

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6399901号
(P6399901)

(45) 発行日 平成30年10月3日 (2018. 10. 3)

(24) 登録日 平成30年9月14日 (2018. 9. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 67/02 (2006. 01)

C O 8 L 67/02

C O 8 K 5/523 (2006. 01)

C O 8 K 5/523

G O 3 G 15/00 (2006. 01)

G O 3 G 15/00

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2014-227258 (P2014-227258)
 (22) 出願日 平成26年11月7日 (2014. 11. 7)
 (65) 公開番号 特開2015-127393 (P2015-127393A)
 (43) 公開日 平成27年7月9日 (2015. 7. 9)
 審査請求日 平成29年10月16日 (2017. 10. 16)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-244242 (P2013-244242)
 (32) 優先日 平成25年11月26日 (2013. 11. 26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 松田 勝宏
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 三浦 俊成
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃組成物

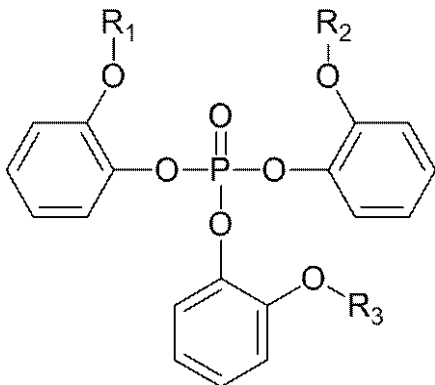
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で示される難燃化合物と、ポリアルキレンフランジカルボキシレート
 とを有する難燃組成物であって、

前記難燃化合物の含有量が、前記難燃化合物の重量とポリアルキレンフランジカルボキ
 シレートとの合計を 1 0 0 重量 % とした場合、7 重量 % 以上 1 5 重量 % 以下であることを
 特徴とする難燃組成物。

【化 1】



10

(1)

20

一般式(1)において、 R_1 乃至 R_3 は、アルキル基である。 R_1 乃至 R_3 はそれぞれ同じでも異なってもよい。

【請求項2】

前記 R_1 乃至 R_3 は、炭素原子数1以上8以下のアルキル基である請求項1に記載の難燃組成物。

【請求項3】

前記 R_1 乃至 R_3 は、炭素原子数1以上4以下のアルキル基である請求項1または2に記載の難燃組成物。

【請求項4】

前記 R_1 乃至 R_3 は、いずれもメチル基である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の難燃組成物。

【請求項5】

前記ポリアルキレンフランジカルボキシレートは、ポリエチレンフランジカルボキシレートである請求項1乃至4のいずれか一項に記載の難燃組成物。

【請求項6】

前記ポリアルキレンフランジカルボキシレートの重合度が185以上600以下である請求項1乃至5のいずれか一項に記載の難燃組成物。

【請求項7】

請求項1乃至6のいずれか一項に記載の難燃組成物を有することを特徴とする成形体。

【請求項8】

UL94規格におけるV試験が、V-2以上である請求項7に記載の成形体。

【請求項9】

UL94規格におけるV試験が、V-0である請求項8に記載の成形体。

【請求項10】

光源と、感光体とを有する電子写真方式の画像形成装置であって、

前記感光体を収容する筐体を有し、

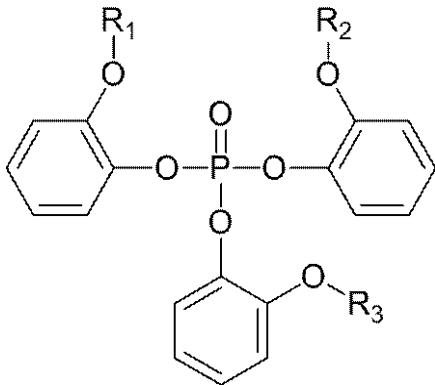
前記筐体が請求項7乃至9のいずれか一項に記載の成形体であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項11】

下記一般式(1)で示される難燃化合物と、ポリアルキレンフランジカルボキシレートとを有する難燃組成物の製造方法であって、

前記難燃化合物は、前記難燃化合物の重量と前記ポリアルキレンフランジカルボキシレートの重量との合計を100重量%とした場合、7重量%以上15重量%以下となるように添加することを特徴とする難燃組成物の製造方法。

【化2】



(1)

