



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103154087 B

(45) 授权公告日 2015.04.08

(21) 申请号 201180048322.8

(22) 申请日 2011.09.29

(30) 优先权数据

2010-228509 2010.10.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.04.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/072396 2011.09.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/046629 JA 2012.04.12

(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 三田寺淳 黑河优志 高野隆大

(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

(51) Int. Cl.

C08G 69/26(2006.01)

C08K 5/29(2006.01)

C08L 77/06(2006.01)

(56) 对比文件

WO 2010032719 A1, 2010.03.25,

WO 2010032719 A1, 2010.03.25,

CN 101528854 A, 2009.09.09,

JP 特开平 55056 A, 1993.01.14,

JP 特开 2003119375 A, 2003.04.23,

JP 特开 2001302845 A, 2001.10.31,

审查员 宋镇宇

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

聚酰胺树脂成形体

(57) 摘要

本发明提供弹性模量等机械强度优异、没有长期使用时机械强度降低的问题的癸二酰苯二甲胺树脂成形体。一种聚酰胺树脂成形体,其特征在于,其为二胺结构单元的70摩尔%以上源自苯二甲胺(A)、二羧酸结构单元的50摩尔%以上源自癸二酸(B)的聚酰胺树脂或包含该聚酰胺树脂的聚酰胺树脂组合物的成形体,所述聚酰胺树脂成形体的结晶性为0~50%、含水率为0.1~2质量%。

1. 一种聚酰胺树脂成形体,其特征在于,其为二胺结构单元的 70 摩尔%以上源自苯二甲胺 (A)、二羧酸结构单元的 50 摩尔%以上源自癸二酸 (B) 的聚酰胺树脂或包含该聚酰胺树脂的聚酰胺树脂组合物的成形体,所述聚酰胺树脂成形体的由下述式所示的结晶性为 0 ~ 50%、含水率为 0.1 ~ 2 质量%,

$$\text{结晶性}(\%) = (Q_c/Q_m) \times 100$$

Q_m 表示聚酰胺树脂成形体的溶解热量, Q_c 表示聚酰胺树脂成形体升温时的结晶化热量。

2. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,苯二甲胺 (A) 为间苯二甲胺、对苯二甲胺或它们的混合物。

3. 根据权利要求 2 所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,构成除间苯二甲胺、对苯二甲胺单元以外的二胺单元的化合物包含:四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、2-甲基戊二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺和 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺;

1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、双(氨基甲基)萘烷和双(氨基甲基)三环癸烷;以及,

双(4-氨基苯基)醚、对苯二胺、二(氨基甲基)萘。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,构成除癸二酸 (B) 以外的二羧酸单元的化合物为碳原子数 4 ~ 20 的 α, ω -直链脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸类或者它们的组合。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,聚酰胺树脂的数均分子量为 8,000 ~ 50,000。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,聚酰胺树脂组合物中,相对于 100 质量份聚酰胺树脂含有 0.1 ~ 2 质量份碳二亚胺化合物 (C)。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,成形体为膜、片、线、管、纤维或注射成形品。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,其是在将聚酰胺树脂或包含该聚酰胺树脂的聚酰胺树脂组合物熔融时的料筒温度设定为使料筒的入口温度 (T_{in}) 与出口温度 (T_{out}) 的关系满足下述式 (1) 的温度的条件下成形的成形体,

$$T_{out} \geq T_{in} + 20^\circ\text{C} \quad \dots (1)$$

9. 根据权利要求 8 所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,料筒的入口温度 (T_{in})、出口温度 (T_{out}) 及聚酰胺树脂的熔点 (T_m) 的关系满足下述式 (2) 及式 (3),

$$T_m + 60^\circ\text{C} \geq T_{out} \geq T_m + 10^\circ\text{C} \quad \dots (2)$$

$$T_m + 40^\circ\text{C} \geq T_{in} \geq T_m - 50^\circ\text{C} \quad \dots (3)$$

10. 一种聚酰胺树脂成形体的制造方法,其特征在于,所述方法包括成形方法,所述成形方法使用了权利要求 1 或 2 所述的包含二胺结构单元和二羧酸结构单元的聚酰胺树脂或者包含该聚酰胺树脂的聚酰胺树脂组合物。

11. 根据权利要求 10 所述的制造方法,其特征在于,所述成形方法选自注射成形、吹塑成形、挤出成形、压缩成形、真空成形、压制成形、旋转成形、夹层成形、双色成形和熔融纺

丝。

聚酰胺树脂成形体

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺树脂成形体, 详细来说, 涉及弹性模量等机械强度优异、没有长期使用机械强度降低的问题的癸二酰苯二甲胺系聚酰胺树脂成形体。

背景技术

[0002] 聚酰胺树脂作为抗冲击性、耐摩擦 / 磨损性等机械强度优异且耐热性、耐油性等也优异的工程塑料, 被广泛用于汽车部件、电子 / 电气机器部件、办公自动化机器部件、机械部件、建材 / 住宅相关部件等领域, 近年来使用领域更广泛。

[0003] 聚酰胺树脂中已知聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 610 等。一般而言, 聚酰胺树脂有吸收水分时弯曲刚性、弹性模量等机械特性降低的问题, 聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 610 等聚酰胺树脂吸收水分的同时弹性模量降低, 因此有其使用领域有限制、进而长期使用可靠性低的问题。

[0004] 此外, 还已知由间苯二甲胺与己二酸得到的己二酰间苯二甲胺树脂 (以下称为“MXD6”), 与上述聚酰胺树脂不同, 由于 MXD6 的主链具有芳香环、刚性高、还适于精密成形, 定位于极优异的聚酰胺树脂, 因此, MXD6 近年日益广泛地被作为成形材料, 特别是注射成形用材料而利用于汽车等运输机器部件、一般机械部件、精密机械部件、电子 / 电气机器部件、休闲运动用品、土木建筑用构件等各种领域中。

[0005] 然而, 即使在 MXD6 中, 虽然达不到聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 610 的程度, 但也会因吸水而引起弹性模量的降低, 使用领域有限制。

[0006] 此外, 还需要更轻且牢固的聚酰胺树脂材料, 作为比 MXD6 更轻的苯二甲基系聚酰胺树脂, 已知由苯二甲胺与癸二酸而得到的癸二酰苯二甲胺系聚酰胺树脂 (以下也称为“XD10”) (参照专利文献 1), 作为高性能的聚酰胺树脂而被寄予很高的期望。但是, 即使在该 XD10 中, 也存在因吸水而引起上述情况的担忧。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1 : 日本特开昭 63-137956 号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于, 解决上述问题, 提供一种弹性模量等机械强度优异、没有长期使用机械强度降低的问题的癸二酰苯二甲胺系聚酰胺树脂成形体。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人等为了得到机械强度优异、长期使用也没有强度降低的问题的癸二酰苯二甲胺系聚酰胺树脂成形体, 进行了反复深入的研究, 结果惊讶地发现, 通过将成形体的结晶性及含水率控制为特定量, 而不依赖于添加剂, 可以实现上述目的, 由此完成了本发明。

[0014] 即,本发明提供以下的聚酰胺树脂成形体。

[0015] [1] 一种聚酰胺树脂成形体,其特征在于,其为二胺结构单元的70摩尔%以上源自苯二甲胺(A)、二羧酸结构单元的50摩尔%以上源自癸二酸(B)的聚酰胺树脂或包含该聚酰胺树脂的聚酰胺树脂组合物的成形体,所述聚酰胺树脂成形体的结晶性为0~50%、含水率为0.1~2质量%。

[0016] [2] 根据上述[1]所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,苯二甲胺(A)为间苯二甲胺、对苯二甲胺或它们的混合物。

[0017] [3] 根据上述[1]所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,聚酰胺树脂的数均分子量为8,000~50,000。

[0018] [4] 根据上述[1]所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,聚酰胺树脂组合物中,相对于100质量份聚酰胺树脂含有0.1~2质量份碳二亚胺化合物(C)。

[0019] [5] 根据上述[1]所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,成形体为膜、片、线、管或注射成形品。

