

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4140995号  
(P4140995)

(45) 発行日 平成20年8月27日(2008.8.27)

(24) 登録日 平成20年6月20日(2008.6.20)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 8 L 77/00 (2006.01)**  
**C O 8 K 5/51 (2006.01)**

C O 8 L 77/00  
 C O 8 K 5/51

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平9-295152	(73) 特許権者	303046314
(22) 出願日	平成9年10月28日(1997.10.28)		旭化成ケミカルズ株式会社
(65) 公開番号	特開平11-130959		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成11年5月18日(1999.5.18)	(72) 発明者	渡辺 春美
審査請求日	平成16年10月19日(2004.10.19)		宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	森 繁生
			宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
		審査官	中川 淳子
		(56) 参考文献	特開平05-171037(JP,A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド系樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2種類以上のポリアミドを混合してなるポリアミド系樹脂組成物であり、次亜リン酸塩、または次亜リン酸塩とフェニルホスホン酸のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩を、2種類以上のポリアミドを溶融混練する工程で添加して得られたポリアミド系樹脂組成物であって、該組成物中、組成物全体に対してリン含有成分をリン原子濃度で10～1000ppm含有し、且つ該リン含有成分中の次亜リン酸イオン濃度(P3)に対する次亜リン酸イオン濃度(P2)の比(P2/P3)が0.1～1.0の範囲であり、ガラス転移温度が一つのピークを示し、結晶化温度が168～202以下であることを特徴とするポリアミド系樹脂組成物。

【請求項2】

ガラス転移温度が45～73 であること特徴とする請求項1に記載のポリアミド系樹脂組成物。

【請求項3】

さらにポリアミド系樹脂100重量部に対して無機充填剤を30～200重量部含有することを特徴とする請求項1または2に記載のポリアミド系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、結晶化温度及び/又はガラス転移温度が安定しており、高品質の成形品、例え

ば自動車部品、オフィス用品等の生産に有用なポリアミド系樹脂組成物に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ポリアミド樹脂は、その成形性と優れた機械的性質を有することから特に機械部品、電機部品、自動車部品などに射出成形を中心に多く利用されている。

近年、各種ポリアミドの特徴を活かすために、フィルム成形用途を中心に、2種類以上のポリアミドを混合して用いることが盛んに行われている。また、成形品の表面外観に優れたガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物を得る目的で、複数のポリアミド及び／又はコポリアミドを混合して用いる事が報告されている。

10

【 0 0 0 3 】

しかしながら、種類の異なる2種類以上のポリアミドを混合して用いる場合には、ポリアミド特有のアミド交換反応等の影響で熔融時の熔融粘度が安定せず、押出性が安定せず、特に、混合時にリン系化合物が多量に存在すると熔融粘度の増大を生じ、更に押出性が低下することも報告されている。また、ペレット化した後に、加熱熔融し、各種成形に供した場合に、結晶化温度及び／又はガラス転移温度の不均一性に起因すると考えられる製品品質の変動が大きい等の問題点が残されている。

【 0 0 0 4 】

これらの問題を解決する手段として、特開平7-247422号公報には、2種類以上のポリアミドを混合した後の、ポリアミドの末端基濃度差（末端アミノ基濃度と末端カルボキシル基濃度との差）とリン原子濃度との関係が特定範囲にある場合に、熔融粘度の上昇を回避でき、押出性を良好にすることが可能であると報告されている。しかしながら、この技術を用いることにより、ある程度熔融押出性は良好になるものの、混合時に用いる押出機の種類によっては押出が安定しない場合がある。また、得られた組成物ペレットを成形に供した際において、製品品質に大きく影響する結晶化温度やガラス転移温度等の安定性を含めた成形安定性に関しては何等示唆されていない。

20

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、リン含有成分の存在下、種類の異なる2種類以上のポリアミドを混合して用いることにより、特に、更に無機充填剤を併用して用いることにより、安定に押出でき、且つ最終製品の品質に大きく影響すると考えられる結晶化温度及び／又はガラス転移温度が安定したポリアミド系樹脂組成物を提供することである。

30

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題に対して鋭意検討し、特に、融点及び結晶化温度の異なるポリアミドの混合物中に存在するリン含有イオンの状態が重要であることを見出し、さらに、ポリアミド系樹脂組成物の混合後のリン原子濃度、及び、次亜リン酸イオンと亜リン酸イオンとの比率が特定範囲にある場合において、結晶化温度等が安定し、高い品質を有する成形品を安定して生産が出来ることを見出し、本発明をなすに至った。