一般式(1)において、 R_1 乃至 R_3 は、アルキル基である。 R_1 乃至 R_3 はそれぞれ同じでも異なってもよい。

【請求項12】

請求項 1 1 に記載の難燃組成物の製造方法により得られた難燃組成物を用意し、前記難燃組成物を成形する成形工程を有することを特徴とする成形体の製造方法。

【請求項 1 3】

前記成形工程は、押出成形または射出成形である請求項 1 2 に記載の成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルから成る難燃組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、電子部品に使用される樹脂は、その用途や使用部位に応じて、難燃剤により難燃性を付与されている。難燃剤としては、臭素系難燃剤、リン系難燃剤、無機系難燃剤、シリコーン系難燃剤などが知られている。複写機に多く使用されているスチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルから成る樹脂には、リン系難燃剤が混練されており、用途に応じて樹脂材料の難燃性に関する U L 9 4 規格における V - 2 から V - 0 の難燃性が付与されている。

【0003】

一方、石油資源の使用量の削減の観点から、植物から得られるバイオマス由来樹脂が注目されており、とうもろこし等のでんぷんを原料にしたポリ乳酸が知られている。バイオマス由来樹脂に関しては、石油由来樹脂とのアロイや添加剤により、強度や難燃性を向上して複写機などの筐体に実用化されている。

20

【0004】

しかしながら、難燃剤に関しては、依然として石油由来の資源を使用しており、植物などの再生可能資源を利用した難燃剤の開発が上述の観点から求められている。

【0005】

樹脂を難燃化させる難燃剤の中で、植物から得られるものは、特許文献 1 にはタンニンが記載され、特許文献 2 には酒石酸水素カリウムが記載され、特許文献 3 にはフィチン酸が記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 7 7 2 1 5 号 公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 3 4 8 5 7 5 号 公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 9 - 1 7 4 7 号 公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

植物から得られる難燃化合物としては、タンニン、酒石酸水素カリウム、フィチン酸等が知られている。しかしながら、これらをスチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルに添加した場合、高い難燃性を有する組成物が得られない。

40

【0008】

これは、タンニン、酒石酸水素カリウム、フィチン酸が、親水性であるため、樹脂との相溶性が低いことに起因すると考えられる。

【0009】

そこで、本発明は、植物から合成され、樹脂との相溶性が高い難燃化合物を有し、従来の難燃化合物を有する組成物よりも高い難燃性を有する難燃組成物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】

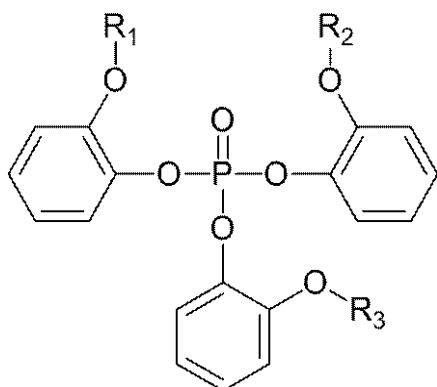
50

【 0 0 1 0 】

本発明は、下記一般式（１）で示される難燃化合物と、ポリアルキレンフランジカルボキシレートと、を有する難燃組成物であって、前記難燃化合物の含有量が、前記難燃化合物と前記ポリアルキレンフランジカルボキシレートとの合計の重量を１００重量％とした場合、７重量％以上１５重量％以下であることを特徴とする難燃組成物を提供する。

【 0 0 1 1 】

【化１】



10

(1)

【 0 0 1 2 】

一般式（１）において、 R_1 乃至 R_3 は、アルキル基である。 R_1 乃至 R_3 はそれぞれ同じでも異なってもよい。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、従来の難燃化合物を有する組成物よりも高い難燃性を有する難燃組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図１】（ａ）本実施形態に係る画像形成装置の一例の外観図である。（ｂ）本実施形態に係る画像形成装置の一例の概略図である。

30

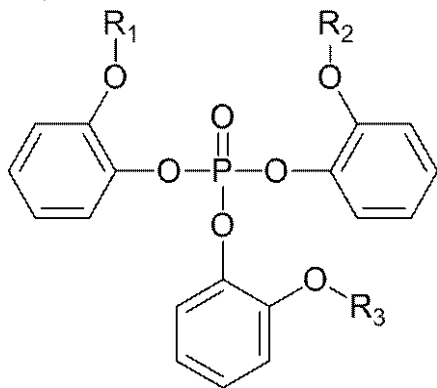
【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

本発明に係る難燃組成物が有する難燃化合物は、下記一般式（１）で示される化合物である。本実施形態においては、一般式（１）で示される難燃化合物を難燃剤と呼ぶこともある。

