(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5468760号
(P5468760)
(45)発行日　平成26年4月9日(2014.4.9)　(24)登録日　平成26年2月7日(2014.2.7)

(51)Int.Cl.　F I
C08L 101/00 (2006.01)　C08L 101/00
C08K 5/5313 (2006.01)　C08K 5/5313
C08K 5/521 (2006.01)　C08K 5/521
C08L 23/00 (2006.01)　C08L 23/00
C08L 77/00 (2006.01)　C08L 77/00

請求項の数 3　(全 11 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2008-237153 (P2008-237153)
(22)出願日　平成20年9月16日 (2008.9.16)
(62)分割の表示　特願2002-532530 (P2002-532530)の分割
原出願日　平成13年10月4日 (2001.10.4)
(65)公開番号　特開2009-30067 (P2009-30067A)
(43)公開日　平成21年2月12日 (2009.2.12)
審査請求日　平成20年10月14日 (2008.10.14)
(31)優先権主張番号　1016340
(32)優先日　平成12年10月5日 (2000.10.5)
(33)優先権主張国　オランダ(NL)

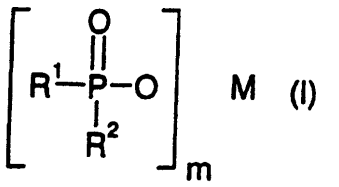
前置審査

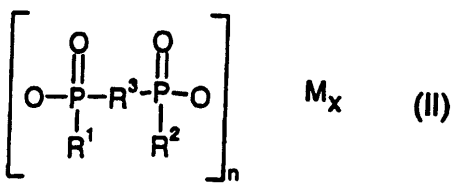
(73)特許権者　396023948
チバ　ホールディング　インコーポレーテッド
Ｃｉｂａ　Ｈｏｌｄｉｎｇ　Ｉｎｃ．
スイス国，４０５７　バーゼル，クリベツクシュトラーセ　１４１
(74)代理人　100068618
弁理士　萼　経夫
(74)代理人　100104145
弁理士　宮崎　嘉夫
(74)代理人　100104385
弁理士　加藤　勉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ハロゲン非含有の難燃剤組成物及び難燃性ポリアミド組成物

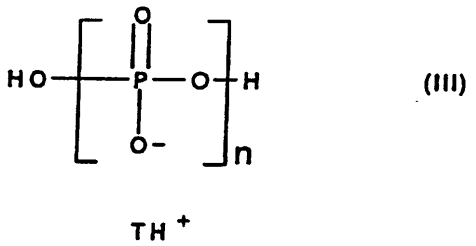
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱可塑性組成物中に使用される、ハロゲン非含有の、難燃剤組成物であって、前記難燃剤組成物は、少なくとも
（ａ）１０ないし９０質量％の、式（Ｉ）及び／または式（ＩＩ）
【化１】


M　(I)


M_x　(II)

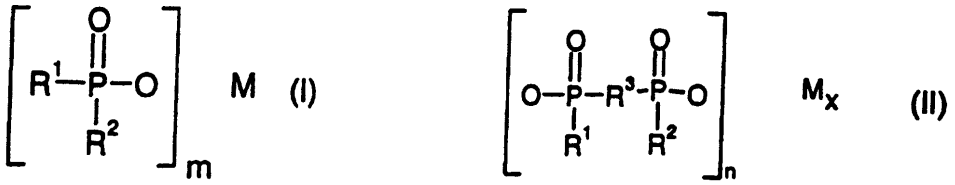
（式中、
R^1、R^2は、水素原子、直鎖のまたは枝分かれした炭素原子数１ないし６のアルキル基、またはフェニル基を表し；
R^3は、直鎖のまたは枝分かれした炭素原子数１ないし１０のアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基、またはアリールアルキレン基を表し；
Ｍは、アルカリ土類金属、またはアルカリ金属、Ａｌ、Ｚｎ、Ｆｅまたは１，３，５－トリアジン化合物を表し；

ｍは、１、２または３を表し；
ｎは、１または３を表し；
ｘは１または２を表す）で表されるホスフィネート化合物及び／またはそのポリマー、
（ｂ）９０ないし１０質量％の、式（ＩＩＩ）
【化２】