40

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は次の通りである。

1) 少なくとも2種類以上のポリアミドを混合してなるポリアミド系樹脂組成物であり、次亜リン酸塩、または次亜リン酸塩とフェニルホスホン酸のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩を、2種類以上のポリアミドを熔融混練する工程で添加して得られたポリアミド系樹脂組成物であって、該組成物中、組成物全体に対してリン含有成分をリン原子濃度で  $10 \sim 1000 \text{ ppm}$  含有し、且つ該リン含有成分中の亜リン酸イオン濃度 (P3) に対する次亜リン酸イオン濃度 (P2) の比 (P2 / P3) が  $0.1 \sim 1.0$  の範囲であり、ガラス転移温度が一つのピークを示し、結晶化温度が  $168 \sim 202$  以下であることを特徴とするポリアミド系樹脂組成物。

2) ガラス転移温度が  $45 \sim 73$  以下であることを特徴とする上記1に記載のポリアミ

50

ド系樹脂組成物。

【0008】

3) さらにポリアミド系樹脂100重量部に対して無機充填剤を30～200重量部含有することを特徴とする上記1または2に記載のポリアミド系樹脂組成物。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明におけるポリアミドとしては、酸アミド( - CONH - )結合を繰り返し単位にもつ高分子化合物で、重合形式により(1)ラクタムの開環重合によるもの、(2)アミノカルボン酸の重縮合によるもの、(3)ジアミンと二塩基酸の重縮合によるものなどが挙げられる。

【0009】

具体例としては、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド46、ポリアミド610、ポリアミド612等の脂肪族ポリアミド、ポリ(メタキシレンアジパミド)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド)などの脂肪族-芳香族ポリアミド、及びこれらの共重合体、更には、その骨格に2-メチルペンタメチレンジアミンとアジピン酸又はドデカ二酸との縮合物を含むナイロン66、ナイロン612、ポリ(メタキシレンアジパミド)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)、及びポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド)、又はこれらの共重合体が挙げられ、これらを2種類以上選択して用いることができる。

【0010】

また、ポリアミドの分子量としては、成形が可能であれば特に制限されないが、温度25、98重量%硫酸中の濃度1g/デシリットルにおける相対粘度が1.5～3.5の範囲、好ましくは2.0～3.0の範囲に相当するものが好ましい。

本発明のポリアミド系樹脂組成物中に含まれるリン含有成分の例としては、次亜リン酸塩としては、例えば、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸バナジウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸マンガン、次亜リン酸ニッケル、次亜リン酸コバルト等が好適に用いられる。

また、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウムで代表されるフェニルホスホン酸のアルカリ金属塩、フェニルホスホン酸マグネシウム、フェニルホスホン酸カルシウムで代表されるフェニルホスホン酸のアルカリ土類金属塩等を併用して用いても良い。

【0011】

これらのリン含有成分は、組成物を得る目的で溶融混練する際に、粉体のまま、あるいは水溶液の形で、更には予めポリアミドペレット表面に水溶液として噴霧し、乾燥する形で添加し、利用しても良い。リン含有成分の濃度としては、ポリアミド系樹脂組成物全体に対して、リン含有成分をリン原子濃度で10～1000ppm、好ましくは30～800ppm、更に好ましくは50～500ppmの範囲である。リン含有成分が10ppm未満の場合には、溶融履歴の違いによって成形時の結晶化温度が安定せず、高品質な成形品が得られない。また、1000ppmを超える場合には溶融粘度の上昇が著しく、又溶融時の履歴によっても溶融粘度が大きく変動するため好ましくない。なお、本発明におけるリン原子濃度は、試料の燃焼残分を塩酸水溶液にて調製後ICP法にて測定した。

【0012】

本発明においては、また、リン含有成分中の亜リン酸イオン濃度(P3)に対する次亜リン酸イオン濃度(P2)の比(P2/P3)が0.1～1.0の範囲、好ましくは0.3～0.8の範囲にあることが重要である。この比が0.1未満の場合には結晶化温度やガラス転移温度が安定せず、高品質な成形品が得られない。また、1.0を超える場合には溶融成形時の溶融粘度上昇が著しく、又溶融履歴によっても溶融粘度が大きく変動するため好ましくない。なお、本発明における亜リン酸イオン濃度及び次亜リン酸イオン濃度は、試料を水に懸濁させ、沸騰状態にて4時間処理した後、試料を口別し、残液を用いてキャピラリー電気泳動法を用いて測定した。

