

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 3 月 30 日 (30.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/033262 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016801
- (22) 国際出願日: 2005 年 9 月 13 日 (13.09.2005)
- (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2004-273146 2004 年 9 月 21 日 (21.09.2004) JP
特願2005-006278 2005 年 1 月 13 日 (13.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 葭原 法 (YOSHI-HARA, Nori) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 犬飼 忠司 (INUKAI, Cyuji) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYAMIDE-IMIDE RESIN FOR MELT MOLDING

(54) 発明の名称: 溶融成形用ポリアミドイミド樹脂

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a polyamide-imide resin which can be melt-molded and recycled and burdens the environment little and which, despite this, has high heat resistance and high mechanical strength. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The polyamide-imide resin for melt molding is one obtained by reacting an acid ingredient with an amine ingredient, and is characterized in that the acid ingredient comprises 40-80 mol% trimellitic anhydride and 20-60 mol% alkylene glycol bisanhydrotrimellitate and/or 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid and the amine ingredient comprises one or more members selected from the group consisting of 4,4'-diaminodiphenylmethane, isophoronediamine, and 3,3'-dimethylbiphenyl-4,4'-diamine, and that the resin has an inherent viscosity of 0.30-0.90 dL/g.

(57) 要約: 【課題】 溶融成形が可能であり、リサイクルが可能で環境負荷が小さいにもかかわらず、高い耐熱性と機械的強度を有するポリアミドイミド樹脂を提供する。【解決手段】 酸成分とアミン成分を反応してなる溶融成形用ポリアミドイミド樹脂において、酸成分が無水トリメリット酸 40～80 モル%、ならびにアルキレングリコールのビスアンヒドロトリメリテートおよび又は 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸 20～60 モル%であり、アミン成分が 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミンおよび 3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミンからなる群より選ばれる 1 種以上であり、さらに対数粘度が 0.30～0.90 dL/g であることを特徴とする溶融成形用ポリアミドイミド樹脂。

明 細 書

溶融成形用ポリアミドイミド樹脂

技術分野

- [0001] 本発明は、溶融成形用ポリアミドイミド樹脂に関する。さらに詳しくは、高い耐熱性、高い強度と高い伸度を有する自動車部品や電気電子部品に供される溶融成形用ポリアミドイミド樹脂に関する。本発明は、射出成形や押出成形や圧縮成形による成形が可能であり、高い耐熱性、高い強度および伸度を有する工業部品を提供し得る溶融成形用ポリアミドイミド樹脂に関するものである。

背景技術

- [0002] 例えば連続使用温度200℃以上のような耐熱性が必要な部材に使用するプラスチック材料としては、従来熱硬化樹脂、全芳香族ポリエステルまたはポリイミド等が使用されてきた。しかし、これら材料は、射出成形や押出成形などの成形法が適用できないため生産性が低く、またリサイクル成形が難しかった。さらに、これら材料は、耐熱性には優れるが、伸度が低く脆いため、外力を受ける部品へ使用することは困難であった。
- [0003] 一方、耐熱性樹脂として芳香族ポリアミドイミド樹脂の研究も進められ、いろいろな合成法が開示されてきた(特許文献1～3)。これらの方法により、熱硬化性ポリアミドイミドや熱可塑性ポリアミドイミドの重合も可能となった。しかし、これらのポリアミドイミドの多くは、流動軟化温度が熱分解温度より高いかあるいは近傍にあるため、射出成形や押出成形などの溶融成形により成形体を得ることは事実上不可能であり、成形材料としての工業的応用が限られていた。従って、これらは特許文献4に開示されるように、溶液からの湿式紡糸による繊維として使用したり、特許文献5に開示されるように、溶液をダイコーターなどで膜状に塗布して溶媒を除去してフィルムとして使用されたりしてきた。また、上記ポリアミドイミド樹脂溶液をキャストイングして得られたフィルムは大変脆く、仮に溶融成形したとしても、成形材料として使用できるものではなかった。
- [0004] さらに、アシル化された脂肪族ジアミンを共重合することにより、射出成形が可能なア

