

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5190181号

(P5190181)

(45) 発行日 平成25年4月24日 (2013. 4. 24)

(24) 登録日 平成25年2月1日 (2013. 2. 1)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 101/00 (2006.01) CO8L 101/00
CO8K 5/5313 (2006.01) CO8K 5/5313
CO8J 3/22 (2006.01) CO8J 3/22
CO9K 21/12 (2006.01) CO9K 21/12

請求項の数 19 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2006-81832 (P2006-81832)	(73) 特許権者	597109656
(22) 出願日	平成18年3月24日 (2006. 3. 24)		クラリアント・プロダクテ・(ドイツユ 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
(65) 公開番号	特開2006-274261 (P2006-274261A)		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
(43) 公開日	平成18年10月12日 (2006. 10. 12)		
審査請求日	平成21年1月27日 (2009. 1. 27)	(74) 代理人	100069556
(31) 優先権主張番号	102005013957.4		弁理士 江崎 光史
(32) 優先日	平成17年3月26日 (2005. 3. 26)	(74) 代理人	100111486
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 鍛冶澤 實
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン含有熱安定化難燃剤凝集物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成分 A としての 6 ～ 99. 99 重量 % の、ホスフィン酸アルミニウムの凝集物および／ま
たは一次粒子、および

成分 B としての 0 ～ 90 重量 % の、窒素化合物を含むかまたはリン化合物を含有するかま
たはリン-窒素化合物を含有する相乗剤；

成分 C としての 0 ～ 20 重量 % の、第二主族の元素および遷移元素の化合物；および

成分 D としての 0. 01 ～ 20 重量 % の助剤

よりなり、

助剤が、アクリル酸／マレイン酸-コポリマー (PCA)、

ポリアクリル酸 (PAS)、

ポリ (4-スチレンスルファート) (PSS)、

4-スチレンスルホン酸-マレイン酸-コポリマー (PSM)、

珪酸ナトリウム水溶液 (Na4/1)、

アクリレート-メタクリレートポリマー水性分散物 (AM)、及び、

エチレン-アクリレート-酢酸ビニル-ターポリマー (EVA)

から選択される

リン含有熱安定化難燃剤凝集物。

【請求項 2】

20 ～ 99. 9 重量 % の成分 A、

10

20

0～74重量%の成分B、
0～10重量%の成分C、
0.1～5重量%の成分D

よりなる請求項1に記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物。

【請求項3】

6～99.99重量%の成分A、
6～90重量%の成分B、
0～20重量%の成分C、
0.01～20重量%の成分Dよりなる

請求項1に記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物。

10

【請求項4】

20～99.9重量%の成分A、
20～74重量%の成分B、
0～10重量%の成分C、
0.1～5重量%の成分Dよりなる請求項1～3のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物。

【請求項5】

6～99.89重量%の成分A、
6～90重量%の成分B、
0.1～20重量%の成分C、
0.01～20重量%の成分D

よりなる請求項1、3及び4のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物。

20

【請求項6】

20～98.9重量%の成分A、
20～74重量%の成分B、
1～10重量%の成分C、
0.1～5重量%の成分D

よりなる請求項1～5のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物。

【請求項7】

成分Bが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、メロンポリホスファート、メラミンシアヌレート、および／またはメラミン縮合体である、請求項1～6のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物。

30

【請求項8】

成分Cがカルシウム、マグネシウムおよび／または亜鉛元素の化合物である、請求項1～7のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物。

【請求項9】

成分Cが水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硼酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硼酸カルシウム、ピロ硼酸カルシウム、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硼酸亜鉛、リン酸亜鉛および／またはピロリン酸亜鉛である、請求項1～8のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物。

40

【請求項10】

熱処理後のLカラー値が80～99.9である、請求項1～9のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物。

【請求項11】

a-カラー値が-2～+2である、請求項1～10のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物。

【請求項12】

b-カラー値が-2～+8である、請求項1～11のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物。

50

【請求項 1 3】

請求項 1～1 2 のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化凝集物を製造する方法においてホスフィン酸アルミニウムの凝集物およびまたは一次粒子を、助剤および顆粒化助剤の存在下に凝集させ、顆粒化助剤を除去し、適当なサイズの凝集物を得るために選別しおよび不適当なサイズの凝集物を処理しそしてそれを凝集工程に戻すことを特徴とする、上記方法。

【請求項 1 4】

窒素化合物を含有するかまたはリン化合物を含有するかまたはリンー窒素化合物を含有する少なくとも 1 種類の相乗剤および／または第二主族元素および遷移元素の化合物を凝集工程の間に添加する、請求項 1 3 に記載の方法。

10

【請求項 1 5】

請求項 1～1 2 のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化凝集物を含有する難燃性ポリマー成形材料または難燃性ポリマー成形体、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマーフィラメントまたは難燃性ポリマー繊維製品。

【請求項 1 6】

1～5 0 重量%の請求項 1～1 2 のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物、
1～9 9 重量%のポリマーまたはポリマー混合物、
0～6 0 重量%の添加物、
0～6 0 重量%のフィラー
を含有する、難燃性ポリマー成形材料。

20

【請求項 1 7】

1～5 0 重量%の請求項 1～1 2 のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物、
1～9 9 重量%のポリマーまたはポリマー混合物、
0～6 0 重量%の添加物、
0～6 0 重量%のフィラー
を含有する、ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメントまたはポリマー繊維製品。

30

【請求項 1 8】

請求項 1 6 に記載の難燃性ポリマー成形材料を含有する難燃性ポリマー成形体、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマーフィラメントまたは難燃性ポリマー繊維製品。

【請求項 1 9】

6 0～9 8 重量%の請求項 1 6 に記載の難燃性ポリマー成形材料、
2～4 0 重量%のポリマーまたはポリマー混合物を含む、請求項 1 8 に記載の難燃性ポリマー成形体、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマーフィラメントまたは難燃性ポリマー繊維製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

40

本発明は本願の優先権の基礎となる 2 0 0 5 年 3 月 2 6 日に出願されたドイツ特許出願第 1 0 2 0 0 5 0 1 3 9 5 7 . 4 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。

【0 0 0 2】

本発明は、ホスフィン酸塩のおよび／またはジホスフィン酸塩の、および／またはそれらより成るポリマーの凝集物および／または一次粒子を含有しそして助剤によって凝集されている、変色に関して高い熱安定性を有するリン含有熱安定化難燃剤凝集物に関する。本発明はこのリン含有熱安定化難燃剤凝集物の製造方法およびこれを難燃剤としてポリマー中で使用することにも関する。

【背景技術】

50

【0003】

従来技術（ドイツ特許出願公開第10347012号明細書）によれば、リン含有難燃剤は噴霧凝集によって製造できる。この方法は凝集物を機械的に安定化しようとするバインダーを使用する。

【0004】

従来技術に記載された凝集物は、熱で変色するので有利でない。この種の熱は凝集物を難燃性成形材料を得るためにまたは難燃性成形体を得るために適切に加工する間に生じ、不利な変色もこれらの生成物において生じる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

本発明の課題は、変色に関して本質的に更に熱安定性を有するリン含有熱安定化難燃剤凝集物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この課題は、適当な助剤を含有するリン含有難燃剤を凝集することによって達成される。

【0007】

難燃剤凝集物：

驚くべきことに本発明者は、適当な助剤を選択することが加熱時のリン含有難燃剤凝集物の変色を実質的に防止し得ることを見出した。

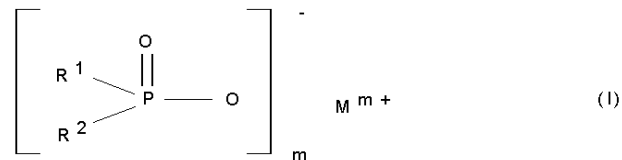
20

【0008】

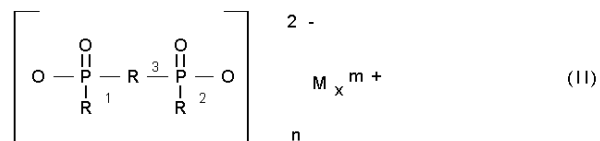
それ故に本発明は、成分Aとしての6～99.99重量%の、式(I)のホスフィン酸塩のおよび／または式(II)のジホスフィン酸塩の

