

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 H01R 13/46, C08L 77/06 C08K 5/09, 5/13		A1	(11) 国際公開番号 WO 94/08363
			(43) 国際公開日 1994年4月14日 (14.04.1994)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01429 (22) 国際出願日 1993年10月5日 (05. 10. 93)		(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)	
(30) 優先権データ 特願平4/266286 1992年10月5日 (05. 10. 92) JP		(81) 指定国 US, 欧州特許 (GB) .	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/J] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) 住友電装株式会社 (SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.) [JP/J] 〒510 三重県四日市市西末広町1番14号 Mie, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 池尻文利 (IKEJIRI, Fumitoshi) [JP/J] 西村勝成 (NISHIMURA, Katunari) [JP/J] 〒740 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内 Yamaguchi, (JP) 野崎隆男 (NOZAKI, Takao) [JP/J] 鍋島 光 (NABESHIMA, Akira) [JP/J] 千島正光 (CHISHIMA, Masamitsu) [JP/J] 〒510 三重県四日市市西末広町1番14号 住友電装株式会社内 Mie, (JP)			
(54) Title : CONNECTOR			
(54) 発明の名称 コネクター			
(57) Abstract			
A connector having a housing made from a polyamide resin composition comprising (A) 65-85 wt.% of a specified aromatic polyamide, (B) 5-20 wt.% of a grafted α-olefin random copolymer and/or a grafted aromatic vinyl hydrocarbon/conjugated diene copolymer, or a hydrogenated derivative thereof, (C) 0.1-1.0 wt.% of polyethylene wax or a metal salt of a C₂₆-C₃₂ aliphatic carboxylic acid based on 100 wt.% of the sum total of the components (A) and (B), and if necessary (D) an antioxidant. The invention aims at providing a connector which does not undergo thermal deterioration of the properties such as toughness and is especially excellent in formability and lightweight.			

(57) 要約

本発明のコネクタは、特定の芳香族ポリアミド（A）を65～85重量%、グラフト変性 α -オレフィンランダム共重合体および／またはグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素化物（B）を5～20重量%、そして、芳香族ポリアミド（A）とグラフト共重合体（B）との合計100重量%に対して、ポリエチレンワックスまたは炭素原子数26～32の脂肪族カルボン酸金属塩（C）を0.1～1.0重量%の量で、さらに必要に応じて酸化防止剤（D）を含有するポリアミド樹脂組成物から形成されたハウジングを有している。

本発明は、加熱による靱性などの特性の低下がなく、特に成形性に優れ、かつ軽量なコネクタを提供することを目的としている。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	CS	チェッコスロヴァキア	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	DK	デンマーク	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	ES	スペイン	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FI	フィンランド	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	FR	フランス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GA	ガボン	MG	マダガスカル	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GB	イギリス	ML	マリ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MN	モンゴル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド		

明 細 書

コネクタ

技術分野

本発明はコネクタに関する。さらに詳しくは本発明は、加熱による
5 韌性の低下が少なく、成形加工性に優れた軽量なコネクタ、特に
自動車用として適したコネクタに関する。

背景技術

従来、自動車用コネクタにはポリアミド（P A 6 6、P A 6）や
ポリブチレンテレフタレート（P B T）などが使用されている。

10 しかし、これらの脂肪族ポリアミドは吸水により弾性率が低下し
てしまうため、コネクタの嵌合時のロックフィーリングが失われ、
これがコネクタの嵌合ミスとなる問題を生じている。また、P B T
は比重が大きいため、コネクタの重量が重い。また、耐熱性が必ず
しも充分でないという問題がある。

15 こうした中で、脂肪族ポリアミドに芳香族ポリアミドを配合する
ことにより、脂肪族ポリアミドの吸水率を向上させることができる
（例えば特願平2-85,208号明細書参照）。

しかしながら、このように芳香族ポリアミドを配合すると、成形
性が低下する。このため、成形性を改善するために成形温度を上げ
20 るとコネクタの形状によっては、成形時に金型からの離型不良を生
じるという新たな問題が生ずる。

ところで、芳香族ポリアミドを用いることに伴う離型不良という
問題に対して、例えば、特開平3-163,165号公報には、この芳香族
ポリアミドに離型剤を添加して離型性を改善しようとする試み提案

されている。ここで使用されている離型剤は、ステアリン酸カルシウムのような高級脂肪酸の金属塩、モンタン酸の脂肪族アルコールエステルのような脂肪族カルボン酸の誘導体などであり、このような離型剤は、脂肪族ポリアミドの離型剤としても使用され得る化合物である。

しかしながら、芳香族ポリアミドは、脂肪族ポリアミドよりも融点が高いため、例えば上記公報に開示されているような脂肪族ポリアミドの成形の際に使用される離型剤は、芳香族ポリアミドを含有するポリアミド組成物に添加すると成形時に芳香族ポリアミド組成物が発泡し、得られる成形体の物性が低下することがあることが判明した。すなわち、上記のような脂肪族ポリアミドの離型剤として用いられている化合物を配合してコネクタを製造しようとしても、これらの化合物が加熱によって分解して発泡することがあり、さらにこれらの化合物は離型剤として有効に機能せず、成形されたコネクタの金型離れが悪いという問題がある。そして、このような成形性の低下にともなって、コネクタの靱性などの特性も予定している程度にまでは向上しないことがある。

本発明は、加熱による靱性などの特性の低下が少なく、成形加工性に優れ、かつ軽量なコネクタを提供することを目的としている。

発明の開示

本発明のコネクタは、

(A) テレフタル酸成分単位 50～100 モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位 0～50 モル%および／または炭素原子数 4～20 の脂肪族ジカルボン酸成分単位 0～50 モル

%とからなるジカルボン酸成分単位と、

脂肪族ジアミン成分単位および／または脂環族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位とからなる繰返し単位から構成され、そして、

- 5 30℃濃硫酸中で測定した極限粘度が0.5～3.0 dl/gの範囲内にあり、かつ融点が300℃を超える芳香族ポリアミド：65～90重量%と、

- (B) グラフト変性 α -オレフィンランダム共重合体および／またはグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物：10～35重量%と、
- 10

 上記芳香族ポリアミド(A)とグラフト共重合体(B)との合計量100重量%に対して、

- (C) ポリエチレンワックスおよび炭素原子数26～32の脂肪族カルボン酸金属塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物：0.1～1.0重量%とからなるポリアミド樹脂組成物から形成されたハウジングを有することを特徴としている。
- 15

- 上記のようなポリアミド樹脂組成物は、(A)、(B)および(C)とともに、(D)酸化防止剤を含有していてもよく、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とイオウ系酸化防止剤とを含有していることが好ましい。このヒンダードフェノール系酸化防止剤は分子
- 20
- 量が500以上であり、かつイオウ系酸化防止剤は分子量600以上であることが好ましい。

 本発明において、上記のような芳香族ポリアミド(A)において、ジカルボン酸成分単位は、テレフタル酸成分単位50～80モル%

と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位 0～40 モル %と、脂肪族ジカルボン酸成分単位 20～50 モル %とからなることが好ましい。

5 また (B) グラフト変性 α -オレフィンランダム共重合体および /またはグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物は、グラフト変性エチレン・プロピレン共重合体であることが好ましい。

(C) 炭素原子数 26～32 の脂肪族カルボン酸金属塩は、モン
タン酸ナトリウムであることが好ましい。

10 本発明は、特定の芳香族ポリアミド (A) およびグラフト変性弾性共重合体 (B) に、特定の化合物を離型剤 (C) として配合することにより、非常に良好な成形性を確保することができることを見出して完成されたものである。

すなわち、本発明のコネクタは、芳香族ポリアミド、グラフト変
15 性弾性共重合体および離型剤として作用する特定の化合物を特定の割合で含有する組成物から形成されたハウジングを有するため、成形加工性に優れると共に、低比重であって軽量であり、かつ非常に高い耐熱性を有している。