[0020] [6] 根据上述[1]所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,其是在将聚酰胺树脂或包含该聚酰胺树脂的聚酰胺树脂组合物熔融时的料筒温度设定为使料筒的入口温度(T_{in})与出口温度(T_{out})的关系满足下述式(1)的温度的条件下成形的成形体,

[0021] $T_{out} \geq T_{in} + 20^{\circ}\text{C} \dots (1)$ 。

[0022] [7] 根据上述[6]所述的聚酰胺树脂成形体,其特征在于,料筒的入口温度(T_{in})、出口温度(T_{out})及聚酰胺树脂的熔点(T_m)的关系满足下述式(2)及式(3),

[0023] $T_m + 60^{\circ}\text{C} \geq T_{out} \geq T_m + 10^{\circ}\text{C} \dots (2)$

[0024] $T_m + 40^{\circ}\text{C} \geq T_{in} \geq T_m - 50^{\circ}\text{C} \dots (3)$ 。

[0025] 发明的效果

[0026] 本发明的癸二酰苯二甲胺系聚酰胺树脂成形体的弹性模量等机械强度优异、没有长期使用时机械强度降低的问题,长期使用时的可靠性优异。因此,可以优选地用于各种膜、片、层叠膜、层叠片、管、软管、管道、中空容器、瓶等各种容器、各种电气电子机器用部件等各种成形体。

具体实施方式

[0027] [聚酰胺树脂]

[0028] 本发明中使用的聚酰胺树脂为二胺结构单元的70摩尔%以上源自苯二甲胺(A)、二羧酸结构单元的50摩尔%以上源自癸二酸(B)的聚酰胺树脂。

[0029] 构成聚酰胺树脂的二胺单元需要包含70摩尔%以上苯二甲胺单元,优选包含80摩尔%以上,更优选包含90摩尔%以上。通过使二胺单元中的苯二甲胺单元为70摩尔%以上,聚酰胺树脂可以表现优异的弹性模量、阻气性。

[0030] 苯二甲胺(A)优选使用间苯二甲胺、对苯二甲胺或它们的混合物。作为二胺成分,通过在间苯二甲胺中加入对苯二甲胺,可使聚酰胺树脂的熔点、玻璃化转变点、耐热性、结晶化速度提高。

[0031] 从使聚酰胺树脂的结晶化速度提高的观点出发,二胺结构单元中的对苯二甲胺优选为20摩尔%以上,更优选为30摩尔%以上,进一步优选为40摩尔%以上,特别优选为

60% 摩尔以上。

[0032] 从使聚酰胺树脂的柔软性提高的观点出发,二胺结构单元中的间苯二甲胺优选为 70 摩尔 % 以上,更优选为 80 摩尔 % 以上,进一步优选为 90% 摩尔以上。

[0033] 作为可构成除间苯二甲胺、对苯二甲胺单元以外的二胺单元的化合物,可例示出:四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、2-甲基戊二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺等脂肪族二胺;

[0034] 1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、双(氨基甲基)萘烷、双(氨基甲基)三环癸烷等脂环族二胺;

[0035] 双(4-氨基苯基)醚、对苯二胺、二(氨基甲基)萘等具有芳香环的二胺类等,但不限定于它们。

[0036] 另一方面,构成本发明中使用的聚酰胺树脂的二羧酸结构单元的 50 摩尔 % 以上需要为癸二酸(B)。癸二酸(B)的量在二羧酸结构单元中低于 50 摩尔 % 时,聚酰胺树脂成形体的含水率变高,吸水性(吸湿性)增加。此外,由于密度变大因而所得到的聚酰胺树脂成形体的重量变重。通过将癸二酸(B)的量设为 50 摩尔 % 以上,可减少聚酰胺树脂成形体吸水时的弹性模量的降低。此外,癸二酸的量越多则越可轻量化。癸二酸的量优选为 75 ~ 100 摩尔 %,更优选为 90 ~ 100 摩尔 %。

[0037] 这样的癸二酸(B)优选为源自植物的癸二酸。源自植物的癸二酸含有作为杂质的硫化物、钠化合物,因此以源自植物的癸二酸(B)作为结构单元的聚酰胺树脂即使不添加抗氧化剂也难以变黄,所得到的成形体的黄色指数(YI)也低。此外,源自植物的癸二酸(B)优选不过度纯化杂质而使用。由于不需要过度纯化,因而在成本方面也有优势。

[0038] 在此,癸二酸(B)的硫原子浓度优选为 1 ~ 200ppm,更优选为 10 ~ 150ppm,特别优选为 20 ~ 100ppm。癸二酸(B)的硫原子浓度处于上述范围时,可抑制聚酰胺树脂合成时的 YI 的增加。此外,可抑制将聚酰胺树脂熔融成形时的 YI 的增加,能够降低所得到的聚酰胺树脂成形体的 YI。

[0039] 另外,癸二酸(B)的钠原子浓度优选为 1 ~ 500ppm,更优选为 10 ~ 300ppm,特别优选为 20 ~ 200ppm。癸二酸(B)的钠原子浓度处于上述范围时,合成聚酰胺树脂时的反应性良好,分子量容易控制在恰当的范围内。此外,能够在聚酰胺树脂熔融成形时抑制增稠,成形性变得良好,同时能够在成形加工时抑制焦化物的产生,因而所得到的成形体有品质变得良好的倾向。进而,具有容易抑制将聚酰胺树脂和玻璃填料等混合时在模具中产生的、所谓眼矇状物等树脂劣化物的产生的倾向。

[0040] 源自植物的情况下的癸二酸(B)的纯度优选为 99 ~ 100 质量 %,更优选为 99.5 ~ 100 质量 %,进一步优选为 99.6 ~ 100 质量 %。癸二酸(B)的纯度处于该范围时,所得到的聚酰胺树脂的品质良好,对聚合不造成影响,因而优选。

[0041] 例如,癸二酸(B)中含有的 1,10-十亚甲基二羧酸等二羧酸的量优选为 0 ~ 1 质量 %,更优选为 0 ~ 0.7 质量 %,进一步优选为 0 ~ 0.6 质量 %。二羧酸的量处于该范围时,所得到的聚酰胺树脂的品质良好,对聚合不造成影响,因而优选。

[0042] 此外,癸二酸(B)中含有的辛酸、壬酸、十一烷酸等单羧酸的量优选为 0 ~ 1 质

量%，更优选为 0 ~ 0.5 质量%，进一步优选为 0 ~ 0.4 质量%。单羧酸的量处于该范围时，所得到的聚酰胺树脂的品质良好，对聚合不造成影响，因而优选。

[0043] 癸二酸 (B) 的色相 (APHA) 优选为 100 以下，更优选为 75 以下，进一步优选为 50 以下。色相处于该范围时，所得到的聚酰胺树脂的 YI 低，因而优选。需要说明的是，APHA 可通过日本油化学会 (Japan Oil Chemist's Society) 的基准油脂分析试验法 (Standard Methods for the Analysis of Fats, Oils and Related Materials) 测定。

[0044] 作为可在聚酰胺树脂的制造中使用的癸二酸 (B) 以外的二羧酸成分，优选为以其它的碳原子数 4 ~ 20 的 α, ω -直链脂肪族二羧酸为主要成分的二羧酸成分，例如可列举出己二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一烷基二酸、十二烷基二酸等脂肪族二羧酸等。

[0045] 使用癸二酸以外的二羧酸成分的情况下，在它们中优选使用己二酸、十一烷基二酸、十二烷基二酸等，特别优选己二酸。通过组合使用己二酸，使控制弹性模量、吸水率、结晶性变得容易。己二酸的量更优选为 40 摩尔% 以下，进一步优选为 30 摩尔% 以下。

[0046] 此外，组合使用十一烷基二酸、十二烷基二酸时，聚酰胺树脂的比重变小，成形体轻量化，因而优选。

[0047] 使用癸二酸以外的碳原子数 4 ~ 20 的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的情况下，其使用比例低于 50 摩尔%，优选为 40 摩尔% 以下。

