

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6354379号
(P6354379)

(45) 発行日 平成30年7月11日 (2018. 7. 11)

(24) 登録日 平成30年6月22日 (2018. 6. 22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 77/00 (2006. 01)
 C O 8 L 67/00 (2006. 01)
 C O 8 K 5/3435 (2006. 01)
 C O 8 K 5/3492 (2006. 01)
 C O 8 G 63/60 (2006. 01)

C O 8 L 77/00
 C O 8 L 67/00
 C O 8 K 5/3435
 C O 8 K 5/3492
 C O 8 G 63/60

請求項の数 11 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2014-128729 (P2014-128729)
 (22) 出願日 平成26年6月24日 (2014. 6. 24)
 (65) 公開番号 特開2015-28155 (P2015-28155A)
 (43) 公開日 平成27年2月12日 (2015. 2. 12)
 審査請求日 平成29年5月22日 (2017. 5. 22)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-136270 (P2013-136270)
 (32) 優先日 平成25年6月28日 (2013. 6. 28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 服部 恵一
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
 レ株式会社名古屋事業場内
 (72) 発明者 余郷 英男
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内

審査官 今井 督

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミド樹脂 (a) 100重量部に対して、難燃剤 (b) 1~100重量部、分子量が2600以上であるヒンダードアミン系安定剤 (c) 0.1~5重量部およびシアノアクリレート系紫外線吸収剤 (d) 0.1~5重量部を配合してなり、

前記ヒンダードアミン系安定剤 (c) が末端アミノ基を封止されたものであり、

ポリアミド樹脂 (a) 100重量部に対して、さらに、芳香族オキシカルボニル単位 (S)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位 (T)、および、芳香族ジカルボニル単位 (U) から選ばれる少なくとも1種の構造単位と3官能以上の有機残基 (D) とを含み、かつ、Dの含有量が樹状ポリエステルを構成する全単量体に対して7.5~50モル%の範囲にある溶融液晶性を示す樹状ポリエステル樹脂 (e) 0.5~10重量部を配合してなる、ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】

前記難燃剤 (b) が窒素系難燃剤である請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリアミド樹脂 (a) 100重量部に対して、さらに、酸無水物 (f) 0.01~10重量部を配合してなる請求項1または2記載のポリアミド樹脂組成物。


【請求項 4】

前記樹状ポリエステル樹脂 (e) において、芳香族オキシカルボニル単位 (S)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位 (T)、および、芳香族ジカルボニル単位 (U) が、

【化 1】



10

R1: 



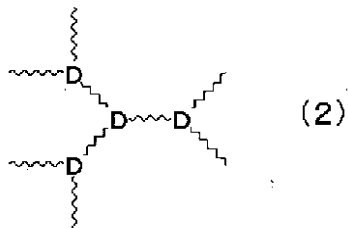
30



【請求項 5】

前記樹状ポリエステル樹脂（e）が、式（2）で示される基本骨格を含有する請求項1～4のいずれか記載のポリアミド樹脂組成物。

【化 3】



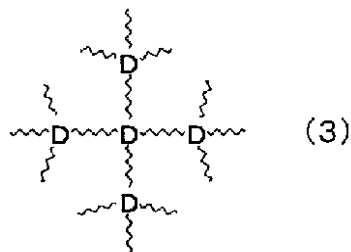
(ここで、Dは3官能化合物の有機残基であり、D - D間はエステル結合および/またはアミド結合により直接、あるいは、前記S、TおよびUから選ばれる構造単位を介して結合している。)

10

【請求項 6】

前記樹状ポリエステル樹脂(e)が式(3)で示される基本骨格を含有する請求項1~4のいずれか記載のポリアミド樹脂組成物。

【化 4】



20

(ここで、Dは4官能化合物の有機残基であり、D - D間はエステル結合および/またはアミド結合により直接、あるいは、前記S、TおよびUから選ばれる構造単位を介して結合している。)

【請求項 7】

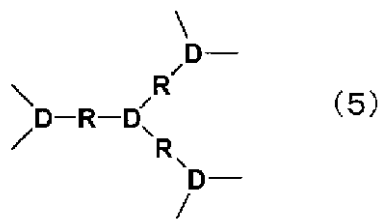
前記樹状ポリエステル樹脂(e)のDで表される有機残基が芳香族化合物由来の有機残基である請求項1~6のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

30

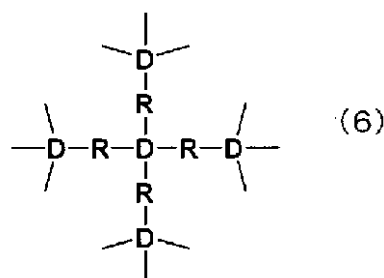
【請求項 8】

前記樹状ポリエステル樹脂(e)のDで表される有機残基が式(5)または(6)で表される有機残基である請求項7記載のポリアミド樹脂組成物。

【化 5】



40



50

【請求項 9】

前記酸無水物（f）が不飽和炭化水素基を有しない請求項 3～8 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 10】

前記請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品。

【請求項 11】

成形品の最薄肉部が 0.5 mm 以下である請求項 10 に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ポリアミド樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂、特に機械的特性、熱的性質に優れるエンジニアリングプラスチックは、その優れた特性を活かして様々な用途において使用されている。エンジニアリングプラスチックの一種であるポリアミド樹脂は、機械特性と靱性のバランスに優れることから、射出成形用を中心として、各種電気・電子部品、機械部品および自動車部品などの用途に使用されている。

【0003】

20

これらエンジニアリングプラスチックの用途のうち、特に電気・電子部品においては、難燃性に対する要求が強く、各種難燃剤を用いた難燃性付与検討が行われてきた。これまでに、難燃性ポリアミド樹脂組成物としては、例えば、水酸化マグネシウムにより難燃化されたポリアミド樹脂組成物（例えば、特許文献 1 参照）、熱可塑性樹脂に、臭素系難燃剤およびラジカル発生剤を配合してなる難燃性樹脂組成物（例えば、特許文献 2 参照）、炭素数 6～12 の脂肪族および脂環族のジアミンとテレフタル酸から誘導されるアミド構造単位を含有し、アミド基濃度が 7 以上であり、融点が 280 以上 325 未満であるポリアミド樹脂、及び、非ハロゲン系難燃剤からなることを特徴とする難燃性ポリアミド樹脂組成物（例えば、特許文献 3 参照）などが提案されている。また、難燃性ポリマーの製造方法として、オレフィン樹脂に、立体障害アルコキシアミン安定剤とトリス[3-プロモ-2,2-ビス(プロモメチル)プロピル]ホスフェートとの相乗混合物を添加する方法（例えば、特許文献 4 参照）などが提案されている。しかしながら、高度な難燃性を付与するために難燃剤を添加すると、成形品の機械特性が低下する課題があった。

30

【0004】

また、昨今、ポリアミド樹脂は、前記エンジニアリングプラスチックの用途の中でも、意匠部に使用されることが多くなり、高度な意匠性、特に耐候性が要求されている。耐候性に優れたポリアミド樹脂に関し、これまでに、ポリアミド樹脂、紫外線吸収剤、光安定剤及び着色剤を含む樹脂組成物からなる釣り系（例えば、特許文献 5 参照）などが提案されている。しかしながら、かかる樹脂組成物を前記用途に使用するためには、難燃性が不十分である課題があった。

40

【0005】

また、コネクタ、筐体用途において、特に携帯電話、ノート型 PC 等のモバイル用途部品の薄肉化・小型化が進んでいることから、これらの用途に用いられるポリアミド樹脂組成物には、流動性の向上が要求されている。流動性に優れるポリアミド樹脂組成物としては、樹状ポリエステル樹脂を配合してなるポリアミド樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献 6～7 参照）。昨今、該用途においても高度な意匠性を求められることから、耐候性の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】

50

【特許文献 1】特開平 11 - 100498 号公報
 【特許文献 2】特開平 11 - 199784 号公報
 【特許文献 3】特開平 11 - 302534 号公報
 【特許文献 4】特開 2011 - 168797 号公報
 【特許文献 5】特開 2000 - 300131 号公報
 【特許文献 6】特開 2009 - 114366 号公報
 【特許文献 7】特開 2011 - 195814 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

本発明は、難燃性、機械特性および耐候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提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、

(1) ポリアミド樹脂 (a) 100 重量部に対して、難燃剤 (b) 1 ~ 100 重量部、分子量が 2600 以上であるヒンダードアミン系安定剤 (c) 0.1 ~ 5 重量部およびシアノアクリレート系紫外線吸収剤 (d) 0.1 ~ 5 重量部を配合してなり、

前記ヒンダードアミン系安定剤 (c) が末端アミノ基を封止されたものであり、

20

ポリアミド樹脂 (a) 100 重量部に対して、さらに、芳香族オキシカルボニル単位 (S)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位 (T)、および、芳香族ジカルボニル単位 (U) から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位と 3 官能以上の有機残基 (D) とを含み、かつ、D の含有量が樹状ポリエステルを構成する全単量体に対して 7.5 ~ 50 モル% の範囲にある熔融液晶性を示す樹状ポリエステル樹脂 (e) 0.5 ~ 10 重量部を配合してなる、ポリアミド樹脂組成物。

(2) 前記難燃剤 (b) が窒素系難燃剤である (1) 記載のポリアミド樹脂組成物。

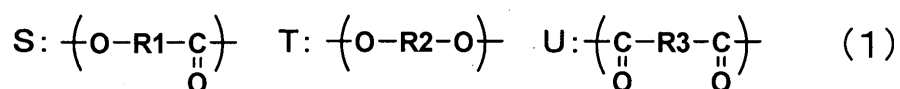
(3) ポリアミド樹脂 (a) 100 重量部に対して、さらに、酸無水物 (f) 0.01 ~ 10 重量部を配合してなる (1) または (2) 記載のポリアミド樹脂組成物。

(4) 前記樹状ポリエステル樹脂 (e) において、芳香族オキシカルボニル単位 (S)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位 (T)、および、芳香族ジカルボニル単位 (U) が、それぞれ下式 (1) で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位であり、かつ、D の含有量を 1 モルとした場合に S、T および U それぞれの含有量 p、q および r が $p + q + r = 1 \sim 10$ モルの範囲にある (1) ~ (3) のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物。

30

【0009】

【化 1】



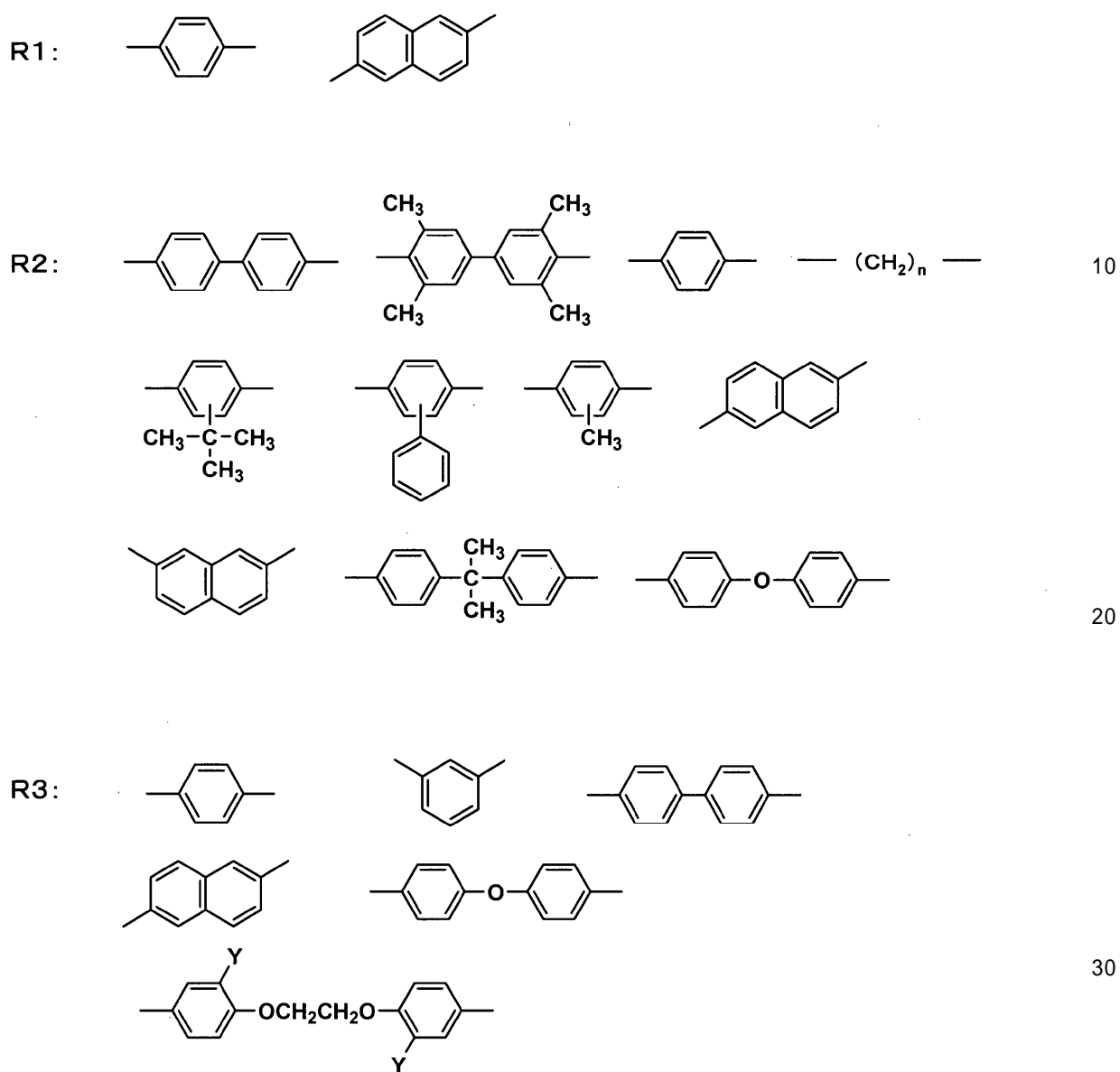
40

【0010】

(ここで、R1、R2 および R3 は、それぞれ下式で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位である。)

