

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年12月11日 (11.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/149892 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 77/00 (2006.01) C08K 5/103 (2006.01)  
C08J 3/20 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060276
- (22) 国際出願日: 2008年6月4日 (04.06.2008)
- (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2007-149532 2007年6月5日 (05.06.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂田 範夫 (SAKATA, Norio) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is a polyamide resin composition containing a polyamide resin (A), a melamine cyanurate flame retardant (B) and a surfactant (C). This polyamide resin composition contains 100 parts by mass of the total of 60-75% by mass of the polyamide resin (A), which contains at least one polyamide resin (A1) having a melting point of 255-270°C, and 25-40% by mass of the melamine cyanurate flame retardant (B), and 0.1-1.0 part by mass of the surfactant (C), which contains at least one fatty acid ester of a polyalkylene polyhydric alcohol. The melamine cyanurate flame retardant (B) dispersed in the polyamide resin composition has an average dispersion particle diameter of 1-20 μm.

(57) 要約: 本発明は、ポリアミド樹脂 (A) と、メラミンシアヌレート系難燃剤 (B) と、界面活性剤 (C) と、を含有するポリアミド樹脂組成物であって、融点が255~270°Cのポリアミド樹脂 (A1) を少なくとも1種以上含む前記ポリアミド樹脂 (A) 60~75質量%と、前記メラミンシアヌレート系難燃剤 (B) 25~40質量%と、の合計100質量部と、ポリアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルを少なくとも1種以上含む前記界面活性剤 (C) 0.1~1.0質量部と、を含有し、前記ポリアミド樹脂組成物中に分散している前記メラミンシアヌレート系難燃剤 (B) の平均分散粒径が1~20 μmであるポリアミド樹脂組成物を提供する。

WO 2008/149892 A1

## 明 細 書

### ポリアミド樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、高い難燃性を有するポリアミド樹脂組成物およびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] ポリアミド樹脂は、機械的特性、電気特性、耐薬品性、成型加工性、およびハンダ耐熱性などに優れることを利用して自動車部品または電気・電子部品などの各種分野で使用されている。中でも、ハロゲンを含まない難燃剤であるメラミンシアヌレート系難燃剤を含むポリアミド樹脂組成物は、コネクタなどの電気・電子部品などのように難燃性やハンダ耐熱性を要求される分野で広く利用されている。

[0003] 近年では、コネクタ用途において、更に難燃性レベルの高いIEC60695-2-11規格及びIEC60695-2-13規格による耐火性試験を満たす材料が求められている。しかしながら、これまでのコネクタ用途に用いられているポリアミド樹脂では、これらの要求を満たしていないのが現状であった。

[0004] 特許文献1には、成型後の成型品の靱性を向上させるため、メラミンシアヌレートを含む難燃性ポリアミド樹脂組成物粒状体とポリアミド樹脂粒状体とを混合した難燃性ポリアミド樹脂成形材料が、シルバーの発生を抑制し外観を向上させることが開示されている。

また、特許文献2には、ポリアミド樹脂とトリアジン系難燃剤とカルボン酸アמיד系ワックスを含有する難燃性ポリアミド樹脂組成物が、グローワイヤー着火温度を向上させることが開示されている。特許文献3には、非分岐の熱可塑性ポリアミドと、メラミンシアヌレートと、メラミンシアヌレート以外の窒素含有難燃剤と、リン酸エステル系難燃剤と、を含有する成形用組成物が開示されている。

さらに、特許文献4には、ポリアミド樹脂とメラミンシアヌレートとを溶融混練してなるマスターバッチと、ポリアミド樹脂を溶融混練してなる難燃性ポリアミド樹脂組成物が引張破断伸度などの機械特性に優れることが開示されている。

またさらに、特許文献5には、微細なメラミンシアヌレート表面を特定の添加剤で処理して再凝集を抑える技術が開示されている。

[0005] 特許文献1:特開平11-302536号公報

特許文献2:特開2005-171232号公報

特許文献3:特表2008-512525号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1~4に開示されたポリアミド樹脂組成物では、依然として難燃性が十分なものではなく更なる改良が求められている。

また、本発明者らの検討によれば、特許文献5に開示された技術では、再凝集を抑える効果は十分ではなく難燃剤を所定量添加しても目的の難燃性能を得ることができない。

本発明が解決しようとする課題は、高い難燃性を有するポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリアミド樹脂と特定のメラミンシアヌレート系難燃剤と特定の界面活性剤とを特定の配合比で配合して得られるポリアミド樹脂組成物であって、該組成物中に分散しているメラミンシアヌレート系難燃剤が特定の平均分散粒径を有するポリアミド樹脂組成物とすることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、

(1)

ポリアミド樹脂(A)と、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)と、界面活性剤(C)と、を含有するポリアミド樹脂組成物であって、

融点が255~270°Cのポリアミド樹脂(A1)を少なくとも1種以上含む前記ポリアミド樹脂(A)60~75質量%と、前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)25~40質量%と、の合計100質量部と、

ポリアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルを少なくとも1種以上含む前記界

面活性剤(C)0.1~1.0質量部と、を含有し、

前記ポリアミド樹脂組成物中に分散している前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の平均分散粒径が1~20  $\mu$ mであるポリアミド樹脂組成物。

(2)

前記ポリアミド樹脂(A)が、融点が180~250°Cのポリアミド樹脂(A2)をさらに含有する、前記(1)に記載のポリアミド樹脂組成物。

(3)

前記ポリアミド樹脂(A)が、前記ポリアミド樹脂(A1)40~80質量%と、前記ポリアミド樹脂(A2)20~60質量%と、からなる、前記(2)に記載のポリアミド樹脂組成物。

(4)

前記ポリアミド樹脂(A1)が、ポリアミド66である、前記(1)から(3)のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

(5)

前記ポリアミド樹脂(A2)が、ポリアミド6、およびポリアミド6、ポリアミド610、ポリアミド612またはポリアミド6Iの単量体単位1種類以上とポリアミド66の単量体単位とからなるポリアミド共重合体、から選ばれる1種類以上のポリアミドである、前記(2)から(4)のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

(6)

前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の平均分散粒径が、5~15  $\mu$ mである、前記(1)から(5)のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

(7)

前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)が、メラミンシアヌレートである、前記(1)から(6)のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

(8)

前記界面活性剤(C)が、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタン

モノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、およびポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートからなる群から選ばれる少なくとも1種類である、前記(1)から(7)のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

(9)

ポリアミド樹脂(A)と、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)と、界面活性剤(C)と、を含有するポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、

全ての成分を少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第一供給口から投入して熔融混練する工程を含み、

前記ポリアミド樹脂組成物が、

融点が255~270°Cのポリアミド樹脂(A1)を少なくとも1種以上含む前記ポリアミド樹脂(A)60~75質量%と、前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)25~40質量%と、の合計100質量部と、

ポリアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルを少なくとも1種以上含む前記界面活性剤(C)0.1~1.0質量部と、を含有し、

