

明 細 書

発明の名称：

難燃性ポリアミド樹脂組成物及びそれからなる成形品

技術分野

[0001] 本発明は非ハロゲン系の難燃性ポリアミド樹脂組成物に関する。詳しくは高い難燃性と良好な靱性を有し、特にヒンジ部を有する成形品に好適な非ハロゲン系の難燃性ポリアミド樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂は、機械的特性、電気特性、耐薬品性などに優れることを利用して、電気・電子部品、自動車部品などの各種分野で使用されている。これらの分野において、非強化系でかつ非ハロゲン系難燃剤による難燃性付与が要求される場合、難燃剤としてメラミンシアヌレートが用いられている（例えば、特許文献1、2）。

しかしながら、メラミンシアヌレートは、ポリアミド樹脂に対する分散性が悪くポリアミド樹脂の機械的特性が低下する、配合量が多くなるとブリードする、熱分解によりメラミンとシアヌル酸とに分解し昇華しやすく、昇華したメラミン及びシアヌル酸の影響で成形加工時に成形品表面にシルバーが発生し、金型表面を汚染しやすい、などの欠点を有している。

[0003] 近年、電気・電子部品、自動車部品などに対する各種の要求レベルが高くなり、ヒンジ部などの薄肉部を有する部品において、難燃性はUL94の厚み0.4mmでV-0のレベルが要求されるのみならず、ヒンジ部を有する成形品においては、ヒンジ部の屈曲耐久性に優れることが望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭58-25379号公報

特許文献2：特公昭58-35541号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、ヒンジ部などの薄肉部を有する成形部品に好適で、UL 94の厚み0.4 mmでV-0レベルの難燃性を有するのみならず、ヒンジ部の屈曲耐久性、特に低温環境下やアニール処理後においても、ヒンジ部の屈曲耐久性に優れるヒンジ部保有成形品の成形を可能にする難燃性ポリアミド樹脂組成物を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、上記課題を解決する為に鋭意研究をした結果、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち本発明は、以下の構成を有するものである。

[1] ポリアミド樹脂(A) 97.5～93質量部及びメラミンシアヌレート(B) 2.5～7質量部の割合で含有し、かつ前記成分(A)及び(B)の合計100質量部に対して、次亜リン酸金属塩(C)を0.01～2質量部、潤滑剤(D)、リン系酸化防止剤(E)、フェノール系酸化防止剤(F)を含有し、かつ下記(イ)～(ハ)に記載の要件を満足することを特徴とする難燃性ポリアミド樹脂組成物。

(イ) $10 \leq \text{ポリアミド樹脂(A)の末端アミノ基濃度(e q / t o n)} \leq 39$

(ロ) $\text{メルトフローレート}(275^{\circ}\text{C}, 1\text{ kg f}) \geq 40$

(ハ) $236^{\circ}\text{C} \leq \text{降温結晶化温度}(T_{c2}) \leq 242^{\circ}\text{C}$

[2] ポリアミド樹脂(A)、メラミンシアヌレート(B)及び次亜リン酸金属塩(C)を熔融混練する工程を有する難燃性ポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、ポリアミド樹脂(A)全量に対し、ポリアミド66樹脂(A1) 45～75質量%、ポリアミド6樹脂(A2) 10～40質量%及び非晶性ポリアミド樹脂(A3) 0～8質量%の割合である請求項1に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物の製造方法。

〔３〕前記難燃性ポリアミド樹脂組成物１００質量部に対して、さらに、潤滑剤（Ｄ）を０．０１～１質量部、リン系酸化防止剤（Ｅ）を０．０１～１質量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（Ｆ）を０．０１～１質量部含有する請求項１又は２に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

〔４〕前記リン系酸化防止剤（Ｅ）が、ペンタエリスリトールジホスファイト骨格を有する化合物である請求項１～３のいずれかに記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

