

難燃剤(リン系難燃剤)

Phosphorus Flame Retardants

当社は長年にわたり赤リンの製造・販売を行い、その間、赤リンに関する多くの独自技術を蓄積して参りました。当社では、一般的に原料や触媒などに使用される赤リンを熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂用の添加用難燃剤として使用できるように、様々な改良を重ねてまいりました。

リンは、酸素含有樹脂内で燃焼時に酸化されてリン酸またはポリリン酸を生成してチャーを形成し、また一方

では炭化層を形成することによって固相にて基質部分を熱と酸素から遮断します。さらに気相にてラジカルトラップ作用として機能します。このようなリンの難燃化特性と併せ、当社の独自技術であるホスフィン誘導体をメインとした有機リン系の難燃剤についても開発を進めて参りました。

表1 赤リン系難燃剤「ヒシガード」商品一覧

商品名	特徴	平均粒子径 (μm)	赤リン分 (%)	消防法	備考
CP-A15	無機コート	15	85	危険物第二類	基本材料
TP-10	無機コート	20	90	危険物第二類	基本材料
LP	低PH3グレード	20	88	危険物第二類	基本材料
LP-F	微粒品	5	88	危険物第二類	基本材料
EL	低不純物	20	85	危険物第二類	基本材料
ホワイト	灰白色	10~20	33	危険物第二類	TiO ₂ コート
セーフ	高ハンドリング性	-	33	非危険物	無機・樹脂混合
EP	高ハンドリング性	-	50	非危険物	エポキシ混合
マスター	高ハンドリング性	-	15~30	非危険物	各種樹脂ペレット

表2 有機リン系難燃剤「ヒシガードセレクト」

商品名	構造	平均粒子径	リン含量	分解温度	外観
N-6ME	メラミン塩	5μm	9%	約250	白色粉末

表3 有機リン系難燃剤「開発品」

化学名	融点	リン含量	化審法
Tris(3-hydroxypropyl)phosphine oxide	107~111	13.8%	登録
n-Butyl-bis(3-hydroxypropyl)phosphine oxide	43~46	13.9%	取得中
3-(hydroxymethylphosphinoyl)propionic acid	93~96	20.4%	取得中

赤リン系難燃剤

概要

赤リン系難燃剤は、他の難燃剤に比べて樹脂へ少量の添加で大きな難燃効果が期待できます。そのため樹脂物性を損なうことが無く、素材の特性を生かすことが出来るということから注目されています。「ヒシガード」は、赤リン粒子の表面に特殊コートを施していることから、多くの特性が改良されております。近年、ノンハロゲン化志向の流れを受け、環境調和型難燃剤として御愛顧いただいております。

特徴

自然発火温度が 300 まで上昇しており、樹脂混練時の取扱いが格段に向上されています。

従来の赤リンに比べ、ホスフィンガスの発生が少なく、作業環境が向上されています。

酸化チタンコートによる白色化赤リンの開発により、成形品に調色することが可能となりました。

粉体、液体のマスターバッチ、各種樹脂でのマスターバッチによるペレット化によって、非危険物の組成対応が可能となりました。

特殊コーティングプロセスの開発により、電気・電子材料への応用が可能となりました。

当社独自の技術により、粒子径をコントロールすることが可能となりました。

製品各論

ヒシガード代表グレード

「ヒシガード LP」... 当社では赤リン系難燃剤として「ヒシガード CP A15」、「ヒシガード TP 10」を上市しておりますが、このたび、原料赤リンへの特殊な前処理と最適な無機、有機二重被覆処理技術により、従来製品と比較してホスフィン発生量を大幅に低減させた「ヒシガード LP」を開発致しました。

特徴として、無機、有機コートを施しているため、ホスフィンガスの発生が、従来製品と比較して大幅に低減されており、取り扱い上の安全性が高く、安心してご使用いただけます。また耐湿性が大きく改良され、電気特性の厳しい分野にもご使用いただけます。」

「ヒシガード LP F」... 「ヒシガード LP」の微細粉碎品。最大粒子径を制御し、平均粒子径 5 μ m を実現したグレードであり、従来、赤リンの微粉碎品はホスフィン発生量が増加するという問題を抱えておりましたが、原料赤リンへの特殊な前処理と最適な無機、有機二重被覆処理技術により、ホスフィン発生量を大幅に低減させた「ヒシガード LP F」を開発致しました。

