



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0117001
(43) 공개일자 2024년07월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/014 (2018.01) C08G 69/26 (2006.01)
C08K 3/105 (2024.01) C08K 3/16 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 3/014 (2018.01)
C08G 69/26 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7022685
- (22) 출원일자(국제) 2023년01월06일
심사청구일자 2024년07월08일
- (85) 번역문제출일자 2024년07월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/000141
- (87) 국제공개번호 WO 2023/136205
국제공개일자 2023년07월20일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-003317 2022년01월12일 일본(JP)

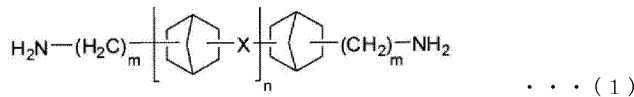
- (71) 출원인
미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 야에스 2초메 2방 1코
- (72) 발명자
우에다 코스케
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
마키구치 와타루
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 폴리아마이드 수지 조성물 및 폴리아마이드 성형체

(57) 요약

폴리아마이드 수지 조성물은, 폴리아마이드 수지와, 구리계의 내열 안정제를 포함한다. 구리계의 내열 안정제의 구리의 함유율은, 폴리아마이드 수지 100질량부에 대해서 0.001질량부 이상 0.050질량부 이하이다. 폴리아마이드 수지는, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)와, 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)를 포함한다. 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)는, 방향족 다이카복실산 또는 지환식 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위를 포함하고, 상기 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)는, 상기 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 10몰% 이상 50몰% 미만의, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)를 포함한다.



(52) CPC특허분류

C08K 3/105 (2024.01)

C08K 3/16 (2013.01)

C08K 5/09 (2013.01)

C08L 77/06 (2013.01)

(72) 발명자

도이 하루카

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

니시노 고타이

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

와시오 이사오

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

곤도 다카히로

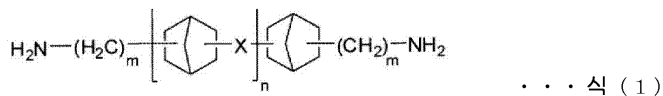
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아마이드 수지와, 구리계의 내열 안정제를 포함하는 폴리아마이드 수지 조성물로서,
 상기 구리계의 내열 안정제의 구리의 함유율은, 상기 폴리아마이드 수지 100질량부에 대해서 0.001질량부 이상 0.050질량부 이하이고,
 상기 폴리아마이드 수지는,
 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)와, 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)를 포함하고,
 상기 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)는,
 방향족 다이카복실산 또는 지환식 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위를 포함하고,
 상기 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)는,
 상기 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 50몰%보다 많고 90몰% 이하의, 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b1)과,
 상기 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 10몰% 이상 50몰% 미만의, 하기 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)를 포함하는,
 폴리아마이드 수지 조성물.



(식(1)에 있어서,

m 및 n은, 각각 독립적으로 0 또는 1이며,

-X-는, 단일 결합, 또는, -O-, -S-, -SO₂-, -CO- 및 -CH₂-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기이다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아마이드 수지는, 상기 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 15몰% 이상 45몰% 미만의, 상기 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)를 포함하는,

폴리아마이드 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b1)은, 직쇄상의 알킬렌 다이아민 또는 분기쇄상의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위를 포함하는,

폴리아마이드 수지 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 직쇄상의 알킬렌 다이아민 또는 분기쇄상의 알킬렌 다이아민은, 1,4-다이아미노뷰테인, 1,6-다이아미노헥

세인, 1,9-노네인디아민, 1,10-데케인디아민, 2-메틸-1,5-헵테인디아민, 및 2-메틸-1,8-옥테인디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 디아민인,

폴리아마이드 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 방향족 다이카복실산 또는 지환식 다이카복실산은, 테레프탈산, 나프탈렌 다이카복실산 또는 사이클로헥세인 다이카복실산인,

폴리아마이드 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아마이드 수지의 용점(T_m)은, 280°C 이상인,

폴리아마이드 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아마이드 수지는, 결정성의 폴리아마이드 수지인,

폴리아마이드 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아마이드 수지의 용해열량(ΔH)은, $10\text{mJ}/\text{mg}$ 이상인,

폴리아마이드 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

차재 부재용의 수지 조성물인,

폴리아마이드 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아마이드 수지 조성물을 포함하는,

폴리아마이드 성형체.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

차재 부재인,

폴리아마이드 성형체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 폴리아마이드 수지 조성물 및 폴리아마이드 성형체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 폴리아마이드 수지 조성물은, 성형 가공성, 기계적 물성 및 내약품성이 우수하므로, 의료용(衣料用), 산업 자재용, 자동차, 전기·전자용 및 공업용 등의 여러 가지 부품의 재료로서 널리 이용되고 있다.

[0003] 이들 용도에 이용하는 폴리아마이드 수지 조성물에는, 각각의 용도에 따른 특성을 발현하기 위해, 다양한 첨가물이 첨가된다. 예를 들어, 폴리아마이드 수지 조성물의 내열노화성을 향상시키기 위해서, 구리계의 내열 안정제를 첨가하는 것은 공지이다. 예를 들어, 특허문헌 1에는, 구리계의 내열 안정제를 첨가하는 것에 의해, 180℃에서 열처리했을 때에 인장 강도가 반감될 때까지의 시간을 수백 시간까지 연장할 수 있는 것이 기재되어 있다.

[0004] 또한, 폴리아마이드 수지의 원료를 변경하여 폴리아마이드 수지의 물성을 변화시키는 시도가 행해지고 있다. 예를 들어, 특허문헌 2에는, 다이아민 성분과 다이카복실산 성분을 중축합시키는 것에 의한 폴리아마이드의 제조에 이용하는 다이아민 성분으로서, 비스-아미노메틸-노보네인을 이용하는 것이 기재되어 있다. 그리고, 다이아민 성분으로서, 등몰의 비스-아미노메틸-노보네인과 2-메틸펜타메틸렌을 이용한 폴리아마이드는, 투명하고, 또한 높은 용고점을 갖는 것이 기재되어 있다. 또한, 폴리아마이드의 투명성을 높이기 위해, 다이아민 성분의 선택에 의해, 냉각 시에 결정화가 전혀 행해지지 않도록 하는 것이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 3에는, 다이아민 성분으로서, 헥사메틸렌 다이아민의 일부를, 2,5-비스-아미노메틸-노보네인과 2,6-비스-아미노메틸-노보네인의 당량의 혼합물로 하고, 또한 당해 혼합물의 몰비를 20몰% 이하로 하는 것이 기재되어 있다. 그것에 의해, 투명하고, 또한 높은 전이 온도를 갖는 폴리아마이드가 얻어지는 것이 기재되어 있다.

[0006] 특허문헌 4에는, 다이아민 성분으로서, 비스-아미노메틸-노보네인의 배합비를 17중량% 이상으로 하는 것이 기재되어 있다. 구체적으로는, 헥사메틸렌 다이아민과 비스-아미노메틸-노보네인을, 헥사메틸렌 다이아민/비스-아미노메틸-노보네인을 중량비로 30/70(몰비로 36/64)이 되도록 배합하여 얻어지는 폴리아마이드는, 높은 유리 전이점을 갖는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평06-032979호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 소48-60193호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 소53-125497호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 소63-154739호 공보

발명의 내용

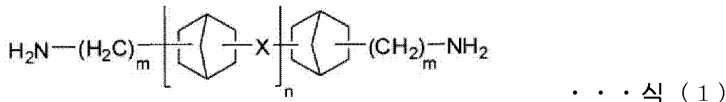
해결하려는 과제

[0008] 특허문헌 1에 기재된 바와 같이, 구리계의 내열 안정제에 의해, 폴리아마이드 수지 조성물의 내열노화성을 향상시킬 수 있음이 알려져 있다. 그러나, 본 발명자들의 새로운 지견에 의하면, 구리계의 내열 안정제의 첨가에 의해 폴리아마이드 수지 조성물의 원래의 인장 강도가 저하되어 버린다고 하는 문제가 있다. 인장 강도의 저하에 의한 문제는, 특히 폴리아마이드 수지 조성물의 성형체를 고온 환경하에서 사용할 경우에 현저하게 생긴다. 또한, 근년, 폴리아마이드 수지 조성물의 장기 내열성을 보다 향상시키는 것에 대한 요구가 높아지고 있어, 고온 환경하에 있어서 보다 장시간에 걸쳐서 소정의 인장 강도를 유지할 수 있는 폴리아마이드 수지 조성물의 개발이 요구되고 있다.

[0009] 이들 사정에 비추어, 본 개시는, 고온에 있어서의, 구리계의 내열 안정제의 첨가에 의한 인장 강도의 저하를 억제할 수 있고, 또한 고온 환경하에 있어서 보다 장시간에 걸쳐서 소정의 인장 강도를 유지할 수 있는 폴리아마이드 수지 조성물, 및 당해 폴리아마이드 수지 조성물을 포함하는 폴리아마이드 성형체를 제공하는 것을, 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] [1] 폴리아마이드 수지와, 구리계의 내열 안정제를 포함하는 폴리아마이드 수지 조성물로서, 상기 구리계의 내열 안정제의 구리의 함유율은, 상기 폴리아마이드 수지 100질량부에 대해서 0.001질량부 이상 0.050질량부 이하이고, 상기 폴리아마이드 수지는, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)와, 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)를 포함하고, 상기 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)는, 방향족 다이카복실산 또는 지환식 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위를 포함하고, 상기 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)는, 상기 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 50몰%보다 많고 90몰% 이하의, 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b1)과, 상기 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 10몰% 이상 50몰% 미만의, 하기 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)를 포함하는, 폴리아마이드 수지 조성물.



