



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I885155 B

(45) 公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 01 日

---

(21) 申請案號：110118759 (22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 25 日  
(51) Int. Cl. : C08G69/32 (2006.01) C08K13/02 (2006.01)  
(30) 優先權：2020/05/29 日本 2020-094838  
2020/07/14 日本 2020-120469  
(71) 申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY,  
INC. (JP)  
日本  
(72) 發明人：大塚浩介 OTSUKA, KOSUKE (JP)；岡島裕矢 OKAJIMA, YUYA (JP)  
(74) 代理人：周良吉；鄭昕怡  
(56) 參考文獻：  
CN 103080188A JP S44-19268  
審查人員：吳志明  
申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 58 頁

---

## (54) 名稱

聚醯胺樹脂、聚醯胺樹脂組成物以及成形品

## (57) 摘要

本發明提供一種高結晶性、玻璃轉移溫度高且質量減少率低的聚醯胺樹脂、使用了聚醯胺樹脂之樹脂組成物以及成形品。

本發明為一種聚醯胺樹脂，係由來自二胺之構成單元與來自二羧酸之構成單元構成，前述來自二胺之構成單元中有 50 莫耳%以上係來自對苯二乙胺之構成單元，前述來自二羧酸之構成單元中有 20 莫耳%以上且未達 95 莫耳%係來自芳香族二羧酸之構成單元，且有超過 5 莫耳%且為 80 莫耳%以下係來自碳數 4~15 之  $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸之構成單元。



I885155

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚醯胺樹脂、聚醯胺樹脂組成物以及成形品

【中文】

本發明提供一種高結晶性、玻璃轉移溫度高且質量減少率低的聚醯胺樹脂、使用了聚醯胺樹脂之樹脂組成物以及成形品。

本發明為一種聚醯胺樹脂，係由來自二胺之構成單元與來自二羧酸之構成單元構成，前述來自二胺之構成單元中有50莫耳%以上係來自對苯二乙胺之構成單元，前述來自二羧酸之構成單元中有20莫耳%以上且未達95莫耳%係來自芳香族二羧酸之構成單元，且有超過5莫耳%且為80莫耳%以下係來自碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸之構成單元。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚醯胺樹脂、聚醯胺樹脂組成物以及成形品

【技術領域】

【0001】

本發明關於聚醯胺樹脂。尤其關於玻璃轉移溫度及降溫結晶化焓變化高的新穎聚醯胺樹脂。又，關於使用了前述聚醯胺樹脂之樹脂組成物以及成形品。

【先前技術】

【0002】

聚醯胺樹脂考慮其優良的加工性、耐久性、耐熱性、氣體阻隔性、耐藥品性等觀點，廣泛地被使用作為各種工業材料。

就如此的聚醯胺樹脂而言，歷來係使用以聚醯胺6、聚醯胺66為代表之脂肪族聚醯胺樹脂。此外，亦逐漸成為使用在聚醯胺樹脂的原料中使用芳香族二羧酸及/或芳香族二胺而成的芳香族聚醯胺樹脂。如此的芳香族聚醯胺樹脂例如在專利文獻1、2等中有記載。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1] 日本特開昭62-054725號公報

[專利文獻2] 日本特開平08-003312號公報

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0004】**

如上所述，聚醯胺樹脂被使用在廣泛且各種領域中。其中，伴隨技術革新而產生了耐熱性更優良的聚醯胺樹脂之需求。又，考慮適當地調整成形條件並能以各種形狀進行良好地成形之觀點，要求高結晶性、成形時之熱安定性高的聚醯胺樹脂。

本發明係為了解決該課題者，目的為提供高結晶性、玻璃轉移溫度高且質量減少率低的聚醯胺樹脂，以及提供使用了前述聚醯胺樹脂之聚醯胺樹脂組成物及成形品。

[解決課題之手段]

**【0005】**

以上述課題為基礎，本案發明人進行探討後之結果發現，就聚醯胺樹脂之原料單體而言，藉由以一定比例採用對苯二乙胺、芳香族二羧酸及碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸，能解決上述課題。

具體而言，利用下述手段而解決了上述課題。

<1>一種聚醯胺樹脂，係由來自二胺之構成單元與來自二羧酸之構成單元構成，前述來自二胺之構成單元中有50莫耳%以上係來自對苯二乙胺之構成單元，前述來自二羧酸之構成單元中有20莫耳%以上且未達95莫耳%係來自芳香族二羧酸之構成單元，且有超過5莫耳%且為80莫耳%以下係來自碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸之構成單元。

<2>如<1>所記載之聚醯胺樹脂，其中，前述來自二羧酸之構成單元中有超過5莫耳%且為80莫耳%以下係來自選自於己二酸及癸二酸中之二羧酸之構成單元。

<3>如<1>或<2>所記載之聚醯胺樹脂，其中，前述來自二羧酸之構成單元中有20莫耳%以上且未達95莫耳%係來自選自於間苯二甲酸、對苯二甲酸、及苯二乙酸中之芳香族二羧酸之構成單元。

<4>如<1>~<3>中任一項所記載之聚醯胺樹脂，其中，前述來自二羧酸之構成單元中有40~90莫耳%係來自芳香族二羧酸之構成單元，且有10~60莫耳%係來自碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸之構成單元。

<5>如<1>所記載之聚醯胺樹脂，其中，前述來自二羧酸之構成單元中有40~90莫耳%係來自選自於間苯二甲酸、對苯二甲酸、及苯二乙酸中之芳香族二羧酸之構成單元，且前述來自二羧酸之構成單元中有10~60莫耳%係來自癸二酸之構成單元。

<6>如<1>~<5>中任一項所記載之聚醯胺樹脂，其中，前述聚醯胺樹脂依循差示掃描熱量測定測得的熔解焓變化( $\Delta H$ )為10J/g以上。

<7>如<1>~<6>中任一項所記載之聚醯胺樹脂，其中，前述聚醯胺樹脂依循差示掃描熱量測定測得的玻璃轉移溫度為90°C以上。

<8>一種樹脂組成物，含有如<1>~<7>中任一項所記載之聚醯胺樹脂。

<9>如<8>所記載之樹脂組成物，更含有抗氧化劑。

<10>如<9>所記載之樹脂組成物，其中，前述抗氧化劑包含一級抗氧化劑及二級抗氧化劑。

<11>如<9>或<10>所記載之樹脂組成物，其中，前述抗氧化劑包含無機抗氧化劑。

<12>如<8>~<11>中任一項所記載之樹脂組成物，更含有阻燃劑。

<13>如<8>~<12>中任一項所記載之樹脂組成物，更含有成核劑。

<14>一種成形品，係由如<8>~<13>中任一項所記載之樹脂組成物形成。

[發明之效果]

#### 【0006】

藉由本發明，可提供高結晶性、玻璃轉移溫度高且質量減少率低的聚醯胺樹脂、聚醯胺樹脂組成物以及成形品。

#### 【實施方式】

#### 【0007】

以下，針對用以實施本發明之形態(以下簡稱「本實施形態」)進行詳細地說明。另外，下列本實施形態係用以說明本發明之例示，本發明不限於僅為本實施形態。

另外，本說明書中「~」係以包含其前後所記載的數值作為下限值及上限值之涵義而予以使用。

本說明書中，各種物性值及特性值只要不特別敘明，則為在23°C者。

本說明書所示之標準若因年度而測定方法等有所不同時，只要不特別敘明，則係根據2020年5月29日當時的標準者。

#### 【0008】

本實施形態之聚醯胺樹脂的特徵為：係由來自二胺之構成單元與來自二羧酸之構成單元構成，前述來自二胺之構成單元中有50莫耳%以上係來自對苯二乙胺之構成單元，前述來自二羧酸之構成單元中有20莫耳%以上且未達95莫耳%係來自芳香族二羧酸之構成單元，且有超過5莫耳%且為80莫耳%以下係來自碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸之構成單元。藉由設定為如此之構成，可獲得高結晶性、玻璃轉移溫度(Tg)高且質量減少率低的聚醯胺樹脂。

藉由改善熱安定性，可抑制成形時之聚醯胺樹脂的分子量降低，可獲得機械物性優良的成形品。又，能以廣泛的範圍調整成形溫度、射出速度等成形條件，且不須取決於成形片的形狀即可獲得機械物性、表面外觀優良的成形品。此外，可降低昇溫結晶化溫度(Tch)，射出成形時在模具內容易結晶化，可縮短成形週期。又，可將Tch-Tg設定在適當的範圍，且會有成形品之表面外觀更為改善之傾向。此外，可減少散逸氣體之量。此外，本實施形態之聚醯胺樹脂的熔點峰部之熔解熱(熔解焓變化 $\Delta H(T_m)$ )高，結晶性優良。

#### 【0009】

就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，來自二胺之構成單元中之來自對苯二乙胺之構成單元的比例為50莫耳%以上。藉由含有50莫耳%以上之來自對苯二乙胺之構成單元，會有成形性改善之傾向。前述來自二胺之構成單元中之來自對苯二乙胺之構成單元的比例宜為60莫耳%以上，為70莫耳%以上更佳，為80莫耳%以上再更佳，為90莫耳%以上又更佳，為94莫耳%以上再更佳，也可為96莫耳%以上、98莫耳%、99莫耳%以上。來自二胺之構成單元中之來自對苯二乙胺之構成單元的比例之上限為100莫耳%。

#### 【0010】

本實施形態之聚醯胺樹脂中，就來自二胺之構成單元而言，也可含有來自對苯二乙胺之構成單元以外之來自其它二胺之構成單元。如此的其它構成單元係例示：間苯二乙胺、鄰苯二乙胺、脂肪族二胺、脂環族二胺及苯二乙胺以外之其它芳香族二胺，宜為間苯二乙胺。

本實施形態之聚醯胺樹脂中，可僅含有1種來自其它二胺之構成單元，也可含有2種以上。

本實施形態之聚醯胺樹脂含有來自間苯二乙胺之構成單元作為來自二胺之構成單元時，來自對苯二乙胺之構成單元宜為70~99莫耳%(宜為80莫耳%以上，為90莫耳%以上更佳，為93莫耳%以上再更佳)，且來自間苯二乙胺之構成單元宜為1~30莫耳%(宜為20莫耳%以下，為10莫耳%以下更佳，為7莫耳%以下再更佳)。

#### 【0011】

脂肪族二胺可廣泛地採用公知的脂肪族二胺，宜為碳數6~12之脂肪族二胺，係例示：1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺等直鏈狀脂肪族二胺；2-甲基-1,8-辛二胺、4-甲基-1,8-辛二胺、5-甲基-1,9-壬二胺、2,2,4-/2,4,4-三甲基六亞甲二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、2-甲基-1,6-己二胺、2-甲基-1,7-庚二胺等支鏈狀脂肪族二胺。

脂環族二胺可廣泛地採用公知的脂環族二胺，係例示：1,2-雙(胺甲基)環己烷、1,3-雙(胺甲基)環己烷、1,4-雙(胺甲基)環己烷、異佛爾酮二胺、4,4'-硫代雙(環己烷-1-胺)、4,4'-硫代雙(環己烷-1-胺)等。

#### 【0012】

其它芳香族二胺可參酌國際公開第2017/126409號之段落0052的記載，並將這些內容納入本說明書中。

### 【0013】

就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，來自二羧酸之構成單元中之來自芳香族二羧酸之構成單元的比例為20莫耳%以上且未達95莫耳%。藉由設定為前述下限值以上，可獲得熔點更高且玻璃轉移溫度更高的聚醯胺樹脂。又，會有成形品之彈性模量更為改善之傾向。另一方面，藉由設定為前述上限值以下，可降低質量減少率，並改善成形時之熱安定性。

本實施形態之聚醯胺樹脂中，來自二羧酸之構成單元中之來自芳香族二羧酸之構成單元的比例為20莫耳%以上，宜為30莫耳%以上，為40莫耳%以上更佳，為45莫耳%以上再更佳，因應用途也可為55莫耳%以上、60莫耳%、65莫耳%以上。上限值為未達95莫耳%，宜為90莫耳%以下，為88莫耳%以下更佳。

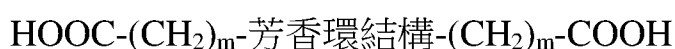
本實施形態之聚醯胺樹脂中，可僅含有1種來自芳香族二羧酸之構成單元，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量宜落在上述範圍內。

