

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4060251号  
(P4060251)

(45) 発行日 平成20年3月12日(2008.3.12)

(24) 登録日 平成19年12月28日(2007.12.28)

(51) Int.Cl.		F I
<b>CO8L 77/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 77/00
<b>CO8K 3/24</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/24
<b>CO8K 3/32</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/32

請求項の数 12 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2003-271735 (P2003-271735)	(73) 特許権者	303046314
(22) 出願日	平成15年7月8日(2003.7.8)		旭化成ケミカルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2004-43812 (P2004-43812A)		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(43) 公開日	平成16年2月12日(2004.2.12)	(72) 発明者	大橋 亜沙美
審査請求日	平成16年12月13日(2004.12.13)		千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2002-201249 (P2002-201249)	(72) 発明者	荒巻 政昭
(32) 優先日	平成14年7月10日(2002.7.10)		千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		審査官 中川 淳子

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】

(a) ポリアミド、(b) リン酸類、亜リン酸類、次亜リン酸類、リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類、次亜リン酸金属塩類、リン酸エステルおよび亜リン酸エステル類からなる群から選ばれた少なくとも1つのリン化合物及び(c) 一般式  $(M_2O)_x (Al_2O_3)_y$  ( $x + y = 1$  かつ M は周期律表第1族金属元素である。) で示される可溶性アルミン酸金属塩類とからなるポリアミド組成物であって、該組成物中の多価金属と一価金属とのモル比(多価金属/一価金属)が 0.30 ~ 1.0 であるポリアミド組成物。

【請求項2】

(b) リン化合物がリン酸、亜リン酸または次亜リン酸と周期律表第1族金属との塩から選ばれた少なくとも1つの化合物である請求項1に記載のポリアミド組成物。

【請求項3】

(c) 可溶性アルミン酸金属塩類が一般式  $(Na_2O)_x (Al_2O_3)_y$  ( $x + y = 1$  かつ  $0.35 \leq y/x \leq 1.25$  である。) で示されるアルミン酸ナトリウムである請求項1に記載のポリアミド組成物。

【請求項4】

ポリアミド組成物が、ポリアミド1000000g 当たりリン元素0.10 ~ 10モル、多価金属0.10 ~ 10モルかつ一価金属0.10 ~ 10モルを含有する請求項1から3のいずれかに記載のポリアミド組成物。

【請求項5】

10

20

( a ´ ) ポリアミド形成成分、重合工程中のポリアミド、および溶融したポリアミドの少なくともいずれか1つに、( b ) リン酸類、亜リン酸類、次亜リン酸類、リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類、次亜リン酸金属塩類、リン酸エステルおよび亜リン酸エステル類からなる群から選ばれた少なくとも1つのリン化合物及び( c ) 一般式  $(M_2O)_x (Al_2O_3)_y$  (  $X + Y = 1$  かつ  $M$  は周期律表第1族金属元素である。 ) で示される可溶性アルミン酸塩類とを配合しポリアミド組成物を製造する方法であって、その際、多価金属と一価金属とのモル比(多価金属/一価金属)が  $0.30 \sim 1.0$  となるように前記( b ) 成分及び( c ) 成分を配合する、ポリアミド組成物の製造方法。

【請求項6】

( b ) リン化合物と( c ) 可溶性アルミン酸金属塩のいずれも、ポリアミド形成成分に配合し重合を行う、請求項5に記載のポリアミド組成物の製造方法。

10

【請求項7】

( b ) リン化合物をポリアミド形成成分に配合し重合を行い、( c ) 可溶性アルミン酸金属塩を重合工程中のポリアミドに配合する、請求項5に記載のポリアミド組成物の製造方法。

【請求項8】

( b ) リン化合物が亜リン酸または次亜リン酸と周期律表第1族金属との塩から選ばれた少なくとも1つの化合物である請求項5に記載のポリアミド組成物の製造方法。

【請求項9】

( c ) 可溶性アルミン酸金属塩が一般式  $(Na_2O)_x (Al_2O_3)_y$  (  $X + Y = 1$  かつ  $0.35 < Y/X < 1.25$  である。 ) で示されるアルミン酸ナトリウムである請求項5に記載のポリアミド組成物の製造方法。

20

【請求項10】

ポリアミド1000000g当たりリン元素0.10~1.0モル、多価金属0.10~1.0モルかつ一価金属0.10~1.0モルになるように( b ) リン化合物と( c ) 可溶性アルミン酸金属塩とを配合する、請求項5に記載のポリアミド組成物の製造方法。

【請求項11】

( c ) 可溶性アルミン酸金属塩が  $0.35 < Y/X < 1.0$  であって、ポリアミド1000000g当たりのそのモル配合量(  $Z'$  )との関係が  $Z' < 1.785 / (X - Y)$  である請求項5または9に記載のポリアミド組成物の製造方法。

30

【請求項12】

( c ) 可溶性アルミン酸金属塩が  $0.35 < Y/X < 1.0$  であって、ポリアミド1000000g当たりのそのモル配合量(  $Z'$  )との関係が  $Z' < 1.785 / X$  である請求項5または9に記載のポリアミド組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、様々な機械工業部品、電気電子部品などの産業用材料として好適な、熱安定性に優れたポリアミド組成物及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

ポリアミド樹脂は、種々の熱履歴を受けた場合、熱劣化及び酸化劣化が起こり、黄色度が増加したり、分子量が変化したり、靱性や耐久性等の機械物性が低下する。種々の熱履歴とは、重合、溶融混練、成形加工(射出、押出、ブロー、紡糸、フィルム等)あるいは高温環境での使用等である。該熱履歴での劣化の程度を減少させるために、熱安定剤として作用するリン化合物をポリアミド樹脂に配合する方法は良く知られており、またよく用いられる方法である。一方、リン化合物はポリアミド樹脂の重合触媒として作用することも良く知られている。従って例えばポリアミド樹脂の重合工程に次亜リン酸ナトリウム等のリン化合物を配合することにより、分子量を増加させかつ黄色度の増加を抑制する方法は当該技術分野では周知の技術である。しかしながら、リン化合物のみを配合したポリア

50

ミド樹脂では、黄色度の増加を抑制する効果が十分でないばかりか、リン化合物の触媒作用が残存するために、熱履歴特に熔融混練や成形加工時の熱熔融工程ごとに大きな分子量変化を引き起こす。この黄色度の増加あるいは大きな分子量変化は、生産性の低下や製品の不具合等の問題を引き起こす。

【 0 0 0 3 】

これらの問題を解決する方法として、リン化合物と他の金属化合物とを併用する方法が開示されている（例えば特許文献 1、2 参照。）。より具体的には、特許文献 1 は、次亜リン酸ナトリウム等のリン化合物と重炭酸ナトリウム等の第 1 族塩基とをポリアミド形成反応体（原料）に配合して重合する、あるいはポリアミドの熔融状態に添加する製造方法を開示している。該公報における第 1 族塩基は、水酸化物、酸化物、炭酸塩、アルコキシド、重炭酸塩及び水素化物から選択される。

