



(21)申請案號：108135681

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 02 日

(51)Int. Cl. : C09K21/14 (2006.01)

C08L85/02 (2006.01)

(30)優先權：2018/10/11 日本

2018-192779

(71)申請人：日商艾迪科股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：行武秀明 YUKUTAKE, HIDEAKI (JP)；片桐龍 KATAGIRI, RYU (JP)；井上智之 INOUE, TOMOYUKI (JP)；佐藤文彦 SATO, FUMIHIKO (JP)；中村總夫 NAKAMURA, MICHIO (JP)；梅木勉 UMEKI, TSUTOMU (JP)

(74)代理人：陳長文

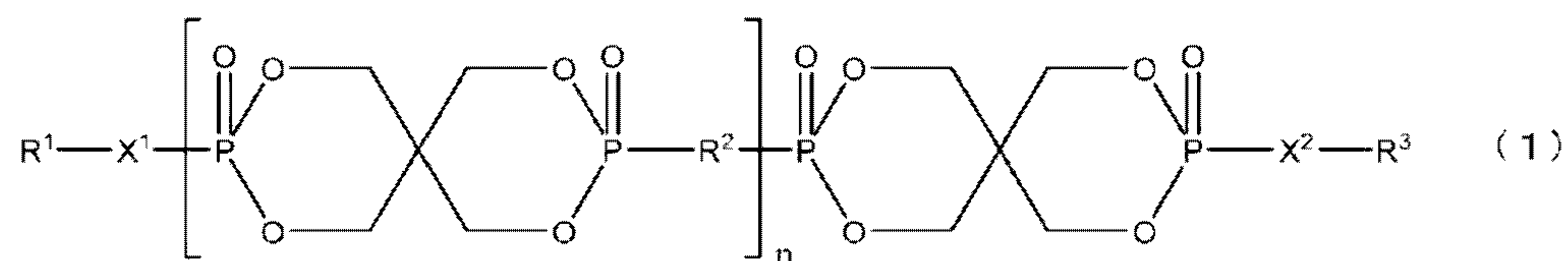
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

難燃劑、難燃劑組合物、合成樹脂組合物及成形體

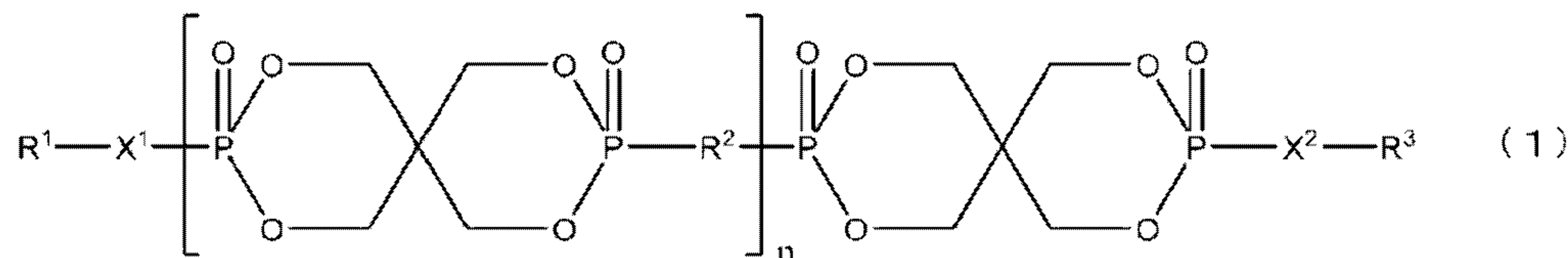
(57)摘要

本發明之目的在於提供一種難燃劑，其耐熱性優異，且藉由添加至合成樹脂、尤其是聚酯系樹脂，可大幅度提高合成樹脂之難燃性。本發明之難燃劑含有下述通式(1)所表示之化合物。



於通式(1)中， R^1 及 R^3 分別獨立地表示可具有 1 個以上之取代基之 1 價芳香族基， X^1 及 X^2 分別獨立地表示直接鍵、碳原子數 1～8 之伸烷基、氧原子、氮原子或硫原子，存在於該碳原子數 1～8 之伸烷基中之任意相鄰之碳原子間介存有氧原子、氮原子或硫原子之情形， R^2 表示 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2-$ ， n 表示 1～10000 之數。

特徵化學式：



202028443

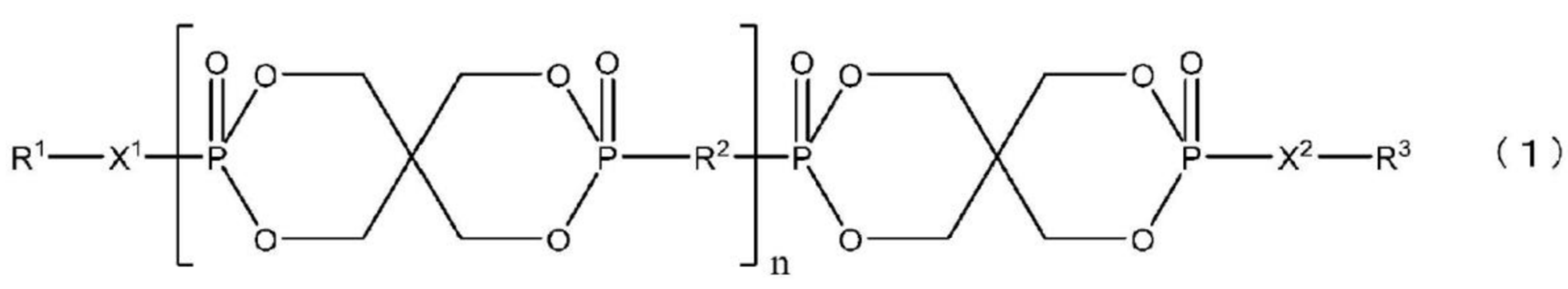
【發明摘要】

【中文發明名稱】

難燃劑、難燃劑組合物、合成樹脂組合物及成形體

【中文】

本發明之目的在於提供一種難燃劑，其耐熱性優異，且藉由添加至合成樹脂、尤其是聚酯系樹脂，可大幅度提高合成樹脂之難燃性。本發明之難燃劑含有下述通式(1)所表示之化合物。



於通式(1)中， R^1 及 R^3 分別獨立地表示可具有1個以上之取代基之1價芳香族基， X^1 及 X^2 分別獨立地表示直接鍵、碳原子數1~8之伸烷基、氧原子、氮原子或硫原子，存在於該碳原子數1~8之伸烷基中之任意相鄰之碳原子間介存有氧原子、氮原子或硫原子之情形， R^2 表示- CH_2CH_2 -或- $CH_2CH_2CH_2$ -， n 表示1~10000之數。

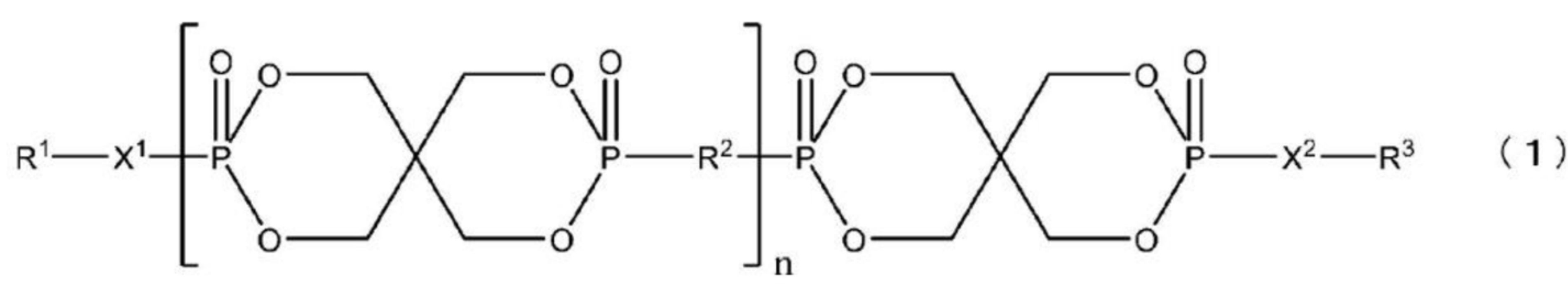
【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

難燃劑、難燃劑組合物、合成樹脂組合物及成形體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種含有具有特定結構之季戊四醇膦酸酯聚合物之難燃劑及含有該難燃劑之合成樹脂組合物。

【先前技術】

【0002】 先前，合成樹脂由於優異之化學特性及機械特性，而被廣泛用於汽車零件、包裝材料、建材、農業用材料、家電製品、玩具等。合成樹脂中，尤其是聚丙烯樹脂、聚乙烯樹脂、聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)樹脂、苯乙烯樹脂、聚醯胺樹脂及聚苯醚樹脂等因其物性而被廣泛使用。但是，該等合成樹脂具有可燃性，因此為了用作上述用途，除化學物性及機械物性以外，亦要求對火焰之難燃性。

【0003】 作為合成樹脂之難燃化方法，廣為大眾所知的是將鹵素系難燃劑、以赤磷或聚磷酸銨等聚磷酸系難燃劑為代表之無機磷系難燃劑、氫氧化鎂或氫氧化鋁等金屬氫氧化物系難燃劑、以三芳基磷酸酯化合物為代表之有機磷系難燃劑、以及作為難燃助劑之氧化銻、三聚氰胺化合物單獨或組合使用。

【0004】 然而，鹵素系難燃劑有於成形加工時或燃燒時產生大量腐蝕性氣體等安全性方面之問題，無機磷系難燃劑因燃燒時產生有毒氣體、或耐水性及耐熱性較差，故而加工時之操作或成形性存在問題。又，金屬氫氧化物系難燃劑存在如下問題，為了獲得充分之難燃性，必須大量添

加，而失去合成樹脂本來之物性。有機磷酸系難燃劑作為不含有鹵素之難燃劑廣為大眾所知，但由於合成樹脂組合物之耐熱性降低、或難燃劑本身之耐熱性較低，故而加工時之操作性存在問題。

【0005】 另一方面，關於二取代季戊四醇二膦酸酯化合物作為難燃劑之用途進行了各種研究。例如，專利文獻1及2中記載有具有特定結構之季戊四醇二膦酸酯可藉由工業上有利且生產性優異之方法進行製造，該季戊四醇二膦酸酯對合成樹脂賦予難燃性。然而，關於該季戊四醇二膦酸酯，尤其於要求高難燃性之聚酯系樹脂中難以獲得充分之難燃性能。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 專利文獻1：日本專利特開2003-267984號公報

