(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5452810号
(P5452810)

(45)発行日　平成26年3月26日(2014.3.26)　(24)登録日　平成26年1月10日(2014.1.10)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 67/00	(2006.01)	C08L	67/00
C08L 69/00	(2006.01)	C08L	69/00
C08K 5/3492	(2006.01)	C08K	5/3492
C08L 85/02	(2006.01)	C08L	85/02
C08L 27/18	(2006.01)	C08L	27/18

請求項の数 11　(全 15 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2010-517127 (P2010-517127)
(86)(22)出願日	平成20年7月16日 (2008.7.16)
(65)公表番号	特表2010-533777 (P2010-533777A)
(43)公表日	平成22年10月28日 (2010.10.28)
(86)国際出願番号	PCT/US2008/070131
(87)国際公開番号	WO2009/012286
(87)国際公開日	平成21年1月22日 (2009.1.22)
審査請求日	平成23年7月6日 (2011.7.6)
(31)優先権主張番号	60/949,970
(32)優先日	平成19年7月16日 (2007.7.16)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　508163991
エフアールエックス　ポリマーズ、インク.
アメリカ合衆国、０１８２４　マサチューセッツ州、チェルムスフォード、２００　ターンパイク　ロード
(74)代理人　100104411
弁理士　矢口　太郎
(74)代理人　100158621
弁理士　佐々木　義行
(74)代理人　100133503
弁理士　関口　一哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】難燃性エンジニアリングポリマー組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリマー組成物であって、

エンジニアリングプラスティックと、

メラミンまたはその誘導体または塩と、

少なくとも２０，０００の重量平均分子量（ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　ｗｅｉｇｈｔ：Ｍｗ）を有する、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルまたはそれらの組合せと

を有し、前記エンジニアリングプラスティックはポリエステル又はポリカーボネートであり、前記エンジニアリングプラスティックは全組成物の１５重量％～９０重量％であり、前記メラニンまたはその誘導体または塩は全組成物の５重量％～２０重量％であり、前記直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはそれらの組合せは全組成物の５重量％～４０重量％であり、前記ＭｗはＰＳ（ポリスチレン）に基いて決定されるものである、ポリマー組成物。

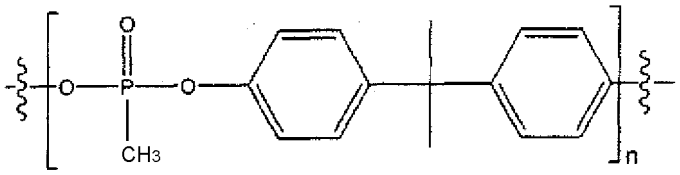
【請求項２】

請求項１記載の組成物において、前記エンジニアリングプラスティックは結晶性または半結晶性である、組成物。

【請求項３】

請求項１記載の組成物において、前記エンジニアリングプラスティックは、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）、ポリ（ナフチレンテレフタレ

ート）、またはそれらの混合物または共重合体から選択されるものである、組成物。
【請求項４】
請求項１記載の組成物において、前記メラニンまたはその誘導体または塩は、シアヌル酸メラミンである、組成物。
【請求項５】
請求項１記載の組成物において、前記直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは、下記化学式の１若しくはそれ以上の構造ユニットを有する１若しくはそれ以上のブロックを含むものであり、
【化３】

