

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4374568号
(P4374568)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009.12.2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009.9.18)

(51) Int.Cl. F I
CO8K 9/08 (2006.01) CO8K 9/08
CO8L 101/00 (2006.01) CO8L 101/00

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-538248 (P2003-538248)	(73) 特許権者	396023948
(86) (22) 出願日	平成14年10月17日 (2002.10.17)		チバ ホールディング インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2005-506426 (P2005-506426A)		Ciba Holding Inc.
(43) 公表日	平成17年3月3日 (2005.3.3)		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/011646	(74) 代理人	100068618
(87) 国際公開番号	W02003/035736		弁理士 萼 経夫
(87) 国際公開日	平成15年5月1日 (2003.5.1)	(74) 代理人	100104145
審査請求日	平成17年10月3日 (2005.10.3)		弁理士 宮崎 嘉夫
(31) 優先権主張番号	1019234	(74) 代理人	100093193
(32) 優先日	平成13年10月25日 (2001.10.25)		弁理士 中村 壽夫
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)	(74) 代理人	100104385
			弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 易流動性メラミンシアヌレート凝集物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

助剤物質の補助を得て互いに結合した、平均サイズ0.1ないし50μのメラミンシアヌレート凝集体 (aggregate) からなる平均サイズ150 - 5000μの易流動性難燃性メラミンシアヌレート凝集物 (agglomerate) であって、前記助剤物質は、前記凝集物の総重量に対して、0.1ないし10重量%の濃度で存在し、前記助剤物質はポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリビニルカプロラクタムからなる群から選択されることを特徴とする易流動性難燃性メラミンシアヌレート凝集物。

【請求項 2】

50μ未満と測定される凝集物粒子の画分は、凝集物の総重量に対して、20重量%未満である、請求項1記載の前記易流動性難燃性メラミンシアヌレート凝集物。

【請求項 3】

メラミンシアヌレート凝集体及び助剤物質を含むスラリーを噴霧乾燥させる請求項1に記載の凝集物の製造方法であって、前記噴霧乾燥したスラリーから形成された凝集物の一部をスラリーの噴霧帯に再度接触させること、及び前記助剤物質がポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリビニルカプロラクタムからなる群から選択されることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本発明は、凝集物の総重量に対して、0.1ないし10重量%の濃度で存在する助剤物質の補助を得て互いに結合した、平均サイズ0.1ないし50 μ のメラミンシアヌレート凝集体 (aggregate) からなる易流動性メラミンシアヌレート凝集物 (agglomerate) に関する。特に、本発明は、ポリマー中の難燃剤として有用なメラミンシアヌレートに関する。メラミンシアヌレートをポリマー中にできるだけ均一に分布することが最も重要である。このような均一分布は、特に、以下に「分散」として言及されるポリマーへの添加の際のメラミンシアヌレートの小さな粒子への分解と組合せようと、組合せまいと、「易流動性」としてここで言及される粉末の良好な流動挙動によって達成される。

【背景技術】

10

【0002】

このようなメラミンシアヌレート凝集物は欧州特許公開第0666259号公報から既知である。欧州特許公開第0666259号公報に記載されているメラミンシアヌレート凝集物は、平均サイズが100 μ 未満の凝集体からなり、そしてその凝集体は、酸化金属粒子によって互いに結合している。比較的弱い結合のため、凝集物は、ポリマー中に均一に分散され得る。

【特許文献1】欧州特許公開第0666259号公報

【0003】

用語「メラミンシアヌレート凝集物」は、本発明の記載においては、メラミンシアヌレート凝集体及び/又は一次粒子の組成物からなるメラミンシアヌレート粒子であると理解される。これらの凝集体は、助剤物質によって互いに結合している。この助剤物質は、ポリマー中への配合の間に、メラミンシアヌレート凝集物が分離メラミンシアヌレート凝集体及び/又は一次粒子に分解するようなものが選択され、その結果として、凝集体粒子それら自体が平均して約50 μ より大きくないことを条件に、ポリマー中でのメラミンシアヌレートの均一な分布が達成される。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

用語「メラミンシアヌレート凝集体」は、本発明の記載においては、多数の一次粒子からなるメラミンシアヌレート粒子であると理解される。メラミンシアヌレート凝集体は、通常、少量の水を含む。一次粒子は、イオン結合によって互いに結合している。メラミンシアヌレート凝集体は機械粉砕によってのみ、サイズを縮小され得る。メラミンシアヌレート凝集体をポリマーへ、例えば、押出機の補助を得て熔融されたポリマーへ添加することは、それらのメラミン凝集体のサイズを十分に縮小しない。もしも、凝集体の平均粒子サイズが約50 μ を超えるならば、ポリマー中で均一な分散を得ることは不可能である。

