



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102449028 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201080023522. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 05. 28

C08G 69/26 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2009-129217 2009. 05. 28 JP

2009-211831 2009. 09. 14 JP

2009-211832 2009. 09. 14 JP

2009-211833 2009. 09. 14 JP

2009-211840 2009. 09. 14 JP

(56) 对比文件

JP 2007031630 A, 2007. 02. 08,

JP 2007092054 A, 2007. 04. 12,

CN 101208390 A, 2008. 06. 25,

JP 6192416 A, 1994. 07. 12,

JP 2007092053 A, 2007. 04. 12,

JP 2003026797 A, 2003. 01. 29,

JP 2004091595 A, 2004. 03. 25,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 28

审查员 陈辉

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/059137 2010. 05. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/137703 JA 2010. 12. 02

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小川俊 阿由叶慎市 住野隆彦

桑原久征 石井健太郎

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书1页 说明书24页

(54) 发明名称

聚酰胺树脂

(57) 摘要

一种聚酰胺树脂,所述聚酰胺树脂包含含有70摩尔%以上对苯二甲胺单元的二胺单元和含有70摩尔%以上碳原子数6~18的直链脂肪族二羧酸单元的二羧酸单元,磷原子浓度为50~1000ppm,且JIS-K-7105的色差试验中的YI值为10以下。

1. 一种聚酰胺树脂,所述聚酰胺树脂包含含有90摩尔%以上对苯二甲胺单元的二胺单元和含有90摩尔%以上癸二酸单元和/或壬二酸单元的二羧酸单元而成,

磷原子浓度为50~1000ppm,且JIS-K-7105的色差试验中的YI值为10以下。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂,其中,相对粘度为1.8~4.2的范围。

3. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂,其中,凝胶渗透色谱测定中的数均分子量Mn为10,000~50,000的范围,且分散度为1.5~5.0的范围,所述分散度为重均分子量/数均分子量、即Mw/Mn。

4. 一种聚酰胺树脂组合物,其含有100质量份权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺树脂和0.01~2质量份结晶成核剂。

5. 一种聚酰胺树脂的制造方法,其为权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺树脂的制造方法,其包括在含磷原子的化合物(A)的存在下使含有90摩尔%以上对苯二甲胺的二胺成分和含有90摩尔%以上癸二酸和/或壬二酸的二羧酸成分熔融缩聚的工序,

所述含磷原子的化合物(A)为选自次磷酸的碱土金属盐、亚磷酸的碱金属盐、亚磷酸的碱土金属盐、磷酸的碱金属盐、磷酸的碱土金属盐、焦磷酸的碱金属盐、焦磷酸的碱土金属盐、偏磷酸的碱金属盐和偏磷酸的碱土金属盐组成的组中的至少1种。

6. 根据权利要求5所述的聚酰胺树脂的制造方法,其中,所述含磷原子的化合物(A)为选自次磷酸钙、次磷酸镁、亚磷酸钙、磷酸二氢钙组成的组中的至少1种。

7. 根据权利要求5或6所述的聚酰胺树脂的制造方法,其中,所述熔融缩聚在含磷原子的化合物(A)和聚合速度调整剂(B)的存在下进行,缩聚体系内的含磷原子的化合物(A)的磷原子与聚合速度调整剂(B)的摩尔比、即[聚合速度调整剂(B)的物质质量]/[含磷原子的化合物(A)的磷原子的物质质量]为0.3~1.0。

8. 根据权利要求7所述的聚酰胺树脂的制造方法,其中,所述聚合速度调整剂(B)为选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属醋酸盐和碱土金属醋酸盐组成的组中的至少1种。

9. 根据权利要求8所述的聚酰胺树脂的制造方法,其中,所述聚合速度调整剂(B)为选自氢氧化钠、醋酸钠和醋酸钾组成的组中的至少1种。

10. 一种成型品,其含有权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺树脂或权利要求4所述的聚酰胺树脂组合物而成。

11. 根据权利要求10所述的成型品,其为电气部件或电子部件。

12. 根据权利要求10所述的成型品,其为滑动部件。

13. 根据权利要求10所述的成型品,其为吹塑成型品。

14. 根据权利要求10所述的成型品,其为汽车部件。

聚酰胺树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚酰胺树脂,更详细而言,涉及含有对苯二甲胺单元和碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸单元作为主要成分的聚酰胺树脂。

背景技术

[0002] 以尼龙 6、尼龙 66 为代表的结晶性脂肪族聚酰胺树脂,由于韧性、耐化学药品性、电气特性等优异的特性以及易于熔融成型加工的性质,而被广泛用于衣料等纤维用途、以及作为工程塑料广泛用于汽车部件、机械部件、电气电子机器部件等用途。然而,由于耐热性不足以及吸水的影响所致的尺寸稳定性不良、机械强度不足,而存在在该用途中的使用范围受到限制的问题。尤其是近年来,在逐渐替代金属的汽车部件用途、随着半导体技术迅速发展的与表面安装技术相关的电气电子部件用途中,其性能要求高,现有的脂肪族聚酰胺树脂大多无法使用。因此需要一种耐热性、尺寸稳定性、机械性能优异的聚酰胺树脂。

[0003] 其中,由间苯二甲胺和己二酸获得的芳香族聚酰胺(以下称为尼龙 MXD6),与现有的脂肪族聚酰胺树脂相比,具有高强度、高弹性模量、低吸水性等优点,被用于要求替代金属、轻量小型化的汽车部件、电气电子机器部件。

[0004] 尼龙 MXD6 的结晶化速度与尼龙 6、尼龙 66 相比较慢。因此,就尼龙 MXD6 而言,注射成型时在模具内不易结晶,难以薄壁成型,存在获得的成型品产生翘曲等问题。因此,为了使用尼龙 MXD6 作为成型材料,需要配合具有高结晶化速度的尼龙 66、滑石粉末以增大结晶化速度;或提高模具温度,以改良成型性。例如,专利文献 1 中公开了配合尼龙 MXD6、尼龙 66 和玻璃纤维而成的聚酰胺树脂组合物。

[0005] 然而,在配合尼龙 66 时,与尼龙 MXD6 单独时相比吸水环境下的物性变化较大,此外配合滑石粉末时,机械强度降低,因此两种情况下配合量均有限制。

[0006] 此外,专利文献 2 中公开了一种聚酰胺树脂,其通过在聚酰胺分子链中导入刚性的分子结构以期提高结晶性,以由含有 15 ~ 65 摩尔%对苯二甲胺及 85 ~ 35 摩尔%间苯二甲胺的二胺和含有 45 ~ 80 摩尔%脂肪族二羧酸及 20 ~ 55 摩尔%对苯二甲酸等芳香族羧酸的二羧酸形成的聚酰胺为主要成分。

[0007] 但是,含有间苯二甲基、对苯二甲基的聚酰胺易通过苄基亚甲基而生成自由基,与尼龙 6 等聚酰胺相比热稳定性低。为此,迄今为止已经提出了许多关于提高聚合物制造时或挤出成型加工时的热稳定性的方法。

[0008] 例如,为了在制造工序中获得凝胶少的聚酰胺,重要的是尽量减少聚酰胺制造工序中的热历程并加快缩聚以期尽快达到期望的分子量。作为减少聚酰胺制造工序中的热历程的方法,在缩聚体系内添加具有催化效果的化合物以使酰胺化反应快速进行是有效的。

[0009] 众所周知的是,含磷原子的化合物为对酰胺化反应具有催化效果的化合物。过去曾经提出过在聚酰胺缩聚时添加含磷原子的化合物和碱金属化合物的方法(例如,参照专利文献 3)。含磷原子的化合物不仅促进聚酰胺的酰胺化反应,而且还发挥着作为防止缩聚体系内存在的氧所致的聚酰胺着色的抗氧化剂效果,因此若选择适当的添加量则能够获得

凝胶少、色调优异的聚酰胺。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1 :日本特公昭 54-32458 号公报

[0013] 专利文献 2 :日本专利第 3456501 号公报

[0014] 专利文献 3 :日本特开昭 49-45960 号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 然而,在含有对苯二甲胺单元和碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸单元作为主要成分的聚酰胺的情况下,即使在缩聚工序中添加通常作为含磷原子的化合物而使用的次磷酸钠,也无法促进酰胺化反应,为了获得高分子量的聚酰胺就需要长时间进行反应,因此存在导致凝胶化、且无法获得作为防止聚酰胺的着色的抗氧化剂的效果这样的课题。

[0017] 本发明的课题在于提供含有对苯二甲胺和碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸作为主要成分且凝胶少、色调良好的聚酰胺树脂。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明涉及下述 [1] ~ [4]。

[0020] [1] 一种聚酰胺树脂,所述聚酰胺树脂包含含有 70 摩尔%以上对苯二甲胺单元的二胺单元和含有 70 摩尔%以上碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸单元的二羧酸单元,

[0021] 磷原子浓度为 50 ~ 1000ppm,且 JIS-K-7105 的色差试验中的 YI 值为 10 以下。

[0022] [2] 一种聚酰胺树脂组合物,其含有 100 质量份前述 [1] 所述的聚酰胺树脂和 0.01 ~ 2 质量份结晶成核剂。

[0023] [3] 一种聚酰胺树脂的制造方法,其为前述 [1] 所述的聚酰胺树脂的制造方法,其包括在含磷原子的化合物 (A) 的存在下使含有 70 摩尔%以上对苯二甲胺的二胺成分和含有 70 摩尔%以上碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸的二羧酸成分熔融缩聚的工序,

[0024] 前述含磷原子的化合物 (A) 为选自次磷酸的碱土金属盐、亚磷酸的碱金属盐、亚磷酸的碱土金属盐、磷酸的碱金属盐、磷酸的碱土金属盐、焦磷酸的碱金属盐、焦磷酸的碱土金属盐、偏磷酸的碱金属盐和偏磷酸的碱土金属盐组成的组中的至少 1 种。

[0025] [4] 一种成型品,含有前述 [1] 所述的聚酰胺树脂或前述 [2] 所述的聚酰胺树脂组合物而成。

[0026] 发明的效果

[0027] 本发明的聚酰胺树脂,凝胶少且色调良好。此外,本发明的聚酰胺树脂在耐热性、机械物性(力学强度、韧性、耐冲击性)、耐化学药品性、低吸水性、成型性、轻量性等诸多物性方面均优异,能够成型加工为膜、片、管、纤维这些形态,可以优选用于各种产业、工业和家庭用品。具体而言,可以尤其优选用于要求高耐热性、低吸水性各种电子部件、表面安装部件,要求高结晶化速度、高最终结晶化度、低吸水性的小型薄壁成型品,要求耐热性能、刚性的汽车前照灯反射板、引擎周边部件等汽车部件。此外,本发明的聚酰胺树脂由于滑动特性也优异,因此可以优选用于轴承、齿轮、衬套(bush)、间隔件、辊、凸轮等各种滑动材料,此外,型坯(parison)特性也优异,熔融粘度的温度依赖性小,可以优选用作吹塑成型品。