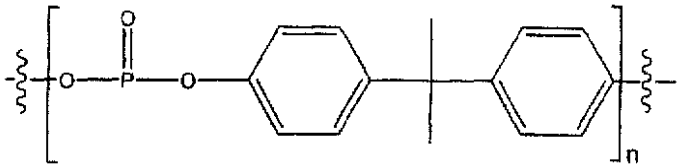


式中、ｎは整数である、組成物。
【請求項６】
請求項１記載の組成物において、この組成物は、さらに、
充填剤、ガラス繊維、炭素繊維、無機繊維、有機繊維、賦形剤、界面活性剤、有機結合剤、高分子接着剤、架橋剤、カップリング剤、アンチドリップ剤、テフロン（登録商標）、顔料、インク、染料、抗酸化剤、およびそれらの組合せから選択した１若しくはそれ以上の成分を有するものである、組成物。
【請求項７】
請求項１記載の組成物において、この組成物は、さらに、
重量において全組成物の１％までのテフロン（登録商標）を有するものである、組成物。
【請求項８】
請求項１記載の組成物において、この組成物は、さらに、
重量において全組成物の４０％までのガラス繊維を有するものである、組成物。
【請求項９】
請求項１記載の組成物において、前記直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは蒸留したホスホン酸ジアリールエステルから調製するものであるか、または前記直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは蒸留しないホスホン酸ジアリールエステルから調製するものである、組成物。
【請求項１０】
エンジニアリングプラスティックと、
メラミンまたはその誘導体または塩と、
少なくとも２０，０００の重量平均分子量（ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　ｗｅｉｇｈｔ：Ｍｗ）を有する、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルまたはそれらの組合せと
を有し、前記エンジニアリングプラスティックはポリエステル又はポリカーボネートであり、前記エンジニアリングプラスティックは全組成物の１５重量％～９０重量％であり、前記メラニンまたはその誘導体または塩は全組成物の５重量％～２０重量％であり、前記直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはそれらの組合せは全組成物の５重量％～４０重量％であり、前記ＭｗはＰＳ（ポリスチレン）に基いて決定されるものである、ポリマー組成物から製造される物品。
【請求項１１】
請求項１０記載の物品において、前記物品は、繊維、フィルム、コーティング、成形品、発泡体、繊維補強製品、またはそれらの組合せから選択されるものである、物品。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本願明細書は、２００７年７月１６日付けで出願され"Ｆｌａｍｅ　Ｒｅｔａｒｄａｎｔ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎｓ"と題する米国仮出願第６０／９４９，９７０号に対して優先権を主張するものであり、その内容の全てはこの参照によって本願明細書に組み込まれるものである。
【０００２】
本願明細書に記述する組成物は、優れた加工特性、および熱的および機械的特性を示す難燃性エンジニアリングプラスティックに関連するものである。本発明は、そのような組成物、およびそれら難燃性組成物から作製する製造物の生産方法にもまた関連するものである。
【背景技術】
【０００３】
例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアクリル酸塩、ポリスチレン、およびそれらに類する汎用エンジニアリングプラスティックは、様々な用途に用いられる。ほとんどのエンジニアリングプラスティックは本質的に難燃性ではなく、従って耐火性を与えるために、例えば、臭素化化合物およびポリマー、金属含有化合物、およびリン含有化合物等の特定の添加物をエンジニアリングプラスティックへ添加する必要がある。しかし、そうした添加物は典型的には、加工特性、ガラス転移温度、加熱たわみ温度、光学的透明度、または他の特性に対する悪影響を有し、および最近では、ハロゲン化および金属含有難燃性添加物は環境への懸念から排除されてきている。
【０００４】
例えば、溶融加工性、機械的特性、熱安定性、実用温度、およびそれらに類するものを含む好ましい特性の組合せもまた有する耐火性エンジニアリングポリマー組成物の必要性と共に、ハロゲン化または金属含有難燃性添加物を含まない難燃性エンジニアリングプラスティック設計の提供の必要性がある。
この出願の発明に関連する先行技術文献情報としては、以下のものがある（国際出願日以降国際段階で引用された文献及び他国に国内移行した際に引用された文献を含む）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００５】
【特許文献１】　米国特許第４９７０２４９号明細書
【特許文献２】　米国特許出願２００２／００４０９７８号明細書
【特許文献３】　米国特許出願２００３／０１４９１４５号明細書
【特許文献４】　米国特許出願２００８／０１１４１２７号明細書
【特許文献５】　米国特許出願２０１０／０２０４３５４号明細書
【特許文献６】　米国特許出願２０１１／００３９９８７号明細書
【特許文献７】　米国特許第５２１６１１３号明細書
【特許文献８】　米国特許第６８６１４９９号明細書
【特許文献９】　米国特許第４３３１６１４号明細書
【特許文献１０】　米国特許第２７１６１０１号明細書
【特許文献１１】　米国特許第３３２６８５２号明細書
【特許文献１２】　米国特許第４３２８１７４号明細書
【特許文献１３】　米国特許第４３７４９７１号明細書
【特許文献１４】　米国特許第４４１５７１９号明細書
【特許文献１５】　米国特許第５２１６１１３号明細書
【特許文献１６】　米国特許第５３３４６９２号明細書

【特許文献１７】　米国特許第４２２３１０４号明細書
【特許文献１８】　米国特許第４３２２５２０号明細書
【特許文献１９】　米国特許第４４０１８０２号明細書
【特許文献２０】　米国特許第４４８１３５０号明細書
【特許文献２１】　米国特許第４５０８８９０号明細書
【特許文献２２】　米国特許第４７６２９０５号明細書
【特許文献２３】　米国特許第４７１９２７９号明細書
【特許文献２４】　米国特許第４７８２１２３号明細書
【特許文献２５】　米国特許第４３３２９２１号明細書
【特許文献２６】　米国特許出願２００７／０１２９５１１号明細書
【特許文献２７】　米国特許出願２００２／０１５６１６０号明細書
【特許文献２８】　米国特許出願２００４／０１６７２８４号明細書
【特許文献２９】　米国特許第５８３７７６０号明細書
【特許文献３０】　米国特許第５２０２４３８号明細書
【非特許文献】
【０００６】
【非特許文献１】　ＡｄｄＣｏｎ'９５：Ｗｏｒｌｄｗｉｄｅ　Ａｄｄｉｔｉｖｅｓ　ａｎｄ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｍｏｄｉｆｉｅｒｓ　ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ，Ｐａｐｅｒ　３，Ｐａｇｅ　６，Ａｐｒｉｌ　５－６，１９９５．
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明の実施形態は、エンジニアリングプラスティック、メラミンまたはその誘導体または塩、および直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルまたはそれらの組合せを含むポリマー組成物を対象とするものである。いくつかの実施形態では、エンジニアリングプラスティックは全組成の重量の約１５％～９０％とすることができ、特定の実施形態ではエンジニアリングプラスティックは、限定するわけではないが、ポリカーボネート、ポリアクリル酸塩、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリエポキシ、ポリ（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン）、ポリイミド、ポリアリレート、ポリ（アリレンエーテル）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレン・サルファイド、ポリ（ビニルエステル）、ポリ塩化ビニル、ビスマレイミドポリマー、ポリアンヒドリド、液晶性ポリマー、セルロース高分子および共重合体、およびそれらの組合せを含むことができる。いくつかの実施形態では、エンジニアリングプラスティックは、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）、ポリ（ナフチレンテレフタレート）、またはそれらの混合物または共重合体とすることができ、特別な実施形態では、エンジニアリングプラスティックは結晶性または半結晶性とすることができる。
いくつかの実施形態では、メラミンまたはその誘導体または塩はシアヌル酸塩とすることができ、他の実施形態では、メラミンまたはその誘導体または塩は全組成の重量の約５％～約２０％とすることができる。
いくつかの実施形態では、コポリホスホン酸エステルの直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルは少なくとも約２０，０００の重量平均分子量（ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　ｗｅｉｇｈｔ：Ｍｗ）を有することができ、特定の実施形態では、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはそれらの組合せは全組成の重量の約５％～約４０％である。特別な実施形態では、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは以下の化学式の１若しくはそれ以上の構造ユニットを有する１若しくはそれ以上のブロックを含み、
【０００８】

