

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6903589号
(P6903589)

(45) 発行日 令和3年7月14日 (2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月25日 (2021.6.25)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 77/00 (2006.01)
 CO8K 3/32 (2006.01)
 CO8K 5/5313 (2006.01)
 CO8K 5/5399 (2006.01)
 CO8K 5/101 (2006.01)

CO8L 77/00
 CO8K 3/32
 CO8K 5/5313
 CO8K 5/5399
 CO8K 5/101

請求項の数 18 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-553067 (P2017-553067)
 (86) (22) 出願日 平成28年4月4日 (2016.4.4)
 (65) 公表番号 特表2018-511685 (P2018-511685A)
 (43) 公表日 平成30年4月26日 (2018.4.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/057310
 (87) 国際公開番号 W02016/165964
 (87) 国際公開日 平成28年10月20日 (2016.10.20)
 審査請求日 平成31年4月3日 (2019.4.3)
 (31) 優先権主張番号 102015004661.6
 (32) 優先日 平成27年4月13日 (2015.4.13)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 ドイツ (DE)

前置審査

(73) 特許権者 517092075
 クラリアント・プラスティクス・アンド・
 コーティングス・リミテッド
 スイス国、4 1 3 2 ムッテンツ、ロート
 ハウスストラーセ、6 1
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

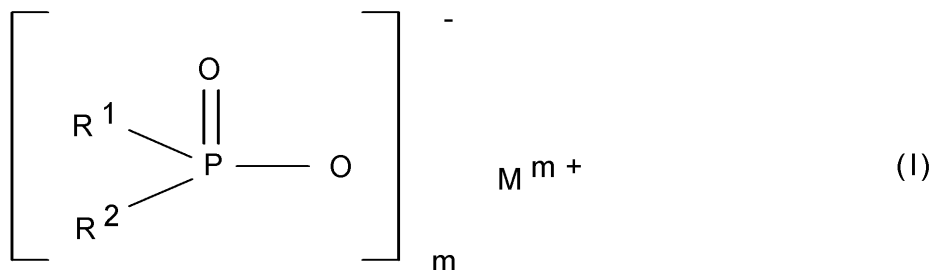
(54) 【発明の名称】 難燃性ポリアミド組成物

(57) 【特許請求の範囲】

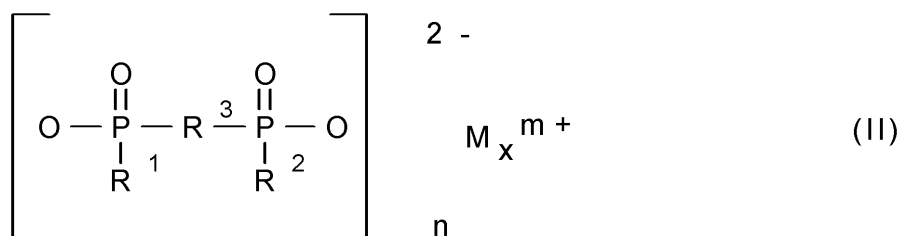
【請求項 1】

成分 A) として一種以上の熱可塑性ポリアミド 1 ~ 9 6 重量 %、成分 B) として式 (I)
 のジアルキルホスフィン酸塩及び / もしくは式 (I I) のジホスフィン酸塩 2 ~ 2 5 重量
 %、

【化 1】



10



[式中、

20

R^1 、 R^2 は、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、または H を意味し；

R^3 は、線状もしくは分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキレン、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリーレン、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ アルキルアリーレン、または $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ アリールアルキレンを意味し；

M は、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K 及び / またはプロトン化された窒素塩基を意味し；

m は 1 ~ 4 を意味し；

n は 1 ~ 4 を意味し；

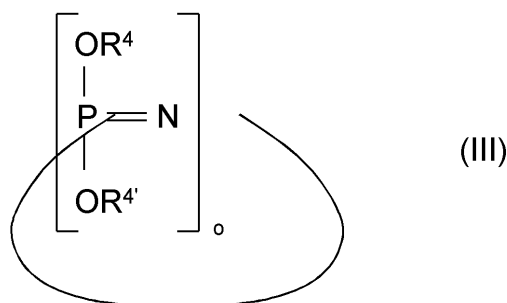
x は 1 ~ 4 を意味する]

成分 C) として亜リン酸の塩 1 ~ 20 重量 %、

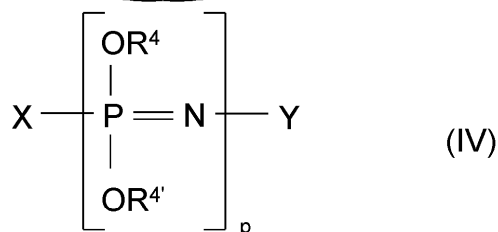
30

成分 D) として次の一般式 (III) または (IV) のホスファゼン 1 ~ 20 重量 %

【化 2】



40



[式 (III) 中、

o は 3 ~ 25 の整数を意味し、

及び式 (IV) 中、

50

p は 3 ~ 1 0 0 0 の整数を意味し、及び
 X は - N = P (O P h)₃ または - N = P (O) O P h を表し、及び
 Y は - P (O P h)₄ または - P (O) (O P h)₂ を表し、
 R⁴ 及び R⁴ ' は同一かまたは異なりそして C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₆ ~ C₃₀ アリール、C₆ ~ C₃₀ アリールアルキルまたは C₆ ~ C₃₀ アルキル置換アリールを表す]
 成分 E) として充填材または強化材 0 ~ 5 0 重量 %、
 成分 F) としてホスホナイトまたはホスホナイトとホスフィットとの混合物 0 ~ 2 重量 %、
 及び
 成分 G) として (典型的には C₁₄ ~ C₄₀ の鎖長を有する) 長鎖脂肪族カルボン酸 (脂肪酸) のエステルまたは塩 0 ~ 2 重量 %、
 を含み、ここで上記成分の合計は常に 1 0 0 重量 % であり、及び 0 . 7 5 ~ 3 mm の試験片厚さで I E C - 6 0 6 9 5 - 2 - 1 3 に従う 7 7 5 以上のグローワイヤー着火温度指数 (G W I T) を示し、
国際電気標準会議規格 I E C - 6 0 1 1 2 / 3 に従い測定して 5 0 0 ボルトを超える比較トラッキング指数 (C T I) を示し、
3 . 2 mm ~ 0 . 4 mm の試験片厚さで U L - 9 4 による V - 0 の評価を達成し、及び
0 . 7 5 ~ 3 mm の試験片厚さで I E C - 6 0 6 9 5 - 2 - 1 2 に従う 8 5 0 以上のグローワイヤー燃焼性指数 (G W F I) を示す、
 難燃性ポリアミド組成物。

10

【請求項 2】

20

1 5 ~ 8 9 . 9 重量 % の成分 A)、
 5 ~ 2 0 重量 % の成分 B)、
 2 ~ 1 0 重量 % の成分 C)、
 2 ~ 1 0 重量 % の成分 D)、
 1 ~ 5 0 重量 % の成分 E)、
 0 ~ 2 重量 % の成分 F)、及び
 0 . 1 ~ 1 重量 % の成分 G)、
 を含む、請求項 1 に記載の難燃性ポリアミド組成物。

【請求項 3】

30

1 5 ~ 7 5 . 8 重量 % の成分 A)、
 5 ~ 2 0 重量 % の成分 B)、
 2 ~ 1 0 重量 % の成分 C)、
 2 ~ 1 0 重量 % の成分 D)、
 1 5 ~ 3 5 重量 % の成分 E)、
 0 . 1 ~ 1 重量 % の成分 F)、及び
 0 . 1 ~ 1 重量 % の成分 G)、
 を含む、請求項 1 または 2 に記載の難燃性ポリアミド組成物。

【請求項 4】

40

3 5 ~ 6 5 . 8 重量 % の成分 A)、
 5 ~ 2 0 重量 % の成分 B)、
 2 ~ 7 重量 % の成分 C)、
 2 ~ 7 重量 % の成分 D)、
 2 5 ~ 3 5 重量 % の成分 E)、
 0 . 1 ~ 0 . 5 重量 % の成分 F)、及び
 0 . 1 ~ 0 . 5 重量 % の成分 G)、
 を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

【請求項 5】

50

3 5 ~ 9 6 重量 % の成分 A)、
 2 ~ 2 5 重量 % の成分 B)、
 1 ~ 2 0 重量 % の成分 C)、

1 ~ 20 重量%の成分D)、
 0 ~ 50 重量%の成分E)、
 0 ~ 2 重量%の成分F)、及び
 0 ~ 2 重量%の成分G)、
 を含む、請求項1に記載の難燃性ポリアミド組成物。

【請求項6】

ポリアミド(PA)が、PA6、PA6.6、PA4.6、PA12、PA6.10、PA6T/66、PA6T/6、PA4T、PA9T、PA10T、ポリアミド-コポリマー、ポリアミドブレンド、並びにこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1 ~ 5のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

10

【請求項7】

成分A)が、ポリアミド66であるか、またはポリアミド66とポリアミド6からなるコポリマーもしくはポリマーブレンドであることを特徴とする、請求項1 ~ 6のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

【請求項8】

ホスファゼンがフェノキシホスファゼン類であることを特徴とする、請求項1 ~ 7のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

【請求項9】

成分B)において、R¹、R²が、同一かまたは異なり、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、tert.-ブチル、及び/またはn-ペンチルを意味する、請求項1 ~ 8のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

20

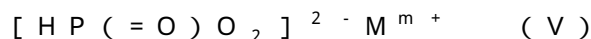
【請求項10】

成分B)において、R³が、メチレン、エチレン、n-プロピレン、iso-プロピレン、n-ブチレン、tert.-ブチレン、n-ペンチレン、n-オクチレンもしくはn-ドデシレン；フェニレンもしくはナフチレン；メチル-フェニレン、エチル-フェニレン、tert.-ブチルフェニレン、メチル-ナフチレン、エチル-ナフチレンもしくはtert.-ブチルナフチレン；フェニル-メチレン、フェニル-エチレン、フェニル-プロピレンもしくはフェニル-ブチレンを意味することを特徴とする、請求項1 ~ 9のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

【請求項11】

亜リン酸の塩(成分C)が以下の一般式(V)に相当することを特徴とする、請求項1 ~ 10のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

30



式中、

Mは、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na及び/またはKを意味する。

【請求項12】

亜リン酸の塩(成分C)が、亜リン酸アルミニウムAl(H₂PO₃)₃、第二亜リン酸アルミニウムAl₂(HPO₃)₃、亜リン酸アルミニウム四水和物Al₂(HPO₃)₃ · 4aq、ホスホン酸アルミニウム、塩基性亜リン酸アルミニウムAl(OH)(H₂PO₃)₂ · 2aq、Al₇(HPO₃)₉(OH)₆(1,6-ヘキサンジアミン)_{1.5} · 12H₂O、Al₂(HPO₃)₃ · xAl_{1/2}O₃ · nH₂O(xは1 ~ 2.27、nは1 ~ 50)及び/またはAl₄H₆P₁₆O₁₈であることを特徴とする、請求項1 ~ 10のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