【 0 0 1 6 】

【化２】



40

(1)

【 0 0 1 7 】

50

一般式(1)において、 R_1 乃至 R_3 は、アルキル基である。 R_1 乃至 R_3 はそれぞれ同じでも異なってもよい。アルキル基は、その炭素原子数は、特に限定されないが、炭素原子数1以上8以下であることが好ましく、炭素原子数1以上4以下であることがさらに好ましい。さらに R_1 乃至 R_3 はいずれもメチル基であることが特に好ましい。

【0018】

本発明に係る難燃化合物は、高い難燃性を有するとともに、構造内にヒドロキシル基を有さず、アルキル基を有するため、親油性である。そのため、スチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルを有する樹脂に相溶しやすい。その結果、当該樹脂に添加した場合でも高い難燃性を発現することができる。

【0019】

これに対して、タンニンは構造中に親水性であるヒドロキシル基を有するため親水性であるため、樹脂への溶解性が低い。また、酒石酸水素カリウムおよびフィチン酸は、塩の状態で用いられるため、樹脂への溶解性が低い。その結果、樹脂に添加しても、難燃性が高い組成物を得ることができない。

【0020】

本発明に係る難燃化合物は、スチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルを有する樹脂に添加した場合、高い難燃性を発現することができる。

【0021】

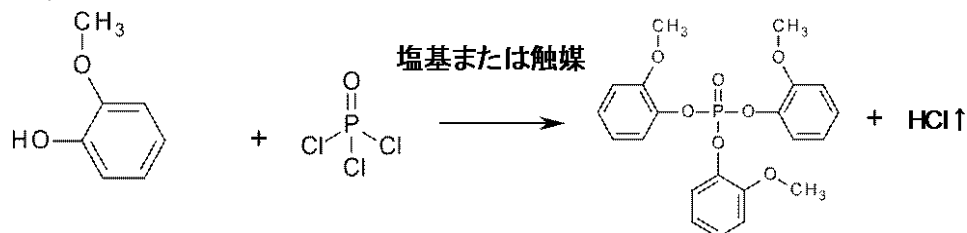
本発明に係る難燃化合物は、例えば以下に示す方法によって製造することができる。

【0022】

本発明に係る難燃化合物は、下記反応式(2)に示すように植物から得られるグアヤコールとオキシ塩化リンを塩基または触媒でエステル化することにより得られるものである。エステル化の方法は公知の方法を用いることができる。なお、反応式(2)の右辺は、本発明に係る難燃化合物と、 HCl が得られることを意味している。

【0023】

【化3】



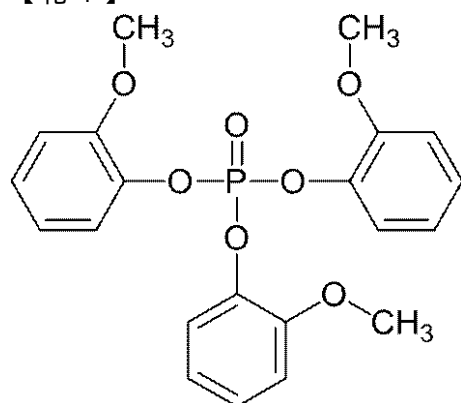
(2)

【0024】

上記では例として下記構造式(1)で示される化合物を製造する方法を記載した。置換基や出発物質を適宜選択することで、本発明に係る難燃剤を製造することができる。

【0025】

【化4】



10

20

30

40

50

構造式 (1)

【 0 0 2 6 】

また、式 (2) におけるエステル化を進行させるために、塩基または触媒を共存させることができる。塩基は、副生する塩化水素をトラップし、共存させた塩基の塩酸塩を形成する。そのため、エステル化の平衡を反応生成物側に傾けることができ、反応速度を速め、収率を向上させる効果がある。

【 0 0 2 7 】

このような塩基としては、トリエチルアミンやピリジンなどの第三級アミンやアルカリ金属水酸化物がリン酸エステルの収率が高いので、好ましい。第一級アミンや第二級アミンを用いた場合は、リン酸エステル以外に、リン酸アミドが生成するため、リン酸エステルの収率が低い。反応効率を向上させる別の手段としては、塩化マグネシウム等のルイス酸を共存させ、加熱することで反応を進行させることがあげられる。

