

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18857

(P2004-18857A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 8 L 101/00

C O 8 L 101/00

4 F O 7 O

C O 8 J 3/22

C O 8 J 3/22

C F D

4 J O O 2

C O 8 K 3/02

C O 8 J 3/22

C F G

C O 8 K 5/00

C O 8 K 3/02

C O 8 K 5/5393

C O 8 K 5/00

審査請求 未請求 請求項の数 52 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-169378 (P2003-169378)

(22) 出願日 平成15年6月13日 (2003. 6. 13)

(31) 優先権主張番号 10226732.4

(32) 優先日 平成14年6月14日 (2002. 6. 14)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 597109656

クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
シユレンクテル・ハフツングドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフ
ルト・アム・マイン、ブリューニングスト
ラーセ、5 O

(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 100093919

弁理士 奥村 義道

(74) 代理人 100111486

弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホスホニットと他の成分との混合物

(57) 【要約】

【課題】 プラスチック、特にポリアミド及びポリエステルに対して全体的に改善された作用を有する添加剤の提供。

【解決手段】

- ・ホスホニット (成分 A) 、及び / または
 - ・長鎖脂肪酸のエステル及び / または塩 (成分 B) 、及び / または
 - ・カルボン酸エステル及び / またはカルボン酸アミド (成分 C) 、
- を含む混合物。

【選択図】 なし

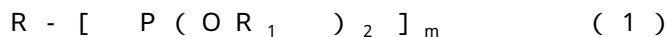
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

・ホスホニット（成分 A）、及び／または
 ・長鎖脂肪酸のエステル及び／または塩（成分 B）、及び／または
 ・カルボン酸エステル及び／またはカルボン酸アミド（成分 C）、
 を含む混合物。

【請求項 2】

ホスホニットが、以下の構造式、すなわち

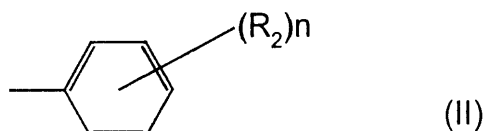


[式中、

R は、一価もしくは多価の脂肪族、芳香族または複素芳香族有機基であり、

R₁ は、以下の構造式 (II)

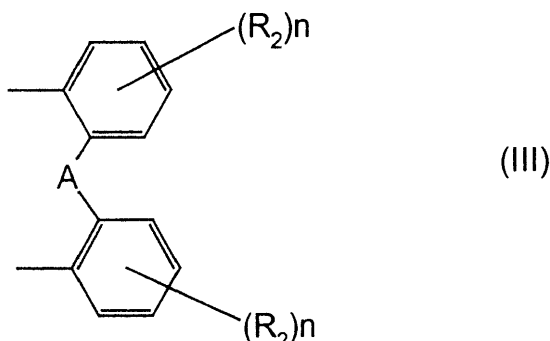
【化 1】



10

で表される基であるか、または二つの R₁ 基が、以下の構造式 (III)

【化 2】



20

で表される橋掛け基を形成し、
 この際、

A は、直接結合、O、S、C₁₋₁₈-アルキレン（線状もしくは分枝状）、C₁₋₁₈-アルキリデン（線状もしくは分枝状）であり、

R₂ は、互いに独立して、C₁₋₁₂-アルキル（線状もしくは分枝状）、C₁₋₁₂-アルコキシ、C₅₋₁₂-シクロアルキルであり、そして

n は、0～5であり、そして

m は、1～4である]

で表されるホスホニットである、請求項 1 の混合物。

【請求項 3】

R が、C₄₋₁₈-アルキル（線状もしくは分枝状）、C₄₋₁₈-アルキレン（線状もしくは分枝状）、C₅₋₁₂-シクロアルキル、C₅₋₁₂-シクロアルキレン、C₆₋₂₄-アリーール、C₆₋₂₄-ヘテロアリーール、C₆₋₂₄-アリーレンまたは C₆₋₂₄-ヘテロアリーレンであり、なおこれらは、更に置換基を有していてもよく、

R₁ が、上記構造式 (II) または (III) の基であり、この際、

R₂ は、互いに独立して、C₁₋₈-アルキル（線状もしくは分枝状）、C₁₋₈-アルコキシ、シクロヘキシルであり、

A は、直接結合、O、C₁₋₈-アルキレン（線状もしくは分枝状）、C₁₋₈-アルキリデン（線状もしくは分枝状）であり、そして

30

40

50

n は、0 ~ 3 であり、そして

m は、1 ~ 3 である、

請求項 1 または 2 の混合物。

【請求項 4】

R が、シクロヘキシル、フェニル、フェニレン、ビフェニルまたはビフェニレンであり、

R₁ が、上記構造式 (I I) または (I I I) の基であり、この際、

R₂ が、互いに独立して、C₁ - 8 - アルキル (線状もしくは分枝状)、C₁ - 8 アルコキシ、シクロヘキシルであり、

A が、直接結合、O、C₁ - 6 - アルキリデン (線状もしくは分枝状) であり、そして

n が、1 ~ 3 であり、そして

m が、1 ~ 2 である、

請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの混合物。

10

【請求項 5】

成分 B が、炭素原子数 14 ~ 40 の長鎖脂肪酸のエステルまたは塩である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つの混合物。

【請求項 6】

成分 B が、炭素原子数 14 ~ 40 の長鎖脂肪酸と、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及び / またはペンタエリトリールとの反応生成物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つの混合物。

20

【請求項 7】

成分 B が、炭素原子数 14 ~ 40 の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 / または亜鉛塩である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つの混合物。

【請求項 8】

成分 B が、モノステアリン酸グリセロール及び / またはステアリン酸カルシウムである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つの混合物。

【請求項 9】

成分 B が、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ある、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つの混合物。

30

【請求項 10】

上記反応生成物が、エチレングリコールのモノ (モンタンワックス酸) エステル、エチレングリコールのジ (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を含む混合物である、請求項 9 の混合物。

【請求項 11】

成分 B が、モンタンワックス酸とカルシウム塩との反応生成物である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つの混合物。

【請求項 12】

上記反応生成物が、1, 3 - ブタンジオールのモノ (モンタンワックス酸) エステル、1, 3 - ブタンジオールのジ (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使用したカルシウム塩を含む、請求項 11 の混合物。

40

【請求項 13】

成分 C 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る、請求項 1 ~ 12 のいずれか一つの混合物。

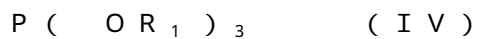
【請求項 14】

上記誘導体が、N, N' - ビスピペリジニル - 1, 3 - ベンゼンジカルボキサミド及び / 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サミドである、請求項 13 の混合物。

【請求項 15】

50

次式 (I V)

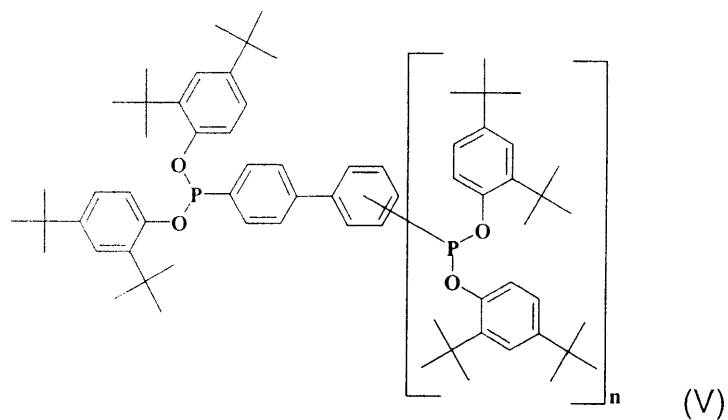


[式中、 R_1 は、上記構造式 (I I) または (I I I) の基である]
で表されるホスフィットを追加的に含む、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一つの混合物。