〔５〕請求項１～４のいずれかに記載のヒンジ部材用難燃性ポリアミド樹脂組成物。

〔６〕請求項１～４のいずれかに記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物からなる、ヒンジ部を有する成形品。

〔７〕前記ヒンジ部を有する成形品が、フェライトコアカバー、結束バンド、電気配線保護部材のいずれかである請求項５に記載の成形品。

発明の効果

〔０００８〕 本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物は、ＵＬ９４の厚み０．４ｍｍでＶ－０レベルの難燃性を有するのみならず、ヒンジ部の屈曲耐久性に優れるヒンジ部保有成形品の成形を可能にする。

発明を実施するための形態

〔０００９〕 以下に本発明を具体的に説明する。

本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂（Ａ）９７．５～９３質量部及びメラミンシアヌレート（Ｂ）２．５～７質量の割合で含有し、かつ前記成分（Ａ）及び（Ｂ）の合計１００質量部に対して、次亜リン酸金属塩（Ｃ）を０．０１～２質量部含有し、かつ下記（イ）～（ハ）に記載の

要件を満足することを特徴とする難燃性ポリアミド樹脂組成物である。

(イ) $10 \leq$ ポリアミド樹脂 (A) の末端アミノ基濃度 (eq / ton)
 ≤ 39

(ロ) メルトフローレイト (275℃、1 kg f) ≥ 40

(ハ) 236℃ $\leq$ 降温結晶化温度 (Tc2) ≤ 242 ℃

[0010] 本発明の要件 (イ) における平均末端アミノ基濃度 (eq / ton) とは、複数種のポリアミド樹脂の混合物である場合は、それぞれの樹脂の末端アミノ基濃度 (eq / ton) とそれらの混合割合から計算される値 (平均 AEG) である。好ましくは、 $10 \leq$ (平均 AEG) ≤ 38 、より好ましくは、 $10 \leq$ (平均 AEG) ≤ 37 であり、(平均 AEG) が 39 を超えると、アミド交換反応による結晶化速度の遅延効果が促進しにくくなり、金型近傍での樹脂配向の緩和がおきにくくなるため、ヒンジ部の割れが発生しやすくなる。

[0011] 本発明の要件 (ロ) におけるメルトフローレイトとは、本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物の ISO 1133 法による溶融流動性 (MFR) であり、好ましくは、50 以上、より好ましくは 60 以上である。(MFR) が本発明の要件 (ロ) より低い溶融流動性であると、金型近傍での樹脂配向が形成されヒンジ部の割れが発生しやすくなる。

[0012] 本発明の要件 (ハ) における降温結晶化温度 (Tc2) とは、熱流束示差走査熱量測定 (熱流束 DSC) で測定される温度であり、好ましくは、238℃ $\leq$ (Tc2) ≤ 241 ℃ であり、(Tc2) が 242℃ を超えると、金型近傍での樹脂配向の緩和が起きにくくヒンジ部の割れが発生しやすくなり、236℃ 未満では、成形性が劣る傾向がある。

[0013] 以下、さらに本発明に用いられる各種原料について詳述する。

[ポリアミド樹脂 (A)]

本発明におけるポリアミド樹脂 (A) としては、主鎖中にアミド結合 (—NHCO—) を有する重合体であれば特に限定されない。ポリアミド樹脂 (A) は、結晶性であることが好ましく、例えばポリアミド 6 (PA6)、ポ

リアミド66 (PA66)、ポリアミド46 (PA46)、ポリアミド11 (PA11)、ポリアミド12 (PA12)、ポリアミド610 (PA610)、ポリアミド612 (PA612)、ポリメタキシリレンアジパミド (PAMXD6)、ヘキサメチレンジアミン-テレフタル酸重合体 (PA6T)、ヘキサメチレンジアミン-テレフタル酸およびアジピン酸重合体 (PA6T/66)、ヘキサメチレンジアミン-テレフタル酸およびε-カプロラクタム共重合体 (PA6T/6)、トリメチルヘキサメチレンジアミン-テレフタル酸重合体 (PATMD-T)、メタキシリレンジアミンとアジピン酸およびイソフタル酸共重合体 (PAMXD6/MXD1)、トリヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸およびε-カプロラクタム共重合体 (PATMDT/6)、ジアミノジシクロヘキシレンメタンとイソフタル酸およびラウリルラクタム共重合体等の結晶性ポリアミド樹脂、もしくはこれらのブレンド物等を例示することが出来るが、これらに限定されるものではない。

