

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4454146号
(P4454146)

(45) 発行日 平成22年4月21日(2010.4.21)

(24) 登録日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8L 77/00	(2006.01)	CO8L 77/00
CO8L 67/00	(2006.01)	CO8L 67/00
CO8K 5/3492	(2006.01)	CO8K 5/3492
CO8K 5/49	(2006.01)	CO8K 5/49

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-502114 (P2000-502114)
 (86) (22) 出願日 平成10年4月22日 (1998.4.22)
 (65) 公表番号 特表2001-509531 (P2001-509531A)
 (43) 公表日 平成13年7月24日 (2001.7.24)
 (86) 國際出願番号 PCT/NL1998/000226
 (87) 國際公開番号 WO1999/002606
 (87) 國際公開日 平成11年1月21日 (1999.1.21)
 審査請求日 平成17年4月13日 (2005.4.13)
 (31) 優先権主張番号 1006525
 (32) 優先日 平成9年7月10日 (1997.7.10)
 (33) 優先権主張国 オランダ (NL)

(73) 特許権者 503220392
 ディーエスエム アイピー アセツツ ビ
 ー. ブイ.
 オランダ国, 6411 ティーイー ヘ
 ーレン, ヘット オーバールーン 1
 (74) 代理人 100094318
 弁理士 山田 行一
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ハロゲンフリー難燃性熱可塑性ポリエステル又はポリアミド組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トリアジンから誘導される化合物、有機リン化合物及びガラス纖維強化材を含むハロゲンフリー難燃性の熱可塑性ポリエステル又はポリアミド組成物において、
 トリアジンから誘導される化合物がメラミン縮合生成物であり、
 有機リン化合物が少なくとも14重量%のリンを含有する組成物。

【請求項2】

メラミン縮合生成物がメラムである、請求項1に従う難燃性ポリエステル又はポリアミド組成物。

【請求項3】

有機リン化合物がメチルリン酸のトリメチロールプロパノールエステルである、請求項1又は2に従う難燃性ポリエステル又はポリアミド組成物。

【請求項4】

メラミン縮合物の濃度が組成物の2~25重量%の間にあり、有機リン化合物の濃度が0.5~2.0重量%の間にある、請求項1乃至3の何れか一に従う難燃性ポリエステル又はポリアミド組成物。

【請求項5】

メラミン縮合物の濃度が組成物の3~20重量%の間にあり、有機リン化合物の濃度が1~1.2重量%の間にある、請求項4に従う難燃性ポリエステル又はポリアミド組成物。

【請求項6】

10

20

メラミン縮合物の濃度が組成物の4～16重量%の間にあり、有機リン化合物の濃度が2～10重量%の間にある、請求項4又は5に従う難燃性ポリエステル又はポリアミド組成物。

【請求項7】

請求項1～6の何れか一に従う組成物から成形された物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、有機リン化合物及び窒素含有難燃剤の組み合わせを含む、ハロゲンフリーで難燃性の熱可塑性ポリエステル又はポリアミド組成物に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

このような組成物は、EP-A-672,717により知られている

これは、有機リン化合物がハイドロキノンタイプの芳香族オリゴ又はポリリン酸エステルであり、窒素含有難燃剤がシアヌル酸又はイソシアヌル酸の少なくとも一つとのトリアジン誘導体の塩であるところの、難燃性ポリブチレンテレフタレート(PBT)組成物を述べている。この実施例において、メラミン、ベンゾグアナミン及びアセトグアナミンが、トリアジン誘導体として使用される。UL-94のV-0等級を得るために、組成物はPBT100重量部に対して約20重量部の有機リン化合物及び少なくとも8重量部のトリアジン誘導体を含有する。組成物中にガラス纖維が存在する場合は、難燃剤組み合わせの要求される濃度は、ガラス纖維30重量部の場合、PBT100重量部につき少なくとも約40重量部である。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

このような難燃剤組み合わせの高濃度はポリマー組成物の機械的及び加工特性に重大な悪影響を及ぼす。例えば、前述した従来技術に従ったPBTベースの組成物について、示差走査熱量計(DSC)で測定されたT_mとT_c(T_m=融点及びT_c=結晶化温度)の間の差が少なくとも50という値であることが見いだされた。難燃剤を有さないPBTについて、この差は35～40であり、これは射出成形において短いサイクルタイムをもたらす。有機リン系難燃剤は、室温で流動性であるが、ポリマー組成物の剛性に悪影響をもたらすこともまた知られている。

