



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102482415 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

---

(21) 申请号 201080039763. 7 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2010. 09. 07 C08G 69/26 (2006. 01)  
(30) 优先权数据 C08L 77/06 (2006. 01)  
2009-210853 2009. 09. 11 JP  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2012. 03. 07  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/JP2010/065284 2010. 09. 07  
(87) PCT申请的公布数据  
W02011/030742 JA 2011. 03. 17  
(71) 申请人 旭化成化学株式会社  
地址 日本东京都  
(72) 发明人 日户祐 鹿野泰和 家田真次  
寺田和范 荒卷政昭  
(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219  
代理人 王海川 穆德骏

权利要求书 1 页 说明书 30 页

---

(54) 发明名称

聚酰胺及聚酰胺组合物

(57) 摘要

本发明提供强度、韧性和热稳定性优良、并且具有高熔点的聚酰胺。一种聚酰胺, 通过将 (a) 和 (b) 聚合而得到, 该聚酰胺的环状氨基末端量为 30~60 μ 当量/g, (a) 包含至少 50 摩尔%的脂环族二元羧酸的二元羧酸, (b) 包含至少 50 摩尔%的具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的二元胺。

1. 一种聚酰胺,通过将下述 (a) 和 (b) 聚合而得到,其中,该聚酰胺的环状氨基末端量为  $30 \sim 60 \mu$  当量 /g,
  - (a) 包含至少 50 摩尔%的脂环族二元羧酸的二元羧酸,
  - (b) 包含至少 50 摩尔%的具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的二元胺。
2. 如权利要求 1 所述的聚酰胺,其中,所述聚酰胺的 25°C 的硫酸相对粘度  $\eta_r$  为 2.3 以上。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的聚酰胺,其中,所述聚酰胺的氨基末端量为  $20 \mu$  当量 /g 以上。
4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的聚酰胺,其中,所述聚酰胺为在超过 300°C 的反应温度下聚合而得到的聚酰胺。
5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的聚酰胺,其中,环状氨基末端通过具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的环化反应而生成。
6. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的聚酰胺,其中,所述聚酰胺为在聚合工序的至少一部分中经历固相聚合工序而得到的聚酰胺。
7. 一种聚酰胺组合物,其包含权利要求 1 至 6 中任一项所述的聚酰胺和无机填充材料。

## 聚酰胺及聚酰胺组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺及聚酰胺组合物。

### 背景技术

[0002] 以聚酰胺 6 和聚酰胺 66 (以下有时分别简称为“PA6”和“PA66”) 等为代表的聚酰胺, 具有优良的成形加工性、机械物性或耐化学品性, 因此作为汽车用、电气及电子用、产业材料用、日用及家庭用品用等的各种部件材料广泛应用。

[0003] 在汽车产业中, 作为致力于环境的努力, 为了减少废气而要求通过金属替代物使车体重量减轻。为了应对该要求, 在外部材料或内部材料等中更多地使用聚酰胺, 从而对聚酰胺材料的耐热性、强度以及外观等所要求的特性的水平进一步提高。其中, 由于发动机室内部的温度也有上升的倾向, 因此对聚酰胺材料的高耐热化要求增强。

[0004] 另外, 在家电等电气及电子产业中, 为了应对表面安装 (SMT) 焊料的无铅化, 对聚酰胺材料要求能够耐受焊料的熔点上升的高耐热化。

[0005] PA6 和 PA66 等聚酰胺的熔点低, 在耐热性方面不能满足这些要求。

[0006] 为了解决 PA6 及 PA66 等现有聚酰胺的所述问题, 提出了高熔点聚酰胺。具体而言, 提出了由对苯二甲酸与六亚甲基二胺形成的聚酰胺 (以下有时简称“PA6T”) 等。

[0007] 但是, PA6T 是熔点为约 370°C 的高熔点聚酰胺, 因此即使想通过熔融成形得到成形品, 聚酰胺也会产生剧烈的热分解, 从而难以得到具有充分特性的成形品。

[0008] 为了解决 PA6T 的所述问题, 提出了使 PA6 及 PA66 等脂肪族聚酰胺或由间苯二甲酸与六亚甲基二胺形成的非晶芳香族聚酰胺 (以下有时简称“PA6I”) 等与 PA6T 共聚从而将熔点降至约 220°C ~ 约 340°C 的、以对苯二甲酸与六亚甲基二胺为主成分的高熔点半芳香族聚酰胺 (以下有时简称为“PA6T 共聚聚酰胺”) 等。

[0009] 作为 PA6T 共聚聚酰胺, 在专利文献 1 中公开了由芳香族二元羧酸与脂肪族二元胺形成、并且脂肪族二元胺为六亚甲基二胺和 2-甲基-五亚甲基二胺的混合物的芳香族聚酰胺 (以下有时简称为“PA6T/2MPDT”)。

[0010] 另外, 相对于由芳香族二元羧酸与脂肪族二元胺形成的芳香族聚酰胺, 提出了由己二酸与四亚甲基二胺形成的高熔点脂肪族聚酰胺 (以下有时简称“PA46”) 或由脂环族二元羧酸与脂肪族二元胺形成的脂环族聚酰胺等。

[0011] 在专利文献 2 和 3 中, 公开了由 1,4-环己烷二甲酸和六亚甲基二胺形成的脂环族聚酰胺 (以下有时简称“PA6C”) 与其它聚酰胺的半脂环族聚酰胺 (以下有时简称“PA6C 共聚聚酰胺”)。

[0012] 在专利文献 2 中, 公开了配合有 1 ~ 40% 的 1,4-环己烷二甲酸作为二元羧酸单元的半脂环族聚酰胺的电气及电子构件的焊料耐热性提高, 在专利文献 3 中公开了半脂环族聚酰胺的汽车部件的流动性及韧性等优良。

[0013] 另外, 在专利文献 4 中, 公开了由包含 1,4-环己烷二甲酸的二元羧酸单元与包含 2-甲基-1,8-辛二胺的二元胺单元形成的聚酰胺具有优良的耐光性、韧性、成形性、轻量性

以及耐热性等。另外,作为该聚酰胺的制造方法,公开了将 1,4-环己烷二甲酸和 1,9-壬二胺在 230℃以下反应制作预聚物,并将该预聚物在 230℃下进行固相聚合以制造熔点 311℃的聚酰胺的方法。

[0014] 另外,在专利文献 5 中,公开了使用反式/顺式之比为 50/50~97/3 的 1,4-环己烷二甲酸作为原料的聚酰胺具有优良的耐热性、低吸水性以及耐光性等。

[0015] 在专利文献 6 中,公开了在由包含对苯二甲酸的芳香族二元酸和包含 2-甲基五亚甲基二胺的二元胺成分形成的聚酰胺的制造中,通过添加甲酸显著减少 2-甲基五亚甲基二胺的环化(形成环状氨基)的技术。

[0016] 另外,在专利文献 7 和 8 中,公开了在聚己二酰戊二胺树脂中,通过聚合温度的控制等减少来源于五亚甲基二胺的环状氨基与聚合物末端的结合,由此可以提高聚酰胺的保持稳定性和耐热性。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献 1:日本特表平 6-503590 号公报

[0020] 专利文献 2:日本特表平 11-512476 号公报

[0021] 专利文献 3:日本特表 2001-514695 号公报

[0022] 专利文献 4:日本特开平 9-12868 号公报

[0023] 专利文献 5:国际公开第 2002/048239 号小册子

[0024] 专利文献 6:日本特表平 8-503018 号公报

[0025] 专利文献 7:日本特开 2003-292612 号公报

[0026] 专利文献 8:日本特开 2004-75932 号公报

## 发明内容

[0027] PA6T 共聚聚酰胺的确具有低吸水性、高耐热性以及高耐化学品性等特性,但是,其流动性低,因此成形性或成形品表面外观不充分,韧性及耐光性差。因此,在外部部件这样作为成形品要求具有优良的外观、或者在暴露于阳光下等的用途中,期待对这些特性进行改善。另外,该聚酰胺的比重也大,因此在轻量性的方面也期待改善。

[0028] 专利文献 1 公开的 PA6T/2MPDT,可以改善现有 PA6T 共聚聚酰胺的一部分问题,但是,在流动性、成形性、韧性、成形品表面外观以及耐光性方面的改善水平还不充分。

[0029] PA46 具有良好的耐热性及成形性,但是存在吸水率高、并且由吸水引起的尺寸变化或机械物性的下降非常显著的问题,有时在汽车用途等所要求的尺寸变化方面不能满足要求。

[0030] 专利文献 2 和 3 公开的 PA6C 共聚聚酰胺也存在吸水率高、并且流动性不充分等问题。

[0031] 专利文献 4 和 5 公开的聚酰胺在韧性、强度以及流动性方面的改善也不充分。

[0032] 另外,专利文献 6 中公开的聚酰胺据记载通过减少与聚合物末端结合的环状氨基的量而得到高分子量物质,但是对于具有某一定以上与聚合物末端结合的环状氨基量的优点没有记载。

[0033] 另外,专利文献 7 和 8 公开的聚酰胺,对于具有某一定以上与聚合物末端结合的环

状氨基量的优点没有记载,并且由于通过降低缩聚温度而减少与聚合物末端结合的环状氨基量,因此也没有设想制造 300°C 以上的高熔点聚酰胺。

[0034] 另外,这些现有的聚酰胺,特别是在热稳定性和热耐久性方面,不能满足汽车产业和电气及电子产业的高耐热化要求。

[0035] 本发明要解决的问题在于提供具有优良的强度、韧性和热稳定性,并且具有高熔点的聚酰胺。另外,本发明要解决的问题在于提供强度、热耐久性、耐水解性以及成形加工性优良的聚酰胺组合物。

[0036] 本发明人为了解决上述问题进行了广泛深入的研究,结果发现,以脂环族二元羧酸和具有五亚甲基二胺骨架的二元胺为主要构成成分而聚合得到的聚酰胺,通过形成为具有一定的环状氨基末端量的聚酰胺,并且通过形成为含有该聚酰胺和无机填充材料的聚酰胺组合物,可以解决上述问题,从而完成了本发明。

[0037] 即,本发明如下所述。

[0038] [1] 一种聚酰胺,通过将下述 (a) 和 (b) 聚合而得到,其中,该聚酰胺的环状氨基末端量为 30 ~ 60  $\mu$  当量 /g,

[0039] (a) 包含至少 50 摩尔%的脂环族二元羧酸的二元羧酸,

[0040] (b) 包含至少 50 摩尔%的具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的二元胺。

[0041] [2] [1] 所述的聚酰胺,其中,所述聚酰胺的 25°C 的硫酸相对粘度  $\eta_r$  为 2.3 以上。

[0042] [3] [1] 或 [2] 所述的聚酰胺,其中,所述聚酰胺的氨基末端量为 20  $\mu$  当量 /g 以上。

[0043] [4] [1] 至 [3] 中任一项所述的聚酰胺,其中,所述聚酰胺为在超过 300°C 的反应温度下聚合而得到的聚酰胺。

[0044] [5] [1] 至 [4] 中任一项所述的聚酰胺,其中,环状氨基末端通过具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的环化反应而生成。

[0045] [6] [1] 至 [5] 中任一项所述的聚酰胺,其中,所述聚酰胺为在聚合工序的至少一部分中经历固相聚合工序而得到的聚酰胺。

[0046] [7] 一种聚酰胺组合物,其包含 [1] 至 [6] 中任一项所述的聚酰胺和无机填充材料。

[0047] 发明效果

[0048] 根据本发明,可以提供具有优良的强度、韧性和热稳定性,并且具有高熔点的聚酰胺。另外,根据本发明,可以提供强度、热耐久性、耐水解性以及成形加工性优良的聚酰胺组合物。

## 具体实施方式

[0049] 以下,对用于实施本发明的方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。另外,本发明不限于以下的实施方式,可以在本发明要旨的范围内进行各种变形来实施。

[0050] [聚酰胺]

[0051] 本实施方式的聚酰胺,通过将下述 (a) 和 (b) 聚合而得到,

[0052] (a) 包含至少 50 摩尔%的脂环族二元羧酸的二元羧酸,

[0053] (b) 包含至少 50 摩尔%的具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的二元胺。

