

## (12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2011年6月16日(16.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/070689 A1

(51) 国際特許分類:

*C08L 69/00* (2006.01)    *C08J 5/00* (2006.01)  
*C08G 64/02* (2006.01)    *C08K 5/5357* (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2009/071011

(22) 国際出願日: 2009年12月10日(10.12.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山中 克浩 (YAMANAKA Katsuhiro) [JP/JP]; 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP). 三宅 利往 (MIYAKE Toshiyuki) [JP/JP]; 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP). 斎藤 瑞穂 (SAITO Mizuho) [JP/JP]; 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP). 木下 真美 (KINOSHITA Masami) [JP/JP]; 〒1000013 東京都千代

田区霞が関三丁目2番1号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号 BN御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

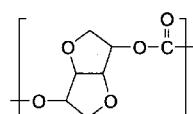
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

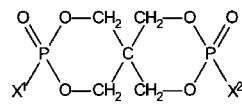
[続葉有]

(54) Title: FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCTS THEREOF

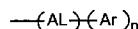
(54) 発明の名称: 難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品



(A-1)



(1)



(2)

(57) Abstract: Provided are: a flame-retardant resin composition which is prepared using a plant-derived raw material and which exhibits high flame retardance and excellent physical properties; and molded products thereof. The flame-retardant resin composition comprises 100 parts by weight of a resin component (component (A)) that contains at least 50wt% of a polycarbonate (component (A-1)) comprising units represented by formula (A-1) and 1 to 100 parts by weight of an organophosphorus compound (component (B)) represented by general formula (1). In general formula (1), X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are each independently an aromatic-substituted alky group represented by general formula (2) [wherein AL is a linear or branched C<sub>1-5</sub> aliphatic hydrocarbon group; Ar is a phenyl group, a naphthyl group, or an anthryl group, these groups being optionally substituted; n is an integer of 1 to 3; and Ar may be bonded to any carbon atom of AL].

(57) 要約:

[続葉有]



## 添付公開書類:

- 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

---

本発明の目的は、高度な難燃性および良好な物性を有する、植物由来原料を用いた難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品を提供することにある。本発明は、下記式（A-1）で表される単位を含むポリカーボネート（A-1 成分）を少なくとも 50 重量%含有する樹脂成分（A 成分）100 重量部および下記式（1）で表される有機リン化合物（B 成分）1～100 重量部を含有する難燃性樹脂組成物である。（式中、 $X^1$ 、 $X^2$  は夫々独立に、下記式（2）で表される芳香族置換アルキル基である。）（式中、 $A_L$  は炭素数 1～5 の分歧状または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。 $A_r$  はフェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有しても良い。 $n$  は 1～3 の整数を示し、 $A_r$  は  $A_L$  中の任意の炭素原子に結合することができる。）

## 明 細 書

## 難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品

## 5 技術分野

本発明は、高度な難燃性および良好な物性を有する植物由来原料を用いた難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品に関する。さらに詳しくは特定の有機リン化合物を含有しつつ実質的にハロゲンフリーの難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品に関する。

10

## 背景技術

樹脂製の成形品を得るための原料として、一般的にポリプロピレン (P P)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (A B S)、ポリアミド (P A 6、P A 6 6)、ポリエステル (P E T、P B T)、ポリカーボネート (P C) 等の樹脂が使用されている。しかしながら、これらの樹脂は石油資源から得られる原料を用いて製造されており、近年、石油資源の枯渇や地球環境等の問題が懸念されており、植物等の生物起源物質から得られる原料を用いた樹脂の製造が求められている。特に地球環境の問題を考えるとき、植物由来原料を用いた樹脂は、使用後に焼却されても植物の生育時に吸収した二酸化炭素量を考慮すると、炭素の収支として中立であるというカーボンニュートラルという考え方から、地球環境への負荷の低い樹脂であると考えられる。

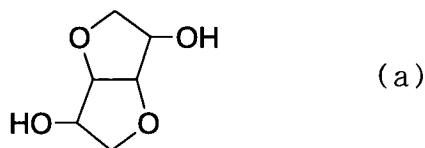
一方、これらの植物由来原料を用いた樹脂を工業材料、特に電気／電子関係用部品、O A 関連用部品または自動車部品に利用する場合、安全上の問題から難燃性の付与が必要である。

これまでにも、植物由来原料を用いた樹脂、特にポリ乳酸樹脂の難燃化については種々の試みがなされており、ある程度の難燃化は達成されている。しかしながら、これらの難燃化処方は多量の難燃剤を用いたものであり、樹脂本来の物性を損なうものであった。

一方、植物由来原料を用いた樹脂としては、ポリ乳酸樹脂の他に、糖質から製造可能なエーテルジオール残基から得られる原料を用いたポリカーボネート樹脂が検討されている。

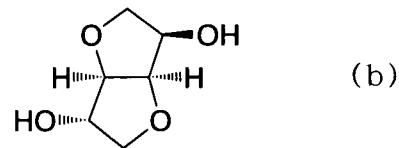
例えば、下記式 (a)

5

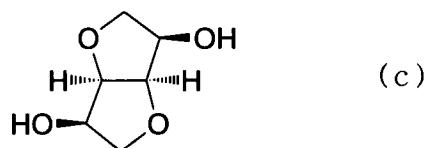


に示したエーテルジオールは、たとえば糖類およびでんぶん等から容易に作られ、3種の立体異性体が知られている。

10 立体異性体として下記式 (b) に示す、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-ソルビトール（本明細書では以下「イソソルビド」と呼称する）が挙げられる。



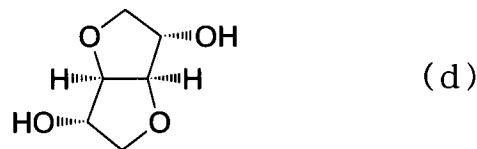
15 また下記式 (c) に示す、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-マンニトール（本明細書では以下「イソマンニド」と呼称する）が挙げられる。



20

また下記式 (d) に示す、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-L-イジトール（本明細書では以下「イソイディッド」と呼称する）が挙げられる。

25



イソソルビド、イソマンニド、イソイディッドはそれぞれD-グルコース、D-マンノース、L-イドースから得られる。たとえばイソソルビドの場合、D-

グルコースを水添した後、酸触媒を用いて脱水することにより得ることができる。

これまで上記のエーテルジオールの中でも、特に、モノマーとしてイソソルビドを中心に用いてポリカーボネートに組み込むことが検討されてきた。この中で、特にイソソルビドのホモポリカーボネートについては特許文献1、2に記載され

5 ている。

このうち特許文献1では、溶融エステル交換法を用いて203℃の融点を持つホモポリカーボネート樹脂を報告している。しかしながらこのポリマーは不充分な機械的性質しか有していない。

耐熱性が高い例として、特許文献2では昇温速度10℃／分での示差熱量測定によるガラス転移温度が170℃以上であるポリカーボネートを報告しているが、還元粘度が高く成形材料として考えた場合の溶融粘度が高すぎるといった問題がある。

一方、特許文献3では、イソソルビドと直鎖脂肪族ジオールとの共重合ポリカーボネートについて記載されている。

15 これらのイソソルビドからなるポリカーボネートに関して、これらいずれの文献にも、難燃性について一切検討されていない。

(特許文献1) 英国特許出願第1079686号明細書

(特許文献2) 国際公開第2007/013463号パンフレット

(特許文献3) 国際公開第2004/111106号パンフレット

20

## 発明の開示

本発明の第1の目的は、高度な難燃性および良好な物性を有する植物由来原料を用いた難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品を提供することにある。

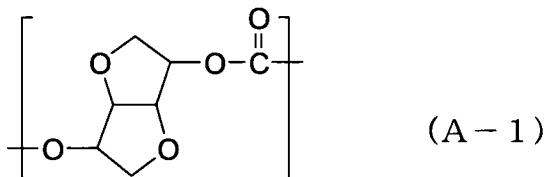
本発明の第2の目的は、特定の有機リン化合物を含有しつつ実質的にハロゲンフリーの難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品を提供することにある。

本発明者らの研究によれば、本発明の目的は、

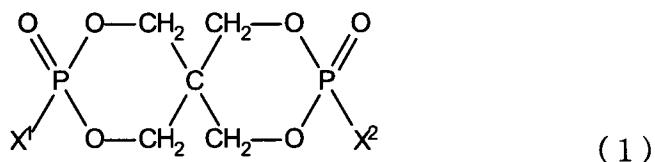
下記式(A-1)で表される単位を含むポリカーボネート(A-1成分)を少なくとも50重量%含有する樹脂成分(A成分)100重量部および下記式

(1) で表される有機リン化合物 (B 成分) 1 ~ 100 重量部を含有する難燃性樹脂組成物により達成される。

5



10



(式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は夫々独立に、下記式 (2) で表される芳香族置換アルキル基である。)



(式中、AL は炭素数 1 ~ 5 の分歧状または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。Ar は、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有しても良い。Ar は AL 中の任意の炭素原子に結合することができる。n は 1 ~ 3 の整数である。)

15

本発明によれば、樹脂本来の特性を損なうことなく、高い難燃性を達成する植物由来原料を用いた難燃性樹脂組成物が得られる。

### 発明を実施するための最良の形態

以下本発明の難燃性樹脂組成物についてさらに詳細に説明する。

20

#### (樹脂成分：A 成分)

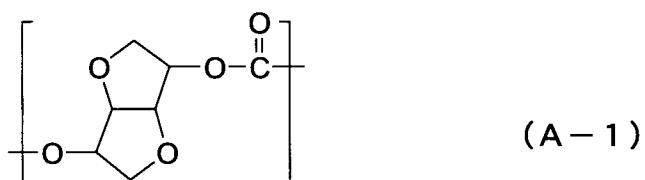
本発明において樹脂成分は、主としてポリカーボネート (A-1 成分) を含有する。樹脂成分中、ポリカーボネート (A-1 成分) の含有量は、好ましくは少なくとも 50 重量%、より好ましくは少なくとも 60 重量%、さらに好ましくは少なくとも 70 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 80 重量%、特に好ましくは少なくとも 90 重量% である。

樹脂成分 (A 成分) 中に他の樹脂 (A-2 成分) を含有していても良い。他の

樹脂（A－2成分）の含有量は、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下、さらにより好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下である。他の樹脂（A－2成分）については後で詳しく説明する。

5 (ポリカーボネート：A－1成分)

本発明においてポリカーボネート（A－1成分）は、下記式（A－1）で表されるカーボネート単位を含む。全カーボネート単位中、下記式（A－1）で表わされる単位の割合は、50モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、70モル%以上がさらに好ましく、80モル%以上が特に好ましく、90モル%以上がもっとも好ましい。



15 ポリカーボネート（A－1成分）は、ASTM D6866-05に準拠して測定された生物起源物質含有率が、好ましくは25%以上、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは70%以上である。本発明の性質上、生物起源物質含有率は高いほうが良く、25%より低い場合はバイオマス材料とは言い難い。

ポリカーボネート（A－1成分）0.7gを塩化メチレン100mLに溶解した溶液の20°Cにおける比粘度の下限は、0.14以上が好ましく、より好ましくは0.20以上であり、さらに好ましくは0.22以上である。また上限は0.45以下が好ましく、より好ましくは0.37以下であり、さらに好ましくは0.34以下である。比粘度が0.14より低くなると本発明の樹脂組成物より得られた成形品に充分な機械強度を持たせることが困難となる。また比粘度が0.45より高くなると溶融流動性が高くなりすぎて、成形に必要な流動性を有する溶融温度が分解温度より高くなってしまう。

