

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-507596  
(P2007-507596A)

(43) 公表日 平成19年3月29日(2007.3.29)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード(参考)
CO8L 77/00 (2006.01)	CO8L 77/00	4 J O O 2
CO8L 61/04 (2006.01)	CO8L 61/04	
CO8K 5/5313 (2006.01)	CO8K 5/5313	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-534225 (P2006-534225)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成16年10月1日 (2004.10.1)	(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(85) 翻訳文提出日	平成18年6月2日 (2006.6.2)	(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(86) 國際出願番号	PCT/US2004/032625	(72) 発明者	佐賀 裕司 栃木県宇都宮市清原工業団地 19-2
(87) 國際公開番号	W02005/033193		
(87) 國際公開日	平成17年4月14日 (2005.4.14)		
(31) 優先権主張番号	60/508,540		
(32) 優先日	平成15年10月3日 (2003.10.3)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フェノール樹脂を含む耐燃焼性ポリアミド樹脂組成物、およびそれから作製された物品

## (57) 【要約】

本発明は、ポリアミド、フェノール樹脂、ならびにホスフィン酸塩および/またはビスホスフィン酸塩、および任意選択的にメラミン誘導体を含む難燃剤を含む、成形物品用の耐燃焼性ポリアミド樹脂組成物、ならびにそれから形成された物品に関する。さらに、電気絶縁を必要とする電気および電子部品を含めて、様々な用途に使用するための物品を提供する。

## 【特許請求の範囲】

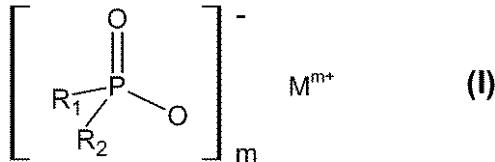
## 【請求項 1】

難燃性ポリアミド樹脂組成物であって、

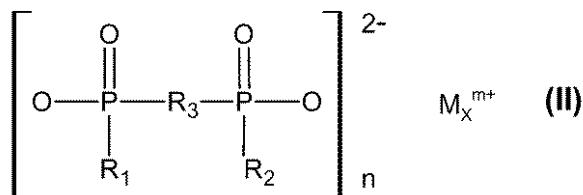
(a) (A) ポリアミドと(B) フェノール樹脂の重量比が約99:1～約40:60である(A)および(B)を約20～約90重量パーセントと、

(b) (C) 式(I)のホスフィン酸塩、および/または式(II)のビスホスフィン酸塩

## 【化1】



10



20

[式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、同じまたは異なり、直鎖または分枝状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、および/またはアリールであり、R<sub>3</sub>は、直鎖または分枝状のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキレン、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>-アリーレン、-アルキルアリーレーン、または-アリールアルキレンであり、Mは、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、および/または亜鉛イオンであり、mは、2～3であり、nは、1または3であり、xは、1または2である]、および/またはこれらのポリマーを含む難燃剤を約5～約50重量パーセントと、

30

(c) (D) 無機補強剤および/または充填剤を0～約60重量パーセントと、を含み、

上記に記載した百分率が、組成物の全重量を基準にしたものであることを特徴とする難燃性ポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 2】

難燃剤(C)が、メラミンの縮合生成物、および/またはメラミンとリン酸との反応生成物、および/またはメラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物、および/またはこれらの混合物をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

40

## 【請求項 3】

フェノール樹脂が、ノボラックであることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 4】

無機補強剤が、約5～約50重量パーセントで存在することを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 5】

1つまたは複数の酸化防止剤をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

## 【請求項 6】

1つまたは複数の酸化防止剤をさらに含むことを特徴とする請求項2に記載の難燃性ポ

50

リアミド樹脂組成物。

【請求項 7】

1つまたは複数の酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、および亜リン酸塩系酸化防止剤のうちの1つまたは複数から選択されることを特徴とする請求項5に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 8】

1つまたは複数の酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、および亜リン酸塩系酸化防止剤のうちの1つまたは複数から選択されることを特徴とする請求項6に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 9】

無機補強剤および／または充填剤が、ガラス纖維であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 10】

無機補強剤および／または充填剤が、ガラス纖維であることを特徴とする請求項2に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 11】

