

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5570103号  
(P5570103)

(45) 発行日 平成26年8月13日(2014.8.13)

(24) 登録日 平成26年7月4日(2014.7.4)

(51) Int.Cl.

F 1

**C08L 77/06 (2006.01)**  
**C08K 5/5313 (2006.01)**  
**C08K 5/3492 (2006.01)**  
**C08K 3/00 (2006.01)**

C08L 77/06  
C08K 5/5313  
C08K 5/3492  
C08K 3/00

請求項の数 13 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2008-201763 (P2008-201763)  
(22) 出願日 平成20年8月5日 (2008.8.5)  
(65) 公開番号 特開2009-41016 (P2009-41016A)  
(43) 公開日 平成21年2月26日 (2009.2.26)  
審査請求日 平成23年8月4日 (2011.8.4)  
(31) 優先権主張番号 102007037019.0  
(32) 優先日 平成19年8月6日 (2007.8.6)  
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 398056207  
クラリアント・ファイナンス・(ビーブイ  
アイ)・リミテッド  
イギリス領ヴァージン諸島、トートーラ、  
ロード・タウン、ウイックハムズ・ケイ、  
シトコ ビルディング (番地なし)  
(74) 代理人 100069556  
弁理士 江崎 光史  
(72) 発明者 ゼバティアン・ヘーロルト  
ドイツ連邦共和国、86420 ディード  
ルフ、シュムッターストラー、8ツェー  
(72) 発明者 ヴォルフガング・ヴァンツケ  
ドイツ連邦共和国、86161 アウクス  
ブルク、カロン-デュ-ヴァルーストラー  
セ、32ツェー

最終頁に続く

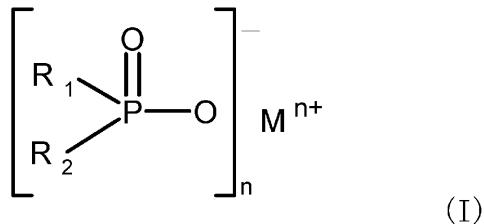
(54) 【発明の名称】熱可塑性ポリマー用の難燃剤混合物、及び難燃性ポリマー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

熱可塑性ポリマー用の難燃剤混合物であって、それぞれ次式(I)

## 【化 1】



10

[式中、

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、同一かまたは異なり、線状または分枝状の C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル、及び / またはアリールであり、そして

n は、1 ~ 3 である]

で表され、M が A<sub>1</sub> のホスフィン酸塩 (成分 A) 及び M が Z<sub>n</sub> の可融性ホスフィン酸塩 (成分 B) を含み、この際、存在する成分 A の量が 5 ~ 95 重量 % であり、存在する成分 B の量が 5 ~ 95 重量 % であり、そして前記ポリマーが、芳香族ジカルボン酸として、テレフタル酸またはイソフタル酸を含むポリアミドである、前記難燃剤混合物。

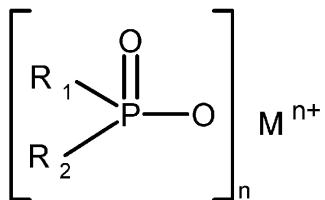
## 【請求項 2】

20

存在する成分 A の量が 50 ~ 95 重量 % であり、そして存在する成分 B の量が 5 ~ 50 重量 % である、請求項 1 の難燃剤混合物。

**【請求項 3】**

熱可塑性ポリマー及び難燃剤を含む難燃性ポリマー混合物であつて、それぞれ次式 (I) 【化 2】



(I)

10

[ 式中、

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、同一かまたは異なり、線状または分枝状の C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル、及び / またはアリールであり、そして

n は、1 ~ 3 である ]

で表される、M が A 1 のホスフィン酸塩（成分 A）及び M が Z n である可融性ホスフィン酸塩（成分 B）から組成される混合物を難燃剤として含み、そして前記ポリマーが、芳香族ジカルボン酸として、テレフタル酸またはイソフタル酸を含むポリアミドである、前記難燃性ポリマー混合物。

20

**【請求項 4】**

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> が、同一かまたは異なり、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、及び / またはフェニルである、請求項 3 の難燃性ポリマー混合物。

