

## (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  
2010年8月26日(26.08.2010)

PCT



(10) 国際公開番号

WO 2010/095699 A1

## (51) 国際特許分類:

*C08L 67/04* (2006.01)      *C08L 25/04* (2006.01)  
*C07F 9/38* (2006.01)      *C09K 21/12* (2006.01)  
*C08K 5/5357* (2006.01)      *C08L 101/16* (2006.01)

## (21) 国際出願番号:

PCT/JP2010/052484

## (22) 国際出願日:

2010年2月12日(12.02.2010)

## (25) 国際出願の言語:

日本語

## (26) 国際公開の言語:

日本語

## (30) 優先権データ:

特願 2009-036536 2009年2月19日(19.02.2009) JP  
 特願 2009-036535 2009年2月19日(19.02.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人化成株式会社 (TEIJIN CHEMICALS LTD.)  
[JP/JP]; 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 Tokyo (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). 近藤 史崇 (KONDO Fumitaka) [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, TH, 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).

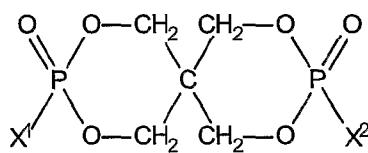
## 添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

[続葉有]

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



… (1)



… (2)

(57) Abstract: Disclosed is a flame-retardant resin composition that is highly flame retardant and has excellent heat-resistance and physical properties; further disclosed is a molded article of said composition. This flame-retardant resin composition contains, with respect to 100 parts by weight of (A) polylactic acid and/or a lactic acid copolymer (component A), 1-100 parts by weight of (B) a styrene-based resin and/or a polycarbonate resin (component B) and 1-100 parts by weight of (C) an organic phosphorous compound (component C) expressed by formula (1). (In the formula, X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are aromatic-based substituted alkyl groups represented by formula (2), and are the same or different.) (In the formula, AL is a branched or a straight-chain aliphatic hydrocarbon group with 1-5 carbon atoms, and Ar is a phenyl group, a naphthyl group, or an anthryl group which can have a substituent; n represents an integer of 1-3, and the Ar is capable of bonding with any carbon atom in the AL.)

(57) 要約:

[続葉有]



本発明の目的は、高度な難燃性、良好な耐熱性および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。  
(A) ポリ乳酸および／または乳酸共重合体  
(A成分) 100重量部に対して、(B) スチレン系樹脂および／またはポリカーボネート樹脂(B成分)  
1～100重量部、並びに、(C) 下記式(1)で表される有機リン化合物(C成分) 1～100重量部を含有する難燃性樹脂組成物。  
(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ は同一もしくは異なり、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の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、 $A_r$ は置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基、またはアントリル基である。 $n$ 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、良好な耐熱性および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 (PP)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (ABS)、ポリアミド (PA6、PA66)、ポリエステル (PET、PBT)、ポリカーボネート (PC) 等の樹脂が使用されている。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いる。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、植物など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、OA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関し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（特許文献1～6）。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、さらに難燃剤の特性から樹脂本来の物性や耐熱性を損なうものであった。

- (特許文献 1) 特開 2001-164014 公報  
 (特許文献 2) 特開 2004-277552 公報  
 (特許文献 3) 特開 2005-023260 公報  
 (特許文献 4) 特開 2005-139441 公報  
 5 (特許文献 5) 特開 2007-246730 公報  
 (特許文献 6) 特開 2008-019294 公報

### 発明の開示

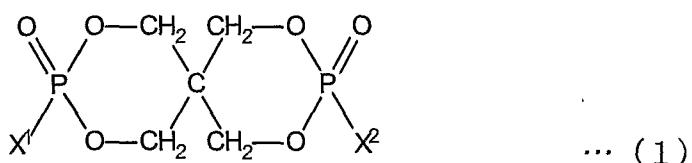
本発明の第 1 の目的は、高度な難燃性、良好な耐熱性および物性を有する植物  
 10 由来原料を用いた難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品を提供することにある。

本発明の第 2 の目的は、特定の有機リン化合物を含有し、か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。

本発明者は、生物起源物質から得られるポリ乳酸および石油資源から得られる  
 15 スチレン系樹脂などの樹脂成分に特定の有機リン化合物を含有させると難燃性、  
 耐熱性に優れた樹脂組成物が得られることを見出した。

すなわち、本発明によれば、

1. (A) ポリ乳酸および／または乳酸共重合体 (A 成分) 100 重量部、  
 (B) スチレン系樹脂および／またはポリカーボネート樹脂 (B 成分) 1～10  
 20 0 重量部、並びに  
 (C) 下記式 (1) で表される有機リン化合物 (C 成分) 1～100 重量部を含  
 有する難燃性樹脂組成物、



25

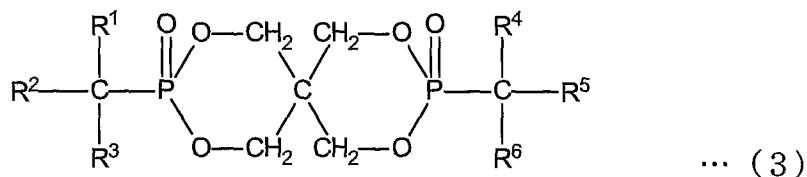
(式中、X¹、X²は同一もしくは異なり、下記式 (2) で表される芳香族置換

アルキル基である。)



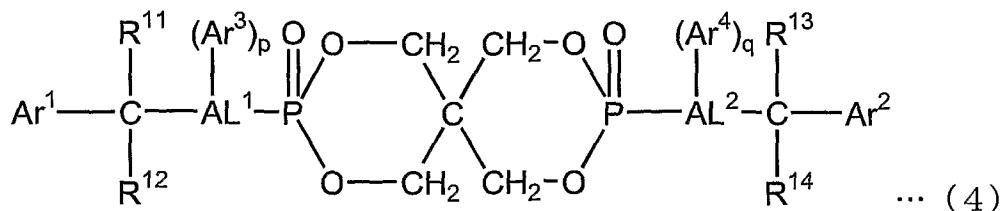
5 (式中、 A L は炭素数 1 ~ 5 の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、 A r は置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基、またはアントリル基である。 n は 1 ~ 3 の整数を示し、 A r は A L 中の任意の炭素原子に結合することができる。)

10 2. 有機リン化合物 (C 成分) は、下記式 (3) および下記式 (4) で表される有機リン化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物である前項  
1 記載の難燃性樹脂組成物、



15 (式中、 R<sup>2</sup>、 R<sup>5</sup> は同一または異なっていてもよく、置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基、またはアントリル基である。 R<sup>1</sup>、 R<sup>3</sup>、 R<sup>4</sup>、 R<sup>6</sup> は同一または異なっていてもよく、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、ナフチル基、またはアントリル基から選択される置換基である。)

20



(式中、 A r<sup>1</sup> および A r<sup>2</sup> は、同一または異なっていても良く、フェニル基、

ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。

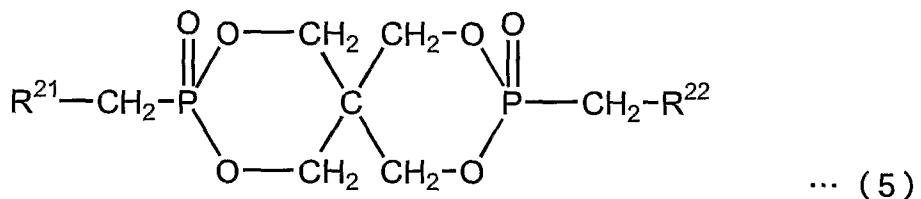
$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は、同一または異なっていても良く、水素原子、

炭素数1～3の脂肪族炭化水素基またはフェニル基、ナフチル基もしくはアント

リル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。 $AL^1$ および $AL^2$ は、

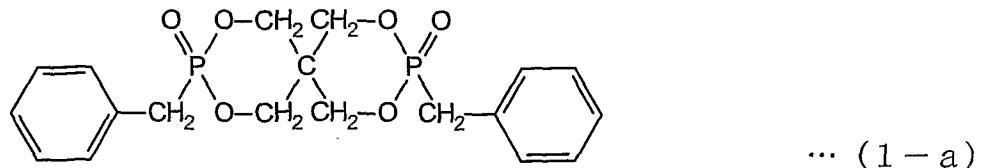
5 同一または異なっていても良く、炭素数1～4の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。 $Ar^3$ および $Ar^4$ は、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。 $p$ および $q$ は0～3の整数を示し、 $Ar^3$ および $Ar^4$ はそれぞれ $AL^1$ および $AL^2$ の任意の炭素原子に結合することができる。)

10 3. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（5）で表される前項1記載の難燃性樹脂組成物、



