

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年9月17日(17.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2009/113590 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 69/26 (2006.01) C08K 5/5313 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)
C08K 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/054693
- (22) 国際出願日: 2009年3月11日(11.03.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-062811 2008年3月12日(12.03.2008) JP
特願 2008-075926 2008年3月24日(24.03.2008) JP
特願 2008-264182 2008年10月10日(10.10.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社(Asahi Kasei Chemicals Corporation) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鹿野 泰和 (SHIKANO, Yasukazu) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 佐久間 照章 (SAKUMA, Teruaki) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 松井 宏樹 (MATSUI, Hiroki) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 荒巻 政昭 (ARAMAKI, Masaaki) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 日戸 祐 (NITTO, Yu) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 家田 真次 (IEDA, Shinji) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2009/113590 A1

(54) Title: POLYAMIDE, POLYAMIDE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDE

(54) 発明の名称: ポリアミド、ポリアミド組成物及びポリアミドの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a polyamide obtained by polymerizing (a) dicarboxylic acids including at least 50 mol% of an alicyclic dicarboxylic acid and (b) diamines including at least 50 mol% of a diamine having a substituent branched from the main chain.

(57) 要約: 本発明は、(a) 少なくとも50モル%の脂環族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、(b) 少なくとも50モル%の、主鎖から分岐した置換基を持つジアミンを含むジアミンと、を重合させた、ポリアミドに関する。

明 細 書

ポリアミド、ポリアミド組成物及びポリアミドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド、ポリアミド組成物及びポリアミドの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 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、ポリアミドは、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、金属代替による車体軽量化の要求がある。該要求に応えるために、外装材料や内装材料などにポリアミドが一段と用いられる様になり、ポリアミド材料に対する耐熱性、強度、及び外観などの要求特性のレベルは一層向上している。中でも、エンジンルーム内の温度も上昇傾向にあるため、ポリアミド材料に対する高耐熱化の要求が強まっている。

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に対応すべく、ハンダの融点上昇に耐えることができる、ポリアミド材料に対する高耐熱化が要求されている。

PA6及びPA66などのポリアミドでは、融点が低く、耐熱性の点でこれらの要求を満たすことができない。

[0004] PA6及びPA66などの従来のポリアミドの前記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。

しかしながら、PA6Tは、融点が370°C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。

[0005] 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からなる非晶性芳香族ポリアミド(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°C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。

[0006] 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。

[0007] 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からなる脂環族ポリアミドなどが提案されている。

[0008] 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と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。

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の電気及び電子部材はハンダ耐熱性が向上することが開示され、特許文献3には、自動車部品では、流動性及び靱性などに優れることが開示されている。

[0009] 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-オクタレンジアミンを含むジアミン単位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、1, 9-ノナンジアミンを230°C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°Cで固相重合し融点311°Cのポリアミドを製造することが開示されている。

また、特許文献5には、トランス/シス比が50/50から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、及び耐光性などに優れることが開示されている。

- [0010] 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
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

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 6T系共重合ポリアミドは確かに、低吸水性、高耐熱性、及び高耐薬品性という特性を持つてはいるものの、流動性が低く成形性や成形品表面外観が不十分であり、靱性及び耐光性に劣る。そのため、外装部品のような成形品の外観が要求されたり、日光などに曝される用途では改善が望まれている。また比重も大きく、軽量性の面でも改善が望まれている。

- [0012] 特許文献1に開示されたPA6T/2MPDTは、従来のPA6T共重合ポリアミドの問題点を一部改善することができるが、流動性、成形性、靱性、成形品表面外観、及び耐光性の面でその改善水準は不十分である。

- [0013] PA46は、良好な耐熱性及び成形性を有するものの、吸水率が高く、また、吸水による寸法変化や機械物性の低下が著しく大きいという問題点を持っており、自動車用途などで要求される寸法変化の面で要求を満たせない場合がある。

- [0014] 特許文献2及び3に開示されたPA6C共重合ポリアミドも、吸水率が高く、また、流動性が十分でないなどの問題がある

特許文献4及び5に開示されたポリアミドも、靱性、剛性、及び流動性の面で改善が不十分である。

- [0015] 本発明が解決しようとする課題は、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性に優れ、高い融点を有するポリアミドを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0016] 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、脂環族ジカルボ

ン酸と、主鎖から分岐した置換基を持つジアミンと、を主たる構成成分として重合させたポリアミドが、前記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。

[0017] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

- (1) (a) 少なくとも50モル%の脂環族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、
(b) 少なくとも50モル%の、主鎖から分岐した置換基を持つジアミンを含むジアミンと、を重合させた、ポリアミド。
- (2) 前記主鎖から分岐した置換基を持つジアミンが、2-メチルペンタメチレンジアミンである、(1)に記載のポリアミド。
- (3) 前記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、(1)又は(2)に記載のポリアミド。
- (4) 前記ジカルボン酸が、炭素数10以上の脂肪族ジカルボン酸をさらに含む、(1)～(3)のいずれかに記載のポリアミド。
- (5) (c) ラクタム及び／又はアミノカルボン酸をさらに共重合させた、(1)～(4)のいずれかに記載のポリアミド。
- (6) 融点が270～350°Cである、(1)～(5)のいずれかに記載のポリアミド。
- (7) トランス異性体比率が50～85%である、(1)～(6)のいずれかに記載のポリアミド。
- (8) b値が0以下である、(1)～(7)のいずれかに記載のポリアミド。
- (9) (A) (1)～(8)のいずれかに記載のポリアミドと、
(B) 無機充填材と、を含有するポリアミド組成物。
- (10) (A) (1)～(8)のいずれかに記載のポリアミドと、
(C) 銅化合物及び金属ハロゲン化物と、を含有するポリアミド組成物。
- (11) (A) (1)～(8)のいずれかに記載のポリアミドと、
(D) ハロゲン系難燃剤と、を含有するポリアミド組成物。
- (12) (A) (1)～(8)のいずれかに記載のポリアミドと、
(E) ホスフィン酸塩及び／又はジホスフィン酸塩と、を含有するポリアミド組成物。
- (13) (A) (1)～(8)のいずれかに記載のポリアミドと、
(F) 安定剤と、を含有するポリアミド組成物。

(14) (9)～(13)のいずれかに記載のポリアミド組成物を含む、自動車部品。

(15)自動車吸気系部品又は自動車冷却系部品である、(14)に記載の自動車部品。

(16) (a)少なくとも50モル%の脂環族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、(b)少なくとも50モル%の、主鎖から分岐した置換基を持つ脂肪族ジアミンを含むジアミンと、を重合させる工程を含む、ポリアミドの製造方法。

(17)トランス異性体比率を50～80%に維持して重合する、(16)に記載のポリアミドの製造方法。

(18) (16)又は(17)に記載の方法により得られるポリアミド。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性に優れ、高い融点を有するポリアミドを提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、「本実施の形態」という。)について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、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。

[0020] [ポリアミド]

本実施の形態のポリアミドは、下記(a)及び(b)を重合させたポリアミドである：

(a)少なくとも50モル%の脂環族ジカルボン酸を含むジカルボン酸、

(b)少なくとも50モル%の、主鎖から分岐した置換基を持つジアミンを含むジアミン。

本実施の形態において、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。

[0021] (a)ジカルボン酸

本実施の形態に用いられる(a)ジカルボン酸は、少なくとも50モル%の脂環族ジカルボン酸を含む。

(a)ジカルボン酸として、脂環族ジカルボン酸を少なくとも50モル%含むことにより、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性などを同時に満足する、ポリアミドを得

ることができる。

[0022] (a-1)脂環族ジカルボン酸(脂環式ジカルボン酸とも記される。)としては、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の、脂環構造の炭素数が3~10である、好ましくは炭素数が5~10である脂環族ジカルボン酸が挙げられる。

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。

[0023] 本実施の形態において、置換基としては、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。

[0024] 脂環族ジカルボン酸としては、耐熱性、流動性、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。

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て用いてもよい。

[0025] 脂環族ジカルボン酸には、トランス体とシス体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のどちらか一方を用いてもよく、トランス体とシス体の種々の比率の混合物として用いてもよい。

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、トランス体/シス体比がモル比にして、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。

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NMRにより求めることができる。

[0026] 本実施の形態に用いられる(a)ジカルボン酸の(a-2)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、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。

[0027] 脂肪族ジカルボン酸としては、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3~20の直鎖又は分岐状飽和脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。

[0028] 芳香族ジカルボン酸としては、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。

種々の置換基としては、例えば、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~20のアリールアルキル基、クロロ基及びブロモ基などのハロゲン基、炭素数3~10のアルキルシリル基、並びにスルホン酸基及びナトリウム塩などのその塩である基などが挙げられる。

[0029] 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、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、炭素数が6以上である脂肪族ジカルボン酸である。

中でも、耐熱性及び低吸水性などの観点で、炭素数が10以上である脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

炭素数が10以上である脂肪族ジカルボン酸としては、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、耐熱性などの観点で、セバシン酸及びドデカン二酸が好ましい。

脂環族ジカルボン酸以外の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て用いてもよい。

[0030] (a)ジカルボン酸として、さらに、本実施の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。

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て用いてもよい。

[0031] (a)ジカルボン酸中の(a-1)脂環族ジカルボン酸の割合は、少なくとも50モル%である。脂環族ジカルボン酸の割合は、50~100モル%であり、60~100モル%であることが好ましい。脂環族ジカルボン酸の割合が、少なくとも50モル%であることにより、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性などを同時に満足するポリアミドとすることができる。

(a)ジカルボン酸中の(a-2)脂環族ジカルボン酸以外のジカルボン酸の割合は、0~50モル%であり、0~40モル%であることが好ましい。

[0032] (a-1)脂環族ジカルボン酸が50.0~99.9モル%及び(a-2)炭素数10以上の脂肪族ジカルボン酸0.1~50.0モル%であることが好ましく、(a-1)脂環族ジカルボン酸が60.0~90.0モル%及び(a-2)炭素数10以上の脂肪族ジカルボン酸10.0~40.0モル%であることがより好ましく、(a-1)脂環族ジカルボン酸が70.0~85.0モル%及び(a-2)炭素数10以上の脂肪族ジカルボン酸15.0~30.0モル%であることがさらに好ましい。

[0033] 本実施の形態において、(a)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。

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るものではなく、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。

[0034] (b)ジアミン

本実施の形態に用いられる(b)ジアミンは、少なくとも50モル%の、主鎖から分岐した置換基を持つジアミンを含む。

(b)ジアミンとして、主鎖から分岐した置換基を持つジアミンを少なくとも50モル%含むことにより、流動性、靱性、及び剛性などを同時に満足する、ポリアミドを得ることができる。

[0035] 主鎖から分岐した置換基としては、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。

[0036] (b-1) 主鎖から分岐した置換基を持つジアミンとしては、例えば、2-メチルペンタメチレンジアミン(2-メチル-1, 5-ジアミノペンタンとも記される。)、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炭素数3~20の分岐状飽和脂肪族ジアミンなどが挙げられる。

主鎖から分岐した置換基を持つジアミンとしては、剛性などの観点で、2-メチルペンタメチレンジアミンであることが好ましい。

主鎖から分岐した置換基を持つジアミンとしては、1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0037] 本実施の形態に用いられる(b)ジアミンの(b-2)主鎖から分岐した置換基を持つジアミン以外のジアミンとしては、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。

[0038] 脂肪族ジアミンとしては、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炭素数2~20の直鎖飽和脂肪族ジアミンなどが挙げられる。

[0039] 脂環族ジアミン(脂環式ジアミンとも記される。)としては、例えば、1, 4-シクロヘキサレンジアミン、1, 3-シクロヘキサレンジアミン、及び1, 3-シクロペンタンジアミンなどが挙げられる。

[0040] 芳香族ジアミンとしては、例えば、メタキシリレンジアミンなどが挙げられる。

[0041] 主鎖から分岐した置換基を持つジアミン以外のジアミンとしては、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、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の直鎖飽和脂肪族ジアミンであり、さらに好ましくは、炭素数6~10の直鎖飽和脂肪族ジアミンであり、よりさらに好ましくはヘキサメチレンジアミンである。

主鎖から分岐した置換基を持つジアミン以外のジアミンとしては、1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0042] (b)ジアミンとして、さらに、本実施の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。

多価脂肪族アミンとしては、1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0043] (b)ジアミン中の(b-1)主鎖から分岐した置換基を持つジアミンの割合は、少なくとも50モル%である。主鎖から分岐した置換基を持つジアミンの割合は、50~100モル%であり、60~100モル%であることが好ましい。主鎖から分岐した置換基を持つジアミンの割合が、少なくとも50モル%であることにより、流動性、靱性、及び剛性などに優れるポリアミドとすることができる。

[0044] (b)ジアミン中の(b-2)主鎖から分岐した置換基を持つジアミン以外のジアミンの割合は、0~50モル%であり、0~40モル%であることが好ましい。

[0045] (a)ジカルボン酸の添加量は、(b)ジアミンの添加量と同モル量付近であることが好ましい。重合反応中の(b)ジアミンの反応系外への逃散も考慮して、(a)ジカルボン酸全体のモル量1.00に対して、(b)ジアミン全体のモル量は、好ましくは0.90~1.20であり、より好ましくは0.95~1.10であり、さらに好ましくは0.98~1.05である。

[0046] (c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸

本実施の形態のポリアミドは、靱性の観点で、(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸をさらに共重合させることが好ましい。

本実施の形態に用いられる(c)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。

ラクタム及び/アミノカルボン酸としては、好ましくは、炭素数4~14のラクタム及び/又はアミノカルボン酸であり、より好ましくは、炭素数6~12のラクタム及び/又はアミノカルボン酸である。

[0047] ラクタムとしては、例えば、ブチロラクタム、ピバロラクタム、 ϵ -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。

中でも、靱性の観点で、 ϵ -カプロラクタム、ラウロラクタムなどが好ましく、 ϵ -カプ

ロラクタムがより好ましい。

[0048] アミノカルボン酸としては、例えば、前記ラクタムが開環した化合物である ω -アミノカルボン酸や α , ω -アミノ酸などが挙げられる。

アミノカルボン酸としては、 ω 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、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。

[0049] ラクタム及び/又はアミ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用いてもよい。

[0050] (c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸の添加量は、(a)、(b)及び(c)の各モノマー全体のモル量に対して、0~20モル%であることが好ましい。

[0051] (a)ジカルボン酸と(b)ジアミンからポリアミドを重合する際に、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。

末端封止剤としては、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、ポリアミドの熱安定性の観点で、モノカルボン酸及びモノアミンが好ましい。

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用いてもよい。

[0052] 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、特に限定されるものではなく、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、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；シクロヘキサン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、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -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。

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用いてもよい。

[0053] 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、特に限定されるものではなく、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、ステアリンアミン、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。

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用いてもよい。

[0054] (a)ジカルボン酸及び(b)ジアミンの組み合わせは、下記に限定されるものではなく、(a-1)少なくとも50モル%以上の脂環族ジカルボン酸及び(b-1)少なくとも50モル%以上の2-メチルペンタメチレンジアミンの組み合わせが好ましく、(a-1)少なくとも50モル%以上の1,4-シクロヘキサンジカルボン酸及び(b-1)少なくとも50モル%以上の2-メチルペンタメチレンジアミンがより好ましい。

これらの組み合わせをポリアミドの成分として重合させることにより、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性に優れることを同時に満足する高融点ポリアミドとすることができる。

[0055] 本実施の形態のポリアミドにおいて、脂環族ジカルボン酸構造は、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。

ポリアミド中における脂環族ジカルボン酸構造のトランス異性体比率は、ポリアミド中の脂環族ジカルボン酸全体中のトランス異性体である比率を表し、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60~80モル%である。

(a-1)脂環族ジカルボン酸としては、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が、(a)ジカルボン酸と(b)ジアミンの重合により得られるポリアミドとしては、トランス異性体比率が50~85モル%であることが好ましい。

トランス異性体比率が上記範囲内にあることにより、ポリアミドは、高融点、靱性及び

剛性に優れるという特徴に加えて、高いガラス転移温度による熱時剛性と、通常では耐熱性と相反する性質である流動性と、高い結晶性及び低吸水性とを同時に満足するという性質を持つ。

ポリアミドのこれらの特徴は、(a)少なくとも50モル%以上の1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、(b)少なくとも50モル%以上の2-メチルペンタメチレンジアミンの組み合わせからなり、かつトランス異性体比率が50~85モル%であるポリアミドで特に顕著である。

本実施の形態において、トランス異性体比率は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

[0056] 本実施の形態のポリアミドの製造方法としては、(a)少なくとも50モル%の脂環族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、(b)少なくとも50モル%の、主鎖から分岐した置換基を持つ脂肪族ジアミンを含むジアミンと、を重合させる工程を含む、ポリアミドの製造方法であれば、特に限定されるものではない。

ポリアミドの製造方法としては、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。

[0057] ポリアミドの製造方法としては、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)ジカルボン酸及びジアミンの水溶液又は水の懸濁液、又はジカルボン酸及びジアミン塩と他の成分との混合物(以下、本段落において、「その混合物」と略称する。)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。)、

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)ジカルボン酸及びジアミン又はその混合物の水溶液又は水の懸濁液を加熱し、析出したプレポリマーをさらにニーダーなどの押出機で再び熔融して重合度を上昇させる方法(以下、「プレポリマー・押出重合法」と略称する場合がある。)、

4)ジカルボン酸及びジアミン又はその混合物の水溶液又は水の懸濁液を加熱し、

析出したプレポリマーをさらにポリアミドの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、「プレポリマー・固相重合法」と略称する場合がある。)、

5) ジカルボン酸及びジアミン又はその混合物を、固体状態を維持したまま重合させる方法(以下、「固相重合法」と略称する場合がある)、

6) ジカルボン酸と等価なジカルボン酸ハライド及びジアミンを用いて重合させる方法「溶液法」。

[0058] ポリアミドの製造方法において、脂環族ジカルボン酸のトランス異性体比率を50～85%に維持して重合することが好ましく、ポリアミドの流動性の観点から、50～80%に維持して重合することがより好ましい。

トランス異性体比率を上記範囲内に、特に、80%以下に維持することにより、色調や引張伸度に優れ、高融点のポリアミドを得ることができる。

ポリアミドの製造方法において、重合度を上昇させてポリアミド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する必要が生ずるが、その場合、加熱によるポリアミドの着色や熱劣化による引張伸度の低下が起こる場合がある。また、分子量の上昇する速度が著しく低下する場合がある。

ポリアミドの着色や熱劣化による引張伸度の低下を防止することができるため、トランス異性体比率を80%以下に維持して重合することが好適である。

[0059] ポリアミドを製造する方法としては、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るため、また、得られるポリアミドが色調に優れるため、1) 熱溶融重合法及び2) 熱溶融重合・固相重合法によりポリアミドを製造することが好ましい。

[0060] ポリアミド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。重合装置としては、特に限定されるものではなく、公知の装置、例えば、オートクレーブ型反応器、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。

[0061] ポリアミドの製造方法としては、特に限定されるものではなく、以下に記載するバッチ式の熱溶融重合法によりポリアミドを製造することができる。

バッチ式の熱溶融重合法としては、例えば、水を溶媒として、ポリアミド成分((a)ジ

カルボン酸、(b)ジアミン、及び、必要に応じて、(c)ラクタム及び／又はアミノカルボン酸)を含有する約40～60質量%の溶液を、110～180°Cの温度及び約0.035～0.6MPa(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1.5～5.0MPa(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1.5～5.0MPa(ゲージ圧)に保ち、温度が約250～350°Cに達した時点で、大気圧まで降圧する(ゲージ圧は、0MPa)。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、ポリアミド溶融物をストランドとして押し出す。該ストランドを、冷却、カッティングしてペレットを得る。

