

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年8月2日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/102235 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) C09K 21/02 (2006.01)
C08F 216/12 (2006.01) C09K 21/10 (2006.01)
C08F 226/06 (2006.01) C09K 21/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051338
- (22) 国際出願日: 2012年1月23日(23.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-013231 2011年1月25日(25.01.2011) JP
特願 2011-013232 2011年1月25日(25.01.2011) JP
特願 2011-013233 2011年1月25日(25.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3-2-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 竹谷 秀司 (TAKETANI Shuji) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 山本 哲朗(YAMAMOTO Tetsuro) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 柳野 隆生, 外(YANAGINO Takao et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原1-15-1、ノスクマードビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2012/102235 A1

(54) Title: FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃性樹脂組成物

(57) Abstract: Contained in a thermoplastic resin (A) are a flame retardant (B) that is composed of the reaction product of a specific nitrogen-containing compound (triallyl isocyanurate and the like) and a specific phosphorus-containing compound (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide and the like), is insoluble in toluene and contains the phosphorus atoms in 5.0 to 10.0% by weight; and at least one kind of a component (c) selected from the group consisting of a flame-retardant promoter (Cx), an impact modifier (Cy) and a layer compound (Cz).

(57) 要約: 熱可塑性樹脂(A)に対し、特定の窒素含有化合物(トリアリル・イソシアヌレートなど)と、特定のリン含有化合物(9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10ホスファフェナントレン-10-オキソなど)との反応生成物からなり、トルエンに不溶であり、かつ、そのリン原子の含量が5.0~10.0重量%である難燃剤(B)、および、難燃助剤(Cx)、衝撃改質剤(Cy)および層状化合物(Cz)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の成分(C)を含有させる。

明 細 書

発明の名称： 難燃性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、高度の難燃性を有し、かつ、リフロー耐熱性や耐薬品性などに優れた成形体を与える難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、多くの合成樹脂材料がOA機器や家電製品のハウジングや部品、コネクタ、自動車部品、建築材料、家庭用品、繊維製品等に用いられている。しかしながら、合成樹脂材料は、易燃性であるため、特に家電、電気およびOA関連部品では、火災に対する安全性を確保するために、難燃性が要求される例が多く、このため、種々の難燃剤の配合が検討されている。

[0003] 樹脂を難燃化する方法としては、臭素化ポリスチレンなどに代表されるハロゲン系難燃剤と、三酸化アンチモンなどに代表されるアンチモン系難燃剤とを併用添加する方法が従来公知であるが、燃焼時に有毒なガスを発生する疑いが持たれ、またハロゲン系難燃剤含有の樹脂組成物に対する規制が厳しくなりつつあり、非ハロゲン系難燃剤の開発が活発化している。

[0004] ハロゲン系難燃剤を用いずに樹脂組成物を難燃化する方法としては、金属水酸化物を用いる方法、リン化合物を用いる方法などがある。金属水酸化物を用いる方法では、多量に用いないと所望の難燃特性が得られ難く、また、多量に用いると、元来樹脂が持つ特性を低下させてしまうという問題があった。

[0005] リン化合物を用いて樹脂を難燃化する方法としては、有機（縮合）リン酸エステル化合物を用いる方法、または赤燐を用いる方法が従来公知である。比較的分子量の有機（縮合）リン酸エステルは揮発性、昇華性、耐熱性の点で不十分であり、また、樹脂組成物を高温下で長時間使用すると、難燃剤がブリードアウトする問題があった。赤燐は、樹脂組成物の乾燥中や成形中に有毒性のホスフィンガスを発生するという問題があった。

[0006] さらに、300℃以上の加工温度を必要とする、高耐熱のナイロン樹脂においては、現状その加工温度に耐えうるリン系難燃剤はなく、唯一高耐熱と称されている、ジアルキルホスフィン酸の金属塩は、押出機や射出成形機のシリンダーやスクリュウなどの金属部分を腐食させる問題があった。また、高耐熱ナイロン樹脂組成物は、コネクタ用途等に利用される場合、リフロー耐熱性に優れる必要性があるが、未だ、十分なリフロー耐熱性を発現するに十分な非ハロゲン系難燃剤は得られていない。

[0007] 特許文献1には、トリアリル・イソシアヌレート重合させてプレポリマーを得るに際し、重合開始剤と共に、重合調節剤として6H-ジベンズ [c, e] [1, 2] オキサホスホリン (式量: 216.17) をトリアリル・イソシアヌレートに対し重量基準で1~200%共存させることを特徴とする難燃性トリアリル・イソシアヌレートプレポリマーの製造方法が開示されている。

[0008] また、特許文献2には、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、特定の構造を有する有機リン系難燃剤10~80重量部および非晶性樹脂1~30重量部を含有する難燃性ポリエステル樹脂が開示されている。このような組成物においては、有機リン系難燃剤のブリードアウト性が改善されているが、高温熱下におけるブリードアウト性および物性には更なる改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1: 特開平02-182707号公報

特許文献2: 国際公開第2007/040075号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、高度の難燃性を有し、かつ、成形加工性、リフロー耐熱性および耐薬品性に優れた成形体を与える難燃性樹脂組成物を提供することを目的

とする。

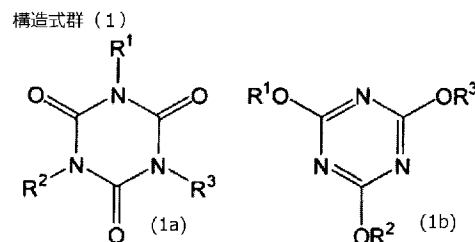
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、特許文献1の難燃性トリアリル・イソシアヌレートプレポリマーと同じ原料を用いながら、更に難燃性を向上しつつ、成形性を維持向上し、その成形体の耐薬品性を低下させない熱可塑性樹脂用の、即ち、加熱成形可能な樹脂組成物用の、添加剤として好ましい性質を付加した難燃剤として適用する方法につき鋭意検討を重ねた。また、同様に特許文献1の難燃性トリアリル・イソシアヌレートプレポリマーと同じ原料を用いながら、それ自体の難燃性の向上のみならず、熱可塑性樹脂に添加した際、前記熱可塑性樹脂の難燃性をも向上させ得る化学構造を有し、その組成物からなる成形体のリフロー耐熱性および耐薬品性を低下させない難燃剤につき鋭意検討を重ねた。

[0012] その結果、熱可塑性樹脂、特定構造の難燃剤、ならびに特定の難燃助剤、特定の衝撃改質剤および特定の層状化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる難燃性樹脂組成物が、高度の難燃性を有し、かつ成型加工性、リフロー耐熱性および耐薬品性に優れる事を見出した。

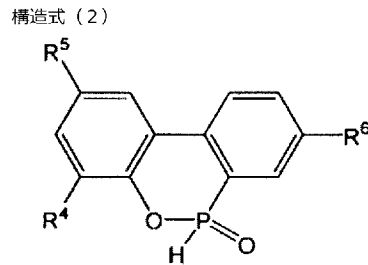
[0013] 即ち、本発明は、熱可塑性樹脂(A)、下記構造式群(1)で表される窒素含有化合物群から選ばれる少なくとも1種の窒素含有化合物と下記構造式(2)で表されるリン含有化合物との反応生成物からなる難燃剤であって、トルエンに不溶であり、かつ、そのリン原子の含量が5.0~10.0重量%である難燃剤(B)、ならびに、難燃助剤(Cx)、衝撃改質剤(Cy)および層状化合物(Cz)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の成分(C)からなる難燃性樹脂組成物に関する。

[0014] [化1]



[0015] (構造式群(1)中、 R^1 、 R^2 および R^3 の内、2種以上が不飽和結合含有基であり、それ以外は、水素原子または不飽和結合含有基以外の有機基である。)

[0016] [化2]



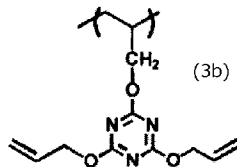
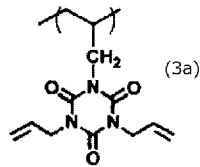
[0017] (構造式(2)中、 R^4 、 R^5 および R^6 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基である。)

[0018] 好ましい実施態様は、難燃剤(B)の重量平均分子量(Mw)が2,000~10,000であることを特徴とする、前記記載の難燃性樹脂組成物に関する。

[0019] より好ましい実施態様は、難燃剤(B)が下記構造式群(3)~(5)でそれぞれ表される第1~第3の繰返し単位群から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位を有するポリマーからなることを特徴とする前記記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

[0020] [化3]

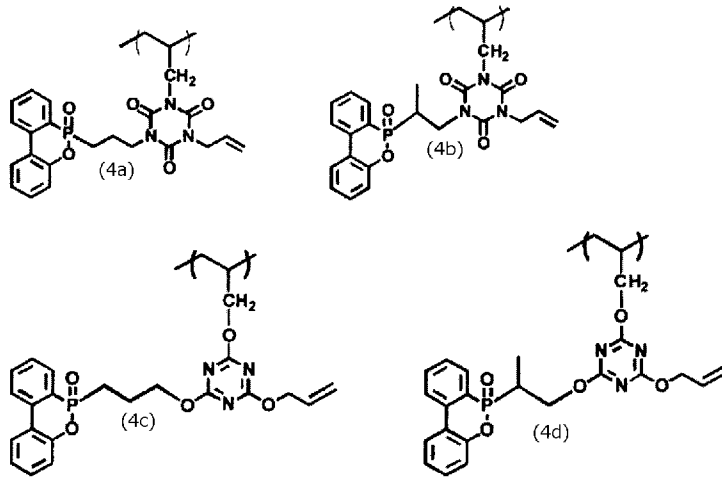
構造式群(3)



[0021]

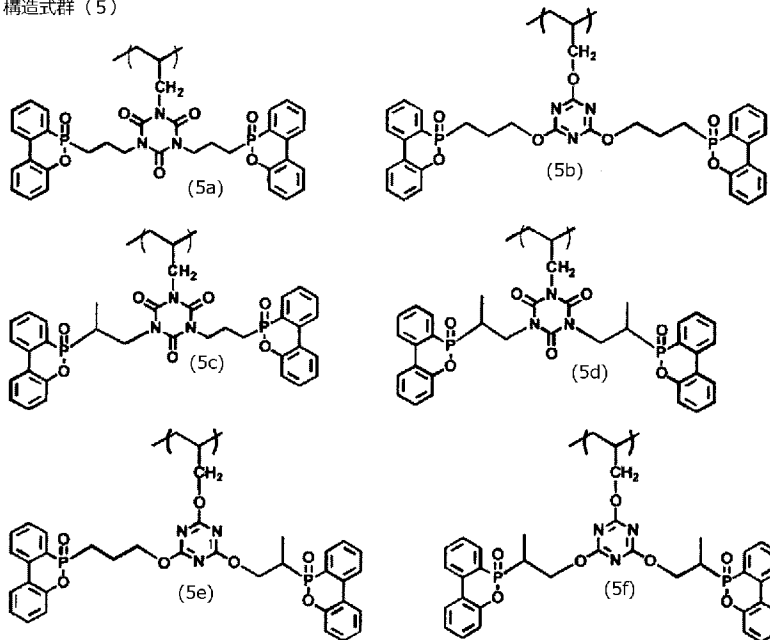
[化4]

構造式群 (4)



[0022] [化5]

構造式群 (5)



[0023] より好ましい実施形態は、難燃剤 (B) が架橋成分を含み、架橋成分の割合が難燃剤 (B) 全量の 1 重量%以上であることを特徴とする前記記載の難燃性樹脂組成物に関する。

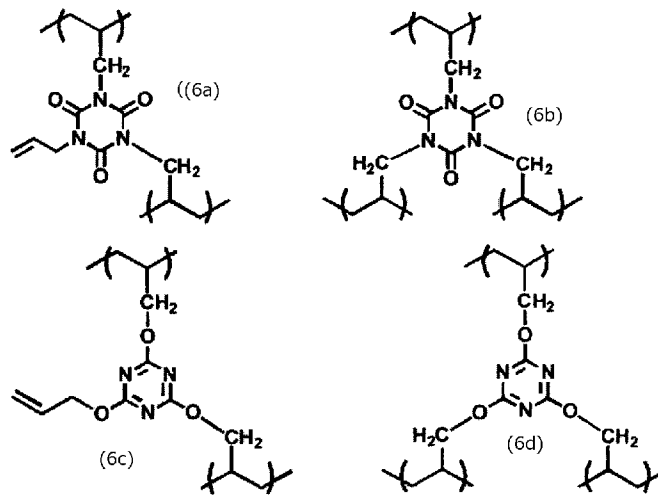
さらに好ましい実施形態は、架橋成分が、クロロホルムに溶解しない成分であることを特徴とする前記記載の難燃性樹脂組成物に関する。

[0024] より好ましい実施形態は、難燃剤 (B) が上記構造式群 (3) ~ (5) で

それぞれ表される第1～第3の繰返し単位群から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位を有し、かつ、下記構造式群(6)～(7)でそれぞれ表される架橋構造群から選ばれる少なくとも1種の架橋構造を有するポリマーからなり、トルエンに不溶であり、クロロホルムに不溶である架橋成分の割合が1重量%以上であり、リン原子の含量が5.0～10.0重量%であることを特徴とする前記記載の難燃性樹脂組成物に関する。

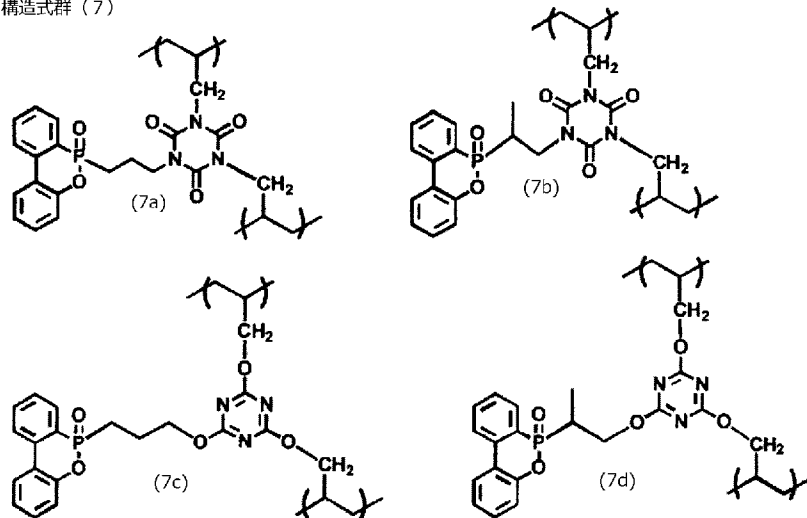
[0025] [化6]

構造式群(6)



[0026] [化7]

構造式群(7)



[0027] より好ましい実施形態は、熱可塑性樹脂(A)がポリエステル系樹脂、ポ

リアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂および変性ポリフェニレンオキサイド樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ成分(C)が難燃助剤(Cx)である、前記記載の難燃性樹脂組成物に関する。