難燃剤(c)が、ホスフィン酸ジエチルアルミニウムおよび／またはホスフィン酸メチルエチルアルミニウムを含むことを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 12】

難燃剤(c)が、ホスフィン酸ジエチルアルミニウムおよび／またはホスフィン酸メチルエチルアルミニウムを含むことを特徴とする請求項2に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 13】

請求項1～12のいずれか一項に記載の耐燃焼性ポリアミド樹脂組成物を含むことを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非ハロゲン化難燃剤を使用するある種の耐燃焼性ポリアミド樹脂成形用組成物に関する。さらに詳細には、本発明は、難燃剤として選択されたホスフィン酸塩(さらに任意選択的に選択されたメラミン生成物)、ノボラック、および無機補強剤を含むこのようなポリアミド樹脂成形用組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミド樹脂は、優れた機械的諸特性、成形適性、および耐薬品性を所有し、したがって自動車部品、電気／電子部品、機械部品、および他の多数の用途で使用されている。ポリアミド樹脂から作製された物品は、極めて望ましい物理的諸特性を所有する。しかし、ある種の用途では、ポリアミド樹脂組成物が難燃剤であり、高度の難燃性のUL-94規格を満たすことが望ましい。この要件により、難燃性をポリアミド樹脂に付与するための様々な方法の研究が促進されてきた。難燃性を熱可塑性樹脂組成物に付与する一般的な方法は、難燃剤として臭素化ポリスチレンなどのハロゲン化有機化合物を、難燃剤用の相乗剤として働くアンチモン化合物とともに組み込むものである。しかし、ハロゲン化難燃剤の使用には、これらの材料が、ポリアミド組成物を成形するために使用する温度で分解または劣化する傾向にあるという点でいくつかの欠点がある。分解生成物は、コンパウンドイング押出機のバレル、成形機の表面、およびハロゲン化難燃剤が高温で接触している他の装置を腐食させる恐れがある。ハロゲン化難燃剤の分解生成物は、不十分な外観を有する成形品を生じる恐れもある。

【0003】

ホスフェートやホスフィン酸塩の化合物などの非ハロゲン化難燃剤をトリアジン誘導体

10

20

30

40

50

とともに使用することが、(特許文献1)に提案されているが、これらの難燃剤は高温で不安定であり、成形中に分解または劣化する恐れがあり、特に高湿度条件下において、これらの難燃剤を含有する配合ポリアミド樹脂組成物の電気的諸特性に有害な影響を与える。

#### 【0004】

したがって、良好な熱安定性を有し、樹脂の特性、特に電気的諸特性には有害な影響を与えない有効な非ハロゲン化難燃剤が望ましい。例えば、米国特許公報(特許文献2)は、ポリアミドやポリエステルなどのポリマー、ホスフィン酸塩もしくはビスホスフィン酸塩、およびメラミンの縮合生成物、および/またはメラミンとリン酸との反応生成物、および/またはメラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物、および/またはこれらの混合物を含む難燃性組合せを開示している。米国特許公報(特許文献3)は、ポリアミド、およびホスフィン酸塩またはジホスフィン酸塩を含む組成物を開示している。10

#### 【0005】

【特許文献1】国際公開第96/09344号パンフレット

【特許文献2】米国特許第6,255,371号明細書

【特許文献3】米国特許第5,773,556号明細書

【特許文献4】米国特許第6,255,371号明細書

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

上記の考察に基づいて、本発明の目的は、高湿度条件下でさえ、優れた難燃性、および良好な物理的諸特性、および良好な電気絶縁性を所有する物品を生じることができる耐燃焼性ポリアミド樹脂組成物を提供することである。本発明の別の目的は、良好な電気絶縁性を必要とする電気および電子部品に使用するための難燃性のUL-94規格を満たす造形された構造および部品を提供することである。この耐燃焼性ポリアミド樹脂組成物の特徴は、成形の際のその良好な熱安定性、および付随する優れた成形適性である。この組成物の利点は、その顕著な機械的諸特性である。本発明の上記その他の目的、特徴、および利点は、本発明の下記の説明を参照するとよりよく理解されるであろう。20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

