(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3707584号
(P3707584)
(45)発行日　平成17年10月19日(2005.10.19)　(24)登録日　平成17年8月12日(2005.8.12)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08J 5/00	C08J 5/00
C08K 5/098	C08K 5/098
C08K 5/3492	C08K 5/3492
C08L 77/06	C08L 77/06
//(C08L 77/06	C08L 77/06

請求項の数 3　(全 9 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-169797
(22)出願日　平成9年6月26日(1997.6.26)
(65)公開番号　特開平11-12462
(43)公開日　平成11年1月19日(1999.1.19)
審査請求日　平成14年12月13日(2002.12.13)

(73)特許権者　594137579
三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社
東京都中央区京橋一丁目１番１号
(74)代理人　100084320
弁理士　佐々木　重光
(74)代理人　100103997
弁理士　長谷川　暁司
(72)発明者　浦部　宏
神奈川県平塚市東八幡５丁目６番２号　三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社　技術センター内

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】
（ａ）ポリアミド６６樹脂９０～５０重量％と（ｂ）ポリアミド６樹脂１０～５０重量％とからなるポリアミド樹脂１００重量部に、（ｃ）トリジアン系難燃剤２～２０重量部および(ｄ)炭素数２２～３０の脂肪族カルボン酸の金属塩０．００５～１重量部が配合されてなるポリアミド樹脂組成物より製造されたものであることを特徴とする、ヒンジ付成形品。
【請求項２】
ポリアミド６６樹脂の相対粘度が、ＪＩＳ　Ｋ６８１０に従って、９８％硫酸中濃度１％、温度２５℃で測定した値で、２．２～３．５である、請求項１に記載のヒンジ付成形品。
【請求項３】
ポリアミド６樹脂の相対粘度が、ＪＩＳ　Ｋ６８１０に従って、９８％硫酸中濃度１％、温度２５℃で測定した値で、２．０～４．５である、請求項１または請求項２に記載のヒンジ付成形品。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ポリアミド樹脂組成物に関し、詳しくは、難燃性ポリアミド樹脂組成物に関する。

【０００２】
【従来の技術】
難燃性ポリアミド樹脂組成物としては、例えば、ポリアミド樹脂にトリアジン系難燃剤を配合することにより、プレートアウトやブルーミングがない樹脂組成物が得られることが、特公昭５３－３１７５９号公報に開示されている。また、難燃性ポリアミド樹脂組成物の成形加工性を改良する方法として、炭素数２２以上の脂肪族カルボン酸の金属塩を添加する方法が、特開平７－１８１７９号公報に記載されている。しかしながら、これらの難燃性ポリアミド樹脂組成物を用いてヒンジ付き成形品を成形した場合、それらヒンジ性は不十分である。
【０００３】
他方、融点が２５４～２６４℃のポリアミドを用いたヒンジ付き成形品が、特開昭６１－２２９５４０号公報に開示されている。しかし、かかるポリアミドを使用して難燃化した場合、得られる成形品のヒンジ性は著しく低下し、また成形加工性が不十分である。成形加工性を向上させるために、例えば核剤や離型剤を配合すると核剤や離型剤の種類や量によっては著しく難燃性を低下させる不都合があり、ヒンジ性と成形加工性を同時に満足する難燃性ポリアミド樹脂組成物を得ることは困難であった。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、ヒンジ性と難燃性に優れ、かつ成形加工性と機械的特性にも優れたポリアミド樹脂組成物を提供することにある。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明では、上記課題を解決するために、（ａ）ポリアミド６６樹脂９０～５０重量％と（ｂ）ポリアミド６樹脂１０～５０重量％とからなるポリアミド樹脂１００重量部に、（ｃ）トリジアン系難燃剤２～２０重量部および(ｄ)炭素数２２～３０の脂肪族カルボン酸の金属塩０．００５～１重量部が配合されてなるポリアミド樹脂組成物より製造されたものであることを特徴とする、ヒンジ付成形品を提供する。
【０００６】
以下、本発明につき詳細に説明する。
本発明における（ａ）ポリアミド６６樹脂としては、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンを原料とし、これらの重縮合によって得られるポリアミド６６樹脂が挙げられる。ポリアミド６６樹脂の相対粘度は、ＪＩＳ　Ｋ６８１０に従って、９８％硫酸中濃度１％、温度２５℃で測定した値で、好ましくは２．２～３．５である。相対粘度が２．２未満であると機械的性質が低下しやすく、３．５を越えると難燃性を損ないやすい。ポリアミド６６樹脂の相対粘度は、より好ましくは２．３～３．０である。
【０００７】
ポリアミド６６樹脂の配合量は、（ａ）ポリアミド６６樹脂と（ｂ）ポリアミド６樹脂とからなるポリアミド樹脂の９０～５０重量％である。ポリアミド６６樹脂の配合量が９０重量％を越えるとヒンジ性が低下し、５０重量％未満であると成形加工性が低下しやすい。ポリアミド６６樹脂の配合量は、ヒンジ性と成形加工性のバランスの点より、好ましくは８５～５５重量％である。
【０００８】
本発明における（ｂ）ポリアミド６樹脂としては、εーカプロラクタムを原料とし、重縮合によって得られるポリアミド６樹脂である。ポリアミド６樹脂の相対粘度は、ＪＩＳ　Ｋ６８１０に従って、９８％硫酸中濃度１％、温度２５℃で測定した値で、好ましくは２．０～４．５である。相対粘度が２．０未満であると機械的性質が低下しやすく、４．５を越えると難燃性を損ないやすい。ポリアミド６樹脂の相対粘度は、より好ましくは２．２～３．５である。
【０００９】
ポリアミド６樹脂の配合量は、（ａ）ポリアミド６６樹脂と（ｂ）ポリアミド６樹脂とか