[0048] 此外，也可使用对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸等芳香族二羧酸类等，也可组合使用它们。

[0049] 进而，除了二胺成分、二羧酸成分以外，作为构成聚酰胺树脂的成分，还可在不损害本发明的效果的范围使用 ϵ -己内酰胺、月桂内酰胺等内酰胺类、氨基己酸、氨基十一烷酸等脂肪族氨基羧酸类作为共聚成分。

[0050] 本发明中使用的聚酰胺树脂的制造方法没有特别限定，可根据任意的方法、聚合条件来实施。例如，可通过如下方法制造聚酰胺树脂：将由二胺（苯二甲胺等）和二羧酸（癸二酸等）形成的盐在水存在下，以加压状态升温，一边去除加入的水及缩合水一边在熔融状态下使其聚合。

[0051] 此外，也可通过将二胺（苯二甲胺等）直接加入到熔融状态的二羧酸（癸二酸等）中、在常压下缩聚的方法来制造聚酰胺树脂。该情况下，为了将反应体系保持在均匀的液体状态下，将二胺连续地加入到二羧酸中，其间，将反应体系升温以使反应温度不低于生成的寡酰胺及聚酰胺的熔点，并进行缩聚。

[0052] 此外，在聚酰胺树脂缩聚时，还可加入少量的单胺、单羧酸作为分子量调节剂。

[0053] 本发明中使用的聚酰胺树脂也可使用进一步进行加热处理、使熔融粘度增大的树脂。

[0054] 作为加热处理的方法，例如可列举出：使用旋转滚筒等分批式加热装置，在非活性气体气氛中或者减压下，在水存在下缓慢加热，避免熔接地使其结晶化之后，进而进行加热处理的方法；使用沟型搅拌加热装置，在非活性气体气氛中加热，使其结晶化之后，使用料斗形状的加热装置，在非活性气体气氛中进行加热处理的方法；使用沟型搅拌加热装置使其结晶化之后，使用旋转滚筒等分批式加热装置进行加热处理的方法等。

[0055] 其中，优选使用分批式加热装置进行结晶化和加热处理的方法。作为结晶化处理

的条件,优选的是:通过在相对于由熔融聚合得到的聚酰胺树脂为 1 ~ 30 质量 % 的水存在下,并且经过 0.5 ~ 4 小时升温至 70 ~ 120℃ 而结晶化,接着在非活性气体气氛中或减压下,以(由熔融聚合得到的聚酰胺树脂的熔点 -50℃) ~ (由熔融聚合得到的聚酰胺树脂的熔点 -10℃) 的温度进行 1 ~ 12 小时加热处理的条件。

[0056] 本发明中使用的聚酰胺树脂的数均分子量优选为 8,000 ~ 50,000,更优选为 10,000 ~ 45,000,进一步优选为 12,000 ~ 40,000。数均分子量低于 8,000 时,有冲击强度等聚酰胺树脂的机械物性降低的情况,此外,比 50,000 大时,需要在聚酰胺树脂合成时施加过度的热历程,有聚酰胺树脂的 YI 增加的情况。数均分子量处于该范围时,在成形加工时树脂的流动良好,因此可抑制在装置内部的滞留,所得到的成形体可以为混入的焦化物等少的、品质更良好的成形体。

[0057] 需要说明的是,聚酰胺树脂的数均分子量由以下的公式算出。

[0058] 数均分子量 = $2 \times 1000000 / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2])$

[0059] (式中, [COOH] 表示聚酰胺树脂中的末端羧基浓度 ($\mu\text{mol/g}$), [NH₂] 表示聚酰胺树脂中的末端氨基浓度 ($\mu\text{mol/g}$))。

[0060] 在本发明中,末端氨基浓度使用将在苯酚 / 乙醇混合溶液中溶解聚酰胺树脂而成的溶液用稀盐酸水溶液中和滴定而算出的值,末端羧基浓度使用将在苯甲醇中溶解聚酰胺树脂而成的溶液用氢氧化钠水溶液中和滴定而算出的值。

[0061] 此外,本发明中使用的聚酰胺树脂的熔点优选控制在 150 ~ 300℃ 的范围,更优选为 160 ~ 290℃,进一步优选为 170 ~ 290℃,特别优选为 180 ~ 290℃。通过使熔点处于上述范围,具有加工性变好的倾向,因而优选。

[0062] 此外,本发明中使用的聚酰胺树脂的玻璃化转变点优选为 50 ~ 130℃ 的范围。通过使玻璃化转变点处于上述范围,具有阻隔性变良好的倾向,因而优选。

[0063] 需要说明的是,在本发明中,聚酰胺树脂的熔点及玻璃化转变点是指可用差示扫描量热测定 (DSC) 法测定,一度使试样加热熔融来消除由热历程对结晶性产生的影响之后,再次升温而测定的熔点、玻璃化转变点。具体而言,例如,在氮气气氛下,以 10℃ / 分钟的速度从 30℃ 升温至预计的熔点以上的温度,保持 2 分钟之后,用液氮或干冰快速冷却测定样品。接着,以 10℃ / 分钟的速度升温至熔点以上的温度,可求出熔点、玻璃化转变点。

[0064] 此外,本发明中使用的聚酰胺树脂优选使用如下树脂:末端氨基浓度优选为低于 100 μ 当量 /g,更优选为 5 ~ 75 μ 当量 /g,进一步优选为 10 ~ 50 μ 当量 /g,末端羧基浓度优选为低于 200 μ 当量 /g,更优选为 10 ~ 150 μ 当量 /g,进一步优选为 50 ~ 130 μ 当量 /g。通过使末端氨基浓度及末端羧基浓度处于上述范围,有成形加工时的粘度稳定、加工性变得良好的倾向。此外,末端羧基浓度或末端氨基浓度处于上述范围时,有添加后述的碳二亚胺化合物时的聚酰胺树脂与碳二亚胺化合物的反应性变得良好、所得到的成形体的耐热老化性、耐水解性等物性优异的倾向,因而优选。

[0065] 此外,本发明中使用的聚酰胺树脂的反应后的二胺与二羧酸的摩尔比(反应后的二胺的摩尔数 / 反应后的二羧酸的摩尔数)优选为 0.98 ~ 1.1,更优选为 0.985 ~ 1.0,进一步优选为 0.99 ~ 0.999。在反应摩尔比偏离 0.98 ~ 1.1 的范围的情况下,聚酰胺树脂的数均分子量变得难以增加,因而不优选。此外,在反应摩尔比大于 1.1 的情况下,聚酰胺树脂的末端氨基过量,有容易产生由此得到的成形体的雾度上升或产生凝胶物的倾向,因而

不优选。

[0066] 在此,反应摩尔比 (r) 由下式求出。

[0067] $r = (1 - cN - b(C - N)) / (1 - cC + a(C - N))$

[0068] 式中, a : $M_1/2$

[0069] b : $M_2/2$

[0070] c : 18.015

[0071] M_1 : 二胺的分子量 (g/mol)

[0072] M_2 : 二羧酸的分子量 (g/mol)

[0073] N : 末端氨基浓度 (当量 /g)

[0074] C : 末端羧基浓度 (当量 /g)

[0075] 此外,本发明中使用的聚酰胺树脂在 96% 硫酸中在树脂浓度 1g/100cc、25℃ 的温度下测定的相对粘度优选为 1.7 ~ 4.7,更优选为 2.05 ~ 4.3,进一步优选为 2.45 ~ 3.9。相对粘度处于这样的范围时,有成形加工性变得良好的倾向,因而优选。

[0076] [聚酰胺树脂成形体]

[0077] 上述的聚酰胺树脂或包含该聚酰胺树脂的聚酰胺树脂组合物通过各种成形方法而形成各种形态的成形体。

[0078] 作为成形法,例如可例示出:注射成形、吹塑成形、挤出成形、压缩成形、真空成形、压制成形、直接吹塑成形、旋转成形、夹层成形、双色成形、熔融纺丝等成形法。

