

【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18年10月26日(2006.10.26)

【公開番号】特開2001-81315(P2001-81315A)

【公開日】平成13年3月27日(2001.3.27)

【出願番号】特願平11-262449

【国際特許分類】

C 0 8 L 77/00 (2006.01)

C 0 8 J 5/00 (2006.01)

C 0 8 K 3/00 (2006.01)

C 0 8 K 3/16 (2006.01)

C 0 8 K 3/22 (2006.01)

C 0 8 K 3/32 (2006.01)

C 0 8 K 5/098 (2006.01)

C 0 8 K 5/524 (2006.01)

【F I】

C 0 8 L 77/00

C 0 8 J 5/00 C F G

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/16

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/32

C 0 8 K 5/098

C 0 8 K 5/524

【手続補正書】

【提出日】平成18年9月11日(2006.9.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリアミド樹脂組成物及びそれらの成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリアミド100重量部に対して無機充填剤を10～200重量部を含有させる強化ポリアミド樹脂組成物において、さらに、二酸化チタンを1～30重量部、亜リン酸エステル化合物を燐元素として0.0005～0.2重量部、銅化合物を銅元素として0.0001～0.05重量部、ハロゲン化合物をハロゲン元素のモル量が銅元素のモル量の5～30倍になる量を含むことを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】銅化合物が酢酸銅、および、または沃化銅であることを特徴とする請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】ハロゲン化合物が沃化カリウム、および、または臭化カリウムであることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】ポリアミド100重量部に対して無機充填剤を10～200重量部、二酸化チタン1～30重量部、亜リン酸エステル化合物を燐元素として0.0005～0.2重量部、銅化合物を銅元素として0.0001～0.05重量部、ハロゲン化合物をハロゲン元素のモル量が銅元素のモル量の5～30倍になる量を含むポリアミド樹脂組成物からなり、120 雰囲気下で400ワット水銀灯照射7日間での変色度が E < 25

に構成されていることを特徴とするポリアミド樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温雰囲気かつ紫外線暴露という厳しい環境下にさらされる照明器具等の部品に好適な強化ポリアミド樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリアミド樹脂は、優れた機械的物性、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性、難燃性、成形加工性等を有しているため、エンジニアリング樹脂として幅広い用途に利用されている。特にポリアミド樹脂をガラス繊維や無機フィラー等の無機充填剤によって補強した強化ポリアミド樹脂成形体は、機械的物性に優れるため、自動車部品や電気電子機器部品等に多く使用されている。ところがポリアミド樹脂は、屋外使用部品等における紫外線暴露の環境における使用に対しては、ポリプロピレン等の汎用樹脂と比較して耐変色性に劣るといふ問題があり、これまで使用が困難であった。

【0003】

ポリアミド樹脂の耐光変色性を向上させる技術はこれまで種々提案されている。例えば、特開平2-229853号公報では、ポリアミド樹脂、無機充填剤、二酸化チタン、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、有機燐系安定剤からなるポリアミド樹脂組成物によって、耐熱性、耐光性を改良した給電部品材料としてのポリアミド樹脂組成物を提案している。また、ポリアミド樹脂の耐熱変色性を向上させる技術もこれまで種々提案されている。例えば、特開平6-157902号公報では、ポリアミド樹脂、銅系安定剤、酸化チタン、無機フィラーからなるポリアミド樹脂組成物によって、耐熱性を改良したポリアミド樹脂組成物を提案している。しかしこれらの提案では、熱処理単独または光照射単独のそれぞれでの条件における機械的物性および耐変色性はある程度改良されるが、照明器具等の用途における高熱かつ紫外線照射という、より厳しい複合環境下での物性を十分に満足させることはできない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、高温雰囲気かつ紫外線にさらされる厳しい環境下においても、耐変色性、機械的物性に優れた強化ポリアミド樹脂組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記課題を解決するために鋭意検討の結果、特定のポリアミド樹脂組成物が前記課題を達成し得ることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は下記の通りである。

(1) ポリアミド100重量部に対して無機充填剤を10~200重量部を含有させる強化ポリアミド樹脂組成物において、さらに、二酸化チタンを1~30重量部、亜磷酸エステル化合物を燐元素として0.0005~0.2重量部、銅化合物を銅元素として0.0001~0.05重量部、ハロゲン化合物をハロゲン元素のモル量が銅元素のモル量の5~30倍になる量を含むことを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

