

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6064509号  
(P6064509)

(45) 発行日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8L</b>	<b>77/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 77/00
<b>CO8K</b>	<b>5/13</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/13
<b>CO8K</b>	<b>5/49</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/49
<b>CO8K</b>	<b>5/39</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/39
<b>CO8K</b>	<b>3/10</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/10

請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-230754 (P2012-230754)  
 (22) 出願日 平成24年10月18日(2012.10.18)  
 (65) 公開番号 特開2014-80545 (P2014-80545A)  
 (43) 公開日 平成26年5月8日(2014.5.8)  
 審査請求日 平成27年9月14日(2015.9.14)

(73) 特許権者 000003160  
 東洋紡株式会社  
 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号  
 (72) 発明者 吉村 信宏  
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
 株式会社 総合研究所内  
 審査官 渡辺 陽子

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】

ポリアミド樹脂100質量部に対して、アミド結合を有しないヒンダードフェノール系安定剤0.05~3質量部、リン系安定剤0.05~5質量部、ジチオカルバミン酸系安定剤0.05~3質量部及び銅化合物を銅として0.0001~0.05質量部を含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】

リン系安定剤が無機リン系安定剤と熱分解でリン酸を生成しない有機系リン含有化合物であり、該熱分解でリン酸を生成しない有機系リン含有化合物は、トリフェニルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、トリスノニルフォスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド(HCA)、10-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、または10-デシルキシ-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドである請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】

ヒンダードフェノール系安定剤がセミヒンダードフェノール系安定剤である請求項1又は2に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】

ジチオカルバミン酸系安定剤がジエチルジチオカルバミン酸亜鉛である請求項1~3の

いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 5】

ポリアミド樹脂組成物を射出成形した ISO 引張試験用ダンベルについて、150 オープン中、106 時間熱処理した際の熱処理前後の色差 E が 4 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱変色防止性に優れ、メタリック原着の用途にも好適なポリアミド樹脂組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ポリアミド樹脂は、機械的特性を始めとして、耐薬品性及び成形加工性などに優れた特性を有するため、従来より自動車部品、電気電子部品、工業機械部品などの各種部品に広く利用されている。しかしながら、ポリアミド樹脂は、熱及び光的作用により劣化しやすい欠点があり、ポリアミド樹脂の劣化を防止するために、これまでヒンダードフェノール系酸化防止剤、有機リン系安定剤、イオウ系安定剤、ハロゲン化銅化合物など、多くの安定剤が単独あるいは様々に組み合わせて用いられてきたが（特許文献 1 ~ 3 など）、産業の高度化に伴い、従来にない多様な特性やより高度な特性が求められるようになってきている。

20

例えば、自動車等のエンジンルーム内においても高い意匠性が求められており、塗装工程を必要としない低コストでありながら、メタリック感のある高級な外観をもつメタリック原着エンジンカバーなどが求められている。

メタリック原着では、熱変色防止が重要な課題であり、特許文献 4 では、フェノール系安定剤とホスファイト系安定剤とを併用したメタリック原着での熱変色防止を提案しているが、120 で 400 時間程度の熱変色防止効果であり、150 での熱変色防止要求に対しては不十分であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

30

【特許文献 1】特許第 2716620 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 19845 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 335552 号公報

【特許文献 4】特開平 11 - 315205 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

150 での熱変色防止要求にも対応可能な高度な熱変色防止性に優れ、メタリック原着の用途にも好適なポリアミド樹脂組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

40

【0005】

本発明者等は上述の問題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

即ち本発明は、

(1) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して、アミド結合を有しないヒンダードフェノール系安定剤 0.05 ~ 3 質量部、リン系安定剤 0.05 ~ 5 質量部、ジチオカルバミン酸系安定剤 0.05 ~ 3 質量部及び銅化合物を銅として 0.0001 ~ 0.05 質量部を含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

(2) リン系安定剤が無機リン系安定剤と熱分解でリン酸を生成しない有機系リン含有化合物である前記(1)に記載のポリアミド樹脂組成物。

(3) ヒンダードフェノール系安定剤がセミヒンダードフェノール系安定剤である前記

50

(1)又は(2)に記載のポリアミド樹脂組成物。

(4) ジチオカルバミン酸系安定剤がジエチルジチオカルバミン酸亜鉛である前記(1)~(3)のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

(5) ポリアミド樹脂組成物を射出成形したISO引張試験用ダンベルについて、150オープン中、106時間熱処理した際の熱処理前後の色差Eが4以下である前記(1)~(4)のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【発明の効果】