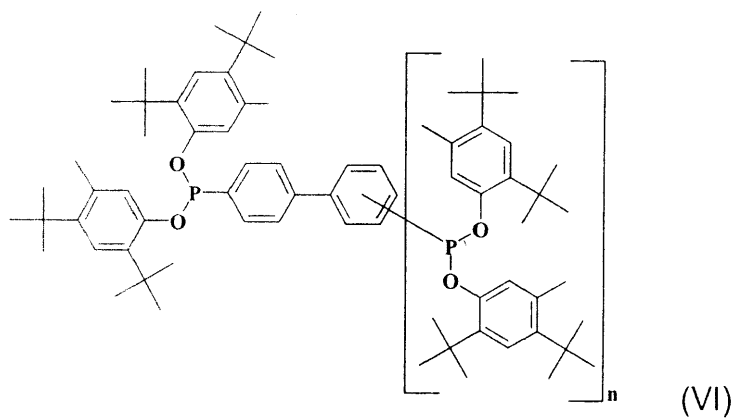
【請求項 1 6】

上記ホスフィットが、以下の構造式 (V) または (V I)

【化 3】



10



20

30

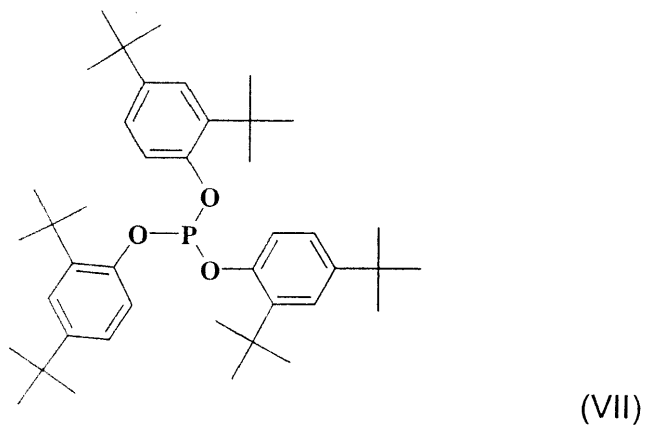
[式中、 n は 0 または 1 である]

を有する、請求項 1 5 の混合物。

【請求項 1 7】

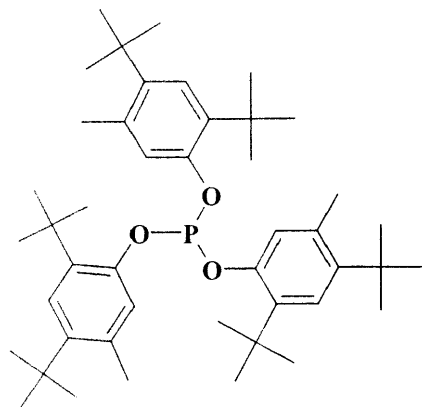
以下の構造式 (V I I) または (V I I I)

【化 4】



40

【化 5】



(VIII).

10

の化合物を追加的に含む、請求項 15 または 16 の混合物。

【請求項 18】

成分 A を 10 ~ 90 重量% 及び成分 B または成分 C を 90 ~ 10 重量% の割合で含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか一つの混合物。

【請求項 19】

成分 A を 30 ~ 70 重量% 及び成分 B または成分 C を 70 ~ 30 重量% の割合で含む、請求項 1 ~ 18 のいずれか一つの混合物。

20

【請求項 20】

成分 A を 45 ~ 55 重量% 及び成分 B または成分 C を 55 ~ 45 重量% の割合で含む、請求項 1 ~ 19 のいずれか一つの混合物。

【請求項 21】

成分 B を 10 ~ 90 重量% 及び成分 C を 90 ~ 10 重量% の割合で含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか一つの混合物。

【請求項 22】

成分 B を 30 ~ 70 重量% 及び成分 C を 70 ~ 30 重量% の割合で含む、請求項 21 の混合物。

【請求項 23】

成分 B を 45 ~ 55 重量% 及び成分 C を 55 ~ 45 重量% の割合で含む、請求項 21 または 22 の混合物。

30

【請求項 24】

成分 A を 5 ~ 90 重量%、成分 B を 5 ~ 90 重量% 及び成分 C を 90 ~ 5 重量% の割合で含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか一つの混合物。

【請求項 25】

成分 A を 15 ~ 70 重量%、成分 B を 15 ~ 70 重量% 及び成分 C を 70 ~ 15 重量% の割合で含む、請求項 24 の混合物。

【請求項 26】

成分 A を 30 ~ 35 重量%、成分 B を 30 ~ 35 重量% 及び成分 C を 35 ~ 30 重量% の割合で含む、請求項 24 または 25 の混合物。

40

【請求項 27】

成分 A、B 及び C が、ペレット、フレーク、細粒子、粉末及び / または微粒子の形で存在する、請求項 1 ~ 26 のいずれか一つの混合物。

【請求項 28】

成分 A、B 及び C が、各々の固形物の物理的混合物、熔融物混合物、圧縮物、押出物またはマスターバッチの形で存在する、請求項 1 ~ 26 のいずれか一つの混合物。

【請求項 29】

請求項 1 ~ 28 に記載の一種または二種以上の混合物をポリマーまたは重縮合物の成形材料に使用する方法。

50

【請求項 30】

請求項 1 ~ 28 に記載の一種または二種以上の混合物を難燃性ポリマーまたは難燃性重縮合物の成形材料に使用する方法。

【請求項 31】

含リン難燃剤が使用される、請求項 29 または 30 の方法。

【請求項 32】

使用される含リン難燃剤が、無機または有機系ホスフェート、ホスフィット、ハイポホスフィット、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキシド及び/または元素状リンを含んでなる、請求項 30 または 31 の方法。

【請求項 33】

使用するホスフェートが、メラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェート、類似のメラムホスフェート類、メレムホスフェート類、メロンホスフェート類、及び/またはアンモニウムポリホスフェートを含んでなる、請求項 30 ~ 32 のいずれか一つの方法。

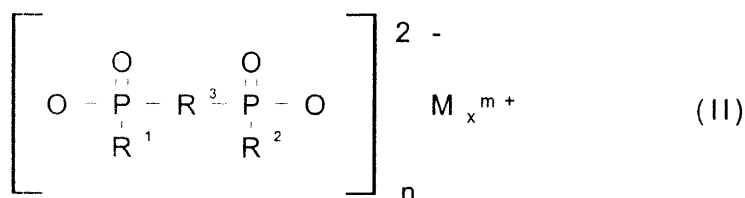
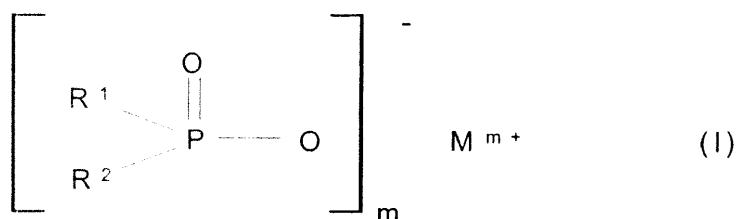
【請求項 34】

