

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4595668号  
(P4595668)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8G	69/26 (2006.01)	CO8G	69/26
CO8K	3/00 (2006.01)	CO8K	3/00
CO8K	7/14 (2006.01)	CO8K	7/14
CO8L	77/06 (2006.01)	CO8L	77/06
DO1F	6/60 (2006.01)	DO1F	6/60

351Z  
請求項の数 12 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-145847 (P2005-145847)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成17年5月18日(2005.5.18)	(74) 代理人	100097928 弁理士 岡田 数彦
(65) 公開番号	特開2006-348057 (P2006-348057A)	(72) 発明者	宮本 正昭 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内
(43) 公開日	平成18年12月28日(2006.12.28)	(72) 発明者	人見 達也 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内
審査請求日	平成20年1月21日(2008.1.21)	(72) 発明者	西田 裕一 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2004-152059 (P2004-152059)		
(32) 優先日	平成16年5月21日(2004.5.21)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-144463 (P2005-144463)		
(32) 優先日	平成17年5月17日(2005.5.17)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジカルボン酸単位としてアジピン酸単位を含有し、ジアミン単位としてペンタメチレンジアミン単位およびヘキサメチレンジアミン単位を含有する構成成分を有するポリアミド樹脂であって、ポリアミド樹脂が、ペンタメチレンジアミンとヘキサメチレンジアミンとを含有する脂肪族ジアミンと、アジピン酸を含有するジカルボン酸とを重縮合して得られる共重合体であり、ペンタメチレンジアミン単位とヘキサメチレンジアミン単位との重量比が95:5~60:40であり、上記ペンタメチレンジアミン単位が、リジン脱炭酸酵素、リジン脱炭酸酵素を産生する細胞または当該細胞の処理物を使用してリジンから産出されているペンタメチレンジアミンを使用して形成されていることを特徴とするポリアミド樹脂。

【請求項2】

ジカルボン酸単位中のアジピン酸単位の含有量が90重量%以上であり、ジアミン単位中のペンタメチレンジアミン単位とヘキサメチレンジアミン単位との含有量の合計が90重量%以上である請求項1に記載のポリアミド樹脂。

【請求項3】

前記ポリアミド樹脂のDSC測定により得られる吸熱ピーク面積において、240以上の吸熱ピーク面積の割合が全吸熱ピーク面積に対し60%以下である請求項1又は2に記載のポリアミド樹脂。

【請求項4】

10

20

重縮合が加熱重縮合である請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のポリアミド樹脂。

【請求項 5】

前記脂肪族ジアミンと前記ジカルボン酸との塩を重縮合して得られる請求項 1 ~ 4 の何れかに記載のポリアミド樹脂。

【請求項 6】

ペンタメチレンジアミンが、リジン脱炭酸酵素、リジン脱炭酸酵素を産生する細胞または当該細胞の処理物を使用してリジンから産出されている請求項 1 ~ 5 の何れかに記載のポリアミド樹脂。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 の何れかに記載のポリアミド樹脂と無機充填材とを含有し、ポリアミド樹脂 100 重量部に対する無機充填材の含有量が 0.01 ~ 150 重量部であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

10

【請求項 8】

無機充填材がガラス繊維である請求項 7 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 の何れかに記載のポリアミド樹脂あるいは請求項 7 又は 8 に記載のポリアミド樹脂組成物を含有する振動溶着成形品。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 6 の何れかに記載のポリアミド樹脂あるいは請求項 7 又は 8 に記載のポリアミド樹脂組成物を含有するヒンジ付き成形品。

20

【請求項 11】

請求項 1 ~ 6 の何れかに記載のポリアミド樹脂あるいは請求項 7 又は 8 に記載のポリアミド樹脂組成物を含有する結束バンド。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 6 の何れかに記載のポリアミド樹脂あるいは請求項 7 又は 8 に記載のポリアミド樹脂組成物を含有するフィラメント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明はポリアミド樹脂に関する。詳しくは、本発明は、構成成分としてアジピン酸単位、ペンタメチレンジアミン単位およびヘキサメチレンジアミン単位を含有し、地球温暖化の原因となる二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の発生を抑制する原料を使用したポリアミド樹脂に関する。本発明は、更に、上記ポリアミド樹脂を使用した振動溶着強度に優れた振動溶着成形品、低温靱性に優れたヒンジ付き成形品および結束バンド、ならびに透明性に優れたフィラメントにも関する。

【背景技術】

【0002】

6ナイロンや66ナイロンは、成型性、耐熱性、耐薬品性、機械的特性などに優れた樹脂であり、自動車・車両関連部品、電気・電子関連部品、家庭・事務用電気製品関連部品、コンピューター関連部品、ファクシミリ・複写機関連部品、機械関連部品、包装用資材、漁業関連資材などの幅広い用途に使用されている。特に、自動車・車両関連部品としてインターマニホールド、ヒンジ付きクリップ(ヒンジ付き成形品)、結束バンド、レゾネーター、エアークリーナー、エンジンカバー、ロッカーカバー、シリンダーヘッドカバー、タイミングベルトカバー、ガソリンタンク、ガソリンサブタンク、ラジエータータンク、インタークーラータンク、オイルリザーバータンク、オイルパン、電動パワステギヤ、オイルストレーナー、キャニスター、エンジンマウント、ジャンクションブロック、リレーブロック、コネクター、コルゲートチューブ、プロテクター等の自動車用アンダーフード部品への応用が検討されている。

40

【0003】

50

これらの自動車用アンダーフード部品は、部品の複雑化や軽量化目的の薄肉化に対応するために、より高い部品強度が要求されている。自動車用アンダーフード部品の中でも、寸法の大きい部類であるインテークマニホールド等は薄肉化による軽量化効果が高い。しかしながら、エンジンのバックファイア等によって内圧が増大した際に、破損せず安全性を維持する必要があるため、薄肉化に制限を受けているのが実状である。

#### 【0004】

近年、樹脂インテークマニホールド用の材料として、主にガラス繊維強化6ナイロンが使用されており、工法としては振動溶着法が主流である。また、樹脂インテークマニホールド用の材料として、6ナイロンの代わり56ナイロンを使用することが提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、56ナイロンでは振動溶着強度が不十分である。さらに、56ナイロンは滞留熱安定性に劣るため、インテークマニホールドの様に成形サイクルが長い大型成形品には不向きである。従って、56ナイロンよりも優れた振動溶着強度と滞留熱安定性を有するポリアミド樹脂が要求されている。

10

#### 【0005】

また、少量の56ナイロン単位を含有する66ナイロン単位の多い56/66ナイロン（ $56/66 = 0.5/99.5 \sim 40/60$ モル%、好ましくは $0.5/99.5 \sim 10/90$ モル%）も知られている（例えば、特許文献2参照）。この種のポリアミド樹脂は、66ナイロンの機能を維持したまま66ナイロンのゲル化を抑制することを目的としているため、56ナイロンの添加量は少量である。そのため、振動溶着強度については不明なものの、66ナイロンと同程度であると考えられ、大型薄肉成形品に使用するためには更なる改良が要求される。

