

新規ハロゲンフリーリン系難燃剤 エクソリット® OP グレードのご紹介

昨今の環境への配慮より、従来の臭素系難燃剤から、より環境への影響の少ないリン系や窒素系難燃剤への代替要求が高まりつつあります。特に日本においては、環境に配慮した製品に対して新たなビジネスチャンスが見込まれるため、最先端のメーカーでは、ハロゲンフリー難燃剤への代替分野で最も先行して開発が進められております。クラリアントではこうした動きに対応した新規リン系難燃剤を、ポリアミドなどのエンブラ用途、およびプリント基板用途向けに開発いたしました。この新規難燃剤は 2003 年からエクソリット®OP シリーズとしてサンプル出荷しております。また 2004 年 10 月よりドイツのケルン近郊にあるクナップザック工場に専用の商業プラントを立ち上げました。今回のメールマガジンでは電気・電子機器における技術的要求性能を踏まえて、エクソリット®OP グレードの適用例をご紹介します。さらにエクソリット®OP グレードの環境側面に関して、押出加工時、使用時、火災時や焼却廃棄時等の製品ライフサイクルの各主要段階における難燃剤の放出、分解の知見についての考察もご紹介いたします。



写真：ドイツ クナップザック工場にあるエクソリット OP 専用商業プラント

新規リン系難燃剤エクソリット®OP 各グレード

エクソリット OP 1230

とくに芳香族ナイロンなどの高耐熱樹脂用難燃剤

エクソリット OP 1312

OP1230 をベースに、相乗化剤を加え難燃効果を高めた難燃剤。GF タイプのナイロン 6、6.6 に最適

エクソリット OP 930

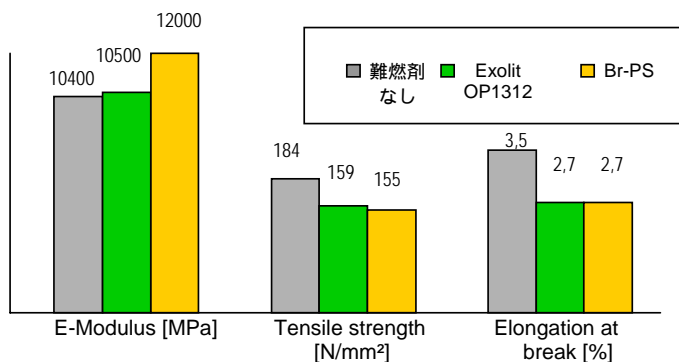
OP1230 の粒子径をさらに細かくすることにより、エポキシ樹脂ベースのプリント基板などの電子材料用途に最適化した難燃剤

エクソリット OP935

OP930 の粒子径をさらに細かくした難燃剤。プリント基板などの電子材料用途向け

ポリアミド用途

通常、E&E 用途において難燃グレードのナイロンとして要求される難燃性能には例えば UL94 V-0 レベルがひとつの目安として用いられています。エクソリット®OP グレードを用いると 20%以下の添加量でこの基準をクリアすることが可能です。また難燃剤添加時の引張強度や破断伸びなどの機械強度は臭素化ポリスチレンを用いた場合と同等の性能を実現可能です(グラフ1)。弾性率(e-modulus)は臭素系難燃剤を用いた場合と比較してわずかに劣りますが、無添加の樹脂とほぼ同等であることが分かります。