[0062] ポリアミドの製造方法としては、特に限定されるものではなく、以下に記載する連続式の熱溶融重合法によりポリアミドを製造することができる。

連続式の熱溶融重合法としては、例えば、水を溶媒としてポリアミド成分を含有する約40～60質量%の溶液を、予備装置の容器において約40～100°Cまで予備加熱し、次いで、濃縮層／反応器に移し、約0.1～0.5MPa(ゲージ圧)の圧力及び約200～270°Cの温度で約70～90%に濃縮して濃縮溶液を得る。該濃縮溶液を約200～350°Cの温度に保ったフラッシュャーに排出し、その後、大気圧まで降圧する(ゲージ圧は、0MPa)。大気圧に降圧後、必要に応じて減圧する。その後、ポリアミド溶融物は押し出されてストランドとなり、冷却、カッティングされペレットとなる。

[0063] 本実施の形態におけるポリアミドの分子量としては、25°Cの相対粘度 η_r を指標とした。

本実施の形態におけるポリアミドの分子量は、靱性及び剛性などの機械物性並びに成形性などの観点で、JIS-K6810に従って測定した98%硫酸中濃度1%、25°Cの相対粘度 η_r において、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。

25°Cの相対粘度の測定は、下記実施例に記載するように、JIS-K6810に準じて行うことができる。

[0064] 本実施の形態におけるポリアミドの融点は、 T_m2 として、耐熱性の観点から、270

～350℃であることが好ましい。融点 T_{m2} は、好ましくは270℃以上であり、より好ましくは275℃以上であり、さらに好ましくは280℃以上である。また、融点 T_{m2} は、好ましくは350℃以下であり、より好ましくは340℃以下であり、さらに好ましくは335℃以下であり、よりさらに好ましくは330℃以下である。

ポリアミドの融点 T_{m2} を270℃以上とすることにより、耐熱性に優れるポリアミドとすることができる。ポリアミドの融点 T_{m2} を350℃以下とすることにより、押出、成形などの熔融加工でのポリアミドの熱分解などを抑制することができる。

[0065] 本実施の形態におけるポリアミドの融解熱量 ΔH は、耐熱性の観点から、好ましくは10J/g以上であり、より好ましくは14J/g以上であり、さらに好ましくは18J/g以上であり、よりさらに好ましくは20J/g以上である。

[0066] 本実施の形態におけるポリアミドの融点(T_{m1} 又は T_{m2})及び融解熱量 ΔH の測定は、下記実施例に記載するように、JIS-K7121に準じて行うことができる。

融点及び融解熱量の測定装置としては、例えば、PERKIN-ELMER社製Diamond-DSCなどが挙げられる。

[0067] 本実施の形態におけるポリアミドのガラス転移温度 T_g は、90～170℃であることが好ましい。ガラス転移温度は、好ましくは90℃以上であり、より好ましくは100℃以上であり、さらに好ましくは110℃以上である。ガラス転移温度は、好ましくは170℃以下であり、より好ましくは165℃以下であり、さらに好ましくは160℃以下である。

ガラス転移温度を90℃以上とすることにより、耐熱性や耐薬品性に優れるポリアミドとすることができる。また、ガラス転移温度を170℃以下とすることにより、外観のよい成形品を得ることができる。

ガラス転移温度の測定は、下記実施例に記載するように、JIS-K7121に準じて行うことができる。

ガラス転移温度の測定装置としては、例えば、PERKIN-ELMER社製Diamond-DSCなどが挙げられる。

[0068] 本実施の形態におけるポリアミドの熔融せん断粘度 η_s は、好ましくは20～140Pa・sであり、より好ましくは25～115Pa・sであり、さらに好ましくは30～90Pa・sである。熔融せん断粘度は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

溶融せん断粘度が上記範囲内にあることにより、流動性に優れるポリアミドを得ることができる。

[0069] 本実施の形態におけるポリアミドの引張強度は、好ましくは70MPa以上であり、より好ましくは80MPa以上であり、さらに好ましくは85MPa以上である。

引張強度の測定は、下記実施例に記載するように、ASTM D638に準じて行うことができる。

引張強度が70MPa以上であることにより、剛性に優れるポリアミドを得ることができる。

[0070] 本実施の形態におけるポリアミドの引張伸度は、好ましくは3.0%以上であり、より好ましくは5.0%以上であり、さらに好ましくは7.0%以上である。

引張伸度の測定は、下記実施例に記載するように、ASTM D638に準じて行うことができる。

引張伸度が3.0%以上であることにより、靱性に優れるポリアミドを得ることができる。

[0071] 本実施の形態におけるポリアミドの吸水率は、好ましくは5.0%以下であり、より好ましくは4.0%以下であり、さらに好ましくは3.0%以下である。

吸水率は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

吸水率が5.0%以下であることにより、低吸水性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0072] 本実施の形態におけるポリアミドの色調b値は、好ましくは、0以下であり、より好ましくは-2以下である。

色調b値は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

色調b値が0以下であることにより、耐熱変色性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0073] [(B)無機充填材]

本実施の形態のポリアミド組成物は、前記(A)ポリアミドと、(B)無機充填材と、を含有するポリアミド組成物である。

ポリアミド組成物として、(B)無機充填材を含有することにより、耐熱性、流動性、靱

性、低吸水性及び剛性などに優れるポリアミドの性質を損なうことなく、ポリアミド組成物としても、耐熱性、流動性、靱性、及び低吸水性などを満足しながら、さらに、特に剛性に優れるポリアミド組成物とすることができる。

PA6及びPA66などのポリアミドでは、融点が低く、耐熱性の点でこれらの要求を満たすことができない。

ポリアミド組成物は、無機充填材を含有しても、耐光性に優れ、ポリアミド組成物の色調としても優れるものである。

[0074] 本実施の形態において用いられる(B)無機充填材としては、特に限定されるものではなく、例えば、ガラス繊維、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、ガラスフレーク、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、ベーマイト、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、雲母、モンモリロナイト、膨潤性フッ素雲母、及びアパタイトなどが挙げられる。

無機充填材としては、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。

[0075] (B)無機充填材としては、剛性及び強度などの観点で、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスフレーク、タルク、カオリン、マイカ、炭酸カルシウム、リン酸一水素カルシウム、ウォラストナイト、シリカ、カーボンナノチューブ、グラファイト、フッ化カルシウム、モンモリロナイト、膨潤性フッ素雲母、及びアパタイトなどが好ましい。

[0076] (B)無機充填材としては、ガラス繊維や炭素繊維がより好ましく、ガラス繊維や炭素繊維の中でも、数平均繊維径が3~30 μm であり、重量平均繊維長が100~750 μm であり、重量平均繊維長と数平均繊維径とのアスペクト比(L/D)が10~100であるものが、高い特性を発現するという観点からさらに好ましく用いられる。

また、(B)無機充填材としては、ウォラストナイトがより好ましく、ウォラストナイトの中でも、数平均繊維径が3~30 μm であり、重量平均繊維長が10~500 μm であり、

前記アスペクト比(L/D)が3~100であるものがさらに好ましく用いられる。

さらに、(B)無機充填材としては、タルク、マイカ、カオリン、及び窒化珪素などがより好ましく、タルク、マイカ、カオリン、及び窒化珪素などの中でも、数平均繊維径が0.1~3 μ mであるものがさらに好ましく用いられる。

[0077] 無機充填材の数平均繊維径及び重量平均繊維長の測定は、ポリアミド組成物の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、得られた不溶成分の中から、例えば100本以上の無機充填材を任意に選択し、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡などで観察し、求めることができる。

[0078] 本実施の形態におけるポリアミド組成物の製造方法としては、前記(A)ポリアミドと(B)無機充填材とを混合する方法であれば、特に限定されるものではない。

ポリアミドと無機充填材の混合方法として、例えば、ポリアミドと無機充填材とをヘンシェルミキサーなどを用いて混合し溶融混練機に供給し混練する方法や、単軸又は2軸押出機で溶融状態にしたポリアミドに、サイドフィダーから無機充填材を配合する方法などが挙げられる。

[0079] ポリアミド組成物を構成する成分を溶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。

溶融混練温度は、樹脂温度にして250~375°C程度であることが好ましい。

溶融混練時間は、0.5~5分程度であることが好ましい。

溶融混練を行う装置としては、特に限定されるものではなく、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。

[0080] (B)無機充填材の配合量は、(A)ポリアミド100質量部に対して、好ましくは0.1~200質量部であり、より好ましくは1~180質量部であり、さらに好ましくは5~150質量部である。

配合量を0.1質量部以上とすることにより、ポリアミド組成物の靱性及び剛性などの機械物性が良好に向上し、また、配合量を200質量部以下とすることにより、成形性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0081] (B)無機充填材を含有するポリアミド組成物には、本実施の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、例えば、顔料、染料、難燃剤、潤滑剤、蛍光漂白剤、可塑化剤、有機酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、核剤、ゴム、及び強化剤などを含有することもできる。

[0082] 本実施の形態における(B)無機充填材を含有するポリアミド組成物の25°Cの相対粘度 η_r 、融点 T_m 、ガラス転移温度 T_g は、前記ポリアミドにおける測定方法と同様の方法により測定することができる。また、(B)無機充填材を含有するポリアミド組成物における測定値が、前記ポリアミドの測定値として好ましい範囲と同様の範囲にあることにより、耐熱性、成形性、及び耐薬品性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0083] (B)無機充填材を含有するポリアミド組成物の溶融せん断粘度 η_s は、好ましくは30~200Pa·sであり、より好ましくは40~180Pa·sであり、さらに好ましくは50~150Pa·sである。

溶融せん断粘度は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

溶融せん断粘度が上記範囲内にあることにより、流動性に優れるポリアミドを得ることができる。

[0084] (B)無機充填材を含有するポリアミド組成物の引張強度は、好ましくは140MPa以上であり、より好ましくは150MPa以上であり、さらに好ましくは160MPa以上である。

引張強度の測定は、下記実施例に記載するように、ASTM D638に準じて行うことができる。

引張強度が140MPa以上であることにより、剛性に優れるポリアミドを得ることができる。

[0085] (B)無機充填材を含有するポリアミド組成物の引張伸度は、好ましくは1.0%以上であり、より好ましくは1.5%以上であり、さらに好ましくは2.0%以上である。

引張伸度の測定は、下記実施例に記載するように、ASTM D638に準じて行うことができる。

引張伸度が1.0%以上であることにより、靱性に優れるポリアミドを得ることができる。

。

[0086] (B)無機充填材を含有するポリアミド組成物の吸水率は、好ましくは5.0%以下であり、より好ましくは4.0%以下であり、さらに好ましくは3.0%以下である。

吸水率は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

吸水率が5.0%以下であることにより、低吸水性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0087] [(C)銅化合物及び金属ハロゲン化物]

本実施の形態のポリアミド組成物は、前記(A)ポリアミドと、(C)銅化合物及び金属ハロゲン化物と、を含有するポリアミド組成物である。

ポリアミド組成物として、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性及び剛性に優れるポリアミドの性質を損なうことなく、(C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有することにより、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性に優れ、さらに、耐熱エージング性に優れるポリアミド組成物とすることができる。

[0088] 本実施の形態において用いられる銅化合物としては、例えば、ハロゲン化銅、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などや、エチレンジアミン、及びエチレンジアミン四酢酸などのキレート剤に配位した銅錯塩などが挙げられる。

[0089] 銅化合物としては、耐熱エージング性に優れ、押出時のスクリーやシリンダー部の金属腐食(以下、「金属腐食」と略称する場合がある。)を抑制することができるので、ヨウ化銅、臭化第一銅、臭化第二銅、塩化第一銅、及び酢酸銅であることが好ましく、ヨウ化銅及び／又は酢酸銅であることがより好ましい。

銅化合物としては、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。

[0090] ポリアミド組成物中の銅化合物の配合量は、(A)ポリアミド100質量部に対して、好ましくは0.01~0.6質量部であり、より好ましくは0.02~0.4質量部である。

銅化合物の配合量を、上記範囲内にすることにより、十分な耐熱エージング性が向上し、銅析出及び金属腐食を抑制することができる。

[0091] ポリアミド10⁶質量部に対して、好ましくは、銅として50~2000質量部、より好ましく

は、銅として100～1500質量部、さらに好ましくは、銅として150～1000質量部となるように銅化合物を含有することが好ましい。

ポリアミド組成物中に、銅として50～2000質量部含有することにより、耐熱エージング性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0092] 本実施の形態において用いられる金属ハロゲン化物としては、銅ハロゲン化物は除かれる。

金属ハロゲン化物としては、元素周期律表の1族又は2族金属元素とハロゲンとの塩であり、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などが挙げられ、ヨウ化カリウム及び臭化カリウムであることが好ましい。

。

金属ハロゲン化合物としては、1種類で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

金属ハロゲン化物としては、耐熱エージング性に優れ、金属腐食を抑制することができるので、ヨウ化カリウムが好ましい。

[0093] ポリアミド組成物中の金属ハロゲン化物の配合量は、(A)ポリアミド100質量部に対して、好ましくは0.05～20質量部であり、より好ましくは0.2～10質量部である。

金属ハロゲン化物の配合量を、上記範囲内にすることにより、十分な耐熱エージング性が向上し、銅析出及び金属腐食を抑制することができる。

[0094] 銅化合物と金属ハロゲン化物の割合は、ハロゲンと銅のモル比(ハロゲン/銅)が2/1～50/1であるように、ポリアミド組成物に銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有することが好ましい。ハロゲンと銅のモル比(ハロゲン/銅)は、より好ましくは2/1～40/1であり、さらに好ましくは5/1～30/1である。

ハロゲンと銅のモル比が2/1以上である場合には銅析出及び金属腐食の抑制をすることができるため好ましい。また、ハロゲンと銅のモル比が50/1以下であれば靱性及び剛性などの機械物性を損なうことなく、成形機のスクリーなどを腐食するという問題を抑制することができる。

[0095] 銅化合物と金属ハロゲン化物は、それぞれ単独で配合しても効果を得ることはできるが、得られるポリアミド組成物の性能向上のため本実施の形態においては両方とも

配合する。

[0096] 本実施の形態におけるポリアミド組成物の製造方法としては、(A)ポリアミドの重合工程中に(C)銅化合物及び金属ハロゲン化合物をそれぞれ単独で又は混合物で添加する方法(以下、「製法1」と略称する場合がある。)や、熔融混練を用いて(A)ポリアミドに(C)銅化合物及び金属ハロゲン化合物をそれぞれ単独で又は混合物で添加する方法(以下、「製法2」と略称する場合がある。)などが挙げられる。

[0097] ポリアミド組成物の製造方法において、(C)銅化合物及び金属ハロゲン化合物を添加する場合、固体のまま添加してもよく、水溶液の状態でもよい。

製法1におけるポリアミドの重合工程中とは、原料モノマーからポリアミドの重合完了までのいずれかの工程であって、どの段階でもよい。

製法2の熔融混練を行う装置としては、特に限定されるものではなく、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熔融混練機などを用いることができる。

中でも2軸押出機が好ましく用いられる。

熔融混練の温度は、好ましくは、(A)ポリアミドの融点より1~100°C程度高い温度、より好ましくは10~50°C程度高い温度である。

混練機での剪断速度は 100sec^{-1} 以上程度であることが好ましく、混練時の平均滞留時間は0.5~5分程度であることが好ましい。

[0098] 本実施の形態の目的を損なわない程度に銅化合物及び金属ハロゲン化合物をポリアミド中に分散させるための他の成分を添加してもよい。

他の成分としては、例えば、滑剤としてラウリル酸などの高級脂肪酸、高級脂肪酸とアルミニウムなどの金属との高級脂肪酸金属塩、エチレンビスステアリルアミドなどの高級脂肪酸アミド、及びポリエチレンワックスなどのワックス類などが挙げられる。

また、少なくとも1つのアミド基を有する有機化合物も挙げられる。

[0099] (C)銅化合物及び金属ハロゲン化合物を含有するポリアミド組成物として、(B)無機充填材をさらに含有することにより、靱性及び剛性などの機械物性により優れるポリアミド組成物を得ることができる。

無機充填材の配合量は、ポリアミド100質量部に対して、好ましくは0.1~200質

量部であり、より好ましくは1～180質量部である、さらに好ましくは5～150質量部である。

無機充填材の配合量を0.1質量部以上とすることにより、ポリアミド組成物の靱性及び剛性などの機械物性が良好に向上し、また、無機充填材の配合量を200質量部以下とすることにより、成形性に優れたポリアミド組成物を得ることができる。

[0100] (C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有するポリアミド組成物には、本実施の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、例えば、顔料、染料、難燃剤、潤滑剤、蛍光漂白剤、可塑化剤、有機酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、核剤、ゴム、及び強化剤などを含有することもできる。

[0101] 本実施の形態における(C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有するポリアミド組成物の25°Cの相対粘度 η_r 、融点 T_m2 、及びガラス転移温度 T_g は、前記ポリアミドにおける測定方法と同様の方法により測定することができる。また、(C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有するポリアミド組成物における測定値が、前記ポリアミドの測定値として好ましい範囲と同様の範囲にあることにより、耐熱性、成形性、及び耐薬品性に優れたポリアミド組成物を得ることができる。

[0102] (C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有するポリアミド組成物の溶融せん断粘度 η_s は、好ましくは30～200Pa・sであり、より好ましくは40～180Pa・sであり、さらに好ましくは50～150Pa・sである。

溶融せん断粘度は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

溶融せん断粘度が上記範囲内にあることにより、流動性に優れたポリアミド組成物を得ることができる。

[0103] (C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有するポリアミド組成物の引張強度は、好ましくは140MPa以上であり、より好ましくは150MPa以上であり、さらに好ましくは160MPa以上である。

引張強度の測定は、下記実施例に記載するように、ASTM D638に準じて行うことができる。

引張強度が140MPa以上であることにより、剛性に優れたポリアミド組成物を得ることができる。

[0104] (C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有するポリアミド組成物の引張伸度は、好ましくは1.0%以上であり、より好ましくは1.5%以上であり、さらに好ましくは2.0%以上である。

引張伸度の測定は、下記実施例に記載するように、ASTM D638に準じて行うことができる。

引張伸度が1.0%以上であることにより、靱性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0105] (C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有するポリアミド組成物の吸水率は、好ましくは5.0%以下であり、より好ましくは4.0%以下であり、さらに好ましくは3.0%以下である。

吸水率は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

吸水率が5.0%以下であることにより、低吸水性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0106] (C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有するポリアミド組成物の強度半減期は、成形品として、好ましくは40日以上であり、より好ましくは45日以上であり、さらに好ましくは50日以上である。

強度半減期は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

強度半減期が40日以上であることにより、耐熱性、特に、耐熱エージング性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0107] (C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有するポリアミド組成物の破壊応力は、好ましくは45MPa以上であり、より好ましくは50MPa以上であり、さらに好ましくは55MPa以上である。

破壊応力は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

破壊応力が45MPa以上であるポリアミド組成物を成形することにより、耐振動性疲労性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0108] (C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有するポリアミドの浸漬後の引張強度保持率は、好ましくは60%以上であり、より好ましくは75%以上であり、さらに好ましくは80%以上である。