【0011】

【化 2】



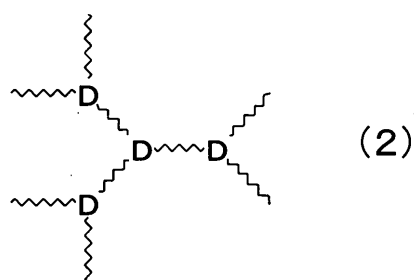
【0012】

(ただし、式中Yは、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも1種である。式中nは2～8の整数である。)

(5) 前記樹状ポリエステル樹脂(e)が、式(2)で示される基本骨格を含有する(1)～(4)のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【0013】

【化 3】



10

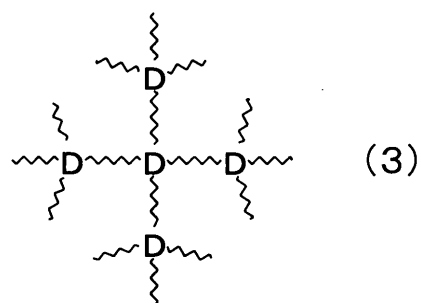
【0014】

(ここで、Dは3官能化合物の有機残基であり、D - D間はエステル結合および/またはアミド結合により直接、あるいは、前記S、TおよびUから選ばれる構造単位を介して結合している。)

(6) 前記樹状ポリエステル樹脂(e)が式(3)で示される基本骨格を含有する(1) ~ (4)のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【0015】

【化 4】



20

【0016】

(ここで、Dは4官能化合物の有機残基であり、D - D間はエステル結合および/またはアミド結合により直接、あるいは、前記S、TおよびUから選ばれる構造単位を介して結合している。)

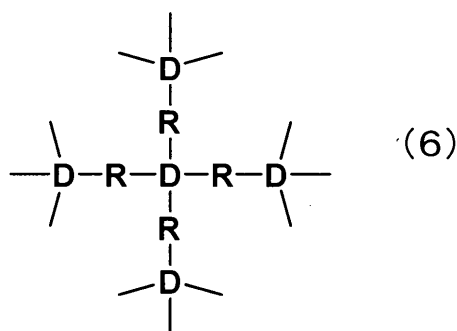
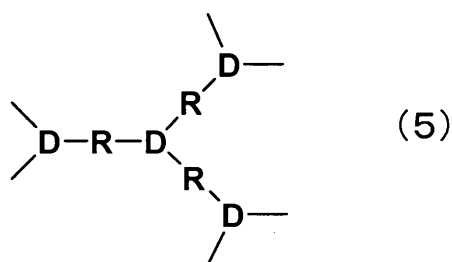
(7) 前記樹状ポリエステル樹脂(e)のDで表される有機残基が芳香族化合物由来の有機残基である(1) ~ (6)のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

(8) 前記樹状ポリエステル樹脂(e)のDで表される有機残基が式(5)または(6)で表される有機残基である(7)記載のポリアミド樹脂組成物。

【0017】

30

【化 5】



【 0 0 1 8 】

(9) 前記酸無水物 (f) が不飽和炭化水素基を有しない (3) ~ (8) のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物。

(1 0) 前記 (1) ~ (9) のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品。

(1 1) 成形品の最薄肉部が 0 . 5 m m 以下である (1 0) に記載の成形品。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明のポリアミド樹脂組成物によれば、難燃性、機械特性および耐候性に優れた成形品を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

本発明に用いられるポリアミド樹脂 (a) は、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる原料とする。これら原料としては、例えば、6 - アミノカプロン酸、11 - アミノウンデカン酸、12 - アミドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノカルボン酸、 ϵ - カプロラクタム、 γ - ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2 - メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、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 - / 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などの脂肪族ジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン、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 (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、ビス (3 - メチル - 4 - アミノシクロヘキシル) メタン、2, 2 - ビス (4 - アミノシクロヘキシル) プロパン、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脂環族ジアミン、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2 - クロロテレフタル酸、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、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1,

10

20

30

40

50

3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。本発明においては、これらの原料から誘導されるホモポリマーまたはコポリマーを2種以上配合してもよい。

【0021】

これらの原料から得られるポリアミド樹脂の中でも、ポリカプロラクタム（ナイロン6）およびポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）が成形性および流動性の観点から好ましい。成形品の耐候性をより向上させる観点から、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）がさらに好ましい。

【0022】

本発明で用いられるポリアミド樹脂（a）の重合度には特に制限がないが、サンプル濃度0.01g/mlの98%濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が、1.5～4.0の範囲内であることが好ましく、2.0～3.0の範囲内であることがより好ましい。

【0023】

本発明に用いられる難燃剤（b）は、本発明のポリアミド樹脂組成物に難燃性を付与できる物であれば特に限定されない。具体的には、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、水酸化マグネシウムなどのハロゲン原子を含まない非ハロゲン系難燃剤や、臭素系難燃剤などのハロゲン系難燃剤などを挙げることができ、これらの難燃剤を2種以上配合してもよい。成形品の耐候性をより向上させる観点から、窒素系難燃剤が好ましい。

【0024】

本発明のポリアミド樹脂組成物において、難燃剤（b）の配合量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して、1～100重量部である。難燃剤（b）の配合量が1重量部に満たない場合には、成形品の難燃性が低下する。3重量部以上が好ましく、5重量部以上がより好ましい。また、難燃剤（b）の配合量が100重量部を超える場合には、ポリアミド樹脂組成物の流動性が著しく低下し、成形品の機械特性も低下する。成形品の機械特性をより向上させる観点から、70重量部以下が好ましく、50重量部以下がより好ましく、40重量部以下がさらに好ましい。

【0025】

リン系難燃剤としては、具体的には、赤リン、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミンなどのポリリン酸系化合物、芳香族ホスフェート系化合物、芳香族ビスホスフェート系化合物などが挙げられる。

【0026】

窒素系難燃剤としては、例えば、シアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン系化合物との塩などが挙げられる。シアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン系化合物との塩とは、シアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン系化合物との付加物であり、通常は1対1（モル比）、場合により1対2（モル比）の付加物である。トリアジン系化合物としては、例えば、メラミン、モノ（ヒドロキシメチル）メラミン、ジ（ヒドロキシメチル）メラミン、トリ（ヒドロキシメチル）メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2 - アミド - 4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジンなどが挙げられ、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンが好ましい。

【0027】

水酸化マグネシウムは通常市販されているものであり、粒子径、比表面積、形状など特に限定されるものではないが、粒子径が0.1～20μm、比表面積が3～75m²/gで、球状、針状または小板状のものが好ましい。水酸化マグネシウムは、表面処理が施されていてもいなくてもよい。表面処理方法としては、例えば、シランカップリング剤、アニオン界面活性剤、多官能性有機酸、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂により被覆する方法などが挙げられる。

【0028】

臭素系難燃剤としては、化学構造中に臭素を含有する化合物であれば特に制限はなく、通常公知の難燃剤を使用することができる。例えば、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロ

10

20

30

40

50

モトルエン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニル、ヘキサブロモシクロデカン、デカブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモジフェニルエーテル、ビス（ペンタブロモフェノキシ）エタン、エチレンビス（テトラブロモフタルイミド）、テトラブロモビスフェノールAなどのモノマー系有機臭素化合物、臭素化ポリカーボネート（例えば、臭素化ビスフェノールAを原料として製造されたポリカーボネートオリゴマーあるいはそのビスフェノールAとの共重合体）、臭素化エポキシ化合物（例えば、臭素化ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジエポキシ化合物や臭素化フェノール類とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるモノエポキシ化合物）、ポリ（臭素化ベンジルアクリレート）、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノールA、塩化シアヌールおよび臭素化フェノールの縮合物、臭素化ポリスチレン、ポリ（臭素化スチレン）、架橋臭素化ポリスチレンなどの臭素化ポリスチレン、架橋または非架橋臭素化ポリ - メチルスチレンなどのハロゲン化されたポリマー系臭素化合物などが挙げられる。なかでもエチレンビス（テトラブロモフタルイミド）、臭素化エポキシ化合物、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルおよび臭素化ポリカーボネートが好ましく、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルおよび臭素化ポリカーボネートがより好ましい。

10

【0029】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、上記難燃剤と相乗的に難燃性を向上させる難燃助剤を配合してもよい。難燃助剤としては、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、四酸化アンチモン、十三酸化六アンチモン、結晶性アンチモン酸、アンチモン酸ナトリウム、アンチモン酸リチウム、アンチモン酸バリウム、リン酸アンチモン、硼酸亜鉛、錫酸亜鉛、塩基性モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム亜鉛、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、膨潤性黒鉛、カーボンブラック等が挙げられる。これらのうち、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンがより好ましい。難燃助剤の配合量は、難燃性をより向上させる観点から、ポリアミド樹脂（a）100重量部に対して、0.2～30重量部が好ましい。

20

【0030】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、光安定剤として分子量が2000以上であるヒンダードアミン系安定剤（c）（以下、「ヒンダードアミン系安定剤（c）」と記載する場合がある）および紫外線吸収剤としてシアノアクリレート系化合物（d）を配合してなる。これらを配合することにより、成形品の耐候性を向上させることができる。

30

【0031】

本発明に用いられるヒンダードアミン系安定剤（c）としては、例えば、ジブチルアミン・2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン・N,N'-ビス（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル）ヘキサン-1,6-ジイルジアミン・N-（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル）ブチルアミン重縮合物、エタン-1,2-カルボン酸・ジメチルエステル・4-ハイドロオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジンエタノール重縮合物、プロパン-1,2-カルボン酸・ジメチルエステル・4-ハイドロオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジンエタノール重縮合物、ポリ[[6-[(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ]-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ]-1,6-ヘキサンジイル[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ]]、1,6-ヘキサンジアミン・N,N'-ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル）・2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン・N-ブチル-1-ブタンアミン・N-ブチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジアミン重縮合物などを挙げることができる。これらを2種以上配合してもよい。また、ヒンダードアミン系安定剤（c）の分子量は2000以上とする。ヒンダードアミン系安定剤（c）の分子量が2000に満たない場合には、成形品の耐候性および機械特性が低下する。ここで、ヒンダードアミン系安定剤（c）の分子量は、GPC-LS法により測定す

40

50

ることができる。

【0032】

前記ヒンダードアミン系安定剤(c)は、末端アミノ基を封止されたものであることが好ましい。ポリアミド樹脂(a)と反応しやすいヒンダードアミン系安定剤の未反応の分子末端アミノ基を封止することで、ポリアミド樹脂組成物の流動性を向上させることができる。さらに、滞留による成形品の機械特性の低下を抑制することができる。ここで、未反応の分子末端アミノ基とは、分子末端の1級または2級のアミノ基を指し、例えば、1,6-ヘキサンジアミン・N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)・2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン・1-ブタンアミン・2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジアミン重縮合物の場合、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル基以外の分子中に存在する1級アミンまたは2級アミンを指す。また、封止とは、反応を抑制するためにこれらの1級アミノ基または2級アミノ基にアルキル基の置換基を付加させて、3級アミノ基にすることを意味する。末端アミノ基を封止したヒンダードアミン系安定剤としては、例えば、ジブチルアミン・2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン・N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ヘキサン-1,6-ジイルジアミン・N-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ブチルアミン重縮合物などが挙げられる。

10

【0033】

本発明のポリアミド樹脂組成物において、ヒンダードアミン系安定剤(c)の配合量は、ポリアミド樹脂(a)100重量部に対して、0.1~5重量部である。前記ヒンダードアミン系安定剤(c)の配合量が0.1重量部に満たない場合には、成形品の耐候性が低下する。また、前記ヒンダードアミン系安定剤(c)の配合量が5重量部を越える場合には、成形品の難燃性、機械特性が低下し、滞留による成形品の機械特性の低下が増大する。4重量部以下が好ましい。

20

【0034】

本発明に用いられるシアノアクリレート系紫外線吸収剤(d)としては、例えば、2,2-ビス{[2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリロイルオキシ]メチル}プロパン-1,3-ジイル=ビス(2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート)、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどを挙げることができる。これらを2種以上配合してもよい。

30

【0035】

本発明のポリアミド樹脂組成物において、シアノアクリレート系紫外線吸収剤(d)の配合量は、ポリアミド樹脂(a)100重量部に対して、0.1~5重量部である。シアノアクリレート系紫外線吸収剤(d)の配合量が0.1重量部に満たない場合には、成形品の耐候性が低下する。また、シアノアクリレート系紫外線吸収剤(d)の配合量が5重量部を越える場合には、成形品の難燃性および機械特性が低下する。4重量部以下が好ましい。