[0079] 本发明的聚酰胺树脂成形体的特征在于,其结晶性为 0 ~ 50%。结晶性优选为 0 ~ 30%,更优选为 0 ~ 15%,进一步优选为 0 ~ 5%。结晶性处于这样的范围时,成为成形体的机械强度优异的成形体,此外,可抑制吸水时弹性模量等机械物性的降低,可长期维持成形体的物性,因而优选。

[0080] 成形体的结晶性的调整可以通过例如控制成形温度、模具温度等来进行。具体而言,成形体为注射成形品的情况下,通过将料筒温度设为 170 ~ 350℃,将模具温度设为 10 ~ 150℃,将熔融树脂在模具内保持数秒至数十秒、具体而言为 1 ~ 60 秒,从而可控制结晶性。模具温度优选为 80 ~ 150℃,更优选为 90 ~ 130℃。模具温度处于该范围时,可维持优选的结晶性。

[0081] 成形体为膜或片的情况下,通过将接触辊的温度设为 80 ~ 150℃并控制收取速度,可制成具有规定结晶性的成形体。收取速度也与挤出机的螺杆径、扭矩、膜或片的大小有关,通常苯二甲胺 (A) 为 100 摩尔 % 的间苯二甲胺的情况下,优选为 1 ~ 50m/分钟。苯二甲胺 (A) 为间苯二甲胺 0 ~ 70 摩尔 %、对苯二甲胺 100 ~ 30 摩尔 % 的混合物的情况下,优选为 5 ~ 100m/分钟,更优选为 10 ~ 100m/分钟。此外,成形体为管、纤维等的情况下,通过将熔融树脂气冷或水冷时的冷却温度设为 30 ~ 90℃,由此可控制收取速度。

[0082] 此外,与成形体的种类无关,使树脂熔融的料筒温度的入口温度 (T_{in}) 与出口温度 (T_{out}) 的关系优选满足以下的式 (1)。

[0083] $T_{out} \geq T_{in} + 20^\circ\text{C} \dots (1)$

[0084] 通过调整料筒的入口与出口的温度使其满足该条件,可控制结晶性。

[0085] 此外,优选料筒的入口温度 (T_{in})、出口温度 (T_{out}) 与聚酰胺树脂的熔点 (T_m) 的关系满足以下式 (2) 及式 (3)。

[0086] $T_m+60^{\circ}\text{C} \geq T_{\text{out}} \geq T_m+10^{\circ}\text{C}$. . . (2)

[0087] $T_m+40^{\circ}\text{C} \geq T_{\text{in}} \geq T_m-50^{\circ}\text{C}$. . . (3)。

[0088] 进一步优选为

[0089] $T_m+40^{\circ}\text{C} \geq T_{\text{out}} \geq T_m+15^{\circ}\text{C}$

[0090] $T_m+20^{\circ}\text{C} \geq T_{\text{in}} \geq T_m-40^{\circ}\text{C}$

[0091] 特别优选为

[0092] $T_m+30^{\circ}\text{C} \geq T_{\text{out}} \geq T_m+20^{\circ}\text{C}$

[0093] $T_m+10^{\circ}\text{C} \geq T_{\text{in}} \geq T_m-30^{\circ}\text{C}$ 。

[0094] 可以认为,通过处于这样的范围,使聚酰胺树脂熔融时,可使作为结晶化起点的结晶核适度地存在于熔融树脂中,而不使其过度熔融,促进结晶化,调整成形体的结晶性变得容易。

[0095] 此外,与成形体的种类无关,使树脂熔融的螺杆的压缩比为 2~4,更优选为 2.2~3.6,该螺杆促进聚酰胺树脂的结晶化,容易调整成形体的结晶性,因而优选。此外,将螺杆全长(自供给部至压缩部前端)设为 1 时的压缩部的长度优选为 0.1~0.25,更优选为 0.11~0.2,进一步优选为 0.11~0.15。通过使用这样的范围的压缩比、压缩部长度的螺杆,可使作为结晶化的起点的结晶核适度地存在于熔融树脂中,促进结晶化,调整成形体的结晶性变得容易,因而优选。

[0096] 此外,与成形体的种类无关,通过将成形体在聚酰胺树脂的玻璃化转变点(T_g)以上的温度中保持数分钟至数小时而实施热处理(结晶化处理),可促进结晶化,还可以调整结晶性。此时的优选温度为

[0097] $T_g+20^{\circ}\text{C} \sim T_m-20^{\circ}\text{C}$,更优选为 $T_g+40^{\circ}\text{C} \sim T_m-40^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $T_g+60^{\circ}\text{C} \sim T_m-60^{\circ}\text{C}$ 。

[0098] 此外,与成形体的种类无关,也可通过调整成形前的聚酰胺树脂的含水率来调整成形体的结晶性。成形前的聚酰胺树脂的含水率的调整可采用公知的方法。例如可列举出:在温度 60~180 $^{\circ}\text{C}$,优选为 80~150 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内干燥例如 2 小时以上、优选为 3 小时以上,上限为 24 小时左右的方法。干燥可在减压下进行也可在常压下进行,但优选在减压下进行。此外,作为干燥时的气氛,可为空气、氮气、非活性气体等中的任一种。在使用除湿空气的情况下在 100 $^{\circ}\text{C}$ 以下、优选在 90 $^{\circ}\text{C}$ 以下进行干燥,这从防止聚酰胺树脂的着色的观点出发是优选的。作为干燥时的装置,可使用静置型干燥机、旋转型干燥机、流化床型干燥机(fluid bed dryers)、具有搅拌叶片的干燥机等。由于成形前的聚酰胺树脂具有适度的含水率,因此成形加工时可促进结晶化。聚酰胺树脂的优选含水率为 0.02~0.15 质量%,更优选为 0.03~0.10 质量%,进一步优选为 0.04~0.09 质量%。

[0099] 需要说明的是,在本发明中,聚酰胺树脂成形体的结晶性的测定使用差示扫描量热计,由以下公式算出。

[0100] 结晶性 (%) = $(Q_c/Q_m) \times 100$

[0101] (Q_m 表示聚酰胺树脂成形体的熔解热量, Q_c 表示聚酰胺树脂成形体升温时的结晶化热量。)

[0102] 具体而言,自成形体切取约 10mg 的样品,使用株式会社岛津制作所制造的差示扫描量热计 DSC-50,通过下述方法测定。

[0103] 标准物质： α -氧化铝

[0104] 试样量：约 10mg

[0105] 升温速度：10℃ / 分钟

[0106] 测定温度范围：25 ~ 300℃

[0107] 气氛：氮气 30ml/ 分钟

[0108] 需要说明的是，众所周知，熔解热量为树脂熔融时的每单位重量成形体的吸收热量，结晶化热量为在升温时树脂结晶化时的每单位重量成形体的发热量。可以说结晶性的值越小，则成形体的结晶度越高。

[0109] 此外，本发明的聚酰胺树脂成形体的特征在于，其含水率为 0.1 ~ 2%。

[0110] 聚酰胺树脂成形体的含水率优选为 0.2 ~ 1.8 质量%，更优选为 0.3 ~ 1.4 质量%，进一步优选为 0.4 ~ 1 质量%。含水率处于上述范围内，并且结晶性处于上述范围时，本发明的聚酰胺树脂成形体令人惊奇地可维持很高的弹性模量等机械强度。这点完全颠覆了通常所说的聚酰胺树脂由于吸收水分而产生强度降低这一常识。

[0111] 聚酰胺树脂成形体的含水率低于 0.1% 的情况下，成形体的强度不足，韧性不足，因此不能维持很高的机械强度，另外容易产生裂纹等。含水率超过 2%，机械强度的保持率也会恶化，长期使用时机械强度降低。

[0112] 含水率的调整可由以下方法实施：将聚酰胺树脂成形体在例如 20℃ ~ 60℃ 的条件下，保持 50 ~ 100%RH 的湿度进行保存使其吸湿的方法；或者在水中保存使其吸水的方法；另外，在这些吸湿处理之后，进行加热干燥的方法等来实施。此外，可列举出：在加热装置中共同投入聚酰胺树脂成形体与水或者蒸汽，例如升温至 40 ~ 150℃，制备成具有规定含水率的方法等，但不限于于它们。