浸漬後の引張強度保持率は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

浸漬後の引張強度保持率が60%以上であるポリアミド組成物を成形することにより、耐LLC性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0109] [(D)ハロゲン系難燃剤]

本実施の形態におけるポリアミド組成物は、前記(A)ポリアミドと、(D)ハロゲン系難燃剤と、を含有するポリアミド組成物である。

本実施の形態におけるポリアミド組成物として、(D)ハロゲン系難燃剤を含有することにより、耐熱性、流動性、靱性、剛性、及び低吸水性に優れるポリアミドの性質を損なうことなく、ポリアミド組成物としても、耐熱性、流動性、靱性、剛性、及び低吸水性に優れ、さらに、難燃性に優れるポリアミド組成物とすることができる。

また、本実施の形態のポリアミド組成物は、ハロゲン系難燃剤を含有しても、耐光性に優れ、ポリアミド組成物の色調としても優れるものである。

[0110] 本実施の形態において用いられる(D)ハロゲン系難燃剤としては、ハロゲン元素を含む難燃剤であれば、特に限定されるものではなく、例えば、塩素系難燃剤や臭素系難燃剤などが挙げられる。

これら難燃剤を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。

[0111] 塩素系難燃剤としては、例えば、塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレン、ドデカクロペンタシクロオクタデカ-7, 15-ジエン(オキシデンタルケミカル製 デクロランプラス25<登録商標>)、及び無水ヘット酸などが挙げられる。

[0112] 臭素系難燃剤としては、例えば、ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)、デカブロモジフェニルオキサイド(DBDPO)、オクタブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモビスフェノールA(TBBA)、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、ビス(ペンタブロモフェノキシ)エタン(BPBPE)、テトラブロモビスフェノールAエポキシ樹脂(TBBAエポキシ)、テトラブロモビスフェノールAカーボネート(TBBA-PC)、エチレン(ビステトラブロモフタル)イミド(EBTBPI)、エチレンビスペンタブロモジフェニル、トリス(トリブロモフェノキシ)トリアジン(TTBPTA)、ビス(ジブロモプロピル)テトラブロモビスフェノールA(DBP-TBBA)、ビス(ジブロモプロピル)テトラブロモビスフェノールS(DBP

ーTBBS)、臭素化ポリフェニレンエーテル(ポリ(ジ)ブロモフェニレンエーテルなどを含む)(BrPPE)、臭素化ポリスチレン(ポリジブロモスチレン、ポリトリブロモスチレン、架橋臭素化ポリスチレンなどを含む)(BrPS)、臭素化架橋芳香族重合体、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、臭素化スチレンー無水マレイン酸重合体、テトラブロモビスフェノールS(TBBS)、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート(TTB NPP)、ポリブロモトリメチルフェニルインダン(PBPI)、及びトリス(ジブロモプロピル)ーイソシアヌレート(TDBPIC)などが挙げられる。

[0113] (D)ハロゲン系難燃剤としては、押出や成形などの溶融加工時の腐食性ガスの発生量が低い、さらには難燃性の発現、靱性及び剛性などの機械物性の観点で、臭素化ポリフェニレンエーテル(ポリ(ジ)ブロモフェニレンエーテルなどを含む)、臭素化ポリスチレン(ポリジブロモスチレン、ポリトリブロモスチレン、架橋臭素化ポリスチレンなどを含む)が好ましく、臭素化ポリスチレンがより好ましい。

[0114] 臭素化ポリスチレンとしては、特に限定されるものではなく、例えば、スチレン単量体を重合してポリスチレンを製造した後、ポリスチレンのベンゼン環を臭素化したり、臭素化スチレン単量体(ブロモスチレン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレンなど)を重合する方法により製造することができる。

臭素化ポリスチレン中の臭素含有量は55~75質量%が好ましい。臭素含有量を55質量%以上とすることにより、少ない臭素化ポリスチレンの配合量で難燃化に必要な臭素量を満足させることができ、ポリアミドの有する性質を損なうことなく、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性に優れ、かつ難燃性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。また、臭素含有量を75質量%以下とすることにより、押出や成形などの溶融加工時において熱分解を起こし難く、ガス発生などを抑制することができたり、耐熱変色性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0115] (D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物として、(G)難燃助剤、(H) α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体、及び(B)無機充填材のいずれかをさらに含有してもよい。

[0116] (D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物として、(G)難燃助剤をさらに含有することにより、難燃性にさらに優れるポリアミド組成物を得ることができる。

本実施の形態において用いられる(G)難燃助剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、三酸化二アンチモン、四酸化二アンチモン、五酸化二アンチモン、アンチモン酸ナトリウムなどの酸化アンチモン類、一酸化スズ、二酸化スズなどの酸化スズ、酸化第二鉄、 γ 酸化鉄などの酸化鉄類、その他酸化亜鉛、ホウ酸亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化アルミニウム(ベーマイト)、酸化ケイ素(シリカ)、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化ニッケル、酸化銅、及び酸化タングステンなどの金属酸化物;水酸化マグネシウム、及び水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物;アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、スズ、アンチモン、ニッケル、銅、及びタングステンなどの金属粉末;炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、及び炭酸バリウムなどの金属炭酸塩;ホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウム、及びホウ酸アルミニウムなどの金属ホウ酸塩;並びにシリコーン;などが挙げられる。

これら難燃助剤を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。

[0117] (D)ハロゲン系難燃剤とともに用いる(G)難燃助剤としては、難燃性効果の点から、三酸化二アンチモン、四酸化二アンチモン、五酸化二アンチモン、アンチモン酸ナトリウムなどの酸化アンチモン類、一酸化スズ、二酸化スズなどの酸化スズ、酸化第二鉄、 γ 酸化鉄などの酸化鉄類、酸化亜鉛、及びホウ酸亜鉛などが好ましく、三酸化二アンチモン、四酸化二アンチモン、五酸化二アンチモンなどの酸化アンチモン類やホウ酸亜鉛がより好ましく、三酸化二アンチモンがさらに好ましい。

[0118] 難燃効果を上げるためには、平均粒径が0.01~10 μ mである(G)難燃助剤を用いることが好ましい。

平均粒径は、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置や精密粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

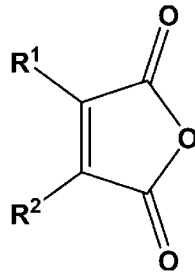
[0119] (D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物として、(H) α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体をさらに含有することにより、難燃性並びに、靱性及び剛性などの機械物性にさらに優れるポリアミド組成物を得ることができる。

本実施の形態において用いられる(H) α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体としては、例えば、 α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を共重合成分して含む重合体や α , β 不飽和ジカルボン酸無水物で変性された重合体などが挙げられる。

[0120] α , β 不飽和ジカルボン酸無水物としては、例えば、下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

一般式(1):

[化1]



一般式(1)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素又は炭素数1~3のアルキル基である。

[0121] α , β 不飽和ジカルボン酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸などが挙げられ、無水マレイン酸が好ましい。

α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を共重合成分して含む重合体としては、例えば、芳香族ビニル化合物と α , β 不飽和ジカルボン酸無水物の共重合体などが挙げられる。

α , β 不飽和ジカルボン酸無水物で変性された重合体としては、例えば、 α , β 不飽和ジカルボン酸無水物で変性されたポリフェニレンエーテル樹脂やポリプロピレン樹脂などが挙げられる。

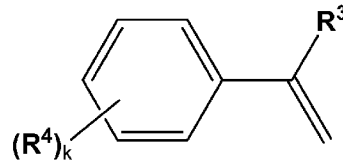
[0122] (H) α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体としては、難燃性を向上させる効率(添加量が少なくて発現する)の観点で、芳香族ビニル化合物と α , β 不飽和ジカルボン酸無水物の共重合体が好ましい。

[0123] 本実施の形態において用いられる芳香族ビニル化合物としては、例えば、下記一般式(2)で表される化合物が挙げら

れる。

一般式(2)：

[化2]



一般式(2)において、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、 k は1～5の整数である。

[0124] 芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンなどが挙げられ、スチレンが好ましい。

本実施の形態において、 α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体が、芳香族ビニル化合物成分を含む場合には、芳香族ビニル化合物成分がハロゲン系難燃剤(臭素化ポリスチレンなど)と親和しており、また、 α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物部分がポリアミドと親和しないし反応することにより、ポリアミドマトリックス中にハロゲン系難燃剤が分散するのを助け、ハロゲン系難燃剤を微分散させることができると考えられる。

[0125] 芳香族ビニル化合物と α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物の共重合体中の芳香族ビニル化合物成分、 α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物成分の割合は、難燃性や流動性、耐熱分解性などの観点で、芳香族ビニル化合物成分が50～99質量%、 α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物成分が1～50質量%であることが好ましい。 α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物成分の割合が5～20質量%であることがより好ましく、さらに好ましくは8～15質量%である。

α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物成分の割合を1質量%以上とすることにより、靱性及び剛性などの機械物性及び難燃性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。また、 α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物成分の割合を50質量%以下とすることにより、 α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物によるポリアミド組成物の劣化を防止することができる。

[0126] (D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物として、前記の(B)無機充填材をさらに含有することにより、靱性及び剛性などの機械物性にさらに優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0127] 本実施の形態におけるポリアミド組成物の製造方法としては、前記(A)ポリアミドと(D)ハロゲン系難燃剤とを混合する方法であれば、特に限定されるものではない。また、(D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物の製造方法としては、(G)難燃助剤、(H) α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体、及び／又は(B)無機充填材をさらに混合する方法が挙げられる。

ポリアミドとハロゲン系難燃剤の混合方法としては、例えば、ポリアミドとハロゲン系難燃剤と、任意に、難燃助剤、 α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体、及び／又は無機充填材とをヘンシエルミキサーなどを用いて混合し溶融混練機に供給し混練する方法や、単軸又は2軸押出機でポリアミドとハロゲン系難燃剤、任意に、難燃助剤及び／又は α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体を予めヘンシエルミキサーなどを用いて混合したものを溶融混練機に供給し混練した後に、任意に、サイドフィダーから無機充填材を配合する方法などが挙げられる。

[0128] ポリアミド組成物を構成する成分を溶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するしてもよい。

[0129] 溶融混練温度は、樹脂温度にして250～375°C程度であることが好ましい。

溶融混練時間は、0.5～5分程度であることが好ましい。

溶融混練を行う装置としては、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が好ましく用いられる。

[0130] (D)ハロゲン系難燃剤の配合量、また、任意に、(G)難燃助剤、(H) α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体、及び／又は(B)無機充填材の配合量は、特に限定されるものではない。

ポリアミド組成物中のハロゲン系難燃剤の配合量は、ポリアミド100質量部に対して、好ましくは30～60質量部であり、より好ましくは35～55質量部であり、さらに好ましくは40～50質量部である。

ハロゲン系難燃剤の配合量を30質量部以上とすることにより、難燃性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。また、ハロゲン系難燃剤の配合量を60質量部以下とすることにより、熔融混練時に分解ガスの発生、成形加工時の流動性の低下や、成形金型に汚染性物質の付着を抑制することができる。さらに、靱性及び剛性などの機械物性や成形品外観の低下も抑制することができる。

- [0131] ポリアミド組成物中の難燃剤の配合量は、ポリアミド100質量部に対して、好ましくは0～30質量部であり、より好ましくは1～30質量部であり、さらに好ましくは2～20質量部であり、よりさらに好ましくは4～15質量部である。

難燃剤を配合することにより、さらに難燃性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。また、難燃剤の配合量を30質量部以下とすることにより、熔融加工時の粘度適切な範囲に制御することができ、押出時のトルクの上昇、成形時の成形性の低下及び成形品外観の低下を抑制することができる。また、靱性及び剛性などの機械物性に優れるポリアミドの性質を損なうことなく、靱性などに優れるポリアミド組成物を得ることができる。

- [0132] ポリアミド組成物中の α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体の配合量は、ポリアミド100質量部に対して、好ましくは0～20質量部であり、より好ましくは0.5～20質量部であり、さらに好ましくは1～15質量部であり、よりさらに好ましくは2～10質量部である。

α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体を配合することにより、相溶化によるポリアミド中でのハロゲン系難燃剤の微分散効果を高めることができ、難燃性や強度の向上効果に優れるポリアミド組成物を得ることができる。また、 α 、 β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体の配合量を20質量部以下とすることにより、靱性及び剛性などの機械物性に優れるポリアミドの性質を損なうことなく、強度などに優れるポリアミド組成物を得ることができる。

- [0133] ポリアミド組成物中の無機充填材の配合量は、ポリアミド100質量部に対して、好ましくは0～200質量部であり、より好ましくは0.1～200質量部であり、さらに好ましくは1～180質量部であり、よりさらに好ましくは5～150質量部である。

無機充填材を配合することにより、ポリアミド組成物の靱性及び剛性などの機械物

性が良好に向上し、また、無機充填材の配合量を200質量部以下とすることにより、成形性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0134] (D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物には、本実施の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、例えば、顔料、染料、難燃剤、潤滑剤、蛍光漂白剤、可塑化剤、有機酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、核剤、ゴム、及び強化剤などを含有することもできる。

[0135] 本実施の形態における(D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物の25°Cの相対粘度 η_r 、融点 T_m2 、ガラス転移温度 T_g は、前記ポリアミドにおける測定方法と同様の方法により測定することができる。また、(D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物における測定値が、前記ポリアミドの測定値として好ましい範囲と同様の範囲にあることにより、耐熱性、成形性、靱性及び剛性などの機械物性及び耐薬品性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0136] (D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物の引張強度は、好ましくは140MPa以上であり、より好ましくは150MPa以上であり、さらに好ましくは160MPa以上である。

引張強度の測定は、下記実施例に記載するように、ASTM D638に準じて行うことができる。

引張強度が140MPa以上であることにより、剛性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0137] (D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物の引張伸度は、好ましくは1.0%以上であり、より好ましくは1.5%以上であり、さらに好ましくは2.0%以上である。

引張伸度の測定は、下記実施例に記載するように、ASTM D638に準じて行うことができる。

引張伸度が1.0%以上であることにより、靱性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0138] (D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミドの吸水率は、好ましくは5.0%以下であり、より好ましくは4.0%以下であり、さらに好ましくは3.0%以下である。

吸水率は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

吸水率が5.0%以下であることにより、低吸水性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0139] (D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物の難燃性としては、UL-94VBに準じて測定した。

ポリアミド組成物の難燃性は、好ましくはV-2以上であり、より好ましくはV-1以上であり、さらに好ましくはV-0である。

[0140] (D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物の流動長としては、好ましくは15cm以上であり、より好ましくは17cm以上であり、さらに好ましくは20cm以上である。

流動長は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

流動長が15cm以上であることにより、流動性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

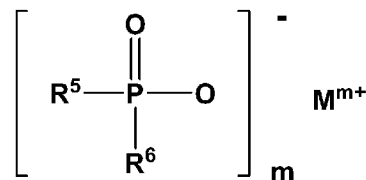
[0141] [(E)ホスフィン酸塩及び／又はジホスフィン酸]

本実施の形態のポリアミド組成物は、前記(A)ポリアミドと、(E)ホスフィン酸塩及び／又はジホスフィン酸塩(以下、両者を総称して「ホスフィン酸塩」と略称する場合がある。)と、を含有するポリアミド組成物である。

ホスフィン酸としては、例えば、下記一般式(I)で表される化合物が挙げられる。

一般式(I):

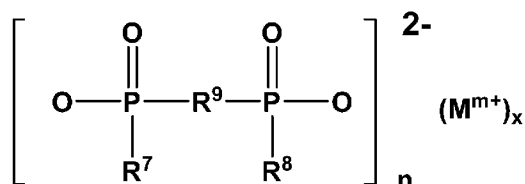
[化3]



ジホスフィン酸としては、例えば、下記一般式(II)で表される化合物が挙げられる。

一般式(II):

[化4]



一般式(I)及び一般式(II)中、 R^5 及び R^6 並びに R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、及び炭素数7~20のアリーラルキル基からなる群から選択され、 R^9 は、炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、炭素数7~20のアルキルアリーレン基、及び炭素数7~20のアリーラルキレン基からなる群から選択され、Mはカルシウム(イオン)、マグネシウム(イオン)、アルミニウム(イオン)及び亜鉛(イオン)からなる群から選択され、mは2又は3であり、nは1又は3であり、xは1又は2である。

[0142] 本実施の形態において、アルキル基としては、直鎖又は分岐状飽和脂肪族基が挙げられる。

本実施の形態において、アリール基としては、無置換又は種々の置換基で置換された炭素数6~20の芳香族基を挙げることができ、フェニル基、ベンジル基、*o*-トルイル基、2, 3-キシリル基などが挙げられる。

[0143] 本実施の形態におけるポリアミド組成物として、(E)ホスフィン酸塩を含有することにより、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性に優れるポリアミドの性質を損なうことなく、ポリアミド組成物としても、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性に優れ、さらに難燃性に優れるポリアミド組成物とすることができる。

また、本実施の形態のポリアミド組成物は、ホスフィン酸塩を含有しても、耐光性に優れ、ポリアミド組成物の色調としても優れるものである。

[0144] 本実施の形態において用いられる(E)ホスフィン酸塩としては、ヨーロッパ特許出願公開第699708号公報や特開平8-73720号公報などに記載されているように、ホスフィン酸と金属炭酸塩、金属水酸化物又は金属酸化物などの金属成分を用いて水溶液中で製造することができる。

これらは、本質的にモノマー性化合物であるが、反応条件に依存して、環境によっては縮合度が1~3のポリマー性ホスフィン酸塩も含まれる。

[0145] (E)ホスフィン酸塩におけるホスフィン酸及びジホスフィン酸としては、例えば、ジメチルホスフィン酸、エチルメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、メチル-*n*-プロピルホスフィン酸、メタンジ(メチルホスフィン酸)、ベンゼン-1, 4-ジ(メチルホスフ

イン酸)、メチルフェニルホスフィン酸及びジフェニルホスフィン酸などが挙げられる。

[0146] (E)ホスフィン酸塩における金属成分としては、例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン及び亜鉛イオンなどが挙げられる。

[0147] (E)ホスフィン酸塩としては、例えば、ジメチルホスフィン酸カルシウム、ジメチルホスフィン酸マグネシウム、ジメチルホスフィン酸アルミニウム、ジメチルホスフィン酸亜鉛、エチルメチルホスフィン酸カルシウム、エチルメチルホスフィン酸マグネシウム、エチルメチルホスフィン酸アルミニウム、エチルメチルホスフィン酸亜鉛、ジエチルホスフィン酸カルシウム、ジエチルホスフィン酸マグネシウム、ジエチルホスフィン酸アルミニウム、ジエチルホスフィン酸亜鉛、メチル- n -プロピルホスフィン酸カルシウム、メチル- n -プロピルホスフィン酸マグネシウム、メチル- n -プロピルホスフィン酸アルミニウム、メチル- n -プロピルホスフィン酸亜鉛、メチレンビス(メチルホスフィン酸)カルシウム、メチレンビス(メチルホスフィン酸)マグネシウム、メチレンビス(メチルホスフィン酸)アルミニウム、メチレンビス(メチルホスフィン酸)亜鉛、フェニレン-1,4-ビス(メチルホスフィン酸)カルシウム、フェニレン-1,4-ビス(メチルホスフィン酸)マグネシウム、フェニレン-1,4-ビス(メチルホスフィン酸)アルミニウム、フェニレン-1,4-ビス(メチルホスフィン酸)亜鉛、メチルフェニルホスフィン酸カルシウム、メチルフェニルホスフィン酸マグネシウム、メチルフェニルホスフィン酸アルミニウム、メチルフェニルホスフィン酸亜鉛、ジフェニルホスフィン酸カルシウム、ジフェニルホスフィン酸マグネシウム、ジフェニルホスフィン酸アルミニウム、及びジフェニルホスフィン酸亜鉛などが挙げられる。

