

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6493567号
(P6493567)

(45) 発行日 平成31年4月3日 (2019.4.3)

(24) 登録日 平成31年3月15日 (2019.3.15)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 77/00 (2006.01)	CO8L 77/00
CO8K 5/3492 (2006.01)	CO8K 5/3492
CO8K 5/09 (2006.01)	CO8K 5/09
CO8L 91/06 (2006.01)	CO8L 91/06

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-563150 (P2017-563150)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成29年11月8日 (2017.11.8)		東レ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/040303		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02018/105295	(72) 発明者	服部 恵一
(87) 国際公開日	平成30年6月14日 (2018.6.14)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
審査請求日	平成30年8月23日 (2018.8.23)		レ株式会社名古屋事業場内
(31) 優先権主張番号	特願2016-236645 (P2016-236645)	(72) 発明者	当房 翔吏
(32) 優先日	平成28年12月6日 (2016.12.6)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		レ株式会社名古屋事業場内
早期審査対象出願		(72) 発明者	柴田 博司
			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
		審査官	渡辺 陽子
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリアミド樹脂組成物およびそれからなる成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、(B) トリアジン系化合物を 15～45 重量部、(C) 着色剤を 0.01～4 重量部、および (D) 分散剤を 0.01～2.0 重量部を含有するポリアミド樹脂組成物であって、(C) 着色剤の熱重量測定 (TGA) の 10% 重量減少温度が 825℃ 以上であり、(D) 分散剤の熱重量測定 (TGA) の 10% 重量減少が 360℃ 以上であるポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】

(D) 分散剤および (C) 着色剤を、(D) / (C) が 0.15 以上 200 以下の重量比で含む請求項 1 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 3】

(D) 分散剤が高級脂肪酸金属塩 (D1) および／または脂肪酸アミド系ワックス (D2) を含む請求項 1 または 2 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 4】

(D) 分散剤が高級脂肪酸金属塩 (D1) および脂肪酸アミド系ワックス (D2) を (D1) / (D2) = 80 / 20～20 / 80 の重量比で含む請求項 2 または 3 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1～4 いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、製品外観に優れ、グローワイヤー特性、成形性、機械特性に優れる着色剤を含む難燃性ポリアミド樹脂組成物およびそれからなる成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリアミド樹脂は、機械特性、耐熱性、難燃性、電気特性や成形加工性等に優れていることから自動車部品や電機電子部品等の工業部品や、日用家具などの日用品等の部品として広く用いられており、特にコネクタ用途には不可欠な樹脂である。しかし、近年では製品に美的な形状や外観が求められることに加え、安全性の意識が強くなってきている。そのため、筐体、外装部品、コネクタなどにおいて、良外観や多様な色彩に加え、高い難燃性が求められるようになってきている。難燃性の評価方法としては、UL94（米国Under Writers Laboratories Inc.）が挙げられるが、別の難燃性評価方法として、電気火災を想定したグローワイヤー試験がある。この試験は、赤熱した高温のワイヤーを試験片に押しつけた状態で「着火するかしないか」を評価するものである。つまり、着火する恐れのある部位の周辺に使用される樹脂材料に対して、炎が当てられた際、延焼を防止できるか確認することを目的としている。特に、コネクタでは、製品としての安全性を表すグローワイヤー着火温度について、IEC60335-1第4版（「家庭用及び類似用途の電気機器安全性」）にて、要求温度が725℃から775℃に変更され、高度な難燃化技術が求められるようになった。また、同色のコネクタ同士をつなぐことで、誤った位置にコネクタを接続することを防ぐために、コネクタを着色する技術も求められるようになった。

10

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

良外観や多彩な色彩を得る技術として、具体的には、着色剤に優れた分散性を付与する技術として、例えば、着色剤と少なくとも1個のカルボキシ基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーを必須成分とする共重合体と金属カルボン酸塩を含有する組成物が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

30

一方、高い難燃性と成形性を得る技術として、例えば、特定構造のポリアミド樹脂100重量部に対して、トリアジン系難燃剤12～38質量部、高級脂肪酸金属塩およびカルボン酸アミド系ワックスを配合してなる難燃性ポリアミド樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【特許文献1】特開平2-91160号公報

【特許文献2】国際公開第2013/099522号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、コネクタ等、成形品を着色した場合において、難燃性（グローワイヤー特性）と良外観を両立させる技術が求められている。しかしながら、特許文献1は分散剤についての発明であり、前記分散剤を配合した熱可塑性樹脂組成物が十分な成形性と難燃性（グローワイヤー特性）を有するかについては一切記載されていない。さらには、特許文献1に記載された技術では、成形品表面にくもりが発生し、製品外観が悪化した。また、特許文献2に記載された樹脂組成物においては、着色剤は任意の成分として例示されているにすぎず、着色剤を添加した場合に、樹脂組成物の難燃性（グローワイヤー特性）および製品外観が向上することについては一切記載がない。このように、樹脂組成物における難燃性（グローワイヤー特性）と、製品外観の両立が望まれている。

40

【0006】

本発明は、上記従来技術の課題に鑑み、製品外観に優れ、グローワイヤー特性、成形性

50

、機械的物性に優れる着色剤を含む難燃性ポリアミド樹脂組成物およびそれを含む成形品を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の課題を解決するため本発明のポリアミド樹脂組成物は次の構成を有する。すなわち、

