

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107576

(P2004-107576A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C O 8 L 77/06

C O 8 L 77/06

4 F O 7 1

C O 8 G 69/26

C O 8 G 69/26

4 J O O 1

C O 8 J 5/00

C O 8 J 5/00

C F G

4 J O O 2

C O 8 K 3/00

C O 8 K 3/00

C O 8 K 5/20

C O 8 K 5/20

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-275329 (P2002-275329)

(22) 出願日 平成14年9月20日 (2002.9.20)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 内田 光一

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社

クラレ内

(72) 発明者 松岡 秀治

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会

社クラレ内

(72) 発明者 原 哲也

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社

クラレ内

最終頁に続く

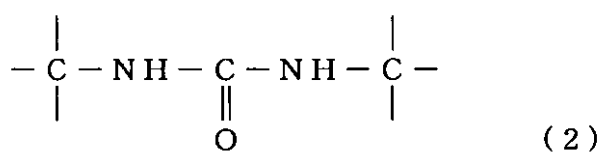
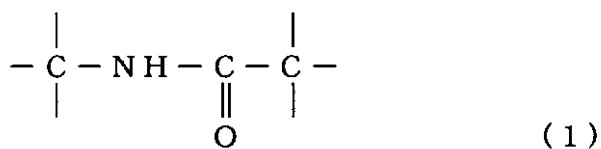
(54) 【発明の名称】 ポリアミド組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、強度、耐熱性ととも流動性にも優れたポリアミド組成物を提供する

【解決手段】 融点が270 から340 である半芳香族ポリアミド(A) 100重量部  
に対して、以下の化学式(1) および/または(2)

【化1】



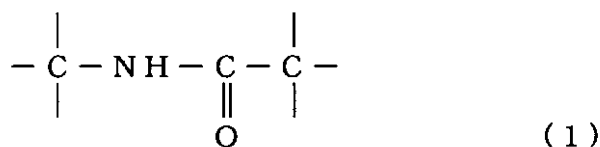
で示される部分構造を有し、分子量が300～3000の範囲にあり、かつ窒素雰囲気下  
で測定した熱重量分析曲線における中点温度(ただし、中点温度が複数存在する場合は、  
最も低い温度を採用する)が350 以上である化合物(B) 0.1～10重量部および

## 【特許請求の範囲】

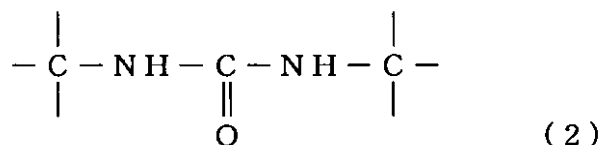
## 【請求項 1】

融点が 270 から 340 である半芳香族ポリアミド (A) 100 重量部に対して、以下の化学式 (1) および / または (2)

## 【化 1】



10



で示される部分構造を有し、分子量が 300 ~ 3000 の範囲にあり、かつ窒素雰囲気下で測定した熱重量分析曲線における中点温度 (ただし、中点温度が複数存在する場合は、最も低い温度を採用する) が 350 以上である化合物 (B) 0.1 ~ 10 重量部および臭素系難燃剤 (C) 1 ~ 100 重量部を含有してなるポリアミド組成物。

20

## 【請求項 2】

化合物 (B) が、モノカルボン酸とジカルボン酸の混合物とジアミンとの反応で得られるアミド化合物である請求項 1 記載のポリアミド組成物。

## 【請求項 3】

ポリアミド (A) がテレフタル酸単位を 50 ~ 100 モル% 含有するジカルボン酸単位と、炭素数 6 ~ 18 の脂肪族アルキレンジアミン単位を 50 ~ 100 モル% 含有するジアミン単位とからなる請求項 1 または 2 記載のポリアミド組成物。

## 【請求項 4】

炭素数 6 ~ 18 の脂肪族アルキレンジアミン単位が、1,9-ノナレンジアミン単位および / または 2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のポリアミド組成物。

30

## 【請求項 5】

ポリアミド (A) の極限粘度が 0.4 ~ 3.0 dl / g である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のポリアミド組成物。

## 【請求項 6】

ポリアミド (A) 100 重量部に対して、さらに難燃助剤 (D) 0.1 ~ 50 重量部を含有してなる請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のポリアミド組成物。

## 【請求項 7】

ポリアミド (A) 100 重量部に対して、さらに充填材 (E) 1 ~ 300 重量部を含有してなる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のポリアミド組成物。

40

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のポリアミド組成物からなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアミド組成物に関する。本発明のポリアミド組成物は、成形加工時の流動性に優れるとともに、強度、耐熱性に優れた成形品を与えることから、産業資材、工業材料、家庭用品、電気・電子部品、自動車用部品などの用途に好適に使用することができる。

## 【0002】

50

## 【従来の技術】

ナイロン6、ナイロン66に代表される脂肪族ポリアミドは、耐熱性、耐薬品性、剛性、耐摩耗性、成形性などの優れた性質を有することから、エンジニアリングプラスチックとして多くの用途に使用されてきた。電気・電子分野では、UL-94規格に基づく高い難燃性が要求されることから、種々の難燃剤による難燃化の方法が多数提案され、実用化されている。しかしながら、これらの脂肪族ポリアミドは吸水性が大きく、成形品の寸法変化、物性低下などが問題となっていた。さらに近年、難燃化が必要とされる電気・電子部品では、部品の高密度実装、半田付け工程の効率化などの目的で、表面実装方式(SMT)と呼ばれる方法が急速に浸透しており、それに伴ってこれまでのポリアミドでは耐熱性の面でも対応できなくなっている。特に最近では、環境規制の問題から従来の鉛半田付けからより融点の高い鉛レス半田が主流になっており、SMT用途に求められる耐熱性基準はさらに高くなっている。また、携帯電話、パソコンの高機能化に伴い、SMTコネクタの薄肉・低背化が浸透してきている。さらに、最近では生産性を向上させるため、1ショットで多数個成形できる射出成形法が採用されており、耐熱性はもちろんのこと、高い流動性を有しかつ強度に優れる材料が要求されている。