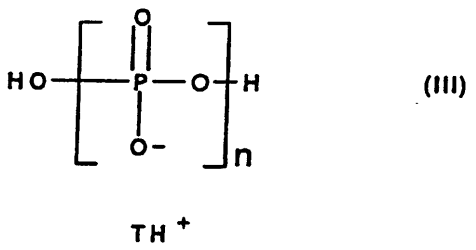


（式中、Ｔは、１，３，５－トリアジン化合物を表し；及び
ｎは、数平均縮合度の値であって、そして３よりも大きい。）で表される１，３，５－トリアジン化合物のポリ燐酸塩であって、１，３，５－トリアジン化合物の含有量が、リン原子１モル当たり１，３，５－トリアジン１．１モル以上である１，３，５－トリアジン化合物のポリ燐酸塩、及び
（ｃ）１．０質量％未満のオレフィンコポリマー
を含み、成分ａ）ないしｃ）の合計が１００％になる組成物。
【請求項２】
前記１，３，５－トリアジン化合物のポリ燐酸塩において、前記１，３，５－トリアジン化合物がメラミンを表す請求項１に記載の難燃剤組成物。
【請求項３】
以下の成分
（ａ）９５ないし１０質量％のポリアミド、
（ｂ）０ないし５０質量％のガラス繊維、
（ｃ）５ないし４０質量％の、請求項１に記載の難燃剤組成物、及び
（ｄ）０ないし５０質量％の他の添加剤
を含み、成分ａ）ないしｄ）の合計が１００質量％になる難燃性ポリアミド組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ハロゲン非含有の、難燃剤組成物に関する。本発明はまた、熱可塑性組成物、特にガラス繊維強化ポリアミド組成物中の難燃剤としてのこの難燃剤組成物の使用、及び前記難燃剤組成物を含む難燃性ポリアミド組成物にも関する。本発明はまた、前記難燃性ポリアミド組成物を含む成形品及び、電気及び電子用途の分野におけるそれらの使用にも関する。
【背景技術】
【０００２】
このような難燃剤組成物は、とりわけ国際公開第９７３９０５３号パンフレットから既知である。上記パンフレットは、熱可塑性、特にポリエステルのための難燃剤組成物、及び該組成物が金属ホスフィネート及び窒素化合物を含むことを記載している。また非強化難燃性ポリアミド組成物が、メチルエチルホスフィン酸のアルミニウム塩及びメラミンシアヌレートまたはメラミン燐酸を含むことを記載している。
【０００３】
既知の難燃剤組成物の欠点は、ガラス繊維強化ポリアミド組成物中に使用された場合、それらは、アンダーライター実験室のＵＬ（アンダーライター実験室）９４またはＵＬ（アンダーライター実験室）７５６Ａ試験に従った、所望の難燃性の組み合わせ及び良好な機械的性質をもたらさない。

【特許文献１】国際公開第９７３９０５３号パンフレット
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
それ故、本発明の主題は、上記欠点を有しない、または少なくとも、上記欠点の大部分が解消された、ポリアミド組成物、特にガラス繊維強化ポリアミド組成物のためのハロゲン非含有の難燃剤組成物の必要性を満たすことである。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
そこで本発明者達は、熱可塑性組成物中に使用される、ハロゲン非含有の、難燃剤組成物であって、前記難燃剤組成物は、少なくとも
（ａ）１０ないし９０質量％の、式（Ｉ）及び／または式（ＩＩ）
【化１】

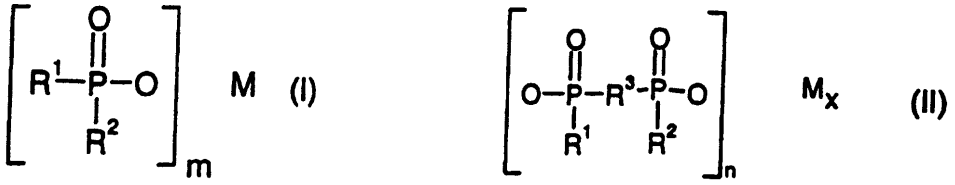


（式中、
R^1、R^2は、水素原子、直鎖のまたは枝分かれした炭素原子数１ないし６のアルキル基、またはフェニル基を表し；
R^3は、直鎖のまたは枝分かれした炭素原子数１ないし１０のアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基、またはアリールアルキレン基を表し；
Ｍは、アルカリ土類金属、またはアルカリ金属、Ａｌ、Ｚｎ、Ｆｅまたは１，３，５－トリアジン化合物を表し；
ｍは、１、２または３を表し；
ｎは、１または３を表し；
ｘは１または２を表す）で表されるホスフィネート化合物及び／またはそのポリマー、
（ｂ）９０ないし１０質量％の、式（ＩＩＩ）
【化２】