【0036】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、熔融液晶性を示す樹状ポリエステル樹脂(e)(以下、「樹状ポリエステル樹脂(e)」と記載する場合がある)を配合することが好ましい。樹状ポリエステル樹脂(e)を配合することにより、ポリアミド樹脂組成物の流動性を向上させることができる。また、前記ヒンダードアミン系安定剤(c)は滞留時にゲル化しやすい傾向にあるが、樹状ポリエステル樹脂(e)を配合することにより、滞留時における前記ヒンダードアミン系安定剤(c)のゲル化を抑制し、滞留による成形品の機械特性の低下を抑制することができる。従来、樹状ポリエステル樹脂を配合してなるポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品は着色しやすく、耐候性が低下する傾向にあったが、ヒンダードアミン系安定剤(c)およびシアノアクリレート系紫外線吸収剤(d)を配合してなる本発明のポリアミド樹脂組成物は、樹状ポリエステル樹脂(e)を配合した場合にも、成形品の耐候性の低下を抑制することができるため、樹状ポリエステル樹脂(e)

40

50

）を配合してなるポリアミド樹脂組成物において特に高い効果を奏する。

【 0 0 3 7 】

本発明のポリアミド樹脂組成物において、樹状ポリエステル樹脂（e）の配合量は、ポリアミド樹脂（a）100重量部に対して、0.01～10重量部が好ましい。樹状ポリエステル樹脂（e）の配合量を0.01重量以上とすることで、ポリアミド樹脂組成物の流動性をより向上させることができる。0.1重量部以上がより好ましく、0.5重量部以上がさらに好ましい。また、樹状ポリエステル樹脂（e）の配合量を10重量部以下とすることで、成形品の着色を抑制し、耐候性をより向上させることができる。また、機械特性をより向上させることができる。

【 0 0 3 8 】

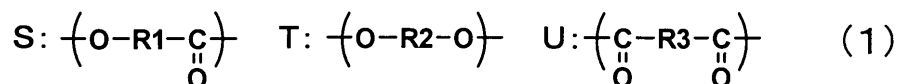
本発明に用いられる樹状ポリエステル樹脂（e）は、芳香族オキシカルボニル単位（S）、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位（T）、および、芳香族ジカルボニル単位（U）から選ばれる少なくとも1種の構造単位と、3官能以上の有機残基（D）とを含み、かつ、Dの含有量が樹状ポリエステルを構成する全単量体に対して7.5～50モル%の範囲にある樹状ポリエステル樹脂である。

【 0 0 3 9 】

ここで、前記樹状ポリエステル樹脂（e）において、芳香族オキシカルボニル単位（S）、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位（T）、および、芳香族ジカルボニル単位（U）は、それぞれ下式（1）で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位であることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

【化6】



【 0 0 4 1 】

ここで、R1、R2およびR3は、それぞれ下式で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位である。

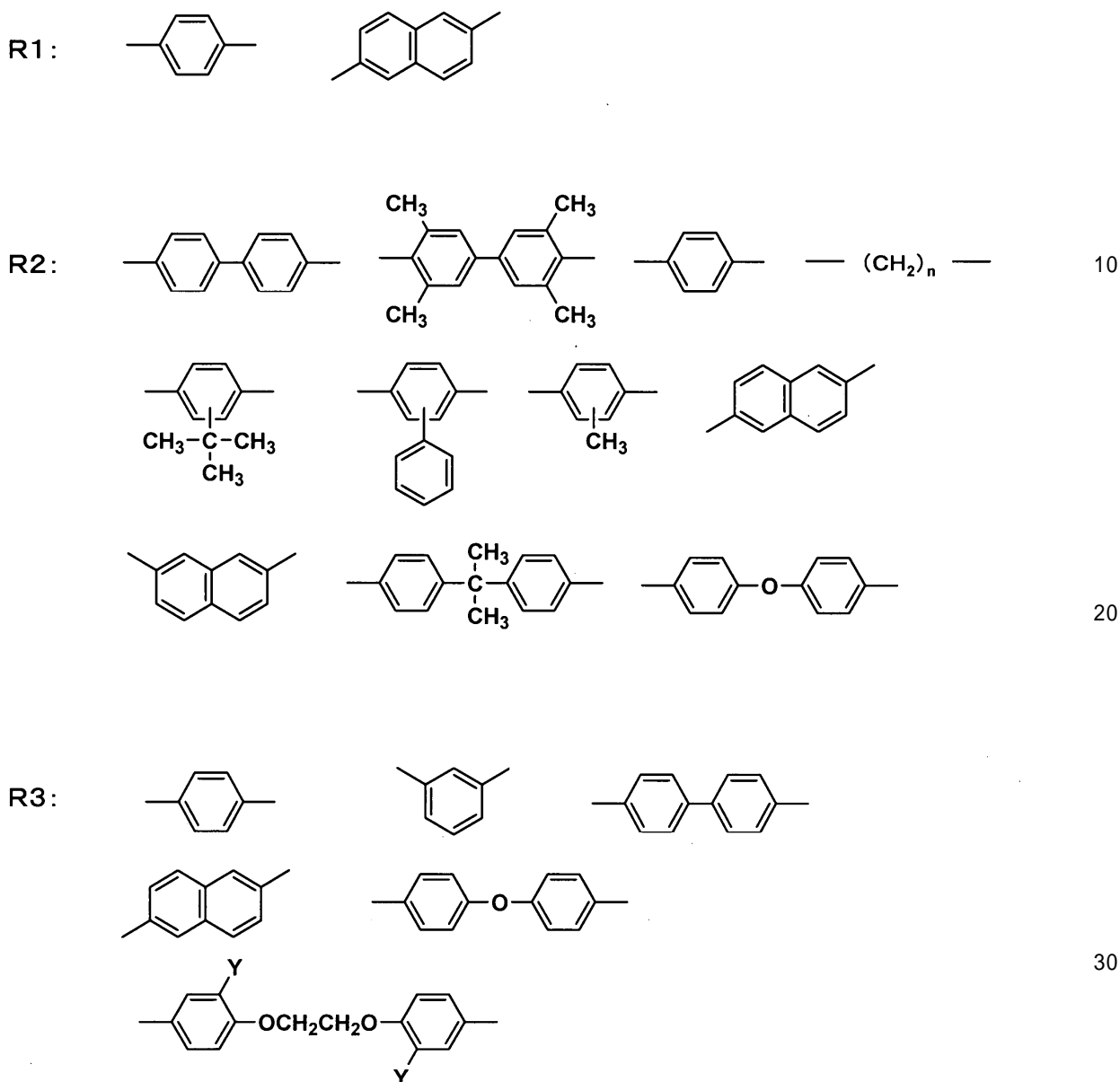
【 0 0 4 2 】

10

20

30

【化 7】



【0043】

ここで、式中Yは、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも1種である。アルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。式中nは2～8の整数である。

【0044】

本発明において、樹状ポリエステル樹脂(e)は、3官能以上の有機残基(D)が、互いにエステル結合および/またはアミド結合により直接、あるいは、枝構造部分であるS、TおよびUから選ばれる構造単位を介して結合した、3分岐以上の分岐構造を基本骨格としている。分岐構造は、3分岐、4分岐など単一の基本骨格で形成されていてもよいし、3分岐と4分岐など、複数の基本骨格が共存していてもよい。ポリマーの全てが該基本骨格からなる必要はなく、例えば、末端封鎖のために末端に他の構造が含まれてもよい。また、Dが3官能性の有機残基である場合には、樹状ポリエステル樹脂中には、Dの3つの官能基が全て反応している構造、2つだけが反応している構造、および1つだけしか反応していない構造が混在していてもよい。Dの3つの官能基が全て反応した構造が、D全体に対して15モル%以上であることが好ましく、より好ましくは20モル%以上であり

10

20

30

40

50

、さらに好ましくは30モル%以上である。また、Dが4官能性の有機残基である場合には、樹状ポリエステル樹脂中には、Dの4つの官能基が全て反応している構造、3つだけが反応している構造、2つだけが反応している構造、および1つしか反応していない構造が混在していてもよい。Dの4つの官能基が全て反応した構造がD全体に対して10モル%以上かつ3つの官能基が反応した構造が20モル%以上であることが好ましく、より好ましくは4つの官能基が反応した構造がD全体に対して20モル%以上かつ3つの官能基が反応した構造がD全体に対して30モル%以上であり、さらに好ましくは4つの官能基が反応した構造がD全体に対して25モル%以上かつ3つの官能基が反応した構造がD全体に対して35モル%以上である。

【0045】

10

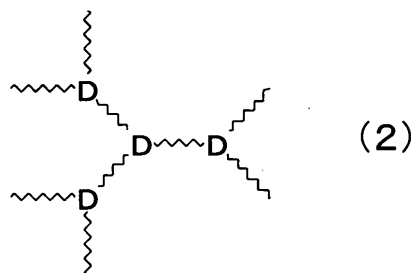
Dは、3官能化合物および/または4官能化合物の有機残基であることが好ましく、3官能化合物の有機残基であることがより好ましい。

【0046】

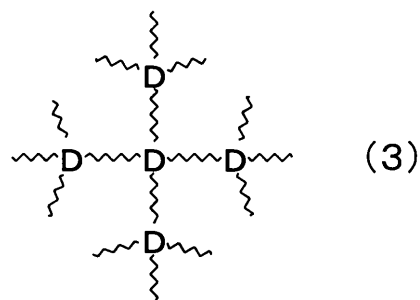
上記3分岐の基本骨格を模式的に示すと、下式(2)で示される。また上記4分岐の基本骨格を模式的に示すと、下式(3)で示される。

【0047】

【化8】



20



30

【0048】

本発明において、樹状ポリエステル樹脂(e)は、熔融液晶性を示すことが好ましい。ここで熔融液晶性を示すとは、室温から昇温していった際に、ある温度域で液晶状態を示すことである。液晶状態とは、剪断下において光学的異方性を示す状態である。

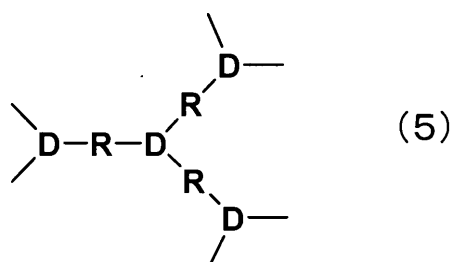
【0049】

40

熔融液晶性を示すために、3分岐の場合の基本骨格は、下式(5)で示されるように、有機残基(D)が、S、TおよびUから選ばれる構造単位により構成される枝構造部分Rを介して結合していることが好ましい。

【0050】

【化 9】



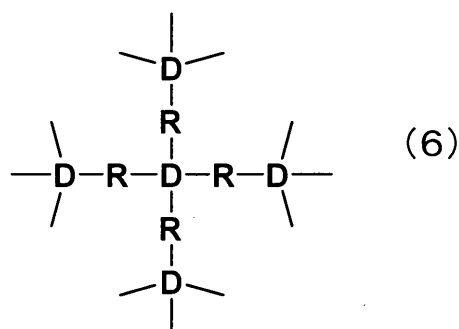
10

【 0 0 5 1】

同様に、4分岐の場合の基本骨格は、下式(6)で示される構造が好ましい。

【 0 0 5 2】

【化 1 0】



20

【 0 0 5 3】

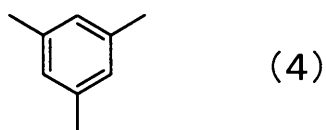
Dで表される3官能の有機残基については特に限定されないが、カルボキシル基、ヒドロキシル基およびアミノ基から選ばれる官能基を含有する化合物の有機残基であることが好ましい。例えば、グリセロール、メチロールプロパン、トリカルバリル酸、ジアミノプロパノール、ジアミノプロピオン酸などの脂肪族化合物の残基、トリメシン酸、トリメリット酸、4-ヒドロキシ-1,2-ベンゼンジカルボン酸、フロログルシノール、 α -レゾルシン酸、 β -レゾルシン酸、 γ -レゾルシン酸、トリカルボキシナフタレン、ジヒドロキシナフトエ酸、アミノフタル酸、5-アミノイソフタル酸、アミノテレフタル酸、ジアミノ安息香酸、メラミン、シアヌール酸などの芳香族化合物の残基などを挙げることができる。これらの中で芳香族化合物の残基が好ましく、下式(4)で表される残基がより好ましい。具体的には、トリメシン酸、 α -レゾルシン酸の残基が好ましく、より好ましくはトリメシン酸の残基である。

30

【 0 0 5 4】

【化 1 1】

40



【 0 0 5 5】

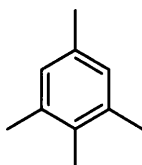
また、4官能以上の有機残基Dとしては、カルボキシル基、ヒドロキシル基およびアミノ基から選ばれる官能基を含有する化合物の有機残基であることが好ましい。例えば、エリスリトール、ペンタエリスリトール、スレイトール、キシリトール、グルシトール、マ

50

ンニトール、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラオール、1, 2, 3, 4, 5 - シクロヘキサンペンタンオール、1, 2, 3, 4, 5, 6 - シクロヘキサンヘキサンオール、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4, 5 - シクロヘキサンペンタカルボン酸、1, 2, 3, 4, 5, 6 - シクロヘキサンヘキサカルボン酸、クエン酸、酒石酸などの脂肪族化合物の残基や、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラオール、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラオール、1, 2, 3, 5 - ベンゼンテトラオール、1, 2, 3, 4, 5 - ベンゼンペンタンオール、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ベンゼンヘキサンオール、2, 2', 3, 3' - テトラヒドロキシビフェニル、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシビフェニル、3, 3', 4, 4' - テトラヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5' - テトラヒドロキシビフェニル、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラオール、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラオール、ピロメリット酸、メロファン酸、プレーニト酸、メリット酸、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 5, 5' - ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラオール、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラオール、1, 2, 4, 5, 6, 8 - ナフタレンヘキサオール、1, 2, 4, 5, 6, 8 - ナフタレンヘキサカルボン酸、没食子酸などの芳香族化合物の残基などが挙げられる。1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラオール、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラオール、1, 2, 3, 5 - ベンゼンテトラオール、ピロメリット酸、メロファン酸、プレーニト酸、没食子酸などの残基が好ましく、没食子酸の残基がより好ましく、下式(7)で表される残基がさらに好ましい。

