

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-529580

(P2009-529580A)

(43) 公表日 平成21年8月20日(2009.8.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 55/02 (2006.01)</b>	CO8L 55/02	4J002
<b>CO8L 25/12 (2006.01)</b>	CO8L 25/12	
<b>CO8K 5/5317 (2006.01)</b>	CO8K 5/5317	
<b>CO8K 5/521 (2006.01)</b>	CO8K 5/521	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2008-548387 (P2008-548387)	(71) 出願人	500005066
(86) (22) 出願日	平成18年12月18日 (2006.12.18)		チェイル インダストリーズ インコーポ レイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成20年8月1日 (2008.8.1)		大韓民国 730-030 キョンサンブ ッド クミーシ コンダンードン 290
(86) 国際出願番号	PCT/KR2006/005530	(74) 代理人	110000671
(87) 国際公開番号	W02007/074988		八田国際特許業務法人
(87) 国際公開日	平成19年7月5日 (2007.7.5)	(72) 発明者	ク, ジョン フワン
(31) 優先権主張番号	10-2005-0133500		大韓民国, キョンギード 435-040 , グンポーシ, サンボンードン, ガヤ ジ ュゴン アパートメント, 509-110 6
(32) 優先日	平成17年12月29日 (2005.12.29)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2006-0044262		
(32) 優先日	平成18年5月17日 (2006.5.17)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

## (57) 【要約】

重合体組成物ゴム変性芳香族ビニル樹脂および環状ホスホン酸エステル化合物を含む。前記組成物の実施形態は、良好な衝撃強度、難燃性、耐熱性。いくつかの実施形態では、さらに耐水性および低熱たわみを示す。この難燃性重合体組成物から、成型品および電子デバイスが製造される。

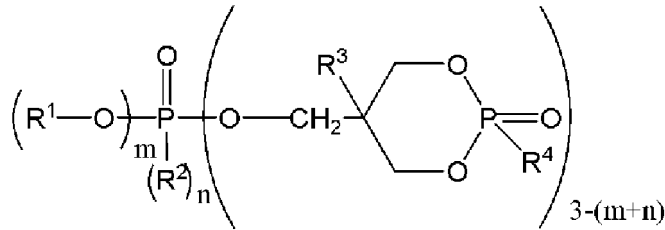
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

約 100 重量部のゴム変性芳香族ビニル樹脂および約 0.1 ~ 約 10 重量部の下記式 (I) で表される環状アルキルホスホン酸エステル化合物を含む組成物：

## 【化 1】



10

## (I)

ここで、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^4$  は独立して  $C_2 \sim C_{10}$  アルキル基、 $R^3$  はエチル基、 $m$  および  $n$  は独立して 0、1 または 2、ならびに  $(m+n)$  は 1 または 2 である。

## 【請求項 2】

$m$  が 1 または 2 である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

前記組成物がポリフェニレンエーテル樹脂を実質的に含まない請求項 1 に記載の組成物。

20

## 【請求項 4】

前記組成物が、前記ゴム変性芳香族ビニル樹脂 100 重量部に対して、4 重量部未満のポリフェニレンエーテル樹脂を有する請求項 3 に記載の組成物。

## 【請求項 5】

前記組成物が、前記ゴム変性芳香族ビニル樹脂 100 重量部に対して、2 重量部未満のポリフェニレンエーテル樹脂を有する請求項 3 に記載の組成物。

## 【請求項 6】

前記組成物が、前記ゴム変性芳香族ビニル樹脂 100 重量部に対して、1 重量部未満のポリフェニレンエーテル樹脂を有する請求項 3 に記載の組成物。

30

## 【請求項 7】

前記ゴム変性芳香族ビニル樹脂が、芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂および芳香族ビニル共重合体樹脂を含み、前記芳香族ビニル共重合体はグラフト共重合体樹脂ではない、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 8】

前記芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂は、ゴム、芳香族ビニル単量体、およびビニル単量体のグラフト共重合体である請求項 7 に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記芳香族ビニル共重合体樹脂は、芳香族ビニル単量体およびシアン化ビニル単量体の共重合体である請求項 7 に記載の組成物。

40

## 【請求項 10】

前記芳香族ビニル共重合体は、ゴム重合体を実質的に含まない請求項 7 に記載の組成物。

## 【請求項 11】

前記ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、g - ABS 樹脂および SAN 共重合体の混合物である請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 12】

芳香族リン酸エステルをさらに含む請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 13】

50

前記芳香族リン酸エステルは、前記組成物の前記ゴム変性芳香族ビニル樹脂および前記ポリフェニレンエーテル樹脂を合わせた100重量部に対して、約0～約20重量部である請求項12に記載の組成物。

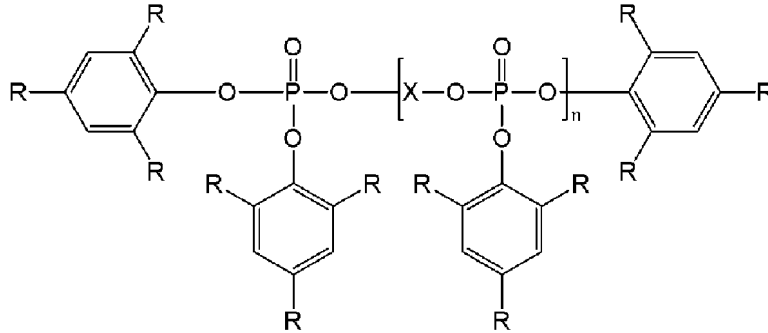
【請求項14】

さらに熱可塑性樹脂を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項15】

前記芳香族リン酸エステルが、下記式(II)で表される請求項12に記載の組成物：

【化2】



10

(II)

20

ここで、各Rは独立して水素またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基、Xは少なくとも2のヒドロキシル基を含むアリール化合物から誘導される基およびnは0～4である。

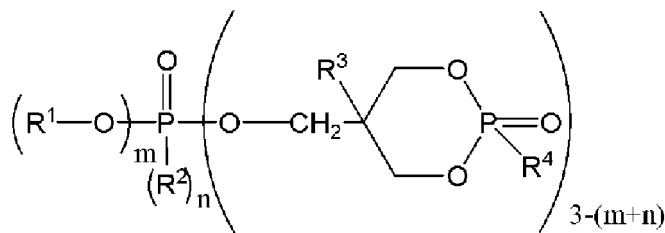
【請求項16】

前記組成物が成形品の形態である請求項1に記載の組成物。

【請求項17】

ゴム変性芳香族ビニル樹脂および下記式(I)で表される環状アルキルホスホン酸エステル化合物を含む組成物：

【化3】



30

(I)

ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>は独立してC<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基、R<sup>3</sup>はエチル基、mおよびnは独立して0、1または2、並びに(m+n)は1または2であり、前記組成物はポリフェニレンエーテル樹脂を実質的に含まない。

40

【請求項18】

請求項1に記載の組成物を含む電子デバイス。

【請求項19】

電気回路を提供する工程、一部分を含むハウジングを提供する工程、および、前記電気回路を前記ハウジングに収納する工程を含み、前記一部分は請求項1に記載の組成物を含む電子デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

## 技術分野

本発明は、良好な物理的かつ機械的特性を備えた成型品を作製することのできる難燃性重合体組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

## 背景技術

一般的に、ゴム変性芳香族ビニル樹脂は良好な加工性、優れた物理的特性を示し、特に高い衝撃強度および良好な外観を示す。これらの利点があるために、ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、電気および電子製品並びに事務機器を含む広範な用途に広く応用されてきた。しかしながら、これらの樹脂は、コンピュータやファクシミリなど、放熱する機器に使用されたときに、燃えやすい傾向がある。したがって、ゴム変性スチレン樹脂に難燃性を付与するための方法が開発されつつある。

