



(10) 授权公告号 CN 115956097 B

(45) 授权公告日 2023.12.15

(21) 申请号 202180050415.8

(22) 申请日 2021.06.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115956097 A

(43) 申请公布日 2023.04.11

(30) 优先权数据
2020-139069 2020.08.20 JP(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.02.16(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/021854 2021.06.09(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/038864 JA 2022.02.24(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 大塚浩介 冈岛裕矢

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 石腾飞(51) Int.Cl.
C08G 69/26 (2006.01)(56) 对比文件
CN 102702510 A, 2012.10.03
CN 111094456 A, 2020.05.01
CN 106279905 A, 2017.01.04
CN 106810690 A, 2017.06.09
US 3645983 A, 1972.02.29
US 2464693 A, 1949.03.15
US 4451642 A, 1984.05.29

审查员 王东涛

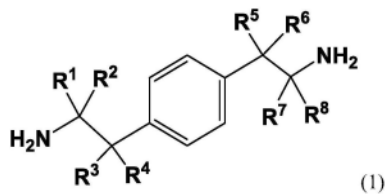
权利要求书1页 说明书25页

(54) 发明名称

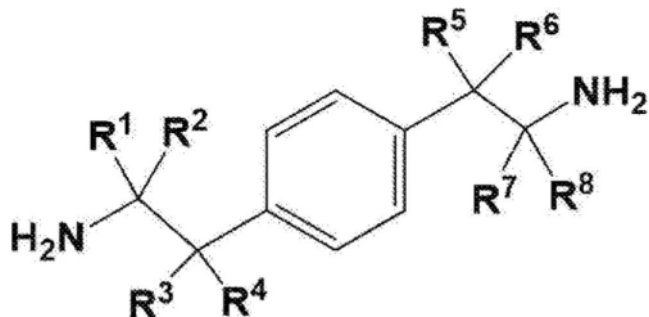
聚酰胺树脂

(57) 摘要

提供比熔点稍高的温度下的质量减少率低的聚酰胺树脂。由源自二胺的结构单元和源自二羧酸的结构单元构成,源自二胺的结构单元的70~97摩尔%源自对苯二乙胺,3~30摩尔%源自式(1)所示的二胺,源自二羧酸的结构单元的50摩尔%以上源自芳香族二羧酸。



1. 一种聚酰胺树脂,其由源自二胺的结构单元和源自二羧酸的结构单元构成,
所述源自二胺的结构单元的70~97摩尔%源自对苯二乙胺,3~30摩尔%源自式(1)所示的二胺,
所述源自二羧酸的结构单元的50摩尔%以上源自芳香族二羧酸,
式(1)



式(1)中, $R^1 \sim R^8$ 分别独立地表示氢原子或碳数1~5的脂肪族基团, $R^1 \sim R^4$ 的至少一个以及 $R^5 \sim R^8$ 的至少一个为碳数1~5的脂肪族基团,

所述源自芳香族二羧酸的结构单元的90摩尔%以上为源自选自间苯二甲酸、对苯二甲酸和苯二乙酸的芳香族二羧酸的结构单元。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂,其中,所述源自芳香族二羧酸的结构单元的90摩尔%以上为源自间苯二甲酸的结构单元。

3. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂,其中,所述源自二羧酸的结构单元的超过95摩尔%为源自芳香族二羧酸的结构单元。

4. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂,其中,式(1)中, $R^1 \sim R^8$ 分别独立地表示氢原子或甲基。

5. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂,其中,式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^7 和 R^8 为氢原子, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 为甲基。

6. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂,其中,所述聚酰胺树脂的根据差示扫描量热测定得到的熔点为270~314℃。

7. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂,其中,所述聚酰胺树脂的通过差示扫描量热测定而评价的熔解时的焓变化 ΔH 为5~80J/g。

8. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂,其中,所述聚酰胺树脂的根据差示扫描量热测定得到的熔点+25℃下的质量减少率为4.5%以下。

聚酰胺树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺树脂。

背景技术

[0002] 聚酰胺树脂从其优异的加工性、耐久性、耐热性、阻气性、耐化学药品性等观点出发,被广泛用作各种工业材料。

[0003] 作为这种聚酰胺树脂,自很早起就使用了以聚酰胺6、聚酰胺66为代表的脂肪族聚酰胺树脂。进而,也一直使用在聚酰胺树脂的原料中使用了芳香族二羧酸和/或芳香族二胺的芳香族聚酰胺树脂。对于这种芳香族聚酰胺树脂,例如在专利文献1、2等中有记载。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开昭62-054725号公报

[0007] 专利文献2:日本特开平08-003312号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 如上所述,聚酰胺树脂被广泛用于各种领域。

[0010] 在此,在聚酰胺树脂通过注射成型等成形的情况下,会通过加热到熔点以上的温度来进行。因此,有时要求在比熔点稍高的温度下的稳定性高,即,要求在比熔点稍高的温度下的质量减少率低。

[0011] 本发明的目的在于解决相关技术问题,提供在比熔点稍高的温度下的质量减少率低的聚酰胺树脂。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 在上述技术问题的基础上,本发明人进行研究,结果发现,作为聚酰胺树脂的原料单体,在对苯二乙胺、芳香族二羧酸的基础上,通过使用后述的式(1)所示的二胺,可以解决上述技术问题。

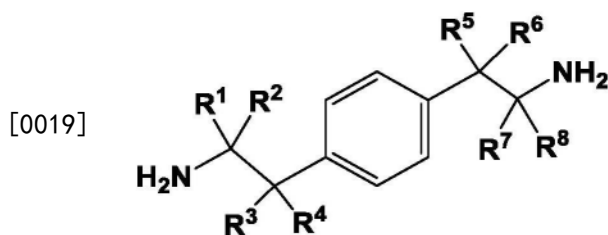
[0014] 具体而言,通过下述技术手段解决了上述技术问题。

[0015] <1>一种聚酰胺树脂,其由源自二胺的结构单元和源自二羧酸的结构单元构成,

[0016] 所述源自二胺的结构单元的70~97摩尔%源自对苯二乙胺,3~30摩尔%源自式(1)所示的二胺,

[0017] 所述源自二羧酸的结构单元的50摩尔%以上源自芳香族二羧酸。

[0018] 式(1)



[0020] (式(1)中, $R^1 \sim R^8$ 分别独立地表示氢原子或碳数1~5的脂肪族基团, $R^1 \sim R^4$ 的至少一个以及 $R^5 \sim R^8$ 的至少一个为碳数1~5的脂肪族基团。)

[0021] <2>根据<1>所述的聚酰胺树脂,其中,所述源自芳香族二羧酸的结构单元的90摩尔%以上为源自选自间苯二甲酸、对苯二甲酸和苯二乙酸的芳香族二羧酸的结构单元。

[0022] <3>根据<1>所述的聚酰胺树脂,其中,所述源自芳香族二羧酸的结构单元的90摩尔%以上为源自间苯二甲酸的结构单元。

[0023] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的聚酰胺树脂,其中,所述源自二羧酸的结构单元的超过95摩尔%为源自芳香族二羧酸的结构单元。

[0024] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的聚酰胺树脂,其中,式(1)中, $R^1 \sim R^8$ 分别独立地表示氢原子或甲基。

[0025] <6>根据<1>~<4>中任一项所述的聚酰胺树脂,其中,式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^7 和 R^8 为氢原子, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 为甲基。

[0026] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的聚酰胺树脂,其中,所述聚酰胺树脂的根据差示扫描热量测定得到的熔点为270~314℃。

[0027] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的聚酰胺树脂,其中,所述聚酰胺树脂的通过差示扫描热量测定而评价的熔解时的焓变化(ΔH)为5~80J/g。

[0028] <9>根据<1>~<8>中任一项所述的聚酰胺树脂,其中,所述聚酰胺树脂的根据差示扫描热量测定得到的熔点+25℃下的质量减少率为4.5%以下。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明,能够提供在比熔点稍高的温度下的质量减少率低的聚酰胺树脂。

具体实施方式

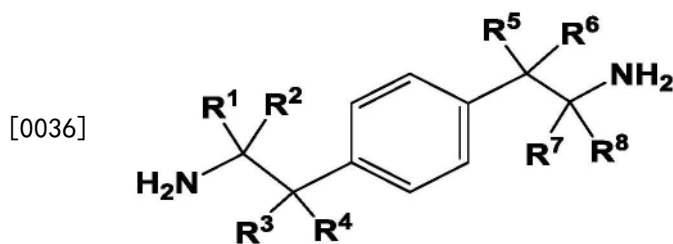
[0031] 下面对于实施本发明的方式(以下,简称为“本实施方式”)进行详细说明。需要说明的是,以下的本实施方式是用于对本发明进行说明的例示,本发明并非仅限于本实施方式。

[0032] 需要说明的是,本说明书中,“~”以包含其前后所记载的数值作为下限值及上限值的含义来使用。

[0033] 在本说明书中,只要没有特别说明,各种物性值及特性值设定为在23℃。

[0034] 本实施方式的聚酰胺树脂的特征在于,其由源自二胺的结构单元和源自二羧酸的结构单元构成,源自二胺的结构单元的70~97摩尔%源自对苯二乙胺,3~30摩尔%源自式(1)所示的二胺,源自二羧酸的结构单元的50摩尔%以上源自芳香族二羧酸。

[0035] 式(1)



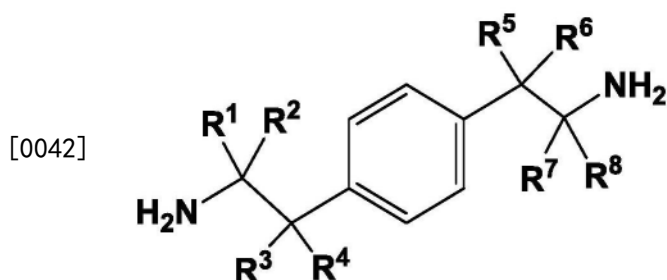
[0037] (式(1)中, $R^1 \sim R^8$ 分别独立地表示氢原子或碳数1~5的脂肪族基团, $R^1 \sim R^4$ 的至少一个以及 $R^5 \sim R^8$ 的至少一个为碳数1~5的脂肪族基团。)

[0038] 通过形成这种结构,能够在比熔点稍高的温度下的质量减少率降低。该理由推测为:通过使用式(1)所示的二胺,能够在一定程度上使熔点降低,降低比熔点稍高的温度下的质量减少率。另外,由于能够在一定程度上使熔点降低,因此可得到适合注射成型等模具成形的聚酰胺树脂。此外,可得到玻璃化转变温度且耐热性优异的聚酰胺树脂。

[0039] <源自二胺的结构单元>

[0040] 在本实施方式的聚酰胺树脂中,源自二胺的结构单元的70~97摩尔%源自对苯二乙胺,3~30摩尔%源自式(1)所示的二胺。这样,作为原料单体的二胺以对苯二乙胺为主成分,通过一部分被式(1)所示的二胺取代,能够在保持适度的熔点 T_m 和高玻璃化转变温度 T_g 的同时,使熔化时的焓变化(ΔH)在适度的范围。

[0041] 式(1)



[0043] (式(1)中, $R^1 \sim R^8$ 分别独立地表示氢原子或碳数1~5的脂肪族基团, $R^1 \sim R^4$ 的至少一个以及 $R^5 \sim R^8$ 的至少一个为碳数1~5的脂肪族基团。)

