

(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
2020年7月30日(30.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/153330 A1

(51) 国際特許分類:

C08K 5/3462 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01) *C08K 3/32* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/001856

(22) 国際出願日: 2020年1月21日(21.01.2020)

(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 2019-009342 2019年1月23日(23.01.2019) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜
二丁目2番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 岩村 和樹 (IWAMURA Kazuki);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番
1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 吉
村 信宏 (YOSHIMURA Nobuhiro); 〒5200292
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東
洋紡株式会社内 Shiga (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: FLAME RETARDANT POLYAMIDE RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT IMPACT RESISTANCE

(54) 発明の名称: 耐衝撃性に優れた難燃性ポリアミド樹脂組成物

(57) Abstract: The present invention is a non-halogen-based flame retardant polyamide resin composition having both a high level of flame retardancy and excellent impact resistance and containing 25-60 parts by mass of a crystalline polyamide resin (A), 0-10 parts by mass of an amorphous polyamide resin (B), 0.1-10 parts by mass of a thermoplastic elastomer (C), 0.1-5 parts by mass of a salt (D) of an inorganic phosphorus compound, 5-20 parts by mass of a flame retardant agent combination (E), and 30-65 parts by mass of a reinforcing material (F), wherein the total of (A)-(F) is 100 parts by mass, the salt (D) of the inorganic phosphorus compound is the salt of piperazine and the inorganic phosphorus compound and/or the salt of melamine and the inorganic phosphorus compound, and the flame retardant agent combination (E) includes a metal salt (E1) of phosphinic acid, and a metal salt or double salt (E2) containing a phosphorous component and one or more metal components selected from the group consisting of alkaline-earth metals, transition metals, and aluminum.

(57) 要約: 本発明は、結晶性ポリアミド樹脂 (A) 25~60質量部、非結晶性ポリアミド樹脂 (B) 0~10質量部、熱可塑性エラストマー (C) 0.1~10質量部、無機リン化合物の塩 (D) 0.1~5質量部、難燃剤コンビネーション (E) 5~20質量部、及び強化材 (F) 30~65質量部の割合で含有し、(A)~(F)の合計が100質量部であり、前記無機リン化合物の塩 (D) は、ピペラジンと無機リン化合物との塩、及び/又はメラミンと無機リン化合物との塩であり、前記難燃剤コンビネーション (E) は、ホスフィン酸の金属塩 (E1) と、亜リン酸成分とアルカリ土類金属、遷移金属、及びアルミニウムからなる群より選ばれる1種又は複数の金属成分を含む金属塩又は複塩 (E2) からなる、難燃性ポリアミド樹脂組成物であり、高度な難燃性と優れた耐衝撃性を併せ持つ非ハロゲン系の難燃性ポリアミド樹脂組成物である。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：耐衝撃性に優れた難燃性ポリアミド樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は非ハロゲン系の難燃性ポリアミド樹脂組成物に関する。詳しくは、高い難燃性と良好な外観特性を持ち、かつ耐衝撃性に優れた成形品を得ることができる非ハロゲン系の難燃性ポリアミド樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来からポリアミド樹脂の難燃化は、塩素や臭素系のハロゲン系難燃剤を使用しているが、燃焼時に有毒ガスであるハロゲン系ガスを発生し、また加工時に混練機や成形機等の加工機械を腐食するという問題を有している。

[0003] 一方、ポリアミド樹脂に対する非ハロゲン系難燃剤として、トリアジン系化合物、例えばメラミンやメラミンシアヌレート等が使用された（特許文献1、2）が、これらのトリアジン系化合物は難燃効果が低く、ポリアミド樹脂に高度の難燃性を付与するには大量のトリアジン化合物を添加する必要がある。加えて、これらのトリアジン系化合物を用いた難燃化は、ドリップを抑えることが難しい難燃剤である。またトリアジン系化合物を配合した難燃性ポリアミド樹脂組成物からなる成形品は長時間経過すると、メラミン等の難燃剤が成形品の表面にブリードし、成形品表面が白くなるという問題点があった。さらに、ポリアミド樹脂が本来有する強靱性を損なってしまうという欠点がある。

[0004] 非ハロゲン系難燃剤として、赤リンはポリアミド樹脂の難燃剤として有効であり、トリアジン系化合物等の非ハロゲン系難燃剤より少量の配合でポリアミド樹脂を難燃化できる（特許文献3）。しかしながら、赤リンはポリアミド樹脂組成物との混練加工時に摩擦による発火事故を起こすことがある。また、赤リンはその特性から微粒子に粉砕することが困難であり、比較的大きな粒径分布があり、そのため物性が大きく低下し、ポリアミド樹脂が本来

