

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-52062

(P2015-52062A)

(43) 公開日 平成27年3月19日(2015.3.19)

| (51) Int.Cl.                          | F I         | テーマコード (参考) |
|---------------------------------------|-------------|-------------|
| <b>CO8L 75/04 (2006.01)</b>           | CO8L 75/04  | 2H001       |
| <b>CO8K 5/24 (2006.01)</b>            | CO8K 5/24   | 2H150       |
| <b>CO8K 5/51 (2006.01)</b>            | CO8K 5/51   | 4J002       |
| <b>CO8K 5/3477 (2006.01)</b>          | CO8K 5/3477 | 5G313       |
| <b>HO1B 7/295 (2006.01)</b>           | HO1B 7/34 B | 5G315       |
| 審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁) 最終頁に続く |             |             |

(21) 出願番号 特願2013-185622 (P2013-185622)

(22) 出願日 平成25年9月6日(2013.9.6)

(71) 出願人 000002886

D I C株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(71) 出願人 300052545

ディーアイシーバイエルポリマー株式会社

東京都中央区京橋二丁目8番地5

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非ハロゲン系難燃性樹脂組成物および非ハロゲン系難燃性樹脂成形体

## (57) 【要約】

【課題】熱可塑性ポリウレタン樹脂および有機リン酸金属塩を含む、色相安定性に優れた非ハロゲン系難燃性樹脂成形体および当該成形体を成形可能な非ハロゲン系難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】(a)熱可塑性ポリウレタン、(b)有機リン酸金属塩および(c)銅害防止剤を必須成分として含有する非ハロゲン系難燃性樹脂組成物および該組成物を成形してなる非ハロゲン系難燃性樹脂成形体。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

( a ) 熱可塑性ポリウレタン、( b ) 有機リン酸金属塩および( c ) 銅害防止剤を必須成分として含有する非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記銅害防止剤がヒドラジド化合物である請求項 1 記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

## 【請求項 3】

前記非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、( a ) 熱可塑性ポリウレタン、( b ) 有機リン酸金属塩、( c ) メラミン誘導体および( d ) 銅害防止剤の合計質量に対して、( a ) 熱可塑性ポリウレタンが 55 ~ 70 質量%の範囲であり、( b ) 有機リン酸塩が 10 ~ 30 質量%の範囲であり、( d ) 銅害防止剤が 0.01 ~ 5 質量%の範囲である請求項 1 又は 2 に記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

10

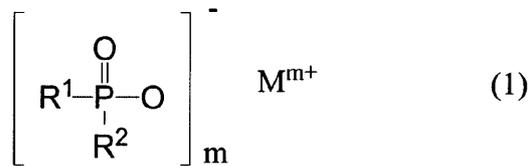
## 【請求項 4】

前記( b ) 有機リン酸金属塩が、ホスフィン酸金属塩である請求項 1 ~ 3 の何れか一項記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

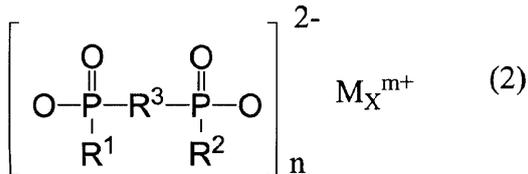
## 【請求項 5】

前記( b ) 有機リン酸金属塩が、下記一般式( 1 )または( 2 )

## 【化 1】



20



30

( 式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は、それぞれ、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 12 以下のアリール基であり、 $R^3$  は炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖もしくは分岐鎖状アルキレン基、炭素原子数 6 ~ 10 のアリーレン基、炭素原子数 6 ~ 10 のアルキルアリーレン基または炭素原子数 6 ~ 10 のアリールアルキレン基であり、M は、カルシウム、アルミニウム又は亜鉛であり、 $m = 2$  または 3、 $n = 1$ 、2 または 3、 $x = 1$  または 2 である。) で表されるホスフィン酸金属塩である請求項 1 ~ 4 の何れか一項記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

## 【請求項 6】

前記熱可塑性ポリウレタン樹脂( a ) が、有機ジイソシアネート( a1 )、鎖伸長剤( a2 ) および高分子ポリオール( a3 ) から合成して得られるものである請求項 1 ~ 5 の何れか一項記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

