臭素系難燃剤

西 澤 仁

Brominated Flame Retardants

Hitoshi NISHIZAWA (Nishizawa Technical Laboratory, 245-7, Kamiidamachi, Izumiku, Yokohama, Kanagawaken, 245-0018, Japan) nishizawa@mbg.nifty.com

Brominated compounds are well known as one of most efficient flame retardants which can contribute to the flame retardant technology for fire safety of polymers and rubbers.

In this report, I would like to describe the properties and flame retardant mechanisms of brominated flame retardants.

Developments and practical applications of brominated flame retardants are lately increasing in high molecular type polymers which should consider the environmental issues in the future.

(Received on February 26, 2019)

Key Words : Flame Retardant Mechanism, Brominated Flame Retardants, Oxygen Index, Environmental Safety

1. は じ め に

高分子材料は、物性、加工性、長期安定性、コストのバランスの優れた材料であり、広範囲の産業分野でその需要を伸ばしている。しかしながらその分子構造からみた欠点として燃え易いことが挙げられる。そのため各応用分野ではその用途に応じて難燃性規格が制定されており、それに合格する難燃製品が使用されている。そこで使用されるのが難燃剤であり、高分子に一定量の難燃剤を添加分散したり反応させたりして難燃化されている。難燃剤の種類としては、図1に示すようにハロゲン化合物（臭素、塩素化合物）、リン化合物（リン酸エステル、ホスフィン酸金属塩等）、窒素化合物（メラミン化合物、リン酸メラミン等）、無機化合物（水和金属化合物、アンチモン化合物、錫化合物、ホウ素化合物等）が使用されている。今回は、高分子用難燃剤の中で最も難燃効果の高い臭素系難燃剤について最近の動向を説明する。まず、先に難燃剤の基本的な難燃機構を簡単に説明し、次いで臭素系難燃剤の種類、特徴、難燃効果及び課題、今後の方向等を記述したい。

2. 難燃機構から見た臭素系難燃剤の特徴

難燃剤の種類は図1¹⁾に示すようにハロゲン系、リン系、窒素系、無機系各化合物に分類され臭素系難燃剤は、最も古くから使用されている難燃剤の一つであり、また難燃剤の中では最も難燃効率の高いものとして知られている。特徴的な点は、三酸化アンチモン、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛等の金属化合物と併用すると特に高い難燃効果を発揮することである。このような特徴を理解するために高分子の燃焼と難燃剤の基本的な難燃機構を簡単に説明しておきたい。

高分子材料は、図2²⁾、図3に示すように加熱による熱分解により低分子量のガスとなり着火温度以上で燃焼を開始

西澤 仁：西澤技術研究所（〒245-0018 神奈川県横浜市泉区上飯田町245-7）。1956年、新潟大学工学部応用化学科卒業。同年、昭和電線ホールディングに入社。専門は、ゴムエラストマー合成樹脂、物性加工技術、高分子難燃化技術、振動減衰技術、ゴム協会技術委員会幹事、成形加工分科会、金型加工分科会委員。

1 ハロゲン系難燃剤

- (1) 塩素系難燃剤 塩素化パラフィン、環状脂肪族塩素化合物（デクロランプラス）
(2) 臭素系難燃剤 脂肪族臭素化合物、芳香族臭素化合物

2 リン系難燃剤

- (1) リン酸エステル（モノマー型、縮合型）ハロゲン含有リン酸エステル
(2) ホスフィン酸金属塩、
(3) イントメッセント系（IFR）（APP+PER+発泡剤等）
(4) 赤燐、APP（ポリリン酸アンモン）、リン酸メラミン、リン酸エステルアミド

3 窒素系難燃剤

メラミン、メラミン誘導体、グアニジン化合物、

4 無機化合物

水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、アンチモン化合物（ Sb_2O_3 ）
錫化合物（錫酸亜鉛、ヒドロキシル錫酸亜鉛）、ホウ素化合物（ホウ酸亜鉛）MMT
ジルコニウム化合物、モリブデン化合物（酸化モリブデン）