前記ポリアミド樹脂組成物中に分散している前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の平均分散粒径が1~20  $\mu\text{m}$ である、ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(10)

前記投入が、前記ポリアミド樹脂(A)の全量と前記界面活性剤(C)の全量と前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の10~50質量%とからなるブレンド物を少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第一供給口から投入することと、前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の50~90質量を前記原料供給装置とは別の少なくとも1機の原料供給装置を用いて前記二軸押出機の第一供給口から投入することと、を含む、前記(9)に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(11)

前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の中位径が1~25  $\mu\text{m}$ である、前記(9)または(10)に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(12)

前記ポリアミド樹脂(A)が、融点が255～270℃のポリアミド樹脂(A1)40～70質量%と、融点が180～250℃のポリアミド樹脂(A2)30～60質量%と、からなる、前記(9)から(11)のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(13)

前記ポリアミド樹脂(A1)がポリアミド66であり、ポリアミド樹脂(A2)が、ポリアミド6、およびポリアミド6、ポリアミド610、ポリアミド612、またはポリアミド6Iの単量体単位1種類以上とポリアミド66の単量体単位とからなるポリアミド共重合体、から選ばれる1種類以上のポリアミドである、前記(9)から(12)のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(14)

前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)が、メラミンシアヌレートである、前記(9)から(13)のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

(15)

前記界面活性剤(C)が、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、およびポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートからなる群から選ばれる少なくとも1種類である、前記(9)から(14)のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法、である。

## 発明の効果

[0009] 本発明によれば、高い難燃性を有するポリアミド樹脂組成物を提供することができる。

具体的には、本発明によれば、厚さが3mmの試験片でIEC60695-2-13規格によるグローワイヤー着火温度が800℃以上と優れた難燃性を有するポリアミド樹脂組成物およびその製造方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本実施の形態に用いる製造装置の一例としての二軸押出機1の概略図を示す。

[図2]本実施の形態において難燃性試験に用いるコネクタ様成型品8を示す。図2Aは、コネクタ型成型品8の上方からの平面図を示す。図2Bは、コネクタ様成型品8の短面からの正面図を示す。図2Cは、コネクタ様成型品8の長面からの側面図を示す。上部は壁11で仕切られた開口部12を9箇所有する煙突部9であり、下部は周囲を枠13で囲われた空洞部10である。

#### 符号の説明

- [0011]
- 1 二軸押出機
  - 2 第一供給口
  - 3 第二供給口
  - 4 真空ベント口
  - 5 スクリュー
  - 6 スクリュー有効長
  - 7 樹脂の流れ方向
  - 8 コネクタ様成型品
  - 9 煙突部
  - 10 空洞部
  - 11 壁
  - 12 開口部
  - 13 枠

#### 発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、本実施の形態という。)について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0013] 本実施の形態のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂(A)と、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)と、界面活性剤(C)と、を含有するポリアミド樹脂組成物であって、融点が255～270℃のポリアミド樹脂(A1)を少なくとも1種以上含む前記ポリアミド

樹脂(A)60～75質量%と、前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)25～40質量%と、の合計100質量部と、

ポリアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルを少なくとも1種以上含む前記界面活性剤(C)0.1～1.0質量部と、を含有し、

前記ポリアミド樹脂組成物中に分散している前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の平均分散粒径が1～20 $\mu$ mであるポリアミド樹脂組成物である。

[0014] [ポリアミド樹脂(A)]

本実施の形態に用いるポリアミド樹脂(A)は、ポリアミド樹脂組成物のハンダ耐熱性の観点から、融点が255℃以上270℃以下のポリアミド樹脂(A1)を少なくとも1種以上含むポリアミド樹脂である。

[0015] 本実施の形態において、ポリアミド樹脂としては、主鎖中にアミド結合(—NHCO—)を有する重合体であり、例えば、ポリカプロラクタム(ポリアミド6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ポリアミド46)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ポリアミド66)、ポリヘキサメチレンシクロヘキシルアミド(ポリアミド6C)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ポリアミド610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ポリアミド612)、ポリウンデカラクタム(ポリアミド11)、ポリドデカラクタム(ポリアミド12)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ポリアミド6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ポリアミド6T)、ポリノナンメチレンテレフタルアミド(ポリアミド9T)、ポリドデカメチレンテレフタルアミド(ポリアミド12T)、ポリメタキシリレンアジパミド(ポリアミドMXD6)およびこれらのうち少なくとも2種類の異なったポリアミド形成成分を含むポリアミド共重合体、ならびにこれらの混合物などが挙げられる。

[0016] 本実施の形態において、融点は示差走査熱量(DSC)測定で求めることができる。具体的には、示差熱量測定装置を用いて試料を室温から20℃/分の昇温条件下で測定し、吸熱ピーク温度( $T_{m1}$ )を観測した後、 $T_{m1}$ より20～50℃高い温度で3分間保持する。次いで20℃/分の降温条件で室温まで試料を冷却した後に、再度20℃/分の昇温条件で測定した際の吸熱ピークを観測し、そのピークトップを示す温度を融点とする。

[0017] 本実施の形態において、ポリアミド樹脂(A)は、融点が255℃以上270℃以下のポ



リアミド樹脂(A1)を少なくとも1種以上含むポリアミド樹脂である。ポリアミド樹脂(A)は、加工性の観点から、融点が180°C以上250°C以下のポリアミド樹脂(A2)をさらに含有することが好ましい。

[0018] 本実施の形態において、ポリアミド樹脂(A1)が、ポリアミド樹脂組成物のハンダ耐熱性の観点で、ポリアミド66であることが好ましく、ポリアミド樹脂(A2)が、成形時の流動性、靱性の改善の観点で、ポリアミド6、およびポリアミド6、ポリアミド610、ポリアミド612またはポリアミド6Iの単量体単位1種類以上とポリアミド66の単量体単位とからなるポリアミド共重合体、から選ばれる1種類以上のポリアミドであることが好ましい。

ポリアミド樹脂(A2)として、ポリアミド6およびポリアミド共重合体を1種で用いてもよく、2種類以上の混合物として用いてもよい。

ポリアミド樹脂(A2)がポリアミド6、またはポリアミド6単量体単位とポリアミド66の単量体単位とからなるポリアミド共重合体(PA66/6)であることがより好ましい。ここで好ましい、ポリアミド(A2)を構成するポリアミド66単量体単位とポリアミド6単量体単位のモル比は、流動性とハンダ耐熱性のバランスに優れる点でポリアミド66単量体単位60モル%以上95モル%以下、ポリアミド6単量体単位5モル%以上40モル%以下が好ましく、より好ましい範囲は、ポリアミド66単量体単位80モル%以上95モル%以下、ポリアミド6単量体単位5モル%以上20モル%以下である。

ポリアミド(A1)とポリアミド(A2)の好ましい配合比率は、ポリアミドの合計を100質量%とした時に、ハンダ耐熱性と成形時の流動性および靱性のバランスに優れる点でポリアミド(A1)40質量%以上80質量%以下、ポリアミド(A2)20質量%以上60質量%以下であり、より好ましい配合比率の範囲は、ポリアミド(A1)50質量%以上70質量%以下、ポリアミド(A2)30質量%以上50質量%以下である。

