

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-503024  
(P2014-503024A)

(43) 公表日 平成26年2月6日(2014.2.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C08L 77/00</b> (2006.01)	C08L 77/00	4 F 07 O
<b>C08L 23/08</b> (2006.01)	C08L 23/08	4 J 002
<b>C08K 5/5399</b> (2006.01)	C08K 5/5399	
<b>C08K 3/32</b> (2006.01)	C08K 3/32	
<b>C08K 7/14</b> (2006.01)	C08K 7/14	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-549805 (P2013-549805)	(71) 出願人	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D-67056 Ludwigshaf e n, Germany
(86) (22) 出願日	平成24年1月19日 (2012.1.19)	(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト
(85) 翻訳文提出日	平成25年9月20日 (2013.9.20)	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(86) 國際出願番号	PCT/EP2012/050780		
(87) 國際公開番号	W02012/098185		
(87) 國際公開日	平成24年7月26日 (2012.7.26)		
(31) 優先権主張番号	11151495.6		
(32) 優先日	平成23年1月20日 (2011.1.20)		
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】難燃化熱可塑性成形材料

## (57) 【要約】

熱可塑性成形材料は、a) 成分Aとして、少なくとも1種の脂肪族ポリアミド又はコポリアミド 30~95質量%、b) 成分Bとして、少なくとも3個のフェノキシホスファゼン単位を有する少なくとも1種の環状フェノキシホスファゼン 1~30質量%、c) 成分Cとして、赤リン 1~15質量%、d) 成分Dとして、少なくとも1種の耐衝撃性改良ポリマー 0.1~20質量%、e) 成分Eとして、ガラス纖維 0~50質量%、f) 成分Fとして、更なる添加剤 0~30質量%を含有し、その際に成分A~Fの全量が100質量%になる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) 成分Aとして、少なくとも1種の脂肪族ポリアミド又はコポリアミド 30~95質量%、

b) 成分Bとして、少なくとも3個のフェノキシホスファゼン単位を有する少なくとも1種の環状フェノキシホスファゼン 1~30質量%、

c) 成分Cとして、赤リン 1~15質量%、

d) 成分Dとして、少なくとも1種の耐衝撃性改良ポリマー 0.1~20質量%、

e) 成分Eとして、ガラス纖維 0~50質量%、

f) 成分Fとして、更なる添加剤 0~30質量%

を含有し、その際に成分A~Fの全量が100質量%になる、熱可塑性成形材料。

## 【請求項 2】

成分Aが、ポリアミド6、ポリアミド66又はそれらのコポリアミド若しくはブレンドである、請求項1記載の熱可塑性成形材料。

## 【請求項 3】

成分Bが、3及び4個のフェノキシホスファゼン単位を有する環状フェノキシホスファゼンの混合物である、請求項1又は2記載の熱可塑性成形材料。

## 【請求項 4】

成分Eとして5~50質量%のガラス纖維が存在する、請求項1から3までのいずれか1項記載の熱可塑性成形材料。

## 【請求項 5】

成分Dとして、エチレンとアクリラート、アクリル酸及び/又は無水マレイン酸とのコポリマーを使用する、請求項1から4までのいずれか1項記載の熱可塑性成形材料。

## 【請求項 6】

安定剤と滑剤とを含有する0.1~20質量%の成分Fが存在する、請求項1から5までのいずれか1項記載の熱可塑性成形材料。

## 【請求項 7】

成分A~Fを混合することによる、請求項1から6までのいずれか1項記載の熱可塑性成形材料の製造方法。

## 【請求項 8】

成分Cをポリアミド含有マスターbatchとして使用する、請求項7記載の方法。

## 【請求項 9】

成形体、纖維又はフィルムを製造するための、請求項1から6までのいずれか1項記載の熱可塑性成形材料の使用。

## 【請求項 10】

請求項1から6までのいずれか1項記載の熱可塑性成形材料製の、成形体、纖維又はフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、脂肪族ポリアミド系の難燃化熱可塑性成形材料、それらの製造方法及び成形体、纖維又はフィルムを製造するためのそれらの使用、並びにそれらから製造された成形体、纖維又はフィルムに関する。

## 【0002】

難燃化ポリアミド樹脂組成物における環状フェノキシホスファゼンの使用は、技術水準から知られている。欧州特許出願公開(EP-A)第2100919号明細書は、ポリアミド樹脂に加え、リンを含有する難燃性物質とガラス纖維とを含有する難燃化ポリアミド樹脂に関する。該リン含有物質は、メラミンとリン酸との反応生成物、(ジ)ホスフィン酸塩並びにホスファゼン化合物、特に環状フェノキシホスファゼン化合物から選択されていてよい。

