a) と併用することで、相乗効果により、難燃剤の添加量が少量であっても、高い難燃性を付与できる。

【0034】

上記反応性有機リン系難燃剤としては、下記式 (II-1) ~ (II-22) に示す化合物等が例示できる。なかでも、分子構造内にアリル基を 3 以上、及び、炭素数 20 以下の芳香族炭化水素を 1 以上有するものが好適である。

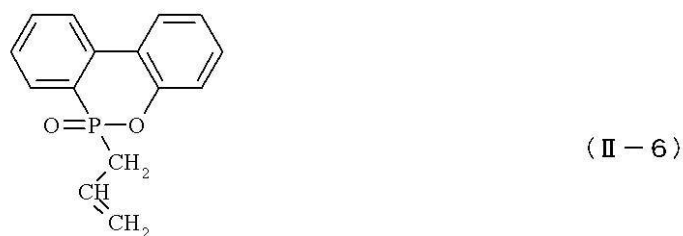
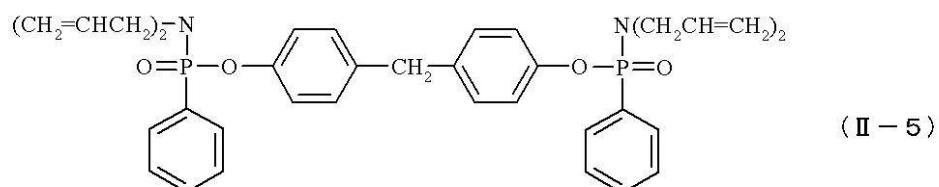
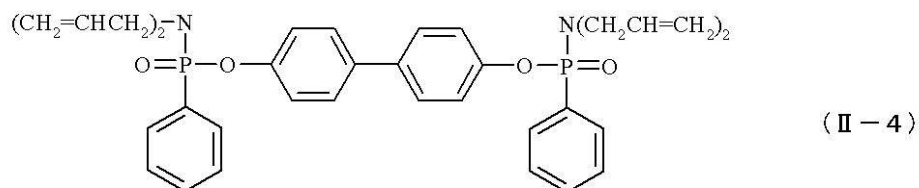
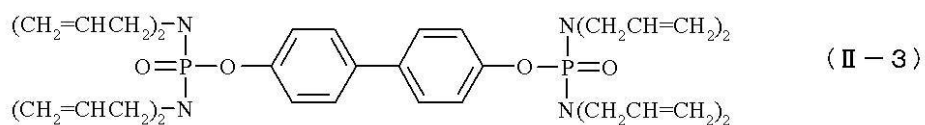
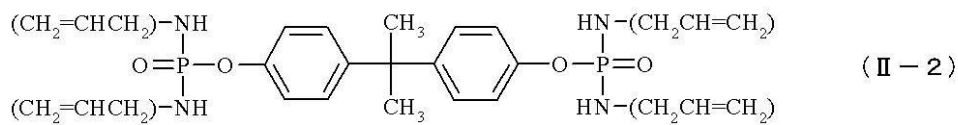
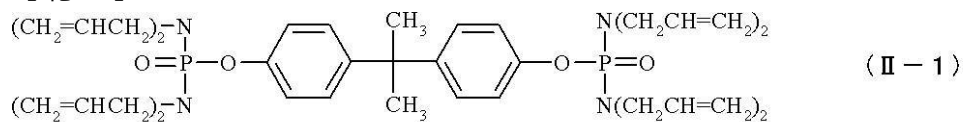
30