5 その他

シリコン系難燃剤、ヒンダートアミン化合物、アゾアルカン化合物

図1 難燃剤の分類と代表的な難燃剤

図2 高分子材料の燃焼現象と難燃機構のモデル図

するがその過程で多量のOHラジカルを発生し、そのOHラジカルが燃焼の牽引役となり急速に燃焼が拡大する。その過程で被燃焼物表面にはグラファイト状のチャーと呼ばれる燃えにくい層が生成する。特に被燃焼物表面は酸素濃度が1%前後の低酸素濃度になっているためこの炭化作用が進行し易い状態になっている。この燃焼反応を抑制するには次の二つの反応が重要な役割を發揮する。

(1) 気相における燃焼抑制反応としてOHラジカルのトラップ反応による安定化と発生する高難燃性ガスによる酸素希釈効果及び酸素遮断効果による燃焼抑制反応が起こる。更に水和金属化合物のような結晶水を持つ難燃剤が存在する場合は脱水吸熱反応による燃焼エネルギー低減効果が起こり燃焼を抑える。

(2) 固相においては被燃焼物表面に高難燃性チャー層が生成することによる酸素遮断効果と断熱効果が起こる。

この二つの反応は、表1、表2に示すように臭素系難燃

図3 ポリマー燃焼時に生成する活性ラジカル

表1 気相における難燃機構と実用難燃系及びその課題

種類	難燃機構と実用難燃系及び課題	反応様式
気相におけるラジカルトラップ効果、高難燃性ガスによる酸素希釈、酸素遮断効果及び脱水吸熱反応	(1) ハロゲン化合物（臭素、塩素）三酸化アンチモン、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛による効果 (2) ハロゲン化合物（臭素、塩素）によるラジカルトラップ効果 (3) リン化合物によるラジカルトラップ効果 (4) 窒素化合物による分解吸熱反応 (5) ヒンダートアミン、アゾアルカン化合物によるラジカルトラップ効果 (6) 水和金属化合物による脱水吸熱反応、 課題 (1) 三酸化アンチモンの環境安全性 (2) 特定臭素系難燃剤の環境安全性	三酸化アンチモン+臭素化合物の相乗効果 高難燃性ガスの発生（臭素化アンチモン、オキシ臭素化アンチモンの生成） 水和金属化合物の吸熱反応 水酸化Mg, 1.87MJ/g 水酸化AL, 1.17MJ/g

表2 固相における難燃機構と実用難燃系及びその課題

種類	難燃機構と実用難燃系及び課題	反応様式
固相におけるバリアー層生成機構	(1) リン系化合物によるチャー生成 (2) IFR 難燃系による発泡チャー生成 (3) 水和金属化合物によるチャー生成+金属化合物複合層生成 (4) ホウ酸塩、シリコン化合物によるセラミック層、ガラス層生成 (5) PTFE+PCによる架橋反応による強硬化 (6) MMTによる無機バリアー層形成 課題 拮抗作用によるチャー層の崩壊 リン化合物+無機層（タルク） リン化合物からの強酸による崩壊	脱水炭化作用 リン化合物による効果 IFR 発泡層生成効果 APP+PER+発泡剤 セラミック層の強硬化 シリコン層の強硬化 ナノフィラーバリアー層の課題 UL94, 垂直試験での崩壊による難燃性の低下

剤、リン系難燃剤、その他難燃剤の主要な難燃効果となって燃焼抑制に大きく貢献する。

特徴的なことは、臭素系難燃剤が最も難燃効率が高いことである。しかしながら、この高い難燃効果には条件があって、それは三酸化アンチモンとの併用で図4³⁾に示すような相乗効果を発揮することである。現在実用化されている難燃系の中では、この相乗効果は最も難燃効果の高い難燃剤と言われており、これに近い難燃剤は開発されてはいるがこれを凌駕する難燃剤、難燃系は未だ開発されていない。