ミドイミド樹脂が開示されているが(特許文献6～8)、重合時の反応性が低いため高分子量のポリアミドイミド樹脂を得ることが難しく、また該ポリアミドイミド樹脂の耐熱性や強度が低かった。特許文献9には、ポリアミドイミド樹脂にポリアミド樹脂を配合して射出成形する手法が開示されているが、耐熱性や強度が低下するために、高い耐熱性の要求される部材に適用することが出来なかった。

[0005] 例えば、ポリエーテル成分やポリウレタン成分のような成分を共重合することによりアミド結合やイミド結合単位を少なくして軟化温度を低下する手法も知られている。この場合、成形性は改善されるが高温における機械的性質や化学的耐久性が低下し、ポリアミドイミド樹脂が本来有する優れた物性が低下した。

[0006] 近年、製品や部品が軽薄短小化され、それに使用される材料に対しても強靱性が要求される。特に、200℃以上雰囲気下で連続的に使用可能である高い耐熱性を有する有機材料は数少ないことから、強靱性と耐熱性を併せ持つと共に、生産性が高くなる熔融成形が可能なポリアミドイミド樹脂が求められる。

[0007] 特許文献1:特公昭42－15637号公報
特許文献2:特公昭46－15513号公報
特許文献3:特公昭50－33120号公報
特許文献4:特開平10－279680号公報
特許文献5:特開2003－238707号公報
特許文献6:特公平03－9130号公報
特許文献7:特公平03－9131号公報
特許文献8:特公平03－40057号公報
特許文献9:特開昭59－89354号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、熔融成形が可能であり、リサイクルが可能で環境負荷が小さいにもかかわらず、高い耐熱性と機械的強度を有するポリアミドイミド樹脂を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、遂に本発明を完成す

るに到った。即ち本発明は、以下の熔融成形用ポリアミドイミド樹脂およびそれを用いたポリアミドイミド樹脂組成物である。

- [0010] (1)酸成分とアミン成分を反応してなる熔融成形用ポリアミドイミド樹脂において、酸成分が無水トリメリット酸40～80モル%、ならびにアルキレングリコールのビスアンヒドロトリメリテートおよび／又は1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸20～60モル%であり、アミン成分が4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミンおよび3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジアミンからなる群より選ばれる1種以上であり、さらに対数粘度が0.30～0.90dl/gであることを特徴とする熔融成形用ポリアミドイミド樹脂。
- [0011] (2)アルキレングリコールのビスアンヒドロトリメリテートが、エチレングリコールのビスアンヒドロトリメリテートである(1)に記載の熔融成型用ポリアミドイミド樹脂。
- [0012] (3)エチレングリコールのビスアンヒドロトリメリテートの純度が90～97%である(2)に記載の熔融成型用ポリアミドイミド樹脂。
- [0013] (4)1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸が、シス構造体とトランス構造体の混合物であり、かつその比率が30/70～70/30である(1)に記載の熔融成型用ポリアミドイミド樹脂。
- [0014] (5)(1)～(4)のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂100質量部に対して、無機強化材10～300質量部を含有する熔融成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。
- [0015] (6)(1)～(4)のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂100質量部に対して、脂肪酸塩0.1～5質量部を含有する熔融成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

発明の効果

- [0016] 上記の構成からなる本発明の熔融成形用ポリアミドイミド樹脂は、分解温度が軟化温度より高く射出成形や押出成形が可能であり、かつ高い耐熱性と高い強度・伸度を有している。本発明の樹脂やそれを用いた樹脂組成物を熔融成形によって成形することにより、高い耐熱性と高い機械的強度を有する自動車部品、電気電子部品、OA機器部品等を生産性高く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

- [0017] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のポリアミドイミド樹脂は、例えば、酸成分や酸クロライド成分とアミン成分と

の反応で得られるアミン法、酸成分とイソシアネート成分との反応で得られるイソシアネート法などの通常の方法により合成される。従って本発明で言う「アミン成分」とは対応する「ジイソシアネート成分」を包含する。なお、反応時の重合安定性等の観点からイソシアネート法により合成することが好ましい。

