

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77205

(P2010-77205A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 77/06 (2006.01)	CO8L 77/06	4J002
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	
CO8K 7/04 (2006.01)	CO8K 7/04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2008-244716 (P2008-244716)	(71) 出願人	000000206
(22) 出願日	平成20年9月24日 (2008.9.24)		宇部興産株式会社
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
		(72) 発明者	前田 修一
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	倉知 幸一郎
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	下川 雅人
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	中川 知之
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】低吸水性でありながら、十分な高分子量化が達成され、融点と熱分解温度の差から見積もられる成形可能温度幅が広く、熔融成形性に優れ、かつ機械的強度に優れ、さらに、従来の脂肪族ポリアミド樹脂に比較して、耐薬品性、耐加水分解性などに優れたポリアミド樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】カルボン酸成分が蔞酸からなり、ジアミン成分が1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンの混合物(以下、「C9ジアミン混合物」という。)及び1,6-ヘキサレンジアミン(以下、「C6ジアミン」という。)からなり、C9ジアミン混合物とC6ジアミンのモル比が1:99~99:1であるポリアミド樹脂に、無機充填材を含むことを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

カルボン酸成分が蔞酸からなり、ジアミン成分が 1, 9 - ノナンジアミンと 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンの混合物（以下、「C9 ジアミン混合物」という。）及び 1, 6 - ヘキサンジアミン（以下、「C6 ジアミン」という。）からなり、C9 ジアミン混合物と C6 ジアミンのモル比が 1 : 99 ~ 99 : 1 であるポリアミド樹脂に、無機充填材を含むことを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】

前記無機充填材が、補強繊維及び / 又は無機粒子である、請求項 1 記載のポリアミド樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記ポリアミド樹脂は、96% 硫酸を溶媒とし、濃度が 1.0 g/dl のポリアミド樹脂溶液を用いて 25 で測定した相対粘度（ η_r ）が 1.8 ~ 6.0 である、請求項 1 または 2 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ポリアミド樹脂は、窒素雰囲気下、10 / 分の昇温速度で測定した熱重量分析における 1% 重量減少温度と窒素雰囲気下、10 / 分の昇温速度で測定した示差走査熱量法により測定した融点との温度差が 50 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリアミド樹脂は、C9 ジアミン中の 1, 9 - ノナンジアミン、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミンのモル比が 5 : 95 ~ 95 : 5 であるジアミン成分とからなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物。

20

【請求項 6】

前記補強繊維が、ガラス繊維及び / 又は炭素繊維である、請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 7】

前記無機粒子が、タングステン粒子である、請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 8】

前記無機粒子が、磁性粒子である、請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、新規なポリアミド樹脂組成物に関する。詳しくは、ジカルボン酸成分が蔞酸であるポリアミド樹脂に補強繊維を配合したポリアミド樹脂組成物であって、耐薬品性、機械的物性に優れながら、成形可能温度幅が広く、成形加工性に優れ、かつ低吸水性、耐加水分解性などにも優れたポリアミド樹脂に補強繊維を配合したポリアミド樹脂組成物に関するものである。

40

【背景技術】**【0002】**

ナイロン 6、ナイロン 66 などに代表される結晶性ポリアミドは、その優れた特性と溶融成形の容易さから、衣料用、産業資材用繊維、あるいは汎用のエンジニアリングプラスチックとして広く用いられているが、一方では吸水による物性変化、酸、高温のアルコール、熱水中での劣化などの問題点も指摘されており、より寸法安定性、耐薬品性に優れたポリアミドへの要求が高まっている。

【0003】

一方、ジカルボン酸成分として蔞酸を用いるポリアミド樹脂はポリオキサミド樹脂と呼ばれ、同じアミノ基濃度の他のポリアミド樹脂と比較して融点が高いこと、吸水率が低い

50

ことが知られ（特許文献1）、吸水による物性変化が問題となっていた従来のポリアミドが使用困難な分野での活用が期待される。

【0004】

これまでに、ジアミン成分として種々の脂肪族直鎖ジアミンを用いたポリオキサミド樹脂が提案されている。しかしながら、例えば、ジアミン成分として1,6-ヘキサレンジアミンを用いたポリオキサミド樹脂は融点（約320）が熱分解温度（窒素中の1%重量減少温度；約310）より高いため（非特許文献1）、熔融重合、熔融成形が困難であり実用に耐えうるものではなかった。

【0005】

ジアミン成分が1,9-ノナンジアミンであるポリオキサミド樹脂（以後、PA92と略称する）については、L. Francoらが蓚酸源として蓚酸ジエチルを用いた場合の製造法とその結晶構造を開示している（非特許文献2）。ここで得られるPA92は固有粘度が0.97 dL/g、融点が246のポリマーであるが、強靱な成形体が成形出来ない程度の低分子量体しか得られていない。また、ジカルボン酸エステルとして蓚酸ジブチルを用いた場合について、固有粘度が0.99 dL/g、融点が248のPA92を製造したことが示されている（特許文献2）。この場合も強靱な成形体が成形出来ない程度の低分子量体しか得られていないという問題点がある。

【0006】

また、ポリアミド樹脂を用いた部品の使用条件が厳しい用途では、用途によるが、たとえば、機械的強度、耐燃料性（耐ガソリン性、耐サワーガソリン性など）、耐薬品性（耐凍結防止剤性のほか各種薬品に対する抵抗性）などを改善することに要求がある（たとえば、特許文献3）。

【0007】

本発明者らは、ジカルボン酸成分として蓚酸を用い、ジアミン成分として1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタレンジアミンを特定の比率で用いたポリアミド樹脂が低吸水性でありながら、熔融成形温度幅が広く、しかも諸特性に優れるポリアミド樹脂（PA92C）であることを開示した（特許文献4）。

しかしながら、このポリアミド樹脂は、ジカルボン酸成分として蓚酸を用い、ジアミン成分として1,9-ノナンジアミン、2-メチル-1,8-オクタレンジアミン及び1,6-ヘキサレンジアミンの3種のジアミンを特定の比率で用いたポリオキサミド樹脂ではない。

【非特許文献1】S. W. Shalaby., J. Polym. Sci., 11, 1(1973)