(2) 銅化合物が酢酸銅、および、または沃化銅であることを特徴とする(1)に記載のポリアミド樹脂組成物。

(3) ハロゲン化合物が沃化カリウム、および、または臭化カリウムであることを特徴とする(1)~(2)のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

(4) ポリアミド100重量部に対して無機充填剤を10~200重量部、二酸化チタン1~30重量部、亜磷酸エステル化合物を燐元素として0.0005~0.2重量部、銅化合物を銅元素として0.0001~0.05重量部、ハロゲン化合物をハロゲン元素のモル量が銅元素のモル量の5~30倍になる量を含むポリアミド樹脂組成物からなり、120 雰囲気下で400ワット水銀灯照射7日間での変色度が  $E < 25$  に構成

されていることを特徴とするポリアミド樹脂成形体。

【0006】

以下に本発明の内容を詳細に説明する。

本発明の組成物を構成するポリアミド樹脂は、公知のものであって良い。例えば、ラクタムの重縮合物、ジアミン化合物とジカルボン酸化合物の重縮合物、 $\alpha$ -アミノカルボン酸の重縮合物等の各種タイプのポリアミドで良く、例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン6I、ナイロン6T等であり、またそれらの共重合ポリアミド、例えばナイロン66/6、ナイロン66/610、ナイロン66/6I、ナイロン66/6T等、およびこれらの相互のブレンド物であって差し支えない。

【0007】

本発明の強化ポリアミド樹脂のために使用される無機充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、タルク、カオリン、ウォラストナイト、マイカ等が挙げられる。これらの無機充填剤は、ポリアミド樹脂100重量部に対し、通常10~200重量部が添加される。通常、これらの無機充填剤を、ポリアミド樹脂ペレットに押し出し機を用いて熔融混練することにより強化ポリアミド樹脂ペレットが製造される。

本発明のポリアミド樹脂組成物を構成する二酸化チタンは、特に粒径の限定はなく、また結晶形態として、ルチル型でもアナターゼ型でもどちらのものでも良い。また、Mn、Al、Zn、Si等の化合物が酸化チタン表面にコーティングされていても差し支えない。これらの二酸化チタンは、ポリアミド樹脂100重量部に対し1~30重量部添加される。添加量が1重量部未満では、高温雰囲気かつ紫外線照射下のより厳しい環境下における変色防止効果が不十分であり、また30重量部より多いと機械的物性に低下をきたす懸念がある。

【0008】

本発明の組成物を構成する亜磷酸エステル化合物の例としては、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト(商品名アデカスタブPEP-36(以下PEP-36と表記する))、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト(商品名IRGAFOS-168)、2-[[2,4,8,10テトラキス(1,1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェピン-6-イル]オキシ]-N,N-ビス[[2-[[2,4,8,10テトラキス(1,1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェピン-6-イル]オキシ]-エチル]エタナミン(商品名IRGAFOS-12)、ジステアリル-ペンタエリスリトール-ジホスファイト(商品名アデカスタブPEP-8)、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト(商品名アデカスタブPEP-24G)、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト(商品名アデカスタブHP-10)、亜磷酸トリメチル、亜磷酸トリエチル、トリフェニルホスファイト等を挙げることができる。これら亜磷酸エステル化合物は単独で用いても良く、また併用しても良い。

【0009】

前記燐化合物の添加量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して亜磷酸エステル化合物の燐元素として0.0005~0.2重量部である。添加量が0.0005重量部未満では高温雰囲気かつ紫外線照射下のより厳しい環境下における変色防止効果が不十分であり、0.2重量部より多いと亜磷酸エステル化合物の増粘効果によりポリアミド樹脂の熔融粘度が上昇し、成形に支障をきたす恐れがある。

【0010】

本発明の組成物を構成する銅化合物としては、酢酸銅、沃化銅、臭化銅、塩化銅、フッ化銅、ラウリン酸銅、ステアリン酸銅等を挙げることができる。これらの銅化合物は単独で用いても良く、また併用しても良い。酢酸銅、沃化銅が特に好ましく使用される。銅化合物の添加量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して銅化合物中の銅元素として0.0001~0.05重量部である。0.0001重量部未満では高温雰囲気かつ紫外線照射下のより厳しい環境下における変色防止効果が不十分であり、0.05重量部より多いと

