

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-57561

(P2009-57561A)

(43) 公開日 平成21年3月19日(2009.3.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 67/00 (2006.01)	CO8L 67/00	4J002
CO8K 5/5313 (2006.01)	CO8K 5/5313	
CO8K 5/521 (2006.01)	CO8K 5/521	
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	
CO8K 5/29 (2006.01)	CO8K 5/29	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-220833 (P2008-220833)	(71) 出願人	398025878 クラリアント・インターナショナル・リミテッド
(22) 出願日	平成20年8月29日 (2008.8.29)		スイス国、CH-4132 ムッテンツ
(31) 優先権主張番号	102007041594.1		1、ロートハウストラーセ、61
(32) 優先日	平成19年9月1日 (2007.9.1)	(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100093919 弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛冶澤 實
		(72) 発明者	エルケ・シュロッサー ドイツ連邦共和国、86163 アウクスブルク、ゼラーエックストラーセ、32

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃剤配合ポリエステル材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】改良された防火性および優れた機械的性質を有する難燃剤配合ポリエステル材料を提供する。

【解決手段】成分Aとして熱可塑性ポリエステルを40~64.9重量%、成分Bとしてポリカーボネートを5~10量%、成分Cとしてホスフィン酸塩および/またはジホスフィン酸塩および/またはこれらのポリマーを10~15重量%、成分Dとしてメラミンポリホスファートを5~10重量%、成分Eとして強化材を15~30重量%、ならびに、成分Fとして更なる添加剤を0.1~2重量%含み、ここで、重量による成分の合計は、100重量%である、難燃剤配合ポリエステル材料。

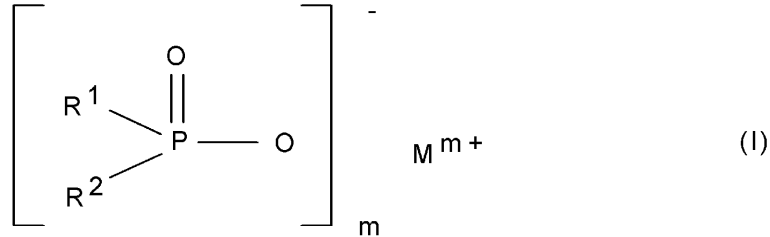
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

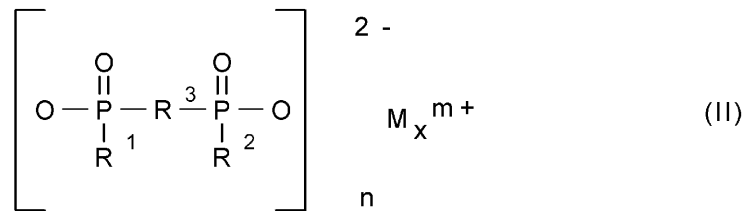
【請求項 1】

成分Aとして、熱可塑性ポリエステルを40～64.9重量%、成分Bとして、ポリカーボネートを5～10重量%、成分Cとして、式(I)のホスフィン酸塩および/または式(II)のジホスフィン酸塩および/またはこれらのポリマーを10～15重量%:

【化 1】



10



20

(式中

R¹およびR²は、同一であるかまたは異なりそしてHまたは線状もしくは枝分かれしたC₁-C₆-アルキル、および/またはアリールであり;

R³は、線状もしくは枝分かれしたC₁-C₁₀-アルキレン、C₆-C₁₀-アリーレン、または-アルキルアリーレン、または-アリーラルキレンであり;

Mは、Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, および/またはプロトン化窒素塩基であり;

mは1～4であり; nは1～4であり; そしてxは1～4である),

30

成分Dとして、メラミンポリホスファートを5～10重量%、成分Eとして、強化材を15～30重量%、ならびに、成分Fとして、更なる添加剤を0.1～2重量%含み、ここで、重量による成分の合計は、100重量%である、難燃剤配合ポリエステル材料。

【請求項 2】

R¹ および R² が、同一であるかまたは異なりそしてメチル, エチル, n-プロピル, イソプロピル, n-ブチル, tert-ブチル, n-ペンチルおよび/またはフェニルである、請求項1記載の難燃剤配合ポリエステル材料。

【請求項 3】

R³が、メチレン, エチレン, n-プロピレン, イソプロピレン, n-ブチレン, tert-ブチレン, n-ペンチレン, n-オクチレン, または n-ドデシレン; フェニレンまたはナフチレン; メチルフェニレン, エチルフェニレン, tert-ブチルフェニレン, メチルナフチレン, エチルナフチレン, またはtert-ブチルナフチレン; フェニルメチレン, フェニルエチレン, フェニルプロピレン, またはフェニルブチレンである、請求項1または2記載の難燃剤配合ポリエステル材料。