【 0 0 2 8 】

上記反応で得られた反応混合物は、公知の単離方法により精製することができ、精製する場合は未反応物や触媒等の残存量が少量となるので好ましい。具体的には未反応物や触媒等の残存量が 1 重量 % 以下となることが特に好ましい。未反応物や触媒等の残存量が多い場合は、難燃性の低下や樹脂の混練の際に、樹脂を劣化させるため、物性を低下させる原因となりうる。単離方法としては、ろ過や洗浄、乾燥等が用いられる。

【 0 0 2 9 】

本発明に係る構造式 (1) で示される難燃剤の示差走査熱量分析装置 (D S C) により測定した融点は 9 9 であり、熱重量測定装置 (T G A) で測定した 5 % 重量減少温度は 2 4 9 である。この値は、スチレンを有する重合体または芳香族ポリエステル等の樹脂の混練に十分耐えうる熱特性を有することを示している。

【 0 0 3 0 】

本発明に係る難燃化合物に用いられるグアヤコールは、石油資源の使用量の削減の観点から植物から得られたものが好ましい。植物から得られるグアヤコールは、ブナやユソウボク等から木炭を製造する際に生成する木酢液を蒸留する等、公知の方法で得ることができる。グアヤコールを植物から得る場合は、一般式 (1) における R_1 乃至 R_3 はいずれもメチル基であることが好ましい。もちろん、グアヤコールは化学合成により得られるものを用いることもできる。

【 0 0 3 1 】

本実施形態における難燃化合物の合成例に一例として、エステル化のためにグアヤコールと反応させる化合物をりんの塩化物を挙げたが、グアヤコールを用いた難燃化合物は、環状ホスホニトリルジクロライド等のリン - 窒素化合物の塩化物やトリクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン等の窒素化合物の塩化物とグアヤコールとを反応させても得ることができる。

【 0 0 3 2 】

上記の中でもリン - 窒素化合物の塩化物やりんの塩化物が好ましく、りんの塩化物が特に好ましい。これらの反応はグアヤコールとりんの塩化物であるオキシ塩化リンとの反応と同様に行うことができる。

【 0 0 3 3 】

環状ホスホニトリルジクロライドとグアヤコールの反応物は環状ホスホニトリルリン酸エステルである。

【 0 0 3 4 】

また、トリクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとグアヤコールの反応物はトリス (メトキシフェノキシ) - 1 , 3 , 5 - トリアジンである。

【 0 0 3 5 】

以下に本発明の難燃組成物について説明する。

【 0 0 3 6 】

本発明の難燃組成物が有する難燃化合物の重量は、難燃化合物の重量とスチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルの重量との合計を 100 重量%とした場合に、7 重量%以上 15 重量%以下が好ましい。7 重量%未満の場合、難燃効果が低くなり、15 重量%を超える量となる場合、強度が弱くなるからである。

【0037】

本発明に係る難燃組成物が有するスチレンを有する重合体は、単量体としてスチレンを有する化合物やスチレン誘導体を単量体として有する化合物である。また、これら化合物は、フェニルエチレンを構造内に有するということもできる。

【0038】

具体的には、アクリロニトリルとブタジエンとスチレンを重合したポリマーである ABS が挙げられる。ABS は、アクリロニトリル、ブタジエン、スチレンを構造単位として有するポリマーである。構造単位として有するとは、モノマーとして当該化合物を有することを意味する。

【0039】

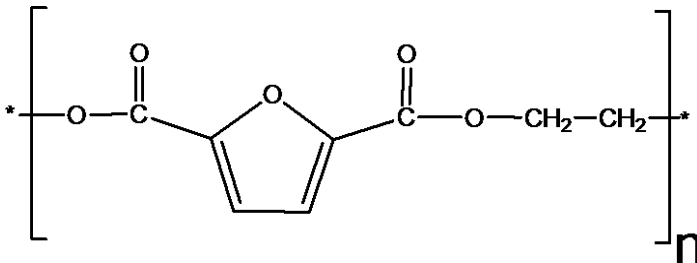
スチレンを有する重合体は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、コアシェル型ポリマーであってもよい。

【0040】

本発明に係る難燃組成物が有する芳香族ポリエステルは、ポリアルキレンフランジカルボキシレートが好ましく、特に下記構造式(2)で示されるポリエチレンフランジカルボキシレートが好ましい。

【0041】

【化5】



構造式(2)

【0042】

ここで、n は整数であり、185 以上 600 以下が好ましい。n が 185 以上の場合、難燃組成物の強度が高いため好ましい。600 以下の場合、成形が容易であるため、好ましい。この重合度の範囲は、ポリアルキレンフランジカルボキシレートにおいても同様に好ましい範囲である。なお、構造式(2)において、* は繰り返し単位同士の結合位置を表わす。ポリマーの末端は、水素原子や、水酸基である。

