

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6826032号
(P6826032)

(45) 発行日 令和3年2月3日(2021.2.3)

(24) 登録日 令和3年1月18日(2021.1.18)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 67/02 (2006.01)	CO8L 67/02	
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K 3/22	
CO8K 5/3477 (2006.01)	CO8K 5/3477	
CO8K 5/521 (2006.01)	CO8K 5/521	
HO1B 3/00 (2006.01)	HO1B 3/00	A
請求項の数 15 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-518115 (P2017-518115)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成27年9月29日 (2015. 9. 29)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2017-531711 (P2017-531711A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成29年10月26日 (2017.10.26)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/052844		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02016/053976		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
(87) 国際公開日	平成28年4月7日 (2016. 4. 7)		ウィルミントン、センターロード974.
審査請求日	平成30年9月13日 (2018. 9. 13)		ピー・オー・ボックス2915、チェスナ
(31) 優先権主張番号	62/058, 179		ット・ラン・プラザ
(32) 優先日	平成26年10月1日 (2014. 10. 1)	(74) 代理人	110001243
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
		(72) 発明者	エレニ カラヤニ
			スイス シーエイチー1206 ジュネー
			ブ シュマンド ノルマンディー 6
			アパートメント 101
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低煙のノンハロゲン難燃性熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

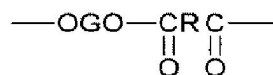
【請求項1】

- a) 1つ以上の熱可塑性エラストマーと、
 b) b 1) 水酸化マグネシウムと、
 b 2) 三水酸化アルミニウムと、
 b 3) メラミンシアヌレートと、
 b 4) 場合により、リン酸エステル難燃剤と、
 を含む難燃剤混合物と、

を含むノンハロゲン難燃性ポリマー組成物であって、

前記1つ以上の熱可塑性エラストマーは、エステル結合を介して頭尾結合された多数の繰り返される長鎖エステル単位及び短鎖エステル単位を有するコポリエーテルエステルエラストマーであり、前記長鎖エステル単位は、式(A)

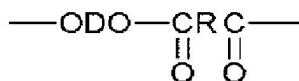
【化1】



(A)

によって表され、且つ、前記短鎖エステル単位は、式(B)

【化2】



(B)

によって表され、式中、

Gは、400～6000の数平均分子量を有するポリ(アルキレンオキシド)グリコールからの末端水酸基の除去の後に残る二価のラジカルであり、

Rは、300未満の分子量を有するジカルボン酸からのカルボキシル基の除去の後に残る二価のラジカルであり、且つ、

Dは、250未満の分子量を有するジオールからの水酸基の除去の後に残る二価のラジカルである、ノンハロゲン難燃性ポリマー組成物。

【請求項2】

前記1つ以上の熱可塑性エラストマーは、(1)ポリ(テトラメチレン)オキシドグリコールと、(2)イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの混合物からなる群から選択されるジカルボン酸と、(3)1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるジオールと、を含むモノマーから調製されるコポリエーテルエステルエラストマーである、請求項1に記載の難燃性ポリマー組成物。

【請求項3】

前記1つ以上の熱可塑性エラストマーは、(1)ポリ(トリメチレン)オキシドグリコールと、(2)イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの混合物からなる群から選択されるジカルボン酸と、(3)1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるジオールと、を含むモノマーから調製されるコポリエーテルエステルエラストマーである、請求項1又は2に記載の難燃性ポリマー組成物。

【請求項4】

前記1つ以上の熱可塑性エラストマーは、(1)エチレンオキシドキャップされたポリ(プロピレンオキシド)グリコールと、(2)イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの混合物からなる群から選択されるジカルボン酸と、(3)1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるジオールと、を含むモノマーから調製されるコポリエーテルエステルエラストマーである、請求項1又は2に記載の難燃性ポリマー組成物。

【請求項5】

難燃剤b1)～b4)の量は、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、20～50重量パーセントである、請求項1～4のいずれか一項に記載の難燃性ポリマー組成物。

【請求項6】

b1)の量は、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、30重量パーセント以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の難燃性ポリマー組成物。

【請求項7】

b2)の量は、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、30重量パーセント以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載の難燃性ポリマー組成物。

【請求項8】

b3)の量は、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、10～30重量パーセントである、請求項1～7のいずれか一項に記載の難燃性ポリマー組成物。

【請求項9】

前記リン酸エステル難燃剤b4)の量は、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、15重量パーセント以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載の難燃性ポリマー組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記リン酸エステル難燃剤 b 4) は、レゾルシノールビス (ジ - 2 , 6 - ジメチルフェニルリン酸) である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の難燃性ポリマー組成物。

【請求項 11】

前記難燃剤混合物 b) は、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、1 ~ 30 重量パーセントの量で前記難燃性ポリマー組成物に存在する水酸化マグネシウム b 1) と、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、1 ~ 30 重量パーセントの量で前記難燃性ポリマー組成物に存在する三水酸化アルミニウム b 2) と、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、10 ~ 30 重量パーセントの量で前記難燃性ポリマー組成物に存在するメラミンシアヌレート b 3) と、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて0 ~ 15 重量パーセントの量で前記難燃性ポリマー組成物に存在するリン酸エステル難燃剤 b 4) と、を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の難燃性ポリマー組成物。

10

【請求項 12】

A S T M E 6 6 2 火炎モードに従って測定される、300 以下の最大煙濃度 D_s, m 、及び、300 以下の V O F 4 を有する、及び / 又は I E C 6 1 0 3 4 に従って測定される、60 % 以上の最小光透過率を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の難燃性ポリマー組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に列挙される難燃性ポリマー組成物を含む、成形された、押し出し成形された、又は形状化された物品、及び、繊維、又は、フィラメント。

20

【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に列挙される難燃性ポリマー組成物からなるコーティングを含む、ワイヤー、ケーブル、又は光学ケーブル。

【請求項 15】

絶縁ワイヤー及び / 又はケーブルを作製するための、請求項 1 又は 12 に記載の難燃性ポリマー組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性エラストマーを含む低煙のノンハロゲン難燃性組成物の分野に関する。

30

【0002】

いくつかの特許及び刊行物が、本発明が関連する技術水準をより完全に記載するために、本記載において引用される。これらの特許及び刊行物それぞれのすべての開示は、参照により本明細書に組み込まれている。

【背景技術】

【0003】

多くの熱可塑性樹脂組成物によってもたらされる設計の柔軟性、それらの相対的な軽量性、及び耐腐食性により、原動機及び R V 車、機器、工具、電子機器、家具、並びに玩具を含む多くの用途において金属構成部品の代替を含む多くの使用における魅力的な材料となっている。しかしながら、建設、家具、輸送、又は電気 / 電子産業において、好ましくは、熱可塑性樹脂組成物は、製品安全性を推進し、延焼を防止し、火災に曝される製品の破壊を減少させるために、難燃性とされる。熱可塑性樹脂組成物に難燃性を付与する従来の慣行は、典型的には、難燃剤である臭素化ポリスチレン、及び、難燃剤の相乗剤であるアンチモン化合物などの、ハロゲン化有機化合物を含む、1 つ以上の難燃剤又は難燃剤混合物を加えることであった。

40

【0004】

しかしながら、ハロゲン化難燃剤は、熱可塑性樹脂の加工温度で分解する又は劣化する傾向があり、これは放出されるガスのため、潜在的な健康及び環境影響に関係する。結果として、難燃性を付与するために、ハロゲン化化合物又はそれらを含む混合物を使用すること