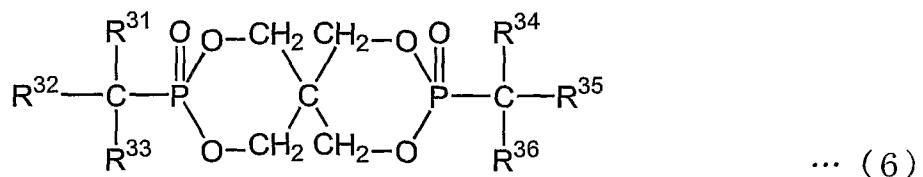
15 （式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は同一もしくは異なり、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。）

4. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（1-a）で示される化合物である前項1記載の難燃性樹脂組成物、



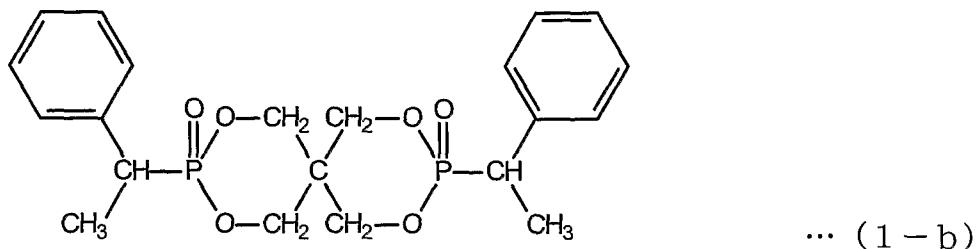
20

5. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（6）で表される前項1記載の難燃性樹脂組成物、

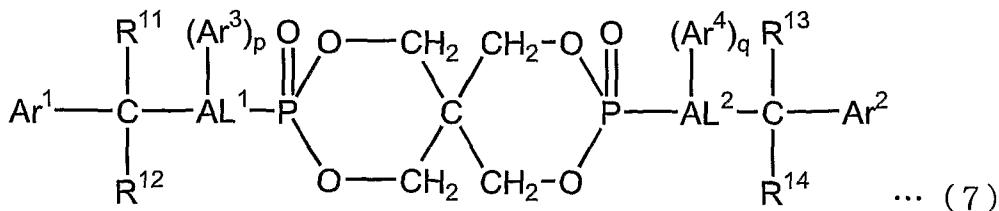


(式中、 $\text{R}^{31}$  および  $\text{R}^{34}$  は、同一または異なっていても良く、水素原子または  
 5 炭素数 1 ~ 3 の脂肪族炭化水素基である。 $\text{R}^{33}$  および  $\text{R}^{36}$  は、同一または異な  
 っていても良く、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基である。 $\text{R}^{32}$  および  $\text{R}^{35}$  は、  
 同一または異なっていてもよく、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基で  
 あり、その芳香環に置換基を有していてもよい。)

6. 有機リン化合物 (C 成分) が、下記式 (1 - b) で示される化合物である  
 10 前項 1 記載の難燃性樹脂組成物、



7. 有機リン化合物 (C 成分) が、下記式 (7) で表される前項 1 記載の難燃  
 15 性樹脂組成物、

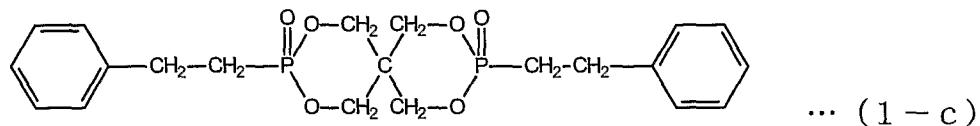


(式中、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  は、同一または異なっていても良く、フェニル基、  
 20 ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。

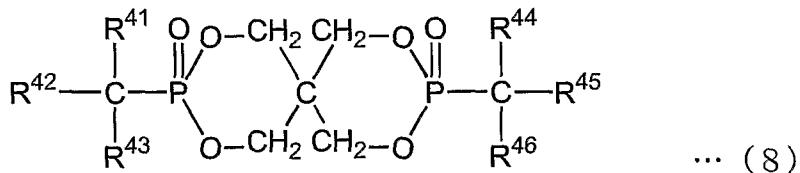
R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、同一または異なっていても良く、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基またはフェニル基、ナフチル基もしくはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。AL<sup>1</sup>およびAL<sup>2</sup>は、同一または異なっていても良く、炭素数1～4の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>は、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。pおよびqは0～3の整数を示し、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。)

8. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（1-c）で示される化合物である

前項1記載の難燃性樹脂組成物、

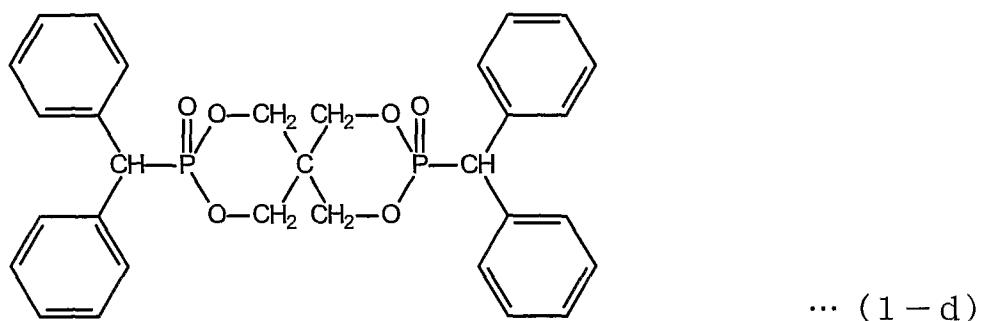


9. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（8）で表される前項1記載の難燃性樹脂組成物、



（式中、R<sup>41</sup>およびR<sup>44</sup>は、同一または異なっていても良く、水素原子、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基またはフェニル基、ナフチル基もしくはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>45</sup>およびR<sup>46</sup>は、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。）

10. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（1-d）で示される化合物である前項1記載の難燃性樹脂組成物、



11. 有機リン化合物（C成分）の酸価が0.7 mg KOH/g以下である前  
5 項1記載の難燃性樹脂組成物、
12. UL-94規格の難燃レベルにおいて、少なくともV-2を達成する前  
項1記載の難燃性樹脂組成物、
13. スチレン系樹脂（B成分）は、200°C、5 kg荷重におけるMVR値  
が1~100 cm<sup>3</sup>/10 minである前項1記載の難燃性樹脂組成物、
- 10 14. スチレン系樹脂（B成分）は、220°C、10 kg荷重におけるMVR  
値が1~100 cm<sup>3</sup>/10 minである前項1記載の難燃性樹脂組成物、
- 15 15. ポリカーボネート樹脂（B成分）は、300°C、1.2 kg荷重における  
MVR値が0.1~80 cm<sup>3</sup>/10 minである請求項1記載の難燃性樹脂  
組成物。
16. ポリカーボネート樹脂（B成分）は、その末端に存在するOH基の含有  
量が100 eq/ton以下である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。
17. 0.45 MPa荷重で測定したHDTにおいて、HDT保持率が95%  
以上である前項1記載の難燃性樹脂組成物、および
18. 前項1記載の難燃性樹脂組成物より形成された成形品、  
20 が提供される。

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。

(ポリ乳酸および／または乳酸共重合体：A成分)

本発明においてポリ乳酸として、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸またはそれらの混合物、またはL-乳酸の環状2量体であるL-ラクタイド、D-乳酸の環状2量体であるD-ラクタイド、L-乳酸とD-乳酸からの環状2量体であるメソーラクタイドまたはそれらの混合物を用いた重合体を挙げることができる。

ポリ乳酸の製造方法としては、特に限定されるものではないが、一般に公知の溶融重合法、或いは、更に固相重合法を併用して製造される。具体例としては、米国特許第1, 995, 970号、米国特許第2, 362, 511号、米国特許第2, 683, 136号に開示されており、通常ラクタイドと呼ばれる乳酸の環状2量体から開環重合により合成される。米国特許第2, 758, 987号では、乳酸の環状2量体（ラクタイド）を溶融重合する開環重合法が開示されている。

また、本発明において乳酸共重合体は、乳酸類を主原料とする共重合体であり、例えば、乳酸一ヒドロキシカルボン酸共重合体や乳酸一脂肪族多価アルコールー脂肪族多塩基酸共重合体などを挙げることができる。

本発明で使用される乳酸共重合体に用いられるヒドロキシカルボン酸の具体例としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ青草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられ、単独或いは2種以上の混合物として使用することができる。さらにヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えばグリコール酸の二量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルである $\epsilon$ -カプロラクトンを使用することもできる。

脂肪族多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族ジオールが挙げられ、単独或い

は2種以上の混合物として使用することができる。

脂肪族多塩基酸の具体例としては、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族二塩基酸が挙げられ、単独或いは2種以上の  
5 混合物として使用することができる。

乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体は通常ラクタイドとヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体から開環重合により合成され、その製造法に関しては米国特許第3, 635, 956号、米国特許第3, 797, 499号に開示されている。米国特許第5, 310, 865号には、乳酸とヒドロキシカルボン酸の混合物を原料として、直接脱水重縮合を行う方法が開示されている。また、米国特許第4, 057, 537号には、乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状  
10 2量体、例えばラクタイドやグリコライドと $\varepsilon$ -カプロラクトンを触媒の存在下、溶融重合する開環重合法が開示されている。開環重合によらず直接脱水重縮合により乳酸共重合体を製造する場合には、乳酸類と必要に応じて他のヒドロキシカルボン酸を好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは共沸により留出した溶媒から水を除き実質的に無水の  
15 状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合することにより、本発明に適した重合度の乳酸共重合体が得られる。