【0009】

【化1】



30



【0010】

[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；

R^3 は直鎖状のまたは枝分かれた $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキレン、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ -アリーレン、-アルキルアリーレンまたは-アリーラルキレンであり；

40

MはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Zn、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；および

xは1～4である。]

および／またはそれらのポリマーの凝集物および／または一次粒子、および成分Bとしての0～90重量%の、窒素化合物を含むかまたはリン化合物を含有するかまたはリン-窒素化合物を含有する相乗剤；

成分Cとしての0～20重量%の、第二主属の元素および遷移元素の化合物；および

成分Dとしての0.01～20重量%の助剤

50

よりなるリン含有熱安定化難燃剤凝集物を提供する。

【0011】

このリン含有熱安定化難燃剤凝集物は、好ましくは
20～99.9重量%の成分A、
0～74重量%の成分B、
0～10重量%の成分C、
0.1～5重量%の成分D
を含有している。

【0012】

このリン含有熱安定化難燃剤凝集物は、好ましくは
6～99.99重量%の成分A、
6～90重量%の成分B、
0～20重量%の成分C、
0.01～20重量%の成分D
を含有している。

10

【0013】

このリン含有熱安定化難燃剤凝集物は、好ましくは
20～99.9重量%の成分A、
20～74重量%の成分B、
0～10重量%の成分C、
0.1～5重量%の成分D
を含有している。

20

【0014】

このリン含有熱安定化難燃剤凝集物は、好ましくは
6～99.89重量%の成分A、
6～90重量%の成分B、
0.1～20重量%の成分C、
0.01～20重量%の成分D
を含有している。

【0015】

このリン含有熱安定化難燃剤凝集物は、好ましくは
20～98.9重量%の成分A、
20～74重量%の成分B、
1～10重量%の成分C、
0.1～5重量%の成分D
を含有している。

30

【0016】

それ故にこれら成分の総量は常に100重量%である。

【0017】

成分Bは、好ましくは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、メロンポリホスファート、メラミンシアヌレート、および／またはメラミン縮合体、例えばメラム、メレム、および／またはメロンである。

40

【0018】

成分Cは好ましくはカルシウム、マグネシウムおよび／または亜鉛元素の化合物である。

【0019】

成分Cは好ましくは水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硼酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硼酸カルシウム、ピロ硼酸カルシウム、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硼酸亜鉛、リン酸亜鉛および／またはピロリン酸亜鉛である。

50

【0020】

助剤は、好ましくは1, 2-ブタジエン、1, 3-ブタジエン、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、アクリル酸、アミド類、カプロラクタム、クロトン酸、ジブチルマレエート、エポキシド類、エステル類、エチルアクリレート、エチレン、エチレングリコール、エチルヘキシルアクリレート、エチルメタクリレート、ヒドロキシアクリル酸、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、マレイン酸、無水マレイン酸、メタアクリルアミド、メタクリレート、メタクリロニトリル、メタクリル酸、メタアリルスルホン酸、メチルメタクリレート、メチルスチレン、乳酸、単糖類、二糖類またはオリゴ糖類、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、n-プロピルアクリレート、N-ビニルピロリドン、オレフィン、ポリビニルブチラール、ポリビニルカプロラクタム、プロピレン、第二ブチルアクリレート、ステアレート類、スチレン、スチレンスルホン酸、第三ブチルアクリレート、第三ブチルクロライド、第三ブチルメタクリレート、ウレタン類、酢酸ビニル、ビニルアルコール誘導体、ビニルカプロラクタム、塩化ビニル、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニリデンクロライド、ビニルラウレート、ビニルメチルエーテル類、プロピオン酸ビニル、ビニルピロリドン、分解澱粉、アルデヒド澱粉、アルキルセルロース、アルキルヒドロキシエチルセルロース（その際、アルキルはメチルが好ましい）、カルボキシアルキルセルロース（Na塩）、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースーナトリウムおよび／またはそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1種類のモノマーをベースとする単独ポリマーまたは混合ポリマーである。

10

20

【0021】

他の有利な助剤は、ポリビニルピロリドン、ポリカルボキシレート、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸-無水マレイン酸-コポリマー、水ガラス、酢酸ビニルポリマー、アクリレートポリマー、ポリ乳酸、澱粉および／またはセルロース誘導体である。

【0022】

本発明のリン含有熱安定化難燃剤凝集物の熱処理後の有利なL-カラー値は80~99.9、好ましくは85~98である。

30

【0023】

本発明のリン含有熱安定化難燃剤凝集物のa-カラー値は-2~+2、好ましくは-1~+1.5である。

【0024】

本発明のリン含有熱安定化難燃剤凝集物のb-カラー値は、-2~+8、好ましくは-1~+7である。

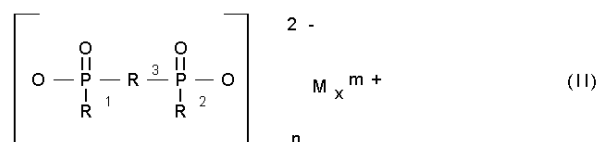
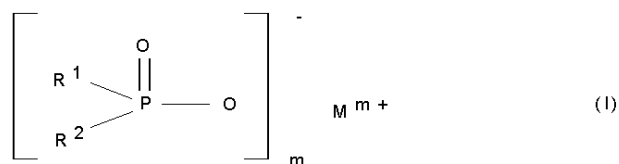
【0025】

本発明は、式(I)のホスフィン酸塩のおよび／または式(II)のジホスフィン酸塩の

【0026】

【化2】

40



【0027】

50

[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した $C_1 \sim C_6$ -アルキルおよび／またはアリールであり；

R^3 は直鎖状のまたは枝分かれした $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリレン、-アルキルアリレンまたは-アリールアルキレンであり；

MはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Zn、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；および

xは1～4である。]

および／またはそれらのポリマーの凝集物および／または一次粒子を、助剤および場合によっては顆粒化助剤の存在下に凝集させ、場合によっては顆粒化助剤を除去し、場合によっては適当なサイズの凝集物を得るために選別しおよび場合によっては不適当なサイズの凝集物を処理しそしてそれを凝集工程に戻すことを特徴とする、リン含有熱安定化難燃剤凝集物の製造方法に関する。

10

【0028】

上記の方法において、窒素化合物を含有するかまたはリン化合物を含有するかまたはリン-窒素化合物を含有する少なくとも1種類の相乗剤および／または第二主属元素および／または遷移元素属の化合物を凝集工程の間に添加するのが好ましい。

【0029】

本発明は、請求項1～14のいずれか一つに記載の本発明のリン含有熱安定化難燃性剤凝集物を含有する難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマーフィラメント、および難燃性ポリマー繊維製品をも提供する。

20

【0030】

この難燃性ポリマー成形材料は、好ましくは1～50重量%の請求項1～14のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物、
1～99重量%のポリマーまたはポリマー混合物、
0～60重量%の添加物、
0～60重量%のフィラー
を含有する。

【0031】

30

本発明は、更に請求項1～14のいずれか一つに記載の本発明のリン含有熱安定化難燃剤凝集物を顆粒化ポリマー材料および場合によっては添加物と配合装置中で比較的的高温でポリマー溶融物中に均一化し、次いで均一化されたポリマースtrandを引出しそして冷却し、それを小さく細分することを含む、難燃性ポリマー成形材料の製造方法にも関する。

【0032】

本発明はまた、1～50重量%の、請求項1～14のいずれか一つに記載のリン含有熱安定化難燃剤凝集物、
1～99重量%のポリマーまたはポリマー混合物、
0～60重量%の添加物、
0～60重量%のフィラー
を含有する、ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメントおよびポリマー繊維製品にも関する。

40

【0033】

本発明は更に、請求項18に記載の難燃性ポリマー成形材料を含有する難燃性ポリマー成形体、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマーフィラメントおよび難燃性ポリマー繊維製品にも関する。

【0034】

この難燃性ポリマー成形体、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマーフィラメントおよび難燃性ポリマー繊維製品は、好ましくは60～98重量%の請求項18に記載の難燃