[0054] 本实施方式中,聚酰胺是指主链中具有酰胺键(-NHCO-)的聚合物。

[0055] (a) 二元羧酸

[0056] 本实施方式中使用的(a)二元羧酸,包含至少50摩尔%的脂环族二元羧酸。

[0057] 作为(a)二元羧酸,通过包含至少50摩尔%的脂环族二元羧酸,可以得到能够同时满足强度、韧性和热稳定性,并且具有高熔点的聚酰胺。另外,本实施方式的聚酰胺,也可以作为耐热性、流动性以及低吸水性优良的聚酰胺而得到。

[0058] 作为(a-1)脂环族二元羧酸(也记作脂环式二元羧酸),可以列举例如脂环结构的碳原子数为3~10、优选碳原子数为5~10的脂环族二元羧酸,如1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸和1,3-环戊烷二甲酸等。

[0059] 脂环族二元羧酸可以未取代也可以具有取代基。

[0060] 作为脂环族二元羧酸的取代基,可以列举例如碳原子数1~4的烷基等,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基以及仲丁基等。

[0061] 作为脂环族二元羧酸,从耐热性、低吸水性以及强度等观点考虑,优选1,4-环己烷二甲酸。

[0062] 脂环族二元羧酸可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0063] 脂环族二元羧酸中,存在反式体和顺式体的几何异构体。

[0064] 作为聚酰胺原料单体的脂环族二元羧酸,可以使用反式体和顺式体中的任何一种,也可以使用反式体与顺式体的各种比例的混合物。

[0065] 脂环族二元羧酸在高温下异构化而达到一定的比率,并且与反式体相比顺式体与二元胺形成的当量盐的水溶性更高,因此作为原料单体,反式体/顺式体之比以摩尔比计优选为50/50~0/100,更优选40/60~10/90,进一步优选35/65~15/85。

[0066] 脂环族二元羧酸的反式体/顺式体之比(摩尔比)可以利用液相色谱(HPLC)或核磁共振法(NMR)求出。

[0067] 作为本实施方式中使用的(a)二元羧酸中的(a-2)脂环族二元羧酸以外的二元羧酸,可以列举例如:脂肪族二元羧酸和芳香族二元羧酸等。

[0068] 作为脂肪族二元羧酸,可以列举例如碳原子数3~20的直链或支链饱和脂肪族二元羧酸等,如丙二酸、二甲基丙二酸、琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、2,3-二甲基戊二酸、2,2-二乙基琥珀酸、2,3-二乙基戊二酸、戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、己二酸、2-甲基己二酸、三甲基己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、十六烷二酸、十八烷二酸、二十烷二酸以及二甘醇酸等。

[0069] 作为芳香族二元羧酸,可以列举例如未取代或由各种取代基取代的碳原子数8~20的芳香族二元羧酸等,如对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、2-氯对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸以及间苯二甲酸-5-磺酸钠等。

[0070] 作为芳香族二元羧酸的各种取代基,可以列举例如:碳原子数1~4的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳烷基、卤素基如氯基及溴基等、碳原子数1~6的甲硅烷基、以及磺酸基及其盐如钠盐等、等。

[0071] 使脂环族二元羧酸以外的二元羧酸共聚时,从耐热性、流动性、韧性、低吸水性及强度等观点考虑,优选脂肪族二元羧酸,更优选碳原子数为6以上的脂肪族二元羧酸。

[0072] 其中,从耐热性和低吸水性等观点考虑,优选碳原子数为10以上的脂肪族二元羧

酸。

[0073] 作为碳原子数为 10 以上的脂肪族二元羧酸,可以列举例如:癸二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、十六烷二酸、十八烷二酸及二十烷二酸等。其中,从耐热性等观点考虑,优选癸二酸和十二烷二酸。

[0074] 脂环族二元羧酸以外的二元羧酸可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0075] 作为 (a) 二元羧酸,在不损害本实施方式的目的的范围内,也可以包含三元以上的多元羧酸如偏苯三酸、均苯三酸及均苯四酸等。

[0076] 多元羧酸可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0077] (a) 二元羧酸中 (a-1) 脂环族二元羧酸的比例(摩尔%)为至少 50 摩尔%。脂环族二元羧酸的比例为 50 ~ 100 摩尔%,优选 60 ~ 100 摩尔%,更优选 70 ~ 100 摩尔%,进一步优选 100 摩尔%。

[0078] 通过使脂环族二元羧酸的比例为至少 50 摩尔%,即 50 摩尔%以上,可以得到强度和韧性等优良,并且具高熔点的聚酰胺。

[0079] (a) 二元羧酸中 (a-2) 脂环族二元羧酸以外的二元羧酸的比例(摩尔%)为 0 ~ 50 摩尔%,优选 0 ~ 40 摩尔%,更优选 0 ~ 30 摩尔%。

[0080] 作为 (a) 二元羧酸,包含碳原子数 10 以上的脂肪族二元羧酸时,优选 (a-1) 脂环族二元羧酸为 50 ~ 99.9 摩尔%并且 (a-2) 碳原子数 10 以上的脂肪族二元羧酸为 0.1 ~ 50 摩尔%,更优选 (a-1) 脂环族二元羧酸为 60 ~ 99 摩尔%并且 (a-2) 碳原子数 10 以上的脂肪族二元羧酸为 1 ~ 40 摩尔%,进一步优选 (a-1) 脂环族二元羧酸为 70 ~ 99 摩尔%并且 (a-2) 碳原子数 10 以上的脂肪族二元羧酸为 1 ~ 30 摩尔%。

[0081] 本实施方式中,作为 (a) 二元羧酸,不限于作为上述二元羧酸记载的化合物,也可以是与上述二元羧酸等价的化合物。

[0082] 作为与二元羧酸等价的化合物,只要是形成与来自上述二元羧酸的二元羧酸结构同样的二元羧酸结构的化合物则没有特别限制,可以列举例如:二元羧酸的酸酐及卤化物等。

[0083] (b) 二元胺

[0084] 本实施方式中使用的 (b) 二元胺,包含至少 50 摩尔%的具有五亚甲基二胺骨架的二元胺。

[0085] 作为 (b) 二元胺,通过包含至少 50 摩尔%的具有五亚甲基二胺骨架的二元胺,可以得到同时满足强度和韧性等的聚酰胺。另外,本实施方式的聚酰胺,可以作为成形性也优良的聚酰胺而得到。

[0086] (b-1) 具有五亚甲基二胺骨架的二元胺,也可以记作具有 1,5-二氨基戊烷骨架的二元胺。

[0087] 作为具有五亚甲基二胺骨架的二元胺,可以列举例如碳原子数 5 ~ 20 的饱和脂肪族二元胺等,如五亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、2-乙基五亚甲基二胺、3-正丁基五亚甲基二胺、2,4-二甲基五亚甲基二胺、2-甲基-3-乙基五亚甲基二胺以及 2,2,4-三甲基五亚甲基二胺等。

[0088] 上述具有五亚甲基二胺骨架的二元胺,各自也可以记作 1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、2-乙基-1,5-二氨基戊烷、3-正丁基-1,5-二氨基戊烷、2,4-二甲

基-1,5-二氨基戊烷、2-甲基-3-乙基-1,5-二氨基戊烷、2,2,4-三甲基-1,5-二氨基戊烷。

[0089] 作为具有五亚甲基二胺骨架的二元胺,从耐热性和强度等观点考虑,优选五亚甲基二胺及 2-甲基五亚甲基二胺,更优选 2-甲基五亚甲基二胺。

[0090] 具有五亚甲基二胺骨架的二元胺可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0091] 作为本实施方式中使用的 (b) 二元胺的 (b-2) 具有五亚甲基二胺骨架的二元胺以外的二元胺,可以列举例如:脂肪族二元胺、脂环族二元胺以及芳香族二元胺等。

[0092] 作为脂肪族二元胺,可以列举例如碳原子数 2 ~ 20 的饱和脂肪族二元胺等,如乙二胺、丙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、2-甲基六亚甲基二胺、2,4-二甲基六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、2-甲基八亚甲基二胺、十亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺以及十三亚甲基二胺等。

[0093] 本实施方式中,脂肪族二元胺中不包含具有五亚甲基二胺骨架的二元胺。

[0094] 作为脂环族二元胺(也记作脂环式二元胺),可以列举例如:1,4-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺以及 1,3-环戊烷二胺等。

[0095] 作为芳香族二元胺,可以列举例如具有芳香族结构的二元胺等,如间苯二甲胺等。

[0096] 作为具有五亚甲基二胺骨架的二元胺以外的二元胺,从耐热性、流动性、韧性、低吸水性及强度等观点考虑,优选脂肪族二元胺和脂环族二元胺,更优选碳原子数 4 ~ 13 的直链饱和脂肪族二元胺,进一步优选碳原子数 6 ~ 10 的直链饱和脂肪族二元胺,更进一步优选六亚甲基二胺。

[0097] 作为 (b-2) 具有五亚甲基二胺骨架的二元胺以外的二元胺可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0098] 作为 (b) 二元胺,在不损害本实施方式的目的的范围内,也可以包含三元以上的多元脂肪族胺,如双(六亚甲基)三胺等。

[0099] 多元脂肪族胺可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0100] (b) 二元胺中 (b-1) 具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的比例(摩尔%)为至少 50 摩尔%。具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的比例为 50 ~ 100 摩尔%,优选 60 ~ 100 摩尔%,更优选 80 ~ 100 摩尔%,进一步优选 85 ~ 100 摩尔%,更进一步优选 90 ~ 100 摩尔%,最优选 100 摩尔%。

[0101] 通过使具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的比例为至少 50 摩尔%,即 50 摩尔%以上,可以得到韧性及强度优良的聚酰胺。

[0102] (b) 二元胺中 (b-2) 具有五亚甲基二胺骨架的二元胺以外的二元胺的比例(摩尔%)为 0 ~ 50 摩尔%,优选 0 ~ 40 摩尔%,更优选 0 ~ 20 摩尔%,进一步优选 0 ~ 15 摩尔%,更进一步优选 0 ~ 10 摩尔%,最优选 0 摩尔%。

[0103] (a) 二元羧酸的添加量与 (b) 二元胺的添加量优选为基本相同的摩尔量。将聚合反应中 (b) 二元胺逸出到反应体系外部分的摩尔比也考虑在内,相对于 (a) 二元羧酸的总摩尔量 1, (b) 二元胺的总摩尔量优选为 0.9 ~ 1.2,更优选 0.95 ~ 1.1,进一步优选 0.98 ~ 1.05。

[0104] (c) 内酰胺和 / 或氨基酸

[0105] 本实施方式的聚酰胺,从韧性的观点考虑,优选为还共聚有 (c) 内酰胺和 / 或氨基



羧酸的聚酰胺。

[0106] 本实施方式中使用的 (c) 内酰胺和 / 或氨基羧酸, 是指可以聚合到聚酰胺中的内酰胺和 / 或氨基羧酸。

[0107] 聚酰胺为使 (a) 二元羧酸、(b) 二元胺和 (c) 内酰胺和 / 或氨基羧酸共聚而得到的聚酰胺时, (c) 内酰胺和 / 或氨基羧酸优选为碳原子数 4 ~ 14 的内酰胺和 / 或氨基羧酸, 更优选碳原子 6 ~ 12 的内酰胺和 / 或氨基羧酸。

[0108] 作为内酰胺, 可以列举例如: 丁内酰胺、3,3-二甲基氮杂环丁烷-2-酮、 $\epsilon$ -己内酰胺、辛内酰胺、庚内酰胺、十一内酰胺及十二内酰胺等。其中, 从韧性的观点考虑, 优选  $\epsilon$ -己内酰胺、十二内酰胺等, 更优选  $\epsilon$ -己内酰胺。

[0109] 作为氨基羧酸, 可以列举例如: 作为所述内酰胺开环而得到的化合物的  $\omega$ -氨基羧酸或  $\alpha, \omega$ -氨基酸等。

[0110] 作为氨基羧酸, 优选  $\omega$  位由氨基取代的碳原子数 4 ~ 14 的直链或支链饱和脂肪族羧酸, 可以列举例如: 6-氨基己酸、11-氨基十一酸和 12-氨基十二酸等, 作为氨基羧酸, 也可以列举对氨基甲基苯甲酸等。