40

【請求項 4】

成分Eが、タルク, 雲母, ケイ酸塩, 石英, 二酸化チタン, 珪灰石, カオリン, 非晶質シリカ, 炭酸マグネシウム, チョーク, 長石, および/または硫酸バリウムをベースにした無機微粒子フィラーである、請求項1～3のいずれかーに記載の難燃剤配合ポリエステル材料。

【請求項 5】

50

成分E が、グラスファイバーである、請求項1~4のいずれかーに記載の難燃剤配合ポリエステル材料。

【請求項6】

カルボジイミドを更に含む、請求項1~5のいずれかーに記載の難燃剤配合ポリエステル材料。

【請求項7】

成分F が、潤滑剤および/または離型剤でありそして潤滑剤および/または離型剤が、長鎖脂肪酸、それらの塩、それらのエステル誘導体および/またはアミド誘導体、モンタンワックス、および/または低分子ポリエチレンワックスおよび/または低分子ポリブレンワックスである、請求項1~6のいずれかーに記載の難燃剤配合ポリエステル材料。

10

【請求項8】

成分A~Fを重量による上述した割合で、熔融押出によって混合することを含む、配合難燃剤ポリエステル材料の製造方法

【請求項9】

請求項1~7のいずれかーに記載の難燃剤配合ポリエステル材料で構成されるファイバー、ホイル、または成形品。

【請求項10】

請求項9記載のファイバー、ホイル、および成形品の、家庭における、産業における、医薬における、自動車における、航空機における、船舶における、または宇宙船における、または他に、輸送機関の他の手段における、事務機器における、または他に、相対的に高いレベルの火災保護を必要とする商品および建造物における使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良された防火性および優れた機械的性質を有する難燃剤配合ポリエステル材料に関する。

【背景技術】

【0002】

多くのプラスチックの化学組成は、それらを容易に可燃性にする。従って、プラスチックは、プラスチック製造加工業者によりおよびまたある程度法律によっても要求される厳しい難燃性要件の達成を可能にするために、難燃剤を備えなければならないのが普通である。広範囲の難燃剤および難燃性相乗剤が、このために知られておりそしてまた、市販もされている。

30

【0003】

しばらくの間、火災が発生した場合に、非ハロゲン化難燃剤系は、煙の密度および構成に関しておよび環境上の理由で一層有利な補助的特徴を有することから、非ハロゲン化難燃剤系の使用が選好されてきた。非ハロゲン化難燃剤の中で、ホスフィン酸の塩(ホスフィン酸塩)が熱可塑性ポリエステル用に特に有効であると分かった(特許文献1および特許文献2)。ホスフィン酸カルシウムおよびホスフィン酸アルミニウムは、ポリエステルにおいて非常に有効であると記載されてき、そして例えばアルカリ金属塩に比べて、ポリマー成形品組成物材料の性質に与える障害が少ない(特許文献3)。

40

【0004】

その上に、ホスフィン酸塩と、種々の窒素-含有化合物との相乗的な組合せが見出されてきており、そしてかかる組合せは、ホスフィン酸塩単独に比べて、多数のポリマーにおいて難燃剤として一層有効である(特許文献4、特許文献5、特許文献6、および特許文献7)。

【0005】

窒素-含有難燃剤を有する、ホスフィン酸塩を有する、および炭化(charring)ポリマーを有するポリブチレンテレフタレートが記載されている(特許文献8)。ここで、炭化ポリマーは、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、

50

ポリスルホン，ポリエーテルスルホン，ポリフェニレンサルファイドオキサイド，またはフェノール樹脂である。炭化ポリマーの添加は、難燃性を改良する。その刊行物において使用される添加剤の不利は、炭化ポリマーの値段が高く，そしてまた、それらに変色現象を引き起こす傾向にあることである。

【 0 0 0 6 】

ポリブチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートの他のポリエステルで構成される熱可塑性成形品組成物，ならびにまた、ホスフィン酸塩および窒素-含有化合物とリン酸とに由来する反応生成物も記載されている(特許文献9)。ポリエチレンテレフタレート(PET)およびポリトリメチレンテレフタレートが好適である。PETの添加は、UL 94 V-0，およびまた、良好な耐トラッキング性，および良好な機械的性質を達成する。IEC 60695-2-13に対するGWIT 775 は、厚さ1.5 mmの材料を使用して達成される。