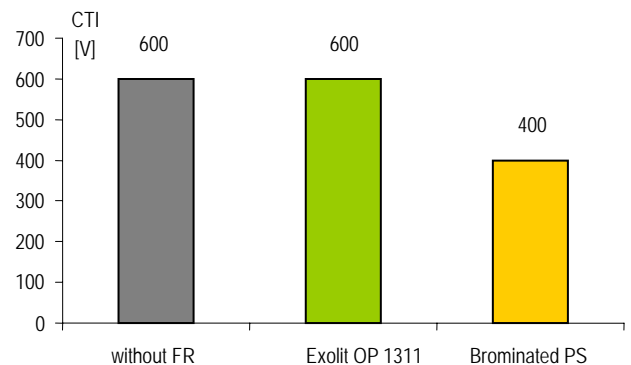
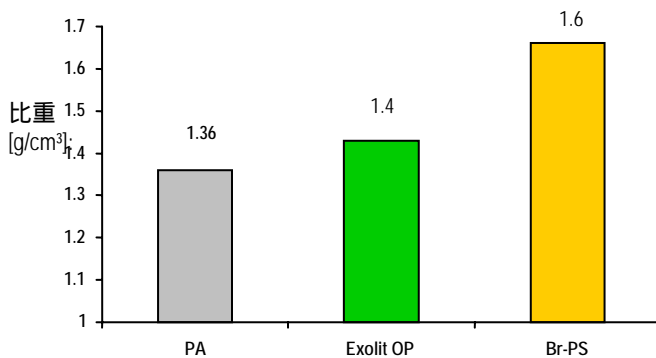


試験処方：
 難燃剤なし： PA66 70%、GF 30%
 Exolit OP1312： PA66 52%、GF 30%、OP1312 18%
 Br-PS： PA66 43.6%、GF 30%、臭素化ポリスチレン 20%、3 酸化アンチモン 6%、PTFE 0.4%
 上記難燃処方はいずれも UL94(0.8mm)で V-0 の処方

グラフ 1 : PA66 GF30%のコンパウンドの機械物性比較

エクソリット®OP で難燃化した樹脂の比重は無添加の樹脂に対し、わずかに大きくなりますが(グラフ2)、それでも臭素化ポリスチレンを用いた場合よりはるかに小さいことがわかります。このことはエクソリット®OP を使用したパーツが軽く、同じ重量のコンパウンドを使用した場合、エクソリット®OP を含むコンパウンドからは、より多くのパーツが作成できることを示唆します。これはコンパウンドのコスト計算をする上でも非常に重要な点であるといえます。

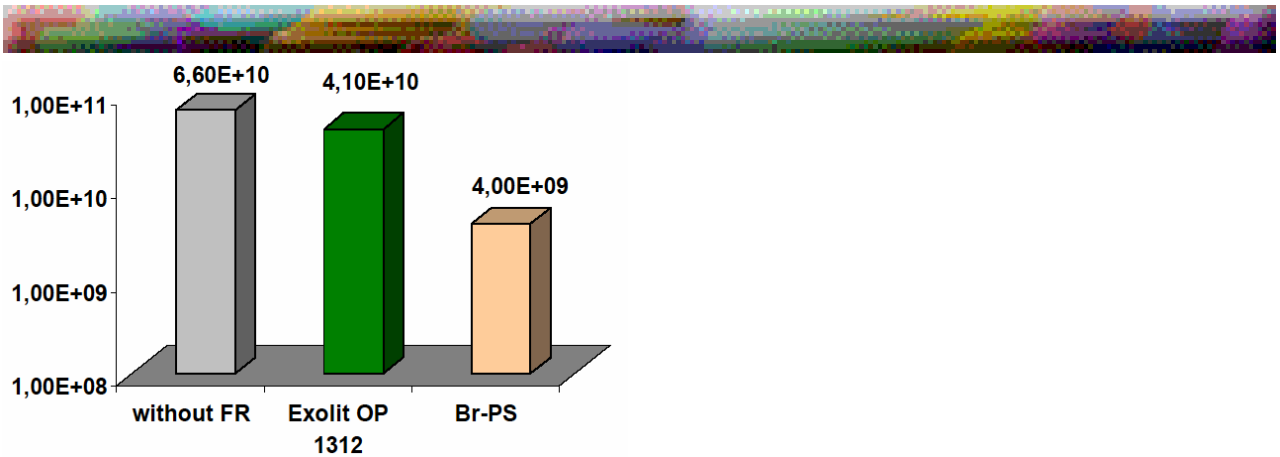
さらに優れた電氣的性質を示し(グラフ3)、臭素系難燃剤を使用したコンパウンドの比較トラッキング指数(CTI)が 400V であるのに対し、エクソリット®OP を使用したコンパウンドの CTI は 600V で、無添加の樹脂と同等であることが確認されました。またそれぞれのコンパウンドの体積抵抗率を比較したところ、エクソリット OP を使用したコンパウンドは無添加の樹脂と同等であることが確認されました(グラフ4)。これらの優れた絶縁性能は電気電子機器の小型化、薄肉化の流れを受けて、注目に値する性能であることが分かります。



