

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4344238号
(P4344238)

(45) 発行日 平成21年10月14日(2009.10.14)

(24) 登録日 平成21年7月17日(2009.7.17)

(51) Int.Cl.

F I

CO8L 67/00 (2006.01)
 B29B 7/88 (2006.01)
 B29B 9/12 (2006.01)
 CO8J 3/20 (2006.01)
 CO8K 5/10 (2006.01)

CO8L 67/00
 B29B 7/88
 B29B 9/12
 CO8J 3/20 CFDA
 CO8K 5/10

請求項の数 13 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-519153 (P2003-519153)
 (86) (22) 出願日 平成14年7月26日(2002.7.26)
 (65) 公表番号 特表2004-537630 (P2004-537630A)
 (43) 公表日 平成16年12月16日(2004.12.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/008317
 (87) 国際公開番号 W02003/014212
 (87) 国際公開日 平成15年2月20日(2003.2.20)
 審査請求日 平成17年3月28日(2005.3.28)
 (31) 優先権主張番号 101 37 930.7
 (32) 優先日 平成13年8月7日(2001.8.7)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲンを含むしない防炎化ポリエステル

(57) 【特許請求の範囲】

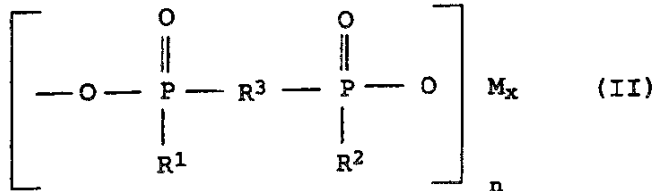
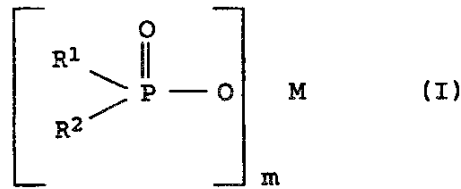
【請求項 1】

A) 熱可塑性ポリエステル 20 ~ 97 質量%、
 B) ホスフィン酸塩及び / 又はジホスフィン酸塩及び / 又はそのポリマー 1 ~ 40 質量%
 (この際、成分 B) は、10 μ m 未満の平均粒度 (d_{50} - 値) を有する)、
 C) 窒素含有の防炎剤 1 ~ 30 質量%、
 D) 10 ~ 40 個の C - 原子を有する飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸と 2 ~ 40 個の C - 原子を有する脂肪族飽和アルコール又はアミンとの少なくとも 1 種のエステル又はアミド 0 ~ 5 質量%、
 E) 他の添加物質 0 ~ 60 質量%
 (この際、成分 A) ~ E) の質量%の合計は 100 % である)
 を含有する熱可塑性成形材料。

【請求項 2】

式 I のホスフィン酸塩及び / 又は式 II のジホスフィン酸塩及び / 又はそのポリマーを含有する、請求項 1 に記載の熱可塑性成形材料：

【化 1】



10

[この際、置換基は次のものを表わす：

R^1 、 R^2 は、フェニル基、水素、1個のヒドロキシル基を含有してよい直鎖又は分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキル基であり、

R^3 は、直鎖又は分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基又はアリーラルキレン基であり、

20

M は、アルカリ土類金属、アルカリ金属、 Zn 、 Al 、 Fe 、ホウ素であり、

m は、1～3の整数であり、

n は、1及び3の整数であり、かつ

x は、1又は2である]。

【請求項 3】

成分 B) は、7 μm 未満の平均粒度 d_{50} 値を有する、請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 4】

成分 B) は、4 μm 未満の d_{10} 値を有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形材料。

30

【請求項 5】

成分 B) は、40 μm 未満の d_{90} 値を有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 6】

成分 C) は、メラミン化合物から構成されている、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 7】

一般式 I 及び II において、 R^1 及び R^2 は水素を表わし、 M はカルシウム又はアルミニウムである、請求項 2 から 6 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形材料。

【請求項 8】

40

先ず、成分 B) 及び C) を混合させ、引続き、成分 A) 及び場合により D) 及び / 又は E) を混合させ、熔融物中で均質化し、取り出し、冷却させ、造粒する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形材料の製法。

【請求項 9】

先ず、成分 B) 及び C) を混合させ、一緒に粉碎し、引続き、他の成分を混合させる、請求項 8 に記載の熱可塑性成形材料の製法。

【請求項 10】

繊維の製造のための、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形材料の使用。

【請求項 11】

50

シートの製造のための、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形材料の使用。

【請求項 1 2】

成形体の製造のための、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形材料の使用。

【請求項 1 3】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性成形材料から得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、

A) 熱可塑性ポリエステル 20 ~ 97 質量%、

B) ホスフィン酸塩及び/又はジホスフィン酸塩及び/又はそのポリマー 1 ~ 40 質量% (この際、成分 B) は、10 µm 以下の平均粒度 (d_{50} - 値) を有する)、

C) 窒素含有の防炎剤 1 ~ 30 質量%、

D) 10 ~ 40 個の C - 原子を有する飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸と 2 ~ 40 個の C - 原子を有する脂肪族飽和アルコール又はアミンとの少なくとも 1 種のエステル又はアミド 0 ~ 5 質量%、

E) 他の添加物質 0 ~ 60 質量%

を含有する熱可塑性成形材料に関し、この際、成分 A) ~ E) の質量%の合計は 100% である。

20

【0002】

更に、本発明は、あらゆる種類の繊維、シート及び成形体の製造のための本発明による成形材料の製造及び使用に関する。

【0003】

メラミン誘導体と組み合わせた P - 含有の防炎剤で防炎化されているポリエステル成形材料は公知である。

【0004】

EP - A932643 から、例えば、ポリエステルの防炎剤として、カルシウムホスフィネートとメラミンシアヌレートとの組み合わせが公知である。

30

【0005】

殆どのホスフィネートは良好な水溶性であり、従って、ポリエステル - 成形材料を湿潤気候で貯蔵する際に、成形部材上に白色被膜が生じるか、又は金属接触 (Cu、真鍮、Zn) で明らかな腐食痕跡を示す。

【0006】

従って、顆粒又は成形部材の極めて様々な貯蔵条件 (熱貯蔵、湿潤貯蔵等) で、変色を示さず、又は添加剤の移行を示さないか、又はほんのごく僅かしか示さない、ハロゲンを含有しない防炎化ポリエステル成形材料を製造するという課題が本発明の基礎にある。

【0007】

更に、様々な気候条件でポリマーマトリックスと直接接触している金属表面での腐食は、極めて広汎に最少にされなければならない。

40

【0008】

更に、防炎 (UL 94 V0 ~ 1.6 mm)、機械的、熱的及び電気的特性、及び加工性に関して、平均した特性プロファイルが求められる。

【0009】

それに応じて、冒頭に定義された成形材料が発明された。有利な実施態様は、下位請求項から引用することができる。

【0010】

市場で得られるホスフィネートは、沈殿法における製造条件により、 $d_{50} = 25 \sim 150 \mu m$ の粒度で生じる。前記の課題を解明するために、ホスフィネートは微細に粉碎さ

50

れた ($d_{50} = 2 \sim 10 \mu m$)。微粉碎のホスフィネートを使用する場合には、移行及び金属の接触腐食の明らかな減少が認められることが意外にも判明した。この際、その他の材料特性は部分的にやや改善され (機械学)、しかし、決して不利には影響されない。

【0011】

しかし、微粉碎のホスフィネートは、加工の際に、容器壁での塊化又は焼付傾向を示すという欠点を有する。このことは、この粉末を取り扱う際に、例えば、ポリマー溶融物への粉末の供給の際に、著しいロス超過をもたらす。

