

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5557411号
(P5557411)

(45) 発行日 平成26年7月23日 (2014. 7. 23)

(24) 登録日 平成26年6月13日 (2014. 6. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 101/00 (2006. 01)

C O 8 L 101/00

C O 8 K 5/5313 (2006. 01)

C O 8 K 5/5313

C O 8 K 9/00 (2006. 01)

C O 8 K 9/00

C O 9 K 21/12 (2006. 01)

C O 9 K 21/12

請求項の数 20 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2005-211211 (P2005-211211)
 (22) 出願日 平成17年7月21日 (2005. 7. 21)
 (65) 公開番号 特開2006-37101 (P2006-37101A)
 (43) 公開日 平成18年2月9日 (2006. 2. 9)
 審査請求日 平成20年5月27日 (2008. 5. 27)
 (31) 優先権主張番号 102004035517.7
 (32) 優先日 平成16年7月22日 (2004. 7. 22)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 597109656
 クラリアント・プロドクテ・ (ドイツ
 ラント) ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ
 レンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、65929フランクフ
 ルト・アム・マイン、ブリューニングスト
 ラーセ、50
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實

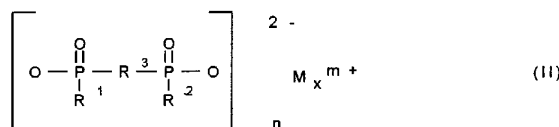
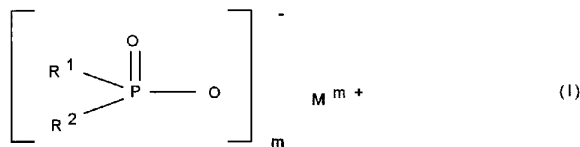
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン含有ナノ粒子難燃剤系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) のホスフィン酸塩および / または下記式 (II) のジホスフィン酸塩
 【化 1】



[式中、R¹ および R² は互いに同じかまたは異なり、直鎖状のまたは枝分か
 した C₁ ~ C₆ - アルキルおよび / またはアリールであり ;
 R³ は直鎖状のまたは枝分か
 した C₁ ~ C₁₀ - アルキレン、C₆ ~ C₁₀ - アリー
 ン、- 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、Zn、Ce、
 Bi、Sr、Mn、Li、Na、K および / またはプロトン化した窒素塩基であり ;

m は 1 ~ 4 であり ;

n は 1 ~ 4 であり ;

x は 1 ~ 4 である。]、

および / またはそれらのポリマーを含有し、粒度が 1 ~ 1 0 0 0 nm であり、そして 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % の保護コロイドおよび / または結晶化変性剤を含有する、リン含有ナノ粒子難燃剤系。

【請求項 2】

R¹ および R² は互いに同じかまたは異なり、直鎖状のまたは枝分かれた C₁ ~ C₆ - アルキルおよび / またはフェニルである、請求項 1 に記載のリン含有ナノ粒子難燃剤系。

【請求項 3】

R¹ および R² は互いに同じかまたは異なり、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、第三ブチル、n - ペンチルおよび / またはフェニルである、請求項 1 または 2 に記載のリン含有ナノ粒子難燃剤系。

【請求項 4】

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、第三ブチレン、n - ペンチレン、n - オクチレン、フェニレン、ナフチレン、メチルフェニレン、エチルフェニレン、第三ブチルフェニレン、メチルナフチレン、エチルナフチレン、第三ブチルナフチレン、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 ~ 3 のいずれか一つに記載のリン含有ナノ粒子難燃剤系。

【請求項 5】

BET 表面積が 2 ~ 1 0 0 0 m² / g である請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載のリン含有ナノ粒子難燃剤系。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載のリン含有ナノ粒子難燃剤系を製造する方法において、

A) アルミニウム化合物、チタン化合物、亜鉛化合物、錫化合物および / またはジルコニウム化合物を

B) 式 (I) のホスフィン酸および / または式 (II) のジホスフィン酸および / またはそれらのポリマーの可溶性化合物、および

C) 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % の保護コロイドおよび / または結晶化変性剤

と反応させ、

そして生成物を溶剤および / または補助成分から分離し、乾燥しそして粉碎することを特徴とする、上記方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載のリン含有ナノ粒子難燃剤系を製造する方法において、

a) アルミニウム化合物、チタン化合物、亜鉛化合物、錫化合物および / またはジルコニウム化合物を加水分解しそして次に

b) 生成物を式 (I) のホスフィン酸および / または式 (II) のジホスフィン酸および / またはそれらのポリマーの可溶性化合物と反応させるかまたは、既にそれら自身の存在下に加水分解し、そして生成物を溶剤から分離し、補助成分から分離し、乾燥しそして粉碎する

ことを特徴とする、上記方法。

【請求項 8】

反応をマイクロリアクターおよび / またはミニリアクターで行う、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記成分 A) 及び成分 B) が、成分 A) の金属電荷当量 : 成分 B) のリンのモル量の比が 1 0 0 : 1 ~ 1 : 1 0 0 で使用される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

温度が $0 \sim 300$ でありそして反応時間が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^2$ 時間でありそして圧力が $1 \sim 200$ MPa である請求項 6 ～ 9 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

生産量（容積流）がマイクロリアクターでは 10^{-3} L/時 $\sim 10^3$ L/時でありそしてミニリアクターでは 10^2 L/時 $\sim 10^5$ L/時である、請求項 6 ～ 10 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 5 のいずれか一つに記載のリン含有ナノ粒子難燃剤系を製造する方法において、リン含有非ナノ粒子難燃剤系を、 $0.01 \sim 10$ 重量%の保護コロイドおよび/または結晶化変性剤の添加下に湿式粉碎し、それによってその粒度を $1 \sim 1000$ nm とし、そして生成物を溶剤から分離し、補助成分から分離し、乾燥しそして粉碎することを特徴とする、上記方法。

10

【請求項 13】

リン含有非ナノ粒子難燃剤系を $0.1 \sim 50$ 重量%の濃度で溶剤中に分散させ、その際に温度が $0 \sim 300$ であり、反応時間は $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^2$ 時間でありそして圧力が $1 \sim 200$ MPa である請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

溶剤からのリン含有ナノ粒子難燃剤系の分離を濾過、沈降または遠心分離によって行う、請求項 6 ～ 13 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 15】

20

乾燥を 1 段階または複数段階で 10 Pa ~ 100 MPa の圧力で $0.01 \sim 1000$ 時間の期間内に $-20 \sim +500$ の温度で行う、請求項 6 ～ 14 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 16】

粉碎をハンマーミル、衝撃ミル、振動ミル、ロールミルおよびフローティングローラーミルおよび/またはエアージェットミルによって行う、請求項 6 ～ 15 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 17】

溶剤中の成分 B の濃度が $0.1 \sim 50$ 重量%である請求項 6 又は 9 に記載の方法。

【請求項 18】

30

アルミニウム化合物、チタン化合物、亜鉛化合物、錫化合物および/またはジルコニウム化合物が、有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物、有機亜鉛化合物、有機錫化合物および/または有機ジルコニウム化合物である、請求項 6 ～ 11 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 19】

請求項 1 ～ 5 のいずれか一つに記載のリン含有ナノ粒子難燃剤系の、ポリマー成形体、ポリマーフィラメント、ポリマーフィルムおよび/またはポリマー繊維製品においての使用。