[0111] 内酰胺和 / 或氨基羧酸可以使用一种, 也可以两种以上组合使用。

[0112] (c) 内酰胺和 / 或氨基羧酸的添加量 (摩尔%), 相对于 (a)、(b) 和 (c) 各单体的总摩尔量优选为 0 ~ 20 摩尔%。

[0113] 由 (a) 二元羧酸和 (b) 二元胺聚合得到聚酰胺时, 为了调节分子量, 可以进一步添加公知的封端剂。

[0114] 作为封端剂, 可以列举例如: 一元羧酸、一元胺、酸酐如邻苯二甲酸酐等、单异氰酸酯、单酰卤、单酯类以及一元醇类等, 从热稳定性的观点考虑, 优选一元羧酸及一元胺。

[0115] 封端剂可以使用一种, 也可以两种以上组合使用。

[0116] 作为能够用作封端剂的一元羧酸, 只要是与氨基具有反应性的一元羧酸则没有特别限制, 可以列举例如: 脂肪族一元羧酸, 如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、十二酸、十三酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、三甲基乙酸以及异丁酸等; 脂环族一元羧酸, 如环己烷甲酸等; 以及芳香族一元羧酸, 如苯甲酸、甲苯甲酸、 $\alpha$ -萘甲酸、 $\beta$ -萘甲酸、甲基萘甲酸以及苯乙酸等; 等。

[0117] 一元羧酸可以使用一种, 也可以两种以上组合使用。

[0118] 作为能够用作封端剂的一元胺, 只要是与羧基具有反应性的一元胺则没有特别限制, 可以列举例如: 脂肪族一元胺, 如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、癸胺、硬脂胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺和二丁胺等; 脂环族一元胺, 如环己胺和二环己胺等; 芳香族一元胺, 如苯胺、甲苯胺、二苯胺及萘胺等; 以及环状胺, 如吡咯烷、哌啶、3-甲基哌啶等; 等。

[0119] 一元胺可以使用一种, 也可以两种以上组合使用。

[0120] (a) 二元羧酸与 (b) 二元胺的组合, 没有特别限制, 例如优选 (a-1) 至少 50 摩尔% 的脂环族二元羧酸和 (b-1) 至少 50 摩尔% 的 2-甲基-五亚甲基二胺或五亚甲基二胺的组合, 更优选 (a-1) 至少 50 摩尔% 的 1,4-环己烷二甲酸和 (b-1) 至少 50 摩尔% 的 2-甲基-五亚甲基二胺的组合。

[0121] 通过将这些组合的 (a) 二元羧酸和 (b) 二元胺作为聚酰胺的成分进行聚合, 可以得到具有优良的强度、韧性和热稳定性, 并且具有高熔点的聚酰胺。

[0122] 本实施方式的聚酰胺,没有特别限制,可以通过包括使(a)包含至少50摩尔%的脂环族二元羧酸的二元羧酸与(b)包含至少50摩尔%的具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的二元胺聚合的工序的聚酰胺制造方法来制造。本实施方式的聚酰胺,优选为在聚合工序的至少一部分中经历固相聚合工序而得到的聚酰胺。

[0123] 作为聚酰胺的制造方法,优选还包括使聚酰胺的聚合度提高的工序。

[0124] 作为聚酰胺的制造方法,没有特别限制,例如可以列举以下例示的方法。

[0125] 1) 将二元羧酸·二元胺盐或其混合物的水溶液或水悬浮液加热,在保持熔融状态的情况下进行聚合的方法(以下,有时简称为“热熔融聚合法”);

[0126] 2) 将通过热熔融聚合法得到的聚酰胺在熔点以下的温度下保持固体状态的情况下使聚合度提高的方法(以下,有时简称为“热熔融聚合·固相聚合法”);

[0127] 3) 将二元羧酸·二元胺盐或其混合物的水溶液或水悬浮液加热,再用捏合机等挤出机将析出的预聚物再次熔融而使聚合度提高的方法(以下,有时简称为“预聚物·挤出聚合法”);

[0128] 4) 将二元羧酸·二元胺盐或其混合物的水溶液或水悬浮液加热,再将析出的预聚物在聚酰胺的熔点以下的温度下保持固体状态的情况下使其聚合度提高的方法(以下,有时简称为“预聚物·固相聚合法”);

[0129] 5) 将二元羧酸·二元胺盐或其混合物在保持固体状态的情况下进行一步聚合的方法(以下,有时简称为“一段固相聚合法”);

[0130] 6) 使用与二元羧酸等价的二元羧酰卤和二元胺进行聚合的方法“溶液法”。

[0131] 作为聚酰胺的制造方法,优选为1) 热熔融聚合法、2) 热熔融聚合·固相聚合法、4) 预聚物·固相聚合法及5) 一段固相聚合法,更优选2) 热熔融聚合·固相聚合法及4) 预聚物·固相聚合法。

[0132] 在聚酰胺的制造方法中,从提高聚酰胺分子量的观点考虑,优选进行固相聚合,另外,进行固相聚合提高聚酰胺分子量的方法与通过热熔融聚合法提高分子量相比在能够将聚酰胺的环状氨基末端量控制为规定的量这一方面是合适的。

[0133] 在聚酰胺的制造方法中,在进行热熔融聚合时,在聚合时加入添加物是合适的。

[0134] 作为聚合时的添加物,可以列举作为聚酰胺的原料的(b)二元胺。

[0135] 作为聚合时的添加物的(b)二元胺的添加量,是指相对于等摩尔量的二元羧酸·二元胺盐的制造中使用的(b)二元胺另外添加的二元胺的量,优选0.1~10摩尔%,更优选0.5~5摩尔%,进一步优选1.5~4.5摩尔%,更进一步优选2.6~4摩尔%。

[0136] 通过(b)二元胺的添加量在上述范围内,可以将环状氨基末端量以及氨基末端量控制到目标值。

[0137] 作为聚合时的添加物,也可以添加有机酸等如甲酸和乙酸等。通过添加甲酸,有时可以更容易地控制聚合物末端的环状氨基末端量。

[0138] 在聚酰胺的制造方法中,聚合方式可以是间歇式也可以是连续式。

[0139] 在热熔融聚合法中,例如,可以使用高压釜型反应器、滚筒型反应器以及捏合机等挤出机型反应器等来进行聚合反应。

[0140] 作为聚酰胺的制造方法,没有特别限制,可以通过间歇式的热熔融聚合法来制造聚酰胺。

[0141] 作为间歇式的热熔融聚合法,例如,将以水为溶剂并且含有聚酰胺成分((a)二元羧酸、(b)二元胺以及根据需要含有的(c)内酰胺和/或氨基羧酸)的约40质量%~约60质量%的溶液在110~180℃的温度和约0.035MPa~约0.6MPa(表压)的压力下操作的浓缩槽中浓缩到约65质量%~约90质量%,得到浓缩溶液。然后,将该浓缩溶液转移到高压釜中,继续加热至容器内的压力达到约1.5MPa~约5.0MPa(表压)。之后,在除去水和/或气体成分的同时保持压力为约1.5MPa~约5.0MPa(表压),在温度达到约250℃~约350℃的时刻开始降压到大气压(表压,0MPa)。降压到大气压后,根据需要进行减压,由此可以有效地除去副产物水。优选进行温度控制使得反应结束时的反应温度为最高温度,优选最高温度为280~400℃。用氮气等惰性气体加压,将聚酰胺熔融物以线料形式挤出。将该线料冷却并切割,得到颗粒。

[0142] 作为聚酰胺的制造方法,没有特别限制。可以通过连续式的热熔融聚合法来制造聚酰胺。

[0143] 作为连续式的热熔融聚合法,例如,将以水为溶剂并且含有聚酰胺成分((a)二元羧酸、(b)二元胺以及根据需要含有的(c)内酰胺和/或氨基羧酸)的约40质量%~约60质量%的溶液在预备装置的容器中预加热到约40℃~约100℃,然后转移到浓缩槽/反应器中,在约0.1MPa~约0.5MPa(表压)的压力及约200℃~约270℃的温度下浓缩到约70%~约90%,得到浓缩溶液。然后,将该浓缩溶液排出到保持为约200℃~约400℃的温度的闪蒸器中,之后降压到大气压(表压,0MPa)。降压到大气压后,根据需要进行减压。优选进行温度控制使得反应结束时的反应温度为最高温度,优选最高温度为280~400℃。将聚酰胺熔融物挤出得到线料,进行冷却并切割得到颗粒。

[0144] 热熔融聚合的反应温度的最高温度优选为280~400℃,更优选为超过300℃的温度。另外,更优选该最高温度为360℃以下。通过在热熔融聚合中将反应温度调节为上述范围内的最高温度,可以在抑制聚酰胺热分解的同时容易地控制环状氨基末端量。

[0145] 作为聚酰胺的制造方法,没有特别限制,可以通过下述的固相聚合法制造聚酰胺。

[0146] 作为固相聚合法,可以使用例如滚筒型反应器、振动干燥机型反应器、垂直混合机(ナウターミキサー)型反应器以及搅拌型反应器进行。

[0147] 将聚酰胺的颗粒、薄片或粉体放入上述反应器中,在氮气、氩气及氦气等惰性气体的气流中或减压下,并且可以在反应器上部减压地除去内部气体的同时从反应器下部供给惰性气体,在聚酰胺的熔点以下的温度加热,由此提高聚酰胺的分子量。固相聚合的反应温度优选100~350℃,更优选120~300℃,进一步优选150~270℃。

[0148] 在惰性气体的气流中或减压下,并且可以在反应器上部减压地除去内部气体的同时从反应器下部供给惰性气体,停止加热,可以优选将反应温度降至0~100℃,更优选室温至60℃,然后从反应器中取出聚酰胺而得到。

[0149] 作为聚酰胺的制造方法,优选为:优选在反应温度的最高温度为超过300℃的温度下进行热熔融聚合,优选将二元羧酸与二元胺(根据需要包含内酰胺和/或氨基羧酸)聚合,并且将通过热熔融聚合法或预聚物法得到的聚酰胺在聚酰胺的熔点以下的反应温度下通过固相聚合进行聚合而得到的聚酰胺的制造方法。通过这些制造方法,可以在容易地控制环状氨基末端量的同时进行高分子量化,可以得到强度、热耐久性、耐水解性等优良的聚酰胺。

[0150] 本实施方式的聚酰胺的聚合物末端,为 1) 氨基末端,2) 羧基末端,3) 环状氨基末端,4) 基于封端剂的末端,以及 5) 其它末端中的任意一种。

[0151] 聚酰胺的聚合物末端,是指二元羧酸与二元胺(根据需要包含内酰胺和/或氨基羧酸)通过酰胺键聚合而成的聚合物的聚合物链的末端部分。

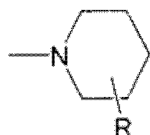
[0152] 1) 氨基末端是指聚合物末端为氨基(-NH<sub>2</sub>基),聚合物链的末端来源于原料二元胺。

[0153] 2) 羧基末端是指聚合物末端为羧基(-COOH基),聚合物链的末端来源于原料二元羧酸。

[0154] 3) 环状氨基末端,是指聚合物末端为环状氨基。

[0155] 环状氨基为由下式表示的基团:

[0156]



[0157] 上式中,R表示氢原子以及碳原子数1~4的烷基如甲基、乙基及叔丁基等。

[0158] 环状氨基末端可以为通过原料具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的脱氨反应环化而形成的哌啶结构,此时,R表示具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的五亚甲基骨架以外的侧链部分的烷基。上式中,R以单取代的形式进行了例示,但是,为了与具有五亚甲基骨架的二元胺的侧链部分一致,也可以是二取代,也可以是三取代以上的多取代。