40

## 【請求項 7】

前記( a ) ~ ( c ) 成分に加え、さらに( d ) メラミン誘導体を含む請求項 1 ~ 6 の何れか一項記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

## 【請求項 8】

前記( d ) メラミン誘導体が、シアヌル酸メラミン、メラミン、硫酸ジメラミン、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミンおよびピロリン酸メラミンからなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 7 に記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物。

## 【請求項 9】

50

請求項 1 ~ 8 の何れか一項記載の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物を成形してなる非ハロゲン系難燃性樹脂成形体。

【請求項 10】

コードまたはケーブル用被覆材である請求項 9 記載の非ハロゲン系難燃性樹脂成形体。

【請求項 11】

光ファイバコードまたは光ファイバケーブルである請求項 10 記載の非ハロゲン系難燃性樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非ハロゲン系難燃性樹脂組成物および成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリウレタン（以下、「TPU」と記すことがある）は優れた機械特性や高い反撥弾性を有し、かつ射出成形や押出成形など成形性に富むことから、自動車部材、合成皮革、電線被覆、チューブなど様々な分野で使用される。しかし熱可塑性ポリウレタンは難燃性に乏しく、高い難燃性が求められる用途では、その使用が困難であった。この問題を解決するため、熱可塑性ポリウレタンを含む樹脂組成物に対して難燃性を付与する様々な手法が開発されてきた。

【0003】

たとえば、臭素などのハロゲン系元素を含有する難燃剤の添加があげられる。しかし、ハロゲン系難燃剤の使用により、高い難燃性を付与できるものの、一方で加工時に発生する腐食性ガスや、環境に対する負荷の懸念があり、近年、ハロゲン系元素を用いずに高い難燃性を付与することが求められている。

【0004】

そこで、熱可塑性ポリウレタンに、有機リン酸金属塩、メラミン誘導体といったハロゲン系元素を含まない難燃剤（ハロゲンフリー難燃剤）と、さらにタルク、ジペンタエリスリトールとを特定割合で配合することで高い難燃性を付与し、例えば、UL-94 垂直燃焼試験（アンダーライター・ラボラトリー）において「V-0」レベル、かつ燃焼時の溶融物滴下（ドリップ）を抑制できることが知られている（特許文献 1）。

【0005】

しかし熱可塑性ポリウレタンに有機リン酸金属塩を加えると、熱可塑性ポリウレタンに特有の着色（黄変）が見られ、その結果、熱可塑性ポリウレタンを含む樹脂組成物およびその成形体の色相に影響を及ぼすことから、色相安定性に改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2012 - 168452 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで本発明が解決しようとする課題は、熱可塑性ポリウレタン樹脂および有機リン酸金属塩を含み、色相安定性に優れた非ハロゲン系難燃性樹脂成形体および当該成形体を成形可能な非ハロゲン系難燃性樹脂組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、上記の課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性ポリウレタンと有機リン酸金属塩を含む非ハロゲン系難燃性樹脂組成物に、さらに銅害防止剤を添加することで、当該樹脂組成物およびその成形体の色相安定性を改善できることを見出し、上記課題を解決するに至った。

10

20

30

40

50

## 【0009】

すなわち、本発明は、(a)熱可塑性ポリウレタン、(b)有機リン酸金属塩および(c)銅害防止剤を必須成分として含有する非ハロゲン系難燃性樹脂組成物に関する。

## 【0010】

さらに本発明は、前記非ハロゲン系難燃性樹脂組成物を成形してなる非ハロゲン系難燃性樹脂成形体に関する。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、熱可塑性ポリウレタン樹脂および有機リン酸金属塩を含み、色相安定性に優れた非ハロゲン系難燃性樹脂成形体および当該成形体を成形可能な非ハロゲン系難燃性樹脂組成物を提供することができる。

10

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

本発明の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、(a)熱可塑性ポリウレタン、(b)有機リン酸金属塩および(c)銅害防止剤を必須成分として含有することを特徴とする。以下詳述する。