- [0011] (식(1)에 있어서,
- [0012] m 및 n은, 각각 독립적으로 0 또는 1이며,
- [0013] -X-는, 단일 결합, 또는, -O-, -S-, -SO₂-, -CO- 및 -CH₂-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기이다)
- [0014] [2] 상기 폴리아마이드 수지는, 상기 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 15몰% 이상 45몰% 미만의, 상기 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)를 포함하는, [1]에 기재된 폴리아마이드 수지 조성물.
- [0015] [3] 상기 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b1)은, 직쇄상의 알킬렌 다이아민 또는 분기쇄상의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위를 포함하는, [1] 또는 [2]에 기재된 폴리아마이드 수지 조성물.
- [0016] [4] 상기 직쇄상의 알킬렌 다이아민 또는 분기쇄상의 알킬렌 다이아민은, 1,4-다이아미노뷰테인, 1,6-다이아미노헥세인, 1,9-노네인다이아민, 1,10-데케인다이아민, 2-메틸-1,5-펜테인다이아민, 및 2-메틸-1,8-옥테인다이아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 다이아민인, [3]에 기재된 폴리아마이드 수지 조성물.
- [0017] [5] 상기 방향족 다이카복실산 또는 지환식 다이카복실산은, 테레프탈산, 나프탈렌 다이카복실산 또는 사이클로헥세인 다이카복실산인, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 폴리아마이드 수지 조성물.
- [0018] [6] 상기 폴리아마이드 수지의 용점(Tm)은, 280℃ 이상인, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 폴리아마이드 수지 조성물.
- [0019] [7] 상기 폴리아마이드 수지는, 결정성의 폴리아마이드 수지인, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 폴리아마이드 수지 조성물.
- [0020] [8] 상기 폴리아마이드 수지의 용해열량(ΔH)은, 10mJ/mg 이상인, [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 폴리아마이드 수지 조성물.
- [0021] [9] 차재 부재용의 수지 조성물인, [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 폴리아마이드 수지 조성물.
- [0022] [10] [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 폴리아마이드 수지 조성물을 포함하는, 폴리아마이드 성형체.
- [0023] [11] 차재 부재인, [10]에 기재된 폴리아마이드 성형체.

발명의 효과

[0025] 본 개시에 의하면, 구리계의 내열 안정제의 첨가에 의한 인장 강도의 저하를 억제할 수 있고, 또한 고온 환경하에 있어서 보다 장시간에 걸쳐서 소정의 인장 강도를 유지할 수 있는 폴리아마이드 수지 조성물, 및 당해 폴리아마이드 수지 조성물을 포함하는 폴리아마이드 성형체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

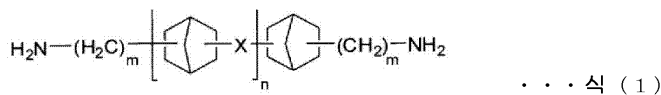
[0026] 1. 폴리아마이드 수지 조성물

[0027] 본 개시의 폴리아마이드 수지 조성물은, 수지 성분의 주성분이 폴리아마이드 수지인 수지 조성물이다. 주성분이 라는 것은, 수지 성분 중 폴리아마이드 수지가 차지하는 비율이 50질량% 이상인 것을 의미한다. 수지 성분 중 폴리아마이드 수지가 차지하는 비율은, 60질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 수지 성분 중 폴리아마이드 수지가 차지하는 비율의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 100질량% 이하로 할 수 있고, 90질량% 이하여 도 되고, 80질량% 이하여도 된다.

[0028] 폴리아마이드 수지 조성물에 포함되는 폴리아마이드 수지의 비율은, 폴리아마이드 수지 조성물의 전체 질량에 대해서 20질량% 이상 80질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0029] 1-1. 폴리아마이드 수지

[0030] 폴리아마이드 수지는, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)와, 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)를 포함 하는 폴리아마이드 수지일 수 있다. 이 때, 폴리아마이드 수지의 용점(Tm) 및 유리 전이 온도(Tg)를 적당히 높 게 하기 위해, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)는, 방향족 다이카복실산 또는 지환식 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위를 포함하는 것이 바람직하고, 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)는, 다이아민에서 유래하 는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 50몰%보다 많고 90몰% 이하의, 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이 아민에서 유래하는 성분 단위(b1)과, 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 10몰% 이상 50몰% 미만의, 하기 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)를 포함하는 것이 바람직하다.



[0031]

[0032] (식(1)에 있어서,

[0033] m 및 n은, 각각 독립적으로 0 또는 1이며,

[0034] -X-는, 단일 결합, 또는, -O-, -S-, -SO₂-, -CO- 및 -CH₂-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기이다)

[0035] [다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)]

[0036] 폴리아마이드 수지가, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)로서, 방향족 다이카복실산 또는 지환식 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위를 포함하면, 용점(Tm) 및 결정성을 충분히 높일 수 있다.

[0037] 방향족 다이카복실산의 예에는, 테레프탈산, 나프탈렌 다이카복실산 및 그들의 에스터가 포함된다. 지환식 다이 카복실산의 예에는, 사이클로헥세인 다이카복실산 및 그의 에스터가 포함된다.

[0038] 본 개시에서는, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)는, 테레프탈산, 나프탈렌 다이카복실산 또는 사이클로 헥세인 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a1)을 포함하는 것이 바람직하다. 이들 성분 단위(a1)은, 예를 들 어 아이소프탈산과는 상이하게, 폴리아마이드의 결정성을 높일 수 있다. 이들 성분 단위(a1)의 함유량은, 폴리 아마이드 수지의 결정성을 확보하는 관점에서, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)의 총몰수에 대해서 20 몰%보다 많고 100몰% 이하로 한다. 폴리아마이드 수지의 결정성을 보다 높이는 관점에서, 이들 성분 단위(a1)의 함유량은, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)의 총몰수에 대해서 45몰% 이상인 것이 바람직하고, 50몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80몰%보다 많은 것이 더 바람직하고, 90몰%보다 많은 것이 특히 바람직하다. 성 분 단위(a1)의 함유량의 상한치는, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)의 총몰수에 대해서 100몰%여도 되 고, 99몰% 이하여도 된다. 그 중에서도, 결정성이 높고, 내열성이 높은 폴리아마이드 수지를 얻는 관점에서, 상 기 성분 단위(a1)은, 테레프탈산에서 유래하는 성분 단위인 것이 보다 바람직하다.

[0039] 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)는, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 성분 단위(a1) 이외의 방향족 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a2), 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 지방족 다이카복실산 에서 유래하는 성분 단위(a3), 또는, 3염기성 이상의 다가 카복실산에서 유래하는 성분 단위(a4)를 추가로 포함 하고 있어도 된다.

[0040] 테레프탈산 이외의 방향족 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a2)의 예에는, 아이소프탈산, 및 2-메틸테레프 탈산에서 유래하는 성분 단위가 포함되고, 바람직하게는 아이소프탈산에서 유래하는 성분 단위이다. 이들 성분

단위(a2)의 함유량은, 폴리아마이드 수지의 결정성을 확보하기 쉽게 하는 관점에서, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)의 총몰수에 대해서 1몰% 이상 50몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이상 20몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1몰% 이상 10몰% 이하인 것이 더 바람직하고, 1몰% 이상 5몰% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0041] 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 지방족 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a3)은, 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌기를 갖는 지방족 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위이며, 탄소 원자수 6 이상 12 이하의 알킬렌기를 갖는 지방족 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위인 것이 바람직하다. 지방족 다이카복실산의 예에는, 말론산, 다이메틸말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 2-메틸아디프산, 트라이메틸아디프산, 피멜산, 2,2-다이메틸글루타르산, 3,3-다이메틸석신산, 아젤라산, 세바스산, 수베르산에서 유래하는 성분 단위가 포함되고, 바람직하게는 아디프산 및 세바스산에서 유래하는 성분 단위이다. 이들 성분 단위(a3)의 함유량은, 폴리아마이드 수지의 결정성을 확보하는 관점에서, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)의 총몰수에 대해서 0몰% 이상 40몰% 이하인 것이 바람직하고, 0몰% 이상 20몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1몰% 이상 10몰% 이하인 것이 더 바람직하고, 1몰% 이상 5몰% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0042] 3염기성 이상의 다가 카복실산에서 유래하는 성분 단위(a4)의 예에는, 트라이멜리트산, 피로멜리트산, 및 이들의 에스터에서 유래하는 성분 단위가 포함된다. 이와 같은 다가 카복실산에서 유래하는 성분 단위의 함유량은, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위에서 유래하는 성분 단위(a)의 총몰수에 대해서, 0몰% 이상 5몰% 이하로 할 수 있다.