【非特許文献2】L. Franco et al., Macromolecules., 31, 3912(1988)

【特許文献1】特開2006-57033号公報

【特許文献2】特表平5-506466号公報

【特許文献3】特許3036666号

【特許文献4】WO2008/072754

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、十分な高分子量化が達成され、融点と熱分解温度の差から見積もられる成形可能温度幅がより広く、熔融成形性により優れ、さらに、脂肪族直鎖ポリオキサミド樹脂に見られる低吸水性を損なうことなく、耐薬品性、柔軟性、耐加水分解性などに優れた新規なポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ジカルボン酸成分が蓚酸であり、ジアミン成分が1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタレンジアミンの混合物（以下において「C9ジアミン混合物」ともいう。）及び1,6-ヘキサレンジアミン（以下において「C6ジアミン」ともいう。）からなり、かつC9ジアミン

10

20

30

40

50

混合物とC6ジアミンのモル比が1:99~99:1であるポリアミド樹脂(以下において「PA92/62T」ともいう。)に補強繊維を配合することにより、意外にも、本発明者らが先に特許文献3に開示したポリアミド樹脂(PA92C)と同様に、機械的物性、耐薬品性に優れながら、高分子量で、融点と熱分解温度の差が十分に大きく溶融成形性に優れ、さらに直鎖ポリオキサミド樹脂に見られる低吸水性を損なうことなく、従来のポリアミドと比較して耐加水分解性などにも優れるポリアミド樹脂組成物が得られるのみならず、この新規なポリアミド樹脂(PA92/62T)は、PA92Cと比べて、融点がより高く、曲げ弾性率、荷重たわみ温度などの力学的特性がより優れ、コスト的にも有利でありながら、溶融温度幅の減少は許容範囲内であり、低吸水性は実質的に失われぬという特長を有することを見出し、本発明を完成した。

10

【発明の効果】**【0010】**

本発明のポリアミド樹脂組成物は、機械的物性、耐薬品性に優れながら、低吸水性で、溶融重合による高分子量化が可能であり、成形可能温度幅が50以上と広く、さらには60以上と広いことが可能であり、溶融成形性に優れ、さらに耐加水分解性にも優れており、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として広範に使用することができる。本発明のポリアミド樹脂組成物の耐薬品性は耐凍結防止剤性においても優れ、また耐燃料性はガソリンのみならずサワーガソリンなどにも優れることができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0011】**

20

(1)ポリアミド樹脂の構成成分

本発明で用いるポリアミドは、ジカルボン酸成分が萘酸からなり、ジアミン成分が1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンの混合物(以下、「C9ジアミン混合物」という。)及び1,6-ヘキサレンジアミン(以下、「C6ジアミン」という。)からなり、C9ジアミン混合物とC6ジアミンのモル比が1:99~99:1であるポリアミド樹脂に、無機充填材を含むことを特徴とするポリアミド樹脂組成物(PA92/62T)である。

【0012】

本発明で用いるポリアミドの製造に用いられる萘酸源としては、萘酸ジエステルが用いられ、これらはアミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はなく、萘酸ジメチル、萘酸ジエチル、萘酸ジ*n*- (または*i*-)プロピル、萘酸ジ*n*- (または*i*-、または*t*-)ブチル等の脂肪族1価アルコールの萘酸ジエステル、萘酸ジシクロヘキシル等の脂環式アルコールの萘酸ジエステル、萘酸ジフェニル等の芳香族アルコールの萘酸ジエステル等が挙げられる。

30

【0013】

上記の萘酸ジエステルの中でも炭素原子数が3を超える脂肪族1価アルコールの萘酸ジエステル、脂環式アルコールの萘酸ジエステル、芳香族アルコールの萘酸ジエステルが好ましく、その中でも萘酸ジブチル及び萘酸ジフェニルが特に好ましい。

【0014】

本発明のポリアミド樹脂に用いるC9ジアミン混合物における1,9-ノナンジアミン成分と2-メチル-1,8-オクタンジアミン成分のモル比は、一般的には1:99~99:1であり、好ましくは5:95~95:5、より好ましくは5:95~40:60又は60:40~95:5、特に5:95~30:70又は70:30~90:10である。1,9-ノナンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン及び1,6-ヘキサレンジアミンを上記の特定量共重合することにより、成形可能温度幅が広く、溶融成形性に優れ、かつ低吸水性、耐薬品性、耐加水分解性、透明性などにも優れたポリアミドが得られる。

40

【0015】

本発明のポリアミド樹脂においては、ジアミン成分として、上記C9ジアミン混合物(1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンの混合物)に1,6-

50

ヘキサンジアミンを混合したものをを用いる。C9ジアミン混合物と1,6-ヘキサンジアミンのモル比は、1:99~99:1である。C9ジアミン混合物に対して1,6-ヘキサンジアミンをモル比で1/99以上混合することにより、ジカルボン酸成分として蓚酸、ジアミン成分としてC9ジアミン混合物からなるポリアミド樹脂(PA92C)の上記の優れた効果を実質的に保持しながら(特に溶融成形性、低吸水性を損なうことなく)、ポリアミド樹脂の融点が上昇し特に力学的物性を向上させることができる。C9ジアミン混合物と1,6-ヘキサンジアミンのモル比は、好ましくは5.1:94.9~99:1、より好ましくは10:90~99:1、さらに好ましくは20:80~99:1である。特に30:70~98:2、さらに30:70~90:10(さらに30:70~70:30)であることが好ましい。本ポリアミド樹脂においては、C9ジアミン混合物に対して1,6-ヘキサンジアミンをモル比で1/99以上共重合することによって融点への変化は明瞭に現れ、樹脂の融点は上昇するが、1,6-ヘキサンジアミンがモル比で99/1以内であれば溶融成形性は許容できるものが得られる。また、1,6-ヘキサンジアミンがモル比で80/20以内であればポリアミド樹脂の融点は300以下となり、重合及び成形加工(溶融成形性)がより容易であり、70/30以内であれば融点が280以下になって、溶融成形性がより容易となるのでより好ましい。