[0019] [メラミンシアヌレート系難燃剤(B)]

本実施の形態に用いるメラミンシアヌレート系難燃剤(B)は、メラミンまたはその誘導体と、シアヌル酸またはその誘導体と、の反応物である。

メラミンシアヌレート系難燃剤は、以下の方法により製造することができる。

例えば、シアヌル酸またはその誘導体の水溶液中に、メラミンまたはその誘導体を添加して、90~100°C程度で攪拌する。反応生成物として得られた沈殿物を濾過乾

燥後、粉碎して微粉末とすることにより製造することができる。

[0020] 本実施の形態において、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の中位径(D50)は、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の分散性の観点で、 $1\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の中位径が $1\mu\text{m}$ 以上であることにより、ハンドリングが容易となり、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の凝集性悪化を抑制することができる。メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の中位径が $25\mu\text{m}$ 以下であることにより、ポリアミド樹脂組成物における分散性とハンドリングとのバランスに優れる。

[0021] 本実施の形態において、中位径(D50)とは、JIS Z8901に定義されているとおり、粒体の粒子径分布において、ある粒子径より大きい粒子の質量が全粒体の質量の50%を占める時の粒子径である。

中位径(D50)は、特に限定されるものではないが、例えば、レーザー回折散乱法によって測定することができる。具体的には、レーザー回折散乱法により、横軸に粒子径を縦軸に頻度(質量)をとってプロットし、該頻度の累積質量の総和を100%とした時に累積質量が50%となる粒子径として測定することができる。

[0022] 本実施の形態において、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)として、好ましくはメラミンとシアヌル酸との等モル反応物であるメラミンシアヌレートが挙げられる。メラミンシアヌレートはその中に未反応のメラミンやシアヌル酸を0.001質量%以上0.30質量%以下含んでいてもよい。このようなメラミンシアヌレートは市販されており、工業的に入手可能な物を適宜使用することができる。

[0023] 本実施の形態において、ポリアミド樹脂組成物中に分散しているメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の平均分散粒径は $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが、ポリアミド樹脂組成物の耐火性の向上の観点で必要である。平均分散粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることが引張特性の観点から好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0024] ポリアミド樹脂組成物中のメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の平均分散粒径の測定は、特に限定されるものではないが、例えば、以下のような方法によって測定することができる。

本実施の形態のポリアミド樹脂組成物を成型して得た成型品から、厚さ $5\mu\text{m}$ の薄

片を作成する。薄片を光学顕微鏡にて観察し、画像中に見られるメラミンシアヌレート系難燃剤粒子の円相当径を画像解析により求め、その平均値を平均分散粒径とする。

[0025] [界面活性剤(C)]

本実施の形態に用いる界面活性剤(C)は、ポリアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルを少なくとも1種以上含む界面活性剤である。

ポリアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリアルキレン多価アルコールと、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、オレイン酸、エルカ酸などの脂肪族カルボン酸と、のエステル誘導体が挙げられ、工業的に入手が容易である。本実施の形態において、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の分散性の観点で、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートなどが好適に用いられ、特にポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエートが好ましい。

[0026] [ポリアミド樹脂組成物]

本実施の形態のポリアミド樹脂組成物は、前記ポリアミド樹脂(A)と、前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)と、前記界面活性剤(C)と、を含有するポリアミド樹脂組成物であって、

ポリアミド樹脂(A) 60～75質量%と、メラミンシアヌレート系難燃剤(B) 25～40質量%と、の合計100質量部と、

界面活性剤(C) 0.1～1.0質量部と、を含有し、

ポリアミド樹脂組成物中に分散しているメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の平均分

散粒径が1～20  $\mu\text{m}$ であるポリアミド樹脂組成物である。

[0027] ポリアミド樹脂組成物中のメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の含有量は、難燃性と引張特性の観点から、ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対して25質量%以上40質量%以下であり、30質量%以上40質量%以下であることが好ましく、35質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。

ポリアミド樹脂組成物中の界面活性剤(C)の含有量は、メラミンシアヌレート系難燃剤の分散性と難燃性のバランスの観点から、ポリアミド樹脂(A)およびメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量部に対し、0.1質量部以上1.0質量部以下であり、0.1質量部以上0.75質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以上0.6質量部以下であることがより好ましい。

特に、界面活性剤(C)の含有量を1.0質量部以下とすることにより、コーンブレンダーでのブレンド時にポリアミド樹脂(A)ペレットがブレンダー内部壁面を転がることによるブレンダー壁面に付着したメラミンシアヌレート系難燃剤(B)と界面活性剤(C)とをかきとる効果(セルフクリーニング効果)を有するので、適切な量のメラミンシアヌレート系難燃剤(B)と界面活性剤(C)とをポリアミド樹脂(A)表面に展着させることができる。この効果によりメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の分散性に優れるポリアミド樹脂組成物とすることができる。

[0028] 本実施の形態のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて本実施の形態の目的を損なわない範囲で慣用的に用いられる充填剤、例えば、ガラス繊維や炭素繊維などの無機繊維、マイカ、タルク、粘土鉱物、アルミナ、シリカ、およびアパタイトなどの無機充填剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、すず酸亜鉛、ヒドロキシすず酸亜鉛、ポリリン酸アンモニウム、シアヌル酸メラミン、サクシノグアナミン、ポリリン酸メラミン、硫酸メラミン、フタル酸メラミン、およびリン酸アルミニウムなどの難燃剤、チタンホワイトおよびカーボンブラックなどの顔料や着色剤、次亜リン酸ソーダなどの亜リン酸金属塩、ヒンダードフェノールおよびヒンダードアミンに代表される熱安定剤、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステルなどの滑剤、種々の可塑剤、ならびに帯電防止剤などの各種添加剤を加えることができる。

[0029] 本実施の形態のポリアミド樹脂組成物は、引張伸度(%)が、1.7以上4.0以下であ

ることが好ましい。引張伸度が、1.9以上3.8以下であることがより好ましく、2.0以上3.5以下であることがさらに好ましい。

引張伸度が、上記範囲内にあることにより、コネクタへのピン圧入割れ耐性に優れるポリアミド樹脂組成物とすることができる。

[0030] 本実施の形態のポリアミド樹脂組成物は、グローワイヤー着火温度(°C)が、800°C以上であることが好ましい。

グローワイヤー着火温度が、800°C以上であることにより、難燃性に優れるポリアミド樹脂組成物とすることができる。

[0031] (ポリアミド樹脂組成物の製造方法)

本実施の形態のポリアミド樹脂組成物の製造方法は、ポリアミド樹脂(A)と、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)と、界面活性剤(C)と、を含有するポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、

全ての成分を少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第一供給口から投入して熔融混練する工程を含み、

前記ポリアミド樹脂組成物が、

融点が255~270°Cのポリアミド樹脂(A1)を少なくとも1種以上含む前記ポリアミド樹脂(A)60~75質量%と、前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)25~40質量%と、の合計100質量部と、

ポリアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルを少なくとも1種以上含む前記界面活性剤(C)0.1~1.0質量部と、を含有し、

前記ポリアミド樹脂組成物中に分散している前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の平均分散粒径が1~20  $\mu$ mである、ポリアミド樹脂組成物の製造方法である。

[0032] 本実施の形態のポリアミド樹脂組成物の製造方法においては、ポリアミド樹脂(A)と、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)と、界面活性剤(C)とをブレンドする際に、少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第一供給口から投入して熔融混練する方法であれば特に限定されるものではない。メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の分散性の観点で、ポリアミド樹脂(A)と、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)と、界面活性剤(C)とをそれぞれ別の少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第

一供給口から投入することが好ましい。本実施の形態においては、ポリアミド樹脂(A1)と、ポリアミド樹脂(A2)と、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)と、界面活性剤(C)とをそれぞれ別の少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第一供給口から投入することがより好ましい。

[0033] 本実施の形態のポリアミド樹脂組成物の製造方法において、ポリアミド樹脂(A)60質量%以上75質量%以下と、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)25質量%以上40質量%以下と、の合計100質量部に対し、界面活性剤(C)0.1質量部以上1.0質量部以下と、を少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第一供給口から投入して熔融混練する。

本実施の形態において、二軸押出機としては、具体的に、COPERION社製のZSKシリーズ、東芝機械(株)製のTEMシリーズ、日本製鋼所(株)製のTEXシリーズなどが挙げられる。

[0034] 図1は、本実施の形態に用いる製造装置の一例としての二軸押出機1の概略図を示す。

図1に例示するように、本実施の形態に用いる二軸押出機1は、スクリー5を有し、原料の流れ方向に対し上流側に第一供給口2、これより下流に、第二供給口3を設け、これより下流に減圧脱揮部である真空ベント口4を設けた構造である。

[0035] 本実施の形態の製造方法に用いる二軸押出機は、二軸押出機のL/D(スクリー有効長/スクリー外径)が20以上60以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは30以上50以下である。

本実施の形態におけるスクリー有効長6とは、スクリー5の長さのうち、二軸押出機1の第一供給口2の原料の流れ方向に対して上流の端から、スクリー5の樹脂の流れ方向7の先端までの長さである。

本実施の形態におけるスクリー外径とは、回転直径(スクリー直径)である。

回転直径(スクリー直径)とは、スクリーを回転させた場合に、スクリー有効長の長さ方向に直角に断面を取った際の最大円直径を意味する。

[0036] 本実施の形態において、混練熔融する際の温度は、生産性と熱劣化の抑制の観点から、ポリアミド樹脂(A)の融点より5~60°C高い温度であることが好ましく、5~50

°C高い温度であることがより好ましく、5~30°C高い温度であることがさらに好ましい。

[0037] 二軸押出機に原料を供給するための原料供給装置は特に限定されず、単軸スクリーフィーダー、二軸スクリーフィーダー、テーブルフィーダー、ロータリーフィーダー、液体供給ポンプなどが使用できる。中でもロスインウェイトフィーダーが、原料供給の変動誤差が少なく好ましい。ポリアミド樹脂とメラミンシアヌレート系難燃剤と界面活性剤の添加方法に特に制限はなく、各成分を別々の原料供給装置から投入する方法、すべての成分、または任意の2成分をミキサー、コーンブレンダーなどで混合してから原料供給装置で添加する方法など、常用の方法を用いることができる。

[0038] 本実施の形態において、生産性と難燃性の観点から、ポリアミド樹脂(A)の全量と界面活性剤(C)の全量とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の10質量%以上50質量%以下からなるブレンド物を少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第一供給口から投入し、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の50質量%以上90質量%以下をブレンド物を供給する原料供給装置とは別の少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第一供給口から投入する方法が好適に用いられる。

[0039] 本実施の形態において、ポリアミド樹脂(A)表面に界面活性剤(C)を展着した後に、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)を展着させたブレンド物を少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第一供給口から投入して、必要に応じて、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)を、ブレンド物を供給する原料供給装置とは別の少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第一供給口から投入して熔融混練することが、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の分散性に優れるポリアミド樹脂組成物を得ることができるため好ましい。

[0040] 本実施の形態において、ポリアミド樹脂組成物を製造する際に用いるメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の中位径(D50)は、ポリアミド樹脂組成物中のメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の分散性の観点で、1  $\mu$  m以上25  $\mu$  m以下であることが好ましい。

### 実施例

[0041] 以下、本実施の形態を実施例により更に詳細に説明するが、本実施の形態はその要旨を越えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において記載した物性評価は、以下のように行った。

## [0042] (1) 融点

パーキンエルマー社製示差熱量測定装置DSC-7を用いた。昇温、降温条件を、それぞれ20°C/分で行った。試料約10mgを室温から昇温させ、吸熱ピーク温度(T<sub>m1</sub>)を観測した後、T<sub>m1</sub>より20~50°C高い温度で3分間保持した。次いで室温まで試料を冷却した後に、再度昇温させて吸熱ピークを観測した。そのピークトップが示した温度を融点とした。

## [0043] (2) 中位径

島津製作所(株)製レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-7000を用いた。試料を純水に分散させたものを測定試料とし、フローセルを用いて測定を行った。横軸に粒子径を、縦軸に頻度(質量)をとってプロットし、該頻度の累積質量の総和を100%とした時に累積質量が50%となる粒子径を中位径(D50)とした。

## [0044] (3) 平均分散粒径

射出成型機(日精樹脂(株)製PS40E)を用いて、シリンダー温度270°C、金型温度80°Cに設定し、射出12秒、冷却18秒の射出成型条件で128mm×18mm×3mmの成型片を得た。この成型片からマイクローム(ライカマイクロシステムズ(株)製RM2165)を用いて、18mm×3mm×5μmの薄片を作成した。この薄片中のメラミンシアヌレート系難燃剤粒子の円相当径を画像解析装置[顕微鏡部:ニコンE600L、カメラ部:ソニーXC-003、画像処理ソフト:ニレコLUZEX SE]を使用し、反射法により、500個以上の粒子について測定した。その平均値を平均分散粒径とした。

## [0045] (4) 引張伸度

射出成型機(日精樹脂(株)製PS40E)を用いて、シリンダー温度270°C、金型温度80°Cに設定し、射出12秒、冷却18秒の射出成型条件で3mm厚みのASTM1号試験片を得た。ASTM D638に準じて引張伸度の測定を行った。

## [0046] (5) グローワイヤー着火温度

射出成型機(日精樹脂(株)製FN3000)を用いて、シリンダー温度270°C、金型温度80°Cに設定し、射出12秒、冷却12秒の射出成型条件で90mm×60mm×3.0mmの試験片を得た。この試験片のグローワイヤー着火温度をIEC60695-2-13規格(2000年版)に準拠して測定した。グローワイヤー着火温度が825°C以上のも