50

を避ける傾向があった。

【 0 0 0 5 】

難燃性を熱可塑性樹脂組成物に付与する別の従来の方法は、赤リンを加えることであった。国際公開第92/20731号パンフレットでは、エラストマーと、赤リンを含む難燃剤と、難燃性相乗剤としてのポリリン酸アンモニウムと、を含む組成物を開示している。更に、樹脂において均一に分散された微細な赤リン粉末の使用が知られており実践されている。微細赤リン粉末を取り扱うことに関連した火災及び爆発の危険に加えて、赤リンの燃焼だけでも、ホスフィンの形成による毒性煙霧の排出が引き起こされる。

【 0 0 0 6 】

ハロゲン化難燃剤及び赤リンを使用する危険を回避するために、ホスフィネート塩、即ち、ホスフィネートとしても知られる、ホスフィン酸の塩は、熱可塑性樹脂組成物において置換されてきた。独国特許第2,252,258号明細書及び同第2,447,727号明細書では、難燃剤として使用されるホスフィネートを開示している。米国特許第4,180,495号明細書では、難燃性ポリエステル及びポリアミドでのポリ(金属ホスフィネート)塩の使用を開示している。米国特許第6,255,371号明細書では、a)ホスフィネート、ジホスフィネート、又はこれらのポリマーと、b)メラミンの縮合生成物、メラミンとリン酸との反応生成物、メラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物、及び/又はこれらの混合物とを含む難燃性組成物を開示している。米国特許第6,270,560号明細書では、ポリマー成形組成物用の難燃剤として適切なアルミニウムホスフィネート、水酸化アルミニウム、アルミニウムホスホネート、及び/又はアルミニウムホスフェートから製造された塩混合物を開示している。米国特許第5,780,534号明細書及び同第6,013,707号明細書では、ホスフィン酸又はジホスフィン酸のカルシウム又はアルミニウム塩を含む難燃性ポリエステル組成物を開示している。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

ノンハロゲン難燃性組成物を使用することの欠点は、火災に曝される際、こうした組成物が、作業場の排気を必要とするのに十分に深刻な煙吸入危険を引き起こし得る、高レベルの煙を排出することである。従って、低排煙特性だけでなく所望の難燃性を示す、熱可塑性エラストマーを含む、ノンハロゲン難燃性組成物が依然として必要とされている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、

- a) 1つ以上の熱可塑性エラストマーと、
 - b) b 1) 水酸化マグネシウムと、
 - b 2) アルミニウム三水和物と、
 - b 3) メラミンシアヌレートと、
 - b 4) 場合により、リン酸エステル難燃剤と、
- を含む難燃剤混合物と、
 を含む難燃性ポリマー組成物に関する。

【 0 0 0 9 】

好ましくは、熱可塑性ポリエステルエラストマーは、コポリエーテルエステルエラストマーである。

【 0 0 1 0 】

好ましくは、難燃剤 b) (即ち、b 1) + b 2) + b 3) + b 4)) の量は、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、約20～約50重量パーセントである。

【 0 0 1 1 】

一実施形態においては、水酸化マグネシウム b 1) の量は、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、30重量パーセント以下である。

【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

別の実施形態においては、アルミニウム三水和物 b 2) の量は、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、30重量パーセント以下である。

【0013】

更に別の実施形態においては、メラミンシアヌレート b 3) の量は、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、約10～約20重量パーセントである。

【0014】

好ましい実施形態においては、リン酸エステル難燃剤 b 4) の量は、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、15重量パーセント以下であり、且つ、リン酸エステル難燃剤 b 4) は、レゾルシノールビス(ジ-2, 6-ジメチルフェニルリン酸)である。

【0015】

更により好ましい実施形態においては、本発明による難燃性ポリマー組成物は、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、大体(at or about)1～30重量パーセントの量で難燃性ポリマー組成物に存在する水酸化マグネシウム b 1) と、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、大体1～30重量パーセントの量で難燃性ポリマー組成物に存在するアルミニウム三水和物 b 2) と、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、大体10～30重量パーセントの量で難燃性ポリマー組成物に存在するメラミンシアヌレート b 3) と、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて大体0～15重量パーセントの量で難燃性ポリマー組成物に存在するリン酸エステル難燃剤 b 4) と、を含む難燃剤混合物 b) を含む。好ましくは、有機リン酸エステル b 4) は、レゾルシノールビス(ジ-2, 6-ジメチルフェニルリン酸)であり、且つ、好ましくは、約2～約12重量パーセントの量で前述の難燃性ポリマー組成物に存在する。

【0016】

又、前述の難燃性ポリマー組成物を含む、成形された、押し出し成形された、又は形状化された物品が、本明細書において記載される。本発明の難燃性ポリマー組成物からなるコーティングを含むワイヤー、ケーブル、又は光ケーブルが、本明細書において更に記載される。

【0017】

又、絶縁ワイヤー及び/又はケーブルを作製するための本発明による難燃性ポリマー組成物の使用が、記載される。

【0018】

又、ASTM E 662 火炎モード(Flaming Mode)に従って測定される、約300以下の最大煙密度 D_s, m 、及び、約300以下のVOF4を有する難燃性ポリマー組成物、並びに、IEC 61034に従って測定される、約60%以上の最小光透過率を有する難燃性ポリマー組成物が、本明細書において開示される。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下の定義は、本記載で議論され、且つ、特許請求の範囲に列挙される用語の意味を解釈するために使用されるべきである。

【0020】

本明細書において使用される場合、冠詞「a」は、1つ及び2つ以上を示し、その指示対象名詞を単数形に必ずしも限定しない。

【0021】

本明細書において使用される場合、「約」及び「大体」という用語は、問題になっている量又は値が、指定された値、或いは、おおよそ又はほぼ同じものである他の値であることができることを意味する。この句は、類似の値が本発明による等価の結果又は効果を推進することを伝えることを意図する。

【0022】

本明細書に記載される難燃性組成物での使用に適切な1つ以上の熱可塑性エラストマーは、好ましくは、大体40～大体80重量パーセントの量で本発明の組成物に存在し、重量パーセントは、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づく。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

好ましくは、本明細書において記載される難燃性組成物における1つ以上の熱可塑性エラストマーは、ISO 18064:2003(E)において定義されるものを含む。ISO 18064:2003(E)において定義される熱可塑性エラストマーとしては、コポリエステル熱可塑性エラストマー(TPC)、熱可塑性ポリアミドコポリマー(TPA)、熱可塑性ポリオレフィンエラストマー(TPO)、スチレン熱可塑性エラストマー(TPS)、熱可塑性ポリウレタン(TPU)、及びこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

コポリエステル熱可塑性エラストマー(TPC)としては、コポリエステルエステルエラストマー又はコポリカーボネートエステルエラストマー、コポリエステルエステルウレタンエラストマー、及びコポリエーテルエステルエラストマーが挙げられ、後者が好ましい。