[0043] 단, 수지의 결정성을 손상시키기 어렵게 하는 관점에서는, 아이소프탈산에서 유래하는 성분 단위나 아디프산 이외의 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 지방족 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위의 함유량은 적은 것, 구체적으로는 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)의 총몰수에 대해서 20몰% 이하인 것이 바람직하고, 10몰% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0044] [다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)]

[0045] 폴리아마이드 수지가, 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)로서, 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b1)에 더하여, 특정의 환상 구조를 갖는 알킬렌 다이아민(식(1)로 표시되는 다이아민)에서 유래하는 성분 단위(b2)를 포함하면, 유리 전이 온도(Tg)를 충분히 높일 수 있다.

[0046] 즉, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)는, 비직선성의 구조를 갖기 때문에, 폴리아마이드 수지의 분자쇄의 운동성을 저하시킨다. 그 때문에, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)는, 당해 성분 단위(b2)를 갖는 폴리아마이드 수지의 유리 전이 온도(Tg)를, 당해 성분 단위(b2)를 갖지 않는 폴리아마이드 수지보다도 높게 할 수 있다. 이것에 의해, 당해 성분 단위(b2)를 갖는 폴리아마이드 수지는, 고온역에 있어서도 높은 기계적 강도를 갖고, 또한 이 높은 기계적 강도를 장시간에 걸쳐서 유지할 수 있다고 생각된다.

[0047] 더욱이, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)는, 당해 성분 단위(b2)를 갖는 폴리아마이드 수지의 용점(Tm)을, 당해 성분 단위(b2)를 갖지 않는 폴리아마이드 수지보다도 적당히 저하시킬 수 있다. 이것에 의해, 당해 성분 단위(b2)를 갖는 폴리아마이드 수지는, 사출 성형 시의 유동성이 높고, 또한 성형 가공성이 높다.

[0048] 그런데, 본 발명자들의 지견에 의하면, 후술하는 구리계의 내열 안정제는, 고온에서 분해되기 어렵기 때문에, 폴리아마이드 수지 조성물의 내열노화성을 높이지만, 그 자체가 수지 조성물 중에서는 이물이며, 또한 수지와는 성질이 크게 상이한 금속을 포함하는 화합물이기 때문에, 폴리아마이드 수지의 결정성을 크게 저하시켜, 제조 초기부터의 폴리아마이드 수지 조성물의 원래의 인장 강도를 저하시키기 쉽다. 그리고, 수지의 유동성이 높은 고온 환경하에서는, 이물인 구리계의 내열 안정제가 조성물 중을 보다 자유롭게 이동하기 쉽고, 당해 이동에 의해 수지 분자의 신장·수축이나 결정화가 더 저해되기 쉬워지기 때문에, 인장 강도의 저하가 보다 현저하게 나타나기 쉽다. 이에 반해, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)는, 폴리아마이드 수지의 유리 전이 온도를 높이는 것에 의해, 고온 환경하에 있어서의 구리계의 내열 안정제의 이동을 제한한다. 이것에 의해, 구리계의 내열 안정제에 의한 수지 분자의 신장·수축이나 결정화의 저해가 생기기 어려워져, 고온 환경하에서의 폴리아마이드 수지 조성물의 인장 강도의 저하가 억제된다고 생각된다.

[0049] 또한, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)는, 환상 구조를 갖기 때문에 고온 환경하에 장시간 두어져도 수지의 분자쇄의 절단 등이 생기기 어려워, 폴리아마이드 수지 그 자체의 장기 내열성을 높인다. 그 때문에, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)는, 폴리아마이드 수지 조성물의 성형체의

인장 강도를, 고온 환경하에 있어서도 보다 장기에 걸쳐 유지시키기 쉽다고 생각된다.

- [0050] 또한, 폴리아마이드 수지는, 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b1)에 의한 결정성을 갖기 때문에, (폴리아마이드 수지 그 자체의) 사출 성형 시의 유동성 및 기계적 강도가 높다. 나아가서는, 폴리아마이드 수지는, 유리 전이 온도(Tg)가 높기 때문에 고온역에서도 높은 기계적 강도를 갖고, 또한 이들의 높은 기계적 강도를 유지하기 쉬운 것이라고 생각된다.
- [0051] 성분 단위(b1)의 원료가 되는 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민의 탄소 원자수는, 수지의 Tg를 저하시키기 어렵게 하는 관점에서, 4 이상 10 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민은, 직쇄상의 알킬렌 다이아민을 포함해도 되고, 분기쇄상의 알킬렌 다이아민을 포함해도 된다. 수지의 결정성을 높이는 관점에서는, 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민은, 직쇄상의 알킬렌 다이아민을 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위는, 직쇄상의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0053] 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민의 예에는, 1,4-다이아미노부테인, 1,6-다이아미노헥세인, 1,7-다이아미노헵테인, 1,8-옥테인다이아민, 1,9-노네인다이아민, 및 1,10-데케인다이아민 등을 포함하는 직쇄상의 알킬렌 다이아민, 2-메틸-1,5-펜테인다이아민, 및 2-메틸-1,8-옥테인다이아민 등을 포함하는 분기쇄상의 알킬렌 다이아민이 포함된다. 이들 중에서도, 1,4-다이아미노부테인, 1,6-다이아미노헥세인, 1,9-노네인다이아민, 1,10-데케인다이아민, 2-메틸-1,5-펜테인다이아민, 및 2-메틸-1,8-옥테인다이아민이 바람직하고, 1,6-다이아미노헥세인 및 1,10-데케인다이아민이 바람직하다. 이들 알킬렌 다이아민은, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0054] 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b1)의 함유량은, 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 50몰%보다 많고 90몰% 이하인 것이 바람직하다. 상기 함유량이 50몰%보다 많으면 폴리아마이드 수지의 결정성을 충분히 높여, 폴리아마이드 수지 그 자체의 사출 성형 시의 유동성이나 기계적 강도를 보다 높일 수 있다. 상기 함유량이 90몰% 이하이면, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)의 함유량을 높일 수 있다. 이것에 의해, 폴리아마이드 수지의 유리 전이 온도(Tg)를 높여, 고온역에 있어서의 기계적 강도를 높이고, 또한 폴리아마이드 수지의 (Tm)을 적당히 낮춰, 성형 가공성을 높일 수 있다.
- [0055] 마찬가지로의 관점에서, 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b1)의 함유량은, 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 55몰% 이상 85몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 60몰% 이상 80몰% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0056] 한편으로, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)의 함유량은, 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 10몰% 이상 50몰% 미만인 것이 바람직하다. 상기 함유량이 10몰% 이상이면, 폴리아마이드 수지의 유리 전이 온도(Tg)를 높여, 고온역에 있어서의 기계적 강도를 높이고, 또한 폴리아마이드 수지의 (Tm)을 적당히 낮춰, 성형 가공성을 높일 수 있다. 상기 함유량이 50몰% 미만이면, 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b1)의 함유량을 높일 수 있다. 이것에 의해, 폴리아마이드 수지의 결정성을 충분히 높여 성형체의 기계적 강도를 보다 높일 수 있는 것 외에, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)에 의한 폴리아마이드 수지 그 자체의 유동성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0057] 마찬가지로의 관점에서, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)의 함유량은, 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 15몰% 이상 45몰% 미만인 것이 보다 바람직하고, 20몰% 이상 40몰% 이하인 것이 더 바람직하고, 20몰% 이상 38몰% 이하인 것이 더 바람직하고, 22몰% 이상 35몰% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0058] 더욱이, 본 발명자들의 지견에 의하면, 카복시기를 갖는 수속제에 의해 처리된 유리 섬유를 폴리아마이드 수지 조성물에 첨가하면, 폴리아마이드 수지 조성물의 유동성이 저하되어 버리는 경우가 있었다. 상기의 유동성의 저하는, 다른 산성기를 갖는 수속제 또는 표면 처리제에 의해 처리된 유리 섬유를 폴리아마이드 수지 조성물에 첨가했을 때에도 보였다. 이 폴리아마이드 수지 조성물에 산성기를 갖는 수속제 또는 표면 처리제에 의해 처리된 유리 섬유를 첨가했을 때의 유동성의 저하는, 폴리아마이드 수지 조성물의 용융 시에 상기 수속제 또는 표면 처리제가 갖는 산성기가 폴리아마이드 수지의 아미노 말단과 반응해 버리는 것에 의해 생긴다고 생각된다. 즉, 상기 반응은, 폴리아마이드 수지와 유리 섬유를, 상기 수속제 또는 표면 처리제를 개재시켜 결합시켜 버려, 폴리

아마이드 수지의 겔보기 분자량을 크게 해 버린다. 그리고, 상기 겔보기 분자량의 증대에 의해, 폴리아마이드 수지 조성물의 유동성이 낮아진다고 생각된다. 이에 반해, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위 (b2)는, 폴리아마이드 수지의 분자쇄를 굴곡시켜 적당히 입체 장애를 생기게 하여, 상기 수속제 또는 표면 처리제가 갖는 산성기와 폴리아마이드 수지의 아미노 말단의 반응을 더 저해할 수 있다. 이것에 의해, 폴리아마이드 수지의 겔보기 분자량의 증대를 억제하여, 산성기를 갖는 수속제 또는 표면 처리제를 이용했을 때의 폴리아마이드 수지 조성물의 유동성의 저하가 억제된다는 추가적인 효과가 얻어진다고 생각된다.

