

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6807641号
(P6807641)

(45) 発行日 令和3年1月6日 (2021. 1. 6)

(24) 登録日 令和2年12月10日 (2020. 12. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 77/00 (2006. 01)
C O 8 K 3/00 (2018. 01)
C O 8 K 3/32 (2006. 01)
C O 8 K 5/098 (2006. 01)
C O 8 K 5/10 (2006. 01)

C O 8 L 77/00
C O 8 K 3/00
C O 8 K 3/32
C O 8 K 5/098
C O 8 K 5/10

請求項の数 15 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-560574 (P2015-560574)
(86) (22) 出願日 平成26年2月27日 (2014. 2. 27)
(65) 公表番号 特表2016-509114 (P2016-509114A)
(43) 公表日 平成28年3月24日 (2016. 3. 24)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2014/000515
(87) 国際公開番号 W02014/135256
(87) 国際公開日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)
審査請求日 平成29年2月24日 (2017. 2. 24)
審査番号 不服2019-8827 (P2019-8827/J1)
審査請求日 令和1年7月2日 (2019. 7. 2)
(31) 優先権主張番号 102013004046. 9
(32) 優先日 平成25年3月8日 (2013. 3. 8)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
ドイツ (DE)

(73) 特許権者 596081005
クラリアント・インターナショナル・リミ
テッド
スイス国、ツエーハー 4 1 3 2 ・ ムツテ
ンツ、ロータウスシュトラッセ・ 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

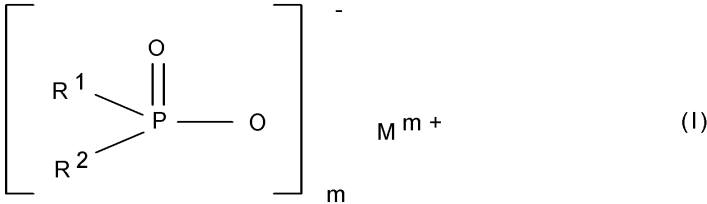
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリアミド組成物

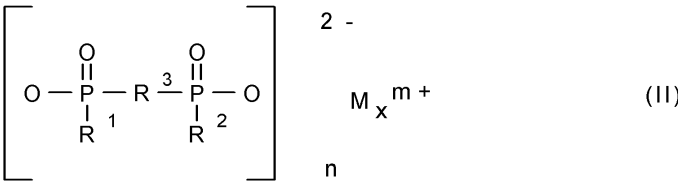
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成分 A として、1 ~ 9 6 質量 % の一つまたは二つ以上の熱可塑性ポリアミド、
成分 B として、2 ~ 2 5 質量 % の式 (I) のジアルキルホスフィン酸塩および / または式
(I I) のジホスフィン酸塩および / またはこれらのポリマー、
【化 1】



10



20

ここで、

R^1 および R^2 は、同一または異なっており、直鎖もしくは分岐鎖である、 $C_1 - C_6$ - アルキル、H および / またはフェニルであり；

R^3 は、メチレン、エチレン、 n - プロピレン、イソプロピレン、 n - ブチレン、 $tert$ - ブチレン、 n - ペンチレン、 n - オクチレン；フェニレン、または、ナフチレン；メチルフェニレン、エチル - フェニレン、 $tert$ - ブチルフェニレン、メチルナフチレン、エチルナフチレン、または $tert$ - 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またはフェニルブチレンであり；

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

m は、1 ~ 4；

n は、1 ~ 4；

x は、1 ~ 4 であり、

成分 C として、1 ~ 20 質量%の亜リン酸の塩、

成分 D として、1 ~ 50 質量%のフィラーまたは強化材、

成分 E として、0.1 ~ 2 質量%のカルボン酸エステルアミド、

成分 F として、0 ~ 1 質量%の亜ホスホン酸塩または、亜ホスホン酸塩および亜リン酸塩の混合物、ならびに、

成分 G として、0 ~ 1 質量%の鎖長が $C_{14} \sim C_{40}$ である長鎖脂肪族カルボン酸（脂肪酸）のエステルまたは塩を含み、

ここで全成分は常に 100 質量%であり、成分 E が、芳香族ジ - またはトリカルボン酸（エステル）アミドの誘導体であり、

成分 A が、ポリアミド 66 およびポリアミド 6 のコポリマーもしくはポリマーブレンドであるか、または、

成分 A が、ポリアミド 66 およびアモルファスである部分芳香族ポリアミドのブレンドである難燃性ポリアミド組成物。

【請求項 2】

16 ~ 82.7 質量%の成分 A、

5 ~ 20 質量%の成分 B、

2 ~ 10 質量%の成分 C、

10 ~ 50 質量%の成分 D、

0.1 ~ 2 質量%の成分 E、

0.1 ~ 1 質量%の成分 F、および

0.1 ~ 1 質量%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】

26 ~ 72.7 質量%の成分 A、

5 ~ 20 質量%の成分 B

2 ~ 10 質量%の成分 C

20 ~ 40 質量%の成分 D

0.1 ~ 2 質量%の成分 E

0.1 ~ 1 質量%の成分 F、および

0.1 ~ 1 質量%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】

国際電子技術委員会の基準 IEC 60112 / 3 に従い測定した、前記組成物の相対追跡指標が 550 V よりも大きい、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】

3.2 mm ~ 0.4 mm の厚さにおいて前記組成物の UL - 94 クラスが V - 0 である

10

20

30

40

50

、請求項 1 ~ 4 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 6】

0.75 ~ 3 mm の厚さにおいて前記組成物の IEC 60695-2-12 に従うグローワイヤ難燃性インデックスが 960 である、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。

【請求項 7】

成分 A が、少なくとも 75 質量% のポリアミド 66、および最大 25 質量% のポリアミド 6 から成る、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】

成分 B において、 R^1 および R^2 が、同一または異なっており、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチルおよび / またはフェニルである、請求項 1 ~ 7 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 9】

亜リン酸塩（成分 C）が、亜リン酸アルミニウム $[Al(H_2PO_3)_3]$ 、 $[Al_2(HPO_3)_3]$ 、塩基性亜リン酸アルミニウム $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$ 、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、 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-ヘキサンジアミン})_{1.5} \cdot 12H_2O$ 、および / または、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ 、ここで $x = 2.27 \sim 1$ 、である、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 C の平均粒子径が、0.2 ~ 100 μm である、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】

前記強化のためのフィラーがガラス繊維である、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。

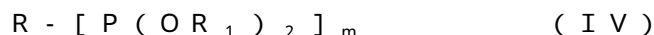
【請求項 12】

成分 E が、*N,N'*-ビス-ピペリジニル-1,3-ベンゼンジカルボキシアミドおよび / または *N,N'*-ビス(2,2,6,6-テトラメチル4-ピペリジニル)-1,3-ベンゼンジカルボキシアミドである、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載の難燃性ポリアミド組成物。

30

【請求項 13】

亜ホスホン酸塩（成分 F）が、下記の一般構造であり、

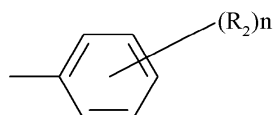


ここで、

R は、モノ - もしくは多価の脂肪族、芳香族、またはヘテロ芳香族有機部分であり、かつ

R_1 は、構造 (V) のシステムであるか、

【化 2】

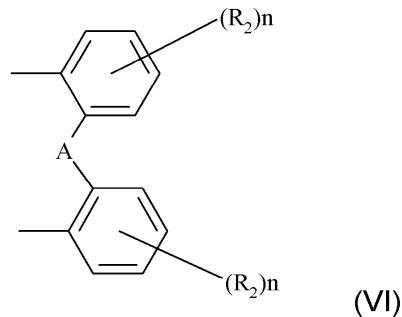


(V)

40

または、二つの R_1 が構造 (VI) の架橋原子団を形成し、

【化 3】



10

ここで、

Aは、直接結合、O、S、 $C_1 - C_{18}$ -アルキレン（直鎖もしくは分岐鎖の）または $C_1 - C_{18}$ -アルキリデン（直鎖もしくは分岐鎖の）であり、