図面の簡単な説明

20 図 1 は、本発明のコネクタの例を示す斜視図である。

図 2 は、図 1 に示すコネクタが結合された状態を示す断面図である。

図 3 は、離型力測定のために用いた離型力測定装置の構成を示す概念図である。

符号の説明；

- | | | |
|----|--------------|---------------|
| | 1…雌ハウジング | 2…雄ハウジング |
| | 3 a…ターミナル収容室 | 3 b…ターミナル収容室 |
| | 4…雌ターミナル | |
| 5 | 5 a…係止片（ランス） | 6…雄ターミナル |
| | 1 1…スプルーランナー | 1 2…成形品（コップ状） |
| | 1 3…突出しピン | 1 4…圧力センサー |
| | 1 5…離型力記録計 | |
| | 1 6…オス金型 | |
| 10 | 1 7…メス金型 | |

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のコネクタについて具体的に説明する。

本発明のコネクタは、以下に示すような特定の芳香族ポリアミド（A）と特定のグラフト変性弾性共重合体（B）と離型剤（C）と、
 15 さらに必要に応じて酸化防止剤（D）とからなる樹脂組成物から形成されている。

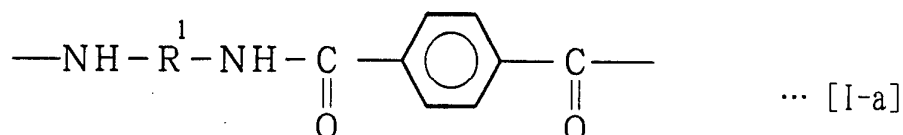
芳香族ポリアミド（A）

芳香族ポリアミド（A）は、

特定のジカルボン酸成分単位〔a〕と、特定の脂肪族ジアミン成分単位または脂環族ジアミン成分単位〔b〕とからなる繰返し単位
 20 から構成されている。

このポリアミドを構成する特定のジカルボン酸成分単位〔a〕は、必須成分単位としてテレフタル酸成分単位(a-1)を有している。このようなテレフタル酸成分単位(a-1)を有する繰返し単位は、次式

[I-a] で表わすことができる。



5

ただし、上記式 [I-a] において、 R^1 は、二価の炭化水素基、好ましくは炭素原子数 4～18 のアルキレン基を表わす。

10

この特定のジカルボン酸成分単位 [a] は、全部が上記 [I-a] で表される成分単位である必要はなく、上記のようなテレフタル酸成分単位(a-1)の一部が他のジカルボン酸成分単位であってもよい。

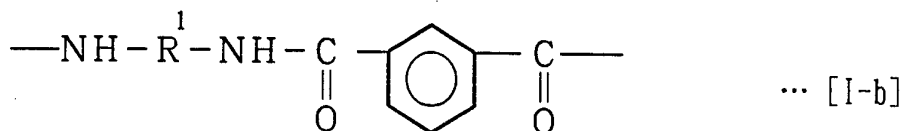
このテレフタル酸成分以外の他のカルボン酸成分単位には、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位(a-2)と脂肪族ジカルボン酸成分単位(a-3)とがある。

15

テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位(a-2)の例としては、イソフタル酸成分単位、2-メチルテレフタル酸成分単位およびナフタレンジカルボン酸成分単位を挙げることができ、このような成分単位としては、特にイソフタル酸成分単位が好ましい。

このようなテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位(a-2)のうち、本発明において特に好ましいイソフタル酸成分単位を有する繰返し単位は、次式 [I-b] で表わすことができる。

20

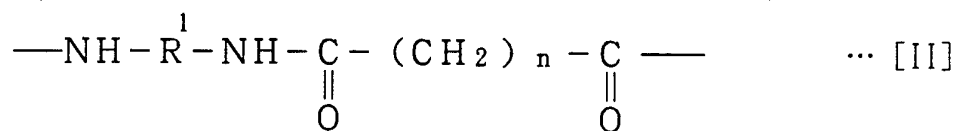


ただし、上記式 [I-b] において、 R^1 は二価の炭化水素基、好ましくは炭素原子数 4～18 のアルキレン基を表わす。

脂肪族ジカルボン酸成分単位(a-3)は、通常は炭素原子数 4 ～ 20、好ましくは 6 ～ 12 のアルキレン基を有する脂肪族ジカルボン酸から誘導される。このような脂肪族ジカルボン酸成分単位(a-3)を誘導するために用いられる脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸およびセバシン酸を挙げることができる。

このポリアミドが脂肪族ジカルボン酸成分単位を有する場合、このような成分単位としては、特にアジピン酸成分単位およびセバシン酸成分単位が好ましい。

ジカルボン酸成分単位 [a] を構成する他のジカルボン酸成分単位として、脂肪族ジカルボン酸成分単位(a-3)を有する繰返し単位は、次式 [II] で表わすことができる。



ただし、上記式 [II] において、R¹は、上記と同じ意味であり、nは通常 2 ～ 18、好ましくは 4 ～ 10 の整数を表わす。

本発明で使用されるポリアミドを構成する繰返し単位は、上述のようにジカルボン酸成分単位 [a] とジアミン成分単位 [b] とから形成されている。

ここでジアミン成分単位 [b] は、炭素原子数 4 ～ 18 の脂肪族アルキレンジアミンおよび／または脂環族ジアミンから誘導することができる。

このような脂肪族アルキレンジアミンの具体的な例としては、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、トリメチル-1,6-ジ

アミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、
1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデ
カンおよび1,12-ジアミノドデカンを挙げることができる。また、
脂環族ジアミンの具体的な例としては、ジアミノシクロヘキサンを
5 挙げることができる。

特に本発明においてジアミン成分単位としては、直鎖脂肪族アル
キレンジアミンから誘導された成分単位が好ましく、これらの中
でも、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミ
ノデカン、1,12-ジアミノドデカンおよびこれらの混合物などから
10 誘導された成分単位が好ましい。さらに、これらの中でも、1,6-ジ
アミノヘキサンから誘導された成分単位が特に好ましい。

本発明で使用される芳香族ポリアミド(A)を構成する全ジカル
ボン酸成分単位(100モル%)中におけるテレフタル酸成分単位
(a-1)の含有率は50～100モル%、好ましくは50～80モル
15 %、さらに好ましくは50～70モル%であり、テレフタル酸以外
の芳香族ジカルボン酸成分単位(a-2)の含有率は0～50モル%、
好ましくは0～40モル%、さらに好ましくは0～20モル%であ
り、そして、脂肪族ジカルボン酸成分単位(a-3)の含有率は0～5
0モル%、好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは20～
20 50モル%、特に好ましくは30～50モル%である。

なお、上記ポリアミドは、ジカルボン酸成分単位として、上記の
主成分単位であるテレフタル酸成分単位、さらにイソフタル酸成分
単位に代表されるテレフタル酸以外の二価の芳香族カルボン酸から
誘導される成分単位および上述の脂肪族ジカルボン酸成分単位を有

する繰返し単位の外に、少量のトリメリット酸あるいはピロメリット酸のような三塩基性以上の多価カルボン酸から誘導される成分単位を含有していてもよい。芳香族ポリアミド(A)中に、このような多価カルボン酸から誘導される成分単位は、通常は0～5モル%含有されている。

さらに芳香族ポリアミド(A)は、前記式[I-a]で表わされる繰返し単位を主な繰返し単位とする芳香族ポリアミドと、前記式[I-b]で表わされる繰返し単位を主な繰返し単位とする芳香族ポリアミドとからなる混合物であってもよい。この場合、式[I-a]で表わされる繰返し単位を主な繰返し単位とする芳香族ポリアミドの含有率は、通常は50重量%以上、好ましくは55重量%以上である。

本発明で使用される芳香族ポリアミド(A)について、濃硫酸中30℃の温度で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常は0.5～3.0 dl/g、好ましくは0.5～2.8 dl/g、特に好ましくは0.6～2.5 dl/gの範囲にある。本発明で使用される芳香族ポリアミドのアミノ基含有量(メタクレゾール溶液中でパラトルエンスルホン酸を用いて中和滴定により測定した値)は、通常は0.04～0.2ミリ当量/g、好ましくは0.045～0.15ミリ当量/g、特に好ましくは0.05～0.1ミリ当量/gの範囲内にある。

