

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6875801号  
(P6875801)

(45) 発行日 令和3年5月26日 (2021.5.26)

(24) 登録日 令和3年4月27日 (2021.4.27)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 77/02 (2006.01)

C O 8 L 77/02

C O 8 L 67/04 (2006.01)

C O 8 L 67/04

C O 8 K 5/50 (2006.01)

C O 8 K 5/50

C O 8 K 5/435 (2006.01)

C O 8 K 5/435

C O 8 L 23/26 (2006.01)

C O 8 L 23/26

請求項の数 31 外国語出願 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-154260 (P2016-154260)  
 (22) 出願日 平成28年8月5日 (2016.8.5)  
 (65) 公開番号 特開2017-43762 (P2017-43762A)  
 (43) 公開日 平成29年3月2日 (2017.3.2)  
 審査請求日 令和1年5月22日 (2019.5.22)  
 (31) 優先権主張番号 15180004.2  
 (32) 優先日 平成27年8月6日 (2015.8.6)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 510022808  
 エーエムエスーパテント アクチェンゲゼ  
 ルシャフト  
 スイス ツェーハー 7013 ドマート/  
 エムス ヴィア イノヴァティヴァ 1  
 (74) 代理人 100086771  
 弁理士 西島 孝喜  
 (74) 代理人 100088694  
 弁理士 弟子丸 健  
 (74) 代理人 100094569  
 弁理士 田中 伸一郎  
 (74) 代理人 100084663  
 弁理士 箱田 篤  
 (74) 代理人 100093300  
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄道用途のための難燃性ポリアミド12成形組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (A1) 15から100質量%までのポリアミド12、  
 (A2) 0から85質量%までの、ポリアミド12をベースとするポリアミドエラストマー  
 からなる50から90質量%までのポリアミドマトリックス；  
 (ここで、(A1)と(A2)の全体は成分(A)の100質量%である)；  
 (B) (B1) 60から100質量%までの少なくとも1つのホスフィン酸金属塩；  
 (B2) 0から40質量%までの少なくとも1つの窒素含有相乗剤及び/又は少なくとも1つ  
 の窒素-及びリン-含有難燃剤；  
 (ここで、(B1)と(B2)の全体は成分(B)の100質量%である)；  
 からなる7から28質量%までの難燃剤；  
 (C) 3から15質量%までの可塑剤；  
 (D) 0から15質量%までのポリオレフィン；  
 (E) 0から10質量%までの添加剤及び/又は粒子状充填剤；  
 (ここで、成分(E)は繊維補強材料を含まず、  
 (C)と(D)の全体は、成形組成物全体に基づき、3から20%までであり、且つ  
 (A)～(E)の全体は100質量%である)  
 からなるポリアミド成形組成物。

【請求項2】

ポリアミドマトリックス(A)が、

- (A1) 20から100質量%までのポリアミド12;  
 (A2) 0から80質量%までの、ポリアミド12をベースとするポリアミドエラストマー;  
 (ここで、(A1)と(A2)の全体は100質量%の成分(A)である)

からなることを特徴とする、請求項1に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項3】

- ポリアミドマトリックス(A)が、  
 (A1) 50から100質量%までのポリアミド12;  
 (A2) 0から50質量%までのポリアミド12をベースとするポリアミドエラストマー;  
 (ここで、(A1)と(A2)の全体は100質量%の成分(A)である)

からなることを特徴とする、請求項1に記載のポリアミド成形組成物。

10

【請求項4】

- ポリアミドマトリックス(A)が、  
 (A1) 80から95質量%までのポリアミド12;  
 (A2) 5から20質量%までのポリアミド12をベースとするポリアミドエラストマー;  
 (ここで、(A1)と(A2)の全体は100質量%の成分(A)である)

からなることを特徴とする、請求項1に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項5】

成分(A1)のポリアミド12が、 $r_{el} = 1.5$ から2.8までの範囲にある溶液粘度(いずれの場合においても20 で100mlのm-クレゾール中の0.5gのポリマーの溶液について測定される)を有するポリアミド12であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

20

【請求項6】

成分(A1)のポリアミド12が、 $r_{el} = 1.5$ から2.3までの範囲にある溶液粘度(いずれの場合においても20 で100mlのm-クレゾール中の0.5gのポリマーの溶液について測定される)を有するポリアミド12であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項7】

成分(A2)のポリアミドエラストマーが、ポリアミド12をベースとする硬質セグメント、及び

ポリエーテルジオール、及び/又は

二量体ジオール、及び/又は

ポリエーテルジアミン及びこれらの混合物

をベースとする軟質セグメント

を有する

ことを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

30

【請求項8】

成分(A2)のポリアミドエラストマーが、ポリアミド12をベースとする硬質セグメント、及び

エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン及びこれらの混合物より選ばれる少なくとも1つの単位をベースとするポリエーテルジオール、及び/又は

40

20から44個までの炭素原子を有する二量化された脂肪酸をベースとする二量体ジオール、及び/又は

エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン及びこれらの混合物より選ばれる少なくとも1つの単位をベースとするポリエーテルジアミン

をベースとする軟質セグメント

を有することを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項9】

成分(A2)のポリアミドエラストマーが、ポリアミド12をベースとする硬質セグメント、及び軟質セグメントを有し、

剛性ポリアミド12セグメントの数平均モル質量は500から10 000g/モルまでの範囲にあ

50

り；且つ/又は

軟質セグメントの数平均モル質量は200から4000g/モルまでの範囲にあり；且つ/又は  
剛性ポリアミド12セグメントは100%の成分(A2)に基づき、45から95質量%までを与え、  
且つ軟質セグメントは5から55質量%までを与え、且つ/又は

成分(A2)は、エステル結合を含まない

ことを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項10】

成形組成物の中の成分(B)の含有量が、10から17質量%までの範囲にあり；及び/又は

成分(B)が、70から100質量%までの(B1)、0から30質量%までの(B2)から構成される(こ  
こで、(B1)と(B2)の全体は100質量%の成分(B)である)

10

ことを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項11】

成形組成物の中の成分(B)の含有量が、10から25質量%までの範囲にあり；及び/又は

成分(B)が、70から100質量%までの(B1)、0から30質量%までの(B2)から構成される(こ  
こで、(B1)と(B2)の全体は100質量%の成分(B)である)

ことを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項12】

成分(B)が、80から100質量%までの(B1)、0から20質量%までの(B2)から構成される(こ  
こで、(B1)と(B2)の全体は100質量%の成分(B)である)

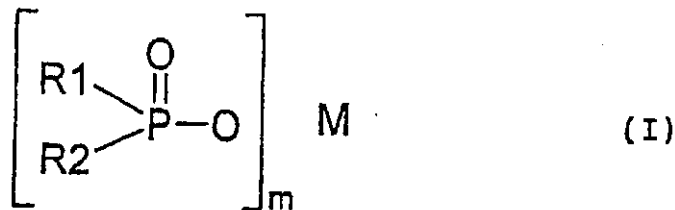
ことを特徴とする、請求項1～11のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