これら(E)ホスフィン酸塩を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。

[0148] (E)ホスフィン酸塩としては、ポリアミド組成物の難燃性及び電気特性の観点から、また、ホスフィン酸塩合成の観点から、ジメチルホスフィン酸カルシウム、ジメチルホスフィン酸アルミニウム、ジメチルホスフィン酸亜鉛、エチルメチルホスフィン酸カルシウム、エチルメチルホスフィン酸アルミニウム、エチルメチルホスフィン酸亜鉛、ジエチルホスフィン酸カルシウム、ジエチルホスフィン酸アルミニウム、及びジエチルホスフィン酸亜鉛が好ましい。

[0149] (E)ホスフィン酸塩としては、ポリアミド組成物を成形して得られる成形品の靱性及び剛性などの機械物性及び成形品外観の点でホスフィン酸塩の粒径が $100\ \mu\text{m}$ 以下に粉砕した粉末として用いることが好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下に粉砕した粉末を用いることがより好ましい。

0.5~ $20\ \mu\text{m}$ の粉末状の(E)ホスフィン酸塩を用いると、高い難燃性を発現するポリアミド組成物を得ることができるばかりでなく、成形品の強度が著しく高くなるのでさらに好ましい。

平均粒径は、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置や精密粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

[0150] (E)ホスフィン酸塩としては、必ずしも完全に純粋である必要はなく、未反応物あるいは副生成物が多少残存していてもよい。

[0151] (E)ホスフィン酸塩を含有するポリアミド組成物は、(G)難燃助剤、(B)無機充填材のいずれかをさらに含有してもよい。

(E)ホスフィン酸塩を含有するポリアミド組成物として、(G)難燃助剤をさらに含有することにより、さらに難燃性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

(G)難燃助剤としては、上記難燃助剤であれば特に限定されるものではないが、中でも、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化カルシウム、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化アルミニウム(ベーマイト)、酸化ケイ素(シリカ)、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、及び酸化タングステンなどの金属酸化物、水酸化マグネシウム、及び水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、スズ、アンチモン、ニッケル、銅、及びタングステンなどの金属粉末、炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、及び炭酸バリウムなどの金属炭酸塩、ホウ酸亜鉛、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウム、及びホウ酸アルミニウムなどの金属ホウ酸塩、並びにシリコーンなどが好ましい。

これら(G)難燃助剤を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。

[0152] (E)ホスフィン酸塩とともに用いられる(G)難燃助剤としては、難燃性の観点から、酸化カルシウム、酸化アルミニウム(アルミナ)、水酸化アルミニウム(ベーマイト)、水酸化マグネシウム、及びホウ酸亜鉛などが好ましい。

ホウ酸亜鉛としては、より好ましくは、 $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($x > 0$, $y > 0$, $z \geq 0$) で表されるホウ酸亜鉛、さらに好ましくは、 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、及び $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ で表されるホウ酸亜鉛が挙げられる。

これらホウ酸金属化合物はシラン系カップリング剤及びチタネート系カップリング剤などの表面処理剤で処理されていてもよい。

難燃助剤の平均粒径は、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは、 $15 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以下である。

[0153] 本実施の形態のポリアミド組成物において、ポリアミド組成物中の(E)ホスフィン酸塩の配合量、及び、任意に、(G)難燃助剤及び/又は(B)無機充填材の配合量は、特に限定されるものではない。

ポリアミド組成物中のホスフィン酸塩の配合量は、ポリアミド100質量部に対して、好ましくは20~90質量部であり、より好ましくは25~80質量部であり、さらに好ましくは30~60質量部である。

ホスフィン酸塩の配合量を20質量部以上とすることにより、難燃性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。また、ハロゲン系難燃剤の配合量を90質量部以下とすることにより、成形加工時の流動性の低下を抑制することができる。さらに靱性及び剛性などの機械物性や成形品外観の低下を抑制することができる。

[0154] ポリアミド組成物中の難燃助剤の配合量は、ポリアミド100質量部に対して、好ましくは0~30質量部であり、より好ましくは1~30質量部であり、さらに好ましくは1~20質量部であり、よりさらに好ましくは2~15質量部である。

難燃助剤を配合することにより、さらに難燃性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。また、難燃助剤の配合量を30質量部以下とすることにより、熔融加工時の粘度適切な範囲に制御することができ、押出時のトルクの上昇、成形時の成形性の低下及び成形品外観の低下を抑制することができる。また、靱性及び剛性などの機械物性に優れるポリアミドの性質を損なうことなく、靱性などに優れるポリアミド組成物を

得ることができる。

- [0155] ポリアミド組成物中の無機充填材の配合量は、ポリアミド100質量部に対して、好ましくは0～200質量部であり、より好ましくは0.1～200質量部であり、さらに好ましくは1～180質量部であり、よりさらに好ましくは5～150質量部である。

無機充填材をさらに配合することにより、ポリアミド組成物の靱性及び剛性などの機械物性が良好に向上し、また、無機充填材の配合量を200質量部以下とすることにより、成形性に優れたポリアミド組成物を得ることができる。

- [0156] (E)ホスフィン酸塩を含有するポリアミド組成物には、本実施の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、例えば、顔料、染料、難燃剤、潤滑剤、蛍光漂白剤、可塑化剤、有機酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、核剤、ゴム、及び強化剤などを含有することもできる。

- [0157] (E)ホスフィン酸塩を含有するポリアミド組成物の25°Cの相対粘度 η_r 、融点 T_m 、ガラス転移温度 T_g は、前記ポリアミドにおける測定方法と同様の方法により測定することができる。また、(E)ホスフィン酸塩を含有するポリアミド組成物における測定値が、前記ポリアミドの測定値として好ましい範囲と同様の範囲にあることにより、耐熱性、成形性、靱性及び剛性などの機械物性及び耐薬品性に優れたポリアミド組成物を得ることができる。

- [0158] (E)ホスフィン酸塩を含有するポリアミド組成物の引張強度は、好ましくは140MPa以上であり、より好ましくは150MPa以上であり、さらに好ましくは160MPa以上である。

引張強度の測定は、下記実施例に記載するように、ASTM D638に準じて行うことができる。

引張強度が140MPa以上であることにより、剛性に優れたポリアミド組成物を得ることができる。

- [0159] (E)ホスフィン酸塩を含有するポリアミド組成物の引張伸度は、好ましくは1.0%以上であり、より好ましくは1.5%以上であり、さらに好ましくは2.0%以上である。

引張伸度の測定は、下記実施例に記載するように、ASTM D638に準じて行うことができる。

引張伸度が1, 0%以上であることにより、韌性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0160] (E)ホスフィン酸塩を含有するポリアミドの吸水率は、好ましくは5. 0%以下であり、より好ましくは4. 0%以下であり、さらに好ましくは3. 0%以下である。

吸水率は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

吸水率が5. 0%以下であることにより、低吸水性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0161] (E)ホスフィン酸塩を含有するポリアミド組成物の難燃性としては、UL-94VBに準じて測定した。ポリアミド組成物の難燃性は、好ましくはV-2以上であり、より好ましくはV-1以上であり、さらに好ましくはV-0である。

[0162] (E)ホスフィン酸塩を含有するポリアミド組成物の完全充填圧力としては、好ましくは15~50%であり、より好ましくは18~48%であり、さらに好ましくは20~45%である。

完全充填圧力は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

完全充填圧力が、上記範囲内にあることにより、流動性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0163] [(F)安定剤]

本実施の形態のポリアミド組成物は、前記(A)ポリアミドと、(F)安定剤と、を含有するポリアミド組成物である。

本実施の形態のポリアミド組成物として、(F)安定剤を含有することにより、耐熱性、流動性、韌性、低吸水性、及び剛性に優れるポリアミドの性質を損なうことなく、ポリアミド組成物としても耐熱性、流動性、韌性、低吸水性、及び剛性に優れ、さらに、耐熱変色性及び耐候性に優れるポリアミド組成物とすることができる。

[0164] 本実施の形態において用いられる(F)安定剤としては、フェノール系安定剤、ホスファイト系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、トリアジン系安定剤、イオウ系安定剤、及び無機リン系安定剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種である。

これらの安定剤を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。

[0165] フェノール系安定剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、ヒンダートフェノール化合物を挙げることができる。

ヒンダードフェノール化合物としては、例えば、N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、ペンタエリスリチル-テトラキス[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]、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-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-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]、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-tert-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-tert-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-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸などが挙げられる。

これらフェノール系安定剤を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。

[0166] ホスファイト系安定剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、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-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-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-tert-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-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブ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-tert-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、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、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など
 が挙げられる。

これらホスファイト系安定剤を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。

[0167] ホスファイト系安定剤としては、ペンタエリスリトール型ホスファイト化合物を挙げるこ
 ともできる。

ペンタエリスリトール型ホスファイト化合物としては、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*-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・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*-アミル-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*-アミル-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*-オクチル-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などが挙げられる。

これらペンタエリストール型ホスファイト系安定剤を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] ペンタエリストール型ホスファイト化合物としては、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*-アミル-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*-オクチル-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などが好ましく、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。

[0169] ヒンダードアミン系安定剤としては、特に限定されるものではなく、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、 α , α' -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 β , β , β' , β' -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などが挙げられる。

これらヒンダードアミン系安定剤を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。

[0170] トリアジン系安定剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、ヒドロキシフェニ

ルトリアジン類が挙げられる。

ヒドロキシフェニルトリアジン類としては、例えば、2, 4, 6-トリス(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-ヘキシルオキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2', 4'-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2', 4'-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2'-ヒドロキシ-4'-プロピルオキシフェニル)-6-(2', 4'-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(4'-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-ドデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2', 4'-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(2'-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(2'-ヒドロキシ-4'-n-ヘキシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、及び2, 4, 6-トリス(2'-ヒドロキシ-4'-エトキシカルボニルメトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどが挙げられる。

これらトリアジン系安定剤を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。

[0171] イオウ系安定剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、及びジステアリル3, 3'-チオジプロピオネートなどが挙げられる。

これらイオウ系安定剤を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] 無機リン系安定剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、リン酸類、亜リン酸類及び次亜リン酸類並びにリン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類及び次亜リン酸金属塩類が挙げられる。

[0173] リン酸類、亜リン酸類、及び次亜リン酸類としては、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロ亜リン酸、及び二亜リン酸などが挙げられる。

[0174] リン酸金属塩類、亜リン酸金属塩類、及び次亜リン酸金属塩類としては、例えば、上記のリン酸などの化合物と周期律表第1族金属との塩が挙げられる。

[0175] 無機リン系安定剤としては、可溶性化合物であることが好ましく、例えば、リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、及び次亜リン酸ナトリウムが挙げられ、より好ましくは亜リン酸ナトリウム、及び次亜リン酸ナトリウムであり、さらに好ましくは次亜リン酸ナトリウムである。

無機リン系安定剤としては、例えば、その水和物(好ましくは、ジ亜リン酸ナトリウムの水和物($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$))であってもよい。

これら無機リン系安定剤を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。

[0176] 本実施の形態におけるポリアミド組成物中の(F)安定剤の配合量は、ポリアミド100質量部に対して、好ましくは0.01~5質量部であり、より好ましくは0.02~1質量部であり、さらに好ましくは0.1~1質量部である。

(F)安定剤の配合量を0.01質量部以上とすることにより、耐熱変色性や耐候性に優れたポリアミド組成物とすることができる。また、(F)安定剤の配合量を5質量部以下とすることにより、ポリアミド組成物を成形した際の成形品表面への銀状の発生を抑制することができ、また、成形品の靱性及び剛性などの機械物性に優れた成形品を得ることができる。

[0177] 本実施の形態における(F)安定剤を含有するポリアミド組成物の製造方法としては、前記(A)ポリアミドと(F)安定剤とを混合する方法であれば、特に限定されるものではなく、例えば、ポリアミドに安定剤を配合する方法、ポリアミドの重合時に安定剤を配合する方法、ポリアミドと他の樹脂との混合時に安定剤を配合する方法、ポリアミドの粉体又はペレットの表面に安定剤を付着させる方法、ポリアミドに熔融混練により安定剤を配合する方法、安定剤のマスターバッチをポリアミドに配合する方法など、あるいはこれらの方法を組み合わせ配合する方法などを挙げることができる。

[0178] ポリアミドと安定剤の混合方法は、例えば、ポリアミドと安定剤とを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ポリアミドに、サイドフィダーから安定剤を配合する方法などが挙げら

れる。

ポリアミド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かまわない。

[0179] 熔融混練温度は、樹脂温度にして250～375℃程度であることが好ましい。

熔融混練時間は、0.5～5分程度であることが好ましい。

熔融混練を行う装置としては、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熔融混練機が好ましく用いられる。

[0180] (F)安定剤を含有するポリアミド組成物には、本実施の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、例えば、無機充填材、顔料、染料、難燃剤、潤滑剤、蛍光漂白剤、可塑化剤、有機酸化防止剤、紫外線吸収剤、核剤、ゴム、及び強化剤などを含有することもできる。

[0181] 本実施の形態における(F)安定剤を含有するポリアミド組成物の25℃の相対粘度 η_r 、融点 T_m2 、ガラス転移温度 T_g は、前記ポリアミドにおける測定方法と同様の方法により測定することができる。また、(F)安定剤を含有するポリアミド組成物における測定値が、前記ポリアミドの測定値として好ましい範囲と同様の範囲にあることにより、耐熱性、成形性、及び耐薬品性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0182] 本実施の形態における(F)安定剤を含有するポリアミド組成物の熔融せん断粘度 η_s は、好ましくは20～110であり、より好ましくは25～90であり、さらに好ましくは30～80である。

熔融せん断粘度は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

熔融せん断粘度が上記範囲内にあることにより、流動性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

[0183] ポリアミド組成物の引張強度は、好ましくは80MPa以上であり、より好ましくは85MPa以上であり、さらに好ましくは90MPa以上である。

引張強度の測定は、下記実施例に記載するように、ASTM D638に準じて行うことができる。

引張強度が80MPa以上であることにより、剛性に優れるポリアミド組成物を得ること

ができる。

- [0184] ポリアミド組成物の引張伸度は、好ましくは1.0%以上であり、より好ましくは2.0%以上であり、さらに好ましくは3.0%以上である。

引張伸度の測定は、下記実施例に記載するように、ASTM D638に準じて行うことができる。

引張伸度が3.0%以上であることにより、靱性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

- [0185] ポリアミド組成物の吸水率は、好ましくは5.0%以下であり、より好ましくは4.0%以下であり、さらに好ましくは3.0%以下である。

吸水率は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

吸水率が5.0%以下であることにより、低吸水性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

- [0186] 本実施の形態における(F)安定剤を含有するポリアミド組成物のリワーク前後による色調の変化 Δb は、好ましくは、9以下であり、より好ましくは6以下である。

色調の変化 Δb は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

色調の変化 Δb が9以下であることにより、耐熱変色性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

- [0187] (F)安定剤を含有するポリアミド組成物の色差 ΔE は、好ましくは、9以下であり、より好ましくは5以下である。

色差 ΔE の測定は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

色差 ΔE が9以下であることにより、耐候性に優れるポリアミド組成物を得ることができる。

- [0188] [成形]

本実施の形態のポリアミド又はポリアミド組成物は、周知の成形方法、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、及び熔融紡糸などを用いて各種成形品を得ることができる。

- [0189] 本実施の形態のポリアミド又はポリアミド組成物は、自動車部品の原材料として好適

に用いることができる。自動車部品としては、吸気系部品、冷却系部品、内装部品、外装部品、及び電装部品などが挙げられる。

自動車吸気系部品としては、特に限定されるものではなく、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。

自動車冷却系部品としては、特に限定されるものではなく、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。

自動車燃料系部品では、特に限定されるものではなく、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。内装部品としては、特に限定されるものではなく、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。

外装部品としては、特に限定されるものではなく、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。

電装部品としては、特に限定されるものではなく、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。

[0190] 本実施の形態のポリアミド組成物、特に(C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有するポリアミド組成物から得られる成形品は、耐熱性、剛性、靱性、成形性、及び低吸水性などに優れ、耐振動疲労性、流動性、及び耐熱エージング性にさらに優れるため、自動車吸気系部品として好適に用いることができる。

成形品の強度半減期は、好ましく40日以上であり、より好ましくは45日以上であり、さらに好ましくは50日以上である。強度半減期は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

成形品の強度半減期が40日以上であることにより、耐熱性、特に、耐熱エージング特性に優れる自動車吸気系部品を得ることができる。

成形品の破壊応力は、好ましくは45MPa以上であり、より好ましくは50MPa以上であり、さらに好ましくは55MPa以上である。破壊応力は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

成形品の破壊応力が45MPa以上であることにより、耐振動性疲労性に優れる自動車吸気系部品を得ることができる。

成形品の吸水率は、好ましくは5.0%以下であり、より好ましくは4.0%以下であり、さらに好ましくは3.0%以下である。吸水率は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

成形品の吸水率が5.0%以下であることにより、低吸水性に優れる自動車吸気系部品を得ることができる。

[0191] 本実施の形態のポリアミド組成物、特に(C)銅化合物及び金属ハロゲン化物を含有するポリアミド組成物から得られる成形品は、耐熱性、剛性、靱性、成形性、及び低吸水性に優れ、耐LLC性にさらに優れるため、自動車冷却系部品として好適に用いることができる。

成形品の強度半減期は、好ましく40日以上であり、より好ましくは45日以上であり、さらに好ましくは50日以上である。強度半減期は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

成形品の強度半減期が40日以上であることにより、耐熱性、特に耐熱エージング特性に優れる自動車冷却系部品を得ることができる。

成形品の浸漬後の引張強度保持率は、好ましくは60%以上であり、より好ましくは75%以上であり、さらに好ましくは80%以上である。浸漬後の引張強度は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

成形品の浸漬後の引張強度保持率が60%以上であることにより、耐LLC性に優れる自動車冷却系部品を得ることができる。

成形品の吸水率は、好ましくは5.0%以下であり、より好ましくは4.0%以下であり、さらに好ましくは3.0%以下である。吸水率は、下記実施例に記載の方法により測定することができる。

成形品の吸水率が5.0%以下であることにより、低吸水性に優れる自動車冷却系

部品を得ることができる。

[0192] 本実施の形態におけるポリアミド又はポリアミド組成物の成形品は、公知の成形方法、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、及び熔融紡糸など、一般に知られているプラスチック成形方法を用いて得ることができる。

本実施の形態におけるポリアミド又はポリアミド組成物から得られる成形品は、耐熱性、靱性、成形性に優れ、かつ低吸水性に優れる。したがって、本実施の形態のポリアミド及びポリアミド組成物は、自動車用以外にも、例えば、電気及び電子用、産業資材用、及び日用及び家庭品用などの各種部品材料として、また、押出用途などに好適に用いることができる。

[0193] 電気及び電子用としては、特に限定されるものではなく、例えば、コネクタ、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に用いられる。

産業機器用としては、特に限定されるものではなく、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に用いられる。

日用及び家庭品用としては、特に限定されるものではなく、例えば、ボタン、食品容器、及びオフィス家具などに用いられる。

押し出し用途としては、特に限定されるものではなく、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。

実施例

[0194] 以下、本実施の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、本実施の形態はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