のを825°Cと記載し、775°Cで着火するものを775°C、800°Cで着火するものを800°Cと記載した。

[0047] (6) グローワイヤー燃焼性試験

図2に示すような、薄肉部を有し複雑な形状のコネクタ様成型品6(約2.5cm×約3cm×約3.5cm)を成型した。コネクタ様成型品6についてIEC60695-2-11規格(2000年版)に準拠して試験を行った。試験時のワイヤー温度は750°Cとし、図1中の×印の位置にワイヤーを垂直に押し当てた。試験中に燃焼が見られなかった場合を合格とし、燃焼が見られた場合を不合格とした。また、材料の流動性が低くコネクタ様成型品が得られなかった場合は試験不能とした。

[0048] (7) ハンダ耐熱性

ポリアミド樹脂組成物の融点を(1)に記載の方法により測定し、250°C以上であったものを○、250°C未満であったものを×とした。

[0049] 実施例、比較例において用いた樹脂を以下に示す。

[ポリアミド(A)]

PA66:ポリアミド66

旭化成ケミカルズ(株)製レオナ(登録商標)「1300」、融点:265°C

PA66/6:ポリアミド66/6

旭化成ケミカルズ(株)製レオナ(登録商標)「9200」、融点:245°C

PA6:ポリアミド6

宇部興産(株)製UBEナイロン(登録商標)6「1013B」、融点:220°C

PA66/6I:ポリアミド66/6I

製造例1にて製造したポリアミド、融点:240°C

[0050] [メラミンシアヌレート系難燃剤(B)]

MC-1:メラミンシアヌレート、

チバスペシャルティケミカルズ(株)製MC50、中位径(D50):4 μm

MC-2:メラミンシアヌレート

三菱化学工業(株)製MCA-C0、中位径(D50):190 μm

[0051] [界面活性剤(C)]

PEM:ポリオキシエチレンモノラウレート

花王(株)製エマノン(登録商標)1112

PEG:ポリエチレングリコール

三洋化成工業(株)製PEG400

EBS:エチレンビスステアリアルアミド

花王(株)製カオーワックス(登録商標)EB-P

[0052] [製造例1]ポリアミドPA66/6Iの製造例

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩1.2kgとイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩0.3kg、アジピン酸0.06kg及び純水1.5kgを5Lのオートクレーブの中に仕込みよく攪拌した。オートクレーブ内を5回窒素置換した後、攪拌しながら温度を室温から220°Cまで約1時間かけて昇温した。この時、オートクレーブはゲージ圧にして1.8MPaまで上昇した。そのまま、水蒸気を徐々に抜いて1.8MPaに保ちながら加熱を続けた。さらに2時間後内温が260°Cに到達したら加熱を止め、オートクレーブの排出バルブを閉止し、約8時間かけて室温まで冷却した。冷却後オートクレーブを開け、約2kgのポリマーを取り出し粉碎した。得られた粉碎ポリマーを、10Lのエバポレーターに入れ窒素気流下、200°Cで10時間固相重合した。固相重合によって得られたポリアミドは、ヘキサメチレンイソフタラミド単位を18.8モル%含有していた。

[0053] [実施例1]

(A)PA66、およびPA66/6と(B)MC-1とを別々のロスインウェイトフィーダー(K-TRON社製LWF-D5)3機を用いて、(C)PEMを液体供給ポンプ(富士ポンプ社製3MC051)1機を用いて、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35、二軸同方向スクルー回転型、L/D=47.6(D=37mmφ))の第一供給口へ供給した。このとき、ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対して、PA66が50質量%、PA66/6が25質量%、MC-1が25質量%、PEMの含有量がPA66とPA66/6とMC-1の合計100質量部に対して0.20質量部になるようにフィーダーおよびポンプの供給量を調整し、シリンダー温度270°C、押出レート20Kg/hr(滞留時間3分)で押出しを行った。押出機先端ノズルからストランド状にポリ

マーを排出し、水冷、カッティングを行い、ペレットを得た。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表1に示す。

[0054] [実施例2]

ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が40質量%、PA66/6が20質量%、MC-1が40質量%となるようにフィーダーおよびポンプの供給量を調整した以外は実施例1と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られた。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表1に示す。

[0055] [実施例3]

ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が35質量%、PA66/6が40質量%、MC-1が25質量%となるようにフィーダーおよびポンプの供給量を調整した以外は実施例1と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表1に示す。

[0056] [実施例4]

ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が30質量%、PA66/6が35質量%、MC-1が35質量%となるようにフィーダーおよびポンプの供給量を調整した以外は実施例1と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られた。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表1に示す。

[0057] [実施例5]

ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が25質量%、PA66/6が35質量%、MC-1が40質量%となるようにフィーダーおよびポンプの供給量を調整した以外は実施例1と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られた。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表1に示す。

[0058] [比較例1]

ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が55質量%、PA66/6が25質量%、MC-1が20質量%となるようにフィーダーおよびポンプの供給量を調整した以外は実施例1と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表1に示す。得られたポリアミド樹脂組成物は難燃性が低く、グローワイヤー着火温度が800°Cを満たさないとともにグローワイヤー燃焼性試験も不合格となり、本実施の形態の目的を達成できなかった。

[0059] [比較例2]

ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が35質量%、PA66/6が45質量%、MC-1が20質量%となるようにフィーダーおよびポンプの供給量を調整した以外は実施例1と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表1に示す。得られたポリアミド樹脂組成物は難燃性が低く、グローワイヤー着火温度が800°Cを満たさないとともにグローワイヤー燃焼性試験も不合格となり、本実施の形態の目的を達成できなかった。

[0060] [比較例3]

ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が20質量%、PA66/6が35質量%、MC-1が45質量%となるようにフィーダーおよびポンプの供給量を調整した以外は実施例1と同様にしてペレットとした。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表1に示す。得られたポリアミド樹脂組成物は難燃性が低く、グローワイヤー燃焼性試験が不合格となった。また、ポリアミド樹脂組成物の融点が250°Cを下回り、ハンダ耐熱性が不良であった。得られたポリアミド樹脂組成物は、本実施の形態の目的を達成できなかった。

[0061] [表1]



## [0062] [実施例6]

(A)PA66 5kg、PA66/6 2.5kgをコーンブレンダー(プラテック社製SKD25 S)に投入した後に、(C)23°Cでは液体であるPEM(融点10-13°C)0.02kgを加え混合することでポリアミドペレット表面にPEMを展着させた。更に、(B)MC-1を1kg加えて混合することでポリアミドペレット表面にパウダー状のMC-1を展着させたブレンド物を得た。このブレンド物と、MC-1の1.5kgを別々のロスインウェイトフィーダー(K-TRON社製LWF-D5)2機を用いて、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35、二軸同方向スクリー回転型、L/D=47.6(D=37mmφ))の第一供給口へ供給した。このとき、ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が50質量%、PA66/6が25質量%とMC-1が25質量%、PEMの含有量がPA66とPA66/6とMC-1の合計100質量部に対して0.20質量部となるようにフィーダーの供給量を調整し、シリンダー温度270°C、押出レート30Kg/hr(滞留時間2分)で押出しを行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷、カッティングを行い、ペレットを得た。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表2に示す。