30

【0004】

従って、本発明の目的は、前述の欠点のない、又は実質的により小さい欠点を有する、ハロゲンフリーの、難燃性熱可塑性ポリエステル又はポリアミド組成物である。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、トリアジンから誘導される化合物がメラミンの縮合生成物、好適にはメラム又はメレムであることを特徴とする難燃剤の組み合わせによって達成される。本発明は又、難燃剤の組み合わせが、有機リン化合物が少なくとも14重量%のリンを含有し、かつトリアジンから誘導される化合物がメラミンシアヌレートであることを特徴とするところの、ハロゲンフリーガラス纖維強化熱可塑性ポリアミド組成物をも包含する。

40

【0006】

【発明の実施の形態】

原則として、すべての現在の熱可塑性ポリエステル、コポリエステル及びポリアミドは、この組成物の熱可塑性ポリエステル又はポリアミドとして使用する事が出来る。この例として、ポリアルキレンテレフタレート類又はそれらのイソフタル酸とのコポリエステル類、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリアルキレンナフタレート類、例えばポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリアルキレンジベンゾエート類、例えば、ポリエチレンビベンゾエート及びこれらのコポリエステル類であ

50

る。好ましいものは、P E T、P B T、P E N及びP B Nである。又、上述の熱可塑性のポリエステルの群からのハードポリエステルセグメントに加えて、少なくとも一つのポリエーテル又は脂肪族ポリエステルから誘導されたソフトポリエステルセグメントをも含有する、ブロックコポリエステルも適切である。弾性的な特性を有するこのようなブロックコポリエステル類の例は、例えば「Encyclopedia of Polymer Science and Engineering」, Vol.12, p.75 以降, (1988), John Wiley & Sons及び「Thermoplastic Elastomers」, 第2版, 第8章(1996) Hauser Verlag 及びそこに述べられている参考文献に記載されている。

【 0 0 0 7 】

本発明の実施において有用なポリアミドは、従来技術において周知のものを含み、例えば「Encyclopedia of Polymer Science and Technology」, vol.11, p.315, (1988), ISBN 0-471-80943-8(V.11)に記載されている。本発明は、特に265 より高い融点を持つポリアミドにおいて非常に効果的である。例えば、ポリアミド4.6、並びに、脂肪族及び芳香族ジカルボン酸を基礎とするコポリアミドである。それらの例は、ポリアミド6/6.T、6.6/6.T、6.6/6/6.T、6.6./6.1/6.T等である。

【 0 0 0 8 】

メラミン縮合生成物は、例えば、メラム、メレム、及びメロンであり、例えばWO-A-96/16948に記載されている方法により得る事が出来る。好ましくは、二量体(メラム)、又は三量体(メレム)が用いられる。

【 0 0 0 9 】

メラミン縮合生成物との組み合わせにおいて、リン化合物は、有機ホスフェート類、ホスファイト類、ホスホネート類及びホスフィン酸塩類の中から広範囲に選ぶ事が出来る。好適には、リン酸塩類及びホスホン酸塩類を使用する事が出来る。このような化合物の例は、例えば、Kirk Othmer, 「Encyclopedia of chemical technology」, vol.10, p.396 以降(1980)に記載されている。

【 0 0 1 0 】

多くは商業的に入手可能であり、例えばFyrolflex RDP の商品名でオランダのAKZO-Nobel からレゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)オリゴマーが; Kronitex CDPの商品名で英国のFMCからクレジルジフェニルホスフェートが; Amgard P45の商品名で米国のAlbright and Wilsonからメチルリン酸のトリメチロールプロパノールエステルが; Cyagard RF1041の商品名で米国のAmerican Cyanamidからホスホン酸ポリペンタエリトリトールが; Hostaflam OP 910の商品名でドイツのHoechstから、21重量%のリンを含有する、環状ジ及びトリホスホン酸エステルの混合物がある。

【 0 0 1 1 】

少なくとも14重量% ; 好ましくは18重量%のリン含有量を有する有機リン化合物の使用が特に有利である。この例は、Amgard P45、及び例えば米国特許4,208,321及び米国特許3,594,347におけるホスフィン酸金属塩である。