## 【0013】

本発明に用いる(a)熱可塑性ポリウレタンとしては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、有機ジイソシアネート(a1)、鎖伸長剤(a2)および高分子ポリオール(a3)から合成して得られたものを用いることが好ましく、さらに具体的には、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートおよび脂環族ジイソシアネートからなる群より選ばれる有機ジイソシアネート(a1)、鎖伸長剤(a2)および高分子ポリオール(a3)から合成して得られ、高分子量ポリオール(a3)が数平均分子量500~3000のポリエーテル系ポリオールおよび/またはポリカーボネート系ポリオールを原料に合成して得られるものがより好ましい。

20

## 【0014】

構成成分である有機ジイソシアネート(a1)としては、例えば、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、1-メチルエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、2-メチルブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2,5-ジメチルヘキサン-1,6-ジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートや、P,P'-シクロヘキシルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、P-フェレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートが挙げられる。これらのイソシアネートは、単独で用いることも、2種類以上を併用して用いることもできる。

30

## 【0015】

また、鎖伸長剤(a2)として用いる炭素原子数が2~10の低分子量ジオール(a2i)としては、例えば、エチレングリコール、ジ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、2-メチルペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、トリメチルプロパン、グリセリンなどの脂肪族グリコール類、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンメタノールなどの低分子の脂環族ジオール類、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、キシレングリコールなどの芳香族グリコール類、などが挙げられる。これらのポリオール(a2i)は、単独で用いることも、2種類以上を併用して用いることもできる。これらのポリオール(a2i)の単独または混合物の平均官能基数は2以上が好ましく、平均分子量は50~400の範囲が好ましい。得られる成形品にゴム弾性が要求される場合には、ポリオール(a2i)として脂肪族ジオールを用いることが好ましい。

40

## 【0016】

50

また、高分子ポリオール ( a 3 ) としては、例えば、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなどが挙げられる。これらのポリオールは、単独で用いることも、2種類以上を併用して用いることもできる。これらの高分子ポリオール ( a 3 ) の単独または混合物の平均官能基数は2以上が好ましく、平均分子量は500 ~ 30000の範囲が好ましい。平均官能基数は約2が好ましく、平均分子量は500 ~ 5000の範囲が特に好ましく、平均分子量は500 ~ 3000の範囲が最も好ましい。

【0017】

また、高分子ポリオール ( a 3 ) としては、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂の耐候性や耐熱性が優れる点で、特にポリカーボネートポリオールを用いることが好ましい。ポリカーボネートポリオールは、例えば、低分子ポリオールとジアルキルカーボネートもしくはジアリールカーボネートとを縮合反応させることにより、容易に製造することができる。上記低分子ポリオールとしては、例えば、1, 6 - ヘキサジオール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、シクロヘキサジメタノール、などが挙げられる。また、ジアルキルカーボネートもしくはジアリールカーボネートとしては、例えば、ジ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、エチレンカーボネート、などが挙げられる。

10

【0018】

また、ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリカーボネートポリオールに、更に、ラクトンを開環付加重合して得られるラクトン変性ポリカーボネートポリオールや、他のポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオール等とポリカーボネートポリオールとを共縮合させた共縮合ポリカーボネートポリオールが挙げられる。

20

【0019】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、3 - メチル - 1, 6 - ペンタンジオール、シクロヘキサジメタノールあるいはその他の低分子ジオール成分の1種または2種以上と、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の低分子ジカルボン酸の1種または2種以上との縮重合物やラクトンの開環重合で得たラクトンポリオール、例えば、ポリプロピオラクトンポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオール、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0020】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリプロピレンエーテルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルポリオール、ヘキサメチレンエーテルポリオール、などが挙げられる。