10

【0016】

(2)ポリアミド樹脂の製造

本発明に用いるポリアミド樹脂PA92/62Tは、ポリアミドを製造する方法として知られている任意の方法を用いて製造することができる。本発明者らの研究によれば、ジアミン及び蓚酸ジエステルをバッチ式又は連続式で重縮合反応させることにより得ることができる。具体的には、以下の操作で示されるような、(i)前重縮合工程、(ii)後重縮合工程の順で行うのが好ましい。

20

【0017】

(i)前重縮合工程:まず反応器内を窒素置換した後、ジアミン(ジアミン成分)及び蓚酸ジエステル(蓚酸源)を混合する。混合する場合にジアミン及び蓚酸ジエステルが共に可溶性溶媒を用いても良い。ジアミン成分及び蓚酸源が共に可溶性溶媒としては、特に制限されないが、トルエン、キシレン、トリクロロベンゼン、フェノール、トリフルオロエタノールなどを用いることができ、特にトルエンを好ましく用いることができる。例えば、ジアミンを溶解したトルエン溶液を50に加熱した後、これに対して蓚酸ジエステルを加える。このとき、蓚酸ジエステルと上記ジアミンの仕込み比は、蓚酸ジエステル/上記ジアミンで、0.8~1.5(モル比)、好ましくは0.91~1.1(モル比)、更に好ましくは0.99~1.01(モル比)である。

30

【0018】

このように仕込んだ反応器内を攪拌及び/又は窒素バブリングしながら、常圧下で昇温する。反応温度は、最終到達温度が80~150、好ましくは100~140の範囲になるように制御するのが好ましい。最終到達温度での反応時間は3時間~6時間である。

【0019】

(ii)後重縮合工程:更に高分子量化を図るために、前重縮合工程で生成した重合物を常圧下において反応器内で徐々に昇温する。昇温過程において前重縮合工程の最終到達温度、すなわち80~150から、最終的に220以上300以下、好ましくは230以上280以下、更に好ましくは240以上270以下の温度範囲にまで到達させる。昇温時間を含めて1~8時間、好ましくは2~6時間保持して反応を行うことが好ましい。さらに後重合工程において、必要に応じて減圧下での重合を行うこともできる。減圧重合を行う場合の好ましい最終到達圧力は0.1MPa未満~13.3Paである。

40

【0020】

本発明に用いるポリアミド樹脂の製造方法の具体的例を説明する。

まず原料の蓚酸ジエステルを容器内に仕込む。容器は、後に行う重縮合反応の温度およ

50

び圧力に耐え得るものであれば、特に制限されない。その後、容器を原料のジアミンと混合する温度まで昇温させ、次いでジアミンを注入し重縮合反応を開始させる。原料を混合する温度は、原料の蔞酸ジエステルおよびジアミンの融点以上、沸点未満の温度であり、かつ蔞酸ジエステルとジアミンの重縮合反応によって生じるポリオキサミドが熱分解しない温度であれば特に制限されない。例えば、1,9-ノナンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、1,6-ヘキサジアミンの混合物からなり、かつC9ジアミン(1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンの混合物)と1,6-ヘキサジアミンのモル比が1:99~99:1であるジアミンと蔞酸ジブチルを原料とするポリオキサミド樹脂の場合、上記混合温度は15 から300 が好ましい。また、C9ジアミン(1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンの混合物)と1,6-ヘキサジアミンのモル比は、約5:95~90:10の場合、常温で液状か又は50 程度に加温するだけで液化するので取り扱いやすいためより好ましい。混合温度が縮合反応によって生成するアルコールの沸点以上の場合、アルコールを留去、凝縮する装置を備えた容器を用いるのが望ましい。また、縮合反応によって生成するアルコール存在下で加圧重合する場合には、耐圧容器を用いる。蔞酸ジエステルとジアミンの仕込み比は、蔞酸ジエステル/上記ジアミンで、0.8~1.2(モル比)、好ましくは0.91~1.09(モル比)、更に好ましくは0.98~1.02(モル比)である。

10

【0021】

次に、容器内をポリオキサミド樹脂の融点以上かつ熱分解しない温度以下に昇温する。例えば、C9ジアミン(1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンの混合物)と1,6-ヘキサジアミンからなり、かつC9ジアミン(1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンの混合物)と1,6-ヘキサジアミンのモル比が50:50であり、さらに1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンのモル比が50:50であるジアミンと蔞酸ジブチルを原料とするポリオキサミド樹脂の場合、融点は261 であることから270 から300 に昇温するのが好ましい(圧力は、2MPa~4MPa)。生成したアルコールを留去しながら、必要に応じて常圧窒素気流下もしくは減圧下において継続して重縮合反応を行う。耐圧容器内で原料を混合し、縮合反応によって生成するアルコール存在下で加圧重合する場合は、まず生成したアルコールを留去しながら放圧する。その後、必要に応じて常圧窒素気流下もしくは減圧下において継続して重縮合反応を行う。減圧重合を行う場合の好ましい最終到達圧力は760~0.1Torrである。温度は、270~300 が好ましい。また、アルコールは水冷コンデンサで冷却して液化し、回収する。

20

30

【0022】

(3) ポリアミド樹脂の性状及び物性

本発明に用いるポリアミド樹脂PA92Cの分子量に特別の制限はないが、96%濃硫酸を溶媒とし、ポリアミド樹脂濃度が1.0g/dlの溶液を用い、25 で測定した相対粘度 r が1.8~6.0の範囲内である。好ましくは2.0~5.5であり、2.5~4.5が特に好ましい。 r が1.8より低いと成形物が脆くなり物性が低下する。一方、 r が6.0より高いと溶融粘度が高くなり、成形加工性が悪くなる。

【0023】

本発明に用いるポリアミド樹脂は、カルボン酸成分として蔞酸を用い、ジアミン成分として1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンを共重合することで、蔞酸と1,9-ノナンジアミンからなるポリアミドと比べて、上記相対粘度を増加させること、すなわち分子量を増加させることが可能である。また、本発明に用いるポリアミド樹脂PA92/62Tは、カルボン酸成分として蔞酸を用い、ジアミン成分として1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンにさらに1,6-ヘキサメチレンジアミンを共重合することで、蔞酸と1,9-ノナンジアミン及び2-メチル-1,8-オクタンジアミンからなるポリアミドと比べて、樹脂の融点を上昇させることが可能である。