[0014] ポリアミド樹脂 (A) の配合量 (含有量) は、ポリアミド樹脂 (A) 及びメラミンシアヌレート (B) の合計100質量部としたとき、97.5～94質量部である。ポリアミド樹脂 (A) の配合量がこの範囲にあることで、難燃剤のブリード抑制、かつ高い難燃性の保持を組成物に与えることができる。ポリアミド樹脂 (A) の配合量 (含有量) は、97～94.5質量部が好ましく、97～95質量部がより好ましい。本発明の難燃ポリアミド樹脂組成物においては、各成分の配合量がそのまま含有量となる。

[0015] 本発明における難燃性ポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂 (A)、メラミンシアヌレート (B) 及び次亜リン酸金属塩 (C) を熔融混練する工程を有する製造方法により得ることができる。ポリアミド樹脂 (A) 全量に対し、ポリアミド66樹脂 (A1) 45～75質量%、ポリアミド6樹脂 (A2) 10～40質量%及び非晶性ポリアミド樹脂 (A3) 0～8質量%の割合で混合されることが好ましい。

[0016] 本発明におけるポリアミド66樹脂 (A1) 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(A1)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を越えると熔融流動性が不足しやすい。ポリアミド66樹脂(A1)の相対粘度は、より好ましくは2.3~3.0である。

[0017] ポリアミド66樹脂(A1)の末端アミノ基濃度は、10~50eq/tonであることが好ましく、10~40eq/tonであることが、ヒンジ耐久性や耐熱変色性の点でより好ましい。

[0018] ポリアミド66樹脂(A1)の配合量は、全ポリアミド樹脂を100質量部としたとき、ヒンジ耐久性の点より、45~75質量部であることが好ましく、50~70質量部がより好ましい。ポリアミド66樹脂(A1)の配合量が75質量部を越えるとヒンジ性(スナップフィット性)が低下し、45質量部未満であると成形加工性が低下しやすい。

[0019] 本発明におけるポリアミド6樹脂(A2)としては、ε-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(A2)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2.0~4.0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、4.0を越えると難燃性を損ないやすい。ポリアミド6樹脂(A2)の相対粘度は、より好ましくは2.2~3.0である。

[0020] ポリアミド6樹脂(A2)の末端アミノ基濃度は、5~50eq/tonであることが好ましく、10~40eq/tonであることが、ヒンジ部の屈曲耐久性や耐熱変色性の点でより好ましい。

[0021] ポリアミド6樹脂(A2)の配合量は、全ポリアミド樹脂を100質量部としたとき、10~40質量部であることが好ましい。ポリアミド6樹脂(A2)の配合量が10質量部未満であるとヒンジ性(スナップフィット性)が低下しやすく、40質量部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(A2)の配合量は、スナップフィット性と成形加工性のバランスの点より、20～40質量部がより好ましい。

[0022] 非晶性ポリアミド樹脂(A3)としては、DSC測定時のサーモグラムに、結晶の融解ピークが認められないものであり、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン(CA)、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(PACM)、メタキシリレンジアミン(MXD)、トリメチルヘキサメチレンジアミン(TMD)、イソフォロレンジアミン(IA)、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルプロパン(PACP)、ヘキサメチレンジアミン等のジアミンと、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等のジカルボン酸およびカプロラクタム、ラウリルラクタム等のラクタム類から重縮合して得られる重合体または共重合体もしくはブレンド物等を例示することができる。

