

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5572275号
(P5572275)

(45) 発行日 平成26年8月13日 (2014. 8. 13)

(24) 登録日 平成26年7月4日 (2014. 7. 4)

(51) Int. Cl.	F I
C09K 21/12 (2006.01)	C09K 21/12
C07F 9/30 (2006.01)	C07F 9/30
C08K 5/5313 (2006.01)	C08K 5/5313
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00
C09K 21/02 (2006.01)	C09K 21/02

請求項の数 26 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-161631 (P2005-161631)	(73) 特許権者	597109656 クラリアント・プロダクテ・(ドイツ ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ レンクテル・ハフツング ドイツ連邦共和国、65929フランクフ ルト・アム・マイン、ブリューニングスト ラーセ、50
(22) 出願日	平成17年6月1日 (2005. 6. 1)	(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(65) 公開番号	特開2005-344113 (P2005-344113A)	(72) 発明者	ハラルド・パウアー ドイツ連邦共和国、ケルペン、アム・コイ シェネンド、19
(43) 公開日	平成17年12月15日 (2005. 12. 15)	(72) 発明者	ゼバステイアン・ヘロルド ドイツ連邦共和国、ティードルフ、シュム ッターストラーセ、8ツェー 最終頁に続く
審査請求日	平成20年4月16日 (2008. 4. 16)		
審判番号	不服2013-3237 (P2013-3237/J1)		
審判請求日	平成25年2月20日 (2013. 2. 20)		
(31) 優先権主張番号	102004026799.5		
(32) 優先日	平成16年6月2日 (2004. 6. 2)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

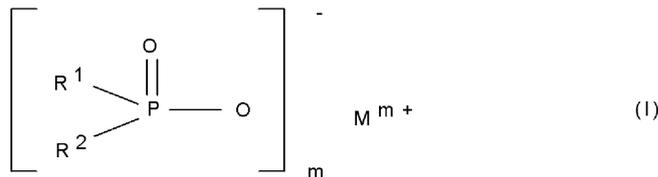
(54) 【発明の名称】 圧縮造粒した難燃剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) で表されるホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマーと、可溶性ホスフィン酸亜鉛を含む圧縮造粒化された難燃剤組成物であり、

【化 1】

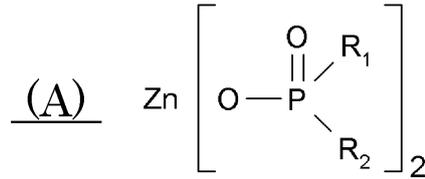


[式中、

R¹ 及び R² は、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状 C₁ ~ C₆ アルキル、及び/またはアリールであり、M は Al であり、m は 3 である]、

可溶性ホスフィン酸亜鉛が、以下の式 (A) で表されるもの及び/またはそれらのポリマーでありかつ 40 ~ 250 の融点を有し、

【化2】



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一かまたは異なり、水素、線状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、及び/またはアリールである]

難燃剤組成物は $400 \sim 1700 \mu\text{m}$ の粒度の画分であり、

a) 式 (I) のホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー $50 \sim 98$ 重量%、及び

b) 可溶性ホスフィン酸亜鉛 $2 \sim 50$ 重量%、

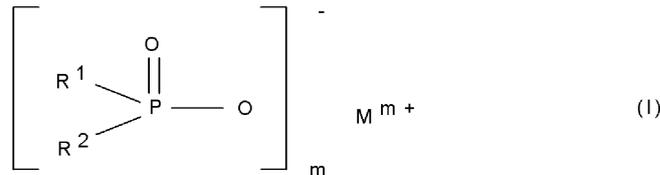
を含む、

前記圧縮造粒化難燃剤組成物。

【請求項2】

下記式 (I) で表されるホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマーと、可溶性ホスフィン酸亜鉛を含む圧縮造粒化された難燃剤組成物であり、

【化3】

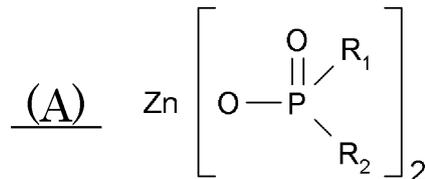


[式中、

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 $C_1 \sim C_6$ アルキル、及び/またはアリールであり、MはAlであり、mは3である]、

可溶性ホスフィン酸亜鉛が、以下の式 (A) で表されるもの及び/またはそれらのポリマーでありかつ $40 \sim 250$ の融点を有し、

【化4】



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一かまたは異なり、水素、線状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、及び/またはアリールである]

難燃剤組成物は $400 \sim 1700 \mu\text{m}$ の粒度の画分であり、

少なくとも一種の相乗剤も含み、相乗剤が、リン酸メラミン、リン酸ジメラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メレム、及び/またはポリリン酸メロン；メラミン縮合物；トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートと芳香族ポリカルボン酸とのオリゴマー性エステル、ベンゾグアナミン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、アラントイン、グリコールウリル、メラミン、シアヌル酸メラミン、ジシアンジアミド及び/またはグアニジンであり、

a) 式 (I) のホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー $8 \sim 90$ 重量%、及び

b) 可溶性ホスフィン酸亜鉛 $2 \sim 50$ 重量%、及び

c) 少なくとも一種の相乗剤 $8 \sim 85$ 重量%、

を含む、

前記圧縮造粒化難燃剤組成物。

【請求項3】

式 (I) の R^1 及び R^2 が、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_6$ アルキル、及び/またはフェニルである、請求項1または2の圧縮造粒化難燃剤組成物。

【請求項 4】

式 (I) の R_1 及び R_2 が、同一かまたは異なり、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル及び/またはフェニルである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物。

【請求項 5】

式 (II) の R_1 及び R_2 が、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_6$ アルキル、及び/またはフェニルである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物。

【請求項 6】

式 (II) の R_1 及び R_2 が、同一かまたは異なり、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル及び/またはフェニルである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物。

10

【請求項 7】

ホスフィン酸亜鉛が、ジメチルホスフィン酸亜鉛、メチルエチルホスフィン酸亜鉛、ジフェニルホスフィン酸亜鉛、及び/またはジエチルホスフィン酸亜鉛である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物。

【請求項 8】

可溶性ホスフィン酸亜鉛が、10 ~ 35 重量%のリン含有率を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物。

【請求項 9】

カルボジイミド、*N, N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド、ポリイソシアネート、カルボニルビスカプロラクタム、スチレン-アクリル酸ポリマー、立体障害性フェノール、立体障害性アミン光安定化剤、亜ホスホン酸系酸化防止剤及び/または離型剤を更に含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物。

20

【請求項 10】

平均嵩密度が 200 ~ 1500 g/L である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物。

【請求項 11】

ダスト含有率 (粒度が 20 μm 未満の画分) が 0.1 ~ 10 重量%である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物。

30

【請求項 12】

リン含有率が 8 ~ 50 重量%である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物。

【請求項 13】

a) 式 (I) のホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー 10 ~ 85 重量%、及び
b) 可溶性ホスフィン酸亜鉛 5 ~ 40 重量%、及び
c) 少なくとも一種の相乗剤 10 ~ 85 重量%、
を含む、請求項 2 ~ 12 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物。

【請求項 14】

式 (I) のホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマーを可溶性ホスフィン酸亜鉛及び必要に応じて相乗剤と 50 ~ 300 の温度で 0.01 ~ 1 時間混合し、次いでこの材料を圧縮して圧縮造粒化材料を得ることを含む、請求項 1 ~ 13 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物を製造する方法。

40

【請求項 15】

請求項 1 ~ 13 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物を 1 ~ 50 重量%、ポリマーまたはポリマー混合物 1 ~ 99 重量%、を含む難燃性ポリマー成形材料。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 13 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物 1 ~ 50 重量%、ポリマーまたはポリマー混合物 1 ~ 98.8 重量%、

50

添加剤 0.1 ~ 60 重量%

フィラーまたは強化材 0.1 ~ 60 重量%、

を含む難燃性ポリマー成形材料であり、

ここで、添加剤は、酸化防止剤、UV吸収剤、光安定化剤、潤滑剤、着色剤、耐電防止剤、および成核剤から選択され、

またフィラーは、チョーク及び炭酸カルシウム、ケイ酸塩、フィロケイ酸塩、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、析出シリカ、溶融シリカ、結晶性シリカ、非晶質シリカ、ガラスビーズ、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物、及び金属水酸化物、元素周期律表第2主族及び第3主族の元素の酸化物及び/または水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉、及び他の天然物から誘導される粉もしくは繊維、または合成繊維から選択され、

また、強化材が、Eガラス(一般のプラスチック強化用もしくは電気分野用のケイ酸ホウ素アルミニウムガラス)、Rガラス及びSガラス(高い機械的要求及び高温度用の特殊ガラス)、Dガラス(高い絶縁要求及び高温度用の特殊ガラス)、Cガラス(特定の耐化学薬品性のためにホウ素添加量を増加したアルカリ-ライムガラス)、石英ガラス、カーボン、鉱物類、金属(鋼鉄、アルミニウム、マグネシウム、モリブデン、タングステン)、セラミック(金属酸化物)、

ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-11、芳香族ポリアミド(ポリ-m-フェニレンイソフタルアミド、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド、ポリエチレングリコールテレフタレート、ポリ-1,4-ジメチレンシクロヘキサントテレフタレート、ポリカーボネート、ポリウレタンエラストマー、

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリルホモポリマー、ポリアクリロニトリルコポリマー、モダアクリル樹脂、アタクチックポリビニルクロライド、シンジオタクチックポリビニルクロライド、ポリビニルアルコール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、

天然繊維及び半合成繊維から選択される

難燃性ポリマー成形材料。

【請求項17】

請求項1~13のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物

5~30重量%、

ポリマーまたはポリマー混合物 5~85重量%、

添加剤 5~40重量%、

フィラーまたは強化材 5~40重量%、

を含む難燃性ポリマー成形材料であり、

ここで、添加剤は、酸化防止剤、UV吸収剤、光安定化剤、潤滑剤、着色剤、耐電防止剤、および成核剤から選択され、

またフィラーは、チョーク及び炭酸カルシウム、ケイ酸塩、フィロケイ酸塩、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、析出シリカ、溶融シリカ、結晶性シリカ、非晶質シリカ、ガラスビーズ、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物、及び金属水酸化物、元素周期律表第2主族及び第3主族の元素の酸化物及び/または水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉、及び他の天然物から誘導される粉もしくは繊維、または合成繊維から選択され、

また、強化材が、Eガラス(一般のプラスチック強化用もしくは電気分野用のケイ酸ホウ素アルミニウムガラス)、Rガラス及びSガラス(高い機械的要求及び高温度用の特殊ガラス)、Dガラス(高い絶縁要求及び高温度用の特殊ガラス)、Cガラス(特定の耐化学薬品性のためにホウ素添加量を増加したアルカリ-ライムガラス)、石英ガラス、カーボン、鉱物類、金属(鋼鉄、アルミニウム、マグネシウム、モリブデン、タングステン)、セラミック(金属酸化物)、

ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-11、芳香族ポリアミド(ポリ-m-フェニレンイソフタルアミド、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド、ポリエチレングリコ

10

20

30

40

50

ールテレフタレート、ポリ - 1 , 4 - ジメチレンシクロヘキサントテレフタレート、ポリカーボネート、ポリウレタンエラストマー、
 ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリルホモポリマー、ポリアクリロニトリルコポリマー、モダアクリル樹脂、アタクチックポリビニルクロライド、シンジオタクチックポリビニルクロライド、ポリビニルアルコール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、

天然繊維及び半合成繊維から選択される

難燃性ポリマー成形材料。

【請求項 18】

ポリマーが、熱可塑性ポリマーの群、及び/または熱硬化性ポリマーの群から選択されたものである、請求項 15 ~ 17 のいずれか一つの難燃性ポリマー成形材料。

10

【請求項 19】

請求項 1 ~ 13 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物 1 ~ 70 重量%、
 ポリマーまたはポリマー混合物 1 ~ 99 重量%、
 を含む難燃性ポリマー成形材料

【請求項 20】

請求項 1 ~ 13 のいずれか一つの圧縮造粒化難燃剤組成物 1 ~ 70 重量%、
 ポリマーまたはポリマー混合物 1 ~ 98 . 8 重量%、
 添加剤 0 . 1 ~ 60 重量%、

フィラーまたは強化材 0 . 1 ~ 60 重量%、

20

を含む難燃性ポリマー成形材料であり、

ここで、添加剤は、酸化防止剤、UV 吸収剤、光安定化剤、潤滑剤、着色剤、耐電防止剤、および成核剤から選択され、

またフィラーは、チョーク及び炭酸カルシウム、ケイ酸塩、フィロケイ酸塩、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、析出シリカ、熔融シリカ、結晶性シリカ、非晶質シリカ、ガラスビーズ、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物、及び金属水酸化物、元素周期律表第 2 主族及び第 3 主族の元素の酸化物及び/または水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉、及び他の天然物から誘導される粉もしくは繊維、または合成繊維から選択され、