10

## 【0003】

そこで、脂肪族アルキレンジアミンとテレフタル酸からなるポリアミドを主成分とした高耐熱性の半芳香族ポリアミドが、電気・電子分野用途に用いられるようになってきている〔例えば、特許文献1(特開平3-239755号公報)、特許文献2(特開平4-96970号公報)、特許文献3(特開平5-320503号公報)、特許文献4(特開平6-263985号公報)などを参照〕。また、テトラメチレンジアミンを含むジアミンとアジピン酸を含むジカルボン酸からなるポリアミドPA46を主成分とした高耐熱性の脂肪族ポリアミドなども提案されている。しかし、これらのポリアミドは強度、耐熱性に優れるものの、薄肉・低背化が進む用途ではさらなる流動性の向上が望まれている。

20

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開平3-239755号公報

## 【特許文献2】

特開平4-96970号公報

## 【特許文献3】

特開平5-320503号公報

## 【特許文献4】

特開平6-263985号公報

30

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

一般的に、高流動化手法としては樹脂の分子量を下げる方法や脂肪酸アミドなどの添加剤を配合する方法が用いられる。樹脂の分子量を下げる方法では高流動化には効果がある一方、強度低下をとらなうため高流動化の範囲が大幅に制限される。一方、脂肪酸アミドなどの添加剤を配合する方法として、例えば、特開平5-194841号公報や特開平5-214246号公報などに記載されたものが知られている。しかしながら、近年のSMTコネクタに要求される難燃性、耐ブリスタ性(半田付け工程時に樹脂表面に水膨れ様の発泡が見られる現象)や低アウトガス性を十分満足するものではなく、成形性や生産性の低下要因となっていた。

40

本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであって、SMTコネクタ等のSMT用途において要求される物性を十分に満足した、流動性に優れるポリアミド組成物を提供することを課題とする。

## 【0006】

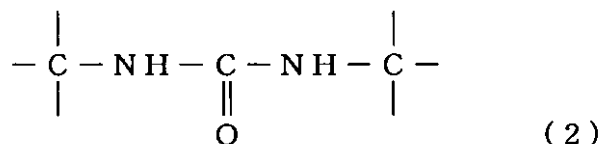
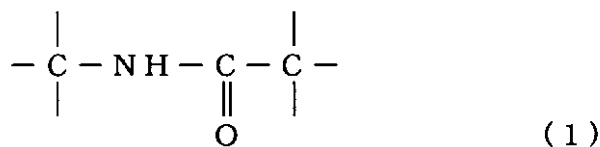
## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、上記の課題は、融点が270 から340 である半芳香族ポリアミド(A)100重量部に対して、以下の化学式(1)および/または(2)

50

【 0 0 0 7 】

【 化 2 】



10

【 0 0 0 8 】

で示される部分構造を有し、分子量が 300 ~ 3000 の範囲にあり、かつ窒素雰囲気下で測定した熱重量分析曲線における中点温度（ただし、中点温度が複数存在する場合は、最も低い温度を採用する）が 350 以上である化合物（B）0.1 ~ 10 重量部および臭素系難燃剤（C）1 ~ 100 重量部を含有してなるポリアミド組成物を提供することによって解決される。

本発明によって提供されるポリアミド組成物は、流動性に優れるとともに、難燃性、強度、耐熱性に優れた成形品を与える。さらに、耐ブリスタ性や耐アウトガス性の点でも改良されている。

20

【 0 0 0 9 】

【 発明の実施の形態 】

半芳香族ポリアミド（A）としては、融点が 270 から 340 の範囲内にあるものが使用される。融点が 270 以下のポリアミドでは、耐熱性や耐薬品性、耐ブリスタ性に劣る。一方、融点が 340 以上のポリアミドでは、成形温度が 340 を越えるため、成形時においてポリアミドの熱安定性が低下し、分解物が成形品中の気泡となるため、不良品が多くなり、生産性が低下する。

そのような半芳香族ポリアミド（A）としては、例えば、PA6-6T、PA6-IT、PA66-IT、PA9Tなどの脂肪族アルキレンジアミン単位とテレフタル酸等のジカルボン酸単位からなる半芳香族ポリアミドが挙げられる。

30

【 0 0 1 0 】

半芳香族ポリアミド（A）を構成するジカルボン酸単位は、ポリアミド組成物の耐熱性が過度に低下しないようにするために、テレフタル酸単位を 50 ~ 100 モル%含有することが好ましく、60 ~ 100 モル%含有することがより好ましく、75 ~ 100 モル%含有することがさらに好ましく、90 ~ 100 モル%含有することが特に好ましい。

【 0 0 1 1 】

半芳香族ポリアミド（A）を構成するジカルボン酸単位は、50 モル%以下であれば、テレフタル酸単位以外の他のジカルボン酸単位を含有していてもよい。かかる他のジカルボン酸単位としては、例えば、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキシジ酢酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、4,4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸から誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を使用することができる

40

50

。これらの中でも芳香族ジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。これらの他のジカルボン酸単位の含有量は、40モル%以下であることが好ましく、25モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。また、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸から誘導される単位を、熔融成形が可能な範囲内で含有していてもよい。

#### 【0012】

半芳香族ポリアミド(A)を構成するジアミン単位は、得られるポリアミド組成物の耐熱性、低吸水性、耐薬品性などの諸物性が過度に低下しないようにするために、炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位を50～100モル%含有することが好ましく、60～100モル%含有することがより好ましく、75～100モル%含有することがさらに好ましく、90～100モル%含有することが特に好ましい。

#### 【0013】

炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位としては、例えば、1,6-ヘキサレンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン等の直鎖状脂肪族アルキレンジアミン；1-ブチル-1,2-エタンジアミン、1,1-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、1-エチル-1,4-ブタンジアミン、1,2-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、1,3-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、1,4-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、2,3-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2,5-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,4-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、3,3-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,2-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,4-ジエチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,2-ジメチル-1,7-ヘプタンジアミン、2,3-ジメチル-1,7-ヘプタンジアミン、2,4-ジメチル-1,7-ヘプタンジアミン、2,5-ジメチル-1,7-ヘプタンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、3-メチル-1,8-オクタンジアミン、4-メチル-1,8-オクタンジアミン、1,3-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、1,4-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、2,4-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、3,4-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、4,5-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、2,2-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、3,3-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、4,4-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミン等の分岐鎖状脂肪族アルキレンジアミンなどから誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を使用することができる。