使用するハイポホスフィットが、カルシウムハイポホスフィット、亜鉛ハイポホスフィット及び/またはアルミニウムハイポホスフィットを含んでなる、請求項 30 ~ 32 のいずれか一つの方法。

【請求項 35】

使用するホスフィネートが、以下の式 (I) のホスフィン酸塩及び/または以下の式 (II) のジホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマーを含んでなる、請求項 30 ~ 32 のいずれか一つの方法。

【化 6】



式中、

R^1 及び R^2 は、同一かまたは異なり、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ - アルキル（線状もしくは分枝状）、及び/またはアリールであり、

R^3 は、 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ - アルキレン（線状もしくは分枝状）、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ - アリレン、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ - アルキルアリレン、または $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ - アリールアルキレンであり、

り、

M は、カルシウムイオン、アルミニウムイオン及び/または亜鉛イオンであり、m は、2 または 3 であり、

n は、1 または 3 であり、

x は、1 または 2 である。

【請求項 36】

上記ホスフィネートが、アルミニウムホスフィネート、カルシウムホスフィネート及び/

10

30

40

50

または亜鉛ホスフィネートである、請求項 35 の方法。

【請求項 37】

元素状リンが赤リンである、請求項 30 ~ 32 のいずれか一つの方法。

【請求項 38】

上記ポリマーまたは重縮合物がポリアミドである、請求項 29 ~ 37 のいずれか一つの方法。

【請求項 39】

上記ポリアミドが、アミノ酸タイプ及び／またはジアミン／ジカルボン酸タイプのものである、請求項 38 の方法。

【請求項 40】

上記ポリアミドが、ナイロン - 6 及び／またはナイロン - 6, 6 である、請求項 38 または 39 の方法。

【請求項 41】

上記ポリアミドが、未変性であるか、着色されているか、充填材配合もしくは未配合であるか、強化されているかもしくは強化されていないポリアミドであるか、あるいは他の方法で変性されているポリアミドである、請求項 38 ~ 40 のいずれか一つの方法。

【請求項 42】

成分 A、B 及び C が、ポリアミドの製造、加工の際にその工程中の同一の段階または異なる段階で導入される、請求項 38 ~ 41 のいずれか一つの方法。

【請求項 43】

重縮合物がポリエステルである、請求項 29 ~ 37 のいずれか一つの方法。

【請求項 44】

上記重縮合物が、ポリエチレンテレフタレート及び／またはポリブチレンテレフタレートである、請求項 43 の方法。

【請求項 45】

上記ポリエステルが、未変性であるか、着色されているか、充填材配合もしくは未配合であるか、強化されているかもしくは強化されていないポリエステルであるか、あるいは他の方法で変性されているポリエステルである、請求項 43 または 44 の方法。

【請求項 46】

成分 A、B 及び C が、ポリエステルの製造、加工の際にその工程中の同じ段階でまたは異なる段階で導入される、請求項 43 ~ 45 のいずれか一つの方法。

【請求項 47】

成分 A、B 及び C が、重縮合工程、コンパウンディング工程または、直接、成形工程中に導入される、請求項 43 ~ 46 のいずれか一つの方法。

【請求項 48】

ポリマーまたは重縮合物中の成分 A、B 及び C の総量が 0.01 ~ 10.00 重量%である、請求項 29 ~ 47 のいずれか一つの方法。

【請求項 49】

ポリマーまたは重縮合物中の成分 A、B 及び C の総量が 0.1 ~ 2.00 重量%である、請求項 29 ~ 48 のいずれか一つの方法。

【請求項 50】

ポリマーまたは重縮合物中の難燃剤の総量が 1 ~ 50 重量%である、請求項 29 ~ 49 のいずれか一つの方法。

【請求項 51】

ポリマーまたは重縮合物中の難燃剤の総量が 5 ~ 40 重量%である、請求項 29 ~ 50 のいずれか一つの方法。

【請求項 52】

ポリマーまたは重縮合物中の難燃剤の総量が 10 ~ 30 重量%である、請求項 29 ~ 51 のいずれか一つの方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

【 発明が属する技術分野 】

本発明は、ホスホニット（成分 A）、及び／または長鎖脂肪酸のエステル及び／または塩（成分 B）、及び／またはカルボン酸エステル及び／またはカルボン酸アミド（成分 C）を含む混合物、及びこの混合物の使用方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

若干の例外を除き、熱可塑性プラスチックは溶融物として加工される。付随して生ずる構造及び状態変化は、殆ど全てのプラスチックの化学的構造に対し何らかの変質を引き起こす。それは例えば、架橋、酸化または分子量の変化などであり、それゆえ、物理的及び技術的性質も変化してしまう。加工中にポリマーが曝されるストレスを低減するために、各々のプラスチックの要求に応じて様々な添加剤が使用される。一般的には安定化剤が加えられ、これらは架橋反応または分解反応などの変質プロセスを抑制するかまたは少なくともその進行を遅らせる。潤滑剤も殆どのプラスチックに配合される。これらの主な働きは、溶融物の流動挙動を向上させることである。

10

【 0 0 0 3 】

通常、各々独自の働きを持つ多岐に渡る様々な添加剤も一緒に使用される。例えば、酸化防止剤及び安定化剤は、プラスチックがその化学構造に損傷を被ることなく加工処理に耐え、更にその後、長期に渡って、外的影響、例えば熱、紫外線、気候及び酸素（空気）などに対して耐性を持つようにするために使用される。また潤滑剤は、流動挙動を向上させるだけでなく、高温の機械部品にポリマー溶融物が過度に粘着することを防ぎ、更には、顔料、フィラー及び強化材の分散剤としても働く。

20

【 0 0 0 4 】

難燃剤の使用は、溶融物の加工に際してのプラスチックの安定性に影響を及ぼすことがある。国際的な規格に沿うプラスチックの十分な難燃性を確保するためには、難燃剤を多量に配合することがしばしば必要である。しかし、難燃剤は高温下におけるそれらの難燃作用に要求される化学的反応性を持つ故に、プラスチックの加工安定性に悪影響を及ぼす恐れがある。

【 0 0 0 5 】

例を挙げれば、その結果として、ポリマーの分解の増大、架橋反応、ガスの発生または変色などが起こる。これらの現象は、難燃剤を使用しないプラスチックの加工では、全く起こらないかまたは僅かにしか起こらない。

30

【 0 0 0 6 】

難燃剤が配合されないポリアミドは、通常は、少量のハロゲン化銅によってまたは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る。この場合、高い長期使用温度での長期安定性を達成することに重点が置かれている [H. Zweifel (Ed.): "Plastics Additives Handbook", 5th Edition, Carl Hanser Verlag, Munich, 2000, pp. 80 - 96]。ポリエステルもまた、加工のためにというよりは、長期使用のために酸化防止剤による安定化を必須とする。

40

【 0 0 0 7 】

ヨーロッパ特許出願公開第 0 4 4 2 4 6 5 号は、アミンまたはホスフィットを用いてあるいはアミンとホスフィットを組み合わせ用いて安定化された、ハロゲン化された難燃剤を含む熱可塑性成形材料を開示している。