【0056】

【化12】



(7)

【0057】

また、樹状ポリエステル樹脂(e)の芳香族ヒドロキシカルボニル単位(S)、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位(T)、芳香族ジカルボニル単位(U)は、樹状ポリエステル樹脂の分岐間の枝構造部分を構成する単位である。p、q、rはそれぞれ構造単位S、TおよびUの平均含有量(モル比)であり、Dの含有量dを1モルとした場合に $p + q + r$ は1~10であることが好ましい。 $p + q + r$ を上記の範囲内とすることで、枝鎖長が長すぎることによる剛直で綿密な樹状構造に基づく剪断応答性などの効果の低減を抑制することができる。 $p + q + r$ は2以上がより好ましい。また、 $p + q + r$ は6以下がより好ましい。このp、q、rの値は、例えば、樹状ポリエステル樹脂をペンタフルオロフェノール50重量%：クロロホルム50重量%の混合溶媒に溶解し、40℃でプロトン核の核磁気共鳴スペクトル分析を行った結果のそれぞれの構造単位に由来するピーク強度比から求めることができる。各構造単位のピーク面積強度比から、平均含有率を算出し、小数点3桁は四捨五入する。分岐構造Dの含有量dにあたるピークとの面積強度比から、枝部分Rの平均鎖長を算出し、 $p + q + r$ の値とする。この場合にも小数点3桁は四捨五入する。

【0058】

pとqおよびpとrの比率(p/q 、 p/r)は、いずれも5/95~95/5が好ましく、より好ましくは10/90~90/10であり、さらに好ましくは20/80~80/20である。 p/q 、 p/r の比率を95/5以下とすることで、樹状ポリエステル樹脂の融点を適当な範囲とすることができ、 p/q 、 p/r を5/95以上とすることで

樹状ポリエステル樹脂の熔融液晶性を容易に発現することができる。

【0059】

q と r は、実質的に等モルであることが好ましいが、末端基を制御するためにどちらかの成分を過剰に加えることもできる。q / r の比率は 0.7 ~ 1.5 の範囲が好ましく、より好ましくは 0.9 ~ 1.1 である。ここでいう等モルとは、繰り返し単位内でのモル量が等しいことを意味し、末端構造は含めない。ここで、末端構造とは、枝構造部分の末端を意味し、末端が封鎖されている場合などには、最も末端に近い枝構造部分の末端を意味する。

【0060】

さらに、R1、R2、R3 は前記構造単位である。

10

【0061】

R1 は、芳香族オキシカルボニル単位由来の構造であり、例えば、p - ヒドロキシ安息香酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸から生成した構造単位が挙げられる。好ましくは p - ヒドロキシ安息香酸由来の構造単位であり、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸由来のものを一部併用することも可能である。また、本発明の効果を損なわない範囲で、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸由来の構造単位を含有してもよい。

【0062】

R2 は、芳香族および/または脂肪族ジオキシ単位由来の構造であり、例えば、4,4' - ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、3,3',5,5' - テトラメチル - 4,4' - ジヒドロキシビフェニル、t - ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2,6 - ジヒドロキシナフタレン、2,7 - ジヒドロキシナフタレン、2,2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、エチレングリコール、1,3 - プロピレングリコール、1,4 - ブタンジオールなどから生成した構造単位などが挙げられる。好ましくは 4,4' - ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、エチレングリコールから生成した構造単位であり、4,4' - ジヒドロキシビフェニルとヒドロキノンもしくは 4,4' - ジヒドロキシビフェニルとエチレングリコールから生成した構造単位が含まれることが液晶性の制御の点から好ましい。

20

【0063】

R3 は、芳香族ジカルボニル単位から生成される構造単位であり、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6 - ナフタレンジカルボン酸、4,4' - ジフェニルジカルボン酸、1,2 - ビス(フェノキシ)エタン - 4,4' - ジカルボン酸、1,2 - ビス(2 - クロロフェノキシ)エタン - 4,4' - ジカルボン酸および 4,4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸などから生成した構造単位が挙げられる。好ましくはテレフタル酸、イソフタル酸から生成した構造単位であり、特に両者を併用した場合に融点調節がしやすく好ましい。セバシン酸やアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸から生成される構造単位が一部含まれていてもよい。

30

【0064】

樹状ポリエステル樹脂(e)の枝構造部分は、主としてポリエステル骨格からなることが好ましいが、カーボネート構造やアミド構造、ウレタン構造などを特性に大きな影響を与えない程度に導入することも可能であり、中でもアミド構造を導入することが好ましい。このような別の結合を導入することで、多種多様なポリアミド樹脂に対する相溶性を調整することが可能であり、好ましい。アミド結合の導入の方法としては、例えば、p - アミノ安息香酸、m - アミノ安息香酸、p - アミノフェノール、m - アミノフェノール、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、m - キシリレンジアミン、p - キシリレンジアミンなどの芳香族アミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2 - メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、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 - / 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などの脂肪族アミン、

40

50

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 (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、ビス (3 - メチル - 4 - アミノシクロヘキシル) メタン、2, 2 - ビス (4 - アミノシクロヘキシル) プロパン、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脂環族アミン化合物などを共重合する方法が好ましく、中でも p - アミノフェノール、p - アミノ安息香酸を共重合する方法が好ましい。

【0065】

R の構造の具体例としては、p - ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位および 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸から生成した構造単位からなる構造、p - ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸から生成した構造単位、4, 4' - ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位およびテレフタル酸から生成した構造単位からなる構造、p - ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、4, 4' - ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、テレフタル酸から生成した構造単位およびイソフタル酸から生成した構造単位からなる構造、p - ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、4, 4' - ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、ハイドロキノンから生成した構造単位、テレフタル酸から生成した構造単位およびイソフタル酸から生成した構造単位からなる構造、p - ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、エチレングリコールから生成した構造単位およびテレフタル酸から生成した構造単位からなる構造、p - ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、エチレングリコールから生成した構造単位、4, 4' - ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位およびテレフタル酸から生成した構造単位からなる構造、p - ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、ハイドロキノンから生成した構造単位、4, 4' - ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、テレフタル酸から生成した構造単位および 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸から生成した構造単位からなる構造、p - ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸から生成した構造単位、ハイドロキノンから生成した構造単位およびテレフタル酸から生成した構造単位からなる構造などが挙げられる。

【0066】

特に好ましいのは、下記構造単位 (I)、(II)、(III)、(IV) および (V) から構成される R もしくは下記構造単位 (I)、(II)、(VI) および (IV) から構成される R である。

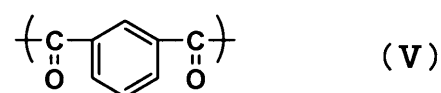
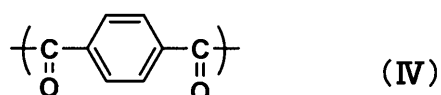
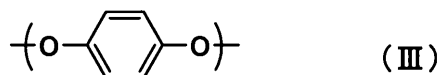
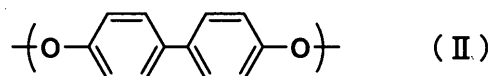
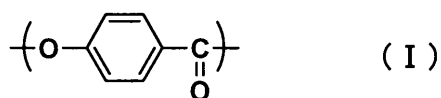
【0067】

10

20

30

【化 1 3】

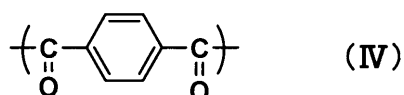
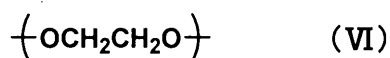
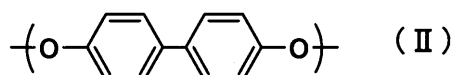
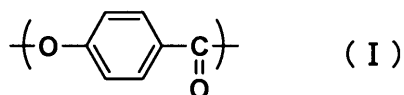


10

20

【 0 0 6 8 】

【化 1 4】



30

【 0 0 6 9 】

上記構造単位 (I)、(II)、(III)、(IV) および (V) から構成される R の場合には、構造単位 (I) の含有量 p は構造単位の合計 p + q + r に対して 30 ~ 70 % が好ましく、より好ましくは 45 ~ 60 % である。

40

【 0 0 7 0 】

また、構造単位 (II) の含有量 q (II) は構造単位 (II) および (III) の合計 q に対して 60 ~ 75 % が好ましく、より好ましくは 65 ~ 73 % である。また、構造単位 (IV) の含有量 r (IV) は構造単位 (IV) および (V) の合計 r に対して 60 ~ 92 % が好ましく、より好ましくは 60 ~ 70 % であり、さらに好ましくは 62 ~ 68 % である。

【 0 0 7 1 】

構造単位 (II) および (III) の合計 q と (IV) および (V) の合計 r は実質的に等モルであることが好ましいが、ポリマーの末端基を調節するためにカルボン酸成分またはヒドロキシル成分を過剰に加えてもよい。すなわち「実質的に等モル」とは、末端を

50

除くポリマー主鎖を構成するユニットとしては等モルであるが、末端を構成するユニットとしては必ずしも等モルとは限らないことを意味する。ここで末端が誘導体もしくは封鎖されている場合には、骨格 R の末端を意味する。

【0072】

上記構造単位 (I)、(II)、(VI) および (IV) から構成される R の場合には、上記構造単位 (I) の含有量 p は構造単位 (I)、(II) および (VI) の合計に対して 30 ~ 90 モル% が好ましく、40 ~ 80 モル% がより好ましい。また、構造単位 (VI) の含有量 q (VI) は (II) と (VI) の合計 q に対して 70 ~ 50 モル% が好ましく、60 ~ 80 モル% がより好ましい。また、構造単位 (IV) は構造単位 (II) および (VI) の合計と実質的に等モルであることが好ましいが、いずれかの成分を過剰に加えてもよい。

10

【0073】

また、樹状ポリエステル樹脂 (e) の末端は、カルボキシル基、水酸基、アミノ基またはその誘導体が好ましい。水酸基またはカルボキシル基の誘導体としては、例えば、メチルエステルなどのアルキルエステルやフェニルエステルやベンジルエステルなどの芳香族エステルなどが挙げられ、単官能エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オルト酢酸エステル系化合物、イソシアナート系化合物、酸無水物化合物などを用いて末端封鎖することも可能である。

【0074】

末端封鎖の方法としては、樹状ポリエステル樹脂を合成する際にあらかじめ単官能性の有機化合物を添加する方法や、ある程度樹状ポリエステル樹脂の骨格が形成された段階で単官能性の有機化合物を添加する方法などが挙げられる。

20

【0075】

具体的には、ヒドロキシル基末端やアセトキシ末端を封鎖する場合には、安息香酸、4 - t - ブチル安息香酸、3 - t - ブチル安息香酸、4 - クロロ安息香酸、3 - クロロ安息香酸、4 - メチル安息香酸、3 - メチル安息香酸、3, 5 - ジメチル安息香酸などと反応させる方法が挙げられる。

【0076】

また、カルボン酸末端を封鎖する場合には、アセトキシベンゼン、1 - アセトキシ - 4 - t - ブチルベンゼン、1 - アセトキシ - 3 - t - ブチルベンゼン、1 - アセトキシ - 4 - クロロベンゼン、1 - アセトキシ - 3 - クロロベンゼン、1 - アセトキシ - 4 - シアノベンゼンなどと反応させる方法が挙げられる。

30

【0077】

理論的に生成する末端基の内、上記末端封鎖に用いる有機化合物を、封鎖したい末端相当量添加することにより、末端封鎖が可能であるが、末端封鎖を充分に行う観点から、理論的に必要な末端基量に対して 1.005 倍以上を用いることが好ましく、より好ましくは 1.008 倍以上である。また、系内に残存する過剰な添加剤による反応速度低下やガス発生を抑制する観点から、1.01 倍以下が好ましい。

【0078】

また、有機残基 D の含有量は、樹状ポリエステル樹脂を構成する全単量体の含有量に対して 7.5 モル% 以上であり、10 モル% 以上がより好ましく、さらに好ましくは 20 モル% 以上である。このような場合に、枝構造部分の連鎖長が、樹状ポリエステル樹脂が樹状の形態をとるために適した長さとなるため好ましい。有機残基 D の含有量の上限としては、50 モル% 以下であり、45 モル% 以下が好ましく、40 モル% 以下がより好ましい。

40

【0079】

また、樹状ポリエステル樹脂 (e) は、特性に影響が出ない範囲で、部分的に架橋構造を有していてもよい。

【0080】

本発明に用いられる上記樹状ポリエステル樹脂 (e) の製造方法は、特に制限がなく、

50

公知のポリエステル重縮合法に準じて製造することができる。前記 R 1、R 2、R 3 で表される構造単位を構成する原料単調体をアシル化した後、多官能単量体を反応させる際に、多官能単量体の添加量（モル）を、全仕込み単量体（モル）に対して 7.5 モル%以上となるようにして製造する方法が好ましい。多官能単量体の添加量は、より好ましくは 10 モル%以上、より好ましくは 15 モル%以上、さらに好ましくは 20 モル%以上である。また、多官能単量体の添加量は、50 モル%以下が好ましく、より好ましくは 33 モル%以下である。