30

【0005】

用語「一次粒子」は、本発明の記載においては、メラミンとシアヌル酸の化学反応の結果として形成されたメラミンシアヌレート結晶であると理解される。一次粒子は、通常、平均サイズが0.1ないし2 μ である。

40

【0006】

欧州特許公開第0666259号公報に記載されているメラミンシアヌレート凝集物の欠点は、この凝集物の貯蔵安定性が低いことである。本出願において、貯蔵安定性は、一般に、凝集物がポリマーへ添加される前の、取扱い及び貯蔵の間に、メラミンシアヌレート粒子が分解しないことであると理解される。分解したメラミンシアヌレート粒子によって生ずる問題は、それらが、ポリマー熔融物への均一の配合に悪影響を及ぼし、従って、ポリマー中の均一な分布の障害となることである。この分解は、例えば運送の間に起こる。

【0007】

メラミンシアヌレート凝集物の分解の結果、より小さい凝集物が形成されるばかりでな

50

く、凝集体及び／又は一次粒子も形成され得、結果として、メラミンシアヌレート凝集物の粒子サイズ分布がより幅広くなる。結果として、50 μ より小さい粒子の量がますます増加する。

【0008】

加えて、より大きいメラミンシアヌレート凝集物とより小さいメラミンシアヌレート凝集物の分離が起こり得る。凝集物のより幅広い粒子サイズ分布及び分離は、メラミンシアヌレート凝集物の易流動特性としても言及される、良好な流動挙動に悪影響を及ぼす。

【0009】

本発明の目的は、前記欠点を有さないメラミンシアヌレート凝集物を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、助剤物質の補助を得て互いに結合した、平均サイズ0.1ないし50 μ のメラミンシアヌレート凝集体からなる易流動性難燃性メラミンシアヌレート凝集物であって、前記助剤物質は、前記凝集物の総重量に対して、0.1ないし10重量%の濃度で存在し、40より高い熔融温度又は軟化温度を有する有機助剤物質であることを特徴とする易流動性難燃性メラミンシアヌレート凝集物に関する。

【0011】

本発明に従ったメラミンシアヌレートを用いて、良好な貯蔵安定性を有するメラミンシアヌレート凝集物が得られた。貯蔵安定性は、いくつかの方法によって決定され得る。本発明においては、以下に記載されたボール試験 (ball test) を使用した。より高い貯蔵安定性のため、より小さい、分解凝集物と未分解凝集物との間で、すこしの分離しか起こらないか、又は分離が起こらず、そのため、ポリマーへのより均一な添加を可能にさせる。

20

【0012】

更なる利点は、本発明に従った凝集物は、取扱い及び貯蔵の間、それらの易流動性を維持するという事実である。結果として、前記凝集物は、非常に一定した状態でポリマーへ配合され得る。この非常に一定した配合の結果として、ポリマー中のメラミンシアヌレートの均一な分布が達成される。

【0013】

30

メラミンシアヌレートの配合適用性が乏しいと、ポリマー中で濃度変動が生じる。これらの濃度変動は、生産バッチの組成が均等でないことから生じる。メラミンシアヌレートの乏しい配合適用性は、不安定な生産工程、例えば、配合工程をもたらす。メラミンシアヌレートの濃度におけるこれらの濃度変動を防止するために過剰量のメラミンシアヌレートが添加される。これは、要求される難燃性を得るためのいくつかの生産バッチにおいて、ポリマー中にメラミンシアヌレートが不十分な量で存在することに起因する。過剰量を添加することは、濃度変動にもかかわらず、特定の成分が臨界値以下に下がらないように、余分量の前記成分を配合することを意味する。

【0014】

ポリマー中の、本発明に従った一定濃度のメラミンシアヌレートは、ある特定のポリマーバッチにおける組成の変動だけでなく、様々な生産バッチ中の組成の変動をも実際になくす。結果として、最終加工業者、例えば射出成形者は、バッチ内又はバッチ間で装置の調整をするいかなる必要もなく、これらポリマーを加工することが可能である。

40

【0015】

流動挙動に関して、本発明に従った凝集物は、以下に定義された、クライン試験 (Klein test) に従って、No. 5より低い、好ましくはNo. 3以下の流動値を有する。事実上、全ての条件において良好な配合を達成することを可能にし得るため、No. 2以下の流動値を有する凝集物がより好ましい。易流動性凝集物は、クラインスケールにおいてNo. 5より低い流動挙動を有する凝集物であると理解される。