10

【特許文献1】DE-A-2 252 258

【特許文献2】DE-A-2 447 727

【特許文献3】EP-A-0 699 708

【特許文献4】PCT/EP 97/01664

【特許文献5】DE-A-197 34 437

【特許文献6】DE-A-197 37 727

【特許文献7】US-A-6,255,371

【特許文献8】WO2005/059 018

【特許文献9】DE 10 2005 050956

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

ポリエステルにおいて、ホスフィン酸塩を単独でまたは他の難燃剤と組み合わせて使用する場合に、ある程度のポリマー崩壊があるのが普通であり，そしてこれはポリマー系の機械的性質に悪影響を与える。

【 0 0 0 8 】

別の不利は、個々の試験片の過度の残炎時間によって引き起こされる信頼できないUL 94 V-0 分類，薄い壁厚さ(< 1.5 mm)での信頼できるGWIT 775 分類の欠如、および特にグラス(ファイバー)含有率25~35%について、破断点引張強さについての値が2%より小さいことである。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

驚くべきことに、今、ポリカーボネートの、ポリエステル，特にポリブチレンテレフタレートへの添加，およびホスフィン酸塩をベースにした難燃剤組合せが、信頼できるUL 94 V-0分類，グローワイヤ抵抗の増大，機械的性質の改良，およびポリマー崩壊の低減を特色とする難燃剤配合ポリエステル材料 を生産することができることを見出した。

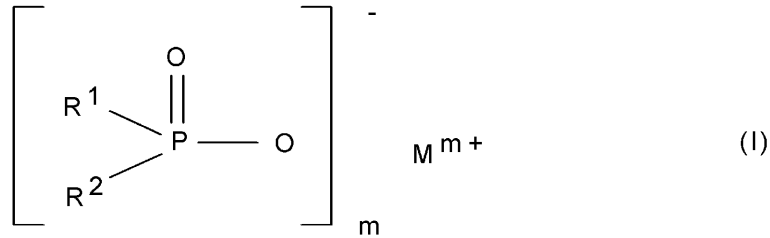
【 0 0 1 0 】

従って、本発明は、成分Aとして，熱可塑性ポリエステルを40~64.9重量%，成分Bとして，ポリカーボネートを5~10重量%，成分Cとして，式(Ⅰ)のホスフィン酸塩および/または式(Ⅱ)のジホスフィン酸塩および/またはこれらのポリマーを10~15重量%：

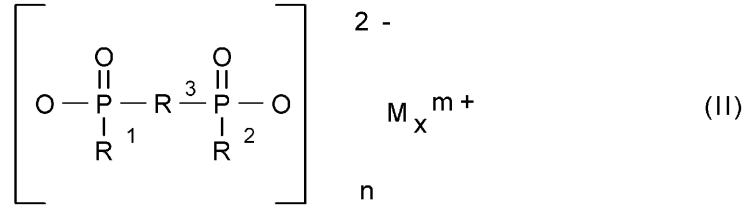
40

【 0 0 1 1 】

【化1】



10



【0012】

(式中

R¹およびR²は、同一であるかまたは異なりそしてHまたは線状もしくは枝分かれしたC₁-C₆-アルキル、および/またはアリールであり;

20

R³は、線状もしくは枝分かれしたC₁-C₁₀-アルキレン、C₆-C₁₀-アリーレン、または-アルキルアリーレン、または-アリールアルキレンであり;

Mは、Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, および/またはプロトン化窒素塩基であり;

mは1~4であり; nは1~4であり; そしてxは1~4である);

成分Dとして、メラミンポリホスファートを5~10重量%, 成分Eとして、強化材を15~30重量%, ならびに、成分Fとして、更なる添加剤を0.1~2重量%含み、ここで、重量による成分の合計は、100重量%である、難燃剤配合ポリエステル材料を提供する。

【0013】

R¹ および R² は、同一であるかまたは異なりそしてメチル, 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, および/またはフェニルであるのが特に好ましい。

30

【0014】

R³は、メチレン, エチレン, n-プロピレン, イソプロピレン, n-ブチレン, tert-ブチレン, n-ペンチレン, n-オクチレン, または n-ドデシレン; フェニレンまたはナフチレン; メチルフェニレン, エチルフェニレン, tert-ブチルフェニレン, メチルナフチレン, エチルナフチレン, またはtert-ブチルナフチレン; フェニルメチレン, フェニルエチレン, フェニルプロピレン, またはフェニルブチレンであるのが好ましい。