## 【0003】

10

20

30

40

50

米国特許出願公開(US-A)第2010/0261818号明細書は、電気用途において使用することができる、ハロゲンフリーの難燃性ポリアミド組成物に関する。該ポリアミド樹脂は、ホスフィン酸塩と、ホスファゼンと、選択的に、特殊な酸化物から選択される難燃性相乗化合物とを含有する。環状ホスファゼンとして、例えばフェノキシホスファゼンを使用することができる。

#### 【0004】

以前に知られた難燃化ポリアミド組成物の難燃効果は、全ての用途にとってなお十分ではない。特に、その燃焼時間は一部では依然として長過ぎる。

#### 【0005】

本発明の課題は、良好な防炎分類で、以前に知られた成形材料に比べて短縮された燃焼時間有する、ポリアミドを含有する難燃性熱可塑性成形材料を提供することである。

10

#### 【0006】

前記課題は、本発明によれば、

a) 成分Aとして、少なくとも1種の脂肪族ポリアミド又はコポリアミド 30~95質量%、

b) 成分Bとして、少なくとも3個のフェノキシホスファゼン単位を有する少なくとも1種の環状フェノキシホスファゼン 1~30質量%、

c) 成分Cとして、赤リン 1~15質量%、

d) 成分Dとして、少なくとも1種の耐衝撃性改良ポリマー 0.1~20質量%、

e) 成分Eとして、ガラス纖維 0~50質量%、

f) 成分Fとして、更なる添加剤 0~30質量%

20

を含有し、その際に成分A~Fの全量は100質量%になる、

熱可塑性成形材料により解決される。

#### 【0007】

本発明によれば、環状フェノキシホスファゼンと赤リンとの組合せが、変わらない防炎分類でより短い燃焼時間をもたらすことが見出された。それゆえに、該ポリアミド組成物の難燃効果は、該赤リンと環状フェノキシホスファゼンとの組合せにより、明らかに改善することができる。

30

#### 【0008】

該熱可塑性成形材料の個々の成分は、以下に記載される。

#### 【0009】

##### 成分A

成分Aとして、30~95質量%、好ましくは45~84.5質量%、特に55~69.5質量%の少なくとも1種の脂肪族ポリアミド又はコポリアミドが使用される。その最低量は、本発明の実施態様によれば、59.5質量%であってよい。

40

#### 【0010】

本発明により使用されるポリアミドは、例えばジカルボン酸及びジアミン又はジカルボン酸とジアミンとの塩、アミノカルボン酸、アミノニトリル、ラクタム及びそれらの混合物から選択されている出発モノマーの反応により製造される。それらは、任意の脂肪族ポリアミドの出発モノマーであってよい。該ポリアミドは、非晶性、結晶性又は部分結晶性であってよい。該ポリアミドは、更に任意の適した粘度もしくは分子量を有していてよい。特に適しているのは、あらゆる種類の脂肪族、部分結晶性又は部分芳香族並びに非晶性の構造を有するポリアミドである。

#### 【0011】

そのようなポリアミドは、一般的に90~350ml/g、好ましくは110~240ml/gの粘度数を有し、その際にISO 307に従い25で96質量%硫酸中0.5質量%溶液中で測定される。

#### 【0012】

例えば米国特許第2071250号、同第2071251号、同第2130523号、同第2130948号、同第2241322号、同第2312966号、同第2512606号及び同第3393210号明細書に記載されているよう

50

な、少なくとも 5000 の分子量 (質量平均値) を有する半結晶性又は非晶性の樹脂が好ましい。これらの例は、7~11 の環員を有するラクタムから誘導されるポリアミド、例えばポリカプロラクタム及びポリカブリルラクタム並びにジカルボン酸とジアミンとの反応により得られるポリアミドである。

## 【0013】

ジカルボン酸として、炭素原子 6~12 個、特に 6~10 個を有するアルカンジカルボン酸が、及び芳香族ジカルボン酸が、使用可能である。ここでは、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸及びドデカン二酸 (= デカンジカルボン酸) を酸として挙げができる。

## 【0014】

ジアミンとして特に、炭素原子 2~12 個、殊に 6~8 個を有するアルカンジアミン並びにジ- (4-アミノシクロヘキシル) - メタン又は 2,2-ジ- (4-アミノシクロヘキシル) - プロパンが適している。

## 【0015】

好ましいポリアミドは、ポリヘキサメチレンアジピン酸アミド (PA 66) 及びポリヘキサメチレンセバシン酸アミド (PA 610)、ポリカプロラクタム (PA 6) 並びにコポリアミド 6/66、特に 5~95 質量 % のカプロラクタム単位の割合を有するものである。PA 6、PA 66 及びコポリアミド 6/66 が特に好ましい。