50

性ポリマー成形材料、2～40重量%のポリマーまたはポリマー混合物を含む。

【0035】

本発明は、また、請求項18に記載の難燃性ポリマー成形材料を射出成形およびプレス成形、フォーム射出成形、内部ガス圧射出成形、ブロー成形、キャストフィルム法、カレンダー法、ラミネート法またはコーティングによって比較的高温で加工して難燃性ポリマー成形体、および場合によっては難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマーフィラメントおよび難燃性ポリマー繊維製品を得ることを特徴とする、難燃性ポリマー成形体、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマーフィラメントまたは難燃性ポリマー繊維製品の製造方法にも関する。

【0036】

本発明のリン含有熱安定化難燃性凝集物の平均粒度は、好ましくは0.1～3000 μm、特に好ましくは100～3000 μmであり、なかでも200～2000 μmである。更に小さい粒度はダストフリーの目的を満足させない。更に大きい粒度は摩耗値の増加および嵩密度の著しい低下をもたらす。

【0037】

本発明のリン含有熱安定化難燃剤凝集物の嵩密度は好ましくは80～1500 g/L、殊に好ましくは80～800 g/L、特に好ましくは200～500 g/Lであり、なかでも200～400 g/Lが好ましい。更に小さい嵩密度は、難燃性ポリマー成形材料を得るために成形機を使用する時に、空気含有量が多いために、ポリマー中に材料を混入することを更に困難にする。更に大きな嵩密度は凝集によっては製造することができないかまたは困難である。

【0038】

使用されるホスフィナートまたはまたはそれぞれの相乗剤凝集物の残留湿分は好ましくは0.05～30重量%、殊に好ましくは0.1～50重量%である。更に多い残留湿分含有量を有するホスフィナートまたはそれぞれの相乗剤凝集物は、塊状化する傾向があるので取り扱いを不可能となる。更に低い残留湿分含有量を有するホスフィナートまたはそれぞれの相乗剤凝集物は、工業的に製造することが困難である。使用されるホスフィナートまたはそれぞれの相乗剤凝集物の平均粒径は好ましくは0.1～500 μm、殊に好ましくは1～100 μmである。

【0039】

ホスフィナートまたはそれぞれの相乗剤一次粒子の平均粒子径は好ましくは0.1～50 μm、殊に好ましくは1～10 μmである。

【0040】

更に大きい平均粒径を有するホスフィナートまたはそれぞれの相乗剤凝集物は難燃性ポリマー成形体中において不均一に存在する。更に小さい平均粒径を有するホスフィナートまたはそれぞれの相乗剤凝集物は工業的に製造することが困難である。

【0041】

上記の色値はハンター系(CIE-LAB-System, Commission Internationale d'Eclairage)で記載されている。L値は0(黒色)から100(白色)にわたっており、a値は-a(緑色)から+a(赤色)にわたっておりそしてb値は-b(青色)から+b(黄色)にわたっている。

【0042】

3頁に記載した本発明の範囲より下のL値を持つリン含有熱安定化難燃性凝集物は白色顔料を多く使用することを必要とする。本発明の範囲を外れるaまたはb値を有するジオルガニルホスフィン酸塩も同様に白色顔料を多く使用することを必要とする。これは成形体の機械的安定性(例えば弾性率)を付与する。

【0043】

リン含有熱安定化難燃剤凝集物の摩耗値は好ましくは30～95%、特に好ましくは40～80%である。

【0044】

リン含有熱安定化難燃剤凝集物の残留湿分含有量は好ましくは0.05～2重量%、特に好ましくは0.1～1重量%である。本発明の有利な範囲を逸脱する残留湿分含有量はポリマーとの相容性を害する。これは難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体に弱い強度および弾性をもたらす。

【0045】

本発明によれば、“リン含有熱安定化難燃剤凝集物”という表現は、式(I)のホスフィン酸塩のおよび／または式(II)のジホスフィン酸塩のおよび／またはそれらのポリマーの一次粒子および／または凝集体／一次粒子、および少なくとも1種類の相乗剤よりなりそして助剤によって互いに結合されたリン含有熱安定化難燃性組成物の粒子も包含する。

【0046】

式(I)および(II)中のMは、カルシウム、アルミニウム、亜鉛またはチタンであるのが好ましい。

【0047】

プロトン化された窒素塩基は好ましくはアンモニア、メラミン、トリエタノールアミンのプロトン化された塩基、特に好ましくは NH_4^+ である。

【0048】

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れた $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキルおよび／またはフェニルである。

【0049】

特に R^1 および R^2 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のが好ましい。

【0050】

R^3 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、第三ブチルフェニレン、メチルナフチレン、エチルナフチレンまたは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を意味するのが好ましい。

【0051】

相乗剤は好ましくは窒素化合物を含む相乗剤、またはリン化合物を含む相乗剤またはリン窒素化合物を含むものが有利である。

【0052】

適する相乗剤にはメラミンホスファート（例えばCiba-DSM Melapurの^(R)Melapur MP H、^(R)Melapur MP）、メラミンアセテート、ジメラミンホスファート、ペンタメラミントリホスファート、トリメラミンジホスファート、テトラキスマラミントリホスファート、ヘキサキスマラミンペンタホスファート、メラミンジホスファート、メラミンテトラホスファート、メラミンピロホスファート（例えばBudenheimの^(R)Budit 311；Sanwa Chemicals社の^(R)MPP-B）、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／またはメロンポリホスファートがある。特にメラミンポリホスファート、例えばCiba-DSM Melapurの^(R)Melapur 200/70、^(R)Melapur CG X FR231；^(R)Budit 3141, 3141 CA and 3141 CB）、Hummel Crotonの13-1100, 13-1105, 13-1115, MPP02-244の品質のメラミンポリホスファート／メラミンピロホスファート、および（日産化学工業の^(R)PMP-100または^(R)PMP-200がある。他の適する製品にはCiba-DSM Melapurの^(R)Melapur MC 25、^(R)Melapur MCまたは^(R)Melapur MC XL、およびメラミンアンモニウムポリホスファートがある。

【0053】

他の実施態様においては、メラミン縮合体（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の縮合物とリン酸との反応生成物および上記の生成物の混合物が有利である。

メラミンの縮合物の例にはメレム、メラムまたはメロンまたはこの種の縮合水準の化合物

10

20

30

40

50

およびこれらの混合物があり、これらは例えば国際特許出願第 96/16948 号明細書に記載された方法によって製造できる。

【0054】

リン酸との反応生成物は、メラミンまたは縮合されたメラミン化合物、例えばメラム、メレムまたはメロン等とリン酸との反応によって生成される化合物である。これら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（日産化学工業の^(R) PMP-200^M）、およびメレムポリホスファート日産化学工業の^(R) PMP-300TM）、または混合ポリ塩、例えば国際特許出願第 98/39306 号明細書に記載されているものがある。上記の化合物は文献に開示されており、リン酸との直接反応以外の方法で製造することもできる。例としては、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または国際特許出願公開第 98/08898 号明細書と同様にメラミンホスファートの縮合によっておよびそれぞれのメラミンピロホスファートの縮合によってメラミンポリホスファートを製造することができる。

【0055】

本発明によれば、更に有利な相乗剤にはトリス（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、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、メラミン縮合物、例えばメラム、メレムおよび／またはメロン、メラミンシアヌレート（例えば^(R) Melapur MC または^(R) Melapur MC XL：製造元Ciba-DSM Melapur）、ジシアンジアミドおよび／またはグアニジンがある。

