

(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2021-521302  
(P2021-521302A)

(43) 公表日 令和3年8月26日(2021.8.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 77/00 (2006.01)</b>	CO8L 77/00	4J002
<b>CO8K 13/02 (2006.01)</b>	CO8K 13/02	
<b>CO8K 5/3492 (2006.01)</b>	CO8K 5/3492	
<b>CO8K 7/20 (2006.01)</b>	CO8K 7/20	
<b>CO8K 7/14 (2006.01)</b>	CO8K 7/14	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-556280 (P2020-556280)  
 (86) (22) 出願日 平成31年4月11日 (2019.4.11)  
 (85) 翻訳文提出日 令和2年12月11日 (2020.12.11)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2019/059195  
 (87) 国際公開番号 W02019/197511  
 (87) 国際公開日 令和1年10月17日 (2019.10.17)  
 (31) 優先権主張番号 18167206.4  
 (32) 優先日 平成30年4月13日 (2018.4.13)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155  
 ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパ  
 エア  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ  
 イヒスハーフェン・アム・ライン カール  
 -ボッシュ-シュトラッセ 38  
 Carl-Bosch-Strasse  
 38, 67056 Ludwigsha  
 fen am Rhein, Germa  
 ny  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明  
 (74) 代理人 100167106  
 弁理士 倉脇 明子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性成形組成物

(57) 【要約】

- a) 30 ~ 92.5 質量%の、成分 A としての少なくとも 1 種の熱可塑性ポリアミド、
  - b) 1 ~ 15 質量%の、成分 B としてのメラミンシアヌレート、
  - c) 1 ~ 50 質量%の、成分 C としての 10 ~ 100 μm の範囲の算術平均球径 d<sub>50</sub> を有するガラスマイクロスフェア、
  - d) 5 ~ 20 質量%の、成分 D としての 100 ~ 900 μm の算術平均繊維長 d<sub>50</sub> を有する短ガラス繊維、
  - e) 0.5 ~ 10 質量%の、成分 E としての他の追加物質および加工助剤
- (成分 A から E の質量百分率の合計は 100 質量%である) を含む熱可塑性成形組成物。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- a) 30 ~ 92.5 質量%の、成分 A としての少なくとも 1 種の熱可塑性ポリアミド、  
 b) 1 ~ 15 質量%の、成分 B としてのメラミンシアヌレート、  
 c) 1 ~ 50 質量%の、成分 C としての 10 ~ 100  $\mu\text{m}$  の範囲の算術平均球径  $d_{50}$  を有するガラスマイクロスフェア、  
 d) 5 ~ 20 質量%の、成分 D としての 100 ~ 900  $\mu\text{m}$  の算術平均繊維長  $d_{50}$  を有する短ガラス繊維、  
 e) 0.5 ~ 10 質量%の、成分 E としての他の追加物質および加工助剤  
 (成分 A から E の質量百分率の合計は 100 質量%である) を含む熱可塑性成形組成物。

10

## 【請求項 2】

前記成分 D が、120 から 700  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 150 から 500  $\mu\text{m}$  の算術平均繊維長  $d_{50}$  を有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性成形組成物。

## 【請求項 3】

成分 D の使用量が、6.0 から 15.0 質量%、好ましくは 7.0 から 10.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性成形組成物。

## 【請求項 4】

成分 B の使用量が、3.0 から 10.0 質量%、好ましくは 5.0 から 10.0 質量%、特に 5.0 から 7.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物。

20

## 【請求項 5】

成分 E が潤滑剤および安定剤を含むことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物。

## 【請求項 6】

前記安定剤が、酸化防止剤、光安定剤、金属不活性化剤、亜リン酸塩およびホスホン酸塩、ニトロソ、チオ相乗剤、銅塩、核剤、酸スカベンジャー、顔料、カーボンブラックおよびそれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項 5 に記載の熱可塑性成形組成物。

## 【請求項 7】

成分 E が、成分 A から E の質量百分率の合計 100 質量%に基づいて、0.1 から 5.0 質量%、好ましくは 0.2 から 4.5 質量%、特に 0.5 から 4.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物。

30

## 【請求項 8】

成分 E が、成分 A から E の質量百分率の合計 100 質量%に基づいて、1 から 5 質量%の、好ましくは 0.2 から 4.5 質量%の、特に 0.5 から 4.0 質量%の二酸化チタンであることを特徴とする請求項 7 に記載の熱可塑性成形組成物。

## 【請求項 9】

成分 C および / または成分 D が、表面変性またはサイズで、好ましくはシランまたはシロキサン、特に好ましくはアミノアルキル -、グリシド - エーテル -、アルケニル -、アクリルオキシアルキル - および / またはメタクリルオキシアルキル - 官能化トリアルコキシシランまたはそれらの組み合わせによる表面変性で使用されることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物。

40

## 【請求項 10】

成分 A が、ポリアミド 6、ポリアミド 66、およびそれらのコポリマーまたは混合物から選択されることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物。

## 【請求項 11】

成分 A から E を混合することを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物の製造方法。

## 【請求項 12】

50

繊維、フィルムおよび成形品の製造のための、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物の使用方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物から製造された繊維、フィルムまたは成形品。

【請求項 14】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物の押出成形、射出成形、またはブロー成形を介した、請求項 13 に記載の繊維、フィルム、または成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、高いグローワイヤ耐性を有する熱可塑性ポリアミドに基づく難燃性ポリマー成形組成物、これらの製造および使用方法、ならびにそれらの繊維、フィルムまたは成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ここ数年、難燃性ポリアミドの重要性がますます高まってきた。ここで特に興味深い製品は、電気部門向けの淡い固有色の製品である。ただし、相乗剤と組み合わせた赤リンおよびハロゲン化合物は既知の難燃性システムであるが、このアプリケーション部門には適していない。ハロゲン化合物は、トラッキング抵抗や絶縁耐力などの電気的特性のレベルを低下させる。赤リンの本来の色は、淡い色への使用を妨げる。DE 1694254 は、淡色の非強化難燃性ポリアミドの製造にメラミンの使用を推奨する。ガラス繊維強化ポリアミドの場合、メラミンおよびメラミンシアヌレートなどのメラミン塩は効果が低く、これらの製品のグローワイヤ耐性は非常に低く、特に壁の厚さが薄い場合に顕著である。

20

【0003】

対照的に、一般にグローワイヤ耐性が高い非強化成形組成物には、剛性や強度などの不十分な機械的特性という欠点がある。メラミンシアヌレートとのポリアミド混合物にガラス繊維を添加すると機械的特性が向上するが、ガラス繊維のウィッキング効果として知られているものによって難燃性が大幅に損なわれるため、難燃性は悪影響を受ける。したがって、EP - A - 241702 は、ガラス繊維とメラミンシアヌレートで作られた PA 混合物の難燃性能が、その混合物中で短いガラス繊維（繊維長についてはこれ以上詳細な記載はない）を使用することによって改善されることを開示する。

30

【0004】

難燃性添加剤混合物の有効性は、本質的に UL 94 - V 火災試験で説明される。ただし、建物内のシステムや低電圧スイッチング機器での難燃性ポリマーの特定の用途では、IEC 60695 - 2 - 12 に準拠したグローワイヤテストが特に重要な基準であり、一方で高い難燃性もまた望まれる。