また、ポリカーボネート（A－1成分）は、250°Cにおけるキャピラリーロメータで測定した溶融粘度が、シェアレート $600\text{ sec}^{-1}$ の条件下で0.0

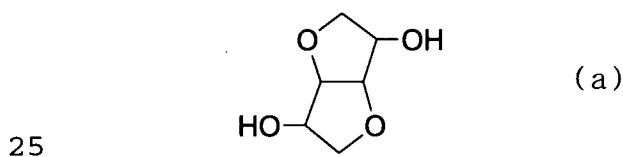
8 × 10<sup>3</sup>～2.4 × 10<sup>3</sup>Pa・s の範囲にあることが好ましく、0.1 × 10<sup>3</sup>～2.0 × 10<sup>3</sup>Pa・s の範囲にあることがより好ましく、0.1 × 10<sup>3</sup>～1.5 × 10<sup>3</sup>Pa・s の範囲がさらに好ましい。溶融粘度がこの範囲であると機械的強度に優れ、本発明の樹脂組成物を用いて成形する際に成形時のシルバーノードの発生等が無く良好である。

ポリカーボネート（A-1成分）は、そのガラス転移温度（Tg）の下限は100℃以上が好ましく、より好ましくは120℃以上であり、また上限は165℃以下が好ましい。Tgが100℃未満であると耐熱性（特に吸湿による耐熱性）に劣り、165℃を超えると本発明の樹脂組成物を用いて成形する際の溶融流動性に劣る。TgはTA Instruments社製 DSC（型式 DSC 2910）により測定される。

また、ポリカーボネート（A-1成分）は、その5%重量減少温度の下限は300℃以上が好ましく、より好ましくは320℃以上であり、また上限は400℃以下が好ましく、より好ましくは390℃以下であり、さらに好ましくは380℃以下である。5%重量減少温度が上記範囲内であると、本発明の樹脂組成物を用いて成形する際の樹脂の分解がほとんど無く好ましい。5%重量減少温度はTA Instruments社製 TGA（型式 TGA 2950）により測定される。

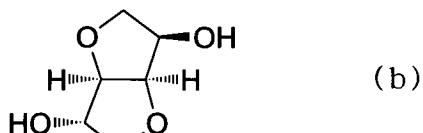
ポリカーボネート（A-1成分）は、ガラス転移温度（Tg）が100℃～165℃であり、かつ5%重量減少温度（Td）が300℃～400℃であることが好ましい。

ポリカーボネート（A-1成分）は、下記式（a）

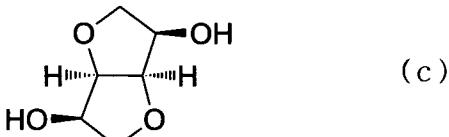


で表されるエーテルジオールおよび炭酸ジエステルとから溶融重合法により製造することができる。エーテルジオールとしては、具体的には下記式（b）、（c）および（d）で表されるイソソルビド、イソマンニド、イソイディッド等

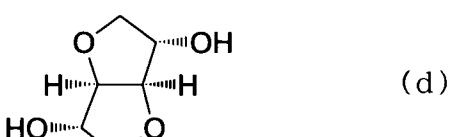
が挙げられる。



5



10



15 れる。

これら糖質由来のエーテルジオールは、自然界のバイオマスからも得られる物質で、再生可能資源と呼ばれるものの1つである。イソソルビドは、でんぶんから得られるD-グルコースに水添した後、脱水を受けさせることにより得られる。他のエーテルジオールについても、出発物質を除いて同様の反応により得ら  
れる。

20

特に、カーボネート単位がイソソルビド（1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-ソルビトール）由来の単位を含んでなるポリカーボネートが好ましい。イソソルビドはでんぶん等から簡単に作ることができるエーテルジオールであり資源として豊富に入手することができる上、イソマンニドやイソイディッドと比べても製造の容易さ、性質、用途の幅広さの全てにおいて優れている。

25

ポリカーボネート（A-1成分）は、その特性を損なわない範囲で脂肪族ジオール類または芳香族ビスフェノール類との共重合としても良い。かかる脂肪族ジオールとしては、炭素数3～12の直鎖脂肪族ジオール、炭素数6～20の脂環式ジオール、が好ましく用いられる。具体的には1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等の直鎖状ジオール類や、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環式アルキレン類等が挙げられる。中でも1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、およびシクロヘキサンジメタノールが好ましい。また本

発明の樹脂組成物は、植物等の再生可能資源から得られる原料として上記式

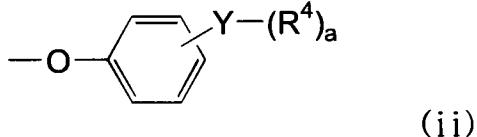
(a) を主成分として有するので、植物由来のジオール類も好ましく用いられる。具体的にはテルペン成分を含むジオール類が挙げられる。

芳香族ビスフェノールとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称“ビスフェノールA”)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチル pentan、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1, 3-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン等が挙げられる。これら脂肪族ジオール類、芳香族ビスフェノール類は単独または組み合わせて用いることができる。

またポリカーボネート(A-1成分)は、その特性を損なわない範囲で末端基を導入することもできる。かかる末端基は、対応するヒドロキシ化合物を重合時に添加することにより導入することができる。末端基としては下記式(i)または(ii)で表される末端基が好ましい。

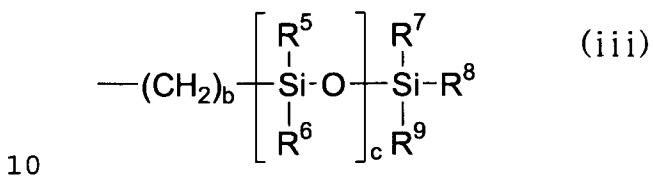


20



上記式(i)、(ii)中、R<sup>4</sup>は炭素原子数4～30のアルキル基、炭素原子数7～30のアラルキル基、炭素原子数4～30のパーフルオロアルキル基、または下記式(iii)である。好ましくは炭素原子数4～20のアルキル基、炭素原子数4～20のパーフルオロアルキル基、または下記式(iii)である。特に炭素原子数8～20のアルキル基、または下記式(iii)が好ましい。

Yは単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、アミノ結合およびアミド結合からなる群より選ばれる少なくとも一種の結合が好ましい。より好ましくは単結合、エーテル結合およびエステル結合からなる群より選ばれる少なくとも一種の結合である。なかでも単結合、エステル結合が好ましい。aは1  
5 ～5の整数であり、好ましくは1～3の整数であり、特に1が好ましい。



また、上記式(iii)中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は夫々独立に、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のシクロアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数6～10のアリール基および炭素原子数7～20のアラルキル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基である。  
15 好ましくは夫々独立に、炭素原子数1～10のアルキル基および炭素原子数6～10のアリール基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基である。特に夫々独立に、メチル基およびフェニル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基が好ましい。bは0～3の整数であり、1～3の整数が好ましく、特に2～3の整数が好ましい。cは4～100の整数であり、4～50の整数が好ましく、特  
20 に8～50の整数が好ましい。

ポリカーボネート(A-1成分)は、植物等の再生可能資源から得られる原料を用いたカーボネート単位を主鎖構造を持つことから、これらのヒドロキシ化合物もまた植物等の再生可能資源から得られる原料であることが好ましい。植物から得られるヒドロキシ化合物としては、植物油から得られる炭素数14以上の長鎖アルキルアルコール類(セタノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール)等が挙げられる。  
25

また、ポリカーボネート(A-1成分)は、前記式(a)で表されるエーテルジオールを含むビスヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを混合し、エステル交

換反応によって生成するアルコールまたはフェノールを高温減圧下にて留出させる溶融重合を行うことによって得ることができる。

反応温度は、エーテルジオールの分解を抑え、着色が少なく高粘度の樹脂を得るために、できるだけ低温の条件を用いることが好ましいが、重合反応を適切に  
5 進める為には重合温度は180℃～280℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは180℃～270℃の範囲である。

また、反応初期にはエーテルジオールと炭酸ジエステルとを常圧で加熱し、予備反応させた後、徐々に減圧にして反応後期には系を $1 \cdot 3 \times 10^{-3} \sim 1 \cdot 3 \times 10^{-5}$  MPa程度に減圧して、生成するアルコールまたはフェノールの留出  
10 を容易にさせる方法が好ましい。反応時間は通常1～4時間程度である。

また、重合速度を速めるために重合触媒を用いることができる。重合触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、二価フェノールのナトリウム塩またはカリウム塩等のアルカリ金属化合物等が挙げられる。また水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化  
15 マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物等が挙げられる。またテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上組み合わせて使用してもよい。なかでも、含窒素塩基性化合物とアルカリ金属化合物  
20 とを併用して使用することが好ましい。

これらの重合触媒の使用量は、それぞれ炭酸ジエステル成分1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。反応系は窒素等の原料、反応混合物、反応生成物に対し不活性なガスの雰囲気に保つことが好ましい。窒素以外の不活性ガスとしては、アルゴン等を挙げることができる。更に、必要に応じて酸化防止剤等の添加剤を加えてもよい。

ポリカーボネート（A-1成分）の製造に用いる炭酸ジエステルとしては、置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数

1～18のアルキル基等のエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(p-ブチルフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられ、なか  
5 でもジフェニルカーボネートが好ましい。

炭酸ジエステルは全エーテルジオール化合物に対してモル比で1.02～0.98となるように混合することが好ましく、より好ましくは1.01～0.98であり、さらに好ましくは1.01～0.99である。炭酸ジエステルのモル比が1.02より多くなると、炭酸エステル残基が末端封止として働いてしまい充分な重合度が得られなくなってしまい好ましくない。また炭酸ジエステルのモル比が0.98より少ない場合でも、充分な重合度が得られず好ましくない。  
10

上記製造法により得られたポリカーボネート(A-1成分)に触媒失活剤を添加することもできる。触媒失活剤としては、公知の触媒失活剤が有効に使用されるが、この中でもスルホン酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩が好ましい。更  
15 にドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩等のドデシルベンゼンスルホン酸の上記塩類やパラトルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩等のパラトルエンスルホン酸の上記塩類が好ましい。またスルホン酸のエステルとしてベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、パラ  
20 トルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸ブチル、パラトルエンスルホン酸オクチル、パラトルエンスルホン酸フェニル等が好ましく用いられる。その中でもドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩が最も好ましく使用される。これらの触媒失活剤の使用量はアルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物より選ばれた前記重  
25 合触媒1モル当たり0.5～50モルの割合で、好ましくは0.5～10モルの割合で、更に好ましくは0.8～5モルの割合で使用することができる。

(他の熱可塑性樹脂：A-2成分)

樹脂成分(A成分)は、ポリカーボネート(A-1成分)の他に、他の熱可塑

性樹脂（A－2成分）を含有していてもよい。前述したようにA成分中の他の樹脂（A－2成分）の含有量は、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下、さらにより好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下である。

このA－2成分として、ポリエステル樹脂（P E s t）、ポリフェニレンエーテル樹脂（P P E）、ポリカーボネート樹脂（P C）、ポリアミド樹脂（P A）、ポリオレフィン樹脂（P O）、スチレン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂（P P S）およびポリエーテルイミド樹脂（P E I）からなる群から選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂が挙げられる。これらA－2成分のうち、好ましいのはポリエステル樹脂（P E s t）、ポリフェニレンエーテル樹脂（P P E）、ポリカーボネート樹脂（P C）、ポリアミド樹脂（P A）、ポリオレフィン樹脂（P O）およびスチレン系樹脂である。