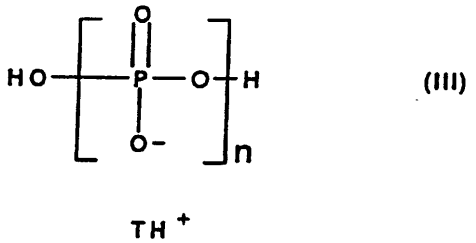


（式中、Ｔは、１，３，５－トリアジン化合物を表し；及び
ｎは、数平均縮合度の値であって、そして３よりも大きい。）で表される１，３，５－トリアジン化合物のポリ燐酸塩であって、１，３，５－トリアジン化合物の含有量が、リン原子１モル当たり１，３，５－トリアジン１．１モル以上である１，３，５－トリアジン化合物のポリ燐酸塩、及び
（ｃ）１．０質量％未満のオレフィンコポリマー
を含み、成分ａ）ないしｃ）の合計が１００％になる組成物が、この要求を満たすことを発見した。
従って、本発明は、熱可塑性組成物中に使用される、ハロゲン非含有の、難燃剤組成物であって、前記難燃剤組成物は、少なくとも

（ａ）１０ないし９０質量％の、式（Ｉ）及び／または式（ＩＩ）
【化１】



（式中、
R^1、R^2は、水素原子、直鎖のまたは枝分かれした炭素原子数１ないし６のアルキル基、またはフェニル基を表し；
R^3は、直鎖のまたは枝分かれした炭素原子数１ないし１０のアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基、またはアリールアルキレン基を表し；
Ｍは、アルカリ土類金属、またはアルカリ金属、Ａｌ、Ｚｎ、Ｆｅまたは１，３，５－トリアジン化合物を表し；
ｍは、１、２または３を表し；
ｎは、１または３を表し；
ｘは１または２を表す）で表されるホスフィネート化合物及び／またはそのポリマー、
（ｂ）９０ないし１０質量％の、式（ＩＩＩ）
【化２】



（式中、Ｔは、１，３，５－トリアジン化合物を表し；及び
ｎは、数平均縮合度の値であって、そして３よりも大きい。）で表される１，３，５－トリアジン化合物のポリ燐酸塩であって、１，３，５－トリアジン化合物の含有量が、リン原子１モル当たり１，３，５－トリアジン１．１モル以上である１，３，５－トリアジン化合物のポリ燐酸塩、及び
（ｃ）１．０質量％未満のオレフィンコポリマー
を含み、成分ａ）ないしｃ）の合計が１００％になる組成物に関する。

【０００６】
成分（ｃ）は、下記されるような任意の相乗成分である。
【０００７】
ガラス繊維強化ポリアミド組成物中に難燃剤として使用した場合、ハロゲン非含有の難燃剤組成物は、アンダーライター実験室のＵＬ（アンダーライター実験室）９４試験に従った所望のＶ－０等級の組み合わせ及び良好な機械的性質を生じさせることを可能にする。
【０００８】
１，３，５－トリアジン化合物のポリ燐酸はまた、下記でメラミンポリ燐酸としても引用される。
【０００９】
メラミンポリ燐酸を含む、金属ホスフィネート及び窒素化合物を含む難燃性ポリエステル組成物は、国際公開第９９５７１８７号パンフレットから既知である。ポリマー組成物

のための難燃剤中の成分としてのメラミンポリ燐酸の使用はまた、国際公開第０００２８６９号パンフレット中にも記載されているが、しかしこのパンフレットにもホスフィネート化合物との組み合わせについては全く示唆されていない。国際公開第０００９６０６号パンフレット中に、ポリエステル及びポリアミド組成物中での、アルカリ土類金属塩との組み合わせにおけるメラミン燐酸の使用が開示されているが、このパンフレットには、上記ホスフィネート化合物の使用については記載されていない。