【0005】

40

引用された特許でガラス繊維が使用される場合、それらは従来の連続フィラメント繊維（ロービング）または細断繊維（chopped fibers）の形で使用することができる。4 ~ 6 mm の長さの繊維束を使用した場合の押出機のせん断により、従来の処理（25% のガラス繊維含有量の製品に基づく）の場合、製品のガラス繊維の長さの分布は約 250 ~ 300 μm になる。ここで考慮が必要な要因は、取り込みゾーンでの繊維相互作用の程度が増加し、したがって繊維の破損の程度が増加するため、繊維含有量が増加するにつれて平均繊維長が一般に減少することである（F. Raumssteiner、R. Theyson、Comp. Sci. Techn. 23 (1985) 231）。

【0006】

EP - B - 0848729 は、熱可塑性ポリアミド、メラミンシアヌレート 1 ~ 40 質

50

量%、およびシラン化合物で前処理された、70~200 $\mu$ mの算術平均繊維長( $d_{50}$ 値)、 $d_{10}$ 値 60 $\mu$ mおよび $d_{90}$ 値 350 $\mu$ mのガラス繊維1~50質量%で構成される難燃性熱可塑性成形組成物に関する。他の追加の物質および処理助剤も存在させることができる。前記算術平均繊維長は70~200 $\mu$ mであり、好ましくは80~180 $\mu$ mであり、特に10~150 $\mu$ mである。繊維長が短いため、組み込み中に、繊維長のわずかなさらなる短縮のみが発生すると言われている。

【0007】

EP-A-2924068は、平均粒子サイズが7 $\mu$ mから200 $\mu$ mのガラス製の中空または中実の球状フィラー/補強材と、1~50mmの範囲で初期長さを有する細断された長いガラス繊維と、を含むポリアミド組成物に関する。例として、35 $\mu$ mの粒径を有するガラス球と平均繊維長4.5mmの細断されたガラス繊維を使用する。長いガラス繊維について記載されている初期の長さは、好ましくは1から10mm、特に2から7mmである。さらに、組成物は、0.1から40質量%の、好ましくは1から20質量%の量のメラミンシアヌレートを含む。例として、0.01から30質量%の、好ましくは1から25質量%の、特に5から20質量%の二酸化チタンを併用することも可能である。成形組成物への、または製品を製造するための加工の結果として、成形組成物または製品中のガラス繊維の長さは、最初に使用されたガラス繊維の長さよりも短くなり得ると述べられている。

10

【0008】

WO2012/080403A1は、グローワイヤ耐性ポリアミドに関する。熱可塑性成形合成物は、熱可塑性ポリアミド、メラミンシアヌレート、骨格構造としてDOPoに基づく有機リン化合物、アスペクト比(L/D)が4~25、平均算術繊維長が40~250 $\mu$ mの繊維状フィラーを含む。

20

【0009】

DOPoは、平均算術繊維長が40~250 $\mu$ mの短い繊維を採用する場合に、要求されるグローワイヤ耐性を達成するために必要である(実施例E1~E4および表に記載されているGWFI960/1.0mmの結果を参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

30

【特許文献1】DE1694254

【特許文献2】EP-A-241702

【特許文献3】EP-B-0848729

【特許文献4】EP-A-2924068

【特許文献5】WO2012/080403A1

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】F. Raumsteiner, R. Theysohn, Comp. Sci. Techn. 23 (1985) 231

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、良好な機械的特性、良好な耐熱性および - 特にグローワイヤ耐性に関して - 良好な難燃性を有する難燃性熱可塑性成形組成物を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0013】

この目的は、本発明において、

a) 30~92.5質量%の、成分Aとしての少なくとも1種の熱可塑性ポリアミド、

b) 1~15質量%の、成分Bとしてのメラミンシアヌレート、

c) 1~50質量%の、成分Cとしての10~100 $\mu$ mの範囲の算術平均球径 $d_{50}$ を

50

有するガラスマイクロスフェア、

d) 5 ~ 20 質量%の、成分Dとしての100 ~ 900 μmの算術平均繊維長 $d_{50}$ を有する短ガラス繊維、

e) 0.5 ~ 10 質量%の、成分Eとしての他の追加物質および加工助剤(成分AからEの質量百分率の合計は100質量%である)を含む熱可塑性成形組成物を介して達成される。

【0014】

さらに、この目的は、成分A ~ Eの混合を介したそのような熱可塑性成形組成物の製造方法を介して達成される。

【0015】

本発明はまた、繊維、フィルムおよび成形品の製造のための熱可塑性成形組成物の使用方法、ならびにそのような熱可塑性成形組成物で作られた繊維、フィルムまたは成形品も提供する。本発明はさらに、前記熱可塑性成形組成物の押出成形、射出成形、またはブロー成形を介した前記繊維、フィルム、または成形品の製造方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

ガラスマイクロスフェアと特定の長さ分布の短いガラス繊維との混合物は、以下で参照される添付の実施例から明らかのように、難燃剤としてメラミンシアヌレートを含む防火ポリアミド配合物に特に適していることが証明された。細断されたガラスとガラス球の組み合わせ(比較例1 - 比較例3)は、要求されるグローワイヤ耐性(GWFI960/1.0mm)を提供しない。単一のフィラー成分としてのガラス球の使用は、要求される耐火性能を提供できるが、その成形組成物は不十分な耐熱性(HDT-A)を有する(比較例4 - 比較例5)。すりガラスまたは細断されたガラスの単独使用もまた、耐火性能を低下させる(比較例6 - 比較例7)。特定の長さ分布のガラス球および短ガラス繊維で作られた本発明の配合物のみが、耐熱性およびグローワイヤ耐性に課せられた要件に適應する(実施例1 - 実施例3)。

【0017】

いかなる理論にも拘束されることなく、本発明に従って使用されるガラス球は、燃焼時の既知の挙動を改善し、それにより、GWFI960 / 1.0mmおよび1.5mm試験を満たすために必要なグローワイヤ耐性を達成するのに役立つ。

【0018】

したがって、骨格構造として9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(DOPO)に基づく有機リン化合物を含ませる必要はない。本発明の一実施形態によれば、熱成形組成物は、骨格構造として、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(DOPO)に基づく有機リン化合物を含有せず/含まない。言い換えれば、成形組成物は、その骨格構造に9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレノキシド(DOPO)構造を含む有機リン化合物を含まない。したがって、WO2012/080403の6頁の式IIaに示されるような繰り返し単位または構造単位を含む有機リン化合物は、本発明の熱可塑性組成物に含まれていない。

【0019】

具体的には、成形組成物は、WO2012/080403の7 ~ 18頁に示されているように、Ukano1(登録商標)DOPまたはDOPO化合物を含まない。

【0020】

具体的には、本発明による成形組成物は、上記のDOPO化合物またはDOPO誘導体のいずれも含まない。より具体的には、本発明による成形組成物は、成形組成物の総質量に基づいてその1 ~ 30質量%を含まないか、あるいは成形組成物の総質量に基づいて0.9質量%未満、より好ましくは0.5質量%未満、最も好ましくは0.1質量%未満のこれらの化合物または構造を含まない。

【0021】

10

20

30

40

50

好ましい熱可塑性成形組成物はまた、特定の量の顔料/二酸化チタンを含む。特に使用されるその量は、耐熱性およびグロウワイヤ耐性に課せられた要件に適合する適切な成形組成物を与える。

**【0022】**

熱可塑性成形組成物は、成分Aとして、30.0から92.5質量%、好ましくは50.0質量%から85.0質量%、好ましくは55.0から65.0質量%、特に61.0から63.0質量%の少なくとも1種の熱可塑性ポリアミドを含む。

**【0023】**

本発明の成形組成物のポリアミドの固有粘度は、ISO307に準拠した25で96.0質量%の硫酸中の0.5質量%溶液で決定され、一般に90から210ml/g、好ましくは110から160ml/gである。