また、強化材が、E ガラス（一般のプラスチック強化用もしくは電気分野用のケイ酸ホウ素アルミニウムガラス）、R ガラス及び S ガラス（高い機械的要求及び高温度用の特殊ガラス）、D ガラス（高い絶縁要求及び高温度用の特殊ガラス）、C ガラス（特定の耐化学薬品性のためにホウ素添加量を増加したアルカリ - ライムガラス）、石英ガラス、カーボン、鉱物類、金属（鋼鉄、アルミニウム、マグネシウム、モリブデン、タングステン）、セラミック（金属酸化物）、

30

ナイロン - 6、ナイロン - 6 , 6、ナイロン - 11、芳香族ポリアミド（ポリ - m - フェニレンイソフタルアミド、ポリ - p - フェニレンテレフタルアミド、ポリエチレングリコールテレフタレート、ポリ - 1 , 4 - ジメチレンシクロヘキサントテレフタレート、ポリカーボネート、ポリウレタンエラストマー、

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリルホモポリマー、ポリアクリロニトリルコポリマー、モダアクリル樹脂、アタクチックポリビニルクロライド、シンジオタクチックポリビニルクロライド、ポリビニルアルコール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、

40

天然繊維及び半合成繊維から選択される

難燃性ポリマー成形材料。

【請求項 21】

請求項 15 ~ 20 のいずれかひとつの難燃性ポリマー成形材料 50 ~ 99 重量%含む難燃性ポリマー成形体。

【請求項 22】

請求項 15 ~ 20 のいずれかひとつの難燃性ポリマー成形材料 70 ~ 95 重量%含む難燃

50

性ポリマー成形体。

【請求項 2 3】

ポリマーが、ポリブチレンテレフタレートの群から選択されたものであり、そして難燃性ポリマー成形体の弾性率が 1 0 0 0 0 ~ 1 2 0 0 0 M P a である、請求項 2 1 または 2 2 の難燃性ポリマー成形体。

【請求項 2 4】

ポリマーがナイロン - 6 , 6 ポリマーの群から選択されたものであり、そして難燃性ポリマー成形体の弾性率が 1 0 0 0 0 ~ 1 2 0 0 0 M P a である、請求項 2 1 または 2 2 の難燃性ポリマー成形体。

【請求項 2 5】

ポリマーがナイロン - 6 ポリマーの群から選択されたものであり、そして難燃性ポリマー成形体の弾性率が 1 0 0 0 0 ~ 1 2 0 0 0 M P a である、請求項 2 1 または 2 2 の難燃性ポリマー成形体。

【請求項 2 6】

難燃性ポリマー成形体が、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマーフィラメントまたは難燃性ポリマー繊維である請求項 2 3 ~ 2 5 のいずれかひとつの難燃性ポリマー成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、圧縮造粒した (compression-granulated) 難燃剤組成物、並びにこの圧縮造粒した難燃剤組成物を製造する方法、及びこの組成物の使用方法に関する。

【0 0 0 2】

有機リン化合物は、プラスチック、例えばポリアミドもしくはポリエステルのための難燃剤として使用されている。例えば EP-A-1 047 700 または DE-A-199 10 232 に記載のこれらの有機リン系難燃剤の製造方法は、それらを粉末の形で与える。粉末形は、多くの場合に不都合な点がある。なぜならば、ダusting が起こりやすくなると共に、粉塵爆発が起こりやすくなり、また嵩密度が低すぎるので、ポリマー調合物中への配合が困難であり、更には、時折、粉末状の固形物はポリマーによる濡れが悪いからである。

【0 0 0 3】

EP-A-1 396 523 は、圧縮された難燃剤組成物を開示している。そこに記載の方法では、好ましくは、粉末状難燃剤組成物をローラーを用いて圧縮する。この粉末状難燃剤組成物は、有機リン系難燃剤成分と圧縮助剤から組成される。圧縮助剤は、好ましくは、アルキルエトキシレート、グリコール、カプロラクタム、トリフェニルホスフェート、ワックス、及び合成樹脂から選択されるものである。

【0 0 0 4】

粉末状 (未圧縮造粒化) 難燃剤組成物は、小さい粒度及び / または低い嵩密度という欠点を有する。

【0 0 0 5】

好ましい範囲を下回る粒度は、ダストの含有率が多くなり及び爆発の恐れが高まる結果として配合をより困難なものとする。

【0 0 0 6】

本発明の好ましい範囲を超える上記従来技術の粒度は、有機リン系難燃剤の均一な分散をより困難なものとする。これは、低い機械的強度の値 (例えば、弾性率、引張り強さ) 並びに不十分な難燃性という形で現れる。

【0 0 0 7】

ダスト含有率が低いのみでの圧縮造粒化難燃剤組成物を供するという課題は従来技術によって達成することができる。しかし、従来技術の欠点の一つは、提案された圧縮助剤それ自体は、そのリン含有率が比較的低位のために、難燃剤作用を持たないか、または難燃性にごく僅かな貢献しかしないかのいずれかであることである。

【0 0 0 8】

10

20

30

40

50

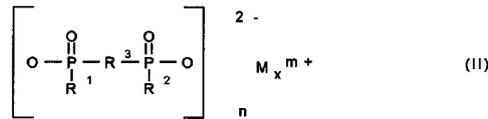
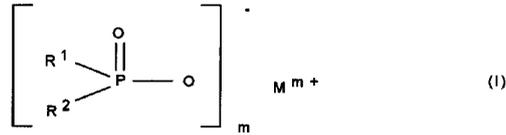
それゆえ、高められたリン含有率を有する圧縮造粒化難燃剤組成物を提供するという課題があった。この課題は、必要ならば相乗剤を添加して、式(I)及び/または(II)の粉末状(ジ)ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛を圧縮造粒することによって達成される。

【0009】

それゆえ、本発明は、次式(I)のホスフィン酸塩及び/または次式(II)のジホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛を含む、圧縮造粒化難燃剤組成物を提供する。

【0010】

【化1】



【0011】

式中、

R¹及びR²は、同一かまたは異なり、線状もしくは分枝状C₁~C₆アルキル、及び/またはアリールであり、

R³は、線状もしくは分枝状C₁~C₁₀アルキレン、C₆~C₁₀アリーレン、C₆~C₁₀アルキルアリーレン、またはC₆~C₁₀アリーラルキレンであり、

Mは、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K、及び/またはプロトン化された窒素塩基であり、

mは、1~4であり、

nは、1~4であり、

xは、1~4である。

【0012】

驚くべきことに、本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物を用いて製造された難燃性ポリマー成形体が、向上した難燃性を有することが見出された。また驚くべきことに、これらの本発明の難燃性ポリマー成形体が、向上した機械的強度値(例えば弾性率、及び引張り強さ)を有することも見出された。

【0013】

Mは、好ましくはカルシウム、アルミニウムまたはチタンである。

【0014】

プロトン化された形の窒素塩基のうちで好ましいものは、アンモニア、メラミンまたはトリエタノールアミンのプロトン化された形のものであり、特にNH₄⁺である。

【0015】

プロトン化された形の窒素塩基のうちで好ましいものは、各々プロトン化された形のアセトグアナミン、アセチレン尿素、1-アダマンタンアミン、アルキルグアニジン、アラントイン、2-アミノ-4-メチルピリミジン、アンメリド類、アンメリン類、アニリン、ベンゾグアナミン、ベンゾトリアゾール、ベンジル尿素、ピグアニド、ピウレット、プチログアナミン類、カプリノグアナミン類、ジシアンジアミド、ジメチル尿素、ジフェニルグアニジン、N,N'-ジフェニル尿素、5,5-ジフェニルヒダントイン、ドデシルグアニジン類、N-(2-アミノエチル)-1,2-エタンジアミン、エチレンビス-5-トリアゾン、エチレンジメラミン、N-エチルピペリジン、グリシン無水物、グリコールウリル、グアニジン、尿素、ヒダントイン、マロンアミドアミジン、メラミン、2-フ

10

20

30

40

50

ェニルベンズイミダゾール、1-フェニルピグアニド、フェニルグアニジン、テトラメトキシメチルベンゾグアニミン類、テトラメチルグアニジン、テトラメチル尿素、トリルトリアゾール、トリエタノールアミン、及び/またはメラミンの縮合物、例えばメレム、メラムもしくはメロン、またはより高縮合度のこの種の化合物である。

【0016】

R¹及びR²は、同一かまたは異なり、好ましくは線状もしくは分枝状C₁~C₆アルキル、及び/またはフェニルである。

【0017】

R¹及びR²は、同一かまたは異なり、特に好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、及び/またはフェニルである。

10

【0018】

R³は、特に好ましくは、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、tert-ブチレン、n-ペンチレン、n-オクチレン、またはn-ドデシレンである。

【0019】

R³は、特に好ましくはフェニレンまたはナフチレンでもある。

【0020】

R³は、特に好ましくはメチルフェニレン、エチルフェニレン、tert-ブチルフェニレン、メチルナフチレン、エチルナフチレン、またはtert-ブチルナフチレンでもある。

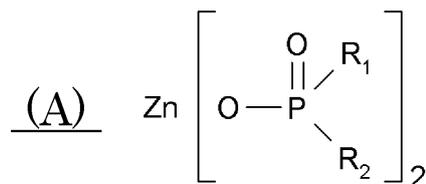
20

【0021】

R³は、特に好ましくはフェニルメチレン、フェニルエチレン、フェニルプロピレンまたはフェニルブチレンでもある。

【0022】

【化2】



30

【0023】

可溶性ホスフィン酸亜鉛は、好ましくは上記式(A)を有するものか及び/またはそのポリマーに相当する。式中、R¹及びR²は、同一かまたは異なり、水素、線状もしくは分枝状C₁~C₁₈アルキル、及び/またはアリールである。このホスフィン酸亜鉛は、40~250の融点を有する。

【0024】

R¹及びR²は、同一かまたは異なり、好ましくは線状もしくは分枝状C₁~C₆アルキル、及び/またはフェニルである。

【0025】

R¹及びR²は、同一かまたは異なり、特に好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、及び/またはフェニルである。

40

【0026】

前記ホスフィン酸亜鉛は、特に好ましくはジメチルホスフィン酸亜鉛、メチルエチルホスフィン酸亜鉛、ジフェニルホスフィン酸亜鉛、またはジエチルホスフィン酸亜鉛である。エチルブチルホスフィン酸亜鉛及びジブチルホスフィン酸亜鉛も好適である。

【0027】

好ましい可溶性ホスフィン酸亜鉛のリン含有率は、10~35重量%、特に好ましくは15~25重量%である。

50

【 0 0 2 8 】

本発明に従い特に良好な効果をもって使用することができる可溶性化合物のジエチルホスフィン酸亜鉛は、それ自体で難燃性作用を有する。更に、約20重量%のそのリン含有率は、従来技術に挙げられている例えばリン酸トリフェニルのリン含有率(9.5%)と比べると二倍高い。

【 0 0 2 9 】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物は、本発明の式(I)及び/または(II)の粉末状(ジ)ホスフィン酸塩、及び/またはそれらのポリマーの他及び上記可溶性ホスフィン酸亜鉛の他に、少なくとも一種の相乗剤を含んでいてもよい。

【 0 0 3 0 】

本発明において好ましい相乗剤は、リン酸メラミン(例えばCiba-DSM Melapur社の^(R)Melapur MP)、リン酸ジメラミン、三リン酸五メラミン、二リン酸三メラミン、三リン酸テトラキスマラミン、五リン酸ヘキサキスマラミン、二リン酸メラミン、四リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン(例えば、Budenheim社の^(R)Budit、サンワケミカルズ社の^(R)MPP-B)、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メレム、及び/またはポリリン酸メロンである。特に好ましいものは、ポリリン酸メラミン、例えばCiba-DSM Melapur社の^(R)Melapur 200/70、及び^(R)Budit 3141、3141CA及び3141CB、及びHummel-Croton社のポリリン酸メラミン/ピロリン酸メラミングレード13-1100、13-1105、13-1115及びMPP02-244、並びにニッサン社のPMP-200である。

【 0 0 3 1 】

他の好ましい相乗剤は、メラミン縮合物、例えばメラム、メレム、及び/またはメロンである。

【 0 0 3 2 】

他の態様での好ましい相乗剤は、メラミンの縮合物であるか、またはメラミンとリン酸との反応生成物であるか、またはメラミンの縮合物とリン酸との反応生成物であるか、またはこれらの材料の混合物である。メラミンの縮合物の例は、メレム、メラム、またはメロン、またはより縮合度が高いこの種の化合物、並びにこれらの混合物であり、そしてこれらは、例えばWO-A-96/16948に記載の方法によって製造することができる。リン酸との反応生成物は、メラミンと、または縮合メラミン化合物、例えばメラム、メレムもしくはメロンなどと、リン酸との反応によって製造される化合物である。これらの例は、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、及びポリリン酸メレム、並びに例えばWO-A-98/39306に記載の混合ポリ塩である。上記の化合物は、従前文献に開示されており、そしてリン酸と直接反応させる以外の方法によっても製造することができる。例えば、ポリリン酸メラミンは、WO-A-98/45364に記載の方法に類似して、ポリリン酸とメラミンを反応させるか、またはWO-A-98/08898に記載の方法に類似して、リン酸メラミンもしくはピロリン酸メラミンを縮合させることによって製造することができる。