40

50

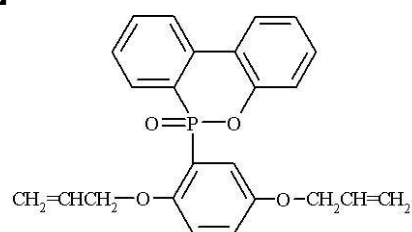
【 0 0 3 5 】

【化 6】

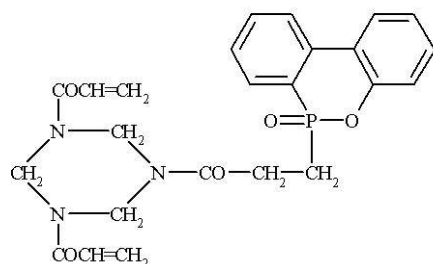


【 0 0 3 6 】

【化 7】

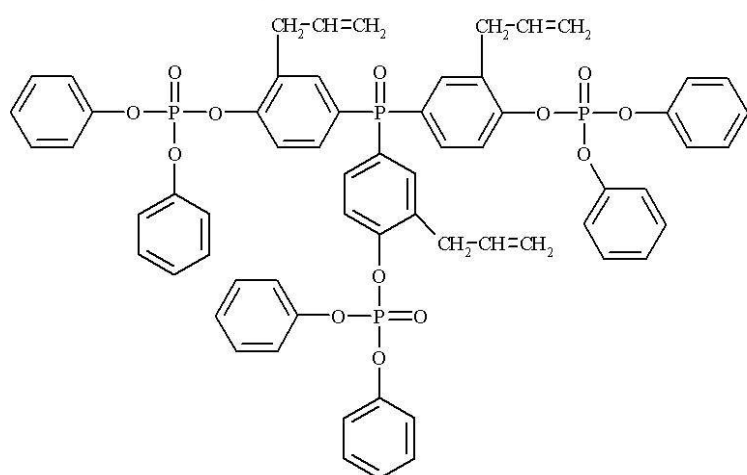


(II-7)



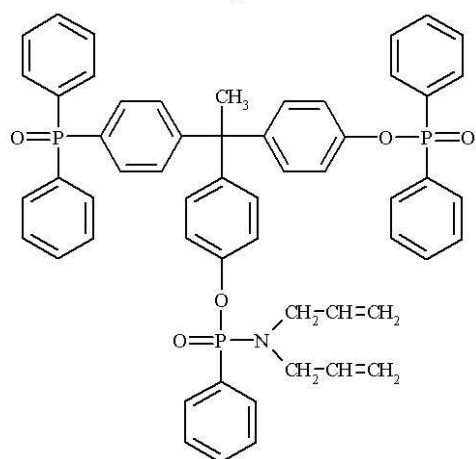
(II-8)

10



(II-9)

20



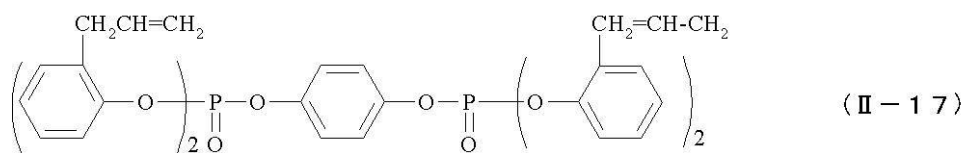
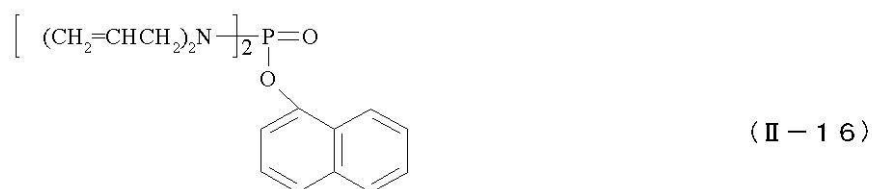
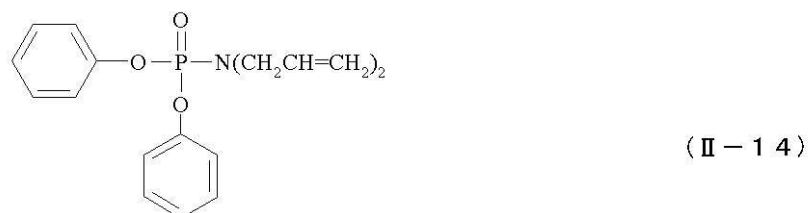
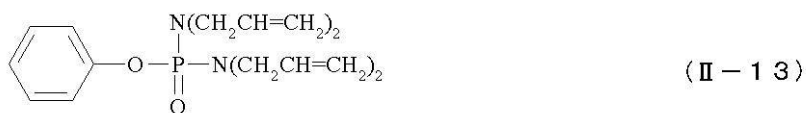
(II-10)