[0018] 本発明のポリアミドイミド樹脂の合成に用いられる酸成分としては、全酸成分100モル%に対して、無水トリメリット酸40～80モル%、ならびにアルキレングリコールのビスアンヒドロトリメリテートおよび／又は1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸20～60モル%である。無水トリメリット酸が40モル%未満では、耐熱性が低く、80モル%を超えると分解温度と軟化温度との温度差が小さくなる傾向にある。酸成分として、無水トリメリット酸を、45～75モル%含有すると、耐熱性と軟化温度のバランスが良く、熔融成形において特に好ましい。

[0019] 酸成分として、無水トリメリット酸と共にアルキレングリコールのビスアンヒドロトリメリテートおよび／又は1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸20～60モル%を用いることが、耐熱性と軟化温度を調整する上で好ましい。ここで、アルキレングリコールのビスアンヒドロトリメリテートとしては、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、プロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ブチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ジエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートなどが挙げられる。これらの中では、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートが耐熱性の上で特に好ましい。

[0020] エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートは、通常エチレングリコールと無水トリメリット酸の反応により得られる。従って、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートには、原料成分やエチレングリコールモノアンヒドロトリメリテート、エチレングリコールモノトリメリテート、エチレングリコールビストリメリテート等の混合物として入手が可能である。ここで本発明のポリアミドイミド樹脂を得るための原料としてのエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートは、該成分が90～97%含まれているものを用いることが好ましい。エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートの純度が90%未満では低分子量のポリアミドイミド樹脂しか得られず、ポリアミドイミド樹脂が脆くなることがある。一方、純度が97%を越えるものは精製工程に起因するコストが高い上に、成形体の伸度が低下する傾向にある。不純物が適量含まれることにより成形品の物性が向上する

理由は不明であるが、不純物として含まれるエチレングリコールモノトリメリテートが共に反応することによって、ポリアミドイミド樹脂が柔軟になるためと推定される。

[0021] 本発明に用いられる1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸としてはシス構造体とトランス構造体の混合物であることが好ましい。特に、シス構造体が30%以上であることが好ましく、更に好ましくは40%以上である。トランス構造体が70%以上になると軟化点が高くなり、溶剤溶解性も低下することから重合時に分子量が上がりにくく、得られるポリアミドイミド樹脂は脆くなる傾向にあるからである。

[0022] この他に、酸成分として、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、マレイン酸、フマル酸、ダイマー酸、スチルベンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸等の多価カルボン酸、前記多価カルボン酸の酸クロリド、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物などを、上記の範囲を満足する範囲で共重合してもよい。

[0023] 一方、アミン成分としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジアミン及びこれらのジイソシアネートから選ばれた1種又は1種以上の組み合わせが使用される。これらの中で、アミン成分として単独で用いられる場合は、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(ジイソシアナート)、イソホロンジアミン(ジイソシアナート)が好ましく、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジアミン(ジイソシアネート)は10~60モル%を用いて、残りを他のアミン(イソシアナート)と共重合して使用されることが好ましい。この他ジアミン成分としてジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、3, 3'-ジクロロジフェニル-4, 4'-ジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン及びこれらのジイソシアネートを共重合モノマーとして使用してもよ