10

## 【0003】

難燃性を付与するためによく知られている方法には、必要に応じてアンチモン触媒と共に、ハロゲン含有化合物を添加することが挙げられる。しかし、難燃性のためにハロゲン含有化合物を含むと、樹脂は毒性を有する。したがって、ハロゲンを有していない化合物を難燃性として使用することが望ましい。

## 【0004】

他の研究者たちにより、芳香族リン酸塩を添加することによりゴム変性芳香族ビニル樹脂に難燃性を付与する試みがなされている。しかしながら、この方法は、樹脂の物理的および機械的特性を損なう結果となっている。その上、リン酸塩が揮発性であるため、重合体樹脂中で不純物となってしまふ。これらの化合物は吸湿性が高いため、その化合物を難燃剤として使用する場合には、処理の途中での乾燥に特別な注意が要求される。加えて、射出成型によってその組成物から製造された成型品は、変形や環境雰囲気条件により物理的性質の大きなばらつきが生じる恐れがあり、したがって、その組成物を製品に適用するには限度がある。

20

## 【発明の開示】

## 【0005】

## 技術的課題

ここに詳説するのは重合体組成物である。実施形態によっては、前記重合体組成物は、ゴム変性芳香族ビニル樹脂を含む。実施形態によっては、前記重合体組成物は環状アルキルホスホン酸エステルをも含む。

30

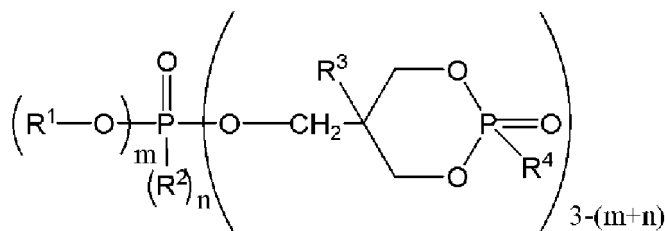
## 【0006】

## 技術的解決手段

一実施形態では、前記重合体組成物は、約100重量部のゴム変性芳香族ビニル樹脂および約0.1~約10重量部の下記式(I)で表される環状アルキルホスホン酸エステル化合物を含んでもよい：

## 【0007】

## 【化1】



(I)

40

## 【0008】

50

式 ( I ) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^4$  は独立して  $C_2 \sim C_{10}$  のアルキル基、 $R^3$  はエチル基、 $m$  および  $n$  は独立して 0、1 または 2、並びに  $(m+n)$  は 1 または 2 である。実施形態によっては、 $m$  は 1 または 2 である。

【0009】

ある実施形態では、前記組成物はポリフェニレンエーテル樹脂を実質的に含まない。実施形態によっては、前記組成物は、100重量部のゴム変性芳香族ビニル樹脂に対して、4重量部未満のポリフェニレンエーテル樹脂を有する。実施形態によっては、前記組成物は、100重量部のゴム変性芳香族ビニル樹脂に対して、2重量部未満のポリフェニレンエーテル樹脂を有する。実施形態によっては、前記組成物は、100重量部のゴム変性芳香族ビニル樹脂に対して、1重量部未満のポリフェニレンエーテル樹脂を有する。実施形態によっては、前記組成物はポリフェニレンエーテル樹脂を全く含まない。これらの実施形態のうちあるものは、ポリフェニレンエーテル樹脂を含む組成物に比較して有利な点がある。

10

【0010】

上記のように、前記重合体組成物は、ゴム変性芳香族ビニル樹脂を含んでもよい。実施形態によっては、前記ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂および芳香族ビニル共重合体樹脂を含むが、芳香族ビニル共重合体はグラフト共重合体樹脂ではない。実施形態によっては、芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂は、ゴム、芳香族ビニル単量体およびビニル単量体のグラフト共重合体である。実施形態によっては、芳香族ビニル共重合体樹脂は、芳香族ビニル単量体およびシアン化ビニル単量体の共重合体である。実施形態によっては、芳香族ビニル共重合体は、ゴム重合体を実質的に含まない。実施形態によっては、ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、g-ABS樹脂およびSAN共重合体の混合物である。

20

【0011】

実施形態によっては、前記重合体組成物は、芳香族リン酸エステルをさらに含む。実施形態によっては、芳香族リン酸エステルは、前記組成物の全体で100重量部のゴム変性芳香族ビニル樹脂およびポリフェニレンエーテル樹脂に対して、約0～約20重量部である。

【0012】

実施形態によっては、前記重合体組成物は熱可塑性樹脂をさらに含む。

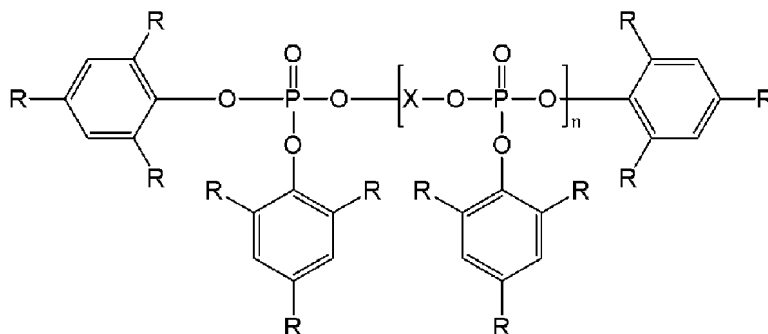
30

【0013】

実施形態によっては、前記芳香族リン酸エステルは、下記式 ( II ) で表される：

【0014】

【化2】



40

(II)

【0015】

式 ( II ) 中、各  $R$  はそれぞれ独立して、水素または  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、 $X$  は少なくとも2のヒドロキシル基を含むアリール化合物から誘導される基、および  $n$  は 0 ~ 4 である。

50

## 【0016】

実施形態によっては、前記組成物は成形品の形態である。

## 【0017】

ある実施形態は、ここに説明する重合体組成物を含む電子デバイスである。別の実施形態は、電子デバイスを製造する方法であり、電気回路を提供する工程、一部分を含むハウジングを提供する工程、前記電気回路を前記ハウジングに収納する工程を含む。前記実施形態では、前記一部分はここに詳説する重合体組成物の実施形態を含んでもよい。

## 【0018】

上記のように、本発明の一つの態様は重合体組成物に関するものである。様々な実施形態では、前記重合体組成物は、ゴム変性芳香族ビニル樹脂および環状アルキルホスホン酸化合物を含む。加えて、実施形態によっては、以下に説明する芳香族リン酸エステル化合物をも含む。本実施形態の重合体組成物を含む成形品は、他の組成物に比較して、より勝った物理的または機械的特性を示す。本実施形態の成形品は、組成物の難燃性および熱安定性が向上していることを示す。加えて、成型品は、一以上の成分が少ない組成物または異なる難燃剤を含む組成物と比較して、水分吸収が減少し、かつ熱たわみも減少する。後述するように、いくつかの実施形態による成形品は、良好な耐水性および低減された熱たわみを示し、一方で他の物理的および機械的特性の良好なバランスを保っている。