【0016】

50

有機助剤物質は、凝集物粒子中の凝集体を互いに結合させる。しかしながら、有機助剤物質は、凝集物がもはやポリマー中に分散しない程に強く、凝集体及び／又は一次粒子を互いに結合すべきではない。これは、メラミンシアヌレート凝集物がポリマーへ添加されるところの種類又は加工又は加工条件に依存して、有機助剤物質に異なる基準が負わされ得ること意味する。ポリマー溶融物中での加工の場合、助剤物質の選択は、有機助剤物質の融点又は軟化点によって決定される。有機助剤物質の融点又は軟化点は、各々、メラミンシアヌレート凝集物が添加されるところのポリマーの融点、又はポリマーへの添加の間の加工温度より低いようなものが選択される。

【 0 0 1 7 】

凝集物が液体状ポリマー、ポリマー溶液又はポリマー分散液、例えばコーティング組成物中へ配合されるところの方法においては、助剤物質の選択は、上記液体状ポリマー、ポリマー溶液又はポリマー分散液中での助剤物質の溶解性によって決定される。

【 0 0 1 8 】

更に、有機助剤物質の融点又は軟化点は、例えば、温かい倉庫中で貯蔵されている間に、有機助剤物質が軟化し得るほど低くあるべきではない。これは、凝集物同士の付着を引き起こし得る。それ故、有機助剤物質の融点又は軟化点は、特に熱帯域における貯蔵のために、40 以上より高く、好ましくは60 以上より高く、更により好ましくは80 以上より高くなければならない。

【 0 0 1 9 】

適当な有機助剤物質は、有機化合物、ビニルピロリドン、酢酸ビニル及びビニルカプロラクタムに基づくポリマー又はコポリマー、又はそれらの混合物である。エポキシ、ウレタン、アクリレート、エステル、アミド、ステアレート、オレフィンに基づくポリマー又はコポリマー、セルロース誘導体又はそれらの混合物も適当である。もしも、凝集物が水性スラリーから製造されるならば、水溶性有機助剤物質がスラリーに容易に添加され得るので、該助剤物質が有利である。

【 0 0 2 0 】

水溶性有機助剤物質を含むメラミンシアヌレート凝集物が、水を含む液体状ポリマー、ポリマー溶液又はポリマー分散液へ添加される場合、前記凝集物は容易に分散可能であり得る。ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール及びポリビニルカプロラクタムは、取扱いが容易であり、かつ水への良好な溶解性のために、幅広い用途範囲において使用され得る。

【 0 0 2 1 】

有機助剤物質の量は、総凝集物に対して、0.1 ないし10 重量%である。もしも、メラミンシアヌレートが非常に高い難燃性要件を満たされねばならない場合、有機助剤物質は、総凝集物に対して、好ましくは0.1 ないし5 重量%、よりさらに好ましくは0.1 ないし3 重量%の量で使用される。

【 0 0 2 2 】

本発明に従った適当なメラミンシアヌレート凝集体は、平均サイズが、0.1 ないし50 μ である。平均サイズが0.1 ないし10 μ のメラミンシアヌレート凝集体が好ましく、一般に、射出成形を含む標準加工操作、及び繊維、フィルム及びコーティングを含む薄い生成物への加工の両方に適用可能のため、平均サイズが0.1 ないし5 μ のメラミンシアヌレート凝集体が最も好ましい。

【 0 0 2 3 】

実際面では、メラミンシアヌレートを含むポリマーに基づく生成物の視覚的特性が重要である。この理由のため、最大の凝集体でも70 μ より小さく、そのため、これら凝集体は目に見えずに保たれる。

【 0 0 2 4 】

‘平均サイズ’は、最大サイズと最小サイズの平均を意味すると理解され、このサイズは、凝集物の総数にわたる平均でもある。この平均サイズはまた、‘ d_{50} ’としても言及される。本発明に従った凝集物は、実質的に、丸い形状をしている。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

メラミンシアヌレート凝集物の嵩密度は、重要ではないが、好ましくは、 400 ないし 1500 kg/m^3 である。これにより、より良好な流動性が得られ、更に、ポリマー溶融物中への規則的な配合も可能である。更に、より低い嵩密度のメラミンシアヌレート粉末に求められるものより、より小さいパッケージ (package) が使用され得る。より好ましくは、嵩密度は、 400 ないし 700 kg/m^3 であり、これにより、他のポリマー添加剤との良好な混合を達成することが容易になる。これは、市販で入手可能な標準パッケージの使用も可能にし得る。

