難燃剤，難燃化技術の最近の動向

西 沢 仁*

1. ま え が き

難燃材料に要求される最近の課題は，電気電子機器，OA機器を中心とするメーカーが推進しているクリーン，リサイクル，省エネの要求に対応する材料開発である。

難燃材料の開発は，難燃性規格の動向に左右されるといっても良い。現在難燃材料に適用される規格は，UL，CSA，ISO，IEC，エコラベル，建築基準法等の国内規格が上げられるが，特に環境対応型難燃材料の要求が強くなってきている。このような観点から難燃材料に関する規格の動きと，難燃化技術の動向を表1に示す。1970年代から最近までいくつか変革があり，最近は，環境対応型低有害性，低発煙性難燃材料の要求が増えて来ている。

このような状況において，現在の難燃材料の開発の課題としては次の項目をあげることが出来る。

- (1) 環境対応型(低有害性，低発煙性)材料開発
- (2) 高難燃材料の開発
- (3) リサイクル性に優れた材料
- (4) 物性，成形加工性に優れた材料

本稿においては，このような課題をすべて記述することは紙面の都合で難しいので高分子の燃焼と難燃化機構，難燃剤の動向，高難燃化技術における微粒子化技術，環境対応型難燃化技術を取り上げ，最近の動向を紹介したい。

2. 難燃剤，難燃化技術の最近動向

2.1 高分子の燃焼性と難燃化機構

高分子の燃焼は，溶融(液相拡散)，分解ガスの生成(気相拡散)，酸素との反応(気相酸化反応)により，着火，拡炎(輻射，伝熱)していく現象であるが，その課程で活性OHラジカルを生成し，燃焼を促進し，最後に燃焼残渣を生成させる。燃焼反応は複雑で明確には解明されていない。空気の流れ，雰囲気温度，試料の形状と重量，支持角度等によって変動する。

難燃化機構は，このような燃焼過程における反応を制御することによって達成される。

表1 日本における難燃性規格，規制と難燃化技術の動向^{1) 2) 3)}

年代	主な規格，規制の動向	難燃化技術の動向
1970年代	<ul style="list-style-type: none"> *UL492のUL1270，1410への分割 *IEEE原子力ケーブル規格化 *BAM規格制定 *UL規格にEMI規格導入 *電取法にIEC規格導入 *CSA材料登録制度発足 *ULとCSA相互承認制度締結 *NTTノンハロゲン通信ケーブル規格制定 	(1) ハロゲン系難燃剤，ハロゲン系+酸化アンチモン併用系が主体で，りん系難燃剤，無機系難燃剤が使用される。 (2) ノンハロゲン，低発煙化系が研究，実用化され，一部シリコーン系難燃剤も使用され始める。
1990年代	<ul style="list-style-type: none"> *ULのカナダ向認定制度発足 *ダイオキシン関連法案連邦議会通過 *日本電気用品規格の緩和とSマーク制度発足 *BAM，TCO95，White-Swanエコラベル規制強化 *電気製品，IEC規格整合化 *JCSエコーケーブル規格化 *リサイクル法，ダイオキシン法，省エネ法発足 *建築基準法改正 	(1) 環境対応型難燃化技術の研究，実用化 水和金属化合物難燃系難燃助剤の研究 水和金属化合物表面処理技術の研究 りん系難燃系の拡大 耐熱性縮合型，重合型 赤燐，赤燐+グラファイト フォスファゼン系 Intumescent系(APP+N化合物) シリコーン化合物系難燃剤の実用化 (2) 微粒子(ナノサイズ)難燃剤の研究 有機金属化合物，水和金属化合物 炭酸Ca，金属酸化物，煙霧質シリカ，モンモリロナイト
2000年代	<ul style="list-style-type: none"> *BAM2003年ダイオキシン発生物質使用禁止 *ノルデックスワン2003年ダイオキシン発生物質禁止 *WEEE2008年デカブロ系段階的使用禁止(ドリップ剤除外)，但し代替物質がない場合は継続使用も可能 	(1) 環境対応型技術の研究 新規金属化合物，新規表面処理技術 有機金属化合物の発見(難燃触媒) りん系，シリコーン系新規難燃助剤 水和金属化合物新規難燃助剤 ナノコンポジット難燃材料の実用化 (2) リサイクル技術の進歩 燃焼法，溶剤法，再生使用法