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

[0195] [原材料]

本実施例において下記化合物を用いた。

(a)ジカルボン酸

(1)1,4-シクロヘキサンジカルボン酸(CHDA) イーストマンケミカル製 商品名

- 1, 4-CHDA HPグレード(トランス体/シス体(モル比)=25/75)
- (2)テレフタル酸(TPA) 和光純薬工業製 商品名 テレフタル酸
- (3)アジピン酸(ADA) 和光純薬工業製 商品名 アジピン酸
- (4)スベリン酸(C8DA) 和光純薬工業製 商品名 スベリン酸
- (5)アゼライン酸(C9DA) 和光純薬工業製 商品名 アゼライン酸
- (6)セバシン酸(C10DA) 和光純薬工業製 商品名 セバシン酸
- (7)ドデカン二酸(C12DA) 和光純薬工業製 商品名 ドデカン二酸
- (8)テトラデカン二酸(C14DA) 東京化成工業製 商品名 テトラデカン二酸
- (9)ヘキサデカン二酸(C16DA) 東京化成工業製 商品名 ヘキサデカン二酸

[0196] (b)ジアミン

- (10)2-メチルペンタメチレンジアミン(2MPD) 東京化成工業製 商品名 2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン
- (11)ヘキサメチレンジアミン(HMD) 和光純薬工業製 商品名 ヘキサメチレンジアミン
- (12)1, 9-ノナメチレンジアミン(NMD) アルドリッチ製 商品名 1, 9-ノナンジアミン
- (13)2-メチルオクタメチレンジアミン(2MOD) 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。
- (14)2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミンと2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミンの混合物(TMHD) アルドリッチ製 商品名 C, C, C-1, 6-ヘキサメチレンジアミン

[0197] (B)無機充填材

- (15)ガラス繊維(GF) 日本電気硝子製 商品名 ECS03T275H 平均繊維径10 μ m ϕ 、カット長3mm

[0198] (C)銅化合物及び金属ハロゲン化物

- (16)ヨウ化銅(CuI)和光純薬工業製 商品名 ヨウ化銅(I)
- (17)ヨウ化カリウム(KI)和光純薬工業製 商品名 ヨウ化カリウム
- (18)エチレンビスステアリルアミド ライオン製 商品名 アーモワックス EBS

[0199] (D)ハロゲン系難燃剤

(19)臭素化ポリスチレン ALBEMARLE CORPORATION製 商品名 SAYTEX(登録商標)HP-7010G (元素分析より 臭素含有量:63質量%)

[0200] (E)ホスフィン酸塩

(20)特開平08-73720号公報に記載されている製法を参考にして製造した、ジエチルホスフィン酸アルミニウム(DEPAI)。

[0201] (F)安定剤

(F-1)フェノール系安定剤

(21)N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)] チバ・ジャパン製 商品名 IRGANOX(登録商標)1098

(F-2)ホスファイト系安定剤

(22)ビス(2, 6-ジ-tert-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 ADEKA製 商品名 アデカスタブ(登録商標)PEP-36

(F-3)ヒンダードアミン系安定剤

(23)ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート チバ・ジャパン製 商品名 サノール(登録商標)770

(F-4)トリアジン系安定剤

(24)2-(2'-ヒドロキシ-4'-ヘキシルオキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン チバ・ジャパン製 商品名 TINUBIN(登録商標)167FF

(F-5)無機リン系安定剤

(25)次亜リン酸ナトリウム 和光純薬製 商品名 ジ亜リン酸ナトリウム

[0202] (G)難燃助剤

(26)三酸化二アンチモン 第一エフ・アール製 商品名 三酸化アンチモン

(27)ホウ酸亜鉛 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ U. S. Borax製 商品名 Firebrake(登録商標)ZB

(28)水酸化マグネシウム 協和化学製 商品名 キスマ(登録商標)5、平均粒径:0.8 μm

[0203] (H) α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体

(29) スチレンと無水マレイン酸の共重合体 NOVA Chemicals製 商品名 DYLARK(登録商標)332(スチレン85質量%及び無水マレイン酸15質量%の共重合体)

[0204] [ポリアミド成分量の計算]

(a-1) 脂環族ジカルボン酸のモル%は、(原料モノマーとして加えた(a-1)脂環族ジカルボン酸のモル数/原料モノマーとして加えた全ての(a)ジカルボン酸のモル数) \times 100として、計算により求めた。

(b-1) 主鎖から分岐した置換基を持つジアミンのモル%は、(追添分を除く、原料モノマーとして加えた(b-1)主鎖から分岐した置換基を持つジアミンのモル数/原料モノマーとして加えた全ての(b)ジアミンのモル数) \times 100として、計算により求めた。

また、(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸のモル%は、(原料モノマーとして加えた(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸のモル数/原料モノマーとして加えた、全ての(a)ジカルボン酸のモル数 + (b)全てのジアミンのモル数 + (c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸のモル数) \times 100として、計算により求めた。

[0205] [測定方法]

(1) 融点 T_m1 、 T_m2 ($^{\circ}C$)

JIS-K7121に準じて、PERKIN-ELMER社製Diamond-DSCを用いて測定した。測定条件は、窒素雰囲気下、試料約10mgを昇温速度 $20^{\circ}C/min$ でサンプルの融点に応じて $300\sim 350^{\circ}C$ まで昇温したときに現れる吸熱ピーク(融解ピーク)の温度を T_m1 ($^{\circ}C$)とし、昇温の最高温度の熔融状態で温度を2分間保った後、降温速度 $20^{\circ}C/min$ で $30^{\circ}C$ まで降温し、 $30^{\circ}C$ で2分間保持した後、昇温速度 $20^{\circ}C/min$ で同様に昇温したときに現れる吸熱ピーク(融解ピーク)の最大ピーク温度を融点 T_m2 ($^{\circ}C$)とし、その全ピーク面積を融解熱量 ΔH (J/g)とした。なお、ピークが複数ある場合には、 ΔH が $1J/g$ 以上のものをピークとみなした。例えば、融点 $295^{\circ}C$ 、 $\Delta H=20J/g$ と融点 $325^{\circ}C$ 、 $\Delta H=5J/g$ の二つのピークが存在する場合、融点は $325^{\circ}C$ とした。

[0206] (2) ガラス転移温度 T_g ($^{\circ}\text{C}$)

JIS-K7121に準じて、PERKIN-ELMER社製Diamond-DSCを用いて測定した。測定条件は、試料をホットステージ(Mettler社製EP80)で溶融させて得られた溶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。そのサンプル10mgを用いて、昇温スピード $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件下、 $30\sim 350^{\circ}\text{C}$ の範囲で昇温して、ガラス転移温度を測定した。

[0207] (3) 25°C の相対粘度 η_r

JIS-K6810に準じて実施した。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)を作成し、 25°C の温度条件下で測定した。

[0208] (4) 溶融せん断粘度 η_s ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

上記(1)で求めた融点 $+20^{\circ}\text{C}$ の温度条件下で、せん断速度 1000sec^{-1} における溶融せん断粘度 η_s で流動性を評価した。具体的な測定方法は、英国ROSAND社製ツインキャピラリーレオメーターRH7-2型を使用し、オリフィスは、ダイ径1.0mm、ダイ入口角 180° のもので、 L/D が16及び0.25、の2つのオリフィスを使用した。

[0209] (5) 引張強度 (MPa) 及び引張伸度 (%)

ASTM引張試験用のダンベル射出成形試験片(3mm厚)を用いて、ASTM D638に準じて行った。成形試験片は、射出成形機(日精樹脂(株)製PS40E)にASTM引張試験(ASTM D638)用のダンベル試験片(3mm厚)の金型(金型温度= $T_g+20^{\circ}\text{C}$)を取り付けて、シリンダー温度= $(T_m2+10)^{\circ}\text{C}\sim(T_m2+30)^{\circ}\text{C}$ で成形を行った。

[0210] (6) 吸水率 (%)

ASTM引張試験用のダンベル射出成形試験片(3mm厚)を成形後の絶乾状態(dry as mold)で、試験前質量(吸水前質量)を測定した。 80°C の純水中に24時間浸漬させた。その後、水中から試験片を取り出し、表面の付着水分をふき取り、恒温恒湿(23°C 、50RH%)雰囲気下に30分放置後、試験後質量(吸水後質量)を測定した。吸水前質量に対しての吸水後質量の増分を吸水量とし、吸水前質量に対する吸水量の割合を、試行数 $n=3$ で求め、その平均値を吸水率(%)とした。

[0211] (7)銅濃度、ハロゲン濃度及びハロゲンと銅のモル比(ハロゲン/Cu)

銅濃度は、試料に硫酸を加え、加熱しながら硝酸を滴下し有機分を分解し、該分解液を純水にて定容しICP発光分析(高周波プラズマ発光分析)法により定量した。ICP発光分析装置は、SEIKO電子工業社製Vista-Proを用いた。

ハロゲン濃度は、ヨウ素を例にとると、試料を高純度酸素で置換したフラスコ中で燃焼し、発生したガスを吸収液に捕集し、該捕集液中のヨウ素を1/100N硝酸銀溶液による電位差滴定法を用いて定量した。

ハロゲンと銅のモル比(ハロゲン/Cu)は、上記それぞれの定量値を用いて分子量からモルに換算し算出した。

[0212] (8)強度半減期(日)

上記(5)のASTM引張試験用のダンベル射出成形試験片(3mm厚)を熱風オーブン中で200°C、所定時間処理した後、ASTM-D638に準じて引張強度を測定した。そして熱処理前に測定した引張強度に対する熱処理後の引張強度を引張強度保持率として算出し、引張強度保持率が50%となる熱処理時間を強度半減期とした。

[0213] (9)破壊応力(MPa)

上記(5)のASTM引張試験用のダンベル射出成形試験片(3mm厚)を株式会社鷺宮製作所製油圧サーボ疲労試験機EHF-50-10-3を用い、120°Cの雰囲気下、周波数20Hzの正弦波にて引張り荷重を負荷し、1,000,000回で破壊する応力(MPa)を求めた。

[0214] (10)色調b値

ポリマーペレットを射出成形機で、射出成形条件はシリンダ温度を $T_m2 + 30^\circ\text{C}$ 、金型温度 $T_g + 20^\circ\text{C}$ 、成形サイクル60秒で、ASTM引張試験用のダンベル射出成形試験片(ASTMダンベル、3mm厚)を得た。日本電色社製色差計ND-300Aを用いて、初期成形品の色調b値を求めた。測定はダンベル射出成形試験片3枚を用い、反ゲート側の幅広部の中央位置について1枚ずつ3回測定し、平均値から求めた。

[0215] (11)色調の差 Δb

ポリマーペレットを射出成形機で、射出成形条件はシリンダ温度を $T_m2 + 30^\circ\text{C}$ 、金型温度 $T_g + 20^\circ\text{C}$ 、成形サイクル60秒で、ASTM引張試験用のダンベル射出成形試験片 (ASTMダンベル、3mm厚)を得た。日本電色社製色差計ND-300Aを用いて、初期成形品と1000時間後の成形品のそれぞれの色調b値を求めた。その差を Δb とした。測定はダンベル射出成形試験片3枚を用い、反ゲート側の幅広部の中央位置について1枚ずつ3回測定し、平均値から求めた。

[0216] (12) 色差 ΔE

ISO4892-2に準じ、ASTM引張試験用のダンベル射出成形試験片 (3mm厚)を用いて、自然色の成形品にて1000時間後を評価した。試験機:ATLAS社製 Ci 4000 (キセノンランプ) 両有り。日本電色社製色差計ND-300Aを用いて、初期成形品と1000時間後の成形品の色差 (ΔE)を求めた。測定はダンベル射出成形試験片3枚を用い、反ゲート側の幅広部の中央位置について1枚ずつ3回測定し、平均値から求めた。

[0217] (13) トランス異性体比率

ポリアミド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、 $^1\text{H-NMR}$ で測定した。1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の場合、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と1.86ppmのピーク面積の比率からトランス異性体比率を求めた。

[0218] (14) 難燃性

UL94 (米国Under Writers Laboratories Incで定められた規格)の方法を用いて測定を行った。なお試験片 (長さ127mm、幅12.7mm、厚みは1/32インチ)は射出成形機 (日精樹脂 (株)製PS40E)にUL試験片の金型 (金型温度= $T_g + 20^\circ\text{C}$)を取り付けて、シリンダー温度= $T_m2 + 20^\circ\text{C}$ で成形を行った。射出圧力はUL試験片成形する際の完全充填圧力+2%の圧力で行った。

難燃等級には、UL94規格 (垂直燃焼試験)に準じた。また、V-2不合格のものは、V-2outと記載した。

[0219] (15) 流動長 (cm)

下記条件に設定した成形機で2mm厚×15mm幅を成形してその流動長 (充填さ

れた長さ、cm)から流動性を評価した。

射出成形機(日精樹脂(株)製FN3000)に、流動性評価(2mm厚×15mm幅のスパイラル流路)の金型(金型温度=T_g+20°C)を取り付けて、シリンダー温度=T_{m2}+20°C、射出速度は20%設定、射出圧力は、34%設定で成形を行った。

[0220] (16)完全充填圧力(%)

上記(14)に記載のUL試験片成形する際の完全充填圧力(%)を示した。

完全充填圧力とは、射出速度(99%)は統一して、溶融させた樹脂を金型内の充填末端まで完全に充填できる最低圧力を測定し、成形機の与えることができる最大の圧力を100%としたときの比率として求めた。

[0221] (17)浸漬後の引張強度保持率(%)

上記(5)のASTM引張試験用のダンベル射出成形試験片(3mm厚)を、130°Cのエチレングリコール50%水溶液に1000時間浸漬し、室温に放置した後、上記(5)の方法の引張試験を行い、引張強度を測定し、成形直後に測定した引張強度に対する割合を浸漬後の引張強度保持率として求めた。

[0222] [実施例1]

「熱溶融重合法」によりポリアミドの重合反応を実施した。

(a)CHDA896g(5.20モル)、及び(b)2MPD604g(5.20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%均一水溶液を作った。該均一水溶液に2MPD15g(0.13モル)を追添した。

得られた水溶液を内容積5.4Lのオートクレーブ(日東高圧製)に仕込み、液温(内温)が50°Cになるまで保温して、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2.5Kg/cm²になるまで、液温を約50°Cから加熱を続けた(この系での液温は約145°Cであった。)。槽内の圧力を約2.5Kg/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%になるまで濃縮した(この系での液温は約160°Cであった。)。水の除去を止め、槽内の圧力が約30Kg/cm²になるまで加熱を続けた(この系での液温は約245°Cであった。)。槽内の圧力を約30Kg/cm²に保つため水を系外に除去しながら、最終温度-50°Cになるまで加熱を続けた。

液温が最終温度 -50°C (ここでは 300°C)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 $0\text{Kg}/\text{cm}^2$)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 350°C になるようにヒーター温度を調整した。樹脂温度はその状態のまま、槽内を真空装置で400torrの減圧下に30分維持した。その後、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、ポリアミドを得た。得られたポリアミドの上記測定方法に基づいて行った測定結果を表4に示す。

[0223] [実施例2~21]

実施例1において、(a)ジカルボン酸、(b)ジアミン、及び(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸として、表1又は2に記載の化合物と量を用いたことと、樹脂温度の最終温度を表4又は5に記載の温度にしたこと以外は、実施例1に記載した方法でポリアミドの重合を行った(「熱溶融重合法」)。得られたポリアミドの上記測定方法に基づいて行った測定結果を表4及び5に示す。

[0224] [比較例1]

実施例1において、(a)ジカルボン酸、(b)ジアミン、及び(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸として、表3に記載の化合物と量を用いたことと、樹脂温度の最終温度を表6に記載の温度にしたこと以外は、実施例1に記載した方法でポリアミドの重合を行った(「熱溶融重合法」)。

比較例1においては、重合途中で、オートクレーブ内で固化したため、ストランドでの取り出しができなかったため、冷却後、塊で取り出し、粉碎機にて粉碎して、ペレットくらいの大きさにした。成形は発泡が激しかったため、成形品が得られなかった。

[0225] [比較例2~7]

実施例1において、(a)ジカルボン酸、(b)ジアミン、及び(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸として、表3に記載の化合物と量を用いたことと、樹脂温度の最終温度を表6に記載の温度にしたこと以外は、実施例1に記載した方法でポリアミドの重合を行った(「熱溶融重合法」)。得られたポリアミドの上記測定方法に基づいて行った測定結果を表6に示す。

[0228] [表3]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
(a) ジカルボン酸	種類	CHDA	CHDA	CHDA	TPA	CHDA	比較例7
	g	896	379	287	-	320	-
	モル	5.20	2.20	1.67	-	1.86	-
	種類	-	ADA	ADA	TPA	C12DA	ADA
	g	-	482	568	883	230	641
	モル	-	3.30	3.89	5.31	1.00	2.78
(b) ジアミン	種類	2MPD	2MPD	-	2MPD	2MPD	-
	g	242	383	-	370	581	539
	モル	2.08	3.30	-	3.19	5.00	4.64
	種類	HMD	HMD	HMD	HMD	-	HMD
	g	363	256	645	247	-	664
	モル	3.12	2.20	5.55	2.13	-	5.72
(c) ラクタム及び/又はアミノカルボン酸	種類	2MPD	2MPD	-	2MPD	2MPD	-
	g	6	10	-	9	15	13
	モル	0.05	0.08	-	0.08	0.12	0.12
	種類	-	-	-	-	-	-
	g	-	-	-	-	-	-
	モル	-	-	-	-	-	-

[0229] [表4]

		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
(a) ジカルボン酸	種類	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
	(a)中のモル%	100	100	100	100	100	100	80	50	80	100
	種類	—	—	—	—	—	—	ADA	ADA	TPA	—
	(a)中のモル%	—	—	—	—	—	—	20	50	20	—
(b) ジアミン	種類	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD
	(b)中のモル%	100	90	80	70	60	50	60	60	60	100
	種類	—	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	—
	(b)中のモル%	—	10	20	30	40	50	40	40	40	—
[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%		100	100	100	100	100	100	100	100	100	93.7
(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%		—	—	—	—	—	—	—	—	—	CPL
(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸		—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.3
樹脂温度の最終温度		350	350	350	350	340	350	320	300	330	330
融点Tm2		327	325	323	327	319	330	290	275	308	306
トランス異性体比率		70	71	70	70	70	71	70	70	70	68
ガラス転移温度Tg		143	149	150	146	146	145	120	100	142	143
25°Cの相対粘度 η_r		2.1	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	2.2	2.2	2.0	1.9
溶融せん断粘度 η_s		71	50	55	58	67	73	70	70	85	45
引張強度		101	95	95	94	93	92	89	92	91	92
引張伸度		7	7	7	7	6	8	12	15	4	10
吸水率		2.7	2.9	2.8	2.5	2.6	2.6	4.6	5.0	2.4	3.5
色調b値		-8	-8	-7	-7	-7	-7	-6	-6	-5	-8

[0230] [表5]

