



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101712758 A

(43) 申请公布日 2010.05.26

(21) 申请号 200910171004.5

(22) 申请日 2005.05.19

(30) 优先权数据

152059/04 2004.05.21 JP

(62) 分案原申请数据

200580015837.2 2005.05.19

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 宫本正昭 人见达也 西田裕一

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元

(51) Int. Cl.

C08G 69/26 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 4 页

(54) 发明名称

聚酰胺树脂和铰链式成型制品

(57) 摘要

本发明涉及一种聚酰胺树脂,以及含有该聚酰胺树脂的振动焊接强度优异的振动焊接成型制品、低温韧性优异的铰链式成型制品和捆扎带以及透明性优异的单丝和含有含己二酸单元与五亚甲基二胺单元的聚酰胺树脂的铰链式成型制品,该聚酰胺树脂是具有作为二羧酸单元含有己二酸单元、作为二胺单元含有五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元的构成成分的聚酰胺树脂,其特征在于,五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元的重量比为 95 : 5 ~ 5 : 95。

1. 一种铰链式成型制品,其含有含己二酸单元和五亚甲基二胺单元的聚酰胺树脂。
2. 按照权利要求 1 所述的铰链式成型制品,其中,二羧酸单元中的己二酸单元的含量为 90 重量%以上、二胺单元中的五亚甲基二胺单元的含量为 90 重量%以上。
3. 按照权利要求 1 或 2 所述的铰链式成型制品,其中,聚酰胺树脂是使含有五亚甲基二胺的脂肪族二胺,和含有己二酸的二羧酸进行热缩聚得到的。
4. 按照权利要求 1 或 2 所述的铰链式成型制品,其中,聚酰胺树脂是使五亚甲基二胺和己二酸的盐进行热缩聚得到的。
5. 按照权利要求 3 或 4 所述的铰链式成型制品,其中,五亚甲基二胺是使用赖氨酸脱羧酶、产生赖氨酸脱羧酶的细胞或该细胞的处理物由赖氨酸产生的。

## 聚酰胺树脂和铰链式成型制品

[0001] 本申请是申请日为 2005 年 5 月 19 日、申请号为 200580015837.2、发明名称为“聚酰胺树脂和铰链式成型制品”的申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及聚酰胺树脂。详细地说,本发明涉及使用含有己二酸单元、五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元作为构成成份的、抑制成为地球变暖原因的二氧化碳(CO<sub>2</sub>)产生原料的聚酰胺树脂,以及使用该聚酰胺树脂的振动焊接成型制品、低温韧性优异的铰链式成型制品和捆扎带以及透明性优异的单丝。本发明还涉及铰链式成型制品,详细地说,涉及由具有比尼龙 6 更优异的铰接性和耐热性(熔点)、同时其刚性(弯曲弹性模量)与尼龙 6 同等以上的聚酰胺树脂所构成的铰链式成型制品。

### 背景技术

[0003] 尼龙 6 或尼龙 66 是成型性、耐热性、耐试剂性、机械特性等优异的树脂,已经在汽车·车辆有关部件、电器·电子相关部件、家用·办公用电器制品有关部件、计算机有关部件、传真机·复印机有关部件、机械有关部件、包装材料、渔业有关材料等广泛用途中使用。特别是,已经讨论了在作为汽车·车辆有关部件的进气歧管(intake manifold)、带有铰链的扣钩(铰链式成型制品)、捆扎带、谐振器、空气清洁器、发动机盖、摇杆盖、汽缸盖罩、正时皮带盖(timing belt cover)、汽油箱、副汽油箱、散热器箱、中间冷却器箱、油罐槽、油盘、电动功率转向控制器、机油滤清器、滤毒罐、发动机架、连接件(junction block)、继电器部件(relay block)、接线柱、波纹管、护板等汽车用车箱内部件的应用。

[0004] 这些汽车用车箱内部件,为了适应部件的复杂化和以轻为目的的薄壁化的情况,要求部件有更高的强度。在汽车用车箱内部件中,大尺寸类的进气歧管等因薄壁化而使其重量变轻的效果最为明显。不过,实际的情况是,在由于发动机的逆火等导致内压增大时,为了安全就必须保持不破损,因此其薄壁化就受到了限制。

[0005] 近年来,作为树脂进气歧管用的材料主要使用的是玻璃纤维增强的尼龙 6,其主流工艺是振动焊接法。还有,也已经提出了采用尼龙 56 代替尼龙 6 作为树脂进气歧管用的材料(例如,参见专利文献 1)。不过,尼龙 56 的振动焊接强度不够充分。而且,由于尼龙 56 的滞留热稳定性差,在进气歧管的成型循环中,不能制作长的大型制品。因此,要求要有比尼龙 56 具有更优异的振动焊接强度和滞留热稳定性的聚酰胺树脂。

[0006] 还有,已经知道有多种含有少量尼龙 56 单元而尼龙 66 单元多的尼龙 56/66(56/66 = 0.5/99.5 ~ 40/60mol%,以 0.5/99.5 ~ 10/90mol%为优选)(例如,参见专利文献 2)。以保持尼龙 66 的性能并抑制尼龙 66 的凝胶化为目的,这种聚酰胺树脂中的尼龙 56 的添加量很少。为此,其振动焊接强度还不清楚,据认为是与尼龙 66 同样程度,为了在大型薄壁成型制品中使用还需要进一步改进。

[0007] 作为铰链式成型制品,已经在多数汽车用车箱内部件中使用。现状是,在要求高耐热性的场合,使用的是尼龙 66,而在要求高韧性的场合则使用尼龙 6。尼龙 66 的熔点高达

264℃,但是由于结晶性高,其韧性稍低,容易在铰链部分曲折时破裂。另一方面,尼龙6的结晶性比尼龙66低,故其韧性良好,但熔点为224℃也比尼龙66低40℃。

[0008] 近年来,由于更复杂形状的铰链式成型制品在增加,因此希望比尼龙6具有更优的铰接性的聚酰胺树脂。还有,汽车的发动机室紧凑化,因此就要求具有更高的耐热性(熔点)的聚酰胺树脂。进而,还希望这些聚酰胺树脂的刚性(弯曲弹性模量)要与尼龙6同等以上。

[0009] 作为铰链式成型制品的铰接性的改进手段,已经知道的有在聚酰胺树脂中配合氮化硼粉末和脂肪族羧酸衍生物的方法(例如,参见专利文献3)。不过,在这种树脂组合物中,据认为耐热性(熔点)没有提高。

[0010] 另外,还已知在聚酰胺树脂中配合聚丙烯或聚乙烯等聚烯烃的方法(例如,参见专利文献4)。不过,这种聚酰胺树脂组合物的耐热性(熔点)和弯曲弹性模量等机械物性也比聚酰胺树脂差。

[0011] 作为能同时满足上述铰接性和耐热性(热形变温度)的聚酰胺树脂组合物,已知的有含有芳香聚酰胺树脂、改性聚烯烃和含环氧基团的聚合物或环氧化二烯类嵌段共聚物的聚酰胺树脂组合物(例如,参见专利文献5和6)。不过,这种聚酰胺树脂组合物的弯曲弹性模量为1500~1900MPa,比通常的尼龙6的弯曲弹性模量(约2550MPa)和尼龙66的弯曲弹性模量(约2940MPa)差很多,作为重要的机械物性的刚性不够充分。因此,希望既具有比尼龙6更优的铰接性和耐热性(熔点)同时又有与尼龙6同等以上的刚性(弯曲弹性模量)的聚酰胺树脂。

[0012] 还有,作为聚酰胺的原料,已经使用的是石脑油、所谓的化石原料,但是向往通过抑制二氧化碳的排放而防止地球变暖和循环型社会的形成,希望用来自生物质的原料代替聚酰胺的制造原料,也就是说,希望用生物质比例(聚酰胺树脂的使用原料中来自生物质的原料所占的比例)高的原料作为聚酰胺的原料。

[0013] 希望采用来自生物质的原料领域,并不限于汽车领域,而在电器电子领域、薄膜领域、单丝领域等多方面领域也是如此。作为具体的部件列举的有,上述振动焊接强度优异的进气歧管等的振动焊接成型制品、低温韧性优异的铰链式成型制品和捆扎带、透明性优异的单丝等。

[0014] 作为采用来自生物质的原料的聚合、制造的聚酰胺树脂,尼龙56是已知的。与尼龙6和尼龙66相比,尼龙56有差不多同等的耐热性和机械物性。作为尼龙56的制造方法,已知的是把二氨基戊烷与己二酸热缩聚的方法(例如,参见专利文献7)、调制二氨基戊烷与己二酸的盐后热缩聚的方法(例如,参见专利文献8)等。不过,上述方法得到的尼龙56的振动焊接强度和滞留热稳定性差。为此,希望可以来自生物质的原料进行聚合制造、并提供低温韧性优异的捆扎带和透明性优异的单丝的聚酰胺树脂。还有,目前还没有尼龙56的铰链式成型制品的知识。