また、米国特許第5, 428, 126号には、乳酸、脂肪族二価アルコールと  
20 脂肪族二塩基酸の混合物を直接脱水縮合する方法が開示されている。また、欧州特許公報第0712880A2号には、ポリ乳酸と脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸とのポリマーを有機溶媒存在下で縮合する方法が開示されている。

本発明において、ポリ乳酸や乳酸共重合体の製造に際し、適當な分子量調節剤、分岐剤、その他の改質剤などの添加は差し支えない。

25 本発明においては乳酸類のみの重合体であるポリ乳酸が好適に用いられ、とりわけL-乳酸を主原料とするポリL-乳酸樹脂が好ましい。また、通常L-乳酸は光学異性体であるD-乳酸を含有しており、その含有量は15重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下、特に好ましくは5重量%以下である。

光学異性体を多く含む場合はポリ乳酸の結晶性が低減され、結果として得られるポリ乳酸はより柔軟になる。柔軟性を得たい成形体に対しては好適に利用されるが、耐熱性を要求される組成物に対しては好ましくない。

(スチレン系樹脂：B成分)

- 5 B成分のスチレン系樹脂としては、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単量体の単独重合体または共重合体、これらの単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単量体および／または  
10 1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン等の共役ジエン単量体との共重合体が挙げられる。またポリブタジエン等のジ  
15 エン系ゴム、エチレン・プロピレン系ゴム、アクリル系ゴムなどに、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が例示できる。

- 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  
15 トトリル・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・  
20 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、またはこれらの混合物が挙げられる。

また、上記芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体との共重合体を水素添加することによって得られる水素添加スチレン系三元共重合体も挙げられる。水素添加スチレン系三元共重合体は、共役ジエンを繰り返し単位に含む重合体を水素化した三元共重合体である。本発明において好適に使用される共役ジエンを繰り返し単位に含む重合体の具体例としては、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソペンタジエン共重合体等が挙げられる。水素添加方法は特に限定されることはなく、具体例としては、特開2007-3  
25 01449号公報に開示されるような先行技術に基づいて実施することができる。

水素添加スチレン系三元共重合体の具体例としては、スチレンーブタジエン共重合体を水素化したスチレンーエチレンーブチレンースチレン三元共重合体（S E B S）、スチレンーイソプレン共重合体を水素化したスチレンーエチレンープロピレンースチレン三元共重合体（S E P S）、スチレンーイソペンタジエン共重合体を水素化したスチレンーエチレンープロピレンースチレン三元共重合体（S E E P S）等が挙げられる。

スチレン系樹脂の重合方法としては特に限定されることはなく、アニオン重合法、カチオン重合法、遊離基重合法、配位重合法、溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法等の従来技術を用いて製造したものを用いることができる。

また、ゴム状重合体に芳香族ビニル単量体の重合体、または芳香族ビニル単量体およびビニル単量体の共重合体をグラフト重合させたゴム変性スチレン系樹脂（耐衝撃性ポリスチレン）は、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単量体、必要に応じてビニル単量体を加えて単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（スチレンーブタジエン）、ポリ（アクリロニトリルーブタジエン）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、クロロプロレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、およびエチレンープロピレンー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単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、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事が可能な、ビニル単量体としては、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、1～80重量%、好ましくは2～70重量%である。グラフト重合可能な単量体混合物は、99～20重量%、

好ましくは98～30重量%である。

本発明のB成分として使用するスチレン系樹脂、特に耐衝撃性ポリスチレンは、そのJIS-K-7210-1999に従って、200°C、5kg荷重の条件で測定したMVR値が $1\sim100\text{ cm}^3/10\text{ min}$ の範囲が好ましく、 $2\sim80\text{ cm}^3/10\text{ min}$ の範囲がより好ましく、 $3\sim60\text{ cm}^3/10\text{ min}$ の範囲がさらに好ましく、 $5\sim50\text{ cm}^3/10\text{ min}$ の範囲が特に好ましい。  
5

またスチレン系樹脂（B成分）、特にAS樹脂やABS樹脂は、そのJIS-K-7210-1999に従って、220°C、10kg荷重の条件で測定したMVR値が $1\sim100\text{ cm}^3/10\text{ min}$ の範囲が好ましく、 $2\sim80\text{ cm}^3/10\text{ min}$ の範囲がより好ましく、 $3\sim60\text{ cm}^3/10\text{ min}$ の範囲がさらに好ましく、 $5\sim50\text{ cm}^3/10\text{ min}$ の範囲が特に好ましい。  
10

スチレン系樹脂（B成分）のMVR値が $1\text{ cm}^3/10\text{ min}$ 未満では樹脂組成物の押出時や成形時等の加工性が低下することとなり、 $100\text{ cm}^3/10\text{ min}$ を超えると樹脂組成物の耐熱性や機械物性が低下することとなる。

15 スチレン系樹脂（B成分）は、その分子量の尺度である還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が好ましくは $0.2\sim1.5\text{ dl/g}$ であり、より好ましくは $0.3\sim1.4\text{ dl/g}$ である。ここで、還元粘度 $\eta_{sp}/C$ とは、溶液濃度 $0.5\text{ g}/100\text{ ml}$ のトルエン溶液を30°Cで測定して求めた値である。

20 スチレン系樹脂の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が $0.2\text{ dl/g}$ より低い場合は、得られる樹脂組成物の耐熱性や機械物性が低下する。また、 $1.5\text{ dl/g}$ よりも高い場合は、樹脂組成物の押出時や成形時等の加工性が低下することとなる。

スチレン系樹脂のMVR値や還元粘度 $\eta_{sp}/C$ に関する上記条件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。

25 スチレン系樹脂（B成分）の含有量は、A成分100重量部に対して、 $1\sim100$ 重量部であり、好ましくは5～90重量部であり、より好ましくは8～70重量部であり、さらに好ましくは10～50重量部であり、特に好ましくは15～30重量部である。

(ポリカーボネート樹脂：B成分)

ポリカーボネート樹脂（B成分）としては、一例として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、または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、  
5 2, 2' - ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンとホスゲンの反応で得られるポリカーボネート樹脂である。

ポリカーボネート樹脂（B成分）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、  
10 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、  
15 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）シクロドデカン、4, 4' - ジヒドロキシフェニルエーテル、4,  
20 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' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、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）ケトンなどがある。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。  
25

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樹脂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）プロパンなどのビス（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) シクロヘキサンなどのビス(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などである。特に好ましいジヒドロキシアリール化合物は、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、機械的強度など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、他のジヒドロキシアリール化合物で置換してもよい。

また、当該ポリカーボネート樹脂は、共重合成分として脂肪族ジオール化合物を共重合してもよい。脂肪族ジオール化合物の例としては、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロブantanジオール、シクロpentantanジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパン、ビシクロヘキシル-4, 4-ジオール、トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2, 6</sup>]デカンジメタノール、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5. 5)ウンデカン、デカリジメタノール、ノルボルナンジメタノール、ペンタシクロpentantadeカンジメタノール等が挙げられる。

ポリカーボネート樹脂(B成分)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、分子量調節

剤として例えばフェノールや p - t e r t - 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 ~ 4 0 °C、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。尚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 °C 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。

ポリカーボネート樹脂（B 成分）は、その末端に存在する OH 基の含有量が 100 eq / ton 以下が好ましく、0.5 ~ 70 eq / ton の範囲がより好ましく、1 ~ 50 eq / ton の範囲がさらに好ましく、1 ~ 30 eq / ton の範囲が特に好ましく、1 ~ 20 eq / ton の範囲がもっとも好ましい。かかる範囲の OH 基含有量であると熱安定性に優れる。

またポリカーボネート樹脂（B 成分）は、JIS-K-7210-1999 に従って、300 °C、1.2 kg 荷重の条件で測定した MVR 値が 0.1 ~ 80 cm<sup>3</sup> / 10 min の範囲が好ましく、0.5 ~ 70 cm<sup>3</sup> / 10 min の範囲がより好ましく、1 ~ 60 cm<sup>3</sup> / 10 min の範囲がさらに好ましく、3 ~ 40 cm<sup>3</sup> / 10 min の範囲が特に好ましく、5 ~ 20 cm<sup>3</sup> / 10 min の範囲がもっとも好ましい。ポリカーボネート樹脂の MVR 値が 0.1 cm<sup>3</sup> / 10 m

i n未満の場合は樹脂組成物の成形加工性が極端に悪化し、MVR値が80cm<sup>3</sup>/10minを超えると樹脂組成物の機械特性が低下する。

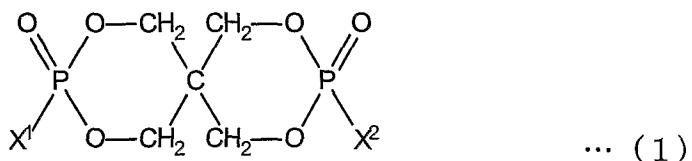
ポリカーボネート樹脂のMVR値や末端OH基含有量について上記条件を満たすための手段としては、重合温度、重合時間、末端停止剤使用量の調整等を挙げ