【 0 0 3 3 】

本発明においては、更に、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートと芳香族ポリカルボン酸とのオリゴマーエステル、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シアヌル酸メラミン(例えばCiba-DSM Melapur製の^(R)Melapur MCまたは^(R)Melapur MC XL)、及び/またはプロトン化されていない形の窒素塩基である相乗剤も好ましい。

【 0 0 3 4 】

本発明においては、更に、式 $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ または $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ (式中、yは1~3であり、そしてzは1~10000である)で表される窒素含有リン酸塩である相乗剤も好ましい。

【 0 0 3 5 】

窒素化合物は、好ましくは次式(III)~(VII)で表されるもの、またはこれ

10

20

30

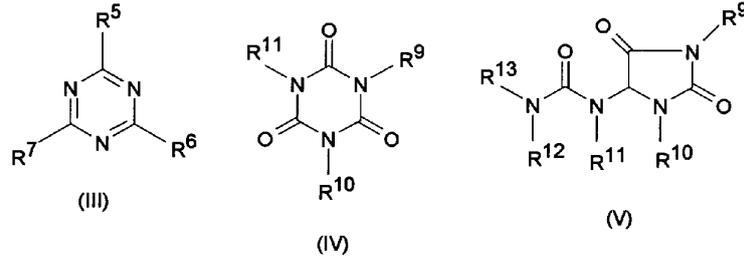
40

50

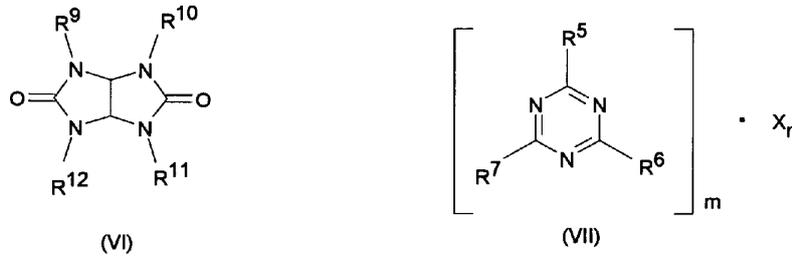
らの混合物である。

【 0 0 3 6 】

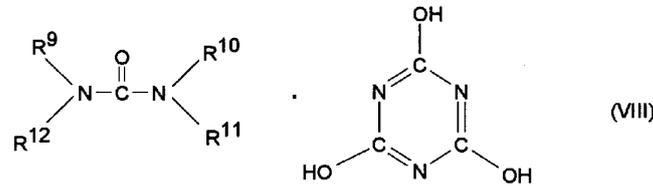
【 化 3 】



10



20



【 0 0 3 7 】

[式中、

$R^5 \sim R^7$ は、水素、 C_1 - C_8 -アルキル、 C_5 - C_{16} -シクロアルキルもしくは C_5 - C_{16} -アルキルシクロアルキル（これらは、置換されていないか、またはヒドロキシ官能基もしくは C_1 - C_4 -ヒドロキシアルキル官能基によって置換されている）、 C_2 - C_8 -アルケニル、 C_1 - C_8 -アルコキシ、 C_1 - C_8 -アシル、 C_1 - C_8 -アシルオキシ、 C_6 - C_{12} -アリールもしくは C_6 - C_{12} -アリールアルキル、 $-OR^8$ 、またはN - 脂環式もしくはN - 芳香族タイプのものも含む $-N(R^8)R^9$ であり、

30

R^8 は、水素、 C_1 - C_8 -アルキル、 C_5 - C_{16} -シクロアルキルもしくは C_5 - C_{16} -アルキルシクロアルキル（これらは、置換されていないか、またはヒドロキシ官能基もしくは C_1 - C_4 -ヒドロキシアルキル官能基によって置換されている）、 C_2 - C_8 -アルケニル、 C_1 - C_8 -アルコキシ、 C_1 - C_8 -アシル、 C_1 - C_8 -アシルオキシ、または C_6 - C_{12} -アリールもしくは C_6 - C_{12} -アリールアルキルであり、

$R^9 \sim R^{13}$ は、 R^8 の定義と同じであるか、または $-OR^8$ であり、

m 及び n は、互いに独立して、1、2、3または4であり、

40

Xは、トリアジン化合物（III）と付加物を形成することができる酸である]

上記のホスフィネートと或る種の窒素含有化合物との相乗剤コンビネーションも、これらが、幅広い様々なポリマー中においてホスフィネート単独使用の場合よりもより効果的な難燃剤である場合には(DE-A-19614 424 A1、DE-A-197 34 437 A1、及びDE-A-197 37 727 A1)、本発明の範囲に含まれる。

【 0 0 3 8 】

好ましい相乗剤は、カルボジイミド（例えばBASF社の^(R)Staboxal）、ポリイソシアネート（例えば^(R)Basonat HI 100もしくは^(R)Vestanat T 1890 / 100）、カルボニルビスカプロラクタム（Allinco）、またはスチレン - アクリル酸ポリマー（Johnson社の^(R)Joncryl ADR - 4357

50

)の群からも選択される。

【0039】

他の好ましい相乗剤は、立体障害性フェノール（例えばHostanox OSP1）、立体障害性アミン光安定化剤（例えばChimasorb 944、Hostavinグレード品）、亜ホスホン酸塩系酸化防止剤（例えばClariant社のSandostab^(R) P-EPQ）、及び離型剤（クラリアント社のLicomontグレード品）からも選択される。

【0040】

相乗剤は、好ましくは亜鉛化合物、例えば酸化亜鉛（例えば活性化した酸化亜鉛）、水酸化亜鉛、酸化亜鉛水和物、無水炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、炭酸水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛水和物、（塩基性）ケイ酸亜鉛、ヘキサフルオロケイ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、炭酸水酸化アルミニウムマグネシウム亜鉛、ヘキサフルオロケイ酸亜鉛六水和物、第3主族のオキシ酸の亜鉛塩、例えばホウ酸亜鉛（例えば、Borax社製の^(R)Firebrake ZB、415もしくは500、またはStorey社製の^(R)Storflam ZBA）、第4主族のオキシ酸の亜鉛塩（例えば、スズ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛）、第5主族のオキシ酸の亜鉛塩、例えばリン酸亜鉛、ピロリン酸亜鉛、遷移金属のオキシ酸の亜鉛塩、例えば水酸化クロム酸（VI）亜鉛（ジンクイエロー）、亜鉛クロマイト、モリブデン酸亜鉛（例えばSherwin-Williams Companyの^(R)Kemgard 911B、^(R)Kemgard 911C）、過マンガン酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛-ケイ酸マグネシウムもしくは過マンガン酸亜鉛、または硫化亜鉛類である。

【0041】

他の好ましい相乗剤は、有機アニオンを有するもの、例えば、モノ-、ジ-、オリゴ-もしくはポリカルボン酸の亜鉛塩（蟻酸塩（蟻酸亜鉛類）、酢酸塩（酢酸亜鉛類、酢酸亜鉛二水和物、ガルジン（Galzin））、トリフルオロ酢酸塩（トリフルオロ酢酸亜鉛水和物）、プロピオン酸亜鉛、酪酸亜鉛、吉草酸亜鉛、カプリル酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、シュウ酸塩（シュウ酸亜鉛）、酒石酸塩（酒石酸亜鉛）、クエン酸塩（三塩基性クエン酸亜鉛二水和物）、安息香酸塩（安息香酸亜鉛）、サリチル酸亜鉛、乳酸塩（乳酸亜鉛、乳酸亜鉛三水和物）、アクリル酸塩、マレイン酸塩、コハク酸塩、アミノ酸塩（グリジン）、酸性ヒドロキシ官能価の塩（亜鉛フェノレート類）、パラ-フェノールスルホン酸亜鉛、パラ-フェノールスルホン酸亜鉛水和物、亜鉛アセチルアセトネート水和物、亜鉛タンネート（zinc tannate）、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛）である。

【0042】

他の好ましい相乗剤は、マグネシウム化合物、例えば水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト類、炭酸マグネシウム、または炭酸カルシウムマグネシウム類である。

【0043】

他の好ましい相乗剤は、アルミニウム化合物、例えば水酸化アルミニウムまたはリン酸アルミニウムである。

【0044】

他の好ましい相乗剤は、カルボジイミド類、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、ポリイソシアネート、カルボニルビスカプロラクタム、スチレン-アクリル酸ポリマー、立体障害性フェノール、立体障害性アミン及び光安定化剤、亜ホスホン酸塩系酸化防止剤、及び/または離型剤である。

【0045】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物は、好ましくは100~2000 μm、特に好ましくは200~1000 μmの平均粒度を有する。

【0046】

粒度が上記好ましい範囲より大きいと、本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物を均一に分散させることがより困難になり、他方、上記好ましい範囲より小さいと、ダスティング及び爆発の危険が高まるために配合がより困難になる。

10

20

30

40

50

【0047】

難燃剤組成物の嵩密度が本発明の好ましい範囲よりも小さいと、押出成形による難燃性ポリマー成形材料の調製の間に粗い粉末材料中に存在する空気を連続的に除去する必要がある。これを達成するためには、混合配合プロセスを適度にゆっくりと行う必要がある。応じて、その結果、ポリマー成形材料の製造量が少なくなる。製造量は、本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物を用いることによって高めることができる。

【0048】

本発明において原料として使用される式(I)及び/または式(II)の粉末状(ジ)ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマーの平均粒度は、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

10

【0049】

本発明において原料として使用される式(I)及び/または(II)の粉末状(ジ)ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマーの好ましい嵩密度は、 $80 \sim 800 \text{g/L}$ 、特に好ましくは $200 \sim 700 \text{g/L}$ である。

【0050】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物の平均粒度は、 $100 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $200 \sim 1000 \mu\text{m}$ である。

【0051】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物の嵩密度は $200 \sim 1500 \text{g/L}$ 、好ましくは $300 \sim 1000 \text{g/L}$ である。

20

【0052】

好ましい本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物のダスト含有率(粒度が $20 \mu\text{m}$ 未満の画分)は、 $0.1 \sim 10$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 5$ 重量%である。

【0053】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物の好ましい残留水分含有率は、 $0.01 \sim 10$ 重量%、特に好ましくは $0.1 \sim 1$ 重量%である。

【0054】

残留水分含有率が上記の本発明による好ましい範囲を超えると、ポリマーの分解量を増やしてしまう。

【0055】

本発明の式(I)及び/または(II)で表される粉末状(ジ)ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマーの水及び/または慣用の有機溶剤に対する好ましい溶解度は $0.001 \sim 10$ 重量%である。

30

【0056】

本発明の式(I)及び/または(II)で表される粉末状(ジ)ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマーの好ましいLカラー値は $85 \sim 99.9$ 、特に好ましくは $90 \sim 98$ である。式(I)及び/または(II)で表される粉末状(ジ)ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマーがこの本発明の範囲より低いと、白色顔料をより多量に使用することが必要となる。これは、ポリマー成形体の機械的安定性の性質(例えば、弾性率)を低下させる。

40

【0057】

本発明の式(I)及び/または(II)で表される粉末状(ジ)ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマーの好ましいaカラー値は、 $-4 \sim +9$ 、特に好ましくは $-2 \sim +6$ である。

【0058】

本発明の式(I)及び/または(II)で表される粉末状(ジ)ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマーの好ましいbカラー値は、 $-2 \sim +6$ 、特に好ましくは $-1 \sim +3$ である。

【0059】

前記カラー値は、ハンターシステム(CIE-LABシステム、国際照明委員会)で表

50

したものである。L 値は 0 (黒) ~ 100 (白) の範囲であり、a 値は - a (緑) ~ + a (赤) の範囲であり、そして b 値は - b (青) ~ + b (黄) の範囲である。

【0060】

本発明の範囲外の a 値もしくは b 値を有する式 (I) 及び / または (II) で表される粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び / またはこれらのポリマーは、白色顔料をより多量に使用することを必要とする。これは、ポリマー成形体の機械的安定性の性質 (例えば、弾性率) を低下させる。