い。

- [0024] また、上記の酸成分やイソシアナート成分の他に、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 3-シクロヘキサジビス(メチルアミン)、オルトクロロパラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 2'-ビス(アミノフェニル)プロパン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、p-キシレンジアミン等のジアミン(ジイソシアネート)が50モル%未満共重合されてもよい。
- [0025] これらの酸成分とジアミン(ジイソシアナート)成分の組み合わせの中でも特に、酸成分として、全酸成分100モル%に対して、無水トリメリト酸40~70モル%とシクロヘキサジカルボン酸60~30モル%、ジアミン(ジイソシアネート)成分として全アミン成分100モル%に対して、イソホロンジアミン(ジイソシアナート)を50モル%以上からなるポリアミドイミド樹脂は、無色透明性に優れ顔料により着色して使用される外装部品として用いる場合に特に好ましい。
- [0026] また、酸成分として、無水トリメリト酸50~75モル%とエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート50~25モル%を組み合わせたポリアミドイミド樹脂は、軟化温度と耐熱性のバランスが非常に良い。
- [0027] 本発明のポリアミドイミド樹脂は、溶液中、固相中いずれにおいても重合が可能であるが、汎用性の観点から溶液重合が好ましい。本発明のポリアミドイミドを合成する際に使用する溶媒は、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチル尿素、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルイミダゾリルジノン等の高沸点極性溶媒の単独又は混合溶媒を用いることができるがこれらに限定されるものではない。
- [0028] 本発明のポリアミドイミド樹脂は、上記溶媒中、50~250℃、好ましくは80~230℃で攪拌することにより合成されるが、反応を促進するためにトリエチルアミン、ルチジン、ピコリン、トリエチレンジアミン等のアミン類、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、リチウムエチラート、ナトリウムエチラート、マグネシウムエチラート、カリウムブトキサ

イド、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属化合物、あるいはコバルト、チタニウム、スズ、亜鉛等の金属、半金属化合物等の触媒存在下に行ってもよい。

[0029] 本発明のポリアミドイミド樹脂は、対数粘度(N-メチルピロリドン溶液中、25℃、ポリマー濃度0.5g/100mlで測定)が、0.30~0.90dl/gである。溶融成形時の流動性と物性バランスからこの範囲が好ましい。0.30dl/g未満では、得られた成形品が脆く工業用部品として使用が制限されるおそれがある。また0.90dl/gを超えると、溶融体の流動性が不足するため、成形性が低下し、本発明の目的のひとつである部品の薄肉化に制限が生じることがある。ポリアミドイミド樹脂の対数粘度を調整する手段としては、例えば反応成分の当量比、添加順序、反応時間や反応温度等を制御する方法が挙げられるが、これらに限定されない。

[0030] 本発明のポリアミドイミド樹脂は、上述の溶液重合の後、固形樹脂として取り出す必要がある。例えば、そのまま溶剤を蒸発乾燥しても良いが、後の成形時の安定性等を考慮すると、溶液を水等の貧溶剤中へ投入して凝固させて、ろ過で固形樹脂を取り出し、乾燥する手法を用いることが好ましい。乾燥後のポリアミドイミド樹脂は粉碎して粉末状としても良いし、溶融混練によりペレット化しても良い。貧溶剤としては水、グリコール類、セルソルブ類、アルコール類等を使用することが出来る。

[0031] 本発明においては、上記ポリアミドイミド樹脂100質量部に対して、無機強化材10~300質量部を含んでなることが好ましい実施態様である。該配合により、荷重たわみ温度が高くなり、また寸法精度が向上し、さらに高い要求性能を満たすことが可能になる。成形時の流動性と寸法精度の関係から、ポリアミドイミド樹脂の共重合組成と強化材配合組成が補完関係にあることから、共重合体に対する強化材の最適配合組成があるのも本発明の特徴のひとつである。無機強化材10質量部未満では、強化効果は低く、また300質量部を超えると脆性化することがある。寸法精度向上の目的からすると、20~100質量部が特に好ましい。

[0032] 本発明に使用される無機強化材としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、タルク、クレイ、シリカ、ワラストナイト、マイカ、ベントナイト、炭酸カルシウムなど粒状粉末や板状粉末強化材が挙げられる。中では、クレイ、ワラストナイト、タルク、マイカが好

ましく、特にタルクが好ましい。粒径としては、球状に換算して、平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。これ以下では強化効果が低く、これ以上では表面平滑性が低下してしまうおそれがある。

