

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6514769号
(P6514769)

(45) 発行日 令和1年5月15日(2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月19日(2019.4.19)

(51) Int.Cl.	F 1
C09K 21/12 (2006.01)	C09K 21/12
C08L 101/02 (2006.01)	C08L 101/02
C08L 71/12 (2006.01)	C08L 71/12
C08K 3/32 (2006.01)	C08K 3/32
C08K 5/3477 (2006.01)	C08K 5/3477

請求項の数 15 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-514509 (P2017-514509)
(86) (22) 出願日	平成27年8月20日 (2015.8.20)
(65) 公表番号	特表2017-534703 (P2017-534703A)
(43) 公表日	平成29年11月24日 (2017.11.24)
(86) 國際出願番号	PCT/US2015/046134
(87) 國際公開番号	W02016/043921
(87) 國際公開日	平成28年3月24日 (2016.3.24)
審査請求日	平成30年2月16日 (2018.2.16)
(31) 優先権主張番号	14/486,224
(32) 優先日	平成26年9月15日 (2014.9.15)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	508201282 ケムチュア コーポレイション アメリカ合衆国 06749 コネティカ ット、ミドルベリー、ベンソン ロード 199
(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(72) 発明者	ティンバーレイク、ラリー、ディー。 アメリカ合衆国、ミズーリ、カーカウッド 、エス. カーカウッド ロード 100、 アパートメント 201

最終頁に続く

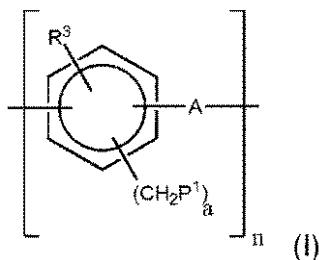
(54) 【発明の名称】 リン含有難燃剤

(57) 【特許請求の範囲】

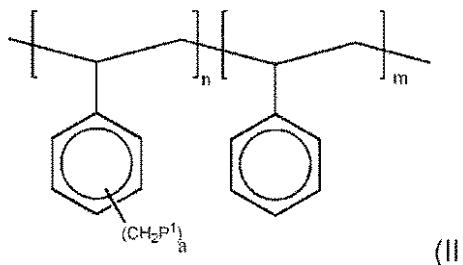
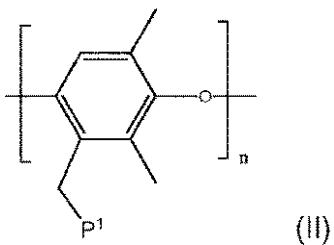
【請求項 1】

式(I)、(II)または(III)：

【化1】



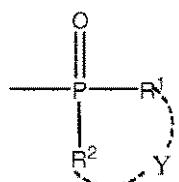
10



20

(式中、Aは、O、S、SO₂、単結合およびアルキルから選択され、P¹は、式：

【化2】



30

(式中、R¹、R²およびYは、R¹およびR²が結合しているリン原子と一緒にになって環を形成し、ここで、R¹およびR²は、同一または異なり、各々は、O-アルキル、O-アリール、アルキルおよびアリールから選択され、ならびに、Yは直接結合、アルキレンおよび-O-から選択される連接基であり、例えば、Yは直接結合である)のリン含有基であり；

40

R³はHまたはアルキルであり；

各aは、各々、0～4から選択される整数であるが、ただし、少なくとも1つのaは少なくとも1であり；nは4～100,000の整数であり、および、mは0～100,000の整数である)

によって表される単位を含む1種または複数種のポリマーを含む難燃剤。

【請求項2】

mが1～100,000の整数である、請求項1に記載の難燃剤。

【請求項3】

式(I)または(II)によって表される単位を含む1種または複数種の化合物を含む

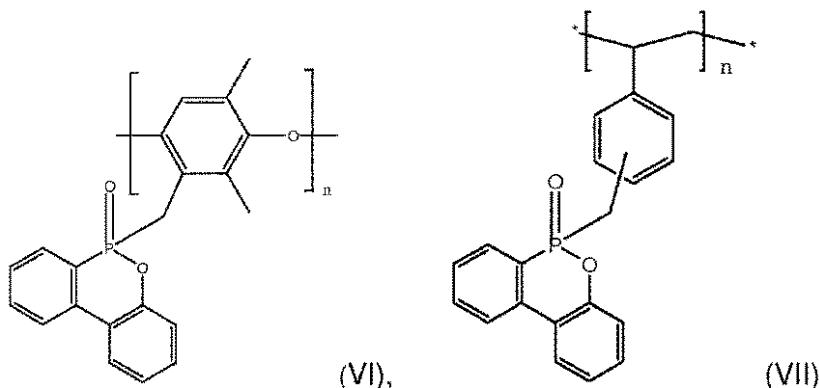
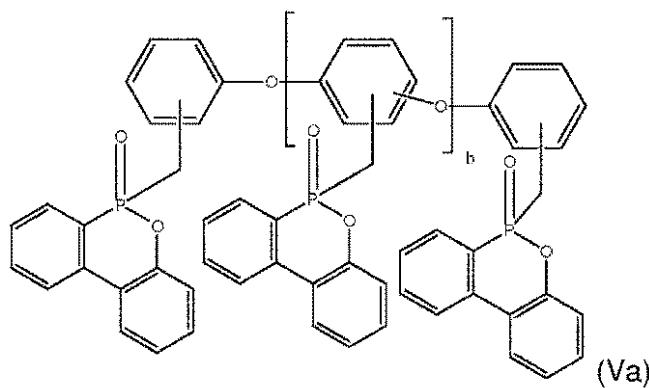
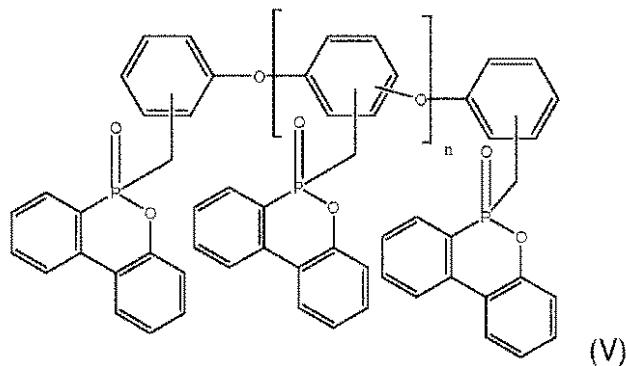
50