10

【 0 0 0 4 】

また特許文献 2 では、次亜リン酸ナトリウム等のリン化合物と酢酸カルシウム等の多価金属化合物をポリアミド形成反応体（原料）に添加して重合する、あるいはポリアミドの熔融状態に配合する方法が開示されている。該公報における多価金属化合物は、第 2 族金属、亜鉛及びアルミニウムのハロゲン化物、硝酸塩、及びカルボン酸塩（すなわち、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、ステアリン酸塩等）から選択される。これら二つの製造方法により得られるポリアミド樹脂は従来のポリアミド樹脂と比較して、長い貯蔵時間と成形及び押出の間の繰り返し熔融を経過しても、黄色度の増加が抑制されることが開示されている。また、固相重合速度の低下を基に、繰り返し熔融での分子量変化が抑制されると記載されている。しかしながら本発明者らの検討によれば、これらの方法を用いても、繰り返し熔融させた場合、黄色度の増加を抑制する効果、分子量変化を抑制する効果が十分でないばかりか、靱性等の機械物性が十分に満足できるものではないことがわかった。

20

【 0 0 0 5 】

一方、アルミン酸ナトリウム等の可溶性のアルミン酸金属塩を配合したポリアミド樹脂が開示されている例もある（例えば特許文献 3 ~ 5 参照。）。該技術に従い、例えばアルミン酸金属塩のみをポリアミドの形成成分（原料）に配合して重合しても重合速度が低下するため、所望の分子量を得るには重合時間が増大し、結果として、黄色度の増加や靱性等の機械物性の低下を引き起こす。また熔融混練法でアルミン酸金属塩をポリアミドに配合しても、得られるポリアミド樹脂の分子量が低下しやすく、結果として、靱性等の機械物性が不十分なポリアミド樹脂しか得られない。

30

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特許第 2 7 4 1 7 9 5 号公報

【特許文献 2】特表平 9 - 5 1 2 8 3 9 号公報

【特許文献 3】特開昭 4 7 - 3 9 1 5 6 号公報

【特許文献 4】特開昭 4 9 - 1 1 6 1 5 1 号公報

【特許文献 5】特開平 1 - 1 0 4 6 5 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【 0 0 0 7 】

本発明は、様々な機械工業部品、電気電子部品などの産業用材料として好適な、熱安定性に優れたポリアミド組成物及びその製造方法に関するものである。より詳細には、従来のポリアミド樹脂に比べ、長時間あるいは繰り返しの熱履歴を経過しても、黄色度の増加が抑制され、熱分解が抑制され、熔融粘度が安定し、かつ靱性等の機械物性が優れたポリアミド組成物及びその製造方法に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記本発明課題を解決すべく鋭意検討した結果、リン酸、亜リン酸あるいは次亜リン酸の金属塩等のリン化合物と可溶性アルミン酸金属塩とを含有しかつ多価金

50

属と一価金属との比が特定の範囲にあるポリアミド組成物によって上記問題を解決できることを見出した。特に、ポリアミド形成成分あるいは重合工程中のポリアミドに対して、多価金属と一価金属との比が特定の範囲になるようにリン酸、亜リン酸あるいは次亜リン酸の金属塩等のリン化合物と可溶性アルミン酸金属塩とを配合して得られるポリアミド組成物により、その改良効果がより顕著であることを見出し本発明に到った。

【0009】

すなわち本発明は、

(1) (a) ポリアミド、(b) リン酸類、亜リン酸類、次亜リン酸類、リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類、次亜リン酸金属塩類、リン酸エステルおよび亜リン酸エステル類からなる群から選ばれた少なくとも1つのリン化合物及び(c) 一般式  $(M_2O)_x (Al_2O_3)_y$  ( $X + Y = 1$  かつ M は周期律表第1族金属元素である。) で示される可溶性アルミン酸金属塩類とからなるポリアミド組成物であって、該組成物中の多価金属と一価金属とのモル比(多価金属/一価金属)が  $0.30 \sim 1.0$  であるポリアミド組成物、

10

(2) (b) リン化合物がリン酸、亜リン酸または次亜リン酸と周期律表第1族金属との塩から選ばれた少なくとも1つの化合物であることを特徴とする上記(1)に記載のポリアミド組成物、

【0010】

(3) (c) 可溶性アルミン酸金属塩類が一般式  $(Na_2O)_x (Al_2O_3)_y$  ( $X + Y = 1$  かつ  $0.35 < Y/X < 1.25$  である。) で示されるアルミン酸ナトリウムである上記(1)に記載のポリアミド組成物、

20

(4) ポリアミド組成物が、ポリアミド1000000g 当たりリン元素  $0.10 \sim 1.0$  モル、多価金属  $0.10 \sim 1.0$  モルかつ一価金属  $0.10 \sim 1.0$  モルを含有する上記(1)から(3)のいずれかに記載のポリアミド組成物、

【0011】

(5) (a') ポリアミド形成成分、重合工程中のポリアミド、および溶融したポリアミドの少なくともいずれか1つに、(b) リン酸類、亜リン酸類、次亜リン酸類、リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類、次亜リン酸金属塩類、リン酸エステルおよび亜リン酸エステル類からなる群から選ばれた少なくとも1つのリン化合物及び(c) 一般式  $(M_2O)_x (Al_2O_3)_y$  ( $X + Y = 1$  かつ M は周期律表第1族金属元素である。) で示される可溶性アルミン酸塩類とを配合しポリアミド組成物を製造する方法であって、その際、多価金属と一価金属とのモル比(多価金属/一価金属)が  $0.30 \sim 1.0$  となるように前記(b)成分及び(c)成分を配合するポリアミド組成物の製造方法、

30

【0012】

(6) (b) リン化合物と(c) 可溶性アルミン酸金属塩のいずれも、ポリアミド形成成分に配合し重合を行う、上記(5)に記載のポリアミド組成物の製造方法、

(7) (b) リン化合物をポリアミド形成成分に配合し重合を行い、(c) 可溶性アルミン酸金属塩を重合工程中のポリアミドに配合する、上記(5)に記載のポリアミド組成物の製造方法、

(8) (b) リン化合物が亜リン酸または次亜リン酸と周期律表第1族金属との塩から選ばれた少なくとも1つの化合物上記(5)に記載のポリアミド組成物の製造方法、

40

【0013】

(9) (c) 可溶性アルミン酸金属塩が一般式  $(Na_2O)_x (Al_2O_3)_y$  ( $X + Y = 1$  かつ  $0.35 < Y/X < 1.25$  である。) で示されるアルミン酸ナトリウムである上記(5)に記載のポリアミド組成物の製造方法、

(10) ポリアミド1000000g 当たりリン元素  $0.10 \sim 1.0$  モル、多価金属  $0.10 \sim 1.0$  モルかつ一価金属  $0.10 \sim 1.0$  モルになるように(b) リン化合物と(c) 可溶性アルミン酸金属塩とを配合する、上記(5)に記載のポリアミド組成物の製造方法、