[0033] また、無機強化材としては、繊維状の強化材を使用しても良い。繊維状強化材としては、ガラス繊維、炭素繊維、針状ワラストナイト、チタン酸カルシウムや硼酸アルミニウムなどのウイスキー等の無機繊維が挙げられる。特にガラス繊維や炭素繊維が好ましい。繊維径としては $1\sim 30\mu\text{m}$ のものが好ましく、特に $8\sim 20\mu\text{m}$ のものが好ましい。成形品中の繊維長としては、 $0.05\text{mm}\sim 0.5\text{mm}$ のものが好ましく、 $0.1\text{mm}\sim 0.4\text{mm}$ のものがより好ましい。

[0034] 本発明においては、上記ポリアミドイミド樹脂100質量部に対して、脂肪酸塩を $0.1\sim 5$ 質量部含んでなることが好ましい実施態様である。該脂肪酸塩の配合により、成形時の流動性が上がり、また離型時の抵抗が低下して、成形性が大きく改善される。流動性や離型性が改善されることにより、樹脂の対数粘度(分子量)を高めることが可能になり、靱性が改善される。また、設計面から部品の薄肉化ができる。特に寸法精度が高く、成形収縮率の小さい本発明の場合、ポリアミドイミド樹脂単独では金型等からの離型時の抵抗が大きいが、該脂肪酸塩の添加により滑性が上がり離型時の部品の破損を防止することができる。 0.1 質量部未満では効果は小さい場合があり、 5 質量部を超えるとブリードなどにより外観が低下するおそれがある。 $0.3\sim 1.0$ 質量部の範囲が特に好ましい。

[0035] 脂肪酸塩としては、いわゆる高級脂肪酸塩が好ましく、パルミチル酸、ステアリン酸、セロチン酸、メリシン酸、ベヘニン酸、モンタン酸、及びオレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの不飽和酸、不飽和酸の二量体やこれらの二量体を水素添加したいわゆるダイマー酸などの、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム、亜鉛などの塩や部分塩が例示される。中では、ステアリン酸バリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カリウム、モンタン酸カルシウム塩、モンタン酸マグネシウム、モンタン酸亜鉛などが好ましい。

[0036] 上記の溶融成形用ポリアミドイミド樹脂組成物は、通常粉末状かペレット状で提供される。従って、本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は通常の射出成形機や押出機や

圧縮成形機で成形が可能である。本発明の溶融成形用ポリアミドイミド樹脂組成物を、軟化点より10～100℃高い、好ましくは20～80℃高い温度に調節されたシリンダー温度を有する射出成形機又は押出成形機に供給して、加熱溶融した後、金型やダイに供給し成形体を得ることができる。射出成形時の金型温度は、100～300℃にて成形される。好ましくは、150～250℃である。金型温度を150℃以下にする場合は、製品を熱処理して使用することが好ましい。

[0037] さらに、本発明の溶融成形用ポリアミドイミド樹脂組成物には、常用の添加剤、例えば耐熱安定剤、耐侯剤、耐加水分解剤、顔料などを添加してもよい。耐熱安定剤としては、ヒンダードフェノール系、チオエーテル系、ホスファイト系等やこれらの組み合わせを挙げることができる。耐侯剤としては、ベンゾフェノン系、トリアゾール系、ヒンダードアミン系などが挙げることができる。

[0038] 本発明の溶融成形用ポリアミドイミド樹脂組成物は、前記の添加剤成分を重合段階で混合して、ポリアミドイミド樹脂を重合することができる。また、単軸押出機、2軸押出機やニーダーなどの装置を用いて、離型剤や安定剤を混練することにより製造することができる。安定剤をより高濃度に含む組成物を予め溶融混練して、成形時にこれをマスターバッチとして混合することもできる。

[0039] 本発明の溶融成形用ポリアミドイミド樹脂組成物の用途は特に限定されないが、上記した特性を有するので、高耐熱性や高強度や高寸法精度が要求される自動車のエンジン周辺部品や電気・電子部品やOA機器部品の用途に用いられるものであることが好ましい。