、請求項 1 に記載の難燃剤。

【請求項 4】

式(V)、(Va)、(VI)または(VII)：

【化 3】



(式中、bは2または3である)

を有する1種または複数種のポリマーを含む、請求項1に記載の難燃剤。

【請求項 5】

式(V)または(Va)の少なくとも1種のポリマーを含む、請求項4に記載の難燃剤。

。

【請求項 6】

請求項1、2、3、4または5のいずれか一項に記載の難燃剤、ならびに、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ビニル樹脂、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、前記樹脂2種以上のブレンド、および、前記樹脂1種または複数種とポリフェニレンオキシド系樹脂とのブレンドからなる群から選択される原樹脂を含む難燃剤組成物であって、前記難燃剤が、全難燃剤組成物の10~40重量

%の量で存在する難燃剤組成物。

【請求項 7】

前記原樹脂が、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂またはエポキシ樹脂を含む、請求項 6 に記載の難燃剤組成物。

【請求項 8】

前記原樹脂がポリアミド樹脂を含む、請求項 7 に記載の難燃剤組成物。

【請求項 9】

前記原樹脂が、ガラス強化剤をさらに含む、請求項 7 に記載の難燃剤組成物。

【請求項 10】

前記原樹脂が、前記ポリアミドおよびガラスの総重量の 15 ~ 40 重量 % のガラスを含むガラス充填ポリアミド樹脂を含む、請求項 9 に記載の難燃剤組成物。 10

【請求項 11】

メラミン縮合物、メラミン塩、無機金属化合物、クレイ化合物、層状複水酸化物材料およびポリフェニレンエーテル樹脂、ならびに、これらの混合物から選択される少なくとも 1 種の難燃性補助材をさらに含み、前記少なくとも 1 種の難燃性補助材が難燃性樹脂組成物の 1 ~ 20 重量 % の量で存在する、請求項 6 に記載の難燃剤組成物。

【請求項 12】

前記無機金属化合物が、無機酸の金属塩、金属酸化物および水酸化物、金属スルフィド、ならびに、これらの混合物から選択される、請求項 11 に記載の難燃剤組成物。

【請求項 13】

前記無機金属化合物がホウ酸塩を含む、請求項 12 に記載の難燃剤組成物。

【請求項 14】

前記メラミン塩が、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミンおよび / またはピロリン酸メラミンを含み、前記メラミン縮合物がメラム、メレムまたはメロンの 1 つまたは複数を含む、請求項 11 に記載の難燃剤組成物。

【請求項 15】

少なくとも 1 種のメラミン塩および / またはメラミン縮合物、ならびに、金属酸化物、金属水酸化物、クレイ化合物および層状複水酸化物材料からなる群から選択される少なくとも 1 種の補助剤を含む、請求項 11 に記載の難燃剤組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、リン含有難燃剤に関し、特に、限定はされないが、ガラス充填ポリアミド樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

高い電気特性および機械特性を有するより軽量のプラスチック部品に対する傾向がある電気部品に係る現在および将来の市場における要求に伴い、電子工学的用途に係るエンジニアリングプラスチックの使用が大幅に増大している。現時点においては、ポリアミド、特にその構造強度および衝撃強度および剛性を高めるためにガラス充填材で強化されたものが電子学的用途および他の用途における主なエンジニアリング熱可塑性プラスチックである。 40

【0003】

ポリアミドは普通、長期にわたる加工温度およびせん断に対する曝露においても熱的に比較的安定であるという特徴を有する。しかしながら、ポリアミドは火炎に曝露されるときわめて容易に燃えてしまい、易燃性は燃える樹脂のドリッピング挙動によって特徴付けられる。従って、難燃性のポリアミド、特に、難燃性のガラス充填ポリアミドに対する要求が相当にあり、ますます増加している。同様に、同類のポリエステル樹脂（典型的にはガラス強化されたもの）についても、費用と機械特性の性能との間のバランスなどの数々の要因に応じて樹脂が選択されるという要求が存在している。 50