20

#### 【0006】

ヒンジ付き成形品としては、自動車用アンダーフード部品において多数使用されている。現状では、高い耐熱性を要求される場合には66ナイロン、高い靱性が要求される場合には6ナイロンと使い分けられている。66ナイロンは融点が264と高いが、結晶性が高いため靱性がやや低く、ヒンジ部折り曲げ時に割れやすい。一方、6ナイロンは66ナイロンより結晶性が低いため靱性が良好であるが、融点が224と66ナイロンより40も低い。

#### 【0007】

ヒンジ付き成形品のヒンジ性の改良手段としては、ポリアミド樹脂に窒化ホウ素粉末と脂肪族カルボン酸誘導体とを配合する方法が知られている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、この種の樹脂組成物において、耐熱性（融点）の向上は無いと考えられる。

30

#### 【0008】

また、ポリアミド樹脂にポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンを配合する方法も知られている（例えば、特許文献4参照）。しかしながら、この種のポリアミド樹脂組成物では、耐熱性（融点）や曲げ弾性率などの機械物性が、ポリアミド樹脂よりも低下する。

#### 【0009】

上記のヒンジ性と耐熱性（熱変形温度）とを同時に満足するポリアミド樹脂組成物としては、芳香族ポリアミド樹脂と、変性ポリオレフィンと、エポキシ基を含有する重合体またはエポキシ化ジエン系ブロック共重合体とから成るポリアミド樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献5及び6参照）。しかしながら、この種のポリアミド樹脂組成物の曲げ弾性率は1500～1900MPa程度であり、通常の6ナイロンの曲げ弾性率（約2550MPa）及び66ナイロンの曲げ弾性率（約2940MPa）に比べて大きく劣り、機械物性として重要な剛性が不足している。従って、6ナイロンよりも優れたヒンジ性と耐熱性（融点）を有し、同時に6ナイロンと同等以上の剛性（曲げ弾性率）を有するポリアミド樹脂が望まれている。

40

#### 【0010】

また、ポリアミドの原料としては、ナフサ、いわゆる化石原料が使用されているが、二

50

酸化炭素排出抑制による地球温暖化防止および循環型社会の形成に向けて、ポリアミドの製造原料をバイオマス由来の原料に代替することが囑望されている。すなわち、ポリアミドの原料として、バイオマス比率（ポリアミド樹脂の使用原料中に占めるバイオマス由来原料の割合）を高くすることが望まれている。

【0011】

バイオマス由来の原料が望まれている分野は、自動車分野に限らず、電気電子分野、フィルム分野、フィラメント分野と多様であるが、具体的な部品としては、上記の振動溶着強度に優れたインタークマニホールド等の振動溶着成形品、低温靱性に優れたヒンジ付き成形品および結束バンド、透明性に優れたフィラメント等が挙げられる。

【0012】

バイオマス由来の原料を使用して重合し、製造されるポリアミド樹脂として、56ナイロンが知られている。56ナイロンは、6ナイロンや66ナイロンと比較して、ほぼ同等の耐熱性や機械物性を有する。56ナイロンの製造方法としては、ジアミノペンタンとアジピン酸を加熱重縮合する方法（例えば、特許文献7参照）、ジアミノペンタンとアジピン酸との塩を調製し、加熱重縮合する方法（例えば、特許文献8参照）等が知られている。しかしながら、上述の様に、56ナイロンは振動溶着強度と滞留熱安定性に劣る。そのため、バイオマス由来の原料を使用して重合製造でき、低温靱性に優れたヒンジ付き成形品、結束バンドや透明性に優れたフィラメントを提供し得るポリアミド樹脂が望まれている。

【0013】

【特許文献1】特開2004-269634号公報

【特許文献2】国際公開第93/00385号パンフレット

【特許文献3】特開平7-82474号公報

【特許文献4】特開平9-249808号公報

【特許文献5】特開平9-124934号公報

【特許文献6】特開2000-204243号公報

【特許文献7】特開2003-292612号公報

【特許文献8】米国特許第2,130,948号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記の実情に鑑みなされたものであり、その目的は、振動溶着強度、滞留熱安定性、低温靱性および透明性に優れ、バイオマス由来の原料を使用して製造できるポリアミド樹脂を提供することである。

【0015】

本発明の他の目的は、上記ポリアミド樹脂を含有するポリアミド樹脂組成物を提供することである。

【0016】

本発明の更に他の目的は、上記ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を含有する振動溶着成形品、ヒンジ付き成形品、結束バンド及びフィラメントを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、アジピン酸単位、ペンタメチレンジアミン単位およびヘキサメチレンジアミン単位を含有する構成成分を有し、ペンタメチレンジアミン単位とキサメチレンジアミン単位との含有比率が特定範囲内であるポリアミド樹脂により、上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0018】

本発明の第1の要旨は、ジカルボン酸単位としてアジピン酸単位を含有し、ジアミン単

10

20

30

40

50

位としてペンタメチレンジアミン単位およびヘキサメチレンジアミン単位を含有する構成成分を有するポリアミド樹脂であって、ポリアミド樹脂が、ペンタメチレンジアミンとヘキサメチレンジアミンとを含有する脂肪族ジアミンと、アジピン酸を含有するジカルボン酸とを重縮合して得られる共重合体であり、ペンタメチレンジアミン単位とヘキサメチレンジアミン単位との重量比が95：5～60：40であり、上記ペンタメチレンジアミン単位が、リジン脱炭酸酵素、リジン脱炭酸酵素を産生する細胞または当該細胞の処理物を使用してリジンから産出されているペンタメチレンジアミンを使用して形成されていることを特徴とするポリアミド樹脂に存する。

【0020】

本発明の第3の要旨は、上記のポリアミド樹脂と無機充填材とを含有し、ポリアミド樹脂100重量部に対する無機充填材の含有量が0.01～150重量部であることを特徴とするポリアミド樹脂組成物に存する。

10

【0021】

本発明の第4の要旨は、上記のポリアミド樹脂または上記のポリアミド樹脂組成物を含有する振動溶着成形品に存する。

【0022】

本発明の第5の要旨は、上記のポリアミド樹脂または上記のポリアミド樹脂組成物を含有するヒンジ付き成形品に存する。

【0023】

本発明の第6の要旨は、上記のポリアミド樹脂または上記のポリアミド樹脂組成物を含有する結束バンドに存する。

20

【0024】

本発明の第7の要旨は、上記のポリアミド樹脂または上記のポリアミド樹脂組成物を含有するフィラメントに存する。

【発明の効果】

【0025】

本発明のポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物は、振動溶着強度、滞留熱安定性、低温靱性、透明性に優れる。また、本発明のポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を使用して、振動溶着成形品、ヒンジ付き成形品、結束バンド、フィラメントを提供することが可能であり、特に本発明のポリアミド樹脂から成るヒンジ付き成形品は極めて高いヒンジ特性を発現する。さらに、本発明のポリアミド樹脂はバイオマス由来の原料から製造でき、様々な産業において環境負荷低減への著しい効果が期待でき、本発明の工業的価値は高い。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の代表例であり、これらの内容に本発明は限定されるものではない。先ず、本発明の第1及び第2の要旨に記載のポリアミド樹脂について説明する。本発明の第1及び第2の要旨に記載のポリアミド樹脂は、ジカルボン酸単位としてアジピン酸単位を含有し、ジアミン単位としてペンタメチレンジアミン単位およびヘキサメチレンジアミン単位を含有する構成成分を有する。