## 【0016】

そのうえ、例えば、高められた温度下での 1,4-ジアミノブタンとアジピン酸との縮合により得ることができるポリアミドも挙げることができる (ポリアミド 4,6)。この構造のポリアミドの製造方法は例えば欧州特許出願公開 (EP-A) 第 38094 号明細書、欧州特許出願公開 (EP-A) 第 38582 号明細書及び欧州特許出願公開 (EP-A) 第 39524 号明細書に記載されている。

## 【0017】

更なる例は、2 種以上の前記のモノマーの共重合により得ることができるポリアミド、又は複数のポリアミドの混合物であり、その際にその混合比は任意である。

## 【0018】

以下のリストは、最終的なものではないが、本発明の意味での、上記の並びに更なるポリアミドを含む (括弧中にそれらのモノマーが示されている) :

PA 26 (エチレンジアミン、アジピン酸)  
 PA 210 (エチレンジアミン、セバシン酸)  
 PA 46 (テトラメチレンジアミン、アジピン酸)  
 PA 66 (ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸)  
 PA 69 (ヘキサメチレンジアミン、アゼライン酸)  
 PA 610 (ヘキサメチレンジアミン、セバシン酸)  
 PA 612 (ヘキサメチレンジアミン、デカンジカルボン酸)  
 PA 613 (ヘキサメチレンジアミン、ウンデカンジカルボン酸)  
 PA 1212 (1,12-ドデカンジアミン、デカンジカルボン酸)  
 PA 1313 (1,13-ジアミノトリデカン、ウンデカンジカルボン酸)  
 PA 4 (ピロリドン)  
 PA 6 (-カプロラクタム)  
 PA 7 (エタノラクタム)  
 PA 8 (カブリルラクタム)  
 PA 9 (9-アミノノナン酸)  
 PA 11 (11-アミノウンデカン酸)  
 PA 12 (ラウリンラクタム)。

## 【0019】

これらのポリアミド及びそれらの製造は知られている。それらの製造についての詳細を、当業者は、Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 第4版, 第19巻, p.39-50

4, Verlag Chemie, Weinmann 1980並びにUllmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, p.179-206, VCH Verlag, Weinheim 1992並びにStoeckert, Kunststofflexikon, p.425-428, Hanser Verlag Muenchen 1992( 見出語"Polyamide" 及びそれ以降 ) に見出す。

## 【0020】

特に好ましくは、ポリアミド6又はポリアミド66が使用される。

## 【0021】

そのうえ、本発明によれば、官能基化化合物を該ポリアミド中に備えさせることが可能であり、該化合物は、カルボキシル基又はアミノ基に結合することができ、かつ例え少なくとも1個のカルボキシル基、ヒドロキシル基又はアミノ基を有する。それらは、好ましくは、

10

例え少なくとも3個のカルボキシル基又はアミノ基を有する、分枝作用のあるモノマー、

例えエポキシ基、ヒドロキシ基、イソシアナト基、アミノ基及び/又はカルボキシル基により、カルボキシル基又はアミノ基に結合することができ、かつヒドロキシル基、エーテル基、エステル基、アミド基、イミン基、イミド基、ハロゲン基、シアノ基及びニトロ基、C-C二重結合又はC-C三重結合から選択される官能基を有する、モノマー、又はカルボキシル基又はアミノ基に結合することができるポリマーブロックである。

20

## 【0022】

該官能基化化合物の使用により、製造されるポリアミドの性質の範囲は、幅広い範囲内で自由に調節することができる。

## 【0023】

例え、トリアセトンジアミン化合物を官能基化モノマーとして使用することができる。それらは、好ましくは4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン又は4-アミノ-1-アルキル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンであり、ここで、該アルキル基は炭素原子1~18個を有するか又はベンジル基により置き換えられている。該トリアセトンジアミン化合物は、該ポリアミドの酸アミド基1モルを基準としてそれれ、好ましくは0.03~0.8モル%、特に好ましくは0.06~0.4モル%の量で存在している。更なる説明については、独国特許出願公開(DE-A)第4413177号明細書を参照することができる。

30

## 【0024】

更なる官能基化モノマーとして、通常、調節剤として使用される化合物、例えモノカルボン酸及びジカルボン酸も使用することができる。説明については、同様に独国特許出願公開(DE-A)第4413177号明細書を参照することができる。