【0004】

熱可塑性プラスチックおよびポリウレタンフォームのための難燃剤に係る主な分類の1種は、有機リン化合物（典型的には、リン酸塩およびホスホン酸塩）である。これらは、非ハロゲン化物であってもよく、または、リン・ハロゲン化合物、および、リン化合物と典型的には臭素化難燃剤といったハロゲン化難燃剤とのブレンドを含んでいてもよい。

【0005】

普通、有機リン化合物は、凝縮相反応、気相反応、ポリマーの炭化の促進、および／または、チャー化の組み合わせを介して難燃活性をもたらす。これらのプロセスは明らかにこのような添加剤を含むポリマーに応じる。従って、種々のポリマータイプについて特定のリン含有構造を設計する必要がある。

10

【0006】

例えば、米国特許第3,681,281号明細書には、ポリエステル、ポリエステルの少なくとも1重量パーセントの第3級ホスフィンオキシド、ならびに、トリフェニルメラミン、ベンジルおよびジベンジルからなる群から選択される、10～50重量パーセントの共力剤の第3級ホスフィンオキシドを含む成形構造が開示されている。第3級ホスフィンオキシドのうち、キシリレンビス・ジフェニルホスフィンオキシドが例示される。

【0007】

"Phosphorus based additives for flame retardant polyester. 1. Low molecular weight additives", Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, (1982), 21(2), pages 328-31と題された論文において、Robert W Stackmanは、キシリレンビス・ジフェニルホスフィンオキシドを含む種々のリン含有有機化合物をポリ(エチレンテレフタレート)およびポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)のための難燃剤として評価している。この評価は、予め形成されたポリマーの溶融安定性に対する添加剤の効果、ならびに、標準外の下方燃焼酸素指数法で測定されたフィルムの易燃性に対する効果を含む。これらのブレンドに係る酸素指数値は、ブレンドのリン含有量に応じていた。難燃剤としてのリン化合物の効率は、 $R_3PO > R(R'')_2PO > (R'')_3PO$ の順で、リン構造の性質の変化に伴って変化していた。ポリマー添加剤は、ブレンドの20重量%未満のわずかな量でのブレンドであっても、高い難燃性と軽度の特性低下とが組み合わされることにより、魅力的な添加剤であると報告された。

20

【0008】

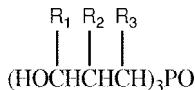
他の有機リン化合物もまた、ポリアミド用の難燃剤としての用途が示唆されている。例えば、"Improved Nylon"と題されたResearch Disclosure 168051 (published April 1978)には耐火性ナイロン纖維が記載されており、これは、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン-ドデカン二酸コポリマーのフレークを8～10%のp-キシリレンビス(ジフェニル-ホスフィンオキシド)難燃剤でコーティングし、34フィラメント糸を製造するためのユニットに溶融ポリマーを供給し、均質化用のインラインミキサを備えるスクリューメルタを用いて紡績糸を紡糸することにより調製されている。溶融ポリマーは300～310°に加熱されており、また、滞留時間はおよそ15分間とされていた。紡績糸を加熱したパイプ上で2.3倍に引き延ばすことによって100デニールの紡績糸が製造されている。

30

【0009】

加えて、米国特許第4,341,696号明細書には、式：

【化1】



40

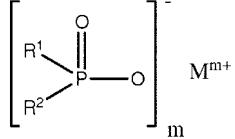
50

(式中、R₁およびR₃は水素、フェニルおよび1～4個の炭素原子のアルキルラジカルからなる群から選択される任意のラジカルであり、および、R₂は水素、フェニルおよび2～4個の炭素原子のアルキルラジカルからなる群から選択される任意のラジカルであるが、ただし、R₁およびR₃が水素ラジカルである場合、R₂は2～4個の炭素原子のアルキルラジカルまたはフェニルラジカルである)を有する有効量のトリス-(3-ヒドロキシアルキル)ホスフィンオキシドと組み合わされることにより、難燃性とされたガラス充填熱可塑性ポリアミドポリマーが開示されている。

【0010】

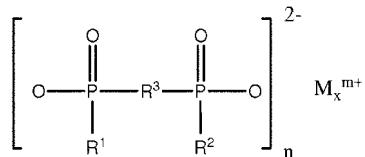
米国特許第7,332,534号明細書には、難燃剤成分Aとして90～99.9重量%の式:

【化2】



のホスフィン酸塩、および/または、式

【化3】



のジホスフィン酸塩、および/または、そのポリマー(式中、R¹、R²は同一であるか異なり、各々、直鎖もしくは分岐鎖のC₁～C₆アルキル、および/または、アリールであり；R³は、C₁～C₁₀アルキレン、直鎖もしくは分岐鎖のC₆～C₁₀アリーレン、アルキルアリーレンまたはアリールアルキレンであり；Mは、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Naおよび/またはKであり；mは1～4であり；nは1～4であり；xは1～4である)、ならびに、成分Bとして、0～50重量%の窒素含有共力剤またはリン/窒素難燃剤、ならびに、成分Cとして、0.1～10重量%の液体成分を含有するポリエステルおよびポリアミドを含む熱可塑性ポリマーおよび熱硬化性ポリマー用の難燃剤配合物が開示されている。