【0006】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、高温環境下に長期間曝される場合でも、従来に無く極めて熱変色が抑制でき、メタリック原着用ポリアミド樹脂組成物として有用である。

10

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下に本発明を具体的に説明する。

本発明におけるポリアミド樹脂としては、例えば、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とジアミンとの重縮合物などが挙げられ、具体的にはポリカプロアミド(ポリアミド6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ポリアミド66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ポリアミド46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ポリアミド610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ポリアミド612)、ポリ-ラウリルラクタム(ポリアミド12)、ポリ-11-アミノウンデカン酸(ポリアミド11)等の脂肪族ポリアミド、ポリ(メタキシレンアジパミド)(以下MXD・6と略す)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)(以下6Tと略す)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド)(以下6Iと略す)、ポリ(デカンメチレンテレフタルアミド)(以下10Tと略す)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド)(以下9Tと略す)、ポリ(テトラメチレンイソフタルアミド)(以下4Iと略す)などの脂肪族-芳香族ポリアミド、およびこれらの共重合体や混合物を挙げることができる。特に本発明に好適なポリアミド樹脂としてはポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド6/66共重合体、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド1010、ポリアミド10T/11共重合体などを挙げることができる。

20

【0008】

このようなポリアミド樹脂の分子量は特に制限はないが、98%硫酸中、濃度1%、25で測定する相対粘度が1.70~4.50であることが好ましく、より好ましくは、2.00~4.00、特に好ましくは2.00~3.50である。

30

【0009】

ヒンダートフェノール系安定剤において、アミド結合を有するヒンダートフェノール系安定剤としては、N,N'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゼンプロパンアミド)(IRGANOX1098)などを挙げることが出来るが、150の高温環境下ではアミド結合に起因する酸化防止剤の酸化劣化が生じることで変色が生じるため好ましくない。

アミド結合を有しないヒンダートフェノール系安定剤としては、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンジルベンゼン、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)-s-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、エチレングリコール-ビス[3,3-ビス(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(IRGANOX1010)、3,9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(

40

50

3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート)、トリエチレングリコール - ビス〔3 - (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、2, 2' - メチレン - ビス(4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)テレフタレート、1, 3, 5 - トリス〔(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、および2, 2 - ビス〔4 - {2 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロキシナモイルオキシ)}エトキシフェニル〕プロパンを挙げることができる。これらの化合物は単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。

#### 【0010】

このようなヒンダードフェノール系安定剤の中でも、2官能以上のフェノール(分子中にヒンダードフェノール構造を2個以上有する安定剤)が好ましく、3, 9 - ビス〔2 - {3 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ} - 1, 1 - ジメチルエチル〕2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングリコール - ビス〔3 - (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕が特に好ましく、トリエチレングリコール - ビス〔3 - (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕(IRGANOX 245)などのセミヒンダードタイプが変色しにくさの点で好ましい。

#### 【0011】

ヒンダードフェノール系安定剤の配合量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、0.05~3質量部であり、好ましくは0.1~2質量部である。0.05質量部未満では、熱変色防止効果が不十分であり、一方、3質量部を超えると、効果が飽和に達してしまったり、成形品表面へのブルーミングが生じることがある。

#### 【0012】

リン系安定剤としては、無機系及び有機系のリン系安定剤から選ばれる少なくとも一種である。無機リン系安定剤としては、次亜リン酸塩、亜リン酸塩などが挙げられ、具体的には次亜リン酸ナトリウムなどが挙げられる。

有機リン系安定剤としては、ホスファイト系の市販されている有機リン系安定剤を用いることができるが、熱分解でリン酸を生成しない有機系リン含有化合物が好ましい。かかる有機系リン含有化合物としては、トリフェニルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、トリスノニルフォスファイト、9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナンスレン - 10 - オキサイド(HCA)、10 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナンスレン - 10 - オキサイド、10 - デシルキシ - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナンスレン - 10 - オキサイドなどを挙げることができる。

#### 【0013】

リン系安定剤の配合量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、0.05~5質量部であり、好ましくは0.1~4質量部、より好ましくは1~3質量部、さらに好ましくは1.1~2質量部ある。0.05質量部未満では、熱変色防止効果が不十分であり、一方、3質量部を超えると、成形品にフラッシュが生じることがある。