**【請求項 5】**

更に別の成分 C として、窒素化合物、リン化合物、またはリン - 窒素化合物を含む、請求項 3 または 4 の難燃性ポリマー混合物。

**【請求項 6】**

成分 C が、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェート類、メラムポリホスフェート類、メレムポリホスフェート類、及び / またはメロンポリホスフェート類である、請求項 5 の難燃性ポリマー混合物。

30

**【請求項 7】**

成分 C が、メラム、メレム及び / またはメロンから選択されるメラミン縮合物である、請求項 5 の難燃性ポリマー混合物。

**【請求項 8】**

成分 C が、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートと芳香族ポリカルボン酸とのオリゴマー性エステルであるか、あるいはベンゾグアナミン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、アラントイン、グリコールウリル、メラミン、メラミンシアヌレート、ジシアンジアミド、グアニジン、及び / またはカルボジイミド類である、請求項 5 の難燃性ポリマー混合物。

40

**【請求項 9】**

更に別の成分 D として、合成無機化合物及び / または鉱物性材料を含む、請求項 3 ~ 8 のいずれか一つの難燃性ポリマー混合物。

**【請求項 10】**

成分 D が、ケイ素の酸素化合物であるか、あるいはマグネシウム化合物、元素周期律表の第二主族の金属の金属炭酸塩、赤リン、亜鉛化合物、またはアルミニウム化合物である、請求項 9 の難燃性ポリマー混合物。

**【請求項 11】**

ケイ素の酸素化合物が、オルトケイ酸及びこれの縮合物の塩及びエステルであるか、あるいはケイ酸塩、ゼオライト及びシリカであるか、あるいはガラス粉末、ガラス - セラミック

50

ク粉末またはセラミック粉末であり；マグネシウム化合物が、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト類、炭酸マグネシウム類または炭酸カルシウムマグネシウム類であり；亜鉛化合物が、酸化亜鉛、スズ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、リン酸亜鉛、ホウ酸亜鉛または硫化亜鉛類であり；前記アルミニウム化合物が、水酸化アルミニウム、ベーマイトまたはリン酸アルミニウムである、請求項10の難燃性ポリマー混合物。

**【請求項12】**

ポリマーを60～97重量%、成分Aを2～30重量%、及び成分Bを1～10重量%の量で含む、請求項3または4の難燃性ポリマー混合物。

**【請求項13】**

ポリマーを40～93重量%、成分Aを5～15重量%、成分Bを2～10重量%、成分Cを0～10重量%、及び成分Dを0～5重量%の量で含む、請求項9～11のいずれか一つの難燃性ポリマー混合物。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、2007年8月6日に出願された優先権の主張の基礎となるドイツ特許出願第10 2007 037 019.0号明細書に記載されたものである。この出願明細書の内容は、全て本明細書に掲載されたものとする。

**【0002】**

本発明は、熱可塑性ポリマー用の難燃剤混合物、及び難燃性ポリマーに関する。

**【背景技術】**

**【0003】**

熱可塑性ポリマーである半芳香族の半結晶性ポリアミドに使用される好ましい難燃剤は、ハロゲン化合物または赤リンである。なぜならば、これらの難燃剤は、この種の成形材料の製造及び加工に必要な300℃を超える温度で十分な熱安定性を保持するからである。しかし、ハロゲン含有難燃性ポリアミドは、中でも、これらは焼却による廃棄の際にハロゲン含有物質を放出するために、毒性の面で危険であるという欠点がある。赤リンを含むポリアミドは暗い個有色を有し、これは作り得る色を制限する。更に、難燃剤として赤リンを含む半芳香族系ポリアミドの製造及び加工の際には、要求される高温度及び毒性のホスフィンの生成のために、安全のための実質的な予防措置が必要である。