20

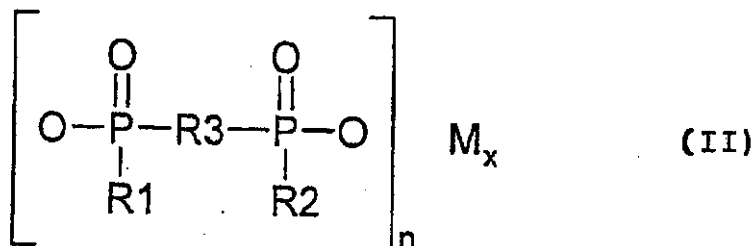
【請求項13】

成分(B1)の少なくとも1つのホスフィン酸金属塩が、ホスフィン酸塩及び/又はジホス  
フィン酸塩として選ばれる一般式(I)及び/又は式(II)のホスホン酸塩及び/又はそのポリマ  
ーであることを特徴とする、請求項1～12のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物

【化1】



30



40

(式中、

R1、R2は、同一か又は異なり、直鎖又は分枝鎖C1-C8-アルキル及び/又はアリールであ  
り；

R3は、直鎖又は分枝鎖C1-C10-アルキレン、C6-C10-アリーレン、-アルキルアリーレン  
又はアリールアルキレンであり；

Mは、元素の周期表の第2族又は第3族の典型元素又は遷移元素の金属イオンであり；

mは、2又は3であり；

nは、1又は3であり；

xは、1又は2である)。

50

## 【請求項 14】

前記金属イオンが、Al、Ca及びZnから選ばれることを特徴とする、請求項13に記載のポリアミド成形組成物。

## 【請求項 15】

成形組成物中の成分(C)の可塑剤の含有量が5から10質量%までの範囲にあり、且つ/又は成分(C)の可塑剤が2から12個までの炭素原子を有するアリールスルホン酸のアミド、アルコール成分において2から20個までの炭素原子を有するp-ヒドロキシ安息香酸のエステル、又はホスホネート又はホスフェートをベースとすることを特徴とする、請求項1～14のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

## 【請求項 16】

成形組成物中の成分(C)の可塑剤の含有量が5から12質量%までの範囲にあり、且つ/又は成分(C)の可塑剤が2から12個までの炭素原子を有するアリールスルホン酸のアミド、アルコール成分において2から20個までの炭素原子を有するp-ヒドロキシ安息香酸のエステル、又はホスホネート又はホスフェートをベースとすることを特徴とする、請求項1～14のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

## 【請求項 17】

成分(C)の可塑剤が、下記の可塑剤の少なくとも1つを含むか、又は下記の可塑剤の少なくとも1つからなることを特徴とする、請求項1～16のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物：オクチルp-ヒドロキシベンゾエート、エチルp-ヒドロキシベンゾエート、イソヘキサデシルp-ヒドロキシベンゾエート、2-ヘキシルデシルp-ヒドロキシベンゾエート；ベンゼンスルホンアミド；N-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-オクチルベンゼンスルホンアミド、N-エチルヘキシルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンスルホンアミド、N-シクロヘキシルベンゼンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド等のN-アルキルベンゼンスルホンアミド(ここで、アルキル部分は合計1から20個の炭素原子をもっている)；N-エチル-o-トルエンスルホンアミド、N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、N-ブチル-o-トルエンスルホンアミド又はN-ブチル-p-トルエンスルホンアミド等のN-アルキル-o-又は-p-トルエンスルホンアミド(ここで、アルキル基は1から20個の炭素原子を含んでいる)又はこれらの混合物；又はN-アルキルベンゼンスルホンアミドとp-トルエンスルホンアミドの混合物；或いはブチルベンゼンスルホンアミドのみ。

## 【請求項 18】

成形組成物中の成分(D)の含有量が、0から12質量%までの範囲にあり、且つ/又は少なくとも1つのポリオレフィンが、コポリマーとして、下記の単位：エチレン、プロピレン、ブチレン、アクリレート、メタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、グリシジルメタクリレート、ブタジエン及び/又はイソプレンの少なくとも1つ、又はその組み合わせをベースとし、且つ/又は

成分(D)の少なくとも1つのポリオレフィンが、下記の群：エチレン・プロピレンゴム(EPDM)、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)、SEBS、SBS、SEPS、アクリレートゴム、ニトリルゴム(NBR、HNBR)、シリコーンゴムより選ばれ；且つ/又は

成分(D)の少なくとも1つのポリオレフィンが、無水マレイン酸及び/又はグリシジルメタクリレートによって、官能化されており、且つ/又はそれがポリオレフィンアイオノマーである

ことを特徴とする、請求項1～17のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

## 【請求項 19】

成形組成物中の成分(D)の含有量が、4から10質量%までの範囲にあり、且つ/又は少なくとも1つのポリオレフィンが、コポリマーとして、下記の単位：エチレン、プロピレン、ブチレン、アクリレート、メタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、グリシジルメタクリレート、ジエンの少なくとも1つ、又はそれらの組み合わせをベースとし、且つ/又は

成分(D)の少なくとも1つのポリオレフィンが、下記の群：エチレン・プロピレンゴム(E

10

20

30

40

50

PM、EPR)、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)、スチレン含有エラストマー、アクリレートゴム、ニトリルゴム(NBR、HNBR)、シリコンゴムより選ばれ; 且つ/又は

成分(D)の少なくとも1つのポリオレフィンが、無水マレイン酸及び/又はグリシジルメタクリレートによって、0.05から10%までの範囲にある程度のグラフト化によって官能化されており、且つ/又はそれがポリオレフィンアイオノマーである

ことを特徴とする、請求項1~18のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項20】

成形組成物の成分(E)の含有量が、1から5質量%までの範囲にあるか、又は成分(E)が粒子状充填剤を含まないことを特徴とする、請求項1~19のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

10

【請求項21】

成形組成物の成分(E)の含有量が、0から8質量%までの範囲にあり、成分(E)が粒子状充填剤を含まないことを特徴とする、請求項1~19のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項22】

芳香族及び/又は半芳香族ポリアミドを含まず、且つ/又はメラミンポリホスフェート及び/又はメラミンシアヌレートを含まないことを特徴とする、請求項1~21のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項23】

(A) (A1) 80から92質量%までのポリアミド12;

20

(A2) 8から20質量%までの、剛性ポリアミド12セグメント及び下記の群: エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフランより選ばれる少なくとも1つの単位でできているポリエーテルジオールをベースとする軟質セグメントでできているポリアミドエラストマー;

からなる60から79質量%までのポリアミドマトリックス;

(ここで、(A1)と(A2)の全体は成分(A)の100質量%である);

(B) 8から25質量%までの、ホスフィン酸塩及び/又はジホスフィン酸塩として選ばれる少なくとも1つのホスフィン酸金属塩からなる難燃剤;

(C) 5から10質量%までのN-ブチルベンゼンスルホンアミドとして選ばれる可塑剤;

(D) 8から12質量%までの、下記の単位: エチレン、プロピレン、ブチレン、アクリレート、メタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸の少なくとも1つ、又はその組み合わせから構成されるコポリマーとして選ばれるポリオレフィン;

30

(E) 0から5質量%までの粒子状充填剤を除く添加剤;

(ここで、(C)と(D)の全体は全成形組成物に基づき13から20質量%までであり、且つ

(A)~(E)の全体は100質量%である)

からなることを特徴とする請求項1~22のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項24】

(A) (A1) 80から92質量%までのポリアミド12;

(A2) 8から20質量%までの、剛性ポリアミド12セグメント及び下記の群: エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフランより選ばれる少なくとも1つの単位でできているポリエーテルジオールをベースとする軟質セグメントでできているポリアミドエラストマー(ここで、ポリアミドエラストマーは、エステル結合を含まない);