### 【0014】

本實施形態中的芳香族二羧酸之理想的一例為苯二甲酸。

本實施形態中的芳香族二羧酸之理想的其它例為式(FC)表示之芳香族二羧酸。

式(FC)



式(FC)中，m表示0、1或2。

### 【0015】

m宜為0或1，為0更佳。

#### 【0016】

式(FC)中，芳香環結構為含有芳香環之結構，宜為僅由芳香環構成的結構或僅由芳香環與其取代基構成的結構，為僅由芳香環構成的結構更佳。芳香環也可具有的取代基係例示碳數1~3之烷基或鹵素原子。

芳香環結構更具體而言，為單環或縮合環中任一皆可，宜為單環。又，構成芳香環之碳數亦無特別限制，但宜為4~15員環。

前述芳香環結構宜為苯環、萘環或在這些環上具有取代基者，為苯環或在苯環上具有取代基者更佳。

#### 【0017】

更具體而言，本實施形態中，就芳香族二羧酸而言，係例示：間苯二甲酸、對苯二甲酸、鄰苯二甲酸、苯二乙酸(鄰苯二乙酸、對苯二乙酸、間苯二乙酸)、萘二甲酸(1,2-萘二甲酸、1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、1,6-萘二甲酸、1,7-萘二甲酸、1,8-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸及2,7-萘二甲酸)。

其中，宜為選自於間苯二甲酸、對苯二甲酸、及苯二乙酸中，為間苯二甲酸及苯二乙酸更佳，為間苯二甲酸再更佳。尤其，芳香族二羧酸的90莫耳%以上，更佳為95莫耳%以上，再更佳為98莫耳%以上，又更佳為99莫耳%以上宜為前述芳香族二羧酸。

尤其藉由使用間苯二甲酸，可提高熔解焓變化( $\Delta H$ )，且可使高溫時之成形品的強度改善。又，可降低加熱時之質量減少率。

又，本實施形態之聚醯胺樹脂中，使用苯二乙酸時，宜為對苯二乙酸。

#### 【0018】

就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，來自二羧酸之構成單元中之來自碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸之構成單元的比例超過5莫耳%且為80莫耳%以下。藉由設定為前述下限值以上，可降低加熱時之質量減少率，並更為改善成形時之熱安定性，藉由設定為前述上限值以下，會更為改善成形品之彈性模量。

#### 【0019】

就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，來自二羧酸之構成單元中之來自碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸(宜為癸二酸)之構成單元的比例超過5莫耳%，宜為10莫耳%以上，為12莫耳%以上更佳。上限值為80莫耳%以下，宜為70莫耳%以下，為60莫耳%以下更佳，為55莫耳%以下再更佳，因應用途也可為45莫耳%以下、40莫耳%以下、35莫耳%以下。藉由設定為前述上限值以下，會有成形品之彈性模量更為改善之傾向。又，藉由設定為前述下限值以上，會有可更為降低加熱時之質量減少率，且可更為改善成形時之熱安定性的傾向。

就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，可僅含有1種來自碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸之構成單元，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量宜落在上述範圍內。

#### 【0020】

本實施形態中的碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸的理想例為琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、及十二烷二甲酸，宜為己二酸及癸二酸，為癸二酸更佳。

尤其，碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸的90莫耳%以上，更佳為95莫耳%以上，再更佳為98莫耳%以上，又更佳為99莫耳%以上宜為癸二酸。

#### 【0021】

就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，尤其，來自二羧酸之構成單元中有40~90莫耳%係來自芳香族二羧酸(宜為選自於間苯二甲酸、對苯二甲酸、及苯二乙酸中之芳香族二羧酸)之構成單元，且有10~60莫耳%係來自碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸(宜為己二酸及/或癸二酸，更佳為癸二酸)之構成單元較理想。來自芳香族二羧酸之構成單元與來自碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸之構成單元的合計為100莫耳%以下，宜為97~100莫耳%。

### 【0022】

本實施形態之聚醯胺樹脂也可含有來自上述以外之其它二羧酸之構成單元。含有其它二羧酸時，其比例宜為全部來自二羧酸之構成單元的3莫耳%以下，為1莫耳%以下更佳。

本實施形態之聚醯胺樹脂中，可僅含有1種來自其它二羧酸之構成單元，也可含有2種以上。

### 【0023】

就構成本實施形態之聚醯胺樹脂可含有的來自二羧酸之構成單元的二羧酸而言，係例示脂環族二羧酸。就脂環族二羧酸而言，係例示：環己烷二甲酸、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己烷-1-甲酸)、4,4'-亞甲基雙(環己烷-1-甲酸)、4,4'-側氧基雙(環己烷-1-甲酸)及4,4'-硫代雙(環己烷-1-甲酸)。

又，本實施形態之聚醯胺樹脂可設定為實質上不含脂環族二羧酸之構成。實質上不含係指來自二羧酸之構成單元中，來自脂環族二羧酸之構成單元的比例為5莫耳%以下，宜為3莫耳%以下，為1莫耳%以下再更佳。

### 【0024】

另外，就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，雖由來自二羧酸之構成單元與來自二胺之構成單元構成，但能含有來自二羧酸之構成單元及來自二胺之構成單元以外的構成單元、或末端基等其它部位。其它構成單元可例示：來自 $\epsilon$ -己內醯胺、戊內醯胺、月桂內醯胺、十一內醯胺等內醯胺之構成單元；來自11-胺基十一烷酸、12-胺基十二烷酸等胺基羧酸之構成單元，但不限於此。此外，本實施形態之聚醯胺樹脂中，有時也會含有合成所使用的添加劑等微量成分。

本實施形態之聚醯胺樹脂宜為70質量%以上，更佳為80質量%以上，再更佳為90質量%以上，又更佳為95質量%以上，再更佳為98質量%以上係由來自二羧酸之構成單元及來自二胺之構成單元構成。

#### 【0025】

<聚醯胺樹脂的物性>

然後，針對本實施形態之聚醯胺樹脂的物性進行記述。

本實施形態之聚醯胺樹脂依循差示掃描熱量測定測得的熔點宜為250°C以上，為260°C以上更佳，為270°C以上再更佳。藉由設定為前述下限值以上，會有可有效地減少在使用了本實施形態之聚醯胺樹脂的成形品實施低鉛及/或無鉛焊接時之成形品的變形及/或表面粗糙之傾向。前述熔點又宜為330°C以下，為321°C以下更佳，為316°C以下再更佳，為313°C以下又更佳，為307°C以下再更佳。藉由設定為前述上限值以下，會有可更為降低質量減少率，且可更為改善成形時之熱安定性之傾向。

熔點係依循後述實施例所記載之方法予以測定。

#### 【0026】

就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，依循差示掃描熱量測定測得的玻璃轉移溫度宜為90°C以上，為95°C以上更佳，為100°C以上再更佳，為105°C以上又更佳，為110°C以上再更佳。藉由設定為前述下限值以上，即使在高溫環境仍可更有效地維持高的彈性模量。前述玻璃轉移溫度又宜為200°C以下，為190°C以下更佳，為180°C以下再更佳，為170°C以下又更佳，為160°C以下再更佳。藉由設定為前述上限值以下，會有熔融時之流動性變高，且更為改善成形性之傾向。

玻璃轉移溫度係依循後述實施例所記載之方法予以測定。

#### 【0027】

就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，依循差示掃描熱量測定測得的昇溫結晶化溫度(Tch)宜為270°C以下，為260°C以下更佳，為250°C以下再更佳，為240°C以下又更佳，為230°C以下再更佳，為220°C以下又更佳。藉由設定為前述上限值以下，會有射出成形時在模具內容易結晶化，可縮短成形週期之傾向。前述昇溫結晶化溫度又宜為100°C以上，為150°C以上更佳，為180°C以上再更佳，為200°C以上又更佳。藉由設定為前述下限值以上，會有成形品的外觀更為良好之傾向。

昇溫結晶化溫度係依循後述實施例所記載之方法予以測定。

#### 【0028】

就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，昇溫結晶化溫度與玻璃轉移溫度的溫度差(Tch-Tg)之下限值宜為20°C以上，為40°C以上更佳，為60°C以上再更佳，為70°C以上又更佳。藉由設定為前述下限值以上，會有成形品的外觀更為良好之傾向。

就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，昇溫結晶化溫度與玻璃轉移溫度的溫度差(Tch-Tg)之上限值宜為120°C以下，為100°C以下更佳，為92°C以下再更佳，為

90°C以下又更佳，為89°C以下再更佳，為85°C以下又更佳，為80°C以下特佳。藉由設定為前述上限值以下，會有射出成形時在模具內容易結晶化，可更為縮短成形週期之傾向。

#### 【0029】

就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，利用DSC測定進行評價之溶解峰部的面積即溶解焓變化( $\Delta H$ )宜為高。具體而言，前述 $\Delta H$ 宜為10J/g以上，為18J/g以上更佳，為20J/g以上再更佳，為25J/g以上又更佳，為30J/g以上再更佳。藉由設定為前述下限值以上，會有即使在高溫環境仍可維持更高強度之傾向。又，前述 $\Delta H$ 宜為60J/g以下，為50J/g以下更佳，為45J/g以下再更佳。藉由設定為前述上限值以下，會有成形收縮率變得更小之傾向。

溶解焓變化( $\Delta H$ )係依循後述實施例所記載之方法予以測定。

#### 【0030】

就本實施形態之聚醯胺樹脂而言，在熔點+25°C之溫度加熱30分鐘後之質量減少率宜低。具體而言，前述質量減少率宜為5%以下，為4%以下更佳，為3%以下再更佳，為2%以下又更佳，為1%以下再更佳。藉由設定為前述上限值以下，會有更為改善成形時之熱安定性，並更為改善成形性之傾向。前述質量減少率的下限值宜為0%，但0.01%以上較實際。

質量減少率係依循後述實施例所記載之方法予以測定。

#### 【0031】

本實施形態之聚醯胺樹脂宜使用含有磷原子之化合物作為觸媒並利用熔融聚縮合(熔融聚合)法或加壓鹽法來製造，利用加壓鹽法來製造更佳。就熔融聚縮合法而言，宜為在已熔融之原料二羧酸中滴加原料二胺同時於加壓下進行昇

溫，邊去除縮合水邊使其聚合之方法。就加壓鹽法而言，宜為將由原料二胺與原料二羧酸構成的鹽在水的存在下，於加壓下進行昇溫，邊去除添加的水及縮合水邊使其以熔融狀態進行聚合之方法。

含有磷原子之化合物具體可列舉：二甲基次磷酸、苯基甲基次磷酸等次磷酸化合物；次磷酸、次磷酸鈉、次磷酸鉀、次磷酸鋰、次磷酸鎂、次磷酸鈣、次磷酸乙酯等次磷酸化合物；磷酸、磷酸鈉、磷酸鋰、磷酸鉀、磷酸鎂、磷酸鈣、苯基磷酸、乙基磷酸、苯基磷酸鈉、苯基磷酸鉀、苯基磷酸鋰、苯基磷酸二乙酯、乙基磷酸鈉、乙基磷酸鉀等磷酸化合物；亞磷酸、亞磷酸鈉、亞磷酸鋰、亞磷酸鉀、亞磷酸鎂、亞磷酸鈣、苯基亞磷酸、苯基亞磷酸鈉、苯基亞磷酸鉀、苯基亞磷酸鋰、苯基亞磷酸乙酯等亞磷酸化合物；亞磷酸、亞磷酸氫鈉、亞磷酸鈉、亞磷酸鋰、亞磷酸鉀、亞磷酸鎂、亞磷酸鈣、亞磷酸三乙酯、亞磷酸三苯酯、焦亞磷酸等亞磷酸化合物等，宜為次亞磷酸鈉及次亞磷酸鈣，為次磷酸鈣更佳。使用次磷酸鈣的話，會有得到的聚醯胺樹脂之耐熱性更為改善之傾向。

這些含有磷原子之化合物可使用1種或組合使用2種以上。

含磷原子之化合物的添加量宜為聚醯胺樹脂中之磷原子濃度成為0.01~0.1質量之量。

### 【0032】

本實施形態中，除了含有磷原子之化合物之外，還可添加聚合速度調整劑。聚合速度調整劑可列舉：鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、鹼金屬乙酸鹽及鹼土金屬乙酸鹽，宜為鹼金屬乙酸鹽。