[0028] さらに好ましい実施形態は、難燃助剤(Cx)が窒素含有化合物、金属水酸化物、金属酸化物、ホウ素系化合物、スズ系化合物および亜鉛系化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種である、前記記載の難燃性樹脂組成物に関する。

[0029] より好ましい実施形態は、熱可塑性樹脂(A)が融点240℃以上の熱可塑性ポリアミド系樹脂であり、かつ成分(C)が衝撃改質剤(Cy)である、前記記載の難燃性樹脂組成物に関する。

[0030] より好ましい実施形態は、熱可塑性樹脂(A)が融点240℃以上の熱可塑性ポリアミド系樹脂であり、かつ成分(C)が層状化合物(Cz)である、前記記載の難燃性樹脂組成物に関する。

[0031] さらに好ましい実施形態は、融点240℃以上の熱可塑性ポリアミド系樹脂がナイロン46、ナイロン4T、変性ナイロン6T、ナイロン9TおよびナイロンXD6よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、前記記載の難燃性樹脂組成物に関する。

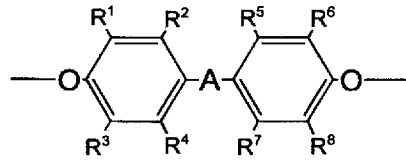
[0032] さらに好ましい実施形態は、衝撃改質剤(Cy)が、ポリオレフィン系衝撃改質剤、水添スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、ブタジエン系衝撃改質剤、アクリル系衝撃改質剤、およびシリコン系耐衝撃改質剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、前記記載の難燃性樹脂組成物に関する。

[0033] さらに好ましい実施形態は、層状化合物(Cz)が環状炭化水素基を有するポリエーテル化合物で処理されている、前記記載の難燃性樹脂組成物に関する。

さらに好ましい実施形態は、環状炭化水素基を有するポリエーテル化合物が下記一般式(8)で表わされる単位を有するポリエーテル化合物である、前記記載の難燃性樹脂組成物に関する。

[0034] [化8]

構造式 (8) :



[0035] (式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の1価の炭化水素基である。)

[0036] より好ましい実施形態は、前記記載の難燃性樹脂組成物であって、さらに難燃剤(B)以外のリン系難燃剤(D)を含有することを特徴とする、難燃性樹脂組成物に関する。

発明の効果

[0037] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、高度の難燃性を有し、かつ、 300°C を超えるような高温下での成形においても加工機の金属を腐食しにくく、リフロー耐熱性に優れる。そのため、本発明の難燃性樹脂組成物は、耐熱環境下で使用される家電部品、電気部品、電子部品、OA部品等の成形材料として好適に使用でき、工業的に有用である。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本発明の実施例に係るリフロー耐熱性における温度プロファイルを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0039] [熱可塑性樹脂(A)]

本発明に用いる熱可塑性樹脂(A)は難燃性付与の必要性がある熱可塑性樹脂であれば特に限定するものではないが、難燃性付与の必要性の観点から、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポ

リエステル系液晶樹脂等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46等の脂肪族ポリアミド系樹脂、変性ナイロン6T、ナイロン9T、ナイロン4T、ナイロンXD6等の半芳香族ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、変性ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリアクリル系樹脂等が挙げられる。

[0040] これらの中でも、本発明の難燃剤に係る効果である、300℃以上の加工温度における対金属腐食性や、リフロー耐熱性の低下や機械的な強度低下の低減効果が必要とされており、また、これらの効果が十分に得られるので、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエステル系液晶樹脂などのポリエステル系樹脂、脂肪族ポリアミド系樹脂、半芳香族ポリアミド系樹脂などのポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂および変性ポリフェニレンオキサイド樹脂からなる群から選ばれる1種以上が好ましく、ナイロン46樹脂および半芳香族ポリアミド系樹脂からなる群から選ばれる1種以上がより好ましい。

[0041] 脂肪族ポリアミド系樹脂とは、分子鎖中に芳香環を有していない、実質的に直鎖状のポリアミド系樹脂を指し、モノマー化合物の種類や組み合わせは特に限定されないが、特に有用な脂肪族ポリアミド系樹脂の具体例としては、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン66とナイロン6とのコポリマー、ナイロン66とナイロン610とのコポリマー、ナイロン66とナイロン612とのコポリマー、ナイロン46とナイロン66とのコポリマーおよびこれらの混合物または共重合体などが挙げられる。その中でも特に有用な脂肪族ポリアミド系樹脂はナイロン46である。

[0042] ナイロン46とは、テトラメチレンジアミンとアジピン酸とから得られるポリテトラメチレンアジパミド、およびポリテトラメチレンアジパミド単位を主たる構成成分とする共重合ポリアミドなどを含む。さらに、他のポリアミドをポリアミド46の特性を損なわない範囲で混合成分として含んでもよい。共重合成分は特に制限がなく、公知のアミド形成成分を用いることがで

きる。

[0043] 共重合成分の代表例として、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノウンデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸化合物、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウリルラクタムなどのラクタム化合物、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどのジアミン化合物、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロルテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などのジカルボン酸化合物などを挙げることができる。また混合成分として用いる他のポリアミドはこれらの共重合成分からなるものが挙げられる。

[0044] 半芳香族ポリアミド系樹脂とは、分子鎖中に芳香環を有しているポリアミド系樹脂を指し、一般的にはジアミン化合物、またはジカルボン酸化合物などの原料の内、一方が芳香環を有し、他方が脂肪族であるものなどを指す。それらの種類や組み合わせは特に限定されないが、特に有用な半芳香族ポリアミド系樹脂は、200℃以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド系樹脂であり、具体的な例としては、ポリノナメチレンテレフタルアミド(ナイロン9T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン6T/6)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリ

マー（ナイロン66/61）、ポリドデカミド/ポリヘキサメチレンテレフタルミドコポリマー（ナイロン12/6T）、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン66/6T/61）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン6T/61）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリ（2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド）コポリマー（ナイロン6T/M5T）、ポリキシリレンアジパミド（ナイロンXD6）、ポリテトラメチレンテレフタルアミド（ナイロン4T）、およびこれらの混合物または共重合体などが挙げられる。

[0045] 本発明で使用する半芳香族ポリアミド系樹脂として、更に有用なものとしては、ナイロン9T、ナイロンXD6、ナイロン6T/61コポリマー、ナイロン6T/66コポリマー、ナイロン66/61/6コポリマー、およびそれらの混合物などが挙げられる。

[0046] なお、(C)成分として後述する難燃助剤(Cx)を用いる場合は、熱可塑性樹脂(A)としては、上記した各種の熱可塑性樹脂を使用でき、特にポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂および変性ポリフェニレンオキサイド樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂を好ましく使用できる。(C)成分として難燃助剤(Cx)を含有する本発明の難燃性樹脂組成物は、高度の難燃性を有し、300℃を超えるような高温下での成形においても加工機の金属を腐食しにくく、リフロー耐熱性に優れるだけでなく、耐薬品性にも優れた難燃性樹脂組成物を得ることができる。

[0047] また、(C)成分として後述する衝撃改質剤(Cy)を用いる場合は、熱可塑性樹脂(A)として、融点240℃以上の熱可塑性ポリアミド系樹脂を用いることが好ましい。融点240℃以上の熱可塑性ポリアミド系樹脂としては、ナイロン66、ナイロン46などの脂肪族ポリアミド系樹脂、ナイロンXD6、ナイロン6T、変性ナイロン6T、ナイロン9T、ナイロン4T

、6 T / 6 I コポリマー、ナイロン6 T / 6 6 コポリマー、ナイロン6 6 / 6 I / 6 コポリマーなどの半芳香族ポリアミド系樹脂などが挙げられる。

[0048] これらの中でも、本発明の難燃性組成物に係る効果である、300℃以上の加工温度に対する耐熱性、リフロー耐熱性の低下や機械的な強度低下の低減効果が必要とされており、また、これらの効果が十分に得られるので、ナイロン4 6、ナイロン9 T、ナイロンXD 6、ナイロン6 T / 6 I コポリマー、ナイロン6 T / 6 6 コポリマー、ナイロン6 6 / 6 I / 6 コポリマーおよびそれらの混合物などを特に好ましく使用できる。

[0049] 融点240℃以上の熱可塑性ポリアミド系樹脂と難燃剤(B)と衝撃改質剤(Cy)とを含有する本発明の難燃性樹脂組成物は、1 / 16インチ厚みの成形品でUL 94基準の難燃性V-0であるように、高度の難燃性を有し、かつ、300℃を超えるような高温下での成形においても加工機の金属を腐食しにくい。また、このような難燃性樹脂組成物は引張強度、耐衝撃強度に優れている。

[0050] (C)成分として、後述する層状化合物(Cz)を用いる場合は、熱可塑性樹脂(A)として、融点240℃以上の熱可塑性ポリアミド系樹脂を用いることが好ましい。融点240℃以上の熱可塑性ポリアミド系樹脂としては、ナイロン6 6、ナイロン4 6等の脂肪族ポリアミド系樹脂、ナイロンXD 6、ナイロン6 T、変性ナイロン6 Tやナイロン9 T、ナイロン4 T、ナイロン6 T / 6 I コポリマー、ナイロン6 T / 6 6 コポリマー、ナイロン6 6 / 6 I / 6 コポリマー等の半芳香族ポリアミド系樹脂等が挙げられる。

[0051] これらの中でも、本発明の難燃性組成物に係る効果である、300℃以上の加工温度に対する耐熱性、リフロー耐熱性の低下や機械的な強度低下の低減効果が必要とされており、また、これらの効果が十分に得られるので、ナイロン4 6、ナイロン4 T、ナイロン9 T、ナイロンXD 6、ナイロン6 T / 6 I コポリマー、ナイロン6 T / 6 6 コポリマー、ナイロン6 6 / 6 I / 6 コポリマーおよびそれらの混合物などを好ましく使用できる。

[0052] 融点240℃以上の熱可塑性ポリアミド系樹脂と難燃剤(B)と層状化合

物（C_z）とを含有する本発明の難燃性樹脂組成物は、高度の難燃性を有し、300℃を超えるような高温下での成形においても加工機の金属を腐食しにくく、成型加工性、リフロー耐熱性および耐薬品性に優れる。さらに、このような難燃性樹脂組成物は、驚くべき事に、剛性（機械特性）にも優れるとともに、難燃性のより一層の向上を図ることができる。すなわち、層状化合物（C_z）の使用により、難燃性樹脂組成物の機械物性を向上させるだけでなく、難燃性能をも向上させる。

[0053] [難燃剤（B）]

本発明で使用される難燃剤（B）は、前記構造式群（1）で表される窒素含有化合物群から選ばれる少なくとも1種の窒素含有化合物と、前記構造式（2）で表されるリン含有化合物との反応生成物からなる熱可塑性樹脂用の難燃剤である。

[0054] このような本発明に用いる難燃剤（B）は、その難燃性付与効果の観点から、そのリン原子の含量が難燃剤（B）全量の5.0～10.0重量%であることを要し、より好ましくは6.0～9.5重量%、さらに好ましくは7.0～9.0重量%である。リン原子の含量が前記範囲にあることにより、熱可塑性樹脂（A）に優れた難燃性を付与できると共に、熱可塑性樹脂（A）の成形加工性や機械特性を低下させることなく、リフロー耐熱性や耐薬品性を顕著に向上させることができる。また、300℃を超えるような高温下での成形においても加工機の金属の腐食をさらに顕著に抑制できる。リン原子の含量が5.0重量%未満では、難燃性が発現しにくくなる。一方、リン原子の含量が10.0重量%を超えると、本発明樹脂組成物の機械特性が悪化する場合がある。

[0055] 例えば、前記構造式群（1）から選ばれる窒素含有化合物としてトリアリル・イソシアヌレートを用い、前記構造式（2）で表わされるリン含有化合物として9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド（DOPO）を用い、窒素含有化合物：リン含有化合物をモル比1：1で反応させた場合、理論的には、その生成物のリン原子含有

量は6.7重量%、1:2の場合9.1重量%、1:2.5の場合9.8重量%となる。

[0056] また、本発明に用いる難燃剤(B)は、トルエンに不溶である。このことにより、前記耐薬品性がさらに向上したものとなる。また、テトラヒドロフラン(THF)に不溶であることが好ましい。このことにより、前記耐薬品性がより一層向上したものとなる。尚、本発明において、「トルエンに不溶」とは、後述する試験方法(耐薬品性試験)に従って行ない、不溶部が初期添加量の80%以上となることを意味する。

[0057] また、本発明に用いる難燃剤(B)は、そのポリマー構造によっては、上述した本発明の効果を十分に奏するためには、その重量平均分子量(Mw)が2,000~10,000であることが好ましく、より好ましくは3,000~7,000である。重量平均分子量が2,000未満では、本発明樹脂組成物のリフロー耐熱性が不十分となる場合がある。重量平均分子量が10,000を超えると、本発明樹脂組成物の成形性が悪化する場合がある。

[0058] 本発明に用いる難燃剤(B)は、難燃剤(B)中の架橋成分、つまり、クロロホルムに不溶である架橋成分の含有割合は、その下限が好ましくは難燃剤(B)全量の1重量%以上、より好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは15重量%以上である。また、その上限が、好ましくは難燃剤(B)全量の95重量%以下、より好ましくは79重量%以下、さらに好ましくは69重量%以下である。これにより、架橋成分の割合が特定範囲に満たない場合より、耐熱性が更に向上し、樹脂組成物のリフロー耐熱性が向上する。また、このような架橋成分を有する難燃剤は、それを有さない難燃剤に比べて、分子量がより大きく(巨大分子化している場合がある)、また、架橋させることで、見かけ上の耐加水分解性が向上しており、ブリードアウトしにくいものと考えられる。

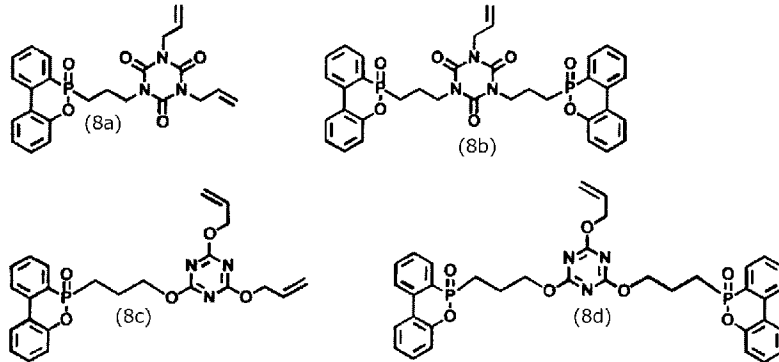
[0059] 尚、本発明において「架橋成分」とは、反応生成物中における架橋構造を有する生成物であって、クロロホルムに不溶な成分をいう。また、架橋成分の割合は、後述の測定方法に従って求めるものとする。

[0060] 本発明に用いる難燃剤（B）は、後述する製造方法により、種々の構造を有するポリマーからなるように構成し得る。当該ポリマーは、例えば、トリアリル・イソシアヌレートまたはその誘導体のアリル基をラジカル重合させることで得られるものである。その具体例を以下に説明する。