【００１０】

ｎが大きい場合、メラミンポリ燐酸は、式（ＴＨＰＯ$_3$）$_n$としてもまた表され得る。もしもＴ／Ｐ（トリアジン／燐）比が、約１ならば、理論上、構造は直鎖構造をしている。もしもＴ／Ｐが、１よりも小さいならば、生成物は架橋されている。Ｔ／Ｐ＜０．４の場合、網状構造が形成されている。数平均縮合度ｎが２０よりも大きい、より好ましくはｎが４０より大きいメラミンポリ燐酸から製造されるものの使用が好ましい。これの利点は、前記難燃剤組成物を含むポリアミド組成物から製造された成形品が、より少ないブルーミングを示すということである。１，３，５－トリアジンの含有量は、リン原子１モル当たり１，３，５－トリアジン１．１モル以上であり、好ましくは、リン原子１モル当たり１，３，５－トリアジン１．２モル以上である。数平均縮合度ｎは、一般的には２００以下であり得、特にｎは、１５０以下である。１，３，５－トリアジンの含有量は、一般的に、リン原子１モル当たり１，３，５－トリアジン１．１モルないし２モルであり、好ましくは、リン原子１モル当たり１，３，５－トリアジン１．１モルないし１．８モルである。このようなメラミンポリ燐酸の利点は、例えば、高温において加工されるポリマー組成物中に、それを使用できるということである。このようなポリマー組成物は優れた熱安定性を有する。このようなメラミンポリ燐酸及びその製造については、国際公開第０００２８６９号パンフレット中に記載されている。

【００１１】

１，３，５－トリアジン化合物のポリ燐酸中の適当な１，３，５－トリアジン化合物の例は、２，４，６－トリアミン－１，３，５－トリアジン（メラミン）、メラム、メレム、メロン、アンメリン、アンメリド、２－ウレイドメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ジアミンフェニルトリアジン、またはそれらの混合物である。メラミン、メラム、メレム、メロン、またはそれらの混合物が好ましく、そしてさらに、とりわけメラミンが好ましい。

【００１２】

ホスフィネート化合物は、ここでは式（Ｉ）及び式（ＩＩ）で表される化合物、並びにそのポリマーであると理解される。本発明に従った難燃剤組成物は、好ましくは、Ｒ$_1$及びＲ$_2$が直鎖または枝分かれした炭素原子数１ないし６のアルキル基、またはフェニル基を表すホスフィネート化合物を含む。これの利点は、化合物のより良好な安定性である。

【００１３】

本発明の難燃剤化合物は、好ましくは、Ｃａ、Ａｌ、またはＺｎのホスフィネート化合物を含む。これの利点は、難燃性ポリアミド組成物の製造及び加工の間、ポリアミド組成物中でより少しポリマー分解が起こることである。より好ましくは、難燃剤組成物は、亜鉛ホスフィネート化合物を含み、それはこの難燃剤を含むガラス繊維強化ポリアミド組成物が、難燃性と合わせて、より良好な靱性、例えば破断に対する高い伸び率を示すためである。欧州特許出願公開第０７９２９１２号パンフレットは、特にポリアミド組成物中において、亜鉛ホスフィネート化合物は、良好な難燃剤活性を有しないということを示唆しているので、ポリアミド亜鉛ホスフィネート化合物で得られた良好な結果は驚くべきである。本発明に従った難燃剤組成物中のホスフィネート化合物中の適当な１，３，５－トリアジン化合物の例は、２，４，６－トリアミン－１，３，５－トリアジン（メラミン）、メラム、メレム、メロン、アンメリン、アンメリド、２－ウレイドメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ジアミンフェニルトリアジン、またはそれらの混合物である。メラミン、メラム、メレム、メロン、またはそれらの混合物が好ましく、そしてさらに、とりわけメラミン及び／またはメラムが好ましい。

【００１４】
ホスフィネート化合物は既知の方法を用いて、例えば、とりわけ欧州特許出願公開第０６９９７０８号明細書中に記載されているように、金属塩とホスフィン酸を水溶液中で反応させることによって生成され得る。トリアジンホスフィネートの生成は、国際公開第０１５７０５１号パンフレット中に記載されている。適当なホスフィン酸の例は、ジメチルホスフィン酸、エチル－メチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、メチル－ｎ－プロピルホスフィン酸、メタン－ジ（メチルホスフィン酸）、ベンゼン－１，４－（ジメチルホスフィン酸）、メチル－フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸である。

