

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 29 年 7 月 13 日 (2017.7.13)

【公開番号】特開 2015-28155 (P2015-28155A)

【公開日】平成 27 年 2 月 12 日 (2015.2.12)

【年通号数】公開・登録公報 2015-009

【出願番号】特願 2014-128729 (P2014-128729)

【国際特許分類】

C 0 8 L 77/00 (2006.01)

C 0 8 L 67/00 (2006.01)

C 0 8 K 5/3435 (2006.01)

C 0 8 K 5/315 (2006.01)

C 0 8 G 63/60 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 L 77/00

C 0 8 L 67/00

C 0 8 K 5/3435

C 0 8 K 5/315

C 0 8 G 63/60

【手続補正書】

【提出日】平成 29 年 5 月 22 日 (2017.5.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 8 】

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) 1 0 0 重量部に対して、難燃剤 (b) 1 ~ 1 0 0 重量部、分子量が 2 6 0 0 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) 1 0 0 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 ~ 5 0 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 . 0 1 ~ 1 0 重量部および酸無水物 (f) 0 . 0 1 ~ 1 0 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 (3) 記載のポリアミド樹脂組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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(3)または(4)記載のポリアミド樹脂組成物。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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(3)または(4)記載のポリアミド樹脂組成物。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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(3)～(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。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

(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。

(10)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。

(11)成形品の最薄肉部が0.5mm以下である(10)に記載の成形品。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0148

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0148】

【実施例 2、4 ~ 16、比較例 1 ~ 11】

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 0.2 μm ））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：30 mm、L/D：28、シリンダー温度：260、回転数：150 rpm）のホッパーからフィードして溶融混練し、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。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0149

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0149】

【表 1】

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

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0150

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0150】

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

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0153

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 5 3 】

実施例 2 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 1 0 0 重量部に対して、5 重量部を越える分子量が 2 6 0 0 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 1 0 0 重量部に対して、1 0 0 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。

【 手 続 補 正 1 0 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 特 許 請 求 の 範 囲

【 補 正 対 象 項 目 名 】 全 文

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

【 請 求 項 1 】

ポリアミド樹脂 (a) 1 0 0 重量部に対して、難燃剤 (b) 1 ~ 1 0 0 重量部、分子量が 2 6 0 0 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。

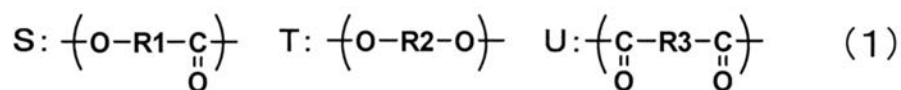
【 請 求 項 3 】

ポリアミド樹脂 (a) 1 0 0 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 ~ 5 0 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 . 0 1 ~ 1 0 重量部および酸無水物 (f) 0 . 0 1 ~ 1 0 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 】