**【0004】**

それゆえ、上記の欠点を持たない難燃剤混合物が提案されている。

**【0005】**

ホスフィン酸類の塩（ホスフィネート類）が、熱可塑性ポリマーのための効果的な難燃剤添加剤であることが分かっている（ドイツ特許出願公開第2 252 258号明細書及びドイツ特許出願公開第2 447 727号明細書）。ホスフィン酸カルシウム類及びホスフィン酸アルミニウム類が、ポリエステル中で特に効果的であることが記載されており、そして例えばアルカリ金属塩と比べると、ポリマー成形材料の性質の劣化が少ない（欧州特許出願公開第0 699 708号明細書）。ドイツ特許出願公開第196 07 635号明細書は、ポリアミド用の特に効果的な難燃剤としてホスフィン酸カルシウム類及びホスフィン酸アルミニウム類を開示している。ポリアミドは、そのポリマー鎖がアミド基を介して繰り返す単位を有するポリマーである。上記の特に好適なポリアミドは、ナイロン-6及びナイロン-6,6である。この材料から製造される成形材料は、1.2mmの試験片厚においてUL 94 V-0の防火クラスを達成する。

**【0006】**

更に、ホスフィン酸塩と或る種の窒素含有化合物との相乗的な組み合わせが確認されており、これらは、多くのポリマーにおいてホスフィン酸塩単独で使用するよりもより効果が高い（国際公開第97/39053号パンフレット、並びにドイツ特許出願公開第197 34 437号明細書及びドイツ特許出願公開第197 37 727号明細書）。

10

20

30

40

50

## 【0007】

特に、メラミン及びメラミン化合物が効果的な相乗剤として記載されており、その例は、メラミンシアヌレート及びメラミンホスフェートである。これらは、それ自体でも、或る種の熱可塑性プラスチック中で一定の難燃作用を有するが、ホスフィン酸塩との組み合わせてにおいて顕著により効果が高い。

## 【0008】

メラミンの高分子量誘導体、例えば縮合物であるメラム、メレム及びメロン、並びにこれらの化合物とリン酸との対応する反応生成物、例えばジメラミンピロホスフェート及びメラミンポリホスフェート類も難燃剤として開示されている。しかし、熱可塑性プラスチックに加えるべき量が、特にガラス纖維で強化した材料の場合において比較的多い。

10

## 【0009】

ドイツ特許出願公開第103 16 873号明細書は、半芳香族系の半結晶性ポリアミド30～80重量%、及び難燃剤としてのホスフィン酸塩もしくはジホスフィン酸塩1～30重量%を含む難燃性ポリアミド成形材料を記載している。脂肪族ポリアミド中よりも、半芳香族系ポリアミド中の方が、前記ホスフィン酸塩の効果が高いことが記載されている。

## 【0010】

微細化、特に電子工業における微細化の故に、非常に薄肉の部品が製造されており、そのため、この目的に使用される成形材料には0.4mmでのUL94V-0防火クラスが要望されつつある。薄肉の用途のための他の重要な因子はポリアミドの良好な流動性である。

20

## 【0011】

上記の難燃剤を添加することによる欠点は、非難燃性ポリアミドと比較して、非融性固体を含むことによる流動性に対する悪影響である。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

それゆえ、本発明の課題の一つは、ハロゲン不含の難燃剤系を用いて0.4mmの肉厚でUL94V-0を達成しつつ流動性に関して非難燃性ポリマーと類似の値を達成する、難燃剤混合物並びに流動性の良好なポリマーを提供することであった。

## 【課題を解決するための手段】

30

## 【0013】

驚くべきことに、ホスフィン酸アルミニウム類及びホスフィン酸亜鉛類を含む混合物が、ホスフィン酸アルミニウム類またはホスフィン酸亜鉛類の単独の場合と比べて或る種のポリマーにおいて難燃剤としてより効果が高いこと、更に、達成できる流動性が、ホスフィン酸アルミニウム類を単独で使用した場合よりも高いことがここに見出された。更に、驚くべきことに、上記ホスフィン酸塩の添加の後にもポリマー、特にポリアミドの高い耐熱性が実質的に保持されること、及び前記ホスフィン酸塩／ポリマー混合物が、ポリマーの分解または変色現象無しに高い温度で加工できることが見出された。

## 【0014】

これらのポリマーは、高温度下に寸法安定性を有し、及び良好な耐火性能を有するためには、これらのポリマー、特にポリアミドは、電気及び電子工業のための薄肉の成形体の製造に非常に良好に適している。

