

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4010601号  
(P4010601)

(45) 発行日 平成19年11月21日(2007.11.21)

(24) 登録日 平成19年9月14日(2007.9.14)

(51) Int. Cl.		F I
<b>CO8L 77/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 77/00
<b>CO8L 71/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 71/02
<b>CO8K 5/098</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/098

請求項の数 3 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-169889  (22) 出願日 平成9年6月26日(1997.6.26)  (65) 公開番号 特開平11-12460  (43) 公開日 平成11年1月19日(1999.1.19)  審査請求日 平成16年6月11日(2004.6.11)</p>	<p>(73) 特許権者 303046314  旭化成ケミカルズ株式会社  東京都千代田区有楽町一丁目1番2号  (74) 代理人 100116713  弁理士 酒井 正己  (74) 代理人 100094709  弁理士 加々美 紀雄  (74) 代理人 100117145  弁理士 小松 純  (72) 発明者 松元 真也  宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭  化成工業株式会社内    審査官 大熊 幸治</p>
---	---

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) ポリアミド樹脂100重量部、(b) HLBが10以上である非イオン性界面活性剤0.005~0.3重量部、及び(c) 脂肪族カルボン酸の金属塩0.2~0.5重量部とからなり、(a)のペレット表面に(b)、及び(c)を混合してなることを特徴とするポリアミド樹脂組成物であって、該ポリアミド樹脂組成物を成形して得られる成形品がJIS-K6810の硫酸相対粘度( $r$ )で、2.0~3.0の範囲になることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】

(a) ポリアミド樹脂が、ナイロン66、又はナイロン66/6共重合物、又はナイロン66とナイロン6との混合物である請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

10

【請求項3】

(c) 脂肪族カルボン酸の金属塩が、モンタン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸リチウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛のなかから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1あるいは2に記載のポリアミド樹脂組成物。

【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するものである。詳しくは射出成形時の離型性が

20

良好で、成形機ホッパーへのペレット付着が少なく、得られる成形品の難燃性が優れた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、機械的性質、耐熱性、耐油性、難燃性等に優れた樹脂であり、工業的には、主に射出成形加工されて広い用途に用いられている。ポリアミド樹脂を射出成形加工する際に、ポリアミド樹脂に滑剤を添加して離型性を改善する方法等が提案されている。その具体的な例として、ポリアミド樹脂に炭素数10～20の脂肪族カルボン酸の塩および炭素数22以上の脂肪族カルボン酸またはその誘導体を含むポリアミド樹脂組成物（特開昭52-42549公報）、ポリアミド樹脂に対し、炭素数12～20の脂肪族カルボン酸アルミニウム塩及び炭素数22以上の脂肪族カルボン酸またはそのジオールエステルを添加したポリアミド組成物（特開昭54-103460号公報）等が知られているが、これらの公知の技術では離型性は改善されるが、粉末状の滑剤が脱落飛散することにより作業環境を悪化させたり、離型性に変動を来していた。また、成形機ホッパーにペレットが付着残留する為に、材料交換時にホッパーを取り外しての清掃を必要とする問題を有していた。

10

#### 【0003】

これらの問題を改善する目的でポリアミドペレットの表面に常態で液状を示す不飽和脂肪族アルコールを付着させた後、更に高級脂肪酸の金属塩を付着させたポリアミド組成物（特開昭57-137325号公報）等が提案されている。しかしながら、この技術で得られた組成物は、離型性及び滑剤の脱落飛散性は改善されるが、ペレットが成形機ホッパーに付着残留する現象は改善されないばかりでなく、得られた成形品の難燃レベルを高度に保つ事が困難であった。

20

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

即ち、従来技術では、離型性、ホッパーへのペレット付着性、及び難燃性を同時に満たす成形加工性に優れたポリアミド樹脂組成物は得られず、これらを一挙に改善したポリアミド樹脂組成物が強く切望されていた。本発明は、これらの問題を一挙に改善したポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