【0014】

(11) (c) 可溶性アルミン酸金属塩が  $0.35 < Y/X < 1.0$  であって、ポリア

50

ミド1000000g当たりのそのモル配合量( $Z'$ )との関係が $Z' < 1.785 / (X - Y)$ である上記(5)または(9)に記載のポリアミド組成物の製造方法、  
(12)(c)可溶性アルミン酸金属塩が $0.35 < Y / X < 1.0$ であって、ポリアミド1000000g当たりのそのモル配合量( $Z'$ )との関係が $Z' < 1.785 / X$ である上記(5)または(9)に記載のポリアミド組成物の製造方法、

【発明の効果】

【0015】

長時間あるいは繰り返しの熱履歴を経過しても、黄色度の増加が抑制され、熱分解が抑制され、溶融粘度が安定し、かつ靱性等の機械物性が優れたポリアミド組成物及びその製造方法を提供するものであり、多くの成形用途(自動車部品、工業用途部品、電気電子部品、ギアなど)や押出用途(チューブ、棒、フィラメント、フィルム、ブローなど)において好適に利用される。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の(a)成分；ポリアミドは、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が、本発明の課題を達成するための好ましいポリアミドは、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド6I、ポリアミド6T及びこれらのうち少なくとも2種類の異なるポリアミド成分を含むポリアミド共重合体あるいはこれらの混合物などである。

20

【0017】

本発明のポリアミドの分子量は、本発明の課題を達成するという観点から、ASTM D789に準じて求まる相対粘度(RV)にして、好ましくは20~500、より好ましくは25~350、更に好ましくは30~300である。分子量(RV)は、溶媒として90%ギ酸を用いて、3gサンプル/30mlギ酸の濃度で、25の温度条件下で行う。

本発明の(b)成分；リン化合物は、1)リン酸類、亜リン酸類および次亜リン酸類、2)リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類および次亜リン酸金属塩類、および3)リン酸エステルおよび亜リン酸エステル類等のリン酸化合物、亜リン酸化合物、次亜リン酸化合物から選ばれる。

30

【0018】

前記1)のリン酸類、亜リン酸類および次亜リン酸類とは、例えばリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロ亜リン酸、二亜リン酸などを挙げることができる。

前記2)のリン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類および次亜リン酸金属塩類とは、前記1)のリン化合物と周期律表第1族及び第2族、マンガン、亜鉛、アルミニウム、アンモニア、アルキルアミン、シクロアルキルアミン、ジアミンとの塩を挙げることができる。

【0019】

前記3)のリン酸エステルおよび亜リン酸エステル類とは下記一般式で表される。

リン酸エステル； $(OR)_n PO(OH)_{3-n}$

亜リン酸エステル； $(OR)_n P(OH)_{3-n}$

40

ここで、 $n$ は1、2あるいは3を表し、 $R$ はアルキル基、フェニル基、あるいはそれらの基の一部が炭化水素基などで置換された置換基アルキル基を表す。 $n$ が2以上の場合、前記一般式内の複数の $(RO)$ 基は同じでも異なってもよい。

【0020】

前記 $R$ としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 $n$ -オクチル基、ノニル基、デシル基、ステアリル基、オレイル基などの脂肪族基、フェニル基、ピフェニル基などの芳香族基、あるいはヒドロキシル基、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基などの置換基を有する芳香族基などをあげることができる。

【0021】

50

本発明の好ましい ( b ) 成分 ; リン化合物は、リン酸、亜リン酸あるいは次亜リン酸と周期律表第 1 族金属とからなる金属塩であり、より好ましくは亜リン酸あるいは次亜リン酸と周期律表第 1 族金属とからなる金属塩であり、最も好ましくは次亜リン酸ナトリウム (  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  ) あるいはその水和物 (  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ) である。

本発明の ( c ) 成分 ; 可溶性のアルミン酸塩類は、下記一般式で示される。



但し  $X + Y = 1$  かつ M は周期律表 1 族金属である。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明の好ましい ( c ) 成分は、上記一般式中の M の主たる成分がナトリウムであるアルミン酸ナトリウムである。

上記一般式中のアルミニウム ( Al ) と周期律表第 1 族金属 M とのモル比  $Y / X$  の値は、好ましくは  $0.35 \leq Y / X \leq 1.25$  であり、より好ましくは  $0.35 \leq Y / X < 1.00$  であり、更に好ましくは  $0.5 \leq Y / X \leq 0.87$  である。

また、ポリアミド 1000000 g 当たりの ( c ) 成分のモル含有量 ( Z ) の範囲は、 $Y / X$  との関係にして、好ましくは  $Z < 1.785 / (X - Y)$ 、更に好ましくは  $Z < 1.785 / X$  の場合である。該 X、Y 及び  $Y / X$  が上記範囲である場合、熱履歴による黄色度の増加や分子量変化の抑制効果、靱性等がより高く達成できる傾向にある。

#### 【 0 0 2 3 】

本発明においては、多価金属と一価金属とのモル比 ( 多価金属 / 一価金属 ) は、 $0.25 \sim 1.0$  であり、好ましくは  $0.30 \sim 0.9$ 、より好ましくは  $0.30 \sim 0.75$  である。該多価金属及び一価金属とはそれぞれ、ポリアミド組成物中に含有されるすべての周期律表第 1 族金属元素以外の金属 ( 周期律表第 2 ~ 13 族元素、ホウ素、アルミニウム、シリカ、スズ、鉛 ) 及び周期律表第 1 族金属を意味している。多価金属と一価金属とのモル比 ( 多価金属 / 一価金属 ) が  $0.25$  より少ない場合には、黄色度の増加や分子量変化の抑制効果が十分でなかったり、また  $1.0$  を超えた場合には靱性等の機械物性が十分でない等の問題を発生しやすい。

#### 【 0 0 2 4 】

本発明においては、ポリアミド 1000000 g 当たりリン元素  $0.10 \sim 1.0$  モル、多価金属  $0.10 \sim 1.0$  モルかつ一価金属  $0.10 \sim 1.0$  モルを含有することが好ましく、リン元素  $0.20 \sim 5$  モル、多価金属  $0.20 \sim 7.5$  モルかつ一価金属  $0.20 \sim 7.5$  モルを含有することがより好ましい。各元素を上記範囲にすることにより、本発明の目的である熱履歴による黄色度の増加や分子量変化の抑制効果、靱性等がより高く達成できる傾向にある。

#### 【 0 0 2 5 】

本発明においては、モル比にして、多価金属と一価金属の和とリン ( P ) 元素との比 ( 多価金属 + 一価金属 ) / P が 1 を超え 8 以下であることが好ましく、 $2 \sim 7.5$  であることがより好ましく、 $3 \sim 7.5$  が最も好ましい。上記範囲にすることにより、本発明の目的である熱履歴による黄色度の増加や分子量変化の抑制効果、靱性等がより高く達成できる傾向にある。

