



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0053615
(43) 공개일자 2024년04월24일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/3492 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 7/14 (2006.01)
C08K 9/00 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08K 5/34924 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7010372</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년08월24일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년03월27일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/031845</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/032780
국제공개일자 2023년03월09일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2021-142065 2021년09월01일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
유비이 가부시키키가이샤
일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반지
노 96</p> <p>(72) 발명자
야스이, 테츠야
일본 7558633 야마구치켄 우베시 오아자 고구시
1978 반지노 96 유비이 가부시키키가이샤 내
도나리, 마사야
일본 7558633 야마구치켄 우베시 오아자 고구시
1978 반지노 96 유비이 가부시키키가이샤 내
아라카와, 세이이치
일본 7558633 야마구치켄 우베시 오아자 고구시
1978 반지노 96 유비이 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
장수길, 오현식, 이석재</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 폴리아미드 수지 조성물

(57) 요약

인장 특성, 굽힘 특성 및 내충격성과 같은 기계적 특성이 양호하고, 흡수율이 낮은 폴리아미드 수지 조성물을 제공한다. 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은, 폴리아미드 수지 조성물 100질량% 중, 지방족 폴리아미드 수지 (A) 55 내지 78질량%, 유리 섬유 (B) 20 내지 35질량%, 가교제 (C) 1 내지 9질량%, 내열제 (D) 0.1 내지 1.5 질량% 및 유리 섬유 이외의 무기 충전제 (E) 0 내지 6질량%를 포함하고, 상기 지방족 폴리아미드 수지 (A)가 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과이다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/0025 (2013.01)

C08K 7/14 (2013.01)

C08K 9/00 (2013.01)

C08L 77/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아미드 수지 조성물 100질량% 중, 지방족 폴리아미드 수지 (A) 55 내지 78질량%, 유리 섬유 (B) 20 내지 35질량%, 가교제 (C) 1 내지 9질량%, 내열제 (D) 0.1 내지 1.5질량% 및 유리 섬유 이외의 무기 충전제 (E) 0 내지 6질량%를 포함하고,

상기 지방족 폴리아미드 수지 (A)가, 아마이드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과인, 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 지방족 폴리아미드 수지 (A)가, ISO 11357-3에 준거하여 측정된 용점이 170 내지 210℃인, 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 지방족 폴리아미드 수지 (A)가, 폴리노나메틸렌도데카미드(폴리아미드 912), 폴리테카메틸렌세바카미드(폴리아미드 1010), 폴리테카메틸렌도데카미드(폴리아미드 1012), 폴리도데카메틸렌도데카미드(폴리아미드 1212), 폴리운데칸아미드(폴리아미드 11) 및 폴리도데칸아미드(폴리아미드 12)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 단독 중합체, 그리고 폴리아미드 6/12 공중합체 및 폴리아미드 6/66/12 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 가교제 (C)가, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리메트알릴이소시아누레이트, 디알릴프탈레이트, 디알릴벤젠포스포네이트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종인, 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 내열제 (D)가, 무기계 내열제인, 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유리 섬유 (B)가, 표면 처리제 및/또는 결합제에 의해 표면 처리되어 있는, 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드 수지 조성물의 성형체.

청구항 8

제7항에 기재된 폴리아미드 수지 조성물의 성형체에 활성 에너지선을 조사하여 얻어지는, 폴리아미드 수지 조성물 가교체.