鹼金屬原子係例示：鈉、鉀及鋰，宜為鈉。鹼土金屬原子係例示：鈣及鎂。

聚合速度調整劑之具體例可列舉：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銻、氫氧化銻、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鋇、乙酸鋰、乙酸鈉、乙酸鉀、乙酸銻、乙酸銻、乙酸鎂、乙酸鈣、乙酸鋇、乙酸鋇。它們之中，宜為選自於氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂、氫氧化鈣、乙酸鈉、乙酸鉀及乙酸鈣中之至少1種，為選自於乙酸鈉、乙酸鉀及乙酸鈣中之至少1種更佳，為乙酸鈉再更佳。

這些聚合速度調整劑可僅使用1種或組合使用2種以上。

聚合速度調整劑的添加量宜為原料二胺與二羧酸之合計量的0.001~0.5質量%。

### 【0033】

#### <樹脂組成物>

本實施形態之聚醯胺樹脂可用來製成含有本實施形態之聚醯胺樹脂之樹脂組成物(以下有時稱為「本實施形態之樹脂組成物」)，且可進一步用來製成由本實施形態之樹脂組成物形成的成形品。

本實施形態之樹脂組成物可僅由1種或2種以上之本實施形態之聚醯胺樹脂構成，也可含有其它成分。

就其它成分而言，可因應需要添加本實施形態之聚醯胺樹脂以外的其它聚醯胺樹脂、聚醯胺樹脂以外的熱塑性樹脂、強化材(填充劑)、耐熱安定劑及耐氣候安定劑等抗氧化劑(尤其耐熱安定劑)、阻燃劑、阻燃助劑、脫模劑、滴落抑制劑、消光劑、紫外線吸收劑、塑化劑、抗靜電劑、抗著色劑、凝膠化抑制劑等添加劑。這些添加劑分別可為1種也可為2種以上。

### 【0034】

## &lt;&lt;其它聚醯胺樹脂&gt;&gt;

本實施形態之樹脂組成物能含有的其它聚醯胺樹脂可為脂肪族聚醯胺樹脂，亦可為半芳香族聚醯胺樹脂。

脂肪族聚醯胺樹脂係例示：聚醯胺6、聚醯胺66、聚醯胺46、聚醯胺6/66(由聚醯胺6成分及聚醯胺66成分構成的共聚物)、聚醯胺610、聚醯胺612、聚醯胺410、聚醯胺1010、聚醯胺11、聚醯胺12、聚醯胺9C(由係由1,9-壬二胺及2-甲基-1,8-辛二胺構成的混合二胺與1,4-環己烷二甲酸構成的聚醯胺)。

半芳香族聚醯胺樹脂係例示：聚醯胺4T、聚醯胺6T、聚醯胺6I、聚醯胺6T/6I、聚醯胺9T、聚醯胺10T、聚醯胺9N(由係由1,9-壬二胺及2-甲基-1,8-辛二胺構成的混合二胺與2,6-萘二甲酸構成的聚醯胺)等。

又，半芳香族聚醯胺樹脂係例示由來自二胺之構成單元與來自二羧酸之構成單元構成，且來自二胺之構成單元中有70莫耳%以上係來自間苯二甲胺及對苯二甲胺中之至少一者，來自二羧酸之構成單元中有70莫耳%以上係來自碳數4~20之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸之苯二甲胺系聚醯胺樹脂。具體而言，係例示：間苯二甲胺與己二酸之聚縮物即MXD6、間苯二甲胺與己二酸及間苯二甲酸之聚縮物即MXD6I、間苯二甲胺及對苯二甲胺與己二酸之聚縮物即MP6、間苯二甲胺與癸二酸之聚縮物即MXD10、間苯二甲胺及對苯二甲胺與癸二酸之聚縮物即MP10、對苯二甲胺與癸二酸之聚縮物即PXD10等。

此外，半芳香族聚醯胺樹脂亦例示：1,9-壬二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、及1,10-癸二胺中之至少1種與對苯二甲酸及/或萘二甲酸之聚縮物的聚醯胺樹脂。尤其，宜為1,9-壬二胺及2-甲基-1,8-辛二胺與萘二甲酸之聚縮物的聚醯胺樹脂。

【0035】

本實施形態之樹脂組成物含有其它聚醯胺樹脂時，其含量相對於本實施形態之聚醯胺樹脂100質量份，宜為1質量份以上，也可為10質量份以上，又，宜為100質量份以下，為50質量份以下更佳，為30質量份以下再更佳。本實施形態之樹脂組成物中，可僅含有1種其它聚醯胺樹脂，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量宜落在上述範圍內。

### 【0036】

<<聚醯胺樹脂以外的熱塑性樹脂>>

聚醯胺樹脂以外的熱塑性樹脂可例示：聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯等聚酯樹脂。這些聚醯胺樹脂以外的熱塑性樹脂分別可為1種也可為2種以上。

### 【0037】

<<抗氧化劑>>

本實施形態之樹脂組成物也可更含有抗氧化劑。藉由含有抗氧化劑，可獲得耐熱性優良的成形品。

抗氧化劑係例示包含有機抗氧化劑之態樣，更具體而言，係例示包含一級抗氧化劑及二級抗氧化劑的態樣。又，抗氧化劑係例示包含無機抗氧化劑之態樣。此外，也可含有有機抗氧化劑及無機抗氧化劑之兩者。

### 【0038】

一級抗氧化劑即所謂作為自由基捕捉劑而運作者，例如發揮捕捉因自氧化而生成的各種自由基並生成氫過氧化物之作用。一級抗氧化劑係例示：酚系抗氧化劑(宜為受阻酚系抗氧化劑)、胺系抗氧化劑。

二級抗氧化劑即所謂作為過氧化物分解劑而運作者，例如發揮將產生的氫過氧化物分解並使其轉化成安定的醇化合物之作用。二級抗氧化劑係例示：磷系抗氧化劑、硫系抗氧化劑。

藉由合併使用上述一級抗氧化劑及二級抗氧化劑，可使抗氧化功能連鎖地作用並使抗氧化效果更有效地顯現。尤其，合併使用酚系抗氧化劑(宜為受阻酚系抗氧化劑)及磷系抗氧化劑較理想。合併使用一級抗氧化劑及二級抗氧化劑時，宜為其比率係1：0.1~1：10(質量比)之混合物，為1：0.5~1：2之混合物再更佳。

### 【0039】

酚系抗氧化劑具體宜為受阻酚系抗氧化劑。在此，受阻酚系抗氧化劑係指例如苯基之OH基所鍵結的碳原子之兩側相鄰的碳原子中之至少一者具有體積龐大的取代基之具有受阻酚結構的化合物，就體積龐大的取代基而言，一般為三級丁基。受阻酚系抗氧化劑通常區分為受阻型及低受阻型，宜為受阻型。受阻型係苯基之OH基所鍵結的碳原子之兩側相鄰的碳原子分別具有體積龐大的取代基之化合物。另一方面，低受阻型係指苯基之OH基所鍵結的碳原子之兩側相鄰的碳原子之中僅一個具有體積龐大的取代基之受阻酚系抗氧化劑或兩端的碳原子之兩者不存在體積龐大的取代基之受阻酚系抗氧化劑。尤其本實施形態中，宜為具有2~6個受阻酚結構之受阻酚系抗氧化劑，具有2個受阻酚結構之受阻酚系抗氧化劑更佳。

又，本實施形態中，宜為具有醯胺鍵之受阻酚系抗氧化劑，為具有醯胺鍵之受阻型受阻酚系抗氧化劑更佳，為具有2~6個醯胺鍵及2~6個受阻型受阻酚結構之受阻酚系抗氧化劑再更佳，為具有2~6個二(三級丁基)-4-羥基苯基烷基羰基

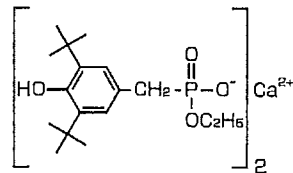
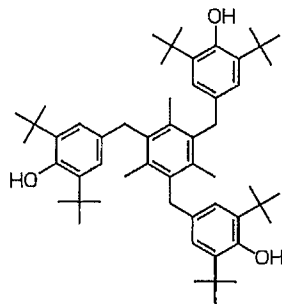
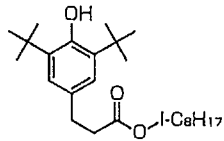
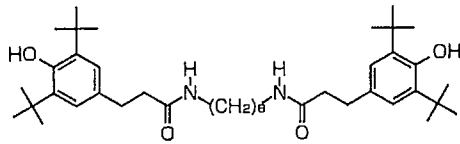
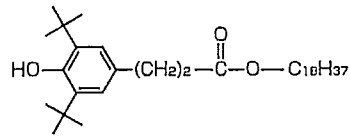
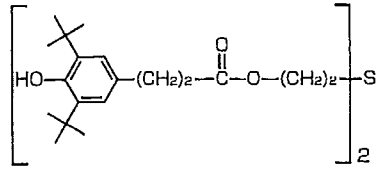
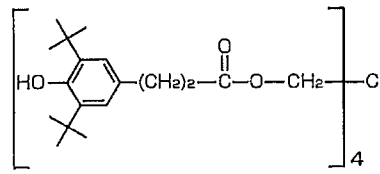
醯胺基之受阻酚系抗氧化劑(烷基鏈部分之碳數宜為1~5，為2~4更佳)又更佳，為N,N'-己烷-1,6-二基雙[3-(3,5-二(三級丁基)-4-羥基苯基丙醯胺]特佳。

就受阻型之受阻酚系抗氧化劑的市售品而言，宜為自BASF以Irganox系列形式販賣的抗氧化劑、或自ADEKA以ADK STAB 系列(例如AO-20、AO-50、AO-50F、AO-60、AO-60G、AO-330)形式販賣的抗氧化劑，宜為Irganox1098。

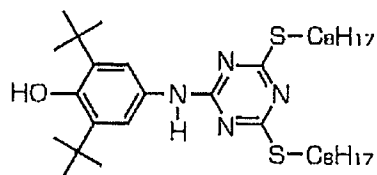
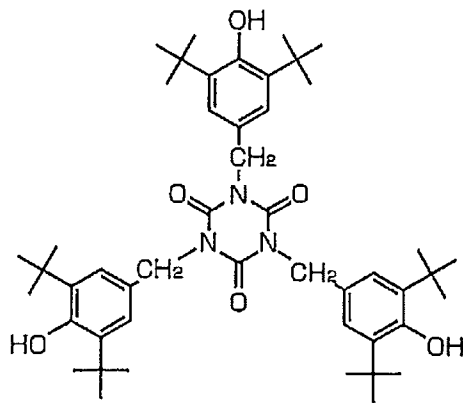
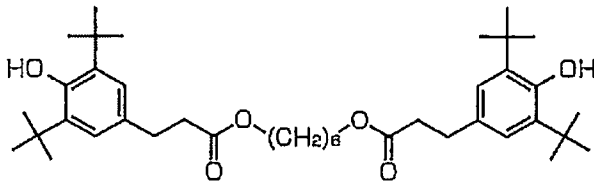
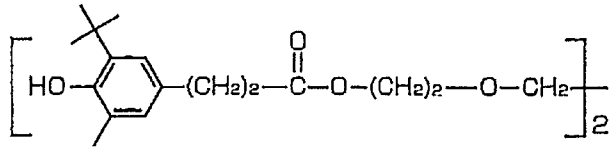
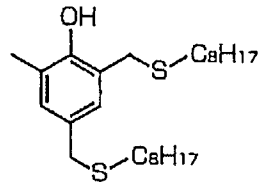
#### 【0040】

以下例示本實施形態可理想地使用之抗氧化劑，但本實施形態不限於此乃不言自明。

[化1]



[化2]



### 【0041】

胺系抗氧化劑可列舉：N,N'-二-2-萘基對苯二胺、N,N-二苯基乙二胺、N,N-二苯基乙醯脒、N,N-二苯基甲醯脒、N-苯基哌啶、二苄基乙二胺、三乙醇胺、啡噻吡、N,N'-二(二級丁基)對苯二胺、4,4'-四甲基-二胺基二苯甲烷、P,P'-二辛