40

【請求項13】

亜リン酸の塩が式(VI)、(VII)及び/または(VIII)の亜リン酸アルミニウムであり、この際

式(VI)は、Al₂(HPO₃)₃ · (H₂O)_q

を含み、及び

qは0 ~ 4を意味し、

50

式(VII)は、 $Al_{2.00}M_z(HPO_3)_y(OH)_v \times (H_2O)_w$ を含み、及び

Mはアルカリ金属イオンを意味し、

zは0.01~1.5を意味し、

yは2.63~3.5を意味し、

vは0~2を意味し、そして

wは0~4を意味し、

式(VIII)は、 $Al_{2.00}(HPO_3)_u(H_2PO_3)_t \times (H_2O)_s$ を含み、及び

uは2~2.99を意味し、そして

tは2~0.01を意味し、そして

sは0~4を意味し、

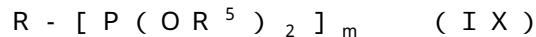
または亜リン酸アルミニウムは、式(VI)の亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩及び窒素不含外来イオンとの混合物、式(VIII)の亜リン酸アルミニウムとアルミニウム塩との混合物、式(VI)~(VIII)の亜リン酸アルミニウムと亜リン酸アルミニウム $[Al(H_2PO_3)_3]$ との、第二亜リン酸アルミニウム $[Al_2(HPO_3)_3]$ との、塩基性亜リン酸アルミニウム $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$ との、亜リン酸アルミニウム四水和物 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$ との、ホスホン酸アルミニウムとの、 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-ヘキサンジアミン})_{1.5} \cdot 12H_2O$ との、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ ($x=1\sim2.27$, $n=1\sim50$)との及び/もしくは $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ との混合物を含む、ことを特徴とする請求項1~10のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

【請求項14】

充填材または強化材(成分E)がガラス繊維であることを特徴とする、請求項1~13のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

【請求項15】

ホスホナイト(成分F)が、以下の一般構造式のものであることを特徴とする、請求項1~14のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

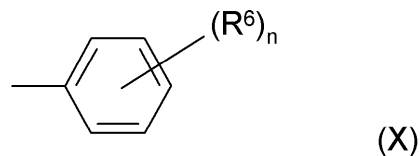


式中、

Rは、一価もしくは多価の脂肪族、芳香族またはヘテロ芳香族有機残基であり、そして

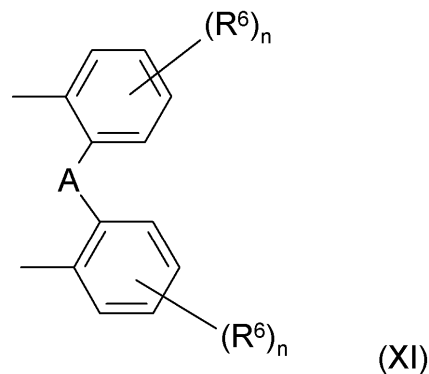
R^5 は、構造(X)の化合物

【化3】



であるか、または両残基 R^5 は構造(XI)の橋掛け基を形成し、

【化4】



ここで

Aは、直接結合、O、S、 $C_{1 \sim 18}$ アルキレン（線状もしくは分枝状）、 $C_{1 \sim 18}$ アルキリデン（線状もしくは分枝状）を意味し、ここで

R^6 は、互いに独立して、 $C_{1 \sim 12}$ アルキル（線状もしくは分枝状）、 $C_{1 \sim 12}$ アルコキシ及び／または $C_{5 \sim 12}$ シクロアルキルを意味し、そして

nは0～5を意味し、並びに

mは1～4を意味する。

【請求項16】

成分G)が、14～40個のC原子を有する長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩及び／もしくは亜鉛塩であるか、及び／または14～40個のC原子を有する長鎖脂肪酸と多価アルコール、例えばエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン及び／もしくはペンタエリトリールとの反応生成物であることを特徴とする、請求項1～15のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

10

【請求項17】

請求項1～16のいずれか一つに記載の組成物を含む立体物品であって、成形体、射出成形部品、押出コンパウンドまたは押出部品であることを特徴とする前記立体部品。

【請求項18】

プラグコネクタ、電力分配装置における電流接触部品（差動電流保護）、回路基板、密封材、パワープラグ、回路遮断器、ランプハウジング（LEDハウジング）、コンデンサハウジング；アース端子及びプラグのためのまたは回路基板中もしくは上のコイルボビン及びベンチレータ；プラグ、ケーブル、フレキシブル印刷回路基板、携帯電話の充電用ケーブルのためのハウジング；エンジンカバー、及びテクスタイルコーティング中でのまたはこれらのための、請求項1～16のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物の使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、難燃性ポリアミド組成物、並びにこの難燃性ポリアミド組成物を含む成形体に関する。

【背景技術】

30

【0002】

多くのプラスチックは、それらの化学的組成に故に易燃性である。プラスチックの加工業者から及び一部では立法機関から要求される高い難燃性の要件を達成できるようにするため、プラスチックは通常は難燃剤が施与されている必要がある。このためには、数多くの様々な難燃剤及び難燃剤相乗剤が既知であり、商業的にも入手できる。煙濃度及び煙ガス組成に関してのより有利な火災付随現象の故に並びにエコロジーの面からの理由から、非ハロゲン化系難燃剤系がしばらく前から優先的に使用されている。

【0003】

非ハロゲン化系難燃剤の中では、特に熱可塑性ポリマー用としてはホスフィン酸の塩（ホスフィネート）が特に効果的であることが判明している（DE-A-2252258（特許文献1）及びDE-A-2447727（特許文献2））。この際、この部類の難燃剤の幾つかの誘導体が、熱可塑性成形材料の機械的特性に対するそれらの低い負の影響のために評価されており、応じて採用されている。

40

【0004】

更に、全範囲のポリマーにおいてホスフィネート単独よりも難燃剤として効果的に作用する、ホスフィネートと特定の窒素含有化合物、特にメラミン誘導体との相乗性コンビネーションが見い出されている（WO-A-2002/28953（特許文献3）、WO-A-97/01664（特許文献4）並びにDE-A-19734437（特許文献5）及びDE-A-19737727（特許文献6））。

【0005】

50

更に、熱可塑性ポリマー中での様々なホスフィネートの難燃作用は、窒素を含まない少量の無機もしくは鉱物化合物を添加した場合にも大きく向上できること、及びこのような添加は、窒素含有相乗剤との組み合わせでホスフィネートの難燃作用も高め得ることが見い出されている（EP-A-0024167（特許文献7）、WO-A-2004/016684（特許文献8））。

【0006】

ホスフィネート含有難燃剤系の使用では、特に300を超える加工温度の時には、最初は、部分的なポリマーの分解、ポリマーの変色及び加工の間の煙の発生が生じた。しかし、これらの難点は、塩基性もしくは両性酸化物、水酸化物、炭酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩またはスズ酸塩の添加によって抑えられた（WO-A-2004/022640（特許文献9））。

10

【0007】

ポリマーの難燃加工のためには、ホスフィネートの他にホスファゼンも開示されている。例えば、WO-A-2009/037859（特許文献10）は、20～80重量%のポリアミド、5～30重量%のホスフィネート化合物及び0.01～10重量%のホスファゼン化合物を含む難燃性ポリアミドを記載している。これは、280と340との間の融点を有する部分芳香族ポリアミドである。充填材及び強化材並びに他の添加剤も同様に使用できる。

【0008】

DE-A-60011058（特許文献11）は、100重量部の芳香族ポリアミド樹脂、0.1～100重量部の架橋ホスファゼン化合物、1～60重量%の無機繊維様物質及び1～60重量部の水酸化マグネシウムを含む難燃性芳香族ポリアミドを記載している。

20

【0009】

JP-A-2007-138151（特許文献12）は、ホスファゼンを含む難燃性ポリアミドを開示している。ホスフィネートは他の難燃剤として記載されており、実施例では、ポリアミド66中で、ホスファゼンが灰分形成剤としてのメラミンシアヌレート及びフェノール樹脂と組み合わされている。PTFEを添加しないと、V-0が達成されない。しかし、フェノール樹脂添加の欠点は通常は変色である。ホスファゼンとホスフィネートとの組み合わせのプラスの効果については記載がない。

30

【0010】

DE-A-69907251（特許文献13）は、100重量部の熱可塑性樹脂、0.001～50重量部のサーモトロピック液晶ポリマー及び1～30重量部のハロゲン不含ホスファゼン化合物からなる難燃性樹脂組成物を記載している。液晶ポリマーの添加が不可欠であるということの欠点は、このような成形材料が高コストになること及び加工が困難となることである。

【0011】

熱可塑性プラスチックの加工は主に熔融物の状態で行われる。プラスチックは、その化学的構造を変化させること無しでは、それに伴う構造変化及び状態変化を殆ど耐えられない。その結果として、架橋、酸化、分子量変化並びにそれによる物理的及び技術的特性の変化が生じ得る。加工中のポリマーへの負荷を軽減するために、各々のプラスチックに応じて異なる添加剤が加えられる。

40

【0012】

多くの場合に、各々の特定の課題を担う異なる添加剤が同時に使用される。例えば、プラスチックが、化学的ダメージを被らずに加工に耐え、その後には、熱、UV光、気候及び酸素（空気）に対して長期間安定であるように、酸化防止剤及び安定剤が使用される。潤滑剤は、流動挙動の向上の他に、高温の機械部品に対するプラスチック熔融物の強い接着を阻止し、及び顔料、充填材及び強化材の分散剤として働く。

【0013】

難燃剤の使用によって、熔融物の加工の間のプラスチックの安定性は影響を受け得る。

50

多くの場合に、国際的な基準に従うプラスチックの十分な難燃性を保証するためには、難燃剤は高配量で加える必要がある。高温下での難燃作用のために必要な化学的反応性の故に、難燃剤はプラスチックの加工安定性を損ねる恐れがある。例えば、増強したポリマー分解、架橋反応、ガス放出または変色が起こり得る。

【0014】

ポリアミドは、例えば少量のハロゲン化銅並びに芳香族アミン及び立体障害性フェノールによって安定化され、この際、高い持続使用温度下での長期的な安定性の達成が前提となる(H. Zweifel (Ed.): "Plastics Additives Handbook", 5th Edition, Carl Hanser Verlag, München, 2000, Seiten 80 - 84 (非特許文献1))。

10

【0015】

特にポリアミド中にリン含有難燃剤を使用する場合は、中でも変色や分子量の低下などの加工中に生じる効果を抑制するためには、これまで開示された安定剤の作用は不十分であることが分かった。加えて、ハロゲンフリーのポリアミド組成物は、いわゆるグローワイヤー着火温度(GWIT)に関して、大概是な不十分なグローワイヤー結果を示す、すなわち750の高温のグローワイヤー先端に接した時にポリアミドの望ましく無い着火を招く。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

20

【特許文献1】DE - A - 2 2 5 2 2 5 8

【特許文献2】DE - A - 2 4 4 7 7 2 7

【特許文献3】WO - A - 2 0 0 2 / 2 8 9 5 3

【特許文献4】WO - A - 9 7 / 0 1 6 6 4

【特許文献5】DE - A - 1 9 7 3 4 4 3 7

【特許文献6】DE - A - 1 9 7 3 7 7 2 7

【特許文献7】EP - A - 0 0 2 4 1 6 7

【特許文献8】WO - A - 2 0 0 4 / 0 1 6 6 8 4

【特許文献9】WO - A - 2 0 0 4 / 0 2 2 6 4 0

【特許文献10】WO - A - 2 0 0 9 / 0 3 7 8 5 9

30

【特許文献11】DE - A - 6 0 0 1 1 0 5 8

【特許文献12】JP - A - 2 0 0 7 - 1 3 8 1 5 1

【特許文献13】DE - A - 6 9 9 0 7 2 5 1

【特許文献14】EP - A - 0 9 4 5 4 7 8

【特許文献15】DE - A - 4 2 3 6 1 2 2

【特許文献16】PCT / WO 9 7 / 3 9 0 5 3

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】H. Zweifel (Ed.): "Plastics Additives Handbook", 5th Edition, Carl Hanser Verlag, München, 2000, Seiten 80 - 84

40

【非特許文献2】Mark, J. A., Allcock, H. R., West, R., "Inorganic Polymers", Prentice Hall International, 1992, pages 61 - 141

【非特許文献3】"Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 5. Auflage (1998), Seite 14