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
(a)ジカルボン酸	種類	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
	(a)中のモル%	80	80	80	80	80	80	60	60	60	50
	種類	ADA	C8DA	C9DA	C10DA	C12DA	C14DA	C16DA	ADA	ADA	ADA
(b)ジアミン	(a)中のモル%	20	20	20	20	20	20	40	40	40	50
	種類	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MOD	2MOD	TMHD	2MPD
	(b)中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	50	50	50
[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	種類	-	-	-	-	-	-	HMD	NMD	HMD	HMD
	(b)中のモル%	-	-	-	-	-	-	50	50	50	50
	[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂温度の最終温度	320	320	320	320	330	320	320	330	320	300
融点Tm2	295	292	290	288	286	279	276	275	289	278	270
トランス異性体比率	70	71	72	70	72	70	68	70	69	70	71
ガラス転移温度Tg	125	123	121	120	119	115	110	113	100	102	103
25°Cの相対粘度ηr	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	1.9	2.0	2.0
溶融せん断粘度ηs	76	73	71	66	66	53	50	61	55	63	68
引張強度	97	96	94	92	91	90	87	91	85	83	93
引張伸び	7	12	15	23	25	27	29	12	6	7	11
吸水率	3.5	3.0	3.0	2.9	2.8	2.8	2.6	3.9	2.8	3.7	4.8
色調b値	-8	-7	-8	-7	-8	-6	-8	-8	-7	-6	-8

[0231] [表6]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
(a)ジカルボン酸	種類	CHDA	CHDA	CHDA	—	TPA	CHDA	—
	(a)中のモル%	100	40	30	—	80	40	—
	種類	—	ADA	ADA	TPA	C12DA	C12DA	ADA
(b)ジアミン	(a)中のモル%	—	60	70	100	20	60	100
	種類	2MPD	2MPD	—	2MPD	2MPD	2MPD	—
	(b)中のモル%	40	60	—	60	100	100	—
	種類	HMD	HMD	HMD	HMD	—	—	HMD
	(b)中のモル%	60	40	100	40	—	—	100
[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%		100	100	100	100	100	100	100
(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸		—	—	—	—	—	—	—
(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%		—	—	—	—	—	—	—
樹脂温度の最終温度		°C	380	320	340	300	290	290
融点Tm2		°C	352	268	310	278	266	262
トランス異性体比率		%	72	70	—	—	68	—
ガラス転移温度Tg		°C	145	89	135	118	82	55
25°Cの相対粘度η _r			1.9	2.2	1.9	2.0	2.2	2.1
溶融せん断粘度η _s		Pa·s	測定不可	80	150	147	65	70
引張強度		MPa		90	87	87	60	80
引張伸度		%		8	10	2	4	25
吸水率		%		6.2	6.1	2.4	2.6	6.5
色調b値				-5	2	2	-7	-8

[0232] 表4-6の結果から明らかなように、特定の(a)及び(b)を重合させた実施例1~21のポリアミドは、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性の全ての点で特に優れた特性を有するものであった。

これに対して、50モル%未満の2-メチルペンタメチレンジアミンを含むポリアミドである比較例1では、共重合中に固化してしまいストランドとして取り出すことのできない

ものであると共に、成形品を得ることもできなかった。

さらに、特許文献1に開示された方法により製造した比較例4のポリアミドでは、流動性が低すぎて、成形性の点で十分なものではなかった。また、靱性も十分ではなかった。

[0233] [実施例22]

「熱溶融重合・固相重合法」によりポリアミドの重合反応を実施した。

熱溶融重合については実施例1と仕込み量、手順とも同じ操作を実施し、ポリアミドを得た(ポリアミド(I))。得られたポリアミドの上記測定方法に基づいて行った測定結果を表7に示す。このうち1300gを固相重合用のリボン攪拌式加熱装置(リボコーン、大河原製作所製)に仕込み、室温で窒素置換した。窒素を流通したまま、樹脂温度が200°Cになるように12時間加熱を行った。その後、窒素を流通したまま温度を下げていき約50°Cになったところでペレットのまま装置から取り出し、ポリアミドを得た(ポリアミド(II))。得られたポリアミドの上記測定方法に基づいて行った測定結果を表7に示す。

ポリアミド(I)に対し、固相重合後のポリアミド(II)では、25°Cにおける相対粘度が上昇し、引張伸度が上昇している。固相重合の前後で、トランス異性体比率は変化していない。また着色度も変化はなかった。

[0234] 熱溶融重合により得られた実施例1のポリアミドの上記測定方法に基づいて行った測定結果についても、表7に示す。

[0235] [実施例23]

「プレポリマー・固相重合法」によりポリアミドの重合反応を実施した。

(a) CHDA896g(5.20モル)、及び(b) 2MPD604g(5.20モル)に蒸留水500gを加え、原料モノマーの等モル33質量%スラリー液を作った。該スラリー液に2MPD 15g(0.13モル)を追添した。

得られたスラリー液を内容積5.4Lのオートクレーブ(日東高压(株)製)に仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した。液温100°Cで30分間攪拌した後、2時間かけて液温200°Cになるように昇温した。この時、オートクレーブの槽内の圧力は22kg/cm²であった。220°Cに昇温し、槽内の圧力を22Kg/cm²に保つため水を系外に除

去しながら2時間維持した。槽内の圧力が大気圧(ゲージ圧は0Kg/cm²)になるまで、60分かけて降圧した。その後、樹脂温度(液温)を室温まで下げた後、オートクレーブの下部のフランジを外して固体状態のポリアミドのプレポリマーを得た(ポリアミド(I))。得られたプレポリマーの上記測定方法に基づいて行った測定結果を表7に示す。プレポリマーの1,4-シクロヘキサンジカルボン酸のトランス異性体比率は85%であった。また、ポリアミド(I)で着色が見られた。

得られたプレポリマーのうち1300gを用いて、実施例22と同様にして、固相重合を実施して、ポリアミドを得た(ポリアミド(II))。得られたポリアミドの上記測定方法に基づいて行った測定結果を表7に示す。ポリアミド(II)はプレポリマーに比べて相対粘度は向上しているが、着色が見られた。

[0236] [実施例24]

「プレポリマー・押出重合法」によりポリアミドの重合反応を実施した。

プレポリマーの製造については実施例23と仕込み量、手順とも同じ操作を実施し、ポリアミドのプレポリマーを得た(ポリアミド(I))。得られたプレポリマーのうち1300gを用いて、押出重合装置(栗本鉄工所(株)製KRCニーダ)にて後重合を行った。ジャケット温度は350°C、真空度-0.5MPa(ゲージ圧)で滞留時間が30分になるようにプレポリマーを導入した。ストランドを冷却、カットして、ペレットとして、ポリアミドを得た(ポリアミド(II))。得られたポリアミドの上記測定方法に基づいて行った測定結果を表7に示す。ポリアミド(II)はプレポリマーに比べて25°Cの相対粘度は向上しているが、着色が見られた。

[0237] [表7]

	実施例1	実施例22	実施例23	実施例24
(a) ジカルボン酸	種類	CHDA	CHDA	CHDA
	(a)中のモル%	100	100	100
	種類	—	—	—
(b) ジアミン	(a)中のモル%	—	—	—
	種類	2MPD	2MPD	2MPD
	(b)中のモル%	100	100	100
[(a)+(b)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	種類	—	—	—
	(b)中のモル%	—	—	—
	(a)+(b)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	100	100	100
(c) ラクタム及び/又はアミノカルボン酸 (c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	種類	—	—	—
	種類	—	—	—
	(b)中のモル%	—	—	—
重合条件	熱溶解重合	熱溶解重合	プレポリマー	プレポリマー
樹脂温度の重合温度	°C	350	350	220
(I)	融点Tm1	°C	—	328
	トランス異性体比率	%	—	70
	25°Cの相対粘度 η_r		—	2.1
重合度上昇の条件	°C	—	固相重合	固相重合
重合度上昇の温度	°C	—	200	200
(II)	融点Tm1	°C	328	329
	トランス異性体比率	%	70	71
	ガラス転移温度Tg	°C	143	147
25°Cの相対粘度 η_r		2.1	2.4	
溶解せん断粘度 η_s	Pa·s	71	121	
引張強度	MPa	101	105	
引張伸び	%	7	15	
吸水率	%	2.7	2.6	
色調値		-8	-8	

[0238] (B)無機充填材を含有するポリアミド組成物

[実施例25]

実施例1のポリアミドを窒素気流中で乾燥し水分率を約0.2質量%に調整して用いた。2軸押出機(東芝機械(株)製TEM35 ϕ L/D=47.6、設定温度340°C、スクリー回転数300rpm)を用いて、押出し機最上流部に設けられたトップフィード口よりポリアミドを供給し、押出し機下流側(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よりガラス繊維(GF)を供給し、ダイヘッドより押し出された溶融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてポリアミド組成物ペレットを得た。配合量はポリアミド100質量部に対してガラス繊維(GF)55質量部とした。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表8に示す。

[0239] [実施例26~45]

実施例1のポリアミドに代えて実施例2～21の各ポリアミドを用いる以外は実施例25と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表8及び9に示す。

[0240] [実施例46]

実施例29において、ポリアミド100質量部に対してガラス繊維(GF)100質量部とした以外は、実施例29と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表9に示す。

[0241] [比較例8]

実施例1のポリアミドに代えて比較例1のポリアミドを用いる以外は実施例25と同様に実施しようとしたが、押出状態が非常に不安定で、ポリアミド組成物を得ることができなかった。

[0242] [比較例9、10]

実施例1のポリアミドに代えて比較例2、3の各ポリアミドを用いる以外は実施例25と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果結果を表10に示す。

[0243] [比較例11]

実施例1のポリアミドに代えて比較例4のポリアミドを用い、ポリアミド100質量部に対してガラス繊維(GF)100質量部とした以外は、実施例25と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表10に示す。

[0244] [比較例12～14]

実施例1のポリアミドに代えて比較例5～7の各ポリアミドを用いる以外は実施例25と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表10に示す。

[0245] [表8]

		実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34
(A)	種類	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
	(a)中のモル%	100	100	100	100	100	100	80	50	80	100
	種類	—	—	—	—	—	—	ADA	ADA	TPA	—
	(a)中のモル%	—	—	—	—	—	—	20	50	20	—
	種類	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD
(A)	(b)中のモル%	100	90	80	70	60	50	60	60	60	100
	種類	—	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	—
	(b)中のモル%	—	10	20	30	40	50	40	40	40	—
	[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	93.7
	(c)ラクタム及び/又はアミカルボン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	CPL
(B)	(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.3
融点 Tm2		327	325	323	327	319	330	290	275	308	306
ガラス転移温度 Tg		143	149	150	146	146	145	120	100	142	143
25°Cの相対粘度 ηr		2.1	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	2.2	2.2	2.0	1.9
(B)	種類	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF
	(A)100質量部に 対する質量部	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	溶融せん断粘度 ηs	108	70	79	84	101	111	106	106	106	133
	引張強度	216	212	212	211	210	210	208	210	210	209
	引張伸び度	3.1	3.1	3.1	3.1	3.0	3.1	3.2	3.2	3.3	3.0
吸水率	1.9	2.1	2.0	1.8	1.6	1.6	3.3	3.3	3.5	1.5	

[0246] [表9]

	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46
(A)	種類	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
	(a)中のモル%	80	80	80	80	80	80	60	60	60	50	100
	種類	ADA	C8DA	C9DA	C10DA	C12DA	C14DA	C16DA	ADA	ADA	ADA	—
	(a)中のモル%	20	20	20	20	20	20	20	40	40	40	—
	種類	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MOD	2MOD	2MPD	2MPD
	(b)中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	50	50	50	60
	種類	—	—	—	—	—	—	—	HMD	NMD	HMD	HMD
	(b)中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	50	50	50	40
	[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
(B)	融点Tm2	295	292	290	288	279	276	275	289	278	270	319
	ガラス転移温度Tg	125	123	121	120	119	115	110	100	102	103	146
	25°Cの相対粘度ηr	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	1.9	2.0	2.0
	無機充填材	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF
	(A)100質量部に 対する質量部	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	100
溶融せん断粘度ηs	117	111	108	99	99	75	70	90	79	93	134	
引張強度	213	212	211	210	209	209	207	209	205	204	210	
引張伸度	3.1	3.2	3.3	3.5	3.6	3.7	3.7	3.2	3.0	3.1	3.2	
吸水率	2.5	2.1	2.1	2.1	2.0	2.0	1.8	2.8	2.0	2.6	3.4	

[0247] [表10]

		比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
(A)	種類	CHDA	CHDA	CHDA	—	TPA	CHDA	—
	(a)中のモル%	100	40	30	—	80	40	—
	種類	—	ADA	ADA	TPA	C12DA	C12DA	ADA
	(a)中のモル%	—	60	70	100	20	60	100
	種類	2MPD	2MPD	—	2MPD	2MPD	2MPD	—
	(b)中のモル%	40	60	—	60	100	100	—
	種類	HMD	HMD	HMD	HMD	—	—	HMD
	(b)中のモル%	60	40	100	40	—	—	100
	[(a)+(b)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	100	100	100	100	100	100	100
	(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸	—	—	—	—	—	—	—
(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	
融点Tm2	°C	352	268	290	310	278	266	262
ガラス転移温度Tg	°C	145	89	74	135	118	82	55
25°Cの相対粘度ηr		1.9	2.2	2.0	1.9	2.0	2.2	2.1
(B)	種類	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF
	無機充填材	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF
	(A)100質量部に 対する質量部	55	55	55	100	55	55	55
	溶融せん断粘度ηs	Pa·s	測定不可	124	240	205	70	98
引張強度	MPa		209	208	207	207	189	202
引張伸度	%		3.1	3.2	1.9	3.0	4.0	3.6
吸水率	%		4.4	4.3	1.4	2.0	1.3	4.6

[0248] 表8-10の結果から、特定の(a)及び(b)を重合させたポリアミドと無機充填材を含有する実施例25~46のポリアミド組成物は、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及

び剛性の全ての点で特に優れた特性を有するものであった。

これに対して、50モル%未満の2-メチルペンタメチレンジアミンを重合させたポリアミドを含有する比較例8では、押出状態が不安定なものであり、ポリアミド組成物を得ることができなかった。

また、50モル%未満の脂環族ジカルボン酸を重合させたポリアミドを含有する比較例9及び10のポリアミド組成物では、耐熱性及び低吸水性の点で劣るものであった。

また、特許文献1に開示された方法により製造したポリアミドを含有する比較例11のポリアミド組成物では、熔融せん断粘度が大きく、流動性が低すぎるものであり、成形性の点で十分なものではなかった。また、引張伸度が小さく、靱性も十分ではなかった。

[0249] (C)銅化合物及び金属ハロゲン化合物を含有するポリアミド組成物

[製造例1]

KI 85.1質量部、エチレンビスステアリルアミド10質量部を混合し、KIとエチレンビスステアリルアミドの混合物を得た。該混合物にCuI 4.9質量部をよく混合し、ディスクペレッター(不二パウダル社製F5-11-175)で顆粒化し、顆粒(1)を得た。

[0250] [製造例2]

KI 80.7質量部、エチレンビスステアリルアミド10質量部を混合し、KIとエチレンビスステアリルアミドの混合物を得た。該混合物にCuI 9.3質量部をよく混合し、ディスクペレッター(不二パウダル社製F5-11-175)で顆粒化し、顆粒(2)を得た。

[0251] [製造例3]

KI 88.0質量部、エチレンビスステアリルアミド10質量部を混合し、KIとエチレンビスステアリルアミドの混合物を得た。該混合物にCuI 2.0質量部をよく混合し、ディスクペレッター(不二パウダル社製F5-11-175)で顆粒化し、顆粒(3)を得た。

[0252] [実施例47]

100質量部の実施例1のポリアミドに対して、6.1質量部の製造例1で製造した顆粒(1)、55質量部の無機充填材(GF)を配合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35 ϕ L/D=47.6、設定温度340°C、スクリー回転数300rpm)で熔融混練してポリアミド組成物を得た。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測

定結果を表11に示す。

[0253] [実施例48～67]

実施例47において、実施例1のポリアミドに代えて実施例2～21の各ポリアミドを用いる以外は実施例47と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表11及び12に示す。

[0254] [比較例15]

実施例47において、実施例1のポリアミドに代えて比較例1のポリアミドを用いる以外は実施例47と同様にして実施しようとしたが、押出状態が非常に不安定で、ポリアミド組成物を得ることができなかった。

[0255] [比較例16～21]

実施例47において、実施例1のポリアミドに代えて比較例2～7の各ポリアミドを用いる以外は実施例47と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表13に示す。

[0256] 実施例29のポリアミドの上記測定方法に基づいて行った測定結果を表14に示す。

[0257] [実施例68]

実施例51において、100質量部の実施例5のポリアミド対して、3.1質量部の製造例1の顆粒(1)を用いた以外は実施例51と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表14に示す。

[0258] [実施例69]

実施例51において、100質量部の実施例5のポリアミド対して、9.2質量部の製造例1の顆粒(1)を用いた以外は実施例51と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表14に示す。

[0259] [実施例70]

実施例51において、100質量部の実施例51のポリアミド対して、12.2質量部の製造例1の顆粒(1)を用いた以外は実施例51と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表14に示す。

[0260] [実施例71]

実施例51において、100質量部の実施例51のポリアミド対して、3.2質量部の製

[0263] [表12]

	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67	
(A)	種類	GHDA	GHDA	GHDA	GHDA	GHDA	GHDA	GHDA	GHDA	GHDA	GHDA	
	(a)中のモル%	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
	種類	ADA	C8DA	C9DA	C10DA	C12DA	C14DA	C16DA	ADA	ADA	ADA	
	(a)中のモル%	20	20	20	20	20	20	20	40	40	50	
	種類	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MOD	2MOD	2MPD	
	(b)中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	50	50	50	
	種類	-	-	-	-	-	-	-	HMD	HMD	HMD	
	(b)中のモル%	-	-	-	-	-	-	-	50	50	50	
	[a)+(b)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	(c)ラクタム及びビンはアミノカルボン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
融点Tm2	295	292	290	288	286	279	276	275	288	278	270	
ガラス転移温度Tg	125	123	121	120	119	115	110	113	100	102	103	
25°Cの相対粘度ηr	2.1	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2	2.2	2.4	2.0	2.2	2.3	
(B)	種類	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	
	(A)100質量部に 対する質量部	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	
	種類	CuI	CuI	CuI	CuI	CuI	CuI	CuI	CuI	CuI	CuI	
	(A)100質量部に 対する質量部	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
	種類	KI	KI	KI	KI	KI	KI	KI	KI	KI	KI	
	(A)100質量部に 対する質量部	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	
	(A)10 ⁶ 質量部に 対する質量部	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	
	モル比	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	溶解せん断粘度ηs	117	111	108	99	99	75	70	90	79	93	102
	引張強度	213	212	211	210	209	209	207	208	205	204	210
引張伸び	3.1	3.2	3.3	3.5	3.6	3.7	3.7	3.2	3.0	3.1	3.2	
吸水率	2.5	2.1	2.1	2.1	2.0	2.0	1.8	2.8	2.0	2.6	3.4	
強度半減期	48	47	48	49	48	44	41	15	12	9	48	
破壊応力	49	52	50	48	45	43	42	40	42	38	47	
浸漬後の引張強度保持率	75	85	90	90	90	90	90	85	90	85	50	

[0264] [表13]