【請求項 20】

請求項 1 ～ 5 のいずれか一つに記載のリン含有ナノ粒子難燃剤系の、難燃性被覆物、難燃性被覆物としてのゲルコート、発泡性塗料、クリアラッカー、上塗り塗料、接着剤、接着性塗料を製造するための調製物および多孔質成形体としての木材、パーティクルボード、コルク、紙または繊維製品用の含浸剤においての使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は本願の優先権の基礎となる 2004 年 7 月 22 日に出願されたドイツ特許出願第 102004035517.7 に記載されており、その内容をここに全て記載したものとする。

【0002】

50

本発明はリン含有ナノ粒子難燃剤、その製造方法およびその用途に関する。

【背景技術】

【0003】

合成樹脂のおよびナノ粒子フィラー（ナノフィラー）のナノ複合材料は、その粒子構造のために性質を例外的に向上させる。例えば剛性を高めそして合成樹脂成形体の耐衝撃性を向上させる。

【0004】

公知のナノフィラーは有機的に変性された層状珪酸塩（ペントナイト類、モンモリロナイト類、ヘクトライト類、サポナイト類等）である。

【0005】

これらは不活性物質としてしか作用しないので、適当な難燃性を達成することができないという欠点がある。

【0006】

それ故に、機械的弾性値および難燃性を向上させる目的でナノフィラーを他の難燃剤と組合せる試みが他の文献に記載されている。

【0007】

この場合の目的は、難燃性ポリマー熔融物をナノフィラーで安定化させそしてグローワイヤー着火温度（GWIT）を上昇させることである。ナノフィラーが不活性物質として作用しそして難燃剤に加えて使用しなければならないという欠点がある。この結果は、難燃性ポリマー成形体の固形分含有量を増加させ、その結果機械的弾性値を弱める。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

驚くべきことに本発明者は、グローワイヤー着火温度がナノ粒子難燃剤系を使用することだけで増加し得ることを見出した。それ故に有機的に導入される層状珪酸塩を省くことができる。難燃性ポリマー成形材料の固形分含有量をそれ故に低減できる。このことが著しく改善された機械的弾性値を有する難燃性ポリマー材料の製造を可能とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

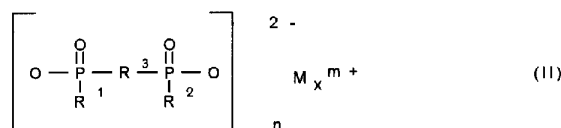
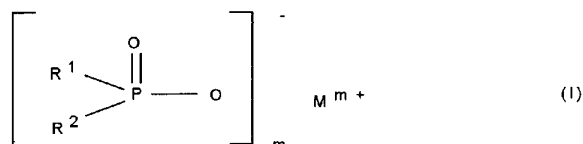
驚くべきことに、本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系は透明な合成樹脂において、リン含有非ナノ粒子難燃剤系で製造されたものに比較して光透過性が改善されていることを見出した。

【0010】

それ故に本発明は、下記式（I）のホスフィン酸塩および／または下記式（II）のジホスフィン酸塩

【0011】

【化1】



【0012】

〔式中、 R^1 および R^2 は互いに同じかまたは異なり、直鎖状のまたは枝分かれた $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - アルキルおよび／またはアリールであり；

10

20

30

40

50

R^3 は直鎖状のまたは枝分かかれた $C_1 \sim C_{10}$ - アルキレン、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリーレン、- 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、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K および / またはプロトン化した窒素塩基であり；

m は 1 ~ 4 であり；

n は 1 ~ 4 であり；

x は 1 ~ 4 である。]、

および / またはそれらのポリマーを含有するリン含有ナノ粒子難燃剤系に関する。

【0013】

M は好ましくはアルミニウム、カルシウム、チタン、亜鉛、錫またはジルコニウムである。

10

【0014】

プロトン化した窒素塩基のうちではアンモニア、メラミンまたはトリエタノールアミンのプロトン化した塩基、特に NH_4^+ が有利である。

【0015】

R^1 および R^2 は互いに同じかまたは異なり、好ましくは直鎖状のまたは枝分かかれた $C_1 \sim C_6$ - アルキルおよび / またはフェニルである。

【0016】

R^1 および R^2 は互いに同じかまたは異なり、特に好ましくはメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、第三ブチル、n - ペンチルおよび / またはフェニルである。

20

【0017】

R^3 は好ましくはメチレン、エチレン、n - プロピレン、イソプロピレン、n - ブチレン、第三ブチレン、n - ペンチレン、n - オクチレン、n - ドデシレンである。

【0018】

他の有利な R^3 の意味はフェニレンまたはナフチレンである。

【0019】

別の有利な R^3 の意味は、メチルフェニレン、エチルフェニレン、第三ブチルフェニレン、メチルナフチレン、エチルナフチレン、第三ブチルナフチレンである。

【0020】

更に別の有利な R^3 の意味は、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。

30

【0021】

有利なホスフィン酸塩はトリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスメチルエチルホスフィン酸アルミニウム、トリジフェニルホスリン酸アルミニウムおよびそれらの混合物がある。

【0022】

有利なトリスジエチルホスフィン酸アルミニウムは、エチルブチルホスフィン酸アルミニウム、エチルホスホン酸アルミニウム、亜リン酸アルミニウム、および / または次亜リン酸アルミニウムの群から選択される補助成分を 0.01 ~ 10 % 含有する。

40

【0023】

他の有利なホスフィン酸塩にはビスジエチルホスフィン酸亜鉛、ビスメチルエチルホスフィン酸亜鉛、ビスジフェニルホスフィン酸亜鉛およびそれらの混合物がある。

【0024】

有利なビスジエチルホスフィン酸亜鉛はエチルブチルホスフィン酸亜鉛、エチルホスホン酸亜鉛、亜リン酸亜鉛、および / または次亜リン酸亜鉛よりなる群から選択される補助成分を 0.01 ~ 10 % 含有する。

【0025】

別の有利なホスフィン酸塩にはビスジエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスジエチルホスフィン酸チタン、ビスメチルエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスメチルエチ

50

ルホスフィン酸チタン、ビスジフェニルホスフィン酸チタニル、テトラキスジフェニルホスフィン酸チタン、およびそれらの所望のあらゆる混合物がある。

【 0 0 2 6 】

本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系の平均粒度 (d_{50}) は $1 \sim 1000 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $10 \sim 500 \text{ nm}$ である。

【 0 0 2 7 】

本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系の BET 表面積は $2 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $5 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【 0 0 2 8 】

本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系の有利な嵩密度は $10 \sim 1000 \text{ g} / \text{L}$ 、好ましくは $40 \sim 400 \text{ g} / \text{L}$ である。

10

【 0 0 2 9 】

本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系の有利な L - 明度は $85 \sim 99.9$ 、好ましくは $90 \sim 98$ である。本発明の範囲より下の L 値を有するリン含有ナノ粒子難燃剤系は白色顔料を更に使用することを必要とする。このことはポリマー成形体の機械的安定性を悪化させる (例えば弾性係数)。

【 0 0 3 0 】

本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系の有利な a - 明度は $-4 \sim +9$ 、特に $-2 \sim +6$ である。

【 0 0 3 1 】

本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系の有利な b - 明度は $-2 \sim +6$ 、特に $-1 \sim +3$ である。