[0044] 另外,在本实施方式中,关于源自二胺的结构单元,其70~97摩尔%源自对苯二乙胺,3~30摩尔%源自式(1)所示的二胺,但对苯二乙胺和式(1)所示的二胺的总和不超过100摩尔%,优选为90~100摩尔%,更优选为95~100摩尔%,进一步优选为99~100摩尔%。

[0045] 在本实施方式中,源自二胺的结构单元中的源自对苯二乙胺的结构单元的比例为70摩尔%以上,优选为75摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为84摩尔%以上,更加优选为88摩尔%以上,更进一步优选为91摩尔%以上。通过设为所述下限值以上,存在高温下的机械物性更优异的倾向。另外,在本实施方式中,源自二胺的结构单元中的源自对苯二乙胺的结构单元的比例为97摩尔%以下,优选为96摩尔%以下,可以是94摩尔%以下。通过设为所述上限值以下,存在比熔点稍高的温度下的质量减少率变低,成形时的热稳定性提高的倾向。

[0046] 在本实施方式中,源自二胺的结构单元中的式(1)所示的源自二胺的结构单元的比例为3摩尔%以上,优选为4摩尔%以上,可以是6摩尔%以上。通过设为所述下限值以上,

存在比熔点稍高的温度下的质量减少率变低,成形时的热稳定性提高的倾向。在本实施方式中,源自二胺的结构单元中的式(1)所示的源自二胺的结构单元的比例为30摩尔%以下,优选为25摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为16摩尔%以下,更加优选为12摩尔%以下,更进一步优选为9摩尔%以下。通过设为所述上限值以下,存在高温下的机械物性更优异的倾向。

[0047] 在本实施方式中,源自二胺的结构单元中的式(1)所示的二胺可以为仅一种,也可以为两种以上。在包含两种以上的情况下,优选总量在上述范围。

[0048] 接着,对式(1)所示的二胺进行说明。在本实施方式中,式(1)所示的二胺,在对苯二乙胺的亚乙基链的部分取代有至少一个碳数1~5的脂肪族基团。推测通过具有这种脂肪族基团,无需大幅变动分子链中的酰胺基之间的距离,通过阻挡酰胺基之间的氢键或芳香环的堆积,就能够在一定程度上使熔点降低,能够降低比熔点稍高的温度下的质量减少率。其结果,推测成形加工时的热稳定性提高的效果进一步有效发挥。

[0049] 在式(1)中, $R^1 \sim R^8$ 分别独立地表示氢原子或碳数1~5的脂肪族基团, $R^1 \sim R^4$ 的至少一个以及 $R^5 \sim R^8$ 的至少一个为碳数1~5的脂肪族基团。碳数1~5的脂肪族基团优选为碳数1~3的脂肪族基团,更优选为碳数1或2的脂肪族基团。脂肪族基团可例示出烷基、烯基、炔基,优选为烷基,更优选为直链烷基。作为烷基的例,可列举出甲基、乙基、异丙基、异丁基、叔丁基,优选为甲基和乙基,更优选为甲基。

[0050] 在式(1)中, $R^1 \sim R^4$ 的至少两个和 $R^5 \sim R^8$ 的至少两个优选为碳数1~5的脂肪族基团, $R^1 \sim R^4$ 的两个和 $R^5 \sim R^8$ 的两个更优选为碳数1~5的脂肪族基团。

[0051] 另外,在式(1)中, $R^1 \sim R^8$ 优选分别独立地表示氢原子或甲基。更优选 R^1 和/或 R^2 以及 R^7 和/或 R^8 为氢原子,在 R^1 、 R^2 、 R^7 和 R^8 中,不为氢原子的基团为甲基, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 为氢原子或甲基(优选为甲基)。进一步优选 R^1 、 R^2 、 R^7 和 R^8 为氢原子, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 为氢原子或甲基(优选为甲基)。通过使用这种化合物,存在式(1)所示的二胺中的氨基的反应性变高,由此聚合变得容易进行,生产率变高的倾向。

[0052] 进一步,另外,在本实施方式中,可以是式(1)中 $R^1 \sim R^4$ 的至少两个(优选为两个)和 $R^5 \sim R^8$ 的至少两个(优选为两个)为碳数1~5的脂肪族基团的化合物(化合物1-1)与式(1)中 $R^1 \sim R^4$ 的一个和 $R^5 \sim R^8$ 的一个为碳数1~5的脂肪族基团的化合物(化合物1-2)的混合物。在为混合物的情况下,所述化合物1-1与化合物1-2的质量比率优选为1:0.1~1。

[0053] 在本实施方式中,源自二胺的结构单元可以包含除前述以外的其它结构单元。作为这种其它结构单元,可例示出源自间苯二乙胺、邻苯二乙胺、脂肪族二胺、脂环式二胺和苯二乙胺以及除式(1)所示的二胺以外的其它芳香族二胺的结构单元。

[0054] 本实施方式的聚酰胺树脂可以包含仅一种源自其它二胺的结构单元,也可以包含两种以上。

[0055] 作为脂肪族二胺,能够广泛采用公知的脂肪族二胺,优选碳数为6~12的脂肪族二胺,可例示出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、1,12-十二烷二胺的直链状脂肪族二胺;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-/2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、2-甲基-1,5-戊烷二胺、2-甲基-1,6-己二胺、2-甲基-1,7-庚二胺等支链状脂肪族二胺。

[0056] 作为脂环式二胺,能够广泛采用公知的脂环式二胺,可例示出1,2-双(氨甲基)环

己烷、1,3-双(氨甲基)环己烷、1,4-双(氨甲基)环己烷、异佛尔酮二胺、4,4'-硫代双(环己烷-1-胺)、4,4'-硫代双(环己烷-1-胺)等。

[0057] 关于其它芳香族二胺,可以参见国际公开第2017/126409号的第0052段的记载,将这些内容引入至本说明书中。

[0058] <源自二羧酸的结构单元>

[0059] 在本实施方式的聚酰胺树脂中,源自二羧酸的结构单元的50摩尔%以上源自芳香族二羧酸。通过包含源自芳香族二羧酸的结构单元,存在可得到熔点更高且玻璃化转变温度更高的聚酰胺树脂的倾向。

[0060] 在本实施方式中,源自二羧酸的结构单元中的源自芳香族二羧酸的结构单元的比例为50摩尔%以上,优选为70摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,更加优选为超过95摩尔%,更进一步优选为99摩尔%以上。通过设为所述下限值以上,存在聚酰胺树脂的结晶度提高的倾向,并存在成形品的结晶度和高温成形时的强度提高的倾向。在本实施方式中,源自二羧酸的结构单元中的源自芳香族二羧酸的结构单元的比例的上限为100摩尔%以下。

[0061] 本实施方式中的芳香族二羧酸的优选的一例为苯二羧酸。

[0062] 本实施方式中的芳香族二羧酸的优选例的另一例是由式(FC)所示的芳香族二羧酸。

[0063] 式(FC)

[0064] $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_m-\text{芳香环结构}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$

[0065] (式(FC)中,m表示0、1或2。)

[0066] m优选为0或1,进一步优选为0。

[0067] 式(FC)中,芳香环结构为包含芳香环的结构,优选为仅由芳香环构成的结构或者仅由芳香环及其取代基构成的结构,更优选为仅由芳香环构成的结构。对于芳香环任选具有的取代基,可例示出碳数1~3的烷基或卤原子。

[0068] 芳香环结构可以为单环或稠环中的任意一种,优选单环。另外,构成芳香环的碳数也没有特别规定,优选6~15元环。

[0069] 所述芳香环结构更具体而言优选为苯环、萘环、具有取代基的苯环、具有取代基的萘环,更优选为苯环或具有取代基苯环,进一步优选为苯环。

[0070] 更具体而言,在本实施方式中,作为芳香族二羧酸,可例示出间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、苯二乙酸(邻苯二乙酸、对苯二乙酸、间苯二乙酸)、萘二羧酸(1,2-萘二羧酸、1,3-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、1,6-萘二羧酸、1,7-萘二羧酸、1,8-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸和2,7-萘二羧酸)。

[0071] 其中,优选为选自间苯二甲酸、对苯二甲酸和苯二乙酸(优选为对苯二乙酸),更优选为间苯二甲酸和苯二乙酸,进一步优选为间苯二甲酸。通过使用间苯二甲酸,存在环状单体更难形成,漏气的发生量减少的倾向。通过减少漏气的发生量,存在注射成型时的模具污染减少,模具的清洁频率减少从而生产率提高的倾向。

[0072] 在本实施方式的聚酰胺树脂中,源自芳香族二羧酸的结构单元的90摩尔%以上(优选为超过95摩尔%,更优选为99摩尔%以上)优选为源自选自间苯二甲酸、对苯二甲酸和苯二乙酸的芳香族二羧酸的结构单元,更优选为源自间苯二甲酸的结构单元。

[0073] 本实施方式的聚酰胺树脂可以包含除源自芳香族二羧酸的结构单元以外的源自二羧酸的结构单元。作为构成除源自芳香族二羧酸的结构单元以外的源自二羧酸的结构单元的二羧酸,可例示出脂肪族二羧酸。作为所述脂肪族二羧酸,可采用公知的脂肪族二羧酸,可例示出琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和十二烷二羧酸。

[0074] 另外,本实施方式的聚酰胺树脂可以构成实质上不含源自脂肪族二羧酸的结构单元。实质上不含是指在源自二羧酸的结构单元中,源自脂肪族二羧酸的结构单元的比例为5摩尔%以下,优选为3摩尔%以下,进一步优选为1摩尔%以下。

[0075] 另外,在本实施方式的聚酰胺树脂中,源自二胺的结构单元和源自二羧酸的结构单元的超过95摩尔%(优选为96摩尔%以上,更优选为98摩尔%以上,并且为100摩尔%以下)优选为具有环状结构的结构单元。通过这样的结构,可得到熔点高且玻璃化转变温度更高的聚酰胺树脂。另外,能够使质量减少率降低。此外,存在能够使熔化时的焓变化(ΔH)降低,成形性进一步提高的倾向。除此之外,能够减少漏气的量。具有环状结构的结构单元是指结构单元包含芳香环、脂环等环状结构。优选在具有一个环状结构的结构单元中包含芳香环和脂环的任意一者。

[0076] 作为本实施方式的聚酰胺树脂的具体例,可列举出以下树脂。当然,本实施方式的聚酰胺树脂并不限于这些。

[0077] (1) 源自二胺的结构单元的80~97摩尔%(优选为84~97摩尔%)源自对苯二乙胺,3~20摩尔%(优选为3~16摩尔%)源自式(1)所示的二胺,源自二羧酸的结构单元的90~100摩尔%(优选为95~100摩尔%,更优选为98~100摩尔%)源自间苯二甲酸的聚酰胺树脂。

[0078] (2) 源自二胺的结构单元的70~80摩尔%源自对苯二乙胺,20~30摩尔%源自式(1)所示的二胺,源自二羧酸的结构单元的90~100摩尔%(优选为95~100摩尔%,更优选为98~100摩尔%)源自苯二甲酸,0~10摩尔%源自(1,4-环己烷二羧酸)的聚酰胺树脂。

[0079] 上述(1)~(2)中,源自对苯二乙胺的结构单元与源自式(1)所示的二胺的结构单元的总和为100摩尔%以下,优选为95~100摩尔%,更优选为98~100摩尔%。

[0080] 需要说明的是,本实施方式的聚酰胺树脂由源自二羧酸的结构单元和源自二胺的结构单元构成,但是可以包含除源自二羧酸的结构单元和源自二胺的结构单元以外的结构单元、末端基团等其它部位。作为其它结构单元,可例示出源自 ϵ -己内酰胺、戊内酰胺、月桂内酰胺、十一内酰胺等内酰胺;源自11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸等氨基羧酸等的结构单元,但并不限于这些。此外,有时本实施方式的聚酰胺树脂也会包含用于合成的添加剂等微量成分。