前記課題を解決する為に、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、ポリアミド樹脂と、特定の非イオン性界面活性剤と、特定の脂肪族カルボン酸の金属塩とからなるポリアミド樹脂組成物が上記課題を全て解決できることを見出して本発明を完成するに至った。

30

#### 【0006】

即ち、本発明は、(a)ポリアミド樹脂100重量部、(b)HLBが10以上である非イオン性界面活性剤0.005～0.3重量部、及び(c)脂肪族カルボン酸の金属塩0.2～0.5重量部とからなり、(a)のペレット表面に(b)、及び(c)を混合してなることを特徴とするポリアミド樹脂組成物であって、該ポリアミド樹脂組成物を成形して得られる成形品がJIS-K6810の硫酸相対粘度( r )で、2.0～3.0の範囲になることを特徴とするポリアミド樹脂組成物である。

40

#### 【0007】

以下本発明を詳細に説明する。本発明に使用する(a)ポリアミド樹脂は、ナイロン66、46、610、612等のジアミンとジカルボン酸との縮重合により得られるポリアミド類、ナイロン6、11、12等のポリラクタム類、ナイロン66/6、ナイロン66/6T、66/6I等の共重合ポリアミド類、上記ポリアミドの混合物が挙げられ、成形用に用いられるポリアミド樹脂であれば特に制約は無いが、ナイロン66、ナイロン66/6共重合物を用い、最終的に得られる樹脂組成物の成形品がJIS-K6810の硫酸相対粘度( r )で、2.0～3.0の範囲になる様にポリアミド樹脂を選択すると、難燃性、成形時の離型性の点から、より大きな効果が期待出来るので特に好ましい。

50

## 【0008】

本発明で使用する(b)非イオン性界面活性剤は、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル系、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル系、ソルピタン脂肪酸エステル系、またはポリオキシアルキレンソルピタン脂肪酸エステル系及び又はこれらの混合物等が挙げられる。

## 【0009】

具体的には、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ソルピタンモノラウレート、ソルピタンモノステアレート、ソルピタンモノオレエート、ソルピタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルピタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルピタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルピタンモノオレエート等が含まれ、これらの非イオン性界面活性剤はHLB(hydrophilic-lipophile balance)が10以上のものが好適であり、HLBが10未満の非イオン性界面活性剤では成形機ホッパーへのペレット付着と、難燃性の改善効果が得られない。

10

## 【0010】

ここで言うHLBとは、界面活性剤の親水基と疎水基のバランスを数字で表したもので、0~20の範囲にあり、界面活性剤中の親水基の重量パーセントを5で割った値として定義される。(日本化学会編「化学便覧(応用編改訂2版)」1077ページ、丸善、昭和48年参照)

20

非イオン性界面活性剤の添加量はポリアミド樹脂100重量部に対して0.005~0.3重量部、好ましくは0.01~0.1重量部が適量である。

## 【0011】

0.005重量部未満では粉状の脂肪族カルボン酸の金属塩をペレット表面に保持する効果が低下して、滑剤の脱落飛散が発生し、又0.3重量部を越えると滑剤の脱落飛散防止に更なる効果が得られなく、むしろペレットがブロッキングするようになる為好ましくない。本発明で使用する(c)脂肪族カルボン酸の金属塩としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘニン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、オレイン酸、エルカ酸等の炭素数9以上の脂肪族カルボン酸のナトリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩等が挙げられるが、工業的に入手が容易であり、特に離型性に作用効果が高い物として、モンタン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸リチウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛が好適に用いられる。

30

## 【0012】

脂肪族カルボン酸の金属塩の添加量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.2~0.5重量部、好ましくは0.2~0.3重量部である。0.01重量部未満では、離型性が改善されず、又0.5重量部を越えると更なる離型性の改善は得られない。本発明のポリアミド樹脂組成物、即ちポリアミド樹脂と特定の非イオン性界面活性剤と、特定の脂肪族カルボン酸の金属塩からなるポリアミド樹脂組成物が離型性、成形機ホッパーへのペレット付着残留、及び難燃性を同時に改善出来る事を見出して本発明を完成させた。