(A) ポリアミド樹脂100重量部に対して、(B) トリアジン系化合物を15～45重量部、(C) 着色剤を0.01～4重量部、および(D) 分散剤を0.01～2.0重量部を含有するポリアミド樹脂組成物であって、(C) 着色剤の熱重量測定(TGA)の10%重量減少温度が825℃以上であり、(D) 分散剤の熱重量測定(TGA)の10%重量減少が360℃以上であるポリアミド樹脂組成物、である。

10

【0008】

本発明の成形品は、次の構成を有する。すなわち、

上記ポリアミド樹脂組成物からなる成形品、である。

【0009】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、(D) 分散剤および(C) 着色剤を、(D)/(C)が0.15以上200以下の重量比で含むことが好ましい。

【0010】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、(D) 分散剤が高級脂肪酸金属塩(D1)および/または脂肪酸アミド系ワックス(D2)を含むことが好ましい。

20

【0011】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、(D) 分散剤が高級脂肪酸金属塩(D1)および脂肪酸アミド系ワックス(D2)を(D1)/(D2)=80/20～20/80の重量比で含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物によれば、優れたグローワイヤー特性、良好な成形性および機械物性を保持したまま、良外観の成形品を得ることが出来る。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施形態を説明する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

30

【0014】

本発明で用いられる(A)ポリアミド樹脂としては、3員環以上のラクタム、重合可能なアミノ酸、ジアミンと二塩基酸、あるいはこれらの混合物の重合によって得られるポリアミド樹脂が挙げられる。

【0015】

具体的には、ε-カプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカラクタム、ドデカラクタムなどのラクタムから得られるポリアミド樹脂、アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、10-アミノデカン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノ酸から得られるポリアミド樹脂、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2-メチルー1,5-ジミノペンタン、3-メチルー1,5-ジミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オク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、o-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサンなどのジアミンとコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、1,7-ヘプタンジカルボン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,2-シクロヘキサ

40

50

ンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などのジカルボン酸から得られるポリアミド樹脂、あるいはこれらの任意の共重合体が挙げられる。また、これらを2種以上配合してもよい。

【0016】

成形品の機械的物性、グロウワイヤー性、成形性の観点から、本発明で用いられる(A)ポリアミド樹脂は、少なくとも(a1)カプロアミド単位50重量%以上98重量%以下および(a2)ヘキサメチレンアジパミド単位2重量%以上50重量%以下の共重合ポリアミド樹脂を含む(A1)ポリアミド6/ポリアミド66共重合樹脂(以下、(A1)と略記することがある)が好ましい。

【0017】

(A1)ポリアミド6/ポリアミド66共重合樹脂に関し、さらに好ましくは(a1)カプロアミド単位70重量%以上98重量%以下および(a2)ヘキサメチレンアジパミド単位2重量%以上30重量%以下の共重合ポリアミド樹脂、最も好ましくは(a1)カプロアミド単位90重量%以上97重量%以下および(a2)ヘキサメチレンアジパミド単位3重量%以上10重量%以下の共重合ポリアミド樹脂である。(a1)カプロアミド単位を50重量%以上含む共重合ポリアミド樹脂を使用することにより、(B)トリアジン系化合物および(C)着色剤を多量に配合した場合でも成形品の機械特性(靱性)を高く保つことができ、かつ外観が良好である。また、(a2)ヘキサメチレンアジパミド単位を2重量%以上含む共重合ポリアミド樹脂を使用することにより、成形性がより向上する。

【0018】

また、本発明では、さらに、(a1)カプロアミド単位2重量%以上50重量%以下および(a2)ヘキサメチレンアジパミド単位50重量%以上98重量%以下を含む(A2)ポリアミド66/ポリアミド6共重合樹脂(以下、(A2)と略記することがある)を含むことがより好ましい。成形品の機械特性(靱性)と成形性の観点から、(a1)/(a2)は、30/70~2/98(重量比)が好ましく、10/90~2/98(重量比)がより好ましい。(A2)を含むことにより、グロウワイヤー特性を損なうことなく、成形品の機械特性(靱性)を向上させ、(B)トリアジン系化合物および(C)着色剤を多量に配合した場合でも成形品の良好な機械特性(靱性)を保つことができる。

【0019】

(A1)と(A2)を併用する場合の配合比率に特に制限はないが、機械特性(靱性)をより向上させるために(A1)/(A2)=95/5~5/95(重量比)が好ましく、さらに好ましくは(A1)/(A2)=85/15~15/85(重量比)である。

【0020】

また、本発明では、(A3)ポリヘキサメチレンアジパミド樹脂(以下、(A3)と略記することがある)を配合してもよい。成形性の観点から(A1)に(A3)を配合することが好ましい。機械特性(靱性)と成形性の観点から、(A1)および(A2)に、(A3)を配合することが好ましい。(A3)を配合することにより、グロウワイヤー特性を損なうことなく、成形性と機械特性(靱性)が向上する。

【0021】

(A1)と(A3)を併用する場合の(A3)の配合量に特に制限はないが、成形性をより向上させる上で、(A1)/(A3)=95/5(重量比)以下とすることが好ましく、90/10(重量比)以下がより好ましい。また、高い機械特性(靱性)を得る上で、75/25(重量比)以上とすることが好ましく、80/20(重量比)以上がより好ましい。