10

**【0024】**

米国特許第2,071,250号、第2,071,251号、第2,130,523号、第2,130,948号、第2,241,322号、第2,312,966号、第2,512,606号および第3,393,210号に例として記載されているタイプの、少なくとも5000の分子量(重量平均)を有する半結晶性または非晶性樹脂が優先される。

**【0025】**

ここでの例は、7~13個の環員を有するラクタム、例えば、ポリカプロラクタム、ポリカプリルラクタムおよびポリラウロラクタムに由来するポリアミド、ならびにジカルボン酸とジアミンとの反応によって得られるポリアミドである。

20

**【0026】**

使用できるジカルボン酸は、炭素数6~12個、特に炭素数6~10個のアルカンジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸である。ここでは、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸および/またはイソフタル酸など、いくつかの酸について言及することができる。

**【0027】**

特に適切なジアミンは、6~12個の炭素原子、特に6~8個の炭素原子を有するアルカンジアミン、およびm-キシリレンジアミン、ジ(4-アミノフェニル)メタン、ジ(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ジ(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ジ(4-アミノシクロヘキシル)プロパンまたは1,5-ジアミノ-2-メチルペンタンである。

30

**【0028】**

好ましいポリアミドは、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンセバカミドおよびポリカプロラクタム、ならびに、特にカプロラクタム単位の含有量が5から95質量%である、6/66コポリアミドである。

**【0029】**

さらに適切なポリアミドは、-アミノアルキルニトリル、例えば、アミノカプロニトリル(PA6)およびヘキサメチレンジアミン(PA66)とのアジポニトリルから、DE-A10313681、EP-A1198491およびEP922065で例として記載されているように、水の存在下での直接重合として知られているものによって得ることができる。

40

**【0030】**

さらに適切なポリアミドは、-アミノアルキルニトリル(例えば、アミノカプロニトリル(PA6)およびアジポニトリル)とヘキサメチレンジアミン(PA66)とから、DE-A10313681、EP-A1198491およびEP922065等に記載されるように、水の存在下での直接重合として知られているものによって得ることができる。

**【0031】**

さらに、例として、高温での1,4-ジアミノブタンとアジピン酸との縮合によって得

50

られるポリアミド（ポリアミド4，6）についても言及することができる。この構造のポリアミドの製造方法は、例えば、EP-A38094、EP-A38582、およびEP-A039524に記載されている。

【0032】

さらに適切なポリアミドは、2つ以上の上記のモノマーの共重合によって得られるもの、および任意の所望の混合比での複数のポリアミドの混合物である。

【0033】

適切なポリアミドの融点は、好ましくは265未満である。

【0034】

以下の非網羅的なリストは、言及されたポリアミド、ならびに本発明の意味の範囲内の他のポリアミド、および含まれるモノマーを含む。

【0035】

ABポリマー：

PA4 ピロリドン

PA6 - カプロラクタム

PA7 エタノールラクタム (ethanolactam)

PA8 カプリルラクタム

PA9 9-アミノペラルゴン酸

PA11 11-アミノウンデカン酸

PA12 ラウロラクタム

【0036】

AA/BBポリマー：

PA46 テトラメチレンジアミン，アジピン酸

PA66 ヘキサメチレンジアミン，アジピン酸

PA69 ヘキサメチレンジアミン，アゼライン酸

PA610 ヘキサメチレンジアミン，セバシン酸

PA612 ヘキサメチレンジアミン，デカンジカルボン酸

PA613 ヘキサメチレンジアミン，ウンデカンジカルボン酸

PA1212 1，12-ドデカンジアミン，デカンジカルボン酸

PA1313 1，13-ジアミノトリデカン，ウンデカンジカルボン酸

PA6T ヘキサメチレンジアミン，テレフタル酸

PAMXD6 m-キシリレンジアミン，アジピン酸

【0037】

AA/BBポリマー：

PA6I ヘキサメチレンジアミン，イソフタル酸

PA6-3-T トリメチルヘキサメチレンジアミン，テレフタル酸

PA6/6T (PA6およびPA6Tを参照)

PA6/66 (PA6およびPA66を参照)

PA6/12 (PA6およびPA12を参照)

PA66/6/610 (PA66、PA6およびPA610を参照)

PA6I/6T (PA61およびPA6Tを参照)

PAPACM12 ジアミノジシクロヘキシルメタン，ラウロラクタム

PA6I/6T/PACMT PA6I/6T + ジアミノジシクロヘキシルメタン，テレフタル酸として

PA6T/6I/MACMT PA6I/6T + ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタン，テレフタル酸として

PA6T/6I/MXDT PA6I/6T + m-キシリレンジアミン，テレフタル酸として

PA12/MACMI ラウロラクタム，ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタン，イソフタル酸

10

20

30

40

50

PA12/MACMT ラウロラクタム，ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタン，テレフタル酸

PA PDA - T フェニレンジアミン，テレフタル酸

【0038】

成分Aは、任意に、少なくとも1つの脂肪族ポリアミドと少なくとも1つの半芳香族または芳香族ポリアミドとからなるブレンドである。

【0039】

本発明において成分Aとして使用される材料は、例として、ポリアミド6およびポリアミド6.6、ならびに任意にポリアミド6I/6Tを含む混合物である。ここでは、ポリアミド6.6優勢で取り扱うことが好ましい。ポリアミド6の量は、ポリアミド6.6の量に基づいて、好ましくは5.0から50.0質量%、特に好ましくは10.0から30.0質量%である。ポリアミド6I/6Tを併用する場合、その割合は、ポリアミド6.6の量に基づいて、好ましくは10から25.0質量%、特に好ましくは0.0から25.0質量%である。

10

【0040】

ポリアミド6I/6Tと一緒に、またはその代わりに、ポリアミド6Iまたはポリアミド6Tまたはそれらの混合物を使用することも可能である。

【0041】

特に、ポリアミド6、ポリアミド6.6およびそれらのコポリマーまたは混合物が本発明で使用される。ポリアミド6またはポリアミド6.6の固有粘度は、ISO307に準拠した25で9.6質量%硫酸中の0.5質量%溶液で決定して、好ましくは80から180ml/g、特に85から160ml/g、特に90から140ml/gの範囲にある。

20

【0042】

適切なポリアミド6.6の固有粘度は、110から170ml/gの、特に好ましくは130から160ml/gの範囲である。

【0043】

適切な半結晶性および非晶性ポリアミドについては、さらに、DE102005049297を参照することができる。これらの固有粘度は、ISO307に準拠した25で9.6質量%の硫酸中の0.5質量%溶液で決定して、90から210ml/g、好ましくは110から160ml/gである。

30

【0044】

ポリアミド6またはポリアミド6.6の0から10質量%、好ましくは0から5質量%を、半芳香族ポリアミドで置き換えることができる。いかなる半芳香族ポリアミドも併用しないことが特に好ましい。

【0045】

熱可塑性成形組成物は、成分Bとして、1から15質量%の、好ましくは3.0から10.0質量%の、特に好ましくは5.0から10.0質量%の、特に5.0から7.0質量%の、例えば6.0質量%のメラミンシアヌレートを含む。