20

【 0 0 3 2 】

上記の明度はハンターシステム (CIE - LAB - システム、Commission Internationale d'Éclairage) に従って記載される。L 値は 0 (黒色) から 100 (白色) までの範囲にあり、a 値は $-a$ (緑色) から $+a$ (赤色) までそして b 値は $-b$ (青色) から $+b$ (黄色) までの範囲にある。

【 0 0 3 3 】

本発明の範囲以外の a および b 値を有するリン含有ナノ粒子難燃剤系は白色顔料を更に使用することを必要とする。これはポリマー成形体の機械的安定性 (例えば弾性係数) を悪化させる。

30

【 0 0 3 4 】

本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系は、長さ と 直径 と の 比 が $1 : 1 \sim 1,000,000 : 1$ である成形体の形状を取るのが特に有利である。これらはナノファイバーともしばしば称される。

【 0 0 3 5 】

リン含有ナノ粒子難燃剤系はポリマー中に分散した状態を取ってもよい。

【 0 0 3 6 】

リン含有ナノ粒子難燃剤系はポリマー中に分散する前に最終粒度を有しているのが好ましい。このサイズは適当な製造方法によって達成される。

40

【 0 0 3 7 】

本発明は、本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系を製造する方法において、
A) アルミニウム / 亜鉛 / チタン / ジルコニウム化合物および / または 錫化合物を B) 式 (I) のホスフィン酸および / または 式 (II) のジホスフィン酸および / または それらのポリマーの可溶性化合物、および 場合によっては

C) $0.01 \sim 10$ 重量 % の保護コロイドおよび / または 結晶化変性剤
と反応させそして場合によっては生成物を溶剤および / または 場合によっては補助成分から分離し、乾燥しそして粉砕することを特徴とする、上記方法にも関する。

【 0 0 3 8 】

本発明は、また、本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系を製造する方法において、

50

A) アルミニウム / チタン / 亜鉛 / 錫化合物および / またはジルコニウム化合物を加水分解しそして次に

B) 生成物を式 (I) のホスフィン酸および / または式 (II) のジホスフィン酸および / またはそれらのポリマーの可溶性化合物と反応させるかまたは、既にそれら自身の存在下に加水分解し、そして場合によっては生成物を溶剤から分離し、補助成分から分離し、乾燥しそして粉碎する

ことを特徴とする、上記方法にも関する。

【0039】

この方法での反応は好ましくはマイクロリアクターおよび / またはミニリアクターで行う。

10

【0040】

この方法では、成分 A) および B) を金属電荷当量 : リンのモル量の A : B 比で 100 : 1 ~ 1 : 100、好ましくは 10 : 1 ~ 1 : 10 で使用するのが好ましい。

【0041】

この方法では、温度が 0 ~ 300 でありそして反応時間が 1×10^{-7} ~ 1×10^2 時間でありそして圧力が 1 ~ 200 MPa であるのが有利である。

【0042】

この方法では、有利な生産量 (容積流) がマイクロリアクターでは 10^{-3} L / 時 ~ 10^3 L / 時でありそしてミニリアクターでは 10^2 L / 時 ~ 10^5 L / 時であるのが好ましい。

20

【0043】

本発明はさらに、本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系を製造する方法において、リン含有非ナノ粒子難燃剤系を場合によっては 0.01 ~ 10 重量%の保護コロイドおよび / または結晶化変性剤の添加下に湿式粉碎し、それによってその粒度を 1 ~ 1000 nm、好ましくは 5 ~ 500 nm とし、そして場合によっては生成物を溶剤から分離し、補助成分から分離し、乾燥しそして粉碎する

ことを特徴とする、上記方法にも関する。

【0044】

この方法では、リン含有非ナノ粒子難燃剤系を 0.1 ~ 50 重量%、好ましくは 1 ~ 20 重量%の濃度で溶剤中に分散させ、その際に温度が 0 ~ 300 であり、反応時間は 1×10^{-7} ~ 1×10^2 時間でありそして圧力が 1 ~ 200 MPa であるのが好ましい。

30

【0045】

この方法では、溶剤からのリン含有ナノ粒子難燃剤系の分離を濾過、沈降または遠心分離によって行うのが好ましい。

【0046】

この方法では、補助成分からのリン含有ナノ粒子難燃剤系の分離を 1 : 100 ~ 100 : 1 の重量部比で溶剤での処理により行い、そして溶剤からのリン含有ナノ粒子難燃剤系の分離を濾過、沈降または遠心分離によって行うのが好ましい。

【0047】

この方法では、乾燥を 1 段階または複数段階で 10 Pa ~ 100 MPa の圧力で 0.01 ~ 1000 時間の期間内に -20 ~ +500、好ましくは 50 ~ 350 の温度で行うのが好ましい。

40

【0048】

この方法では、粉碎をハンマーミル、衝撃ミル、振動ミル、ロールミルおよびフローティングローラーミルおよび / またはエアージェットミルによって行うのが好ましい。

【0049】

この方法では、本発明の溶剤中の成分 B の濃度がリン 0.1 ~ 50 重量%、好ましくは 1 ~ 30 重量%であるのが好ましい。

【0050】

この方法では、アルミニウム / チタン / 亜鉛 / 錫化合物および / またはジルコニウム化

50

合物が有機化合物であるのが好ましい。

【0051】

本発明は、本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系をポリマー成形材料、ポリマー成形体、ポリマーフィラメント、ポリマーフィルムおよび／またはポリマー繊維製品において用いることにも関する。

【0052】

また本発明は、本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系を難燃性被覆物、難燃性被覆物（ゲルコート、発泡性塗料、クリヤーラッカー、上塗り塗料、接着剤、接着性塗料）を製造するための調製物、および多孔質成形体、例えば木材、パーティクルボード、コルク、紙および繊維製品用の含浸剤において用いることにも関する。

10

【0053】

成分Aは、好ましくはアルミニウム、亜鉛、チタン、ジルコニウムおよび／または錫の化合物、即ち第7主族の無機性アニオンを有するもの（ハロゲン化物）、例えばフッ化物、塩化物、臭化物、沃化物；第7主族のオキソ酸のアニオンを持つもの（ヒイポハライド類、ハライト類、ハロゲン酸塩類、例えば沃素酸塩類、過ハロゲン酸塩類、例えば過塩素酸塩）；第6主族のアニオンを有するもの（カルコゲン（カルコゲニド類）、例えば酸化物、水酸化物、過酸化物、超酸化物；第6主族のオキソ酸のアニオンを持つもの（硫酸塩、硫酸水素塩、硫酸塩水和物、亜硫酸塩、ペルオキシ硫酸塩類）；第5主族のアニオンを持つもの（プニコゲニド類：pnictogenides）、例えば窒化物類、リン化物類；第5主族のオキソ酸のアニオンを持つもの（硝酸塩、硝酸塩水和物、亜硝酸塩、リン酸塩、ペルオキシリン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ピロリン酸塩類）；第4主族のオキソ酸のアニオンを持つもの（炭酸塩類、炭酸水素塩類、水酸化物炭酸塩、炭酸塩水和物、珪酸塩、六フッ化珪酸塩、六フッ化珪酸塩水和物、錫酸塩）；第3主族のオキソ酸のアニオンを持つもの（硼酸塩、ポリ硼酸塩、ペルオキシ硼酸塩）；擬ハロゲン化物（チオシアナート類、シアナート類、シアニド類）；遷移金属のオキソ酸のアニオンを持つもの（クロム酸塩、クロマイト類、モリブデン酸塩、過マンガン酸塩）である。