[0113] 需要说明的是，在本发明中，聚酰胺树脂成形体的含水率的测定可用卡尔费歇尔法 (Karl Fisher Method) 测定，通过将自成形体切取的试验片用例如平沼产业 (株) (Hiranuma Sangyo Co., Ltd.) 制造的卡尔费歇尔微量水分测定装置 (Karl Fisher Moisture Meter) (ZQ-2000)，将测定温度设为聚酰胺树脂的熔点 -5℃，在 30 分钟的气化条件下对水分进行定量，从而求出含水率来进行。

[0114] [成形方法]

[0115] 对于本发明的聚酰胺树脂成形体，使用上述的聚酰胺树脂，通过上述的、例如注射成形、吹塑成形、挤出成形、压缩成形、真空成形、压制成形、直接吹塑成形、旋转成形、夹层成形、双色成形、熔融纺丝等，可制造规定形状的成形体。例如，通过共混聚酰胺树脂与根据期望的各种添加成分，将它们投入到料筒温度调整为 200 ~ 350℃ 左右的注射成形机中，制成熔融状态并导入到规定形状的模具内，可制造注射成形体。

[0116] 例如，在制造片、膜时，可将聚酰胺树脂 (或组合物) 挤出成形并根据常用方法而制造，具体而言，通过以下方法得到：将聚酰胺树脂组合物熔融，连续地由 T 模具挤出，边用铸轧辊冷却边成形为膜状的 T 模具法；由环状口模连续地挤出，使其与水接触而冷却的水冷吹胀法；同样由环状口模挤出，用空气冷却的气冷吹胀法等。此外也可为层叠的片、膜。

[0117] 需要说明的是，对于本发明的聚酰胺树脂成形体的片、膜，基于厚的成形体为“片”、薄的成形体为“膜”这一一般定义，在正确规定的情况下，0.1mm 以上的成形体为“片”，低于 0.1mm 的成形体为“膜”。

[0118] 此外,也可制造管、(异形)挤出品,另外,拉伸为管状之后,可由模具进行模具压缩,由此制成波纹管那样的蛇腹状的管,或切断为螺旋状,由此制成螺旋管等。

[0119] 对于本发明的聚酰胺树脂成形体,通过使成形体满足上述的结晶性及含水率的条件,从而成为弹性模量等机械强度优异、没有长期使用时机械强度降低的问题的癸二酰苯二甲胺系聚酰胺树脂成形体。

[0120] 虽然还无法充分明确这样的条件与提高成形体的性能之间的关系,但通过使结晶性及含水率处于本发明规定的范围,会表现出这样优异的性能。

[0121] 本发明中使用的聚酰胺树脂的结晶度高,因此即使水分量上升、弹性模量也难以降低,水分子配位的酰胺基的浓度低,因此难以吸水、弹性模量难以降低,非晶部分的吸水性低等,可能与这些因素有关,但不能确定。此外,由于分子结构上苯二甲胺与癸二酸存在特定量,因此可推定其为即使吸水其物性的降低也少的特异性晶体结构,但目前不能确定。

[0122] [其它添加剂等]

[0123] 本发明的聚酰胺树脂成形体中使用的聚酰胺树脂在不损害本发明的目的的范围 内根据需要可配混各种添加剂来制成聚酰胺树脂组合物。具体而言,可配混例如磷系、受阻酚系、受阻胺系、有机硫系、草酰苯胺系、芳香族仲胺系等有机系稳定剂;铜化合物、卤化物等无机系稳定剂;玻璃系填料(玻璃纤维、粉碎玻璃纤维(研磨纤维)、玻璃片、玻璃珠等)、硅酸钙系填料(硅灰石等)、云母、滑石、高岭土、钛酸钾晶须、氮化硼、碳纤维等无机填料;滑石、氮化硼等结晶核剂;碳二亚胺化合物等耐水解性改良剂;导电剂;滑剂;增塑剂;脱模剂;颜料;染料;分散剂;抗静电剂;紫外线吸收剂;抗冲击性改良剂;阻燃剂及其它众所周知的添加剂。

[0124] 例如,玻璃系填料的配混量相对于 100 质量份聚酰胺树脂,优选为 5 ~ 200 质量份,更优选为 10 ~ 150 质量份,进一步优选为 20 ~ 100 质量份。无机系填料的配混量相对于 100 质量份聚酰胺树脂,优选为 0.1 ~ 100 质量份,更优选为 0.5 ~ 50 质量份,进一步优选为 1 ~ 30 质量份。结晶核剂的配混量相对于 100 质量份聚酰胺树脂,优选为 0.1 ~ 100 质量份,更优选为 0.5 ~ 50 质量份,进一步优选为 1 ~ 30 质量份。脱模剂的配混量相对于 100 质量份聚酰胺树脂,优选为 0.1 ~ 10 质量份,更优选为 0.2 ~ 8 质量份,进一步优选为 0.5 ~ 5 质量份。

[0125] 此外,在不损害本发明的效果的范围内,还可配混除上述聚酰胺树脂以外的其它树脂。该情况下,相对于 100 质量份聚酰胺树脂,优选为 5 ~ 200 质量份,更优选为 10 ~ 150 质量份,进一步优选为 20 ~ 100 质量份。

[0126] 在这些添加剂中,优选配混作为耐水解性改良剂的碳二亚胺化合物(C)。作为碳二亚胺化合物,可优选列举出用各种方法制造的芳香族、脂肪族或脂环式的聚碳二亚胺化合物。在这些当中,从挤出时等的熔融混炼性的方面出发,优选使用脂肪族或脂环式聚碳二亚胺化合物,更优选使用脂环式聚碳二亚胺化合物。

[0127] 这些碳二亚胺化合物(C)可通过使有机多异氰酸酯进行脱羧缩合反应来制造。例如可列举在碳二亚胺化催化剂存在下,使各种有机多异氰酸酯在约 70℃ 以上的温度下在不活性溶剂中或者不使用溶剂地进行脱羧缩合反应来合成的方法等。异氰酸酯基的含量优选为 0.1 ~ 5%,更优选为 1 ~ 3%。通过设定为上述那样的范围,存在与聚酰胺树脂的反应变容易、耐水解性变良好的倾向。

[0128] 作为碳二亚胺化合物 (C) 的合成原料即有机多异氰酸酯,例如可使用芳香族二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯、脂环式二异氰酸酯等各种有机二异氰酸酯、它们的混合物。

[0129] 作为有机二异氰酸酯,具体而言,可例示出 1,5-萘二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基二甲基甲烷二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4-二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、2,6-二异丙基苯基异氰酸酯、1,3,5-三异丙基苯-2,4-二异氰酸酯、亚甲基双(4,1-亚环己基)-二异氰酸酯等,可组合使用两种以上。在这些当中,优选为二环己基甲烷-4,4-二异氰酸酯、亚甲基双(4,1-亚环己基)-二异氰酸酯。

[0130] 为了将碳二亚胺化合物 (C) 的末端封闭来控制其聚合度,还优选使用单异氰酸酯等封端剂。作为单异氰酸酯,例如可列举出异氰酸苯酯、异氰酸甲苯酯、异氰酸二甲基苯酯、异氰酸环己酯、异氰酸丁酯、异氰酸萘酯等,也可组合使用两种以上。

[0131] 需要说明的是,作为封端剂,并不限定于上述的单异氰酸酯,只要为可与异氰酸酯反应的活泼氢化合物即可。作为这样的活泼氢化合物,在脂肪族、芳香族、脂环式化合物中,可例示出甲醇、乙醇、苯酚、环己醇、N-甲基乙醇胺、聚乙二醇单甲醚、聚丙二醇单甲醚等具有-OH基的化合物;二乙胺、二环己胺等仲胺;丁胺、环己胺等伯胺;琥珀酸、安息香酸、环己烷羧酸等羧酸;乙基硫醇、烯丙基硫醇、苯硫酚等硫醇类;具有环氧基的化合物等,也可组合使用两种以上。