ここで、

R_2 は、互いに独立して $C_1 - C_{12}$ -アルキル（直鎖もしくは分岐鎖の）、 $C_1 - C_{12}$ -アルコキシ、および/または $C_5 - C_{12}$ -シクロアルキルであり、かつ、nは0～5であり、mは1～4である、請求項1～12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】

成分Gが、14～40の炭素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、および/または亜鉛塩、および/または、14～40の炭素原子を有する長鎖脂肪酸とエチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、および/またはペンタエリスリトールから選択される多価アルコールとの反応生成物である、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。

20

【請求項 15】

請求項1～14のいずれかひとつに記載の難燃性ポリアミド組成物を含む3次元の品目であり、当該品目が、成形品、射出成形部品、押出し組成物、または押出し部品である、前記品目。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、難燃性ポリアミド組成物、および、前記難燃性ポリアミド組成物を含む成形物に関する。

【背景技術】

【0002】

多くの合成樹脂の化学組成物は容易に可燃する。一般に、合成樹脂処理装置及び時に法律により定められる厳しい難燃性基準に適合させるために、難燃剤により合成樹脂を修飾する必要がある。そのための多くの難燃剤及び難燃性相乗剤が知られており、また、商業的に利用可能である。火災時の煙濃度及び煙組成に関連するより優れた補助的な特性、及び環境的理由により、特に非ハロゲン化難燃剤が有利である。

40

【0003】

熱可塑性重合体については特に、非ハロゲン化難燃剤の中でも、ホスフィン酸の塩（ホスフィン酸塩）が効果的な難燃性添加剤であることが分かっている（独国特許第2252258号A及び独国特許第2447727号）。熱可塑性成形物の機械的特性において、僅かしか不利な効果を示さないことから、このクラスの難燃剤のうち、幾つかの誘導体は特に有用である。

【0004】

さらに、ホスフィン酸塩（ホスフィナート）と特定の含窒素化合物、特に、メラミン誘導体、との相乗的組合せが発見されており、そしてこれらは、非常に多くの重合体全体において、ホスフィン酸塩単独よりも難燃剤として効果的であることが分かっている（国際

50

特許第2002/28953A号、国際特許第97/01664A号、また、独国特許第19734437号A及び独国特許第19737727号A)。

【0005】

さらに、窒素を含まない少量の無機/鉱物化合物の添加により熱可塑性重合体における様々なホスフィン酸塩の難燃性効果をさらに改善できることも見いだされ、窒素含有相乗剤との組み合わせによるホスフィン酸塩の効果もまた改善できることが見いだされた(欧州特許第0024167A号、国際特許第2004/016684A号)。

【0006】

特に300 を超える温度の工程における、ホスフィン酸塩含有難燃剤システムの使用は、最初に、ポリマーの変色、部分的ポリマー分解、および工程における消失(fuming)を生じる。しかしながら、これらの問題は、塩基性もしくは両性酸化物、水酸化物、炭酸塩、シリケート、ホウ酸塩、またはスズ酸塩を添加することで緩和することができる(国際特許第2004/0226640A号)。

10

【0007】

熱可塑性物質は主に熔融中で加工される。構造と物理的状態の関連する変化によりほとんど全ての樹脂において化学的構造の変化を引き起こす。その結果、架橋、酸化、分子量変化、および、物理的および技術的特性の付随的变化が生じえる。加工における不利な効果からポリマーを保護するために、各々の樹脂に適した多くの添加物を使用することができる。

【0008】

20

特定の機能を有する多くの種類の添加物の同時使用がしばしば行われる: 工程における樹脂への不利な化学的効果を回避し、そして、さらに、例えば、熱、UV光、風化作用および酸素(空気)などの外部要因への長期耐性を与えるために、抗酸化剤および安定剤が使用される。滑剤はレオロジー特性を改善するだけでなく、高温設備における樹脂融解による過剰な接着を防止し、そして、顔料に対する分散剤、フィラー、および強化材料として作用する。

【0009】

難燃剤の使用は、熔融中の工程における樹脂の安定性に影響を与えることができる。国際的基準に従い十分な樹脂の難燃性を得るためには、多くの量の難燃剤の添加がしばしば必要となる。難燃剤が化学的活性を有するために、工程中において難燃性効果が必要となり、これらは、工程中における樹脂の安定性に不利な効果を与え得る。可能性のある結果の例としては、架橋反応、ガスの発生、変色、または、ポリマーの分解である。

30

【0010】

例えば、ポリアミドは少量の銅ハロゲン化物、および芳香族アミン、立体障害フェノールにより安定化され、主なファクターは、高い長期の使用温度において、長期の安定性が達成される(H. Zweifel (ed.): "Plastics Additives Handbook", 5th edition, Carl Hanser Verlag, Munich, 2000, 80~84ページ)

【0011】

特にリン含有難燃剤をポリアミドに使用する場合、特に工程中の変色および分子量減少などの効果を抑制することにおいて、ここに示した安定剤の効果が十分でないことが分かっている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】独国特許第2252258号明細書

【特許文献2】独国特許第2447727号明細書

【特許文献3】国際特許第2002/28953A号

【特許文献4】国際特許第97/01664A号

【特許文献5】独国特許第19734437号A

50

【特許文献6】独国特許第19737727号A

【特許文献7】欧州特許第0024167A号

【特許文献8】国際特許第2004/016684A号

【特許文献9】国際特許第2004/0226640A号

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】H. Zweifel (ed.): "Plastics Additives Handbook", 5th edition, Carl Hanser Verlag, Munich, 2000, 80~84ページ

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

したがって、本発明の課題は、高い熱安定性を有し、移行効果を示さず、同時に良好な流動性および高い水準の電気特性(CTI>550V)および良好な難燃性(0.4mmまでのUL 94 V-0)を有する、ハロゲン不含の、ホスフィン酸塩含有難燃剤システムをベースとした難燃性熱可塑性ポリアミド組成物(成形物)を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

驚くべきことに、ホスフィン酸塩(成分B)に加えて、成形物が亜リン酸の塩(ホスホン酸としても知られる)を成分Cとして含む場合には、ホスフィン酸塩含有難燃性熱可塑性ポリアミドにおける熱安定性が著しく改善し、移行傾向が著しく減少することがここに見いだされた。さらに、この特定の組み合わせ物は、電気的および機械的特性に関するポリアミドのバランスの良い特性プロファイルを保持する。当該ポリアミド組成物(成形物)は、さらに、フィラーおよび/または強化材を成分Dとして含有する。本発明のポリアミド組成物は、また、カルボン酸(エステル)アミドを成分Eとして含有することもできる。

【0016】

さらに、本発明のポリアミド組成物は、亜ホスホン酸塩、または、ホスホナイト(亜ホスホン酸塩)/ホスフェイト(亜リン酸塩)混合物を成分Fとして、および、長鎖脂肪族カルボン酸(脂肪酸)の塩またはエステルを成分Gとして含むことができ、これらのカルボン酸の典型的な鎖長はC₁₄~C₄₀である。

【0017】

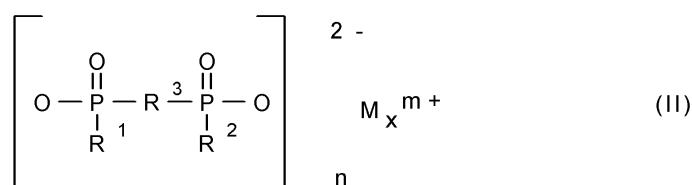
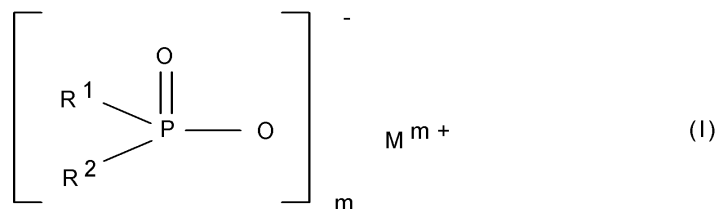
したがって、本発明は、
成分Aとして、1~96質量%の一つまたは二つ以上の熱可塑性ポリアミド、
成分Bとして、2~25質量%の式(I)のジアルキルホスフィン酸塩および/または式(II)のジホスフィン酸塩および/またはこれらのポリマー、