具体实施方式

[0028] < 聚酰胺树脂 >

[0029] 本发明的聚酰胺树脂包含含有 70 摩尔%以上对苯二甲胺单元的二胺单元和含有 70 摩尔%以上碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸单元的二羧酸单元。这里,二胺单元是指来源于原料二胺成分的构成单元,二羧酸单元是指来源于原料二羧酸成分的构成单元。

[0030] 二胺单元中的对苯二甲胺单元优选为 80 摩尔%以上,更优选为 90 摩尔%以上,最优选为 100 摩尔%。二羧酸单元中的碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸单元优选为 80 摩尔%以上,更优选为 90 摩尔%以上,最优选为 100 摩尔%。

[0031] 本发明的聚酰胺树脂通过在特定的含磷原子的化合物的存在下使含有 70 摩尔%以上对苯二甲胺的二胺成分和含有 70 摩尔%以上碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸的二羧酸成分缩聚而获得。

[0032] 作为本发明的聚酰胺树脂的原料的二胺成分,含有对苯二甲胺 70 摩尔%以上,优选 80 摩尔%以上,更优选 90 摩尔%以上,特别优选 100 摩尔%。通过使二胺成分中含有 70 摩尔%以上的对苯二甲胺,获得的聚酰胺树脂可以作为显示高熔点、高结晶性且型坯特性、耐热性、耐化学药品性等优异且具有低吸水性聚酰胺树脂而优选用于各种用途。作为原料的二胺成分中的对苯二甲胺浓度小于 70 摩尔%时,耐热性、耐化学药品性降低,吸水性增大。

[0033] 作为对苯二甲胺以外的原料二胺成分,可以例示出 1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二烷二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、5-甲基-1,9-壬烷二胺等脂肪族二胺,1,3-双(氨甲基)环己烷、1,4-双(氨甲基)环己烷、环己二胺、甲基环己二胺、异佛尔酮二胺等脂环式二胺,间苯二甲胺等芳香族二胺、或它们的混合物,但并非限于此。

[0034] 作为本发明的聚酰胺树脂的原料的二羧酸成分,含有碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸 70 摩尔%以上,优选 80 摩尔%以上,更优选 90 摩尔%以上,特别优选 100 摩尔%。通过含有 70 摩尔%以上的碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸,获得的聚酰胺树脂能够作为显示熔融加工时的流动性、高结晶性、低吸水性且耐热性、耐化学药品性、成型加工性、尺寸稳定性优异的聚酰胺而优选用于各种用途。原料二羧酸成分中的碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸浓度小于 70 摩尔%时,耐热性、耐化学药品性、成型加工性下降。

[0035] 作为碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸,可以例示出己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸等。其中,优选自己二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸和十二烷二酸组成的组中的至少 1 种,特别优选癸二酸和 / 或壬二酸。碳原子数为 5 以下的脂肪族二羧酸,由于二羧酸的熔点、沸点低,因此缩聚反应时馏出到反应体系外而使二胺和二羧酸的反应摩尔比被破坏,使获得的聚酰胺的机械物性、热稳定性变差。碳原子数为 19 以上的脂肪族二羧酸会使聚酰胺树脂的熔点大大降低,无法获得耐热性。

[0036] 作为碳原子数 6 ~ 18 的直链脂肪族二羧酸以外的原料二羧酸,可以例示出丙二酸、琥珀酸、2-甲基己二酸、三甲基己二酸、2,2-二甲基戊二酸、2,4-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3,3-二乙基琥珀酸、1,3-环戊烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧

酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、或它们的混合物,但并非限定于此。

[0037] 除前述二胺成分和二羧酸成分以外,还可以在不损害本发明效果的范围内使用 ϵ -己内酰胺、十二内酰胺等内酰胺类,氨基己酸、氨基十一烷酸等脂肪族氨基酸类作为构成聚酰胺树脂的共聚成分。

[0038] 在本发明的聚酰胺树脂缩聚时,可以添加少量与聚酰胺的末端氨基或羧基具有反应性的单官能化合物作为分子量调整剂。作为可以使用的化合物,可以例示出醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、三甲基乙酸等脂肪族一元羧酸,苯甲酸、苯乙酸、萘酸等芳香族一元羧酸,丁胺、戊胺、异戊胺、己胺、庚胺、辛胺等脂肪族一元胺,苜胺、甲基苜胺等芳香脂肪族一元胺,或它们的混合物,但并非限定于此。

[0039] 在本发明的聚酰胺树脂的缩聚时使用分子量调节剂的情况下,就优选的使用量而言,根据使用的分子量调节剂的反应性、沸点、反应条件等而不同,通常相对于原料二胺成分和二羧酸成分的合计为0.1~10质量%左右。

[0040] 通过在聚酰胺的缩聚体系内添加含磷原子的化合物,作为缩聚反应的催化剂进行作用,还可以防止存在于缩聚体系内的氧所致的聚酰胺的着色。本发明中,在含有对苯二甲胺单元和碳原子数6~18的直链脂肪族二羧酸单元作为主要成分的聚酰胺的制造工序中,通过在特定的含磷原子的化合物的存在下进行缩聚,可以获得凝胶、着色较少的外观良好的聚酰胺树脂。

[0041] 作为添加于本发明的聚酰胺树脂的缩聚体系内的含磷原子的化合物(A),引起脱水缩合以外的分解反应的温度优选为(聚酰胺树脂组合物的熔点-20℃)以上,进一步优选为(树脂组合物的熔点-10℃)以上,特别优选为树脂组合物的熔点以上。通过添加引起分解反应的温度为(树脂组合物的熔点-20℃)以上的含磷原子的化合物,可以适当发挥缩聚反应的催化效果,此外,可以适当发挥作为防止缩聚体系内存在的氧所致的聚酰胺着色的抗氧化剂的效果。

[0042] 作为含磷原子的化合物(A),可以列举出次磷酸的碱土金属盐、亚磷酸的碱金属盐、亚磷酸的碱土金属盐、磷酸的碱金属盐、磷酸的碱土金属盐、焦磷酸的碱金属盐、焦磷酸的碱土金属盐、偏磷酸的碱金属盐和偏磷酸的碱土金属盐。

[0043] 具体而言,可以例示出次磷酸钙、次磷酸镁、亚磷酸钠、亚磷酸氢钠、亚磷酸钾、亚磷酸氢钾、亚磷酸锂、亚磷酸氢锂、亚磷酸镁、亚磷酸氢镁、亚磷酸钙、亚磷酸氢钙、磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸钾、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、磷酸镁、磷酸氢二镁、磷酸二氢镁、磷酸钙、磷酸氢二钙、磷酸二氢钙、磷酸锂、磷酸氢二锂、磷酸二氢锂、焦磷酸钠、焦磷酸钾、焦磷酸镁、焦磷酸钙、焦磷酸锂、偏磷酸钠、偏磷酸钾、偏磷酸镁、偏磷酸钙、偏磷酸锂、或它们的混合物。这些之中,优选次磷酸钙、次磷酸镁、亚磷酸钙、亚磷酸氢钙、磷酸二氢钙,更优选次磷酸钙。予以说明,这些含磷原子的化合物(A)也可以是水合物。

[0044] 添加于本发明的聚酰胺树脂的缩聚体系内的含磷原子的化合物(A)的添加量,以聚酰胺树脂组合物中的磷原子浓度换算为50~1000ppm,优选为50~400ppm,更优选为60~350ppm,特别优选为70~300ppm。当树脂组合物中的磷原子浓度小于50ppm时,无法充分获得作为抗氧化剂的效果,存在聚酰胺树脂组合物着色的倾向。此外,当树脂组合物中的磷原子浓度超过1000ppm时,聚酰胺树脂组合物的凝胶化反应加剧,有时成型品中会混

入认为源于含磷原子的化合物 (A) 的异物,存在成型品的外观变差的倾向。

[0045] 此外,在本发明的聚酰胺树脂的缩聚体系内,优选与含磷原子的化合物 (A) 并用并添加聚合速度调整剂 (B)。为了防止缩聚中聚酰胺的着色,需要存在充分量的含磷原子的化合物 (A),但有导致聚酰胺凝胶化之虞,因此为了调整酰胺化反应速度还优选共存聚合速度调整剂 (B)。

[0046] 作为聚合速度调整剂 (B),可以列举出碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属醋酸盐和碱土金属醋酸盐,优选碱金属氢氧化物、碱金属醋酸盐。作为本发明中可以使用聚合速度调整剂 (B),可以列举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、醋酸锂、醋酸钠、醋酸钾、醋酸铷、醋酸铯、醋酸镁、醋酸钙、醋酸锶、醋酸钡、或它们的混合物。这些之中,优选氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙、醋酸钠、醋酸钾,更优选氢氧化钠、醋酸钠、醋酸钾。

[0047] 当在缩聚体系内添加聚合速度调整剂 (B) 时,从促进酰胺化反应和抑制酰胺化反应的平衡的观点出发,含磷原子的化合物 (A) 的磷原子与聚合速度调整剂 (B) 的摩尔比 ($= [\text{聚合速度调整剂 (B) 的物质质量}] / [\text{含磷原子的化合物 (A) 的磷原子的物质质量}]$) (以下表示为 (B)/(A) 比。) 优选设为 0.3 ~ 1.0,进一步优选为 0.4 ~ 0.95,特别优选为 0.5 ~ 0.9。

[0048] 作为本发明的聚酰胺树脂的聚合方法,可以使用任意方法,如 (a) 熔融状态下的缩聚、(b) 熔融状态下缩聚获得低分子量的聚酰胺后再在固相状态下进行加热处理的所谓固相聚合、(c) 熔融状态下缩聚获得低分子量的聚酰胺后使用混炼挤出机在熔融状态下进行高分子量化的挤出聚合等。

[0049] 熔融状态下的缩聚方法没有特别限定,可以例示出在加压下加热二胺成分和二羧酸成分的尼龙盐的水溶液、边除去水和缩合水边在熔融状态下缩聚的方法;将二胺成分直接加入熔融状态的二羧酸中,在常压或水蒸气加压气氛下缩聚的方法。将二胺直接加入熔融状态的二羧酸中进行聚合的情况下,为了使反应体系保持为均匀的液体状态,可以连续地将二胺成分加入到熔融二羧酸相中,边控制反应温度使其不低于生成的寡酰胺和聚酰胺的熔点边进行缩聚。通过上述缩聚方法获得制品时,在因更换品种等而洗涤装置内时,可以使用三乙二醇、乙二醇、间苯二甲胺等。