次のこのA－2成分としての熱可塑性樹脂について具体的に説明する。

A－2成分としてのポリエステル樹脂（P E s t）としては、芳香族ポリエス15テル樹脂或いは脂肪族ポリエステル樹脂から選択される1種または2種以上の混合物が挙げられる。好ましくは芳香族ポリエステル樹脂であり、芳香族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、炭素数2～10の脂肪族ジオールを主たるグリコール成分とするポリエステルである。好ましくはジカルボン酸成分の80モル%以上、より好ましくは90モル%以上が芳香族ジカルボン酸成分からなる。20一方、グリコール成分は好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上が炭素数2～10の脂肪族ジオール成分からなる。

芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸等を好ましい例として挙げることができる。これらは1種または2種以上を用いることができる。芳香族ジカルボン酸以外の従たるジカルボン酸としては例えばアジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸または脂環族ジカルボン酸等を挙げができる。

炭素数 2 ~ 10 の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオールを挙げることができる。また 1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオールを挙げができる。炭素数 2 ~ 5 10 の脂肪族ジオール以外のグリコールとして、p, p'-ジヒドロキシエトキシビスフェノール A、ポリオキシエチレングリコール等を挙げができる。

芳香族ポリエステル樹脂の好ましい例としては、主たるジカルボン酸成分がテレフタル酸および 2, 6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも 1 種のジカルボン酸と、主たるジオール成分がエチレングリコール、トリメチレングリコールおよびテトラメチレングリコールから選ばれる少なくとも 1 種のジオールからなるエステル単位を有するポリエステルである。

具体的な芳香族ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサンジメチルテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂およびポリトリメチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であるのが好ましい。

特に好ましくは、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。とりわけポリブチレンテレフタレート樹脂が特に好ましい。

20 また、本発明の芳香族ポリエステル樹脂として、上記繰り返し単位をハードセグメントの主たる繰り返し単位とするポリエステルエラストマーを用いることができる。

テトラメチレンテレフタレートまたはテトラメチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートをハードセグメントの主たる繰り返し単位とするポリエステルエラストマーのソフトセグメントとしては、例えばジカルボン酸がテレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸およびアジピン酸より選ばれる少なくとも 1 種のジカルボン酸からなり、ジオール成分が炭素数 5 ~ 10 の長鎖ジオールおよび H (O CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>OH (i = 2 ~ 5) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のジ

オールからなり、さらに融点が100℃以下または非晶性であるポリエステルまたはポリカプロラクトンからなるものを用いることができる。

なお、主たる成分とは、全ジカルボン酸成分または全グリコール成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上の成分であり、主たる繰り返し単位とは、  
5 全繰り返し単位の80モル%以上、好ましくは90モル%以上の繰り返し単位である。

芳香族ポリエステル樹脂の分子量は、通常成形品として使用しうる固有粘度を有していればよく、35℃、オルトクロロフェノール中で測定した固有粘度が好ましくは0.5～1.6dl/g、さらに好ましくは0.6～1.5dl/gである。  
10

また芳香族ポリエステル樹脂は、末端カルボキシル基（-COOH）量が1～60当量/T（ポリマー1トン）であるのが有利である。この末端カルボキシル基量は、例えばm-クレゾール溶液をアルカリ溶液で電位差滴定法により求めることができる。

15 A-2成分としてのポリフェニレンエーテル樹脂としては、通常PPE樹脂として知られたものが使用できる。かかるPPEの具体例としては、(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル等の単独重合体および／あるいは共重合体が挙げられる。特に好ましくはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが挙げられる。また、これらのPPEにスチレン化合物がグラフト重合した共重合体であっても良い。かかるPPEの製造法は特に限定されるものではなく、例えば、米  
20 国特許第3,306,874号記載の方法による第一銅塩とアミン類の錯体を触媒として用い、2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造できる。  
25

PPE樹脂の分子量の尺度である還元粘度 $\eta_{sp}/C$ (0.5g/dl、トル

エン溶液、30℃測定)は、0.2~0.7dl/gであり、好ましくは0.3~0.6dl/gである。還元粘度がこの範囲のPPE樹脂は成形加工性、機械物性のバランスがよく、PPE製造時の触媒量等を調整する事により、容易に還元粘度を調整することが可能である。

5 A-2成分としてのポリカーボネート樹脂(PC)とは、塩化メチレン等の溶媒を用いて種々のジヒドロキシアリール化合物とホスゲンとの界面重合反応によって得られるものが挙げられる。またジヒドロキシアリール化合物とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応により得られるものが挙げられる。代表的なものとしては、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとホスゲン  
10 の反応で得られるポリカーボネートである。

ポリカーボネートの原料となるジヒドロキシアリール化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカン、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等がある。これらのジヒドロキシアリール化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。好ましいジヒドロキシアリール化合物には、耐熱性の高い芳香族ポリカーボネ

ートを形成するビスフェノール類、2, 2' - ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等のビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシジフェニルケトン等である。特に好ましいジヒドロキシリール化合物には、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートを形成する2, 2' - ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

なお、耐熱性、機械的強度等を損なわない範囲であれば、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートを製造する際、ビスフェノールAの一部を、他のジヒドロキシリール化合物で置換してもよい。

ポリカーボネートの分子量は特に制限する必要はないが、あまりに低いと強度が十分でなく、あまりに高いと溶融粘度が高くなり成形し難くなるので、粘度平均分子量で表して通常10,000～50,000、好ましくは、15,000～30,000である。ここでいう粘度平均分子量(M)は塩化メチレン100m<sup>1</sup>にポリカーボネート0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度( $\eta_{sp}$ )を次式に挿入して求めたものである。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 C$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

(但し  $[\eta]$  は極限粘度、Cはポリマー濃度で0.7)

ポリカーボネートを製造する基本的な手段を簡単に説明する。カーボネート前駆物質としてホスゲンを用いる界面重合法(溶液重合法)では、通常、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができる。分子量調節剤として例えばフェノールやp-tert-ブチルフェノールのようなアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いることが望ましい。反応温度は通常0～40℃、反応時間

は数分～5時間、反応中のpHは10以上に保つのが好ましい。結果として得られた分子鎖末端の全てが末端停止剤に由来の構造を有する必要はない。

カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応（溶融重合法）では、不活性ガスの存在下に所定割合の二価フェノールを炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌し、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行う。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点等により異なるが、通常120～350℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。かかる反応の初期段階で二価フェノール等と同時にまたは反応の途中段階で末端停止剤を添加させる。また反応を促進するために現在公知のエステル交換反応に用いられる触媒を用いることができる。このエステル交換反応に用いられる炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

A-2成分としてのポリアミド樹脂（PA）としては、例えば、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重合物、二塩基酸とジアミンとの重縮合物等が挙げられる。具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12等の脂肪族ポリアミド、これらの共重合体や混合物が挙げられる。またポリ（メタキシレンアジパミド）、ポリ（ヘキサメチレンテレフタルアミド）、ポリ（ノナメチレンテレフタルアミド）、ポリ（ヘキサメチレンイソフタルアミド）、ポリ（テトラメチレンイソフタルアミド）等の脂肪族-芳香族ポリアミド、これらの共重合体や混合物が挙げられる。本発明に使用できるポリアミドとしては特に限定されるものではない。

このようなポリアミド樹脂の分子量は、98%硫酸中、濃度1%、25℃で測定する相対粘度が、好ましくは1.7～4.5、より好ましくは2.0～4.0、さらに好ましくは2.0～3.5である。

A-2成分としてのポリオレフィン樹脂とは、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィン類の単重合体もしくは共重合体、あるいはこれらのオレフィン類

5 と共に重合可能な单量体成分との共重合体である。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等が挙げられる。これらポリオレフィン樹脂の分子量に関しては特に限定されるものではないが、高分子量のものほど難燃性が良好となる。

10 A-2成分としてのスチレン系樹脂とは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンまたはビニルトルエン等の芳香族ビニル单量体の単独重合体または共重合体、これらの单量体とアクリロニトリル、メチルメタクリレート等のビニル单量体との共重合体、ポリブタジエン等のジエン系ゴム、エチレン・プロピレン系ゴム、アクリル系ゴム等にスチレンおよび/またはスチレン誘導体、またはスチレンおよび/またはスチレン誘導体と他のビニルモノマーをグラフト重合させたものである。

15 スチレン系樹脂の具体例としては、例えばポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)、アクリロニトリル・スチレン共重合体 (AS樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (ABS樹脂)、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体 (MBS樹脂)、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (MABS樹脂)、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン共重合体 (AAS樹脂)、アクリロニトリル・エチレンプロピレン系ゴム・スチレン共重合体 (AES樹脂) 等の樹脂、または20 これらの混合物が挙げられる。

25 耐衝撃性の観点からは、ゴム変性スチレン系樹脂が好ましく、ゴム変性スチレン系樹脂はビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル单量体、必要に応じてビニル单量体を加えて单量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合または乳化重合することにより得られる。

前記ゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン) 等のジエン系ゴムおよび上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアク

リル酸ブチル等のアクリル系ゴム、およびエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体（E P D M）等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

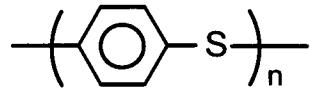
上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト共重合可能な单量体混合物  
5 中の必須成分の芳香族ビニル单量体は、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましい。

必要に応じて添加することができる、ビニル单量体としては、アクリロニトリル、メチルメタクリレート等が挙げられる。

ゴム変性スチレン樹脂におけるゴム状重合体は、1～50重量%、好ましくは  
10 2～40重量%である。グラフト重合可能な单量体混合物は、99～50重量%、好ましくは98～60重量%である。

A-2成分としてのポリフェニレンサルファイド樹脂（P P S）は下記式で表される繰返し単位を有する。

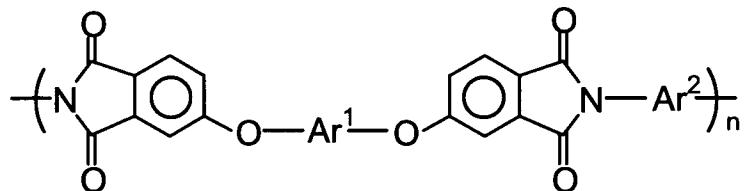
15



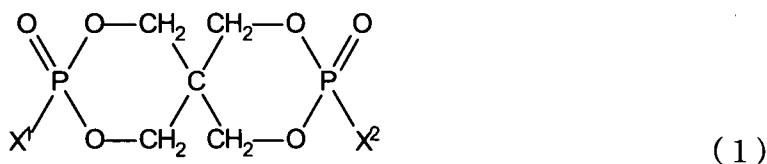
式中、nは1以上の整数であり、50～500の整数が好ましく100～400の整数がより好ましく、直鎖状、架橋状いずれであってもよい。

ポリフェニレンサルファイド樹脂の製造方法の例としてはジクロロベンゼンと  
20 二硫化ナトリウムとを反応させる方法が挙げられる。架橋状のものは低重合度のポリマーを重合ののち、空気の存在下で加熱し、部分架橋を行い高分子量化する方法で製造することができ、直鎖状のものは重合時に高分子量化する方法で製造することができる。