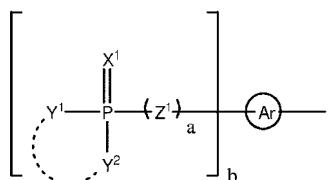
【0011】

米国特許第8,420,719号明細書には、ポリエステル、ポリアミドまたはスチレン樹脂などの原樹脂と、難燃剤としての高分子ベンジルホスフィンオキシドポリマーまたはオリゴマーとを含む難燃性樹脂組成物が開示されている。

【0012】

米国特許第7,411,013号明細書には、ポリエステル、ポリアミドまたはスチレン樹脂などの原樹脂(A)と、有機リン化合物(B)と、難燃性助剤(C)とを含み、有機リン化合物(B)が、以下の式:

【化4】



10

20

30

40

50

(式中、 A は芳香族炭化水素環または窒素含有芳香族複素環を表し； X^1 は酸素原子または硫黄原子を表し； Y^1 および Y^2 は同一または異なり、各々、炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアラルキルオキシ基を表し； Z^1 は、アルキレン基、または、アルキルアミンに対応する二価の窒素含有基を表し； Y^1 および Y^2 は相互に結合していてもよく、また、 Y^1 および Y^2 は隣接するリン原子と一緒にになって環を形成してもよく；「 a 」は0または1を表し；ならびに、「 b 」は1～6の整数を表す)によって表される単位を有する、難燃性樹脂組成物が開示されている。

【0013】

本発明によれば、一定のベンジル-置換環式ホスフィン酸塩(特に特定の共力剤と組み合わされた場合に)が、ポリアミド、特にガラス充填ポリアミドを含む熱可塑性樹脂に対する非常に効果的な難燃剤であることがここに見出された。 10

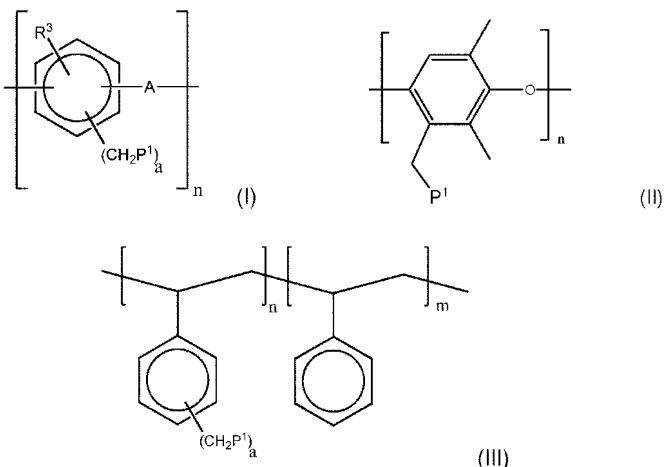
【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0014】

従って、本発明は、一態様において、原樹脂(A)と、以下の式(I)、(II)および(III)： 20

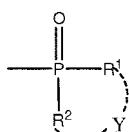
【化5】



(式中、 A は、 O 、 S 、 SO_2 、単結合およびアルキルから選択され；

P^1 は、式：

【化6】



(式中、 R^1 、 R^2 および Y は、 R^1 および R^2 が結合しているリン原子と一緒にになって環を形成し、ここで、 R^1 および R^2 は、同一または異なり、各々は、 O -アルキル、 O -アリール、アルキルおよびアリールから選択され、ならびに、 Y は直接結合、アルキレンおよび $-O-$ から選択される連接基であり、例えば、 Y は直接結合である)のリン含有基であり；

R^3 は H またはアルキルであり；

各 a は、各々、0～4、例えば0、1、2、3または4から選択される整数であるが、ただし、少なくとも1つの a は少なくとも1であり； 50

n は、1 ~ 1 0 0 , 0 0 0 、例えば2、3、4または5 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の整数であり、および、 m は、0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 、例えば1、2、3、4または5 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の整数である)

の少なくとも1つによって表される単位を含む有機リン化合物(B)と；
任意選択により、

(C) 少なくとも1種の難燃性補助材とを含む難燃性樹脂組成物に特徴を有する。

【 0 0 1 5 】

n が2、3、4、5またはそれ以上である式(I)、(I a)および(I I)において、式(I)、(I a)または(I I)の各単位に係る個々の可変要素A、R¹、R²、R³、Y、Mまたはaの各々は、同一であっても異なっていてもよいことが理解されるべきである。例えば、式(I)のモノマー単位を含むポリマーは可変要素「a」が1である式(I)のモノマー単位、および、可変要素「a」が0である式(I)のモノマー単位を含有することが可能であり、基Aによって結合されたフェニル環を含むポリマー(式中、フェニル環のいくつかが基(C H₂ P¹)によって置換されており、および、フェニル環のいくつかが基(C H₂ P¹)によって置換されていない) がもたらされる。
10

【 0 0 1 6 】

好ましくは、有機リン化合物(B)は、難燃性樹脂組成物の重量を基準として、10% ~ 40%、例えば10% ~ 30%の量で存在する。

【 0 0 1 7 】

少なくとも1種の難燃性補助材(C)が存在していることが好ましく、これは、メラミン縮合物またはメラミン塩、無機金属化合物、クレイ材料、層状複水酸化物材料およびポリフェニレンエーテル樹脂などのメラミン誘導体、メラミンから選択される。
20