30

【 0 0 3 7 】

40

【化 8】



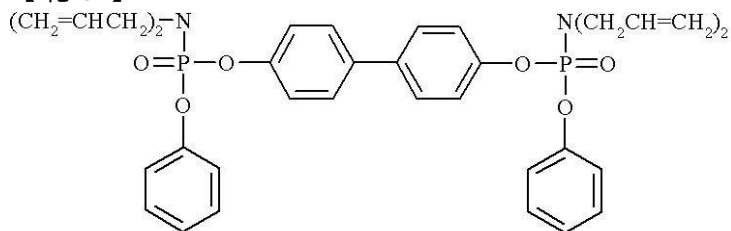
【 0 0 3 8 】

10

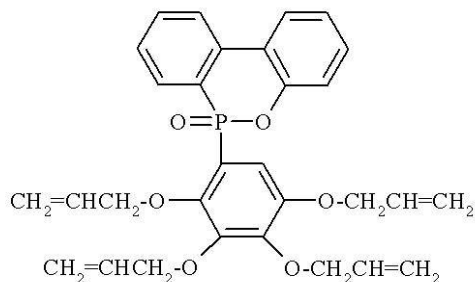
20

30

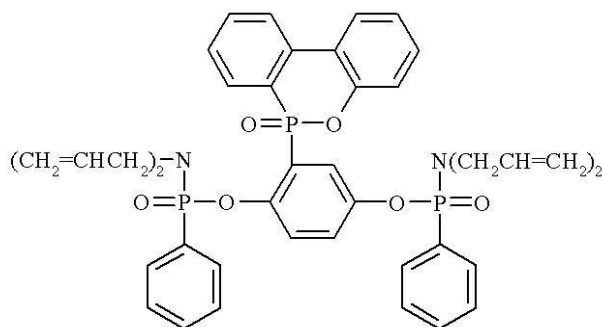
【化 9】



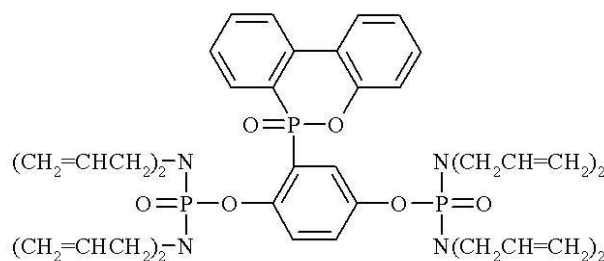
(II-18)



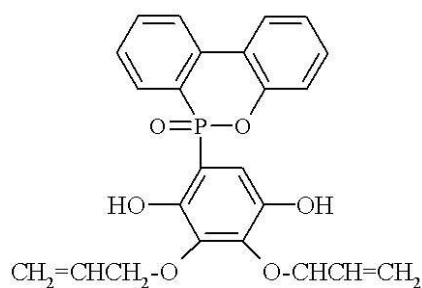
(II-19)



(II-20)



(II-21)



(II-22)

【0039】

上記の化合物は、例えば、(II-1)の化合物は、ジメチルアセトアミド(DMAc)にオキシ塩化リンを加え、この溶液に、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとトリエチルアミンを溶解したDMAc溶液を滴下して反応させ、次いで、ジアリルアミンとの混合液を反応させることで得ることができる。

また、上記(II-9)の化合物は、[トリス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキsid]にジメチルホルムアミド(DMF)を加え、この溶液に、ジフェニルリン酸クロリドを溶解したDMF溶液を滴下して反応させることで得ることができる。