【 0 0 0 8 】

含リン難燃剤を用いてポリマー成形材料を安定化させるためには、カルボジイミド、イソシアネート及びイソシアヌレートが効果的であることが判明している（ドイツ特許出願公開第 1 9 9 2 0 2 7 6 号）。

【 0 0 0 9 】

含リン難燃剤をポリアミド及びポリエステルに使用する場合には特に、変色及び分子量減

50

少などの加工中に生ずる現象を抑制するという観点からは、従来開示された安定化剤の作用は不十分であることがわかっている。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

それゆえ、本発明の課題の一つは、プラスチック、特にポリアミド及びポリエステルに対して全体的に改善された作用を有する助剤のための手段を提供することである。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

この課題は、ホスホニット（成分 A）、及び／または長鎖脂肪酸のエステル及び／または塩（成分 B）、及び／またはカルボン酸エステル及び／またはカルボン酸アミド（成分 C）を含む混合物によって達成された。 10

【 0 0 1 2 】

驚くべきことに、ホスホニット（成分 A）、及び／または長鎖脂肪酸のエステル及び／または塩（成分 B）、及び／またはカルボン酸エステル及び／またはカルボン酸アミド（成分 C）を含む混合物が、難燃性ポリアミド及びポリエステルの加工安定性を著しく高めることが見出された。また本発明の上記組み合わせは、溶融物加工中のプラスチックの変色を軽減し、そして低分子量の単位群を与えるプラスチックの分解を抑制する。

【 0 0 1 3 】

成分 A としては次式



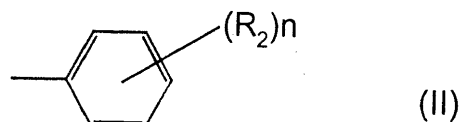
で表されるホスホニットが好適であり、式中、

R は、一価または多価の脂肪族、芳香族または複素芳香族系有機基であり、

R₁ は、以下の構造式 (II)

【 0 0 1 4 】

【化 7】

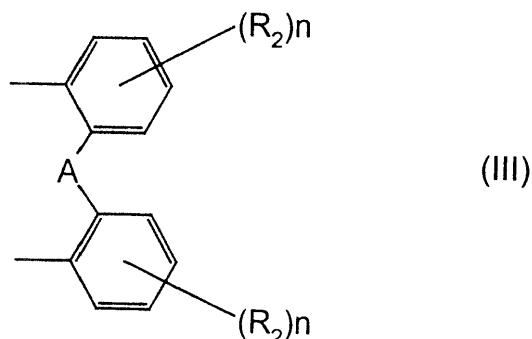


30

で表される基であるか、または二つの R₁ 基が、以下の構造式 (III)

【 0 0 1 5 】

【化 8】



40

で表される橋掛け基を形成し、
ここで、

A は、直接結合、O、S、C₁₋₁₈-アルキレン（線状もしくは分枝状）、C₁₋₁₈-アルキリデン（線状もしくは分枝状）であり、

R₂ は、互いに独立して、C₁₋₁₂-アルキル（線状もしくは分枝状）、C₁₋₁₂-アルコキシ、C₅₋₁₂-シクロアルキルであり、そして

n は、0 ~ 5 であり、そして

50

m は、1 ~ 4 である。

【0016】

以下の基が好ましい：

R : C_{4-18} - アルキル (線状もしくは分枝状)、 C_{4-18} - アルキレン (線状もしくは分枝状)、 C_{5-12} - シクロアルキル、 C_{5-12} - シクロアルキレン、 C_{6-24} - アリールまたはヘテロアリール、 C_{6-24} - アリーレンまたはヘテロアリーレン；なお、これらは更に置換基を有していてもよい；

R_1 : 構造式 (II) または (III) の基；ここで、

R_2 : 互いに独立して、 C_{1-8} - アルキル (線状もしくは分枝状)、 C_{1-8} - アルコキシ、シクロヘキシル；

10

A : 直接結合、O、 C_{1-8} - アルキレン (線状もしくは分枝状)、 C_{1-8} - アルキリデン (線状もしくは分枝状)；

n : 0 ~ 3；

m : 1 ~ 3。

【0017】

以下の基が特に好ましい：

R : シクロヘキシル、フェニル、フェニレン、ビフェニル、またはビフェニレン；

R_1 : 構造式 (II) または (III) の基；ここで

R_2 : 互いに独立して、 C_{1-8} - アルキル (線状もしくは分枝状)、 C_{1-8} - アルコキシ、シクロヘキシル；

20

A : 直接結合、O、 C_{1-6} - アルキリデン (線状もしくは分枝状)、及び n : 1 ~ 3；

m : 1 ~ 2。

【0018】

適当な成分 B は、長鎖脂肪カルボン酸 (脂肪酸) のエステルまたは酸である。前記カルボン酸は、典型的には $C_{14} \sim C_{40}$ の鎖長を有する。

【0019】

上記エステルは、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、グリセロール、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。

30

【0020】

使用される上記カルボン酸塩は、特に、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、あるいはアルミニウム塩または亜鉛塩であることができる。

【0021】

好ましい成分 B の一つは、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ロールまたはステアリン酸カルシウムである。

【0022】

好ましい成分 B の一つは、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ある。

【0023】

好ましい反応生成物は、エチレングリコールのモノ (モンタンワックス酸) エステル、エチレングリコールのジ (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を含む混合物である。

40

【0024】

好ましい成分 B の一つは、モンタンワックス酸とカルシウム塩 (例えば、特に制限はないが、炭酸カルシウム、塩化カルシウムまたは水酸化カルシウムなどの無機塩) との反応生成物である。

【0025】

特に好ましい反応生成物は、1, 3 - ブタンジオールのモノ (モンタンワックス酸) エステル、1, 3 - ブタンジオールのジ (モンタンワックス酸) エステル、モンタン

50

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使用したカルシウム塩を含む混合物である。

【0026】

成分Cとして好適なものはカルボン酸(エステル)アミドである。

【0027】

好ましい成分Cの一つは、芳香族系のジ-もしくはトリカルボン酸(エステル)アミドの誘導体である。

【0028】

好ましい誘導体の一つは、N,N'-ビスピペリジニル-1,3-ベンゼンジカルボキサミドである。

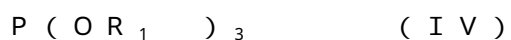
10

【0029】

特に好ましい誘導体の一つは、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サミドである。

【0030】

本発明の混合物は、好ましくは、以下の式(IV)



[式中、 R_1 は、構造式(II)または(III)の基である]

で表されるホスフィットも含む。

【0031】

特に好ましいホスフィットは、芳香族または複素芳香族系の化合物、例えばベンゼン、ビフェニルまたはジフェニルエーテルを、三八ロゲン化リン、好ましくは三塩化リンと、フリーデル・クラフツ触媒、例えば塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化鉄などの存在下にフリーデル・クラフツ反応に付し、次いで構造(II)及び(III)の元となるフェノールと反応させることによって製造される、上記の要求を満たすホスフィットである。なおここで、上記反応手順において過剰の三八ロゲン化リンと上記のフェノールとから製造されるホスフィットを含む混合物も包含されることをここに述べておく。