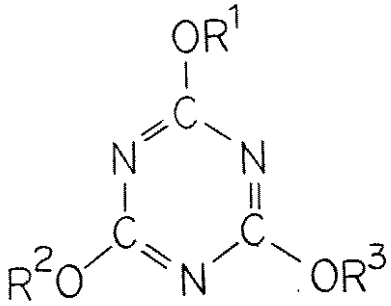
らなるポリアミド樹脂の１０～５０重量％である。ポリアミド６樹脂の配合量が１０重量％未満であるとヒンジ性が低下しやすく、５０重量％を越えると成形加工性が低下しやすい。ポリアミド６樹脂の配合量は、ヒンジ性と成形加工性のバランスの点より、好ましくは１５～４５重量％である。

【００１０】

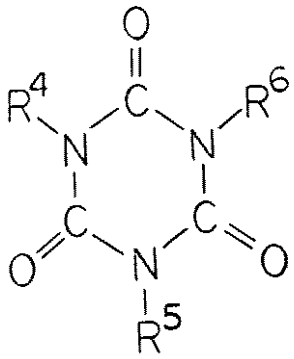
本発明における（ｃ）トリアジン系難燃剤としては、下記一般式（１）または（２）で表される化合物、メラミン類およびシアヌル酸メラミン等が挙げられる。

【００１１】

【化１】



(1)



(2)

【００１２】

（式中、R^1～R^6は、それぞれ、水素原子またはアルキル基を示す。）

【００１３】

前記一般式（１）で表される化合物の具体例としては、シアヌル酸、トリメチルシアヌレート、トリエチルシアヌレート、トリ（ｎ－プロピル）シアヌレート、メチルシアヌレート、ジエチルシアヌレート等が挙げられる。

前記一般式（２）で表される化合物の具体例としては、イソシアヌル酸、トリメチルイソシアヌネート、トリエチルイソシアヌレート、トリ（ｎ－プロピル）イソシアヌレート、ジエチルイソシアヌネート、メチルイソシアヌレート等が挙げられる。

【００１４】

メラミン類としては、メラミン、メラミン誘導体、メラミンと類似の構造を有する化合物およびメラミンの縮合物等が挙げられる。メラミン類の具体例としては、例えば、メラミン、アンメリド、アンメリン、ホルモグアナミン、グアニルメラミン、シアノメラミン、アリールグアナミン、メラム、メレム、メロン等が挙げられる。