【0081】

例えば、前記構造単位 (I)、(II)、(III)、(IV) および (V) から構成される R とトリメシン酸から構成される樹状ポリエステル樹脂の製造方法としては、次の製造方法が好ましく挙げられる。

(1) p - アセトキシ安息香酸および 4, 4' - ジアセトキシビフェニル、ジアセトキシベンゼンとテレフタル酸、イソフタル酸から脱酢酸重縮合反応によって液晶性ポリエステルオリゴマーを合成し、トリメシン酸を加えて脱酢酸重縮合反応させて製造する方法。

(2) p - アセトキシ安息香酸および 4, 4' - ジアセトキシビフェニル、ジアセトキシベンゼンとテレフタル酸、イソフタル酸およびトリメシン酸から脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

(3) p - ヒドロキシ安息香酸および 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンとテレフタル酸、イソフタル酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって液晶性ポリエステルオリゴマーを合成し、トリメシン酸を加えて脱酢酸重縮合反応させて製造する方法。

(4) p - ヒドロキシ安息香酸および 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンとテレフタル酸、イソフタル酸およびトリメシン酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

(5) p - ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステルおよび 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンとテレフタル酸、イソフタル酸のジフェニルエステルから脱フェノール重縮合反応により液晶性ポリエステルオリゴマーを合成し、トリメシン酸を加えて脱フェノール重縮合反応によって製造する方法。

(6) p - ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステルおよび 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンとテレフタル酸、イソフタル酸のジフェニルエステルおよびトリメシン酸のフェニルエステルから脱フェノール重縮合反応によって製造する方法。

(7) p - ヒドロキシ安息香酸およびテレフタル酸、イソフタル酸、トリメシン酸などの芳香族ジカルボン酸に所定量のジフェニルカーボネートを反応させて、それぞれフェニルエステルとした後、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物を加え、脱フェノール重縮合反応によって製造する方法。

【0082】

なかでも (1) ~ (4) の製造方法が好ましく、鎖長制御と立体規制の点から (3) または (4) の製造方法がより好ましい。

【0083】

無水酢酸の使用量は、鎖長制御の点からフェノール性水酸基の合計の 0.95 当量以上 1.10 当量以下が好ましく、1.00 当量以上 1.05 当量以下がより好ましい。

【0084】

樹状ポリエステル樹脂 (e) は、末端に反応性のカルボン酸、水酸基またはその誘導体基があることが好ましく、配合するポリアミド樹脂 (a) の種類に応じて、無水酢酸量を調整することや、ジヒドロキシもしくはジカルボン酸モノマーを過剰に添加することにより、末端基を調整することが可能である。例えば、分子量を高くするためには、トリメシン酸のカルボン酸過剰分に相当するハイドロキノンや 4, 4' - ジヒドロキシビフェニルなどのジヒドロキシモノマーを過剰に加え、カルボン酸と水酸基当量を合わせることが好ましい。また、カルボン酸を優先的に末端基に残す場合には、ジヒドロキシモノマーの過剰添加を行わないことが好ましい。一方、水酸基を優先的に末端に残す場合には、ジヒド

10

20

30

40

50

ロキシモノマーをトリメシン酸のカルボン酸当量以上に過剰添加し、かつ無水酢酸モル比を1.00未満とすることが好ましい。

【0085】

これらの方法により、樹状ポリエステル樹脂(e)には、ポリアミド樹脂との反応性に富む末端基構造を選択的に設けることが可能である。一方、反応性を抑制するために、末端を選択的に生成した後、単官能エポキシ化合物、単官能カルボン酸などを用いて末端を封鎖した方が分散状態を調整しやすい場合もある。

【0086】

樹状ポリエステル樹脂(e)を脱酢酸重縮合反応により製造する際に、樹状ポリエステル樹脂が溶融する温度で、場合によっては減圧下で反応させ、所定量の酢酸を留出させ、重縮合反応を完了させる溶融重合法が好ましい。

10

【0087】

例えば、所定量のp-ヒドロキシ安息香酸および4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、テレフタル酸、イソフタル酸、無水酢酸を、攪拌翼、留出管を備え、下部に吐出口を備えた反応容器中に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら加熱し水酸基をアセチル化させた後、200~350まで昇温して酢酸を留出し、理論留出量の50%まで留出した段階で、トリメシン酸を所定量加えてさらに理論留出量の91%まで酢酸留出させ、反応を完了させる方法が挙げられる。

【0088】

アセチル化させる条件は、通常130~170の範囲、好ましくは135~155の範囲で、通常0.5~6時間、好ましくは1~2時間反応させる。

20

【0089】

重縮合させる温度は、樹状ポリエステル樹脂の溶融温度、例えば、200~350の範囲であり、好ましくは樹状ポリエステル樹脂の融点+10以上の温度であり、具体的には240~280が好ましい。重縮合させるときは常圧窒素下でも問題ないが、減圧すると反応が早く進み、系内の残留酢酸が少なくなるため好ましい。減圧度は通常0.1mmHg(13.3Pa)~200mmHg(26600Pa)であり、好ましくは10mmHg(1330Pa)~100mmHg(13300Pa)である。なお、アセチル化と重縮合は同一の反応容器で連続して行ってもよいし、アセチル化と重縮合を異なる反応容器で行ってもよい。

30

【0090】

得られた樹状ポリエステル樹脂は、それが溶融する温度で反応容器内を、例えば、およそ0.01~1.0kg/cm²(0.001~0.1MPa)に加圧し、反応容器下部に設けられた吐出口よりストランド状に吐出することができる。吐出口には断続的に開閉する機構を設け、液滴状に吐出することも可能である。

【0091】

吐出した樹状ポリエステル樹脂は、空気中もしくは水中を通過して冷却されたのち必要に応じて、カッティングもしくは粉碎される。

【0092】

得られたペレット、もしくは粒状または粉状の樹状ポリエステル樹脂は、必要に応じて、さらに熱乾燥や真空乾燥により水、酢酸などを除くことができ、重合度の微調整や重合度をより高くするために、固相重合をすることも可能である。

40

【0093】

例えば、窒素気流下または減圧下、樹状ポリエステル樹脂の融点-5~融点-50(例えば、200~300)の範囲で1~50時間加熱し、所望の重合度まで重縮合し、反応を完了させる方法が挙げられる。

【0094】

樹状ポリエステル樹脂の重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物を触媒として使用することもできる。

50

【0095】

本発明における樹状ポリエステル樹脂(e)の数平均分子量は、1,000~40,000が好ましく、より好ましくは1,000~20,000、さらに好ましくは1,000~10,000であり、最も好ましくは1,000~5,000である。なお、この数平均分子量は樹状ポリエステル樹脂が可溶な溶媒を使用してGPC-LS(ゲル浸透クロマトグラフ-光散乱)法により絶対分子量として測定した値である。

【0096】

また、本発明における樹状ポリエステル樹脂(e)の熔融粘度は、0.01~30Pa・sが好ましく、0.5~20Pa・sがより好ましく、1~10Pa・sがさらに好ましい。なお、この熔融粘度は樹状ポリエステル樹脂の液晶開始温度+10の条件で、ずり速度100/sの条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

10

【0097】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、樹状ポリエステル樹脂(e)とともに酸無水物(f)を配合することが好ましい。酸無水物(f)はポリアミド樹脂(a)のアミノ末端基と反応するため、ポリアミド樹脂(a)のアミノ末端基濃度を低減させることが可能となる。樹状ポリエステル樹脂(e)とともに酸無水物(f)を配合することにより、ポリアミド樹脂(a)と樹状ポリエステル樹脂(e)のエステルアミド交換反応が抑制され、樹状ポリエステル樹脂(e)による流動性向上の効果がより高度に発現する。このため、樹状ポリエステル樹脂(e)の配合量が少なくても十分な流動性向上効果を発現でき、ポリアミド樹脂組成物の十分な流動性を確保しつつ、成形品の着色をより抑制することができ、耐候性をより向上させることができる。

20

【0098】

本発明に用いられる酸無水物(f)の具体的な例としては、無水安息香酸、無水イソ酪酸、無水イタコン酸、無水オクタン酸、無水グルタル酸、無水コハク酸、無水酢酸、無水ジメチルマレイン酸、無水デカン酸、無水トリメリット酸、無水1,8-ナフタル酸、無水フタル酸、無水マレイン酸およびその誘導体などが挙げられる。これらを2種以上配合してもよい。中でも、無水フタル酸、無水コハク酸が好ましく用いられる。また、耐候性をより向上させる観点から、不飽和炭化水素基を有しないことが好ましく、無水コハク酸がより好ましい。

【0099】

30

本発明のポリアミド樹脂組成物における酸無水物(f)の配合量は、ポリアミド樹脂(a)100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましい。配合量を上記の範囲内とすることにより、ポリアミド樹脂(a)のアミノ末端基濃度を十分に低減させることができ、少ない配合量の樹状ポリエステル樹脂(e)でポリアミド樹脂組成物の流動性向上の効果をを得ることができる。さらに、成形品の着色をより抑制し、耐候性をより向上させることができる。酸無水物(f)の配合量は、0.1重量部以上がより好ましく、0.3重量部以上がさらに好ましい。また、酸無水物(f)の配合量は、5重量部以下が好ましく、4重量部以下が特に好ましい。

【0100】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、充填材を配合することができる。充填材は、繊維状、板状、粉末状、粒状などのいずれも使用することができ、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、炭酸カルシウムウイスカ、ワラステナイトウイスカ、硼酸アルミウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、金属繊維などの繊維状充填材、タルク、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、マイカ、カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケートなどの珪酸塩、酸化珪素、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属硫酸塩、ガラス・ビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、燐酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸

40

50

化アルミニウムなどの金属水酸化物、ガラスフレーク、ガラス粉、カーボンブラック、シリカ、黒鉛などの非繊維状充填材、モンモリロナイト、パイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母などの膨潤性層状珪酸塩などが挙げられる。膨潤性層状珪酸塩は、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換されていてもよく、有機オニウムイオンとしては、例えば、アンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。上記の充填材を2種以上配合してもよい。これら充填材の中で好ましくは繊維状充填材である。

10

【0101】

繊維状充填材として、具体的には、ガラス繊維、PAN（ポリアクリロニトリル）系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキーなどの繊維状、ウイスキー状充填材が挙げられる。上記繊維状充填材中、ガラス繊維および導電性が必要な場合にはPAN系の炭素繊維が好ましく使用される。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば、長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどを用いることができる。なお、本発明に使用する上記の繊維状充填材は、その表面が公知のカップリング剤（例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など）などにより処理されていてもよく、機械特性や耐不凍液性をより向上させることができる。また、ガラス繊維は、エチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被膜あるいは集束されていてもよい。

20

【0102】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、銅化合物を配合してもよく、長期耐熱性を向上させることができる。銅化合物の具体的な例としては、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅などの無機ハロゲン化銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅、リン酸銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅、サリチル酸第二銅、ステアリン酸第二銅、安息香酸第二銅および前記無機ハロゲン化銅とキシリレンジアミン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ベンズイミダゾールなどとの錯化合物などが挙げられる。なかでも1価のハロゲン化銅化合物が好ましく、ヨウ化第1銅などがより好ましい。銅化合物の配合量は、ポリアミド樹脂(a)100重量部に対して、0.01~2重量部が好ましく、0.015~1重量部がより好ましい。銅化合物の配合量を上記の範囲内とすることで、熔融成形時の金属銅の遊離を抑制することができ、着色をより抑制することができる。

30

【0103】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、銅化合物と共にハロゲン化アルカリを配合することも可能である。ハロゲン化アルカリ化合物としては、例えば、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムおよびヨウ化ナトリウムなどを挙げることができ、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムが好ましい。

40

【0104】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、耐衝撃改良材を配合することができる。耐衝撃改良材は、ポリアミド樹脂(a)とともに配合することで耐衝撃性を向上するものであれば限定されず、例えば、オレフィン系樹脂、アクリル系ゴム、シリコン系ゴム、フッ素系ゴム、ウレタン系ゴム、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマーなどのゴム質成分からなる少なくとも1つの層とそれとは異種の重合体からなる1つ以上の層からなる、いわゆるコアシェル型と呼ばれる多層構造体を挙げることができる。多層構造体を構成する層の数は、2層以上であればよく、3層ま

50

たは4層以上であってもよいが、内部に1層以上のゴム層（コア層）を有する多層構造体であることが好ましい。多層構造体のゴム層の種類は、ゴム弾性を有する重合体成分から構成されるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、アクリル成分、シリコン成分、スチレン成分、ニトリル成分、共役ジエン成分、ウレタン成分、エチレン成分、プロピレン成分、イソブテン成分などを重合させたものから構成されるゴムが挙げられる。多層構造体のゴム層以外の層の種類は、熱可塑性を有する重合体成分から構成されるものであれば特に限定されるものではないが、ゴム層よりもガラス転移温度が高い重合体成分であることが好ましい。熱可塑性を有する重合体としては、不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、不飽和カルボン酸単位、不飽和グリシジル基含有単位、不飽和ジカルボン酸無水物単位、脂肪族ビニル単位、芳香族ビニル単位、シアン化ビニル単位、マレイミド単位、不飽和ジカルボン酸単位およびその他のビニル単位などから選ばれる1種以上の単位を含有する重合体が挙げられる。

