

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6042121号
(P6042121)

(45) 発行日 平成28年12月14日(2016.12.14)

(24) 登録日 平成28年11月18日(2016.11.18)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 77/00	(2006.01)	CO8L 77/00
CO8K 7/14	(2006.01)	CO8K 7/14
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00
CO8G 69/02	(2006.01)	CO8G 69/02

請求項の数 17 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2012-153843 (P2012-153843)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成24年7月9日(2012.7.9)		旭化成株式会社
(65) 公開番号	特開2014-15540 (P2014-15540A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成26年1月30日(2014.1.30)	(74) 代理人	100079108
審査請求日	平成27年3月20日(2015.3.20)		弁理士 稲葉 良幸
前置審査		(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	冢田 真次
			千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物及び成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) : (a) 脂環族ジカルボン酸からなる単位と、
(b) 炭素数10以上のジアミンからなる単位と、
(c) 下記(c-1)~(c-3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合成分からなる単位と、

- (c-1) 前記(a)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸。
- (c-2) 前記(b)のジアミンより炭素数の少ないジアミン。
- (c-3) ラクタム及び/又はアミノカルボン酸。

を、含有し、

かつ、下記条件(1)~(3)を満足する、共重合ポリアミドと、

(1) JIS-K7121に準じた示差走査熱量測定において、20 /minで冷却したときに得られる結晶化ピーク温度 T_{pc-1} と、ガラス転移温度 T_g との差($T_{pc-1} - T_g$)が、140 以上である。

(2) 炭素数とアミド基数との比(炭素数/アミド基数)が、8以上である。

(3) JIS-K7121に準じた示差走査熱量測定において、20 /minで昇温したときに得られる融解ピーク温度 T_{pm} と、20 /minで再度昇温したときに得られる融解ピーク温度 T_{pm-1} との差($T_{pm} - T_{pm-1}$)が、30 以下である。

(B) : ガラス繊維と、

(C) : ガラス繊維(B)以外の無機充填材(但し、酸化チタンを除く。)と、

を、含有し、

前記(A)：ポリアミド共重合体100質量部に対して、前記(B)：ガラス繊維1～300質量部、前記(C)：ガラス繊維(B)以外の無機充填材(但し、酸化チタンを除く。)1～200質量部、を含有するポリアミド樹脂組成物(但し、酸化チタンを含有するものを除く。)

【請求項2】

前記(C)：ガラス繊維(B)以外の無機充填材(但し、酸化チタンを除く。)が、ウォラストナイト、カオリン、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸カリウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、クレーからなる群から選ばれる少なくとも1種の無機充填材である、請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物。

10

【請求項3】

前記(C)：ガラス繊維(B)以外の無機充填材(但し、酸化チタンを除く。)の平均粒径が0.01～38μmである、請求項1又は2に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】

前記(a)脂環族ジカルボン酸が、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】

前記(a)脂環族ジカルボン酸からなる単位におけるトランス異性体比率が65～80モル%である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】

アミノ末端量とカルボキシル末端量との総量に対するアミノ末端量の比{アミノ末端量/(アミノ末端量+カルボキシル末端量)}が、0.0以上0.5未満である、請求項1乃至5のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

20

【請求項7】

前記(b)炭素数10以上のジアミンが、デカメチレンジアミンである、請求項1乃至6のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項8】

前記(c-1)前記(a)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸が、炭素数10以上の脂肪族ジカルボン酸である、請求項1乃至7のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

30

【請求項9】

前記(c-1)前記(a)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸が、セバシン酸及び/又はドデカン二酸である、請求項1乃至8のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項10】

前記(c-1)前記(a)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸が、イソフタル酸である、請求項1乃至7のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項11】

前記(c-2)前記(b)のジアミンより炭素数の少ないジアミンが、炭素数4～7の脂肪族ジアミンである、請求項1乃至10のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

40

【請求項12】

JIS-K7121に準じた示差走査熱量測定において、20/minで冷却したときに得られる結晶化ピーク温度 T_{pc-1} と、50/minで再度冷却したときに得られる結晶化ピーク温度 T_{pc-2} との差($T_{pc-1} - T_{pc-2}$)が、10以下である、請求項1乃至11のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項13】

前記共重合ポリアミド(A)の全構成単位の含有量の合計100モル%に対し、前記(c)上記(c-1)～(c-3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合成分からなる単位の含有量が、5.0モル%以上22.5モル%以下である、請求項1乃至12

50

のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 14】

前記共重合ポリアミド(A)のバイオマスプラスチック度が25%以上である、請求項1乃至13のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 15】

無機充填材、造核剤、潤滑剤、安定剤、及び前記共重合ポリアミド(A)以外のポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種の成分を、さらに含む、請求項1乃至14のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 16】

前記(A)ポリアミド共重合体又は請求項1乃至15のいずれか一項に記載のポリアミド樹脂組成物を含む成形品。

10

【請求項 17】

自動車部品、電子部品、家電部品、OA機器部品又は携帯機器部品である、請求項16に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミド樹脂組成物及び成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

20

ポリアミド6及びポリアミド66(以下、それぞれ、「PA6」及び「PA66」と略称する場合がある。)などに代表されるポリアミドは、成形加工性、機械物性又は耐薬品性に優れていることから、自動車用、電気及び電子用、産業資材用、工業材料用、日用及び家庭品用などの各種部品材料として広く用いられている。

【0003】

自動車産業において、環境に対する取り組みとして、排出ガス低減のために車体軽量化が要求されている。該要求に応えるために、自動車の外装材料や内装材料などとして金属に代わりポリアミドが一段と用いられるようになってきている。自動車の外装材料や内装材料に用いられるポリアミド材料は、一層高いレベルの耐熱性、強度及び表面外観などの特性が要求されている。中でも、エンジンルーム内の温度も上昇傾向にあるため、エンジン

30

【0004】

また、家電などの電気及び電子産業において、表面実装(SMT)ハンダの鉛フリー化が進んでいる。家電などの材料に用いられるポリアミドは、このようなハンダの鉛フリー化に伴うハンダの融点上昇に耐えることができるような高耐熱化が要求されている。

【0005】

PA6及びPA66などのポリアミドでは、融点が低く、上述したような高耐熱化の要求を満たすことができない。

【0006】

PA6及びPA66などの従来のポリアミドの前記耐熱性に関する問題点を解決するために、高融点ポリアミドが提案されている。具体的には、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとからなるポリアミド(以下、「PA6T」と略称する場合がある。)などが提案されている。

40

【0007】

しかしながら、PA6Tは、融点が370程度という高融点ポリアミドであるため、熔融成形によりPA6Tから成形品を得ようとしても、ポリアミドの熱分解が激しく起こり、十分な特性を有する成形品を得ることが難しい。

【0008】

PA6Tの前記問題点を解決するために、PA6Tに、PA6及びPA66などの脂肪族ポリアミドや、イソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとからなる非晶性芳香族ポリア

50

ミド(以下、「PA6I」と略称する場合がある。)などを共重合させ、融点を220~340程度にまで低融点化したテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとを主成分とする高融点半芳香族ポリアミド(以下、「6T系共重合ポリアミド」と略称する場合がある。)などが提案されている。

【0009】

前記6T系共重合ポリアミドとして、特許文献1には、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとからなり、脂肪族ジアミンがヘキサメチレンジアミン及び2-メチルペンタメチレンジアミンの混合物である芳香族ポリアミド(以下、「PA6T/2MPDT」と略称する場合がある。)が開示されている。

【0010】

また、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとからなる芳香族ポリアミドに対して、アジピン酸とテトラメチレンジアミンとからなる高融点脂肪族ポリアミド(以下、「PA46」と略称する場合がある。)や、脂環族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとからなる脂環族ポリアミドなどが提案されている。

【0011】

さらに、特許文献2及び3には、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸及びヘキサメチレンジアミンからなる脂環族ポリアミド(以下、「PA6C」と略称する場合がある。)と他のポリアミドとの半脂環族ポリアミド(以下、「PA6C共重合ポリアミド」と略称する場合がある。)が開示されている。

【0012】

特許文献2には、ジカルボン酸単位として1,4-シクロヘキサンジカルボン酸を1~40%配合した半脂環族ポリアミドから作られた電気及び電子部材が、ハンダ付け条件下での温度に耐え得るような耐熱性を有することが開示されている。また、特許文献3には、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとから誘導される単位から実質的に成るポリアミド組成物から作られた自動車部品が、流動性及び靱性などに優れることが開示されている。

【0013】

さらに、特許文献4には、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸を含むジカルボン酸単位と2-メチル-1,8-オクタンジアミンを含むジアミン単位とからなるポリアミドが耐光性、靱性、成形性、軽量性、及び耐熱性に優れることが開示されている。また、該ポリアミドの製造方法として、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸と、1,9-ノナンジアミンとを230以下で反応してプレポリマーを作り、そのプレポリマーを230で固相重合し融点311のポリアミドを製造する方法が開示されている。

【0014】

また、特許文献5には、トランス/シス比が50/50~97/3である1,4-シクロヘキサンジカルボン酸を原料として用いたポリアミドが、耐熱性、低吸水性、及び耐光性に優れることが開示されている。

【0015】

また、特許文献6には、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸と主鎖から分岐した置換基を持つジアミンとを重合したポリアミドが開示されている。

特許文献7には、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸とウンデカメチレンジアミンと1,6-ジアミノヘキサンとを重合したポリアミドが開示されている。特許文献8には、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸と1,12-ジアミノドデカンと1,6-ジアミノヘキサンとを重合したポリアミドが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特表平6-503590号公報

【特許文献2】特表平11-512476号公報

【特許文献3】特表2001-514695号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開平9 - 12868号公報

【特許文献5】国際公開第2002 / 048239号パンフレット

【特許文献6】国際公開第2009 / 113590号パンフレット

【特許文献7】特公昭64 - 2131号公報

【特許文献8】国際公開第2008 / 149862号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

上述したように、従来においては各種ポリアミド樹脂組成物が提案されているが、近年、ポリアミド樹脂組成物を自動車エンジンルーム用の部品などの素材として使用するにあたり、従来よりも高温下で優れた機械的強度、剛性、靱性及び耐振動疲労特性を有するポリアミド樹脂組成物が求められている。また、電気電子部品などの分野においても、ポリアミド樹脂組成物をより小型化・高精密化された部品などの素材として使用するにあたり、優れた強度、剛性、靱性、耐熱性、成形性、外観性及び寸法安定性を有するポリアミド樹脂組成物が求められている。

10

しかしながら、上記特許文献1～8に開示されているような、従来のポリアミド樹脂組成物では、未だ十分な特性が得られているとは言えず、改善の余地がある。

【0018】

そこで本発明においては、吸水後の剛性（吸水剛性）、高温使用下での剛性（熱時剛性）、成形性が良好で、ソリ等の成形条件依存性が少なく、外観性にも優れたポリアミド樹脂組成物及び成形品を提供することを課題とする。

20

さらに、本発明が解決しようとする課題は、バイオマス由来の原料で構成されるユニットの割合（バイオマスプラスチック度）が高く、環境負荷を低減し得るポリアミド樹脂組成物、及びこれを用いた成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定のジカルボン酸からなる単位と特定のジアミンからなる単位と特定の共重合成分からなる単位とを構成単位として含有し、特定の条件を満足する共重合ポリアミドと、ガラス繊維と、当該ガラス繊維以外の無機充填材とを含有するポリアミド樹脂組成物が、前記従来技術の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0020】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

【0021】

〔1〕

(A) : (a) 脂環族ジカルボン酸からなる単位と、

(b) 炭素数10以上のジアミンからなる単位と、

(c) 下記(c-1)～(c-3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合成分からなる単位と、

(c-1) 前記(a) 脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸。

40

(c-2) 前記(b) のジアミンより炭素数の少ないジアミン。

(c-3) ラクタム及び/又はアミノカルボン酸。

を、含有し、

かつ、下記条件(1)～(3)を満足する、共重合ポリアミドと、

(1) JIS - K 7121 に準じた示差走査熱量測定において、20 / min で冷却したときに得られる結晶化ピーク温度 T_{pc-1} と、ガラス転移温度 T_g との差 ($T_{pc-1} - T_g$) が、140 以上である。

(2) 炭素数とアミド基数との比 (炭素数 / アミド基数) が、8 以上である。

(3) JIS - K 7121 に準じた示差走査熱量測定において、20 / min で昇温したときに得られる融解ピーク温度 T_{pm} と、20 / min で再度昇温したときに得られる

50

融解ピーク温度 T_{pm-1} との差 ($T_{pm} - T_{pm-1}$) が、30 以下である。

(B) : ガラス繊維と、

(C) : ガラス繊維 (B) 以外の無機充填材 (但し、酸化チタンを除く。) と、
を、含有し、

前記 (A) : ポリアミド共重合体 100 質量部に対して、前記 (B) : ガラス繊維 1 ~ 300 質量部、前記 (C) : ガラス繊維 (B) 以外の無機充填材 (但し、酸化チタンを除く。) 1 ~ 200 質量部、を含有するポリアミド樹脂組成物 (但し、酸化チタンを含有するものを除く。)

[2]

前記 (C) : ガラス繊維 (B) 以外の無機充填材 (但し、酸化チタンを除く。) が、
ウォラストナイト、カオリン、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸カリウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、クレーからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の無機充填材である、前記 [1] に記載のポリアミド樹脂組成物。

10

[3]

前記 (C) : ガラス繊維 (B) 以外の無機充填材 (但し、酸化チタンを除く。) の平均粒径が 0.01 ~ 38 μm である、前記 [1] 又は [2] に記載のポリアミド樹脂組成物。

[4]

前記 (a) 脂環族ジカルボン酸が 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸である、前記 [1] 乃至 [3] のいずれかーに記載のポリアミド樹脂組成物。

20

[5]

前記 (a) 脂環族ジカルボン酸からなる単位におけるトランス異性体比率が 65 ~ 80 モル% である、前記 [1] 乃至 [4] のいずれかーに記載のポリアミド樹脂組成物。

[6]

アミノ末端量とカルボキシル末端量との総量に対するアミノ末端量の比 { アミノ末端量 / (アミノ末端量 + カルボキシル末端量) } が、0.0 以上 0.5 未満である、前記 [1] 乃至 [5] のいずれかーに記載のポリアミド樹脂組成物。

[7]

前記 (b) 炭素数 10 以上のジアミンがデカメチレンジアミンである、前記 [1] 乃至 [6] のいずれかー項に記載のポリアミド樹脂組成物。

30

[8]

前記 (c - 1) 前記 (a) 脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸が、炭素数 10 以上の脂肪族ジカルボン酸である、前記 [1] 乃至 [7] のいずれかーに記載のポリアミド樹脂組成物。

[9]

前記 (c - 1) 前記 (a) 脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸が、セバシン酸及び / 又はドデカン二酸である、前記 [1] 乃至 [8] のいずれかーに記載のポリアミド樹脂組成物。

[10]

前記 (c - 1) 前記 (a) 脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸が、イソフタル酸である、前記 [1] 乃至 [7] のいずれかーに記載のポリアミド樹脂組成物。

40

[11]

前記 (c - 2) 前記 (b) のジアミンより炭素数の少ないジアミンが、炭素数 4 ~ 7 の脂肪族ジアミンである、前記 [1] 乃至 [10] のいずれかーに記載のポリアミド樹脂組成物。

[12]

JIS - K 7121 に準じた示差走査熱量測定において、20 / min で冷却したときに得られる結晶化ピーク温度 T_{pc-1} と、50 / min で再度冷却したときに得られる結晶化ピーク温度 T_{pc-2} との差 ($T_{pc-1} - T_{pc-2}$) が、10 以下である、前記 [1] 乃至 [11] のいずれかーに記載のポリアミド樹脂組成物。

50

〔 1 3 〕

前記共重合ポリアミド (A) の全構成単位の含有量の合計 1 0 0 モル % に対し、前記 (c) 上記 (c - 1) ~ (c - 3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の共重合成分からなる単位の含有量が、5 . 0 モル % 以上 2 2 . 5 モル % 以下である、前記〔 1 〕乃至〔 1 2 〕のいずれかーに記載のポリアミド樹脂組成物。

〔 1 4 〕

前記共重合ポリアミド (A) のバイオマスプラスチック度が 2 5 % 以上である、前記〔 1 〕乃至〔 1 3 〕のいずれかーに記載のポリアミド樹脂組成物。

〔 1 5 〕

無機充填材、造核剤、潤滑剤、安定剤、及び前記共重合ポリアミド (A) 以外のポリマーからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の成分を、さらに含む、前記〔 1 〕乃至〔 1 4 〕のいずれかーに記載のポリアミド樹脂組成物。

10

〔 1 6 〕

前記 (A) ポリアミド共重合体又は前記〔 1 〕乃至〔 1 5 〕のいずれかーに記載のポリアミド樹脂組成物を含む成形品。

〔 1 7 〕

自動車部品、電子部品、家電部品、O A 機器部品又は携帯機器部品である、前記〔 1 6 〕に記載の成形品。

【発明の効果】

【 0 0 2 2 〕

20

本発明によれば、吸水後の剛性 (吸水剛性) 、高温使用下での剛性 (熱時剛性) 、成形性が良好で、ソリ等の各種成形性への成形条件依存性が少なく、外観性にも優れたポリアミド樹脂組成物及び成形品を提供することができる。