10

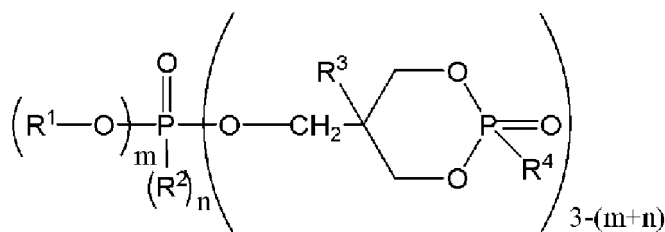
## 【0019】

実施形態によっては、組成物はゴム変性芳香族ビニル樹脂および環状ホスホン酸エステルを含む。実施形態によっては、前記環状ホスホン酸エステルは、式(I)で表される：

20

## 【0020】

## 【化3】



(I)

30

## 【0021】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^4$  は独立して  $C_2 \sim C_{10}$  アルキル基である。実施形態によっては、 $R^3$  はエチル基である。ある実施形態では、 $m$  および  $n$  は独立して 0、1 または 2 であり、 $(m+n)$  は 1 または 2 である。

## 【0022】

前記重合体組成物の実施形態によっては、ここに説明するように、1以上の芳香族リン酸エステルを追加して含む。実施形態によっては特に、重合体組成物は1以上の熱可塑性樹脂を含んでもよい。

40

## 【0023】

これらの成分は以下でさらに詳細に説明する：

## (A) ゴム変性芳香族ビニル樹脂

ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、ゴム状 (rubber phase) の重合体が芳香族ビニル重合体のマトリックス中に粒子の形態で分散した重合体であり得る。一般的に、ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、ビニル基含有単量体とゴムとを重合して調製することができる。ある実施形態では、ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、(a<sub>1</sub>) 芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂を含む。別の実施形態では、ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、(a<sub>1</sub>) 芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂および (a<sub>2</sub>) 芳香族ビニル共重合体樹脂を含む。ゴム変性芳香族ビニル樹脂の成分は、以下詳細に説明する：

50

## ( a 1 ) 芳香族ビニルグラフト共重合体

実施形態によっては、ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂を含む。実施形態によっては、グラフト共重合体樹脂は、スチレン含有グラフト共重合体樹脂である。いくつかの実施形態の芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂は、約 5 ~ 約 65 重量%のゴム、約 30 ~ 約 94 重量%の芳香族ビニル単量体の繰り返し単位および約 1 ~ 約 20 重量%のビニル単量体の繰り返し単位を含む。ある実施形態では特に、芳香族ビニル単量体およびビニル単量体は共重合して、芳香族ビニルグラフト共重合体のゴムのコアにグラフトされる。

## 【 0 0 2 4 】

前記芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂は、スチレン単量体の繰り返しの基を含んでもよく、これに限定はされないが、それらはスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、ハロゲン化スチレンなどを含む。これらの単量体のいくつかおよびそれらの単量体から調製された重合体は、組成物のマトリックスまたは連続相中に弾性材料(ゴム)を含有することによって、より耐衝撃性を増すことができる。

10

## 【 0 0 2 5 】

実施形態によっては、ゴムは、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；上記ジエン含有ゴムに水素を添加した飽和ゴム；イソプレングム、クロロプレングム；ポリブチルアクリル酸等のアクリルゴム；およびエチレン-プロピレン-ジエン(EPM)の三元重合体が含まれる。実施形態によっては、ゴム粒子の平均径は好ましくは約 0.1 ~ 約 0.4 μm の範囲である。

20

## 【 0 0 2 6 】

芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂の実施形態によっては、芳香族ビニル単量体(例えばスチレン単量体)と共重合し得る少なくとも1の他の単量体(上記でビニル単量体として参照される)を導入することができる。これらの単量体は、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル等のシアン化ビニル含有化合物が含まれてもよい。例えば、スチレン-アクリロニトリル(SAN)共重合体を形成するために、スチレン単量体をアクリロニトリル単量体と反応させてもよい。この共重合体は、次いで、芳香族ビニルグラフト共重合体を形成するためにゴムのコアにグラフトさせてもよい。

30

## 【 0 0 2 7 】

芳香族ビニルグラフト共重合体の実施形態によっては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸無水物、N-置換マレイミド等の単量体の繰り返し単位等の、単量体の繰り返し単位を含んでもよい。これらの繰り返し単位は、全体で100重量部の芳香族ビニルグラフト共重合体の重量に対して、約0 ~ 約20重量%で存在し得る。

## 【 0 0 2 8 】

芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂の適当な例は、これらに限定はされないが、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(g-ABS)、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン(g-AAS)、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴムスチレン共重合体(AES樹脂)、メチルメタクリレート-ブタジエンゴム-スチレン共重合体(MBS樹脂)およびアクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン-メチルメタクリレート共重合体(ABSM樹脂)等の芳香族ビニル化合物のグラフト重合体を含む。

40

## 【 0 0 2 9 】

実施形態によっては、ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、芳香族ビニルグラフト共重合体を約20 ~ 約100重量%含んでもよく、これは約20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95および100重量%の芳香族ビニルグラフト共重合体を含む。

## 【 0 0 3 0 】

## ( a 2 ) 芳香族ビニル樹脂

実施形態によっては、ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、上記の芳香族ビニルグラフト共重合体に加えて、芳香族ビニル樹脂を含む。特にいくつかの実施形態では、芳香族ビニル樹

50

脂はスチレン含有共重合体である。実施形態によっては、芳香族ビニル樹脂は、グラフト共重合体ではない。

【0031】

実施形態によっては、芳香族ビニル樹脂は、1以上の芳香族ビニル単量体および1以上のシアン化ビニル単量体の共重合体である。実施形態によっては、芳香族ビニル樹脂は、芳香族ビニル樹脂の全重量に対して、約60～約90重量%の1以上の芳香族ビニル単量体の繰り返し単位および約10～約40重量%の1以上のシアン化ビニル単量体の繰り返し単位を含む。

【0032】

適当な芳香族ビニル単量体には、これに限定はされないが、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、スチレンエポキシドおよび1-ビニルナフタレンが含まれる。上記したように、芳香族ビニル樹脂は、1以上の上記の単量体のいずれの繰り返し単位を含んでもよい。

10

【0033】

適当なシアン化ビニル単量体には、これらに限定はされないが、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが含まれる。上記したように、芳香族ビニル樹脂は、1以上の上記単量体のいずれの繰り返し単位を含んでもよい。適当な芳香族ビニル樹脂の限定されない例には、スチレン-アクリロニトリル(SAN)共重合体が含まれるが、これに限定はされない。

20

【0034】

実施形態によっては、ゴム変性芳香族ビニル樹脂(A)は、乳化重合、懸濁重合、塊状重合等の方法で調製されてもよい。ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、一般的に芳香族ビニルグラフト共重合体(a1)を芳香族ビニル共重合体(a2)と従来の手段によって混合し、混合物を押し出すことにより調製される。実施形態によっては、ゴム変性芳香族ビニル樹脂の成分は、1段階、塊状重合で調製してもよい。

【0035】

ゴム変性芳香族ビニル樹脂の限定されない例には、グラフトABS樹脂およびSAN共重合体樹脂の混合物が含まれるが、これらに限定はされない。

【0036】

ゴム変性芳香族ビニル樹脂(A)は、前記重合体組成物の他の成分の量を規定する基礎樹脂としても用いられる。したがって、ここで説明した重合体組成物において、環状アルキルホスホン酸エステル化合物等の他の成分の量は、特に特定しない限りは、約100重量部のゴム変性芳香族樹脂を基準とする。