【００１５】
本発明に従った難燃剤組成物は、好ましくは、２５ないし７５質量％のホスフィネート化合物及び７５ないし２５質量％の１，３，５－トリアジン化合物のポリ燐酸塩を含む。より好ましくは、本発明に従った難燃剤組成物が、ホスフィネート化合物及び１，３，５－トリアジン化合物のポリ燐酸塩を、１．０より小さい質量比で、より好ましくは０．９より小さい質量比で、さらにより好ましくは、０．８より小さい質量比で含む。これの利点は、難燃性及び機械的性質の間の平衡におけるさらなる改良、特に靭性が、特異的に、ポリアミド組成物中で得られるということである。上記質量比は、良好な防火挙動を保持するために、好ましくは０．３３よりも大きく、より好ましくは０．５よりも大きい。最も好ましくは、本難燃剤を含むガラス繊維強化ポリアミド組成物が、ホットワイヤー発火試験における高速ＰＬＣ等級においても、防火挙動及び機械的性質の間に良好な平衡を示す約２／３の比が選択される。

【００１６】
本発明に従った難燃剤組成物はまた、０ないし３０質量％のオレフィンコポリマーを含む。オレフィンコポリマーは、ここでは２ないし１２個の炭素原子を有する少なくとも１つのオレフィン、及び酸、酸無水物、またはエポキシ基を含む０．１ないし３０質量％（高分子化合物の重量に基づいて計算。）の化合物を少なくとも１つに基づく高分子化合物であると理解される。これは難燃剤組成物が熱可塑性組成物に使用された場合、より良い靭性、例えば破断点伸びだけではなく、驚くべきことにより良い難燃性を生じるという利点を有する。より良い難燃性は、例えばＵＬ９４試験における有炎燃焼時間の短縮という形で現れ、それによりより良い等級が、同濃度のホスフィネート化合物及びメラミンポリ燐酸において得られ、また低濃度の難燃性組成物から製造されたものの使用が可能である。本来、そのような高分子化合物自体が、難燃性として既知でないため、オレフィンコポリマーのこの効果は驚くべきである。酸、酸無水物、またはエポキシ基を含む、０．１ないし３０質量％（高分子化合物の重量に基づいて計算。）のコモノマーを有するエチレン、プロピレン、またはエチレン－プロピレンのコポリマーが、適当なオレフィンコポリマーとして考えられ得る。上記コポリマーは、上記の基を含まないコモノマー、例えば、アクリルエステル、または酢酸ビニルもまた含み得る。好ましくは前記コポリマーは、酸、酸無水物、またはエポキシ基を含む、０．５ないし１２質量％（コポリマーの質量に基づいて計算。）の化合物を含む。このような化合物の例は、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、グリシジルアクリレート、及びグリシジルメタクリレートがある。好ましくは、コポリマーは、酸または酸無水物の基を含む。これは、これらの基が例えば、ポリアミド組成物中のポリアミドの末端アミン基と反応し得るという利点を有する。市販で入手できる適当なオレフィンコポリマーの例は、プロピレン／無水マレイン酸（ハイモント（Ｈｉｍｏｎｔ））、プロピレン／アクリル酸（ポリボンド（登録商標：Ｐｏｌｙｂｏｎｄ）、ＢＰケミカル）、及び無水マレイン酸変性エチレン／α－オレフィンコポリマー（タフマー（登録商標：Ｔａｆｍｅｒ）、ミツイ）がある。０．５質量％のマレイン酸無水物を用いて変性されたエチレン－プロピレンコポリマー（タフマー（登録商標：Ｔａｆｍｅｒ）、ミツイ）を用いて良好な結果を得た。

【００１７】
本発明はまた、熱可塑性組成物中の難燃剤としての本発明の難燃剤組成物の使用にも関する。熱可塑性ポリマーとしては、様々な種類のポリマーが使用され得る。本発明の難燃

剤組成物は、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ポリウレタン、及びそれらの配合物（ブレンド）のような熱耐性難燃剤を必要とするポリマーにとって特に好都合である。より好ましくは、本発明の難燃剤組成物は、ガラス繊維強化ポリアミド組成物中に使用される。