さらに、本発明のポリアミド樹脂組成物は、共重合ポリアミドにおいてバイオマス由来の原料で構成されるユニットの割合 (バイオマスプラスチック度) が高いため、環境負荷を低減できる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 〕

以下、本発明を実施するための形態 (以下、単に「本実施形態」という。) について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

30

【 0 0 2 4 〕

〔ポリアミド樹脂組成物〕

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、

(A) : (a) 脂環族ジカルボン酸からなる単位と、

(b) 炭素数 8 以上のジアミンからなる単位と、

(c) 下記 (c - 1) ~ (c - 3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の共重合成分からなる単位と、

(c - 1) 前記 (a) 脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸。

40

(c - 2) 前記 (b) のジアミンより炭素数の少ないジアミン。

(c - 3) ラクタム及び / 又はアミノカルボン酸。

を、含有し、

かつ、下記条件 (1) ~ (3) を満足する、共重合ポリアミドと、

(1) J I S - K 7 1 2 1 に準じた示差走査熱量測定において、2 0 / m i n で冷却したときに得られる結晶化ピーク温度 T_{pc-1} と、ガラス転移温度 T_g との差 ($T_{pc-1} - T_g$) が、1 4 0 以上である。

(2) 炭素数とアミド基数との比 (炭素数 / アミド基数) が、8 以上である。

(3) J I S - K 7 1 2 1 に準じた示差走査熱量測定において、2 0 / m i n で昇温したときに得られる融解ピーク温度 T_{pm} と、2 0 / m i n で再度昇温したときに得られる

50

融解ピーク温度 T_{pm-1} との差 ($T_{pm} - T_{pm-1}$) が、30 以下である。

(B) : ガラス繊維と、

(C) : ガラス繊維 (B) 以外の無機充填材と、

を、含有し、

前記 (A) : ポリアミド共重合体 100 質量部に対して、前記 (B) : ガラス繊維 1 ~ 300 質量部、前記 (C) : ガラス繊維 (B) 以外の無機充填材 1 ~ 200 質量部、を含有するポリアミド樹脂組成物である。

【0025】

(A) 共重合ポリアミド)

本実施形態に用いる (A) 共重合ポリアミド (以下、共重合ポリアミド (A) と記載する場合がある。) は、下記成分 (a) からなる単位、下記成分 (b) からなる単位及び下記成分 (c) からなる単位を含有する。

(a) 脂環族ジカルボン酸。

(b) 炭素数 8 以上のジアミン。

(c) 後述する (c-1) ~ (c-3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 主の共重合成成分。

【0026】

なお、本実施形態において、ポリアミドとは主鎖中にアミド (-NHCO-) 結合を有する重合体を意味する。

【0027】

以下、上記成分 (a)、(b) 及び (c) について詳細に説明する。

【0028】

<(a) 脂環族ジカルボン酸>

本実施形態のポリアミド樹脂組成物を構成する (A) 共重合ポリアミドに含まれる (a) 脂環族ジカルボン酸 (以下「脂環式ジカルボン酸」とも記される。) としては、特に限定されないが、例えば、脂環構造の炭素数が 3 ~ 10 である脂環族ジカルボン酸、好ましくは脂環構造の炭素数が 5 ~ 10 である脂環族ジカルボン酸が挙げられる。(a) 脂環族ジカルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、及び 1, 3-シクロペンタンジカルボン酸などが挙げられる。

【0029】

本実施形態に用いる (a) 脂環族ジカルボン酸は、無置換でも置換基を有していてもよい。

【0030】

当該置換基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、及び tert-ブチル基などの炭素数 1 ~ 4 のアルキル基などが挙げられる。

【0031】

本実施形態に用いる (a) 脂環族ジカルボン酸としては、耐熱性、低吸水性、強度及び剛性などの観点で、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸であることが好ましい。

【0032】

本実施形態に用いる (a) 脂環族ジカルボン酸としては、1 種類で用いてもよいし、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0033】

脂環族ジカルボン酸には、トランス体とシス体との幾何異性体が存在する。原料モノマーとしての脂環族ジカルボン酸は、トランス体とシス体とのどちらか一方を用いてもよく、トランス体とシス体との種々の比率の混合物として用いてもよい。

【0034】

脂環族ジカルボン酸は、高温で異性化し一定の比率になることやシス体の方がトランス体に比べて、ジアミンとの当量塩の水溶性が高いことから、原料モノマーとしての脂環族

10

20

30

40

50

ジカルボン酸は、トランス体/シス体比(モル比)が、好ましくは50/50~0/100であり、より好ましくは40/60~10/90であり、さらに好ましくは35/65~15/85である。

【0035】

脂環族ジカルボン酸のトランス体/シス体比(モル比)は、液体クロマトグラフィー(HPLC)や核磁気共鳴分光法(NMR)により求めることができる。ここで、本明細書におけるトランス体/シス体の比(モル比)は、¹H-NMRにより求めることとする。

【0036】

<(b)炭素数8以上のジアミン>

本実施形態のポリアミド樹脂組成物を構成する(A)共重合ポリアミドに含まれる(b)炭素数8以上のジアミンとしては、炭素数8以上のジアミンであれば特に限定されないが、例えば、無置換の直鎖脂肪族ジアミンでも、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、及びtert-ブチル基などの炭素数1~4のアルキル基などの置換基を有する分岐状脂肪族ジアミンでも、脂環族ジアミンでも、芳香族ジアミンでもよい。本実施形態に用いる(b)炭素数8以上のジアミンにおける炭素数は、8~20であることが好ましく、8~15であることがより好ましく、8~12であることがさらに好ましい。

【0037】

本実施形態に用いる(b)炭素数8以上のジアミンとしては、特に限定されないが、例えば、オクタメチレンジアミン、2-メチルオクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルオクタメチレンジアミン、2,4-ジメチルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、オルトキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどが挙げられる。

【0038】

本実施形態に用いる(b)炭素数8以上のジアミンとしては、耐熱性、低吸水性、強度及び剛性などの観点で、オクタメチレンジアミン、2-メチルオクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミンが好ましく、より好ましくは、2-メチルオクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミンであり、さらに好ましくは、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミンであり、さらにより好ましくは、結晶化度を高める観点から、デカメチレンジアミンである。

【0039】

デカメチレンジアミンとしては、環境負荷の低減の観点から、1,10-位にアミノ基を有する直鎖デカン骨格を有する1,10-デカメチレンジアミンが好ましい。1,10-デカメチレンジアミンとしては、無置換の1,10-デカメチレンジアミンでも、置換基を有する置換1,10-デカメチレンジアミンでもよい。当該置換基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、及びtert-ブチル基などの炭素数1~4のアルキル基が挙げられる。

【0040】

なお、本実施形態のポリアミド樹脂組成物に含まれる(A)共重合ポリアミドにおいて、構成単位として炭素数8以上のジアミンを2種類以上組み合わせる場合、最も炭素数の多いジアミンを(b)成分とし、それ以外の炭素数8以上のジアミンを後述の(c-2)成分とする。すなわち(b)成分は、最も炭素数の多いジアミンの1種となる。

【0041】

<(c):(c-1)~(c-3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合成分>

本実施形態のポリアミド樹脂組成物に含まれる(A)共重合ポリアミドを構成する(c

10

20

30

40

50

) : (c - 1) ~ (c - 3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の共重合成分 (以下、(c) 共重合成分と記載する場合がある。) は、(c - 1) 前記 (a) 脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸、(c - 2) 前記 (b) のジアミンより炭素数の少ないジアミン、並びに (c - 3) ラクタム及びノ又はアミノカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である。

【 0 0 4 2 】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) は、上記 (c - 1) ~ (c - 3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の共重合成分からなる単位を含有するため、強度、高温強度、低吸水性、低ブロッキング性、離型性及び可塑化時間安定性に優れる。また、共重合ポリアミド (A) を含む本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、振動疲労特性、表面外観及び連続生産性に優れる。

10

【 0 0 4 3 】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) は、上記 (c - 1) 前記 (a) 脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸からなる単位を含有すると、特に低吸水性、表面外観に優れる。また、本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) は、上記 (c - 2) 前記 (b) のジアミンより炭素数の少ないジアミンからなる単位を含有すると、特に強度、高温強度、低ブロッキング性、離型性に優れる。さらに、本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) は、上記 (c - 3) ラクタム及びノ又はアミノカルボン酸からなる単位を含有すると、特に高温強度、離型性に優れる。

【 0 0 4 4 】

(a) 脂環族ジカルボン酸、及び (b) 炭素数 8 以上のジアミンと組み合わせる (c) 共重合成分は、1 種類であってもよいし、2 種類以上を組み合わせてもよい。

組み合わせる例としては、(c - 1)、(c - 2) 及び (c - 3) の中から自由に組み合わせることができ、例えば、(c - 1) から 2 種類を用いてもよいし、(c - 2) や (c - 3) から 2 種類を組み合わせてもよいし、(c - 1) から 1 種類及び (c - 2) から 1 種類のように組み合わせても構わない。

20

【 0 0 4 5 】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物に含まれる (A) 共重合ポリアミドにおいて、(c) 共重合成分からなる単位の含有量は、共重合ポリアミド (A) の全構成単位の含有量の合計 1 0 0 モル% に対し、好ましくは 5 . 0 モル% 以上 2 2 . 5 モル% 以下であり、より好ましくは 7 . 5 モル% 以上 2 0 . 0 モル% 以下であり、さらに好ましくは 1 0 . 0 モル% 以上 1 8 . 0 モル% 以下である。

30

(c) 共重合成分からなる単位の含有量を前記範囲とすることで、強度、高温強度、低吸水性、低ブロッキング性、離型性及び可塑化時間安定性に優れる共重合ポリアミド (A) とすることができる。また、該共重合ポリアミド (A) を含む本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、振動疲労特性、表面外観及び連続生産性に優れる。

【 0 0 4 6 】

< (c - 1) 前記 (a) 脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸 >

本実施形態に用いる (c - 1) 前記 (a) 脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

40

【 0 0 4 7 】

脂肪族ジカルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、2, 2 - ジメチルコハク酸、2, 3 - ジメチルグルタル酸、2, 2 - ジエチルコハク酸、2, 3 - ジエチルグルタル酸、グルタル酸、2, 2 - ジメチルグルタル酸、アジピン酸、2 - メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸、エイコサン二酸、及びジグリコール酸などの炭素数 3 ~ 2 0 の直鎖又は分岐状脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

50

芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2 - クロロテレフタル酸、2 - メチルテレフタル酸、5 - メチルイソフタル酸、及び5 - ナトリウムスルホイソフタル酸などの無置換又は種々の置換基で置換された炭素数8 ~ 20の芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0049】

種々の置換基としては、特に限定されないが、例えば、炭素数1 ~ 4のアルキル基、炭素数6 ~ 10のアリール基、炭素数7 ~ 10のアリールアルキル基、クロロ基及びプロモ基などのハロゲン基、炭素数1 ~ 6のシリル基、並びにスルホン酸基及びナトリウム塩などのその塩などが挙げられる。

【0050】

本実施形態に用いる(c - 1)前記(a)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、強度及び剛性などの観点で、好ましくは脂肪族ジカルボン酸であり、より好ましくは、炭素数6以上の脂肪族ジカルボン酸である。

【0051】

中でも、(c - 1)前記(a)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、耐熱性及び低吸水性などの観点で、炭素数10以上の脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

【0052】

前記炭素数10以上の脂肪族ジカルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸、及びエイコサン二酸などが挙げられる。

中でも、(c - 1)前記(a)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、耐熱性などの観点で、セバシン酸及びノ又はドデカン二酸が好ましい。

【0053】

また、本実施形態に用いる(c - 1)前記(a)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、強度及び剛性などの観点で、芳香族ジカルボン酸も好ましく用いられ、より好ましくは、炭素数8以上の芳香族ジカルボン酸である。

(c - 1)前記(a)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、耐熱性、流動性、表面外観などの観点で、特に、イソフタル酸が好ましい。

【0054】

さらに、(c - 1)前記(a)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸は、本実施形態の目的を損なわない範囲で、トリメリット酸、トリメシン酸、及びピロメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸を含んでもよい。

【0055】

多価カルボン酸としては、1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0056】

(a)脂環族ジカルボン酸、及び(c - 1)前記(a)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸中の、(a)脂環族ジカルボン酸の割合((a) / [(a) + (c - 1)]モル%)に特に制限はないが、50 ~ 100モル%が好ましく、より好ましくは60 ~ 100モル%であり、さらに好ましくは70 ~ 100モル%である。

前記(a)脂環族ジカルボン酸の割合が、50 ~ 100モル%であることにより、強度、高温強度、低吸水性、低ブロッキング性、離型性及び可塑化時間安定性に優れる共重合ポリアミド(A)とすることができる。また、該共重合ポリアミド(A)を含む本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、振動疲労特性、表面外観及び連続生産性に優れる。

【0057】

本実施形態に用いるジカルボン酸としては、上記ジカルボン酸として記載の化合物に限定されるものではなく、上記ジカルボン酸と等価な化合物であってもよい。

【0058】

ジカルボン酸と等価な化合物としては、上記ジカルボン酸に由来するジカルボン酸構造

10

20

30

40

50

と同様のジカルボン酸構造となり得る化合物であれば特に限定されず、例えば、ジカルボン酸の無水物及びハロゲン化物などが挙げられる。

【0059】

<(c-2)前記(b)のジアミンより炭素数の少ないジアミン>

本実施形態に用いる(c-2)前記(b)のジアミンより炭素数の少ないジアミンとしては、前記(b)のジアミンより炭素数の少ないジアミンであれば特に限定されず、例えば、脂肪族ジアミン、脂環族ジアミン及び芳香族ジアミンなどが挙げられる。

【0060】

前記脂肪族ジアミンとしては、特に限定されないが、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、及びトリデカメチレンジアミンなどの直鎖脂肪族ジアミンや、2-メチルペンタメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルオクタメチレンジアミン、及び2,4-ジメチルオクタメチレンジアミンなどの分岐状脂肪族ジアミンなどが挙げられる。

【0061】

前記脂環族ジアミン(脂環式ジアミンとも記される。)としては、特に限定されないが、例えば、1,4-シクロヘキサンジアミン、1,3-シクロヘキサンジアミン、及び1,3-シクロペンタンジアミンなどが挙げられる。

【0062】

前記芳香族ジアミンとしては、芳香族を含有するジアミンであり、特に限定されないが、例えば、メタキシリレンジアミン、オルトキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどが挙げられる。

【0063】

本実施形態に用いる(c-2)前記(b)のジアミンより炭素数の少ないジアミンとしては、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、強度及び剛性などの観点で、好ましくは、脂肪族ジアミン及び脂環族ジアミンであり、より好ましくは、炭素数4~13の脂肪族ジアミンであり、さらに好ましくは、炭素数4~10の脂肪族ジアミンであり、さらにより好ましくは、炭素数4~7の脂肪族ジアミンである。

【0064】

さらに、(c-2)前記(b)のジアミンより炭素数の少ないジアミンは、本実施形態の目的を損なわない範囲で、ビスヘキサメチレントリアミンなどの3価以上の多価脂肪族アミンを含んでもよい。

前記多価脂肪族アミンは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0065】

成分(c-2)は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0066】

(b)炭素数8以上のジアミン、及び(c-2)前記(b)のジアミンより炭素数の少ないジアミン中の、(b)炭素数8以上のジアミンの割合(モル%;(b)/[(b)+(c-2)])は、特に制限はないが、40~100モル%が好ましく、より好ましくは50~100モル%であり、さらに好ましくは60~100モル%である。該(b)炭素数8以上のジアミンの割合が、40~100モル%であることにより、強度、高温強度、低吸水性、低ブロッキング性、離型性及び可塑化時間安定性に優れた共重合ポリアミド(A)とすることができる。また、該共重合ポリアミド(A)を含む本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、振動疲労特性、表面外観及び連続生産性に優れる。

【0067】

(ジカルボン酸及びジアミンの含有割合)

10

20

30

40

50

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)を得る際に、ジカルボン酸の添加量とジアミンの添加量とは、同モル量付近であることが好ましい。具体的には、重合反応中のジアミンの反応系外への逃散分もモル比においては考慮して、ジカルボン酸全体のモル量1に対して、ジアミン全体のモル量は、0.9~1.2であることが好ましく、より好ましくは0.95~1.1であり、さらに好ましくは0.98~1.05である。

【0068】

<(c-3)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸>

本実施形態に用いる(c-3)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸とは、重(縮)合可能なラクタム及び/又はアミノカルボン酸を意味する。

【0069】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)が、(c-3)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸からなる単位とを含有する場合には、(c-3)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸は、炭素数4~14のラクタム及び/又は炭素数4~14のアミノカルボン酸が好ましく、炭素数6~12のラクタム及び/又は炭素数6~12のアミノカルボン酸であることがより好ましい。