[0081] 本实施方式的聚酰胺树脂优选70质量%以上,更优选80质量%以上,进一步优选90质量%以上,更加优选95质量%以上,更进一步优选98质量%以上由源自二羧酸的结构单元和源自二胺的结构单元构成。

[0082] <聚酰胺树脂的物性>

[0083] 接着,对本实施方式的聚酰胺树脂的物性进行说明。

[0084] 本实施方式的聚酰胺树脂为结晶性聚酰胺树脂,具有熔点。本实施方式的聚酰胺树脂根据差示扫描热量测定得到的熔点(T_m)优选为270℃以上,更优选为280℃以上,进一步优选为285℃以上,更加优选为290℃以上,更进一步优选为293℃以上,进而更进一步优

选为296℃以上。通过设为所述下限值以上,存在能够有效地降低在使用本实施方式的聚酰胺树脂的成形品中进行低铅和/或无铅的焊接时的成形品的变形和/或表面粗糙的倾向。另外,所述熔点优选为314℃以下,更优选为312℃以下,进一步优选为310℃以下,更加优选为308℃以下,更进一步优选为306℃以下。通过设为所述上限值以下,存在能够使质量减少率进一步降低,能够进一步提高成形时的热稳定性的倾向。

[0085] 熔点根据后述实施例所记载的方法测定。

[0086] 对于本实施方式的聚酰胺树脂,根据差示扫描热量测定得到的玻璃化转变温度(Tg)优选为90℃以上,更优选为110℃以上,进一步优选为120℃以上,更加优选为130℃以上,更进一步优选为140℃以上。通过设为所述下限值以上,即使在高温环境下也能够更有效地维持高弹性模量。另外,所述玻璃化转变温度优选为200℃以下,更优选为180℃以下,进一步优选为170℃以下,更加优选为160℃以下,更进一步优选为155℃以下。通过设为所述上限值以下,存在熔融时的流动性变高,成形性进一步提高的倾向。

[0087] 玻璃化转变温度根据后述实施例所记载的方法测定。

[0088] 对于本实施方式的聚酰胺树脂,根据差示扫描热量测定得到的冷却时结晶化温度(Tcc)优选为180℃以上,更优选为195℃以上,进一步优选为205℃以上,更加优选为215℃以上,更进一步优选为225℃以上。通过设为所述下限值以上,存在聚酰胺树脂的结晶性提高的倾向,并存在成形品的结晶度和高温下的强度提高的倾向。另外,所述冷却时结晶化温度优选为310℃以下,更优选为300℃以下,进一步优选为290℃以下,更加优选为280℃以下,更进一步优选为270℃以下。通过设为所述上限值以下,存在成形收缩率变小的倾向。

[0089] 冷却时结晶化温度根据后述实施例所记载的方法测定。

[0090] 对于本实施方式的聚酰胺树脂,熔点和冷却时结晶化温度的温度差(Tm-Tcc)优选为20℃以上,更优选为30℃以上,进一步优选为32℃以上,更加优选为35℃以上,更进一步优选为40℃以上,进而更进一步优选为45℃以上。通过设为所述下限值以上,存在成形收缩率变小的倾向。

[0091] 另外,对于本实施方式的聚酰胺树脂,熔点和冷却时结晶化温度的温度差(Tm-Tcc)的上限值优选为120℃以下,更优选为110℃以下,进一步优选为100℃以下,更加优选为90℃以下,更进一步优选为80℃以下。通过设为所述上限值以下,存在聚酰胺树脂的结晶性提高的倾向,并存在成形品的结晶度和高温下的强度提高的倾向。

[0092] 对于本实施方式的聚酰胺树脂,通过差示扫描热量测定而评价的熔化时的焓变化(ΔH)优选为5J/g以上,更优选为10J/g以上,进一步优选为15J/g以上,更加优选为20J/g以上,更进一步优选为25J/g以上,进而更进一步优选为30J/g以上。通过设为所述下限值以上,存在聚酰胺树脂的结晶性提高的倾向,并存在成形品的结晶度和高温下的强度进一步提高的倾向。另外,所述 ΔH 优选为80J/g以下,更优选为70J/g以下,进一步优选为60J/g以下,更加优选为55J/g以下,更进一步优选为50J/g以下,可以是49J/g以下。通过设为所述上限值以下,存在成形收缩率变小的倾向。

[0093] 熔化时的焓变化(ΔH)根据后述实施例所记载的方法测定。

[0094] 对于本实施方式的聚酰胺树脂,优选在根据差示扫描热量测定得到的熔点+25℃的温度下加热30分钟后的质量减少率低。具体而言,所述质量减少率优选为4.5%以下,更优选为3.5%以下,进一步优选为3.0%以下,更加优选为2.5%以下,更进一步优选为2.0%

以下。通过设为所述上限值以下,存在成形时的热稳定性进一步提高,成形性进一步提高的倾向。关于所述质量减少率的下限值,0%是理想的,但实际上为0.01%以上,进一步为0.1%以上。

[0095] 质量减少率根据后述实施例所记载的方法测定。

[0096] <聚酰胺树脂的制造方法>

[0097] 本实施方式的聚酰胺树脂优选使用含磷原子的化合物作为催化剂并通过熔融缩聚(熔融聚合)法或加压盐法来制造,进一步优选通过加压盐法来制造。作为熔融缩聚法,优选如下方法:一边向熔融的原料二羧酸中滴加原料二胺,一边在加压下升温,去除缩合水的同时使其聚合。作为加压盐法,优选如下方法:在水的存在下,使由原料二胺和原料二羧酸构成的盐在加压下升温,去除所添加的水和缩合水的同时在熔融状态下使其聚合。

[0098] 作为含磷原子的化合物,具体而言,可列举出二甲基次膦酸、苯基甲基次膦酸等次膦酸化合物;次磷酸、次磷酸钠、次磷酸钾、次磷酸锂、次磷酸镁、次磷酸钙、次磷酸乙酯等次磷酸化合物;膦酸、膦酸钠、膦酸锂、膦酸钾、膦酸镁、膦酸钙、苯基膦酸、乙基膦酸、苯基膦酸钠、苯基膦酸钾、苯基膦酸锂、苯基膦酸二乙酯、乙基膦酸钠、乙基膦酸钾等膦酸化合物;亚膦酸、亚膦酸钠、亚膦酸锂、亚膦酸钾、亚膦酸镁、亚膦酸钙、苯基亚膦酸、苯基亚膦酸钠、苯基亚膦酸钾、苯基亚膦酸锂、苯基亚膦酸乙酯等亚膦酸化合物;亚磷酸、亚磷酸氢钠、亚磷酸钠、亚磷酸锂、亚磷酸钾、亚磷酸镁、亚磷酸钙、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯、焦亚磷酸等亚磷酸化合物等,优选二亚磷酸钠和二亚磷酸钙,进一步优选次磷酸钙。使用次磷酸钙时,存在所得到的聚酰胺树脂的耐热性进一步提高的倾向。

[0099] 这些含磷原子的化合物可以使用一种或组合使用两种以上。

[0100] 含磷原子的化合物的添加量优选聚酰胺树脂中的磷原子浓度为0.001~0.1质量的量。通过设为该范围,存在聚酰胺树脂的耐热性提高,比熔点稍高的温度下的质量减少率变低的倾向。

[0101] 在本实施方式中,除了含磷原子的化合物以外,还可以添加聚合速度调节剂。作为聚合速度调节剂,可列举出碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属乙酸盐和碱土金属乙酸盐,优选碱金属乙酸盐。

[0102] 作为碱金属原子,可例示出钠、钾和锂,优选钠。作为碱土金属原子,可例示出钙和镁。

[0103] 作为聚合速度调节剂的具体例,可列举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铷、乙酸铯、乙酸镁、乙酸钙、乙酸锶、乙酸钡。其中,优选为选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙、乙酸钠、乙酸钾和乙酸钙中的至少一种,更优选为选自乙酸钠、乙酸钾和乙酸钙中的至少一种,进一步优选为乙酸钠。

[0104] 这些聚合速度调节剂可以仅使用一种或组合使用两种以上。

[0105] 聚合速度调节剂的添加量优选为原料二胺与二羧酸的总量的0.001~0.5质量%。

[0106] <用途>

[0107] 本实施方式的聚酰胺树脂可以作为包含本实施方式的聚酰胺树脂的组合物(以下有时称为“本实施方式的树脂组合物”),进一步作为由所述组合物成形而成的成形品使用。所述组合物可以仅包含一种或两种以上本实施方式的聚酰胺树脂,也可以包含其它成分。

[0108] 作为其它成分,可以根据需要添加除本实施方式的聚酰胺树脂以外的其它聚酰胺树脂、除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂、填充剂、消光剂、耐热稳定剂、耐候稳定剂、紫外线吸收剂、增塑剂、阻燃剂、抗静电剂、防着色剂、抗胶凝剂等添加剂。这些添加剂可以分别为一种,也可以为两种以上。

[0109] 作为其它成分,可以根据需要添加除本实施方式的聚酰胺树脂以外的其它聚酰胺树脂、除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂、增强材料(填充剂)、耐热稳定剂和耐候稳定剂等抗氧化剂(特别是耐热稳定剂)、阻燃剂、阻燃助剂、脱模剂、防滴落剂、消光剂、紫外线吸收剂、增塑剂、抗静电剂、防着色剂、抗胶凝剂等添加剂。这些添加剂可以分别为一种,也可以为两种以上。

[0110] <<其它聚酰胺树脂>>

[0111] 本实施方式的树脂组合物可含的其它的聚酰胺树脂可以为脂肪族聚酰胺树脂,也可以为半芳香族聚酰胺树脂。

[0112] 作为脂肪族聚酰胺树脂,可例示出聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺46、聚酰胺6/66(包含聚酰胺6成分和聚酰胺66成分的共聚物)、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺410、聚酰胺1010、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺9C(由混合二胺与1,4-环己烷二羧酸形成的聚酰胺,该混合二胺包含1,9-壬二胺和2-甲基-1,8-辛二胺)。

[0113] 作为半芳香族聚酰胺树脂,可例示出聚酰胺4T、聚酰胺6T、聚酰胺6I、聚酰胺6T/6I、聚酰胺9T、聚酰胺10T、聚酰胺9N(由混合二胺和2,6-萘二羧酸构成的聚酰胺,该混合二胺包含1,9-壬二胺和2-甲基-1,8-辛二胺)等。

[0114] 另外,作为半芳香族聚酰胺树脂,可例示出如下的苯二甲胺系聚酰胺树脂,所述苯二甲胺系聚酰胺树脂由源自二胺的结构单元和源自二羧酸的结构单元构成,源自二胺的结构单元的70摩尔%以上源自间苯二甲胺和对苯二甲胺中的至少一者,源自二羧酸的结构单元的70摩尔%以上源自碳数4~20的 α, ω -直链脂肪族二羧酸。具体而言,可例示出间苯二甲胺与己二酸的缩聚物即MXD6;间苯二甲胺与己二酸和间苯二甲酸的缩聚物即MXD6I;间苯二甲胺和对苯二甲胺与己二酸的缩聚物即MP6;间苯二甲胺与癸二酸的缩聚物即MXD10;间苯二甲胺和对苯二甲胺与癸二酸的缩聚物即MP10;对苯二甲胺与癸二酸的缩聚物即PXD10等。