A-2成分としてのポリエーテルイミド樹脂（P E I）は、下記式で表される  
25 繰返し単位を有する。

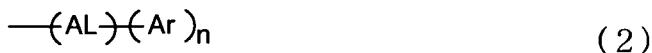


- 式中の  $A_{r^1}$  は芳香族ジヒドロキシ化合物残基を示し、  $A_{r^2}$  は芳香族ジアミン残基を示す。芳香族ジヒドロキシ化合物としては、前述したポリカーボネート樹脂の説明で示した芳香族ジヒドロキシ化合物が挙げられ、特にビスフェノール A が好ましい。芳香族ジアミンとしては m-フェニレンジアミン、 p-フェニレンジアミン、 4, 4'-ジアミノジフェニル、 3, 4'-ジアミノジフェニル、 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンおよびジアミノジフェニルスルフィド等が挙げられる。
- 前記式中の  $n$  は 5～1,000 の整数を示し、 10～500 の整数が好ましい。また、ポリエーテルイミド樹脂の製造方法の例は、米国特許第 3, 847, 867 号、米国特許第 3, 847, 869 号、米国特許第 3, 850, 885 号、米国特許第 3, 852, 242 号および米国特許第 3, 855, 178 号等に記載されている。
- 前述した種々の A-2 成分のうち、ポリエステル樹脂 (P E s t)、ポリフェニレンエーテル樹脂 (P P E)、ポリカーボネート樹脂 (P C)、ポリアミド樹脂 (P A) またはスチレン系樹脂が好ましい。
- (有機リン化合物 : B 成分)
- 本発明において、B 成分として使用する有機リン化合物は、下記式 (1) で表される。

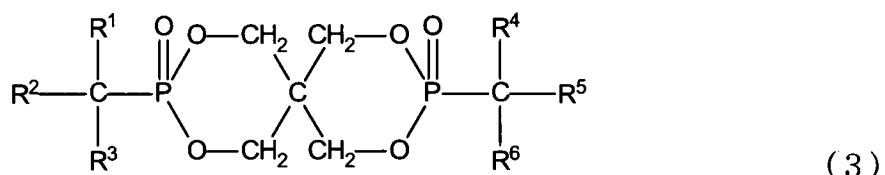


式中、  $X^1$ 、  $X^2$  は夫々独立に、下記式 (2) で表される芳香族置換アルキル

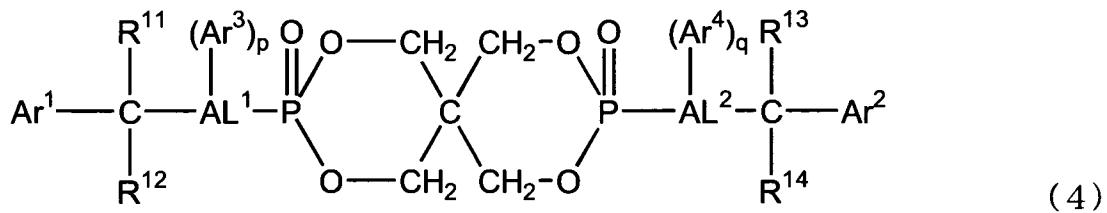
基である。



- 5 式中、ALは炭素数1～5の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。脂肪族炭化水素基としてアルカンジイル基、アルカントリイル基、アルカンテトライル基が好ましい。Arは、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有しても良い。ArはAL中の任意の炭素原子に結合することができる。nは1～3の整数である。
- 10 B成分は、好ましくは下記式(3)および(4)で表される有機リン化合物群から選択される1種または2種以上の混合物である。



- 15 式中、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有しても良い。置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基等が挙げられる。
- 20 R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>は夫々独立に、水素原子、炭素数1～4の分岐状または直鎖状のアルキル基、置換基を有しても良いフェニル基、置換基を有しても良いナフチル基または置換基を有しても良いアントリル基である。アルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基等が挙げられる。
- 25



式中、 $A_1$  および  $A_2$  は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、フェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 ~ 12 のアリール基等が挙げられる。

R<sup>1 1</sup>、R<sup>1 2</sup>、R<sup>1 3</sup>およびR<sup>1 4</sup>は夫々独立に、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基または置換基を有していてもよいアントリル基である。置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基等が挙げられる。

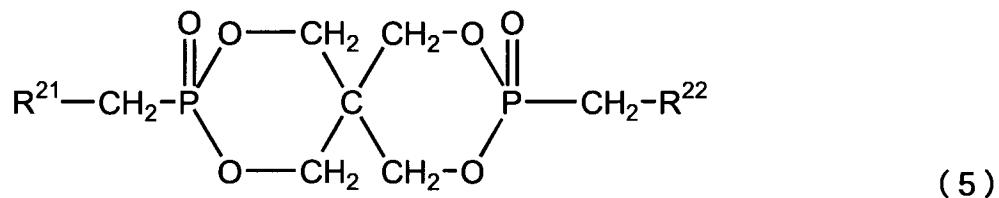
15 AL<sup>1</sup>およびAL<sup>2</sup>は夫々独立に、炭素数1～4の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。脂肪族炭化水素基として、メチレン基、エチレン基、プロピル基等の炭素数1～4のアルカンジイル基が挙げられる。またメタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基等の炭素数1～4のアルカントリイル基が挙げられる。またメタンテトライル基、エタンテトライル基、プロパンテトライル基等の炭素数1～4のアルカンテトライル基が挙げられる。  
20

A<sub>r</sub><sup>3</sup>およびA<sub>r</sub><sup>4</sup>は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基等が挙げられる。

$p$  および  $q$  は夫々独立に、0～3の整数である。 $A r^3$  および  $A r^4$  はそれぞれ  $AL^1$  および  $AL^2$  の任意の炭素原子に結合することができる。

さらに、好ましくは下記式(5)、(6)、(7)、(8)で表されるリン系化合物である。

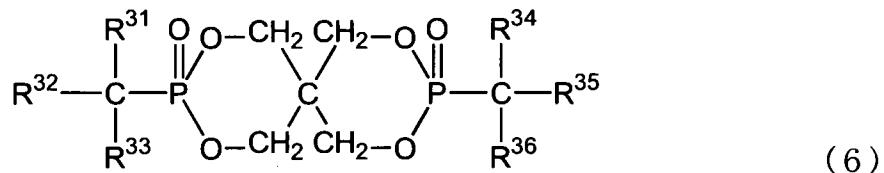
5



式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。そのうちフェニル基が好ましい。

$R^{21}$  および  $R^{22}$  のフェニル基、ナフチル基またはアントリル基は、その芳香環の水素原子が置換されていてもよく、置換基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチルもしくはその芳香環の結合基が、酸素原子、イオウ原子または炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数6～14のアリール基が挙げられる。

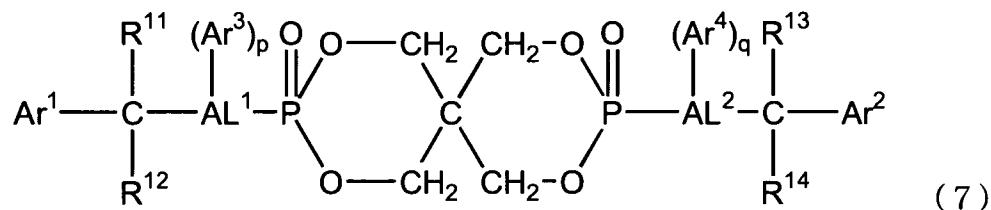
15



上記式(6)において、 $R^{31}$  および  $R^{34}$  は夫々独立に、水素原子または炭素数1～4の脂肪族炭化水素基である。好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基であり、特に好ましくは水素原子である。 $R^{33}$  および  $R^{36}$  は夫々独立に、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基である。好ましくはメチル基またはエチル基である。 $R^{32}$  および  $R^{35}$  は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。好ましくはフェニル基であり、芳香族環上の炭素原子を介してリンに結合している部分以外のどの部分に置換基

を有していてもよく、メチル、エチル、プロピル（異性体を含む）、ブチル（異性体を含む）もしくはその芳香族環への結合基が、酸素、イオウまたは炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数6～14のアリール基である。

上記式（6）中、R<sup>32</sup>およびR<sup>35</sup>の好ましい具体例としては、フェニル基、  
5 クレジル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、4-フェノキシフェニル基、  
クミル基、ナフチル基、4-ベンジルフェニル基等を挙げられ、特にフェニル基  
が好ましい。



10

上記式（7）において、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。R<sup>1</sup>  
1 、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は夫々独立に、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基または置換基を有していてもよいアントリル基である。好ましくはフェニル基を表し、芳香族環上の炭素原子を介してリンに結合している部分以外のどの部分に置換基を有していてもよく、メチル、エチル、プロピル（異性体を含む）、ブチル（異性体を含む）もしくはその芳香族環への結合基が、酸素、イオウまたは炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数6～14のアリール基  
15 である。

上記式（7）中、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>の好ましい具体例としては、フェニル基、  
クレジル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、4-フェノキシフェニル基、  
クミル基、ナフチル基、4-ベンジルフェニル基等が挙げられ、特にフェニル基  
が好ましい。

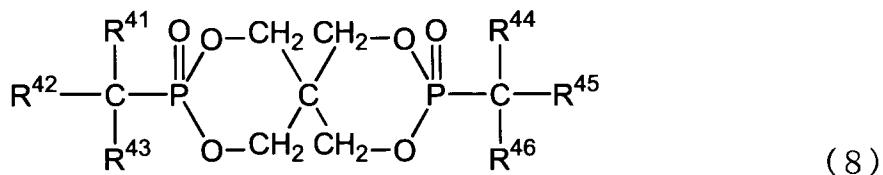
上記式（7）中、AL<sup>1</sup>およびAL<sup>2</sup>は、夫々独立に、炭素数1～4の分岐状  
25

または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。好ましくは炭素数1～3の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、特に好ましくは炭素数1～2の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。脂肪族炭化水素基として、メチレン基、エチレン基、プロピル基等の炭素数1～4のアルカンジイル基が挙げられる。また  
5 メタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基等の炭素数1～4のアルカントリイル基が挙げられる。またまたメタンテトライル基、エタンテトライル基、プロパンテトライル基等の炭素数1～4のアルカンテトライル基が挙げられる。

上記式(7)中、AL<sup>1</sup>およびAL<sup>2</sup>の好ましい具体例としては、メチレン基、  
10 エチレン基、エチリデン基、トリメチレン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基等が挙げられ、特にメチレン基、エチレン基、エチリデン基が好ましい。

上記式(7)中、Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。好ましくはフェニル基を表し、芳香族環上の炭素原子を介してリンに結合している部分以外の  
15 どの部分に置換基を有していてもよく、メチル、エチル、プロピル（異性体を含む）、ブチル（異性体を含む）もしくはその芳香族環への結合基が、酸素、イオウまたは炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数6～14のアリール基である。Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>はそれぞれAL<sup>1</sup>およびAL<sup>2</sup>の任意の炭素原子に結合することができる。

20 上記式(7)中、pおよびqは夫々独立に0～3の整数である。pおよびqは、好ましくは0または1であり、特に好ましくは0である。



25 上記式(8)において、R<sup>41</sup>およびR<sup>44</sup>は夫々独立に、水素原子、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有し

いててもよいナフチル基または置換基を有していてもよいアントリル基である。好ましくは水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、または置換基を有していてもよいフェニル基である。 $R^{41}$ および $R^{44}$ がフェニル基の場合、芳香族環上の炭素原子を介してリンに結合している部分以外のどの部分に置換基を有して5いてもよく、メチル、エチル、プロピル（異性体を含む）、ブチル（異性体を含む）もしくはその芳香族環への結合基が、酸素、イオウまたは炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数6～14のアリール基である。

上記式（8）中、 $R^{41}$ および $R^{44}$ の好ましい具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基（異性体を含む）、フェニル基、クレジル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、4-フェノキシフェニル基、クミル基、ナフチル基、4-ベンジルフェニル基等が挙げられ、特に水素原子、メチル基、またはフェニル基が好ましい。