[0050] 熔融缩聚而获得的聚酰胺树脂可以暂时取出并经颗粒化后,干燥后使用。另外,为了提高聚合度可以进行固相聚合。作为干燥或固相聚合中使用的加热装置,可以优选使用连续式加热干燥装置或被称为转鼓式干燥机、圆锥形干燥机 (conical dryer)、回转式干燥机等的转鼓滚筒式加热装置、和被称为诺塔混合器的内部具备转动叶片的圆锥型加热装置,但并不限于这些装置,可以使用公知的方法、装置。尤其是进行聚酰胺的固相聚合时,上述装置中,转鼓滚筒式的加热装置由于可以将体系内密闭并容易在除去导致着色的氧的状态下进行缩聚,因此优选使用。

[0051] 本发明的聚酰胺树脂着色少且凝胶少。此外,就本发明的聚酰胺树脂而言,JIS-K-7105 的色差试验中的 YI 值为 10 以下,优选为 6 以下,更优选为 5 以下,进一步优选为 1 以下。当聚酰胺的 YI 值超过 10,经后加工而获得的成型品将带有黄色,其商品价值降低,故不优选。

[0052] 作为聚酰胺树脂的聚合度的指标有若干个,但通常使用相对粘度。从成型品的外

观、成型加工性的观点出发,本发明的聚酰胺树脂的相对粘度优选为 1.8 ~ 4.2,更优选为 1.9 ~ 3.5,进一步优选为 2.0 ~ 3.0。予以说明,这里所称的相对粘度为将 1g 聚酰胺溶解于 100mL96%硫酸中、通过坎农芬斯克型粘度计于 25℃下测得的落下时间 (t) 和同样测定的 96%硫酸本身的落下时间 (t0) 之比,用下述式 (1) 表示。

[0053] 相对粘度 = $t/t_0 \cdots (1)$

[0054] 聚酰胺的凝胶渗透色谱 (GPC) 测定中的数均分子量 (Mn) 优选在 10,000 ~ 50,000 的范围,更优选在 12,000 ~ 40,000 的范围,进一步优选在 14,000 ~ 30,000 的范围。通过将 Mn 设定在上述范围,制成成型品时的机械强度稳定,此外在成型性的基础上还具有使加工性变良好的适度的熔融粘度。

[0055] 此外,分散度 (重均分子量 / 数均分子量 = M_w/M_n) 优选在 1.5 ~ 5.0 的范围,更优选在 1.5 ~ 3.5 的范围。通过将分散度设定在上述范围,熔融时的流动性、熔融粘度的稳定性增加,熔融混炼、熔融成型的加工性变良好。此外韧性良好,耐吸水性、耐化学药品性、耐热老化性这些各种物性也变良好。

[0056] < 聚酰胺树脂组合物 >

[0057] 本发明的聚酰胺树脂中,根据本发明的聚酰胺树脂所要求的性能,可以在不损害本发明效果的范围内配合通常用于高分子材料中的各种添加剂而制成聚酰胺树脂组合物。作为添加剂的具体例子,可以例示出抗氧化剂、着色剂、光稳定化剂、消光剂、耐热稳定剂、耐候稳定剂、紫外线吸收剂、结晶成核剂、增塑剂、纳米填料等填充剂、阻燃剂、润滑剂、抗静电剂、防着色剂、防凝胶化剂、脱模剂等,但并不限于这些,可以混合各种材料。

[0058] (抗氧化剂)

[0059] 作为抗氧化剂,可以例示出铜系抗氧化剂、受阻酚系抗氧化剂、受阻胺系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂等。

[0060] (结晶成核剂)

[0061] 在含有本发明的聚酰胺树脂的树脂组合物为表面安装部件用树脂组合物的情况下,优选含有结晶成核剂作为添加剂。作为结晶成核剂,可以使用能够用作聚酰胺树脂的结晶成核剂的任意化合物。

[0062] 作为结晶成核剂,可以列举出金属氧化物、无机酸金属盐、有机酸金属盐、粘土类等。作为金属氧化物,可以列举出氧化锌、氧化镁、氧化铁、氧化镉、氧化铝、硅石、氧化钛等。作为无机酸金属盐,可以列举出碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸锌、碳酸镁、硅酸钙、硅酸铅、硅酸镁、磷酸钙、磷酸铅、硫酸钙、硫酸钡等。作为有机酸金属盐,可以列举出磺酸盐、水杨酸盐、硬脂酸盐、苯甲酸盐、草酸盐、酒石酸盐等。作为粘土类,可以列举出滑石、云母、高岭土、炭粉、石膏等。

[0063] 就结晶成核剂的添加量而言,只要在不损害树脂组合物的各种性能的范围内即可没有特别限制地使用,相对于 100 质量份聚酰胺,结晶成核剂的总添加量优选为 0.01 ~ 2 质量份、更优选为 0.02 ~ 1.0 质量份。只要添加量在该范围内,则能够提高耐热性、吸水性,且对机械物性不会产生不良影响。

[0064] (填充剂)

[0065] 作为填充剂,可以使用粉末状、纤维状、十字状等具有各种形态的填充剂。

[0066] 作为粉末填充剂,可以例示出硅石、氧化铝、氧化钛、氧化锌、氮化硼、滑石、云母、

钛酸钾、硅酸钙、碳酸钙、硫酸钡、硫酸镁、硼酸铝、石棉、玻璃珠、玻璃片、蒙脱土、高岭土、膨润性氟云母系矿物等层状硅酸盐、粘土、石膏、炭黑、石墨、二硫化钼、聚四氟乙烯等。

[0067] 作为纤维状填充剂,可以列举出有机系和无机系的纤维状填充剂。作为有机系的纤维状填充剂,可以例示出聚对苯二甲酰对苯二胺树脂 (polyparaphenylene terephthalamide)、聚对苯二甲酰间苯二胺树脂、聚间苯二甲酰对苯二胺树脂、聚间苯二甲酰间苯二胺树脂、由二氨基二苯基醚与对苯二甲酸或间苯二甲酸的缩合物获得的纤维等全芳香族聚酰胺纤维 (芳香族聚酰胺纤维 aramid)、全芳香族液晶聚酯纤维、纤维素纤维等。作为无机系的纤维状填充剂,可以例示出玻璃纤维、碳纤维、硼纤维等。这些纤维状填充剂可以二次加工成十字状等。此外,可以例示出钢、SUS、黄铜、铜等的金属纤维,钛酸钾、硼酸铝、石膏、碳酸钙、硫酸镁、海泡石 (Sepiolite)、硬硅钙石、硅灰石等无机化合物晶须或针状晶体等。

[0068] 还可以使用经硅烷偶联剂或钛偶联剂等进行了表面处理的填充剂作为上述填充剂。当使用表面经这些偶联剂处理过的填充剂时,获得的成型品的力学特性优异,因此是优选的。作为硅烷偶联剂,特别优选氨基硅烷系偶联剂。

[0069] 这些填充剂可以将 1 种或将 2 种以上混合而使用。通过将上述粉末填充剂和上述纤维状填充剂组合使用,可以获得成型性、表面美丽性、力学特性、和耐热性优异的聚酰胺树脂组合物。

[0070] 在含有本发明的聚酰胺树脂的树脂组合物为滑动部件用树脂组合物的情况下,这些之中优选使用玻璃纤维、碳纤维和无机化合物的晶须或针状晶体。此外,纤维状填充剂可以实施表面处理以提高与树脂的密合,实施收束、收束剂处理以改良处理性。此外,除了纤维状填充剂以外,为了成型精度、表面平滑性,还可以并用不定形状、非晶须或长宽比低且不具有补强效果的填充材料。

[0071] 就填充剂的含量而言,可以在不损害树脂组合物的各种性能的范围内没有特别限制地使用,但从成型性、力学特性、热变形性等的平衡的观点出发,在树脂组合物中,相对于 100 质量份树脂优选 1 ~ 200 质量份、更优选 1 ~ 150 质量份、特别优选 2 ~ 100 质量份。

[0072] (阻燃剂)

[0073] 作为阻燃剂,可以例示出溴化聚合物、氧化铈、金属氢氧化物等。

[0074] (润滑剂)

[0075] 作为润滑剂,可以使用固体润滑剂。作为固体润滑剂的具体例子,可以例示出聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯 - 乙烯共聚物等氟系树脂,聚乙烯等聚烯烃系树脂,石墨,炭黑,二硫化钼、三氧化钼,芳香族聚酰胺树脂等全芳香族聚酰胺树脂,硅氧烷、铜铅合金、二硫化钨、硫酸钙、硫酸镁、氮化硼等粉末或它们的混合物,但并非限于此。

[0076] 在含有本发明聚酰胺树脂的树脂组合物为滑动部件用树脂组合物的情况下,这些之中优选氟系树脂、石墨、二硫化钼、导电性或颜料用颗粒状炭黑、芳香族聚酰胺树脂和氮化硼,特别优选氟系树脂、导电性或颜料用颗粒状炭黑和石墨。作为氟系树脂,特别优选聚四氟乙烯。

[0077] 作为脱模剂,具体而言,可以例示出长链醇脂肪酸酯、支链醇脂肪酸酯、甘油酯、多元醇脂肪酸酯、高分子复合酯、高级醇、酮蜡、褐煤蜡、硅油、硅橡胶、或它们的混合物,但并非限于此。

[0078] 在含有本发明的聚酰胺树脂的树脂组合物为滑动部件用或吹塑成型品用树脂组合物的情况下,为了提高成型时的脱模性,优选含有脱模剂。在含有本发明聚酰胺树脂的树脂组合物为滑动部件用树脂组合物的情况下,优选添加较多量以同时具有滑动性改良效果。

[0079] 就脱模剂的添加量而言,可以在不损害树脂组合物的各种性能的范围内没有特别限制地使用,通常相对于 100 质量份聚酰胺,优选 0.01 ~ 5 质量份、更优选 0.1 ~ 2 质量份。在含有本发明聚酰胺树脂的树脂组合物为滑动部件用树脂组合物的情况下,相对于 100 质量份聚酰胺,优选 0.05 ~ 7 质量份、更优选 0.5 ~ 5 质量份。在含有本发明聚酰胺树脂的树脂组合物为吹塑成型品用树脂组合物的情况下,相对于 100 质量份聚酰胺,优选 0.1 ~ 2 质量份、更优选 0.01 ~ 5 质量份。

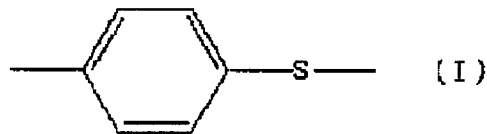
[0080] 本发明的聚酰胺树脂还可以进一步添加其它种类的聚合物等。此外,还可以使用尼龙 6T、尼龙 22 等高熔点聚合物,也可以将 2 种以上组合使用。

[0081] 此外,在含有本发明聚酰胺树脂的聚酰胺树脂组合物中,在不损害本发明效果的范围内,还可以配合 PPE(聚苯基醚)、聚苯硫醚、改性聚烯烃、PES(聚醚砜)、PEI(聚醚酰亚胺)、LCP(液晶聚合物)、熔融液晶高分子等耐热性热塑性树脂和这些树脂的改性物等。