#### 【0014】

上記の脂肪族アルキレンジアミン単位の中でも、1,6-ヘキサレンジアミン、1,8-オクタンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミンから誘導される単位が好ましく、1,9-ノナンジアミン単位および/または2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位がより好ましい。1,9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を併用する場合には、1,9-ノナンジアミン単位：2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位のモル比は、99：1～1：99であることが好ましく、95：5～60：40であることがより好ましく、90：10～80：20であることがさらに好ましい。1,9-ノナンジアミン単位および/または2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を上記の割合で含有する半芳香族ポリアミドを使用すると、耐熱性、成形性、低吸水性がより優れたポリアミド組成物が得られる。

#### 【0015】

半芳香族ポリアミド(A)を構成するジアミン単位は、50モル%以下であれば、炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位以外の他のジアミン単位を含有していてもよい

。かかる他のジアミン単位としては、例えば、エチレンジアミン、プロパレンジアミン、1, 4 - ブタレンジアミン等の脂肪族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、メチルシクロヘキサレンジアミン、イソホロレンジアミン、ノルボルナジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環式ジアミン；p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、p - キシリレンジアミン、m - キシリレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミンなどから誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を使用することができる。これらの他のジアミン単位の含有量は、40モル%以下であることが好ましく、25モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。

10

#### 【0016】

また、上記の半芳香族ポリアミド(A)にはアミノカルボン酸単位を含ませることもできる。該アミノカルボン酸単位としては、例えば、カプロラクタム、ラウリルラクタム等のラクタム；1 - アミノラウリン酸、1 - アミノドデシル酸等のアミノカルボン酸などから誘導される単位を挙げることができる。アミノカルボン酸単位の含有率は、半芳香族ポリアミド(A)の全ジカルボン酸単位に基づいて40モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましい。

#### 【0017】

半芳香族ポリアミド(A)は、その分子鎖の末端基の10%以上が末端封止剤により封止されていることが好ましい。分子鎖の末端基が末端封止剤により封止されている割合(末端封止率)は、40%以上であることがより好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。末端封止率が10%以上の半芳香族ポリアミド(A)を使用すると、溶融成形性などの物性がより優れたポリアミド組成物が得られる。

20

#### 【0018】

半芳香族ポリアミド(A)の末端封止率は、ポリアミドに存在する末端のカルボキシル基、末端のアミノ基および末端封止剤によって封止された末端基の数をそれぞれ測定し、下記の式に従って求めることができる。各末端基の数は、<sup>1</sup>H - NMRにより、各末端基に対応する特性シグナルの積分値に基づいて求めることが精度、簡便さの点で好ましい。

#### 【0019】

末端封止率(%) = [(X - Y) / X] × 100

30

〔式中、Xは分子鎖の末端基の総数(これは通常、ポリアミド分子の数の2倍に等しい)を表し、Yは封止されずに残った末端カルボキシル基および封止されずに残った末端アミノ基の合計数を表す〕

#### 【0020】

末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基との反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性および封止末端の安定性などの点から、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましく、取扱いの容易さなどの点から、モノカルボン酸がより好ましい。その他、酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化合物、モノエステル類、モノアルコール類などを使用することもできる。

#### 【0021】

末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 $\alpha$ -ナフタレンカルボン酸、 $\beta$ -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸；これらの任意の混合物などを挙げることができる。これらのなかでも、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が好ましい。

40

50

## 【0022】

末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；アニリン、トリイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族モノアミン；これらの任意の混合物などを挙げることができる。これらのなかでも、反応性、高沸点、封止末端の安定性および価格などの点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアシルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが好ましい。

10

## 【0023】

半芳香族ポリアミド(A)は、結晶性ポリアミドを製造する方法として知られている任意の方法を用いて製造することができる。例えば、酸クロライドとジアミンを原料とする溶液重合法または界面重合法、ジカルボン酸とジアミンを原料とする熔融重合法、固相重合法、熔融押出重合法などの方法により製造することができる。

## 【0024】

半芳香族ポリアミド(A)は、例えば、最初にジアミン、ジカルボン酸および必要に応じて末端封止剤を一括して添加してナイロン塩を製造した後、200～250の温度において加熱重合して、濃硫酸中30における極限粘度[ ]が0.1～0.6dl/gのプレポリマーとし、さらに固相重合するか、または熔融押出機を用いて重合することによって製造することができる。上記において、プレポリマーの極限粘度[ ]が0.1～0.6dl/gの範囲内であると、後の重合の段階においてカルボキシル基とアミノ基のモルバランスのずれや重合速度の低下が少なく、さらに分子量分布の小さな、各種物性や成形性に優れたポリアミドが得られる。

20

なお、重合の最終段階を固相重合により行う場合、減圧下または不活性ガス雰囲気下に行うことが好ましく、重合温度が200～280の範囲内であれば、重合速度が大きく、生産性に優れ、着色やゲル化を有効に抑制することができる。また、重合の最終段階を熔融押出機により行う場合の重合温度は、370以下であることが好ましい。かかる条件で重合すると、ポリアミドの分解がほとんどなく、劣化の無いポリアミドが得られる。

## 【0025】

半芳香族ポリアミド(A)の製造に際し、末端封止剤の他に、例えば、触媒として、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、それらの塩またはエステルを添加することができる。上記の塩またはエステルとしては、リン酸、亜リン酸または次亜リン酸とカリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモン等の金属との塩；リン酸、亜リン酸または次亜リン酸のアンモニウム塩；リン酸、亜リン酸または次亜リン酸のエチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアシルエステル、フェニルエステルなどを挙げることができる。

30

## 【0026】

半芳香族ポリアミド(A)は、濃硫酸中30で測定した極限粘度[ ]が0.4～3.0dl/gであることが好ましく、0.5～2.0dl/gであることがより好ましく、0.6～1.5dl/gであることがさらに好ましい。極限粘度[ ]が上記の範囲内の半芳香族ポリアミド(A)を使用すると、力学的特性、耐熱性などにより優れた成形品を与えるポリアミド組成物が得られる。