【 0 0 2 6 】

原則として、凝集物の平均サイズは制限されない。しかしながら、平均直径が $150\text{ }\mu$ 未満の凝集物はダスティング問題を引き起こすため、好ましくは、凝集物は、平均直径が $150\text{ }\mu$ 以上である。凝集物の平均直径が、通常、 $5000\text{ }\mu$ より大きいものは選択されない。配合又は加工装置中には小さな開口が存在し得るので、直径があまりにも大きい凝集物は問題を引き起こし得る。平均サイズが 200 ないし $3000\text{ }\mu$ のメラミンシアヌレート凝集物がより好ましい。平均サイズが 250 ないし $1500\text{ }\mu$ のメラミンシアヌレート凝集物が、熔融加工、及び液体状ポリマー、ポリマー溶液又はポリマー分散液、例えば、コーティング組成物中への添加のような様々なポリマー加工操作における該凝集物の凡用性ゆえに最も好ましい。

【 0 0 2 7 】

好ましくは、 $50\text{ }\mu$ 未満と測定される凝集物粒子の画分は、凝集物の総重量に対して、 20 重量%未満である。より好ましくは、この画分は、 10 重量%未満であり、更により好ましくは、 5 重量%未満である。 $50\text{ }\mu$ 未満のサイズの粒子を 20 重量%以上含む凝集物は、取扱いの間、又はそれらがポリマー溶融物へ配合された場合にダスティング問題を引き起こす。また、 $50\text{ }\mu$ より小さい粒子の 20 重量%以上の存在は、凝集物の易流動特性に不利である。

【 0 0 2 8 】

メラミンシアヌレートのために言及された利点はまた、ハロゲン含有物及びハロゲン非含有物を含む他の難燃性化合物の凝集物にも適用できることが発見されている。しかしながら、好ましいものは、メラミン、アンメリン及び/又はアンメリドのようなトリアジン化合物、メレム及び/又はメラムのような、それらのより高い縮合生成物；メラミンホスフェート、メラミンアセテート、メラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェート、及び/又はメラミンアンモニウムポリホスフェートのようなメラミン誘導体；結晶水を有する又は有さない、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、三酸化アンチモン、 Sb_2O_5 、酸化亜鉛、アンチモン酸ナトリウム、スズ酸亜鉛及び/又はホウ酸亜鉛のような金属化合物を含むハロゲン非含有難燃性化合物であり、そして、これらは、メラミンシアヌレートのために上記された利点に匹敵する利点を達成し得る。問題の凝集物は、助剤物質の補助を得て互いに結合した、平均サイズ 0.1 ないし $50\text{ }\mu$ の難燃性凝集体からなり、前記助剤物質は、前記凝集物の総重量に対して、 0.1 ないし 10 重量%の濃度で存在し、 40 より高い融点又は軟化点を有する有機助剤物質である易流動性難燃性凝集物である。

【 0 0 2 9 】

前記難燃性凝集物は、好ましくは、平均サイズ 0.1 ないし $25\text{ }\mu$ の凝集体からなる。前記難燃性凝集物は、好ましくは、メラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェート、メラミンアンモニウムポリホスフェート及び/又は水酸化アンモニウムを含む。

【 0 0 3 0 】

サイズが 100 ないし $2000\text{ }\mu$ のメラミンシアヌレート粒子は更に、特許公開平7-149739号公報において、グラニュールとして言及されている。 0.1 ないし $1\text{ }\mu$ の粒子からなり、そして相互に圧縮され、水で結合されているグラニュールが言及されている。結果として、粒子はイオン結合をしており、溶融物中に分散することは、実質不可能である。この出願の最初に示した定義によると、これらは、 100 ないし $2000\text{ }\mu$ の凝

10

20

30

40

50

集体である。助剤物質の補助を得て互いに結合した凝集体からなる凝集物の言及はない。イオン結合が形成されるため、ここで使用される助剤物質の定義に水は含まれない。イオン結合は、凝集体が分散することを困難にさせる。

【0031】

更に、ポリビニルピロリドンと組合せたメラミンシアヌレートが、特許公開平5-3107167号公報に言及されている。この出願において、ポリビニルピロリドンはメラミン及びシアヌル酸へ添加され、そして、寸法が30ないし120 μ の凝集体が形成される。しかしながら、分散可能な凝集体からなる凝集物の言及はない。更に、この物質は50 μ より小さい、多くの小さい粒子を含む。

【0032】

本発明はまた、助剤物質の補助を得て互いに結合したメラミンシアヌレート凝集体からなる易流動性メラミンシアヌレート凝集物の製造方法にも関する。

【0033】

このような方法は、欧州特許公開第0666259号公報で言及されており、ここでは、無機助剤物質が、メラミン及びシアヌル酸の水性スラリーからメラミンシアヌレートを製造する間に添加される。メラミンシアヌレートへの転換が行われた後、スラリーを噴霧乾燥させる。噴霧乾燥の間に、水が蒸発し、メラミンシアヌレート凝集物が形成される。