40

からなる60から79質量%までのポリアミドマトリックス;

(ここで、(A1)と(A2)の全体は成分(A)の100質量%である);

(B) 8から25質量%までの、ホスフィン酸塩及び/又はジホスフィン酸塩として選ばれる少なくとも1つのホスフィン酸金属塩からなる難燃剤;

(C) 5から10質量%までのN-ブチルベンゼンスルホンアミドとして選ばれる可塑剤;

(D) 8から12質量%までの、下記の単位: (i) エチレン、プロピレン、及び/又はブチレン、(ii) アクリル酸、及び/又はメタクリル酸、及び任意に(iii) アクリレート、及び/又はメタクリレートの少なくとも1つ、又はその組み合わせから構成される、無水マレ

50

イン酸で官能化されてもよいポリオレフィンアイオノマーとしてのポリオレフィン；  
(E) 0から5質量%までの、粒子状充填剤を除く添加剤；  
(ここで、(C)と(D)の全体は全成形組成物に基づき13から20質量%までであり、且つ  
(A)～(E)の全体は100質量%である)

からなることを特徴とする請求項1～23のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物。

【請求項25】

請求項1～24のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物の製造方法であって、成分(A1)及び選択的に(A2)が混合され、同時に又は引き続き成分(B)～(E)が組み込まれ、ここで、混合は、260から300 までの温度範囲で、又は270から290 までの範囲で行われ、この混合物に可塑剤(C)が液体計量システムによって別々に又は粒状物計量システムによって成分(A)と予備混合した後に組み込まれることを特徴とする、前記方法。

10

【請求項26】

請求項1～24のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物の製造方法であって、成分(A1)及び選択的に(A2)が混合され、同時に又は引き続き成分(B)～(E)が組み込まれ、ここで、混合は、260から300 までの温度範囲で、又は270から290 までの範囲で行われ、この混合物に可塑剤(C)が液体計量システムによって別々に又は粒状物計量システムによって成分(A)と予備混合した後に組み込まれ、難燃剤(B)がすでに熔融物の形をとっている混合物の残部に別々の粉末計量システムによって組み込まれることを特徴とする、前記方法。

【請求項27】

請求項1～24のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物でできている、部品。

20

【請求項28】

鉄道セクターの防火用途のための、請求項1～24のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物でできている、部品。

【請求項29】

DIN EN 45545に従って承認された、コーティング、カバリング、フィルム、プロファイル、波形又は非波形のパイプ、中空体、ガasket、クラディング、ホルダー、ハウジング、シーリング、又は電気部品又は電子部品、プラグド又はファンとしての、請求項27又は28に記載の部品。

【請求項30】

請求項27～29のいずれか1項に記載の部品の製造方法であって、押出プロセス又は押出吹込成形プロセス、射出成形プロセス又はインモールドコーティングプロセスにおいて請求項1～24のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物によって部品が得られる、前記方法。

30

【請求項31】

請求項27～29のいずれか1項に記載の部品の製造のための、請求項1～24のいずれか1項に記載のポリアミド成形組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特にPA 12及びPA 12ベースのエラストマーの混合物をベースとする、鉄道用途のための可塑剤を有する補強されていない難燃性ポリアミド12成形組成物に関する。本発明は、更に、そのポリアミド成形組成物のための製造方法及びその使用に関する。

40

【背景技術】

【0002】

難燃性ポリアミド成形組成物は、それ自体従来技術から既知である：一例として、独国特許出願公開第10 2005 041 966号明細書には、ポリアミド66をベースとし且つ高難燃性と高グロウワイヤ抵抗性を有することを意図するハロゲンを含まない難燃性ポリアミド成形組成物が開示されている。しかしながら、これらは、可撓性部品の製造のためのポリアミド成形組成物でなく繊維補強ポリアミド成形組成物である。

欧州特許出願公開第1 670 862号明細書には、同様に、脂肪族ポリアミドだけでなくあ

50

る程度の半芳香族ポリアミドから構成され、且つ成形品、特に電機電子工業のための部品の製造を意図する、難燃性ポリアミド成形組成物が開示されている。ここでもまた、繊維補強システムが不可欠である：これは可撓性部品の製造のためのポリアミド成形組成物でなく；脂肪族ポリアミドベースは、ポリアミド6又はポリアミド66である。

国際公開第02/28953号パンフレットには、ハロゲンを含まない難燃性製剤、更に、それを備えたポリアミド成形組成物；また、これらの成形組成物は、剛性成形品、特に電機電子工業のための部品の製造を意図している。従って、用いられる成形組成物のすべてがガラス繊維補強を有し、高剛性の達成を非常に重視している。用いられる成形組成物のすべてがポリアミド6をベースとしている。

国際公開第2010/061128号パンフレットには、官能基化されたポリオレフィンを混合しており且つ繊維補強を含み得るか、又は除外し得る、ポリアミド66、ポリアミド6又はポリアミド6/66をベースとするハロゲンを含まない難燃性ポリアミド成形組成物が開示されている。しかしながら、2種類の異なるポリオレフィンの特定の組み合わせが用いられ、必要とされる難燃剤の量が多く、例もまた剛性成形品の製造を意図している。

欧州特許出願公開第2 410 020号明細書には、補強されていないハロゲンを含まない難燃性ポリアミド成形組成物及び電気部品及び/又は電子部品の製造のためのその使用が開示されており、ここでは、はんだ付プロセスに対する適合性に特に価値がある。その文献に用いられるポリアミドベースは、テレフタル酸をベースとする半芳香族ポリアミドのみである。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0003】

#### 発明の説明

それ故、本発明の目的は、なかでも、高い可撓性を有し、ハロゲンを含まない難燃システムを含み、且つ特に押出プロセス又は押出吹込成形プロセスによって加工され得る、新規な、特に補強されていないポリアミド成形組成物を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0004】

この目的は、請求項に記載の成形組成物、成形組成物のための請求項に記載の製造方法、及びこの成形組成物でできている部品、更に請求項に記載の成形組成物の使用によって達成される。

それ故、本発明は、ポリアミドPA12をベースとし、且つ同様にポリアミドPA12(硬質セグメント)をベースとするポリアミドエラストマーをベースとしてもよい補強されていない難燃性ポリアミド成形組成物を提唱する。

従って、特に鉄道用途のための、例えばEN 45545に従う成形組成物が提供される。その規格は、特にLOI及び低煙値に関する厳しい要求を含んでいる。

PA12は、良好な機械的性質及び低煙値を有することから鉄道用途のために広く使われている。PA12/メラミンシアヌレートでできている配合された材料は従来技術である。しかしながら、これは下記の理由のために制限を受けやすい：

- 高粘度のPA12によって、難燃剤の分解のため、発泡が生じる；
- 窒素含有難燃剤は、HCN値及びNO値を潜在的に増加させ得る；
- メラミンシアヌレートは、可撓性成形組成物に必要とされる添加剤と組み合わせで十分な難燃性を与えない。

それ故、本発明によれば、リン含有難燃剤が用いられている。使用し得る製品の一つ、すなわち、Exolit OP1230は、主に、難燃剤として繊維補強製品のみ、好ましくは半芳香族ポリマー(例えばPA、PES)を対象としている。ほとんどの特許文献において、補強繊維は不可欠であると記載されているか、又は特許請求の範囲が正確な要求を含有しない場合には、実施例の全てが補強されていない成形組成物において十分な効果を示していないGF及び難燃剤量を用いている。