30

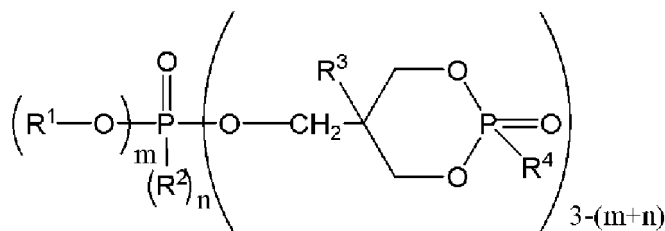
【0037】

(B) 環状アルキルホスホン酸エステル化合物

実施形態によっては、環状アルキルホスホン酸エステル化合物は、下記化学式(I)で表される：

【0038】

【化4】



40

(I)

【0039】

50

式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^4$  は、独立して  $C_{2-10}$  のアルキル基、 $R^3$  はエチル基、 $m$  および  $n$  は独立して 0、1 または 2 であり、 $(m+n)$  は 1 または 2 である。

【0040】

実施形態によっては、 $R^1$ 、 $R^2$  または  $R^4$  はエチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基及びデシル基であってもよい。 $R^1$ 、 $R^2$  または  $R^4$  は、炭素数 10 までの置換基を形成するように分岐していてもよい。例えば、 $R^1$ 、 $R^2$  または  $R^4$  は、*tert*-ブチル、*sec*-ブチルまたは *n*-ブチルであり得る。別の例では、ヘプチル炭素鎖のいずれの位置でも 3 個までのメチル基で置換することのできる *n*-ヘプチルが挙げられる。また、別の例は、4-メチルオクチル基でもあり得る。実施形態によっては、 $R^1$ 、 $R^2$  または  $R^4$  は、メチル基ではない。

10

【0041】

実施形態によっては、上記式 (I) で表される 2 以上の環状アルキルホスホン酸エステル化合物が混合物に使用されてもよい。

【0042】

実施形態によっては、2 以上の環状アルキルホスホン酸エステル化合物が混合物に使用されてもよい。例えば、環状アルキルホスホン酸エステル化合物の混合物は、約 0 ~ 約 90 重量% のブチル-ビス[(5-エチル-2-ブチル-1,3,2-ジオキサホリナン-5-イル)メチル]エステル P, P'-ジオキサイドホスホネート (butyl-bis[(5-ethyl-2-butyl-1,3,2-dioxaphorinan-5-yl)methyl]ester P,P'-dioxide phosphonate) ここで、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_4$  はブチル基であり、 $R_3$  はエチル基であり、 $m$  は 0 であり、 $n$  は 1 である、および約 10 ~ 約 100 重量% のブチル-(5-エチル-2-ブチル-1,3,2-ジオキサホリナン-5-イル)メチルブチルエステル P-オキサイドホスホネート (butyl-(5-ethyl-2-butyl-1,3,2-dioxaphorinan-5-yl)methyl butyl ester P-oxide phosphonate) ここで、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_4$  はブチル基であり、 $R_3$  はエチル基であり、 $m$  は 1 であり、 $n$  は 1 である、ものを含んでもよい。混合物の別の実施形態は、約 0 ~ 約 90 重量% のヘキシル-ビス[(5-エチル-2-ヘキシル-1,3,2-ジオキサホリナン-5-イル)メチル]エステル P, P'-ジオキサイドホスホネート (hexyl-bis[(5-ethyl-2-hexyl-1,3,2-dioxaphorinan-5-yl)methyl]ester P,P'-dioxide phosphonate)、ここで、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_4$  はヘキシル基、 $R_3$  はエチル基、 $m$  は 0、 $n$  は 1 である、および、約 10 重量% のヘキシル-(5-エチル-2-ヘキシル-1,3,2-ジオキサホリナン-5-イル)メチル]ヘキシルエステル P-オキサイドホスホネート (hexyl-[(5-ethyl-2-hexyl-1,3,2-dioxaphorinan-5-yl)methyl]hexyl ester P-oxide phosphonate) ここで、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_4$  はヘキシル基、 $R_3$  はエチル基、 $m$  は 1、 $n$  は 1 である、を含んでもよい。しかしながら、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_4$  は、その化合物中で同一の置換基である必要はない。例えば、同じホスホン酸塩化合物中で、 $R_1$  はエチル基、 $R_2$  はペンチル基、かつ、 $R_4$  はヘキシル基であってもよい。

20

30

【0043】

実施形態によっては、前記重合体組成物は、約 100 重量部のゴム変性芳香族ビニル樹脂に対して、約 0.1 ~ 約 10 重量部の環状アルキルホスホン酸エステル化合物を含む。他の実施形態では前記重合体組成物は、100 重量部のゴム変性芳香族ビニル樹脂全重量に対して、約 0.03、0.05、0.07、0.09、0.1、0.3、0.5、0.75、0.9、1、2、4、5、7、8、9、10、11、12、14、16、18 および 20 重量部の環状アルキルホスホン酸エステル化合物を含む。

40

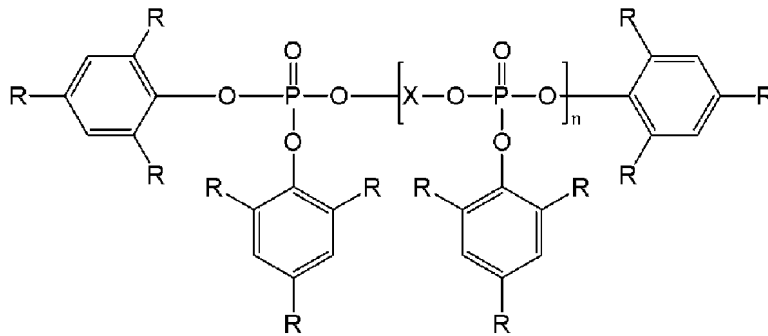
【0044】

(C) 芳香族リン酸エステル化合物

実施形態によっては、前記重合体組成物は、下記構造式 (II) で表される芳香族リン酸エステル化合物を含む：

【0045】

## 【化5】



## (II)

## 【0046】

式(II)中、各フェニル基上のRは、それぞれ独立して水素、アルキル基または置換アルキル基であり、異なるフェニル基上のRは、互いに独立している。例えば、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基から選択される。実施形態によっては、Rは炭素数2~4で構成される独立のアルキル基から選択し得る。しかしながら、実施形態は炭素数4の炭素鎖に限られず、分岐したアルキル基であってもよい。Rは、芳香族ホスホン酸エステル化合物の同一のまたは異なるフェニル基上の別のRとは独立に選択され得る。

## 【0047】

式(II)中、Xは1以上のヒドロキシル基を含むアリール化合物から誘導される。式中、nは0、1、2、3または4を含む0~4である。

## 【0048】

例えば、仮にXがヒドロキノンから誘導されたとすると、Xは構造式で示されるようにフェニル基が2つの酸素原子の間に位置する(Xに結合しているように)フェニレン基となり、これらの酸素原子は互いにパラ位にフェニレン基に共有結合するものとなる。別の例では、仮にXがレゾルシノールから誘導されたとすると、Xはフェニレン基となり、フェニル基は構造式に示すように(Xに結合しているように)2つの酸素原子の間に位置し、これらの酸素原子は互いにメタ位にフェニレン基に共有結合するものとなる。その他の変更は、当業者には明らかであろう。したがって、Xは、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA、ナフタレン-2,6-ジオール、ナフタレン-2,7-ジオール等の化合物から誘導することができる。したがって、実施形態によっては、Xはアリーレン基又は複数のアリール基である。