【0061】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物は、好ましくは、

a) 式 (I) のホスフィン酸塩及び / または式 (II) のジホスフィン酸塩及び / またはこれらのポリマー 50 ~ 98 重量%、及び

b) 可溶性ホスフィン酸亜鉛 2 ~ 50 重量%、を含む。

【0062】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物は、特に好ましくは、

a) 式 (I) のホスフィン酸塩及び / または式 (II) のジホスフィン酸塩及び / またはこれらのポリマー 95 ~ 60 重量%、及び

b) 可溶性ホスフィン酸亜鉛 5 ~ 40 重量%、を含む。

【0063】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物は、特に好ましくは、

a) 式 (I) のホスフィン酸塩及び / または式 (II) のジホスフィン酸塩及び / またはこれらのポリマー 8 ~ 90 重量%、及び

b) 可溶性ホスフィン酸亜鉛 2 ~ 50 重量%、及び

c) 少なくとも一種の相乗剤 8 ~ 90 重量%、を含む。

【0064】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物は、特に好ましくは、

a) 式 (I) のホスフィン酸塩及び / または式 (II) のジホスフィン酸塩及び / またはこれらのポリマー 10 ~ 85 重量%、及び

b) 可溶性ホスフィン酸亜鉛 5 ~ 40 重量%、及び

c) 少なくとも一種の相乗剤 10 ~ 85 重量%、を含む。

【0065】

リン含有率が本発明の範囲を下回る圧縮造粒化難燃剤組成物は、難燃性ポリマー成形材料及び / または他のポリマーに使用した際に所望の UL 94 クラスを達成することができない。

【0066】

本発明は更に、圧縮造粒化難燃剤組成物の製造方法であって、式 (I) 及び / または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び / またはこれらのコポリマーを、可溶性ホスフィン酸亜鉛及び必要に応じて他の物質、特に相乗剤と、50 ~ 300 で 0.01 ~ 1 時間混合し、次いでこの材料を圧縮して圧縮造粒化材料とすることを含む、前記方法も提供する。

【0067】

別の言い方では、式 (I) 及び / または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び / またはそれらのポリマーを、0.1 kN / cm² ~ 100 kN / cm²、好ましくは 1 kN / cm² ~ 60 kN / cm² の圧力を用いて可溶性ホスフィン酸亜鉛と圧縮する。

【0068】

好ましくは、式 (I) 及び / または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び / またはこれらのポリマー、及び / または相乗剤を、可溶性ホスフィン酸亜鉛と混合し、そし

10

20

30

40

50

て圧縮造粒化する。

【0069】

一つの態様では、本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物は、適当な混合機中に運動状態で装入されている有機リン系難燃剤または有機リン系難燃剤の混合物及び相乗剤に、固形または液体の形の可溶性ホスフィン酸亜鉛を加え、そして50～300 で0.01～1時間混合することによって調製することができる。

【0070】

可能な好適な混合機は次のものである： プロシエアミキサー [Loedige社製 (R)M5もしくは(R)M20)、Telschig Verfahrenstechnik GmbH製、またはMinomix製 (R)PSM10～10000]、回転ディスク式ミキサー [Loedige社製 (例えば、(R)CB30、(R)CBコンチミキサー (Konti-Mischer))、Niro社製 (R)HEC)、Drais/Mannheim社製 (例えば、(R)K-TTE4)、Eirich社製のインテンシブミキサー (例えば、(R)R02、(R)R12、(R)DE18、(R)Evactherm)、Eirich社製の二軸パドルミキサー、フリーフォールミキサー [Telschig Verfahrenstechnik GmbH製 (R)WPA6)またはHauf社製]、Niro社製のジグザグミキサー、アルキメデスの原理を用いて混合物をスクリューによって循環するNauta社製のコニカル-スクリューミキサー、Hobart社製のプラネタリーギア混合機、TELSCHIG Verfahrenstechnik GmbH製のダブル-コーンミキサー、Telschig Verfahrenstechnik GmbH製の流動床混合機、Telschig Verfahrenstechnik GmbH製のエアジェットミキサー、Telschig Verfahrenstechnik GmbH製のスプレーミキサー、例えばThyssen Henschel Industrietechnik GmbH製のタンピングもしくはコンテナミキサー、Thyssen Henschel Industrietechnik GmbH製のフルイドミキサー、Papenmeier社もしくはThyssen Henschel Industrietechnik GmbH製のクーリングミキサー、Schugi社製のフレキシミックスマキサー。

【0071】

圧縮造粒法は、好ましくはローラー圧縮法(roller-compactation)である。

【0072】

好ましくは、有機リン系難燃剤及び/または相乗剤及び可溶性ホスフィン酸亜鉛を混合し、ローラー圧縮し、破壊し、そして分級する。

【0073】

好ましくは、有機リン系難燃剤及び/または相乗剤及び可溶性ホスフィン酸亜鉛を混合し、ローラー圧縮し、破壊し、そして分級し、次いでコーティングもしくは乾燥するか、または乾燥及びコーティングする。

【0074】

ローラー圧縮では、粉末状の原料を二つのローラー間に供給する。これらのローラーは材料を引き込みそしてそれを圧縮する。この工程では、固形の粒子を、外部圧に曝すことによって強制的に接触させる。一次圧縮物はシート状物もしくは成形体である。ローラーが構造化されている場合は、一次圧縮物は、例えば葉巻形の棒状物(Schuelpen)からなる。

【0075】

ローラー圧縮では、ローラーの接触面積が完全には特定されず、応じて有効圧力についても同様であるので、ここでは線形圧を記載する。これは、圧縮ローラーの長さ1cm当たりに作用する力のことである。ローラー圧縮に好ましく使用される線形圧は1～50kN/cmである。ローラー圧縮の際に2～30kN/cmの線形圧を使用することが特に好ましい。ローラー圧縮は好ましくは10～300で行われる。

【0076】

ローラー圧縮のための好ましい装置は、Hosokawa-Bepex GmbH製のコンパクター (R)Pharmapaktor)、Alexanderwerk社製のコンパクター (R)WP 120×40 V、(R)WP 170×120 V、(R)WP 200×75 VN、(R)WP 300×100 V)、及びKoeppern社製のロールプレス機である。

【0077】

10

20

30

40

50

固有の難燃化作用を持たない他の圧縮助剤は、ローラー圧縮工程の間は好ましく省略することができる。

【0078】

固有の難燃化作用を持たない他の圧縮助剤の副次的な量(0.1~10%)を、ローラー圧縮工程の間に好ましく使用することもできる。

【0079】

本発明に従い使用することができる他の圧縮助剤は、好ましくは、炭素原子数8~22及びアルコール1モル当たりのEO単位数1~80のアルキルアルコキシレートである。アルキルアルコキシレートの中でも好ましく使用されるものは、エトキシ化アルコール、好ましくは第一アルコール、好ましくは炭素原子数が8~22及び好ましくはアルコール1モル当たりのEO単位数が1~80のこれらのものであり、この際、アルコール基は、線状であるかまたは好ましくは2位においてメチル分枝しているか、またはオキシアルコール基の場合に通常であるように線状基とメチル分枝基との混合物を含む。好ましいエトキシ化アルコールの例は、EO単位数3、5、7、8もしくは11のC₁₁アルコール、EO単位数3、6、7、8、10もしくは13の(C₁₂~C₁₅)アルコール、EO単位数4、7もしくは8の(C₁₄~C₁₅)アルコール、EO単位数8、11、15、20、25、50もしくは80の(C₁₆~C₁₈)アルコール、及びこれらの混合物、例えばClarient GmbH製の^(R)Genapol T80、T110、T150、T200、T250、T500、T800である。上記のエトキシ化度は統計的な平均値であり、具体的な製品では整数もしくは分数であることができる。これらの他に、脂肪アルコールEO/PO付加物も使用することができる。

【0080】

好ましい圧縮助剤の一つはカプロラクタム及び/またはトリフェニルホスフェートである。

【0081】

他の好ましい圧縮助剤は、エチレングリコール、プロピレングリコール、及び/またはブチレングリコール、これらのオリゴマー及び/またはポリマー、及び/またはこれらのエーテルである。更に別の好ましいものは、分子量が500~40000のポリエチレングリコールH(OCH₂CH₂O)_nOHである。特に好ましいものは、^(R)PEG 600、800、1000、1500、2000、3000、4000、6000、8000、10000、12000、20000、35000である。更に別の好ましいものは、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテルである。

【0082】

他の好ましい圧縮助剤は、天然ワックス、化学変性ワックス及び/または合成ワックス、好ましくはカルナバワックス及びモンタンワックスであり、この際、プラスチック加工用のモンタンワックスは、ポリビニルクロライド、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスチレン、線状ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン、硬化可能な成形材料、及び他のプラスチックの加工用の潤滑剤及び内部離型剤である。これらは、褐炭の抽出によって得られる粗製モンタンワックスの精製から生ずる下流生成物である。これらは、炭素鎖長C₂₈~C₃₂の長鎖カルボン酸、及びそれらとエチレングリコール、グリセロール、ブチレングリコールとの完全もしくは部分エステル、及び部分的に加水分解されたエステルのアルカリ土類金属塩、例えば^(R)Licowax E、^(R)Licowax WE 4、及び^(R)Licowax OPである。

【0083】

ポリエチレンワックスは、ポリマー部門(PVC、ゴム、ポリオレフィン)に好適であり、その例は、^(R)Licowax PE 520、^(R)Licowax PE 810、^(R)Licowax PE 820、^(R)Licowax PE 830、^(R)Licowax PE 840、^(R)Licowax CaV、^(R)Licolub WE4、Ceridust 5551である。

【 0 0 8 4 】

他の好ましい圧縮助剤は、合成樹脂、好ましくはフェノール樹脂である。更に別の好ましいものは、D I N 5 5 9 5 8 に従い、重合、重付加もしくは重縮合反応によって製造される合成樹脂と解される合成樹脂である。熱可塑性樹脂とは、硬化可能な樹脂から製造される全てのプラスチックを指す一般用語である。熱可塑性樹脂の中では、エポキシ樹脂、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、及び不飽和ポリエステル樹脂が特に挙げられる。好ましいフェノール樹脂の一例は、D u r e z 社製の 2 8 3 9 1 である。

【 0 0 8 5 】

形成される固形物（棒状物）は、破壊して機械的に細化することによって粒状物とし、これを分級する。その結果、理想的な粒度の調節が達成される。この分級された材料（適性サイズの粒状物）が、本発明のローラー圧縮難燃剤組成物である。

10

【 0 0 8 6 】

適当な粉碎（milling）装置の例は、Neuman & Esser社製のハンマーミル、インパクトミル、ピブレートリーミル、ボールミル、ロールミル及びフローティング - ローラーミル、並びにエアジェットミル、例えばHosokawa-Alpine社のエアジェットミルである。分級には篩を用いた方法（シフティング(sifting)及び/またはシーピング(sieving)法）が使用される。シーピング法に使用できる篩の例は、アルガイヤー(Allgeier)篩、レウム(Rhewum)篩またはロッカー(Locker)篩である。

【 0 0 8 7 】

粉碎助剤を加えてもよい。

20

【 0 0 8 8 】

溶融凝集物と比較した場合の本圧縮造粒化材料の利点の一つは、必要な圧縮助剤が少なく済むということである。溶融凝集化法では、これらの助剤はパインダーとも称される。

【 0 0 8 9 】

驚くべきことに、本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物が、プラスチック中で非常に良好な分散挙動を示すことが見出された。

【 0 0 9 0 】

他の好ましい圧縮造粒化法の一つは、圧縮して連続ストランドを得る方法である。微粒原料を、連続ストランドの形で、マトリックス系（2軸）及び吐出系で圧縮する。これは、特定の範囲の壁面摩擦角またはすべり摩擦性を必要とする。この連続ストランドは、特に手段を講じなくとも切れ分かれて異なる長さの筒状物を与えるか、またはチョッピングナイフが使用される。

30

【 0 0 9 1 】

好ましい方法の一つでは、有機リン系難燃剤及び/または相乗剤及び可溶性ホスフィン酸亜鉛を混合し、そしてこれらを圧縮して連続ストランドとし、次いで必要に応じてこの材料を乾燥及び/またはコーティングする。

【 0 0 9 2 】

好ましい方法の一つでは、有機リン系難燃剤及び/または相乗剤及び可溶性ホスフィン酸亜鉛を混合し、そしてこれらを圧縮して連続ストランドとし、そしてこの材料を破壊及び分級し、次いで必要に応じてコーティングする。

40

【 0 0 9 3 】

好ましい方法の一つでは、有機リン系難燃剤及び/または相乗剤及び可溶性ホスフィン酸亜鉛を混合し、そしてこれらを圧縮して連続ストランドとし、そしてこの材料を破壊、分級及び乾燥する。

【 0 0 9 4 】

好ましい方法の一つでは、有機リン系難燃剤及び/または相乗剤及び可溶性ホスフィン酸亜鉛を混合し、そしてこれらを圧縮して連続ストランドとし、そしてこの材料を破壊、分級、乾燥及びコーティングする。