[0023] これらの中で、Tc2を下げ、ヒンジ部の割れを抑制しやすい点で、芳香族成分を有するポリアミド樹脂が好ましい。芳香族成分を含むポリアミド樹脂としては、テレフタル酸とイソフタル酸とアジピン酸を原料とするポリアミド6T/6I、テレフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンを原料とするポリアミド6T/66などが好ましく、成形性の点で、ポリアミド6T/6Iが特に好ましい。

[0024] [メラミンシアヌレート(B)]

本発明におけるメラミンシアヌレート(B)としては、シアヌル酸とメラミンとの等モル反応物が好ましく挙げられる。また、メラミンシアヌレート中のアミノ基又は水酸基の一部が、他の置換基で置換されていても良い。メラミンシアヌレートは、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℃の攪拌下で反応させて、生成した沈殿をろ過することによって得ることができる。得られた固体はそのままでも使用できるが、必要に応じて粉碎して使用することが好ましい。粒子径として特に制限はないが、難燃性と靱性の観点から、好ましくは平均粒子径が0.5～20μmであり、より好ましくは1～15μmである。

[0025] メラミンシアヌレート (B) の配合量 (含有量) は、ポリアミド樹脂 (A) 及びメラミンシアヌレート (B) の合計 100 質量部としたとき、2.5 ～ 7 質量部である。難燃性の観点から 2.5 質量部以上であり、靱性の観点から 7 質量部以下である。より好ましくは 2.5 ～ 6 質量部であり、さらに好ましくは 3 ～ 5 質量部である。本発明では、靱性はスナップフィット性に関連する特性である。

[0026] [次亜リン酸金属塩 (C)]

本発明における次亜リン酸金属塩 (C) としては、次亜リン酸と、元素周期律表の 1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13 族元素及びスズ、鉛などの金属との塩であり、1 種あるいは 2 種以上組み合わせて用いてもよい。これらの中で、ヒンジ部屈曲耐久性向上につながるアミド交換反応による結晶化速度の遅延の促進効果をより顕著に達成できるという観点から、好ましくは次亜リン酸ナトリウム (NaH_2PO_2) 及び次亜リン酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$) が挙げられる。次亜リン酸金属塩は、水和物であってもよく、次亜リン酸ナトリウム・一水和物 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) などが挙げられる。

[0027] 次亜リン酸金属塩 (C) の配合量は、ポリアミド樹脂 (A)、メラミンシアヌレート (B) の合計 100 質量部に対して、0.001 ～ 2 質量部であり、好ましくは、0.05 ～ 1.5 質量部、より好ましくは、0.1 ～ 1.0 質量部である。次亜リン酸金属塩が特定範囲内に存在すると、ポリアミド樹脂間のアミド交換反応が促進され、樹脂特性の安定化のために好ましい。

[0028] 本発明の樹脂組成物には、成形性、耐変色性、熱安定性などを向上させるために、潤滑剤 (D)、リン系酸化防止剤 (E)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (F)、などを含有させることが好ましい。

[0029] [潤滑剤 (D)]

本発明における潤滑剤 (D) としては、長鎖脂肪酸のエステルや金属塩、エチレンビステレフタルアミド、メチレンビスステアリルアミドなどのアマイド系化合物、脂肪族炭化水素系、ポリエチレン系などのワックス類、ポリシロキサン系シリコンオイル等が挙げられる。これら潤滑剤は、単独であ

るいは混合物として用いてもよい。潤滑剤の添加量は成形性と難燃性を考慮して最適な量を選択すればよいが、成形性と難燃性のバランスの点で、脂肪酸金属塩系や脂肪酸エステル系の潤滑剤が好ましい。

[0030] 脂肪酸金属塩としては、例えばステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、エルカ酸、オレイン酸、ラウリン酸、及びモンタン酸等の炭素数12～40の脂肪酸の金属塩が挙げられる。中でも炭素数18～30の脂肪族カルボン酸の金属塩が好ましく、ステアリン酸、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離形性の点でより好ましい。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。