청구항 9

제8항에 있어서, 밀도가 1.20 내지 1.28g/ml인, 폴리아미드 수지 조성물 가교체.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 폴리아미드 수지는 우수한 기계적 특성, 내열성, 내약품성을 갖는 점에서, 엔지니어링 플라스틱으로서 자동차 부품, 기계 부품, 미끄럼 이동 부품, 전기 전자 부품 등에 널리 이용되고 있다.
- [0003] 이들의 용도로 사용할 때에 미끄럼 이동성, 강도를 향상시키기 위해서, 폴리아미드 수지에 가교제를 배합한 폴리아미드 수지 조성물이 알려져 있다(예를 들어 특허문헌 1 및 특허문헌 2 참조).
- [0004] 특허문헌 1 및 2에서는, 폴리아미드 수지로서, 폴리아미드 46, 폴리아미드 66, 폴리아미드 6, 폴리아미드 9T, 폴리아미드 6/11 등이 사용되고 있다.
- [0005] 또한, 특허문헌 1 및 특허문헌 2에서는, 폴리아미드 수지 조성물에 활성 에너지선을 조사하여, 가교제를 가교시켜, 상기 미끄럼 이동성, 강도를 향상시키고 있다.
- [0006] 한편, 특허문헌 3에서는, 가교제를 포함하면서, 활성 에너지선을 직접 조사하지 않고, 크리프 특성이 개선된 폴리아미드 수지 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2015-209512호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 제6283453호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2003-327634호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 특허문헌 1 및 2에서는, 폴리아미드 수지로서 사용하고 있는 수지의 용점이 높기 때문에, 성형체를 만들 때의 성형 가공성에 과제가 있었다.
- [0009] 특허문헌 3에서는, 기계적 특성에 아직 향상의 여지가 있었다.
- [0010] 그래서, 본 발명은 인장 특성, 굽힘 특성 및 내충격성과 같은 기계적 특성이 양호하고, 흡수율이 낮고, 밀도가 너무 높지 않은 폴리아미드 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은, 예를 들어 이하의 [1] 내지 [8]이다.
- [0012] [1] 폴리아미드 수지 조성물 100질량% 중, 지방족 폴리아미드 수지 (A) 55 내지 78질량%, 유리 섬유 (B) 20 내지 35질량%, 가교제 (C) 1 내지 9질량%, 내열제 (D) 0.1 내지 1.5질량% 및 유리 섬유 이외의 무기 충전제 (E) 0 내지 6질량%를 포함하고,
- [0013] 상기 지방족 폴리아미드 수지 (A)가, 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과인 폴리아미드 수지 조성물.
- [0014] [2] 상기 지방족 폴리아미드 수지 (A)가, ISO 11357-3에 준거하여 측정한 용점이 170 내지 210℃인 [1]의 폴리아미드 수지 조성물.
- [0015] [3] 상기 지방족 폴리아미드 수지 (A)가, 폴리노나메틸렌도데카미드(폴리아미드 912), 폴리데카메틸렌세바카미드(폴리아미드 1010), 폴리데카메틸렌도데카미드(폴리아미드 1012), 폴리도데카메틸렌도데카미드(폴리아미드 1212), 폴리운데칸아미드(폴리아미드 11) 및 폴리도데칸아미드(폴리아미드 12)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 단독 중합체, 그리고 폴리아미드 6/12 공중합체 및 폴리아미드 6/66/12 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, [1] 또는 [2]의 폴리아미드 수지 조성물.

