

三酸化アンチモンを難燃助剤として使用する樹脂等とその用途

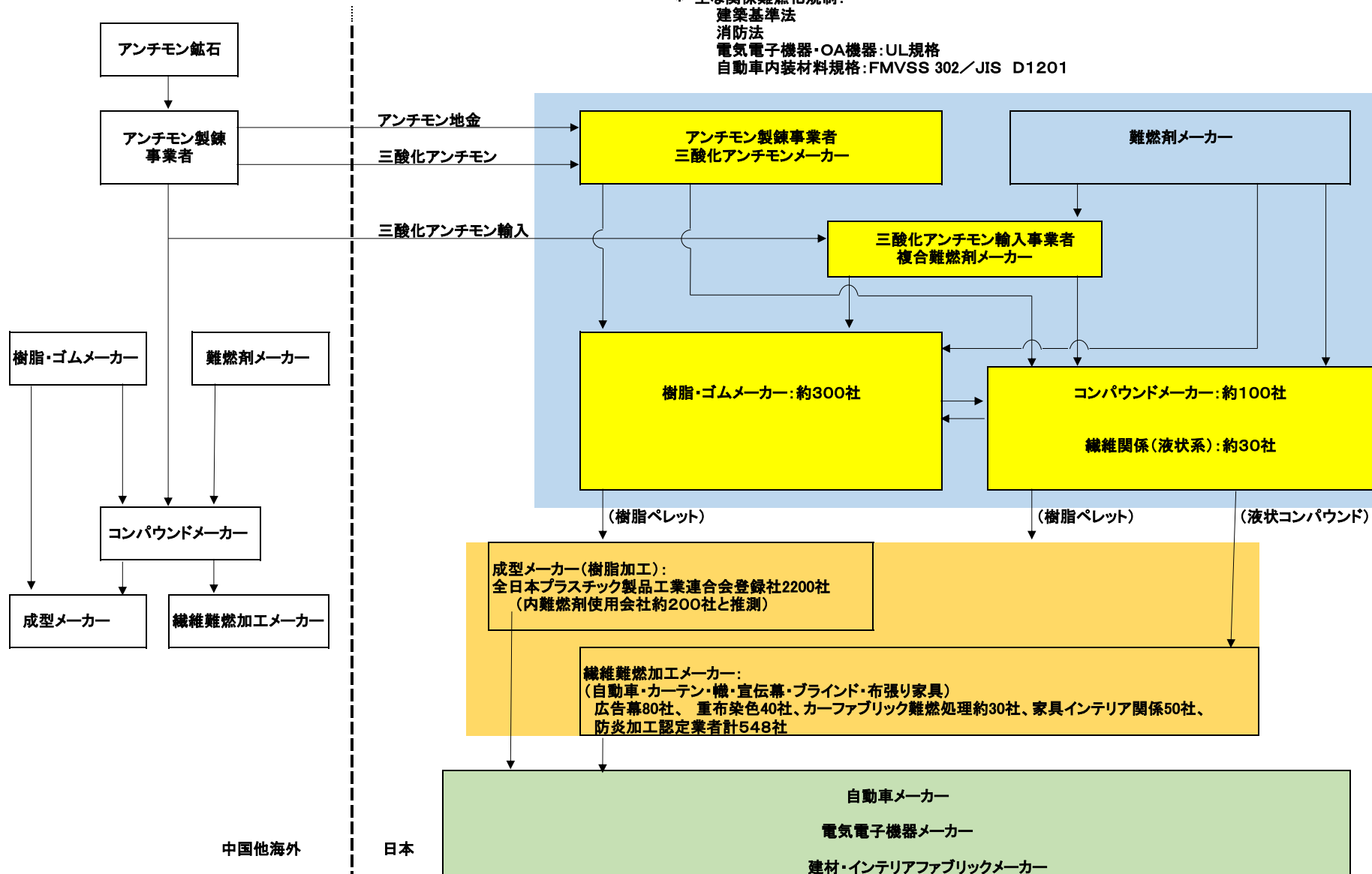
日本難燃剤協会

樹脂等	用途	使用難燃剤
PVC (ポリビニル)	電線・ケーブル・ハーネス 帆布、工事中用シート	三酸化アンチモン * 下記樹脂用途に対して三酸化アンチモンは ハロゲン系難燃剤と併用されます。 以下、記載割愛
PE/PP (ポリオレフィン)	電線・ケーブル・ハーネス 便座、弱電部品	ビス(ペンタプロモフェニル)エタン エチレンビステトラプロモフタルイミド
PS (ポリスチレン)	トナーカートリッジ テレビハウジング	ビス(ペンタプロモフェニル)エタン トリス(トリプロモフェノキシ)トリアジン TBBAエポキシ・オリゴマー
ABS	OA機器・テレビハウジング	TBBAエポキシ・オリゴマー トリス(トリプロモフェノキシ)トリアジン
PET/PBT (ポリエステル)	コネクタ・スイッチ等の弱電部品	TBBAカーボネートオリゴマー TBBAエポキシ・オリゴマー
PA (ポリアミド/ナイロン)	弱電部品	臭素化ポリスチレン
PUR (ポリウレタンフォーム)	車両発泡材、建材	ヘキサプロモベンゼン
EP (エポキシ)	IC封止材、ワニス、接着剤	TBBA(テトラプロモビスフェノールA)
ゴム	コンベアベルト、弱電部品	デクロランプラス、 DBDPE(デカプロモジフェニルエーテル)
繊維	カーファブリックパッキング 幟旗、宣伝幕、重布、ブラインド 布張り家具、ローパティション カーペット、特殊衣服	DBDPE(デカプロモジフェニルエーテル)