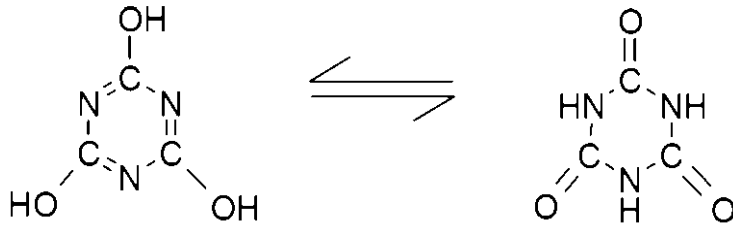
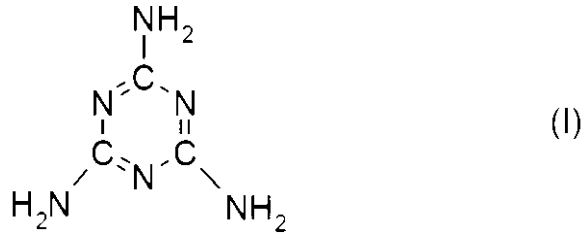
【0046】

本発明において好ましく適切なメラミンシアヌレートは、好ましくは等モル量の、メラミン(式I)とシアヌル酸/イソシアヌル酸(式IaおよびIb)との反応生成物である。

40

【0047】

## 【化 1】

(Ia)  
Enol form(Ib)  
Keto form

10

20

## 【0048】

それは、例として、出発化合物の水溶液を90から100 で反応させることによって得られる。商業的に入手可能な製品は、平均粒径 $d_{50}$ が1.5から7 $\mu\text{m}$ 、好ましくは4.7 $\mu\text{m}$ 未満であり、 $d_{99}$ 値が50 $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは25 $\mu\text{m}$ 未満の白色粉末である。

## 【0049】

成分Bの説明については、EP-A-2924068、段落[0051]を参照することもできる。

## 【0050】

本発明の熱可塑性成形組成物は、成分Cとして、1から50質量%の、特に好ましくは5.0から40.0質量%の、より好ましくは10.0から30.0質量%の、さらにより好ましくは20.0から25.0質量%の、特に22.0から25.0質量%の、たとえば22.0質量%の、算術平均球径 $d_{50}$ が10~100 $\mu\text{m}$ の範囲のガラスマイクロスフェアを含む。

30

## 【0051】

ここでのガラスマイクロスフェアは、中空でも中実でもかまわない。その算術平均球径 $d_{50}$ は、好ましくは20から70 $\mu\text{m}$ の範囲、特に好ましくは25から50 $\mu\text{m}$ 、特に30から45 $\mu\text{m}$ の範囲にある。中空ガラス球は、例として、米国ペンシルベニア州バレーフォージのポッターズ社からのSpheriglass(登録商標)Hollow Spheresとして入手可能である。中実ガラス球は、Spheriglass(登録商標)Solid Spheresとして同様に入手できる。さらに、ガラスマイクロスフェアは、Sovitec GmbHからMicropearl(登録商標)050-40-216として入手できる。ガラスマイクロスフェアにおけるガラスの種類は自由に選択できる。例として、それはソーダ石灰ガラス、ソーダ石灰シリカガラスまたはホウケイ酸ガラスである。

40

## 【0052】

算術平均球径 $d_{50}$ は、ここでは、例として、100の、好ましくは500のランダムに選択されたガラス球の直径がガラス球の写真で決定され、その算術平均値が計算される写真法によって決定される。粒子サイズの決定は、レーザー粒度計を使用しても行うことができる。球体が高速度カメラを通り過ぎて落下し、そのデジタル画像が評価される画像支

50

援法を使用することもできる。Cam s i z e r という名前の対応する方法を利用することができる。

【0053】

ガラスマイクロスフェアは、表面変性またはサイズ(size)を有することができる。好ましい表面変性は、シランおよびシロキサンに基づいている。アミノアルキル-、グリシド-エーテル-(glycidic-ether-)、アルケニル-、アクリルオキシアルキル-および/またはメタクリルオキシアルキル-官能化トリアルコキシシラン、あるいはそれらの組み合わせが特に好ましい。アミノアルキルトリアルコキシシランによる表面変性が特に好ましい。表面変性の量は、成分Cのガラスマイクロスフェアの量に基づいて、0.01から2質量%、特に好ましくは0.1から1質量%とされる。

10

【0054】

S o v i t e c G m b H が販売しているガラス球050-40-216は、ソーダライムガラス(PBT処理表面)として販売されている。

【0055】

熱可塑性成形組成物は、成分Dとして、5から20質量%、好ましくは6.0から15.0質量%、特に7.0から10.0質量%、特に8.0質量%の、100から900 $\mu$ mの算術平均繊維長を有する短いガラス繊維を含む。その繊維長は、好ましくは120から700 $\mu$ m、特に好ましくは150から500 $\mu$ m、特に200から400 $\mu$ m( $d_{50}$ 値)である。算術平均繊維径は、好ましくは5から25 $\mu$ m、特に好ましくは6から20 $\mu$ m、特に9から18 $\mu$ mである。Eガラスが、好ましいガラス繊維として言及される。所望の繊維長が、例えば、ボールミルまたはチョッピングミルでの粉碎を介して確立することができる、その結果、繊維長分布が生成される。繊維長の短縮は、平均繊維長が200 $\mu$ m未満の場合、混合によって粉末のようにポリマーに組み込むことができる流動性のあるバルク製品につながる。繊維長が短いため、組み込み中には繊維長はさらにわずかに短くなるだけである。繊維含有量は通常、ポリマーのアッシング後に決定される。繊維長の分布を決定するために、灰の残留物は一般にシリコンオイルに取り込まれ、顕微鏡で写真が撮影される。画像から、少なくとも500本の繊維の長さを測定し、算術平均値( $d_{50}$ 値)を計算することができる。 $d_{50}$ 値の決定と同時に、ガラス繊維長分布の $d_{10}$ 値および $d_{90}$ 値も決定することができる。ここでの $d_{10}$ 値の意味は、サンプル中のガラス繊維の10%が長さxを有することである。平均繊維長はまた、WN100303に従って決定することができ、繊維径はまた、WN100306に従って決定することができる。上記の写真撮影方法も使用することができる。40から250 $\mu$ m、好ましくは50から150 $\mu$ m、特に60から120 $\mu$ mの算術平均繊維長( $d_{50}$ 値)が、押出しおよび/または射出成形を介した処理後に、本発明の本成形組成物にとって特に有利であることが証明されている。成分Dの短ガラス繊維は、適切なサイズ(size)の系、またはカップリング剤もしくはカップリング剤系を備えることができる。サイズ系またはシランに基づくカップリング剤を使用することが好ましい。シランに基づく適切なカップリング剤は、例として、EP-A-2924068の段落[0044]に記載されている。

20

30

【0056】

好ましいカップリング剤またはサイズは、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、および置換基としてグリシジルまたはカルボキシル基を含むその対応するシランの群からのシラン化合物である。カップリング剤の量は、成分Dに基づいて、好ましくは0.05から2質量%、特に好ましくは0.25から1.5質量%、特に0.5から1.0質量%とされる。

40

【0057】

熱可塑性成形組成物は、成分Eとして、0.5から10質量%、好ましくは1.0から6.0質量%、特に好ましくは2.0から4.0質量%、特に2.8質量%の他の追加の物質および加工助剤を含む。

【0058】

50

成分 E は、好ましくは、金属石鹸、エステルワックスおよびアミドワックスなどの潤滑剤、ならびに酸化防止剤、光安定剤、金属不活性化剤、亜リン酸塩およびホスホン酸塩、ニトロソ、チオ相乗剤 (thiosynergists)、銅塩、核剤、酸スカベンジャー、顔料およびカーボンブラックなどの安定剤から選択される。酸化ポリエチレンワックスを潤滑剤として使用することもできる。