【0015】

成分Eは、タルク, 雲母, ケイ酸塩, 石英, 二酸化チタン, 珪灰石, カオリン, 非晶質シリカ, 炭酸マグネシウム, チョーク, 長石, および/または硫酸バリウムをベースにした無機微粒子フィラーであるのが好ましい。

40

【0016】

成分E は、ガラスファイバーであるのが特に好ましい。

【0017】

難燃剤配合ポリエステル材料 は、カルボジイミドを更に含むのが好ましい。

【0018】

成分 F は、潤滑剤および/または離型剤であるのが好ましい。

【0019】

潤滑剤および/または離型剤は、長鎖脂肪酸, それらの塩, それらのエステル誘導体お

50

よび/またはアミド誘導体，モンタンワックス，および/または低分子ポリエチレンワックスおよび/または低分子ポリブレンワックスであるのが好ましい。

【0020】

本発明は、また、成分A~Fを上述した重量による割合で、熔融押出によって混合することを含む、本発明の配合難燃剤ポリエステル材料の製造方法も提供する。

【0021】

本発明は、その上に、請求項1~7のいずれかーに記載の難燃剤配合ポリエステル材料で構成されるファイバー，ホイル，および成形品を提供する。

【0022】

最後に、本発明は、請求項9記載の本発明の難燃剤配合ポリエステル材料で構成されるファイバー，ホイル，および成形品の、家庭における，産業における，医薬における，自動車における，航空機における，船舶における，または宇宙船における，または他に、輸送機関の他の手段における，事務機器における，または他に、相対的に高いレベルの火災保護を必要とする商品および建造物における使用を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

Mは、マグネシウム，カルシウム，アルミニウム，または亜鉛，特にアルミニウムまたは亜鉛であるのが好ましい。

【0024】

mは、2または3であり；そしてnは、1または3であり；そしてxは、1または2あるのが好ましい。

【0025】

熱可塑性ポリエステル（成分A）は、ポリアルキレンテレフタラートの群から選ぶものである。本発明のためのポリアルキレンテレフタラートは、芳香族ジカルボン酸またはそれらの反応性誘導体（例えば、ジメチルエステルまたは無水物）と、脂肪族，脂環式，もしくはアルアリファティック(araliphatic) ジオールとに由来する反応生成物，あるいはこれらの反応生成物の混合物である。

【0026】

本発明に従う好適なポリアルキレンテレフタラートは、テレフタル酸(またはその反応性誘導体)および炭素原子2~10個を有する脂肪族もしくは脂環式ジオールから、既知の方法(Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook], vol. VIII, pp. 695-710, Karl-Hanser-Verlag, Munich1973)によって製造することができる。

【0027】

本発明に従って選好して使用すべきポリアルキレンテレフタラートは、ジカルボン酸に基づいて、テレフタル酸ラジカルを少なくとも80モル%含有し、好ましくは90モル%含有するのが好ましい。

【0028】

本発明に従って選好して使用すべきポリアルキレンテレフタラートは、テレフタル酸ラジカルだけでなく、また、炭素原子8~14個を有する他の芳香族ジカルボン酸のラジカル，または炭素原子4~12個を有する脂肪族ジカルボン酸のラジカルも20モル%まで含有することができ、例は、フタル酸，イソフタル酸，ナフタレン-2,6-ジカルボン酸，4,4'-ジフェニルジカルボン酸，コハク酸，アジピン酸，セバシン酸，アゼライン酸，シクロヘキサンジ酢酸，シクロヘキサンジカルボン酸のラジカルである。

【0029】

本発明に従って使用すべきポリアルキレンテレフタラートは、相対的に少ない量の三価-もしくは四価アルコール，または三塩基性-もしくは四塩基性カルボン酸を組み込むことによって枝分かれさせることができ、これらは、DE-A-19 00 270に記載されている通りである。好適な分岐剤の例は、トリメシン酸，トリメリット酸，トリメチロールエタン，およびトリメチロールプロパン，およびペンタエリスリトールである。

【0030】

10

20

30

40

50

本発明に従えば、特に好ましいのは、テレフタル酸およびその反応性誘導体（例えば、そのジアルキルエステル）およびエチレングリコールおよび/または 1,3-プロパンジオールおよび/または 1,4-ブタンジオール（ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、および ポリブチレンテレフタレート）だけで調製したポリアルキレンテレフタレート、およびこれらのポリアルキレンテレフタレートの混合物である。