【 0 0 9 5 】

50

連続ストランドを与える圧縮工程は、好ましくは10～500で行われる。

【0096】

この方法に好ましい装置は、Kahl社の造粒プレス機（例えば^(R)24-390/500プレス機）、Schlueter社のペレット化プレス機（^(R)PP 85、PP 127、PP 200、PP 360）、Fitzpatrick社のベンチトップ造粒機、Leistritz社の二軸スクリュウ押出機（^(R)ZSE 27/40/50/60/75/100/135、ZSE 27 HP/40/50/60/75/87）、Leistritz社の実験室用押出機（^(R)MICRO 18/27）、Leistritz社の単軸スクリュウ押出機（^(R)ESE 30/40/50/60/70/80/90/120/150/200）、水冷式ダイ-フェース造粒機など、またはサーキュラーアクションコンパクター（エッチランナー）である。

【0097】

連続ストランドを得る圧縮では、好ましくは、固有の難燃化作用を持たない圧縮助剤の群から選択される副次的な量（10%まで）の材料を使用することもできる。

【0098】

他の好ましい方法は、二つのラムを備えるマトリックス系かまたは彫りを入れたローラーで微粒材料を圧縮してタブレットもしくはブリケットを得る方法に基づく錠剤化法及びブリケットング法である。

【0099】

好ましい方法の一つでは、有機リン系難燃剤及び/または相乗剤及び可溶性ホスフィン酸亜鉛を混合し、次いでタブレットもしくはブリケットとし、そしてこの材料を破壊及び分級し、次いで必要に応じて乾燥及び/またはコーティングする。

【0100】

この目的に好ましい装置は、Buehler社のキューブプレス機（^(R)KUBEX DPGC900.178、D PGB 900.228）、またはKoeppern社のロールプレス機である。

【0101】

上記錠剤化/ブリケットング法においても、固有の難燃化作用を持たない圧縮助剤の群から選択される副次的な量（10%まで）の材料を使用することができる。

【0102】

上記錠剤化/ブリケットング法は、好ましくは10～300で行われる。

【0103】

本圧縮造粒化難燃剤組成物は、適当な乾燥器中で乾燥もしくは熱状態調節することができる。本発明において可能な乾燥器は、Hosokawa Schugi社の流動床乾燥器（Schugi^(R) Fluid-Bed、^(R)Vometec流動床乾燥器）、Waldner社もしくはGlatt社製の流動床乾燥器、Waldner社製のターボ流動床乾燥器、Anhydro社の^(R)スピンドラッシュ乾燥器、及びドラム乾燥器である。

【0104】

流動床乾燥器での好ましい操業条件は、120～280の吸気温度、及び20～200の材料温度である。

【0105】

本発明の圧縮された難燃剤組成物中の残留含水率は0.01～10%、好ましくは0.05～1%である。

【0106】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物は、場合によってはコーティングしてもよい。

【0107】

好ましいコーティング組成物は、拡散防止剤、潤滑剤及び/または離型剤の群から選択されるものである。

【0108】

コーティング工程は、好ましくは、上記の混合及び/または乾燥装置のうちのいずれかで、コーティング組成物を加え、そして50～300で0.01～1時間混合することによって行われる。

【0109】

10

20

30

40

50

更に本発明は、本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物を含む難燃性ポリマー成形材料も提供する。

【0110】

上記難燃性ポリマー成形材料は、好ましくは、
圧縮造粒化難燃剤組成物 1 ~ 50 重量%、
熱可塑性ポリマーまたはこれらの混合物 1 ~ 99 重量%、
を含む。

【0111】

上記難燃性ポリマー成形材料は、好ましくは、
圧縮造粒化難燃剤組成物 1 ~ 50 重量%、
熱可塑性ポリマーまたはこれらの混合物 1 ~ 99 重量%、
添加剤 0.1 ~ 60 重量%、
フィラーまたは強化材 0.1 ~ 60 重量%、
を含む。

10

【0112】

上記難燃性ポリマー成形材料は、特に好ましくは、
圧縮造粒化難燃剤組成物 5 ~ 30 重量%、
熱可塑性ポリマーまたはこれらの混合物 5 ~ 90 重量%、
添加剤 5 ~ 40 重量%、
フィラーまたは強化材 5 ~ 40 重量%、
を含む。

20

【0113】

本発明の難燃性成形材料の好ましい残留含水率は 0.01 ~ 10 重量%、特に好ましくは 0.1 ~ 1 % である。

【0114】

ポリマーは、好ましくは、モノ - もしくはジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ - 1 - ブテン、ポリ - 4 - メチル - 1 - ペンテン、ポリイソプレン、もしくはポリブタジエン、並びにシクロオレフィンのポリマー、例えばシクロペンテンもしくはノルボルネンのポリマー、更にポリエチレン（これは適当ならば架橋されていてもよい）、例えば高密度ポリエチレン（HDPE）、高密度高分子量ポリエチレン（HMWHDPE）、高密度超高分子量ポリエチレン（UHMWHDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、及び分枝状低密度ポリエチレン（VLDPE）、またはこれらの混合物からなる。

30

【0115】

ポリマーは、好ましくは、モノ - もしくはジオレフィン同士のまたはモノ - もしくはジオレフィンと他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン - プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、及びこれと低密度ポリエチレン（LDPE）との混合物、プロピレン - 1 - ブテンコポリマー、プロピレン - イソブチレンコポリマー、エチレン - 1 - ブテンコポリマー、エチレン - ヘキセンコポリマー、エチレン - メチルペンテンコポリマー、エチレン - ヘプテンコポリマー、エチレン - オクテンコポリマー、プロピレン - ブタジエンコポリマー、イソブチレン - イソプレンコポリマー、エチレン - アルキルアクリレートコポリマー、エチレン - アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン - 酢酸ビニルコポリマー、及びこれらと一酸化炭素とのコポリマー、並びにエチレン - アクリル酸コポリマー及びこれらの塩（アイオノマー）、更に、エチレンとプロピレン及びジエン（例えば、ヘキサジエン、ジシクロペンタジエンもしくはエチリデンノルボルネン）とのターポリマー、及びこれらのコポリマー同士の混合物、例えばポリプロピレン / エチレン - プロピレンコポリマー、LDPE / エチレン - 酢酸ビニルコポリマー、LDPE / エチレン - アクリル酸コポリマー、LLDPE / エチレン - 酢酸ビニルコポリマー、LLDPE / エチレン - アクリル酸コポリマー、及び交互構造もしくはランダム構造

40

50

のポリアルキレン - 一酸化炭素コポリマー、及びこれらと他のポリマー、例えばポリアミドとの混合物からなる。

【0116】

ポリマーは、好ましくは、炭化水素樹脂（例えばC₅~C₉）（ただし、これの水素添加変性物（例えば、粘着性付与剤樹脂）も含む）、及びポリアルキレンとデンブンの混合物からなる。

【0117】

ポリマーは、好ましくはポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(アルファ-メチルスチレン)からなる。

【0118】

ポリマーは、好ましくは、スチレンもしくはアルファ-メチルスチレンとジエンもしくはアクリル酸誘導体とのコポリマー、例えばスチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-アルキルメタクリレート、スチレン-ブタジエン-アルキルアクリレート、スチレン-ブタジエン-アルキルメタクリレート、スチレン-無水マレイン酸、スチレン-アクリロニトリル-メチルアクリレート； スチレンコポリマーと他のポリマー（例えば、ポリアクリレート、ジエンポリマー、またはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー）から構成される高い衝撃強さを持つ混合物； 及びスチレンのブロックコポリマー、例えばスチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン、及びスチレン-エチレン/プロピレン-スチレンからなる。

【0119】

ポリマーは、好ましくは、スチレンもしくはアルファ-メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエンにスチレンがグラフトしたコポリマー、ポリブタジエン-スチレンコポリマーにスチレンがグラフトしたコポリマー、ポリブタジエン-アクリロニトリルにスチレンがグラフトしたコポリマー、ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリル（もしくはメタクリロニトリル）がグラフトしたコポリマー； ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレートがグラフトしたコポリマー； ポリブタジエンにスチレン及び無水マレイン酸がグラフトしたコポリマー； ポリブタジエンにスチレン、アクリロニトリル及び無水マレイン酸もしくはマレイミドがグラフトしたコポリマー； ポリブタジエンにスチレン及びマレイミドがグラフトしたコポリマー、ポリブタジエンにスチレン及びアルキルアクリレートもしくはアルキルメタクリレートがグラフトしたコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーにスチレン及びアクリロニトリルがグラフトしたコポリマー、ポリアルキルアクリレートもしくはポリアルキルメタクリレートにスチレン及びアクリロニトリルがグラフトしたコポリマー、アクリレート-ブタジエンコポリマーにスチレン及びアクリロニトリルがグラフトしたコポリマー、並びにこれらの混合物、例えばABSポリマー、MBSポリマー、ASAポリマーまたはAESポリマーとして知られるものからなる。

【0120】

ポリマーは、好ましくは、ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロプレン、塩素化ゴム、塩素化及び臭素化イソブチレン-イソプレンコポリマー（ハロブチルゴム）、塩素化もしくはクロロスルホン化されたポリエチレン、エチレンと塩素化エチレンとのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ-もしくはコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えばポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド； 及びこれらのコポリマー、例えばビニルクロライド-ビニリデンクロライド、ビニルクロライド-ビニルアセテート、及びビニリデンクロライド-ビニルアセテートからなる。

【0121】

ポリマーは、好ましくは、アルファ, ベータ-不飽和酸またはこれらの誘導体から誘導されるポリマー、例えばポリアクリレート及びポリメタクリレート、ブチル-アクリレート-衝撃変性ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、及びポリアクリロニトリ

10

20

30

40

50

ル、及び上記のモノマー同士のコポリマーまたは上記のモノマーと他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル - ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル - アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル - アルコキシアルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル - ビニルハライドコポリマー、及びアクリロニトリル - アルキルメタクリレート - ブタジエンターポリマーからなる。

【0122】

ポリマーは、好ましくは、不飽和アルコールまたはアミンもしくはそれらのアシル誘導体もしくはアセタールから誘導されるポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレエート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン； またはこれらと上記のオレフィンとのコポリマーからなる。

10

【0123】

ポリマーは、好ましくは、環状エーテルのホモ - もしくはコポリマー、例えばポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、またはこれらとビスグリシジルエーテルとのコポリマーからなる。

【0124】

これらのポリマーは、好ましくは、ポリアセタール、例えばポリオキシメチレン、及びコモノマー、例えばエチレンオキシドを含むポリオキシメチレン； 熱可塑性ポリウレタン、アクリレートもしくはMBSで変性したポリアセタールからなる。

【0125】

ポリマーは、好ましくは、ポリフェニレンオキシドまたはポリフェニレンスルフィド、またはこれらとスチレンポリマーまたはポリアミドとの混合物からなる。

20

【0126】

ポリマーは、好ましくは、一方では末端ヒドロキシ基を有するポリエーテル、ポリエステルまたはポリブタジエンから、及び他方では脂肪族もしくは芳香族ポリイソシアネートから誘導されるポリウレタンや、またはこれらのポリウレタンの前駆体からなる。

【0127】

ポリマーは、好ましくは、ジアミン及びジカルボン酸、及び/またはアミノカルボン酸から、あるいは対応するラクタムから誘導されるポリアミド及びコポリアミド、例えばナイロン - 4、ナイロン - 6、ナイロン - 6, 6、ナイロン - 6, 10、ナイロン - 6, 9、ナイロン - 6, 12、ナイロン - 4, 6、ナイロン - 12, 12、ナイロン - 11、及びナイロン - 12、及びm - キシレン、ジアミン及びアジピン酸に基づく芳香族ポリアミド； ヘキサメチレンジアミン及びイソ - 及び/またはテレフタル酸、及び必要に応じて変性剤としてのエラストマーから製造されるポリアミド、例えばポリ - 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドまたはポリ - m - フェニレンイソフタルアミドからなる。他の好適なポリマーは、上記のポリアミドと、ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマー、または化学的結合もしくはグラフトしたエラストマー、またはポリエーテル（例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコール）とのブロックコポリマーである。EPDM - もしくはABS変性ポリアミドもしくはコポリアミド、並びに加工中に縮合するポリアミド（“RIMポリアミドシステム”）も好適である。

30

40

【0128】

ポリマーは、好ましくは、ポリユリア、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントイン、またはポリベンズイミダゾールからなる。

【0129】

ポリマーは、好ましくは、ジカルボン酸及びジアルコール及び/またはヒドロキシカルボン酸からか、または対応するラクトンから誘導されるポリエステル、例えば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 - 1, 4 - ジメチロールシクロヘキサントテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエート、並びにヒドロキシ末端基を有する

50

ポリエーテルから誘導され及びポリカーボネートもしくはMBSで変性されたブロックポリエーテルエステルからなる。

【0130】

ポリマーは、好ましくは、ポリカーボネートもしくはポリエステルカーボネートからなる。ポリマーは、好ましくは、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンまたはポリエーテルケトンからなる。

【0131】

ポリマーは、好ましくは、一方ではアルデヒド、及び他方ではフェノール、尿素もしくはメラミンから誘導された架橋されたポリマー、例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、またはメラミン-ホルムアルデヒド樹脂からなる。

10

【0132】

ポリマーは、好ましくは、乾燥もしくは非乾燥アルキド樹脂からなる。

【0133】

ポリマーは、好ましくは、飽和もしくは不飽和ジカルボン酸と多価アルコール及び架橋剤としてのビニル化合物とのコポリエステルから誘導された不飽和ポリエステル樹脂、並びにこれらのハロゲン含有難燃性変性物からなる。

【0134】

ポリマーは、好ましくは、置換されたアクリル酸エステル、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、またはポリエステルアクリレートから誘導された架橋可能なアクリル樹脂からなる。

20

【0135】

ポリマーは、好ましくは、メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアネート、イソシアヌレート、ポリイソシアネートまたはエポキシ樹脂で架橋された、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂またはアクリレート樹脂からなる。

【0136】

ポリマーは、好ましくは、脂肪族グリシジル化合物、環状脂肪族グリシジル化合物、複素環式グリシジル化合物または芳香族グリシジル化合物から誘導された架橋エポキシ樹脂、例えば、促進剤を使用してもしくは使用せずに慣用の硬化剤、例えば酸無水物もしくはアミンで架橋されたビスフェノールAジグリシジルエーテルまたはビスフェノールFジグリシジルエーテルの生成物からなる。

30

【0137】

ポリマーは、好ましくは、天然のポリマー、例えばセルロース、天然ゴム、ゼラチン、並びにそれらのポリマー均一的に化学変性した誘導體、例えばセルロースアセテート、セルロースプロピオネート及びセルロースブチレート、及び各々のセルロースエーテル、例えばメチルセルロース；及びロジン及び誘導體からなる。

【0138】

ポリマーは、好ましくは、上記のポリマーの混合物（ポリブレンド）、例えばPP/EPDM、ナイロン/EPDMもしくはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PU、PC/熱可塑性PU、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/ナイロン-6,6及びコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS、及びPBT/PET/PCからなる。

40

【0139】

更に本発明は、難燃性ポリマー成形材料の製造方法であって、本発明の難燃剤組成物を必要に応じて他の添加剤と混合し、そしてこれを側方供給口から配合装置に導入してポリマー溶融物の状態で比較的高い温度において均一化し、次いで均一化された連続ポリマーストランドを引き抜き、そして冷却し、分割し及び/または乾燥することを含む上記方法も提供する。

【0140】

50

配合装置は、好ましくは、単軸スクリーユ押し機、多区域(multi-section)スクリーユ押し機、または二軸スクリーユ押し機の部類のものである。処理温度は、好ましくは、ポリスチレンの場合は170~200、ポリプロピレンの場合は200~300、ポリエチレンテレフタレート(PET)の場合は250~290、ポリブチレンテレフタレート(PBT)の場合は230~270、ナイロン-6の場合は260~290、ナイロン-6,6の場合は260~290、ポリカーボネートの場合は280~320、である。

10

【0141】

押し機(配合装置)のスクリーユ長さ(L)は、スクリーユ径(D)の倍数として好ましくは4~200D、特に好ましくは10~50Dである。

【0142】

本発明において使用し得る配合装置は、単軸スクリーユ押し機、例えばハノーバー在のBerstorff GmbH製の押し機、及び/またはニュルンベルク在のLeistritz製の押し機である。

【0143】

本発明において使用できる配合装置は、三区域スクリーユ及び/または短圧縮区域スクリーユを備えた多区域スクリーユ押し機である。

20

【0144】

本発明において使用できる他の配合装置は、コニーダー(co-kneaders)、例えばスイス、プラッテルン在のCoperion Buss Compounding Systems製のコニーダー、例えば^(R)MDK/E46-11D、及び/または実験室用混練機(スイス在のBuss製の^(R)MDK 46、L=11D)である。

【0145】

本発明において使用できる配合装置は、二軸スクリーユ押し機、例えばシュトゥットガルト在のCoperion Werner & Pfeleiderer GmbH & Co. KG社製の押し機(^(R)ZSK 25、ZSK30、ZSK 40、ZSK 58、ZSK MEGACompounder 40、50、58、70、92、119、177、250、320、350、380)、及び/またはハノーバー在のBerstorff GmbHまたはニュルンベルク在のLeistritz Extrusionstechnik GmbH製の押し機である。

30

【0146】

本発明において使用することができる配合装置は、固定の芯を中心に回転する3つ~12つの小さなスクリーユからなるリングを有するリング押し機、例えばラオフエン在の3+Extruder GmbH製押し機、及び/またはプラネタリーギア押し機、例えばEntex製の押し機、及び/またはベント式押し機、及び/またはカスケード押し機、及び/またはメイルレファー(Maillefer)スクリーユである。

【0147】

本発明において使用できる配合装置は、反転式二軸スクリーユを備えた配合機、例えばKrauss-Maffei Berstorff社の^(R)Compex 37または^(R)Compex 70である。

40

【0148】

本発明において単軸スクリーユ押し機の有効スクリーユ長さは20~40Dである。

【0149】

本発明において多区域スクリーユ押し機の有効スクリーユ長さ(L)は、25Dであり、供給部(L=10D)、移行部(L=6D)、計量添加部(L=9D)からなる。

【0150】

本発明において二軸スクリーユ押し機の有効スクリーユ長さは8~48Dである。

【0151】

本発明の難燃性ポリマー成形材料は、好ましくは、造粒化された材料(配合材料)であり、これは好ましくは、円形、楕円形もしくは不規則な底面を持つ筒状の形、あるいは球

50

、クッション、立方体、平行六面体または角柱の形を有する。

【0152】

前記造粒化された材料の長さ：直径比は、1：50～50：1、好ましくは1：5～5：1である。

【0153】

前記造粒化された材料の好ましい直径は0.5～15mm、特に好ましくは2～3mmであり、そしてその好ましい長さは、0.5～15mm、特に好ましくは2～5mmである。得られた造粒化材料は、例えば、空気を循環させながらオープン中で90で10時間乾燥する。

【0154】

最後に、本発明は、本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物を含む、ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメント、及びポリマー繊維も提供する。

【0155】

前記ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメント、及びポリマー繊維のポリマーは、好ましくは、熱可塑性ポリマーもしくは熱硬化性ポリマーからなる。

【0156】

前記ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメント及びポリマー繊維は、好ましくは、

圧縮造粒化難燃剤組成物1～70重量%、
ポリマーまたはポリマー混合物1～99重量%、
を含む。

【0157】

前記ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメント、及びポリマー繊維は、好ましくは、

圧縮造粒化難燃剤組成物1～70重量%、
ポリマーまたはポリマー混合物1～99重量%、
添加剤0.1～60重量%、
フィラーまたは強化材0.1～60重量%、
を含む。

【0158】

前記ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメント及びポリマー繊維は、好ましくは、

難燃性ポリマー成形材料50～99重量%、
を含む。

【0159】

前記ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメント及びポリマー繊維は、好ましくは、

難燃性ポリマー成形材料50～99重量%、
ポリマーまたはポリマー混合物1～50重量%、
を含む。

【0160】

前記ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメント及びポリマー繊維は、好ましくは、

難燃性ポリマー成形材料50～99重量%、
ポリマーまたはポリマー混合物1～50重量%、
添加剤0.1～60重量%、
フィラーまたは強化材0.1～60重量%、
を含む。

【0161】

前記ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメント及びポリマー繊維は、

10

20

30

40

50

好ましくは、
難燃性ポリマー成形材料70～95重量%、
を含む。

【0162】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物は、好ましくは、次いでポリマー成形体の製造に使用される難燃性ポリマー成形材料に使用される。

【0163】

難燃性ポリマー成形材料及び難燃性ポリマー成形体のための強化材の好ましい形は、繊維、不織布、マット、織編布、ストランド状物、テープ状物、可撓性チューブ状物、ブレイド状物、中実体、成形体、及び中空体である。

10

【0164】

難燃性ポリマー成形材料及び難燃性ポリマー成形体のための強化材の好ましい材料は、無機材料、例えばEガラス（一般のプラスチック強化用もしくは電気分野用のケイ酸ホウ素アルミニウムガラス）、Rガラス及びSガラス（高い機械的要求及び高温度用の特殊ガラス）、Dガラス（高い絶縁要求及び高温度用の特殊ガラス）、Cガラス（特定の耐化学薬品性のためにホウ素添加量を増加したアルカリ-ライムガラス）、石英ガラス、カーボン、鉱物類、金属（鋼鉄、アルミニウム、マグネシウム、モリブデン、タングステン）、セラミック（金属酸化物）である。

【0165】

難燃性ポリマー成形材料及び難燃性ポリマー成形体のための強化材の好ましい材料は、重縮合物、例えばナイロン-6（例えば、^(R)Perlon）、ナイロン-6,6（例えば、^(R)Nylon）、ナイロン-11（例えば、^(R)Rilsan、^(R)Qiana）、芳香族ポリアミド（ポリ-m-フェニレンイソフタルアミド（例えば、^(R)Nomex）、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド（例えば、^(R)Aramid、^(R)Kevlar））、ポリエチレングリコールテレフタレート（例えば、^(R)Dacron、^(R)Diolen、^(R)Terylene、^(R)Trevira、^(R)Vestanなど）、ポリ-1,4-ジメチレンシクロヘキサントテレフタレート（例えば、^(R)Kodel、^(R)Vestan X 160など）、ポリカーボネート、ポリウレタンエラストマー（例えば、^(R)Dorlastan、^(R)Lycraなど）である。

20

【0166】

難燃性ポリマー成形材料及び難燃性ポリマー成形体のための強化材の好ましい材料は、ポリマー、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリルホモポリマー、ポリアクリロニトリルコポリマー（例えば^(R)Dralon、^(R)Orlon）、モダアクリル樹脂（例えば、^(R)Kanekalon、^(R)Venel）、アタクチックポリビニルクロライド（例えば^(R)Rhovyl、^(R)Fibravyl）、シンジオタクチックポリビニルクロライド（例えば^(R)Leavil）、ポリビニルアルコール（例えば^(R)Kuralon、^(R)Vinylal、^(R)Vinylon）、ポリテトラフルオロエチレン（例えば^(R)Teflon、^(R)Hostafion）、ポリスチレン（例えば^(R)Polyfiber、^(R)Styroflex）である。

30

【0167】

難燃性ポリマー成形材料及び難燃性ポリマー成形体のための強化材の好ましい材料は、天然繊維及び半合成繊維（ビスコースセルロース、銅セルロース、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、亜麻、麻、サイザル、ジュート、カラムシ、綿）である。

40

【0168】

短ガラス繊維の好ましい寸法は、長さが0.01～10mmで、直径が0.005～0.015mmである。

【0169】

本発明の濃度範囲内でポリアミドにガラス繊維を加えることにより、強度、剛性、軟化点、耐摩耗性及び寸法安定性に著しい向上が得られる。

【0170】

難燃性ポリマー成形材料及び難燃性ポリマー成形体の好ましい添加剤は、酸化防止剤（例えば、アルキル化モノフェノール、アルキルチオメチルフェノール、ヒドロキノン類、

50

及びアルキル化ヒドロキノン、ヒドロキシ化チオジフェニルエーテル、アルキリデンビスフェノール、O -、N - もしくはS - ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化マロネート、ヒドロキシベンジル芳香族類、トリアジン化合物、ベンジルホスホネート、アシルアミノフェノール、ベータ - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と一価もしくは多価アルコールとのエステル、ベータ - (5 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸と一価もしくは多価アルコールとのエステル、ベータ - (3 , 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピン酸と一価もしくは多価アルコールとのエステル、3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸と一価もしくは多価アルコールとのエステル、ベータ - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド、アスコルビン酸 (ビタミンC)、アミノ酸系酸化防止剤) である。

10

【 0 1 7 1 】

難燃性ポリマー成形材料及び難燃性ポリマー成形体の好ましい添加剤は、UV吸収剤、及び光安定化剤 (2 - (2 ' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール類、2 - ヒドロキシベンゾフェノン類、置換されていないかまたは置換された安息香酸のエステル、アクリレート ; 2 , 2 ' - チオビス [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェノール] のニッケル錯体、4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルベンジルホスホン酸のモノアルキルエステルのニッケル塩、ケトキシム類のニッケル錯体、1 - フェニル - 4 - ラウロイル - 5 - ヒドロキシピラゾールのニッケル錯体 (必要ならば追加の配位子を含む) ; 立体障害性アミン、オキサールアミド類、2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン類) である。