*西沢技術研究所代表(〒245-0018 横浜市泉区上飯田町245-7)。昭和31年，新潟大学工学部応用化学科卒業。平成10年，昭和電線電纜退社(昭和31年同社入社)。専門分野は，ゴム，エラストマー物性，成形加工性，配合設計。防振，免震，制振材料の研究，高分子難燃化技術の研究。ゴム協会技術分科会，金型研究分科会副主査，成形加工分科会委員，規格委員会委員，マテリアルライフ学会，財務委員長，難燃化技術研究会委員長。

(1) 熱伝達の制御

材料の加熱による温度上昇の制御, 固体表面の熱絶縁性の制御

(2) 熱分解速度の制御

可燃性ガスの発生を少なくするか, 可燃性ガスが燃焼温度に達する前に全量を分解させる

(3) 熱分解性物質の制御

発生ガス中の可燃性ガスを減量し, 燃え難くする.

(4) 気相反応の制御

気相で燃焼反応を抑制する物質を放出する.

このような燃焼抑制効果をもつ化合物を, 我々は, 難燃剤と称して使用している.

最近の研究で, 熱分解しやすいものほど燃焼が阻害されるという現象が報告されているが, 着火燃焼する前に高分子を燃え難い構造に変化させることによると考えられる.

2.2 難燃剤の最近の動向

難燃剤は, 現在ハロゲン系化合物, りん系化合物, 無機系化合物(水和金属化合物, アンチモン化合物, ほう酸塩, 等), シリコン化合物, N含有化合物等が使用されている. 世界における難燃剤の需要量は, 約100万t/年に達し日本では, 約16万5千t/年に達している. 表2には2000年の日本の需要量を示してあるが, 臭素系, 無機系が夫々6万t以上, りん系が2万8千t, 塩素系が5千tの需要量である.

難燃剤の全体的な動向を見ると, 臭素系難燃剤は, デカ

ブロ系が一時の約半分に減少し, TBBAが高い需要を示している. これはTBBA単独の需要とTBBAのエポキシオリゴマー, ポリカーボネートオリゴマーの原料としての用途のためである. 最近の耐熱性, 高難燃性, 成形加工時の安定性の要求に対しエチレンビステトラブロモフタルイミド, エチレンビスペンタブロモフェノール等の耐熱性タイプも注目されている. エンプラには, 臭素化PS, 芳香族トリアジン等も有効である. 塩素系の需要は塩パラ, パークロシクロペンタデカン, クロレンド酸が使用されているが, 特に電気絶縁材料の分野に強いデクロランプラスは, 量は少ないが安定した根強い需要を確保している.

りん系難燃剤は, ノンハロゲン難燃剤としての伸びが期待され, ここ数年拡大してきているが, この所, 予想される伸びが期待できないようである. 最も需要量の多いTPP(トリフェニールフォスフェート)は, 2000年スウェーデンのストックホルム大学が発表したコンピューター筐体材料のアレルギー問題で, 安全性の論議がなされるなど, 安全性に対する関心が出てきている. 実際には殆んど問題にはなっていないが, 今後りん系難燃剤全体に, この安全性に関する化学的な検証が望まれる.