【0031】

好適なポリブチレンテレフタレートは、ジカルボン酸に基づいて、テレフタル酸ラジカルを少なくとも80モル%、好ましくは 90モル%、および、ジオール成分に基づいて、1,4-ブタンジオールラジカルを少なくとも80モル%、好ましくは少なくとも90モル%含有する。

10

【0032】

好適なポリブチレンテレフタレートは、その上に、1,4-ブタンジオールラジカルと一緒に、炭素原子2~12個を有する他の脂肪族ジオール、または炭素原子6~21個を有する脂環式ジオールを20モル%まで含有することができ、例は、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,5-ヘキサジオール、1,4-ジ([ベータ]ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、2,4-ジヒドロキシ-1,1,3,3-テトラメチルシクロブタン、2,2-ビス(3-[ベータ]-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、および2,2-ビス(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンのラジカル (DE-A-24 07 674, DE-A-24 07 776, DE-A-27 15 932) である。

20

【0033】

本発明に従って選好して使用すべき他のポリアルキレンテレフタレートは、上述した酸成分の内の少なくとも二種および/または上述したアルコール成分の内の少なくとも二種、および/または1,4-ブタンジオールから調製するコポリエステルである。特に好適なコポリエステルは、ポリ(エチレングリコール/1,4-ブタンジオール)テレフタレートである。

【0034】

本発明に従って成分Aとして使用すべき熱可塑性ポリエステルは、また、他のポリエステルおよび/または更なるポリマーとの混合物で使用することもできる。

30

【0035】

使用すべき本発明のポリカーボネート(成分B)は、ホスゲンと、ジオール、好ましくはジフェノールとの反応生成物である。

【0036】

ポリカーボネートは、ガラス透明性(glass-clear)であり、着色することができ、溶接することができ、および接着接合することができ、およびその上に、高寸法安定性であり、そして高い耐衝撃性を有する。従って、それらは、射出成形商品用、例えばCDsや絶縁ホイルを製造するために使用される。

40

【0037】

好適なジフェノールの例は、4,4'-ジヒドロキシビフェニル (DOD)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン (ビスフェノールA)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン (ビスフェノール TMC)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、1,3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン (ビスフェノール M)、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)

50

スルホン，2,4-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン，2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン，および2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

【0038】

特に好適なジフェノールの例は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン (ビスフェノール A)，1,3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン (ビスフェノール M)，2,2-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン，1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン，2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン，2,2-ビス-(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン，1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン，および1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン (ビスフェノール TMC) である。

10

【0039】

ジフェノールは、単独でかまたは他に、互いとの混合物でのいずれかで使用することができ、ホモポリカーボネートおよびコポリカーボネートを含む。ジフェノールは、文献から知られているかまたは文献 (例えば、H. J. Buysch et al., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 5th edn., vol. 19, p. 348を参照) に知られているプロセスによって調製することができる。

【0040】

成分 D がメラミンポリホスファートであるのが特に好ましい。

【0041】

タルク，珪灰石，カオリンおよび/またはグラスファイバーをベースにした無機微粒子フィラーを使用することが本発明に従って特に好ましい。

20

【0042】

特に寸法安定性および高い熱寸法安定性の等方性が要求される用途用，例えば自動車用途における車体外装ボディ作業部分 (exterior body work parts) 用に，無機フィラー，特にタルク，珪灰石，またはカオリンを使用することが好ましい。

【0043】

その上に、針状無機フィラーを、成分Eとして特に選好して使用することができる。本発明に従う針状無機フィラーは、顕著な針状特性を有する無機フィラーである。針状珪灰石は、挙げることができる例である。無機質の長さ:直径比は、2:1~35:1であるのが好ましく、3:1~19:1であるのが特に好ましく、4:1~12:1であるのが最も好ましい。本発明の適した針状無機質の平均粒径は、20 ミクロンより小さいのが好ましく、15 ミクロンより小さいのが特に好ましく、10 ミクロンより小さいのが特に好ましい。

30

【0044】

フィラー および/または強化材は、適切な場合には、例えばカップリング剤または、例えば、シランをベースにしたカップリング剤系を使用して表面を修飾しておくことができる。しかし、前処理は必須ではない。特にグラスファイバーを使用する場合は、シランに加えて、また、ポリマー分散体，塗膜形成要素，分岐剤，および/または グラスファイバー加工助剤を使用することも可能である。

