

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4870924号
(P4870924)

(45) 発行日 平成24年2月8日(2012.2.8)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int.Cl.	F 1
C09K 21/12 (2006.01)	C09K 21/12
C07F 9/30 (2006.01)	C07F 9/30
C08K 3/00 (2006.01)	C08K 3/00
C08K 5/16 (2006.01)	C08K 5/16
C08K 5/5313 (2006.01)	C08K 5/5313

請求項の数 30 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-365603 (P2004-365603)
(22) 出願日	平成16年12月17日 (2004.12.17)
(65) 公開番号	特開2005-179360 (P2005-179360A)
(43) 公開日	平成17年7月7日 (2005.7.7)
審査請求日	平成19年10月9日 (2007.10.9)
(31) 優先権主張番号	10359814.6
(32) 優先日	平成15年12月19日 (2003.12.19)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	597109656 クラリアント・プロドゥクテ・(ドイチュ 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 鍛治澤 實

最終頁に続く

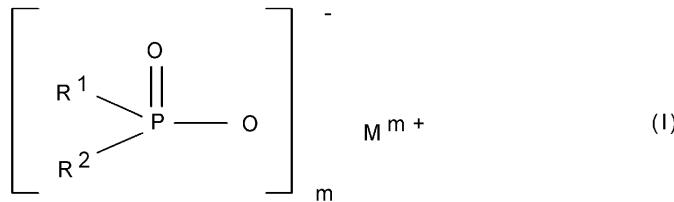
(54) 【発明の名称】ジアルキルホスフィン酸塩

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【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れした C₁ ~ C₆ - アルキルであり；

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

m は 1 ~ 4 である。]

で表されるジアルキルホスフィン酸塩において、テロマー含有量が 0.01 ~ 6 重量 % でありそして該テロマーがエチルブチルホスフィン酸塩、ブチルブチルホスフィン酸塩、エチルヘキシルホスフィン酸塩、ブチルヘキシルホスフィン酸塩および / またはヘキシルヘキシルホスフィン酸塩である少なくとも 1 種類のジアルキルホスフィン酸塩を含有する難燃剤組成物。

【請求項 2】

テロマー含有量が 0 . 1 ~ 5 重量 % である、請求項 1 に記載の難燃剤組成物。

【請求項 3】

テロマー含有量が 0 . 2 ~ 2 . 5 重量 % である、請求項 1 または 2 に記載の難燃剤組成物。

【請求項 4】

M がアルミニウム、カルシウム、チタン、亜鉛、錫またはジルコニウムである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物。

【請求項 5】

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、イソブチル、第三ブチル、n - ペンチル、イソペンチル、n - ヘキシルおよび / またはイソヘキシルである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物。 10

【請求項 6】

アルミニウム - トリス (ジエチルホスフィナート)、亜鉛ビス (ジエチルホスフィナート)、チタニル - ビス (ジエチルホスフィナート)、チタンテトラキス (ジエチルホスフィナート) またはこれらの所望のあらゆる混合物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物。

【請求項 7】

前記ジアルキルホスフィン酸塩の残留湿分濃度が 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物。 20

【請求項 8】

前記ジアルキルホスフィン酸塩の粒度が 0 . 1 ~ 1 0 0 0 μm である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物。

【請求項 9】

少なくとも 1 種類の前記ジアルキルホスフィン酸塩 5 0 ~ 9 9 . 9 重量 % および少なくとも 1 種類の添加物 0 . 1 ~ 5 0 重量 % を含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物。

【請求項 10】

少なくとも 1 種類の前記ジアルキルホスフィン酸塩 9 5 ~ 7 0 重量 % および少なくとも 1 種類の添加物 5 ~ 3 0 重量 % を含有する、請求項 9 に記載の難燃剤組成物。 30

【請求項 11】

添加物が以下の群から誘導される、請求項 9 または 1 0 に記載の難燃剤組成物：メラミンホスファート、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、テトラキスメラミントリホスファート、ヘキサキスメ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、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。

【請求項 12】

添加物が以下の群から選択される、請求項 9 または 1 0 に記載の難燃剤組成物：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、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、尿素シアヌレート、ジシアンジアミドおよび / またはグアニジン。 40

【請求項 13】

添加物が以下の亜鉛化合物の群から誘導される、請求項 9 または 1 0 に記載の難燃剤組成物：酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化亜鉛水和物、炭酸亜鉛、錫酸亜鉛、ヒドロキシ錫酸亜鉛、珪酸亜鉛、リン酸亜鉛、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛。

【請求項 14】

添加物がカルボジイミド類および / または (ポリ) イソシアヌレート類から誘導される、 50

請求項 9 または 10 に記載の難燃剤組成物。

【請求項 15】

難燃剤組成物の平均粒度が $0.1 \sim 3000 \mu\text{m}$ である、請求項 1 ~ 14 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物を含有する、難燃性ポリマー成形材料。

【請求項 17】

1 ~ 50 重量% の請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物、1 ~ 99 重量% のポリマーまたはポリマー混合物、0 ~ 60 重量% の添加物および 0 ~ 60 重量% のフィラーレを含有している、請求項 16 に記載の難燃性ポリマー成形材料。 10

【請求項 18】

ポリマーが熱可塑性ポリマーおよび / または熱硬化性ポリマーの群から誘導される、請求項 16 又は 17 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー成形材料。

【請求項 19】

環状、長円状、または不揃いな底面を有する円筒状物または球状、枕状、立方体状、平行六面体またはブリズム状の形状を有している、請求項 16 ~ 18 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー成形材料。

【請求項 20】

円筒の高さ : 直径の比が 1 : 50 ~ 50 : 1 である、請求項 19 に記載の難燃性ポリマー成形材料。 20

【請求項 21】

残留湿分濃度が 0.01 ~ 10 重量% である、請求項 16 ~ 20 のいずれか一つに記載の難燃性ポリマー成形材料。

【請求項 22】

難燃性ポリマー成形材料の製造方法において、請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物をポリマーペレットおよび場合によっては添加物と一緒に混合機内で混合しそしてそれを配合装置中でポリマー溶融物中に高い温度で均一化し、次に均一化されたポリマー押出成形物を引出し、冷却しそして細かく分割することを特徴とする、上記方法。 30

【請求項 23】

配合装置が一軸スクリュー式押出機、マルチゾーンスクリューまたは二軸スクリュー式押出機の群から選ばれる、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

加工温度がポリスチレンでは 170 ~ 200 であり、ポリプロピレンでは 200 ~ 300 であり、ポリエチレンテレフタレート (P E T) では 250 ~ 290 であり、ポリブチレンテレフタレート (P B T) では 230 ~ 270 であり、ナイロン - 6 (P A 6) では 260 ~ 290 であり、ナイロン - 6.6 (P A 6.6) では 260 ~ 290 でありそしてポリカルボナートでは 280 ~ 320 である、請求項 22 または 23 に記載の方法。

【請求項 25】

スクリュー直径 (D) の倍数としての押出機 (配合装置) の有効スクリュー長さ (L) は 4 ~ 200 D である、請求項 22 ~ 24 のいずれか一つに記載の方法。 40

【請求項 26】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物の、難燃性ポリマー成形体での用途。

【請求項 27】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物を含有する、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。

【請求項 28】

1 ~ 50 重量% の請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載の難燃剤組成物、1 ~ 99 重量% 50

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%のフィラーを含有する、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。

【請求項29】

難燃性ポリマー成形体を製造する方法において、請求項16～21のいずれか一つ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、発泡射出成形、内部ガス圧射出成形、ブロー成形、注型フィルム製造、カレンダー加工、積層加工、高温での塗装によって加工して難燃性ポリマー成形体を得ることを特徴とする、上記方法。

【請求項30】

加工温度がポリスチレンでは200～250であり、ポリプロピレンでは200～300 10
0であり、ポリエチレンテレフタレート(PET)では250～290であり、ポリ
ブチレンテレフタレート(PBT)では230～270であり、ナイロン-6(PA6)
)では260～290であり、ナイロン-6.6(PA6.6)では260～290
でありそしてポリカルボナートでは280～320である、請求項29に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はジアルキルホスフィン酸塩および難燃剤組成物においてそれを用いること並びにこれらのジアルキルホスフィン酸塩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に関する。 20