最近需要の多いタイプは, 縮合型, オリゴマー型のRDP(Resorcinolbis(diphenyl phosphate)), BDP(BisphenolA bisdiphenyl phosphate)のような高分子量りん酸エステル, 更には難燃効果の高い赤燐, APP(ポリりん酸アンモン)+炭化促進剤+N含有化合物(Intumescent系), フォスファゼン化合物等である. また, PとNを同一分子内に含むりん酸アミド, りん酸メラアミン, グアニジン酸塩, ポリりん酸メラミン等も効果が高い. 新しいりん系難燃剤として注目されるのは, りんと金属元素を同一分子内に含むりん酸ほう素化合物, りん酸亜鉛や, りんとSiを同じ分子内に含む化合物(特開2000-256378)等である. 最近エポキシ樹脂の難燃化にりん系反応型難燃剤としてHCA(9, 10-dihydroxy-9-oxa-phosphenanthrene-10-oxide)やりん原子を含む主剤, 硬化剤を使用した技術が実用化されている.

無機系難燃剤は, 最近のノンハロゲン難燃剤の代表である水和金属化合物の水酸化Mg, 水酸化Alの需要量が多くなってきている. 難燃効率が低く, 多量に配合しないとULV-0に合格しないため表面処理, 難燃助剤の研究がなされている. 最近はゾル-ゲル法と呼ばれる新しい表面処理タイプ(My-2000), シリコンポリマー表面処理タイプ(Magni-finn)が上市されている.

水酸化Mgは, キスマ5で代表されるタイプから最近では5L, 5Pタイプが上市され, 白化現象や難燃性を改良したNi化合物で表面変性したファインマグSN, MO, 不純物による変色, 耐熱性の低下を改良した天然産水酸化Mg(ポイセーフMG6)も市販されている. また最近では水酸化

表2 最近の難燃剤の需要量(2000年)^{4) 5)}

難燃系	難燃剤の種類	需要量 (ton)
臭素系 難燃剤	TBBA(テトラブロームビスフェノールA)	32,000
	DBDPO(デカブロモジフェニールオキシサイド)	3,000
	HBBD(ヘキサブロモシクロデカン)	2,000
	TBP(トリブロモフェノール)	4,200
	エチレンビステトラブロモフタルイミド	2,000
	TBBPAポリカーボネートオリゴマー	2,500
	臭素化PS	3,000
	TBBPAエポキシオリゴマー	8,600
	TBBPAビスジブロモプロピルエーテル	1,500
	エチレンビスペンタブロモジフェニール	4,600
無機系 難燃剤	水酸化Al	40,000
	三酸化Sb	16,000
	窒素化グアニジン	4,000
	五酸化Sb	1,000
	水酸化Mg	4,500
塩素系 難燃剤	塩素化パラフィン	4,200
	パークロシクロペンタデカノン	550
	クロレンド酸	300
りん系 難燃剤	りん酸エステル系	22,000
	含ハロゲンりん酸エステル系	4,000
	ポリりん酸アンモン	1,200
	その他	1,000

注1) 臭素系難燃剤は中間原料を含む.

2) リン酸エステルは可塑剤用途を除いている.

[化学工業日報社, シーエムシー社のデータから推定]

金属化合物のナノサイズ化の研究も進められており，近い将来，湿式法による超微粒子タイプも実用化されよう。

微粒子タイプの難燃剤として煙霧質シリカ，シリカゲルが高い難燃性を有することが報告されており，今後の無機系難燃剤として期待される。

その他，三酸化アンチモン，ほう酸亜鉛，錫酸亜鉛，モリブデン化合物，硫化亜鉛も重要な難燃剤である。

最近クリーンな難燃剤として注目されているシリコン系難燃剤は高価なことと，ポリカーボネート，ポリオレフィン以外のポリマーへの効果が低いことから大きく伸びていない。しかしメチルフェニール系，ポリマー粉末タイプ，官能基による変性タイプがシリコンメーカーから市販されており，今後の難燃助剤の研究によって使用量の増加が期待される。

今後の難燃剤として期待されるのが，金属化合物，有機金属化合物である。燃焼時の脱水素反応による環化，チャー生成反応による難燃性の向上が研究されている，特にアルカリ金属，アルカリ土類金属等が有望である。有機金属化合物は特にポリマーとの相溶性が良く，加工温度以下に融点のある化合物は分散が良好である