40

【0027】

ポリアミド樹脂を構成するジカルボン酸単位中のアジピン酸単位の含有量は、通常90重量%以上、好ましくは95重量%以上であり、アジピン酸単位のみから成っていてもよい。ポリアミド樹脂を構成するジアミン単位中のペンタメチレンジアミン単位およびヘキサメチレンジアミン単位の合計の含有量は、通常90重量%以上、好ましくは95重量%以上であり、ペンタメチレンジアミン単位およびヘキサメチレンジアミン単位のみから成っていてもよい。

【0028】

本発明の第1の要旨に記載のポリアミド樹脂の場合、ジアミン単位中のペンタメチレン

50

ジアミン単位とヘキサメチレンジアミン単位との重量比は、95 : 5 ~ 5 : 95、好ましくは95 : 5 ~ 60 : 40、更に好ましくは90 : 10 ~ 70 : 30である。本発明の第2の要旨に記載のポリアミド樹脂の場合、ジアミン単位中のペンタメチレンジアミン単位とヘキサメチレンジアミン単位との重量比は、95 : 5 ~ 60 : 40、好ましくは92 . 5 : 7 . 5 ~ 65 : 35、更に好ましくは90 : 10 ~ 70 : 30である。ペンタメチレンジアミンの重量比が95を超えて多い場合、振動溶着強度、滞留熱安定性およびフィラメントの透明性が低下する。一方、ペンタメチレンジアミンの含有量が上記の範囲より少ない場合、振動溶着強度、滞留熱安定性、低温靱性、フィラメントの透明性およびバイオマス比率が低下する。なお、ポリアミド樹脂中のペンタメチレンジアミン単位とヘキサメチレンジアミン単位との重量比は、例えば以下の方法によって求めることができる。すなわち、ポリアミド樹脂を酸またはアルカリによって加水分解して構成単位であるペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及びアジピン酸に分解し、液体クロマトグラフィー等によって、予め作成した検量線を使用して各成分の含有比率を求める。

10

## 【0029】

本発明のポリアミド樹脂は、上記の構成単位を有していれば、ホモポリアミドのブレンド物であっても、共重合体であってもよい。すなわち、ポリアミド56ホモポリマーとポリアミド66ホモポリマーのブレンド物であっても、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸を構成単位とする共重合ポリアミドであってもよく、共重合ポリアミドが本発明の効果を達成する上で特に好ましい。

## 【0030】

本発明のポリアミド樹脂は、構成成分の通常10重量%未満、好ましくは5重量%未満で、且つ、本発明の効果を損なわない範囲において、必須構成単位であるペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及びアジピン酸以外の共重合成分が含有されていてもよい。共重合成分としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -ラウロラクタム等のラクタムが挙げられる。

20

## 【0031】

共重合成分であるジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、プラシリン酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、オクタデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

30

## 【0032】

共重合成分であるジアミンとしては、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、1,13-ジアミノトリデカン、1,14-ジアミノテトラデカン、1,15-ジアミノペンタデカン、1,16-ジアミノヘキサデカン、1,17-ジアミノヘプタデカン、1,18-ジアミノオクタデカン、1,19-ジアミノノナデカン、1,20-ジアミノエイコサン、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン等の脂肪族ジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4-アミノヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ジアミンが挙げられる。

40

## 【0033】

本発明のポリアミド樹脂の重合度は特に制限されず、25におけるポリアミド樹脂の98重量%硫酸溶液(ポリアミド樹脂の濃度:0.01g/ml)の相対粘度は、通常1.5~8.0、好ましくは1.8~5.0である。相対粘度が1.5未満の場合、実用的強度が不十分なことがあり、8.0を超えると、流動性が低下し、成型加工性が損なわれることがある。

## 【0034】

50

本発明のポリアミド樹脂は、DSC測定により得られる吸熱ピーク面積において、240以上の吸熱ピーク面積の割合は、全吸熱ピーク面積に対し通常60%以下、好ましくは50%以下である。240以上の吸熱ピーク面積の割合が60%を超えると、振動溶着強度、滞留熱安定性、低温靱性が低下する場合がある。DSC測定は、セイコー電子工業社製「ロボットDSC」を使用して行う。具体的な操作方法としては、得られたポリアミド樹脂約5mgを試料パンに入れ、窒素雰囲気下で290まで昇温して3分間保持した。その後、20/minの降温速度で30まで降温する。引続き30で3分間保持した後に、20/minの昇温速度で30から290まで昇温した際に観測される吸熱ピークを測定し、吸熱ピーク面積を求める。

**【0035】**

図1及び図2を使用して吸熱ピーク面積の求め方を説明する。200以上290以下で発現した吸熱ピークにおいて、最低の温度で発現した吸熱ピーク温度をa( )、最高の温度で発現した吸熱ピーク温度をb( )とし、 $a - 50$ ( )の吸熱点をX1、 $b + 10$ ( )の吸熱点をX2とする。そして、吸熱点X1及びX2を結んだ直線(L)と吸熱曲線とで囲まれた部分の面積を吸熱ピーク面積とする(図1の斜線部分参照)。なお、図2に示す様に、吸熱点X1とX2とを結んだ直線(L)(1点鎖線で表示)がX1とX2との間で吸熱曲線と交わる場合、吸熱ピークの間のも吸熱の少ない点cを經由する折れ線(X1 - c - X2)と吸熱曲線で囲まれた部分(図2の斜線部分)の面積を吸熱ピーク面積とする。

**【0036】**

本発明のポリアミド樹脂の高温側の融点(Tm)は、通常225~255、好ましくは230~253である。なお、融点は、上記のDSC測定における吸熱ピークを融点とし、吸熱ピークが2つ以上検出される場合は、複数の融点とする。

**【0037】**

本発明のポリアミド樹脂には、ポリアミド樹脂の製造(重縮合)から成形までの任意の段階で、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分を配合することが出来る。他の成分としては、酸化防止剤および/または熱安定剤、耐候剤、結晶核剤、離型剤および/または滑剤、顔料、染料、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤、他の重合体が挙げられる。

**【0038】**

酸化防止剤および/または熱安定剤としては、ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体、ハロゲン化銅、ヨウ素化合物などが挙げられる。耐候剤としては、レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系などが挙げられる。結晶核剤としては、タルク、カオリン、シリカ、窒化ホウ素などの無機質微粒子や金属酸化物、高融点ナイロン等が挙げられる。離型剤および/または滑剤としては、脂肪族アルコール、脂肪族アミド、脂肪族ビスアミド、ビス尿素およびポリエチレンワックス等が挙げられる。顔料としては、硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック等が挙げられる。染料としては、ニグロシン、アニリンブラック等が挙げられる。可塑剤としては、p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等が挙げられる。

**【0039】**

帯電防止剤としては、アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルピタンモノステアレート等の非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤が挙げられる。難燃剤としては、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキシド、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂あるいはこれらの臭素系難燃剤と三酸化アンチモンとの組合せが挙げられる。他の重合体としては、他のポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ABS樹脂、SAN樹脂、ポリスチレン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0040】