【 0 0 1 2 】

有機リン化合物の実施上の要求は、ポリエステル又はポリアミド組成物の加工温度、及びその組成物から得られる物品の使用温度における、低揮発性である。この理由のため、例えば、クレジルジフェニルホスフェートは、長期間の難燃性を保証するために好適でない。

【 0 0 1 3 】

本発明の組成物は、溶融状態における混合による簡単な方法で得る事が出来る。好適には、通常室温ですでに流動性であるリン化合物の添加を可能にする手段が装備された押し出し機を使用する。纖維状強化物質が別途に、溶融物へ添加され得るならば、もまた有利である。ポリアミド又はポリエステルの製造のための重合プロセス中に、難燃剤組成物がすでに存在する事もまた可能である。

【 0 0 1 4 】

有機リン化合物の濃度は広範囲に変化させる事が出来、例えば0.5~20重量%の間、好ま

10

20

30

40

50

しくは1~12重量%の間、さらに好ましくは2~10重量%の間である。トリアジンから誘導される化合物の濃度は、広範囲に変化させる事が出来、例えば、2~25重量%の間、好ましくは3~20重量%の間、最も好ましくは4~16重量%の間である。重量パーセントは組成物の総重量に対してである。当業者は、その者の場合における最適組成を、系統的な研究により決定する事ができるだろう。

【0015】

本発明に従った組成物は、さらに通常の添加剤、例えば熱安定剤、紫外線安定剤、顔料、加工助剤、例えば離型剤、並びに充填剤、例えばクレイ及び強化纖維、例えばガラス纖維、を含む事ができる。さらに、難燃挙動を改善するさらなる物質、例えばポリフェニレンエーテル及びポリカーボネートのような炭形成物質、及びドリッピング挙動に効果を有する物質、例えばポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素系ポリマーが、随意に添加される事ができる。周知の安定剤は、例えばヒンダードフェノール類である。

10

【0016】

本発明に従った組成物は、特にガラス纖維強化剤の存在下で、驚くべき長所を示す。例えば、CTI(相対トラッキング指数)は、約350ボルトから600ボルトに増加し、これは電気用途において特別な長所を与える。さらに、同様の難燃作用を有する有機リン含有難燃剤を基礎とするポリエステル及びポリアミド組成物について、従来まったく公表された事のない弾性率が実現される。

【0017】

【実施例】

20

本発明は、ここで以下の実施例及び比較例によってさらに明瞭にされよう。

材料

-PBT, $r_{e1} = 2.0$, メタクレゾール中で測定、オランダのDSMより

-PA-6 相対粘度、 $\eta_0 = 2.3$ (ギ酸中)の6ナイロン

-PA-6.6 相対粘度、 $\eta_0 = 2.4$ (ギ酸中)の6.6ナイロン

-PA-4.6 DSMのStanyl(商標) KS 200, $\eta_0 = 2.3$ (ギ酸中)

-PA-6.6/6.T/6.I AMOCOのAmodeI(商標) A 1133 HS, 33重量%のガラス纖維含有

-レゾルシノール(ビスビフェニルホスフェート)、AKZO NobelからのFyroflex RDP(商標)

。リン含有量 = 10.5重量%

30

-クレジルジフェニルホスフェート、Kronitex CDP、米国FMC社より。リン含有量 = 8.9重量%

-ジメチルホスホン酸(DMPA)の亜鉛塩は、Aldrich社のDMPA及び酢酸亜鉛から調整された。リン含有量 = 22重量%

-メチルリン酸のトリメチロールプロパノールエステル、米国Albright and Wilson社のAmgard(商標) P45。リン含有量=20.8重量%

-オランダ国DSMからのメラム。粒子径 $d_{50} = 4 \mu m$

-DSMからのシアヌル酸メラミン。 $d_{50} = 8 \mu m$

-ガラス纖維、長さ4.5cm、直径11 μm 、フランス国PPGからのPPG3786

40

【0018】

混練

組成物は、ZSK30/39D同方向二軸押し出し機を用いて、脱気しながら、PBT及びPA-6のためには250 の設定温度で、PA-6.6のためには280 の設定温度で、PA-4.6及びPA-6.6/6.T/6.Iのためには300 の設定温度で、10kg/hourの通過量で、200rpmの速度で混合された。

粉体状のPBT又はポリアミド及び固体状の組成物は、乾式で予備混合され90 で24時間乾燥された。ガラス纖維は別途に、サイドフィードにより供給された。流動性リン化合物は配量ポンプの助力により注入された。Amgard P45はその目的のためにアセトンで希釈された。