有する強靱性を損なってしまうという欠点がある。

また、赤リンを使用した場合、顔料を添加しない場合の成形品の色が赤褐色となり、着色が難しいという欠点がある。

[0005] 近年、リンを含む複合系難燃剤がポリアミド樹脂等の難燃化に極めて有効であると言われている（特許文献4、5、6）。例えば、ホスフィン酸塩と亜リン酸金属塩を組み合わせた複合系難燃剤である。これらの複合系難燃剤は、ポリアミド樹脂に対する配合量が比較的少なく、高度の難燃効果が得られる。また、難燃剤の配合量が比較的少ないため、物性は良好と言われている。しかしながら、これらの複合系難燃剤による難燃性ポリアミド樹脂組成物は、非難燃のポリアミド樹脂組成物と比較した場合、耐衝撃性が損なわれる欠点があるため、さらなる改良が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特公昭54－2666号公報
特許文献2：特公昭58－35541号公報
特許文献3：特開昭63－243158号公報
特許文献4：特開2000－219772号公報
特許文献5：特開2001－72978号公報
特許文献6：特許第3044209号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、高い難燃性と良好な外観特性を持ち、かつ耐衝撃性に優れた成形品を得ることができる非ハロゲン系の難燃性ポリアミド樹脂組成物を提供できるものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、上記課題を解決する為に鋭意研究をした結果、ポリアミド樹脂に難燃剤コンビネーション（ホスフィン酸の金属塩と、亜リン酸成分と

特定の金属成分を含む金属塩又は複塩からなる）と、ピペラジンと無機リン化合物との塩、及び／又はメラミンと無機リン化合物との塩とを併用し、さらに熱可塑性エラストマーを配合することにより、難燃性の向上と耐衝撃性の向上とを両立させることができること見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち本発明は、以下の通りである。

[1] 結晶性ポリアミド樹脂（A）25～60質量部、非結晶性ポリアミド樹脂（B）0～10質量部、熱可塑性エラストマー（C）0.1～10質量部、無機リン化合物の塩（D）0.1～5質量部、難燃剤コンビネーション（E）5～20質量部、及び強化材（F）30～65質量部の割合で含有し、（A）～（F）の合計が100質量部であり、前記無機リン化合物の塩（D）は、ピペラジンと無機リン化合物との塩、及び／又はメラミンと無機リン化合物との塩であり、前記難燃剤コンビネーション（E）は、ホスフィン酸の金属塩（E1）と、亜リン酸成分とアルカリ土類金属、遷移金属、及びアルミニウムからなる群より選ばれる1種又は複数の金属成分を含む金属塩又は複塩（E2）からなる、難燃性ポリアミド樹脂組成物。

[2] 前記結晶性ポリアミド樹脂（A）が、ポリアミド6、及びポリアミド66のうちの少なくとも1種である[1]に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

[3] 前記非結晶性ポリアミド樹脂（B）が、ヘキサメチレンテレフタルアミド／ヘキサメチレンイソフタルアミド共重合体である[1]または[2]に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

[4] 前記熱可塑性エラストマー（C）が、スチレン系熱可塑性エラストマーである[1]～[3]のいずれかに記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

[5] 前記熱可塑性エラストマー（C）が、ポリアミド樹脂と反応する官能基を有する熱可塑性エラストマーである[1]～[4]のいずれかに記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、非ハロゲン系難燃剤の特定の組合せと熱可塑性エラストマーの併用により、耐衝撃性と高度の難燃性（1／32インチ厚みのUL94の難燃規格において、V-0を達成）を併せ持つポリアミド樹脂組成物を製造することが可能となる。

発明を実施するための形態

- [0011] 以下に本発明を具体的に説明する。

本発明のポリアミド樹脂組成物中の各成分の含有量（配合量）は、特に但し書きをしない限り、結晶性ポリアミド樹脂（A）、非結晶性ポリアミド樹脂（B）、熱可塑性エラストマー（C）、無機リン化合物の塩（D）、難燃剤コンビネーション（E）、及び強化材（F）の合計を100質量部としたときの量で表している。

- [0012] 本発明のポリアミド樹脂組成物には、結晶性ポリアミド樹脂（A）は必須成分であり、非結晶性ポリアミド樹脂（B）は任意成分である。

本発明における結晶性ポリアミド樹脂（A）とは、分子中にアミド結合（-CONH-）を有するポリアミド樹脂のうち、示差走査熱量計（DSC）測定において結晶の融解による吸熱ピークを持つ結晶性のポリアミド樹脂である。JIS K 7121：2012に準じて、昇温速度20℃／分でDSC測定した場合に、明確な融点ピークを持つポリアミド樹脂である。具体的には、ポリアミド3、ポリアミド4、ポリアミド5、ポリアミド6、ポリアミド7、ポリアミド8、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド6T、ポリアミド6I、ポリアミドMXD6等の重合体、又はこれらを成分とする結晶性の共重合体、もしくはこれらのブレンド物等を例示することが出来るが、これらに限定されるものではない。本発明においては、ポリアミド6およびポリアミド66が特に好ましい。