10

【 0 0 2 5 】

コポリエステルエステルエラストマーは、a)硬いポリエステルセグメント、及び、b)柔らかく柔軟なポリエステルセグメントを含むブロックコポリマーである。硬いポリエステルセグメントの例は、ポリアルキレンテレフタレート、及びポリ(シクロヘキサジカルボン酸シクロヘキサンメタノール)である。柔らかいポリエステルセグメントの例は、ポリブチレンアジペート、ポリテトラメチルアジペート、及びポリカプロラク톤を含む、脂肪族ポリエステルである。コポリエステルエステルエラストマーは、エステル基及び/又はウレタン基を介してともに結合される、高溶融ポリエステルのエステル単位のブロック、及び低溶融ポリエステルのエステル単位のブロックを含む。ウレタン基を含むコポリエステルエステルエラストマーは、溶融相において異なるポリエステルを反応させることによって調製されることができ、その後、得られたコポリエステルエステルは、例えば、ジフェニルメチレンジイソシアネートなどの低分子量ポリイソシアネートと反応される。

20

【 0 0 2 6 】

コポリカーボネートエステルエラストマーは、a)芳香族又は半芳香族ポリエステルのブロックからなる硬いセグメント、及びb)ポリカーボネート含有ポリマー成分のブロックからなる柔らかいセグメントを含むブロックコポリマーである。適切には、コポリカーボネートエステルエラストマーは、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールから誘導される繰り返し単位からなる硬いポリエステルセグメント、並びに脂肪族カーボネートの繰り返し単位を含む柔らかいセグメント、並びに/或いは脂肪族カーボネート及び脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸又はラクトン、又はそれらの組合せのランダムに分布した繰り返し単位を含む柔らかいセグメントを含み、この場合に、硬いセグメント及び柔らかいセグメントは、ウレタン基に連結されることができ、これらのエラストマー及びその調製は、例えば、欧州特許第0846712号明細書に記載されている。

30

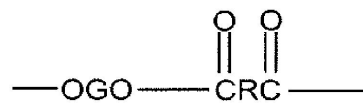
【 0 0 2 7 】

コポリエーテルエステルエラストマーは、本発明の難燃性組成物における好ましい熱可塑性エラストマーであり、エステル結合を介して頭尾結合された多数の繰り返される長鎖エステル単位及び短鎖エステル単位を有し、前述の長鎖エステル単位は、式(A)

40

【 0 0 2 8 】

【 化 1 】



(A)

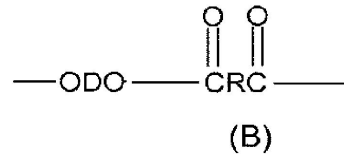
【 0 0 2 9 】

によって表され、且つ、前述の短鎖エステル単位は、式(B)

【 0 0 3 0 】

50

【化2】



【0031】

によって表され、式中、Gは、約400～約6000、又は好ましくは約400～約3000の数平均分子量を有するポリ(アルキレンオキシド)グリコールからの末端水酸基の除去の後に残る二価のラジカルであり、Rは、約300未満の分子量を有するジカルボン酸からのカルボキシル基の除去の後に残る二価のラジカルであり、Dは、約250未満の分子量を有するジオールからの水酸基の除去の後に残る二価のラジカルである。

10

【0032】

本明細書において使用される場合、ポリマー鎖における単位に適用される「長鎖エステル単位」という用語は、長鎖グリコールとジカルボン酸との反応生成物を意味する。適切な長鎖グリコールは、末端の(又はできるだけほぼ末端の)水酸基を有し、且つ、約400～約6000、好ましくは約600～約3000の数平均分子量を有するポリ(アルキレンオキシド)グリコールである。好ましいポリ(アルキレンオキシド)グリコールとしては、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(トリメチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、これらのアルキレンオキシドのコポリマーグリコール、及びエチレンオキシドキャップされたポリ(プロピレンオキシド)グリコールなどのブロックコポリマーが挙げられる。これらのグリコールの2つ以上の混合物を使用することができる。

20

【0033】

本明細書において使用される場合、コポリエーテルエステルのポリマー鎖における単位に適用される「短鎖エステル単位」という用語は、約550未満の分子量を有する低分子量化合物又はポリマー鎖単位を意味する。それらは、低分子量ジオール又はジオールの混合物(約250未満の分子量)をジカルボン酸と反応させて前述の式(B)で表されるエステル単位を形成することによって生成される。反応してコポリエーテルエステルを調製するための使用に適切な短鎖エステル単位を形成する低分子量ジオールの中には、非環式、脂環式及び芳香族ジヒドロキシ化合物が含まれる。好ましい化合物は、エチレン、プロピレン、イソブチレン、テトラメチレン、1,4-ペンタメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレン及びデカメチレングリコール、ジヒドロキシシクロヘキサン、シクロヘキサジメタノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1,5-ジヒドロキシナフタレンなどの約2～15の炭素原子を有するジオールである。特に好ましいジオールは、2～8の炭素原子を含む脂肪族ジオールであり、より好ましいジオールは1,4-ブタンジオールである。使用することができるビスフェノールの中には、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、及びビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンが含まれる。又、ジオールの等価エステル形成誘導体が有用である(例えば、エチレンオキシド又はエチレンカーボネートは、エチレングリコールの代わりに使用することができ、且つ、レゾルシノールジアセテートは、レゾルシノールの代わりに使用することができる)。

30

40

【0034】

本明細書において使用される場合、「ジオール」という用語は、述べられたものなどの等価エステル形成誘導体を含む。しかしながら、分子量要件はいずれも対応するジオールに言及するものであり、それらの誘導体に言及するものではない。

【0035】

前述の長鎖グリコール及び低分子量ジオールと反応してコポリエーテルエステルを生成することができるジカルボン酸は、低分子量の、即ち、約300未満の分子量を有する脂肪族、脂環式、又は芳香族ジカルボン酸である。「ジカルボン酸」という用語は、本明細

50

書において使用される場合、コポリエーテルエステルポリマーを形成する際のグリコールとジオールとの反応においてジカルボン酸として実質的に機能する2つのカルボキシル官能基を有するジカルボン酸の官能性等価物を含む。これらの等価物としては、酸ハロゲン化物及び酸無水物などのエステル及びエステル形成誘導体が挙げられる。分子量要件は、酸に関連し、その官能性等価エステル又はエステル形成誘導体には関連しない。

【0036】

このように、300超の分子量を有するジカルボン酸のエステル、又は、300超の分子量を有するジカルボン酸の別の官能性等価物は、対応する酸が約300未満の分子量を有するという条件で含まれる。ジカルボン酸は、コポリエーテルエステルポリマー形成、又は、本発明の難燃性組成物でのコポリエーテルエステルポリマーの使用を実質的に妨げない任意の置換基又は組合せを含むことができる。

10

【0037】

本明細書において使用される場合、「脂肪族ジカルボン酸」という用語は、それぞれ飽和炭素原子に結合した2つのカルボキシル基を有するカルボン酸を意味する。カルボキシル基が結合している炭素原子が飽和であり、環中にある場合、この酸は脂環式である。共役不飽和を有する脂肪族又は脂環式酸は多くの場合、単独重合のために使用することができない。しかしながら、マレイン酸などの、いくつかの不飽和酸は、使用することができる。