20

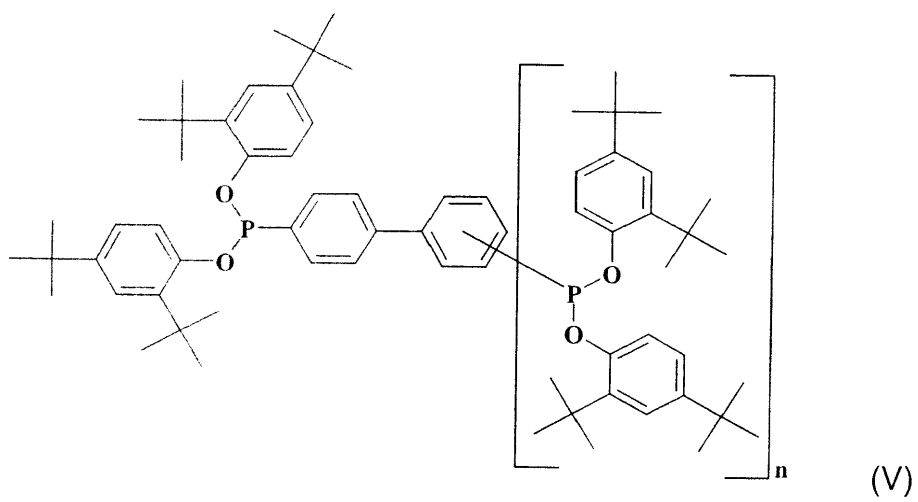
【0032】

この部類の化合物のうち好ましいものは以下の構造式(V)及び(VI)

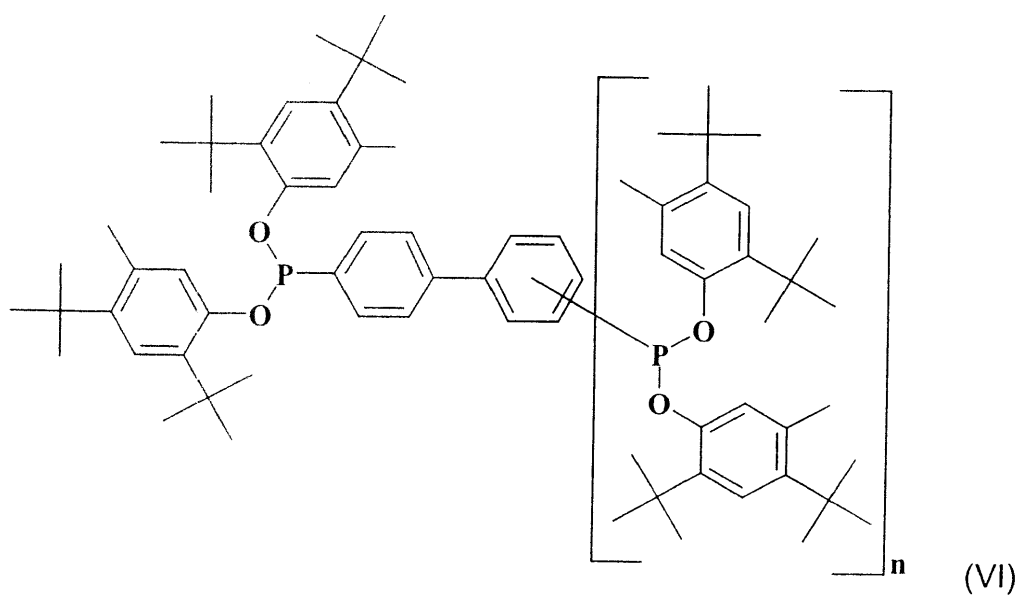
【0033】

【化9】

30



10



20

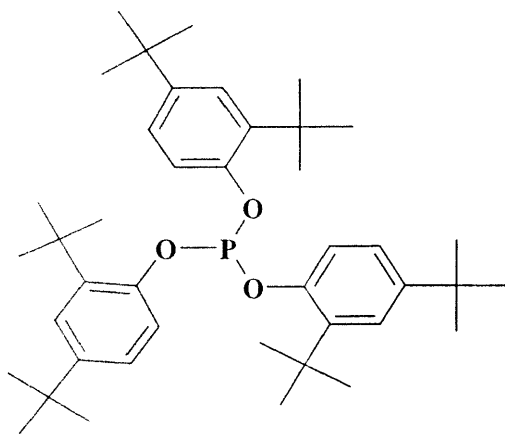
30

[式中、nは0または1であることができる]

で表される物であり、この際、これらの混合物は、場合によっては、以下の化合物 (V I I) 及び / または (V I I I) も含んでいてもよい。

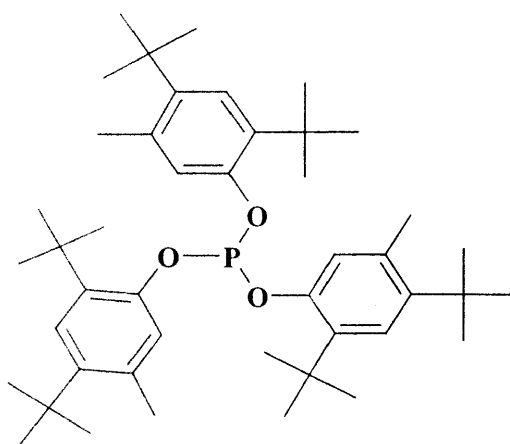
【 0 0 3 4 】

【 化 1 0 】



(VII)

10



(VIII)

20

上記の添加剤は、プロセス中の様々な段階においてプラスチックに配合することができる。例えば、ポリアミドまたはポリエステルの場合は、上記添加剤は、重合／重縮合の非常に早い開始時期にかまたはその終わりにポリマー溶融物に混入してもよいし、あるいは次のコンパウンディング工程で加えてもよい。更に、上記添加剤をより後の段階でのみ加える方法もある。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を使用するような場合に当てはまる。他の方法としては、特に粉末状の添加剤を、ドラムミキサー中でポリマーペレットに加える方法などがある。なおこの際、そのポリマーペレットは、乾燥工程の結果として多少高温でもよい。

30

【 0 0 3 5 】

好ましい混合物の一つは、成分 A を 1 0 ～ 9 0 重量 % 及び成分 B または成分 C を 9 0 ～ 1 0 重量 % の割合で含む。

【 0 0 3 6 】

好ましい混合物の一つは、成分 A を 3 0 ～ 7 0 重量 % 及び成分 B または成分 C を 7 0 ～ 3 0 重量 % の割合で含む。

40

【 0 0 3 7 】

特に好ましい混合物の一つは、成分 A を 4 5 ～ 5 5 重量 % 及び成分 B または成分 C を 4 5 ～ 5 5 重量 % の割合で含む。

【 0 0 3 8 】

好ましい混合物の一つは、成分 B を 1 0 ～ 9 0 重量 % 及び成分 C を 9 0 ～ 1 0 重量 % の割合で含む。

【 0 0 3 9 】

他の好ましい混合物の一つは、成分 B を 3 0 ～ 7 0 重量 % 及び成分 C を 7 0 ～ 3 0 重量 %

50

の割合で含む。

【 0 0 4 0 】

特に好ましい混合物の一つは、成分 B を 4 5 ~ 5 5 重量 % 及び成分 C を 5 5 ~ 4 5 重量 % の割合で含む。

【 0 0 4 1 】

好ましい混合物の一つは、成分 A を 5 ~ 9 0 重量 %、成分 B を 5 ~ 9 0 重量 % 及び成分 C を 9 0 ~ 5 重量 % の割合で含む。