【0056】

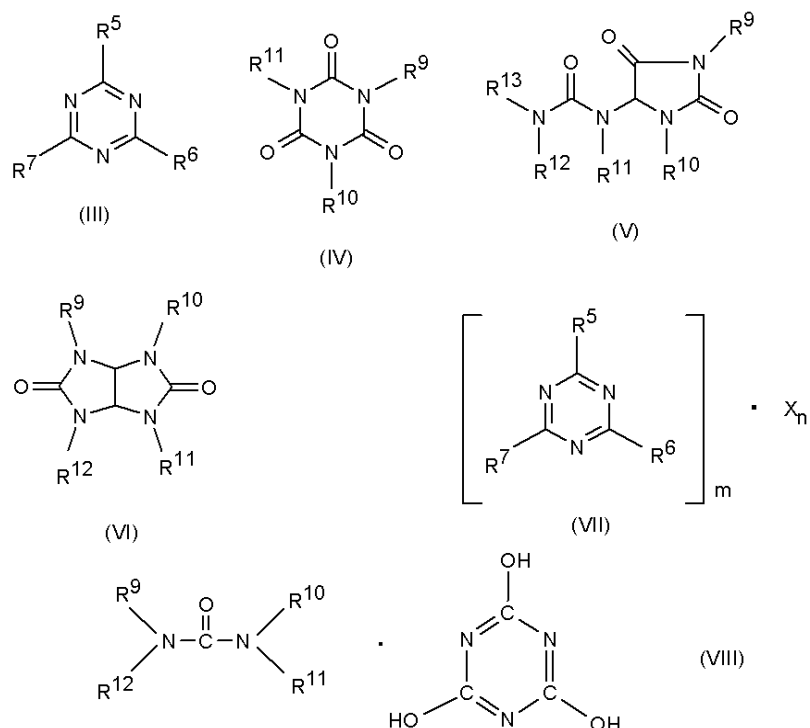
本発明によれば、更に有利な相乗剤は式 $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ または $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ で表される窒素含有リン酸塩である。なお、上記式中、 y は 1～3 でありそして z は 1～10、000 である。

【0057】

本発明によれば有利な相乗剤は、窒素化合物、例えばアラントイン、メラミン、シアヌル酸、グリコールウリル、尿素およびそれらの誘導体、例えば式(III)～(VII)のそれら、またはそれらの混合物である：

【0058】

【化 3】



【0059】

[式中、R⁵～R⁷ が水素原子；水酸基またはC₁～C₄-ヒドロシキアルキル基で場

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基； $C_2 \sim C_8$ -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、 $C_6 \sim C_{12}$ -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-N(R^8) R^9 であり、

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、そして

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。]

第二主属元素および遷移元素の化合物は有利な相乗剤であり、特にカルシウム、マグネシウムおよび亜鉛という元素の化合物が有利である。

【0060】

マグネシウム化合物のなかでは、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム（例えばAlbermarleの^(R)Magnifin H5）、酸化水酸化マグネシウム、ヒドロタルサイト類、ジヒドロタルサイト類、炭酸マグネシウム、水酸化炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウム-カルシウム、一塩基性、二塩基性または三塩基性リン酸マグネシウムおよび／またはピロリン酸マグネシウムがある。

【0061】

カルシウム化合物の中の有利な相乗剤は、硼酸カルシウム、ピロ硼酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、一塩基性、二塩基性、三塩基性リン酸カルシウムおよび／またはピロリン酸カルシウムがある。

【0062】

有利な相乗剤は亜鉛化合物、例えば酸化亜鉛（例えばRhein Chemie、Bruggemann KG社の活性酸化亜鉛、ジンサイト(zincite)またはカラミン(calamine)；通常の酸化亜鉛、G6亜鉛ホワイト、2011酸化亜鉛、F-80酸化亜鉛、Pharma 8亜鉛ホワイト、Pharma A亜鉛ホワイト、Rotsiegel亜鉛ホワイト、Grillo-Werke AG社の亜鉛ホワイトWeissiegel）、水酸化亜鉛、酸化亜鉛水和物がある。

【0063】

特に有利な相乗剤は、第四主属のオキソ酸の亜鉛塩（無水炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、亜鉛水酸化物炭酸塩、塩基性炭酸亜鉛水和物、（塩基性）珪酸亜鉛、六フッ化珪酸亜鉛、六フッ化珪酸亜鉛6水和物、錫酸亜鉛、亜鉛-マグネシウム-アルミニウム水酸化物炭酸塩である。

【0064】

他の有利な相乗剤は第三主属のオキソ酸の亜鉛塩（硼酸亜鉛、例えばBorax社の^(R)Firebrake ZB、^(R)Firebrake 415）である。

【0065】

他の有利な相乗剤は第五主属のオキソ酸の亜鉛塩（リン酸亜鉛、ピロリン酸亜鉛）である。

【0066】

更に有利な相乗剤は、遷移金属のオキソ酸の亜鉛塩（クロム酸亜鉛(VI)水酸化物（亜鉛イエロー）、亜クロム酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、例えば^(R)Kemgard 911 B、過マンガン酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛-珪酸マグネシウム、例えばSherwin-Williams Companyの^(R)Kemgard 911 C、過マンガン酸亜鉛）である。

【0067】

相乗剤として有利な他の亜鉛塩は、有機性アニオンを有する亜鉛塩、例えばモノ-、ジ-、オリゴ-またはポリカルボン酸の亜鉛塩（蟻酸の塩（蟻酸亜鉛））、酢酸の塩（酢酸亜鉛、酢酸亜鉛2水和物、Galzin）、トリフルオロ酢酸の亜鉛塩（トリフルオロ酢酸亜鉛水和物）、プロピオン酸亜鉛、酪酸亜鉛、バレリアン酸亜鉛、カプリル酸亜鉛、オレイン

10

20

30

40

50

酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛 (Greven Fett-Chemie社のLiga 101)、蔞酸の亜鉛塩(蔞酸亜鉛)、酒石酸の亜鉛塩(酒石酸亜鉛)、クエン酸の塩亜鉛(三塩基性のクエン酸亜鉛2水和物)、安息香酸の亜鉛塩(安息香酸塩)、サリチル酸亜鉛、乳酸の亜鉛塩(乳酸亜鉛、乳酸亜鉛3水和物)、アクリル酸の亜鉛塩、マレイン酸の亜鉛塩、コハク酸の亜鉛塩、アミノ酸の亜鉛塩(グリシン)、酸性ヒドロキシ基の亜鉛塩(フェノラート亜鉛等)、パラフェノールスルホン酸亜鉛、パラフェノールスルホン酸亜鉛水和物、アセチル酢酸亜鉛水和物、タンニン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛である。

【0068】

他の有利な相乗剤には、リン化亜鉛、硫化亜鉛、セレン化亜鉛およびテルル化亜鉛がある。

10

【0069】

第三主属の元素の化合物、特にアルミニウムまたは硼素の化合物が有利な相乗剤である。

【0070】

有利な相乗剤は、アルミニウム化合物、例えば酸化アルミニウム、アルミニウム酸化物水酸化物(ベーマイト、ダイアスポア)、水酸化アルミニウム(バイエライト、ギブサイト、ヒドラルギライト(hydrargillite))、またはリン酸アルミニウムがある。

【0071】

有利な相乗剤は硼素化合物、例えばリン酸硼素である。有利な相乗剤は例えば酸化錫、酸化錫水和物、水酸化錫(II)および／または硫化錫である。

20

【0072】

他の有利な相乗剤にはカルボジイミド類(例えば Rhein Chemie社の^(R) Stabaxol 1、^(R) Stabaxol P、^(R) Stabaxol KE 9193)、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、および／またはポリイソシアネート類(例えば^(R) Basonat HI 100 または^(R) Vestanat T 1890/100)、カルボニルビスカプロラクタム (Allinco)、またはスチレン-アクリル酸ポリマー(Johnson社の^(R) Joncryl ADR-4357)；立体障害フェノール類(例えば^(R) Hostanox OSP 1)、立体障害アミン類および光安定剤(例えば^(R) Chimasorb 944、^(R) Hostavin グレード)、ホスホニット類および酸化防止剤(例えば Clariant社のSandostab^(R) P-EPQ)、および離型剤(Clariant社の^(R) Licomont グレード)がある。

30

【0073】

助剤：

助剤の選択は、ポリマー中に組み入れる時に凝集物が平均粒度0.1～500 μmの別々の凝集体および／または一次粒子に崩壊するように行う。

【0074】

助剤は凝集体および一次粒子を互いに結合させるが、ポリマー中で再び分散できない程に強くあるべきでない。これは、リン含有熱安定化難燃剤をポリマー中に混入する方法および／または方法条件次第で種々の助剤を選択しなければならないことを意味している。