專利文獻2：日本專利特開2004-210968號公報

【發明內容】

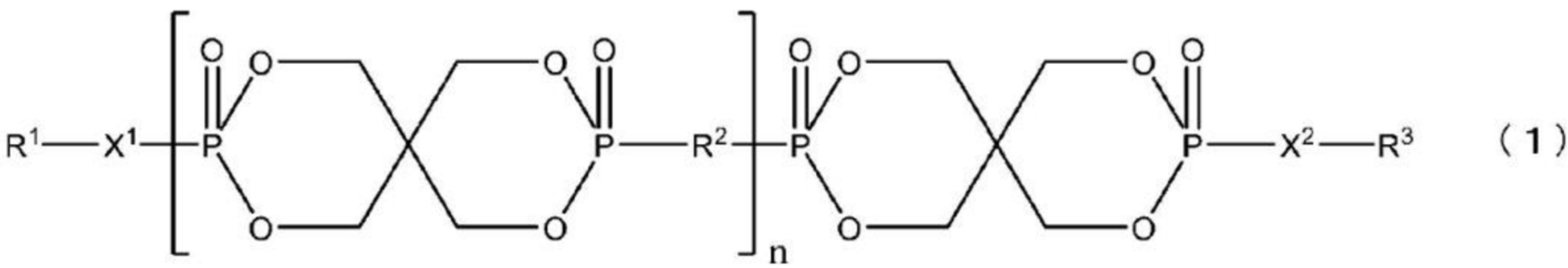
【0007】 本發明之課題在於提供一種新穎之難燃劑，其具有與先前使用之難燃劑同等以上之優異之耐熱性，且可對合成樹脂賦予良好之難燃性。

【0008】 為了解決上述課題，本發明者等進行了銳意研究，結果發現，具有季戊四醇骨架之特定之膦酸表現優異之耐熱性及難燃性。本發明係基於上述見解而完成，具體而言如下所述。

【0009】 [發明1]

一種難燃劑，其含有1種以上之下述通式(1)所表示之化合物。

【0010】 [化1]



【0011】 於通式(1)中， R^1 及 R^3 分別獨立地表示可具有1個以上之取代基之1價芳香族基，

X^1 及 X^2 分別獨立地表示直接鍵、碳原子數1～8之伸烷基、氧原子、氮原子或硫原子，存在於該碳原子數1～8之伸烷基中之任意相鄰之碳原子間介存有氧原子、氮原子或硫原子之情形，

R^2 表示-CH₂CH₂-或-CH₂CH₂CH₂-，

n表示1～10000之數。

【0012】 [發明2]

如發明1記載之難燃劑，其中於通式(1)中， R^1 及 R^3 分別獨立地為單環之芳香族烴環基。

【0013】 [發明3]

如發明1或2記載之難燃劑，其中於通式(1)中， X^1 及 X^2 分別獨立地為碳原子數1～4之伸烷基。

【0014】 [發明4]

一種難燃劑組合物，其含有如發明1記載之難燃劑及磷酸鹽化合物。

【0015】 [發明5]

如發明4記載之難燃劑組合物，其中上述磷酸鹽化合物為焦磷酸鹽。

【0016】 [發明6]

如發明4或5記載之難燃劑組合物，其中上述難燃劑與上述磷酸鹽化合物之質量比以前者：後者計為9：1～1：9。

【0017】 [發明7]

一種合成樹脂組合物，其含有合成樹脂及相對於該合成樹脂100質量份為0.01～50質量份之如發明1至3中任一項之難燃劑。

【0018】 [發明8]

一種合成樹脂組合物，其含有合成樹脂及相對於該合成樹脂100質量份為0.01～100質量份之如發明4至6中任一項之難燃劑組合物。

【0019】 [發明9]

如發明7或8記載之合成樹脂組合物，其中上述合成樹脂含有選自聚酯系樹脂及聚醯胺系樹脂之群中之1種以上。

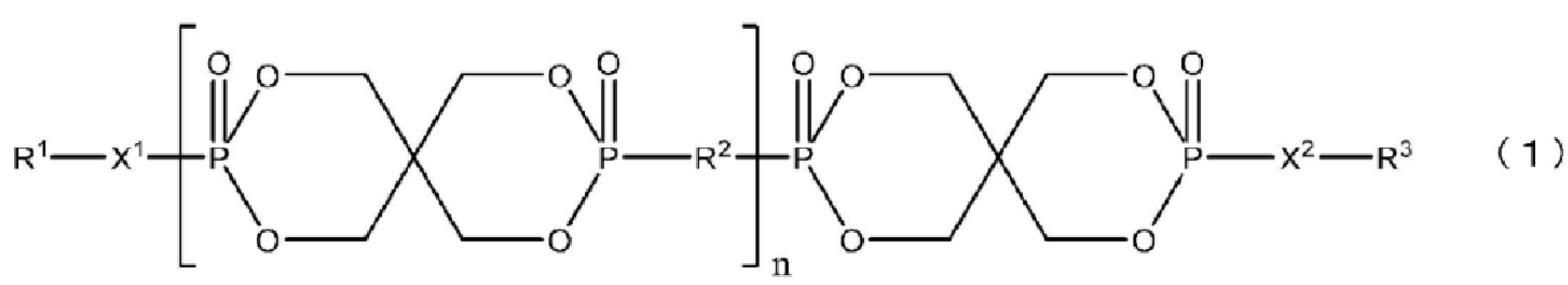
【0020】 [發明10]

一種成形品，其由如發明7至9中任一項之合成樹脂組合物所獲得。

【0021】 [發明11]

一種合成樹脂之難燃化方法，其係對合成樹脂添加下述通式(1)所表示之化合物。

[化1A]



於通式(1)中，R¹及R³分別獨立地表示可具有1個以上之取代基之1價芳香族基，

X¹及X²分別獨立地表示直接鍵、碳原子數1～8之伸烷基、氧原子、氮原子或硫原子，存在於該碳原子數1～8之伸烷基中之任意相鄰之碳原子間介存有氧原子、氮原子或硫原子之情形，

R²表示-CH₂CH₂-或-CH₂CH₂CH₂-，

n表示1～10000之數。

[發明之效果]

【0022】 本發明之難燃劑之耐熱性優異，且藉由添加至合成樹脂、尤其是聚酯系樹脂，可大幅度提高合成樹脂之難燃性。

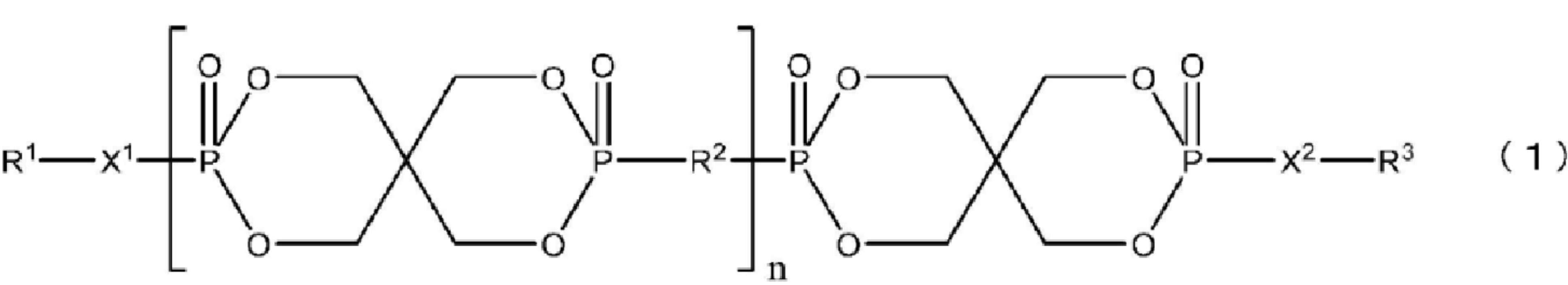
【實施方式】

【0023】 以下，對本發明基於其較佳之實施形態詳細地進行說明。

首先，對本發明之難燃劑進行說明。

本發明之難燃劑含有1種以上之下述通式(1)所表示之化合物。

[化2]



【0024】 於通式(1)中， R^1 及 R^3 分別獨立地表示可具有1個以上之取代基之1價芳香族基，

X^1 及 X^2 分別獨立地表示直接鍵、碳原子數1～8之伸烷基、氧原子、氮原子或硫原子，存在於該碳原子數1～8之伸烷基中之任意相鄰之碳原子間介存有氧原子、氮原子或硫原子之情形，

R^2 表示- CH_2CH_2 -或- $CH_2CH_2CH_2$ -，

n表示1～10000之數。

【0025】 作為通式(1)中之 R^1 及 R^3 所表示之1價芳香族基，例如可列舉碳原子數6～20之芳香族烴環基及碳原子數3～20之芳香族雜環基。上述碳原子數6～20之芳香族烴環基可為單環，亦可為縮合環。作為單環之芳香族烴環基，例如可列舉：苯基、聯苯基及聯三苯基等。作為縮合環之芳香族烴環基，例如可列舉：萘基、蒽基及芘基等。作為碳原子數3～20之芳香族雜環基，例如可列舉：呋喃基、噻吩基、苯并呋喃基、苯并噻吩

基、雙呋喃基、三呋喃基、雙噻吩基、三噻吩基、硒吩基、二硒吩基及三硒吩基等。該等芳香族基之中，就難燃性及與樹脂之相容性之觀點而言， R^1 及 R^3 較佳為碳原子數6～20之芳香族烴環基，更佳為單環之芳香族烴環基，進而較佳為苯基。芳香族基之碳原子數較佳為6～10。

【0026】於上述1價芳香族基具有取代基之情形時，作為取代基，例如可列舉碳原子數1～8之烷基及碳原子數1～8之烷氧基等。碳原子數1～8之烷基可為鏈狀，亦可為環式。鏈狀之烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。作為直鏈狀之烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及1-辛基。作為支鏈狀之烷基，例如可列舉：異丙基、第二丁基、第三丁基、異丁基、異戊基、第三戊基、2-己基、3-己基、2-庚基、3-庚基、異庚基、第三庚基、異辛基及第三辛基等。作為環式之烷基，例如可列舉環己基及1-甲基環己基等。於本發明中，就難燃性及與樹脂之相容性之觀點而言，上述取代基較佳為直鏈狀之烷基。直鏈狀之烷基之碳原子數較佳為1～4，更佳為1、即甲基。

【0027】於通式(1)中之 R^1 及/或 R^3 為苯基，且該苯基經1個上述烷基取代之情形時，該烷基之取代位置可為鄰位、間位及對位之任一種，尤佳為對位。於通式(1)中之 R^1 及/或 R^3 為苯基，且該苯基經2個上述烷基取代之情形時，該烷基之取代位置可為鄰位、間位及對位之任一種，尤佳為間位。

【0028】作為碳原子數1～8之烷氧基，例如可列舉於上述碳原子數1～8之烷基之末端鍵結有氧原子之基。於通式(1)中之 R^1 及/或 R^3 為苯基，且該苯基經1個上述烷氧基取代之情形時，該烷氧基之取代位置可為鄰位、間位或對位之任一種，尤佳為對位。於通式(1)中之 R^1 及/或 R^3 為苯

基，且該苯基經2個上述烷氧基取代之情形時，該烷氧基之取代位置可為鄰位、間位或對位之任一種，尤佳為間位。

【0029】 通式(1)中， X^1 及 X^2 所表示之碳原子數1～8之伸烷基可為直鏈，亦可為支鏈狀。作為該伸烷基之具體例，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、1,3-丁二基、2-甲基-1,3-丙二基、2-甲基-1,3-丁二基、2,4-戊二基、1,4-戊二基、3-甲基-1,4-丁二基、2-甲基-1,4-戊二基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基及八亞甲基等。作為該伸烷基，就難燃性及與樹脂之相容性之觀點而言，較佳為碳數1～6之伸烷基，進而較佳為碳數1～4之伸烷基，尤佳為碳數1之伸烷基即亞甲基。