中でも、ヒンジ付き成形品や結束バンド等の射出成形用非強化用にポリアミド樹脂を使用する場合、成形性向上のために、本発明を損なわない範囲で結晶核剤や離型剤をドライブレンドにより配合することが好ましい。

## 【0041】

本発明のポリアミド樹脂（ホモポリアミド及びポリアミド共重合体）の製造方法としては、公知の方法が使用でき、具体的には「ポリアミド樹脂ハンドブック」（日刊工業社出版：福本修編）等が開示されている。ポリアミド56共重合体の製造方法としては、ペンタメチレンジアミンとヘキサメチレンジアミンとを通常90重量%以上、好ましくは95重量%以上含有する脂肪族ジアミンと、アジピン酸を通常90重量%以上、好ましくは95重量%以上含有するジカルボン酸とを重縮合して得る方法が好ましい。更に具体的には、ペンタメチレンジアミンとアジピン酸の塩、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩を調製し、水の共存下、これらを混合し、加熱して脱水反応を進行させる方法（加熱重縮合）が好ましい。この場合、ペンタメチレンジアミンとアジピン酸との塩、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との塩の混合比を変化させることによって、ポリアミド中の共重合組成比を変化させることが出来、この混合比は、脂肪族ジアミンとジカルボン酸とのモル比が通常1.00～1.05：1の範囲となる様にすることが好ましい。

10

## 【0042】

なお、本発明において、上記の加熱重縮合とは、ポリアミド樹脂の製造時における重合反応混合物の最高到達温度を200以上上昇させる製造プロセスとする方法である。最高到達温度の上限としては、重合反応時のポリアミド樹脂の熱安定性を考慮して、通常300以下である。重合方式は回分式であっても連続方式であってもよい。

20

## 【0043】

上記の方法で製造されたポリアミド樹脂は、加熱重縮合後に、更に固相重合させることが出来る。これにより、ポリアミド樹脂の分子量を高くすることが出来る。固相重合は、例えば100以上融点以下の温度で、真空中、あるいは不活性ガス中で加熱することにより行うことが出来る。

## 【0044】

本発明の第1の要旨に記載のポリアミド樹脂において、原料成分であるペンタメチレンジアミンは、リジン脱炭酸酵素、リジン脱炭酸酵素を産生する細胞または当該細胞の処理物を使用してリジンから産出される。また、本発明の第2の要旨に記載のポリアミド樹脂においても、原料成分であるペンタメチレンジアミンは、リジン脱炭酸酵素、リジン脱炭酸酵素を産生する細胞または当該細胞の処理物を使用してリジンから産出されることが好ましい。これによりバイオマス比率（ポリアミド樹脂の使用原料中に占めるバイオマス由来原料の割合）を高く出来る。本発明のポリアミド樹脂は、バイオマス比率（ポリアミド樹脂の使用原料中に占めるバイオマス由来原料の割合）が5%以上であることが好ましい。5%未満の場合、地球温暖化の原因となる二酸化炭素の発生を抑制する効果が得られなくなる。

30

## 【0045】

上記のペンタメチレンジアミンは、具体的には、例えば以下の方法によって製造することが出来る。すなわち、リジン溶液に、同溶液のpHが酵素的脱炭酸反応に適したpHに維持される様に酸を加えながらリジンの酵素的脱炭酸反応を行う。ここで使用する酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸や、酢酸などの有機酸が挙げられる。通常分離精製方法により、得られた反応生成液から遊離ペンタメチレンジアミンを採取することが出来る。また、上記の酸として、アジピン酸などのジカルボン酸を使用すれば、直接ポリアミドの製造原料となるペンタメチレンジアミン・ジカルボン酸塩を採取することも出来る。なお、酸としてアジピン酸を使用し、リジンの酵素的脱炭酸反応によりペンタメチレンジアミン・アジピン酸塩を製造する方法は、特開2005-6650号公報に記載されている。

40

## 【0046】

50



次に、本発明の第3の要旨であるポリアミド樹脂組成物について説明する。本発明のポリアミド樹脂組成物は、本発明の第1又は第2の要旨のポリアミド樹脂と無機充填材とを含有する。

【0047】

無機充填材としては、グラファイト、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、硫化亜鉛、亜鉛、鉛、ニッケル、アルミニウム、銅、鉄、ステンレス、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭素繊維、タルク、シリカ、カオリン、クレー、ワラストナイト、マイカ、窒化硼素、チタン酸カリウム、硼酸アルミニウム、ベントナイト、モンモリロナイト、合成雲母などが挙げられ、中でも補強効果が高く、比較的安価なガラス繊維が好ましい。

10

【0048】

ガラス繊維としては、熱可塑性樹脂に通常使用されるガラス繊維が使用でき、中でもEガラス(無アルカリガラス)から製造されるチョップドストランドが好ましい。繊維径は、通常1~20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~15 $\mu\text{m}$ である。ガラス繊維は、ポリアミド樹脂との接着性向上のために、シランカップリング剤などで表面処理されていることが好ましい。

【0049】

無機充填材のポリアミド樹脂への配合は、ポリアミド樹脂の製造(重縮合)から成形までの任意の段階で実施できるが、ポリアミド樹脂成形中の押出機を使用して溶融混練することが好ましい。

20

【0050】

ポリアミド樹脂100重量部に対する無機充填材の配合量は0.01~150重量部、好ましくは0.01~100重量部である。無機充填材の配合量が150重量部を超えると流動性が損なわれることがある。

【0051】

本発明のポリアミド樹脂組成物には、ポリアミド樹脂の製造(重縮合)から成形までの任意の段階で、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分を配合することが出来る。他の成分としては、本発明の第1及び第2の要旨で説明した酸化防止剤および/または熱安定剤、耐候剤、結晶核剤、離型剤および/または滑剤、顔料、染料、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤、他の重合体を使用できる。

30

【0052】

次に、本発明の第4の要旨である振動溶着成形品、本発明の第5の要旨であるヒンジ付き成形品、本発明の第6の要旨である結束バンド及び本発明の第7の要旨であるフィラメントについて説明する。本発明の振動溶着成形品、ヒンジ付き成形品、結束バンド及びフィラメントは、本発明の第1又は第2の要旨のポリアミド樹脂あるいは本発明の第3の要旨のポリアミド樹脂組成物を含有する。

【0053】

本発明における振動溶着成形品は以下の方法によって得られる。まず、ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を使用して、複数の部品をそれぞれ一次成形する。当該一次成形品の成型方法は特に制限されず、射出成形、フィルム成型、溶融紡糸、ブロー成型、真空成型などの任意の成型方法が使用できるが、中でも射出成形が好ましい。一次成形品の形状は特に制限されず、所望の形状が可能である。また、複数の一次成形品は、お互いに同じ形状であっても異なる形状であってもよい。