#### 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 0 5 】

驚くべきことに、ホスフィン酸金属塩をベースとするハロゲンを含まない難燃剤が有利には補強されていない可撓性PA12成形組成物(可塑剤を含み、更に耐衝撃改良剤又はPAエラストマーを含んでいてもよい)に使用し得ることがわかった。特に軟化された(flexibilized)PA12の場合、難燃剤としてメラミンシアヌレートの使用の不利な点を克服するのに特に良好な結果を達成することが可能である。

提唱された成形組成物の特徴は、特に、LOI > 28%(好ましくは > 30、特に好ましくは > 32)、弾性率 < 1000MPa(柔軟度が存在しなければならないことを意味する)、破断時引張りずみ > 100%及び充分なノッチ付耐衝撃性、好ましくは 10 kJ/m<sup>2</sup>(特に好ましくは 15 kJ/m<sup>2</sup>)である。

10

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、特に、

(A) (A1) 15から100質量%までのポリアミド12;

(A2) 0から85質量%までのポリアミド12をベースとするポリアミドエラストマー;  
からなる50から90質量%までのポリアミドマトリックス;

(ここで、(A1)と(A2)の全体は100質量%の成分(A)である)

(B) (B1) 60から100質量%までの少なくとも1つのホスフィン酸金属塩;

(B2) 0から40質量%までの少なくとも1つの窒素含有相乗剤及び/又は少なくとも1つの窒素-及びリン-含有難燃剤;

からなる7から28質量%までの難燃剤;

20

(ここで、(B1)と(B2)の全体は100質量%の成分(B)である);

(C) 3から15質量%までの可塑剤;

(D) 0から15質量%までのポリオレフィン;

(E) 0から10質量%までの添加剤及び/又は微粒子充填剤  
からなるポリアミド成形組成物を提供する。

ここで、(C)と(D)の全体は、全成形組成物に基づき、3から20質量%までであり、且つ(A)~(E)の全体は100質量%である。言い換えれば、上述の製剤は完全なものとして理解され、記載の成分(A)~(E)と一緒にポリアミド成形組成物において他の成分のための範囲はない。

本発明によれば、ポリアミド成形組成物は、常に、補強する繊維を含まない。

30

更に、ポリアミド成形組成物の中に芳香族及び/又は半芳香族ポリアミドの含有量がないことが好ましい。

定量的データが関係する限り、下位成分(A1)~(A2)及び(B1)~(B2)に対する定量的データがポリアミド成形組成物に基づかないことは強調されなければならない; 代わりに、その点において述べた定量的データは、いずれの場合においてもそれぞれの成分の100%に基づいている; このことは、(A1)と(A2)に対する定量的データの合計が100%の(A)であり、且つ成分(B1)~(B2)の全体が100%の(B)であることを意味している。

好ましい量が成分に対して以下に述べられている限りにおいては、述べられた狭い範囲は、いずれの場合においても、成分(A)~(E)の全体が100質量%以下となり、成分(A1)と(A2)の全体が100質量%以下の成分(A)となり、更に成分(B1)~(B2)の全体が100%以下の成分(B)となることを、いずれの場合においてもポリアミド成形組成物に基づいて意味するものとして理解される。

40

## 【 0 0 0 7 】

成分(A): 成分(A)のポリアミドマトリックスは、ポリアミド12単独(A1のみ)か又はポリアミド12(A1)とポリアミド12に基づきポリアミドエラストマー(A2)との混合物からなり、その場合の成分(A2)の含有量は、成分(A)の全体に基づき、85質量%以下となる。

好適実施態様によれば、ポリアミドマトリックス(A)は、(A1)20から100質量%までのポリアミド12及び(A2)ポリアミド12に基づき0から80質量%までのポリアミドエラストマーからなる。

他の好適実施態様によれば、ポリアミドマトリックス(A)は、(A1)50から100質量%まで

50



のポリアミド12及び(A2)ポリアミド12に基づき0から50質量%までのポリアミドエラストマーからなる。

特に好適な実施態様によれば、ポリアミドマトリックス(A)は、(A1)80から95質量%までのポリアミド12及び(A2)ポリアミド12に基づき5から20質量%までのポリアミドエラストマーからなる。

成分(A2)の含有量はポリアミドエラストマーがポリアミド12に基づき8から12質量%までの範囲にあることが好ましい。

ここで、(A1)と(A2)の全体は、常に100質量%の成分(A)である。

#### 【0008】

成分(A1)は、好ましくは、DIN EN ISO 307に従って定量される溶液粘度  $\eta_{rel} = 1.5$  から2.8まで、好ましくは  $\eta_{rel} = 1.5$  から2.3までを有するポリアミド12である(いずれの場合においても20で100mlのm-クレゾール中の0.5gのポリマーの溶液について測定される)

10

成分(A1)として用いられるタイプのポリアミド12は、これらのタイプが加工性の効果があることから、好ましくは平均溶液粘度  $\eta_{rel} = 1.8$  から2.1まで、又は特に  $\eta_{rel} = 1.9$  から2.0までを有するものである。異なる溶液粘度を有するPA12タイプの混合物を用いることも有利であるが、その場合、混合物成分のすべての溶液粘度は所定の範囲内にある。

本発明の成形組成物の熔融粘度(MVR、溶融体積流量)は、5kgの加えた質量によって275でISO 1133に従って定量された、有利には3から120cm<sup>3</sup>/10分までの範囲に、特に5から100cm<sup>3</sup>/10分までの範囲に、特に非常に好ましくは10から60cm<sup>3</sup>/10分までの範囲にある。

20

ポリアミド12の融点は、典型的には175から185までの範囲にある。

ポリアミド-エラストマー成分(A2)は、好ましくは、ポリアミド12をベースとする硬質セグメント(好ましくはこのような硬質セグメントだけ)及び好ましくはポリエーテルジオール、二量体ジオール(20から44個までの炭素原子を有する二量化された脂肪酸をベースとする)及び/又はポリエーテルジアミンだけをベースとする軟質セグメントから構成されるポリアミドエラストマーである。

軟質セグメントのこのポリエーテルジオールは、好ましくは少なくとも1つのC2~C5(好ましくはC2~C4)ポリオキシアルキレン単位、特に好ましくは下記の群: エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン及びこれらの混合物より選ばれる単位だけをベースとすることが好ましい。

30

20から44個までの炭素原子、好ましくは24から36個までの炭素原子を有する本発明の二量体ジオールは、好ましくは、不飽和脂肪酸の二量化、続いて水素化によって製造される脂肪族又は脂環式のジオールである。C36二量体ジオール(CAS番号147853-32-5)及びC44二量体ジオールが特に好ましい。

#### 【0009】

或いは又は更に、ポリエーテルジアミン軟質セグメントは、好ましくは少なくとも1つのC2~C5(好ましくはC2~C4)ポリオキシアルキレン単位、特に好ましくは下記の基: エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン及びこれらの混合物より選ばれる単位だけをベースとし得ることが好ましい。

好適実施態様によれば、剛性ポリアミド12セグメントの数平均モル質量は、500から10000g/モルまで、好ましくは700から5000g/モルまで、特に好ましくは750から3000g/モルまでの範囲にある。