20

【0054】

成分Aは特に好ましくはモノ -、ジ -、オリゴ - またはポリカルボン酸の群の、有機アニオンを持つアルミニウム、亜鉛、チタン、ジルコニウムおよび／または錫の化合物、例えば蟻酸の塩（ホルマート）、酢酸の塩（アセテート、アセテート水和物）、トリフルオロ酢酸（トリフルオロ酢酸塩水和物）、プロピオナート、ブチラート、バレリン酸塩、カプリラート、オレエート、ステアレート、蔞酸の塩（オキサレート）、酒石酸の塩（タータレート）、クエン酸の塩（シトレート、塩基性シトレート、シトレート水和物）、安息香酸の塩（ベンゾエート）、サリチレート、乳酸の塩（ラクテート、ラクテート水和物）、アクリル酸の塩、マレイン酸の塩、コハク酸の塩、アミノ酸の塩（グリシン）、酸性ヒドロキシ官能基の塩（フェノレート等）、パラフェノールスルホナート、パラフェノールスルホナート水和物、アセチルアセトナート水和物、タンニン酸塩、ジメチルジチオカルバマート、トリフルオロメタンスルホナート、アルキルスルホナート、アルアルキルスルホナートである。

30

【0055】

他の有利な成分Aにはモノオルガニルホスフィン酸塩の群のアニオンを持つアルミニウム、亜鉛、チタン、ジルコニウムおよび／または錫の化合物、例えばモノ（ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル）ホスフィン酸塩、モノ（ $C_6 \sim C_{10}$ - アリール）ホスフィン酸塩、モノ（ $C_1 \sim C_{18}$ - アルアルキル）ホスフィン酸塩、例えばモノメチルホスフィン酸塩、モノエチルホスフィン酸塩、モノブチルホスフィン酸塩、モノヘキシルホスフィン酸塩、モノフェニルホスフィン酸塩、モノベンジルホスフィン酸塩等がある。

40

【0056】

他の有利な成分Aには、モノオルガニルホスホン酸塩の群のアニオンを持つアルミニウム、亜鉛、チタン、ジルコニウムおよび／または錫の化合物、例えばモノ（ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル）ホスホン酸塩、モノ（ $C_6 \sim C_{10}$ - アリール）ホスホン酸塩、モノ（ C_1

50

～C₁₈-アルアルキル)ホスホン酸塩、例えばモノメチルホスホン酸塩、モノエチルホスホン酸塩、モノブチルホスホン酸塩、モノヘキシルホスホン酸塩、モノフェニルホスホン酸塩、モノベンジルホスホン酸塩等がある。

【0057】

成分Bは好ましくは式(I)のホスフィン酸の可溶性化合物および/または下記式(II)のジホスフィン酸の可溶性化合物および/またはそれらのポリマーの可溶性化合物である。

【0058】

溶解とは、成分Bが本発明の溶剤中に溶解して、Bの濃度が0.1～50重量%(リン)である溶液となることを意味する。

【0059】

リン含有ナノ粒子難燃剤系を基準として0.01～10重量%の保護コロイドおよび/または結晶化変性剤を成分AとBとの反応の間に使用するのが有利である。

【0060】

有利な保護コロイドおよび/または結晶化変性剤の例にはポリマーの第四アンモニウム塩((^R) Genamin PDAC; 製造元Clariant)、ポリエチレンイミン((^R) Lupasol G 20; 製造元BASF)、没食子酸、ゼラチン、ポリエチレンソルビトールモノオレエート((^R) Polysorbate 80)、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリビニルピロリドン、ホスホン酸およびそれらの塩(エチルホスホン酸、[(ホスホノメチル)イミノ]ビス[2,1-エタンジイルニトリロビス(メチレン)]テトラキスホスホン酸((^R) Cublen D50)、アミノトリス(メチレン)ホスホン酸((^R) Cublen AP 5)、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸((^R) Cublen K 60)および/またはピロホスホン酸ナトリウムがある。

【0061】

本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系は好ましくは0.01～10重量%の保護コロイドおよび/または結晶化変性剤を含有する。

【0062】

リン含有ナノ粒子難燃剤系を製造するゾルゲル法:

リン含有ナノ粒子難燃剤系を製造するための本発明の一つの有利な方法はゾルゲル法によって製造するものであり、この方法では成分Aを加水分解し、次いで成分Bと反応させる。他の実施態様においては成分Aを成分Bの存在下に加水分解する。

【0063】

有利な成分Aはアルミニウム/チタン/亜鉛/錫化合物および/またはジルコニウム化合物である。有利な成分Bは式(I)のホスフィン酸および/または下記式(II)のジホスフィン酸および/またはそれらのポリマーの可溶性化合物である。

【0064】

有利な成分Aはアルミニウム/チタン/亜鉛/錫の有機化合物および/または有機ジルコニウム化合物である。

【0065】

有利なアルミニウム/チタン/亜鉛/錫の有機化合物および/または有機ジルコニウム化合物はアルミニウム/チタン/亜鉛/錫のアルコキシドおよび/またはジルコニウムアルコキシド類である。

【0066】

有利なアルミニウムアルコキシドはアルミニウムn-ブトキシド、アルミニウム第二ブトキシド、アルミニウム第三ブトキシドおよび/またはアルミニウムイソプロポキシドである。

【0067】

有利なチタンアルコキシドはチタン(IV)n-プロポキシド((^R) Tilcom NPT、Vertec NPT)、チタン(IV)n-ブトキシド、塩化チタントリイ

10

20

30

40

50

ソプロボキシド、チタン(IV)エトキシド、チタン(IV)2-エチルヘキソキシド((R) Tilcom EHT、(R) Vertec EHT)である。

【0068】

有利な錫アルコキシドは錫第三ブトキシドである。

【0069】

有利なジルコニウムアルコキシドはジルコニウム(IV)第三ブトキシドである。

【0070】

この場合キレート剤としてアセチルアセトナートを使用するのが有利である。

【0071】

本発明の溶剤または本発明の溶剤の混合物を使用するのが有利である。

10

【0072】

本発明の溶剤中の成分Aの濃度は好ましくは金属0.1~50重量%である。

【0073】

本発明の溶剤中の成分Aの濃度は好ましくはリン0.1~50重量%である。

【0074】

湿式粉碎によってリン含有ナノ粒子難燃剤系を製造するのが有利である。

【0075】

このためには本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系は本発明の溶剤中に0.1~50重量%、好ましくは1~20重量%の濃度で分散させるのが有利である。

【0076】

20

有利な本発明のリン含有非ナノ粒子難燃剤系は1 μ m~100 μ mの平均粒度(d50)を有している。本発明のリン含有非ナノ粒子難燃剤系は好ましくは非球形状を有している。棒形状が有利であり、長さとの太さとの商は1~100、特に好ましくは2~10である。

【0077】

リン含有ナノ粒子難燃剤系を基準として0.01~10重量%の保護コロイドおよび/または結晶化変性剤を湿式粉碎工程の間使用するのが有利である。

【0078】

本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系は0.01~10重量%の保護コロイドおよび/または結晶化変性剤を含有しているのが有利である。