## 【0049】

nが0の場合には、芳香族リン酸エステル化合物は、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル、リン酸トリキシレニル、リン酸トリ(2,6-ジメチルフェニル)、リン酸トリ(2,4,6-トリメチルフェニル)、リン酸トリ(2,4-ジ*tert*ブチルフェニル)、リン酸トリ(2,6-ジ*tert*ブチルフェニル)等であってもよく；nが1の場合には、芳香族リン酸エステル化合物は、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、レゾルシノールビス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート、レゾルシノールビス(2,4-ジ*tert*ブチルフェニル)ホスフェート、ヒドロキノンビス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート、ヒドロキノンビス(2,4-ジ*tert*ブチルフェニル)ホスフェート等を含む。芳香族リン酸エステル化合物は、単独でまたは他の芳香族リン酸エステル化合物と組み合わせて用いることができる。

## 【0050】

実施形態によっては、前記重合体組成物は、約100重量部のゴム変性芳香族ビニル樹脂に対して、約0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、7、8、9、10、

10

20

30

40

50

12、14、16、18および20重量部を含む、約0.1~約30重量部の芳香族リン酸塩化合物を含む。他の実施形態では、約0.1~約10重量部を含んでもよい。

【0051】

(D)熱可塑性樹脂

実施形態によっては、追加の熱可塑性樹脂がさらに含まれてもよい。

【0052】

適当な熱可塑性樹脂の例には、これらに限定はされないが、ポリスチレン樹脂(PS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂(ABS樹脂)、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂(SAN樹脂)、ゴム変性ポリスチレン樹脂(HIPS)、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート共重合体樹脂(ASA樹脂)、メチルメ  
10  
タクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂(MBS樹脂)、アクリロニトリル-エチルアクリレート-スチレン共重合体樹脂(AES樹脂)、ポリカーボネート(PC)樹脂、ポリエチレン(PE)樹脂、ポリプロピレン(PP)樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリアミド(PA)樹脂およびこれらの共重合体から選択される1以上の熱可塑性樹脂が含まれる。

【0053】

上記のように追加の熱可塑性樹脂を含む前記重合体組成物のどの実施形態でも、全体で前記重合体組成物の約100重量部をなす追加の熱可塑性樹脂およびゴム変性芳香族ビ  
20  
ニル樹脂に対して、熱可塑性樹脂は約0.1~約20重量部が含まれる。

【0054】

付加的な成分

実施形態によれば、前記重合体組成物は、上記の成分に加えて、1以上の化合物または重合体を含有してもよい。追加の成分または添加剤は、重合体組成物に付加的な性質若しくは特徴を与えるため、または組成物に内在する性質を改変するために加えることができる。重合体組成物に含まれ得る他の添加剤には、これらに限定はされないが、従来の難燃剤、抗滴下剤、衝撃改質剤、可塑剤、無機充填剤、熱安定剤、抗酸化剤、相溶剤、光安定剤、潤滑剤、顔料および/または染料が含まれる。添加剤は、100重量部のゴム変性芳香族ビ  
30  
ニル樹脂に対して、約0~約30重量部で使用される。例えば、ガラス繊維、炭素繊維、タルク、シリカ、マイカおよびアルミナ等の無機充填剤は、樹脂組成物の機械的強度および熱たわみ温度を向上させるために添加することができる。当業者であれば、本発明の実施形態に従って、様々な添加剤を組成物に加えてもよいことは理解するであろう。

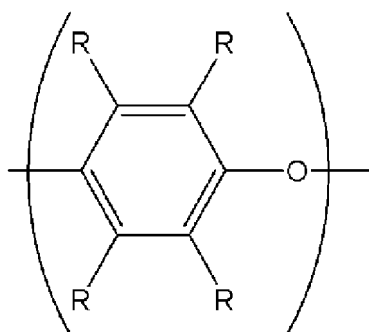
【0055】

ポリフェニレンエーテル樹脂

ポリフェニレンエーテルは、その機械的特性、電気的特性および耐熱性の優位点の故に、さらには優れた寸法安定性の故に、広範に使用されてきた。ポリフェニレンエーテルは、下記式の構造単位を含む単独重合体および/または共重合体であり得る：

【0056】

【化6】



【0057】

10

20

30

40

50

ここで、Rは独立して水素、ハロゲン、アルキル基、アリール基、置換アルキル基、置換アリール基、ヒドロカルビロキシ基(hydrocarbyloxy)およびこれらの組み合わせを表す。

#### 【0058】

ある実施形態では、前記重合体組成物はポリフェニレンエーテル樹脂を含まない。他の実施形態では、前記重合体組成物は、ポリフェニレンエーテル樹脂を実質的に含まない。例えば、実施形態によっては、前記組成物は、100重量部のゴム変性芳香族ビニル樹脂に対して、約4重量部未満のポリフェニレンエーテル樹脂を含む。他の実施形態では、前記組成物は、100重量部のゴム変性芳香族ビニル樹脂に対して約2重量部未満のポリフェニレンエーテル樹脂を含む。他の実施形態では、前記組成物は100重量部のゴム変性芳香族ビニル樹脂に対して、約0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2および0.1重量部を含む、約1重量部のポリフェニレンエーテル樹脂を含む。

10

#### 【0059】

ここで説明する前記組成物は、ポリフェニレンエーテル樹脂を含有する組成物に比較して改善された性質を示す。例えば、上記のようにポリフェニレンエーテル樹脂を実質的に含まない重合体組成物は、ポリフェニレンエーテル樹脂を含有する組成物に比較して、改善された耐熱性を示す。ある実施形態の他の有利な点は、実質的にまたは完全にポリフェニレンエーテル樹脂を含まない重合体組成物は、安価に製造されることである。ある実施形態の他の有利な点は、実質的にまたは完全にポリフェニレンエーテル樹脂を含まない重合体組成物は、ポリフェニレンエーテル樹脂を含有する重合体組成物に比較して、良好な耐候性を有している。さらにある実施形態の他の有利な点は、組成物を製造する際の成形温度が低いことである。

20

#### 【0060】

##### 組成物の実施形態の調製

実施形態によっては、前記重合体組成物は、ゴム変性芳香族ビニル樹脂および環状ホスホン酸エステル化合物を含む成分を混合することにより調製される。実施形態によっては、1以上の他の添加剤を重合体組成物の成分と共に混合してもよい。実施形態によっては、1以上の成分樹脂は混合に先立って溶融するまで加熱してもよく、組成物は混合の間に加熱してもよい。混合は各成分が固体、液体若しくは溶解した状態またはその混合状態の場合に実施することができる。ある実施形態では、上記の成分は全て一度に混合される。そうでなければ、1以上の成分は別々に加えてもよい。例えば、芳香族ビニル樹脂は、混合物に残りの成分を混合するのに先立って、最初に衝撃改質剤と混合してもよい。成分の調合および混合は、当業者に知られているどのような方法によって行われてもよく、また、今後開発される方法によってもよい。混合は、リボンブレンダー等の装置で予混合状態にし、次いで、ヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー、一軸押し出し機、二軸押し出し機、多軸押し出し機または混練機でさらに混合する。

30

#### 【0061】

##### 改善された性質

好ましい実施形態の有利な点は、良好な難燃性、衝撃強度、耐熱性、耐水性および/または低減された熱たわみ性を有する重合体組成物を提供できることである。

40

#### 【0062】

上記のように、ある実施形態の有利な点は、前記組成物は、 $R_1$ 、 $R_2$ または $R_4$ がメチル基である式(I)で表される環状ホスホン酸エステルを含有する他の重合体組成物に比較して、改善された物理的または機械的特性を示すことである。例えば、 $R_1$ 、 $R_2$ および/または $R_4$ がメチル基である式(I)で表される化合物を含む重合体組成物は、 $R_1$ 、 $R_2$ および/または $R_4$ が $C_2 \sim C_{10}$ アルキル基ではない式(I)で表される化合物を含む組成物に比較して、耐水性が減少し熱たわみが増加している。