10

【0105】

これらの中でも、オレフィン系樹脂が好ましく用いられる。オレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブレン、ペンテンなどのオレフィン単量体を重合または共重合して得られる樹脂が好ましい。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ1-ブテン、ポリ1-ペンテン、ポリメチルペンテンなどの単独重合体および共重合体、エチレン/ - オレフィン共重合体、エチレン/ , - 不飽和カルボン酸エステル共重合体、 - オレフィン/ , - 不飽和カルボン酸エステル共重合体、[(エチレンおよび/またはプロピレン) とビニルアルコールエステルとの共重合体] の少なくとも一部を加水分解して得られるポリオレフィン、[(エチレンおよび/またはプロピレン) と (不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸エステル) との共重合体]、[(エチレンおよび/またはプロピレン) と (不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸エステル) との共重合体] のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化して得られるポリオレフィン、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体、および、そのブロック共重合体の水素化物などが用いられる。中でも好ましくは、エチレン/ - オレフィン共重合体、エチレン/ , - 不飽和カルボン酸エステル共重合体である。

20

【0106】

エチレン/ - オレフィン共重合体としては、エチレンと炭素原子数3~20の - オレフィンの少なくとも1種との共重合体が好ましい。炭素数3~20の - オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。これらの中でも、炭素数3~12の - オレフィンが好ましく、機械特性をより向上させることができる。後述するように、ポリアミド樹脂(a)との相溶性が一層向上し、耐衝撃性に極めて優れるという観点から、不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物で変性されたエチレンと炭素数3~12の - オレフィンとの共重合体がより好ましい。エチレン/ - オレフィン系共重合体の - オレフィン含有量は、好ましくは1~30モル%、より好ましくは2~25モル%、さらに好ましくは3~20モル%である。さらに、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、2, 5-ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-エチル-2, 5-ノルボルナジエン、5-(1'-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの非共役ジエンの少なくとも1種が共重合されていてもよい。

30

40

【0107】

50

エチレン / , - 不飽和カルボン酸エステル共重合体とは、エチレンと , - 不飽和カルボン酸エステルを共重合して得られる重合体であり、 , - 不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジルなどの , - 不飽和カルボン酸のエステルを挙げることができる。エチレン / , - 不飽和カルボン酸エステル共重合体の具体例としては、エチレン / アクリル酸メチル共重合体、エチレン / アクリル酸エチル共重合体、エチレン / アクリル酸ブチル共重合体、エチレン / メタクリル酸メチル共重合体、エチレン / メタクリル酸エチル共重合体、エチレン / メタクリル酸ブチル共重合体、エチレン / メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン / アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン / メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン / アクリル酸メチル / メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン / メタクリル酸メチル / メタクリル酸グリシジル共重合体などが挙げられる。中でも、エチレン / メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン / アクリル酸メチル / メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン / メタクリル酸メチル / メタクリル酸グリシジル共重合体が好ましく用いられる。

【 0 1 0 8 】

また、前記ポリオレフィン系樹脂は、不飽和カルボン酸および / またはその誘導体から選ばれる少なくとも 1 種の化合物で変性されていてもよい。かかる変性ポリオレフィン系樹脂を用いることにより、ポリアミド樹脂 (a) との相溶性が一層向上し、耐衝撃性に極めて優れるという特徴を有する。不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸およびこれらカルボン酸の金属塩、マレイン酸水素メチル、イタコン酸水素メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドピシクロ - (2 , 2 , 1) - 5 - ヘプテン - 2 , 3 - ジカルボン酸、エンドピシクロ - (2 , 2 , 1) - 5 - ヘプテン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、マレイミド、N - エチルマレイミド、N - ブチルマレイミド、N - フェニルマレイミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル、5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸などが挙げられる。これらの中でも、不飽和ジカルボン酸およびその誘導体である酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、無水マレイン酸が好適である。

【 0 1 0 9 】

これらの不飽和カルボン酸および / またはその誘導体をポリオレフィン系樹脂に導入する方法には特に制限はなく、例えば、主成分であるオレフィン単量体と不飽和カルボン酸および / またはその誘導体を共重合せしめる方法、未変性ポリオレフィン系樹脂に不飽和カルボン酸および / またはその誘導体をラジカル開始剤を用いてグラフト導入する方法などの方法が挙げられる。不飽和カルボン酸およびその誘導体の導入量は、ポリオレフィン系樹脂のオレフィン単量体全体 1 0 0 モル % に対して、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 4 0 モル %、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 3 5 モル % である。

【 0 1 1 0 】

本発明のポリアミド樹脂組成物における耐衝撃改良材の配合量は、ポリアミド樹脂 (a) 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 1 0 0 重量部が好ましい。耐衝撃改良材の配合量が 1 重量部以上であれば、十分な耐衝撃性向上効果を奏する。5 重量部以上がより好ましく、1 0 重量部以上がさらに好ましい。また、耐衝撃改良材の配合量が 1 0 0 重量部以下であれば、増粘を抑制して成形加工性をより向上させることができる。8 0 重量部以下がより好ましく、7 0 重量部以下がさらに好ましい。

【 0 1 1 1 】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、フェノール系化合物などの耐熱剤を含有してもよく、熱安定性を保持することができる。かかる耐熱剤の配合量は、耐熱性改良効果の点から、ポリアミド樹脂(a) 100重量部に対して、0.01重量部以上が好ましく、0.02重量部以上がより好ましい。また、成形時に発生するガス成分を抑制する観点からは、5重量部以下が好ましく、1重量部以下がより好ましい。

【0112】

フェノール系化合物としては、ヒンダードフェノール系化合物が好ましく用いられ、具体例としては、トリエチレングリコール-ビス[3-t-ブチル-(5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N、N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-s-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-フェニル)プロピオネート、3,9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0113】

中でも、N、N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどが好ましく用いられる。また、ポリアミド樹脂組成物中における耐熱剤の揮発や分解を少なくするために、融点が高い耐熱剤が好ましく用いられる。

【0114】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、例えば、無機顔料、有機系顔料、メタリック顔料、染料などの任意の着色剤を配合してもよく、意匠性を向上させることができる。これらの着色剤を2種以上配合してもよい。例えば、赤、緑、黄色などの染料を組み合わせることで黒色を発色することにより、より深みのある黒色を発現することができる。

【0115】

無機顔料としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、チタンイエロー、酸化鉄系顔料、群青、コバルトブルー、酸化クロム、スピネルグリーン、クロム酸鉛系顔料、酸化亜鉛系顔料、カドミウム系顔料などが挙げられる。

【0116】

有機顔料としては、例えば、アゾレーキ顔料、ベンズイミダゾロン顔料、ジアリリド顔料、縮合アゾ顔料、アゾ系顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、等のフタロシアニン系顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、キナクリドン顔料、ペリレン顔料、アントラキノン顔料、ペリノン顔料、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料などが挙げられる。

【0117】

メタリック顔料としては、例えば、リン片状のアルミのメタリック顔料、ウェルド外観を改良するために使用されている球状のアルミ顔料、パール調メタリック顔料用のマイカ粉、その他ガラス等の無機物の多面体粒子に金属をメッキやスパッタリングで被覆したもの等が挙げられる。

【0118】

染料としては、例えば、ニトロソ染料、ニトロ染料、アゾ染料、スチルベンアゾ染料、ケトイミン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、アクリジン染料、キノリン

染料、メチン／ポリメチン染料、チアゾール染料、インダミン／インドフェノール染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、硫化染料、アミノケトン／オキシケトン染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、フタロシアニン染料、ペリレン染料、ペリノン染料などが挙げられる。

【 0 1 1 9 】

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法としては、ポリアミド樹脂（a）、難燃剤（b）、ヒンダードアミン系安定剤（c）、シアノアクリレート系紫外線吸収剤（d）および必要によりその他の成分を溶融混練する方法が好ましい。溶融混練方法としては、例えば、パンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などの溶融混練装置を用いて、ポリアミド樹脂（a）の溶融温度以上で溶融混練する方法が挙げられる。溶融混練装置としては、二軸押出機が好ましい。溶融混練方法として、より具体的には、1）ポリアミド樹脂、難燃剤、ヒンダードアミン系安定剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤および必要に応じてその他の添加剤を一括混練する方法、2）まずポリアミド樹脂、難燃剤および必要に応じてその他添加剤を溶融混練し樹脂組成物を得た後に、該樹脂組成物とヒンダードアミン系安定剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤およびその他の添加剤を混練する方法、3）まずポリアミド樹脂、ヒンダードアミン系安定剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤および必要に応じてその他の添加剤を溶融混練して樹脂組成物を得た後に、該樹脂組成物と難燃剤および必要に応じてその他添加剤を混練する方法、4）ポリアミド樹脂、ヒンダードアミン系安定剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤および必要に応じてその他の添加剤を高濃度を含む樹脂組成物（マスターペレット）を作製し、次いで規定の濃度になるように、該樹脂組成物、ポリアミド樹脂、難燃剤および必要に応じてその他添加剤を添加して溶融混練する方法（マスターペレット法）、5）ポリアミド樹脂に難燃剤および必要に応じてその他添加剤を高濃度を含む樹脂組成物（マスターペレット）を作製し、次いで規定の濃度になるように、該樹脂組成物、ポリアミド樹脂、ヒンダードアミン系安定剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤および必要に応じてその他の添加剤を添加し溶融混練する方法（マスターペレット法）などを例示することができる。これらの溶融混練方法を、二軸押出機を用いて連続的に行うこともできる。例えば、前記2）の場合、まず押出機上流の供給口よりポリアミド樹脂、難燃剤および必要に応じてその他添加剤を投入して溶融混練した後、押出機下流の供給口よりヒンダードアミン系安定剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤およびその他の添加剤を投入して混練することができる。また、前記3）の場合、まず押出機上流の供給口よりポリアミド樹脂、ヒンダードアミン系安定剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤および必要に応じてその他の添加剤を投入して溶融混練した後、押出機下流の供給口より難燃剤および必要に応じてその他添加剤を投入して混練することができる。これらの方法の中でも、1）、3）が好ましい。

【 0 1 2 0 】

本発明のポリアミド樹脂組成物を、射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、紡糸などの任意の方法で成形することにより、各種成形品を得ることができる。成形品としては、射出成形品、押出成形品、ブロー成形品、一軸延伸、二軸延伸などの各種フィルム、シート、未延伸系、延伸系、超延伸系などの各種繊維などが挙げられる。特に、本発明においては難燃性、耐候性に優れる点を活かして、各種電気・電子部品、自動車部品などに加工することが可能である。

【 0 1 2 1 】

本発明の成形品は、自動車部品、電気・電子部品、建築部材、各種容器、日用品、生活雑貨および衛生用品など各種用途に利用することができる。具体的な用途としては、エアフローメーター、エアポンプ、サーモスタットハウジング、エンジンマウント、イグニッションホビン、イグニッションケース、クラッチホビン、センサーハウジング、アイドルスピードコントロールバルブ、バキュームスイッチングバルブ、ECUハウジング、バキュームポンプケース、インヒビタースイッチ、回転センサー、加速度センサー、ディストリビューターキャップ、コイルベース、ABS用アクチュエーターケース、ラジエータタ

ンクのトップおよびボトム、クーリングファン、ファンシュラウド、エンジンカバー、シリンダーヘッドカバー、オイルキャップ、オイルパン、オイルフィルター、フューエルキャップ、フューエルストレーナー、ディストリビューターキャップ、ベーパーキャニスターハウジング、エアクリーナーハウジング、タイミングベルトカバー、ブレーキブースター部品、各種ケース、各種チューブ、各種タンク、各種ホース、各種クリップ、各種バルブ、各種パイプなどの自動車用アンダーフード部品、トルクコントロールレバー、安全ベルト部品、レジスターブレード、ウオッシャーレバー、ウインドレギュレーターハンドル、ウインドレギュレーターハンドルのノブ、パッシングライトレバー、サンバイザーブラケット、各種モーターハウジングなどの自動車用内装部品、ルーフレール、フェンダー、ガーニッシュ、バンパー、ドアミラーステア、スポイラー、フードルーバー、ホイールカバー、ホイールキャップ、グリルエプロンカバーフレーム、ランプリフレクター、ランプベゼル、ドアハンドルなどの自動車用外装部品、ワイヤーハーネスコネクター、S M Jコネクター、P C Bコネクター、ドアグロメットコネクターなどの各種自動車用コネクター、リレーケース、コイルボビン、光ピックアップシャーシ、モーターケース、ノートパソコンハウジングおよび内部部品、C R Tディスプレイハウジングおよび内部部品、プリンターハウジングおよび内部部品、携帯電話、モバイルパソコン、ハンドヘルド型モバイルなどの携帯端末ハウジングおよび内部部品、記録媒体（C D、D V D、P D、F D Dなど）ドライブのハウジングおよび内部部品、コピー機のハウジングおよび内部部品、ファクシミリのハウジングおよび内部部品、パラボラアンテナ、電子楽器、家庭用ゲーム機、携帯型ゲーム機などのハウジングや内部部品、各種ギヤー、各種ケース、センサー、L E Pランプ、コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドホン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、F D Dキャリッジ、F D Dシャーシ、モーターブラッシュホルダー、トランス部材、コイルボビンなどの電気・電子部品、V T R部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、ビデオカメラ、プロジェクターなどの映像機器部品、レーザーディスク（登録商標）、コンパクトディスク（C D）、C D - R O M、C D - R、C D - R W、D V D - R O M、D V D - R、D V D - R W、D V D - R A M、ブルーレイディスクなどの光記録媒体の基板、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサー部品などの家庭・事務電気製品部品、サッシ戸車、ブラインドカーテンパーツ、配管ジョイント、カーテンライナー、ブラインド部品、ガスメーター部品、水道メーター部品、湯沸かし器部品、ルーフパネル、断熱壁、アジャスター、プラ束、天井釣り具、階段、ドア、床などの建築部材、釣り糸、漁網、海藻養殖網、釣り餌袋などの水産関連部材、植生ネット、植生マット、防草袋、防草ネット、養生シート、法面保護シート、飛灰押さえシート、ドレーンシート、保水シート、汚泥・ヘドロ脱水袋、コンクリート型枠などの土木関連部材、歯車、ねじ、バネ、軸受、レバー、キーステム、カム、ラチェット、ローラー、給水部品、玩具部品、結束バンド、クリップ、ファン、テグス、パイプ、洗浄用治具、モーター部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などの機械部品、マルチフィルム、トンネル用フィルム、防鳥シート、植生保護用不織布、育苗用ポット、植生杭、種紐テープ、発芽シート、ハウス内張シート、農ビの止め具、緩効性肥料、防根シート、園芸ネット、防虫ネット、幼齢木ネット、プリントラミネート、肥料袋、試料袋、土嚢、獣害防止ネット、誘因紐、防風網などの農業部材、紙おむつ、生理用品包材、綿棒、おしぼり、便座ふきなどの衛生用品、医療用不織布（縫合部補強材、癒着防止膜、人工器官補修材）、創傷被覆材、キズテープ包帯、貼付材基布、手術用縫合糸、骨折補強材、医療用フィルムなどの医療用品、文具、衣料、食品等の包装用フィルム、トレイ、プリスター、ナイフ、フォーク、スプーン、チューブ、プラスチック缶、パウチ、コンテナ、タンク、カゴなどの容器・食器類、ホットフィル容器類、電子レンジ調理用容器類化粧品容器、発泡緩衝剤、紙ラミ、シャンプーボトル、飲料用ボトル、カップ、キャンディ包装、シュリンクラベル、蓋材料、窓付き封筒、果物かご、手切れテープ、イージーピール包装、卵パック、