30

【0079】

有利な装置はSweco M-45ミル、Netzsch社のZETA (R) 環状ミル-システム等である。

【0080】

ここでポリマー成形材料とは複合材料または配合材料と同義語である。

【0081】

本発明に従って使用できるポリマーは熱硬化性ポリマーおよび熱可塑性ポリマーである。

【0082】

本発明は本発明のリン含有ナノ粒子難燃剤系と1種類以上の添加物との混合物にも関する。

40

【0083】

適する本発明の添加物は、メラミン(例えばメラム、メレムおよび/またはメロン)またはメラミンとリン酸との反応生成物またはメラミン縮合体とリン酸との反応生成物、または上記の生成物の混合物である。メラミンの縮合体の例にはメレム、メラムまたはメロン、またはより高い縮合度のこの種類の化合物、またはそれらの混合物、例えば国際特許出願公開(A)第96/16948号明細書に記載されているような方法で製造できるものである。

【0084】

リン酸との反応生成物とはメラミンまたは縮合したメラミン化合物、例えばメラム、メ

50

レムまたはメロン等とリン酸との反応によって生じる化合物を意味する。これの例にはメラミンポリホスファート、メラムポリホスファートおよびメレムポリホスファート、および混合ポリ塩、例えば国際特許出願公開第 98/39306 号明細書に記載されているようなものがある。上記の化合物は文献に開示されており、リン酸との直接的反応以外の方法によって製造することもできる。メラミンポリホスファートは例えば国際特許出願公開第 98/45364 号明細書と同様に、ポリリン酸とメラミンとの反応によってあるいは国際特許出願 98/08898 号明細書と同様にメラミンホスファートあるいはメラミンピロホスファートの縮合によって製造できる。

【0085】

使用できる特に有利な本発明の添加物はメラミンホスファート、ジメラミンホスファート、メラミンピロホスファート、メラミンポリホスファート、メラムポリホスファート、メレムポリホスファートおよびメロンポリホスファートがある。

10

【0086】

有利に使用できる本発明の添加物は、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エステルである。

【0087】

有利に使用できる本発明の添加物は式 $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ または $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$ で表される窒素含有リン酸塩である。なお、上記式中、 y は 1 ~ 3 でありそして z は 1 ~ 10, 000 である。

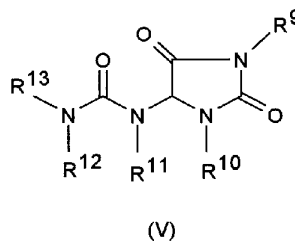
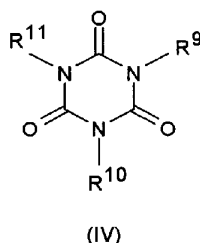
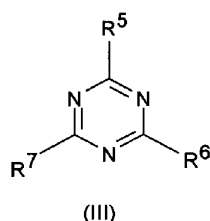
【0088】

有利に使用できる本発明の添加物は、式 (III) ~ (VII) の窒素化合物

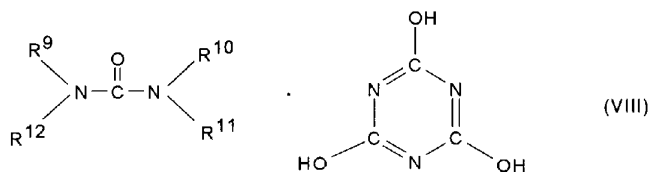
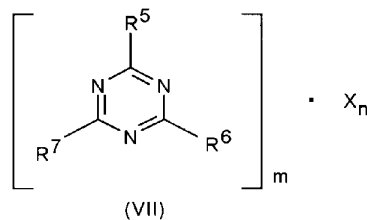
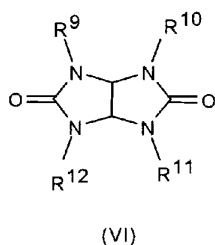
20

【0089】

【化 2】



30



40

【0090】

[式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ が水素原子；水酸基または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - ヒドロシキアルキル基で場合によっては置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ - アルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{16}$ - シクロアルキルまたは - アルキルシクロアルキル基； $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ - アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ - アルコキシ、- アシル、または - アシルオキシ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ - アリールまたは - アリールアルキル、- OR^8 、および N - 脂環式系または N - 芳香族系を含めた - $\text{N}(\text{R}^8) \text{R}^9$ であり、

50

R^8 は水素原子；水酸基または $C_1 \sim C_4$ - ヒドロキシアルキル基で場合によっては置換された $C_1 \sim C_8$ - アルキル、 $C_5 \sim C_{16}$ - シクロアルキルまたは - アルキルシクロアルキル； $C_2 \sim C_8$ - アルケニル、 $C_1 \sim C_8$ - アルコキシ、- アシルまたは - アシルオキシ；または $C_6 \sim C_{12}$ - アリールまたは - アリールアルキルであり、

$R^9 \sim R^{13}$ は R^8 または - O - R^8 について規定した基であり、

m および n は互いに無関係に 1, 2, 3 または 4 であり、

X はトリアジン化合物 (III) と付加物を形成し得る酸である。]

またはそれらの混合物が有利である。

【0091】

有利に使用可能な本発明の添加物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、ジシアンジアミドおよび/またはグアニジンである。

10

【0092】

本発明によれば上述のホスフィナートと窒素含有化合物との相乗的組合せ物も非常に多くの種類のポリマーにおいてホスフィナート単独よりも効果的に作用する(ドイツ特許出願公開第19614424号明細書、同第19734437号明細書および同第19737727号明細書)。表面変性されたホスフィン酸塩の難燃作用は他の難燃剤系、好ましくは窒素含有相乗剤またはリン/窒素系難燃剤系と組合せることによって改善することができる。

【0093】

20

難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体のための補強剤の有利な形態は繊維、不織布、マット、織物、紐状物、テープ状物、柔軟なチューブ状物、編み紐、中実体、成形体および中空体がある。

【0094】

本発明に従って有利に使用できる溶剤は水、アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、第三ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、第三アミルアルコール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、イソオクタノール、n-トリデカノール、ベンジルアルコール等がある。グリコール類、例えばエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール等；脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンおよび石油エーテル、ナフサ、灯油、石油、パラフィン油等；芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン等；水素化炭化水素、例えばメチレンクロライド、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、四塩化炭素、四臭化エチレン等；脂環式炭化水素、例えばシクロペンタン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサン等；エーテル類、例えばアニソール(メチルフェニルエーテル)、第三ブチルメチルエーテル、ジベンジルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジフェニルエーテル、メチルビニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル等；グリコールエーテル類、例えばジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ダイグライム)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン(DME、モノグライム)、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等；ケトン類、例えばアセトン、ジイソブチルケトン、メチルn-プロピルケトン；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等；エステル類、例えばメチルホルマート、メチルアセテート、エチルアセテート、n-プロピルアセテートおよびn-ブチルアセテート等；カルボン酸、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等がある。これらの化合物の1種類または複数種を単独でまたは組み合わせて使用することができる。