【0030】 存在於上述伸烷基中之任意相鄰之碳原子間介存有氧原子、氮原子或硫原子之情形。於通式(1)所表示之化合物中，以氧原子、氮原子或硫原子不相鄰為條件，存在於伸烷基之1個部位或2個部位以上介存有選自氧原子、氮原子或硫原子中之1種或2種以上之雜原子之情形。

【0031】 於通式(1)所表示之化合物中，較佳為 R^1 為苯基， X^1 為亞甲基，即由 R^1 與 X^1 形成苺基。又，於通式(1)所表示之化合物中，較佳為 R^3 為苯基， X^2 為亞甲基，即由 R^3 與 X^2 形成苺基。

【0032】 通式(2)中之 R^2 表示 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2-$ 。就耐熱性之觀點而言， R^2 較佳為 $-CH_2CH_2-$ 。

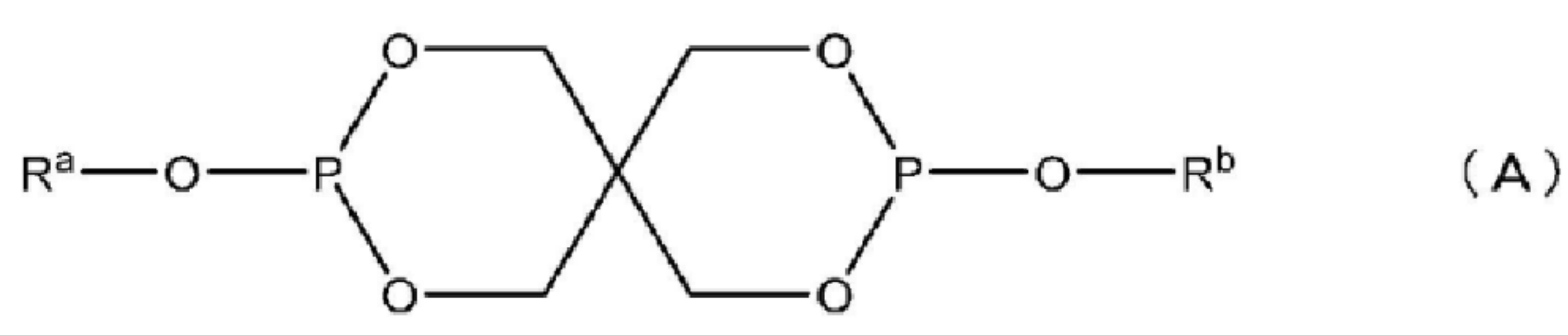
【0033】 通式(1)中之 n 表示1～10000之數，較佳為3～10000之數，進而較佳為5～10000之數，就耐熱性與難燃性、相容性之觀點而言，較佳為10～10000之數。本發明之難燃劑存在僅包含 n 為1種之單一化合物之情形、以及 n 為不同之2種以上之化合物之混合物之情形。作為本發明之難燃劑，於使用 n 為不同之2種以上之混合物之情形時，可藉由平均值(莫耳

數基準)表示n之數。

【0034】 本發明之難燃劑所包含之通式(1)所表示之化合物中之n之數例如可藉由凝膠滲透層析法(GPC)或核磁共振分析(NMR)等進行測定。

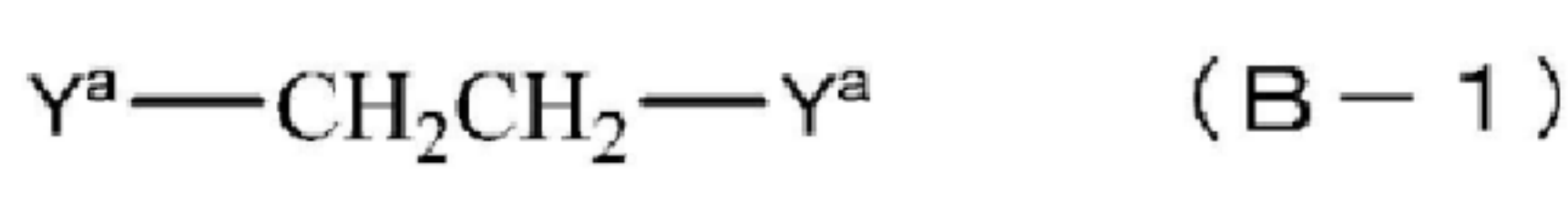
【0035】 本發明之難燃劑所包含之通式(1)所表示之化合物可藉由依據公知之季戊四醇膦酸酯之製造方法之方法進行製造。例如，作為起始物質，使用下述通式(A)所表示之化合物及通式(B-1)或(B-2)所表示之化合物，使其等於溶劑中於加熱下進行反應，進行聚合。作為溶劑，例如可使用甲苯、二甲苯、單氯苯、二氯苯、碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、環丁砜、二乙二醇二甲醚等。關於聚合之停止，向反應系添加通式(C)所表示之化合物即可。

【0036】 [化3]



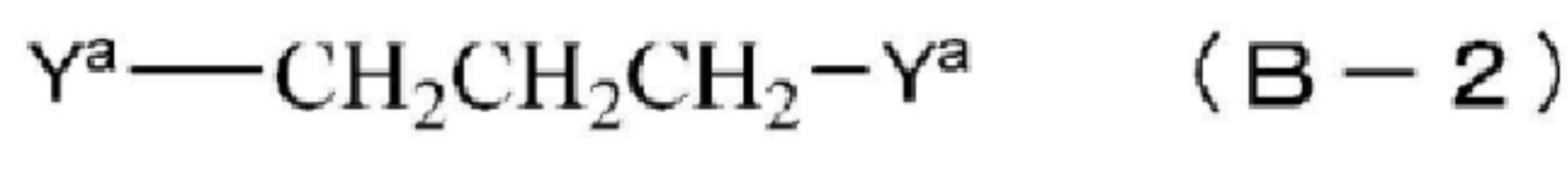
【0037】 通式(A)中，R^a及R^b分別獨立地表示甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基及異丁基等碳原子數1~4之烷基。

【0038】 [化4]



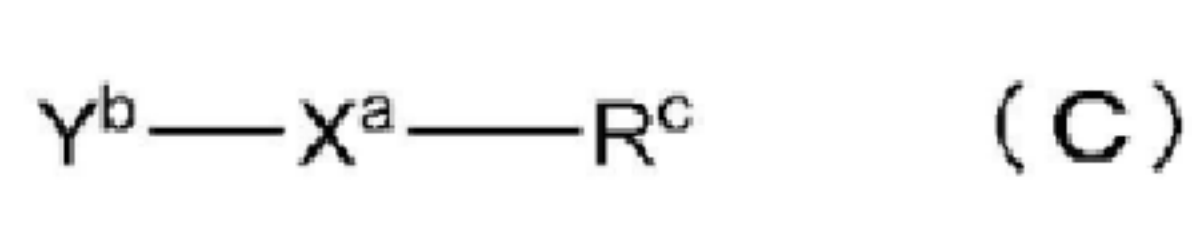
【0039】 通式(B-1)中，Y^a表示氯、溴及碘等鹵素原子。

[化5]



【0040】 通式(B-2)中，Y^a表示氯、溴及碘等鹵素原子。

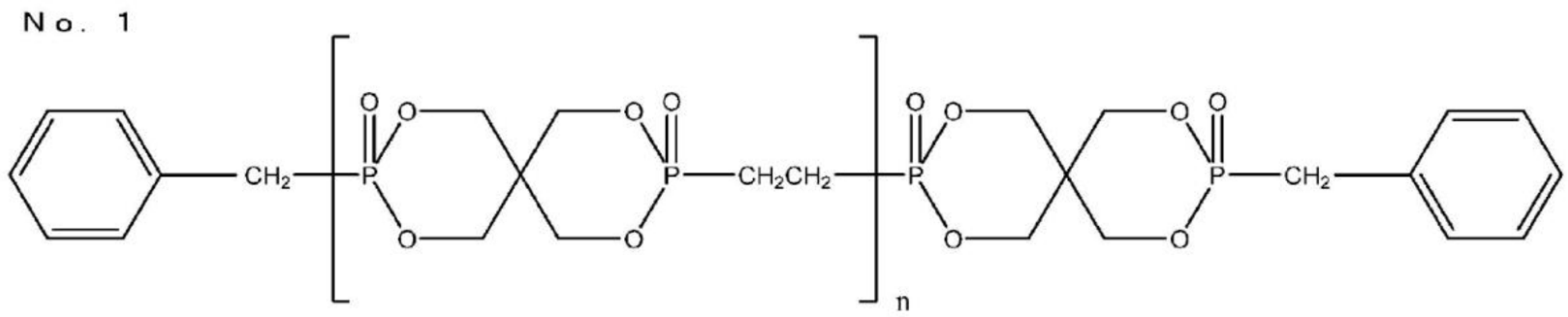
[化6]



【0041】 通式(C)中， R^C 表示與通式(1)中之 R^1 及 R^3 相同之基，即表示可具有1個以上之取代基之1價芳香族基。 X^a 表示與通式(1)中之 X^1 及 X^2 相同之基，即表示碳原子數1～8之伸烷基。 Y^b 表示氯、溴及碘等鹵素原子。

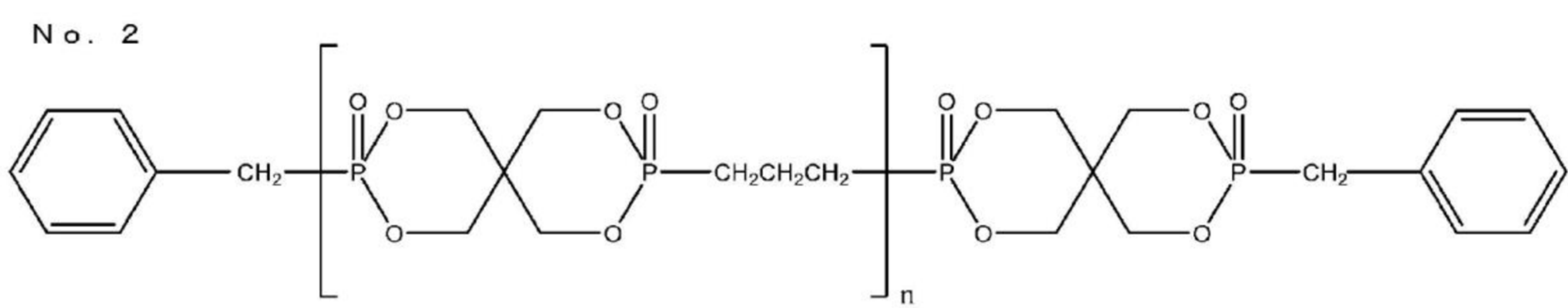
【0042】 作為用作難燃劑之通式(1)所表示之本發明之化合物，例如可列舉以下之No.1～No.4所表示之化合物群，但並不特別限定於該等，只要用通式(1)表示，亦可使用該等之衍生物。該等中，就耐熱性與難燃性之方面而言，較佳為No.1之化合物。