[0082] (聚苯硫醚)

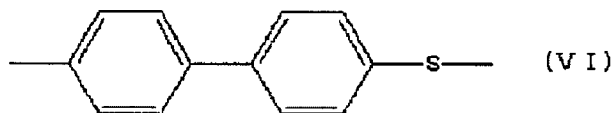
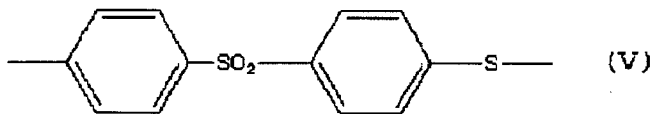
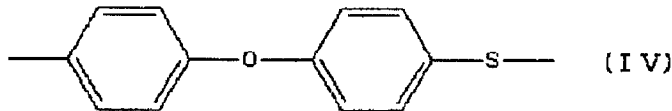
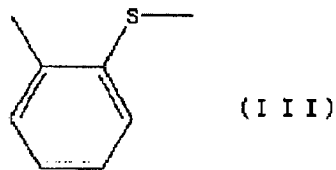
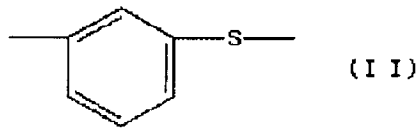
[0083] 就含有本发明聚酰胺树脂的树脂组合物中能够配合的聚苯硫醚而言,为以全部结构单元中优选含有 70 摩尔%以上、更优选 90 摩尔%以上由下述通式 (I) 所示的结构单元的聚合物。

[0084]



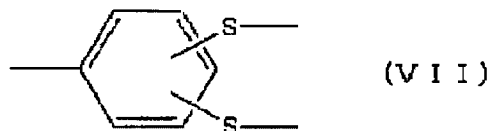
[0085] 作为含有本发明聚酰胺树脂的树脂组合物中能够配合的聚苯硫醚,除了仅具有前述通式 (I) 所示的结构单元的聚合物以外,还可以例示出下述通式 (II) ~ (VI) 所示的结构单元,可以含有这些中的 1 种或 2 种以上。

[0086]



[0087] 聚苯硫醚还可以进一步以全部结构单元的 10 摩尔%以下的量含有如下述通式 (VII) 所示的三官能的结构单元。

[0088]



[0089] 上述通式 (I) ~ (VII) 所示的构成单元可以在芳香族环上具有烷基、硝基、苯基或烷氧基等取代基。

[0090] 作为含有本发明聚酰胺树脂的树脂组合物中能够配合的聚苯硫醚,使用流动试验仪在载荷 20kg、温度 300℃下测得的粘度优选为 100 ~ 10000 泊、更优选 200 ~ 5000 泊、进一步优选在 300 ~ 3000 泊的范围内。前述聚苯硫醚可以通过任意方法制备。

[0091] 在含有本发明聚酰胺树脂的聚酰胺树脂组合物中,从耐热性的观点出发,本发明的聚酰胺树脂与前述聚苯硫醚的质量比优选为 5 : 95 ~ 99.9 : 0.1、更优选 5 : 95 ~ 95 : 5、进一步优选 20 : 80 ~ 80 : 20。

[0092] (改性聚烯烃)

[0093] 作为改性聚烯烃,可以使用由 α , β -不饱和羧酸或其酯、金属盐衍生物通过共聚对聚烯烃改质的产物、对聚烯烃接枝导入羧酸或酸酐等进行改质的产物。具体而言,可以例示出乙烯·丙烯共聚物、乙烯·1-丁烯共聚物、乙烯·4-甲基-1-戊烯共聚物、乙烯·1-己烯共聚物、乙烯·1-辛烯共聚物、乙烯·1-癸烯共聚物、丙烯·乙烯共聚物、丙烯·1-丁烯共聚物、丙烯·4-甲基-1-戊烯共聚物、丙烯·1-己烯共聚物、丙烯·1-辛烯共聚物、丙烯·1-癸烯共聚物、丙烯·1-十二烯共聚物、乙烯·丙烯·1,4-己二烯共聚物、乙烯·丙

烯·二环戊二烯共聚物、乙烯·1-丁烯·1,4-己二烯共聚物、乙烯·1-丁烯·5-乙叉-2-降冰片烯共聚物等,但并非限于于此。

[0094] 在含有本发明聚酰胺树脂的聚酰胺树脂组合物中,从机械强度、耐冲击性、耐热性等观点出发,改性聚烯烃的配合量相对于 100 质量份聚酰胺优选为 0.5 ~ 50 质量份、更优选 1 ~ 45 质量份、进一步优选 5 ~ 40 质量份。

[0095] (熔融液晶高分子)

[0096] 作为熔融液晶高分子,具有在熔融相中形成液晶(即显示光学各向异性)的性质,优选在五氟苯酚中在 60℃ 下测得的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.1 ~ 5dl/g。

[0097] 作为熔融液晶高分子的代表例子,可以例示出实质上由芳香族羟基羧酸单元构成的聚酯;实质上由芳香族羟基羧酸单元、芳香族二羧酸单元和芳香族二醇单元构成的聚酯;实质上由芳香族羟基羧酸单元、芳香族二羧酸单元和脂肪族二醇单元构成的聚酯;实质上由芳香族羟基羧酸单元、芳香族氨基羧酸单元构成的聚酯酰胺;实质上由芳香族羟基羧酸单元、芳香族二羧酸单元和芳香族二胺单元构成的聚酯酰胺;实质上由芳香族羟基羧酸单元、芳香族氨基羧酸单元、芳香族二羧酸单元和芳香族二醇单元构成的聚酯酰胺;实质上由芳香族羟基羧酸单元、芳香族氨基羧酸单元、芳香族二羧酸单元和脂肪族二醇单元构成的聚酯酰胺等,但并非限于于此。

[0098] 作为构成熔融液晶高分子的芳香族羟基羧酸单元,可以例示出例如由对羟基苯甲酸、间羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘甲酸、7-羟基-2-萘甲酸等衍生的单元。

[0099] 作为芳香族二羧酸单元,可以例示出例如由对苯二甲酸、间苯二甲酸、氯代苯甲酸、4,4'-联苯基二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、4,4'-氧代二苯甲酸、二苯基甲烷-4,4'-二羧酸、二苯基砜-4,4'-二羧酸等衍生的单元。

[0100] 作为芳香族二醇单元,可以例示出例如由氢醌、间苯二酚、甲基氢醌、氯代氢醌、苯基氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、4,4'-二羟基联苯基醚、4,4'-二羟基联苯基甲烷、4,4'-二羟基联苯基砜等衍生的单元。

[0101] 作为脂肪族二醇单元,可以例示出例如由乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇等衍生的单元。

[0102] 作为芳香族氨基羧酸单元,可以例示出例如由对氨基苯甲酸、间氨基苯甲酸、6-氨基-2-萘甲酸、7-氨基-2-萘甲酸等衍生的单元。

[0103] 作为芳香族二胺单元,可以例示出例如由对苯二胺、间苯二胺、4,4'-二氨基联苯、2,6-二氨基萘、2,7-二氨基萘等衍生的单元。

[0104] 作为熔融液晶高分子的优选具体例子,可以例示出例如由对羟基苯甲酸单元和 6-羟基-2-萘甲酸单元构成的聚酯;由对羟基苯甲酸单元、4,4'-二羟基联苯单元和对苯二甲酸单元构成的聚酯;由对羟基苯甲酸单元、乙二醇单元和对苯二甲酸单元构成的聚酯;由对羟基苯甲酸单元、6-羟基-2-萘甲酸单元和对氨基苯甲酸单元构成的聚酯酰胺。

[0105] 在含有本发明聚酰胺树脂的聚酰胺树脂组合物中,从成型加工性、成型品的尺寸稳定性、耐化学药品性等观点出发,熔融液晶高分子的配合量相对于 100 质量份聚酰胺优选为 0.1 ~ 200 质量份、更优选 0.5 ~ 150 质量份、进一步优选 1 ~ 100 质量份。

[0106] 在聚酰胺树脂中配合添加剂、树脂的方法没有特别限定,可以通过期望的方法进

行。例如,可以在聚酰胺树脂的缩聚反应时添加添加剂,此外,也可以在聚酰胺树脂中配合规定量的添加剂和树脂并进行熔融混炼或者干混。

[0107] 熔融混炼可以通过目前公知的方法进行。例如可以例示出下述方法:使用单螺杆或双螺杆的挤出机、捏合机、混炼辊、班伯里密炼机、挤气式挤出机或其类似装置,在加热下进行熔融混炼的方法。可以一次性从挤出机底部投入所有材料进行熔融混炼,也可以通过先投入树脂成分并将其熔融边与侧进料的纤维状填充材料进行混炼的方法来造粒。此外,也可以将不同种类的混合物颗粒化后进行颗粒共混,也可以是将部分粉末成分、液体成分分别共混的方法。

[0108] <成型品>

[0109] 本发明的聚酰胺树脂和含有其的树脂组合物可以通过注射成型、吹塑成型、挤出成型、压缩成型、拉伸、真空成型等公知的成型方法制造成期望形状的成型体。作为工程塑料,不仅可以成型为成型体,还可以成型为膜、片、中空容器、纤维、管等形态,可以优选用于产业材料、工业材料、家庭用品等中。

[0110] 作为包含本发明的聚酰胺树脂和含有其的树脂组合物的成型品,可以优选用于电气电子部件、滑动部件、吹塑成型品、汽车部件等各种用途。

[0111] 作为电气电子部件的具体例子,可以列举出连接器、开关、IC 或 LED 的壳体、插座、继电器、电阻器、电容器 (condensers)、电容器 (capacitors)、绕线管等安装于印刷基板的电气电子部件。

[0112] 作为滑动部件的具体例子,可以列举出轴承、齿轮、衬套、间隔件、辊、凸轮等各种滑动材料。

[0113] 作为汽车用部件的具体例子,可以列举出发动机悬置 (engine mount)、发动机罩、转矩控制杆、车窗调节器、前照灯反射板、后视镜支架等。

[0114] 实施例

[0115] 以下通过实施例和比较例,对本发明进行更详细的说明,但本发明并不受这些实施例限定。予以说明,在本实施例中,各种测定按照以下方法进行。

[0116] (1) 聚酰胺的相对粘度

[0117] 精确称量 1g 聚酰胺,在 96%硫酸 100ml 中于 20 ~ 30℃下搅拌将其溶解。完全溶解后,迅速取 5ml 溶液至坎农芬斯克型粘度计中,在 25℃的恒温槽中放置 10 分钟后,测定落下时间 (t)。此外,也同样测定 96%硫酸本身的落下时间 (t₀)。由 t 和 t₀ 按照下述式 (1) 算出相对粘度。