[0159] 4) 基于封端剂的末端,是指由聚合时添加的封端剂将聚合物末端封住,且具有来源于封端剂如一元羧酸和一元胺等的结构。

[0160] 5) 其它末端,为未分类为1)至4)的聚合物末端,可以列举例如:氨基末端进行脱氨反应而生成的末端、以及羧基末端进行脱羧反应而生成的末端等。

[0161] 聚酰胺的环状氨基末端量为30~60 μ当量/g,优选35~55 μ当量/g。

[0162] 通过环状氨基末端量在上述范围内,可以提高聚酰胺的强度、韧性以及热稳定性。

[0163] 环状氨基末端量以1g聚酰胺中存在的环状氨基末端的摩尔数表示。

[0164] 环状氨基末端量可以如下述的实施例所述使用<sup>1</sup>H-NMR来测定。

[0165] 例如,可以基于哌啶环的氮原子所邻接的碳上键合的氢与聚酰胺主链的酰胺键的氮原子所邻接的碳上键合的氢的积分之比来计算。

[0166] 环状氨基末端通过具有哌啶环的环状胺与羧基末端进行脱水反应而生成、或者通过聚合物末端的氨基末端在聚合物分子内进行脱氨反应而生成。

[0167] 通过环状胺与羧基末端的脱水反应而生成的环状氨基末端,也可以通过在聚合反应体系中添加具有哌啶环的环状胺作为封端剂而生成,也可以由通过具有五亚甲基二胺骨架的二元胺在单体分子内进行脱氨反应而在聚合反应体系中生成的环状胺生成。

[0168] 环状氨基末端优选为来源于具有五亚甲基二胺骨架的原料二元胺的环化反应的末端。如果在聚合初期添加具有哌啶环的环状胺作为封端剂,则在聚合初期的阶段将低分子量的羧基末端封住,因此降低聚酰胺的聚合反应速度,结果造成难以得到高分子量物质,与此相对,如果是在反应过程中生成的具有哌啶环的环状胺,则通过在聚合后期生成,可以更容易地得到高分子量的聚酰胺。

[0169] 为了将环状氨基末端量调节为某一定量,可以通过适当调节聚合温度、聚合工序中的上述超过 300°C 的反应温度下的反应时间、生成环状胺的二元胺的添加量等来控制。

[0170] 生成环状氨基末端的具有哌啶环的环状胺可以在聚酰胺的聚合反应时作为副产物生成。关于具有哌啶环的该环状胺的生成,反应温度越高,则反应速度越快。

[0171] 为了将聚酰胺的环状氨基末端量调节为一定量,需要促进具有哌啶环的环状胺的生成,聚酰胺的聚合的反应温度优选为 280 ~ 400°C,更优选超过 300°C,进一步优选 320°C 以上。聚酰胺的聚合的反应温度优选为 360°C 以下。

[0172] 氨基末端量优选为 20  $\mu$  当量 /g 以上,更优选 20 ~ 100  $\mu$  当量 /g,进一步优选 25 ~ 70  $\mu$  当量 /g。

[0173] 通过氨基末端量在上述范围内,可以提高聚酰胺的耐水解性及热保持稳定性。

[0174] 氨基末端量以 1g 聚酰胺中存在的氨基末端的摩尔数表示。

[0175] 氨基末端量可以使用下述实施例中记载的方法测定。

[0176] 聚酰胺的分子量,以 25°C 的硫酸相对粘度  $\eta_r$  为指标,25°C 的硫酸相对粘度  $\eta_r$  优选为 2.3 以上。更优选 2.3 ~ 7.0,进一步优选 2.5 ~ 5.5,特别优选 2.8 ~ 4.0。

[0177] 通过 25°C 的硫酸相对  $\eta_r$  为 2.3 以上,聚酰胺的韧性和强度等机械物性优良。从熔融流动性的观点考虑,聚酰胺的 25°C 的硫酸相对粘度  $\eta_r$  为 7.0 以下时,可以得到流动性优良的聚酰胺。

[0178] 25°C 的硫酸相对粘度的测定可以如下述实施例所述根据 JIS-K6920 在 98% 硫酸中在 25°C 下进行测定。

[0179] 另外,作为聚酰胺的分子量的指标,也可以使用 25°C 的甲酸相对粘度 VR。甲酸相对粘度 VR 的测定可以如下述实施例所述根据 JIS-K6920 在 90% 甲酸中在 25°C 下进行测定。

[0180] 聚酰胺的熔点,以 Tm2 计,从耐热性的观点考虑优选为 270 ~ 350°C。熔点 Tm2 优选为 270°C 以上,更优选 275°C 以上,进一步优选 280°C 以上。另外,熔点 Tm2 优选为 350°C 以下,更优选 340°C 以下,进一步优选 335°C 以下,更进一步优选 330°C 以下。

[0181] 通过聚酰胺的熔点 Tm2 为 270°C 以上,可以得到耐热性优良的聚酰胺。通过聚酰胺的熔点 Tm2 为 350°C 以下,可以抑制挤出、成形等熔融加工中的聚酰胺的热分解等。

[0182] 聚酰胺的熔点 (Tm1 或 Tm2) 及熔解热量  $\Delta H$  的测定可以如下述的实施例所述根据 JIS-K7121 进行。

[0183] 作为熔点及熔解热量的测定装置,可以列举例如:PERKIN-ELMER 公司制造的 Diamond-DSC 等。

[0184] 聚酰胺的色调以 b 值表示优选为 10 以下,更优选 8 以下,进一步优选 6 以下。

[0185] b 值可以通过下述实施例所述的方法测定。通过 b 值为 10 以下,可以得到耐热变色性优良的聚酰胺组合物。

[0186] [聚酰胺组合物]

[0187] 本实施方式的聚酰胺组合物,是含有所述聚酰胺和无机填充材料的聚酰胺组合物。

[0188] 作为聚酰胺组合物,通过含无机填充材料,可以在不损害韧性、强度及热稳定性等优良且具有高熔点的聚酰胺的性质的情况下,得到即使作为聚酰胺组合物也可以在满足

韧性、强度、热稳定性及高熔点的同时并且特别是强度、热耐久性、耐水解性和成形加工性优良的聚酰胺组合物。

[0189] 聚酰胺组合物即使含有无机填充材料,耐光性也优良,并且聚酰胺组合物的色调也优良。另外,所述聚酰胺,由于耐热性、流动性和低吸水性等也优良,因此也可以得到耐热性、流动性、低吸水性及刚性等优良的聚酰胺组合物。

[0190] 作为无机填充材料,没有特别限制,可以列举例如:玻璃纤维、碳纤维、硅酸钙纤维、钛酸钾纤维、硼酸铝纤维、玻璃薄片、滑石、高岭土、云母、水滑石、碳酸钙、碳酸镁、碳酸锌、氧化锌、磷酸氢钙、硅灰石、二氧化硅、沸石、氧化铝、勃姆石、氢氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化镁、硅酸钙、铝硅酸钠、硅酸镁、科琴黑、乙炔黑、炉黑、碳纳米管、石墨、黄铜、铜、银、铝、镍、铁、氟化钙、粘土、蒙脱石、膨润氟云母、氮化硅及磷灰石等。

[0191] 无机填充材料可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0192] 作为无机填充材料,从强度及刚性等观点考虑,优选玻璃纤维、碳纤维、钛酸钾纤维、硼酸铝纤维、玻璃薄片、滑石、高岭土、云母、氮化硅、碳酸钙、碳酸镁、磷酸氢钙、硅灰石、二氧化硅、碳纳米管、石墨、氟化钙、粘土、蒙脱石、膨润氟云母及磷灰石等,更优选自由玻璃纤维、钛酸钾纤维、硼酸铝纤维、滑石、高岭土、云母、氮化硅、碳酸钙、碳酸镁、硅灰石和粘土构成的组中的至少一种无机填充材料。

[0193] 作为玻璃纤维或碳纤维,其断面可以为正圆状也可以为扁平状。作为扁平状的断面,可以列举例如:长方形、近似长方形的长圆形、椭圆形、长度方向的中央部狭窄的茧型等。

[0194] 玻璃纤维或碳纤维中,从可以赋予聚酰胺组合物优良的机械物性的观点考虑,在聚酰胺组合物中,进一步优选使用数均纤维直径为  $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、重均纤维长度为  $100 \sim 750 \mu\text{m}$ 、重均纤维长度(L)与数均纤维直径(D)的长径比(L/D)为  $10 \sim 100$  的纤维。

[0195] 本实施方式中,聚酰胺组合物中的无机填充材料的数均纤维直径,例如可以通过如下方法求出:将聚酰胺组合物放入电炉中,将该聚酰胺组合物中所含的有机物进行焚烧处理,从残渣成分中任意地选择例如 100 根以上的玻璃纤维,用 SEM 观察来测定纤维直径,由此可以求出数均纤维直径。

[0196] 聚酰胺组合物中的无机填充材料的重均纤维长度,可以同样地任意选择玻璃纤维,使用倍率 1000 倍的 SEM 照片测定纤维长度,由此测定重均纤维长度。

[0197] 无机填充材料如玻璃纤维或碳纤维等,可以利用硅烷偶联剂等进行表面处理。

[0198] 作为硅烷偶联剂,没有特别限制,可以列举例如:氨基硅烷类,如  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷以及  $N$ - $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等;巯基硅烷类,如  $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷及  $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷等;环氧基硅烷类;乙烯基硅烷类等。其中,优选氨基硅烷类。

[0199] 硅烷偶联剂可以使用一种,或者两种以上组合使用。

[0200] 关于纤维状的无机填充材料如玻璃纤维或碳纤维等,可以进一步包含以下物质等作为集束剂(集束剂):具有含羧酸酐不饱和乙烯基单体与不饱和乙烯基单体作为构成单元的共聚物、环氧化合物、聚氨酯树脂、以及丙烯酸的均聚物、丙烯酸与其它可共聚单体的共聚物以及它们与伯胺、仲胺或叔胺的盐等。其中,从聚酰胺组合物的机械物性(其中,强度)的观点考虑,优选具有含羧酸酐不饱和乙烯基单体与不饱和乙烯基单体作为构成单元

的共聚物（也称为具有含羧酸酐不饱和乙烯基单体与除所述含羧酸酐不饱和乙烯基单体以外的不饱和乙烯基单体作为构成单元的共聚物）、环氧化合物及聚氨酯树脂，更优选具有含羧酸酐不饱和乙烯基单体与不饱和乙烯基单体作为构成单元的共聚物及聚氨酯树脂。

[0201] 上述共聚物中的不饱和乙烯基单体不包括含羧酸酐不饱和乙烯基单体。

[0202] 集束剂可以使用一种，也可以两种以上组合使用。

[0203] 具有含羧酸酐不饱和乙烯基单体与不饱和乙烯基单体作为构成单元的共聚物中，作为含羧酸酐不饱和乙烯基单体，没有特别限制，可以列举例如：马来酸酐、衣康酸酐以及柠康酸酐等，其中优选马来酸酐。

[0204] 作为不饱和乙烯基单体，没有特别限制，可以列举例如：苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、2,3-二氯丁二烯、1,3-戊二烯、环辛二烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯及甲基丙烯酸乙酯等，其中，优选苯乙烯和丁二烯。

[0205] 作为具有含羧酸酐不饱和乙烯基单体与不饱和乙烯基单体作为构成单元的共聚物，优选马来酸酐与丁二烯的共聚物、马来酸酐与乙烯的共聚物以及马来酸酐与苯乙烯的共聚物。

[0206] 具有含羧酸酐不饱和乙烯基单体与不饱和乙烯基单体作为构成单元的共聚物，其重均分子量优选为 2000 以上，从提高聚酰胺组合物的流动性的观点考虑，更优选 2000 ~ 1000000，进一步优选 2000 ~ 1000000。

[0207] 本实施方式中，重均分子量可以通过 GPC 测定。

[0208] 作为环氧化合物，没有特别限制，可以列举例如：环氧乙烷、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化戊烯、氧化己烯、氧化庚烯、氧化辛烯、氧化壬烯、氧化癸烯、氧化十一烯、氧化十二烯、氧化十五烯、氧化二十烯等脂肪族环氧化合物；缩水甘油、环氧戊醇、1-氯-3,4-环氧丁烷、1-氯-2-甲基-3,4-环氧丁烷、1,4-二氯-2,3-环氧丁烷、环氧环戊烷、环氧环己烷、环氧环庚烷、环氧环辛烷、甲基环氧环己烷、乙烯基环氧环己烷、环氧化环己烯甲醇等脂环族环氧化合物；氧化蒎烯等萜烯类环氧化合物；苯基环氧乙烷、对氯苯基环氧乙烷、间氯苯基环氧乙烷等芳香族环氧化合物；环氧化大豆油；以及环氧化亚麻油等。