【0045】

適切な場合に、成分Eとして、本発明に従って特に選好して使用すべきグラスファイバーを加える形態は、連続フィラメントファイバーまたは細断したもしくは粉碎したグラスファイバーの形態であり、そしてこれらのファイバー直径は、7~18 ミクロンであるのが普通であり、9~15 ミクロンであるのが好ましい。ファイバーに、適したサイズ系およびカップリング剤または例えば、シランをベースにしたカップリング剤系を備えておくことができる。

40

【0046】

好適なカップリング剤は、アミノプロピルトリメトキシシラン，アミノブチルトリメトキシシラン，アミノプロピルトリエトキシシラン，アミノブチルトリエトキシシラン，およびグリシジル基を置換基Xとして含有する対応するシランの群からのシラン化合物であ

50

る。

【0047】

フィラーを修飾するための表面コーティング用シラン化合物の普通使用される量は、無機フィラーに基づいて、0.05~2重量%であり、好ましくは0.25~1.5重量%であり、および特に0.5~1重量%である。

【0048】

成形品組成物をもたらすまたは成形品をもたらすための加工は、成形品組成物中のまたは成形品中の微粒子フィラーのd97またはd50値を、初めに使用するフィラーのそれより小さくさせることができる。成形品組成物をもたらすまたは成形品をもたらすための加工は、成形品組成物中のまたは成形品中のグラスファイバーの長さ分布を、初めに使用するものより短くさせることができる。

10

【0049】

別の代替りの好適な実施態様では、成形品組成物は、成分A~Eに加えて、成分Fとして、少なくとも一種の潤滑剤および離型剤を含むことができる。この目的に適した材料の例は、長鎖脂肪酸（例えば、ステアリン酸またはベヘン酸）、それらの塩（例えば、CaステアレートまたはZnステアレート）、およびまた、それらのエステル誘導体またはアミド誘導体（例えば、エチレンビスステアリルアミド）、モンタンワックス（直鎖、飽和カルボン酸であって、それらの鎖長が炭素原子28~32個であるもので構成される混合物）およびまた、低分子ポリエチレンワックスおよび低分子ポリブレンワックスである。低分子ポリエチレンワックス、およびまた、炭素原子8~40個を有する飽和もしくは不飽和脂肪族カルボン酸と、炭素原子2~40個を有する飽和脂肪族アルコールとのエステルの群からの潤滑剤および/または離型剤を使用することが本発明に従って好ましく、そしてここで非常に特に好ましいのは、ペンタエリスリトールテトラステアレート（PETS）である。

20

【0050】

別の代替りの好適な実施態様では、成形品組成物は、成分A~Eに加えて、また、更なる添加剤も含むことができる。慣用の添加剤の例は、安定剤（例えば、紫外線安定剤、熱安定剤、ガンマ線安定剤、加水分解安定剤）、帯電防止剤、更なる難燃剤、乳化剤、核形成剤、可塑剤、加工助剤、衝撃改質剤、染料、および顔料である。添加剤は、単独でまたは混合物でまたはマスターバッチの形態で使用することができるか、あるいは熔融状態の成分A)と先立って混和することができるか、またはその表面に適用することができる。

30

【0051】

使用することができる安定剤の例は、立体障害フェノールおよび/またはホスファイト、ハイドロキノン、ジフェニルアミンのような芳香族第二アミン、置換されたレゾルシノール、サリチラート、ベンゾトリアゾール、およびベンゾフェノン、およびまた、これらの群の種々の置換された代表、またはこれらの混合物である。

【0052】

挙げることができる適した紫外線安定剤は、種々の置換されたレゾルシノール、サリチラート、ベンゾトリアゾール、およびベンゾフェノンである。

【0053】

衝撃改質剤（エラストマー改質剤、改質剤）は、コポリマーであるのが非常に普通であり、下記のモノマーの内の少なくとも二種で構成されるコポリマーであるのが好ましい：エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブテン、イソプレン、クロロブレン、ビニルアセテート、スチレン、アクリロニトリル、およびアルコール成分において炭素原子1~18個を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル。

40

【0054】

加えることができる着色剤は、無機顔料、例えば、二酸化チタン、群青、酸化鉄、硫化亜鉛、およびカーボンブラックのようなもの、およびまた、有機顔料、例えば、フタロシアン、キナクリドン、およびペリレンのようなもの、およびまた、染料、例えば、ニグロシン、およびアントラキノンのようなもの、およびまた、他の着色剤である。本発明の