40

【0054】

次に、一次成形された複数の成形品を振動溶着により接合して、振動溶着成形品を得る。振動溶着における、振動の周波数は通常100~300Hzであり、振幅は通常0.5~2.0mm、好ましくは0.8~1.6mmである。溶着圧力は、通常0.5~10MPa、好ましくは0.8~6MPaである。溶着圧力が、高過ぎる場合および低過ぎる場合、溶着強度が低下することがある。特に溶着圧力が低過ぎる場合、溶着不十分な箇所が

50

生じ、成形品が中空体の場合は気密不良の原因となる。所定の圧力下における溶着時間は、目的とする溶け代が得られる様に設定し、振動を停止した後の保持時間は、溶着部が十分固化する様に設定する。

【0055】

本発明のヒンジ付き成形品および結束バンドは、本発明のポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を使用して、振動溶着成形品における一次成形品の成型方法と同様に任意の成型方法により所望の形状に成形を行うことによって得られる。成型方法としては、特に射出成形が好ましい。

【0056】

ヒンジ付き成形品および結束バンドの具体例としては、ヒンジ付きクリップ、ヒンジ付きコネクター、ヒンジ付き結束バンド等が挙げられ、ヒンジ部の肉厚は、通常0.2～0.8mm、好ましくは0.3～0.6mmである。ヒンジ部の肉厚が0.2mm未満の場合、ヒンジ部におけるポリアミド樹脂の流動性が悪くなることがある。ヒンジ部の肉厚が0.8mmを超えると、ヒンジ部における結晶化度が高くなり、ヒンジ部折り曲げ時に割れやすくなることがある。

【0057】

本発明のフィラメントは、本発明のポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物を使用して、溶融紡糸成型方法により、フィラメントの形状に成型することにより得られる。本発明のフィラメントは、マットの構成層（基布、パイル糸およびパッキング層）におけるパイル糸の部分に使用されることが好ましい。特に、防汚性が要求されるマットでは、本発明のフィラメントに、タルク、シリカ、カオリン、クレー等の結晶核剤を添加することが好ましい。本発明のフィラメントは、マットの構成層以外でも、家庭用カーペット、オフィス用カーペット、自動車用カーペット、衣料品などの原糸としても好適に使用される。

【0058】

上述の様に、本発明のポリアミド樹脂およびポリアミド樹脂組成物は、射出成形、フィルム成型、溶融紡糸、ブロー成型、真空成型などの任意の成型方法により、所望の形状に成型でき、例えば射出成形品、フィルム、シート、フィラメント、テーパードフィラメント、繊維などに使用でき、さらに、接着剤、塗料などにも使用できる。

【0059】

具体的な用途例としては、自動車・車両関連部品として、インテークマニホールド、ヒンジ付きクリップ（ヒンジ付き成形品）、結束バンド、レゾネーター、エアークリーナー、エンジンカバー、ロッカーカバー、シリンダーヘッドカバー、タイミングベルトカバー、ガソリタンク、ガソリンサブタンク、ラジエータータンク、インタークーラータンク、オイルリザーバータンク、オイルパン、電動パワステギヤ、オイルストレーナー、キャニスター、エンジンマウント、ジャンクションブロック、リレーブロック、コネクター、コルゲートチューブ、プロテクター等の自動車用アンダーフード部品、ドアハンドル、フェンダー、フードバルジ、ルーフレールレグ、ドアミラーステー、バンパー、スポイラー、ホイールカバー等の自動車用外装部品、カップホルダー、コンソールボックス、アクセルペダル、クラッチペダル、シフトレバー台座、シフトレバーノブ等の自動車用内装部品が挙げられる。

【0060】

さらに、本発明のポリアミド樹脂およびポリアミド樹脂組成物は、釣り糸、漁網などの漁業関連資材、スイッチ類、超小型スライドスイッチ、DIPスイッチ、スイッチのハウジング、ランプソケット、結束バンド、コネクタ、コネクタのハウジング、コネクタのシェル、ICソケット類、コイルボビン、ボビンカバー、リレー、リレーボックス、コンデンサーケース、モーターの内部部品、小型モーターケース、ギヤ・カム、ダンシングプーリー、スパーサー、インシュレーター、キャスト、端子台、電動工具のハウジング、スターターの絶縁部分、ヒューズボックス、ターミナルのハウジング、ベアリングリテーナー、スピーカー振動板、耐熱容器、電子レンジ部品、炊飯器部品、プリンタリボンガイド

10

20

30

40

50

等に代表される電気・電子関連部品、家庭・事務電気製品部品、コンピューター関連部品、ファクシミリ・複写機関連部品、機械関連部品など各種用途に使用できる。

【実施例】

【0061】

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、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下にポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂組成物およびその成形品の各種特性の評価方法について説明する。

【0062】

(1) 相対粘度 ( r ) :

ポリアミド樹脂の98%硫酸溶液(濃度: 0.01 g/ml)を調製し、25 で、オ  
ストワルド式粘度計を使用して測定した。 10

【0063】

(2) DSC (示差走査熱量測定) :

セイコー電子工業社製「ロポットDSC」を使用して行った。まず、ポリアミド樹脂約  
5 mg を試料パンに入れ、窒素雰囲気下で290 に昇温して3分間保持して完全に融解  
させた後に、20 /minの降温速度で30 まで降温した際に観測される発熱ピーク  
の温度を降温結晶化温度( Tc [ ] )とする。引続き30 で3分間保持した後に、2  
0 /minの昇温速度で30 から290度まで昇温した際に観測される吸熱ピークを  
測定し、吸熱ピーク面積を求めた。観測された吸熱ピークの温度を融点( Tm )とし、吸  
熱ピークが複数検出される場合は、複数の融点とした。 20

【0064】

(3) 滞留熱安定性 :

容量18 ccの試験管にポリアミド樹脂7 gを入れ、窒素雰囲気下で密閉下、融点+30  
の温度のオイルバスに試験管を浸漬した。9時間後に試料を回収して相対粘度を測定し  
た。滞留試験前後の相対粘度から粘度保持率を算出した。

【0065】

(4) 振動溶着試験 :

(4-1) 中空体の耐圧試験 :

【0066】

<中空体部品の一次成形>

ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物を使用し、図3-(a)及び(b)に示す一次成  
形品である一対の中空体部品(肉厚: 2 mm、溶着面の幅: 4 mm)を得た。成形は、東  
芝機械社製IS350型射出成形機を使用し、樹脂温度270、金型温度80で行っ  
た。 30

【0067】

<中空体部品の振動溶着>

日本エマソン社製の振動溶着機「VIBRATION WELDER Model 280  
0」を使用して、上記の一対の中空体部品の振動溶着を行った。振動溶着条件は、表1に  
示す溶着圧力、周波数240 Hz、振幅1.5 mm、溶け代1.5 mm、保持圧力は振動  
停止直前の溶着圧力と同等、保持時間5.0秒とし、図4に示す振動溶着成形品(中空体  
)を得た。この際、溶け代をコントロールするため、日本エマソン社製CX132型非接  
触WDC溶着寸法制御装置を使用した。 40

【0068】

<中空体の耐圧試験>

得られた中空体について耐圧試験を行った。東洋精機製作所製耐圧試験機を使用し、中  
空体の上部開口部(1)及び(1') (開口部: 32 mm)の2カ所を塞ぎ、下部開口  
部(2) (開口部: 32 mm)より加圧傾斜速度980 kPa/minの水圧により加  
圧し、振動溶着成形品破裂時の圧力を測定した。試験は、各溶着圧力毎に3回行い、その  
平均値を耐圧強度とした。