[0031] 脂肪酸エステル系化合物としては、例えばミリシルパルミテートを主成分とする混合物、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸ステアリル、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリスステアレート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリスステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート等が挙げられる。

[0032] 潤滑剤(D)の配合量(含有量)は、ポリアミド樹脂組成物100質量部に対して、0.01～1質量部である。0.01質量部未満であると離形性が低下し、1質量部を超えると難燃性が低下する虞がある。潤滑剤(D)の配合量は、0.1～0.9質量部が好ましい。

[0033] [リン系酸化防止剤(E)]

本発明におけるリン系酸化防止剤(E)としては、無機化合物でも有機化合物でもよく、特に制限はない。好ましいリン系化合物としては、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸マンガン、などの無機リン酸塩、トリフェニルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリイソデシルホスファイト、トリノニルフ

エニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-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、ジイソデシルオキシペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4，6-トリス（tert-ブチルフェニル））ペンタエリスリトールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレンジホスホナイト、6-イソオクチルオキシ-2，4，8，10-テトラ-tert-ブチル-12-H-ジベンゾ[d，g]-1，3，2-ジオキサホスホシン、6-フルオロ-2，4，8，10-テトラ-tert-ブチル-12-メチル-ジベンゾ[d，g]-1，3，2-ジオキサホスホシン、ビス（2，4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル）メチルホスファイト及びビス（2，4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル）エチルホスファイトなどが挙げられ、耐熱変色性を高めるために配合される。

[0034] リン系酸化防止剤（E）としては、ホスファイト化合物が好ましい。ホスファイト化合物のなかでも、ペンタエリスリトールジホスファイト骨格を有する化合物が好ましい。具体的には、ビス（2，6-ジ-tert-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（「アデカスタブPEP-36」、分子量633）、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト（「アデカスタブPEP-24G」、分子量604）、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト（「アデカスタブPEP-8」、分子量733）、ビス（ノニルフェ

ニル) ペンタエリスリトールジホスファイト (「アデカスタブPEP-4C」、分子量633) などのペンタエリスリトールジホスファイト骨格を有し、分子量が600~800程度のものが、難燃性を低下させることなく、離型性をより向上させることができ、かつスナッフフィット性にも好適な点で特に好ましい。

[0035] リン系酸化防止剤(E)の配合量(含有量)は、難燃性ポリアミド樹脂組成物100質量部に対して0.01~1質量部である。リン系酸化防止剤(E)の配合量がこの範囲にあることで、押出加工時の変色を抑制し、かつリン由来のラジカルによる二次的な酸化劣化を誘発することを防ぐことができる。リン系酸化防止剤(E)の配合量は、0.1~0.5質量部が好ましい。

[0036] [ヒンダードフェノール系酸化防止剤(F)]

本発明におけるヒンダードフェノール系酸化防止剤(F)としては、N, N'-ヘキサメチレン-ビス-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド、ビス(3,3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブタン酸)グリコールエステル、2,1'-チオエチルビス(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、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート「SONGNOX2450」、分子量633)などが挙げられ、これらの二つ以上の混合物も用いることができる。

[0037] ヒンダードフェノール系酸化防止剤(F)の配合量(含有量)は、難燃性ポリアミド樹脂組成物100質量部に対して0.01~1質量部である。ヒンダードフェノール系酸化防止剤(F)の配合量がこの範囲にあることで、ポリアミド組成物の配位結合に応じた適切な処方量で経時的な酸化劣化を防止することができる。ヒンダードフェノール系酸化防止剤(F)の配合量は、0.1~0.5質量部が好ましい。

[0038] [その他の成分]