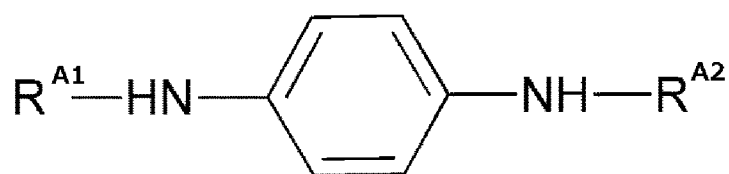
基-二苯胺、N,N'-雙(1,4-二甲基-戊基)對苯二胺、苯基- $\alpha$ -萘胺、苯基- $\beta$ -萘胺、4,4'-雙( $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)二苯胺、對(對甲苯磺醯胺)二苯胺、N-苯基-N'-異丙基-對苯二胺等胺；N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-對苯二胺等胺類及其衍生物、或胺與醛的反應產物、胺與酮的反應產物等。

本實施形態中，尤其宜為含有芳香環之胺系抗氧化劑，為含有2個以上(宜為2~5個)苯環之胺系抗氧化劑更佳。

宜為下式(A)表示之胺系抗氧化劑及式(B)表示之胺系抗氧化劑。

式(A)

[化3]



式(A)中， $R^{A1}$ 及 $R^{A2}$ 分別獨立地為烴基。

$R^{A1}$ 及 $R^{A2}$ 宜為烷基或芳基， $R^{A1}$ 及 $R^{A2}$ 中至少一者為芳基更佳。烷基及芳基也可具有取代基。芳基係例示苯基及萘基。

式(B)

[化4]



式(B)中， $R^{B1}$ 及 $R^{B2}$ 分別獨立地為含有芳香環之烴基。

$R^{B1}$ 及 $R^{B2}$ 宜為含有2個以上之芳香環的烴基，為含有2個芳香環之烴基更佳，為含有2個苯環之烴基再更佳，為2個苯環以碳數1~4之伸烷基連結而成的烴基又更佳。

式(A)表示之胺系抗氧化劑及式(B)表示之胺系抗氧化劑之分子量宜為200~1200，為300~600更佳。

式(A)表示之抗氧化劑之分子量宜為200~1200，為300~600更佳。

式(A)表示之化合物中，活性部位即胺有2處，據認為會有效地發揮本實施形態之效果。此外，在不悖離本實施形態之概念的範圍內，也可共聚合其它化合物。

#### 【0042】

磷系抗氧化劑係例示亞磷酸酯及磷酸酯，為亞磷酸酯更佳。

磷系抗氧化劑具體可列舉例如：磷酸一鈉、磷酸二鈉、磷酸三鈉、亞磷酸鈉、亞磷酸鈣、亞磷酸鎂、亞磷酸錳、新戊四醇型亞磷酸酯化合物、亞磷酸三辛酯、亞磷酸三月桂酯、辛基二苯基亞磷酸酯、亞磷酸參異癸酯、苯基二異癸基亞磷酸酯、苯基二(十三烷基)亞磷酸酯、二苯基異辛基亞磷酸酯、二苯基異癸基亞磷酸酯、二苯基(十三烷基)亞磷酸酯、亞磷酸三苯酯、亞磷酸三(十八烷基)酯、亞磷酸三癸酯、亞磷酸三(壬基苯基)酯、亞磷酸參(2,4-二(三級丁基)苯基)酯、亞磷酸參(2,4-二(三級丁基)-5-甲基苯基)酯、亞磷酸參(丁氧基乙基)酯、4,4'-亞丁基-雙(3-甲基-6-三級丁基苯基-四(十三烷基))二亞磷酸酯、四(C12~C15混合烷基)-4,4'-亞異丙基二苯基二亞磷酸酯、4,4'-亞異丙基雙(2-三級丁基苯基)-二(壬基)亞磷酸酯、亞磷酸參(聯苯)酯、四(十三烷基)-1,1,3-參(2-甲基-5-三級丁基-4-羥基苯基)丁烷二亞磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-三級丁基苯基)二亞磷酸酯、四(C1~C15混合烷基)-4,4'-亞異丙基二苯基二亞磷酸酯、參(單、二混合壬基)亞磷酸酯、4,4'-亞異丙基雙(2-三級丁基苯基)-二(壬基)亞磷酸酯、9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、參(3,5-二(三級丁基)-4-羥基苯基)亞磷酸

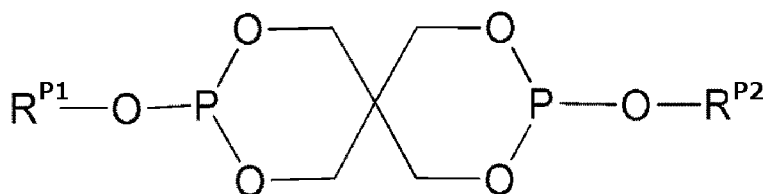
酯、氫化-4,4'-亞異丙基二苯基聚亞磷酸酯、雙(辛苯基)-雙(4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-三級丁基苯基))-1,6-己醇二亞磷酸酯、六(十三烷基)-1,1,3-參(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)二亞磷酸酯、參(4,4'-亞異丙基雙(2-三級丁基苯基))亞磷酸酯、參(1,3-硬脂醯氧基異丙基)亞磷酸酯、2,2-亞甲基雙(4,6-二(三級丁基)苯基)辛基亞磷酸酯、2,2-亞甲基雙(3-甲基-4,6-二(三級丁基)苯基)-2-乙基己基亞磷酸酯、肆(2,4-二(三級丁基)-5-甲基苯基)-4,4'-聯苯二亞磷酸酯、肆(2,4-二(三級丁基)苯基)-4,4'-聯苯二亞磷酸酯、6-[3-(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四(三級丁基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷雜庚環等。

#### 【0043】

本實施形態中，為下式(P)表示之磷系抗氧化劑特佳。

式(P)

[化5]



式(P)中， $R^{P1}$ 及 $R^{P2}$ 分別獨立地為烴基。

$R^{P1}$ 及 $R^{P2}$ 宜為芳基，為苯基更佳。芳基也可具有取代基。取代基係例示烴基，宜為烷基。前述取代基也可更具有烴基等取代基。

式(P)表示之化合物之分子量宜為400~1200，為500~800更佳。

#### 【0044】

硫系抗氧化劑可列舉：硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二硬脂酯、硫代二丙酸二肉豆蔻酯、硫代二丙酸月桂硬脂酯、新戊四醇肆(3-十二烷基硫代丙酸

酯)、新戊四醇肆(3-月桂基硫代丙酸酯)等,可使用例如:DSTP「Yoshitomi」、DLTP「Yoshitomi」、DLTOIB、DMTP「Yoshitomi」(以上,API CORPORATION 股份有限公司製)、Seenox 412S(SHIPRO KASEI 股份有限公司製)、Cyanox 1212(Siana Mid 公司製)、SUMILIZER TP-D(住友化學股份有限公司製)等市售品(均為商品名)。

#### 【0045】

無機系抗氧化劑係例示銅化合物及鹵化鹼。

本實施形態中可使用的銅化合物係例示鹵化銅(例如碘化銅、溴化銅、氯化銅)及乙酸銅,宜選自於碘化銅(I)、碘化銅(II)、溴化銅(I)、溴化銅(II)、乙酸銅(I)及乙酸銅(II)、氯化銅(I)、氯化銅(II)之中,選自於碘化銅、乙酸銅及氯化銅(I)更佳。

#### 【0046】

本實施形態中可使用的鹵化鹼係指鹼金屬的鹵化物。鹼金屬宜為鉀及鈉,為鉀更佳。又,鹵素原子宜為碘、溴、氯,為碘更佳。本實施形態使用的鹵化鹼之具體例係例示:碘化鉀、溴化鉀、氯化鉀及氯化鈉。

#### 【0047】

又,銅化合物及鹵化鹼宜組合使用。組合銅化合物及鹵化鹼時,宜為銅化合物:鹵化鹼之1:3~1:15(質量比)的混合物,為1:4~1:8之混合物更佳。

組合銅化合物及鹵化鹼時,亦可參酌日本特表2013-513681號公報之段落0046~0048的記載,並將這些內容納入本發明說明書中。

#### 【0048】

又，就上述以外的抗氧化劑而言，也可使用銅錯合物與含有鹵素之磷酸鹽的混合物，亦可使用該銅錯合物與含有鹵素之磷酸鹽的混合物及上述抗氧化劑的混合物，可採用日本特表2019-532168號公報之段落0025~0039所記載之抗氧化劑，並將這些內容納入本說明書中。

**【0049】**

又，也可使用多元醇作為上述以外的抗氧化劑，亦可使用該多元醇與上述抗氧化劑之混合物，可採用日本特表2013-538927號公報之段落0039~0045及日本特表2014-525506號公報之段落0083~0085所記載之抗氧化劑，並將這些內容納入本說明書中。

**【0050】**

又，也可使用金屬氰化物鹽作為上述以外的抗氧化劑，亦可使用該金屬氰化物鹽與上述抗氧化劑之混合物，可採用WO2018/101163號公報之段落0018~0019所記載之抗氧化劑，並將這些內容納入本說明書中。

**【0051】**

上述之外，就抗氧化劑而言，可採用日本專利6466632號公報之段落0025~0030所記載之抗氧化劑、日本特開2016-074804號公報之段落0017~0020所記載之抗氧化劑、日本特開2021-038370號公報之段落0044~0048所記載之抗氧化劑、日本特開2012-179911號公報之段落0043~0056記載之抗氧化劑、日本特開2020-033539號公報之段落0045~0056記載之抗氧化劑、國際公開第2010/143638號之段落0030~0038所記載之抗氧化劑，並將這些內容納入本說明書中。

**【0052】**

本實施形態之樹脂組成物含有抗氧化劑時，其含量相對於聚醯胺樹脂100質量份，宜為0.01質量份以上，為0.05質量份以上更佳，為0.1質量份以上再更佳，為0.2質量份以上又更佳，為0.4質量份以上再更佳。藉由設定為前述下限值以上，會有改善熱老化後之重量平均分子量的保持率，並改善機械強度的保持率之傾向。又，前述含量相對於聚醯胺樹脂100質量份，宜為10.0質量份以下，為5.0質量份以下更佳，為3.0質量份以下再更佳，為2.0質量份以下又更佳，為1.5質量份以下再更佳。藉由設定為前述上限值以下，會有成形時的散逸氣體變少，因此模具之污染變少，並改善連續生產性之傾向。

本實施形態之樹脂組成物中，可僅含有1種抗氧化劑，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量宜落在上述範圍內。

#### 【0053】

##### <<阻燃劑>>

本實施形態之樹脂組成物中，也可含有阻燃劑。藉由含有阻燃劑，可使阻燃性改善。

阻燃劑係例示：磷系阻燃劑、鹵素系阻燃劑、有機金屬鹽系阻燃劑，宜為磷系阻燃劑及鹵素系阻燃劑，為磷系阻燃劑更佳。

#### 【0054】

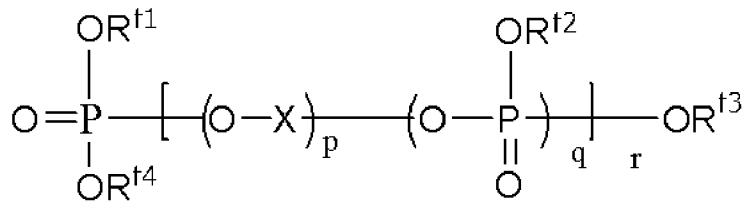
磷系阻燃劑可列舉例如：乙基次磷酸金屬鹽、二乙基次磷酸金屬鹽、多聚磷酸三聚氰胺、縮合磷酸酯、磷氮烯化合物等，其中，宜為縮合磷酸酯或磷氮烯。又，為了抑制成形時的氣體、模具沉積之發生、阻燃劑之滲出，也可摻合和磷系阻燃劑相容性優良的熱塑性樹脂。如此的熱塑性樹脂宜為聚苯醚樹脂、聚碳酸酯樹脂、苯乙烯系樹脂。

## 【0055】

縮合磷酸酯宜為下述式(FP1)表示之化合物。

式(FP1)

[化6]



式(FP1)中， $\text{R}^{\text{f1}}$ 、 $\text{R}^{\text{f2}}$ 、 $\text{R}^{\text{f3}}$ 及 $\text{R}^{\text{f4}}$ 分別獨立地表示氫原子或有機基。惟，排除 $\text{R}^{\text{f1}}$ 、 $\text{R}^{\text{f2}}$ 、 $\text{R}^{\text{f3}}$ 及 $\text{R}^{\text{f4}}$ 全部為氫原子的情況。 $\text{X}$ 表示2價有機基， $p$ 為0或1， $q$ 表示1以上之整數， $r$ 表示0或1以上之整數。