40

## 【0027】

本発明のポリアミド組成物は、上記の半芳香族ポリアミド(A)とともに、前記した減粘剤(B)を含有する。

## 【0028】

減粘剤(B)の分子量は300～3000の範囲内であることが必要である。減粘剤(B)

50

）の分子量が300未満であると、熱安定性が不十分となり、ポリアミド組成物の調製時や成形時に後述する難燃剤（C）やポリアミド（A）の分解を促進し、アウトガス発生によって金型の腐食が生じたり、成形品中に気泡などを伴うこともある。また、得られるポリアミド組成物の難燃性が低下したり、減粘剤のブリードアウトといった問題も生じる。一方、減粘剤（B）の分子量が3000を越えると、得られるポリアミド組成物の流動性が不十分となる。

#### 【0029】

また、減粘剤（B）は、窒素雰囲気下で測定した熱重量分析曲線における中点温度が350以上であることを要する。減粘剤（B）の、窒素雰囲気下で測定した熱重量分析曲線における中点温度が350に満たない場合は、ポリアミド組成物の難燃性が低下する要因となるだけでなく、熱安定性が不十分のため、耐ブリスタ性が低下したり、アウトガス発生によって金型の腐食が生じたりする上、成形品中に気泡などを伴うこともあるため、ポリアミド組成物の成形性や生産性を低下させてしまう。

なお、熱重量測定においては、多段階の質量変化が観測されることがある。その場合、各段階に対応して、中点温度が複数存在することとなるが、本発明においては、中点温度として最も温度が低いものを採用する。

#### 【0030】

減粘剤（B）は、化学式（1）で示される部分構造（すなわちアミドの構造）および／または化学式（2）で示される部分構造（すなわちウレアの構造）を有する化合物であり、アミドオリゴマー、ウレアオリゴマー、脂肪酸アミド、脂肪族ジカルボン酸のビスアミド、芳香族カルボン酸アミド、芳香族ジカルボン酸のビスアミド、脂肪族ジアミンのビスアミド、尿素誘導体などを包含する。

減粘剤（B）は、化学式（1）で示される部分構造と化学式（2）で示される部分構造のどちらか一方を有していてもよいし、両者を有していてもよい。

減粘剤（B）としては、化学式（1）で示される部分構造を有するアミド系の化合物が好ましく、モノカルボン酸とジカルボン酸の混合物とジアミンとの反応で得られるアミド化合物がより好ましい。

#### 【0031】

減粘剤（B）は、モノカルボン酸、2価以上の多価カルボン酸、モノアミン、2価以上の多価アミン、2価以上の多価イソシアネートなどを原料として製造することができる。そして、こうした原料成分の種類、使用割合を選択し、かつ反応条件を調整することにより、分子量が300～3000であり、かつ窒素雰囲気下で測定した熱重量分析曲線における中点温度が350以上の化合物として、減粘剤（B）を調製することができる。

#### 【0032】

減粘剤（B）は、特開平5-194841号公報などの文献に記載された公知の反応を利用して製造することが可能である。

例えば、窒素雰囲気とした容器に一定量のジカルボン酸とモノカルボン酸を加え、ジアミンを添加した後、アミド化が進行する温度まで昇温し、反応に伴って副生する水を留去しながら反応を継続し、水の留出がなくなった時点で反応を停止することにより、所望のアミド化合物を得ることが可能である。

#### 【0033】

減粘剤（B）を構成するモノカルボン酸成分の具体例としては、半芳香族ポリアミド（A）の製造において末端封止剤として使用されるモノカルボン酸として例示したものと同様のものを示することができるが、減粘剤（B）の熱安定性の点で、また、得られるポリアミド組成物の流動性や生産性の点で、ステアリン酸、パルミチン酸、安息香酸が好ましい。

#### 【0034】

減粘剤（B）を構成する2価以上の多価カルボン酸成分としては、例えば、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,3

10

20

30

40

50

- シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキシジ酢酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、4,4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を使用することが可能であるが、減粘剤(B)の熱安定性の点で、また、得られるポリアミド組成物の流動性や生産性の点で、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸が好ましい。

10

#### 【0035】

減粘剤(B)を構成するモノアミン成分の具体例としては、半芳香族ポリアミド(A)の製造において末端封止剤として使用されるモノアミンとして例示したものと同様のものを示すことができる。

#### 【0036】

減粘剤(B)を構成する2価以上の多価アミン成分としては、例えば、エチレンジアミン、プロパングアミン、1,4-ブタングアミン、1,6-ヘキサングアミン、1,9-ノナングアミン、1,10-デカングアミン、1,12-ドデカングアミン、2-メチル-1,8-オクタングアミン、2-メチル-1,5-ペンタングアミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサングアミン、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサングアミン等の脂肪族ジアミン；シクロヘキサングアミン、メチルシクロヘキサングアミン、イソホロングアミン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカングメチルアミン等の脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミンなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を使用することが可能であるが、減粘剤(B)の熱安定性の点で、また、得られるポリアミド組成物の流動性や生産性の点で、エチレンジアミン、1,6-ヘキサングアミン、1,9-ノナングアミン、2-メチル-1,8-オクタングアミン、m-キシリレンジアミンが好ましい。

20

#### 【0037】

減粘剤(B)を構成する2価以上の多価イソシアネート成分としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタングイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロー-4,4'-ジフェニルメタングイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロングイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタングイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネートなどの脂肪族または脂環式ジイソシアネートなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることが可能であるが、減粘剤(B)の熱安定性の点で、また、得られるポリアミド組成物の流動性や生産性の点で、m-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。

30

40

#### 【0038】

減粘剤(B)は、半芳香族ポリアミド(A)100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部、さらに好ましくは1~5重量部の割合で使用される。減粘剤(B)の使用量がポリアミド(A)100重量部に対して0.1重量部未満である場合は、ポリアミド組成物の流動性が不十分となる。一方、減粘剤(B)の使用量がポリアミド(A)100重量部に対して10重量部を越える場合は、ポリアミド組成物の調製時や成形時のアウトガス発生が激しくなって金型の腐食が生じるだけでなく、ポリアミド組成物の難燃性、耐ブリスタ性、強度などが低下する。