【0012】

従って、更に課題として、特に、単一成分、殊にホスフィン酸塩のより簡単な加工を可能にする本発明による成形材料の改善された製法を見出すことが本発明の基礎にあった。

10

【0013】

そうして、本発明による成形材料の製法が判明し、この方法は、先ず粉碎した成分B)をC)と混合させ、又は先ずB)及びC)を混合させ、一緒に粉碎させ、引続き、他の成分A及び場合によりD及び/又はEを混合させ、溶融物中で均一にし、取り出し、冷却させ、粒化させることを特徴とする。

【0014】

驚異的にも、混合物の明らかに改善された流動性 (無塊化物) が明白である。この際、組成物両方にほぼ同一の粒度で存在する2種の防炎剤を粉碎の前に混合することができることは有利である。更に、次いで、2つの物質が均一の混合物でも存在し、このことは、組成物中での添加剤の均一の分配が得られ、従って、改善された特性に結び付く。

20

【0015】

本発明による成形材料は、成分(A)として、熱可塑性ポリエステル20~98、有利に30~97、殊に30~89質量%を含有する。

【0016】

一般に、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族又は芳香族ジヒドロキシ化合物をベースとするポリエステルA)が使用される。

【0017】

有利なポリエステルの第1群は、殊に、アルコール部分に2~10個のC-原子を有するポリアルキレンテレフタレートである。

【0018】

30

この種類のポリアルキレンテレフタレートは自体公知であり、文献に記載されている。これは、芳香族ジカルボン酸から由来する芳香族環を主鎖中に含有する。この芳香族環は、例えば、ハロゲン、例えば、塩素及び臭素によって、又はC₁~C₄-アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基又はn-プロピル基及びn-ブチル基、イソブチル基又はt-ブチル基によって置換されていてもよい。

【0019】

このポリアルキレンテレフタレートは、自体公知の方法で、芳香族ジカルボン酸、そのエステル又は他のエステル化誘導体と、脂肪族ジヒドロキシ化合物との反応によって製造することができる。

【0020】

40

有利なジカルボン酸として、2,6-ナフタリンジカルボン酸、テレフタル酸及びイソフタル酸又はその混合物が挙げられる。芳香族ジカルボン酸の30モル%まで、有利に10モル%以下が脂肪族又は環状脂肪族ジカルボン酸、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸及びシクロヘキサンジカルボン酸によって代えられていてもよい。

【0021】

脂肪族ジヒドロキシ化合物のうち、2~6個の炭素原子を有するジオール、殊に、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール及びネオペンチルグリコール又はその混合物が有利である

50

。

【 0 0 2 2 】

特に有利なポリエステル (A) として、 2 ~ 6 個の C - 原子を有するアルカンジオールから誘導されるポリアルキレンテレフタレートが挙げられる。そのうち、殊に、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレート又はその混合物が有利である。更に、他のモノマー単位として、 1 , 6 - ヘキサンジオール及び / 又は 2 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール 1 質量 % まで、有利に 0 . 7 5 質量 % までを含有する P E T 及び / 又は P B T が有利である。

ポリエステル (A) の粘度は、一般に、 5 0 ~ 2 0 0 、有利に 8 0 ~ 1 6 0 の範囲にある (I S O 1 6 2 8 により、フェノール / o - ジクロルベンゾール混合物 (混合比 1 : 1 、 2 5) で) 中 0 . 5 質量 % の溶液中で測定した) 。

10

【 0 0 2 3 】

殊に、そのカルボキシル末端基 - 含量が 1 0 0 mval / ポリエステル k g 、有利に 5 0 mval / ポリエステル k g 、殊に 4 0 mval / ポリエステル k g であるポリエステルが有利である。この種類のポリエステルは、例えば、 D E - A 4 4 0 1 0 5 5 の方法によって製造され得る。このカルボキシル末端基含量は、通例、滴定法 (例えば、電位差法) によって測定される。

【 0 0 2 4 】

特に有利な成形材料は、成分 A) として、 P B T とは異なるポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート (P E T) から成る混合物を含有する。例えば、ポリエチレンテレフタレートの含量は、有利に、混合物中で、 A) 1 0 0 質量 % に対して、 5 0 質量 % まで、殊に 1 0 ~ 3 5 質量 % である。

20

【 0 0 2 5 】

更に、 P E T 再生品 (スクラップ - P E T とも称される) を、場合により、ポリアルキレンテレフタレート、例えば、 P B T と混合して使用することが有利である。

【 0 0 2 6 】

再生品とは、一般に、次のものが解される :

1) いわゆる、生産後再生品 : この場合には、重縮合の際の、又は加工の際の生産廃棄物、例えば、射出成形加工の際の湯溜物 (Anguesse) 、射出成形加工又は押出しの際の始動屑又は押出しプレート又はシートの切片が重要である。

30

2) 消費後再生品 : この際、最終消費者によって使用後に収集され、選別されるプラスチック製品が重要である。量的に断然優勢な製品は、ミネラル水、ソフトドリンク及び果汁用の吹込成形 PET ボトルである。

【 0 0 2 7 】

2 種類の再生品は、粉碎物として、又は顆粒の形で存在することができる。後者の場合には、粗再生品は、分別及び洗浄後に、押出機中で溶融され、顆粒にされる。それによって、その先の加工段階のための取扱、流動性及び供給性が殆ど容易にされる。

【 0 0 2 8 】

顆粒化でも、粉碎物質としても存在する再生品は使用可能であり、この際、最大稜長は 6 m m 、有利に 5 m m よりも短くなければならない。

40

【 0 0 2 9 】

加工する際のポリエステルの加水分解に基づき (痕跡量の水分による) 、再生品を予備乾燥させておくことが推奨される。乾燥後の残留水分含量は、有利に < 0 . 2 % 、殊に < 0 . 0 5 % である。

【 0 0 3 0 】

他の群として、芳香族ジカルボン酸及び芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される完全芳香族ポリエステルが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

芳香族ジカルボン酸として、既にポリアルキレンテレフタレートで記載した化合物が好適である。イソフタル酸 5 ~ 1 0 0 モル % 及びテレフタル酸 0 ~ 9 5 モル % から成る混合

50

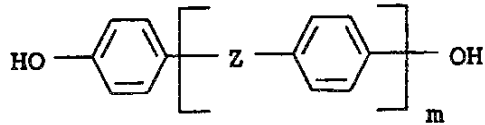
物、殊に、テレフタル酸約 80 % とイソフタル酸 20 % との混合物からこれら 2 つの酸のほぼ当量までの混合物が有利に使用される。

【 0 0 3 2 】

芳香族ジヒドロキシ化合物は、有利に、一般式：

【 0 0 3 3 】

【 化 1 】



10

[式中、Zは、8 個までの C - 原子を有するアルキレン基又はシクロアルキレン基、1 2 個までの C - 原子を有するアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子又は化学結合であり、mは、0 ~ 2 の値を有する]。この化合物は、フェニレン基に置換基として、C₁ ~ C₆ - アルキル基又はアルコキシ基及び弗素、塩素又は臭素を有することもできる。

【 0 0 3 4 】

この化合物の基体として、例えば、次のものが挙げられる：

ジヒドロキシジフェニル、

ジ - (ヒドロキシフェニル) アルカン、

ジ - (ヒドロキシフェニル) シクロアルカン、

ジ - (ヒドロキシフェニル) スルフィド、

ジ - (ヒドロキシフェニル) エーテル、

ジ - (ヒドロキシフェニル) ケトン、

ジ - (ヒドロキシフェニル) スルホキシド、

, ' - ジ - (ヒドロキシフェニル) - ジアルキルベンゾール、

ジ - (ヒドロキシフェニル) スルホン、ジ - (ヒドロキシベンゾイル) ベンゾール、

レゾルシン及び

ヒドロキノン及びその核アルキル化又は核ハロゲン化誘導体。

【 0 0 3 5 】

これらの内、

4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニル、

2 , 4 - ジ - (4 ' - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチルブタン、

, ' - ジ - (4 - ヒドロキシフェニル) - p - ジイソプロピルベンゾール、

2 , 2 - ジ - (3 ' - メチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル) プロパン及び