[0209] 聚氨酯树脂没有特别限制，可以使用通常作为集束剂使用的聚氨酯树脂，可以适合使用例如：由间苯二亚甲基二异氰酸酯 (XDI)、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯) (HMDI) 及异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 等异氰酸酯与聚酯型及聚醚型二元醇合成的聚氨酯树脂。

[0210] 作为丙烯酸的均聚物（聚丙烯酸），其重均分子量优选为 1000 ~ 90000，更优选 1000 ~ 25000。

[0211] 聚丙烯酸可以为与伯胺、仲胺或叔胺的盐的形式。

[0212] 作为胺，没有特别限制，可以列举例如：三乙胺、三乙醇胺以及甘氨酸等。

[0213] 聚丙烯酸的中和度，是指聚丙烯酸的丙烯酸成分中形成盐的丙烯酸成分的比例，从提高与其它并用试剂（硅烷偶联剂等）的混合溶液的稳定性观点或者减少胺臭味的观点考虑，优选为 20 ~ 90%，更优选 40 ~ 60%。

[0214] 盐形式的聚丙烯酸的重均分子量优选为 3000 ~ 50000，另外，从提高玻璃纤维或碳纤维的集束性的观点考虑，优选 3000 以上，从提高聚酰胺组合物机械物性的观点考虑，优选 50000 以下。

[0215] 作为丙烯酸与其它可共聚单体的共聚物中的其它可共聚单体,没有特别限制,可以列举例如:作为具有羟基和/或羧基的单体的、丙烯酸、马来酸、甲基丙烯酸、乙烯基乙酸、巴豆酸、异巴豆酸、富马酸、衣康酸、柠康酸以及中康酸等。作为其它可共聚单体,可以使用具有羟基和/或羧基的单体的酯形式的单体。

[0216] 作为该共聚物,其重均分子量优选为 1000 ~ 90000,更优选 1000 ~ 25000。

[0217] 丙烯酸与其它可共聚单体的共聚物可以为与伯胺、仲胺或叔胺的盐的形式。

[0218] 作为胺,没有特别限制,可以列举例如:三乙胺、三乙醇胺以及甘氨酸等。

[0219] 该共聚物的中和度,是指该共聚物的酸成分中形成盐的酸成分的比例,从提高与其它并用试剂(硅烷偶联剂等)的混合溶液的稳定性观点或者减少胺臭味的观点考虑,优选为 20 ~ 90%,更优选 40 ~ 60%。

[0220] 盐形式的该共聚物的重均分子量优选为 3000 ~ 50000,另外,从提高玻璃纤维或碳纤维的集束性的观点考虑,优选 3000 以上,从提高聚酰胺组合物机械物性的观点考虑,优选 50000 以下。

[0221] 包含集束剂的玻璃纤维或碳纤维等无机填充材料,可以通过将在公知的玻璃纤维或碳纤维的制造工序中使用辊型施用器等公知方法将上述集束剂施与玻璃纤维或碳纤维而制造的纤维线料干燥而连续地反应来得到。

[0222] 可以通过将在包含集束剂的玻璃纤维的制造工序中使用辊型施用器等公知的方法将集束剂施与玻璃纤维而制造的纤维线料干燥而得到。

[0223] 纤维线料可以以粗纱的形式原样使用,也可以再经切断工序以短切玻璃线料形式使用。

[0224] 纤维线料可以以粗纱的形式原样使用,也可以再经切断工序以短切玻璃线料形式使用。

[0225] 对于集束剂而言,相对于玻璃纤维或碳纤维 100 质量%,以固体成分比率计,优选施与(添加)相当于 0.2 ~ 3 质量%,更优选施与(添加)0.3 ~ 2 质量%。

[0226] 从保持玻璃纤维或碳纤维的集束的观点考虑,集束剂的添加量相对于玻璃纤维或碳纤维 100 质量%以固体成分比率计优选为 0.2 质量%以上。从提高聚酰胺组合物的热稳定性的观点考虑,集束剂的添加量以固体成分比率计优选为 3 质量%以下。另外,线料的干燥可以在切断工序后进行,也可以在将线料干燥后进行切断。

[0227] 作为无机填充材料,更优选硅灰石,硅灰石中,进一步优选在聚酰胺组合物中使用数均纤维直径为 3 ~ 30  $\mu\text{m}$ 、重均纤维长度为 10 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、长径比(L/D)为 3 ~ 100 的硅灰石。

[0228] 作为无机填充材料,更优选滑石、云母、高岭土和氮化硅,滑石、云母、高岭土和氮化硅中,进一步优选在聚酰胺组合物中使用数均纤维直径为 0.1 ~ 3  $\mu\text{m}$  的物质。

[0229] 作为本实施方式的聚酰胺组合物的制造方法,只要是聚酰胺和无机填充材料混合的方法则没有特别限制。

[0230] 作为聚酰胺与无机填充材料的混合方法,可以列举例如:用亨舍尔混合机等将聚酰胺与无机填充材料混合并供给到熔融混炼机进行混炼的方法、或从侧进料口将无机填充材料配合到在单螺杆或双螺杆挤出机中成为熔融状态的聚酰胺中的方法等。

[0231] 作为将构成聚酰胺组合物的成分供给到熔融混炼机的方法,可以将全部构成成分



(聚酰胺和无机填充材料等)一次性供给到同一个供给口,也可以将构成成分分别从不同的供给口供给。

[0232] 熔融混炼温度以树脂温度计优选为约 250℃~约 375℃。

[0233] 熔融混炼时间优选为约 0.5 分钟~约 5 分钟。

[0234] 作为进行熔融混炼的装置,没有特别限制,可以使用公知的装置,例如熔融混炼机如单螺杆或双螺杆挤出机、班伯里混合机以及混炼辊等。

[0235] 无机填充材料的配合量相对于聚酰胺 100 质量份,优选为 0.1~200 质量份,更优选 1~180 质量份,进一步优选 5~150 质量份。

[0236] 通过将配合量设定为 0.1 质量份以上,可以良好地提高聚酰胺组合物的韧性、强度及刚性等机械物性,另外,通过将配合量设定为 200 质量份以下,可以得到成形性优良的聚酰胺组合物。

[0237] 聚酰胺组合物中,在不损害本实施方式的目的的范围内,还可以含有聚酰胺中惯用的添加剂,例如,着色剂(包括着色母料)如颜料和染料等、阻燃剂、原纤化剂、润滑剂、荧光增白剂、增塑剂、抗氧化剂、稳定剂(包括热稳定剂和光稳定剂)、紫外线吸收剂、防静电剂、流动性改善剂、填充剂、增强剂、扩展剂、成核剂、橡胶、强化剂以及其它聚合物等。

[0238] 另外,聚酰胺组合物中可以配合选自由酚类稳定剂、含磷稳定剂、胺类稳定剂、元素周期表第 Ib 族、第 IIb 族、第 IIIa 族、第 IIIb 族、第 IVa 族及第 IVb 族的元素的金属盐、以及碱金属及碱土金属的卤化物组成的组中的一种以上物质作为稳定剂。

[0239] 作为酚类稳定剂,没有特别限制,可以列举例如:受阻酚类化合物。

[0240] 受阻酚类稳定剂具有赋予聚酰胺等树脂或纤维耐热性或耐光性的性质。

[0241] 作为受阻酚类化合物,可以列举例如:N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)]、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3,9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙炔氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯以及 1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸等。其中,从提高耐热老化性的观点考虑,优选 N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺)]。

[0242] 酚类稳定剂可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0243] 使用酚类稳定剂的情况下,聚酰胺组合物中酚类稳定剂的配合量相对于聚酰胺组合物 100 质量份,优选为 0.01~1 质量份,更优选 0.1~1 质量份。配合量在上述范围内时,可以进一步提高耐热老化性,并且可以减少气体产生量。

[0244] 作为含磷稳定剂,没有特别限制,可以列举例如: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、亚磷酸三癸酯、亚磷酸二苯辛酯、亚磷酸三异癸酯、亚磷酸一苯二异癸酯、亚磷酸一苯二(十三烷基)酯、亚磷酸二苯异辛酯、亚磷酸二苯异癸酯、亚磷酸二苯(十三烷基)酯、亚磷酸三苯酯、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'-丁叉-双(3-甲基-6-叔丁基苯基四(十三烷基))二亚磷酸酯、四(C<sub>12</sub>~C<sub>15</sub>混合烷基)-4,4'-异丙叉二苯基二亚磷酸酯、4,4'-异丙叉双(2-叔丁基苯基)·二(壬基苯基)

亚磷酸酯、亚磷酸三(联苯基)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'-丁叉双(3-甲基-6-叔丁基苯基)二亚磷酸酯、四(C<sub>1</sub>~C<sub>15</sub>混合烷基)-4,4'-异丙叉二苯基二亚磷酸酯、三(单-、二-混合壬基苯基)亚磷酸酯、4,4'-异丙叉双(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'-异丙叉二苯基聚亚磷酸酯、双(辛基苯基)·双(4,4'-丁叉基双(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'-异丙叉双(2-叔丁基苯基))亚磷酸酯、三(1,3-硬脂酰氧异丙基)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'-联苯撑二亚磷酸酯以及四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯撑二亚磷酸酯等。其中,从进一步提高耐热老化性及减少气体产生的观点考虑,优选季戊四醇型亚磷酸酯化合物、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯。

[0245] 作为季戊四醇型亚磷酸酯化合物,没有特别限制,可以列举例如:2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·甲基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·2-乙基己基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·异癸基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·月桂基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·异十三烷基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·硬脂基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·环己基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·苜基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·乙基溶纤剂·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·丁基卡必醇·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·辛基苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·壬基苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-乙基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·2,6-二叔丁基苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·2,4-二叔丁基苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·2,4-二叔辛基苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基·2-环己基苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、2,6-二叔戊基-4-甲基苯基·苯基·季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔戊基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯以及双(2,6-二叔辛基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯等。其中,优选双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-乙基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔戊基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯及双(2,6-二叔辛基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,更优选双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

[0246] 含磷稳定剂可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0247] 使用含磷稳定剂的情况下,聚酰胺组合物中含磷稳定剂的配合量相对于聚酰胺组合物100质量份,优选为0.01~1质量份,更优选0.1~1质量份。配合量在上述范围内时,可以进一步提高耐热老化性,并且可以减少气体产生量。

[0248] 作为胺类稳定剂,没有特别限制,可以列举例如:4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(苯

基乙酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苄氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(乙基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(环己基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(苯基氨基甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)碳酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)草酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丙二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)对苯二甲酸酯、1,2-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)-乙烷、 $\alpha, \alpha'$ -双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)对二甲苯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-甲苯-2,4-二氨基甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基-1,6-二氨基甲酸酯、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-苯-1,3,5-三甲酸酯、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-苯-1,3,4-三甲酸酯、1-[2-{3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基}丁基]-4-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基]-2,2,6,6-四甲基哌啶以及1,2,3,4-丁烷四甲酸、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇和 $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -四甲基-3,9-[2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷]二乙醇的缩合物等。

[0249] 胺类稳定剂可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0250] 使用胺类稳定剂的情况下,聚酰胺组合物中胺类稳定剂的配合量相对于聚酰胺组合物 100 质量份,优选为 0.01 ~ 1 质量份,更优选 0.1 ~ 1 质量份。配合量在上述范围内时,可以进一步提高耐光性和耐热老化性,并且可以减少气体产生量。

[0251] 作为元素周期表第 Ib 族、第 IIb 族、第 IIIa 族、第 IIIb 族、第 IVa 族及第 IVb 族的元素的金属盐,没有特别限制,作为热稳定剂优选铜盐。