## 【0056】

上述式(FP1)中，有機基可列舉烷基、環烷基、芳基。又，也可具有烷基、烷氧基、烷基硫基、芳基、芳氧基、芳基硫基、鹵素原子、鹵化芳基等取代基。又，亦可為將這些取代基組合而成的基、或將這些取代基利用氧原子、硫原子、氮原子等進行鍵結來組合而成的基等。又，2價有機基係指從上述有機基中排除1個氫原子而成的2價之基。可列舉例如：伸烷基、伸苯基、經取代之伸苯基、如從雙酚類衍生之類的多核伸苯基等。這些各種基的化學式量宜為15~300，為15~200更佳，為15~100再更佳。

## 【0057】

上述式(FP1)表示之縮合磷酸酯之具體例係例示例如：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三甲酚基苯酯、磷酸辛基二苯酯、磷酸二異丙苯基酯，磷酸參(氯乙基)酯、磷酸參(二氯

丙基)酯、磷酸參(氯丙基)酯、磷酸雙(2,3-二溴丙基)酯、2,3-二氯磷酸雙(2,3-二溴丙基)酯、磷酸雙(氯丙基)單辛酯、磷酸雙酚A四苯酯、二磷酸雙酚A四甲酚酯、二磷酸雙酚A四(二甲苯基)酯、二磷酸對苯二酚四苯酯、磷酸對苯二酚四甲酚酯、二磷酸對苯二酚四(二甲苯基)酯等各種縮合磷酸酯。

又，就市售的縮合磷酸酯而言，例如由大八化學工業(股)以「CR733S」(間苯二酚雙(二苯基磷酸酯))、「CR741」(雙酚A雙(二苯基磷酸酯))、「PX-200」(間苯二酚雙(二(二甲苯基)磷酸酯))等商品名販賣；由旭電化工業(股)以「ADK STAB FP-700」(2,2-雙(對羥基苯基)丙烷-三氯氧化磷聚縮物(聚合度1~3)之苯酚縮合物)等商品名販賣，可輕易取得。

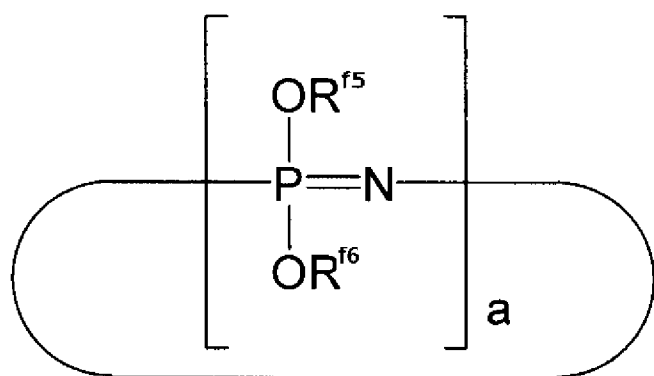
#### 【0058】

磷氮烯化合物係分子中具有-P=N-鍵結之有機化合物，宜為選自於式(FP2)表示之環狀磷氮烯化合物、式(FP3)表示之鏈狀磷氮烯化合物、以及交聯磷氮烯化合物構成之群組中之至少1種化合物，該交聯磷氮烯化合物係選自於由式(FP2)及式(FP3)構成之群組中之至少1種磷氮烯化合物經交聯基交聯而成。

#### 【0059】

式(FP2)

[化7]

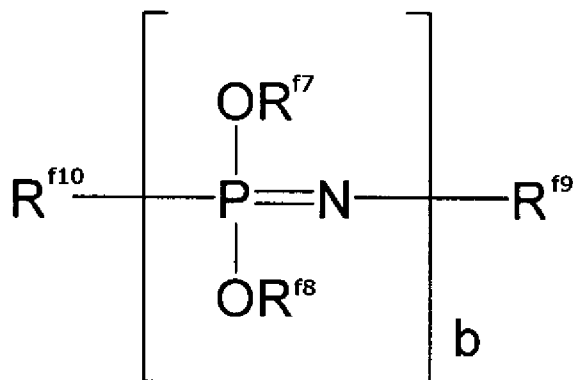


式(FP2)中，a為3~25之整數， $R^{f5}$ 及 $R^{f6}$ 可為相同或相異，表示烷基、環烷基、烯基、炔基、烯丙氧基、胺基、羥基、芳基或烷基芳基。

**【0060】**

式(FP3)

[化8]



式(FP3)中，b為3~10000之整數， $R^{f7}$ 及 $R^{f8}$ 可為相同或相異，表示烷基、環烷基、烯基、炔基、烯丙氧基、胺基、羥基、芳基或烷基芳基。

$R^{f9}$ 表示選自於 $-\text{N}=\text{P}(\text{OR}^{f7})_3$ 基、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OR}^{f8})_3$ 基、 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OR}^{f7}$ 基、 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OR}^{f8}$ 基中之至少1種， $R^{f10}$ 表示選自於 $-\text{P}(\text{OR}^{f7})_4$ 基、 $-\text{P}(\text{OR}^{f8})_4$ 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{f7})_2$ 基、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{f8})_2$ 基中之至少1種。

**【0061】**

式(FP2)及式(FP3)中，烷基可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、三級丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基等，宜為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、三級丁基、戊基、己基等碳數1~6之烷基，為甲基、乙基、丙基等碳數1~4之烷基特佳。

**【0062】**

環烷基可列舉例如：環戊基、環己基等碳數5~14之環烷基，宜為碳數5~8之環烷基。

**【0063】**

烯基可列舉例如：乙烯基、烯丙基等碳數2~8之烯基。環烯基可列舉例如：環戊烯基、環己烯基等碳數5~12之環烯基。

**【0064】**

炔基也可列舉例如：乙炔基、丙炔基等碳數2~8之炔基或乙炔基苯基等具有芳基作為取代基之炔基等。

**【0065】**

芳基可列舉例如：苯基、甲基苯基(亦即甲苯基)、二甲基苯基(亦即二甲苯基)、三甲基苯基、萘基等碳數6~20之芳基，其中宜為碳數6~10之芳基，為苯基特佳。

**【0066】**

烷基芳基可列舉例如：苄基、苯乙基、苯基丙基等碳數6~20之芳烷基，其中宜為碳數7~10之芳烷基，為苄基特佳。

**【0067】**

其中，式(FP2)中的 $R^{f5}$ 及 $R^{f6}$ 、式(FP3)中的 $R^{f7}$ 及 $R^{f8}$ 宜為芳基、芳基烷基，為芳基更佳，為苯基再更佳。藉由使用如此的芳香族膦氮烯，可有效地提高得到的樹脂組成物之熱安定性。

**【0068】**

式(FP2)及式(FP3)表示之環狀及/或鏈狀膦氮烯化合物可例示例如：苯氧基膦氮烯、鄰甲苯基氧基膦氮烯、間甲苯基氧基膦氮烯、對甲苯基氧基膦氮烯等(聚)

甲基氧基磷氮烯；鄰,間二甲苯基氧基磷氮烯、鄰,對二甲苯基氧基磷氮烯、間,對二甲苯基氧基磷氮烯等(聚)二甲苯基氧基磷氮烯；鄰,間,對三甲基苯氧基磷氮烯、苯氧基鄰甲基氧基磷氮烯、苯氧基間甲基氧基磷氮烯、苯氧基對甲基氧基磷氮烯等(聚)苯氧基甲基氧基磷氮烯；苯氧基鄰,間二甲苯基氧基磷氮烯、苯氧基鄰,對二甲苯基氧基磷氮烯、苯氧基間,對二甲苯基氧基磷氮烯等(聚)苯氧基甲基氧基二甲苯基氧基磷氮烯；苯氧基鄰,間,對三甲基苯氧基磷氮烯等，宜為環狀及/或鏈狀苯氧基磷氮烯等。

### 【0069】

就式(FP2)表示之環狀磷氮烯化合物而言， $R^{f5}$ 及 $R^{f6}$ 為苯基之環狀苯氧基磷氮烯特佳。如此的環狀苯氧基磷氮烯化合物可列舉例如從使氯化銨及五氯化磷在120~130°C之溫度進行反應而得的環狀及直鏈狀之氯磷氮烯混合物將六氯環三磷氮烯、八氯環四磷氮烯、十氯環五磷氮烯等環狀之氯磷氮烯取出後，以苯氧基取代而得之六苯氧基環三磷氮烯、八苯氧基環四磷氮烯、十苯氧基環五磷氮烯等化合物。又，前述環狀苯氧基磷氮烯化合物宜為式(FP2)中之a為3~8之整數的化合物，也可為a不同的化合物之混合物。

### 【0070】

上述a的平均宜為3~5，為3~4更佳。又，其中，宜為a=3者佔50質量%以上、a=4者佔10~40質量%、a=5以上者合併佔30質量%以下之化合物的混合物。

### 【0071】

就式(FP3)表示之鏈狀磷氮烯化合物而言， $R^{f7}$ 及 $R^{f8}$ 為苯基之鏈狀苯氧基磷氮烯特佳。如此的鏈狀苯氧基磷氮烯化合物可列舉例如藉由將以上述方法獲得之六氯環三磷氮烯於220~250°C之溫度進行開環聚合，並將得到的聚合度3~10000

之直鏈狀二氯磷氮烯以苯氧基取代而得的化合物。前述直鏈狀苯氧基磷氮烯化合物於式(FP3)中之b宜為3~1000，為3~100更佳，為3~25再更佳。

#### 【0072】

交聯磷氮烯化合物可列舉例如：具有4,4'-磺醯基二伸苯基(亦即雙酚S殘基)之交聯結構的化合物、具有2,2-(4,4'-二伸苯基)亞異丙基之交聯結構的化合物、具有4,4'-氧基二伸苯基之交聯結構的化合物、具有4,4'-硫代二伸苯基之交聯結構的化合物等具有4,4'-二伸苯基之交聯結構的化合物等。

#### 【0073】

又，就交聯磷氮烯化合物而言，考慮阻燃性之觀點，式(FP3)中 $R^{f7}$ 、 $R^{f8}$ 為苯基之環狀苯氧基磷氮烯化合物經上述交聯基交聯而成的交聯苯氧基磷氮烯化合物、或式(FP3)中 $R^{f7}$ 、 $R^{f8}$ 為苯基之鏈狀苯氧基磷氮烯化合物經上述交聯基交聯而成的交聯苯氧基磷氮烯化合物較理想，為環狀苯氧基磷氮烯化合物經上述交聯基交聯而成的交聯苯氧基磷氮烯化合物更佳。

又，交聯苯氧基磷氮烯化合物中的伸苯基之含量，以式(FP2)表示之環狀磷氮烯化合物及/或式(FP3)表示之鏈狀苯氧基磷氮烯化合物中之全部苯基及伸苯基数為基準計，通常為50~99.9%，宜為70~90%。又，前述交聯苯氧基磷氮烯化合物為其分子內不具有自由羥基之化合物特佳。

#### 【0074】

本實施形態中，考慮樹脂組成物之阻燃性及機械特性之觀點，磷氮烯化合物宜為選自於由式(FP2)表示之環狀苯氧基磷氮烯化合物、及上述式(FP2)表示之環狀苯氧基磷氮烯化合物經交聯基交聯而成的交聯苯氧基磷氮烯化合物構成的群組中之至少1種。

膦氮烯化合物之市售品係例示：FP-110，伏見製藥公司製。

#### 【0075】

鹵素系阻燃劑宜為溴系阻燃劑及氯系阻燃劑，為溴系阻燃劑更佳。

溴系阻燃劑係例示：六溴環十二烷、十溴二苯醚、八溴二苯醚、四溴雙酚A、雙(三溴苯氧基)乙烷、雙(五溴苯氧基)乙烷、四溴雙酚A環氧樹脂、四溴雙酚A碳酸酯、伸乙基(雙四溴酞)醯亞胺、伸乙基雙五溴二苯、參(三溴苯氧基)三吡、雙(二溴丙基)四溴雙酚A、雙(二溴丙基)四溴雙酚S、溴化聚苯醚(包含聚(二)溴伸苯基醚等)、溴化聚苯乙烯(包含聚二溴苯乙烯、聚三溴苯乙烯、交聯溴化聚苯乙烯等)、溴化聚碳酸酯等。