[0059] 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)는, 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 다른 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b3)을 추가로 포함해도 된다. 다른 다이아민의 예에는, 방향족 다이아민이나 지환식 다이아민이 포함된다. 다른 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b3)의 함유량은, 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대해서 50mol% 이하일 수 있다.

[0060] 폴리아마이드 수지는, 콤팩운드나 성형 시의 열안정성을 높이거나, 기계적 강도를 보다 높이거나 하는 관점에서, 적어도 일부의 분자의 말단기가 말단 봉지제로 봉지되어 있어도 된다. 말단 봉지제는, 예를 들어 분자 말단이 카복시기인 경우는, 모노아민인 것이 바람직하고, 분자 말단이 아미노기인 경우는, 모노카복실산인 것이 바람직하다.

[0061] 모노아민의 예에는, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 및 뷰틸아민 등을 포함하는 지방족 모노아민, 사이클로헥실아민, 및 다이사이클로헥실아민 등을 포함하는 지환식 모노아민, 및, 아닐린, 및 톨루이딘 등을 포함하는 방향족 모노아민이 포함된다. 모노카복실산의 예에는, 아세트산, 프로피온산, 뷰티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 라우르산, 트라이데실산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산 및 리놀레산 등을 포함하는 탄소원자수 2 이상 30 이하의 지방족 모노카복실산, 벤조산, 톨루산, 나프탈렌카복실산, 메틸나프탈렌카복실산 및 페닐아세트산 등을 포함하는 방향족 모노카복실산, 및 사이클로헥세인카복실산 등을 포함하는 지환식 모노카복실산이 포함된다. 방향족 모노카복실산 및 지환식 모노카복실산은, 환상 구조 부분에 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0062] [물성]

[0063] 폴리아마이드 수지는, 시차 주사 열량계(DSC)로 측정되는 용점(Tm)을 280℃ 이상 330℃ 이하로 할 수 있고, 또한 DSC로 측정되는 유리 전이 온도(Tg)를 135℃ 이상 180℃ 이하로 할 수 있다.

[0064] 폴리아마이드 수지의 용점(Tm)이 280℃ 이상이면, 폴리아마이드 수지 조성물이나 성형체의 고온역에 있어서의 기계적 강도나 내열성이 손상되기 어렵고, 330℃ 이하이면, 성형 온도를 과잉으로 높게 할 필요가 없기 때문에, 폴리아마이드 수지 조성물의 성형 가공성이 양호해지기 쉽다. 상기 관점에서, 폴리아마이드 수지의 용점(Tm)은, 290℃ 이상 330℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 300℃ 이상 330℃ 이하인 것이 더 바람직하다.

[0065] 폴리아마이드 수지의 유리 전이 온도(Tg)가 135℃ 이상이면, 폴리아마이드 수지 조성물이나 성형체의 내열성이 손상되기 어렵고, 동시에 고온역에 있어서의 기계적 강도를 보다 높게 할 수 있다. 폴리아마이드 수지의 유리 전이 온도(Tg)가 180℃ 이하이면, 폴리아마이드 수지 조성물의 성형 가공성이 양호해지기 쉽다. 상기 관점에서, 폴리아마이드 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 140℃ 이상 170℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0066] 폴리아마이드 수지의 용해열량(ΔH)은, 10mJ/mg 이상인 것이 바람직하다. 폴리아마이드 수지의 용해열량(ΔH)이 10mJ/mg 이상이면, 결정성을 갖기 때문에, 사출 성형 시의 유동성이나 기계적 강도를 높이기 쉽다. 폴리아마이드 수지의 용해열량(ΔH)은, 마찬가지로의 관점에서, 15mJ/mg 이상인 것이 보다 바람직하고, 20mJ/mg 이상인 것이 더 바람직하다. 한편, 폴리아마이드 수지의 용해열량(ΔH)의 상한치는, 특별히 제한되지 않지만, 성형 가공성을 손상시키지 않도록 하는 관점에서는, 90mJ/mg일 수 있다.

[0067] 한편, 폴리아마이드 수지의 용해열량(ΔH), 용점(Tm) 및 유리 전이 온도(Tg)는, 시차 주사 열량계(DSC220C형, 세이코 인스트루먼트사제)를 이용하여 측정할 수 있다.

[0068] 구체적으로는, 약 5mg의 폴리아마이드 수지를 측정용 알루미늄 팬 중에 밀봉하고, 실온으로부터 10℃/min으로 350℃까지 가열한다. 수지를 완전 용해시키기 위해서, 350℃에서 3분간 유지하고, 그 다음에, 10℃/min으로 30℃까지 냉각한다. 30℃에서 5분간 둔 후, 10℃/min으로 350℃까지 2번째의 가열을 행한다. 이 2번째의 가열에 있어서의 흡열 피크의 온도(℃)를 폴리아마이드 수지의 용점(Tm)으로 하고, 유리 전이에 상당하는 변위점을 유리 전이 온도(Tg)로 한다. 용해열량(ΔH)은, JIS K7122에 준하여, 2번째의 승온 과정의 흡열 피크의 면적으로부터 구한다.

- [0069] 폴리아마이드 수지의 용점(Tm), 유리 전이 온도(Tg) 및 용해열량(ΔH)은, 다이카복실산에서 유래하는 성분 단위(a)의 구조, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)의 함유량이나 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b1)과 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)의 함유비, 탄소 원자수 4 이상 18 이하의 알킬렌 다이아민의 탄소 원자수에 의해 조정할 수 있다.
- [0070] 또한, 폴리아마이드 수지의 용해열량(ΔH)을 높게 하는 경우, 성분 단위(b2)의 함유량이나 함유비(다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대한 성분 단위(b2)의 비율)는 낮게 하는 것이 바람직하다. 한편, 폴리아마이드 수지의 유리 전이 온도(Tg)를 높게 하고, 용점(Tm)을 낮게 하는 경우, 예를 들어 성분 단위(b2)의 함유량이나 함유비(다이아민에서 유래하는 성분 단위(b)의 총몰수에 대한 성분 단위(b2)의 비율)는 높게 하는 것이 바람직하다.
- [0071] 폴리아마이드 수지의, 온도 25℃, 96.5% 황산 중에서 측정되는 극한 점도[η]는, 0.6dl/g 이상 1.5dl/g 이하인 것이 바람직하다. 폴리아마이드 수지의 극한 점도[η]가 0.6dl/g 이상이면, 성형체의 기계적 강도(인성 등)를 충분히 높이기 쉽고, 1.5dl/g 이하이면, 폴리아마이드 수지 조성물의 성형 시의 유동성이 손상되기 어렵다. 폴리아마이드 수지의 극한 점도[η]는, 마찬가지로의 관점에서, 0.8dl/g 이상 1.2dl/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 극한 점도[η]는, 폴리아마이드 수지의 말단 봉지량 등에 의해 조정할 수 있다.
- [0072] 폴리아마이드 수지의 극한 점도는, JIS K6810-1977에 준거하여 측정할 수 있다.
- [0073] 구체적으로는, 폴리아마이드 수지 0.5g을 96.5% 황산 용액 50ml에 용해하여 시료 용액으로 한다. 이 시료 용액의 유하초수를, 우벨로테 점도계를 사용하여, 25±0.05℃의 조건하에서 측정하고, 얻어진 값을 하기 식에 적용시켜 산출할 수 있다.
- [0074] $[\eta] = \eta_{SP} / [C(1 + 0.205 \eta_{SP})]$
- [0075] 상기 식에 있어서, 각 대수 또는 변수는, 이하를 나타낸다.
- [0076] [η]: 극한 점도(dl/g)
- [0077] ηSP: 비점도
- [0078] C: 시료 농도(g/dl)
- [0079] ηSP는, 이하의 식에 의해 구해진다.
- [0080] $\eta_{SP} = (t - t_0) / t_0$
- [0081] t: 시료 용액의 유하초수(초)
- [0082] t0: 블랭크 황산의 유하초수(초)
- [0083] [제조 방법]
- [0084] 폴리아마이드 수지는, 예를 들어 전술한 다이카복실산과, 전술한 다이아민을 균일 용액 중에서 중축합시켜 제조할 수 있다. 구체적으로는, 다이카복실산과 다이아민을, 국제 공개 제03/085029호에 기재되어 있는 바와 같이 촉매의 존재하에서 가열하는 것에 의해 저차 축합물을 얻고, 그 다음에, 이 저차 축합물의 용유물에 전단 응력을 부여하여 중축합시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0085] 폴리아마이드 수지의 극한 점도를 조정하는 관점 등에서, 반응계에 전술한 말단 봉지제를 첨가해도 된다. 말단 봉지제의 첨가량에 의해, 폴리아마이드 수지의 극한 점도[η](또는 분자량)를 조정할 수 있다.
- [0086] 말단 봉지제는, 다이카복실산과 다이아민의 반응계에 첨가된다. 첨가량은 다이카복실산의 합계량 1몰에 대해서, 0.07몰 이하인 것이 바람직하고, 0.05몰 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0087] 1-2. 내열 안정제
- [0088] 구리계의 내열 안정제는, 성형 시에 있어서의 폴리아마이드 수지 조성물의 유동성을 향상시킬 수 있다. 또한, 구리계의 내열 안정제는, 폴리아마이드 수지 조성물의 내열노화성을 향상시킨다.
- [0089] 구리계의 내열 안정제는, (i) 할로젠과 원소 주기율표의 1족 또는 2족 금속 원소의 염(할로젠 금속염)과, (ii) 구리 화합물을 포함하고, 필요에 따라서 (iii) 고급 지방산 금속염을 추가로 포함할 수 있다.
- [0090] (i) 할로젠 금속염의 예에는, 아이오딘화 칼륨, 브로민화 칼륨, 염화 칼륨, 아이오딘화 나트륨 및 염화 나트륨

이 포함된다. 그 중에서도, 아이오딘화 칼륨 및 브로민화 칼륨이 바람직하다. 할로젠 금속염은, 1종류만 포함되어도 되고, 2종류 이상이 포함되어도 된다.