【００１８】

本発明は、さらに特異的に、以下の成分

ａ）９５ないし１０質量％のポリアミド、

ｂ）０ないし５０質量％のガラス繊維、

ｃ）５ないし４０質量％の、本発明の難燃剤組成物、及び

ｄ）０ないし５０質量％の他の添加剤

を含み、成分ａ）ないしｄ）の合計が１００質量％になる難燃性ポリアミド組成物に関する。

【００１９】

好ましくは、難燃性ポリアミド組成物は、１０ないし４０質量％のガラス繊維を含む。既知のポリアミド組成物に対して、本組成物の利点は、本発明の組成物が、例えば、ＵＬ９４に従ったＶ－０等級の他に、例えば、ＩＳＯ５２７－１に従った引張試験で測定された良好な機械的性質、特に高い破壊強さ及び高い破断点伸びもまた示すということである。

【００２０】

良好な結果は、特に、１０ないし３５質量％の難燃剤組成物を含む本発明の難燃性ポリアミド組成物で得られた。好ましくはポリアミド組成物は、１５ないし３０質量％の難燃剤組成物を含む。最も適当な濃度は、ポリアミド組成物中の他の成分の性質及び濃度に特に依存し、そして本質的には、当業者によって、経験的に決定され得る。好ましくはポリアミド組成物は、総組成物に基づき、メラミンポリ燐酸の含有量が、１０質量％以上、より好ましくは１２質量％以上であるような量の難燃剤組成物を含む。

【００２１】

適当なポリアミドの例は、ジアミン及びジカルボン酸から、及び／またはアミノカルボン酸から誘導されたポリアミド及びコポリアミド、またはポリアミド４（ＰＡ４）、ＰＡ６、ＰＡ６６、ＰＡ６．１０、ＰＡ６．９、ＰＡ６．１２、ＰＡ４６、ＰＡ６６／６、ＰＡ６／６６、ＰＡ１１、ＰＡ１２のような脂肪族ポリアミド、及びＰＡ６／６Ｔ、ＰＡ６６／６Ｔ、ＰＡ６／６６／６Ｔ、ＰＡ６６／６Ｉ／６Ｔのような半芳香族ポリアミドを含む、相当するラクタム、及びそれらの混合物である。好ましくはポリアミド６、ＰＡ６６、またはＰＡ４６が選択される。適当なポリアミドは、（９０％蟻酸中に１％溶液で、２５℃において測定した場合、）１．９ないし３．０、好ましくは２．０ないし２．７、及び最も好ましくは２．０ないし２．４の相対溶液粘度を有する。本発明の難燃性ポリアミド組成物中のポリアミドは、特にポリアミド６である。今までは、既知のハロゲン非含有の難燃剤を使用し、ＵＬ９４に従ったＶ－０等級、またはＨＷＩ試験におけるＰＬＣ０等級の他に、このような良好な機械的性質を有するような、ポリアミド組成物である、ポリアミド６を基礎とするガラス繊維強化ポリアミド組成物を使用することはできなかった。

【００２２】

本発明のポリアミド組成物は、一般的に５ないし５０質量％の、好ましくは１０ないし４０質量％の、及び最も好ましくは２０ないし３５質量％のガラス繊維を含む。適当なガラス繊維は、市販で入手することができ、そして一般的には５ないし２０μｍの直径、３ないし１０ｍｍの切断長さを有し、そして通常、シラン化合物を含む塗料で被覆されている。

【００２３】

本発明のポリアミド組成物はまた、本質的に本発明をそこなうことなく、従来技術で既知の他の添加剤を３０質量％まで含み得る。このような添加剤の例として、着色剤、加工助剤、例えば、剥離剤、核剤、ＵＶ（紫外線）安定剤及び熱安定剤、及び他の無機補強剤及び、珪灰石、（焼成された）クレー、タルク、雲母、ガラス球等のような充填剤がある

。適当な加工助剤の例は、ステアリン酸カルシウム、モンタン酸カルシウム及びビスエチレンステアロアミドがある。適当な安定剤の例は、イルガノックス（登録商標：Ｉｒｇａｎｏｘ）１０９８、Ｂ１１７１、及びＣｕｌ／ＫＩ併用がある。所望によりポリアミド組成物は、滴下性質に影響を及ぼす助剤物質、例えば、ポリテトラフルオロエチレンのようなフルオロポリマーもまた含む。

【００２４】

難燃性ポリアミド組成物は好ましくは、オレフィンコポリマー、特に無水マレイン酸変性エチレン／α－オレフィンコポリマーをも含む本発明の難燃剤組成物を含む。より好ましくは、本発明の難燃性ポリアミド組成物は、１ないし５質量％のオレフィンコポリマーを含む。これは、防火挙動及び機械的性質の両方を更に改善するという利点を有する。