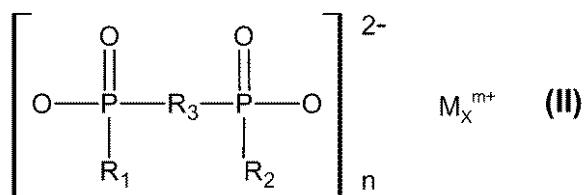
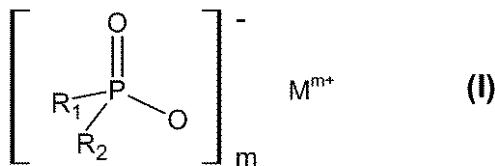
先に記載した目的の実現を可能にする本発明は、

(a) (A)ポリアミドと(B)フェノール樹脂の重量比が約99:1～約40:60である(A)および(B)を約20～約90重量パーセントと、30

(b) (C)式(I)のホスフィン酸塩、および/または式(II)のビスホスフィン酸塩

#### 【0008】

## 【化1】



10

## 【0009】

[式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、同じまたは異なり、直鎖または分枝状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、および/またはアリールであり、R<sub>3</sub>は、直鎖または分枝状のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルケン、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>-アリーケン、-アルキルアリーケン、または-アリールアルケンであり、Mは、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、および/または亜鉛イオンであり、mは、2～3であり、nは、1または3であり、xは、1または2である]、および/またはこれらのポリマーを含む難燃剤を約5～約50重量パーセントと、および/またはこれらを含む難燃剤を約5～約50重量パーセントと、

20

(c) (D) 無機補強剤および/または充填剤を0～約50重量パーセントと、を含み、

上記に記載した百分率が、組成物の全重量を基準にしたものである難燃性ポリアミド樹脂組成物に関する。

30

## 【0010】

さらに、本発明の組成物から作製された物品、さらに詳細には、電気および電子用途に使用するためのこのような物品および組成物を提供する。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

## (ポリアミド)

本発明に使用するポリアミドは、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、またはより高次元のポリマーとすることができます。2つ以上のポリアミドのブレンドとすることもできる。ポリアミドは、芳香族または脂肪族とすることができます。芳香族ポリアミドは、芳香族基を含むモノマーに由来している。芳香族基を含むモノマーの例は、テレフタル酸およびその誘導体、イソフタル酸およびその誘導体、ならびにm-キシリレンジアミンである。

40

## 【0012】

ポリアミドは、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカノン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、またはその誘導体、および他の脂肪族および芳香族のジカルボン酸、および脂肪族アルキレンジアミン、芳香族ジアミン、および/または脂環式ジアミンに由来している可能性がある。好ましいジアミンには、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペニタメチレンジアミン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、および1,12-ジアミノドデカンが含まれる。これは、ラクタムまたはアミノ酸に由来していることもある。

## 【0013】

適切な脂肪族ポリアミドの例は、ポリアミド6、66、46、610、69、612、

50

10、10、11、12である。好ましい芳香族ポリアミドには、ポリ( m - キシリレン  
アジパミド) (ポリアミドM X D、6) ; ポリ(デカメチレンテレフタルアミド) (ポ  
リアミド12, T) ; ポリ(デカメチレンテレフタルアミド) (ポリアミド10, T) ;  
ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド) (ポリアミド9, T) ; ヘキサメチレンテレフタ  
ルアミドとヘキサメチレンアジパミドのポリアミド (ポリアミド6, T / 6, 6) ; ヘキ  
サメチレンテレフタルアミドと2 - メチルペントメチレンテレフタルアミドのポリアミド  
(ポリアミド6, T / D, T) ; ヘキサメチレンテレフタルアミドとヘキサメチレンイソ  
フタルアミドのポリアミド (ポリアミド6, T / 6, I) 、ならびにこれらのポリマーの  
コポリマーおよび混合物が含まれる。芳香族モノマーは、少なくとも10モルパーセント  
の、本発明に使用する好ましい芳香族ポリアミドを作製するために使用するジカルボン酸  
モノマーを含むことが好ましい。好ましい芳香族モノマーは、テレフタル酸およびその誘  
導体、ならびにイソフタル酸およびその誘導体である。