【0013】

本発明においては、２種類以上のポリアミドに加えて、更に無機充填剤を配合して用いることができる。無機充填剤の例としては、例えば、ガラス繊維、ミルドファイバー、ガラスフレーク、ガラスビーズ、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、ヒドロキシアパタイト、リン酸水素カルシウム、セピオライト、ゾノライト、ホウ酸アルミニウム、炭素繊維、カオリン、ワラストナイト、タルク、モンモリロナイト、膨潤性フッ素雲母系鉱物及びマイカ等の無機充填剤である。またこれらを２種類以上組み合わせて用いることもできる。好ましいガラス繊維の例としては、通常熱可塑性樹脂に使用されているものを使うことができ、繊維径や長さ特に制限はないが、例えば、直径が $5 \sim 25 \mu$ のチョップドストランド、ロービング、ミルドファイバーのいずれを使用しても良い。チョップドストランドを用いる場合には、その長さが $0.1$ から $6 \text{ mm}$ の範囲で適宜選択して用いることができる。

10

#### 【 0 0 1 4 】

無機充填剤は、その表面に通常公知のシラン系カップリング剤を付着させたものを用いても良い。シランカップリング剤の例としては、  
- アミノプロピルトリメトキシシラン、  
- アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、  
- グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが利用できる。

#### 【 0 0 1 5 】

無機充填剤の配合量としては、ポリアミド $100$ 重量部に対して無機充填剤を $30 \sim 200$ 重量部の範囲、好ましくは $50 \sim 150$ 重量部の範囲である。 $30$ 重量部より配合量が少ないと無機充填剤の併用効果が十分発現されず、押出性、及び成形性が安定し得ない。又、 $200$ 重量部より多いと樹脂の流動性が悪くなり、生産性が低下し、更に高品質の成形品を得ることが困難となる。

20

#### 【 0 0 1 6 】

本発明のポリアミド系樹脂組成物を製造するには、各成分の混合方法としては通常用いられる混合機、例えば、ヘンシェルミキサー、タンブラー、リボンブレンダー等で混合が行われる。また、その混練方法としては、一般に単軸又は２軸の押出機が用いられる。射出成形条件としては特に限定はないが、例えば、樹脂温度が $250$  から $310$  の範囲、金型温度が $40 \sim 130$  の範囲で成形する方法が例示できる。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明においては、成形安定性の指標として、英国  $R O S A N D$  社製ツインキャピラリーレオメーター  $R H 7 - 2$  型を使用し、温度 $280$  、せん断速度 $1000 \text{ s e c}^{-1}$ における成形前組成物の熔融せん断粘度 ( １ ) と成形後熔融せん断粘度 ( ２ ) を測定し、その比 ( ２ / １ ) を用いる。好ましい範囲としてはこの比が $0.8 \sim 1.2$ 、更に好ましくは $0.9 \sim 1.1$ の範囲である。この範囲を外れると成形は不安定となり好ましくない。

30

#### 【 0 0 1 8 】

本発明のポリアミド系樹脂組成物には、必要に応じ本発明の目的を損なわない範囲に於いて、通常のポリアミド樹脂に添加される酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、光劣化防止剤、染料、顔料等の着色剤、可塑剤、滑剤、離型剤、核剤、難燃剤等を添加することもできるし、他の熱可塑性樹脂をブレンドしても良い。

40

#### 【 0 0 1 9 】

##### 【 発明の実施の形態 】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、評価方法、原料ポリアミド等は下記の通りである。

##### 〔 硫酸溶液粘度 〕

$J I S \quad K 6 8 1 0$  に従って、 $1 \text{ g}$  のポリマーを $98\%$ 濃度の硫酸 $100$ ミリリットルに溶解し、 $25$  で測定を行う。

#### 【 0 0 2 0 】

50

## 〔リン原子濃度〕

試料の燃焼残分を塩酸水溶液にて調製後 I C P 法にて測定した

## 〔次亜リン酸イオン濃度 ( P 2 ) 及び亜リン酸イオン濃度 ( P 3 ) 〕

予め精秤した試料を約 5 0 g 及び 1 0 0 c c の水を加え、沸騰状態で 4 時間攪拌し、冷却後ろ別し、ろ液を得る。ろ液及び次亜リン酸イオン標準液、及び亜リン酸イオン標準液をそれぞれ、ヒューレットパッカー社製キャピラリー電気泳動装置 H P 3 D に供することにより測定した。