[0015] 专利文献1:特开2004-269634号公报

[0016] 专利文献2:国际公开第93/00385号小册子

[0017] 专利文献3:特开平7-82474号公报

[0018] 专利文献4:特开平9-249808号公报

[0019] 专利文献5:特开平9-124934号公报

- [0020] 专利文献 6 :特开 2000-204243 号公报  
[0021] 专利文献 7 :特开 2003-292612 号公报  
[0022] 专利文献 8 :美国专利第 2, 130, 948 号说明书

## 发明内容

[0023] 发明要解决的问题

[0024] 鉴于上述情况,本发明的目的在于提供振动焊接强度、滞留热稳定性、低温韧性和透明性优异的、可以使用来自生物质的原料制造的聚酰胺树脂。

[0025] 本发明的另一目的是提供含有上述聚酰胺树脂的聚酰胺树脂组合物。

[0026] 本发明的再一目的是提供含有上述聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物的振动焊接成型制品、铰链式成型制品、捆扎带和单丝。

[0027] 本发明还有另一目的是提供由既具有比尼龙 6 更优异的铰接性和耐热性(熔点)又同时具有与尼龙 6 同等以上的刚性(弯曲弹性模量)的聚酰胺树脂所构成的铰链式成型制品。

[0028] 解决问题的手段

[0029] 为了解决上述问题,本发明人等刻意探讨的结果发现:采用具有含己二酸单元、五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元的构成成份,且五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元的含有比例在特定范围内的聚酰胺树脂可以达到上述目的,以及,含有含己二酸单元和五亚甲基二胺单元的聚酰胺树脂的铰链式成型制品可以同时满足铰接性、耐热性(熔点)和刚性(弯曲弹性模量),至此,完成了本发明。

[0030] 本发明的第 1 要点涉及的是一种聚酰胺树脂,该聚酰胺树脂是具有,作为二羧酸单元含有己二酸单元、作为二胺单元含有五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元的构成成份的聚酰胺树脂,其特征在于,五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元的重量比为 95 : 5 ~ 5 : 95,且上述五亚甲基二胺单元是使用五亚甲基二胺形成的,所述五亚甲基二胺是使用赖氨酸脱羧酶、产生赖氨酸脱羧酶的细胞或该细胞的处理物从赖氨酸产生的。

[0031] 本发明的第 2 要点涉及的是一种聚酰胺树脂,该聚酰胺树脂是具有,作为二羧酸单元含有己二酸单元、作为二胺单元含有五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元的构成成份的聚酰胺树脂,其特征在于,五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元的重量比为 95 : 5 ~ 60 : 40。

[0032] 本发明的第 3 要点涉及的是一种聚酰胺树脂组合物,其特征在于,该组合物含有上述聚酰胺树脂和无机填充材料,且无机填充材料的含量相对于 100 重量份聚酰胺树脂为 0.01 ~ 150 重量份。

[0033] 本发明的第 4 要点涉及的是一种振动焊接成型制品,其含有上述的聚酰胺树脂或上述的聚酰胺树脂组合物。

[0034] 本发明的第 5 要点涉及的是一种铰链式成型制品,其含有上述的聚酰胺树脂或上述的聚酰胺树脂组合物。

[0035] 本发明的第 6 要点涉及的是一种捆扎带,其含有上述的聚酰胺树脂或上述的聚酰胺树脂组合物。

[0036] 本发明的第 7 要点涉及的是一种单丝,其含有上述的聚酰胺树脂或上述的聚酰胺

树脂组合物。

[0037] 本发明的第 8 要点涉及的是一种铰链式成型制品,其含有含己二酸单元和五亚甲基二胺单元的聚酰胺树脂。

[0038] 发明的效果

[0039] 本发明的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物具有优异的振动焊接强度、滞留热稳定性、低温韧性、透明性。使用本发明的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物,可以提供振动焊接成型制品、铰链式成型制品、捆扎带、单丝,特别是由本发明的聚酰胺树脂所构成的铰链式成型制品具有极高的铰接性。进而,本发明的聚酰胺树脂可以由来自生物质的原料制造,可以期待在各种各样的产业中产生显著的降低环境负担的效果,故本发明具有很高的工业价值。另外,还发现本发明的铰链式成型制品具有极高的铰接性,具有比由尼龙 6 制成的铰链式成型制品更高的耐热性(熔点)和具有与由尼龙 6 构成的铰链式成型制品几乎同等以上的机械物性,因此特别适合于汽车发动机室内的铰链式成型制品,而且作为各种各样的铰链式部件是有用的。进而,本发明的聚酰胺树脂和铰链式成型制品可以使用来自生物质的原料制造,可以期待在各种各样的产业中具有显著降低环境负担的效果,因此本发明具有很高的工业价值。

[0040] 附图的简单说明

[0041] 图 1 是求吸热峰面积的方法的说明图。

[0042] 图 2 是求吸热峰面积的方法的说明图。

[0043] 图 3 是在本发明的实施例中的振动焊接试验所使用的一次成型制品的各个中空体部件的焊接侧的侧面图,(a) 示出在焊接部分具有作为焊接余量(溶け代(welding margin))的凸起状部分的中空部件,(b) 示出焊接部分平坦的中空部件。

[0044] 图 4 是在本发明的实施例中用于振动焊接试验的中空体的斜视图。

[0045] 图 5 是在本发明的实施例中用于低温铰接性试验的铰链式成型制品的侧面图(a)和俯视图(b)。

[0046] 图 6 是在本发明的实施例中用于低温带折损性试验的捆扎带的侧面图(a)和俯视图(b)。

[0047] 图 7 是本发明的实施例中的低温铰接性试验的说明图。

[0048] 图 8 是本发明的实施例中的低温带折损性试验的说明图。

[0049] 符号的说明

[0050] 1:上部开口部分

[0051] 1':上部开口部分

[0052] 2:下部开口部分

[0053] 实施发明的最佳方案

[0054] 下面,详细地说明本发明,但是以下所述的构成要件的说明只是本发明的实施方式的代表例,本发明并不仅限于这些内容。首先,说明本发明的第 1 和第 2 要点中记载的聚酰胺树脂。本发明的第 1 和第 2 要点中记载的聚酰胺树脂具有以下的构成成份:作为二羧酸单元含有己二酸单元,和作为二胺单元含有五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元。

[0055] 构成聚酰胺树脂的二羧酸单元中的己二酸单元的含量通常在 90 重量%以上,优选 95 重量%以上,也可以仅由己二酸单元构成。构成聚酰胺树脂的二胺单元中的五亚甲基

二胺单元和六亚甲基二胺单元的合计含量通常为 90 重量%以上,以 95 重量%以上为优选,也可以仅由五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元构成也行。

[0056] 本发明的第 1 要点中记载的聚酰胺树脂的场合,其二胺单元中的五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元的重量比为 95 : 5 ~ 5 : 95,以 95 : 5 ~ 60 : 40 为优选,90 : 10 ~ 70 : 30 为更优选。本发明的第 2 要点中记载的聚酰胺树脂的场合,其二胺单元中的五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元的重量比为 95 : 5 ~ 60 : 40,以 92.5 : 7.5 ~ 65 : 35 为优选,90 : 10 ~ 70 : 30 为更优选。当五亚甲基二胺单元的重量比超过 95 时的多数情况下,振动焊接强度、滞留热稳定性和单丝的透明性下降。另一方面,五亚甲基二胺单元的含量少于上述范围时,振动焊接强度、滞留热稳定性、低温韧性、单丝的透明性和生物物质比例下降。另外,聚酰胺树脂中的五亚甲基二胺单元和六亚甲基二胺单元的重量比可以由,例如,下面的方法求出。即,用酸或碱把聚酰胺树脂水解,分解成构成单元的五亚甲基二胺、六亚甲基二胺和己二酸,再通过液体色谱等和使用预先制成的校正曲线来求出各成份的含有比例。

[0057] 本发明的聚酰胺树脂只要具有上述的构成单元,无论是均聚聚酰胺的共混物,还是共聚物皆可以。即,即可以是聚酰胺 56 均聚物和聚酰胺 66 均聚物的共混物,也可以是以五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、己二酸作为构成单元的共聚聚酰胺,但共聚聚酰胺对达到本发明的效果来说,是特别优选的。

[0058] 本发明的聚酰胺树脂,在不损及本发明效果的范围内,除了必要的构成单元五亚甲基二胺、六亚甲基二胺和己二酸以外,通常还可以含有不足其构成成份的 10 重量%,优选不足 5 重量%的其它共聚成份。作为共聚成份,列举有,6-氨基己酸、11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、对氨基甲基安息香酸等氨基酸、 $\epsilon$ -己内酰胺、 $\omega$ -月桂内酰胺等内酰胺。

[0059] 作为共聚成份的二羧酸列举有,乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十八烷二酸等脂肪族二羧酸、环己二羧酸等脂环族二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸。