2 , 2 - ジ - (3 ' - クロル - 4 ' - ヒドロキシフェニル) プロパン、

及び、殊に、

2 , 2 - ジ - (4 ' - ヒドロキシフェニル) プロパン、

2 , 2 - ジ - (3 ' , 5 - ジクロルジヒドロキシフェニル) プロパン、

1 , 1 - ジ - (4 ' - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、

3 , 4 ' - ジヒドロキシベンゾフェノン、

4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン及び

2 , 2 - ジ (3 ' , 5 ' - ジメチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル) プロパン

又はその混合物が有利である。

【 0 0 3 6 】

勿論、ポリアルキレンテレフタレート及び完全芳香族ポリエステル混合物を使用することもできる。これは、一般に、ポリアルキレンテレフタレート 20 ~ 98 質量 % 及び完全芳香族ポリエステル 2 ~ 80 質量 % を含有する。

【 0 0 3 7 】

勿論、ポリエステルブロックコポリマー、例えば、コポリエーテルエステルを使用する

50

こともできる。この種類の生成物は自体公知であり、文献に、例えば、US - A 3 6 5 1 0 1 4 に記載されている。市場でも、相応する生成物、例えば、Hytrel (登録商標) (Dupo nt) が得られる。

【 0 0 4 7 】

好適な連鎖遮断剤は、例えば、フェノール、p - t - ブチルフェノールであるが、D E - O S 2 8 4 2 0 0 5 による、長鎖のアルキルフェノール、例えば、4 - (1 , 3 - テトラメチルブチル) - フェノール、又は D E - A 3 5 0 6 4 7 2 による、アルキル置換基中に合計して 8 ~ 2 0 個の C - 原子を有するモノアルキルフェノール又はジアルキルフェノール、例えば、p - ノニルフェノール、3 , 5 - ジ - t - ブチルフェノール、p - t - オクタチルフェノール、p - ドデシルフェノール、2 - (3 , 5 - ジメチル - ヘプチル) - フェノール及び 4 - (3 , 5 - ジメチルヘプチル) - フェノールである。

10

【 0 0 4 8 】

本発明の意におけるハロゲンを含むしないポリカルボネートは、ポリカルボネートがハロゲンを含むしないジフェノール、ハロゲンを含むしない連鎖遮断剤及び場合によりハロゲンを含むしない分枝鎖剤から構成されていることを意味し、この際、下位 p p m - 量の鹼化可能な塩素の含量は、例えば、相界面法によるホスゲンを用いるポリカルボネートの製造から結果として生じると見なして、本発明の意におけるハロゲン含有として見なすべきではない。p p m - 含量の鹼化可能な塩素を有するこの種類のポリカルボネートは、本発明の意におけるハロゲンを含むしないポリカルボネートである。

20

【 0 0 4 9 】

他の好適な成分A)として、非晶質ポリエステルカルボネートが挙げられ、この際、ホスゲンは、製造の際に、芳香族ジカルボン酸単位、例えば、イソフタル酸及び/又はテレフタル酸単位の代わりに使用された。この箇所の詳細については、EP - A 7 1 1 8 1 0 が参照される。

【 0 0 5 0 】

モノマー単位としてシクロアルキル基を有する他の好適なコポリカルボネートは、EP - A 3 6 5 9 1 6 に記載されている。

【 0 0 5 1 】

更に、ビスフェノールAは、ビスフェノールTMCによって代えられていてよい。この種類のポリカルボネートは、Firma Bayer製、商標APEC HT (登録商標)として得られる。

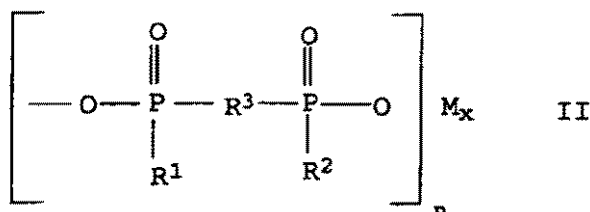
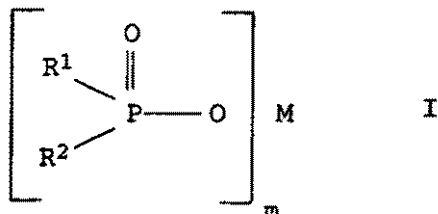
30

【 0 0 5 2 】

本発明による成形材料は、成分C)として、ホスフィン酸塩及び/又はジホスフィン酸塩及び/又はそのポリマー 1 ~ 4 0、有利に 1 ~ 3 0、殊に 5 ~ 2 0 質量%を含有し、この際、成分B)は、1 0 µ m以下、有利に 7 µ m以下の平均粒度 (d _{5 0} - 値) を有する。有利な成分B)は、式Iのホスフィン酸塩及び/又は式IIのジホスフィン酸塩及び/又はそのポリマーである：

【 0 0 5 3 】

【化 3】



[式中、置換基は次のものを表わす：

R¹、R²は、水素、場合によりヒドロキシ基を含有するC₁～C₆-アルキル、有利にC₁～C₄-アルキルであり、直鎖又は分枝鎖であり、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、フェニルであり、この際、有利に少なくとも1個の基R¹又はR²、殊にR¹及びR²は水素であり、

R³は、C₁～C₁₀-アルキレンであり、直鎖又は分枝鎖であり、例えば、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、t-ブチレン、n-ペンチレン、n-オクチレン、n-ドデシレン、アリーレン、例えば、フェニレン、ナフチレン、アルキルアリーレン、例えば、メチル-フェニレン、エチル-フェニレン、t-ブチル-フェニレン、メチル-ナフチレン、エチル-ナフチレン、t-ブチル-ナフチレン、アリーアルキレン、例えば、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、フェニル-ブチレンであり、

Mは、アルカリ土類金属、アルカリ金属、Al、Zn、Fe、Borであり、

mは、1～3の整数であり、

nは、1及び3の整数であり、かつ

xは、1又は2である]。

【0054】

式中、R¹及びR²が水素であり、この際、Mは、Ca、Zn又はAlである式Iの化合物が特に有利であり、カルシウムホスフィネートが化合物として極めて特に有利である。

【0055】

この種類の生成物は、市場で、例えば、カルシウムホスフィネートとして得られる。

【0056】

式中、1個だけの基R¹又はR²が水素を表わす好適な式I又はIIの塩は、例えば、フェニルホスフィン酸の塩であり、この際、そのNa-塩及び/又はCa-塩が有利である。

【0057】

更に有利な塩は、ヒドロキシ基含有のアルキル基R¹及び/又はR²を有する。これは、例えば、ヒドロキシメチル化によって得られる。有利な化合物は、Ca、Zn及びAl-塩である。