【背景技術】

【0002】

ジアルキルホスフィン酸塩およびその製造方法は公知である。例えば国際特許出願公開第99/28327号明細書にはホスフィン酸のアルカリ金属塩から出発して二段階でホスフィン酸塩をもたらす方法が開示されている。このものは最終生成物中に汚染物質として痕跡量の溶剤(酢酸)を含有しており、このことが合成樹脂に意図的に混入した際に不所望の副作用をもたらす。更に従来技術のホスフィン酸塩は、最初の方法段階において有機溶剤を使用することで生じる不所望のテロマー副生成物を含有している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

それ故に本発明の課題は、残留溶剤含有量、特に酢酸含有量およびテロマー生成物含有量の特に少ない、ある種の金属のジアルキルホスフィン酸塩を提供することである。 30

【課題を解決するための手段】

【0004】

驚くべきことに本発明者は、残留溶剤(酢酸)含有量およびテロマー生成物含有量の特に少なジアルキルホスフィン酸塩が合成樹脂に混入される時に周囲の合成樹脂の分解(特にポリマー分解)を特に低い水準にする原因を見出した。

【0005】

周囲の合成樹脂の分解は、加工前後にポリマー溶液の相対粘度(SV)の変化によって評価することができる。SV-値が高ければ高い程、即ち未処理ポリマーの値に近ければ近い程、難燃剤を混入する間のポリマー分解の水準が低い。 40

【0006】

周囲の合成樹脂の分解は溶融容積指数によって評価することもできる。ここでは、問題の添加物を含有するポリマー溶融物の粘度を未処理の溶融物の粘度と比較する。未処理の溶融物に比較して粘度の低下が少なければ少ない程、ますます良好である。

【0007】

それ故に本発明は、式(I)

【0008】

10

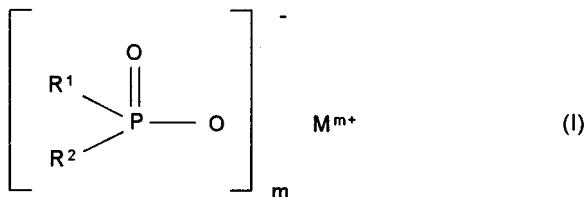
20

30

40

50

【化1】



【0009】

[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れした C₁ ~ C₆ - アルキルであり；

10

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

m は 1 ~ 4 である。]

で表されるジアルキルホスフィン酸塩において、テロマー含有量が 0.01 ~ 6 重量 % でありそしてテロマーがエチルブチルホスフィン酸塩、ブチルブチルホスフィン酸塩、エチルヘキシルホスフィン酸塩、ブチルヘキシルホスフィン酸塩および / またはヘキシルヘキシルホスフィン酸塩であることを特徴とする、上記ジアルキルホスフィン酸塩に関する。

【0010】

テロマー含有量は好ましくは 0.1 ~ 5 重量 % である。

【0011】

20

テロマー含有量が特に好ましくは 0.2 ~ 2.5 重量 % である。

【0012】

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。

【0013】

R¹ および R² は互いに同じかまたは異なり、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、イソブチル、第三ブチル、n - ペンチル、イソペンチル、n - ヘキシルおよび / またはイソヘキシルである。

【0014】

有利なジアルキルホスフィン酸塩はアルミニウム - トリス (ジエチルホスフィナート)、アルミニウム - トリス (メチルエチルホスフィナート)、チタニル - ビス (ジエチルホスフィナート)、チタンテトラキス (ジエチルホスフィナート)、チタニル - ビス (メチルエチルホスフィナート)、チタンテトラキス (メチルエチルホスフィナート)、亜鉛 - ビス (ジエチルホスフィナート)、亜鉛 - ビス (メチルエチルホスフィナート) およびこれらの混合物である。

30

【0015】

テロマーは以下の群のものである：

C₂-アルキル-C₄-アルキルホスフィン酸塩、C₄-アルキル-C₄-アルキルホスフィン酸塩、C₂-アルキル-C₆-アルキルホスフィン酸塩、C₄-アルキル-C₆-アルキルホスフィン酸塩、C₆-アルキル-C₆-アルキルホスフィン酸塩。

40

【0016】

本発明のジアルキルホスフィン酸塩の残留湿分濃度が好ましくは 0.01 ~ 1.0 重量 % 、特に 0.1 ~ 1 重量 % である。

【0017】

本発明のジアルキルホスフィン酸塩の平均粒度は好ましくは 0.1 ~ 1000 μm、特に好ましくは 50 ~ 500 μm、中でも 10 ~ 100 μm である。

【0018】

本発明のジアルキルホスフィン酸塩は 80 ~ 800 g / L、特に 200 ~ 700 g / L の嵩密度を有しているのが好ましい。

【0019】

50

本発明は難燃剤として本発明のジアルキルホスフィン酸塩を用いることにも関する。

【0020】

更に本発明は本発明の少なくとも1種類のジアルキルホスフィン酸塩を含有する難燃剤組成物にも関する。

【0021】

本発明の難燃剤組成物は好ましくは50～99.9重量%の少なくとも1種類のジアルキルホスフィン酸塩および0.1～50重量%の少なくとも1種類の添加物を含有している。

【0022】

本発明の難燃剤組成物は特に好ましくは95～70重量%の少なくとも1種類の本発明のジアルキルホスフィン酸塩および5～30重量%の少なくとも1種類の添加物を含有している。

10

【0023】

添加物は好ましくは以下の群から誘導される：メラミンホスファート、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、テトラキスメラミントリホスファート、ヘキサキスメラミンペントホスファート、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、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。

【0024】

20

他の有利な添加物はトリス(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、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、尿素シアヌレート、ジシアンジアミドおよび/またはグアニジンの群から誘導される。

【0025】

他の有利な添加物は亜鉛化合物、例えば酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化亜鉛水和物、炭酸亜鉛、錫酸亜鉛、ヒドロキシ錫酸亜鉛、珪酸亜鉛、リン酸亜鉛、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛の群から誘導される。

【0026】

30

最後に、他の有利な添加物はカルボジイミド類および/または(ポリ)イソシアネート、例えばカルボニルビスカプロラクタムおよび/またはスチレン-アクリルポリマーの群から誘導される。

【0027】

難燃剤組成物の平均粒度は好ましくは0.1～3000μm、特に好ましくは0.1～1000μm、中でも1～100μmである。

【0028】

本発明はまた少なくとも1種類の本発明のジアルキルホスフィン酸塩または本発明の少なくとも1種類の難燃剤組成物を含有する難燃性ポリマー成形材料にも関する。

【0029】

40

難燃性ポリマー成形材料は好ましくは1～50重量%の少なくとも1種類の本発明のジアルキルホスフィン酸塩または少なくとも1種類の本発明の難燃剤組成物、1～99重量%のポリマーまたはポリマー混合物、0～60重量%の添加物および0～60重量%のフィラーを含有している。

【0030】

難燃性ポリマー成形材料は5～30重量%の少なくとも1種類の本発明のジアルキルホスフィン酸塩または少なくとも1種類の本発明の難燃剤組成物、5～90重量%のポリマーまたはポリマー混合物、5～40重量%の添加物および5～40重量%のフィラーを含有しているのが好ましい。

【0031】

ポリマーは熱可塑性ポリマー、例えばポリエステル、ポリスチレンまたはポリアミド、

50

および／または熱硬化性ポリマーの群から誘導される。

【0032】

ポリマー成形材料は好ましくは環状、長円状、または不揃いな底面を有する円筒状物または球状、枕状、立方体状、平行六面体またはプリズム状の形状を有している。

【0033】

円筒の高さ：直径の比は1：50～50：1、好ましくは1：5～5：1である。

【0034】

難燃性ポリマー成形材料中の残留湿分濃度は好ましくは0.01～10重量%、特に好ましくは0.1～1重量%である。

【0035】

本発明は難燃性の本発明のポリマー成形材料を製造する方法において、本発明のジアルキルホスフィン酸塩および／または本発明の難燃剤組成物をポリマーペレットおよび場合によっては添加物と一緒に混合機中で混合しそしてそれを配合装置中でポリマー溶融物中に比較的高い温度で均一化し、次に均一化されたポリマー押出成形物を引出し、冷却しそして細かく分割することを特徴とする、上記方法にも関する。