## 【 0 0 2 1 】

## 〔結晶化温度 ( T c ) 〕

J I S K 7 1 2 1 に従い、試料 8 m g を精秤し、3 0 0 にて 5 分間保持した後、降温速度 2 0 / 分の条件にて 5 0 まで降温し、発熱ピーク温度をもって結晶化温度を決定した。

10

## 〔ガラス転移温度 ( T g ) 〕

J I S K 7 1 2 1 に従い、試料 8 m g を精秤し、- 2 0 にて 1 0 分間保持した後、昇温速度 2 0 / 分の条件にて 1 8 0 まで昇温し、転移前ベースラインと転移後ベースラインとの距離の 1 / 2 の距離にベースラインに平行に引いたラインと熱量曲線との交点から求めた。

## 【 0 0 2 2 】

## 〔溶融粘度の変化率〕

英国 R O S A N D 社製ツインキャピラリーレオメーター R H 7 - 2 型を使用し、温度 2 8 0 、せん断速度 1 0 0 0 s e c <sup>-1</sup> における成形前組成物の溶融せん断粘度 ( 1 ) と成形後溶融せん断粘度 ( 2 ) を測定した。表示単位はパスカル・秒である。その際、オリフィスは、ダイ径 1 . 0 m m 、ダイ入口角 1 8 0 度、のもので、L / D が 1 6 及び 0 . 2 5 、の 2 つのオリフィスを使用した。

20

## 【 0 0 2 3 】

## 〔成形品表面外観〕

東芝機械 ( 株 ) 製 I S - 1 5 0 E 射出成形機を用いて、スクリー回転数 1 5 0 r p m 、樹脂温度 2 9 0 、金型温度 9 5 にて射出圧力を変更して種々の充填時間にて、6 6 m m × 9 0 m m 、厚さ 3 m m の平板を成形し、H O R I B A 製グロスチェッカー I G - 3 2 0 を用いて 6 0 度グロスを測定した。

30

## 【 0 0 2 4 】

## 〔実施例、比較例等に用いた原料ポリアミド〕

- a 1 : ナイロン 6 ( 宇部興産 ( 株 ) 製、商標 ; 1 0 2 2 A 、硫酸溶液粘度 3 . 2 ) 。  
a 2 : ポリアミド 6 6 ( 旭化成工業 ( 株 ) 製、商標 ; レオナ 1 3 0 0 S 、硫酸溶液粘度 2 . 8 ) 。

## 【 0 0 2 5 】

- a 3 : 製造例 1 に従って製造したポリアミド 6 1 2 。  
a 4 : 製造例 2 に従って製造したポリアミド共重合体。  
a 5 : 製造例 3 に従って製造したポリメタキシレンアジパミド。  
a 6 : 製造例 4 に従って製造したポリアミド 6 6 。

40

## 【 0 0 2 6 】

## 【製造例 1】

ドデカ二酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩 2 . 4 k g 、及び純水 2 . 5 k g を 5 L のオートクレーブの中に仕込みよく攪拌した。充分 N<sub>2</sub> 置換した後、攪拌しながら温度を室温から 2 2 0 まで約 1 時間かけて昇温した。この際、オートクレーブ内の水蒸気による自然圧で内圧は 1 8 k g / c m<sup>2</sup> - G になるが、1 8 k g / c m<sup>2</sup> - G 以上の圧力にならないよう水を反応系外に除去しながらさらに加熱を続けた。さらに 2 時間後内温が 2 6 0 に到達したら加熱を止め、オートクレーブの排出バルブを閉止し、約 8 時間かけて室温まで冷却した。冷却後オートクレーブを開け、約 2 k g のポリマーを取り出し粉碎した。

50

## 【 0 0 2 7 】

得られた粉碎ポリマーを、10 Lのエバポレーターに入れ $N_2$ 気流下、200 で10時間固相重合した。硫酸溶液粘度は2.3であった。

## 【 0 0 2 8 】

## 【製造例2】

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩2.3 kgと $\gamma$ -カプロラクタム0.25 kg及び純水2.5 kgを5 Lのオートクレーブの中に仕込みよく攪拌した。充分 $N_2$ 置換した後、攪拌しながら温度を室温から220 まで約1時間かけて昇温した。この際、オートクレーブ内の水蒸気による自然圧で内圧は18 kg/cm<sup>2</sup> - Gになるが、18 kg/cm<sup>2</sup> - G以上の圧力にならないよう水を反応系外に除去しながらさらに加熱を続けた。さらに2時間後内温が260 に到達したら加熱を止め、オートクレーブの排出バルブを閉止し、約8時間かけて室温まで冷却した。冷却後オートクレーブを開け、約2 kgのポリマーを取り出し粉碎した。