【0034】

形成されたメラミンシアヌレート凝集物は、互いに弱く結合しているだけである。欠点は、このような方法では貯蔵安定性が低いメラミンシアヌレート凝集物が加工されることにある。

【0035】

本発明の目的は、上記欠点を有さない方法を提供することである。この目的は、メラミンシアヌレート凝集体及び助剤物質を含む、噴霧乾燥したスラリーから形成された凝集物の一部を前記噴霧乾燥したスラリーに再度接触させることによって、そして前記助剤物質が40より高い融点又は軟化点を有する有機助剤物質であるために、達成される。これは、形成されたメラミンシアヌレート凝集物が良好な貯蔵安定性を有することを確実にする。

【0036】

更なる利点は、この凝集物は、ダスト放出(dust emission)が少ないことにある。ダスト放出はいくつかの方法によって決定され得る。本発明においては、ダスト放出は、後述するヒューバハ試験(Heubach test)を使用して決定した。更に、ダストは、50 μ 未満のサイズの粒子の大きな画分から明白である。

【0037】

スラリーはメラミンシアヌレート凝集体、溶媒又は分散剤及び有機助剤物質を含む。水及びアルコールを含む様々な溶媒から選択が行われ得る。加工及び環境的理由から、水が溶媒として好まれる。

【0038】

メラミンシアヌレート凝集体の望ましいサイズは、粉碎によって達成され得る。ボールミルで粉碎することによって、平均サイズが0.1 μ までの非常に細かい凝集体が得られ得る。

【0039】

本発明の方法の更なる態様においては、凝集物の形成の間に、他の、機能性物質を添加することもできる。これらの機能性物質は、例えば、第二の難燃性成分、相乗剤、剥離剤、安定剤及び/又は顔料であり得る。

【0040】

このように、第二の難燃性成分、相乗剤、剥離剤、安定剤及び/又は顔料を含むいくつかの機能性物質を含む易流動性組成物が提供される。その利点は、機能性物質の所定の分配だけでなく、ポリマー組成物の製造中に制御される必要のある素材の流れがより少ないことにもある。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

本発明は、メラミンシアヌレートを含むポリマー組成物にも関する。このような組成物は、欧州特許公開第 0 6 6 6 2 5 9 号公報に開示されている。

【 0 0 4 2 】

しかしながら、このようなポリマー組成物の欠点は、ポリマーのメラミンシアヌレート濃度の比較的大きな変動にある。

【 0 0 4 3 】

本発明の目的は、この欠点を有さないポリマー組成物を提供することにある。この目的は、本発明に従ったメラミンシアヌレート凝集物の使用によって達成される。これは、ポリマー組成物中のメラミンシアヌレートの量に変動が全くない又はほとんどないことを確

10

【 0 0 4 4 】

更なる利点は、より低いメラミンシアヌレート濃度が使用され得る一方で、依然として良好な難燃性が得られることにある。

【 0 0 4 5 】

組成物中の変動は、例えば、ポリマー組成物中に存在するメラミンシアヌレートの量の分析によって、決定され得る。

【 0 0 4 6 】

結果として、例えば、ポリアミドポリマー組成物中の変動は、+ / - 2 % 以上の変動を有する 1 0 % 平均から + / - 1 % 未満、好ましくは + / - 0 . 7 5 % 未満、最も好ましくは + / - 0 . 5 % 未満の変動へ減少される。

20

【 0 0 4 7 】

ポリマー組成物は、例えば、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリプロピレン及びこれらの物質の混合物を含む、上記の凝集物を使用して難燃性にされ得るポリマー組成物であると理解される。その後、これらのポリマー組成物から、成形品及び又は繊維及びフィルムの両方がそれ自体既知の技術を使用して製造され得る。

【 0 0 4 8 】

ポリマーは更に、コーティング組成物であると理解される。これらのコーティング組成物は、特に、コーティングをとりわけ、木、金属、石、プラスチック、繊維及び生地へ適

30

【 0 0 4 9 】

本発明は、最終的に、ポリマー組成物の製造における、メラミンシアヌレート凝集物の使用に関する。この使用の利点は、良好な配合特性、ダスト形成が少ないこと及び嵩密度が大きいことにある。

【 0 0 5 0 】

良好な配合特性の結果として、より均一なポリマー組成物が得られる。これは、生成物の品質をより一定にするだけでなく、メラミンシアヌレートの消費を減少させる一方で、依然として、ポリマー組成物の良好な特性、例えば難燃性を得ることを可能にする。使用した試験方法は下記の通りである。