10

【0036】

配合装置は好ましくは一軸スクリュー式押出機、マルチゾーンスクリューまたは二軸スクリュー式押出機の群から選ばれる。

【0037】

有利な加工温度は、ポリスチレンでは170～200であり、ポリプロピレンでは200～300であり、ポリエチレンテレフタレート(PET)では250～290であり、ポリブチレンテレフタレート(PBT)では230～270であり、ナイロン-6(PA6)では260～290であり、ナイロン-6.6(PA6.6)では260～290でありそしてポリカルボナートでは280～320である。

20

【0038】

スクリュー直径(D)の倍数としての有効スクリュー長さ(L)は好ましくは4～20D、特に好ましくは10～50Dである。

【0039】

本発明は本発明のジアルキルホスフィン酸塩および／または本発明の難燃剤組成物を難燃性ポリマー成形材料において用いることにも関する。

30

【0040】

本発明は更に、本発明のジアルキルホスフィン酸塩および／または本発明の難燃剤組成物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にも関する。

【0041】

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は好ましくは1～50重量%の本発明のジアルキルホスフィン酸塩および／または本発明の難燃剤組成物、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%のフィラーを含有している。

【0042】

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は特に好ましくは5～30重量%のジアルキルホスフィン酸塩および／または本発明の難燃剤組成物、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%のフィラーを含有している。

40

【0043】

最後に、本発明は難燃性ポリマー成形体を製造する方法において、難燃性の本発明のポリマー成形材料を比較的高温での射出成形およびプレス成形、発泡射出成形、内部ガス圧射出成形、ブロー成形、注型フィルム製造、カレンダー加工、積層加工、塗装によって加工して難燃性ポリマー成形体を得ることを特徴とする、上記方法にも関する。

【0044】

50

この方法での有利な加工温度は、ポリスチレンでは200～250であり、ポリプロピレンでは200～300であり、ポリエチレンテレフタレート(PET)では250～290であり、ポリブチレンテレフタレート(PBT)では230～270であり、ナイロン-6(PA6)では260～290であり、ナイロン-6.6(PA6.6)では260～290でありそしてポリカルボナートでは280～320である。

【0045】

プロトン化窒素塩基とはアンモニア、メラミンおよびトリエタノールアミンのプロトン化塩基、特にNH₄⁺を意味する。これらにはメラミン、尿素、ビュレット、グアニジン、ドデシルグアニジン、アラントイン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、トリルトリアゾール、ベンゾトリアゾール、2-アミノ-4-メチルピリミジン、ベンジル尿素、アセチレン尿素、ヒダントイン、マロン酸アミド、アミジン、ジメチル尿素、ジフェニルグアニジン、5,5-ジフェニルヒダントイン、N,N'-ジフェニル尿素、エチレンビス(5-トリアゾン)、グリシン無水物、テトラメチル尿素、メラミンの縮合体、例えばメレム、メラムまたはメロン、または高縮合度のこれらの種類の化合物が有利である。

【0046】

本発明のジアルキルホスフィン酸塩は好ましくは0.0001から10モル%、特に好ましくは0.001～1モル%の開始剤末端基を含有している。遊離基連鎖停止反応の間に開始剤末端基が遊離基鎖の最終分子に結合したまま残る。

【0047】

本発明のジアルキルホスフィン酸塩の有利なL-明度は85～99.9、特に90～98である。

【0048】

本発明のジアルキルホスフィン酸塩の有利なa-明度は-4～+9、特に-2～+6である。

【0049】

本発明のジアルキルホスフィン酸塩の有利なb-明度は-2～+6、特に-1～+3である。

【0050】

明度はハンターのシステム値(CIE-LAB-System, Commission Internationale d'Eclairage)で表される。L-値は0(黒色)から100(白色)に、a-値は-a(緑色)から+a(赤色)にそしてb-値は-b(青色)～+b(黄色)に増加する。

【0051】

本発明のジアルキルホスフィン酸塩のための有利な本発明の用途は難燃剤それ自身および/または難燃剤組成物においてである。この目的のためには、これらは他の添加物と併用するのが有利である。

【0052】

これらの難燃剤組成物中の有利な他の添加物の例には、ドイツ特許出願公開(A)第2,827,867号明細書、ドイツ特許出願公開(A)第19933901号明細書、ドイツ特許出願公開(A)第19614424号明細書またはドイツ特許出願公開(A)第19734437号明細書に記載されているような相乗剤がある。

【0053】

本発明に従って使用される有利な相乗剤はメラミンホスファート(例えば、(R)Melpur MP; 製造元:Ciba-DSM Melapursya社)、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、テトラキスメラミントリホスファート、ヘキサキスメ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(R)Budit 311、製造元: Budenheim社; (R)MPP-B、製造元: Sanwa Chemicals社)、メラミンポリホスファート類、メラムポリホスファート類、メレムポリホスファート類および/またはメロンポリホスファートがある。特に有利なのはメラミンポリホスファート類、例えば(R)Melpur 200/70(製造元:Ciba-DSM Melapur社)、(R)Budit 3141、3141 CA および3141 CB、およびメ

10

20

30

40

50

ラミンポリホスファート / メラミンピロホスファート、種類 13-1100、13-1105、13-1115、MPP02-244（製造元：Hummel-Croton社）およびPMP-200（製造元：Nissan社）がある。

【0054】

他の有利な相乗剤には、メラミン縮合体、例えばメラム、メレムおよび / またはメロンがある。

【0055】

他の一つの実施態様における有利な相乗剤はメラミンの縮合体、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。10

【0056】

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。20

【0057】

他の有利な本発明の相乗剤はトリス（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、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（例えば^{（R）}Melapur MC または^{（R）}Melapur MC XL；製造元：Ciba-DSM Melapur社）、尿素シアヌレート、ジアンジアミドおよび / またはグアニジンがある。

【0058】

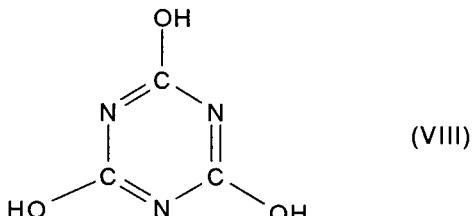
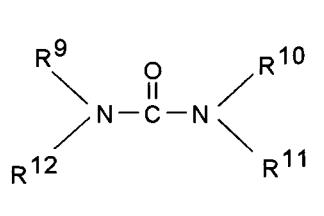
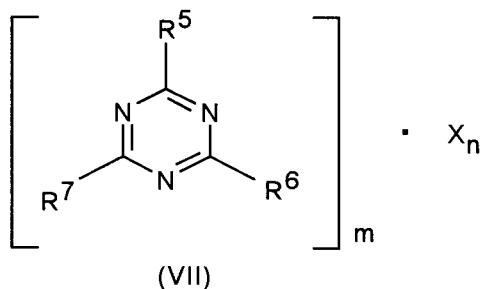
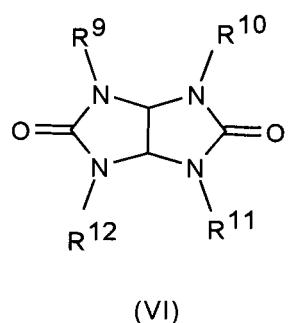
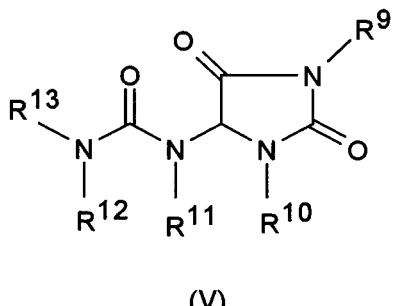
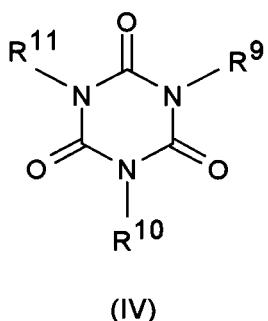
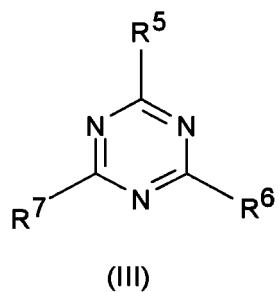
他の有利な本発明の相乗剤は式 $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ または $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$ で表される窒素含有リン酸塩である。なお、上記式中、yは1 ~ 3でありそしてzは1 ~ 10, 000である。30