【0038】

本明細書において使用される場合、「芳香族ジカルボン酸」という用語は、それぞれ炭素環芳香環構造における炭素原子に結合した2つのカルボキシル基を有するジカルボン酸を意味する。両カルボキシル官能基が同一の芳香環に結合していることは必要ではなく、2つ以上の環が存在する場合、それらは、脂肪族又は芳香族二価ラジカル又は-O-又は-SO₂-などの二価ラジカルによって結合することができる。代表的な有用な脂肪族及び脂環式酸としては、セバシン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、グルタル酸、4-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸、2-エチルスベリン酸、シクロペンタンジカルボン酸、デカヒドロ-1,5-ナフチレンジカルボン酸、4,4'-ピシクロヘキシルジカルボン酸、デカヒドロ-2,6-ナフチレンジカルボン酸、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシル)カルボン酸、及び3,4-フランジカルボン酸が挙げられる。好ましい酸は、シクロヘキサンジカルボン酸及びアジピン酸である。

20

30

【0039】

代表的な芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、及びイソフタル酸、二安息香酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタンなどの2つのベンゼン核を有する置換ジカルボキシ化合物、p-オキシ-1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-スルホニル二安息香酸、並びにハロ、アルコキシ、及びアリール誘導体などの、これらのC₁~C₁₂アルキル及び環置換誘導体が挙げられる。又、p-(ベータ-ヒドロキシエトキシ)安息香酸などのヒドロキシ酸が、芳香族ジカルボン酸も使用されるという条件で使用することができる。

【0040】

芳香族ジカルボン酸は、本発明に有用なコポリエーテルエステルエラストマーを調製するための好ましい部類である。芳香族酸の中で、8~16の炭素原子、特に単独での、或いは、フタル酸及び/又はイソフタル酸との混合物でのテレフタル酸が好ましい。

40

【0041】

好ましくは、コポリエーテルエステルエラストマーは、大体15~大体99重量パーセントの前述の式(B)に対応する短鎖エステル単位を含み、残りは前述の式(A)に対応する長鎖エステル単位であり、この場合に、100重量パーセントが、コポリエーテルエステルエラストマーにおける式(A)及び式(B)の単位の重量パーセントの合計である。より好ましくは、コポリエーテルエステルエラストマーは、大体20~大体95重量パーセント、更により好ましくは大体50~大体90重量パーセントの短鎖エステル単位を

50

含み、残りは長鎖エステル単位である。より好ましくは、前述の式(A)及び(B)においてRで表される基の少なくとも約70%は、1,4-フェニレンラジカルであり、前述の式(B)においてDで表される基の少なくとも約70%は、1,4-ブチレンラジカルであり、1,4-フェニレンラジカルではないR基、及び、1,4-ブチレンラジカルではないD基のパーセントの合計は、R基とD基の総数の30%を超えない。第2のジカルボン酸がコポリエーテルエステルを調製するために使用される場合、イソフタル酸が好ましく、第2の低分子量ジオールが使用される場合、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、シクロヘキサジメタノール、又はヘキサメチレングリコールが好ましい。

【0042】

2つ以上のコポリエーテルエステルエラストマーのブレンド又は混合物を使用することができる。ブレンドに使用されるコポリエーテルエステルエラストマーは、個別基準で、エラストマーについて本明細書において前述で開示された値内に入る必要はない。しかしながら、2つ以上のコポリエーテルエステルエラストマーのブレンドは、加重平均基準でコポリエーテルエステルについて本明細書に記載された値に従わなければならない。例えば、等量の2つのコポリエーテルエステルエラストマーを含む混合物においては、45重量パーセントの加重平均の短鎖エステル単位の場合、1つのコポリエーテルエステルエラストマーは、60重量パーセントの短鎖エステル単位を含むことができ、もう一方の樹脂は、30重量パーセントの短鎖エステル単位を含むことができる。

【0043】

好ましいコポリエーテルエステルエラストマーとしては、これらに限定されるものではないが、(1)ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールと、(2)イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの混合物から選択されるジカルボン酸と、(3)1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、及びこれらの混合物から選択されるジオールと、を含むモノマーから、或いは、(1)ポリ(トリメチレンオキシド)グリコールと、(2)イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの混合物から選択されるジカルボン酸と、(3)1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、及びこれらの混合物から選択されるジオールと、を含むモノマーから、或いは、(1)エチレンオキシドキャップされたポリ(プロピレンオキシド)グリコールと、(2)イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの混合物から選択されるジカルボン酸と、(3)1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、及びこれらの混合物から選択されるジオールと、を含むモノマーから調製されるコポリエーテルエステルエラストマーが挙げられる。

【0044】

好ましくは、本明細書に記載されるコポリエーテルエステルエラストマーは、テレフタル酸及び/又はイソフタル酸、1,4-ブタンジオール及びポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール又はポリ(トリメチレンエーテル)グリコール又はエチレンオキシドキャップされたポリプロピレンオキシドグリコールのエステル又はエステルの混合物から調製される、或いは、例えば、ジメチルテレフタレートなどのテレフタル酸、1,4-ブタンジオール及びポリ(エチレンオキシド)グリコールのエステルから調製される。より好ましくは、コポリエーテルエステルは、例えば、ジメチルテレフタレートなどのテレフタル酸、1,4-ブタンジオール及びポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールのエステルから製造される。

【0045】

それらの優れた引裂き強度、引張り強度、曲げ寿命、耐摩耗性、及び、広い有用な最終使用温度範囲の結果として、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマーは、例えば、ワイヤー、ケーブルコーティング、自動車用途、家庭電化製品用の構成部品、建物又は機械装置用の構成部品、並びに、流体を運搬するためのチューブ及びパイプなどを含む広範囲の用途において使用される。適切なコポリエーテルエステルエラストマーの例は、E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delawareの、商標Hytre1(登録商標)で市販されている。

【0046】

10

20

30

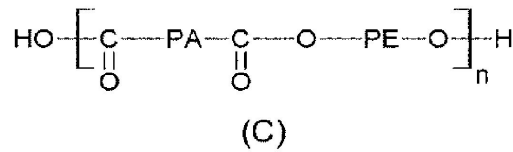
40

50

熱可塑性ポリアミドコポリマー（TPA）は、a）硬いポリアミドセグメント、及びb）柔らかく柔軟なセグメントを含むコポリマーからなる。TPAの例としては、ポリエステルアミド（PEA）、ポリエーテルエステル-アミド（PEEA）、ポリカーボネート-エステルアミド（PCEA）、及びポリエーテル-ブロック-アミド（PE-b-A）が挙げられる。好ましくは、TPAは、式（C）

【0047】

【化3】



10

【0048】

によって表されるように、ポリアミドセグメント及び柔軟なポリエーテル又はポリエステルセグメント又はエーテル及びエステル結合の両方を有する柔らかいセグメントの直鎖及び正規鎖からなり、式中、「PA」は、ポリアミド配列を表し、且つ、「PE」は、例えば、直鎖型若しくは分岐型脂肪族ポリオキシアルキレングリコール、又は、エーテル若しくはエステル又は両方の結合を有する長鎖ポリオール、及びこれらの混合物から形成されるポリオキシアルキレン配列、或いは、これから誘導されるコポリエーテル又はポリエステル配列を表す。ポリアミドは、脂肪族、又は、芳香族であることができる。一般的には、コポリエーテルアミド又はポリエステルアミドブロックコポリマーの柔らかさは、ポリアミド単位の相対量が増加するにつれて、減少する。本発明の組成物への使用に適する熱可塑性ポリアミドブロックコポリマーの例は、商標Pebax（商標）で、Pennsylvania、PrussiaのKingのArkema, Inc.（以前のAtofina又はElf Atochem）から市販されている。