- [0016] [4] 상기 가교제 (C)가, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리메탈릴이소시아누레이트, 디알릴프탈레이트, 디알릴벤젠포스포네이트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종인 [1] 내지 [3]의 어느 것의 폴리아미드 수지 조성물.
- [0017] [5] 상기 내열제 (D)가, 무기계 내열제인, [1] 내지 [4]의 어느 것의 폴리아미드 수지 조성물.
- [0018] [6] 상기 유리 섬유 (B)가, 표면 처리제 및/또는 결합제에 의해 표면 처리되어 있는 [1] 내지 [5]의 어느 것의 폴리아미드 수지 조성물.
- [0019] [7] [1] 내지 [6]의 어느 것의 폴리아미드 수지 조성물의 성형체.
- [0020] [8] [7]의 폴리아미드 수지 조성물의 성형체에 활성 에너지를 조사하여 얻어지는 폴리아미드 수지 조성물 가교체.
- [0021] [9] 밀도가 1.20 내지 1.28g/ml인 [8]의 폴리아미드 수지 조성물 가교체.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은, 인장 특성, 굽힘 특성 및 내충격성과 같은 기계적 특성이 양호하고, 흡수율이 낮고, 밀도가 너무 높지 않다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은, 폴리아미드 수지 조성물 100질량% 중, 지방족 폴리아미드 수지 (A) 55 내지 78질량%, 유리 섬유 (B) 20 내지 35질량%, 가교제 (C) 1 내지 9질량%, 내열제 (D) 0.1 내지 1.5질량% 및 유리 섬유 이외의 무기 충전재 (E) 0 내지 6질량%를 포함하고, 상기 지방족 폴리아미드 수지 (A)가 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과이다.
- [0024] 또한, 상기 함유량은, 기재된 값의 1자릿수 아래를 반올림한 값이다.
- [0025] <지방족 폴리아미드 수지 (A)>
- [0026] 폴리아미드 수지 조성물은, 지방족 폴리아미드 수지 (A)를 포함한다. 지방족 폴리아미드 수지 (A)는, 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과이다.
- [0027] 지방족 폴리아미드 수지로서는, 지방족 호모 폴리아미드 수지 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지를 들 수 있다. 지방족 호모 폴리아미드 수지는, 지방족 모노머 유래의 1종류의 구성 단위를 포함하는 폴리아미드 수지이다. 지방족 호모 폴리아미드 수지는, 1종류의 락탐 및 당해 락탐의 가수 분해물인 아미노카르복실산의 적어도 한쪽을 포함하는 것이어도 되고, 1종류의 디아민과 1종류의 디카르복실산의 조합을 포함하는 것이어도 된다. 지방족 공중합 폴리아미드 수지는, 지방족 모노머 유래의 2종 이상 구성 단위를 포함하는 폴리아미드 수지이다. 지방족 공중합 폴리아미드 수지는, 디아민과 디카르복실산의 조합, 락탐 및 아미노카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 2종 이상의 공중합체이다. 여기서, 디아민과 디카르복실산의 조합은, 1종류의 디아민과 1종류의 디카르복실산의 조합으로 1종류의 모노머로 간주한다.
- [0028] 지방족 폴리아미드 수지 (A)는, 구체적으로는 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과인 지방족 호모 폴리아미드; 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과인 지방족 폴리아미드를 형성하는 원료 단량체(구성 반복 단위)만을 사용한 지방족 폴리아미드 공중합체; 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과인 지방족 폴리아미드를 형성하는 원료 단량체(구성 반복 단위)를 적어도 1성분으로 하고, 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 이하인 지방족 폴리아미드를 형성하는 원료 단량체(구성 반복 단위)를 적어도 1성분 사용하여, 폴리아미드 수지 전체로서 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과로 된 지방족 폴리아미드 공중합체를 바람직하게 들 수 있다.
- [0029] 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과인 지방족 호모 폴리아미드 수지란, 폴리아미드의 구성 단위가 락탐 및 아미노카르복실산에 유래하는 경우에는, 구성 단위에 포함되는 모든 탄소 원자수가 6을 초과하는 것을 말한다. 구성 단위가 디아민과 디카르복실산의 조합에 유래하는 경우에는, 디아민에 포함되는 전체 탄소 원자수와 디카르복실산에 포함되는 전체 탄소 원자수의 합을 2로 나눈 값이 6을 초과하는 것을 말한다. 즉, 평균 탄소 원자수에는, 아미드기의 탄소수도 포함된다.
- [0030] 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과인 지방족 공중합 폴리아미드 수지란, 상술한 바와 같이 공중합

체를 구성하는 각 구성 단위의 아미드기 1개에 대한 탄소 원자수를 구하고, 공중합체 중의 각 구성 단위의 몰 농도와 각 구성 단위의 아미드기 1개에 대한 탄소 원자수를 곱한 값의 공중합체에 있어서의 평균 탄소 원자수가 6을 초과하는 것을 말한다.