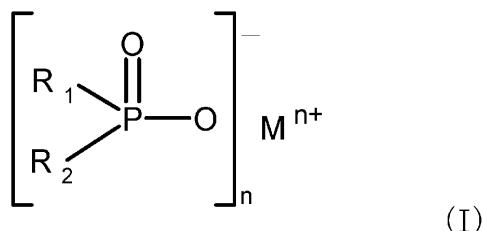
40

## 【0015】

それゆえ、本発明は、熱可塑性ポリマー用の難燃剤混合物であって、それぞれ次式(I)

## 【0016】

## 【化1】



## 【0017】

[式中、

$\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、及び/またはアリールであり、そして

$n$ は、1~3である]

で表され、 $\text{M}$ がA1のホスフィン酸塩(成分A)、及び $\text{M}$ がZnの可融性ホスフィン酸塩(成分B)を含み、この際、存在する成分Aの量が5~95重量%であり、そして存在する成分Bの量が5~95重量%であり、かつ前記ポリマーが、芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸またはイソフタル酸を含むポリアミドである、前記難燃剤混合物を提供する。

## 【0018】

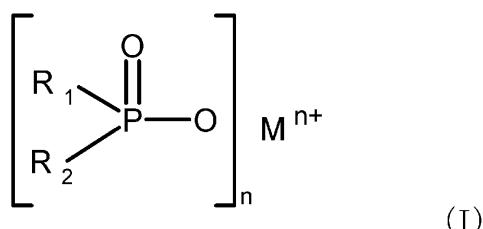
存在する成分Aの量は好ましくは50~95重量%であり、存在する成分Bの量は好ましくは5~50重量%である。

## 【0019】

また本発明は、難燃性ポリマーであって、それぞれ次式(I)

## 【0020】

## 【化2】



## 【0021】

[式中、

$\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、及び/またはアリールであり、そして

$n$ は、1~3である]

で表され、 $\text{M}$ がA1のホスフィン酸塩(成分A)、及び $\text{M}$ がZnの可融性ホスフィン酸塩(成分B)から組成される混合物を難燃剤として含み、かつ前記ポリマーが、芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸またはイソフタル酸を含むポリアミドである、前記難燃性ポリマーも提供する。

## 【0022】

好ましくは、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、同一かまたは異なり、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、及び/またはフェニルである。

## 【0023】

好ましくは、前記ポリマーがポリアミドの場合には、これらは、芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸またはイソフタル酸を含むポリアミドである。

## 【0024】

本発明の難燃性ポリマーは、好ましくは、更に別の成分Cとして、窒素化合物、リン化

10

20

30

40

50

合物、またはリン - 窒素化合物を含むことができる。

【0025】

好ましくは、成分Cは、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェート類、メラムポリホスフェート類、メレムポリホスフェート類、及び／またはメロンポリホスフェート類である。

【0026】

成分Cは、好ましくはメラミン縮合物、例えばメラム、メレム、及び／またはメロンである。

【0027】

本発明の難燃性ポリマーは、好ましくは、成分Cとして、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートと芳香族ポリカルボン酸とのオリゴマー性エステル、ベンゾグアナミン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、アラントイン、グリコールウリル、メラミン、メラミンシアヌレート、ジシアンジアミド、グアニジン、及び／またはカルボジイミド類を含む。 10

【0028】

特に好ましいものは、メラミンポリホスフェートまたはメラミンシアヌレートである。

【0029】

本発明の難燃性ポリマーは、好ましくは、成分Dとして、合成無機化合物及び／または鉱物性材料を含む。 20

【0030】

好ましくは、成分Dは、ケイ素の酸素化合物、またはマグネシウム化合物、元素周期律表の第二主族の金属の炭酸金属塩、赤リン、亜鉛化合物、またはアルミニウム化合物である。

【0031】

好ましくは、ケイ素の酸素化合物は、オルトケイ酸及びこれの縮合物の塩及びエステル、またはケイ酸塩、ゼオライト及びシリカ、またはガラス粉、ガラス - セラミック粉もしくはセラミック粉であり； マグネシウム化合物は、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト類、炭酸マグネシウム類、または炭酸カルシウムマグネシウム類であり； 亜鉛化合物は、酸化亜鉛、スズ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛、リン酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、または硫化亜鉛であり； 前記アルミニウム化合物は、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、またはリン酸アルミニウム、またはベーマイトである。 30