【 0 0 1 8 】

好ましくは、少なくとも1種の難燃性補助材(C)は、メラミン塩および無機金属化合物を10 : 1 ~ 1 : 1の重量比で、または、メラミンの縮合物および無機金属化合物を10 : 1 ~ 1 : 1の重量比で含む。

【 0 0 1 9 】

好ましくは、無機金属化合物はホウ酸塩、特にホウ酸亜鉛などの金属塩を含む。

【 0 0 2 0 】

好ましくは、メラミン塩は、リン酸メラミン、特に、ポリリン酸メラミンまたはピロリン酸メラミンを含み；メラミンの縮合物はメラム、メレムまたはメロンを含むことが好ましい。
30

【 0 0 2 1 】

好ましくは、少なくとも1種の難燃性補助材(C)は、難燃性樹脂組成物の1 ~ 20重量%の量で存在する。例えば、有機リン化合物(B)と少なくとも1種の難燃性補助材(C)との組み合わせが、全組成物の11 ~ 60重量%、例えば全組成物の11 ~ 50重量%または15 ~ 40%を構成し得る。

【 0 0 2 2 】

好ましくは、原樹脂(A)は、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂の少なくとも一方を含む。典型的な熱硬化性樹脂はエポキシ樹脂であり、典型的な熱可塑性樹脂は、ポリエster、ポリアミド、ポリカーボネートまたはスチレン樹脂である。
40

【 0 0 2 3 】

一実施形態においては、原樹脂(A)は、ポリアミド、特にガラス充填ポリアミド(典型的にはポリアミドおよびガラスの総重量の15 ~ 40重量%のガラスを含有する)を含む。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 4 】

ベンジル - 置換有機リン難燃性化合物、および、原樹脂(A)と、ベンジル - 置換有機リン化合物(B)と、任意選択により、少なくとも1種の難燃性補助材(C)とを含む難燃性樹脂組成物が本明細書に記載されている。
50

【0025】

原樹脂

原樹脂は、ポリエステル系樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ビニル系樹脂、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、前記樹脂2種以上のブレンドまたは前記樹脂1種もしくは複数種とポリフェニレンオキシド系樹脂とのブレンドなどの任意の有機巨大分子材料であることが可能である。原樹脂は、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂であることが可能であり、いくつかの実施形態においては、強化剤をさらに含む、例えば、ガラス強化樹脂であることが可能である。ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂およびポリカーボネート、特にガラス充填ポリエステルおよびポリアミドなどのエンジニアリング樹脂が特に好ましい。

10

【0026】

ポリエステル系樹脂は、例えば、ジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合、および、ヒドロキシカルボン酸またはラクトン成分の重縮合により得られるホモポリエステルおよびコポリエステルを含む。好ましいポリエステル系樹脂は通常、飽和ポリエステル系樹脂、特にポリブチレンテレフタレートなどの芳香族飽和ポリエステル系樹脂を含む。

【0027】

ポリアミド系樹脂は、ジアミンおよびジカルボン酸から誘導されるポリアミド；アミノカルボン酸から得られるポリアミド（必要な場合にはジアミンおよび／またはジカルボン酸との組み合わせで）；ならびに、ラクタムから誘導されるポリアミド（必要な場合にはジアミンおよび／またはジカルボン酸との組み合わせで）を含む。ポリアミドはまた、少なくとも2種の異なる種類のポリアミド構成成分から誘導されるコポリアミドを含む。

20

【0028】

好適なポリアミド系樹脂としては、脂肪族ポリアミド（ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11およびナイロン12など）、芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸および／またはイソフタル酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン）とから得られるポリアミドならびに芳香族および脂肪族ジカルボン酸の両方（例えば、テレフタル酸およびアジピン酸の両方）と脂肪族ジアミン（例えばヘキサメチレンジアミン）とから得られるポリアミド等が挙げられる。これらのポリアミドは単独または組み合わせで用いられ得る。

【0029】

30

原樹脂は、機械的強度、剛性、熱安定性および導電性などのその特性を変性する充填材と複合化され得る。充填材は纖維状であっても非纖維状であってもよい。好適な纖維状充填材としては、ガラスファイバー、アスベスト纖維、炭素纖維、シリカ纖維、纖維状の珪灰石、シリカ・アルミナ纖維、ジルコニア纖維、チタン酸カリウム纖維、金属纖維、および、高融点の有機纖維（例えば、脂肪族または芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、フッ素含有樹脂、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂）が挙げられる。好適な非纖維状充填材としては、カオリソ、タルク、ガラスフレーク、雲母、グラファイト、金属フオイル、および、層状リン酸塩（例えば、リン酸ジルコニウムおよびリン酸チタン）などのプレート様（または層状）充填材が挙げられる。加えて、カーボンブラック、白色炭素、炭化ケイ素、シリカ、粉末化水晶、ガラスピース、ガラス粉末、ミルドファイバ（ミルドグラスファイバーなど）、ケイ酸（例えば、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、クレイ、珪藻土）、金属酸化物（例えば、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛およびアルミナ）、金属炭酸塩（例えば、炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウム）、金属硫酸塩（例えば、硫酸カルシウムおよび硫酸バリウム）、ならびに、金属粉末を含む粒状またはアモルファス充填材を用いることができる。