[0061] 窒素含有化合物として後述するトリアリル・イソシアヌレート（17a）、トリアリル・シアヌレート（17b）をモノマーとして用い、かつ、前記リン含有化合物として9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド（以下「DOPO」とする）をモノマーとして用いた場合には、下記構造式群（8）で表わされるモノマー相当物群から選ばれる少なくとも1種のモノマー相当物が生成しうると考えられる。

[0062] [化9]

構造式群（8）

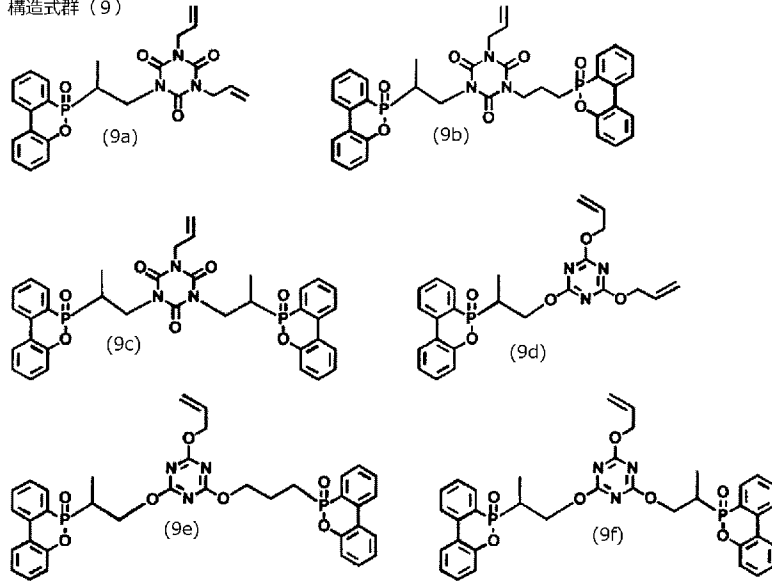


[0063] また、DOPOのトリアリル・イソシアヌレート、トリアリル・シアヌレートへの付加の形式によっては、下記構造式群（9）で表わされるモノマー異性体群から選ばれる少なくとも1種のモノマー異性体が生成している場合も想定される。

[0064]

[化10]

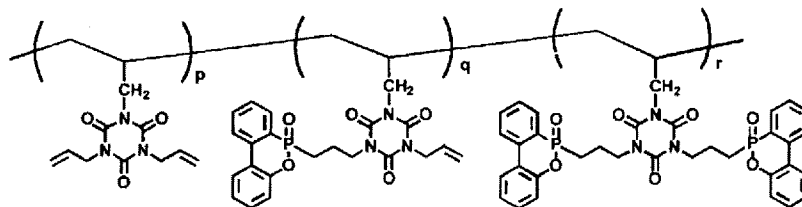
構造式群 (9)



[0065] 本発明に用いる難燃剤 (B) の第1の例としては、例えば、上記のモノマーおよび同相当物並びにそれらのモノマー異性体の1種以上が重合して生成され、上記構造式群 (3) ~ (5) でそれぞれ表される第1~第3の繰返し単位 (ユニットともいう。以下同じ。) 群から選択される少なくとも1種の繰返し単位を有するポリマーからなる難燃剤が挙げられる。ポリマー構造としては、例えば、上記ユニットがランダムに結合してポリマー (コポリマー、ランダムコポリマー) を形成している下記化学式 (10) で示されるものである。

[0066] [化11]

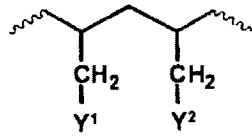
化学式 (10)



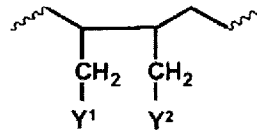
[0067] また、上記化学式 (10) では、全て head-tail で記載しているが、アリル化合物の通常の重合反応と同じく、下記構造式群 (11) で表わされる、 head-head が混在し得る。

[0068] [化12]

構造式群 (11)



head-to-tailの例



head-to-headの例

[0069] [構造式群 (11) 中、Y¹およびY²は、化学式 (10) 中の対応する任意の残基である。]

また、上記のポリマー構造を有する難燃剤は、そのリン原子の含量が5.0～10.0重量%であり、その重量平均分子量 (M_w) が2,000～10,000である。そのため、例えば化学式 (10) で示されるポリマー構造の場合、化学式 (10) 中の p、q および r は、後述する移動連鎖反応を考慮しない場合、下記のようになる。即ち、各ユニットの分子量をそれぞれ M_p、M_q、M_r とすると、概ね次の式により定められる。

$$2000 \leq p \times M_p + q \times M_q + r \times M_r \leq 10000$$

$$(q + 2r) \times (\text{リンの原子量}) / (p \times M_p + q \times M_q + r \times M_r) \geq 0.05$$

[0070] 例えば、化学式 (10) で示されるポリマーの場合は、概ね次の式により定められる。

$$p + 1.87q + 2.73r \geq 8.02$$

$$p + 1.87q + 2.73r \leq 40.11$$

$$(q + 2r) / (p + q + r) \geq 0.62$$

上記のポリマー (難燃剤) の分子量の観点からは、各ユニットのみからなる場合では、概ね、p は 8～41、q は 4～22、r は 2～15 となり得る。但し、当該ユニットを任意に含むポリマーは各ユニットの何れかを含まない場合があるため、その場合を考慮すると、p は 0～41、q は 0～22、r は 0～15 となり得る。もっとも、リン原子の含量を考慮すれば、q と r の何れもが同時に 0 となることはない。

[0071] また、リン原子の含量の観点からは、第1の繰返し単位のマール比を P (P

$= p / (p + q + r)$)、第2の繰返し単位のモル比を Q ($Q = q / (p + q + r)$)、第3の繰返し単位のモル比を R ($R = r / (p + q + r)$)とした場合に、 $Q + 2R$ が 0.62 以上、より好ましくは 0.82 以上、更に好ましくは 1.12 以上、より更に好ましくは 1.46 以上、最も好ましくは 1.96 以上になるように p 、 q 、 r が定められる。

[0072] また、上記構造式群 (1) で表される窒素含有化合物群から選ばれる少なくとも 1 種の窒素含有化合物と、構造式 (2) で表されるリン含有化合物とを後述するようにして反応させた場合、アリル基などの不飽和結合含有基がラジカル重合することが考えられ、その末端は通常のラジカル重合と同様になる場合があると考えられる。ラジカル重合の場合、一般に、開始末端は、重合開始剤 (アゾビスイソブチロニトリル [AIBN] など) の残基、連鎖移動剤 (DOPPO など) の残基、連鎖移動物 (たとえば連鎖移動した溶剤分子など) の残基であり、停止末端は、不均化 (ラジカル末端から水素が引き抜かれ、再び二重結合になる)、再結合 (他のラジカルと結合して停止)、水素引き抜き (他のポリマー、連鎖移動剤 [DOPPO など]、溶剤分子などから水素を引き抜き) であると考えられる。

[0073] 特に連鎖移動剤について説明すると、通常の連鎖移動剤としては、イオウ系のものがよく用いられているが、それはチオラジカルが比較的安定で、なおかつ再度モノマーと反応して重合反応させる活性を持っているためである。本発明では、構造式 (2) で表わされるリン含有化合物 (DOPPO) の P-H 結合が、水素が引き抜かれてラジカルになりやすく、連鎖移動性能を有すると考えられる。

[0074] 上記の移動連鎖反応を考慮すると、化学式 (10) 中の p 、 q 、 r は、下記のようになる。即ち、各ユニットの分子量をそれぞれ M_p 、 M_q 、 M_r とし、DOPPO 残基の分子量を M_z とすると、概ね次の式により定められる。下記式は、開始末端は DOPPO 残基、停止末端は H (DOPPO から引き抜かれたと想定) とした場合の関係式である。

$$2000 \leq p \times M_p + q \times M_q + r \times M_r + M_z \leq 10000$$

$$(q + 2r + 1) \times (\text{リンの原子量}) / (p \times M_p + q \times M_q + r \times M_r + M_z) \geq 0.05$$

[0075] 例えば、化学式(10)で示されるポリマーについて、両末端を考慮した場合は、概ね次の式により定められる。

$$p + 1.87q + 2.73r \geq 7.16$$

$$p + 1.87q + 2.73r \leq 39.25$$

$$(q + 2r) / (p + q + r) \geq 0.42$$

[0076] 上記のポリマー(難燃剤)の分子量の観点からは、各ユニットのみからなる場合では、概ね、 p は7~40、 q は4~22、 r は3~15となりうる。但し、当該ポリマーは各ユニットの何れかが含まれない場合があるため、その場合を考慮すると、 p は0~40、 q は0~22、 r は0~15となり得る。もっとも、リン原子の含量を考慮すれば、 q と r の何れもが同時に0となることはない。

[0077] また、リン原子の含量の観点からは、前記と同様に、 $Q + 2R$ が0.42以上、より好ましくは0.61以上、更に好ましくは0.86以上、より更に好ましくは1.18以上、最も好ましくは1.62以上になるように p 、 q 、 r が定められる。

[0078] 上記関係式において用いた化学式(10)は、トリアリル・イソシアヌレート(17a)とDOPOを用いた場合の例であるが、トリアリル・シアヌレート(17b)とDOPOを用いた場合や、トリアリル・イソシアヌレート(17a)とトリアリル・シアヌレート(17b)の両者を用いた場合もあてはまる。

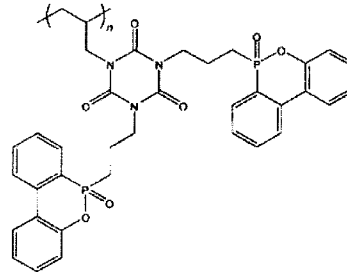
[0079] 本発明では、 p 、 q 、 r について、上記の移動連鎖反応を考慮しない場合の関係式と考慮した場合の関係式のうちの何れかの関係が成り立つ場合が考えられる。

[0080] 本発明に係る難燃剤(B)を構成するポリマーのより具体的な例としては、例えば、下記構造式(12)で示されるポリマーが想定される。上記構造式群(5)で示される第3の繰返し単位群から選ばれる1種の繰返し単位よ

りなるポリマー（化学式（10）において、 $p = q = 0$ 、 $r = n$ である。）である。

[0081] [化13]

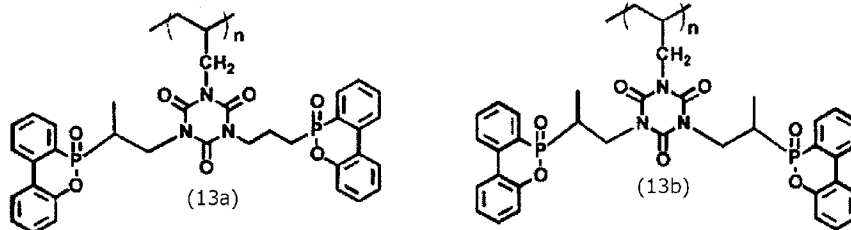
構造式（12）



[0082] 上記構造式（12）のほか、下式構造式群（13）で表わされる異性体群から選ばれる少なくとも1種の異性体を含む場合も想定される。

[0083] [化14]

構造式群（13）



[0084] 上記構造式（12）および構造式群（13）で示されるリン・窒素含有化合物は、前記構造式群（1）から選択される窒素含有化合物（1a）に、前記構造式（2）で表わされるリン含有化合物2個が結合したものが直鎖状に高分子化したものである。

[0085] 本発明に用いる難燃剤は、例えば、このようなリン・窒素含有化合物として、前記窒素含有化合物に2個の前記リン含有化合物が付加したリン・窒素含有ユニットが、直鎖状に3～14個重合した構造を有していると想定され、この場合このようなリン・窒素含有化合物は、リン原子の含有量が9.1重量%、窒素原子の含有量が6.2重量%で、高リン含有量かつ窒素を含有するため非常に高い難燃性を示すと共に、熱可塑性樹脂に添加された状態では、樹脂マトリクス中に島状に分散するので、優れた成形加工性を示すと共

に、その成形体は、耐ブリードアウト性や耐薬品性に優れるものになると考えられる。

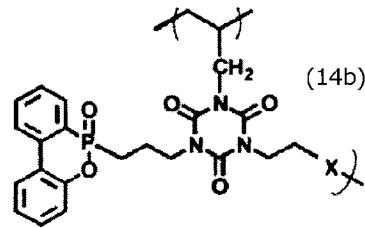
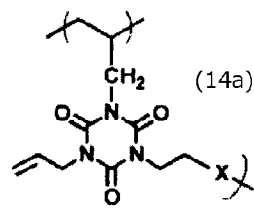
[0086] 第2の例としては、上記構造式群(3)～(5)でそれぞれ表される第1～第3の繰返し単位群から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位を有するポリマーからなり、さらに上記構造式群(6)～(7)でそれぞれ表わされる架橋構造群から選ばれる少なくとも1種の架橋構造を有する架橋成分を特定割合で含むものである。本例は、例えば、上記化学式(10)で示される複数のポリマー同士が、それらに含まれるアリル基の2重結合の部分で結合して架橋構造を有するものである。

[0087] 本例では、上記ポリマーからなる難燃剤のリン原子の含量が5.0～10.0重量%である。そのため、ポリマーに含まれる構造式群(3)で表わされる繰返し単位群から選択される少なくとも1種の第1の繰返し単位と、構造式群(6)で表わされる架橋構造群から選択される少なくとも1種の架橋構造を有する成分との合計のモル比を P' 、構造式群(4)で表わされる繰返し単位群から選択される少なくとも1種の第2の繰返し単位と、構造式群(7)で表わされる架橋構造群から選択される少なくとも1種の架橋構造を有する成分との合計のモル比を Q' 、構造式群(5)で表わされる繰返し単位群から選択される少なくとも1種の第3の繰返し単位のモル比を R' とすると、 $Q' + 2R'$ が0.62以上、より好ましくは0.82以上、更に好ましくは1.12以上、より更に好ましくは1.46以上、最も好ましくは1.96以上である。尚、 $P' + Q' + R' = 1$ である。

[0088] また、他の架橋構造を有するものの例としては、上記構造式群(3)～(5)でそれぞれ表される第1～第3の繰返し単位群から選択される少なくとも1種の繰返し単位を有するポリマーからなり、さらに下記構造式群(14)で表わされる架橋構造群から選択される少なくとも1種の架橋構造を有する架橋成分を含むものが挙げられる。本例は、例えば上記化学式(10)で表わされる複数のポリマー同士が、架橋剤としてのトリアリル・イソシアヌレートまたはその他の架橋剤を介して結合したものである。

[0089] [化15]

構造式群 (14)



[0090] (構造式群 (14) 中Xは、トリアリル・イソシアヌレート残基または架橋剤残基である。)

前記架橋剤としては、通常のラジカル重合において用いられる一般的な二官能性モノマーを用いることができる。例えば、ジビニルベンゼンの様な非メタクリレート系の多官能性ビニルモノマー、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマーなどが挙げられる。またこれらの架橋剤を1種以上用いても良い。