10

## 【0014】

脂肪族ポリアミドコポリマー、または脂肪族ポリアミドターポリマーの例としては、ポ  
リアミド66 / 6コポリマー、ポリアミド66 / 68コポリマー、ポリアミド66 / 61  
0コポリマー、ポリアミド66 / 612コポリマー、ポリアミド66 / 10コポリマー、  
ポリアミド66 / 12コポリマー、ポリアミド6 / 68コポリマー、ポリアミド6 / 61  
0コポリマー、ポリアミド6 / 612コポリマー、ポリアミド6 / 10コポリマー、ポリ  
アミド6 / 12コポリマー、ポリアミド6 / 66 / 610ターポリマー、ポリアミド6 /  
66 / 69ターポリマー、ポリアミド6 / 66 / 11ターポリマー、ポリアミド6 / 66  
/ 12ターポリマー、ポリアミド6 / 610 / 11ターポリマー、ポリアミド6 / 610  
/ 12ターポリマー、およびポリアミド6 / 66 / P A C M [ただし、P A C Mは、ビス  
- p - (アミノシクロヘキシル)メタン]ターポリマーがある。

20

## 【0015】

これらのうち、ポリアミド66 / 6コポリマー、ポリアミド6 / 66 / 610ターポリ  
マー、ポリアミド6 / 66 / 612ターポリマー、およびこれらのポリマーのうちの2つ  
以上の混合物が好ましい。ポリアミド66単位とポリアミド6単位のモル比が98 : 2 ~  
2 : 98であるポリアミド66 / 6コポリマー；ポリアミド6単位とポリアミド66単位  
の総モル数とポリアミド610単位のモル数の比が98 : 2 ~ 25 : 75であり、ポリア  
ミド6単位とポリアミド66単位のモル比が2 : 98 ~ 98 : 2であるポリアミド6 / 6  
6 / 610ターポリマー；およびポリアミド6単位とポリアミド66単位の総モル数とポ  
リアミド612単位のモル数の比が98 : 2 ~ 25 : 75であり、ポリアミド6単位とポ  
リアミド66単位のモル比が2 : 98 ~ 98 : 2であるポリアミド6 / 66 / 612ター  
ポリマーが特に好ましい。

30

## 【0016】

ポリアミド66、11、12、6 / 10、6 / 12、および10 / 10は、特に流体(液体  
および気体とも)燃料材料の透過に対する良好な遮断特性、ならびに良好な機械的諸  
特性、成形適性、および耐薬品性特性を必要とする用途で使用するための物品の成形に使  
用するのに有利である。

40

## 【0017】

本発明に使用するポリアミドを、A B S (アクリロニトリル / ブタジエン / スチレンタ  
ーポリマー)、ポリプロピレン、ポリ(エチレンオキシド)、ポリエーテルエステルアミ  
ド、イオノマー、ポリスチレン、ポリカーボナート、スチレンマレイミドコポリマー、お  
よびA E Sなど他の熱可塑性ポリマーとブレンドすることもできる。

## 【0018】

## (フェノール樹脂)

本発明に使用するフェノール樹脂は、従来型のプラスチック成形物用の樹脂に使用でき  
る限りでは制限されず、熱可塑性ノボラックまたはレゾール、あるいは2つ以上のノボラ  
ック、2つ以上のレゾール、または少なくとも1つのノボラック、および少なくとも1つ  
のレゾールのブレンドとすることができます。酸または他の触媒の存在下で、少なくとも1

50

つのアルデヒドと少なくとも 1 つのフェノールまたは置換フェノールを、過剰モルののフェノールまたは置換フェノールが存在するように反応させることによって調製された、熱可塑性フェノール - ホルムアルデヒド樹脂とも呼ばれるノボラックが好ましい。適切なフェノールおよび置換フェノールには、フェノール、o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾール、チモール、p - ブチルフェノール、tert - ブチルカテコール、レゾルシノール、ビスフェノールA、イソオイゲノール、o - メトキシフェノール、4,4' - デヒドロキシフェニル - 2,2 - プロパン、イソアミルサリチレート、ベンジルサリチレート、メチルサリチレート、2,6 -ジ - tert - ブチル - p - クレゾールなどが含まれる。適切なアルデヒドおよびアルデヒド前駆体には、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン、トリオキサンなどが含まれる。2つ以上のアルデヒドおよび / またはフェノールをノボラックの調製で使用することができる。さらに2つの異なるノボラックのブレンドも使用することができる。500 ~ 1500 の数平均分子量によって、最小の狂い、および最適な機械的諸特性が提供されるが、従来型のプラスチック成形物用に使用することができるノボラックならどれでも適している。