- [0091] (ii) 구리 화합물의 예에는, 구리의 할로젠화물, 구리의 염(황산염, 아세트산염, 프로피온산염, 벤조산염, 아디프산염, 테레프탈산염, 살리실산염, 니코틴산염 및 스테아르산염 등), 및 구리의 킬레이트 화합물(구리와 에틸렌 다이아민 또는 에틸렌 다이아민 사아세트산 등의 화합물)이 포함된다. 그 중에서도, 아이오딘화 구리, 브로민화 제1구리, 브로민화 제2구리, 염화 제1구리, 및 아세트산 구리가 바람직하다. 구리 화합물은, 1종류만 포함되어도 되고, 2종류 이상이 포함되어도 된다.
- [0092] (i) 할로젠 금속염과 (ii) 구리 화합물의 함유 질량비는, 성형체의 내열성이나 제조 시의 부식성을 개선하기 쉽게 하는 관점에서, 할로젠과 구리의 몰비가, 0.1/1~200/1, 바람직하게는 0.5/1~100/1, 보다 바람직하게는 2/1~40/1이 되도록 조정될 수 있다.
- [0093] (iii) 고급 지방산 금속염의 예에는, 고급 포화 지방산 금속염 및 고급 불포화 지방산 금속염이 포함된다.
- [0094] 고급 포화 지방산 금속염은, 탄소 원자수 6~22의 포화 지방산과, 원소 주기율표의 1, 2, 3족 원소, 아연, 및 알루미늄 등의 금속 원소(M1)의 금속염인 것이 바람직하다. 그와 같은 고급 포화 지방산 금속염은, 하기 식(2)로 표시된다.
- [0095] $CH_3(CH_2)_nCOO(M1) \dots (2)$
- [0096] (식(2) 중, 금속 원소(M1)는, 원소 주기율표의 1, 2, 3족 원소, 아연 또는 알루미늄이며, n은, 8~30일 수 있다.)
- [0097] 고급 포화 지방산 금속염의 예에는, 카프르산, 운테실산, 라우르산, 트라이데실산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라크산, 베헨산, 리그노세르산, 세로트산, 헵타코산산, 몬탄산, 펠리스산, 라세로산의 리튬염, 나트륨염, 마그네슘염, 칼슘염, 아연염 및 알루미늄염이 포함된다.
- [0098] 고급 불포화 지방산 금속염은, 탄소 원자수 6~22의 불포화 지방산과, 원소 주기율표의 1, 2, 3족 원소, 아연, 및 알루미늄 등의 금속 원소(M1)의 금속염인 것이 바람직하다.
- [0099] 고급 불포화 지방산 금속염의 예에는, 운테실렌산, 올레산, 엘라이드산, 세틀레산, 에루크산, 브라시드산, 소브산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라키돈산, 스테아롤산, 2-헥사데센산, 7-헥사데센산, 9-헥사데센산, 가돌레산, 가도엘라이드산, 11-에이코센산의 리튬염, 나트륨염, 마그네슘염, 칼슘염, 아연염 및 알루미늄염이 포함된다.
- [0100] 구리계의 내열 안정제의 예에는, 10질량%의 아이오딘화 구리(I)와 90질량%의 아이오딘화 칼륨의 혼합물이나, 14.3질량%의 아이오딘화 구리(I)와 85.7질량%의 아이오딘화 칼륨/다이스테아르산 칼슘(98:2 질량비)의 혼합물 등이 포함된다.
- [0101] 폴리아마이드 수지 조성물 중의 구리계의 내열 안정제에 포함되는 구리의 함유량은, 폴리아마이드 수지 100질량부에 대해서 0.001질량부 이상 0.050질량부 이하이며, 0.002질량부 이상 0.030질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.003질량부 이상 0.020질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.005질량부 이상 0.010질량부 이하인 것이 더 바람직하다. 구리계의 내열 안정제에 포함되는 구리의 배합량이 폴리아마이드 수지 100질량부에 대해 0.001질량부 이상이면, 수지 조성물의 유동성 및 내열노화성을 보다 높일 수 있고, 0.050질량부 이하이면, 성형체의 기계적 강도가 손상되기 어렵다.
- [0102] 폴리아마이드 수지 조성물 중의 구리계의 내열 안정제의 함유량은, 당해 구리계의 내열 안정제에서 유래하는 구리의 함유량이, 상기 범위가 되도록 설정되면 된다. 예를 들어, 폴리아마이드 수지 조성물 중의 구리계의 내열 안정제의 함유량은, 당해 수지 조성물의 전체 질량에 대해서 0.01질량% 이상 3질량% 이하, 바람직하게는 0.1질량% 이상 3질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상 0.5질량%로 할 수 있다. 구리계의 내열 안정제의 배합량이 수지 조성물의 전체 질량에 대해 0.01질량% 이상이면, 수지 조성물의 유동성 및 내열노화성을 보다 높일 수 있고, 3질량% 이하이면, 성형체의 기계적 강도가 손상되기 어렵다.
- [0103] 1-3. 다른 성분
- [0104] 폴리아마이드 수지 조성물은, 공지된 다른 성분을 포함해도 된다.
- [0105] 다른 성분의 예에는, 강화재, 결정핵제, 활제, 난연제, 내부식성 향상제, 드립 방지제, 이온 포착제, 엘라스토머(고무), 대전 방지제, 이형제, 산화 방지제(페놀류, 아민류, 황류 및 인류 등), 내열 안정제(락톤 화합물, 비

타민 E류, 하이드로퀴논류, 할로젠화 구리 및 아이오딘 화합물 등), 광 안정제(벤조트리아졸류, 트리아진류, 벤조페논류, 벤조에이트류, 헨더드 아민류 및 옥산일라이드류 등), 다른 중합체(폴리올레핀류, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 에틸렌·1-부텐 공중합체 등의 올레핀 공중합체, 프로필렌·1-부텐 공중합체 등의 올레핀 공중합체, 폴리스타이렌, 폴리아마이드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 불소 수지, 실리콘 수지 및 LCP) 등이 포함된다. 그 중에서도, 폴리아마이드 수지 조성물은, 성형체의 기계적 강도를 높이는 관점에서는, 강화재를 추가로 포함하는 것이 바람직하다.

[0106] 강화재는, 폴리아마이드 수지 조성물에 높은 기계적 강도를 부여할 수 있다. 강화재의 예에는, 유리 섬유, 율라스토나이트, 타이타늄산 칼륨 위스커, 탄산 칼슘 위스커, 붕산 알루미늄 위스커, 황산 마그네슘 위스커, 산화아연 위스커, 밀드 파이버 및 컷 파이버 등의 섬유상 강화재, 및 입상 강화재가 포함된다. 이들 중, 1종을 단독으로 이용해도, 2종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 성형체의 기계적 강도를 높이기 쉬운 점 등에서, 율라스토나이트, 유리 섬유, 타이타늄산 칼륨 위스커가 바람직하고, 율라스토나이트 또는 유리 섬유가 보다 바람직하고, 유리 섬유가 더 바람직하다.

[0107] 유리 섬유의 종류는, 수지의 강화용으로 이용하는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 촘드 스트랜드여도 되고, 보다 단섬유장의 밀드 파이버 등이어도 된다. 또한, 상기 유리 섬유의 단면 형상은, 원형이어도 되고, 타원형, 장원형 등의 비원형이어도 된다.

[0108] 유리 섬유의 평균 섬유장은, 수지 조성물의 성형성을 높이고, 및 얻어지는 성형체의 기계적 강도나 내열성을 높이는 관점에서, 예를 들어 1 μ m 이상 20mm 이하, 바람직하게는 5 μ m 이상 10mm 이하로 할 수 있다. 또한, 상기 유리 섬유의 어스펙트비는, 예를 들어 5 이상 2000 이하, 바람직하게는 30 이상 600 이하로 할 수 있다.

[0109] 유리 섬유의 평균 섬유장과 평균 섬유경은, 이하의 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0110] 1) 수지 조성물을, 헥사플루오로아이소프로판올/클로로폼 용액(0.1/0.9체적%)에 용해시킨 후, 여과하여 얻어지는 여과물을 채취한다.