【0032】

特に好ましいものはホウ酸亜鉛またはベーマイトである。

【0033】

好ましくは、本発明の難燃性ポリマーは、ポリマー 60～97重量%、成分A 2～30重量%、及び成分B 1～10重量%を含む。

【0034】

また好ましくは、本発明の難燃性ポリマーは、ポリマー 43～93重量%、成分A 5～15重量%、成分B 2～10重量%、成分C 0～10重量%、及び成分D 0～5重量%を含む。 40

【0035】

本発明の好ましいポリマーは、ポリアミドである。

【0036】

ポリアミドは、好ましくは、ナイロン-6、ナイロン-12、半芳香族系ポリアミド、及び／またはナイロン-6,6である。好ましくは、これらの材料は半結晶性ポリアミドである。

【0037】

本発明において好適な半芳香族系で半結晶性のポリアミドは、ジカルボン酸類及びジアミン類から誘導された繰り返し単位、あるいはアミノカルボン酸または対応するラクタム類から誘導された繰り返し単位を有するホモポリアミドまたはコポリアミドのいずれかで 50

あることができる。適当なジカルボン酸類は、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸である。適当なジアミン類は、脂肪族ジアミン類及び環状脂肪族ジアミン類、例えばヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2-メチルペントメチレンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、ジ(4-ジアミノシクロヘキシリ)メタン、ジ(3-メチル-4-アミノシクロヘキシリ)メタンである。適当なアミノカルボン酸類は、アミノカプロン酸及びアミノラウリン酸であり、これは、対応するラクタム類のカブロラクタム及びラウロラクタムの形で使用することもできる。

## 【0038】

10

これらの半芳香族系ポリアミドの融点は、280～340、好ましくは295～325である。

## 【0039】

ポリアミドの中でも特に好ましいものは、テレフタル酸(TPA)、イソフタル酸(IPA)及びヘキサメチレンジアミンから形成されるポリアミド、またはテレフタル酸、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンから形成されるポリアミドである。この際、有利な比率は、それぞれ約70:30のTPA:IPA及び55:45のTPA:アジピン酸であることが判明した。優れた性質は、特にこれらの二種の特定のポリアミドを介して達成される。

## 【0040】

20

コポリアミドは、ポリアミドを形成する二種以上のモノマーから製造される種の生成物である。ポリアミドの性質は、モノマーの選択及び混合比の選択を介して非常に幅広く変えることができる。芳香族モノマーを使用したある種のコポリアミドは、技術的な目的には、脂肪族コポリアミドよりもより重要な材料である。これらは、その半結晶性ドメインの故に比較的高いガラス転移温度及び比較的高い融点を特徴とし、これらにより実用上十分な耐熱性が供される。高い耐熱性を有する半結晶性ポリアミドは、テレフタル酸及び/またはイソフタル酸、及びヘキサメチレンジアミンなどのポリアミン類から製造することができる。

## 【0041】

30

本発明において好適な半芳香族系コポリアミドは、例えば、L. Bottenbruch及びR. Binsack編のBecker/Braun Kunststoff Handbuch [プラスチックハンドブック] 3/4, Polyamide [ポリアミド], 第6章, Teilaromatische and aromatische Polyamide [半芳香族系及び芳香族系ポリアミド], 第803頁～第845頁に記載されている。なお、この文献の内容は本明細書に掲載されたものとする。

## 【0042】

40

本発明において好適な半芳香族系コポリアミドは、上記のポリアミドと、ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマー、または化学的に結合もしくはグラフトしたエラストマー、あるいはポリエーテル類、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマーであることができる。E P D MもしくはA B Sで変性されたポリアミドまたはコポリアミド、並びに加工中に縮合されるポリアミド(“IMポリアミドシステム”)も使用することができる。

## 【0043】

以後、“ホスフィン酸塩”という表現は、ホスフィン酸の塩及びジホスフィン酸の塩、並びにこれらのポリマーも包含する。

## 【0044】

水性媒体中で製造されたホスフィン酸塩は、本質的にモノマー性化合物である。反応条件によっては、ポリマー性ホスフィン酸塩も時折製造され得る。

## 【0045】

50

前記ホスフィン酸塩の成分としての適当なホスフィン酸類の例は、ジメチルホスフィン酸、エチルメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、メチル-n-プロピルホスフィ

