



●オリゴマー型臭素系難燃剤フレイムカット[®]210HR の開発

有機材料研究所 有機合成グループ

井立 寛人
白井 智大
宮崎 高則
川邊 康介

CO₂ 利用技術開発グループ

1. はじめに

臭素は、難燃剤・殺菌剤・医薬品中間体などの原料として使用される、我々の豊かな生活にかかせない元素である。当社は1941年に国内で初めて海水からの臭素採取に成功し、他社が採用する地下水（かん水）や塩湖などからの臭素採取と比べても、世界でも類を見ない製法を確立している。その後、当社は臭素の生産効率を高めながら、川下製品への展開を含めた事業拡大を図ってきた。現在、臭素の国内最大メーカーとして、臭化水素や臭素系難燃剤（フレイムカット[®]120G）など、誘導化学品の製造にも注力している。

難燃剤は、プラスチック、ゴム、木材、繊維等の材料を燃えにくくするために使用されており、火災による人的・経済的損失を防止するのに大きく貢献している。例えば自動車部品、電子機器、建材、繊維製品、家具などの幅広い消費者製品に添加されている。難燃剤はその構成成分によりハロゲン系（塩素系、臭素系）、リン系、窒素系、無機系に大別され、加工性や難燃性

能、材料との相性などの観点から選択されている。なかでも臭素系難燃剤は、臭素を含む難燃剤の総称であり、少量の添加で高い難燃効果を示すことから、高度な難燃性が求められる製品に必須の難燃剤である^[1]。

臭素系難燃剤は、高い難燃性が発揮できる低分子型のもものが使用されてきたが、近年はこれらの環境及び生体に与える影響の検証が進み、生物濃縮性や発がん性などの新たな科学的知見に基づいて、一部の低分子型臭素系難燃剤は国際的に製造・使用が禁止されている（表1）^[2]。その一方で、情報通信機器の発展や自動車の電装化などにより、難燃性が要求される材料の用途や需要が拡大している。このような背景から、近年では難燃性と低環境負荷を両立させた臭素系難燃剤が求められている^[3]。

当社は研究開発に「持続可能な開発目標（SDGs）」を盛り込み、社会課題解決型の製品創出を目指す中、生体安全性が高いとされる非低分子型の難燃剤に着眼し、材料開発と性能評価を進めてきた。この度、独自の分子設計と重合反応技術を駆使して、オリゴマー型

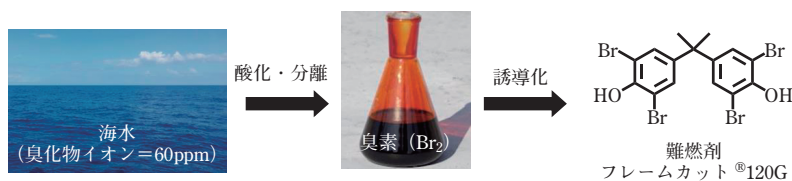


図1 当社における臭素製造とその誘導化学品

表1 主要な低分子型臭素系難燃剤の種類と規制

難燃剤	ヘキサ臭化ビフェニル (HBB、構造例)	ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD)	デカブロモジフェニルエーテル (DBDE)
化学構造			
国際規制 ¹⁾ 発行年	2009	2013	2017

1) 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) 附属書 A (廃絶) に収載

臭素系難燃剤フレームカット®210HR（以下、210HR）の開発に成功したため、本項で紹介する。

2. 210HRの特長

[1] 分子設計および基本物性

210HRの分子構造および外観を図2に示す。210HRはビスフェノール骨格と、極性の低い連結基を構成ユニットとするオリゴマーである。また、210HRの基本物性を表2に示す。当社独自の重合技術を採用することにより、構造欠陥が少なく着色のないオリゴマーが合成でき、高い耐熱性を実現した。210HRは、その分子構造に起因してポリオレフィンを含むさまざまな樹脂材料との配合が可能であり、耐熱性に優れることから高温で成形されるエンジニアリングプラスチックなどへの適用も可能である。

[2] 難燃性および機械特性

(1) 評価方法

210HRと既存の難燃剤に関して、配合樹脂の難燃性および機械特性を比較した。

1) 難燃樹脂試験片の作製

ポリプロピレン（PP）樹脂（日本ポリプロ社製BC3AD）100重量部に対して難燃剤46.5重量部、三酸化アンチモン16.3重量部およびタルク（松村産業社製5000PJ）69.8重量部を添加し、2軸混練押出機（コペリオン社製ZSK-26）を用いて最高温度235℃で溶解・混練することにより難燃樹脂片（コンパウンド）を得た。得られたコンパウンドを射出成形機（日本製鋼所社製J55AD）により成形し、難燃樹脂試験片を作製した。難燃剤は、210HRと、既存の低分子型臭素系難燃剤（他社剤A）およびオリゴマー型臭素系難燃剤