【化１】



【０００９】
式中、ｎは整数であり、いくつかの実施形態では、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは１若しくはそれ以上の炭酸塩をさらに含む。
【００１０】
さらに他の実施形態では、本発明のポリマー組成物は、例えば、充填剤、ガラス繊維、炭素繊維、無機繊維、有機繊維、賦形剤、界面活性剤、有機結合剤、高分子接着剤、架橋剤、カップリング剤、アンチドリップ剤、テフロン（登録商標）、顔料、インク、デューズ（ｄｕｅｓ）、抗酸化剤、およびそれらの組合せ等の１若しくはそれ以上の成分もまた含むことができる。いくつかの実施形態では、組成物は全組成の重量の約１％までのテフロン（登録商標）を含むことができ、他の実施形態では、組成物は全組成の重量の約４０％までのガラス繊維とすることができる。
【００１１】
特定の実施形態では、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは蒸留したホスホン酸ジアリールエステルから調製することができ、または、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは蒸留しないホスホン酸ジアリールエステルから調製することができる。
【００１２】
本発明の他の実施形態は、エンジニアリングプラスティック、メラミンまたはその誘導体または塩、および直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルまたはそれらの組合せを含むポリマー組成物から生産する製造物を含む。いくつかの実施形態では製造物は、繊維、フィルム、コーティング、成形品、発泡体、繊維補強製品、またはそれらの組合せとすることができる。
【００１３】
本発明のさらに他の実施形態は、エンジニアリングプラスティックの提供工程、および前記エンジニアリングプラスティックへの、メラミン、メラミン塩またはメラミン誘導体、および直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルまたはそれらの組合せの混合工程を含むポリマー組成物の調整方法を含む。いくつかの実施形態では、混合工程は溶解物中で実行することができる。他の実施形態では、前記方法は、エンジニアリングプラスティック、メラミン、メラミン塩またはメラミン誘導体、および直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルまたはそれらの組合せへの、ガラス繊維およびテフロン（登録商標）の混合工程をさらに含むことができる。特別な実施形態では、混合工程は、エンジニアリングプラスティックおよびメラミン、メラミン塩またはメラミン誘導体を混合するところの第１の混合工程；および直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルおよびガラス繊維を、混合したエンジニアリングプラスティックおよびメラミン、メラミン塩またはメラミン誘導体中へ混合するところの第２の混合工程を含むことができる。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
本発明の組成物および方法を記述する前に、本発明は記述した特定の処理、組成、または方法に限定されず、それらは変化させることができることを理解されたい。記述中に用いた用語は特定の変形または実施形態を記述する目的ためだけのものであり、添付の請求項によってのみ限定される本発明の範囲を限定する意図はないこともまた理解されたい。
【００１５】

本願明細書および添付の請求項中で用いる場合、単数形の"ａ"、"ａｎ"および"ｔｈｅ"は、文脈が明確にそうではないと述べていない限り、複数への参照を含む。他に定義しない限り、本願明細書で用いる全ての技術的および科学的用語は、当業者が通常理解するのと同じ意味を有する。本願明細書に記述したものと類似するまたは同等のあらゆる方法を、本発明の実施形態の実施または試験中で用いることが可能であるにも関わらず、好ましい方法はここに記述するものである。本願明細書で言及する全ての刊行物および文献は参照によって取り込まれる。本願明細書のなにものも、本発明が先行発明によるそれら開示に先行する権利がないという承認として解釈されるべきではない。

【００１６】

本願明細書で用いる場合、「約」はそれと共に用いる数の数値のプラスまたはマイナス１０％を意味する。従って、約５０％とは、４５％～５５％の範囲を意味する。

【００１７】

「選択的な」または「選択的に」とは、続いて記述する構造、事象または状況が生じる、または生じないこと、および事象が生じる場合および生じない場合を記述が含むことを意味すると解釈する。

【００１８】

本願明細書で用いる場合、「難燃性の（ｆｌａｍｅ　ｒｅｔａｒｄａｎｔ）」、「難燃性の（ｆｌａｍｅ　ｒｅｓｉｓｔａｎｔ）」、「耐火性の（ｆｉｒｅ　ｒｅｓｉｓｔａｎｔ）」または「耐火性（ｆｉｒｅ　ｒｅｓｉｓｔａｎｃｅ）」という用語は、組成物が少なくとも約２７の限界酸素指数（ｌｉｍｉｔｉｎｇ　ｏｘｙｇｅｎ　ｉｎｄｅｘ：ＬＯＩ）および／または電子組成（ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎｓ）ＵＬ－９４の火炎参照標準（ｆｌａｍｅ　ｒｅｆｅｒｅｎｃｅ　ｓｔａｎｄａｒｄ）を示すことを意味する。

【００１９】

本願明細書で記述する発明は、少なくとも１つのエンジニアリングポリマー、少なくとも１つのメラミン、メラミン塩またはメラミン誘導体、および少なくとも１つの直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルを含む難燃性ポリマー組成物を対象とするものである。本発明の難燃性エンジニアリングポリマー組成物の様々な実施形態は、例えば、高い加熱たわみ温度を維持する一方で耐火性および寸法安定性の組合せを有する合成物を提供するガラス繊維等の補強もまた含む。従って、本発明の難燃性組成物は、未処理のエンジニアリングポリマーのそれに近い特性の組合せを示す。

【００２０】

本発明の実施形態で使用するエンジニアリングプラスティックは、当該技術分野で知られているあらゆるエンジニアリングプラスティックとすることができる。例えば、いくつかの実施形態では、エンジニアリングプラスティックは、限定するわけではないが、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアクリル酸塩、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、高衝撃強度ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリ（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン）、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリエポキシ、ポリイミド、ポリアリレート、ポリ（アリレンエーテル）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレン・サルファイド、ポリ（ビニルエステル）、ポリ塩化ビニル、ビスマレイミドポリマー、ポリアンヒドリド、およびそれらに類するものおよびそれら材料の共重合体等の高分子材料とすることができる。他の実施形態では、使用する高分子材料は、液晶性ポリマー、セルロース高分子、またはそれらのあらゆる組合せ、およびさらに他の実施形態では、高分子材料は結晶性または半結晶性ポリマーとすることができる。特別な実施形態では、エンジニアリングプラスティックは、限定するわけではないが、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ナフタレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）、またはそれらの混合物または共重合体等のポリエステルとすることができる。