【0058】

成分B)の平均粒度(d₅₀-値)は、10μm以下、有利に7μm以下、殊に、5μm以下である。

【0059】

d₅₀-値とは、当業者は、通例、粒度値を解し、その際、粒子の50%がより小さい

10

20

30

40

50

粒度を有し、50%はより大きな粒度を有する。

【0060】

d_{10} -値は、有利に4 μ m以下、殊に3 μ m、極めて特に有利に2 μ m以下である。

【0061】

有利な d_{90} -値は、40 μ m以下、殊に30 μ m以下、極めて特に有利に20 μ m以下である。

【0062】

粒度は、一般に、レーザー回析によって、インジェクター圧2バール以上、有利に2.5バール以上、ガス速度は100m/s以上、有利に140m/s以上で測定される。

【0063】

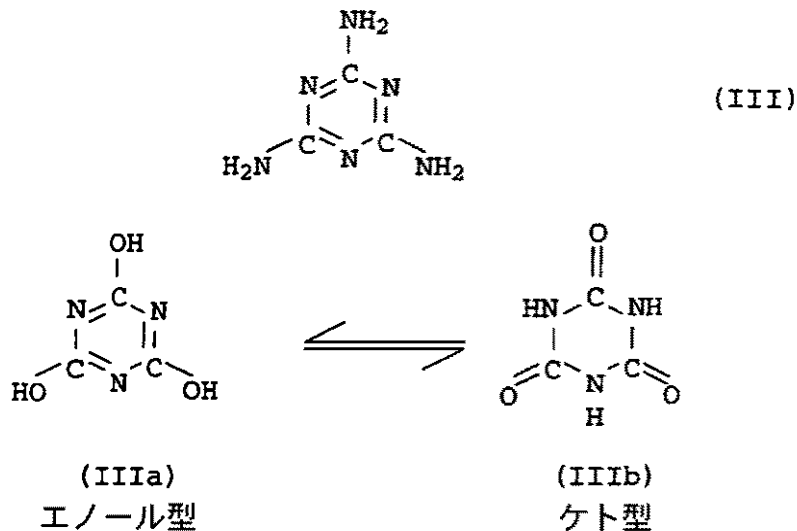
本発明による熱可塑性成形材料は、成分C)として、窒素含有の防災剤1~30、有利に1~20、殊に5~15質量%を含有する。

【0064】

本発明による成分C)、殊に有利に好適なメラミンシアヌレートは、有利に当量のメラミン(式III)及びシアヌ-ル酸又はイソシアヌ-ル酸(式IIIa及びIIIb)から成る反応性生物である：

【0065】

【化4】



【0066】

これを、例えば、90~100での出発化合物の水溶液の反応によって得る。市場で得られる生成物は、1.5~7 μ mの平均粒度 d_{50} を有する白色粉末である。

【0067】

殊に、あらゆる種類のメラミン化合物が有利である。好適な化合物(しばしば、塩又は付加体としても表示される)は、メラミンボレート、メラミンオキサレート、メラミンホスフェート(第一)、メラミンホスフェート(第二)及びメラミンピロホスフェート(第二)、ネオペンチルグリコール硼酸メラミン及びポリマーのメラミンホスフェート(CAS-Nr 56386-64-2)である。

【0068】

好適なグアニジン塩は、次のものである：

	CAS - Nr.
G - カルボネート	593 - 85 - 1
G - シアヌレート第一	70285 - 19 - 7
G - ホスフェート第一	5423 - 22 - 3
G - ホスフェート第二	5423 - 23 - 4
G - スルフェート第一	646 - 34 - 4

10

20

30

40

50

G - スルフェート第二	5 9 4 - 1 4 - 9
ペンタエリスリット硼酸グアニジン	N.A.
ネオペンチルグリコール硼酸グアニジン	N.A.
尿素ホスフェート緑	4 8 6 1 - 1 9 - 2
尿素シアヌレート	5 7 5 1 7 - 1 1 - 0
アメリン	6 4 5 - 9 2 - 1
アメリド	6 4 5 - 9 3 - 2
メラム	3 5 7 6 - 8 8 - 3
メレム	1 5 0 2 - 4 7 - 2
メロン	3 2 5 1 8 - 7 7 - 7。

10

【 0 0 6 9 】

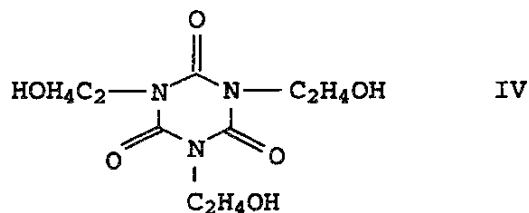
本発明の意における化合物とは、例えば、ベンゾグアニミン自体及びその付加体又は塩も、窒素で置換された誘導体及びその付加体又は塩も解されるべきである。

【 0 0 7 0 】

更に、nが約 2 0 0 ~ 1 0 0 0、有利に 6 0 0 ~ 8 0 0 であるアンモニウムポリホスフェート $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ 及び式 IV :

【 0 0 7 1 】

【 化 5 】



20

のトリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(THEIC)又は、場合により相互に混合して存在し得る芳香族カルボン酸 $\text{Ar}(\text{COOH})_m$ [この際、Arは1核、2核又は3核の芳香族六環系を表わし、mは2、3又は4である]とのその反応生成物が有利である。

【 0 0 7 2 】

好適なカルボン酸は、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 3, 5 - ベンゾールトリカルボン酸、1, 2, 4 - ベンゾールトリカルボン酸、ピロメリット酸、メロファン酸、プレニット酸、1 - ナフトエ酸、2 - ナフトエ酸、ナフタリンジカルボン酸及びアントラセンカルボン酸である。

30

【 0 0 7 3 】

製造は、EP - A 5 8 4 5 6 7の方法によって、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートと酸、そのアルキルエステル又はそのハロゲン化物との反応により行われる。

【 0 0 7 4 】

この種類の反応性生物は、モノマー及びオリゴマーエステルの混合物であり、これは架橋結合していてもよい。オリゴマー化度は、通例、2 ~ 約 1 0 0、有利に 2 ~ 2 0 である。THEIC及び/又は燐含有の窒素化合物、殊に、 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ 又はメラミンピロホスフェート又はポリマーのメラミンホスフェートとのその反応生成物の混合物が有利に使用される。例えば、 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ 対THEICの混合比は、この種類の成分B)の混合物に対して、有利に 9 0 ~ 5 0 対 1 0 ~ 5 0、殊に、8 0 ~ 5 0 対 5 0 ~ 2 0 質量%である。

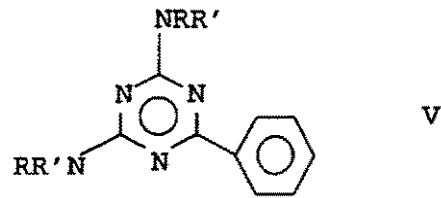
40

【 0 0 7 5 】

更に、式V:

【 0 0 7 6 】

【化 6】



[式中、R、R' は、1 ~ 10 個の C - 原子を有する直鎖又は分枝鎖のアルキル基、有利に水素を表わす] のベンゾグアナミン - 化合物及び、殊に、燐酸、硼酸及び / 又はピロ燐酸とのその付加体が好適である。

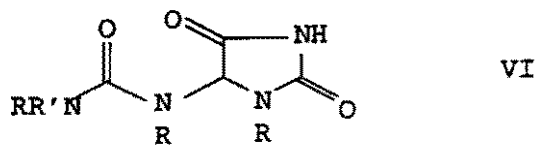
10

【 0 0 7 7 】

更に、式 V I :

【 0 0 7 8 】

【化 7】

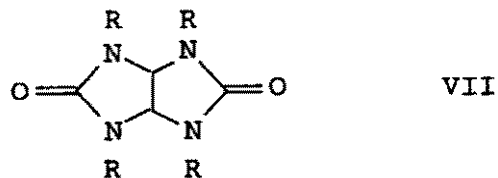


20

[式中、R、R' は、式 V で挙げたものである] のアラントイン - 化合物及び燐酸、硼酸及び / 又はピロ燐酸とのその塩及び式 V I I :