【００２５】

本発明のポリアミド組成物は、従来技術で既知の方法、溶融液中で混合することによって生成され得る。このため、全ての所望の成分を押出機へ、押出機のスロート中かまたは溶融液へ定量しながら供給する装置を備えた押出機、特に二軸スクリュー押出機が使用される。

【００２６】

本発明はまた、本発明の難燃性ポリアミド組成物を含む成形品にも関する。成形品の適当な製造方法は、射出成形及び押出成形である。

【００２７】

本発明はまた、このようにして得られた成形品を、例えば電気及び電子用途の分野中で使用することにも関する。このような適用例には、様々な外被、コンデンサー、開閉器、プラグ、コネクター等がある。

【００２８】

本発明を、下記の実施例及び比較実験に基づいて、詳細に説明する。

【実施例】

【００２９】

実施例；

使用材料：

【表１】

ポリアミド6	アクロン（登録商標：Ａｋｕｌｏｎ）Ｋ１２２、９０％蟻酸中に１％溶液で、２５℃において測定した場合、相対溶液粘度２．２（ＤＳＭエンジニアリングプラスチック、ＮＬ）。
亜鉛ジメチルホスフィネート	試料はジメチルホスフィン酸及び酢酸亜鉛から生成。
アルミニウムジメチルホスフィネート	試料はジメチルホスフィン酸及び酢酸アルミニウムから生成。
メラミンポリ燐酸	メラプー（登録商標：Ｍｅｌａｐｕｒ）２００（ＤＳＭメラプー、ＮＬ）
メラミンシアヌレート	メラプー（登録商標：Ｍｅｌａｐｕｒ）ＭＣ５０（ＤＳＭメラプー、ＮＬ）
ガラス繊維	ポリアミドの標準ガラス繊維（厚さ１０μｍ、切断長４．５ｍｍ）

実施例Ｉ及び比較実験Ａ及びＢ

ポリアミド組成物は、成分を、ハァケ　ニーダー（Ｈａａｋｅ　ｋｎｅａｄｅｒ）または実験室用の中型の押出機（自己作製）上で、約２６０℃で混合することによって生成さ

れた。ＵＬ９４試験のための試験片は、約２６０℃でプレスされたシートから２ｍｍの厚さで切り取られるか、または約２６０℃でのポリアミド組成物の射出成形によって得られる。

これらの組成物の防火挙動は、２ｍｍの厚さの試験片上で、ＵＬ９４に従って試験された。ＵＬ９４に従った等級は、Ｖ－０及びＮＣ（等級なし）によって示された。

表１は実施例Ｉ及び比較実験Ａ及びＢの組成及び性質を示す。

【表２】

表１

	実施例 I	比較実験 A	比較実験 B
組成物(質量 %)			
ポリアミド 6	50	50	42.5
亜鉛ジメチルホスフィネート	15		12.5
メラミンポリ燐酸	10	25	
メラミンシアヌレート			15
ガラス繊維	25	25	30
防火挙動			
UL 94 等級 (@ 2 mm)	V-0	NC	NC
UL 94 1 回目の燃焼時間(秒)	1.0	4.4	18
UL 94 2 回目の燃焼時間(秒)	1.9	--	19

【００３０】

実施例ＩＩ－Ｖ

ポリアミド組成物は、表２に列挙した成分を混合し、温度２５０℃、スクリュー速度２５０ｒｐｍ、約１２ｋｇ／時間の押出量に設定されたＷ＆Ｐ　ＺＳＫ３０　二軸スクリュー押出機上で生成された。ガラス繊維は、サイドフィーダーを経て供給され、他の成分は、押出機のスロートへ供給される。測定された溶融温度は、３００ないし３１０℃の範囲内だった。

得られた物質は、エンゲル（Ｅｎｇｅｌ）８０Ａを用いて、２３５ないし２４５℃のシリンダー温度（ホッパーからノズルまで）及び８５℃の成形温度で様々な試験片中へ射出成形した。

引張性質は、ＩＳＯ５２７－１に従った引張試験で測定した。

防火挙動を、厚さ０．８及び１．６ｍｍに成形された試験片上でＵＬ９４に従って評価した。得られた試験結果は、分級され（Ｖ－０、Ｖ－１またはＶ－２）、Ｖ－０を与えられた試験片の数を（％として）示し、着火時間後の第一及び第二時間を（t_1及びt_2として）示した。