40

## 【0013】

本発明の組成物の製法は特に限定されるものではなく、例えばポリアミド樹脂ペレットの表面に、特定の非イオン性界面活性剤と、特定の脂肪族カルボン酸の金属塩を周知の方法で混合することで製造される。周知の混合方法とはタンブラー、ヘンシェルミキサー等のブレンダーによりペレット表面に混合する方法、粉粒体の空気輸送ラインを利用して混合する方法等があるが、いずれの方法を用いて得たものであっても良い。

## 【0014】

また、本発明の組成物に関しては、その目的とする効果を著しく損なわない範囲で、熱

50

安定剤、酸化防止剤、耐候性改良剤、等の添加剤、ガラス繊維、無機充填材等の補強材、他の樹脂等を任意の段階で添加できる。

【 0 0 1 5 】

【 発明の実施の形態 】

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、この実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例に於いて、離型性、ペレット付着性、難燃性、及びペレットと成形品の硫酸相対粘度は次の方法で測定した。

【 0 0 1 6 】

( A ) 離型性 ( 成形条件 )

射出成形機 : 東芝機械 ( 株 ) 製 I S 9 0 B

金型 : コップ状成形品 ( 図 1 に記した金型 )

シリンダー温度 : 2 8 0

金型温度 : 8 0

射出圧力 : 4 0 0 Kg / c m<sup>2</sup>

射出速度 : 3 0 %

射出時間 : 7 秒

冷却時間 : 2 0 秒

( 測定方法 )

( 1 ) 離型力

図 1 に示す離型力測定装置を取り付けた金型を用いて上記成形条件で成形を行い、3 1 ショット目から 3 5 ショットまでの離型力を測定して平均値を求めた。

【 0 0 1 7 】

( 2 ) 成形品の変形

離型力測定時の成形品のエジェクターマークを観察し、「変形」として表 1 ~ 3 に示した。

( B ) ペレット付着性

離型性測定時の成形に於いて、ポリアミド樹脂組成物のペレットを 3 K g 成形後に、成形機ホッパーに付着残留したペレットの数を求め、「ペレット付着量」として表 1 ~ 3 に示した。

【 0 0 1 8 】

( C ) 難燃性

( 成形条件 )

射出成形機 : 日精樹脂工業 ( 株 ) 製 P S 4 0 E

成形品 : 0 . 8 mm x 1 2 . 7 mm x 1 2 7 mm の U L 9 4 燃焼テスト用試験片

シリンダー温度 : 2 8 0

金型温度 : 8 0

射出圧力 : 6 0 0 Kg / c m<sup>2</sup>

射出速度 : 5 0 %

射出時間 : 5 秒

冷却時間 : 1 0 秒

( 測定方法 )

前記成形条件で成形した 0 . 8 mm 厚みの試験片を用いて、U L 9 4 に規定された衆知の方法で、燃焼テストを実施して、5 本の試験片で合計 1 0 回の接炎を行い、この時の平均燃焼時間を求めた。

【 0 0 1 9 】

( D ) 硫酸相対粘度

ポリアミド樹脂ペレット及び成形品の硫酸相対粘度は、周知の J I S K 6 8 1 0 相対粘度の硫酸溶液による方法に従った。さらに、本実施例で用いたポリアミド樹脂、脂肪族カルボン酸金属塩及び非イオン性界面活性剤を以下に示す。