【００２１】

同様に、本発明の実施形態ではあらゆる直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルを使用することができる；しかし、特別な実施形態では、使用

する直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは、ゲル浸透クロマトグラフィーによる測定で少なくとも２０，０００ｇ／モルの重量平均分子量（ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　ｗｅｉｇｈｔ：Mw）を有する。様々な実施形態では、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは、例えば、この参照によってその全体が本願明細書に組み込まれるところの"Ｂｒａｎｃｈｅｄ　Ｐｏｌｙｐｈｏｓｐｈｏｎａｔｅｓ　ｔｈａｔ　Ｅｘｈｉｂｉｔ　ａｎ　Ａｄｖａｎｔａｇｅｏｕｓ　Ｃｏｍｂｉｎａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ，ａｎｄ　Ｍｅｔｈｏｄｓ　Ｒｅｌａｔｅｄ　Ｔｈｅｒｅｔｏ"と題する２００５年３月１日付けの米国特許第６，８６１，４９９号明細書に記述されているポリホスホン酸エステル等の既知のポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステル材料とすることができる。それらのポリホスホン酸エステルは、耐火性を含む特性の優れた組合せを示す。他の実施形態では、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは、例えば、この参照によってそれらそれぞれの開示内容の全体が本願明細書に取り込まれるところの、米国特許第４，３３１，６１４号、第２，７１６，１０１号；第３，３２６，８５２号；第４，３２８，１７４号；第４，３３１，６１４号；第４，３７４，９７１号；第４，４１５，７１９号；第５，２１６，１１３号；第５，３３４，６９２号；および第４，３７４，９７１号明細書に記述されている１若しくはそれ以上の直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルとすることができる。

【００２２】

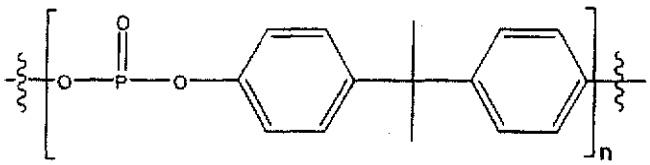
本発明の特定の実施形態で有用なコポリホスホン酸エステルは当該技術分野において周知である。例えば、いくつかの実施形態では、本発明で利用するコポリホスホン酸エステルは、この参照によってそれらそれぞれの全体が本願明細書に取り込まれるところの米国特許第４，２３３，１０４号；第４，３２２，５２０号；第４，４０１，８０２号；第４，４８１，３５０号；第４，５０８，８９０号；第４，７６２，９０５号；第４，７１９，２７９号；第４，７８２，１２３号または第４，３３２，９２１号明細書に記述されているものとすることができる。本発明の他の実施形態では、利用するコポリホスホン酸エステルは、その開示内容の全体がこの参照によって本願明細書に取り込まれるところの"Ｐｏｌｙ（Ｂｌｏｃｋ－Ｐｈｏｓｐｈｏｎａｔｏ－Ｅｓｔｅｒ）　Ａｎｄ　Ｐｏｌｙ（Ｂｌｏｃｋ－Ｐｈｏｓｐｈｏｎａｔｏ－Ｃａｒｂｏｎａｔｅ）　Ａｎｄ　Ｍｅｔｈｏｄｓ　ｏｆ　Ｍａｋｉｎｇ　Ｓａｍｅ"と題する２００７年６月７日付けの米国公開特許第２００７／０１２９５１１号に記述されているものとすることができる。本発明の特別な実施形態で利用するコポリホスホン酸エステルは、少なくとも約５０％のホスホン酸塩ユニットを含むことができ、いくつかの実施形態では、利用するコポリホスホン酸エステルは、少なくとも部分的には炭酸ジフェニルの単量体に由来するものとすることができる。

【００２３】

特定の実施形態では、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは以下の化学式の１若しくはそれ以上の構造ユニットを含み、

【００２４】

【化２】



【００２５】

式中、ｎは９０までの整数である。いくつかの実施形態では、それら分岐または直鎖ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは、１若しくはそれ以上の炭酸塩構造ユニットもまた含むことができる。

【００２６】

直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルは、当該技術分野で既知のあらゆる方法で調製することができる。しかし、ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルの調製方法は最終混合物の特性に影響する。例えば、いくつかの実施形態では、ポリホスホン酸エステル成分は、１若しくはそれ以上のホスホン酸ジフェニル（ｄｉｐｈｅｎｙｌ　ｐｈｏｓｐｈｏｎａｔｅｓ：ＤＰＰ）およびビスフェノールＡ（ｂｉｓｐｈｅｎｏｌ　Ａ：ＢＰＡ）等の１若しくはそれ以上のビスフェノールの重合によって調製することができる。使用するＤＰＰおよびビスフェノールは、あらゆる方法によって調製、およびあらゆる方法によってポリホスホン酸エステルを形成するために混合することができる。さらに、例えば分岐剤および触媒等の他の成分を、それら処理中に用いることができる。いくつかの実施形態では、他の成分から十分に自由なＤＰＰを提供するために、調製に続いてＤＰＰを蒸留することができる。他の実施形態では、ポリホスホン酸エステルの調製に用いるＤＰＰは蒸留しない。理論に束縛されることを望むものではないが、本発明の実施形態に記述する非蒸留ＤＰＰから調製したポリホスホン酸エステルを含むポリマー組成物は、蒸留ＤＰＰから調製したポリホスホン酸エステルを含むポリマー組成物より優れた特性を示す可能性がある。例えば、いくつかの実施形態では、非蒸留ＤＰＰから調製したポリホスホン酸エステルを含むポリマー混合物は溶融流動粘度の改善を示し、反応率を改善する。