グローワイヤー試験を、１．０及び１．６ｍｍの試験片上でＩＥＣ６９５－１に従って行った。１ｍｍのワイヤーにおいて、グローワイヤー発火温度（ＧＷＩＴ）及びグローワイヤー燃焼指数（ＧＷＦＩ）が示されている。ホットワイヤー発火耐性（ＨＷＩ）を、０．８＊１２５＊１２．５ｍｍの試験片上で、ＵＬ７４６Ａ（ＡＳＴＭ　Ｄ３８７４）に従って測定した。結果は、性能レベル分類（ＰＬＣ）として報告された。ＰＬＣ０は１２０秒の接触時間の間に、発火しなかったことを意味し、ＰＬＣ１は、６０ないし１２０秒の接触時間後、発火したことを示す。

表２に示した結果から、全ての試料が、好ましい防火挙動及び興味深い引張特性及び耐衝撃性を示し、大抵の適用における要求を満たすという結論に達し得る。ホスフィネート化合物とメラミンポリ燐酸の比が２／３である組成物、実施例ＩＶ及びＶは、上記比が１またはそれ以上である実施例ＩＩ及びＩＩＩよりさらに良好な防火挙動を、他の関連した性質の低下なしに示した：特にＨＷＩ試験で確認したＰＬＣの０級に注意。この点におい

て、電気及び電子工業分野において、古典的なＵＬ９４試験よりも、ＧＷＩＴ及び特にＨＷＩ等級の重要性が、より高まってきているということに注目すべきである。

【表３】

表２

		実施例 II	実施例 III	実施例 IV	実施例 V
組成物					
ポリアミド6	質量%	60	60	55	50
亜鉛ジメチルホスフィネート	質量%	7.5	0	8	10
アルミニウムジメチルホスフィネート	質量%	0	10	0	0
メラミンポリ燐酸	質量%	7.5	5	12	15
ガラス繊維	質量%	25	25	25	25
引張特性					
引張弾性率	MPa	8175	9450	8525	8800
引張強さ	MPa	137	145	133	128
破断点伸び	%	4.2	3.6	4.0	3.7
UL 94 (23°C/相対湿度 50%において４８時間後)					
@ 0.8 mm	等級	V-2	V-2	V-2	V-2
V-0 の数	%	0	60	20	60
t_1 / t_2	秒	10 / 2	2.8 / 1.6	10 / 1.2	2.9 / 1.3
@ 1.8 mm	等級	V-2	V-0	V-1	V-0
V-0 の数	%	0	100	60	100
t_1 / t_2	秒	23 / 3	1 / 3.8	5.7 / 7	1 / 3.2
UL 94 (70°C において１６８時間後)					
@ 0.8 mm	等級.	V-2	V-0	V-2	V-2
V-0 の数	%	0	90	20	20
t_1 / t_2	秒	7.6 / 3.7	4.5 / 1.4	9.7 / 3.1	2.6 / 2.2
@ 1.8 mm	等級.	V-2	V-1	V-2	V-0
V-0 の数	%	0	0	60	100
t_1 / t_2	秒	22 / 1.1	15 / 2.1	7.5 / 3	1.9 / 2.2
グローワイヤー試験 (1 mm のワイヤー)					
GWIT	°C	775	750	775	800
GWFI	°C	960	960	960	960
ホットワイヤー発火 (0.8 mmのワイヤー)					
HWI	PLC	1	1	0	0

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C09K 21/12 (2006.01) C09K 21/12

(72)発明者 スティーン－ベッカー－メンティング，ヘンリカ，ノルベルタ，アルバータ，マリア
オランダ エヌエル－６１１４ エイチケー サステレン ジョセンストラート ３
(72)発明者 チジェッセン，ヨハンス
オランダ エヌエル－６１７６ イーゼット ビーク メレルストラート １６
(72)発明者 ツマース，ダニエル ジョセフ マリア
オランダ エヌエル－６１６４ ジーピー ゲレーン ボエーハブストラート １７

審査官 高原 慎太郎

(56)参考文献 特開２００１－０７２９７８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２１９７７２（ＪＰ，Ａ）
特表２０００－５０８３６５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３３５６９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ １／００ － １０１／１６
Ｃ０８Ｋ ３／００ － １３／０８