【 0 0 7 9 】

【化 8】



30

[式中、R は、式 V に挙げたものである] のグリコルリル又は前記の酸とのその塩が有利である。

【 0 0 8 0 】

好適な生成物は、市販されているか、又は D E - A 1 9 6 1 4 4 2 4 により得られる。

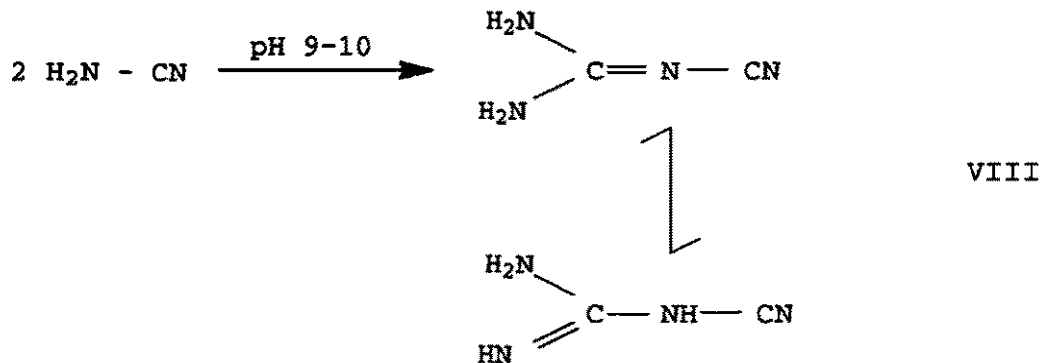
【 0 0 8 1 】

本発明により使用可能なシアングアニジン (式 V I I I) は、例えば、石灰窒素 (カルシウムシアナミド) と炭酸との反応によって得られ、この際、生成するシアナミドは p H 9 ~ 10 でシアングアニジンに二量化する :

40

【 0 0 8 2 】

【化 9】



10

【0083】

市販で得られる生成物は、融点 209 ~ 211 を有する白色粉末である。

【0084】

本発明による成形材料は、成分 D) として、10 ~ 40、有利に 16 ~ 22 個の C - 原子を有する飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸と 2 ~ 40、有利に 2 ~ 6 個の C - 原子を有する脂肪族飽和アルコール又はアミンとの少なくとも 1 種のエステル又はアミド 0 ~ 5、有利に 0.05 ~ 3、殊に 0.1 ~ 2 質量% を含有することができる。

20

【0085】

カルボン酸は、1 - 又は 2 - 価であってよい。例として、ペラルゴン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、マルガリン酸、ドデカンジ酸、ベヘン酸及び殊に有利にステアリン酸、カプリン酸及びモンタン酸 (30 ~ 40 個の C - 原子を有する脂肪酸の混合物) が挙げられる。

【0086】

脂肪族アルコールは 1 - ~ 4 - 価であってよい。アルコールの例は、n - ブタノール、n - オクタノール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリットであり、この際、グリセリン及びペンタエリスリットが有利である。

30

【0087】

脂肪族アミンは 1 - ~ 3 - 価であってよい。この例は、ステアリルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジ (6 - アミノヘキシル) アミンであり、この際、エチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミンが特に有利である。有利なエステル又はアミドは、相応するグリセリンジステアレート、グリセリントリスステアレート、エチレンジアミンジステアレート、グリセリンモノパルミトレート、グリセリントリラウレート、グリセリンモノベヘネート及びペンタエリスリットテトラステアレートである。

40

【0088】

異なるエステル又はアミドの混合物又はエステルとアミドとを組み合わせることもでき、この際、混合比は任意である。

【0089】

本発明による成形材料は、成分 E) として、B)、C) 及び D) とは異なる他の添加物質及び加工助剤 0 ~ 60、殊に 50 質量% までを含有することができる。

【0090】

常用の添加物質 E) は、例えば、ゴム可塑性重合体 (しばしば、衝撃強度変性剤、エラストマー又はゴムとしても表示される) 40 まで、有利に 30 質量% までの量である。

【0091】

50

この際、有利に少なくとも2種の次のモノマーから構成されている共重合体が極めて一般的に重要である：エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブテン、イソプレン、クロロプレン、ビニルアセテート、スチロール、アクリルニトリル及びアルコール成分中に1～18個のC-原子を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル。

【0092】

この種類のポリマーは、例えば、Houben - Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd.14/1(Georg - Thieme - Verlag, Stuttgart, 1961).392~406頁及びC.B.Bucknallの論文中的 "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977)に記載されている。

【0093】

次に、そのようなエラストマーの若干の有利な種類を示す。

10

【0094】

そのようなエラストマーの有利な種類は、いわゆるエチレン - プロピレン (EPM) 又はエチレン - プロピレン - ジエン - (EPDM) - ゴムである。

【0095】

一般に、EPM - ゴムは、実際に、二重結合等を持たないが、EPDM - ゴムは、1～20個の二重結合 / 100個のC-原子を有することができる。

【0096】

EPDM - ゴムのジエン - モノマーとして、例えば、共役ジエン、例えば、イソプレン及びブタジエン、5～25個のC-原子を有する非 - 共役ジエン、例えば、ペンタ - 1, 4 - ジエン、ヘキサ - 1, 4 - ジエン、ヘキサ - 1, 5 - ジエン、2, 5 - ジメチルヘキサ - 1, 5 - ジエン及びオクタ - 1, 4 - ジエン、環状ジエン、例えば、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン及びジシクロペンタジエン及びアルケニルノルボルネン、例えば、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ブチリデン - 2 - ノルボルネン、2 - メタリル - 5 - ノルボルネン、2 - イソプロペニル - 5 - ノルボルネン及びトリシクロジエン、例えば、3 - メチル - トリシクロ (5 . 2 . 1 . 0 . 2 . 6) - 3, 8 - デカジエン又はその混合物が挙げられる。ヘキサ - 1, 5 - ジエン、5 - エチリデンノルボルネン及びジシクロペンタジエンが有利である。EPDM - ゴムのジエン含量は、ゴムの総質量に対して、有利に0.5～50、殊に1～8質量%である。

20

【0097】

EPM - ゴム又はEPDM - ゴムは、有利に、反応性カルボン酸又はその誘導体とグラフト結合していてもよい。この場合、例えば、アクリル酸、メタクリル酸及びその誘導体、例えば、グリシジル (メタ) アクリレート、及び無水マレイン酸が上げられる。

30

【0098】

もう1つの有利なゴム群は、エチレンとアクリル酸及び / 又はメタクリル酸及び / 又はこの酸のエステルとのコポリマーである。更に付加的に、ゴムは、ジカルボン酸、例えば、マレイン酸及びフマル酸又はこの酸の誘導体、例えば、エステル及び無水物、及び / 又はエポキシ - 基を含有するモノマーを含有することができる。このジカルボン酸誘導体又はエポキシ - 基含有モノマーは、有利に、モノマー混合物に、ジカルボン酸基含有又はエポキシ基含有の一般式I又はII又はIII又はIVのモノマーを添加することによってゴムに組み込まれる：

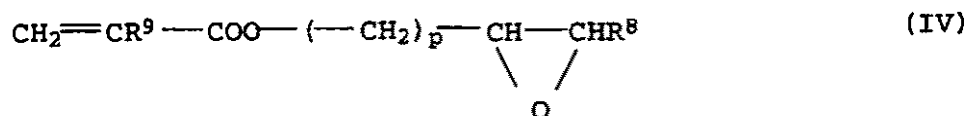
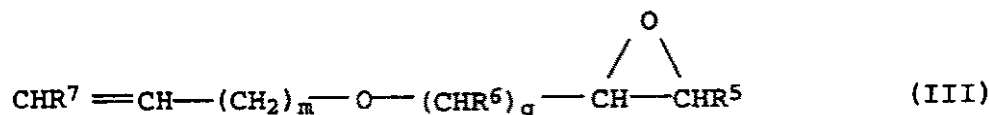
40