5 ることができる。

ポリカーボネート樹脂（B成分）の含有量は、A成分100重量部に対して、1～100重量部であり、好ましくは5～90重量部であり、より好ましくは8～70重量部であり、さらに好ましくは10～50重量部であり、特に好ましくは15～30重量部である。

#### 10 (有機リン化合物：C成分)

本発明において、C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。



15

(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同一もしくは異なり、下記式（2）で表される芳香族置換アルキル基である。)



20

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。ALとして炭素数1～5のアルカンジイル基、炭素数1～5のアルカントリイル基、炭素数1～5アルカンテトライル基等が挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、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、ブタントリイル基、ペンタントリイル基、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、ブタン

25

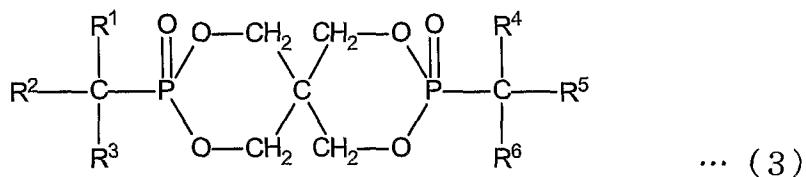
テトライル基、ペンタンテトライル基等が挙げられる。

A<sub>r</sub>は置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基、または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1～5のアルキル基、フッソ原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子が挙げられる。

nは1～3の整数を示し、A<sub>r</sub>はAL中の任意の炭素原子に結合することができる。

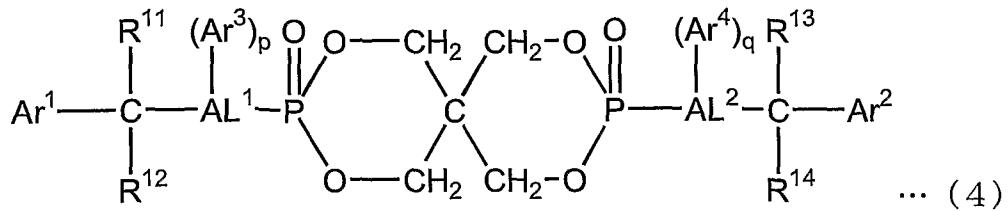
有機リン化合物は、好ましくは下記式(3)および下記式(4)で表される有機リン化合物よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物である。

10



式(3)中、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>は同一または異なっていてもよく、置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基、または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1～5のアルキル基、フッソ原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子が挙げられる。

R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～4の分岐状もしくは直鎖状のアルキル基、または置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基またはアントリル基から選択される置換基である。炭素数1～4の分岐状もしくは直鎖状の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。フェニル基、ナフチル基またはアントリル基の置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～5のアルキル基、フッソ原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子が挙げられる。



式（4）中、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に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1～5のアルキル基、フッソ原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子が挙げられる。

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、同一または異なっていても良く、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、またはフェニル基、ナフチル基もしくはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。炭素数1～3の脂肪族炭化水素基として、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基が挙げられる。芳香環の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1～5のアルキル基、フッソ原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子が挙げられる。

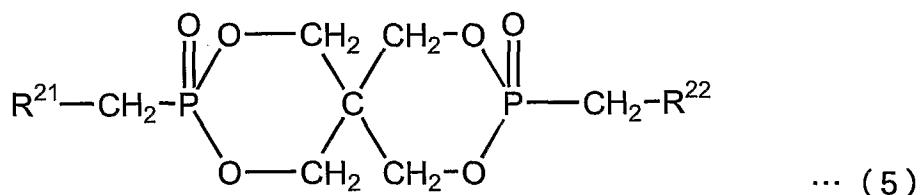
AL<sup>1</sup>およびAL<sup>2</sup>は、同一または異なっていても良く、炭素数1～4の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。脂肪族炭化水素基として、炭素数1～4のアルカンジイル基、炭素数1～4のアルカントリイル基、炭素数1～4のアルカンテトライル基等が挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、メタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブタントリイル基、メタンテトライル基、エタンテトライル基、プロパンテトライル基、ブタンテトライル基等が挙げられる。

Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>は、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。芳香環の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1～5のアルキル基、フッソ原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子が挙げられ

る。

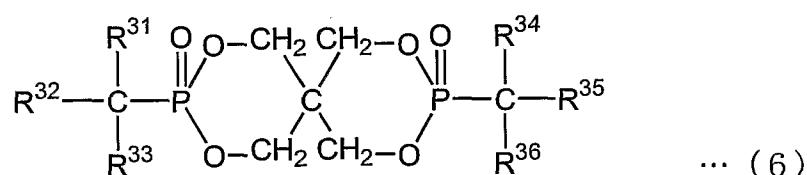
p および q は 0 ~ 3 の整数を示し、 Ar<sup>3</sup> および Ar<sup>4</sup> はそれぞれ AL<sup>1</sup> および AL<sup>2</sup> の任意の炭素原子に結合することができる。

有機リン化合物は、より好ましくは下記式 (5)、(6)、(7) または (8) で  
5 表される有機リン化合物である。



上記式 (5) において、 R<sup>21</sup>、 R<sup>22</sup> は同一もしくは異なり、その芳香環に置  
10 換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、そ  
のうちフェニル基が好ましい。 R<sup>21</sup> および R<sup>22</sup> のフェニル基は、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

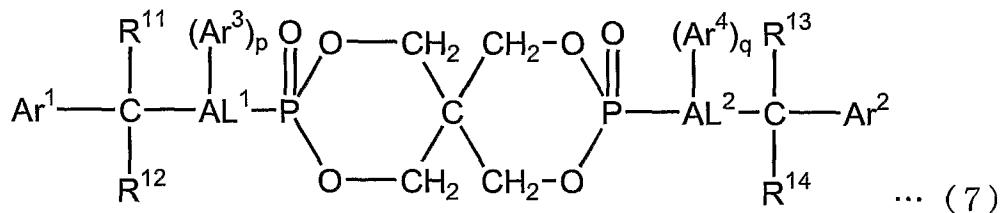


上記式 (6) において、 R<sup>31</sup> および R<sup>34</sup> は、同一または異なっていても良く、  
水素原子または炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基である。好ましくは、水素原子、  
20 メチル基、エチル基であり、特に好ましくは水素原子である。 R<sup>33</sup> および R<sup>36</sup>  
は、同一または異なっていても良く、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基であり、  
好ましくはメチル基またはエチル基である。 R<sup>32</sup> および R<sup>35</sup> は、同一または異  
なっていてもよく、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳

香環に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い。置換基として、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 のアリール基が挙げられる。

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、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、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。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。

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、同一または異なっていても良く、水素原子、炭素数 1～3 の脂肪族炭化水素基またはフェニル基、ナフチル基もしくはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。炭素数 1～3 の脂肪族炭化水素基としてメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 1～3 のアルキル基が挙げられる。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>として、炭素数 6～14 のフェニル基が好ましい。フェニル基は、その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い。置換基として、メ

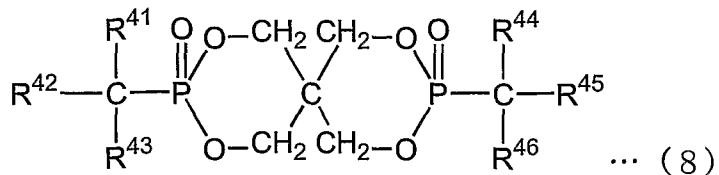
チル、エチル、プロピル（異性体を含む）、ブチル（異性体を含む）もしくはその芳香族環への結合基が、酸素、イオウまたは炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を介する炭素数6～14のアリール基が好ましい。

上記式（7）中、AL<sup>1</sup>およびAL<sup>2</sup>は、同一または異なっていても良く、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。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、炭素数1～4のアルカンジイル基、炭素数1～4のアルカントリイル基、炭素数1～4アルカンテトライル基等が挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、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、ブantanトリイル基、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、ブantanテトライル基等が挙げられる。

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、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、および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、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。フェニル基が好ましい。フェニル基は、その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い。置換基として、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のアリール基が好ましい。

上記式（7）中、pおよびqは0～3の整数を示し、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。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。



上記式（8）において、 $\text{R}^{41}$ および $\text{R}^{44}$ は、同一または異なっていても良く、水素原子、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基またはフェニル基、ナフチル基もしくはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。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も良いフェニル基である。 $\text{R}^{41}$ および $\text{R}^{44}$ 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いてもよい。置換基として、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のアリール基が好ましい。

上記式（8）中、 $\text{R}^{41}$ および $\text{R}^{44}$ 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。