【0043】 [化7]



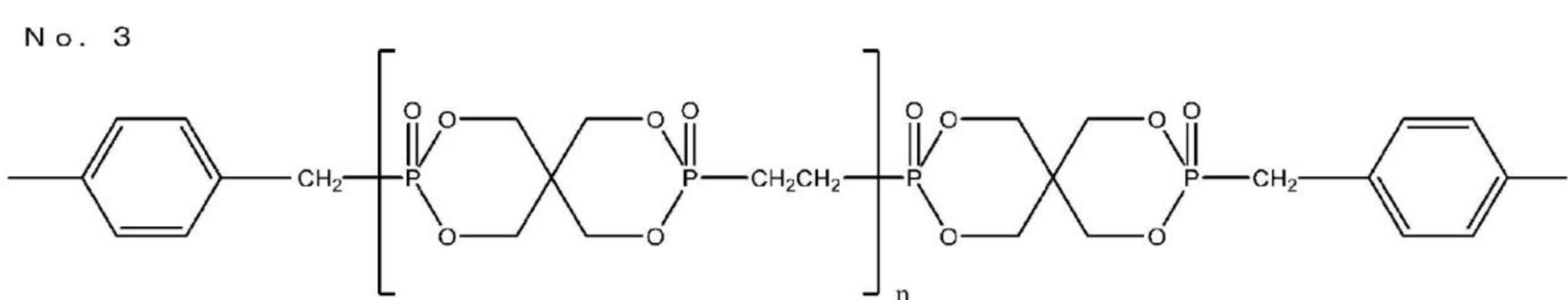
【0044】 No.1中，n表示1至10000之數。

【0045】 [化8]



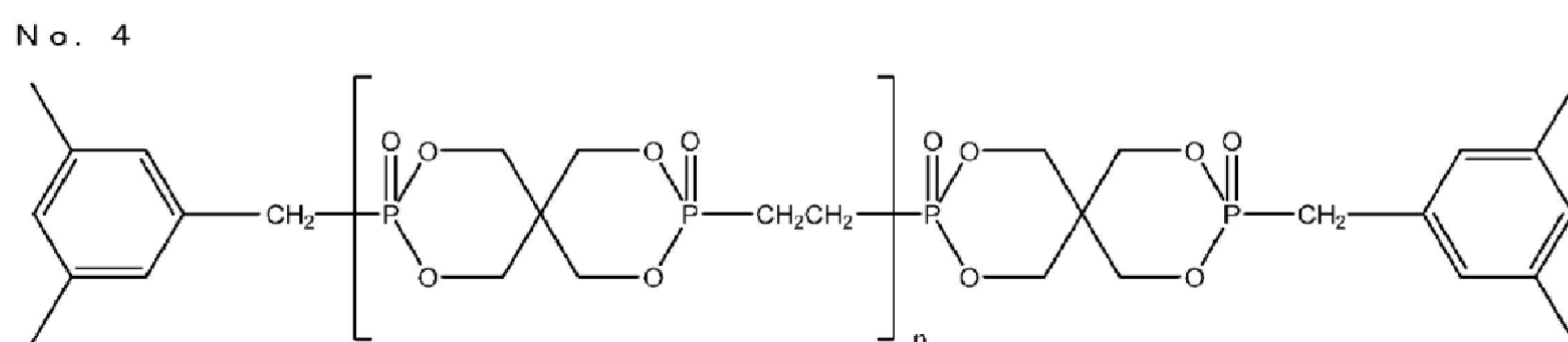
【0046】 No.2中，n表示1至10000之數。

【0047】 [化9]



【0048】 No.3中，n表示1至10000之數。

【0049】 [化10]



【0050】 No.4中，n表示1至10000之數。

【0051】 本發明之難燃劑可僅包含1種通式(1)所表示之化合物，亦可含有2種以上。

【0052】 其次，對本發明之難燃劑組合物進行說明。

本發明之難燃劑組合物含有上述通式(1)所表示之化合物及磷酸鹽化合物。本發明之難燃劑組合物可對合成樹脂賦予優異之難燃性。本發明之難燃劑組合物可僅含有1種上述通式(1)所表示之化合物，亦可含有2種以上。藉由併用本發明之難燃劑與1種以上之磷酸鹽化合物，發揮可對合成樹脂賦予優異之難燃性能之效果。

【0053】 作為於本發明之難燃劑組合物中使用之磷酸鹽化合物，例如可列舉：磷酸三聚氰胺及磷酸哌咩等磷酸鹽；聚磷酸銨、聚磷酸三聚氰胺及聚磷酸哌咩等聚磷酸鹽；正磷酸三聚氰胺及正磷酸哌咩等正磷酸鹽；焦磷酸銨、焦磷酸三聚氰胺及焦磷酸哌咩等焦磷酸鹽；磷酸鈣；磷酸鎂以及該等之衍生物。本發明之難燃劑組合物可僅含有一種該等磷酸鹽化合物，亦可含有2種以上。就難燃性及加工性之觀點而言，於本發明之難燃劑組合物中使用之磷酸鹽化合物較佳為含有焦磷酸鹽。

【0054】 就難燃性之方面而言，本發明之難燃劑組合物中之上述通式(1)所表示之化合物與磷酸鹽化合物之質量比以前者：後者表示較佳為9：1～1：9，更佳為8：2～2：8，進而更佳為7：3～3：7，最佳為5：5。

【0055】 本發明之難燃劑組合物如上所述，可較佳地用作用以對合成樹脂賦予難燃性之難燃劑。本發明之難燃劑組合物除通式(1)所表示之化合物與磷酸鹽化合物以外，亦可含有其他添加劑。

【0056】 作為上述其他添加劑，只要不損害本發明之效果，則可使用本發明所屬技術領域中使用之公知添加劑，可以任意添加量調配公知之添加劑。作為上述其他添加劑，例如使用選自酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑、其他抗氧化劑、受阻胺系光穩定劑、紫外線吸收劑、塑化劑、成核劑、除本發明之難燃劑以外之其他難燃劑、難燃助劑、潤滑劑、填充劑、水滑石類、金屬皂、抗靜電劑、顏料及染料中之1種以上。

該等其他添加劑可直接調配於難燃劑組合物，亦可於調配於合成樹脂時，與難燃劑組合物分別地調配於合成樹脂。

【0057】 作為上述酚系抗氧化劑，例如可列舉：2,6-二第三丁基對甲酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸硬脂酯、(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)膦酸二硬脂酯、3,5-二第三丁基-4-羥基苄基硫代乙酸十三烷基酯、硫代二仲乙基雙[(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、4,4'-硫代雙(6-第三丁基間甲酚)、2-辛硫基-4,6-二(3,5-二第三丁基-4-羥基苯氧基)-s-三吡、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、雙[3,3-雙(4-羥基-3-第三丁基苯基)丁酸]二醇酯、4,4'-亞丁基雙(4,6-二第三丁基苯酚)、2,2'-亞乙基雙(4,6-二第三丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷、對苯二甲酸雙[2-第三丁基-4-甲基-6-(2-羥基-3-第三丁基-5-甲基苄基)苯基]酯、異氰尿酸1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羥基-4-第三丁基苄基)酯、異氰尿酸1,3,5-三(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)

酯、1,3,5-三(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)-2,4,6-三甲基苯、異氰尿酸1,3,5-三[(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)丙醯氧基乙基]酯、四[亞甲基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)丙酸酯]甲烷、2-第三丁基-4-甲基-6-(2-丙烯醯氧基-3-第三丁基-5-甲基苄基)苯酚、3,9-雙[2-{3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苄基)丙醯氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷及三乙二醇雙[β -(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苄基)丙酸酯]等。該等酚系抗氧化劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之酚系抗氧化劑之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為0.01~1質量份之量，更佳為成為0.03~0.8質量份之量。

【0058】 作為上述磷系抗氧化劑，例如可列舉：亞磷酸三苯酯、亞磷酸二異辛酯、七(二丙二醇)三亞磷酸酯、亞磷酸三異癸酯、亞磷酸二苯基異辛基酯、亞磷酸二異辛基苯基酯、亞磷酸二苯基十三烷基酯、亞磷酸三異辛酯、亞磷酸三月桂酯、亞磷酸二苯酯、三(二丙二醇)亞磷酸酯、二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯、氫亞磷酸二油酯、三硫代亞磷酸三月桂酯、亞磷酸雙(十三烷基)酯、亞磷酸三(異癸基)酯、亞磷酸三(十三烷基)酯、亞磷酸二苯基癸基酯、二壬基苯基雙(壬基苯基)亞磷酸酯、聚(二丙二醇)苯基亞磷酸酯、四苯基二丙二醇二亞磷酸酯、亞磷酸三(壬基苯基)酯、亞磷酸三(2,4-二第三丁基苄基)酯、亞磷酸三(2,4-二第三丁基-5-甲基苄基)酯、亞磷酸三[2-第三丁基-4-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苄基)-5-甲基苄基]酯、亞磷酸三(癸基)酯、亞磷酸辛基二苯基酯、亞磷酸二(癸基)單苯基酯、二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯、二硬脂基季戊四醇與硬脂酸鈣鹽之混合物、烷基(C10)雙酚A亞磷酸酯、二(十三烷基)季戊四醇二亞磷酸酯、二

(壬基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4,6-三第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二異丙苯基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、四苯基-四(十三烷基)季戊四醇四亞磷酸酯、亞磷酸雙(2,4-二第三丁基-6-甲基苯基)乙酯、四(十三烷基)亞異丙基二苯酚二亞磷酸酯、4,4'-正亞丁基雙(2-第三丁基-5-甲基苯酚)二亞磷酸四(十三烷基)酯、1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷三亞磷酸六(十三烷基)酯、四(2,4-二第三丁基苯基)伸聯苯基二亞磷酸酯、9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、(1-甲基-1-丙烯基-3-亞基)三(1,1-二甲基乙基)-5-甲基-4,1-伸苯基)六(十三烷基)亞磷酸酯、2,2'-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)-2-乙基己基亞磷酸酯、2,2'-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)-十八烷基亞磷酸酯、2,2'-亞乙基雙(4,6-二第三丁基苯基)氟亞磷酸酯、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯基二(十三烷基))亞磷酸酯、三(2-[(2,4,8,10-四第三丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜環庚烯-6-基)氧基]乙基)胺、3,9-雙(4-壬基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5,5]十一烷、2,4,6-三第三丁基苯基-2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇亞磷酸酯、聚4,4'-亞異丙基二苯酚C12-15醇亞磷酸酯等。該等磷系抗氧化劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之磷系抗氧化劑之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為0.01～1質量份之量，更佳為成為0.03～0.8質量份之量。