上記のような組成を有する芳香族ポリアミド(A)は、従来から使用されている脂肪族ポリアミドよりも高い融点を示す。すなわち本発明で使用される芳香族ポリアミド(A)は300℃を超える融点を有しており、この融点が好ましくは305～340℃の範囲内、

さらに好ましくは310～330℃の範囲内にある芳香族ポリアミドが特に優れた耐熱性を有している。さらに、芳香族ポリアミド(A)の非晶部におけるガラス転移温度は通常は80℃以上である。

この芳香族ポリアミドは、特定の構造を有するため、従来の脂肪族ポリアミドの問題点とされていた吸水性に関しても低い値を示す。

上記のような芳香族ポリアミドは良好な耐熱性と低吸水性を有しているが、脂肪族ポリアミドと比べると、その靱性が低い傾向があることがわかった。すなわち、成形体の伸びが不充分であったり脆いという問題を生ずる。特に自動車部品は信頼性の要求レベルが高く芳香族ポリアミドの靱性向上は重要な課題である。

グラフト変性共重合体(B)

本発明のコネクタを形成する樹脂組成物は、グラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体および／またはグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物(B)を含有している。

本発明で使用されるグラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体は、異なる α -オレフィンから誘導される二種類の繰返し単位がランダムに配置された共重合体のグラフト変性物である。

このグラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体は、低結晶性乃至非晶性の共重合体であり、実質的に非晶性であることが好ましい。すなわち、X線回折法により測定した結晶化度が10%以下、好ましくは5%以下であり、特に好ましくは0%である。従って、このグラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体には、明確な融点を示さないものが多い。さらに、このように結晶化度が

低いため、このグラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体は軟質であり、この弾性共重合体の引張りモジュラスは、通常は0.1 kg/cm² 以上20000 kg/cm² 未満、好ましくは1 kg/cm² ~ 15000 kg/cm² の範囲内にある。

- 5 また、このグラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体のメルトインデックス(190℃で測定)は、通常は0.1~30 g/10分、好ましくは1.0~20 g/10分、特に好ましくは2.0~15 g/10分の範囲内にある。さらに、GPCにより測定したMw/Mnの値は、通常は5.5以下、好ましくは4.5以下、特に好ましくは3.5以下である。
- 10

- さらに、このグラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体のガラス転移温度(T_g)は、通常は-150~+50℃、好ましくは-80~-20℃の範囲内にあり、このグラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体の135℃、デカリン中で測定した極
- 15 限粘度[η]は、通常は0.2~10 dl/g、好ましくは1~5 dl/gの範囲内にある。またその密度は、通常は0.82~0.96 g/cm³、好ましくは0.84~0.92 g/cm³の範囲内にある。

こうした特性を有するグラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体の具体的な例としては、

- 20 エチレンをベースモノマーとして調製されるグラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(i)と、
- プロピレンをベースモノマーとして調製されるグラフト変性プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(ii)とを挙げることができる。
- このようなグラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体に

ついて、その代表的な例である(i) グラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム、および(ii) グラフト変性プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴムを例にしてさらに詳しく説明する。

上記のグラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(i)
5 を構成する α -オレフィンとしては、通常は炭素原子数3～20の
 α -オレフィンが使用される。この α -オレフィンの例としては、
プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテ
ン-1、オクテン-1、デセン-1およびこれらの混合物を挙げることが
できる。このうち特にプロピレンおよび／またはブテン-1が好まし
10 い。

またグラフト変性プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(ii)
を構成する α -オレフィンとしては、通常は炭素原子数4～20の
 α -オレフィンが使用される。この α -オレフィンの例としては、
ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテ
ン-1、デセン-1およびこれらの混合物を挙げることができる。この
15 うち特にブテン-1が好ましい。

上記のようなグラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴ
ム(i)においては、エチレンと α -オレフィンとのモル比(エチレ
ン/ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なる
20 が、一般には10/90～99/1、好ましくは50/50～95
/5である。上記モル比は、 α -オレフィンがプロピレンである場
合には、50/50～90/10であることが好ましく、さらに7
0/30～85/15であることが好ましい。 α -オレフィンが炭
素原子数4以上の α -オレフィンである場合には80/20～95

／5であることが好ましい。

このようなグラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム
(i) を形成するエチレン・ α -オレフィン共重合体の例としては、

エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、
5 エチレン・4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン・ヘキセン-1
共重合体、エチレン・オクテン-1共重合体およびエチレン・デセン
-1共重合体のような2成分系の共重合体；

エチレン・プロピレン・1,4-ヘキサジエン共重合体、エチレン・
プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・プロピレ
10 ン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレ
ン・2,5-ノルボルナジエン共重合体、エチレン・ブテン-1・ジシク
ロペンタジエン共重合体、エチレン・ブテン-1・1,4-ヘキサジエン
共重合体およびエチレン・ブテン-1・5-エチリデン-2-ノルボルネ
ン共重合体のような多成分系の共重合体を挙げることができる。

15 また、グラフト変性プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(i
i)においては、プロピレンと α -オレフィンとのモル比(プロピレ
ン／ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なる
が、50／50～95／5であることが好ましい。上記モル比は、
 α -オレフィンが1-ブテンである場合には、50／50～90／1
20 0であることが好ましく、 α -オレフィンが炭素原子数5以上の α -
オレフィンである場合には80／20～95／5であることが好
ましい。

この α -オレフィンランダム共重合体は、上記多成分系の共重合
体の例で示したように、 α -オレフィンランダム弾性共重合体の特

性を損なわない範囲内で、ジエン化合物から誘導される成分単位等のような α -オレフィンから誘導される成分単位以外の成分単位を含んでいてもよい。

5 この α -オレフィンランダム弾性共重合体に含まれることが許容される成分単位としては、例えば、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエンおよび7-メチル-1,6-オクタジエンのような鎖状非共役ジエンから誘導される成分単位；

10 シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンおよび6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエンから誘導される成分単位；

15 2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネンおよび2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等のジエン化合物から誘導される成分単位；並びに、

環状オレフィンから誘導される成分単位を挙げることができる。

20 この α -オレフィンランダム弾性共重合体中における上記のようなジエン成分単位の含有率は、通常は10モル%以下、好ましくは5モル%以下である。

本発明で使用されるグラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体は、上記のような未変性の α -オレフィンランダム弾性共重合体を不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、あるいは不飽和カルボン酸誘導体を用いてグラフト変性することにより製造され

る。

ここで使用される不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラ

5 ヒドロフタル酸、エンドシス-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,5-ジカルボン酸（ナジック酸TM）およびメチル-エンドシス-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,5-ジカルボン酸（メチルナジック酸TM）を挙げることができる。また、不飽和カルボン酸無水物の好適な例

10 としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水ナジック酸および無水メチルナジック酸を挙げることができる。さらに、不飽和カルボン酸誘導体としては、上記の不飽和カルボン酸の酸ハライド化合物（例：塩化マレイル）、イミド化合物（例：マレイミド）、エステル化合物（例：マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル

およびグリシジルマレエート）を挙げることができる。

15 上記のグラフト変性剤は単独であるいは組み合わせて使用することができる。

このようなグラフト変性剤のうちでは、不飽和カルボン酸無水物を使用することが好ましく、無水マレイン酸または無水ナジック酸が特に好ましい。

20 上記のような未変性の α -オレフィンランダム弾性共重合体にグラフト変性剤をグラフト重合させる方法の例としては、 α -オレフィンランダム弾性共重合体を溶媒に懸濁もしくは溶解させて、この懸濁液もしくは溶液にグラフト変性剤を添加してグラフト反応させる方法（溶液法）、および、 α -オレフィンランダム弾性共重合体

とグラフト変性剤との混合物を溶融させながらグラフト反応させる方法（溶融法）等を挙げることができる。

5 なお、上記グラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体および後述のグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体または水素添加物（B）は、所望の変性率になるように未変性重合体と変性剤との量などを調整して製造されたグラフト変性物であつてもよいし、予め高グラフト率の変性物を調製した後所望のグラフト率になるように未変性重合体で希釈したグラフト変性物であつてもよい。