[0252] 作为铜盐,没有特别限制,可以列举例如:卤化铜(碘化铜、溴化亚铜、溴化铜、氯化亚铜等)、乙酸铜、丙酸铜、苯甲酸铜、己二酸铜、对苯二甲酸铜、间苯二甲酸铜、水杨酸铜、烟酸铜及硬脂酸铜,以及铜与螯合剂如乙二胺及乙二胺四乙酸等配位而形成的铜络盐等。其中,优选为选自碘化铜、溴化亚铜、溴化铜、氯化亚铜和乙酸铜组成的组中的一种以上,更优选碘化铜和/或乙酸铜。使用上述金属盐、尤其使用铜盐时,可以得到耐热老化性优良,并且可以抑制挤出时的螺杆或料筒部的金属腐蚀(以下有时简称为“金属腐蚀”)的聚酰胺组合物。

[0253] 上述金属盐可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0254] 使用铜盐的情况下,聚酰胺组合物中铜盐的配合量相对于聚酰胺组合物 100 质量份,优选为 0.01 ~ 0.2 质量份,更优选 0.02 ~ 0.15 质量份。配合量在上述范围内的情况下,可以进一步提高耐热老化性并且可以抑制铜的析出或金属腐蚀。

[0255] 另外,从提高耐热老化性的观点考虑,相对于聚酰胺组合物总量,铜元素的含有浓度优选为 10 ~ 500ppm,更优选 30 ~ 500ppm,进一步优选 50 ~ 300ppm。

[0256] 作为碱金属及碱土金属的卤化物,没有特别限制,可以列举例如:碘化钾、溴化钾、氯化钾、碘化钠和氯化钠、以及它们的混合物等。其中,从提高耐热老化性及抑制金属腐蚀的观点考虑,优选碘化钾及溴化钾以及它们的混合物,更优选碘化钾。

[0257] 上述卤化物可以使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0258] 使用碱金属及碱土金属的卤化物的情况下,聚酰胺组合物中碱金属和碱土金属卤

化物的配合量相对于聚酰胺组合物 100 质量份, 优选为 0.05 ~ 5 质量份, 更优选 0.2 ~ 2 质量份。配合量在上述范围内时, 可以进一步提高耐热老化性并且可以抑制铜的析出或金属腐蚀。

[0259] 可以适合使用铜盐与碱金属及碱土金属的卤化物的混合物作为热稳定剂。铜盐与碱金属及碱土金属的卤化物的比例, 优选以卤素与铜的摩尔比 (卤素 / 铜) 为 2/1 ~ 40/1 的方式包含在聚酰胺组合物中, 更优选 5/1 ~ 30/1。

[0260] 摩尔比 (卤素 / 铜) 在上述范围内时, 可以进一步提高聚酰胺组合物的耐热老化性。另外, 摩尔比 (卤素 / 铜) 为 2/1 以上时, 可以抑制铜的析出或金属腐蚀, 因此适合。摩尔比 (卤素 / 铜) 为 40/1 以下时, 可以在几乎不损害韧性等机械物性的情况下防止成形机的螺杆等的腐蚀, 因此适合。

[0261] 本实施方式的聚酰胺组合物的 25℃ 的硫酸相对粘度  $\eta_r$ 、熔点  $T_m$ 、溶解热量  $\Delta H$  可以通过与所述聚酰胺的测定方法同样的方法进行测定。另外, 通过聚酰胺组合物的测定值为在与作为所述聚酰胺的测定值优选的范围同样的范围内, 可以得到耐热性、成形性及耐化学品性优良的聚酰胺组合物。

[0262] 本实施方式的聚酰胺或聚酰胺组合物, 可以使用公知的成形方法, 例如模压成形、注射成形、气体辅助注射成形、熔敷成形、挤出成形、吹塑成形、薄膜成形、中空成形、多层成形以及熔融纺丝等得到各种成形品。

[0263] 本实施方式的聚酰胺或聚酰胺组合物的成形品, 可以使用公知的成形方法, 例如模压成形、注射成形、气体辅助注射成形、熔敷成形、挤出成形、吹塑成形、薄膜成形、中空成形、多层成形以及熔融纺丝等一般已知的塑料成形方法来得到。

[0264] 由本实施方式的聚酰胺及聚酰胺组合物得到的成形品, 其强度、韧性、热稳定性、热耐久性、耐水解性以及成形加工性优良。因此, 本实施方式的聚酰胺组合物可以适合作为汽车用、电气及电子用、产业材料用以及日用和家庭用品用等的各种部件材料使用、以及适合用于挤出用途等。

[0265] 作为汽车用, 没有特别限制, 可以用于例如: 进气系统部件、冷却系统部件、燃料系统部件、内部部件、外部部件及电气设备部件等。

[0266] 作为汽车进气系统部件, 没有特别限制, 可以列举例如: 进气歧管、中冷器入口、排气管罩、内衬套、轴承护圈、发动机架、发动机顶盖、共鸣器以及节流阀体等。

[0267] 作为汽车冷却系统部件, 没有特别限制, 可以列举例如: 链罩、节温器壳体、排水管、散热器水箱、オイルネーター及送水管等。

[0268] 汽车燃料系统部件中, 没有特别限制, 可以列举例如: 燃料输送管及汽油箱壳体等。

[0269] 作为内部部件, 没有特别限制, 可以列举例如: 仪表板、扶手箱、手套箱、方向盘及内饰等。

[0270] 作为外部部件, 没有特别限制, 可以列举例如: 嵌条、灯罩、前格栅、挡泥板、侧保险杠及后视镜支架 (ドアミラーステー)、车顶纵梁等。

[0271] 作为电气部件, 没有特别限制, 可以列举例如: 连接器或线束连接器、电动机部件、灯插座、传感器车载开关以及组合开关等。

[0272] 作为电器及电子用, 没有特别限制, 可以用于例如: 连接器、开关、继电器、印刷布

线板、电子部件的壳体、插座、静噪滤波器、绕线管以及电动机端盖等。

[0273] 作为产业材料用,没有特别限制,可以用于例如:齿轮、凸轮、绝缘块、灯泡、电动工具部件、农机用部件、发动机罩等。

[0274] 作为日用及家庭用品用,没有特别限制,可以用于例如:钮扣、食品容器以及办公家具等。

[0275] 作为挤出用途,没有特别限制,可以用于例如:薄膜、片材、长丝、管、棒以及中空成形品等。

[0276] 实施例

[0277] 以下,通过实施例和比较例更具体地说明本实施方式,但是,本实施方式不仅限于这些实施例。

[0278] 实施例和比较例中使用的原材料及测定方法如下所示。另外,本实施例中,1kg/cm<sup>2</sup>表示0.098MPa。

[0279] [原材料]

[0280] 本实施例中使用下述化合物。

[0281] (a) 二元羧酸

[0282] (1) 1,4-环己烷二甲酸(CHDA),Eastman Chemical制,商品名:1,4-CHDA HP级(反式体/顺式体(摩尔比)=25/75)

[0283] (2) 对苯二甲酸(TPA),和光纯药工业制,商品名:对苯二甲酸

[0284] (3) 己二酸(ADA),和光纯药工业制,商品名:己二酸

[0285] (4) 十二烷二酸(C12DA),和光纯药工业制,商品名:十二烷二酸

[0286] (b) 二元胺

[0287] (5) 2-甲基-五亚甲基二胺(2MPD):东京化成工业制,商品名:2-甲基-1,5-二氨基戊烷

[0288] (6) 五亚甲基二胺(PMD):和光纯药工业制,商品名:1,5-二氨基戊烷

[0289] (7) 六亚甲基二胺(HMD):和光纯药工业制,商品名:六亚甲基二胺

[0290] (c) 内酰胺和/或氨基酸

[0291] (8) ε-己内酰胺(CPL):和光纯药工业制,商品名:ε-己内酰胺

[0292] (B) 无机填充材料

[0293] (9) 玻璃纤维(GF):日本电气硝子公司制,商品名:ECS03T275H,平均纤维直径(平均粒径)10 μmφ(正圆形)、切割长度3mm

[0294] (10) 硅灰石:NYCO制,商品名:NYAD400,平均纤维直径(平均粒径)7 μm、平均纤维长度35 μm

[0295] (11) 甲酸:和光纯花工业制,商品名:甲酸

[0296] [聚酰胺成分量的计算]

[0297] (a-1) 脂环族二元羧酸的摩尔%,通过(作为原料单体加入的(a-1)脂环族二元羧酸的摩尔数/作为原料单体加入的全部(a)二元羧酸的摩尔数)×100的计算来求出。

[0298] (b-1) 具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的摩尔%,通过(作为原料单体加入的(b-1)具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的摩尔数/作为原料单体加入的全部(b)二元胺的摩尔数)×100的计算来求出。

[0299] (c) 内酰胺和 / 或氨基羧酸的摩尔%, 通过 ( 作为原料单体加入的 (c) 内酰胺和 / 或氨基羧酸的摩尔数 / 作为原料单体加入的全部 (a) 二元羧酸的摩尔数 + (b) 全部二元胺的摩尔数 + (c) 内酰胺和 / 或氨基羧酸的摩尔数 )  $\times 100$  的计算来求出。

[0300] 另外, 通过上述式进行计算时, 分母和分子中不包括作为熔融聚合时的添加物添加的 (b-1) 具有五亚甲基二胺骨架的二元胺的摩尔数。

[0301] [ 测定方法 ]

[0302] (1) 熔点  $T_{m1}$ 、 $T_{m2}$  ( $^{\circ}\text{C}$ )

[0303] 根据 JIS-K7121, 使用 PERKIN-ELMER 公司制造的 Diamond-DSC 测定。测定条件是将在氮气气氛下使约 10mg 试样以  $20^{\circ}\text{C}$  / 分钟的升温速度根据试样的熔点升温到  $300 \sim 350^{\circ}\text{C}$  时出现的吸热峰 ( 熔解峰 ) 的温度设定为  $T_{m1}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), 将在升温的最高温度的熔融状态下保温 2 分钟后, 以  $20^{\circ}\text{C}$  / 分钟的降温速度降温到  $30^{\circ}\text{C}$ , 在  $30^{\circ}\text{C}$  保持 2 分钟后, 以  $20^{\circ}\text{C}$  / 分钟的升温速度同样地进行升温时出现的吸热峰 ( 熔解峰 ) 的最大峰值温度设定为熔点  $T_{m2}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), 将其总峰面积作为熔解热量  $\Delta H$  (J/g)。另外, 作为  $T_{m2}$ , 存在多个峰时, 将  $\Delta H$  为 1J/g 以上的作为峰。例如, 作为  $T_{m2}$ , 存在熔点  $295^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H = 20\text{J/g}$  和熔点  $325^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H = 5\text{J/g}$  的两个峰时, 熔点为  $325^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H = 25\text{J/g}$ 。

[0304] (2)  $25^{\circ}\text{C}$  的硫酸相对粘度  $\eta_r$

[0305] 根据 JIS-K6920 实施。具体而言, 使用 98% 的硫酸, 制作聚合物溶液 (( 聚酰胺 1g) / (98% 硫酸 100mL) 的比例), 在  $25^{\circ}\text{C}$  的温度条件下测定。

[0306] (3)  $25^{\circ}\text{C}$  的甲酸相对粘度  $\text{VR}$

[0307] 根据 JIS-K6920 实施。使用 90% 的甲酸, 制作聚合物溶液 (( 聚酰胺 5.5g) / (90% 甲酸 50mL) 的比例), 在  $25^{\circ}\text{C}$  的温度条件下测定。

[0308] (4) 环状氨基末端量 ( $\mu$  当量 /g)

[0309] 环状氨基末端量使用  $^1\text{H-NMR}$  测定。

[0310] 使用氮的杂环的氮原子所邻接的碳上键合的氢的信号 ( 化学位移值  $3.5 \sim 4.0\text{ppm}$ ) 和聚酰胺主链的酰胺键的氮原子所邻接的碳上键合的氢的信号 ( 化学位移值  $3.0 \sim 3.5\text{ppm}$ ) 的积分比计算环状氨基末端量。此时使用的聚合物末端的总末端数使用 GPC ( 东曹株式会社制造, HLC-8020, 六氟丙醇溶剂, PMMA 标准样品 ( 聚合物实验室公司制) 换算) 测定的  $M_n$ 、用式  $2/M_n \times 1000000$  进行计算。