## 【0025】

成分B

成分Bとして、1~30質量%、好ましくは1.5~15質量%、特に2.5~7.5質量%の、少なくとも3個のフェノキシホスファゼン単位を有する少なくとも1種の環状フェノキシホスファゼンが使用される。相応するフェノキシホスファゼンは、例え米国特許出願公開(US)第2010/0261818号明細書の段落[0051]~[0053]に記載されている。特に式(I)を参照することができる。更に、相応する環状フェノキシホスファゼンは、欧州特許出願(EP-A)第2100919号明細書に、そこでは特に段落[0034]~[0038]に、記載されている。該製造は、欧州特許出願公開(EP-A)第2100919号明細書の段落[0041]に記載されたように、行うことができる。本発明の実施態様によれば、該環状フェノキシホスファゼン中のフェニル基はC<sub>1~4</sub>-アルキル基により置換されていてよい。好ましくは、純フェニル基である。該環状ホスファゼンの更なる説明については、Roempp Chemie-Lexikon, 第9版、見出語"Phosphazene"を参照することができる。その製造は、例えPCL<sub>5</sub>及びNH<sub>4</sub>Clから得ることができるシクロホスファゼンを経て行われ、その際に該シクロホスファゼン中の塩素基は、フェノールとの反応により、フェノキシ基により置き換えられ

40

50

ている。

【0026】

該環状フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、"Phosphorus-Nitrogen Compounds" (Academic Press, 1972), H. R. Allcock及び"Inorganic Polymers" (Prentice Hall International, Inc., 1992), J. E. Mark, H. R. Allcock及びR. Westに記載されたように、製造することができる。

【0027】

好ましくは、成分Bは、3個及び4個のフェノキシホスファゼン単位を有する環状フェノキシホスファゼンの混合物である。その際に、3個のフェノキシホスファゼン単位を有する環対4個のフェノキシホスファゼン単位を有する環の質量比は、好ましくは約80:20である。該フェノキシホスファゼン単位のより大きな環は、同様に存在していてよいが、しかしながら少量である。適した環状フェノキシホスファゼンは、Fushimi Pharmaceutical Co., Ltd.から、名称Rabible(登録商標) FP-100で入手可能である。110の融点、13.4%のリン含量及び6.0%の窒素含量を有する無光沢白色/帯黄色の固体である。3個のフェノキシホスファゼン単位を有する環の割合は、少なくとも80質量%である。

10

【0028】

成分C

成分Cとして、1~15質量%、好ましくは3~9質量%、特に5~7質量%、殊に約6.5質量%の赤リンが使用される。該赤リンの説明については、Holleman Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 1985, 1985, p.624、2.1.3.4節を参照することができる。該赤リンは、粉末型又はマスター・バッチ型、好ましくはポリアミド中のマスター・バッチ型で、本発明による成形材料に添加することができる。該赤リンは、約2.2g/cm<sup>3</sup>の密度を有する。

20

【0029】

成分D

成分Dとして、0.1~20質量%、好ましくは1~10質量%、特に3~8質量%、例えば約6質量%の少なくとも1種の耐衝撃性改良ポリマーが使用される。それらは、成分Aのポリアミドに典型的に耐衝撃性を備えさせる耐衝撃性改良ポリマーである。好ましくは、エラストマー、例えば天然又は合成のゴム又は他のエラストマーである。

30

【0030】

使用可能な合成ゴムとして、エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPM)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR)、ニトリルゴム (NBR)、ヒドリンゴム (ECO)、アクリラートゴム (ASA) を挙げることができる。シリコーンゴム、ポリオキシアルキレンゴム及び他のゴムも使用可能である。

40

【0031】

熱可塑性エラストマーとして、熱可塑性ポリウレタン (TPU)、スチレン-ブタジエン-スチレン-ブロックコポリマー (SBS)、スチレン-イソブレン-スチレン-ブロックコポリマー (SIS)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン-ブロックコポリマー (SEBS) 又はスチレン-エチレン-プロピレン-スチレン-ブロックコポリマー (SEPS) を挙げることができる。

40

【0032】

更に、樹脂、例えばウレタン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、イミド樹脂、アミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アルキド樹脂又はメラミン樹脂を、ブレンドポリマーとして使用することができる。

【0033】

ブレンドポリマーとして、更にエチレンコポリマー、例えば、国際公開 (WO) 第2008/074687号に記載されているような、エチレン及び1-オクテン、1-ブテン又はプロピレンからのコポリマーが考慮に値する。この種のエチレン- -オレフィンコポリマーの分子量は、好ましくは10000~50000g/mol、より好ましくは15000~4000

50

0 0 0 g/mol の範囲内である(分子量の数平均)。純ポリオレフィン、例えばポリエチレン又はポリプロピレンも使用することができる。

【0034】

適したポリウレタンについては、欧州特許(EP-B)第1984438号明細書、獨国特許出願公開(DE-A)第102006045869号明細書及び欧州特許出願公開(EP-A)第2223904号明細書を参照することができる。