## [0063] [実施例7]

(A)PA66 4kg、PA66/6 2kgをコーンブレンダーに投入した後に、(C)23°Cでは液体であるPEM(融点10-13°C)0.02kgを加え混合することでポリアミドペレット表面にPEMを展着させた。更に、(B)MC-1を1.5kg加えて混合することでポリアミドペレット表面にパウダー状のMC-1を展着させたブレンド物を得た。このブレンド物と、MC-1の2.5kgを別々のロスインウェイトフィーダー2機を用いて、ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が40質量%、PA66/6が20質量%、MC-1が40質量%となるようにフィーダーの供給量を調整した以外は実施例6と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表2に示す。

## [0064] [実施例8]

(A)PA66 3.5kg、PA66/6 4kgをコーンブレンダーに投入した後に、(C)23℃では液体であるPEM(融点10-13℃)0.02kgを加え混合することでポリアミドペレット表面にPEMを展着させた。更に、(B)MC-1を1kg加えて混合することでポリアミドペレット表面にパウダー状のMC-1を展着させたブレンド物を得た。このブレンド物と、MC-1の1.5kgを別々のロスインウェイトフィーダー2機を用いて、ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が35質量%、PA66/6が40質量%、MC-1が25質量%となるようにフィーダーの供給量を調整した以外は実施例6と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表2に示す。

[0065] [実施例9]

(A)PA66 2.5kg、PA66/6 3.5kgをコーンブレンダーに投入した後に、(C)23℃では液体であるPEM(融点10-13℃)0.02kgを加え混合することでポリアミドペレット表面にPEMを展着させた。更に、(B)MC-1を1.5kg加えて混合することでポリアミドペレット表面にパウダー状のMC-1を展着させたブレンド物を得た。このブレンド物と、MC-1の2.5kgを別々のロスインウェイトフィーダー2機を用いて、ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が25質量%、PA66/6が35質量%、MC-1が40質量%となるようにフィーダーの供給量を調整した以外は実施例6と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表2に示す。

[0066] [実施例10]

(A)PA66 3kg、PA66/6 3.5kgをコーンブレンダーに投入した後に、(C)23℃では液体であるPEM(融点10-13℃)0.02kgを加え混合することでポリアミドペレット表面にPEMを展着させた。更に、(B)MC-1を1kg加えて混合することでポリアミドペレット表面にパウダー状のMC-1を展着させたブレンド物を得た。このブレンド物と、MC-1の2.5kgを別々のロスインウェイトフィーダー2機を用いて、ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が30

質量%、PA66/6が35質量%、MC-1が35質量%となるようにフィーダーの供給量を調整した以外は実施例6と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表2に示す。

[0067] [実施例11]

(A)PA66 4kg、PA66/6 2.5kgをコーンブレンダーに投入した後に、(C)23°Cでは液体であるPEM(融点10-13°C)0.02kgを加え混合することでポリアミドペレット表面にPEMを展着させた。更に、(B)MC-1を1kg加えて混合することでポリアミドペレット表面にパウダー状のMC-1を展着させたブレンド物を得た。このブレンド物と、MC-1の2.5kgを別々のロスインウェイトフィーダー2機を用いて、ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が40質量%、PA66/6が25質量%、MC-1が35質量%となるようにフィーダーの供給量を調整した以外は実施例6と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表2に示す。

[0068] [比較例4]

(A)PA66 5.5kg、PA66/6 2.5kgをコーンブレンダーに投入した後に、(C)23°Cでは液体であるPEM(融点10-13°C)0.02kgを加え混合することでポリアミドペレット表面にPEMを展着させた。更に、(B)MC-1を1kg加えて混合することでポリアミドペレット表面にパウダー状のMC-1を展着させたブレンド物を得た。このブレンド物と、MC-1の1kgを別々のロスインウェイトフィーダー2機を用いて、ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が55質量%、PA66/6が25質量%、MC-1が20質量%となるようにフィーダーの供給量を調整した以外は実施例6と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表2に示す。得られたポリアミド樹脂組成物は難燃性が低く、グローワイヤー着火温度が800°Cを満たさないとともにグローワイヤー燃焼性試験も不合格となり、本実施の形態の目的を達成できなかった。



## [0069] [比較例5]

(A)PA66 3.5kg、PA66/6 4.5kgをコーンブレンダーに投入した後に、(C)23°Cでは液体であるPEM(融点10-13°C)0.02kgを加え混合することでポリアミドペレット表面にPEMを展着させた。更に、(B)MC-1を1kg加えて混合することでポリアミドペレット表面にパウダー状のMC-1を展着させたブレンド物を得た。このブレンド物と、MC-1の1kgを別々のロスインウェイトフィーダー2機を用いて、ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が35質量%、PA66/6が45質量%、MC-1が20質量%となるようにフィーダーの供給量を調整した以外は実施例6と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表2に示す。得られたポリアミド樹脂組成物は難燃性が低く、グローワイヤー着火温度が800°Cを満たさないとともにグローワイヤー燃焼性試験も不合格となり、本実施の形態の目的を達成できなかった。

## [0070] [比較例6]

(A)PA66 2.0kg、PA66/6 3.5kgをコーンブレンダーに投入した後に、(C)23°Cでは液体であるPEM(融点10-13°C)0.02kgを加え混合することでポリアミドペレット表面にPEMを展着させた。更に、(B)MC-1を1.5kg加えて混合することでポリアミドペレット表面にパウダー状のMC-1を展着させたブレンド物を得た。このブレンド物と、MC-1の3kgを別々のロスインウェイトフィーダー2機を用いて、ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が20質量%、PA66/6が35質量%、MC-1が45質量%となるようにフィーダーの供給量を調整した以外は実施例6と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られた。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表2に示す。得られたポリアミド樹脂組成物は難燃性が低く、グローワイヤー燃焼性試験が不合格となった。また、ポリアミド樹脂組成物の融点が250°C以下であり、ハンダ耐熱性が不足であった。得られたポリアミド樹脂組成物は、本実施の形態の目的を達成できなかった。

## [0071] [表2]



## [0072] [実施例12]

(A)PA66/6の代わりにPA6を用いた以外は実施例10と同様にしてペレットとした。ペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表3に示す。

## [0073] [実施例13]

(A)PA66/6の代わりにPA66/6Iを用いた以外は実施例10と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表3に示す。

## [0074] [実施例14]

(A)PA66 6.5kgをコーンブレンダーに投入した後に、(C)23°Cでは液体であるPEM(融点10-13°C)0.02kgを加え混合することでポリアミドペレット表面にPEMを展着させた。更に、(B)MC-1を1kg加えて混合することでポリアミドペレット表面にパウダー状のMC-1を展着させたブレンド物を得た。このブレンド物と、MC-1の2.5kgを別々のロスインウェイトフィーダー(K-TRON社製LWF-D5)2機を用いて、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35、二軸同方向スクリー回転型、L/D=47.6(D=37mmφ))の第一供給口へ供給した。このとき、ポリアミド樹脂(A)とメラミンシアヌレート系難燃剤(B)の合計100質量%に対してPA66が65質量%とMC-1が35質量%、PEMの含有量がPA66とMC-1の合計100質量部に対して0.20質量部になるように供給しながら、シリンダー温度270°C、押出レート30Kg/hr(滞留時間2分)で押出しを行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷、カッティングを行い、ペレットを得た。得られたペレットは表面に荒れが見られた。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表3に示す。