【0059】

本発明によれば、他の有利な相乗剤には好ましくは式(III) ~ (VII) の窒素化合物

【0060】

【化2】



【0061】

[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C₁ ~ C₈ - アルキル、C₅ ~ C₁₆ - シクロアルキルまたは - アルキルシクロアルキル基；C₂ ~ C₈ - アルケニル、C₁ ~ C₈ - アルコキシ、 - アシリル、または - アシリルオキシ、C₆ ~ C₁₂ - アリールまたは - アリールアルキル、 - OR⁸ 、およびN - 脂環式系またはN - 芳香族系を含めた - N (R⁸) R⁹ であり、

R⁸ は水素原子；水酸基またはC₁ ~ C₄ - ヒドロキシアルキル基で場合によっては置換されたC₁ ~ C₈ - アルキル、C₅ ~ C₁₆ - シクロアルキルまたは - アルキルシクロアルキル；C₂ ~ C₈ - アルケニル、C₁ ~ C₈ - アルコキシ、 - アシリルまたは - アシリルオキシ；またはC₆ ~ C₁₂ - アリールまたは - アリールアルキルであり、

R⁹ ~ R¹³ はR⁸ または - OR⁸ 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。

【0062】

本発明の難燃剤組成物中の他の有利な相乗剤にはヨーロッパ特許出願公開(A)第1, 024, 167号明細書に記載されているように、珪素の酸素化合物、マグネシウム化合物、周期律表の第二主属の金属の金属炭酸塩、赤磷、亜鉛化合物またはアルミニウム化合

10

20

30

40

50

物がある。

【0063】

本発明の難燃剤組成物の他の有利な添加物は酸化物、水酸化物、炭酸塩、珪酸塩、硼酸塩、錫酸塩、混合された酸化物・水酸化物、酸化物・水酸化物・炭酸塩、水酸化物・珪酸塩、または水酸化物・硼酸塩、またはこれらの物質の混合物がある。

【0064】

本発明の難燃剤組成物の別の有利な添加物には、マグネシウム化合物、例えば酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ヒドロタルサイト、ジヒドロタルサイト、炭酸マグネシウム、または炭酸マグネシウム・カルシウムがある。.

本発明の難燃剤組成物の他の有利な添加物には、カルシウム化合物、例えば水酸化カルシウム、酸化カルシウム、ヒドロカルミットも適する。 10

【0065】

本発明の難燃剤組成物の別の一つの有利な添加物には、亜鉛化合物、例えば酸化亜鉛(例えば活性炭酸亜鉛)、水酸化亜鉛、酸化亜鉛水和物、炭酸亜鉛(例えば、塩基性炭酸亜鉛、無水炭酸亜鉛)、錫酸亜鉛、ヒドロキシ錫酸亜鉛、塩基性珪酸亜鉛、塩基性燐酸亜鉛、塩基性硼酸亜鉛(例えばFirebreak ZB, 415, 500、製造元: Borax)、塩基性モリブデン酸亜鉛(Kemgard 911B, Kemgard 911C、製造元: Sherwin-Williams Company)または塩基性硫化亜鉛がある。

【0066】

本発明の難燃剤組成物の有利な他の添加物にはアルミニウム化合物、例えば酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ベーマイト、ギブサイト、またはリン酸アルミニウムがある。 20

【0067】

本発明の難燃剤組成物の有利な他の添加物にはマグネシウム化合物、例えば酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムがある。

【0068】

本発明の難燃剤組成物の他の有利な化合物には錫化合物、例えば酸化錫がある。

【0069】

本発明の難燃剤組成物の別の有利な添加物は例えばドイツ特許出願公開(A)第19920276(BASF)に記載されており、例えばカルボジイミドの群(例えば^(R)Stabaxol P、製造元BASF)および/または(ポリ)イソシアネート(例えば^(R)Basonat HI 100または^(R)Vestanat T 1890/100)がある。 30

【0070】

本発明の難燃剤組成物の他の有利な添加物にはカルボニルビスカプロラクタム(Allinco)またはスチレン-アクリルポリマー(^(R)Joncryl ADR-4357、製造元:Johnson)。.

【0071】

本発明の難燃剤組成物の別の有利な添加物には立体障害フェノール類(例えばHostanol OSP 1)、立体障害アミン類および光安定剤(例えばChimasorb 944、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 grades)がある。 40

【0072】

本発明のジアルキルホスフィン酸塩は難燃剤組成物において配合された状態で使用するのが有利である。本発明のこの形態は塗装によってまたは低ダスト化または圧縮、溶融ペレット化、小滴ペレット化、分散または噴霧ペレット化によって処理してもよい。

【0073】

本発明の難燃剤組成物の平均粒度は0.1~3000μmである。

【0074】

一つの実施態様においては、本発明の難燃剤組成物の平均粒度は0.1~1000μm、好ましくは1~100μmである。 50

【0075】

別の一つの実施態様においては、本発明の難燃剤組成物の平均粒度は100～3000μm、好ましくは200～2000μmである。

【0076】

本発明の難燃剤組成物の嵩密度は80～1500g/L、好ましくは200～1000g/Lである。

【0077】

別の実施態様においては、本発明の難燃剤組成物の好ましい嵩密度は80～800g/L、特に好ましくは200～700g/Lである。

【0078】

他の実施態様においては、本発明の有利な嵩密度は200～1500g/L、特に300～1000g/Lである。

10

【0079】

本発明は特に、ポリマーを含有する難燃性ポリマー成形材料において本発明のジアルキルホスフィン酸塩を用いることにも関する。

【0080】

熱硬化性および熱可塑性ポリマーを本発明において使用できる。

【0081】

ポリマーはモノ-およびジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリイソブレンまたはポリブタジエン、またはシクロオレフィンのポリマー、例えばシクロペンテンまたはノルボルネン；または（場合によっては架橋されている）ポリエチレン、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、高密度高分子量ポリエチレン(HDHWPE)、高密度超高分子量ポリエチレン(HDUHMWPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、分岐した低密度ポリエチレン(VLDPE)、またはこれらの混合物である。

20

【0082】

ポリマーは好ましくはモノ-およびジオレフィン相互のまたは他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン-プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、またはこれと低密度ポリエチレン(LDPE)との混合物、またはプロピレン-1-ブテンコポリマー、プロピレン-イソブチレンコポリマー、エチレン-1-ブテンコポリマー、エチレン-ヘキセンコポリマー、プロピレン-ブタジエンコポリマー、イソブチレン-イソブチレンコポリマー、エチレン-アルキルアクリレートコポリマー、エチレン-アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、またはそれらと一酸化炭素とのコポリマー、またはエチレン-アクリル酸コポリマーまたはそれらの塩(イオノマー)、またはエチレンとプロピレンおよびジエン、例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデンノルボルネンとのターポリマー；またはこれらのコポリマー相互の混合物、例えばポリプロピレン/エチレンプロピレンコポリマー、LDPE/エチレン-酢酸ビニルコポリマー、LDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー、LLDPE/エチレン-酢酸ビニルコポリマー、LLDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー、またはポリアルキレン/一酸化炭素の交互またはランダムコポリマー、またはそれらと他のポリマー、例えばポリアミド類との混合物がある。

30

【0083】

ポリマーには好ましくは炭化水素樹脂(例えばC5～C9)、その水素化変性物(例えば粘着性樹脂)、またはポリアルキレンと澱粉との混合物がある。

【0084】

他の有利なポリマーにはポリスチレン(ポリスチレン143E; BASF)、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(-メチルスチレン)がある。