【0019】

50

射出成形

射出成形に先立ち、押し出し機での混練によって得られた粒状物は、90 ℃で24時間乾燥された。

Engel 80A型射出成形機が、PBT及びPA-6には235～245 ℃の設定温度で、PA-6.6には280～300 ℃の設定温度で、PA-4.6及びPA-6.6/6.T/6.Iには280～330 ℃の設定温度で、射出成形に使用された。金型温度は90 ℃であった。寸法：

-UL-94試験片：各々、厚さ1.6及び0.8mm

-引っ張り試験片：厚さ4mm

-グローワイヤー試験プレート：厚さ1mm

10

【 0 0 2 0 】

試験

射出成形された試験片について以下の特性が測定された：

燃焼性：UL-94, ISO-IEC 695-2-1に従ったGWFI(グローワイヤー燃焼性試験)

機械的特性：ISO 527/1に従った、成形したままの乾燥状態の試験片を用いた引っ張り試験

示差走査熱量法、DSC、は、20 °C/minの走査速度で-110度から250 ℃まで行われ、250 ℃で10分間保持した後、20 °C/minの同速度で冷却された。結晶化温度(Tc)は、冷却曲線において測定され、融点(Tm)、は、第二回目の加熱曲線において測定された。

CTI、相対トラッキング指数、は、ISO IEC 112に従って測定された。

20

【 0 0 2 1 】

【表1】

1

	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	實施例	實施例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PBT 5007	[重量%]	100	80	82.5	80	90	81	85	45	45	49	45	50	54
Mecy	[重量%]		10	12.5		15	7.5	15	15					
Melam	[重量%]										15	15	8	8
Fyroflex RDP	[重量%]			7.5				10			10			
CDP	[重量%]		7.5											
Amgard P45	[重量%]				10	4	7.5		10	6		10	12	
[Zn ((CH ₂) ₂ PO ₂) ₂] _x														8
PPG 3786	[重量%]		20						30	30	30	30	30	30

	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
UL-94 (1.6 mm 48 h. 23°C/50% 相対湿度)	N.C.	N.C.	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0	N.C.	V-2	N.C.	N.C.	V-0	V-0	V-0
(1.6 mm 168 h. 70°C/50% 相対湿度)	-	-	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0	-	V-2	N.C.	N.C.	V-0	V-0	V-0
(0.8 mm 48 h. 23°C/50% 相対湿度)			V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	-	-	-	-	-	-	-
(0.8 mm 168 h. 70°C/50% 相対湿度)	N.C.	N.C.	-	-	V-2	V-0	V-0	-	-	-	-	-	-	-
GWTI (1 mm) 破断伸び率[%]	-	-	960	960	960	960	960	750	960	960	960	960	960	960
E-弹性率 [N/mm ²]	100	3.5	23	17	9.4	3.2	5.4	3.1	2.0	2.2	2.2	2.5	2.5	2.8
引張り強度 [N/mm ²]	55	120	37	40	53	53	51	85	92	105	80	105	110	118
CTI T _u -T _c	[Volt]	600	375	-	600	-	-	-	-	-	600	-	600	-
	[°C]	35-40	-	-	36	-	-	-	-	15	17	-	30	-

【 0 0 2 2 】

表1においてN.C.は、UL-94'（燃焼性試験）に従った、等級なしを表す。測定が行われなかった場合は、ダッシュ：-で示された。

10

20

30

40

50

【0023】

【発明の効果】

無強化組成物から得られた結果は、難燃特性、引っ張り強度及び弾性率に関して、RDPに比較してAmgard P45の優れた効果を示している。

【0024】

クレジルジフェニルホスフェート、リン含有量8.9%、を含有する組成物3もまた、組成物4と比較して良好な難燃挙動を示したが、同時に非常に低い弾性率を示した。しかしながら、クレジルジフェニルホスフェートは、揮発性が大きすぎ、組成物からに徐々に消失するため、これらの難燃特性は長時間にわたり保持することができない。メラミンシアヌレートとの組み合わせによるAmgard P45の有利な点はガラス纖維強化組成物において明確に観察される。