- [0031] 성형 가공성 및 기계적 특성의 관점에서, 지방족 폴리아미드 수지 (A)는, 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과이고, 7 내지 12가 바람직하고, 10 내지 12가 보다 바람직하다.
- [0032] 성형 가공성 및 기계적 특성의 관점에서, 지방족 폴리아미드 수지 (A)의 용점은, 170 내지 210℃가 바람직하고, 175 내지 200℃가 보다 바람직하다.
- [0033] 용점은, ISO 11357-3에 준거하여, 시차 주사 열량 측정 장치를 사용하여, 시료를 예상되는 용점 이상의 온도로 가열하고, 이어서 이 시료를 1분당 10℃의 속도로 강온하여, 30℃까지 냉각, 그대로 약 1분간 방치한 뒤, 1분당 20℃의 속도로 승온함으로써 측정되는 용해 곡선의 피크값의 온도를 용점으로 하였다.
- [0034] 지방족 폴리아미드 수지 (A)의 말단 아미노기 농도는, 페놀과 메탄올의 혼합 용매에 용해시켜 중화 적정으로 구해지는 말단 아미노기 농도로서, 20 μ mol/g 이상의 범위가 바람직하고, 20 μ mol/g 이상 60 μ mol/g 이하의 범위가 보다 바람직하고, 25 μ mol/g 이상 35 μ mol/g 이하의 범위가 특히 바람직하다. 상기 범위라면, 성형 가공성이나 기계적 특성을 충분히 얻을 수 있다.
- [0035] 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과인 지방족 호모 폴리아미드 수지로서는, 폴리에난토락탐(폴리아미드 7), 폴리운데칸락탐(폴리아미드 11), 폴리라우릴락탐(폴리아미드 12), 폴리테트라메틸렌도데카미드(폴리아미드 412), 폴리헵타메틸렌아디파미드(폴리아미드 56), 폴리헵타메틸렌아제라미드(폴리아미드 59), 폴리헵타메틸렌세바카미드(폴리아미드 510), 폴리헵타메틸렌도데카미드(폴리아미드 512), 폴리헥사메틸렌스베라미드(폴리아미드 68), 폴리헥사메틸렌아제라미드(폴리아미드 69), 폴리헥사메틸렌세바카미드(폴리아미드 610), 폴리헥사메틸렌도데카미드(폴리아미드 611), 폴리헥사메틸렌도데카미드(폴리아미드 612), 폴리헥사메틸렌테트라데카미드(폴리아미드 614), 폴리헥사메틸렌헥사데카미드(폴리아미드 616), 폴리헥사메틸렌옥타데카미드(폴리아미드 618), 폴리노나메틸렌아디파미드(폴리아미드 96), 폴리노나메틸렌스베라미드(폴리아미드 98), 폴리노나메틸렌아제라미드(폴리아미드 99), 폴리노나메틸렌세바카미드(폴리아미드 910), 폴리노나메틸렌도데카미드(폴리아미드 912), 폴리데카메틸렌아디파미드(폴리아미드 106), 폴리데카메틸렌스베라미드(폴리아미드 108), 폴리데카메틸렌아제라미드(폴리아미드 109), 폴리데카메틸렌세바카미드(폴리아미드 1010), 폴리데카메틸렌도데카미드(폴리아미드 1012), 폴리도데카메틸렌아디파미드(폴리아미드 126), 폴리도데카메틸렌스베라미드(폴리아미드 128), 폴리도데카메틸렌아제라미드(폴리아미드 129), 폴리도데카메틸렌세바카미드(폴리아미드 1210), 폴리도데카메틸렌도데카미드(폴리아미드 1212), 폴리아미드 122 등을 들 수 있다.
- [0036] 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과인 지방족 공중합 폴리아미드 수지로서는, 아미드기 1개에 대한 평균 탄소 원자수가 6 초과인 지방족 호모 폴리아미드 수지를 형성하는 원료 단량체를 수중 사용한 공중합체에 추가하여, 카프로락탐/헥사메틸렌디아미노아젤라산 공중합체(폴리아미드 6/69), 카프로락탐/헥사메틸렌디아미노세바스산 공중합체(폴리아미드 6/610), 카프로락탐/헥사메틸렌디아미노운데칸디카르복실산 공중합체(폴리아미드 6/611), 카프로락탐/헥사메틸렌디아미노도데칸디카르복실산 공중합체(폴리아미드 6/612), 카프로락탐/아미노운데칸산 공중합체(폴리아미드 6/11), 카프로락탐/라우릴락탐 공중합체(폴리아미드 6/12), 카프로락탐/헥사메틸렌디아미노아디프산/라우릴락탐 공중합체(폴리아미드 6/66/12), 카프로락탐/헥사메틸렌디아미노아디프산/헥사메틸렌디아미노세바스산 공중합체(폴리아미드 6/66/610), 카프로락탐/헥사메틸렌디아미노아디프산/헥사메틸렌디아미노도데칸디카르복실산 공중합체(폴리아미드 6/66/612) 등을 들 수 있다.
- [0037] 이들 중에서도, 흡수율을 억제하는 관점에서, 지방족 폴리아미드 수지 (A)는, 폴리노나메틸렌도데카미드(폴리아미드 912), 폴리데카메틸렌세바카미드(폴리아미드 1010), 폴리데카메틸렌도데카미드(폴리아미드 1012), 폴리도데카메틸렌도데카미드(폴리아미드 1212), 폴리운데칸아미드(폴리아미드 11) 및 폴리도데칸아미드(폴리아미드 12)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 단독 중합체 그리고 폴리아미드 6/12 공중합체 및 폴리아미드 6/66/12 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 폴리도데칸아미드(폴리아미드 12)가 보다 바람직하다.
- [0038] 지방족 폴리아미드 수지 (A)는, 폴리아미드 수지 조성물 100질량% 중, 55 내지 78질량%, 바람직하게는 58 내지 70질량% 포함된다. 지방족 폴리아미드 수지 (A)의 함유 비율이 상기 범위보다 작으면, 성형 가공이 곤란하고, 상기 범위보다 많으면, 기계적 특성이 충분히 발휘되지 않는다.
- [0039] <유리 섬유 (B)>