10

20

40

50

## 【0019】

フェノール樹脂は、本発明の組成物が燃焼される場合、チャー形成物として働く恐れがあり、組成物によって吸収される水分量を低減する。

## 【0020】

本発明の組成物で使用するポリアミドとフェノール樹脂の全量は、組成物の全重量を基準にして約20 ~ 約90重量パーセントである。ポリアミドとノボラックの重量比は、約99 : 1 ~ 約40 : 60、または好ましくは約98 : 2 ~ 約50 : 50、またはより好ましくは約97 : 3 ~ 約60 : 40である。

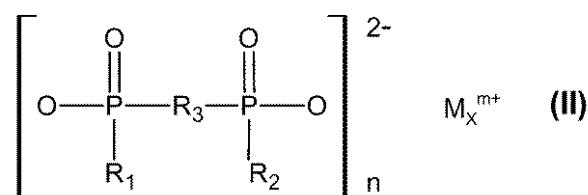
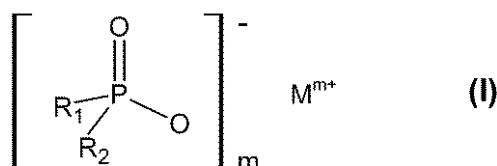
## 【0021】

## (難燃剤)

本発明においてポリアミド樹脂組成物中の難燃剤は、(a)式(I)のホスフィン酸塩、および / または式(II)のビスホスフィン酸塩

## 【0022】

## 【化2】



## 【0023】

[式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、同じまたは異なり、直鎖または分枝状の C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル、および / またはアリールであり、R<sub>3</sub> は、直鎖または分枝状の C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキレン、C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> - アリーレン、- アルキルアリーレーン、または - アリールアルキレンであり、M は、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、および / または亜鉛イオンであり、m は、2 ~ 3 であり、n は、1 または 3 であり、x は、1 または 2 である]、および / またはこれらのポリマーを含み、任意選択的にメラミンの縮合

生成物、および／またはメラミンとリン酸との反応生成物、および／またはメラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物を含み、かつ／あるいはこれらの混合物を含む難燃性組合せ（米国特許公報（特許文献4）で開示されているものなど）である。

【0024】

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、同じまたは異なり、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、および／またはフェニルである。R<sub>3</sub> は、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、n-ドデシレン、またはフェニレンもしくはナフチレン、また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、また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ある。M は、好ましくはアルミニウムイオン、または亜鉛イオンである。

【0025】

好ましいホスフィン酸塩は、ホスフィン酸ジエチルアルミニウム、およびホスフィン酸メチルエチルアルミニウムである。

【0026】

難燃剤は、任意選択的にさらに、メラミンの縮合生成物、および／またはメラミンとリン酸との反応生成物、および／またはメラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物、および／またはこれらの混合物（ただし、上記をまとめて「メラミン誘導体」と呼ぶ）を含むことができる。メラミンの縮合生成物の例は、好ましくはメレム、メラム、メロン、および／またはそのより高度な縮合化合物である。好ましいメラミンとリン酸との反応生成物、および／またはメラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物は、ピロリン酸メラミン、ピロリン酸ジメラミン、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、および／またはこのタイプの混合ポリ塩である。

【0027】

特に好ましいメラミンとリン酸との反応生成物は、>2、特に>10 の鎖長を有するポリリン酸メラミンである。

【0028】

本発明の組成物は、約5～約50重量パーセント、または好ましくは約10～約40重量パーセントの上記の難燃剤を含有し、上記の百分率はそれぞれ、組成物の全重量を基準にしたものである。メラミン誘導体が存在する場合、ホスフィン酸塩および／またはビスホスフィン酸塩とメラミン誘導体との重量比は、好ましくは約95：5～30：70、より好ましくは約90：10～40：60、さらにより好ましくは約80：20～50：50である。