	種類	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	
		CHDA	CHDA	CHDA	TPA	TPA	CHDA	CHDA	
(A)	(a) ジカルボン酸	(a) 中のモル%	100	40	30	—	80	40	—
		種類	—	ADA	ADA	TPA	C1ZDA	C1ZDA	ADA
	(b) ジアミン	(a) 中のモル%	—	60	70	100	20	60	100
		種類	2MPD	2MPD	—	2MPD	2MPD	2MPD	—
		(b) 中のモル%	40	60	—	60	100	100	—
		種類	HMD	HMD	HMD	—	—	—	HMD
	[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	(b) 中のモル%	60	40	100	40	—	—	100
		種類	100	100	100	100	100	100	100
	(c) ラクタム及び/又はアミノカルボン酸 (c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	種類	—	—	—	—	—	—	—
		モル比	—	—	—	—	—	—	—
	融点Tm2	°C	352	288	290	310	278	266	
	ガラス転移温度Tg	°C	145	89	74	135	118	82	
	25°Cの相対粘度ηr		2.1	2.5	2.3	2.1	2.2	2.5	
(B)	無機充填材	種類	GF	GF	GF	GF	GF	GF	
		(A)100質量部に 対する質量部	55	55	55	55	55	55	
(C)	銅化合物	種類	押出不可						Cul
		(A)100質量部に 対する質量部	0.30						0.30
	金属ハロゲン化合物	種類	KI						KI
		(A)100質量部に 対する質量部	5.2						5.2
	銅	(A)10 ⁹ 質量部に 対する質量部	1000						1000
ハロゲン/銅	モル比	20						20	
	溶融せん断粘度ηs	Pa·s	測定不可						
	引張強度	MPa	209						
	引張伸び	%	3.2						
	吸水率	%	4.3						
	強度半減期	日	50						
	破壊応力	MPa	50						
	浸漬後の引張強度保持率	%	55						

[0265] [表14]

	実施例29		実施例68		実施例69		実施例70		実施例71		実施例72	
	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
(A)	種類											
	(a)中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(a)中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(A)	種類	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD
	(b)中のモル%	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	種類	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD
	(b)中のモル%	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(A)	種類	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	[(a)×(b)×(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(c)の[(a)×(b)×(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(B)	融点Tm2	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319
	ガラス転移温度Tg	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146
	25℃の相対粘度ηr	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
(C)	種類	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF
	無機充填材	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A)100質量部に 対する質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(C)	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A)100質量部に 対する質量部	—	0.15	0.45	0.80	0.80	0.80	0.80	0.30	0.30	0.30	0.30
	種類	—	KI	KI	KI	KI	KI	KI	KI	KI	KI	KI
	(A)100質量部に 対する質量部	—	2.6	7.8	10.4	10.4	10.4	2.6	2.6	2.6	13.1	13.1
(C)	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A)10 ⁶ 質量部に 対する質量部	—	500	1500	2000	2000	2000	2000	1000	1000	1000	1000
	モル比	—	20	20	20	20	20	20	10	10	50	50
	ハロゲン/銅	—	101	102	101	100	103	101	103	101	101	101
(C)	溶融せん断粘度ηs	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
	引張強度	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(C)	引張伸び	1.6	1.8	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6
	吸水率	2	27	81	119	119	119	119	50	50	23	23
(C)	強度半減期	—	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
	破壊応力	—	90	88	89	89	89	89	89	89	89	89
(C)	浸漬後の引張強度保持率	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0266] 表11-14の結果から、特定の(a)及び(b)を重合させたポリアミドと、銅化合物及び金属ハロゲン化合物と、を含有する実施例51~72のポリアミド組成物は、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性の点で、さらに、耐熱エージング性の点で、特に優れた特性を有するものであった。

これに対して、50モル%未満の2-メチルペンタメチレンジアミンを含むポリアミドを含有する比較例15では、押出状態が不安定なものであり、ポリアミド組成物を得ることができなかった。

また、50モル%未満の脂環族ジカルボン酸を重合させたポリアミドを含有する比較例16及び17のポリアミド組成物では、耐熱性及び低吸水性の点で劣るものであった。

また、特許文献1に開示された方法により製造したポリアミドを含有する比較例18のポリアミド組成物では、溶融せん断粘度が大きく、流動性が低すぎるものであり、成形

性の点で十分なものではなかった。また、引張伸度が小さく、靱性も十分ではなかった。

[0267] (D)ハロゲン系難燃剤を含有するポリアミド組成物

[実施例73]

実施例1のポリアミドを窒素気流中で乾燥し水分率を約0.2質量%に調整して用いた。2軸押出機(東芝機械(株)製TEM35 ϕ L/D=47.6、設定温度340°C、スクリー回転数300rpm、吐出量50kg/hr)を用いて、押出機最上流部に設けられたトップフィード口より(A)ポリアミド、(D)ハロゲン系難燃剤、(G)難燃助剤、及び(H) α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体を予めブレンドしたものを供給し、押出し機下流側(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より(B)無機充填材を供給し、ダイヘッドより押し出された溶融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてポリアミド組成物ペレットを得た。配合量は(A)ポリアミド100質量部に対して、(C)ハロゲン系難燃剤45.0質量部、(G)難燃助剤7.0質量部、(H) α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体4.0質量部、及び(B)無機充填材70.0質量部とした。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表15に示す。

[0268] [実施例74~93]

実施例73において、実施例1のポリアミドに代えて実施例2~21のポリアミドを用いる以外は実施例73と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表15及び16に示す。

[0269] [実施例94]

実施例77において、(H) α , β 不飽和ジカルボン酸無水物を含む重合体を配合せずに、(G)難燃助剤15.0質量部、及び(B)無機充填材75.0質量部とした以外は実施例77と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表16に示す。

[0270] [実施例95]

実施例77において、(G)難燃助剤として水酸化マグネシウムを7.0質量部とした

以外は実施例77と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表16に示す。

[0271] [比較例22]

実施例73において、実施例1のポリアミドに代えて比較例1のポリアミドを用いる以外は実施例73と同様に実施しようとしたが、押出状態が非常に不安定で、ポリアミド組成物を得ることができなかった。

[0272] [比較例23～28]

実施例73において、実施例1のポリアミドに代えて比較例2～7のポリアミドを用いる以外は実施例73と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表17に示す。

[0273] [表15]

	実施例73	実施例74	実施例75	実施例76	実施例77	実施例78	実施例79	実施例80	実施例81	実施例82
(A) ジカルボン酸	種類	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
	(a)中のモル%	100	100	100	100	100	80	50	80	100
(a)中のモル%	種類	—	—	—	—	—	ADA	ADA	TPA	—
	(a)中のモル%	—	—	—	—	—	20	50	20	—
(b) ジアミン	種類	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD
	(b)中のモル%	100	90	80	70	60	60	60	60	100
[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	種類	—	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	—
	(b)中のモル%	—	10	20	30	40	50	40	40	—
(c) ラクタム及び/又はアミノカルボン酸 (c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
融点Tm2	327	325	323	327	319	330	290	275	308	306
ガラス転移温度Tg	143	149	150	146	146	145	120	100	142	143
25°Cの相対粘度ηr	2.1	2.0	2.1	2.2	2.2	2.2	2.5	2.5	2.2	2.0
(D) ハロゲン系難燃剤	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
(G) 難燃助剤	種類	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ
	(A)100質量部に対する質量部	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
(H) 重合体	スチレンと無水マレイン酸の共重合体	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	ガラス繊維	70	70	70	70	70	70	70	70	70
(B) 無機強化材	(A)、(D)、(H)の総計	149	149	149	149	149	149	149	149	149
	α,β-不飽和ジカルボン酸量	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
(A)、(D)、(H)の総計に対する、α,β-不飽和ジカルボン酸量	質量%	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	流動長	21	31	29	27	23	21	22	17	34
引張強度	210	198	198	196	194	192	186	192	190	192
引張伸度	3.5	3.5	3.5	3.5	3.3	3.4	3.4	3.3	3.0	3.6
吸水率	1.2	1.3	1.3	1.1	1.0	1.0	2.0	2.2	1.0	1.6
UL94VB	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0274] [表16]

	実施例83	実施例84	実施例85	実施例86	実施例87	実施例88	実施例89	実施例90	実施例91	実施例92	実施例93	実施例94	実施例95
(A)	種類	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
	(a)中のモル%	80	80	80	80	80	80	60	60	60	50	100	100
	種類	ADA	C8DA	C9DA	C10DA	C12DA	C14DA	C16DA	ADA	ADA	ADA	—	—
	(a)中のモル%	20	20	20	20	20	20	20	40	40	50	—	—
(A)	種類	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MOD	2MOD	TMHD	2MPD	2MPD	2MPD
	(b)中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	50	50	50	60	60
	種類	—	—	—	—	—	—	HMD	NMD	HMD	HMD	HMD	HMD
	(b)中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	50	50	50	40	40
(A)	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(D)ハロゲン系難燃剤	融点Tm2	295	292	290	288	279	276	275	289	278	270	319	319
	ガラス転移温度Tg	125	123	121	120	119	115	113	100	102	103	146	146
	25℃の相対粘度ηr	2.1	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2	2.4	2.0	2.2	2.3	2.2	2.2
(G)難燃助剤	種類	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	水酸化マグネシウム
	(A)100質量部に対する質量部	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	(A)100質量部に対する質量部	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	15.0	7.0
	(A)100質量部に対する質量部	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	—	4.0
(H)重合体	種類	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	75	70
	(A),(D),(H)の総計	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	145	149
	α,β-不飽和カルボン酸量	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	—	0.60
	(A),(D),(H)の総計に対する、α,β-不飽和カルボン酸量	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	—	0.40
(B)無機強化材	流動長	20	21	21	23	23	30	31	29	25	23	25	24
	引張強度	202	200	196	192	190	188	182	178	174	194	175	193
	引張伸度	3.3	3.4	3.5	3.7	3.8	3.9	3.9	3.2	3.3	3.4	3.0	3.2
	吸水率	1.6	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.2	1.7	1.3	1.7	2.1	1.0
UL94VB	(等級)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0275] [表17]

	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25	比較例26	比較例27	比較例28
(A)	種類	CHDA	CHDA	—	TPA	CHDA	—
	(a)中のモル%	100	40	30	—	80	—
	種類	—	ADA	ADA	TPA	C12DA	C12DA
	(a)中のモル%	—	60	70	100	20	60
(A)	種類	2MPD	2MPD	—	2MPD	2MPD	—
	(b)中のモル%	40	60	—	60	100	—
	種類	HMD	HMD	HMD	—	—	HMD
	(b)中のモル%	60	40	100	40	—	100
(A)	種類	—	—	—	—	—	—
	[(a)+(b)]のモル%	100	100	100	100	100	100
	種類	—	—	—	—	—	—
	(c)のモル%	—	—	—	—	—	—
(D) ハロゲン系難燃剤	融点Tm2	352	268	290	310	278	266
	ガラス転移温度Tg	145	89	74	135	118	82
	25℃の相対粘度 η_r	2.1	2.5	2.3	2.1	2.2	2.5
(G) 難燃助剤	種類	45	45	45	45	45	45
	(A)100質量部に対する質量部	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ	三酸化ニオブ
	(A)100質量部に対する質量部	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
(H) 重合体	種類	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	(A)100質量部に対する質量部	—	—	—	—	—	—
	(A)100質量部に対する質量部	70	70	70	70	70	70
(B) 無機強化材	質量部	149	149	149	149	149	149
	質量部	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
	質量%	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
流動長	測定不可	18	21	14	14	31	31
	引張強度	188	186	182	182	128	168
	引張伸度	3.3	3.4	2.7	2.7	4.2	3.8
UL94VB	吸水率	2.7	2.7	1.2	1.2	0.8	3.5
	(等級)	測定不可	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	押出不可	—	—	—	—	—	—

[0276] 表15-17の結果から、特定の(a)及び(b)を重合させたポリアミドとハロゲン系難燃剤を含有する実施例73~94のポリアミド組成物は、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性の全ての点で、さらに、難燃性の点で、特に優れた特性を有するものであった。

これに対して、50モル%未満の2-メチルペンタメチレンジアミンを重合させたポリアミドを含有する比較例22では、押出状態が不安定なものであり、ポリアミド組成物を得ることができなかった。

また、50モル%未満の脂環族ジカルボン酸を重合させたポリアミドを含有する比較例23及び24のポリアミド組成物では、耐熱性及び低吸水性の点で劣るものであった

さらに、特許文献1に開示された方法により製造したポリアミドを含有する比較例25のポリアミド組成物では、流動長が短く、流動性が低すぎるものであり、成形性の点で十分なものではなかった。また、引張伸度が小さく、靱性も十分ではなかった。

PA66を含有する比較例28では、耐熱性及び低吸水性の点で劣るものであった。

[0277] (E)ホスフィン酸塩及び／又はジホスフィン酸塩を含有するポリアミド組成物

[実施例96]

実施例1のポリアミドを窒素気流中で乾燥し水分率を約0.2質量%に調整して用いた。上流側に1ヶ所(トップフィード)と、押出機中央部並びにダイに近い下流側の2ヶ所に供給口を有する2軸押出機(東芝機械(株)製TEM35 ϕ L/D=47.6、設定温度340°C、スクリー回転数100rpm、吐出量=30kg/hr)を用いて、押出機最上流部に設けられたトップフィード口より(A)ポリアミド、押出機中央部の供給口より(E)ホスフィン酸塩、(G)難燃助剤、ダイに近い下流側の供給口より(B)無機充填材を供給し、ダイヘッドより押し出された熔融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてポリアミド組成物ペレットを得た。配合量は(A)ポリアミド100質量部に対して、(E)ホスフィン酸塩42.0質量部、(G)難燃助剤2.0質量部、(B)無機充填材48.0質量部とした。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表18に示す。

[0278] [実施例97~116]

実施例96において、実施例1のポリアミドに代えて実施例2~21のポリアミドを用いる以外は実施例96と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表18及び19に示す。

[0279] [実施例117]

実施例100において、(G)難燃助剤を配合しない以外は実施例100と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表19に示す。

[0280] [実施例118]

実施例100において、(G)難燃助剤として水酸化マグネシウム2.0質量部を配合

した以外は実施例100と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表19に示す。

[0281] [比較例29]

実施例96において、実施例1のポリアミドに代えて比較例1のポリアミドを用いる以外は実施例96と同様に実施しようとしたが、押出状態が非常に不安定で、ポリアミド組成物を得ることができなかった。

[0282] [比較例30～35]

実施例96において、実施例1のポリアミドに代えて比較例2～7のポリアミドを用いる以外は実施例96と同様に実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表20に示す。

[0283] [表18]

	実施例96	実施例97	実施例98	実施例99	実施例100	実施例101	実施例102	実施例103	実施例104	実施例105
(A)	種類	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
	(a)中のモル%	100	100	100	100	100	80	50	80	100
	種類	—	—	—	—	—	ADA	ADA	TPA	—
	(a)中のモル%	—	—	—	—	—	20	50	20	—
	種類	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD
	(b)中のモル%	100	90	80	70	60	60	60	60	100
	種類	—	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	—
	(b)中のモル%	—	10	20	30	40	40	40	40	—
	[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	100	93.7
	(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	CPL
(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	6.3	
融点Tm2	327	325	323	327	319	330	290	275	308	306
ガラス転移温度Tg	143	149	150	146	146	145	120	100	142	143
25°Cの相対粘度 η_r	2.0	2.0	2.1	2.2	2.2	2.2	2.5	2.5	2.2	2.0
(E) ホスフィン酸塩	種類	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI
	(A)100質量部 に対する質量部	42	42	42	42	42	42	42	42	42
(G) 難燃助剤	種類	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛
	(A)100質量部 に対する質量部	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(B) 無機強化材	種類	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF
	(A)100質量部 に対する質量部	48	48	48	48	48	48	48	48	48
完全充填圧力	20	33	35	37	40	42	41	41	46	31
引張強度	170	167	167	166	164	162	157	162	161	162
引張伸度	3.0	3.0	3.0	3.0	2.9	2.8	2.8	2.9	2.3	3.1
吸水率	1.1	1.5	1.5	1.3	1.2	1.2	2.4	2.6	1.1	1.8
UL94VB (等級)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0284] [表19]

	実施例106	実施例107	実施例108	実施例109	実施例110	実施例111	実施例112	実施例113	実施例114	実施例115	実施例116	実施例117	実施例118
(A)	種類	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
	(a)中のモル%	80	80	80	80	80	80	60	60	60	50	100	100
	種類	ADA	C8DA	C9DA	C10DA	C12DA	C14DA	C16DA	ADA	ADA	ADA	—	—
(A)	(a)中のモル%	20	20	20	20	20	20	40	40	40	50	—	—
	種類	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MOD	TMHD	2MPD	2MPD	2MPD
	(b)中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	50	50	50	60	100
[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	種類	—	—	—	—	—	—	HMD	NMD	HMD	HMD	HMD	—
	(b)中のモル%	—	—	—	—	—	—	50	50	50	50	40	—
	(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
融点Tm2	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	°C	295	292	290	288	286	279	276	275	289	278	319	327
	°C	125	123	121	120	119	115	110	113	100	102	146	143
ガラス転移温度Tg	種類	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI
	25°Cの相対粘度ηr	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.4	2.0	2.2	2.2	2.0
	(E)ホスフィン酸塩	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
(G)難燃助剤	(A)100質量部 に対する質量部	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	ホウ酸 亜鉛	—	水酸化 マグネシウム
	(A)100質量部 に対する質量部	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—	2.0
	種類	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF	GF
(B)無機強化材	(A)100質量部 に対する質量部	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
	完全充填圧力	43	42	42	40	35	33	40	38	35	39	40	38
	引張強度	171	169	166	162	159	154	161	161	151	147	164	165
UL94VB	引張伸び度	2.9	3.0	3.1	3.3	3.5	3.5	3.4	3.0	2.8	2.9	3.0	2.9
	吸水率	1.8	1.6	1.6	1.5	1.5	1.4	1.5	2.0	1.5	1.9	2.5	1.2
	(等級)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1

[0285] [表20]

	比較例29	比較例30	比較例31	比較例32	比較例33	比較例34	比較例35
(A)	種類	CHDA	CHDA	CHDA	TPA	CHDA	—
	(a)中のモル%	100	40	30	80	40	—
(a) ジカルボン酸	種類	—	ADA	ADA	C12DA	C12DA	ADA
	(a)中のモル%	—	60	70	20	60	100
(b) ジアミン	種類	2MPD	2MPD	—	2MPD	2MPD	—
	(b)中のモル%	40	60	—	60	100	—
[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	種類	HMD	HMD	HMD	—	—	HMD
	(b)中のモル%	60	40	100	40	—	100
(c) ラクタム及び/又はアミカカルボン酸	種類	—	—	—	—	—	—
	(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—
融点 Tm2	°C	352	268	290	310	266	262
	°C	145	89	74	135	118	82
ガラス転移温度 Tg	°C	2.1	2.5	2.3	2.1	2.2	2.5
	25°Cの相対粘度 ηr	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI
(E) ホスフィン酸塩	種類	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI	DEPAI
	(A)100質量部に対する質量部	42	42	42	42	42	42
(G) 難燃助剤	種類	ホウ酸亜鉛	ホウ酸亜鉛	ホウ酸亜鉛	ホウ酸亜鉛	ホウ酸亜鉛	ホウ酸亜鉛
	(A)100質量部に対する質量部	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(B) 無機強化材	種類	GF	GF	GF	GF	GF	GF
	(A)100質量部に対する質量部	48	48	48	48	48	48
完全充填圧力	%	44					
引張強度	MPa	159					
引張伸度	%	2.8					
吸水率	%	3.2					
UL94VB	(等級)	V-0					
		押出不可					
		54					
		154					
		2.0					
		48					
		V-0					
		54					
		108					
		3.5					
		1.5					
		V-0					
		33					
		142					
		3.3					
		3.3					
		V-0					

[0286] 表18-20の結果から、特定の(a)及び(b)を重合させたポリアミドとホスフィン酸塩を含有する実施例96~118のポリアミド組成物は、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性の全ての点で、さらに、難燃性の点で、特に優れた特性を有するものであった。