[0115] 进而,作为半芳香族聚酰胺树脂,还可以例示出作为1,9-壬二胺、2-甲基-1,8-辛二胺和1,10-癸二胺中的至少一种与对苯二甲酸和/或萘二羧酸的缩聚物的聚酰胺树脂。特别优选作为1,9-壬二胺与2-甲基-1,8-辛二胺与萘二羧酸的缩聚物的聚酰胺树脂。

[0116] 在本实施方式的树脂组合物包含其它的聚酰胺树脂的情况下,其含量相对于本实施方式的聚酰胺树脂100质量份,优选为1质量份以上,也可以为10质量份以上,另外,优选为100质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为30质量份以下。本实施方式的树脂组合物可以仅包含一种其它的聚酰胺树脂,也可以包含两种以上。在包含两种以上的情况下,优选总量为上述范围。

[0117] <<除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂>>

[0118] 作为除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂,可例示出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯等聚酯树脂。这些除聚酰胺树脂以外的热塑性树脂可以分别为一种,也可以为两种以上。

[0119] <<抗氧化剂>>

[0120] 本实施方式的树脂组合物还可以包含抗氧化剂。通过包含抗氧化剂,可得到耐热性优异的成形品。

[0121] 作为抗氧化剂,可例示出包含有机抗氧化剂的方式,更具体而言,可例示出包含一次抗氧化剂和二次抗氧化剂的方式。另外,作为抗氧化剂,可例示出包含无机抗氧化剂的方式。而且,也可以包含有机抗氧化剂和无机抗氧化剂这两者。

[0122] 一次抗氧化剂作为所谓的自由基捕捉剂而发挥作用,例如,起到捕捉因主动氧化而生成的各种自由基并生成氢过氧化物的作用。作为一次抗氧化剂,可例示出酚系抗氧化剂(优选为受阻酚系抗氧化剂)、胺系抗氧化剂。

[0123] 二次抗氧化剂作为所谓的过氧化物分解剂而发挥作用,例如,起到将所产生的氢过氧化物分解并使其变为稳定的醇化合物的作用。作为二次抗氧化剂,可例示出磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂。

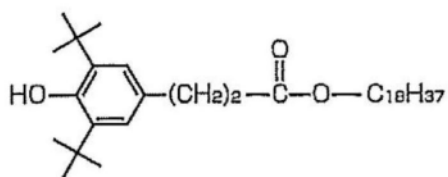
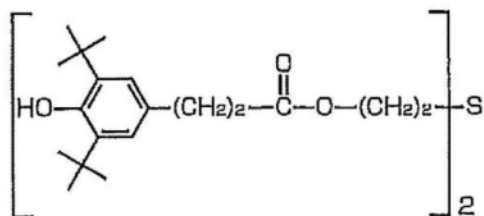
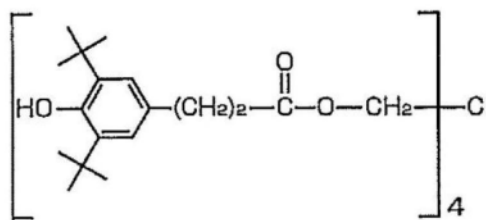
[0124] 通过组合使用上述一次抗氧化剂与二次抗氧化剂,抗氧化功能连锁地发挥作用,可以更有效地体现抗氧化效果。特别优选将酚系抗氧化剂(优选为受阻酚系抗氧化剂)与磷系抗氧化剂组合使用。组合使用一次抗氧化剂和二次抗氧化剂时,其比率优选为1:0.1~1:10(质量比)的混合物、进一步优选为1:0.5~1:2的混合物。

[0125] 对于酚系抗氧化剂,具体而言,优选为受阻酚系抗氧化剂。其中,受阻酚系抗氧化剂是指例如具有受阻酚结构的化合物,该受阻酚结构在苯基的键合有OH基的碳原子的两侧相邻碳原子的至少一者上具有位阻高的取代基,作为位阻高的取代基,通常为叔丁基。受阻酚系抗氧化剂通常分为对称型和非对称型,优选对称型。对称型是在苯基的键合有OH基的碳原子的两侧相邻碳原子上分别具有位阻高的取代基的化合物。而非对称型是指仅在苯基的键合有OH基的碳原子的两侧相邻碳原子中的其中一者上具有位阻高的取代基的受阻酚系抗氧化剂、或者两端的碳原子均不存在位阻高的取代基的受阻酚系抗氧化剂。特别是在本实施方式中,优选具有2~6个受阻酚结构的受阻酚系抗氧化剂,更优选具有2个受阻酚结构的受阻酚系抗氧化剂。

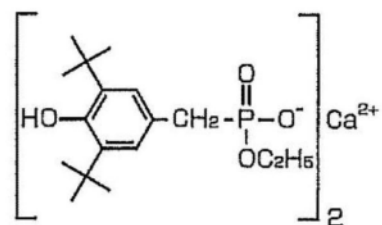
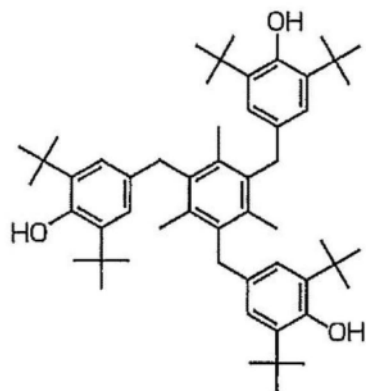
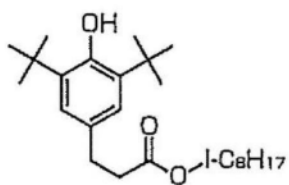
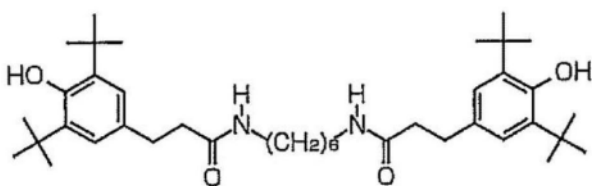
[0126] 另外,本实施方式中,优选具有酰胺键的受阻酚系抗氧化剂,更优选具有酰胺键的对称型受阻酚系抗氧化剂,更优选具有2~6个酰胺键和2~6个对称型受阻酚结构的受阻酚系抗氧化剂,进一步优选具有2~6个二叔丁基-4羟基苯基烷基羰基酰胺基的受阻酚系抗氧化剂(烷基链部分的碳数优选为1~5、更优选为2~4),特别优选为N,N'-己烷-1,6二基双[3-(3,5-二叔丁基-4羟基苯基丙酰胺)]。

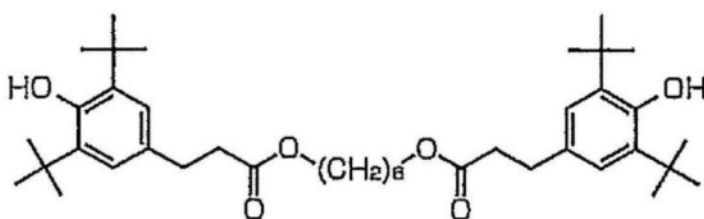
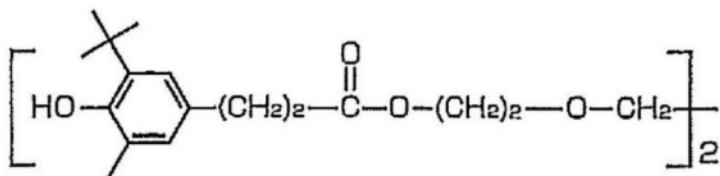
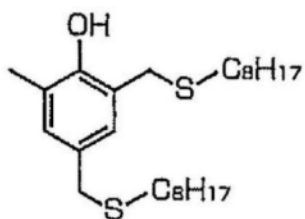
[0127] 作为对称型的受阻酚系抗氧化剂的市售品,优选由BASF作为Irganox系列销售的抗氧化剂、由ADEKA作为ADK STAB系列(例如AO-20、AO-50、AO-50F、AO-60、AO-60G、AO-330)销售的抗氧化剂,优选Irganox1098。

[0128] 以下将例示本实施方式中优选使用的抗氧化剂,但本实施方式显然不限于这些。

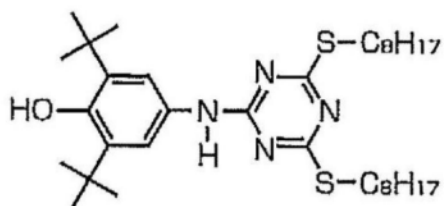
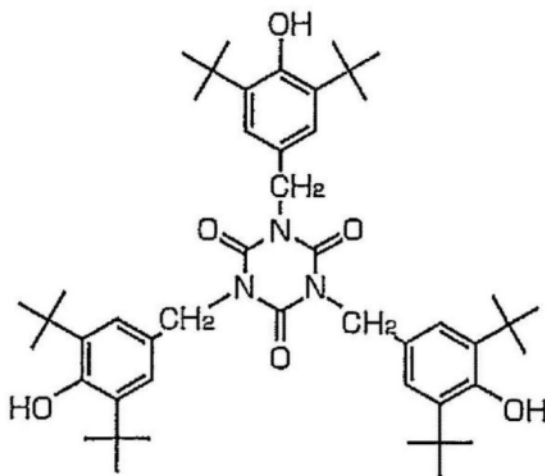


[0129]





[0130]



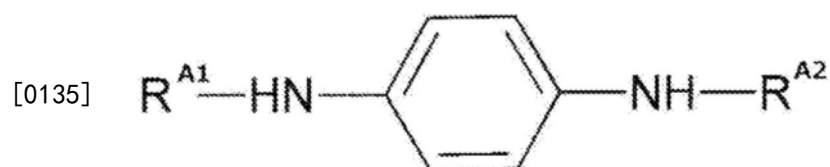
[0131] 作为胺系抗氧化剂,可列举出N,N'-二-2-萘基-对苯二胺、N,N-二苯基乙二胺、N,N-二苯基乙脒、N,N-二苯基甲脒、N-苯基哌啶、二苄基乙二胺、三乙醇胺、吩噻嗪、N,N'-二仲

丁基-对苯二胺、4,4'-四甲基-二氨基二苯基甲烷、P,P'-二辛基-二苯胺、N,N'-双(1,4-二甲基-戊基)-对苯二胺、苯基- α -萘胺、苯基- β -萘胺、4,4'-双(α,α -二甲基-苄基)二苯胺、对(对甲苯磺酰胺)二苯胺、N-苯基-N'-异丙基-对苯二胺等胺;N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺等胺类及其衍生物、胺与醛的反应产物、胺与酮的反应产物等。

[0132] 本实施方式中,特别是优选包含芳香环的胺系抗氧化剂,更优选包含2个以上(优选为2~5个)苯环的胺系抗氧化剂。

[0133] 优选下述式(A)所示的胺系抗氧化剂和式(B)所示的胺系抗氧化剂。

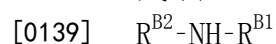
[0134] 式(A)



[0136] (式(A)中, R^{A1} 和 R^{A2} 分别独立地为烃基。)

[0137] R^{A1} 和 R^{A2} 优选为烷基或芳基,更优选 R^{A1} 和 R^{A2} 中的至少一者为芳基。烷基和芳基任选具有取代基。芳基可例示出苯基和萘基。

[0138] 式(B)



[0140] (式(B)中, R^{B1} 和 R^{B2} 分别独立地为包含芳香环的烃基。)

[0141] R^{B1} 和 R^{B2} 优选为包含2个以上芳香环的烃基,更优选为包含2个芳香环的烃基,进一步优选为包含2个苯环的烃基,更进一步优选为2个苯环由碳数1~4的亚烷基连接而成的烃基。