【００１５】

シアヌル酸メラミンとしては、シアヌル酸とメラミンとの等モル反応物が挙げられる。また、シアヌル酸メラミン中のアミノ基または水酸基のいくつかが、他の置換基で置換されていてもよい。シアヌル酸メラミンは、例えば、シアヌル酸の水溶液とメラミンの水溶液とを混合し、９０～１００℃で攪拌下反応させ、生成した沈殿を濾過することによって得ることができ、白色の固体であり、微粉末上に粉砕して使用するのが好ましい。勿論、市

販品をそのまま、又はこれを粉砕して使用することもできる。

【００１６】

トリアジン系難燃剤としては、好ましくは、シアヌル酸、イソシアヌル酸、メラミン、シアヌル酸メラミン等が挙げられ、分解物が成形物の表面に浮き出してくるブルーミング等の不都合がない点より、より好ましくは、シアヌル酸メラミンが挙げられる。

【００１７】

トリアジン系難燃剤の配合量は、ポリアミド６６樹脂９０～５０重量％とポリアミド６樹脂１０～５０重量％からなるポリアミド樹脂１００重量部に対し２～２０重量部である。２重量部未満であると難燃性が低下しやすく、２０重量部を越えるとヒンジ性が低下する。トリアジン系難燃剤の配合量は、難燃性とヒンジ性のバランスの点より、好ましくは３～１５重量部である。

【００１８】

本発明における（ｄ）炭素数２２～３０の脂肪族カルボン酸の金属塩としては、ベヘン酸、リグノセリン酸、モンタン酸などのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩が挙げられる。アルカリ金属またはアルカリ土類金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム塩などが挙げられる。

【００１９】

炭素数２２～３０の脂肪族カルボン酸の金属塩の配合量は、ポリアミド６６樹脂９０～５０重量％とポリアミド６樹脂１０～５０重量％からなるポリアミド樹脂１００重量部に対し０．００５～１重量部である。０．００５重量部未満であると離型効果が低下し、１重量部を越えると難燃性の低下を生じやすい。炭素数２２～３０の脂肪族カルボン酸の金属塩の配合量は、離型性、成形加工性、難燃性のバランスの点より、好ましくは０．０１～０．５重量部である。

【００２０】

ポリアミド樹脂にトリアジン系難燃剤および炭素数２２～３０の脂肪族カルボン酸の金属塩を配合する方法としては、最終成形品を成形する直前までの任意の段階で周知の種種の手段によって行うことができる。最も簡便な方法は、ポリアミド樹脂と上記二種添加物を単にドライブレンドする方法であり、得られるドライブレンド物を溶融混合押出にてペレットとする。

【００２１】

別の方法としては、所定量より多いトリアジン系難燃剤と炭素数２２～３０の脂肪族カルボン酸の金属塩をポリアミド樹脂にて練り込んだマスターペレットを予め調整し、これを希釈用ポリアミド樹脂とドライブレンドすることによっても、本発明のポリアミド樹脂組成物を得ることができる。またポリアミド樹脂とトリアジン系難燃剤をドライブレンド後溶融混合押出にてペレットとし、その後炭素数２２～３０の脂肪族カルボン酸の金属塩をドライブレンドし所望の割合の樹脂組成物を得てもよい。

【００２２】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、顔料、染料、ガラス繊維などの繊維状充填剤、安定剤、帯電防止剤その他の周知の添加剤を配合することもできる。また、本発明のポリアミド樹脂組成物においては、ポリアミド６６樹脂およびポリアミド６樹脂以外のポリアミド樹脂、例えば、ポリアミド４６、ポリアミド６１２、ポリアミド６６／６Ｔ等を、本発明の効果を損なわない限りにおいて少量配合することもできる。