40

貯蔵安定性：ボール試験

貯蔵安定性は、ボール試験前及び後に測定されたダスト含有量の増加として示される。ダスト含有量は、いわゆる、ボールダスト試験によって決定される。この試験においては、試験される粒子 5 0 g を、3 6 個の鋼球と一緒に、振動板上のスクリーン底皿 (s c r e e n b o t t o m p a n) 中に置いた。スクリーン底皿は、1 5 m m の振幅 (上頂点 - 下頂点) で、1 分当り 2 5 0 回転の振動数において、水平面で円運動をしなければならない。ボール試験の標準継続時間は 5 分である。試験後、試験材料の粒子サイズを分析した。この分析は、レーザー回折 (シムパテック、ドイツ国) によって行われた。もしも、粒子サイズが、レーザー回折分析するにはきめが粗すぎるならば、サイズの大きすぎる

50

画分は分別され、そして細かい画分の粒子サイズが、レーザー回折によって決定され、その後、粒子分布が、分別されたきめの粗い画分のために補正される。元の粒子の質量に対する 50μ より小さい粒子の百分率は、ダスト含有量の尺度である。ボールダスト試験後の 50μ より小さい粒子の百分率が高ければ高いほど、ダスト含有量は高くなり、かつ生成物はより多くダストになり得る。

貯蔵安定性は、ボールダスト試験の前及び後に測定されたダスト含有量の増加によって決定される。試験後の粒子直径が 50μ より小さい粒子の百分率引く試験前の粒子直径が 50μ より小さい粒子の百分率がダスト含有量の差である。ダスト含有量の差が多ければ多いほど、貯蔵安定性は低くなる。

10

クライン法に従った流動性

流動性は、Klein; Seifen, Ole, Fette, Wachse, 94, 849 (1968) 中のクライン容器法を使用して決定される。これは、各々が底に異なる開口を有する流出容器系を使用する方法である。試験される物質は容器へ添加され、そして容器の底の開口からの流出が研究される。流動性の認定は、粉末が依然として流れ得る最小の開口によって決定される。最も良好な流動性を有する物質が最も低い認定、すなわち1を有する(表1参照。)。1ないし4の番号を付与された分類の物質が、通常、易流動性と呼ばれる。

表1：クライン法に従った流動性

20

【表1】

流動値 No.	以下の直径を有する 開口を通る流れ [mm]	流動性の認定
1	2.5	非常に良好
2	5.0	良好
3	8.0	適当以上
4	12.0	適当
5	18.0	不十分
6	No. 5を通らない	低い

30

ダスティング挙動：ヒューバツハ試験

ダスティング挙動をヒューバツハ社(ランゲルシェイム、ドイツ国)製のダスト計器を用いて決定した。この装置を、提供者に指示された方法で、ダスティング挙動を決定するために使用した。これは、試験物質を、回転ドラム中で動かし続けるところの方法である。細かいダストは、水平な空気の流れ(0.04 m/s)によって吸い込まれ、フィルター上に回収される。フィルター上のダスト量は、生成物のダスト性の尺度である。

40

嵩密度

嵩密度は、分別された粉末で定量シリンダーを静かに充填することによって決定した。その後、シリンダーが保持し得る粉末重量を、嵩密度(g/L)へ変換した。ASTM Dスタンダードに1895-89に従って測定した(方法A)。

粒子サイズ

粒子サイズ及び粒子サイズ分布は、レーザー回折(シムパテック、ドイツ国)によって

50

決定した。レーザー回折するには大きすぎるいくつかの粒子については、粒子サイズ及び粒子サイズ分布を、D I N 6 6 1 6 5 に従ったスクリーン分析によって決定した。

【実施例】

【0051】

本発明を、以下の実施例を参照として説明する。

対照実験 A

メラミン 1 6 0 . 6 k g、シアヌル酸 1 6 5 k g 及び 8 0 の水をパドルミキサー (2 m³) 中で接触させ、混合した。2 時間混合し、8 0 で反応させた後、5 0 重量 % のメラミンシアヌレートスラリーが形成された。水を 2 5 0 ミリバールで 6 時間蒸発させることによって除去した。結果として生じた生成物は、乾燥物質含有率が 9 9 . 8 % のメラミンシアヌレート凝集体からなった。凝集体の平均粒子サイズは 9 8 0 μ であり、嵩密度は 7 2 5 k g / m³ であった。クライン法に従って測定された流動性は流動値 N o . 2 を示した。

10

Z S K 5 8 押出機を使用し、2 6 0 の温度条件において、メラミンシアヌレートを P A 6 中に配合した。配合した後、グラニュールを射出成形し、P A 6 の成形品を形成した (寸法 8 0 × 8 0 × 1 m m の板 ; 射出成形の間の熔融温度 2 7 5 ; 成形型温度 8 5) 。成形品は、表面に、視覚で観察できる白点を含む。白点は、7 0 ないし 1 0 0 0 μ の大きさであることがわかった。X 線回折及び電子顕微鏡分析が、白点がメラミンシアヌレート凝集体であることを証明した。これは、配合の間に、十分に均一に分散しなかったメラミンシアヌレート出発物質である。これら可視の白点は、成形品が、成形品の外観並びに表面特性が非常に重要なところの電気及び電子産業で使用されるために大きな欠点になる。