10

【0025】

グローワイヤー燃焼性試験 (GWF1)において、組成物8は750 すでに発火した；リン含有難燃剤の濃度が実質的に低い組成物10の場合は、この温度は960 である。V-2のUL-94の等級は、組成物9においてすでに得られることができる。

【0026】

組成物8において、メラミンシアヌレートの代わりにメラムが使用された場合(組成物11参照)、960 のGWF1が測定された。組成物12及び13では、V-0のULの等級が実現された。Amgard P45をベースとした組成物の機械的特性における大きな利点は、ここでも明確に観察されうる(組成物12及び13)。

20

【0027】

さらに驚くべきことは、ガラス纖維強化のCTIへの悪影響は(組成物2を参照)、本発明に従った組成物(10及び12)において、完全に抑制されている。

【0028】

本発明に従った組成物は、従来技術 (EP-A-672717) に従った組成物と比較して、実質的に良好な結晶化の挙動をも示した。この点で特に、メラミンシアヌレートをベースとした組成物は、特別の利点を与える。

【0029】

組成物13において、Amgard P45の代わりにジメチルホスホン酸の亜鉛塩を使用した場合は、同等の難燃特性が測定される。機械的特性は著しく改善される(組成物14)。

30

【0030】

表2において、ポリアミドについても同様の結果が示される。メラミン縮合生成物と高リン含有量のリン化合物の組み合わせの有利な点が、特に高融点ポリアミドについて明白となる。実際に、発明者の知る限りにおいて、高融点の、ガラス纖維強化ポリアミドのために、UL-94,V-0を満たし、また良好な機械的及び電気的特性を有する、非ハロゲン含有難燃剤組成物が得られる事ははじめてである。

【0031】

高融点ポリアミドにおいて、メラミン縮合生成物とホスフィン酸の金属塩の組み合わせが好適である。仮に金属塩がポリアミドにおいて単独で使用された場合には、僅か2~3の金属塩のみに関して、かつ少なくとも約30重量%の濃度においてのみ、ガラス纖維強化組成物のV-0等級を得ることができる。メラムなどとの組み合わせにおいて、かなりより低い濃度で、かつ多数の金属塩について、高い等級が実現されることができ、それによってより良好な機械的特性を与える。

40

【0032】

本発明の組成物は、広範な用途を見出すことができる物に成形されることがある。本発明の組成物は、電気及び電子部品工業において、非常に有利に使用される。

【表2】

表 2

	比較例	比較例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	比較例	比較例	実施例	実施例
PA-6	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	28
PA-6.6	95	45	45									
PA-4.6				96	96	60	60	45				
PA 6.6/6.T/6.I									90	50	50	45
Mecy	15		4		20							53
Melam	5		15	4	20			15	10	20	12	15
Amgard P45	10		10				20	10				10
[Zn (CH ₂) ₂ PO ₂) ₂] _x											8	
PPG 3786	30		30			20	20	30	30	30	30	27**)
UL-94 1,6 mm 48h 23°C/50% RH	V-O	NC	V-2	V-O	V-2	V-O	V-O	V-O	V-2	V-O	V-O	V-O
GWFI	960	850	960	960	960	960	960	960				
伸長率 %	3.2	3.0							2,6			
E-弾性率 [N/mm ²] · 10 ³	10	10.8							11,3			

	比較例	比較例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
引張り強度 [N/mm ²]		152	172		*			176					28
CRI [V]		-	-	-	-	500		600		450	550		550

*) 混練時ににおいて不安定。引張り強度は劣る。

**) 当初のガラス繊維は不明。

フロントページの続き

(72)発明者 ハルスコッテ,リチャーデス,ヨハンナ,マチルダ
オランダ国, 6365 シーティー シンネン, ブレインロード 43

審査官 佐藤 玲奈

(56)参考文献 特開平07-233320 (JP, A)
国際公開第96/017013 (WO, A1)
米国特許第03660344 (US, A)
特開平05-339417 (JP, A)
特開昭63-028985 (JP, A)
特開昭63-152641 (JP, A)
国際公開第96/016948 (WO, A1)
特開平07-018179 (JP, A)
特開平06-145506 (JP, A)
国際公開第97/023565 (WO, A1)
特表2000-509738 (JP, A)
特表2000-502395 (JP, A)
特開平07-053863 (JP, A)
特開平08-259787 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 77/00 - 77/12
C08L 67/00 - 67/08
C08K 5/3492
C08K 5/49
CA/REGISTRY(STN)