10

20

30

【化 1】



10

ここで、

R^1 および R^2 は、同一または異なっており、直鎖もしくは分岐鎖である、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ - アルキル、または H であり；

R^3 は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ - アルキレン、直鎖もしくは分岐鎖である、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ - アリーレン、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ - アルキルアリーレン、または、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ - アリールアルキレン 20

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

m は、1 ~ 4；

n は、1 ~ 4；

x は、1 ~ 4 であり、

成分 C として、1 ~ 20 質量%の亜リン酸の塩、

成分 D として、1 ~ 50 質量%のフィラーまたは強化材、

成分 E として、0 ~ 2 質量%のカルボン酸エステルアミド、

成分 F として、0 ~ 1 質量%の亜ホスホン酸塩または、亜ホスホン酸塩および亜リン酸塩 30

の混合物、ならびに、成分 G として、0 ~ 1 質量%典型的に鎖長が $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{40}$ である長鎖脂肪族カルボン酸（脂肪酸）のエステルまたは塩を含み、

ここで全成分は常に 100 質量%である、

難燃性ポリアミド組成物を提供する。

【0018】

好ましくは、難燃性ポリアミド組成物は、

15 ~ 91.9 質量%の成分 A、

5 ~ 20 質量%の成分 B、

2 ~ 10 質量%の成分 C、

1 ~ 50 質量%の成分 D、

0 ~ 2 質量%の成分 E、

0 ~ 2 質量%の成分 F、および

0.1 ~ 1 質量%の成分 G を含む。

40

【0019】

特に好ましくは、難燃性ポリアミド組成物は、

16 ~ 91.8 質量%の成分 A、

5 ~ 20 質量%の成分 B、

2 ~ 10 質量%の成分 C、

1 ~ 50 質量%の成分 D、

50

0 ~ 2 質量%の成分 E、
 0 . 1 ~ 1 質量%の成分 F、および
 0 . 1 ~ 1 質量%の成分 Gを含む。

【 0 0 2 0 】

特に好ましくは、難燃性ポリアミド組成物は、

1 6 ~ 8 2 . 7 質量%の成分 A、
 5 ~ 2 0 質量%の成分 B、
 2 ~ 1 0 質量%の成分 C、
 1 0 ~ 5 0 質量%の成分 D、
 0 . 1 ~ 2 質量%の成分 E、
 0 . 1 ~ 1 質量%の成分 F、および
 0 . 1 ~ 1 質量%の成分 Gを含む。

10

【 0 0 2 1 】

他の好ましい難燃性ポリアミド組成物は、

2 6 ~ 7 2 . 7 質量%の成分 A、
 5 ~ 2 0 質量%の成分 B
 2 ~ 1 0 質量%の成分 C
 2 0 ~ 4 0 質量%の成分 D
 0 . 1 ~ 2 質量%の成分 E
 0 . 1 ~ 1 質量%の成分 F、および
 0 . 1 ~ 1 質量%の成分 Gを含む。

20

【 0 0 2 2 】

好ましくは、難燃性ポリアミド組成物としては、国際電子技術委員会の基準 I E C 6 0 1 1 2 / 3 に従い測定した、前記組成物の相対追跡指標が 5 5 0 V よりも大きい組成物である。

【 0 0 2 3 】

さらに、難燃性ポリアミド組成物としては、3 . 2 mm ~ 0 . 4 mmの厚さにおいて組成物の U L - 9 4 クラスが V - 0 である組成物である。

【 0 0 2 4 】

好ましくは、難燃性ポリアミド組成物としては、0 . 7 5 ~ 3 mmの厚さにおいて I E C 6 0 6 9 5 - 2 - 1 2 に従うグローワイヤ難燃性インデックスが 9 6 0 である組成物である。

30

【 0 0 2 5 】

好ましくは、ポリアミド (P A) としては、P A 6、P A 6 , 6、P A 4 , 6、P A 1 2、P A 6 , 1 0、P A 6 T / 6 6、P A 6 T / 6、P A 4 T、P A 9 T、P A 1 0 T、およびこれらのポリアミドコポリマー、ポリアミドブレンド、組合せから成る群から選択される。

【 0 0 2 6 】

成分 A が、ポリアミド 6 6、またはポリアミド 6 6 およびポリアミド 6 のコポリマーもしくはポリマーブレンドであることが好ましい。

40

【 0 0 2 7 】

成分 A が、少なくとも 7 5 質量%のポリアミド 6 6、および最大 2 5 質量%のポリアミド 6 から成ることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

前記組成物は、ポリアミド 6 6、およびアモルファス、部分芳香族ポリアミドのブレンドであることも好ましい。

【 0 0 2 9 】

成分 B において、R ¹ および R ² は、同一または異なっており、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、t e r t - ブチル、n - ペンチルおよび / またはフェニルであることが好ましい。

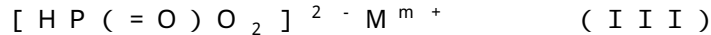
50

【0030】

成分Bにおいて、 R^3 は、メチレン、エチレン、*n*-プロピレン、イソプロピレン、*n*-ブチレン、*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、または、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、または*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またはフェニルブチレンであることが好ましい。

【0031】

好ましくは、式(III)の亜リン酸の塩(成分C)が



であり、ここで、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である。

【0032】

亜リン酸塩(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 $[Al_2(HPO_3)_3]$ 、塩基性亜リン酸アルミニウム $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$ 、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、 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-ヘキサングアミン})_{1.5} \cdot 12H_2O$ 、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ 、ここで $x = 2.27 \sim 1$ 、および/または $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ であることが好ましい。

【0033】

亜リン酸塩(成分C)が、式(I)、(II)、および/または(III)の亜リン酸アルミニウムであり、

ここで式(I)は、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot x(H_2O)_q$ を含み、 q は0~4であり、

ここで式(II)は、 $Al_{2.00}M_z(HPO_3)_y(OH)_v \cdot x(H_2O)_w$ であり、Mはアルカリ金属イオンであり、

z は0.01~1.5であり、かつ、 y は2.63~3.5であり、かつ、 v は0~2であり、かつ、 w は0~4であり、；

ここで式(III)は、 $Al_{2.00}(HPO_3)_u(H_2PO_3)_t \cdot x(H_2O)_s$ であり、 u は2~2.99であり、かつ、 t は2~0.01であり、かつ、 s は0~4であり、

および/または

発泡性可溶性アルミニウム塩および外来窒素遊離イオンとの式(I)の亜リン酸アルミニウムの混合物、アルミニウム塩と式(III)の亜リン酸アルミニウムの混合物であり、または、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 $[Al_2(HPO_3)_3]$ 、塩基性亜リン酸アルミニウム $[Al(OH)(H_2PO_3)_2 \cdot 2aq]$ 、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、 $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6(1,6\text{-ヘキサングアミン})_{1.5} \cdot 12H_2O$ 、 $Al_2(HPO_3)_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot nH_2O$ 、ここで $x = 2.27 \sim 1$ であり、および/または $Al_4H_6P_{16}O_{18}$ であることもまた好ましい。

【0034】

成分Cの平均粒子径は0.2~100 μm であることが好ましい。

【0035】

強化フィラーはガラス繊維であることが好ましい。

【0036】

成分Eは、芳香族ジ-またはトリカルボン酸(エステル)アミドの誘導体であることが好ましい。

【0037】

成分Eとしては、N,N'-ビスピペリジニル-1,3-ベンゼンジカルボキシアミドおよび/またはN,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル4-ピペリジニル)-1