#### 【 0 0 2 6 】

本発明の製造方法は、( a' ) ポリアミド形成成分、重合工程中のポリアミド、および溶解したポリアミドの少なくともいずれか 1 つに、前記 ( b ) リン化合物及び前記 ( c ) 一般式  $(\text{M}_2\text{O})_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  (  $X + Y = 1$  かつ M は周期律表第 1 族金属元素である。 ) で示される可溶性のアルミン酸塩類とを配合してポリアミド組成物を得る方法である。その中でも、好ましい製造方法は、( b ) リン化合物と ( c ) 可溶性アルミン酸金属塩のいずれも、ポリアミド形成成分に配合し重合を行う製造方法 ( 製法 1 ) ; および ( b ) リン化合物をポリアミド形成成分に配合し重合を行い、( c ) 可溶性アルミン酸金属塩を重合工程中のポリアミドに配合する製造方法 ( 製法 2 ) である。

#### 【 0 0 2 7 】

更に好ましい製造方法は、( b ) リン化合物と ( c ) 可溶性アルミン酸金属塩とを水溶

10

20

30

40

50

液にして配合することが好ましい。特に(c)可溶性アルミン酸塩類はpHが9を超える水溶液として添加するのがより好ましい。水溶液として添加すると、粉末として添加するよりもポリアミド形成成分、重合工程中のポリアミドあるいは溶融したポリアミドに対して(c)可溶性アルミン酸塩類が均一に混合しやすい傾向にある。これにより本発明の課題をより顕著に達成することができる。該pHが9を超える水溶液を調製するために、可溶性アルミン酸塩類を直接水に溶解してもよいし、予めアルカリ成分、好ましくはポリアミド形成成分となるジアミンやモノアミン等のアルカリ成分を含有する水溶液を調製し、その後アルミン酸塩類を溶解させてもよい。pHが9以下の水溶液を用いた場合、溶解度の低下や不溶性物質の析出が起こる等の問題が発生することがあり、得られるポリアミド組成物中で不均一に分散し、目的の効果が得られない場合がある。

10

## 【0028】

本発明の製造方法の(a')ポリアミド形成成分は、主鎖中にアミド結合(-NHCO-)を有する重合体を製造するために用いられている周知の形成成分であれば特に限定されないが、重合可能なアミノ酸、重合可能なラクタム、あるいは重合可能なジアミンとジカルボン酸との塩あるいは混合物、及び重合可能なオリゴマーを挙げることができる。本発明の課題を達成するための好ましいポリアミド形成成分は、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド6I、ポリアミド6T及びこれらのうち少なくとも2種類の異なるポリアミド成分を含むポリアミド共重合体を製造するためのポリアミド形成成分である。

また、前記(a')重合工程中のポリアミドは、当業界では周知のポリアミドの重合装置を用いて所望の分子量を有するポリアミドを得るために重合を行っている工程のものである。また前記(a')溶融したポリアミドとは溶融混練、成形加工時などで溶融させたものである。

20

## 【0029】

本発明の製造方法では、多価金属と一価金属とのモル比(多価金属/一価金属)が0.25~1.0であり、好ましくは0.30~0.9、より好ましくは0.30~0.75になるように(b)リン化合物と(c)可溶性アルミン酸金属塩とを配合する。多価金属と一価金属とのモル比(多価金属/一価金属)が0.25より少ない場合には、黄色度の増加や分子量変化の抑制効果が十分でなかったり、また1.0を超えた場合には靱性等の機械物性が十分でないという問題を発生しやすい。

30

## 【0030】

本発明の製造方法では、ポリアミド1000000g当たり好ましくはリン元素0.10~1.0モル、多価金属0.10~1.0モルかつ一価金属0.10~1.0モルになるように(b)リン化合物と(c)可溶性アルミン酸金属塩とを配合する。より好ましくはリン元素0.20~5モル、多価金属0.20~7.5モルかつ一価金属0.20~7.5モルになるように(b)リン化合物と(c)可溶性アルミン酸金属塩とを配合する。各元素を上記範囲にすることにより、本発明の目的である熱履歴による黄色度の増加の抑制効果、靱性等がより高く達成できる傾向にある。

## 【0031】

本発明の製造方法の(b)成分；リン化合物は前記と同様であるが、製造方法において好ましいリン化合物は、亜リン酸あるいは次亜リン酸と周期律表第1族金属とからなる金属塩であり、より好ましくは次亜リン酸ナトリウム( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )あるいはその水和物( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )である。

40

本発明の製造方法の(c)成分；可溶性アルミン酸金属塩類は前記と同様であり、また一般式中のアルミニウム(Al)と周期律表第1族金属Mとのモル比Y/Xの値は、好ましくは0.35  $Y/X$  1.25であり、より好ましくは0.35  $Y/X$  < 1.00であり、更に好ましくは0.5  $Y/X$  0.87である。

## 【0032】

またポリアミド1000000g当たりの(c)成分のモル配合量(Z')の範囲は、Y/Xとの関係にして、好ましくは $Z < 1.785 / (X - Y)$ 、更には好ましくは $Z <$

50

1.785/Xの場合ある。該X、Y及びY/Xが上記範囲である場合、熱履歴による黄色度の増加や分子量変化の抑制効果、靱性等がより高く達成できる傾向にある。

【0033】

本発明の製造方法においては、モル比にして、多価金属と一価金属の和とリン(P)元素との比(多価金属+一価金属)/Pが1を超え8以下であることが好ましく、2~7.5であることがより好ましく、3~7.5が最も好ましい。上記範囲にすることにより、本発明の目的である熱履歴による黄色度の増加や分子量変化の抑制効果、靱性等がより高く達成できる傾向にある。

【0034】

前記ポリアミドの重合方法は、周知の方法を用いることができる。例えば、 $\epsilon$ -カプロラクタム等のラクタム類をポリアミド形成成分とする開環重縮合法、ヘキサメチレンアジパミドなどのジアミン・ジカルボン酸塩あるいはその混合物を形成成分とする熱溶融法などを用いることができる。また、ポリアミド形成成分の固体塩あるいはポリアミドの融点以下の温度で行う固相重合法、ジカルボン酸ハライド成分とジアミン成分を用いた溶液法なども用いることができる。これらの方法は必要に応じて組み合わせてもかまわない。中でも熱溶融法、熱溶融法と固相重合を組み合わせた方法が最も効率的である。

また、重合形態としては、バッチ式でも連続式でもかまわない。また、重合装置も特に制限されるものではなく、公知の装置、例えば、オートクレープ型の反応器、タンブラー型反応器、ニーダーなどの押出機型反応器などを用いることができる。