本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、上述した（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）、（Ｅ）、（Ｆ）の他に、他の成分、例えば顔料、染料等の着色剤や、熱安定剤、耐候性改良剤、核剤、可塑剤、離型剤、帯電防止剤等の添加剤、他の樹脂ポリマー等を添加することができる。本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物には、上述した（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）、（Ｅ）及び（Ｆ）成分の合計で、８０質量％以上を占めることが好ましく、９０質量％以上を占めることがより好ましく、９５質量％以上を占めることが更に好ましい。

[0039] 本発明の難燃ポリアミド樹脂組成物を用いて得られる好適な成形部品としては、ヒンジ部を有する成形品であり、具体的には、電気・電子部品、自動車部品などの分野で用いられるコネクタ、コイルボビン、ブレーカー、電磁開閉器、ホルダー、プラグ、ソケット、スイッチ、ケース、カバーなどの薄肉のヒンジ部を有する成形部品であり、より具体的には、フェライトコアカバー、結束バンド、電気配線保護部材など、耐熱変色性、スナッフフィット性が求められる部品である。

[0040] 本発明の難燃ポリアミド樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではなく、混練装置として一般の単軸押出機や二軸押出機、加圧ニーダー等が使用できるが、本発明においては二軸押出機が特に好ましい。一実施形態としては、前記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）、（Ｅ）、（Ｆ）および用途によっては顔料等を混合し、二軸押出機に投入する。二軸押出機によって均一に混練することにより強靱性と難燃性に優れたポリアミド系樹脂組成物を製造することができる。二軸押出機の混練温度は２２０～３００℃で混練時間は２～１５分程度が好ましい。

実施例

[0041] 以下に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

[0042] 各成分は下記のものを用いた。

ポリアミド樹脂 (A) ;

A 1-1 : ポリアミド 66 (RV=2.8) Vydyne 21FSR (Ascend社製)、融点 265℃

A 1-2 : ポリアミド 66 (RV=2.4) EPR24 (上海神馬塑料科技有限公司製)、融点 265℃

A 2-1 : ポリアミド 6 (RV=2.0) M2000 (MEIDA社製)、融点 225℃

A 2-2 : ポリアミド 6 (RV=2.6) ZISAMIDE TP4208 (集盛社製)、融点 225℃

A 2-3 : ポリアミド 6 (RV=3.6) ZISAMIDE TP6603 (集盛社製)、融点 225℃

A 3 : ポリアミド 6T/6I (RV=1.9) Grivory(R) G16 (EMS株式会社製) ガラス転移温度 130℃

[0043] メラミンシアヌレート (B) ;

B : MC6000 (日産化学株式会社製)

[0044] 次亜リン酸金属塩 (C) ;

C : 次亜リン酸Na (太平化学工業株式会社製)

[0045] 潤滑剤 (D) ;

D1 : モンタン酸カルシウム CS-8-CP (日東化成工業株式会社製)

その他の離型剤 ;

D2 : 脂肪酸エステル リコルブ WE-40 (クラリアントジャパン株式会社製)

[0046] リン系酸化防止剤 (E) ;

E : アデカスタブPEP-36 (ADEKA株式会社製)

[0047] ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (F) ;

F : SONGNOX2450 (ソンウォンインターナショナルジャパン社製)

[0048] [実施例 1~6、比較例 1~4] 評価サンプルの製造

表1に示したポリアミド樹脂組成物の配合割合になるよう各原料を計量し、タンブラーで混合した後、二軸押出機に投入し、ポリアミド樹脂組成物のペレットを得た。二軸押出機の設定温度は250℃～300℃、混練時間は5～10分とした。得られたペレットは、射出成形機で各種の評価サンプルを成形した。射出成形機のシリンダー温度は、250℃～280℃、金型温度は80℃とした。

[0049] 各種の評価方法は以下の通りである。評価結果を表1に示した。

1. ポリアミド樹脂の相対粘度 [RV] (98%硫酸溶液法)

ウベローデ粘度管を用い、25℃において98質量%硫酸溶液で、ポリアミド樹脂濃度1g/dlで測定した。

2. ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度 (AEG)