[0132] 作为碳二亚胺化催化剂,例如可使用 1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、3-甲基-1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、1-乙基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、3-甲基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物及它们的 3-磷杂环戊烯异构体等磷杂环戊烯氧化物等,钛酸四丁酯等金属催化剂等,在这些当中,从反应性的方面出发,优选为 3-甲基-1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物。碳二亚胺化催化剂也可以组合使用两种以上。

[0133] 碳二亚胺化合物 (C) 的含量相对于 100 质量份聚酰胺树脂,优选为 0.1~2 质量份,更优选为 0.1~1.5 质量份,进一步优选为 0.2~1.5 质量份,特别优选为 0.3~1.5 质量份。碳二亚胺化合物 (C) 的含量低于 0.1 质量份时,聚酰胺树脂的耐水解性不充分,挤出等熔融混炼时容易发生喷出不均,熔融混炼容易变得不充分。另一方面,若超过 2 质量份,则熔融混炼时的树脂的粘度显著增加,熔融混炼性、成形加工性容易变差。

[0134] 实施例

[0135] 以下通过实施例及比较例,对本发明进行更详细地说明,但本发明不受这些实施例的限定性解释。

[0136] 另外,用于本发明中的评价的测定通过以下方法进行。

[0137] [评价方法]

[0138] 对于将实施例 1~14 及比较例 1~5 的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物成形而成的试验片,进行下述 (1)~(4) 的评价。

[0139] (1) 弯曲强度 (单位:MPa)

[0140] 使用由下述方法而得到的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物,以后述表 1~3 中记载的组成及成形条件,使用 FANUC Corporation 制造的注射成形机 100T,制作试验片 (ISO

试验片厚度 4mm)。需要说明的是,在成形前,对于实施例 2、5 ~ 8、11、12 的树脂组合物,用 80℃ 的除湿空气(露点:-40℃)干燥 8 小时,对于除它们以外的聚酰胺树脂,在 150℃ 下实施 5 小时的真空干燥。

[0141] 对所得到的试验片以表中记载的条件进行热处理(结晶化处理),基于 JIS K7171 求出弯曲强度(MPa),将其作为吸水处理前的弯曲强度。需要说明的是,装置使用东洋精机株式会社(Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.)制造的拉伸试验机(tensile strength tester)“Strograph”,将测定温度设为 23℃,将测定湿度设为 50%RH 并进行测定。

[0142] 此外,对用同上的方法进行注射成形而得到试验片以表 1 ~ 3 中记载的条件实施热处理及吸水处理之后,以同上的方法求出弯曲强度,将其作为吸水处理后的弯曲强度。需要说明的是,在不进行热处理、吸水处理的情况下,表中的热处理条件、吸水处理条件栏记载为“无”(以下,对(2) ~ (4)也相同)。

[0143] (2) 弯曲弹性模量(单位:GPa)

[0144] 使用由下述方法而得到的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物,以表 1 ~ 3 中记载的组成及成形条件,用 FANUC Corporation 制造的注射成形机 100T,制作试验片(ISO 试验片厚度 4mm)。需要说明的是,在成形前,对于实施例 2、5 ~ 8、11、12 的树脂组合物,用 80℃ 的除湿空气(露点:-40℃)干燥 8 小时,对于除它们以外的聚酰胺树脂,在 150℃ 下实施 5 小时的真空干燥。

[0145] 对所得试验片以表 1 ~ 3 中记载的条件进行热处理(结晶化处理),基于 JIS K7171 求出弯曲弹性模量(GPa),将其作为吸水处理前的弯曲强度。需要说明的是,装置使用东洋精机株式会社制造的 Strograph,将测定温度设为 23℃,将测定湿度设为 50%RH 并进行测定。

[0146] 此外,对用同上的方法进行注射成形而得到的试验片以表 1 ~ 3 中记载的条件实施热处理及吸水处理之后,以同上的方法求出弯曲弹性模量,将其作为吸水处理后的弯曲强度。

[0147] (3) 结晶性(单位:%)

[0148] 使用由下述方法而得到的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物,以表 1 ~ 3 中记载的组成及成形条件,用 FANUC Corporation 制造的注射成形机 100T,制作试验片(大小 125×13mm、实施例 2、5 ~ 8、11、12 为 1mm 厚,除此以外厚度为 4mm)。需要说明的是,在成形前,对于实施例 2、5 ~ 8、11、12 的树脂组合物,用 80℃ 的除湿空气(露点:-40℃)干燥 8 小时,对于除它们以外的聚酰胺树脂,在 150℃ 下实施 5 小时的真空干燥。

[0149] 对所得试验片以表 1 ~ 3 中记载的条件实施热处理(结晶化处理)及吸水处理之后,通过差示扫描量热测定,由以下公式算出结晶性。

[0150] 结晶性(%) = $(Q_c/Q_m) \times 100$

[0151] (Q_m 表示聚酰胺树脂成形体的熔解热量, Q_c 表示聚酰胺树脂成形体的升温时的结晶化热量。)

[0152] 具体而言,自试验片切取约 10mg 的样品,使用株式会社岛津制作所(SHIMADZU Corporation)制造的差示扫描量热计 DSC-50,通过下述方法测定。

[0153] 标准物质:α-氧化铝

[0154] 试样量:约 10mg

[0155] 升温速度:10℃ / 分钟

[0156] 测定温度范围:25 ~ 300℃

[0157] 气氛:氮气 30ml/ 分钟

[0158] (4) 含水率(单位:%)

[0159] 以与上述(3)结晶性的评价相同的方法注射成形试验片,对所得试验片以表1~3中记载的条件进行热处理(结晶化处理)。自该试验片切取0.5g,使用平沼产业(株)制造的卡尔费歇尔微量水分测定装置(ZQ-2000),将测定温度设为聚酰胺树脂的熔点-5℃,在30分钟的气化条件下对水分量进行定量,求出吸水处理前的试验片中的含水率。

[0160] 此外,对以同上的方法注射成形而得到的试验片,以表1~3中记载的条件实施热处理及吸水处理之后,以同上的方法求出含水率,将其作为吸水处理后的含水率。

[0161] [原材料]

[0162] 癸二酰苯二甲胺系聚酰胺树脂:

[0163] 作为癸二酰苯二甲胺系聚酰胺树脂,使用由以下的制造例1~6而得到的聚酰胺树脂-1~6(“聚酰胺-1”~“聚酰胺-6”)。

[0164] <制造例1>

[0165] 在具备搅拌机、分凝器、冷却器、温度计、滴加装置及氮气导入管、线料模头的内容积50升的反应容器中,称重并投入精确称量的8950g(44.25mol)癸二酸、12.54g(0.074mol)次亚磷酸钙、6.45g(0.079mol)醋酸钠(次亚磷酸钙与醋酸钠的摩尔当量比为1.0)。用氮气充分置换反应容器内之后,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(44.24mol)对苯二甲胺。其间,使内部温度连续上升至281℃。在滴加工序中,将压力控制在0.5MPa,生成水通过分凝器及冷却器排出到体系外。分凝器的温度控制在145~147℃的范围。对苯二甲胺滴加结束后,以0.4MPa/小时的速度降压,用60分钟降压至常压。其间,内部温度升温至299℃。然后以0.002MPa/分钟的速度降压,经20分钟降压至0.08MPa。其后,在0.08MPa下继续反应,直至搅拌装置的扭矩达到规定值为止。在0.08MPa下反应的时间为10分钟。然后,用氮气将体系内加压,自线料模头取出聚合物,将其粒料化,得到约13kg的聚酰胺树脂-1(以下称为“聚酰胺-1”)。

[0166] 聚酰胺-1的熔点为281℃,玻璃化转变点为75.0℃,数均分子量为14,493,相对粘度(在96%硫酸中,以树脂浓度1g/100cc、温度25℃进行测定)为2.19,末端氨基浓度为55.3μ当量/g,末端羧基浓度为82.7μ当量/g。