【0059】 作為上述硫醚系抗氧化劑，例如可列舉：四[亞甲基-3-(月桂基硫基)丙酸酯]甲烷、雙(甲基-4-[3-正烷基(C12/C14)硫代丙醯氧基]5-

第三丁基苯基)硫醚、3,3'-硫代二丙酸二(十三烷基)酯、3,3'-硫代二丙酸二月桂酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂酯、硫代二丙酸月桂/硬脂酯、4,4'-硫代雙(6-第三丁基間甲酚)、2,2'-硫代雙(6-第三丁基對甲酚)、二硬脂基二硫醚。該等硫醚系抗氧化劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之硫醚系抗氧化劑之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為0.001～10質量份之量，更佳為成為0.005～5質量份之量。

【0060】 作為上述受阻胺系光穩定劑，例如可列舉：硬脂酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯、硬脂酸1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酯、苯甲酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯、癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-二(十三烷基)酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-二(十三烷基)酯、丙二酸雙(1,2,2,4,4-五甲基-4-哌啶基)-2-丁基-2-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)酯、1-(2-羥基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇/琥珀酸二乙酯縮聚物、1,6-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基胺基)己烷/2,4-二氯-6-咪啉-s-三吡縮聚物、1,6-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基胺基)己烷/2,4-二氯-6-第三辛基胺基-s-三吡縮聚物、1,5,8,12-四[2,4-雙(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)胺基)-s-三吡-6-基]-1,5,8,12-四氮雜十二烷、1,5,8,12-四[2,4-雙(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)胺基)-s-三吡-6-基]-1,5,8-12-四氮雜十二烷、1,6,11-三[2,4-雙(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)胺基)-s-三吡-6-基]胺基十一烷、1,6,11-三[2,4-雙(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲

基-4-哌啶基)胺基)-s-三吡啶-6-基]胺基十一烷、癸二酸雙{4-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基)哌啶基}酯、碳酸雙{4-(2,2,6,6-四甲基-1-十一烷氧基)哌啶基}酯、Ciba Specialty Chemicals公司製造之TINUVIN NOR 371等。該等受阻胺系光穩定劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。該等受阻胺系光穩定劑之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為0.001～10質量份之量，更佳為成為0.005～1質量份之量。

【0061】 作為上述紫外線吸收劑，例如可列舉：2,4-二羥基二苯甲酮、5,5'-亞甲基雙(2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮)等2-羥基二苯甲酮類；2-(2-羥基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羥基-5-第三辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羥基-3,5-二第三丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羥基-3-第三丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羥基-3,5-二異丙苯基苯基)苯并三唑、2,2'-亞甲基雙(4-第三辛基-6-苯并三唑基苯酚)、2-(2-羥基-3-第三丁基-5-羧基苯基)苯并三唑之聚乙二醇酯、2-[2-羥基-3-(2-丙烯醯氧基乙基)-5-甲基苯基]苯并三唑、2-[2-羥基-3-(2-甲基丙烯醯氧基乙基)-5-第三丁基苯基]苯并三唑、2-[2-羥基-3-(2-甲基丙烯醯氧基乙基)-5-第三辛基苯基]苯并三唑、2-[2-羥基-3-(2-甲基丙烯醯氧基乙基)-5-第三丁基苯基]-5-氯苯并三唑、2-[2-羥基-5-(2-甲基丙烯醯氧基乙基)苯基]苯并三唑、2-[2-羥基-3-第三丁基-5-(2-甲基丙烯醯氧基乙基)苯基]苯并三唑、2-[2-羥基-3-第三戊基-5-(2-甲基丙烯醯氧基乙基)苯基]苯并三唑、2-[2-羥基-3-第三丁基-5-(3-甲基丙烯醯氧基丙基)苯基]-5-氯苯并三唑、2-[2-羥基-4-(2-甲基丙烯醯氧基甲基)苯基]苯并三唑、2-[2-羥基-4-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙基)苯基]苯并三唑、2-[2-羥基-4-(3-甲基丙烯醯氧基丙基)苯基]苯并三唑等2-(2-

經基苯基)苯并三唑類；水楊酸苯酯、間苯二酚單苯甲酸酯、3,5-二第三丁基-4-經基苯甲酸2,4-二第三丁基苯酯、(3,5-二第三丁基-4-經基)苯甲酸辛酯、(3,5-二第三丁基-4-經基)苯甲酸十二烷基酯、(3,5-二第三丁基-4-經基)苯甲酸十四烷基酯、(3,5-二第三丁基-4-經基)苯甲酸十六烷基酯、(3,5-二第三丁基-4-經基)苯甲酸十八烷基酯、(3,5-二第三丁基-4-經基)苯甲酸山萘酯等苯甲酸酯類；2-乙基-2'-乙氧基草醯替苯胺、2-乙氧基-4'-十二烷基草醯替苯胺等取代草醯替苯胺類； α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3-甲基-3-(對甲氧基苯基)丙烯酸甲酯等氰基丙烯酸酯類；各種金屬鹽或金屬螯合物、尤其是鎳、鉻之鹽或螯合物類等。該等紫外線吸收劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之紫外線吸收劑之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為0.001～10質量份之量，更佳為成為0.005～1質量份之量。

【0062】作為上述塑化劑，例如可列舉：鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸丁基己基酯、鄰苯二甲酸二庚酯、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、鄰苯二甲酸二異壬酯、鄰苯二甲酸二異癸酯、鄰苯二甲酸二月桂酯、鄰苯二甲酸二環己酯、對苯二甲酸二辛酯等苯二甲酸酯系塑化劑；己二酸二辛酯、己二酸二異壬酯、己二酸二異癸酯、二(二乙二醇丁醚)己二酸酯等己二酸酯系塑化劑；磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸三(異丙基苯)酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三(丁氧基乙基)酯、磷酸辛基二苯基酯等磷酸酯系塑化劑；使用乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、三經甲基丙烷等多元醇、以及草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己

二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、肉桂酸等二元酸，且視需要使用一元醇、單羧酸(乙酸、芳香族酸等)等作為終止劑之除本發明以外之聚酯系塑化劑；環氧化大豆油、環氧化亞麻仁油、環氧化桐油、環氧化魚油、環氧化牛脂油、環氧化蓖麻油、環氧化紅花油、環氧化硬脂酸甲酯、環氧化硬脂酸丁酯、環氧化硬脂酸2-乙基己酯、環氧化硬脂酸硬脂酯、環氧化聚丁二烯、異氰尿酸三(環氧丙基)酯、環氧化妥爾油脂肪酸酯、環氧化亞麻仁油脂肪酸酯、雙酚A二縮水甘油醚、二環氧化環己烯乙烯、二環氧化二環己烯、3,4-環氧環己基甲基環氧環己烷羧酸酯等環氧系塑化劑；以及四氫鄰苯二甲酸系塑化劑、壬二酸系塑化劑、癸二酸二(2-乙基己基)酯(DOS)、癸二酸二丁酯(DBS)等癸二酸系塑化劑、硬脂酸系塑化劑、檸檬酸系塑化劑、均苯四甲酸系塑化劑、聯仲苯聚羧酸系塑化劑、多元醇之芳香族酸酯系塑化劑(三羥甲基丙烷之三苯甲酸酯等)等。較佳可列舉：除本發明以外之聚酯系塑化劑、鄰苯二甲酸酯系塑化劑、偏苯三酸酯系塑化劑、己二酸酯系塑化劑、癸二酸系塑化劑、環氧系塑化劑。該等塑化劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之塑化劑之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為1～90質量份之量，更佳為成為10～80質量份之量。

【0063】作為上述成核劑，例如可列舉：苯甲酸鈉、4-第三丁基苯甲酸鋁鹽、己二酸鈉及雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸二鈉等羧酸金屬鹽，雙(4-第三丁基苯基)磷酸鈉、2,2'-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)磷酸鈉及2,2'-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)磷酸鋰等磷酸酯金屬鹽，二亞苄基山

梨醇、雙(甲基亞苳基)山梨醇、雙(對乙基亞苳基)山梨醇及雙(二甲基亞苳基)山梨醇等多元醇衍生物，N,N',N''-三[2-甲基環己基]-1,2,3-丙烷三甲醯胺(RIKACLEAR PC1)、N,N',N''-三環己基-1,3,5-苯三甲醯胺、N,N'-二環己基-萘二甲醯胺、1,3,5-三(二甲基異丙基胺基)苯等醯胺化合物等。該等成核劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之成核劑之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為1～90質量份之量，更佳為成為10～80質量份之量。

【0064】 作為上述其他難燃劑，例如可列舉：磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸甲苯基二苯基酯、甲苯基-2,6-二(二甲苯)磷酸酯、間苯二酚雙(二苯基磷酸酯)、(1-甲基亞乙基)-4,1-伸苯基四苯基二磷酸酯、1,3-伸苯基四(2,6-二甲基苯基)磷酸酯、ADEKA股份有限公司製造之商品名「Adekastab FP-500」、「Adekastab FP-600」、「Adekastab FP-800」之芳香族磷酸酯，苯基膦酸二乙烯酯、苯基膦酸二烯丙酯、苯基膦酸(1-丁烯基)酯等膦酸酯，二苯基次膦酸苯酯、二苯基次膦酸甲酯、9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物衍生物等次膦酸酯，雙(2-烯丙基苯氧基)磷腈、二甲苯基磷腈等磷腈化合物，赤磷等磷系難燃劑，氫氧化鎂、氫氧化鋁等金屬氫氧化物，溴化雙酚A型環氧樹脂、溴化酚系酚醛清漆型環氧樹脂、六溴苯、五溴甲苯、伸乙基雙(五溴苯基)、伸乙基雙四溴鄰苯二甲醯亞胺、1,2-二溴-4-(1,2-二溴乙基)環己烷、四溴環辛烷、六溴環十二烷、雙(三溴苯氧基)乙烷、溴化聚苯醚、溴化聚苯乙烯及2,4,6-三(三溴苯氧基)-1,3,5-三吡、三溴苯基順丁烯二醯亞胺、丙烯酸三溴苯酯、甲基丙烯酸三溴苯酯、四溴雙酚A型二甲基丙烯酸酯、丙烯酸

五溴苻酯及溴化苯乙烯等溴系難燃劑等。該等難燃劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之該等難燃劑之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為1～90質量份之量，更佳為成為3～80質量份之量。

【0065】 作為上述難燃助劑，可列舉無機系之難燃助劑及有機系之難燃助劑。作為無機系之難燃助劑，例如可列舉：氧化鈦、氧化鋁、氧化鎂、水滑石、滑石、蒙脫石等無機化合物及其表面處理品，例如可列舉：TIPAQUE R-680(氧化鈦：石原產業(股)製造)、Kyowamag 150(氧化鎂：協和化學工業(股)製造)、DHT-4A(水滑石：協和化學工業(股)製造)、Alcamizer 4(鋅改性水滑石：協和化學工業(股)製造)等。作為有機系之難燃助劑，例如可列舉季戊四醇、二季戊四醇等。該等難燃助劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之難燃助劑之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為0.01～20質量份之量，更佳為成為0.1～10質量份之量。