各種難燃剤の大まかな難燃効率を比較するために簡単な実験を行ったのでこの結果を表3に示す。表3は、酸素指数18のPEに臭素系（三酸化アンチモン併用）、リン系（縮合リン酸エステル、イントメッセント系、ホスフィン酸金属塩の3種類）、無機系（水酸化Mg、難燃Mg+難燃助剤）難燃剤を配合して各種難燃コンパウンドを作り、その酸素指数を測定して難燃性を評価する方法をまとめた。

UL94垂直燃焼試験V0に合格する目安となる酸素指数30になるために必要な各種難燃系の必要配合量を求め、難

発生した臭素化アンチモン SbBr_3 は、ラジカル補足効果が、ラジカルを補足して更に生成した HB r は活性な OH ラジカルを補足して安定化するその結果、相乗効果による高難燃性を示す。

図4 臭素系難燃剤と Sb_2O_3 の相乗効果による高難燃性を示す反応

表3 各種難燃剤、難燃系の難燃効率の比較

難燃系	難燃効率 (30-18 / 難燃系配合量)
臭素系難燃剤18部 + Sb_2O_3 5部	30-18 / 23 = 0.52
縮合リン酸エステル30部	30-18 / 30 = 0.40
Intumescent系 26部	30-18 / 26 = 0.46
ホスフィン酸金属塩28部	30-18 / 28 = 0.42
水酸化Mg160部	30-18 / 160 = 0.075
水酸化Mg160部 + 難燃助剤5部	30-18 / 165 = 0.072

注) 酸素指数30—UL94垂直試験V0合格相当酸素指数
酸指数18—ベース樹脂PEの酸素指数
難燃剤配合量—酸素指数30相当の難燃系の配合量 (PE100部)

表4 三酸化アンチモン代替技術の研究例

化合物名	主成分、難燃効果	適正添加量等
STOCK501 (日本精鉱)	Sb_2O_3 50%, Al_2O_3 その他含有鉱石粉砕品	Sb_2O_3 と比較して助剤効果はやや低下
ホウ酸亜鉛 (早川商事, USBorax)	ホウ酸亜鉛水和物,	Sb_2O_3 と比較して15~20%相乗効果は低下
錫酸亜鉛 (アルキャンケミカル)	錫酸亜鉛, ヒドロキシ錫酸亜鉛の2種類	Sb_2O_3 と比較して15~20%相乗効果が低下
ビスマス化合物	BiOCl として効果を発揮	4~7部で Sb_2O_3 と同一効果
ホウ酸化合物 (ノボレート) (USBorax 特許)	ホウ酸とグアニジウム塩の反応生成物	Sb_2O_3 の約70%の相乗効果
PTFE (ダイキン)	助剤効果とドリップ防止効果	0.1~0.2%程度の少量で効果,
アゾアルカン化合物	ラジカルトラップ効果で貢献	数部併用
ヒンダートアミン (BASF)	ラジカルトラップ効果で貢献	数部併用

燃効率を計算した。その結果、臭素系難燃系が最も高い難燃効率を示している。しかし、この表は、概括的な難燃性を比較するための表であることを指摘しておきたい。

臭素系難燃剤の特徴は、表に指摘したように、三酸化アンチモンの相乗効果が高い難燃効率に大きく貢献している。三酸化アンチモンは特定化学物質として管理されている物質であり、その環境安全性が懸念されている。そのため代替物質の検討として表4に示すような化合物による難燃化技術が検討されている。この難燃助剤の効果は三酸化アンチモンの効果が最も高くこれに代替可能な優れた助剤の開発が重要な課題の一つとなっている。