(出典) 化学工業日報社、日本難燃剤協会資料等

三酸化アンチモン取扱事業者サプライチェーン概要図

* 主な関係難燃化規制:
 建築基準法
 消防法
 電気電子機器・OA機器:UL規格
 自動車内装材料規格:FMVSS 302/JIS D1201



粉粒体取扱い

特定化学物質障害予防規則
 規制対象範囲

中国他海外

日本

酸化アンチモン及び臭素系難燃剤を用いた 高分子材料の難燃化について

京都工芸繊維大学
伝統みらい教育研究センター
特任教授
難燃材料研究会 会長
大越 雅之

まとめ

1 目的

- 1.1、酸化アンチモン及び臭素系難燃剤を用いた高分子材料の難燃化 について、現状を紹介する。
- 1.2、酸化アンチモンが特定化学物質障害予防規則で管理物質に指定された場合の産業への影響について考察する。

2 結論

- 2.1、産業へのインパクト懸念がある。
川上産業へのインパクトが大きく、海外シフトが進む可能性。特に中小企業の設備投資の負担が増大。
- 2.2、技術インパクトの懸念がある
 - 2.2.1、技術流出の可能性
海外生産へのシフトが加速し、技術もシフトする可能性がある。
 - 2.2.2 酸化アンチモン代替物質探索の困難さ
ハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンの組み合わせは、性能とコストからベストプラクティスであり、この効果を超える物質は、現在見つかっていない。