また、上記(II-10)の化合物は、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンと、トリエチルアミンとを溶解させた蒸留クロロホルム溶液に、ジフェニルホスホン酸モノクロリドを溶解させたDMF溶液を滴下し、次いで、フェニルホスホン酸モノ(

10

20

30

40

50

N, N - ジアリル)アミドモノクロリドを溶解させたDMF溶液を滴下して反応させることで得ることができる。

また、上記(II-20)の化合物は、ジクロロフェニルホスフィンに、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-9-オキソ-10-ホスホ-9,10-ジヒドロフェナンスレン-10-オンとトリエチルアミンとを溶解したテトラヒドロフラン溶液を滴下して反応させることで得ることができる。

なお、他の化合物も上記と同様な方法や、特開2004-315672号公報に記載された方法などに基づいて合成することができる。

【0040】

そして、有機リン系難燃剤(b)は、本発明の難燃性樹脂組成物中に1~20質量%含有することが好ましく、より好ましくは、1~15質量%である。

【0041】

また、難燃性樹脂組成物における上記ホスフィン酸金属塩(a)と、有機リン系難燃剤(b)との合計含有量は、5~30質量%が好ましく、より好ましくは10~22質量%であり、更に好ましくは14~18質量%である。上記合計量が5質量%未満の場合、得られる樹脂加工品の難燃性が十分得られないことがある。また、上記合計量が30質量%を超えると、難燃剤が過剰となり、難燃剤成分がブリードアウトしたり、難燃剤の分解ガスが発生して、樹脂加工品の機械的特性が低下するおそれがある。

【0042】

本発明の難燃性樹脂組成物に用いる、グリシジル基を分子構造中に含むイソシアヌレート化合物(B)は、当該化合物の分子構造中に、グリシジル基の他に、更にアリル基及び/又はメタリル基を含むものが好ましい。上記イソシアヌレート化合物(B)を樹脂組成物中に含有させることで、得られる樹脂加工品の耐熱性を向上させることができる。また、上記イソシアヌレート化合物(C)がアリル基及び/又はメタリル基を含む場合、アリル基及び/又はメタリル基が加熱又は放射線の照射によって樹脂と結合し、樹脂が3次元網目構造に架橋化するので、化学的安定性、耐熱性、機械特性、電気特性、寸法安定性、難燃性、及び成形性の全てに優れる樹脂加工品を得ることができ、特に耐熱性と機械強度を向上させることができる。そして、上記ホスフィン酸金属塩(a)と、有機リン系難燃剤(b)と、上記イソシアヌレート化合物(C)とを併用することで、理由は定かではないが、樹脂組成物の混練加工時におけるガスの発生量が低減するので、混練加工性が向上して、難燃剤を樹脂中により均一に分散できる。このため、得られる成形品において、機械物性や、電気特性や、難燃性や、耐熱性などの各種物性にバラつきがなくなり、更には外観が良好になる。また、成形時の加工温度も低下するので、難燃剤の気化を防止でき、難燃剤による難燃効果に優れる。

【0043】

上記イソシアヌレート化合物(B)としては、例えば、具体例として、モノグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートなどが挙げられ、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートが好ましい。

【0044】

また、グリシジル基を分子構造中に含むイソシアヌレート化合物(B)は、市販されているものを用いてもよく、例えば「DA-MGIC」(商品名、四国化成製)などが使用できる。

【0045】

本発明の難燃性樹脂組成物に用いる熱可塑性樹脂(C)としては、特に限定はなく、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体等のポリスチレン系樹脂、ポリアセタール

10

20

30

40

50

系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリブタジエン樹脂等が挙げられる。なかでも、機械特性や耐熱性等の点から、ポリアミド系樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂が好ましく、数平均分子量 10,000 ~ 30,000 のポリアミド系樹脂が特に好ましい。数平均分子量 10,000 ~ 30,000 のポリアミド系樹脂を用いることで、得られる樹脂加工品の機械特性及び耐熱性を良好なものにできる。