#### 【0063】

加えて、前記組成物のある実施形態は、優れた難燃性を有している。実施形態によって

50

は、成型品の試料を標準規格UL94(1/12")に準拠して試験したところ、試料はV-2の難燃性を有していた。実施形態によっては、成型品の試料を標準規格UL94(1/8")に準拠して試験したところ、試料はV-2の難燃性を有していた。

【0064】

さらに、前記組成物の実施形態によっては、前記組成物の試験片を125mm(幅)、13mm(長さ)、1.6mm(厚さ)の寸法とし、恒温槽に70で40時間浸漬したときに、水分吸収率は約0.5%以下を示す。前記組成物の実施形態によっては、前記組成物の試験片を125mm(幅)、13mm(長さ)、1.6mm(厚さ)の寸法とし、恒温槽に70で40時間浸漬したときに、水分吸収率は約0.4%以下を示す。前記組成物の実施形態によっては、前記組成物の試験片を125mm(幅)、13mm(長さ)、1.6mm(厚さ)の寸法とし、恒温槽に70で40時間浸漬したときに、水分吸収率は約0.3%以下を示す。

10

【0065】

前記組成物の実施形態によっては、前記組成物の試験片を125mm(幅)、13mm(長さ)、1.6mm(厚さ)の寸法とし、ASTM-D3769に準拠して70、湿度90%で8時間試験した場合に、22mm以下の熱たわみをも示す。前記組成物の実施形態によっては、前記組成物の試験片を125mm(幅)、13mm(長さ)、1.6mm(厚さ)の寸法とし、ASTM-D3769に準拠して70、湿度90%で8時間試験した場合に、19mm以下の熱たわみを示す。前記組成物の実施形態によっては、前記組成物の試験片を125mm(幅)、13mm(長さ)、1.6mm(厚さ)の寸法とし、ASTM-D3769に準拠して70、湿度90%で8時間試験した場合に、18mm以下の熱たわみを示す。

20

【0066】

電子部品の成型品

別の実施形態は、上記した実施形態による重合体組成物を用いた成形品を提供する。前記組成物は、様々な形状に成形し得る。前記組成物を成形するには、ベント押し機等の押し成形機を使用することができる。前記重合体組成物の実施形態によっては、例えば溶融成形装置を使用して、多様な成形品に成形し得る。実施形態によっては、前記重合体組成物はペレットに成形され、その後、例えば射出成形、射出圧縮成型、押し成形、ブロー成形、加圧成形、真空成形または発泡成形を用いて、多様な形状に成形され得る。ある実施形態では、前記重合体組成物は溶融混練機を用いてペレットに作製することができ、得られたペレットは射出成形または射出圧縮成形により成形品に成形される。

30

【0067】

特に、ある実施形態では、熱可塑性組成物はペレットに成形される。他の実施形態では、熱可塑性組成物は、電子デバイスおよび電化製品を含む多様な消費財の構造部品に成形される。実施形態によっては、前記重合体組成物は、電子または非電子デバイスのハウジングまたは本体に成形される。成形品が本発明の実施形態による組成物の混合物で製造される電気装置の例には、プリンタ、コンピュータ、ワードプロセッサ、キーボード、パーソナルデジタルアシスタント(PDA)、電話機、携帯電話機、ファクシミリ、コピー機、電子式キャッシュレジスタ(ECR)、卓上電子計算機、PDA、カード、ステーションナリーホルダー、洗濯機、冷蔵庫、掃除機、電子レンジ、照明設備、アイロン、TV、VTR、DVDプレーヤー、ビデオカメラ、ラジオカセットレコーダー、テープレコーダー、ミニディスクプレーヤー、CDプレーヤー、スピーカー、ゲーム機、液晶表示装置、MP3プレーヤー、並びに、コネクタ、リレー、コンデンサ、スイッチ、プリント配線板材料、コイルボビン、半導体シール材、電気配線、ケーブル、変圧器、偏向ヨーク、配電盤、時計、腕時計等の電子または電気部品および通信設備が含まれる。

40

【0068】

本発明の特徴は、下記の実施例を参照してさらに説明する。これらの実施例は、説明を意図しており、本発明の範囲を限定するものではない。

【0069】

50

### 有利な効果

いくつかの実施形態による熱可塑性樹脂組成物は、環境負荷が少なく、より優れた難燃性を示し、衝撃強度を保ちながらも水分吸収率が低い。加えて、いくつかの実施形態は良好な耐熱性、高い機械的衝撃強度およびより優れた成形性を有している。

#### 【0070】

##### 図面の簡単な説明

図1 図1は、熱たわみ測定の様子を示した断面図であり、熱変形の程度を評価するために、恒温恒湿オープン中での試験片の曲げにより、変形した長さD（表1および2中に熱たわみとして報告する）を示す。

#### 【0071】

本発明の優位点および多様な特徴は、図面と結びつけた実施形態の以下の詳細な説明により、より明確に理解されるであろう。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0072】

##### 発明の実施形態

以下の実施例において、前記重合体組成物は、ゴム変性芳香族ビニル樹脂および少なくとも1の環状アルキルホスホン酸エステルを含む。ゴム変性芳香族ビニル樹脂は、スチレン含有グラフト共重合体樹脂および芳香族ビニル樹脂を含む。他の実施例は、ここに記載した芳香族リン酸エステル化合物をさらに含む。実施例で使用した樹脂および化合物の量は表1に掲載されている。比較例で使用した樹脂および化合物の量は表IIに掲載されている。実施例および比較例の成分を以下さらに詳細に説明する：

##### (A) ゴム変性芳香族ビニル樹脂

以下の実施例および比較例で使用したゴム変性芳香族ビニル樹脂(A)は、芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂(a1)および芳香族ビニル樹脂(a2)を混合し、かつ混練することで調製した。芳香族ビニルグラフト共重合体樹脂(a1)および芳香族ビニル樹脂(a2)は、以下の手順に従って調製した。

#### 【0073】

##### (a1) スチレン含有グラフト共重合体樹脂

スチレン含有グラフト共重合体樹脂のために、以下の手順に従って調製したABS樹脂を下記実施例および比較例で使用した。初めに、固形分基準で50重量部のブタジエンゴムラテックスを反応器に投入し、次いで、固形分全体に対して36重量部のスチレン、14重量部のアクリロニトリルおよび150重量部の脱イオン水をそこに加えた。この混合物に、1.0重量部のオレイン酸カリウム、0.4重量部のクメンヒドロペルオキシド、0.2重量部のメルカプタン含有連鎖移動剤、0.4重量部のグルコース、0.01重量部の硫酸第一鉄水和物および0.3重量部のピロリン酸ナトリウムを加えた。この混合物を、グラフト共重合体樹脂ラテックスを得るために、75℃で5時間反応させた。この樹脂ラテックスに、その樹脂の固形分に対して0.4重量部の硫酸を加え、次いで、粉末状のスチレン含有グラフト共重合体樹脂を得るために凝集させた。