【0075】

40

助剤は、好ましくはアクリル酸、アミド類、セルロース誘導体、エポキシド類、エステル、ヒドロキシアクリル酸、メタクリル酸、オレフィン、ステアレート類、ウレタン類、酢酸ビニル、ビニルアルコール誘導体、ビニルカプロラクタム、ビニルピロリドンまたはそれらの混合物の群よりなるモノマーの少なくとも1種類をベースとする単独ポリマーまたは混合ポリマーであるのが好ましい。

【0076】

有利に使用される助剤は、分子量が5,000～2,000,000のポリビニルピロリドン、好ましくは50,000～200,000のもの、特に好ましくは分子量が7,000～11,000のものまたは他の実施態様においては1,200,000～2,000,000であるものである。

50

【0077】

有利に使用される他の助剤には、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール(PVB)、ポリビニルカプロラクタム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよび／またはナトリウム－カルボキシメチルセルロースがある。

【0078】

ポリカルボキシレート類が特に有利な助剤である。

【0079】

以下のモノマーの少なくとも1種類をベースとするポリマーが有利なポリカルボキシレートである：ポリアクリレート類、ポリヒドロキシアクリレート類、ポリマレエート類、ポリメタクリレート類またはそれらの混合物。

10

【0080】

適するポリカルボキシレート類の例にはポリアクリル酸のまたはポリメタクリル酸のナトリウム塩、例えば分子量が800～150,000の(酸をベースとする)ものである。

【0081】

特に有利なコポリマーのポリカルボキシレート類にはアクリル酸とメタクリル酸、アクロレイン、酢酸ビニルとのそれ、およびアクリル酸またはメタクリル酸とマレイン酸とのそれがある。アクリル酸とマレイン酸との、50～90重量%のアクリル酸および50～10重量%のマレイン酸を含有するコポリマーが特に適することが実証されている。これらのコポリマー中のアクリレート単位とマレエート単位との比は好ましくは30:1～約1:1、特に好ましくは約10:1～2:1である。遊離酸を規準とするそれらの分子量は一般に2,000～200,000、好ましくは10,000～120,000、特に好ましくは50,000～100,000である。市販の製品の例にはBASF社の^(R)Sokalan CP 5 およびPA 30、Alco社の^(R)Alcosperse 175 mal 177、NorsoHAASの^(R)LMW 45 がある。

20

【0082】

有利に使用されるポリカルボキシレートは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ポリアスパラギン酸、糖カルボン酸および／または他のモノマーの単独ポリマーおよび／またはコポリマーが包含される。

【0083】

これらの中にはアクリル酸またはメタクリル酸のそれぞれの単独ポリマー、それらと他のエチレン性不飽和モノマー、例えばアクロレイン、ジメタクリル酸、エチルアクリル酸、酢酸ビニル、アリル酢酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メタアリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸およびリン酸基含有モノマー、例えばビニルホスホン酸、アリルホスホン酸およびアクリルアミドメチルプロパンホスホン酸およびそれらの塩、およびヒドロキシエチル(メタ)アクリレート硫酸塩、アリルアルコール硫酸塩およびアリルアルコールホスファートとのコポリマーがある。

30

【0084】

本発明の用途に特に適する物質は、

- a) 10～70重量%の、炭素原子数4～8のモノエチレン性不飽和ジカルボン酸またはその塩
- b) 20～85重量%の炭素原子数3～10のモノエチレン性不飽和モノカルボン酸またはその塩
- c) 1～50重量%の、加水分解後に遊離水酸基を持つモノ不飽和モノマー、
- d) 0～10重量%の遊離基共重合し得る他のモノマー

40

ただしa)～d)のモノマーの総量は100重量%である
を水溶液中で重合しそしてc)のモノマーを加水分解することによって得ることのできる生分解性ターポリマーである。

【0085】

50

酸性媒体中での加水分解が本発明の用途にとって有利である。

【0086】

本発明の用途にとって適する他の物質には、単糖類、オリゴ糖類、多糖類および変性した多糖類のグラフトポリマーがある。動物性または植物性蛋白質、および特に変性蛋白質がグラフトしたグラフトポリマーも同様に本発明の用途に良好に適している。

【0087】

グラフトコポリマーの群の内では、糖または他のポリヒドロキシ化合物および以下の成分のモノマー混合物よりなるコポリマーを使用するのが有利である：

a) 45～96重量%のモノエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ -モノカルボン酸または $C_3 \sim C_{10}$ -モノカルボン酸、および／または一価のカチオンとのその塩

b) 4～55重量%の、モノスルホン酸基含有モノエチレン性不飽和モノマー、モノエチレン性不飽和硫酸エステル、ビニルホスホン酸および／または一価のカチオンを持つこれらの酸の塩

c) 0～30重量%の、1モルのモノエチレン性不飽和化合物当たり2～50モルのアルキレンオキサイドで変性された水溶性モノエチレン性不飽和化合物。

【0088】

他の適するポリマーにはポリアスパラギン酸および、中和されたまたは部分的に中和された状態のその誘導体がある。ポリアスパラギン酸は一般にそのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩の状態で製造される。これらから、中和されていないかまたは部分的に中和された生成物を、適当な量の有機酸または無機酸の添加および場合によっては得られる塩を単離することによって製造することができる。

【0089】

これらの生成物はマレイン酸とアンモニアとを熱によって反応させることによってまたはアスパラギン酸の縮合および得られるポリコハク酸イミドの次の加水分解によって得ることもできる。

【0090】

ポリカルボン酸の可溶性亜鉛化合物を製造するのに特に適する材料は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸および他のエチレン性不飽和モノマーをポリアスパラギン酸の塩にグラフトさせたグラフトポリマーである。その際に、これらはポリコハク酸イミドの上述の加水分解の間に一般に生じる材料である。ポリアスパラギン酸の部分的にのみ中和された状態を製造するために、さもないければ必要とされる酸の添加が省略できる。ポリアスパラギン酸塩の量は、ポリマー中に組み入れられる全カルボキシル基の中和度が80%より多くなく、好ましくは60%より多くない様に一般に選択される。

【0091】

上述のポリマーの有利な範囲は以下の通りである：

平均分子量：1000～100,000 g／モル、好ましくは2000～70,000 g／モル、特に好ましくは2000～35,000 g／モル。

酸基の中和度：0～90%、好ましくは30～70%。

ポリマー溶液の水含有量：30～70重量%、好ましくは40～60重量%。

ポリマー溶液の粘度：20℃で2000 Pa・sより小さい。

ポリマー溶液のpHは5.5より小さくあるべきである。

【0092】

他の有利な助剤は2種類以上の異なるモノマー単位を有する生分解性ポリマー、例えばモノマーとしてアクリル酸およびマレイン酸の塩を含有しそしてビニルアルコールまたはビニルアルコール誘導体を含有するもの、またはモノマーとしてアクリル酸および2-アキルアリルスルホン酸の塩を含有しそして糖誘導体を含有するものがある。

【0093】

アクリル酸またはメタクリル酸とビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテル類、ビニルエステル、エチレン、プロピレンおよびスチレンとのコポリマーは、酸の割合が少なくとも50重量%である時に有利な助剤である。

【0094】

有利なポリカルボキシレート類はその水溶性塩、特にアルカリ金属塩、なかでもナトリウム塩および／またはカリウム塩の状態で使用することができる。

【0095】

他の有利なポリカルボキシレート類はターポリマーである。ここで有利なターポリマーは60～95重量%、特に70～90重量%の(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリレート、特に好ましくはアクリル酸またはアクリレート、およびマレイン酸またはマレエート、および5～40重量%、好ましくは10～30重量%のビニルアルコールおよび／または酢酸ビニルを含有している。ここにおいてなかでも特に有利なのは(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリレートとマレイン酸またはマレエートとの比が1:1～4:1、殊に2:1～3:1、特に2.1:1～2.5:1であるターポリマーである。

10

【0096】

ここにおいて有利なポリカルボキシレートであるターポリマーは、40～60重量%、殊に45～55重量%の(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリレート、特に好ましくはアクリル酸またはアクリレート、10～30重量%、殊に15～25重量%のメタアリルスルホン酸またはメタアリルスルホナート、および第三のモノマーとして40重量%まで、殊に20～40重量%の炭化水素を含有するものである。この炭化水素の一例としては単一、二、オリゴまたは多糖類がある。単一、二またはオリゴ糖類が有利であり、なかでも蔗糖が特に有利である。