【0021】

本発明の ( a ) 熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造は、通常熱可塑性ポリウレタンの製造で行うことができる。例えば、高分子ポリオール ( a 3 ) に過剰のイソシアネート ( a 1 ) をあらかじめ120 以下、好ましくは100 以下の温度において反応を完結させた末端イソシアネートのプレポリマーと鎖伸長剤 ( a 2 ) との二液 ( プレポリマー法 ) 、または高分子ポリオール ( a 3 ) と鎖伸長剤 ( a 2 ) を混合したポリオールコンパウンドとイソシアネート ( a 1 ) との二液 ( ワンショット法 ) を各々計量し、混合攪拌する方法、上記の原料を定量ポンプで計量し、強烈に混合攪拌した後、バット上に注下して、更に例えば80 ~ 200 の範囲、好ましくは120 ~ 180 の温度範囲で反応させ、その後粉碎する方法で製造できる。

40

また、例えば80 ~ 250 の範囲、好ましくは120 ~ 250 の範囲に設定された押出機に上記の原料を供給し、該押出機内で原料を混練、搬送しながら重合を行い、熱可塑性ポリウレタンをダイから押し出す方法でも製造できる。

【0022】

50

本発明の製造方法においては、イソシアネート基と活性水素との反応当量比は特に制限はないが、通常0.95～1.05好ましくは0.96～1.04である。

【0023】

触媒は使用しなくても良いが、使用することも可能である。触媒としては、通常用いられているウレタン化触媒がいずれも使用できるが、例えばビスマス、鉛、錫、鉄、アンチモン、ウラン、カドミウム、コバルト、トリウム、アルミニウム、水銀、亜鉛、ニッケル、セリウム、モリブデン、バナジウム、銅、マンガン、ジルコニウム、カルシウムなどの有機化合物、無機化合物などが挙げられる。好ましい触媒は有機金属化合物、特にジアルキル錫化合物が好ましい。代表的な有機錫触媒としては、例えばオクタン酸第一錫、オレイン酸第一錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジブチル錫メルカプトプロピオネート、ジブチル錫ドデシルメルカプトなどが挙げられる。使用する触媒の量は他の原料の性質、反応条件、所望の反応時間などによって決定されるものであるが、おおむね触媒は反応混合物全重量の0.0001～5質量%、好ましくは0.0001～2質量%の範囲で活性水素化合物側に混合して使用される。

10

【0024】

本発明の(a)熱可塑性ポリウレタン樹脂としては、耐熱性に優れる点で、流動開始温度が125以上であることが好ましい。

【0025】

本発明に用いる熱可塑性ポリウレタン樹脂の質量平均分子量は100,000～700,000の範囲、好ましくは、100,000～300,000の範囲である。なお、上記の質量平均分子量は、GPC(ゲル濾過クロマトグラフィー)を用いて測定された平均分子量である。

20

【0026】

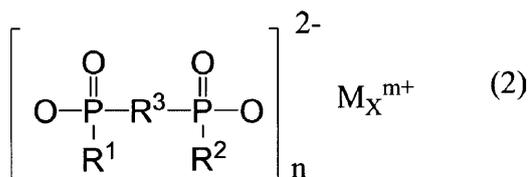
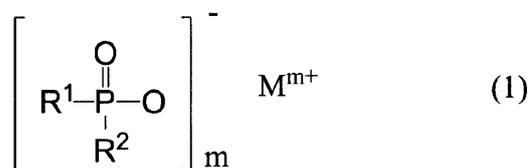
本発明に用いる(b)有機リン酸金属塩としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、ホスフィン酸金属塩が好ましいものとして挙げられる。

【0027】

ホスフィン酸金属塩としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、下記一般式(1)または(2)

【0028】

【化1】



40

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ、炭素数1～6のアルキル基または炭素数12以下のアリアル基であり、R<sup>3</sup>は炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐鎖状アルキレン基、炭素原子数6～10のアリーレン基、炭素原子数6～10のアルキルアリーレン基または炭素原子数6～10のアリアルアルキレン基であり、Mは、カルシウム、アルミニウム又は亜鉛であり、m=2または3、n=1、2または3、x=1または2である。)で表されるホスフィン酸金属塩が挙げられる。

【0029】

50

このようなホスフィン酸金属塩の具体例としては、クラリアントジャパン株式会社の EXOLIT OP1230、EXOLIT OP1240、EXOLIT OP930、EXOLIT OP935等の有機ホスフィン酸のアルミニウム塩、またはEXOLIT OP1312等の有機ホスフィン酸のアルミニウム塩とポリリン酸メラミンのブレンド物などが挙げられる。