40

【0024】

50

(4) 補強繊維

本発明は、上記のポリアミド樹脂に補強繊維を配合することを特徴とするが、その補強繊維としては、格別に限定されず、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、鉱物繊維などの無機繊維、ポリアミド樹脂より強靱なアラミド繊維などの有機繊維を挙げることができる。補強繊維を配合することで、組成物の強度、耐クリープ性などの物性が改良される効果が顕著である。特にガラス繊維と炭素繊維が好ましい。

【0025】

ガラス繊維も、特に制限されない。ガラス繊維径も限定されないが、5 ~ 15 μm のものが好ましい。

【0026】

繊維長は、用途により短繊維のもののほか、長繊維でもよいが、5 ~ 1000 μm が好ましい。

【0027】

ガラス繊維の配合割合は、樹脂全体100質量部に対して2 ~ 40質量部が好適であり、2 ~ 38質量部がより好ましく、3 ~ 35質量部が好ましい。ガラス繊維の配合量が少ないと、剛性、耐クリープ性の改善が低くなり、またチューブなどとの結合が悪くなるおそれがある。一方、ガラス繊維の配合量が多くなると、組成物の流動性が悪くなり、ショートショットの原因になったり表面状態が悪くなる恐れがある。

【0028】

炭素繊維も、ピッチ系、PAN系など、特に制限されないが、物性、導電性などの性能からPAN系の炭素繊維が好ましい。炭素繊維径も限定されないが、5 ~ 15 μm のものが好ましい。また微細炭素繊維も用いることができる。

【0029】

炭素繊維の繊維長は、用途により短繊維のものほか、長繊維でもよいが、5 ~ 1000 μm が好ましい。

【0030】

炭素繊維の配合割合は、樹脂全体100質量部に対して2 ~ 40質量部が好適であり、2 ~ 38質量部がより好ましく、3 ~ 35質量部が好ましい。炭素繊維の配合量が少ないと、剛性、耐クリープ性、導電性の改善が低くなるおそれがあるので、5質量部以上が好ましい。一方、炭素繊維の配合量が40質量部を超えると、組成物の流動性が悪くなり、ショートショットの原因になったり表面状態が悪くなる恐れがあるので好ましくない。

【0031】

本発明に用いるポリアミド樹脂が有する、機械的強度、耐薬品性、低吸水性、耐加水分解性などに優れ、かつ成形可能温度幅が広く、熔融成形性に優れた特性は、ポリアミドに補強繊維を配合した場合にも、基本的にそのまま保持されるとともに、補強繊維の配合により機械的強度や耐熱性などの一定の特性が顕著に向上する。

【0032】

(5) 無機粒子

本発明で使用できる無機粒子としては、金属、金属酸化物、無機化合物などの粒子が挙げられ、用途に応じて適宜選択できる。具体的には、例えばタングステン、鉄、亜鉛、錫、鉛、銅などの金属、タングステン銅、タングステン銀などの金属合金、酸化鉄、酸化亜鉛などの金属酸化物、更に、硫化モリブデン等の硫化物、などの粒子が挙げられる。

【0033】

例えば、本発明のポリアミド樹脂組成物を用いた高比重の成形物の用途においては、密度が5 g/cm^3 以上の無機粒子、例えばタングステン粒子などを好ましく使用できる。また、例えば本発明のポリアミド樹脂組成物を用いた樹脂磁石の用途においては、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライトなどのフェライト、サマリウム - コバルト系、ネオジウム - 鉄 - ボロン系などの希土類磁性材料などの磁性粒子を好ましく使用できる。

【0034】

無機粒子は1種でも2種以上の併用でもよく、また表面処理などが施されていてもよい

10

20

30

40

50

。表面処理としては、チタネート系カップリング剤による表面処理、シラン系表面処理剤による表面処理などが挙げられる。チタネート系カップリング剤による表面処理については例えば前述の特開平 2 - 2 5 5 7 6 0 号公報に記載される公知の手法、シラン系表面処理剤による表面処理については例えば前述の特開平 1 0 - 1 5 8 5 0 7 号公報に記載される公知の方法を採用できる。

【 0 0 3 5 】

本発明において、上述のポリアミド樹脂と無機粒子との質量比は、ポリアミド樹脂 / 無機粒子が 5 0 / 5 0 ~ 5 / 9 5、更に好ましくは 2 0 / 8 0 ~ 5 / 9 5 の範囲内であることができ、この場合、高比重化、磁性化などの特性付与をより簡便に実現できる。

【 0 0 3 6 】**(6) その他の配合できる成分**

本発明に用いるポリアミド樹脂 P A 9 2 / 6 2 T には、本発明の効果を損なわない範囲で他のジカルボン酸成分を混合する事が出来る。萘酸以外の他のジカルボン酸成分としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、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、2, 2 - ジメチルグルタル酸、3, 3 - ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸、また、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、さらにテレフタル酸、イソフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、1, 4 - フェニレンジオキシジ酢酸、1, 3 - フェニレンジオキシジ酢酸、ジ安息香酸、4, 4' - オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジカルボン酸、ジフェニルスルホン - 4, 4' - ジカルボン酸、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸などを単独で、あるいはこれらの任意の混合物を重縮合反応時に添加することもできる。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸を溶融成形が可能な範囲内で用いることもできる。萘酸以外の他のジカルボン酸成分の配合量は、一般的には全ジカルボン酸成分を基準に 5 モル % 以下が好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、本発明に用いるポリアミド樹脂 P A 9 2 / 6 2 T には本発明の効果を損なわない範囲で、他のジアミン成分を混合する事が出来る。1, 9 - ノナンジアミン及び 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミン以外の他のジアミン成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4 - ブタンジアミン、1, 8 - オクタンジアミン、1, 10 - デカンジアミン、1, 12 - ドデカンジアミン、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミン、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサジアミン、2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサジアミン、5 - メチル - 1, 9 - ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン、さらにシクロヘキサジアミン、メチルシクロヘキサジアミン、イソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン、さらに p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、p - キシレンジアミン、m - キシレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミンなどを単独で、あるいはこれらの任意の混合物を重縮合反応時に添加することもできる。1, 9 - ノナンジアミン及び 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジアミン以外の他のジアミン成分の配合量は、一般的には全ジアミン成分を基準に 5 モル % 以下が好ましい。