3. 臭素系難燃剤の種類、メーカーと需要量及び課題

現在での代表的な臭素系難燃剤の種類と需要量を表5 (1), 表5 (2)¹⁾ に、日本における臭素系難燃剤の需要量とメーカーと製造品目を表6³⁾, 表7に、更に各種樹脂材料に適した臭素系難燃剤の選択例を表8に示す⁴⁾。

臭素系難燃剤は、2007年のRoHS規制の制定によりPBB, penta, octaPBDEが使用禁止となり、その後の拡大RoHSの審議過程を経て更にHBCDの処置が取られている。その他の臭素系難燃剤で正式に禁止されているものはない。しかしながら今後の環境安全性を考慮して臭素系難燃剤についての認識は厳しい方向に向いており、より環境安全性に考慮したタイプに移行している。

そのため最近の臭素系難燃剤の開発の方向は、表5 (2)に示した環境安全性に優れた高分子量タイプ、ポリマータイプを優先的に使用する方向に向いている。その代表例としては、ポリナーマ (マナック) Emerald1000, 3000 (リンクセス, ソリューション) 臭素化ポリスチレン, 芳香族耐熱性タイプ等が挙げられる。

一方、表6³⁾ 示す臭素系難燃剤の需要量を見るとTBBA, 臭素化ポリスチレンを中心とした難燃剤が重要な位置を占めている。これは、臭素系難燃剤の難燃効率の高さと環境安全性への配慮があるものと推察される。

アンチモン及びその代替品を難燃助剤とした臭素系難燃系は、リン系難燃剤の中でも難燃効率の高いと言われてい

表5 (1) 代表的な臭素系難燃剤の種類と特性 (脂肪族, 芳香族)

名称および略号脂肪族系難燃剤	構造	臭素含量 (%)	融点 (%)	5%分解温度 (°C)
ビス (ジブロモプロピル) テトラブロモ ビスフェノール A DBP-TBBA		68	108	290
ビス (ジブロモプロピル) テトラブロモ ビスフェノール S DBP-TBBS		66	100	300
トリス (ジブロモプロピル) イソシアヌレート TDBPIC		70	115	290
トリス (トリブロモネオペンチル) ホスフェート TTBNPP		70	183	310
芳香族系難燃剤				
デカブロモジフェニレンオキサライド DBDPO		83	300<	370
臭素エポキシ樹脂 TBBA エポキシ		52 58	76 75	363 358
ビス (ペンタブロモフェニル) エタン BPBPE		82	354	390
トリス (トリブロモフェノキシ) トリアジン TTBPTA		67	230	380
エチレンビス (テトラブロモフタル) イミド EBTBPI		67	300<	440
ポリブロモフェニルインダン PBPI		74	235 ~ 255	344

表6 代表的な臭素系難燃剤の需要量 (2016)

(単位: トン)

難燃剤	生産量
テトラブロモビスフェノール A (TBBPA) 系	32,700
デカブロモジフェニレンオキサライド (DBDPO)	1,000
ヘキサブロモシクロデカン (HBCD)	2,300
トリブロモフェノール (TBP)	4,500
エチレンビステトラブロモフタルイミド	8,000
臭素化ポリスチレン, 臭素化芳香族トリアジン	8,000
エチレンビスペンタブロモジフェニル	1,500
合 計	58,000

注) ファインケミカル年鑑 (2019) CMC 出版社

表5 (2) 代表的な臭素系難燃剤の種類と特性 (ポリマー型)

名称及び略号	構造	臭素含量 (%)	軟化点 (°C)	5%分解温度 (°C)
臭素化ポリスチレン BrPs	$\left[\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Br}_m \end{array} \right]_n$ $m = 2$ $m = 3$	61 70	185 ~ 195 225 ~ 250	365 353
TBBA ポリカーボネート TBBA-PC	$\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \end{array} \text{OC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	55	160 ~ 200	330 ~ 350
臭素化ポリフェニレンオキシド BrPPO	$\text{Br} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{O} \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{O} \end{array} \right]_n \text{H}$	64	200 ~ 240	380
ポリペンタブロモベンジルアクリレート PPBBA	$\left[\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \end{array} \right]_n$	70	205 ~ 215	333