[0111] 2) 상기 1)에서 얻어진 여과물을 물에 분산시키고, 광학 현미경(배율: 50배)으로 임의의 300분 각각의 섬유장(Li)과 섬유경(di)을 계측한다. 섬유장이 Li인 섬유의 본수를 qi로 하고, 다음 식에 기초하여 중량 평균 길이(Lw)를 산출하고, 이것을 유리 섬유의 평균 섬유장으로 한다.

[0112] 중량 평균 길이(Lw)=($\sum qi \times Li^2$)/($\sum qi \times Li$)

[0113] 마찬가지로, 섬유경이 Di인 섬유의 본수를 ri로 하고, 다음 식에 기초하여 중량 평균 직경(Dw)을 산출하고, 이것을 유리 섬유의 평균 섬유경으로 한다.

[0114] 중량 평균 직경(Dw)=($\sum ri \times Di^2$)/($\sum ri \times Di$)

[0115] 유리 섬유의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 폴리아마이드 수지 조성물의 전체 질량에 대해서, 예를 들어 15질량% 이상 70질량% 이하로 할 수 있고, 15질량% 이상 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 20질량% 이상 50질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0116] 유리 섬유의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 폴리아마이드 수지 100질량부에 대해서, 0.001질량부 이상 0.050질량부 이하로 할 수 있고, 0.002질량부 이상 0.040질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.005질량부 이상 0.030질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0117] 유리 섬유는, 표면 처리제 또는 수속제를 포함한다.

[0118] 표면 처리제 또는 수속제는, 폴리아마이드 수지 조성물에 배합되는 유리 섬유에 이용되는 공지된 표면 처리제 또는 수속제이면 된다. 단, 표면 처리제 또는 수속제는, 산성기를 갖는다. 산성기의 예에는, 카복시기, 산 무수물기, 에스터기 및 설폰산기를 포함한다. 이들 중, 카복시기, 산 무수물기, 및 에스터기가 바람직하고, 카복시기 및 산 무수물기가 보다 바람직하다. 에스터기는, 카복실산 에스터에서 유래하는 작용기여도 된다.

[0119] 산성기를 갖는 표면 처리제의 예에는, 3-트라이메톡시실릴프로필석신산 무수물 등의 산 무수물기를 포함하는 실레인 커플링제 등이 포함된다.

[0120] 산성기를 갖는 수속제의 예에는, 불포화 카복실산의 단독중합체 혹은 공중합체, 또는 불포화 카복실산 혹은 그 무수물과 불포화 모노머의 공중합체를 포함하는 수속제가 포함된다.

- [0121] 불포화 카복실산의 예에는, 아크릴산, 메타크릴산, 신남산, 이타콘산, 푸마르산, 메사콘산, 시트라콘산 및 말레산 등이 포함된다. 불포화 카복실산의 무수물의 예에는, 무수 말레산, 무수 이타콘산, 및 무수 도데센일석신산 등이 포함된다. 이들 중, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 및 무수 말레산이 바람직하다.
- [0122] 불포화 모노머의 예에는, 스타이렌, 뷰타다이엔, 아크릴로나이트릴, 아세트산 바이닐, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메틸스타이렌, 에틸렌, 프로필렌, 뷰틸렌, 아이소뷰틸렌, 및 바이닐 에터 등이 포함된다. 이들 중, 아크릴산 메틸 및 메타크릴산 메틸이 바람직하고, 아크릴산 메틸 및 메타크릴산 메틸의 쌍방을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0123] 수속제가 상기 불포화 카복실산 혹은 그 무수물과 불포화 모노머의 공중합체를 포함할 때, 상기 공중합체의 전체 질량에 대한 불포화 카복실산 혹은 그 무수물의 비율은, 20질량% 이상 60질량% 이하인 것이 바람직하다. 상기 비율이 20질량% 이상이면, 산성기(카복시기)에 의한 폴리아마이드 수지와와의 화학적인 상호작용을 높이는 것에 의한, 폴리아마이드 수지 조성물의 기계적 강도의 향상 효과가 현저하다. 상기 비율이 60질량% 이하이면, 공중합체의 분자량(쇄 길이)을 크게 하여 폴리아마이드 수지와와의 물리적인 상호작용을 높이는 것에 의한, 폴리아마이드 수지 조성물의 기계적 강도의 향상 효과가 현저하다.
- [0124] 상기 단독중합체 또는 공중합체는, 유레테인 수지 및 에폭시 수지 등의 다른 수지와 조합하여 이용해도 된다.
- [0125] 표면 처리제 또는 수속제를 포함하는 유리 섬유는, 예를 들어, 유리 섬유의 제조 공정 중에, 표면 처리제 또는 수속제를, 물리형 애플리케이션 등의 공지된 방법을 이용하여 섬유 스트랜드에 도포(부여)하고, 건조시켜 반응시키는 것에 의해, 얻을 수 있다.
- [0126] 표면 처리제 또는 수속제의 부착량은, 100질량부의 유리 섬유에 대해서, 고형분율로 0.2질량부 이상 3질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.2질량부 이상 2질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3질량부 이상 2질량부 이하인 것이 더 바람직하다. 상기 부착량이 0.2질량부 이상이면, 유리 섬유의 집속성이 보다 향상된다. 또한, 상기 부착량이 2질량부 이하이면, 수지 조성물의 열안정성이 보다 향상된다.
- [0127] 유리 섬유 등의 강화재의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 폴리아마이드 수지 조성물의 전체 질량에 대해서, 예를 들어 15질량% 이상 70질량% 이하로 할 수 있다.
- [0128] 결정핵제는, 성형체의 결정화도를 높일 수 있다. 결정핵제의 예에는, 인산-2,2-메틸렌비스(4,6-다이-t-뷰틸페닐)나트륨, 트리스(p-t-뷰틸벤조산)알루미늄, 및 스테아르산염 등을 포함하는 금속염계 화합물, 비스(p-메틸벤질리덴)소비톨, 및 비스(4-에틸벤질리덴)소비톨 등을 포함하는 소비톨계 화합물, 및, 텔크, 탄산 칼슘, 및 하이드로탈사이트 등을 포함하는 무기물 등이 포함된다. 이들 중, 성형체의 결정화도를 보다 높이는 관점에서, 텔크가 바람직하다. 이들 결정핵제는, 1종류를 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0129] 결정핵제의 함유량은, 폴리아마이드 수지 조성물의 전체 질량에 대해서, 0.1질량부 이상 5질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.1질량부 이상 3질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 결정핵제의 함유량이 상기 범위 내이면, 성형체의 결정화도를 충분히 높이기 쉬워, 충분한 기계적 강도가 얻어지기 쉽다.
- [0130] 활제는, 폴리아마이드 수지 조성물의 사출 유동성을 높이고, 또한 얻어지는 성형체의 외관을 양호하게 한다. 활제는, 옥시카복실산 금속염 및 고급 지방산 금속염 등의 지방산 금속염으로 할 수 있다.
- [0131] 옥시카복실산 금속염을 구성하는 옥시카복실산은, 지방족 옥시카복실산이어도 되고, 방향족 옥시카복실산이어도 된다. 지방족 옥시카복실산의 예에는, α -하이드록시미리스탄산, α -하이드록시팔미트산, α -하이드록시스테아르산, α -하이드록시에이코산산, α -하이드록시도코산산, α -하이드록시테트라에이코산산, α -하이드록시헥사에이코산산, α -하이드록시옥타에이코산산, α -하이드록시트라이아콘탄산, β -하이드록시미리스탄산, 10-하이드록시데칸산, 15-하이드록시펜타데칸산, 16-하이드록시헥사데칸산, 12-하이드록시스테아르산, 및 리시놀레산 등의 탄소 원자수 10 이상 30 이하의 지방족의 옥시카복실산이 포함된다. 방향족 옥시카복실산의 예에는, 살리실산, m-옥시벤조산, p-옥시벤조산, 갈산, 만델산, 및 트로프산 등이 포함된다.
- [0132] 옥시카복실산 금속염을 구성하는 금속의 예에는, 리튬 등의 알칼리 금속, 및 마그네슘, 칼슘 및 바륨 등의 알칼리 토류 금속이 포함된다.
- [0133] 이들 중, 옥시카복실산 금속염은, 12-하이드록시스테아르산의 금속염인 것이 바람직하고, 12-하이드록시스테아르산 마그네슘 및 12-하이드록시스테아르산 칼슘이 보다 바람직하다.