[0142] 式(A)所示的胺系抗氧化剂和式(B)所示的胺系抗氧化剂的分子量优选为200~1200、更优选为300~600。

[0143] 可认为式(A)所示的抗氧化剂在2个位置有作为活性部位的胺,可有效地发挥本实施方式的效果。而且,在不脱离本实施方式的主旨的范围内,也可以共聚有其它化合物。

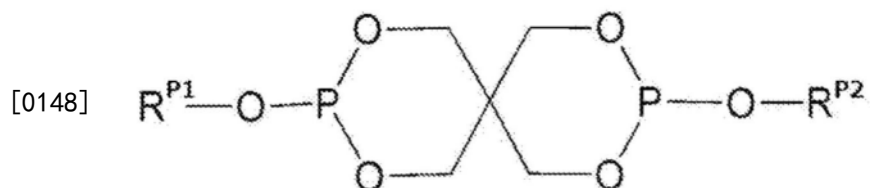
[0144] 作为磷系抗氧化剂,可例示亚磷酸酯和磷酸酯,更优选亚磷酸酯。

[0145] 对于磷系抗氧化剂,具体而言,例如可列举出磷酸一氢钠、磷酸氢二钠、磷酸三钠、亚磷酸钠、亚磷酸钙、亚磷酸镁、亚磷酸锰、季戊四醇型亚磷酸酯化合物、亚磷酸三辛酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸辛基二苯酯、亚磷酸三异癸酯、亚磷酸苯基二异癸酯、苯基二(十三烷基)亚磷酸酯、二苯基异辛基亚磷酸酯、二苯基异癸基亚磷酸酯、二苯基(十三烷基)亚磷酸酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基-5-甲基苯基)酯、亚磷酸三(丁氧基乙基)酯、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯基-四(十三烷基))二亚磷酸酯、四(C12~C15混合烷基)-4,4'-异亚丙基二苯基二亚磷酸酯、4,4'-异亚丙基双(2-叔丁基苯基)·二(壬基苯基)亚磷酸酯、三(联苯基)亚磷酸酯、四(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)丁烷二亚磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯基)二亚磷酸酯、四(C1~C15混合烷基)-4,4'-异亚丙基二苯基二亚磷酸酯、三(单、二混合壬基苯基)亚磷酸酯、4,4'-异亚丙基双(2-叔丁基苯基)·二(壬基苯基)亚磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)亚磷酸酯、氢化-4,4'-异亚丙基二

苯基聚亚磷酸酯、双(辛基苯基)·双(4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯基))·1,6-己醇二亚磷酸酯、六(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)二亚磷酸酯、三(4,4'-异亚丙基双(2-叔丁基苯基))亚磷酸酯、三(1,3-硬脂酰氧基异丙基)亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(3-甲基-4,6-二叔丁基苯基)-2-乙基己基亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基-5-甲基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]-二氧磷杂环庚烷等。

[0146] 本实施方式中,特别是优选下述式(P)所示的磷系抗氧化剂。

[0147] 式(P)



[0149] (式(P)中, R^{P1} 和 R^{P2} 分别独立地为烃基。)

[0150] R^{P1} 和 R^{P2} 优选为芳基、更优选为苯基。芳基任选具有取代基。作为取代基,可例示出烷基,优选烷基。所述取代基任选进一步具有烷基等取代基。

[0151] 式(P)所示的化合物优选分子量为400~1200,更优选为500~800。

[0152] 作为硫系抗氧化剂,可列举出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、硫代二丙酸月桂硬酯酯、季戊四醇四(3-十二烷基硫代丙酸酯)、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)等,可以使用例如DSTP“YOSHITOMI”、DLTP“YOSHITOMI”、DLTOIB、DMTP“YOSHITOMI”(以上为API Corporation制)、Seenox 412S(SHIPRO KASEI KAISHA,LTD.制)、Cyanox 1212(Cyanamid公司制)、SUMILIZER TP-D(Sumitomo chemical company, limited制)等市售品(均为商品名)。

[0153] 作为无机系抗氧化剂,可例示出铜化合物和卤化碱。

[0154] 作为本实施方式中使用的铜化合物,可例示出卤化铜(例如碘化铜、溴化铜、氯化铜)和乙酸铜,优选从碘化亚铜、碘化铜、溴化亚铜、溴化铜、乙酸亚铜和乙酸铜、氯化亚铜、氯化铜中选择,更优选从碘化铜、乙酸铜和氯化亚铜中选择。

[0155] 本实施方式中使用的卤化碱是指碱金属的卤化物。作为碱金属,优选钾和钠,更优选钾。另外,作为卤素原子,优选碘、溴、氯,更优选碘。作为本实施方式中使用的卤化碱的具体例,可例示出碘化钾、溴化钾、氯化钾和氯化钠。

[0156] 另外,铜化合物与卤化碱优选组合使用。在将铜化合物与卤化碱组合时,优选为铜化合物:卤化碱的1:3~1:15(质量比)的混合物,进一步优选为1:4~1:8的混合物。

[0157] 对于将铜化合物与卤化碱组合的情况,也可以参见日本特表2013-513681号公报的第0046~0048段的记载,将这些内容引入至本申请说明书中。

[0158] 另外,作为除上述以外的抗氧化剂,也可以使用铜络合物与含卤素的磷酸酯的混合物,也可以使用该铜络合物与含卤素的磷酸酯的混合物与上述抗氧化剂的混合物,可以采用日本特表2019-532168号公报的第0025~0039段中记载的抗氧化剂,将这些内容引入至本说明书中。

[0159] 另外,作为除上述以外的抗氧化剂,还可以使用多元醇,还可以使用该多元醇与上

述抗氧化剂的混合物,可以采用日本特表2013-538927号公报的第0039~0045段以及日本特表2014-525506号公报的第0083~0085段中记载的抗氧化剂,将这些内容引入至本说明书中。

[0160] 另外,作为上述以外的抗氧化剂,还可以使用金属氰化物盐,还可以使用该金属氰化物盐与上述抗氧化剂的混合物,可以采用W02018/101163号公报的第0018~0019段中记载的抗氧化剂,将这些内容引入至本说明书中。

[0161] 除上述以外,作为抗氧化剂,可以采用日本专利6466632号公报的第0025~0030段中记载的抗氧化剂、日本特开2016-074804号公报的第0017~0020段中记载的抗氧化剂、日本特开2021-038370号公报的第0044~0048段中记载的抗氧化剂、日本特开2012-179911号公报的第0043~0056段中记载的抗氧化剂、日本特开2020-033539号公报的第0045~0056段中记载的抗氧化剂、国际公开第2010/143638号的第0030~0038段中记载的抗氧化剂,将这些内容引入至本说明书中。

[0162] 在本实施方式的树脂组合物包含抗氧化剂的情况下,其含量相对于聚酰胺树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,更进一步优选为0.2质量份以上,更加进一步优选为0.4质量份以上。通过设为所述下限值以上,存在热老化后的重均分子量的保持率提高,机械强度的保持率提高的倾向。另外,所述含量相对于聚酰胺树脂100质量份,优选为10.0质量份以下,更优选为5.0质量份以下,进一步优选为3.0质量份以下,更进一步优选为2.0质量份以下,更加进一步优选为1.5质量份以下。通过设为所述上限值以下,成形时的漏气变少,因而模具的污染变少,存在连续生产性提高的倾向。

[0163] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含一种抗氧化剂,也可以包含两种以上。在包含两种以上的情况下,优选总量为上述范围。

[0164] <<阻燃剂>>

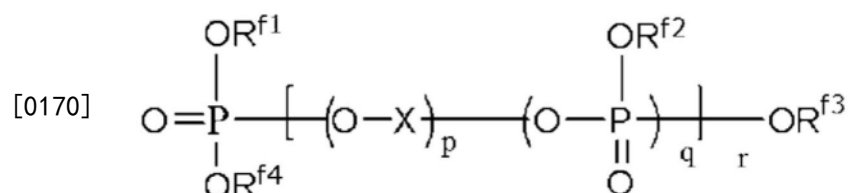
[0165] 本实施方式的树脂组合物可以包含阻燃剂。通过包含阻燃剂,可以使阻燃性提高。

[0166] 作为阻燃剂,可例示出磷系阻燃剂、卤素系阻燃剂、有机金属盐系阻燃剂,优选磷系阻燃剂和卤素系阻燃剂,更优选磷系阻燃剂。

[0167] 作为磷系阻燃剂,例如可列举出乙基次膦酸金属盐、二乙基次膦酸金属盐、聚磷酸三聚氰胺、缩聚磷酸酯、磷腈化合物等,其中,优选缩聚磷酸酯或磷腈。另外,为了抑制成形时的气体或模垢的产生、阻燃剂的渗出,可以混配与磷系阻燃剂相容性优异的热塑性树脂。作为这种热塑性树脂,优选为聚苯醚树脂、聚碳酸酯树脂、苯乙烯系树脂。

[0168] 缩聚磷酸酯优选为下述式(FP1)所示的化合物。

[0169] 式(FP1)



[0171] (式(FP1)中、 R^{f1} 、 R^{f2} 、 R^{f3} 和 R^{f4} 分别独立地表示氢原子或有机基团。但不包括 R^{f1} 、 R^{f2} 、 R^{f3} 和 R^{f4} 全部为氢原子的情况。X表示2价有机基团,p为0或1,q表示1以上的整数,r表示0或1以上的整数。)

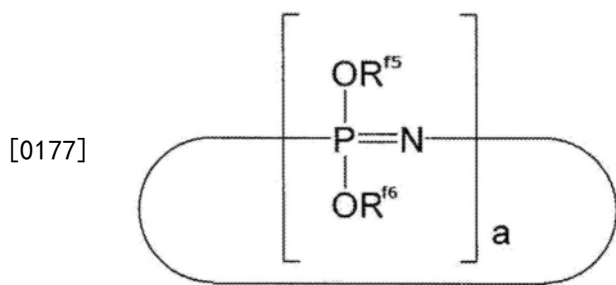
[0172] 上述式(FP1)中,有机基团可列举出烷基、环烷基、芳基。另外,也可以具有烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、卤原子、卤代芳基等取代基。另外也可以是这些取代基组合而成的基团、或者这些取代基通过氧原子、硫原子、氮原子等键合而组合的基团等。另外,2价有机基团是指从上述有机基团除去1个碳原子而得到的2价以上的基团。例如,可列举出亚烷基、亚苯基、取代亚苯基、由双酚类衍生的多核亚苯基等。这些各基团的式量优选为15~300,更优选为15~200,进一步优选为15~100。

[0173] 作为上述式(FP1)所示的缩聚磷酸酯的具体例,例如可例示出磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三甲苯基苯基酯、二苯基磷酸辛酯、二异丙基苯基磷酸酯、三(氯乙基)磷酸酯、三(二氯丙基)磷酸酯、三(氯丙基)磷酸酯、双(2,3-二溴丙基)磷酸酯、双(2,3-二溴丙基)-2,3-二氯磷酸酯、双(氯丙基)单辛基磷酸酯、四苯基双酚A二磷酸酯、四甲苯基双酚A二磷酸酯、四(二甲苯基)双酚A二磷酸酯、四苯基对苯二酚二磷酸酯、四甲苯基对苯二酚二磷酸酯、四(二甲苯基)对苯二酚二磷酸酯等各种物质。