- [0013] これらの結晶性ポリアミド樹脂（A）の数平均分子量は、7000～30000のものが好ましく用いられる。数平均分子量がこの範囲にあることで、ポリアミド樹脂としてのタフネスや流動性が満足できるものであり、本発

明にとって好ましい。

[0014] 結晶性ポリアミド樹脂（A）の含有量は、25～60質量部であり、好ましくは25～50質量部であり、より好ましくは27～45質量部である。

結晶性ポリアミド樹脂（A）の含有量が、この範囲にあることで、高い難燃性と良好な成形流動性と外観特性を持ち、かつ耐衝撃性に優れた成形品を得ることができるポリアミド樹脂組成物を得るという目的が達成できる。

[0015] 本発明のポリアミド樹脂組成物から得られる成形品の外観を向上させるためには、非結晶性ポリアミド樹脂（B）を配合（含有）することが好ましい。

本発明における非結晶性ポリアミド樹脂（B）とは、JIS K 7121：2012に準じて、昇温速度20℃/分でDSC測定した場合に、明確な融点を示さないポリアミドや昇温時発熱ピークが観測されるポリアミドである。具体的には、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン（CA）、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン（PACM）、メタキシリレンジアミン（MXD）、トリメチルヘキサメチレンジアミン（TMD）、イソフォロレンジアミン（IA）、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルプロパン（PACP）、ヘキサメチレンジアミン等のジアミンと、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等のジカルボン酸およびカプロラクタム、ラウリルラクタム等のラクタム類から重縮合して得られる重合体または共重合体もしくはブレンド物等を例示することが出来るが、これらに限定されるものではない。

[0016] これらの非結晶性ポリアミド樹脂（B）の中で、好ましいものは、ヘキサメチレンテレフタルアミド／ヘキサメチレンイソフタルアミド共重合体（ポリアミド6T／6I）、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン（CA）／イソフタル酸（I）／ラウリルラクタム（LL）共重合体（ポリアミドI／CA／LL）、及びテレフタル酸（T）／トリメチルヘキサメチレンジアミン（TMD）重合体（ポリアミドT／TMD）である。特に好ましいものは、ヘキサメチレンテレフタルアミド／ヘキサメチ

レンイソフタルアミド共重合体である。

[0017] 非結晶性ポリアミド樹脂（Ｂ）の相対粘度（９６％硫酸法）は、特に限定されるものではないが１．８～３．５の範囲が好ましい。特に好ましいのは２．０～２．８の範囲である。

非結晶性ポリアミド樹脂（Ｂ）の数平均分子量は、５０００～３００００のものが好ましく用いられる。

[0018] 非結晶性ポリアミド樹脂（Ｂ）の含有量は、０～１０質量部であり、好ましくは０～８質量部である。１０質量部を超えて含有しても、外観向上のさらなる効果は期待できないためである。非結晶性ポリアミド樹脂（Ｂ）を含有する場合は、１～１０質量部が好ましく、１～８質量部がより好ましく、１～６質量部がさらに好ましい。

[0019] 本発明における熱可塑性エラストマー（Ｃ）とは、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなどである。

[0020] スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）とその水素添加物であるスチレン／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／ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）とその水素添加物であるスチレン／エチレン／ブチレン共重合体（ＨＳＢＲ）、スチレン／イソプレン／スチレンブロック共重合体（ＳＩＳ）とその水素添加物であるスチレン／エチレン・プロピレン／スチレンブロック共重合体（ＳＥＰＳ）等を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

[0021] オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、エチレン／プロピレン／ジエンゴム（ＥＰＤＭ）、エチレン／プロピレンゴム（ＥＰＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）等のゴム、及び動的架橋したオレフィン系熱可塑性エラストマー、並びに柔軟性のあるエチレン系の共重合体等を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