20

【0049】

熱可塑性ポリオレフィンエラストマー（TPO）は、例えば、プロピレン又はポリエチレンなどの、特定のゴム状オレフィンタイプポリマー、並びに、ゴムとブレンドされた熱可塑性物質からなる。熱可塑性ポリオレフィンエラストマー（TPO）の例としては、エチレン-プロピレンコポリマー（EPM）、エチレンプロピレンジエンコポリマー（EPDM）、より高次の - オレフィンコポリマーを有するエチレン又はプロピレン又はブテンのコポリマー（例えば、エチレン-ヘキセン、エチレン-オクテン（例えば、Michigan、MidlandのThe Dow Chemical Co.から市販されているEngage（商標））を含む、 - オレフィンコポリマーなどのランダムブロックコポリマー、ランダムステレオブロックポリプロピレン、水素化ポリブタジエン及び水素化ポリイソブレン、水素化ポリブタジエン及びポリブタジエンの混合物などの水素化ジエンブロックコポリマー、EPDM-g-ポリピバロラクトン（PPVL）などのグラフトコポリマーが挙げられる。その他の例は、例えば、アイソタクチックポリプロピレン（iPP）とのEPM又はEPDMのブレンド、並びに、ポリエチレン及びポリプロピレンとのEPM又はEPDMのブレンドなどの、ポリオレフィンブレンド熱可塑性エラストマーである。

30

40

【0050】

スチレン熱可塑性エラストマー（TPS）は、例えば、ポリブタジエン（TPS-SBS）、水素化ポリブタジエン及びポリブタジエンの混合物、ポリ（エチレン-ブチレン）（TPS-SEBS）、ポリイソブレン（TPS-SIS）、及びポリ（エチレン-プロピレン）（TPS-SEPS）などの、スチレン及びゴム状ポリマー材料のブロックコポリマーからなる。

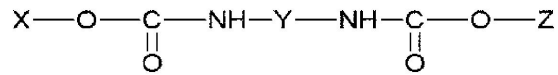
【0051】

熱可塑性ポリウレタン（TPU）は、一般式（D）

【0052】

50

【化4】



(D)

【0053】

によって表されるように、ポリイソシアネート及び鎖延長剤を含む硬いセグメント、並びに、ジイソシアネート及び長鎖ポリオールを含む柔らかいセグメントからなる直鎖型セグメント化ブロックコポリマーからなり、式中、「X」は、ポリイソシアネート及び鎖延長剤、好ましくは短鎖グリコールを含む硬いセグメントを表し、「Z」は、ポリイソシアネート及び長鎖ポリオールを含む柔らかいセグメントを表し、且つ、「Y」は、X及びZセグメントを結合するウレタン結合のポリイソシアネート化合物の残余の基を表す。好ましくは、ポリイソシアネートは、ジイソシアネートである。ジイソシアネートの例は、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トルエンジイソシアネート(TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H12-MDI)、トランス-トランス-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ピフェニルジイソシアネート(TODI)、及び1, 4-ベンゼンジイソシアネートである。長鎖ポリオールは、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールなどのポリエーテルタイプのもの、又は、ポリエステルタイプのものを含む。

10

20

【0054】

難燃剤

本明細書に記載される難燃性の熱可塑性エラストマー組成物における難燃性は、本明細書で難燃性組成物とも称される難燃剤混合物によって付与される。これらの難燃剤混合物b)は、水酸化マグネシウムである難燃剤b1)を含む。水酸化マグネシウムの代替として、その他のカーボネート、塩基及び両性酸化物、水酸化物(水酸化アルミニウム以外)、スズ酸、及び難燃剤b1)のいずれか2つ以上の混合物が、本発明の難燃剤混合物において使用されることができる。

【0055】

好ましくは、難燃剤混合物b)は、大体1~大体30重量パーセントの量で、より好ましくは大体5~大体20重量パーセントの量で、更により好ましくは大体7~大体15重量パーセントの量で、難燃剤b1)を含み、重量パーセントは、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づく。

30

【0056】

又、本発明の難燃剤混合物は、成分b2)としてアルミニウム三水和物を含む。好ましくは、難燃剤混合物b)は、大体1~大体30重量パーセントの量で、より好ましくは大体5~大体20重量パーセントの量で、更により好ましくは大体7~大体15重量パーセントの量で、難燃剤b2)を含み、重量パーセントは、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づく。酸化アルミニウムは、アルミニウム三水和物の代替として使用されることができる。

40

【0057】

又、本発明の難燃性ポリマー混合物は、成分b3)としてメラミンシアヌレートを含む。メラミン-シアヌル酸付加物又はメラミンシアヌル酸錯体としても知られる、メラミンシアヌレートは、メラミンとシアヌル酸の1:1の混合物から形成される結晶性錯体である。メラミンシアヌレートは、例えば、米国特許第4, 180, 496号明細書に記載される、2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン(メラミン)及び2, 4, 6-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジンの付加物、又はその互変異性体((イソ)シアヌル酸)における一般的に用いられる名前である。

【0058】

好ましくは、本発明の難燃性ポリマー組成物に存在するメラミンシアヌレートの量は、

50

難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、10重量パーセント以上である。より低い量は、難燃性をポリマー組成物に付与するのに効果的でない場合がある。より好ましくは、本発明の難燃性ポリマー組成物に存在するメラミンシアヌレート量は、10～30重量パーセント、更により好ましくは15～25重量パーセントであり、重量パーセントは、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づく。30重量パーセントを超える量は、難燃性ポリマー組成物の機械的特性に悪影響が出る場合がある。

【0059】

当技術分野において記載される多くの難燃性ポリマー組成物とは対照的に、本発明の難燃性ポリマー組成物は、米国特許第6,255,371号明細書（例えば、アルミニウムジエチルホスフィン酸）、及び、米国特許第7,700,680号明細書（例えば、アルミニウムホスフィン酸）において記載されるものなどの、有機又は無機ホスフィン酸難燃性誘導体を有さない。

10

【0060】

本発明の難燃性ポリマー組成物は、欧州特許第0947547号明細書記載されるものなどの、1つ以上のリン酸エステル難燃剤b4)を更に含むことができる。好ましいリン酸エステル難燃剤は、特開平9-143350号公報に記載され、且つ、日本、大阪の大八化学工業株式会社から商標名PX-200で入手可能であるテトラキス(2,6-ジメチルフェニル)-m-フェニレン重リン酸(CAS番号139189-30-3)とも称される、レゾルシノールビス(ジ-2,6-ジメチルフェニルリン酸)、及び又、大八化学工業株式会社から商標名PX-202で入手可能であるビスフェノールビス(ジ-2,6-ジメチルフェニルリン酸)からなる群から選択される。

20

【0061】

使用される場合、本発明の難燃性ポリマー組成物に存在するリン酸エステル難燃剤の好ましい量は、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、15重量パーセント以下である。より好ましくは、本発明の難燃性ポリマー組成物に存在するリン酸エステル難燃剤の量は、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、2～12重量パーセントである。15重量パーセント以上の量の、リン酸エステル難燃剤、特に、レゾルシノールビス(ジ-2,6-ジメチルフェニルリン酸)は、難燃性ポリマー組成物の機械的特性、特にポリマー組成物の柔軟性に悪影響をもたらす場合があり、又、ポリマー組成物の低排煙に悪影響をもたらす場合がある。