20

【 0 1 7 2 】

難燃性ポリマー成形材料及び難燃性ポリマー成形体の好ましい添加剤は、潤滑剤、着色剤、帯電防止剤、成核剤 (例えば、無機物質、例えばタルク、金属酸化物、例えば二酸化チタンもしくは酸化マグネシウム、リン酸塩、炭酸塩もしくは硫酸塩、好ましくはアルカリ土類金属のこれらの塩 ; 有機化合物、例えばモノ - もしくはポリカルボン酸、またはこれらの塩、例えば 4 - t e r t - ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウム、または安息香酸ナトリウム ; ポリマー性化合物、例えばイオン性コポリマー (“ アイオノマー ”)) である。

30

【 0 1 7 3 】

難燃性ポリマー成形材料及び難燃性ポリマー成形体の好ましい添加剤は、フィラー (例えばチヨーク及び炭酸カルシウム、ケイ酸塩、フィロケイ酸塩、粘土鉱物、例えばベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、析出シリカ、溶融シリカ、結晶性シリカ、非晶質シリカ、ガラスビーズ、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物、及び金属水酸化物、元素周期律表第2主族及び第3主族の元素 (好ましくはアルミニウム及びマグネシウム) の酸化物及び / または水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉、及び他の天然物から誘導される粉もしくは繊維、または合成繊維) である。

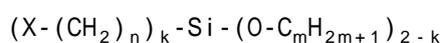
【 0 1 7 4 】

本発明において使用されるフィラー及び / または強化材は、シラン化合物で表面を前処理して、熱可塑性プラスチックとの相容性を向上させたものでもよい。

40

【 0 1 7 5 】

適当なシラン化合物は、以下の一般式



で表される化合物である。なお式中の置換基は以下の通りに定義される。

n は、2 ~ 10、好ましくは3 ~ 4の整数であり、

m は、1 ~ 5、好ましくは1 ~ 2の整数であり、

k は、1 ~ 3の整数、好ましくは1である。

【 0 1 7 6 】

好ましいシラン化合物は、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

50

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がグリシジル基である対応するシランである。

【0177】

表面コーティングに通常使用されるシラン化合物の量は、0.05～5重量%、好ましくは0.5～1.5重量%、特に0.8～1重量%である(Eを基準した値)。

【0178】

使用し得る添加剤の例は、EP-A-0 584 567に記載されている。

【0179】

最後に、本発明は、難燃性ポリマー成形体の製造方法であって、比較的高温度において射出成形(例えば、射出成形機(Aarburg Allrounder)及び圧縮成形、発泡射出成形、内部ガス圧射出成形、ブロー成形、フィルムキャストリング、カレンダーリング、ラミネーションまたはコーティング法を用いて本発明の難燃性ポリマー成形材料を加工して難燃性ポリマー成形体を得ることを含む上記方法も提供する。

10

【0180】

この方法は、好ましくは以下の加工温度を使用する。すなわち、

ポリスチレンの場合は、200～250、

ポリプロピレンの場合は、200～300、

ポリエチレンテレフタレート(PET)の場合は、250～290、

ポリブチレンテレフタレート(PBT)の場合は、230～270、

ナイロン-6の場合は、260～290、

ナイロン-6,6の場合は、260～290、

ポリカーボネートの場合は、280～320、

である。

20

【0181】

驚くべきことに、本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物または難燃性成形材料に基づく難燃性ポリマー成形体の機械的特性は、従来技術と比較してかなり良好であることが見出された。

【0182】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物または難燃性成形材料及びポリブチレンテレフタレートに基づく難燃性ポリマー成形体の弾性率は、好ましくは10000～12000MPa

30

【0183】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物または難燃性成形材料及びナイロン-6,6に基づく難燃性ポリマー成形体の弾性率は好ましくは10000～12000MPaである。

【0184】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物または難燃性成形材料及びナイロン-6に基づく難燃性ポリマー成形体の弾性率は好ましくは10000～12000MPaである。

【0185】

本発明の圧縮造粒化難燃剤組成物または難燃性成形材料に基づくポリマー成形体のUL94クラスは、好ましくはV-1もしくはV-0である。

40

【0186】

難燃性コーティング剤は、少なくとも、
圧縮された難燃剤組成物1～50%、
ポリリン酸アンモニウム0.1～60%、
を含む。

実験部

マイクロトラックグラニュロメーターを用いた粒度分布の測定

水性分散液における粒度を、Leeds & Northrup社製のマイクロトラックASVR/FRAGラニュロメーターを用いて測定する。レーザービームが分散液中を貫通する際のその反射もしくは散乱の程度を測定する。そのためには、エタノール400mlを、レーザ

50

ー測定セル中にポンプ輸送する。固形の試験片（約70mg）を自動的に計量添加し、そして10分後に粒度分布を測定する。この装置の評価ユニットにより、 d_{50} 値及び d_{90} 値が計算される。

ローラー圧縮

ローラーコンパクター（Hosokawa-Bepex社製、L200/50P）において、供給スクリーユを使用して、コンパクターローラー間に原料を送る（設定：レベル2～3）。これは、50mmの接触長で所望の線形圧を生じさせるために充分に迅速に行われる。ローラーの回転速度はレベル2に設定し、そしてローラー間隔は0.1mmとする。製造される棒状物（長さ：約50mm、厚さ：約2～5mm、幅：約10～15mm）を、ハンマーミル（Alpine社製、UPZ）中で、5mmのスクリーン開口径及び600～1400rpmの回転速度を用いて破壊する。

10

粒状物の分画

まず、1.7mmの篩を装備した電気振動篩（Siemens社製）で、上記の破壊したローラー圧縮材料から粗大粒子を除去する。次いで、前記の篩を通過した材料から、第二の篩（400 μ m）を用いて網下粒子を除去する。この篩上に残った材料が適性サイズの粒子である。上記の粗大粒子は、破壊及び篩分けに戻す。

連続ストランドを得るための圧縮

Leistritz^(R)ZSE 27-44二軸スクリーユ押出機を使用して、有機リン系難燃剤及び可溶性ホスフィン酸亜鉛との混合物から、または有機リン系難燃剤、相乗剤及び可溶性ホスフィン酸亜鉛からなる混合物から、約200℃までの押出温度で及びダイ-フェスカッターによってダスト不含でかつ比較的耐破壊性が高い筒状のグラニュールを得る。

20

ダスティング傾向の測定

10gの被試験材料を洗浄瓶中に秤量する。この材料に、1L/分のガス流速で窒素を20分間通す。この作業の後に残った粉末の量を計る。排出分を初期重量で割り、そして百分率として表す。

難燃性ポリマー成形材料及びポリマー成形体の製造、加工及び試験

難燃剤成分を、前記ポリマーグラニュール及び必要に応じて添加剤と混合し、そして230～260℃（GRPBT）または260～280℃（GRPA66）の温度で二軸スクリーユ押出機（Leistritz^(R)LSM30/34）中で配合する。均一化されたポリマーストランドを引き抜き、水浴中で冷却し、次いで造粒する。

30

【0187】

十分に乾燥した後、得られた成形材料を、240～270℃（GRPBT）または260～290℃（GRPA66）の熔融温度において、射出成形機（Aarburg Allrounder）で加工して試験片を作製し、これを、UL94試験（Underwriters Laboratories）を用いて難燃性に関して試験及びクラス分けする。

【0188】

UL94（Underwriters Laboratories）耐火クラスを、厚さ1.5mmの試験片を用いて、各々の混合物から作製した試験片について求めた。

【0189】

UL94耐火クラスを以下に記載する。

40

V-0： 残炎時間が10秒以下、10回接炎した場合の全残炎時間が50秒以下、燃焼滴下物無し、試験片の燃え尽き無し、接炎終了後の試験片の残燼時間が30秒以下。

V-1： 接炎終了後の残炎時間が30秒以下、10回接炎した際の全残炎時間が250秒以下、接炎終了後の試験片の残燼時間が60秒以下、他の基準はV-0と同じ。

V-2： 綿指示材が燃焼滴下物によって引火する。他の基準はV-1と同じ。

分類不能（uci）： 耐火クラスV-2を満たさない。

【実施例】

【0190】

例1

式（I）及び/または（II）の粉末状（ジ）ホスフィン酸塩及び/またはそれらのポ

50

リマー 4.5 kg (平均粒径 $d_{50} = 42 \mu\text{m}$ 、ダスト含有率、すなわち $20 \mu\text{m}$ 未満の大きさの粒子の含有率: 15%)、ポリリン酸メラミン 3.5 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 2 kg を混合し、そして 2 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載の一般手順に従って圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従って処理して $400 \sim 1700 \mu\text{m}$ の粒度の画分 (ダスト含有率、すなわち粒度が $20 \mu\text{m}$ 未満の粒子の含有率は 1% 未満) を得る。

例 2

例 1 と同じ式 (I) 及び / または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び / またはそれらのポリマー 4.5 kg、ポリリン酸メラミン 3.5 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 2 kg を混合し、そして 10 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して、 $400 \sim 1700 \mu\text{m}$ の粒度の画分 (ダスト含有率、すなわち粒度が $20 \mu\text{m}$ 未満の粒子の含有率は 1% 未満) を得る。

10

例 3 (比較例)

例 1 と同じ式 (I) 及び / または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び / またはこれらのポリマー 4.5 kg、ポリリン酸メラミン 3.5 kg、及びポリエチレングリコール 2 kg を混合し、そして 10 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して $400 \sim 1700 \mu\text{m}$ の粒度の画分 (ダスト含有率、すなわち粒度が $20 \mu\text{m}$ 未満の粒子の含有率は 1% 未満) を得る。

20

例 4

例 1 と同じ式 (I) 及び / または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び / またはこれらのポリマー 4.5 kg、ポリリン酸メラミン 3.5 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 2.00 kg を混合し、そして 30 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して $400 \sim 1700 \mu\text{m}$ の粒度の画分 (ダスト含有率、すなわち粒度が $20 \mu\text{m}$ 未満の粒子の含有率は 1% 未満) を得る。

例 5 (比較例)

ポリリン酸メラミン 9.9 kg 及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 100 g を混合し、そして 10 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して $400 \sim 1700 \mu\text{m}$ の粒度の画分 (ダスト含有率、すなわち粒度が $20 \mu\text{m}$ 未満の粒子の含有率は 1% 未満) を得る。造粒化された材料の収量は非常に少なく、そして圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率は、本発明の好ましい範囲未満である。

30

例 6 (参照例)

例 1 と同じ式 (I) 及び / または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び / またはこれらのポリマー 9.9 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 100 g を混合し、そして 10 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して $400 \sim 1700 \mu\text{m}$ の粒度の画分 (ダスト含有率、すなわち粒度が $20 \mu\text{m}$ 未満の粒子の含有率は 1% 未満) を得た。造粒化した材料の収量は非常に少ない。

40

例 7

例 1 と同じ式 (I) 及び / または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び / またはこれらのポリマー 9 kg、ポリリン酸メラミン 800 g、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 200 g を混合し、そして 10 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して $400 \sim 1700 \mu\text{m}$ の粒度の画分 (ダスト含有率、すなわち粒度が $20 \mu\text{m}$ 未満の粒子の含有率は 1% 未満) を得る。

例 8 (比較例)

例 1 と同じ式 (I) 及び / または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び / または

50

これらのポリマー 800 g、ポリリン酸メラミン 9 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 200 g を混合し、そして 10 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して 400 ~ 1700 μm の粒度の画分（ダスト含有率、すなわち粒度が 20 μm 未満の粒子の含有率は 1% 未満）を得る。

例 9

例 1 と同じ式 (I) 及び/または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー 8.5 kg、ポリリン酸メラミン 1 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 500 g を混合し、そして 10 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して 400 ~ 1700 μm の粒度の画分（ダスト含有率、すなわち粒度が 20 μm 未満の粒子の含有率は 1% 未満）を得る。

10

例 10

例 1 と同じ式 (I) 及び/または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー 1 kg、ポリリン酸メラミン 8.5 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 500 g を混合し、そして 10 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して 400 ~ 1700 μm の粒度の画分（ダスト含有率、すなわち粒度が 20 μm 未満の粒子の含有率は 1% 未満）を得る。

例 11

例 1 と同じ式 (I) 及び/または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー 3 kg、ポリリン酸メラミン 3 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 4 kg を混合し、そして 10 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して 400 ~ 1700 μm の粒度の画分（ダスト含有率、すなわち粒度が 20 μm 未満の粒子の含有率は 1% 未満）を得る。

20

例 12

例 1 と同じ式 (I) 及び/または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー 4.5 kg、ポリリン酸メラミン 0.5 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 5 kg を混合し、そして 10 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して 400 ~ 1700 μm の粒度の画分（ダスト含有率、すなわち粒度が 20 μm 未満の粒子の含有率は 1% 未満）を得る。

30

例 13 (参照例)

例 1 と同じ式 (I) 及び/または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー 0.5 kg、ポリリン酸メラミン 4.5 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 5 kg を混合し、そして 10 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して 400 ~ 1700 μm の粒度の画分（ダスト含有率、すなわち粒度が 20 μm 未満の粒子の含有率は 1% 未満）を得る。