【0046】

また、本発明の難燃性樹脂組成物は、非ハロゲン系難燃剤樹脂(A)と、分子構造内にグリシジル基を1つ以上有するイソシアヌレート化合物(B)と、熱可塑性樹脂(C)との他に、更に充填材を含有していてもよい。

10

【0047】

充填材を含有することによって、得られる樹脂加工品の機械的強度や耐熱性、寸法安定性を向上させることができる。

【0048】

本発明において、充填材の材質は特に限定はなく、例えば、具体例として、シリカゲル、アルミナ、カーボンブラック、銅、鉄、ニッケル、亜鉛、錫、ステンレス鋼、アルミニウム、金、銀等の金属粉末、ヒュームドシリカ、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸、含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、ガラスビーズ、石英粉末、雲母、タルク、マイカ、クレー、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、硫酸マグネシウム、チタン酸カリウム、ケイソウ土等が挙げられる。

20

【0049】

そして、充填材を含有する場合、難燃性樹脂組成物中における充填材の含有量は、1 ~ 40 質量%が好ましく、1 ~ 25 質量%がより好ましい。含有量が1 質量%より少ないと、充填材による補強効果がほとんど得られず、40 質量%を超えると、得られる樹脂加工品が脆くなる傾向にある。

【0050】

また、本発明の難燃性樹脂組成物は、更に強化繊維を含有していてもよい。強化繊維を含有することによって、得られる樹脂成形品の機械的強度が向上するとともに、寸法安定性を向上させることができる。

30

【0051】

強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維が挙げられ、強度、及び樹脂や無機充填材との密着性の点からガラス繊維を用いることが好ましい。これらの強化繊維は、単独でも、2 種以上を併用して用いてもよく、また、シランカップリング剤等の公知の表面処理剤で処理されたものでもよい。

【0052】

また、ガラス繊維としては、表面処理が施され、更に樹脂で被覆されたガラス繊維がより好ましい。これにより、熱可塑性ポリマーとの密着性を更に向上することができる。

【0053】

ガラス繊維の表面処理に用いる表面処理剤としては、公知のシランカップリング剤を用いることができ、具体的には、メトキシ基及びエトキシ基よりなる群から選択される少なくとも1 種のアルコキシ基と、アミノ基、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、エポキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、イソシアネート基よりなる群から選択される少なくとも一種の反応性官能基を有するシランカップリング剤が例示できる。

40

【0054】

また、ガラス繊維に被覆させる樹脂としても特に限定されず、ウレタン樹脂やエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0055】

そして、強化繊維を含有する場合、難燃性樹脂組成物中における強化繊維の含有量は、

50

5 ~ 40 質量%が好ましく、10 ~ 35 質量%がより好ましい。含有量が5 質量%より少ないと、強化繊維による補強効果がほとんど得られず、40 質量%を超えると、樹脂加工品への成形性が困難となる傾向にある。

【0056】

また、本発明の難燃化樹脂組成物において、充填材及び強化繊維をそれぞれ含有する場合、充填材と強化繊維との合計含有量は、65 質量%以下が好ましく、55 質量%以下がより好ましい。充填材と強化繊維との合計含有量が65 質量%を超えると、樹脂成分の割合が減少するため成形性が低下したり、得られる樹脂加工品が脆くなり物性が低下するので好ましくない。

【0057】

また、本発明の難燃化樹脂組成物には、本発明の目的である耐熱性、耐候性、耐衝撃性等の物性を著しく損なわない範囲で、上記以外の常用の各種添加成分、例えば結晶核剤、着色剤、酸化防止剤、離型剤、可塑剤、熱安定剤、滑剤、架橋剤、紫外線防止剤などの添加剤を添加することができる。

【0058】

着色剤としては特に限定されないが、後述する放射線照射によって褪色しないものが好ましく、例えば、無機顔料である、ベンガラ、鉄黒、カーボン、黄鉛等や、フタロシアン等の金属錯体が好ましく用いられる。