- [0022] ポリアミド系熱可塑性エラストマーとしては、結晶性で溶融温度の高いポリアミドをハードセグメントとし、ガラス転移温度の低いポリエーテルやポリエステルをソフトセグメントとするポリエーテルアミドやポリエステルアミドである。
- [0023] ポリエステル系熱可塑性エラストマーとしては、結晶性で溶融温度の高いポリエステルをハードセグメントとし、ガラス転移温度の低いポリエーテルやポリエステルをソフトセグメントとするポリエーテルポリエステルやポリエステルポリエステルのブロック共重合体である。
- [0024] ポリウレタン系熱可塑性エラストマーとしては、結晶性で溶融温度の高いポリウレタンをハードセグメントとし、ガラス転移温度の低いポリエーテルやポリエステルをソフトセグメントとするポリエーテルポリウレタンやポリエステルポリウレタンである。
- [0025] これらの熱可塑性エラストマーの中で、難燃性が低下しにくい点で、スチレン系熱可塑性エラストマーが好ましく、中でもSEBSが特に好ましい。
- [0026] 本発明における熱可塑性エラストマー（C）は、ポリアミド樹脂と反応する官能基を有する熱可塑性エラストマー（C）であることが、耐衝撃性がより向上する点で好ましい。ポリアミド樹脂と反応しうる官能基とは、ポリアミド樹脂の末端基であるアミノ基、カルボキシル基および主鎖のアミド基のいずれかと反応しうる基であり、具体的にはカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、オキサゾリン基、アミノ基、イソシアネート基等が例示される。
- [0027] これらの官能基の含有量は、熱可塑性エラストマーに対して0.05～8質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。これらの官能基を有する熱可塑性エラストマーの製造法は、特に限定されないが、熱可塑性エラストマーを製造する工程で上記の官能基を持つ化合物を反応させる方法や、熱可塑性エラストマーのペレットと官能基を持つ化合物等を混合し、押出機等で混練して反応させる方法等が挙げられる。
- [0028] 本発明における熱可塑性エラストマー（C）の含有量は、0.1～10質量部であり、好ましくは0.1～5質量部であり、より好ましくは0.3～

4 質量部である。含有量が 10 質量部より多いと、ポリアミド樹脂組成物の難燃性が低下し、難燃剤コンビネーションの配合量を増加する必要があるが好ましくない。また含有量が 0.1 質量部未満では、ポリアミド樹脂組成物の耐衝撃性が向上せず好ましくない。

[0029] 本発明における熱可塑性エラストマー（C）は、予め難燃剤として下記のピペラジンと無機リン化合物との塩、及び／又はメラミンと無機リン化合物との塩である、無機リン化合物の塩（D）を含有させた難燃性熱可塑性エラストマーであってもよい。

[0030] 本発明における一方の難燃剤は、ピペラジンと無機リン化合物との塩、及び／又はメラミンと無機リン化合物との塩である、無機リン化合物の塩（D）である。ピペラジンと無機リン化合物との塩は、リン酸ピペラジン、ピロリン酸ピペラジン及びポリリン酸ピペラジンから選択され、これらは単独で使用されても混合物で使用されてもよい。本発明で使用される好ましいピペラジンと無機リン化合物の塩としては、具体的にはオルトリン酸ピペラジン塩、ピロリン酸ピペラジン塩、ポリリン酸ピペラジン塩等が挙げられる。ただし、ポリリン酸ピペラジン塩の場合、リン酸はオルトリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、その他のポリリン酸の混合物からなるポリリン酸とピペラジンから得られた塩でもよく、原料のポリリン酸の構成は特に限定されない。

[0031] 上記ピペラジンと無機リン化合物の組成比は、難燃化効果が発現する範囲であれば特に限定されず、好ましくは、ピペラジンの窒素原子と無機リン化合物のリン原子のモル比が 1 : 5 ~ 5 : 1 が好ましく、1 : 2 ~ 2 : 1 が特に好ましい。

[0032] 上記ピペラジンと無機リン化合物の塩は、例えばピロリン酸ピペラジン塩の場合は、ピペラジンとピロリン酸を水中又はメタノール水溶液中で反応させて、水難溶性の沈殿として容易に得られる。

[0033] メラミンと無機リン化合物との塩は、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、及びポリリン酸メラミンから選択され、これらは単独で使用されても混

合物で使用されてもよい。本願発明で好ましく使用されるリン酸メラミン塩化合物の具体的な例としては、例えばオルトリン酸メラミン塩、ピロリン酸メラミン塩、ポリリン酸メラミン塩等が挙げられる。

[0034] 上記メラミンと無機リン化合物の組成比は、難燃効果が発現する範囲であれば特に限定されず、好ましくは、メラミンの窒素原子と無機リン化合物のリン原子のモル比が1 : 5 ~ 5 : 1 が好ましく、1 : 3 ~ 3 : 1 が特に好ましい。

[0035] リン酸とメラミンの塩は、例えばピロリン酸メラミン塩の場合は、ピロリン酸ナトリウムとメラミンを任意の反応比率で塩酸を加えて反応させ、水酸化ナトリウムで中和させてピロリン酸メラミンが得られる。

[0036] 無機リン化合物の塩（D）の含有量は、0.1 ~ 5 質量部、好ましくは0.1 ~ 3 質量部であり、より好ましくは0.2 ~ 3 質量部である。含有量が0.1 質量部未満では、十分な難燃化効果が得られず、5 質量部を超えて含有すると樹脂組成物を製造するときの押出中に発生するガスが多くなり、操業性が安定しない場合がある。

[0037] 無機リン化合物の塩（D）の配合による効果の詳細は不明であるが、下記の難燃剤コンビネーション（E）によるポリアミド樹脂の強度低下を抑制するとともに、熱可塑性エラストマー（C）の燃焼性を抑制する効果が発現するものと考えられる。