30

40

【0095】

本発明の溶融分散法はリン含有非ナノ粒子難燃剤系をリン含有ナノ粒子難燃剤系に転化

50

しそして同時にポリマー中にそれを分散させる。

【0096】

溶融分散とは押出成形、配合および／またはマスターバッチの製造と同義語である。

【0097】

溶融分散法の間のリ含有非ナノ粒子難燃剤系からリ含有ナノ粒子難燃剤系への転化は結晶凝集物を剪断力によって粉碎または微粉碎することを意味する。

【0098】

他の一つの実施態様においては、本発明の溶融分散法はポリマー中に、加工前にはナノ粒子状態であるリ含有難燃剤系を分散することである。

【0099】

リ含有難燃剤系は熱可塑性ポリマー中に、例えば全ての成分を粉末状態および／またはペレット状態で混合機中で予備混合し、次いでこの混合物をポリマー溶融物中に配合装置（例えば二軸式スクリュウ式押出機）中で均一化することによって混入することができる。

【0100】

各成分は供給システムによって直接的に配合装置中に別々に導入してもよい。

【0101】

溶融分散法の間、マトリックスポリマーへのリ含有ナノ粒子難燃剤系の分散は相容化剤の添加、混合時間、適用する剪断力およびポリマーの粘度によって影響を受ける。

【0102】

本発明は、本発明の方法の一つで製造されたリ含有ナノ粒子難燃剤系を1～50重量％の濃度で含有する、リ含有ナノ粒子難燃剤系の懸濁物にも関する。

【0103】

平均粒度の測定：

Ultra-Turraxミキサーを、水中3％のイソプロパノールの溶液に1gの固体試験体を分散させるために使用する。Malvern 4700 C装置の使用下に光相関分光器（photocorrelation spectroscopy）で平均粒度を測定する。

【0104】

合成樹脂マトリックス中のナノ粒子難燃剤系の粒度の測定：

複合材料の試験体をPhilips PW1710 X-線粉末回折器（CuK₂線、波長1.54439オングストローム、加速電圧35kV、加熱電流28mA、モノクロメーター、スキャン速度3°/2分）で測定する。平均一次粒度（median primary particle size）Dをシェラー法（Scherrer method）によって最大強度の半分の位置で回折角度 θ でのX-線反射の線幅（ $\Delta 2\theta$ ）から算出する： $D = 1.54439 [\text{Å}] \times 57.3 / (\Delta 2\theta \times \cos \theta)$ （H. Krischnerの“Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse [X線微細構造分析への導入]”、Vieweg（1987）106-110頁参照）。

【0105】

難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験：

難燃剤系の各成分をポリマーペレットおよび場合によっては添加物と混合し、そして二軸スクリュウ式押出機（ZSK 25WLE, 14.5kg/時、200回転/分、L/D：4）に170（ポリスチレン）、230～260（PBT）、260（PA6）または260～280（PA66）の温度で加工する。均一化されたポリマー紐状物を引出し、水浴中で冷却しそして次にペレット化する。

【0106】

十分に乾燥した後に成形材料を射出成形機（Aarburg Allrounder）で240～270の溶融温度（PBT）で、275の溶融温度（PA6）でまたは260～290の溶融温度（PA66）で加工して、試験体を得る。

10

20

30

40

50

【0107】

難燃性ポリマー成形体の機械的性質の測定：

破断時伸び率はDIN EN ISO 527-1をベースとする方法で測定した。耐衝撃性はISO 180をベースとする方法によって測定した。

【0108】

難燃性ポリマー成形体の難燃性の測定：

試験体をUL 94 (Underwriters Laboratories) 試験をベースとして、難燃性について試験し分類する。

【0109】

UL 94 (Underwriters Laboratories) 火災分類を各混合物よりなる試験体について、厚さ1.5 mmの試験体を用いて測定する。

10

【0110】

UL 94 火災分類は次の通りである：

V-0：後燃焼時間が10秒より長くなく、10回の火災の適用での後燃焼時間の合計が50秒より多くなく、燃焼滴りがなく、試験体が完全には燃え尽きず、火災の適用の終了後に30秒より長く試験体の後焼けがない。

【0111】

V-1：火災の適用の終了後の後燃焼時間が30秒より長くなく、火災の適用終了後の後燃焼時間の合計が250秒より多くなく、火災の適用終了後の試験体の後焼けが60秒より長くなく、その他はV-0と同じ判定基準。

20

【0112】

V-2：燃焼滴りによって綿製インジケータが引火するが、他の判定基準はV-1と同じ。

【0113】

分類できず (nc1)：燃焼分類V-2を満足しない。

【0114】

IEC 60695-1-13を、グローワイヤー着火試験測定に使用した。

【0115】

SV (比粘度) 数の測定：

0.5 gのポリマー試験体 (例えばPBT) を、すり合わせガラス製蓋の付いた250 mLのエーレンマイヤーフラスコ中に50 mLのジクロロ酢酸 (溶剤) と一緒に秤量する。試験体を攪拌下に25℃で16時間にわたって溶解する。この溶液をG1ガラス製濾過器で濾過する。20 mLの溶液を毛細管に装填し、(ウペローデ) 毛細管粘度計中に吊るしそして25℃に温度制御する。SV値は次の式で算出される：

30

$SV \text{ 値} = 100 \times [\text{流動時間 (試験体溶液)} / \text{流動時間 (溶剤)} - 1]$

ジクロロ酢酸の代わりにフェノールと1, 2-ジクロロベンゼンとの(1:1重量/重量)混合物またはm-クレゾールをポリエ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ために使用してもよい。硫酸、蟻酸、またはm-クレゾールはポリアミドのために使用できる。

[実施例1]

40

【0116】

99.9重量部のジエチルホスフィン酸アルミニウム2を0.1重量部の(エタノール中10%濃度溶液の状態の)アルキルシロキサンとレジゲ (Lodge) ミキサー中で混合しそして生成物を次いで乾燥室で120℃で2時間乾燥する。

[実施例2]

【0117】

99重量部のジエチルホスフィン酸アルミニウム2を1重量部の(エタノール中10%濃度溶液の状態の)アルキルシロキサンとレジゲ (Lodge) ミキサー中で混合しそして生成物を次いで乾燥室で120℃で2時間乾燥する。

[実施例3]

50

【 0 1 1 8 】

90重量部のジエチルホスフィン酸アルミニウム2を10重量部の(エタノール中10%濃度溶液の状態の)アルキルシロキサンとレジゲ(Lodige)ミキサー中で混合しそして生成物を次いで乾燥室で120で2時間乾燥する。

[実施例 4]

【 0 1 1 9 】

72gのジエチルホスフィン酸ナトリウムを410.6gの水に溶解した溶液を80に加熱し、次いでドイツ特許第10148615号明細書に従うマイクロリアクター中で3時間に亘って107gの硫酸アルミニウム溶液(4.2重量%Al)で処理する。

【 0 1 2 0 】

生成物を、電解質を含まなくなるまで遠心分離によって洗浄しそして120で5時間乾燥する。

[実施例 5]

【 0 1 2 1 】

72gのジエチルホスフィン酸ナトリウムおよび0.65gのポリエチレンイミンを410.6gの水に溶解した溶液を80に加熱し、次いでドイツ特許第10148615号明細書に従うマイクロリアクター中で3時間に亘って107gの硫酸アルミニウム溶液(4.2重量%Al)で処理する。

【 0 1 2 2 】

生成物を、電解質不含の状態まで遠心分離によって洗浄しそして120で5時間乾燥する。

[実施例 6]