【0035】

本発明の好ましい重合方法である熱溶融法について、より具体的に述べると、バッチ法は水を溶媒としてポリアミド形成成分を含有する約40~60重量%の液を、まず120~160の温度及び約0.035~0.5MPaの圧力で操作される濃縮槽で約65~85重量%に濃縮される。ついで濃縮溶液はオートクレープに移され、容器における圧力が約1.5~3.0MPaになるまで加熱が続けられる。その後、水あるいはガス成分を抜きながら圧力約1.5~3.0MPaに保ち、温度が約250~320に達した時点で、大気圧まで降圧し必要に応じて減圧する。その後窒素等の不活性ガスで加圧し、ポリアミドは押し出されてストランドになり、冷却、カッティングの後ペレットとなる。連続式も当業界ではよく知られている。より具体的には水を溶媒としてポリアミド形成成分を含有する約40~60重量%の液は、予備装置の容器において約40~100まで予備加熱され、次いで濃縮層/反応器に移され、約0.1~0.5MPaの圧力及び約200~270の温度で約70~90%に濃縮される。次いで約200~320の温度に保ったフラッシュャーに排出され、大気圧まで降圧する。大気圧に降圧後必要に応じて減圧することにより重合が完成する。次いで、ポリアミド溶融物は押し出されてストランドとなり、冷却、カッティングされペレットとなる。

【0036】

前記溶融混練法を用いる場合には、溶融混練を行う装置としては、一般に実用されている混練機が適用できる。例えば一軸または多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサーなどを用いれば良い。中でも、減圧装置、及びサイドフィーダー設備を装備した2軸押出機が最も好ましい。溶融混練の方法は、全成分を同時に混練を行ってもよく、あらかじめ予備混練したブレンド物を用いて混練する方法、更に押出機の途中から逐次、各成分をフィードし、混練を行ってもよい。

前記成形加工は、周知の成形方法、例えばプレス成形、射出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出成形、吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、溶融紡糸などを挙げることができる。

【0037】

本発明のポリアミド組成物には、本発明の目的を損なわない程度で、ポリアミドに慣用的に用いられる添加剤例えば顔料及び染料、難燃剤、潤滑剤、蛍光漂白剤、可塑化剤、有機酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、核剤、ゴム、並びに強化剤を含有することもできる。

10

20

30

40

50

本発明のポリアミド組成物は、高温での成形、繰り返しの熔融工程、長時間の熱滞留において、黄色度の増加の抑制、熱分解が抑制されかつ靱性等の機械物性に優れるため、多くの成形用途（自動車部品、工業用途部品、電子部品、ギア等）や押出用途（チューブ、棒、フィラメント、フィルム、ブロー等）において有用である。

#### 【実施例】

#### 【0038】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において記載した物性評価は、以下のように行った。

#### 1. ポリアミド樹脂の特性

##### (1) 金属分析

リンの定量は、ポリアミド組成物0.5gを秤量し濃硫酸を20ml加え、ヒーター上で湿式分解した。冷却後、過酸化水素5mlを加え、ヒーター上で加熱し、全量が2~3mlになるまで濃縮した。再び冷却し、純水で500mlとした。装置はThermo Jarrell Ash製IRIS/IPを用いて、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、波長213.618(nm)にて定量した。その他の金属元素も同様にして、それぞれの特性波長で定量した。

#### 【0039】

##### (2) 相対粘度(RV)

溶媒として90%蟻酸を用いて、3gサンプル/30ml蟻酸の濃度で、25の温度条件下で行った。ペレットおよび成形品を測定した。

##### (3) 黄色度

測色器として日本電色社製色差計ND-300Aを用い、反射測定でb値を測定し、黄色度を評価した。b値が大きいほど黄色度が大きいことを示す。

#### 【0040】

##### (4) 熱滞留による分子量(RV)の変化

各ペレットを、80で24時間真空乾燥する。該ペレットを射出成形機(日精樹脂(株)製PS-40E)を用いて、シリンダー温度320、金型温度80に設定し、30分間滞留させる。その後、射出して得られた成形品のRVを測定する。該成形品のRVとペレットのRVとの差異  $RV = RV(\text{ペレット}) - RV(\text{成形品})$  を算出し、分子量変化を評価した。

##### (5) 薄肉成形品での引張物性

射出成形機(日精樹脂(株)製PS-40E)を用いて、シリンダー温度320、金型温度80に設定し、射出8秒、冷却13秒の射出成形条件で2mm厚みの評価用試験片を得たのち、ASTM D638に準じて引張強度及び引張伸度の測定を行った。

#### 【0041】

##### (6) 熱エージング特性

前記(5)の同様にして3mm厚みの引張試験片をシリンダー温度280、金型温度80に設定して成形した。該試験片を120に設定したオープンに入れて加熱した。該試験片を用いて、ASTM D638に準じて引張試験を行い、引張強度が初期の値から半減するまでの日数を求めた。

##### (7) 熱エージング後の黄色度

前記(5)と同様にしての平板試験片をシリンダー温度280、金型温度80に設定して成形した。該試験片を120に設定したオープンに入れて3日間加熱した。3日後の試験片のb値を測定し黄色度を評価した。

#### 【0042】

##### (8) 成形時の熱分解物(MD)の発生

射出成形機(新潟鉄工製CN75)とMD金型を用いて、シリンダー温度290、金型温度40に設定し、射出3秒、冷却7秒の射出成形条件で成形を行った。1000ショットの成形を行い、金型に付着したMDを肉眼で250ショット毎に確認した。

10

20

30

40

50

：MDがほとんど発生していない。

：MDが少し発生している。

×：MDが多量に発生している。

#### 【0043】

(9) 熱分解によるガス成分量(重量%)

10mgの試料をTG-DTA装置(理学電機、Thermo Plus 2 TG8120)にセットし、炉内に窒素を30ml/分で流通させる窒素雰囲気中で測定した。温度条件は、100 /分で室温から280 まで昇温し、280 で60分間保持した。加熱前の重量( $W_0$ )と280 で60分保持した後の重量( $W_1$ )を測定し、下記式からガス成分の量(重量%)を求めた。

ガス成分の量(重量%) =  $(W_0 - W_1) \times 100 / W_0$

#### 【0044】

[実施例1]

(バッチ法)ポリアミド形成成分はポリアミド66形成成分(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)1600kgを用いた。該形成成分を含有する50重量%水溶液に、末端封止剤として酢酸828gとヘキサメチレンジアミン828gを配合した。更にアルミン酸ナトリウム( $(Na_2O)_x(Al_2O_3)_y$  ( $X+Y=1$ かつ $Y/X=0.59$ ))の38重量%の水溶液726g、次亜リン酸ナトリウム( $NaH_2PO_2$ )の10重量%水溶液1380g、シリコーン系消泡剤55gを配合し濃縮槽に仕込み、約50 の温度条件で混合し窒素で置換した。

#### 【0045】

次に温度を約50から約150 まで昇温した。この際濃縮槽内の圧力をゲージ圧にして約0.05~0.15MPaに保つため水を系外に除去しながら加熱を続け約80%まで濃縮した。該濃縮溶液をオートクレーブに移送し温度を150 から約220 まで昇温して圧力をゲージ圧にして約1.77MPaまで上昇させた。その後、温度を約220 から約260 まで昇温するが、圧力は約1.77MPaで保つように水を系外に除去しながら加熱を行った。最後に温度を約280 まで昇温しながら圧力を大気圧までゆっくり降圧した。窒素で加圧し下部ノズルからストランド状にし、水冷、カッティングを行いペレット状で排出した。得られたペレットを窒素気流中150 の条件下で60分間乾燥しポリアミド組成物を得た。該ポリアミド組成物の分子量(RV)は48であった。また、カールフィッシャー法で測定した水分率は0.10重量%であった。評価結果を表1に示す。