## [0075] [比較例7]

(A)PA66の代わりにPA66/6を用いた以外は実施例14と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表3に示す。得られたポリアミド樹脂組成物は融点が250°C以下であり、ハンダ耐熱性が不良であった。得られたポリアミド樹脂組成物は、本実施の形態の目的を達成できなかった。

## [0076] [比較例8]

(C)PEMを添加しなかった以外は実施例10と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られた。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表3に示す。得られたポリアミド樹脂組成物は難燃性が低く、グローワイヤー着火温度が800°Cを満たさないとともにグローワイヤー燃焼性試験も不合格となり、本実施の形態の目的を達成できなかった。

## [0077] [比較例9]

(A)PA66 3kg、PA66/6 3.5kgをコーンブレンダーに投入した後に、(C)23°Cでは液体であるPEM(融点10-13°C)0.02kgを加え混合することでポリアミドペレット表面にPEMを展着させた。更に、(B)MC-1を1kg加えて混合することでポリアミドペレット表面にパウダー状のMC-1を展着させたブレンド物を得た。このブレンド物と、MC-1の2.5kgを別々のロスインウェイトフィーダー2機を用いて、PEMが1.5質量部となるようにフィーダーの供給量を調整した以外は実施例10と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られず、良好な状態だった。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表3に示す。得られたポリアミド樹脂組成物は難燃性が低く、グローワイヤー燃焼性試験が不合格となり、本実施の形態の目的を達成できなかった。

## [0078] [比較例10]

(C)PEMのかわりにPEGを用いた以外は実施例10と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られた。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表3に示す。得られたポリアミド樹脂組成物は難燃性が低く、グローワイヤー着火温度が800°Cを満たさないとともにグローワイヤー燃焼性試験も不合格となり、本実施の形態の目的を達成できなかった。

## [0079] [比較例11]

(C)PEMのかわりにEBSを用いた以外は実施例10と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られた。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表3に示す。得られたポリアミド樹脂組成物は難燃性が低く、グローワイヤー燃焼性試験が不合格となり、本実施の形態の目的を達成できなかった。

た。

[0080] [比較例12]

(B)MC-1のかわりにMC-2を用いた以外は実施例10と同様にしてペレットとした。得られたペレットは表面に荒れが見られた。得られたポリアミド樹脂組成物を成型材料として評価を行った結果を表3に示す。得られたポリアミド樹脂組成物は難燃性が低く、グローワイヤー着火温度が800°Cを満たさないとともにグローワイヤー燃焼性試験も不合格となり、本実施の形態の目的を達成できなかった。

[0081] [表3]

		実施例12	実施例13	実施例14	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
ポリアミド樹脂(A)	種類	PA66	PA66	PA66		PA66	PA66	PA66	PA66	PA66
	比率	50	50	65		30	30	30	30	30
メラミンジアヌレート系難燃剤(B)	種類	PA6	PA66/6I		PA66/6	PA66/6	PA66/6	PA66/6	PA66/6	PA66/6
	比率	25	25		65	35	35	35	35	35
界面活性剤(C)	種類	MC-1	MC-1	MC-1	MC-1	MC-1	MC-1	MC-1	MC-1	MC-2
	比率	25	25	35	35	35	35	35	35	35
		PEM	PEM	PEM	PEM	なし	PEM	PEG	EBS	PEM
		0.20	0.20	0.20	0.20		1.50	0.20	0.20	0.20
平均分散粒径(μm)		11.4	11.6	12.4	10.2	24.5	10.8	21.5	12.7	46.2
引張伸度(%)		3.3	3.1	2.6	3.3	1.7	3.2	1.8	2.4	1.4
グローファイヤー着火温度		825°C	825°C	800°C	800°C	775°C	800°C	775°C	800°C	750°C
グローファイヤー燃焼性試験		合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
ハンダ耐熱性		○	○	○	×	○	○	○	○	○

[0082] 表1～表3の結果から、実施例1～14のポリアミド樹脂組成物は、いずれも難燃性に優れるものであった。

一方、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の含有量が25質量%未満である比較例1、2、4および5では、グローワイヤー着火温度が800°Cを満たさないとともにグローワイヤー燃焼性試験も不合格であり、難燃性が低いものであった。

メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の含有量が40質量%を超える比較例3および6では、ハンダ耐熱性が不良であるとともにグローワイヤー燃焼性試験も不合格であり、難燃性が低いものであった。

また、ポリアミド樹脂(A1)を含有しない比較例7では、ハンダ耐熱性が不良であり、難燃性が低いものであった。

さらに、界面活性剤(C)として、ポリアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルを含有しない比較例8、10および11では、グローワイヤー燃焼性試験が不合格であり、難燃性が低いものであった。

さらにまた、界面活性剤(C)を、1.0質量部を超えて含有する比較例9では、グローワイヤー燃焼性試験が不合格となり、難燃性が低いものであった。

また、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の平均分散粒径が20  $\mu$ mを超える比較例12では、グローワイヤー着火温度が800°Cを満たさないとともにグローワイヤー燃焼性試験も不合格であり、難燃性が低いものであった。

[0083] 本出願は、2007年6月5日出願の日本特許出願(特願2007-149532号)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### 産業上の利用可能性

[0084] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、高い難燃性を有する為、様々な機械工業部品や電気電子部品、特にコネクタなどの産業用材料として有用である。

## 請求の範囲

- [1] ポリアミド樹脂(A)と、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)と、界面活性剤(C)と、を含有するポリアミド樹脂組成物であって、  
融点が255~270°Cのポリアミド樹脂(A1)を少なくとも1種以上含む前記ポリアミド樹脂(A)60~75質量%と、前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)25~40質量%と、の合計100質量部と、  
ポリアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルを少なくとも1種以上含む前記界面活性剤(C)0.1~1.0質量部と、を含有し、  
前記ポリアミド樹脂組成物中に分散している前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の平均分散粒径が1~20 $\mu$ mであるポリアミド樹脂組成物。
- [2] 前記ポリアミド樹脂(A)が、融点が180~250°Cのポリアミド樹脂(A2)をさらに含有する、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [3] 前記ポリアミド樹脂(A)が、前記ポリアミド樹脂(A1)40~80質量%と、前記ポリアミド樹脂(A2)20~60質量%と、からなる、請求項2に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [4] 前記ポリアミド樹脂(A1)が、ポリアミド66である、請求項1から3のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [5] 前記ポリアミド樹脂(A2)が、ポリアミド6、およびポリアミド6、ポリアミド610、ポリアミド612またはポリアミド6Iの単量体単位1種類以上とポリアミド66の単量体単位とからなるポリアミド共重合体、から選ばれる1種類以上のポリアミドである、請求項2から4のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [6] 前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の平均分散粒径が、5~15 $\mu$ mである、請求項1から5のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [7] 前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)が、メラミンシアヌレートである、請求項1から6のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。
- [8] 前記界面活性剤(C)が、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタン



モノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、およびポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートからなる群から選ばれる少なくとも1種類である、請求項1から7のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

- [9] ポリアミド樹脂(A)と、メラミンシアヌレート系難燃剤(B)と、界面活性剤(C)と、を含有するポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、

全ての成分を少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第一供給口から投入して熔融混練する工程を含み、

前記ポリアミド樹脂組成物が、

融点が255～270℃のポリアミド樹脂(A1)を少なくとも1種以上含む前記ポリアミド樹脂(A)60～75質量%と、前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)25～40質量%と、の合計100質量部と、

ポリアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルを少なくとも1種以上含む前記界面活性剤(C)0.1～1.0質量部と、を含有し、

前記ポリアミド樹脂組成物中に分散している前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の平均分散粒径が1～20 $\mu$ mである、ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

- [10] 前記投入が、前記ポリアミド樹脂(A)の全量と前記界面活性剤(C)の全量と前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の10～50質量%とからなるブレンド物を少なくとも1機の原料供給装置を用いて二軸押出機の第一供給口から投入することと、前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の50～90質量を前記原料供給装置とは別の少なくとも1機の原料供給装置を用いて前記二軸押出機の第一供給口から投入することと、を含む、請求項9に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

- [11] 前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)の中位径が1～25 $\mu$ mである、請求項9または10に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

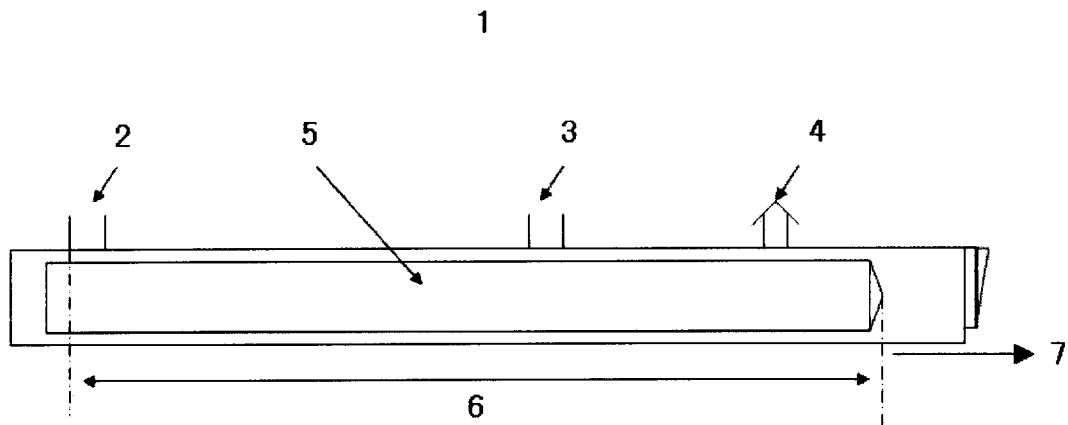
- [12] 前記ポリアミド樹脂(A)が、融点が255～270℃のポリアミド樹脂(A1)40～70質量%と、融点が180～250℃のポリアミド樹脂(A2)30～60質量%と、からなる、請求項9から11のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

- [13] 前記ポリアミド樹脂(A1)がポリアミド66であり、ポリアミド樹脂(A2)が、ポリアミド6、

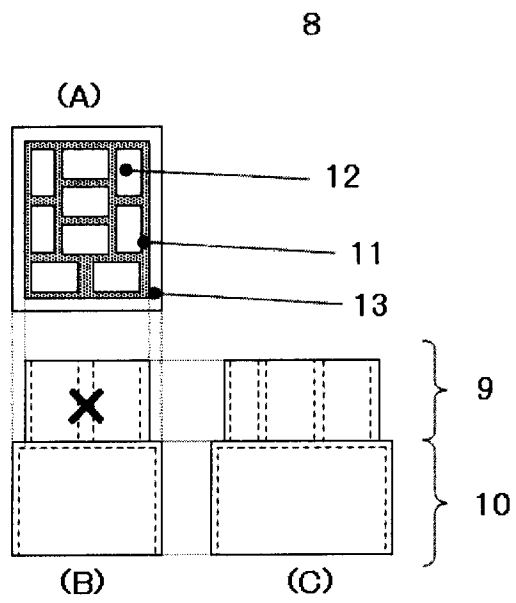
およびポリアミド6、ポリアミド610、ポリアミド612、またはポリアミド6Iの単量体単位1種類以上とポリアミド66の単量体単位とからなるポリアミド共重合体、から選ばれる1種類以上のポリアミドである、請求項9から12のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

- [14] 前記メラミンシアヌレート系難燃剤(B)が、メラミンシアヌレートである、請求項9から13のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。
- [15] 前記界面活性剤(C)が、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、およびポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートからなる群から選ばれる少なくとも1種類である、請求項9から14のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/060276

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08L77/00(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08K5/3492(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)  
C08L77/00, C08J3/20, C08K5/103, C08K5/3492

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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 2003-292775 A (Asahi Kasei Corp.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Par. Nos. [0019], [0033] (Family: none)	1-15
Y	JP 5-339417 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21.12.93), Claims; Par. No. [0028] (Family: none)	1-15
A	JP 11-12460 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Claims; Par. Nos. [0008] to [0009] (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 June, 2008 (19.06.08)	Date of mailing of the international search report 15 July, 2008 (15.07.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060276

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 8-157712 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 June, 1996 (18.06.96), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 61-238850 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 October, 1986 (24.10.86), Page 1, lower left column, lines 1 to 12; page 2, lower left column, lines 4 to 16 (Family: none)	1-15
A	JP 54-148050 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 November, 1979 (19.11.79), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 2004-292531 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 21 October, 2004 (21.10.04), Claims (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L77/00(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08K5/3492(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. C08L77/00, C08J3/20, C08K5/103, C08K5/3492

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-292775 A (旭化成株式会社) 2003. 10. 15, 特許請求の範囲、 段落[0019][0033] (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 5-339417 A (旭化成工業株式会社) 1993. 12. 21, 特許請求の範囲、 段落[0028] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 11-12460 A (旭化成工業株式会社) 1999. 01. 19, 特許請求の範囲、 段落[0008]-[0009] (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

19.06.2008

国際調査報告の発送日

15.07.2008

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)

渡辺 陽子

4 J

9 2 7 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 8-157712 A (旭化成工業株式会社) 1996.06.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 15
A	JP 61-238850 A (ダイセル化学工業株式会社) 1986.10.24, 1頁左 下欄1~12行、2頁左下欄4~16行 (ファミリーなし)	1 - 15
A	JP 54-148050 A (旭化成工業株式会社) 1979.11.19, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	1 - 15
A	JP 2004-292531 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004.10.21, 特許 請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 15