40

一方では、軟質セグメントの数平均モル質量は、200から4000g/モルまで、好ましくは200から3000g/モルまで、特に好ましくは300から2500g/モルまでの範囲にあることが好ましい。

好適実施態様によれば、剛性ポリアミド12セグメントの含有量は、45から95質量%まで、好ましくは50から80質量%までの範囲にあり、軟質セグメントの含有量は、5から55質量%まで、好ましくは20から50質量%までの範囲にあり、いずれの場合においても100%の成分(A2)に基づく。

成分(A2)の特に好適な実施態様は、成分(A2)がエステル結合を含まないことを特徴とす

50

る。

【0010】

他の実施態様によれば、ポリアミドエラストマーは少なくとも、好ましくは軟質セグメント単位に由来するアモルファス相を有し、これはエーテル画分である。好適実施態様によれば、このアモルファス相のガラス転移温度は、高くても20℃である。ポリエーテルアミドのこのアモルファス相のガラス転移温度が0℃より低い、好ましくは-20℃より低いことが好ましい。軟質セグメントのガラス転移温度が-70℃から0℃までの範囲に、特に-60℃から-20℃までの範囲にあることが好ましく、いずれの場合においてもISO 11357-2に従ってDSCによって定量されている。

ポリアミドエラストマーは、好ましくは、一段階又は二段階重縮合プロセスで製造される。一段階プロセスにおいて、ポリアミド形成成分は二量体ジオール及び/又はポリエーテル成分と一緒に混合され、個々の混合物成分の末端基の比はできるだけ等モルに近く、望ましい粘度に達するまで180から300℃までの範囲にある温度で重縮合される。特定のブロック構造が望ましい場合には、二段階プロセスを用いることが有利である。これの第1の段階において、カルボキシ又はアミノ末端基を備えているポリアミド単位がまず180から320℃までの温度で及び0から20バールの圧力で形成され、次に大気圧又は減圧(真空)で180から280℃までの範囲にある温度で軟質セグメント単位と重縮合されて、高分子量ポリマーを得る。ヒドロキシ末端基を有する軟質セグメント単位が用いられる場合には、反応を加速するためにエステル化触媒、例えば有機チタネート又は有機ジルコネートを用いることが有利である。

本発明のポリアミドエラストマーの引張り弾性率は、好ましくは大きくても1200MPa、好ましくは大きくても1000MPa、特に好ましくは大きくても700MPaである。それ故、ポリアミドエラストマーの剛性値が50から1000MPaまで、特に80から700MPaまでの引張り弾性率の範囲にあることが好ましい。

【0011】

成分(B)：ポリアミド成形組成物中に存在する難燃剤成分(B)の含有量は、7から28質量%までである。これはホスフィン酸金属塩(B1)(又はこのような系の混合物)からなる難燃剤だけであり得るが、40質量%までの(B2)少なくとも1つの窒素含有相乗剤及び/又は少なくとも1つの窒素-及びリン-含有難燃剤の混合物もあり得る。パーセントデータは、いずれの場合においても100質量%の成分(B)に基づき、(B1)～(B2)の全体は常に100質量%の成分(B)であることを意味する。

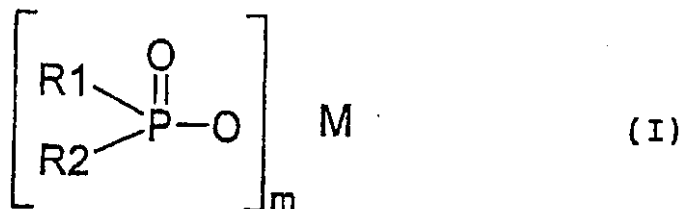
好適実施態様によれば、ポリアミド成形組成物は、成形組成物の中の成分(B)の含有量が10から25質量%までの範囲に、好ましくは10から17質量%までの範囲にあることを特徴とする。

成分(B)の組成物に関して、更に、成分(B)が70から100質量%までの(B1)、0から30質量%までの(B2)、好ましくは80から100質量%までの(B1)、0から20質量%までの(B2)、特に好ましくは79.5から95.5質量%までの(B1)、4.5から20.5質量%までの(B2)から構成されることが好ましく、ここで、(B1)と(B2)の全体は、いずれの場合においても100質量%の成分(B)である。他の好適実施態様において、成分(B)は成分(B1)だけからなり、それ故、成形組成物は成分(B2)を含まない。

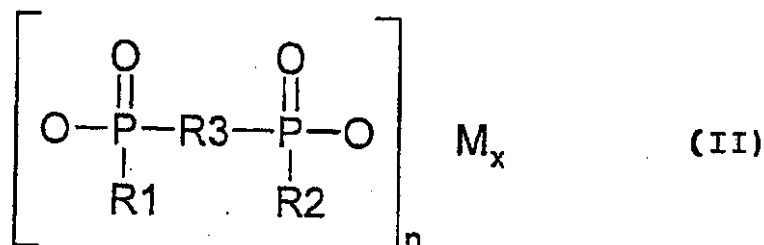
成分(B1)の少なくとも1つのホスフィン酸金属塩は、ホスフィン酸塩及び/又はジホスフィン酸塩、好ましくは一般式(I)及び/又は式(II)のホスホン酸塩及び/又はそのポリマーとして選ばれることが好ましい

【0012】

【化1】



10



【0013】

(式中、

R1、R2は、同一か又は異なり、好ましくは直鎖又は分枝鎖C1-C8-アルキル及び/又はアリールであり；

20

R3は、直鎖又は分枝鎖C1-C10-アルキレン、C6-C10-アリーレン、-アルキルアリーレン又はアリールアルキレンであり；

Mは、元素の周期表の第2族又は第3族の典型元素又は遷移元素の金属イオンであり；

mは、2又は3であり；

nは、1又は3であり；

xは、1又は2である）。

金属イオンMとしてAl、Ca及びZnを用いることが好ましい。

成分(B2)がメラミン、メラミンの縮合物、例えばメレム、メラム、メロン、又はメラミンとポリリン酸との縮合物、又はメラミンとポリリン酸との縮合物の反応生成物であるか、又はこれらの混合物であることが好ましい。

30

メラミンポリホスフェートは、成分(B2)として特に好ましい。このタイプの難燃剤は従来技術から既知である。これに関連して独国特許出願公開第103 46 3261号明細書に記載されており、これに関連してその特許文献の開示内容は本願明細書に明確に援用されている。

難燃剤に関しては、(B2)、従って、全ポリアミド成形組成物がメラミンシアヌレート(B2)を含まないことが特に好ましい。

【0014】

成分(C)：ポリアミド成形組成物中の可塑剤含有量は3から15質量%までである。ここで、可塑剤はポリアミド成形組成物のその他の成分と異なり、特に可塑剤は(A2)、(B)、(D)及び/又は(E)のタイプの系ではない。それ故、成分(C)は、成分(A2)、(B)、(D)及び/又は(E)と明確に異なる。成形組成物の好適実施態様によれば、成形組成物中の成分(C)の可塑剤の含有量は、5から12質量%までの範囲に、好ましくは5から10質量%までの範囲にある。

40

成分(C)の可塑剤は、2から12個までの炭素原子を有するアリールスルホン酸のアミド、アルコール成分中の2から20個までの炭素原子を有するp-ヒドロキシ安息香酸のエステル、又はホスホネート又はホスフェートに基づくことが好ましく；可塑剤はアリールスルホンアミドからなり、すなわち成分(C)の中の可塑剤としてはアリールスルホンアミド系のみが好ましい。