前記の厳しい環境下における変色防止の効果が頭打ちになり、さらには金型や押し出し機や成形機のスクリー、シリンダー等を腐蝕する等の問題が発生する懸念がある。

【0011】

また、銅化合物を添加する場合には、通常ハロゲン化合物を併用する。ハロゲン化合物の例としては、沃化カリウム、臭化カリウムが好ましい。ハロゲン化合物の添加量は、ハロゲン元素のモル量が銅化合物の銅元素のモル量に対して5～30倍量を添加する。ハロゲン化合物の添加量がこの範囲を外れると、押し出し機や成形機のスクリー、シリンダー等を腐蝕させたり、着色が起こったりするため好ましくない。

【0012】

本発明を構成する二酸化チタン、亜磷酸エステル化合物、銅化合物およびハロゲン化合物の添加方法としては、ポリアミドの製造の任意の段階において添加して良く、その添加方法は限定されない。例えば、ポリアミドの原料塩水溶液に添加する方法、溶融重合の途中で溶融ポリアミド中に注入添加する方法、重合を終了して造粒したポリアミドペレットと該添加剤の粉体またはマスターバッチをブレンドした後に押し出し機や成形機等を用いて溶融混練する方法等のいずれであっても良い。

【0013】

尚、本発明の無機充填剤、二酸化チタン、亜磷酸エステル化合物、銅化合物、ハロゲン化合物は、それぞれを混合して所望する工程で同時に添加しても良く、また別々の工程でそれぞれを添加しても良い。

また、本発明のポリアミド組成物には、本発明の目的を達成し得る範囲において通常ポリアミドに使用されるヒンダードアミン系またはヒンダードフェノール系の酸化防止剤、熱安定剤、硫黄系の老化防止剤、着色剤、滑剤等の公知の物質をさらに含有させることができる。

【0014】

また、本発明は、以上において詳述したポリアミド樹脂組成物からなる成形体である。すなわち、本発明の成形体は、ポリアミド100重量部に対して、無機充填剤を10～200重量部、二酸化チタンを1～30重量部、亜磷酸エステル化合物を燐元素として0.0005～0.2重量部、銅化合物を銅元素として0.0001～0.05重量部、ハロゲン化合物をハロゲン元素のモル量が銅元素のモル量の5～30倍になる量を含むポリアミド樹脂組成物からなる。

【0015】

成形体の例としては、ソケット、スイッチ、ケース、カバー等の、電気電子部品や自動車内外装部品、自動車電装部品等として使われる射出成形体、丸棒、パイプ等の押し出し成形体、ボトル等のブロー成形体等が挙げられる。該成形体を本発明のポリアミド樹脂組成物を用いて成形することによって、120 雰囲気下で400ワット水銀灯照射7日間の暴露試験での変色度が  $E < 25$  に構成させることができる。

$E = 25$  では、黄変着色が目立つため、成形体外観が損なわれ、製品価値が低下する懸念がある。

【0016】

【発明実施の形態】

以下に実施例および比較例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

尚、評価方法は下記の通りである。

(1) 評価試験片の作成方法

日精樹脂工業(株)製PS40E射出成形機を用いて、シリンダー温度280、金型温度80、射出圧力30kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧、射出速度40%の成形条件の下にASTM-D638 Type 1の成形体を作成し、これを試験片とした。

(2) 水銀灯暴露試験

試験片を槽内温度を120に調整した水銀灯暴露試験機中で7日間放置した。

水銀灯照射試験機は、タバイエスベック(株)製ギアオープンGPH-200の槽内に4

00W水銀灯と回転試料台を具備したものである。

(3) 変色度

日本電色工業(株)製色差計ND-300Aを用いた。

前記暴露試験前と暴露試験後の試験片のそれぞれのL値、a値、b値から、暴露試験による耐変色性判断基準としての色差Eを求めた。Eの値が小さいと変色が少なく、耐変色性により優れることを示す。

(4) 引張り強度

前記暴露試験後の試験片を用いて、ASTM-D638に準拠して引張り破断強度を求めた。

【0017】

【実施例1】

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩(以下、AH塩という)の50重量%水溶液5kgを5リットルのオートクレーブ中に仕込み、これに銅化合物として酢酸銅を、ハロゲン化合物として沃化カリウムをポリマー100重量部に対して、それぞれ0.02重量部(銅元素で0.0064重量部)と0.20重量部(ハロゲン元素のモル量は銅元素のモル量の1.2倍)の割合になる量を添加した。オートクレーブ内を窒素置換した後、280℃に加熱し、オートクレーブ内圧をゲージ圧18kg/cm<sup>2</sup>にコントロールして反応系外に水を除去しながら85分間反応させた後、60分間かけて内圧を大気圧まで降圧し、さらに60分間放置した後に冷却して、ナイロン66樹脂を得た。得られたナイロン66樹脂を粉碎し、これにナイロン66樹脂100重量部に対して、無機充填剤として直径約10μm、長さ約3mmのガラス繊維を50重量部、二酸化チタンを5重量部、亜磷酸エステル化合物としてPEP-36を0.31重量部(磷元素で0.03重量部)加えてブレンドしたものを東芝機械(株)製二軸押出し機TEM35で温度290℃にて溶融混練を行いペレットとした。得られたペレットを前記PS40Eを用いて成形し、得られた試験片について暴露試験を行い、変色度および引張り強度を求めた。その評価結果を表1に示す。