【 0 0 3 8 】

また、本発明に用いるポリアミド樹脂 P A 9 2 / 6 2 T には本発明の効果を損なわない範囲で、他のポリオキサミドや、芳香族ポリアミド、脂肪族ポリアミド、脂環式ポリアミドなどポリアミド類を混合することが可能である。

【 0 0 3 9 】

更に、ポリアミド以外の熱可塑性ポリマー、エラストマーなども同様に配合することができる。しかし、本発明に用いる新規なポリアミド樹脂 P A 9 2 / 6 2 T は樹脂成分の 5 0 質量 % 以上含まれることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

さらに、本発明のポリアミド樹脂組成物には必要に応じて、フィラー、銅化合物などの安定剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、ガラス繊維、可塑剤、潤滑剤などを重縮合反応時、またはその後に添加することもできる。

【0041】

(7) ポリアミド樹脂組成物の成形加工

本発明のポリアミド樹脂組成物の成形方法としては、ポリアミド樹脂と補強繊維を予めブレンドし、あるいは成形機の途中で補強繊維を投入する、射出、押出、中空、プレス、ロール、発泡、真空・圧空、延伸などポリアミド樹脂組成物に適用できる公知の成形加工方法はすべて可能であり、これらの成形法によってフィルム、シート、成形品、繊維などに加工することができる。

10

【0042】

(8) ポリアミド成形物の用途

本発明の繊維補強ポリアミド樹脂組成物を用いた成形物は、その優れた特性のゆえに様々な用途において有用であり、従来ポリアミド樹脂組成物の成形物が用いられてきた各種成形品、シート、フィルム、パイプ、チューブ、モノフィラメント、繊維、容器等として自動車部材、コンピューター及び関連機器、光学機器部材、電気・電子機器、情報・通信機器、精密機器、土木・建築用品、医療用品、家庭用品など広範な用途に使用できる。とりわけ、補強されているので自動車、電気・電子機器などの用途に有用である。

20

【実施例】

【0043】

[物性測定、成形、評価方法]

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

なお、実施例中の測定は以下の方法により行った。

【0044】

(1) 相対粘度 (r) :

r はポリアミドの96%硫酸溶液(濃度: 1.0 g/dl)を使用してオストワルド型粘度計を用いて25 で測定した。

30

【0045】

(2) 融点 (T_m) 及び結晶化温度 (T_c) :

T_m 及び T_c は、PerkinElmer社製PYRIS Diamond DSC用いて窒素雰囲気下で測定した。30 から300 まで10 /分の速度で昇温し(昇温ファーストランと呼ぶ)、300 で3分保持したのち、-100 まで10 /分の速度で降温し(降温ファーストランと呼ぶ)、次に300 まで10 /分の速度で昇温した(昇温セカンドランと呼ぶ)。可塑剤含有試料では得られたDSCチャートから昇温ファーストランの吸熱ピーク温度を、可塑剤を含まない試料では昇温セカンドランの吸熱ピーク温度をそれぞれ降温ファーストランの発熱ピーク温度を各試料の結晶化温度とした。

【0046】

(3) 1%重量減少温度 (T_d) :

T_d は島津製作所社製THERMOGRAVIMETRIC ANALYZER TGA-50を用い、熱重量分析(TGA)により測定した。20ml/分の窒素気流下室温から500 まで10 /分の昇温速度で昇温し、 T_d を測定した。

40

【0047】

(4) 溶融粘度 :

溶融粘度はティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製溶融粘弾性測定装置ARESに25mmのコーン・プレートを装着して、窒素中、290 、せん断速度0.1 s⁻¹の条件で測定した。

【0048】

(5) フィルム成形 :

50

東邦マシナリー社製真空プレス機 TMB - 10 を用いてフィルム成形を行った。500 ~ 700 Pa の減圧雰囲気下 290 (ナイロン6 を用いた場合は 260、ナイロン66 を用いた場合は 290、ナイロン12 を用いた場合は 230) で5分間加熱溶解させた後、5 MPa で1分間プレスを行いフィルム成形した。次に減圧雰囲気を常圧まで戻したのち室温 5 MPa で1分間冷却結晶化させてフィルムを得た。

【0049】

(6) 吸水率 (飽和吸水率、平衡吸水率) :

ポリアミド樹脂を (5) の条件で成形したフィルム (寸法 : 20 mm × 10 mm、厚さ 0.25 mm ; 重量約 0.05 g) を 23 のイオン交換水に浸漬し、所定時間ごとにフィルムを取り出し、フィルムの重量を測定した。フィルム重量の増加率が 0.2 % 以内の範囲で3回続いた場合にポリアミド樹脂フィルムへの水分の吸収が飽和に達したと判断して、水に浸漬する前のフィルムの重量 (X g) と飽和に達した時のフィルムの重量 (Y g) から式 (1) により飽和吸水率 (%) を算出した。

$$\text{飽和吸水率 (\%)} = 100 (Y - X) / X \quad (1)$$

なお、上記フィルムの成形直後の重量 (X g) と上記フィルムを成形後に湿度 65 %、温度 23 で平衡に達したときの重量 (Y g) から式 (1) により算出した吸水率 (平衡吸水率) をウェットでの吸水率として表中に記載した。

【0050】

(7) 耐薬品性 :

本発明によって得られるポリアミドの熱プレスフィルムを以下に列挙する薬品中に7日間浸漬した後に、フィルムの重量残存率 (%) 及び外観の変化を観測した。濃塩酸、64 % 硫酸、氷酢酸のそれぞれの溶液においては 23 において浸漬した試料について試験を行った。

【0051】

(8) 耐加水分解性 :

本発明によって得られるポリアミドの熱プレスフィルムをオートクレーブに入れ、水 (pH = 7)、0.5 mol/l 硫酸 (pH = 1)、1 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 (pH = 14) 中でそれぞれ 121、60 分間処理した後の重量残存率 (%)、及び外観変化を調べた。