[0038] 本発明における他方の難燃剤である難燃剤コンビネーション（E）とは、ホスフィン酸の金属塩（E1）と、亜リン酸成分とアルカリ土類金属（Mg、Ca、Sr、Ba）、遷移金属（Ti、Mn、Fe、Ni、Cu、Zr、Zn、Mo、Pb、W、等）、アルミニウムからなる群より選ばれる1種又は複数の金属成分を含む金属塩又は複塩（E2）からなるものである。

[0039] ホスフィン酸の金属塩（E1）としては、本発明のポリアミド樹脂組成物により形成された成形体に難燃性を付与するために配合されるものであり、例えば、ホスフィン酸塩及び／またはジホスフィン酸塩及び／またはこれらのポリマーが挙げられる。具体的にはメチルエチルホスフィン酸のアルミニ

ウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩など、ジエチルホスフィン酸のアルミニウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩など、メチルプロピルホスフィン酸のアルミニウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩などが挙げられる。特に、安定性の観点からアルミニウム塩が好ましい。

[0040] “ホスフィン酸塩”という用語は、ホスフィン酸塩及びジホスフィン酸塩並びにこれらのポリマーを包括する。このホスフィン酸塩は、水性媒体中で製造されるものであり、そして本質的にモノマー性の化合物である。その反応条件に依存して、ポリマー性のホスフィン酸塩も或る環境下に形成し得る。

ホスフィン酸塩の一成分として好適なホスフィン酸は、例えば、ジメチルホスフィン酸、エチルメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、メチル-*n*-プロピレンホスフィン酸、メタン-1, 2-ジ（メチルホスフィン酸）、ベンゼン-1, 4-（ジメチルホスフィン酸）メチルフェニルホスフィン酸及びジフェニルホスフィン酸である。

[0041] 本発明におけるホスフィン酸塩は、公知の方法で製造することができる。ホスフィン酸を、例えば水溶液中で、金属炭酸塩、金属水酸化物、又は金属酸化物と反応させて製造する。

[0042] 亜リン酸成分とアルカリ土類金属、遷移金属、及びアルミニウムからなる群より選ばれる1種又は複数の金属成分を含む金属塩又は複塩（E2）は、上記（E1）と組み合わせることにより、高度な難燃性を発現するために配合するものである。特に亜リン酸アルミニウム塩を主体とした金属塩が、安定性及び本発明の効果から好ましい。亜リン酸アルミニウムは発泡性であっても良い。ここに挙げた亜リン酸金属塩又は複塩は例示であり、これらに限定されるものではない。

[0043] 本発明の難燃剤コンビネーション（E）における上記（E1）、（E2）の配合割合は、広い範囲で変えることができるが、難燃剤コンビネーション全体に対して、上記（E1）成分の配合割合は50～90質量%で、上記（E2）成分の配合割合は10～50質量%が好ましいが、より好ましくは、

(E 1) が 60～85 質量%、(E 2) が 15～40 質量%である。

[0044] 本発明における難燃剤コンビネーション (E) の含有量は、難燃性ポリアミド樹脂組成物の組成や目標とする難燃特性によって大幅に異なるが、一般的に 5～20 質量部である。好ましくは 10～20 質量部であり、より好ましくは 10～18 質量部である。5 質量部未満では、目標とする高度な難燃性が得られない。また 20 質量部より多いと、物性が低下し問題となり、また経済的にも好ましくない。

[0045] 本発明における強化材 (F) は、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、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、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンおよび酸化アルミニウムなどが挙げられ、なかでもチョップドストランドタイプのガラス繊維が、好ましく用いられる。

[0046] 強化材 (F) の配合量 (含有量) は、ポリアミド樹脂組成物全体に対して、30～65 質量部であり、好ましくは 30～60 質量部、より好ましくは 40～60 質量部である。

[0047] 本発明の耐衝撃性に優れた難燃性ポリアミド系組成物には、上述した (A)、(B)、(C)、(D)、(E)、及び (F) 成分の他に、通常のポリアミド樹脂組成物に用いられる耐候性改良剤であるカーボンブラックや銅酸化物および／又はハロゲン化アルカリ金属、光又は熱安定剤としてフェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤、離型剤、結晶核剤、滑材、帯電防止剤、顔料、染料、カップリング剤等を配合しても良い。本発明の難燃性ポリアミド系組成物は、上述した (A)、(B)、(C)、(D)、(E)、及び (F) 成分の合計で、90 質量%以上占めることが好ましく、95 質量%以上がより好ましい。

[0048] 本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物を製造する方法としては、特に限定されるものではなく、混練装置として一般の単軸押出機や二軸押出機、加圧ニーダー等が使用できるが、本発明においては二軸押出機が特に好ましい。