【 0 0 4 2 】

好ましい混合物の一つは、成分 A を 1 5 ~ 7 0 重量 %、成分 B を 1 5 ~ 7 0 重量 % 及び成分 C を 7 0 ~ 1 5 重量 % の割合で含む。

10

【 0 0 4 3 】

好ましい混合物の一つは、成分 A を 3 0 ~ 3 5 重量 %、成分 B を 3 0 ~ 3 5 重量 % 及び成分 C を 3 5 ~ 3 0 重量 % の割合で含む。

【 0 0 4 4 】

成分 A、B 及び C の好ましい形態の例は、ペレット、フレーク、細粒子 (f i n e p a r t i c l e s)、粉末及び / または微粒子 (m i c r o n i z a t e) である。

【 0 0 4 5 】

成分 A、B 及び C の好ましい形態の例は、各々の固形物の物理的混合物、熔融物混合物、圧縮物、押出物またはマスターバッチである。

【 0 0 4 6 】

20

該混合物の好ましい使用法の一つは、ポリマーまたは重縮合物の成形材料に使用する方法である。

【 0 0 4 7 】

該混合物の特に好ましい使用方法の一つは、難燃性ポリマーまたは難燃性重縮合物の成形材料に使用する方法である。

【 0 0 4 8 】

本発明の目的においては、ポリアミドまたはポリエステルに使用できる含リン難燃剤は、無機または有機系ホスフェート、ホスフィット、ハイポホスフィット、ホスホネート、ホスフィネート、及びホスフィンオキシド、並びに元素状リンである。なおここで、ハイポホスフィット及びホスフィネートは、ホスフィン酸の誘導体であり、前者は無機系、後者は有機系である。

30

【 0 0 4 9 】

好ましいホスフェートは、メラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート及びメラミンポリホスフェート、並びに類似のメラムホスフェート類、メレムホスフェート類、またはメロンホスフェート類である。アンモニウムポリホスフェートも好ましい。

【 0 0 5 0 】

好ましいハイポホスフィットは、カルシウムハイポホスフィット、亜鉛ハイポホスフィット、及びアルミニウムハイポホスフィットである。

【 0 0 5 1 】

適当なホスフィネートは P C T / W O 9 7 / 3 9 0 5 3 号に記載されている。なお、この国際公開の内容は本明細書に掲載されたものとする。

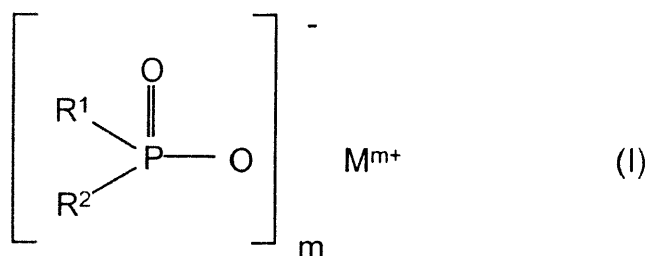
40

【 0 0 5 2 】

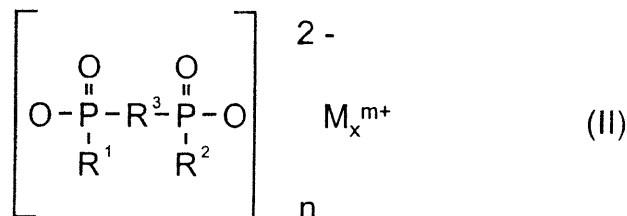
使用される好ましいホスフィネートは、以下の式 (I) のホスフィン酸塩及び / または以下の式 (I I) のジホスフィン酸塩、及び / またはこれらのポリマーである。

【 0 0 5 3 】

【 化 1 1 】



10



20

【 式中、

R^1 及び R^2 は、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ - アルキル、及び / またはアリールであり、

R^3 は、線状もしくは分枝状 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ - アルキレン、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ - アリーレン、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ - アルキルアリーレン、または $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ - アリールアルキレンであり、

M は、カルシウムイオン、アルミニウムイオン及び / または亜鉛イオンであり、m は、2 または 3 であり、

n は、1 または 3 であり、

x は、1 または 2 である。

【 0 0 5 4 】

好ましいホスフィネートは、アルミニウムホスフィネート、カルシウムホスフィネート及び亜鉛ホスフィネートである。

30

【 0 0 5 5 】

使用し得る元素状リンは赤リンまたは黒リンである。赤リンが好ましい。

【 0 0 5 6 】

重縮合物中に使用される含リン難燃剤はいずれも単独でまたは含窒素相乗剤と共に使用することができる。相乗剤との典型的な組み合わせは、PCT/WO 97/39053 号にも記載されている。なお、この国際公開の内容は本明細書に掲載されたものとする。

【 0 0 5 7 】

好ましいポリマーまたは重縮合物はポリアミドである。適当なポリアミドの例は、ドイツ特許出願公開第 199 20 276 号に記載されている。

【 0 0 5 8 】

好ましいポリアミドの例は、アミノ酸タイプのもの及び / またはジアミン / ジカルボン酸タイプのものである。

40

【 0 0 5 9 】

好ましいポリアミドの例は、ナイロン - 6 及び / またはナイロン - 6, 6 である。

【 0 0 6 0 】

好ましいポリアミドの例は、未変性であるか、着色されているか、充填材配合もしくは無配合であるかまたは強化されたもしくは未強化であるポリアミド、あるいは他の手段で変性されたポリアミドである。

【 0 0 6 1 】

成分 A、B 及び C は、好ましくは、ポリアミドの製造 / 加工の間にその工程中に同時にま

50

たは異なる段階で配合される。

【 0 0 6 2 】

他の好ましい重縮合物の例はポリエステルである。適当なポリエステルの例は、ドイツ特許出願公開第 1 9 9 2 0 2 7 6 号に記載されている。

【 0 0 6 3 】

この重縮合物は、好ましくは、ポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレートである。

【 0 0 6 4 】

好ましいポリエステルの例は、未変性であるか、着色されているか、充填材配合もしくは無配合であるかまたは強化されたもしくは未強化であるポリエステル、あるいは他の手段で変性されたポリエステルである。 10

【 0 0 6 5 】

成分 A、B 及び C は、好ましくは、ポリエステルの製造 / 加工中にその工程において同時にまたは異なる段階で加えられる。

【 0 0 6 6 】

成分 A、B 及び C は、好ましくは、重縮合工程、コンパウンディング工程または直接に成形工程中に加えられる。

【 0 0 6 7 】

成分 A、B 及び C の好ましい総量の例の一つは、重縮合物中で 0 . 0 1 ~ 1 0 . 0 0 重量 % である。 20

【 0 0 6 8 】

成分 A、B 及び C の好ましい総量の例の一つは、重縮合物中で 0 . 1 ~ 2 . 0 0 重量 % である。

【 0 0 6 9 】

ポリマーまたは重縮合物中の難燃剤の好ましい総量の例の一つは、1 ~ 5 0 重量 % である。

【 0 0 7 0 】

ポリマーまたは重縮合物中の難燃剤の好ましい総量の例の一つは、5 ~ 4 0 重量 % である。

【 0 0 7 1 】

ポリマーまたは重縮合物中の難燃剤の特に好ましい総量の例の一つは、1 0 ~ 3 0 重量 % である。 30

【 0 0 7 2 】

本発明は、好ましくは、有機ホスホニットを、モンタンワックス酸の塩との、及び / または芳香族ジ - もしくはトリカルボン酸エステル及び / または芳香族ジ - もしくはトリカルボン酸アミドとの組み合わせにおいて、難燃性ポリアミド及びポリエステルのための安定化剤として使用する方法を提供する。