10

20

30

40

50

HDD用包装、コンポスト袋、記録メディア包装、ショッピングバック、電気・電子部品等のラッピングフィルムなどの容器・包装、天然繊維複合、ポロシャツ、Tシャツ、インナー、ユニホーム、セーター、靴下、ネクタイなどの各種衣料、カーテン、イス貼り地、カーペット、テーブルクロス、布団地、壁紙、ふろしきなどのインテリア用品、ラップ、ゴミ袋、レジ袋、各種ネット、水切りネット、お茶パック、排水溝フィルター、コート剤、接着剤、文房具、歯ブラシ、ボディタオル、ハンドタオル、カバン、テーブルなどの日用品、カレンダー、キャリアーテープ、プリントラミ、感熱孔版印刷用フィルム、離型フィルム、多孔性フィルム、コンテナバッグ、クレジットカード、キャッシュカード、ICカード、ICカード、紙、皮革、不織布等のホットメルトバインダー、磁性体、硫化亜鉛、電極材料等粉体のバインダー、光学素子、導電性エンボステープ、ICトレイ、ゴルフティー、クーラーボックス、クリアファイル、クマデ、ホースリール、プランター、ホースノズル、食卓、机の表面、家具パネル、台所キャビネット、ペンキャップ、ガスライターなどの生活雑貨として有用であり、優れた難燃性、耐候性を活かしてコネクターなどの各種電気・電子の部品、自動車の部品として有用である。

10

【0122】

本発明の成形品は、流動性難燃性、機械特性および耐候性に優れる。さらに、樹状ポリエステル樹脂(e)を配合してなるポリアミド樹脂組成物は流動性に優れるため、かかるポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品は、0.5mm以下の最薄肉部を有する成形品に適している。成形品の最薄肉部とは、成形品の最も薄い部分をいう。例えば、成形品のスナップフィット部やコネクター成形品の狭ピッチ部が挙げられる。

20

【実施例】

【0123】

以下、実施例により本発明をさらに詳述するが、本発明の骨子は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0124】

(参考例1)

ポリアミド6樹脂(a-1)の製造

- カプロラクタム(東レ(株)製)1500g、イオン交換水375gを秤量し、重合缶に仕込み、常圧、窒素フロー下で攪拌しながら最終到達温度260℃として反応させた。水浴中に吐出したポリマーをストランドカッターでペレタイズした。得られたペレットを95℃熱水中で20時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のペレットを80℃で50時間以上乾燥した。得られたペレットの硫酸相対粘度を測定した結果、2.4であった。なお、前記硫酸相対粘度は、JIS-K6810に従ってサンプル濃度0.01g/mlの98%濃硫酸溶液中、25℃で測定した。

30

【0125】

(参考例2)

ポリアミド66樹脂(a-2)の製造

ヘキサメチレンジアミン664g(5.72mol)とアジピン酸836g(5.72mol)、イオン交換水375gを秤量し、重合缶に仕込み、常圧、窒素フロー下で攪拌しながら最終到達温度290℃として反応させた。水浴中に吐出したポリマーをストランドカッターでペレタイズした。得られたペレットを95℃熱水中で20時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のペレットを80℃で50時間以上乾燥した。得られたペレットの硫酸相対粘度を参考例1と同様の方法により測定した結果、2.48であった。

40

【0126】

(参考例3)

樹状ポリエステル樹脂(e-1)の製造

攪拌翼、留出管を備えた反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸48.0g(0.35mol)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル30.9g(0.17mol)、テレフタル酸5.41g(0.033mol)、固有粘度が約0.6dl/gのポリエチレンテレフタレート

50

10.4 g (0.054 モル)、トリメシン酸 42.0 g (0.20 モル) および無水酢酸 76.3 g (フェノール性水酸基合計の 1.1 当量) を仕込み、窒素ガス雰囲気下で撹拌しながら 145 で 1.5 時間反応させた後、280 まで昇温して脱酢酸重縮合反応を行った。4 時間撹拌し、酢酸の理論留出量の約 76% が留出したところで加熱、撹拌を停止し、内容物を冷水中に吐出し、樹状ポリエステル樹脂 (e-1) を得た。

【0127】

この樹状ポリエステル樹脂 (e-1) を、ペンタフルオロフェノール 50% : 重クロロホルム 50% 混合溶媒に溶解し、40 でプロトン核の核磁気共鳴スペクトル分析を行った。核磁気共鳴スペクトル解析の結果、R 部分の構造が、p-オキシベンゾエート単位の含量 p が 2.0、4, 4'-ジオキシビフェニル単位とエチレンオキシド単位の含量 q が 0.5、テレフタレート単位の含量 r が 0.5 であり、 $p + q + r = 3$ であり、分岐点の含有率は 25 モル% であった。また末端構造はカルボン酸とアセチル基の比率が 75 : 25 であった。

【0128】

得られた樹状ポリエステル樹脂 (e-1) の融点 T_m は 180、液晶開始温度は 159 で、数平均分子量は 2100 であった。

【0129】

なお、融点 (T_m) は示差熱量測定において、ポリマーを室温から 20 / 分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度 (T_{m1}) の観測後、 $T_{m1} + 20$ の温度で 5 分間保持した後、20 / 分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、再度 20 / 分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度 (T_m) とした。

【0130】

液晶開始温度は、剪断応力加熱装置 (CSS-450) により、剪断速度 1,00 (1 / 秒)、昇温速度 5.0 / 分、対物レンズ 60 倍の条件において、視野全体が流動開始する温度とした。

【0131】

また、数平均分子量は GPC を用いて下記方法にて測定した。
カラム : K-806 M (2 本)、K-802 (1 本) (昭和電工)
溶媒 : ペンタフルオロフェノール / クロロホルム = 35 / 65 (重量%)
流速 : 0.8 mL / min
試料濃度 : 0.08% (wt / vol)
注入量 : 0.200 mL
温度 : 23
検出器 : 示差屈折率 (RI) 検出器 (東ソー製 RI-8020)
校正曲線 : 単分散ポリスチレンによる校正曲線を使用。

【0132】

(参考例 4)

樹状ポリエステル樹脂 (e-2) の製造

撹拌翼および留出管を備えた 500 mL の反応容器に p-ヒドロキシ安息香酸 77.4 g (0.56 モル)、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 9.78 g (0.053 モル)、テレフタル酸 8.72 g (0.053 モル)、没食子酸 32.0 g (0.19 モル)、固有粘度が約 0.6 dL / g のポリエチレンテレフタレート 16.81 g (0.088 モル) および無水酢酸 125.51 g (フェノール性水酸基合計の 1.00 当量) を仕込み、窒素ガス雰囲気下で撹拌しながら 145 で 2 時間反応させた。その後、280 まで昇温し、3 時間撹拌し酢酸の理論留出量の 70% が留出したところで加熱および撹拌を停止し、内容物を冷水中に吐出した。

【0133】

得られた樹状ポリエステル樹脂 (e-2) は、参考例 3 と同様に核磁気共鳴スペクトル分析を行った結果、没食子酸残基に対して、p-オキシベンゾエート単位の含量 p が 2.66、4, 4'-ジオキシビフェニル単位とエチレンオキシド単位の含量 q が 0.67、

テレフタレート単位の含量 r が 0.67 であり、 $p + q + r = 4.00$ であった。

【0134】

得られた樹状ポリエステル樹脂 (e-2) について、参考例 3 と同様に測定した融点 T_m は 175、液晶開始温度は 135、数平均分子量は 2000 であった。高化式フローテスターを用い、温度 187、剪断速度 100 / s で測定した溶融粘度は 11 Pa・s であった。

【0135】

各実施例および比較例に用いた難燃剤および難燃助剤は以下の通りである。

難燃剤 (b-1) : シアヌール酸メラミン (日産化学工業 (株) 製 : 商品名 MC4000)

10

難燃剤 (b-2) : 臭素化ポリフェニレンオキサイド (PPO) 樹脂 (第一工業製薬 (株) 製 : 商品名 SR460B)

難燃助剤 (b'-3) : 三酸化アンチモン (日本精鉱 (株) 製 : 商品名 PATOX-MK)。

【0136】

各実施例および比較例に用いた安定剤は以下の通りである。なお、安定剤の分子量はGPC-LS法にて測定した。

安定剤 (c-1) : ヒンダードアミン系安定剤 (BASF社製 : 商品名 "CHIMASSORB" (登録商標) 2020) 分子量 : 2600 ~ 3400、末端封鎖タイプ

安定剤 (c-2) : ヒンダードアミン系安定剤 (BASF社製 : 商品名 "CHIMASSORB" 944) 分子量 : 2600 ~ 3400、末端未封鎖タイプ

20

安定剤 (c'-3) : ヒンダードアミン系安定剤 (BASF社製 : 商品名 "TINUVIN" (登録商標) 770DF) 分子量 : 481。

【0137】

各実施例および比較例に用いた紫外線吸収剤は以下の通りである。

紫外線吸収剤 (d-1) : シアノアクリレート系紫外線吸収剤 (BASF社製 : 商品名 "UVINUL" (登録商標) 3030)

紫外線吸収剤 (d'-2) : ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (BASF社製 : 商品名 : "TINUVIN" 234)。

【0138】

30

各実施例および比較例に用いた酸無水物は以下の通りである。

酸無水物 (f-1) : 無水コハク酸

酸無水物 (f-2) : 無水フタル酸。

【0139】

なお、以下の実施例における諸物性は下記の方法により評価した。

【0140】

(1) 難燃性

各実施例および比較例で得られたポリアミド樹脂組成物のペレットを、配合したポリアミド樹脂 (a) の融点よりも 20 高いシリンダー温度、金型温度 80 の条件で射出成形し、UL94試験用の 0.76 mm厚、0.38 mm厚の試験片を作製した。得られた試験片について、UL94垂直燃焼試験に準拠した方法で難燃性を評価した。

40

【0141】

(2) 機械特性

各実施例および比較例で得られたポリアミド樹脂組成物のペレットを、配合したポリアミド樹脂 (a) の融点よりも 20 高いシリンダー温度で、金型温度 80 の条件で射出成形し、ISO I A型試験片を作製した。得られた試験片を用いて、以下の標準方法に従って引張強度、曲げ強さおよび弾性率を測定した。なお、引張強さは、各 5 個の試験片について測定した平均値を求めた。曲げ強さおよび曲げ弾性率は、各 3 個の試験片について測定した平均値を求めた。

引張強度 : ISO 527-1、-2

50

曲げ強さ：ISO 178

曲げ弾性率：ISO 178。

【0142】

(3) 流動性

各実施例および比較例で得られたポリアミド樹脂組成物のペレットを用いて、配合したポリアミド樹脂(a)の種類に応じて、以下の標準方法に従ってMFRを測定した。

ISO 1133 (ポリアミド6：温度250、荷重325g、ポリアミド66：温度270、荷重325g)。

【0143】

(4) 耐候性

各実施例および比較例で得られたポリアミド樹脂組成物のペレットを、配合したポリアミド樹脂の融点よりも約20 高いシリンダー温度で、金型温度120 の条件で射出成形し、厚さ3mm、幅80mm、長さ80mmの板を作製した。

【0144】

得られた成形後の板について、SMカラーコンピューター(スガ試験機(株)製)を用いて、JIS Z 8730に規定されるハンターの色差式による明度(L値)、赤色度(a値)および黄色度(b値)(初期値)を求めた。