【0099】

【化 10】



10



20

[この際、 $R^1 \sim R^9$ は、水素又は1～6個のC-原子を有するアルキル基であり、 m は0～20の整数であり、 g は0～10の整数であり、 p は0～5の整数である]。

【0100】

基 $R^1 \sim R^9$ は、有利に水素を表わし、この際、 m は0又は1であり、 g は1である。相応する化合物は、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、アリルグリシジルエーテル及びビニルグリシジルエーテルである。

【0101】

有利な一般式I、II及びIVの化合物は、マレイン酸、無水マレイン酸及びエポキシ基-含有のアクリル酸及び/又はメタクリル酸のエステル、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及び三級アルコールとのエステル、例えば、*t*-ブチルアクリレートである。後者は遊離のカルボキシル基を有しないが、その特性において遊離酸に近く、従って、潜在的カルボキシル基を有するモノマーとしてみなされる。

30

【0102】

モノマーは、有利に、エチレン50～98質量%、エポキシ基含有のモノマー及び/又はメタクリル酸及び/又は酸アンヒドリド基含有のモノマー0.1～20質量%及び残量の(メタ)アクリル酸エステルから成る。

【0103】

次のものから成るコポリマーが特に有利である：

エチレン50～98、殊に55～95質量%、

40

グリシジルアクリレート及び/又はグリシジルメタクリレート、(メタ)アクリル酸及び/又は無水マレイン酸0.1～40、殊に0.3～20質量%、及び

n-ブチルアクリレート及び/又は2-エチルヘキシルアクリレート1～45、殊に10～40質量%。

【0104】

その他の有利なアクリル酸及び/又はメタクリル酸のエステルは、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル及びイソブチルエステル又は*t*-ブチルエステルである。

【0105】

その他に、ビニルエステル及びビニルエーテルをモノマーとして使用することもでき

50

る。

【 0 1 0 6 】

前記のエチレンコポリマーは、自体公知の方法で、有利に、高圧及び高められた温度下にランダム共重合によって製造することもできる。相応する方法は一般に公知である。

【 0 1 0 7 】

有利なエラストマーは乳化重合体でもあり、その製造は、例えば、Blackleyにおける論文 "Emulsion Polymerization" に記載されている。使用可能な乳化剤及び触媒は自体公知である。

【 0 1 0 8 】

原則的に、均一に構成されたエラストマー、しかし又はシェル構造を有するものを使用することができる。シェル様構造は、単一モノマーの連続添加によって決められる；ポリマーの形態もこの連続添加によって影響される。

【 0 1 0 9 】

この際、エラストマーのゴム部分を製造するためのモノマーとして、単に代表的に、アクリレート、例えば、n - ブチルアクリレート及び 2 - エチルヘキシルアクリレート、相応するメタクリレート、ブタジエン及びイソプレン及びその混合物が挙げられる。これらのモノマーは、他のモノマー、例えば、スチロ - ル、アクリルニトリル、ビニルエーテル及び他のアクリレート又はメタクリレート、例えばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート及びプロピルアクリレートと共重合することができる。

【 0 1 1 0 】

エラストマーの軟質相又はゴム相（ 0 以下のガラス転移温度を有する ）は、核、外被又は中央シェル（ 2 シェル以上の構造を有するエラストマーの場合 ）であってよい；多シェルエラストマーの場合には、数個のシェルはゴム相から成ってもよい。

【 0 1 1 1 】

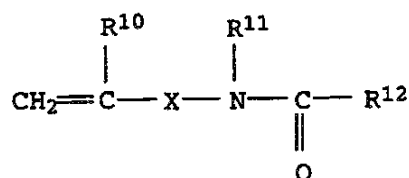
ゴム相の他に、更に 1 種以上の硬質成分（ 20 以上のガラス転移温度を有する ）がエラストマーの構造に関与している場合には、これは、一般に、主モノマーとして、スチロ - ル、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、 - メチルスチロ - ル、p - メチルスチロ - ル、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート及びメチルメタクリレートの重合によって製造される。この際、この他に、より少ない成分の他のコモノマーを使用することもできる。

【 0 1 1 2 】

若干の場合に、表面に反応基を有する乳化重合体を使用することが有利であることが判明した。この種類の基は、例えば、エポキシ基、カルボキシル基、潜在カルボキシル基、アミノ基又はアミド基及び一般式：

【 0 1 1 3 】

【 化 1 1 】



のモノマーの併用によって導入され得る官能基であり、この際、置換基は次のものであってよい：

R¹⁰ は、水素又は C₁ ~ C₄ - アルキル基を表わし、

R¹¹ は、水素、C₁ ~ C₈ - アルキル基又はアリール基、殊に、フェニルを表わし、

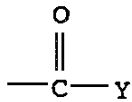
R¹² は、水素、C₁ ~ C₁₀ - アルキル基、C₆ ~ C₁₂ - アリール基又は - OR¹³ を表わし、

R¹³ は、C₁ ~ C₈ - アルキル基又は C₆ ~ C₁₂ - アリール基を表わし、これは場合により O - 含有基又は N - 含有基で置換されていてよく、

Xは、化学結合、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン基又は $C_6 \sim C_{12}$ -アリーレン基又は

【0114】

【化12】



を表わし、

Yは、O-Z又はNH-Zを表わし、かつ

Zは、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキレン基又は $C_6 \sim C_{12}$ -アリーレン基を表わす。

10

【0115】

EP-A208187に記載されているグラフトモノマーも、表面での反応基の導入に好適である。

【0116】

更に他の例として、アクリルアミド、メタクリルアミド及びアクリル酸又はメタクリル酸の置換エステル、例えば、(N-t-ブチルアミノ)-エチルメタクリレート、(N,N-ジメチルアミノ)エチルアクリレート、(N,N-ジメチルアミノ)-メタクリレート及び(N,N-ジエチルアミノ)エチルアクリレートが挙げられる。

【0117】

更に、ゴム相の粒子は架橋結合してよい。架橋結合剤として有効なモノマーは、例えば、ブタ-1,3-ジエン、ジビニルベンゾール、ジアリルフタレート及びジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート及びEP-A50265に記載されている化合物である。

20

【0118】

更に、いわゆる、グラフト架橋結合モノマー(グラフト結合モノマー)、即ち、重合の際に異なる速度で反応する2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーを使用することもできる。有利に、その中の少なくとも1個の反応基が他のモノマーとほぼ同じ速度で重合し、一方で、他の1個以上の反応基が、例えば、明らかにもっと遅く重合する化合物が使用される。異なる重合速度は、一定の割合の不飽和二重結合をゴム中に生じさせる。引続き、そのようなゴムにもう1つの相がグラフト結合される場合には、ゴム中に存在する二重結合は、化学結合の生成下に、少なくとも部分的にグラフトモノマーと結合し、即ち、グラフト結合相は、少なくとも部分的に化学結合を経てグラフト基体と結合している。

30

【0119】

そのようなグラフト架橋結合モノマーの例は、アリル基を含有するモノマー、殊に、エチレン系不飽和カルボン酸のアリルエステル、例えば、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマラーレート、ジアリルフマーレート、ジアリルイタコネート又はこれらのジカルボン酸の相応するモノアリル化合物である。その他に、多数の他の好適なグラフト架橋結合モノマーがある；この際、個々の詳細については、例えば、US-PS4148846が参照される。