【0069】

(4-2) 短冊型テストピースの振動溶着強度試験：

【0070】

<短冊型テストピースの一次成形>

ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物を使用し、25mm×4mmの底面を有し、高さが60mmである直方体形状の一次成形品を2つ作成した。成形は、日本製鋼所社製J75-ED型射出成形機を使用し、樹脂温度270、金型温度80で行った。

【0071】

<短冊型テストピースの振動溶着>

日本エマソン社製の振動溶着機「VIBRATION WELDER Model 280」を使用して、上記の2つの一次成形品の底面同士の振動溶着を行った。振動溶着条件は、表1に示す溶着圧力、周波数240Hz、振幅1.5mm、溶け代1.5mm、保持圧力は振動停止直前の溶着圧力と同等、保持時間5.0秒とし、2つの一次成形品が底面同士で溶着した振動溶着成形品を得た。この際、溶け代をコントロールするため、日本エマソン社製CX132型非接触WDC溶着寸法制御装置を使用した。

10

【0072】

<短冊型テストピースの振動溶着強度試験>

得られた振動溶着成形品について振動溶着強度試験を行った。エーアンドディー社製「テンシロンUTM-III-2500」を使用し、チャック間距離60mm、引張速度5mm/minにて引張試験を行い、破断時の強度を測定した。試験は、各溶着圧力毎に6本の成形品に対して行い、その平均値を振動溶着強度とした。

20

【0073】

(5) 機械物性評価(引張試験、曲げ試験、ノッチ付きシャルピー試験)：

ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物および非強化ポリアミド樹脂組成物を使用し、それぞれISO規格に準じてISO試験片を成形した。成形は、日本製鋼所社製J75EII型射出成形機を使用し、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の場合は樹脂温度270、金型温度80で、非強化ポリアミド樹脂組成物の場合は樹脂温度265、金型温度80でそれぞれ行った。得られたISO試験片を使用し、それぞれISO規格に準じて、引張試験、曲げ試験、ノッチ付きシャルピー試験を行った。

【0074】

(6) 低温ヒンジ性：

非強化ポリアミド樹脂組成物を使用し、図5に示すヒンジ付き成形品、図6に示す結束バンドを成形した。ヒンジ付き成形品の成形は、日精樹脂工業社製PS40型射出成形機使用し、樹脂温度265、金型温度80で行った。結束バンドの成形は、住友重機械工業社製SE50D型射出成形機を使用し、樹脂温度265、金型温度80で行った。ヒンジ部は長さ2mm、幅40mm、肉厚0.4mmであった。

30

【0075】

恒温槽内において表2に示す温度でヒンジ付き成形品を2時間冷却した。なお、恒温槽は、測定者が入室して中で試験が出来る大きなものを使用した。2時間冷却後に測定者が入室し、入室時の温度変化の影響を完全になくすために恒温槽内で10分間待機した後、図7に示す様に、ヒンジ部の角度を90度(直角に曲がっている状態)から180度(床面に対して平らな状態)にする試験を行った。具体的には、成形品の水平な面を片手で押さえ、成形品の垂直な面をもう一方の手ですばやく折り曲げる試験を行った。試験は、各温度毎に20本のヒンジ付き成形品に対して行い、ヒンジ部が割れなかった本数を測定値とした。

40

【0076】

(7) 低温バンド折れ性：

恒温槽内において表2に示す温度で結束バンドを2時間冷却した。なお、恒温槽は、測定者が入室して中で試験が出来る大きなものを使用した。2時間冷却後に測定者が入室し、入室時の温度変化の影響を完全になくすために恒温槽内で10分間待機した後、図8に示す様に、バンドの一端を他端に設けた挿入孔に挿入し、他端を片手で保持しながら、一

50

端を強く引く試験を行った。試験は、各温度毎に20本のヒンジ付き成形品に対して行い、割れなかった本数を数えた。

【0077】

(8)モノフィラメントの透明性：

ユニプラス社製40mm単軸押出機の先端に、ギヤポンプ及び直径0.6mmで穴数18のノズルを装着して紡糸用押出機とした。ポリアミド樹脂の融点+20の温度でポリアミド樹脂を溶融し、ポリアミド樹脂の溶融紡糸を行い、20の冷却水槽に通して冷却固化させた後、98にて湿熱延伸を施し、172熱風延伸槽にて2段目の延伸を行い、168熱風延伸槽にて熱固定を行い、直径0.079mmのモノフィラメントを得た。得られたモノフィラメントの透明性を目視にて評価した。

10

【0078】

以下の実施例および比較例において、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩はRhodia社「AH塩」を使用した。また、ペンタメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩は、特開2005-6650号公報の実施例1~3に記載された方法に従って調製した。

【0079】

実施例1(ポリアミド樹脂組成物および振動溶着成形品)：

ペンタメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩およびヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩の混合物(重量比は表1を参照)25kgに水25kgを添加した後、亜磷酸1.25gを添加し、窒素雰囲気下で混合物を完全に溶解させ、原料水溶液を得た。プランジャーポンプにて予め窒素置換したオートクレーブに、上記の原料水溶液を移送した。ジャケット温度を280に、オートクレーブの圧力を1.47MPaにそれぞれ調節し、内容物を270に昇温した。次に、オートクレーブ内の圧力を除々に放圧した後、更に減圧して所定の攪拌動力に到達した時点で反応終了とした。反応終了後に窒素にて復圧し、内容物をストランド状に冷却水槽へ導入した後、回転式カッターでペレット化した。得られたペレットは、120、1torr(0.13kPa)の条件で、水分量が0.1%以下となる迄乾燥を行い、ポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂に対し、各種特性評価を行った。

20

【0080】

得られたポリアミド樹脂100重量部に、ガラス繊維として日本電気硝子社製「T249H」43重量部を配合し、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得た。配合には、東芝機械社製TEM-35B型二軸混練機を使用した。折損抑制のため、ガラス繊維はサイドフィードし、溶融混練温度は270とした。得られたポリアミド樹脂組成物に対し、振動溶着試験および機械物性評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0081】

比較例1：

実施例1において、原料塩の仕込みモノマー組成を表1に示す様に変更した以外は、実施例1と同様の操作でポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂に対し、実施例1と同様にガラス繊維を配合し、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得た。得られたポリアミド樹脂組成物に対し、振動溶着試験および機械物性評価を行った。結果を表1に示す。

40

【0082】

実施例2(ポリアミド樹脂組成物、ヒンジ付き成形品および結束バンド)：

実施例1において得られたポリアミド樹脂100重量部に、結晶核剤として平均粒子径が3.0 $\mu$ mのタルクを0.02重量部配合した後にドライブレンドし、非強化ポリアミド樹脂組成物を得た。得られたポリアミド樹脂組成物に対し、低温ヒンジ性、低温バンド折れ性および機械物性の各評価を行った。結果を表2に示す。