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

それ故、本発明の課題は、ホスフィネート含有難燃剤系をベースとするハロゲンフリー

50

の難燃性熱可塑性ポリアミド組成物（成形材料）であって、高い熱安定性を有し、並びに試験片の0.4mm壁厚までUL94 V-0を及び全ての被試験壁厚においてグローワイヤー要求のグローワイヤー燃焼性指数（GWFI）960及びGWIT775を確実に満たし、マイグレーション効果を示さず、かつ良好な流動性及び高い電気的値（比較トラッキング指数（CTI）>550V）を示す、前記ポリアミド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】

【0019】

成形材料が、ホスフィネート（成分B）の他に、亜リン酸（ホスホン酸とも称する）HP(=O)(OH)₂の塩（成分C）及びホスファゼン（成分D）を含む場合に、中でも、ホスフィネート含有難燃性熱可塑性ポリアミドのグローワイヤー耐性及び衝撃靱性を明らかに向上できることが驚くべきことにここに見い出された。この特殊な組み合わせにおいて、電気的及び機械的特性に関してポリアミドのバランスのとれた特性がほぼ保持される。更に、ポリアミド組成物（成形材料）は、成分E）として充填材及び/または強化材を含む。

【0020】

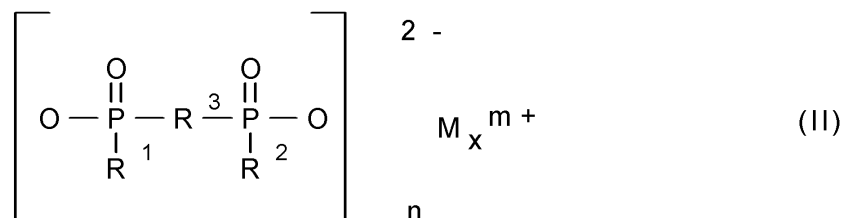
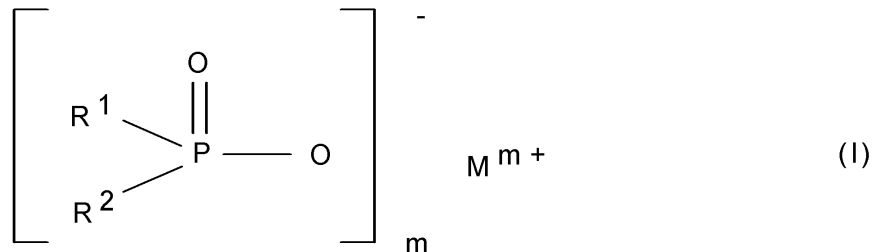
更に、本発明によるポリアミド組成物は、成分F）としてホスホナイトまたはホスホナイト/ホスフィット混合物を、及び成分G）として（典型的にはC₁₄～C₄₀の鎖長を有する）長鎖脂肪族カルボン酸（脂肪酸）のエステルもしくは塩を含むことができる。

【0021】

それ故、本発明の対象は、成分A）として一種以上の熱可塑性ポリアミド1～96重量%、成分B）として式（I）のジアルキルホスフィン酸塩及び/もしくは式（II）のジホスフィン酸塩及び/もしくはこれらのポリマー2～25重量%、

【0022】

【化1】



[式中、

R¹、R²は、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状C₁～C₆アルキル、またはHを意味し；

R³は、線状もしくは分枝状C₁～C₁₀アルキレン、C₆～C₁₀アリーレン、C₇～C₂₀アルキルアリーレン、またはC₇～C₂₀アリールアルキレンを意味し；

Mは、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K及び/またはプロトン化された窒素塩基を意味し；

mは1～4を意味し；

nは1～4を意味し；

10

20

30

40

50

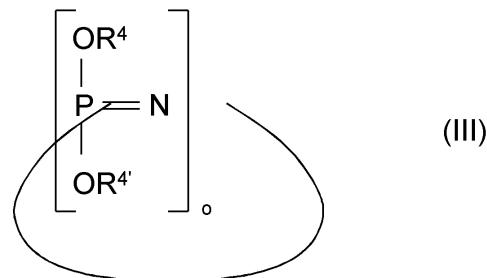
x は 1 ~ 4 を意味する]

成分 C) として亜リン酸の塩 1 ~ 20 重量 %、

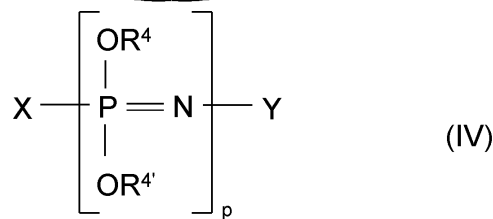
成分 D) として一般式 (I I I) または (I V) のホスファゼン 1 ~ 20 重量 %、

【 0 0 2 3 】

【 化 2 】



10



[式 (I I I) 中、

o は 3 ~ 25 の整数を意味し、

20

及び式 (I V) 中、

p は 3 ~ 1000 の整数を意味し、及び

X は - N = P (O P h)₃ または - N = P (O) (O P h) を表し、及び

Y は - P (O P h)₄ または - P (O) (O P h)₂ を表し、

R₄ 及び R^{4'} は同一かまたは異なりそして C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₆ ~ C₃₀ アリール、C₆ ~ C₃₀ アリールアルキルまたは C₆ ~ C₃₀ アルキル置換アリールを表す]

成分 E) として充填材または強化材 0 ~ 50 重量 %、

成分 F) としてホスホナイトまたはホスホナイトとホスフィットとの混合物 0 ~ 2 重量 %、及び

成分 G) として (典型的には C₁₄ ~ C₄₀ の鎖長を有する) 長鎖脂肪族カルボン酸 (脂肪酸) のエステルまたは塩 0 ~ 2 重量 %、

30

を含み、ここで上記成分の合計は常に 100 重量 % である、

難燃性ポリアミド組成物である。

【 0 0 2 4 】

好ましくは、難燃性ポリアミド組成物は、

15 ~ 89.9 重量 % の成分 A)、

5 ~ 20 重量 % の成分 B)、

2 ~ 10 重量 % の成分 C)、

2 ~ 10 重量 % の成分 D)、

1 ~ 50 重量 % の成分 E)、

40

0 ~ 2 重量 % の成分 F)、及び

0.1 ~ 1 重量 % の成分 G)、

を含む。

【 0 0 2 5 】

特に好ましくは、該難燃性ポリアミド組成物は、

15 ~ 75.8 重量 % の成分 A)、

5 ~ 20 重量 % の成分 B)、

2 ~ 10 重量 % の成分 C)、

2 ~ 10 重量 % の成分 D)、

15 ~ 35 重量 % の成分 E)、

50

0.1～1重量%の成分F)、及び
0.1～1重量%の成分G)、
を含む。

【0026】

就中好ましくは、該難燃性ポリアミド組成物は、
35～65重量%の成分A)、
5～20重量%の成分B)、
2～7重量%の成分C)、
2～7重量%の成分D)、
25～35重量%の成分E)、
0.1～5重量%の成分F)、及び
0.1～5重量%の成分G)、
を含む。

10

【0027】

他の実施形態の一つでは、該難燃性ポリアミド組成物は、
35～96重量%の成分A)、
2～25重量%の成分B)、
1～20重量%の成分C)、
1～20重量%の成分D)、
0～50重量%の成分E)、
0～2重量%の成分F)、及び
0.1～2重量%の成分G)、
を含む。

20

【0028】

好ましくは、該難燃性ポリアミド組成物は、国際電気標準会議規格IEC-60112/3に従う550ボルト超の比較トラッキング指数(CTI)を有する。

【0029】

好ましくは、該難燃性ポリアミド組成物は、3.2mm～0.4mmの試験片の厚さでUL-94によるV0の評価を達成する。

【0030】

好ましくは、該難燃性ポリアミド組成物は、0.75～3mmの試験片厚さでIEC-60695-2-12に従い960のグローワイヤー燃焼性指数(GWFI)を有する。

30

【0031】

好ましくは、該難燃性ポリアミド組成物は、0.75～3mmの試験片厚さでIEC-60695-2-13に従い750以上のグローワイヤー着火温度指数(GWIT)を有する。

【0032】

好ましくは、ポリアミド(PA)は、PA6、PA6.6、PA4.6、PA12、PA6.10、PA4.10、PA10.10、PA11、PA6T/66、PA6T/6、PA4T、PA9T、PA10T、ポリアミドコポリマー、ポリアミドブレンド並びにこれらの組み合わせから選択される。

40

【0033】

好ましくは、成分A)は、ポリアミド66、またはポリアミド66及びポリアミド6とのコポリマーまたはポリマーブレンドである。

【0034】

好ましくは、ホスファゼンはフェノキシホスファゼンである。

【0035】

好ましくは、成分B)では、R¹、R²は同一かまたは異なり、そしてメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、tert.-ブチル、n-ペンチル及

50

び／またはフェニルである。

【 0 0 3 6 】

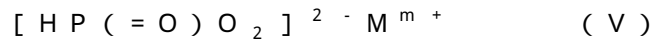
好ましくは、成分 B では、 R^3 は、メチレン、エチレン、*n*-プロピレン、*iso*-プロピレン、*n*-ブチレン、*tert*.-ブチレン、*n*-ペンチレン、*n*-オクチレンまたは *n*-ドデシレン；フェニレンもしくはナフチレン；メチル-フェニレン、エチル-フェニレン、*tert*.-ブチルフェニレン、メチル-ナフチレン、エチル-ナフチレンもしくは *tert*.-ブチルナフチレン；フェニル-メチレン、フェニル-エチレン、フェニル-プロピレンもしくはフェニル-ブチレンを意味する。

【 0 0 3 7 】

好ましくは、亜リン酸の塩（成分 C）は次の一般式（V）に相当する。

10

【 0 0 3 8 】



式中、

M は、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na 及び／または K を意味する。

【 0 0 3 9 】

好ましくは、亜リン酸の塩（成分 C）は、亜リン酸アルミニウム $Al(H_2PO_3)_3$ 、第二亜リン酸アルミニウム $Al_2(HPO_3)_3$ 、亜リン酸アルミニウム四水和物 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq$ 、ホスホン酸アルミニウム、塩基性亜リン酸アルミニウム $Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq$ 、 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-ヘキサジアミン})_{1.5} \cdot 12H_2O$ 、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ （ x は 1 ~ 2.27、 n は 1 ~ 50）及び／または $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ である。

20

【 0 0 4 0 】

好ましくは、亜リン酸の塩は式（VI）、（VII）及び／または（VIII）の亜リン酸アルミニウムでもあり、ここで

式（VI）は、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot x(H_2O)_q$

を含み、及び

q は 0 ~ 4 を意味し、

式（VII）は、 $Al_{2.00}M_z(HPO_3)_y(OH)_v \cdot x(H_2O)_w$

を含み、及び

30

M はアルカリ金属イオンを意味し、

z は 0.01 ~ 1.5 を意味し、

y は 2.63 ~ 3.5 を意味し、

v は 0 ~ 2 を意味し、そして

w は 0 ~ 4 を意味し；

式（VIII）は、 $Al_{2.00}(HPO_3)_u(H_2PO_3)_t \cdot x(H_2O)_s$

を含み、及び

u は 2 ~ 2.99 を意味し、そして

t は 2 ~ 0.01 を意味し、そして

s は 0 ~ 4 を意味し、

40

または亜リン酸アルミニウムは、式（VI）の亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩及び窒素不含外来イオンとの混合物、式（VII）の亜リン酸アルミニウムとアルミニウム塩との混合物、式（VI）、（VII）及び／もしくは（VIII）の亜リン酸アルミニウムと亜リン酸アルミニウム $[Al(H_2PO_3)_3]$ との、第二亜リン酸アルミニウム $[Al_2(HPO_3)_3]$ との、塩基性亜リン酸アルミニウム $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$ との、亜リン酸アルミニウム四水和物 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$ との、ホスホン酸アルミニウムとの、 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-ヘキサジアミン})_{1.5} \cdot 12H_2O$ との、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ （ $x = 1 \sim 2.27$ 、 $n = 1 \sim 50$ ）との及び／もしくは $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ との混合物を含む。