【0035】

更に適した熱可塑性樹脂は、特開(JP-A)2009-155436号公報の段落[0028]に挙げられている。

【0036】

成分Dとして適した更なるポリマーは、欧州特許出願公開(EP-A)第2100919号明細書の段落[0044]に挙げられている。

10

【0037】

特に好ましくは、成分Dとしてエチレン及びアクリラート、アシル酸及び/又は無水マレイン酸のコポリマーが使用される。特に好ましくは、エチレン、n-ブチルアクリラート、アクリル酸及び無水マレイン酸からのコポリマーが使用される。相応するコポリマーは、BASF SEから名称Lupolen(登録商標) KR1270で入手可能である。

【0038】

成分E

成分Eとして、該熱可塑性成形材料は、0~50質量%、存在する場合に1~50質量%、好ましくは10~35質量%、特に20~30質量%、例えば約25質量%のガラス纖維を含有する。その際に、任意の適したガラス纖維は、チョップドガラスとして又はローピングの形態で使用することができる。好ましくは、該チョップドガラス纖維は、約10 μmの直径を有する。該ガラス纖維は表面処理されていてよく、例えばシラン処理されていてよい。

20

【0039】

成分F

成分Fとして、本発明による熱可塑性成形材料は、0~30質量%の更なる添加剤を含有していてよい。これらの添加剤は、更なる充填剤、安定剤、酸化遅延剤、熱分解及び紫外線による分解に抗する薬剤、難燃剤、滑剤及び離型剤、着色剤、例えば染料及び顔料、造核剤、可塑剤等であってよい。考えられる添加剤のより詳細な説明については、国際公開(WO)第2008/074687号、p.31~37を参照することができる。

30

【0040】

好ましくは、0.1~20質量%の成分Fが存在し、その際に成分Fは安定剤及び滑剤を含有する。例えば、酸化亜鉛を安定剤として使用することができ、かつステアリン酸カルシウムを滑剤として使用することができる。ポリアミド成形材料用の常用の酸化防止剤、例えば銘柄Irganox(登録商標)で販売されている酸化防止剤を使用することができる。

【0041】

更なる充填剤として、炭素纖維、芳香族ポリアミド纖維及び他の充填剤、例えばセッコウ纖維、合成ケイ酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ウォラストナイト、タルク及び白亜が考慮に値する。

40

【0042】

成分B及びCの難燃剤に加え、更なる難燃剤、例えばトリアジン、金属水和物及びシリコーン系のものも成分Fの添加剤として併用することができる。トリアジン系の典型的な難燃性物質は、メラミンシアヌラートである。

【0043】

更なる添加剤の難燃性物質は、金属化合物、例えば水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸亜鉛、酸化鉄、酸化ホウ素及び金属ホウ酸塩であってよい、欧州特許出願公開(EP-A)第2100919号明細書、段落[0046]~[0048]も参照。

【0044】

50

更なる追加の難燃剤は、例えば、メラミンとリン酸との反応生成物、(ジ)ホスフィン酸塩及び更なるホスファゼン化合物である。メラミンとリン酸との常用の反応生成物は、ポリリン酸メラミンである。適したポリリン酸メラミン、(ジ)ホスフィン酸塩及びホスフィン酸塩は、例えば欧州特許出願公開(EP-A)第2100919号明細書の段落[0023]～[0031]に記載されている。

## 【0045】

相乗的に作用する更なる難燃性物質は、例えば米国特許出願公開(US)第2010/0261818号明細書の段落[0064]及び[0065]に挙げられている。

## 【0046】

本発明の実施態様によれば、成分B及びC以外に、更なる難燃剤は使用されない。

10

## 【0047】

本発明による成形材料の製造は、成分A～Fの混合により行われる。好都合には、このためには押出機、例えば一軸スクリュー押出機又は二軸スクリュー押出機、又は他の従来の可塑化装置、例えばプラベンドーミル又はバンバリーミルが使用される。

## 【0048】

個々の成分の混合の順序は、その際に自由に選択することができる。好ましくは、成分Cは、ポリアミド含有マスターバッチとして使用される。

## 【0049】

本発明による成形材料は、0.4mm及び0.8mmの試料厚さでの燃焼時間の有意な減少に傑出している。これらは成形体、纖維又はフィルムの製造に適している。

20

## 【0050】

本発明は、前記の熱可塑性成形材料からの相応する成形体、纖維又はフィルムにも関する。

## 【0051】

本発明は、以下の実施例によってより詳細に説明される。

## 【0052】

## 実施例

次の成分を、本発明による組成物中で使用した：

成分A：ポリアミド66(BASF SEのUltramid(登録商標)A24)