表7 代表的な臭素系難燃剤メーカーと取扱製品例

臭素系難燃剤メーカー	製造品種	商品名
坂本薬品工業(株)	臭素化エポキシ系難燃剤	オリゴマー型 1000, T2000 変性型 T2040, T7040 高分子量型 T5000, T20000
マナック	ポリマー型臭素系難燃剤, (最近ポリマー型ポリナーマ開発)	ブラセフティ 1200, 900 EB-70, TBP
ランクセス, ソリュウション	ポリマー型臭素系難燃剤エメラルド 3000, ポリ臭素化PS	エメラルド 3000, PDBS80, PDS64HW, CR44HS愛知
第一工業製薬	臭素化脂肪族, 芳香族型 トリアジン型, 高分子量型	ピロガード SP730N, 740N, SR750, SR245, SR460B
三井化学ファイン	デカブロモジフェニルエーテル,	プラネロンDB
帝人	脂肪族, 芳香族臭素系難燃剤	ファイヤーガード 7500, 8500, 3800
丸菱油化	DBPE系	ノンネンFR2
東ソ	TBBA	フレイムカット 120G
東都化成	TBBA系	YDB400 ~ 420
日華化学	臭素系化合物	ニッカファイノン NB730
日宝化学	ヘキサブロモベンゼン ペンタブロモベンゼン	FR-B, FR-T
日本化薬	臭素化フェノールノボラック樹脂	BREN-S, BREN-105, BREN^305
ICL-Japan	各種臭素化合物, TBBP, TBBA, 臭素化エポキシ, 主訴化エポキシオリゴマー等	IFR613, FR1524, F2001, F2016

るイントロメッセント系よりも難燃性が高く、ホスフィン酸金属塩と比較しても高い。最近、難燃化が難しいと言われている薄肉フィルム、あるいは、電気電子機器、OA機器の中でUL94, V0, 5Vグレードの製品で安定した難燃性を得ることは、他の難燃系ではかなり難しいと言われている。ベース樹脂を難燃性の高いPCとしてリン系難燃剤を多量に使用して対応しても問題は残るようである。

これからの難燃化技術の方向として重要なことは、難燃効率の高い難燃系の開発であり、その難燃機構の解明である。

4. 臭素系及びその他難燃系の難燃効率向上の今後の研究の方向

臭素系難燃剤及びその他難燃剤を含めて難燃効率の高い難燃系を開発するための方策は大変難しい課題であるがここで次のような考えを示しておきたい。

(1) 難燃剤の分子構造から見た今後の方向

1) 分子中に臭素、塩素、リン、窒素、ホウ素等の各難燃性元素1個含む難燃剤では、各元素の含有量の高い難燃剤。

2) 難燃剤分子中に複数の難燃性元素を含む分子構造

気相、固相の二つの難燃機構を起こすことができ効率的な難燃効果が期待できる(多元素導入型分子構造)(図

表8 各種樹脂に対する臭素系難燃剤の適正な選択例

臭素系難燃剤	日本年間 使用量 (トン)	用 途									
		熱可塑性						熱硬化性		その他	
		ABS	ポリスチレン	ポリオレフィン	ポリカーボネート	PC/ABS	ポリアミド	ポリエステル	ポリ塩化ビニル	発泡ポリスチレン	エポキシ樹脂
デカブロモジフェニルエーテル (Deca-BDE)	700		○	○			○	○			
テトラブロモビスフェノール A (TBBPA)	14,000	◎							◎	◎	◎
TBBPA エポキシ・オリゴマー	5,000	◎	◎					◎			
TBBPA カーボネートオリゴマー	2,500				◎			◎			
TBBPA ビス (ジブロモプロピルエーテル)	1,500		◎	○							
ヘキサブロモシクロデカン (HBCD)	0								◎		◎
ビス (ペンタブロモフェニル) エタン	6,000		◎	◎			○				
ペンタブロモベンジルアクリレート (ポリマー)	1,100						◎	○			
臭素化ポリスチレン	4,000						◎	○			
臭素化ブタジエン-スチレン共重合 (ポリマー)	2,000		○	○			○	○		○	○