一実施形態としては、前記 (A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(

F) 成分および用途によっては酸化防止剤や離型剤および顔料等を混合し、二軸押出機に投入する。二軸押出機によって均一に混練することにより強靱性と難燃性に優れたポリアミド樹脂組成物を製造することが出来る。二軸押出機の混練温度は220～300℃で、混練時間は2～15分程度が好ましい。

[0049] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、高度の難燃性と高耐衝撃性を両立させた成形品を成形することができるため、電気・電子部品、自動車部品、建築部材など各種用途に幅広く利用することができる。具体的な用途としては、遮断器や開閉器の筐体、パソコンなどの電機、電子機器筐体や自動車の電装部品などに好適かつ有用である。

実施例

[0050] 以下に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

また以下に実施例、比較例において示した各特性、物性値は、下記の試験方法で測定した。

[0051] (1) シャルピー衝撃強度；ISO-179-1に準じて測定した。

(2) 燃焼性；UL94、垂直燃焼試験に準じて測定した。厚み1/32インチの試験片を用いた。V-0が、最も難燃性が高いことを表す。

[0052] (3) 成形品の外観評価法；

射出成形機（東芝機械株式会社製、IS80）で後記する成形条件で、板厚2mmの平板プレート（縦横：100×100mm）を作製し、Gardner社製 micro-TRI-grossを用いて外観の光沢値を測定した。光沢値が高いほど、外観が優れていると言える。

[0053] (4) ポリアミド樹脂の数平均分子量

各試料を2mg秤量し、4mlのHFIP／トリフルオロ酢酸ナトリウム10mMに溶解させた。0.2μmのメンブレンフィルターでろ過し、得られた試料溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析を次の条件で行った。

- ・装置：TOSOH HLC-8220GPC
- ・カラム：TSK gel SuperHM-H×2、TSK gel SuperH2000
- ・流速：0.25 ml / 分、濃度：0.05 質量%、温度：40℃、検出器：RI
- ・分子量換算は標準ポリメチルメタクリレート換算で計算した。
- ・分子量は、1000以下のものは、オリゴマーとして除いて計算した。

[0054] 実施例、比較例で使用した原材料は以下のとおりである。

結晶性ポリアミド樹脂（A）：

ポリアミド66（Shenma社製、EPR24、数平均分子量18200、融点：265℃）

ポリアミド6（集盛社製、TP4208、数平均分子量19400、融点：225℃）

非結晶性ポリアミド樹脂（B）：

ポリアミド6T / 6I（EMS社製、グリボリーG21、数平均分子量15100、相対粘度2.4、ガラス転移温度120℃）、

熱可塑性エラストマー（C）：

マレイン酸変性スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体（変性SEBS）（旭化成社製、タフテック M-1943）

スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体（SEBS）（旭化成社製、タフテック H1221）

無機リン化合物の塩（D）：

リン酸ピペラジン（ADEKA社製、アデカスタブ FP-2200S）

リン酸メラミン（ADEKA社製、アデカスタブFP-2200）

リン酸ピペラジン含有エラストマー（C）＋（D）：

上記SEBSと上記リン酸ピペラジンを6：4の質量比で配合し、二軸押出機で混練して作製した。

難燃剤コンビネーション（E）：

(E-1) ホスフィン酸金属塩；

ジメチルホスフィン酸アルミニウム (Clariant Japan 社製
EXOLIT OP1230)

(E-2) 亜リン酸金属塩；

亜リン酸アルミニウム (太平化学産業社製 APA-100)

強化材 (F)：

ガラス繊維 (日本電気硝子株式会社製、T-275H)

[0055] (実施例 1～15、比較例 1～9)

予備乾燥した各原料を実施例表 1、2 に示す割合で計量し、二軸押出機のホッパーに投入した。二軸押出機の混練温度は、ポリアミド 6 を用いた場合 210～270℃であり、ポリアミド 66 の場合 250～290℃である。押出機から押し出されたストランドは、急冷してペレット化した。乾燥して得られた難燃性ポリアミド樹脂組成物のペレットは、射出成形機で物性評価用試料を成形した。ポリアミド 6 の場合、成形機のシリンダー温度は 230～280℃、金型温度は 80℃であり、ポリアミド 66 の場合、成形機のシリンダー温度は 270～300℃、金型温度は 80℃である。