【0022】

(A)ポリアミド樹脂として、(A1)、(A2)および(A3)を配合する場合は、成形性をより向上させる上で((A1)と(A2)の合計重量)/(A3)=95/5(重量比)以下とすることが好ましく、90/10(重量比)以下がより好ましい。また、高い機械特性(靱性)を得る上で、75/25(重量比)以上とすることが好ましく、8

10

20

30

40

50

0 / 20 (重量比) 以上とすることがより好ましい。また、機械特性(靱性)をより向上させるために(A1)と(A2)は(A1) / (A2) = 95 / 5 ~ 5 / 95 (重量比)が好ましく、さらに好ましくは(A1) / (A2) = 85 / 15 ~ 15 / 85 (重量比)であることがより好ましい。

【0023】

本発明で用いられる(A)ポリアミド樹脂の分子量は特に制限はないが、得られる樹脂組成物の流動性の観点から、JIS K 6810に従い、98%濃硫酸中に1 g / dLの濃度で溶解した溶液の相対粘度が25℃で1.8 ~ 5.0の範囲であることが好ましく、1.8 ~ 4.0の範囲がより好ましい。(A)ポリアミド樹脂として、(A1)、(A2)、(A3)を用いる場合は、それぞれのポリアミド樹脂の相対粘度が上記範囲を満たすことが好ましい。

10

【0024】

本発明で用いられる(A)ポリアミド樹脂の製造方法に特に制限はなく、例えば、上記記載の3員環以上のラクタム、重合可能なアミノ酸、ジアミンと二塩基酸、あるいはこれらの混合物を重合缶内で、加圧、高温下で縮合させることによりオリゴマーを生成し、その後、減圧により適切な溶融粘度まで重合を進行させることにより所望のポリアミド樹脂を得ることができる。もちろん、市販品を使用することもできる。

【0025】

本発明においては(A)ポリアミド樹脂100重量部に対して、(B)トリアジン系化合物を15 ~ 45重量部(15重量部以上45重量部以下)配合する。(B)トリアジン化合物の配合量が15重量部未満の場合、成形品のグローワイヤー特性が低下する。15重量部以上が好ましく、20重量部以上がより好ましい。一方、(B)トリアジン化合物の配合量が45重量部を越えると、成形品の機械物性(靱性)が低下する。40重量部以下が好ましく、35部がより好ましい。

20

【0026】

本発明において、(B)トリアジン系化合物とは、3個の窒素原子を含み、不飽和の6員環構造を持つトリアジン骨格を有する化合物を指す。(B)トリアジン系化合物は、熱可塑性樹脂に配合して難燃性を付与することが可能な難燃剤として知られている。具体的な例としては、メラミン、メレム、メラム、メロン、およびこれらとシアヌール酸の塩、シアヌール酸、およびこれらの混合物が挙げられる。耐熱性、ポリアミド樹脂との混合性の良さから、メラミンシアヌレートがとりわけ好ましい。(B)トリアジン系化合物の平均粒子径は15 μm以下が好ましい。平均粒子径が15 μm以下であれば、機械特性(靱性)がより向上する。なお、平均粒子径はJIS K 5600-9-3(2006年)に準じて測定をした値から算出した体積平均粒子径である。

30

【0027】

(B)トリアジン系化合物は、例えば、イタルマッチ社製MC25(メラミンシアヌレート)、日産化学社製MC4000(メラミンシアヌレート)、MC6000(メラミンシアヌレート)などが使用できる。

【0028】

本発明で用いられる(C)着色剤は、製品外観、グローワイヤー特性の観点から、JIS K 7120(1987)規格記載の熱重量測定(TGA)の10%重量減少温度が825℃以上である。分解温度の上限に特に制限はないが、各着色剤の常圧における沸点以下が好ましい。(C)着色剤の10%重量減少温度が825℃未満の場合、グローワイヤー着火温度が低下し、製品表面にくもりやシルバー・ストリークが発生し、外観が低下する。10%重量減少温度が825℃未満の着色剤はグローワイヤー試験温度領域(775℃)での熱分解により、可燃性ガス発生や発熱反応が起きるためにグローワイヤー特性を悪化させる。熱重量測定(TGA)の10%重量減少温度は、以下のように測定する。JIS K 7120(1987)規格に準拠し、(C)着色剤をサンプルとして、測定温度40℃ ~ 850℃まで、昇温速度20℃ / 分で測定し、サンプル重量が10重量%減少した時の温度を10%重量減少温度とする。測定に使用する流入ガスは窒素を使用し、流量を

40

50

200ml／分に設定する。

【0029】

着色剤としては、一般的に天然染料や合成染料などの染料や、無機顔料や有機顔料などが挙げられるが、本発明で用いられる、熱重量測定（TGA）の10%重量減少温度が825℃以上の（C）着色剤としては、ベンガラ、黒色酸化鉄、チタンイエロー、黄鉛、ウルトラマリン、群青、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化クロム、炭酸ナトリウム、黄色酸化鉄、珪酸金属塩、シリカ、アルミナ、その他金属酸化物などの無機顔料が挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