40

【0030】

好ましい充填材としては、ガラスファイバーおよび炭素纖維が挙げられる。一実施形態において、原樹脂は、ポリアミドおよびガラスの総重量の15～40重量%のガラスファイバーを含有するガラス充填ポリアミドを含む。

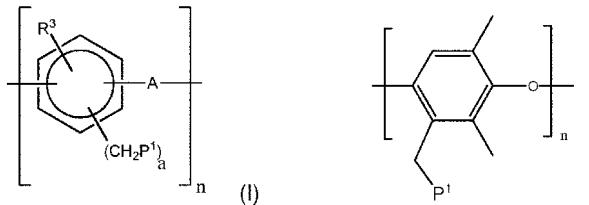
【0031】

50

有機リン化合物

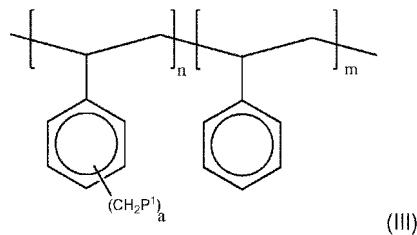
本難燃性樹脂組成物において採用される有機リン化合物は、以下の式(I)、(Ia)、(II)および(III)：

【化7】



(II)

10

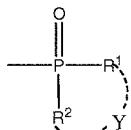


(III)

(式中、Aは、O、S、SO₂、単結合およびアルキルから選択され；
P¹は、式：

20

【化8】



(式中、R¹、R²およびYは、R¹およびR²が結合しているリン原子と一緒にになって環を形成し、ここで、R¹およびR²は、同一または異なり、各々は、O-アルキル、O-アリール、アルキルおよびアリールから選択され、ならびに、Yは直接結合、アルキレンおよび-O-から選択される連接基であり、例えば、Yは直接結合である)のリン含有基であり；

30

R³はHまたはアルキルであり；

各aは、各々、0～4、例えば0、1、2、3または4から選択される整数であるが、ただし、少なくとも1つのaは少なくとも1であり；

nは、1～100,000、例えば2、3、4または5～100,000の整数であり、および、mは、0～100,000、例えば1、2、3、4または5～100,000の整数であり、例えば、nは、4～100,000または5～100,000の整数であり、および、mは1～100,000の整数である)

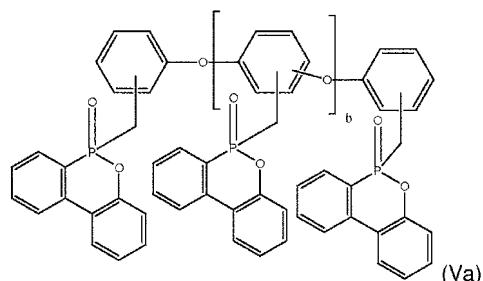
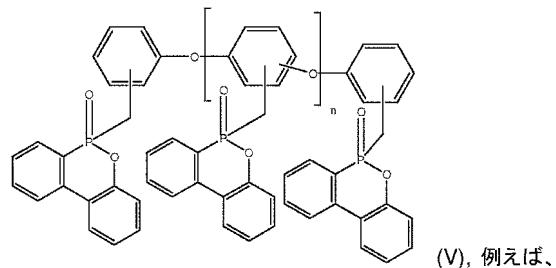
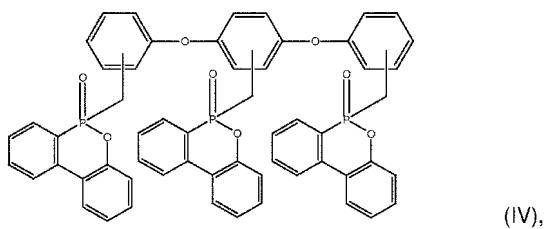
40

の少なくとも1つによって表されることが可能である。

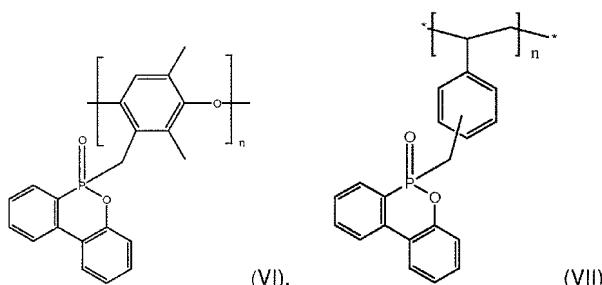
【0032】

上記の式に包含される代表的なベンジル-置換有機リン化合物は、以下に示す環式ホスフィン酸塩を含む。

【化9】



(式中、bは2または3)



【0033】

好ましくは、有機リン化合物（B）は難燃性樹脂組成物の重量を基準として10%～40%、例えば10%～30%の量で存在する。

【0034】

難燃性補助剤

難燃剤特性を高めるために、本樹脂組成物は、上記の有機リン化合物に追加して、少なくとも1種の難燃性補助材を含むことが可能である。好適な難燃性補助材は、メラミンならびにメラミン塩およびメラミンの縮合物などのメラミン誘導体、無機金属化合物、クレイ化合物、層状複水酸化物材料、ポリフェニレンエーテル樹脂、ならびに、これらの混合物を含む。