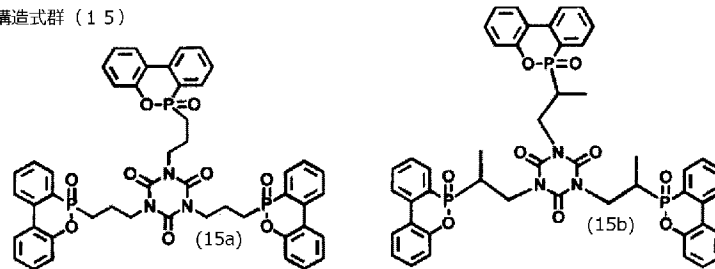
[0091] 本例の難燃剤 (B) は、後述する架橋する工程を含む本発明の製造方法により得られるが、例えば、反応させるトリアリル・イソシアヌレートとDOPの仕込みモル比 (T/H) を1/2以上にして反応を進行させるか、1/2以下の場合でも未反応のアリル基同士の反応や架橋剤を導入することで、架橋構造を有するリン・窒素含有化合物が得られる。この場合、非架橋の難燃剤に比べ架橋構造を有する難燃剤は、熱的に安定化し、難燃剤自体の耐熱性はもとより、熱可塑性樹脂に添加された状態においても熱的安定性を有する。このため、鉛フリーSMT対応のコネクター用途に使用されるナイロン46やナイロン9T、ナイロン6Tなどの樹脂に添加した場合でも、そのリフロー耐熱性を低下させにくくなる。また、このような架橋成分を有する難燃剤は、それを有さない難燃剤に比べて、分子量がより大きく (巨大分子化している場合がある)、また、架橋させることで、見かけ上の耐加水分解性が向上しており、ブリードアウトしにくいものと考えられる。

[0092] ここで、リフローとは、基板上に塗布したクリーム半田の上に電子部品を装着した後、高温炉にて全体をはんだ融点以上に加熱し、はんだ付けする製造方法（工程）である。リフロー耐熱性とは、樹脂成形品の場合、リフロー工程中に成形品の溶融、変形、ブリストアの発生などがなく、その温度に耐えうる性質のことを言う。

[0093] 本発明に用いる難燃剤（B）には、本発明の効果を十分に発現すれば、難燃剤中の主鎖構造が全て上記構造式（12）などとなる必要はなく、例えば、一部に窒素含有化合物1分子にリン含有化合物が3分子付加した下記構造式群（15）、（16）などを含んでも良い。

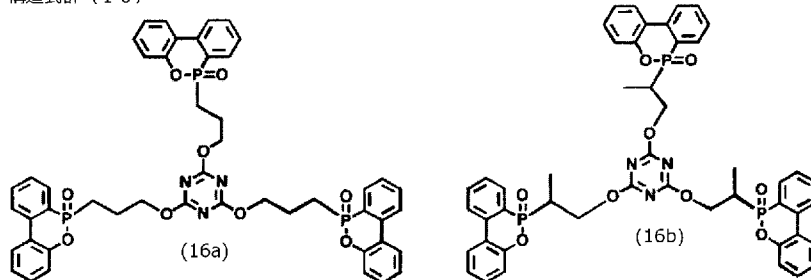
[0094] [化16]

構造式群（15）



[0095] [化17]

構造式群（16）

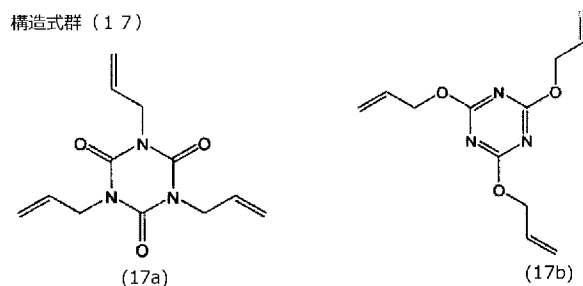


[0096] 本発明で使用される難燃剤（B）の含有量としては、下限値としては、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1重量部が好ましく、1重量部がより好ましく、3重量部がさらに好ましい。難燃剤（B）の下限値が0.1重量部未満では、十分な難燃性能が得られない可能性がある。難燃剤（B）の上限値としては、熱可塑性樹脂100重量部に対して75重量部が好ましく、70重量部がより好ましく、65重量部がさらに好ましい。難燃剤（B）の

含有量が75重量部を超えると、マトリクスである熱可塑性樹脂が本来有する特性を損なう恐れがある。

[0097] 本発明で使用される窒素含有化合物は、上述の如く前記構造式群(1)で表される。前記構造式群(1)中の不飽和結合含有基としては、メタクリロイルオキシエチル基、ビニルフェニル基、ビニルベンジル基、ビニル基、アリル基などが挙げられる。また、これらの不飽和結合含有基を有する窒素含有化合物としては、トリス(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリス(ビニルフェニル)イソシアヌレート、トリス(ビニルベンジル)イソシアヌレート、トリビニルイソシアヌレート、トリアリル・イソシアヌレート、トリアリル・シアヌレートなどが挙げられるが、反応生成物の高リン含有化の容易性、入手の容易性の観点から、好ましくは下記構造式群(17)で表わされる、トリアリル・イソシアヌレート(17a)、およびトリアリル・シアヌレート(17b)から選ばれる1種以上であり、より好ましくはトリアリル・イソシアヌレート(17a)である。

[0098] [化18]



[0099] 本発明で使用されるリン含有化合物は、上述の如く前記構造式(2)で表される。このような化合物の具体例としては、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド(DOPPO)、8-メチル-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、2,6,8-トリ-tert-ブチル-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドおよび6,8-ジシクロヘキシル-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等が挙げられるが、高リン含有量、

入手の容易性の観点から、好ましくはDOPPOである。

[0100] [難燃剤 (B) の製造方法]

本発明の難燃剤 (B) の好ましい製造方法の第1は、前記窒素含有化合物 : 前記リン含有化合物を、モル比1 : 1.0~2.5の割合で含む混合物を、窒素雰囲気下で、180℃~240℃まで1℃~100℃/時間で昇温して、前記窒素含有化合物を重合しつつ、前記窒素含有化合物、及び重合した前記窒素含有化合物に前記リン含有化合物を付加する工程を含む。

[0101] 尚、上記の工程において、付加反応、重合反応を促進し、生産性を向上する観点から、ラジカル開始剤 (重合開始剤) を適宜添加しても良い。また、ラジカル開始剤を添加することで、特定範囲の重量平均分子量の難燃剤を製造するのに有効な場合がある。但し、例えば、前記化学式 (10) に示されるようなポリマー構造の難燃剤を得るには、架橋反応を極力抑制する観点から、その添加量は少量であるのが望ましい。

[0102] 本発明の難燃剤 (B) の好ましい製造方法の第2は、前記窒素含有化合物 : 前記リン含有化合物を、モル比1 : 1.0~2.5の割合で含む混合物を、窒素雰囲気下で、180℃~240℃まで1℃~100℃/時間で昇温して、前記窒素含有化合物を重合しつつ、前記窒素含有化合物、及び重合した前記窒素含有化合物に前記リン含有化合物を付加する工程 (1)、および、工程 (1) で得られた反応前駆体の未反応のアリル基などの不飽和結合含有基同士を反応させるか、架橋剤を用いて反応させることで、架橋化させる工程 (2) を含む。ただし、工程 (1) と工程 (2) は連続であってもかまわない。

[0103] 工程 (2) の具体例としては、工程 (1) において、重合時間を長時間化させることで、アリル基などの不飽和結合含有基同士の反応を促進させたり、架橋剤を添加することで架橋化することや、工程 (1) で得られた前駆体を、押出機のような横型反応機、あるいは、ニーダー、バンバリーミキサー、2本ロール、プラストミルなどのバッチ式樹脂混練機を用いて、更にラジカル開始剤 (重合開始剤) や架橋剤などを添加し反応させることが挙げられ

る。

- [0104] また、当該第2の製造方法において、ラジカル開始剤を添加する場合、その添加量は、窒素含有化合物とリン含有化合物の合計または前記反応前駆体100重量部に対して、0.01～5重量部であるのが好ましく、0.05～1重量部がより好ましい。また、ラジカル開始剤としては、重合反応時間などを考慮して、有機過酸化物やその他の公知の開始剤を適宜選択すれば良い。例えば、1,3-ジ(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキサイドや、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンなどが挙げられる。当該第2の製造方法は、特定割合の架橋成分を含む難燃剤の製造に特に好適である。
- [0105] 上記何れの製造方法においても、成形加工時、即ち、押出時に、ガス発生の原因になったり、ブリードアウトの原因になったりする未反応の前記リン含有化合物を低減する観点、及び、本発明の難燃剤(B)中の前記リン・窒素含有化合物の純度を高める観点から、好ましい前記モル比は、1:1.5～1:2である。
- [0106] このような本発明における前記リン・窒素含有化合物を得る反応は、前記窒素含有化合物中の不飽和結合への、前記リン含有化合物の付加、および窒素含有化合物中の不飽和結合同士の付加重合によりなるため、上述したように、上記構造式群(1)におけるR¹、R²、R³の内、2種以上が不飽和結合含有基であり、それ以外は、水素原子、不飽和結合含有基以外の有機基からなる必要がある。
- [0107] 前記反応の進行の確認は、反応中の反応物サンプルを定期的に採取し、それを¹H-NMRを用いて分析することにより行う事ができる。即ち、前記の如く、前記反応中の前記付加反応は、前記リン含有化合物のリンが、前記窒素含有化合物のC=C炭素不飽和結合へ付加する事で起こるので、この時、¹H-NMR上ではリン含有化合物のP-Hプロトンのシグナル(8.80、及び7.08 ppm)の消失が確認される。また、前記反応中の前記付加重合反応は、窒素化合物同士の重合反応、即ち、通常の不飽和結合の重合反応

と同様のアリル基の付加重合なので、不飽和結合のプロトンシグナル（5.23 ppm - 5.33 ppm および 5.83 ppm - 5.93 ppm）の積分値の減少が起こると共に、新たなC-C単結合上のプロトンシグナルの出現が確認される。尚、不飽和結合含有基がアリル基の場合を例として説明したが、その種類に応じて、同様に確認することができる。

[0108] [難燃助剤 (C x)]

本発明で使用される難燃助剤としては、好ましくは、窒素含有化合物、金属水酸化物、金属酸化物、ホウ素含有化合物、スズ含有化合物、亜鉛系化合物から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

[0109] 本発明で使用される窒素含有化合物としては、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合物、含窒素複素環化合物、シアン化合物、脂肪族アミド、芳香族アミド、尿素、チオ尿素などが挙げられる。脂肪族アミンとしては、エチルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、ブチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロオクタンなどが挙げられる。芳香族アミンとしては、アニリン、フェニレンジアミンなどが挙げられる。含窒素複素環化合物としては、尿酸、アデニン、グアニン、2, 6-ジアミノプリン、2, 4, 6-トリアミノピリジン、トリアジン化合物などが挙げられる。シアン化合物としては、ジシアンジアミドなどが挙げられる。脂肪族アミドとしては、N, N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。芳香族アミドとしては、N, N-ジフェニルアセトアミドなどが挙げられる。窒素含有化合物は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

[0110] 上記において例示したトリアジン化合物は、トリアジン骨格を有する含窒素複素環化合物であり、トリアジン、メラミン、ベンゾグアナミン、メチルグアナミン、シアヌル酸、メラミンシアヌレート、メラミンイソシアヌレート、トリメチルトリアジン、トリフェニルトリアジン、アメリン、アメリド、チオシアヌル酸、ジアミノメルカプトトリアジン、ジアミノメチルトリアジン、ジアミノフェニルトリアジン、ジアミノイソプロポキシトリアジンな

どが挙げられる。

[0111] メラミンシアヌレートまたはメラミンイソシアヌレートとしては、シアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン化合物との付加物が好ましく、通常は1対1（モル比）、場合により1対2（モル比）の組成を有する付加物が挙げられる。また、公知の方法で製造されるが、例えば、メラミンとシアヌール酸またはイソシアヌール酸の混合物を水スラリーとし、良く混合して両者の塩を微粒子状に形成させた後、このスラリーを濾過、乾燥後に一般には粉末状で得られる。また、上記の塩は完全に純粋である必要は無く、多少未反応のメラミンないしシアヌール酸、イソシアヌール酸が残存していても良い。また、樹脂に配合される前の平均粒径は、成形品の難燃性、機械的強度、表面性の点から100～0.01 μmが好ましく、更に好ましくは80～1 μmである。

[0112] 本発明で使用される金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化亜鉛などが挙げられる。これらのうち、難燃性を付与する効果が高く、また樹脂組成物に含有させても、得られる成形体の機械的物性に対して影響が小さいことから、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムを使用することが好ましい。金属水酸化物は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

[0113] 本発明で使用される金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化チタンなどが挙げられる。平均粒径が30 μm以下、好ましくは10 μm以下、更に好ましくは1 μm以下のものが好ましい。金属酸化物の平均粒子径が30 μmより大きい場合には、樹脂成分に対する分散性が悪くなり、高度な難燃性を得ることができなくなる恐れがある。金属酸化物は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

[0114] 本発明で使用されるホウ素含有化合物としてホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、無水ホウ酸亜鉛、無水ホウ酸等が挙げられる。スズ系化合物としてス

ズ酸亜鉛、ヒドロキシルズ酸亜鉛等が挙げられる。また亜鉛系化合物として硫化亜鉛等が挙げられる。ホウ素含有化合物は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

[0115] 本発明で使用される難燃助剤(C_x)の含有量は、下限値としては、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して2重量部が好ましく、5重量部がより好ましい。難燃助剤(C_x)の下限値が2重量部未満では、難燃性向上効果が十分得られない可能性がある。難燃助剤(C_x)の上限値としては、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して100重量部が好ましく、70重量部がより好ましく、50重量部がさらに好ましい。難燃助剤(C_x)の上限値が100重量部を超えると、流動性が下がり、薄肉成形性が損なわれたり、成形品の表面性が低下したりする場合がある。

[0116] [衝撃改質剤(C_y)]

本発明で使用される衝撃改質剤(C_y)としては、ポリオレフィン系耐衝撃改質剤、水添スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、ブタジエン系衝撃改質剤、アクリル系衝撃改質剤、およびシリコン系衝撃改質剤からなる群から選ばれる1種以上が望ましい。

[0117] 前記ポリオレフィン系衝撃改質剤の具体例としては、エチレン-プロピレン共重合体(EPR)、エチレン-ブテン共重合体(EBR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体金属塩などが挙げられ、それらはメタクリル酸もしくは無水マレイン酸などで官能基変性されていても良い。ポリオレフィン系衝撃改質剤は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

[0118] 前記水添スチレン系熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEEBS)、スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体(SIBS)などが挙げら

れ、それらはメタクリル酸もしくは無水マレイン酸などで官能基変性されていても良い。水添スチレン系熱可塑性エラストマーは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