10 このようなグラフト反応において、グラフト変性剤は、その反応性を考慮して使用量が設定されるが、一般には、未変性の α -オレフィンランダム弾性共重合体100重量部に対して、1～10重量部の範囲内の量で使用される。

15 こうしてグラフト反応を行うことにより、未反応の α -オレフィンランダム弾性共重合体100重量部あたり、グラフト変性剤が通常は0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部、さらに好ましくは0.1～3重量部の割合でグラフト変性剤がグラフト重合したグラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体を得ることができる。

20 このようなグラフト反応を行う際には、ラジカル開始剤を使用することにより、グラフト効率を向上させることができる。ここで使用されるラジカル開始剤としては、有機ペルオキシド、有機ペルエステルおよびアゾ化合物など公知のラジカル開始剤を使用することができる。ラジカル開始剤を使用する場合に、この使用量は未変性

の α -オレフィンランダム弾性共重合体100重量部に対して、通常は0.01～20重量部である。

上記のようなグラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体の中でも、エチレン含有量35～50モル%であり実質的に非晶性のグラフト変性エチレン・プロピレンランダム共重合体ゴム若しくはグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴムを使用することにより、コネクタの熱劣化による靱性の低下を効率的に抑制することができる。

本発明において、組成物を形成するグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物(B)は、芳香族ビニル系炭化水素と共役ジエン系化合物とのランダム共重合体あるいはブロック共重合体のグラフト変性物であり、さらに本発明においてはこれらの共重合体の水素添加物のグラフト変性物を使用することもできる。

ここで変性物の調製に使用される芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物の具体的な例としては、スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、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ゴム、水素添加スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴムおよびスチレン・ブタジエンランダム共重合体ゴム等を挙げることができる。ここで水素添加した共重合体ゴムとは、上記の共重合体ゴム中に残存する二重結合の一部または全部を水素添加した共重

合体である。

これらの共重合体中において、芳香族ビニル系炭化水素から誘導される繰返し単位と共役ジエンから誘導される繰返し単位とのモル比（芳香族ビニル炭化水素／共役ジエン）は、通常は10／90～70／30であり、好ましくは20／80～50／50である。

この芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物について135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常は0.01～1.0dl/g、好ましくは0.08～7dl/gの範囲内にあり、ガラス転移温度（ T_g ）は、通常は0℃以下、好ましくは-10℃以下、特に好ましくは-20℃以下である。また、X線回折法により測定した結晶化度は0～10%、好ましくは0～7%、特に好ましくは0～5%の範囲内にある。

本発明で使用されるグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体は、上記のような未変性の芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体を、上記グラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体の製造方法と同様に、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物あるいは不飽和カルボン酸誘導体を用いてグラフト変性することにより製造される。

ここで使用される不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物あるいは不飽和カルボン酸誘導体の例としては、上記グラフト変性 α -オレフィンランダム弾性共重合体を製造する際に使用される化合物を挙げることができ、このようなグラフト変性剤は、単独であるいは組み合わせて使用することができる。

このようなグラフト変性剤のうちでは、不飽和カルボン酸無水物

を使用することが好ましく、無水マレイン酸または無水ナジック酸が特に好ましい。

上記のような未変性の共重合体またはその水素添加物にこのようなグラフト変性剤をグラフト重合させるには、上記 α -オレフィン
5 ランダム弾性共重合体の変性の際に説明した溶液法および熔融法等の方法を採用することができる。

グラフト反応において、グラフト変性剤は、その反応性を考慮して使用量が設定されるが、一般には、未変性の芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体または水素添加物 100 重量部に対して、
10 1～10 重量部の割合で、好ましくは 1～5 重量部の割合で使用される。グラフト反応を行う際には、上記と同様に有機ペルオキシド、有機ペルエステルおよびアゾ化合物などのラジカル開始剤を使用することができる。

こうしてグラフト反応を行うことにより、未反応の芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体または水素添加物 100 重量部あたり、グラフト変性剤が通常は 0.01～10 重量部、好ましくは
15 0.05～5 重量部の割合でグラフト重合したグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物を得ることができる。

20 こうして得られたグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物は、低結晶性乃至非晶性の共重合体であり、実質的に非晶性であることが好ましい。すなわち、X線回折法により測定した結晶化度が 10%以下、好ましくは 7%以下であり、特に好ましくは 5%以下のグラフト変性共重合体が使用

され、さらに結晶化度が実質的に0%であるグラフト変性共重合体が好ましく使用される。従って、このグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物には、明確な融点を示さないものが多い。さらに、このように結晶化度が低いため、このグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物は軟質であり、引張りモジュラスは、通常は0.1 kg/cm²以上20000 kg/cm²未満、好ましくは1 kg/cm²～15000 kg/cm²の範囲内にある。

また、このグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物のメルトインデックス（190℃で測定した値）は、通常は0.1～30 g/10分、好ましくは1.0～20 g/10分、特に好ましくは2.0～15 g/10分の範囲内にある。

さらに、このグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物のガラス転移温度（T_g）は、通常は-150～+50℃、好ましくは-80～-20℃の範囲内にあり、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]は、通常は0.01～1.0 dl/g、好ましくは1～5 dl/gの範囲内にある。

上記のようなグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物を使用することにより、熱劣化によるコネクタの靱性の低下を効率的に抑制することができる。特に高温で長期間使用する場合においては、水素添加物を用いることが好ましい。

本発明では、グラフト変性α-オレフィンランダム共重合および

グラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物（Ｂ）として、上記のうちでもグラフト変性エチレン・プロピレン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体水素添加物のグラフト変性物が好ましく用いられる。

5 本発明においてグラフト変性 α -オレフィンランダム共重合およびグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物（Ｂ）は、単独で使用することもできるし、組み合わせることもできる。特にほぼ等量ずつ配合したものが諸物性のバランス上優れている。

10 上記のグラフト変性 α -オレフィンランダム共重合体および／またはグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体または水素添加物（B）は、これらの樹脂の特性を損なわない範囲内で上記のグラフト変性重合体が他の重合体あるいは共重合体を含んでいてもよい。

15 離型剤 (C)

本発明で使用される樹脂組成物には、上記のような芳香族ポリアミド（Ａ）およびグラフト変性共重合体（Ｂ）と、さらに離型剤であるポリエチレンワックス、特定の脂肪族カルボン酸の金属塩の内のいずれかの離型剤（Ｃ）が含有されている。

20 ここで使用されるポリエチレンワックスは、通常は500～11000、好ましくは1000～3000の平均分子量（粘度法により測定）を有するエチレンの重合体である。このポリエチレンワックスの軟化温度は、通常は110～145℃、好ましくは125～135℃の範囲内にある。このポリエチレンワックスは、通常はエ

チレンの単独重合体であるが、その特性を損なわない範囲内でエチレン以外の α -オレフィンが共重合していてもよい。この場合にエチレン以外の α -オレフィンの共重合量は通常は0～45重量%である。

- 5 また、ここで使用されるカルボン酸金属塩（C）としては、炭素原子数26～32の脂肪族カルボン酸の金属塩である。具体的には、炭素原子数26～32の脂肪族カルボン酸の金属塩としては、セロチン酸、モンタン酸およびメリシン酸などの金属塩を挙げることができる。またこれらの脂肪族カルボン酸と塩を形成する金属としては、
- 10 周期律表第I属、第II属および第III属の金属を挙げることができる。このような炭素原子数26～32の脂肪族カルボン酸の金属塩のうちでは、モンタン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸リチウムを挙げることができる。中でもナトリウム塩が好ましい。このような脂肪族カルボン酸の金属塩の中でもモンタン酸の
- 15 ナトリウム塩が特に好ましく、このモンタン酸のナトリウム塩は、例えばヘキストジャパン社製のHostamont NAV-101等の市販品として入手することができる。