試料を重ベンゼン/HFIP-d (1/1:容量比)に溶解(温度:35℃、1時間)後、遠心分離し、上澄み液に0.2M トリエチルアミン/CDCl₃ (0.2Mのトリエチルアミンを含有するCDCl₃)を添加し、¹H-NMRの測定をした。試料は成形温度270℃、金型温度80℃に設定して射出成形法で作製した100mm×100mm×3mmの樹脂平板の中央部付近から切り出した。得られた¹H-NMRの解析から、ポリアミド樹脂の重量を基準にしてアミノ基α位のCH₂ピーク強度より、アミノ基量を算出した。

ただし、HFIPはヘキサフルオロ-2-プロパノールである。

[NMR測定]

装置: フーリエ変換核磁気共鳴装置 (BRUKER製AVANCE-NEO)

¹H共鳴周波数: 600.13MHz

検出パルスのフリップ角: 45°

データ取り込み時間: 4秒

遅延時間: 1秒

3. 降温結晶化温度 (Tc2)

示差走査熱量計 (セイコーインスツルメンツ株式会社製、EXSTAR

6000)を用いて、窒素気流下で昇温速度20℃/分で305℃まで昇温し、5分間保持した後、降温速度10℃/分で測定し、降温時のポリアミド樹脂組成物の発熱ピーク温度を求め、降温結晶化温度(T_{c2})とした。

4. メルトフローレート

ISO1133記載の試験法(A法)に準拠し、測定温度275℃、荷重1000gでのメルトフローレート(MFR: g/10min)を測定した。測定には水分率0.1質量%以下のポリアミド樹脂組成物を用いた。

5. ヒンジ耐久性

射出成形法にて得られたヒンジ部を有する成形品20個に対して、5℃環境下で15分間放置した後、その環境下のままヒンジ部を一回屈曲させた際にヒンジ部に亀裂および破断が発生した数を「ヒンジ部割れ(5℃)」と定義し、集計した。また、成形後85℃のオープンで少なくとも6時間放置した成形品を同じように5℃環境下で15分間放置した後、その環境下のままヒンジ部を一回屈曲させた際にヒンジ部に亀裂および破断が発生した数を「ヒンジ部割れ(85℃アニール 5℃)」と定義し、集計した。

6. 燃焼性

UL94、垂直燃焼試験に準じて測定した。V-Oが、最も難燃性が高いことを表す。

[0050]

[表1]

		実施例										比較例			
(RV、AEG)		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4				
配 合 組 成	A1-1:PA66 (2.8、43)	質量部			67		33	67	60	72					
	A1-2:PA66 (2.4、36)	質量部	67	67	67	60	34								
	A2-1:PA6 (2.0、25)	質量部	24			24	24		36	12	26				
	A2-2:PA6 (2.6、40)	質量部		24				24							
	A2-3:PA6 (3.6、36)	質量部			24										
	A3:PA6T6I (1.9、15)	質量部	5	5	5	5	5	5			5				
	B:アミンアレート	質量部	4	4	4	4	4	4	4	4	2				
	C: 次亜硫酸金属塩	質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2					
	D1:モンタ酸Ca	質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4				
	D2: 脂肪酸エステル	質量部													
組 成 物 特 性	PAの平均AEG	eq/ton	31	35	34	36	36	39	40	36	36				
	組成物のTc2	°C	240	240	240	240	240	239	238	243	241				
	MFR(275°C、1kgf)	g/10min	80	62	50	48	110	69	38	40	43				
	ヒジグ部割れ (5°C)		◎	◎	◎	◎	◎	△	×	×	×				
	ヒジグ部割れ (85°Cアール 5°C)		○	○	○	○	○	×	×	×	×				
難燃性: UL94; 0.4mmt			V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2				

(注 1) ヒジグ部割れ数 (◎: 0、○: 1~2、△: 3~4、×: 5≧)