[0119] 前記ポリエステルエラストマーの具体例としては、ポリエーテルエステルなどが挙げられる。

前記ポリアミドエラストマーの具体例としては、ポリエーテルエステルアミド、ポリエステルアミド、重合脂肪酸系ポリアミドなどが挙げられる。ポリアミドエラストマーは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

[0120] 前記ブタジエン系衝撃改質剤の具体例としては、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体（MBS）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）などが挙げられ、それらはメタクリル酸もしくは無水マレイン酸などで官能基変性されていても良い。ブタジエン系衝撃改質剤は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

[0121] 前記アクリル系衝撃改質剤の具体例としては、ポリブチルアクリレート-メチルメタクリレートコアシェル型ゴム、シリコーン/アクリル複合ゴムなどが挙げられ、それらはメタクリル酸もしくは無水マレイン酸などで官能基変性されていても良い。アクリル系衝撃改質剤は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

[0122] 前記シリコーン系衝撃改質剤の具体例としては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ジメチルシロキサンとジフェニルシロキサンの共重合体などの存在下に、メタクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリルなどをグラフト重合したグラフト共重合体などが挙げられる。シリコーン系衝撃改質剤は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

[0123] 本発明に係る衝撃改質剤（Cy）の含有量は、熱可塑性樹脂（A）100

重量部に対して、下限値としては、0.1重量部が好ましく、0.5重量部がより好ましく、1重量部がさらに好ましい。衝撃改質剤（Cy）含有量の下限值が0.1重量部未満では、衝撃強度向上や、引張強度向上が発揮されない場合がある。衝撃改質剤（Cy）含有量の上限值としては、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して70重量部が好ましく、65重量部がより好ましく、60重量部がさらに好ましい。衝撃改質剤（Cy）含有量の上限值が75重量部を超えると、耐熱性や剛性など、熱可塑性樹脂（A）が本来有する特性が損なわれる場合がある。

[0124] [層状化合物（Cz）]

本発明で用いられる層状化合物とは、ケイ酸塩、リン酸ジルコニウム等のリン酸塩、チタン酸カリウム等のチタン酸塩、タングステン酸ナトリウム等のタングステン酸塩、ウラン酸ナトリウム等のウラン酸塩、バナジン酸カリウム等のバナジン酸塩、モリブデン酸マグネシウム等のモリブデン酸塩、ニオブ酸カリウム等のニオブ酸塩、および黒鉛から成る群より選択される1種以上である。入手の容易性、取扱い性等の点から層状ケイ酸塩が好ましく用いられる。

[0125] 上記の層状ケイ酸塩とは、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから形成され、例えば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。前記のスメクタイト族粘土は下記一般式（18）で表される、天然または合成されたものである。

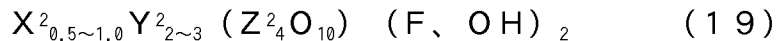


[0126] (式（18）中、X¹はK、Na、1/2Ca、及び1/2Mgから成る群より選ばれる1種以上であり、Y¹はMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、及びCrから成る群より選ばれる1種以上であり、Z¹はSi、及びAlから成る群より選ばれる1種以上である。尚、H₂Oは層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する。)

[0127] 該スメクタイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、バ

イデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0128] また、前記の膨潤性雲母は下記一般式(19)：

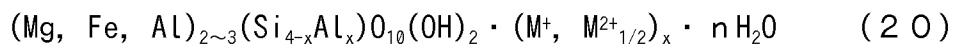


(式(19)中、 X^2 はLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、及びSrから成る群より選ばれる1種以上であり、 Y^2 はMg、Fe、Ni、Mn、Al、及びLiから成る群より選ばれる1種以上であり、 Z^2 はSi、Ge、Al、Fe、及びBから成る群より選ばれる1種以上である。)

で表される、天然または合成されたものである。

[0129] これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、ナトリウム型四ケイ素雲母等、これらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0130] 上記の膨潤性雲母の中にはバーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、この様なバーミキュライト類相当品等も使用し得る。該バーミキュライト類相当品には三八面体型と二八面体型があり、下記一般式(20)：



(式(20)中、MはNa及びMg等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x = 0.6 \sim 0.9$ 、 $n = 3.5 \sim 5$ である)で表されるものが挙げられる。

[0131] 層状ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

[0132] 層状ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらの内では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよ

び層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、得られるポリアミド樹脂組成物中での分散性およびポリアミド樹脂組成物の物性改善効果の点から好ましい。

[0133] 本発明では、難燃性樹脂組成物中への層状化合物の分散性を高める目的で、環状炭化水素基を有するポリエーテル化合物で層状化合物を処理することができる。

[0134] 本発明で用いられる環状炭化水素基を有するポリエーテル化合物とは、ポリオキシエチレンやポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体などのようなポリオキシアルキレン化合物の側鎖および／または主鎖中に環状炭化水素基を有する物を意図する。環状炭化水素基とは、芳香族炭化水素基および／または脂環式炭化水素基を意味し、例えば、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基等が挙げられる。本明細書において、「フェニル基」という場合は、特に指示が無い限り「フェニレン基」等の多価の環状炭化水素基を包含することを意図する。同様にナフチル基およびシクロアルキル基は、それぞれナフチレン基およびシクロアルキレン基等を包含する。

[0135] 上記のポリエーテル化合物には、アルコキシシリル基やシラノール基など、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成し得るケイ素を含有する官能基以外の官能基を有していても良く、熱可塑性ポリエステル樹脂や層状化合物に悪影響を与えない限りにおいて任意の官能基であり得る。該置換基の例としては、飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基、エステル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホニル結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。ポリエーテル化合物は、これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。

[0136] ポリエーテル化合物中の置換基の組成比は特に制限されるものではないが、ポリエーテル化合物が水または水を含有する極性溶媒に可溶である事が望ましい。具体的には、例えば、室温の水100gに対する溶解度が1g以上

であり、好ましくは2 g以上であり、よりに好ましくは5 g以上であり、更に好ましくは10 g以上であり、特に好ましくは20 g以上である。

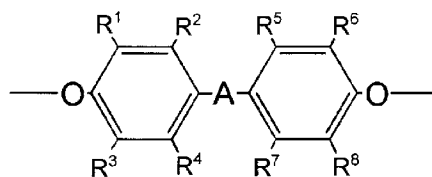
[0137] 上記の極性溶媒とは、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物、その他の溶媒としてピリジン、ジメチルスルホキシドやN-メチルピロリドン等が挙げられる。又、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルのような炭酸ジエステルも使用できる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

[0138] 上記の環状炭化水素基の中では芳香族炭化水素基が、熱安定性、層状化合物の分散性の点から好ましい。

本発明で用いられるポリエーテル化合物の中で、主鎖中に下記構造式(8) :

[0139] [化19]

構造式(8)

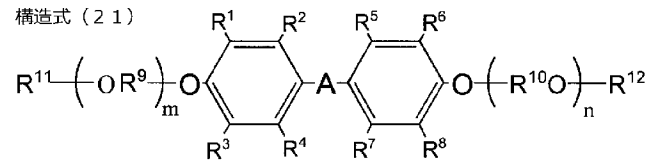


[0140] (構造式(8)中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~5の1価の炭化水素基である。)で表される単位を有するものが熱安定性、層状化合物の分散性の点から好ましく用いられ得る。

[0141] 上記ポリエーテル化合物の中では、下記構造式(21)で表されるものが熱安定性、層状化合物の分散性、入手の容易さの点から特に好ましく用いら

れ得る。

[0142] [化20]



[0143] (構造式 (21) 中、 $-A-$ および $R^1 \sim R^8$ は上記に同じ。 R^9 および R^{10} は同一または異なって炭素数 1 ~ 5 の 2 価の炭化水素基であり、 R^{11} および R^{12} は同一または異なって水素原子または炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基である。 m および n はオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m + n \leq 50$ である。)

[0144] ポリエーテル化合物の使用量は、層状化合物 (Cz) と熱可塑性樹脂 (A) 特に融点が 240°C 以上ポリアミド樹脂との親和性や層状化合物 (Cz) の樹脂中での分散性が十分に高まるように調製し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のポリエーテル化合物を併用し得る。従って、ポリエーテル化合物の使用量は一概に数値で限定されるものではないが、層状化合物 (Cz) 100 重量部に対するポリエーテル化合物の配合量の下限値は、0.1 重量部であり、好ましくは 0.2 重量部であり、より好ましくは 0.3 重量部であり、更に好ましくは 0.4 重量部であり、特に好ましくは 0.5 重量部である。層状化合物 (Cz) 100 重量部に対するポリエーテル化合物の配合量の上限值は、200 重量部であり、好ましくは 180 重量部であり、より好ましくは 160 重量部であり、更に好ましくは 140 重量部であり、特に好ましくは 120 重量部である。ポリエーテル化合物の使用量の下限値が 0.1 重量部未満であると層状化合物 (Cz) の微分散化効果が充分で無くなる傾向がある。また、ポリエーテル化合物の使用量の 200 重量部を越えると、効果が変わらないので、200 重量部より多く使用する必要はない。

[0145] 本発明において、ポリエーテル化合物で層状化合物 (Cz) を処理する方

法は特に限定されず、例えば、以下に示した方法で行ない得る。

[0146] まず、層状化合物と分散媒を攪拌混合する。前記分散媒とは水または水を含有する極性溶媒を意図する。具体的には既に上述しているのでここでは省略する。

[0147] 層状化合物と分散媒との攪拌の方法は特に限定されず、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機などを挙げることができる。より効率的に混合したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上、好ましくは1500rpm以上、より好ましくは2000rpm以上にするか、あるいは500(1/s)以上、好ましくは1000(1/s)以上、より好ましくは1500(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約25000rpmであり、剪断速度の上限値は約500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行ったり、剪断を加えたりしてもそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。また、混合に要する時間は1~10分以上である。次いで、ポリエーテル化合物を加えてから更に攪拌を続け、十分に混合する。その後、乾燥して必要に応じて粉体化する。

[0148] 熱可塑性樹脂(A)100重量部に対する層状化合物(Cz)の配合量の下限値は、代表的には0.1重量部であり、好ましくは0.3重量部であり、より好ましくは0.5重量部であり、さらに好ましくは1.0重量部であり、特に好ましくは1.5重量部である。熱可塑性樹脂(A)100重量部に対する層状化合物(Cz)の配合量の上限値は、代表的には150重量部であり、好ましくは100重量部であり、より好ましくは70重量部であり、更に好ましくは50重量部であり、特に好ましくは30重量部となるように調製される。層状化合物の配合量の下限値が0.1重量部未満であると機

械的特性、反りの改善効果が不十分となる場合があり、上限値が150重量部を超えると流動性などが損なわれる場合がある。

[0149] [(B)以外のリン系難燃剤(D)]

本発明の樹脂組成物は、難燃剤(B)とともに、難燃剤(B)とは異なるリン系難燃剤(D)を併用しても良い。本発明に係るリン系難燃剤(D)としては、赤燐系難燃剤や(ポリ)リン酸アンモニウム、(ポリ)リン酸メラミンなどのリン酸塩化合物、リン酸エステル類(モノマー型、縮合型)、およびホスファゼン化合物、ホスフィン酸金属塩類などが挙げられる。

[0150] 赤燐系難燃剤としては、一般の赤燐の他に、その表面をあらかじめ水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜で表面を被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜の上に熱硬化性樹脂の皮膜で二重に被覆処理されたものなどが挙げられる。赤燐系難燃剤は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。

[0151] リン酸塩化合物としては、ピロリン酸ジメラミン、(ポリ)リン酸アンモニウム、(ポリ)リン酸メラミン、(ポリ)リン酸メレム、(ポリ)リン酸メラム、(ポリ)リン酸メロン及びこれらの混合ポリ塩などが挙げられる。リン酸塩化合物は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。

[0152] リン酸エステル類としてはホスフェート(リン酸)類、ホスファイト類(亜リン酸)、ホスホネート(ホスホン酸)類、ホスフィネート(ホスフィン酸)類などが挙げられ、具体的には、トリフェニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノビス(ジフェニルホスフェート)、ビフェニルビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-A(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジ-2,6-キシリルホスフェート)、ハイドロキノビス(ジ-2,6-キシリルホスフェート)、ビフェニルビス(ジ-2,6-キシリルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジ-2,6-キシリルホスフェート)、ペンタエリス

リトールジフェニルホスフェート、ペンタエリスリトールジ-2, 6-キシリルホスフェート、2, 6, 7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ [2, 2, 2] オクタン-4-メタノール-1-オキシドなどが挙げられる。リン酸エステル類は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。

[0153] ホスファゼン化合物としては、フェノキシホスファゼン、トリルオキシホスファゼン、キシリルオキシホスファゼン、フェノキシトリルオキシホスファゼン、フェノキシキシリルホスファゼンなどの環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物、それらの架橋ホスファゼン化合物（例えば、ビスフェノール類残基で架橋されたフェノキシホスファゼンなどが挙げられる。ホスファゼン化合物は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。

[0154] ホスフィン酸金属塩としては、ジメチルホスフィン酸、メチルエチルホスフィン酸、ジ

エチルホスフィン酸等のジアルキルホスフィン酸の金属塩（この金属塩に含まれる金属はMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K等から選ばれる少なくとも1種）、および、エタン-1, 2-ビス（ホスフィン酸）等のアルカンビスホスフィン酸の金属塩（この金属塩に含まれる金属は前記ジアルキルホスフィン酸金属塩と同じ）が挙げられ、入手の容易性から、亜鉛塩、アルミニウム塩、チタン塩、ジルコニウム塩、鉄塩からなる群から選ばれるいずれか1種以上が好ましく、入手性の点でアルミニウム塩がより好ましい。ホスフィン酸金属塩は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。

[0155] 以上の中でも、その耐熱性、取り扱い性の観点から、レゾルシノールビス（ジ-2, 6-キシリルホスフェート）、ビフェニルビス（ジ-2, 6-キシリルホスフェート）などの縮合型リン酸エステル、およびジエチルホスフィン酸金属塩が好ましい。

[0156] 本発明に使用されるリン系難燃剤（D）の含有量としては前記記載の難燃剤（B）との合計含有量として、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して、下限値としては、0.1重量部が好ましく、1重量部がより好ましく、3

重量部がさらに好ましい。合計含有量の下限値が0.1重量部未満では、十分な難燃性能が得られない可能性がある。合計含有量の上限值としては、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して75重量部が好ましく、70重量部がより好ましく、65重量部がさらに好ましい。合計含有量が75重量部を超えると、熱可塑性樹脂(A)が本来有する特性を損なう恐れがある。

[0157] [無機充填剤]

本発明の難燃性樹脂組成物には、強度、剛性、耐熱性などを向上させる理由から、必要に応じて無機充填剤を添加することができる。無機充填剤は、繊維状および／または粒状の無機充填剤であれば、特に限定されず、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせることもできる。