[0311] (5) 氨基末端量 ( $\mu$  当量 /g)

[0312] 氨基末端量通过中和滴定进行测定。

[0313] 将聚酰胺 3.0g 溶解于 90% 苯酚水溶液 100mL 中, 用 0.025 规度盐酸进行滴定, 求出氨基末端量。终点由 pH 计的指示值确定。

[0314] (6) 滞留时的  $\eta_r$  保持率

[0315] 在由聚酰胺颗粒得到多目的试验片 (A 型) 时, 调节冷却时间, 由此将在螺杆中的滞留时间调节为 6 分钟 ( 平均值), 进行试验片的注射成形。

[0316] 通过 (2) 中记载的方法测定滞留 6 分钟的试验片的  $\eta_r$ , 将聚酰胺颗粒的  $\eta_r$  设为 100 时的相对值作为滞留时的  $\eta_r$  保持率。

[0317] (7) 滞留时的  $\text{VR}$  保持率

[0318] 由实施例和比较例得到的聚酰胺颗粒, 使用注射成形机 [PS-40E : 日精树脂株式

会社制造],得到 ISO 3167、多目的试验片(A型)的成形片。作为该注射成形条件,设定为注射+保压时间 25 秒、冷却时间 95 秒、模具温度 120℃、料筒温度 345℃。在螺杆中的滞留时间为 6 分钟(平均值)。

[0319] 通过(3)中记载的方法测定滞留 6 分钟的试验片的 VR,将聚酰胺颗粒的 VR 设为 100 时的相对值作为滞留时的 VR 保持率。

[0320] (8) 拉伸强度(MPa)和拉伸伸长率(%)

[0321] 由实施例和比较例得到的聚酰胺颗粒或聚酰胺组合物颗粒,使用注射成形机[PS-40E:日精树脂株式会社制造],设定如下条件:注射+保压时间 25 秒、冷却时间 15 秒、模具温度 =  $T_g + 20^\circ\text{C}$ 、料筒温度 =  $(T_m + 10)^\circ\text{C} \sim (T_m + 30)^\circ\text{C}$ ,得到 ISO 3167、多目的试验片(A型)的成形片。在螺杆中的滞留时间为 2 分钟(平均值)。

[0322] 使用所得到的多目的试验片(A型),根据 ISO 527,以 50mm/分钟或者 5mm/分钟的拉伸速度进行拉伸试验,测定拉伸强度。

[0323] 另外,将断裂时的夹盘间的位移量相对于试验前的初期夹盘间距的比例作为拉伸伸长率(%),由下式求出。

[0324] 拉伸伸长率(%) =  $100 \times \text{断裂位移量} / \text{初期夹盘间距}$

[0325] 在此,玻璃化转变温度  $T_g$ (℃)根据 JIS-K7121,使用 PERKIN-ELMER 公司制造的 Diamond-DSC 测定。测定条件是,将试样在热台(Mettler 公司制造的 EP80)上熔融而得到的熔融状态的样品用液氮骤冷使其凝固,作为测定样品。使用该样品 10mg,在升温速度  $20^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的条件下,在  $30 \sim 350^\circ\text{C}$ 的范围内升温,测定玻璃化转变温度。

[0326] (9) 蠕变破坏应力(MPa)

[0327] 使用实施例和比较例得到的聚酰胺组合物颗粒,注射成形的条件与(8)同样,成形为平板状成形片( $150 \times 150 \times 4\text{mm}$ )。

[0328] 从所得到的平板状成形片,以树脂填充方向与试验片评价方向成直角的方式切出根据 ASTM D1822 的试验片,作为测定样品。

[0329] 在安田精机制作所制造的六连蠕变试验机(型号 145-PC)上,在相对于测定样品的  $130^\circ\text{C}$ 气氛下的拉伸强度为 60 ~ 90%的范围内施加任意负荷。由对此时的负荷应力直到破坏所需的时间制表,对所得到的测定点进行对数近似,求出在应力负荷时间 24 小时下破坏的应力值。

[0330] 使用蠕变破坏应力作为热耐久性的指示,应力值高表示蠕变特性优良。

[0331] (10) 浸渍后的拉伸强度保持率(%)

[0332] 将聚酰胺组合物的通过上述(8)的方法得到的多目的试验片(A型)在  $130^\circ\text{C}$ 的乙二醇 50%水溶液中浸渍 24 小时、720 小时,放置到室温后,进行上述(8)的方法的拉伸试验,测定拉伸强度。

[0333] 作为耐水解性的指标,求出浸渍 720 小时后测定的拉伸强度相对于浸渍 24 小时后测定的拉伸强度的比例(浸渍后的拉伸强度保持率)。

[0334] (11) 起因于眼屎状物(目やに)的异物数(个/5kg)

[0335] 将实施例和比较例得到的聚酰胺组合物颗粒 5kg 散布到金属盘上,肉眼测定起因于眼屎状物的异物数。作为成形加工性的指标。

[0336] (12) 色调

[0337] 对于实施例和比较例得到的聚酰胺颗粒,使用日本电色公司制造的色差计 ZE-2000,通过反射法测定 b 值。具体而言,将所述颗粒试料用专用工具铺设为 13mm 厚度,通过从 10mm  $\Phi$  的开口部照光的方法进行测定。

[0338] [ 实施例 1 ]

[0339] 通过“热熔融聚合法”进行聚酰胺的聚合反应。

[0340] 将 (a)CHDA 896g(5.20 摩尔)和 (b)2MPD 604g(5.20 摩尔)溶解于 1500g 蒸馏水中,制作包含等摩尔的原料单体的 50 质量%的水溶液。

[0341] 将所得水溶液和作为熔融聚合时的添加物的 2MPD 21g(0.18 摩尔)加入到内部容积 5.4L 的高压釜(日东高压制造)中,保温直到液温(内部温度)达到 50℃,然后将高压釜内部用氮气置换。将液温从约 50℃开始继续加热直到高压釜的槽内的压力以表压计(以下,槽内的压力全部用表压表示)达到约 2.5kg/cm<sup>2</sup>。为了将槽内的压力保持在约 2.5kg/cm<sup>2</sup>,将水除去到体系外,同时继续加热,一直浓缩到水溶液的浓度为约 85%。停止除水,继续加热直到槽内的压力达到约 30kg/cm<sup>2</sup>。为了将槽内的压力保持在约 30kg/cm<sup>2</sup>,将水除去到体系外,同时继续加热到液温为最终温度 -50℃。再继续加热的同时用 60 分钟将槽内的压力从 30kg/cm<sup>2</sup> 降压到大气压(表压为 0kg/cm<sup>2</sup>)。调节加热器温度使得液温的最终温度为约 345℃。液温保持该状态,用真空装置将槽内部在 100 托的减压条件下保持 10 分钟。之后,用氮气加压从下部纺口(喷嘴)以线状挤出,进行水冷、切割,以颗粒状排出,得到聚酰胺。

[0342] 将所得聚酰胺在氮气流中干燥将水分率调节为低于约 0.2 质量%,然后进行上述(1)~(8)的测定,测定结果如表 3 所示。另外,拉伸试验在拉伸速度 50mm/分钟下实施。另外,聚酰胺的 b 值为 1.4。

[0343] [ 实施例 2 ]

[0344] 作为实施例 1 中的熔融聚合时的添加物的量,设定为表 1 所述的量,除此以外,通过实施例 1 记载的热熔融聚合法进行聚酰胺的聚合。

[0345] 再实施“固相聚合”。

[0346] 将通过熔融聚合得到的聚酰胺颗粒 10kg 放入圆锥型带式真空干燥机(株式会社大川原制作所制造,商品名リボコーン RM-10V)中,并充分地进行氮气置换。在以 1L/分钟通入氮气的状态下进行搅拌,同时在 260℃进行 6 小时的加热。之后,在流入氮气的状态下降低温度,在达到约 50℃时从装置中原样取出颗粒,得到聚酰胺。

[0347] 所得聚酰胺的基于上述测定方法进行的测定结果如表 3 所示。另外,拉伸试验在拉伸速度 50mm/分钟的条件实施。另外,聚酰胺的 b 值为 1.6。

[0348] [ 实施例 3 ]

[0349] 将实施例 1 中槽内的压力从 30kg/cm<sup>2</sup> 降至大气压所花的时间设定为 90 分钟,除此以外,通过实施例 1 记载的热熔融聚合法进行聚酰胺的聚合。

[0350] 所得聚酰胺的基于上述测定方法进行的测定结果如表 3 所示。另外,拉伸试验在拉伸速度 50mm/分钟的条件实施。另外,聚酰胺的 b 值为 2.6。

[0351] [ 实施例 4 ~ 9 ]

[0352] 作为实施例 1 中的 (a) 二元羧酸、(b) 二元胺、(c) 内酰胺和 / 或氨基羧酸、以及熔融聚合时的添加物,使用表 1 记载的化合物和量。



[0353] 另外,将熔融聚合的最终温度设定为表 1 所记载的温度,除此以外,通过实施例 1 记载的热熔融聚合法进行聚酰胺的聚合。另外,作为固相聚合的温度和时间,设定为表 1 所记载的温度和时间,除此以外,与实施例 2 同样地进行固相聚合。

[0354] 所得聚酰胺的基于上述测定方法进行的测定结果如表 3 所示。另外,拉伸试验在拉伸速度 50mm/ 分钟 的条件下实施。

[0355] [ 比较例 1 ]

[0356] 将实施例 1 中槽内的压力从 30kg/cm<sup>2</sup> 降至大气压所花的时间设定为 120 分钟、并且将熔融聚合的最终温度设定为 350℃,除此以外,通过实施例 1 记载的热熔融聚合法进行聚酰胺的聚合。所得聚酰胺的基于上述测定方法进行的测定结果如表 4 所示。另外,拉伸试验在拉伸速度 50mm/ 分钟 的条件下实施。另外,聚酰胺的 b 值为 3.2。

[0357] [ 比较例 2 ]

[0358] 作为实施例 1 中的 (a) 二元羧酸、(b) 二元胺、以及熔融聚合时的添加物,使用表 2 记载的化合物和量。

[0359] 另外,将熔融聚合的最终温度设定为表 2 所记载的温度,除此以外,通过实施例 1 记载的热熔融聚合法进行聚酰胺的聚合。另外,作为固相聚合的温度和时间,设定为表 2 所记载的温度和时间,除此以外,与实施例 2 同样地进行固相聚合。

[0360] 所得聚酰胺的基于上述测定方法进行的测定结果如表 4 所示。另外,拉伸试验在拉伸速度 50mm/ 分钟 的条件下实施。

[0361] [ 比较例 3 ~ 7 ]

[0362] 作为实施例 1 中的 (a) 二元羧酸、(b) 二元胺、以及熔融聚合时的添加物,使用表 2 记载的化合物和量。

[0363] 另外,将熔融聚合的最终温度设定为表 2 所记载的温度,除此以外,通过实施例 1 记载的热熔融聚合法进行聚酰胺的聚合。所得聚酰胺的基于上述测定方法进行的测定结果如表 4 所示。另外,拉伸试验在拉伸速度 50mm/ 分钟 的条件下实施。

[0364] [ 实施例 10 ]

[0365] 将实施例 1 中得到的聚酰胺在氮气流中干燥,将水分率调节为约 0.2 质量%后使用。使用双螺杆挤出机(东芝机械(株)制造的 TEM35, L/D = 47.6 (D = 37mm Φ), 设定温度 Tm2+20℃ (此时, 327+20 = 347℃), 螺杆转速 300rpm), 从设置在挤出机最上游部的顶进料口供给聚酰胺(100 质量份), 从挤出机下游侧(由顶进料器供给的树脂充分熔融的状态)的侧进料口以表 5 所示的比例(质量份)供给玻璃纤维作为无机填充材料, 将从模头挤出的熔融混炼物以线状进行冷却, 进行造粒, 得到聚酰胺组合物。

[0366] 得到的聚酰胺组合物的上述(8)~(11)的测定结果如表 5 所示。另外,拉伸试验在拉伸速度 5mm/ 分钟 的条件下实施。

[0367] [ 实施例 11 ~ 20 ]