目次

- 1、難燃剤の歴史
- 2、難燃材料の目的
- 3、難燃材料の性能
- 4、懸念点
- 5、まとめ

1、難燃剤の歴史

近代難燃化の歴史は「繊維の歴史」に他ならない。

1786年フランスの劇場火災から端を発し、繊維の難燃化が開始された。

1.1、18世紀

ゲーリュサックが劇場の緞帳の難燃化に取り組み、硫酸アンモニウム処理を発見。

1.2、19世紀

William Henry Perkinがアンモニウム塩に錫酸塩とタングステン酸塩を耐水性コーティングしたものをカーペット等の繊維製品へ応用

1.3、20世紀

アメリカ空軍が、酸化アンチモンと塩素化パラフィンの組み合わせを発見し、ナイロンに応用。

図1 難燃材料の先駆者



ゲーリュサック



William Henry Perkin

2、難燃材料の背景と目的

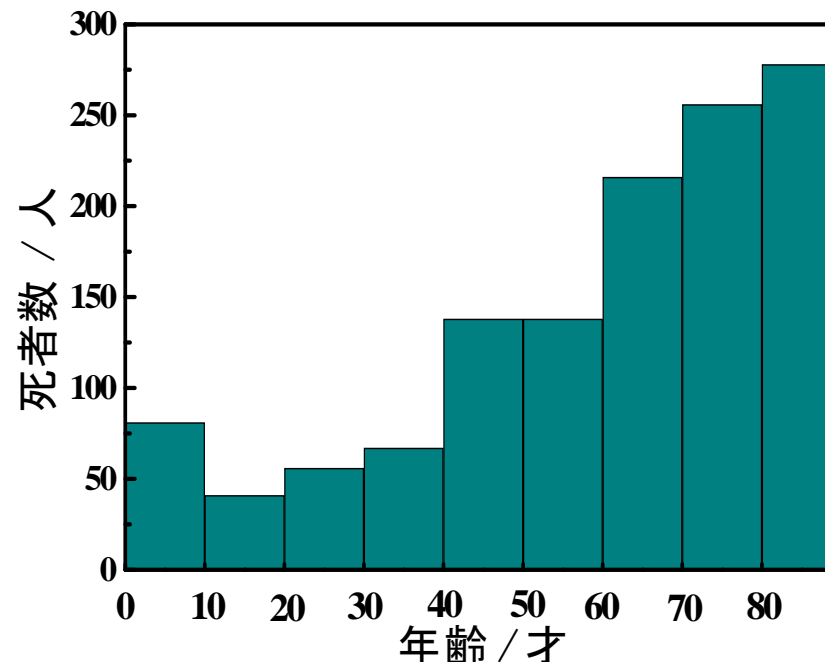
2.1 背景

国民の生命と財産を火災から保護する方法の一つに、難燃化という手法がある。
難燃化することにより、着火してしまった「財」そのものの延焼を遅延させるとともに、他財への「もらい火」を防止する働きがある。

2.2 難燃化の目的

現在年間の火災件数は日本だけで過去5年平均で、約6万4千件、犠牲者は約2千人(3.11震災を除く)。また、その大半がお年寄りと幼児であり、犠牲者は社会的弱者に偏る。解決手段の一つとして、高度な難燃材料を開発することにより、その結果、火災から逃げる時間を確保し、国民の生命と財産を火災から保護することを目的とする。