グラフ 2 : PA66 GF30%のコンパウンドの比重

グラフ 3 : PA66 GF30%のコンパウンドの比較トラッキング指数

試験処方はグラフ1と同様



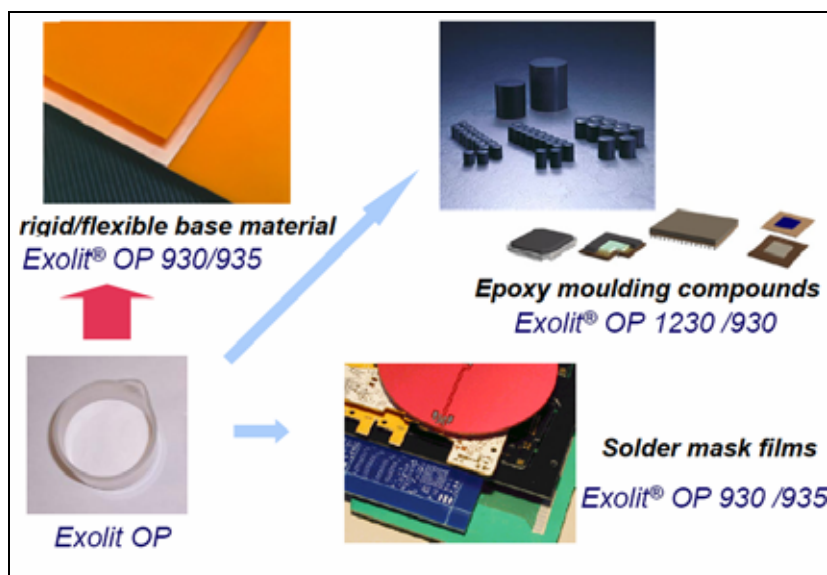
グラフ 4 : PA66 GF30%のコンパウンドの体積低効率

プリント基板用途

リン変性または窒素変性樹脂とともにエクソリット®OP を用いますと、プリント基板（主として FR4 基板）のベースラミネートの難燃性を高めることが可能です。とくにガラス転移点が 160 を超える高温用途では、比較的安価な処方方で UL94 V-0 が達成できます。また、誘電率や誘電正接に影響を及ぼさないため（表 1）、高周波領域の用途にも推奨できます。

表 1 : エクソリット OP930 の各周波数における電気特性

周波数	比誘電率	誘電正接
0.06 kHz	3.6	0.0013
0.5 kHz	3.6	0.0018
1.0 kHz	3.6	0.0013
50 kHz	3.5	0.0026
100 kHz	3.6	0.0023