【0030】

また、（A）ポリアミド樹脂100重量部に対して、（C）着色剤の含有量は0.01～4重量部（0.01重量部以上4重量部以下）である。（C）の含有量が0.01重量部未満の場合、成形品の十分な発色が得られない。0.05重量部以上が好ましい。一方、（C）の含有量が4重量部を超えると、機械物性（靱性）が低下する。3重量部以下が好ましい。

【0031】

本発明で用いられる（D）分散剤は、製品外観、グローワイヤー特性の観点から、JISK 7120（1987）規格記載の熱重量測定（TGA）の10%重量減少温度が360℃以上である。分解温度の上限に特に制限はないが、各分散剤の常圧における沸点以下であることが好ましい。（D）分散剤の10%重量減少温度が360℃未満の場合、ポリアミド樹脂の分解による機械特性（靱性）の低下または成形性の悪化を引き起こす。加えて、グローワイヤー着火温度の低下、および成形品表面にくもりやシルバー・ストリーク発生による外観低下が起こる。熱重量測定（TGA）の10%重量減少温度は、先述した方法を用いて測定する。なお、「360℃」は経験的な値であり、本発明における（D）分散剤の作用機構の詳細は現時点では不明であるが、（D）分散剤の分解温度が関係していると推測される。言い換えると、（D）分散剤の分解温度が（A）ポリアミド樹脂の分解温度よりも低い場合は、グローワイヤー着火温度試験において、ポリアミド樹脂の分解よりも先に分散剤が分解してしまうため、それによりグローワイヤー着火温度が低くなると推測される。その効果は、（D）分散剤の含有量が後述する含有量を超える場合（つまり、含有量が多い場合）に顕著である。

【0032】

本発明で用いられる熱重量測定（TGA）の10%重量減少温度が360℃以上の（D）分散剤としては、（D1）高級脂肪酸金属塩、（D2）カルボン酸アミド系ワックス、脂肪酸ポリエステル系ワックスが挙げられる。中でも（D1）高級脂肪酸金属塩および／または（D2）カルボン酸アミド系ワックスが好ましい。（D1）高級脂肪酸金属塩がより好ましく、（D1）高級脂肪酸金属塩および（D2）カルボン酸アミド系ワックスを併用することが更に好ましい。（D1）を含有することにより高いグローワイヤー着火温度が得られることに加え、成形品外観が向上する。（D1）および（D2）を併用することにより、高いグローワイヤー着火温度が得られることに加え、成形品外観が向上し、成形性も向上する。

【0033】

（D1）高級脂肪酸金属塩としては、炭素数12以上の脂肪族カルボン酸またはヒドロキシカルボン酸と金属イオンとの塩が挙げられる。具体的には、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、セロチン酸、オレイン酸、エルカ酸、12-ヒドロキシステアリン酸などの脂肪族カルボン酸またはヒドロキシカルボン酸とリチウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、など金属のイオンとの塩である。中でもステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム、複合アルカリ石鹼が好ましく、成形性および機械特性（靱性）の観点からステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウムが好ましい。（D1）高級脂肪酸金属塩は、例えば、日東化成工業（株）製Li-St（ステアリン酸リチウム）などを使用することができる。

【0034】

(D2) カルボン酸アミド系ワックスとしては、脂肪族カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸および／または多塩基酸とジアミンを重縮合させた化合物が挙げられる。

【0035】

(D2) カルボン酸アミド系ワックスに使用される脂肪族カルボン酸またはヒドロキシカルボン酸としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、オレイン酸、エルカ酸、12-ヒドロキシステアリン酸が挙げられる。

【0036】

また、カルボン酸アミド系ワックス(D2)に使用される多塩基酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタン酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキシルコハク酸が挙げられる。

10

【0037】

一方、カルボン酸アミド系ワックス(D2)に使用されるジアミンとしては、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,4-ブタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、トリレンジアミン、パラキシレンジアミン、フェニレンジアミン、イソホロンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンが挙げられる。中でも、成形性の観点からエチレンジアミンとセバシン酸、ステアリン酸との重縮合物が好ましい。これらを2種以上用いてもよい。

20

【0038】

(D2) カルボン酸アミド系ワックスとしては、共栄社化学社製：WH215（エチレンジアミンとセバシン酸、ステアリン酸との重縮合物）またはWH255（エチレンジアミンとセバシン酸、ステアリン酸との重縮合物）が好ましく、より耐熱性の高いWH255がより好ましい。

【0039】

脂肪酸ポリエステル系ワックスとしては、脂肪族カルボン酸およびヒドロキシカルボン酸とアルコールおよび多価アルコールのエステル化反応で得られる化合物が挙げられる。

【0040】

脂肪酸エステル系ワックスに使用される脂肪族カルボン酸およびヒドロキシカルボン酸としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、セロチン酸、オレイン酸、エルカ酸、12-ヒドロキシステアリン酸が挙げられる。

30

【0041】

また、脂肪酸ポリエステル系ワックスに使用されるアルコールおよび多価アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどが挙げられる。

【0042】

(D1)と(D2)を併用することで、優れたグローワイヤー特性と成形性、および優れた(C)着色剤の分散性を得ることが出来る。また、その配合比は(D1)/(D2)=20/80~80/20の重量比で含有することが好ましく、(D1)/(D2)=30/70~70/30がより好ましく、(D1)/(D2)=40/60~60/40が最も好ましい。