[0060] 作为共聚成份的二胺,列举有,乙二胺、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷、1,13-二氨基十三烷、1,14-二氨基十四烷、1,15-二氨基十五烷、1,16-二氨基十六烷、1,17-二氨基十七烷、1,18-二氨基十八烷、1,19-二氨基十九烷、1,20-二氨基二十烷、2-甲基-1,5-二氨基戊烷等脂肪族二胺、环己二胺、双-(4-氨基己基)甲烷等脂环族二胺、二甲苯二胺等芳香族二胺。

[0061] 对于本发明的聚酰胺树脂的聚合度没有特别的限制,在 25℃下聚酰胺树脂的 98 重量%硫酸溶液(聚酰胺树脂的浓度:0.01g/mL)的相对粘度通常为 1.5 ~ 8.0,以 1.8 ~ 5.0 为优选。当相对粘度不到 1.5 时,实用强度不够充分,超过 8.0 时,流动性下降,损及成型加工性。

[0062] 用 DSC 测定得到的本发明的聚酰胺树脂的吸热峰面积中,240℃以上的吸热峰面积的比例通常占总吸热峰面积的 60%以下,以占 50%以下为优选。当 240℃以上的吸热峰面积的比例超过 60%时,其振动焊接强度、滞留热稳定性、低温韧性有时下降。DSC 测定使

用精工（セイユ-）电子工业公司制造的“机器人（ロボット）DSC”来进行。作为具体的操作方法是，把约 5mg 所得的聚酰胺树脂放入试样盘中，在氮气氛下升温至 290℃，保持 3 分钟。然后，以 20℃/min 的降温速度降温至 30℃。接着在 30℃保持 3 分钟之后，以 20℃/min 的升温速度从 30℃升温至 290℃，测定所观察的吸热峰，求吸热峰的面积。

[0063] 用图 1 和图 2 说明求吸热峰面积的方法。在 200℃以上、290℃以下所发现的吸热峰中，令在最低温度下表现的吸热峰温度为 a(℃)，令在最高温度下表现的吸热峰温度为 b(℃)，令 a-50(℃) 的吸热点为 X1 和 b+10(℃) 的吸热点为 X2。然后，令用连接吸热点 X1 和 X2 的直线 (L) 和吸热曲线所包围的部分的面积作为吸热峰的面积（参见图 1 的斜线部分）。另外，如图 2 所示，连接吸热点 X1 和 X2 的直线 (L) (1 用虚线表示) 在 X1 和 X2 之间与吸热曲线相交时，则令用经过吸热峰间吸热最少的点 c 的折线 (X1-c-X2) 与吸热曲线包围的部分（图 2 的斜线部分）的面积为吸热峰面积。

[0064] 本发明的聚酰胺树脂的高温侧的熔点 ( $T_m$ ) 通常为 225 ~ 255℃，以 230 ~ 253℃ 为优选。另外，关于熔点，由于令上述 DSC 测定中的吸热峰为熔点，在检出 2 个以上的吸热峰时，则为多熔点。

[0065] 本发明的聚酰胺树脂中，在不损及本发明效果的范围内，可以在从聚酰胺树脂的制造（缩聚）到成型的任意阶段中配合其它成分。作为其它成分列举的有，抗氧剂和 / 或热稳定剂、耐候剂、结晶成核剂、脱模剂和 / 或润滑剂、颜料、染料、增塑剂、抗静电剂、阻燃剂、其它聚合物。

[0066] 作为抗氧剂和 / 或热稳定剂，列举的有，受阻酚类、氢醌类、亚磷酸酯类及其取代物、卤化铜、碘化物等。作为耐候剂，列举的有，间苯二酚类、水杨酸酯类、苯并三唑类、二苯甲酮类、受阻胺类等。作为结晶成核剂，列举的有，滑石、高岭土、二氧化硅、氮化硼等无机质微粒或金属氧化物、高熔点尼龙等。作为脱模剂和 / 或润滑剂，列举的有，脂肪族醇、脂肪族酰胺、脂肪族二酰胺、双尿素和聚乙烯蜡等。作为颜料，列举的有，硫化镉、酞菁、碳黑等。作为染料，列举的有，尼格洛辛、苯胺黑等。作为增塑剂，列举的有，对羟基安息香酸辛酯、N-丁基苯磺酰胺等。

[0067] 作为抗静电剂，列举的有，硫酸烷基酯类阴离子型抗静电剂、季铵盐类阳离子型抗静电剂、聚氧化乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯等非离子型抗静电剂、甜菜碱类两性抗静电剂。作为阻燃剂，列举的有，密胺氰尿酸酯、氢氧化镁、氢氧化铝等氢氧化物、多磷酸铵、溴化聚苯乙烯、溴化聚苯醚、溴化聚碳酸酯、溴化环氧树脂或这些含溴类阻燃剂与三氧化锑的组合。作为其它的聚合物，列举的有，其它的聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯硫醚、液晶聚合物、聚砜、聚醚砜、ABS 树脂、SAN 树脂、聚苯乙烯等。

[0068] 其中，在铰链式成型制品和捆扎带等注塑成型用非强化使用中，使用聚酰胺树脂时，为了提高成型性能，在不损及本发明的范围内通过干混配合结晶成核剂和脱模剂为优选。

[0069] 作为本发明的聚酰胺树脂（均聚聚酰胺和聚酰胺共聚物）的制造方法，可以使用已知的方法，具体的已在由福本修编、日刊工业社出版的“聚酰胺手册”等中公开了。作为聚酰胺 56 共聚物的制造方法，优选的是，把通常含有 90 重量%以上、优选 95 重量%以上的五亚甲基二胺和六亚甲基二胺的脂肪族二胺与通常含有 90 重量%以上、优选 95 重量%以上的己二酸的二羧酸进行缩聚来得到的方法。更具体地说，优选的是，调制五亚甲基二胺与

己二酸的盐、六亚甲基二胺与己二酸的盐,在水存在下,把它们混合、加热进行脱水反应的方法(热缩聚)。此时,通过改变五亚甲基二胺与己二酸的盐和六亚甲基二胺与己二酸的盐的混合比,就可以改变聚酰胺中的共聚组成比,此混合比通常优选的是,脂肪族二胺与二羧酸的摩尔比在 1.00 ~ 1.05 : 1 的范围。

[0070] 另外,在本发明中,上述所谓的热缩聚是指,采取在聚酰胺树脂的制造中聚合反应混合物的最高温度上升达到 200°C 以上的制造过程的方法。考虑到聚合反应时的聚酰胺树脂的热稳定性,达到的最高温度的上限通常是 300°C 以下。聚合方式可以是间歇式也可以是连续式。

[0071] 用上述方法制造的聚酰胺树脂可以在热缩聚之后进一步进行固相聚合。这样可以提高聚酰胺树脂的分子量。固相聚合可以通过,例如,在 100°C 以上熔点以下的温度下、真空或不活性气氛中加热进行。

[0072] 本发明的第 1 要点中所记载的聚酰胺树脂中,作为原料成分五亚甲基二胺是使用赖氨酸脱羧酶、产生赖氨酸脱羧酶的细胞或该细胞的处理物从赖氨酸产生出来的。还有,本发明的第 2 要点中所记载的聚酰胺树脂中,作为原料成分的五亚甲基二胺也是使用赖氨酸脱羧酶、产生赖氨酸脱羧酶的细胞或该细胞的处理物从赖氨酸产生出来的为优选。由此,可以提高其生物物质的比例(聚酰胺树脂的使用原料中来自生物物质的原料所占的比例)。本发明的聚酰胺树脂其生物物质的比例(聚酰胺树脂的使用原料中来自生物物质的原料所占的比例)以在 5% 以上为优选。不到 5% 时,则得不到抑制作为使地球变暖原因的二氧化碳的产生的效果。

[0073] 具体地说,上述五亚甲基二胺可以使用,例如,以下的方法来制造。即,在赖氨酸溶液中,把相同溶液的 pH 维持在适合于酶的脱羧反应的 pH 下,边加酸边进行赖氨酸的酶的脱羧反应。这里,作为所使用的酸,列举有盐酸、硫酸、磷酸等无机酸、乙酸等有机酸。用通常的分离精制方法可以从得到的反应生成液中采取游离出来的五亚甲基二胺。还有,作为上述的酸,如果使用己二酸等二羧酸的话,可以直接采取成为制造聚酰胺的原料的五亚甲基二胺·二酸盐。使用己二酸作为酸,通过赖氨酸的酶的脱羧反应制造五亚甲基二胺·己二酸盐的方法在特开 2005-6650 号公报中已有记载。

[0074] 下面来说明本发明的第 3 要点的聚酰胺树脂组合物。本发明的聚酰胺树脂组合物含有本发明的第 1 或第 2 要点的聚酰胺树脂与无机填充材料。

[0075] 作为无机填充材料,列举的有,石墨、硫酸钡、硫酸镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化锶、氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化铁、硫化锌、锌、铅、镍、铝、铜、铁、不锈钢、玻璃纤维、玻璃屑、玻璃珠、碳纤维、滑石、二氧化硅、高岭土、粘土、硅灰石、云母、氮化硼、钛酸钾、硼酸铝、膨润土、蒙脱石、合成云母等,其中以增强效果好、比较便宜的玻璃纤维为优选。