[0167] <制造例2>

[0168] 在制造例1中,将间苯二甲胺与对苯二甲胺的混合比例设为表中记载的比例,除此以外,与制造例1同样操作,得到聚酰胺树脂-2(以下称为“聚酰胺-2”)。

[0169] 聚酰胺-2的熔点为263℃,玻璃化转变点为70.0℃,数均分子量为12,285,相对粘度(在96%硫酸中,以树脂浓度1g/100cc、温度25℃进行测定)为2.15,末端氨基浓度为43.8μ当量/g,末端羧基浓度为119μ当量/g。

[0170] <制造例3>

[0171] 在具备搅拌机、分凝器、全凝器、温度计、滴液漏斗及氮气导入管、线料模头的反应容器中,投入精确称量的12,135g(60mol)癸二酸、3.105g次亚磷酸钠一水合物

($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (以聚酰胺树脂中的磷原子浓度计为 50ppm)、1.61g 醋酸钠,充分氮气置换之后,进而在少量的氮气气流下边搅拌体系内边加热至 170°C。醋酸钠 / 次亚磷酸钠一水合物的摩尔比设为 0.67。

[0172] 其中,在搅拌下滴加间苯二甲胺与对苯二甲胺的 5:5 的混合二胺 8,172g(60mol),边将生成的缩合水排出到体系外边将体系内连续升温。混合间苯二甲胺的滴加结束之后,将内部温度设为 260°C,继续熔融聚合反应 40 分钟。

[0173] 然后,用氮气将体系内加压,自线料模头取出聚合物,将其粒料化,得到约 24kg 的聚酰胺树脂-3(以下称为“聚酰胺-3”)。

[0174] 聚酰胺-3 的熔点为 234°C,玻璃化转变点为 67.0°C,数均分子量为 20,000,相对粘度(在 96% 硫酸中,以树脂浓度 1g/100cc、温度 25°C 进行测定)为 2.45,末端氨基浓度为 15.0 μ 当量/g,末端羧基浓度为 85.0 μ 当量/g。

[0175] <制造例 4 ~ 6 >

[0176] 在制造例 3 中,将间苯二甲胺与对苯二甲胺的混合比例设为表中记载的比例,除此以外,与制造例 3 同样操作,得到聚酰胺树脂-4 ~ 6(以下称为“聚酰胺-4”~“聚酰胺-6”)。

[0177] 聚酰胺-4 的熔点为 224°C、玻璃化转变点为 66.5°C、数均分子量为 18,182、相对粘度(在 96% 硫酸中,以树脂浓度 1g/100cc、温度 25°C 进行测定)为 2.33、末端氨基浓度为 20.0 当量/g、末端羧基浓度为 90.0 μ 当量/g。

[0178] 聚酰胺-5 的熔点为 212°C,玻璃化转变点为 64.4°C,数均分子量为 14,286,相对粘度(在 96% 硫酸中,以树脂浓度 1g/100cc、温度 25°C 进行测定)为 2.09,末端氨基浓度为 60.0 μ 当量/g,末端羧基浓度为 80.0 μ 当量/g。

[0179] 聚酰胺-6 的熔点为 191°C,玻璃化转变点为 60.0°C,数均分子量为 15,221,相对粘度(在 96% 硫酸中,以树脂浓度 1g/100cc、温度 25°C 进行测定)为 2.27,末端氨基浓度为 55.6 μ 当量/g,末端羧基浓度为 75.8 μ 当量/g。

[0180] 其它的聚酰胺树脂:

[0181] • 聚酰胺 6;

[0182] 宇部兴产株式会社(Ube Industries, Ltd.) 制造,商品名“UBENylon 1015B”

[0183] 熔点 220°C、玻璃化转变点 46°C、数均分子量 15,000(制造商公布值)

[0184] • 聚酰胺 610;

[0185] 东丽工业株式会社(Toray Industries, Inc) 制造,商品名“AMILAN CM2001”

[0186] 熔点 225°C

[0187] 其它的添加剂:

[0188] • 弹性体;

[0189] 使用由下述条件制造的物质。

[0190] 将苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、马来酸酐及自由基引发剂用亨舍尔混合机均匀混合之后,使用双螺杆挤出机(螺杆径 30mm、L/D = 42),以料筒温度 230°C、螺杆转速 300rpm 使其熔融反应、粒料化,得到改性氢化嵌段共聚物(以下简称为“改性 SEBS”)。需要说明的是,作为马来酸酐,使用三菱化学(株)(Mitsubishi Chemical Corporation) 制造的马来酸酐,作为自由基引发剂,使用 1,3-双(2-叔丁基过氧化异丙

基) 苯 (Kayaku Akzo Corporation 制造的商品名“Perkadox14”, 10 小时的半衰期温度为 121℃)。将如此操作而得到的改性 SEBS 加热减压干燥之后, 由使用甲醇钠的滴定而求出马来酸酐的付加量, 结果为 0.5 质量 %。

[0191] • 碳二亚胺化合物:

[0192] 脂环式聚碳二亚胺化合物

[0193] Nisshinbo Chemical Inc. 制造

[0194] 商品名“CARBODILITE LA-1”

[0195] • 玻璃纤维:

[0196] 短切纤维 (Chopped Strands)

[0197] Nippon Electric Glass 制造

[0198] 商品名“T-275H”

[0199] • 滑石:

[0200] HAYASHI KASEI Co 制造

[0201] 商品名“MICRON WHITE # 5000S”

[0202] • 脱模剂:

[0203] 褐煤酸钙

[0204] Clariant Japan 制造

[0205] 商品名“Licomont CAV102”

[0206] (实施例 1、3、4、9、10、13、14)

[0207] 使用由上述制造例 1 ~ 3、6 得到的聚酰胺 -1 ~ 聚酰胺 -3、聚酰胺 -6, 以成为后述表 1 ~ 2 中示出的组成的方式, 称量其它各成分, 用转鼓共混, 并用 FANUC Corporation 制造的注射成形机 100T, 以上述条件及表 1 ~ 2 中记载的条件成形, 得到成形体 (试验片), 进行上述 (1) ~ (4) 的评价。在下述表 1 ~ 2 中示出结果。

[0208] (实施例 2、5 ~ 8、11、12)

[0209] 以成为后述表 1 ~ 2 中示出的组成的方式, 称量由上述制造例 1、4、5 而得到的聚酰胺 -1、聚酰胺 -4 及聚酰胺 -5 及其它各成分, 将不包括玻璃纤维在内的成分用转鼓共混, 自双螺杆挤出机 (TOSHIBA MACHINE Co. 制造的“TEM26SS”) 的主进料部投入并熔融之后, 侧向进料玻璃纤维。挤出机的设定温度自主进料部至侧向进料部设为 300℃, 自侧向进料部至出口部设为 290℃, 进行挤出混炼、粒料化, 制作聚酰胺树脂组合物粒料。使用所得到的聚酰胺树脂组合物的粒料, 用 FANUC Corporation 制造的注射成形机 100T, 以上述条件及表 1 ~ 2 中记载的条件成形, 得到成形体 (试验片), 进行上述 (1) ~ (4) 的评价。在下述表 1 ~ 2 中示出结果。

[0210] [表 1]

[0211]