#### 【0039】

また、本発明のポリアミド組成物は、臭素系難燃剤(C)を含有する。臭素系難燃剤(C)

50

）としては、例えば、臭素化ポリスチレン、ポリ臭素化スチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノール型エポキシ系重合体、臭素化スチレン無水マレイン酸重合体、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、デカブロモジフェニルエーテル、デカブロモビフェニル、臭素化ポリカーボネート、パーブロモシクロペンタデカン、臭素化架橋芳香族重合体などが挙げられ、これらの１種または２種以上を使用することができるが、ポリ臭素化スチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルが好ましい。

【 0 0 4 0 】

臭素系難燃剤（Ｃ）は半芳香族ポリアミド（Ａ）との相溶性を向上させるために酸無水物基、エポキシ基などで変性されたものが好ましく、具体的にはグレートレイクスケミカル（株）社製「ＣＮ２０４４Ｃ」（商品名）などを挙げることができる。

10

また、臭素系難燃剤（Ｃ）における臭素原子の含有量は１５～８７重量％であることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

臭素系難燃剤（Ｃ）の使用量は、半芳香族ポリアミド（Ａ）１００重量部に対して、１～１００重量部の範囲である。臭素系難燃剤（Ｃ）の含有量が半芳香族ポリアミド（Ａ）１００重量部に対して１重量部未満の場合には、ポリアミド組成物の流動性が低下し、さらに難燃性も低下する。一方、臭素系難燃剤（Ｃ）の含有量が半芳香族ポリアミド（Ａ）１００重量部に対して１００重量部を超える場合には、ポリアミド組成物の力学物性が低下する。

臭素系難燃剤（Ｃ）の使用量は、半芳香族ポリアミド（Ａ）１００重量部に対して、１０～７５重量部の範囲内であることが好ましい。

20

【 0 0 4 2 】

本発明のポリアミド組成物には、必要に応じて、さらに難燃助剤（Ｄ）および／または充填材（Ｅ）を配合することができる。

【 0 0 4 3 】

難燃助剤（Ｄ）としては、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、酸化ナトリウム、酸化錫、錫酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化鉄、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、硼酸亜鉛、カオリン、クレー、炭酸カルシウムなどを挙げることができる。難燃助剤（Ｄ）はシランカップリング剤やチタン系のカップリング剤などで処理されていてもよい。これらの中でも、錫酸亜鉛、アンチモン酸ナトリウム、硼酸亜鉛を使用することが好ましい。難燃助剤（Ｄ）を配合することにより難燃性がより優れたポリアミド組成物が得られる。

30

難燃助剤（Ｄ）の含有量は、半芳香族ポリアミド（Ａ）１００重量部に対して、０．１～５０重量部であることが好ましく、１～３０重量部であることがより好ましい。

【 0 0 4 4 】

充填材（Ｅ）としては、繊維状、粉末状、クロス状、針状などの各種形態を有するものを使用することができる。

【 0 0 4 5 】

繊維状の充填材としては、例えば、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維、ポリメタフェニレンテレフタルアミド繊維、ポリパラフェニレンイソフタルアミド繊維、ポリメタフェニレンイソフタルアミド繊維、ジアミノジフェニルエーテルとテレフタル酸またはイソフタル酸の縮合物から得られる繊維等の全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族液晶ポリエステル繊維などの有機系の繊維状充填材；ガラス繊維、炭素繊維、ホウ素繊維等の無機系の繊維状充填材などが挙げられる。これらの中でも強度、生産性、電気特性の観点からガラス繊維が好ましい。

40

繊維状の充填材としてガラス繊維を使用する場合、その断面形状は、丸型、繭型、偏平のいずれでもよい。具体例としては、日東紡績（株）製〔「ＣＳ－３Ｊ－２５６Ｓ」、断面形状「丸型」〕や日東紡績（株）製〔「ＣＳＨ－３ＰＡ－８７０Ｓ」、断面形状「繭型」〕などが挙げられる。特に、繭型や偏平型の断面形状を有するガラス繊維を充填材として使用した場合には、ポリアミド組成物の低反り性、流動性が向上する効果があるので好ま

50

しい。このような繊維状の充填材を配合すると、ポリアミド組成物から得られる成形品の力学的強度が向上するだけでなく、寸法安定性、低吸水性などがより向上する。上記の繊維状の充填材の平均長は、 $0.05 \sim 50 \text{ mm}$ の範囲内であることが好ましく、ポリアミド組成物の成形性をより良好にし、ポリアミド組成物から得られる成形品の摺動特性、耐熱性、機械的特性をより向上させることができることから、 $1 \sim 10 \text{ mm}$ の範囲内であることがより好ましい。これらの繊維状充填材はクロス状などに二次加工されていてもよい。

#### 【0046】

粉末状の充填材としては、例えば、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、窒化ホウ素、タルク、マイカ、チタン酸カリウム、ケイ酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ホウ酸アルミニウム、アスベスト、ガラスビーズ、カーボンブラック、グラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。これらの粉末状の充填材の平均粒径は、 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。これらの粉末状の充填材を配合すると、ポリアミド組成物から得られる成形品の寸法安定性、機械特性、耐熱特性、化学的物物理的特性、摺動特性などがより向上する。

10

#### 【0047】

針状の充填材としては、例えば、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、珪酸カルシウムウイスキー、硫酸マグネシウムウイスキー、炭酸カルシウムウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー、ワラストナイト、セピオライト、黒鉛ウイスキーなどが挙げられる。これらの針状充填材を配合すると、ポリアミド組成物の成形性がより良好なものとなり、ポリアミド組成物から得られる成形品の摺動特性、耐熱性、機械的特性がより向上する。

20

#### 【0048】

上記の充填材(E)は、1種類のものを使用してもよいし、2種以上を組合わせて使用してもよい。充填材(E)の含有量は、半芳香族ポリアミド(A)100重量部に対して、 $0.1 \sim 200$ 重量部であることが好ましく、 $0.1 \sim 150$ 重量部であることがより好ましく、 $0.5 \sim 100$ 重量部であることがさらに好ましい。