40

【0043】

また、(A)ポリアミド樹脂100重量部に対して、(D)分散剤の含有量は0.01~2.0重量部(0.01重量部以上2.0重量部以下)である。(D)分散剤として(D1)および(D2)を含有する場合は、(D1)および(D2)の合計量を(D)分散剤の含有量とする。(D)の含有量が0.01重量部未満の場合、機械特性(靱性)および成形性が低下し、成形品内に(C)の凝集物が発生する。0.05重量部以上が好ましく、0.10重量部以上がより好ましい。一方、(D)の含有量が2.0重量部を超えると成形品のグローワイヤー特性が低下し、機械特性(靱性)も低下する。1.5重量部以

50

下が好ましい。

【0044】

また、(C)着色剤の分散性を上げ、優れた製品外観を得る観点から、(D)分散剤の含有量および(C)着色剤の含有量の重量比(D)/(C)が0.15以上であることが好ましい。0.25以上がより好ましく、0.5以上が更に好ましい。着色剤の良好な発色性を得る観点から、(D)/(C)は200以下であることが好ましく、100以下がより好ましい。30以下が好ましく、10以下がより好ましく、5以下が更に好ましい。

【0045】

樹脂を着色するためには、着色剤を用いるが、難燃剤を含むポリアミド樹脂組成物に、単に着色剤を配合するとグローワイヤー特性が落ちる。また、着色剤が凝集すると成形品表面に顔斑が現れるため外観が悪化する。着色剤を安定的に分散させるために単に分散剤を用いた場合であっても、高い難燃性(グローワイヤー特性)が要求される成形品においては(C)着色剤や(D)分散剤の熱分解によりガスが発生し、成形品表面にくもりが生じる。本発明者らがその原因について検討した結果、特定の着色剤と特定の分散剤を組み合わせれば、難燃剤を含む場合であっても、グローワイヤー特性を維持したまま成形品の外観を損ねることなく着色できることを見出した。

つまり、本発明者らは(B)難燃剤、特定の(C)着色剤および、特定の(D)分散剤を用いる本発明のポリアミド樹脂組成物を用いれば、難燃性(グローワイヤー特性)および成形品外観の向上を両立させることができることを見出した。特に、(D)分散剤と(C)着色剤の重量比(D)/(C)を好ましくは0.15以上200以下とすることにより、着色剤の凝集を抑え、かつ、成形品のくもりを抑制することができる。

【0046】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、さらに本発明の目的を損なわない範囲で他のポリマー、銅系熱安定剤、ヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系などの酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、および染料・顔料を含む着色剤などの通常の添加剤を一種以上配合することができる。

【0047】

本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は特に制限がなく、例えば単軸または2軸の押出機やニーダー等の混練機を用いて220℃～330℃の温度で熔融混練する方法等が挙げられる。また、(B)トリアジン系化合物などの難燃剤は、その分散性が良好なほど高い難燃効果が発現するため、樹脂成分と同時に配合する製造方法が好ましい。

【0048】

本発明記載のポリアミド樹脂組成物からは、優れたグローワイヤー特性を有する成形品を得ることができる。具体的にはIEC60695-2-13記載の試験方法で測定するグローワイヤー着火温度が775℃以上である成形品を得ることができる。グローワイヤー着火温度とは、GW-IT(Glow Wire Ignition Temperature)と呼ばれ、特定温度に加熱したワイヤーを、樹脂成形品に押し当てた際に、燃焼時間が5秒以上となる最低ワイヤー温度のことである。

【0049】

IEC60335-1第4版で要求されるグローワイヤー着火温度は775℃以上であるが、より複雑な形状を有する製品におけるIEC60695-2-11記載のグローワイヤー温度(Glow Wire Test)がコネクター部材に要求される750℃以上を満たすためには、グローワイヤー着火温度は800℃以上が好ましく、825℃以上がより好ましく、850℃以上が最も好ましい。

【実施例】

【0050】

以下、実施例を挙げてさらに本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。実施例および比較例に用いた測定方法を以下に示す。

【0051】

(1) グローワイヤー着火温度(3mm厚)

実施例および比較例で得られたペレットを、日精樹脂工業（株）製の射出成形機NEX 1000により、シリンダ温度280℃、金型表面温度80℃、スクリー回転数130rpm、射出圧力100MPa、射出速度100mm/秒、射出/冷却=20/20秒の条件で射出成形し、80mm×80mm×3mmの試験片を作製した。得られた試験片を用いて、IEC60695-2-13に準拠してグローワイヤー着火温度（GW-IT）を測定し、GW-IT：775℃以上を満たしたときに合格とした。

【0052】

（2）機械特性（靱性）

ISO1874-2に従い、実施例および比較例で得られたペレットを、日精樹脂工業（株）製の射出成形機NEX 1000により、シリンダ温度280℃、金型表面温度80℃、スクリー回転数150rpm、成形品平行部流速200mm/秒、射出/冷却=20/20秒の条件で射出成形し、ISO Type-A規格の試験片を作製した。