30

成分B：シクロホスファゼン(Fushimi Co.のRabilie(登録商標)FB110)

成分C：ポリアミド66バッチ中の赤リン40%(ItalmatchのMasteret-21440)

成分D：エチレン/n-ブチルアクリラート/アクリル酸/無水マレイン酸コポリマー(BASF SEのLupolen(登録商標)KR1270)

成分E：ガラス纖維(10μmの平均直径を有するOCF1110)

成分F：安定剤/滑剤：酸化亜鉛50%、ステアリン酸カルシウム25%、酸化防止剤Irganox(登録商標)9825%

滑剤：ステアリン酸ステアリル50%、ステアリン酸亜鉛25%、ステアリン酸カルシウム25%。

## 【0053】

シクロホスファゼンを含有しない比較成形材料V1、及び例2、3及び4の本発明による成形材料の組成は、以下の第1表にまとめられている。

40

## 【0054】

## 第1表

【表1】

例	V1 [%]	2 [%]	3 [%]	4 [%]
<b>Ultramid A24E</b>	50.21	47.71	45.21	42.71
<b>GF OCF 1110</b>	26.00	26.00	26.00	26.00
<b>Masteret-21440, Italmatch</b>	16.25	16.25	16.25	16.25
<b>Lupolen KR 1270</b>	6.00	6.00	6.00	6.00
<b>Ultrabatch 190X, Great Lakes</b>	1.40	1.40	1.40	1.40
<b>Ultrabatch 170</b>	0.14	0.14	0.14	0.14
<b>シクロホスファゼンFP-110</b>		2.50	5.00	7.50

## 【0055】

その配合を、押出機ZSK25 F41で、 $370\text{分}^{-1}$ のスクリュー速度、 $28\text{kg/h}$ の処理量で、 $200\text{mbar}$ (絶対)の圧力を適用しながら行った。該押出機を $280^\circ\text{C}$ の温度で操作した。

## 【0056】

UL-94による燃焼試験用の試験体を、欧洲特許出願公開(EP-A)第2100919号明細書に記載されたように製造した。 $0.4\text{mm}$ 及び $0.8\text{mm}$ の厚さを有する成形体を製造した。

## 【0057】

該成形体の機械的性質を、次の規格に従い測定した：

引張弾性率 DIN EN ISO 527-1/-2に従い試験

引張破壊応力 DIN EN ISO 527-1/-2に従い $5\text{mm/min}$ で試験

引張破壊ひずみ DIN EN ISO 527-1/-2に従い $5\text{mm/min}$ で試験

シャルピー衝撃強さ DIN EN ISO 179に従い $23^\circ\text{C}$ で試験。

## 【0058】

その機械的研究及び燃焼試験の結果は、以下の第2表にまとめられている。その際に、双方の異なる厚さ $0.4\text{mm}$ 及び $0.8\text{mm}$ について、燃焼試験を $23^\circ\text{C}$ で2日及び $70^\circ\text{C}$ で7日、実施した。その結果は、以下の第2表にまとめられている。

## 【0059】

第2表

【表2】

充填圧力 UL94 0.4mm [bar]	807.5	807.5	779.3	656.2
弹性率 [MPa]	8453	8218	8003	/
引張破壊応力 ( $\sigma_B$ ) [MPa]	134.9	127.0	123.2	/
引張破壊ひずみ ( $\epsilon_B$ ) [MPa]	3.2	3.3	3.0	/
Charpy ノッチ無 23°C [kJ/m <sup>2</sup> ]	67	64.4	63.3	/
<b>UL94 0.4 mm (2d, 23°C)</b>	V1	2	3	4
着火なしの滴下物				
全残炎時間	24.1	19.4	16.8	12.2
下に置いた綿の着火	3	6	4	4
残炎時間 > 30秒	0	0	0	0
<b>UL 94 等級</b>	V2	V2	V2	V2
<b>UL94 0.4 mm (7d, 70°C)</b>	V1	2	3	4
着火なしの滴下物	5	7	10	1
全残炎時間	16.0	15.2	12.4	19.0
下に置いた綿の着火	V1	0	0	4
残炎時間 > 30秒	0	0	0	0
<b>UL 94 等級</b>	V2	V0	V0	V2
充填圧力 UL94 0.8 mm [bar]	713.8	677.7	452.9	405.5
<b>UL94 0.8 mm (2d, 23°C)</b>	V1	2	3	4
着火なしの滴下物	5	7	10	1
全残炎時間	30.9	26.3	18.6	14.6
下に置いた綿の着火	0	0	0	0
残炎時間 > 30秒	0	0	0	0
<b>UL94 等級</b>	V0	V0	V0	V0
<b>UL94 0.8mm (7d, 70°C)</b>	1	2	3	4
着火なしの滴下物	2	3	0	0
全残炎時間	65.3	17.0	13.0	19.7
下に置いた綿の着火	0	0	0	0
残炎時間 > 30秒	0	0	0	0
<b>UL 94 等級</b>	V0	V0	V0	V0