#### 【0046】

[実施例2]

(バッチ法)実施例1と同様な方法で実施した。但し、アルミン酸ナトリウム水溶液を1452g、次亜リン酸ナトリウム水溶液を2760g用いた。評価結果を表1に示す。

#### 【0047】

[実施例3]

(バッチ法)0.05重量%ヘキサメチレンジアミン水溶液(PH=10.5)に、10重量%の水溶液になるようにアルミン酸ナトリウム( $(Na_2O)_x(Al_2O_3)_y$  ( $X+Y=1$ かつ $Y/X=0.81$ ))を溶解した。該水溶液は約1日放置しても析出物はみられなかった。ポリアミド形成成分はポリアミド66形成成分(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)1600kgを用いた。該形成成分を含有する50重量%水溶液に、末端封止剤として酢酸828gとヘキサメチレンジアミン828gを配合した。

前記アルミン酸ナトリウム水溶液2750g、次亜リン酸ナトリウム( $NaH_2PO_2$ )の10重量%水溶液1380g、シリコーン系消泡剤55gを配合し濃縮槽に仕込み、約50 の温度条件で混合し窒素で置換した。以後の操作は実施例1と同様にして実施した。評価結果を表1に示す。

#### 【0048】

## [ 実施例 4 ]

( バッチ法 ) ポリアミド形成成分はポリアミド 6 6 形成成分 ( ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩 ) 1 6 0 0 k g を用いた。該形成成分を含有する 5 0 重量 % 水溶液に、末端封止剤として酢酸 8 2 8 g とヘキサメチレンジアミン 8 2 8 g を配合した。粉末アルミン酸ナトリウム (  $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  (  $X + Y = 1$  かつ  $Y / X = 0.81$  ) ) 5 5 0 g、次亜リン酸ナトリウム (  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  ) の 1 0 重量 % 水溶液 1 3 8 0 g、シリコーン系消泡剤 5 5 g を配合し濃縮槽に仕込み、約 5 0 の温度条件で混合し窒素で置換した。以後の操作は実施例 1 と同様にして実施した。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

10

## [ 実施例 5 ]

( バッチ法 ) ポリアミド形成成分はポリアミド 6 6 形成成分 ( ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩 ) 1 6 0 0 k g を用いた。該形成成分を含有する 5 0 重量 % 水溶液に、末端封止剤として酢酸 8 2 8 g とヘキサメチレンジアミン 8 2 8 g を配合した。粉末アルミン酸ナトリウム (  $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  (  $X + Y = 1$  かつ  $Y / X = 0.81$  ) ) 6 9 g、次亜リン酸ナトリウム (  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  ) の 1 0 重量 % 水溶液 1 3 8 0 g、シリコーン系消泡剤 5 5 g を配合し濃縮槽に仕込み、約 5 0 の温度条件で混合し窒素で置換した。以後の操作は実施例 1 と同様にして実施した。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

20

## [ 実施例 6 ]

( 連続法 ) ポリアミド形成成分は、ポリアミド 6 6 形成成分 ( ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩 ) を含有する 5 0 重量 % 水溶液を用いた。該水溶液を約 3 0 0 0 K g / h r の速度で濃縮層 / 反応器に注入し、約 9 0 % まで濃縮した。

次いでフラッシュャーに排出し、圧力をゆっくり大気圧まで降圧した。次の容器に移送し、約 2 8 0 の温度、大気圧以下の条件下で保持した。次いで、ポリアミドは押し出されてストランドとなり、冷却、カッティングされペレットとなり、ポリアミド組成物を得た。該連続法の重合において、ポリアミド形成成分水溶液に次亜リン酸ナトリウム水溶液とアルミン酸ナトリウム (  $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  (  $X + Y = 1$  かつ  $Y / X = 0.59$  ) ) 水溶液とを配合した。

30

次亜リン酸ナトリウム及びアルミン酸ナトリウムのそれぞれの配合量は、ポリアミド形成成分に対して 4 1 p p m 及び 8 1 p p m になるように実施した。得られたポリアミド組成物の分子量 ( R V ) は 5 0 であった。また、カールフィッシャー法で測定した水分率は 0 . 1 0 重量 % であった。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

## [ 実施例 7 ]

( 連続法 ) 実施例 5 と同様な方法で実施した。但し、ポリアミド形成成分水溶液に次亜リン酸ナトリウム水溶液を配合し、また重合工程中のポリアミドにアルミン酸ナトリウム (  $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  (  $X + Y = 1$  かつ  $Y / X = 0.59$  ) ) 水溶液を配合した。評価結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 5 2 】

## [ 比較例 1 ]

実施例 1 と同様な方法で実施した。但し、アルミン酸ナトリウム水溶液と次亜リン酸ナトリウム水溶液いずれも配合しなかった。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 3 】

## [ 比較例 2 ]

実施例 1 と同様な方法で実施した。但し、アルミン酸ナトリウム水溶液は配合しなかった。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 4 】

## [ 比較例 3 ]

50

特開昭49-116151号公報の実施例1に準じて実施した。ポリアミド形成成分は、ポリアミド66形成成分(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)1600kgを用いた。該形成成分を含有する50重量%水溶液に、末端封止剤として酢酸828gとヘキサメチレンジアミン828gを配合した。

更に粉末のアルミン酸ナトリウム( $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ ( $X+Y=1$ かつ $Y/X=1.00$ ))1380g、シリコーン系消泡剤55gを配合し、濃縮槽に仕込み約50の温度条件で混合し窒素で置換した。以後の操作は実施例1と同様にして実施した。評価結果を表2に示す。

【0055】

[比較例4]

特開平1-104652の実施例3に準じて実施した。ポリアミド形成成分は、ポリアミド66形成成分(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)1600kgを用いた。該形成成分を含有する50重量%水溶液に、末端封止剤として酢酸828gとヘキサメチレンジアミン828gを配合した。

更に和光純薬(株)製のケイ酸カリウム( $(\text{K}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_y$ 、但し、 $X'+Y'=1$ であり、 $Y'/X'=0.26$ )の28%水溶液を5714g、粉末の次亜リン酸ナトリウムを320g、シリコーン系消泡剤55gを配合し、濃縮槽に仕込んだ。約50の温度条件で混合し窒素で置換した。以後の操作は実施例1と同様にして実施した。評価結果を表2に示す。

【0056】

[比較例5]