【0043】

本発明の難燃組成物が有するスチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルの重量は、難燃化合物の重量とスチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルの重量との合計を 100 重量%とした場合に、85 重量%以上 93 重量%以下が好ましい。

【0044】

85 重量%未満の場合、難燃組成物の強度が弱くなり、93 重量%を超える場合、難燃組成物の難燃性を達成することができない。具体的には、UL94 規格における燃焼試験において、燃焼時間が長くなり、複写機の部材に使用する際にスチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルの各々に対して求められる UL94 規格での難燃性を満たすことができない。

【0045】

ここで、複写機の部材に使用する際にスチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルの各々に対して求められる UL94 規格での難燃性とはスチレンを有する重合体に対し

10

20

30

40

50

てはV - 2であり、芳香族ポリエステルにおいてはV - 0である。

【0046】

本発明に係る難燃化合物を特定量有することで、ABS等のスチレンを有する重合体においては、V - 2を達成することができる。また、PAF等の芳香族ポリエステルにおいては、V - 0を達成することができる。

【0047】

本発明に係る難燃組成物は、フッ素を有する化合物をさらに有してよい。フッ素を有する化合物は、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を有する化合物が挙げられる。

【0048】

本実施形態の難燃組成物が有するフッ素を有する化合物の含有量は、当該組成物全体の重量を100重量%とした場合、0.1重量%以上1重量%以下が好ましい。

【0049】

0.1重量%以上1重量%以下の場合、燃焼試験片への接炎時に試験片から樹脂が熔融ドリップしにくいので好ましい。

【0050】

また、環境への影響を考慮すると、本実施形態の難燃組成物全体を100重量%として、組成物中に含有されるフッ素が、0.5重量%以下が好ましい。

【0051】

例えば、フッ素を有する化合物の50重量%がフッ素である場合、難燃組成物全体を100重量%として、このフッ素を有する化合物は1重量%以下の添加量とすることが好ましい。

【0052】

本発明に係る難燃組成物の製造方法において、難燃化合物の添加量は、難燃化合物の重量とスチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルの重量との合計を100重量%とした場合、7重量%以上15重量%以下となるような添加量である。

【0053】

すなわち、スチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルの添加量は、難燃化合物の重量とスチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルの重量との合計を100重量%とした場合、85重量%以上93重量%以下となるような添加量である。

【0054】

本実施形態に係る難燃組成物の重量比は、仕込み量の比が組成物の組成比となっているとみなすこともできる。また、NMRやIRを測定することで、組成物の組成比を測定することもできる。

【0055】

本発明の難燃組成物には、その特性を大きく損なわない限り、さらに顔料、熱安定化剤、酸化防止剤、無機充填剤、植物繊維、耐候剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤等を添加することができる。

【0056】

本発明の難燃組成物を有する成形体は、所望の形状に成形することができる。成形方法は特に限定されないが、例としては、押出成形、射出成形等を使用することができる。

【0057】

本実施形態に係る難燃組成物が有するスチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルは、回収された樹脂であってもよい。回収された樹脂を用いる場合は、難燃組成物は再生樹脂と呼ぶことができる。再生樹脂を製造する場合には、用意した樹脂に本発明に係る難燃化合物を添加すればよい。

【0058】

回収された樹脂とは、画像形成装置の筐体に用いられていた樹脂、カメラ部品に用いられていた樹脂、パソコン筐体または内部部品、テレビ筐体または内部部品、ウォータボトルに用いられていた樹脂が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

本実施形態に係る成形体は、用意された、本発明に係る難燃化合物を有する組成物を成形することで得ることができる。成形には、押出成形や射出成形等の公知の技術を用いることができる。

【 0 0 6 0 】

本実施形態の成形体は、複写機、レーザービームプリンター（ＬＢＰ）、インクジェットプリンター等の画像形成装置の筐体または内部部品、複写機及びレーザービームプリンターのトナーカートリッジ部品、ファクシミリの筐体または内部部品、カメラ部品、パソコンの筐体または内部部品、テレビの筐体または内部部品などに用いることができる。

【 0 0 6 1 】

本実施形態に係る画像形成装置は、光源と、感光体とを有する電子写真方式の画像形成装置であって、感光体を収容する筐体を有し、この筐体に本発明に係る難燃組成物を有する。