10

20

30

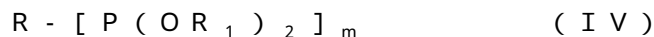
40

50

、3 - ベンゼンジカルボキシアミドであることが特に好ましい。

【0038】

亜ホスホン酸塩（成分F）としては、下記の一般構造のものが好ましく、

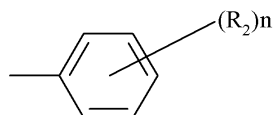


ここで、

R は、モノ - もしくは多価の脂肪族、芳香族、またはヘテロ芳香族有機部分であり、かつ、

R₁ は、構造（V）のシステムであるか、

【化2】

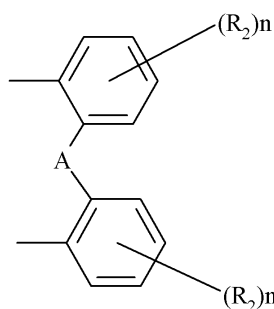


(V)

10

または、二つの R₁ が構造（VI）の架橋原子団を形成し、

【化3】



(VI)

20

ここで、

A は、直接結合、O、S、C₁ - C₁₈ - アルキレン（直鎖もしくは分岐鎖の）または C₁ - C₁₈ - アルキリデン（直鎖もしくは分岐鎖の）であり、

ここで、

R₂ は、互いに独立して C₁ - C₁₂ - アルキル（直鎖もしくは分岐鎖の）、C₁ - C₁₂ - アルコキシ、および / または C₅ - C₁₂ - シクロアルキルであり、かつ、n は 0 ~ 5 であり、m は 1 ~ 4 である。

30

【0039】

好ましくは、成分Gは、14 ~ 40の炭素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、および / または亜鉛塩、および / または、14 ~ 40の炭素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、グリセロール、トリメチロールプロパン、および / またはペンタエリスリトールとの反応生成物である。

【0040】

さらに、本発明は、請求項1 ~ 23の一つかそれ以上に請求される難燃性ポリアミド組成物を含む3次元の品目を提供し、当該品目としては、成形品、射出成形部品、押出し組成物、押出し部品である。

40

【0041】

驚くべきことに、本発明の難燃性ポリアミド組成物は、改善された熱および加水分解安定性と合わせて良好な難燃性効果を有する。カルボン酸エステルアミドを添加することにより加工処理を改善する。ポリマー分解は防止されるか、大幅に減少し、そして、堆積と風解も生じない。さらに、本発明の難燃性ポリアミド組成物は、熔融中の工程において僅かな変色しか示さない。

【0042】

本発明において、組成物は少なくとも一つの熱可塑性ポリアミドを、成分Aとして含有する。

50

【 0 0 4 3 】

Hans Dominichaus in "Die Kunststoff e und ihre Eigenschaften" [Plastics and the ir properties], 5th edition (1998), p. 14によれば、熱可塑性ポリアミドの分子鎖は、側部分岐がなく、または、その長さや数に変化する側部分岐のないポリアミドであり；これらのポリアミドは、熱した場合に軟化し、ほとんど制限のない成形性を有する。

【 0 0 4 4 】

本発明において好ましいポリアミドは様々な加工処理により製造することができ、そして、あらゆる特定の用途に合わせて、多くの構造単位から合成することができ、そして、単独で、もしくは加工助剤もしくは安定剤、さらにポリマー性合金パートナー、と組み合わせて加工処理することができ、特に調整された特性の組合せを有する材料を提供できる。他の適切な材料としては、他のポリマー成分、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、ABSとのブレンドであり、ここで、任意に、一つまたは二つ以上の相溶化剤を使用することができる。特に強化ポリアミドの場合、ポリアミドの特性は、例えば、耐衝撃性に関して、エラストマーの添加で改善することができる。多くの可能な組合せにより、多くの非常に優れた特性を有する非常に多くの製品を提供することができる。

【 0 0 4 5 】

多くのモノマー単位、所望の分子量を調整するための連鎖調整剤、または、所望の最終製品により必要とされる意図する処理後の処理のための反応性基を有するモノマーを使用するポリアミドの製造のための既知の手順がある。

【 0 0 4 6 】

ポリアミドの製造のための工業的に十分な工程の多くは、熔融物中の重縮合を進める。ここで、ラクタムの加水分解重合もまた、重縮合として認識される。

【 0 0 4 7 】

成分Aとしては、半結晶性であり、ジアミンおよびジカルボン酸および／または少なくとも5員環を有するラクタムから出発し製造することができるポリアミド、または対応するアミノ酸を使用することが好ましい。

【 0 0 4 8 】

使用することができる出発材料としては、脂肪族および／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-および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、脂肪族および／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-および2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、異性体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、または対応するラクタムである。示した複数のモノマーから製造されたコポリアミドを含む。カプロラクタムを使用することが特に好ましく、[イブシロン]-カプロラクタムを使用することが特に好ましい。

【 0 0 4 9 】

さらに、特に好ましい材料としては、PA6、PA66および脂肪族および／または芳香族ポリアミド、並びにコポリアミドをベースとした材料の多くであり、ポリマー鎖中において各ポリアミド基に対して3～11のメチレン基を有するものである。

【 0 0 5 0 】

ポリアミドおよびコポリアミドは、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6/6,6、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である。これらは以下の商標として既知である、Nylon（登録商標）、DuPont、Ultramid（登録商標）、BASF、Akulon（登録商標） K122、D

10

20

30

40

50

S M、Z y t e l (登録商標) 7301、D u P o n t ; D u r e t h a n (登録商標) B29、B a y e r および G r i l l a m i d (登録商標)、E m s C h e m i e

【0051】

他の好ましい適切な材料としては、m - キシレン、ジアミン、およびアジピン酸由来の芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンおよびイソ - および / またはテレフタル酸および任意に調整剤としてのエラストマーから製造されるポリアミド、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、上記ポリアミドと、ポリオレフィンとの、オレフィンコポリマーとの、アイオノマーとの、または、化学的に結合またはグラフト化したエラストマーとの、または、
10
ポリエーテルとの、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である。E P D M - もしくはA B S - 修飾ポリアミドまたはコポリアミドも、また安定であり；処理中に縮合されたポリアミドもある（「R I Mポリアミドシステム」）。

【0052】

好ましい実施形態例において、本発明の組成物は、本発明に使用される熱可塑性ポリアミドと共に、少なくとも一つの他の熱可塑性ポリマー、特に好ましくは、少なくとも一つの他のポリアミドを含む。

【0053】

好ましい脂肪族ポリアミドとしては、特に、P A 6、P A 6 6、P A 6 T / 6 6、および P A 6 T / 6 である。特に好ましいポリアミド 6 6 およびポリアミド 6 の混合物として、各々ポリアミドの総量をベースとして、ポリアミド 6 6 が > 50 % であり、ポリアミド 6 が < 50 % であることが好ましく、ポリアミド 6 が < 25 % であることが特に好ましい。
20

【0054】

また、ポリアミド 6, 6 および一つまたは二つ以上の半芳香族、アモルファスポリアミドとのブレンドもまた好ましい。

【0055】

好ましい一実施形態例において、熱可塑性ポリアミドに加えて、付加的に、既知の添加剤、特に、離型剤、安定剤、および / または流動補助剤を、熔融中で混合するか、または
30
、使用するポリマーの表面に塗布する。成分 A の熱可塑性ポリアミドのための出発材料は、合成、例えば、石油化学原料由来とすることができ、および / または、再生原料から化学的または生化学的処理によりものとすることができる。