好ましいリン含有可塑剤は、とりわけジフェニルクレシルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジフェニル2-エチルヘキシルホスフェート、トリクレシル

50

ホスフェート、アルキルホスフェート、アリールホスフェート、ジエチルホスフェート及び環状ホスホネート、例えばAflammit PLF 710である。

好ましい4-ヒドロキシ安息香酸エステルは、オクチルp-ヒドロキシベンゾエート、エチルp-ヒドロキシベンゾエート、イソヘキサデシルp-ヒドロキシベンゾエート、2-ヘキシルデシルp-ヒドロキシベンゾエートである。

アリールスルホンアミドの好ましい代表例は、ベンゼンスルホンアミド、N-アルキルベンゼンスルホンアミド(ここで、アルキル部分は合計1から20個までの炭素原子をもっている)、好ましくはN-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-オクチルベンゼンスルホンアミド、N-エチルヘキシルベンゼンスルホンアミド、N-シクロヘキシルベンゼンスルホンアミド、トルエンスルホンアミド、N-アルキルトルエンスルホンアミド(ここで、アルキル基は1から20個までの炭素原子を含んでいる)、好ましくはN-エチルトルエンスルホンアミド及びN-ブチルトルエンスルホンアミドである。

#### 【0015】

成分(C)は下記の可塑剤の少なくとも1つを含むことが好ましく、その成分は下記の可塑剤の少なくとも1つからなることが好ましい：オクチルp-ヒドロキシベンゾエート、エチルp-ヒドロキシベンゾエート、イソヘキサデシルp-ヒドロキシベンゾエート、2-ヘキシルデシルp-ヒドロキシベンゾエート、ベンゼンスルホンアミド、N-アルキルベンゼンスルホンアミド(ここで、アルキル部分は合計1から20個までの炭素原子をもっている)、好ましくはN-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-オクチルベンゼンスルホンアミド、N-エチルヘキシルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンスルホンアミド、N-シクロヘキシルベンゼンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、N-アルキル-o-トルエンスルホンアミド又はN-アルキル-p-トルエンスルホンアミド(ここで、アルキル基は1から20個までの炭素原子をもっている)、好ましくはN-エチル-o-トルエンスルホンアミド、N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、N-ブチル-o-トルエンスルホンアミド及びN-ブチル-p-トルエンスルホンアミド。記載の系は、個々に又は混合物で使用し得る。N-アルキルベンゼンスルホンアミドとp-トルエンスルホンアミドの混合物が特に好ましい。

成分(C)としてN-ブチルベンゼンスルホンアミドだけを用いることが特に非常に好ましい。

#### 【0016】

成分(D)：ポリアミド成形組成物中のポリオレフィン含有量は15質量%までであってもよい。成形組成物中の成分(D)の含有量は、0から12質量%までの範囲に、好ましくは4から10質量%までの範囲にあることが好ましい。

好適実施態様において、成分(D)のこのポリオレフィンは、好ましくはコポリマーとして、特に好ましくはターポリマーとして、下記の単位の少なくとも1つ、又は組み合わせをベースとする：エチレン、プロピレン、ブチレン、アクリレート、メタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、グリシジルメタクリレート、ジエン、特にブタジエン及び/又はイソプレン。特に好ましくは、無水マレイン酸でグラフトされた、エチレン-プロピレンコポリマーやエチレン-ブチレンコポリマーの形をとり、且つ/又は金属イオン、特に好ましくは亜鉛イオンで中和されたエチレン-メタクリル酸-アクリレートターポリマーの形をとる。

他の好適実施態様によれば、成分(D)の少なくとも1つのポリオレフィンは、下記の群より選ばれる：エチレン・プロピレンゴム(EPM、EPR)、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)、スチレン含有エラストマー、特にSEBS、SBS、SEPS、アクリレートゴム、ニトリルゴム(NBR、HNBR)、シリコーンゴム。

成分(D)に関して他の好適実施態様によれば、少なくとも1つのポリオレフィンは、好ましくは無水マレイン酸及び/又はグリシジルメタクリレートで官能基化されている。ここでのグラフト化の程度は、好ましくは0.05から10%までの範囲にある。

更に、成分(D)は、好ましくは亜鉛イオンで全体に又はある程度中和されたエチレン/メタクリル酸コポリマーをベースとする、ポリオレフィンアイオノマーであり得る。

## 【0017】

成分(E): 上述の通り、ポリアミド成形組成物は、成分(E)のために、10質量%までの添加剤、粒子状充填剤、又はこれらの双方を含み得る。ここで再び、成分(E)の添加剤がその他の成分(A)～(D)と異なることは強調されなければならない。

成形組成物中の成分(E)の含有量は、好ましくは0から8質量%までの範囲に、特に好ましくは1から5質量%までの範囲にある。

成分(E)に関しては、粒子状充填剤がない状況、すなわちポリアミド成形組成物が粒子状充填剤を含んでいない状況が特に好ましい。

添加剤は、安定剤、例えばUV安定剤、熱安定剤、フリーラジカル捕捉剤及び/又は加工助剤、酸素含有、窒素含有又は硫黄含有の金属化合物、好ましくは光学的性質、例えば特に屈折率に影響する他のポリマー及び/又は機能性添加剤、又はこれらの組み合わせ又は混合物であることが好ましい。更に、成形組成物には、粒子状充填剤、例えばナノスケール充填剤及び/又はナノスケール機能性材料、例えば屈折率又はフォトクロミック色素を増加させる層状鉱物又は金属酸化物を含めることができる。ガラスビーズ、カーボンブラック、グラファイト、鉱物、例えば炭酸カルシウム又は硫酸バリウム、又は他のポリマーを用いることも等しく可能である。

成分(E)の中の好ましい酸素含有、窒素含有又は硫黄含有金属化合物は、主に金属アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及び亜鉛をベースとしている。適切な化合物は、酸化物、水酸化物、炭酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、スズ酸塩、更にはこれらの化合物の組み合わせ及び混合物、例えば水酸化酸化物又は炭酸水酸化酸化物の群より選ばれる。例は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ベーマイト、ジヒドロタルサイト、ハイドロカルマイト、水酸化カルシウム、酸化スズ水和物、水酸化亜鉛、ホウ酸亜鉛、硫化亜鉛、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩基性ケイ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸カリウム、ベヘン酸マグネシウムである。

## 【0018】

提唱されるポリアミド成形組成物の特に好適な実施態様は、その組成物が以下の通りであることを特徴とする：

(A) (A1) 80から92質量%までのポリアミド12；

(A2) 8から20質量%までの、剛性ポリアミド12セグメント及び次の群：エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフランより選ばれる少なくとも1つの単位でできているポリエーテルジオールだけをベースとすることが好ましい軟質セグメントでできているポリアミドエラストマー(ここで、ポリアミドエラストマーは、好ましくは、エステル結合を含まない)；

からなる60から79質量%までのポリアミドマトリックス；

(ここで、(A1)と(A2)の全体は100質量%の成分(A)である)；

(B) 8から25質量%までの、ホスフィン酸塩及び/又はジホスフィン酸塩として選ばれる少なくとも1つのホスフィン酸金属塩からなる難燃剤；

(C) 5から10質量%までのN-ブチルベンゼンスルホンアミドとして選ばれる可塑剤；

(D) 8から12質量%までの、下記の単位：エチレン、プロピレン、ブチレン、アクリレート、メタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸が好ましくは無水マレイン酸で官能基化されたものの少なくとも1つ、又はその組み合わせから構成されるコポリマーとして及び/又はポリオレフィンアイオノマーとして選ばれるポリオレフィン；