【００２７】

メラミン、例えば、シアヌル酸メラミン等のメラミン塩およびメラミン誘導体は当該技術分野で周知であり、それらあらゆる化合物は本発明の様々な実施形態で使用することができる。メラミンおよびその塩および誘導体は様々な適用に用い、例えばシアヌル酸メラミンはＪＬＳ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．から入手可能といったように市販されている。

【００２８】

本発明の組成物は、組成物が難燃性を示す一方で特性の良い組合せを保持するのを許すための記述したあらゆる成分をあらゆる分量で含むことができる。例えば、いくつかの実施形態では、組成物は全組成の重量の約１５％～約９０％のエンジニアリングプラスティックを含むことができる。他の実施形態では、本発明の組成物は全組成の重量の約５％～約４０％の分岐または直鎖ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルを含むことができ、さらに他の実施形態では、本発明の組成物は全組成物の重量の約５％～約２０％のメラミン、メラミン塩またはメラミン誘導体を含むことができる。

【００２９】

本発明の特定の実施形態の組成物は、限定するわけではないが、賦形剤、繊維、界面活性剤、有機結合剤または高分子接着剤等の結合剤、架橋剤、カップリング剤、アンチドリップ剤、顔料、インク、染料、抗酸化剤、またはそれらのあらゆる組合せを含む他の成分もまた含むことができる。本発明が包含するところの繊維補強複合材は、限定するわけではないが、ガラス繊維、炭素繊維、有機繊維または炭化ケイ素等の無機繊維、およびそれら繊維の様々な組合せを含む、連続的な、織った、または細かく刻んだ繊維の補強を含むことができる。上述した他成分の使用は周知であって当該技術分野で用いられており、他成分のそうしたあらゆる他成分の組合せを用いることができる。例えば、特別な実施形態では、本発明の組成物は、ガラス繊維および／またはテフロン（登録商標）を含むことができる。それら添加物は、当該技術分野で既知および使用されている濃度にて、本発明の組成物中に含むことができる。例えば、ガラス繊維を含む実施形態では、ガラス繊維は全組成の重量の約４０％までとすることができ、テフロン（登録商標）を提供する実施形態では、テフロン（登録商標）は全組成の重量の約１％までとすることができる。

【００３０】

理論に束縛されることを望むものではないが、メラミンまたはその塩または誘導体と、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルとの組合せは本発明の組成物の顕著な特徴を提供する。従って、それら成分は、エンジニアリングプラスティックの加工特性または熱的特性を著しく損なうことなく耐火性を付与するために、様々な汎用エンジニアリングプラスティックと混合することができる。本発明の組成物は自

己消化性とすることができ、それにより火炎から除去した際に燃焼を中止して、火炎中のそれら組成物の溶解により生じる滴下はほぼ瞬時に燃焼を中止し、周囲の物質にすぐに火炎を広げることがない。さらに、本発明の組成物は火に掛けた際に目立って煙を出すことがない。

【００３１】

本発明の様々な実施形態が包含するエンジニアリングプラスティックは幅広い様々な適用において有用である。例えば、本発明のエンジニアリングプラスティック組成物はコーティングとして利用可能であり、またそれらは独立のフィルム、繊維、発泡体、成形品および繊維補強複合材等の製造物を加工するのに用いることが可能である。それら製造物は耐火性を必要とする適用に良く適合する。

【００３２】

本発明の組成物の成分は当該技術分野で既知のあらゆる方法で混合することができる。例えば、本発明の様々な実施形態は、これらに限定されないが、バンベリーミキサー、単軸押し出し機または２軸押し出し機等の内部混合装置中での組成物の成分混合を含むそれら組成物の製造方法を含む。それら混合機および押出成形機は当該技術分野で周知であり一般的に用いられる。例えば本発明の実施形態の難燃性エンジニアリングプラスティック製造に有用な２軸押し出し機は、例えば、Ｗｅｒｎｅｒ　ａｎｄ　ＰｄｌｅｉｄｅｒｅｒまたはＢｅｒｓｔｏｒｆｆによって製造されている。特別な実施形態では、組成物の成分（例えば、エンジニアリングプラスティック、ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステル、メラミン、メラミン塩またはメラミン誘導体、抗酸化剤、離型剤、アンチドリップ剤、およびガラス等の添加物）は、押し出し成形、調合または混合の間、約２００℃～約３００℃の温度への成分の加熱によって溶融ブレンドすることができる。

【００３３】

組成物の成分の添加順序は本発明の実施形態を通して変化させることが可能であり、理論に束縛されることを望むものではないが、獲得される個別の特性（機械的、流動学的、難燃性）は成分を添加する順序に影響されるであろう。例えば、いくつかの実施形態では、組成物の全ての成分は同時に混合することができる。他の実施形態では、エンジニアリングプラスティックは溶解して、他の成分は溶解したエンジニアリングプラスティックを攪拌しながら添加することができる。さらに他の実施形態では、混合過程の最後に、例えば押出成形機の終端付近に位置するフィーダーへガラス繊維を添加することができる。他の成分は押出成形機の前部、中程、または終端部およびそれらのあらゆる組合せで添加することが可能である。理論に束縛されることを望むものではないが、混合過程の最後にガラス繊維を添加することで、組成物中のガラス繊維のアスペクト比の減少を最小化することができる。