- このようなポリエチレンワックスおよび炭素原子数26～32の脂肪族カルボン酸の金属塩（C）は単独で使用することもできるし、
- 20 組み合わせて使用することもできる。

 離型剤として脂肪族ポリアミドなどの樹脂に通常使用されるステアリン酸カルシウムやステアリン酸マグネシウム等は、上記芳香族ポリアミド（A）およびグラフト変性共重合体（B）からなる組成物に添加しても成形時に発砲し、得られるコネクタが良好な物性を

示さない。

本発明のコネクタを製造する際に使用される樹脂組成物は、上記のような芳香族ポリアミド(A)を65～90重量%、好ましくは70～80重量%の範囲内の量で、グラフト共重合体(B)を10
5 ～35重量%、好ましくは20～30重量%の範囲内の量で、そして離型剤(C)を、0.1～1.0重量%、好ましくは0.1～0.5重量%の範囲内の量で含有している。ただし、本発明で使用される組成物中において、上記芳香族ポリアミド(A)とグラフト共重合体(B)との合計量は100重量%であり、上記離型剤(C)の配合量は、上記芳香族ポリアミド(A)とグラフト共重合体(B)と
10 の合計量は100重量%に対する値である。

本発明のコネクタを形成するポリアミド樹脂組成物の比重は、通常は1.05～1.12、好ましくは1.07～1.10程度であり、コネクタを製造する樹脂として比較的広汎に使用されているポリブチレンテレフタレートが1.31程度、ナイロン66が1.14程度
15 であることと比較すると、上記のようなポリアミド樹脂組成物を使用することによりコネクタの軽量化を図ることができる。

酸化防止剤(D)

本発明のコネクタを形成する組成物は、上記特定の芳香族ポリアミド(A)、グラフト共重合体(B)および特定の離型剤(C)と
20 からなるものであるが、この組成物には、酸化防止剤(D)を配合することができる。酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤など公知の酸化防止剤を使用することができるが、これらのなかでも特に、ヒンダードフ

エノール系酸化防止剤およびイオウ系酸化防止剤を用いることが好ましい。

さらに、ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、分子量が通常は500以上、好ましくは540以上、さらに好ましくは600以上の化合物が有効性が高い。さらにこのヒンダードフェノール系酸化防止剤について空気中で測定した熱重量分析曲線における10%減量温度(TGA)が、通常は300℃以上のものが使用され、このTGAが320℃以上である化合物が好ましく、さらに350℃以上である化合物が特に好ましい。なお、この熱重量分析曲線とは、リガクデンキ(株)製の熱分析装置TG-DTAを用いて、10℃/分の昇温速度の測定条件で測定して得られた曲線をいう。このような分子量およびTGAを有するヒンダードフェノール系酸化防止剤は、成形の際の加熱によっても分解しにくい。

このような特性を有するヒンダードフェノール系酸化防止剤の例としては、

n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート：(分子量530、TGA10%減量温度305℃)、

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン：(分子量544、TGA10%減量温度323℃)、

1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンジルベンゼン：(分子量774、TGA10%減量温度338℃)、

1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)-s-

トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン：(分子量783、TGA
10%減量温度347℃)、

5 エチレングリコール-ビス〔3,3-ビス(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロ
キシフェニル)プロピレート〕：(分子量794、TGA10%減量
温度344℃)、

テトラキス〔メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフ
ェニル)プロピオネート〕メタン：(分子量1176、TGA10
%減量温度355℃)、

10 3,9-ビス〔2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェ
ニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル〕2,4,8,10-テト
ラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン：(分子量741、TGA10
%減量温度372℃)、

15 1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロ
キシフェニル)プロピオネート〕：(分子量639、TGA10%
減量温度314℃)、

トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-
ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕：(分子量587、TGA
10%減量温度311℃)、

20 N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシ
ンナムアミド)：(分子量637、TGA10%減量温度330
℃)、

N,N'-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プ
ロピオニル〕ヒドラジン：(分子量553、TGA10%減量温度
304℃)、

2,2'-オキサミド-ビス-エチル-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート：(分子量697、TGA10%減量温度323℃)、

2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)テレフタレート：(分子量810、TGA10%減量温度327℃)、

1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート：(分子量1045、TGA10%減量温度346℃)、

2,2'-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、および、

2,2'-ビス[4-{2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナモイルオキシ)}エトキシフェニル]プロパン：(分子量836)を挙げることができる。

これらの化合物は単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。

このようなヒンダードフェノール系酸化防止剤の中でも、2官能以上のフェノールが好ましく、

3,9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、

N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシナムアミド)、

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンおよびn-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-ter

t-ブチルフェニル) プロピオネートが特に好ましい。

また、イオウ系酸化防止剤としては、分子量が通常は600以上、好ましくは620以上、さらに好ましくは650以上の化合物が有効性が高い。さらにこのイオウ系酸化防止剤について空気中で測定した熱重量分析曲線(TGA)における10%減量温度が通常は280℃以上のものが使用され、このTGAが290℃以上である化合物が好ましく、さらに300℃以上である化合物が特に好ましい。このような分子量およびTGAを有するイオウ系酸化防止剤は、成形の際の加熱によっても分解しにくい。

さらにイオウ系酸化防止剤として、次式 [III] で表される化合物が好ましく使用される。

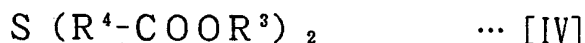


上記式 [III] において、 R^1 は、通常は炭素原子数3～20、好ましくは5～20の炭化水素基を表す。また、 R^2 は、通常は炭素原子数1～5、好ましくは1～3の二価の炭化水素基を表す。なお、炭素原子に結合している4個のイオウ含有基は、同一の基であっても良いし、異なってもよい。

上記式 [III] で表される化合物の具体的な例としては、

ペンタ(エリスリチル-テトラ-β-メルカプトラウリル) プロピオネート：(分子量1160、TGA 10%減量温度300℃)を挙げることができる。

また、イオウ系酸化防止剤として、上記式 [III] で表される化合物の他に次式 [IV] で表される化合物を使用することもできる。



ただし、上記式 [IV] において R^3 は、通常は炭素原子数 15 ~ 30、好ましくは 18 ~ 30 のアルキル基を表し、 R^3 中にはイオウ原子が含まれていても良い。また、 R^4 は、アルキル基を有することもある二価の芳香族基、アルキル基を有することもある二価の脂環族アルキル基、二価のアルキル基、または、単結合を表す。

上記式 [IV] で表される化合物の具体的な例としては、

ジステアрилチオ-ジ-1,1'-メチルプロピオネート：（分子量 696、TGA 10%減量温度 296℃）、

ミリスチルステアрилチオジプロピオネート：（分子量 626、TGA 10%減量温度 284℃）、

ジステアрилチオジプロピオネート：（分子量 682、TGA 10%減量温度 292℃）、および、

ジステアрилチオジブチレート：（分子量 710、TGA 10%減量温度 296℃）を挙げることができる。

上記イオウ系酸化防止剤のなかでも、式 [III] で表される化合物は、上記特定の芳香族ポリアミド配合すると特に優れた熱安定性を示す。

本発明の樹脂組成物において、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とイオウ系酸化防止剤との合計配合量は、樹脂成分 100 重量部に対して、通常は 0.2 ~ 4 重量部、好ましくは 0.5 ~ 2 重量部の量で配合される。また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤およびイオウ系酸化防止剤の両者を使用することが特に好ましく、この場合には、両者の配合重量比は通常は 1 : 5 ~ 5 : 1、好ましくは 1 : 3 ~ 3.5 : 1 の範囲内にある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、さらにその特性を損なわない範囲内で、無機充填剤、有機充填剤、熱安定剤、耐候性安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、天然油および合成油等の添加剤が配合されていてもよい。

また、この組成物にはその特性を損なわない範囲内で、耐熱性樹脂を配合することもできる。このような耐熱性熱可塑性樹脂の例としては、PPS（ポリフェニレンスルフィド）、PPE（ポリフェニレンエーテル）、PES（ポリエーテルスルフォン）、PEI（ポリエーテルイミド）およびLCP（液晶ポリマー）などを挙げることができる。さらにこれらの樹脂の変性物を挙げることができる。特に本発明においてはポリフェニレンスルフィドが好ましい。