【0145】

次に、成形後の板を、アトラス社製ウエザオメータCi4000(ブラックパネル温度：63、湿度：55%RH、フィルタ：ボロシリケート/ボロシリケート、光源出力：0.75W/m²、420nm、照射時間：100時間)により光照射後した後、同様にして明度(L値)、赤色度(a値)および黄色度(b値)(光照射後の測定値)を求めた。得られたL値、a値、b値のそれぞれの初期値と光照射後の測定値の差の2乗(L²、a²、b²)から、以下の式によりEを算出した。

$$E = (L^2 + a^2 + b^2)^{0.5}。$$

【0146】

(5) 滞留特性

各実施例および比較例で得られたポリアミド樹脂組成物のペレットを、シリンダー温度を配合したポリアミド樹脂(a)の融点よりも20 高い温度に設定し、シリンダー内の計量後の滞留時間を0分に設定した射出成形機を用いて、金型温度80 の条件で射出成形し、JIS J 6251に規定する1mm厚の4号ダンベル試験片を作製した。得られた試験片を用いて、ASTM D 638に従って引張強さを測定した。各5個の試験片についての引張強さの平均値を滞留前の薄肉成形品の引張強さとした。次に、各実施例および比較例で得られたポリアミド樹脂組成物のペレットを、シリンダー内の計量後の滞留時間を20分に設定したこと以外は上記方法と同様にして、試験片を作製し、ASTM D 638に従って引張強さを測定した。各5個の試験片についての引張強さの平均値を滞留後の薄肉成形品の引張強さとした。

【0147】

滞留前後の薄肉成形品の引張強さから、下記式により滞留後の強度保持率を算出した。滞留後の強度保持率(%) = {(滞留後の薄肉成形品の引張強さ(MPa)) / (滞留前の薄肉成形品の引張強さ(MPa))} × 100。

【0148】

[実施例4～14、16、比較例1～13]

表1～4に示す各原料、熱安定剤(BASF社製“IRGANOX”1098)0.3重量部および二酸化チタン(石原産業(株)製“タイペーク”(登録商標)CR-60(平均粒径0.2μm))3.0重量部をドライブレンドし、得られた混合物を2軸押出機(スクリー径：30mm、L/D：28、シリンダー温度：260、回転数：150rpm)のホッパーからフィードして熔融混練し、ストランド状に押出した後、ペレタイザにより切断してペレット状のポリアミド樹脂組成物を得た。その後、80 で12時間減圧乾燥して得られたポリアミド樹脂組成物を使用して、前記した方法に従って所定形状

10

20

30

40

50

の試験片を作製し、各種物性を評価した。結果を表 1 ~ 4 に示す。

【 0 1 4 9 】

【 表 1 】

表 1

		比較例 10	比較例 12	比較例 1	比較例 9
ポリアミド樹脂 (a-1)	重量部	100	100	100	100
	重量部	0	0	0	0
ポリアミド樹脂 (a-2)	重量部	10	10	10	10
	重量部	0	0	0	0
難燃剤 (b-1)	重量部	0	0	0	0
	重量部	0	0	0	0
難燃剤 (b-2)	重量部	0	0	0	0
	重量部	0	0	0	0
難燃助剤 (b'-3)	重量部	0	0.5	0	0
	重量部	0.5	0	0	0
安定剤 (c-1)	重量部	0	0	0	0
	重量部	0.5	0	0	0
安定剤 (c-2)	重量部	0	0	0	0
	重量部	0	0	0	0
安定剤 (c'-3)	重量部	0.5	0.5	0	0
	重量部	0	0	0	0
紫外線吸収剤 (d-1)	重量部	0	0	0	0
	重量部	0	0	0	0
紫外線吸収剤 (d'-2)	重量部	0	0	0	0
	重量部	0	0	0	0
樹状ポリエステル樹脂 (e-1)	重量部	0	0	0	0
	重量部	0	0	0	0
樹状ポリエステル樹脂 (e-2)	重量部	0	0	0	0
	重量部	0	0	0	0.5
酸無水物 (f-1)	重量部	0	0	0	0
	重量部	0	0	0	0
酸無水物 (f-2)	重量部	V-0	V-0	V-0	V-0
	重量部	V-2	V-2	V-2	V-2
難燃性	UL-94(0.76mm)	73	73	73	73
	UL-94(0.38mm)	114	114	114	114
機械特性	引張強さ	3.4	3.2	3.2	3.2
	曲げ強さ	5	10	10	12
流動性 (MFR)	g/10min	92.6	92.6	92.6	92.6
	L*	-1.3	-1.3	-1.3	-1.3
初期	a*	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2
	b*	92.7	92.8	92.7	92.7
100時間照射後	L*	-1.7	-1.8	-1.7	-1.7
	a*	-0.8	-0.7	-1.0	-1.0
照射処理前後での差	b*	0.7	0.8	0.9	0.9
	ΔE	73	73	73	73
滞留特性	滞留前の薄肉成形品の引張強さ	60	68	73	73
	滞留後の薄肉成形品の引張強さ	82	93	100	100
滞留特性	滞留後の強度保持率				
	%				

【 0 1 5 0 】

10

20

30

【表 2】

表 2

		比較例11	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
ポリアミド樹脂(a-1)	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0
ポリアミド樹脂(a-2)	重量部	10	10	45	10	10	1	0	10
難燃剤(b-1)	重量部	0	0	0	0	0	0	30	0
難燃剤(b-2)	重量部	0	0	0	0	0	0	8	0
難燃助剤(b'-3)	重量部	0	0.5	0.9	0.5	0.1	0.5	0.5	5.0
安定剤(c-1)	重量部	0.5	0	0	0	0	0	0	0
安定剤(c-2)	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0
安定剤(c'-3)	重量部	0.5	0	0	0	0	0	0	0
紫外線吸収剤(d-1)	重量部	0.5	0.5	0.9	0.5	0.1	0.5	0.5	5.0
紫外線吸収剤(d'-2)	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0
樹状ポリエステル樹脂(e-1)	重量部	2.0	2.0	2.0	0	2.0	2.0	2.0	2.0
樹状ポリエステル樹脂(e-2)	重量部	0	0	0	2.0	0	0	0	0
酸無水物(f-1)	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
酸無水物(f-2)	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0
難燃性	UL-94(0.76mmt)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0
	UL-94(0.38mmt)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-2
機械特性	引張強さ	70	70	50	68	68	80	67	65
	曲げ強さ	114	114	90	115	113	114	108	114
	曲げ弾性率	3.4	3.4	3.6	3.4	3.3	3.3	2.8	3.3
流動性(MFR)	g/10min	23	30	28	30	30	35	25	25
	L*	91.8	91.8	92.8	91.3	91.3	90.9	88.0	91.0
耐候性	a*	0.0	0.0	0.2	-0.1	-0.1	-0.1	1.0	0.0
	b*	-0.9	-0.9	-1.3	-0.9	-0.7	-0.5	1.0	-1.0
	L*	90.5	90.5	91.8	90.5	90.3	90.5	87.0	90.5
	a*	-1.7	-1.7	-1.0	-1.7	-1.9	-1.7	-2.5	-1.0
100時間照射後	b*	2.5	2.4	2.0	2.5	2.9	2.5	4.3	1.0
	ΔE	4.0	3.9	3.6	3.8	4.1	3.4	4.9	2.2
	照射処理前後での差								
	滞留前の薄肉成形品の引張強さ								
滞留特性	滞留後の薄肉成形品の引張強さ	70	70	50	68	68	80	67	65
	滞留後の強度保持率	65	70	50	68	68	80	67	65
		93	100	100	100	100	100	100	100

【 0 1 5 1 】

10

20

30

40

【表 3】

表3

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例13	実施例16
ポリアミド樹脂(a-1)	重量部	0	100	100	100	100	100
	重量部	100	0	0	0	0	0
	重量部	10	10	10	10	10	10
難燃剤(b-1)	重量部	0	0	0	0	0	0
	重量部	0	0	0	0	0	0
	重量部	0	0	0	0	0	0
安定剤(c-1)	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	重量部	0	0	0	0	0	0
	重量部	0	0	0	0	0	0
紫外線吸収剤(d-1)	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	重量部	0	0	0	0	0	0
	重量部	2.0	0.5	4.0	2.0	12.0	2.0
樹状ポリエステル樹脂(e-1)	重量部	0	0	0	0	0	0
	重量部	0.5	0.5	0.5	0	0.5	0
	重量部	0	0	0	0.5	0	0
酸無水物(f-1)	重量部	0	0	0	0.5	0	0
	重量部	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	重量部	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
難燃性	UL-94(0.76mm)	85	74	68	68	50	70
	UL-94(0.38mm)	129	110	104	104	80	112
	MPa	3.3	3.2	3.0	3.0	1.0	3.3
機械特性	g/10min	30	20	30	30	70	20
	L*	91.8	92.3	92.3	92.3	91.0	91.7
	a*	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
流動性(MFR)	b*	-0.9	-1.1	-1.0	-1.0	3.0	-0.8
	L*	90.9	90.8	90.5	90.5	90.5	90.4
	a*	-0.8	-0.8	-1.7	-1.7	-2.5	-1.6
耐候性	b*	1.0	1.5	2.5	2.5	8.0	2.3
	△E	2.2	3.1	4.2	4.2	5.6	3.8
	MPa	85	74	68	68	50	70
滞留特性	滞留前の薄肉成形品の引張強さ	85	74	68	68	50	70
	滞留後の薄肉成形品の引張強さ	85	74	68	68	50	70
	滞留後の強度保持率	100	100	100	100	100	100

【 0 1 5 2 】

【表 4】

表 4	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
ポリアミド樹脂(a-1)	100	100	100	100	100	100	100
ポリアミド樹脂(a-2)	0	0	0	0	0	0	0
難燃剤(b-1)	10	10	10	1	110	10	10
難燃剤(b-2)	0	0	0	0	0	0	0
難燃剤(b'-3)	0	0	0	0	0	0	0
安定剤(c-1)	0	0.5	0	15.0	0.5	0	0.5
安定剤(c-2)	0	0	0	0	0	0	0
安定剤(c'-3)	0	0	0	0	0	0.5	0
紫外線吸収剤(d-1)	0	0	0.5	15.0	0.5	0.5	0
紫外線吸収剤(d'-2)	0	0	0	0	0	0	0.5
樹状ポリエステル樹脂(e-1)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
樹状ポリエステル樹脂(e-2)	0	0	0	0	0	0	0
酸無水物(f-1)	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
酸無水物(f-2)	0	0	0	0	0	0	0
難燃性	UL-94(0.76mm)	V-0	V-0	V-out	V-0	V-0	V-0
	UL-94(0.38mm)	V-0	V-0	V-out	V-0	V-0	V-0
引張強さ	MPa	73	73	45	40	40	70
曲げ強さ	MPa	114	114	85	70	70	113
曲げ弾性率	GPa	3.2	3.2	2.9	1.0	1.0	3.3
流動性(MFR)	g/10min	38	30	17	15	13	30
初期	L*	92.3	92.3	90.1	91.2	92.3	91.8
	a*	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.3
	b*	-1.0	-1.0	-0.5	-1.0	-1.0	-0.8
100時間照射後	L*	91.3	90.5	89.8	90.5	90.5	90.0
	a*	-4.0	-2.5	-0.8	-1.5	-1.7	-2.5
	b*	15.0	5.5	1.1	3.0	2.5	3.5
照射処理前後での差	ΔE	16.5	7.1	1.8	4.3	4.2	5.4
滞留前の薄肉成形品の引張強さ	MPa	73	73	45	40	40	70
滞留後の薄肉成形品の引張強さ	MPa	73	73	43	40	40	70
滞留後の強度保持率	%	100	100	96	100	100	100

【0153】

比較例 10 および 12 のポリアミド樹脂組成物を用いた成形品は、ヒンダードアミン系安定剤(c)および紫外線吸収剤(d)の両方を配合していない比較例 1 のポリアミド樹脂組成物を用いた成形品に比べ良好な耐候性を有していた。また、実施例 4 のポリアミド樹脂組成物を用いた成形品は、ヒンダードアミン系安定剤(c)または紫外線吸収剤(d)を配合していない比較例 3 および 4 のポリアミド樹脂組成物を用いた成形品に比べ良好な耐候性を有していた。実施例 4 のポリアミド樹脂組成物を用いた成形品は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、5 重量部を越える分子量が 2600 以上であるヒンダードアミン系安定剤および 5 重量部を越えるシアノアクリレート系紫外線吸収剤を配合した比較例 5 のポリアミド樹脂組成物を用いた成形品に対し良好な機械特性を有していた。また、実施例 4 のポリアミド樹脂組成物を用いた成形品は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、100 重量部を超える難燃剤を配合した比較例 6 のポリアミド樹脂組成物を用いた成

10

20

30

40

50

形品に対し良好な機械特性を有していた。実施例 4 のポリアミド樹脂組成物を用いた成形品は、分子量が 2 6 0 0 未満であるヒンダードアミン系安定剤を配合した比較例 7 のポリアミド樹脂組成物を用いた成形品に対し、耐候性および機械特性を有していた。また、実施例 4 のポリアミド樹脂組成物を用いた成形品は、シアノアクリレート系でない紫外線吸収剤を配合した比較例 8 のポリアミド樹脂組成物を用いた成形品に対し良好な耐候性を有していた。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 5 4 】

本発明のポリアミド樹脂組成物によれば、難燃性、機械特性および耐候性に優れた成形品を提供することができる。本発明の成形品は、コネクタなどの電気・電子部品、自動車部品などに好適に用いることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2011-195814(JP,A)
特開2013-076001(JP,A)
特開2013-043975(JP,A)
特開2011-168797(JP,A)
国際公開第2013/068437(WO,A1)
特表2012-512300(JP,A)
特開平08-041311(JP,A)
特表2015-502421(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L	77/00 - 77/12
C08L	67/00 - 67/08
C08G	63/00 - 63/91
C08K	3/00 - 13/08