[0076] 作为玻璃纤维,可以使用在热塑性树脂中通常使用的玻璃纤维,其中以从 E 玻璃(无碱玻璃)制造的短玻璃丝(chopped strand)为优选。纤维直径通常为 1 ~ 20 μm,以 5 ~ 15 μm 为优选。为了提高与聚酰胺树脂的粘结性能,把玻璃纤维用硅烷偶合剂进行表面处理为优选。

[0077] 在聚酰胺树脂中配合无机填充材料可以在从聚酰胺树脂制造(缩聚)到成型的任意阶段来实施,不过以在使用挤出机来成型聚酰胺树脂的熔融混炼时实施为优选。

[0078] 相对于 100 重量份聚酰胺树脂,无机填充材料的配合量为 0.01 ~ 150 重量份,以

0.01 ~ 100 重量份为优选,在无机填充材料的配合量超过 150 重量份时,有时流动性受损。

[0079] 在不损及本发明效果的范围内,可以在从聚酰胺树脂制造(缩聚)到成型的任意阶段向本发明的聚酰胺树脂中配合其它成分。作为其它成分,可以使用在本发明的第 1 和第 2 要点的说明中所提及的抗氧化剂和 / 或热稳定剂、耐候剂、结晶成核剂、脱模剂和 / 或润滑剂、颜料、染料、增塑剂、抗静电剂、阻燃剂、其它聚合物。

[0080] 下面来说明本发明的第 4 要点的振动焊接成型制品、本发明的第 5 要点的铰链式成型制品、本发明的第 6 要点的捆扎带以及本发明的第 7 要点的单丝。本发明的振动焊接成型制品、铰链式成型制品、捆扎带以及单丝含有本发明的第 1 或第 2 要点的聚酰胺树脂或本发明的第 3 要点的聚酰胺树脂组合物。

[0081] 本发明的振动焊接成型制品是按下面的方法得到的。首先,使用聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物分别一次成型多个部件。对于此一次成型制品的成型方法没有特别的限制,可以使用注塑成型、薄膜成型、熔融纺丝、吹塑成型、真空成型等任意的成型方法,但其中的注塑成型为优选。对于一次成型制品的形状没有特别的限制,可以是所希望的形状。还有,多个一次成型制品的形状可以是相互相同的,也可以是不同的。

[0082] 然后,把一次成型的多个成型制品用振动焊接方法连接起来,得到了振动焊接成型制品。在振动焊接中,振动的频率通常为 100 ~ 300Hz,振幅通常为 0.5 ~ 2.0mm,以 0.8 ~ 1.6mm 为优选。焊接压力通常为 0.5 ~ 10MPa,以 0.8 ~ 6MPa 为优选。当焊接压力过高和过低时,焊接强度都有下降的可能。特别是焊接压力过低时,产生焊接不够充分的地方,成为成型制品为中空体时气密性不良的原因。在预定压力下的焊接时间根据目标要求所得到的焊接余量来设定,停止振动后的保持时间根据焊接部分充分固化的情况来设定。

[0083] 本发明的铰链式成型制品和捆扎带按如下方法得到:使用本发明的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物,采用与振动焊接成型制品中一次成型制品的成型方法同样的任意方法来进行所期望的形状的成型。作为成型方法,特别优选的是注塑成型。

[0084] 作为铰链式成型制品和捆扎带的具体例子,列举有,铰链式扣钩、铰链式接线柱、铰链式捆扎带等,铰链部分的壁厚通常为 0.2 ~ 0.8mm,以 0.3 ~ 0.6mm 为优选。在铰链部分的壁厚不足 0.2mm 时,铰链部分中的聚酰胺树脂的流动性变差,而铰链部分的壁厚超过 0.8mm 时,铰链部分中的结晶度高,铰链部分在弯曲时容易割裂。

[0085] 本发明的单丝使用本发明的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物,通过熔融纺丝成型方法来成型得到单丝状。本发明的单丝优选使用于毡的构成层(基布、丝绒和填充层)中的丝绒部分。特别是要求防污性的毡,以在本发明的单丝中添加了滑石、二氧化硅、高岭土、粘土等结晶成核剂为优选。本发明的单丝除了用于毡的构成层之外,也适合用作家用地毯、办公室用地毯、汽车用地毯、衣料等的原丝。

[0086] 如上所述,本发明的聚酰胺树脂和聚酰胺树脂组合物可以采用注塑成型、薄膜成型、熔融纺丝、吹塑成型、真空成型等任意成型方法来成型为所期望的形状,可以在例如注塑成型制品、膜、片、单丝、带丝、纤维等中使用,进而,也可以在粘合剂、涂料等中使用。

[0087] 作为具体用途的例子,列举的有,作为汽车·车辆有关部件的进气歧管(intake manifold)、带有铰链的扣钩(铰链式成型制品)、捆扎带、谐振器、空气清洁器、发动机盖、摇杆盖、汽缸盖罩、正时皮带盖(timing belt cover)、汽油箱、副汽油箱、散热器箱、中间冷却器箱、油罐槽、油盘、电动功率转向控制器、机油滤清器、滤毒罐、发动机架、连接件

(junction block)、继电器部件 (relay block)、接线柱、波纹管、护板等汽车用车箱内部件、门把手、挡泥板、膨胀阀盖 (hood bulge)、车顶钢轨、汽车门镜 (ドアミラーステ)、减震器、阻流板、车轮罩等汽车用外装部件、隔电子螺脚、控制台箱、油门踏板、离合器踏板、变速杆台座、变速器球形柄等汽车用内装部件。

[0088] 进而,本发明的聚酰胺树脂和聚酰胺树脂组合物可以在钓鱼丝、渔网等渔业有关资材、开关类、超小型滑动开关、DIP 开关、开关的支架 (switchhousing)、灯座、捆扎带、接头、接头箱、接头壳、IC 座类、线圈骨架、骨架盖、继电器、继电器盒、冷凝器箱、马达的内部部件、小型马达箱、齿轮·凸轮、调整轮、隔板、绝缘器、底轮、端子台、电动工具支架、启动器的绝缘部分、保险丝盒、计时器盒、轴承护圈、扬声器振动板、耐热容器、电子计量部件、炊事用具部件、打印机盒 (printed retainer) 等为代表的电器·电子有关部件、家用·办公室用电器制品部件、计算机相关部件、传真机·复印机相关部件、机械相关部件等各种用途中使用。

[0089] 下面来说明本发明的第 8 要点中记载的铰链式成型制品。在第 8 要点中记载的铰链式成型制品中含有含己二酸单元和五亚甲基二胺单元的聚酰胺树脂,也可以仅由此聚酰胺树脂所构成。

[0090] 构成聚酰胺树脂的二羧酸单元中的己二酸单元的含量通常在 90 重量%以上,以在 95 重量%以上为优选,仅由己二酸单元构成也行。构成聚酰胺树脂的二胺单元中的五亚甲基二胺单元的含量通常在 90 重量%以上,以在 95 重量%以上为优选,仅由五亚甲基二胺构成也可以。

[0091] 本发明中的聚酰胺树脂,在不损及本发明效果的范围内,除含有必要的构成单元五亚甲基二胺和己二酸之外,通常还可以含有不到其构成成分的 10 重量%、优选不到 5 重量%的其它共聚成分。作为共聚成分,可以使用在第 1 和第 2 要点中记载的聚酰胺树脂中说明的共聚成分、作为共聚成分的二羧酸和作为共聚成分的二胺 (也可以使用 1,6-二氨基己烷)。

[0092] 本发明的聚酰胺树脂的聚合度没有特别的限制,与第 1 和第 2 要点中记载的聚酰胺树脂的说明中的内容相同。

[0093] 本发明的聚酰胺树脂的熔点 (Tm) 通常有 2 个,约 255°C 和约 232°C。再是,熔点的测定方法与第 1 和第 2 要点记载的聚酰胺树脂说明中的内容相同。

[0094] 本发明的聚酰胺树脂的制造方法:热缩聚、固相聚合和聚合方式与第 1 和第 2 要点记载的聚酰胺树脂说明中的内容相同。

[0095] 在用上述方法制造的本发明的聚酰胺树脂中,作为原料成分的五亚甲基二胺优选的是,使用赖氨酸脱羧酶、产生赖氨酸脱羧酶的细胞或该细胞的处理物从赖氨酸产生的。由此,可以提高生物质的比例 (聚酰胺树脂的使用原料中来自生物质的原料所占的比例)。本发明的聚酰胺树脂其生物质的比例 (聚酰胺树脂的使用原料中来自生物质的原料所占的比例) 优选 25% 以上。不到 25% 时,则得不到抑制作为使地球变暖原因的二氧化碳产生的效果。