10

【0053】

（a）引張り破断ひずみ（絶乾時）

上記方法により得られた試験片をアルミの防湿袋に真空密閉した。この試験片を用いて、以下の標準方法に従って引張り破断ひずみを測定した。引張り破断ひずみ（絶乾時）が3.5%以上であれば、靱性に優れると判断した。

【0054】

引張り破断ひずみ：ISO 527-1、527-2

（3）離型性

20

実施例および比較例で得られたペレットを、日精樹脂工業（株）製の射出成形機NEX 1000により、シリンダ温度280℃、金型表面温度80℃、スクリー回転数150rpm、射出圧力100MPa、射出速度100mm/秒、射出/冷却=10/10秒の条件で射出成形し、25mm×25mm×25mm、肉厚1mmの箱型成形品を作製した。離型時にかかるエジェクタプレートへの負荷をロードセルで測定し、この数値を離型力とした。離型力が350N以下を合格とした。

【0055】

（4）製品外観評価

実施例および比較例で得られたペレットを日精樹脂工業（株）製の射出成形機NEX 1000により、シリンダ温度280℃、金型表面温度80℃、スクリー回転数150rpm、射出圧力100MPa、射出速度100mm/秒、射出/冷却=20/20秒の条件で、縦90mm×横50mm×肉厚3mmの角板を5mm×2mmのサイドゲートで作製した。

30

【0056】

（a）凝集物の数

上記方法により得られた試験片10枚を目視にて顔料の凝集物数を確認し、以下の基準で判定した。

【0057】

良：凝集物の数が0～1個

可：凝集物の数が1～5個

不可：凝集物の数が6個以上

40

（b）成形品表面状態

上記方法により得られた試験片5枚の表面を目視確認し、以下の基準で判定した。尚、くもりとは発生ガスにより成形品表面が部分的に色調変化する現象を指し、シルバー・ストリークとは発生ガスにより成形品表面が荒れることにより現れる外観不良現象を指す。

【0058】

良：成形品表面にくもり、およびシルバー・ストリークがない場合

不可：成形品表面にくもり、またはシルバー・ストリークのいずれかが観察された場合

（5）熱重量測定（TGA）

JIS K 7120(1987)規格に準拠し、サンプル質量2.5～3.5mg、測

50

定温度40℃～850℃まで、昇温速度20℃/分で測定し、サンプル重量が10重量%減少した時の温度を10%重量減少温度とした。但し、測定に使用する流入ガスは窒素を使用し、流量を200ml/分に設定した。

【0059】

参考例1 (A1) ポリアミド6/ポリアミド66共重合樹脂

ε-カプロラクタム95.0重量部とヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩5.0重量部とを純水に溶解し、水分を1重量部添加したものを重合用の原料とし、得られた原料を重合塔に送った。重合塔上部、中間部、下部に取り付けられたヒーターにより重合塔の温度を加熱調整しながら、原料を反応させた。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、得られたペレットを95℃/20時間/浴比20倍にて熱水抽出を行い、未反応原料とオリゴマーを除去した。抽出後80℃/30時間減圧乾燥し、(A1)共重合ポリアミド樹脂を得た。JIS K 6810に従った98%硫酸での相対粘度は2.75であった。(A1)のポリアミド6/ポリアミド66の割合は、95重量%/5重量%であった。

10

【0060】

参考例2 (A2) ポリアミド66/ポリアミド6共重合樹脂

ε-カプロラクタム3.0重量部とヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩97.0重量部とを重合缶に投入し、水分量が45重量部となるように水分を加え、重合缶内を窒素で置換した後、260℃まで昇温した。ついで、1.7MPaにて1時間制圧・重合後、吐出・カッティングし、(A2)共重合ポリアミド樹脂を得た。JIS K 6810に従った98%硫酸での相対粘度は2.60であった。(A2)のポリアミド66/ポリアミド6の割合は、97重量%/3重量%であった。

20

【0061】

参考例3 (A3) ポリヘキサメチレンアジバミド樹脂

ポリアミド66(東レ株式会社製“アミラン”(登録商標)CM3001N:98%硫酸での相対粘度:3.0)