[0158] 本発明で使用される無機充填剤の具体例としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、金属繊維、アスベスト、チタン酸カリウムウイスカ、ワラストナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、クレイ(カオリン)、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、窒化ホウ素、窒素化アルミニウム、ハイドロタルサイト、ベーマイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化亜鉛、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、無水ホウ酸亜鉛、無水ホウ酸、スズ酸亜鉛、ヒドロキシル酸亜鉛、硫化亜鉛などが挙げられる。その中でも、ガラス繊維、マイカ、タルク、クレイ(カオリン)、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ハイドロタルサイト、ベーマイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化アルミニウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、無水ホウ酸亜鉛、無水ホウ酸、スズ酸亜鉛、ヒドロキシル酸亜鉛、硫化亜鉛などが好ましく、ガラス繊維が特に好ましい。

[0159] 本発明で使用されるガラス繊維としては、通常一般的に使用されている公知のガラス繊維を用いることができるが、作業性の観点から、集束剤にて処

理されたチョップドストランドガラス繊維を用いるのが好ましい。

[0160] 本発明で使用されるガラス繊維は、樹脂とガラス繊維との密着性を高めるため、ガラス繊維の表面をカップリング剤で処理したものが好ましく、バインダーを用いたものであってもよい。前記カップリング剤としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物が好ましく使用される。また、バインダーとしては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が好ましく使用されるが、これらに限定されるものではない。

[0161] 本発明における無機充填剤の含有量は、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して、下限値としては、5重量部が好ましく、10重量部がより好ましく、15重量部がさらに好ましい。無機充填剤含有量の下限値が5重量部未満では、耐熱性や剛性の改善効果が十分でない場合がある。無機充填剤含有量の上限値としては、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して120重量部が好ましく、100重量部がより好ましく、80重量部が更に好ましい。無機充填剤含有量の上限値が120重量部を超えると、流動性が下がり、薄肉成形性が損なわれたり、成形品の表面性が低下したりする場合がある。

[0162] [その他の添加剤]

本発明の樹脂組成物には必要に応じて、例えば、滴下防止剤（ポリテトラフルオロエチレン等）、酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系、チオエーテル系、銅化合物およびこれらの置換体等）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤および滑剤（モンタン酸およびその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、各種ビスアミド、ビス尿素およびポリエチレンワックス等）、顔料（硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック等）、染料（ニグロシン等）、結晶核剤（有機結晶核剤、タルク、シリカ、カオリン、クレー等）、可塑剤（*p*-オキシ安息香酸オクチル、*N*-ブチルベンゼンスルホンアミド等）、帯電防止剤（アルキルサルフェート

型アニオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等)を添加することができる。

[0163] 本発明の難燃性樹脂組成物の一実施形態として、熱可塑性樹脂(A)、難燃剤(B)、ガラス繊維(Cw)、およびガラス繊維(Cw)以外の無機充填剤(E)を含む難燃性樹脂組成物が挙げられる。本実施形態の難燃性樹脂組成物は、難燃剤(B)と共に(C)成分としてガラス繊維(Cw)を含有することを特徴とする。本実施形態の難燃性樹脂組成物は、さらに難燃剤(B)以外のリン系難燃剤(D)を含んでいてもよい。

[0164] 上記のような組成を有する本実施形態の難燃性樹脂組成物は、高度の難燃性を有し、リフロー耐熱性に優れる。また、ガラス繊維(Cw)やそれ以外の無機充填剤の添加により、難燃性能を低下させずに機械物性が向上する。そのため、本実施形態の難燃性樹脂組成物は、耐熱環境下で使用される家電、電気・電子、OA部品等の成形材料として好適に使用でき、工業的に有用である。

[0165] 本実施形態の難燃性樹脂組成物において、熱可塑性樹脂(A)としては上記した熱可塑性樹脂(A)をいずれも使用でき、その中でも、融点240℃以下の熱可塑性ポリアミド樹脂が好ましい。このような熱可塑性ポリアミド樹脂の中でも、ナイロン46、ナイロン4T、ナイロン6T、変性ナイロン6T、ナイロン9T、ナイロン10T、ナイロン11TおよびナイロンXD Rよりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0166] [ガラス繊維(Cw)以外の無機充填剤(E)]

本実施形態の難燃性樹脂組成物において、ガラス繊維(Cw)以外の無機充填剤(E)としては、上記において例示した無機充填剤の中から、ガラス繊維(Cw)を除いたものが挙げられる。具体的には、炭素繊維、アラミド繊維、金属繊維、アスベスト、チタン酸カリウムウイスカ、ワラストナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、クレー(カオリン)、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、窒化ホウ素、窒素化アルミニウム、ハイ

ドロタルサイト、ベーマイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化亜鉛、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、無水ホウ酸亜鉛、無水ホウ酸、スズ酸亜鉛、ヒドロキシルスズ酸亜鉛、硫化亜鉛などの無機充填剤が、ガラス繊維（Cw）以外の無機充填剤（E）として使用できる。本実施形態の難燃性樹脂組成物における、ガラス繊維（Cw）以外の無機充填剤（E）の含有量は、上記に示した無機充填剤を含む難燃性樹脂組成物における無機充填剤の含有量と同じ範囲である。

[0167] 本実施形態の難燃性樹脂組成物において、難燃剤（B）、ガラス繊維（Cw）およびリン系難燃剤（D）としては、上記に例示した難燃剤（B）、ガラス繊維およびリン系難燃剤（D）をそれぞれ使用できる。また、難燃剤（B）およびリン系難燃剤（D）の含有量は、上記に示した難燃剤（B）およびリン系難燃剤（D）を含む難燃性樹脂組成物における、難燃剤（B）およびリン系難燃剤（D）の含有量とそれぞれ同じ範囲である。ガラス繊維（Cw）の含有量は、上記に示した無機充填剤を含む難燃性樹脂組成物における無機充填剤の含有量と同じ範囲である。

[0168] 本実施形態で使用されるガラス繊維（Cw）以外の無機充填剤（E）は、難燃剤（B）の架橋工程中に添加されることが好ましい。これにより、樹脂組成物中における難燃剤（B）および無機充填剤（E）の分散性が向上し、得られる樹脂組成物の難燃性および機械特性が一層向上する。難燃剤（B）の架橋工程中に添加する場合の無機充填剤（E）の含有量は、上限値としては、難燃剤（B）100重量部に対して120重量部以下が好ましく、100重量部以下がより好ましく、80重量部以下が更に好ましい。無機化合物（E）の含有量が120重量部を超えると、架橋反応が進行しない恐れがあり、難燃剤の耐熱性に悪影響を及ぼす可能性がある。

[0169] 本実施形態の難燃性樹脂組成物において、難燃剤（B）、架橋工程中にガラス繊維（Cw）以外の無機充填剤（E）を添加した難燃剤（B）、および

ガラス繊維（Cw）以外の無機充填剤（E）よりなる群から選ばれる2種以上を併用しても良い。

[0170] （製造方法）

本発明の難燃性樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、熱可塑性樹脂と難燃剤、および難燃助剤とを、種々の一般的な混練機を用いて熔融混練する方法をあげることができる。混練機の例としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどが挙げられる。熱可塑性樹脂と難燃剤、および難燃助剤は、上記の混練機に一括投入して熔融混練しても良いし、あるいは予め熔融状態にした熱可塑性樹脂に難燃剤、および／または、難燃助剤を添加して熔融混練しても良い。

実施例

[0171] 次に、具体例をあげて本発明の組成物を具体的に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。以下に、実施例および比較例において使用した樹脂および原料類を示す。

[0172] [熱可塑性樹脂（A1）]

本発明に係る熱可塑性樹脂（A1）として、半芳香族ポリアミド系樹脂であるナイロン9T（製品名：ジェネスタ N1000A、融点：304℃、株式会社クラレ製）を用いた。

[0173] [熱可塑性樹脂（A2）]

本発明に係る熱可塑性樹脂（A2）として、半芳香族ポリアミド系樹脂である変性ナイロン6T（製品名：アモデル A-1006C、融点：310℃、ソルベイアドバンストポリマーズ株式会社製）を用いた。

[0174] [難燃剤（B1）～（B4）]

本発明に係る難燃剤として、後述する製造例1～4にてそれぞれ合成した難燃剤（B1）～難燃剤（B4）を用いた。

[0175] [難燃助剤（Cx1）]

本発明に係る難燃助剤（Cx1）として、ホウ酸亜鉛1水和物（ $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ ）（製品名：ファイヤーブレーク 415、USボラックス社

製)を用いた。

[0176] [難燃助剤 (C x 2)]

本発明に係る難燃助剤 (C x 2) として、無水ホウ酸亜鉛 ($2ZnO \cdot 3B_2O_3$) (製品名: ファイヤーブレイク 500、USボラックス社製)を用いた。

[0177] [難燃助剤 (C x 3)]

本発明に係る難燃助剤 (C x 3) として、酸化亜鉛 ZnO_2 (三井金属株鋳業株式会社製)を用いた。

[0178] [難燃助剤 (C x 4)]

本発明に係る難燃助剤 (C x 4) として、無水ホウ酸 (B_2O_3) (USボラックス社製)を用いた。

[0179] [難燃助剤 (C x 5)]

本発明に係る難燃助剤 (C x 5) として、スズ酸亜鉛 ($ZnSnO_3$) (製品名: ALCANEX ZS、水澤化学工業株式会社製)を用いた。

[0180] [衝撃改質剤 (C y 1)]

本発明に係る衝撃改質剤 (C y 1) として、無水マレイン酸変性EBR (製品名: タフマーMH7010、三井化学株式会社製)を用いた。

[0181] [衝撃改質剤 (C y 2)]

本発明に係る衝撃改質剤 (C y 2) として、無水マレイン酸変性EBR (製品名: タフマーMA8510、三井化学株式会社製)を用いた。

[0182] [衝撃改質剤 (C y 3)]

本発明に係る衝撃改質剤 (C y 3) として、ポリエチレン-メタクリル酸共重合体のZn塩 (製品名: ハイミラン1706、三井・デュポンポリケミカル株式会社製)を用いた。

[0183] [層状化合物 (C z 1)]

本発明に係る層状化合物 (C z 1) として、製造例5にて調製した層状化合物を用いた。

[0184] [リン系難燃剤 (D 1)]

難燃剤（B）以外のリン系難燃剤（D1）として、後述する製造例6にて合成したリン含有化合物を用いた。

[0185] [リン系難燃剤（D2）]

難燃剤（B）以外のリン系難燃剤（D2）として、芳香族縮合リン酸エステル（製品名：PX-200、大八化学株式会社製）を用いた。

[0186] [無機充填剤]

本発明に係る無機充填剤として、ガラス繊維（Cw1）（製品名：CS3G-225S 日東紡株式会社製）を用いた。

[0187] [ガラス繊維以外の無機充填剤（E1）～（E4）]

本発明に係るガラス繊維以外の無機充填剤（E1）として、マイカ（製品名：A-21S、株式会社ヤマグチマイカ製）を用いた。

本発明に係るガラス繊維以外の無機化合物（E2）として、炭酸カルシウム（製品名：スーパー#2000、丸尾カルシウム株式会社製）を用いた。

本発明に係るガラス繊維以外の無機化合物（E3）として、ハイドロタルサイト（製品名：DHT-4C、協和化学工業株式会社製）を用いた。

本発明に係るガラス繊維以外の無機化合物（E4）として、カオリン（製品名：ASP-200、林化成株式会社製）を用いた。

[0188] 本製造例での評価方法は、以下の通りである。

<ガラス転移温度（Tg）>

得られた難燃剤のTgは、示差走査熱量測定（DSC）を利用して求めた。DSC測定は、セイコーインスツル株式会社製のDSC-220Cを用い、昇温速度10℃/min、窒素気流下で行った。

[0189] <リン含有量>

得られた難燃剤のリン含有量は、高周波プラズマ発光分光分析（ICP-AES）よりもとめた。ICP-AESは、前処理として、USEPA METHOD 3052に準拠し、マイルストーン社製のETHOSを用いてマイクロウェーブ分解を行ない、株式会社島津製作所製のICPS-8100を用いて行った。

[0190] <架橋成分割合>

得られた難燃剤を粉碎し、ソックスレー抽出器を用いて6時間、クロロホルム溶媒にて粉碎物より、可溶部分の抽出をおこなった。抽出残渣を100℃にて6時間乾燥後、重量を測定し、下記算出式より架橋成分割合を得た。

[架橋成分割合 (%)] = [抽出残渣重量] × 100 / [初期仕込み難燃剤重量]

[0191] <耐薬品性>

得られた難燃剤5mgをトルエン(50ml)またはトルエンとテトラヒドロフラン(THF)との体積比1:1の混合溶媒(50ml)へ分散させ、常温で3日間静置し、不溶部を濾過乾燥後、初期の重量との比較によって、下記基準で評価した。

○ : 不溶部が初期添加量の80重量%以上

× : 不溶部が初期添加量の80重量%未満

[0192] <重量平均分子量>

得られた難燃剤の重量平均分子量は、得られた難燃剤3mgをクロロホルム3mlに溶解し、得られた溶液をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析することにより決定した。GPC分析においては、Waters社製GPCシステムを使用し、カラムとしてはポリスチレングルカラムShodex K-806およびShodex K-805(いずれも商品名、昭和電工株式会社製)を用い、クロロホルムを溶出液とし、ポリスチレン換算で解析した。

[0193] 本実施例での評価方法は、以下の通りである。

<難燃性>

下記実施例にて得られたペレットを120℃で6時間乾燥後、射出成形機(JS36SS、型締め圧:35トン)を用い、シリンダー設定温度310℃~320℃および金型温度140℃の条件にて射出成形を行ない、127mm×12.7mm×厚み1/16インチの試験片を得た。UL94基準V試験に準拠し、得られた厚さ1/16インチのバー形状試験片を用いて燃焼性を評価した。

[0194] <引張強度>

下記実施例にて得られたペレットを120℃で6時間乾燥後、射出成形機（型締め圧：75トン）を用い、シリンダー設定温度310℃～320℃および金型温度140℃の条件にて射出成形を行ない、ASTM D-638に準じたダンベル試験片を作製した。得られた測定用試験片を用い、ASTM D-638に準拠し、23℃で引張強度を測定した。

[0195] <曲げ弾性率>

下記実施例にて得られたペレットを120℃で6時間乾燥後、射出成形機（型締め圧75トン）を用い、シリンダー設定温度310℃～320℃および金型温度140℃の条件にて射出成形を行ない、12.7×127×6.4mmのバー状試験片を作製した。得られた測定用試験片を用いASTM D-790に準拠し、23℃で曲げ弾性率を測定した。

[0196] <リフロー耐熱性>

下記実施例にて得られたペレットを120℃で6時間乾燥後、射出成形機（JS36SS、型締め圧：35トン）を用い、シリンダー設定温度310℃～320℃および金型温度140℃の条件にて射出成形を行ない、127mm×6.3mm×厚み1/32インチの試験片を得た。試験片を125℃×24h乾燥後、IPC/JEDEC J-STD-020D.1におけるレベル2（85℃×60%RH×168時間）の吸湿処理を行った後、厚み0.8mmのアルミナ基板上に試験片を載置するとともに、この基板上に温度センサーを設置して、プロファイルを測定した。エアー/IRリフロー装置（（株）大和製作所製NRY-535MB-7Z）を用いて、上記JEDEC規格に準拠した図1に示される温度プロファイルのリフロー試験を行ない、下記の基準で評価を実施した。