## 【0060】

全残炎期間についての結果からわかるように、環状フェノキシホスファゼンと赤リンとの組合せにより、全残炎期間を有意に低下させることができる。 40

## 【手続補正書】

【提出日】平成24年11月15日(2012.11.15)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

a ) 成分 A として、少なくとも 1 種の脂肪族ポリアミド又はコポリアミド 30 ~ 95 質量 %、

b ) 成分 B として、少なくとも 3 個のフェノキシホスファゼン単位を有する少なくとも 1 種の環状フェノキシホスファゼン 1 ~ 30 質量 %、

c ) 成分 C として、赤リン 1 ~ 15 質量 %、

d ) 成分 D として、少なくとも 1 種の耐衝撃性改良ポリマー 0.1 ~ 20 質量 %、その際にエチレンとアクリラート、アクリル酸及び/又は無水マレイン酸とのコポリマーを使用し、

e ) 成分 E として、ガラス纖維 0 ~ 50 質量 %、

f ) 成分 F として、更なる添加剤 0 ~ 30 質量 %

を含有し、その際に成分 A ~ F の全量が 100 質量 % になる、熱可塑性成形材料。

【請求項 2】

成分 A が、ポリアミド 6、ポリアミド 66 又はそれらのコポリアミド若しくはブレンドである、請求項 1 記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 3】

成分 B が、3 及び 4 個のフェノキシホスファゼン単位を有する環状フェノキシホスファゼンの混合物である、請求項 1 又は 2 記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 4】

成分 E として 5 ~ 50 質量 % のガラス纖維が存在する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 5】

安定剤と滑剤とを含有する 0.1 ~ 20 質量 % の成分 F が存在する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 6】

成分 A ~ F を混合することによる、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料の製造方法。

【請求項 7】

成分 C をポリアミド含有マスターバッチとして使用する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

成形体、纖維又はフィルムを製造するための、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料の使用。

【請求項 9】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料製の、成形体、纖維又はフィルム。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

ジカルボン酸として、炭素原子 6 ~ 12 個、特に 6 ~ 10 個を有するアルカンジカルボン酸が使用可能である。ここでは、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸及びドデカン二酸 (= デカンジカルボン酸) を酸として挙げることができる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/050780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08L77/00 C08L77/02 C08L77/06  
ADD. C08K3/02 C08K5/5399 C08K7/14 C08K13/02 C08L23/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 626 066 A1 (CLARIANT GMBH [DE] CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 15 February 2006 (2006-02-15) Ansprüche 1-28, insbesondere Ansprüche 1 und 14; Absätze 1-2 und 17; Absatz 45; Absatz 73; Absätze 79 und 86; Tabelle 3 auf Seite 9, Beispiele B1-B4 ----- US 2010/261818 A1 (SEKI MASASHI [JP]) 14 October 2010 (2010-10-14) cited in the application Ansprüche 1-15, insbesondere Ansprüche 1 und 3; Absätze 17-19; Absätze 50 und 59; Beispiele 1-12 ----- -/-	1-10
Y		1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"V" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

3 May 2012

10/05/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Okunowski, Françoise

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/050780

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2 100 919 A1 (MITSUBISHI ENG PLASTIC CORP [JP]) 16 September 2009 (2009-09-16) cited in the application Ansprüche 1-9, insbesondere Ansprüche 1, 3 und 5; Absätze 10-11; Absätze 34-41; Absatz 46; Absatz 57; Beispiel 8 -----	1-10
Y	WO 2005/121249 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; JOACHIMI DETLEV [DE]; PERSIGEHL PETER [DE]) 22 December 2005 (2005-12-22) Ansprüche 1-6; Seite 4, Zeilen 15-22; Seite 9, Zeile 25 bis Seite 10, Zeile 27; Beispiele -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/050780