【0056】

ここに具体的に示さない他の難燃剤および難燃相乗剤を使用することもできる。特に、窒素含有難燃剤、例えば、メラミンシアヌレート、縮合メラミン（メレム、メロン）、またはメラミンフォスフェイトおよびメラミンポリフォスフェイトを添加することができる。さらに、他のリン難燃剤、例えば、アリアルフォスフェイト、赤リン、またはホスファゼンも使用することができる。さらに、脂肪族および芳香族スルホン酸の塩、ならびに無機難燃剤添加物、例えば、水酸化アルミニウムおよび / または水酸化マグネシウム、および C a M g 炭酸水和物を使用することもできる（例えば、独国特許第 4 2 3 6 1 2 2 A 号）。さらに、酸素 - 、窒素 - 、または硫黄含有金属化合物の群からの難燃性相乗剤を使用することもでき、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である。
40

【0057】

好ましく適した他の難燃性添加剤としては、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、ポリカーボネイト、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホ
50

ン、ポリエーテルケトン、および、さらに、ドリップ防止剤、特に、テトラフルオロエチレンポリマーである。

【0058】

難燃剤は、純粋な形態で添加することができ、また、マスターバッチ、圧縮剤の形で添加できる。

【0059】

成分Bは、ジエチルホスフィン酸アルミニウム塩もしくは亜鉛塩が好ましい。

【0060】

式(I)の亜リン酸アルミニウムにおいて、qは0.01~0.1であることが好ましい。

10

【0061】

式(II)の亜リン酸アルミニウムにおいて、zは0.15~0.4；は2.80~3；vは0.1~0.4であり、wは、0.01~0.1であることが好ましい。

【0062】

式(III)の亜リン酸アルミニウムにおいて、uは2.834~2.99；tは0.332~0.03であり、sは0.01~0.1であることが好ましい。

【0063】

他の好ましい実施形態例において、本発明の難燃性ポリアミド組成物は、少なくとも一つのフィラーおよび/または強化材を成分Dとして含有する。

【0064】

20

好ましくはタルク、マイカ、シリケート、石英、二酸化チタニウム、珪灰石、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ベーマイト、炭酸マグネシウム、チョーク、チョーク、硫酸バリウム、ガラスビーズ、および/または繊維フィラーをベースとした異なる二つかそれ以上のフィラーおよび/または強化材、および/または炭素繊維および/またはガラス繊維強化材をベースとした強化材の混合物を使用することもできる。タルク、マイカ、シリケート、石英、二酸化チタニウム、珪灰石、カオリン、非晶質シリカ、炭酸マグネシウム、チョーク、チョーク、硫酸バリウム、および/またはガラス繊維をベースとした鉱物微粒子フィラーを使用することが好ましい。タルク、珪灰石、カオリン、および/またはガラス繊維、特に好ましくはガラス繊維をベースとした鉱物微粒子フィラーを使用することが好ましい。

30

【0065】

さらに、また、針状鉱物フィラーを使用することが特に好ましい。本発明においては、用語、針状鉱物フィラーは、非常に明白な針状の特徴を有する鉱物フィラーを意味する。好ましくは、針状珪灰石である。鉱物の長さ：直径比は、2：1~35：1、特に、3：1~19：1、特に、4：1~12：1であることが好ましい。本発明の針状鉱物の平均粒子径は、CILAS粒度分析の測定において、20μm未満、特に15μm未満、特に10μm未満であることが好ましい。

【0066】

ある好ましい実施形態例においては、フィラーおよび/または強化材、特に好ましくはシランである、カップリング剤またはカップリング剤系で表面修飾されることが好ましい。しかしながら、前処理は必須ではない。特にガラス繊維を使用する場合、シランに加えて、ポリマー分散剤、フィルム形成剤、漂白剤、および/または、ガラス繊維処理助剤を使用することもできる。

40

【0067】

繊維径が通常7~18μm、好ましくは9~15μmである本発明の成分Dとして特に好ましく使用されるガラス繊維は、長フィラメント繊維または短ガラス繊維または粉碎ガラス繊維の形態で添加される。これらの繊維は、適切な大きさの系およびカップリング剤またはカップリング剤系、好ましくはシランにより処理されるとよい。

【0068】

さらに、本発明の組成物は他の添加剤も含むことができる。本発明の目的において好ま

50

しい添加剤は、抗酸化剤、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、核形成剤、可塑剤、加工助剤、衝撃改質剤、染料、および顔料である。当該添加剤は、単独でまたは混合物で、またはマスターバッチの形態で使用されることができる。

【0069】

適切な抗酸化剤の例としては、アルキル化モノフェノール、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；ヒドロキノンおよびアルキル化ヒドロキノン、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール；トコフェノール、例えば、 α -トコフェノール、 β -トコフェノール、 γ -トコフェノール、d-トコフェノール、およびそれらの混合物(vitamin E)；水酸化チオジフェニルエーテル、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)ジスルフィド；アルキリデンビスフェノール、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-, および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、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、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-テトラメチルベンゼン、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-ヒドロキシアニリロ)-1,3,5-トリアジン；ベンジルホスホン酸塩、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ン酸塩；アシルアミノフェノール、4-ヒドロキシラウリン酸アミド、4-ヒドロキシステアルアニリド、-オクチルN-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)カルバメート；-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸とモノ-もしくは多価アルコールとのエステル；-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸とモノ-もしくは多価アルコールとのエステル；-(3,5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸とモノ-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モノ-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)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。

【0070】

立体障害フェノール単独または、亜リン酸塩と組み合わせて使用することが特に好ましく、N,N'-ビス[3-(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(例えば、Irganox(登録商標) 1098、BASF SE製、Ludwigshafen、ドイツ)を使用することが特に好ましい。

【0071】

適切なUV吸収剤および光安定剤の例としては、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、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、例えば、4-ヒドロキシ、4-メトキシ、

10

20

30

40

50

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、または2 ' - ヒドロキシ - 4 , 4 ' - ジメトキシ誘導体；任意に置換された安息香酸エステル、例えば、4 - t e r t - 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ノール、ビス(4 - t e r t - ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、2 - メチル - 4 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェニル3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート；アクリレート、例えば、エチルノイソオクチル - シアノ - 、 - ジフェニルアクリレート、メチル - カルボメトキシシンナメート、メチルノブチル - シアノ - - メチル - p - メトキシシンナメート、メチル - カルボメトキシ - p - メトキシシンナメート、N - (- カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 - メチルインドリンである。

10

【0072】

使用される好ましい顔料としては、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であり、そして、さらに、有機顔料、好ましくは、フタロシアニン、キナクリドン、ペリレンであり、また、染料、好ましくは、ニグロシン、およびアントラキノンである。

【0073】

20

適切なポリアミド安定剤の例としては、ヨウ素および/またはリン化合物と組み合わせた銅の塩：二価マグネシウムの塩もまた適切である。

【0074】

適切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、トリアリルシアヌレート、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およびアルカリ土類金属塩、例えば、ステアリン酸Ca、ステアリン酸Zn、Mgベヘネート、ステアリン酸Mg、リシノール酸Na、パルミチン酸K、アンチモンピロカテコレート、またはスズピロカテコレートである。

【0075】

適切な核形成剤の例としては、4 - t e r t - ブチル安息香酸、アジピン酸、およびジフェニル酢酸、酸化アルミニウムおよび二酸化ケイ素、さらに、特に好ましくは、タルク粉末であり、これに限定されない。

30

【0076】

流動補助剤としては、少なくとも一つの - オレフィンと、少なくとも一つの脂肪族アルコールのメタクリレートまたはアクリレートのコポリマーが使用されることが好ましい。ここで、特に好ましくは、 - オレフィンがエテンおよび/またはプロペンから成り、メタクリレートまたはアクリレートが、アルコール成分として6 ~ 20の炭素原子を含む直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を有する、コポリマーである。2 - エチルヘキシルアクリレートが特に好ましい。本発明の流動補助剤として適切なコポリマーの特徴は、その組成だけでなく、低分子量にもある。すなわち、本発明において、熱分解から保護される組成物のために適切なコポリマーとしては、特に、190 、負荷2 . 16 kgで測定したMFI値が、少なくとも100 g / 10分、好ましくは少なくとも150 g / 10分、特に好ましくは少なくとも300 g / 10分であるコポリマーである。MFI(メルトフローインデックス)は熱可塑性溶融物の流動を特徴付けるものであり、ISO 1133およびASTM D 1238の基準による。本発明に目的において、MFIおよびMFIに関する全てのデータは、190 、試験質量2 . 16 kgにおいてISO 1133をベースとし、かつ/またはそれにより均一に測定/決定したものである。