【0085】

他の有利なポリマーにはスチレンまたは-メチルスチレンとジエン類またはアクリル

40

50

誘導体とのコポリマー、例えば スチレン - ブタジエン、スチレン - アクリルニトリル、スチレン - アルキルメタクリレート、スチレン - ブタジエン - アルキルアクリレート、およびスチレン - ブタジエン - アルキルメタクリレート、スチレン - 無水マレイン酸、スチレン - アクリロニトリル - メチルアクリレートのコポリマー；スチレンコポリマーと他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン - プロピレン - ジエンターポリマーとよりなる高耐衝撃性混合物；またはスチレンのブロックコポリマー、例えばスチレン - ブタジエン - スチレン、スチレン - イソブレン - スチレン、スチレン - エチレン / ブチレン - スチレン、またはスチレン - エチレン / プロピレン - スチレンの各ブロックコポリマーがある。

【0086】

10

他の有利なポリマーにはスチレンまたは - メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレンが、ポリブタジエン - スチレンコポリマーまたはポリブタジエン - アクリルニトリルコポリマーにスチレンが、ポリブタジエンにスチレンおよびアクリルニトリル（またメタクリロニトリル）がグラフトしたコポリマー；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレートがグラフトしたコポリマー；ポリブタジエンにスチレンおよび無水マレイン酸がグラフトしたコポリマー；ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸またはマレイミドがグラフトしたコポリマー；ポリブタジエンにスチレンおよびマレイミドがグラフトしたコポリマー；ポリブタジエンにスチレンおよびアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートが、エチレン - プロピレン - ジエンターポリマーにスチレンおよびアクリロニトリルが、ポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレートにスチレンおよびアクリロニトリルが、アクリレート - ブタジエンコポリマーにスチレンおよびアクリルニトリルがグラフとしたコポリマーまたはこれらの混合物、例えば ABS ポリマー、MBS ポリマー、ASA ポリマーまたはAES ポリマーとして知られるものがある。

【0087】

20

他の有利なポリマーにはハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロブレン、塩素化ゴム、イソブチレン - イソブレンから誘導される塩素化および臭素化コポリマー（例えばハロブチルゴム）、塩素化またはクロロスルホナート化ポリエチレン、エチレンと塩素化エチレンとのコポリマー、エピクロロヒドリンホモポリマー、エピクロロヒドリンコポリマーおよび特にハロゲン含有ビニル化合物から誘導されるポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリビニリデンクロライド、ポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド；またはこれらのコポリマー、例えば塩化ビニル - ビニリデンクロライド、塩化ビニル - 酢酸ビニル、またはビニリデンクロライド - 酢酸ビニルがある。

【0088】

30

有利なポリマーには、 - 不飽和酸およびその誘導体から誘導されるポリマー、例えばポリアクリレート類およびポリメタクリレート類、ブチル - アクリレート - 耐衝撃変性されたポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド類およびポリアクリロニトリル類、および上記モノマー相互または他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル - ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル - アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル - アルコキシアルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル - ビニルハロゲン化物コポリマー、またはアクリルニトリル - アルキルメタクリレート - ブタジエンターポリマーがある。

【0089】

40

他の有利なポリマーは不飽和アルコールとアミン類からまたはそのアシル誘導体からまたはそのアセタール類から誘導されるポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ステアレート、ベンゾエート、マレエート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン；およびそれらとオレフィンとのコポリマーがある。

【0090】

他の有利なポリマーには環エーテル類のホモ - およびコポリマー、例えばポリアルキレ

50

ングリコール類、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドまたはそれらとビスグリシジルエーテルとのコポリマーがある。

【0091】

他の有利なポリマーにはポリアセタール類、例えばポリオキシメチレン、およびコモノマー、例えばエチレンオキサイドを含むそれらのポリオキシメチレン類；および熱可塑性ポリウレタンで変性されたポリアセタール類、アクリレート類で変性されたまたはMBSで変性されたポリアセタール類がある。

【0092】

他の有利なポリマーにはポリフェニレンオキサイド類およびポリフェニレンスルフィド類、およびそれらとスチレンポリマーまたはポリアミド類との混合物がある。

10

【0093】

他の有利なポリマーには一方が末端水酸基を持つポリエーテル、ポリエステルまたはポリブタジエン類から誘導されそれでもう一方が脂肪族または芳香族ポリイソシアネートから誘導されるポリウレタンがあり、それらの前駆体も有利である。

【0094】

他の有利なポリマーにはジアミンおよびジカルボン酸および／またはアミノカルボン酸からまたは相応するラクタム、例えばナイロン-2, 12、ナイロン-4（ポリ-4-アミノ酪酸、製造元DuPont）、ナイロン-4, 6（ポリテトラメチレンアジパミド、DuPont）、ナイロン-6-（ポリカプロラクタム、ポリ-6-アミノヘキサン酸、製造元：DuPont；Akulon K122、製造元：DSM）；Zytel 7301、製造元：DuPont；Durethan B 29、製造元：Bayer）、ナイロン-6, 6（ポリ（N,N'-ヘキサメチレンアジパミド）、DuPontのZytel 101、製造元：DuPont；Durethan A30、製造元：Durethan AKV；Durethan AM、製造元：Bayer；Ultramid A3、製造元：BASF）、ナイロン-6, 9（ポリ（ヘキサメチレンノナンジアミド）、製造元：DuPont）、ナイロン-6, 10（ポリ（ヘキサメチレンセバカミド）、製造元：DuPont）、ナイロン-6, 12（ポリ（ヘキサメチレンデカンジアミド）、製造元：DuPont）、ナイロン-6/6, 6（ポリ（ヘキサメチレンアジパミド-コカプロラクタム）、製造元：DuPont）、ナイロン-7（ポリ-7-アミノヘプタン酸、製造元：DuPont）、ナイロン-7, 7（ポリヘプタメチレンピメラミド、製造元：DuPont）、ナイロン-8（ポリ-8-アミノオクタン酸、製造元：DuPont）、ナイロン-8, 8（ポリオクタメチレンスペラミド、製造元：DuPont）、ナイロン-9（ポリ-9-アミノノナン酸、製造元：DuPont）、ナイロン-9, 9（ポリノナメチレン-アゼラミド、製造元：DuPont）、ナイロン-10（ポリ-10-アミノデカン酸、製造元：DuPont）、ナイロン-10, 9（ポリ（デカメチレンアゼラミド）、製造元：DuPont）、ナイロン-10, 10（ポリデカメチレンセバカミド：製造元：DuPont）、ナイロン-11（ポリ-11-アミノウンデカン酸、製造元：DuPont）、ナイロン-12（ポリラウリルラクタム、製造元：DuPont；Grillamid L20、製造元：Ems Chemie）、m-キシレン、ジアミン、およびアジピン酸から誘導される芳香族ポリアミド類；ヘキサメチレンジアミンとイソ-および／またはテレフタル酸（ポリヘキサメチレンイソフタルアミドまたはテレフタル酸から製造されるポリアミド（ポリヘキサメチレンイソフタルアミドまたはポリヘキサメチレンテレフタルアミド）および場合によっては変性剤としてのエラストマー（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から製造されるポリアミド類；上記のポリアミド類とポリオレフィン類、オレフィンコポリマー、イオノマー、または化学的に結合したまたはグラフトされたエラストマー、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また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；またはE P D Mで変性されたまたはA B Sで変性されたコポリアミドまたはポリアミド；または加工の間に縮合されたポリアミド類（"RIM ポリアミド系"）がある。

20

【0095】

他の有利なポリマーにはポリ尿素類、ポリイミド類、ポリアミドイミド類、ポリエーテルイミド類、ポリエステルイミド類、ポリヒドダントインおよびポリベンズイミダゾ

30

40

50

ール類がある。

【0096】

他の有利なポリマーには、ジカルボン酸からおよびジアルコールからおよび／またはヒドロキシカルボン酸からまたは相応するラクトン類から誘導されるポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート(Celanex 2500、Celanex 2002、製造元：Celanese；Ultradur、製造元：BASF)、ポリ(1,4-ジメチロールシクロヘキサン-テレフタレート)、ポリヒドロキシベンゾエート類、および末端水酸基を持つポリエーテルから誘導されるロックポリエーテルエステル；およびポリカルボナートでまたはMBSで変性されたポリエステル類もある。