[0197] ○：吸湿試験片および絶乾試験片の両試験片において溶融、変形、ブリスターの発生がない。

△：吸湿試験片のみに、溶融、変形、ブリスターの何れかが発生した。

×：吸湿試験片および絶乾試験片の両試験片において溶融、変形、ブリ

スターの何れかが発生した。

[0198] (製造例1) [重合工程]

還流管、窒素導入管、および攪拌機を有する縦型重合器に、リン含有化合物(9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、製品名: HCA、三光株式会社製)、および窒素含有化合物(トリアリル・イソシアヌレート、製品名: TAICROS、エボニックデグサ社製)を配合モル比1:2にて投入し、さらに、ラジカル開始剤(2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、製品名: ノフマーBC、日油株式会社製)をリン含有化合物と窒素含有化合物との合計を100重量部とした際に0.1重量部投入した。窒素ガス気流下、50℃~200℃まで徐々に昇温し、約12時間攪拌した。得られた難燃剤(B1)はリン含量8.5%、T_g127℃、常温で無色ガラス状の固体であり、いずれのサンプルもトルエンおよびTHFに不溶であった。また、難燃剤(B1)の重量平均分子量は2700であった。

[0199] (製造例2) [架橋工程]

製造例1で得られた難燃剤(B1)100重量部、およびラジカル開始剤(1,3-ジ(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、製品名: パーブチルP、日油株式会社製)0.2重量部をドライブレンドすることで混合物を得た。前記混合物を、ベント式15mmφ同方向2軸押出機(株式会社テクノベル製、KZW15TWIN-45MG)を用いて、そのホッパー孔から供給し、シリンダー設定温度190~220℃にて溶融混練した。得られた難燃剤(B2)は常温で無色ガラス状の固体(T_g:138℃)であり、いずれのサンプルもトルエンおよびTHFに不溶であった。また、リン含有量は8.9%であり、架橋成分割合は68%であった。また、難燃剤(B2)はクロロホルムに不溶であり、重量平均分子量は測定できなかった。

[0200] (製造例3)

製造例2の架橋工程にて、製造例1の重合工程で得られた難燃剤(B1)95重量部、ガラス繊維以外の無機化合物(E1)5重量部、およびラジカ

ル開始剤（１，３－ジ（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、製品名：パーブチルP、日油株式会社製）０．２重量部を用いる以外は、製造例２と同様に熔融混練し、難燃剤（Ｂ３）を得た。得られた難燃剤（Ｂ３）は常温で白色ガラス状の固体（ T_g ：１３９℃）であり、トルエンおよびTHFに不溶であった。また、リン含有量は８．７％であり、架橋成分割合は６０％であった。

[0201] （製造例４）

製造例３のガラス繊維以外の無機化合物（Ｅ１）をガラス繊維以外の無機化合物（Ｅ２）に変更する以外は、製造例３と同様に熔融混練し、難燃剤（Ｂ４）を得た。得られた難燃剤（Ｂ４）は常温で白色ガラス状の固体（ T_g ：１３８℃）であり、トルエンおよびTHFに不溶であった。また、リン含有量は８．６％であり、架橋成分割合は６４％であった。

[0202] （製造例５）

イオン交換水１００重量部と層状化合物８重量部（膨潤性雲母、商品名：ソマシフME100、コープケミカル株式会社製）とを混合した。ついでポリエーテル化合物１．２重量部（主鎖にビスフェノールA単位を含有するポリエチレングリコール、商品名：ビスオール18EN、東邦化学株式会社製）を添加して１５～３０分間混合を続ける事によって処理した。その後、乾燥、粉体化して層状化合物（Cz1）を得た。

[0203] （製造例６）

蒸留管、精留管、窒素導入管、及び攪拌基を有する縦型重合器に、リン含有化合物（９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０ホスファフェナントレン－１０－オキシド、製品名：HCA、三光株式会社製）、前記リン含有化合物に対して等モルのイタコン酸６０重量部、及びイタコン酸に対し２倍モル以上のエチレングリコール１６０重量部を投入し、窒素ガス雰囲気下、１２０～２００℃まで徐々に昇温加熱し、約１０時間攪拌した。

[0204] 次いで、三酸化アンチモンおよび酢酸亜鉛０．１重量部を加え、１Torr以下の真空減圧にて、温度２２０℃で維持し、エチレングリコールを留出

させながら重縮合反応させた。約5時間後、エチレングリコールの留出量が極端に減少したことで、反応終了とみなした。得られたリン含有化合物（D1）は常温で淡黄色ガラス状の固体（Tg：81℃）であり、トルエンに不溶であった。また、リン含有量は7.2%であった。

[0205] (実施例1～7)

表1に示す原料、及び配合組成（単位：重量部）で各原料をドライブレンダーすることで各混合物を得た。前記混合物を、ベント式44mmφ同方向2軸押出機（日本製鋼所（株）製、TEX44）を用いて、そのホッパー孔から供給し、シリンダー設定温度290～320℃にて熔融混練することでペレット化した。得られたペレットを前記条件にて射出成形して試験片を得て、前記記載の評価方法にて評価した。実施例1～7における評価結果を、表1に示す。

[0206] [表1]

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
配合組成 (部)	熱可塑性樹脂 (A1)	100	100	100	100	—	—	—
	熱可塑性樹脂 (A2)	—	—	—	—	100	100	100
	難燃剤 (B2)	30	30	30	30	33	33	33
	難燃助剤 (Cx1)	10	—	—	—	—	—	—
	難燃助剤 (Cx2)	—	10	—	—	22	—	—
	難燃助剤 (Cx3)	—	—	10	—	—	—	—
	難燃助剤 (Cx4)	—	—	—	10	—	—	—
	難燃助剤 (Cx5)	—	—	—	—	—	22	22
	リン系難燃剤 (D2)	—	—	—	—	—	—	5
	ガラス繊維 (Cw1)	60	60	60	60	67	67	67
特性	難燃性 1/16インチ厚	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0
	引張強度 (MPa)	145	146	126	91	175	170	160
	リフロー耐熱性	○	○	○	○	○	○	○

[0207] (比較例1～8)

表4に示した配合組成（単位：重量部）に従い、実施例1～7と同様に、ペレット化および射出成形を行ない、試験片を得、同様の評価方法にて実験を行った。比較例1～8における評価結果を、表2に示す。表2の欄外記載の「食込み不良」とは、混合物の粘度が低く成形機のスクリーへの引掛り

が悪いことを意味する。

[0208] [表2]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配合組成 (部)	熱可塑性樹脂 (A 1)	100	100	100	100	—	—	—	—
	熱可塑性樹脂 (A 2)	—	—	—	—	100	100	100	100
	難燃剤 (B 2)	—	40	—	—	—	40	—	—
	リン系難燃剤 (D 1)	—	—	56	—	—	—	40	—
	リン系難燃剤 (D 2)	—	—	—	56	—	—	—	40
	ガラス繊維 (C w 1)	43	60	67	67	43	60	60	60
特性	難燃性 1/16 インチ厚	Not V	V-1	*	*	Not V	V-0	*	*
	引張強度 (M P a)	197	107	*	*	185	168	*	*
	リフロー耐熱性	○	○	*	*	○	○	*	*

*食込み不良により押出が不可能であり、評価を実施できなかった。

[0209] (実施例 8 ~ 1 3)

表 3 に示す原料、及び配合組成 (単位 : 重量部) で各原料をドライブレンダーすることで各混合物を得た。前記混合物を、ベント式 4 4 m m φ 同方向 2 軸押出機 (日本製鋼所 (株) 製、T E X 4 4) を用いて、そのホッパー孔から供給し、シリンダー設定温度 2 5 0 ~ 3 1 0 ° C にて溶融混練することでペレット化した。得られたペレットを前記条件にて射出成形して試験片を得て、前記記載の評価方法にて評価した。実施例 8 ~ 1 3 における評価結果を、表 3 に示す。

[0210] [表3]

		実施例					
		8	9	10	11	12	13
配合組成 (部)	熱可塑性樹脂 (A 2)	45	47	49	45	45	42
	難燃剤 (B 2)	20	20	20	20	20	20
	衝撃改質剤 (C y 1)	5	3	1	—	—	5
	衝撃改質剤 (C y 2)	—	—	—	5	—	—
	衝撃改質剤 (C y 3)	—	—	—	—	5	—
	リン系難燃剤 (D 2)	—	—	—	—	—	3
	ガラス繊維 (C w 1)	30	30	30	30	30	30
特性	難燃性 0 . 8 m m 厚	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	引張強度 (M P a)	183	189	195	185	183	175
	I Z O D (J / m)	85	72	71	80	75	80
	リフロー耐熱性	○	○	○	○	○	○

[0211] (比較例 9 ~ 1 1)

表4に示した配合組成（単位：重量部）に従い、実施例8～13と同様に、ペレット化および射出成形を行い、試験片を得、同様の評価方法にて実験を行った。比較例9～11における評価結果を、表4に示す。

[0212] [表4]

		比較例		
		9	10	11
配合組成 (部)	熱可塑性樹脂 (A 2)	75	65	50
	難燃剤 (B 2)	—	—	20
	衝撃改質剤 (C y 1)	—	5	—
	衝撃改質剤 (C y 2)	—	—	—
	衝撃改質剤 (C y 3)	—	—	—
	リン系難燃剤 (D 2)	—	—	—
	ガラス繊維 (C w 1)	30	30	30
特性	難燃性 0.8 mm 厚	Not V	Not V	V-0
	引張強度 (M P a)	192	198	171
	I Z O D (J / m)	81	95	70
	リフロー耐熱性	○	○	○

[0213] 実施例8～13および比較例9～11から、本発明の樹脂組成物は、リフロー耐熱性、難燃性を維持しつつ、引張強度、耐衝撃性に優れていることがわかる。

[0214] (実施例14～16)

表5に示す原料、及び配合組成（単位：重量部）で各原料をドライブレンドすることで各混合物を得た。前記混合物を、ベント式44mmφ同方向2軸押出機(日本製鋼所(株)製、TEX44)を用いて、そのホッパー孔から供給し、シリンダー設定温度290～320℃にて熔融混練することでペレット化した。得られたペレットを前記条件にて射出成形して試験片を得て、前記記載の評価方法にて評価した。実施例14～16における評価結果を、表5に示す。

[0215]

[表5]

		実施例		
		14	15	16
配合組成 (部)	熱可塑性樹脂 (A 1)	100	—	—
	熱可塑性樹脂 (A 2)	—	100	100
	難燃剤 (B 2)	44	44	33
	層状化合物 (C z 1)	11	11	11
	リン系難燃剤 (D 1)	—	—	5
	ガラス繊維 (C w 1)	67	67	67
特性	難燃性 1/16 インチ厚	V-1	V-0	V-0
	曲げ弾性率 (MP a)	10000	11000	10700
	リフロー耐熱性	○	○	○

[0216] (比較例 1 2 ~ 1 9)

表 6 に示した配合組成 (単位 : 重量部) に従い、実施例 1 4 ~ 1 6 と同様に、ペレット化および射出成形を行い、試験片を得、同様の評価方法にて実験を行った。比較例 1 2 ~ 1 9 における評価結果を、表 6 に示す。表 6 の欄外記載の「食込み不良」とは、混合物の粘度が低く成形機のスクリュウへの引掛りが悪いことを意味する。

[0217] [表6]

		比較例							
		12	13	14	15	16	17	18	19
配合組成 (部)	熱可塑性樹脂 (A 1)	100	100	100	100	—	—	—	—
	熱可塑性樹脂 (A 2)	—	—	—	—	100	100	100	100
	難燃剤 (B 2)	—	40	—	—	—	40	—	—
	リン系難燃剤 (D 1)	—	—	56	—	—	—	40	—
	リン系難燃剤 (D 2)	—	—	—	56	—	—	—	40
	ガラス繊維 (C w 1)	43	60	67	67	43	60	60	60
特性	難燃性 1/16 インチ厚	Not V	V-1	*	*	Not V	V-0	*	*
	曲げ弾性率 (MP a)	8000	8800	*	*	9900	9800	*	*
	リフロー耐熱性	○	○	*	*	○	○	*	*

* 食込み不良により押出が不可能であり、評価を実施できなかった。

[0218] (参考例 1 ~ 6)

表 7 に示す原料、及び配合組成 (単位 : 重量部) で各原料をドライブレンドすることで各混合物を得た。前記混合物を、ベント式 4 4 mm φ 同方向 2 軸押出機 (日本製鋼所 (株) 製、TEX 4 4) を用いて、そのホッパー孔から供給し、シリンダー設定温度 2 9 0 ~

340℃にて溶融混練することでペレット化した。得られたペレットを前記条件にて射出成形して試験片を作製し、前記記載の評価方法にて評価した。参考例1～7における評価結果を、表7および表8に示す。

[0219] (比較参考例1)

表7に示す配合組成(単位:重量部)に従い、参考例1～6と同様に、ペレット化および射出成形を行い、試験片を作製し、同様の方法にて評価を行った。比較参考例1における評価結果を、表7および表8に示す。

[0220] [表7]

		参考例					比較参考例
		1	2	3	4	5	1
配合組成(部)	熱可塑性樹脂(A2)	100	100	100	100	100	100
	難燃剤(B2)	38	38	38	38	38	40
	ガラス繊維(Cw)	60	60	60	60	60	60
	無機充填剤(E1)	2					
	無機充填剤(E2)		2				
	無機充填剤(E3)			2	2		
	無機充填剤(E4)					2	
	リン系難燃剤(D2)				3		
特性	難燃性1.6mm厚	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0
	引張強度(MPa)	138	138	129	124	148	118
	I Z O D (J/M)	62	60	69	64	61	60
	リフロー耐熱性	○	○	○	○	○	○

[0221] [表8]

		参考例		比較参考例
		6	7	1
配合組成(部)	熱可塑性樹脂(A2)	100	100	100
	難燃剤(B2)			40
	難燃剤(B3)	40		
	難燃剤(B4)		40	
	ガラス繊維(Cw)	60	60	60
特性	難燃性1.6mm厚	V-0	V-0	V-0
	引張強度(MPa)	144	139	118
	I Z O D (J/M)	66	65	60
	リフロー耐熱性	○	○	○

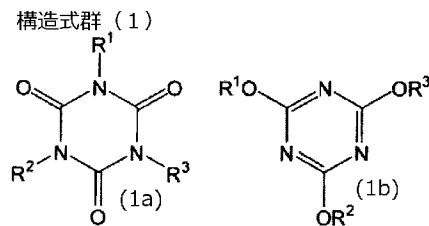
産業上の利用可能性

[0222] 本発明の難燃性樹脂組成物は、各種成形体の材料として使用でき、特に、耐熱環境下で使用される家電部品、電気部品、電子部品、OA部品等の成形材料として好適に使用でき、工業的に有用である。