50

【 0 0 4 1 】

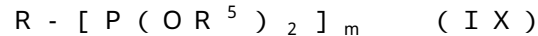
好ましくは、成分 C) は、 $0.2 \sim 100 \mu\text{m}$ の平均粒度を有する。

【 0 0 4 2 】

好ましくは、強化性充填材及び強化材 (成分 E)) はガラス繊維である。

【 0 0 4 3 】

好ましくは、ホスホナイト (成分 F)) は、次の一般構造式のものである：



[式中、

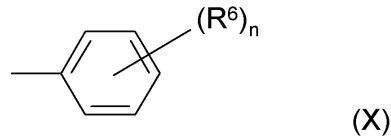
R は、一価もしくは多価の脂肪族、芳香族またはヘテロ芳香族有機残基であり、そして

R^5 は、構造 (X) の化合物

10

【 0 0 4 4 】

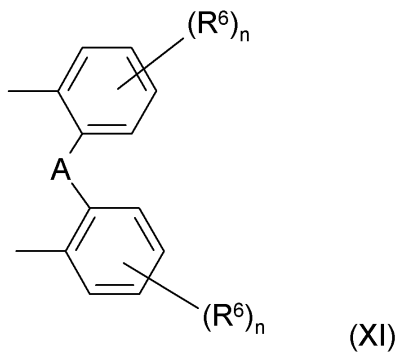
【 化 3 】



であるか、または両残基 R^5 は構造 (X I) の橋掛け基を形成し、

【 0 0 4 5 】

【 化 4 】



20

ここで

A は、直接結合、O、S、 $\text{C}_{1 \sim 18}$ アルキレン (線状もしくは分枝状)、 $\text{C}_{1 \sim 18}$ アルキリデン (線状もしくは分枝状) を意味し、ここで

30

R^6 は、互いに独立して、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル (線状もしくは分枝状)、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルコキシ及び / または $\text{C}_{5 \sim 12}$ シクロアルキルを意味し、そして

n は 0 ~ 5 を意味し、並びに

m は 1 ~ 4 を意味する]

好ましくは、成分 G) は、14 ~ 40 個の C 原子を有する長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩及び / もしくは亜鉛塩であるか、及び / または 14 ~ 40 個の C 原子を有する長鎖脂肪酸と多価アルコール、例えばエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン及び / もしくはペンタエリトリールとの反応生成物である。

40

【 0 0 4 6 】

本発明は、請求項 1 ~ 21 の一つまたはそれ以上に記載の難燃性ポリアミド組成物を含む立体物品であって、成形体、射出成形部品、押出コンパウンド及び / または押出部品である前記立体部品にも関する。

【 0 0 4 7 】

加えて、本発明は、プラグコネクタ、電力分配装置における電流接触部品 (差動電流保護)、回路基板、密封材、パワープラグ、回路遮断器、ランプハウジング、LEDハウジング、コンデンサハウジング；アース端子及びプラグのためのまたは回路基板中もしくは上のコイルボビン及びベンチレータ；プラグ、ケーブル、フレキシブル印刷回路基板、携帯電話の充電用ケーブルのためのハウジング；エンジンカバー、テクスタイルコーティン

50

グ及び他の製品中でのまたはこれらのための、請求項 1 ~ 11 の一つまたはそれ以上の難燃性ポリアミド組成物の使用に関する。

【0048】

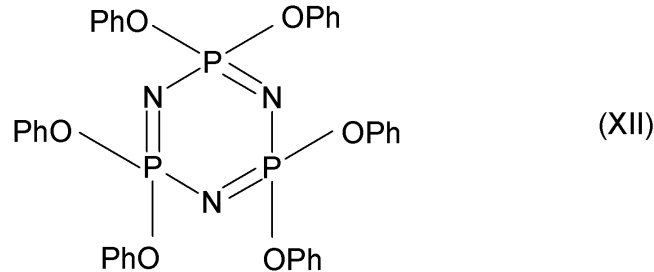
本発明に従い使用可能なホスファゼンの製造法は、EP-A-0945478（特許文献 14）に記載されている。

【0049】

特に好ましいものは、式 (XII) $P_3N_3C_3_6$ の環状フェノキシホスファゼン

【0050】

【化 5】

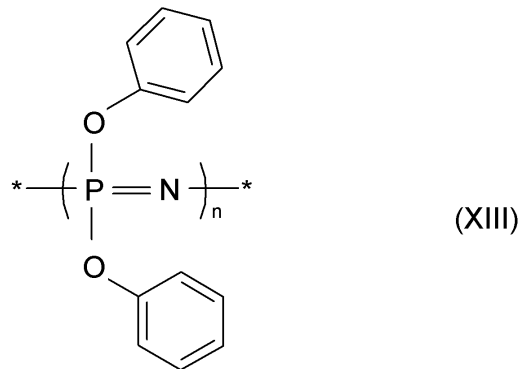


10

または式 (XIII) に従う線状フェノキシホスファゼンである。

【0051】

【化 6】



20

フェニル基は場合によっては置換されていてもよい。本出願の意味でのホスファゼンは、Mark, J. A., Allcock, H. R., West, R., "Inorganic Polymers", Prentice Hall International, 1992, pages 61 - 141（非特許文献 2）に記載されている。

30

【0052】

好ましくは、成分 A) は、ポリアミド 66、またはポリアミド 66 とポリアミド 6 とのコポリマーまたはポリマーブレンドである。

【0053】

好ましくは、成分 A) は、少なくとも 75 重量%までがポリアミド 66 から、及び多くとも 25 重量%までがポリアミド 6 からなる。

【0054】

40

驚くべきことに、本発明による難燃性ポリアミド組成物は、向上した流動性、高い熱安定性及び高い衝撃靱性との組み合わせで、良好な難燃作用（V-0 及び GWF I / GWF T）を有することが見出された。ポリマーの分解は阻止されるかまたはかなり大幅に減じられ、及び金型付着物やブルーミングは観察されない。加えて、本発明による難燃性ポリアミド組成物は、熔融物状態での加工の間に僅かな変色しか示さない。

【0055】

成分 A) としては、該組成物は本発明では少なくとも一種の熱可塑性ポリアミドを含む。

【0056】

熱可塑性ポリアミドとは、“Die Kunststoffe und ihre E

50

igenschaften", 5. Auflage (1998), Seite 14 (非特許文献3)中のHans Dominicus氏に依拠して、側鎖分岐を持たない分子鎖または程度の差はあれ長く及び様々な数の側鎖分岐を持つ分子鎖を有し、かつ加熱下に軟化し及びほぼ任意に成形可能なポリアミドのことと解される。

【0057】

本発明により好ましいポリアミドは、様々な方法に従い製造することができ、及び非常に様々な構成要素から合成でき、そして特殊な用途の場合は、単独でまたは加工助剤、安定剤もしくはポリマーアロイパートナー、好ましくはエラストマーとの組み合わせで、特別に調節された特性の組み合わせを持つ原材料に加工できる。他のポリマー、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、ABSを含むブレンドも適しており、この際、場合により、一種以上の相溶剤を使用できる。ポリアミドの特性は、特にこれが強化されたポリアミドの場合には、エラストマーの添加によって例えば衝撃靱性に関して向上できる。組み合わせの可能性が多数あるということは、様々な特性を持つ非常に多数の製品を可能にする。

10

【0058】

ポリアミドの製造のためには、多数の手順が知られており、この際、望ましい最終製品に応じて、異なるモノマー構成要素、目的とする分子量の調節のための様々な鎖調節剤、または後段に意図された後処理のための反応性基を持つモノマーも使用される。

【0059】

ポリアミドの製造のための技術的に重要な方法は、大概是、溶融物の状態での重縮合を介して進行する。この枠内においては、ラクタム類の加水分解重合も重縮合として理解される。

20

【0060】

好ましくは、成分A)として使用するべきポリアミドは、部分結晶性ポリアミドであり、これは、ジアミン及びジカルボン酸及び/または少なくとも5つの環員を有するラクタム類または対応するアミノ酸から出発して製造できる。

【0061】

原料としては、脂肪族及び/または芳香族ジカルボン酸、好ましくはアジピン酸、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、脂肪族及び/または芳香族ジアミン、好ましくはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,9-ノナンジアミン、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン；ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルプロパン、ビス-アミノメチルシクロヘキサン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、アミノカルボン酸、好ましくはアミノカプロン酸の各種異性体；または対応するラクタム類が考慮される。上記のモノマーの複数種からなるコポリアミドも含まれる。特に好ましくは、カプロラクタム、就中特に好ましくは[イプシロン]-カプロラクタムが使用される。

30

【0062】

更に、通常はPA6、PA66及び他の脂肪族及び/または芳香族ポリアミドもしくはコポリアミドをベースとするコンパウンドが特に適しており、この場合、ポリマー鎖中のポリアミド基当たり3~11個のメチレン基がある。

40

【0063】

好ましくは、ポリアミド及びコポリアミドは、ポリアミド12、ポリアミド4、ポリアミド4.6、ポリアミド6、ポリアミド6.6、ポリアミド6.9、ポリアミド6.10、ポリアミド6.12、ポリアミド6.66、ポリアミド7.7、ポリアミド8.8、ポリアミド9.9、ポリアミド10.9、ポリアミド10.10、ポリアミド11、ポリアミド12などなどである。これらは、例えば、Nylon(登録商標)(DuPont社)、Ultramid(登録商標)(BASF社)、Akulon(登録商標)K122(DSM社)、Zytel(登録商標)7301(DuPont社)；Durethan(登録商標)B29(Bayer社)及びGrillamid(登録商標)(Ems C

50

hemie社)の商品名で知られている。

【0064】

m - キシレン、ジアミン及びアジピン酸を原料とした芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンとiso - 及び/またはテレフタル酸、場合によっては及び調節剤としてのエラストマーから製造したポリアミド、例えばポリ - 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレン - テレフタルアミドまたはポリ - m - フェニレンイソフタルアミド、上記のポリアミドとポリオレフィン、オレフィン - コポリマー、アイオノマーまたは化学結合もしくはグラフトしたエラストマーとのまたはポリエーテル、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマーも特に適している。更に、EPDMまたはABSで変性されたポリアミドまたはコポリアミド；並びに加工中に縮合したポリアミド(“RIM - ポリアミドシステム”)。

10

【0065】

好ましい実施形態の一つでは、本発明による組成物は、本発明に従い使用される熱可塑性ポリアミドの他に、少なくとも一種の更に別の熱可塑性ポリマー、特に好ましくは少なくとも一種の他のポリアミドを含む。

【0066】

好ましいものは、脂肪族ポリアミド、特にPA6及びPA66及びPA6T/66及びPA6T/6である。就中特に好ましいものはポリアミド66とポリアミド6との混合物であり、ここで、それぞれポリアミドの全量を規準にしてポリアミド66は50重量%超、ポリアミド6は50重量%未満であり、特に好ましくはポリアミド6は25重量%未満である。

20

【0067】

また、ポリアミド66と一種以上の部分芳香族非晶質ポリアミドとのブレンドも好ましい。

【0068】

好ましい実施形態の一つにおいて熱可塑性ポリアミドの他に追加的に使用されるポリマーには、通常の添加剤、特に離型剤、安定剤及び/または流動助剤を、溶融物中に混合できるまたはその表面上に施与できる。成分A)の熱可塑性ポリアミドのための原料は、例えば石油化学原料から及び/または再生可能原料から化学的もしくは生化学的プロセスを介して、合成できる。