ン酸、メチルフェニルホスフィン酸、及びジフェニルホスフィン酸である。

**【0046】**

本発明は、7：1～1：1の比率、好ましくは5：1～2：1の比率、特に好ましくは5：1～4：1の比率でDEPA1（ジエチルホスフィン酸のアルミニウム塩）及びDEPZn（ジエチルホスフィン酸の亜鉛塩）を使用する。

**【0047】**

本発明のホスフィン酸類の塩は、例えば欧州特許出願公開第0 699 708号明細書に詳細に記載されるような公知方法によって製造することができる。この際、ホスフィン酸類は、例えば、水性溶液中で炭酸金属塩、金属水酸化物または金属酸化物と反応させる。

**【0048】**

ポリマーに加えるべき該ホスフィン酸塩混合物の量は広い範囲で変えることができる。使用量は、プラスチック成形材料を基準にして一般的に1～50重量%である。理想的な量は、ポリマーの性質並びに成分C及びDの性質に依存する。好ましくは、プラスチック成形材料を基準にして3～40重量%、特に5～30重量%である。

**【0049】**

上記ホスフィン酸塩は、使用するポリマー及び所望の性質に依存して、様々な物理的形態で本発明の難燃剤の組み合わせに使用することができる。例えば、ポリマー中でのより良好な分散を達成するために、ホスフィン酸塩を粉碎して微粒形態とすることができる。本発明に従い該難燃剤コンビネーション中に使用されるようなホスフィン酸塩は熱的に安定しており、加工中にポリマーを分解させることも、プラスチック成形材料の調製工程に影響を与えることもない。該ホスフィン酸塩は、熱可塑性ポリマーの製造及び加工の慣用の条件下に揮発しない。

**【0050】**

難燃剤成分A及びB、必要に応じて及びC及びDは、例えば、ミキサー中で粉末及び/またはペレットの形のこれらの成分の全てを予備混合し、次いでこれらを配合加工装置（例えば二軸スクリュー押出機）中でポリマー溶融物中に均一化することによってポリアミドに配合することができる。通常は、この溶融物はストランドの形で引き抜き、冷却しそしてペレット化する。成分A及びB、必要に応じて及びC及びDは、計量添加システムを用いて、配合加工装置に別々に直接導入することもできる。

**【0051】**

また同様に、難燃剤成分A及びB、必要に応じて及びC及びDを、完成しているポリマーペレットまたは完成しているポリマー粉末と混合し、そしてこの混合物を、直接、射出成形機中で加工して成形体とすることもできる。

**【0052】**

本発明のポリアミドは、更に別の成分として、5～60重量%の割合で纖維状もしくは粒状フィラーを含むことができる。纖維状フィラーとして挙げうる例は、纖維状強化材、例えばガラス纖維、炭素纖維、アラミド纖維、及びチタン酸カリウムウィスカーアリ、好ましいものはガラス纖維である。ガラス纖維を成形材料に配合するときのその形態は、連続フィラメントストランド（ローピング）の形またはチョップド（刻んだ）材料（短ガラス纖維）の形のいずれかであることができる。半芳香族系ポリアミドとの相溶性を改善するためには、使用するガラス纖維は、サイズ剤及びカップリング剤が供されたものであることができる。通常使用するガラス纖維の径は、6～20 μmの範囲である。適当な粒状フィラーは、中でも、ガラスピーズ、チーク、粉末化した石英、タルク、ウォラストナイト、カオリン、及びマイカである。慣用の添加剤の例は、熱安定化剤、酸化防止剤、光安定化剤、潤滑剤、離型剤、成核剤、顔料、染料、滴下防止剤である。

**【0053】**

本発明の難燃性ポリアミドは、例えば射出成形、押出成形またはプレス成形による、成形体、フィルム、フィラメント、及び纖維の製造に適している。

**【0054】**

電気及び電子装置の防火は、製品安全性に関する規則及び規格に定められている。米国

10

20

30

40

50

では、アンダーライターズラボラトリーズ(UL)が、工業防火試験及び承認手順に責任がある。UL規格は現在世界的に受け入れられている。プラスチックの火炎試験は、引火及び火炎の伝播に対する材料の耐性の測定のために開発された。