20

【0097】

有利な炭化水素であるターポリマーは、分子量が1000～200,000、好ましくは2000～50,000、特に好ましくは3000～10,000であるものである。

【0098】

有利なポリカルボキシレートであるターポリマーは、完全にあるいは少なくとも部分的に中和されたもの、特に存在するカルボキシル基を基準として50%より多い程度まで中和されているものである。モノマー酸の塩、特にモノマー酸のナトリウム塩またはカリウム塩とビニルアルコールまたは炭水化物よりなる完全中和されたターポリマーが特に有利である。

【0099】

有利な助剤であるポリカルボキシレート類は粉末としてまたは水溶液として使用することができるものである。なかでも20～55重量%の濃度である水溶液が有利である。

30

【0100】

有利な助剤であるポリマーは少なくとも1種類の以下のモノマーまたはその混合物をベースとするものである：マレイン酸、無水マレイン酸、メチルスチレン、スチレン、スチレンスルホン酸。ポリスチレンスルホン酸のホモおよびコポリマーが特に有利である。分子量が10,000～1,200,000であるポリスチレンスルホン酸-ホモポリマーが有利である。

【0101】

20～50重量%の有効物質を含有する水溶液の状態のポリスチレンスルホン酸ホモポリマーが有利である。

40

【0102】

5～1600 mPa・sの粘度を有する水溶液の状態のポリスチレンスルホン酸ホモポリマーが有利である。

【0103】

7～11のpH値を有する水溶液の状態のポリスチレンスルホン酸ホモポリマーが有利である。

【0104】

分子量が10,000～1,200,000であるポリスチレンスルホン酸-無水マレイン酸-コポリマーが有利である。

【0105】

50

スチレンスルホン酸とマレイン酸を1：1～4：1のモル比で有するポリスチレンスルホン酸コポリマーが有利である。

【0106】

本発明の助剤として使用できる他の物質はなかでも水ガラス、酢酸ビニルポリマー、アクリレート類、ポリ乳酸、澱粉、およびセルロースおよび造膜剤である。

【0107】

水ガラス：

二酸化珪素／ナトリウム酸化物－モル比が1：2～4：1であるアルカリ金属珪酸塩溶液が有利である。この溶液の有効物質は5～50重量％であるのが有利である。

【0108】

酢酸ビニルポリマー：

少なくとも1種類の以下のモノマーまたはその混合物をベースとするポリマーが有利である：酢酸ビニル、2－エチルヘキシルアクリレート、アクロレイン、アクリル酸エステル、アクリル酸、クロトン酸、ジブチルマレエート、エチレン、メチルメタクリレート、*n*－ブチルアクリレート、*N*－ヒドロキシメチルアクリルアミド、*N*－ビニルピロリドン、スチレン、第三ブチルクロライド、ビニルクロライド、ラウリン酸ビニル、プロピオン酸ビニル。

【0109】

アクリレート類：

少なくとも1種類の以下のモノマーまたはその混合物をベースとするポリマーが有利である：メタクリレート、1，2－ブタジエン、1，3－ブタジエン、2－エチルヘキシルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸ラウリル、および／またはメタクリル酸メチル、メタクリルアミド、メタクリロニトリル、メタクリル酸、アクリル酸*n*－ブチル、メタクリル酸*n*－ブチル、アクリル酸*n*－ヘキシル、メタクリル酸*n*－ヘキシル、アクリル酸*n*－プロピル、アクリル酸第二ブチル、スチレン、アクリル酸第三ブチル、メタクリル酸第三ブチル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、プロピオン酸ビニル。

【0110】

ポリ乳酸：

更に有利な材料は乳酸のホモポリマー（ポリ乳酸）またはポリ（ラクチド－カプロラクトン）コポリマー、ポリ（ラクチド－グリコリド）コポリマー、ポリ（ラクチド－カプロラクトン－グリコリド）ターポリマー、ポリ（ラクチド－グリコリド－エチレングリコール）ターポリマー。有利な分子量は5000～150,000である。

【0111】

澱粉およびセルロース：

可溶性澱粉調製物および上記以外の澱粉生成物、例えば分解澱粉、アルデヒド澱粉等を使用することも可能である。カルボキシアルキルセルロース（Na塩）、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルキルセルロース、アルキルヒドロキシエチルセルロース。その際、アルキルはメチルである。

【0112】

他の助剤は酢酸ビニルをベースとするホモポリマー、酢酸ビニル、エチレンおよび塩化ビニルをベースとするコポリマー、酢酸ビニルおよび長鎖の分岐したカルボン酸のビニルエステルをベースとするコポリマー、酢酸ビニルおよびジ－*n*－ブチルマレエートをベースとするコポリマー、酢酸ビニルとアクリルエステルをベースとするコポリマー、スチレンおよびアクリルエステルをベースとするコポリマー、アクリレート／ビニルトルエンをベースとするコポリマー、アクリレート／スチレンをベースとするコポリマー、アクリレート／ビニルをベースとするコポリマーおよび／または自己架橋性ポリウレタン分散物である。

【0113】

10

20

30

40

50

凝集物の製造方法：

本発明は、凝集物および／または

a) 式 (I) のホスフィン酸塩および／または式 (II) のジホスフィンサン塩および／またはそのポリマーおよび場合によっては

b) 少なくとも1種類の相乗剤

よりなる凝集物および／または一次粒子を

c) 助剤および場合によっては

d) 顆粒化助剤

の存在下に凝集し、そして

場合によっては顆粒化助剤を除き、

そして場合によっては適当なサイズの凝集物を取り出すために分級し、

そして場合によっては不適当なサイズの凝集物を処理しそしてそれを凝集段階に戻すことを含む、リン含有の熱安定化難燃剤の製造方法にも関する。

10

【0114】

成分 a) ～ d) を一つの作業工程でまたは異なる別々の作業工程で任意の順序で混合しそして顆粒化してもよい。

【0115】

顆粒化工程の間、0.1～0.4 kW/kg の特定のエネルギー出力が有利である。

【0116】

凝集工程は1つまたは複数の段階において好ましくは10～100, 000, 000 Pa の圧力で0.01～1000時間に亘って-20～+500℃、特に好ましくは50～350℃の温度で行う。

20

【0117】

顆粒化助剤は好ましくはアルコール類、ケトン類、炭化水素、水よりなる群の少なくとも1種類であるのが有利である。

【0118】

乾燥固形分を規準として5～50重量%、特に10～40重量%の顆粒化助剤を添加するのが有利である。

【0119】

凝集工程は好ましくは以下の種類の混合機中で行う：TELSCHIG Verfahrenstechnik GmbH のダブルコーン・ミキサー、Eirich社の二軸パドル式ミキサー、Schugi社のフレキシミックス(Flexomix)ミキサー、TELSCHIG Verfahrens-technik GmbHの流動床式ミキサー、Thyssen Henschel Industrietechnik GmbHの流動式ミキサー、TELSCHIG Verfahrenstechnik GmbH の自由落下式ミキサー(WPA6) または Haufの 自由落下式ミキサー、強力ミキサー (Eirich 社のミキサー (例えば R02、R 12、DE 18、Evactherm))、混合物がアルキメデスの原理を使用してスクリュューによって循環されるNata社の円錐型スクリュュー式ミキサー、Papenmeier社またはThyssen Henschel Industrietechnik GmbHの冷却ミキサー、TELSCHIG Verfahrenstechnik GmbHのエアージェット式ミキサー、Lodige 社のすきの刃型ミキサー (M5 または M20)、TELSCHIG Verfahrenstechnik GmbHまたはMinox 社のすきの刃型 (PSM 10～10 000)、Hobart社 の遊星型ミキサー、Lodige社の 環型および環一層型ミキサー (annular- and annular-layer mixers: 例えばCB30、CB Konti-Mischer)、Niro 社のそれ(HEC)、Drais/Mannheim 社のそれ(例えば K-TTE4)、TELSCHIG Verfahrenstechnik GmbHのスプレー式ミキサー、タンブリング式またはコンテナ式ミキサー (tumbling または container mixers)、例えばThyssen Henschel Industrietechnik GmbHのもの、Niro社のジグザグ式ミキサー。