【0018】

【実施例2~3、比較例1~3、参考例1】

実施例1において、無機充填剤、二酸化チタン、亜磷酸エステル化合物、銅化合物、ハロゲン化合物の種類と量を表1のように変更し、実施例1と同様にしてポリアミド樹脂組成物ペレットを得た。

得られたペレットを実施例1と同様にして評価した。その評価結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

	ポリアミド 種類 (重量部)	無機充填材		二酸化チタン		亜リン酸エステル化合物		銅化合物		ハロゲン化合物		変色度 $\Delta E$	引張強度 (MPa)
		種類 (重量部)	添加 方法	種類 (重量部)	添加 方法	種類 (磷元素の 重量部)	添加 方法	種類 (銅元素の 重量部)	添加 方法	種類 (モル比 I/Cu)	添加 方法		
実施例 1	PA66 (100)	GF (50)	押出し	TiO <sub>2</sub> (5)	押出し	PEP-36 (0.03)	押出し	酢酸銅 (0.0064)	重合時	KI (12)	重合時	12	185
実施例 2	PA66 (100)	GF (50)	押出し	TiO <sub>2</sub> (20)	押出し	PEP-36 (0.09)	押出し	酢酸銅 (0.010)	重合時	KI (12)	重合時	8	190
実施例 3	PA66 (100)	GF (50)	押出し	TiO <sub>2</sub> (2)	押出し	PEP-36 (0.01)	押出し	酢酸銅 (0.001)	重合時	KI (12)	重合時	18	160
参考例 1	PA66 (100)	W1 (60)	押出し	TiO <sub>2</sub> (5)	押出し	NP (0.01)	押出し	沃化銅 (0.0064)	重合時	KI (12)	重合時	15	100
比較例 1	PA66 (100)	GF (50)	押出し	— (0)	—	— (0)	—	— (0)	—	— (0)	—	34	65
比較例 2	PA66 (100)	GF (50)	押出し	TiO <sub>2</sub> (5)	押出し	— (0)	—	— (0)	—	— (0)	—	31	85
比較例 3	PA66 (100)	GF (50)	押出し	TiO <sub>2</sub> (5)	押出し	— (0)	—	酢酸銅 (0.0064)	重合時	KI (12)	重合時	29	180

なお、表 1 中での略号は下記の通りである。

PA66	: ナイロン 66 樹脂
GF	: ガラス繊維
W1	: ウォラストナイト
TiO <sub>2</sub>	: 二酸化チタン
PEP-36	: 旭電化工業(株)製アデカスタブ PEP-36
NP	: 次亜リン酸ナトリウム一水和物
KI	: 沃化カリウム

【0021】

【発明の効果】

本発明のポリアミド樹脂組成物およびそれによる成形体は、以上において詳述したように構成されるので、次のような顕著な効果を有する。

1. 本発明による無機充填剤強化ポリアミド樹脂組成物は、特定の二酸化チタン、亜リン酸エステル化合物、銅化合物およびハロゲン化合物を添加しているため、これより得られる成形体は、高温雰囲気かつ紫外線照射下という厳しい環境下においても、経時的な機械的物性の低下および経時的な変色の進行が極めて小さい。すなわち、経時的な耐熱性かつ耐光性に格段に優れる。

2. また、特定量の亜リン酸エステル化合物、銅化合物およびハロゲン化合物を添加したポリアミド樹脂組成物であるので、射出成形等に適した熔融粘度を示し、また成形機スクリーン等への腐蝕が発生する恐れもなく、成形加工性に優れる。

3. したがって、本発明の強化ポリアミド樹脂組成物による成形体は、例えば照明器具用部品等の高温雰囲気かつ強い紫外線下に長期間さらされる部品となした際にも、その外観が経時的に著しく損なわれたり、その価値が急激に低下したりする恐れがない。