[0174] 另外,作为市售的缩聚磷酸酯,例如由DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.以“CR733S”(间苯二酚双(二苯基磷酸酯))、“CR741”(双酚A双(二苯基磷酸酯))、“PX-200”(间苯二酚双[二(二甲苯基)磷酸酯]);由ADEKA CORPORATION以“ADK STAB FP-700”(2,2-双(对羟基苯基)丙烷·三氯氧磷缩聚物(聚合度1~3)的酚缩合物)等商品名进行销售,能够容易地获得。

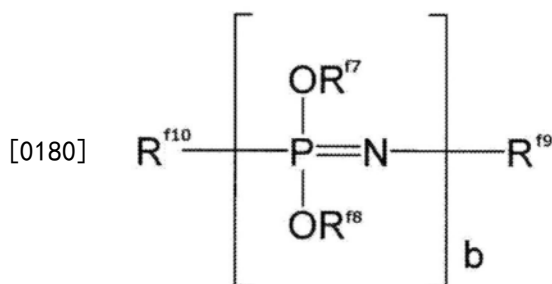
[0175] 磷腈化合物是分子中具有-P=N-键的有机化合物,优选为选自由式(FP2)所示的环状磷腈化合物、式(FP3)所示的链状磷腈化合物、以及选自由式(FP2)和式(FP3)组成的组中的至少一种磷腈化合物通过交联基团交联而成的交联磷腈化合物组成的组中的至少一种化合物。

[0176] 式(FP2)



[0178] (式(FP2)中,a为3~25的整数, R^{f5} 和 R^{f6} 任选相同或不同,表示烷基、环烷基、烯基、炔基、烯丙氧基、氨基、羟基、芳基或烷基芳基。)

[0179] 式(FP3)



[0181] 式 (FP3) 中, b 为 3 ~ 10000 的整数, R^{f7} 和 R^{f8} 任选相同或不同, 表示烷基、环烷基、烯基、炔基、芳氧基、氨基、羟基、芳基或烷基芳基。

[0182] R^{f9} 表示选自 $-N=P(OR^{f7})_3$ 基、 $-N=P(OR^{f8})_3$ 基、 $-N=P(O)OR^{f7}$ 基、 $-N=P(O)OR^{f8}$ 基中的至少一种, R^{f10} 表示选自 $-P(OR^{f7})_4$ 基、 $-P(OR^{f8})_4$ 基、 $-P(O)(OR^{f7})_2$ 基、 $-P(O)(OR^{f8})_2$ 基中的至少一种。

[0183] 式 (FP2) 和式 (FP3) 中, 作为烷基, 例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基等, 优选为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基等碳数 1 ~ 6 的烷基, 特别优选为甲基、乙基、丙基等碳数 1 ~ 4 的烷基。

[0184] 作为环烷基, 例如可列举出环戊基、环己基等碳数 5 ~ 14 的环烷基, 优选碳数 5 ~ 8 的环烷基。

[0185] 作为烯基, 例如可列举出乙烯基、烯丙基等碳数 2 ~ 8 的烯基。作为环烯基, 例如可列举出环戊基、环己基等碳数 5 ~ 12 的环烯基。

[0186] 作为炔基, 例如可列举出乙炔基、丙炔基等碳数 2 ~ 8 的炔基; 乙炔基苯基等具有芳基作为取代基的炔基等。

[0187] 作为芳基, 例如可列举出苯基、甲基苯 (即, 甲苯基) 基、二甲基苯 (即, 二甲苯基) 基、三甲基苯基、萘基等碳数 6 ~ 20 的芳基, 其中, 优选为碳数 6 ~ 10 的芳基, 特别优选为苯基。

[0188] 作为烷基芳基, 例如可列举出苄基、苯乙基、苯丙基等碳数 6 ~ 20 的芳烷基, 其中, 优选为碳数 7 ~ 10 的芳烷基, 特别优选为苄基。

[0189] 其中, 式 (FP2) 中的 R^{f5} 及 R^{f6} 、式 (FP3) 中的 R^{f7} 及 R^{f8} 优选为芳基、芳基烷基, 更优选为芳基, 进一步优选为苯基。通过使用这种芳香族磷腈, 可以有效地提高所得到的树脂组合物的热稳定性。

[0190] 作为式 (FP2) 及式 (FP3) 所示的环状和/或链状磷腈化合物, 例如可例示出苯氧基磷腈、邻甲苯基氧基磷腈、间甲苯基氧基磷腈、对甲苯基氧基磷腈等 (聚) 甲苯基氧基磷腈; 邻, 间二甲苯基氧基磷腈、邻, 对二甲苯基氧基磷腈、间, 对二甲苯基氧基磷腈等 (聚) 二甲苯基氧基磷腈; 邻, 间, 对三甲基苯基氧基磷腈、苯氧基邻甲苯基氧基磷腈、苯氧基间甲苯基氧基磷腈、苯氧基对甲苯基氧基磷腈等 (聚) 苯氧基甲苯基氧基磷腈; 苯氧基邻, 间二甲苯基氧基磷腈、苯氧基邻, 对二甲苯基氧基磷腈、苯氧基间, 对二甲苯基氧基磷腈等 (聚) 苯氧基甲苯基氧基二甲苯基氧基磷腈; 苯氧基邻, 间, 对三甲基苯基氧基磷腈等, 优选为环状和/或链状苯氧基磷腈等。

[0191] 作为式 (FP2) 所示的环状磷腈化合物, 特别优选 R^{f5} 和 R^{f6} 为苯基的环状苯氧基磷腈。作为这种环状苯氧基磷腈化合物, 例如可列举出苯氧基环三磷腈、八苯氧基环四磷腈、十苯氧基环五磷腈等化合物, 上述化合物通过如下方式得到: 使氯化铵和五氯化磷在 120 ~ 130℃ 的温度下反应而得到环状和直链状氯化磷腈混合物, 从该混合物中取出六氯环三磷腈、八氯环四磷腈、十氯环五磷腈等环状氯化磷腈, 然后利用苯氧基进行取代而得到。另外, 所述环状苯氧基磷腈化合物优选为式 (FP2) 中 a 为 3 ~ 8 的整数的化合物, 也可以为 a 不同的化合物的混合物。

[0192] 上述 a 的平均值优选为 3 ~ 5, 更优选为 3 ~ 4。另外, 其中, 优选 $a=3$ 为 50 质量 % 以上、 $a=4$ 为 10 ~ 40 质量 %、 $a=5$ 以上总计为 30 质量 % 以下的化合物的混合物。

[0193] 作为式 (FP3) 所示的链状磷腈化合物,特别优选 R^{f7} 和 R^{f8} 为苯基的链状苯氧基磷腈。这种链状苯氧基磷腈化合物例如可列举出使利用上述方法得到的六氯环三磷腈在220~250℃的温度下开环聚合,将得到的聚合度为3~10000的直链状二氯磷腈用苯氧基进行取代而得到的化合物。所述直链状苯氧基磷腈化合物在式 (FP3) 中的b优选为3~1000,更优选为3~100,进一步优选为3~25。

[0194] 作为交联磷腈化合物,例如可列举出具有4,4'-磺酰基二亚苯基(即,双酚S残基)的交联结构的化合物、具有2,2-(4,4'-二亚苯基)异丙叉基的交联结构的化合物、具有4,4'-氧基二亚苯基的交联结构的化合物、具有4,4'-硫代二亚苯基的交联结构的化合物等具有4,4'-二亚苯基的交联结构的化合物等。

[0195] 另外,作为交联磷腈化合物,从阻燃性的观点出发,优选为式 (FP3) 中 R^{f7} 、 R^{f8} 为苯基的环状苯氧基磷腈化合物利用上述交联基团交联而成的交联苯氧基磷腈化合物、或者式 (FP3) 中 R^{f7} 、 R^{f8} 为苯基的链状苯氧基磷腈化合物利用上述交联基团交联而成的交联苯氧基磷腈化合物,更优选为环状苯氧基磷腈化合物利用上述交联基团交联而成的交联苯氧基磷腈化合物。

[0196] 另外,对于交联苯氧基磷腈化合物中的亚苯基的含量,以式 (FP2) 所示的环状磷腈化合物和/或式 (FP3) 所示的链状苯氧基磷腈化合物中的全部苯基及亚苯基数为基准,通常为50~99.9%,优选为70~90%。另外,所述交联苯氧基磷腈化合物特别优选为其分子内不具有游离羟基的化合物。

[0197] 在本实施方式中,从树脂组合物的阻燃性和机械特性的观点出发,磷腈化合物优选为选自由式 (FP2) 所示的环状苯氧基磷腈化合物、以及上述式 (FP2) 所示的环状苯氧基磷腈化合物通过交联基团交联而成的交联苯氧基磷腈化合物组成的组中的至少一种。

[0198] 作为磷腈化合物的市售品,可例示出伏见制药公司制的FP-110。

[0199] 卤素系阻燃剂优选为溴系阻燃剂和氯系阻燃剂,更优选为溴系阻燃剂。

[0200] 作为溴系阻燃剂,可例示出六溴环十二烷、十溴二苯醚、八溴二苯醚、四溴双酚A、双(三溴苯氧基)乙烷、双(五溴苯氧基)乙烷、四溴双酚A环氧树脂、四溴双酚A碳酸酯、亚乙基(双四溴邻苯二甲酸)酰亚胺、亚乙基双五溴二苯、三(三溴苯氧基)三嗪、双(二溴丙基)四溴双酚A、双(二溴丙基)四溴双酚S、溴化聚苯醚(包括聚(二)溴苯醚等)、溴化聚苯乙烯(聚二溴苯乙烯、聚三溴苯乙烯、交联溴化聚苯乙烯)、溴化聚碳酸酯等。

[0201] 作为有机金属盐系阻燃剂,优选为有机碱金属盐化合物、有机碱土金属盐化合物(以下,将碱金属和碱土金属称为“碱(土)金属”)。另外,作为有机金属盐系阻燃剂,可列举出磺酸金属盐、羧酸金属盐、硼酸金属盐、磷酸金属盐等,从添加至芳香族聚碳酸酯树脂时的热稳定性的观点出发,优选磺酸金属盐,特别优选全氟链烷烃磺酸金属盐。

[0202] 作为磺酸金属盐,可列举出磺酸锂(Li)盐、磺酸钠(Na)盐、磺酸钾(K)盐、磺酸铷(Rb)盐、磺酸铯(Cs)盐、磺酸镁(Mg)盐、磺酸钙(Ca)盐、磺酸锶(Sr)盐、磺酸钡(Ba)盐等,其中,特别优选磺酸钠(Na)盐、磺酸钾(K)盐。

[0203] 作为这种磺酸金属盐,例如可列举出二苯砵-3,3'-二磺酸二钾、二苯砵-3-磺酸钾、苯磺酸钠、(聚)苯乙烯磺酸钠、对甲苯磺酸钠、(支链)十二烷基苯磺酸钠、三氯苯磺酸钠、苯磺酸钾、苯乙烯磺酸钾、(聚)苯乙烯磺酸钾、对甲苯磺酸钾、(支链)十二烷基苯磺酸钾、三氯苯磺酸钾、苯磺酸铯、(聚)苯乙烯磺酸铯、对甲苯磺酸铯、(支链)十二烷基苯磺酸

铯、三氯苯磺酸铯等芳香族磺酸碱(土)金属盐化合物;全氟丁基磺酸钾等全氟链烷烃磺酸碱金属盐等全氟链烷烃磺酸金属盐(链烷烃的碳数优选为2~6)。其中,二苯砒-3,3'-二磺酸二钾、二苯砒-3-磺酸钾、对甲苯磺酸钠、对甲苯磺酸钾、全氟丁基磺酸钾由于透明性、阻燃性的平衡优异因而优选,特别优选全氟丁基磺酸钾等全氟链烷烃磺酸金属盐。