特許第2741795号公報の実施例1に準じて実施した。ポリアミド形成成分は、ポリアミド66形成成分(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)1600kgを用いた。該形成成分を含有する50重量%水溶液に、末端封止剤として酢酸828gとヘキサメチレンジアミン828gを配合した。更に粉末の、粉末の次亜リン酸ナトリウム138g、重炭酸カリウム345g、シリコーン系消泡剤55gを配合し、濃縮槽に仕込み約50の温度条件で混合し窒素で置換した。以後の操作は実施例1と同様にして実施した。評価結果を表2に示す。

【0057】

[比較例6]

特表平9-512839号公報の実施例に準じて実施した。実施例6と同様な方法で実施した。但し、ポリアミド形成成分水溶液に次亜リン酸ナトリウム水溶液を配合し、また重合工程中のポリアミドにアルミン酸ナトリウムの代わりに酢酸カルシウムを配合した。次亜リン酸ナトリウム及び酢酸カルシウムの配合量はそれぞれ100ppm及び500ppmになるようにした。評価結果を表1に示す。

【0058】

[製造例1]

(連続法)ポリアミド形成成分は、ポリアミド66形成成分(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩)を含有する50重量%水溶液を用いた。該水溶液を約3000Kg/hrの速度で濃縮層/反応器に注入し、約90%まで濃縮した。

次いでフラッシュャーに排出し、圧力をゆっくり大気圧まで降圧した。次の容器に移送し、約280の温度、大気圧以下の条件下で保持した。次いで、ポリアミドは押し出されてストランドとなり、冷却、カッティングされペレットとなり、ポリアミド組成物を得た。該連続法の重合において、ポリアミド形成成分水溶液に次亜リン酸ナトリウム水溶液およびアルミン酸ナトリウム水溶液を配合した。

該次亜リン酸ナトリウム及びアルミン酸ナトリウムのそれぞれの配合量は、ポリアミド形成成分に対して41ppm及び81ppmになるように実施した。得られたポリアミド組成物の分子量(RV)は48であった。また、カールフィッシャー法で測定した水分率は0.30重量%であった。

【0059】

10

20

30

40

50

## [ 製造例 2 ]

(連続法) 製造例 1 と同様な方法で実施した。但し、アルミン酸ナトリウム水溶液は配合しなかった。ポリアミド形成成分は、ポリアミド 6 6 形成成分 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) を含有する 5 0 重量 % 水溶液を用いた。該水溶液を約 3 0 0 0 K g / h r の速度で濃縮層 / 反応器に注入し、約 9 0 % まで濃縮した。

次いでフラッシャーに排出し、圧力をゆっくり大気圧まで降圧した。次の容器に移送し、約 2 8 0 の温度、大気圧以下の条件下で保持した。次いで、ポリアミドは押し出されてストランドとなり、冷却、カッティングされペレットとなり、ポリアミド組成物を得た。該連続法の重合において、ポリアミド形成成分水溶液に次亜リン酸ナトリウム水溶液のみを配合した。

10

該次亜リン酸ナトリウムの配合量は、ポリアミド形成成分に対して 4 1 p p m になるように実施した。得られたポリアミド組成物の分子量 ( R V ) は 4 8 であった。また、カールフィッシャー法で測定した水分率は 0 . 3 0 重量 % であった。

【 0 0 6 0 】

## [ 実施例 8 ]

製造例 1 において得られたペレットを固相重合装置へ投入し、窒素置換を十分に行った。その後スチームラインを利用してヒーター温度を 2 2 0 に設定し、窒素を流しながら固相重合を行った。その時、内温は 1 9 0 ~ 2 0 0 で推移し、約 1 0 時間後に加熱を停止し、冷却後ペレットを取り出した。

得られたポリアミド組成物の相対粘度 ( R V ) は 1 3 0 であった。カールフィッシャー法で測定した水分率は 0 . 0 5 重量 % であった。評価結果を表 3 に示す。

20

【 0 0 6 1 】

## [ 比較例 7 ]

製造例 2 において得られたペレットを固相重合装置へ投入し、窒素置換を十分に行った。その後スチームラインを利用してヒーター温度を 2 2 0 に設定し、窒素を流しながら固相重合を行った。その時、内温は 1 9 0 ~ 2 0 0 で推移し、約 1 0 時間後に加熱を停止し、冷却後ペレットを取り出した。得られたポリアミド組成物の相対粘度 ( R V ) は 1 3 0 であった。カールフィッシャー法で測定した水分率は 0 . 0 5 重量 % であった。評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 2 】

## [ 実施例 9 ]

比較例 2 において得られたペレットに、アルミン酸ナトリウム ( ( N a <sub>2</sub> O )<sub>x</sub> ( A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )<sub>y</sub> ( X + Y = 1 かつ Y / X = 0 . 8 1 ) ) を 2 0 0 p p m になるようにブレンドし、2 軸押出機 ( プラスチック工学研究所 ( 株 ) 製、2 軸同方向スクリュウ回転型、L / D = 6 0 ( D = 3 0 ) ) を用いて、スクリュウ回転数 1 0 0 r p m、シリンダー温度 2 8 0 ( 先端ノズル付近のポリマー温度は 2 8 5 であった。 )、レート 3 K g / h r ( 滞留時間 3 分 )、真空ポンプで 5 0 t o r r に減圧しながら押出を行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行い、ペレットとした。該ペレットを 8 0 の窒素雰囲気下で乾燥した。評価結果を表 3 に示す。

30

【 0 0 6 3 】

## [ 実施例 1 0 ]

比較例 1 において得られたペレットに、粉末の次亜リン酸ナトリウム 5 0 0 p p m と粉末のアルミン酸ナトリウム ( ( N a <sub>2</sub> O )<sub>x</sub> ( A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )<sub>y</sub> ( X + Y = 1 かつ Y / X = 0 . 8 1 ) ) を 1 0 0 0 p p m になるようにブレンドし、2 軸押出機 ( プラスチック工学研究所 ( 株 ) 製、2 軸同方向スクリュウ回転型、L / D = 6 0 ( D = 3 0 ) ) を用いて、スクリュウ回転数 1 0 0 r p m、シリンダー温度 2 8 0 ( 先端ノズル付近のポリマー温度は 2 8 5 であった。 )、レート 3 K g / h r ( 滞留時間 3 分 )、真空ポンプで 5 0 t o r r に減圧しながら押出を行った。

先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行い、ペレットとした。該ペレットを 8 0 の窒素雰囲気下で乾燥した。評価結果を表 3 に示す。

40

50

## 【 0 0 6 4 】

## [ 比較例 8 ]

比較例 1 において得られたペレットに、粉末のアルミン酸ナトリウム ( $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  ( $X + Y = 1$  かつ  $Y / X = 0.81$ )) を 1000 ppm になるようにブレンドし、2軸押出機 (プラスチック工学研究所 (株) 製、2軸同方向スクリー回転型、 $L / D = 60$  ( $D = 30$ )) を用いて、スクリー回転数 100 rpm、シリンダー温度 280 (先端ノズル付近のポリマー温度は 285 であった。)、レート 3 Kg / hr (滞留時間 3 分)、真空ポンプで 50 torr に減圧しながら押出を行った。