本発明では、無機系及び有機系のリン系安定剤を併用すると、安定剤の配合量を少なくすることができ好ましい。併用する場合、ポリアミド樹脂100質量部に対して、無機系のリン系安定剤0.05~1質量部、有機系のリン系安定剤が1~2質量部が好ましく、無機系のリン系安定剤0.1~0.5質量部、有機系のリン系安定剤が1~2質量部がより好ましい。

#### 【0014】

ジチオカルバミン酸系安定剤は硫黄系の安定剤であり、ジメチルジチオカルバミン酸及びその金属塩、ジエチルジチオカルバミン酸及びその金属塩、ジブチルジチオカルバミン酸及びその金属塩、エチルフェニルジチオカルバミン酸及びその金属塩などが挙げられ、

10

20

30

40

50

金属塩としては、亜鉛塩、ニッケル塩、テルル塩などを挙げることができる。

ジチオカルバミン酸系安定剤の配合量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、0.05～3質量部であり、好ましくは0.1～2質量部である。0.05質量部未満では、熱変色防止効果が不十分であり、一方、3質量部を超えると、効果が飽和に達してしまったり、変色が大きくなる傾向がある。

#### 【0015】

本発明で用い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、臭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質量部に対して銅化合物中の銅として0.0001～0.05質量部である。0.0001質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質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を発生する懸念がある。より好ましい添加量は、0.0005～0.02質量部である。

10

#### 【0016】

本発明のポリアミド樹脂組成物はさらに、充填材を添加することにより強度、剛性、耐熱性などを大幅に向上させることができる。このような充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、アスベスト、チタン酸カリウムウイスカ、ワラストナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンおよび酸化アルミニウムなどが挙げられ、なかでもチョップドストランドタイプのガラス繊維が好ましく用いられる。

20

これらの添加量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して5～140質量部が好ましく、より好ましくは5～100質量部である。

#### 【0017】

また、本発明のポリアミド樹脂組成物に対して、本発明の目的を損なわない範囲で紫外線吸収剤（例えばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤、核剤、可塑剤、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の1種以上をポリアミド樹脂100質量部に対して5質量部程度まで添加することができる。

30

#### 【0018】

本発明のポリアミド樹脂組成物を得る方法としては、特に制限されるものではなく、任意の方法で行われる。例えば全成分を予備混合した後、押出機やニーダ中で混練する方法や、予め任意の数成分を押出機やニーダ中で混練して得たペレットに、更に他の成分を混練配合する方法などが挙げられる。

#### 【0019】

本発明のポリアミド樹脂組成物を射出成形したISO引張試験用ダンベルについて、150オープン中、106時間熱処理した際の熱処理前後の色差Eは4以下となる。

#### 【実施例】

#### 【0020】

以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例に記載された測定値は、以下の方法によった。

40

#### 【0021】

##### (1) 使用原料

- ・ポリアミド6：相対粘度RV = 2.5 グラマイドT - 800（東洋紡製）
- ・ポリアミド10T / 11共重合体：相対粘度RV = 2.5 バイロアミドMJ - 200（東洋紡製）
- ・フェノール系安定剤1：イルガノックス245（BASF社製）
- ・フェノール系安定剤2：イルガノックス1010（BASF社製）
- ・フェノール系安定剤3：イルガノックス1098（BASF社製）

50

- ・リン系安定剤 1：次亜リン酸ナトリウム（ナカライテスク社製）
- ・リン系安定剤 2：9，10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - ホスファフェナンスレン - 10 - オキサイド（HCA、三光社製）
- ・リン系安定剤 3：トリフェニルフォスファイト（和光純薬工業社製）
- ・硫黄系安定剤 1：ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛（和光純薬工業社製）
- ・硫黄系安定剤 2：シーノックス 412S（白石カルシウム社製：チオエーテル系酸化防止剤）
- ・銅化合物：臭化銅
- ・メタリック顔料：メタックスネオ NME020T5 東洋アルミニウム社製
- ・離型剤：ステアリン酸マグネシウム NP-1500（淡南化学社製）

10

## 【0022】

## (2) 試験方法

- ・東芝機械社 IS-100 を用い、シリンダー 240 に設定し、計量 54 mm、射出圧力 90%、射出速度 30%、保圧 20%、保圧速度 10%、射出時間 8 秒、冷却時間 10 秒、金型温度 80 の条件で成形し、ISO 527-1 に順ずる成形品を得て、下記の評価に供した。
- ・変色試験は、根来製作所製 ギヤー式熱老化試験機（TYPE 104.G.2）で、設定温度 150 にて 106 時間まで試験片を静置することで実施した。
- ・色差 E：JIS K7105 に従って、スガ試験機（株）SM カラーコンピューター SM-5-1S-2B を用いて試験を行ない、 $L^*$   $a^*$   $b^*$  を測定し、熱処理前後の値から色差 E を求めた。
- ・成形品外観：成形品のシルバー色調を目視観察し、熱処理による変色の有無を判定した。