#### 【0030】

本発明で用いる銅害防止剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば N, N' - ビス〔3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン (BAS F ジャパン株式会社、商品名 IRGANOX MD1024)、ジステアリルヒドラジン、ジラウロイルヒドラジン、ジカプロイルヒドラジン、ジオクタノイルヒドラジン、N, N' - ビス(2 - エチルヘキサノイル)ヒドラジン、サルシトイル - ベンゾイルヒドラジン、サリチリデンサリチロイルヒドラジン (クラリアントジャパン社、商品名 Chel - 180) 等のヒドラジン系化合物；イソフタル酸ビス( - フェノキシプロピオニル)ヒドラジド、オキザロ - ビス - 12 - ヒドロキシベンジリデンヒドラジド (イーストマンコダック株式会社、商品名 イーストマンインヒビター OABH)、ビス - サリシロイル( , ' - チオジプロピオン酸)ヒドラジド、ビス - アセトアジピン酸ヒドラジド (クラリアントジャパン株式会社、商品名 GI09 - 367)、デカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド (株式会社アデカ社、商品名 アデカスタブ CDA - 6) 等のヒドラジド系化合物；3 - (N - サリチロイル)アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール (株式会社アデカ社、商品名 アデカスタブ CDA - 1)、ベンゾトリアゾール、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、1, 3 - ジフェニルトリアジン、5 - フェニルテトラゾール等の含窒素芳香化合物などがあげられる。さらに、N - サリチロイル - N' - アルデヒドラジン、N, N - ジベンザル (オキザルヒドラジド)、N, N - ビス(3, 5 - ジ - t - ブチル - ヒドロキシハイドロシナメイト)、2, 2' - オキサミド - ビス - エチル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどが挙げられる。上記の銅害防止剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

10

20

30

40

50

#### 【0031】

上記銅害防止剤の中では N, N' - ビス〔3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン (BAS F ジャパン社、商品名 IRGANOX MD1024)、デカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド (株式会社アデカ社、商品名 アデカスタブ CDA - 6) が好ましいものとして挙げられる。

#### 【0032】

本発明に用いる非ハロゲン系難燃性樹脂組成物に含まれる (a) 熱可塑性ポリウレタン、(b) 有機リン酸金属塩および (c) 銅害防止剤の各組成比は、特に限定されるものではないが、優れた機械的強度、難燃性および色相安定性を発揮できる観点から (a) 熱可塑性ポリウレタン、(b) 有機リン酸金属塩および (c) 銅害防止剤の合計質量に対して、(a) 熱可塑性ポリウレタンが 55 ~ 70 質量% の範囲が好ましく、60 ~ 68 質量% の範囲がより好ましく、(b) 有機リン酸金属塩が 10 ~ 30 質量% の範囲が好ましく、さらに 15 ~ 25 質量% の範囲がより好ましく、(c) 銅害防止剤が 0.1 ~ 5.0 質量% の範囲が好ましく、さらに 0.2 ~ 1.5 質量% の範囲がより好ましい。

#### 【0033】

該 (a) 熱可塑性ポリウレタンが 55 質量% 以上の範囲であれば、(b) 有機リン酸金属塩および (c) 銅害防止剤との混練が容易となったり、また機械的強度にも優れるなどの熱可塑性ポリウレタンの優れた樹脂特性を発揮できるため好ましく、一方、70 質量% 以下の範囲であれば、相対的に (b) 有機リン酸金属塩および (c) 銅害防止剤の含有割合が高くなるため、難燃性および色相安定性がさらに優れることとなり好ましい。また、(b) 有機リン酸金属塩が 10 質量% 以上の範囲であれば、(a) 熱可塑性ポリウレタンの優れた樹脂特性やその色相安定性を維持しつつ、難燃性に優れたものとなり好ましく、一方、30 質量% 以下の範囲であれば、相対的に (a) 熱可塑性ポリウレタンおよび (c)