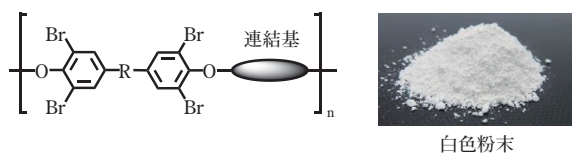


図2 210HRの分子構造および外観

（他社剤B）を比較した。

2) 難燃性

樹脂材料の難燃性を判定する規格で、国際的に認められているUL94試験（垂直法）にて評価した（図3）。難燃樹脂試験片は、縦125mm×横15mm×厚さ3.0mm（及び1.5mm）のものを用いた。垂直に保持した試験片の下端に一定時間接炎させ、炎を離れた後、試験片の有炎燃焼時間および試験片から落下するドロップによる脱脂綿の燃焼有無により、難燃性の高い順に、V-0、V-1、V-2と判定した。

3) 機械特性（流動性、耐衝撃強度）

難燃剤は材料に難燃性を付与することに加えて、配合によって材料の機械特性が損なわれないことが重要である。流動性はMFR（Melt mass-Flow Rate）試験で評価を行った（図4a）。ヒーターで加熱された円筒容器内で、一定量のコンパウンドを定められた温度で加熱・加圧し、容器底部に設けられた開口部から10分間あたりに押し出された樹脂量を測定した。

耐衝撃強度はアイゾット衝撃試験で評価を行った（図4b）。振り子式の打撃ハンマーを用いて、ハンマーの持ち上げ角度と、試験後のハンマーの振り上がり角度から吸収エネルギーを測定し、難燃樹脂試験片のアイゾット衝撃強さを求めた。

(2) 結果

難燃性および機械特性の評価結果を表3に示す。

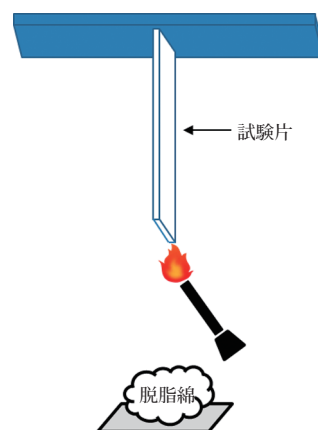


図3 UL94試験（垂直法）の模式図

表2 210HRの基本物性

項目	分析方法	物性
外観	目視	白色粉末
臭素含有量	燃焼イオンクロマトグラフィー	53~55%
融点	融点測定装置	200℃以上
1%重量減少温度	熱重量示唆熱分析	345℃以上

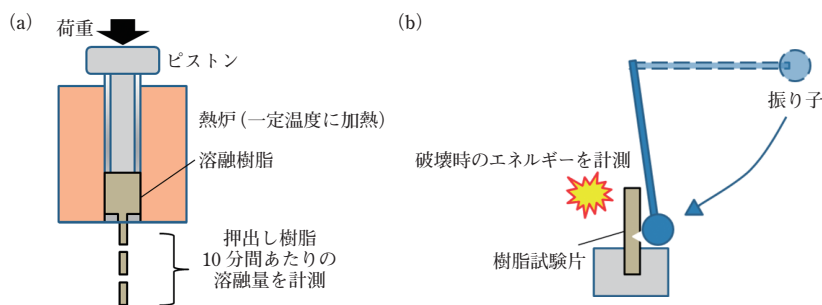


図4 機械特性試験の模式図：(a) MFR 試験；(b) アイゾット衝撃性試験

表3 各種難燃剤配合 PP 樹脂の難燃性および機械特性

難燃剤	210HR	他社剤 A (低分子型)	他社剤 B (オリゴマー型)
難燃性			
厚さ 3.0 mm	V-0	V-0	V-0
厚さ 1.5 mm	V-1	V-0	NG
MFR			
230 °C×3.80 kg	5.33 (○)	5.67 (○)	測定不可
(g / 10min) 230 °C×5.00 kg	12.1 (○)	12.7 (○)	2.20 (×)
IZOD (kJ / m ²)	2.33 (○)	2.88 (○)	2.08 (○)