			实施例						
			1	2	3	4	5	6	7
癸二酰苯二甲胺系聚酰胺树脂	PXDA	摩尔%	100	100	80	50	30	40	30
	MXDA	摩尔%			20	50	70	60	70
	癸二酸	摩尔%	100	100	100	100	100	100	100
组成									
聚酰胺-1	质量份		100	100					
聚酰胺-2	质量份				100				
聚酰胺-3	质量份					100			
聚酰胺-4	质量份							100	
聚酰胺-5	质量份						100		100
聚酰胺-6	质量份								
聚酰胺 6	质量份								
聚酰胺 610	质量份								
碳二亚胺	质量份								
改性SEBS	质量份			9.1			9.3	9.3	9.1
玻璃纤维	质量份			73			74	74	73
滑石	质量份						1.9	1.9	
脱模剂	质量%			0.55			0.56	0.56	0.55
成形条件									
入口温度 (Tin)	°C		280	290	240	220	200	200	200
出口温度 (Tout)	°C		310	310	280	250	250	225	240
模具温度	°C		30	90	50	80	100	90	110
热处理温度			150°C ×1 小时	无	150°C ×1 小时	150°C ×1 小时	无	无	无
结晶化热量	J/g		0	0.2	0	0	0.9	6.7	0.7
溶解热量	J/g		70	38	65	52	24	26	24
结晶性	%		0	0.5	0	0	3.8	25.8	2.9
吸水处理条件	水或气氛		23°C 水中	23°C 水中	23°C 水中	23°C 水中	23°C 水中	40°C 75%RH	40°C 90%RH
	时间		28 天	1 天	7 天	1 天	14 天	4 天	10 天
水分率	吸水处理前	%	0.08	0.05	0.08	0.08	0.06	0.07	0.05
	吸水处理后	%	0.90	0.10	0.25	0.15	0.35	0.50	1.5
弯曲强度	吸水处理前	MPa	122	287	125	130	276	274	285
	吸水处理后	MPa	115	258	120	115	250	272	241
弯曲弹性模量	吸水处理前	GPa	2.88	11.9	2.80	2.75	11.7	11.6	11.5
	吸水处理后	GPa	2.96	11.9	2.80	2.55	11.0	11.5	10.7

[0212] [表 2]

[0213]

			实施例						
			8	9	10	11	12	13	14
癸二酰苯二甲胺系聚酰胺树脂	PXDA	摩尔%	40			30	40	100	100
	MXDA	摩尔%	60	100	100	70	60		
	癸二酸	摩尔%	100	100	100	100	100	100	100
组成									
聚酰胺-1	质量份							100	100
聚酰胺-2	质量份								
聚酰胺-3	质量份								
聚酰胺-4	质量份	100					100		
聚酰胺-5	质量份					100			
聚酰胺-6	质量份		100	100					
聚酰胺 6	质量份								
聚酰胺 610	质量份								
碳二亚胺	质量份			0.5					
改性SEBS	质量份	9.1				9.3	9.3		
玻璃纤维	质量份	7.3				7.4	7.4		
滑石	质量份					1.9	1.9		
脱模剂	质量%	0.55				0.56	0.56		
成形条件									
入口温度 (Tin)	°C	190	180	180	200	200	290	290	
出口温度 (Tout)	°C	235	230	230	240	225	310	310	
模具温度	°C	100	30	30	110	80	90	90	
热处理温度		无	150°C ×1小时	150°C ×1小时	无	无	无	无	
结晶化热量	J/g	0.6	0	0	1.2	1.1	0.2	0.2	
溶解热量	J/g	26	35	35	24	26	70	70	
结晶性	%	2.3	0	0	5.0	42.7	0.3	0.3	
吸水处理条件	水或气氛		50°C 80%RH	60°C 90%RH	60°C 90%RH	23°C 水中	40°C 75%RH	23°C 水中	23°C 水中
	时间		3天	2天	2天	14天	4天	7天	14天
水分率	吸水处理前	%	0.08	0.08	0.08	0.06	0.07	0.08	0.08
	吸水处理后	%	0.40	0.70	0.70	0.36	0.53	0.50	0.67
弯曲强度	吸水处理前	MPa	282	136	136	276	274	122	122
	吸水处理后	MPa	265	111	125	245	240	121	119
弯曲弹性模量	吸水处理前	GPa	11.4	3.24	3.24	11.7	11.6	2.88	2.88
	吸水处理后	GPa	11.0	2.82	3.01	10.8	10.5	2.91	2.94

[0214] (比较例 1 ~ 5)

[0215] 作为聚酰胺树脂,使用上述聚酰胺 6、聚酰胺 610、由上述制造例 1、5、6 得到的聚酰胺-1、聚酰胺-5、聚酰胺-6,与上述实施例 1 同样操作,以上述的条件及表 3 中记载的条件成形,得到成形体(试验片),进行各种评价(1)~(4)。在下述表 3 中示出结果。

[0216] [表 3]

[0217]

			比较例				
			1	2	3	4	5
癸二酰苯二甲胺系 聚酰胺树脂	PXDA	摩尔%			100	30	
	MXDA	摩尔%				70	100
	癸二酸	摩尔%			100		100
组成							
聚酰胺-1	质量份				100		
聚酰胺-2	质量份						
聚酰胺-3	质量份						
聚酰胺-4	质量份						
聚酰胺-5	质量份					100	
聚酰胺-6	质量份						100
聚酰胺 6	质量份		100				
聚酰胺 610	质量份			100			
碳二亚胺	质量份						
改性SEBS	质量份						
玻璃纤维	质量份						
滑石	质量份						
脱模剂	质量%						
成形条件							
入口温度 (Tin)	°C		220	220	280	200	230
出口温度 (Tout)	°C		260	260	310	240	230
模具温度	°C		30	30	60	30	70
热处理温度			150°C ×1小时	150°C ×1小时	150°C ×24小时	无	无
结晶化热量	J/g		0	0	0	40	37
熔解热量	J/g		67	60	70	44	38
结晶性	%		0	0	0	90.9	97.4
吸水处理条件	水或气氛		23°C 水中	23°C 水中	无	沸水	23°C 90%RH
	时间		28 天	28 天		24 小时	1 天
水分率	吸水处理前	%	0.11	0.09	0.03	0.08	0.08
	吸水处理后	%	6.3	1.4	0.03	2.5	0.15
弯曲强度	吸水处理前	MPa	113	81	100	100	86
	吸水处理后	MPa	25	41	100	75	65
弯曲弹性模量	吸水处理前	GPa	2.58	1.92	2.50	2.60	2.40
	吸水处理后	GPa	0.49	0.93	2.50	2.40	2.20

[0218] (实施例 15)

[0219] 将由制造例 6 得到的聚酰胺-6 在 150℃ 下真空干燥 5 小时,使用由具有 30mm ϕ 、L/D = 24、螺杆全长(自供给部至压缩部前端)为 1 吋的压缩部的长度为 0.125 的螺杆的单螺杆挤出机与 T 模具组成的膜成形机,在螺杆入口温度 180℃、出口温度 240℃ 的条件下挤出,在辊温度 80℃、收取速度 10m/ 分钟 的条件下边冷却边卷取,得到厚度 100 μ m 的膜。将所得到的膜在空气气氛下在 130℃ 下保持 5 分钟。

[0220] 以 JIS K7127 为基准试验膜的拉伸特性,求出弹性模量及破裂时的应力(MPa),将其作为吸水处理前的弹性模量及破裂强度。需要说明的是,作为测定装置,使用东洋精机株式会社制造的 Stograph,在试验片宽 10mm、卡盘间距 50mm、拉伸速度 50mm/ 分钟、测定温度 23℃、测定湿度 50%RH 的条件下进行测定。

[0221] 此外,将以同上的方法挤出成形而得到的膜在 23℃、60%RH 的条件下保存 2 天之后,同样地实施拉伸试验,求出吸水处理后的弹性模量及破裂强度。

[0222] 吸水处理前的膜的弹性模量为 2,000MPa,破裂强度为 53MPa。吸水处理后的弹性模量为 1,950MPa,破裂强度为 50MPa。

[0223] 吸水处理后的膜的结晶化热量为 3J/g,熔解热量为 34J/g,结晶性为 8.8%。此外,含水率为 0.20%。

[0224] 产业上的可利用性

[0225] 本发明的聚酰胺树脂成形体由于弹性模量等机械强度优异,没有长期使用时机械强度降低的问题,因此作为注射成形品、膜、片、管、软管、线、纤维等,可广泛用于各种用途,可优选用于各种膜、片、层叠膜、层叠片、管、软管、管道、中空容器、瓶等各种容器、各种部件/构件、产业材料、工业材料、家庭用品,产业上的利用性非常高。