30

40

【0120】

本発明の方法は高強力ミキサー (high-intensity mixers) でもまたは低速ミキサーでも実施することができる。

【0121】

高強力ミキサーは最初の方法段階で低速で運転されそして低速ミキサーを使用する場合

50

には、第二方法段階に必要とされるエネルギー出力を追加的手段、例えばナイフ状リングによって供給してもよい。

【0122】

高速ミキサーの例にはLodigeTM CB 30 Recycler、 the SchugiTM グラニューレーター、SchugiTM フレキシソミックス (Flexomix)、EirichTM R ミキサーまたはDraisTMK-TTP 80がある。

【0123】

低速ミキサー・グラニューレーターの例には DraisTM K-T 160 および LodigeTM KM 300がある。後者はしばしばローディグ (Lodige) すきの刃型ミキサーとも称される。他の適するミキサーの周速は3～50m/分、特に5～20m/分であるのに、適するすきの刃型ミキサーの混合要素の有利な周速は2～7m/分である。

10

【0124】

顆粒化助剤は好ましくは乾燥によって除去される。

【0125】

乾燥すべき生成物上で乾燥剤流を用いる慣用の乾燥器、例えばチェンバー型乾燥器、ダクト型乾燥器、ベルト型乾燥器、混合式乾燥器 (ディスク型ドライヤー、ドラム型乾燥器、パドル型ドライヤー) が有利である。

【0126】

乾燥すべき生成物を貫流する乾燥剤流を用いる慣用の乾燥器、例えばキルン (ロースタードライヤー)、チェンバートレー式乾燥器、パドル型乾燥器 (遠心分離型乾燥器)、ミル式乾燥器 (mill driers) がある。

20

【0127】

乾燥すべき生成物の周りを流れる乾燥剤を用いる慣用の乾燥器、例えばフローテーション・ドライヤー (空気乾燥器、流動床式乾燥器、サイクロン式乾燥器、スプレー式乾燥器)、球形床式乾燥器 (球形サブストレート・ドライヤー) が有利である。

【0128】

接触式乾燥器、例えば乾燥室、薄膜式乾燥器 (らせん管式空気乾燥器、シリンダー型乾燥器、スクリュウ蒸発器)、ミキサードライヤー (多管循環式乾燥器、ディスク・ドラム式乾燥器、パドル型乾燥器) が有利である。

【0129】

真空乾燥器、例えば真空乾燥室、真空シリンダー型乾燥器、真空パドル型乾燥器が有利である。

30

【0130】

乾燥器のガス注入口温度は50～320℃、好ましくは60～250℃でありそして出口温度は好ましくは25～180℃である。

【0131】

適するサイズの凝集物を従来技術の分級法 (例えば篩分け等) によって取り出す。

【0132】

不適当な粒度の凝集物の有利な処理法は粉碎である。

【0133】

難燃性ポリマー成形材料：

本発明は本発明のリン含有の熱安定化難燃剤凝集物を含有する難燃性ポリマー材料にも関する。

40

【0134】

難燃性ポリマー成形材料は好ましくは
1～50重量% のリン含有熱安定化難燃剤凝集物、
1～99重量% のポリマーまたはその混合物、
0～60重量% の添加物、
0～60重量% の充填剤
を含有している。

50

【0135】

難燃性ポリマー成形材料は特に好ましくは
5～30重量% のリン含有熱安定化難燃剤凝集物、
5～90重量% のポリマーまたはその混合物、
5～40重量% の添加物、
5～40重量% の充填剤
を含有している。

【0136】

ポリマーは熱可塑性または熱硬化性ポリマーであるのが好ましい。

【0137】

熱硬化性ポリマーはホルムアルデヒド系ポリマー、エポキシポリマー、メラミンフェノール樹脂ポリマーおよび／またはポリウレタン類であるのが有利である。

【0138】

熱可塑性ポリマーは好ましくはH I（耐衝撃性）ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカルボナート、およびABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン）またはPC/ABS（ポリカルボナート/アクリロニトリルブタジエンスチレン）に代表されるブレンドまたはポリブレンドである。

【0139】

特に有利な熱可塑性ポリマーはポリアミド、ポリエステルまたはABSである。

【0140】

難燃性ポリマー成形体：

本発明は、本発明のリン含有熱安定化難燃剤凝集物を含有するおよび／または本発明の難燃性ポリマー成形材料を含有するポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメントおよびポリマー繊維製品にも関する。

【0141】

好ましいポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメントおよびポリマー繊維製品は、

1～50重量% のリン含有熱安定化難燃剤凝集物、
1～99重量% のポリマーまたはその混合物、
0～60重量% の添加物、
0～60重量% の充填剤
を含有している。

【0142】

特に好ましいポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメントおよびポリマー繊維製品は、

5～30重量% のリン含有熱安定化難燃剤凝集物、
5～90重量% のポリマーまたはその混合物、
5～40重量% の添加物、
5～40重量% の充填剤
を含有している。

【0143】

分級分析による粒度分布測定：

Retsch分級装置に適当なふるいを差し込み使用する。ふるいのメッシュ幅は頂部から底部に向かって低減させる。試験すべき粉末50gを最も広いメッシュ幅のふるいに供給する。分級装置の振動運動が、粉末を種々のふるいを通して移動させる。ふるい上の残留物の重量を測定しそして使用した材料の重量に基づいて計算する。これらの値から d_{50} 値（平均粒径）および d_{90} 値を算出することができる。

【0144】

カラー値の測定：

試験すべき顆粒化された材料をマッフル炉中で280℃で熱処理する。次いでランゲ博

10

20

30

40

50

士 (Dr. Lange) の^(R)Luci 100 カラー測定器を白色度の測定に使用する。記載したカラー値はハンター系 (CIE-LAB 系) 値である。L 値は 0 (黒色) から 100 (白色), a 値は -a (緑色) から +a (赤色) そして b 値は -b (青色) から +b (黄色) に互っている。b 値が更にマイナスであればあるほど、試験材料は更に強い青色である。

【0145】

摩耗値：

試験体を Retsch 社の VE 1000 バイブレータを用いて 2 mm の振幅で 0.2 mm のふるいによって間断なく 2 分間分級する。試験体の量は、200 μ m よりも粗い少なくとも 50 g の材料が分級工程の後に残留するように選択する。200 μ m よりも粗い 50 g のフラクションを 200 μ m のふるいに 0.1 g の精度で秤量する。18 個のスチール製球状物 (直径 10 mm、総重量 72.8 g) を添加しそして次に分級装置を間断なく 2 mm の振幅で 5 分間始動する。粉碎工程の後にスチール製球状物を除きそして全試験体を 200 μ m のふるいに供給しそして再び 2 分間、間断なく 2 mm の振幅で分級する。200 μ m より細かい材料の百分率を摩耗値とする。

10

例 1 (比較例)：

3.920 g のホスフィン酸アルミニウムを最初の装入物として Lodige 社の 20 L すきの刃型ミキサー中で使用する。1.333 kg の水に溶解した 0.080 kg の PVA を 15 分にわたって室温で噴霧供給する。これは操作中特定の回転速度 (約 230 回転/分) で且つナイフ・ヘッドで連続的に混合しながら行う。次に 5 分間混合を継続する。生成物を Retsch 社の実験室用乾燥器中で 120 °C の空気注入温度で乾燥し、次いで 2 つのふるい (200 μ m および 1700 μ m) に通して分級する。良好な生成物は 200 μ m より大きく且つ 1700 μ m より小さい粒度のフラクションである。

20

【0146】

例 2 (実施例)：

凝集物を、3.920 g のホスフィン酸アルミニウム、および 1.236 kg の水に溶解した 0.178 kg の PCA から混合、乾燥および分級を経て例 1 と同様に製造する。

【0147】

例 3 (比較例)