【0035】

好適なメラミン塩としては、メラミン自体の塩、ならびに、置換メラミン（例えば、2-メチルメラミン、グアニルメラミンなどのアルキルメラミン）などのメラミン誘導体、メラミンの縮合物（例えば、メラム、メレム、メロン）、および、メラミンの共重合縮合樹脂（例えば、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-メラミン樹脂、ベンゾグアナミン-メラミン樹脂および芳香族ポリアミン-メラミン樹脂）の塩が挙げられる。一般に、これらの塩は、メラミンと、硝酸、塩素酸（過塩素酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩

素酸など)、亜リン酸、硫酸、スルホン酸、ホウ酸、クロム酸、アンチモン酸、モリブデン酸、タングステン酸、スズ酸またはケイ酸などの酸素含有酸との反応により生成される。

【0036】

好適なメラミン塩の例としては、オルトリニン酸メラミン、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン(ピロリン酸メラミンおよびピロリン酸ジメラミンを含む)、ポリリン酸メラミン(トリリン酸メラミンおよびテトラリン酸メラミンを含む)、硫酸メラミン(硫酸メラミン、硫酸コメラミンおよび硫酸グラニルメラミンを含む)、ピロ硫酸メラミン(例えば、ピロ硫酸メラミンおよびピロ硫酸ジメラミン)、スルホン酸メラミン(例えば、メタンスルホン酸メラミン、メタンスルホン酸メラムおよびメタンスルホン酸メレム)、および、オルトホウ酸メラミン(例えば、オルトホウ酸モノ~トリメラミン)が挙げられる。10

【0037】

好ましいメラミン塩はピロリン酸メラミンである。メラミンの好ましい縮合物はメラム、メレムまたはメロンを含む。

【0038】

本共力剤の組み合わせにおける使用に好適な無機金属化合物としては、無機酸の金属塩、金属酸化物および水酸化物、ならびに、金属硫化物が挙げられる。

【0039】

無機金属化合物が無機酸の金属塩である場合、好適な無機酸としては、亜リン酸(オルトリニン酸、メタリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、次リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、無水リン酸およびポリメタリン酸など)、ホウ酸(オルトホウ酸、メタホウ酸；ピロホウ酸、テトラホウ酸、ペンタホウ酸およびオクタホウ酸など)、スズ酸(スズ酸、メタスズ酸、オルトスズ酸およびヘキサヒドロキソスズ酸など)、モリブデン酸、および、タングステン酸が挙げられる。20

【0040】

好適な金属塩の例としては、ピロリン酸カルシウム、ポリメタリン酸カルシウム、アルカリ土類金属のリン酸水素塩(オルトリニン酸水素マグネシウムおよびオルトリニン酸水素カルシウムなど)；遷移金属のリン酸水素塩(リン酸水素マンガン、リン酸水素鉄、リン酸水素亜鉛およびリン酸水素カドミウムなど)；元素周期律表の第13族の金属のリン酸水素塩(リン酸水素アルミニウムなど)；元素周期律表の第14族の金属のリン酸水素塩(リン酸水素錫など)、アルカリ土類金属のホウ酸塩(オルトホウ酸カルシウム、メタホウ酸カルシウム、ピロホウ酸カルシウムおよびテトラホウ酸トリマグネシウムなど)；遷移金属のホウ酸塩(オルトホウ酸マンガン、テトラホウ酸マンガン、二酸ニッケル、メタホウ酸銅、メタホウ酸亜鉛、テトラホウ酸亜鉛、メタホウ酸カドミウムおよびテトラホウ酸カドミウムなど)、アルカリ金属のスズ酸塩(例えば、スズ酸ナトリウムおよびスズ酸カリウム)、アルカリ土類金属のスズ酸塩(例えば、スズ酸マグネシウム)、遷移金属のスズ酸塩(例えば、スズ酸コバルトおよびスズ酸亜鉛)、モリブデン酸亜鉛およびタングステン酸亜鉛が挙げられる。30

【0041】

好適な金属酸化物および水酸化物の例としては、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化錫、酸化銅、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化マンガン、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化錫および水酸化ジルコニアが挙げられる。クレイを含むアルミニノケイ酸などの混合酸化物もまた用いられることが可能である。40

【0042】

好適な金属硫化物の例としては、硫化モリブデン、硫化タングステンおよび硫化亜鉛が挙げられる。好ましい無機金属化合物はホウ酸塩、特にホウ酸亜鉛である。

【0043】

一実施形態においては、難燃性補助剤は、10:1~1:1の重量比でのメラミン塩と50

無機金属化合物との組み合わせである。他の実施形態において、難燃性補助剤は、10：1～1：1の重量比でのメラミン縮合物と無機金属化合物との組み合わせを含む。

【0044】

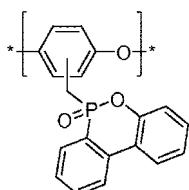
他の実施形態において、難燃性補助材は、ポリフェニレンエーテル(PPPE)タイプ樹脂などのチャーカ化する有機化合物である。特定のPPPE樹脂の例は、Sabic Innovative Plastics製のPPO803であろう。PPPE樹脂は、典型的には、50%以下、例えば1%～25%、より典型的には5%～15%の仕込みレベルで用いられることが可能である。