【 0 1 2 3 】

4.54kgの市販のジエチルホスフィン酸アルミニウム(平均粒度約22 μ m)をSweco M-45ミル中で90.72kgの水と一緒に50時間磨砕し、次いで乾燥する。BET表面積は約66m²/gでありそして平均粒度は0.023 μ mである。

[実施例 7]

【 0 1 2 4 】

“難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験”の一般的説明に従って、10重量部のジエチルホスフィン酸アルミニウム2、30重量部のガラス繊維および59.9重量部のナイロン-6.6を加工して成形材料を得る。0.1重量部のアミノシランを相容化剤として混入する。

[実施例 8]

【 0 1 2 5 】

“難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験”の一般的説明に従って、10重量部のジエチルホスフィン酸アルミニウム2、30重量部のガラス繊維および59重量部のナイロン-6.6を加工して成形材料を得る。1重量部のグリシドキシシランを相容化剤として混入する。

[実施例 9]

【 0 1 2 6 】

(比較例) :

“難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験”の一般的説明に従って、10重量%のジエチルホスフィン酸アルミニウム1、1.5重量%のメラミンポリホスファート、5重量%のナノクレー、3重量%のガラス繊維および50重量%のナイロン-6.6よりなる成形材料を調製し、加工して難燃性ポリマー成形体を得る。UL 94(Underwriters Laboratories)に従って試験した試験体はV-0の区分の条件を満足する。

[実施例 10]

【 0 1 2 7 】

“難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験”の一

10

20

30

40

50

般的説明に従って、10重量%の実施例2の生成物、30重量%のガラス繊維および60重量%のナイロン-6.6よりなる成形材料を調製し、加工して難燃性ポリマー成形体を得る。UL 94 (Underwriters Laboratories) に従って試験した試験体はV-0の区分の条件を満足する。

[実施例 1 1]

【 0 1 2 8 】

“ 難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験 ” の一般的説明に従って、10重量%の実施例3の生成物、30重量%のガラス繊維および60重量%のナイロン-6.6よりなる成形材料を調製し、加工して難燃性ポリマー成形体を得る。UL 94 (Underwriters Laboratories) に従って試験した試験体はV-0の区分の条件を満足する。

10

[実施例 1 2]

【 0 1 2 9 】

“ 難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験 ” の一般的説明に従って、10重量%の実施例4の生成物、30重量%のガラス繊維および60重量%のナイロン-6.6よりなる成形材料を調製し、加工して難燃性ポリマー成形体を得る。UL 94 (Underwriters Laboratories) に従って試験した試験体はV-0の区分の条件を満足する。

[実施例 1 3]

【 0 1 3 0 】

20

“ 難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験 ” の一般的説明に従って、10重量%の実施例5の生成物、30重量%のガラス繊維および60重量%のナイロン-6.6よりなる成形材料を調製し、加工して難燃性ポリマー成形体を得る。UL 94 (Underwriters Laboratories) に従って試験した試験体はV-0の区分の条件を満足する。

[実施例 1 4]

【 0 1 3 1 】

“ 難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験 ” の一般的説明に従って、7.5重量%の実施例2の生成物、2.5重量%のメラミンポリホスファート、30重量%のガラス繊維および60重量%のナイロン-6.6よりなる成形材料を調製し、加工して難燃性ポリマー材料を得る。UL 94 (Underwriters Laboratories) に従って試験した試験体はV-0の区分の条件を満足する。

30

[実施例 1 5]

【 0 1 3 2 】

“ 難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験 ” の一般的説明に従って、7.5重量%の実施例4の生成物、2.5重量%のメラミンポリホスファート、30重量%のガラス繊維および60重量%のナイロン-6.6よりなる成形材料を調製し、加工して難燃性ポリマー成形体を得る。UL 94 (Underwriters Laboratories) に従って試験した試験体はV-0の区分の条件を満足する。

40

[実施例 1 6]

【 0 1 3 3 】

“ 難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験 ” の一般的説明に従って、7.5重量%の実施例5の生成物(5)、2.5重量%のメラミンポリホスファート、30重量%のガラス繊維および60重量%のナイロン-6.6よりなる成形材料を調製し、加工して難燃性ポリマー成形体を得る。UL 94 (Underwriters Laboratories) に従って試験した試験体はV-0の区分の条件を満足する。

[実施例 1 7]

50

【 0 1 3 4 】

“ 難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験 ” の一般的説明に従って、7.5重量%の実施例6の生成物(5a)、2.5重量%のメラミンポリホスファート、30重量%のガラス繊維および60重量%のナイロン-6.6よりなる成形材料を調製し、加工して難燃性ポリマー成形体を得る。UL 94 (Underwriters Laboratories) に従って試験した試験体はV-0の区分の条件を満足する。

[実施例 2 0]

【 0 1 3 5 】

72 g のジエチルホスフィン酸ナトリウムおよび0.65 g の Lupasol G20 を410.6 g の水に溶解した溶液を80 に加熱し、次に107 g の硫酸アルミニウム溶液(4.2重量%のAl)で3時間に亘って処理する。

10

【 0 1 3 6 】

次いで1.0 g の線状のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを添加する。この反応溶液を約95 に5時間に亘って加熱し、その間に0.2 g のピネンヒドロペルオキシド(44%の活性成分)および51.9 g (0.5 mol) のスチレンの混合物をポンプで計量供給する。生成物を電解質不含状態まで遠心分離によって洗浄しそして120 で5時間乾燥する。

[実施例 2 1]

【 0 1 3 7 】

20

72 g のジエチルホスフィン酸ナトリウムおよび0.65 g のゼラチンを410.6 g の水に溶解した溶液を80 に加熱し、次に107 g の硫酸アルミニウム溶液(4.2重量%のAl)で3時間に亘って処理する。

【 0 1 3 8 】

次いで1.0 g の線状のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを添加する。この反応溶液を約95 に5時間に亘って加熱し、その間に0.2 g のピネンヒドロペルオキシド(44%の活性成分)と51.9 g (0.5 mol) のスチレンとの混合物をポンプで計量供給する。生成物を電解質不含状態まで遠心分離によって洗浄しそして120 で5時間乾燥する。

[実施例 2 2]

30

【 0 1 3 9 】

275 g の脱イオン水を80 に加熱し、次いで41 g のトリ第二ブトキシド-アルミニウムで30分に亘って処理する。これは沈殿物を生じる。その沈殿物は1.16 g の濃硝酸および80 g の脱イオン水よりなる溶液によって1時間の間に溶解し得る。

【 0 1 4 0 】

3日間攪拌した後に、ゾルを61 g のジエチレンホスフィン酸で処理する。次いで1.0 g の線状のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを添加する。この反応溶液を約95 に5時間に亘って加熱し、その間に0.2 g のピネンヒドロペルオキシド(44%の活性成分)と51.9 g (0.5 mol) のスチレンとの混合物をポンプで計量供給する。生成物を電解質不含状態まで遠心分離によって洗浄しそして120 で5時間乾燥する。

40

[実施例 2 3]

【 0 1 4 1 】

ポリスチレンと実施例20(13)の生成物とよりなる難燃性ポリマー成形材料を製造するためにブラベンダー(Brabender)実験式用ニーダーを使用し、この組成物を加工して難燃性ポリマー成形体を得る。UL 94 (Underwriters Laboratories) に従って試験した試験体はV-0の区分の条件を満足する。

[実施例 2 4]