#### 【0076】

有機金屬鹽系阻燃劑宜為有機鹼金屬鹽化合物、有機鹼土金屬鹽化合物(以下，將鹼金屬及鹼土金屬稱為「鹼(土)金屬」)。又，有機金屬鹽系阻燃劑可列舉：磺酸金屬鹽、羧酸金屬鹽、硼酸金屬鹽、磷酸金屬鹽等，考慮添加到芳香族聚碳酸酯樹脂時的熱安定性之觀點，宜為磺酸金屬鹽，為全氟烷磺酸金屬鹽特佳。

#### 【0077】

磺酸金屬鹽可列舉：磺酸鋰(Li)鹽、磺酸鈉(Na)鹽、磺酸鉀(K)鹽、磺酸銣(Rb)鹽、磺酸銫(Cs)鹽、磺酸鎂(Mg)鹽、磺酸鈣(Ca)鹽、磺酸銦(Sr)鹽、磺酸鋇(Ba)鹽等，其中。為磺酸鈉(Na)鹽、磺酸鉀(K)鹽特佳。

#### 【0078】

如此的磺酸金屬鹽可列舉例如：二苯基砒-3,3'-二磺酸二鉀、二苯基砒-3-磺酸鉀、苯磺酸鈉、(聚)苯乙烯磺酸鈉、對甲苯磺酸鈉、(分支)十二烷基苯磺酸鈉、

三氯苯磺酸鈉、苯磺酸鉀、苯乙烯磺酸鉀、(聚)苯乙烯磺酸鉀、對甲苯磺酸鉀、(分支)十二烷基苯磺酸鉀、三氯苯磺酸鉀、苯磺酸銻、(聚)苯乙烯磺酸銻、對甲苯磺酸銻、(分支)十二烷基苯磺酸銻、三氯苯磺酸銻等芳香族磺酸鹼(土)金屬鹽化合物；全氟丁烷磺酸鉀等全氟烷磺酸鹼金屬鹽等全氟烷磺酸金屬鹽(烷的碳數宜為2~6)。其中，尤其二苯基砷-3,3'-二磺酸二鉀、二苯基砷-3-磺酸鉀、對甲苯磺酸鈉、對甲苯磺酸鉀、全氟丁烷磺酸鉀由於透明性、阻燃性之平衡優良，故較理想，為全氟丁烷磺酸鉀等全氟烷磺酸金屬鹽特佳。

### 【0079】

本實施形態之樹脂組成物含有阻燃劑時，其含量相對於聚醯胺樹脂100質量份，宜為0.01質量份以上，為1質量份以上更佳，為5質量份以上再更佳，為6質量份以上特佳，為7質量份以上又更佳。又，前述阻燃劑的含量相對於聚醯胺樹脂100質量份，宜為50質量份以下，為40質量份以下更佳，為35質量份以下特佳，為30質量份以下又更佳。

本實施形態之樹脂組成物中，可僅含有1種阻燃劑，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量宜落在上述範圍內。

### 【0080】

<<阻燃助劑>>

本實施形態之樹脂組成物中還可摻合阻燃助劑。

阻燃助劑可列舉：銻系化合物、錫酸鋅、氧化銅、氧化鎂、氧化鋅、氧化鋁、氧化銻、氧化錫、氧化鐵、氧化鈦、氧化鋁、硼酸鋅等，宜為銻系化合物、錫酸鋅。尤其，使用磷系阻燃劑時，錫酸鋅較理想，使用鹵素系阻燃劑時，銻系化合物較理想。

**【0081】**

錫酸鋅中，就錫酸鋅而言，宜為三氧化錫鋅( $\text{ZnSnO}_3$ )及六氫氧化錫鋅( $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ )中之至少任1種。

銻系化合物為含有銻之化合物，係對阻燃性有貢獻之化合物。具體可列舉：三氧化銻( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、四氧化銻、五氧化銻( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )等氧化銻；銻酸鈉、磷酸銻等。其中，氧化銻由於耐濕熱性優良，故較理想。可使用三氧化銻再更佳。

**【0082】**

阻燃助劑的含量宜以阻燃劑：阻燃助劑為1：0.05~2.0(質量比)的比例使用，以1：0.2~1.0的比例使用更佳。

本實施形態之樹脂組成物中，可僅含有1種阻燃助劑，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量宜落在上述範圍內。

**【0083】**

<<強化材(填充劑)>>

本實施形態之樹脂組成物也可含有強化材，強化材宜以5.0~60.0質量%的比例包含在樹脂組成物中。

本實施形態中可使用的強化材之種類等並無特別限制，為纖維、填料、薄片、珠粒等中任一者皆可，但宜為纖維。

**【0084】**

強化材為纖維時，可為短纖維，也可為長纖維。

強化材為短纖維、或填料、珠粒等時，本實施形態之樹脂組成物係例示：丸粒、將前述丸粒予以粉末化而成者、及由前述丸粒成形之薄膜等。

強化材為長纖維時，強化材係例示所謂UD材(Uni-Directional，單向)用之長纖維、織造物及編製物等片材狀之長纖維等。使用這些長纖維時，可使本實施形態之樹脂組成物中除了強化材以外的成分含浸於前述片材狀之長纖維即強化材中，並製成片材狀之樹脂組成物(例如預浸體)。

#### 【0085】

強化材的原料可列舉：玻璃、碳(碳纖維等)、氧化鋁、硼、陶瓷、金屬(鋼等)、石棉、黏土、沸石、鈦酸鉀、硫酸鋇、氧化鈦、氧化矽、氧化鋁、氫氧化鎂等無機物；及植物(包含洋麻(Kenaf)、竹等)、聚芳醯胺(aramid)、聚甲醛、芳香族聚醯胺、聚對伸苯基苯并雙呋啶、超高分子量聚乙烯等有機物等，宜為玻璃。

#### 【0086】

本實施形態之樹脂組成物就強化材而言，宜含有玻璃纖維。

玻璃纖維係選自於A玻璃、C玻璃、E玻璃、R玻璃、D玻璃、M玻璃、S玻璃等玻璃組成，為E玻璃(無鹼玻璃)特佳。

玻璃纖維係於長度方向上直角地裁切而成之剖面形狀為真圓狀或多角形狀之纖維狀的材料。玻璃纖維之單纖維的數目平均纖維徑通常為1~25 $\mu\text{m}$ ，宜為5~17 $\mu\text{m}$ 。藉由將數目平均纖維徑設定在1 $\mu\text{m}$ 以上，會有更為改善樹脂組成物之成形加工性的傾向。藉由將數目平均纖維徑設定在25 $\mu\text{m}$ 以下，會有改善得到的成形體之外觀也改善補強效果之傾向。玻璃纖維可為單纖維或將多根單纖維扭捻揉合而成者。

玻璃纖維之形態為將單纖維或多根扭捻揉合而成者連續地捲繞而成的玻璃粗紗、切齊成長度1~10mm之短切股線(亦即數目平均纖維長為1~10mm之玻璃纖

維)、粉碎成長度約10~500 $\mu\text{m}$ 之輾磨纖維(亦即數目平均纖維長為10~500 $\mu\text{m}$ 之玻璃纖維)等中之任一皆可，但宜為切齊成長度1~10mm之短切股線。玻璃纖維也可合併使用形態不同者。

又，玻璃纖維亦宜為具有異形剖面形狀者。該異形剖面形狀係指纖維於長度方向上直角的剖面之長徑/短徑比所表示之扁平率，例如為1.5~10，其中宜為2.5~10，為2.5~8更佳，為2.5~5特佳。

#### 【0087】

玻璃纖維只要不會嚴重損及本實施形態之樹脂組成物的特性，則為了使其和樹脂成分之親和性改善，例如也可為經矽烷系化合物、環氧系化合物、胺甲酸酯系化合物等予以表面處理而成者、予以氧化處理而成者。

#### 【0088】

本實施形態所使用的強化材也可為具有導電性之強化材。具體係例示：金屬、金屬氧化物、導電性碳化合物及導電性聚合物，宜為導電性碳化合物。

金屬係例示由銅、鎳、銀、不鏽鋼構成者，宜為金屬填料、或不鏽鋼纖維、磁性填料。金屬氧化物係例示氧化鋁、氧化鋅，宜為氧化鋁纖維、氧化鋅奈米管件。導電性碳化合物宜為碳黑、KETJEN碳、石墨烯、石墨、富勒烯、碳奈米線圈、奈米碳管、碳纖維，為奈米碳管更佳。

又，亦宜為經金屬、或金屬氧化物、導電性碳化合物被覆而成之纖維等。例如例示經碳塗層而成的鈦酸鉀晶鬚、金屬被覆纖維等。

就其它強化材而言，可參酌日本特開2021-031633號公報之段落0033~0041之記載，並將該內容納入本說明書中。

#### 【0089】

本實施形態之樹脂組成物含有強化材(宜為玻璃纖維)時，其含量相對於聚醯胺樹脂100質量份，宜為10質量份以上，為20質量份以上更佳，為30質量份以上再更佳，為40質量份以上又更佳。藉由設定為前述下限值以上，會有得到的成形體之機械性強度更為上昇之傾向。又，前述強化材(宜為玻璃纖維)的含量相對於聚醯胺樹脂100質量份，宜為100質量份以下，為90質量份以下更佳，為85質量份以下再更佳，為80質量份以下又更佳，為75質量份以下再更佳。藉由設定為前述上限值以下，會有改善成形體外觀且更為改善樹脂組成物之流動性的傾向。

本實施形態之樹脂組成物中，可僅含有1種強化材(宜為玻璃纖維)，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量宜落在上述範圍內。

#### 【0090】

<<成核劑>>

本實施形態之樹脂組成物也可含有成核劑。藉由含有成核劑，可加快結晶化速度。

#### 【0091】

成核劑若為熔融加工時為未熔融，並於冷卻過程中能成為結晶之核者，則無特別限制，可為有機成核劑，也可為無機成核劑，宜為無機成核劑。

無機成核劑係例示：石墨、二硫化鋁、硫酸鋇、滑石(talc)、碳酸鈣、磷酸鈉、雲母及高嶺土(kaolin)，選自於滑石及碳酸鈣中之至少1種更佳，為滑石再更佳。

有機成核劑並無特別限制，可使用公知的成核劑，例如成核劑宜為選自於二亞苳基山梨糖醇系成核劑、壬九醇(nonitol)系成核劑、磷酸酯鹽系成核劑、松香系成核劑、苯甲酸金屬鹽系成核劑等中之至少1種。

成核劑之數目平均粒徑的下限值宜為0.1 $\mu\text{m}$ 以上。成核劑之數目平均粒徑的上限值宜為40 $\mu\text{m}$ 以下，為30 $\mu\text{m}$ 以下更佳，為28 $\mu\text{m}$ 以下又更佳，為15 $\mu\text{m}$ 以下再更佳，為10 $\mu\text{m}$ 以下又更佳。藉由將數目平均粒徑設定在40 $\mu\text{m}$ 以下，由於比起成核劑之摻含量，待成為核的成核劑之數量變多，故會有結晶結構更為安定化之傾向。

#### 【0092】

本實施形態之樹脂組成物中的成核劑的含量相對於聚醯胺樹脂100質量份，為超過0.01質量份，宜為0.05質量份以上，為0.1質量份以上更佳，為0.3質量份以上再更佳，為0.7質量份以上又更佳。藉由設定為前述下限值以上，可使樹脂組成物之結晶狀態更充分地安定。又，本實施形態之樹脂組成物中的成核劑的含量相對於聚醯胺樹脂100質量份，為10質量份以下，宜為5質量份以下，為3質量份以下更佳，也可為2質量份以下。

本實施形態之樹脂組成物含有成核劑時，可僅含有1種成核劑，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量宜落在上述範圍內。

#### 【0093】

<<脫模劑>>

本實施形態之樹脂組成物也可含有脫模劑。

脫模劑可列舉例如：脂肪族羧酸、脂肪族羧酸的鹽、脂肪族羧酸與醇之酯、數目平均分子量200~15,000之脂肪族烴化合物、聚矽氧烷系矽油、酮蠟、Light

Amide等，宜為脂肪族羧酸、脂肪族羧酸的鹽、脂肪族羧酸與醇之酯，為脂肪族羧酸的鹽更佳。

脫模劑的詳細內容可參酌日本特開2018-095706號公報之段落0055~0061之記載，並將這些內容納入本說明書中。

本實施形態之樹脂組成物含有脫模劑時，其含量在樹脂組成物中，宜為0.05~3質量%，為0.1~0.8質量%更佳，為0.2~0.6質量%再更佳。

本實施形態之樹脂組成物中，可僅含有1種脫模劑，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量宜落在上述範圍內。