【0052】

(9) 機械的物性 :

以下に示す [1] ~ [4] の測定は、下記の試験片を樹脂温度 290 (ナイロン6 を用いた場合は 260、ナイロン66 を用いた場合は 290、ナイロン12 を用いた場合は 230)、金型温度 80 の射出成形により成形し、これを用いて行った。成形後直ちに調湿せずに 23 で評価したものをドライ、成形後に湿度 65 %、温度 23 で調湿した後に 23 で評価したものをウェットとして表中に記載した。

[1] 引張試験 (引張降伏点強度) : ASTM D638 に記載の Type I の試験片を用いて ASTM D638 に準拠して測定した。

[2] 曲げ試験 (曲げ弾性率) : 試験片寸法 12.7 mm × 12.7 mm × 3.2 mm の試験片を用いて ASTM D790 に準拠し、23 で測定した。

[3] アイゾット衝撃強度 : 試験片寸法 12.7 mm × 12.7 mm × 3.2 mm の試験片を用いて ASTM D256 に準拠し、23 で測定した。

[4] 荷重たわみ温度 : 試験片寸法 12.7 mm × 12.7 mm × 3.2 mm の試験片を用いて ASTM D648 に準拠し、荷重 1.82 MPa で測定した。

【0053】

(10) 耐塩化カルシウム性 :

(5) の条件で成形したフィルムを、23 の飽和塩化カルシウム水溶液に浸漬した。一日後、フィルムの外観を目視で観察し、クラックの有無を評価した。

【0054】

(11) 耐酸化ガソリン性 :

600 ml のトルエンと600 ml のイソオクタンとの混合溶液に0.1 g のターシャルブチルパーオキサイドと0.01 g のステアリン酸銅を加えた酸化ガソリン溶液を60とし、その中に30本の引張試験用試験片を浸漬し、一週間毎に溶液を替え、30日間の物性（引張強度）変化を測定した。

【0055】

〔製造例1：PA92/62T-1〕

攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、ダイヤフラムポンプを直結した原料投入口、窒素ガス導入口、放圧口、圧力調節装置及びポリマー抜き口を備えた内容積が約150リットルの圧力容器に蓚酸ジブチル28.230 kg（139.56モル）を仕込み、圧力容器の内部を純度が99.9999%の窒素ガスで0.5 MPaに加圧した後、次に常圧まで窒素ガスを放出する操作を5回繰り返し、窒素置換を行った後、封圧下、攪拌しながら系内を昇温した。約30分間かけてシュウ酸ジブチルの温度を100 にした後、1,9-ノナンジアミン1.241 kg（7.84モル）と2-メチル-1,8-オクタンジアミン19.639 kg（124.04モル）と1,6-ヘキサンジアミン0.893 kg（7.68モル）の混合物（1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンと1,6-ヘキサンジアミンのモル比が5.62：88.88：5.50）をダイヤフラムポンプにより流速1.49リットル/分で約17分間かけて反応容器内に供給すると同時に昇温した。供給直後の圧力容器内の内圧は、重縮合反応により生成したブタノールによって0.35 MPaまで上昇し、重縮合物の温度は約170 まで上昇した。その後、1時間かけて温度を235 まで昇温した。その間、生成したブタノールを放圧口より抜き出しながら、内圧を0.75 MPaに調節した。重縮合物の温度が235 に達した直後から放圧口よりブタノールを約20分間かけて抜き出し、内圧を常圧にした。常圧にしたところから、1.5リットル/分で窒素ガスを流しながら昇温を開始し、約1時間かけて重縮合物の温度を260 にし、260 において4.5時間反応させた。その後、攪拌を止めて系内を窒素で1 MPaに加圧して約10分間静置した後、内圧0.5 MPaまで放圧し、重縮合物を圧力容器下部抜出口より紐状に抜き出した。紐状の重縮合物は直ちに水冷し、水冷した紐状の樹脂はペレタイザーによってペレット化した。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであり、 $r = 3.13$ であった。

10

20

【0056】

〔製造例2：PA92/62T-2〕

蓚酸ジブチル28.462 kg（140.71モル）を仕込み、1,9-ノナンジアミン16.448 kg（103.88モル）と2-メチル-1,8-オクタンジアミン2.903 kg（18.34モル）と1,6-ヘキサンジアミン2.150 kg（18.50モル）の混合物（1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンと1,6-ヘキサンジアミンのモル比が73.83：13.03：13.14）を仕込んだ場合は、製造例1と同様に反応を行ってポリアミドを得た。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーで、 $r = 2.97$ であった。

30

【0057】

〔製造例3：PA92/62T-3〕

蓚酸ジブチル30.238 kg（149.49モル）を仕込み、1,9-ノナンジアミン4.486 kg（28.33モル）と2-メチル-1,8-オクタンジアミン4.486 kg（28.33モル）と1,6-ヘキサンジアミン10.79 kg（92.85モル）の混合物（1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンと1,6-ヘキサンジアミンのモル比が18.95：18.95：62.10）をダイヤフラムポンプにより流速1.49リットル/分で約17分間かけて反応容器内に供給すると同時に昇温した。供給直後の圧力容器内の内圧は、重縮合反応により生成したブタノールによって0.35 MPaまで上昇し、重縮合物の温度は約170 まで上昇した。その後、1.5時間かけて温度を270 まで昇温した。その間、生成したブタノールを放圧口より抜き出しながら、内圧を1.00 MPaに調節した。重縮合物の温度が270 に達した直後から放圧口よりブタノールを約20分間かけて抜き出し、内圧を常圧にした。常圧に

40

50

したところから、1.5リットル/分で窒素ガスを流しながら昇温を開始し、約1時間かけて重縮合物の温度を285にし、285において1.5時間反応させた。その後、攪拌を止めて系内を窒素で1MPaに加圧して約10分間静置した後、内圧0.5MPaまで放圧し、重縮合物を圧力容器下部抜出口より紐状に抜き出した。紐状の重合物は直ちに水冷し、水冷した紐状の樹脂はペレタイザーによってペレット化した。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであり、 $r = 2.88$ であった。