【 0 0 2 0 】

10

20

30

40

50

## (1) ポリアミド樹脂

- A：ナイロン66ホモポリマー（硫酸相対粘度  $r = 2.80$ ）  
 B：ナイロン66ホモポリマー（硫酸相対粘度  $r = 3.28$ ）  
 C：ナイロン66ホモポリマー（硫酸相対粘度  $r = 2.29$ ）  
 D：ナイロン66ホモポリマー（硫酸相対粘度  $r = 2.04$ ）  
 E：ナイロン66/6(98/2)コポリマー（硫酸相対粘度  $r = 2.82$ ）  
 F：ナイロン66/6(90/10)コポリマー（硫酸相対粘度  $r = 2.85$ ）

## (2) 脂肪酸カルボン酸金属塩

- ステアリン酸アルミニウム：堺化学工業（株）のSA#1000  
 ステアリン酸カルシウム：堺化学工業（株）のSC#100  
 ステアリン酸亜鉛：堺化学工業（株）のSZ#2000  
 モンタン酸カルシウム：ヘキストインダストリー（株）のホスタメントCaV102  
 モンタン酸リチウム：ヘキストインダストリー（株）のホスタメントTPLiV103  
 モンタン酸ナトリウム：ヘキストインダストリー（株）のホスタメントNaV101

10

## (3) 非イオン性界面活性剤

- 界面活性剤a：ポリオキシエチレンノニフェニルエーテル（日本油脂（株）のノニオンNS-206）  
 界面活性剤b：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（日本油脂（株）のノニオンNS-212）  
 界面活性剤c：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（日本油脂（株）のノニオンNS-202S）  
 界面活性剤d：ポリオキシエチレントリデシルエーテル（日本油脂（株）のノニオンT-208.5）  
 界面活性剤e：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（日本油脂（株）のノニオンLT-221）  
 界面活性剤f：ソルビタントリオレエート（日本油脂（株）のノニオンOP-85R）

20

## (4) その他の添加剤

- モンタン酸エステル：ヘキストインダストリー（株）のヘキストワックスEオレイルアルコール：片山化学工業（株）の試薬

## 【0021】

30

## 【実施例1～9、参考例1】

JIS-K6810の硫酸相対粘度（ $r$ ）で2.80のナイロン66ペレット25KgとHLB10以上の特定の非イオン性界面活性剤の所定量（表1参照）を、120リットル容積のコーン型ブレンダーに入れて、回転数を44rpmで3分間ブレンド後、更に脂肪酸カルボン酸の金属塩を所定量いれて、同一回転数で3分間ブレンドして組成物を得て、上記の方法で成形及び測定し、その結果を表1に示した。

## 【0022】

## 【表1】

【表1】

	ポリアミドの種類	上段: 脂肪酸カルボン酸の金属塩 下段: 非イオン界面活性剤	添加量 [部]	非イオン 界面活性剤 のHLB	離型力 [Kg]	変形	ペレット 付着量 [粒]	乾燥 時間 [秒]	成形品の 相対粘度 $\eta_r$
実施例	1	A ステアリン酸アルミニウム 界面活性剤 <sup>a</sup>	0.2 0.07	11	98	無し	0	4	2.78
	2	A ステアリン酸アルミニウム 界面活性剤 <sup>b</sup>	0.2 0.07	14	105	無し	0	3	2.75
	3	A ステアリン酸アルミニウム 界面活性剤 <sup>d</sup>	0.2 0.07	13	102	無し	0	2	2.76
	4	A ステアリン酸アルミニウム 界面活性剤 <sup>e</sup>	0.2 0.07	17	111	無し	0	2	2.78
参考例	1	A ステアリン酸アルミニウム 界面活性剤 <sup>e</sup>	0.05 0.03	17	124	無し	0	7	2.85
実施例	5	A ステアリン酸アルミニウム 界面活性剤 <sup>e</sup>	0.3 0.1	17	60	無し	0	2	2.79
	6	A ステアリン酸カルシウム 界面活性剤 <sup>e</sup>	0.2 0.07	17	120	無し	0	2	2.80
	7	A ステアリン酸亜鉛 界面活性剤 <sup>e</sup>	0.2 0.07	17	134	無し	0	2	2.84
	8	A モンタン酸カルシウム 界面活性剤 <sup>e</sup>	0.2 0.07	17	67	無し	0	4	2.81
	9	A モンタン酸リチウム 界面活性剤 <sup>e</sup>	0.2 0.07	17	83	無し	0	3	2.87