30

【0069】

ここで具体的に挙げていない他の難燃剤または難燃相乗剤も使用できる。特に、窒素含有難燃剤、例えばメラミンシアヌレート、メラミン縮合物(メレム、メロン)またはメラミンホスフェート及びメラミンポリホスフェートを使用できる。アリアルホスフェートまたは赤リンなどの他のリン系難燃剤も使用できる。更に、脂肪族及び芳香族スルホン酸の塩、及び鉱物性難燃添加剤、例えば水酸化アルミニウム及び/または水酸化マグネシウム、Ca-Mg炭酸塩水和物(例えばDE-A-4236122(特許文献15))も使用できる。酸素含有、窒素含有もしくは硫黄含有金属化合物、好ましくは酸化亜鉛、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛、硫化亜鉛、酸化モリブデン、二酸化チタン、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、窒化チタン、窒化ホウ素、窒化マグネシウム、窒化亜鉛、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウムまたはこれらの混合物からなる群から選択される更なる難燃相乗剤が考慮される。

40

【0070】

更に別の好ましい適当な難燃添加剤は、炭化剤、特に好ましくはフェノール - ホルムアルデヒド樹脂、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンまたはポリエーテルケトン、並びに滴下防止剤、特にテトラフルオロエチレンポリマーである。

【0071】

難燃剤は、純粋な形で、並びにマスターバッチまたは圧縮物として添加できる。

50

【 0 0 7 2 】

好ましくは、成分 B はジエチルホスフィン酸のアルミニウム塩または亜鉛塩である。

【 0 0 7 3 】

式 (V I) の亜リン酸アルミニウムにおいて、好ましくは、 q は $0.01 \sim 0.1$ を意味する。

【 0 0 7 4 】

式 (V I I) の亜リン酸アルミニウムにおいて、好ましくは、
 z は $0.15 \sim 0.4$ を意味し；
 y は $2.80 \sim 3$ を意味し；
 v は $0.1 \sim 0.4$ を意味し、そして
 w は $0.01 \sim 0.1$ を意味する。

10

【 0 0 7 5 】

式 (V I I I) の亜リン酸アルミニウムにおいて、好ましくは、
 u は $2.834 \sim 2.99$ を意味し；
 t は $0.332 \sim 0.03$ を意味し、そして
 s は $0.01 \sim 0.1$ を意味する。

【 0 0 7 6 】

好ましくは、ホスファゼン (成分 D)) は、式 $P_3N_3C_{36}$ の環状フェノキシホスファゼンである。

【 0 0 7 7 】

成分 E) として、本発明による難燃性ポリアミド組成物は、他の好ましい実施形態の一つでは少なくとも一種の充填材または強化材を含むことができる。

20

【 0 0 7 8 】

二種以上の異なる充填材及び/または強化材、好ましくはタルク、マイカ、シリケート、石英、二酸化チタン、ウラストナイト、カオリン、非晶質シリカ、ナノスケール鉱物、特に好ましくはモンモリロナイトもしくはナノ - ペーマイト、炭酸マグネシウム、チョーク、長石、硫酸バリウム、ガラス球をベースとする二種以上の異なる充填材及び/または強化材、及び/または炭素繊維及び/もしくはガラス繊維をベースとする繊維状充填材及び/または強化材からなる混合物を使用できる。好ましくは、タルク、マイカ、シリケート、石英、二酸化チタン、ウラストナイト、カオリン、非晶質シリカ、炭酸マグネシウム、チョーク、長石、硫酸バリウム及び/またはガラス繊維をベースとする鉱物性粒子状充填材が使用される。特に好ましくは、タルク、ウラストナイト、カオリン及び/またはガラス繊維をベースとする鉱物性粒子状充填材が使用され、この際、ガラス繊維が就中特に好ましい。

30

【 0 0 7 9 】

特に好ましくは、更に、針状鉱物性充填材も使用される。針状鉱物性充填材とは、本発明では、顕著な針状の特徴を持つ鉱物性充填材のことと理解される。好ましくは、針状のウラストナイトが挙げられる。好ましくは、鉱物は、 $2:1 \sim 35:1$ 、特に好ましくは $3:1 \sim 19:1$ 、就中好ましくは $4:1 \sim 12:1$ の長さ - 直径比を有する。本発明に従い使用可能な針状鉱物の平均粒度は、C I L A S 粒度計で決定して、好ましくは $20 \mu m$ 未満、特に好ましくは $15 \mu m$ 未満、就中好ましくは $10 \mu m$ 未満である。

40

【 0 0 8 0 】

充填材及び/または強化材は、好ましい実施形態の一つでは、表面変性されていてよく、好ましくは接着促進剤または接着促進剤系、特に好ましくはシランベースの接着促進剤または接着促進剤系で表面変性されていることができる。しかし、この前処理は必ずしも必要ではない。特にガラス繊維を使用する場合には、シランに加えて、ポリマー分散物、造膜剤、分岐剤及び/またはガラス繊維加工助剤も使用することができる。

【 0 0 8 1 】

本発明に従い成分 E) として就中特に好ましく使用される、一般的に $7 \mu m$ と $18 \mu m$ との間、好ましくは $9 \mu m$ と $15 \mu m$ との間の繊維径を有するガラス繊維は、連続繊維と

50

してまたはチョップドもしくは粉碎したガラス繊維として加えられる。これらの繊維には、適当なサイズ剤系及び（好ましくはシランベースの）接着促進剤もしくは接着促進剤系を施与できる。

【0082】

本発明によるポリアミド組成物は、更に別の添加剤を含むことができる。本発明の意味での好ましい添加剤は、酸化防止剤、UV安定剤、ガンマ線安定剤、加水分解安定剤、帯電防止剤、乳化剤、成核剤、可塑剤、加工助剤、耐衝撃性改良剤、染料及び顔料である。これらの添加剤は、単独でまたは混合物としてまたはマスターバッチの形で使用することができる。

【0083】

適当な酸化防止剤は、例えばアルキル化されたモノフェノール類、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール；アルキルチオメチルフェノール、例えば2,4-ジ-オクチルチオメチル-6-tert-ブチルフェノール；ヒドロキノン類及びアルキル化されたヒドロキノン類、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール；トコフェロール類、例えばα-トコフェロール、β-トコフェロール、γ-トコフェロール、δ-トコフェロール及びこれらの混合物（ビタミンE）；ヒドロキシ化されたチオジフェニルエーテル類、例えば2,2'-チオ-ビス（6-tert-ブチル-4-メチルフェノール）、2,2'-チオ-ビス（4-オクチルフェノール）、4,4'-チオ-ビス-（6-tert-ブチル-3-メチルフェノール）、4,4'-チオ-ビス-（6-tert-ブチル-2-メチルフェノール）、4,4'-チオ-ビス-（3,6-ジ-sec-アミルフェノール）、4,4'-ビス-（2,6-ジ-メチル-4-ヒドロキシフェニル）-ジスルフィック；アルキリデン-ビスフェノール類、例えば2,2'-メチレン-ビス-（6-tert-ブチル-4-メチルフェノール；O-、N-及びS-ベンジル化合物、例えば3,5,3',5'-テトラ-tert-ブチル-4,4'-ジヒドロキシジ-ベンジルエーテル；ヒドロキシベンジル化マロネート類、例えばジオクタデシル-2,2-ビス-（3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジル）-マロネート；ヒドロキシベンジル-芳香族化合物、例えば1,3,5-トリス-（3,5-ジ-tert-ブチル）-4-ヒドロキシベンジル）-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,4-ビス-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-2,3,5,6-テトラメチルベンゾエート、2,4,6-トリス-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-フェノール；トリアジン化合物、例えば2,4-ビス-オクチルメルカプト-6（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシアニリノ）-1,3,5-トリアジン；ベンジルホスホネート類、例えばジメチル-2,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート；アシルアミノフェノール類、4-ヒドロキシラウリン酸アミド、4-ヒドロキステアリン酸アニリド、N-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）-カルバミン酸オクチルエステル；β-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）-プロピオン酸と一価もしくは多価アルコールとのエステル；β-（5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロピオン酸と一価もしくは多価アルコールとのエステル；β-（3,5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル）-プロピオン酸と一価もしくは多価アルコールとのエステル；3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸と一価もしくは多価アルコールとのエステル；β-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）-プロピオン酸のアミド、例えばN,N'-ビス-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル）-ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ビス-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル）-トリメチレンジアミン、N,N'-ビス-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル）-ヒドラジンである。

【0084】

特に好ましくは立体障害性フェノール類は単独でまたはホスフィット類との組み合わせで使用され、この際、N,N'-ビス[3-（3',5'-ジ-tert-ブチル-4-

10

20

30

40

50

- ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヘキサメチレンジアミン (例えば、BASF SE 社、Ludwigshafen、Deutschland の Irganox (登録商標)) の使用が中でも格別好ましい。

【0085】

適当な UV 吸収剤及び光保護剤は、例えば 2 - (2' - ヒドロキシ - フェニル) ベンゾトリアゾール類、例えば 2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール; 2 - ヒドロキシベンゾフェノン類、例えば 4 - ヒドロキシ、4 - メトキシ、4 - オクトキシ、4 - デシルオキシ、4 - ドデシルオキシ、4 - ベンジルオキシ、4, 2', 4 - トリヒドロキシ、2' - ヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシ誘導体; 場合により置換された安息香酸類のエステル、例えば 4 - tert - ブチル - フェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニル - サリチレート、ジベンゾイルレゾルシン、ビス - (4 - tert - ブチルベンゾイル) - レゾルシン、ベンゾイルレゾルシン、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - 2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニルエステル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - オクタデシルエステル、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - 2 - メチル - 4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニルエステル; アクリレート類、例えば α - シアン - β , β - ジフェニルアクリル酸 - エチルエステルもしくは - イソオクチルエステル、 α - カルボメトキシ - ケイ皮酸メチルエステル、 α - シアノ - β - メチル - p - メトキシ - ケイ皮酸メチル - エステルもしくはブチルエステル、 α - カルボメトキシ - p - メトキシ - ケイ皮酸メチルエステル、N - (β - カルボ - メトキシ - β - シアノビニル) - 2 - メチル - インドリンである。

【0086】

着色剤としては、好ましくは無機顔料、特に二酸化チタン、ウルトラマリンブルー、酸化鉄、硫化亜鉛またはカーボンブラック、更に有機顔料、好ましくはフタロシアニン、キナクリドン、ペリレン並びに染料、好ましくはニグロシン及びアントラキノン類が使用される。

【0087】

適当なポリアミド安定剤は、例えば、ヨウ化物及び/またはリン化合物と組み合わせた銅塩、及び二価マンガンの塩である。

【0088】

適当な塩基性共安定剤は、メラミン、ポリビニルピロリドン、ジシアンジアミド、トリアシルシアヌレート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン、ポリアミド、ポリウレタン、高級脂肪酸のアルカリ金属及びアルカリ土類金属塩、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、リシノール酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、アンチモンピロカテキネートまたはスズピロカテキネートである。

【0089】

適当な成核剤は、例えば 4 - tert - ブチル安息香酸、アジピン酸及びジフェニル酢酸、酸化アルミニウムまたは二酸化ケイ素、並びに中でも特に好ましくはタルクであり、この際、このリストは完全なものではない。

【0090】

流動助剤としては、好ましくは少なくとも一種の α - オレフィンと、脂肪族アルコールの少なくとも一種のメタクリル酸エステルもしくはアクリル酸エステルとからなるコポリマーが使用される。この際、特に好ましいものは、 α - オレフィンがエテン及び/またはプロペンから構成され、かつメタクリル酸エステルもしくはアクリル酸エステルが、アルコール成分として炭素原子数 6 ~ 20 の線状もしくは分枝状アルキル基を含む、コポリマーである。中でも特に好ましいものはアクリル酸 - (2 - エチル) ヘキシルエステルである。