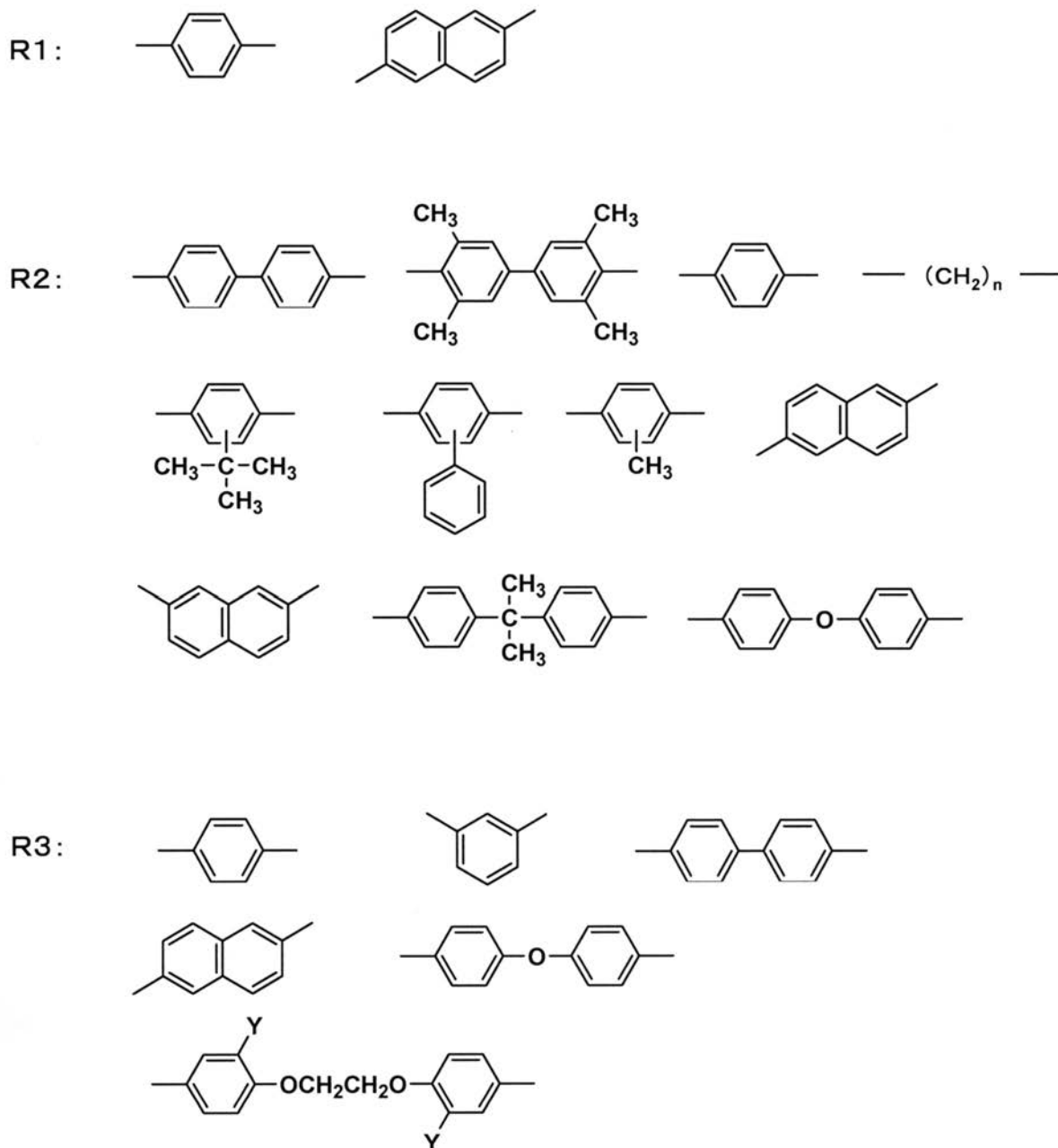
前記樹状ポリエステル樹脂 (e) において、芳香族オキシカルボニル単位 (S)、芳香族および / または脂肪族ジオキシ単位 (T)、および、芳香族ジカルボニル単位 (U) が、それぞれ下式 (1) で表される構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位であり、かつ、D の含有量を 1 モルとした場合に S、T および U それぞれの含有量 p、q および r が $p + q + r = 1 \sim 10$ モルの範囲にある請求項 3 記載のポリアミド樹脂組成物。

【化 1】



(ここで、R 1、R 2 および R 3 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。)

【化 2】

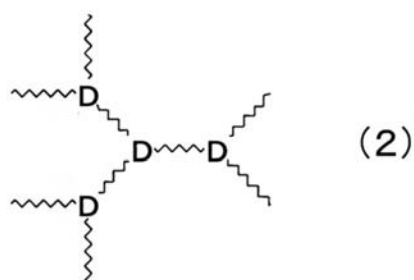


(ただし、式中 Y は、水素原子、ハロゲン原子およびアルキル基から選ばれる少なくとも 1 種である。式中 n は 2 ~ 8 の整数である。)

【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 3 または 4 記載のポリアミド樹脂組成物。

【化 3】

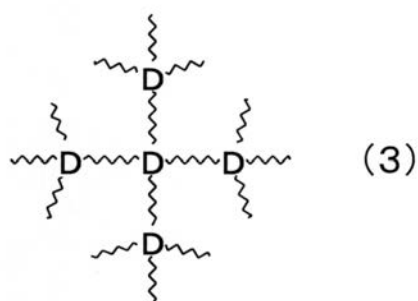


(ここで、Dは3官能化合物の有機残基であり、D - D間はエステル結合および/またはアミド結合により直接、あるいは、前記S、TおよびUから選ばれる構造単位を介して結合している。)

【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3または4記載のポリアミド樹脂組成物。

【化 4】



(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。)

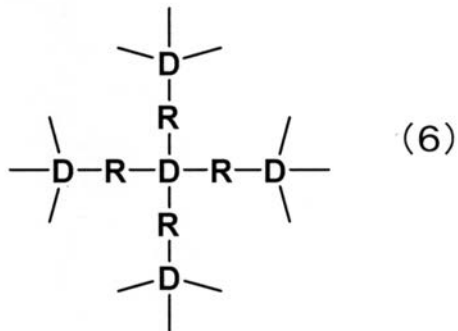
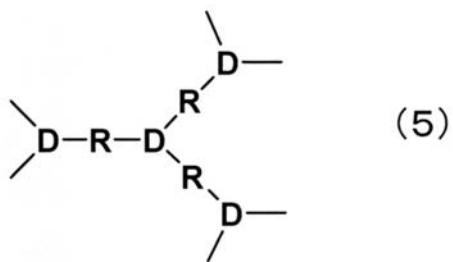
【請求項 7】

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3 ~ 6のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【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】



【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0.5mm以下である請求項10に記載の成形品。