#### 【0055】

防火要求に依存して、材料は、水平燃焼試験(クラスUL 94 HB)またはより厳しい垂直試験(UL 94 V-2、V-1、またはV-0)に合格する必要がある。これらの試験は、電気デバイスで起こりそして電気モジュール中のプラスチック部品が曝されうる低エネルギー引火源をシミュレートする。

#### 【実施例】

##### 【0056】

###### 1. 使用した成分

商業的に入手可能なポリマー(ペレット)：

ナイロン-6,6：Durethan<sup>(R)</sup>A 30(バイエルAG, ドイツ連邦共和国)

半芳香族系ポリアミド：

ナイロン-6,T/6,6：Zytel<sup>(R)</sup> HTN FE 8200(デュポン社, アメリカ合衆国)：

テレフタル酸、ジアミノヘキサン及び2-メチルジアミノペンタンからなるポリアミド

ガラス繊維：Vetrotex EC 10 983, ベトロテックス社, フランス共和国, ポリアミド用

ガラス繊維：Vetrotex EC 10 952, ベトロテックス社, フランス共和国, PBT用

難燃剤成分(粉末状)：

ジエチルホスフィン酸のアルミニウム塩(以下、DEPA1と称する)

ジエチルホスフィン酸の亜鉛塩(以下、DEPZnと称する),

融点 200

ペーマイト：Apyral<sup>(R)</sup>AOH 60, ナバルテック社, ドイツ連邦共和国

ホウ酸亜鉛：Firebreak<sup>(R)</sup> 500, ボラックス社, アメリカ合衆国

メラミンポリホスフェート(以下、MPPと称する), Melapur<sup>(R)</sup> 200, チバSC社, スイス連邦

メラミンシアヌレート(以下、MCと称する), Melapur<sup>(R)</sup> MC 50, チバSC社, スイス連邦

#### 【0057】

##### 2. 難燃性プラスチック成形材料の調製、加工及び試験

ポリマーを、二軸スクリュー押出機(Leistritz ZSE 25/44)中で、260~280の温度(PA 6.6, GR)及び300~320の温度(半芳香族系ポリアミド)で加工した。均一化されたポリマーストランドを引き抜き、水浴中で冷却し、次いでペレット化した。

#### 【0058】

難燃剤成分を、以下の表に記載の比率で混合し、そして側枝管からポリマー溶融物に加えた。同様に、ガラス繊維も別の側枝管から加えた。

#### 【0059】

十分に乾燥した後、これらの成形材料を射出成形機(Arburg 320 C Allrounder)中で加工して試験片を作製し、そしてこれらを、UL 94試験(アンダーライターズラボラトリーズ)及びIEC 60695-2に従うグローワイヤー試験に基づいて難燃性について試験及びクラス分けした。成形材料の流動性は、フロースパイラルの射出によって測定した。フローパスの長さは、射出成形条件下での流動性の目安である。各シリーズの試験の全ては、特に断りがない限り、比較を簡単にするために、同じ条件(温度プロファイル、スクリュー形状、射出成形パラメータなど)で行った。特に断りがない限り、記載の量は常に重量%の単位である。

#### 【0060】

表1は、半芳香族系ポリアミド中に15%の量でDEPA1を加えるとV-0が達成されるが、DEPZnは同じ濃度ではV-0は達成しないことを示す。配合加工済みの材料(compounded material)の流動性は、DEPA1よりもDEPZnを用いた方が高い。驚

10

20

30

40

50

くべきことに、防火クラスを維持しながら、ただし流動性の改善をもって、DEPA1を部分的にDEPZnに置き換えることが見出された。これとは対照的に、従来技術による流動性の向上のためのステアリン酸カルシウムの添加は、フローパス長について比較的僅かな改善しかもたらさない。

#### 【0061】

##### 【表1】

ガラス纖維強化PA 6T/66中の難燃剤としてのDEPA1及びDEPZn  
(comp. = 比較例、inv. = 本発明による例)