【0091】

流動助剤として本発明において適したコポリマーは、その組成の他に、低分子量であることも特徴とする。応じて、本発明に従い熱分解から保護すべき組成物のためには、190 及び2.16 kgの負荷で測定して少なくとも100 g / 10分、好ましくは150 g / 10分、特に好ましくは少なくとも300 g / 10分のメルトフローインデックス(MFI)値を示すコポリマーが中でも適している。MFIは、熱可塑性プラスチックの熔融物の流れを特徴付けするために役立ち、そして規格ISO 1133またはASTM D 1238に従うものである。本発明の意味内でのMFIまたはMFIに関する全てのデータは、190 及び2.16 kgの試験重量においてISO 1133に基づくかまたは一貫してこれらに従い測定もしくは決定した。

【0092】

10

好ましく使用される可塑剤は、フタル酸ジオクチルエステル、フタル酸ジベンジルエステル、フタル酸ブチルベンジルエステル、炭化水素油またはN-(n-ブチル)ベンゼンスルホンアミドである。

【0093】

しかし、本発明は、本発明により開示された組成物から射出成形または押出によって得ることができる、生産物、好ましくは繊維、フィルムまたは成形体にも関する。

【0094】

適当なホスフィネート(成分B)は、本明細書に内容が掲載されたものとするPC T / WO 97 / 39053(特許文献16)に記載されている。特に好ましいホスフィネートは、ホスフィン酸アルミニウム類、ホスフィン酸カルシウム類及びホスフィン酸亜鉛類である。

20

【0095】

好ましい亜リン酸の塩(成分C)は水中に不溶性もしくは難溶性塩である。

【0096】

特に好ましい亜リン酸の塩は、アルミニウム塩、カルシウム塩及び亜鉛塩である。

【0097】

特に好ましくは、成分C)は亜リン酸とアルミニウム化合物との反応生成物である。

【0098】

好ましいものは、CAS番号15099-32-8、119103-85-4、220689-59-8、56287-23-1、156024-71-4、71449-76-8及び15099-32-8の亜リン酸アルミニウム類である。

30

【0099】

好ましくは、亜リン酸アルミニウム類は0.2~100 µmの粒度を有する。

【0100】

好ましい亜リン酸アルミニウム類の製造は、アルミニウム源を、リン源と選択的にテンプレートとを、溶媒中で20~200 で4日間までの期間反応させることによって行われる。このためには、アルミニウム源及びリン源を1~4時間混合し、水熱条件及び還流下に加熱し、濾別し、洗浄し、そして例えば110 で乾燥する。

【0101】

好ましいアルミニウム源はアルミニウムイソプロポキシド、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム及び水酸化アルミニウム(例えばブソイドベーマイト)である。

40

【0102】

好ましいリン源は亜リン酸、(酸性)亜リン酸アンモニウム、亜リン酸アルカリ金属塩または亜リン酸アルカリ土類金属塩である。

【0103】

好ましい亜リン酸アルカリ金属塩は、亜リン酸二ナトリウム、亜リン酸二ナトリウム塩水和物、亜リン酸三ナトリウム及び亜リン酸水素カリウムである。

【0104】

好ましい亜リン酸二ナトリウム水和物は、Brueggemann社のBrueggollen(登録商標)H10である。

50

【0105】

好ましいテンプレートは1, 6-ヘキサンジアミン、グアニジンカーボネートまたはアンモニアである。

【0106】

好ましい亜リン酸アルカリ土類金属塩は亜リン酸カルシウムである。

【0107】

この際、アルミニウム：リン：溶媒の好ましい比率は、1：1：3.7～1：2.2：100molである。アルミニウム：テンプレートの比率は1：0～1：17molである。反応溶液の好ましいpH値は3～9である。好ましい溶媒は水である。

【0108】

特に好ましくは、亜リン酸と同じホスフィン酸の塩が使用される、すなわちジアルキルホスフィン酸アルミニウムを亜リン酸アルミニウムと一緒にまたはジアルキルホスフィン酸亜鉛を亜リン酸亜鉛と一種に使用する。

【0109】

好ましくは、成分G)は、14～40個のC原子を有する長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩及び/もしくは亜鉛塩であるか、及び/または14～40個のC原子を有する長鎖脂肪酸と多価アルコール、例えばエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン及び/もしくはペンタエリトリールとの反応生成物である。特に好ましいものは、ステアリン酸またはモンタン酸のアルミニウム塩、カルシウム塩または亜鉛塩である。

【0110】

更なる難燃剤としては、好ましくはリン酸アリール類、ホスホネート類、次亜リン酸の塩並びに赤リンが適している。

【0111】

ホスホナイトにおいて、好ましくは、次の残基

Rは、C₄～C₁₈アルキル（線状もしくは分枝状）、C₄～C₁₈アルキレン（線状もしくは分枝状）、C₅～C₁₂シクロアルキル、C₅～C₁₂シクロアルキレン、C₆～C₂₄アリールまたはヘテロアリール、C₆～C₂₄アリーレンもしくはヘテロアリーレンであり、これらは更に置換されていてもよく；

R₁は、構造(X)または(XI)の化合物であり、ここで

R₂は、互いに独立して、C₁～C₈アルキル（線状もしくは分枝状）、C₁～C₈アルコキシ、シクロヘキシルであり；

Aは、直接結合、O、C₁～C₈アルキレン（線状もしくは分枝状）、C₁～C₈アルキリデン（線状もしくは分枝状）であり、そして

nは0～3であり、

mは1～3である。

【0112】

ホスホナイトにおいて、特に好ましくは、次の残基

Rは、シクロヘキシル、フェニル、フェニレン、ビフェニル及びビフェニレンであり、

R₁は、構造(X)または(XI)の化合物であり、ここで

R₂は、互いに独立して、C₁～C₈アルキル（線状もしくは分枝状）、C₁～C₈アルコキシ、シクロヘキシルであり、

Aは、直接結合、O、C₁～C₆アルキリデン（線状もしくは分枝状）であり、そして

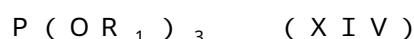
nは1～3であり、

mは1または2である。

【0113】

更に、次式(XIV)のホスフィットと組み合わせた上記クレームに従う化合物の混合物が特許請求される。

【0114】



10

20

30

40

50

ここで、 R_1 は上記の意味を有する。

【 0 1 1 5 】

特に好ましいものは、上記の定義に基づき、芳香族化合物またはヘテロ芳香族化合物、例えばベンゼン、ビフェニルエーテルまたはジフェニルエーテルと三ハロゲン化リン、好ましくは三塩化リンとの、例えば塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化鉄などのフリーデルクラフツ触媒の存在下でのフリーデルクラフツ反応、並びにその後の、構造 (X) 及び (XI) に基づくフェノール類との反応によって製造される化合物である。この際、上記の反応シーケンスに従い過剰の三ハロゲン化リンと上述のフェノール類とから生成する、ホスフィットとこのような混合物も明らかに包含される。

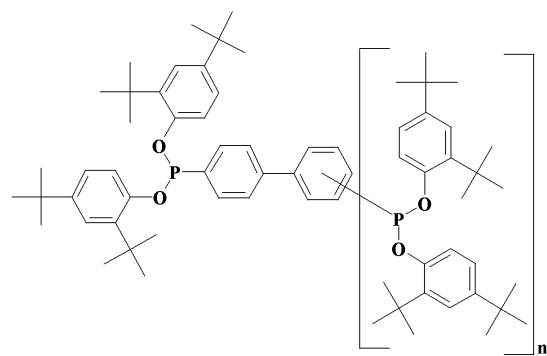
【 0 1 1 6 】

10

これらの部類の化合物の中でも、以下の構造 (XV) および (XVI) が好ましい：

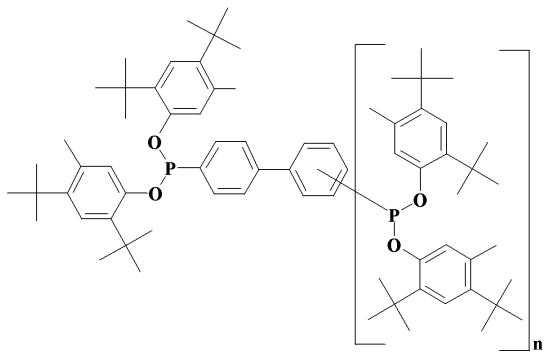
【 0 1 1 7 】

【 化 7 】



(XV)

20



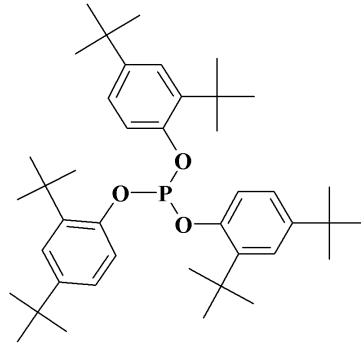
(XVI)

30

ここで、 n は 0 または 1 であることができ、そしてこれらの混合物は、任意選択的に更に、化合物 (XVII) または (XVIII) を含むことができる：

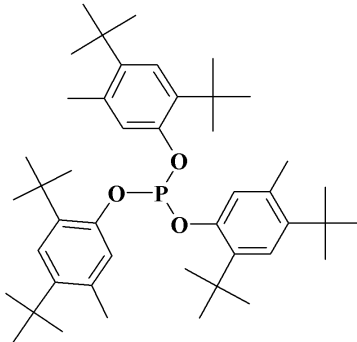
【 0 1 1 8 】

【化 8】



(XVII)

10



(XVIII)

20

成分 G) として適切なものは、典型的には $C_{14} \sim C_{40}$ の鎖長を有する長鎖脂肪族カルボン酸（脂肪酸）のエステルまたは塩である。前記エステルは、上記のカルボン酸と通例の多価アルコール、例えばエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンまたはペンタエリトリールとの反応生成物である。上記のカルボン酸の塩としては、中でも、アルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩またはアルミニウム塩及び亜鉛塩が考慮される。

【0119】

好ましくは、成分 G) は、ステアリン酸のエステルまたは塩、例えばモノステアリン酸グリセリンまたはステアリン酸カルシウムである。

【0120】

30

好ましくは、成分 G) は、モンタンワックス酸とエチレングリコールとの反応生成物でもある。

【0121】

好ましくは、前記反応生成物は、エチレングリコール - モノ - モンタンワックス酸エステル、エチレングリコール - ジモンタンワックス酸エステル、モンタンワックス酸及びエチレングリコールからなる混合物である。

【0122】

好ましくは、成分 G) は、モンタンワックス酸とカルシウム塩との反応生成物でもある。

【0123】

40

特に好ましくは、前記反応生成物は、1,3 - ブタンジオール - モノ - モンタンワックスエステル、1,3 - ブタンジオール - ジ - モンタンワックス酸エステル、モンタンワックス酸、1,3 - ブタンジオール、モンタン酸カルシウム及びそのカルシウム塩からなる混合物である。

【0124】

請求項 1 ~ 20 の一つ以上に記載の本発明による組成物は、好ましくは、0.75 ~ 3 mm の試験片の厚さで、IEC - 60695 - 2 - 13 に従う 775 以上のグローワイヤ着火温度 (GWIT) を示す。

【0125】

上記の添加剤は、様々なプロセスステップでプラスチック中に導入することができる。

50

例えば、ポリアミドでは、重合／重縮合の開始時には既にまたは終了時に、または次のコンパンド化プロセスにおいて、添加剤をポリマー溶融物中に混合導入することができる。更に、添加剤を後の段階になって始めて加える加工プロセスもある。これは、特に、顔料マスターバッチまたは添加剤マスターバッチの使用の特に実施される。更に、特に粉末状の添加剤を、乾燥プロセスにより場合により加温されたポリマーグラニュール上にドラム処理により施与することもできる。