$R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{45}$ および $R^{46}$ は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。好ましくは、フェニル基を表し、芳香族環上の炭素原子を介してリンに結合している部分以外のどの部分に置換基を有していてもよく、メチル、エチル、プロピル（異性体を含む）、ブチル（異性体を含む）もしくはその芳香族環への結合基が、酸素、イオウまたは炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数6～14のアリール基である。

上記式（8）中、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{45}$ および $R^{46}$ の好ましい具体例としては、フェニル基、クレジル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、4-フェノキシフェニル基、クミル基、ナフチル基、4-ベンジルフェニル基等が挙げられ、特にフェニル基が好ましい。

前記式（1）で表される有機リン化合物（B成分）は、当該樹脂に対して極めて優れた難燃効果を発現する。本発明者らが知る限り、従来当該樹脂のハロゲンフリーによる難燃化において、少量の難燃剤での難燃化は困難であり、実用上多くの問題点があった。

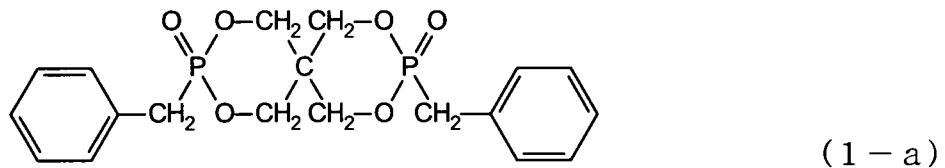
ところが本発明によれば、前記有機リン化合物（B成分）は驚くべきことにそれ自体単独の少量使用により当該樹脂の難燃化が容易に達成され、樹脂本来の特

性を損なうことが無い。

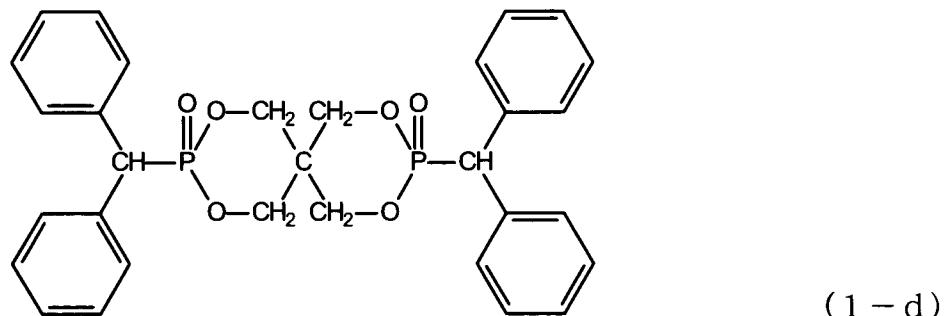
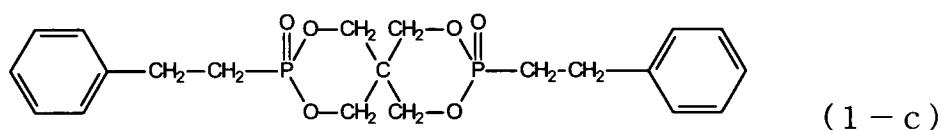
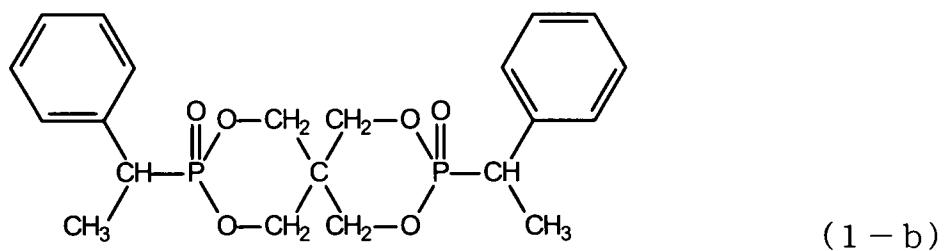
しかし本発明ではB成分の他に、B成分以外のリン化合物、フッ素含有樹脂または他の添加剤を、B成分の使用割合の低減、成形品の難燃性の改善、成形品の物理的性質の改良、成形品の化学的性質の向上またはその他の目的のために当然  
5 配合することができる。これらの他の配合成分については後に具体的に説明する。

本発明の樹脂組成物における難燃剤としての有機リン化合物（B成分）は、前記式（1）で表されるが、最も好ましい代表的化合物は下記式（1-a）、（1-b）、（1-c）、（1-d）で示される化合物である。

10



15



次に本発明における前記有機リン化合物（B成分）の合成法について説明する。B成分は、以下に説明する方法以外の方法によって製造されたものであってよい。

B成分は例えばペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、続いて酸化させた反応物を、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属化合物により処理し、次いでアラルキルハライドを反応させることにより得られる。

また、ペンタエリスリトールにアラルキルホスホン酸ジクロリドを反応させる方法や、ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させることによって得られた化合物にアラルキルアルコールを反応させ、次いで高温でArbuzov転移を行う方法により得ることもできる。後者の反応は、例えば米国特許第3, 141, 032号明細書、特開昭54-157156号公報、特開昭53-39698号公報に開示されている。

B成分の具体的合成法を以下説明するが、この合成法は単に説明のためであって、本発明において使用されるB成分は、これら合成法のみならず、その改変およびその他の合成法で合成されたものであってもよい。より具体的な合成法は後述する調製例に説明される。

(I) B成分中の前記(1-a)の有機リン化合物；

ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、次いでターシャリーブタノールにより酸化させた反応物を、ナトリウムメトキシドにより処理し、ベンジルブロマイドを反応させることにより得ることができる。

(II) B成分中の前記(1-b)の有機リン化合物；

ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、次いでターシャリーブタノールにより酸化させた反応物を、ナトリウムメトキシドにより処理し、1-フェニルエチルブロマイドを反応させることにより得ることができる。

(III) B成分中の前記(1-c)の有機リン化合物；

ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、次いでターシャリーブタノールにより酸化させた反応物を、ナトリウムメトキシドにより処理し、2-フェニルエチルブロマイドを反応させることにより得ることができる。

(IV) B成分中の前記(1-d)の有機リン化合物；

ペンタエリスリトールにジフェニルメチルホスホン酸ジクロリドを反応させることにより得ることができる。

- また別法としては、ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、得られた  
5 生成物とジフェニルメチルアルコールの反応生成物を触媒共存下で加熱処理することにより得られる。

前述したB成分の酸価は、好ましくは0.7mgKOH/g以下、より好ましくは0.5mgKOH/g以下である。酸価がこの範囲のB成分を使用することにより、難燃性および色相に優れた成形品が得られ、かつ熱安定性の良好な成形  
10 品が得られる。B成分は、その酸価が0.4mgKOH/g以下のものが最も好ましい。ここで酸価とは、サンプル(B成分)1g中の酸成分を中和するのに必要なKOHの量(mg)を意味する。

さらに、B成分は、そのHPLC純度が、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%であるものが使用される。かかる高純度のものは成形品の難燃性、色相、および熱安定性に優れ好ましい。ここでB成分のHPLC  
15 純度の測定は、以下の方法を用いることにより効果的に測定が可能となる。

カラムは野村化学(株)製Develosil ODS-7 300mm×  
4mmΦを用い、カラム温度は40℃とした。溶媒としてはアセトニトリルと水  
の6:4(容量比)の混合溶液を用い、5μlを注入した。検出器はUV-26  
20 0nmを用いた。

B成分中の不純物を除去する方法としては、特に限定されるものではないが、水、メタノール等の溶剤でリパルプ洗浄(溶剤で洗浄、ろ過を数回繰り返す)を行う方法が最も効果的で、且つコスト的にも有利である。

B成分の含有量は、樹脂成分(A成分)100重量部に対して1~100重量  
25 部、好ましくは2~90重量部、より好ましくは2~70重量部、さらに好ましくは3~50重量部の範囲である。B成分の含有量は、所望する難燃性レベル、樹脂成分(A成分)の種類等によりその好適範囲が決定される。これら組成物を構成するA成分およびB成分以外であっても必要に応じて他の成分を本発明の目

的を損なわない限り使用することができ、他の難燃剤、難燃助剤、フッ素含有樹脂の使用によってもB成分の配合量を変えることができ、多くの場合、これらの使用によりB成分の配合割合を低減することができる。

本発明の難燃性樹脂組成物は、UL-94規格の難燃レベルにおいて、少なく  
5ともV-2を達成することができる。

(難燃性樹脂組成物の調製)

本発明の難燃性樹脂組成物は、樹脂成分（A成分）、有機リン化合物（B成分）および必要に応じてその他成分を、V型ブレンダー、スーパーミキサー、ス  
ーパーフローター、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いて予備混合した後、混  
10練機で溶融混合することにより調製することができる。

混練機としては、種々の溶融混合機、例えばニーダー、単軸または二軸押出機等が使用でき、なかでも二軸押出機を用いて樹脂組成物を220～280℃、好ましくは230～270℃の温度で溶融して、サイドフィーダーにより液体成分を注入し、押し出し、ペレタイザーによりペレット化する方法が好ましく使用され  
15る。

(用途)

本発明の難燃性樹脂組成物は、実質的にハロゲンを含有せず、非常に高い難燃性能を有し、家電製品部品、電気・電子部品、自動車部品、機械・機構部品、化粧品容器等の種々の成形品を成形する材料として有用である。具体的には、ブレ  
20ーカー部品、スイッチ部品、モーター部品、イグニッションコイルケース、電源プラグ、電源コンセント、コイルボビン、コネクター、リレーケース、ヒューズケース、フライバクトランス部品、フォーカスブロック部品、ディストリビューター・キャップ、ハーネスコネクター等に好適に用いることができる。さらに、薄肉化の進むハウジング、ケーシングまたはシャーシ、例えば、電子・電気製品  
25（例えば電話機、パソコン、プリンター、ファックス、コピー機、テレビ、ビデオデッキ、オーディオ機器等の家電・OA機器またはそれらの部品等）のハウジング、ケーシングまたはシャーシに有用である。特に優れた耐熱性、難燃性が要求されるプリンターの筐体、定着ユニット部品、ファックス等家電・OA製品の

機械・機構部品等としても有用である。

成形方法としては射出成形、ブロー成形、プレス成形等、特に限定されるものではないが、好ましくはペレット状の樹脂組成物を、射出成形機を用いて、射出成形することにより製造される。

5

### 実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、評価は下記の方法で行った。

#### (1) 難燃性 (UL-94評価)

難燃性は厚さ 1 / 16 インチ (1.6 mm) のテストピースを用い、難燃性の評価尺度として、米国UL規格のUL-94に規定されている垂直燃焼試験に準じて評価を行った。どの試験片も炎を取り去った後の燃焼が 10 秒以内で消火、且つ、綿着火の無いものが V-0 であり、30 秒以内で消火するものが V-2 であり、この評価基準以下のものを not V とした。

#### 15 (2) 酸価

JIS-K-3504 に準拠して測定を実施した。

### 調製例 1

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド (FR-1) の調製  
20 温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器にペンタエリスリトール 816. 9 g (6. 0 モル)、ピリジン 19. 0 g (0. 24 モル)、トルエン 2250. 4 g (24. 4 モル) を仕込み、攪拌した。該反応容器に三塩化リン 1651. 8 g (12. 0 モル) を、該滴下ロートを用い添加し、添加終了後、60 °C にて加熱攪拌を行った。反応後、室温まで冷却し、得られた反応物に塩化メチレン 26. 50 部を添加し、氷冷しながらターシャリーブタノール 889. 4 g (12. 0 モル) および塩化メチレン 150. 2 g (1. 77 モル) を滴下した。得られた結晶をトルエンおよび塩化メチレンにて洗浄しろ過した。得られたろ取物を 80 °C、1. 33 × 10<sup>2</sup> Pa で 12 時間乾燥し、白色の固体 1341.