【実施例】

【0045】

DOPO-メチレン-ポリ(フェニレンエーテル)の調製：

【化10】



リチウムビス(トリメチルシリル)アミド-[LiHMDS](52g、0.31mol)およびTHF(220mL)を、オーバーヘッド攪拌機、温度プローブ、滴下ロートおよび還流凝縮器を備えた1Lの丸底フラスコに加えた。この溶液をN₂雰囲気下に置き、5℃に冷却し(氷浴)、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン10-オキシド(すなわち、DOPO)(70g、0.32mol)を、内部温度を10℃未満に維持しながら、10分間かけて数回に分けて添加した。添加が完了したら、THF(120mL)中のプロモメチル化ポリ(フェニレンエーテル)(44g、0.27mol)(実施例3に記載のとおりであるが、わずかに分子量が高いもの)を1時間かけて滴下ロートで添加した。添加の最中に、内部温度は25℃に昇温し、黄色/白色のスラリーが得られた。添加が完了したら、反応スラリーを室温で16時間攪拌し、次いで、減圧下で固体に濃縮した。得られた黄色の固体を塩化メチレン(300mL)中に採り、H₂Oで洗浄し、乾燥させ、ろ過し、濃縮してオフホワイトの固体を得た。この固体を真空オーブン(210℃、29in.Hg)中に3時間置いて、表題の化合物(87g)を室温に冷却後ガラスとして得た。

【0046】

ガラス強化PA66における難燃剤：

PA66ガラス濃縮物を用いて二軸押出し機で材料を混合して、目標値30%のガラスファイバーによる強化を達成することで、または、ベントしたBrabender Preparation Centerにおいて材料を混合して、上記の実施例に記載の難燃剤化合物をPA66樹脂と配合した。Brabender Preparation Centerにおいては、サンプルを265℃で4分間配合した。混合を開始してから約3分後、ガラスファイバーを約15秒の時間をかけて添加して、目標値30%のガラスファイバーによる強化を達成した。配合した材料をThomas Wileyミルで粉碎し、次いで、小型射出成形機を265℃で用いて成形して、1/16インチ厚のUL-94テスト用の棒を形成した。

【0047】

棒を2回、火炎に10秒間曝させるUL-94垂直燃焼試験プロトコルにテスト用の棒を供した。各曝露後に棒が消火するまでの時間を記録し、その棒について時間1(T1)および時間2(T2)として記録する。5本のテスト用の棒に係る平均燃焼時間を両方の火炎曝露(T1、T2)について記録した。合計燃焼時間もまた5本のテスト用の棒すべてに対して2回の火炎曝露の各々について合計し、ドリッピング拳動の発生も一緒に観察し

10

20

30

40

50

た。結果が表 1 に示されている。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

表 1.30% GR PA66 中にメレムを含む化合物 XI のテスト。

配合物	1	2	3
ポリアミド 6,6、%	55.2	45.2	42.2
ガラス、%	30	30	30
本発明の難燃剤、%	12.4	12.4	15.4
DELACAL NFR HP、%	0	10	10
Drip & 安定剤パッケージ ¹	2.4	2.4	2.4
<u>UL-94 VBT (1/16")</u>			
平均 T1/T2、秒	28/---	15/0	2/0
ドリッピング	BB/C ²	なし	なし
合計燃焼時間(5 B)、秒	143	77	11
評価	V-2	V-1	V-0

¹0.4% PTFE (DYNEON TF 9205); 2% Surlyn

²燃焼する棒/塊にクランプで分離し、チャンバの床で燃焼し続けた

DELACAL NFR HP は 2 種の主な同族体メレムおよびメラムを含む多成分材料であり、
Delamin, Ltd.から入手可能である。

10

20

【 0 0 4 9 】

このデータは、一定の仕込みレベルで F R または補助共力剤を組み合わせることにより、強力な難燃剤系を達成可能であることを示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 8 K 3/40 (2006.01)	C 0 8 K 3/40
C 0 8 G 65/48 (2006.01)	C 0 8 G 65/48
C 0 9 K 21/14 (2006.01)	C 0 9 K 21/14
C 0 7 F 9/6574 (2006.01)	C 0 7 F 9/6574 A

- (72)発明者 ハンソン、マーク、ブイ .
アメリカ合衆国、ネブラスカ、オマハ、エヌ . ワンハンドレッドアンドナインティーセカンド コート 1004、ナンバー 316
- (72)発明者 サプラマニアム、ナラヤン
アメリカ合衆国、インディアナ、ウエスト ラファイエット、パイク ストリート 711
- (72)発明者 フィールディング、ウイリアム、アール .
アメリカ合衆国、インディアナ、ウエスト ラファイエット、エセックス ストリート 907
- (72)発明者 バージ、マシュー、エス .
アメリカ合衆国、インディアナ、ウエスト ラファイエット、ホプキンス ドライブ 2288

審査官 菅野 芳男

(56)参考文献 特開2011-141288(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K	2 1 / 1 2
C 0 8 G	6 5 / 4 8
C 0 8 K	3 / 3 2
C 0 8 K	3 / 4 0
C 0 8 K	5 / 3 4 7 7
C 0 8 L	7 1 / 1 2
C 0 8 L	1 0 1 / 0 2
C 0 9 K	2 1 / 1 4
C 0 7 F	9 / 6 5 7 4