【0070】

ラクタムとしては、特に限定されないが、例えば、ブチロラクタム、ピバロラクタム、
-カプロラクタム、カプリロラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、及びラウロラクタム(ドデカノラクタム)などが挙げられる。

【0071】

中でも、ラクタムとしては、靱性の観点で、
-カプロラクタム、ウンデカノラクタム、ラウロラクタムなどが好ましく、
-カプロラクタム、ラウロラクタムがより好ましい。

【0072】

アミノカルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、前記ラクタムが開環した化合物である
-アミノカルボン酸や
、
-アミノ酸などが挙げられる。

【0073】

アミノカルボン酸としては、
位がアミノ基で置換された炭素数4~14の直鎖又は分岐状飽和脂肪族カルボン酸であることが好ましく、特に限定されないが、例えば、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、及び12-アミノドデカン酸などが挙げられ、アミノカルボン酸としては、パラアミノメチル安息香酸なども挙げられる。

中でも、アミノカルボン酸としては、低吸水性、靱性の観点で、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などがより好ましい。

【0074】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)を得る際に、(c-3)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸を用いる場合、該(c-3)の添加量(モル%)は、特に制限はないが、(a)脂環族ジカルボン酸、(b)炭素数8以上のジアミン、(c-1)ジカルボン酸、(c-2)ジアミン、並びに(c-3)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸の各モノマー全体のモル量に対して、好ましくは0.5モル%以上20モル%以下であり、より好ましくは2モル%以上18モル%以下である。(c-3)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸の添加量が、0.5モル%以上20モル%以下であることにより、耐熱性、低吸水性、強度及び離型性などに優れた共重合ポリアミド(A)とすることができる。

【0075】

なお、本実施形態において、共重合ポリアミド(A)中の各構成単位のそれぞれの含有量は、¹H-NMRにより測定することができ、詳細には後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

【0076】

(末端封止剤)

本実施形態において、共重合ポリアミド(A)を重合する際に、上記(a)~(c)成分以外に、分子量調節のために公知の末端封止剤をさらに添加することができる。

10

20

30

40

50

末端封止剤としては、特に限定されないが、例えば、モノカルボン酸、モノアミン、無水フタル酸などの酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、及びモノアルコール類などが挙げられ、熱安定性の観点で、モノカルボン酸、及びモノアミンが好ましい。

また、共重合ポリアミド(A)を重合する際に、上記(a)~(c)成分以外に末端封止剤をさらに添加することにより、共重合ポリアミド中に末端封止剤からなる単位が形成される。

末端封止剤としては、1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0077】

末端封止剤として使用できるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば、特に限定されないが、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、及びイソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサノカルボン酸などの脂環族モノカルボン酸；並びに安息香酸、トルイル酸、*m*-ナフタレンカルボン酸、*p*-ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、及びフェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸；などが挙げられる。

【0078】

モノカルボン酸としては、1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0079】

末端封止剤として使用できるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば、特に限定されないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、及びジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン及びジシクロヘキシルアミンなどの脂環族モノアミン；並びにアニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、及びナフチルアミンなどの芳香族モノアミン；などが挙げられる。

【0080】

モノアミンとしては、1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0081】

〔共重合ポリアミド(A)の特性〕

(異性体比率)

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)において、(a)脂環族ジカルボン酸からなる単位は、トランス異性体及びシス異性体の幾何異性体として存在する。

【0082】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)中、(a)脂環族ジカルボン酸からなる単位におけるトランス異性体比率は、共重合ポリアミド(A)中の脂環族ジカルボン酸からなる単位全体中のトランス異性体である比率を表す。当該トランス異性体比率は、好ましくは50~85モル%であり、より好ましくは50~80モル%であり、さらに好ましくは65~80モル%である。

【0083】

原料である(a)脂環族ジカルボン酸としては、上述したとおりトランス体/シス体比(モル比)が50/50~0/100である脂環族ジカルボン酸を用いることが好ましい。その一方で、共重合ポリアミド(A)中、(a)脂環族ジカルボン酸からなる単位におけるトランス異性体比率は上記範囲内、すなわち好ましくは50~85モル%、より好ましくは50~80モル%、さらに好ましくは65~80モル%であるものとする。

【0084】

前記トランス異性体比率が上記範囲内にあることにより、共重合ポリアミド(A)は、

10

20

30

40

50

高融点、靱性、強度、剛性及び可塑化時間安定性に優れるという特徴に加えて、高いT_gによる熱時剛性と、通常では耐熱性と相反する性質である流動性と、高い結晶性とを同時に満足するという性質を持つ。また、該共重合ポリアミド(A)を含む本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、表面外観及び連続生産性に優れる。

【0085】

共重合ポリアミド(A)中の(a)脂環族ジカルボン酸からなる単位におけるトランス異性体比率を上記範囲内に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、共重合ポリアミド(A)の重合方法、並びに重合条件を制御する方法などが挙げられる。熱溶融重合法により共重合ポリアミド(A)を製造する際には、重合が終了するまで、溶融状態を保持することが好ましい。溶融状態を保持するためには、共重合ポリアミド(A)の構成成分に適した重合条件で製造することが好ましい。具体的には、例えば、重合圧力を23~50kg/cm²(ゲージ圧)、好ましくは25kg/cm²(ゲージ圧)以上の高圧に制御し、加熱を続けながら、槽内の圧力が大気圧(ゲージ圧は0kg/cm²)になるまで30分以上かけながら降圧する方法などが挙げられる。

10

【0086】

本実施形態において、共重合ポリアミド(A)中の前記トランス異性体比率は、例えば、共重合ポリアミド(A)30~40mgをヘキサフルオロイソプロパノール重水素化物1.2gに溶解し、得られた溶液を¹H-NMRで測定することにより求めることができる。具体的には、1,4-シクロヘキサジカルボン酸の場合、¹H-NMR測定における、トランス異性体由来する1.98ppmのピーク面積と、シス異性体由来する1.77ppm及び1.86ppmのピーク面積との比率からトランス異性体比率を求めることができる。

20

【0087】

(バイオプラスチック度)

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)のバイオマスプラスチック度は、25%以上であることが好ましい。バイオマスプラスチック度とは、共重合ポリアミド(A)のうち、バイオマス由来の原料にて構成される単位の割合を意味し、下記実施例に記載する方法により算出することができる。より好ましいバイオプラスチック度としては30%以上である。

本実施形態の共重合ポリアミドのバイオマスプラスチック度の上限値は、特に限定されないが、80%以上になると共重合ポリアミドの長鎖モノマーが多くなり、融点の低下を招来するおそれがあるため、80%よりも低いことが好ましい。

30

【0088】

ここでいうバイオマス由来の原料とは、共重合ポリアミド(A)の構成成分である上記(a)~(c)成分のうち、植物などの成分を出発物質として合成することができるモノマーを意味する。

バイオマス由来の原料としては、特に限定されないが、例えば、ひまし油の主成分であるリシノレイン酸トリグリセライドから合成することができる、セバシン酸、デカメチレンジアミン及び11-アミノウンデカン酸や、ひまわり種子の成分から合成することができる、アゼライン酸や、セルロースから合成することができる、ペンタメチレンジアミン、
-アミノ酪酸等が挙げられる。

40

【0089】

バイオマス由来の原料は、光合成により大気中の炭酸ガスを吸収することにより蓄積されたものであるため、これらを原料としたプラスチックを、使用後に燃焼などによって二酸化炭素を大気中に放出した場合でも、もともと大気中に存在した炭酸ガスであることから、大気中の炭酸ガス濃度は上昇したことになる。

【0090】

したがって、共重合ポリアミド(A)において、バイオマスプラスチック度が高いことは、環境負荷の低減に非常に有効である。共重合ポリアミド(A)のバイオマスプラスチック度を高くする方法としては、特に限定されないが、例えば、共重合ポリアミド(A)

50

を製造する際、上述したバイオマス由来の原料の配合割合を高くする方法などが挙げられる。

【0091】

(硫酸相対粘度)

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)の分子量は、25の硫酸相対粘度 r を指標とする。

【0092】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)の25の硫酸相対粘度 r は、靱性、強度及び剛性などの機械物性並びに成形性などの観点で、好ましくは1.5~7.0であり、より好ましくは1.7~6.0であり、さらに好ましくは1.9~5.5である。

共重合ポリアミド(A)の25の硫酸相対粘度 r を上記範囲内に制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド(A)の熱溶融重合時の添加物としてのジアミン及び末端封止剤の添加量、並びに重合条件を制御する方法などが挙げられる。

【0093】

共重合ポリアミド(A)の25の硫酸相対粘度 r の測定は、下記実施例に記載するように、JIS-K6920に準じて行うことができる。

【0094】

(融解ピーク温度)

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)の融解ピーク温度(融点) T_{pm-1} は、耐熱性の観点から、好ましくは280以上が好ましく、より好ましくは280以上330以下であり、さらに好ましくは300以上330以下であり、さらにより好ましくは310以上325以下である。

融解ピーク温度 T_{pm-1} が330以下である共重合ポリアミド(A)は、押出、成形などの溶融加工における熱分解などを抑制することができるため好ましい。

共重合ポリアミド(A)の融解ピーク温度(融点) T_{pm-1} を前記範囲内に制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド(A)の構成成分を上記(a)~(c)成分とし、共重合成分の配合比率を上述した範囲に制御する方法などが挙げられる。

【0095】

(融解ピーク温度(融点)、結晶化ピーク温度、結晶化エンタルピー)

本実施形態において、共重合ポリアミド(A)の、融解ピーク温度(融点)、結晶化ピーク温度及び結晶化エンタルピーは、JIS-K7121に準じて、示差走査熱量測定(DSC)により測定することができる。具体的には、以下のとおり測定することができる。

測定装置としては、PERKIN-ELMER社製Diamond-DSCを用いることができる。

測定条件は、窒素雰囲気下、試料約10mgを昇温速度20/minで50から350まで昇温する条件とする。このときに現れる吸熱ピークを融解ピークとし、もっとも高温側に現れるピークを融解ピーク温度 T_{pm} とする。

続いて、350で3分間保った後、冷却速度20/minで350から50まで冷却する。このときに現れる発熱ピークを結晶化ピークとし、結晶化ピーク温度を T_{pc-1} 、結晶化ピーク面積を結晶化エンタルピーとする。続いて、50で3分間保った後、再度昇温速度20/minで50から350まで昇温する。

このときに現れる、最も高温側に現れる吸熱ピークを融解ピーク温度 T_{pm-1} とし、もっとも低温側に現れる吸熱ピークを融解ピーク温度 T_{pm-2} とする。

なお、このときに現れる吸熱ピークが1つの場合は、該吸熱ピークを融解ピーク温度 T_{pm-1} 及び T_{pm-2} ($T_{pm-1} = T_{pm-2}$)とする。さらに、350で3分間保った後、冷却速度50/minで350から50まで冷却する。このときに現れる結晶化ピーク温度を T_{pc-2} とする。

【0096】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)は、前記融解ピーク温度 T_{pm} と前記融解ピ

10

20

30

40

50

ーク温度 T_{pm-1} との差 ($T_{pm} - T_{pm-1}$) が 30 以下であり、0 ~ 20 の範囲であることが好ましく、0 ~ 10 の範囲であることがより好ましい。

共重合ポリアミド (A) において、融解ピーク温度 T_{pm} と融解ピーク温度 T_{pm-1} との差 ($T_{pm} - T_{pm-1}$) が小さいほど、共重合ポリアミド (A) 中で (a) 脂環族ジカルボン酸に由来する部分が熱力学的に安定な構造をとることを意味する。

融解ピーク温度 T_{pm} と融解ピーク温度 T_{pm-1} との差 ($T_{pm} - T_{pm-1}$) が前記範囲内である共重合ポリアミド (A) は、可塑化時間安定性に優れる。また、該共重合ポリアミド (A) を含むポリアミド樹脂組成物は、表面外観及び連続生産性に優れる。

共重合ポリアミド (A) において、融解ピーク温度 T_{pm} と融解ピーク温度 T_{pm-1} との差 ($T_{pm} - T_{pm-1}$) を前記範囲内に制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド (A) の構成成分を上記 (a) ~ (c) 成分とし、共重合成分の配合比率を上述した範囲とし、更に、共重合ポリアミド (A) 中の (a) 脂環族ジカルボン酸に由来する部分におけるトランス異性体比率を 65 ~ 80 モル% の範囲内に制御する方法が挙げられる。

【0097】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) の前記融解ピーク温度 T_{pm-2} は、耐熱性の観点から 270 以上であることが好ましく、270 ~ 320 の範囲であることがより好ましく、280 ~ 310 の範囲であることがさらに好ましい。

共重合ポリアミド (A) の前記融解ピーク温度 (融点) T_{pm-2} を前記範囲内に制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド (A) の構成成分を上記 (a) ~ (c) 成分とし、共重合成分の配合比率を上述した範囲に制御する方法などが挙げられる。

【0098】

さらに本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) は、前記融解ピーク温度 T_{pm-1} と前記融解ピーク温度 T_{pm-2} との差 ($T_{pm-1} - T_{pm-2}$) が 30 以下であることが好ましく、10 ~ 20 の範囲であることがより好ましい。共重合ポリアミド (A) における融解ピーク温度 T_{pm-1} と融解ピーク温度 T_{pm-2} との差 ($T_{pm-1} - T_{pm-2}$) が前記範囲内であると、離型性及び低ブロッキング性の観点から好ましい。

共重合ポリアミド (A) における融解ピーク温度 T_{pm-1} と融解ピーク温度 T_{pm-2} との差 ($T_{pm-1} - T_{pm-2}$) を前記範囲内に制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド (A) の構成成分を上記 (a) ~ (c) 成分とし、共重合成分の配合比率を上述した範囲に制御する方法などが挙げられる。

【0099】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) の前記結晶化ピーク温度 T_{pc-1} は、低ブロッキング性、離型性の観点から、好ましくは 250 以上であり、より好ましくは 260 以上 300 以下である。

共重合ポリアミド (A) の前記結晶化ピーク温度 T_{pc-1} を前記範囲内に制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド (A) の構成成分を上記 (a) ~ (c) 成分とし、共重合成分の配合比率を上述した範囲に制御する方法などが挙げられる。

【0100】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) の前記結晶化ピーク温度 T_{pc-2} は、低ブロッキング性、離型性の観点から 240 以上であることが好ましく、240 ~ 280 の範囲であることがより好ましい。

共重合ポリアミド (A) の前記結晶化ピーク温度 T_{pc-2} を前記範囲内に制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド (A) の構成成分を上記 (a) ~ (c) 成分とし、共重合成分の配合比率を上述した範囲に制御する方法などが挙げられる。

【0101】

さらに、本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) は、結晶化ピーク温度 T_{pc-1} と結晶化ピーク温度 T_{pc-2} との差 ($T_{pc-1} - T_{pc-2}$) が 10 以下であることが好ましい。

共重合ポリアミド (A) において、結晶化ピーク温度 T_{pc-1} と結晶化ピーク温度 T_{pc-2} との差 ($T_{pc-1} - T_{pc-2}$) が小さいほど、結晶化速度が速く、共重合ポリアミドの結晶構造が安定であることを意味する。

10

20

30

40

50

共重合ポリアミド(A)における結晶化ピーク温度 T_{pc-1} と結晶化ピーク温度 T_{pc-2} との差($T_{pc-1} - T_{pc-2}$)が前記範囲内であると、低ブロッキング性、離型性の観点から好ましい。

共重合ポリアミド(A)における結晶化ピーク温度 T_{pc-1} と結晶化ピーク温度 T_{pc-2} との差($T_{pc-1} - T_{pc-2}$)を前記範囲内に制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド(A)の構成成分を上記(a)~(c)成分とし、共重合成分の配合比率を上述した範囲に制御する方法などが挙げられる。また、($T_{pc-1} - T_{pc-2}$)を小さくし、共重合ポリアミド(A)を安定な結晶構造にするためには、共重合ポリアミド(A)の構成成分である(a)~(c)成分の炭素数を偶数とすることや、炭素鎖を直鎖状とすることや、共重合ポリアミド(A)中の炭素数とアミド基数との比(炭素数/アミド基数)を8以上9未満とすることが好ましい。

10

【0102】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)の前記結晶化エンタルピーは、耐熱性、低ブロッキング性、離型性の観点から、好ましくは 10 J/g 以上であり、より好ましくは 15 J/g 以上であり、さらに好ましくは 20 J/g 以上である。本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)の結晶化エンタルピーの上限は、特に限定されないが、例えば、 100 J/g 以下である。

共重合ポリアミド(A)の結晶化エンタルピーを前記範囲内に制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド(A)中の炭素数とアミド基数との比(炭素数/アミド基数)を8以上とし、共重合ポリアミド(A)の構成成分を上記(a)~(c)成分とし、共重合成分の配合比率を上述した範囲に制御する方法が挙げられる。

20

【0103】

(Tg)

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)のガラス転移温度Tgは、好ましくは 90 以上 170 以下であり、より好ましくは 90 以上 140 以下であり、さらに好ましくは 100 以上 140 以下である。該ガラス転移温度Tgを 90 以上とすることにより、耐熱性や耐薬品性に優れる共重合ポリアミド(A)とすることができる。また、該ガラス転移温度を 170 以下とすることにより、共重合ポリアミド(A)から表面外観のよい成形品を得ることができる。