【 0 1 2 6 】

最後に本発明は、難燃性ポリマー成形体の製造方法であって、本発明による難燃性ポリマー成形材料を、射出成形（例えばAarburg Allrounderタイプの射出成形機）及びプレス成形、発泡射出成形、ガス内圧射出成形（Gasinnendruck - Spritzgießen）、ブロー成形、フィルムキャストリング、カレンダーリング、ラミネーションまたは比較的高温下でのコーティングによって、難燃性ポリマー成形体に加工することを特徴とする前記方法にも関する。

【 実施例 】

【 0 1 2 7 】

1. 使用した成分

商業的に入手可能なポリアミド（成分A）：

ポリアミド6.6（PA6.6 - GV）：Ultramid（登録商標）A27（BASF SE社、D）

ポリアミド6：Ultramid（登録商標）B27（BASF SE社、D）

成分E）：ガラス繊維PPG HP 3610（直径10 µm、長さ4.5 mm（PPG社、NL））

難燃剤（成分B）：

ジエチルホスフィン酸のアルミニウム塩（以下、DEPALと称する）

難燃剤（成分C）：

亜リン酸のアルミニウム塩（以下、PHOPALと称する）

難燃剤（成分D）：

Phosphazen（登録商標）SPB 100（大塚化学社、日本）

Phosphazen（登録商標）Rabbit FFP 110（伏見製薬所、日本）

比較：MPP「メラミンポリホスフェート」Melapur（登録商標）200/70（BASF AG社、D）

ホスホナイト（成分F）：Standostab（登録商標）P-EPQ（Clariant GmbH社、D）

ワックス成分（成分G）：

Licowax（登録商標）E（Clariant Produkte（Deutschland）GmbH社、D）（モンタンワックス酸のエステル）

【 0 1 2 8 】

2. 難燃性ポリアミド成形材料の製造、加工及び試験

難燃剤成分を、以下の表に記載の比率でホスホナイト、潤滑剤及び安定剤と混合し、そして二軸スクリュウ押出機（タイプLeistritz ZSE27/44D）のサイドフィーダを介して、260～310 の温度でPA6.6中に、または250～275 でPA6中に配合した。ガラス繊維を、第二のサイドフィーダを介して加えた。均質化されたポリマーストランドを引き抜き、水浴中で冷却し、次いで造粒した。

【 0 1 2 9 】

十分に乾燥した後、成形材料を射出成形機（タイプArburg 320C Allrounder）で、250～300 の材料温度で試験片に加工し、そしてUL94試験（Underwriter Laboratories）に基づいて難燃性について試験、分類した。

【 0 1 3 0 】

UL94では、以下の燃焼性クラスが与えられる。

V - 0 燃焼継続時間が10秒以下である。10回の接炎時の燃焼継続時間の合計が50秒以下である。燃焼滴下物がない。試料が完全には焼失しない。接炎終了後に30秒を超える試料の赤熱がない。

V - 1 接炎終了後の燃焼継続時間が30秒以下である。10回の接炎時の燃焼継続時間の合計が250秒以下である。接炎終了後に60秒を超える試料の赤熱がない。他はV - 0の基準と同一である。

V - 2 燃焼滴下物による脱脂綿の発火。他はV - 1と同一である。

クラス分け不能 (n k l) : 燃焼性クラスV - 2を満たさない。

【 0 1 3 1 】

グローワイヤー耐性は、IEC 60695 - 2 - 12に従うグローワイヤー試験GWFI (グローワイヤー燃焼性指数) 並びにIEC 60695 - 2 - 13に従うグローワイヤー着火性試験GWIT (グローワイヤー着火温度) に基づいて決定した。GWFI試験では、三つの試験片 (例えば、60×60×1.5mmの寸法のプレート) について、550と960 との間の温度で赤熱したワイヤーを用いて、30秒間の燃焼継続時間を超えずかつ試料が燃焼滴下しない最大温度を求める。GWIT試験では、同等の測定手順において、3回の順番に行った試験においてグローワイヤーの作用時間中でも着火に至らない最大グローワイヤー温度よりも25K (900 と960 との間では30K) 高いグローワイヤー着火温度が示される。この際、5秒間以上の燃焼時間の有炎燃焼が着火と見なされる。

10

【 0 1 3 2 】

成形材料の流動性は、275 / 2.16kgでのメルトポリウムインデックス (MVR) を求めることによって決定した。高いMVR値ほど、射出成形プロセスにおけるより良好な流動性を意味する。しかし、MVR値のより強い上昇は、ポリマー分解も示唆し得る。

20

【 0 1 3 3 】

各々のシリーズの全ての試験は、他に記載がなければ、同じ条件 (温度プログラム、スクリー形状、射出成形パラメータなど) 下での比較に基づいて行った。

【 0 1 3 4 】

本発明による難燃剤 - 安定剤混合物が使用された結果を例B1 ~ B3に列記する。全ての量は重量%として示し、そして難燃剤、添加剤及び強化材を含むプラスチック成形材料に基づく値である。

30

【 0 1 3 5 】

【表 1】

表 1 : P A 6 6 G F 3 0 試験結果。V 1 ~ V 4 は比較例であり、
B 1 ~ B 2 は本発明によるポリアミド成形材料である。

	V 1	V 2	V 3	V 4	B 1	B 2
A : ポリアミド 6 6 [重量%]	49.55	49.55	49.55	39.55	39.55	49.30
A : ポリアミド 6 [重量%]				10	10	
E : ガラス繊維 HP 3 6 1 0 [重量%]	30	30	30	30	30	30
B : DE P A L [重量%]	20	17	15	13	14	12
C : PH O P A L [重量%]		3			3	3
M P P [重量%]				7		
D : ホスファゼン [重量%]			5		3	5
G : L i c o w a x E [重量%]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
F : P - E P Q [重量%]	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
測定結果						
0.4mm厚での U L 9 4	V - 1	V - 0	V - 1	V - 0	V - 0	V - 0
G W F I [°C]	850	960	850	960	960	960
M V R 275°C / 2.16kg	4	5	18	13	13	12
G W I T [°C]	700	725	725	750	800	800
ブルーミング*	無し	無し	僅か	顕著	無し	無し
C T I [ボルト]	600	600	550	550	600	600
衝撃靱性 [kJ / m ²]	60	63	73	60	60	74
ノッチ付き衝撃靱性 [kJ / m ²]	12	11	14	10	14	14

* 14日間 100%湿度 70°C

【0136】

ポリアミド、ガラス繊維、DE P A L、PH O P A L 及びホスファゼンからなる本発明による組み合わせのみによって、0.4mmでの耐火クラス U L 9 4 V - 0 を達成し、かつ同時に、775 超の G W I T 及び C T I 600 ボルト、65kJ / m² 超の衝撃靱性、10kJ / m² 超のノッチ付き衝撃靱性を示し、かつ着色及びブルーミングを示さないポリアミド成形材料が得られる。PH O P A L 無しでの DE P A L の使用 (V 1) では V - 0 は達成されず、DE P A L と M P P との組み合わせ (V 4) では V - 0 は達成されるが、そのポリアミド成形材料は着色及びブルーミングを示す。600V の C T I も同様に達成されない。

【0137】

DE P A L と PH O P A L との組み合わせは 775 の G W I T を達成せず、DE P A L とホスファゼンとの組み合わせ (V 3) は U L 9 4 V - 0 及び G W I T 775 を達成しない。

【0138】

10

20

30

【表 2】

表 2：PA6GF30 試験結果。V4～V6 は比較例であり、
B3 及び B4 は本発明によるポリアミド成形材料である。

		V 5	V 5	V 6	B 3	B 4
A：ポリアミド 6	[重量%]	49.55	49.55	49.55	49.55	49.55
E：ガラス繊維 HP 3 6 1 0	[重量%]	30	30	30	30	30
B：DEPAL	[重量%]	20	12	17	12	14
C：PHOPAL	[重量%]			3	3	3
MPP	[重量%]		8			
E：ホスファゼン	[重量%]				5	3
G：Licowax E	[重量%]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
F：PEPQ	[重量%]	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
測定結果						
0.4mm 厚での UL 9 4		V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
GWIT	[°C]	700	775	725	800	775
MVR 250°C/2.16kg		5	12	5	10	8
ブルーミング*		無し	顕著	無し	無し	無し
CTI	[ボルト]	600	550	600	600	600
衝撃靱性	[kJ/m ²]	61	59	63	69	63
ノッチ付き衝撃靱性	[kJ/m ²]	11	9.8	11	13	11

* 14 日間 100% 湿度 70°C

【0139】

ポリアミド 6 中での試験は類似の様子を示す：すなわちポリアミド 6 とガラス繊維、DEPAL、PHOPAL 及びホスファゼンとの本発明による組み合わせのみによって、0.4mm での UL 9 4 V-0、GWIT 775、CTI 600V、ブルーミング無し、良好な流動性及び良好な機械的値を同時に示す成形材料が得られる。

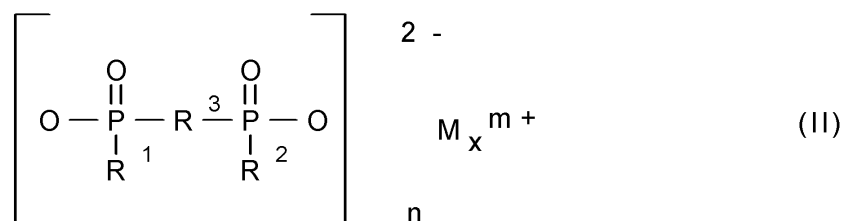
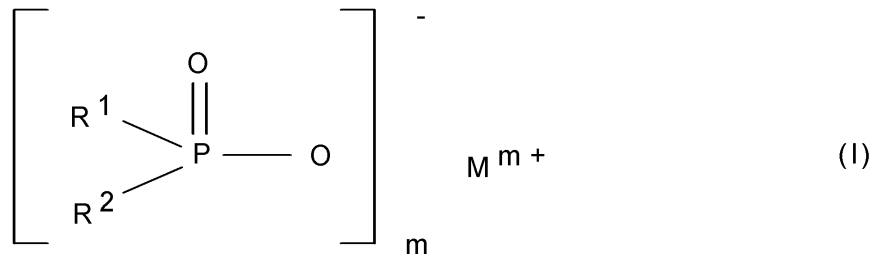
本願は特許請求の範囲に記載の発明に係るものであるが、本願の開示は以下も包含する

：

1.

成分 A) として一種以上の熱可塑性ポリアミド 1～96 重量%、成分 B) として式 (I) のジアルキルホスフィン酸塩及び/もしくは式 (II) のジホスフィン酸塩及び/もしくはこれらのポリマー 2～25 重量%、

【化 9】



[式中、

10

20

30

40

50

R^1 、 R^2 は、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_6$ アルキル、または H を意味し；

R^3 は、線状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリーレン、または $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキレンを意味し；

M は、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K 及び / またはプロトン化された窒素塩基を意味し；

m は 1 ~ 4 を意味し；

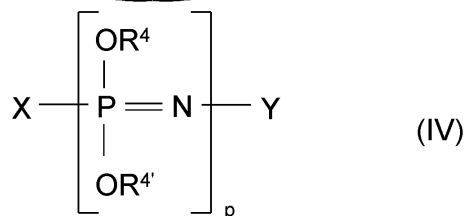
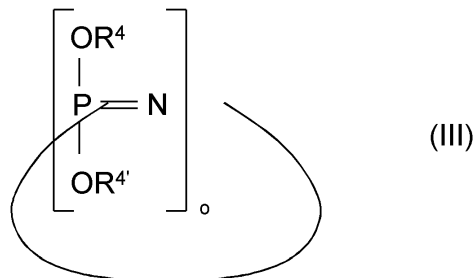
n は 1 ~ 4 を意味し；

x は 1 ~ 4 を意味する]

成分 C) として亜リン酸の塩 1 ~ 20 重量 %、

成分 D) として次の一般式ホスファゼン 1 ~ 20 重量 %

【化 10】



[式 (I I I) 中、

o は 3 ~ 25 の整数を意味し、

及び式 (I V) 中、

p は 3 ~ 1000 の整数を意味し、及び

X は $-N=P(OPh)_3$ または $-N=P(O)OPh$ を表し、及び

Y は $-P(OPh)_4$ または $-P(O)(OPh)_2$ を表し、

R^4 及び $R^{4'}$ は同一かまたは異なりそして $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ アリール、 $C_6 \sim C_{30}$ アリールアルキルまたは $C_6 \sim C_{30}$ アルキル置換アリールを表す]

成分 E) として充填材または強化材 0 ~ 50 重量 %、

成分 F) としてホスホナイトまたはホスホナイトとホスフィットとの混合物 0 ~ 2 重量 %、及び

成分 G) として (典型的には $C_{14} \sim C_{40}$ の鎖長を有する) 長鎖脂肪族カルボン酸 (脂肪酸) のエステルまたは塩 0 ~ 2 重量 %、

を含み、ここで上記成分の合計は常に 100 重量 % である、

難燃性ポリアミド組成物。

2 .