【0059】

成分 E は、好ましくは、100質量%である成分 A から E の質量百分率の合計に基づいて、0.1から5.0質量%の、特に好ましくは0.2から4.5質量%の、特に0.5~4.0質量%の顔料を含む。

【0060】

ここでは、顔料として上記量の二酸化チタンを使用することが特に好ましい。

【0061】

二酸化チタンの適切なグレードは、EP-A-2924068に成分 E として記載されている。

【0062】

本発明では、少量の二酸化チタンでさえ、本発明の熱可塑性成形組成物の適切な着色を、適切な熱安定性および難燃性と合わせて達成できることが見出された。

【0063】

ZnO、ZrO<sub>2</sub>、BaSO<sub>4</sub>、ZnSなどの他の白色顔料を併用することもまた可能である。これらの白色顔料の併用は避けることが好ましい。

【0064】

熱安定剤は、立体障害のあるフェノールに基づく従来の安定剤であり、これらの使用量は、好ましくは、0.05から0.50質量%である。加工助剤と共に好ましく使用される量は、0.10から0.50質量%である。

【0065】

さらに、さらなる難燃剤を併用することも可能である。

【0066】

本発明の一実施形態では、本発明の熱可塑性成形組成物においてハロゲン含有難燃剤は使用されない。ここでは、ハロゲンフリーおよび/またはリン含有難燃剤を追加で使用する事ができる。

【0067】

レーザーアブソーバーを併用することもできる。EP-A-2924068、段落[0021]参照。

【0068】

必要に応じて、機能性ポリマーを併用することもできる。これらは、例として、エラストマーポリマー(しばしば耐衝撃性エラストマーまたはゴムとも呼ばれる)が挙げられる。

【0069】

非常に一般的に、これらは、好ましくは、以下のモノマーのうちの少なくとも2つから構成されるコポリマーである:エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブテン、イソブレン、クロロブレン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、およびそのアルコール成分中に1~18個の炭素原子を有するアクリルまたはメタクリルエステル。

【0070】

このタイプのポリマーは、例えば、Houben-Weyl、Methoden der Organischen Chemie、Vol. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag、シュトゥットガルト、ドイツ、1961年)、392~406頁に、およびC.B. Bucknallによるモノグラフ、「Toughened Plastics」(Applied Science Publishers、ロンドン、英国、1977年)に記載されている。

【0071】

10

20

30

40

50

これらのエラストマーのいくつかの好ましいタイプを以下に記載する。

【0072】

好ましいタイプのエラストマーは、エチレン-プロピレン（EPM）およびエチレン-プロピレン-ジエン（EPDM）ゴムとして知られているものである。EPMゴムは一般に実質的に二重結合が残っていないが、EPDMゴムは100個の炭素原子あたり1~20個の二重結合を持っていてもよい。

【0073】

EPDMゴム用のジエンモノマーについて言及可能な例は、イソプレンおよびブタジエンなどの共役ジエン、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンおよび1,4-オクタジエンなどの5~25個の炭素原子を有する非共役ジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエンおよびジシクロペンタジエンなどの環状ジエン、ならびに5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ブチリデン-2-ノルボルネン、2-メタリル-5-ノルボルネンおよび2-イソプロペニル-5-ノルボルネンなどのアルケニルノルボルネン、および3-メチルトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-3,8-デカジエンなどのトリシクロジエン、およびこれらの混合物である。好ましくは、1,5-ヘキサジエン、5-エチリデンノルボルネンおよびジシクロペンタジエンである。EPDMゴムのジエン含有量は、ゴムの総質量に基づいて、好ましくは0.5から50質量%、特に1から8質量%である。

10

【0074】

EPMおよびEPDMゴムはまた、好ましくは、反応性カルボン酸またはこれらの誘導体でグラフトされていてもよい。これらの例は、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらの誘導体（例えば、グリシジル（メタ）アクリレート）、ならびに無水マレイン酸である。

20

【0075】

エチレンとアクリル酸および/またはメタクリル酸との、および/またはこれらの酸のエステルとのコポリマーは、好ましいゴムの別のグループである。ゴムはまた、マレイン酸およびフマル酸などのジカルボン酸、またはこれらの酸の誘導体、例えば、エステルおよび無水物、および/またはエポキシ基を含むモノマーであってもよい。ジカルボン酸誘導体を含むか、またはエポキシ基を含むこれらのモノマーは、好ましくは、ジカルボン酸基および/またはエポキシ基を含み、以下の一般式I、II、IIIまたはIVを有するモノマーをモノマー混合物に加えることによってゴムに組み込まれる。

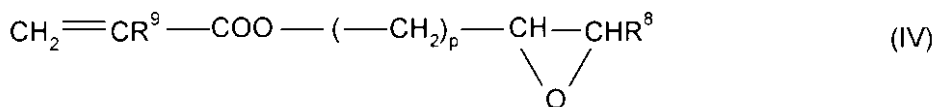
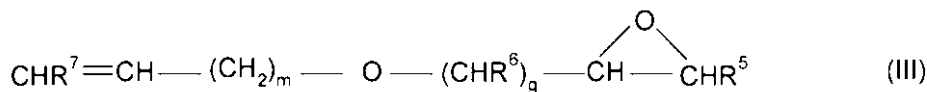
30

【0076】

【化 2】



10



20

【0077】

ここで、 $R^1$  から  $R^9$  は、1 から 6 個の炭素原子を有する水素またはアルキル基であり、 $m$  は 0 から 20 までの整数であり、 $g$  は 0 から 10 までの整数であり、 $p$  は 0 から 5 までの整数である。

【0078】

部分  $R^1$  から  $R^9$  は水素であり、 $m$  は 0 または 1 であり、 $g$  は 1 であることが好ましい。対応する化合物は、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、アリルグリシジルエーテル、およびビニルグリシジルエーテルである。

30

【0079】

式 I、II および IV の好ましい化合物は、マレイン酸、無水マレイン酸、およびグリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートなどのエポキシ基を含む(メタ)アクリレート、ならびに tert-ブチルアクリレートなどの第三級アルコールとのエステルである。後者には遊離のカルボキシル基は無いが、それらの挙動は遊離酸の挙動に近いため、潜在的なカルボキシル基を持つモノマーと呼ばれる。

【0080】

コポリマーは、有利には、50 から 98 質量%のエチレン、0.1 から 20 質量%のエポキシ基および/またはメタクリル酸を含むモノマーおよび/または無水物基を含むモノマーから構成され、残りの量は(メタ)アクリレートである。

40

【0081】

50 から 98 質量%、特に 55 から 95 質量%のエチレン、0.1 から 40 質量%、特に 0.3 から 20 質量%のグリシジルアクリレートおよび/またはグリシジルメタクリレート、(メタ)アクリル酸、および/または無水マレイン酸、および

1 ~ 45 質量%、特に 10 ~ 40 質量%の n-ブチルアクリレートおよび/または 2-エチルヘキシルアクリレート  
のコポリマーが特に好ましい。

【0082】

他の好ましい(メタ)アクリレートは、そのメチル、エチル、プロピル、イソブチルお

50

よび tert - ブチルエステルである。

【0083】

これらと一緒に使用することもできるモノマーは、ビニルエステルおよびビニルエーテルである。

【0084】

上記のエチレンコポリマーは、それ自体が公知のプロセスによって、好ましくは高圧および高温でのランダム共重合によって調製することができる。適切なプロセスは周知である。