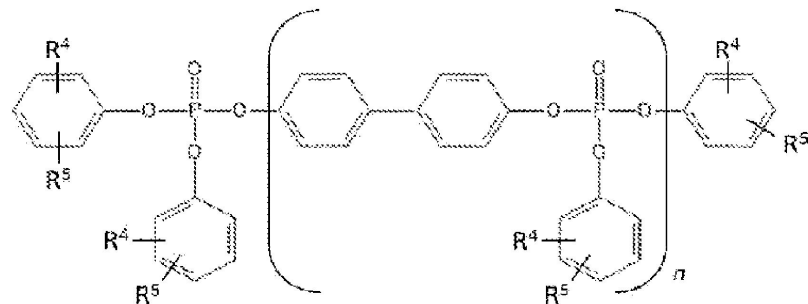
30

【0062】

或いは又、式(I)

【0063】

【化5】



40

(I)

【0064】

のリン酸難燃剤は、本発明の難燃性ポリマー組成物に使用されることができ、式中、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、且つ、nは、1～5の数を表す。

【0065】

50

好ましくは、 R^4 及び R^5 は、水素原子を表す。

【0066】

リン酸エステル難燃剤**4)**は、例えば、 n は1に等しい化合物、及び、 n は、2、3、4、又は5に等しい1つ以上の化合物の混合物などの、式(I)の化合物のモノマー又はオリゴマーの混合物であることができる。

【0067】

本発明に有用であるリン酸エステル難燃剤は、米国特許出願公開第2011/0084242号明細書に記載される、例えば、又は、France、MulhouseのAdeka PalmaroleのCAS番号1003300-73-9でのプロセスに従って得られることができる。

10

【0068】

本明細書において記載される難燃性ポリマー組成物は、以下の成分の1つ以上、並びに、これらの組合せを含むが、これらに限定されるものではない添加剤を更を含むことができる：ヒドラジン及びヒドラジドなどの金属活性低下剤、熱安定化剤、抗酸化剤、改質剤、着色剤、潤滑剤、充填剤及び補強剤、衝撃改質剤、流動強化添加剤、静電防止剤、結晶化促進物質、導電性添加剤、粘度調整剤、成核剤、可塑剤、離型剤、擦り傷及び損傷修復剤、液滴抑制剤、接着改質剤、並びにポリマー配合技術において周知のその他の加工助剤。使用される場合、好ましくは、これらの添加剤は、難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、約0.1～約20重量パーセントの量で存在する。

【0069】

本明細書において記載される難燃性組成物は、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)又はポリエチレン/(アルキル)(メタ)アクリレート)又はポリエチレン/ビニルアセテートなどの、柔らかさを増加させる薬剤を更を含むことができる。本明細書中において使用される場合、「(メタ)アクリレート」という用語は、メタクリレート及び/又はアクリレートを意味し、且つ、「ポリ(メタ)アクリレート」という用語は、メタクリレート及び/又はアクリレートモノマーの重合から誘導されるポリマーを意味する。アクリレートゴムは、1つ以上のオレフィンを含む1つ以上のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを共重合することによって調製されることができる。好ましいオレフィンは、エチレンである。好ましくは、アクリレートゴムとしては、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)ゴム、エチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマーゴム、及びポリ(ペルフルオロアルキル(メタ)アクリレート)ゴムが挙げられる。より好ましくは、アクリレートゴムは、アルキル基が1～4の炭素を有するエチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマーゴムである。好ましいエチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマーは、エチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマーの総重量に基づいて、約80重量パーセント未満の共重合されたエチレン、及び、約20重量パーセント超の共重合されたアルキル(メタ)アクリレートから誘導されるものである。アルキルアクリレート又は酢酸ビニルポリマーは、グリシジルメタクリレート、マレイン酸などの、(メタ)アクリレート、グリシジルエステルなどの、1つ以上の官能化コモノマー、又は、酸、無水物、ヒドロキシル、エポキシ、イソシアネート、アミン、オキサゾリン、クロロ酢酸、一酸化炭素、又はジエンの官能性を含む、1つ以上の反応性基を有するその他のコモノマーから誘導される更なる繰り返し単位を場合により含むことができる。又、アクリレートゴムは、2つを超えるアルキル(メタ)アクリレートモノマーから調製されることができる。例は、エチレン、メチルメタクリレート、及びブチルアクリレートなどの第2のアルキルアクリレートを重合させることによって生成されるアクリレートゴムである。

20

30

40

【0070】

前述の添加剤は、粒子の寸法の少なくとも1つは、1～1000nmの範囲にある、いわゆるナノ材料の形態を含む、当技術分野において周知の量及び形態で本発明の難燃性ポリマー組成物において存在することができる。本明細書において記載される難燃性ポリマー組成物は、溶融混合ブレンドであり、この場合に、ブレンドが統一された全体を形成するように、好ましくはすべてのポリマー成分は、互いの中で良好に分散され、且つ、好ま

50

しくはすべての非ポリマー成分は、ポリマーマトリックスに良好に分散され結び付けられる。任意の熔融混合方法を使用して、本発明のポリマー成分と非ポリマー成分を混ぜ合わせることができる。

【0071】

本発明の難燃性ポリマー組成物のポリマー成分及び非ポリマー成分は、単一工程添加によって同時に、又は、段階的に、例えば、1軸又は2軸スクリュウ押し出し成形機などの熔融ミキサー、ブレンダー、1軸又は2軸スクリュウ混練機、又はバンブリーミキサーに加えられ、次いで熔融混合されることができる。段階的にポリマー成分及び非ポリマー成分を加える場合、ポリマー成分及び/又は非ポリマー成分の一部は、初めに加えられ熔融混合され、その後、残りのポリマー成分及び/又は非ポリマー成分が加えられ、良好に混合された組成物が得られるまで更に熔融混合される。例えば、長いガラス繊維などの長い長さの充填剤が、組成物において使用される場合、引き抜き成形を使用して補強された組成物を調製することができる。

10

【0072】

難燃剤混合物の成分は、方法が、成分の劣化をもたらさない限り、ブレンダー、バンブリーミキサー、ロールミルにおいて混合することによって、又は、当業者に周知の化学物質を混合し分散させる任意の方法によって、混ぜ合わせることができる。又、難燃剤混合物の成分は、例えば、バンブリーミキサー又は押し出し成形機などにおいて、難燃剤混合物の成分を劣化させない方法によって、個々に添加剤及び/又は熱可塑性エラストマーでブレンドされることができる。

20

【0073】

又、難燃性及び低排煙を難燃性ポリマー組成物からなる物品に付与する方法が、本明細書において記載され、この方法は、a)本明細書において記載される1つ以上の熱可塑性エラストマーを、b1)水酸化マグネシウムと、b2)アルミニウム三水和物と、b3)メラミンシアヌレートと、b4)好ましくはレゾルシノールビス(ジ-2,6-ジメチルフェニルリン酸)であるリン酸エステル難燃剤と、を含む難燃性ポリマー組成物と熔融ブレンドする工程を含み、この場合に、難燃性ポリマー組成物は、大体20~大体50重量パーセントの量で存在し(重量パーセントは難燃性ポリマー組成物の総重量に基づく)、b1)は、大体1~大体30重量パーセントの量で難燃性組成物に存在し、b2)は、大体1~大体30重量パーセントの量で難燃性組成物に存在し、b3)は、大体10~大体30重量パーセントの量で難燃性組成物に存在し、且つ、b4)は、大体0~大体15重量パーセントの量で難燃性組成物に存在し、重量パーセントは難燃性ポリマー組成物の総重量に基づく。