【0059】

本発明の難燃化樹脂組成物は、例えば、単軸或いは二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなどの通常の溶融混練加工機を使用して樹脂ペレット化し、射出成形、押出成形、真空成形、インフレーション成形等によって所定の形状に付形して樹脂加工品とすることができる。混練温度は熱可塑性樹脂の種類によって適宜選択可能であり、例えばポリアミド系樹脂の場合には、240 ~ 280 で行うことが好ましい。また、成形条件も樹脂により適宜設定可能であり特に限定されない。なお、この段階では全く架橋は進行していないので、成形時の余分のスプール部は、熱可塑性樹脂としてのリサイクルが可能である。

【0060】

また、本発明の難燃化樹脂組成物において、末端に不飽和基を有する化合物を添加した場合、該化合物を樹脂と架橋反応させるため、所定の形状に付形した後、加熱又は放射線の照射を行うことが好ましい。加熱又は放射線の照射によって、不飽和基が樹脂と反応して架橋反応するので、樹脂の耐熱性などが向上する。

【0061】

末端に不飽和基を有する化合物と樹脂とを反応させる手段として加熱を用いる場合、反応させる温度は、樹脂の成形温度より5 以上高い温度とすることが好ましく、10 以上高い温度とすることがより好ましい。

【0062】

また、末端に不飽和基を有する化合物と樹脂とを反応させる手段として放射線を用いる場合には、電子線、 α 線、 γ 線、X 線、紫外線等が利用できる。なお、本発明における放射線とは広義の放射線を意味し、具体的には、電子線や α 線等の粒子線その他、X 線や紫外線等の電磁波までを含む意味である。

【0063】

上記のうち、電子線又は γ 線の照射が好ましい。電子線照射は公知の電子加速器等が使用でき、加速エネルギーとしては、2 . 5 MeV 以上であることが好ましい。 γ 線照射は、公知のコバルト60 線源等による照射装置を用いることができる。

【0064】

γ 線照射は、公知のコバルト60 線源等による照射装置を用いることができる。 γ 線は電子線に比べて透過性が強いために照射が均一となり好ましいが、照射強度が強いため、過剰の照射を防止するために線量の制御が必要である。

【0065】

10

20

30

40

50

放射線の照射線量は10kGy以上であることが好ましく、10～45kGyがより好ましい。この範囲であれば、架橋によって上記の物性に優れる樹脂加工品が得られる。照射線量が10kGy未満では、架橋による3次元網目構造の形成が不均一となり、未反応の架橋剤がブリードアウトする可能性があるので好ましくない。また、45kGyを超えると、酸化分解生成物による樹脂加工品の内部歪みが残留し、これによって変形や収縮等が発生するので好ましくない。

【0066】

このようにして得られる樹脂加工品は、耐熱性、難燃性に加えて、機械特性、電気特性、寸法安定性、及び成形性に優れる。したがって、高度な耐熱性、難燃性が要求される電気部品又は電子部品、更には自動車部品や光学部品、例えば、電磁開閉器やブレーカーなどの接点支持等のための部材、プリント基板等の基板、集積回路のパッケージ、電気部品のハウジング等として好適に用いることができる。

10

【0067】

電気部品又は電子部品の具体例としては、受電盤、配電盤、電磁開閉器、遮断器、変圧器、電磁接触器、サーキットプロテクタ、リレー、トランス、各種センサ類、各種モーター類、ダイオード、トランジスタ、集積回路等の半導体デバイス等が挙げられる。

また、冷却ファン、バンパー、ブレーキカバー、パネル等の内装品、摺動部品、センサ、モーター等の自動車部品としても好適に用いることができる。

更に、成形品のみならず、上記の成形品や繊維等への難燃性コーティング塗膜としても用いることもできる。

20

【0068】

また、上記の半導体デバイス等の電子部品又は電気部品の封止、被覆、絶縁等として用いれば、優れた耐熱性、難燃性を付与させることができる。すなわち、例えば、上記の樹脂組成物を封止して樹脂を硬化させ、更に上記の加熱又は放射線照射による反応を行うことにより、半導体チップやセラミックコンデンサ等の電子部品や電気素子を封止する難燃性封止剤として用いることができる。封止の方法としては、注入成形、ポッティング、トランスファー成形、射出成形、圧縮成形等による封止が可能である。また、封止対象となる電子部品、電気部品としては特に限定されないが、例えば、液晶、集積回路、トランジスタ、サイリスタ、ダイオード、コンデンサ等が挙げられる。