銅害防止剤の含有割合が高くなるため、(a)熱可塑性ポリウレタンの優れた樹脂特性や色相安定性がさらに優れることとなり好ましい。さらに、(c)銅害防止剤が0.1質量%以上の範囲であれば、(a)熱可塑性ポリウレタンの優れた樹脂特性や難燃性を維持しつつ、色相安定性に優れたものとなり好ましく、一方、5.0質量%以下の範囲であれば、相対的に(a)熱可塑性ポリウレタンと(b)有機リン酸金属塩の含有割合が高くなるため、(a)熱可塑性ポリウレタンの優れた樹脂特性や難燃性がさらに優れることとなり好ましい。

#### 【0034】

本発明の非ハロゲン性難燃性樹脂組成物には、上記の(a)~(c)の必須成分に加え、さらに(d)メラミン誘導体を加えることができる。当該メラミン誘導体としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、シアヌル酸メラミン、メラミン、硫酸ジメラミン、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミンおよびピロリン酸メラミンからなる群から選ばれる1種以上のものであることが好ましく、このうち、燃焼時の消炎性に優れることから、エーテル系ポリウレタンには、シアヌル酸メラミン、カーボネート系ポリウレタンには、シアヌル酸メラミンやポリリン酸メラミンが特に好ましい。また、シアヌル酸メラミンとしては、日産化学株式会社製のMC-6000などが使用できる。さらに、リン酸メラミン化合物としては、チバスペシャルティ株式会社製のMELAPUR200等のポリリン酸メラミンや、SUNSHINE COMMERCIAL & INDUSTRIAL CORP.社のMPP-1等のピロリン酸メラミン、またはリン酸メラミン、オルソリン酸メラミン等を使用できる。

10

20

#### 【0035】

前記非ハロゲン系難燃性樹脂組成物に(d)メラミン誘導体を加える場合には、前記(a)熱可塑性ポリウレタン、(b)有機リン酸金属塩および(c)銅害防止剤の合計質量に対して、(d)メラミン誘導体が10~30質量%の範囲で用いることが、燃焼時に溶融物の滴下(ドリップ)を抑えることができ、さらに優れた難燃性を付与できることから好ましい。さらにまた、(b)有機リン酸金属塩と(d)メラミン誘導体との比率も特に限定されるものではないが特に優れた難燃性を発揮できる点から、質量比で(b)/(c)=1/2~2/1の範囲であることが好ましい。

#### 【0036】

本発明の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、上記の(a)~(c)の必須成分に加え、さらに必要に応じて、公知の各種添加剤、例えば、水酸化マグネシウム等の金属水和物、炭酸カルシウム、シリカ、赤燐等の無機化合物、およびフェノール系、チオエーテル系、ホスファイト系、ラクトン系、ビタミン類等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、トリアジン系、ヒンダードアミン系等の紫外線吸収剤、金属不活性化剤等の安定剤類、シリコン系、脂肪酸アמיד等の離型剤および滑剤、金属石鹸、脂肪酸アמיד等の分散剤、染料や有機系および無機系顔料等の着色剤および発泡剤、p-トルエンスルホンアミド、安息香酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等の可塑剤を添加することも可能である。これらの添加剤を配合する場合には、その配合量は、本発明の効果を損ねなければ特に限定されるものではないが、前記(a)熱可塑性ポリウレタン、(b)有機リン酸塩および(c)銅害防止剤の合計100質量部に対して、0.1~30質量部の範囲で、これら添加剤の種類と量を調整することにより、目的とする機能を自由に調整することができる。また、アクリルビーズ、ウレタンビーズやガラスビーズなどの有機、無機材料からなる1~50 $\mu$ mの範囲の球状粒子を添加して熱可塑性ポリウレタンのタック性(べた付き)を改善することも可能である。

30

40

#### 【0037】

本発明に用いる非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、上記した各成分を混合し、単軸押出型混練機、オープンロールミキサー、加圧型ニーダー、バンバリーミキサー、二軸押出型混練機等、既知の混合機を用い、樹脂設定温度を融点以上にして溶融混練する。このなかでも二軸押出型混練機は混練性、生産性の点で好ましい。溶融混練後、所望により粉碎して得た難燃性樹脂組成物のペレットを、さらに成形機に供して押出成形法、射出成形法、