【 0 0 7 3 】

難燃性ポリアミド及びポリエステルの加工安定性は、特定の有機ホスホニットと、モンタンワックス塩とのまたはモンタンワックスエステルとの、及び / または芳香族ジ - もしくはトリカルボン酸エステルとの、及び / または芳香族ジ - もしくはトリカルボン酸アミドとの本発明の組み合わせによって著しく向上させることができる。 40

【 0 0 7 4 】

【 実施例 】

1 . 使用成分

商業的に入手可能なポリマー (ペレット) :

ナイロン - 6 , 6 (G R P A 6 . 6) : (R) D u r e t h a n (デュレタン) A K V 3 0 (バイエル社、ドイツ) , ガラス繊維 3 0 % 含有

ポリブチレンテレフタレート (G R P B T) : (R) C e l a n e x (セラネックス) 2 3 0 0 G V 1 / 3 0 (ティコナ社、ドイツ) 50

ツ), ガラス繊維 30% 含有

難燃剤成分 (粉末品):

メチルエチルホスフィン酸のアルミニウム塩、以下 M E P A L

M e l a p u r (メラプール) 200 (メラミンポリホスフェート)、以下 M P P

、オランダ在 D S M メラプール社製

M e l a p u r ^(R) M C (シアヌル酸メラミン)、以下 M C、オランダ在 D S

M メラプール社ホスホニット (成分 A): S a n d o s t a b ^(R) (サンド

スタップ) P - E P Q ^(R), ドイツ在クラリアント G m b H 製

ワックス成分 (成分 B):

L i c o w a x (リコワックス) E、ドイツ在クラリアント G m b H 製 (モンタン
ワックス酸とエチレングリコールとのエステル) 10

L i c o m o n t (リコモント) C a V 102、ドイツ在クラリアント G m b H

製 (モンタンワックス酸のカルシウム塩)

L i c o w a x O P、ドイツ在クラリアント G m b H 製 (モンタンワックス酸の部分的に C a により鹸化されたエステル)

芳香族ジ - またはトリカルボン酸エステルあるいは芳香族ジ - またはトリカルボン酸
アミド (成分 C):

N y l o s t a b ^(R) (ナイロスタップ) S - E E D ^(R)、ドイツ在クラ

リアント G m b H 製 (* N y l o s t a b S - E E D 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サミ
ド) 20

2. 難燃性ポリマー成形材料の調製、加工及び試験

難燃性成分を、下記表に示した比率でポリマーペレットと、並びに潤滑剤及び安定化剤と
混合し、そして 260 ~ 310 (G R P A 6.6) または 240 ~ 280

(G R P B T) の温度において二軸押出機 [L e i s t r i t z (ライストリッ
ツ) L S M 30/34] に供給した。均質化されたポリマー押出物を引き抜き、水浴
中で冷却し、次いでペレット化した。

【0075】

十分に乾燥した後、上記成形材料を、270 ~ 320 (G R P A 6.6) ま
たは 260 ~ 280 (G R P B T) の熔融物温度で射出成形 [A r b u r g 3
20 C A l l r o u n d e r (アルブルク 320 C オールラウンダー)] して試験
片を作製し、そして U L 94 試験 [U n d e r w r i t e r s L a b o r a t o r
i e s (アンダーライターズ・ラボラトリーズ)] に基づき難燃性について試験及び格
付けした。 30

【0076】

成形材料の流動性は、メルトポリウムインデックス (M V R) を 275 / 2.1
6 k g で測定することによって求めた。M V R 値の急激な上昇は、ポリマーが分解さ
れたことを示す。

【0077】

ポリエステルにおける加工特性は、比粘度 (S V) に基づいて評価した。十分な乾燥後に
ポリマー成形材料のペレットを用いてジクロロ酢酸中 1.0 % 濃度の溶液を調製し、そ
してその S V 値を測定した。S V 値が高ければ高い程、難燃剤の配合中に生じたポリマー
の分解が少ないことを示す。 40

【0078】

色の变化は、D I N 6174 (L, a, b, デルタ E) に従ってミノルタ C M - 36
00 d 分光光度計を用いて測定した。

【0079】

特に断りがない場合は、各系列の実験は、比較が簡単になるように全て同じ条件下に行っ
た (例えば、温度プログラム、スクリュウ形状、射出成形パラメータなど)。

【0080】

表 1 は、メチルエチルホスフィン酸のアルミニウム塩（M E P A L）及び含窒素相乗剤のメラミンポリホスフェートに基づく難燃剤コンビネーションを、ガラス繊維で強化された P A 6 . 6 中で、単独で、あるいは本願請求の範囲に記載のホスホニット（成分 A）、モンタン酸カルシウム（成分 B）またはカルボン酸アミド（成分 C）と共に使用、試験した比較例を示す。

【0081】

表 2 は、表 1 に示す比較例について、それらの成形材料を様々な温度で射出成形した後に得られた結果を示す。

【0082】

上記難燃剤コンビネーションを本発明の成分 A ~ C の混合物と共に使用した例の結果を表 3、4、5 及び 6 に示した。記載した量の数値は全て重量 % 単位であり、難燃剤コンビネーション及び添加剤を含むポリマー成形材料を基準にした値である。

【0083】

これらの例から、本発明の添加剤（成分 A ~ C の混合物）が、難燃性に悪影響を及ぼすことなく、リン系難燃剤（上記の難燃剤コンビネーション）を用いた重縮合物の加工性を有意に向上させることは明らかである。

【0084】

P A 6 . 6 に難燃剤を配合すると、ポリマーの分解（高い M V R 値より検出可能）及び成形材料の灰褐色の変色（c 1、c 2）が起こる。モンタン酸カルシウムまたは S - E E D を単独で加えても、いずれの場合も、成形材料の色を向上することもできないし、ポリマーの分解を実質的に低減することもできない（c 3、c 4）。P - E P Q 単独では、難燃性成形材料は僅かにしか安定化されない（c 5）。

【0085】

成分 A ~ C を組み合わせて使用すると（e 1、e 2、e 3、e 4）、試験片の変色が実質的に低減され得ることから示されるように、難燃性ポリアミド熔融物の著しい安定化が観察され得る。成分 A ~ C の組み合わせの相乗作用も、比較的高い加工温度においてでさえ明らかに確認できる（表 4）。それゆえ、リン系難燃剤を用いた重縮合物の加工寛容度を広げることができる。これは、上記成形材料を工業規模で生産する場合に有利である。

【0086】

向上した安定化作用は、ポリマー添加剤と組み合わせて L i c o w a x E 及び L i c o w a x O P を用いた場合にも達成することができる（表 5）。しかし、最良の作用は、モンタン酸カルシウムによって発揮される。

【0087】

難燃性ポリエステル（P B T）を本発明に従い安定化した場合は、変色が著しく減じられるのと同時に、高い S V 値で検出し得るポリマー分解の著しい低減が観察された（表 6）。