【0097】

他の有利なポリマーにはポリカルボナートおよびポリエステルカルボナートがある。

【0098】

他の有利なポリマーにはポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類およびポリエーテルケトン類がある。

【0099】

他の有利なポリマーには一方のアルデヒド類ともう一方のフェノール類、尿素またはメラミンとから誘導される架橋したポリマー、例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂および尿素ホルムアルデヒド樹脂およびメラミンホルムアルデヒド樹脂がある。

【0100】

他の有利なポリマーには乾性および非乾性アルキッド樹脂である。

10

【0101】

他の有利なポリマーには、飽和または不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとから、および架橋剤としてのビニル化合物からも誘導される不飽和ポリエステル樹脂があり、そのハロゲン含有難燃性変性物も有利である。

【0102】

他の有利なポリマーには、置換されたアクリル酸エステルから誘導される架橋性アクリル樹脂、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレートまたはポリエステルアクリレートから誘導される架橋性アクリル樹脂がある。

【0103】

他の有利なポリマーにはメラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアネート、イソシアヌレート、ポリイソシアネートまたはエポキシ樹脂によって架橋されているアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリレート樹脂がある。

20

【0104】

他の有利なポリマーには脂肪族、脂環式、ヘテロ環式、または芳香族グリシジル化合物から誘導される架橋したエポキシ樹脂、例えば慣用の硬化剤、例えば酸無水物またはアミン類によって助触媒を用いてまたは用いずに架橋されているビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルまたはビスフェノール-F-ジグリシジルエーテルの生成物がある。

【0105】

他の有利なポリマーには上記のポリマーの混合物(ポリブレンド)、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDMまたはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PU、PC/熱可塑性PU、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6およびコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABSまたはPBT/PET/PCがある。

30

【0106】

本発明で使用できる配合装置は一軸スクリュー式押出機、例えばBerstorff GmbH社のHanoverまたはLeistritz社のNurembergである。

【0107】

本発明で使用できる他の配合装置は、三区分スクリューおよび／または短い圧縮スクリューを有するマルチゾーンスクリュー式押出機である。

【0108】

40

50

本発明で使用できる他の配合装置はコニーダー (co-kneaders)、例えばCoperion Buss Compounding Systems社、Pratteln、スイス国の、例えばMDK/E46-11Dおよび／または実験室用 ニーダー (Buss社、スイス国のMDK 46、L = 11D) がある。

【0109】

本発明で使用できる他の配合装置は二軸スクリュー式押出機、例えばCoperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co. KG, Stuttgart社のZSK 25、ZSK30、ZSK 40、ZSK 58、ZSK MEGAコンパウンダー(compounder) 40、50、58、70、92、119、177、250、320、350、380)および／またはBerstorff GmbH社、HanoverまたはLeistritz Extrusionstechnik GmbH社、Nurembergのものがある。

【0110】

本発明で使用できる他の配合装置は環状押出機、例えば3+Extruder GmbH社、Laufenのもの；固定コアの周りを周回回転する3～12個の小さなスクリューを有するものおよび／または遊星歯車式押出機、例えばEntex、Bochum、および／または脱気式押出機および／またはカスケード式押出機および／またはMailleferスクリューがある。

【0111】

本発明で使用できる他の配合装置には対向回転式二軸スクリューを備えた配合機、例えばCompex 37またはCompex 70（製造元：Krauss-Maffei Berstorff）がある。

【0112】

本発明のための有効スクリュー長さは一軸スクリュー押出機の場合には20～40Dである。

【0113】

マルチゾーンスクリュー式押出機の場合の本発明での有効スクリュー長さ(L)は供給域(L = 10D)、搬送域(L = 6D)、計量供給域(L = 9D)を有する25Dである。

【0114】

二軸スクリュー式押出機の場合の本発明の有効スクリュー長さは8～48Dである。

【0115】

難燃性ポリマー成形材料の有利な形状は(配合物)ペレット状である。このペレットの形状は好ましくは環状、長円状、または不揃いな底面を有する円筒状物または球状、枕状、立方体状、平行六面体またはプリズム状の形状を有している。

【0116】

ペレットの長さ：直径の比は1：50～50：1、特に1：5～5：1であるのが好ましい。

【0117】

ペレットの直径は好ましくは0.5～15mm、特に好ましくは2～3mmであり、その長さは好ましくは0.5～15mm、特に好ましくは2～5mmである。得られるペレットは例えば空気循環式炉中で90度で10時間乾燥する。

【0118】

ポリブチレンテレフタートをベースとする本発明の難燃性ポリマー成形材料の本発明の比粘度(SV)数は800～1400、好ましくは900～1300、特に好ましくは1000～1200である。

【0119】

ポリアミドをベースとする本発明の難燃性ポリマー成形材料の溶融容積指数は0～15、好ましくは3～12である。

【0120】

本発明の難燃性ポリマー成形材料はポリマー成形体を製作するために本発明に従って使用される。

【0121】

本発明の難燃性ポリマー成形材料は纖維、フィルムまたは成形体を製造するのに適しており、特に電気および電子分野で用いるためのそれに適している。

10

20

30

40

50

【0122】

本発明の難燃性ポリマー成形体はランプ部材、例えばランプ用ソケットおよびランプホルダー、プラグおよび分岐コネクター、巻型 (coil formers)、コンデンサーまたはコネクターのケーシング、およびサーキットブレーカー、リレー用ハウジングおよびリフレクタに使用される。

【0123】

溶融容積指数の測定：

成形材料の流動性は溶融容積指数 (MVR) を 275 / 2.16 kg で測定することにより決めた。MVR-値の顕著な上昇はポリマーが分解していることを示している。

【0124】

10

SV (比粘度) 数の測定：

比粘度 (SV 値) はポリマー配合物中での添加物の相容性を評価することを可能とする単位のない特性値である。これは溶剤にポリマーを溶解した溶液の粘度を測定することで導き出される。ポリマー溶液の粘度と純粋溶剤の粘度とを比で算出する。

【0125】

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 (S) と一緒に秤量する。試験体を攪拌下に 25 度で 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、(ウベローデ) 毛細管粘度計中に吊るしそして 25 度に温度制御する。SV 値は次の式で算出される：

20

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

ジクロロ酢酸の代わりにフェノールと 1,2-ジクロロベンゼンまたは m-クレゾールとの混合物 (1:1 (重量比)) 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。ポリアミドのためには、硫酸、蟻酸または m-クレゾールを使用してもよい。

【0126】

難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験：

難燃剤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ー式押出機 (Leistritz LSM 30/34) で 230 ~ 260 (GRPBT) の温度でまたは 260 ~ 280 (GRPA 66) で加工する。均一化されたポリマー押出成形物を引出し、水浴中で冷却しそして次にペレット化する。

30

【0127】

溶液の乾燥後に成形材料を射出成形機 (Aarburg Allrounder) で 240 ~ 270 の溶融温度 (GRPBT) でまたは 260 ~ 290 の溶融温度 (GRPA 66) で加工して、試験体を得る。

【0128】

UL 94 (Underwriters Laboratories)：火炎可塑化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。

【0129】

V-0：後燃焼時間が 10 秒より短く、10 回の火炎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、火炎の適用の終了後に 30 秒より長くなく試験体の後焼けがない。

40

【0130】

V-1：火炎の適用の終了後の後燃焼時間が 30 秒より長くなく、火炎の適用終了後の後燃焼時間の合計が 250 秒より多くなく、火炎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。

【0131】

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。

【0132】

50

分類できず (n c l) : 燃焼分類 V - 2 を満足しない。

【 0 1 3 3 】

本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する。

【 0 1 3 4 】

例 1 (比較例) :