[0118] 相对粘度 = $t/t_0 \cdots (1)$

[0119] (2) 聚酰胺颗粒的 YI 值

[0120] 基于 JIS-K-7105,通过反射法测定 YI 值。YI 值显示为高的值则判断着色成黄色。YI 值的测定装置使用的是日本电色工业公司制的色差测定装置 (型号:Z-Σ 80 Color Measuring System)。

[0121] (3) 磷原子浓度

[0122] 通过荧光 X 射线分析测定磷原子浓度。测定装置使用的是 Rigaku corporation 制 ZSX primus (商品名)。在分析条件为管球:Rh4kW、气氛:真空、分析窗口:聚酯膜 5 μm、测定模式:EZ 扫描、测定径:30mmφ下进行。计算:通过 Rigaku corporation 制软件进

行 SQX 计算。

[0123] (4) 聚酰胺的末端氨基、末端羧基浓度

[0124] 末端氨基浓度 ($[\text{NH}_2]$ μ eq/g)

[0125] 精确称量 0.05 ~ 0.5g 聚酰胺, 在 30ml 的苯酚 / 乙醇 = 4/1 体积溶液中于 20 ~ 50°C 下搅拌使其溶解。完全溶解后, 边搅拌边用 N/100 盐酸水溶液进行中和滴定, 从而求出。

[0126] 末端羧基浓度 ($[\text{COOH}]$ μ eq/g)

[0127] 精确称量 0.05 ~ 0.5g 聚酰胺, 在 30ml 苯甲醇中于氮气气流下、160 ~ 180°C 下搅拌使其溶解。完全溶解后, 在氮气气流下冷却至 80°C 以下, 边搅拌边加入 10ml 甲醇, 用 N/100 氢氧化钠水溶液进行中和滴定, 从而求出。

[0128] (5) 凝胶渗透色谱 (GPC)

[0129] GPC 测定 : 通过昭和电工公司制 Shodex GPC SYSTEM-11 (商品名) 进行。溶剂使用的是六氟异丙醇 (HFIP), 将 10mg 样品聚酰胺溶解于 10g 的 HFIP 中用于测定。测定条件 : 测定柱使用的是 2 根该公司制 GPC 标准柱 (柱尺寸 300×8.0mm I. D.) HFIP-806M (商品名)、2 根 reference 柱 HFIP-800 (商品名), 柱温度 40°C、溶剂流量 1.0mL/min。标准试样使用的是 pMMA (聚甲基丙烯酸甲酯), 数据处理软件使用该公司制 SIC-480II (商品名), 求出数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w)。

[0130] (6) DSC (差示扫描量热计)

[0131] 对于试样的熔点、结晶化温度和融解、结晶化热量, 基于 JIS K-7121、K-7122 进行。装置使用的是岛津制作所制 DSC-60 (商品名)。

[0132] (7) 熔融粘度、熔融粘度保持率

[0133] 测定装置 : 使用 (株) 东洋精机制的 Capillograph D-1 (商品名), 在口模 : **1mm ϕ ×10mm** 长, 表观剪切速度 100/sec, 测定温度 300°C, 样品水分 1000ppm 以下的条件下进行测定。

[0134] 此外, 熔融粘度的温度依赖性使用以下的装置在各树脂的熔点 +10°C 和熔点 +20 度的温度下测定粘度。

[0135] 测定装置 : 流变仪 ARES (商品名, Rheometric Scientific, Inc 制)

[0136] 板 : 平行板 (上 : 25mm、下 : 40mm)

[0137] 间隙长 : 0.5mm, 试样量 : 400mg, 测定频率 : 10rad/s

[0138] (8) 成型品的机械物性

[0139] 通过注射成型机 (Fanuc 100 α , 商品名, Fanuc corporation 制) 在比熔点高 20°C 的温度下熔融, 在注射压力 600kgf/cm²、注射时间 1.0sec、模具温度 120°C 的条件下分别获得表 1 所示尺寸的注射成型片。获得的注射成型片在热风干燥机中于 160°C 下实施 1 小时退火处理后, 在绝对干燥状态下进行表 1 所示的试验。

[0140] [表 1]

[0141]

试验项目	试验方法	试验片尺寸
拉伸强度	JIS K-7113 (ISO527 标准)	JIS 1号哑铃 3mm厚(ISO3167 哑铃片)
拉伸弹性模量	同上	同上
拉伸伸长率	同上	同上
载荷挠曲温度	A法: ASTM D648 标准 载荷 18.6kgf/cm ²	127×12.7×6.4mm
	B法: ISO75 标准	80×10×4mm
耐冲击强度	ISO179 标准	80×10×4mm

[0142] (9) 吸水物性

[0143] 对在与上述(8)同样的条件下通过注射成型机制作的直径50mm(约2英寸)×3mm厚圆盘型的试验片,称量绝对干燥状态的质量后,浸渍于常压沸水中,测定经时质量变化,将质量变化消失的时刻的吸水率作为平衡吸水率。此外,将上述(8)中制作的拉伸试验片在同样的条件下浸渍于沸水中后,实施拉伸试验,求出相对于绝对干燥状态下的强度、弹性模量的保持率。

[0144] (10) 焊锡耐热性

[0145] 在加热至260℃的焊锡中浸渍10秒钟,按照以下基准评价浸渍后的试验片的变形和表面状态的变化。

[0146] A:试验片完全没有变形且试验片的表面状态没有变化。

[0147] B:试验片熔融、变形或试验片的表面产生被称为膨胀的损伤。

[0148] (11) 滑动性

[0149] 使用铃木式滑动试验机,按照树脂环对树脂环的方式进行滑动试验。滑动面:使用金刚砂#1200号进行研磨并安装在装置下侧。在接触面积:2cm²、面压力:0.49MPa、速度:100m/s、滑动时间:8小时下进行比摩耗量的测定。

[0150] <实施例101>

[0151] 在具备搅拌机、分馏器、冷却器、温度计、滴加装置和氮气导入管、拉丝模头的容积50升的反应容器中,加入精确称量的8950g(44.25mol)癸二酸(伊藤制油株式会社制,制品名Sebacic Acid TA),称量并加入作为含磷原子的化合物(A)的12.54g(0.074mol)次磷酸钙、作为聚合速度调整剂(B)的6.45g(0.079mol)醋酸钠(次磷酸钙的磷原子和醋酸钠的摩尔比((B)/(A)比)为0.5)。用氮气充分置换反应容器内后,用氮气加压至0.3MPa,边搅拌边升温至160℃,使癸二酸均匀熔融。接着,在搅拌下用170分钟滴加6026g(44.25mol)对苯二甲胺(三菱瓦斯化学株式会社制)。期间,反应容器内温连续上升至281℃。滴加工序中,将压力控制在0.5MPa,生成水通过分馏器和冷却器排出到体系外。分馏器的温度控制在145~147℃的范围。对苯二甲胺滴加结束后,以0.4MPa/h的速度降压,经60分钟降压至常压。期间,内温升至299℃。然后以0.002MPa/min的速度降压,经20分钟降压至0.08MPa。然后在0.08MPa下继续反应,直至搅拌装置的转矩达到规定值为止。在0.08MPa下的反应时间为10分钟。然后,用氮气对体系内加压,从拉丝模头取出聚合物,将其颗粒化,获得约13kg的聚酰胺(PA101)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为90分钟。

[0152] 聚酰胺(PA101)的相对粘度为2.47,数均分子量Mn为20000,Mw/Mn为2.6,YI值

为 0.7, 磷原子浓度为 330ppm。

[0153] < 实施例 102 >

[0154] 将次磷酸钙的配合量变为 6.28g(0.037mol)、将醋酸钠的配合量变为 3.03g(0.037mol) (次磷酸钙的磷原子和醋酸钠的摩尔比 (B)/(A) 比) 为 0.5), 除此以外与实施例 101 同样地进行熔融缩聚, 获得约 13kg 的聚酰胺 (PA102)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为 110 分钟。

[0155] 聚酰胺 (PA102) 的相对粘度为 2.46, 数均分子量 Mn 为 28000, Mw/Mn 为 2.8, YI 值为 2.3, 磷原子浓度为 169ppm。

[0156] < 实施例 103 >

[0157] 将次磷酸钙的配合量变为 3.13g(0.018mol)、将醋酸钠的配合量变为 1.51g(0.018mol) (次磷酸钙的磷原子和醋酸钠的摩尔比 (B)/(A) 比) 为 0.5), 除此以外与实施例 101 同样地进行熔融缩聚, 获得约 13kg 的聚酰胺 (PA103)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为 120 分钟。

[0158] 聚酰胺 (PA103) 的相对粘度为 2.40, 数均分子量 Mn 为 23000, Mw/Mn 为 2.6, YI 值为 5.3, 磷原子浓度为 77ppm。合成后的装置使用间苯二甲胺进行了加热洗涤。装置内没有发现树脂的残存。

[0159] < 实施例 104 >

[0160] 使用实施例 103 中洗涤后的装置, 将次磷酸钙的配合量变为 6.28g(0.037mol)、将醋酸钠的配合量变为 6.28g(0.077mol) (次磷酸钙的磷原子和醋酸钠的摩尔比 (B)/(A) 比) 为 1.0), 除此以外与实施例 101 同样地进行熔融缩聚, 获得约 13kg 的聚酰胺 (PA104)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为 150 分钟。

[0161] 聚酰胺 (PA104) 的相对粘度为 2.15, 数均分子量 Mn 为 20000, Mw/Mn 为 3.0, YI 值为 3.1, 磷原子浓度为 152ppm。合成后的装置使用间苯二甲胺进行了加热洗涤。装置内没有发现树脂的残存。

[0162] < 实施例 105 >

[0163] 使用实施例 104 中洗涤后的装置, 将次磷酸钙的配合量变为 6.28g(0.037mol)、将醋酸钠的配合量变为 1.51g(0.018mol) (次磷酸钙的磷原子和醋酸钠的摩尔比 (B)/(A) 比) 为 0.25), 除此以外与实施例 101 同样地进行熔融缩聚, 获得约 13kg 的聚酰胺 (PA105)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为 80 分钟。

[0164] 聚酰胺 (PA105) 的相对粘度为 2.41, 数均分子量 Mn 为 25000, Mw/Mn 为 2.4, YI 值为 2.1, 磷原子浓度为 170ppm。合成后的装置使用间苯二甲胺进行了加热洗涤。装置内没有发现树脂的残存。

[0165] < 实施例 106 >

[0166] 使用实施例 105 中洗涤后的装置, 将次磷酸钙的配合量变为 6.20g(0.036mol)、将醋酸钠的配合量变为 3.60g(0.044mol) (次磷酸钙的磷原子和醋酸钠的摩尔比 (B)/(A) 比) 为 0.6), 除此以外与实施例 101 同样地进行熔融缩聚, 获得约 13kg 的聚酰胺 (PA106)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为 110 分钟。