【００２３】

本発明のポリアミド樹脂組成物からなる成形品は、前記ドライブレンド物やペレットを射出成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形などの各種成形機に供給して、常法に従って成形することにより得ることができる。本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなるヒンジ付成形品は、ヒンジ性と難燃性とに優れ、且つ表面外観、機械的特性に優れており、各種工業部品、電気、電子部品、自動車部品として有用である。

【００２４】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、

以下の実施例に限定されるものではない。
【実施例】
以下の実施例及び比較例中の燃焼性、物性測定、ヒンジ性並びに成形加工性の評価は次の方法に従って行なった。
【００２５】
（１）燃焼試験：５×１／２×１／１６（インチ）の大きさの試験片を用い、試験法ＵＬ－９４規格に準拠して行なった。
（２）引張試験：ＡＳＴＭ－Ｄ６３８に準拠して行なった。
（３）アイゾッド衝撃試験：ＡＳＴＭ－Ｄ２５６に準拠して行なった。
（４）曲げ弾性率：ＡＳＴＭ－Ｄ７９０に準拠して行なった。
【００２６】
（５）ヒンジ性の評価：図１および図２に示すヒンジテストピース型の成形品を東芝機械工業（株）製のＩＳ８０ＥＰＮ射出成形機を用いて、シリンダー温度２７０℃、型温８０℃、計量ストローク１５ｍｍ、射出保圧切換位置０ｍｍ、射出圧力２５％、射出速度９９％、射出時間２秒、冷却時間１０秒、休止時間１秒の条件で成形した。その後成形品を２３℃絶乾状態にて８時間以上放置した後、１秒弱の時間でヒンジを９０度折り曲げて１００枚のヒンジ折れ数にて評価を行った。なお、ヒンジ折れ数が少ない程、ヒンジ性が優れることを意味する。
【００２７】
（６）成形加工性の評価：３２個取りのコネクターの成形品を東芝機械工業（株）製のＩＳ８０ＥＰＮ射出成形機を用いて、シリンダー温度２７０℃、型温８０℃、計量ストローク４０ｍｍ、射出保圧切換位置５．５ｍｍ、射出圧力７５％、射出速度７０％、保圧２０％、保圧速度４０％、射出時間３秒、休止時間１秒の条件で成形開始より冷却時間３０秒で２０ショット成形、その後徐々に冷却時間を短くし、成形品が固定側金型に型残りしない最短の冷却時間を測定した。なお、冷却時間が短い程、成形加工性が優れることを意味する。
【００２８】
（７）ポリアミド６６樹脂：ナイロン６６、デュポン社製、グレード名ＦＥ３２１８、相対粘度２．８。
（８）ポリアミド６樹脂：ナイロン６、三菱化学（株）製、グレード名１０１０Ｊ、相対粘度２．５。
【００２９】
（９）シアヌル酸メラミン：ＭＣＡ－ＣＯ、三菱化学（株）製。
（１０）モンタン酸ソーダ：ホスタルブＮＡＶ１０１、ヘキストジャパン（株）製。
（１１）臭素化ポリスチレン：パイロ・チェック６８ＰＢ、フェロ社製。
（１２）水添抹香鯨油：リケマールＳ９００、理研ビタミン（株）製。
【００３０】
〔実施例１～３〕
表－１に示す配合量で、ポリアミド６６樹脂、ポリアミド６樹脂、シアヌル酸メラミンおよびモンタン酸ソーダをブレンド後、日本製鋼（株）製のＴＥＸ３０Ｃ型２軸押出機を用い、２７５℃の設定温度で溶融混合してポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。このペレットを各々の成形品に応じ射出成形して、燃焼性、引張伸度、１／２”ノッチ付アイゾッド値、曲げ弾性率、ヒンジ性、最短冷却時間の評価を行なった。評価結果を表－１に示す。
【００３１】
【表１】

表－１

		実施例1	実施例2	実施例3
ポリアミド66樹脂	(重量部)	79	68	58
ポリアミド6樹脂	(重量部)	21	32	42
シアヌル酸メラミン	(重量部)	5.5	5.5	5.5
ホスタルブNAV101	(重量部)	0.06	0.06	0.06
UL-94難燃性		V-0	V-0	V-0
引張伸度	(%)	18	20	22
アイゾット衝撃値	(kg･cm/cm)	5	5	5
曲げ弾性率	(kg/cm²)	35000	35000	35000
ヒンジ性	(枚)	20	0	0
最短冷却時間	(秒)	5>	5>	10