共重合ポリアミド(A)のガラス転移温度Tgを前記範囲内に制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド(A)の構成成分を上記(a)~(c)成分とし、共重合成分の配合比率を上述した範囲に制御する方法などが挙げられる。

30

【0104】

本実施形態において、ガラス転移温度Tgは、JIS-K7121に準じて、示差走査熱量測定(DSC)により測定することができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

【0105】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)は、示差走査熱量測定において、 20 min で冷却したときに得られる結晶化ピーク温度 T_{pc-1} と、ガラス転移温度Tgとの差($T_{pc-1} - Tg$)が、 140 以上であり、好ましくは 145 以上であり、より好ましくは 150 以上である。

40

共重合ポリアミド(A)において、結晶化ピーク温度 T_{pc-1} と、ガラス転移温度Tgとの差($T_{pc-1} - Tg$)が大きいほど、結晶化できる温度範囲が広く、共重合ポリアミド(A)の結晶構造が安定であることを意味する。

結晶化ピーク温度 T_{pc-1} とガラス転移温度Tgとの差($T_{pc-1} - Tg$)が 140 以上である共重合ポリアミド(A)は、低ブロッキング性、離型性に優れる。結晶化ピーク温度 T_{pc-1} とガラス転移温度Tgとの差($T_{pc-1} - Tg$)の上限は、特に限定されないが、例えば、 300 以下である。

【0106】

共重合ポリアミド(A)における結晶化ピーク温度 T_{pc-1} とガラス転移温度Tgとの差

50

($T_{pc-1} - T_g$)を制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド(A)の構成成分を上記(a)~(c)成分とし、共重合成分の配合比率を上述した範囲に制御する方法が挙げられる。

また、($T_{pc-1} - T_g$)を大きくし、共重合ポリアミド(A)を安定な結晶構造にするためには、共重合成分(a)~(c)成分の炭素数を偶数とすることや、炭素鎖を直鎖状とすることや、共重合ポリアミド(A)中の炭素数とアミド基数との比(炭素数/アミド基数)を8以上9未満とすることが好ましい。

【0107】

(ポリマー末端)

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)のポリマー末端は、以下のように分類し、定義される。 10

すなわち、1)アミノ末端、2)カルボキシル末端、3)封止剤による末端、及び4)その他の末端である。

共重合ポリアミド(A)のポリマー末端とは、ジカルボン酸とジアミンとがアミド結合により重合したポリマー鎖の末端部分を意味する。前記共重合ポリアミド(A)のポリマー末端は、これら1)~4)の末端のうちの1種以上である。

【0108】

1)アミノ末端は、アミノ基(-NH₂基)が結合したポリマー末端であり、原料のジアミンに由来する。

2)カルボキシル末端は、カルボキシル基(-COOH基)が結合したポリマー末端であり、原料のジカルボン酸に由来する。 20

3)封止剤による末端は、重合時に添加した末端封止剤、例えば、カルボン酸又はアミンにより封止されたポリマー末端である。

4)その他の末端は、上記の1)~3)に分類されないポリマー末端であり、特に限定されないが、例えば、アミノ末端が脱アンモニア反応して生成した末端や、カルボキシル末端から脱炭酸反応して生成した末端等が挙げられる。

【0109】

本実施形態に用いられる共重合ポリアミド(A)において、アミノ末端量とカルボキシル末端量との総量に対するアミノ末端量の比{アミノ末端量/(アミノ末端量+カルボキシル末端量)}は、特に制限はないが、0.0以上0.5未満であると好ましい。より好ましくは0.15以上0.5以下であり、さらに好ましく0.3以上0.5以下であり、さらにより好ましく0.3以上0.4以下である。 30

共重合ポリアミド(A)におけるアミノ末端量とカルボキシル末端量との総量に対するアミノ末端量の比を0.0以上0.5未満とすることにより、共重合ポリアミド(A)の強度、靱性、熱時安定性及び耐加水分解性や、該共重合ポリアミドを含むポリアミド樹脂組成物の色調及び振動疲労特性を維持したまま、該ポリアミド樹脂組成物の熱劣化による色調の低下をより一層抑制することができる。

【0110】

共重合ポリアミド(A)におけるアミノ末端量とカルボキシル末端量との総量に対するアミノ末端量の比{アミノ末端量/(アミノ末端量+カルボキシル末端量)}を制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド(A)の熱熔融重合時の添加物としてのジアミン及び末端封止剤の添加量、並びに重合条件を制御する方法が挙げられる。 40

【0111】

ポリマー末端に結合するアミノ末端量は、中和滴定により測定することができる。具体的には、ポリアミド3.0gを90質量%フェノール水溶液100mLに溶解し、得られた溶液について0.025Nの塩酸で滴定を行い、該滴定結果に基づきアミノ末端量を求める。終点はpH計の指示値から決定する。

【0112】

ポリマー末端に結合するカルボキシル末端量は、中和滴定により測定することができる。具体的には、ポリアミド4.0gをベンジルアルコール50mLに溶解し、得られた溶 50

液について 0.1 N の NaOH で滴定を行い、該滴定結果に基づきカルボキシル末端量を求める。終点はフェノールフタレイン指示薬の変色から決定する。

【0113】

上記アミノ末端量及びカルボキシ末端量を用いて、共重合ポリアミドのアミノ末端量とカルボキシル末端量との総量に対するアミノ末端基の比{アミノ末端量/(アミノ末端量+カルボキシル末端量)}を算出できる。

【0114】

(炭素数/アミド基)

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)において、炭素数とアミド基数との比(炭素数/アミド基数)は、低吸水性の観点から8以上であり、好ましくは8.2以上9未満である。

10

該炭素数とアミド基数との比(炭素数/アミド基数)は、共重合ポリアミド(A)のアミノ基濃度を示す指標である。

該炭素数とアミド基数との比(炭素数/アミド基数)を前記範囲内とすることにより、強度、高温強度、低吸水性、低ブロッキング性、離型性及び可塑化時間安定性に優れた共重合ポリアミド(A)、並びに振動疲労特性、表面外観及び連続生産性に優れた共重合ポリアミド組成物を提供できる。

【0115】

共重合ポリアミド(A)における炭素数とアミド基数との比(炭素数/アミド基数)を制御する方法としては、例えば、共重合ポリアミド(A)の構成成分を上記(a)~(c)成分とし、共重合成分の配合比率を上述した範囲に制御する方法が挙げられる。

20

【0116】

アミノ基濃度を示す指標である(炭素数/アミド基数)は、共重合ポリアミド(A)におけるアミド基1個あたりの炭素数の平均値を計算により求めることができる。具体的には、後述の実施例に記載の方法により求めることができる。

【0117】

(共重合ポリアミド(A)の製造方法)

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、上述した(a)脂環族ジカルボン酸と、(b)炭素数8以上のジアミンと、(c)所定の共重合成分とを重合させる工程を含む、共重合ポリアミドの製造方法が挙げられる。

30

【0118】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)の製造方法としては、共重合ポリアミドの重合度を上昇させる工程を、さらに含むことが好ましい。

本実施形態の共重合ポリアミドの製造方法としては、末端封止剤を添加する工程を含む。末端封止剤は、共重合時に添加することが好ましい。

【0119】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド(A)の具体的な製造方法としては、特に限定されないが、例えば、以下に例示するように種々の方法が挙げられる：

1)ジカルボン酸、ジアミン塩又はその混合物の、水溶液又は水の懸濁液を加熱し、熔融状態を維持したまま重合させる方法(以下「熱熔融重合法」と略称する場合がある。)

40

2)熱熔融重合法で得られたポリアミドを融点以下の温度で固体状態を維持したまま重合度を上昇させる方法(以下「熱熔融重合・固相重合法」と略称する場合がある。)

3)ジカルボン酸と等価なジカルボン酸ハライド成分と、ジアミン成分とを用いて重合させる方法(「溶液法」)。

中でも、熱熔融重合法を含む製造方法が好ましく、熱熔融重合法により共重合ポリアミド(A)を製造する際には、重合が終了するまで、熔融状態を保持することが好ましい。熔融状態を保持するためには、共重合ポリアミド(A)の構成成分に適した重合条件で製造することが好ましい。例えば、該熱熔融重合法における重合圧力を23~50kg/c

50

m^2 (ゲージ圧)、好ましくは 25 kg/cm^2 (ゲージ圧) 以上の高圧に制御し、加熱を続けながら、槽内の圧力が大気圧 (ゲージ圧は 0 kg/cm^2) になるまで 30 分以上かけながら降圧する方法などが挙げられる。このような製造方法により得られる共重合ポリアミド (A) は、上述したトランス異性体比率等の特性を満たすことができる。

【0120】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) の製造方法において、融点を向上させ、共重合ポリアミド (A) の流動性を確保する観点から、得られる共重合ポリアミド (A) 中の (a) 脂環族ジカルボン酸からなる単位におけるトランス異性体比率を 50 ~ 85 % 以下に維持して重合することが好ましい。特に、該トランス異性体比率を 60 ~ 80 % 以下、より好ましくは 65 ~ 80 % に維持することにより、さらに色調、引張伸度及び可塑化時間安定性に優れ、高融点の共重合ポリアミド (A) を得ることができる。また、該共重合ポリアミド (A) を含む共重合ポリアミド組成物は、表面外観及び連続生産性に優れる。

10

【0121】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) の製造方法において、重合度を上昇させて共重合ポリアミド (A) の融点を上昇させるために、加熱の温度を上昇させたり、及び/又は加熱の時間を長くしたりする場合がある。その場合、加熱による共重合ポリアミド (A) の着色や熱劣化による引張伸度の低下が起こるおそれがある。また、分子量の上昇する速度が著しく低下するおそれがある。

【0122】

共重合ポリアミド (A) 中の (a) 脂環族ジカルボン酸からなる単位全体中のトランス異性体比率を 80 % 以下に維持して重合することにより、上述のような共重合ポリアミド (A) の着色や熱劣化による引張伸度の低下、可塑化時間安定性の低下を防止することができる。また、該共重合ポリアミド (A) を含むポリアミド樹脂組成物の表面外観及び連続生産性の低下を防止することができる。

20

【0123】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) を製造する方法としては、1) 熱溶融重合法、及び 2) 熱溶融重合・固相重合法により共重合ポリアミドを製造する方法が好ましい。このような製造方法であると、共重合ポリアミド (A) 中の (a) 脂環族ジカルボン酸からなる単位全体中のトランス異性体比率を 80 % 以下に維持することが容易であり、また、得られる共重合ポリアミド (A) は色調及び可塑化時間安定性に優れる。さらに、該共重合ポリアミド (A) を含むポリアミド樹脂組成物は、表面外観及び連続生産性に優れる。

30

【0124】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) の製造方法において、重合形態としては、バッチ式でも連続式でもよい。

【0125】

重合装置としては、特に限定されないが、公知の装置、例えば、オートクレーブ型の反応器、タンブラー型反応器、及びニーダーなどの押出機型反応器などが挙げられる。

【0126】

本実施形態に用いる共重合ポリアミド (A) のより具体的な製造方法としては、特に限定されないが、例えば、以下に記載するバッチ式の熱溶融重合法により共重合ポリアミドを製造することができる。

40

【0127】

バッチ式の熱溶融重合法により共重合ポリアミド (A) を製造する方法としては、特に限定されないが、例えば、以下のような方法が挙げられる。熱溶融重合法により共重合ポリアミド (A) を製造する際には、重合が終了するまで、溶融状態を保持することが好ましい。溶融状態を保持するためには、共重合ポリアミド (A) の構成成分に適した重合条件で製造することが好ましい。

【0128】

50

水を溶媒として、共重合ポリアミド(A)の構成成分(上記(a)~(c)成分、及び任意のその他の成分)を含有する約40~60質量%の水溶液を、110~180の温度及び約0.35~6kg/cm²(ゲージ圧)の圧力で操作される濃縮槽で、約65~90質量%に濃縮して濃縮溶液を得る。次いで、該濃縮溶液をオートクレーブに移し、容器における圧力が約23~50kg/cm²(ゲージ圧)になるまで加熱を続ける。その後、水及び/又はガス成分を抜きながら圧力を約23~50kg/cm²(ゲージ圧)に保つ。ここで、熔融状態を保持するためには、共重合ポリアミドの構成成分に適した圧力が好ましく、特に炭素数の大きいジアミンを用いた際には容器における圧力が25kg/cm²(ゲージ圧)以上であることが好ましい。容器における温度が約250~350に達した時点で、容器における圧力を大気圧まで降圧する(ゲージ圧は、0kg/cm²)。ここで、熔融状態を保持するためには、加熱を続けながら、30分以上かけながら降圧することが好ましい。大気圧に降圧後、必要に応じて減圧することにより、副生する水を効果的に除くことができる。その後、窒素などの不活性ガスで加圧し、ポリアミド溶解物をストランドとして押し出す。樹脂温度(液温)の最終温度は熔融状態を保持するため T_{pm-1} より10以上高い方が好ましい。該ストランドを、冷却、カッティングして共重合ポリアミドのペレットを得ることができる。

10

【0129】

〔ポリアミド樹脂組成物〕

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、上述した共重合ポリアミド(A)と、ガラス繊維(B)と、ガラス繊維以外の無機充填材(C)とを含有する。

20

【0130】

(B)ガラス繊維)

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、(B)ガラス繊維と、(C)ガラス繊維(B)以外の無機充填材とを含有することにより、耐熱性、靱性、流動性、剛性等、低吸水性、低ブロッキング性、離型性及び可塑化時間安定性に優れている(A)共重合ポリアミドの性質を損なうことなく、これらの特性に加え、強度、吸水後の剛性(吸水剛性)、高温使用下での剛性(熱時剛性)に優れ、ソリ等の成形条件依存性が少なく、外観性にも優れたものとなる。

【0131】

(B)ガラス繊維は、断面が真円状でも扁平状でもよい。

30

(B)ガラス繊維の断面の扁平状の形状には、例えば、長方形、長方形に近い長円形、楕円形、長手方向の中央部がくびれた繭型等が挙げられる。

また、扁平率は、繊維断面の長径をD2、繊維の断面の短径をD1とすると、D2/D1で表される(真円状は、扁平率約1となる。)

扁平状のガラス繊維を使用するときは、扁平率は1.5~10が好ましい。

(B)ガラス繊維の中でも、優れた機械的強度特性をポリアミド樹脂組成物に付与できるという観点から、数平均繊維径が3~30 μ mであり、重量平均繊維長が100~750 μ mであり、重量平均繊維長(L)と数平均繊維径(D)とのアスペクト比(L/D)が10~100であるものが好ましい。

なお、数平均繊維径(D)及び重量平均繊維長(L)は、例えば、ポリアミド樹脂組成物を電気炉に入れて、含まれる有機物を焼却処理し、残渣分から、例えば100本以上のガラス繊維を任意に選択し、SEMで観察して繊維径を測定することにより数平均繊維径を測定でき、倍率1000倍でのSEM写真を用いて繊維長を計測することにより重量平均繊維長を求めることができる。

40

【0132】

前記(B)ガラス繊維の含有量は、上記(A)ポリアミド共重合体100質量部に対して、1~300質量部であり、好ましくは10~150質量部であり、より好ましくは20~120質量部であり、さらに好ましくは30~100質量部、さらにより好ましくは40~90質量部である。

前記(B)ガラス繊維の含有量を1質量部以上とすることにより、ポリアミド樹脂組成

50

物の強度向上効果が十分に発現し、また、含有量を200質量部以下とすることにより、押出性、成形性、表面外観に優れるポリアミド樹脂組成物が得られる。

【0133】

<表面処理剤による処理>

前記(B)ガラス繊維は、シランカップリング剤等の表面処理剤により処理を施してもよい。

シランカップリング剤としては、特に制限されないが、例えば、
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - アミノプロピルトリメトキシシランやN -
 - (アミノエチル) -
 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノシラン類；
 -メルカプトプロピルトリメトキシシランや
 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトシ
 ラン類；エポキシシラン類；ビニルシラン類が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよく、アミノシラン類がより好ましい。

10

【0134】

<集束剤による処理>

前記(B)ガラス繊維には、必要に応じて集束剤による処理を施してもよい。

集束剤としては、例えば、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体と前記カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を除く不飽和ビニル単量体とを構成単位として含む共重合体、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル酸のホモポリマー、アクリル酸とその他の共重合性モノマーとのコポリマー、並びにこれらの第一級、第二級、及び第三級アミンとの塩、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体と前記カルボン酸無水物含有不飽和ビ
 ニル単量体を除く不飽和ビニル単量体とを含む共重合体等が挙げられる。

20

これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に、ポリアミド樹脂組成物の機械的強度の観点から、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体と前記カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を除く不飽和ビニル単量体とを構成単位として含む共重合体、エポキシ化合物及びポリウレタン樹脂、並びにこれらの組み合わせが好ましく、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体と前記カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を除く不飽和ビニル単量体とを構成単位として含む共重合体及びポリウレタン樹脂、並びにこれらの組み合わせがより好ましい。