[0368] 除了将原料成分的量调节为表 5 所记载的比例以外,通过与实施例 10 记载的方法同样地得到聚酰胺组合物。聚酰胺组合物的基于上述测定方法进行的测定结果如表 5 所示。另外,拉伸试验在拉伸速度 5mm/ 分钟 的条件下实施。

[0369] [ 比较例 8 ~ 14 ]

[0370] 除了将原料成分的量调节为表 6 所记载的比例以外,通过与实施例 10 记载的方法

同样地得到聚酰胺组合物。聚酰胺组合物的基于上述测定方法进行的测定结果如表 6 所示。另外，拉伸试验在拉伸速度 5mm/ 分钟 的条件下实施。

[0371]

表 1

		实施例 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	实施例 8	实施例 9
聚酰胺成分量	种类	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
	g	896	896	896	689	896	469	852	494	862
	摩尔	5.20	5.20	5.20	4.00	5.20	2.72	4.95	2.87	5.01
	种类				C12DA		ADA	TPA	ADA	
	g				230		398	43	419	
	摩尔				1.00		2.72	0.26	2.87	
	种类	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	PMD	2MPD
	g	604	604	604	581	484	316	605	586	582
	摩尔	5.20	5.20	5.20	5.00	4.16	2.72	5.21	5.74	5.01
	种类					HMD	HMD			
	g					121	316			
	摩尔					1.04	2.72			
(c)内酰胺和/或氨基酸	种类									CPL
	g									57
	摩尔									0.50
	种类	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	MPD	2MPD
聚合的条件	熔融聚合时的添加物	21	21	6	14	15	4	21	18	20
	g	0.18	0.18	0.05	0.12	0.12	0.04	0.18	0.17	0.18
	摩尔	345	345	345	305	345	305	355	355	340
	°C	260	260	无	240	240	240	240	240	260
固相聚合的温度	无	6		12	12	12	12	12	12	6
固相聚合的时间										

[0372]

表 2

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	
聚酰胺成分量	(a)二元羧酸	种类 g	CHDA 557	CHDA 813	CHDA 808			CHDA 287	
		摩尔	3.24	4.72	4.69			1.67	
		种类	ADA	ADA	TPA	TPA	ADA	ADA	
		g	315	77	87	883	883	568	
		摩尔	2.16	0.52	0.52	5.31	6.04	3.89	
		种类	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	PMD	2MPD	
		g	604	219	244	606	617	323	
		摩尔	5.20	1.89	2.10	5.21	6.04	2.78	
		种类		HMD	HMD		HMD	HMD	
		g		408	366		247	323	
		摩尔		3.51	3.15		2.13	2.78	
		种类							
聚合的条件	(c)内酰胺和/或氨基羧酸	g							
		摩尔							
	熔融聚合时的添加物	种类	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	MPPD	2MPD
		g	15	3	7	21	11	9	7
		摩尔	0.13	0.03	0.06	0.18	0.10	0.09	0.06
		种类					甲酸		
		g					48		
		摩尔					1.04		
	熔融聚合的最终温度	°C	350	300	365	330	340	270	280
	固相聚合的温度	°C		240					
	固相聚合的时间	小时	无	12	无	无	无	无	无

[0373]

表 3

	实施例 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	实施例 8	实施例 9
	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
(a)二元羧酸	种类								
	(a)中的摩尔%	100	100	100	80	50	95	50	100
	种类	-	-	-	C12DA	ADA	TPA	ADA	-
(b)二元胺	(a)中的摩尔%	-	-	-	20	50	5	50	-
	种类	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	PMD	2MPD
	(b)中的摩尔%	100	100	100	100	50	100	100	100
[(a)+(b)]在[(a)+(b)+(c)]中的摩尔%	种类	-	-	-	0	HMD	-	-	-
	(b)中的摩尔%	-	-	-	0	50	-	-	-
	种类	100	100	100	100	100	100	100	95.2
(c)内酰胺和/或氨基酸	种类	-	-	-	-	-	-	-	CPL
	(c)在[(a)+(b)+(c)]中的摩尔%	-	-	-	-	-	-	-	4.8
	熔点 Tm2	327	331	327	285	323	275	335	321
25°C 的硫酸相对粘度 $\eta_r$	种类	2.5	3.2	2.2	3.0	3.0	2.9	3.0	3.1
	环状氨基末端量	40	38	53	37	35	32	41	38
	氨基末端量	50	22	14	40	43	50	32	28
聚酰胺的物性	拉伸强度	106	116	97	110	108	112	108	111
	拉伸伸长率	8	14	6	12	12	13	11	13
	滞留时的 $\eta_r$ 保持率	78	87	77	81	83	82	81	83
	滞留时的 VR 保持率	75	85	72	80	84	83	79	81

[0374]

表 4

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
(a)二元羧酸	种类	CHDA	CHDA	CHDA	-	-	CHDA
	(a)中的摩尔%	100	60	90	90	-	30
	种类	-	ADA	ADA	TPA	TPA	ADA
(b)二元胺	(a)中的摩尔%	-	40	10	10	100	70
	种类	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD
	(b)中的摩尔%	100	35	40	100	60	100
[(a)+(b)]在[(a)+(b)+(c)]中的摩尔%	种类	-	HMD	HMD	-	HMD	HMD
	(b)中的摩尔%	-	65	60	-	40	50
	种类	100	100	100	100	100	100
(c)内酰胺和/或氨基酸	-	-	-	-	-	-	-
(c)在[(a)+(b)+(c)]中的摩尔%	-	-	-	-	-	-	-
熔点 Tm2	327	280	341	308	310	254	265
25°C的硫酸相对粘度 $\eta_r$	2.1	2.8	2.5	2.2	2.2	3.1	2.7
环状氨基末端量	64	28	39	70	25	9	14
氨基末端量	22	64	43	53	58	30	58
拉伸强度	89	90	106	88	85	90	92
拉伸伸长率	5	5	10	5	4	19	10
滞留时的 $\eta_r$ 保持率	79	77	73	79	75	78	74
滞留时的 VR 保持率	55	65	-	56	-	55	50

[0375]

表 5

聚酰胺的制造方法		实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
(a)二元羧酸	种类	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA
	(a)中的摩尔%	100	100	100	80	100	50	95	50	100	100	100
	种类	-	-	-	C12DA	-	ADA	TPA	ADA	-	-	-
	(a)中的摩尔%	-	-	-	20	-	50	5	50	-	-	-
(b)二元胺	种类	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	PMD	2MPD	2MPD	2MPD
	(b)中的摩尔%	100	100	100	100	80	50	100	100	100	100	100
	种类	-	-	-	0	HMD	HMD	-	-	-	-	-
	(b)中的摩尔%	-	-	-	0	20	50	-	-	-	-	-
[(a)-(b)]在[(a)+(b)+(c)]中的摩尔%	种类	100	100	100	100	100	100	100	100	95.2	100	100
	(c)内酰胺和/或氨基羧酸	-	-	-	-	-	-	-	-	CPL	-	-
	种类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	[(c)]在[(a)-(b)+(c)]中的摩尔%	-	-	-	-	-	-	-	-	4.8	-	-
<组成>												
聚酰胺	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	GF	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	80
	硅灰石										50	20
<物性>												
拉伸强度	MPa	251	265	229	260	255	265	255	262	267	228	260
	蠕变破坏应力	60	67	46	60	67	55	59	52	60	63	65
浸渍后的拉伸强度保持率	%	75	81	78	76	81	72	75	74	71	75	78
	起由于眼屎状物的异物数	3	2	6	3	2	3	5	6	4	2	3

[0376]

表 6

聚酰胺的制造方法		比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13	比较例 14
(a)二元羧酸	种类	CHDA	CHDA	CHDA	CHDA	-	-	CHDA
	(a)中的摩尔%	100	60	90	90	-	-	30
	种类	-	ADA	ADA	TPA	TPA	ADA	ADA
(b)二元胺	(a)中的摩尔%	-	40	10	10	100	100	70
	种类	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	2MPD	PMD	2MPD
	(b)中的摩尔%	100	35	40	100	60	100	50
[(a)+(b)]在[(a)+(b)+(c)]中的摩尔%	种类	-	HMD	HMD	-	HMD	-	HMD
	(b)中的摩尔%	-	65	60	-	40	-	50
	种类	100	100	100	100	100	100	100
(c)内酰胺和/或氨基酸	种类	-	-	-	-	-	-	-
	[(c)]在[(a)+(b)+(c)]中的摩尔%	-	-	-	-	-	-	-
	<组成>							
聚酰胺	质量份	100	100	100	100	100	100	100
	GF	100	100	100	100	100	100	100
	硅灰石							
<物性>	拉伸强度	210	213	251	208	201	235	229
	蠕变破坏应力	48	39	36	46	45	36	41
	浸渍后的拉伸强度保持率	77	61	62	78	60	58	61
起因于眼尿状物的异物数	7	12	4	10	7	9	8	

[0377] 从表 3 的结果可以明显看出, 实施例 1 ~ 9 的聚酰胺在强度、韧性、热稳定性及高熔点的全部方面具有优良的特性。其中, 硫酸相对粘度  $\eta_r$  为 2.3 以上的实施例 1、2 和 4 ~ 9 的聚酰胺具有特别优良的特性。

[0378] 与此相对, 环状氨基末端量超过 60  $\mu$  当量/g 的比较例 1、4, 在强度、韧性和热稳定性方面不充分。另外, 环状氨基末端量低于 30  $\mu$  当量/g 的比较例 2、5 ~ 7, 强度、韧性和热稳定性方面也不充分。

[0379] 从表 5 的结果可以明显看出, 实施例 10 ~ 12 的聚酰胺组合物在强度、热耐久性、耐水解性、成形加工性方面具有优良的特性。另一方面, 比较例 8 ~ 14 的聚酰胺组合物在这些方面不充分。另外, 通过专利文献 6 公开的方法制造的比较例 5、12, 在强度、韧性、热耐

久性、耐水解性、成形加工性方面也不充分。

[0380] 通过专利文献7和8公开的方法制造的比较例6、13,在强度、热稳定性、热耐久性、耐水解性和成形加工性方面不充分,此外熔点低。

[0381] [ 实施例 21]

[0382] 将实施例 1 得到的聚酰胺颗粒 10kg 放入圆锥型带式真空干燥机(株式会社大川原制作所制造,商品名リボコーン RM-10V)中,并充分地进行氮气置换。在以 1L/分钟通入氮气的状态下进行搅拌,同时在 220℃进行 10 小时的加热,进行固相聚合。之后,在流入氮气的状态下降低温度,在达到约 50℃时从装置中原样取出颗粒,得到聚酰胺。所得到的颗粒的硫酸相对粘度  $\eta_r$  为 3.4,  $\eta_r$  的上升幅度为 0.9。

[0383] [ 比较例 15]

[0384] 除了使用比较例 1 中得到的聚酰胺颗粒以外,与实施例 21 同样地进行固相聚合。所得到的颗粒的硫酸相对粘度  $\eta_r$  为 2.5,  $\eta_r$  的上升幅度为 0.4。

[0385] [ 比较例 16]

[0386] 除了使用比较例 4 中得到的聚酰胺颗粒以外,与实施例 21 同样地进行固相聚合。所得到的颗粒的硫酸相对粘度  $\eta_r$  为 2.7,  $\eta_r$  的上升幅度为 0.5。

[0387] 从实施例 21、比较例 15、16 可以确认,环状氨基末端量为 60  $\mu$  当量/g 以下的聚酰胺其固相聚合速度快,生产率也优良。

[0388] 本申请基于 2009 年 9 月 11 日提出的日本专利申请(日本特愿 2009-210853 号),该申请的内容以参考的方式并入本说明书中。

[0389] 产业实用性

[0390] 根据本发明可以提供强度、韧性和热稳定性优良、并且具有高熔点的聚酰胺。另外,本发明可以提供具有聚酰胺的优良性质、并且热耐久性、耐水解性和成形加工性优良的聚酰胺组合物。

[0391] 本发明的聚酰胺和聚酰胺组合物可以作为汽车用、电气和电子用、产业材料用、日用和家庭用品用等的各种部件的成形材料,并且可以适合用于挤出用途等,具有产业实用性。