10

## 【 0 0 2 9 】

得られた粉碎ポリマーを、10 Lのエバポレーターに入れ $N_2$ 気流下、200 で10時間固相重合した。固相重合によって得られた重合物はヘキサメチレンアジパミド単位を90.2重量%含み、硫酸溶液粘度は2.8であった。

## 【 0 0 3 0 】

## 【製造例3】

アジピン酸を1.25 kgを5 Lのオートクレーブの中に仕込みよく攪拌した。充分 $N_2$ 置換した後、更に少量の窒素気流下に攪拌しながら温度を室温から160 まで昇温溶解した。これにメタキシレンジアミン1.04 kgを2時間かけて添加した。この際、温度を連続的に223 まで上昇させた。引き続き、メタキシレンジアミン116 gを40分かけて添加した。この際、更に加熱を続け、243 まで昇温させた。この期間中留出する水を反応系外に除去し続けた。さらに内温を260 まで昇温し、2時間反応を継続した。

20

## 【 0 0 3 1 】

オートクレーブの排出バルブを閉止し、約8時間かけて室温まで冷却した。冷却後オートクレーブを開け、約2 kgのポリマーを取り出した。硫酸溶液粘度は2.3であった。

## 【 0 0 3 2 】

30

## 【製造例4】

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩2.4 kg、次亜リン酸ナトリウム(1水和塩)1.6 g及び純水2.5 kgを5 Lのオートクレーブの中に仕込みよく攪拌した。充分 $N_2$ 置換した後、攪拌しながら温度を室温から220 まで約1時間かけて昇温した。この際、オートクレーブ内の水蒸気による自然圧で内圧は18 kg/cm<sup>2</sup> - Gになるが、18 kg/cm<sup>2</sup> - G以上の圧力にならないよう水を反応系外に除去しながらさらに加熱を続けた。さらに2時間後内温が260 に到達したら加熱を止め、オートクレーブの排出バルブを閉止し、約8時間かけて室温まで冷却した。冷却後オートクレーブを開け、約2 kgのポリマーを取り出し粉碎した。得られた粉碎ポリマーを、10 Lのエバポレーターに入れ $N_2$ 気流下、200 で10時間固相重合した。

40

## 【 0 0 3 3 】

得られたポリマー中のリン原子濃度は226 ppmであり、次亜リン酸イオン濃度と亜リン酸イオン濃度との比(P2/P3)は0.05であった。

## 【 0 0 3 4 】

## 【実施例1】

ポリアミドとしてa2を50重量部と、a5を50重量部、更に次亜リン酸ナトリウム1水和物を0.1重量部を加えタンブラーにて混合した後、フルフライト型スクリュウを設置した日本鋼業(株)製70 mm 単軸押出機(設定温度290 、スクリュウ回転数300 rpm)にフィードホッパーより供給し、紡口より押し出された熔融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてポリアミド樹脂組成物を得た。

50

## 【 0 0 3 5 】

得られた組成物中のリン原子濃度は 2 9 2 p p m であり、次亜リン酸イオン濃度と亜リン酸イオン濃度との比 ( P 2 / P 3 ) は 0 . 4 8 であった。又、得られた組成物のガラス転移温度を測定した結果、7 3 にのみ観察され、ナイロン 6 6 である a 2 のガラス転移温度 5 7 及びポリメタキシレンアジパミドである a 5 のガラス転移温度 9 0 には転移が認められなかった。

## 【 0 0 3 6 】

得られた組成物につき前記の評価を行った。成形前の熔融せん断粘度は 2 2 0 パスカル・秒であり、成形後の熔融粘度は 2 2 6 パスカル・秒であった。評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 3 7 】

## 【 比較例 1 】

実施例 1 において、次亜リン酸ナトリウム 1 水和物を添加しない以外は実施例 1 と同様に実施し、組成物を得た。得られた組成物のガラス転移温度を測定した結果、5 9 及び 8 1 に 2 つの転移が観察された。得られた組成物につき前記の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 3 8 】