表 1 :

比較例（実験系列 1）：成分 A、B または C をガラス繊維で強化された P A 6 . 6 にそれぞれ単独の添加剤として使用した難燃性成形材料

【0088】

【表 1】

10

20

30

40

| 比較例 | MEPAL [%] | MPP [%] | A P-EPQ [%] | B CaV 102 [%] | C S-EED [%] | UL94 格付け (0.8 mm) | MVR [cm ³ /10'] | デルタ E ^{*)} |
|-----|-----------|---------|-------------|---------------|-------------|-----------------------|----------------------------|---------------------|
| c1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | n. c. ^{**)} | 19 | 28 |
| c2 | 10 | 5 | 0 | 0 | 0 | V-0 | 44 | 33 |
| c3 | 10 | 5 | 1 | 0 | 0 | V-0 | 19 | 27 |
| c4 | 10 | 5 | 0 | 1 | 0 | V-0 | 58 | 32 |
| c5 | 10 | 5 | 0 | 0 | 1 | V-0 | 33 | 33 |

^{*)} 試験片のデルタ E、射出成形中の熔融物温度 : 280℃

^{**)} n. c. = 格付け不能

10

表 2 :

比較例 (実験系列 1) : 成分 A、B または C をガラス繊維で強化された P A 6 . 6 にそれぞれ単独の添加剤として使用した難燃性成形材料 (様々な射出成形温度を用いた例)
【 0 0 8 9 】

【 表 2 】

| 比較例 | 射出成形中の熔融物温度 [℃] | MVR [cm ³ /10'] | デルタ E |
|-----|-----------------|----------------------------|-------|
| c1 | 290 | 23 | 27 |
| | 300 | 23 | 28 |
| | 310 | 28 | 31 |
| c2 | 290 | 101 | 35 |
| | 300 | 151 | 37 |
| | 310 | 274 | 39 |
| c3 | 290 | 23 | 27 |
| | 300 | 37 | 29 |
| | 310 | 108 | 33 |
| c4 | 290 | 138 | 32 |
| | 300 | 222 | 33 |
| | 310 | 368 | 36 |
| c5 | 290 | 106 | 35 |
| | 300 | 99 | 37 |
| | 310 | 337 | 40 |

20

30

表 3 :

本発明による例 (実験系列 1) : 二種または三種の添加剤成分の組み合わせを、ガラス繊維で強化された P A 6 . 6 に使用した難燃性成形材料
【 0 0 9 0 】

【 表 3 】

40

| 例 | MEPAL [%] | MPP [%] | A P-EPQ [%] | B CaV102 [%] | C S-EED [%] | UL94 格付け (0.8mm) | MVR [cm ³ /10'] | デルタE ^{*)} |
|----|--------------|------------|-------------------|--------------------|-------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------|
| e1 | 10 | 5 | 0 | 0.5 | 0.5 | V-0 | 13 | 26 |
| e2 | 10 | 5 | 0.5 | 0.5 | 0 | V-0 | 17 | 23 |
| e3 | 10 | 5 | 0.5 | 0 | 0.5 | V-0 | 12 | 30 |
| e4 | 10 | 5 | 0.33 | 0.33 | 0.33 | V-0 | 22 | 30 |

^{*)} 試験片のデルタE、射出成形中の溶融物温度：280℃

10

表 4 :

本発明による例（実験系列 1）：二種または三種の添加剤成分の組み合わせを、ガラス繊維で強化された P A 6 . 6 に使用した難燃性成形材料（様々な射出成形温度を用いた例）

【 0 0 9 1 】

【 表 4 】

| 例 | 射出成形中 の溶融物温 度[℃] | MVR [cm ³ /10'] | デルタ E |
|----|------------------------|-------------------------------|-------|
| e1 | 290 | 54 | 27 |
| | 300 | 82 | 28 |
| | 310 | 118 | 32 |
| e2 | 290 | 35 | 25 |
| | 300 | 64 | 26 |
| | 310 | 130 | 27 |
| e3 | 290 | 42 | 30 |
| | 300 | 77 | 30 |
| | 310 | 151 | 30 |
| e4 | 290 | 44 | 30 |
| | 300 | 44 | 31 |
| | 310 | 69 | 30 |

20

30

表 5 :

本発明による例（実験系列 2）：種々の B 成分と、A 及び C の組み合わせを、ガラス繊維で強化された P A 6 . 6 に使用した難燃性成形材料

【 0 0 9 2 】

【 表 5 】

| 実験 | MEPAL [%] | MPP [%] | B Wax [%] | A P-EPQ [%] | C S-EED [%] | UL94 格付け (0.8mm) | MVR [cm ³ /10'] | デルタE ^{*)} |
|----|--------------|------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------|
| c7 | 10 | 5 | 0 | 0 | 0 | V-0 | 41 | 38 |
| e4 | 10 | 5 | CaV 102 0.5 | 0.5 | 0.5 | V-0 | 16 | 29 |
| e5 | 10 | 5 | Wax E 0.5 | 0.5 | 0.5 | V-0 | 19 | 32 |
| e6 | 10 | 5 | Wax OP 0.5 | 0.5 | 0.5 | V-0 | 19 | 29 |

10

^{*)} 試験片のデルタE、射出成形中の熔融物温度：280℃

表 6 :

成分 A と B との様々な組み合わせを、ガラス繊維で強化した P B T に使用した難燃性成形材料

【 0 0 9 3 】

【 表 6 】

| 実験 | MEPAL [%] | MC [%] | A P-EPQ [%] | B wax [%] | UL94 格付け (1.6mm) | SV | デルタE ^{*)} |
|-----|--------------|-----------|-------------------|-----------------|------------------------|-----|--------------------|
| c8 | 10 | 10 | 0 | 0 | V-0 | 815 | 18 |
| c9 | 10 | 10 | 0.3 | 0 | V-0 | 892 | 16 |
| c10 | 10 | 10 | 0 | Wax OP 0.4 | V-0 | 794 | 18 |
| e7 | 10 | 10 | 0.3 | Wax E 0.4 | V-0 | 978 | 14 |
| e8 | 10 | 10 | 0.3 | Wax OP 0.4 | V-0 | 966 | 14 |

20

フロントページの続き

| | | |
|---------------------------|----------------|------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | F I | テーマコード(参考) |
| C 0 8 L 67/02 | C 0 8 K 5/5393 | |
| C 0 8 L 77/00 | C 0 8 L 67/02 | |
| | C 0 8 L 77/00 | |

(72)発明者 エルケ・シュローサー

ドイツ連邦共和国、アウグスブルク、シェラーエックストラーセ、3 2

(72)発明者 ヴォルフガング・ヴァンツケ

ドイツ連邦共和国、アウグスブルク、カロン - ドゥ - ファル - ストラーセ、3 2 ツェー

(72)発明者 クリスチアン・レヒナー

ドイツ連邦共和国、フルラッハ、リングストラーセ、2 2

F ターム(参考) 4F070 AA35 AA47 AC43 AC47 AC55 AC65 AE02 AE03 AE07 AE09

FB03

4J002 AE032 CF061 CF071 CL011 CL031 EG026 EG036 EG046 EH056 EP016

EP026 EP036 EU187 EW047 EW066 EW067 EW116 EW117 EW127 EW137

EW147 FD137