- [0134] 고급 지방산 금속염을 구성하는 고급 지방산의 예는, 스테아르산, 올레산, 베헤닌산, 베헨산, 및 몬탄산 등의 탄소 원자수 15 이상 30 이하의 고급 지방산이 포함된다.
- [0135] 고급 지방산 금속염을 구성하는 금속의 예에는, 칼슘, 마그네슘, 바륨, 리튬, 알루미늄, 아연, 나트륨, 및 칼륨 등이 포함된다.
- [0136] 이들 중, 고급 지방산 금속염은, 스테아르산 칼슘, 스테아르산 마그네슘, 스테아르산 바륨, 베헨산 칼슘, 몬탄산 나트륨, 및 몬탄산 칼슘 중인 것이 바람직하다.
- [0137] 활제의 함유량은, 폴리아마이드 수지 조성물의 전체 질량에 대해서, 0.01질량% 이상 1.3질량% 이하인 것이 바람직하다. 활제의 함유량이 0.01질량% 이상이면, 성형 시의 유동성이 높아지기 쉬워, 얻어지는 성형품의 외관성이 높아지기 쉽다. 활제의 함유량이 1.3질량% 이하이면, 활제의 분해에 의한 가스가 성형 시에 발생하기 어려워, 제품의 외관이 양호해지기 쉽다.
- [0138] 1-4. 제조 방법
- [0139] 폴리아마이드 수지 조성물은, 진술한 폴리아마이드 수지, 및 필요에 따라서 다른 성분을, 공지된 수지 혼련 방법, 예를 들어 헬렉 믹서, V 블렌더, 리본 블렌더, 또는 텀블러 블렌더로 혼합하는 방법, 혹은 혼합 후, 추가로 1축 압출기, 다축 압출기, 니더, 또는 밴버리 믹서로 용융 혼련한 후, 조립 또는 분쇄하는 방법으로 제조할 수 있다.
- [0140] 2. 폴리아마이드 수지 조성물의 용도
- [0141] 본 개시의 폴리아마이드 수지 조성물은, 압축 성형법, 사출 성형법, 압출 성형법 등의 공지된 성형법으로 성형하는 것에 의해, 각종 폴리아마이드 성형체로서 이용된다.
- [0142] 본 개시의 폴리아마이드 수지 조성물의 성형체는, 각종 용도에 이용할 수 있다. 그와 같은 용도의 예에는, 래디에이터 그릴, 리어 스포일러, 휠 커버, 휠 캡, 카울 벤트·그릴, 에어 아웃렛·루버, 에어 스쿠프, 후드 벌지, 선루프, 선루프·레일, 팬더 및 백 도어 등의 자동차용 외장 부품, 실린더 헤드·커버, 엔진 마운트, 에어 인테이크·매니폴드, 스로틀 보디, 에어 인테이크·파이프, 래디에이터 탱크, 래디에이터 서포트, 워터 펌프, 워터 펌프·인렛, 워터 펌프·아웃렛, 서모스탯 하우스, 쿨링 팬, 팬 슈라우드, 오일 팬, 오일 필터·하우스, 오일 필터·캡, 오일 레벨·게이지, 오일 펌프, 타이밍·벨트, 타이밍·벨트 커버 및 엔진·커버 등의 자동차용 엔진 룸 내 부품, 퓨얼 캡, 퓨얼 필터·튜브, 자동차용 연료 탱크, 퓨얼 센더·모듈, 퓨얼 컷오프·밸브, 퀵 커넥터, 캐니스터, 퓨얼 딜리버리·파이프 및 퓨얼 필터 넥 등의 자동차용 연료계 부품, 시프트 레버·하우스 및 프로펠러 샤프트 등의 자동차용 구동계 부품, 스테빌라이저 바·링키지 로드, 엔진 마운트 브래킷 등의 자동차용 새시 부품, 윈도 레귤레이터, 도어 록, 도어 핸들, 아웃사이드·도어 미러·스테이, 와이퍼 및 그 부품, 액셀 페달, 페달·모듈, 조인트, 수지 나사, 너트, 부시, 실 링, 베어링, 베어링 리테이너, 기어 및 액추에이터 등의 자동차용 기능 부품, 와이어 하네스·커넥터, 릴레이 블록, 센서 하우스, 퓨즈 부품, 인캡슐레이션, 이그니션 코일 및 디스트리뷰터·캡 등의 자동차용 전자 부품, 범용 기기(예초기, 잔디깎는 기계 및 체인소)용 연료 탱크 등의 범용 기기용 연료계 부품, 커넥터 및 LED 리플렉터 등의 전기 전자 부품, 건재 부품, 산업용 기기 부품, 및, 소형 광체(퍼스널 컴퓨터나 휴대전화 등의 광체를 포함한다), 외장 성형품 등의 각종 광체 또는 외장 부품이 포함된다.
- [0143] 그 중에서도, 본 개시의 폴리아마이드 수지 조성물은, 고온·고습 환경하에서도 기계적 강도의 저하가 적기 때문에, 차재 부재, 특히 부동액이 흐르는 튜브 등의 고온 고습 환경하에서의 사용에 적합하다. 그 외, 본 개시의 폴리아마이드 수지 조성물은, 자동차용 전자 부품, 전기 전자 부품, 산업용 기기 부품, 및 전기 기기의 광체 또는 외장 부품 등의 전기 기기의 부품에 효과적으로 이용할 수 있다.
- [0144] 실시예
- [0145] 이하에 있어서, 실시예를 참조하여 본 개시를 설명한다. 실시예에 의해, 본 개시의 범위는 한정하여 해석되지 않는다.
- [0146] 한편, 이하의 실험에 있어서, 폴리아마이드 수지의 용점(Tm) 및 유리 전이 온도(Tg)는, 이하의 방법에 의해 측정했다.
- [0147] (용점(Tm), 유리 전이 온도(Tg), 용해열량(ΔH))
- [0148] 폴리아마이드 수지의 용해열량(ΔH), 용점(Tm) 및 유리 전이 온도(Tg)는, 시차 주사 열량계(DSC220C형, 세이코

인스트루먼트사제)를 이용하여 측정했다.

- [0149] 구체적으로는, 약 5mg의 폴리아마이드 수지를 측정용 알루미늄 팬 중에 밀봉하고, 실온으로부터 10℃/min으로 350℃까지 가열했다. 수지를 완전 용해시키기 위해서, 350℃에서 3분간 유지하고, 그 다음에, 10℃/min으로 30℃까지 냉각했다. 30℃에서 5분간 둔 후, 10℃/min으로 350℃까지 2번째의 가열을 행했다. 이 2번째의 가열에 있어서의 흡열 피크의 온도(℃)를 폴리아마이드 수지의 용점(Tm)으로 하고, 유리 전이에 상당하는 변위점을 유리 전이 온도(Tg)로 했다. 용해열량(ΔH)은, JIS K7122에 준하여, 2번째의 승온 과정에서의 흡열 피크의 면적으로부터 구했다.
- [0150] (극한 점도[η])
- [0151] 폴리아마이드 수지의 극한 점도[η]는, 폴리아마이드 수지 0.5g을 96.5% 황산 용액 50ml에 용해시키고, 얻어진 용액의, 25℃±0.05℃의 조건하에서의 유하초수를, 우벨로테 점도계를 사용하여 측정하고, 「수식: [η]=η_{SP}/(C(1+0.205η_{SP}))」에 기초하여 산출했다.
- [0152] [η]: 극한 점도(dl/g)
- [0153] η_{SP}: 비점도
- [0154] C: 시료 농도(g/dl)
- [0155] t: 시료 용액의 유하초수(초)
- [0156] t0: 블랭크 황산의 유하초수(초)
- [0157] η_{SP}=(t-t0)/t0
- [0158] 1. 재료의 합성/준비
- [0159] 1-1. 폴리아마이드 수지의 합성
- [0160] (합성예 1)
- [0161] 테레프탈산 259.5g(1561.7밀리몰), 1,6-다이아미노헥세인 118.9g(1023.1밀리몰), 노보네인디아민 85.0g(551.1밀리몰), 차아인산 나트륨 일수화물 0.37g 및 증류수 81.8g을 내용량 1L의 오토클레이브에 넣고, 질소 치환했다. 190℃부터 교반을 개시하여, 3시간에 걸쳐 내부 온도를 250℃까지 승온시켰다. 이 때, 오토클레이브의 내압을 3.0MPa까지 승압시켰다. 이대로 1시간 반응을 계속한 후, 오토클레이브 하부에 설치한 스프레이 노즐로부터 대기 방출하고, 저차 축합물을 발출했다. 그 후, 이 저차 축합물을 실온까지 냉각 후, 저차 축합물을 분쇄기로 1.5mm 이하의 입경까지 분쇄하고, 110℃에서 24시간 건조시켰다.
- [0162] 다음에, 이 저차 축합물을 봉단식 고상 중합 장치에 넣고, 질소 치환 후, 약 1시간 30분에 걸쳐 215℃까지 승온시켰다. 그 후, 1시간 30분 반응시키고, 실온까지 강온시켰다.
- [0163] 그 후, 얻어진 프리폴리머를, 스크루 직경 30mm, L/D=36의 2축 압출기로, 배럴 설정 온도를 330℃, 스크루 회전수 200rpm, 6kg/h의 수지 공급 속도로 용융 중합시켜, 폴리아마이드 수지 1을 얻었다.
- [0164] 얻어진 폴리아마이드 수지 1의 극한 점도[η]는 0.97dl/g, 용점(Tm)은 312℃, 유리 전이 온도(Tg)는 167℃, 용해열량(ΔH)은 44mJ/mg이었다.
- [0165] (합성예 2)
- [0166] 오토클레이브에 넣은 1,6-헥세인디아민의 양을 280g(2410밀리몰), 테레프탈산의 양을 277.4g(1670밀리몰), 아이소프탈산의 양을 119.6g(720밀리몰)으로 하고, 벤조산을 3.66g(30밀리몰) 첨가하고, 차아인산 나트륨 일수화물의 양을 5.7g, 증류수의 양을 545g으로 한 것 이외에는 합성예 1과 마찬가지로 하여, 폴리아마이드 수지 2를 얻었다.
- [0167] 얻어진 폴리아마이드 수지 2의 극한 점도는 1.0dl/g, 용점(Tm)은 330℃, 유리 전이 온도(Tg)는 125℃, 용해열량(ΔH)은 50J/g이었다.
- [0168] 1-2. 내열 안정제
- [0169] · 구리계의 내열 안정제