評価結果は、表 1、2 に示す。

[0056]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	
組成 (質量 部)	(A) ポリアミド66	34	32	29	32	30	32	36	39	0	0	34	34	42	25	
	(A) ポリアミド6	0	0	0	0	0	0	0	0	34	32	29	0	0	0	
	(B) ポリアミド6T/6I	0	2	5	0	0	0	0	0	2	5	0	0	0	2	
	(C) 変性SEBS	0.6	0.6	0.6	1.8	3	0	0.6	0.7	0.6	0.6	0	0.6	1.7	1.8	
	(C) SEBS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	0	0	0	
	(C)*(D) リン酸ジペラジン 含有エラストマー	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	
	(D) リン酸ジペラジン	0.4	0.4	0.4	1.2	2	0	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0	1.3	1.2	
	(D) リン酸メラミン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4	0	0	
	(E-1) ホスフィン酸金属塩	12	12	12	12	12	12	11.4	8	11.5	12.5	12	12	12	12	8
	(E-2) 亜リン酸金属塩	3	3	3	3	3	3	2.6	2	3.5	2.5	3	3	3	3	2
(F) ガラス繊維	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	40	60	
物性	シャルピー衝撃強度(KJ/m ²)	15	15	16	18	20	16	18	19	16	17	13	14	13	16	
	外観評価(光沢値)	22	37	42	25	27	22	22	25	45	53	57	26	25	27	
	燃焼性(1/32インチ)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0057]

[0058] 実施例 1 ～ 15 は、いずれもシャルピー衝撃強度が 13 KJ/m^2 以上であり、難燃性は V-0 と、耐衝撃性、難燃性を兼ね備えた非ハロゲン系難燃性ポリアミド樹脂組成物が得られている。

比較例 1 は、難燃剤は難燃剤コンビネーション (E) だけであるため、難燃性は V-1 しか得られず、シャルピー衝撃強度は 10 KJ/m^2 でしかない。比較例 2 は、変性熱可塑性エラストマー (C) の効果でシャルピー衝撃強度が 13 KJ/m^2 に向上するものの、難燃性は V-2 である。比較例 4 では、難燃剤コンビネーション (E) を増加させても難燃性は V-2 にしかならない。比較例 5 では、難燃剤コンビネーション (E) にリン酸ピペラジンを併用しただけではシャルピー衝撃強度が若干向上するのみである。比較例 6、7 はガラス繊維の充填量が 40 質量%であるものの、エラストマーが添加されていないと衝撃強度が改善せず、エラストマーを添加すると難燃性を達成できない。これは比較例 8、9 のガラス繊維の充填量が 60 質量%でも同様である。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、優れた耐衝撃性と高度な難燃特性を併せ持つ非ハロゲン系の難燃性成形材料である。1/32 インチの厚みで UL 94 規格の V-0 クラスの高度の難燃性を示すことができ、肉薄の電子部品から肉厚の電気部品まで難燃性が必要なあらゆる分野の製品に適用可能であり、幅広い分野で使用する事が出来るエンジニアリングプラスチックであり、産業界に大きく寄与すると期待できる。

請求の範囲

- [請求項1] 結晶性ポリアミド樹脂（A）25～60質量部、非結晶性ポリアミド樹脂（B）0～10質量部、熱可塑性エラストマー（C）0.1～10質量部、無機リン化合物の塩（D）0.1～5質量部、難燃剤コンビネーション（E）5～20質量部、及び強化材（F）30～65質量部の割合で含有し、（A）～（F）の合計が100質量部であり、前記無機リン化合物の塩（D）は、ピペラジンと無機リン化合物との塩、及び／又はメラミンと無機リン化合物との塩であり、前記難燃剤コンビネーション（E）は、ホスフィン酸の金属塩（E1）と、亜リン酸成分とアルカリ土類金属、遷移金属、及びアルミニウムからなる群より選ばれる1種又は複数の金属成分を含む金属塩又は複塩（E2）からなる、難燃性ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項2] 前記結晶性ポリアミド樹脂（A）が、ポリアミド6、及びポリアミド66のうちの少なくとも1種である請求項1に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記非結晶性ポリアミド樹脂（B）が、ヘキサメチレンテレフタルアミド／ヘキサメチレンイソフタルアミド共重合体である請求項1または2に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記熱可塑性エラストマー（C）が、スチレン系熱可塑性エラストマーである請求項1～3のいずれかに記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項5] 前記熱可塑性エラストマー（C）が、ポリアミド樹脂と反応する官能基を有する熱可塑性エラストマーである請求項1～4のいずれかに記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/001856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/3462(2006.01)i; C08K 5/3492(2006.01)i; C08K 5/5313(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i
FI: C08L77/00; C08L21/00; C08K5/3462; C08K5/3492; C08K5/5313; C08K3/32
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)

C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; B29B11/16; B29B15/08-15/14; C08J5/04-5/10; C08J5/24

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-336474 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 08.12.2005 (2005-12-08) claims 1, 3, paragraphs [0006], [0013]-[0014], [0016]-[0025], [0028]-[0031]	1-5
Y	JP 2013-538926 A (CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED) 17.10.2013 (2013-10-17) claims 1, 10, 17, paragraph [0017], examples	1-5
Y	JP 2016-509114 A (CLARIANT INTERNATIONAL, LTD.) 24.03.2016 (2016-03-24) claims 1, 15-17, paragraph [0014], examples	1-5
Y	JP 2007-277535 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 25.10.2007 (2007-10-25) claims 1, 3-4, 9-11, paragraphs [0010], [0023]-[0026], [0054]-[0071], [0098], [0100]-[0108]	1-5