図2 日本の年齢別火災死者数



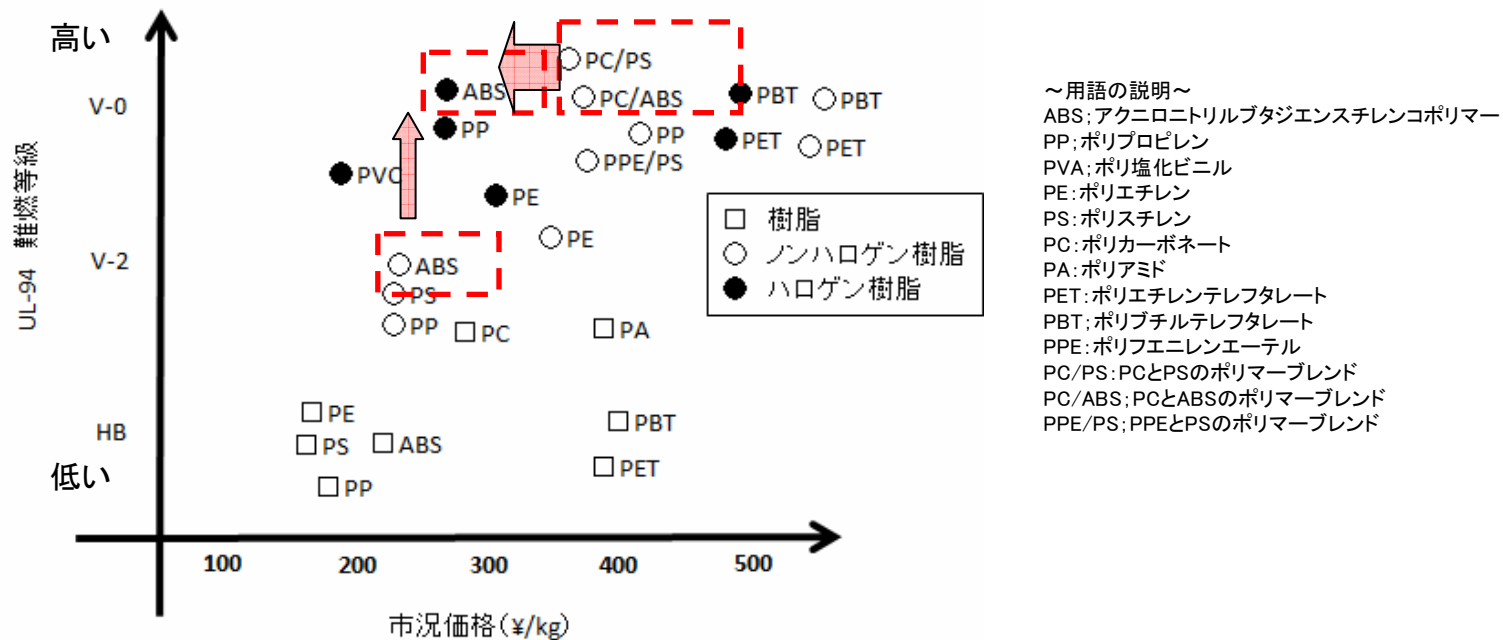
* H24年度消防白書

3、難燃樹脂材料の性能

3.1 ハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンの組み合わせは、性能とコストからベストプラクティス樹脂等に難燃剤を添加、もしくは塗布することにより、難燃性能を獲得する。その中でも他の難燃処方と比較し、この組み合わせは、最も優れる。

例) 図3よりABS難燃グレードでは、リン系難燃剤を用いた難燃化は、V-2レベルまでであるが、ハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンを用いるとV-0レベルとなる。なお、ABSは酸化アンチモン抜きではV-0難燃化不可能である。ABSV-0代替材料として、PC/ABSやPC/PSがあるが、コストアップとなる。他の樹脂でも同様のことが言える。

図3 難燃樹脂材料の性能と価格の関係



* 2015年4月23日(木) <日経ニュース> 「主要相場 マンスリー」

3、難燃樹脂材料の性能

3.2 ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤燃焼試験時の熱量比較

図4より、ブロム系難燃剤と酸化アンチモンの併用効果は、効果の高い難燃システムである。

より少ない配合量で目標とする難燃性に到達できるため、その他の難燃剤多量配合樹脂コンパウンドより機械的特性に優れる。表1のPP樹脂においてもABS樹脂と同傾向である。