2.3 難燃化技術の最新動向

最近の難燃化技術の中で注目されるのは，微粒子化と分散の向上による高難燃化，低有害ガス化の研究である。Giannelia等⁶⁾は，ポリカプロラクタンと7.5%のシリケートのナノコンポジットが高い難燃性を示すことを見出し，Gilmann等⁷⁾は，PA6(ポリアミド6)とクレイ(2%，5%)の系が発熱量の抑制効果が高いことを報告し(図1)，更には，Bayer⁸⁾は，ナイロン，PS，PP等とシリカとの系についてその効果を研究している(表3)。最近の日本の特許にもいくつかのナノコンポジットの難燃効果が提案されている(特開平11-228748)。

一方，細かい難燃剤をいかにポリマー中に分散させるかが一つの重要な技術になる。この分散技術について新しい

図1 PA6とクレイのナノコンポジット材料の難燃性(35KW/m²)
(コーンカロリメーターによるHRRの比較)

表3 各種ナノコンポジットの難燃性

組 成	燃焼残渣	平均HRR	平均SEA (発煙性)
ナイロン6	1%	603	197
ナイロン2%	3	390	271
ナイロン5%	6	304	296
PS	0	703	1460
PS 一般用	3	715	1840
PS 3%	4	444	1730
PS, 臭素系	3	313	2580
PP無水マレイン酸G	5	536	704
PP無水マレイン酸 2%	6	322	1028
PP無水マレイン酸 4%	12	275	968

%は，ナノサイズシリカの添加量を示す。

研究が行われている。一つは，微粒子焼成シリカ発泡体の泡の径をナノサイズに調整し，その中にナノサイズの難燃剤を担持し，混練り，成形加工中にシリカ発泡体を破壊して均一にポリマー中に分散させる技術である⁹⁾。もう一つは，我々の研究で¹⁰⁾，ナノサイズの難燃剤をオリゴマー中にトラップさせて，オリゴマーの相溶性，分散性を利用して均一に分散させる技術である。これをHost-Guest法と呼んで，PVCのダイオキシシン，HCL，発煙性の低減技術に応用されている(図2)。

微粒子難燃剤として注目されているものに，煙霧質シリカがある⁸⁾。これは，図3に示すように微粒子であるとともに表面に活性なOHラジカルを多く有するため，燃焼分解成分の吸着能力が高く，強い水素結合によって燃焼残渣の安定性が向上するため高い難燃性を示すと言われている。

図2 Host-Guest法による微粒子難燃剤(金属化合物)のオリゴマーへのトラップ

図3 フェームドシリカの形状と表面性状

表4 ゼル-ゲルコーティング表面処理水酸化Alの難燃効果

種 類	引張り強さ (psi)	酸素指数	UL94
PP	22.3	17.5	
PP + Al(OH) ₃	19.5	19.7	
PP + ゼル-ゲル Al(OH) ₃	23.0	32	V-2 相当

注) 添加量は50部。成形加工性、難燃性が良好 [JFTI (March 2001)]

最近の難燃化技術で最も注目されているのが環境対応型ノンハロゲン、低発煙難燃化技術である。これを支えているのが水和金属化合物、りん化合物、シリコン化合物、N含有化合物、有機金属化合物を含む金属化合物等である。水和金属化合物は、UL、V-0を合格するには、150部程度配合せねばならず、物性、成形加工性を低下させるため表面処理技術、難燃助剤による添加量の低減の研究がなされている。最近の表面処理の研究では、水酸化Alのゼル-ゲル法処理^{11) 12)}(表4)、水酸化Mgのシリコン表面処理¹³⁾がある。また新しい研究として第一層にモノステアリン酸グリセロール層、第二層にEVAのような弾性層を設ける多層表面処理の研究も行われている¹⁴⁾。