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

"I" 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
16 March 2020 (16.03.2020)

Date of mailing of the international search report
24 March 2020 (24.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/001856

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-208286 A (NIPPON A&L INC.) 11.09.2008 (2008-09-11) claims 1, 3, examples	1-5
A	JP 2007-297581 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 15.11.2007 (2007-11-15) claims 3-4, paragraph [0006], examples	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/001856

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2005-336474 A	08 Dec. 2005	US 2007/0173573 A1 claims 1, 3, paragraphs [0015], [0030]-[0031], [0033]-[0042], [0045]-[0049] WO 2005/105924 A1 EP 1741754 A1 CN 1950456 A	
JP 2013-538926 A	17 Oct. 2013	US 2013/0190432 A1 claims 1, 10, 17, paragraph [0028], examples WO 2012/045414 A1 EP 2625220 A1 DE 102010048025 A1 TW 201229219 A CN 103154110 A KR 10-2013-0132432 A ES 2610188 T3	
JP 2016-509114 A	24 Mar. 2016	US 2016/0009918 A1 claims 1, 15-17 paragraph [0012], examples WO 2014/135256 A1 EP 2964698 A1 DE 102013004046 A1 TW 201446850 A KR 10-2015-0126932 A CN 105264001 A	
JP 2007-277535 A	25 Oct. 2007	US 2009/0312468 A1 claims 19, 21, 25, 27-29, paragraphs [0014], [0023]- [0027], [0055]- [0071], [0098], [0100]-[0108] WO 2007/108202 A1 EP 1995280 A1 CN 101400735 A	
JP 2008-208286 A	11 Sep. 2008	(Family: none)	
JP 2007-297581 A	15 Nov. 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08K 5/3462(2006.01)i; C08K 5/3492(2006.01)i; C08K 5/5313(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i FI: C08L77/00; C08L21/00; C08K5/3462; C08K5/3492; C08K5/5313; C08K3/32		
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）） C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; B29B11/16; B29B15/08-15/14; C08J5/04-5/10; C08J5/24		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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）		
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
Y	JP 2005-336474 A（宇部興産株式会社） 08.12.2005（2005-12-08） 請求項1, 3, [0006], [0013]-[0014], [0016]-[0025], [0028]-[0031]	1-5
Y	JP 2013-538926 A（クラリアント・ファイナンス・（ビーブイアイ）・リミテッド） 17.10.2013（2013-10-17） 請求項1, 10, 17, [0017], 実施例	1-5
Y	JP 2016-509114 A（クラリアント・インターナショナル・リミテッド） 24.03.2016 （2016-03-24） 請求項1, 15-17, [0014], 実施例	1-5
Y	JP 2007-277535 A（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社） 25.10.2007 （2007-10-25） 請求項1, 3-4, 9-11, [0010], [0023]-[0026], [0054]-[0071], [0098], [0100]-[0108]	1-5
A	JP 2008-208286 A（日本エイアンドエル株式会社） 11.09.2008（2008-09-11） 請求項1, 3, 実施例	1-5
A	JP 2007-297581 A（東洋紡績株式会社） 15.11.2007（2007-11-15） 請求項3-4, [0006], 実施例	1-5
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 16.03.2020		国際調査報告の発送日 24.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 中川 裕文 4J 5580 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/001856

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2005-336474	A	08.12.2005	US 2007/0173573 A1	
				請求項1, 3, [0015], [0030]-	
				[0031], [0033]-[0042],	
				[0045]-[0049]	
				WO 2005/105924 A1	
				EP 1741754 A1	
				CN 1950456 A	
JP	2013-538926	A	17.10.2013	US 2013/0190432 A1	
				請求項1, 10, 17, [0028], 実施	
				例	
				WO 2012/045414 A1	
				EP 2625220 A1	
				DE 102010048025 A1	
				TW 201229219 A	
				CN 103154110 A	
				KR 10-2013-0132432 A	
				ES 2610188 T3	
JP	2016-509114	A	24.03.2016	US 2016/0009918 A1	
				請求項1, 15-17[0012], 実施	
				例	
				WO 2014/135256 A1	
				EP 2964698 A1	
				DE 102013004046 A1	
				TW 201446850 A	
				KR 10-2015-0126932 A	
				CN 105264001 A	
JP	2007-277535	A	25.10.2007	US 2009/0312468 A1	
				請求項19, 21, 25, 27-29,	
				[0014], [0023]-[0027],	
				[0055]-[0071], [0098],	
				[0100]-[0108]	
				WO 2007/108202 A1	
				EP 1995280 A1	
				CN 101400735 A	
JP	2008-208286	A	11.09.2008	(ファミリーなし)	
JP	2007-297581	A	15.11.2007	(ファミリーなし)	