[0096] 上述五亚甲基二胺的制造方法与第 1 和第 2 要点记载的聚酰胺树脂说明中的内容相同。

[0097] 在不损及本发明效果的范围内,可以在从聚酰胺树脂的制造 (缩聚) 至成型的任

意阶段向本发明的聚酰胺树脂中配合其它成分。作为其它成分,列举的有,与第 1 和第 2 要点中记载的聚酰胺树脂的说明的内容同样的结晶成核剂、抗氧化剂和 / 或热稳定剂、耐候剂、脱模剂和 / 或润滑剂、颜料、染料、增塑剂、抗静电剂、阻燃剂、其它聚合物,其中在使用铰链式成型制品和捆扎带等注塑成型用非强化用聚酰胺树脂时,为了提高成型性能,在不损及本发明的范围内,把结晶成核剂和脱模剂干混配合为优选。

[0098] 本发明的铰链式成型制品是使用本发明的聚酰胺树脂,和用任意的成型方法按照所期望的形状进行成型而得到的。作为成型方法,列举的有,注塑成型、薄膜成型、熔融纺丝、吹塑成型、真空成型等,尤以注塑成型为优选。

[0099] 铰链式成型制品的具体例子和铰链部分的壁厚与本发明的第 5 要点中记载的铰链式成型制品的说明中的说明内容相同。

## 实施例

[0100] 下面用实施例来更详细地说明本发明,但是,本发明只要不超出其要点,则并不限于下面的实施例。另外,下面的实施例 1~8 和参考例 1~5 是关于本发明的第 1~7 要点,实施例 9 和参考例 6 是关于本发明的第 8 要点。本发明中使用的测定方法如下。

[0101] 下面用实施例来更详细地说明本发明,不过,在不超过本发明的要点的范围内,本发明并不限于下面的实施例。下面对于聚酰胺树脂、聚酰胺树脂组合物、其成型制品和铰链式成型制品的各种特性的评价方法进行说明。

[0102] (1) 相对粘度 ( $\eta_r$ )

[0103] 调制聚酰胺树脂的 98% 硫酸溶液 (浓度 :0.01g/mL), 在 25°C 下用乌氏粘度计测定。

[0104] (2) DSC (示差扫描热量测定)

[0105] 使用精工电子工业公司制造的“机器人 DSC”来进行。首先,把约 5mg 所得的聚酰胺树脂放入试样盘中,在氮气氛下升温至 290°C,保持 3 分钟。在完全熔解后,以 20°C /min 的降温速度降温至 30°C,令此时观察到的放热峰的温度作为降温结晶温度 ( $T_c$ [°C])。在 30°C 保持 3 分钟之后,以 20°C /min 的升温速度从 30°C 升温至 290°C,测定此时观察到的吸热峰,并求出吸热峰的面积。把所观察到的吸热峰的温度作为熔点 ( $T_m$ ),在检测到多个吸热峰时,作为多个熔点。

[0106] (3) 滞留热稳定性

[0107] 把 7g 聚酰胺树脂装入容量为 18mL 的试管中,在氮气氛中密闭条件下,把试管浸渍在熔点 +30°C 温度的油浴中。9 小时后回收样品,测定相对粘度。由滞留前后的相对粘度算出粘度保持率。

[0108] (4) 振动焊接试验

[0109] (4-1) 中空体的耐压试验

[0110] < 中空体部件的一次成型 >

[0111] 使用玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物,得到作为如图 3(a) 和 (b) 所示的一次成型制品的一对中空体部件 (壁厚 2mm, 焊接面宽度 4mm)。成型使用的是东芝机械公司制造的 IS350 型注塑成型机,并在树脂温度 270°C,模具温度 80°C 的条件下进行。

[0112] < 中空体部件的振动焊接 >

[0113] 使用日本 Emerson 公司制造的振动焊接机“VIBRATION WELDER2800 型”，对上述一对中空体部件进行振动焊接。振动焊接的条件为表 1 所示的焊接压力、频率 240Hz、振幅 1.5mm、焊接余量为 1.5mm，保持压力与刚停止振动时的焊接压力相同，保持时间为 5.0 秒，得到了如图 4 所述的振动焊接成型制品（中空体）。此时，为了控制焊接余量，使用日本 Emerson 公司制造的 CX132 型非接触 WDC 焊接尺寸控制装置。

[0114] < 中空体的耐压试验 >

[0115] 对得到的中空体进行耐压试验。使用东洋精机制作所制造的耐压试验机，把中空体上部的 2 个开口部分 (1) 和 (1') (开口部分 32mm $\phi$ ) 的 2 处塞住，从下部开口部分 (2) (开口部分 32mm $\phi$ ) 用加压倾斜速度 980kPa/min 的水压加压，测定振动焊接成型制品破裂时的压力。试验对各焊接压力的每一个都进行 3 次，取其平均值作为耐压强度。

[0116] (4-2) 长方形试片的振动焊接强度试验

[0117] < 长方形试片的一次成型 >

[0118] 使用玻璃纤维增强聚酰胺树脂组合物，制成 2 个具有 25mm $\times$ 4mm 底面、高 60mm 的长方形的一次成型制品。成型使用日本制钢所公司制造的 J75-ED 型注塑成型机，树脂温度 270 $^{\circ}$ C，模具温度 80 $^{\circ}$ C。

[0119] < 长方形试片的振动焊接 >

[0120] 使用日本 Emerson 公司制造的振动焊接机“VIBRATION WELDER2800 型”，把上述 2 个一次成型制品的底面彼此进行振动焊接。振动焊接的条件为表 1 所示的焊接压力、频率 240Hz、振幅 1.5mm、焊接余量为 1.5mm，保持压力与刚停止振动时的焊接压力相同，保持时间为 5.0 秒，得到了 2 个一次成型制品的底面彼此焊接的振动焊接成型制品。此时，为了控制焊接余量，使用日本 Emerson 公司制造的 CX132 型非接触 WDC 焊接尺寸控制装置。

[0121] < 长方形试片的振动焊接强度试验 >

[0122] 对于得到的振动焊接成型制品进行振动焊接强度试验。用エーアンドデー公司制造的“テンシロン UTM-III-2500”，在卡盘间距离 60mm、拉伸速度 5mm/min 条件下进行拉伸试验，测定断裂时的强度。在各焊接压力的每一个下都对 6 个成型制品进行试验，取其平均值作为振动焊接强度。

[0123] (5) 机械物性评价（拉伸试验、弯曲试验、带切口的 Charpy 试验（摆锤式冲击试验））

[0124] 使用玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物和非强化聚酰胺树脂组合物，各自按 ISO 规格成型成 ISO 试片。成型采用日本制钢所公司制造的 J75-EII 型注塑成型机，分别地，对玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物场合，其树脂温度为 270 $^{\circ}$ C，模具温度为 80 $^{\circ}$ C；而对非强化聚酰胺树脂组合物场合，其树脂温度为 265 $^{\circ}$ C，模具温度为 80 $^{\circ}$ C 的条件下进行。使用得到的 ISO 试验片，各自按照 ISO 规格，进行拉伸试验、弯曲试验、带切口的摆锤式冲击试验。

[0125] (6) 低温铰接性

[0126] 使用非强化聚酰胺树脂组合物，成型成图 5 所示的铰链式成型制品、图 6 所示的捆扎带。铰链式成型制品的成型是用日精树脂工业公司制造的 PS40 型注塑成型机在树脂温度 265 $^{\circ}$ C、模具温度 80 $^{\circ}$ C 下进行的。捆扎带的成型是用住友重机械工业公司制造的 SE50D 型注塑成型机，并在树脂温度 265 $^{\circ}$ C、模具温度 80 $^{\circ}$ C 下进行的。铰链部分的长度为 2mm、宽度

40mm、壁厚 0.4mm。

[0127] 于恒温槽内按表 2 所示温度把铰链式成型制品冷却 2 时。恒温槽用的是测定者可以进去进行试验的大恒温槽。冷却 2 小时之后,测定者进入恒温室内,为了使进入室内对温度变化完全没有影响,要在恒温槽内等待 10 分钟。然后,如图 7 所示,把铰链部分的角度从 90° (弯曲直角状态)到 180° (与地面平行的状态)进行试验。具体地是,用一只手压住成型制品的水平面,再用另一只手把成型制品的垂直面折弯而进行试验。在每个温度下对 20 个铰链式成型制品进行试验,以铰链部分没有割裂的个数作为测定值。

[0128] (7) 低温带折损性

[0129] 在恒温槽内按表 2 所示的温度把捆扎带冷却 2 小时。恒温槽用的是测定者可以进去进行试验的大恒温槽。冷却 2 小时之后,测定者进入恒温室内,为了使进入室内对温度变化完全没有影响,要在恒温槽内等待 10 分钟。然后,如图 8 所示,把带的一端插入到另一端设置的插孔中,用一只手握住另一端的同时,对一端强制地进行拉伸试验。在每个温度下对 20 个铰链式成型制品进行试验,数出没有割裂的个数。

[0130] (8) 单丝的透明性

[0131] 在 UNIPLAS 公司制造的 40mm $\phi$  单轴挤出机的前端装上齿轮泵和直径 0.6mm 的 18 孔喷嘴,作为纺丝用挤出机。在聚酰胺树脂的熔点 +20°C 的温度下把聚酰胺树脂熔融,并进行聚酰胺树脂的熔融纺丝,在通入 20°C 的冷却水槽中冷却固化之后,在 98°C 实施湿热拉伸,再在 172°C 热风拉伸槽中进行第 2 阶段拉伸,然后在 168°C 的热风拉伸槽中进行热定形,得到直径 0.079mm 的单丝。目测评价所得到的单丝的透明性。