## 【 比較例 2 】

実施例 1 において、使用する押出機を東芝機械 ( 株 ) 製 T E M 3 5 2 軸押出機に変更し、次亜リン酸ナトリウム 1 水和物の配合量を 0 . 5 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に実施し、組成物を得た。押出時に急激な粘度上昇が認められ、しばしば中断せざるを得なかった。

## 【 0 0 3 9 】

組成物には、リン含有成分がリン原子濃度で 1 4 2 0 p p m 含まれており、次亜リン酸イオン濃度と亜リン酸イオン濃度との比 ( P 2 / P 3 ) は 1 . 4 であった。得られた組成物のガラス転移温度を測定した結果、7 3 にのみ観察された。得られた組成物につき前記の評価を行った。射出成形時にも熔融粘度の変動が大きく、安定した成形ができなかった。成形前熔融せん断粘度と成形後の熔融せん断粘度を測定した結果、それぞれ、3 1 0 、及び 4 7 7 パスカル・秒であった。評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 0 】

## 【 比較例 3 】

製造例 3 において、次亜リン酸ナトリウムを更に 2 . 0 g 添加して重合する以外は製造例 3 と同様に重合し、リン含有ポリメタキシレンアジパミドを得た。得られたポリマー中に含まれるリン原子濃度は 2 3 2 p p m であり、次亜リン酸イオンは検出されなかった。亜リン酸イオンは 4 8 p p m であった。

## 【 0 0 4 1 】

このリン含有ポリメタキシレンアジパミドを用い、次亜リン酸ナトリウム 1 水和物を添加しない以外は実施例 1 と同様に実施し、組成物を得た。得られた組成物は、リン含有成分をリン原子濃度で 1 1 5 p p m 含み、次亜リン酸イオンはやはり検出されず、亜リン酸イオン濃度が 2 2 p p m であった。ガラス転移温度としては、5 9 及び 8 1 に 2 つの転移が観察された。

## 【 0 0 4 2 】

得られた組成物につき前記の評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 3 】

## 【 実施例 2 】

ポリアミドとして a 1 を 4 0 重量部、a 2 を 2 7 重量部、及びガラス繊維 ( 旭ファイバーグラス ( 株 ) 社製、商標 ; C S 0 3 J A 4 1 6 ) 3 3 重量部をタンブラーにて混合した。その際、次亜リン酸ナトリウム 1 水和物を 0 . 0 3 重量部配合し、フルフライト型スクリューを設置した日本鋼業 ( 株 ) 製 7 0 m m 単軸押出機 ( 設定温度 2 8 0 、スクリュー回転数 3 0 0 r p m ) にフィードホッパーより供給し、紡口より押し出された熔融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてポリアミド樹脂組成物を得た。

10

20

30

40

50

## 【0044】

得られた組成物中に含まれるリン原子濃度は95ppmであり、次亜リン酸イオン濃度と亜リン酸イオン濃度との比( $P_2/P_3$ )は0.74であった。又、結晶化温度を測定した結果199であった。得られた組成物につき前記の評価を行った。その評価結果を表2に示す。

## 【0045】

## 【比較例4】

実施例2において、使用するポリアミドをa6を27重量部及びa1を40重量部に変更し、次亜リン酸ナトリウム1水和物を添加しなかった以外は実施例2と同様に実施し、組成物を得た。

得られた組成物中に含まれるリン原子濃度は90ppmであり、次亜リン酸イオン濃度と亜リン酸イオン濃度との比( $P_2/P_3$ )は0.04であった。又、結晶化温度を測定した結果208であった。得られた組成物につき前記の評価を行った。評価結果を表2に示す。

## 【0046】

## 【比較例5】

実施例2において、次亜リン酸ナトリウム1水和物を添加しない以外は実施例2と同様に実施し、組成物を得た。結晶化温度を測定した結果214であった。得られた組成物につき前記の評価を行った。評価結果を表2に示す。

## 【0047】

## 【実施例3～5】

各成分をそれぞれ、実施例3ではa1をa3に変更し、配合量をa2を34重量部、a3を33重量部に変更し、実施例4ではa2をa4に変更し、実施例5では無機充填剤としてガラス繊維に変えて焼成カオリンに変更した以外は、実施例2と同様にして組成物を得た。その評価結果を表2及び表3に示す。