#### 【0074】

##### (a2) 芳香族ビニル樹脂

芳香族ビニル樹脂のために、以下の手順に従って調製したSAN共重合体を下記実施例および比較例で使用した。初めに、75重量部のスチレン、25重量部のアクリロニトリル、120重量部の脱イオン水、0.2重量部のアゾビスイソブチロニトリル、0.4重量部のトリリン酸カルシウム、および0.2重量部のメルカプタン含有連鎖移動剤を混合した。混合物は、室温から80℃まで、90分以上加熱し、180分間保持した。得られた混合物は水洗し、脱水し、乾燥して粉末状のSAN共重合体樹脂を製造した。スチレン-アクリロニトリル(SAN)共重合体樹脂は、重量平均分子量が80,000~100,000であった。

#### 【0075】

##### (B) 環状アルキルホスホン酸エステル化合物

10

20

30

40

50

(b1) および (b2) は、実施例で環状アルキルホスホン酸エステル化合物として使用し、一方、(b3) および (b4) は、比較例で環状アルキルホスホン酸エステル化合物として使用した。

【0076】

(b1)、(b2)、(b3) および (b4) を以下に説明する。

【0077】

(b1) : Rhodia Co. 製SDP-M [22重量%のブチル-(5-エチル-2-ブチル-1,3,2,-ジオキサホスホリナン-5-イル)メチルブチルエステル(P-オキサイドホスホネート)(butyl[(5-ethyl-2-butyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl butyl ester (P-oxide phosphonate))、式1の化合物であり、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_4$  はブチル基、 $R_3$  はエチル基、 $m$  は1および  $n$  は1であるもの、と、71重量%のブチル-ビス[(5-エチル-2-ブチル-1,3,2,-ジオキサホスホリナン-5-イル)メチル]エステル(P,P'-ジオキサイドホスホネート)(butyl-bis[(5-ethyl-2-butyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl]ester (P,P'-dioxide phosphonate))、式1の化合物であり、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_4$  はブチル基、 $R_3$  はエチル基、 $m$  は0および  $n$  は1であるもの、との混合物]を使用した。

10

【0078】

(b2) : Rhodia Co. 製SDP-M/H [39重量%のヘキシル-(5-エチル-2-ヘキシル-1,3,2,-ジオキサホスホリナン-5-イル)メチルヘキシルエステル(P-オキサイドホスホネート)(hexyl-[(5-ethyl-2-hexyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl hexyl ester (P-oxide phosphonate))、式1の化合物であり、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_4$  はヘキシル基であり、 $R_3$  はエチル基であり、 $m$  は1および  $n$  は1であるもの、と、53重量%のヘキシル-ビス[(5-エチル-2-ヘキシル-1,3,2,-ジオキサホスホリナン-5-イル)メチル]エステル(P,P'-ジオキサイドホスホネート)(hexyl-bis[(5-ethyl-2-hexyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl]ester (P,P'-dioxide phosphonate))、式1の化合物であり、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_4$  はヘキシル基、 $R_3$  はエチル基、 $m$  は0および  $n$  は1であるもの、との混合物]を使用した。

20

【0079】

(b3) : 20.8重量%の燐を含むRhodia Co. 製Antiblaze 1045 [8重量%のメチル(5-エチル-2-メチル-1,3,2,-ジオキサホスホリナン-5-イル)メチルメチルエステル(P-オキサイドホスホネート)(methyl(5-ethyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl methyl ester (P-oxide phosphonate))、式1の化合物であり、 $R_1$ 、 $R_2$  または  $R_4$  はメチル基( $C_1$ )、と、85重量%のメチル-ビス[(5-エチル-2-メチル-1,3,2,-ジオキサホスホリナン-5-イル)メチル]エステル(P,P'-ジオキサイドホスホネート)(methyl-bis[(5-ethyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl]ester (P,P'-dioxide phosphonate))、式1の化合物であり、 $R_1$ 、 $R_2$  または  $R_4$  はメチル基( $C_1$ )であるもの、との混合物]を使用した。

30

【0080】

(b4) : Rhodia Co. 製DCU [26重量%のデシル-(5-エチル-2-メチル-1,3,2,-ジオキサホスホリナン-5-イル)メチルメチルエステル(P-オキサイドホスホネート)(decyl-[(5-ethyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl methyl ester (P-oxide phosphonate))、式1の化合物であり、 $R_1$ 、 $R_2$  または  $R_4$  はメチル基( $C_1$ )、と、68重量%のデシル-ビス[(5-エチル-2-メチル-1,3,2,-ジオキサホスホリナン-5-イル)メチル]エステル(P,P'-ジオキサイドホスホネート)(decyl-bis[(5-ethyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl]ester (P,P'-dioxide phosphonate))、式1の化合物であり、 $R_1$ 、 $R_2$  または  $R_4$  はメチル基( $C_1$ )を含むもの、との混合物、を使用した。

40

【0081】

(C) 芳香族リン酸エステル化合物

50

以下の実施例および比較例で用いる芳香族リン酸エステル化合物としては、レゾルシノールビス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート(PX200、Daihachi Chemical製、日本)を使用した。

【0082】

(D)熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂として、ポリ(エチレン-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)(PETG)、SK Chemicals製(ソウル、大韓民国)、SKYGREEN K2012 Gradeとして市販されているものを使用した。

【0083】

実施例1~8

(A)~(D)の成分は表1および表2に示したように混合し、混合物それぞれは従来の2軸押出し機により180~250でペレット形状に押出した。この樹脂ペレットは、80で3時間乾燥させ、6oz射出成型機を180~280で使用し、成形温度40~80で試験片を成形した。試験片の難燃性および物理的性質は、以下の手順で評価した。

10

【0084】

試験片の難燃性は、UL 94 VBに従って、厚さ1/12"および1/8"について測定した。試験片のノッチ付きアイゾット衝撃強度(kgf·cm/cm)は、厚さ1/8"、23でASTM 256Aに従って測定した。耐熱性は、5kgfの負荷をかけてASTM D 1525に従って測定した。

20

【0085】

125mm(幅)×13mm(長さ)×1.6mm(厚さ)の大きさの試験片について、水分吸収および熱たわみを測定した。水分吸収率は、試験片を恒温槽に70で40時間静置し、重量の変化を測定した。熱たわみは、恒温/恒湿度オープン中に70、湿度90%で8時間置いた試験片を使用して測定した。熱たわみ測定における他の全ての条件は、ASTM D 3769に準拠したものとした。

【0086】

試料の物理的性質の評価は、結果を表1に示す。

【0087】

【表 1】

表 1

成分		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
(A) コム変性芳香族 ビニル樹脂	(a1)	30	30	30	30	30	30	30	30
	(a2)	70	70	70	70	70	70	70	60
(B) 環状アルキルホスホン酸 エステル化合物	(b1)	4	-	2	3	1	-	-	4
	(b2)	-	4	-	-	-	3	1	-
(C) 芳香族リン酸エステル化合物		-	-	2	1	3	1	3	-
(D) 熱可塑性樹脂		-	-	-	-	-	-	-	10
UL94 難燃性 1/12"		V2	V2	V2	V2	V2	V2	V2	V2
UL94 難燃性 1/8"		V2	V2	V2	V2	V2	V2	V2	V2
アイソット衝撃強度 1/8" (kgf・cm/cm)		21	20	20	20	19	19	19	18
耐熱性(°C)		95	95	94	95	94	95	95	93
水分吸収率(%)		0.4	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.5
熱たわみ(mm)		19	18	18	19	18	18	19	22

10

20

## 【0088】

比較例 1 ~ 9

試験片は、組成を表 2 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして製造した。これらの組成物の物理的性質を評価し、結果を表 2 に示した。特に特定しない限り、全ての数値は重量部である。