#### 【0094】

##### <樹脂組成物的製造方法>

本實施形態之樹脂組成物的製造方法並無特別限制，可廣泛地採用公知的熱塑性樹脂組成物的製造方法。具體而言，可藉由將各成分使用轉鼓、亨舍爾混合機(Henschel mixer)等各種混合機事先混合後，利用班布瑞混合機、輥、布氏混合機(Brabender)、單軸擠壓機、雙軸擠壓機、捏合機等進行熔融混練來製造樹脂組成物。

#### 【0095】

又，例如也可不事先將各成分混合或僅將一部分之成分事先混合，再使用進料器供給予擠壓機並進行熔融混練來製造本實施形態之樹脂組成物。此外，例如也可藉由把將一部分之成分事先混合並供給予擠壓機來進行熔融混練而得的樹脂組成物製成母料，並將該母料和殘留的成分再次混合並進行熔融混練來製造本實施形態之樹脂組成物。

#### 【0096】

**<成型品>**

從本實施形態之聚醯胺樹脂或本實施形態之樹脂組成物形成成型品。

將成型品予以成形之方法並無特別限制，可採用習知的成形法，可列舉例如：射出成形法、射出壓縮成形法、擠壓成形法、異形擠壓法、轉移成形(transfer molding)法、中空成形法、氣體輔助中空成形法、吹塑成形法、擠壓吹塑成形、IMC(模內塗佈成形)成形法、旋轉成形法、多層成形法、2色成形法、嵌入成形法、夾心成形法、起泡成形法、加壓成形法、延伸、真空成形等。

由本實施形態之組成物形成的成型品係例示：射出成型品、薄壁成型品、中空成型品、薄膜(包含板狀、片材)、圓筒狀(軟管、管件等)、環狀、圓形、橢圓形、齒輪狀、多角形狀、異形品、中空品、框架狀、箱狀、面板狀擠壓成型品、纖維等。

**【0097】**

本實施形態之聚醯胺樹脂或聚醯胺樹脂組成物更可理想地作為如下材料。

其係例示：使本實施形態之聚醯胺樹脂或聚醯胺樹脂組成物含浸於上述強化材(尤其強化纖維，宜為碳纖維或玻璃纖維)而成的預浸體；包含含有本實施形態之聚醯胺樹脂或聚醯胺樹脂組成物作為纖維成分之連續熱塑性樹脂纖維及連續強化纖維之混織紗、編線或扭捻線；使用了含有本實施形態之聚醯胺樹脂或聚醯胺樹脂組成物之連續熱塑性樹脂纖維及連續強化纖維的織造物或編製物；以及由含有本實施形態之聚醯胺樹脂或聚醯胺樹脂組成物之熱塑性樹脂纖維及強化纖維構成之不織布等。

**【0098】**

成形品可使用於薄膜、片材、管件、管材、齒輪、凸輪、各種殼體、輓軸、葉輪、軸承座、彈簧座、離合器零件、鏈條張緊器、缸槽、輪圈、連接件、開關、感測器、插槽、電容器、硬碟零件、插孔、保險絲座、繼電器、線圈架、電阻器、IC殼體、LED反光板、進氣管、排氣管、3D列印用基材、汽車之內外裝零件、引擎室內之零件、冷卻系零件、滑動零件、電器零件等汽車用品；電氣零件-電子零件、表面安裝型之連接件、插槽、照相機模組、電源零件、開關、感測器、電容器座板、硬碟零件、繼電器、電阻器、保險絲座、線圈架、IC殼體等表面安裝零件、油箱蓋、油箱、給油模組、截油閥門，筒罐、燃料配管等燃料系零件。燃料系零件具體而言，可理想地使用於汽車、拖拉機、耕耘機、除草機、割草車、鏈鋸等具備使用汽油、輕油等燃料之引擎的各種設備等。燃料系零件的詳細內容可參酌國際公開第2012/098840號公報之段落0057~0061之記載，並將該內容納入本說明書中。

#### [實施例]

##### 【0099】

以下舉實施例更具體地說明本發明。下列實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理程序等只要不悖離本發明之概念，則可適當地變化。因此，本發明之範圍不限於下列所示之具體例。

實施例所使用的測定設備等若因停產等而不易取得時，可使用其它具有同等性能之設備進行測定。

##### 【0100】

#### <原料>

p-BDEA：對苯二乙胺，依循下述合成例進行合成。

## &lt;&lt;p-BDEA之合成例&gt;&gt;

將對二甲基苯二氰(製造商：東京化成工業)於氫氣環境下進行還原，並將得到的產物進行蒸餾純化，藉此獲得對苯二乙胺。使用氣相層析進行分析之結果，純度為99.7%。

## 【0101】

間苯二甲酸：製造商：東京化成工業

對苯二甲酸：製造商：東京化成工業

p-PDAA：對苯二乙酸，製造商：東京化成工業

己二酸：製造商：東京化成工業

癸二酸：製造商：東京化成工業

十二烷二酸：製造商：東京化成工業

MXDA：間苯二甲胺，製造商：東京化成工業

PXDA：對苯二甲胺，製造商：東京化成工業

六亞甲二胺：1,6-六亞甲二胺，製造商：東京化成工業

癸二胺：1,10-癸二胺，製造商：東京化成工業

次磷酸鈣：製造商：富士軟片和光純藥

乙酸鈉：製造商：富士軟片和光純藥

## 【0102】

## &lt;實施例1&gt;

## &lt;&lt;聚醯胺樹脂之合成&gt;&gt;

於平底試管中添加0.0034mol(0.5585g)之p-BDEA、0.0029mol(0.4801g)之間苯二甲酸、0.0005mol(0.1031g)之癸二酸、7.0g之純水，並將該試管進料於具備

溫度計、壓力計及壓力調整閥之20mL反應罐中。然後，充分地經氮氣取代，並將反應罐內回復常壓後，關閉壓力調整閥。將反應罐以鋁塊加熱器進行加熱，使反應罐之內壓保持在1.9MPa，於210°C保持20分鐘，然後於2.8MPa、230°C保持40分鐘。然後，邊昇溫至260°C邊將壓力調整閥微開，歷時30分鐘將壓力下降至常壓同時從壓力調整閥排水。其後，邊從壓力調整閥排出適當的水分邊將反應罐昇溫至熔點+10°C，保持10分鐘。將反應罐冷卻至室溫後，取出試管，獲得聚醯胺樹脂。

### 【0103】

<<熔點(Tm)、玻璃轉移溫度(Tg)、昇溫結晶化溫度(Tch)及熔解焓變化( $\Delta H$ )之測定>>

已合成之聚醯胺樹脂的熔點(Tm)、玻璃轉移溫度(Tg)、昇溫結晶化溫度(Tch)及熔解焓變化( $\Delta H$ )之測定係使用差示掃描熱量之測定(DSC)進行測定。DSC之測定係依據JIS K7121及K7122來實施。具體而言，使用差示掃描熱量計，將已合成之聚醯胺樹脂粉碎後進料於差示掃描熱量計之測定盤中，於氮氣環境下以昇溫速度10°C/分鐘之條件昇溫至表1所示之熔點+20°C，昇溫結束後馬上取出測定盤並抵壓於乾冰進行急速冷卻。其後實施測定。測定條件係以昇溫速度10°C/分鐘昇溫至表1所示之熔點+20°C，保持5分鐘後，以降溫速度-5°C/分鐘直到100°C為止實施測定，求得熔點(Tm)、玻璃轉移溫度(Tg)、及昇溫結晶化溫度(Tch)。又，亦求出熔解時之焓變化 $\Delta H$ (單位：J/g)。

差示掃描熱量計使用島津製作所公司製「DSC-60」。

熔點(Tm)的單位以°C表示，玻璃轉移溫度(Tg)的單位以°C表示，昇溫結晶化溫度(Tch)的單位以°C表示，熔解焓變化( $\Delta H$ )的單位以J/g表示。

**【0104】**

## &lt;&lt;質量減少率&gt;&gt;

得到的聚醯胺樹脂(粉末狀態者)之質量減少率係利用熱質量分析進行測定。

將得到的聚醯胺樹脂進料於熱質量分析裝置之測定盤，於氮氣環境下以昇溫速度10°C/分鐘之條件昇溫至熔點+25°C，然後加熱30分鐘。由下列式測定質量減少率。

質量減少率= $\{[(\text{昇溫至熔點}-50^{\circ}\text{C}\text{時的聚醯胺樹脂之質量})-(\text{於熔點}+25^{\circ}\text{C}\text{加熱}30\text{分鐘時的聚醯胺樹脂之質量})]/(\text{昇溫至熔點}-50^{\circ}\text{C}\text{時的聚醯胺樹脂之質量})\}\times 100$

質量減少率的單位以%表示。

熱質量分析裝置使用島津製作所公司製「DTG-60」。

**【0105】**

## &lt;&lt;散逸氣體性&gt;&gt;

得到的聚醯胺樹脂所含的成分之中，由分子量低的成分，尤其由二胺及二羧酸各1分子形成的環狀化合物(環狀單體)會有在成形時容易揮發，且容易成為散逸氣體之傾向。於是，就聚醯胺樹脂之散逸氣體性的評價而言，係以凝膠滲透層析(GPC)來測定環狀單體量。

GPC分析裝置使用東曹公司製「HLC-8320GPC」。管柱使用TSKgelSuperHM-H(東曹公司製)，溶劑使用六氟異丙醇(三氟乙酸鈉 2mmol/L溶液)，標準物質使用PMMA。

針對得到的聚醯胺樹脂，於溫度40°C、樣本濃度0.3g/L之條件測定GPC，由得到的聚醯胺樹脂之GPC圖表，針對比環狀單體更高分子量成分之峰部測定其面積。

散逸氣體性= $[(\text{環狀單體的面積})/(\text{環狀單體的面積}+\text{比環狀單體更高分子量成分的面積})]\times 100$

散逸氣體性的單位以(%)表示。散逸氣體性之值愈低，則表示愈不易產生散逸氣體之傾向。

#### 【0106】

##### <實施例2>

於實施例1中，將二羧酸變更為如表1所示，其它則同樣地實施。

#### 【0107】

##### <實施例3>

於實施例1中，將二羧酸變更為如表1所示，其它則同樣地實施。

#### 【0108】

##### <實施例4>

於實施例1中，將二羧酸變更為如表1所示，其它則同樣地實施。

#### 【0109】

##### <實施例5>

於實施例1中，將二羧酸變更為如表1所示，其它則同樣地實施。

#### 【0110】

##### <實施例6>

於實施例1中，將二羧酸變更為如表1所示，其它則同樣地實施。

**【0111】**

## &lt;實施例7&gt;

於實施例1中，將二羧酸變更為如表1所示，更添加0.5mg(以聚醯胺樹脂中之磷濃度計為0.02質量%)之次磷酸鈣、0.3mg之乙酸鈉，其它則同樣地實施。

**【0112】**

## &lt;參考例1&gt;

於實施例1中，將二羧酸及二胺變更為如表2所示，其它則同樣地實施。

**【0113】**

## &lt;參考例2&gt;

於參考例1中，將二胺、二羧酸的種類及量變更為如表2所示，其它則同樣地實施。

**【0114】**

## &lt;參考例3&gt;

於參考例1中，將二胺、二羧酸的種類及量變更為如表2所示，其它則同樣地實施。

**【0115】**

## &lt;參考例4&gt;

於參考例1中，將二胺的種類及量變更為如表2所示，其它則同樣地實施。

**【0116】**

## &lt;參考例5&gt;

於參考例1中，將二胺、二羧酸的種類及量變更為如表2所示，其它則同樣地實施。

## 【0117】

[表1]