【 0 0 6 2 】

本実施形態に係る成形体は、複写機、レーザービームプリンター、インクジェットプリンター等の画像形成装置において、難燃性が求められる部品に用いることができる。具体的には、感光体を収容する筐体、定着器まわりの部材や電源まわりの部材等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

また、意匠性に影響を与えない場合は、筐体として用いることもできる。筐体は、外装材ということもできる。

【 0 0 6 4 】

本実施形態に係る画像形成装置は、例えば図１に記載するものが挙げられる。図１（ａ）は、画像形成装置の一例の外観図である。筐体は、図１（ａ）に記載されている。図１（ｂ）は、画像形成装置の一例の内部を示す概略図である。内部部品は、図１（ｂ）に記載されている。

【実施例】

【 0 0 6 5 】

以下に本発明の実施例を記述する。本発明の技術的範囲はこれらに限定されるものではない。なお、測定、評価は以下の方法、装置を用いて行なった。

【 0 0 6 6 】

（１）難燃性

試験方法：ＵＬ 9 4 規格準拠 Ｖ 試験（２０ ｍｍ 垂直燃焼試験）

サンプル形状：難燃試験用試験片（１２５ ｍｍ × １２．５ ｍｍ × ｔ １．５ ｍｍ）

（２）融点（Ｔｍ）測定およびガラス転移温度（Ｔｇ）測定

装置名：ティー・エイ・インスツルメント製示差走査熱量分析装置

パン：アルミパン

試料重量：３ ｍ ｇ

昇温開始温度：３ ０

昇温速度：１ ０ / ｍ i n

雰囲気：窒素

（３）熱分解温度（Ｔｄ）測定

装置名：ティー・エイ・インスツルメント製熱重量測定装置

パン：プラチナパン

試料重量：３ ｍ ｇ

昇温開始温度：３ ０

測定モード：ダイナミックレート法 * 1

雰囲気：窒素

* 1 ダイナミックレート法とは、重量変化の度合いに従ってヒーティング速度をコントロールして、分解能が向上する測定モードである。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

(製造例 1) 難燃化合物の合成

3 L のセパラブルフラスコに MgSO_4 で脱水処理済みのグアヤコール (470 . 8 g 、 3 . 72 mol) とオキシ塩化リン (190 . 0 g 、 1 . 23 mol) を測りとり、窒素雰囲気下で、メカニカルスターターにより撹拌した。そこに、THF (水分量 20 ppm 以下) を 1 . 5 L 添加した。さらに、滴下ロートからトリエチルアミン (486 . 6 g 、 4 . 78 mol) を 1 . 5 h かけて添加した。

【 0 0 6 8 】

内温 60 で、18 h 反応を行った。得られた反応混合物を NaOH 水溶液で中和してから、トリエチルアミンの塩酸塩をろ過により除去し、淡黄色のろ液を得た。このろ液をエバポレーターにより濃縮して、得られた反応混合物を 5 L の水に展開したところ、白色の結晶物が得られた。5 L の水中で 12 h かけてメカニカルスターラーにより撹拌して洗浄することを 2 回行ったあと、ろ過し、48 h の真空乾燥を 70 で行い、難燃化合物を収率 93 % で得た。

【 0 0 6 9 】

こうして得られた難燃化合物の示差走査熱量分析装置 (DSC) により測定した融点 (T_m) は 99 で、熱重量測定装置 (TGA) で測定した 5 % 重量減少温度 (T_d) は 249 であった。これらのことからスチレンを有する重合体または芳香族ポリエステルの混練が行われる温度に十分耐えうる熱特性を有することが明らかとなった。

【 0 0 7 0 】

また、 ^1H -NMR により構造を同定したところ、グアヤコールのヒドロキシル基のプロトンのピークが消失していた。

$\delta = 7.40 \text{ ppm}$ 、 7.42 ppm 、 $\delta = 7.11 \text{ ppm}$ 、 7.13 ppm 、 $\delta = 6.87 \text{ ppm}$ 、 6.87 、 6.89 、 6.92 、 6.94 のグアヤコールのベンゼン環が有するプロトンのピークを確認した。これらプロトンの積分値を (a) とする。

$\delta = 3.76 \text{ ppm}$ 、 3.79 ppm のグアヤコールのメトキシ基のプロトンのピークを確認した。これらプロトンの積分値を (b) とする。そして、(a) : (b) = 4 : 3 であることから、この生成物が構造式 (1) であることが確認された。