## 【0089】

【表 2】

表 2

成分		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
(A) コム変性芳香族 ビニル樹脂	(a1)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	(a2)	70	70	70	70	70	70	70	70	60
(B) 環状アルキルホスホン酸 エステル化合物	(b3)	4	-	3	1	-	-	-	-	4
	(b4)	-	4	-	-	3	1	-	-	-
(C) 芳香族リン酸エステル化合物		-	-	1	3	1	3	4	6	-
(D) 熱可塑性樹脂		-	-	-	-	-	-	-	-	10
UL94 難燃性 1/12"		V2	V2	V2	V2	V2	V2	V2	V2	V2
UL94 難燃性 1/8"		V2	V2	V2	V2	V2	V2	失敗	V2	V2
アイソット衝撃強度 1/8" (kgf・cm/cm)		20	20	20	20	19	19	19	16	17
耐熱性(°C)		94	95	94	94	95	94	94	88	92
水分吸収率(%)		2.3	2.2	1.5	1.0	1.4	1.1	0.3	0.3	2.5
熱たわみ(mm)		36	34	28	24	29	24	19	41	38

40

50

## 【0090】

表1のデータから分かるように、環状アルキルホスホン酸エステル化合物を難燃剤として使用して調製した組成物は、高い衝撃強度、より勝った耐熱性、低い水分吸収率、低い熱たわみおよび改善された難燃性を示した。

## 【0091】

実施例1～7および比較例1～6で製造された試験片の水分吸収率および熱たわみ試験の評価から、R1、R2およびR4がブチル基またはヘキシル基である式1の化合物である、環状アルキルホスホン酸エステル化合物(b1)および(b2)を用いた組成物は、R1、R2およびR4の少なくとも1つがメチル基である式1の化合物である、環状アルキルホスホン酸エステル化合物(b3)および(b4)を用いた組成物よりも、水分吸収率がより低くかつ高温高湿度での変形がより低減されたことが確認できる。同様の結果が、ゴム変性芳香族ビニル樹脂に加えてさらに熱可塑性樹脂を含む実施例8および比較例9の組成物において得られた。

10

## 【0092】

比較例7および8で得られた結果から、1/8”での難燃性評価において、芳香族リン酸エステル化合物が単独で使用された場合には、環状アルキルホスホン酸エステル化合物を単独で使用するかまたは芳香族リン酸エステル化合物と組み合わせて使用した場合と比較して、難燃性、耐熱性および衝撃強度は劣化することが示される。

## 【0093】

したがって、いくつかの実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、環境負荷が少なく、衝撃強度を保ちながらも、より優れた難燃性を示し、水分吸収率が低い。加えて、いくつかの実施形態は、良好な耐熱性、高い機械的衝撃強度およびより優れた成形性を有している。

20

## 【0094】

当業者は、異なる実施形態からの多様な特徴に互換性のあることを理解するであろう。同様に、上記で議論した様々な特徴は、そのような特徴や工程の他の公知の同等物に加えて、ここに記載した原理に従って前記組成物又は方法を実施するために、当業者によって組み合わせられかつ適合されることができる。本発明を特定の実施形態および実施例を通して開示してきたが、当業者は、発明は特に開示した実施形態から他の選択的な実施形態に拡張されること、および/または、それらの自明な変更および同等物を用いることを理解するであろう。したがって、本発明を特にここで開示した実施形態によって限定することを意図してはいない。

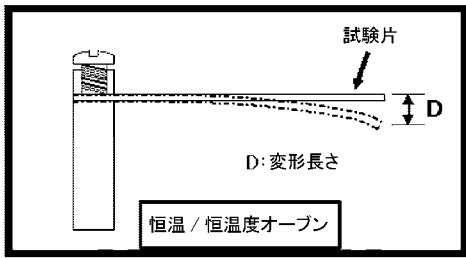
30

## 【図面の簡単な説明】



## 【0095】

【図1】図1は、熱たわみ測定の様子を示した断面図であり、熱変形の程度を評価するために、恒温恒湿オープン中での試験片の曲げにより、変形した長さD(表1および2中に熱たわみとして報告する)を示す。

【 図 1 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2006/005530
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08L 55/02(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8: C08L 55		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Patents and applications for inventions since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2004-029143 A1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 08 April 2004 See abstract, page 1 lines 15-16, page 3 line 26 to page 4 line 15, page 5 line 25 to page 6 line 24, claims 1,3,5.	1,3-6,14,16-19 2,7-13,15
Y	KR 10-2004-0027104 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 01 April 2004 See abstract, page 2 line 26 to page 3 line 26.	7-13,15
E	KR 10-2007-0017887 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 13 February 2007 See claims 1,3-6, abstract, page 3 line 19 to page 4 line 8.	1,4-8,10,12-16,18,19
Y Y	KR 10-2004-003563 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 13 January 2004 See abstract, page 2 line 45 to page 4 line 25, claims 1,2,4.	1-8,10,12-19 9,11
Y	WO 2005-012420 A2 (RHODIA INC.) 10 February 2005 See abstract.	1-8,10,12-19 9,11
Y	KR 10-2002-0007814 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 29 January 2002 See abstract, page 3 line 22 to page 4 line 27.	9,11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 26 MARCH 2007 (26.03.2007)		Date of mailing of the international search report <b>27 MARCH 2007 (27.03.2007)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KIM Rahn Telephone No. 82-42-481-5543 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/KR2006/005530

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2005-0070921 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 07 July 2005 See the whole document.	1-19
A	KR 10-2002-0007813 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 29 January 2002 See the whole document.	1-19
A	JP60-79048 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 04 May 1985 See the whole document.	1-19
A	JP 10-195287 A (ASAHI CHEM IND CO LTD) 28 July 1998 See the whole document.	1-19

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2006/005530

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W02004029143A1	08.04.2004	AU2003263612A1	19.04.2004
		CN1283707C	08.11.2006
		CN1685004A	19.10.2005
		EP1543070A1	22.06.2005
		JP2006500457T2	05.01.2006
		KR1020060003854	11.01.2006
		US2006041040AA	23.02.2006
KR102004027104A	01.04.2004	None	
KR1020070017887A	13.02.2007	US2007032579AA	08.02.2007
		W02007018340A1	15.02.2007
KR102004003563A	13.01.2004	None	
W02005012420A2	10.02.2005	CN1833015A	13.09.2006
		EPO1651737A2	03.05.2006
		JP19501313	25.01.2007
		KR1020060069436	21.06.2006
		US2005038144AA	17.02.2005
		US7067076BB	27.06.2006
		W02005012420A2	10.02.2005
W02005012420A3	16.02.2006		
KR1020020007814A	29.01.2002	None	
KR102005070921A	07.07.2005	None	
KR1020020007813A	29.01.2002	None	
JP6079048A	04.05.1985	None	
JP10195287A	28.07.1998	None	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ホン, サン ヒュン

大韓民国, キョンギ - ド 437 - 750, イワン - シ, オジョン - ドン, ハンジンローズヒル  
アパートメント, 109 - 1903

(72)発明者 ベ, ス ハク

大韓民国, ソウル 133 - 112, ソンドン - グ, ソンス 1ガ - 2ドン 707, ヒュンダイ  
アパートメント, 101 - 810

(72)発明者 チェ, ジン フワン

大韓民国, キョンギ - ド 431 - 737, アンヤン - シ, ドンガン - グ, ビサン - 3ドン, ビサ  
ン サムホ アpartment 245, 10 - 903

Fターム(参考) 4J002 BC06X BN06W BN07W BN15W BN16W CH073 EWO47 EW126 GQ00