【0135】

前記カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体と前記カルボン酸無水物含有不飽和ビ
 ニル単量体を除く不飽和ビニル単量体とを構成単位として含む共重合体を構成する前記カル
 ボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体としては、特に制限されるものではないが、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸が挙げられ、特に無水マレイン酸が好ましい。

30

一方、前記カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を除く不飽和ビニル単量体とは、カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体とは異なる不飽和ビニル単量体をいう。前記カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体を除く不飽和ビニル単量体としては、以下に挙げるものに制限されるものではないが、例えば、スチレン、
 -メチルスチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2,3-ジクロロブタジエン、1,3-ペンタジエン、シクロオクタジエン、メチルメタクリレート、メチルアクリレ
 ト、エチルアクリレート、エチルメタクリレートが挙げられる。特に、スチレンやブタジ
 エンが好ましい。これらの組み合わせの中でも、無水マレイン酸とブタジエンとの共重合
 体、無水マレイン酸とエチレンとの共重合体、及び無水マレイン酸とスチレンとの共重合
 体、並びにこれらの混合物よりなる群から選択される1種以上であることがより好ましい
 。

40

【0136】

また、前記カルボン酸無水物含有不飽和ビニル単量体と前記カルボン酸無水物含有不飽
 和ビニル単量体を除く不飽和ビニル単量体とを構成単位として含む共重合体は、重量平均
 分子量が2,000以上であることが好ましい。また、本実施形態のポリアミド樹脂組成
 物の流動性向上の観点から、より好ましくは2,000~1,000,000であり、さ

50

らに好ましくは2, 000~1, 000, 000である。なお、重量平均分子量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ(GPC)により測定できる。

【0137】

前記エポキシ樹脂としては、以下に挙げるものに制限されないが、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブテンオキサイド、ペンテンオキサイド、ヘキセンオキサイド、ヘプテンオキサイド、オクテンオキサイド、ノネンオキサイド、デセンオキサイドウンデセンオキサイド、ドデセンオキサイド、ペンタデセンオキサイド、エイコセンオキサイド等の脂肪族エポキシ化合物；グリシドール、エポキシペンタノール、1-クロロ-3, 4-エポキシブタン、1-クロロ-2-メチル-3, 4-エポキシブタン、1, 4-ジクロロ-2, 3-エポキシブタン、シクロペンテンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、シクロヘプテンオキサイド、シクロオクテンオキサイド、メチルシクロヘキセンオキサイド、ビニルシクロヘキセンオキサイド、エポキシ化シクロヘキセンメチルアルコール等の脂環族エポキシ化合物；ピネンオキサイド等のテルペン系エポキシ化合物；スチレンオキサイド、p-クロロスチレンオキサイド、m-クロロスチレンオキサイド等の芳香族エポキシ化合物；エポキシ化大豆油；及びエポキシ化亜麻仁油が挙げられる。

10

【0138】

前記ポリウレタン樹脂としては、集束剤として一般的に用いられるものであれば特に制限されない。

例えば、m-キシリレンジイソシアナート(XDI)、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアナート)(HMDI)やイソホロンジイソシアナート(IPDI)等のイソシアネートと、ポリエステル系やポリエーテル系のジオールとから合成されるものが好適に使用できる。

20

【0139】

前記アクリル酸のホモポリマー(ポリアクリル酸)としては、重量平均分子量が1, 000~90, 000であるものが好ましく、1, 000~25, 000であるものがより好ましい。

ポリアクリル酸は塩形態であってもよい。ポリアクリル酸の塩としては、第一級、第二級、第三級のアミンが挙げられる。例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミンや、グリシン等が挙げられる。中和度は、他の併用薬剤(シランカップリング剤等)との混合溶液の安定性向上の観点や、アミン臭低減の観点から、20~90%とすることが好ましく40~60%とすることがより好ましい。ポリアクリル酸の塩の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、3, 000~50, 000の範囲であることが好ましい。(B)ガラス繊維の集束性向上の観点から、3, 000以上が好ましく、強度及び剛性の向上を図る観点から、50, 000以下が好ましい。

30

【0140】

前記アクリル酸とその他の共重合性モノマーとのコポリマーを形成するモノマーとしては、以下の例に限定されないが、例えば、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イソクロトン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸やメサコ酸等の水酸基及び/又はカルボキシル基を有するモノマーから選ばれる1種以上が挙げられる(アクリル酸のみの場合を除く。)

40

なお、上述したモノマーのうちエステル系モノマーを1種以上有することが好ましい。

【0141】

前記アクリル酸とその他の共重合性モノマーとのコポリマーは、塩の形態であってもよい。アクリル酸とその他の共重合性モノマーとのコポリマーの塩としては、以下の例に限定されるものではないが、第一級、第二級、第三級のアミンが挙げられる。例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミンやグリシンが挙げられる。中和度は、他の併用薬剤(シランカップリング剤など)との混合溶液の安定性向上や、アミン臭低減の観点から、20~90%とすることが好ましく、40~60%とすることがより好ましい。

【0142】

前記アクリル酸とその他の共重合性モノマーとのコポリマーの塩の重量平均分子量は、

50

特に制限されるものではないが、3,000～50,000の範囲が好ましい。

(B)ガラス繊維の集束性向上の観点から、3,000以上が好ましく、強度及び剛性の向上を図る観点から、50,000以下が好ましい。

【0143】

(B)ガラス繊維は、上述した集束剤を公知のガラス繊維の製造工程において、ローラー型アプリケーター等の公知の方法を用いて、ガラス繊維に付与して製造した繊維ストランドを乾燥することにより得られる。

前記繊維ストランドをロービングとしてそのまま使用してもよく、さらに切断工程を得て、チョップドガラスストランドとして使用してもよい。かかる集束剤は、ガラス繊維100質量%に対し、固形分率として0.2～3質量%相当を付与(添加)することが好ましく、より好ましくは0.3～2質量%付与(添加)する。(B)ガラス繊維の集束を維持する観点から、集束剤の添加量が、ガラス繊維100質量%に対し固形分率として0.2質量%以上であることが好ましい。一方、ポリアミド樹脂組成物の熱安定性向上の観点から、3質量%以下であることが好ましい。また、ストランドの乾燥は切断工程後に行ってもよく、ストランドを乾燥した後に切断してもよい。

【0144】

((C)ガラス繊維(B)以外の無機充填材)

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、(C)ガラス繊維(B)以外の無機充填材(本明細書中、(C):(B)ガラス繊維以外の無機充填材、(C):(B)以外の無機充填材、(C)無機充填材と記載することもある。)を含有する。

(C):ガラス繊維(B)以外の無機充填材の含有量は、上述した(A)ポリアミド重合体100質量部に対して1～200質量部であり、好ましくは2～150質量部であり、より好ましくは3～120質量部であり、さらに好ましくは5～100質量部であり、さらにより好ましくは10～80質量部である。

(C):ガラス繊維(B)以外の無機充填材の含有量を1質量部以上とすることにより、ポリアミド樹脂組成物の剛性向上効果が発現し、また、含有量を200質量部以下とすることにより、押出性、成形性に優れるポリアミド樹脂組成物が得られる。

【0145】

(C):ガラス繊維(B)以外の無機充填材としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭素繊維、ケイ酸カルシウム繊維、チタン酸カリウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、フレーク状ガラス、タルク、カオリン、マイカ、ハイドロタルサイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、リン酸一水素カルシウム、ウォラストナイト、シリカ、ゼオライト、アルミナ、ペーマイト、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミノケイ酸ナトリウム、ケイ酸マグネシウム、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、黄銅、銅、銀、アルミニウム、ニッケル、鉄、フッ化カルシウム、モンモリロナイト、膨潤性フッ素雲母及びアパタイトが挙げられる。

特に、本実施形態のポリアミド樹脂組成物の、強度、剛性、表面外観の観点から、ウォラストナイト、カオリン、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸カリウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、クレーが好ましく、より好ましくは、ウォラストナイト、カオリン、マイカ、タルクであり、さらに好ましくは、ウォラストナイト、マイカであり、さらにより好ましくはウォラストナイトである。上記の(C)無機充填材は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0146】

(C):ガラス繊維(B)以外の無機充填材の平均粒径は、本実施形態のポリアミド樹脂組成物の靱性、表面外観の観点で、0.01～38 μ mが好ましく、0.03～30 μ mがより好ましく、0.05～25 μ mがさらに好ましく、0.1～20 μ mがさらにより好ましく、0.15～15 μ mがよりさらに好ましい。平均粒径を38 μ m以下にすることにより、靱性、表面外観に優れるポリアミド樹脂組成物が得られ、また、0.01 μ

10

20

30

40

50

m以上、さらには0.1 μm以上にすることにより、コスト面、粉体のハンドリング面と物性のバランスが良好なものとなる。

また、無機充填材の中でも、ウォラストナイトのような、針状の形状を持つものに関しては、平均繊維径を平均粒径とする。さらに、断面が円でない場合はその長さの最大値を繊維径とする。針状の形状を持つものの重量平均繊維長(L)と数平均繊維径(D)とのアスペクト比(L/D)に関しては、成形品外観、射出成形機等の金属性パーツの磨耗の観点から、1.5~10が好ましく、2.0~5がさらに好ましく、2.5~4がよりさらに好ましい。

具体的な平均粒径の測定方法としては、走査電子顕微鏡(SEM)(日本電子(株)製、JSM-6700F)を用いて、(C):ガラス繊維(B)以外の無機充填材像を倍率1000倍から50000倍で撮影し、任意に選んだ500個の無機充填材から粒径を測定する。(C)無機充填材が、針状の場合であって、断面が円である場合は、針径を粒径とし、断面が円でない場合は、針状体の長さの最大値を針径とし、これを粒径とみなす。

【0147】

<表面処理剤による処理>

(C)ガラス繊維(B)以外の無機充填材は、シランカップリング剤等により表面処理を施してもよい。

前記シランカップリング剤としては、下記の例に限定されるものではないが、例えば、
- アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N-
- (アミノエチル) - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノシラン類
; -メルカプトプロピルトリメトキシシランや -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトシラン類; エポキシシラン類; ビニルシラン類が挙げられる。

特に、上記の列挙した成分から選択される1種以上であることが好ましく、アミノシラン類がより好ましい。

表面処理剤は、予め(C)ガラス繊維(B)以外の無機充填材の表面に処理することもできるし、(A)共重合ポリアミド、(B)ガラス繊維、(C)ガラス繊維(B)以外の無機充填材を混合する際に添加してもよい。表面処理剤の量は、(C)ガラス繊維(B)以外の無機充填材100質量部に対して、0.05質量部~1.5質量部の範囲であることが好ましい。

【0148】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、後述する造核剤、潤滑剤、安定剤、及び上述した共重合ポリアミド(A)以外のポリマーからなる群から選ばれる1種以上の成分を含有してもよい。

【0149】

(造核剤)

前記造核剤としては、以下に制限されないが、例えば、添加によりポリアミド樹脂組成物の、結晶化ピーク温度を上昇させたり、結晶化ピークの補外開始温度と補外終了温度との差を小さくしたり、得られる成形品の球晶を微細化又はサイズの均一化させたりする効果が得られる物質のことを意味する。造核剤としては、特に限定されないが、例えば、タルク、窒化ホウ素、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、窒化珪素、カーボンブラック、チタン酸カリウム、及び二硫化モリブデンなどが挙げられる。

【0150】

造核剤は、1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0151】

造核剤は、造核剤効果の観点で、タルク、窒化ホウ素が好ましい。

【0152】

また、造核剤効果が高いため、数平均粒径が0.01~10 μmである造核剤が好ましい。

【0153】

造核剤の数平均粒径の測定は、成形品をギ酸などのポリアミドが可溶性な溶媒で溶解し、

10

20

30

40

50

リル、ベヘン酸ベヘニルなどが挙げられる。

【0167】

前記高級脂肪酸エステルとしては、1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0168】

前記高級脂肪酸アミドとは、前記高級脂肪酸のアミド化合物である。

【0169】

前記高級脂肪酸アミドとしては、特に限定されないが、例えば、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、エチレンビスステアリルアミド、エチレンビスオレイルアミド、N-ステアリルステアリルアミド、N-ステアリルエルカアミドなどが挙げられる。

10

【0170】

前記高級脂肪酸アミドとしては、好ましくはステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、エチレンビスステアリルアミド、及びN-ステアリルエルカアミドであり、より好ましくはエチレンビスステアリルアミド及びN-ステアリルエルカアミドである。

【0171】

前記高級脂肪酸アミドとしては、1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0172】

前記潤滑剤としては、ポリアミド樹脂組成物の成形性改良の効果の観点から、好ましくは、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミドであり、より好ましくは、高級脂肪酸金属塩である。

20

【0173】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物において、潤滑剤の含有量は、ポリアミド樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは0.001~1質量部であり、より好ましくは0.03~0.5質量部である。

【0174】

潤滑剤の含有量が上記範囲内にあることにより、離型性及び可塑化時間安定性に優れ、また、韌性に優れるポリアミド樹脂組成物とすることができると共に、分子鎖が切断されることによるポリアミドの極端な分子量低下を防止することができる。

30

【0175】

(D)熱安定剤)

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、フェノール系熱安定剤、リン系熱安定剤、アミン系熱安定剤、周期律表の第Ib族、第IIb族、第IIIa族、第IIIb族、第IVa族及び第IVb族の元素の金属塩、並びにアルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の(D)熱安定剤をさらに含有することができる。

【0176】

(フェノール系熱安定剤)

前記フェノール系熱安定剤としては、特に制限されないが、例えば、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。

40

フェノール系熱安定剤、特にヒンダードフェノール化合物は、ポリアミド等の樹脂や繊維に耐熱性や耐光性を付与する性質を有する。

【0177】

前記ヒンダードフェノール化合物としては、特に限定されないが、例えば、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

50

〕、3, 9 - ビス〔2 - [3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピニロキシ] - 1, 1 - ジメチルエチル } - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサピロ [5, 5] ウンデカン、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート - ジエチルエステル、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、及び 1, 3, 5 - トリス (4 - t - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌル酸が挙げられる。

フェノール系熱安定剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

特に、フェノール系熱安定剤としては、耐熱エージング性向上の観点から、N, N' - ヘキサン - 1, 6 - ジイルビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)] が好ましい。

10

【0178】

フェノール系熱安定剤を用いる場合、ポリアミド樹脂組成物中のフェノール系熱安定剤の含有量は、共重合ポリアミド (A) 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 ~ 1 質量部であり、より好ましくは 0.1 ~ 1 質量部である。ポリアミド樹脂組成物中のフェノール系熱安定剤の含有量が上記の範囲内の場合、ポリアミド樹脂組成物の耐熱エージング性を一層向上させ、さらに発生ガス量を低減させることができる。

【0179】

(リン系熱安定剤)

前記リン系熱安定剤としては、特に限定されないが、例えば、ペンタエリスリトール型ホスファイト化合物、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、トリスイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、フェニルジ (トリデシル) ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニル (トリデシル) ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチル - 5 - メチルフェニル) ホスファイト、トリス (ブトキシエチル) ホスファイト、4, 4' - ブチリデン - ビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル - テトラ - トリデシル) ジホスファイト、テトラ (C12 ~ C15 混合アルキル) - 4, 4' - イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、4, 4' - イソプロピリデンビス (2 - t - ブチルフェニル) ジ (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ビフェニル) ホスファイト、テトラ (トリデシル) - 1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プタンジホスファイト、テトラ (トリデシル) - 4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル) ジホスファイト、テトラ (C1 ~ C15 混合アルキル) - 4, 4' - イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、トリス (モノ、ジ混合ノニルフェニル) ホスファイト、9, 10 - ジ - ヒドロ - 9 - オキサ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナンスレン - 10 - オキサイド、トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ホスファイト、水素化 - 4, 4' - イソプロピリデンジフェニルポリホスファイト、ビス (オクチルフェニル) ビス (4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル)) 1, 6 - ヘキサノールジホスファイト、ヘキサトリデシル - 1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ジホスファイト、トリス (4, 4' - イソプロピリデンビス (2 - t - ブチルフェニル)) ホスファイト、トリス (1, 3 - ステアロイルオキシイソプロピル) ホスファイト、2, 2 - メチレンビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) オクチルホスファイト、2, 2 - メチレンビス (3 - メチル - 4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) 2 - エチルヘキシルホスファイト、テトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスファイト、及びテトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスファイトが挙げられる。

20

30

40

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0180】

50

リン系熱安定剤としては、上記の列挙したものの中でも、ポリアミド樹脂組成物の耐熱エージング性の一層の向上及び発生ガスの低減という観点から、ペンタエリスリトール型ホスファイト化合物、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトが好ましい。

前記ペンタエリスリトール型ホスファイト化合物としては、特に限定されないが、例えば、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)フェニルペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)メチルペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)2-エチルヘキシルペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)イソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ラウリルペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)イソトリデシルペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)シクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ベンジルペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)エチルセロソルブペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ブチルカルビトールペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)オクチルフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ノニルフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)(2, 6-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)(2-シクロヘキシルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)フェニルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、及びビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトが挙げられる。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0181】