参考例4 (B1) トリアジン系化合物

イタルマッチ社製:MC25(メラミンシアヌレート)を用いた。なお、JIS K 5600-9-3に準じて平均粒子径(体積平均値)を測定したところ、4μmであった。

30

【0062】

参考例5

(C1) 森下弁柄工業(株)製:MR-120(ベンガラ)を使用した。この10%重量減少温度は850℃以上であった。

【0063】

参考例6

(C2) 石原産業(株)製:TY-70(チタンイエロー)を使用した。この10%重量減少温度:850℃以上であった。

【0064】

参考例7

(C3) 森下弁柄工業(株)製:MR-970D(黒色酸化鉄)を使用した。この10%重量減少温度は850℃以上であった。

40

【0065】

参考例8

(C4) 三菱化学(株)製:三菱カーボンブラック#25(カーボンブラック)を使用した。この10%重量減少温度は344℃であった。

【0066】

参考例9

(C5) C. I. No. Solvent Black 5を使用した。この10%重量減少温度は378℃であった。

50

【0067】

参考例10

(D1-1) 日東化成工業(株)製:Ca-St(ステアリン酸カルシウム)を使用した。この10%重量減少温度は421℃であった。

【0068】

参考例11

(D1-2) 日東化成工業(株)製:Li-St(ステアリン酸リチウム)を使用した。この10%重量減少温度は465℃であった。

【0069】

参考例12

(D1-3) 日東化成工業(株)製:HR C-12(複合アルカリ石鹼)を使用した。この10%重量減少温度は470℃であった。

【0070】

参考例13

(D1-4) 日東化成工業(株)製:Zn-St(ステアリン酸亜鉛)を使用した。この10%重量減少温度は350℃であった。

【0071】

参考例14 (D2-1) カルボン酸アミド系ワックス

共栄社化学(株)製:WH215(エチレンジアミンとセバシン酸、ステアリン酸との重縮合物)を使用した。この10%重量減少温度は369℃であった。

【0072】

参考例15 (D2-2) カルボン酸アミド系ワックス

共栄社化学(株)製:WH255(エチレンジアミンとセバシン酸、ステアリン酸との重縮合物)を使用した。この10%重量減少温度は367℃であった。

【0073】

参考例16 (D2-3) カルボン酸アミド系ワックス

花王(株)製:カオーワックスEB-G(エチレンビスステアリルアマイド)を使用した。この10%重量減少温度は359℃であった。

【0074】

参考例17 (F-1) 臭素化ポリスチレン(難燃剤)

アルベマール(株)製:SAYTEX HP-3010G(臭素化ポリスチレン)を使用した。

【0075】

[実施例1~24]

(A) ポリアミド樹脂、(B) トリアジン系化合物、(C) 着色剤、(D) 分散剤を表1~2に示す配合量で2軸押出機((株)日本製鋼所:TEX30α)を用いて、トップフィード(元込めフィード)し、シリンダ設定温度280℃、吐出量40kg/時、スクリュウ回転数250rpmの条件で熔融混練し、ストランド状のガットを成形し、冷却バスで冷却後、カッターで造粒してペレットを得た。得られたペレットを用いて、前記の評価方法によって諸特性を調べた。その結果を表1~2に示す。

【0076】

[比較例1~12]

(A) ポリアミド樹脂、(B) トリアジン系化合物、(C) 着色剤、(D) 分散剤、(F) その他の添加剤を表3に示す配合量で2軸押出機((株)日本製鋼所:TEX30α)を用いて、トップフィード(元込めフィード)し、シリンダ設定温度280℃、吐出量40kg/時、スクリュウ回転数250rpmの条件で熔融混練し、ストランド状のガットを成形し、冷却バスで冷却後、カッターで造粒してペレットを得た。得られたペレットを用いて、前記の評価方法によって諸特性を調べた。その結果を表3に示す。

【0077】

10

20

30

40

【表 1】

	配合量	実施例 1	実施例 2	実施例 3	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	実施例 11	実施例 12
(A)ポリアミド樹脂	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	重量部												
	重量部												
(B)トリアジン系化合物	重量部	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	重量部												
	重量部												
(C)着色剤	重量部	2			2	2	4	0.01	2	2	2	2	2
	重量部		2										
	重量部			2									
	重量部												
	重量部												
	重量部												
	重量部												
	重量部												
	重量部												
	重量部												
(D)分散剤	重量部	0.5	0.5	0.5	1.0		0.5	0.5	0.3	0.2	0.8	0.7	0.1
	重量部												
	重量部												
	重量部												
	重量部												
	重量部												
	重量部												
	重量部												
	重量部												
	重量部												
(F)その他の添加剤	重量部												
	重量部												
	重量部												
(D)/(C)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	100.0	0.5	0.5	0.5	0.7	0.1
評価結果	グローワイヤー着火温度 (3mm厚)	℃	850	850	850	850	850	850	850	825	850	850	850
	引張破断ひずみ (絶乾時)	%	4.5	4.5	4.5	3.8	4.0	6.5	4.5	4.5	4.0	4.5	4.5
	離型力	N	40	40	40	335	60	45	48	60	150	35	65
	製品外観評価/凝集物の数	-	良	良	良	可	可	良	良	良	良	良	可
	製品外観評価/成形品表面状態	-	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良

【表 2】

【0079】

	配合量	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
(A)ポリアミド 樹脂	(A1)ポリアミド6/66	重量部	100	100	100	85	95	75	100	100	100	100	70
	(A2)ポリアミド66/6	重量部				15							15
	(A3)ポリアミド66	重量部					5	25					15
(B)トリアジン 系化合物	(B1)メラミンシアスレート	重量部	20	40	15	30	30	30	30	30	30	30	30
	(C1)ベンガラ (10%重量減少温度 850℃)	重量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	(C2)チタンイエロー (10%重量減少温度 850℃)	重量部											
(C)着色剤	(C3)黒色酸化鉄 (10%重量減少温度 850℃)	重量部											
	(C4)カーボンブラック (10%重量減少温度 344℃)	重量部											
	(C5)Solvent Black 5 (10%重量減少温度 378℃)	重量部											
	(D1-1)ステアリン酸カルシウム (10%重量減少温度 421℃)	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5	0.2	0.5
	(D1-2)ステアリン酸リチウム (10%重量減少温度 465℃)	重量部								0.5			
(D)分散剤	(D1-3)複合アルカリ石鹸 (10%重量減少温度 470℃)	重量部											
	(D2-1)カルボン酸アミド系ワックス (10%重量減少温度 369℃)	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.2	0.5
	(D2-2)カルボン酸アミド系ワックス (10%重量減少温度 367℃)	重量部									0.5		
	(D1-4)ステアリン酸亜鉛 (10%重量減少温度 350℃)	重量部											
	(D2-3)カルボン酸アミド系ワックス (10%重量減少温度 359℃)	重量部											
(F)その他の 添加剤	(F1)臭素化ポリスチレン (D)/(C)	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5
評価結果	グローブファイヤー着火温度 (3mm厚)	℃	850	850	825	850	850	850	850	850	850	850	850
	引張破断ひずみ (絶乾時)	%	4.6	4.0	4.6	4.8	4.6	4.1	4.3	4.5	4.5	4.5	4.9
	離型力	N	40	40	40	38	30	30	42	40	42	40	30
	製品外観評価/凝集物の数	-	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	製品外観評価/成形品表面状態	-	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良