実施例

[0040] 以下実施例を用いて本発明を具体的に説明する。なお実施例中の物性評価は以下の方法により測定した。

1. ガラス転移温度

ガラス転移温度は、動的粘弾性測定により得られる損失正接 $\tan \delta$ の主分散を示すピーク温度をもって定義した。動的粘弾性測定用サンプルは、300℃に温度調節したホットプレスにてペレットを圧縮成形後、常温で放冷して厚さ約0.15mmのフィルムを得て、180℃にて30分間処理した。この測定用サンプルから幅4mm長さ30

mmの短冊を切り出し試験片とし、動的粘弾性測定装置(アイティー計測制御製、DVA-220)を用い、測定周波数11Hz、昇温速度2℃/分にて室温から300℃の範囲において測定を行った。

[0041] 2. 対数粘度

対数粘度は以下の式をもって定義した。測定は、0.5gのポリマーを100mlのN-メチルピロリドンに溶解して得たポリマー溶液について、ウベローデ粘度管を用いて25℃において行った。

$$(\text{対数粘度}) = (\ln \eta_{\text{rel}}) / C$$

$\ln$: 自然対数、

η_{rel} : 溶媒落下時間測定による純溶媒に対するポリマー溶液の粘度比 (ポリマー溶液の落下秒数 / 純溶媒の落下秒数)

C: ポリマー溶液の濃度 (g/dl)

[0042] 3. 流動性

シリンダー温度を300℃に調節した射出成形機(東芝機械製IS100)のホッパーに樹脂組成物を供給して、120℃に温度調節した金型温度を使用して、JIS K6301のタイプ1試験片を射出15秒、冷却15秒にて、充填する射出圧力を求めた。充填に必要な圧力によりランク付けをした。

良好: 40MPa未満

やや良: 40MPa以上70MPa未満

やや不良: 70MPa以上100MPa未満

不良: 100MPa以上

[0043] 4. 引張強さ(引張破断点強度)、引張伸び(引張破断点伸度)

3. において得られたJIS K6301 タイプ1試験片(厚さ2mm)について、23℃、50%RH下にて40時間調整後、引張試験機(オリエンテック(株)製、テンシロンUTM型)を用い、引張り速度5mm/分にて、その他条件はJIS K6301に準拠して測定して得た応力-ひずみ曲線より求めた。

5. 色調

上記の引張試験片について、目視で色調を評価し、ランク付けをした。

良好:ほとんど着色が無い、
やや良:淡黄色に着色している、
不良:赤褐色に着色している。

[0044] (実施例1)

反応容器にトリメリ酸無水物0.7モル、エチレングリコールビスアンヒドロトリメテート(新日本理化製リカシッドTMEG200;純度95%)0.3モル、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート1モル、フッ化カリウム0.02モルを固形分濃度が50%となるようにγ-ブチロラクトンと共に仕込み攪拌しながら、1.5時間かけて200℃まで昇温した。200℃で5時間反応させた後、固形分濃度が25%となるようにN-メチル-2-ピロリドンで希釈して室温まで冷却した。このポリマー溶液を大量の水中に投入して凝固させ、十分水洗した後乾燥した。得られたポリマーの対数粘度は0.62dl/gであった。

得られたポリマーを粉砕して粉末状のポリアミドイミド樹脂を得た。これに表1に示した配合組成になるように無機強化材、脂肪酸塩を所定量配合して、二軸押出機(池貝鉄工(株)製、PCM30)のホッパーに投入して、300℃、100rpmにて溶融混練して、コンパウンドペレットを得た。

このコンパウンドペレットを140℃にて3時間乾燥した後、300℃に温度調節した射出成形機(東芝機械(株)製、IS100)と120℃に温度調節したテストピース金型を使用して、JIS K6301タイプ1の試験片を成形した。得られた成形品を180℃にて5時間熱処理して物性評価した。

[0045] (実施例2～9、比較例1～3)

実施例1の方法において、酸成分、イソシアナート成分を表1に示すごとく変更する以外は、実施例1と同様にしてポリアミドイミド樹脂を得た。またこれからテストピースを得た。得られたテストピースの特性値を表1に示す。ただし、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸はイーストマンケミカル社製のシス構造体/トランス構造体=55/45(モル比)を使用した。