67 重量% のホスフィン酸アルミニウムおよび 33 重量% の相乗剤 1 よりなる 1470 kg の混合物、および 448 kg の水に 30 kg の PVA を溶解した溶液を、下流にパッチ式流動床を備えた Schugi 社のミキサー (Flexomix 160) 中で 1 時間にわたって互いに混合し、そして所望の湿分含有量に後乾燥する (150 °C の空気注入温度)。生成物を Allgaier のふるいを用いて 800 μ m のふるいおよび 200 μ m のふるいを通して分級する。

30

【0148】

例 4 (実施例)：

67 重量% のホスフィン酸アルミニウムおよび 33 重量% の相乗剤 1 よりなる 1470 kg の混合物、および 411 kg の水に 67 kg の PCA を溶解した溶液から、混合、乾燥および分級を経て例 4 と同様に製造する。

【0149】

例 5 (実施例)：

10 重量% のホスフィン酸アルミニウムおよび 90 重量% の相乗剤 1 よりなる 0.376 kg の混合物を 70 cm の直径の皿型グラニューレーターに初期装入量として使用しそして 0.264 kg の水に 0.050 kg の PAS を溶解した溶液を噴霧供給することによって顆粒化する。皿の回転速度は 70 回転/分であり、入射角は 70 ~ 75 ° でありそして温度は室温である。生成物を Retsch 社の実験室用乾燥器中で 120 °C の空気注入温度を用いて 60 分間乾燥し、次いで 2 つのふるい (600 μ m および 3000 μ m) に通して分級する。良好な生成物は 600 μ m より大きく且つ 3000 μ m より小さい粒度のフラクションである。

40

【0150】

50

例 6（実施例）：

90 重量%のホスフィン酸アルミニウムおよび10 重量%の相乗剤 1 よりなる 3.978 kg の混合物、および 1.668 kg の水に 0.067 kg の PSS を溶解した溶液から、混合、乾燥および分級を経て例 1 と同様に製造する。

【0151】

例 7（実施例）：

64 重量%のホスフィン酸アルミニウム、31 重量%の相乗剤 1 および 5 重量%の相乗剤 2 よりなる 3.962 kg の混合物、および 1.594 kg の水に 0.160 kg の PMS を溶解した溶液から、混合、乾燥および分級を経て例 1 と同様に凝集物を製造する。

【0152】

10

例 8（実施例）：

92 重量%のホスフィン酸アルミニウムおよび10 重量%の相乗剤 2 よりなる 0.380 kg の混合物、および 0.263 kg の水に 0.054 kg の Na4/1 を溶解した溶液から、混合、乾燥および分級を経て例 5 と同様に製造する。

【0153】

例 9（実施例）：

2.626 kg のホスフィン酸アルミニウムおよび 1.294 kg の相乗剤を、Lodige 社のすきの刃型ミキサー中で混合する。次いで 1.952 kg の水に溶解した 0.402 kg の AM を噴霧適用しそして次に乾燥および分級を行い例 1 と同様に凝集物を製造する。

20

【0154】

例 10（実施例）：

1.280 kg のホスフィン酸アルミニウムおよび 2.640 kg の相乗剤 1 を、Lodige 社のすきの刃型ミキサー中で混合する。2.135 kg の水を室温で 15 分間噴霧供給する。次いで 0.039 kg の EVA を 5 分間にわたって計量供給する。これは操作中特定の回転速度（約 230 回転/分）で且つナイフ・ヘッドで連続的に混合しながら行う。次に 5 分間混合を継続する。生成物を Retsch 社の実験室用乾燥器中で 120℃の空気注入温度で 60 分間乾燥し、次いで 2 つのふるい（200 μm および 1700 μm）に通して分級する。良好な生成物は 200 μm より大きく且つ 1700 μm より小さい粒度のフラクションである。

30

【0155】

例 1 および 3（比較例）のカラー値と本発明の例 2 および 4～10（実施例）のカラー値との比較からわかる通り、適する助剤の選択がリン含有難燃剤凝集物の加熱時に変色を実質的に防止することができることが判った。これは、本発明の実施例において、高い L-カラー値（本発明の範囲：80～99.9、好ましくは 85～98）および低い a および b-カラー値（本発明の範囲：-2～+2、好ましくは -1～+1.5 の a-カラー値、および -2～+8、好ましくは -1～+7 の b-カラー値）から判る。

【0156】

【表 1】

	例		1 (比較)	2	3 (比較)	4	5	6	7	8	9	10
成分 A	ホスフィン酸アルミニウム	[重量%]	98	98	66	66	9.5	89.6	63	85.5	66	32
成分 B	相乗剤 1	[重量%]			32	32	84.5	9.9	31		32	66
成分 C	相乗剤 2	[重量%]							5	9.5		
成分 D	PVA	[重量%]	2		2							
	PCA	[重量%]		2		2						
	PAS	[重量%]					5					
	PSS	[重量%]						0.5				
	PSM	[重量%]							1			
	Na 4/1	[重量%]								5		
	AM	[重量%]									0.5	
	EVA	[重量%]										0.5
	白色度	L一値	70.93	94.9	74.4	88.35	93.93	93.09	92.95	95.87	92.7	93.0
	白色度	a一値	4.74	0.06	3.26	1.05	0.27	0.25	-0.49	0.03	0.4	0.1
	白色度	b一値	12.97	0.31	10.57	6	1.59	2.99	2.87	0.22	3.6	1.3
	残留湿分量	[重量%]	0.2	0.3	0.3	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4
	摩耗値	[%]	71	34	57	75	83	81	87	95	77	63

【0 1 5 7】

【表 2】

	例		1 (比較)	2	3 (比較)	4	5	6	7	8	9	10
成分 A	ホスフィン酸アルミニウム	[kg]	3.920	3.920							2.626	1.280
	ホスフィン酸アルミニウムと 相乗剤との混合物	[kg]			1470	1470	0.376	3.978	3.962	0.380		
成分 B	相乗剤 1										1.294	2.640
	水	[kg]	1.333	1.236	448	411	0.264	1.668	1.594	0.263	1.952	2.135
成分 D	PVA	[kg]	0.080		30							
	PCA	[kg]		0.178		67						
	PAS	[kg]					0.050					
	PSS	[kg]						0.067				
	PSM	[kg]							0.160			
	Na 4/1	[kg]								0.054		
	AM	[kg]									0.402	
	EVA	[kg]										0.039

【0 1 5 8】

【表 3】

使用した化学薬品：

ホスフィン酸アルミニウム 1 ^(R) Exolit OP 1230、製造元：
Clariant GmbH

AM	アクリレート-メタクリレートポリマー水性分散物； 49.8%、 ^(R) Acronal 18D、製造元：BASF	10
EVA	エチレン-アクリレート-酢酸ビニルターポリマー水性 分散物；約 51 重量%、 ^(R) Airflex EAF375、製造 元：Air Products	
Na 4/1	珪酸ナトリウム水溶液：8.3 重量%の Na ₂ O、28.18 重量%の SiO ₂ 、製造元：Clariant France	
PAS	ポリアクリル酸ナトリウム塩、分子量 = 30 000、40 重量%水溶液、製造元：Sigma-Aldrich	20
PCA	アクリル酸/マレイン酸-コポリマーのナトリウム塩、分 子量 = 50 000、 ^(R) Sokalan CP 5、45 重量%溶液、 製造元：BASF	
PSM	4-スチレンスルホン酸-マレイン酸-コポリマーのナ トリウム塩、分子量 = 20 000、25%水溶液、製造 元：Sigma-Aldrich	30
PSS	ポリ（4-スチレンスルファート）のナトリウム塩、3 0 重量%水溶液、製造元：Sigma-Aldrich	
PVA	ポリビニルアルコール、 ^(R) Mowiol 3-85、製造元： Kuraray	
相乗剤 1	^(R) Melapur 200-70、製造元：Ciba SC	
相乗剤 2	^(R) Firebrake 500、製造元：Borax	40

フロントページの続き

- (72)発明者 ゼバスティアン・ヘロルド
ドイツ連邦共和国、ディードルフ、シュムッターストラーセ、8 ツェー
- (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・ロットーヴェーク、8

審査官 一宮 里枝

- (56)参考文献 特開2004-099893 (JP, A)
特開2004-099894 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------------|
| C08L | 1/00-101/14 |
| C08K | 3/00- 13/08 |
| C09K | 21/00- 21/14 |