【0058】

[製造例4：PA92/62T-4]

萘酸ジブチル29.864kg(147.64モル)を仕込み、1,9-ノナンジアミン5.598kg(35.36モル)と2-メチル-1,8-オクタンジアミン5.598kg(35.36モル)と1,6-ヘキサジアミン8.941kg(76.92モル)の混合物(1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンと1,6-ヘキサジアミンのモル比が23.95:23.95:52.10)をダイアフラムポンプにより流速1.49リットル/分で約17分間かけて反応容器内に供給すると同時に昇温した。供給直後の圧力容器内の内圧は、重縮合反応により生成したブタノールによって0.35MPaまで上昇し、重縮合物の温度は約170まで上昇した。その後、1時間かけて温度を250まで昇温した。その間、生成したブタノールを放圧口より抜き出しながら、内圧を1.00MPaに調節した。重縮合物の温度が250に達した直後から放圧口よりブタノールを約20分間かけて抜き出し、内圧を常圧にした。常圧にしたところから、1.5リットル/分で窒素ガスを流しながら昇温を開始し、約1時間かけて重縮合物の温度を270にし、270において2時間反応させた。その後、攪拌を止めて系内を窒素で1MPaに加圧して約10分間静置した後、内圧0.5MPaまで放圧し、重縮合物を圧力容器下部抜出口より紐状に抜き出した。紐状の重合物は直ちに水冷し、水冷した紐状の樹脂はペレタイザーによってペレット化した。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであり、 $r = 2.83$ であった。

【0059】

[製造例5：PA92/62T-5]

萘酸ジブチル29.107kg(143.89モル)を仕込み、1,9-ノナンジアミン5.641kg(35.63モル)と2-メチル-1,8-オクタンジアミン10.028kg(63.34モル)と1,6-ヘキサジアミン5.223kg(44.93モル)の混合物(1,9-ノナンジアミンと2-メチル-1,8-オクタンジアミンと1,6-ヘキサジアミンのモル比が24.76:44.02:31.22)をダイアフラムポンプにより流速1.49リットル/分で約17分間かけて反応容器内に供給すると同時に昇温した。供給直後の圧力容器内の内圧は、重縮合反応により生成したブタノールによって0.35MPaまで上昇し、重縮合物の温度は約170まで上昇した。その後、1時間かけて温度を250まで昇温した。その間、生成したブタノールを放圧口より抜き出しながら、内圧を0.75MPaに調節した。重縮合物の温度が240に達した直後から放圧口よりブタノールを約20分間かけて抜き出し、内圧を常圧にした。常圧にしたところから、1.5リットル/分で窒素ガスを流しながら昇温を開始し、約1時間かけて重縮合物の温度を265にし、265において3時間反応させた。その後、攪拌を止めて系内を窒素で1MPaに加圧して約10分間静置した後、内圧0.5MPaまで放圧し、重縮合物を圧力容器下部抜出口より紐状に抜き出した。紐状の重合物は直ちに水冷し、水冷した紐状の樹脂はペレタイザーによってペレット化した。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであり、 $r = 3.11$ であった。

【0060】

[参考製造例1：PA92C]

萘酸ジブチル28.40kg(140.4モル)を仕込み、1,9-ノナンジアミン1.11kg(70.2モル)と2-メチル-1,8-オクタンジアミン11.11kg(70.2モル)の混合物をダイアフラムポンプにより流速1.49リットル/分で約17分間かけて反応容器内に供給すると同時に昇温した。供給直後の圧力容器内の内圧は

、重縮合反応により生成したブタノールによって0.35 MPaまで上昇し、重縮合物の温度は約170℃まで上昇した。その後、1時間かけて温度を235℃まで昇温した。その間、生成したブタノールを放圧口より抜き出しながら、内圧を0.5 MPaに調節した。重縮合物の温度が235℃に達した直後から放圧口よりブタノールを約20分間かけて抜き出し、内圧を常圧にした。常圧にしたところから、1.5リットル/分で窒素ガスを流しながら昇温を開始し、約1時間かけて重縮合物の温度を260℃にし、260℃において4.5時間反応させた。その後、攪拌を止めて系内を窒素で1 MPaに加圧して約10分間静置した後、内圧0.5 MPaまで放圧し、重縮合物を圧力容器下部抜出口より紐状に抜き出した。紐状の重合物は直ちに水冷し、水冷した紐状の樹脂はペレタイザーによってペレット化した。得られたポリアミドは白色の強靱なポリマーであり、 $r = 3.35$ であった。

10

【0061】

[比較製造例1：PA92の製造]

ジアミン原料として1,9-ノナンジアミン22.25 kg (140.4モル)だけを用いて、製造例1と同様に反応を行ってポリアミドを得た。得られた重合物は黄白色のポリマーであり、 $r = 2.78$ であった。

【0062】

製造例1～5、参考製造例1及び比較製造例1で製造したポリアミドPA92/62T-1～PA92/62T-5、PA92C、PA92、並びにナイロン6(宇部興産製、UBEナイロン1015B：PA6)、ナイロン66(宇部興産製、UBEナイロン2020B：PA66)及びナイロン12(宇部興産製、UBE STA3020U：PA12)について、相対粘度、融点、結晶化温度、1%重量減少温度、熔融粘度、飽和吸水率、耐薬品性、耐加水分解性、ドライ及びウェットにおける機械的特性を測定した。結果を表1に示す。