このような耐熱性熱可塑性樹脂の含有率は、通常は50重量%未満、好ましくは0～40重量%である。

コネクタ

本発明のコネクタを製造するに際しては、まず、上記芳香族ポリアミド（A）とグラフト変性弾性共重合体（B）と離型剤である化合物（C）、さらに必要により配合される酸化防止剤（D）等とを混合して溶融して樹脂組成物を調製する。この際、押出し機、ニーダーなどのような通常の混練装置を用いることができる。なお、離型剤（C）は、樹脂組成物を調製後、添加しても良い。

こうして得られた樹脂組成物を用いて、従来から採用されている方法、例えば射出成形法などを採用して図1および図2に示すようなコネクタ本体を製造することができる。

図1および図2に示すように本発明のコネクタは、上記ポリアミド樹脂組成物から形成された雌コネクタハウジング1、雄コネクタハウジング2を備えている。雌コネクタハウジング1には多数のターミナル収容室3aが形成されており、これらのターミナル収容室3aのそれぞれに、雌ターミナル4が、雌コネクタハウジングと一体成形された係止片（ランス）5aによって保持されている。一方、雄コネクタハウジング2にも多数のターミナル収容室3bが形成されており、これらのターミナル収容室3bのそれぞれに、雄コネクタハウジング2と前記雌コネクタハウジング1を結合したときに、雌コネクタハウジング1側の多数の雌ターミナル4と接触する雄ターミナル6がそれぞれ雄コネクタハウジング2と一体成形された係止片（ランス）5bによって保持されている。このような構成を有する本発明のコネクタは、雌コネクタハウジング1の前半部分の嵌合部7に雄コネクタハウジング2の前半部分を嵌合し、弾性係止片8と係止突起9とからなる係止手段によって、両者を係合し、雌ターミナル4と雄ターミナル6を電氣的に接続する。

このような構成を有する本発明のコネクタは、従来のコネクタとして使用することができるほか、特に自動車のエンジンルーム内のような加熱冷却が繰り返される条件下で使用されるコネクタとして好適である。すなわち、本発明のコネクタは、優れた耐熱性を有していることは勿論、このコネクタを一旦加熱した後の靱性の低下が少ない。例えば、自動車のエンジンルーム内で使用されるような場合には、従来のコネクタは、加熱により靱性が低下し、コネクタの耐久性が低下する。本発明のコネクタは、上記のような靱性の低下

が少なく、加熱によっても必要な伸び率が保持される。

本発明のコネクタは、高温に長時間晒された場合であっても靱性が低下しない。

特に、本発明のコネクタのハウジングを形成する樹脂組成物は、
5 金型離型性が良好であるので、生産性に優れており、生産性も良好である。

さらに、本発明のコネクタのハウジングを形成している樹脂組成物は、従来のコネクタを形成している樹脂よりも比重が低いことから、コネクタの軽量化を図ることができる。

10 また、本発明のコネクタのハウジングを形成する樹脂組成物は吸水率が低くいと共に耐薬品性にも優れているので、コネクタが水と接触する場合であっても高い寸法安定性を有している。

実施例

次に本発明の実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、
15 本発明はこれら実施例によって限定的に解釈されるべきではない。

合成例 1

以下に記載するようにして芳香族ポリアミド (A) を調製した。

芳香族ポリアミド (A) の調製

20 1,6-ジアミノヘキサン 255.6 g (2.2 モル)、テレフタル酸 201 g (1.2 モル) およびアジピン酸 144.7 g (0.99 モル) と、触媒として次亜リン酸ナトリウム 0.45 g (4.25×10^{-3} モル) と、イオン交換水 148 ml とを 1 リットルの反応器に仕込み、窒素置換後、250℃、35 kg/cm² の条件で 1 時間反応を行った。テレフタル酸とアジピン酸とのモル比は 55 : 45 である。

1 時間経過後、この反応器内に生成した反応生成物を、この反応器と連結され、かつ圧力を約 10 kg/cm^2 低く設定した受器に抜き出し、極限粘度 (30°C 濃硫酸中で測定、以下同様) $[\eta]$ が 0.15 dl/g のポリアミド前駆体 545 g を得た。

- 5 次いで、このポリアミド前駆体を乾燥し、二軸押出機を用いてシリンドー設定温度 330°C で熔融重合して芳香族ポリアミドを得た。

この芳香族ポリアミド A の組成は次の通りである。

ジカルボン酸成分単位中におけるテレフタル酸成分単位含有率は、
55 モル%、アジピン酸成分単位含有率は、45 モル%である。

- 10 また、この芳香族ポリアミドの物性は次の通りである。

極限粘度 (30°C 濃硫酸中で測定) $\dots 1.0 \text{ dl/g}$ 、

融点 $\dots 313^\circ\text{C}$

ガラス転移温度 $\dots 80^\circ\text{C}$

合成例 2

- 15 以下に記載するようにして 2 種類の変性 (共) 重合体 [変性共重合体 (B-a)、変性共重合体 (B-b)] を得た。

変性共重合体 (B-a) の調製

- 20 エチレンとプロピレンとが 81 : 19 のモル比で共重合しているエチレン・プロピレン共重合体ゴムを常法に従って製造した。この共重合体について 135°C のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 2.19 dl/g である。

常法に従って、このエチレン・プロピレン共重合体ゴムに無水マレイン酸をグラフト重合させて、無水マレイン酸グラフト変性エチレン・プロピレン共重合体ゴムを得た。無水マレイン酸のグラフト

量は0.77重量%であった。

変性共重合体 (B-b) の調製

5 スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体に水素添加することにより得られる水素化スチレン・ブタジエン・スチレンブロックコポリマー（スチレン含量30重量%、シェル化学（株）製：商品名クレイトンG）に無水マレイン酸をグラフト重合させて、無水マレイン酸グラフト変性水素化スチレン・ブタジエン・スチレンブロックコポリマーを得た。無水マレイン酸のグラフト量は1.94重量%であった。

10 実施例 1

 上記合成例1で調製した芳香族ポリアミド（A）：80重量部、合成例2で調製した変性共重合体（B-a）：20重量部、離型剤（C）としてモンタン酸ナトリウム塩（ヘキストジャパン製、ホスタモント、NAV101）：0.25重量部 およびフェノール系酸化防止剤（住友化学（株）製 スミライザーGA-80）0.5重量部、イオウ系酸化防止剤（シプロ化成（株）製 シーノックス412S）0.5重量部を混合し、二軸押出機（池貝鉄鋼（株）製 PCM45）にてシリンダー温度を320℃に設定してペレタイズした。

20 こうして得られたポリアミド樹脂組成物のペレットを射出成形して、所定の試験片およびコネクタを得た。

 射出成形条件

 射出成形機 ： 東芝機械（株）製 IS55EPN

 シリンダー温度 ： 320℃

金型温度 : 50℃

射出圧力 : 900 kg/cm²

評価方法

- (1) 比重 ASTM D792により測定した。
- 5 (2) 吸水率 ASTM D570に準じて、 $3.2 \times 12.7 \times 12.7$ mmの試験片を23℃水中24時間放置し、吸水率を求めた。
- (3) アイゾット衝撃強度 ASTM D256（ノッチ付）により測定した。
- (4) 引張強度、引張伸度 ASTM D638に準じて、試験片ASTM4号片、厚み2mmを用い、試験速度 5 mm/分にて測定した。
- 10 (5) 耐熱性 上記の引張試験片を150℃の空気オーブン中に500時間放置し、上記の引張伸度を求めた。引張伸度の低下の小さいものが耐熱性が良いことを示す。
- 15 (6) 離型性 図3に示す離型力測定装置を取り付けた金型を用いて有底円筒型試験片を成形し、この試験片を金型から抜き取る際の離型力を測定した。
- 20 すなわち、コップ状の成形体を製造し得るオス金型16およびメス金型17を閉鎖状態にして、スプルーランナー11から樹脂を充填してコップ状の成形体12を製造する。冷却後、金型16, 17を解放状態にして、オス金型16の中心部に設けられた突出ピン13で製造されたコップ状の成形体12を押し出す。このときに突出ピン13にかかる圧力を圧力センサー14で測定してこの値を剝離力記録計15で記録した。