【 0 1 4 2 】

ポリスチレンと実施例21の生成物とよりなる難燃性ポリマー成形材料を製造するためにブラベンダー(Brabender)実験式用ニーダーを使用し、この組成物を加工し

50

て難燃性ポリマー成形体を得る。UL 94 (Underwriters Laboratories) に従って試験した試験体は V - 0 の区分の条件を満足する。

[実施例 2 5]

【 0 1 4 3 】

ポリスチレンと実施例 2 2 (1 5) の生成物とよりなる難燃性ポリマー成形材料を製造するためにブラベンダー (Brabender) 実験式用ニーダーを使用し、この組成物を加工して難燃性ポリマー成形体を得る。UL 94 (Underwriters Laboratories) に従って試験した試験体は V - 0 の区分の条件を満足する。

[実施例 2 6]

【 0 1 4 4 】

2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートから誘導される 4 0 . 8 重量部のジウレタンジメタクリレート、ビス (ジイソシアネートメチル) トリシクロデカンと 2 - ヒドロキシエチルアクリレートとから誘導される 2 4 . 5 重量部のジウレタンジアクリレート、 4 重量部のドデカンジオールジメタクリレート、 1 2 . 3 重量部のテトラアクリロイルオキシエトキシペンタエリスリトール、 1 7 . 9 重量部の実施例 6 の生成物 (2 3 1 8) および 0 . 1 8 重量部の 3 - メタクリロイルプロピルトリメトキシシランよりなる混合物を三本ロール式ミルを用いて均一化する。

【 0 1 4 5 】

ペーストの透明度を光度計で測定する (石英セルの $d = 1\text{mm}$ 、種類 : ELKO 2、カールツァイス、フィルター No . S 5 1 E 6 7)。脱塩水を対照溶液として使用しそして測定された透明度を装置で直接的に読み取る。

【 0 1 4 6 】

透明度は 7 0 % である。

[実施例 2 7]

【 0 1 4 7 】

(比較例) :

2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートとから誘導される 4 0 . 8 重量部のジウレタンジメタクリレート、ビス (ジイソシアネートメチル) トリシクロデカンと 2 - ヒドロキシエチルアクリレートとから誘導される 2 4 . 5 重量部のジウレタンジアクリレート、 4 重量部のドデカンジオールジメタクリレート、 1 2 . 3 重量部のテトラアクリロイルオキシエトキシペンタエリスリトール、 1 7 . 9 重量部の市販のジエチルホスフィン酸アルミニウム 1 (平均粒度 : 約 $22\mu\text{m}$) および 0 . 1 8 重量部の 3 - メタクリロイルプロピルトリメトキシシランよりなる混合物を三本ロール式ミルを用いて均一化する。

【 0 1 4 8 】

透明度の測定で 4 0 % の値が得られる。

[実施例 2 8]

【 0 1 4 9 】

0 . 1 重量部のフェナントレンキノン、 0 . 2 重量部の N , N - ジメチル - p - トルイジン、 0 . 0 2 重量部の 2 , 6 - ジ第三ブチル - 4 - メチルベンゼンを実施例 2 6 の生成物と混合する。この組成物を、金属製の開放中空型中で 3 6 0 秒間硬化させ、光重合器 (Dentacolor XS : 製造元 Heraeus Kulzer GmbH) を用いて、試験体を得る。難燃性ポリマー成形体中のリン含有ナノ粒子難燃剤系の粒度は、明細書中の一般的説明に従って測定して $0.1\mu\text{m}$ である。UL 94 (Underwriters Laboratories) に従って試験した試験体は V - 0 の区分の条件を満足する。

【 0 1 5 0 】

10

20

30

40

【表 1】

表 1 :

実施例		1	2	3
ジエチルホスフィン酸アルミニウム 1	重量部	99.9	99	90
アルキルシロキサン	重量部	0.1	1	10

【 0 1 5 1 】

【表 2】

表 2 :

実施例・比較例		9	10	11	12	13	14	15	16	17
ジエチルホスフィン酸アルミニウム 1	重量%	10	-	-	-	-	-	-	-	-
メラミンポリホスファート	重量%	5	-	-	-	-	2.5	2.5	2.5	2.5
ナノクレー	重量%	5	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例 2 の生成物	重量%	-	10	-	-	-	7.5	-	-	-
実施例 3 の生成物	重量%	-	-	10	-	-	-	-	-	-
実施例 4 の生成物	重量%	-	-	-	10	-	-	7.5	-	-
実施例 5 の生成物	重量%	-	-	-	-	10	-	-	7.5	-
実施例 6 の生成物	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	7.5
実施例 7 の生成物	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例 8 の生成物	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ガラス繊維	重量%	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ナイロン-6, 6	重量%	50	60	60	60	60	60	60	60	60
平均粒子径 d50	μm	40.00	0.50	0.10	0.20	0.20	0.25	0.15	0.20	0.05
IEC 60695-1-13 に従う GWIT	°C	800	800	800	825	850	800	850	850	850
破断時伸び率 (DIN 53455)	%	1.6	1.9	2.1	2	2.2	2.2	2	2.2	2
シャルピー耐衝撃性 (ISO 180)	kJ/m2	40	55	60	62	55	55	57	60	57

【 0 1 5 2 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3 :

実施例		23	24	25
実施例 20 の生成物	重量%	54.0	—	—
実施例 21 の生成物	重量%	—	54.0	—
実施例 22 の生成物	重量%	—	—	54.0
ポリスチレン	重量%	46.0	46.0	46.0
平均粒子径 d50	μm	0.25	0.15	0.15
P 含有量	重量%	7.2	7.2	7.2

10

【0153】

表 4 :

ジエチルホスフィン酸アルミニウム 1 : Exolit OP 1230 , 製造元 : Clariant Corporation

ジエチルホスフィン酸アルミニウム 2 : Exolit O 930 (TP) , 製造元 : Clariant Corporation

アルキルシロキサン : Dynasylan BSM 166 , 製造元 : Degussa

20

アミノシラン : - アミノプロピルトリエトキシシラン、Silquest A-1100 silane , 製造元 : Crompton

グリシドキシシラン : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、Z 6040 silane , 製造元 : Dow Corning

ナノクレ : Nanofill 919 , 製造元 : Sudchemie

ナイロン - 6 , 6 : Ultramid A3 , 製造元 : BASF

ガラス繊維 : PPG 3540 , 製造元 : PPG Industries , Inc

ポリスチレン : Polystyrene 143 E , 製造元 : BASF

メラミンポリホスファート : Melapur 200 / 70 , 製造元 : Ciba SC

30

ポリエチレンイミン : Lupasol G20 , 製造元 : BASF

フロントページの続き

- (72)発明者 ハラルト・パウアー
ドイツ連邦共和国、ケルペン、アム・コイシェネント、19
- (72)発明者 ヴェルナー・クラウゼ
ドイツ連邦共和国、ヒュルト、ヘンリエッテ・ロット・ヴェーク、8
- (72)発明者 マルティン・ジッケン
ドイツ連邦共和国、ケルン、マインストラーセ、40アー
- (72)発明者 ノルベルト・ヴェファーリング
ドイツ連邦共和国、ヒュルト、クナプザックストラーセ、39

審査官 一宮 里枝

- (56)参考文献 特開2004-099894(JP, A)
特開2004-115795(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L	1/00 - 101/14
C08K	3/00 - 13/08
C09K	21/12