【００３２】
〔比較例１～５〕
表－２に示す配合量で、ポリアミド６６樹脂、ポリアミド６樹脂、シアヌル酸メラミンおよびモンタン酸ソーダをブレンド後、実施例１と同様にしてポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。このペレットを実施例１と同様にして各種評価を行なった。評価結果を表－２に示す。
【００３３】
【表２】

表－２

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリアミド66樹脂	(重量部)	100	95	30	68	68
ポリアミド6樹脂	(重量部)		5	70	32	32
シアヌル酸メラミン	(重量部)	5.5	5.5	5.5	1	40
ホスタルブNAV101	(重量部)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
UL-94難燃性		V-0	V-0	V-0	V-2	V-0
引張伸度	(%)	7	8	25	35	2
アイゾット衝撃値	(kg･cm/cm)	5	5	6	6	2
曲げ弾性率	(kg/cm²)	36000	36000	34000	32000	45000
ヒンジ性	(枚)	100	100	0	0	100
最短冷却時間	(秒)	5>	5>	30<	8	5>

【００３４】
〔比較例６～１０〕
表－３に示す配合量で、ポリアミド６６樹脂、ポリアミド６樹脂および各種配合助剤をブレンド後、実施例１と同様にしてポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。このペレットを実施例１と同様にして各種評価を行なった。評価結果を表－３に示す。
【００３５】
【表３】

表－３

		比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
ポリアミド66樹脂	(重量部)	68	68	68	68	68
ポリアミド6樹脂	(重量部)	32	32	32	32	32
シアヌル酸メラミン	(重量部)			5.5	5.5	5.5
パイロ・チェック68PB	(重量部)	5.5	40			
ホスタルブNAV101	(重量部)	0.06	0.06		3	
リケマールS900	(重量部)					0.06
UL-94難燃性		V-2	V-0	V-0	V-2	V-0
引張伸度	(%)	15	2	20	18	20
アイゾット衝撃値	(kg·cm/cm)	5	2	5	5	5
曲げ弾性率	(kg/cm^2)	35000	45000	35000	35000	35000
ヒンジ性	(枚)	30	100	0	0	0
最短冷却時間	(秒)	5>	5>	30<	5>	30<

【００３６】

【発明の効果】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、難燃性、ヒンジ性及び機械的性質に優れ、かつ成形加工性にも優れており、電気・電子部品や自動車部品などに有用であり、特にコネクター、バンドなどの部品に好適である。

【図面の簡単な説明】

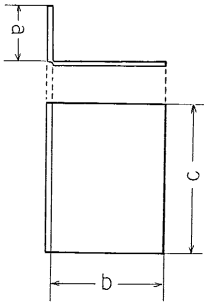
【図１】ヒンジ性の評価において用いた成形品を示す説明図

【図２】ヒンジ性の評価において用いた成形品のヒンジ部を示す説明図

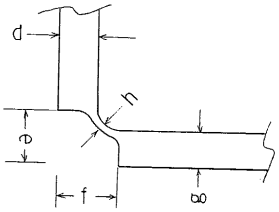
【符号の説明】

ａ　　１５ｍｍ
ｂ　　３０ｍｍ
ｃ　　４０ｍｍ
ｄ、ｇ　　１ｍｍ
ｅ、ｆ　　１．６ｍｍ
ｈ　　０．３ｍｍ

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
C０８Ｌ 77:02) C０８Ｌ 77:02

(72)発明者 森本 精次
神奈川県平塚市東八幡５丁目６番２号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 技術センター内

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開平０８－１５７７１２（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０５０２６０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２８３５７２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－００５９１５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１１５３５５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－０４７０６３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１９５０４３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L77/00-77/12
C08K3/00-13/08