アルミニウムジアルキルホスフィン酸塩を最初に製造する。この目的のために 2 . 2 k g (2 0 . 7 モル) のホスフィン酸ナトリウム 1 水和物を 8 k g (7 . 6 2 L) の酢酸に溶解しそしてエナメル塗装された鋼鉄製の 1 6 L のジャケット付き耐圧反応器に充填する。反応混合物を 8 5 に加熱した後に、エチレンを飽和状態が達成されるまで 5 b a r に調整された減圧バルブによってエチレンを導入する。連続的攪拌下に、 2 5 0 m L の水に 5 6 g (1 モル %) の 2 , 2 ' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジヒドロクロライドを溶解した溶液の計量供給によって反応を開始し、そして約 5 b a r の平均圧でエチレンの連続供給下に 8 0 のジャケット温度のもとで反応器中の反応温度を 9 5 を超えないをように維持するように遊離基開始剤供給速度によって調整する。配量供給時間は合計で 3 時間である。この混合物を次いで 8 5 で更に 3 時間反応させ続ける。反応器を圧力開放しそして室温に冷却する。生成物の総重量は 1 1 . 7 k g である。これは 1 . 2 k g のエチレン消費量に相当する (理論値の 1 0 0 %) 。

【 0 1 3 5 】

主としてジエチルホスフィン酸ナトリウムよりなる 8 0 0 g の得られた混合物を 2 5 0 0 m L の酢酸に溶解し、そして 3 8 g (0 . 4 8 モル) の水酸化アルミニウムを次いで添加する。次にこの混合物を約 4 時間にわたって還流下に加熱し、冷却しそして濾過する。得られる固体を最初に 1 L の冰酢酸で、次いで 1 L の蒸留水でそして最後に 5 0 0 m L のアセトンで洗浄しそして次に減圧下に 1 3 0 で乾燥する。

【 0 1 3 6 】

生成物の組成は次の通りである :

ジエチルホスフィン酸アルミニウム : 8 7 . 2 モル %

エチルブチルホスフィン酸アルミニウム : 1 1 . 9 モル %

エチルホスホン酸アルミニウム : 0 . 9 モル %

残量の酢酸塩 : 0 . 8 8 重量 %

例 2 (比較例) :

ジアルキルホスフィン酸アルミニウムを最初に製造する。この目的のために、 2 . 6 4 k g (2 0 モル) の 5 0 % 濃度ホスフィン酸水溶液と 7 k g の酢酸との混合物を、エナメル塗装された鋼鉄製の 1 6 L のジャケット付き耐圧反応器に充填する。反応混合物を 1 0 0 に加熱した後に、飽和状態が反応器中で達成されるまで 5 b a r に調整された減圧バルブによってエチレンを導入する。 5 0 0 m L の酢酸に 5 6 g の 2 , 2 ' - アゾビス (N , N ' - ジメチレンイソブチルアミジン) ジヒドロクロライドを溶解した溶液を、約 5 b a r のエチレン圧で 1 0 0 ~ 1 0 5 でこの混合物中に連続的攪拌下に 6 時間にわたって一様に計量供給する。 1 時間の後反応時間、反応器の圧力開放および室温への冷却の後に得られる溶液から酢酸溶剤を回転式蒸発器で実質的に十分に除き、次いで 1 0 L の水で処理する。 1 時間の間に 4 5 0 0 g (3 . 5 モル) の 4 6 % 濃度 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$ 水溶液を添加する。得られる固体を次に濾過し、各 2 L の水で 2 度洗浄し、 1 3 0 で減圧下に乾燥する。

【 0 1 3 7 】

生成物の組成は次の通りである :

ジエチルホスフィン酸アルミニウム : 9 0 . 8 モル %

エチルブチルホスフィン酸アルミニウム : 8 . 4 モル %

エチルホスホン酸アルミニウム : 0 . 8 モル %

残量の酢酸塩 : 0 . 4 5 重量 %

例 3 (実施例) :

最初にジアルキルホスフィン酸アルミニウムを製造する。この目的のために、 1 5 0 0

10

20

30

40

50

g (14モル)のホスフィン酸ナトリウム1水和物を7.5kgの水に溶解しそしてエナメル塗装された鋼鉄製の16Lのジャケット付き耐圧反応器に充填する。反応混合物を100に加熱した後に、エチレンを、反応器中で飽和状態が達成されるまで6barに調整した減圧弁によって導入する。300gの水に17g(0.5モル%)のペルオキシ二硫酸ナトリウムを溶解した溶液を6barのエチレン圧および100~110の温度を用いて連続的攪拌下に6時間にわたってこの混合物に一様に供給する。1時間の更なる反応時間、反応器の圧力開放および約90への冷却の後に3000g(4.67モルのアルミニウム)のAl₂(SO₄)₃·14H₂Oの4.6%濃度水溶液を60分にわたって添加する。次いで得られる固体を濾去し、2Lの熱水で洗浄しそして130で減圧下に乾燥する。

【0138】

10

生成物の組成は次の通りである：

ジエチルホスフィン酸アルミニウム：98.6モル%
エチルブチルホスフィン酸アルミニウム：0.9モル%
エチルホスホン酸アルミニウム：0.5モル%
残量の酢酸塩：0重量%

例4(実施例)：

実施例3におけるのと同様にジアルキルホスフィン酸アルミニウムを最初に製造する。
生成物の組成は次の通りである：

ジエチルホスフィン酸アルミニウム：96.5モル%
エチルブチルホスフィン酸アルミニウム：2.7モル%
エチルホスホン酸アルミニウム：0.8モル%
残量の酢酸塩：0重量%

20

例5(実施例)：

最初にジアルキルホスフィン酸アルミニウムを製造する。この目的のために、1500g(14モル)のホスフィン酸ナトリウム1水和物を7.5kgの水に溶解しそしてエナメル塗装された鋼鉄製の16Lのジャケット付き耐圧反応器に充填する。反応混合物を100に加熱した後に、エチレンを、反応器中で飽和状態が達成されるまで20barに調整した減圧弁によって導入する。300gの水に32g(1モル%)のペルオキシ二硫酸アンモニウムを溶解した溶液を20barのエチレン圧および100~110の温度を用いて連続的攪拌下に6時間にわたってこの混合物に一様に供給する。1時間の更なる反応時間、反応器の圧力開放および約90への冷却の後に3000g(4.67モルのアルミニウム)のAl₂(SO₄)₃·14H₂Oの4.6%濃度水溶液を60分にわたって添加する。次いで得られる固体を濾去し、2Lの熱水で洗浄しそして130で減圧下に乾燥する。

30

【0139】

生成物の組成は次の通りである：

ジエチルホスフィン酸アルミニウム：93.9モル%
エチルブチルホスフィン酸アルミニウム：5.5モル%
エチルホスホン酸アルミニウム：0.6モル%
残量の酢酸塩：0重量%

例6：

40

100重量%のポリブチレンテレフタレート1よりなる混合物を二軸スクリュー式押出機中で230~260で、“難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験”的一般的説明の通りに配合し、ポリマー成形材料を得る。乾燥後に成形材料を射出成形機で240~270の溶融温度で加工して、ポリマー成形体を得る。測定された粘度数は1072である。試験体はUL 94で分類不能である。

【0140】

例7：

25重量%の例1の生成物と75重量%のポリブチレンテレフタレート1との混合物を二軸スクリュー式押出機で230~260で、“難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験”的一般的説明の通りに配合し、難燃性ポリマー成形材

50

料を得る。乾燥後に成形材料を射出成形機で240～270の溶融温度で加工して、ポリマー成形体を得る。測定された粘度数は719である。試験体のUL 94分類はV-2である。

【0141】

例8：

25重量%の例2の生成物と75重量%のポリブチレンテレフタレート1との混合物を二軸スクリュー式押出機で230～260で、“難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験”の一般的説明の通りに配合し、難燃性ポリマー成形材料を得る。乾燥後に該成形材料を射出成形機で240～270の溶融温度で加工して、難燃性ポリマー成形体を得る。測定された粘度数は758である。試験体のUL 94分類はV-2である。

【0142】

例9（実施例）：

25重量%の例3の生成物と75重量%のポリブチレンテレフタレート1との混合物を二軸スクリュー式押出機で230～260で、“難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験”の一般的説明の通りに配合し、難燃性ポリマー成形材料を得る。乾燥後に該成形材料を射出成形機で240～270の溶融温度で加工して、難燃性ポリマー成形体を得る。測定された粘度数は1023である。試験体のUL 94分類はV-0である。