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1626066	A1 15-02-2006	AT 378374 T DE 102004039148 A1 EP 1626066 A1 ES 2296018 T3 JP 2006052405 A US 2006183835 A1		15-11-2007 23-02-2006 15-02-2006 16-04-2008 23-02-2006 17-08-2006
US 2010261818	A1 14-10-2010	CN 101821336 A KR 20100044276 A TW 200922989 A US 2010261818 A1 WO 2009037859 A1		01-09-2010 29-04-2010 01-06-2009 14-10-2010 26-03-2009
EP 2100919	A1 16-09-2009	AT 501220 T CN 101595183 A EP 2100919 A1 JP 2008163317 A US 2010069539 A1 WO 2008068898 A1		15-03-2011 02-12-2009 16-09-2009 17-07-2008 18-03-2010 12-06-2008
WO 2005121249	A1 22-12-2005	AT 421554 T EP 1756225 A1 ES 2319212 T3 JP 4620734 B2 JP 2008501836 A KR 20070032675 A US 2006189747 A1 WO 2005121249 A1		15-02-2009 28-02-2007 05-05-2009 26-01-2011 24-01-2008 22-03-2007 24-08-2006 22-12-2005

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/050780

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C08L77/00	C08L77/02	C08L77/06		
ADD.	C08K3/02	C08K5/5399	C08K7/14	C08K13/02	C08L23/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08L C08K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 626 066 A1 (CLARIANT GMBH [DE] CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 15. Februar 2006 (2006-02-15) Ansprüche 1-28, insbesondere Ansprüche 1 und 14; Absätze 1-2 und 17; Absatz 45; Absatz 73; Absätze 79 und 86; Tabelle 3 auf Seite 9, Beispiele B1-B4 -----	1-10
Y	US 2010/261818 A1 (SEKI MASASHI [JP]) 14. Oktober 2010 (2010-10-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-15, insbesondere Ansprüche 1 und 3; Absätze 17-19; Absätze 50 und 59; Beispiele 1-12 ----- -/-	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
*E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rechercheberichts
3. Mai 2012	10/05/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Okunowski, Françoise

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/050780

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 2 100 919 A1 (MITSUBISHI ENG PLASTIC CORP [JP]) 16. September 2009 (2009-09-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-9, insbesondere Ansprüche 1, 3 und 5; Absätze 10-11; Absätze 34-41; Absatz 46; Absatz 57; Beispiel 8 -----	1-10
Y	WO 2005/121249 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; JOACHIMI DETLEV [DE]; PERSIGEHL PETER [DE]) 22. Dezember 2005 (2005-12-22) Ansprüche 1-6; Seite 4, Zeilen 15-22; Seite 9, Zeile 25 bis Seite 10, Zeile 27; Beispiele -----	1-10

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2012/050780

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1626066 A1 15-02-2006	AT 378374 T DE 102004039148 A1 EP 1626066 A1 ES 2296018 T3 JP 2006052405 A US 2006183835 A1		15-11-2007 23-02-2006 15-02-2006 16-04-2008 23-02-2006 17-08-2006
US 2010261818 A1 14-10-2010	CN 101821336 A KR 20100044276 A TW 200922989 A US 2010261818 A1 WO 2009037859 A1		01-09-2010 29-04-2010 01-06-2009 14-10-2010 26-03-2009
EP 2100919 A1 16-09-2009	AT 501220 T CN 101595183 A EP 2100919 A1 JP 2008163317 A US 2010069539 A1 WO 2008068898 A1		15-03-2011 02-12-2009 16-09-2009 17-07-2008 18-03-2010 12-06-2008
WO 2005121249 A1 22-12-2005	AT 421554 T EP 1756225 A1 ES 2319212 T3 JP 4620734 B2 JP 2008501836 A KR 20070032675 A US 2006189747 A1 WO 2005121249 A1		15-02-2009 28-02-2007 05-05-2009 26-01-2011 24-01-2008 22-03-2007 24-08-2006 22-12-2005

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 8 J 3/22 (2006.01) C 0 8 J 3/22 C F G

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72) 発明者 アレクサンダー ケーニヒ  
ドイツ連邦共和国 ブルフザール ウンテラー プフリューガー 1

(72) 発明者 スーチー シュート  
中華人民共和国 上海 ヤンプーディストリクト インコウ ストリート 600 ビルディング  
74 ルーム 1202

(72) 発明者 クラウス ウスケ  
ドイツ連邦共和国 バート・デュアクハイム ハウゼナー ヴェーク 8ア-

(72) 発明者 ミヒヤエル ロート  
ドイツ連邦共和国 ラウターハウス ファルトアヴェーク 5

F ターム(参考) 4F070 AA32 AA35 AB11 AC28 AC55 AC83 AE07 FA03 FA15 FA17  
FB04 FB07  
4J002 BB072 BB082 CL011 CL031 DA057 DL007 EW156 FA048 FD136 FD137  
GG00 GK00 GL00 GM00