30

【0074】

又、難燃性及び低排煙を難燃性ポリマー組成物からなる物品に付与する方法が、本明細書において記載され、この方法は、難燃剤混合物b1)からb4)と、本明細書において記載される1つ以上の熱可塑性エラストマーを、熔融ブレンドする工程を含む。

【0075】

本明細書に記載される難燃性ポリマー組成物は、射出成形、ブロー成形、射出ブロー成形、押し出し成形、熱成形、メルトキャスト、真空成形、回転成形、カレンダー成形、スラッシュ成形、フィラメント押し出し成形、及び繊維紡糸などの、当業者に周知の方法を用いて、形状化されて物品を形成することができる。こうした物品としては、フィルム、繊維及びフィラメント、ワイヤー及びケーブルコーティング、太陽電池ケーブルコーティング、光ファイバーコーティング、チュービング及びパイプ、例えば、衣類又はカーペットに使用される、繊維及びフィラメントから製造された布地又は織物、屋根ふき材及びビルディング/建造物における通気性膜などのフィルム及び膜、車体パネル、エアバックドア、ダッシュボード、エンジンカバー、ロッカーパネル、又はエアフィルタカバーなどの動力車部品、洗濯機、乾燥機、冷蔵庫、及び加熱換気エアコン電化製品などの、家庭電化製品用の構成部品、電気/電子用途におけるコネクタ、コンピューターなどの、電子デバイス用の構成部品、オフィス-、屋内-、及び屋外-家具用の構成部品、並びに

40

50

履き物構成部品を挙げることができる。

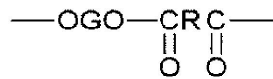
本発明は、以下の発明を包含するものである。

1. a) 1つ以上の熱可塑性エラストマーと、
- b) b 1) 水酸化マグネシウムと、
- b 2) アルミニウム三水和物と、
- b 3) メラミンシアヌレートと、
- b 4) 場合により、リン酸エステル難燃剤と、
を含む難燃剤混合物と、
を含む難燃性ポリマー組成物。

2. 前記1つ以上の熱可塑性エラストマーは、エステル結合を介して頭尾結合された多数の繰り返される長鎖エステル単位及び短鎖エステル単位を有するコポリエーテルエステルエラストマーであり、前記長鎖エステル単位は、式(A)

10

【化1】

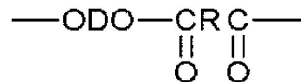


(A)

によって表され、且つ、前記短鎖エステル単位は、式(B)

【化2】

20



(B)

によって表され、式中、

Gは、約400～約6000の数平均分子量を有するポリ(アルキレンオキシド)グリコールからの末端水酸基の除去の後に残る二価のラジカルであり、

Rは、約300未満の分子量を有するジカルボン酸からのカルボキシル基の除去の後に残る二価のラジカルであり、且つ、

30

Dは、約250未満の分子量を有するジオールからの水酸基の除去の後に残る二価のラジカルである、1に記載の難燃性ポリマー組成物。

3. 前記1つ以上の熱可塑性エラストマーは、(1)ポリ(テトラメチレン)オキシドグリコールと、(2)イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの混合物からなる群から選択されるジカルボン酸と、(3)1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるジオールと、を含むモノマーから調製されるコポリエーテルエステルエラストマーである、1～2のいずれか一項に記載の難燃性ポリマー組成物。

4. 前記1つ以上の熱可塑性エラストマーは、(1)ポリ(トリメチレン)オキシドグリコールと、(2)イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの混合物からなる群から選択されるジカルボン酸と、(3)1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるジオールと、を含むモノマーから調製されるコポリエーテルエステルエラストマーである、1～3のいずれか一項に記載の難燃性ポリマー組成物。

40

5. 前記1つ以上の熱可塑性エラストマーは、(1)エチレンオキシドキャップされたポリ(プロピレンオキシド)グリコールと、(2)イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの混合物からなる群から選択されるジカルボン酸と、(3)1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、及びこれらの混合物からなる群から選択されるジオールと、を含むモノマーから調製されるコポリエーテルエステルエラストマーである、1～3のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー組成物。

50

6. 難燃剤 b 1) ~ b 4) の量は、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、約 20 ~ 約 50 重量パーセントである、1 ~ 5 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー組成物。

7. b 1) の量は、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、30 重量パーセント以下である、1 ~ 6 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー組成物。

8. b 2) の量は、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、30 重量パーセント以下である、1 ~ 7 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー組成物。

9. b 3) の量は、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、約 10 ~ 約 30 重量パーセントである、1 ~ 8 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー組成物。

10. 前記リン酸エステル難燃剤 b 4) の量は、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、15 重量パーセント以下である、1 ~ 9 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー組成物。

10

11. 前記リン酸エステル難燃剤 b 4) は、レゾルシノールビス(ジ-2,6-ジメチルフェニルリン酸)である、1 ~ 10 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー組成物。

12. 前記難燃剤混合物 b) は、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、大体 1 ~ 30 重量パーセントの量で前記難燃性ポリマー組成物に存在する水酸化マグネシウム b 1) と、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、大体 1 ~ 30 重量パーセントの量で前記難燃性ポリマー組成物に存在するアルミニウム三水和物 b 2) と、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて、大体 10 ~ 30 重量パーセントの量で前記難燃性ポリマー組成物に存在するメラミンシアヌレート b 3) と、前記難燃性ポリマー組成物の総重量に基づいて大体 0 ~ 15 重量パーセントの量で前記難燃性ポリマー組成物に存在するリン酸エステル難燃剤 b 4) と、を含む、1 ~ 11 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー組成物。

20

13. ASTM E 662 火炎モードに従って測定される、約 300 以下の最大煙濃度 D_s , m、及び、約 300 以下の VOF 4 を有する、1 ~ 12 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー組成物。

14. IEC 61034 に従って測定される、約 60% 以上の最小光透過率を有する、1 ~ 13 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー組成物。

15. 1 ~ 14 のいずれか一つに列挙される難燃性ポリマー組成物を含む、成形された、押し出し成形された、又は形状化された物品、及び、繊維、又は、フィラメント。

30

16. 1 ~ 14 のいずれか一つに列挙される難燃性ポリマー組成物からなるコーティングを含む、ワイヤー、ケーブル、又は光学ケーブル。

17. 絶縁ワイヤー及び/又はケーブルを作製するための、1 又は 14 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー組成物の使用。

【実施例】

【0076】

本発明は、本明細書に記載される組成物、使用、及びプロセスについてより詳細を提供する下記の実施例における特定の実施形態によって更に例示される。

【0077】

以下の材料を使用して本明細書に記載される難燃性ポリマー組成物及び比較例の組成物を調製した。

40

【0078】

コポリエステル熱可塑性エラストマー(TPC)：コポリエーテルエステルエラストマーは、約 1000 g / モルの平均分子量を有する、約 44.9 重量パーセントのポリ(テトラメチレン)オキシドを、ポリエーテルブロックセグメントとして含み、重量パーセントは、コポリエーテルエステルエラストマーの総重量に基づき、コポリエーテルエステルの短鎖エステル単位は、ポリブチレンテレフタレートセグメント、及び、ポリブチレンイソフタレートセグメントである。製造プロセスのために必要であり、且つ、当業者に周知であるように、コポリエーテルエステルエラストマーは、6 重量パーセントまでの熱安定化剤、抗酸化剤、及び金属活性低下剤を含んだ。