【 0 0 7 1 】

(製造例 2) ポリエチレン - 2 , 5 - フランジカルボキシレート (PEF) の合成

窒素導入管、分留管 - 冷却管、温度計、ステンレス鋼製撹拌羽を取り付けた 1 L の四つ口フラスコを用意した。この四つ口フラスコに、2 , 5 - フランジカルボン酸 (2300 g) とエチレングリコール (2758 g モル比 = 1 : 3)、すず触媒 (0 . 05 wt %)、トルエンで溶解したチタン触媒 (0 . 05 wt %) を測りとった。

【 0 0 7 2 】

四つ口フラスコ内にて窒素を導入しながら撹拌を開始するとともに、150 の油浴に浸漬しこれら内容物を昇温させた。内温が 150 に達したあたりから縮合反応にともなう副生水の流出が始まり、約 4 時間かけて 230 まで昇温させた。

【 0 0 7 3 】

分留管をト字管に換え、減圧を開始した。約 3 時間かけてフルバキューム (266 Pa) とし、以後、減圧下 (266 Pa)、230 で約 14 時間反応を続けた。得られたポリエチレン - 2 , 5 - フランジカルボキシレートは、2375 g であった。その数平均分子量 (ポリメチルメタクリレート換算) は 7 万であり、 T_m は 200 、 T_g は 85 、結晶化温度 156 、10 % 減量熱分解温度は 360 であった。

【 0 0 7 4 】

(実施例 1 乃至 10 、比較例 1 乃至 8)

実施例および比較例で使用した ABS は、ペレットの状態ですべて 80 、6 時間以上の条件において熱風乾燥させた。また、実施例および比較例で使用した PEF は、ペレットの状態ですべて 120 、8 時間以上の条件において熱風乾燥させた。

【 0 0 7 5 】

表 1 および表 2 に示した材料を、表 1 および表 2 に示した質量比になるよう量りとり、混合した。その後、二軸押出機（ラボプラストミル、商品名、東洋精機製作所製）にて、熔融混練を行った。

【 0 0 7 6 】

実施例 1 乃至 3、比較例 1 乃至 4 は 2 0 5 ~ 2 1 0 のシリンダー温度で混練した。また、実施例 4 乃至 7、比較例 6 乃至 9 は 2 2 0 ~ 2 2 5 のシリンダー温度で混練した。

【 0 0 7 7 】

比較例 8 は、混練後の樹脂のストランドが脆く、ペレット化できなかった。これは、P E F とフィチンの相溶性が悪いためであると考えられ、P E F にフィチンを混合し、難燃組成物を得ることができないことが分かった。

【 0 0 7 8 】

比較例 8 では、燃焼試験片が作製できなかったため、難燃試験を行っていない。

【 0 0 7 9 】

得られたペレットを 8 0 、6 時間以上の条件において、熱風乾燥させた後、射出成形機（S E 1 8 D U、商品名、住友重機械工業製）を用い、難燃試験用試験片（1 2 5 m m × 1 2 . 5 m m × t 1 . 5 m m）を成形した。この時の成形温度は、実施例 1 乃至 3、比較例 1 乃至 4 はシリンダー温度 2 1 0 ~ 2 3 5 、金型温度 4 0 にて、実施例 4 乃至 7、比較例 6 , 7 , 9 はシリンダー温度 2 0 0 ~ 2 2 0 、金型温度 6 0 に設定した。

【 0 0 8 0 】

比較例 5 および比較例 1 0 は、混練を行わず、射出成形機（S E 1 8 D U、商品名、住友重機械工業製）を用いて試験片を製造した。比較例 5 はシリンダー温度 2 1 0 ~ 2 3 5 、金型温度 4 0 の条件で難燃試験用試験片を作製した。比較例 1 0 はシリンダー温度 2 3 0 ~ 2 4 5 、金型温度 6 0 の条件で難燃試験用試験片（1 2 5 m m × 1 2 . 5 m m × t 1 . 5 m m）を成形した。

【 0 0 8 1 】

表 1 および表 2 に示される各材料は以下のものを使用した。

- ・ A B S : G P 3 5 (グレード名)、S t y r o l u t i o n G m b H 製
- ・ P E F : 製造例 2 に記載のもの
- ・ グアヤコールリン酸エステル (A 成分) : 製造例 1 に記載のもの
- ・ タンニン酸 : キシダ化学製
- ・ ラウリン酸ナトリウム : キシダ化学製
- ・ ショ糖 : キシダ化学製
- ・ 酒石酸水素カリウム : キシダ化学製
- ・ フィチン : 「フィチン (抽出物)」 築野ライスファインケミカルズ社製