(E) 0から5質量%までの、粒子状充填剤を除く添加剤；

(ここで、(C)と(D)の全体は全成形組成物に基づき13から20質量%までであり、且つ

(A)～(E)の全体は100質量%である)。

## 【0019】

更に、本発明は、上記のポリアミド成形組成物の製造方法であって、好ましくは、成分(A)を成分(B)とは別々に予備混合し、配合機の取入れ口に別々に計量されることを特徴と

する、前記方法を提供する。或いは、(B)を(A)の溶融物にサイドフィーダーによって計量することも可能である。成分(C)は、必要ならば、同様に別々に予備混合され、その他の成分の溶融物に液状で、ポンプで注入される。成分(D)と(E)は望むように(A)又は(B)と混合することができ、ここでは(A)が好ましい。より緻密である粒状物を得るために溶融物を大気圧下又は真空中で液化させることが好ましい。

本発明は、更に、上記のポリアミド成形組成物でできている粒状物又は粉末、又は部品を提供する。

本発明は、特に、特に鉄道セクターにおける防火用途のための、好ましくはコーティング、カバリング、フィルム、プロファイル、波形又は非波形パイプ、中空体、ガスカート、クラディング (cladding)、ホルダー、ハウジング、シーシング (sheathing)、又は電気又は電子部品、好ましくはプラグ付き又はファン、好ましくはDIN EN 45545に従って承認されたものとしての可撓性部品を提供する。

10

部品の弾性率は1000MPaより小さいこと、及び/又は破断時引張りずみは100%より大きいこと、及び/又はそのノッチ付耐衝撃性が、10kJ/m<sup>2</sup>以上、特に15kJ/m<sup>2</sup>以上又は20kJ/m<sup>2</sup>以上であることが好ましい。

更に、本発明は、前記物品の製造方法を提供する。その方法は、好ましくは、上記のポリアミド成形組成物を押出プロセス又は押出吹込成形プロセス、射出成形プロセス又はインモールドコーティングプロセスで成形して、物品を得ることを特徴とする。

最後に、本発明は、前記部品の製造のための上記のポリアミド成形組成物の使用を提供する。

20

従属クレームは、更なる実施態様を提供する。

#### 【実施例】

#### 【0020】

好適実施態様の説明

以下に本発明の実施例によって本発明の好適実施態様を記載するが、これは限定するものでなく、単に説明のためのものである。

#### 【0021】

#### ポリアミド成形組成物の製造:

タイプ(A1)の成分、すなわちPA12 HV及び/又はPA 12 TVを、選択的に成分(A2)、すなわちELG 4960及び/又はELG 5930、成分(B)、すなわちOP1230、成分(C)、すなわちBBSA、成分(D)、すなわちTafmer及び/又はSurlyn、及び成分(E)の添加剤と以下の表に述べた割合で下記のプロセスによって配合した:

30

成分(A)、(D)及び(E)の原料を予備混合し、Werner & Pfleiderer製のZSK25二軸スクリュウ押出機の入入れ口に、コンベヤばかりによって質量測定的に計量する。成分(B)を同様に予備混合してもよく、同様にスクリュウコンベヤシステムによって入入れ口に質量測定的に計量する。可塑剤をダイの前のポンプ5ゾーンを経て混合物の中に計量する。或いは、可塑剤を押出機において成分Aと予備混合することもできる。ポンプの容積スループットをあらかじめ測定し; 高粘度可塑剤を高温で加熱可能なポンプを用いてより容易に処理し得る。溶融物をダイの前の2ゾーンによって揮発させる(オープン揮発ゾーン)。270から290 までのバレル温度をスクリュウ回転速度200rpm及びスループット15kg/時間と用いる。配合された材料を、ダイを経て排出し、ストランドの冷却後に粒状にする。これに続いて、80 で24時間真空乾燥する。

40

#### 【0022】

#### 成形品の製造:

240から260 までの上昇シリンダ温度プロファイル及び1200から1800バールまでの射出圧力を有するArburg Allrounder 320-210-750射出成形機において成形品を製造する。金型温度は40 である。成形品の形状は、対応する試験規格の要求に対応する。表1及び2は、成形組成物の組成及びそこから製造された成形品の特性を示す表である; 表3は、比較例を示す表である。

#### 【0023】

50

表1：本発明の実施例IE1～IE6：

		IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6
PA12 HV	w%	74.7	65.7	51.7	56.7	55.7	50.7
PA12 LV	w%			16	16	16	17
BBSA	w%	10	9	12	7	8	9
Tafmer MC201	w%						6
Surlyn 9320	w%			8	8	8	
OP1230	w%	15	25	12	12	10	17
安定剤	w%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
特性							
弾性率	MPa	700	800	420	600	600	640
破断時引張ひずみ	%	170	160	210	180	195	170
ノッチ付耐衝撃性、 23℃	kJ/m <sup>2</sup>	20	16	34	17	18	35
LOI	%	30	40	35	32	30	31
発泡		—	—	—	—	—	—
MVR(275℃/5kg)	cm <sup>3</sup> / 10分	8	6	30	14	29	36

10

略号：w%：質量%

【 0 0 2 4 】

表2：本発明の実施例IE7～IE12：

		B7	B8	B9	B10	B11	B12
PA12 HV	w%	66.7	50.7	53.7	50.7		
PA12 LV	w%		14	16	14	17	36.7
ELG 4960	w%		10		10		
ELG 5930	w%					58	40
BBSA	w%	10	5	8	7	3	3
Tafmer MC201	w%	4					
Surlyn 9320	w%		10	12	8		
OP1230	w%	19	10	8	10	25	20
安定剤	w%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
特性							
弾性率	MPa	630	550	440	450	750	940
破断時引張ひずみ	%	150	250	240	290	200	200
ノッチ付耐衝撃性、 23℃	kJ/m <sup>2</sup>	20	24	26	21	15	10
LOI	%	37	30	28	30	33	30
発泡		—	—	—	—	—	—
MVR(275℃/5kg)	cm <sup>3</sup> / 10分	9	25	21	39	55	45

20

30

40

略号：w%：質量%；HV：高粘度；LV：低粘度；LOI：限界酸素指数

【 0 0 2 5 】

表3：比較例CE1～CE4：

		CE1	CE2	CE3	CE4
PA12 HV	w%			67	
PA12 LV	w%	84.7	39.7	12.5	17
ELG 5930	w%		40		55
BBSA	w%			6	3
MC	w%			12.5	25
OP1230	w%	15	20		
安定剤	w%	0.3	0.3	0.3	0.3
特性					
弾性率	MPa	2120	1120	840	710
破断時引張ひずみ	%	50	200	210	190
ノッチ付耐衝撃性、 23℃	kJ/m <sup>2</sup>	5	7	9	7
LOI	%	30	30	24	27
発泡		—	—	+	+
MVR(275℃/5kg)	cm <sup>3</sup> / 10分	160	20	nm	nm