【0143】

例10（実施例）：

25重量%の例4の生成物と75重量%のポリブチレンテレフタレート1との混合物を二軸スクリュー式押出機で230～260で、“難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験”の一般的説明の通りに配合し、難燃性ポリマー成形材料を得る。乾燥後に該成形材料を射出成形機で240～270の溶融温度で加工して、難燃性ポリマー成形体を得る。測定された粘度数は1034である。試験体のUL 94分類はV-0である。

【0144】

例11（実施例）：

25重量%の例5の生成物と75重量%のポリブチレンテレフタレート1との混合物を二軸スクリュー式押出機で230～260で、“難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験”の一般的説明の通りに配合し、難燃性ポリマー成形材料を得る。乾燥後に該成形材料を射出成形機で240～270の溶融温度で加工して、難燃性ポリマー成形体を得る。測定された粘度数は995である。試験体のUL 94分類はV-0である。

【0145】

例12：

12重量%の例1の生成物、6重量%のメラミンシアヌレート、52重量%のポリブチレンテレフタレート2および30重量%のガラス繊維1の混合物を二軸スクリュー式押出機で230～260で、“難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験”の一般的説明の通りに配合し、難燃性ポリマー成形材料を得る。乾燥後に該成形材料を射出成形機で240～270の溶融温度で加工して、難燃性ポリマー成形体を得る。測定された粘度数は716である。試験体のUL 94分類はV-1である。

【0146】

例13：

12重量%の例3の生成物、6重量%のメラミンシアヌレート、52重量%のポリブチレンテレフタレート2および30重量%のガラス繊維1の混合物を二軸スクリュー式押出機で230～260で、“難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験”の一般的説明の通りに配合し、難燃性ポリマー成形材料を得る。乾燥後に該成形材料を射出成形機で240～270の溶融温度で加工して、難燃性ポリマー成形体

10

20

30

40

50

を得る。測定された粘度数は 1005 である。試験体の UL 94 分類は V-0 である。

【0147】

例 14 :

70 重量% のナイロン - 6.6 および 30 重量% のガラス纖維 1 の混合物を二軸スクリュー式押出機で 260 ~ 280 で、"難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験" の一般的説明の通りに配合し、難燃性ポリマー成形材料を得る。乾燥後に該成形材料を射出成形機で 260 ~ 290 の溶融温度で加工して、ポリマー成形体を得る。測定された溶融容積指数は 5.8 cm³ / 分である。

【0148】

例 15 (比較例) :

11.4 重量% の例 1 の生成物、5.7 重量% のメラミンポリホスファート、0.9 重量% の硼酸亜鉛、5.2 重量% のナイロン - 6.6 および 30 重量% のガラス纖維 1 よりなる混合物を二軸スクリュー式押出機で 260 ~ 280 で、"難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験" の一般的説明の通りに配合し、難燃性ポリマー成形材料を得る。乾燥後に該成形材料を射出成形機で 260 ~ 290 の溶融温度で加工して、ポリマー成形体を得る。測定された溶融容積指数は 16.7 cm³ / 分である。試験体の UL 94 分類は V-2 である。

【0149】

例 16 :

11.4 重量% の例 3 の生成物、5.7 重量% のメラミンポリホスファート、0.9 重量% の硼酸亜鉛、5.2 重量% のナイロン - 6.6 および 30 重量% のガラス纖維 1 よりなる混合物を二軸スクリュー式押出機で 260 ~ 280 で、"難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験" の一般的説明の通りに配合し、ポリマー成形材料を得る。乾燥後に該成形材料を射出成形機で 260 ~ 290 の溶融温度で加工して、ポリマー成形体を得る。測定された溶融容積指数は 4.1 cm³ / 分である。試験体の UL 94 分類は V-0 である。

【0150】

例 17 :

11.4 重量% の例 4 の生成物、5.7 重量% のメラミンポリホスファート、0.9 重量% の硼酸亜鉛、5.2 重量% のナイロン - 6.6 および 30 重量% のガラス纖維 1 よりなる混合物を二軸スクリュー式押出機で 260 ~ 280 で、"難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験" の一般的説明の通りに配合し、ポリマー成形材料を得る。乾燥後に該成形材料を射出成形機で 260 ~ 290 の溶融温度で加工して、ポリマー成形体を得る。測定された溶融容積指数は 5.6 cm³ / 分である。試験体の UL 94 分類は V-0 である。

【0151】

例 18 :

12 重量% の例 4 の生成物、6 重量% のメラミンポリホスファート、5.2 重量% のナイロン - 6 および 30 重量% のガラス纖維 2 よりなる混合物を二軸スクリュー式押出機で 260 ~ 280 で、"難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験" の一般的説明の通りに配合し、ポリマー成形材料を得る。乾燥後に該成形材料を射出成形機で 260 ~ 290 の溶融温度で加工して、ポリマー成形体を得る。測定された溶融容積指数は 4.9 cm³ / 分である。試験体の UL 94 分類は V-0 である。

【0152】

例 19 :

30 重量% の例 4 の生成物および 70 重量% のポリスチレンよりなる混合物を二軸スクリュー式押出機で 170 で、"難燃性合成樹脂成形材料および合成樹脂成形体の製造、加工および試験" の一般的説明の通りに配合し、ポリマー成形材料を得る。乾燥後に該成形材料を射出成形機で 200 ~ 250 の溶融温度で加工して、ポリマー成形体を得る。試験体の UL 94 分類は V-0 である。

10

20

30

40

50

【0153】

使用した薬品：

メラミンポリホスファート	Melapur 200/70、製造元：Ciba-SC
メラミンシアヌレート	Melapur MC、製造元：Ciba SC
硼酸亜鉛	Firebrake ZB、製造元：Borax
酸化亜鉛	製造元：Rheinchemie
ポリブチレンテレフタレート1	Celanex 2300 GV1/30、製造元：Celanese, USA
ポリブチレンテレフタレート2	Celanex 2500、製造元：Celanese, USA
ナイロン-6,6	Ultramid A3、製造元：BASF
ナイロン-6	Zytel 7301、製造元：DuPont
ポリスチレン	ポリスチレン 143 E、製造元：BASF
ガラス繊維1	Vetrotex EC 10 983、4.5 mm、製造元：Saint Gobain
ガラス繊維2	Chop Vantage 3540、製造元：PPG

【0154】

【表1】

例		1 (比較)	2 (比較)	3	4	5
ジエチルホスフィン酸のAl塩	モル%	87.2	90.8	98.6	96.5	93.9
エチルブチルホスフィン酸のAl塩	モル%	11.9	8.4	0.9	2.7	5.5
エチルホスフィン酸のAl塩	モル%	0.9	0.8	0.5	0.8	0.6
残留酢酸塩	重量%	0.88	0.45	0	0	0

【0155】

【表2】

例	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
例1の生成物	重量%	25				12			11.4					
例2の生成物	重量%		25											
例3の生成物	重量%			25				12		11.4				
例4の生成物	重量%				25						11.4	12	30	
例5の生成物	重量%					25								
メラミンポリホスファート	重量%								5.7	5.7	5.7	6		
メラミンシアヌレート	重量%						6	6						
硼酸亜鉛	重量%									0.9	0.9	0.9		
酸化亜鉛	重量%													
ポリブチレンテレフタレート1	重量%	100	75	75	75	75								
ポリブチレンテレフタレート2	重量%						52	52						
ナイロン-6,6	重量%								70	52	52	52		
ナイロン-6	重量%											52		
ポリスチレン	重量%												70	
ガラス繊維1	重量%						30	30	30	30	30	30		
ガラス繊維2	重量%												30	
粘度数	-	1072	719	758	1023	1034	985	716	1005	-	-	-	-	-
溶融流动指数(275°C)	2cm ³ /分	-	-	-	-	-	-	-	-	5.8	16.7	4.1	5.6	4.9
UL94分類	-	nd	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	nd	V-2	V-0	V-0	V-0

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 08 L 101/00 (2006.01) C 08 L 101/00

(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・コイシェネット、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-
(72)発明者 ノルベルト・ヴェファーリンク
ドイツ連邦共和国、ヒュルト、クナップザックストラーセ、39

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 特表2001-525327 (JP, A)
特開2001-002686 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 07 F 9 / 30
C 09 K 21 / 00 - 21 / 14
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)