【0083】

比較例2：

実施例1において、原料水溶液の仕込みモノマー組成を表1に示す様に変更した以外は

50

、実施例 1 と同様の操作でポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂に対し、実施例 2 と同様にタルクを配合した後にドライブレンドし、非強化ポリアミド樹脂組成物を得た。得られたポリアミド樹脂組成物に対し、低温ヒンジ性、低温バンド折れ性および機械物性の各評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 4 】

比較例 3 :

三菱化学社製カプロラクタム 2 5 K g、水 0 . 7 5 k g、亜リン酸水素 2 ナトリウム 5 水和物 1 . 7 4 g を容器に入れ、窒素置換した後に 1 0 0 にて溶解した。この原料水溶液をオートクレーブに移送し、ジャケット温度を 2 8 0 に設定して加熱を開始した。内容物を 2 7 0 迄昇温した後、オートクレーブの圧力を除々に放圧した後、更に減圧して所定の攪拌動力に到達した時点で重縮合反応を終了した。反応終了後、窒素にて復圧し、内容物をストランド状に冷却水槽へ導入後、回転式カッターでペレット化した。得られたペレットに対し、得られたペレットの 1 . 5 倍量の沸水を使用して未反応のモノマー、オリゴマーを抽出除去した。未反応物を除去したペレットは 1 2 0 、 1 t o r r ( 0 . 1 3 k P a ) の条件で、水分量が 0 . 1 % 以下となる迄乾燥を行い、ポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂に対し、各種特性評価を行った。

10

【 0 0 8 5 】

実施例 2 と同様にタルクを配合した後にドライブレンドし、非強化ポリアミド樹脂組成物を得た。得られたポリアミド樹脂組成物に対し、低温ヒンジ性、低温バンド折れ性および機械物性の各評価を行った。結果を表 2 に示す。

20

【 0 0 8 6 】

実施例 3 ~ 8 (ポリアミド樹脂およびフィラメント) :

実施例 1 において、原料水溶液の仕込みモノマー組成を表 3 及び 4 に示す様に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作でポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂に対し、各種特性評価を行った。さらに、得られたポリアミド樹脂に対し、透明性評価の項目で説明した様にモノフィラメントを作成し、その透明性を評価した。結果を表 3 及び 4 に示す。

【 0 0 8 7 】

比較例 4 :

実施例 1 において、原料水溶液の仕込みモノマー組成を表 5 に示す様に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作でポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂に対し、各種特性評価を行った。さらに、得られたポリアミド樹脂に対し、透明性評価の項目で説明した様にモノフィラメントを作成し、その透明性を評価した。結果を表 5 に示す。

30

【 0 0 8 8 】

比較例 5 :

実施例 1 において、原料水溶液の仕込みモノマー組成を表 5 に示す様に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作でポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂に対し、各種特性評価を行った。さらに、得られたポリアミド樹脂に対し、透明性評価の項目で説明した様にモノフィラメントを作成し、その透明性を評価した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 9 】

40

【表 1】

		単位	実施例 1	比較例 1	
仕込みモノマー組成	ペンタメチレンジアミン・アジピン酸塩	wt%	80	100	
	ヘキサメチレンジアミン・アジピン酸塩	wt%	20	0	
	ε-カプロラクタム	wt%	0	0	
ポリアミド樹脂の特性	ポリアミド樹脂	-	56/66 ナイロン	56 ナイロン	
	相対粘度 [ $\eta_r$ ]	-	3.00	3.00	
	融点 Tm	℃	245, 233	255, 232	
	240℃以上の吸熱ピーク面積の割合	%	28	62	
	滞留後の相対粘度	-	2.65	2.18	
	滞留後の相対粘度保持率	%	88.3	72.7	
樹脂組成物配合比	ガラス繊維	重量部	43	43	
耐圧強度	溶着圧力	0.98MPa	kPa	1270	1210
		1.47MPa	kPa	1170	1140
		2.45MPa	kPa	1130	1060
振動溶着強度	溶着圧力	1.52MPa	MPa	66.7	65.3
		2.55MPa	MPa	68.5	59.7
		3.82MPa	MPa	60.0	57.1
機械物性	引張強度	MPa	190	189	
	引張伸度	%	4.1	3.8	
	曲げ強度	MPa	251	253	
	曲げ弾性率	MPa	8490	8610	
	ノッチ付きシャルピー衝撃強度	kJ/m <sup>2</sup>	7.7	7.3	
ポリアミド樹脂のバイオマス比率 <sup>1)</sup>		%	33	41	

1) ポリアミド樹脂の使用原料中に占めるバイオマス由来原料の割合

【 0 0 9 0 】

【表 2】

		単位	実施例 2	比較例 2	比較例 3	
仕込みモノマー組成	ペンタメチレンジアミン・アジピン酸塩	wt%	80	100	0	
	ヘキサメチレンジアミン・アジピン酸塩	wt%	20	0	0	
	ε-カプロラクタム	wt%	0	0	100	
ポリアミド樹脂の特性	ポリアミド樹脂	-	56/66 ナイロン	56 ナイロン	6 ナイロン	
	相対粘度 [ $\eta_r$ ]	-	3.00	3.00	3.00	
	融点 Tm	℃	245, 233	255, 232	224	
	240℃以上の吸熱ピーク面積の割合	%	28	62	0	
	滞留後の相対粘度	-	2.65	2.18	-	
	滞留後の相対粘度保持率	%	88.3	72.7	-	
樹脂組成物配合比	タルク	重量部	0.02	0.02	0.02	
低温ヒンジ性 (20 本試験後の割れなかった本数)	恒温槽温度	-20℃	本	19	20	6
		-30℃	本	18	20	1
		-40℃	本	17	17	0
低温バンド折れ性 (20 本試験後の割れなかった本数)	恒温槽温度	-10℃	本	17	9	19
		-15℃	本	13	1	19
		-20℃	本	5	0	13
機械物性	引張強度	MPa	86	88	82	
	引張伸度	%	26	25	32	
	曲げ強度	MPa	107	111	98	
	曲げ弾性率	MPa	2860	2850	2710	
	ノッチ付きシャルピー衝撃強度	kJ/m <sup>2</sup>	7.9	6.9	8.7	
ポリアミド樹脂のバイオマス比率 <sup>1)</sup>		%	33	41	0	

1) ポリアミド樹脂の使用原料中に占めるバイオマス由来原料の割合

【 0 0 9 1 】



【表 3】

		単位	実施例 3	実施例 4	実施例 5
仕込みモノマー組成	ペンタメチレンジアミン・アジピン酸塩	wt%	90	80	60
	ヘキサメチレンジアミン・アジピン酸塩	wt%	10	20	40
	ε-カプロラクタム	wt%	0	0	0
ポリアミド樹脂の特性	ポリアミド樹脂	-	56/66 ナイロン	56/66 ナイロン	56/66 ナイロン
	相対粘度 [ $\eta_r$ ]	-	3.43	3.50	3.42
	融点 T <sub>m</sub>	℃	250,231	247,231	225,184
	降温結晶化温度 T <sub>c</sub>	℃	190	183	175
成型性	成型温度	℃	270	267	245
	糸透明性	-	透明	透明	透明