(注 2) 全組成物中、リ系酸化防止剤 (E) 0.2質量部、ヒジグ-ド-フェニル系酸化防止剤 (F) 0.2質量部配合

[0051] 実施例1～6は、いずれもヒンジ部割れ（5℃）とヒンジ部割れ（85℃アニール 5℃）において割れ数2以下を達成しており、良好なヒンジ耐久性が得られている。0.4 mmの厚みにおける難燃性においても、実施例1～6はV-0評価を実現している。また、ポリアミド樹脂組成物のTc2とメルトフローレートは要件を満足することが確認できる。また、次亜リン酸金属塩（C）を用いた実施例1～6と、そうでないリン化合物のみ（リン系酸化防止剤のみ）を用いた比較例4を対比すると、前者がよりヒンジ耐久性に優れていることが分かる。

[0052] 一方、比較例1～4は部分的には特性を満たすものがあるものの、いずれも良好なヒンジ耐久性を満たしていない。比較例1、2はメルトフローレートが要件を満足できておらず、金型近傍での樹脂配向が形成されヒンジ部の割れが発生しやすくなり好ましくない。加えて、比較例2はポリアミド樹脂（A）の末端アミノ基濃度（eq／ton）が要件の上限を超えており、アミド交換反応による結晶化速度の遅延効果を促進しにくくなり好ましくない。比較例3は組成物のTc2が要件を満足できておらず、金型近傍での樹脂配向の緩和が起きにくくヒンジ部の割れが発生しやすくなり好ましくない。最後に比較例4は組成物の含有量比が要件を満足できておらず、金型近傍での樹脂配向の緩和が起きにくくヒンジ部の割れが発生しやすくなり好ましくないことに加えて、燃焼性がV-2評価となっており、難燃性を担保できておらず、好ましくない。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物は、ヒンジ部を有する成形品に好適で、得られた成形品は、ヒンジ部の屈曲耐久性に優れることが望まれる電気・電子部品、自動車部品などに好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミド樹脂（A）97.5～93質量部及びメラミンシアヌレート（B）2.5～7質量の割合で含有し、かつ前記成分（A）及び（B）の合計100質量部に対して、次亜リン酸金属塩（C）を0.01～2質量部含有し、かつ下記（イ）～（ハ）に記載の要件を満足することを特徴とする難燃性ポリアミド樹脂組成物。
- （イ） $10 \leq \text{ポリアミド樹脂（A）の末端アミノ基濃度（eq／ton）} \leq 39$
- （ロ） $\text{メルトフローレート（275℃、1kgf）} \geq 40$
- （ハ） $236^\circ\text{C} \leq \text{降温結晶化温度（Tc2）} \leq 242^\circ\text{C}$
- [請求項2] ポリアミド樹脂（A）、メラミンシアヌレート（B）及び次亜リン酸金属塩（C）を熔融混練する工程を有する難燃性ポリアミド樹脂組成物の製造方法であって、ポリアミド樹脂（A）全量に対し、ポリアミド66樹脂（A1）45～75質量%、ポリアミド6樹脂（A2）10～40質量%及び非晶性ポリアミド樹脂（A3）0～8質量%の割合である請求項1に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物の製造方法。
- [請求項3] 前記難燃性ポリアミド樹脂組成物100質量部に対して、さらに、潤滑剤（D）を0.01～1質量部、リン系酸化防止剤（E）を0.01～1質量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（F）を0.01～1質量部含有する請求項1又は2に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記リン系酸化防止剤（E）が、ペンタエリスリトールジホスファイト骨格を有する化合物である請求項1～3のいずれかに記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のヒンジ部材用難燃性ポリアミド樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物からなる、ヒンジ部を有する成形品。

〔請求項7〕 前記ヒンジ部を有する成形品が、フェライトコアカバー、結束バンド、電気配線保護部材のいずれかである請求項5に記載の成形品。