水和金属化合物の難燃助剤の研究が続けられている。現在まで金属化合物(ZnO、錫酸亜鉛、ほう酸亜鉛、硝酸金属塩、スルホン酸金属塩等)、りん化合物(赤燐、高分子量りん酸エステル、フォスファゼン化合物)、シリコン化合物PAN等の効果が確認されている。更に最近は、シリコン化合物と炭酸Mg塩、酸化珪素、錫酸亜鉛との併用(特開2001-151952)、無機酸塩とメラミン塩との併用(特開2001-151950)、フターロシアニンCo錯体、アセチルアセトナートのCu錯体、フッ素ポリマーとの併用(特開2001-4 0219)、炭化層形成剤と炭化促進剤の併用(特開2001-172508)等の新しい助剤が提案されている。シリコン化合物による難燃化はポリオレフィン、ポリカーボネートで実用化されているが、水和金属化合物と脂肪酸金塩との併用、フェムドシリカと脂肪酸金属塩との併用、EBA(エチレンブチルアクリレート)での炭酸Caとの併用、PCへの特定シリコン化合物の効果等が実用化されている。りん化合物による難燃化技術は、モノマー型りん酸エステル(TPP、TCP、DNP)、縮合型りん酸エステル(RDPBDP、BPA-DP)ハロゲン化りん酸エステル(TCPP、TCEP)反応型りん酸エステル(HCA、反応型RDP)、りん酸塩(APP、ポリりん酸メラミン)、赤燐、赤燐+膨張性黒鉛等による難燃化技術が実用化されている。最近は、高難燃性の研究としてTPPとRDPの組み合わせ¹⁵⁾、APPとMn化合物(酢酸Mn、硫酸Mn.MnO)又はZn化合物(酢酸Zn、硫酸Zn、ほう酸Zn)の組み合わせ相乗効果¹⁶⁾、ポリりん酸アミド等の難燃系が研究されている。

最近ポリオレフィンの難燃化にヒンダートアミン系化合物(NOR)が優れた難燃性を示すことが発表され注目を集

表5 PP モールド成形品配合におけるNORの難燃効果

添加剤	燃焼時間(秒)	難燃性
10.5% DBDPO	> 40	No rating
10.5% DBDPO + 3.5% 三酸化Sb	0.8	V-2
10.5% DBDPO + 0.25% NOR	5	V-2
5% DBDPO + 0.25% NOR	0	V-2
2.5% DBDPO + 0.25% NOR	0	No rating

めている¹⁷⁾。NOR(N-アルコキシヒンダートアミン)は、次のようにラジカル分解して気相におけるラジカルトラップ効果を示すことにより難燃効果を発揮する。

(1) 熱分解によるラジカル発生

(2) NORとりん系難燃剤の作用により固相でチャー生成反応を促進する

NORは融点が108~125℃で、成形加工温度で溶融ポリマーへの分散が良好であるとともに、他のHALSとの相互作用がない点の特徴である。PPのモールド成形品材料における臭素系難燃剤に対する併用効果を表5に示すが、三酸化アンチモンに比較しても高い難燃効果を示すことが解る。その他新しい難燃化技術として芳香族ポリマーのチャー生成促進効果、N含有化合物の効果、金属化合物や有機金属化合物の低有害ガス効果と低発煙効果等が研究実用化している。

3. 難燃剤、難燃化技術の今後の課題と展望

今後の難燃化技術は、環境対応型低有害難燃化技術を中心に高難燃化技術、リサイクルに適した難燃材料の開発、極めて少量の添加量で効果の高い有機金属触媒による難燃化技術等が研究されるだろう。少し具体的に表6にまとめて示す。

4. あ と が き

最近の難燃化技術の研究は、発熱性試験法(コーンカロリーメーター)、各種熱分析(TGA、DSC、DTA)、FTIR等の活用により進歩してきている。今回は、最近の難燃剤、難燃化技術の動向を概括的に紹介した。紙面の都合で詳細を記述できない点は、お許しいただきたい。本拙文が多少なりとも参考になれば幸いである。