【００３４】

特別な実施形態では、エンジニアリングプラスティックは第１工程でメラミン、メラミン塩またはメラミン誘導体と混合し、攪拌過程の最後に近い第２工程でガラスおよび分岐または直鎖ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルを添加することができる。例えば、エンジニアリングプラスティックおよびメラミン、メラミン塩またはメラミン誘導体は混合および攪拌して、ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルおよびガラスは攪拌過程の最後近くに、または押出成形機の終端付近に位置するフィーダーへ添加する。それら実施形態では、調製したポリマー組成物は、全ての成分を同時に混合して、または直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルをエンジニアリングプラスティックおよびメラニン、メラニン塩、メラニン誘導体へ同時に混合することのいずれかによって調製したポリマー組成物よりも改善された特性を示す可能性がある。例えば、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルを攪拌過程の最後に添加したポリマー組成物は、直鎖または分岐ポリホスホン酸エステルまたはコポリホスホン酸エステルを攪拌過程の最初に混合することで調製した同様のポリマー組成物よりも、改善された加熱たわみ温度（ｈｅａｔ　ｄｉｓｔｏｒｔｉｏｎ　ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ：ＨＤＴ）、改善された衝撃強度および改善された伸長

を示す可能性がある。

【００３５】

本願明細書に記述し、そうした方法を用いて調製したエンジニアリングプラスティック組成物は、単量体またはオリゴマーのリンまたはメラミン含有難燃剤を含有するエンジニアリングポリマー組成物と比較した場合に、改善された耐火性を含む特性の組合せを示す。本発明のエンジニアリングプラスティック組成物は、ハロゲン化または金属含有難燃剤を含有するエンジニアリングプラスティック組成物のそれと、少なくとも同等、いくつかの実施形態ではより優れた耐火性もまた示す。さらに、本発明の実施形態のエンジニアリングプラスティック組成物は、エンジニアリングプラスティック単独と比較して優れて高い温度性能、高い係数、優れた強靭性および改善された低粘性もまた提供する。

【００３６】

本発明を記述するにつき、そのより完全な理解は、説明の目的のみのために提供し本発明を限定することのない以下の実施例への参照によって得られる。

【００３７】

実施例

ＢＰＡ－ポリホスホン酸エステルの調製

蒸留塔および機械的攪拌器を装着した１２Ｌ反応器中へ、３．３２９ｋｇの２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン　（ビスフェノールＡ）、６００ｍｇのナトリウム・フェノラート触媒、８９ｇの１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタンおよび３７２６ｇのメチルホスホン酸ジフェニルエステル　（メチルホスホン酸ジフェニル）を設置した。混合物は、約１５時間にわたって１５０ｍｍＨｇから１．５ｍｍＨｇまで減圧しつつ２５０℃から３００℃へ加熱した。１１時間目に追加的な６００ｍｇのナトリウム・フェノラート触媒を添加した。反応の最後の時間には溶融粘度の顕著で急速な増加が観察された。

【００３８】

約３３７２ｇの蒸留液を反応の進行に従って回収した。ポリホスホン酸エステルを反応器からウォーターバス中へ押し出してストランドを形成させ、続いてペレット化して３８２７ｇのポリホスホン酸エステルを得た。分岐ポリホスホン酸エステルは、リン含有量１０．８％、透明、無色および強靭で１０３℃のＴｇを示した。１２時間後に、産物は塩化メチレン中で完全に可溶性ではなかった。

【００３９】

（比較例１～２）

分岐ポリホスホン酸エステルおよびポリエステル

３０重量％のガラス繊維を含むポリ（ブチレンテレフタレート）（ｐｏｌｙ（ｂｕｔｙｌｅｎｅｔｅｒｅｐｈｔｈａｌａｔｅ）：ＰＢＴ、Ｐｏｌｙｒａｍ，ＩｎｃのＰＦ３００Ｇ６）を、ポリホスホン酸エステルを含まない０．６重量％のポリ（テトラフルオロエチレン）（テフロン（登録商標）６Ｃ－Ｎ）と（比較例１）、または上述のように調製した３０重量％の分岐ポリホスホン酸エステル（ＦＲＸ）を含む０．６重量％のテフロン（登録商標）と（比較例２）溶融混合した。それら組成物は射出成形によって試験製品へと加工した。それら加工製品は次に、ノッチド・アイゾッド・インパクト法を用いて強靭性を；１．８２ＭＰａ下で加熱たわみ温度（ｈｅａｔｄｉｓｔｏｒｔｉｏｎｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ：ＨＤＴ）を；およびＵＬ９４法を用いて０．８ｍｍ厚試料に対して耐火性を試験した。

【００４０】

（比較例３～４）

シアヌル酸メラミンおよびポリエステル

３０重量％のガラス繊維を含有するＰＢＴを、０．６重量％のポリ（テトラフルオロエチレン）およびポリホスホン酸エステルなし（比較例１）と、または０．６重量％のテフロン（登録商標）および１５重量％のシアヌル酸メラミン（ｍｅｌａｍｉｎｅｃｙａｎｕｒａｔｅ：ＭＣ、ＪＬＳＣｈｅｍｉｃａｌＣｏ．のＪＬＳ－ＭＣ８１０Ｄ）と（比較例３

）、または０．６重量％のテフロン（登録商標）および３０重量％のＭＣと（比較例４）溶融混合した。組成物は次に射出成形によって試験製品へと加工した。それら加工製品は次にノッチド・アイゾッド・インパクト法を用いて強靱性を；１．８２ＭＰａ下でＨＤＴを；およびＵＬ９４法を用いて０．８ｍｍ厚試料に対して耐火性を試験した。