平均粒径を 5 μ m までコントロールすることが可能となり、極薄成型材料の難燃化に最適です。微粒品のため、樹脂成型後の表面平滑性に優れております。

「ヒシガードホワイト」... 酸化チタンのコーティングにより白色化した赤リンで着色性が大幅に向上されたグレードです。

表 4 品質特性

	ヒシガード LP	ヒシガード LP-F	ヒシガード TP-10
外 観	赤褐色	赤褐色	赤褐色
赤リン(%)	88	88	90
黄リン(%)	0.005 以下	0.005 以下	0.005 以下
乾燥減量(%)	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
平均粒径(μ m)	20	6	20
発火点()	300 以上	300 以上	300 以上
ホスフィン発生量(μ g/g)	30	60	100

ホスフィン発生量：140 4 時間での試験データ値

表 5 陰イオン溶出試験結果

項目	単位	ヒシガード TP-10	ヒシガード LP	ヒシガード LP-F	ヒシガード EL
PO ₄	ppm	125	5	15	2
PO ₃	ppm	1175	93	335	182
H ₂ PO ₂	ppm	1386	132	269	216
C1	ppm	76	12	11	8
SO ₄	ppm	8	2	0.6	8
EC	μ S/cm	491	54	91	67
pH	pH	4.4	6.3	6.1	6.3

試験条件：80 × 20 時間抽出，試料 8g / 純水 80g

有機リン系難燃剤

概要

当社では、P-C結合を持つ機能性材料の開発を行っております。P-C結合をベースとした化学構造から耐加水分解性に優れており、ノンハロゲン化のニーズに対応して、有機リン系難燃剤を取り扱っております。

製品としては「ヒシガードセレクト」を上市しており、さらに開発品として当社独自の技術であるホスフィン誘導体を中心とした、反応型有機リン系難燃剤についても扱っております。

特徴

添加型難燃剤

熱溶融させた樹脂に混合して効果を発揮させる難燃剤

であり、ハロゲンを含有しない有機ホスホン酸化合物とメラミンから成っています。

P-O-C結合を含まないP-C化合物であるため、加水分解性、熱安定性がリン酸エステル型難燃剤より優れていて、ブリードアウトの心配がありません。さらに微粉であることからフィルムなどの極薄成型品にも応用可能です。

反応型難燃剤(開発品)

樹脂を重合する際に原料の一部と置き換え、リンを直接樹脂に組み込むことを目的とした難燃剤です。次亜リン酸ソーダ製造時に副生するホスフィンガスを利用したホスフィン誘導体であり、反応性を有する難燃剤を製造することを目的としています。

表6 タイプ別難燃剤比較

	添加型難燃剤	反応型難燃剤
長所	応用範囲が広い, 適応樹脂が多い, 価格が安い	少量で高い難燃効果, 莫大な消費の可能性
短所	樹脂物性を落とす, 加工費が必要, ブリードアウト, ガス発生	適応樹脂に限られる, 開発期間が長い
製品例	リン酸エステル	HCA, HCA-HQ
	赤燐	テトラプロモビスフェノールA
	水酸化マグネシウム	トリプロモフェノール
	アンチモン, デカプロ	
日本化学工業製品	ヒシガード(赤リン型)	PO-500
	ヒシガードセレクト(有機リン系)	PO-4500 MPPA

製品各論

「ヒシガードセレクトN 6ME」(添加型難燃剤)

化学組成はニトリロトリスメチレンホスホン酸メラミン付加物で、特徴としてP-C結合をベースとした化学構造から耐熱性及び耐加水分解性に優れています。また水マグなどの金属水酸化物との併用で難燃相乗効果が期待されます。

実績のある樹脂は、ポリエステル、EEA樹脂、PP樹脂、エポキシ樹脂などで、フィルム、ケーブル、接着シート、封止剤、積層板、その他の電子部品の難燃化に使用されております。

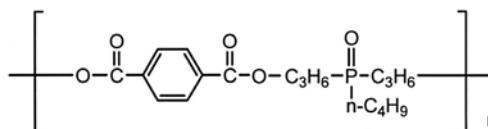
表7 難燃試験結果

項目	結果
EEA樹脂	100部
Mg(OH) ₂	80部
N-6ME	57部(P5.0)
燃焼試験(UL94)	V-0
酸素指数OI	33

「PO 4500」(反応型難燃剤)

P-C結合をベースとした化学構造から耐熱性及び耐加水分解性に優れています。ポリエステル、ポリウレタン繊維の難燃化及びエポキシ樹脂を中心としたエンブラ、封止剤、積層板、その他の電子部品の樹脂自体の難燃化を目的として開発しています。

用途例(テレフタル酸とPO 4500の反応例)



EGの一部分をPO-4500で置換することによりリンを含んだ難燃PETを合成することができる

[お問合せ先]

日本化学工業株式会社 有機事業本部 有機営業部

〒136-8515 東京都江東区亀戸 9-11-1

TEL : 03-3636-8102

FAX : 03-3636-8132

E-mail: orga_sales@nippon-chem.co.jp

Home Page: <http://www.nippon-chem.co.jp>