【0085】

他の好ましいエラストマーは、その調製が、例えば、ブラックリーによるモノグラフ「乳化重合」に記載されている乳化ポリマーである。使用できる乳化剤および触媒は、それ自体公知である。

【0086】

原則として、均一に構造化されたエラストマー、または殻構造を持つエラストマーを使用することができる。殻タイプの構造は、個々のモノマーの添加順序によって決定される。ポリマーの形態も、この添加順序によって影響を受ける。

【0087】

エラストマーのゴム画分を調製するためにここで単に例として挙げられるモノマーは、n - 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などのアクリレート、対応するメタクリレート、ブタジエンおよびイソプレン、ならびにこれらの混合物である。これらのモノマーは、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテルなどの他のモノマー、およびメチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートまたはプロピルアクリレートなどの他のアクリレートまたはメタクリレートと共重合させることができる。

【0088】

エラストマーの(0 未満ガラス転移温度を有する)軟質相またはゴム相は、コア、外被、または(その構造が2つを超える殻を持つエラストマーの場合には)中間殻であってもよい。1を超える殻を有するエラストマーはまた、ゴム相から構成される1を超える殻を有していてもよい。

【0089】

エラストマーの構造にゴム相以外に(ガラス転移温度が20 を超える)1つまたは複数の硬質成分が含まれる場合、これらは通常、主要なモノマーとして、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 - メチルスチレン、p - メチルスチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレートまたはメチルメタクリレートなどのアクリレートもしくはメタクリレートの重合により調整される。これらに加えて、ここでは他のモノマーを比較的少量使用することもまた可能である。

【0090】

場合によっては、表面に反応性基を有する乳化ポリマーを使用することが有利であることが証明されている。このタイプの基の例は、エポキシ、カルボキシ、潜在カルボキシ、アミノおよびアミド基、ならびに一般式

10

20

30

40



を有する。

【0096】

このタイプのグラフト結合モノマーの例は、アリル基を含むモノマー、特にエチレン性不飽和カルボン酸のアリルエステル、例えば、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリルおよびイタコン酸ジアリル、ならびにこれらのジカルボン酸の対応するモノアリル化合物である。これらに加えて、他にも多種多様な適切なグラフト結合モノマーがある。さらなる詳細については、ここで、たとえば、US - PS 4 1 4 8 8 4 6を参照することができる。

【0097】

耐衝撃性ポリマー中のこれらの架橋性モノマーの割合は、耐衝撃性ポリマーに基づいて、一般に最大5質量%、好ましくは3質量%以下である。

【0098】

いくつかの好ましい乳化ポリマーを以下に列記する。ここでは、コアと少なくとも1つの外殻を持ち、次の構造を持つグラフトポリマーについて最初に言及することができる。

【0099】

【表1】

タイプ	コアのためのモノマー	外被のためのモノマー
I	1, 3-ブタジエン、イソプレン、n-ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、またはこれらの混合物	スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート
II	Iと同じだが、架橋剤を併用している	Iとおなじ
III	IまたはIIと同じ	n-ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレート、1, 3-ブタジエン、イソプレン、エチルヘキシルアクリレート
IV	IまたはIIと同じ	IまたはIIIと同じだが、本明細書に記載されるような反応性基を併用している
V	スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、またはこれらの混合物	コアのためのIおよびIIの下で記載されているモノマーで構成される第一の外被、外被のためのIまたはIVの下で記載される第二の外被

【0100】

これらのグラフトポリマー、特にABSポリマーおよび/またはASAポリマーは、PBTの衝撃改質のために好ましくは、最大40重量%の量で、任意にポリエチレンテレフタレートの最大40質量%までの混合物中で、使用される。このタイプのブレンド製品は、商標Ultradur（登録商標）S（以前はBASF AGのUltradblend（登録商標）S）で入手できる。

【0101】

その構造が複数の殻を有するグラフトポリマーの代わりに、1, 3-ブタジエン、イソプレンおよびn-ブチルアクリレートまたはこれらのコポリマーから構成される均質性、すなわち、単一殻のエラストマーを使用することも可能である。これらの生成物もまた、架橋性モノマーまたは反応性基を有するモノマーの併用によって調製することができる。

【0102】

好ましい乳化ポリマーの例は、n-ブチルアクリレート-(メタ)アクリル酸コポリマー、n-ブチルアクリレート-グリシジルアクリレートまたはn-ブチルアクリレート-グリシジルメタクリレートコポリマー、n-ブチルアクリレートで構成されるか、またはブタジエンに基づく内部コアと上記のコポリマーで構成される外被とを有するグラフトポ

10

20

30

40

50

リマー、およびエチレンと反応性基を供給するモノマーとの共重合体である。

【0103】

記載されているエラストマーは、他の従来のプロセス、例えば、懸濁重合により調整されてもよい。

【0104】

DE - A - 3725576、EP - A - 235690、DE - A - 3800603、およびEP - A - 319290に記載されているようなシリコンゴムの使用もまた好ましい。

【0105】

他の可能な添加剤、例えば、酸化防止剤、UV安定剤、ガンマ線安定剤、加水分解安定剤、熱安定剤、帯電防止剤、乳化剤、核剤、可塑剤、加工助剤、衝撃改質剤、染料および顔料の記載について、EP - A - 2924068、特にそこに記載されている成分Lを参照することができる。他の可能なフィラーまたは補強材は、その文献の成分Kとして記載されている。他の可能な難燃剤は、その文献の成分Hとして記載されている。可能なレーザー吸収体は、その文献の成分Gとして記載されている。他の可能な潤滑剤および/または離型剤は、その文献の成分Fとして記載されている。

10

【0106】

本発明の熱可塑性成形組成物は、成分AからGの混合によって製造される。

【0107】

この混合は、適切な装置のいずれかで行うことができる。

20

【0108】

本発明の熱可塑性成形組成物は、繊維、フィルム、および成形品の製造に使用される。この目的のために、熱可塑性成形組成物は、熱可塑性成形組成物の溶融、押し出し、およびその後の成形を介して製造される。

【0109】

本発明の熱可塑性成形組成物は、公知のプロセスによって、従来のミキサーで出発成分を混合し、次にそれを押し出すことによって製造することができる。適切な加工機械は、Handbuch der Kunststoffextrusion [プラスチック押出ハンドブック]、1巻、Grundlagen [基本]、F. Hensen、W. Knappe、H. Potente (編)、1989、3~7頁 (ISBN 3-446-14339-4) および2巻、Extrusionsanlagen [Extrusion systems]、1986 (ISBN 3-446-14329-7) に記載されている。押出物は冷却して粉碎することができる。個々の成分を予備混合し、次に残りの出発物質を個別におよび/または混合後に同様に、あるいは担体ポリマー (マスターバッチ) 中の濃縮物の形態で添加することも可能である。混合温度は一般に230から320の範囲である。

30

【0110】

本発明の熱可塑性成形組成物は、良好な難燃性および優れたグローワイヤ耐性を特徴とする。これらの材料は、あらゆるタイプの繊維、フィルムおよび成形品の製造に適している。ここでは、いくつかの例：プラグコネクタ、プラグ、プラグパーツ、ケーブルハーネス構成要素、回路マウント、回路マウント構成要素、3次元射出成形回路マウント、電気接続素子、およびメカトロニック構成要素について説明する。

40

【0111】

本発明の好ましい成形品は、(電気)スイッチ、プラグ、プラグコネクタ、および電子または電気部品用のハウジングである。

【0112】

熱可塑性成形組成物から製造される本発明の成形品または半製品は、例として、自動車、電気、電子、電気通信、情報技術、娯楽またはコンピュータ産業、車両および他の輸送手段、船舶、宇宙船、家庭、事務機器、スポーツ機器、医療、そして一般的に防火性を高める必要のある製品や建物の部品で使用することができる。