50

圧縮成形法、吹込成形法、射出圧縮成形法などの公知の各種成形法に適用して、難燃性樹脂成形体を製造する。

【0038】

本発明の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、難燃性に極めて優れており、燃焼時および焼却時において、ハロゲンガスの発生が無く、かつ熱可塑性ポリウレタンを含有する場合には見られる溶融滴下（滴り）の発生をなくすことができ、高難燃性が求められる用途で使用することが可能である。このため、本発明の非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、フィルム、および一般家庭用の壁紙等、電子部品成形材料等への適用が可能であるが、その中でも近年、特に高難燃性が求められている電線被覆材料、光通信被覆材、シート、チューブといった用途に好適に用いることができる。

10

【実施例】

【0039】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例において、特に断りが無い場合は、%表示、部表示は、質量基準である。

【0040】

(実施例1～4、比較例1～7) 非ハロゲン系難燃性樹脂組成物、成形体の作製  
非ハロゲン系難燃性樹脂組成物は、表1に記載した成分および配合割合で混合した後、30mmの二軸ベント式押出機（設定温度150～200）で溶融混練後、ペレット化して製造した。ペレットをプレス成形（設定温度150～200）し、長さ127mm×幅12.7mm×厚3mmの試験片を作成した。各特性の評価は以下の方法で実施し、評価結果は表1～2に併せて記載した。

20

【0041】

(色相安定性の評価)

光源はJIS Z8720に、表示方法はJIS Z8729に、イエローインデックス(YI)はASTM D1925に準拠して測定し、色相を評価した。なお、YI値は大きいほど、色相が黄色いことを示す。

【0042】

(難燃性評価)

UL94 垂直燃焼試験により評価した。

30

【0043】

【表 1】

|               | 実施例   |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
|               | 1     | 2     | 3     | 4     |
| T P U         | 64.1  | 64.1  | 64.1  | 64.1  |
| 有機リン酸金属塩      | 17.5  | 17.5  | 17.5  | 17.5  |
| 有機リン酸塩 (非金属塩) |       |       |       |       |
| 銅害防止剤 1       | 0.1   | 0.5   | 1.0   |       |
| 銅害防止剤 2       |       |       |       | 0.5   |
| 酸化防止剤 1       |       |       |       |       |
| 耐候安定剤 1       |       |       |       |       |
| 耐候安定剤 1       |       |       |       |       |
| メラミン誘導体       | 17.5  | 17.5  | 17.5  | 17.5  |
| 酸化防止剤 2       | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   |
| 酸化防止剤 3       | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   |
| ワックス          | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
| 色相            |       |       |       |       |
| L *           | 96.94 | 97.02 | 97.38 | 97.25 |
| a *           | -5.72 | -4.56 | -4.38 | -6.41 |
| b *           | 12.97 | 11.13 | 10.99 | 13.9  |
| Y I           | 17.5  | 15.5  | 15.4  | 18.3  |
| 難燃性           | V-0   | V-0   | V-0   | V-0   |

10

20

【 0 0 4 4 】

【表 2】

|               | 比較例    |       |        |        |        |       |       |
|---------------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|
|               | 1      | 2     | 3      | 4      | 5      | 6     | 7     |
| TPU           | 64.1   | 64.1  | 64.1   | 64.1   | 64.1   | 64.1  | 64.1  |
| 有機リン酸金属塩      | 17.5   | 17.5  | 17.5   | 17.5   | 35.0   |       |       |
| 有機リン酸塩 (非金属塩) |        |       |        |        |        | 35.0  |       |
| 銅害防止剤 1       |        |       |        |        |        |       |       |
| 銅害防止剤 2       |        |       |        |        |        |       |       |
| 酸化防止剤 1       |        | 0.5   |        |        |        |       |       |
| 耐候安定剤 1       |        |       | 0.5    |        |        |       |       |
| 耐候安定剤 1       |        |       |        | 0.5    |        |       |       |
| メラミン誘導体       | 17.5   | 17.5  | 17.5   | 17.5   |        |       | 35.0  |
| 酸化防止剤 2       | 0.2    | 0.2   | 0.2    | 0.2    | 0.2    | 0.2   | 0.2   |
| 酸化防止剤 3       | 0.2    | 0.2   | 0.2    | 0.2    | 0.2    | 0.2   | 0.2   |
| ワックス          | 0.5    | 0.5   | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5   | 0.5   |
| 色相            |        |       |        |        |        |       |       |
| L*            | 97.76  | 97.55 | 97.90  | 97.83  | 89.73  | 93.23 | 94.92 |
| a*            | -10.03 | -9.93 | -10.89 | -10.93 | -10.49 | -3.53 | -2.37 |
| b*            | 21.95  | 21.74 | 22.75  | 23.97  | 19.56  | 9.49  | 6.18  |
| YI            | 27.5   | 27.3  | 27.90  | 29.70  | 30.86  | 15.72 | 10.08 |
| 難燃性           | V-0    | V-0   | V-0    | V-0    | V-2    | V-2   | V-2   |