[0046] (比較例4)

実施例1で用いたエチレングリコールビスアンヒドロトリメテートの代わりに、リカシッド

TMEG300(新日本理化製:純度82%)を用いた以外は実施例1と同じ方法でポリアミドイミド樹脂を合成した。このポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.26dl/gと低かった。このポリアミドイミド樹脂を用いて実施例1と同じ処方で熱成形してテストピースを得た。特性値を表2に示す。

[0047] (比較例5)

1,4-シクロヘキサンジカルボン酸(シス構造体/トランス構造体=10/90モル比)を用いた以外は実施例1と同じ条件でポリアミドイミド樹脂を合成した。この1,4-シクロヘキサンジカルボン酸は重合溶剤への溶解性が悪く、対数粘度は0.22dl/gと低かった。このポリアミドイミド樹脂を用いて実施例1と同じ方法で熱成形を行い、テストピースを得た。特性値を表2に示す。

[0048] [表1]

				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
ポリアミンイミン 樹脂組成	酸成分	TMA	mol%	70	70	70	50	50	50	80	70	50
		TMEG	mol%	30	30	30	—	—	—	20	30	—
		CHDA	mol%	—	—	—	50	50	50	—	—	50
		AA	mol%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	アミン成分	MDI	mol%	100	100	100	100	—	—	—	100	—
		IPDI	mol%	—	—	—	—	100	100	—	—	100
		TODI	mol%	—	—	—	—	—	—	100	—	—
		TDI	mol%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
配合組成	ポリアミンイミン樹脂			100	100	100	100	100	100	100	100	100
	強化材	GF	質量部	—	—	—	—	—	50	—	—	—
		TL	質量部	—	50	—	50	50	—	50	50	—
	脂肪酸塩	M-Ca	質量部	—	—	1	1	1	1	1	1	—
		EBSA	質量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—
				0.62	0.62	0.62	0.59	0.68	0.68	0.52	0.62	0.68
物性	対数粘度			257	257	257	263	258	258	295	257	260
	ガラス転移点			良好	良好	良好	良好	良好	やや良	やや良	良好	良好
	流動性			202	216	208	195	213	220	205	218	185
	引張り強さ			14	6	15	7	8	5	6	7	10
	引張り伸び			やや良	やや良	やや良	良好	良好	良好	やや良	やや良	良好
	色調			—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0049] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
ポリアミドイミド 樹脂組成	TMA	mol%	70	100	70	50	
	TMEG	mol%	—	—	30	—	
	CHDA	mol%	—	—	—	50	
	AA	mol%	30	—	—	—	
	MDI	mol%	100	100	100	—	
	IPDI	mol%	—	—	—	100	
	TODI	mol%	—	—	—	—	
	TDI	mol%	—	—	—	—	
配合組成	ホリアミドイミド樹脂		100	100	100	100	
	強化材	GF	質量部	—	50	—	—
		TL	質量部	—	—	50	—
	脂肪酸塩	M-Ca	質量部	—	—	1	—
		EBSA	質量部	—	—	—	1
対数粘度		dl/g	0.65	0.55	0.22	0.22	
ガラス転移点		℃	237	303	251	255	
流動性		CLASS	やや良	不良	良好	良好	
引張り強さ		MPa	169	90	122	85	
引張り伸び		%	10	2	1	1	
色調		—	不良	不良	やや良	良好	

[0050] 表中の略号は次の通りである。

TMA:無水トリメリト酸

TMEG:エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート

CHDA:1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸

AA: アジピン酸

MDI:4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート

IPDI:イソホロンジイソシアナート

TODI:3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート

TDI:2, 4-トリレンジイソシアナート

GF:ガラス繊維(旭ファイバーグラス(株)製、03JA429)

TL:タルク(林化成(株)製、ミクロンホワイト#5000A)

M-Ca:モンタン酸カルシウム(クラリアント社製、CAV120)

EBSA:エチレンビスステアリン酸アミド(日本油脂(株)製、H-50M)