40

例 14

例 1 と同じ式 (I) 及び/または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー 9.8 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 200 g を混合し、そして 10 kN/cm の線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して 400 ~ 1700 μm の粒度の画分（ダスト含有率、すなわち粒度が 20 μm 未満の粒子の含有率は 1% 未満）を得る。

例 15

例 1 と同じ式 (I) 及び/または (II) の粉末状 (ジ) ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー 9.5 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛 500 g を混合し、そして

50

10 kN/cmの線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して400～1700 μmの粒度の画分(ダスト含有率、すなわち粒度が20 μm未満の粒子の含有率は1%未満)を得る。

例16

例1と同じ式(I)及び/または(II)の粉末状(ジ)ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー5 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛5 kgを混合し、そして10 kN/cmの線形圧を用いて上記の“ローラー圧縮”に記載した一般手順に従い圧縮し、そして上記の“粒状物の分画”に記載した一般手順に従い処理して400～1700 μmの粒度の画分(ダスト含有率、すなわち粒度が20 μm未満の粒子の含有率は1%未満)を得る。

10

例17

例1と同じ式(I)及び/または(II)の粉末状(ジ)ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー5.33 kg、ポリリン酸メラミン2.67 kg、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛2 kgを混合し、そして上記の“連続ストランドを得るための圧縮”に記載した一般手順に従いダスト不含でかつ比較的耐破壊性が高い筒状グラニュールを得る。

例18

例1と同じ式(I)及び/または(II)の粉末状(ジ)ホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー8 g、及び可溶性ホスフィン酸亜鉛2 kgを混合し、そして上記の“連続ストランドを得るための圧縮”に記載した一般手順に従いダスト不含でかつ比較的耐破壊性が高い筒状グラニュールを得る。

20

例19

上記一般手順に従い、ナイロン-6,6((R)Ultramid A3)53重量%、ガラス繊維((R)Vetrotex EC 10 4.5 mm 98 A)30重量%、及び例2の圧縮造粒化難燃剤組成物17重量%からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、射出成形機で260～290の温度において加工してポリマー成形体を得る。この成形体の弾性値及び強度値は良好であり、そして得られたUL94クラスはV-0である。この成形体の弾性値及び強度値は、比較例20及び21よりも良好である。

例20, 比較例

30

上記一般手順に従い、ナイロン-6,6((R)Ultramid A3)53重量%、ガラス繊維((R)Vetrotex EC 10 4.5 mm 98 A)30重量%、及び例2の圧縮造粒化難燃剤組成物の網上粒子(1700 μmよりも大きい粒度の画分)17重量%からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、260～290の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。このポリマー成形体の弾性値及び強度値は例19のものより劣り、UL94クラスについても同様である。

例21, 比較例

上記一般手順に従い、ナイロン-6,6((R)Ultramid A3)53重量%、ガラス繊維((R)Vetrotex EC 10 4.5 mm 98 A)30重量%、及び例3の圧縮造粒化難燃剤組成物17重量%からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、260～290の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。この圧縮造粒化難燃剤組成物を用いて得られたUL94クラスはV-2であり、例19のものよりも劣る。

40

例22(参照例)

上記一般手順に従い、ナイロン-6,6((R)Ultramid A3)53重量%、ガラス繊維((R)Vetrotex EC 10 4.5 mm 98 A)30重量%、及び例6の圧縮造粒化難燃剤組成物17重量%からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、260～290の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。得られたUL94クラスはV

50

- 0 で好ましい結果であり、そして圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率は、本発明の範囲内であったが、造粒化材料の収量が少なすぎる。

例 2 3

上記一般手順に従い、ナイロン - 6 , 6 ((R) U l t r a m i d A 3) 5 3 重量 %、ガラス繊維 ((R) V e t r o t e x E C 1 0 4 . 5 m m 9 8 A) 3 0 重量 %、及び例 7 の圧縮造粒化難燃剤組成物 1 7 重量 % からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、2 6 0 ~ 2 9 0 の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。詳しくは、得られた U L 9 4 クラスは V - 0 で好ましい結果であり、圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率は本発明の範囲内であり、そして造粒化材料の収量が多い。成形体の弾性値及び強度値は、比較例 2 0 及び 2 1 のものよりも高い。

10

例 2 4 (比較例)

上記一般手順に従い、ナイロン - 6 , 6 ((R) U l t r a m i d A 3) 5 3 重量 %、ガラス繊維 ((R) V e t r o t e x E C 1 0 4 . 5 m m 9 8 A) 3 0 重量 %、及び例 8 の圧縮造粒化難燃剤組成物 1 7 重量 % からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、2 6 0 ~ 2 9 0 の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。詳しくは、得られた U L 9 4 クラスは V - 1 で十分な結果であり、圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率は本発明の範囲内であり、そして造粒化材料の収量が多い。成形体の弾性値及び強度値は、比較例 2 0 及び 2 1 のものよりも高い。

20

例 2 5

上記一般手順に従い、ナイロン - 6 , 6 ((R) U l t r a m i d A 3) 5 3 重量 %、ガラス繊維 ((R) V e t r o t e x E C 1 0 4 . 5 m m 9 8 A) 3 0 重量 %、及び例 9 の圧縮造粒化難燃剤組成物 1 7 重量 % からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、2 6 0 ~ 2 9 0 の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。詳しくは、得られた U L 9 4 クラスは V - 0 で好ましい結果であり、圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率は本発明の範囲内であり、そして造粒化材料の収量が多い。

例 2 6

上記一般手順に従い、ナイロン - 6 , 6 ((R) U l t r a m i d A 3) 5 3 重量 %、ガラス繊維 ((R) V e t r o t e x E C 1 0 4 . 5 m m 9 8 A) 3 0 重量 %、及び例 1 0 の圧縮造粒化難燃剤組成物 1 7 重量 % からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、2 6 0 ~ 2 9 0 の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。詳しくは、得られた U L 9 4 クラスは V - 0 で好ましい結果であり、圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率は本発明の範囲内であり、そして造粒化材料の収量が多い。

30

例 2 7

上記一般手順に従い、ナイロン - 6 , 6 ((R) U l t r a m i d A 3) 5 3 重量 %、ガラス繊維 ((R) V e t r o t e x E C 1 0 4 . 5 m m 9 8 A) 3 0 重量 %、及び例 1 1 の圧縮造粒化難燃剤組成物 1 7 重量 % からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、2 6 0 ~ 2 9 0 の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。詳しくは、得られた U L 9 4 クラスは V - 0 で好ましい結果であり、圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率は本発明の範囲内であり、そして造粒化材料の収量が多い。

40

例 2 8

上記一般手順に従い、ナイロン - 6 , 6 ((R) U l t r a m i d A 3) 5 3 重量 %、ガラス繊維 ((R) V e t r o t e x E C 1 0 4 . 5 m m 9 8 A) 3 0 重量 %、及び例 1 2 の圧縮造粒化難燃剤組成物 1 7 重量 % からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、2 6 0 ~ 2 9 0 の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。詳しくは、得られた U L 9

50

4クラスはV - 0で好ましい結果であり、圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率は本発明の範囲内であり、そして造粒化材料の収量は多い。

例29 (参照例)

上記一般手順に従い、ナイロン - 6, 6 ((R) U l t r a m i d A 3) 53重量%、ガラス繊維 ((R) V e t r o t e x E C 10 4.5mm 98A) 30重量%、及び例13の圧縮造粒化難燃剤組成物17重量%からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、260~290の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。詳しくは、得られたUL94クラスはV - 0で好ましい結果であり、圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率は本発明の範囲内であり、そして造粒化材料の収量は多い。

10

例30

上記一般手順に従い、ナイロン - 6, 6 ((R) U l t r a m i d A 3) 53重量%、ガラス繊維 ((R) V e t r o t e x E C 10 4.5mm 98A) 30重量%、及び例14の圧縮造粒化難燃剤組成物17重量%からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、260~290の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。詳しくは、得られたUL94クラスはV - 0で好ましい結果であり、圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率は本発明の範囲内であり、そして造粒化材料の収量は多い。

例31

上記一般手順に従い、ナイロン - 6, 6 ((R) U l t r a m i d A 3) 53重量%、ガラス繊維 ((R) V e t r o t e x E C 10 4.5mm 98A) 30重量%、及び例15の圧縮造粒化難燃剤組成物17重量%からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、260~290の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。詳しくは、得られたUL94クラスはV - 0で好ましい結果であり、圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率は本発明の範囲内であり、そして造粒化材料の収量は多い。成形体の弾性値及び強度値は、比較例20及び21のものよりも高い。

20

例32

上記一般手順に従い、ナイロン - 6, 6 ((R) U l t r a m i d A 3) 53重量%、ガラス繊維 ((R) V e t r o t e x E C 10 4.5mm 98A) 30重量%、及び例16の圧縮造粒化難燃剤組成物17重量%からなる混合物を二軸スクリュウ押出機中で配合処理してポリマー成形材料を得る。乾燥後、この成形材料を、260~290の温度において射出成形機で加工してポリマー成形体を得る。詳しくは、得られたUL94クラスはV - 0で好ましい結果であり、圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率は本発明の範囲内であり、そして造粒化材料の収量は多い。

30

使用した物質

有機リン系難燃剤： (R) E x o l i t O P 1230, C l a r i a n t G m b H, リン含有率：23.8重量%

相乗剤： (R) M e l a p u r 200/70, C i b a - D S M M e l a p u r, リン含有率：13.4重量%

40

可溶性ホスフィン酸亜鉛： (R) E x o l i t O P 950 (T P), C l a r i a n t G m b H, リン含有率：20.2重量%

ポリエチレングリコール： (R) P E G 4000ポリエチレングリコール, C l a r i a n t, リン含有率：0重量%

【0191】

【表 1】

例	有機リン系難燃剤	相乗剤	可溶性ホスフィン酸亜鉛	PEG	線形圧	収量	リン含有率*
	重量%	重量%	重量%	重量%	kN/cm	%	重量%
1	45.0	35.0	20		2	54	19.5
2	45.0	35.0	20		10	66	19.5
3 (比較例)	45.0	35.0		20	10	68	15.4
4	45.0	35.0	20		30	71	19.5
5 (比較例)	0.0	99.0	1		10	32	13.5
6 (参照例)	99.0	0.0	1		10	35	23.8
7	90.0	8.0	2		10	46	22.9
8 (比較例)	8.0	90.0	2		10	42	14.4
9	85.0	10.0	5		10	56	22.6
10	10.0	85.0	5		10	58	14.8
11	30.0	30.0	40		10	64	19.2
12	45.0	5.0	50		10	66	21.5
13 (参照例)	5.0	45.0	50		10	60	17.3
14	98	0	2		10	48	23.8
15	95	0	5		10	53	23.7
16	50.0	0.0	50		10	70	22.0

*圧縮造粒化難燃剤組成物のリン含有率

【 0 1 9 2 】

【表 2】

例	圧縮造粒化難燃剤組成物	弾性率	引張り強さ	UL 94 クラス (0.8 mm)
		[MPa]	[N/mm ²]	
19	例 2	9300	176	V-0
20 (比較例)	例 2 の網状粒子	7900	60	V-1
21 (比較例)	例 3 (比較例)			V-2
22 (参照例)	例 6	8600	120	V-0
23	例 7	8600	110	V-0
24 (比較例)	例 8			V-1
25	例 9			V-0
26	例 10			V-0
27	例 11			V-0
28	例 12			V-0
29 (参照例)	例 13			V-0
30	例 14			V-0
31	例 15	8800	126	V-0
32	例 16			V-0

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 9 K 21/04 (2006.01)</i>		<i>C 0 9 K 21/04</i>	
<i>C 0 9 K 21/06 (2006.01)</i>		<i>C 0 9 K 21/06</i>	
<i>C 0 9 K 21/08 (2006.01)</i>		<i>C 0 9 K 21/08</i>	
<i>C 0 9 K 21/10 (2006.01)</i>		<i>C 0 9 K 21/10</i>	
<i>C 0 9 K 21/14 (2006.01)</i>		<i>C 0 9 K 21/14</i>	
<i>D 0 1 F 1/10 (2006.01)</i>		<i>D 0 1 F 1/10</i>	
<i>D 0 1 F 6/90 (2006.01)</i>		<i>D 0 1 F 6/90</i>	<i>3 0 1</i>
<i>D 0 1 F 6/92 (2006.01)</i>		<i>D 0 1 F 6/92</i>	<i>3 0 4 K</i>

- (72)発明者 ベルンド・ナス
ドイツ連邦共和国、アウグスブルク、パイ・デン・ジーベン・キンデルン、1
- (72)発明者 マルティン・ジッケン
ドイツ連邦共和国、ケルン、マインストラーセ、4 0 アー

合議体

審判長 新居田 知生

審判官 菅野 芳男

審判官 山田 靖

- (56)参考文献 特開2 0 0 4 - 9 9 8 9 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C09K21/12