さらに、これらの充填材(E)の表面は、ポリアミド中への分散性を高める目的で、シランカップリング剤、チタン系のカップリング剤、その他の高分子または低分子の表面処理剤で表面処理されていることが好ましい。

30

#### 【0049】

本発明のポリアミド組成物には、必要に応じて、ハイドロタルサイト等の酸キャッチャー；ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリエステル、脂肪族ポリアミド、ポリフェニレンオキシド、液晶ポリマー等の他種ポリマー；着色剤；紫外線吸収剤；光安定化剤；ヒンダードフェノール系、チオ系、リン系、アミン系等の酸化防止剤；帯電防止剤；結晶核剤；可塑剤；離型剤；滑剤などを配合することもできる。

#### 【0050】

ポリアミド(A)に減粘剤(B)と臭素系難燃剤(C)、さらに必要に応じて難燃助剤(D)や充填材(E)、さらには上記の各種添加剤などの成分を配合することにより本発明のポリアミド組成物を製造することができる。

40

#### 【0051】

配合方法としては、例えば、ポリアミド(A)の製造工程で減粘剤(B)等の成分を添加する方法、ポリアミド(A)と減粘剤(B)等の成分をドライブレンドする方法、ポリアミド(A)と減粘剤(B)等の成分を押出機を用いて熔融混練する方法などが挙げられるが、これらの中でも操作の容易さの点から、押出機を用いて熔融混練する方法が有利である。この際に用いられる押出機は2軸スクリュウのものが好ましく、熔融混練温度としては $280 \sim 340$ の範囲内が好ましい。

この場合、熔融混練によって調製したポリアミド組成物をそのまま成形に利用してもよいし、一旦ペレット化した後に成形してもよい。

50

## 【 0 0 5 2 】

本発明のポリアミド組成物を、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形などの一般に熱可塑性樹脂組成物に対して用いられている成形方法によって成形することにより、各種形状を有する成形品を製造することができる。例えば、本発明のポリアミド組成物を、シリンダ温度がポリアミドの融点以上350 以下の範囲内に調整された射出成形機のシリンダ内で溶融させ、所定の形状の金型内に導入（射出）することにより、所定の形状の成形品を製造することができる。また、シリンダ温度が上記の範囲内に調整された押出機内でポリアミド組成物を溶融させ、口金ノズルより紡出することにより、繊維状の成形品を製造することができる。さらに、シリンダ温度が上記の範囲内に調整された押出機内でポリアミド組成物を溶融させ、Tダイから押し出すことにより、フィルムやシート状の成形品を製造することができる。また、この様な方法で製造された成形品の表面に、塗料、金属、他種ポリマー等からなる被覆層を形成した形態で使用することもできる。

10

## 【 0 0 5 3 】

本発明のポリアミド組成物は、優れた性能を有することから、電気・電子、車両、家電、建築、サニタリー、スポーツ、雑貨等の幅広い分野で使用することができる。具体例としては、コネクター、スイッチ、センサー、ソケット、コンデンサー、ジャック、ヒューズホルダー、リレー、コイルボビン、抵抗器、ICやLEDのハウジング、ギア、ベアリングリテーナー、スプリングホルダー、チェインテンショナー、ワッシャー、各種ハウジング、ウェイトローラー、プレーカーパーツ、クラッチパーツ等が挙げられる。こうしたものの中でも、本発明のポリアミド組成物は、特に表面実装方式対応用のコネクター、ソケット、カードコネクタ、ジャック、電源部品、スイッチ、センサー、コンデンサー座板、リレー、抵抗器、ヒューズホルダー、コイルボビン、ICやLEDのハウジング等に有用である。

20

## 【 0 0 5 4 】

## 【 実施例 】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。なお、実施例および比較例において、流動性、強度、耐ブリスタ性、耐アウトガス性および難燃性は以下の方法により評価した。

## 【 0 0 5 5 】

流動性：

シリンダー温度320 、射出圧力750 kgf、金型温度140 の条件下で、厚さ0.5 mmの平板を射出成形したときの流動長を測定した。流動性が良い材料ほど高い値を示す。

30

## 【 0 0 5 6 】

強度：

ポリアミド組成物を使用して所定形状の試験片を作製し、ASTM D638に準拠して引張強さ、ウェルド強さを測定した。

## 【 0 0 5 7 】

耐ブリスタ性：

射出成形にて成形した厚さ0.5 mm、幅10 mm、長さ30 mmの試験片を温度40、相対湿度95%の条件で72時間調湿した。赤外線加熱炉（山陽精工製、SMTスコープ）を用いて、図1に示す温度プロファイルのリフロー工程を行った。その際、試験片に温度センサーを設置して、その温度プロファイルを監視した。図1中に記載の実測ピーク温度を240 から270 までの区間で5 刻みで変化させて試験を実施した。リフロー工程通過後、試験片の外観を目視にて観察した。試験片が溶融せず且つブリスタが発生しない限界の温度を耐ブリスタ温度とした。耐ブリスタ温度が高い程、耐ブリスタ性が良好であることを示す。表1では、耐ブリスタ温度が240 未満で変化があった場合を「×」、240～250 の範囲で変化があった場合を「△」、250～260 で変化がない場合を「○」と記載した。

40

50

## 【 0 0 5 8 】

耐アウトガス性：

ポリアミド組成物のペレット 10 g を内容積 100 c c のフラスコに入れ、フラスコの空間部に 1 c m 四方の銅箔を上部より吊り下げた。次いで、フラスコに 50 c c / 分の流量で窒素を流しながら、340 のバスに 120 分間浸漬した後、銅箔の着色の有無を目視により評価した。着色が見られない場合は、着色が見られた場合は x と評価した。