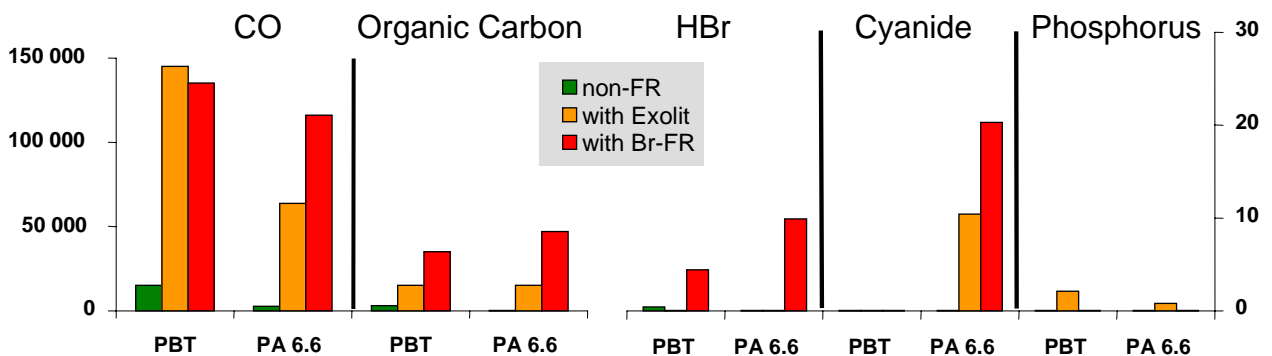


写真：電子材料用途におけるエクソリット OP の応用例

エクソリット OP グレードの環境特性

20 年以上にわたり、様々な科学者によって難燃剤の人体および環境への影響の懸念が示されてまいりました。そういった意味で、ハロゲン系難燃剤は常に公の場で注視されてきたと言えます。こうした中、ハロゲン系難燃剤に代わる難燃剤が市場に受け入れられるためには、それらが従来の製品に比べ、環境的に優れていることを証明しなければなりません。それは当社の製品も同様で、エクソリット®OP に含まれる有機リン系化合物は新規物質であるため、ヨーロッパでの法規制上、これを上市するためには多くの環境毒性や毒性試験を実施し、報告する必要がありました。しかしこれらの一連の試験を通して、この難燃剤が無毒でしかも生態濃縮の恐れがないことが証明されました。

さらにクラリアントでは、エクソリット®OP により難燃化した製品のライフサイクルを調査いたしました。この調査はドイツ オーバーハウゼンにある調査機関 Fraunhofer UMSICHT Institute によって実施され、PA6、PA66、HTN、PBT において、臭素系難燃システムとの比較を行いました。その結果、加工中においても難燃剤の分解によるホスフィンガスの発生が確認されず、その他に分解発生するものはニートレジンと同様であることが確認されました。また最終製品からの揮発成分は検出されませんでした。エクソリット®OP は金属塩であるため、わずかに水に溶け出す性質を持ちます。また、火災発生時における発生ガスの毒性は臭素系難燃剤を使用したものと比較すると、若干低毒性であることが確認されております（グラフ 5）。



グラフ 5: 難燃化合物 1kg の燃焼時における発生ガスの比較 単位: mg/kg

製品寿命を終えたエクソリット®OP を含む製品のメカニカルリサイクルは技術的には可能ですが、実際には製品寿命を終えたプラスチック部品などは混合ごみとして取り扱われているため、メカニカルリサイクルはほとんど行われておりません。

モデルケースとして、上述の研究機関 Fraunhofer UMSICHT Institute がドイツの廃棄物処理の現状を踏まえ、エクソリット®OP を含む製品の発展の可能性の評価を行った結果、ドイツでは 2005 年以降、プラスチック部品など未処理の有機材料を埋め立て処分することは禁止されているため、ほとんどの難燃部品は焼却処分となっています。そこでエクソリット®OP は最終的に環境への影響が少ないリン酸アルミニウムに転換されることが確認されています。

クラリアントはポリアミドなどのエンジニアプラスチック用途およびプリント基盤用途に新規のハロゲンフリー難燃剤を開発いたしました。この新規リン系難燃剤を用いることによって、GWIT や UL94 といった基本的な難燃性が実現できるのはもちろんのこと、優れた成型特性や電気特性によって、電気・電子機器用途での厳しい要求にこたえることが可能になります。この難燃剤は、今日非常に重要性が増してきている有害物質規制や廃棄物規制に準拠しております。また、この難燃剤はコスト的にも既存のハロゲン系難燃剤と遜色ないものであるといえます。

これらの情報は当社の最新の知識をもとに、当社の製品とそれらの用途について記載しております。記載している製品の応用特性あるいは特殊な用途については、試験条件等の相違もあり、保証致しかねます。従いまして、貴社の条件でのご検討をお願いいたします。

2006年8月17日発行