40

【0120】

衝撃強度変性化ポリマーのこの架橋結合モノマーの割合は、衝撃強度変性化ポリマーに対して、一般に、5質量%まで、有利に3質量%よりも多くない。

【0121】

次に、若干の有利な乳化重合体を挙げる。この際、先ず、次の構造を有する1つの核及び少なくとも1つの外シェルを有するグラフト重合体が挙げられる：

【0122】

【表 1】

Typ	核のためのモノマー	外被のためのモノマー
I	ブタ -1,3- ジエン、イソプレン、 n-ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート又はその混合物	スチロール、アクリルニトリル、 メチルメタクリレート
II	I と同様であるが、架橋結合剤との併用下に	I と同様
III	I 又は II と同様	n-ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレート、 ブタ -1,3- ジエン、イソプレン、 エチルヘキシルアクリレート
IV	I 又は II と同様	I 又は III と同様であるが、この際に記載されているような反応基を有するモノマーの併用下に
V	スチロール、アクリルニトリル、 メチルメタクリレート又はその混合物	I 及び II で核のために記載されたようなモノマーから成る第1外被 I 又は IV で外被のために記載されたような第2外被

10

20

【 0 1 2 3 】

40 質量%までの量のこのグラフト重合体、殊にABS - ポリマー及び/又はASA - ポリマーは、有利にPBTの衝撃強度変性のために、場合により40質量%までのポリエチレンテレフタレートと混合して使用される。相応するブレンド - 生成物は、商標Ultradur (登録商標) S (以前は、BASF AG製、Ultrablend (登録商標) S) で得られる。

【 0 1 2 4 】

多シェル構造を有するグラフト重合体の代わりに、ブタ - 1 , 3 - ジエン、イソプレン及びn - ブチルアクリレート又はそのコポリマーから成る均一の、即ち、単シェルエラストマーを使用することができる。これらの生成物を架橋結合モノマー又は反応基を有するモノマーの併用によって製造することもできる。

30

【 0 1 2 5 】

有利な乳化重合体の例は、n - ブチルアクリレート / (メタ) アクリル酸 - コポリマー、n - ブチルアクリレート / グリシジルアクリレート又はn - ブチルアクリレート / グリシジルメタクリレートコポリマー、n - ブチルアクリレートから成る又はブタジエンをベースとする内核及び前記のコポリマーから成る外部被覆を有するグラフト重合体及びエチレン及び反応基を有するコモノマーとのコポリマーである。

【 0 1 2 6 】

記載されたエラストマーは、他の常法によって、例えば、懸濁重合によって製造することもできる。

40

【 0 1 2 7 】

DE - A3725576、EP - A235690、DE - A3800603及びEP - A319290に記載されているようなシリコンゴムが同様に有利である。

【 0 1 2 8 】

当然、前記型のゴムの混合物を使用することもできる。

【 0 1 2 9 】

繊維状又は粒子形の充填剤E)として、炭素繊維、ガラス繊維、ガラス球、非晶質珪酸、アスベスト、珪酸カルシウム、メタ珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、

50

白亜、粉末石英、雲母、硫酸バリウム及び長石が挙げられ、これは、50質量%まで、殊に40%までの量で使用される。

【0130】

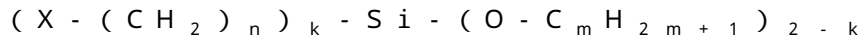
有利な繊維状の充填剤として、炭素繊維、アルアミド - 繊維及びチタン酸カリウム - 繊維が挙げられ、この際、ガラス繊維がE - ガラスとして特に有利である。これらは市販形でロービング又は切断ガラスとして使用することができる。

【0131】

繊維状の充填剤は、熱可塑性樹脂とのより良好な相容性のためにシラン化合物で表面的に予備処理されていてよい。

【0132】

好適なシラン化合物は、一般式：

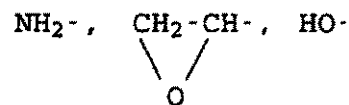


のものであり、式中の置換基は次の意味を有する：

Xは、

【0133】

【化13】



を表わし、

nは、2～10の整数、有利に3～4であり、

mは、1～5の整数、有利に1～2であり、

kは、1～3の整数、有利に1である。

【0134】

有利なシラン化合物は、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノブチルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノブチルトリエトキシシラン及び置換基Xとしてグリシジル基を含有する相応するシランである。

【0135】

シラン化合物は、表面被覆のために、一般に0.05～5、有利に0.5～1.5、殊に0.8～1質量%(Eに対して)の量で使用される。

【0136】

針状の鉱物充填剤も好適である。

【0137】

本発明の意における針状の鉱物充填剤とは、著しく特徴のある針状の特性を有する鉱物充填剤のことである。例として、針状の珪灰石が挙げられる。この鉱物は、有利に、L/D - (長径) - 比8:1～35:1、有利に8:1～11:1を有する。鉱物充填剤は、場合により、前記のシラン化合物で予備処理されていてよい；しかし、予備処理は必ずしも必要ではない。

【0138】

他の充填剤として、カオリン、焼成カオリン、珪灰石、滑石及び白亜が挙げられる。

【0139】

本発明による熱可塑性成形材料は、成分E)として、常用の加工助剤、例えば、安定剤、酸化遅延剤、抗熱分解剤及び抗紫外線分解剤、滑剤及び離型剤、色料、例えば、染料及び顔料、核形成剤、軟化剤等を含むことができる。

【0140】

酸化遅延剤及び熱安定剤の例として、立体障害フェノール及びノ又はホスフィット、ヒドロキノン、芳香族二級アミン、例えば、ジフェニルアミン、これらの群の様々な置換された代表物質及びその混合物が、熱可塑性成形材料の質量に対して、1質量%までの濃度

10

20

30

40

50

で挙げられる。

【0141】

成形材料に対して、一般に、2質量%までの量で使用されるUV-安定剤として、様々な置換されたレゾルシン、サリチレート、ベンゾトリアゾール及びベンゾフェノンが挙げられる。

【0142】

無機顔料、例えば、二酸化チタン、ウルトラマリンブルー、酸化鉄及びカーボンブラック、更に、有機顔料、例えば、フタロシアニン、キナクロドン、ペリレン及び染料、例えば、ニグロシン及びアントラキノンが色料として添加され得る。

【0143】

核形成剤として、ナトリウムフェニルホスフィネート、酸化アルミニウム、二酸化珪素及び有利に滑石を使用することができる。

【0144】

E)とは異なる滑剤及び離型剤は、通例、1質量%までの量で使用される。長鎖脂肪酸(例えば、ステアリン酸又はベヘン酸)、その塩(例えば、ステアリン酸Ca又はステアリン酸Zn)又はモンタン蠟(28~32個のC-原子の鎖長を有する直鎖の飽和カルボン酸から成る混合物)及びモンタン酸Ca又はモンタン酸Na、及び低分子ポリエチレン蠟又はポリプロピレン蠟が有利である。

【0145】

軟化剤の例として、フタル酸ジオクチルエステル、フタル酸ジベンジルエステル、フタル酸ブチルベンジルエステル、炭化水素油、N-(n-ブチル)ベンゾールスルホンアミドが挙げられる。

【0146】

本発明による成形材料は、更に、弗素含有のエチレン重合体0~2質量%含有することができる。この際、弗素含量55~76質量%、有利に70~76質量%を有するエチレンの重合体が重要である。

【0147】

その例は、ポリテトラフルオルエチレン(PTFE)、テトラフルオルエチレン-ヘキサフルオルプロピレン-コポリマー又はより少ない割合(通例50質量%まで)の共重合可能なエチレン系不飽和モノマーを有するテトラフルオルエチレン-共重合体である。これらは、例えば、Schildknecht著、"Vinyl and Related Polymers" Wiley-Verlag、1952、484~494頁、及びWall著、"Fluoropolymers" (Wiley Interscience、1972)に記載されている。