## 【 0 0 5 9 】

難燃性：

以下に示す U L - 94 規格の規定に準じて行った。厚さ 1 m m の射出成形品の上端をクランプで止めて試験片を垂直に固定し、下端に所定の炎を 10 秒間当てて離し、試験片の燃焼時間（1 回目）を測定する。消火したら直ちに再び下端に炎を当てて離し、試験片の燃焼時間（2 回目）を測定する。5 片について同じ測定を繰り返し、1 回目の燃焼時間のデータ 5 個と、2 回目の燃焼時間のデータ 5 個の、計 10 個のデータを得る。10 個のデータの合計を T、10 個のデータのうち最大値を M とする。T が 50 秒以下、M が 10 秒以下でクランプまで燃え上がらず、炎のついた溶融物が落ちて 12 インチ下の木綿に着火することがなければ「V - 0」、T が 250 秒以下、M が 30 秒以下でその他は V - 0 と同様の条件を満たせば「V - 1」、T が 250 秒以下、M が 30 秒以下でクランプまで燃え上がらず、炎のついた溶融物が落ちて 12 インチ下の木綿に着火した場合には「V - 2」となる。

10

## 【 0 0 6 0 】

以下の実施例および比較例では、ポリアミドとして下記のものを使用した。

20

P A 9 M T：

特開平 9 - 12713 号公報の実施例 1 に記載された方法に準じて調製した、テレフタル酸単位をジカルボン酸単位とし、1, 9 - ノナンジアミン単位および 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミン単位をジアミン単位〔1, 9 - ノナンジアミン単位：2 - メチル - 1, 8 オクタンジアミン単位 = 85 : 15（モル比）〕とする、極限粘度〔 〕0.80 d l / g、融点 308、末端封止率 90 % のポリアミド（末端封止剤：安息香酸）。

P A 6 - I T：

特開平 9 - 12713 号公報の実施例 1 に記載された方法に準じて調製した、テレフタル酸単位およびイソフタル酸単位をジカルボン酸単位〔テレフタル酸単位：イソフタル酸単位 = 60 : 40（モル比）〕とし、1, 6 - ヘキサンジアミン単位をジアミン単位とする、融点 312、極限粘度〔 〕0.82 d l / g、末端封止率 91 % のポリアミド（末端封止剤：安息香酸）。

30

P A 4 6：

ユニチカ（株）社製、ナイロン F 5000（商品名）〔融点：290〕

## 【 0 0 6 1 】

また、以下の実施例および比較例では、減粘剤として下記のものを使用した。

減粘剤 1

以下の参考例 1 で得られる、ステアリン酸、エチレンジアミンおよびアジピン酸を使用して製造された、分子量が 790（GPC 分析による）、窒素雰囲気下で測定した熱重量分析曲線における中点温度が 380 のアミドオリゴマー（A M - 1 と略記する）。

40

## 【 0 0 6 2 】

参考例 1

窒素導入管、留出管および滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコに、窒素雰囲気下にステアリン酸 691.4 g（2.32 モル）およびアジピン酸 169.4 g（1.16 モル）を仕込み、190 に昇温して完全に溶融させた後、エチレンジアミン 139.2 g（2.32 モル）を滴下漏斗より約 30 分かけて添加した。エチレンジアミンの添加終了後、反応混合物の温度が 230 になるまで昇温し、反応によって生成した水が所定量〔83.5 g（4.64 モル）〕留出した時点で反応を終了した。室温まで冷却した後、生成物を取り出し、粉末状に細かく粉碎した。なお、熱重量分析曲線における中点温度は、以下

50

の方法で求めた。

【0063】

熱重量分析曲線における中点温度

J I S K 7 1 2 0 に準拠して測定した。すなわち、所定の熱天秤に試料 1 0 m g を設置し、窒素気流下（流量 1 0 0 m l / 分）で、常温から 1 0 / 分の速度で昇温して試料の質量変化を観察し、得られた質量変化（減少）曲線から中点温度を読み取った。

【0064】

減粘剤 2

ステアリン酸と 1 , 9 - ノナンジアミンを使用して製造された、分子量が 6 9 0 、窒素雰囲気下で測定した熱重量分析曲線における中点温度が 3 9 0 のビスアミド（A M - 2 と略記する）。 10

参考例 1 において、アジピン酸を使用せず、エチレンジアミン 1 3 9 . 2 g （ 2 . 3 2 モル）に代えて 1 , 9 - ノナンジアミン 1 8 3 . 6 g （ 1 . 1 6 モル）を使用したこと以外は、参考例 1 と同様の操作を行うことによって製造されたものである。

【0065】

減粘剤 3

以下の参考例 2 で得られる、ステアリルアミンとヘキサメチレンジイソシアネートを使用して製造された、分子量が 6 7 2 、窒素雰囲気下で測定した熱重量分析曲線における中点温度が 3 6 5 の尿素誘導体（U R - 1 と略記する）。 20

【0066】

参考例 2

窒素導入管、留出管および滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコに、窒素雰囲気下にステアリルアミン 5 3 9 . 0 g （ 2 . 0 0 モル）およびテトラヒドロフラン（溶媒）3 0 0 g を仕込み、溶解させた後、反応混合物の温度が常温を超えないように、ヘキサメチレンジイソシアネート 1 6 8 . 0 g （ 1 . 0 0 モル）を約 3 0 分かけて添加した。ヘキサメチレンジイソシアネートの添加終了後、そのまま約 3 0 分攪拌を続けてから反応を終了した。反応混合物から溶媒であるテトラヒドロフランを取り除き、析出した固形物を粉末状に細かく粉碎した。

【0067】

減粘剤 C 1

ステアリン酸とエチレンジアミンを使用して製造された、分子量が 5 9 2 、窒素雰囲気下で測定した熱重量分析曲線における中点温度が 3 4 0 のビスアミド（A M - C 1 と略記する）。 30

参考例 1 において、アジピン酸を使用せず、エチレンジアミンの使用量を 6 9 . 6 g （ 1 . 1 6 モル）としたこと以外は、参考例 1 と同様の操作を行うことによって製造されたものである。

【0068】

減粘剤 C 2

ステアリン酸、エチレンジアミンおよびアジピン酸を使用して製造された、数平均分子量が 4 0 0 0 、窒素雰囲気下で測定した熱重量分析曲線における中点温度が 3 9 7 のアミドオリゴマー（A M - C 2 と略記する）。 40