金型は、直径 20 mm、深さ 20 mm、肉厚 1 mmの有底円筒型試験片を製造可能である。

実施例 2

5 実施例 1 において、変性共重合体 (B-a) の代わりに、変性共重合体 (B-b) を用いた以外は同様にした。

実施例 3

実施例 1 において、離型剤 C として、モンタン酸ナトリウム塩の代わりにポリエチレンワックス (三井石油化学 (株) 製 ハイワックス 200P) を用いた以外は同様にした。

10 比較例 1

実施例 1 において、離型剤 C を除いた以外は同様にした。

比較例 2

実施例 1 において、離型剤 C として、モンタン酸ナトリウム塩の代わりにステアリン酸カルシウム塩を用いた以外は、同様にした。

15 比較例 3

実施例 1 において、芳香族ポリアミド樹脂組成物の代わりに、ナイロン 66 (宇部興産 (株) 製 2020 UW1) を用いた以外は同様にした。

比較例 4

20 実施例 1 において、芳香族ポリアミド樹脂組成物の代わりに、ポリブチレンテレフタレート (PBT, 大日本インキ (株) 製 BT1000S-01) を用いた以外は同様にした。

上記各実施例、比較例の組成、評価結果を表 1 および表 2 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
芳香族ポリアミド (A)	80	80	80	80	80	NY66単味	PBT単味
変性共重合体 (B-a)	20	—	20	20	20		
変性共重合体 (B-b)	—	20	—	—	—		
離型剤 C (NAV101)	0.5	0.5	—	—	—		
離型剤 C (200P)	—	—	0.5	—	—		
離型剤 C (ステアリン酸 Ca)	—	—	—	—	0.5		
NY66	—	—	—	—	—	100	—
PBT	—	—	—	—	—	—	100
比重 (—)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.14	1.31
吸水率 (%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.2	0.02
アイゾット衝撃強度 (Kg·cm/cm)	70	70	70	80	10	7	5
引張強度 (Kg/cm ²)	650	650	650	650	550	800	550
引張伸び (%)	50	60	50	50	15	80	130
耐熱性 (150℃、500h後の引張伸び度) (%)	20	20	20	20	5	25	8
射出成形性 (—)	良好	良好	良好	良好	発泡	良好	良好
金型離型力 (Kg/cm ²)	4	5	5	>17 離型不能	5	3	3

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
コネクタ重量 (g)	8.92	8.93	8.92	—	8.92	9.51 (調湿前)	10.47
初期	良好	良好	良好	—	良好	良好	良好
	コネクタ保持力 (Kgf)	14.6	14.9	—	14.2	11.0	17.1
	端子保持力 (雌ハング) (Kgf)	13.8	13.5	—	13.6	9.1	11.8
耐熱性 (180℃× 200hr後)	良好	良好	良好	—	良好	良好	不良
	コネクタ保持力 (Kgf)	14.7	14.2	—	14.0	10.9	測定不能
	端子保持力 (雌ハング) (Kgf)	13.7	13.7	—	13.3	8.9	測定不能
射出成形性	良好	良好	良好	良好	発泡	良好	良好
離型性	良好	良好	良好	不能 *1	良好	良好	良好

註) *1 : 離型不能の為評価できなかった。

請求の範囲

1) (A) テレフタル酸成分単位 50～100 モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位 0～50 モル%および／または炭素原子数 4～20 の脂肪族ジカルボン酸成分単位 0～50 モル%とからなるジカルボン酸成分単位と、

脂肪族ジアミン成分単位および／または脂環族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位とからなる繰返し単位から構成され、そして、

30℃濃硫酸中で測定した極限粘度が 0.5～3.0 dl/g の範囲内にあり、かつ融点が 300℃を超える芳香族ポリアミド：65～90 重量%と、

(B) グラフト変性 α -オレフィンランダム共重合体および／またはグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水素添加物：10～35 重量%と、

上記芳香族ポリアミド (A) とグラフト共重合体 (B) との合計量 100 重量%に対して、

(C) ポリエチレンワックスおよび炭素原子数 26～32 の脂肪族カルボン酸金属塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物：0.1～1.0 重量%とからなるポリアミド樹脂組成物から形成されたハウジングを有するコネクタ。

2) (A) テレフタル酸成分単位 50～100 モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位 0～50 モル%および／または炭素原子数 4～20 の脂肪族ジカルボン酸成分単位 0～50 モル%とからなるジカルボン酸成分単位と、

脂肪族ジアミン成分単位および／または脂環族ジアミン成分単位
からなるジアミン成分単位とからなる繰返し単位から構成され、そ
して、

5 30℃濃硫酸中で測定した極限粘度が0.5～3.0 dl/gの範囲
内にあり、かつ融点が300℃を超える芳香族ポリアミド：65～
90重量%と、

(B) グラフト変性 α -オレフィンランダム共重合体および／ま
たはグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体ま
たはその水素添加物：10～35重量%と、

10 上記芳香族ポリアミド(A)とグラフト共重合体(B)との合計
量100重量%に対して、

(C) ポリエチレンワックスおよび炭素原子数26～32の脂肪
族カルボン酸金属塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種類の化
合物：0.1～1.0重量%と、

15 (D) ヒンダードフェノール系酸化防止剤およびイオウ系酸化防
止剤からなる酸化防止剤とからなるポリアミド樹脂組成物から形成
されたハウジングを有するコネクタ。

3) 前記(A) 芳香族ポリアミドにおいて、ジカルボン酸成分単位
は、テレフタル酸成分単位が50～80モル%であり、テレフタル
20 酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位が0～40モル%であり、脂
肪族ジカルボン酸成分単位が20～50モル%である請求項1また
は2に記載のコネクタ。

4) 前記(B) グラフト変性 α -オレフィンランダム共重合体およ
び／またはグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重

合体またはその水素添加物が、グラフト変性エチレン・プロピレン共重合体および／またはスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体水素添加物のグラフト変性物である請求項 1 または 2 に記載のコネクタ。

- 5 5) 前記 (C) 炭素原子数 26 ～ 32 の脂肪族カルボン酸金属塩が、モンタン酸ナトリウムである請求項 1 または 2 に記載のコネクタ。
- 6) 前記 (D) 酸化防止剤が、分子量 500 以上のヒンダードフェノール系酸化防止剤と、分子量 600 以上のイオウ系酸化防止剤とからなる請求項 2 に記載のコネクタ。