1 g (5. 88 モル) を得た。得られた固体は<sup>31</sup>P、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン, 3, 9-ジヒドロー-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器に得られた 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン, 3, 9-ジヒドロー-3, 9-ジオキサイド 1341. 0 g (5. 88 モル)、DMF 6534. 2 g (89. 39 モル) を仕込み、攪拌した。該反応容器に氷冷下ナトリウムメトキシド 648. 7 g (12. 01 モル) を添加した。氷冷にて 2 時間攪拌した後に、室温にて 5 時間攪拌を行った。さらに DMF を留去した後に、DMF 2613. 7 g (35. 76 モル) を添加し、該反応混合物に氷冷にてベンジルブロマイド 2037. 79 g (11. 91 モル) を滴下した。氷冷下 3 時間攪拌した後、DMF を留去し、水 8 L を加え、析出した固体を濾取、水 2 L で 2 回洗浄した。得られた粗精製物とメタノール 4 L をコンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に入れ、約 2 時間還流した。室温まで冷却後、結晶をろ過により分離し、メタノール 2 L で洗浄した後、得られたろ取物を 120 °C、1. 33 × 10<sup>2</sup> Pa で 19 時間乾燥し、白色の鱗片状結晶 1863. 5 g (4. 56 モル) を得た。得られた結晶は<sup>31</sup>P、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよび元素分析により 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。収率は 76 %、<sup>31</sup>P-NMR 純度は 99 % であった。また、本文記載の方法で測定した HPLC 純度は 99 % であった。酸価は 0. 06 mg KOH/g であった。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) : δ 7. 2 – 7. 4 (m, 10 H), 4. 1 – 4. 5 (m, 8 H), 3. 5 (d, 4 H), <sup>31</sup>P-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 120 MHz) : δ 23. 1 (S)、融点：255 – 256 °C、元素分析 計算値：C, 55. 89; H, 5. 43、測定値：C, 56. 24; H, 5. 35

## 調製例 2

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウン

デカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド (FR-2) の調製

攪拌機、温度計、コンデンサーを有する反応容器に、3, 9-ジベンジロキシ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン 22. 55 g (0. 055 モル)、ベンジルブロマイド 19. 01 g (0. 511 モル) およびキシレン 33. 54 g (0. 32 モル) を充填し、室温下攪拌しながら、乾燥窒素をフローさせた。次いでオイルバスで加熱を開始し、還流温度 (約 130 °C) で 4 時間加熱、攪拌した。加熱終了後、室温まで放冷し、キシレン 20 mL を加え、さらに 30 分攪拌した。析出した結晶をろ過により分離し、キシレン 20 mL で 2 回洗浄した。得られた粗精製物とメタノール 40 mL をコンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に入れ、約 2 時間還流した。室温まで冷却後、結晶をろ過により分離し、メタノール 20 mL で洗浄した後、得られたろ取物を 120 °C、1. 33 × 10<sup>2</sup> Pa で 19 時間乾燥し、白色の鱗片状結晶を得た。生成物は質量スペクトル分析、<sup>1</sup>H、<sup>31</sup>P 核磁気共鳴スペクトル分析および元素分析でビスベンジルペンタエリスリトールジホスホネートであることを確認した。収量は 20. 60 g、収率は 91 %、<sup>31</sup>P-NMR 純度は 99 % であった。また、本文記載の方法で測定した HPLC 純度は 99 % であった。酸価は 0. 05 mg KOH/g であった。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) : δ 7. 2 - 7. 4 (m, 10 H), 4. 1 - 4. 5 (m, 8 H), 3. 5 (d, 4 H), <sup>31</sup>P-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 120 MHz) : δ 23. 1 (S)、融点：257 °C

調製例 3

2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン, 3, 9-ジα-メチルベンジル-3, 9-ジオキサイド (FR-3) の調製

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器にペンタエリスリトール 816. 9 g (6. 0 モル)、ピリジン 19. 0 g (0. 24 モル)、トルエン 2250. 4 g (24. 4 モル) を仕込み、攪拌した。該反応容器に三塩化リン 1651. 8 g (12. 0 モル) を該滴下ロートを用い添加し、添加終了後、6

0°Cにて加熱攪拌を行った。反応後、室温まで冷却し、得られた反応物に塩化メチレン5180.7g(61.0モル)を添加し、氷冷しながらターシャリーブタノール889.4g(12.0モル)および塩化メチレン150.2g(1.77モル)を滴下した。得られた結晶をトルエンおよび塩化メチレンにて洗浄しろ過した。得られたろ取物を80°C、1.33×10<sup>2</sup>Paで12時間乾燥し、白色の固体1341.1g(5.88モル)を得た。得られた固体は<sup>31</sup>P、<sup>1</sup>H NMRスペクトルにより2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン, 3, 9-ジヒドロ-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器に得られた2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン, 3, 9-ジヒドロ-3, 9-ジオキサイド1341.0g(5.88モル)、DMF 6534.2g(89.39モル)を仕込み、攪拌した。該反応容器に氷冷下ナトリウムメトキシド648.7g(12.01モル)を添加した。氷冷にて2時間攪拌した後に、室温にて5時間攪拌を行った。さらにDMFを留去した後に、DMF 2613.7g(35.76モル)を添加し、該反応混合物に氷冷にて1-フェニルエチルブロマイド2204.06g(11.91モル)滴下した。氷冷下3時間攪拌した後、DMFを留去し、水8Lを加え、析出した固体を濾取、水2Lで2回洗浄した。得られた粗精製物とメタノール4Lをコンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に入れ、約2時間還流した。室温まで冷却後、結晶をろ過により分離し、メタノール2Lで洗浄した後、得られたろ取物を120°C、1.33×10<sup>2</sup>Paで19時間乾燥し、白色の鱗片状結晶1845.9g(4.23モル)を得た。得られた固体は<sup>31</sup>P-NMR、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよび元素分析により2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジα-メチルベンジル-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。<sup>31</sup>PNMR純度は99%であった。また、本文記載の方法で測定したHPLC純度は99%であった。酸価は0.03mgKOH/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 300MHz): δ 7.2-7.4(m, 10H),

4. 0 – 4. 2 (m, 4 H), 3. 4 – 3. 8 (m, 4 H), 3. 3 (q d, 4 H), 1. 6 (ddd, 6 H),  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 120 MHz) :  $\delta$  28. 7 (s), 融点: 190 – 210°C、元素分析 計算値: C, 57. 80; H, 6. 01、測定値: C, 57. 83; H, 5. 96

## 5 調製例4

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイド (FR-4) の調製

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器にペンタエリスリトール 816. 9 g (6. 0 モル)、ピリジン 19. 0 g (0. 24 モル)、トルエン 2250. 4 g (24. 4 モル) を仕込み、攪拌した。該反応容器に三塩化リン 1651. 8 g (12. 0 モル) を該滴下ロートを用い添加し、添加終了後、60°Cにて加熱攪拌を行った。反応後、室温まで冷却し、得られた反応物に塩化メチレン 5180. 7 g (61. 0 モル) を添加し、氷冷しながらターシャリーブタノール 889. 4 g (12. 0 モル) および塩化メチレン 150. 2 g (1. 77 モル) を滴下した。得られた結晶をトルエンおよび塩化メチレンにて洗浄しろ過した。得られたろ取物を 80°C、 $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$  で 12 時間乾燥し、白色の固体 1341. 1 g (5. 88 モル) を得た。得られた固体は  $^{31}\text{P}$ 、 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルにより 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン, 3, 9-ジヒドロー-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器に得られた 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン, 3, 9-ジヒドロー-3, 9-ジオキサイド 1341. 0 g (5. 88 モル)、DMF 625 534. 2 g (89. 39 モル) を仕込み、攪拌した。該反応容器に氷冷下ナトリウムメトキシド 648. 7 g (12. 01 モル) を添加した。氷冷にて 2 時間攪拌した後に、室温にて 5 時間攪拌を行った。さらに DMF を留去した後に、DMF 2613. 7 g (35. 76 モル) を添加し、該反応混合物に氷冷にて (2

－ブロモエチル) ベンゼン 2183. 8 g (11. 8モル) を滴下した。氷冷下 3時間攪拌した後、DMFを留去し、水8Lを加え、析出した固体を濾取、水2 Lで2回洗浄した。得られた粗精製物とメタノール4Lをコンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に入れ、約2時間還流した。室温まで冷却後、結晶をろ過により分離し、メタノール2Lで洗浄した後、得られたろ取物を120°C、1. 33 × 10<sup>2</sup> Paで19時間乾燥し、白色の粉末1924. 4 g (4. 41モル)を得た。得られた固体は<sup>31</sup>P-NMR、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよび元素分析により2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。<sup>31</sup>P-NMR純度は99%であった。また、本文記載の方法で測定したHPLC純度は99%であった。酸価は0. 03 mg KOH/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ 7. 1–7. 4 (m, 10 H), 3. 85–4. 65 (m, 8 H), 2. 90–3. 05 (m, 4 H), 2. 1–2. 3 (m, 4 H)、<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 120 MHz) : δ 31. 5 (S)、  
融点：245–246°C、元素分析 計算値：C, 57. 80; H, 6. 01、  
測定値：C, 58. 00; H, 6. 07

#### 調製例5

2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイド (FR-5) の調製

攪拌機、温度計、コンデンサーを有する反応容器に、3, 9-ジ(2-フェニルエトキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン436. 4 g (1. 0 mol) および2-フェニルエチルブロマイド370. 1 g (2. 0 mol) を充填し、室温下攪拌しながら、乾燥窒素をフローさせた。次いでオイルバスで加熱を開始し、オイルバス温度18 0°Cで10時間保持した。その後オイルバスを取り除き室温まで冷却した。得られた白色固体状の反応物にメタノール2000 mlを加えて攪拌洗浄後、グラスフィルターを用いて白色粉末を濾別した。次いで濾別した白色粉末とメタノール

4000mLをコンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に入れ、約2時間還流した。室温まで冷却後、結晶をろ過により分離し、メタノール2000mLで洗浄した。得られた白色粉末を100Pa、120℃で8時間乾燥させて、2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン, 3, 5-9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイド362. 3gを得た。生成物は質量スペクトル分析、<sup>1</sup>H、<sup>31</sup>P核磁気共鳴スペクトル分析および元素分析でビス2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイドであることを確認した。収率83%、HPLC純度99. 3%、酸価0. 41KOHmg/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 300MHz): δ 7. 1-7. 4 (m, 10H), 3. 85-4. 65 (m, 8H), 2. 90-3. 05 (m, 4H), 2. 1-2. 3 (m, 4H)、<sup>31</sup>P-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 120MHz): δ 31. 5 (s), 融点: 245-246℃

#### 15 調製例6

2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド(FR-6)の調製

攪拌装置、攪拌翼、還流冷却管、温度計を備えた10リットル三つ口フラスコに、ジフェニルメチルホスホン酸ジクロリドを2058. 5g (7. 22モル)とペンタエリスリトール468. 3g (3. 44モル)、ピリジン1169. 4g (14. 8モル)、クロロホルム8200gを仕込み、窒素気流下、60℃まで加熱し、6時間攪拌させた。反応終了後、クロロホルムを塩化メチレンで置換し、当該反応混合物に蒸留水6Lを加え攪拌し、白色粉末を析出させた。これを吸引濾過により濾取し、得られた白色物をメタノールを用いて洗浄した後、10℃、1. 33×10<sup>2</sup>Paで10時間乾燥し、白色の固体1156. 2gを得た。得られた固体は<sup>31</sup>P-NMR、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよび元素分析により2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウン

デカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイドであることを確認した。<sup>31</sup>P-NMR純度は99%であった。また、本文記載の方法で測定したHPLC純度は99%であった。酸価は0.3mgKOH/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 300MHz): δ 7.20-7.60(m, 20H), 5.25(d, 2H), 4.15-4.55(m, 8H), <sup>31</sup>P-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 120MHz): δ 20.9, 融点: 265°C, 元素分析計算値: C, 66.43; H, 5.39、測定値: C, 66.14; H, 5.41

#### 調製例7

2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド(FR-7)の調製

3口フラスコに攪拌機、温度計、およびコンデンサーを取り付け、窒素気流下、このフラスコに3, 9-ビス(ジフェニルメトキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン40.4g(0.072モル)、ジフェニルメチルプロマイド35.5g(0.14モル)、キシレン48.0g(0.45モル)を入れ、還流温度(約130°C)で3時間加熱、攪拌した。加熱終了後、室温まで放冷し、キシレン30mLを加え、さらに30分攪拌した。析出した結晶をろ過により分離し、キシレン30mLで2回洗浄した。得られた粗精製物とメタノール100mLをナス型フラスコにいれ、コンデンサーを取り付け、約1時間還流した。室温まで冷却後、結晶をろ過により分離し、メタノール50mLで2回洗浄した後、120°Cにて減圧乾燥した。得られた固体は<sup>31</sup>P-NMR、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよび元素分析により2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。得られた固体は白色の粉末であり、収量は36.8g、収率は91%であった。<sup>31</sup>P-NMR純度は99%であった。また、本文記載の方法で測定したHPLC純度は99%であった。酸価は0.07mgKOH/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) : δ 7.2-7.6 (m, 20 H), 6.23 (d, J=9 Hz, 2H), 3.89-4.36 (m, 6H), 3.38-3.46 (m, 2H), <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 120 MHz) : δ 20.9 (S)、融点：265℃、元素分析 計算値：C, 66.43；H, 5.5 39、測定値：C, 66.14；H, 5.41

#### 調製例8

##### ポリカーボネート（PC-1）の調製

イソソルビド7307重量部（50モル）とジフェニルカーボネート10709重量部（50モル）とを反応器に入れ、重合触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを4.8重量部（ジフェニルカーボネート成分1モルに対して $1 \times 10^{-4}$ モル）、および水酸化ナトリウムを $5.0 \times 10^{-3}$ 重量部（ジフェニルカーボネート成分1モルに対して $0.25 \times 10^{-6}$ モル）仕込んで窒素雰囲気下常圧で180℃に加熱し溶融させた。

攪拌下、反応槽内を30分かけて徐々に減圧し、生成するフェノールを留去しながら $13.3 \times 10^{-3}$ MPaまで減圧した。この状態で20分反応させた後に200℃に昇温した後、20分かけて徐々に減圧し、フェノールを留去しながら $4.00 \times 10^{-3}$ MPaで20分間反応させ、さらに、220℃に昇温し、30分間、250℃に昇温し30分間反応させた。

次いで、徐々に減圧し、 $2.67 \times 10^{-3}$ MPaで10分間、 $1.33 \times 10^{-3}$ MPaで10分間反応を続行し、さらに減圧し、 $4.00 \times 10^{-5}$ MPaに到達したら、徐々に260℃まで昇温し、最終的に260℃、 $6.66 \times 10^{-5}$ MPaで1時間反応せしめた。反応後のポリマーをペレット化し、比粘度が0.33のペレットを得た。このペレットのガラス転移温度は165℃、5%重量減少温度は355℃であった。

#### 調製例9

##### ポリカーボネート（PC-2）の調製

最終的に255℃、 $6.66 \times 10^{-5}$ MPaで30分反応せしめた以外は調製例8と同様にして、比粘度が0.23のペレットを得た。このペレットのガラ

ス転移温度は158℃、5%重量減少温度は353℃であった。

### 調製例10

#### ポリカーボネート（PC-3）の調製

イソソルビド6722重量部（46モル）とジフェニルカーボネート1070  
 5 9重量部（50モル）と1, 3-プロパンジオール304重量部（4モル）とした以外は参考例8と同様にして比粘度が0.28のペレットを得た。このペレットのガラス転移温度は146℃、5%重量減少温度は342℃であった。

実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

#### (I) ポリカーボネート樹脂（A成分）

10 (i) 調製例8で合成したポリカーボネート（以下PC-1と称する）

(i i) 調製例9で合成したポリカーボネート（以下PC-2と称する）

(i i i) 調製例10で合成したポリカーボネート（以下PC-3と称する）

#### (II) 有機リン化合物（B成分）

(i) 調製例1で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホス  
 15 ファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド  
 {式(1-a)のリン系化合物（以下FR-1と称する）}

(i i) 調製例2で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホ  
 スファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイ  
 ド{式(1-a)のリン系化合物（以下FR-2と称する）}

20 (i i i) 調製例3で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジ  
 ホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジ $\alpha$ -メチルベンジル-3, 9  
 -ジオキサイド{式(1-b)のリン系化合物（以下FR-3と称する）}

(i v) 調製例4で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホ  
 スファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3,  
 25 9-ジオキサイド{式(1-c)のリン系化合物（以下FR-4と称する）}

(v) 調製例5で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホ  
 スファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9  
 -ジオキサイド{式(1-c)のリン系化合物（以下FR-5と称する）}

(v i) 調製例6で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド{式(1-d)のリン系化合物(以下FR-6と称する)}

5 (v i i) 調製例7で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド{式(1-d)のリン系化合物(以下FR-7と称する)}

(III) その他の有機リン化合物

(i) トリフェニルホスフェート(大八化学工業(株)製TPP)を用いた  
(以下TPPと称する)

10 (ii) 1, 3-フェニレンビス[ジ(2, 6-ジメチルフェニル)フォスフェート](大八化学工業(株)製PX-200)を用いた(以下PX-200と称する)

実施例1～22および比較例1～9

表1～3記載の各成分を表1～3記載の量(重量部)でタンブラーにて配合し、  
15 15mmΦ二軸押出機(テクノベル製、KZW15)にてペレット化した。得られたペレットを130℃の熱風乾燥機にて4時間乾燥を行った。乾燥したペレットを射出成形機((株)日本製鋼所製J75EIII)にて成形した。成形板を用いて評価した結果を表1～3に示した。

表 1

表2

3

## 発明の効果

本発明の難燃性樹脂組成物およびそれから形成された成形品は、従来の植物由來原料を用いた樹脂組成物に比べて下記の利点が得られる。

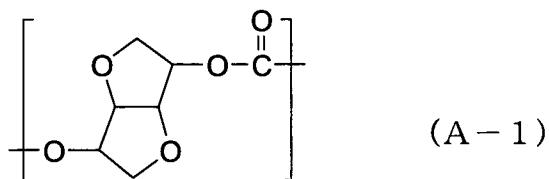
- 5 ( i ) 実質的にハロゲン含有難燃剤を使用することなく高度な難燃性を有する。
- ( i i ) 難燃剤としての有機リン化合物は、植物由來原料を用いた樹脂に対して優れた難燃効果を有するので、比較的少ない使用量でも V-2 レベルが達成される。
- ( i i i ) 難燃剤として使用する有機リン化合物の構造並びに特性に起因して、  
10 植物由來原料を用いた樹脂の成形時または成形品の使用時に、植物由來原料を用いた樹脂が熱劣化をほとんど起きず、熱安定性に優れる。従って本発明の難燃性樹脂組成物は、難燃性、機械的強度および熱安定性がいずれもバランスよく優れる。
- ( i v ) 難燃剤としての有機リン化合物は、無色であり植物由來原料を用いた樹  
15 脂に対して相溶性であるから、透明性に優れた成形品を得ることができる。

## 産業上の利用可能性

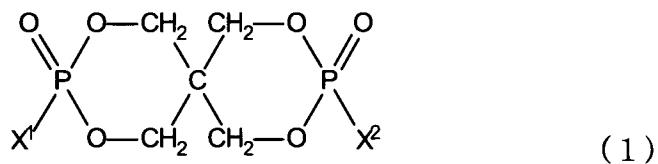
本発明の難燃性樹脂組成物は、実質的にハロゲンを含有せず、非常に高い難燃性能を有するので、家電製品部品、電気・電子部品、自動車部品、機械・機構部品、化粧品容器等の種々の成形品を成形する材料として有用である。  
20

## 請求の範囲

1. 下記式 (A-1) で表される単位を含むポリカーボネート (A-1 成分) を少なくとも 50 重量% 含有する樹脂成分 (A 成分) 100 重量部および下記式 5 (1) で表される有機リン化合物 (B 成分) 1 ~ 100 重量部を含有する難燃性樹脂組成物。



10



(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は夫々独立に、下記式 (2) で表される芳香族置換アルキル基である。)

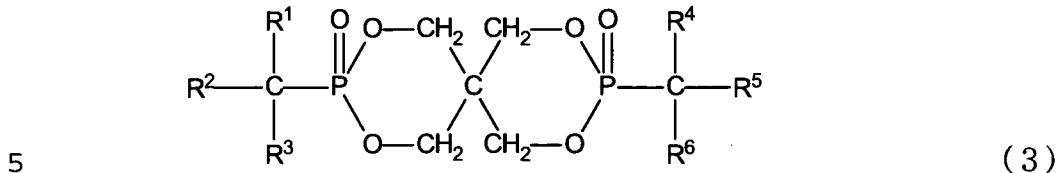


15 (式中、AL は炭素数 1 ~ 5 の分歧状または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。 Ar は、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有しても良い。Ar は AL 中の任意の炭素原子に結合することができる。n は 1 ~ 3 の整数である。)

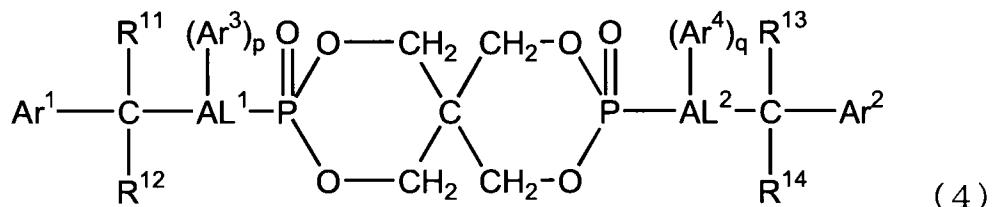
20 2. ポリカーボネート (A-1 成分) は、ガラス転移温度 (Tg) が 100°C ~ 165°C であり、かつ 5 % 重量減少温度 (Td) が 300°C ~ 400°C である請求項 1 記載の樹脂組成物。

3. 式 (A-1) で表される単位がイソソルビド (1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-ソルビトール) 由来の単位である請求項 1 記載の樹脂組成物。

4. 有機リン化合物（B成分）が下記式（3）および（4）で表される有機リン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1記載の樹脂組成物。

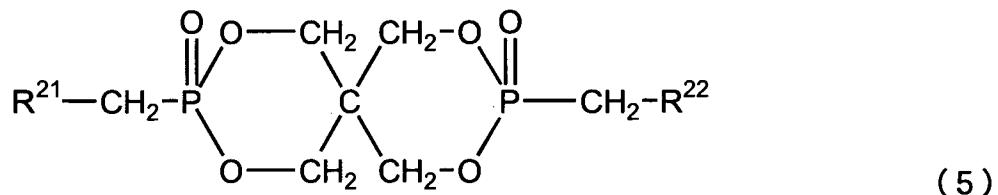


(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有しても良い。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>は夫々独立に、水素原子、炭素数1～4の分岐状または直鎖状のアルキル基、置換基を有しても良いフェニル基、置換基を有してもナフチル基または置換基を有しても良いアントリル基である。)