50

## 【0113】

キッチンおよび家庭部門のための流動性が改善されたポリアミドの可能な用途は、キッチン器具用のコンポーネント、例えば、揚げ物フライヤー、スモーキングアイロン、ノブ/ボタン、および、庭や娯楽部門の機器の製造である。

## 【0114】

本発明はまた、本発明の熱可塑性成形組成物から製造された対応する繊維、フィルムまたは成形品、ならびに押出成形、射出成形およびブロー成形によるそれらの製造方法も提供する。

## 【0115】

本発明の熱可塑性成形組成物、およびそれから製造された繊維、フィルム、および成形品は、良好な機械的特性および良好な耐熱性と併せて、特にグローワイヤ耐性の改善を示す。

10

## 【0116】

以下の実施例は、本発明のさらなる説明を提供する。

## 【実施例】

## 【0117】

本発明の実施例：

本発明に記載されているグローワイヤ耐性の改善を実証するために、配合することにより、適切なプラスチック成形組成物を調製した。この目的のために、個々の成分をフラットな温度プロファイルと20 kg/hのスループットを有するZSK 26 (Berstorff) 二軸スクリープ押し出機で約250~270 で混合し、ストランドの形状で排出し、ペレット化可能になるまで冷却し、ペレット化した。

20

## 【0118】

表1に列記した試験のためのテストサンプルは、Arburg 420C射出成形機で、約250~290 の熔融温度および約80 の金型温度で射出成形した。

## 【0119】

成形組成物の難燃性は、UL94V法 (Underwriters Laboratories Inc. 「Standard of Safety, Test for Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances」、14~18頁、Northbrook、1998年) によって決定した。

30

## 【0120】

グローワイヤ耐性は、DIN 60695-2-12に準拠したGWFI (グローワイヤ可燃性指数) グローワイヤ点火試験によって決定した。GWFI試験は、550~960 の温度でグローワイヤを使用し、3つのテストサンプル (たとえば、寸法60x60x1.0mmのブランクまたはディスク) で実行し、3つの連続したテストにおいてグローワイヤへの暴露期間を含む時間中に発火しない最高温度を決定した。テストサンプルを、加熱したグローワイヤに対して1ニュートンの力で30秒間押し付けた。グローワイヤの侵入深さは7mmに制限した。グローワイヤを取り除いた後のテストサンプルの残炎時間が30秒未満であり、テストサンプルの下に置かれたティッシュペーパーが発火しない場合、試験は合格と見なされる。

40

## 【0121】

以下の成分を実験で使用した：

成分A/1：ISO 307に準拠し、96質量%の硫酸中の0.5質量%水溶液で25 で測定した固有粘度IVが125 ml/gのポリアミド6 (BASF SEのUltramid (登録商標) B24を使用)。

## 【0122】

成分B：平均粒子サイズ~約2.6 μmのメラミンシアヌレート (BASF SEのMelapur (登録商標) MC25)。

## 【0123】

50

成分 C : 平均粒度分布  $d_{50}$  が  $30 \sim 45 \mu\text{m}$  の、ポリエステルサイズの市販のガラスマイクロスフェア (Sovitec GmbH の Micropearl (登録商標) 050-40-216 を使用した)。

【0124】

成分 D / 1 : ポリアミド用の標準的な細断ガラス繊維、 $L = 4.0 \text{ mm}$ 、 $D = 10 \mu\text{m}$ 。

【0125】

成分 D / 2 : E ガラス製の短ガラス繊維、平均長さ ( $d_{50}$ )  $\sim 400 \mu\text{m}$ 、 $D = 10 \mu\text{m}$ 、かさ密度  $\sim 140 \text{ g/L}$ 。

【0126】

成分 D / 3 : E ガラス製の短ガラス繊維、平均長さ ( $d_{50}$ )  $\sim 210 \mu\text{m}$ 、 $D = 10 \mu\text{m}$ 、かさ密度  $\sim 330 \text{ g/L}$ 。

【0127】

繊維の長さは WN100303 に従って決定し、直径は WN100306 に従って、または上記のように決定した。

【0128】

成分 E : 0.3% の 3,3'-ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-N,N'-ヘキサメチレン-ジプロピオンアミド (CAS No. 23128-74-7)、0.5% のエチレンビスステアロアミド (CAS No. 100-30-5)、および 2% の二酸化チタン (CAS No. 13463-67-7) を、すべての製剤の追加物質として使用した。

【0129】

表 1 の成分 A) ~ E) の比率の合計は 100 質量% である。表 1 に成形組成物の組成と試験結果を示す。

【0130】

その表のデータから、細断ガラスとガラス球の組み合わせ (比較例 1 - 比較例 3) は要求されるグローワイヤ耐性 (GWFI 960) に適応していないことは明らかである。ガラス球を唯一のフィラー成分として使用することで、要求される耐火性能を実現できるものの、成形組成物の耐熱性は不十分である (比較例 4 - 比較例 5)。すりガラスまたは細断ガラスの単独使用は、耐火性能の低下をもたらす (比較例 6 - 比較例 7)。ガラス球と短ガラス繊維で作られた本発明の配合物のみが、耐熱性およびグローワイヤ耐性 ( $1.0 \text{ mm}$  での UL94V-2 および GWFI 960) に課せられた要件に適応している (本発明の実施例 1 - 実施例 3)。

【0131】

10

20

30

【表 2】

表 1

成分/ 試験方法	比較 例1	比較 例2	比較 例3	実施 例1	実施 例2	実施 例3	比較 例4	比較 例5	比較 例6	比較 例7
A/1 (B24)	67.7	62.7	61.2	61.2	61.2	62.7	67.7	62.7	62.7	62.7
B (MC25)	4.5	4.5	6	6	6	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
C (ガラス球)	17	22	22	22	22	22	25	30		
D/1 (細断ガラス)	8	8	8							30
D/2					8	8				
D/3				8					30	
E (フレックス)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
IV/mL/g (ISO 307)	125	126	126	126	129	126	124	123	124	126
引張弾性係数 (Tensile E modu lus)/MPa (ISO 527)	5880	6180	6270	5650	5670	5540	4250	4630	7620	9940
降伏応力/MPa (ISO 527)	99	85	83	74	74	75	62	61	106	138
破断点引張強度/ % (ISO 527)	3.0	2.6	2.5	2.7	2.6	2.8	2.7	2.0	2.4	2.1
耐衝撃性/kJ/ m <sup>2</sup> (ISO 179/1eU)	32	28	29	30	30	27	29	33	40	43
ノッチ付き衝撃強さ /kJ/ m <sup>2</sup> (ISO 179/1eA)	3.2	2.4	2.3	2.4	2.4	2.5	3.1	3.1	3.7	4.2
MVR 275°C/5 Kg (ISO1133)	130	130	131	176	162	174	-	-	-	-
HDT/A/° C DIN EN ISO 75	192	183	181	142	162	158	71	76	188	206
UL 94 V test (0.8 mm)	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	n. c.
GWFI 960° C/1.0 mm	不 合 格	不 合 格	不 合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	不 合 格	不 合 格
GWFI 960° C/1.5 mm	不 合 格	不 合 格	不 合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	不 合 格	不 合 格

10

20

30

## 【手続補正書】

【提出日】令和2年5月7日(2020.5.7)