30

【実施例】

【0069】

以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0070】

(実施例1)

熱可塑性樹脂(C)として66ナイロン(宇部興産社製:2020B)を49.5質量部、強化繊維としてシランカップリング剤で表面処理した繊維長約3mmのガラス繊維(旭ファイバーグラス社製:03.JAF T2Ak25)を25質量部、着色剤としてカーボンブラックを0.2質量部、酸化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社:イルガノックス1010)を0.3質量部、充填材として微粉状合成シリカ(富士シリシア社製:サイシリア530)を8質量部、式(I)のホスフィン酸塩(a)(商品名:Exolit OP1230 クラリアント社製)を12質量部、有機リン系難燃剤(b)として上記式(II-3)の化合物を3質量部、グリシジル基を構造中に含むイソシアヌレート化合物(B)(商品名:DA-MGIC 四国化成製)を2質量部配合して難燃性樹脂組成物を得た。この難燃性樹脂組成物を、サイドフロー型2軸押出機(日本製鋼社製)にて270 で混練して樹脂ペレットを得て115、4時間乾燥した後、上記樹脂ペレットを射出成形機(FANUC社製:α50C)を用いて樹脂温度265、金型温度80の条件で成形して樹脂加工品を得た。

40

【0071】

(実施例2)

50

熱可塑性樹脂（Ｃ）として６６ナイロン（宇部興産社製：２０２０Ｂ）を５１．５質量部、強化繊維としてシランカップリング剤で表面処理した繊維長約３ｍｍのガラス繊維（旭ファイバーグラス社製：０３．ＪＡＦＴ２Ａｋ２５）を２５質量部、着色剤としてカーボンブラックを０．２質量部、酸化防止剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社：イルガノックス１０１０）を０．３質量部、充填材として微粉状合成シリカ（富士シリシア社製：サイシリア５３０）を８質量部、式（１）のホスフィン酸塩（ａ）（商品名：Ｅｘｏｌｉｔ ＯＰ１２３０ クラリアント社製）を１０質量部、有機リン系難燃剤（ｂ）として上記式（Ⅱ－３）の化合物を３質量部、グリシジル基を構造中に含むイソシアヌレート化合物（Ｂ）（商品名：ＤＡ－ＭＧＩＣ 四国化成製）を２質量部配合して難燃性樹脂組成物を得た。この難燃性樹脂組成物を、サイドフロー型２軸押出機（日本製鋼社製）にて２７０ で混練して樹脂ペレットを得て１１５、４時間乾燥した後、上記樹脂ペレットを射出成形機（ＦＡＮＵＣ社製：α５０Ｃ）を用いて樹脂温度２６５、金型温度８０の条件で成形して樹脂加工品を得た。

10

20

30

40

50

【００７２】

（比較例１）

実施例１において、グリシジル基を構造中に含むイソシアヌレート化合物（Ｂ）の代わりに、グリシジル基を含まないイソシアヌレート化合物であるＴＡＩＣ（東京化成製）を２質量部配合した以外は実施例１と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。この難燃性樹脂組成物をサイドフロー型２軸押出機（日本製鋼社製）にて２８０ で混練して樹脂ペレットを得て１１５、４時間乾燥した後、上記樹脂ペレットを射出成形機（ＦＡＮＵＣ社製：α５０Ｃ）を用いて樹脂温度２７０、金型温度８０の条件で成形して樹脂加工品を得た。