20

【0052】

対照実験 B

対照実験 A からの平均サイズが 1 0 0 0 μ のメラミンシアヌレート凝集体を、ピンミルを用いて粉碎し、' d 5 0 ' としても言及される、平均サイズが 4 μ の粉末を得た。この物質に関する数値を表 2 に示す。

ヒューバツハ、5 0 I に従って測定されたダスト含有量は、2 2 0 0 m g / m³ であった。メラミンシアヌレート粉末は、(クラインに従った) 流動性が低い。流動値は、N o . 6 であった。配合の間に、流動性が低いことが、ウェルナー & フレイダラー社製の Z S K 5 8 二軸スクリーユ押出機上での配合特性が低いことで明白になった。メラミンシアヌレートを Z S K 5 8 押出機へ押しこみ、2 6 0 でポリアミド 6 に配合した。配合した後、グラニュールを射出成形し、P A 6 の成形品を形成した (射出成形の間の熔融温度 2 7 5 ; 成形型温度 8 5) 。成形品 (寸法 8 0 × 8 0 × 1 m m の板) は、良好な外観を有した。白点は、観察されなかった。

30

【0053】

対照実験 C

市販で入手できる物質 (' M C 4 1 0 '、ニッサン) の流動性を測定し、本発明に従った物質と比較した。この物質は、良好な流動挙動を有することが判明したが、多くのダストを含み、そして、それは取扱い上の及び職業上の衛生観点から望ましくない。測定されたパラメーターを表 2 に含める。

40

【0054】

実施例 I

本発明に従った噴霧乾燥の間、ポリビニルアルコール水溶液 (0 . 2 0 %、モウィオール 4 0 - 8 8 (登録商標 : M o w i o l)、クラリアント社) 中に、対照実験 B で得られたメラミンシアヌレート凝集体を 4 0 % 含むスラリー [図 1 ; 液流 (1)] を、噴霧塔 (7) 中で、7 インチディスク噴霧器により速度 N = 1 1 0 0 0 r p m で噴霧帯 (2) まで噴霧し気流 (5) で乾燥させた。乾燥後、噴霧乾燥凝集物は、総質量に対して、ポリビニルアルコールを 0 . 5 % 含む。噴霧乾燥したメラミンシアヌレート凝集物を、容器又は流動床 (3) 中に回収し、分類した。これは、最小平均粒子サイズのメラミンシアヌレート

50

凝集物の分離と該凝集物の噴霧乾燥器の噴霧帯への返還（４）を含む。適当な平均サイズの凝集物（６）は、排出され、包装される。

返還（４）された凝集物は、再度、噴霧帯（２）で、噴霧したスラリーに再度接触せられる。返還された凝集物は、平均直径が 50μ 未満である。

他の条件は以下の通りである：空気入口温度 230° 、空気出口温度 92° 、スラリー温度 23° 、処理量１時間当りメラミンシアヌレート凝集物（‘乾燥物質’） 60 kg 。

表２：標準的なメラミンシアヌレート凝集体と本発明に従ったメラミンシアヌレート凝集物の比較

【表２】

右欄の実験及び実施例からの物質		対照実験B	対照実験C	実施例I
有機助剤物質		なし	nd	ポリビニルアルコール*
最終生成物中の助剤物質の量	%	0.5	nd	0.5
粒子直径	$d_{10\#}$ μ	nd	26	68
粒子直径,平均	d_{50} μ	4**	68	163***
粒子直径	$d_{99\#\#}$ μ	50	238	952
50 μ より小さい粒子の画分	wt%	99	32	3.7
嵩密度	kg/m^3	260	517	610
流動値(クライン試験)	No.	6	2	2
ダスト含有量(ヒューパツハ,50l)	mg/m^3	2200	4625	1520

*モウイオール40 - 88。

**凝集体。

***平均サイズ $4\mu\text{m}$ の凝集体からなる凝集物。

粒子の10%が、この d_{10} 値より小さい直径であるところの直径。

粒子の99%が、この d_{99} 値より小さい直径であるところの直径。

nd：決定できなかった。

【0055】

実施例II

ポリビニルアルコール（モウイオール40 - 88）を1.6%含む水性スラリー（40%固体）からメラミンポリホスフェート（M200、DSMメラピュア（登録商標：Melapur）を噴霧乾燥させ、平均粒子サイズ 315μ の凝集物を形成した。凝集物は、良好な流動挙動、No. 2を有した。