参考例 1 において、アジピン酸の使用量を 5 8 4 . 0 g （ 4 . 0 0 モル）、ステアリン酸の使用量を 1 4 2 . 1 g （ 0 . 5 0 モル）、エチレンジアミンの使用量を 2 5 3 . 8 g （ 4 . 2 3 モル）としたこと以外は、参考例 1 と同様の操作を行うことによって製造されたものである。

なお、分子量は、G P C 測定によるポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0069】

さらに、以下の実施例および比較例では、臭素系難燃剤、さらにその他の成分として、下記のものを使用した。

臭素系難燃剤

グリシジルメタクリレートが2モル%付加した臭素化ポリスチレン(グレートレイクスケミカル(株)社製、「CN2044C」;以下、これを「GMA-PBS」と略記する)  
充填材

ガラス繊維(日東紡績(株)製、「CS-3J-256S」、断面形状:丸型;以下、これを「GF」と略記する)

ポリテトラフルオロエチレン粉末(三井・デュポンフロロケミカル(株)製「PTFE-6J」、微粉末;以下、これを「PTFE」と略記する)。この充填材は、ドリップ防止剤としての作用も有する。

難燃助剤

錫酸亜鉛(日本軽金属(株)製、「FLAMTARD-S」)

10

【0070】

実施例1~6および比較例1~6

下記の表1に示す各成分を、表1に示す割合で予備混合し、次いで2軸押出機((株)日本製鋼所製、「TEX44C」)に供給して、シリンダー温度320の条件下に熔融混練して押出し、冷却、切断し、ポリアミド組成物のペレットを得た。なお、ガラス繊維は、サイドフィードによって配合した。

得られたポリアミド組成物の流動性および耐アウトガス性を上記の方法で評価した。また、得られたポリアミド組成物を射出成形(シリンダー温度:330、金型温度:150)して得られた成形品について、上記の方法で、強度、耐ブリスタ性および難燃性を評価した。結果を表1に示す。

20

【0071】

【表1】

	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
配合 (重量部) ポリアミド PA9MT PA6-IT PA46	37.4	36.8	36.0	36.8	36.8	36.8	38.0	34.0	30.0	36.8	36.8	36.8
減粘剤 AM-1 AM-2 UR-1 AM-C1 AM-C2	0.6	1.2	2.0	1.2	1.2	1.2		4.0	8.0	1.2		1.2
臭素系難燃剤 GMA-PBS	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
充填材 GF PTFE	33 1	33 1	33 1	33 1	33 1	33 1	33 1	33 1	33 1	33 1	33 1	33 1
難燃助剤 錫酸亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
物性												
流動性 [mm]	71	79	92	77	83	78	62	104	119	75	63	76
引張強さ [MPa]	170	165	162	168	164	165	175	140	115	158	171	160
ウエルド強さ [MPa]	35	33	31	34	33	33	38	25	19	32	37	33
耐ブリスタ性	○	○	○	○	○	△	○	△	△	△	○	×
耐アウトガス性	○	○	○	○	○	△	○	×	×	△	○	△
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-2	V-1	V-0	V-0

10

20

30

40

【0072】

【発明の効果】

本発明によれば、流動性に優れるばかりでなく、耐熱性、難燃性および強度、さらには耐ブリスタ性、耐アウトガス性などに優れるポリアミド組成物が提供される。

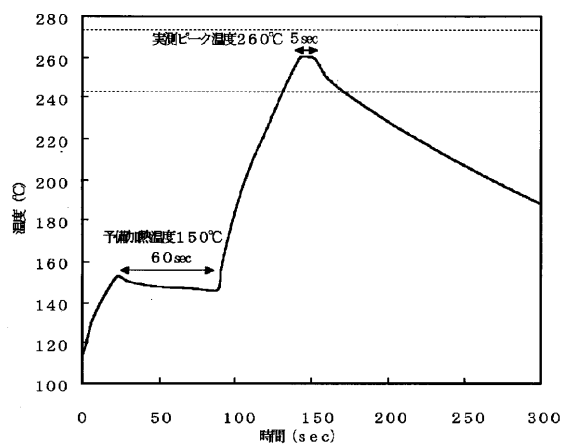
【図面の簡単な説明】

【図1】ポリアミド試験片の赤外線加熱炉通過時の温度プロファイルを示す図である。本

50

図には、ピーク温度を 260 に設定した場合の温度プロファイルが示されている。

【図 1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K 5/21	C 0 8 K 5/21	
//(C 0 8 L 77/06	C 0 8 L 77/06	
C 0 8 L 75:02	C 0 8 L 75:02	
C 0 8 L 101:04 )	C 0 8 L 101:04	

F ターム(参考)	4F071	AA52	AA55	AA81	AA84	AA88	AB13	AC12	AE04	AE07	AE17
		AF14	AF45	AF47	AH07	AH12	AH19	BA01	BB05	BC07	
	4J001	DA01	DB01	DB04	DC14	EA06	EA08	EA17	EB05	EB06	EB07
		EB08	EB09	EB14	EB24	EB36	EB37	EB44	EB46	EB55	EB56
		EB60	EC04	EC05	EC06	EC07	EC08	EC09	EC10	EC13	EC14
		EC15	EC16	EC17	EC45	EC46	EC47	EC48	EC54	EC66	EC67
		EC70	EE16D	EE28C	EE44C	EE75D	EE76D	FA01	FA03	FB03	FB06
		FC03	FC06	FD01	HA01	JA01	JA07	JB02	JB06	JB13	JB18
		JB19	JB21								
	4J002	BC113	BD154	CD123	CF164	CG033	CH073	CH083	CK012	CL031	CL032
		CL034	CL064	DA019	DA029	DA039	DE058	DE078	DE088	DE098	DE108
		DE109	DE118	DE128	DE139	DE149	DE188	DE189	DE238	DG029	DG049
		DJ009	DJ019	DJ029	DJ038	DJ049	DJ059	DK009	DL009	EB097	EB137
		ED077	EP016	EP026	ET016	FA044	FA049	FA069	FA079	FA084	FA089
		FD014	FD019	FD022	FD026	FD133	FD137	FD138	GC00	GL00	GN00
		GQ00									

## 【要約の続き】

臭素系難燃剤( C ) 1 ~ 1 0 0 重量部を含有してなるポリアミド組成物。

【選択図】 なし