$\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{45}$ および $\text{R}^{46}$ は、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に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い。置換基として、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、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{45}$ および $\text{R}^{46}$ 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

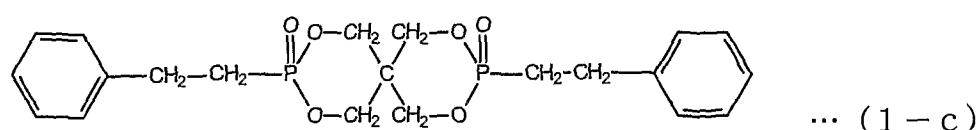
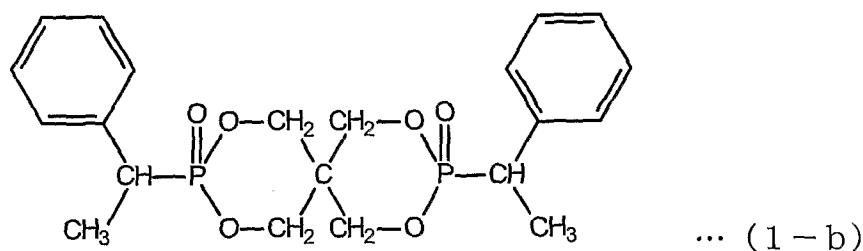
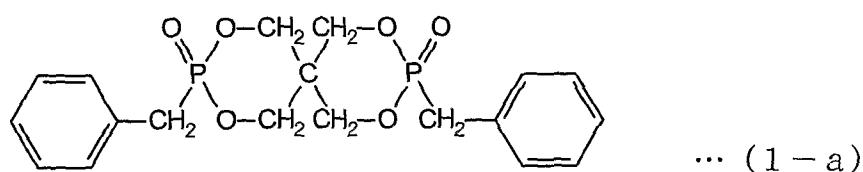
にフェニル基が好ましい。

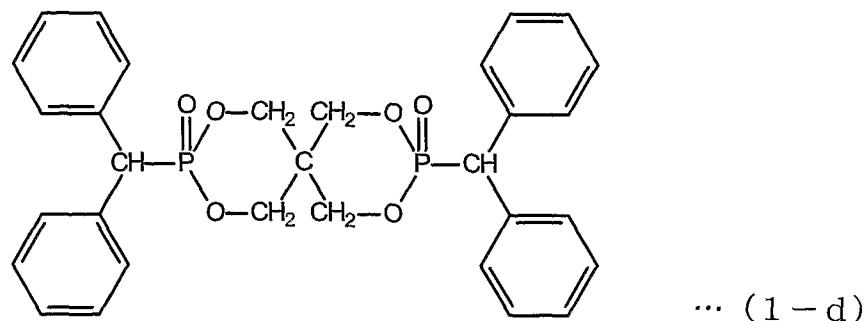
前記式（1）で表される有機リン化合物（C成分）は、当該樹脂に対して極めて優れた難燃効果を発現する。本発明者らが知る限り、従来当該樹脂のハロゲンフリーによる難燃化において、少量の難燃剤での難燃化は困難であり、実用上多くの問題点があった。

ところが本発明によれば、前記有機リン化合物（C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、特に耐熱性を損なうことが無い。

しかしながら、本発明ではC成分の他に、C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、C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配合することができる。

本発明の難燃性樹脂組成物における難燃剤としての有機リン化合物（C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）または（1-d）で示される有機リン化合物である。





5 次に本発明における前記有機リン化合物（C成分）の合成法について説明する。C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もよい。

C成分は例えばペント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  
10 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、ペント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、ペント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Ar buzz ov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,  
15 032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。

C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つて、本発明において使用されるC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  
20 述する調製例に説明される。

(I) C成分中の前記(1-a)の有機リン化合物；

ペント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) C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。

5 (III) C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) C成分中の前記(1-d)の有機リン化合物；

10 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。

15 前述したC成分は、その酸価が0.7mg KOH/g以下、好ましくは0.5mg KOH/g以下のものが使用される。酸価がこの範囲のC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品が得られる。B成分は、その酸価が0.4mg KOH/g以下のものが最も好ましい。ここで酸価とは、サンプル(C成分)1g中の酸成分を中和する20 のに必要なKOHの量(mg)を意味する。

さらに、C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。

25 カラムは野村化学(株)製D e v e l o s i l O D S - 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-260nm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。

前記C成分は、ポリ乳酸および／または乳酸共重合体成分（A成分）100重量部に対して1～100重量部、好ましくは5～90重量部、より好ましくは10～70重量部、特に好ましくは15～50重量部の範囲で配合される。C成分の配合割合は、所望する難燃性レベル、樹脂成分（A成分およびB成分）の種類など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、B成分、およびC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つてもC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C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の調製は、樹脂成分（A成分およびB成分）、有機リン化合物（C成分）および必要に応じてその他成分を、V型ブレンダー、スープーミキサー、スーパーフローター、ヘンシェルミキサーなどの混合機を用いて予備混合し、かかる予備混合物は混練機に供給し、溶融混合する方法が好ましく採用される。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などが使用でき、なかでも二軸押出機を用いて樹脂組成物を150～300℃、好ましくは170～280℃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る。

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、化粧品容器など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、フライバックトランジスタ部品、フォーカスblock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など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（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、オーディオ機器などの家電・OA機器またはそれらの部品など）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  
5 が要求されるプリンターの筐体、定着ユニット部品、ファックスなど家電・OA 製品の機械・機構部品など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。

10

### 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）

15 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。

UL-94 垂直燃焼試験は、試験片 5 本を一組の試験として行い、どの試験片も 10 秒間の着炎を 2 回繰り返す。但し、一度目の着炎で全焼する試験片に関しては、その限りではない。1 回目の着炎後、炎を取り去った後の燃焼時間を測定し、消炎後、2 回目の着炎を行う。2 回目の着炎後、炎を取り去った後の燃焼時間を測定する。5 本一組の試験で、計 10 回の燃焼時間が測定でき、いずれの燃焼時間も 10 秒以内で消火し、10 回の燃焼時間の合計が 50 秒以内であり、且つ、滴下物が綿着火をおこさないものが V-0、いずれの燃焼時間も 30 秒以内で消火し、10 回の燃焼時間の合計が 250 秒以内であり、且つ、滴下物が綿着火をおこさないものが V-1、いずれの燃焼時間も 30 秒以内で消火し、10 回の燃焼時間の合計が 250 秒以内であり、且つ、滴下物が綿着火をおこすものが V-2、この評価基準以下のものを not Vとした。

また、V-2の組成に関しては、1回目の着炎で滴下した滴下物の消炎時間を測定し、下記基準にて判定した。

○：滴下物の消炎時間が30秒未満のもの

×：滴下物の消炎時間が30秒以上のもの

5 (2) 耐熱性（荷重たわみ温度；HDT）

I S O 7 5 - 2に従った方法により6. 35 mm (1/4インチ) 試験片を用いて0. 45 MPaの荷重で荷重たわみ温度（HDT）を測定した。また、荷重たわみ温度保持率（M）は、使用したベース樹脂（A成分とB成分の混合物）からの成形品の荷重たわみ温度x (°C) と難燃性樹脂組成物（ベース樹脂とC成分の混合物）からの成形品の荷重たわみ温度y (°C) を測定し、 $M = (y/x) \times 100$  (%) の計算式により算出した。

(3) 有機リン化合物の酸価

J I S - K - 3 5 0 4に準拠して測定を実施した。

(4) 有機リン化合物のHPLC純度

15 試料をアセトニトリルと水の6:4(容量比)の混合溶液に溶解し、その5 μlをカラムに注入した。カラムは野村化学(株)製D e v e l o s i l O D S - 7 300 mm × 4 mm φを用い、カラム温度は40°Cとした。検出器はU V-260 nmを用いた。

(5) 有機リン化合物の $^{31}\text{P}$ -NMR純度

20 核磁気共鳴測定装置(J E O L 製、J N M - A L 4 0 0)により、リン原子の核磁気共鳴を測定し(D M S O - d<sub>6</sub>、162 MHz、積算回数3, 072回)、積分面積比をリン化合物の $^{31}\text{P}$ -NMR純度とした。

(6) スチレン系樹脂のMVR

J I S - K - 7 2 1 0 - 1 9 9 9に従って、200°C、5 kg荷重の条件または220°C、10 kg荷重の条件で測定を実施した。

(7) ポリカーボネート樹脂のMVR

J I S - K - 7 2 1 0 - 1 9 9 9に従って、300°C、1. 2 kg荷重の条件で測定を実施した。

## (8) ポリカーボネート樹脂の末端OH基量

400 MHz、<sup>1</sup>H-NMR（日本電子株式会社製、JNM-AL400使用）にて、末端OH基を有する芳香族のオルソ位Hピークの積分値と、ポリカーボネートの芳香族オルソ位Hピークのサテライトピークの積分値から、ポリカーボネート樹脂の末端OH基量を算出した。  
5