【0066】 作為上述潤滑劑，例如可列舉：油酸醯胺、芥子酸醯胺等不飽和脂肪酸醯胺；山萆酸醯胺、硬脂酸醯胺等飽和脂肪酸醯胺、硬脂酸丁酯、硬脂醇、硬脂酸單甘油酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、甘露醇、硬脂酸、氫化蓖麻油、硬脂酸醯胺、油酸醯胺、伸乙基雙硬脂酸醯胺等。該等潤滑劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之潤滑劑之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂

100質量份成為0.01～10質量份之量，更佳為成為0.03～1質量份之量。

【0067】 作為上述填充劑，例如可列舉：滑石、雲母、碳酸鈣、氧化鈣、氫氧化鈣、碳酸鎂、氫氧化鎂、氧化鎂、硫酸鎂、氫氧化鋁、硫酸鋁、玻璃粉末、玻璃纖維、黏土、白雲石、雲母、二氧化矽、氧化鋁、鈦酸鉀晶鬚、矽灰石、纖維狀鹼式硫酸鎂等，可適當選擇粒徑(於纖維狀之情形時為纖維直徑或纖維長及縱橫比)而使用。又，填充劑可視需要使用經表面處理者。該等填充劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之填充劑之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為0.01～90質量份之量，更佳為成為0.1～50質量份之量，進而較佳為成為5～40質量份之量。上述填充劑中尤佳為含有玻璃纖維。於本發明之難燃劑組合物含有玻璃纖維之情形時，就加工性之觀點而言，玻璃纖維之含量較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為10～40質量份之量。

【0068】 作為上述水滑石類，例如為作為天然物或合成物為大眾所知之包含鎂、鋁、羥基、碳酸基及任意結晶水之複合鹽化合物，可列舉：鎂或鋁之一部分被取代為鹼金屬或鋅等其他金屬者、或羥基、碳酸基被取代為其他陰離子基者，具體而言，例如可列舉下述通式(2)所表示之水滑石之金屬被取代為鹼金屬者。又，可為將結晶水脫水所得者，亦可為經硬脂酸等高級脂肪酸、油酸鹼金屬鹽等高級脂肪酸金屬鹽、十二烷基苯磺酸鹼金屬鹽等有機磺酸金屬鹽、高級脂肪酸醯胺、高級脂肪酸酯或蠟等被覆所得者。該等可為天然物，又，亦可為合成品，可不限於結晶構造、結晶粒子等而使用。該等水滑石類可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明

之難燃劑組合物中之水滑石類之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為0.01～90質量份之量，更佳為成為0.1～50質量份之量，進而較佳為5～40質量份。

【0069】 作為上述金屬皂，例如可列舉：鎂、鈣、鋁、鋅等金屬與月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、山萆酸、油酸等飽和或不飽和脂肪酸之鹽。該等金屬皂可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之金屬皂之含量可於不損害本發明之效果之範圍內進行調配，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為0.001～10質量份之量，更佳為成為0.01～5質量份之量。

【0070】 上述抗靜電劑例如可列舉：脂肪酸四級銨離子鹽、聚胺四級鹽等陽離子系抗靜電劑；高級醇磷酸酯鹽、高級醇EO(Ethylene Oxide，環氧乙烷)加成物、聚乙二醇脂肪酸酯、陰離子型烷基磺酸鹽、高級醇硫酸酯鹽、高級醇環氧乙烷加成物硫酸酯鹽、高級醇環氧乙烷加成物磷酸酯鹽等陰離子系抗靜電劑；多元醇脂肪酸酯、聚二醇磷酸酯、聚氧乙烷烷基烯丙醚等非離子系抗靜電劑；烷基二甲基胺基乙酸甜菜鹼等兩性型烷基甜菜鹼、咪唑啉型兩性活性劑等兩性抗靜電劑。該等抗靜電劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之抗靜電劑之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為0.01～20質量份之量，更佳為成為0.03～10質量份之量。

【0071】 作為上述顏料，例如亦可使用作為顏料市售之顏料，例如

可列舉：顏料紅1、2、3、9、10、17、22、23、31、38、41、48、49、88、90、97、112、119、122、123、144、149、166、168、169、170、171、177、179、180、184、185、192、200、202、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、254；顏料橙13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65、71；顏料黃1、3、12、13、14、16、17、20、24、55、60、73、81、83、86、93、95、97、98、100、109、110、113、114、117、120、125、126、127、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、166、168、175、180、185；顏料綠7、10、36；顏料藍15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：5、15：6、22、24、56、60、61、62、64；顏料紫1、19、23、27、29、30、32、37、40、50等。該等顏料可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之顏料之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為0.001～5質量份之量，更佳為成為0.003～3質量份之量。

【0072】 作為上述染料，例如可列舉：偶氮染料、蔥醌染料、靛屬染料、三芳基甲烷染料、吡啶染料、茜素染料、吡啶染料、芘染料、噻唑染料、萘酚染料、喹啉染料、硝基染料、吲達胺染料、嘔啡染料、酞菁染料、花青染料等染料等。該等染料可單獨使用1種，亦可併用2種以上。本發明之難燃劑組合物中之顏料之含量可設為不損害本發明之效果之範圍，較佳為相對於含有本發明之難燃劑組合物之合成樹脂組合物所含有之合成樹脂100質量份成為0.001～5質量份之量，更佳為成為0.003～3質量份之量。

【0073】 其次，對本發明之合成樹脂組合物進行說明。

本發明之合成樹脂組合物含有合成樹脂及本發明之難燃劑。本發明之合成樹脂組合物中之本發明之難燃劑之含量相對於合成樹脂100質量份為0.01～50質量份，就難燃性之觀點而言，較佳為0.05～45質量份，更佳為1～30質量份。若本發明之難燃劑之含量少於0.01質量份，則存在難燃效果變得不充分之情形，若多於50質量份，則存在損害合成樹脂之物性之情形。

【0074】 又，本發明之合成樹脂組合物含有合成樹脂及本發明之難燃劑組合物。本發明之合成樹脂組合物中之本發明之難燃劑組合物之含量相對於合成樹脂100質量份為0.01～100質量份，就難燃性之觀點而言，較佳為0.05～95質量份，更佳為1～90質量份之範圍。若本發明之難燃劑組合物之調配量少於0.01質量份，則存在難燃效果變得不充分之情形，若多於100質量份，則存在損害合成樹脂之物性之情形。

【0075】 作為本發明之合成樹脂組合物所使用之合成樹脂，例如可列舉熱塑性樹脂及熱硬化性樹脂，可較佳地使用熱塑性樹脂。

作為熱塑性樹脂，例如可列舉：聚氯乙烯樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚乙酸乙烯酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、纖維素系樹脂、丙烯酸系樹脂、AS(丙烯腈-苯乙烯)樹脂、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)樹脂、氟系樹脂、熱塑性彈性體、聚醯胺系樹脂、聚縮醛樹脂、聚碳酸酯樹脂、改性聚苯醚樹脂、聚酯系樹脂(聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、聚乳酸系樹脂)、環狀聚烯烴樹脂、聚苯硫醚樹脂等。該等合成樹脂可單獨使用，亦可組合2種以上使用。該等合成樹脂中，較佳為聚酯系樹脂或聚醯胺系樹脂，進而較佳為聚酯系樹脂，

尤佳為聚對苯二甲酸丁二酯樹脂(PBT樹脂)。

【0076】 作為上述聚酯系樹脂，可列舉使用對苯二甲酸等二元酸或具有酯形成能之該等之衍生物作為酸成分，使用碳數2～10之二醇、其他二元醇、或具有酯形成能之該等之衍生物等作為二醇成分所獲得之飽和聚酯樹脂。該等之中，較佳為聚對苯二甲酸烷二酯樹脂。作為聚對苯二甲酸烷二酯樹脂之具體例，可列舉：聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、聚六亞甲基對苯二甲酸酯樹脂。

【0077】 作為上述聚醯胺系樹脂，例如可列舉：聚醯胺46、聚醯胺6、聚醯胺66、聚醯胺610、聚醯胺612、聚醯胺11、聚醯胺12等脂肪族聚醯胺；由雙(胺基環己基) C_{1-3} 烷烴類等脂環族二胺與 C_{8-14} 烷烴二羧酸等脂肪族二羧酸所獲得之脂環族聚醯胺；由芳香族二羧酸(例如對苯二甲酸及/或間苯二甲酸)與脂肪族二胺(例如己二胺、壬二胺等)所獲得之聚醯胺；由芳香族及脂肪族二羧酸(例如對苯二甲酸與己二酸)與脂肪族二胺(例如己二胺)所獲得之聚醯胺等。

【0078】 於本發明之合成樹脂組合物中，只要不損害本發明之效果，可以任意添加量調配上述其他添加劑(例如，酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑、其他抗氧化劑、受阻胺系光穩定劑、紫外線吸收劑、塑化劑、成核劑、難燃劑、難燃助劑、潤滑劑、填充劑、水滑石類、金屬皂、抗靜電劑、顏料、染料等)或其他公知之樹脂添加劑。本發明之樹脂組合物中之其他添加劑之含量如上所述。

本發明之合成樹脂組合物之特徵在於含有本發明之難燃劑或本發明之難燃劑組合物。本發明之難燃劑或本發明之難燃劑組合物調配於合成樹脂之方法並無特別限定，可採用公知之方法。作為具體之調配方法，可列

舉：藉由通常之攪拌機、混合機等加以混合之方法；藉由擠出機等進行熔融混練之方法；與溶劑一起混合進行溶液流延之方法等。

【0079】 其次，對本發明之成形品進行說明。本發明之成形品藉由使本發明之合成樹脂組合物成形所得。作為使合成樹脂組合物成形之方法及成形條件，並無特別限制，可採用公知之方法及成形條件。作為具體之成形方法，可列舉擠出成形、射出成形、延伸膜成形、吹塑成形等，可藉由公知之成形條件實施該等成形方法。

【0080】 作為使本發明之合成樹脂組合物成形所獲得之成形體之形狀，並無特別限定，例如可列舉片狀、膜狀、特殊形狀者等。

所獲得之成形體之用途並無特別限定，例如可列舉：食品容器、電子零件、汽車零件、醫療獎材料、膜/片材料、纖維素材、光學素材、塗料用樹脂、墨水用樹脂、增色劑用樹脂、接著劑用樹脂等。

[實施例]

【0081】 以下，利用實施例更詳細地對本發明進行說明。但是，本發明不受以下實施例任何限制。

【0082】

[實施例1](難燃劑 化合物No.1之合成)

向燒瓶中加入3,9-二丁氧基-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5,5]十一烷54.4 g(0.16 mol)、1,2-二溴乙烷24.42 g(0.13 mol)以及環丁砜150 ml，於150℃下反應10小時。向燒瓶中進而加入苺基溴66.71 g(0.39 mol)，於150℃下反應2小時。反應後，將反應液冷卻至室溫。將冷卻至室溫之反應液移至燒杯，加入300 ml之丙酮進行過濾。反覆該洗淨操作三次。將殘渣於減壓烘箱中於150℃下乾燥5小時。獲得白色粉末。產量為32.9

g(80.5%)。獲得之化合物之鑑定利用 ^1H -NMR、 ^{31}P -NMR(測定裝置：AVANCE III HD NMR Spectrometer，BRUKER(股)製造)進行。獲得之化合物No.1之 ^1H -NMR及 ^{31}P -NMR如下所述。獲得之化合物No.1根據 ^1H -NMR算出平均聚合度n為47。