これに対して、50モル%未満の2-メチルペンタメチレンジアミンを重合させたポリアミドを含有する比較例29では、押出状態が不安定なものであり、ポリアミド組成物を得ることができなかった。

また、50モル%未満の脂環族ジカルボン酸を重合させたポリアミドを含有する比較例30及び31のポリアミド組成物では、耐熱性及び低吸水性の点で劣るものであった

さらに、特許文献1に開示された方法により製造したポリアミドを含有する比較例32のポリアミド組成物では、完全充填圧力が大きく、流動性が低すぎるものであり、成形性の点で十分なものではなかった。また、引張伸度が小さく、靱性も十分ではなかった。

PA66を含有する比較例35では、耐熱性及び低吸水性の点で劣るものであった。

[0287] (F) 安定剤を含有するポリアミド組成物

[実施例119]

100質量部の実施例1のポリアミドに対して、0.3質量部の安定剤(21)N, N'-ヘキササン-1, 6-ジイルビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)]を配合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35 ϕ L/D=47.6、設定温度340°C、スクルー回転数300rpm)を用いて溶融混練して、ポリアミド組成物を得た。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表21に示す。

[0288] [実施例120~139]

実施例119において、実施例1のポリアミドに代えて実施例2~21の各ポリアミドを用いる以外は実施例119と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表21及び22に示す。

[0289] [比較例36]

実施例119において、実施例1のポリアミドに代えて比較例1のポリアミドを用いる以外は実施例119と同様にして実施しようとしたが、押出状態が非常に不安定で、ポリアミド組成物を得ることができなかった。

[0290] [比較例37~42]

実施例119において、実施例1のポリアミドに代えて比較例2~7の各ポリアミドを用いる以外は実施例119と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表23に示す。

[0291] [実施例140]

実施例123において、安定剤(21)N, N'-ヘキササン-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)]の代わりに、安定剤(22)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を用いた以外は、実施例123と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表24に示す。

[0292] [実施例141]

実施例123において、安定剤(21)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)]の代わりに、安定剤(23)ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケートを用いた以外は、実施例123と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表24に示す。

[0293] [実施例142]

実施例123において、安定剤(21)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)]の代わりに、安定剤(24)2-(2'-ヒドロキシ-4'-ヘキシルオキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンを用いた以外は、実施例123と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表24に示す。

[0294] [実施例143]

実施例123において、安定剤(21)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)]の代わりに、安定剤(25)次亜リン酸ナトリウム0.1質量部を用いた以外は、実施例123と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表24に示す。

[0295] [実施例144]

実施例123において、100質量部の実施例5のポリアミド対して、0.5質量部の安定剤(21)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)]を用いた以外は、実施例123と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表24に示す。

[0296] [実施例145]

実施例123において、100質量部の実施例5のポリアミド対して、3.0質量部の安定剤(21)N, N'-ヘキサソ-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)]を用いた以外は、実施例123と同様にして実施した。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表24に示す。

また、実施例5のポリアミドの測定結果を、上記測定方法に基づいて行った測定結果を表24に示す。

[0297] [実施例146]

100質量部の実施例5のポリアミド対して、それぞれが0.3質量部の安定剤(21)N, N'-ヘキサソ-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)]及び安定剤(22)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を配合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35 φL/D=47.6、設定温度340°C、スクリー回転数300rpm)を用いて溶融混練して、ポリアミド組成物を得た。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表24に示す。

[0298] [実施例147]

100質量部の実施例5のポリアミド対して、それぞれが0.3質量部の安定剤(22)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安定剤(24)2-(2'-ヒドロキシ-4'-ヘキシルオキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン配合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35 φL/D=47.6、設定温度340°C、スクリー回転数300rpm)を用いて溶融混練して、ポリアミド組成物を得た。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表24に示す。

[0299] [実施例148]

100質量部の実施例5のポリアミド対して、それぞれが0.3質量部の安定剤(21)N, N'-ヘキサソ-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)]、安定剤(22)ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)

ル)ペンタエリスリトールジホスファイト、及び安定剤(23)ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケートを配合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35 ϕ L/D=47. 6、設定温度340°C、スクリー回転数300rpm)を用いて熔融混練して、ポリアミド組成物を得た。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果を表24に示す。

[0300] [実施例149]

100質量部の実施例5のポリアミドに対して、それぞれが0. 3質量部の安定剤(21)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)]、安定剤(22)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、及び安定剤(24)2-(2'-ヒドロキシ-4'-ヘキシルオキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジンを配合し、二軸押出機(東芝機械(株)製TEM35 ϕ L/D=47. 6、設定温度340°C、スクリー回転数300rpm)を用いて熔融混練して、ポリアミド組成物を得た。得られたポリアミド組成物の上記測定方法に基づいて行った測定結果結果を表24に示す。

[0301] [表21]

	実施例119	実施例120	実施例121	実施例122	実施例123	実施例124	実施例125	実施例126	実施例127	実施例128	
(A)	種類	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	
	(a)中のモル%	100	100	100	100	100	80	50	80	100	
	種類	—	—	—	—	—	ADA	ADA	TPA	—	
	(a)中のモル%	—	—	—	—	—	20	50	20	—	
	種類	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	
	(b)中のモル%	100	90	80	70	60	60	60	60	100	
	種類	—	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	—	
	(b)中のモル%	—	10	20	30	40	50	40	40	—	
	[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	100	93.7	
	(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸の種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
融点T _m 2	327	325	323	327	319	330	290	275	308	306	
ガラス転移温度T _g	143	149	150	146	146	145	120	100	142	143	
25°Cの相対粘度η _r	2.1	2.0	2.1	2.2	2.2	2.2	2.5	2.5	2.2	2.0	
(F) 安定剤	種類	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	
	(A)100質量部に対する質量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	溶融せん断粘度η _s	71	50	55	58	67	73	70	70	85	45
	引張強度	101	95	95	94	93	92	89	92	91	92
	引張伸度	7	7	7	7	6	8	12	15	4	10
吸水率	2.7	2.9	2.8	2.5	2.3	2.3	4.6	5.0	2.1	3.5	
色調の変化Δb	4	5	5	4	4	5	5	5	5	5	
色差ΔE	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	

[0302] [表22]

	実施例129	実施例130	実施例131	実施例132	実施例133	実施例134	実施例135	実施例136	実施例137	実施例138	実施例139
(A)	種類	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
	(a)中のモル%	80	80	80	80	80	80	80	60	60	50
	種類	ADA	C8DA	C9DA	C10DA	C12DA	C14DA	C16DA	ADA	ADA	ADA
	(a)中のモル%	20	20	20	20	20	20	20	40	40	50
	種類	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MOD	2MOD	2MPD
	(b)中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	50	50	50
(b)中のモル%								HMD	NMD	HMD	
種類								50	50	50	
[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
(c)ラクトラム及び/又はアミノカルボン酸											
(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%											
融点Tm2	285	292	290	288	286	279	276	275	289	278	270
ガラス転移温度Tg	125	123	121	120	119	115	110	113	100	102	103
25°Cの相対粘度ηr	2.1	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2	2.2	2.4	2.0	2.2	2.3
(F) 安定剤	種類	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)
	(A)100質量部 に対する質量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
溶解せん断粘度ηs	76	73	71	66	53	50	66	61	55	63	68
引張強度	97	96	94	92	90	87	91	91	85	83	93
引張伸度	7	12	15	23	27	29	25	12	6	7	11
吸水率	3.5	3.0	3.0	2.9	2.8	2.6	2.8	3.9	2.8	3.7	4.8
色調の変化Δb	5	5	5	4	5	5	5	5	4	5	5
色差ΔE	3	3	3	3	3	3	2	2	2	3	3

[0303] [表23]

	比較例36	比較例37	比較例38	比較例39	比較例40	比較例41	比較例42
(A)	種類	CHDA	CHDA	—	TPA	CHDA	—
	(a)中のモル%	100	40	30	—	40	—
	種類	—	ADA	ADA	TPA	C12DA	ADA
	(a)中のモル%	—	60	70	100	20	100
	種類	2MPD	2MPD	—	2MPD	2MPD	—
	(b)中のモル%	40	60	—	60	100	—
	種類	HMD	HMD	HMD	HMD	—	HMD
	(b)中のモル%	60	40	100	40	—	100
	[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	100	100	100	100	100	100
	(c)ラクタム及び/又はアミノカルボン酸 (c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—
融点Tm2	352	268	290	310	278	266	262
ガラス転移温度Tg	145	89	74	135	118	82	55
25°Cの相対粘度ηr	2.1	2.5	2.3	2.1	2.2	2.5	2.6
(F) 安定剤	種類	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)	安定剤(21)
	(A)100質量部 に対する質量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
溶融せん断粘度ηs	測定不可	81	72	149	146	66	71
引張強度		91	90	86	88	62	80
引張伸度		8	10	2	4	38	25
吸水率		6.3	6.1	2.4	2.9	2.2	6.5
色調の変化Δb		5	5	5	5	5	5
色差ΔE		3	3	3	3	3	3

[0304] [表24]

	実施例5		実施例140		実施例141		実施例142		実施例143		実施例144		実施例145		実施例146		実施例147		実施例148		実施例149	
	種類	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
(A)	(a)ジカルボン酸	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(a)中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(a)中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(A)	(b)ジアミン	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD
	種類	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	(b)中のモル%	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD	HMD
	(b)中のモル%	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(A)	[(a)+(b)]の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(c)ノクタム及びノスはアミノカルボン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(A)	(c)の[(a)+(b)+(c)]中のモル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	融点Tm2	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319	319
(A)	ガラス転移温度Tg	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146
	25°Cの相対粘度η _r	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
(F)安定剤	種類	—	安定剤(22)	安定剤(23)	安定剤(24)	安定剤(25)	安定剤(7)	安定剤(7)	安定剤(7)	安定剤(7)	安定剤(7)	安定剤(7)	安定剤(21)	安定剤(22)	安定剤(24)	安定剤(21)	安定剤(22)	安定剤(23)	安定剤(21)	安定剤(22)	安定剤(23)	安定剤(24)
	(A)100質量部に 対する質量部	—	0.3	0.3	0.3	0.1	3.0	0.5	0.1	0.1	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(F)安定剤	溶融せん断粘度η _s	67	68	65	69	67	67	66	67	67	66	67	68	67	68	67	66	67	66	66	66	67
	引張強度	93	92	93	94	93	94	93	93	93	93	94	93	94	93	93	94	93	94	94	94	93
(F)安定剤	引張伸度	6	6	7	6	7	6	6	7	7	6	6	6	7	6	6	7	7	6	6	6	6
	吸水率	2.6	2.4	2.3	2.2	2.3	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.5	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4	2.4	2.3	2.3
(F)安定剤	色調の変化Δb	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4	4	4	4	4
	色差ΔE	11	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	2	3	2	2	2	2

[0305] 表21-24の結果から、特定の(a)ジカルボン酸及び(b)ジアミンを重合させたポリ

アミドと、安定剤と、を含有する実施例117～149のポリアミド組成物は、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性の全ての点で、さらに、耐熱変色性及び耐候性の点で、特に優れた特性を有するポリアミド組成物であった。

これに対して、50モル%未満の2-メチルペンタメチレンジアミンを重合させたポリアミドを含有する比較例36では、押し出し状態が不安定なものであり、ポリアミド組成物を得ることができなかった。

また、50モル%未満の脂環族ジカルボン酸を重合させポリアミドを含有する比較例37及び38では、耐熱性及び低吸水性の点で劣るものであった。

さらに、特許文献1に開示された方法により製造したポリアミドを含有する比較例39では、熔融せん断粘度が大きく、流動性が低すぎるものであり、成形性の点で十分なものではなかった。また、引張伸度が小さく、靱性も十分ではなかった。

PA66を含有する比較例42では、耐熱性及び低吸水性の点で劣るものであった。

[0306] 本出願は、2008年3月12日出願の日本特許出願(特願2008-62811号)、2008年3月24日出願の日本特許出願(特願2008-75926号)、及び2008年10月10日出願の日本特許出願(特願2008-264182号)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0307] 本発明は、耐熱性、流動性、靱性、低吸水性、及び剛性に優れる高融点ポリアミドを提供することができる。そして、本発明のポリアミドは、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など、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [1] (a) 少なくとも50モル%の脂環族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、
(b) 少なくとも50モル%の、主鎖から分岐した置換基を持つジアミンを含むジアミンと、を重合させた、ポリアミド。
- [2] 前記主鎖から分岐した置換基を持つジアミンが、2-メチルペンタメチレンジアミンである、請求項1に記載のポリアミド。
- [3] 前記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又は2に記載のポリアミド。
- [4] 前記ジカルボン酸が、炭素数10以上の脂肪族ジカルボン酸をさらに含む、請求項1～3のいずれかに記載のポリアミド。
- [5] (c) ラクタム及び／又はアミノカルボン酸をさらに共重合させた、請求項1～4のいずれかに記載のポリアミド。
- [6] 融点が270～350℃である、請求項1～5のいずれかに記載のポリアミド。
- [7] トランス異性体比率が50～85%である、請求項1～6のいずれかに記載のポリアミド。
- [8] b値が0以下である、請求項1～7のいずれかに記載のポリアミド。
- [9] (A) 請求項1～8のいずれかに記載のポリアミドと、
(B) 無機充填材と、を含有するポリアミド組成物。
- [10] (A) 請求項1～8のいずれかに記載のポリアミドと、
(C) 銅化合物及び金属ハロゲン化物と、を含有するポリアミド組成物。
- [11] (A) 請求項1～8のいずれかに記載のポリアミドと、
(D) ハロゲン系難燃剤と、を含有するポリアミド組成物。
- [12] (A) 請求項1～8のいずれかに記載のポリアミドと、
(E) ホスフィン酸塩及び／又はジホスフィン酸塩と、を含有するポリアミド組成物。
- [13] (A) 請求項1～8のいずれかに記載のポリアミドと、
(F) 安定剤と、を含有するポリアミド組成物。
- [14] 請求項9～13のいずれかに記載のポリアミド組成物を含む、自動車部品。
- [15] 自動車吸気系部品又は自動車冷却系部品である、請求項14に記載の自動車部

品。

- [16] (a) 少なくとも50モル%の脂環族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、
(b) 少なくとも50モル%の、主鎖から分岐した置換基を持つ脂肪族ジアミンを含む
ジアミンと、を重合させる工程を含む、
ポリアミドの製造方法。
- [17] トランス異性体比率を50～80%に維持して重合する、請求項16に記載のポリアミ
ドの製造方法。
- [18] 請求項16又は17に記載の方法により得られるポリアミド。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/26(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/02(2006.01)i, C08K5/5313
(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i

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)
C08G69/26, C08K3/00, C08K5/02, C08K5/5313, C08L77/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2002/048239 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 20 June, 2002 (20.06.02), Full text & JP 4148774 B & US 2004/0049006 A1 & DE 10197012 T & AU 2107402 A	1-11, 13-18 12
X Y	JP 2003-138012 A (Ube Industries, Ltd.), 14 May, 2003 (14.05.03), Claims; Par. Nos. [0011] to [0012], [0017], [0025] (Family: none)	1, 2, 4-6, 8, 9, 13, 16, 18 7, 11, 17

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 application or patent 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
21 April, 2009 (21.04.09)

Date of mailing of the international search report
12 May, 2009 (12.05.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054693

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-97265 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.),	1-4, 6, 8, 9,
Y	02 April, 2002 (02.04.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0010], [0011], [0013] (Family: none)	13, 16, 18 7, 11, 12, 17
X	JP 2000-336167 A (Ube Industries, Ltd.),	1-3, 6, 8, 9,
Y	05 December, 2000 (05.12.00), Claims; Par. Nos. [0001], [0014] to [0017], [0024] & US 6297345 B1 & EP 1055695 A1 & DE 60022122 D	13, 16, 18 7, 11, 12, 17
X	JP 10-292113 A (Hitachi, Ltd.),	1, 3, 6, 8, 16,
Y	04 November, 1998 (04.11.98), Claims; Par. Nos. [0001], [0046] (Family: none)	18 7, 17
X	JP 5-125184 A (Schering AG.),	1-6, 8, 13, 16,
Y	21 May, 1993 (21.05.93), Full text & EP 508054 A2 & DE 4111670 A & CA 2065640 A	18 7, 11, 17
Y	JP 2008-38125 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.),	12
A	21 February, 2008 (21.02.08), Claims; Par. Nos. [0001], [0002], [0030] to [0032] & EP 1956048 A1 & EP 1950248 A1 & WO 2007/055147 A1 & WO 2007/058169 A1 & CN 101305051 A	1-11, 13-18
Y	JP 2006-522842 A (EMS-Chemie AG.),	12
A	05 October, 2006 (05.10.06), Full text & US 2006/0264542 A1 & EP 1613698 A & WO 2004/090036 A & WO 2004/090036 A1 & DE 10316873 A & DE 502004007439 D & KR 10-2006-0008873 A & CN 1771292 A & AT 399189 T & ES 2307002 T	1-11, 13-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G69/26(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/02(2006.01)i, C08K5/5313(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i

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. C08G69/26, C08K3/00, C08K5/02, C08K5/5313, C08L77/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA FILE(STN)、REGISTRY FILE(STN)

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 請求項の番号
X Y	WO 2002/048239 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2002.06.20, 全文 & JP 4148774 B & US 2004/0049006 A1 & DE 10197012 T & AU 2107402 A	1-11, 13-18 12
X Y	JP 2003-138012 A (宇部興産株式会社) 2003.05.14, 特許請求の範囲、段落[0011]-[0012][0017][0025] (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 8, 9, 13, 16, 18 7, 11, 17
X Y	JP 2002-97265 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2002.04.02, 特許請求の範囲、段落[0001][0010][0011][0013] (ファミリーなし)	1-4, 6, 8, 9, 13, 16, 18 7, 11, 12, 17

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、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、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

21.04.2009

国際調査報告の発送日

12.05.2009

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)	4 J	9 2 7 9
渡辺 陽子		
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

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 請求項の番号
X Y	JP 2000-336167 A (宇部興産株式会社) 2000. 12. 05, 特許請求の範囲、[0001][0014]-[0017][0024] & US 6297345 B1 & EP 1055695 A1 & DE 60022122 D	1-3, 6, 8, 9, 13 , 16, 18 7, 11, 12, 17
X Y	JP 10-292113 A (株式会社日立製作所) 1998. 11. 04, 特許請求の範囲、[0001][0046] (ファミリーなし)	1, 3, 6, 8, 16, 1 8 7, 17
X Y	JP 5-125184 A (シエーリング アクチエンゲゼルシャフト) 1993. 05. 21, 全文 & EP 508054 A2 & DE 4111670 A & CA 2065640 A	1-6, 8, 13, 16, 18 7, 11, 17
Y Y A	JP 2008-38125 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008. 02. 21, 特許請求の範囲、[0001][0002][0030]-[0032] & EP 1956048 A1 & EP 1950248 A1 & WO 2007/055147 A1 & WO 2007/058169 A1 & CN 101305051 A	12 1-11, 13-18
Y A	JP 2006-522842 A (エムス ヒュミー アーゲー) 2006. 10. 05, 全文 & US 2006/0264542 A1 & EP 1613698 A & WO 2004/090036 A & WO 2004/090036 A1 & DE 10316873 A & DE 502004007439 D & KR 10-2006-0008873 A & CN 1771292 A & AT 399189 T & ES 2307002 T	12 1-11, 13-18