[0132] 下面的实施例和参考例中,六亚甲基二胺与己二酸的等摩尔盐使用的是 Rhodia 公司的“AH 盐”。还有,五亚甲基二胺与己二酸的等摩尔盐是按照特开 2005-6650 号公报的实施例 1~3 中所记载的方法调制的。

[0133] 实施例 1 (聚酰胺树脂组合物和振动焊接成型制品)

[0134] 把 25kg 水加入到 25kg 的五亚甲基二胺与己二酸的等摩尔盐和六亚甲基二胺与己二酸的等摩尔盐的混合物(重量比参照表 1)中之后,加入 1.25g 亚磷酸,在氮气氛下使混合物完全溶解,得到原料水溶液。把上述原料水溶液移送至用柱塞泵预先进行氮置换的高压釜中。分别把夹套温度调至 280°C 和把高压釜的压力调至 1.47MPa,使釜内容物升温至 270°C。接着,把高压釜内的压力慢慢放掉后,进一步减压,并把达到预定的搅拌动力的时刻作为反应终点。反应完了之后,充氮恢复压力,把釜内容物以丝条状导入冷却水槽,然后,用旋转式切割机造粒。所得到的颗粒在 120°C,1 毛(0.13kPa)条件下脱水干燥至水分量在 0.1% 以下,得到聚酰胺树脂。对所得到的聚酰胺树脂进行各种性能评价。

[0135] 在 100 重量份所得到的聚酰胺树脂中配合 43 重量份日本电气硝子公司生产的“T249H”作为玻璃纤维,得到玻璃纤维增强的聚酰胺树脂组合物。在配合中使用东芝机械公司制造的 TEM-35B 型双轴混炼机。为了抑制折损,对玻璃纤维进行侧面进料,熔融混炼温度为 270°C。对所得到的聚酰胺树脂组合物进行振动焊接试验和机械物性评价。结果示于表 1 中。

[0136] 参考例 1

[0137] 除了把实施例 1 中加入的原料盐按表 1 所示的单体组成进行变更之外,与实施例 1 同样操作,得到聚酰胺树脂。对所得到的聚酰胺树脂与实施例 1 同样地配合玻璃纤维,得

到玻璃纤维增强聚酰胺树脂组合物。对所得到的聚酰胺树脂组合物进行振动焊接试验和机械物性评价。结果示于表 1 中。

[0138] 实施例 2(聚酰胺树脂组合物、铰链式成型制品和捆扎带)

[0139] 在实施例 1 得到的 100 重量份的聚酰胺树脂中,配合 0.02 重量份的作为结晶成核剂的平均粒径  $3.0\ \mu\text{m}$  的滑石,然后进行干混,得到非强化聚酰胺树脂组合物。对所得到的聚酰胺树脂组合物进行低温铰接性、低温带折损性能和机械物性的评价,结果示于表 2 中。

[0140] 参考例 2

[0141] 除了把实施例 1 中的原料水溶液的加入按表 1 所示的单体组成进行变更之外,与实施例 1 同样地操作,得到聚酰胺树脂。对所得到的聚酰胺树脂与实施例 2 同样地配合滑石后进行干混,得到非强化聚酰胺树脂组合物。对所得到的聚酰胺树脂组合物进行低温铰接性、低温带折损性能和机械物性的各种评价,结果示于表 2 中。

[0142] 参考例 3

[0143] 把 25kg 三菱化学公司生产的己内酰胺、0.75kg 水,1.74g 亚磷酸氢二钠五水合物加入到容器中,氮气置换后在  $100^{\circ}\text{C}$  溶解。把此原料水溶液移入高压釜中,在把夹套温度设定于  $280^{\circ}\text{C}$  下开始加热。在釜内容物升温至  $270^{\circ}\text{C}$  之后,把高压釜内的压力慢慢放掉,进一步减压并在达到预定的搅拌动力的时刻结束缩聚反应。反应完了之后,充氮恢复压力,把釜内容物以丝条状导入冷却水槽,然后,用旋转式切割机造粒。对所得到的颗粒用所得颗粒的 1.5 倍量沸水抽提除去未反应的单体和齐聚物。把除去了未反应物的颗粒在  $120^{\circ}\text{C}$ , 1 毛 ( $0.13\text{kPa}$ ) 条件下干燥脱水至水分量在 0.1% 以下,得到聚酰胺树脂。对所得到的聚酰胺树脂进行各种性能评价。

[0144] 与实施例 2 同样地配合滑石之后进行干混,得到非强化聚酰胺树脂组合物。对所得到的聚酰胺树脂组合物进行低温铰接性、低温带折损性能和机械物性的评价,结果示于表 2 中。

[0145] 实施例 3 ~ 8(聚酰胺树脂和单丝)

[0146] 除了把实施例 1 中的原料水溶液的加入按表 3 和 4 所示的单体组成进行变更之外,与实施例 1 同样地操作,得到聚酰胺树脂。对所得到的聚酰胺树脂进行各种特性评价。进而,对所得到的聚酰胺树脂制成如在透明性评价项目中所述那样的单丝,评价其透明性。结果示于表 3 和 4。

[0147] 参考例 4

[0148] 除了把实施例 1 中原料水溶液的加入按表 5 所示的单体组成进行变更之外,与实施例 1 同样地操作,得到聚酰胺树脂。对所得到的聚酰胺树脂进行各种特性评价。进而,把所得到的聚酰胺树脂制成如在透明性评价项目中所述那样的单丝,评价其透明性。结果示于表 5。

[0149] 参考例 5

[0150] 除了把实施例 1 中原料水溶液的加入按表 5 所示的单体组成进行变更之外,与实施例 1 同样地操作,得到聚酰胺树脂。对所得到的聚酰胺树脂进行各种特性评价。进而,对所得到的聚酰胺树脂制成如在透明性评价项目中所述那样的单丝,评价其透明性。结果示于表 5。

[0151] 表 1

[0152]

		单位	实施例 1	参考例 1	
加入的单体组成	五亚甲基二胺·己二酸盐	重量%	80	100	
	六亚甲基二胺·己二酸盐	重量%	20	0	
	$\epsilon$ -己内酰胺	重量%	0	0	
聚酰胺树脂的特性	聚酰胺树脂	-	尼龙 56/66	尼龙 56	
	相对粘度 $[\eta_r]$	-	3.00	3.00	
	熔点 $T_m$	°C	245,233	255,232	
	240°C 以上的吸热峰面积的比例	%	28	62	
	滞留后的相对粘度	-	2.65	2.18	
	滞留后的相对粘度保持率	%	88.3	72.7	
树脂组合物配合比	玻璃纤维	重量份	43	43	
耐压强度	焊接压力	0.98MPa	kPa	1270	1210
		1.47MPa	kPa	1170	1140
		2.45MPa	kPa	1130	1060
振动焊接强度	焊接压力	1.52MPa	MPa	66.7	65.3
		2.55MPa	MPa	68.5	59.7
		3.82MPa	MPa	60.0	57.1
机械物性	拉伸强度		MPa	190	189
	拉伸伸长率		%	4.1	3.8
	弯曲强度		MPa	251	253
	弯曲弹性模量		MPa	8490	8610

[0153]

		kJ/m <sup>2</sup>	7.7	7.3
带切口的摆锤式冲击强度				
聚酰胺树脂的生物物质比例 <sup>1)</sup>		%	33	41

[0154] <sup>1)</sup> 聚酰胺树脂的使用原料中来自生物质的原料所占的比例

[0155] 表 2

[0156]

		单位	实施例 2	参考例 2	参考例 3	
加入的单体组成	五亚甲基二胺·己二酸盐	重量%	80	100	0	
	六亚甲基二胺·己二酸盐	重量%	20	0	0	
	$\epsilon$ -己内酰胺	重量%	0	0	100	
聚酰胺树脂的特性	聚酰胺树脂	-	尼龙 56/66	尼龙 56	尼龙 6	
	相对粘度 $[\eta_r]$	-	3.00	3.00	3.00	
	熔点 $T_m$	°C	245,233	255,232	224	
	240°C 以上的吸热峰面积的比例	%	28	62	0	
	滞留后的相对粘度	-	2.65	2.18	-	
	滞留后的相对粘度保持率	%	88.3	72.7	-	
树脂组合物配合比	滑石	重量份	0.02	0.02	0.02	
低温铰接性(20 个试验后没有割裂的个数)	恒温槽温度	-20°C	个	19	20	6
		-30°C	个	18	20	1
		-40°C	个	17	17	0
低温带折损性(20 个试验后没有割裂的个数)	恒温槽温度	-10°C	个	17	9	19
		-15°C	个	13	1	19
		-20°C	个	5	0	13
机械物性	拉伸强度		MPa	86	88	82
	拉伸伸长率		%	26	25	32
	弯曲强度		MPa	107	111	98
	弯曲弹性模量		MPa	2860	2850	2710
	带切口的摆锤式冲击强度		kJ/m <sup>2</sup>	7.9	6.9	8.7
聚酰胺树脂的生物物质比例 <sup>1)</sup>		%	33	41	0	