40

【0077】

使用される可塑剤としては、好ましくは、ジオクチルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、炭化水素油、および、N - (n - ブチル)ベンゼンスル

50

ホニアミドである。

【0078】

さらに、本発明は、製品、好ましくは、本発明の組成物からの、繊維、薄片、または射出成形または押出成形によって得られる成形品を提供する。

【0079】

適切なホスフィン酸塩としては、PCT/WO97/39053に記載されており、引例としてここに組み込まれる。特に好ましいホスフィン酸塩は、ホスフィン酸アルミニウム、ホスフィン酸カルシウム、およびホスフィン酸亜鉛である。

【0080】

亜リン酸（成分C）の好ましい塩は、水に可溶であるか発泡性である塩である。

10

【0081】

亜リン酸の特に好ましい塩は、アルミニウム、カルシウム、および亜鉛塩である。

【0082】

成分Cは、亜リン酸およびアルミニウム化合物の反応生成物であることが特に好ましい。

【0083】

好ましい亜リン酸アルミニウムとしては以下のCAS番号のものである：15099-32-8、119103-85-4、220689-59-8、56287-23-1、156024-71-4、71449-76-8、および15099-32-8。

【0084】

亜リン酸アルミニウムの粒子径が0.2~100μmであることが好ましい。

20

【0085】

好ましい亜リン酸アルミニウムは、20~200で4日までのアルミニウム源とリン源および必要ならテンプレートとの反応経路の生成物である。このために、アルミニウム源およびリン源を1~4時間混合し、熱水条件または還流下で加熱し、固体を濾過により単離し、洗浄し、例えば110で乾燥させる。

【0086】

好ましいアルミニウム源としては、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムニトレート、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム（例えば、プセドベーマイト（pseudo boehmite））である。

30

【0087】

好ましいリン源としては、亜リン酸、（酸性）亜リン酸アンモニウム、アルカリ金属の亜リン酸塩、またはアルカリ土類金属の亜リン酸塩である。

【0088】

好ましいアルカリ金属亜リン酸塩としては、亜リン酸二ナトリウム、亜リン酸二ナトリウム水和物、トリ亜リン酸ナトリウム、亜リン酸塩水素カリウムである。

【0089】

好ましい亜リン酸二ナトリウム水和物としては、Bruggemannからの（登録商標）Bruggolen H10である。

【0090】

好ましいテンプレートとしては、1,6-ヘキサンジアミン、グアニジンカーボネート、およびアンモニアである。

40

【0091】

好ましいアルカリ土類金属の亜リン酸塩としては、亜リン酸カルシウムである。

【0092】

ここで、好ましいアルミニウム：リン：溶媒比は、1：1：3.7~1：2.2：100molである。アルミニウム：テンプレート比は、1：0~1：17molである。反応溶液の好ましいpHは3~9である。好ましい溶媒は水である。

【0093】

使用されるホスフィン塩および亜リン酸塩は同じであることが特に好ましく、例えば、

50

ジアルキルホスフィン酸アルミニウムと共に亜リン酸アルミニウムまたは、ジアルキルホスフィン酸亜鉛とともに亜リン酸亜鉛である。

【 0 0 9 4 】

成分 G としては、14 ~ 40 個の炭素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、および / または亜鉛塩、および / または 14 ~ 40 個の炭素原子を有する長鎖脂肪酸と多価アルコールの反応生成物、例えば、エチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、および / またはペンタエリスリトールであることが好ましい。ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、またはステアリン酸亜鉛、またはカルシウムモンタナート (c a l c i u m m o n t a n a t e) が特に好ましい。

10

【 0 0 9 5 】

他の難燃剤としては、アリールフォスフェイト、ホスホン酸塩、ジ亜リン酸塩、さらに、または、赤リンが好ましい。

【 0 0 9 6 】

亜ホスホン酸塩において以下の部分であることが好ましい：

R は、C₄ - C₁₈ - アルキル (直鎖もしくは分岐鎖)、C₄ - C₁₈ - アルキレン (直鎖もしくは分岐鎖の)、C₅ - C₁₂ - シクロアルキル、C₅ - C₁₂ - シクロアルキレン、C₆ - C₂₄ - アリールおよびヘテロアリール、C₆ - C₂₄ - アリーレンおよびヘテロアリーレン、ここでこれらはさらに置換されてもよく；

R₁ は、構造 (V) または (VI) の系であり、ここで、

20

R₂ は、互いに独立して、C₁ - C₈ - アルキル (直鎖もしくは分岐鎖の)、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 (直鎖もしくは分岐鎖の)、C₁ - C₈ - アルキリデン (直鎖もしくは分岐鎖の)、かつ

n は、0 ~ 3、かつ

m は、1 ~ 3 である。

【 0 0 9 7 】

亜ホスホン酸塩において以下の部分であることが特に好ましい：

R は、シクロヘキシル、フェニル、フェニレン、ビフェニル、およびビフェニレン、

30

R₁ は、構造 (V) または (VI) の系であり、ここで、

R₂ は、互いに独立して、C₁ - C₈ - アルキル (直鎖もしくは分岐鎖の)、C₁ - C₈ - アルコキシ、シクロヘキシル

A は、直接結合、O、C₁ - C₆ - アルキリデン (直鎖もしくは分岐鎖の)、かつ

n は、1 ~ 3、かつ

m は、1 または 2 である。

【 0 0 9 8 】

上記の特許請求の範囲における化合物の混合物は、さらに式 (VII) の亜リン酸塩と組み合わせられ請求される



ここで R₁ の定義は上記のとおりである。

40

【 0 0 9 9 】

上記特許請求の範囲に基づいて特に好ましい化合物は、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化亜鉛などのフリーデルクラフト (Friedel-Crafts) 触媒存在下における、ベンゼン、ビフェニル、もしくはジフェニルエーテルなどの芳香族もしくはヘテロ芳香族と、三ハロゲン化リン、好ましくは三塩化リンとのフリーデルクラフト反応、および、その後のフェノール下層構造 (II) および (III) との反応を介して製造される。さらに、ここで表現上含まれる材料は、過剰の三ハロゲン化リン、または上記のフェノールからの反応系列の後に生じた亜リン酸塩との混合物もまた含まれる。

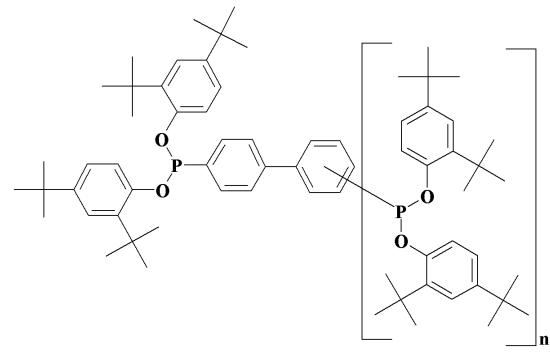
【 0 1 0 0 】

この群の化合物において、ここで好ましいのは以下の構造 (VIII) および (IX)

50

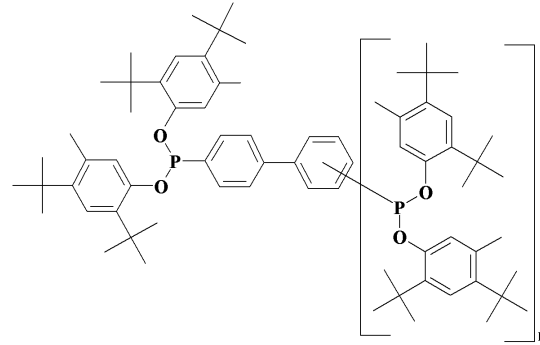
によるものである：

【化 4】



(VIII)