前記凝集物を、 50 kg /時間の処理量において、重量計量配合装置（カレントロニック、垂直攪拌器を備えた二軸スクリュウ押出機）で配合した。実際に配合された量は、天秤（メットラー トレド、秤量範囲 30 kg 、分折能 0.1 g ）を使用して監視した。実際に配合された量、従って実際の処理量、を毎秒決定した。配合速度は、測定された処理量値における広がり（ 2σ ）に基づいて決定した。凝集物は、易流動性のため、非常に一定の状態で配合され得た。広がり（ 2σ ）は $+/-0.7\%$ であった。

【0056】

対照実施例D

平均粒子サイズが 10μ 、流動性番号がNo. 6のメラミンポリホスフェート（M200、DSMメラピュア（登録商標：Melapur）に、実施例IIで言及した配合試験を受けさせた。粉末の流動性が低いため、同様の条件における配合は一定の状態で進まず、そして、それは、装置の処理量の大きな変化から明白となった。広がり（ 2σ ）は $+/-26\%$ であった。

【 0 0 5 7 】

実施例 I I I

水酸化マグネシウム（マグニフィン H 5、アルバーメール社）を、水酸化マグネシウムを 3 5 %、ポリビニルアルコール（モウイオール 8 - 8 8）を 1 . 7 5 % を含む水性スラリー中へ入れ、噴霧乾燥させた。結果として生じた凝集物は、ポリビニルアルコールを 5 % 含み、平均粒子サイズは 2 8 0 μm であった。凝集物は優れた流動挙動を有した（クライン法に従った流動性番号は N o . 2）。ダスト数は 1 6 8 0 mg / m^3 であった（ヒューバッハ試験、5 0 I）。

【 0 0 5 8 】

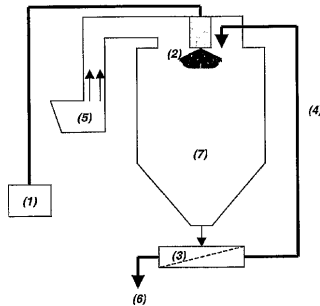
対照実験 E

Z S K 3 0 二軸スクルー押出機（クルップ ウェルナー & フレイダラー社製）を使用し、粒子サイズが $d_{50} = 7 1 0 \mu\text{m}$ で、結合剤（ポリビニルアルコール、モウイオール 8 - 8 8）を 1 1 % 含むメラミンシアヌレート凝集物をナイロン 6（アクロン K 1 2 2、D S M）と、2 6 0 の温度条件において加工した。配合した後、得られたグラニュールを射出成形し、寸法 1 2 5 $\times$ 1 3 $\times$ 0 . 8 mm の棒材を形成した。これらの棒材を 7 0 で 1 6 8 時間状態調節した。その後、難燃性を、アンダーライターラボラトリーの垂直燃焼試験 U L - 9 4 V に従って、2 5 回測定した。

この試験において、上述メラミンシアヌレート凝集物に基づいた配合物は、実施例 I の物質に基づいた参照が 2 5 回 V - 0 と評価されたのと比較して、1 2 回 V - 0 分類及び 1 3 回 V - 2 分類と評価された。難燃性は、過剰量の助剤物質の存在によって、悪影響を受ける。

【 図 1 】

Fig. 1



フロントページの続き

- (74)代理人 100109690
弁理士 小野塚 薫
- (74)代理人 100131266
弁理士 ▲高▼ 昌宏
- (74)代理人 100093414
弁理士 村越 祐輔
- (74)代理人 100131141
弁理士 小宮 知明
- (72)発明者 キアーケルス, レニアー, ヘンリカス, マリア
オランダ国, エヌエル - 6 0 9 9 エーティー ビーグデン, ベルドスストラート 1 2
- (72)発明者 ブレイマン, フィリップ, ウォルフガング ポール, バレレ
ベルギー国, ビー - 3 5 2 0 ゾンホベン, ホウザレンセウエグ 5 5 エー
- (72)発明者 スチャーフスマ, ステファン, ヘンドリクス
オランダ国, エヌエル - 6 1 3 2 エスエム シッタード, オンダーステホフ 7
- (72)発明者 モクベルド, ヨハネス, コルネリス, ジョセフ
オランダ国, エヌエル - 3 1 2 3 ピーエル スキーダム, ブリクスラガーストラート 2 7

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開平 0 5 - 3 1 0 7 1 6 (J P , A)
特開平 0 8 - 3 0 2 2 0 3 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 4 7 2 2 8 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 5 7 8 2 0 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 4 1 7 7 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L 101/00