[0204] 在本实施方式的树脂组合物包含阻燃剂的情况下,其含量相对于聚酰胺树脂100质量份优选为0.01质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为5质量份以上,特别优选为6质量份以上,更进一步优选为7质量份以上。另外,所述阻燃剂的含量相对于聚酰胺树脂100质量份更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下,特别优选为35质量份以下,更进一步优选为30质量份以下。

[0205] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含一种阻燃剂,也可以包含两种以上。在包含两种以上的情况下,优选总量为上述范围。

[0206] <<阻燃助剂>>

[0207] 本实施方式的树脂组合物还可以混配有阻燃助剂。

[0208] 作为阻燃助剂,可列举出锑系化合物、锡酸锌、铜氧化物、镁氧化物、锌氧化物、钼氧化物、锆氧化物、锡氧化物、铁氧化物、钛氧化物、铝氧化物、硼酸锌等,优选锑系化合物、锡酸锌。特别是,使用磷系阻燃剂时优选为锡酸锌,使用卤素系阻燃剂时优选为锑系化合物。

[0209] 作为锡酸锌,优选三氧化锡锌(ZnSnO_3)和六氢氧化锡锌($\text{ZnSn}(\text{OH})_6$)中的至少任一种。

[0210] 锑系化合物为含锑的化合物,是有助于阻燃性的化合物。具体而言,可列举出三氧化锑(Sb_2O_3)、四氧化锑、五氧化锑(Sb_2O_5)等锑氧化物;锑酸钠;磷酸锑等。其中,锑氧化物的耐湿热性优异,因而优选。进一步优选使用三氧化锑。

[0211] 关于阻燃助剂的含量,优选以阻燃剂:阻燃助剂为1:0.05~2.0(质量比)的比例来使用,更优选以1:0.2~1.0的比例来使用。

[0212] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含一种阻燃助剂,也可以包含两种以上。在包含两种以上的情况下,优选总量为上述范围。

[0213] <<增强材料(填充剂)>>

[0214] 本实施方式的树脂组合物可以包含增强材料,树脂组合物中优选以5.0~60.0质量%的比例包含增强材料。

[0215] 对于本实施方式中可使用的增强材料,对其种类等没有特别规定,可以是纤维、填料、薄片、微珠等中的任意一种,优选纤维。

[0216] 在增强材料为纤维的情况下,可以是短纤维,也可以是长纤维。

[0217] 在增强材料为短纤维、填料、微珠等的情况下,本实施方式的树脂组合物可例示出粒料、将所述粒料粉末化而得到的物质、以及由所述粒料成形的膜等。

[0218] 在增强材料为长纤维的情况下,增强材料可例示出所谓的单指向性材料(Uni-Directional)用的长纤维、机织物和编织物等片状长纤维等。在使用这些长纤维的情况下,可以将本实施方式的树脂组合物的除增强材料以外的成分含浸于作为所述片状长纤维的增强材料中而制成片状的树脂组合物(例如预浸料)。

[0219] 增强材料的原料可列举出玻璃、碳(碳纤维等)、氧化铝、硼、陶瓷、金属(钢等)、石

棉、粘土、沸石、钛酸钾、硫酸钡、钛氧化物、硅氧化物、铝氧化物、氢氧化镁等无机物；以及植物（包括槿麻(kenaf)、竹等）、芳族聚酰胺(Aramid)、聚甲醛、芳香族聚酰胺、聚对苯撑苯并二恶唑、超高分子量聚乙烯等有机物等，优选为玻璃。

[0220] 本实施方式的树脂组合物优选包含玻璃纤维作为增强材料。

[0221] 玻璃纤维选自A玻璃、C玻璃、E玻璃、R玻璃、D玻璃、M玻璃、S玻璃等玻璃组分，特别优选E玻璃(无碱玻璃)。

[0222] 玻璃纤维是指在长度方向上以直角切断得到的截面形状为正圆形或多边形状的纤维状材料。玻璃纤维的单纤维的数均纤维直径通常为 $1 \sim 25\mu\text{m}$ ，优选为 $5 \sim 17\mu\text{m}$ 。通过使数均纤维直径为 $1\mu\text{m}$ 以上，存在树脂组合物的成形加工性进一步提高的倾向。通过使数均纤维直径为 $25\mu\text{m}$ 以下，存在所得到的成形体的外观提高、增强效果也提高的倾向。玻璃纤维也可以为单纤维或者将多根单纤维捻合而成的纤维。

[0223] 玻璃纤维的形态可以是将单纤维或多根单纤维捻合而成的纤维连续卷取而成的玻璃粗纱、统一切成长度 $1 \sim 10\text{mm}$ 的短切原丝(即，数均纤维长度为 $1 \sim 10\text{mm}$ 的玻璃纤维)、粉碎至长度 $10 \sim 500\mu\text{m}$ 程度的碾磨纤维(即，数均纤维长度为 $10 \sim 500\mu\text{m}$ 的玻璃纤维)等中的任意一种，优选统一切成长度 $1 \sim 10\text{mm}$ 的短切原丝。玻璃纤维也可以组合使用不同形态的玻璃纤维。

[0224] 另外，作为玻璃纤维，优选具有异形截面形状。该异形截面形状是指以与纤维的长度方向成直角的截面的长径/短径比表示的扁平率例如为 $1.5 \sim 10$ ，其中优选为 $2.5 \sim 10$ ，进一步优选为 $2.5 \sim 8$ ，特别优选为 $2.5 \sim 5$ 。

[0225] 玻璃纤维只要不大幅损害本实施方式的树脂组合物的特性，则为了提高与树脂成分的亲和性，例如也可以为用硅烷系化合物、环氧系化合物、聚氨酯系化合物等经表面处理而成的玻璃纤维、经氧化处理而成的玻璃纤维。

[0226] 本实施方式中使用的增强材料也可以是具有导电性的增强材料。具体而言，可例示出金属、金属氧化物、导电性碳化合物和导电性聚合物，优选为导电性碳化合物。

[0227] 作为金属，可例示由铜、镍、银、不锈钢形成的，优选金属填料、不锈钢纤维、磁性填料。作为金属氧化物，可例示氧化铝、氧化锌，优选氧化铝纤维、氧化锌纳米管。作为导电性碳化合物，优选炭黑、科琴碳、石墨烯、石墨、富勒烯、碳纳米线圈、碳纳米管、碳纤维，更优选碳纳米管。

[0228] 另外，也优选利用金属或金属氧化物、导电性碳化合物包覆而成的纤维等。例如，可例示出用碳涂覆而成的钛酸钾晶须、金属包覆纤维等。

[0229] 此外，作为增强材料，可以参见日本特开2021-031633号公报的第0033～0041段的记载，将这些内容引入至本说明书中。

[0230] 在本实施方式的树脂组合物包含增强材料(优选玻璃纤维)的情况下，其含量相对于聚酰胺树脂100质量份优选为10质量份以上，更优选为20质量份以上，进一步优选为30质量份以上，更进一步优选为40质量份以上。通过设为所述下限值以上，存在所得到的成形体的机械强度进一步上升的倾向。另外，所述增强材料(优选玻璃纤维)的含量相对于聚酰胺树脂100质量份优选为100质量份以下，更优选为90质量份以下，进一步优选为85质量份以下，更进一步优选为80质量份以下，更加进一步优选为75质量份以下。通过设为所述上限值以下，存在成形体外观改善且树脂组合物的流动性进一步提高的倾向。

[0231] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含一种增强材料(优选玻璃纤维),也可以包含两种以上。在包含两种以上的情况下,优选总量为上述范围。

[0232] <<成核剂>>

[0233] 本实施方式的树脂组合物可以包含成核剂。通过包含成核剂,可以加快结晶速度。

[0234] 对于成核剂,只要在熔融加工时呈未熔融且在冷却过程中可成为晶体的核,则无特别规定,既可以是有机成核剂,也可以是无机成核剂,优选为无机成核剂。

[0235] 作为无机成核剂,可例示出石墨、二硫化钼、硫酸钡、滑石、碳酸钙、磷酸钠、云母和高岭土,更优选为选自滑石和碳酸钙中的至少一种,进一步优选滑石。

[0236] 作为有机成核剂,没有特别规定,可以使用公知的成核剂,例如成核剂优选为选自二亚苄基山梨糖醇系成核剂、壬醇系成核剂、磷酸酯盐系成核剂、松香系成核剂、苯甲酸金属盐系成核剂等中的至少一种。

[0237] 成核剂的数均粒径的下限值优选为0.1 μm 以上。成核剂的数均粒径的上限值优选为40 μm 以下,更优选为30 μm 以下,进一步优选为28 μm 以下,更进一步优选为15 μm 以下,更加进一步优选为10 μm 以下。通过使数均粒径为40 μm 以下,与成核剂的混配量相比,形成核的成核剂的数量增多,因此,存在晶体结构更稳定化的倾向。

[0238] 本实施方式的树脂组合物中的成核剂的含量相对于聚酰胺树脂100质量份为超过0.01质量份,优选为0.05质量份以上,更优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,更进一步优选为0.7质量份以上。通过设为所述下限值以上,可以更充分地使树脂组合物的结晶状态保持稳定。另外,本实施方式的树脂组合物中的成核剂的含量相对于聚酰胺树脂100质量份为10质量份以下,优选为5质量份以下,更优选为3质量份以下,也可以为2质量份以下。

[0239] 在本实施方式的树脂组合物包含成核剂的情况下,可以仅包含一种成核剂,也可以包含两种以上。在包含两种以上的情况下,优选总量为上述范围。

[0240] <<脱模剂>>

[0241] 本实施方式的树脂组合物可以包含脱模剂。

[0242] 作为脱模剂,例如可列举出脂肪族羧酸、脂肪族羧酸的盐、脂肪族羧酸与醇的酯、数均分子量为200~15000的脂肪族烃化合物、聚硅氧烷系硅油、酮蜡、硬脂酰胺等,优选为脂肪族羧酸、脂肪族羧酸的盐、脂肪族羧酸与醇的酯,更优选为脂肪族羧酸的盐。

[0243] 脱模剂的详细内容可以参见日本特开2018-095706号公报的第0055~0061段的记载,将这些内容引入至本说明书中。

[0244] 在本实施方式的树脂组合物包含脱模剂的情况下,其含量在树脂组合物中优选为0.05~3质量%,更优选为0.1~0.8质量%,进一步优选为0.2~0.6质量%。

[0245] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含一种脱模剂,也可以包含两种以上。在包含两种以上的情况下,优选总量为上述范围。

[0246] <树脂组合物的制造方法>

[0247] 本实施方式的树脂组合物的制造方法没有特别规定,可以广泛采用公知的热塑性树脂组合物的制造方法。具体而言,可以将各成分用转鼓、亨舍尔混合机等各种混合机预先混合后,利用班伯里混合机、辊、布拉本德机(Brabender)、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、捏合机等熔融混炼,从而制造树脂组合物。

[0248] 另外,例如,也可以不将各成分预先混合或者仅将一部分成分预先混合,使用给料机供给至挤出机进行熔融混炼,从而制造本实施方式的树脂组合物。此外,例如,还可以将通过预先混合一部分成分并供给至挤出机进行熔融混炼而得到的树脂组合物作为母料,将该母料再次与剩余的成分混合,进行熔融混炼,从而制造本实施方式的树脂组合物。