		單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
二胺	p-BDEA	mol%	100	100	100	100	100	100	100
二羧酸	間苯二甲酸	mol%	85	85	70	50	80		90
	對苯二甲酸	mol%					5		
	p-PDAA	mol%						90	
	癸二酸	mol%	15		30	50	15	10	
	己二酸	mol%		15					
	十二烷二酸	mol%							10
添加劑	磷系添加劑 (磷換算)	wt%							0.02
評價	Tm	°C	296	302	279	255	294	309	305
	$\Delta H$ (Tm)	J/g	40.8	44.2	22.3	23.4	15.1	30.5	43.0
	Tg	°C	134	140	120	100	134	97	139
	Tch	°C	210	211	203	190	222	170	210
	Tch-Tg	°C	76	71	83	90	88	73	71
	質量減少率	%	0.5	1.4	0.4	0.4	0.5	3.2	1.8
	散逸氣體性	%	0.2	0.2	0.5	0.6	0.2	5.4	0.2

## 【0118】

[表2]

	單位	參考例 1	參考例 2	參考例 3	參考例 4	參考例 5	參考例 6	參考例 7	
二 胺	MXDA	mol%	100	70					
	PXDA	mol%		30	100				
	六亞甲二胺	mol%				100		100	
	壬二胺	mol%					100		
	癸二胺	mol%						100	
二 羧 酸	己二酸	mol%	100			100			
	癸二酸	mol%		100	100				
	對苯二甲酸	mol%					100	100	100
評 價	Tm	°C	238	213	290	265	312	309	370
	$\Delta H(Tm)$	J/g	56	37	62	54	70	60	66
	Tg	°C	85	64	73	46	115	114	134
	Tch	°C	141	105	96	64	137	133	148
	Tch-Tg	°C	56	41	23	18	22	19	14
	質量減少率	%	0.4	0.4	1.9	0.7	2.0	2.0	18.5
	散逸氣體性	%	0.4	1.1	0.6	2.0	0.3	0.3	0.1

## 【0119】

由上述結果可明瞭，本發明之聚醯胺樹脂的玻璃轉移溫度高。此外， $\Delta H$ 高且成形性優良。又，熔點及昇溫結晶化溫度低。又，質量減少率小。此外，散逸氣體性亦優良。

## 【0120】

## &lt;實施例10&gt;

於實施例1中，將二胺及二羧酸的量變更為20倍，並將純水的添加量變更為10g，反應罐的容量變更為200mL，其它則同樣地實施。可得到和實施例1同等性能的聚醯胺樹脂。

## 【0121】

## &lt;實施例20~25 摻合了抗氧化劑的樹脂組成物&gt;

相對於實施例10得到的聚醯胺樹脂(p-BIS)100質量份，分別稱量表3所記載之抗氧化劑，進行乾燥摻混後，使用雙軸擠壓機(Thermo Fisher Scientific股份有限公司製，Process11 平行雙軸螺桿擠壓機(extruder))進行熔融混練，獲得樹脂組成物丸粒。擠壓機的溫度設定為315°C。

針對實施例10得到的聚醯胺樹脂、及實施例20~25得到的樹脂組成物丸粒，實施如下之評價。

### 【0122】

<<熱老化後的重量平均分子量、重量平均分子量的保持率>>

一般而言，已知聚合物的機械性強度、熔融黏度等諸多物性，在重量平均分子量以外之組成、條件相同時，會觀察到和重量平均分子量相關。尤其，機械性強度會有重量平均分子量愈高則表現愈高的值之傾向，且會有老化後之重量平均分子量的保持率愈高則機械性強度的保持率變得愈高之傾向。

將得到的丸粒粉碎後，添加入鋁杯並使用經屏蔽之恆溫器(ESPEC股份有限公司製，SPH-202)，於120°C之環境下保存7天，測定保存前及保存後之重量平均分子量。又，由下列式計算重量平均分子量的保持率。

重量平均分子量保持率(%)=(保存後之重量平均分子量/保存前之重量平均分子量)×100

重量平均分子量係由利用凝膠滲透層析(GPC)測定所為之標準聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)換算值求得。管柱使用2支填充有苯乙烯系聚合物作為填充劑者，溶劑使用三氟乙酸鈉濃度2mmol/L之六氟異丙醇(HFIP)，以樹脂濃度0.02質量%、管柱溫度為40°C、流速0.3mL/分鐘、折射率檢測器(RI)進行測定。又，檢量線係使6種濃度之PMMA溶解於HFIP來進行測定。

## 【0123】

## &lt;&lt;色調&gt;&gt;

以目視觀察上述熱老化後之樣本的色調，變化小至大按順序分類為A~D。A為色調的變化最少，設計性優良，D為色調的變化最大，設計性不良。經5位專家評價並以多數決來決定。

A：熱老化後之樣本的色調為白色~極淡黃色

B：熱老化後之樣本的色調為淡黃色

C：熱老化後之樣本的色調為黃色

D：熱老化後之樣本的色調為褐色

## 【0124】

[表3]

			實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 10
聚醯胺樹脂(p-BIS)		質量份	100	100	100	100	100	100	100
一級 抗氧化劑	受阻酚系	質量份	0.5		0.5	0.5	-	0.5	-
	胺系	質量份		0.5					
二級 抗氧化劑	磷系	質量份	-		0.2	0.2	-	0.2	-
	硫系	質量份	-		-	0.2	-	0.2	-
無機 抗氧化劑	CuI	質量份	-		-	-	0.1	0.1	-
	KI	質量份	-		-	-	0.7	0.7	-
熱安定性 (120°C/ 7天保存 試驗)	試驗前之 重量平均 分子量	-	37000	37000	37000	37000	37000	37000	36000
	試驗後之 重量平均 分子量	-	36100	36800	36200	36800	36800	36900	29100
	重量平均 分子量 保持率	%	97.6	99.5	97.8	99.5	99.5	99.7	80.8
	保存後 的色調		A	D	A	A	C	A	B

**【0125】**

表3所記載之各成分如下所示。

Irganox1098：受阻酚系抗氧化劑，BASF公司製

NOCRAC White：胺系抗氧化劑，大內新興化學工業公司製

ADK STAB PEP-36A：磷系抗氧化劑，ADEKA公司製

Sumilizer TP-D：硫系抗氧化劑，住友化學公司製

CuI：碘化銅(I)，無機系抗氧化劑，日本化學產業公司製

KI：無機系抗氧化劑，富士軟片和光純藥公司製

**【0126】**

由上述表3可明瞭，藉由摻合抗氧化劑，比起未摻合抗氧化劑時(實施例10)，加熱保存試驗後之重量平均分子量的變化率小，熱安定性優良(實施例20~25)。此外，藉由合併使用一級抗氧化劑及二級抗氧化劑，尤其亦藉由合併使用無機抗氧化劑，加熱保存試驗後之重量平均分子量的變化率可控制得更小。

又，藉由使用受阻酚系抗氧化劑，加熱保存試驗後的色調亦優良。

**【0127】**

<實施例30 摻合了阻燃劑的樹脂組成物>

相對於實施例10得到的聚醯胺樹脂(p-BIS)100質量份，分別稱量表4所記載之阻燃劑及阻燃助劑，進行乾燥摻混後，使用雙軸擠壓機(Thermo Fisher Scientific 股份有限公司製，Process11 平行雙軸螺桿擠壓機(extruder))進行熔融混練，獲得樹脂組成物丸粒。擠壓機的溫度設定為315°C。

**【0128】**

將實施例10得到的聚醯胺樹脂及利用上述的製造方法得到的樹脂丸粒在真空下，於200°C使其乾燥4小時後，使用Shinko Sellbic股份有限公司製 C, Mobile型射出成形機，以缸體溫度(320)°C、模具溫度(135)°C之條件進行射出成形。將得到的成形片用玻璃板夾住，於真空下，以260°C退火1小時，藉此成形成長度125mm、寬度13mm、厚度3.2mm之UL94試驗用試驗片。結果如下述表4所示。V-0為阻燃性最優良。

## 【0129】

[表4]

成分	單位	實施例30	實施例10
p-BIS	質量份	100	100
Exolit OP 1312	質量份	28.6	
Flamtard S	質量份	14.3	
UL94燃燒試驗	-	V-0	V-2

## 【0130】

表4所記載之各成分如下所示。

Exolit OP 1312：次膦酸金屬鹽系阻燃劑，CLARIANT公司製

Flamtard S：阻燃助劑，三氧化錫鋅，日本輕金屬公司製

由上述結果可明瞭，藉由摻合阻燃劑會改善阻燃性。

## 【0131】

<實施例40及41 摻合了成核劑的樹脂組成物>

相對於實施例10得到的聚醯胺樹脂(p-BIS)100質量份，分別稱量表5所記載之成核劑，進行乾燥摻混後，使用雙軸擠壓機(Thermo Fisher Scientific股份有限公司製，Process11 平行雙軸螺桿擠壓機(extruder))進行熔融混練，獲得樹脂組成物丸粒。擠壓機的溫度設定為(320)°C。

## 【0132】

針對實施例10得到的聚醯胺樹脂及利用上述的製造方法得到的樹脂丸粒，和實施例1同樣地實施DSC測定，測定T<sub>g</sub>、昇溫結晶化溫度T<sub>ch</sub>，並評價T<sub>ch</sub>與T<sub>g</sub>的溫度差即T<sub>ch</sub>-T<sub>g</sub>。T<sub>ch</sub>-T<sub>g</sub>愈小則結晶化速度愈快愈優良，射出成形時的生產性優良。T<sub>ch</sub>-T<sub>g</sub>的單位以°C表示。

## 【0133】

[表5]

成分	單位	實施例40	實施例41	實施例10
p-BIS	質量份	100	100	100
SG2000	質量份	3		
PAOG-2	質量份		3	
T <sub>ch</sub> -T <sub>g</sub>	°C	70	73	77

## 【0134】

表5所記載之各成分如下所示。

SG2000：超微粉滑石，Nippon Talc公司製

PAOG-2：扁平滑石，Nippon Talc公司製

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種聚醯胺樹脂，係由來自二胺之構成單元與來自二羧酸之構成單元構成，該來自二胺之構成單元中有50莫耳%以上係來自對苯二乙胺之構成單元，該來自二羧酸之構成單元中有40莫耳%以上且未達95莫耳%係來自芳香族二羧酸之構成單元，且有超過5莫耳%且為60莫耳%以下係來自碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸之構成單元。

### 【請求項2】

如請求項1之聚醯胺樹脂，其中，該來自二羧酸之構成單元中有超過5莫耳%且為60莫耳%以下係來自選自於己二酸及癸二酸中之二羧酸之構成單元。

### 【請求項3】

如請求項1之聚醯胺樹脂，其中，該來自二羧酸之構成單元中有40莫耳%以上且未達95莫耳%係來自選自於間苯二甲酸、對苯二甲酸、及苯二乙酸中之芳香族二羧酸之構成單元。

### 【請求項4】

如請求項1之聚醯胺樹脂，其中，該來自二羧酸之構成單元中有40~90莫耳%係來自芳香族二羧酸之構成單元，且有10~60莫耳%係來自碳數4~15之 $\alpha,\omega$ -直鏈脂肪族二羧酸之構成單元。

### 【請求項5】

如請求項1之聚醯胺樹脂，其中，該來自二羧酸之構成單元中有40~90莫耳%係來自選自於間苯二甲酸、對苯二甲酸、及苯二乙酸中之芳香族二羧酸之構成單元，且有10~60莫耳%係來自癸二酸之構成單元。

**【請求項6】**

如請求項1至5中任一項之聚醯胺樹脂，其中，該聚醯胺樹脂依循差示掃描熱量測定測得的溶解焓變化( $\Delta H$ )為10J/g以上。

**【請求項7】**

如請求項1至5中任一項之聚醯胺樹脂，其中，該聚醯胺樹脂依循差示掃描熱量測定測得的玻璃轉移溫度為90°C以上。

**【請求項8】**

一種樹脂組成物，含有如請求項1至7中任一項之聚醯胺樹脂。

**【請求項9】**

如請求項8之樹脂組成物，更含有抗氧化劑。

**【請求項10】**

如請求項9之樹脂組成物，其中，該抗氧化劑包含一級抗氧化劑及二級抗氧化劑。

**【請求項11】**

如請求項9或10之樹脂組成物，其中，該抗氧化劑包含無機抗氧化劑。

**【請求項12】**

如請求項8至10中任一項之樹脂組成物，更含有阻燃劑。

**【請求項13】**

如請求項8至10中任一項之樹脂組成物，更含有成核劑。

**【請求項14】**

一種成形品，係由如請求項8至13中任一項之樹脂組成物形成。