## 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

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  
10 816. 9 g (6. 0モル)、ピリジン19. 0 g (0. 24モル)、トルエン2,  
250. 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1,  
651. 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  
15 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  
る取物を80°C、1. 33×10<sup>2</sup>Paで12時間乾燥し、白色の固体1, 34  
1. 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.  
20 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1, 341. 0 g (5. 88モル)、DMF  
6, 534. 2 g (89. 39モル)を仕込み、攪拌した。該反応容器に氷冷下  
25 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、  
DMF2, 613. 7 g (35. 76モル)を添加し、該反応混合物に氷冷にて  
ベンジルプロマイド2, 037. 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  
5  $\times 10^2$  Paで19時間乾燥し、白色の鱗片状結晶1,863.5g(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  
10 測定したHPLC純度は99%であった。酸価は0.06mgKOH/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 300MHz): δ 7.2-7.4(m, 10H), 4.1-4.5(m, 8H), 3.5(d, 4H)、<sup>31</sup>P-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 120MHz): 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  
20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-テトラオキサー-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン22.55g(0.055モル)、ベンジルブロマイド19.01g(0.11モル)およびキシレン33.54g(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20mL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20mLで2回洗浄した。得られた粗精製物とメタノール40mL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20mL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20.60g、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0.05mgKOH/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300MHz) : δ 7.2-7.4 (m, 10H), 4.1-4.5 (m, 8H), 3.5 (d, 4H)、<sup>31</sup>P-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 120MHz) : 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816.9g(6.0モル)、ピリジン19.0g(0.24モル)、トルエン2,250.4g(24.4モル)を仕込み、攪拌した。該反応容器に三塩化リン1,651.8g(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5,180.7g(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1,341.1g(5.88モル)を得た。得られた固体は<sup>31</sup>P、<sup>1</sup>HNMRスペクトルにより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-ジヒドロ-3,9-ジオキサイドであ

ることを確認した。

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1, 341. 0 g (5. 88モル)、DMF 6, 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 2, 613. 7 g (35. 76モル) を添加し、該反応混合物に氷冷にて1-フェニルエチルプロマイド2, 204. 06 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1, 845. 9 g (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. 03mgKOH/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 7. 2-7. 4 (m, 10 H), 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)、<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 120 MHz): δ 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

#### 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 2, 5 250.4 g (24.4モル)を仕込み、攪拌した。該反応容器に三塩化リン 1, 6 651.8 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 5, 180.7 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. 10 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 1, 341.1 g (5.88モル)を得た。得られた固体は<sup>31</sup>P、<sup>1</sup>HNMR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ことを確認した。

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 1, 341.0 g (5.88モル)、DMF 6, 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 2, 613.7 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 2, 183.8 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 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. 25 33 × 10<sup>2</sup> Pa で 19 時間乾燥し、白色の粉末 1, 924.4 g (4.41モル)

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(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。<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. 03mgKOH/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<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 (CDCl<sub>3</sub>, 120MHz) : δ 31. 5 (S),  
10 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-テトラオキサー-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-5)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2, 058. 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1, 169. 4g (14. 8モル)、クロロホルム8, 200gを仕込み、窒素気流下、60°C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、100°C、1. 33×10<sup>2</sup>Paで10時間乾燥し、白色の固体1, 156. 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-テトラオキサー-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

実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

10 (I) ポリ乳酸樹脂 (A成分)

(i) 市販のポリ乳酸 (Nature Works製 4032D；ポリL-乳酸樹脂) を用いた (以下PLA-1と称する)。

(ii) また、市販のポリ乳酸 (三井化学(株) 製LACEA H100；ポリL-乳酸樹脂) を用いた (以下PLA-2と称する)。

15 (II) スチレン系樹脂 (B成分)

(i) 市販の耐衝撃性ポリスチレン (PSジャパン(株) 製PSJポリスチレン H9152) を用いた (以下HIPSと称する、200°C、5kg荷重におけるMVR値=5.7cm<sup>3</sup>/10min)。

20 (ii) 市販のABS樹脂 (日本エイアンドエル(株) 製サンタックUT-61) を用いた (以下ABSと称する、220°C、10kg荷重におけるMVR値=3.5cm<sup>3</sup>/10min)。

(iii) 市販のAS樹脂 (日本エイアンドエル(株) 製ライタック-A BS-203) を用いた (以下ASと称する、220°C、10kg荷重におけるMVR値=1.8cm<sup>3</sup>/10min)。

25 (III) ポリカーボネート樹脂 (B成分)

(i) 市販のポリカーボネート樹脂 (帝人化成(株) 製パンライトL-1225) を用いた (以下PC-1と称する、末端OH基含有量=14eq/ton、300°C、1.2kg荷重で測定したMVR値=10.1cm<sup>3</sup>/10min)。

(ii) 市販のポリカーボネート樹脂（帝人化成(株)製パンライトL-1250）を用いた（以下PC-2と称する、末端OH基含有量=13eq/t on、300°C、1.2kg荷重で測定したMVR値=7.5cm<sup>3</sup>/10min）。

(IV) 有機リン化合物（C成分）

5 (i) 調製例1で合成した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-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド{前記式(1-a)の有機リン化合物（以下FR-1と称する）}

10 (ii) 調製例2で合成した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-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド{前記式(1-a)の有機リン化合物（以下FR-2と称する）}

(iii) 調製例3で合成した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α-メチルベンジル-3, 9-ジオキサイド{前記式(1-b)の有機リン化合物（以下FR-3と称する）}

15 (iv) 調製例4で合成した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(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイド{前記式(1-c)の有機リン化合物（以下FR-4と称する）}

20 (v) 調製例5で合成した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-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド{前記式(1-d)の有機リン化合物（以下FR-5と称する）}

(V) その他の有機リン化合物

25 (i) 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1～24および比較例1～12

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 mm φ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80℃の熱風乾燥機にて24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 J75E III）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

		実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6		実施例 7	
成分		単位	種類	PLA-1											
組成	A成分	重量部	HIPS	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	B成分	重量部	ABS	15	15	15	15	15	20	20	20	20	20	20	15
C 成分	種類	FR-1													
	重量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	30
難燃性 UL-94 試験	試験片厚	1.6mm													
	UL評価	V-2	V-2	V-0	V-0	V-2	V-0								
HDT ISO 75-2 0.45MPa	滴下物	○	○	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
	℃	56	57	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58
	保持率 (%)	100	100	102	102	104	104	104	104	102	102	102	102	102	104

表1(つづき)

組成 成分	単位	実施例		実施例		実施例		実施例		実施例
		8	9	10	11	12	13	14	15	
A成分	種類	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	
B成分	種類	ABS	AS	HIPS	ABS	AS	HIPS	ABS	AS	AS
	重量部	15	15	20	20	20	20	20	20	
C成分	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-2	FR-2	FR-2
	重量部	30	30	30	30	30	30	30	30	
難燃性 試験	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
HDT	滴下物	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ISO 75-2 0.45MPa	°C	58	58	57	57	59	57	57	
		保持率 (%)	102	102	100	102	102	100	100	

表 2

成分		単位	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
A成分	種類	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B成分	種類	HIPS	ABS	AS	HIPS	ABS	AS	HIPS	ABS	AS	AS
	重量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
C成分	種類	FR-3	FR-3	FR-3	FR-4	FR-4	FR-4	FR-4	FR-5	FR-5	FR-5
	重量部	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
難燃性試験	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL-94評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
HDT	滴下物	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ISO 75-2 0.45MPa	°C	56	57	57	55	56	56	56	58	59
		保持率 (%)	100	100	98	98	98	97	100	102	102

表 3

成分		単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
A成分	種類	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1
	重量部	100	100	100	100	100	100	100
B成分	種類	HIPS	ABS	AS	HIPS	ABS	AS	
	重量部	15	15	15	20	20	20	
リン成分	種類	—	—	—	—	—	—	
	重量部	—	—	—	—	—	—	
難燃性 試験	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	
	UL評価	V-2	not V	not V	V-2	not V	not V	
HDT	滴下物	×	—	—	×	—	—	
	ISO 75-2 0.45MPa	°C	56	57	57	56	57	58
		保持率 (%)	—	—	—	—	—	—

表3 (つづき)

成分		単位	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
A成分	種類	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1	PLA-1
	重量部	100	100	100	100	100	100	100
B成分	種類	HIPS	ABS	AS	HIPS	ABS	AS	AS
	重量部	15	15	15	20	20	20	20
リン成分	種類	PX-200	PX-200	PX-200	PX-200	PX-200	PX-200	PX-200
	重量部	30	30	30	30	30	30	30
難燃性 試験	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
HDT	滴下物	○	○	○	○	○	○	○
	ISO 75-2 0.45MPa	°C	46	48	47	45	47	47
		保持率 (%)	82	84	82	80	82	81