10



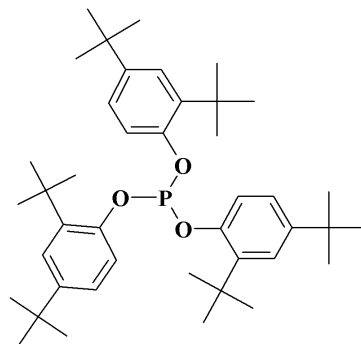
(IX)

20

【 0 1 0 1 】

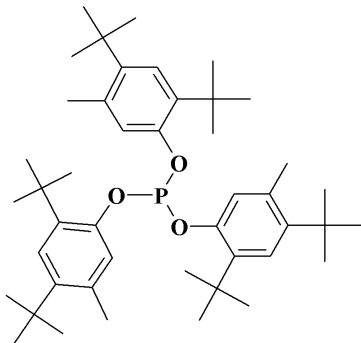
ここで n は 0 または 1 であり、これらの混合物は、さらに、任意に、化合物 (X) および (X I) を任意に含む：

【化 5】



(X)

30



(XI)

40

【 0 1 0 2 】

適切な成分 G としては、典型的に鎖長が $C_{14} \sim C_{40}$ である長鎖脂肪族カルボン酸（脂肪酸）の塩またはエステルである。このエステルは、上記のカルボン酸と、通常が多価アルコール、例えば、エチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、もしくはペンタエリスリトールとの反応生成物である。上記のカルボン酸の使用できる塩としては、特に、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩、アルミニウム塩、および亜鉛

50

塩である。

【 0 1 0 3 】

成分 G は、ステアリン酸の塩、例えば、グリセロールモノステアレートまたはステアリン酸カルシウムであることが好ましい。

【 0 1 0 4 】

成分 G は、モンタンワックス酸とエチレングリコールの反応生成物であることが好ましい。

【 0 1 0 5 】

前記反応生成物が、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、およびエチレングリ

10

【 0 1 0 6 】

成分 G は、モンタンワックス酸とカルシウム塩の反応生成物であることが好ましい。

【 0 1 0 7 】

前記反応生成物が、1, 3 - ブタンジオールモノ - モンタンワックス酸エステル、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、カルシウムモンタナートおよび前記カルシウム塩の混合物であることが特に好ましい。

【 0 1 0 8 】

上記の添加剤は、製造方法の非常に多くの工程において樹脂に導入することができる。すなわち、ポリアミドの場合においては、重合 / ポリ縮合工程の特に最初における、またはその最後、工程、それに続く配合 (コンパウンディング) 工程において、熔融物中に添加物を混合することができる。さらに、それに続く工程にまで添加物の添加を遅らせる製造方法もある。この方法は、顔料マスターバッチまたは添加物マスターバッチが使用される場合に特に使われる。さらに、乾燥工程においてその温度が上がる場合において、特に粉状の添加物をポリマーベレットにドラム中で添加できる方法もある。

20

【 0 1 0 9 】

さらに、本発明は、相対的に高い温度において難燃性ポリマー成形品を得るために、(例えば、Arburg Allrounder 射出成形機における) 射出成形および加圧成形、発泡射出成形、内部ガス圧射出成形、ブロー成形、フィルムキャスティング、カレン

30

【 0 1 1 0 】

追加的に、カルボジイミドもまた存在することができる。

【 実施例 】

【 0 1 1 1 】

例

1. 使用した成分

商業的に利用可能なポリアミド (成分 A) :

ポリアミド 6, 6 (PA 6, 6 - GR) : Ultramid (登録商標) A 27 (BASF AG, D)

40

ポリアミド 6 T / 6 6 : Zytel (登録商標) HTN FE 8200 (DuPont, USA)

ポリアミド 6 : Durethan (登録商標) B 29 (Lanxess AG, D)

ポリアミド 6 T / 6 I (アモルファス) : Grivory (登録商標) G 21, EMS Grivory, CH

ポリアミド 6 10 : Ultramid (登録商標) S, BASF AG, D

【 0 1 1 2 】

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 と示す

50

【0113】

難燃剤（成分C）：

亜リン酸アルミニウム塩、以下PHOPALと示す。

【0114】

比較：MPP，メラミンポリフォスフェイト，Melapur（登録商標）200/70，BASF AG，D

【0115】

成分D：

PPG HP3610 ガラス繊維、径10 μm、長さ4.5 mm（PPG，NL）

【0116】

芳香族 - ジ - またはトリカルボンサンエステル / アミド（成分E）：

Nylostab（登録商標）S-EED（Clariant Produkte（独
国）GmbH，D）

（*Nylostab S-EEDは、N，N'-ビス（2，2，6，6-テトラメチル
4-ピペリジル）-1，3-ベンゼンジカルボキシアミド）

【0117】

亜ホスホン酸塩（成分F）：

Sandostab（登録商標）P-E PQ，Clariant Produkte（独
国）GmbH，D

【0118】

ワックス成分（成分G）：

Licomont（登録商標）CaV 102（モンタンワックス酸のCa塩），Cl
ariant Produkte（独国）GmbH，D

Licowax（登録商標）E（モンタンワックス酸エステル），Clariant P
rodukte（独国）GmbH，D

【0119】

2．難燃性ポリアミド成形物の製造、処理、および試験

難燃剤成分を表に示した割合で、添加剤および滑剤および安定剤と混合し、260～310 でPA6.6に250～275 でPA6に、各々、二軸押出機の側面フィードにより組み込んだ。第二の側面フィードによりガラス繊維を添加した。均一化されたポリマー
ストランドを取り出し、水浴で冷却し、ペレット化した。

【0120】

十分に乾燥させた後、成形物を射出成形機（Arburg 320 C Allrounder）で熔融温度250～300 で処理し、試験片を得て、試験を行い、UL94試験（Underwriters Laboratories）をベースとして難燃性をクラス分けした。

【0121】

成形物の流動性を、メルト容積インデックス（MVR）の測定275 / 2.16 kgにより決定した。高いMVR値は、射出成形工程の良好な流動性を意味する。MVR値の急な増大は、反面、ポリマー分解を示す。

【0122】

これらの一連の実験は全て、ここに特に示さない限りは、比較のために一定の条件下で行われた（温度プログラム、軸の配列、射出成形パラメータなど）。

【0123】

本発明の例B1～B3は、本発明の難燃剤 - 安定剤 - 混合物を使用したものの結果である。全ての量は、質量%で示され、難燃剤、添加剤および強化材を含む樹脂成形物を基準とする。

【0124】

10

20

30

40

【表 1】

表 1：PA66 GF30の実験結果。V1～V3は比較例、B1～B3は本発明のポリアミド成形物

	V1	V2	V3	B1	B2	B3
A：ポリアミド66	49.55	49.55	49.55	49.55	39.55	49.30
A：ポリアミド6					10	
D：ガラス繊維HP3610	30	30	30	30	30	30
B：DEPAL	20	12	15	15	17	17
C：PHOPAL				5	3	7
MPP		8	5			
E：SEED						0.25
G：CaV 102	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
F：P-EPQ	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
UL94 0.4mm	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0
GWFI [°C]	850	960	960	960	960	960
MVR 275°C/2.16kg	4	21	12	5	13	12
風解*	なし	あり	わずか	なし	なし	なし
色	白	灰色	灰色	白	白	白
表面	粗い	粗い	粗い	粗い	滑らか	滑らか
CTI [ボルト]	600	550	550	600	600	600
耐衝撃性 [kJ/m ²]	60	63	62	61	60	63
切り欠き耐衝撃性 [kJ/m ²]	12	11	12	12	12	14