【００４１】

（実施例５～６）

シアヌル酸メラミン、分岐ポリホスホン酸エステルおよびポリエステル

３０重量％のガラス繊維を含有するＰＢＴを、０．６重量％のテフロン（登録商標）、１５重量％のＭＣおよび１５重量％のＦＲＸと（実施例５）、または０．６重量％のテフロン（登録商標）、２０重量％のＭＣおよび１０重量％のＦＲＸと（実施例６）溶融混合した。実施例５および実施例６の両方で、ＰＢＴは全組成物の重量の４８．６％を占めた。組成物は射出成形によって試験製品へと加工した。それら加工製品は、次にノッチド・アイゾッド・インパクト法を用いて強靱性を；１．８２ＭＰａ下でＨＤＴを；およびＵＬ９４法を用いて０．８ｍｍ厚試料に対して耐火性を試験した。

【００４２】

全組成物に対する組成物（比較例１～４、実施例５、６）の重量でのパーセンテージは表１に、および熱機械的および燃焼試験は表２に示した。

【００４３】

【表１】

比較例１～４、実施例５、６の組成

比較例１～４ 実施例５、６	PBT, 重量％	テフロン (登録商標), 重量％	MC, 重量％	FRX, 重量％	ガラス繊維, 重量％
1	69.6	0.6	0	0	29.8
2	48.6	0.6	0	30	20.8
3	59.1	0.6	15	0	25.3
4	48.6	0.6	30	0	20.8
5	48.6	0.6	15	15	20.8
6	48.6	0.6	20	10	20.8

【００４４】

【表２】

比較例１～４、実施例５、６の特性解析

比較例１～４ 実施例５、６	ノッチド・アイゾッド・インパクト, J/m	HDT,° C 1.82 MPa	耐火性, UL 94 0.8 mm 厚
1	58.8	203	NR
2	-----	91	強い V0 @ 0.4 mm
3	34.0	206	NR
4	27.9	205	NR
5	30.9	177	強い V0
6	30.3	189	強い V0

*ＮＲは耐火性ではなく、締め具の所まで燃焼した

【００４５】

表２に示すように、ガラス充填ＰＢＴは優れたノッチド・アイゾッド・インパクト強度およびＨＤＴを有するが、しかし耐火性ではない（比較例１）。テフロン（登録商標）およびポリホスホン酸エステル（ＦＲＸ）と混合したガラス充填ＰＢＴ（比較例２）は優れた耐火性を示すが、しかし組成物は加熱たわみ温度の劇的な減少および貧弱なノッチド・インパクト強度を示す。テフロン（登録商標）およびＭＣと混合したガラス充填ＰＢＴ（比較例３および４）は優れたＨＤＴおよびノッチド・インパクト強度を示すが、しかし耐火性ではない。実施例５および６に示す通り、テフロン（登録商標）、ＭＣ、およびＦＲＸと混合したガラス充填ＰＢＴは、ＨＤＴ、ノッチド・インパクト強度、および耐火性の優れた組合せを示した。

【００４６】

（実施例７）

メチルホスホン酸ジフェニルの調製

オーバーヘッドスターラー、N_2注入口、温度計および冷却器を装着した反応フラスコ中で、亜リン酸トリフェニル（ｔｒｉｐｈｅｎｙｌｐｈｏｓｐｈｉｔｅ：ＴＰＰ）およびヨードメタンを室温下で共に混合して、次にN_2下で２４０℃まで加熱した。この時点で放熱は観察されなかった。加熱中に濃紫の変色が認められる。反応温度が２４０℃に到達したら、フィーディングファネルからの亜リン酸トリメチル（ｔｒｉｍｅｔｈｙｌｐｈｏｓｐｈｉｔｅ：ＴＭＰ（ｉ））の添加を開始して、３．０～３．５時間まで継続する。ＴＭＰ（ｉ）の供給中に逆流は観察されないが、しかしＴＭＰ（ｉ）の添加開始後すぐに顕著な濃紫変色が消失する。ＴＭＰ（ｉ）の添加に続いて、３．５時間の間反応温度は２４０℃～２６０℃に維持する。ガスクロマトグラフィー（ｇａｓ　ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ：ＧＣ）によって出発原料が検出されなくなった後に反応を終了する。粗製造物は次に蒸留して他の成分を除去する。

【００４７】

１．蒸留しないメチルホスホン酸ジフェニル（ｄｉｐｈｅｎｙｌ　ｍｅｔｈｙｌｐｈｏｓｐｈｏｎａｔｅ：ＤＰＰ、実施例７ａ）は明るい麦わら色であり、０～１．０％のフェノールを含む。

【００４８】

２．蒸留したＤＰＰ（実施例７ｂ）は無色であり、１００％ＤＰＰは蒸留後に回収する

とＧＣ／ＭＳを利用した決定では不純物の検出はない。

【００４９】

（実施例８）

ＢＰＡ－ポリホスホン酸エステルの合成

非蒸留ＤＰＰ（実施例７ａ）および蒸留ＤＰＰ（実施例７ｂ）の両方を、以下のようにポリホスホン酸エステルの調製に用いた。

【００５０】

蒸留塔および機械的攪拌器を装着した６Ｌ反応器中へ、１．３０８ｋｇ（５．７３７モル）の２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン （ビスフェノールＡ）、１４６７ｇ（５．９１５モル）の蒸留メチルホスホン酸ジフェニル（実施例９ｂ）、３５．１ｇの１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、１２０ｍｇのナトリウム・フェノラート（ｓｏｄｉｕｍ　ｐｈｅｎｏｌａｔｅ：ＮａＯＰｈ）触媒、それぞれ約７０％および約３０％（ｍ．ｐ．　１４５℃）のテトラフェニルホスホニウム・フェノラートおよびフェノールから成るテトラフェニルホスホニウム・フェノラート（ｔｅｔｒａｐｈｅｎｙｌｐｈｏｓｐｈｏｎｉｕｍ　ｐｈｅｎｏｌａｔｅ：ＴＰＰＯＰ）２２５ｍｇを設置した。約１０時間にわたって圧力を１５０から１．５ｍｍＨｇまで減圧しながら、混合物を２５０℃から３００℃へ加熱した。反応の最後の１時間にわたって、溶解物の溶液粘度の顕著で急速な増加が観察された。反応中にわたって約１２２７ｇの蒸留液を採取した。ポリホスホン酸エステルを反応器からウォーターバス中へ押し出してストランドを形成すると、それは続いてペレット化して、１４７６ｇのポリホスホン酸エステルを生産する結果となった。