10

20

30

【0023】

【実施例10】

ポリアミドとして、JIS-K6810の硫酸相対粘度 ( $\eta_r$ ) で3.28のナイロン66ペレットを用いた以外は実施例1~9と同様の方法で組成物を得て、上記方法で成形及び測定し、その結果を表2に示した。

【0024】

【実施例11】

ポリアミドとして、JIS-K6810の硫酸相対粘度 ( $\eta_r$ ) で2.29のナイロン66ペレットを用いた以外は実施例1~9と同様の方法で組成物を得て上記方法で成形及び測定し、その結果を表2に示した。

【0025】

【実施例12】

40

50

ポリアミドとして、JIS - K 6 8 1 0の硫酸相対粘度 ( r ) で 2 . 8 2 のナイロン 6 6 / 6 ( モノマー重量比 9 8 / 2 ) 共重合ポリマーのペレットを用いた以外は実施例 1 ~ 9 と同様の方法で組成物を得て、上記方法で成形及び測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 2 6 】

【 実施例 1 3 】

ポリアミドとして、JIS - K 6 8 1 0の硫酸相対粘度 ( r ) で 2 . 8 5 のナイロン 6 6 / 6 ( モノマー重量比 9 0 / 1 0 ) 共重合ポリマーのペレットを用いた以外は実施例 1 ~ 9 と同様の方法で組成物を得て、上記方法で成形及び測定し、その結果を表 2 に示した。

10

【 0 0 2 7 】

【 比較例 1 ~ 2 】

H L B 6 以下の非イオン性界面活性剤を用いた以外は実施例 1 ~ 9 と同様の方法で組成物を得て、上記方法で成形及び測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 2 8 】

【 比較例 3 】

非イオン性界面活性剤を添加しない事以外は実施例 1 ~ 9 と同様の方法で組成物を得て、上記方法で成形及び測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 2 9 】

【 比較例 4 】

脂肪族カルボン酸の金属塩を添加しない事以外は実施例 1 ~ 9 と同様の方法で組成物を得て、上記方法で成形及び測定し、その結果を表 2 に示した。

20

【 0 0 3 0 】

【 比較例 5 】

非イオン性界面活性剤の代わりに、モンタン酸エステルを添加した事以外は実施例 1 ~ 9 と同様の方法で組成物を得て、上記方法で成形及び測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 3 1 】

【 比較例 6 】

非イオン性界面活性剤の代わりに、常態で液状のオレイルアルコールを添加した事以外は実施例 1 ~ 9 と同様の方法で組成物を得て、上記方法で成形及び測定し、その結果を表 2 に示した。

30

【 0 0 3 2 】

【 表 2 】

【表2】

	ポリアミドの種類	上段: 脂肪族カルボン酸の金属塩 下段: 非イオン界面活性剤	添加量 [部]	非イオン 界面 活性剤 のHLB	離型力 [Kg]	変形	ペレット 付着量 [粒]	燃焼 時間 [秒]	成形品の 相対粘度 $\eta_r$
実施例	10 B	ステアリン酸アルミニウム 界面活性剤 <sup>e</sup>	0.2 0.07	17	102	無し	0	9	2.96
	11 C	ステアリン酸アルミニウム 界面活性剤 <sup>e</sup>	0.2 0.07	11	94	無し	0	4	2.03
	12 E	モンタン酸ナトリウム 界面活性剤 <sup>e</sup>	0.2 0.07	17	99	無し	0	2	2.81
	13 F	モンタン酸ナトリウム 界面活性剤 <sup>e</sup>	0.2 0.07	17	108	無し	0	3	2.83
比較例	1 A	ステアリン酸アルミニウム 界面活性剤 <sup>c</sup>	0.2 0.07	6	74	無し	14	18	2.77
	2 A	ステアリン酸アルミニウム 界面活性剤 <sup>f</sup>	0.2 0.07	2	67	無し	18	23	2.74
	3 A	ステアリン酸アルミニウム -----	0.2 --	--	136	無し	16	12	2.79
	4 A	----- 界面活性剤 <sup>e</sup>	-- 0.07	17	202	有り	15	14	2.82
	5 A	ステアリン酸カルシウム モンタン酸エステル	0.2 0.07	--	54	無し	22	18	2.81
	6 A	ステアリン酸カルシウム オレイルアルコール	0.2 0.07	--	72	無し	7	23	2.79