## 【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) 30 ~ 92.5 質量%の、成分 A としての少なくとも 1 種の熱可塑性ポリアミド、  
 b) 1 ~ 15 質量%の、成分 B としてのメラミンシアヌレート、  
 c) 1 ~ 50 質量%の、成分 C としての 10 ~ 100 μm の範囲の算術平均球径  $d_{50}$  を有するガラスマイクロスフェア、  
 d) 5 ~ 20 質量%の、成分 D としての 100 ~ 900 μm の算術平均繊維長  $d_{50}$  を有する短ガラス繊維、  
 e) 0.5 ~ 10 質量%の、成分 E としての他の追加物質および加工助剤  
 (成分 A から E の質量百分率の合計は 100 質量%である) を含む熱可塑性成形組成物

あって、

前記熱可塑性成形組成物が、前記熱可塑性成形組成物の総質量に基づいて、その骨格構造中に 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド (DOPPO) 構造を含む 0.1 質量%未満の有機リン化合物を含むことを特徴とする熱可塑性成形組成物。

【請求項 2】

前記成分 D が、120 から 700  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 150 から 500  $\mu\text{m}$  の算術平均繊維長  $d_{50}$  を有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性成形組成物。

【請求項 3】

成分 D の使用量が、6.0 から 15.0 質量%、好ましくは 7.0 から 10.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性成形組成物。

【請求項 4】

成分 B の使用量が、3.0 から 10.0 質量%、好ましくは 5.0 から 10.0 質量%、特に 5.0 から 7.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物。

【請求項 5】

成分 E が潤滑剤および安定剤を含むことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物。

【請求項 6】

前記安定剤が、酸化防止剤、光安定剤、金属不活性化剤、亜リン酸塩およびホスホン酸塩、ニトロン、チオ相乗剤、銅塩、核剤、酸スカベンジャー、顔料、カーボンブラックおよびそれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項 5 に記載の熱可塑性成形組成物。

【請求項 7】

成分 E が、成分 A から E の質量百分率の合計 100 質量%に基づいて、0.1 から 5.0 質量%、好ましくは 0.2 から 4.5 質量%、特に 0.5 から 4.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物。

【請求項 8】

成分 E が、成分 A から E の質量百分率の合計 100 質量%に基づいて、1 から 5 質量%の、好ましくは 0.2 から 4.5 質量%の、特に 0.5 から 4.0 質量%の二酸化チタンであることを特徴とする請求項 7 に記載の熱可塑性成形組成物。

【請求項 9】

成分 C および / または成分 D が、表面変性またはサイズで、好ましくはシランまたはシロキサン、特に好ましくはアミノアルキル - 、グリシド - エーテル - 、アルケニル - 、アクリルオキシアルキル - および / またはメタクリルオキシアルキル - 官能化トリアルコキシシランまたはそれらの組み合わせによる表面変性で使用されることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物。

【請求項 10】

成分 A が、ポリアミド 6、ポリアミド 66、およびそれらのコポリマーまたは混合物から選択されることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物。

【請求項 11】

熱可塑性成形組成物が、その骨格構造中に 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド (DOPPO) 構造を含む有機リン化合物を含まないことを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物。

【請求項 12】

成分 A から E を混合することを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物の製造方法。

【請求項 13】

繊維、フィルムおよび成形品の製造のための、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載

の熱可塑性成形組成物の使用方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物で製造された繊維、フィルムまたは成形品。

【請求項 1 5】

請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載の熱可塑性成形組成物の押出成形、射出成形、またはブロー成形を介した、請求項 1 4 に記載の繊維、フィルム、または成形品の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 8】

したがって、骨格構造として 9 , 1 0 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 1 0 - ホスファフェナントレン - 1 0 - オキシド ( D O P O ) に基づく有機リン化合物を含ませる必要はない。それゆえ、前記熱可塑性成形組成物は、前記熱可塑性成形組成物の総質量に基づいて、その骨格構造中に 9 , 1 0 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 1 0 - ホスファフェナントレン - 1 0 - オキシド ( D O P O ) 構造を含む 0 . 1 質量%未満の有機リン化合物を含む。

本発明の好ましい一実施形態によれば、熱可塑性成形組成物は、その骨格構造として、9 , 1 0 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 1 0 - ホスファフェナントレン - 1 0 - オキシド ( D O P O ) に基づく有機リン化合物を含有せず / 含まない。言い換えれば、成形組成物は、その骨格構造に 9 , 1 0 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 1 0 - ホスファフェナントレン - 1 0 - オキシド ( D O P O ) 構造を含む有機リン化合物を含まない。したがって、W O 2 0 1 2 / 0 8 0 4 0 3 の 6 頁の式 I I a に示されるような繰り返し単位または構造単位を含む有機リン化合物は、本発明の熱可塑性組成物に含まれていない。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 9】

具体的には、成形組成物は、W O 2 0 1 2 / 0 8 0 4 0 3 の 7 ~ 1 8 頁に示されているように、U k a n o l ( 登録商標 ) D O P または D O P O 化合物を含まない。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 0】

具体的には、本発明による成形組成物は、上記の D O P O 化合物または D O P O 誘導体のいずれも含まない。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 1】

好ましい熱可塑性成形組成物はまた、特定の量の顔料 / 二酸化チタンを含む。特に使用されるその量は、耐熱性およびグローワイヤ耐性に課せられた要件に適合する適切な成形

組成物を与える。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2019/059195
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08K3/22	C08K5/3492	C08K7/14 C08K7/20 C08K7/28
ADD.		
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) 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, CHEM ABS Data, 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 2 924 068 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 30 September 2015 (2015-09-30) cited in the application table 2	1-14
Y	----- WO 2012/080403 A1 (BASF SE [DE]; ROTH MICHAEL [DE]; USKE KLAUS [DE]) 21 June 2012 (2012-06-21) examples E1, E2, V1; table -----	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "Y" 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
11 June 2019		19/06/2019
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  Lohner, Pierre

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2019/059195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2924068	A1	30-09-2015	CN 104945896 A	30-09-2015
			EP 2924068 A1	30-09-2015
			EP 2924070 A1	30-09-2015
			ES 2625842 T3	20-07-2017
			HR P20171111 T1	06-10-2017
			JP 2015187268 A	29-10-2015
			KR 20150111857 A	06-10-2015
			US 2015274936 A1	01-10-2015
			-----	
WO 2012080403	A1	21-06-2012	BR 112013015087 A2	09-08-2016
			CN 103328558 A	25-09-2013
			EP 2652032 A1	23-10-2013
			JP 5940087 B2	29-06-2016
			JP 2013545862 A	26-12-2013
			KR 20140040087 A	02-04-2014
			KR 20180023017 A	06-03-2018
			MY 157224 A	13-05-2016
			WO 2012080403 A1	21-06-2012
			-----	

## 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 K 5/5357 (2006.01)** C 0 8 K 5/5357

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

(74) 代理人 100194135

弁理士 山口 修

(74) 代理人 100206069

弁理士 稲垣 謙司

(72) 発明者 ロト, ミハヤエル

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

(72) 発明者 ウスケ, クラウス

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

(72) 発明者 ホイスラー, ミハヤエラ

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

(72) 発明者 ミンゲス, クリストフ

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

F ターム(参考) 4J002 BB252 CL001 CL011 CL031 CL051 CL061 DL007 DL008 EU186 EU196

EW129 FA048 FA087 FA107 FB097 FB098 FD017 FD018 FD039 FD127

FD136 FD139 FD172 FD179 GC00 GL00 GN00 GQ01