上記において列挙したペンタエリスリトール型ホスファイト化合物の中でも、ポリアミド樹脂組成物のガス発生量を低減させる観点から、ビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、及びビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましく、ビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトがより好ましい。

【0182】

前記リン系熱安定剤を用いる場合、ポリアミド樹脂組成物中のリン系熱安定剤の含有量は、共重合ポリアミド(A)100質量部に対して、好ましくは0.01~1質量部であり、より好ましくは0.1~1質量部である。

ポリアミド樹脂組成物中のリン系熱安定剤の含有量が上記の範囲内の場合、ポリアミド樹脂組成物の耐熱エージング性を一層向上させ、さらに発生ガス量を低減させることができる。

【0183】

(アミン系熱安定剤)

前記アミン系熱安定剤としては、特に限定されないが、例えば、4 - アセトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - アクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (フェニルアセトキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ベンゾイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - シクロヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ベンジルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - フェノキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (エチルカルバモイルオキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (シクロヘキシルカルバモイルオキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (フェニルカルバモイルオキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - カーボネート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - マロネート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - セバケート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - アジペート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - テレフタレート、1, 2 - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルオキシ) - エタン、 C_6H_4 - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルオキシ) - p - キシレン、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルトリレン - 2, 4 - ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ヘキサメチレン - 1, 6 - ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ベンゼン - 1, 3, 5 - トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ベンゼン - 1, 3, 4 - トリカルボキシレート、1 - [2 - {3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}ブチル] - 4 - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ] 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、及び1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジノールと C_6H_4 , C_6H_2 , C_6H_3 - テトラメチル - 3, 9 - [2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエタノールとの縮合物が挙げられる。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0184】

前記アミン系熱安定剤を用いる場合、ポリアミド樹脂組成物中のアミン系熱安定剤の含有量は、共重合ポリアミド(A)100質量部に対して、好ましくは0.01~1質量部であり、より好ましくは0.1~1質量部である。ポリアミド組成物中のアミン系熱安定剤の含有量が上記の範囲内の場合、ポリアミド組成物の耐熱エージング性を一層向上させることができ、さらに発生ガス量を低減させることができる。

【0185】

(周期律表の第I b族、第II b族、第III a族、第III b族、第IV a族及び第IV b族の元素の金属塩)

周期律表の第I b族、第II b族、第III a族、第III b族、第IV a族及び第IV b族の元素の金属塩としては、特に限定されないが、好ましくは銅塩である。

銅塩としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン化銅(ヨウ化銅、臭化第一銅、臭化第二銅、塩化第一銅等)、酢酸銅、プロピオン酸銅、安息香酸銅、アジピン酸銅、テレフタル酸銅、イソフタル酸銅、サリチル酸銅、ニコチン酸銅及びステアリン酸銅、並びにエチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸等のキレート剤に銅の配位した銅錯塩が挙げられる。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0186】

上記列挙した銅塩の中でも、ヨウ化銅、臭化第一銅、臭化第二銅、塩化第一銅及び酢酸

10

20

30

40

50

銅からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、より好ましくはヨウ化銅及び/又は酢酸銅である。

かかる好ましい銅塩を用いた場合、耐熱エージング性に優れ、かつ押出時のスクリーやシリンダー部の金属腐食(以下、単に「金属腐食」ともいう)を抑制可能なポリアミド樹脂組成物が得られる。

【0187】

銅塩を用いる場合、ポリアミド樹脂組成物中の銅塩の含有量は、共重合ポリアミド(A)100質量部に対して、好ましくは0.01~0.2質量部であり、より好ましくは0.02~0.15質量部である。

ポリアミド樹脂組成物中の銅塩の含有量が上記範囲内の場合、ポリアミド樹脂組成物の耐熱エージング性が一層向上するとともに、銅の析出や金属腐食を抑制することができる。

10

【0188】

また、ポリアミド樹脂組成物の耐熱エージング性を向上させる観点から、ポリアミド樹脂組成物全量に対し、銅元素の含有濃度として、好ましくは10~500ppmであり、より好ましくは30~500ppmであり、さらに好ましくは50~300ppmである。

【0189】

(アルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物)

前記アルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、特に限定されないが、例えば、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウム、ヨウ化ナトリウム及び塩化ナトリウム、並びにこれらの混合物が挙げられる。

20

特に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、ポリアミド樹脂組成物の耐熱エージング性の向上及び金属腐食の抑制という観点から、好ましくはヨウ化カリウム及び臭化カリウム、並びにこれらの混合物であり、より好ましくはヨウ化カリウムである。

【0190】

前記アルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物を用いる場合、ポリアミド樹脂組成物中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物の含有量は、共重合ポリアミド(A)100質量部に対して、好ましくは0.05~5質量部であり、より好ましくは0.2~2質量部である。上記の範囲内の場合、耐熱エージング性が一層向上するとともに、銅の析出や金属腐食を抑制することができる。

30

【0191】

上述した(D)熱安定剤の成分は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に、(D)熱安定剤の成分は、銅塩とアルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物との混合物が好適である。

【0192】

銅塩とアルカリ金属及びアルカリ土類金属のハロゲン化物との割合は、ハロゲンと銅とのモル比(ハロゲン/銅)が2/1~40/1となるように、ポリアミド樹脂組成物に含有させることが好ましく、より好ましくは5/1~30/1である。ハロゲンと銅とのモル比(ハロゲン/銅)が上記した範囲内の場合、ポリアミド樹脂組成物の耐熱エージング性を一層向上させることができる。

40

【0193】

上記ハロゲン/銅が2/1以上である場合、銅の析出及び金属腐食を抑制することができるため好適である。

一方、上記のハロゲン/銅が40/1以下である場合、ポリアミド樹脂組成物の靱性等の機械的な物性を殆ど損なうことなく、成形機のスクリー等の腐食を防止できるため好適である。

【0194】

(共重合ポリアミド(A)以外のポリマー)

50

前記共重合ポリアミド(A)以外のポリマーとしては、特に限定されないが、熱可塑性樹脂やエラストマー成分等が挙げられる。

【0195】

熱可塑性樹脂としては、例えば、前記共重合ポリアミド(A)以外のポリアミドが挙げられる。

【0196】

前記共重合ポリアミド(A)以外のポリアミドとしては、特に限定されないが、例えば、ポリアミド66、ポリアミド56、ポリアミド46、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド6T、ポリアミド6I、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミドMXD6などが挙げられ、これらのホモポリマー又はコポリマーが挙げられる。

10

【0197】

その他熱可塑性樹脂としては、例えば、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂等のポリスチレン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂液晶ポリエステル、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等のポリエーテル系樹脂；ポリフェニレンスルフィド、ポリオキシメチレン等の縮合系樹脂、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の含ハロゲンビニル化合物系樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

20

【0198】

これらの熱可塑性樹脂は、1種類単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0199】

前記エラストマー成分としては、以下に限定されるものではないが、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBR)、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEB)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-イソブレンブロック共重合体(SIR)、水素添加スチレン-イソブレンブロック共重合体(SEP)、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、水素添加スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、水素添加スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-エチレン-プロピレンランダム共重合体、スチレン-エチレン-ブチレンランダム共重合体、エチレン-プロピレン共重合体(EPR)、エチレン-(1-ブテン)共重合体、エチレン-(1-ヘキセン)共重合体、エチレン-(1-オクテン)共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、又はブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアシエルゴム(ABS)、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(MBS)、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-スチレン-コアシエルゴム(MAS)、オクチルアクリレート-ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(MABS)、アルキルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレンコアシエルゴム(AABS)、ブタジエン-スチレン-コアシエルゴム(SBR)、メチルメタクリレート-ブチルアクリレートシロキサンをはじめとするシロキサン含有コアシエルゴム等のコアシエルタイプ等が挙げられる。

30

40

これらのエラストマー成分は、1種類単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0200】

50

本実施形態の共重合ポリアミド樹脂組成物において、前記共重合ポリアミド(A)以外のポリマーの含有量は、共重合ポリアミド(A)100質量部に対して、1~200質量部が好ましく、より好ましくは5~100質量部であり、さらに好ましくは5~50質量部である。前記共重合ポリアミド(A)以外のポリマーの含有量を上記の範囲内にすることにより、耐熱性、離型性に優れるポリアミド樹脂組成物とすることができる。

【0201】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて、本実施形態の目的を損なわない範囲で、顔料及び染料などの着色剤(着色マスターバッチを含む。)を添加してもよい。

着色剤としては、特に限定されないが、例えば、ニグロシン等の染料、酸化チタン及びカーボンブラック等の顔料、アルミニウム、着色アルミニウム、ニッケル、スズ、銅、金、銀、白金、酸化鉄、ステンレス、及びチタン等の金属粒子、並びにマイカ製パール顔料、カラーグラファイト、カラーガラス繊維、及びカラーフレイク状ガラス等のメタリック顔料などからなる群より選ばれる少なくとも1種の着色剤が挙げられる。

10

【0202】

(その他の添加剤)

本実施形態のポリアミド樹脂組成物には、本実施形態の目的を損なわない範囲で、ポリアミドに慣用的に用いられる添加剤を含有させることもできる。該添加剤としては、特に限定されないが、例えば、難燃剤、フィブリル化剤、蛍光漂白剤、可塑化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、流動性改良剤、展着剤等が挙げられる。

20

【0203】

本実施形態のポリアミド樹脂組成物が、上記で説明してきたポリアミド樹脂組成物に含まれ得るその他の添加剤を含有する場合、当該その他の添加剤の含有量は、その種類やポリアミド樹脂組成物の用途などによって様々であるため、本実施形態の目的を損なわない範囲であれば特に制限されることはない。

【0204】

(ポリアミド樹脂組成物の製造方法)

本実施形態のポリアミド樹脂組成物は、(A)ポリアミド共重合体に、上述した(B)ガラス繊維、(C)ガラス繊維(B)以外の無機充填材、その他必要に応じて劣化抑制剤、成形性改良剤、着色剤等の各種添加剤、その他の樹脂等を配合することにより作製できる。

30

本実施形態のポリアミド樹脂組成物の製造方法としては、上述の共重合ポリアミド(A)を含む原料成分を熔融混練する工程を含む製造方法であれば、特に限定されないが、例えば、上述の共重合ポリアミド(A)を含む原料成分を押出機で熔融混練する工程を含み、前記押出機の設定温度を、上述の共重合ポリアミド(A)の融解ピーク温度 $T_{pm-1} + 30$ 以下とする方法が好ましい。

【0205】

共重合ポリアミド(A)を含む原料成分を熔融混練する方法として、特に限定されないが、例えば、共重合ポリアミド(A)とその他の原料とをタンブラー、ヘンシェルミキサーなどを用いて混合し熔融混練機に供給し混練する方法や、単軸又は2軸押出機で熔融状態にした共重合ポリアミド(A)に、サイドフィダーからその他の原料を配合する方法などが挙げられる。

40

【0206】

ポリアミド樹脂組成物を構成する成分を熔融混練機に供給する方法は、すべての構成成分を同一の供給口に一度に供給してもよいし、構成成分をそれぞれ異なる供給口から供給してもよい。

【0207】

当該熔融混練温度は、樹脂温度にして250~375であることが好ましい。

【0208】

当該熔融混練時間は、0.25~5分であることが好ましい。

50

【 0 2 0 9 】

当該溶融混練を行う装置としては、特に限定されないが、公知の装置、例えば、単軸又は2軸押出機、バンバリーミキサー、及びミキシングロールなどの溶融混練機を用いることができる。

【 0 2 1 0 】

〔成形品〕

本実施形態の成形品は、上述の共重合ポリアミド(A)、又はポリアミド樹脂組成物を含む成形品である。

本実施形態の成形品は、上述の共重合ポリアミド(A)又はポリアミド樹脂組成物を、公知の成形方法を用いて成形することにより得られる。当該成形方法としては、特に限定されないが、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、及び溶融紡糸など、一般に知られているプラスチック成形方法が挙げられる。

10

【 0 2 1 1 】

(用途)

本実施形態の成形品は、上述の共重合ポリアミド(A)又はポリアミド樹脂組成物から得られるので、耐熱性、成形性、機械的強度、低吸水性、振動疲労特性、及び表面外観に優れる。したがって、本実施形態の成形品は、自動車部品、電気及び電子部品、家電部品、OA機器部品、携帯機器部品、産業機器部品、日用品及び家庭品などの各種部品として、また、押出用途などに好適に用いることができる。中でも、本実施形態の成形品は、自動車部品、電子部品、家電部品、OA機器部品又は携帯機器部品として好適に用いられる。

20

【 0 2 1 2 】

自動車部品としては、特に限定されないが、例えば、吸気系部品、冷却系部品、燃料系部品、内装部品、外装部品、及び電装部品などが挙げられる。

【 0 2 1 3 】

自動車吸気系部品としては、特に限定されないが、例えば、エアインテークマニホールド、インタークーラーインレット、エキゾーストパイプカバー、インナーブッシュ、ベアリングリテーナー、エンジンマウント、エンジンヘッドカバー、リゾネーター、及びスロットルボディなどが挙げられる。

30

【 0 2 1 4 】

自動車冷却系部品としては、特に限定されないが、例えば、チェーンカバー、サーモスタットハウジング、アウトレットパイプ、ラジエータータンク、オイルネーター、及びデリバリーパイプなどが挙げられる。

【 0 2 1 5 】

自動車燃料系部品では、特に限定されないが、例えば、燃料デリバリーパイプ及びガソリンタンクケースなどが挙げられる。

【 0 2 1 6 】

自動車内装部品としては、特に限定されないが、例えば、インストルメンタルパネル、コンソールボックス、グローブボックス、ステアリングホイール、及びトリムなどが挙げられる。

40

【 0 2 1 7 】

自動車外装部品としては、特に限定されないが、例えば、モール、ランプハウジング、フロントグリル、マッドガード、サイドバンパー、及びドアミラーステイ、ルーフレールなどが挙げられる。

【 0 2 1 8 】

自動車電装部品としては、特に限定されないが、例えば、コネクタやワイヤーハーネスコネクタ、モーター部品、ランプソケット、センサー車載スイッチ、及びコンビネーションスイッチなどが挙げられる。

【 0 2 1 9 】

50

電気及び電子部品としては、特に限定されないが、例えば、コネクタ、発光装置用リフレクタ、スイッチ、リレー、プリント配線板、電子部品のハウジング、コンセント、ノイズフィルター、コイルボビン、及びモーターエンドキャップなどが挙げられる。発光装置用リフレクタは、LEDの他にLD等の光半導体をはじめ、フォットダイオード、CCD、CMOS等の半導体パッケージに広く使用することができる。

携帯機器部品としては、特に限定されないが、例えば、携帯電話、スマートフォン、パソコン、携帯ゲーム機器、デジタルカメラなどの筐体、及び構造体などが挙げられる。

【0220】

産業機器部品としては、特に限定されないが、例えば、ギヤ、カム、絶縁ブロック、バルブ、電動工具部品、農機具部品、エンジンカバーなどが挙げられる。

10

【0221】

日用品及び家庭品としては、特に限定されないが、例えば、ボタン、食品容器、及びオフィス家具などが挙げられる。

【0222】

押出用途としては、特に限定されないが、例えば、フィルム、シート、フィラメント、チューブ、棒、及び中空成形品などに用いられる。

【0223】

本実施形態の成形品は、これら種々の用途の中でも、薄肉部（例えば肉厚0.5mmなど）を有し、さらに加熱処理される工程を経るような部品（例えばSMTコネクタ、発光装置用リフレクタ、スイッチ等の電気・電子部品）に特に好適である。

20

また、本実施形態の成形品は、表面外観に優れるので、成形品表面に塗装膜を形成させた成形品としても好ましく用いられる。塗装膜の形成方法は公知の方法であれば特に限定されず、例えば、スプレー法、静電塗装法などの塗装によることができる。また、塗装に用いる塗料は、公知のものであれば特に限定されず、メラミン架橋タイプのポリエステルポリオール樹脂塗料、アクリルウレタン系塗料などを用いることができる。

【実施例】

【0224】

以下、本実施形態を実施例及び比較例によってさらに具体的に説明するが、本実施形態はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0225】

実施例及び比較例に用いた原料及び測定方法を以下に示す。なお、本実施例において、 1 kg/cm^2 は、 0.098 MPa を意味する。

30

【0226】

〔ポリアミド樹脂組成物の原料〕

ポリアミド樹脂組成物の原料として用いた、(A)共重合ポリアミド、(B)ガラス繊維、(C)：ガラス繊維(B)以外の無機充填材等を下記に示す。

【0227】

((A) 共重合ポリアミド等)

(1) 製造例1に記載の、1,4-シクロヘキサジカルボン酸とデカメチレンジアミンとセバシン酸とを重合させたポリアミド(PA-1)

40

(2) 製造例2に記載の、1,4-シクロヘキサジカルボン酸とデカメチレンジアミンとイソフタル酸とを重合させたポリアミド(PA-2)