[0157] <sup>1)</sup> 聚酰胺树脂的使用原料中来自生物质的原料所占的比例

[0158] 表 3

[0159]

		单位	实施例 3	实施例 4	实施例 5
加入的单体组成	五亚甲基二胺·己二酸盐	重量%	90	80	60
	六亚甲基二胺·己二酸盐	重量%	10	20	40
	$\epsilon$ -己内酰胺	重量%	0	0	0
聚酰胺树脂的特性	聚酰胺树脂	-	尼龙 56/66	尼龙 56/66	尼龙 56/66
	相对粘度 $[\eta]$	-	3.43	3.50	3.42
	熔点 $T_m$	°C	250, 231	247, 231	225, 184
	降温结晶化温度 $T_c$	°C	190	183	175
成型性	成型温度	°C	270	267	245
	丝透明性	-	透明	透明	透明

[0160] 表 4

[0161]

		单位	实施例 6	实施例 7	实施例 8
加入的单体组成	五亚甲基二胺·己二酸盐	重量%	40	20	15
	六亚甲基二胺·己二酸盐	重量%	60	80	85
	$\epsilon$ -己内酰胺	重量%	0	0	0
聚酰胺树脂的特性	聚酰胺树脂	-	尼龙 56/66	尼龙 56/66	尼龙 56/66
	相对粘度 $[\eta]$	-	3.48	3.52	3.60
	熔点 $T_m$	°C	229, 207	245	250
	降温结晶化温度 $T_c$	°C	181	195	197
成型性	成型温度	°C	249	265	270
	丝透明性	-	透明	透明	透明

[0162] 表 5

[0163]

		单位	参考例 4	参考例 5
加入的单体组成	五亚甲基二胺·己二酸盐	重量%	100	0
	六亚甲基二胺·己二酸盐	重量%	0	100
	$\epsilon$ -己内酰胺	重量%	0	0
聚酰胺树脂的特性	聚酰胺树脂	-	尼龙 56	尼龙 66
	相对粘度 $[\eta]$	-	3.72	4.06
	熔点 $T_m$	°C	256, 233	266
	降温结晶化温度 $T_c$	°C	200	211
成型性	成型温度	°C	276	286
	丝透明性	-	不透明	不透明

[0164] 实施例 9

[0165] 把 25kg 水加入到 25kg 五亚甲基二胺与己二酸的等摩尔盐中之后, 加入 1.25g 亚磷酸, 在氮气氛下使混合物完全溶解, 得到原料水溶液。把上述原料水溶液移送至用柱塞泵预先进行氮置换的高压釜中。分别把夹套温度调至 280°C 和把高压釜的压力调至 1.47MPa, 使釜内容物升温至 270°C。接着, 把高压釜内的压力慢慢放掉, 进一步减压并在达到预定的搅拌动力的时刻反应进行完毕。反应完了之后, 充氮恢复压力, 把釜内容物以丝条状导入冷却水槽, 然后, 用旋转式切割机造粒。所得到的颗粒在 120°C, 1 毛 (0.13kPa) 条件下干燥脱水至水分量在 0.1% 以下, 得到聚酰胺树脂。对所得到的聚酰胺树脂进行各种性能评价。结果示于表 6。

[0166] 在 100 重量份所得到的聚酰胺树脂中配合 0.02 重量份平均粒径  $3.0\ \mu\text{m}$  的滑石作为结晶成核剂,然后进行干混,得到非强化聚酰胺树脂组合物。对所得到的聚酰胺树脂组合物进行低温铰接性和机械物性的评价。结果示于表 6 中。

[0167] 参考例 6

[0168] 把 25kg 三菱化学公司生产的己内酰胺、0.75kg 水、1.74g 亚磷酸氢二钠五水合物加入到容器中,氮气置换后在  $100^\circ\text{C}$  溶解。把此原料水溶液移入高压釜中,在把夹套温度设定于  $280^\circ\text{C}$  下开始加热。在釜内容物升温至  $270^\circ\text{C}$  之后,把高压釜内的压力慢慢放掉,进一步减压并在达到预定的搅拌动力的时刻结束缩聚反应。反应完了之后,充氮恢复压力,把釜内容物以丝条状导入冷却水槽,然后,用旋转式切割机造粒。对于得到的颗粒使用得到的颗粒的 1.5 倍量的沸水进行抽提除去未反应的单体和齐聚物。除去了未反应物的颗粒在  $120^\circ\text{C}$ , 1 毛 (0.13kPa) 条件下进行脱水干燥至水分量在 0.1% 以下,得到聚酰胺树脂。对所得到的聚酰胺树脂进行各种性能评价。

[0169] 与实施例 9 同样地配合滑石之后进行干混,得到非强化聚酰胺树脂组合物。对所得到的聚酰胺树脂组合物进行低温铰接性和机械物性的评价,结果示于表 6 中。

[0170] 表 6

[0171]

		单位	实施例 9	参考例 6	
加入的单体组成	五亚甲基二胺·己二酸盐	重量%	100	0	
	$\epsilon$ -己内酰胺	重量%	0	100	
聚酰胺树脂的特性	聚酰胺树脂	-	尼龙 56	尼龙 6	
	相对粘度	-	3.00	3.00	
	熔点 $T_m$	$^\circ\text{C}$	255, 232	224	
树脂组合物配合比	滑石	重量份	0.02	0.02	
低温铰接性(20 个试验 后没有割裂的个数)	恒温槽 温度	- $20^\circ\text{C}$	个	20	6
		- $30^\circ\text{C}$	个	20	1
		- $40^\circ\text{C}$	个	17	0
机械物性	拉伸屈服应力		MPa	88	82
	抗张破坏标称应变		%	25	32
	弯曲强度		MPa	111	98
	弯曲弹性模量		MPa	2850	2710
	带切口的摆锤式冲击试验		$\text{kJ/m}^2$	6.9	8.7
聚酰胺树脂的生物质比例 <sup>1)</sup>		%	41	0	

[0172] <sup>1)</sup> 聚酰胺树脂的使用原料中来自生物质的原料所占的比例

[0173] 虽然上面说明了本发明所涉及的目前最实际且被认为是优选的实施方式,但是本发明并不仅限于在本申请说明书中所公开的实施方式,在不违反权利要求范围和说明书整体所涉及的发明要点和构思的范围内,可以做适当的变更,伴随该变更的情况也应该理解为在本发明的技术范围之内。再是,本申请是基于 2004 年 5 月 21 日提出的日本专利申请(特愿 2004-152059 号)、2005 年 5 月 17 日提出的日本专利申请(特愿 2005-144478 号)和 2005 年 5 月 18 日提出的日本专利申请(特愿 2005-145847 号)提出的申请,因此,上述各申请全部被引用。