*14日、湿度100%、70°C

【0125】

ポリアミド、ガラス繊維、DEPALおよびPHOPALの本発明の組合せのみが、0.4mmにおいてUL94耐火クラスV-0を達成し、同時にCTI600ボルトを有し、耐衝撃性が60kJ/m²より大きく、切り欠き耐衝撃性が10kJ/m²より大きく、変色および風解ポリアミド成形物与えることができる。ポリアミド6（本発明の例2）の添加およびNyllostab SEED（本発明の例4）の添加がさらに、良好な流動性を生み出し（より高いMVR）そしてより良好な表面を製造した。PHOPALがないDEPAL（V1）は、V-0を達成することができず、DEPALとMPPの組合せによりV-0を達成できる一方で、ポリアミド成形物の脱色および風解を示した。さらに、そのCTは600Vに達していない。

【0126】

【表 2】

表 2：PA6 GF30の実験結果。V4～V6は比較例、B4～B6は本発明のポリアミド成形物

	V4	V5	V6	B4	B5	B6
A：ポリアミド6	49.55	49.55	49.55	49.55	49.55	49.30
D：ガラス繊維HP3610	30	30	30	30	30	30
B：DEPAL	20	12	15	15	17	17
C：PHOPAL				5	3	7
MPP		8	5			
E：SEED						0.25
G：ワックス E	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
F：P-EPQ	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
UL94 0.4mm	V-1	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0
MVR 275°C/2.16kg	5	12	9	5	5	11
風解*	なし	あり	わずか	なし	なし	なし
色	白	灰色	灰色	白	白	白
表面	粗い	粗い	粗い	粗い	粗い	滑らか
CTI [ボルト]	600	550	500	600	600	600
耐衝撃性 [kJ/m ²]	61	59	60	63	63	65
切り欠き耐衝撃性 [kJ/m ²]	11	9.8	10	11	11	14

*14日、湿度100%、70°C

【 0 1 2 7 】

ポリアミド 6 の実験によって同様の結果が示された：ガラス繊維、DEPAL、PHOPAL および SEED とポリアミド 6 の本発明の組合せによってのみ、0.4 mm における UL94 の V-0、CTI 600 V、変色がなく、風解がなく、良好な流動性および良好な機械的特性を同時に与える。

【 0 1 2 8 】

【表 3】

表 3：ポリアミド 66／6T／6I ブレンドおよびポリアミド 610

	V 7	V 8	B 7	B 8	B 9	B 1 0
A 1：ポリアミド 66	3 5. 5 5		3 5. 5 5		3 4. 3 0	
A 2：ポリアミド 6T／6I	1 5		1 5		1 5	
A 3：ポリアミド 610		4 9. 5 5		4 9. 5 5		4 9. 3 0
D：ガラス繊維 HP 3 6 1 0	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0
B：DEPAL	1 5	1 2	1 5	1 5	1 5	1 5
C：PHOPAL			5	5	5	5
MPP	5	8				
E：SEED					0. 2 5	0. 2 5
G：CaV 1 0 2	0. 2 5	0. 2 5	0. 2 5	0. 2 5	0. 2 5	0. 2 5
F：P-EPQ	0. 2 0	0. 2 0	0. 2 0	0. 2 0	0. 2 0	0. 2 0
UL94 0. 4 mm	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
MVR 275℃／2.16 kg	2 5	2 3	7	6	1 2	1 5
風解*	あり	あり	なし	なし	なし	なし
色	白	灰色	白	白	白	白
表面	粗い	粗い	粗い	粗い	滑らか	滑らか
CTI [ボルト]	6 0 0	5 5 0	5 5 0	6 0 0	6 0 0	6 0 0
耐衝撃性 [kJ／m ²]	6 0	6 5	6 2	6 1	6 0	6 3
切り欠き耐衝撃性 [kJ／m ²]	1 2	1 3	1 2	1 2	1 2	1 4

* 14 日、湿度 100%、70℃

【 0 1 2 9 】

ポリアミド 610 の実験によってポリアミド 6 と同様の結果が示された：ガラス繊維、DEPAL、PHOPAL および SEED とポリアミド 6 の発明の組合せによってのみ、0.4 mm における UL94 の V-0、CTI 600 V、変色がなく、風解がなく、良好な流動性および良好な機械的特性を同時に与える。

【 0 1 3 0 】

ポリアミド 66、およびアモルファス、部分芳香族ポリアミドのブレンドのブレンドにおいては、DEPAL + MPP によって、分解の開始、非常に高い MVR が見られる。その反面、DEPAL および PHOPAL の本発明の組合せにおいては、分解が見られず、UL94 の V-0、CTI 600 V を示した。SEED の添加でさらに、流動性と表面品質が改善することができる。

【 0 1 3 1 】

【表 4】

表 4：ポリアミド PA 6 T / 6 6 GF 3 0 の実験結果

	V 9	V 1 0	B 1 1	B 1 2
A：ポリアミド 6 T / 6 6	5 7 . 5 5	5 4 . 5 5	5 7 . 5 5	5 4 . 3 0
D：ガラス繊維 HP 3 6 1 0	3 0	3 0	3 0	3 0
B：DEPAL	1 2	1 2	1 2	1 2
MPP		3		
C：PHOPAL			3	3
D：SEED				0 . 2 5
G：CaV 1 0 2	0 . 2 5	0 . 2 5	0 . 2 5	0 . 2 5
E：P-E PQ	0 . 2 0	0 . 2 0	0 . 2 0	0 . 2 0
UL 9 4 0 . 8 mm	V - 1	n . b . *	V - 0	V - 0
CTI [V]	6 0 0	n . b . *	6 0 0	6 0 0
MVR 3 2 5 °C / 2 . 1 6 k g	1 3	n . b .	8	1 7
耐衝撃性 [k J / m ²]	4 0	n . b .	4 5	4 7
切り欠き耐衝撃性 [k J / m ²]	8	n . b .	1 2	1 3

*押出中に分解、ポリマーストランドが得られず

【 0 1 3 2 】

ポリアミド PA 6 T / 6 6 においては DEPAL + MPP システムが使用できず：配合が完了する前ですら激しい分解が観察される。ポリマーストランドは発泡し、ペレット化できない。その反面、DEPAL、PHOPAL およびガラス繊維と組み合わせる本発明のポリアミドは、良好な処理性を有し、UL 9 4 の V - 0、CTI 6 0 0 V を示した。ここにおいても、SEED の添加でさらに、流動性と表面品質が改善することができる。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 K	5/20 (2006.01)	C 0 8 K 5/20
C 0 8 K	5/5313 (2006.01)	C 0 8 K 5/5313
C 0 8 K	5/5393 (2006.01)	C 0 8 K 5/5393

(72)発明者 ゼバスティアン・ヘーロルト
ドイツ連邦共和国、8 6 4 2 0 ディードルフ、ラッツフォンザー・ストラーセ、3 0

(72)発明者 バウアー・ハーラルト
ドイツ連邦共和国、5 0 1 7 0 ケルベン、ラウシュグラーベン、3 6

(72)発明者 ジッケン・マルティン
ドイツ連邦共和国、5 1 1 4 9 ケルン、マインストラーセ、4 0 アー

合議体

審判長 近野 光知

審判官 大熊 幸治

審判官 安田 周史

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 2 / 0 4 5 4 1 4 (W O , A 1)

特開平1 1 - 2 2 8 8 1 8 (J P , A)

特開2 0 0 5 - 3 0 4 6 2 (J P , A)

特開2 0 1 0 - 2 5 4 7 6 0 (J P , A)

特表2 0 0 7 - 5 0 7 5 6 6 (J P , A)

特開2 0 0 5 - 3 3 6 4 7 3 (J P , A)

特開2 0 1 0 - 1 1 1 7 3 9 (J P , A)

特開2 0 0 7 - 3 1 7 0 7 (J P , A)

特開2 0 0 4 - 1 8 8 5 7 (J P , A)

特表2 0 0 5 - 5 0 6 4 2 5 (J P , A)

特表2 0 1 1 - 5 1 3 5 4 0 (J P , A)

特開2 0 0 4 - 2 6 3 1 8 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 77/00- 77/12

C08K 3/00- 13/08