先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行い、ペレットとした。該ペレットを 80 の窒素雰囲気下で乾燥した。評価結果を表 3 に示す。

10

## 【 0 0 6 5 】

## [ 比較例 9 ]

比較例 1 において得られたペレットに、粉末の次亜リン酸ナトリウムを 500 ppm になるようにブレンドし、2軸押出機 (プラスチック工学研究所 (株) 製、2軸同方向スクリー回転型、 $L / D = 60$  ( $D = 30$ )) を用いて、スクリー回転数 100 rpm、シリンダー温度 280 (先端ノズル付近のポリマー温度は 285 であった。)、レート 3 Kg / hr (滞留時間 3 分)、真空ポンプで 50 torr に減圧しながら押出を行ったが、トルク上昇が急激におこり押出ができなかった。

## 【 0 0 6 6 】

【 表 1 】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ポリアミン組成物の特性								
a)ポリアミン		Ny66						
b)リン化合物		NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>						
c)アルミン酸金属塩(Y/X)		アルミン酸Na (0.59)	アルミン酸Na (0.59)	アルミン酸Na (0.81)	アルミン酸Na (0.81)	アルミン酸Na (0.81)	アルミン酸Na (0.59)	アルミン酸Na (0.59)
d)その他の化合物		-	-	-	-	-	-	-
リン(P)の含有量		1.14	2.28	1.14	1.14	1.14	0.40	0.40
多価金属の種類		Al						
含有量(Z)	モル	1.91	3.82	2.24	4.48	0.57	0.67	0.67
一価金属の種類	/10 <sup>6</sup> gポリアミン	Na						
含有量		4.39	8.78	3.88	6.62	1.83	1.54	1.54
多価金属/一価金属		0.44	0.44	0.58	0.68	0.31	0.44	0.44
(多価金属+一価金属)/P		5.53	5.53	5.37	9.74	2.11	5.53	5.53
RV(ベレット)		48	48	49	45	51	50	50
水分率	重量%	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
ベレットの黄色度	b値	-3.0	-3.2	-2.8	-3.0	-2.7	-2.5	-2.6
RV(成形品)		41	40	41	39	41	41	42
ΔRV		-7	-8	-8	-7	-10	-9	-8
引張強度(2mm厚み)	Mpa	82	83	83	85	82	81	81
引張伸度(2mm厚み)	%	100	90	90	80	80	90	90
熱エージング特性	Day	25	22	25	21	20	22	24
熱エージング後の黄色度	b値	-1.0	-1.3	-0.8	-1.0	-0.5	-0.5	-0.7
成形物の熱分解物(MD)の発生	目視	○	○	○	○	△	○	○
熱分解によるガス成分量	重量%	1.5	1.7	1.5	1.9	2.0	1.8	1.8

【 表 2 】

	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリアミド組成物の特性							
a)ポリアミド		Ny66	Ny66	Ny66	Ny66	Ny66	Ny66
b)リン化合物		-	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	-	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>
c)アルミン酸金属塩(Y/X)		-	-	アルミン酸Na (1.0)	-	-	-
d)その他の化合物		-	-	-	ケイ酸カリウム	重炭酸カリウム	酢酸カルシウム
リン(P)の含有量		-	1.14	-	3.14	1.14	1.14
多価金属の種類 含有量(Z)	モル /10 <sup>6</sup> gポリアミド	-	-	Al 12.2	Si 3.87	-	Ca 3.16
一価金属の種類 含有量		-	Na 1.14	Na 12.2	Na,K 32.2	Na 3.64	Na 1.14
多価金属/一価金属		-	0.0	1.0	0.12	0.0	2.77
(多価金属+一価金属)/P		-	1.0	-	11.5	3.2	3.43
RV(ベレット)		45	55	38	35	50	50
水分率		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
ベレットの黄色度	b値	-0.5	-1.8	-2.0	-3.0	-2.5	-2.5
RV(成形品)		35	35	30	30	38	40
Δ RV		-10	-20	-8	-5	-12	-10
引張強度(2mm厚み)	Mpa	82	82	84	85	83	83
引張伸度(2mm厚み)	%	65	70	55	50	85	50
熱エージング特性	Day	10	20	8	15	20	20
熱エージング後の黄色度	b値	5.0	0.5	0.0	-1.0	-0.5	-0.5
成形時の熱分解物(MD)の発生	目視	△	×	△	△	△	△
熱分解によるガス成分量	重量%	2.2	2.7	2.2	2.0	2.0	2.0

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	単位	実施例8	比較例7	実施例9	実施例10	比較例8
ポリアミド組成物の特性						
a)ポリアミド		Ny66 NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	Ny66			
b)リン化合物		アルミン酸Na (0.59)	-	アルミン酸Na (0.81)	アルミン酸Na (0.81)	-
c)アルミン酸金属塩(Y/X)		-	-	-	-	アルミン酸Na (0.81)
d)その他の化合物		-	-	-	-	-
リン(P)の含有量		0.40	1.14	1.14	5.68	-
多価金属の種類		Al	-	Al	Al	Al
含有量(Z)		0.67	-	2.24	11.3	11.3
一価金属の種類		Na	Na	Na	Na	Na
含有量		1.54	1.14	3.88	19.5	13.8
多価金属/一価金属		0.44	0.0	0.58	0.58	1.22
(多価金属+一価金属)/P		5.53	1.0	5.37	5.42	-
RV(ペレット)		130	130	43	42	36
水分率	重量%	0.05	0.05	0.10	0.10	0.10
ペレットの黄色度	b値	-2.5	-1.5	-1.0	-1.5	-1.0
RV(成形品)		87	75	35	35	26
ΔRV		-43	-55	-8	-7	-10
引張強度(2mm厚み)	Mpa	82	82	84	85	85
引張伸度(2mm厚み)	%	>200	>200	60	50	30
熱エージング特性	Day	40	35	20	17	7
熱エージング後の黄色度	b値	-0.5	1.5	1.0	1.5	2.5
成形時の熱分解(MD)の発生	目視	○	×	△	△	×
熱分解によるガス成分量	重量%	1.8	3.0	2.0	2.0	2.5

## 【産業上の利用可能性】

【0069】

長時間あるいは繰り返しの熱履歴を経過しても、黄色度の増加が抑制され、熱分解が抑制され、溶融粘度が安定し、かつ靱性等の機械物性が優れたポリアミド組成物及びその製

10

20

30

40

50

造方法を提供するものであり、多くの成形用途（自動車部品、工業用途部品、電気電子部品、ギアなど）や押出用途（チューブ、棒、フィラメント、フィルム、フローなど）において好適に利用される。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平01-104652(JP,A)  
特開昭47-039156(JP,A)  
特表平08-502548(JP,A)  
特開2002-020618(JP,A)  
特開昭49-116151(JP,A)  
特開2002-080714(JP,A)  
特開2000-129119(JP,A)  
特開2000-345030(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 77/00-77/12  
C08K 3/24-3/40  
CAplus(STN)