【0029】

他の難燃剤相乗剤は、任意選択的に、当業者によって理解される通常の量で組成物に含まれる場合もある。例としては、シリコーン；シリカ、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、マンガンオキシド、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、亜鉛オキシド、モリブデンオキシド、コバルトオキシド、ビスマスオキシド、クロムオキシド、酸化スズ、酸化アンチモン、ニッケルオキシド、銅オキシド、タンクステンオキシドなどの金属酸化物；アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、スズ、アンチモン、ニッケル、銅、タンクステンなどの金属粉末、およびホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの金属塩がある。

【0030】

（無機補強剤および／または充填剤）

本発明の無機補強剤および／または充填剤は、エンジニアリングポリマーの強化および充填に習慣的に使用されるものである。2つ以上の無機充填剤および／または補強剤の混合物を使用することができる。無機補強剤および／または充填剤の例には、ガラス纖維、

ガラスフレーク、カオリン、粘土、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、シリカ、炭素繊維、チタン酸カリウムなどのうちの1つまたは複数が含まれる。ガラス繊維が好ましい。本発明に使用する無機補強剤および／または充填剤は、組成物の全重量に対して最高約60重量パーセント、好ましくは約5～約50重量パーセントで存在する。

#### 【0031】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、先に述べた成分に加えて、他のポリマー、耐衝撃性改良剤、有機充填剤、熱安定剤、可塑剤、酸化防止剤、造核剤、染料、顔料、離型剤、滑沢剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、および他の添加剤をさらに含むことができる。酸化防止剤の例には、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、および亜リン酸塩系酸化防止剤が含まれる。

10

#### 【0032】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、溶融ブレンドされ、周知の任意の製造方法によって製造することができる。単軸または二軸押出機、ブレンダ、ニーダ、バンバリーミキサーなどの溶融ミキサーを使用して、構成成分材料を均質になるまで混合して、樹脂組成物を得ることができる。または、材料の一部分を溶融ミキサーで混合することができ、次いで残部の材料を添加し、さらに均質になるまで溶融混合することができる。

#### 【0033】

本発明の物品は、射出成形、ブロー成形、押出、熱成形など周知の任意の手段によって、本発明の組成物から形成することができる。本発明の組成物から形成することができる物品の例は、筐体、電気コネクタ、およびコネクタ筐体およびケース、ブレーカ筐体、ならびに接触器筐体である。

20

#### 【0034】

下記の実施例によって、本発明を説明する。

#### 【実施例】

#### 【0035】

##### (実施例1および比較例1)

構成成分をドライブレンドし、次いでW&Pで製造されたZSK-40二軸押出機を使用して295℃の温度および200 rpmのスクリュー速度で配合した。押出機を出るとき、溶融ポリマーを水浴中で急冷し、ペレット状にした。

30

#### 【0036】

得られた樹脂組成物を使用して、ASTM D638に従って13mm×130mm×3.2mmの試験片を成形した。下記の試験手順を用いた。

#### 【0037】

## 【表1】

表面抵抗率:	60°C、相対湿度100%で240時間状態調節した後の試験片の表面抵抗率は、三菱油化ハイレスタ(Mitsubishi Yuka Hiressta)抵抗率計によって測定した	
金型付着物:	厚さ0.8mmのUL試験片30枚を、東芝IS170F3成形機を用いて、290°Cの溶融温度、および80°Cの金型温度で成形した後、金型表面を目視検査した。金型付着物が金型の表面上に見られる場合、これを表1および2に示す。	10
破断点屈曲歪:	ASTM D790を使用して、厚さ0.8mmの試験片の破断点歪を測定	
TD/MDの膨潤:	127×76×3.2mmの平板を、60°C、相対湿度100%で220時間状態調節した。状態調節した後、平板の機械方向(MD)および横方向(TD)の寸法変化の百分率を測定した。	
TE:	試験片の破断点引張伸びを、成形時乾燥状態でISO 527-1/2に従って測定	
130°Cで500時間後のTE:	130°Cで500時間状態調節した試験片の破断点引張伸びをISO 527-1/2に従って測定	20