## 【0048】

## 【実施例6】

次亜リン酸ナトリウム1水和物を次亜リン酸アンモニウムに変更した以外は実施例2と同様にし、組成物を得た。得られた組成物中のリン原子濃度は90ppmであり、次亜リン酸イオン濃度と亜リン酸イオン濃度との比( $P_2/P_3$ )は0.94であった。又、結晶化温度を測定した結果198であった。得られた組成物につき前記の評価を行った。その評価結果を表3に示す。

## 【0049】

## 【実施例7】

次亜リン酸ナトリウム1水和物に変えてフェニルフォスホン酸ナトリウム0.02重量部及び次亜リン酸0.02重量部を用いた以外は実施例2と同様にし、組成物を得た。得られた組成物中のリン原子濃度は112ppmであり、次亜リン酸イオン濃度と亜リン酸イオン濃度との比( $P_2/P_3$ )は0.51であった。又、結晶化温度を測定した結果198であった。得られた組成物につき前記の評価を行った。その評価結果を表3に示す。

## 【0050】

## 【実施例8】

ポリアミドとしてa2を7重量部、a1を27重量部、a4を33重量部及びガラス繊維(旭ファイバーグラス(株)社製、商標;CS03JA416)を33重量部をタンブラーにて混合した。その際、次亜リン酸ナトリウム1水和物を0.08重量部配合し、ダルメージ型スクリーを設置した日本鋼業(株)製70mm単軸押出機(設定温度280、スクリー回転数300rpm)にフィードホッパーより供給し、紡口より押し出された熔融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてポリアミド樹脂組成物を得た。

## 【0051】

得られた組成物中に含まれるリン原子濃度は95ppmであり、次亜リン酸イオン濃度と

10

20

30

40

50



亜リン酸イオン濃度との比 ( $P_2 / P_3$ ) は 0.52 であった。又、結晶化温度を測定した結果 184 であった。得られた組成物につき前記の評価を行った。その評価結果を表 4 に示す。

【0052】

【実施例 9】

アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩 2.4 kg、及び純水 2.5 kg を 5 L のオートクレーブの中に仕込みよく攪拌した。充分  $N_2$  置換した後、攪拌しながら温度を室温から 220 まで約 1 時間かけて昇温した。この際、オートクレーブ内の水蒸気による自然圧で内圧は  $18 \text{ kg} / \text{cm}^2 - \text{G}$  になるが、 $18 \text{ kg} / \text{cm}^2 - \text{G}$  以上の圧力にならないよう水を反応系外に除去しながらさらに加熱を続けた。さらに 2 時間後内温が 260 に到達したら加熱を止め、オートクレーブの排出バルブを閉止し、約 8 時間かけて室温まで冷却した。冷却後オートクレーブを開け、約 2 kg のポリマーを取り出し粉碎した。得られた粉碎ポリマーに次亜リン酸ナトリウム (1 水和塩) 1.6 g を 50 g の純水に溶解させた水溶液を噴霧した後、10 L のエバポレーターに入れ  $N_2$  気流下、200 で 10 時間固相重合し、ポリアミド a7 を得た。

【0053】

得られた a7 中に含まれるリン原子濃度は 226 ppm であり、次亜リン酸イオン濃度と亜リン酸イオン濃度との比 ( $P_2 / P_3$ ) は 0.96 であった。a7 を 27 重量部、a1 を 40 重量部、及びガラス繊維 (旭ファイバーグラス (株) 社製、商標; CS03JA416) 33 重量部をタンブラーにて混合した。フルフライト型スクリーを設置した日本鋼業 (株) 製 70 mm 単軸押出機 (設定温度 280、スクリー回転数 300 rpm) にフィードホッパーより供給し、紡口より押し出された熔融混練物をストランド状で冷却し、ペレタイズしてポリアミド樹脂組成物を得た。

【0054】

得られた組成物中に含まれるリン原子濃度は 95 ppm であり、次亜リン酸イオン濃度と亜リン酸イオン濃度との比 ( $P_2 / P_3$ ) は 0.54 であった。又、結晶化温度を測定した結果 197 であった。得られた組成物につき前記の評価を行った。その評価結果を表 4 に示す。

【0055】

【実施例 10、11】

各成分をそれぞれ、実施例 10 では a5 を a1 に変更し、次亜リン酸ナトリウム 1 水和物の配合量を 0.05 重量部に変更し、実施例 11 では a2 を a4 に変更し、次亜リン酸ナトリウム 1 水和物を 0.03 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして組成物を得た。その評価結果を表 4 に示す。