### 実施例 25～40 および比較例 13～20

表 4～6 記載の各成分を表 4～6 記載の量（重量部）でタンブラーにて配合し、  
15 mm φ 二軸押出機（テクノベル社製、KZW15）にてペレット化した。得  
られたペレットを 80 °C の熱風乾燥機にて 24 時間乾燥を行った。乾燥したペレ  
5 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 4～6 に示した。

表 4

成分		単位	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32
A成分	種類	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B成分	種類	PC-1	PC-2	PC-1	PC-2	PC-1	PC-2	PC-1	PC-1	PC-2
	重量部	15	15	20	20	15	15	20	20	20
C 成分	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1
	重量部	20	20	20	20	30	30	30	30	30
難燃性	UL-94 試験	試験片厚	1.6mm							
	UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
HDT	ISO 75-2 °C	57	59	58	58	58	59	58	58	57
	0.45MPa 保持率 (%)	102	105	104	104	104	105	104	104	102

表 5

成分		単位	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
組成	A成分	種類	PLA-2							
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	種類	PC-1	PC-2	PC-1	PC-2	PC-1	PC-2	PC-1	PC-2	PC-2
	重量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20
B成分	種類	FR-2	FR-2	FR-3	FR-3	FR-4	FR-4	FR-5	FR-5	FR-5
	重量部	30	30	30	30	30	30	30	30	30
リソス成分	UL-94試験	試験片厚	1.6mm							
	UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
難燃性	ISO 75-2 0.45MPa	°C	57	58	56	57	55	55	57	56
		保持率 (%)	102	104	100	102	98	98	102	100

表 6

		比較例 13 比較例 14 比較例 15 比較例 16 比較例 17 比較例 18 比較例 19 比較例 20							
		種類	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2	PLA-2
組成	A成分	重量部	100	100	100	100	100	100	100
	B成分	重量部	PC-1	PC-2	PC-1	PC-2	PC-1	PC-2	PC-1
リン成分	種類	15	15	20	20	15	15	20	20
	重量部	—	—	—	—	PX-200	PX-200	PX-200	PX-200
難燃性	UL-94 試験	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	not V	not V	not V	not V	V-2	V-2	V-2	V-2
HDT	ISO 75-2 0.45MPa	°C	56	56	56	47	48	47	48
		保持率 (%)	—	—	—	84	86	84	86

## 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。

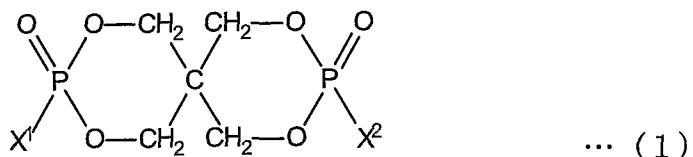
- ( i ) 実質的にハロゲン含有難燃剤を使用することなく高度な難燃性を有する植物由來原料を用いた樹脂組成物が得られる。
- 5 ( ii ) 難燃剤としての有機リン化合物は、植物由來原料を用いた樹脂に対して優れた難燃効果を有するので、比較的少ない使用量でも V – 2 レベル、特に好ましくは V – 0 レベルが達成される。
- 10 ( iii ) 難燃剤として使用する有機リン化合物の構造並びに特性に起因して、植物由來原料を用いた樹脂の成形時または成形品の使用時に、植物由來原料を用いた樹脂の熱劣化をほとんど起きず、耐熱性に優れた樹脂組成物が得られる。従つて難燃性、機械的強度および耐熱性がいずれもバランスよく優れた組成物が得られる。
- 15 ( iv ) 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、家電製品部品、電気・電子部品、自動車部品、機械・機構部品、化粧品容器などの種々の成形品を成形する材料として有用である。

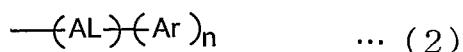
## 請求の範囲

1. (A) ポリ乳酸および／または乳酸共重合体 (A成分) 100重量部、  
 (B) スチレン系樹脂および／またはポリカーボネート樹脂 (B成分) 1～10  
 5 0重量部、並びに  
 (C) 下記式(1)で表される有機リン化合物 (C成分) 1～100重量部を含  
 有する難燃性樹脂組成物。



10

(式中、X¹、X²は同一もしくは異なり、下記式(2)で表される芳香族置換アルキル基である。)

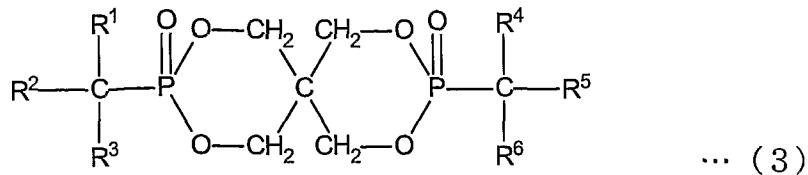


15

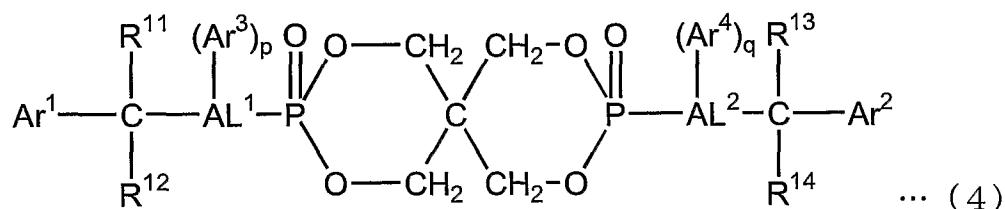
(式中、ALは炭素数1～5の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、Arは置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基、またはアントリル基である。nは1～3の整数を示し、ArはAL中の任意の炭素原子に結合することができる。)

20

2. 有機リン化合物 (C成分) は、下記式(3)および下記式(4)で表される有機リン化合物よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

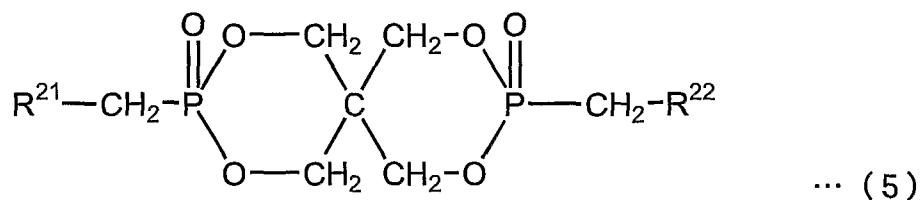


(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>は同一または異なっていてもよく、置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基、またはアントリル基である。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～4の分岐状または直鎖状のアルキル基、置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基、またはアントリル基から選択される置換基である。)



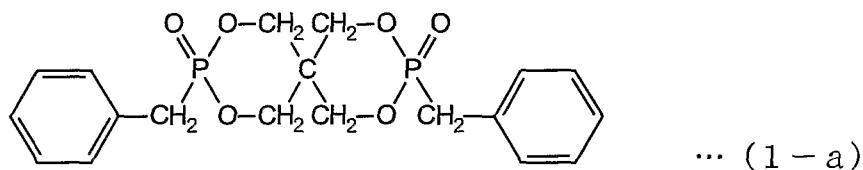
(式中、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、同一または異なっていても良く、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基またはフェニル基、ナフチル基もしくはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。AL<sup>1</sup>およびAL<sup>2</sup>は、同一または異なっていても良く、炭素数1～4の分岐状また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、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。pおよびqは0～3の整数を示し、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。)

3. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（5）で表される請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

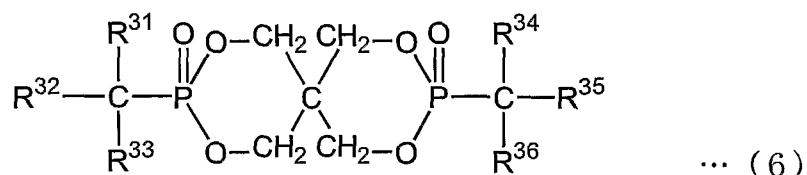


(式中、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ は同一もしくは異なり、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。)

4. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（1-a）で示される化合物である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

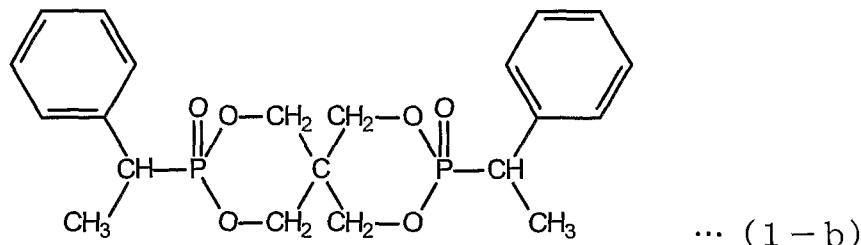


5. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（6）で表される請求項1記載の難燃性樹脂組成物。



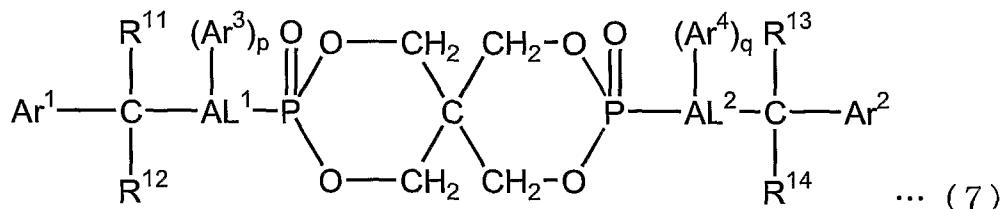
(式中、 $\text{R}^{31}$ および $\text{R}^{34}$ は、同一または異なっていても良く、水素原子または炭素数1～3の脂肪族炭化水素基である。 $\text{R}^{33}$ および $\text{R}^{36}$ は、同一または異なっていても良く、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基である。 $\text{R}^{32}$ および $\text{R}^{35}$ は、同一または異なっていてもよく、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。)

6. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（1-b）で示される化合物である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。



5

7. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（7）で表される請求項1記載の難燃性樹脂組成物。



10

(式中、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に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、同一または異なっていても良く、水素原子、

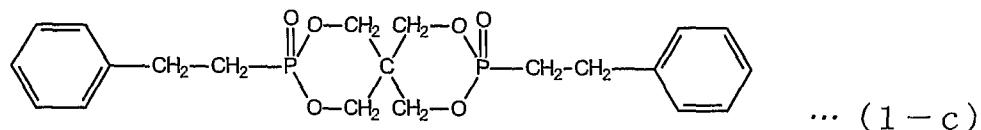
炭素数1～3の脂肪族炭化水素基またはフェニル基、ナフチル基もしくはアント

15 リル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。AL<sup>1</sup>およびAL<sup>2</sup>は、同一または異なっていても良く、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、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有してい

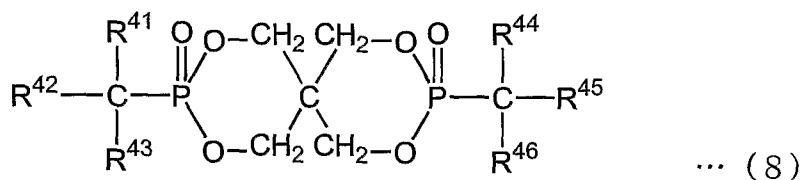
てもよい。pおよびqは0～3の整数を示し、Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>はそれぞれAL<sup>1</sup>およびAL<sup>2</sup>の任意の炭素原子に結合することができる。)

20 8. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（1-c）で示される化合物である

請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。



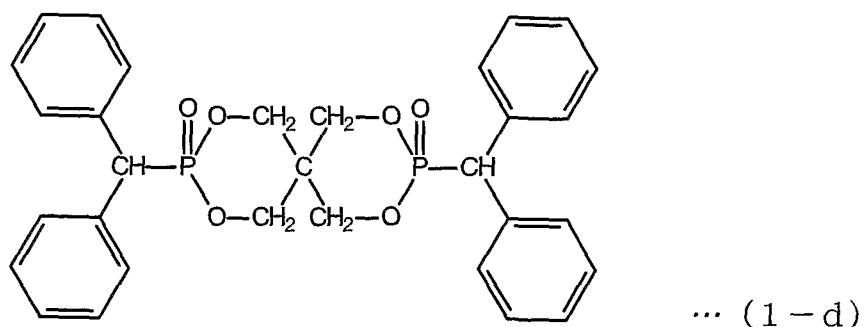
5 9. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（8）で表される請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。



10 (式中、R<sup>41</sup>およびR<sup>44</sup>は、同一または異なっていても良く、水素原子、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基またはフェニル基、ナフチル基もしくはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>45</sup>およびR<sup>46</sup>は、同一または異なっていても良く、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、その芳香環に置換基を有していてもよい。)

15

10. 有機リン化合物（C成分）が、下記式（1-d）で示される化合物である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。



20

11. 有機リン化合物（C成分）の酸価が0.7 mg KOH/g 以下である請

求項1記載の難燃性樹脂組成物。

12. UL-94規格の難燃レベルにおいて、少なくともV-2を達成する請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

5

13. スチレン系樹脂（B成分）は、200°C、5kg荷重におけるMVR値が $1 \sim 100 \text{ cm}^3 / 10 \text{ min}$ である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

14. スチレン系樹脂（B成分）は、220°C、10kg荷重におけるMVR値が $1 \sim 100 \text{ cm}^3 / 10 \text{ min}$ である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

15. ポリカーボネート樹脂（B成分）は、300°C、1.2kg荷重におけるMVR値が $0.1 \sim 80 \text{ cm}^3 / 10 \text{ min}$ である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

15

16. ポリカーボネート樹脂（B成分）は、その末端に存在するOH基の含有量が $100 \text{ eq / ton}$ 以下である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

17. 0.45MPa荷重で測定したHDTにおいて、HDT保持率が95%以上である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

18. 請求項1記載の難燃性樹脂組成物より形成された成形品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052484

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08L67/04(2006.01)i, C07F9/38(2006.01)i, C08K5/5357(2006.01)i, C08L25/04(2006.01)i, C09K21/12(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

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)

C08L67/04, C07F9/38, C08K5/5357, C08L25/04, C09K21/12, C08L101/16

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.
Y	JP 2008-156616 A (Toray Industries, Inc.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims 1, 3, 9; paragraph [0040]; examples (Family: none)	1-18
Y	WO 2008/026575 A1 (Kaneka Corp.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims 1, 6; paragraphs [0077], [0078], [0170]; examples (Family: none)	1-18
Y	JP 2004-018764 A (Teijin Chemicals Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims 1 to 3, 6, 10 to 12, 15; paragraphs [0082], [0180]; examples (Family: none)	1-4, 11, 12, 15-18

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  
16 April, 2010 (16.04.10)

Date of mailing of the international search report  
27 April, 2010 (27.04.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/052484

## 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 2004-018765 A (Teijin Chemicals Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims 1 to 3, 8, 12 to 14, 17; paragraphs [0083], [0178]; examples (Family: none)	1, 5, 6, 11, 12, 15-18
Y	JP 2004-018766 A (Teijin Chemicals Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims 1 to 3, 9, 13 to 15, 18; paragraphs [0083], [0181]; examples (Family: none)	1, 7, 8, 11, 12, 15-18
Y	JP 2004-018767 A (Teijin Chemicals Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims 1 to 3, 7, 11 to 13, 16; paragraphs [0083], [0180]; examples (Family: none)	1, 9-12, 15-18
Y	JP 2005-139431 A (Japan Polystyrene Inc.), 02 June 2005 (02.06.2005), claim 1; paragraph [0032]; examples (Family: none)	13, 14
Y	JP 2005-538239 A (BASF AG.), 15 December 2005 (15.12.2005), claim 1 & EP 1543050 A	13, 14
Y	JP 2006-016558 A (Mitsubishi Engineering- Plastics Corp.), 19 January 2006 (19.01.2006), paragraph [0063] (Family: none)	13, 14

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L67/04(2006.01)i, C07F9/38(2006.01)i, C08K5/5357(2006.01)i, C08L25/04(2006.01)i,  
C09K21/12(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

## 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（IPC））

Int.Cl. C08L67/04, C07F9/38, C08K5/5357, C08L25/04, C09K21/12, C08L101/16

## 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
Y	JP 2008-156616 A (東レ株式会社) 2008.07.10, 請求項1、3、9、【0040】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-18
Y	WO 2008/026575 A1 (株式会社カネカ) 2008.03.06, 請求項1、6、[0077]、[0078]、[0170]、実施例 (ファミリーなし)	1-18

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  16. 04. 2010	国際調査報告の発送日  27. 04. 2010
国際調査機関の名称及びあて先  日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 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）  中島 芳人 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 4J 4674

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 2004-018764 A (帝人化成株式会社) 2004.01.22, 請求項1～3、6、10～12、15、【0082】、【0180】、 【実施例】(ファミリーなし)	1-4, 11, 12, 15 -18
Y	JP 2004-018765 A (帝人化成株式会社) 2004.01.22, 請求項1～3、8、12～14、17、【0083】、【0178】、 【実施例】(ファミリーなし)	1, 5, 6, 11, 12, 15-18
Y	JP 2004-018766 A (帝人化成株式会社) 2004.01.22, 請求項1～3、9、13～15、18、【0083】、【0181】、 【実施例】(ファミリーなし)	1, 7, 8, 11, 12, 15-18
Y	JP 2004-018767 A (帝人化成株式会社) 2004.01.22, 請求項1～3、7、11～13、16、【0083】、【0180】、 【実施例】(ファミリーなし)	1, 9-12, 15-18
Y	JP 2005-139431 A (日本ボリスチレン株式会社) 2005.06.02, 請求項1、【0032】、【実施例】 (ファミリーなし)	13, 14
Y	JP 2005-538239 A (ビーエーエスエフ アクチングゼルシャフト) 2005.12.15, 請求項1 & EP 1543050 A	13, 14
Y	JP 2006-016558 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2006.01.19, 【0063】 (ファミリーなし)	13, 14