表 6 難燃材料開発の今後の課題と展望

課 題	具 体 的 な 課 題 と 展 望
1 高難燃性環境 対応型材料の 開発	<p>(1) 微粒子難燃剤(ナノサイズ)と分散技術の開発</p> <p>1) 無機水和金属系</p> <p>2) 有機金属化合物系</p> <p>3) 高融点(成形加工温度で溶融しない)有機系難燃剤</p> <p>4) 新規分散技術の開発(多孔体担持法, Host-Guest法等)</p> <p>(2) 分散性改良のための表面処理技術の開発</p> <p>1) 多層表面処理法</p> <p>(3) 新規相乗効果系の開発</p> <p>1) 金属水和物難燃系の難燃助剤 金属酸化物, カーボン又はグラファイト, シリコン化合物 有機金属(アルカリ, アルカリ土類金属), 硫酸塩, 硝酸塩 有機金属錯体</p> <p>2) リン系難燃剤の難燃助剤 シリコン化合物, 金属化合物(Zn 塩, Mn 塩) 新規N含有化合物</p> <p>3) シリコン系難燃剤の難燃助剤 有機金属化合物(脂肪酸金属塩, Pt, ナノメタル)</p> <p>(4) 低有害ガス, 低発煙新規難燃系の開発</p> <p>水素引抜反応触媒による環化反応の促進 高分子分解反応の調整</p> <p>1) 金属化合物の活用</p> <p>2) 有機金属化合物</p> <p>(5) チャー生成促進反応難燃系の開発</p> <p>1) 無機化合物と芳香族基含有ポリマー</p> <p>2) リン系化合物とSi化合物(同一分子内含有)</p> <p>3) 無機系化合物とPAN系</p>
2 リサイクル性 に優れた難燃 材料の開発	<p>(1) 繰返し使用可能な難燃材料 耐熱性安定化, 成形加工性の向上</p> <p>(2) 熱分解性に優れた難燃剤, 又は燃焼促進触媒の利用 熱分解促進剤の開発 ガス, 油分離技術 有害ガス回収技術(ハロゲン系ガス, ダイオキシン, HCN, NO_x, CO等)</p> <p>(3) 溶剤分離技術の開発</p>

参 考 文 献

- 1) 緑川光洋：ノンハロゲン難燃材料による難燃化技術, NTS出版(2001)
- 2) 清川昌之：難燃材料研究会, 8月(2001)芝浦工業大学
- 3) 西沢 仁：Poly file, **38**, 18(2001)
- 4) 西沢 仁：Plastics Age, **48**, 121(2002)
- 5) 化学工業日報社, 2001化学工業年鑑
- 6) Guianellia, E. P.: プラスチックス, **146**(9), 25(1995)
- 7) Gilmann, J.W., et al.: FRCA Int Conference paper, Sanfrancisco, March(2001)
- 8) Bayer, G.: Gummi Fasern Kunststoff, **154** (5), 321(2001)
- 9) 武田邦彦：難燃材料研究会, 1月, (2002) 芝浦工業大学
- 10) Nishizawa, H. Ohkoshi, M., et al.: FRCA Int Cnference paper, Sanfrancisco, March(2001)
- 11) 石塚硝子：JETI, **49**, 147(2001)
- 12) 特開2001-234169, 特開2001-234080
- 13) Magnifinn 技術資料
- 14) Marsi, G., et al.: Fire and Materials, ACS Symp Series, **797**, 161(2001) Washington DC
- 15) Levcheck, S. V., et al.: Speciality Polymer Additives, 259(2001) Blackwell Sci
- 16) Lewin, M., et al.: Polymer for Advanced Technology, **12**, 215(2001)
- 17) Renivasan, S.: polyolefin 2000 Int Conference paper, 571(2000)

*

*

*

*

*