## 【 0 0 4 5 】

なお、表中、各成分は以下の通りである。

TPU：エーテル系ポリウレタン「PANDEX T-8180N」ディーアイシーバイエルポリマー株式会社

有機リン酸金属塩：ジエチルリン酸アルミニウム塩「Exolit OP-930」クラリアントジャパン株式会社

有機リン酸塩（非金属塩）：リン酸塩系難燃剤「アデカスタブFP-2200S」株式会社アデカ

銅害防止剤 1：ヒドラジン系銅害防止剤「アデカスタブCDA-6」株式会社アデカ

銅害防止剤 2：ヒドラジン系銅害防止剤「イルガノックスMD-1024」BASFジャパン株式会社

酸化防止剤 1：フェノール系酸化防止剤（アミン基含有）「イルガノックス1098」BASFジャパン株式会社

酸化防止剤 2：フェノール系酸化防止剤「イルガノックス1010」BASFジャパン株式会社

酸化防止剤 3：リン系酸化防止剤「イルガフォス168」BASFジャパン株式会社

耐候安定剤 1：ヒンダードアミン系耐候安定剤「アデカスタブLA52」株式会社アデカ

耐候安定剤 2：ヒンダードアミン系耐候安定剤「チヌビン770」BASFジャパン株式会社

メラミン誘導体：メラミンシアヌレート「MC-860」日産化学工業株式会社

ワックス：ポリエチレンワックス「サンワックス161P」三洋化成工業株式会社

## 【 0 0 4 6 】

実施例 1～4 の試験片は難燃性に優れ、かつ目視においても黄色味の印象はなく、一方、比較例 1～5 の試験片は YI 値が 20 を上回り、目視でも明確に黄色と判別でき、成形

品として使用する際に好ましくないものとなった。比較例 6、7 のものは目視においても黄色味の印象はないものの、難燃性に劣るものであった。

## フロントページの続き

| (51) Int.Cl.                  | F I     |      |  | テーマコード(参考) |  |   |
|-------------------------------|---------|------|--|------------|--|---|
| <b>H 0 1 B</b> 7/17 (2006.01) | H 0 1 B | 7/18 |  |            |  | H |
| <b>G 0 2 B</b> 6/44 (2006.01) | G 0 2 B | 6/44 |  | 3 0 1 A    |  |   |
|                               | G 0 2 B | 6/44 |  | 3 8 1      |  |   |

(74)代理人 100108453  
弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 伊藤 聡信  
千葉県市原市八幡海岸通1 2 番地 D I C 株式会社 千葉工場内

(72)発明者 竹澤 豊  
千葉県市原市八幡海岸通1 2 番地 D I C 株式会社 千葉工場内

(72)発明者 石塚 豊  
千葉県市原市八幡海岸通1 2 番地 D I C 株式会社 千葉工場内

F ターム(参考) 2H001 DD32 KK17 PP01  
2H150 BB02 BB14 BB19 BD03 BD20  
4J002 CK041 EQ027 EU188 EW136 FD037 FD136 FD138 GQ01  
5G313 AB09 AC07 AD03 AE01 AE07 AE10  
5G315 CA03 CB06 CC08 CD01 CD13 CD17