10

20

30

40

【表 3】

【表3】

	配合量	比較例 1	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	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
(A)ポリアミド樹脂	(A1)ポリアミド66/66	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(A2)ポリアミド66/6												
	(A3)ポリアミド66												
(B)トリアジン系化合物	(B1)メラミンジアスレート	30	30	30	30	30	30	30	10	50			15
	(C1)ベンガラ			2	2	6	2	2	2	2	2	2	2
	(10%重量減少温度 850℃<)												
(C)着色剤	(C2)チタンイエロー												
	(10%重量減少温度 850℃<)												
	(C3)黒色酸化鉄												
	(10%重量減少温度 850℃<)												
	(C4)カーボンブラック	2											
	(10%重量減少温度 344℃)												
(D)分散剤	(C5)Solvent Black 5		2										
	(10%重量減少温度 378℃)												
	(D1-1)ステアリン酸カルシウム	0.5	0.5			0.5	1.3		0.5	0.5	0.5	0.2	
	(10%重量減少温度 421℃)												
	(D1-2)ステアリン酸リウム												
	(10%重量減少温度 465℃)												
(F)その他の添加剤	(D1-3)複合アルカリ石鹸												
	(10%重量減少温度 470℃)												
	(D2-1)カルボン酸アミド系ワックス	0.5	0.5			0.5	1.3		0.5	0.5	0.5	0.2	
	(10%重量減少温度 369℃)												
	(D2-2)カルボン酸アミド系ワックス												
	(10%重量減少温度 367℃)												
評価結果	(D1-4)ステアリン酸亜鉛			1.0									
	(10%重量減少温度 350℃)												
	(D2-3)カルボン酸アミド系ワックス				1.0								
	(10%重量減少温度 359℃)												
	(F1)臭素化ポリスチレン										15		
	(D)/(C)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	1.3	0.0	0.5	0.5	0.5	0.2	0.0
評価結果	グローファイヤー着火温度 (3mm厚)	℃	<775	<775	<775	850	<775	825	<775	850	<775	<775	775
	引張破断ひずみ (絶乾時)	%	4.5	4.5	3.3	4.5	3.0	3.0	4.6	3.0	3.5	>10	3.0
	離型力	N	40	40	>360	150	35	>360	40	40	>360	>360	>360
	製品外観評価/凝集物の数	-	良	良	可	可	良	不可	良	良	良	可	不可
	製品外観評価/成形品表面状態	-	不可	不可	不可	不可	不可	良	良	不可	不可	良	良

【0080】

実施例 1～24 と比較例 1～12 の対比から、(A) ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、(B) トリアジン系化合物 15～45 重量部、熱重量測定 (TGA) の 10% 重量

10

20

30

40

50

減少温度が825℃以上の(C)着色剤を0.01～4重量部、および熱重量測定(TGA)の10%重量減少が360℃以上の(D)分散剤を0.01～2.0重量部を含有するポリアミド樹脂組成物は、製品外観に優れ、グロウワイヤー特性、成形性、機械的物性に優れることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形など通常の方法で容易に成形することができ、得られた成形品は、製品外観に優れ、成形性に優れ、グロウワイヤー特性、機械特性(靱性)に優れ、電気電子部品、自動車部品、筐体、外装部品、コネクタに好適である。また、電気電子部品に求められる特性である、グロウワイヤー特性、機械特性(靱性)に特に優れていることから、コネクタ部品に特に好適である。

10

【0082】

本発明のポリアミド樹脂組成物を成形してなる成形品は、液晶テレビ、プラズマディスプレイ、PDA、小型テレビ、ラジオ、ノートパソコン、パソコン、プリンター、スキャナー、パソコン周辺機器、ビデオデッキ、DVDデッキ、CDデッキ、MDデッキ、DATデッキ、アンプ、カセットデッキ、ポータブルCDプレーヤー、ポータブルMDプレーヤー、デジタルカメラ、家庭用電話、オフィス用電話、玩具、医療機器、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、ファクシミリ部品、コピー機部品に用いられるコネクタに特に好適である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2013/099522 (WO, A1)
特開2008-308680 (JP, A)
特開平11-106645 (JP, A)
特開2006-282943 (JP, A)
特開2008-239896 (JP, A)
特開2013-203997 (JP, A)
国際公開第2014/042068 (WO, A1)
特開2015-187266 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L、C08K3、5