産業上の利用可能性

- [0051] 本発明の溶融成形用ポリアミドイミド樹脂、樹脂組成物からなる成形体は、耐熱性、機械的特性(引張強度、引張伸度など)に優れており、かつ溶融成形が可能なため、生産性も高く成形時の作業環境も良い。そのため耐熱性と強度の要求される自動車用部品や電気電子部品やOA機器部品に最適である。

請求の範囲

- [1] 酸成分とアミン成分を反応してなる溶融成形用ポリアミドイミド樹脂において、酸成分が無水トリメリット酸40～80モル%、ならびにアルキレングリコールのビスアンヒドロトリメリテートおよび／又は1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸20～60モル%であり、アミン成分が4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミンおよび3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジアミンからなる群より選ばれる1種以上であり、さらに対数粘度が0.30～0.90dl/gであることを特徴とする溶融成形用ポリアミドイミド樹脂。
- [2] アルキレングリコールのビスアンヒドロトリメリテートが、エチレングリコールのビスアンヒドロトリメリテートである請求項1に記載の溶融成型用ポリアミドイミド樹脂。
- [3] エチレングリコールのビスアンヒドロトリメリテートの純度が90～97%である請求項2に記載の溶融成型用ポリアミドイミド樹脂。
- [4] 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸が、シス構造体とトランス構造体の混合物であり、かつその比率が30/70～70/30である請求項1に記載の溶融成型用ポリアミドイミド樹脂。
- [5] 請求項1～4のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂100質量部に対して、無機強化材10～300質量部を含有する溶融成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。
- [6] 請求項1～4のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂100質量部に対して、脂肪酸塩0.1～5質量部を含有する溶融成形用ポリアミドイミド樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/14 (2006.01)

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)

C08G73/14 (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-148361 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 June, 1993 (15.06.93), Claims; Par. Nos. [0007], [0017], [0020], [0021] (Family: none)	1-3, 5, 6
X	JP 2003-261767 A (Toyobo Co., Ltd.), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims; Par. Nos. [0019], [0026], [0033] to [0035] (Family: none)	1, 4, 5, 6
X	JP 7-331068 A (Toyobo Co., Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims; Par. Nos. [0008], [0015], [0016] (Family: none)	1-3

☒ 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

06 December, 2005 (06.12.05)

Date of mailing of the international search report

20 December, 2005 (20.12.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016801

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 7-292245 A (Toyobo Co., Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95), Claims; Par. Nos. [0009], [0010] (Family: none)	1-3
X	JP 5-222612 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 August, 1993 (31.08.93), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	1-3
X	JP 8-113646 A (Toyobo Co., Ltd.), 07 May, 1996 (07.05.96), Claims (Family: none)	1, 4
X	JP 2003-238707 A (Toyobo Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims; Par. Nos. [0010], [0011] (Family: none)	1, 4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C08G73/14** (2006.01)

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. **C08G73/14** (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

CAplus (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 請求の範囲の番号
X	JP 5-148361 A (東洋紡績株式会社) 1993.06.15, 【特許請求の範囲】, 【0007】, 【0017】, 【0020】, 【0021】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6
X	JP 2003-261767 A (東洋紡績株式会社) 2003.09.19, 【特許請求の範囲】, 【0019】, 【0026】, 【0033】 ~ 【0035】 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 6
X	JP 7-331068 A (東洋紡績株式会社) 1995.12.19, 【特許請求の範囲】, 【0008】, 【0015】, 【0016】 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」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

06.12.2005

国際調査報告の発送日

20.12.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

内田 靖恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3555

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-292245 A (東洋紡績株式会社) 1995. 11. 07, 【特許請求の範囲】, 【0009】, 【0010】 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 5-222612 A (東洋紡績株式会社) 1993. 08. 31, 【特許請求の範囲】, 【0015】 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 8-113646 A (東洋紡績株式会社) 1996. 05. 07, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1, 4
X	JP 2003-238707 A (東洋紡績株式会社) 2003. 08. 27, 【特許請求の範囲】, 【0010】, 【0011】 (ファミリーなし)	1, 4