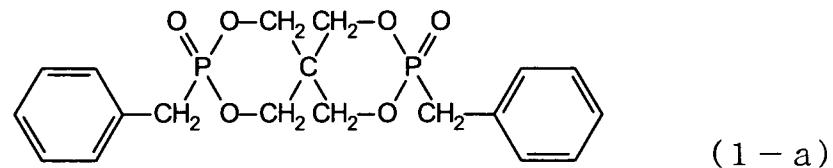
(式中、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は夫々独立に、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基または置換基を有していてもよいアントリル基である。AL<sup>1</sup>およびAL<sup>2</sup>は夫々独立に、炭素数1～4の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>は、夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。pおよびqは夫々独立に0～3の整数である。Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>はそれぞれAL<sup>1</sup>およびAL<sup>2</sup>の任意の炭素原子に結合することができる。)

5. 有機リン化合物（B成分）が、下記式（5）で表される請求項1記載の樹脂組成物。



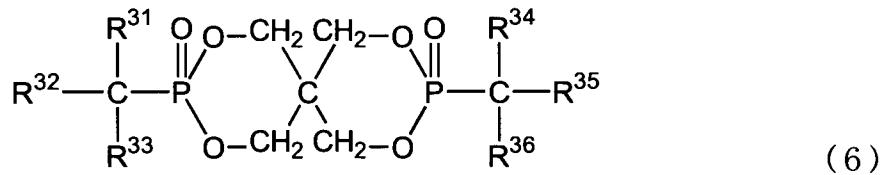
(式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。)

6. 有機リン化合物（B成分）が、下記式（1-a）で示される化合物である  
請求項1記載の樹脂組成物。



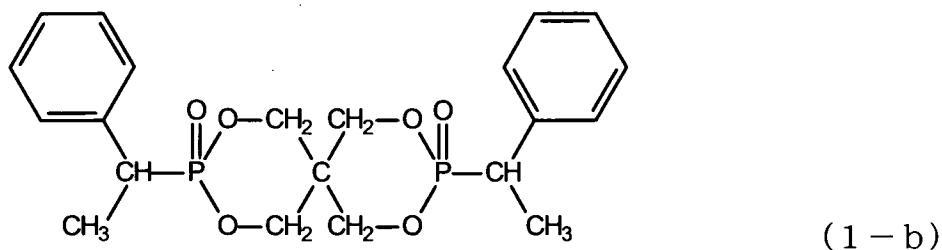
10

7. 有機リン化合物（B成分）が、下記式（6）で表される請求項1記載の樹脂組成物。

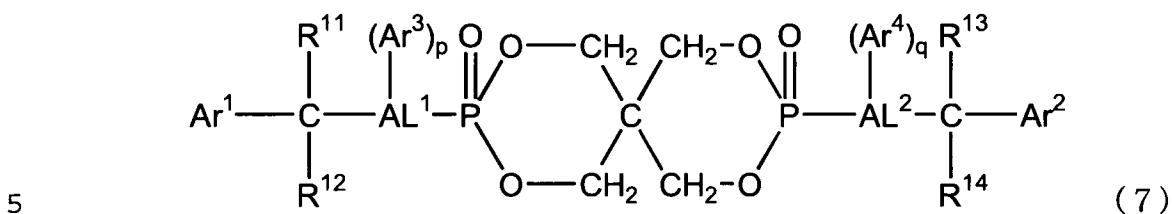


(式中、 $R^{3\cdot 1}$ および $R^{3\cdot 4}$ は夫々独立に、水素原子または炭素数1～4の脂肪族炭化水素基である。 $R^{3\cdot 3}$ および $R^{3\cdot 6}$ は夫々独立に、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基である。 $R^{3\cdot 2}$ および $R^{3\cdot 5}$ は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。)

8. 有機リン化合物（B成分）が、下記式（1-b）で示される化合物である  
20 請求項1記載の樹脂組成物。

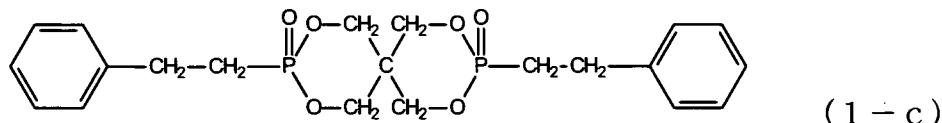


9. 有機リン化合物（B成分）が、下記式（7）で表される請求項1記載の樹脂組成物。



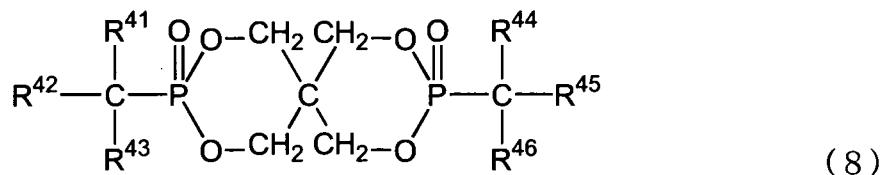
(式中、 $A r^1$ および $A r^2$ は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は夫々独立に、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基または置換基を有していてもよいアントリル基である。 $A L^1$ および $A L^2$ は夫々独立に、炭素数1～4の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。 $A r^3$ および $A r^4$ は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、これらは置換基を有していてもよい。 $p$ および $q$ は夫々独立に、0～3の整数である。15  
 $A r^3$ および $A r^4$ はそれぞれ $A L^1$ および $A L^2$ の任意の炭素原子に結合することができる。)

10. 有機リン化合物（B成分）が、下記式（1-c）で表される化合物である請求項1記載の樹脂組成物。



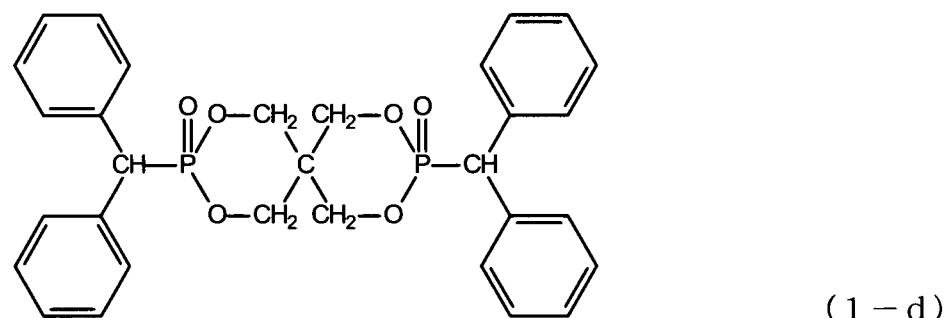
11. 有機リン化合物（B成分）が、下記式（8）で表される請求項1記載の

樹脂組成物。



(式中、 $\text{R}^{41}$  および  $\text{R}^{44}$  は夫々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基または置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよい  
 5 ナフチル基もしくは置換基を有していてもよいアントリル基である。 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、  
 3、 $\text{R}^{45}$  および  $\text{R}^{46}$  は夫々独立に、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基  
 であり、これらは置換基を有していてもよい。)

12. 有機リン化合物（B 成分）が、下記式（1-d）で表される化合物である請求項 1 記載の樹脂組成物。



13. 有機リン化合物（B 成分）の酸価が 0.7 mg KOH/g 以下である請求項 1 記載の樹脂組成物。

15

14. UL-94 規格の難燃レベルにおいて、少なくとも V-2 を達成することができる請求項 1 記載の樹脂組成物。

15. A 成分 100 重量部に対して、B 成分が 2 ~ 70 重量部の割合で含有する請求項 1 記載の樹脂組成物。

16. 請求項 1 記載の樹脂組成物より形成された成形品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071011

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08L69/00*(2006.01)i, *C08G64/02*(2006.01)i, *C08J5/00*(2006.01)i, *C08K5/5357*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

*C08L69/00, C08G64/02, C08J5/00, C08K3/00-13/08*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2010-1362 A (Teijin Ltd.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims 1 to 16 (Family: none)	1-16
Y	JP 2009-249621 A (Teijin Ltd.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims 1 to 3, 7, 8; paragraphs [0013] to [0015], [0040], [0076] to [0092] & CN 101597426 A	1-16
Y	JP 2004-18764 A (Teijin Chemicals Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims 1, 3, 6 to 7, 10, 15; paragraphs [0010], [0155] to [0180] (Family: none)	1-6, 13-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 March, 2010 (12.03.10)

Date of mailing of the international search report  
23 March, 2010 (23.03.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/071011

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-18765 A (Teijin Chemicals Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims 1, 3, 5 to 9, 12, 17; paragraphs [0010], [0156] to [0178] (Family: none)	1-4, 7-8, 13-16
Y	JP 2004-18766 A (Teijin Chemicals Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims 1, 3, 5 to 10, 13, 18; paragraphs [0010], [0156] to [0181] (Family: none)	1-4, 9-10, 13-16
Y	JP 2004-18767 A (Teijin Chemicals Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims 1, 3, 5 to 8, 11, 16; paragraphs [0010], [0156] to [0180] (Family: none)	1-4, 11-16
A	JP 2009-144017 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 July 2009 (02.07.2009), paragraphs [0017] to [0019], [0097] to [0098] (Family: none)	1-16
A	JP 1993-163288 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 29 June 1993 (29.06.1993), claims 1 to 3, 7 to 10; paragraphs [0004], [0011] to [0018], [0030] to [0032], [0034] to [0078] (Family: none)	1-16

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L69/00(2006.01)i, C08G64/02(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K5/5357(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L69/00, C08G64/02, C08J5/00, C08K3/00-13/08

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
E, X	JP 2010-1362 A (帝人株式会社) 2010.01.07, 請求項 1-16 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2009-249621 A (帝人株式会社) 2009.10.29, 請求項 1-3, 請求項 7, 8, 段落【0013】-【0015】,【0040】,【0076】-【0092】 & CN 101597426 A	1-16

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 1 2 . 0 3 . 2 0 1 0	国際調査報告の発送日 2 3 . 0 3 . 2 0 1 0
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 ( I S A / J P ) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 大熊 幸治 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7 4 J 4 7 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-18764 A (帝人化成株式会社) 2004.01.22, 請求項 1, 3, 6-7, 10, 15, 段落【0010】-【0180】 (ファミリーなし)	1-6, 13-16
Y	JP 2004-18765 A (帝人化成株式会社) 2004.01.22, 請求項 1, 3, 5-9, 12, 17, 段落【0010】-【0178】 (ファミリーなし)	1-4, 7-8, 13-16
Y	JP 2004-18766 A (帝人化成株式会社) 2004.01.22, 請求項 1, 3, 5-10, 13, 18, 段落【0010】-【0181】 (ファミリーなし)	1-4, 9-10, 13-16
Y	JP 2004-18767 A (帝人化成株式会社) 2004.01.22, 請求項 1, 3, 5-8, 11, 16, 段落【0010】-【0180】 (ファミリーなし)	1-4, 11-16
A	JP 2009-144017 A (三菱化学株式会社) 2009.07.02, 段落【0017】-【0019】-【0097】-【0098】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 1993-163288 A (三井石油化学工業株式会社) 1993.06.29, 請求項 1-3, 7-10, 段落【0004】-【0011】-【0018】-【0030】-【0032】-【0034】-【0078】 (ファミリーなし)	1-16