【００７３】

（比較例２）

実施例２において、グリシジル基を構造中に含むイソシアヌレート化合物（Ｂ）の代わりに、グリシジル基を含まないイソシアヌレート化合物であるＴＡＩＣ（東京化成製）を２質量部配合した以外は実施例１と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。この難燃性樹脂組成物をサイドフロー型２軸押出機（日本製鋼社製）にて２８０ で混練して樹脂ペレットを得て１１５、４時間乾燥した後、上記樹脂ペレットを射出成形機（ＦＡＮＵＣ社製：α５０Ｃ）を用いて樹脂温度２７０、金型温度８０の条件で成形して樹脂加工品を得た。

【００７４】

<試験例>

実施例１～２、比較例１～２の樹脂加工品について、難燃性試験であるＵＬ－９４に準拠した試験片（長さ５インチ、幅１／２インチ、厚さ３．２ｍｍ）と、ＩＥＣ６０６９５－２法（ＧＷＦＩ）に準拠したグローワイヤ試験片（６０ｍｍ角、厚さ３．２ｍｍ）と、アイゾット衝撃試験片（長さ８０ｍｍ、幅４ｍｍ、厚さ１０ｍｍ）を作製し、ＵＬ９４試験、グローワイヤ試験（ＩＥＣ準拠）、アイゾット衝撃試験（ＪＩＳ準拠）、高温高湿（４５ ９０％１００時間）環境下で保存試験を行った。その結果をまとめて表１に示す。

【００７５】

なお、ＵＬ９４試験は、試験片を垂直に取り付け、ブンゼンバーナーで１０秒間接炎後の燃焼時間を記録した。更に、消火後２回目の１０秒間接炎し再び接炎後の燃焼時間を記録し、燃焼時間の合計と２回目消火後の赤熱燃焼（グローイング）時間と綿を発火させる滴下物の有無で判定した。これを５本の試験片で実施した。また、グローワイヤ試験は、グローワイヤとして先端が割けないように曲げた直径４ｍｍのニクロム線（成分：ニッケル８０％、クロム２０％）、温度測定用熱電対として直径０．５ｍｍのタイプＫ（クロメル－アルメル）を用い、熱電対圧着荷重１．０±０．２Ｎ、温度８５０で行った。なお、３０秒接触後の燃焼時間が３０秒以内のこと、サンプルの下ティッシュペーパーが発火しないことをもって燃焼性（ＧＷＦＩ）の判定基準とした。また、アイゾット衝撃試験は、ＪＩＳ Ｋ ７１１０に準拠し、ノッチ深さは２ｍｍとし、それぞれ５本の試験片を試

験し試験結果はその平均値とした。また、成型外観は目視で判定した。

【 0 0 7 6 】

【 表 1 】

	難燃性試験(UL-94)						グローファイヤ試験	アイゾット衝撃試験 (kJ/m ²)	外観
	判定	合計 燃焼時間 (秒)	最小 燃焼時間 (秒)	最大 燃焼時間 (秒)	クランプに達する火種	落下物による 脱脂綿着火			
実施例 1	V-0	30	1	4	無	無	合格	5.73	光沢有
実施例 2	V-0	48	0	8	無	無	合格	6.16	光沢有
比較例 1	V-0	48	0	10	無	無	合格	5.10	光沢少ない
比較例 2	V-1	87	7	19	無	無	合格	5.34	光沢少ない

【 0 0 7 7 】

表 1 の結果より、実施例 1、2 の樹脂加工品においては、難燃性はいずれも V - 0 と優れ、グローファイヤ試験においてもすべて合格した。

【 0 0 7 8 】

一方、グリシジル基を構造中に含むイソシアヌレート化合物 (B) を添加していない比較例 1、2 の樹脂加工品は、難燃性が V - 0 , V - 1 であるものの、燃焼時間のばらつきが大きかった。また、アイゾット衝撃値も低下していた。更には、成型品の外観についても、光沢が減少していた。また、比較例 1、2 の難燃性樹脂組成物は、混練加工が悪く、実施例 1、2 の難燃性樹脂組成物に比べ、成型時の樹脂温度が 5 ~ 1 0 高かった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 9 】

本発明は、電気部品や電子部品等の樹脂成形品に好適に利用できる。