【0148】

この弗素含有エチレン重合体は、成形材料中に均一に分配されて存在し、有利に0.05~10 μ m、殊に0.1~5 μ mの範囲の粒度 d_{50} (数平均値)を有する。この僅少な粒度は、特に有利に、弗素含有エチレン重合体の水性分散液の使用及びポリエステル溶融物への加入によって達成することができる。

【0149】

本発明による熱可塑性成形材料は、自体公知の方法で製造することができ、その際、出発成分を常用の混合装置、例えば、スクリュ-押出機、ブラベンダー-ミル又はバンバリー-ミル中で混合させ、次いで押出す。押出し後に、押出物を冷却させ、粉碎する。個々の成分を予備混合させ、次いで、残りの出発物質を個々に及び/又は同様に混合して加えることもできる。混合温度は、通例、230~290である。

【0150】

有利な1操作方法により、先ず、成分B)及びC)を、一般に20~60の温度で、有利に室温で混合させ、引続き、成分A)及び場合によりD及び/又はEを混合させ、溶融物中で均一にし、取り出し、冷却させ、顆粒にすることができる。

【0151】

この際、同様に成分C)を場合により混合前に別個に粉碎することもできる。粒度は、

10

20

30

40

50

成分 B) の d_{50} に相応し、場合により d_{10} 及び / 又は d_{90} にも相応する。

【 0 1 5 2 】

もう 1 つの特別な実施態様では、先ず成分 B) 及び C) を混合させ、これを一緒に粉碎し、これを引続き前記のように残りの成分と混合させる。

【 0 1 5 3 】

もう 1 つの有利な実施法では、成分 B) ~ C) 及び場合により D) 及び常用の添加物質 E) を、ポリエステルプレポリマーと混合させ、調製し、顆粒にすることができる。得られる顆粒を、引続き、固床で不活性ガス下に連続的又は不連続的に、成分 A) の融点以下の温度で所望の粘度まで凝縮させる。

【 0 1 5 4 】

本発明による熱可塑性成形材料は、より少ない移行傾向及び良好な防災特性を特徴とする。

【 0 1 5 5 】

金属腐食は付加的に最少にされていて、機械的特性は保持されたままである。

【 0 1 5 6 】

殊に、個々の成分の加工（無塊化又は無焼付）が簡素化されている。

【 0 1 5 7 】

これは、殊に、電気分野及び電子分野での使用のための繊維、シート及び成形体の製造に好適である。この使用は、殊に、ランプ部材、例えば、ランプ台及びランプホルダー、プラグ及びコネクタ、コイル枠、コンデンサー又は継電器スイッチ用ケース及びヒューズスイッチ、リレーケース及びレフレクターである。

【 0 1 5 8 】

例

成分 A) : 粘度 130 ml/g 程度及びカルボキシル末端基含量 34 mval/kg を有するポリブチレンテレフタレート (BASF AG 製、Ultradur (登録商標) B4520)、A) 100 質量%に対して、ペンタエリスリットテトラステアレート (成分 D) 0.7 質量%を含有する、25 で 1 : 1 - 混合物 [フェノール / o - ジクロルベンゾールから成る 0.5 質量%の溶液中で測定された]。

【 0 1 5 9 】

成分 B : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

成分 C : メラミンシアヌレート

成分 E : 平均厚 $10 \mu\text{m}$ を有する切断ガラス繊維

成形材料の製造

C a - ホスフィネートを粉碎し、粒度を、Malvern 2600を用いるレーザー回析によって (インジェクター圧 3.5 バール; ガス速度 172 m/s) 調査した。例 6 については、混合機中での粉碎後にメラミンシアヌレートとの混合を行った。例 7 については、メラミンシアヌレート C) 及び C a - ホスフィネート B) を粉碎しないで ($d_{50} > 100 \mu\text{m}$) 混合させ、次いで、一緒に、粒度 $d_{50} = 4 \mu\text{m}$ に粉碎した。

【 0 1 6 0 】

排他的に、成分 A) ~ E) を 2 軸スクリュウ押出機で 250 ~ 260 で混合させ、水浴中に押出した。顆粒化及び乾燥後に、射出成形機で検査体を押出し、検査した。

【 0 1 6 1 】

燃焼試験を、UL - 94 - 法による常用の調整後に、ISO 527 - 2 又は ISO 179 / 1eU による機械学 - 試験で実施した。CTI 測定は、試験溶液 A を用いて、IEC 112 によって行った。

【 0 1 6 2 】

移行は、20 日間に渡る相対湿度 100% (23 で 12 時間、40 度で 12 時間) での貯蔵によって測定した。射出成形部材 (燃焼棒 3.2 mm 厚) 64 g を秤量した。成形部材表面で凝縮された水分を経由して出てきたホスフィネートを、水 50 ml 中で洗浄する。水中の P - 濃度を、原子発光分光法によって分析する。接触腐食を、同一の貯蔵条件

10

20

30

40

50

下に検査し、この際、Cu、Zn及び真鍮（ $40 \times 40 \times 1 \text{ mm}^3$ ）から成る金属小片を各々半分まで顆粒中に浸漬させ、そうして他の半部分を顆粒上のガス空間に曝しておいた。

【0163】

成形材料の組成は、ポリブチレンテレフタレート50質量%、各々挙げられた粒度を有するCa-ホスフィネート15質量%、メラミンシアヌレート（ $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ ）10質量%及び平均厚 $10 \mu\text{m}$ を有する切断ガラス繊維25質量%に相応した。

【0164】

本発明による方法及び測定の結果は、表から引用することができる。

【0165】

【表 2】

表

	試験法	単位	例						
			1	2	3	4	5*	6	7
添加 MC/カルシウム ホスフィネート			別々	別々	別々	別々	別々	粉砕後 に混合	粉砕前 に混合
カルシウムホスフィネート B) の粒度									
	d ₁₀	μm	2	2	2	3	6	2,5	1
	d ₅₀	μm	2,1	4	6	9	25	4	4
d ₉₀		μm	2,3	8	12	27	100	9	7
引張 -E- モジュール	ISO 527-2	MPa	11400	11300	11500	11600	11800	11600	11600
伸張力、破壊力	ISO 527-2	MPa	109	111	109	110	106	110	113
シャルピ衝撃強度 23°C	ISO 179/1eu	kJ/m ²	41	44	40	41	39	43	45
d = 1.6 mm での UL-94- 標準による試験	UL 94	等級	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
トラッキング CTI、試料液 A	IEC 112	V	600	600	600	600	600	600	600
移行		mg/l	15	15	41	47	110	17	13
Cu、Zn 及び真鍮での 接触腐蝕			++	++	+	0	-	++	++

++ 極少の接触腐蝕
+ 僅少な接触腐蝕
0 中庸の接触腐蝕
- 明白な接触腐蝕
-- 極強の接触腐蝕

10

20

30

40

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	5/3492	(2006.01)
C 0 8 K	5/5313	(2006.01)
B 2 9 K	67/00	(2006.01)

C 0 8 K	5/20
C 0 8 K	5/3492
C 0 8 K	5/5313
B 2 9 K	67:00

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ヨッヘン エンゲルマン

ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ビルトガッセ 2

(72)発明者 デトレフ ヴァルティヒ

ドイツ連邦共和国 シュヴェッツィンゲン マンハイマー シュトラーセ 8 5

審査官 宮本 純

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 6 0 9 2 4 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 2 4 4 6 6 (J P , A)

特開平 0 8 - 0 7 3 7 2 0 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 0 7 2 9 7 8 (J P , A)

特表 2 0 0 0 - 5 0 8 3 6 5 (J P , A)

国際公開第 9 9 / 0 5 7 1 8 7 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 67/00 - 67/08

C08K 5/53 - 5/5313