[注] ◎：現在、主として使用。○：使用量は多くないが現在も使用
*日本年間使用量＝化学工業日報（2015年）

— PO用トリス(トリプロモノオペンチルホスフェート)難燃剤 —
(特開2016-89427)(出光ライオン)

2,4,6トリプロモフェノキシ1,3,5トリアジン

ブロモフェニルジエチルホスフェート

図5 1分子中に複数の難燃性元素 (BrとN.BrとP) を含む高難燃性難燃剤

項目	1	2
PP	100	100
トリスプロモノオペンチルホスフェート	13	13
Sb ₂ O ₃	4	4
HALs	0.1	0.26
UL94	V0	V0

注) 両配合ともビストリプロモンをペンチルモノジプロモクロロペンチルホスフェート0.38部併用

難燃剤分子構造

図6 1分子中に複数の難燃性元素 (BrとN.BrとP) を含む高難燃性難燃剤の難燃効果

図7 高分子材料と難燃剤の熱分解挙動のマッチングによる難燃効率向上

5, 6) ⁵⁾.

3) 難燃剤分子中に官能基を含み高分子材料と反応して共有結合を形成し、難燃性元素が高分子鎖と結合する構造の難燃剤。難燃性元素から発生する難燃効果の高い化合物を生成し、可燃性高分子から生成する低分子量可燃性ガスとの反応距離が近く、反応の確率が上がる (反応型難燃剤によるオンライングラフト化反応による製造コストの低減を図れる)。最近の実験結果から添加型難燃剤より反応型難燃剤の方が同一難燃元素モル数での比較で効果が高いことが検証されている。

4) 分子構造中の難燃性元素の結合解離エネルギーを変えて、燃焼初期 (気相におけるラジカルトラップ効果等) を起

こす) と中期以降 (固相のチャー生成効果を起こす) の難燃化機構を変えて難燃効率を上げる。

(2) 難燃化技術から見た今後の方向

1) 難燃効率上げるための高分子と難燃剤の両者の熱分解温度と熱分解速度の両方のマッチング (図7) ¹⁾

2) 多段階反応型難燃系による反応速度制御型難燃系の開発

臭素系難燃剤と三酸化アンチンとの反応は240～550℃

の間で3段階で反応して燃焼反応が段階的に進行し難燃効果が上がる例が報告されている。

要するに反応速度の制御を行うことによる難燃効率の制御が可能になると考えられる。

3) 難燃剤の微粒子化による難燃確率の向上及びチャー安定性を上げるナノコンポジット難燃化技術の研究

4) 高分子材料と難燃剤の熱特性と燃焼反応, 難燃効果とのシミュレーションソフトを作成し, 研究の効率化を図る (コーンカロリメーターによる発熱量測定を活用)

5. ま と め

臭素系難燃剤の難燃効率は高く, 特に高難燃性が要求さ

れる製品には必須の難燃剤であると考えられる。また, 最近の環境安全性に対する懸念を考慮して高分子量ポリマー型難燃剤を中心に使用されることが予想される。今後の難燃剤の課題としては新しい発想を導入した難燃機構の研究の推進が最も重要である。

References

- 1) 西澤仁 難燃化技術の基礎と最近の開発動向, CMC出版
- 2) 西澤仁 高分子 **2018**, 67, 68
- 3) ファインケミカル年鑑, CMC出版, 2019
- 4) 日本難燃剤協会: 難燃剤技術資料
- 5) 西澤仁 難燃学入門, 化学工業日報社, 2016

*

*

*

*

*