10

20

【 0 0 9 2 】

【表 4】

		単位	実施例 6	実施例 7	実施例 8
仕込みモノマー組成	ペンタメチレンジアミン・アジピン酸塩	wt%	40	20	15
	ヘキサメチレンジアミン・アジピン酸塩	wt%	60	80	85
	ε-カプロラクタム	wt%	0	0	0
ポリアミド樹脂の特性	ポリアミド樹脂	-	56/66 ナイロン	56/66 ナイロン	56/66 ナイロン
	相対粘度 [ $\eta_r$ ]	-	3.48	3.52	3.60
	融点 T <sub>m</sub>	℃	229,207	245	250
	降温結晶化温度 T <sub>c</sub>	℃	181	195	197
成型性	成型温度	℃	249	265	270
	糸透明性	-	透明	透明	透明

30

40

【 0 0 9 3 】

【表 5】

		単位	比較例 4	比較例 5
仕込みモノマー組成	ペンタメチレンジアミン・アジピン酸塩	wt%	100	0
	ヘキサメチレンジアミン・アジピン酸塩	wt%	0	100
	$\epsilon$ -カプロラクタム	wt%	0	0
ポリアミド樹脂の特性	ポリアミド樹脂	-	56 ナイロン	66 ナイロン
	相対粘度 $[\eta_r]$	-	3.72	4.06
	融点 $T_m$	℃	256,233	266
	降温結晶化温度 $T_c$	℃	200	211
成型性	成型温度	℃	276	286
	糸透明性	-	不透明	不透明

10

20

## 【0094】

以上、現時点において、最も実践的であり、且つ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読みとれる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、その様な変更を伴う場合も本発明の技術的範囲であると理解されなければならない。なお、本出願は、2004年5月23日付で出願された日本特許出願（特願2004-152059号）に基づいており、その全体が引用により援用される。

## 【図面の簡単な説明】

30

## 【0095】

【図1】吸熱ピーク面積の求め方の説明図である。

【図2】吸熱ピーク面積の求め方の説明図である。

【図3】本発明の実施例において振動溶着試験に使用した一次成形品である各中空体部品の溶着側の側面図であり、(a)は溶着部分に溶け代となる凸状部分を有する中空体部品を示す図、(b)は溶着部分が平坦な中空体部品を示す図である。

【図4】本発明の実施例において振動溶着試験に使用した中空体の斜視図である。

【図5】本発明の実施例において低温ヒンジ性試験に使用したヒンジ付き成形品の側面図(a)及び上面図(b)である。

【図6】本発明の実施例において低温バンド折れ性試験に使用した結束バンドの側面図(a)及び上面図(b)である。

40

【図7】本発明の実施例における低温ヒンジ性試験の説明図である。

【図8】本発明の実施例における低温バンド折れ性試験の説明図である。

## 【符号の説明】

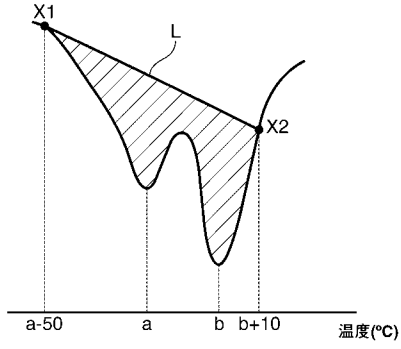
## 【0096】

1：上部開口部

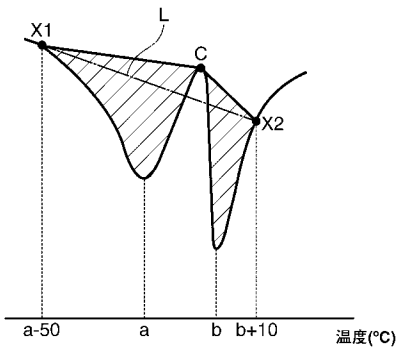
1'：上部開口部

2：下部開口部

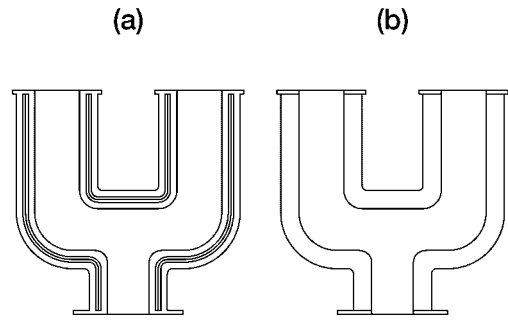
【 図 1 】



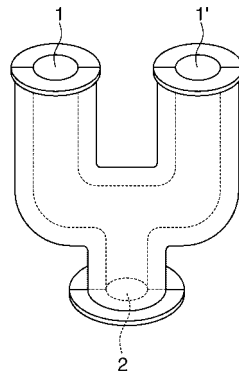
【 図 2 】



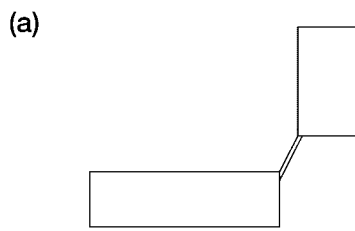
【 図 3 】



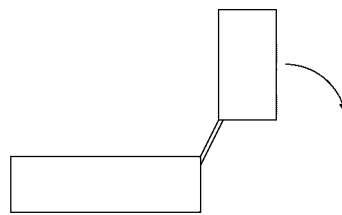
【 図 4 】



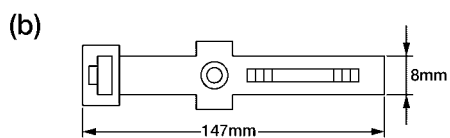
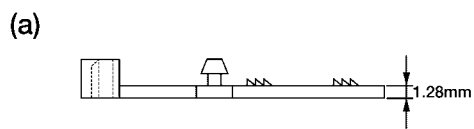
【 図 5 】



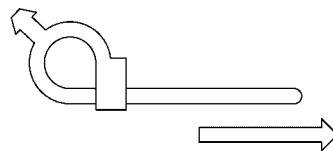
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
D 0 6 M 15/59 (2006.01) D 0 6 M 15/59  
C 1 2 P 13/00 (2006.01) C 1 2 P 13/00

審査官 佐藤 玲奈

(56) 参考文献 特開昭 6 1 - 2 2 9 5 4 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 3 5 1 8 9 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 2 6 9 6 3 4 ( J P , A )  
国際公開第 9 3 / 0 0 0 3 8 5 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 3 - 2 9 2 6 1 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 0 7 5 9 3 2 ( J P , A )  
特表平 0 6 - 5 0 4 3 0 4 ( J P , A )  
特表平 0 5 - 5 0 7 9 5 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 2 6 9 9 3 4 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 5 / 1 1 3 6 4 3 ( W O , A 1 )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C 0 8 G 6 9 / 0 0 - 6 9 / 5 0  
C 0 8 K 3 / 0 0  
C 0 8 K 7 / 1 4  
C 0 8 L 7 7 / 0 6  
D 0 1 F 6 / 6 0  
D 0 6 M 1 5 / 5 9  
C 1 2 P 1 3 / 0 0  
C A / R E G I S T R Y ( S T N )