【００５１】

非蒸留ＤＰＰから調製したポリホスホン酸エステル（実施例８ａ）は透明で、ほぼ無色、Ｔｇが１０４℃で強靱であり、１０．８％のリンを含有した。１２時間後、産物は塩化メチレンの０．５％溶液として完全に可溶性ではなかった。

【００５２】

蒸留ＤＰＰから調製したポリホスホン酸エステル（実施例８ｂ）は透明で、ほぼ無色、強靱で?ｒｅｌ＝１．４１（CH_2Cl_2の０．５％溶液として測定）、およびＴｇは１０６℃を示した。このポリマー中のリン含有のパーセンテージは１０．８％であった。ＰＳ標準に基づいた屈折率分析器を有するＧＰＣによる測定での分子量は、Ｍｎ＝１０６５７およびＭｗ＝７５９５５で多分散性は７．１であった。

【００５３】

（実施例９）

ガラス補強難燃性ポリブチレンテレフタレート

この実施例では、非蒸留メチルホスホン酸ジフェニル（実施例８ａ）から生産したポリホスホン酸エステルを用いた。

【００５４】

２軸押し出し機中へ、１０重量％のＭＣ、３９．５重量％のＰＢＴ、実施例８ａに記述したとおりに調製した２０重量％のポリホスホン酸エステル、３０重量％のガラス繊維、および０．５重量％のテフロン（登録商標）を添加した。ガラス以外の全ての原料は押出成形機の前側、およびガラスは押出成形機の終端側から添加した。押出成形機は２３０℃と２８０℃との間の温度範囲で、１００～５０００のスクリューＲＰＭにて作動させた。

【００５５】

結果の特性：

１．６ｍｍでのＵＬ９４　Ｖ０

破壊時の引張強度：１２１Ｍｐａ

破壊時の伸長：１．３％

ＭＦＲ（２５０Ｃ／５Ｋｇ）：５１ｇ／１０分

【００５６】

（実施例１０）

ガラス補強難燃性ポリブチレンテレフタレート組成物

この実施例では、実施例８ｂに記述した方法によって製造したメチルホスホン酸ジフェニルから生産したポリホスホン酸エステルを用いる。

【００５７】

２軸押し出し機中へ添加するものは、１０重量％のＭＣ、３９．５重量％のＰＢＴ、実施例８ｂに記述したとおりに調製した２０重量％の分岐ポリホスホン酸エステル、３０重量％のガラス繊維、および０．５重量％のテフロン（登録商標）である。ガラス以外の全ての原料は押出成形機の前側、およびガラスは押出成形機の終端側から添加した。あるいは、ポリホスホン酸エステルはガラスと共に押出成形機の終端側から、他の全ての原料は押出成形機の前側から添加することが可能である。押出成形機は２３０℃～２８０℃の間の温度範囲で、１００～５０００のスクリューＲＰＭにて作動させた。

【００５８】

結果の特性：

１．６ｍｍでのＵＬ９４　Ｖ０

破壊時の引張強度：１１８Ｍｐａ

破壊時の伸長：１．４％

ＭＦＲ（２５０Ｃ／５Ｋｇ）：１７ｇ／１０分。

【００５９】

（実施例１１）

以下の実施例では蒸留ＤＰＰ（実施例８ｂ）から調製したポリホスホン酸エステルを使用した。

【００６０】

２軸押し出し機中へ添加したものは、３９重量％のＰＢＴ、１５重量％のＭＣ、実施例８ｂに記述した蒸留ＤＰＰから調製した１５重量％のポリホスホン酸エステル、０．６重量％のテフロン（登録商標）、および０．４重量％の添加物であり、それら成分を混合した。押出成形機の終端側のフィーダーをとおして３０重量％のガラス繊維を添加して、実施例１１ａのポリマー混合物を生産、または、

２軸押し出し機中へ添加したものは、３９重量％のＰＢＴ、１０重量％のＭＣ、０．６重量％のテフロン（登録商標）、および０．４重量％の添加物であり、それら成分を混合した。押出成形機の終端側のフィーダーをとおして、実施例８ｂに記述した蒸留ＤＰＰから調製した１５重量％のポリホスホン酸エステル、および３０重量％のガラス繊維を添加して、実施例１１ｂのポリマー混合物を生産した。

【００６１】

【表３】

実施例１１ａおよび１１ｂの比較

	実施例 11a	実施例 11b
HDT(1.82 Mpa)	154° C	181° C
ノッチド・インパクト・レジスタンス (KJ/m^2)	5.1	6.2
UL 94	V0 at 0.8mm	V0 at 0.8mm
破壊時の伸長	1.1	1.5
引張強度(MPa)	100.1	113.1
MFR (250C/5Kg)	10	7.1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C08K 7/14 (2006.01) C08K 7/14

(72)発明者 フレイタグ、ディーター
アメリカ合衆国、０１８２４ マサチューセッツ州、チェルムスフォード、１８１ リトルトン ロード
(72)発明者 スタール、ガッド
イスラエル国、ネゲブ、エム．ピー．キブッツ クファー－アザ
(72)発明者 レベル、マーク
アメリカ合衆国、０１８２４ マサチューセッツ州、チェルムスフォード、２００ ターンパイク ロード

審査官 北澤 健一

(56)参考文献 特表２０００－５０９７３８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２５５８７７（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２８１６５２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－１１１８６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０４８５０９（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５１１７３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ
Ｃ０８Ｋ
Ｃ０８Ｊ 3／