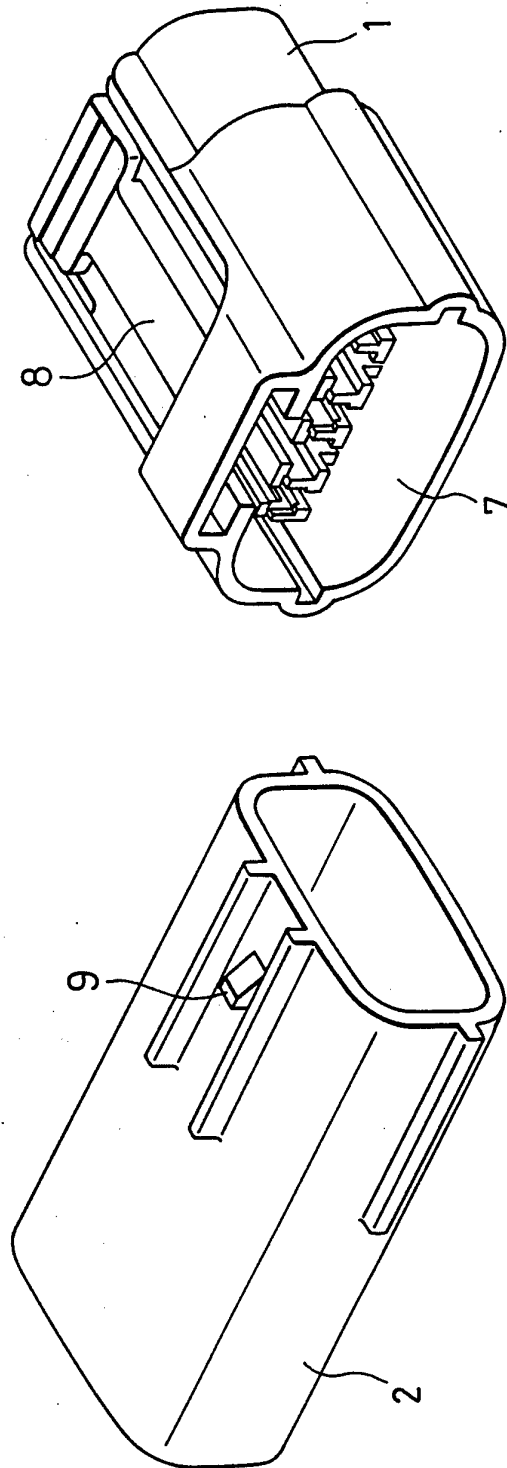
10

15

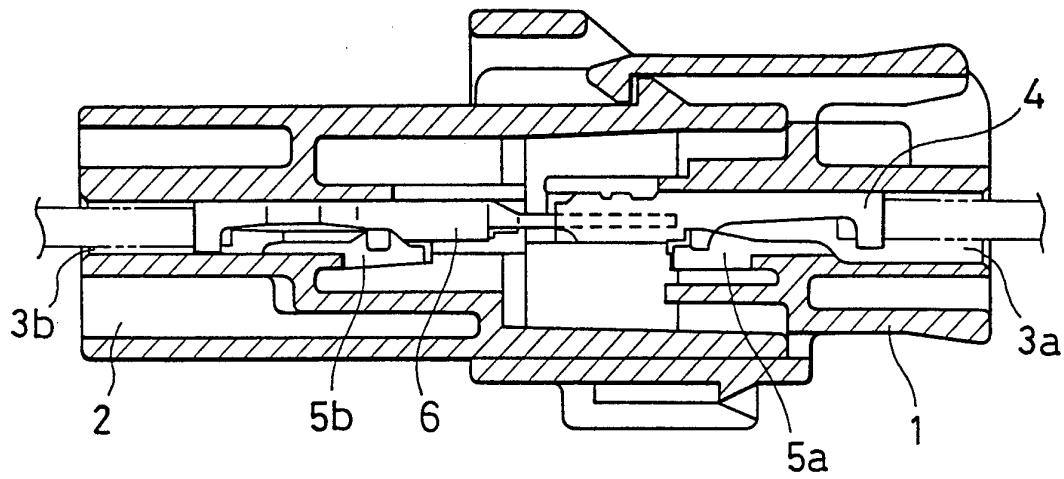
20

1/3

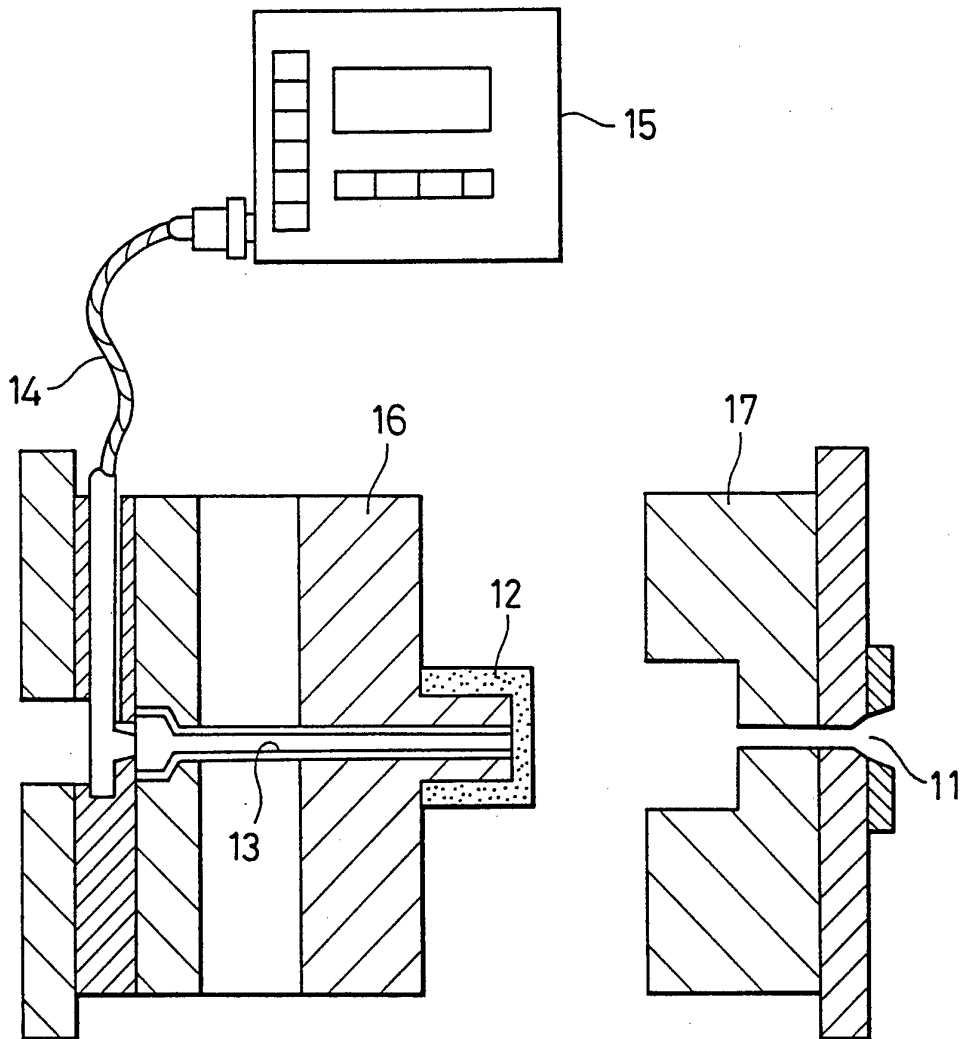
Fig. 1



2/3

Fig. 2

3/3

Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ H01R13/46, C08L77/06, C08K5/09, 5/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ H01R13/46, C08L77/00-77/12, C08K5/09, 5/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A1, 4-202560 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), July 23, 1992 (23. 07. 92), Claim (Family: none)	1-6
Y	JP, A1, 3-163165 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), July 15, 1991 (15. 07. 91), Claim (Family: none)	1, 3-5
Y	JP, A1, 54-63151 (Toyobo Co., Ltd.), May 21, 1979 (21. 05. 79), Line 4, upper right column to line 8, lower left column, page 3 (Family: none)	1, 3-5
Y	JP, A1, 59-27948 (Toray Industries, Inc.), February 14, 1984 (14. 02. 84), Line 16, lower right column, page 3 to line 7, upper right column, page 4 (Family: none)	2, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 19, 1993 (19. 11. 93)

Date of mailing of the international search report

December 14, 1993 (14. 12. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁵ H01R13/46, C08L77/06, C08K5/09, 5/13		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁵ H01R13/46, C08L77/00-77/12, C08K5/09, 5/13		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1993年 日本国公開実用新案公報 1971-1993年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A1, 4-202560 (三井石油化学工業株式会社), 23. 7月. 1992 (23. 07. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, A1, 3-163165 (三井石油化学工業株式会社), 15. 7月. 1991 (15. 07. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3-5
Y	JP, A1, 54-63151 (東洋紡績株式会社),	1, 3-5
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
19. 11. 93		14.12.93
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 下野 和行 電話番号 03-3581-1101 内線 3521

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	21. 5月. 1979 (21. 05. 79), 第3頁右上欄第4行—第3頁左下欄第8行, (ファミリーなし) JP, A1, 59-27948 (東レ株式会社), 14. 2月. 1984 (14. 02. 84), 第3頁右下欄第16行—第4頁右上欄第7行, (ファミリーなし)	2, 6