(3) 製造例3に記載の、1,4-シクロヘキサジカルボン酸とオクタメチレンジアミンとイソフタル酸とを重合させたポリアミド(PA-3)

(4) 製造例4に記載の、1,4-シクロヘキサジカルボン酸とデカメチレンジアミンと1,6-ジアミノヘキサンとを重合させたポリアミド(PA-4)

(5) 製造例5に記載の、1,4-シクロヘキサジカルボン酸とデカメチレンジアミンと1,6-ジアミノヘキサンとセバシン酸とを重合させたポリアミド(PA-5)

(6) 製造例6に記載の、1,4-シクロヘキサジカルボン酸と1,12-ジアミノドデカンと1,6-ジアミノヘキサンとを重合させたポリアミド(PA-6)

50

(7) 製造例7に記載の、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸と1,12-ジアミノドデカンと1,10-ジアミノデカンとを重合させたポリアミド(PA-7)

(8) 製造例8に記載の、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸とデカメチレンジアミンと-カプロラクタムとを重合させたポリアミド(PA-8)

(9) 製造例9に記載の、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸とデカメチレンジアミンと11-アミノウンデカン酸とを重合させたポリアミド(PA-9)

(10) 製造例10に記載の、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸とを重合させたポリアミド66(PA-10)

(11) 比較製造例1に記載の、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸とヘキサメチレンジアミン、-カプロラクタムとを重合させたポリアミド(PA-11)

10

(12) 比較製造例2に記載の、ポリアミド9T(PA-12)

【0228】

製造例1~10、比較製造例1、2の、(A)共重合ポリアミド等を構成するジカルボン酸、ジアミン及びカプロラクタム等について下記に示す。

【0229】

<ジカルボン酸>

(1) 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸(CHDA)

商品名: 1,4-CHDA HPグレード(トランス体/シス体=25/75)

(イーストマンケミカル社製)

(2) セバシン酸(C10DC)

20

商品名: セバシン酸TA(伊藤製油社製)

(3) イソフタル酸(IPA)(和光純薬工業社製)

(4) テレフタル酸(TPA)(和光純薬工業社製)

(5) アジピン酸(ADA)(和光純薬工業社製)

【0230】

<ジアミン>

(1) 1,10-ジアミノデカン(デカメチレンジアミン)(C10DA)(東京化成工業製)

(2) 1,6-ジアミノヘキサン(ヘキサメチレンジアミン)(C6DA)(東京化成工業製)

30

(3) オクタメチレンジアミン(C8DA)(東京化成工業社製)

(4) 1,12-ジアミノドデカン(ドデカメチレンジアミン)(C12DA)(東京化成工業製)

(5) 1,9-ジアミノノナン(ノナメチレンジアミン)(C9DA)(東京化成工業製)

(6) 2-メチルオクタメチレンジアミン(2MC8DA) 特開平05-17413号公報に記載されている製法を参考にして製造した。

【0231】

<カプロラクタム等>

(1) -カプロラクタム(CPL)(和光純薬工業製)

40

(2) 11-アミノウンデカン酸(11AU)(アルドリッチ社製)

【0232】

[(B)ガラス繊維]

(B-1) ガラス繊維 日本電気硝子製 商品名 ECS03T275H
平均繊維径(平均粒径) 10 μm(真円状)、カット長 3 mm

【0233】

[(C): (B)ガラス繊維以外の無機充填材]

(C-1) ウォラストナイト NYCO製 商品名 NYAD400
平均繊維径(平均粒径) 7.0 μm 平均繊維長 35 μm

(C-2) ウォラストナイト NYCO製 商品名 NYAD5000

50

平均繊維径（平均粒径） $2.2 \mu\text{m}$ 平均繊維長 $7.2 \mu\text{m}$

（C-3）マイカ 山口雲母工業所（株）製 商品名 A-21

平均粒径 $2.2 \mu\text{m}$

（C-4）タルク 富士タルク工業（株）製 商品名 PKP-80

平均粒径 $1.4 \mu\text{m}$

（C-5）カオリン 林化成（株）製 商品名 TRANSLINK445 平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$

【0234】

〔測定方法〕

（1）共重合ポリアミド中の各構成単位の含有量

10

共重合ポリアミド中の各構成単位の含有量を $^1\text{H-NMR}$ 測定により以下のように定量した。製造例及び比較製造例で得られた共重合ポリアミドのペレットを約5質量%の濃度になるように重ヘキサフルオロイソプロパノールに加熱して溶解し、日本電子製核磁気共鳴分析装置JNM-ECA-500を用いて $^1\text{H-NMR}$ の分析を行い積分比を計算することによって、共重合ポリアミドを構成する（a）脂環族ジカルボン酸からなる単位、（c-1）前記（a）脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸からなる単位、（b）炭素数8以上のジアミンからなる単位、（c-2）前記（b）のジアミンより炭素数の少ないジアミンからなる単位、（c-3）ラクタム及び/又はアミノカルボン酸からなる単位の含有量を決定した。

【0235】

20

（2）トランス異性化率

製造例及び比較製造例で得られた共重合ポリアミドの脂環族ジカルボン酸に由来する部分におけるトランス異性化率を以下のようにして求めた。

共重合ポリアミド $30 \sim 40 \text{mg}$ をヘキサフルオロイソプロパノール重水素化物 1.2g に溶解し、得られた溶液を用い、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した。 $1,4$ -シクロヘキサンジカルボン酸の場合、 $^1\text{H-NMR}$ 測定における、トランス異性体に由来する 1.98ppm のピーク面積とシス異性体に由来する 1.77ppm 及び 1.86ppm のピーク面積との比率から共重合ポリアミドの脂環族ジカルボン酸に由来する部分におけるトランス異性体比率を求めた。

トランス異性体比率を下記表2に示した。

30

【0236】

（3）融解ピーク温度（融点）、結晶化ピーク温度、結晶化エンタルピー

製造例及び比較製造例で得られた共重合ポリアミドの、融解ピーク温度（融点）、結晶化ピーク温度及び結晶化エンタルピーを、JIS-K7121に準じて、PERKIN-ELMER社製Diamond-DSCを用いて以下のとおり測定した。該測定は、窒素雰囲気下で行った。

まず、試料約 10mg を昇温速度 20 / min で 50 から 350 まで昇温した。

このときに現れる吸熱ピークを融解ピークとし、もっとも高温側に現れたピークを融解ピーク温度 T_{pm} とした。

続いて、 350 で3分間保った後、冷却速度 20 / min で 350 から 50 まで冷却した。このときに現れる発熱ピークを結晶化ピークとし、結晶化ピーク温度を $T_{\text{pc-1}}$ 、結晶化ピーク面積を結晶化エンタルピーとした。

40

続いて、 50 で3分間保った後、再度昇温速度 20 / min で 50 から 350 まで昇温した。このときに現れるもっとも高温側に現れたピークを融解ピーク温度 $T_{\text{pm-1}}$ とし、もっとも低温側に現れたピークを融解ピーク温度 $T_{\text{pm-2}}$ とした。

さらに、 350 で3分間保った後、冷却速度 50 / min で 350 から 50 まで冷却した。このときに現れる結晶化ピーク温度を $T_{\text{pc-2}}$ とした。

融解ピーク温度 $T_{\text{pm-1}}$ 、融解ピーク温度 $T_{\text{pm-2}}$ を下記表2に示した。

融解ピーク温度 T_{pm} と、融解ピーク温度 $T_{\text{pm-1}}$ との差を算出し、下記表2に示した。

融解ピーク温度 $T_{\text{pm-1}}$ と、融解ピーク温度 $T_{\text{pm-2}}$ との差を算出し、下記表2に示した。

50

20 /minで冷却したときの結晶化ピーク温度を T_{pc-1} 、50 /minで冷却したときの結晶化ピーク温度 T_{pc-2} を下記表2に示した。

結晶化ピーク温度を T_{pc-1} と、結晶化ピーク温度を T_{pc-2} との差を算出し、下記表2に示した。

20 /minで冷却したときの結晶化エンタルピーを下記表2に示した。

【0237】

(4) ガラス転移温度

製造例及び比較製造例で得られた共重合ポリアミドのガラス転移温度を、JIS-K7121に準じて、PERKIN-ELMER社製Diamond-DSCを用いて以下のとおり測定した。

まず、試料をホットステージ(Mettler社製EP80)で熔融させた。得られた熔融状態のサンプルを、液体窒素を用いて急冷し、固化させ、測定サンプルとした。当該測定サンプル10mgを用いて、昇温速度20 /minの条件下、30~350 の範囲で昇温して、ガラス転移温度 T_g を測定した。

ガラス転移温度 T_g を下記表2に示した。

また、前記(3)で求めた結晶化ピーク温度を T_{pc-1} と、ガラス転移温度 T_g との差を算出し、下記表2に示した。

【0238】

(5) 25 における硫酸相対粘度 r

製造例及び比較製造例で得られた共重合ポリアミドの25 における硫酸相対粘度 r を、JIS-K6920に準じて測定した。具体的には、98%硫酸を用いて、1%の濃度の溶解液((ポリアミド1g)/(98%硫酸100mL)の割合)を作製し、得られた溶解液を用いて25 の温度条件下で硫酸相対粘度 r を測定した。

25 における硫酸相対粘度 r の値を、下記表2に示した。

【0239】

(6) アミノ末端量([NH₂])

製造例及び比較製造例で得られた共重合ポリアミドにおいて、ポリマー末端に結合するアミノ末端量を、中和滴定により以下のとおり測定した。

ポリアミド3.0gを90質量%フェノール水溶液100mLに溶解し、得られた溶液を用い、0.025Nの塩酸で滴定を行い、該滴定結果に基づきアミノ末端量(μ 当量/g)を求めた。終点はpH計の指示値から決定した。

(7) カルボキシル末端量([COOH])

製造例及び比較製造例で得られた共重合ポリアミドにおいて、ポリマー末端に結合するカルボキシル末端量を、中和滴定により以下のとおり測定した。

ポリアミド4.0gをベンジルアルコール50mLに溶解し、得られた溶液を用い、0.1NのNaOHで滴定を行い、該滴定結果に基づきカルボキシル末端量(μ 当量/g)を求めた。終点はフェノールフタレイン指示薬の変色から決定した。

上記(6)、(7)において得られた値から、 $([NH_2] / ([NH_2] + [COOH]))$ を算出した。

【0240】

(8) 炭素数とアミド基数との比(炭素数/アミド基数)

製造例及び比較製造例で得られた共重合ポリアミドにおいて、アミド基1個あたりの炭素数の平均値(炭素数/アミド基数)を計算により求めた。具体的には、分子主鎖中に含まれる炭素数を分子主鎖中に含まれるアミド基数で割り返すことにより炭素数とアミド基数との比(炭素数/アミド基数)を求めた。該炭素数とアミド基数との比(炭素数/アミド基数)を、共重合ポリアミドにおけるアミノ基濃度を示す指標とした。

【0241】

(9) バイオマスプラスチック度

製造例及び比較製造例で得られた共重合ポリアミドにおいて、バイオマス由来の原料にて構成されるユニットの質量%をバイオマスプラスチック度として算出した。

10

20

30

40

50

具体的には、ひまし油を原料としている、セバシン酸、1,10-ジアミノデカン、1,10-アミノウンデカン酸を、バイオマス由来の原料とした。

そして、製造例及び比較製造例で得られた共重合ポリアミドにおいて、セバシン酸又は1,10-ジアミノデカンに由来するユニットの割合を算出し、当該割合をバイオマスプラスチック度とした。

尚、ポリアミドの重合においては、アミド結合の形成の際に、ジアミン中の2つの水素原子と、ジカルボン酸中の2つの酸素原子と、2つの水素原子とから、2モルの水分子が生成することを考慮して算出した。

【0242】

(10) 曲げ弾性率

実施例及び比較例で得られたポリアミド樹脂組成物のペレットを、射出成形機 [P S - 4 0 E : 日精樹脂株式会社製] を用いて、ISO 3167 に準拠し、厚み 4 mm の ISO 試験片に成形した。

具体的な成形条件は、射出 + 保圧時間 25 秒、冷却時間 15 秒、金型温度を 80、熔融樹脂温度を、各々の実施例及び比較例で用いた共重合ポリアミドの高温側の融解ピーク温度 (T_{pm-1}) + 20 に設定した。

得られた試験片を用いて、ISO 178 に準じて、23℃ 下で曲げ弾性率 (Dry 曲げ弾性率) を測定した。

また、100℃ の温度条件下にした以外は同様にして、100℃ における曲げ弾性率を測定した。

当該 100℃ の曲げ弾性率を下記表 3 に示した。

また、100℃ 保持率は下記式を用いて求めた。

$$100 \text{ 保持率} (\%) = 100 \text{ 曲げ弾性率} / \text{吸水前 (Dry) 曲げ弾性率} \times 100$$

当該 100℃ 保持率を下記表 3 に示した。

【0243】

(11) 吸水後曲げ弾性率

前記 (10) で用いた試験片と同様の厚み 4 mm の ISO 試験片を成形し、80℃ の温水中で 24 時間浸漬後、ISO 178 に準じて曲げ弾性率 (Wet 曲げ弾性率) を測定した。

当該 Wet 曲げ弾性率を下記表 3 に示した。

また、Wet 保持率は下記式を用いて求めた。

$$\text{Wet 保持率} (\%) = (\text{吸水後 (Wet) 曲げ弾性率} / \text{吸水前 (Dry) 曲げ弾性率}) \times 100$$

当該 Wet 保持率を下記表 3 に示した。

【0244】

(12) 成形品ソリの評価

成形品は、射出成形機を用いて作製した。

射出成形機 [P S - 4 0 E : 日精樹脂株式会社製] を用いて、金型温度を $T_g + 20$ 、シリンダー温度 = ($T_{pm-1} + 10$) ~ ($T_{pm-1} + 30$) に設定し、冷却 20 秒で固定し、射出時間を变化させて (条件 1 (高速) = 2 秒、条件 2 (低速) = 8 秒)、120 × 80 × 3 mm の試験片を得た。

成形品ソリの測定は、試験片を水平な面に置き、ゲート側の辺を水平面に固定し、その反対側 (流動末端側) の端面の浮き上がり高さをソリ量として測定した。当該成形品ソリの測定は、前記条件 1、条件 2 で作製した試験片のそれぞれにおいて実施した。

ソリ安定性は、下記により算出し、この数値が小さい程、成形依存性が少ないことを示すものとして評価した。

$$\text{ソリ安定性} = [\text{条件 2 (射出時間 8 秒) のソリ量}] - [\text{条件 1 (射出時間 2 秒) のソリ量}]$$

なお、ソリ安定性は、小数点 2 位以下を四捨五入した値を下記表 3、4 中に示した。

【0245】

10

20

30

40

50

(13) 表面外観(60°グロス)

実施例及び比較例で得られたポリアミド樹脂組成物のペレットから平板プレート成形片を以下のとおり作製した。

射出成形機[IS150E:東芝機械株式会社製]を用いて、冷却時間25秒、スクリー回転数200rpm、金型温度を $T_g + 20$ 、シリンダー温度 = $(T_{pm-1} + 10) \sim (T_{pm-1} + 30)$ に設定し、充填時間が 1.0 ± 0.1 秒の範囲となるように、射出圧力及び射出速度を適宜調整し、ポリアミド樹脂組成物ペレットから平板プレート成形片(13cm x 13cm、厚さ4mm)を作製した。

このようにして作製した平板プレート成形片の中央部を、光沢計(HORIBA製IG320)を用いてJIS-K7150に準じて60度グロスを測定した。

10

該測定値が大きいほど表面外観に優れると判断した。

【0246】

(共重合ポリアミドの製造)

以下、共重合ポリアミドの製造例、比較製造例を示す。

併せて上記の測定項目を実施したので、説明する。

【0247】

(製造例1)

「熱溶融重合法」によりポリアミドの重合反応を以下のとおり実施した。

ジカルボン酸: CHDA650g(3.78モル)、セバシン酸: C10DC85g(0.42モル)及びジアミン: C10DA720g(4.18モル)を、蒸留水1500gに溶解させ、原料モノマーの等モル50質量%均一水溶液を作製した。

20

この均一水溶液にジアミン: C10DA17g(0.10モル)を追添した。

このようにして得られた水溶液を、内容積5.4Lのオートクレーブ(日東高压製)に仕込み、液温(内温)が50になるまで加温して、オートクレーブ内を窒素置換した。

オートクレーブの槽内(以下単に「槽内」とも記す。)の圧力が、ゲージ圧として(以下、槽内の圧力は全てゲージ圧として表記する。)、約 2.5 kg/cm^2 になるまで、液温を約50から加熱を続けた(この系での液温は約145であった。)。槽内の圧力を約 2.5 kg/cm^2 に保つため水を系外に除去しながら、加熱を続けて、水溶液の濃度が約75質量%になるまで濃縮した(この系での液温は約160であった。)。水の除去を止め、槽内の圧力が約 30 kg/cm^2 になるまで加熱を続けた(この系での液温は約245であった。)。槽内の圧力を約 30 kg/cm^2 に保つため、水を系外に除去しながら、最終温度(後述の355) - 50(ここでは305)になるまで加熱を続けた。液温が最終温度(後述の355) - 50(ここでは305)まで上昇した後に、加熱は続けながら、槽内の圧力が大気圧(ゲージ圧は 0 kg/cm^2)になるまで120分ほどかけながら降圧した。