15 ~ 89 . 9 重量 % の成分 A)、

5 ~ 20 重量 % の成分 B)、

2 ~ 10 重量 % の成分 C)、

2 ~ 10 重量 % の成分 D)、

1 ~ 50 重量 % の成分 E)、

0 ~ 2 重量 % の成分 F)、及び

0 . 1 ~ 1 重量 % の成分 G)、

を含む、上記 1 に記載の難燃性ポリアミド組成物。

3 .

10

20

30

40

50

15 ~ 75 . 8 重量 % の成分 A) 、
5 ~ 20 重量 % の成分 B) 、
2 ~ 10 重量 % の成分 C) 、
2 ~ 10 重量 % の成分 D) 、
15 ~ 35 重量 % の成分 E) 、
0 . 1 ~ 1 重量 % の成分 F) 、 及び

0 . 1 ~ 1 重量 % の成分 G) 、

を含む、上記 1 または 2 に記載の難燃性ポリアミド組成物。

4 .

35 ~ 65 . 8 重量 % の成分 A) 、

5 ~ 20 重量 % の成分 B) 、

2 ~ 7 重量 % の成分 C) 、

2 ~ 7 重量 % の成分 D) 、

25 ~ 35 重量 % の成分 E) 、

0 . 1 ~ 0 . 5 重量 % の成分 F) 、 及び

0 . 1 ~ 0 . 5 重量 % の成分 G) 、

を含む、上記 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

5 .

35 ~ 96 重量 % の成分 A) 、

2 ~ 25 重量 % の成分 B) 、

1 ~ 20 重量 % の成分 C) 、

1 ~ 20 重量 % の成分 D) 、

0 ~ 50 重量 % の成分 E) 、

0 ~ 2 重量 % の成分 F) 、 及び

0 ~ 2 重量 % の成分 G) 、

を含む、上記 1 に記載の難燃性ポリアミド組成物。

6 .

国際電気標準会議規格 I E C - 60112 / 3 に従い測定して 500 ボルトを超える比較
トラッキング指数 (C T I) を示すことを特徴とする、上記 1 ~ 5 のいずれか一つに記載
の難燃性ポリアミド組成物。

7 .

3 . 2 mm ~ 0 . 4 mm の試験片厚さで U L - 94 による V - 0 の評価を達成することを
特徴とする、上記 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

8 .

0 . 75 ~ 3 mm の試験片厚さで I E C - 60695 - 2 - 12 に従う 850 以上のグ
ローワイヤー 燃焼性指数 (G W F I) を示すことを特徴とする、上記 1 ~ 7 のいずれか一
つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

9 .

0 . 75 ~ 3 mm の試験片厚さで I E C - 60695 - 2 - 13 に従う 750 以上のグ
ローワイヤー 着火温度指数 (G W I T) を示すことを特徴とする、上記 1 ~ 7 のいずれか
一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

10 .

ポリアミド (P A) が、 P A 6、 P A 6 . 6、 P A 4 . 6、 P A 12、 P A 6 . 10、 P
A 6 T / 66、 P A 6 T / 6、 P A 4 T、 P A 9 T、 P A 10 T、ポリアミド - コポリマ
ー、ポリアミドブレンド、並びにこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特
徴とする、上記 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

11 .

成分 A) が、ポリアミド 66 であるか、またはポリアミド 66 とポリアミド 6 からなるコ
ポリマーもしくはポリマーブレンドであることを特徴とする、上記 1 ~ 10 のいずれか一
つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

10

20

30

40

50

12.

ホスファゼンがフェノキシホスファゼン類であることを特徴とする、上記1～11のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

13.

成分B)において、 R^1 、 R^2 が、同一かまたは異なり、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル及び/またはフェニルを意味する、上記1～12のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

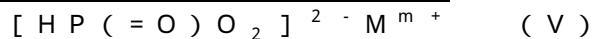
14.

成分B)において、 R^3 が、メチレン、エチレン、*n*-プロピレン、*iso*-プロピレン、*n*-ブチレン、*tert*-ブチレン、*n*-ペンチレン、*n*-オクチレンもしくは*n*-ドデシレン；フェニレンもしくはナフチレン；メチル-フェニレン、エチル-フェニレン、*tert*-ブチルフェニレン、メチル-ナフチレン、エチル-ナフチレンもしくは*tert*-ブチルナフチレン；フェニル-メチレン、フェニル-エチレン、フェニル-プロピレンもしくはフェニル-ブチレンを意味することを特徴とする、上記1～13のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

10

15.

亜リン酸の塩（成分C）が以下の一般式（V）に相当することを特徴とする、上記1～14のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。



式中、

Mは、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na及び/またはKを意味する。

20

16.

亜リン酸の塩（成分C）が、亜リン酸アルミニウム $Al(H_2PO_3)_3$ 、第二亜リン酸アルミニウム $Al_2(HPO_3)_3$ 、亜リン酸アルミニウム四水和物 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq$ 、ホスホン酸アルミニウム、塩基性亜リン酸アルミニウム $Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq$ 、 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-ヘキサンジアミン})_{1.5} \cdot 12H_2O$ 、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ （ x は1～2.27、 n は1～50）及び/または $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ であることを特徴とする、上記1～14のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

30

17.

亜リン酸の塩が式（VI）、（VII）及び/または（VIII）の亜リン酸アルミニウムであり、この際

式（VI）は、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot x(H_2O)_q$

を含み、及び

q は0～4を意味し、

式（VII）は、 $Al_{2-z}M_z(HPO_3)_y(OH)_v \cdot x(H_2O)_w$

を含み、及び

Mはアルカリ金属イオンを意味し、

z は0.01～1.5を意味し、

y は2.63～3.5を意味し、

v は0～2を意味し、そして

w は0～4を意味し；

式（VIII）は、 $Al_{2-u}M_u(HPO_3)_t(H_2PO_3)_s \cdot x(H_2O)_s$

を含み、及び

u は2～2.99を意味し、そして

t は2～0.01を意味し、そして

s は0～4を意味し、

または亜リン酸アルミニウムは、式（VI）の亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩及び窒素不含外来イオンとの混合物、式（VIII）の亜リン酸アルミニウムとアル

40

50

ミニウム塩との混合物、式(VI)～(VII)の亜リン酸アルミニウムと亜リン酸アルミニウム $[Al(H_2PO_3)_3]$ との、第二亜リン酸アルミニウム $[Al_2(HPO_3)_3]$ との、塩基性亜リン酸アルミニウム $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$ との、亜リン酸アルミニウム四水和物 $[Al_2(HPO_3)_3 \cdot 4aq]$ との、ホスホン酸アルミニウムとの、 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-ヘキサンジアミン})_{15} \cdot 12H_2O$ との、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ ($x = 1 \sim 2$, 27 , $n = 1 \sim 50$)との及び/もしくは $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ との混合物を含む、ことを特徴とする上記1～14のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

18.

成分C)が $0.2 \sim 100 \mu m$ の平均粒度を有することを特徴とする、上記1～17のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

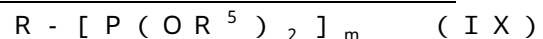
10

19.

強化性充填材または強化材(成分E)がガラス繊維であることを特徴とする、上記1～18のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

20.

ホスホナイト(成分F)が、以下の一般構造式のものであることを特徴とする、上記1～21のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

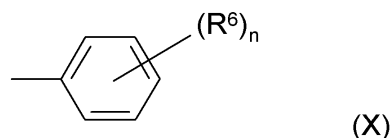


式中、

Rは、一価もしくは多価の脂肪族、芳香族またはヘテロ芳香族有機残基であり、そして R^5 は、構造(X)の化合物

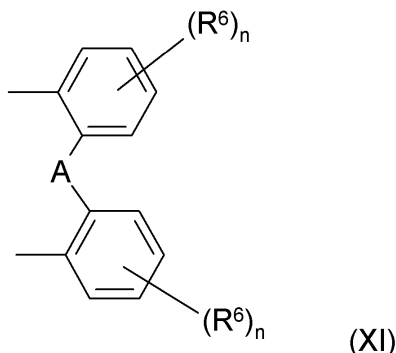
20

【化11】



であるか、または両残基 R^5 は構造(XI)の橋掛け基を形成し、

【化12】



30

ここで

Aは、直接結合、O、S、 $C_{1 \sim 18}$ アルキレン(線状もしくは分枝状)、 $C_{1 \sim 18}$ アルキリデン(線状もしくは分枝状)を意味し、ここで

40

R^6 は、互いに独立して、 $C_{1 \sim 12}$ アルキル(線状もしくは分枝状)、 $C_{1 \sim 12}$ アルコキシ及び/または $C_{5 \sim 12}$ シクロアルキルを意味し、そして

nは0～5を意味し、並びに

mは1～4を意味する。

21.

成分G)が、14～40個のC原子を有する長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩及び/もしくは亜鉛塩であるか、及び/または14～40個のC原子を有する長鎖脂肪酸と多価アルコール、例えばエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン及び/もしくはペンタエリトリールとの反応生成物であることを

50

特徴とする、上記 1 ~ 2 0 のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

2 2 .

上記 1 ~ 2 1 のいずれか一つに記載の組成物を含む立体物品であって、成形体、射出成形部品、押出コンパウンド及び押出部品であることを特徴とする前記立体部品。

2 3 .

プラグコネクタ、電力分配装置における電流接触部品（差動電流保護）、回路基板、密封材、パワープラグ、回路遮断器、ランプハウジング（LEDハウジング）、コンデンサハウジング；アース端子及びプラグのためのまたは回路基板中もしくは上のコイルボビン及びベンチレータ；プラグ、ケーブル、フレキシブル印刷回路基板、携帯電話の充電用ケーブルのためのハウジング；エンジンカバー、テクスタイルコーティング及び他の製品中でのまたはこれらのための、上記 1 ~ 2 1 のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物の使用。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 85/02 (2006.01) C 0 8 L 85/02
C 0 8 J 5/08 (2006.01) C 0 8 J 5/08 C F G

(72)発明者 ヘーロルト・ゼバスティアン
ドイツ連邦共和国、8 6 4 2 0 ディードルフ、ラッツフォンダー・ストラーセ、3 0
(72)発明者 シュロサー・エルケ
ドイツ連邦共和国、8 6 1 6 3 アウグスブルク、ゼルエレクトラセ、3 2

審査官 中川 裕文

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 4 / 1 3 5 2 5 6 (WO , A 1)
特開2 0 1 0 - 0 2 4 3 2 4 (JP , A)
国際公開第2 0 0 9 / 0 3 7 8 5 9 (WO , A 1)
国際公開第2 0 1 0 / 0 8 7 1 9 3 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 J 5 / 0 4 - 5 / 1 0
5 / 2 4