【0056】

【表 1】

10

20

30

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリアミドの 種類 配合量(重量部)	a 2 : 5 0	a 2 : 5 0	a 2 : 5 0	a 2 : 5 0
	a 5 : 5 0	a 5 : 5 0	a 5 : 5 0	a 7 : 5 0
無機充填剤の 種類 配合量(重量部)				
リン原子濃度(ppm)	2 9 2	0	1 4 2 0	1 1 5
P 2 / P 3	0 . 4 8		1 . 4	<0.04
結晶化温度(℃)	1 7 0	1 8 2	1 6 5	1 8 3
ガラス転移温度(℃)	7 3	5 9 , 8 1	7 3	5 9 , 8 1
熔融粘度変化率	1 . 0 3	0 . 9 6	1 . 5 4	0 . 9 2
成形品表面外観	9 5	6 2	7 8	6 5

10

20

30

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

	実施例 2	比較例 4	比較例 5	実施例 3
ポリアミドの 種類 配合量(重量部)	a 1 : 4 0	a 1 : 4 0	a 1 : 4 0	a 2 : 3 4
	a 2 : 2 7	a 6 : 2 7	a 2 : 2 7	a 3 : 3 3
無機充填剤の 種類 配合量(重量部)	G F : 3 3	G F : 3 3	G F : 3 3	G F : 3 3
リン原子濃度(ppm)	9 5	6 1		9 6
P 2 / P 3	0 . 7 4	0 . 0 4		0 . 9 5
結晶化温度(℃)	1 9 9	2 0 8	2 1 4	1 9 2
ガラス転移温度(℃)	4 5	4 6	4 8	
溶融粘度変化率	1 . 0 2	0 . 9 4	1 . 0 5	0 . 9 8
成形品表面外観	8 5	6 2	4 1	9 2

10

20

30

【 0 0 5 8 】

【 表 3 】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ポリアミドの 種類 配合量(重量部)	a 1 : 4 0	a 1 : 4 0	a 1 : 4 0	a 1 : 4 0
	a 4 : 2 7	a 2 : 2 7	a 2 : 2 7	a 2 : 2 7
無機充填剤の 種類 配合量(重量部)	G F : 3 3		G F : 3 3	G F : 3 3
		カリン : 3 3		
リン原子濃度(ppm)	9 5	9 5	9 0	1 1 2
P 2 / P 3	0 . 6 7	0 . 9 0	0 . 9 4	0 . 5 1
結晶化温度(℃)	1 7 8	2 0 2	1 9 8	1 9 8
ガラス転移温度(℃)	4 8	5 0	5 0	5 0
熔融粘度変化率	0 . 9 6	0 . 9 2	1 . 0 5	1 . 0 2
成形品表面外観	9 2	8 8	9 0	9 2

10

20

30

【 0 0 5 9 】

【 表 4 】

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ポリアミドの 種類 配合量(重量部)	a 1 : 2 7	a 1 : 4 0	a 1 : 5 0	a 4 : 5 0
	a 2 : 7	a 7 : 2 7	a 2 : 5 0	a 5 : 5 0
	a 4 : 3 3			
無機充填剤の 種類 配合量(重量部)	G F : 3 3	G F : 3 3		
リン原子濃度(ppm)	9 5	9 5	1 4 6	8 8
P 2 / P 3	0 . 5 2	0 . 5 4	0 . 5 5	0 . 6 0
結晶化温度(℃)	1 8 4	1 9 7	1 6 8	1 6 9
ガラス転移温度(℃)	4 8	5 0	7 0	6 9
熔融粘度変化率	1 . 0 4	1 . 0 5	0 . 9 8	1 . 0 3
成形品表面外観	9 4	8 6	9 6	9 6

10

20

30

## 【 0 0 6 0 】

## 【 発 明 の 効 果 】

本発明のポリアミド系樹脂組成物は、結晶化温度やガラス転移温度が均一化されており、高い品質を有する成形品を安定して生産することが出来る。

したがって、本発明のポリアミド系樹脂組成物は、例えば、アウトードアハンドル、ホイールキャップ、ルーフレール、ドアミラーベース、ルームミラーアーム、サンルーフデフレクター、ラジエーターファン、ベアリングリテーナー等の自動車部品、及び机及び椅子の脚、座受け、肘掛け等の各種オフィス部品、更には、車椅子部品、ドアハンドル、手摺り、浴室等の握り棒、窓用ノブ、グレーティング材等工業用途及び雑貨用途などに好適に利用できる。

40

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 77/00-77/12

C08K 5/51-5/5397