50

目的から、カーボンブラックの使用が好適である。

【0055】

使用することができる核形成剤の例は、フェニルホスフィン酸ナトリウム、フェニルホスフィン酸カルシウム、酸化アルミニウム、または二酸化ケイ素、およびまたは、好ましくはタルクである。

【0056】

使用することができる加工助剤の例は、少なくとも一種の[アルファ]-オレフィンと、脂肪族アルコール少なくとも一種のメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルとで構成されるコポリマーである。ここで、好ましいのは、[アルファ]-オレフィンがエテンおよび/またはプロペンで構成されそしてメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルが、アルコール成分として、炭素原子4~20個を有する線状もしくは枝分かれしたアルキル基を含有するコポリマーである。特に好ましいのは、ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートである。

10

【0057】

挙げることができる可塑剤の例は、ジオクチルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、炭化水素油、およびN-(n-ブチル)ベンゼンスルホンアミドである。

【0058】

本明細書以降“ホスフィン酸塩”なる用語は、ホスフィン酸およびジホスフィン酸の塩、およびそれらのポリマーを包含する。

20

【0059】

水媒体中で調製したホスフィン酸塩は、本質的にモノマー化合物である。反応条件の関数として、時にはまた、ポリマーホスフィン酸塩を製造することもできる。

【0060】

ホスフィン酸塩の構成成分として適したホスフィン酸の例は、下記である：
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、メタンジ(メチルホスフィン酸)、ベンゼン-1,4-(ジメチル-ホスフィン酸)、メチルフェニルホスフィン酸、およびジフェニルホスフィン酸。

【0061】

本発明に従うホスフィン酸の塩は、EP-A-699 708に例として少し詳しく記載されている既知の方法によって調製することができる。ここで、ホスフィン酸を、例として、水溶液中で、金属炭酸塩、金属水酸化物、または金属酸化物と反応させる。

30

【0062】

上述したホスフィン酸塩は、本発明の配合ポリエステル材料用に、種々の物理的形態で、使用するポリマーおよび所望の性質の関数として、使用することができる。例として、ホスフィン酸塩は、ポリマーにおいて一層良好な分散を達成するために、微粉碎して微粒子形態にすることができる。また、所望ならば、種々のホスフィン酸塩の混合物を使用することも可能である。

【0063】

本発明に従うホスフィン酸塩は、熱的に安定であり、そしてポリマーを加工する間に分解しないしまたプラスチック成形品組成物用製造プロセスに影響も与えない。ホスフィン酸塩は、ポリエステルを製造および加工するための通常の条件下で揮発性である。

40

【0064】

成分CおよびDを熱可塑性ポリエステル中に組み込む方法の例は、構成成分のすべてを粉末および/またはペレットの形態でミキサー中で予備混合しそして次いで、それらを、配合アセンブリー(例えば、二軸スクリュウ押出機)においてポリマー溶融体で均質化する。溶融体は、ストランドの形態で引き出し、冷却し、およびペレット化するのが普通である。また、成分CおよびDを別々に、計量系を通して直接配合アセンブリー中に導入することも可能である。

【0065】

50

同様に難燃剤添加剤 C および D を、完成ポリマーペレットまたは完成ポリマー粉末と混和し、そして混合物を直接射出成形機で加工して成形品にすることが可能である。

【0066】

例としてポリエステルの場合は、また、重縮合プロセスを完了する前に、難燃剤添加剤 C および D をポリエステル組成物に加えることもできる。

【0067】

難燃剤配合ポリエステル材料は、成形品、フィルム、フィラメント、またはファイバーを、例えば、射出成形、押し出し、またはプレス成形によって製造するために適している。

【0068】

本発明に従って特に好ましいのは、下記を含む組合せである：

ポリエステル30～64.9重量%

ポリカーボネート3～15重量%，

ジエチルホスフィン酸および/またはメチルエチルホスフィン酸のZn, Ti, および/または Al 塩8～20重量%，

メラミンポリホスファート8～20重量%，

グラスファイバー16～35重量%，および

潤滑剤0.1～1重量%。

【実施例】

【0069】

1. 使用した成分

市販されているポリエステル（ペレット）、成分 A:

ポリブチレンテレフタレート (PBT): Ultradur (登録商標) 4500 (BASF, ドイツ)

市販されているポリカーボネート（ペレット）、成分 B:

Makrolon (登録商標) 2805 (Bayer Material Science, ドイツ)