【0083】 ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm) 7.40 - 7.26 (m, 10H, -ph), 4.71 - 4.02 (m, br, 188H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.51 (d, 4H, ph- CH_2-), 2.30 - 2.01 (m, br, 384H, $-\text{CH}_2-$)

【0084】 ^{31}P -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm) 26.19 (s, -P (= O) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 22.99 (s, -P (= O) $-\text{CH}_2$ -ph)

【0085】

[實施例2](難燃劑 化合物No.2之合成)

向燒瓶中加入3,9-二丁氧基-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5,5]十一烷54.4 g(0.16 mol)、1,3-二溴丙烷26.25 g(0.13 mol)以及環丁砜150 ml，於150℃下反應10小時。向燒瓶中進而加入苺基溴66.71 g(0.39 mol)，於150℃下反應2小時。反應後，將反應液冷卻至室溫。將冷卻至室溫之反應液移至燒杯，加入300 ml之丙酮進行過濾。將該洗淨操作反覆三次。將殘渣於減壓烘箱中於150℃下乾燥5小時。獲得白色粉末。產量為34.4 g(75.6%)。獲得之化合物之鑑定利用 ^1H -NMR、 ^{31}P -NMR(測定裝置：AVANCE III HD NMR Spectrometer，BRUKER(股)製造)進行。獲得之化合物No.2之 ^1H -NMR及 ^{31}P -NMR如下所述。獲得之化合物No.2根據 ^1H -NMR算出平均聚合度n為50。

【0086】 ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm) 7.40 - 7.06 (m, 10H, -ph), 4.39 - 4.02 (m, br, 300H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.55 - 3.30 (d, 4H, ph-

CH₂-), 2.30 - 2.01 (m, br, 408H, -CH₂-)

【0087】 ³¹P-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) 26.19 (s, -P (= O)-CH₂-CH₂-), 22.99 (s, -P (= O) -CH₂-ph)

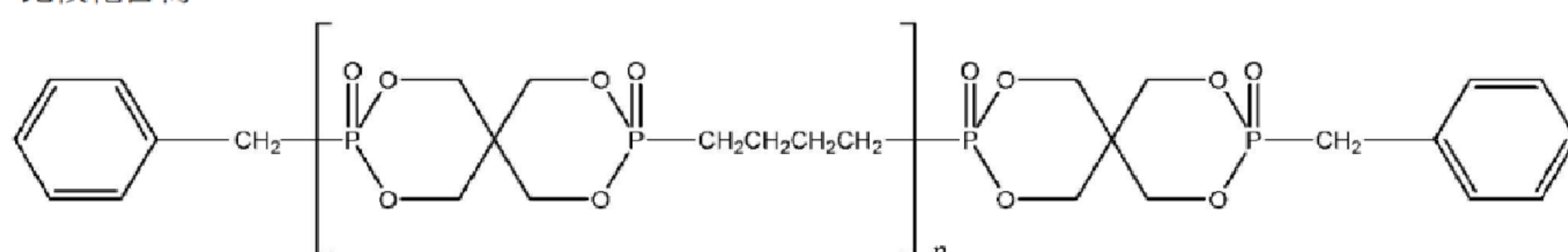
【0088】

[比較例1](比較化合物A之合成)

藉由以下所述之方法合成以下示出之比較化合物A。

[化11]

比較化合物A



【0089】 向燒瓶中加入3,9-二丁氧基-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5,5]十一烷54.3 g(0.16 mol)、1,4-二溴丁烷28.10 g(0.13 mol)以及碳酸乙二酯150 ml，於150℃下反應7小時。其後，向燒瓶中加入苄基溴66.71 g(0.39 mol)，於150℃下反應2小時。純化藉由與化合物No.1之合成中進行者同樣之順序進行。產量為33.71 g(71.2%)。將藉此獲得之化合物設為比較化合物A。獲得之化合物之鑑定藉由¹H-NMR及³¹P-NMR(測定裝置：AVANCE III HD NMR Spectrometer，BRUKER(股)製造)進行。獲得之比較化合物A之¹H-NMR及³¹P-NMR如下所述。比較化合物A根據¹H-NMR算出平均聚合度n為43。

【0090】 ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) 7.27 - 7.18 (m, 10H, ph-), 4.34 - 4.05 (m, 352H, -CH₂O-) 3.44, 3.39 (d, 10H, ph-CH₂-), 1.35 - 1.27, 0.82 - 0.79 (m, 348H, -CH₂-)

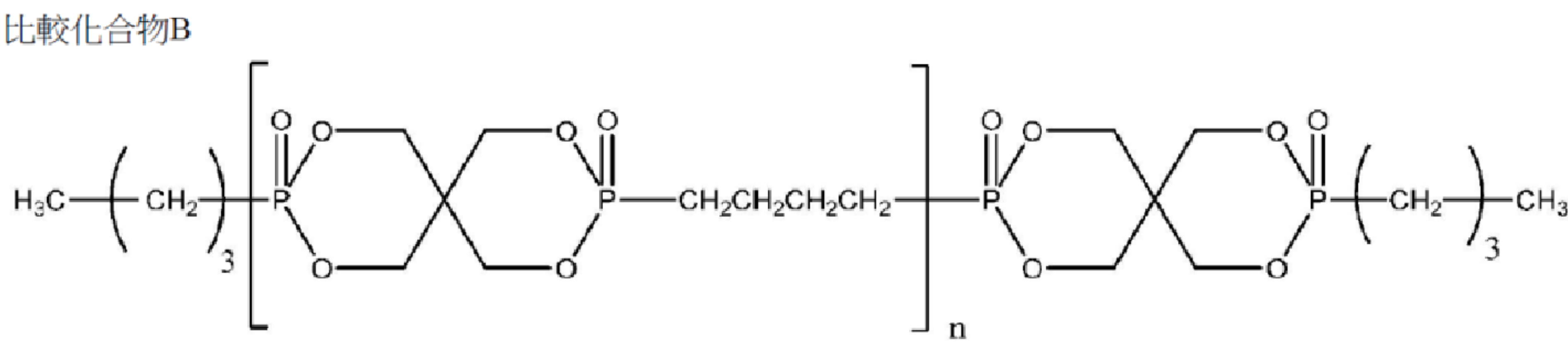
【0091】 ³¹P-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) 29.66 - 28.97, 23.20 -22.78

【0092】

[比較例2](比較化合物B之合成)

藉由以下所述之方法合成以下示出之比較化合物B。

【0093】 [化12]



【0094】 向燒瓶中加入3,9-二丁氧基-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5,5]十一烷54.3 g(0.16 mol)、1,4-二溴丁烷28.10 g(0.13 mol)以及碳酸丙二酯 150 ml，於150℃下反應7小時。向燒瓶中進而加入溴丁烷53.50 g(0.39 mol)，於溴丁烷回流下反應8小時。純化藉由與化合物No.1之合成中進行者同樣之順序進行。產量為27.12 g(65.5%)。將藉此獲得之化合物設為比較化合物B。比較化合物B之鑑定藉由¹H-NMR及³¹P-NMR(測定裝置：AVANCE III HD NMR Spectrometer，BRUKER(股)製造)進行。獲得之比較化合物B之¹H-NMR及³¹P-NMR如下所述。比較化合物B根據¹H-NMR算出平均聚合度n為45。

【0095】 ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) 4.39 - 4.19 (m, 368H, -CH₂O-), 2.09 - 1.87, 1.51 - 1.36 (m, 372H, -CH₂-), 0.91 - 0.87 (m, 6H, -CH₃)

【0096】 ³¹P-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) 28.97 - 24.49

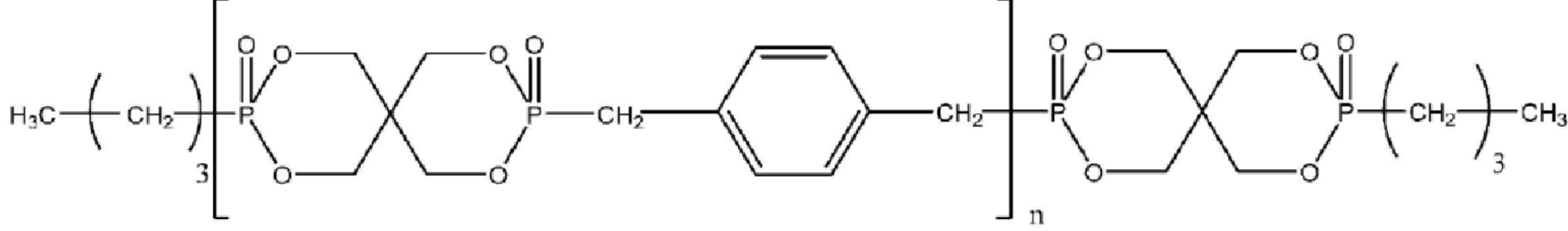
【0097】

[比較例3](比較化合物C之合成)

藉由以下所述之方法合成以下示出之比較化合物C。

【0098】 [化13]

比較化合物C



【0099】 向燒瓶中加入3,9-二丁氧基-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5,5]十一烷54.4 g(0.16 mol)、 α,α' -二溴對二甲苯34.3 g(0.13 mol)以及草酸二乙酯150 ml，於150℃下反應5小時。反應後，將反應液冷卻至室溫。向燒瓶中進而加入溴丁烷54.71 g(0.40 mol)，進行升溫直至溴丁烷回流後反應8小時。其後，純化藉由與化合物No.1之合成中進行者同樣之順序進行。產量為39.24(68.2%)。將藉此獲得之化合物設為比較化合物C。獲得之化合物之鑑定藉由¹H-NMR及³¹P-NMR(測定裝置：AVANCE III HD NMR Spectrometer，BRUKER(股)製造)進行。獲得之比較化合物C之¹H-NMR及³¹P-NMR如下所述。比較化合物C根據¹H-NMR算出平均聚合度n為48。

【0100】 ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) 7.26 - 7.20 (m, 192H, -ph-), 4.59 - 3.45 (m, 392H, -CH₂O-) 3.50 - 3.45 (d, br, 192H, ph-CH₂-), 0.91 - 0.87 (m, 12H, -CH₂-), 0.92 - 0.84 (m, 6H, -CH₃)

【0101】 ³¹P-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) 29.84 - 29.32, 23.30 22.65