例	1 (comp.)	2 (comp.)	3 (inv.)	4 (inv.)	5 (comp.)
ナイロン-6,T/6,6	55	55	55	55	54.65
ガラス纖維	30	30	30	30	30
DEPA1	15		13	10	15
DEPZn		15	2	5	
ステアリン酸カルシウム					0.35
UL 94 0.8 mm	V-0	n.c.	V-0	V-0	V-0
フローパス長 (cm)	37	48	44	48	39

\* n. c. = クラス分け不能

#### 【0062】

表2は、DEPA1とDEPZnとの組み合わせが、難燃剤を配合していないポリアミド材料に匹敵する良好な機械的性質を供することを示す。300 のナイロン-6, T / 6, 6 の加工温度にも拘わらず、変色現象も、ポリマーの分解も観察されない。

#### 【0063】

##### 【表2】

ガラス纖維強化PA 6T/66中の難燃剤としてのDEPA1及びDEPZn  
機械的性質 (comp. = 比較例、inv. = 本発明の例)

例	6 (comp.)	7 (comp.)	8 (inv.)	9 (inv.)
PA 6,T/6,6	70	55	55	55
ガラス纖維	30	30	30	30
DEPA1		15	13	10
DEPZn			2.0	5.0
UL 94 0.8 mm	n.c.	V-0	V-0	V-0
フローパス長 (cm)	47	44.1	50.7	56.3
E-弾性率[MPa]*	10030	10730	10560	10540
最大抗張力[N/mm <sup>2</sup> ]	199	163	162	166
引張破断歪み [%]*	3.2	3	2.8	2.8
耐衝撃性(チャーピー(Charpy))	74.8	68.4	63.2	64.8
ノッチ付き耐衝撃性	10.6	9.6	8.5	8.5

#### 【0064】

表3は、ベーマイト及びホウ酸亜鉛が、DEPA1に関して相乗効果を有し、そしてこの場合もまた、DEPA1とDEPZnとの組み合わせが、V-0のクラスと同時に向上された流動性を達成することを示す。

#### 【0065】

## 【表3】

ガラス繊維強化PA 6T/66中で相乗剤としてのホウ酸亜鉛及びベーマイトと組み合わせたDEPA1及びDEPZn (comp. = 比較例、inv. = 本発明の例)

例	10 (comp.)	11 (comp.)	12 (inv.)	13 (inv.)	14 (inv.)
ナイロン-6,T/6,6	55	55	55	55	55
ガラス繊維	30	30	30	30	30
DEPA1	13	13	11	11	10
DEPZn			2	2	3
ホウ酸亜鉛	2		2		
ベーマイト		2		2	2
UL 94 0.8 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
フローパス長 (cm)	37	38	44	45	47

\* n. c. = クラス分け不能

## 【0066】

脂肪族系ポリアミドでは、DEPA1とMPP及びホウ酸亜鉛との組み合わせは、V-0を達成することができる(例10)。DEPZnは、同等の処方(例11)ではどの防火クラスも達成しない。驚くべきことに、この場合もまた、DEPA1とDEPZnとの組み合わせは、良好な流動性を持つ難燃性ポリアミドを与える。

## 【0067】

## 【表4】

ガラス繊維強化PA 66中でメラミンポリホスフェートと組み合わせたDEPA1及びDEPZn (comp. = 比較例、inv. = 本発明の例)

例	10 (comp.)	11 (comp.)	12 (inv.)	13 (inv.)	14 (inv.)
ナイロン-6,6	51	51	51	51	51
ガラス繊維	30	30	30	30	30
DEPA1	12		10	8	6
DEPZn		12	2	4	6
ホウ酸亜鉛	1	1	1	1	1
MPP	6	6	6	6	6
UL 94 0.8 mm	V-0	n.c.	V-0	V-0	V-0
フローパス長(cm)	37	49	44	47	50

## 【0068】

高温下でのこれらのポリアミドの寸法安定性及びそれらの有利な耐火性能は、これらを、電気及び電子工業用の薄肉成形体の製造に特に適したものとする。

---

フロントページの続き

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開2007-070627(JP, A)  
特表2008-512525(JP, A)  
国際公開第2006/029711(WO, A1)  
特表2004-510863(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 L 1 / 00 - 101 / 14  
C 08 K 3 / 00 - 13 / 08