10

略号：w%：質量%；HV：高粘度；LV：低粘度；LOI：限界酸素指数；nm：測定されない

20

【 0 0 2 6 】

表4：本発明の実施例IE13～IE17：

		B13	B14	B15	B16	B17
PA12 HV	w%	33.7	48.7		66.7	58.7
PA12 MV				68.2		
PA12 LV	w%	31	16			16
BBSA	w%	6		8.5	10	
DPK	w%	6				
HDPB	w%		12			7
Tafmer MC201	w%	8	8	6	4	
Surlyn 9320	w%					8
OP1230	w%	12	12	17	16	10
MPP	w%	3	3		2	
ホウ酸亜鉛	w%				1	
安定剤	w%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
特性						
弾性率	MPa	470	472	625	640	750
破断時引張ひずみ	%	168	234	200	150	242
ノッチ付耐衝撃性、 23℃	kJ/m <sup>2</sup>	33	19	17	64	10
LOI	%	29	31	32	31	31
発泡		—	—	—	—	—
MVR (275℃/10分)	cm <sup>3</sup> / 10分	28	115	56	14	29

30

40

【 0 0 2 7 】

下記の規格に従って及び乾燥状態の下記の試験試料について試験を行った。このことは、射出成形後、試験試料がシリカゲルを用いた乾燥環境において室温で少なくとも48時間保存された後に試験されることを意味する。

熱挙動(融点( $T_M$ ))、融解エンタルピー( $H_m$ )、ガラス転移温度( $T_g$ ))をISO 11357(ガラ

50



ス転移温度に対しては11357-2、融点及び融解エンタルピーに対しては11357-3)によって粒状物について定量した。示差走査熱量測定(DSC)を加熱速度20 /分によって実施した。

相対粘度( $\eta_{rel}$ )をDIN EN ISO 307に従って100mlのm-クレゾール中の0.5gのポリマーの溶液について20 の温度で定量した。粒状物を試料として用いる。

引張り弾性率、破壊強度及び破断時引張ひずみ: 引張り弾性率、及び破断時引張ひずみをISO 527に従って1mm/分の引張試験速度(張力弾性率)及びそれぞれ50mm/分(破壊強度、破断時引張ひずみ)によってISO張力試料、規格ISO/CD 3167、タイプA1、170×20/10×4mmについて23 の温度で定量した。

シャルピー法による耐衝撃性及びノッチ付耐衝撃性をISO 179/keU及びそれぞれISO 179/keAに従ってISO試験試料、規格ISO/CD 3167、タイプB1、80×10×4mmについて23 の温度で測定した。

10

酸素指数(LOI = 限界酸素指数)は、垂直に配置された試験試料が試験条件下で燃焼し続ける酸素-窒素混合物の最小酸素濃度である。LOIをISO 4589に従って定量する。

発泡: 粒状物又は押出ストランドについて視覚的に評価した。これのために、粒状物又はストランドを押出方向に対して垂直に鋭いブレードで切断し、切断した表面をレンズ又は顕微鏡を用いて調べる。切断された表面の少なくとも25%に気泡がある場合には、粒状物は発泡した(表において+で示される)として評価する。2、3の空洞(液胞)だけがあるか、又は切断された面が完全に緻密である場合には、表は発泡していない(-)を示す。

MVR(溶融体積流量)をISO 1133に従ってキャピラリー粘度計を用いて定量し、材料(粒状物)を275 の温度で加熱可能なシリンダにおいて溶融し、5kgの加荷重から得られる圧力下に所定のダイ(キャピラリー)を通して押し出す。排出されるポリマー溶融物の体積を時間の関数として定量する。

20

#### 【 0 0 2 8 】

下記の材料を用いた:

PA12 HV: 溶液粘度  $\eta_{rel}$  = 2.2(100mlのm-クレゾール中の0.5gのポリマーの溶液、20 )及び融点178 を有するポリアミドPA12、EMS-CHEMIE AG。

PA12 MV: 溶液粘度  $\eta_{rel}$  = 2.0及び融点178 を有するポリアミドPA12、EMS-CHEMIE AG

PA12 TV: 溶液粘度  $\eta_{rel}$  = 1.7(100mlのm-クレゾール中の0.5gのポリマーの溶液、20 )及び融点178 を有するポリアミドPA12、EMS-CHEMIE AG。

30

ELG 4960: 溶液粘度  $\eta_{rel}$  = 1.7(m-クレゾール中0.5質量%、20 )及び融点155 を有するポリアミドPA12及びTHFをベースとするポリエーテルアミド、EMS-CHEMIE。

ELG 5930: 溶液粘度  $\eta_{rel}$  = 1.9(m-クレゾール中0.5質量%、20 )及び融点162 を有するポリアミドPA12及びプロピレンオキシドをベースとするポリエーテルアミド、EMS-CHEMIE。

BBSA: N-ブチルベンゼンスルホンアミド。

Tafmer MC201: 無水マレイン酸グラフトエチレン-プロピレンコポリマー及び無水マレイン酸グラフトエチレン-ブチレンコポリマーでできている耐衝撃改良剤混合物、Mitsui

。

Exolit OP1230: 有機リン塩(Clariant Produkte GmbH)、難燃剤。

40

MC: メラミンシアヌレート、Melapur MC25、BASF SE。

Surlyn 9320: エチレン-メタクリル酸-アクリレートターポリマー、ある程度まで亜鉛イオンで中和されている(DuPont)。

安定剤: Irganox 1098、立体障害フェノール系酸化防止剤(BASF SE)。

DPK: Disflamoll DPK(Lanxess AG)、ジフェニルクレシルホスフェート可塑剤。

HDPB: 2-ヘキシルデシル4-ヒドロキシベンゾエート。CAS 148348-12-3。

MPP: メラミンポリホスフェート、Melapur 200 70(BASF SE)。

ホウ酸亜鉛: Firebreak 500(U.S. Borax Inc.)。

#### 【 0 0 2 9 】

結果:

50

それぞれの表のそれぞれの最後から2番目の列に示されるように、本発明のポリアミド成形組成物が加工された場合にはMCを用いた比較例3及び4で生じる発泡を示さない。

比較例3及び4に示されるように、更に、MCで得られたLOI値は、成分(C)及び(D)の他の追加物質を用いた場合も不十分である。

ハロゲンを含まない難燃剤を備えているが可塑剤を含まない比較例1及び2との比較により、これらのシステムの弾性率が計画された可撓性用途にはあまりに高く、且つそのノッチ付耐衝撃性があまりに低いことが明らかである。

表4における本発明の実施例は、可塑剤及び耐衝撃改良剤が異なる場合でも、更に成分B2が添加される場合でも、同様に、十分な耐衝撃性及び28より大きいLOIを有する可撓性成形組成物を製造することが可能であることを示している。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 C 0 8 J 3/20 (2006.01) C 0 8 J 3/20 C F G Z

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(74)代理人 100170944

弁理士 岩澤 朋之

(72)発明者 アンドレアス バイヤー

スイス 7 0 1 3 ドマート/エムス ズーア リーヴェン 1

(72)発明者 ゲオルク シュテッペルマン

スイス 7 4 0 2 ボナドゥ ガッサ ザプロイ 2

審査官 岡部 佐知子

(56)参考文献 特開平09-235465(JP,A)

特開昭63-089568(JP,A)

特表2012-500877(JP,A)

特開2003-074757(JP,A)

特開2004-352790(JP,A)

特開2000-248174(JP,A)

特開2013-064032(JP,A)

特開2014-012771(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6

C 0 8 J 3 / 2 0