## 【0038】

厚さ1/32インチ(表では、0.8mmと記載)の試験片を使用し、次いで23%、相対湿度50%で48時間、または70%で168時間状態調節して、耐燃焼性試験をUL-94(20mm垂直燃焼試験)に従って行った。

## 【0039】

表1に示す構成成分は、以下の通りであった。

## 【0040】

## 【表2】

30

ポリアミド66:	ポリアミド66(本願特許出願人)によって作製されたザイテル(ZYTEL) <sup>®</sup> FE1111)	
難燃剤:	クラリアント(Clariant)から入手可能なエクソリット(Exolit)OP1312	
ノボラック樹脂:	フェノライト(Phenolite) <sup>®</sup> TD2091(大日本インキ化学工業(Dainippon Ink & Chemicals)から入手可	
ガラス繊維:	FT756X(旭ファイバーグラス(Asahi Fiber Glass))	40

## 【0041】

【表3】

表1

	実施例1	比較例1
ポリアミド66	47	56
難燃剤	20	24
ノボラック樹脂	10	--
ガラス繊維	23	20
合計	100	100
金型付着物	なし	なし
表面抵抗率(オーム)	3.E+07	3.E+05
TD/MDの膨潤(%)	0.75/0.30	0.99/0.39
UL94(0.8mm)	V-0	V-0
破断点屈曲歪(%)	1.9	3.4
初期TE(%)	2.1	2.5
130°Cで500時間後のTE(%)	1.6	1.6

10

20

【0042】

材料量は、組成物の全重量を基準にした重量パーセントで示す。

【0043】

したがって、本発明のポリアミド樹脂組成物が、優れた難燃性および良好な機械的諸特性を所有し、かつ高湿度条件下でさえ優れた電気絶縁性を示す樹脂組成物であることが理解できる。さらに、著しい金型付着物を発生させることなく組成物を成形することができる。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2004/032625
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/5313 C08L77/00		
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) IPC 7 C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 773 556 A (KLEINER ET AL) 30 June 1998 (1998-06-30) cited in the application column 1, line 35 – column 2, line 36 column 3, lines 36-46	1-13
Y	WO 01/21698 A (DSM N.V; HEINEN, WOUTER; VAN TOL, MAURITS, FREDERIK, HENDRIK; KIERKELS) 29 March 2001 (2001-03-29) page 1, lines 5-13 page 2, lines 21-25 page 3, lines 26-32 page 4, lines 4-28 page 8, lines 15-20	1-13
A	GB 2 300 420 A (KOBE STEEL EUROPE LIMITED; * KOBE STEEL EUROPE LIMITED) 6 November 1996 (1996-11-06) page 5, lines 1,2	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
17 February 2005	01/03/2005	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Lartigue, M-L</b>	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/US2004/032625

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5773556	A	30-06-1998	DE	19607635 A1	04-09-1997
			DE	59705125 D1	06-12-2001
			EP	0792912 A2	03-09-1997
			JP	9235465 A	09-09-1997
WO 0121698	A	29-03-2001	NL	1013105 C2	22-03-2001
			AT	253097 T	15-11-2003
			AU	7324000 A	24-04-2001
			CA	2385413 A1	29-03-2001
			CN	1390244 T	08-01-2003
			DE	60006275 D1	04-12-2003
			DE	60006275 T2	29-07-2004
			DK	1228134 T3	08-03-2004
			EP	1228134 A1	07-08-2002
			ES	2208418 T3	16-06-2004
			JP	2003510392 T	18-03-2003
			WO	0121698 A1	29-03-2001
			RU	2233296 C2	27-07-2004
			US	2003018107 A1	23-01-2003
GB 2300420	A	06-11-1996	NONE		

---

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,M,A,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

F ターク(参考) 4J002 CC042 CL011 CL031 DA017 DE237 DJ007 DJ017 DJ037 DJ047 DL007  
EU186 EW136 FA047 FD070 FD136 GQ00