210HR は UL94 試験において、厚み 3.0 mm の試験片を用いた場合、既存の低分子型難燃剤（他社剤 A）と同等の高い難燃性（V-0）を示した。また、厚み 1.5 mm の試験片を用いた場合は V-1 の難燃性を示し、PP 樹脂に対し高い難燃性が付与できることが明らかとなった。さらに、機械特性も流動性、耐衝撃強度ともに他社剤 A と同等の値を示し、良好な結果であった。これに対して、既存のオリゴマー型難燃剤（他社剤 B）は、UL94 試験において厚み 1.5 mm の試験片を用いた場合、燃焼が止まらず難燃性規格不適合となった。また、他社剤 B は 210HR と比べて、配合樹脂の流動性が低下した。これは、PP 樹脂と他社剤 B の相溶性が低いことが原因と考えられる。これらの結果から、210HR は優れた難燃性および樹脂との相溶性を兼ね備えたオリゴマー型臭素系難燃剤であることが確認できた。

[3] リサイクル特性

限られた資源を有効に利用するため、樹脂材料のリサイクルの重要性が高まっている。難燃性樹脂材料についても、製品製造工程で発生した材料を回収・再利用するポストインダストリアルリサイクルの観点から、コンパウンド化を繰り返し実施しても難燃性が低下しないリサイクル特性が求められる。210HR 配合樹

脂の溶融・混練におけるリサイクル特性を評価した。

1) 評価方法

PP 樹脂（日本ポリプロ社製 BC3AD）100 重量部に対して 210HR 46.5 重量部、三酸化アンチモン 16.3 重量部およびタルク（松村産業社製 5000PJ）69.8 重量部を添加し、2 軸混練押出機（コペリオン社製 ZSK-26）を用いて最高温度 235 °C で溶融・混練することによりコンパウンドを得た。得られたコンパウンドを再び溶融・混練し、コンパウンド化する工程を所定の回数繰り返した後、コンパウンドを射出成形機（日本製鋼所社製 J55AD）により成形し、難燃樹脂試験片を作製した（図 5）。得られた試験片の難燃性を [2] に記載した方法と同様の試験で評価した。

2) 結果

210HR のリサイクル特性評価結果を表 4 に示す。210HR を配合した難燃性樹脂は、5 回の溶融・混練サイクル後も初期成形時と同等の難燃性を維持した。210HR が高い耐熱性を有するため、繰り返し溶融・混練を実施しても難燃剤の分解がほとんど起こらず、難燃性が保たれたものと考えられる。この結果から、210HR が良好なリサイクル特性を示すことが確認された。

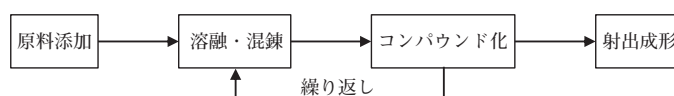


図5 リサイクル特性試験の概要

表4 210HRのリサイクル特性

試験片厚み	リサイクル回数と難燃性			
	初期成型	1回	3回	5回
3.0 mm	V-0	V-0	V-0	V-0
1.5 mm	V-1	V-1	V-1	V-1

3. まとめ

高い難燃性を達成し、環境負荷の低減が期待できるオリゴマー型臭素系難燃剤 210HR を開発した。210HR は、樹脂と配合することにより高い難燃性および良好な機械特性を示すことが確認された。また、210HR を配合した樹脂は繰り返し熔融・混練を実施しても難燃性が維持され、優れたリサイクル特性を示すことが明らかとなった。本開発は、資源の有効利用と環境リスクの低減を通して、産業の持続可能な発展に寄与するものと考えている。今後、210HR を環境及び生体に与える影響を詳細に検証していく。

4. 文献

- [1] (a) 北野大、改訂版 難燃剤入門、29-32 (2022)
 (b) 西澤仁、日本ゴム協会誌、**92**、211-217 (2019)
- [2] (a) シーエムシー出版、難燃剤・難燃材料の開発と規制・市場動向 2023、97-107 (2022)
 (b) UNEP/POPS/COP.4/SC-4/13 (2009)
 (c) UNEP/POPS/COP.6/SC-6/13 (2013)
 (d) UNEP/POPS/COP.8/SC-8/10 (2017)
- [3] シーエムシー出版、難燃剤・難燃材料の市場動向、39-58 (2020)