[0167] 聚酰胺 (PA106) 的相对粘度为 2.30, 数均分子量 Mn 为 22000, Mw/Mn 为 2.5, YI 值为 2.5, 磷原子浓度为 150ppm。合成后的装置使用间苯二甲胺进行了加热洗涤。装置内没

有发现树脂的残存。

[0168] < 实施例 107 >

[0169] 使用实施例 106 中洗涤后的装置,将次磷酸钙的配合量变为 6.20g(0.036mol)、将醋酸钠的配合量变为 5.20g(0.063mol)(次磷酸钙的磷原子和醋酸钠的摩尔比((B)/(A)比)为 0.9),除此以外与实施例 101 同样地进行熔融缩聚,获得约 13kg 的聚酰胺(PA107)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为 150 分钟。

[0170] 聚酰胺(PA107)的相对粘度为 2.12,数均分子量 M_n 为 18000, M_w/M_n 为 3.1,YI 值为 3.5,磷原子浓度为 148ppm。

[0171] < 实施例 108 >

[0172] 将次磷酸钙的配合量变为 6.28g(0.037mol)、将聚合速度调整剂(B)的种类和配合量变为醋酸钾 3.72g(0.038mol)(次磷酸钙的磷原子和醋酸钾的摩尔比((B)/(A)比)为 0.5),除此以外与实施例 101 同样地进行熔融缩聚,获得约 13kg 的聚酰胺(PA108)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为 90 分钟。

[0173] 聚酰胺(PA108)的相对粘度为 2.32,数均分子量 M_n 为 22000, M_w/M_n 为 2.6,YI 值为 2.5,磷原子浓度为 155ppm。

[0174] < 实施例 109 >

[0175] 将含磷原子的化合物(A)的种类和配合量变为磷酸二氢钙·一水合物(M_w : 252.07)18.40g(0.073mol)(磷酸二氢钙·一水合物的磷原子和醋酸钠的摩尔比((B)/(A)比)为 0.5)、以及将在 0.08MPa 下的反应时间变为 20 分钟,除此以外与实施例 101 同样地进行熔融缩聚,获得约 13kg 的聚酰胺(PA109)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为 90 分钟。

[0176] 聚酰胺(PA109)的相对粘度为 2.35,数均分子量 M_n 为 23000, M_w/M_n 为 2.5,YI 值为 8.5,磷原子浓度为 300ppm。

[0177] < 实施例 110 >

[0178] 在具备搅拌机、分馏器、冷却器、温度计、滴加装置和氮气导入管、拉丝模头的内容积 50 升的反应容器中,加入 8329g(44.25mol)精确称量的壬二酸,称量并加入作为含磷原子的化合物(A)的次磷酸钙 6.46g(0.038mol)、作为聚合速度调整剂(B)的醋酸钠 3.12g(0.038mol)(次磷酸钙的磷原子和醋酸钠的摩尔比((B)/(A)比)为 0.5)。用氮气充分置换反应容器内后,用氮气加压至 0.3MPa,边搅拌边升温至 160℃,使壬二酸均匀熔融。接着,在搅拌下用 170 分钟滴加 6026g(44.25mol)对苯二甲胺。期间,反应容器内温连续上升至 270℃。滴加工序中,将压力控制在 0.5MPa,生成水通过分馏器和冷却器排出到体系外。分馏器的温度控制在 145 ~ 147℃的范围。对苯二甲胺滴加结束后,以 0.4MPa/h 的速度降压,经 60 分钟降压至常压。期间,内温升至 280℃。然后以 0.002MPa/min 的速度降压,经 20 分钟降压至 0.08MPa。然后在 0.08MPa 下继续反应,直至搅拌装置的转矩达到规定值为止。在 0.08MPa 下的反应时间为 20 分钟。然后,用氮气对体系内加压,从拉丝模头取出聚合物,将其颗粒化,获得约 13kg 的聚酰胺(PA110)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为 100 分钟。

[0179] 聚酰胺(PA110)的相对粘度为 2.25,数均分子量 M_n 为 21000, M_w/M_n 为 2.5,YI 值为 1.5,磷原子浓度为 168ppm。

[0180] < 实施例 111 >

[0181] 将含磷原子的化合物 (A) 的种类和配合量变为 10.07g (0.073mol) 亚磷酸钙·一水合物 ($\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Mw :138.07)、将醋酸钠的配合量变为 4.42g (0.054mol) (亚磷酸钙·一水合物的磷原子和醋酸钠的摩尔比 ((B)/(A) 比) 为 0.7), 除此以外与实施例 110 同样地进行熔融缩聚, 获得约 13kg 的聚酰胺 (PA111)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为 100 分钟。

[0182] 聚酰胺 (PA111) 的相对粘度为 2.35, 数均分子量 Mn 为 22000, Mw/Mn 为 2.6, YI 值为 3.2, 磷原子浓度为 300ppm。

[0183] < 参考例 101 >

[0184] 将次磷酸钙的配合量变为 12.54g (0.074mol)、将醋酸钠的配合量变为 1.51g (0.018mol) (次磷酸钙的磷原子和醋酸钠的摩尔比 ((B)/(A) 比) 为 0.1), 除此以外与实施例 101 同样地进行熔融缩聚。对苯二甲胺滴加结束后, 以 0.4MPa/h 的速度降压, 内温升至 299°C, 但在经 60 分钟降压至常压的过程中搅拌装置的转矩急剧上升而使合成无法控制, 因此中断降压, 在氮气加压条件下取出制品。予以说明, 获得的聚酰胺的相对粘度为 2.72, 数均分子量 Mn 为 52000, Mw/Mn 为 2.8, YI 值为 2.1, 磷原子浓度为 310ppm。

[0185] < 参考例 102 >

[0186] 将次磷酸钙的配合量变为 6.28g (0.037mol)、将醋酸钠的配合量变为 12.54g (0.153mol) (次磷酸钙的磷原子和醋酸钠的摩尔比 ((B)/(A) 比) 为 2.1), 除此以外与实施例 101 同样地进行熔融缩聚。对苯二甲胺滴加结束以后继续合成, 搅拌转矩未充分上升, 240 分钟后抽出制品。予以说明, 获得的聚酰胺的相对粘度为 1.85, 数均分子量 Mn 为 9000, Mw/Mn 为 2.5, YI 值为 8.2, 磷原子浓度为 132ppm。

[0187] < 比较例 101 >

[0188] 除了未混合次磷酸钙和醋酸钠以外, 与实施例 101 同样地进行熔融缩聚, 获得约 13kg 的聚酰胺 (PA112)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为 180 分钟。

[0189] 聚酰胺 (PA112) 的相对粘度为 2.31, 数均分子量 Mn 为 21000, Mw/Mn 为 3.0, YI 值为 24.8, 磷原子浓度为 0ppm。

[0190] < 比较例 102 >

[0191] 将含磷原子的化合物 (A) 的种类和配合量变为次磷酸钠一水合物 15.58g (0.147mol) (次磷酸钠的磷原子和醋酸钠的摩尔比 ((B)/(A) 比) 为 0.5), 除此以外与实施例 101 同样地进行熔融缩聚, 获得约 13kg 的聚酰胺 (PA113)。对苯二甲胺滴加结束以后需要的反应时间合计为 180 分钟。

[0192] 聚酰胺 (PA113) 的相对粘度为 2.30, 数均分子量 Mn 为 16500, Mw/Mn 为 3.8, YI 值为 35.0, 磷原子浓度为 28ppm。

[0193] < 比较例 103 >

[0194] 将次磷酸钙的配合量变为 49.65g (0.292mol)、将醋酸钠的配合量变为 23.95g (0.292mol) (次磷酸钙的磷原子和醋酸钠的摩尔比 ((B)/(A) 比) 为 0.5), 除此以外与实施例 101 同样地进行熔融缩聚。

[0195] 然而, 对苯二甲胺滴加结束后, 以 0.4MPa/h 的速度降压, 内温升至 299°C, 在经 60 分钟降压至常压的过程中, 在 30 分钟时, 搅拌装置的转矩急剧上升而使合成无法控制, 因

此中断降压,在氮气加压条件下取出制品。予以说明,获得的聚酰胺的相对粘度为 2.42,数均分子量 Mn 为 40000, Mw/Mn 为 2.7, YI 值为 0.5, 磷原子浓度为 1210ppm。

[0196] [表 2]

[0197]

	二羧酸	二胺	含磷原子的化合物(A)			聚合速度调整剂(B)		(B)/(A)比 (mol)	树脂的 磷原子 浓度 (ppm)	YI值
			物质名	添加量 (mol)	添加量 (磷原子 换算) (mol)	物质名	添加量 (mol)			
实施例 101	癸二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.074	0.147	CH ₃ COONa	0.079	0.5	330	0.7
实施例 102	癸二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.037	0.074	CH ₃ COONa	0.037	0.5	169	2.3
实施例 103	癸二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.018	0.037	CH ₃ COONa	0.018	0.5	77	5.3
实施例 104	癸二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.037	0.074	CH ₃ COONa	0.077	1.0	152	3.1
实施例 105	癸二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.037	0.074	CH ₃ COONa	0.018	0.25	170	2.1
实施例 106	癸二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.036	0.073	CH ₃ COONa	0.044	0.6	150	2.5
实施例 107	癸二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.036	0.073	CH ₃ COONa	0.063	0.9	148	3.5
实施例 108	癸二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.037	0.074	CH ₃ COOK	0.038	0.5	155	2.5
实施例 109	癸二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	0.073	0.146	CH ₃ COONa	0.079	0.5	300	8.5
实施例 110	壬二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.038	0.076	CH ₃ COONa	0.038	0.5	168	1.5
实施例 111	壬二酸	PXDA	CaH(PO ₃)·H ₂ O	0.073	0.073	CH ₃ COONa	0.054	0.7	300	3.2
参考例 101	癸二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.074	0.147	CH ₃ COONa	0.018	0.1	310	2.1
参考例 102	癸二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.037	0.074	CH ₃ COONa	0.153	2.1	132	8.2
比较例 101	癸二酸	PXDA	—	—	—	—	—	—	0	24.8
比较例 102	癸二酸	PXDA	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.147	0.147	CH ₃ COONa	0.079	0.5	28	35.0
比较例 103	癸二酸	PXDA	Ca(H ₂ PO ₂) ₂	0.292	0.584	CH ₃ COONa	0.292	0.5	1210	0.5

[0198] PXDA :对苯二甲胺

[0199] (B)/(A) 比 : [聚合速度调整剂 (B) 的物质量] / [含磷原子的化合物 (A) 的磷原子的物质量]