20

【0063】

【表 1】

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	参考製造例 1	比較製造例 1	PA6	PA66	PA12	
	PA92/62T-1	PA92/62T-2	PA92/62T-3	PA92/62T-4	PA92/62T-5	PA92C	PA92				
アミン組成 (mol%) (1,9-ナジ アミン/ 2,4,4'-1,8-オクジ アミン/ 1,6-ヘキサ アミン)	(5.62/88.88 /5.50)	(73.83/13.0 3/13.14)	(18.95/18.9 5/62.10)	(23.95/23.9 5/52.10)	(24.76/44.0 2/31.22)	(50/50/0)	(100/0/0)	—	—	—	
相対粘度 η_r	3.13	2.97	2.88	2.83	3.11	3.35	2.78	2.64	—	—	
融点 T_m (°C)	235	239	276	261	251	206	251	220	255	177	
結晶化温度 T_c (°C)	211	215	258	235	221	184	227	—	—	—	
1%重量減少温度 T_d (°C)	320	330	328	320	315	301	296	315	340	275	
$T_d - T_m$ (°C)	85	91	52	59	64	95	45	95	75	98	
熔融粘度 (Pa·s)	850	630	610	580	890	990	310	280	—	—	
飽和吸水率 (%)	0.9	1.2	1.4	1.4	1.3	1.2	1.3	10.7	5.6	1.6	
耐薬品性	濃塩酸	100	100	100	100	102	100	溶解	溶解	128(表面白 化)	
	64%硫酸	100	100	100	100	101	101	溶解	溶解	153(白化)	
	水酢酸	100	100	100	100	102	100	103	—	117	
	pH=1	100	100	100	100	100	100	97	—	—	
耐加水 分解性	pH=7	100	100	100	100	100	100	96	—	—	
	pH=14	100	100	100	100	100	100	97	—	—	
	引張降伏点強度 (MPa)	67	69	72	70	70	66	—	71	78	43
物性 (ナイ)	曲げ弾性率 (GPa)	2.2	2.3	2.4	2.3	2.2	2.1	—	2.4	2.6	1.4
	70° 衝撃強度 (J/m)	45	48	42	40	50	—	—	59	49	49
	荷重たわみ温度 (°C)	118	118	124	122	121	115	—	75	90	55
	引張降伏点強度 (MPa)	66	68	71	70	69	65	—	—	—	38
物性 (ウレト)	曲げ弾性率 (GPa)	2.2	2.3	2.4	2.3	2.2	2.1	—	0.7	1.2	1
	吸水率 (%)	0.5	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	—	3.5	2.5	0.9

【0064】

[実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 4]

製造例 1 ~ 5、参考製造例 1 及び比較製造例 1 で製造したポリアミド PA92/62T

10

20

30

40

50

- 1 ~ P A 9 2 / 6 2 T - 5、P A 9 2 C、P A - 9 2、並びにナイロン6（宇部興産製、U B Eナイロン1 0 1 5 B）、ナイロン6 6（宇部興産製、U B Eナイロン2 0 2 0 B）及びナイロン1 2（U B E S T A 3 0 2 0 U）と、ガラス繊維（日本電気硝子製E C S T-289（繊維径1 3 μ m）、炭素繊維（東邦テナックス（株）ベスファイトHTA-C6NR（繊維径7 μ m）、黄銅繊維（繊維径8 0 μ m）を用いて、表2に示した割合の混合物を作成した。

【0 0 6 5】

さらに、それらの混合物をシリンダー径4 0 mmの二軸混練機を用い、2 9 0（ナイロン6を用いた場合は2 6 0、ナイロン6 6を用いた場合は2 9 0、ナイロン1 2を用いた場合は2 3 0）で熔融混練して、ストランド状に押出、水槽で冷却した後ペレタイザーを用いペレットを作成した。得られたペレットを用いて射出成形により所定の試験片を作成した。

10

【0 0 6 6】

上記で得られた樹脂組成物及び試験片を用いて、引張強度、アイゾット衝撃、耐酸化ガソリン性、耐薬品性、耐塩化カルシウム性、融点、1%重量減少温度を評価した。

【0 0 6 7】

その評価結果を表2に示す。

【0 0 6 8】

【表 2】

材料構成	項目		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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	種類	単位	PA92/62T -1	PA92/62T -1	PA92/62T -1	PA92/62T -2	PA92/62T -3	PA92/62T -4	PA92/62T -5	PA92/62T -5	PA92/62T -5	PA92/62T -5	PA92/62T -1	PA92/62T -1	PA92	PA6	PA66	PA12
樹脂	含有量	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ガラス繊維含有率	重量部	28	0	33	21	21	21	21	17	7	-	28	7	21	17	21	21
	炭素繊維含有率	重量部	14	25	0	21	21	21	21	13	27	-	5	36	21	13	21	21
	炭素繊維含有率	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
繊維補強剤	項目	単位																
	引張強度	MPa	167	185	156	175	206	196	187	188	186	69	72	210	189	152	229	229
アイソット衝撃強さ	引張強度	J/m	100	104	102	100	97	101	98	103	110	50	110	85	114	150	140	140
	融点 Tm	MPa	160	177	145	165	191	188	177	173	173	45	172	218	186	98	153	154
熱化ガンリオン処理後	水和吸水率	%	0.9	1.0	0.9	0.8	1.0	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	1.0	0.9	0.7	7.5	3.9	4.9
	濃塩酸		101	101	101	101	102	101	100	100	100	100	100	100	100	溶解	溶解	90、表面 白化
各種薬品処理後の重量減存量 (%)、外觀変化	84%硫酸		101	100	101	101	101	100	101	100	101	100	101	100	101	溶解	溶解	105、表面 白化
	水酢酸		101	101	100	100	102	101	100	100	101	100	101	101	100	130、炭粉 128、炭粉	有り	無し
耐塩化カルシウム性、クラックの有無	融点 Tm	℃	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	無し
	1%重量減少温度 Td	℃	235	235	235	239	276	281	251	251	251	235	235	235	251	230	265	177
Td-Tm		℃	320	320	320	330	325	320	315	315	315	320	320	320	296	278	285	295
		℃	85	85	85	81	49	58	64	64	64	85	85	85	45	58	20	78

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明の繊維補強ポリアミド樹脂組成物は、機械的強度を損なうことなく、低吸水性、

50

耐薬品性、柔軟性、耐加水分解性などに優れ、熔融成形加工性に優れたものである。産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる。たとえば、各種射出成形品として自動車部材、光学機器部材、電気・電子機器、情報・通信関連機器、精密機器、土木・建築用品、医療用品、家庭用品など広範な用途に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 奥下 洋司

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内

(72)発明者 藤村 英樹

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CL031 DA016 DA066 DA076 DA086 DA106 DB006 DE106 DE116 DG026
DL006 FA016 FA046 GN00 GQ00