図4 ABS樹脂における各種難燃剤添加量とその燃焼熱量比較

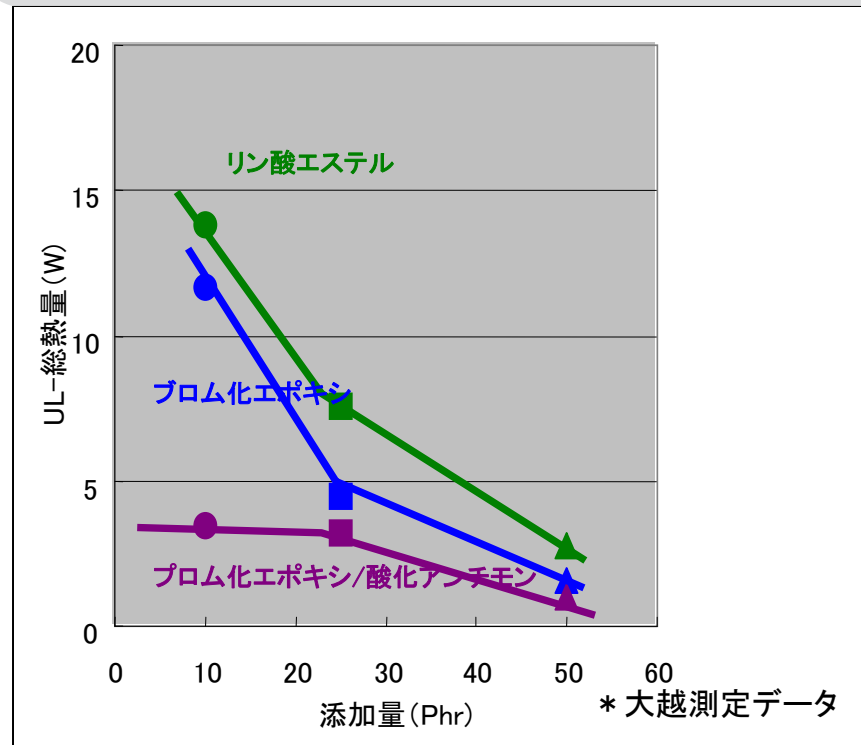


表1 PP樹脂における各種難燃剤の難燃性比較

	ハロゲン		ノンハロゲン		
	ハロゲン+アンチモン	ハロゲンのみ	リン系	水和金属化合物	その他(例 シリコン)
気相(吸熱or不活性物質放出)	○	X	X	○	X
固相(チャー形成)	X	X	○	X	○
ラジカルラップ	○	○	△	X	X
効果(例PP25Phr添加時)	V-0	V-2	V-2	HB	HB
	*○:効果あり	△:少々効果あり	X:効果なし		

- ・ハロゲン>ノンハロゲン
- ・ハロゲン単独でもV-2止まり
- ・単独作用機構のみでは難燃化は困難

* 大越測定データ

4、懸念点

4.1、産業へのインパクト

川上産業へのインパクトが大きく、海外シフトが進む可能性。特に中小企業設備投資負担が増大。

4.2、技術インパクト

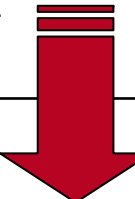
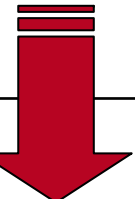





4.2.1、技術流出の可能性

難燃剤、及びその樹脂コンパウンドの海外生産シフトが加速し、同時に技術もシフトする可能性がある。酸化アンチモンは、ハロゲン系難燃剤と併用して効果があるものであり、酸化アンチモンのみの海外シフトではなく、ハロゲン系難燃化樹脂の技術ごと海外へシフトする可能性がある。

4.2.2 酸化アンチモン代替物質探索の困難さ

約70年前に開発されたハロゲン/酸化アンチモンの併用効果を超える物質系は、現在見つかっていない。

図5 産業インパクト懸念

産業		川上			川下	
メーカー		難燃剤メーカー	樹脂/コンパウンドメーカー	商社	部品メーカー	セットメーカー
生産/調達 ↓ ;インパクトの大きさ	国内	縮小 	縮小 	縮小 		
	海外		増加 	増加 	海外品調達増加 	
予想		国内市場低迷し、海外シフト	海外シフトし、国外メーカー調達増大	海外シフトによるキャッシュフロー増大	海外コンパウンド調達増加	海外品で品質低下しても使いこなして対応