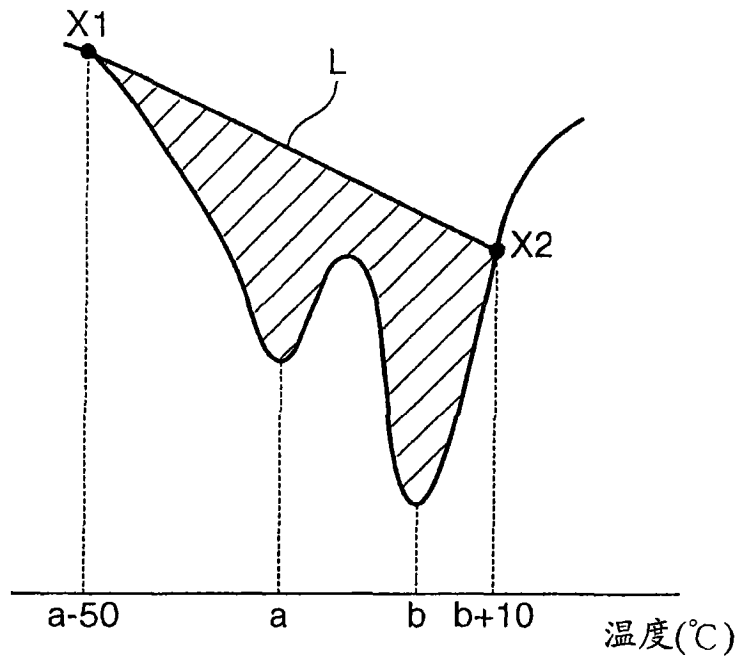


图 1

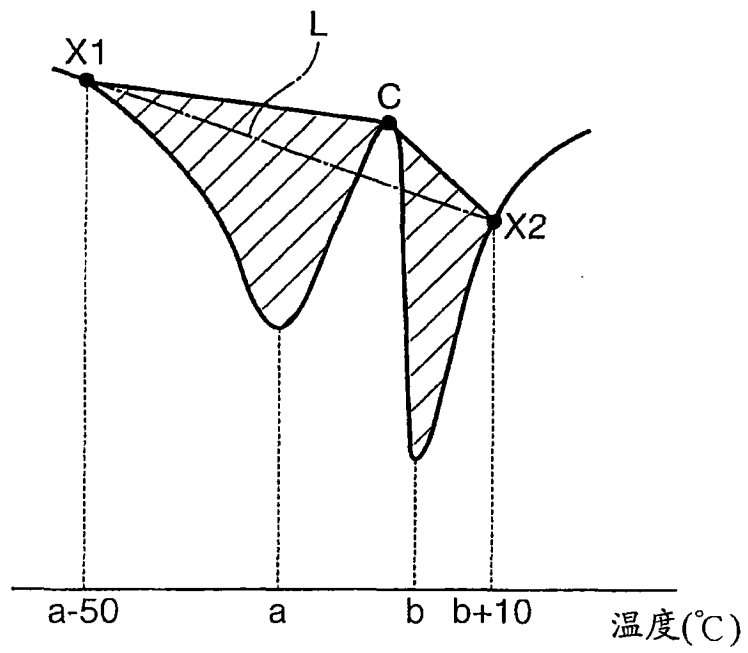


图 2

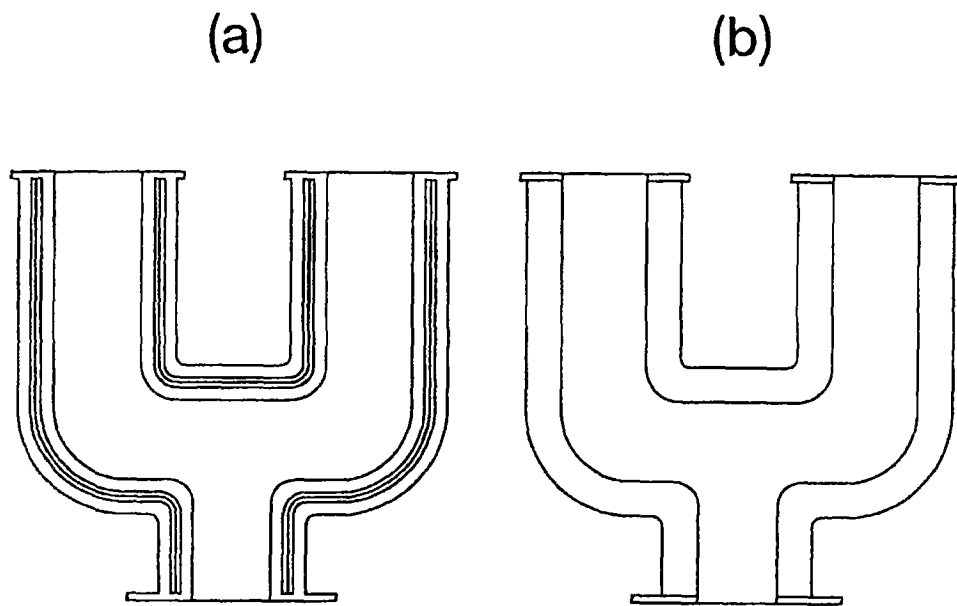


图 3

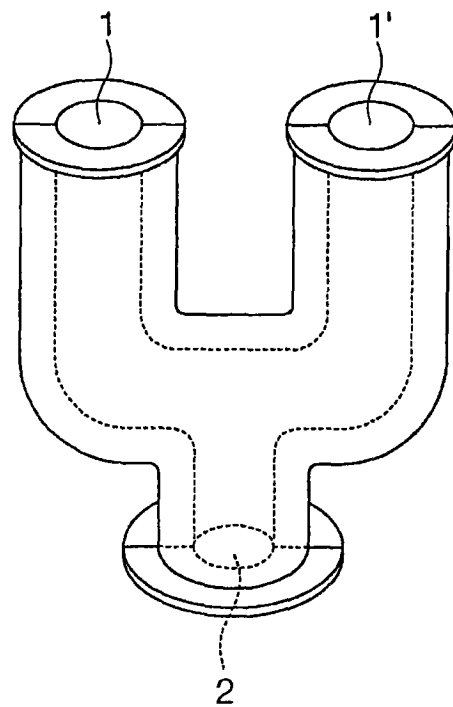


图 4

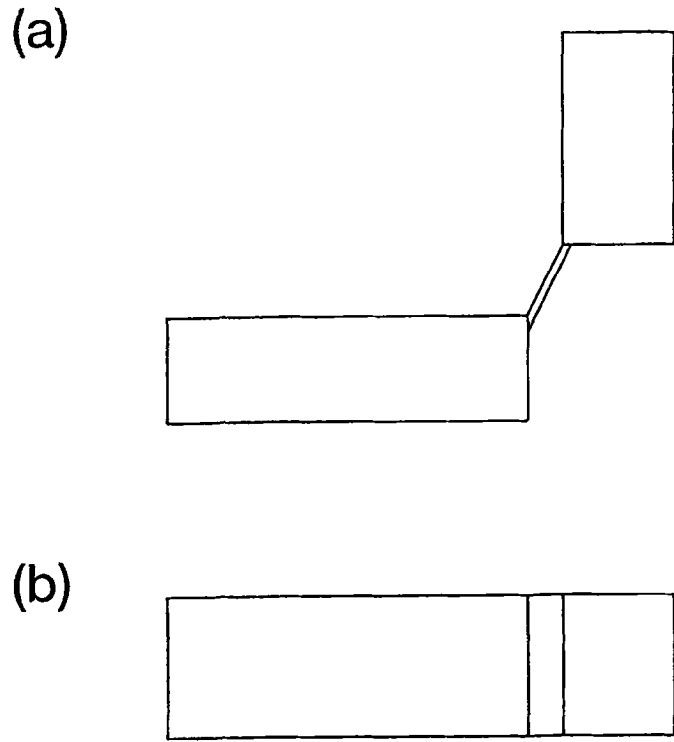


图 5

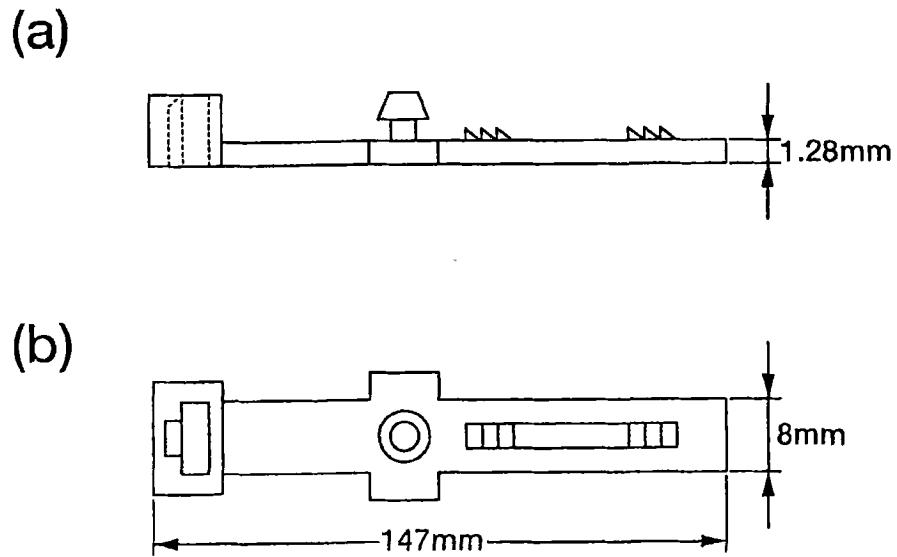


图 6

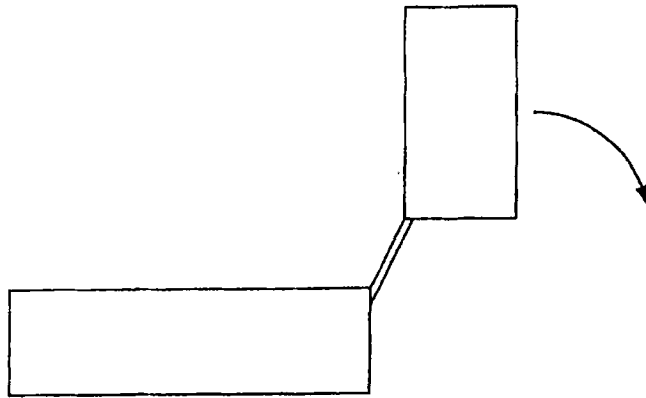


图 7

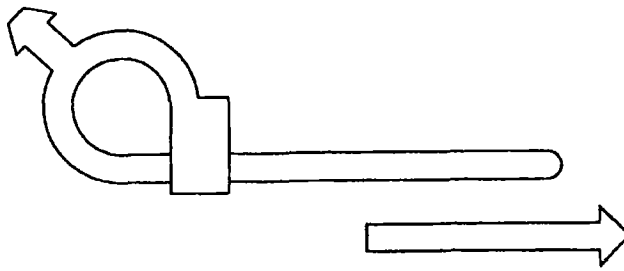


图 8