50

【0079】

水酸化マグネシウム難燃剤 (MDH) : The Netherlands、VeendamのKisuma Chemicalsにより供給された、Kisuma 5A。

【0080】

三水酸化アルミニウム難燃剤 (ATH) : New Jersey、EdisonのJ. M. Huber Corporationにより供給された、Hydral 710。

【0081】

メラミンシアヌレート難燃剤 (MC) : Switzerland、BaselのBASF Corporationにより供給された、15 μ mのD98 maxを有する、メラミンシアヌレート、Melapur (登録商標) MC-15。

10

【0082】

ホスフィン酸難燃剤 : Germany、Frankfurtのthe Clariant Corporationにより供給された、ジエチレンホスフィン酸のアルミニウム塩、Exolit (登録商標) OP1230。

【0083】

リン酸 : 日本、大阪の大八化学工業株式会社により供給された、レゾルシノールビス (ジ-2,6-ジメチルフェニルリン酸)、PX-200。

【0084】

表1~2において、実施例の組成物は「E」と特定され、且つ、比較例の組成物は「C」と特定される。

20

【0085】

試験方法

本発明の難燃性ポリマー組成物、及び比較の組成物を、以下の通り調製した。表1及び2に列挙された量において、前述の材料を、2軸スクリー押し出し成形機にて熔融ブレンドした。実施例E1~E10、及び、比較例C1~C10の配合された熔融ブレンド混合物を、レース又はストランドの形態で押し出し成形し、水浴で冷却し、顆粒に切断し、偶発的な水分への露出を防止するために、密封したアルミニウム裏地のバッグに置いた。

【0086】

機械的特性

機械的測定を、以下の通り行った。射出成形する前に、本発明の難燃性組成物の顆粒、及び、前述の方法に従って調製した比較の組成物からの顆粒を乾燥して、0.08パーセント未満の水分レベルを有する粒状の組成物を得た。破断引張り応力、及び、破断伸びを、2mmの厚さの射出成形されたISO引張りバー5A試料を使用し方法ISO 527に従って測定した。引張りバーの長さは75mmであり、試験速度は50mm/分であった。

30

【0087】

難燃性

燃焼性試験は、UL94試験標準、20mm垂直燃焼試験に従って行った。試験片を、長さ125mm×幅13mm及び厚さ1.6mmの寸法を有する試験バーの形態で組成物を射出成形することによって、本発明の組成物、及び、比較の組成物から形成した。射出成形する前に、前述の方法に従って調製した難燃性組成物の顆粒を乾燥して、0.08パーセント未満の水分レベルを有する粒状の組成物を得た。測定の前に、試験片を、23及び50%の相対湿度で48時間、調整した。試験片を、試験片の下縁が乾燥吸収剤脱脂綿の水平層の上方300mmであるように、垂直方向において試験片の縦軸で固定した。高さ20mmの青色火炎を生成するバーナーを、火炎が、10秒間、試験片の底縁の中間点に中心で適用されるように置いた。10秒間の試験片への火炎の適用後に、バーナーを試料から引き離し、残炎時間、t1を測定した。試験片の残炎が停止したときに、バーナーを、更に10秒間、試験片の下に再度置いた。次いで、試験片を火炎から引き離し、第2の残炎時間、t2を測定した。材料を、燃焼中の材料の挙動に基づいて、V-0、V-1、又はV-2として試験規格に従って分類し、V-2が、最低の要求される分類であっ

40

50

た。組成物が最低の要求される分類（V - 2）についての判断基準を満たさない場合、表では「不良」として報告される。

【0088】

排煙方法

装置及びセットアップ方法 表1及び2に記載される組成物からの排煙を、標準法 ASTM E 662 火炎モードに従って測定した。幅 75 x 75 mm の寸法の長方形のプラークの形状における 2 mm の厚さを有する試験片を、こうして得られた押し出し成形された材料から成形した。試験を、England、East Grinstead の Fire Testing Technology Ltd によって供給された NBS 煙チャンバーにおいて実行した。結果を、特定の光学濃度、 D_s として表す。煙チャンバー試験は、特定の光学濃度対時間の曲線をもたらす。表1及び2においては、測定された以下のパラメーターは、材料の排煙性能を記載する。

$D_{s, m}$: 20 分の実験期間に渡り測定された最大特定光学濃度。

VOF 4 : 期間 $t = 0 \sim t = 4$ 分間の D_s 対時間曲線の下での領域である。

【0089】

【表 1】

表 1

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	C1	C2	C3	C4	C5
TPC	65.4	59.4	57.4	57.4	57.4	57.4	67.4	70.9	57.4	70.9	70.9
ATH	13.5	13.5	13.5	17.3	6.8	3	6.8	4.5			6.8
MDH	6.8	6.8	6.8	3	13.5	17.3	3.5	2.3	20.3	6.8	
MC	12	18	20	20	20	20	20	20	20	20	20
安定化剤/防滴剤	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
合計(重量パーセント)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
破断引張り応力 (MPa)	13	10	10	10	11	10	13	16	11	11	13
破断伸び (%)	240	90	50-90	60	50	90	350	380	50	180	300
Ds,m	70	70	70	90	150	60	120	200	240	100	430
VOF4	100	10	20	45	10	5	200	400	5	140	700
UL-V 評価 1.6 mm	V2	V2	V2	V2	V2	V2	不良	不良	不良	不良	不良

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	E7	E8	E9	E10	C6	C7	C8	C9	C10
TPC	59.4	54.4	53.4	47.4	47.4	60.9	39.4	60.9	47.4
ATH	13.5	13.5	13.5	13.5		6.8	13.5		13.5
MDH	6.8	6.8	6.8	6.8	20.3		6.8	6.8	6.8
ホスフィン酸									12
MC	18	18	12	18	18	18	18	18	18
リン酸		5	12	12	12	12	20	12	
安定化剤/防滴剤	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
合計(重量パーセント)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
破断引張りの応力(MPa)	10	8	11	10	9	15	6	14	9.3
破断伸び(%)	90	130	400	200	150	400	340	400	8
Ds,m	70	230	200	300	430	600	330	400	劣化
VOF4	10	220	260	140	220	1000	320	700	
UL-V 評価 1.6 mm	V2	V2	V2	V2	V2	V2	V0	V2	

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 3/42 (2006.01) H 0 1 B 3/42 E

審査官 北田 祐介

(56)参考文献 特表2015-525272(JP,A)
米国特許出願公開第2013/0327558(US,A1)
中国特許出願公開第104334636(CN,A)
特開2010-198898(JP,A)
特開2001-329141(JP,A)
特表2016-516102(JP,A)
米国特許出願公開第2016/0005505(US,A1)
国際公開第2014/135377(WO,A1)
特表2015-511646(JP,A)
国際公開第2013/135680(WO,A1)
中国特許出願公開第104159973(CN,A)
特開平04-080281(JP,A)
特開平06-271700(JP,A)
特開平07-216144(JP,A)
中国特許出願公開第103724946(CN,A)
特開2009-114230(JP,A)
特開2009-263597(JP,A)
特表2016-515150(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 5 9 / 0 0 - 8 7 / 0 0

C 0 8 K 3 / 0 0 - 5 / 5 9