請求の範囲

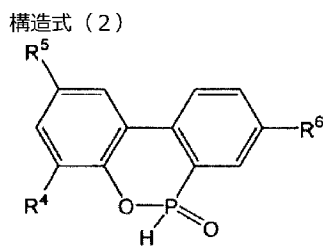
[請求項1] 熱可塑性樹脂（A）、下記構造式群（1）で表される窒素含有化合物群から選ばれる少なくとも1種の窒素含有化合物と下記構造式（2）で表されるリン含有化合物との反応生成物からなる難燃剤であって、トルエンに不溶であり、かつ、そのリン原子の含量が5.0～10.0重量%である難燃剤（B）、ならびに、難燃助剤（C_x）、衝撃改質剤（C_y）および層状化合物（C_z）よりなる群から選ばれる少なくとも1種の成分（C）からなる難燃性樹脂組成物。

[化1]



（構造式群（1）中、R¹、R²およびR³の内、2種以上が不飽和結合含有基であり、それ以外は、水素原子または不飽和結合含有基以外の有機基である。）

[化2]



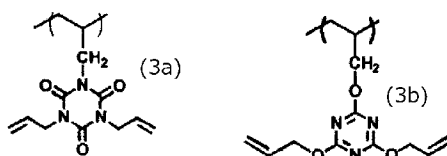
（構造式（2）中、R⁴、R⁵およびR⁶は同一または異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。）

[請求項2] 前記難燃剤（B）の重量平均分子量（M_w）が2,000～10,000であることを特徴とする、請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。

[請求項3] 前記難燃剤 (B) が下記構造式群 (3) ~ (5) でそれぞれ表される第1~第3の繰返し単位群から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位を有するポリマーからなることを特徴とする請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

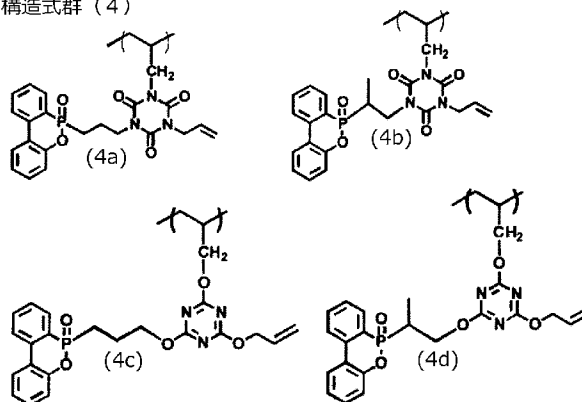
[化3]

構造式群 (3)



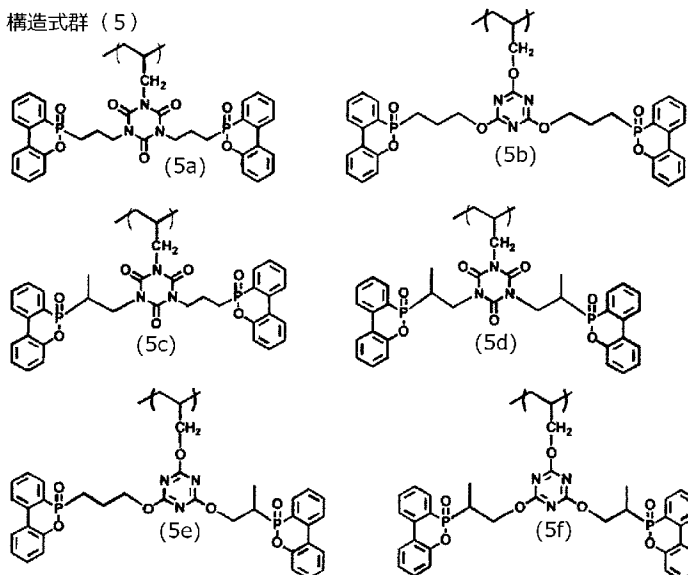
[化4]

構造式群 (4)



[化5]

構造式群 (5)



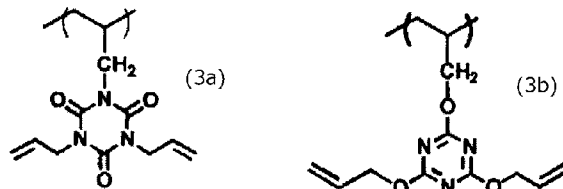
[請求項4] 前記難燃剤（B）が架橋成分を含み、前記架橋成分の割合が前記難燃剤（B）全量の1重量%以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

[請求項5] 前記架橋成分が、クロロホルムに溶解しない成分であることを特徴とする、請求項4に記載の難燃性樹脂組成物。

[請求項6] 前記難燃剤（B）は下記構造式群（3）～（5）でそれぞれ表される第1～第3の繰返し単位群から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位を有し、かつ、下記構造式群（6）～（7）でそれぞれ表される架橋構造群から選ばれる少なくとも1種の架橋構造を有するポリマーからなり、トルエンに不溶であり、クロロホルムに不溶である架橋成分の割合が1重量%以上であり、リン原子の含量が5.0～10.0重量%であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。

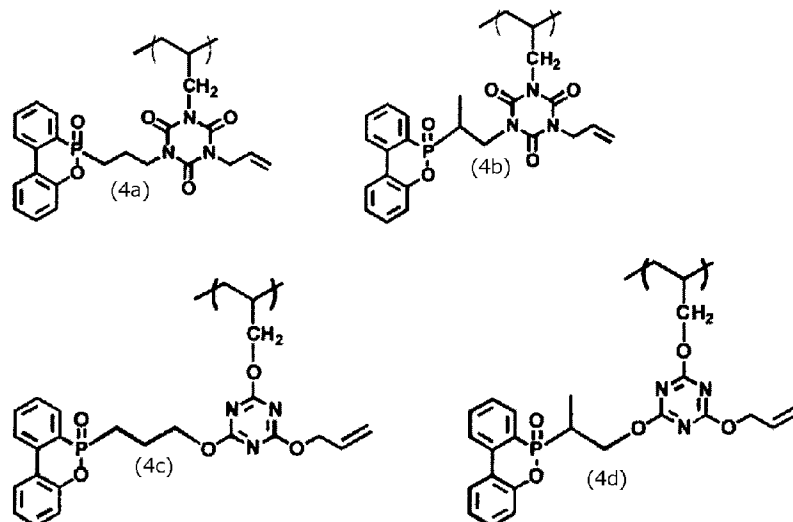
[化6]

構造式群（3）



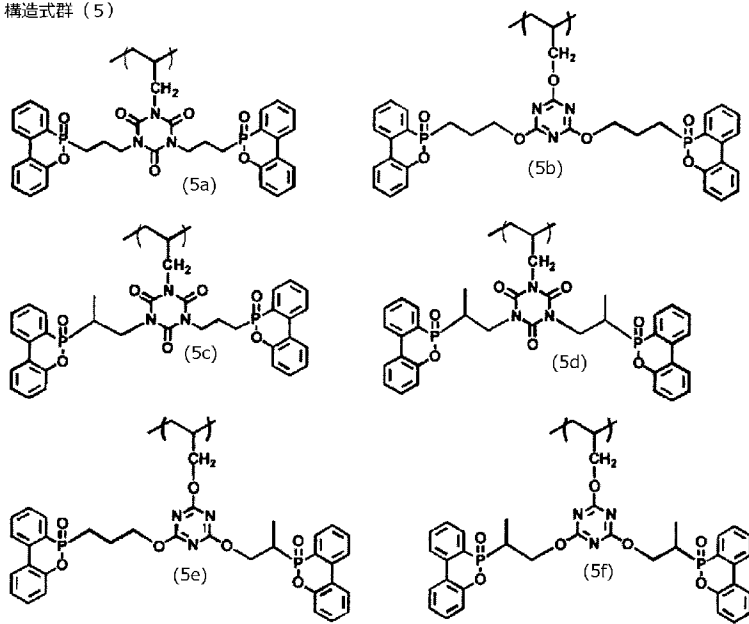
[化7]

構造式群（4）



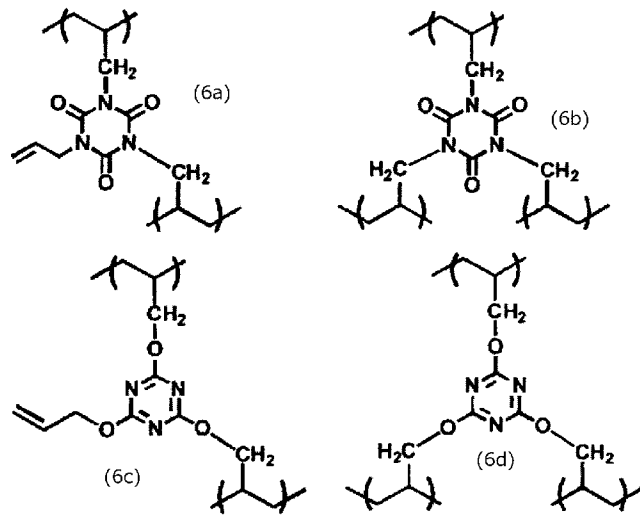
[化8]

構造式群 (5)

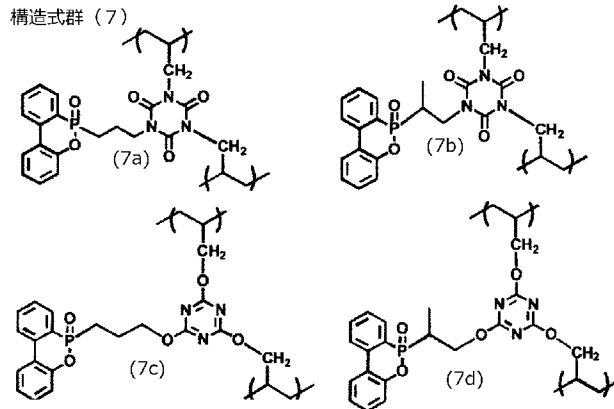


[化9]

構造式群 (6)



[化10]



[請求項7] 前記熱可塑性樹脂 (A) がポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂および変性ポリフェニレンオキサイド樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ前記成分 (C) が難燃助剤 (C x) である、請求項1～6のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

[請求項8] 前記難燃助剤 (C x) が窒素含有化合物、金属水酸化物、金属酸化物、ホウ素系化合物、スズ系化合物および亜鉛系化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～7のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

[請求項9] 前記熱可塑性樹脂 (A) が融点240℃以上の熱可塑性ポリアミド系樹脂であり、かつ前記成分 (C) が衝撃改質剤 (C y) である、請求項1～6のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

[請求項10] 前記熱可塑性樹脂 (A) が融点240℃以上の熱可塑性ポリアミド系樹脂であり、かつ前記成分 (C) が層状化合物 (C z) である、請求項1～6のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

[請求項11] 融点240℃以上の熱可塑性ポリアミド系樹脂がナイロン46、ナイロン4T、変性ナイロン6T、ナイロン9TおよびナイロンXD6よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項9または10に記載の難燃性樹脂組成物。

[請求項12] 衝撃改質剤 (C y) が、ポリオレフィン系衝撃改質剤、水添スチレ

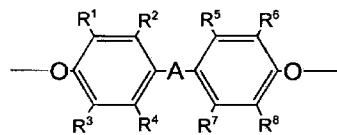
ン系熱可塑性エラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、ブタジエン系衝撃改質剤、アクリル系衝撃改質剤、およびシリコン系衝撃改質剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～6、9および11のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

[請求項13] 層状化合物(Cz)が環状炭化水素基を有するポリエーテル化合物で処理されている、請求項1～6および10～11のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

[請求項14] 前記環状炭化水素基を有するポリエーテル化合物が、下記一般式(8)で表わされる単位を有するポリエーテル化合物である、請求項13に記載の難燃性樹脂組成物。

[化11]

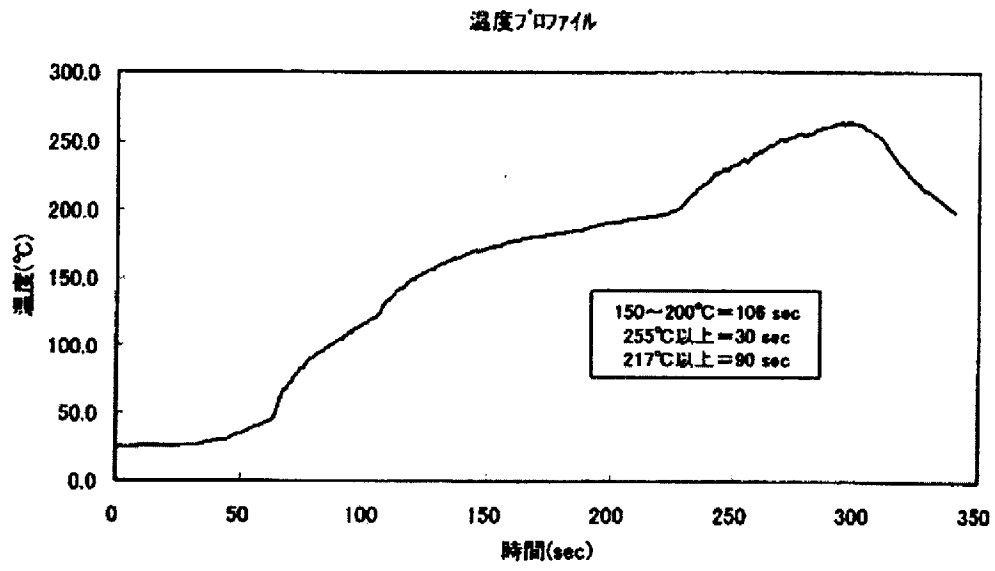
構造式(8)



(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基である。)

[請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物であって、さらに前記難燃剤(B)以外のリン系難燃剤(D)を含有することを特徴とする、難燃性樹脂組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C08F216/12(2006.01)i, C08F226/06(2006.01)i,
C09K21/02(2006.01)i, C09K21/10(2006.01)i, C09K21/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/00, C08F216/12, C08F226/06, C09K21/02, C09K21/10, C09K21/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-063258 A (KYOCERA Chemical Corp.), 09 March 2006 (09.03.2006), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2009-144042 A (Kaneka Corp.), 02 July 2009 (02.07.2009), entire text (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 April, 2012 (04.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08F216/12(2006.01)i, C08F226/06(2006.01)i, C09K21/02(2006.01)i, C09K21/10(2006.01)i, C09K21/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L101/00, C08F216/12, C08F226/06, C09K21/02, C09K21/10, C09K21/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国实用新案公報	1922-1996年
日本国公開实用新案公報	1971-2012年
日本国实用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録实用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI、CAplus(STN)、REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-063258 A (京セラケミカル株式会社) 2006. 03. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2009-144042 A (株式会社カネカ) 2009. 07. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 04. 2012

国際調査報告の発送日

17. 04. 2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

車谷 治樹

4 J

4165

電話番号 03-3581-1101 内線 3457