- [0170] 10질량%의 아이오딘화 구리(I)와 90질량%의 아이오딘화 칼륨의 혼합물을 구리계의 내열 안정제로서 이용했다.
- [0171] · 페놀계의 내열 안정제
- [0172] 펜타에리트리톨 테트라키스[3-[3,5-다이(tert-부틸)-4-하이드록시페닐]프로피오네이트](BASF사제, irganox1010)를 페놀계의 내열 안정제로서 이용했다.
- [0173] · 인계의 내열 안정제
- [0174] 3,9-비스(2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-다이포스파스파이로[5.5]운데케인(ADEK A사제, 아테카 스타브 PEP-36)을 인계의 내열 안정제로서 이용했다.
- [0175] · 황계의 내열 안정제
- [0176] 비스[3-(도데실싸이오)프로피온산]2,2-비스[[3-(도데실싸이오)-1-옥소프로필옥시]메틸]-1,3-프로페인다이일(시프로 화성사제, SEENOX412S)을 황계의 내열 안정제로서 이용했다.
- [0177] 1-3. 활제
- [0178] 몬탄산 나트륨(클라리엔트사제, LICOMONT NAV101 「LICOMONT」는 동사의 등록상표)
- [0179] 1-4. 결정핵제
- [0180] · 텔크(미립자 텔크)
- [0181] 1-5. 강화제
- [0182] · 카복시기를 갖는 수속제를 포함하는 유리 섬유(오웬스 코닝사제, FT756D)
- [0183] 2. 폴리아마이드 수지 조성물의 조제
- [0184] 상기의 재료를, 표 1에 나타내는 조성비(단위는 질량부)로 텀블러 블렌더에서 혼합하고, 30mmφ의 벤트식 2축 스크루 압출기를 이용하여 300~335℃의 실린더 온도 조건에서 용융 혼련했다. 그 후, 혼련물을 스트랜드상으로 압출하고, 수조에서 냉각시켰다. 그 후, 펠티라이저로 스트랜드를 인취하고, 커팅함으로써 펠릿상의 폴리아마이드 수지 조성물을 얻었다.
- [0185] 3. 평가
- [0186] 얻어진 폴리아마이드 수지 조성물을, 이하의 기준으로 평가했다.
- [0187] 3-1. 인장 강도(고온 시)
- [0188] 각각의 폴리아마이드 수지 조성물을 이하의 조건에서 사출 성형하여, 두께 3.2mm의 ASTM-1(뎀벨편)의 시험편을 제작했다.
- [0189] 성형기: 스미토모 중기계공업 주식회사제, SE50DU
- [0190] 성형기 실린더 온도: 폴리아마이드 수지의 용점+10℃
- [0191] 금형 온도: 폴리아마이드 수지의 유리 전이 온도+20℃
- [0192] 제작한 시험편을, ASTM D638에 준거하여, 온도 23℃, 질소 분위기하에서 24시간 방치했다. 그 다음에, ASTM D638에 준거하여, 온도 140℃의 분위기하에서 인장 시험을 행하여, 인장 강도를 측정했다.
- [0193] 3-2. 구리계의 내열 안정제의 배합 전후에 있어서의 인장 강도의 유지율
- [0194] 구리계의 내열 안정제를 배합한 폴리아마이드 수지 조성물의 고온 시의 인장 강도와, 구리계의 안정제를 배합하지 않은 것 이외에는 첨가제의 배합량을 동량으로 한 폴리아마이드 수지 조성물의 고온 시의 인장 강도를 비교하여, 구리계의 내열 안정제의 배합 전후에 있어서의 고온 시의 인장 강도의 유지율을 산출했다.
- [0195] 3-3. 인장 강도(초기)
- [0196] 상기 제작한 시험편을, ASTM D638에 준거하여, 온도 23℃, 질소 분위기하에서 24시간 방치했다. 그 다음에, ASTM D638에 준거하여, 온도 23℃, 상대습도 50%의 분위기하에서 인장 시험을 행하여, 인장 강도를 측정했다.
- [0197] 3-4. 인장 강도(고온 처리 후)

- [0198] 상기 제작한 시험편을, 온도 220℃에서 1000시간 방치했다. 그 후, 시험편을 23℃까지 방랭하고, ASTM D638에 준거하여, 온도 23℃, 상대습도 50%의 분위기하에서 인장 시험을 행하여, 인장 강도를 측정했다.
- [0199] 3-5. 인장 강도의 유지율
- [0200] 초기의 인장 강도와 고온 처리 후의 인장 강도를 비교하여, 초기의 인장 강도에 대한 고온 처리 후의 인장 강도의 비율(유지율)을 산출했다.
- [0201] 3-6. 유동 길이
- [0202] 각각의 폴리아마이드 수지 조성물을, 폭 10mm, 두께 0.5mm의 바 플로 금형을 사용하여 이하의 조건에서 사출하여, 금형 내의 폴리아마이드 수지 조성물의 유동 길이(mm)를 측정했다. 한편, 유동 길이가 길수록 사출 유동성이 양호함을 나타낸다.
- [0203] 성형기: 도시바 기계 주식회사제, EC75N-2A
- [0204] 사출 설정 압력: 2000kg/cm²
- [0205] 성형기 실린더 온도: 335℃
- [0206] 금형 온도: 160℃
- [0207] 조제한 폴리아마이드 수지 조성물의 조성, 유동성, 인장 강도(고온 시), 구리계의 내열 안정제의 배합 전후에 있어서의 인장 강도의 유지율(고온 시), 인장 강도(초기), 인장 강도(고온 처리 후) 및 인장 강도의 유지율을, 표 1에 나타낸다.

표 1

실험 No.	실시예	비교예	참고예												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
처방	폴리아마이드 수지1 (6T/NBDAT=65/35) 폴리아마이드 수지2 (6T/6I=70/30) 활제 결정해제 내열 안정제 강화제 유동성 고온 인장 강도	63.8	64.05	64.05	64.05	63.05	63.05	63.05	63.05	63.05	63.05	63.05	63.05	63.05	62.05
		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
		0.25	0.25												
						1	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25	0.17	0.5	0.5	0.5
											0.5	0.75			
		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
		30	23	22	17	25	30	32	22	30	22	30	29	29	29
		128	81	137	115	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			92	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
물성	내열 안정제의 배합 전후의 고온 인장 강도의 유지율 초기 인장 강도 인장 강도 (고온 처리 후) 인장 강도의 유지율	185	228	-	-	193	176	168	168	188	188	188	188	185	
		107	79	-	-	100	78	83	100	63	86	86	86		
		58	35	-	-	52	44	49	51	33	46	46	46		

[0208]

[0209]

표 1로부터 분명한 바와 같이, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)를 갖는 폴리아마이드 수지는, 구리계의 내열 안정제의 배합에 의한 고온에서의 인장 강도의 저하를 억제할 수 있다(실시예 1과 비교예 2의 대비). 또한, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)를 갖는 폴리아마이드 수지는, 고온·고습 환경하에 있어서의 기계적 강도의 저하를 억제할 수 있다.

[0210]

한편, 폴리아마이드 수지를 PA6T(다이아민이 HDMA 100몰%)로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 한 수지 조성물도 조제했지만, 상기 조건에서는 용융되지 않아, 사출 성형할 수 없었기 때문에, 평가를 행할 수 없었다.

[0211]

또한, 구리계의 내열 안정제 이외의 다른 내열 안정제를 첨가한 경우에서도, 고온 처리 후의 인장 강도의 저하나 유동성의 저하가 생김이 새롭게 확인되었지만, 이들의 경우, 상기 폴리아마이드 수지를 병용하더라도, 고온 처리 후의 인장 강도의 저하나 유동성의 저하를 충분하게는 억제할 수 없음을 알 수 있다(실시예 1과 참고예 5~10의 대비). 이로부터, 식(1)로 표시되는 다이아민에서 유래하는 성분 단위(b2)를 갖는 폴리아마이드 수지와 구리계의 내열 안정제를 조합하는 것에 의해, 유동성의 저하를 억제하면서, 고온·고습 환경하에 있어서의 기계적 강도의 저하를 억제할 수 있음을 알 수 있다.

[0212]

본 출원은, 2022년 1월 12일 출원된 일본 특허출원 특원 2022-003317에 기초하는 우선권을 주장한다. 당해 출원 명세서에 기재된 내용은, 모두 본원 명세서에 원용된다.

산업상 이용가능성

[0213] 본 개시의 폴리아마이드 수지 조성물에 의하면, 구리계의 내열 안정제를 첨가하는 것에 의한 기계적 강도의 향상과 고온 처리 후의 인장 강도의 저하의 억제를 양립시킬 수 있다. 그 때문에, 본 개시는, 각종 용도에 대한 폴리아마이드 수지의 적용 가능성을 넓혀, 폴리아마이드 수지의 추가적인 보급에 기여한다고 기대된다.