成分 C:

ジエチルホスフィン酸のアルミニウム塩、本明細書以降Depalと呼ぶ。

ジエチルホスフィン酸の亜鉛塩、本明細書以降Depznと呼ぶ。

成分 D:

Melapur (登録商標) 200/70 (メラミンポリホスファート), Ciba Specialty Chemicals, スイス

成分 E:

Vetrotex (登録商標) EC 10 P 952 (グラスファイバー), Vetrotex Reinforcement, ドイツ

成分 F:

潤滑剤: Licolub (登録商標) FA1, モンタンワックス, Clariant, スイス

【0070】

2. 難燃剤配合ポリエステル材料の製造、加工、および試験

難燃性成分を、ポリマーペレットおよびいずれかの添加剤と表に挙げる比で混合し、そして二軸スクリュウ押出機 (Leistritz ZSE 27 HP-44D) 中で温度240～280 で組み込んだ。均質化されたポリマーstrandを引き出し、水浴中で冷却し、そして次いで、ペレット化した。

【0071】

成形品組成物を、適切に乾燥した後に、射出成形機 (Arburg 320C/KT) において溶融体温度260～280 で加工して試験片をもたらした。成形品組成物の難燃性を、UL 94 V法 (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, 'Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances', p. 14 to p. 18 Northbrook 1998) によって求めた。

【0072】

グローワイヤ抵抗を、IEC 60695-2-12に対してGWFI (Glow-Wire Flammability-Index)

10

20

30

40

50

試験に基づいて、およびまた、IEC 60695-2-13に対してGWIT (Glow-Wire-Ignition-Temperature) 試験によって求めた。GWFI 試験では、残炎時間が30秒を越えずそして燃焼落下 (burning dip) が試験片から生じない最大温度を求めるのに、温度550~960 のグローイングワイヤを、3試験片 (例えば寸法が60×60×1.5 mmであるブラック) に関して使用した。GWIT 試験では、比較試験手順を用いそしてグローワイヤ着火温度が規定され、これは、グローイングワイヤへの暴露の時間の間でさえ、3逐次試験で、着火に至らない最大グローワイヤ温度より25K (900 ~ 960 において30K) 高い。ここで、着火は、火炎であって、その火炎時間が5秒であるものと定義する。

【0073】

【表1】

10

表1：Depal およびメラミンポリホスファートを使用した、
PBT GF 30 へのポリカーボネートの添加

例		1	2	3
PBT	(重量%)	50	45	40
ガラスファイバー	(重量%)	30	30	30
Depal	(重量%)	13.3	13.3	13.3
メラミンポリホスファート	(重量%)	6.7	6.7	6.7
PC	(重量%)		5	10
潤滑剤	(重量%)	0.3	0.3	0.3
UL 94 (0.8 mm)		V-1	V-0	V-0
GWIT (1 mm)	(°C)	750	775	775
破断点引張強さ	(重量%)	1.9	2.2	2.0
室温(RT)における IR	(kJ/m ²)	36	37	43
室温における NIR	(kJ/m ²)	6.2	5.6	6.4

20

IR = 耐衝撃性; NIR = ノッチ付き耐衝撃性

【0074】

【表2】

30

表2：Depzn およびメラミンポリホスファートを使用した、
PBT GF 30 へのポリカーボネートの添加

例		4	5	6
PBT	(重量%)	50	45	40
ガラスファイバー	(重量%)	25	25	25
Depzn	(重量%)	12.5	12.5	12.5
メラミンポリホスファート	(重量%)	12.5	12.5	12.5
PC	(重量%)		5	10
潤滑剤	(重量%)	0.3	0.3	0.3
UL 94 (0.8 mm)		V-1	V-0	V-0
GWIT (1 mm)	(°C)	750	775	775
破断点引張強さ	(重量%)	2.1	2.3	2.3
室温における IR	(kJ/m ²)	36	37	43
室温における NIR	(kJ/m ²)	6.2	5.6	6.4

40

IR = 耐衝撃性; NIR = ノッチ付き耐衝撃性

【0075】

例1および4は、比較例であり、UL 94 V-0が0.8 mmで達成されないことおよびGWIT が

50

たった750 であることを示す。また、破断点引張強さは、ある場合には、2%より小さい。

【 0 0 7 6 】

本発明に従うポリカーボネートを5~10重量%加えると、信頼できるV-0 分類を達成し、GWITを775 に上昇させ、そして破断点引張強さを改良する。