30

【0248】

その後、樹脂温度(液温)の最終温度が約355になるようにヒーター温度を調整した。樹脂温度は約355のまま、槽内を真空装置で約53.3kPa(400torr)の減圧下に30分維持し、ポリアミド共重合体(PA-1)を得た。その後、得られたポリアミド共重合体を、窒素で加圧し下部紡口(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て、共重合ポリアミドのペレットを得た。得られた共重合ポリアミド中の各構成単位の含有量を¹H-NMR測定により、共重合ポリアミドを構成するジアミン、ジカルボン酸の含有量を測定し、仕込み通りの組成になっていることを確認した。

40

このようにして得られた共重合ポリアミドを、窒素気流中で乾燥させ、水分率を約0.2質量%に調整した。該調整後の共重合ポリアミドについて、上記測定方法に基づいて行った測定結果を、下記表2に示す。

【0249】

(製造例2~9、比較製造例1)

ジカルボン酸、ジアミン及びカプロラクタムとして、下記表1に記載の化合物及び量を

50

用い、また、樹脂温度の最終温度を下記表 1 に示す温度にした以外は、製造例 1 に示した方法と同様にしてポリアミドの重合を行った（「熱溶融重合法」）。

得られた共重合ポリアミド（PA-2～PA-9、PA-11）中の各構成単位の含有量を、¹H-NMR測定により、共重合ポリアミドを構成するジアミン、ジカルボン酸の含有量を測定し、仕込み通りの組成になっていることを確認した。

このようにして得られた共重合ポリアミドを、窒素気流中で乾燥させ、水分率を約 0.2 質量％に調整した。該調整後の共重合ポリアミドについて、上記測定方法に基づいて行った測定結果を、下記表 2 に示す。

【0250】

（製造例 10）

「熱溶融重合法」によりポリアミドの重合反応を以下のとおり実施した。

ジカルボン酸：ADA620 g（5.33モル）、ジアミン：C6DA780 g（5.33モル）を、蒸留水 1500 g に溶解させ、原料モノマーの等モル 50 質量％均一水溶液を作製した。

このようにして得られた水溶液を、内容積 5.4 L のオートクレーブ（日東高圧製）に仕込み、液温（内温）が 50 になるまで加温して、オートクレーブ内を窒素置換した。

オートクレーブの槽内（以下単に「槽内」とも記す。）の圧力が、ゲージ圧として（以下、槽内の圧力は全てゲージ圧として表記する。）、約 2.5 kg/cm² になるまで、液温を約 50 から加熱を続けた（この系での液温は約 145 であった。）。槽内の圧力を約 2.5 kg/cm² に保つため水を系外に除去しながら、加熱を続けて、水溶液の濃度が約 75 質量％になるまで濃縮した（この系での液温は約 160 であった。）。水の除去を止め、槽内の圧力が約 18 kg/cm² になるまで加熱を続けた（この系での液温は約 210 であった。）。槽内の圧力を約 18 kg/cm² に保つため、水を系外に除去しながら、最終温度（後述の 295）- 30（ここでは 265）になるまで加熱を続けた。液温が最終温度（後述の 295）- 30（ここでは 265）まで上昇した後に、加熱は続けながら、槽内の圧力が大気圧（ゲージ圧は 0 kg/cm²）になるまで 120 分ほどかけながら降圧した。

その後、樹脂温度（液温）の最終温度が約 355 になるようにヒーター温度を調整した。樹脂温度は約 355 のまま、槽内を真空装置で約 53.3 kPa（400 torr）の減圧下に 30 分維持し、ポリアミド共重合体（PA-10）を得た。その後、得られたポリアミド共重合体を、窒素で加圧し下部紡口（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て、共重合ポリアミドのペレットを得た。得られた共重合ポリアミド中の各構成単位の含有量を¹H-NMR測定により、共重合ポリアミドを構成するジアミン、ジカルボン酸の含有量を測定し、仕込み通りの組成になっていることを確認した。

このようにして得られた共重合ポリアミドを、窒素気流中で乾燥させ、水分率を約 0.2 質量％に調整した。該調整後の共重合ポリアミドについて、上記測定方法に基づいて行った測定結果を、下記表 2 に示す。

【0251】

（比較製造例 2）

ポリアミド 9T（以下、「PA9T」と略記する）を、特開平 7-228689 号公報の実施例 1 に記載された方法を参考に製造した。

その際、テレフタル酸単位をジカルボン酸単位とした。一方、1,9-ノナメチレンジアミン単位及び 2-メチルオクタメチレンジアミン単位 [1,9-ノナメチレンジアミン単位：2-メチルオクタメチレンジアミン単位 = 80：20（モル比）] をジアミン単位とした。

下記表 1 に記載の原料と蒸留水 1500 g とを内容積 5.4 L のオートクレーブ（日東高圧製）に入れ（不均一スラリー状態）、窒素で置換した。100 で 30 分間攪拌し、2 時間かけて内部温度を 210 まで昇温した。その際、オートクレーブは 22 kg/cm² まで昇圧した。そのまま 1 時間反応を続けた後 230 に昇温し、その後 2 時間、2

10

20

30

40

50

30 で恒温し、水蒸気を徐々に抜いて圧力を 2.2 kg/cm^2 に保ちながら反応させた。

次に、30分かけて圧力を 1.0 kg/cm^2 まで下げ、さらに1時間反応させて、プレポリマーを得た。これを、100、減圧下で12時間乾燥し、2mm以下の大きさまで粉碎した。これを230、 0.1 mmHg 下にて、10時間固相重合し、PA9Tを得た。

得られた共重合ポリアミド(PA-12)中の各構成単位の含有量を $^1\text{H-NMR}$ 測定により、共重合ポリアミドを構成するジアミン、ジカルボン酸の含有量を測定し、仕込み通りの組成になっていることを確認した。

このようにして得られた共重合ポリアミドを、窒素気流中で乾燥させ、水分率を約0.2質量%に調整した。該調整後の共重合ポリアミドについて、上記測定方法に基づいて行った測定結果を、下記表2に示す。

【0252】

【 冊 1 】

製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	比較製造例1	比較製造例2
PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6	PA-7	PA-8	PA-9	PA-10	PA-11	PA-12
種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類
CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	TPA
650	487	575	750	609	726	704	700	700	620	672	768
3.78	2.83	3.34	4.36	3.54	4.22	4.09	4.06	4.06	5.33	3.90	4.62
C10DC	IPA	IPA		C10DC							
85	258	2.38		179							
0.42	1.55	1.43		0.89							
種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類
C10DA	C10DA	C8DA	C10DA	C10DA	C12DA	C12DA	C10DA	C10DA	C6DA	C6DA	C9DA
720	755	688	490	609	675	656	700	700	780	453	585
4.18	4.38	4.77	2.84	3.54	3.37	3.28	4.06	4.06	5.33	3.90	3.70
種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類
			C6DA	C6DA	C6DA	C10DA					2MC8DA
g			175	103	99	140					146
mol			1.52	0.89	0.85	0.81					0.92
種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類
							CPL	11AU		CPL	
g							51	145		375	
mol							0.45	0.72		3.31	
mol%	5	18	15	17	11	10	5	8	0	30	10
重合方法	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	ブレ+固相
溶解重合の最終温度	355	325	335	340	330	350	350	325	295	320	—
重合条件											

共重合ポリアミドの構成成分

【 0 2 5 3 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	比較製造例1	比較製造例2
	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6	PA-7	PA-8	PA-9	PA-10	PA-11	PA-12
トランス異性体比率	71	70	70	70	70	70	70	70	70	—	69	—
融解ピーク温度 T _{pm-1}	328	298	311	313	307	308	328	328	301	260	295	298
融解ピーク温度 T _{pm-2}	298	283	295	300	290	273	297	303	271	—	—	—
T _{pm} とT _{pm-1} との差	2	5	4	5	6	6	3	5	6	3	—	—
T _{pm-1} とT _{pm-2} との差	30	15	16	13	17	35	31	25	30	—	—	—
20°C/minで冷却したときの結晶化ピーク温度 T _{pc-1}	288	255	281	276	269	268	291	291	267	216	—	—
50°C/minで冷却したときの結晶化ピーク温度 T _{pc-2}	275	245	271	267	259	249	275	283	257	—	—	—
T _{pc-1} とT _{pc-2} との差	13	10	10	9	10	19	16	8	10	—	—	—
20°C/minで冷却したときの結晶化エンタルピー	24	33	45	36	34	29	28	33	27	—	—	—
ガラス転移温度 T _g	95	103	131	121	94	110	109	108	104	50	91	122
T _{pc-1} とT _g との差	193	152	150	155	175	158	182	183	163	166	—	—
25°Cの硫酸相対粘度 η _r	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.6
[NH ₂]/([NH ₂] + [COOH])	0.41	0.33	0.32	0.39	0.35	0.40	0.39	0.38	0.36	0.45	0.36	0.42
炭素数/アミド基数	9.1	9.0	8.0	8.3	8.8	9.4	9.8	8.7	9.3	6.0	7.0	8.5
バイオマスプラスチック度	60	55	0	38	56	0	11	50	56	0	0	0

〔ポリアミド樹脂組成物の製造例〕

(実施例 1)

上記製造例 1 で得られた共重合ポリアミド (PA - 1) を、窒素気流中で乾燥し、水分率を約 0.2 質量% に調整した。

ポリアミド樹脂組成物の製造例には、押出機上流側から 1 番目のバレルに上流側供給口を有し、9 番目のバレルにサイドフィード口 1 を有し、7 番目のバレルにサイドフィード口 2 を有した、 L/D (押出機のシリンダーの長さ / 押出機のシリンダー径) = 4.8 (バレル数 : 12) の二軸押出機 [ZSK - 26 MC : コペリオン社製 (ドイツ)] を用いた。該二軸押出機において、上流側供給口からダイまでを、上記製造例又は比較製造例により製造した共重合ポリアミドの融解ピーク温度 $T_{pm-1} + 20$ (実施例 1 では 348) に設定した。また、該二軸押出機において、スクリー回転数 300 rpm、吐出量 25 kg/h とした。

10

下記表 3 に示す割合となるように、(A) 共重合ポリアミドを上流側供給口より前記二軸押出機に供給し、押出機上流側 (トップフィード口より供給された樹脂が十分溶融している状態) のサイドフィード口 1 より、(B - 1) ガラス繊維を供給した。

押出機下流側 (トップフィード口より供給された樹脂が十分溶融している状態) のサイドフィード口 2 より、前記 (C) : (B) 以外の無機充填材を、下記表 3 に示す種類及び質量部に従って供給した。紡口より押出された溶融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてペレット状のポリアミド樹脂組成物を得た。

上記記載の方法により、上述した各曲げ弾性率 (吸水剛性 (Wet の曲げ弾性率) と熱時剛性 (100 の曲げ弾性率))、成形性 (成形品ソリ (ソリ安定性)、及び表面外観性) の評価を行った。

20

評価結果を下記表 3 に示す。

【0255】

(実施例 2、参考例 3、実施例 4 ~ 14、比較例 1 ~ 3)

各原料組成を下記表 3 又は 4 に示す割合となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、ポリアミド樹脂組成物ペレットを作製した。

得られたポリアミド樹脂組成物のペレットを、上記記載の方法により、上述した各曲げ弾性率 (吸水剛性と熱時剛性)、成形性 (成形品ソリ (ソリ安定性)、及び表面外観性) の評価を行った。

30

評価結果を下記表 3 又は 4 に示す。

【0256】

(比較例 4)

上記製造例 4 で得られた共重合ポリアミド (PA - 4) を、窒素気流中で乾燥し、水分率を約 0.2 質量% に調整した。

ポリアミド樹脂組成物の製造例には、押出機上流側から 1 番目のバレルに上流側供給口を有し、9 番目のバレルにサイドフィード口 1 を有した、 L/D (押出機のシリンダーの長さ / 押出機のシリンダー径) = 4.8 (バレル数 : 12) の二軸押出機 [ZSK - 26 MC : コペリオン社製 (ドイツ)] を用いた。該二軸押出機において、上流側供給口からダイまでを、上記製造例又は比較製造例により製造した共重合ポリアミドの融解ピーク温度 $T_{pm-1} + 20$ に設定した。また、該二軸押出機において、スクリー回転数 300 rpm、吐出量 25 kg/h とした。

40

下記表 3 に示す割合となるように、(A) 共重合ポリアミドを上流側供給口より前記二軸押出機に供給し、押出機上流側 (トップフィード口より供給された樹脂が十分溶融している状態) のサイドフィード口 1 より、(B1) ガラス繊維を供給した。

紡口より押出された溶融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてペレット状のポリアミド樹脂組成物を得た。

上記記載の方法により、上述した各曲げ弾性率 (吸水剛性と熱時剛性)、成形性 (成形品ソリ (ソリ安定性)、及び外観性) の評価を行った。

評価結果を下記表 4 に示す。

50

【 0 2 5 7 】
【 表 3 】

<組成>		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	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
(A)共重合ポリアミド	質量部	100													
	質量部		100												
	質量部			100											
	質量部				100						100	100	100	100	100
	質量部					100									
	質量部						100								
	質量部							100							
	質量部								100						
	質量部									100					
(B)ガラス繊維	質量部	88	88	88	88	88	88	88	88	88	138	88	88	88	88
	質量部	62	62	62	62	62	62	62	62	62	12				
	質量部											62			
	質量部												62		
	質量部													62	
(C)(B)以外の無機 充填材	質量部														
	質量部														
	質量部														
	質量部														
	質量部														62
曲げ弾性率	GPa	17.0	17.2	17.5	17.3	16.9	17.0	16.5	16.5	16.9	16.9	17.5	18.0	16.9	16.6
	GPa	16.5	16.9	14.9	16.5	16.3	16.7	16.4	16.0	16.2	16.2	16.7	16.9	15.9	15.8
	GPa	13.5	13.8	14.0	14.1	13.3	13.3	13.5	13.2	14.1	12.9	14.3	14.2	13.2	13.0
	%	97.1	98.3	85.1	95.4	96.4	98.2	99.4	97.0	95.9	95.9	95.4	93.9	94.1	95.2
	%	79.4	80.2	80.0	81.5	78.7	78.2	81.8	80.0	83.4	76.3	81.7	78.9	78.1	78.3
成形品ソリ	mm	0.23	0.21	0.22	0.17	0.23	0.20	0.21	0.19	0.22	0.29	0.20	0.28	0.30	0.19
	mm	2.51	2.42	2.45	2.08	2.54	2.21	2.31	2.4	2.43	2.88	1.88	2.41	2.45	2.21
	mm	2.3	2.2	2.2	1.9	2.3	2.0	2.1	2.2	2.2	2.6	1.7	2.1	2.2	2.0
表面外観(60°グロス)	mm	86	88	87	78	80	77	75	75	76	77	79	76	74	77

10

20

30

40

50

【 0 2 5 8 】

【 表 4 】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
＜組成＞						
		質量部			100	
	(A)共重合ポリアミド	PA-4				
		PA-10	100			
		PA-11		100		
		PA-12			100	
	(B)ガラス繊維	B-1	88	88	88	150
		C-1	62	62	62	
	(C)(B)以外の無機 充填材	C-2				
		C-3				
		C-4				
		C-5				
			質量部			
	曲げ弾性率	Dry	17.2	17.2	17.1	16.4
		Wet	10.5	13.6	16.5	15.4
100°C		8.3	11.1	13.6	14.1	
Wet保持率		61.0	79.1	96.5	93.9	
100°C保持率		48.3	64.5	79.5	86.0	
成形品ソリ	条件1〈高速〉	0.23	0.21	0.24	0.31	
	条件2〈低速〉	3.20	2.45	3.71	5.87	
表面外観(60°グロス)	ソリ安定性	3.0	2.2	3.5	5.6	
		48	51	44	64	

10

20

30

【 0 2 5 9 】

表3の結果から、実施例1～14は、成形外観性を損なうことなく、いずれも優れた吸水剛性、熱時剛性を有し、成形品ソリの成形条件依存性が少ないことが確認された。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 6 0 】

本発明によれば、吸水後の剛性（吸水剛性）、高温使用下での剛性（熱時剛性）、成形性が良好で、ソリ等の成形条件依存性が少なく、外観性にも優れたポリアミド樹脂組成物が得られる。本発明に係るポリアミド樹脂組成物は、自動車用、電気及び電子用、産業資材用、工業材料用、並びに日用及び家庭品用など各種部品の成形材料として好適に使用することができる等、産業上の利用可能性を有する。

40

フロントページの続き

(72)発明者 日戸 祐
千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開2011-063798(JP,A)
特開2011-219697(JP,A)
国際公開第2009/113590(WO,A1)
国際公開第02/048239(WO,A1)
国際公開第2008/149862(WO,A1)
特開昭58-002327(JP,A)
特表2011-524929(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC	C08L	1/00	-	101/14
	C08K	3/00	-	13/08
	C08G	69/00	-	69/50