【 0 0 8 2 】

実施例 1 乃至 7 の配合比と難燃性 (V 試験) の測定結果を表 1 に示した。比較例 1 乃至 1 0 の配合比及び、難燃性 (V 試験) の測定結果を表 2 に示した。表 3 に U L 9 4 規格の V 試験 (2 0 m m 垂直燃焼試験) の判定基準を示した。

【 0 0 8 3 】

10

20

30

40

【表 1】

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
ABS	90	88	85				
PEF				93	90	88	85
グアヤコールリン酸 エステル(GPEs)	10	12	15	7	10	12	15
UL94クラス	V-2	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0

【 0 0 8 4 】

【表 2】

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
ABS	99.45	90	90	95	100					
PEF						99.45	90	90	95	100
グアヤコールリン酸 エステル(GPEs)				5					5	
タンニン	0.15					0.15				
糖	0.30					0.30				
タウリン酸ナトリウム	0.10					0.10				
酒石酸水素カリウム		10					10			
フィチン			10					10		
UL94クラス	NG	NG	NG	NG	NG	V-2	NG	樹脂組成物が脆いため成形できず、無評価	V-2	NG

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

【表 3】
表3

	V-0	V-1	V-2
各サンプルの1回目または2回目の 離炎後の燃焼時間	10秒以下	30秒以下	30秒以下
10回の離炎後の燃焼時間の合計	50秒以下	250秒以下	250秒以下
2回目の離炎後の燃焼時間と火種 時間の合計	30秒以下	60秒以下	60秒以下
落下物による脱脂綿の着火	なし	なし	あり

10

【0086】

表1の実施例1乃至実施例3では、UL94規格でV-2相当の難燃性を得ることができ、複写機の部材に使用する際にスチレンを有する重合体に対して求められるUL94規格でV-2の難燃性を満たすことができる。

【0087】

表1の実施例4乃至実施例7では、UL94規格でV-0相当の難燃性を得ることができ、複写機の部材に使用する際に芳香族ポリエステルに対して求められるUL94規格でV-0の難燃性を満たすことができる。

20

【0088】

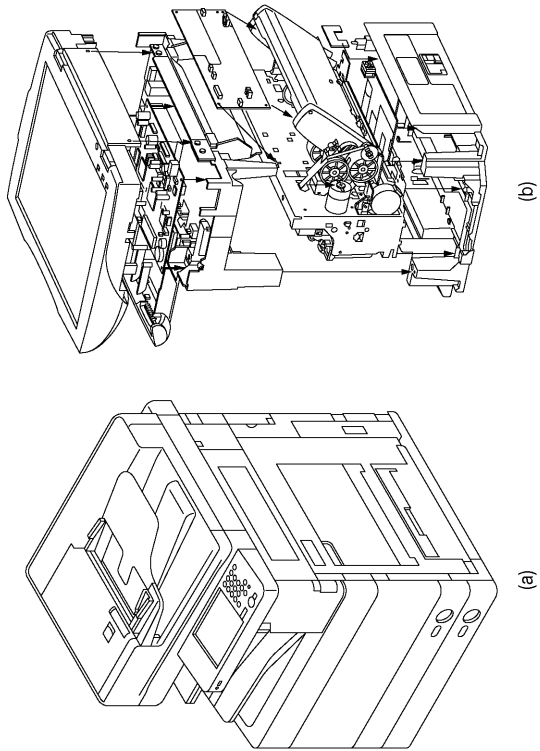
すなわち、本発明に係る難燃組成物は、従来の難燃化合物を有する組成物よりも難燃性が高く、複写機の筐体等の成形体に好ましく用いることができる。

【0089】

一方、表2の比較例1乃至5ではV試験に適合せず、複写機の部材に使用する際にスチレンを有する重合体に対して求められるUL94規格でV-2の難燃性を満たすことはできなかった。また、表2の比較例6乃至10では、複写機の部材に使用する際に芳香族ポリエステルに対して求められるUL94規格でV-0の難燃性を満たすことはできなかった。

30

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 小室 武士
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

審査官 長岡 真

(56)参考文献 特開2009-062465(JP,A)
特開2007-146153(JP,A)
国際公開第2011/122464(WO,A1)
特開2007-224168(JP,A)
特開平03-166258(JP,A)
国際公開第2014/185066(WO,A1)
国際公開第2014/171122(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 67/00-67/08
C08K 5/00-5/59
G03G 15/00
CAplus/REGISTRY(STN)