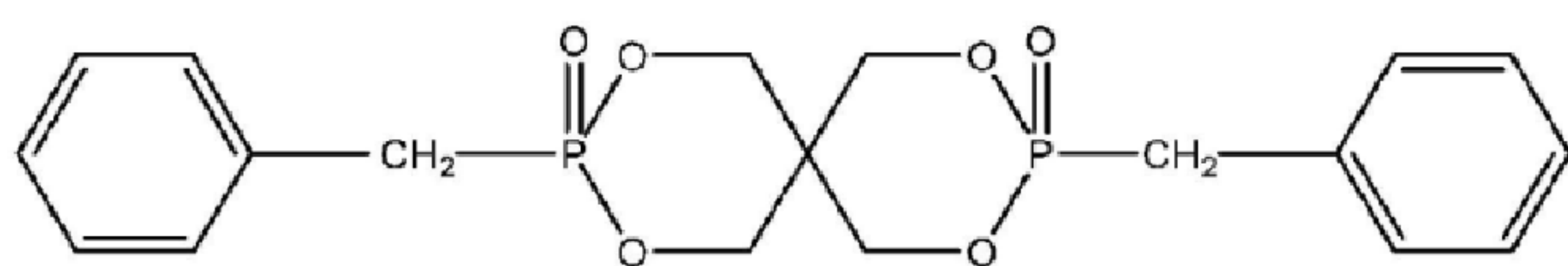
【0102】

[比較例4](比較化合物D之合成)

藉由以下所述之方法合成以下示出之比較化合物D。

【0103】 [化14]

比較化合物D



【0104】向燒瓶中加入3,9-二苄氧基-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5,5]十一烷57.34 g(0.16 mol)、苄基溴125.6 g(0.80 mol)，於150℃下反應3小時。反應結束後，於減壓下蒸餾去除苄基溴。將獲得之粉末分散於50 g之丙酮，攪拌30分鐘後過濾分散液。將該洗淨操作反覆三次。於減壓下於150℃下乾燥5小時。產量為55.87 g(80.1%)。將獲得之化合物設為比較化合物D。比較化合物D之鑑定藉由¹H-NMR及³¹P-NMR(測定裝置：AVANCE III HD NMR Spectrometer，BRUKER(股)製造)進行。獲得之比較化合物D之¹H-NMR及³¹P-NMR如下所述。

【0105】¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.35 - 7.22 (m, 10H, -ph-), 4.15 - 4.11, 4.05 - 4.01, 3.74 - 3.66, 3.51 - 3.43 (Dd, Dd, Dd, Dd, 8H, -CH₂O-), 3.28, 3.23 (d, 4H, -CH₂-)

【0106】³¹P-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) 28.97 - 24.49

【0107】藉由下述耐熱性評估方法評估實施例1及2以及比較例1～4中合成之化合物之耐熱性。將結果示於表1。

【0108】

[耐熱性評估方法]

使用熱重量-示差熱分析裝置Thermo plus EVO(Rigaku股份有限公司製造)，將上述化合物No.1及2以及比較化合物A～D於氮氣200 ml/min之氣流下以升溫速度10℃/min自30℃升溫至450℃，測定1%重量及5%重量減少溫度。

【0109】 [表1]

		耐熱性	
		1%重量減少溫度(℃)	5%重量減少溫度(℃)
實施例1	化合物No.1	307	355
實施例2	化合物No.2	238	309
比較例1	比較化合物A	243	335
比較例2	比較化合物B	229	282
比較例3	比較化合物C	220	319
比較例4	比較化合物D	259	321

【0110】 自表1可知，於實施例1中合成之包含於本發明之難燃劑之化合物No.1與比較例1～4中合成之比較化合物A～D相比較具有良好之耐熱性。

又，實施例2中合成之包含於本發明之難燃劑之化合物No.2具有與比較例1～4中合成之比較化合物A～D大致同等之優異耐熱性。

【0111】

[實施例3～10及比較例5～8]

以表2中記載之調配量(質量%)調配下述表2中記載之成分，獲得合成樹脂組合物。使用該合成樹脂組合物，藉由下述評估方法評估難燃性。將結果示於表2。

【0112】

[難燃性(UL-94V)評估方法]

藉由將合成樹脂組合物於280℃、5～15 MPa之條件下加壓15分鐘，獲得長127 mm、寬12.7 mm、厚1.6 mm之難燃性試驗評估用試片。對於獲得之試片，依據ISO1210並依據20 mm垂直燃燒試驗(UL-94V)將試片保持垂直，使燃燒器之火點燃下端10秒後移除火焰，測定試片燃燒之火熄滅

之時間。其次，於火熄滅之同時將第2次之點燃進行10秒，與第1次同樣地測定燃燒之火熄滅之時間。又，同時亦對試片下之棉是否因掉落之火種而著火進行評估。根據第1次與第2次之燃燒時間、棉著火之有無等依據UL-94V標準評定燃燒等級。關於燃燒等級，V-0最高，V-1、V-2依次難燃性降低。

【0113】 [表2]

	實施例							
	3	4	5	6	7	8	9	10
PBT樹脂* 1	50	50	50	50	50	51.25	52.5	50
玻璃纖維* 2	30	30	30	30	30	30.75	31.5	30
化合物No.1	14	12	10	8	6	9	8	
化合物No.2								10
焦磷酸三聚氰胺* 3	6	8	10	12	14	9	8	10
比較化合物A								
比較化合物B								
比較化合物C								
比較化合物D								
難燃性(UL-94V)	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-1	V-0

	比較例			
	5	6	7	8
PBT樹脂* 1	50	50	50	50
玻璃纖維* 2	30	30	30	30
化合物No.1				
化合物No.2				
焦磷酸三聚氰胺* 3	10	10	10	10
比較化合物A	10			
比較化合物B		10		
比較化合物C			10	
比較化合物D				10
難燃性(UL-94V)	V-1	V-2	V-1	V-2

* 1：Duranex(Polyplastics(股)製造)
* 2：Chopped Strand(纖維長3 mm，長絲直徑11 μm)
* 3：焦磷酸與三聚氰胺之比率為1：2(莫耳比)

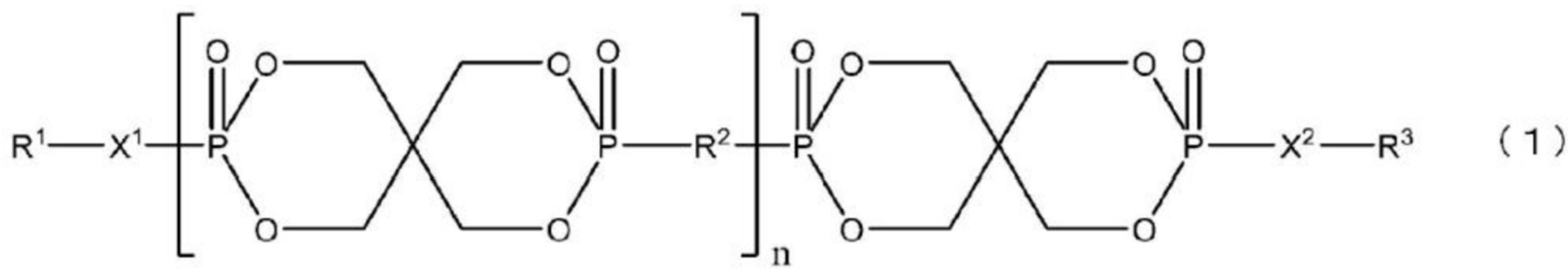
【0114】 自表2可知，使用本發明之難燃劑(難燃劑樹脂組合物)之實施例5及10之合成樹脂組合物與比較例5～8之合成樹脂組合物相比較具有良好之難燃性，該比較例5～8之合成樹脂組合物使用比較化合物A～D作為難燃劑，除此以外與實施例5及10具有相同組成。由此明確了，藉由本發明之難燃劑(難燃劑樹脂組合物)，可獲得具有良好難燃性之合成樹脂。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種難燃劑，其含有下述通式(1)所表示之化合物，

[化1]



於通式(1)中， R^1 及 R^3 分別獨立地表示可具有1個以上之取代基之1價芳香族基，

X^1 及 X^2 分別獨立地表示直接鍵、碳原子數1～8之伸烷基、氧原子、氮原子或硫原子，存在於該碳原子數1～8之伸烷基中之任意相鄰之碳原子間介存有氧原子、氮原子或硫原子之情形，

R^2 表示-CH₂CH₂-或-CH₂CH₂CH₂-，

n表示1～10000之數。

【第2項】

如請求項1之難燃劑，其中於通式(1)中， R^1 及 R^3 分別獨立地為單環之芳香族烴環基。

【第3項】

如請求項1之難燃劑，其中於通式(1)中， X^1 及 X^2 分別獨立地為碳原子數1～4之伸烷基。

【第4項】

一種難燃劑組合物，其含有如請求項1之難燃劑及磷酸鹽化合物。

【第5項】

如請求項4之難燃劑組合物，其中上述磷酸鹽化合物為焦磷酸鹽。

【第6項】

如請求項4之難燃劑組合物，其中上述難燃劑與上述磷酸鹽化合物之質量比以前者：後者計為9：1～1：9。

【第7項】

一種合成樹脂組合物，其含有合成樹脂及相對於該合成樹脂100質量份為0.01～50質量份之如請求項1之難燃劑。

【第8項】

一種合成樹脂組合物，其含有合成樹脂及相對於該合成樹脂100質量份為0.01～100質量份之如請求項4之難燃劑組合物。

【第9項】

如請求項7或8之合成樹脂組合物，其中上述合成樹脂為選自由聚酯系樹脂及聚醯胺系樹脂所組成之群中之1種以上。

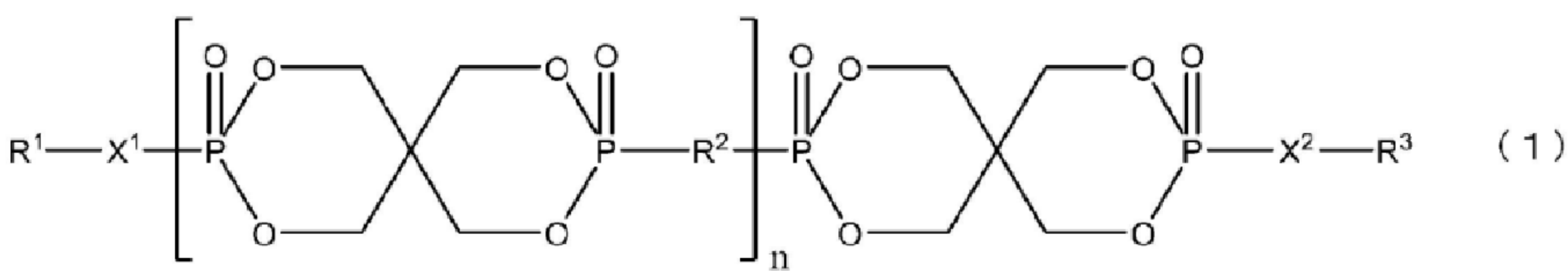
【第10項】

一種成形品，其係如請求項7或8之合成樹脂組合物之成形品。

【第11項】

一種合成樹脂之難燃化方法，其係對合成樹脂添加下述通式(1)所表示之化合物，

[化2]



於通式(1)中，R¹及R³分別獨立地表示可具有1個以上之取代基之1價芳香族基，

X¹及X²分別獨立地表示直接鍵、碳原子數1～8之伸烷基、氧原子、

氮原子或硫原子，存在於該碳原子數1～8之伸烷基中之任意相鄰之碳原子間介存有氧原子、氮原子或硫原子之情形，

R^2 表示-CH₂CH₂-或-CH₂CH₂CH₂-，

n表示1～10000之數。