[0200] 未使用含磷原子的化合物的比较例 101 中获得的聚酰胺树脂, 缩聚反应花费时间、产生凝胶、且发生着色。此外, 使用次磷酸钠作为含磷原子的化合物的比较例 102 中获得的聚酰胺树脂, 使用的磷仅有 8% 有效存在于聚酰胺中, 几乎没有发挥作为防止聚酰胺的着色的抗氧化剂的机能, 从而发生着色, 外观方面较差 (实施例 101 ~ 103 中, 存在 90 ~ 95% 的磷。)。此外, 如聚酰胺树脂中的磷原子浓度超过 1000ppm 这样过量地配合含磷原子的化合物的比较例 103 中, 缩聚反应被过度促进而变得无法控制。

[0201] 与这些相对的是, 在实施例 101 ~ 111 中, 获得了凝胶少且未发生着色的外观良好的聚酰胺树脂。

[0202] 予以说明,在制备聚酰胺时,为了调整含磷原子的化合物带来的反应促进效果,优选并用碱化合物作为聚合速度调整剂。在本发明中,含磷原子的化合物(A)的磷原子和聚合速度调整剂(B)的摩尔比((B)/(A)比)优选为0.3~1.0。在(B)/(A)比小于0.3时,聚合速度调整剂(B)的反应抑制效果小,存在缩聚反应被过度促进、无法控制的情况(参考例101),在(B)/(A)比超过1.0时,有时由于聚合速度调整剂(B)的反应抑制效果而过度抑制了缩聚反应,反应缓慢进行(参考例102)。

[0203] <合成例201>

[0204] 在具备搅拌机、分馏器、冷却器、温度计、滴加装置和氮气导入管、拉丝模头的内容积50升的反应容器中,加入精确称量的8950g(44.25mol)癸二酸,称量并加入作为含磷原子的化合物(A)的12.54g(0.074mol)次磷酸钙、作为聚合速度调整剂(B)的6.45g(0.079mol)醋酸钠(次磷酸钙的磷原子和醋酸钠的摩尔比((B)/(A)比)为0.5)。用氮气充分置换反应容器内后,用氮气加压至0.3MPa,边搅拌边升温至160℃,使癸二酸均匀熔融。接着,在搅拌下用170分钟滴加6026g(44.25mol)对苯二甲胺。期间,反应容器内温连续上升至281℃。滴加工序中,将压力控制在0.5MPa,生成水通过分馏器和冷却器排出到体系外。分馏器的温度控制在145~147℃的范围。对苯二甲胺滴加结束后,以0.4MPa/h的速度降压,经60分钟降压至常压。期间,内温升至299℃。然后以0.002MPa/min的速度降压,经20分钟降压至0.08MPa。然后在0.08MPa下继续反应,直至搅拌装置的转矩达到规定值为止。在0.08MPa下的反应时间为10分钟。然后,用氮气对体系内加压,从拉丝模头取出聚合物,将其颗粒化,获得约13kg的聚酰胺(PA201)。

[0205] 聚酰胺(PA201)的末端氨基浓度为41 μ eq/g,末端羧基浓度为72 μ eq/g。予以说明,获得的聚酰胺的相对粘度为2.11,数均分子量Mn为17100,Mw/Mn为2.5,YI值为-4.8,磷原子浓度为300ppm。

[0206] <实施例201>

[0207] 利用注射成型机(Fanuc 100 α ,商品名,Fanuc corporation制)在料筒温度305℃下将聚酰胺(PA201)熔融,在模具温度120℃的条件下分别获得表1所示尺寸的注射成型片。获得的注射成型片在热风干燥机中于160℃下实施1小时退火处理后,测定成型品的物性。予以说明,成型品的载荷挠曲温度的测定通过前述A法进行。

[0208] <合成例202>

[0209] 除了将二羧酸的种类和配合量变为8329g(44.25mol)壬二酸以外,与合成例201同样地进行熔融缩聚,获得聚酰胺(PA202)。

[0210] 聚酰胺(PA202)的末端氨基浓度为43 μ eq/g、末端羧基浓度为82 μ eq/g。予以说明,获得的聚酰胺的相对粘度为2.07,数均分子量Mn为16000,Mw/Mn为2.5,YI值为-3.2、和磷原子浓度为290ppm。

[0211] <实施例202>

[0212] 除了将聚酰胺(PA201)变为聚酰胺(PA202)以外,与实施例201同样地获得注射成型片。测定成型品的物性。

[0213] <合成例203>

[0214] 除了将二胺成分变为5423g(39.82mol)对苯二甲胺(三菱瓦斯化学株式会社制)和603g(4.43mol)间苯二甲胺(三菱瓦斯化学株式会社制)(90mol%的二胺成分为对

苯二甲胺、10mol%为间苯二甲胺)以外,与合成例 201 同样地进行熔融缩聚,获得聚酰胺 (PA203)。

[0215] 聚酰胺 (PA203) 的末端氨基浓度为 $48 \mu \text{eq/g}$ 、末端羧基浓度为 $81 \mu \text{eq/g}$ 。予以说明,获得的聚酰胺的相对粘度为 2.11,数均分子量 M_n 为 16300, M_w/M_n 为 2.7,YI 值为 -1.0,磷原子浓度为 310ppm。

[0216] < 实施例 203 >

[0217] 除了将聚酰胺 (PA201) 变为聚酰胺 (PA203) 以外,与实施例 201 同样地获得注射成型片,测定成型品的物性。

[0218] < 比较例 201 >

[0219] 用注射成型机 (Fanuc 100 α , 商品名, Fanuc corporation 制) 在料筒温度 310°C 下将尼龙 46 树脂 (商品名:“STANYL”, 荷兰, DSM 公司制) 熔融,在模具温度为 120°C 的条件下,分别获得表 1 所示尺寸的注射成型片。对获得的注射成型片,与实施例 201 同样地进行物性的测定。

[0220] < 比较例 202 >

[0221] 除了将聚酰胺 (PA201) 变为尼龙 66 树脂 (商品名:“AMILAN”, grade:CM3001-N, 东曹株式会社制) 以外,与实施例 201 同样地获得注射成型片、测定成型品的物性。

[0222] 对实施例 201 ~ 203 和比较例 201、202 中的树脂和成型品的物性进行了测定。结果如表 3 所示。予以说明,比较例 201 和 202 中使用的尼龙 46 树脂和尼龙 66 树脂的平均分子量和相对粘度均未测定。

[0223] [表 3]

[0224]

	实施例201	实施例202	实施例203	比较例201	比较例202
聚酰胺	PA201	PA202	PA203	STANYL	AMILAN
二胺成分	PXDA	PXDA	PXDA 90mol% MXDA 10mol%	四亚甲基二胺	六亚甲基二胺
二羧酸成分	癸二酸	壬二酸	癸二酸	己二酸	己二酸
重均分子量 M_w	43000	40000	44000	—	—
数均分子量 M_n	17100	16000	16300	—	—
M_w/M_n	2.5	2.5	2.7	—	—
相对粘度	2.11	2.07	2.11	—	—
熔点 T_m ($^\circ\text{C}$)	292	281	271	295	265
拉伸强度(MPa)	88.6	87.5	86.5	99.0	72
拉伸弹性模量(GPa)	3.38	3.21	3.30	3.84	1.8
拉伸伸长率(%)	12	11	13	7	25
载荷挠曲温度($^\circ\text{C}$)	125	122	112	190	75
平衡吸水率(%)	2.8	3.0	2.8	12	8.4
焊锡耐热性(250°C)	A	A	A	A	B
焊锡耐热性(260°C)	A	A	A	B	B
焊锡耐热性(270°C)	A	A	A	B	B

[0225] STANYL :商品名、DSM 公司制、尼龙 46 树脂

[0226] AMILAN :商品名、东曹株式会社制、尼龙 66 树脂

[0227] 由表 3 可知,使用了尼龙 46 树脂或尼龙 66 树脂的比较例 201 和 202 的成型品,平衡吸水率高、焊锡耐热性不良。一直作为电子部件用树脂而研究的尼龙 46 树脂为由四亚甲基二胺和己二酸获得的树脂,耐热性优异且机械物性也优异,但由于与尼龙 6 树脂、尼龙 66 树脂等通常的聚酰胺树脂相比酰胺基的比率高,因此具有吸水率更高的缺点。由于这种性质,尼龙 46 树脂在干燥状态下具有优异的耐热性、机械特性,但实际使用时由于比通常的聚酰胺树脂吸水率更高,从而耐热性、机械特性的降低也比它们更显著。此外,仅由于吸水率高而导致的尺寸变化就较大,因此其尺寸精度并非是令人满意的水平,难以用于要求高精度的部件中。进而,由于吸水状态,在以表面安装方式安装到基板时,部件表面出现被称为膨胀的损伤,部件的性能和可靠性显著降低。

[0228] 与此相对,实施例 201 ~ 203 的成型品为低吸水率,焊锡耐热性优异且耐热性、机械物性也优异。

[0229] < 实施例 301 >

[0230] 在聚酰胺 (PA201) 中干式混合 0.2 质量份作为结晶成核剂的滑石 (林化成 (株) 制, Micron white 5000A (商品名)) 后,通过双螺杆挤出机进行熔融混炼,利用注射成型机 (Fanuc 100 α, 商品名, Fanuc corporation 制) 在料筒温度 305℃ 下进行熔融,在模具温度为 120℃ 的条件下分别获得表 1 所示尺寸的注射成型片。对获得的注射成型片,与实施例 201 同样地进行物性的测定。

[0231] < 实施例 302 >

[0232] 除了将聚酰胺 (PA201) 变为聚酰胺 (PA202) 以外,与实施例 301 同样地获得注射成型片、测定成型品的物性。

[0233] < 实施例 303 >

[0234] 除了将聚酰胺 (PA201) 变为聚酰胺 (PA203) 以外,与实施例 301 同样地获得注射成型片、测定成型品的物性。

[0235] < 比较例 301 >

[0236] 在尼龙 46 树脂 (商品名:“STANYL”、Netherlands、DSM 公司制) 中干式混合 0.2 质量份作为结晶成核剂的滑石 (林化成 (株) 制, Micron white 5000A (商品名)) 后,通过双螺杆挤出机进行熔融混炼,通过注射成型机 (Fanuc 100 α, 商品名, Fanuc corporation 制) 在料筒温度 310℃ 下进行熔融,在模具温度为 120℃ 的条件下分别获得表 1 所示尺寸的注射成型片。对获得的注射成型片,与实施例 201 同样地进行物性的测定。

[0237] 测定了实施例 301 ~ 303 和比较例 301 的树脂和成型品的物性。结果如表 4 所示。予以说明,比较例 301 中使用的尼龙 46 树脂的平均分子量和相对粘度未进行测定。

[0238] [表 4]

[0239]