【0033】

【比較例7】

ポリアミドとして、JIS-K6810の硫酸相対粘度 ( $\eta_r$ ) で3.28のナイロン66ペレットを用いた以外は実施例1~9と同様の方法で組成物を得て上記方法で成形及び測定し、その結果を表3に示した。なお、燃焼時間は流動不良のために規格通りの成形品が得られなかった。

【0034】

【比較例8】

ポリアミドとして、JIS-K6810の硫酸相対粘度 ( $\eta_r$ ) で2.04のイロン66ペレットを用いた以外は実施例1~9と同様の方法で組成物を得て上記方法で成形及び

測定し、その結果を表3に示した。なお、離型力は、離型時に成形品がエジェクターピンで突き破れて測定できなかった。

【0035】

【表3】

【表3】	ポリアミドの種類	上段: 脂肪族カルボン酸の金属塩 下段: 非イオン界面活性剤	添加量 [部]	非イオン 界面 活性剤 のHLB	離型力 [Kg]	変形	ペレット 付着量 [粒]	燃焼 時間 [秒]	成形品の 相対粘度 $\eta_{sp}$
比較 例	7 B	ステアリン酸アルミニウム 界面活性剤 <sup>a</sup>	0.2 0.07	11	121	無し	0	*	3.21
	8 D	ステアリン酸アルミニウム 界面活性剤 <sup>e</sup>	0.2 0.07	17	**	破壊	0	3	1.87

10

20

30

40

【0036】

【発明の効果】

本発明のポリアミド樹脂組成物により、従来技術が抱えていた課題、すなわち離型性、

50

成形機ホッパーへのペレット付着残留、及び難燃性を同時に改善することができるという効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

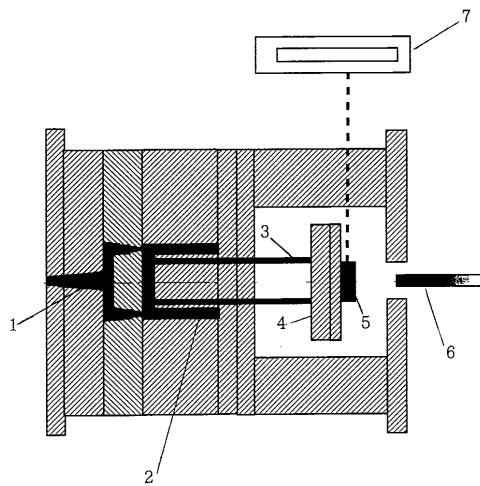
【図1】本発明の実施例において、離型性の測定に用いた金型の図である。

【符号の説明】

- 1 スプルランナー
- 2 カップ状成形品
- 3 エジェクターピン
- 4 エジェクタープレート
- 5 圧力センサー
- 6 エジェクターロッド
- 7 離型力記録計

10

【図1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08 - 157712 (JP, A)  
特開平10 - 147711 (JP, A)  
特開昭53 - 137253 (JP, A)  
特開昭61 - 238850 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 77/00 - 77/12  
C08K 5/098  
C08L 71/02