20

○：変色等なし、×：変色あり

## 【0023】

なお、各種成形や測定に用いた樹脂組成物は、水分の混入による変動を防止するために、水分率を 0.08 質量% 以下となる様に乾燥して用いた。水分率の測定は、カールフィッシャー式水分率計、三菱化学社製、CA-100 型を用いて、200 にて水分率を測定した。

## 【0024】

30

## [実施例 1～5、比較例 1～5]

樹脂組成物は、上記の原材料をそれぞれ、二軸押出機（コペリオン社製 STS 35）を用いて表 1 に記載の割合（質量部：銅化合物は銅として）で配合し、熔融混練してペレット（直径約 2.5 mm × 長さ約 2.5 mm）を得た。得られたペレットの評価結果を表 1 に示す。

## 【0025】

【表 1】

	例 原料	実施例					比較例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
配合 組成  (質 量 部)	ポリアミド 6	100	100	100	100		100	100	100	100	100
	ポリアミド 10T/11					100					
	フェノール系 1	0.4	0.4	0.4		0.4	0.4	0.4			0.4
	フェノール系 2				0.4						
	フェノール系 3									0.4	
	リン系 1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	リン系 2	1.0	1.5	1.0	1.5	1.5	1.0	1.0		1.5	
	リン系 3			1.5							
	硫黄系 1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8			0.8	0.8	0.8
	硫黄系 2							1.2			
	臭化銅	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	顔料	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.80
離型剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
特性	△E	3.5	3.0	3.9	3.3	2.1	6.0	6.0	14.0	20.0	11.0
	成形品外観	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

(注) フェノール系 1: イルガノックス 245(BASF 社製)

フェノール系 2: イルガノックス 1010(BASF 社製)

フェノール系 3: イルガノックス 1098 (BASF 社製)

リン系 1: 次亜リン酸ナトリウム(ナカライテック社製)、

リン系 2: 9,10-ジヒドロ-9-オキサホスファフェナンスレン-10-オキサイド (HCA:三光社)

リン系 3: トリフェニルフォスファイト(和光純薬社製)

硫黄系 1: ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛(和光純薬社製)

硫黄系 2: シーノックス 412S(白石カルシウム社製、チオエーテル系)

顔料: マックス材 NME020T5(東洋アルミニウム社製)

離型剤: ステアリン酸マグネシウム NP-1500 (淡南化学社製)

△E: 150°C、106 時間熱処理後の色差

成形品外観: 150°C、106 時間熱処理後の着色の有無判定

## 【 0 0 2 6 】

実施例 1 ~ 5 は添加した安定剤の相乗効果により、ポリアミドの酸化劣化が十分に抑制された結果、目視で確認出来ない程度まで変色が著しく抑えられている。

比較例 1 は硫黄系安定剤を添加しない場合、比較例 3 はフェノール系安定剤を添加しない場合、比較例 5 はリン系安定剤を添加しない場合であるが、何れの安定剤を添加しない場合でもポリアミドに対する酸化劣化の防止効果が不十分であり、変色の程度が著しく大きくなってしまふ。

比較例 2 は硫黄系安定剤をジチオカルバミン酸系安定剤から変更した場合であるが、ポリアミドに対する酸化防止効果が不十分であるため変色が大きくなってしまふ。

比較例 4 は、アミド結合を有するヒンダードフェノール系安定剤を添加した場合であるが、アミド結合を有しないヒンダードフェノール系安定剤と比較して変色が著しく大きくなってしまふ。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 2 7 】

本発明のポリアミド樹脂成物は、高度に耐熱変色性に優れるため、メタリック原着用ポリアミド樹脂組成物として有用であり、自動車のエンジンカバー、電気・電子製品のハウジング、ケーシングなどの塗装が不要のメタリック調成形品に利用が可能である。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 K 3/32 (2006.01) C 0 8 K 3/32

(56)参考文献 特開2001-019845(JP,A)  
特開平04-220460(JP,A)  
特開2008-133476(JP,A)  
国際公開第2001/077221(WO,A1)  
特公昭45-008352(JP,B1)  
特開昭55-038802(JP,A)  
特開2012-031403(JP,A)  
国際公開第2012/005204(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C 0 8 L