	实施例301	实施例302	实施例303	比较例301
聚酰胺	PA201	PA202	PA203	STANYL
二胺成分	PXDA	PXDA	PXDA 90mol% MXDA 10mol%	四亚甲基二胺
二羧酸成分	癸二酸	壬二酸	癸二酸	己二酸
重均分子量Mw	43000	40000	44000	—
数均分子量Mn	17100	16000	16300	—
Mw/Mn	2.5	2.5	2.7	—
相对粘度	2.11	2.07	2.11	—
熔点Tm (°C)	292	281	271	295
结晶成核剂(质量份)	滑石 0.2	滑石 0.2	滑石 0.2	滑石 0.2
拉伸强度(MPa)	88.6	87.5	86.5	99.0
拉伸弹性模量(GPa)	3.38	3.21	3.30	3.84
载荷挠曲温度(°C)	125	122	112	190
平衡吸水率(%)	2.6	2.8	2.6	12
焊锡耐热性(260°C)	A	A	A	B

[0240] PXDA:对苯二甲胺

[0241] MXDA:间苯二甲胺

[0242] STANYL:商品名,DSM公司制,尼龙46树脂

[0243] 由表4可知,使用了尼龙46树脂的比较例301的成型品平衡吸水率高、焊锡耐热性不良。与此相对,实施例301~303的成型品为低吸水性,焊锡耐热性优异且耐热性、机械物性也优异。

[0244] <合成例401>

[0245] 除了将二羧酸成分的种类和配合量变为8329g(44.25mol)壬二酸(Cognis公司制,制品名:EMEROX 1144)以外,与合成例101同样地进行熔融缩聚,获得聚酰胺(PA401)。

[0246] 聚酰胺(PA401)的相对粘度为2.22,数均分子量Mn为17000,Mw/Mn为2.5,YI值为-1.8,磷原子浓度为300ppm。

[0247] <实施例401>

[0248] 将在减压下、150°C干燥7小时的聚酰胺(PA101)通过注射成型机(Fanuc i100,商品名,Fanuc corporation制)在料筒温度300°C、模具温度120°C下注射成型,分别获得表1所示尺寸的评价用试验片。对获得的试验片,测定成型品的物性。予以说明,成型品的载荷挠曲温度的测定通过前述A法进行。评价结果如表5所示。

[0249] <实施例402>

[0250] 除了将聚酰胺(PA101)变为聚酰胺(PA401)以外,与实施例401同样地获得评价用试验片、测定成型品的物性。评价结果如表5所示。

[0251] < 实施例 403 >

[0252] 除了将聚酰胺 (PA101) 变为聚酰胺 (PA203) 以外, 与实施例 401 同样地获得评价用试验片、测定成型品的物性。评价结果如表 5 所示。

[0253] < 比较例 401 >

[0254] 将聚酰胺 6T (聚对苯二甲酰己二胺 polyhexamethylene terephthalamide, Solvay 公司制, 商品名: Amodel) 通过注射成型机 (Fanuc i100, 商品名, Fanuc corporation 制) 在料筒温度 340°C、模具温度 130°C 下注射成型, 获得表 1 所示尺寸的评价用试验片。对获得的试验片, 与实施例 401 同样地测定成型品的物性。评价结果如表 5 所示。

[0255] < 比较例 402 >

[0256] 除了将聚酰胺 (PA101) 变为尼龙 66 树脂 (商品名: “AMILAN”, 级别: CM3001-N, 东曹株式会社制) 以外, 与实施例 401 同样地获得评价用试验片、测定成型品的物性。评价结果如表 5 所示。

[0257] [表 5]

[0258]

	实施例401	实施例402	实施例403	比较例401	比较例402
聚酰胺	PA101	PA401	PA203	Amodel	AMILAN
成型品物性					
拉伸强度(MPa)	88.6	87.5	86.5	99.0	72
拉伸弹性模量(GPa)	3.4	3.2	3.3	4.9	1.8
拉伸伸长率(%)	12	11	13	2	25
载荷挠曲温度(°C)	125	122	112	120	75
平衡吸水率	2.8	3.0	2.8	6.4	8.4
比磨耗量(*)	0.4	0.6	0.7	3.2	2.4

[0259] (*)mm³/kgf·km

[0260] Amodel: 商品名, Solvay 公司制, 聚酰胺 6T

[0261] AMILAN: 商品名, 东曹株式会社制, 尼龙 66 树脂

[0262] 由表 5 可知, 使用了聚酰胺 6T 或尼龙 66 的比较例 401 和 402 的成型品, 比磨耗量大、滑动性低、此外平衡吸水率高。一直作为滑动材料用树脂、吹塑成型品用树脂而研究的、以由 1,6-己二胺和对苯二甲酸构成的聚酰胺为主要成分的 6T 系聚酰胺, 其熔点在 370°C 附近, 需要在聚合物的分解温度以上实施熔融成型, 并非是能耐实用的材料。

[0263] 与此相对, 实施例 401 ~ 403 的成型品的滑动性优异、为低吸水性、机械物性也优异。予以说明, 如前述表 3 所示, 将癸二酸和对苯二甲胺聚合而成的聚酰胺的熔点为 292°C, 将壬二酸和对苯二甲胺聚合而成的聚酰胺的熔点为 281°C, 将癸二酸和 90 摩尔%对苯二甲胺及 10 摩尔%间苯二甲胺聚合而成的聚酰胺的熔点为 271°C, 熔点均低于 6T 系聚酰胺。因此, 本发明的聚酰胺作为滑动材料用树脂、吹塑成型品用树脂是实用的。

[0264] < 实施例 501 >

[0265] 将在减压、150°C 下干燥 7 小时的聚酰胺 (PA101), 通过注射成型机 (Fanuc i100, 商品名, Fanuc corporation 制) 在料筒温度 300°C、模具温度 80°C 下注射成型, 分别获得表 1 所示尺寸的评价用试验片。对获得的试验片, 测定成型品的物性。予以说明, 成型品的

载荷挠曲温度的测定通过前述 B 法进行。评价结果如表 6 所示。

[0266] < 实施例 502 >

[0267] 除了将聚酰胺 (PA101) 变为聚酰胺 (PA401) 以外,与实施例 501 同样地获得评价用试验片、测定成型品的物性。评价结果如表 6 所示。

[0268] < 实施例 503 >

[0269] 除了将聚酰胺 (PA101) 变为聚酰胺 (PA203) 以外,与实施例 501 同样地获得评价用试验片、测定成型品的物性。评价结果如表 6 所示。

[0270] < 比较例 501 >

[0271] 将聚酰胺 6T (聚对苯二甲酰己二胺, Solvay 公司制, 商品名 :Amodel), 通过注射成型机 (Fanuc i100, 商品名, Fanuc corporation 制) 在料筒温度 340℃、模具温度 80℃ 下注射成型, 分别获得表 1 所示尺寸的评价用试验片。对获得的试验片, 与实施例 501 同样地测定成型品的物性。评价结果如表 6 所示。

[0272] < 实施例 504 >

[0273] 除了将聚酰胺 (PA101) 变为聚酰胺 (PA103) 以外,与实施例 501 同样地获得评价用试验片、测定成型品的耐冲击强度和平衡吸水率。结果如表 6 所示。其结果是, 聚酰胺 (PA101) 和聚酰胺 (PA103) 均为将癸二酸和对苯二甲胺聚合而成的聚酰胺, 耐冲击强度和平衡吸水率几乎相同。

[0274] 对聚酰胺 (PA103), 比较熔融 6 分钟后的粘度和熔融 30 分钟后的粘度而测定熔融粘度保持率, 结果是, 熔融 6 分钟后的粘度为 600Pa·s, 熔融 30 分钟后的粘度为 525Pa·s, 熔融粘度的变化小, 熔融粘度保持率为 84%。此外, 对聚酰胺 (PA103), 分别在 300℃ 和 310℃ 下测定熔融粘度而测定熔融粘度的温度依赖性, 结果是, 300℃ 下为 115Pa·s, 310℃ 下为 97Pa·s, 因此熔融粘度的温度依赖性也小。

[0275] < 实施例 505 >

[0276] 除了将聚酰胺 (PA101) 变为聚酰胺 (PA104) 以外,与实施例 501 同样地获得评价用试验片、测定成型品的耐冲击强度和平衡吸水率。结果如表 6 所示。其结果是, 聚酰胺 (PA101) 和聚酰胺 (PA104) 均为将癸二酸和对苯二甲胺聚合而成的聚酰胺, 耐冲击强度和平衡吸水率几乎相同。

[0277] 对聚酰胺 (PA104), 比较熔融 6 分钟后的粘度和熔融 30 分钟后的粘度而测定熔融粘度保持率, 结果是, 熔融 6 分钟后的粘度为 476Pa·s, 熔融 30 分钟后的粘度为 388Pa·s, 熔融粘度的变化小, 熔融粘度保持率为 84%。此外, 对聚酰胺 (PA104), 分别在 300℃ 和 310℃ 下测定熔融粘度而测定熔融粘度的温度依赖性, 结果是, 300℃ 下为 103Pa·s, 310℃ 下为 90Pa·s, 因此熔融粘度的温度依赖性也小。

[0278] [表 6]

[0279]

		实施例501	实施例502	实施例503	实施例504	实施例505	比较例501
聚酰胺		PA101	PA401	PA203	PA103	PA104	Amodel
成型品物性							
拉伸强度(MPa)		88.6	87.5	86.5	—	—	99.0
拉伸弹性模量(GPa)		3.4	3.2	3.3	—	—	2
载荷挠曲温度(°C)		125	122	112	—	—	120
耐冲击强度(kJ/m ²)		14	13.5	14.5	14.1	13.9	12
平衡吸水率(质量%)		2.8	3.0	2.8	2.9	2.8	3.2
熔融粘度	熔融6分钟后 (Pa·s)	—	—	—	600	476	—
	熔融30分钟后 (Pa·s)	—	—	—	525	388	—
	熔融粘度保持率	—	—	—	84%	87%	—
熔融粘度 温度依赖性	300°C (Pa·s)	—	—	—	115	103	—
	310°C (Pa·s)	—	—	—	97	90	—

[0280] Amodel:商品名,Solvay公司制,聚酰胺6T

[0281] 由表6可知,使用了聚酰胺6T的比较例501的成型品,拉伸弹性模量和耐冲击强度低、型坯特性差。与此相对,实施例501~505的成型品,其耐冲击性优异,型坯特性也优异,机械物性、耐热性、低吸水性诸物性也均优异。

[0282] 产业上的可利用性

[0283] 本发明的聚酰胺树脂具有优异的成型加工性,具有高耐热性、低吸水性、耐化学药品性、优异的机械物性等,进而色调良好、凝胶少。因此,本发明的聚酰胺树脂可以优选用于汽车部件、电气电子机器部件、机械部件等产业、工业和家庭用品中。尤其是焊锡耐热性优异,可以优选用作表面安装部件用树脂、电子部件用树脂。此外,滑动性优异,可以优选用作滑动部件。此外,熔融粘度的温度依赖性和型坯特性优异,可以优选用作吹塑成型品。