[0249] <成形品>

[0250] 成形品由本实施方式的聚酰胺树脂或本实施方式的树脂组合物形成。

[0251] 作为成形品的成形方法,没有特别限制,可以采用以往公知的成形法,例如可列举出注射成形法、注射压缩成形法、挤出成形法、异形挤出法、传递模塑成形法、中空成形法、气体辅助中空成形法、吹塑成形法、挤出吹塑成形、IMC(模内涂覆成形, In-mold coating)成形法、旋转成形法、多层成形法、双色成形法、嵌件成形法、夹层成形法、发泡成形法、加压成形法、拉伸、真空成形等。

[0252] 作为由本实施方式的组合物形成的成形品,可例示出注射成形品、薄壁成形品、中空成形品、膜(包括板状、片材)、圆筒状(软管、管等)、环状、圆形状、椭圆形状、齿轮状、多边形形状、异形品、中空品、框状、箱状、板状挤出成形品、纤维等。

[0253] 本实施方式的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物还优选用作以下的材料。

[0254] 可例示出将本实施方式的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物浸渗于上述增强材料(特别是增强纤维,优选为碳纤维或玻璃纤维)而成的预浸料;含有包含本实施方式的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物的连续热塑性树脂纤维和连续增强纤维作为纤维成分的混织丝、线带或捻绳;使用包含本实施方式的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物的连续热塑性树脂纤维和连续增强纤维而成的机织物或编织物;以及,由包含本实施方式的聚酰胺树脂或聚酰胺树脂组合物的热塑性树脂纤维和增强纤维构成的无纺布等。

[0255] 作为成形品,可以用于薄膜、片材、管材、管道、齿轮、凸轮、各种壳体、辊、叶轮、轴承护圈、弹簧座、离合器零件、链条张紧器、储罐(tank)、轮(wheel)、连接器、开关、传感器、插座(socket)、电容器、硬盘部件、插孔、保险丝座、继电器、线圈架、电阻器、IC壳体、LED反射器、进气管、窜漏管(blowby tube)、3D打印机用基材、汽车的内外装部件、发动机室内的部件、冷却系部件、滑动部件、电装部件等汽车用品;电气部件・电子部件、表面安装型的连接器、插座(socket)、照相机模块、电源部件、开关、传感器、电容器座板、硬盘部件、继电器、电阻器、保险丝座、线圈架、IC壳体等表面安装部件;油箱盖、燃料罐、燃油输送模块、燃油切断阀、碳罐、燃料配管等燃料系部件。对于燃料系部件,具体而言,可以适合用于汽车、拖拉机、旋耕机、除草机、割草机、链锯等具备使用汽油、轻油等燃料的发动机的各种设备等。燃料系统部件的详细内容可以参见国际公开第2012/098840号公报的第0057~0061段的记载,将这些内容引入至本说明书中。

[0256] 实施例

[0257] 下面,举出实施例对本发明进行更具体的说明。对于以下的实施例中示出的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等,只要不脱离本发明的主旨,可以适当变更。因此,本发明的范围并不限于以下所示的具体例。

[0258] 当实施例中使用的测定设备等由于停止生产等而难以获得时,可以使用其他具有同等性能的设备来测定。

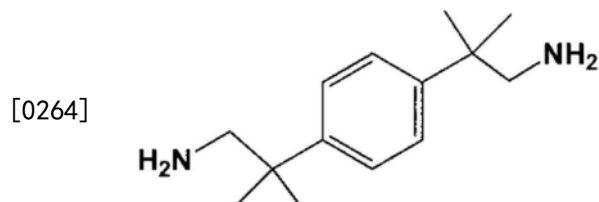
[0259] <原料>

[0260] p-BDEA:对苯二乙胺,根据下述合成例进行合成。

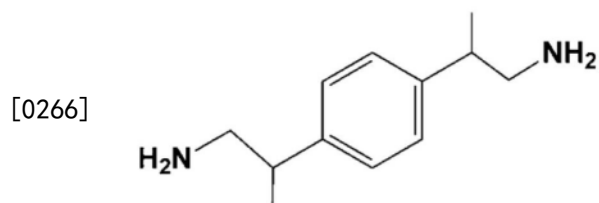
[0261] <<p-BDEA的合成例>>

[0262] 将对苯二乙腈(制造商:东京化成工业)在氢气氛下还原,对所得到的产物进行蒸馏纯化,从而得到对苯二乙胺。使用气相色谱法进行分析的结果,纯度为99.7%。

[0263] p-BDEA-4Me:根据日本特表2004-503527号公报的实施例3的记载进行有机合成,对所得到的p-BDEA-4Me的盐酸盐进行中和后萃取p-BDEA-4Me,通过对所得到的萃取物进行蒸馏纯化得到下述化合物。使用气相色谱法进行分析的结果,纯度为99.7%。



[0265] p-BDEA-2Me:根据日本特表2004-503527号公报的实施例1的记载进行有机合成,对所得到的p-BDEA-2Me的盐酸盐进行中和后萃取p-BDEA-2Me,通过对所得到的萃取物蒸馏纯化得到p-BDEA-2Me(下述化合物)。使用气使用气相色谱法进行分析的结果,纯度为94.6%。另外,使用稀盐酸通过中和滴定分析的结果,氨基的浓度为10.35mmol/g。将所得到的p-BDEA-2Me调整为表1所述配合量进行使用。



[0267] 间苯二甲酸:制造商:东京化成工业

[0268] p-PDAA:对苯二乙酸、制造商:东京化成工业

[0269] 次亚磷酸钙:制造商:富士胶片和光纯药

[0270] 乙酸钠:制造商:富士胶片和光纯药

[0271] <实施例1>

[0272] <<聚酰胺树脂的合成>>

[0273] 在平底试管中加入p-BDEA 0.00323mol (0.5305g)、p-BDEA-4Me0.00017mol (0.0375g)、间苯二甲酸0.00340mol (0.5648g)、纯水7.0g,将该试管装入到具备温度计、压力计和压力调节阀的溶剂20mL的反应罐中。接着,充分进行氮置换,使反应罐内回到常压后,关闭压力调节阀。用铝加热器加热反应罐,使反应罐的内压在1.9MPa、210℃下保持20分钟,接着在2.8MPa、230℃下保持40分钟。接着,升温至260℃,同时稍微打开压力调节阀,用30分钟使压力下降至常压,同时从压力调节阀抽出水。之后,从压力调节阀适当地抽出水分,同时将反应罐升温至熔点+10℃,保持10分钟。将反应罐冷却至室温后,取出试管,得到聚酰胺树脂。

[0274] <<熔点(Tm)、玻璃化转变温度(Tg)、冷却时结晶化温度(Tcc)和熔化时的焓变化(ΔH)的测定>>

[0275] 所合成的聚酰胺树脂的熔点(Tm)、玻璃化转变温度(Tg)、冷却时结晶化温度(Tcc)和熔化焓变化(ΔH)的测定通过差示扫描热量的测定(DSC)来进行测定。DSC的测定依据JIS

K7121和K7122进行。具体而言,使用差示扫描热量计,将合成的聚酰胺树脂弄碎并装入到差示扫描热量计的测定盘中,在氮气气氛下以10℃/分的升温速度升温至设想的熔点温度+20℃,升温结束后立刻取出测定盘并将其按压在干冰上来进行骤冷。之后进行测定。关于熔点、玻璃化转变温度(Tg)和冷却时结晶化温度(Tcc),在以10℃/分的升温速度,升温至设想的熔点温度+20℃并保持5分后,以-5℃/分的降温速度降温至100℃,进行测定。

[0276] 作为差示扫描量热仪,使用岛津制作所公司制造的“DSC-60”。

[0277] 熔点(Tm)的单位以℃、玻璃化转变温度(Tg)的单位以℃、冷却时结晶化温度(Tcc)的单位以℃、熔化时的焓变化(ΔH)的单位以J/g表示。

[0278] <<质量减少率>>

[0279] 所得到的聚酰胺树脂(粉末状态)的质量减少率利用热质量分析进行测定。

[0280] 将得到的聚酰胺树脂加入至热质量分析装置的测定盘中,在氮气气氛下以10℃/分钟的升温速度升温至熔点+25℃,接着加热30分钟。通过以下的式子来测定质量减少率。

[0281] 质量减少率 = $\{[(\text{升温至熔点}-50^{\circ}\text{C时的聚酰胺树脂的质量}) - (\text{熔点}+25^{\circ}\text{C下加热30分钟时的聚酰胺树脂的质量})] / (\text{升温至熔点}-50^{\circ}\text{C时的聚酰胺树脂的质量})\} \times 100$

[0282] 质量减少率的单位以%表示。

[0283] 作为热质量分析装置,使用岛津制作所公司制造的“DTG-60”。

[0284] <<漏气性>>

[0285] 在所得到的聚酰胺树脂所包含的成分中,分子量低的成分,特别是由二胺与二羧酸以各1个分子形成的环状化合物(环状单体,cyclic monomer)在成形时容易挥发,存在容易造成漏气的倾向。因此,作为聚酰胺树脂的漏气性的评价,利用凝胶渗透色谱法(GPC)对环状单体量进行测定。

[0286] 作为GPC分析装置,使用东曹公司制造的“HLC-8320GPC”。柱使用TSK gel Super HM-H(东曹公司制),溶剂使用六氟异丙醇(三氟乙酸钠2mmol/L溶液),标准物质使用PMMA。

[0287] 对所得到的聚酰胺树脂,以温度40℃、试样浓度0.3g/L测定GPC,基于所得到的聚酰胺树脂的GPC图,对环状单体以及更高分子量成分的峰进行面积测定。

[0288] 漏气性 = $\{(\text{环状单体的面积}) / (\text{环状单体的面积} + \text{比环状单体分子量高的成分的面积})\} \times 100$

[0289] 漏气性的单位以(%)表示。漏气性的值越低,意味着有越难产生漏气的倾向。

[0290] <实施例2~4、6和7、比较例1>

[0291] 在实施例1中如表1所示变更二胺和二羧酸的种类,其余以同样方式进行。

[0292] <实施例5>

[0293] 在实施例1中如表1所示变更二胺和二羧酸的种类,除二胺和二羧酸外,加入次亚磷酸钙0.6mg(聚酰胺树脂中的磷浓度为0.02质量%)、乙酸钠0.4mg,其余以同样方式进行。

[0294] [表1]

[0295]

		单位	实施例1	比较例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
二胺	p-BDEA	摩尔%	95	99	90	95	85	93	95	93
	p-BDEA-4Me	摩尔%	5	1	10	5	15	7		7
	p-BDEA-2Me	摩尔%							5	
二羧酸	间苯二甲酸	摩尔%	100	100	100		100	100	100	100
	p-PDAA	摩尔%				100				
添加剂	次磷酸钙 (磷换算)	质量%						0.02		
	Tm	°C	305	315	295	311	304	304	309	304
评价	Tg	°C	150	149	150	104	152	152	151	150
	Tcc	°C	252	284	220	241	210	251	250	251
	Tm - Tcc	°C	53	31	75	70	94	53	59	53
	ΔH	J/g	47	50	22	40	16	45	49	53
	质量减少率	%	2.2	4.8	1.7	3.9	1.9	1.5	2.9	1.9
	漏气性	%	0.2	0.2	0.2	5.8	0.2	0.2	0.2	0.2

[0296] 由上述结果明确可知,本发明的聚酰胺树脂熔点十分高,耐热性优异。另外,在熔点+25℃的温度下质量减少率低,注射成型等成形时的热稳定性优异。此外,玻璃化转变温度高。另外,具有适度的ΔH。此外,漏气性也优异。