- [0040] 폴리아미드 수지 조성물은, 유리 섬유 (B)를 포함한다.
- [0041] 섬유란, 섬유 길이가 0.3mm 이상이고, 또한 애스펙트비(섬유 길이/직경의 비)가 10 이상인 형상을 말한다. 폴리아미드 수지 조성물중의 유리 섬유 (B)는, 후술하는 바와 같이, 용융 혼련에 의해, 유리 섬유 (B)가 깎인 것을 포함한다. 그 때문에, 폴리아미드 수지 조성물 중의 유리 섬유 (B)의 함유량에는, 깎인 결과, 본 명세서의 「섬유」의 정의에 적합하지 않게 된 것도 포함한다. 폴리아미드 수지 조성물 중의 유리 섬유 (B)의 함유량은, 원료의 유리 섬유 배합량과 일치한다.
- [0042] 유리 섬유 (B)는, 표면 처리제 및/또는 결합제에 의해 표면 처리되어 있어도 된다. 또한, 작업성을 높이기 위해서, 이들의 표면 처리제에 의해 집속 내지 과립화되어 있어도 된다. 표면 처리제, 결합제로서는, 실란 커플링제, 티타늄계 커플링제, 알루미늄계 커플링제, 지르코니아계 커플링제 등의 각종 커플링제; 물유리, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 전분, 폴리비닐알코올, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리아세트산 비닐, 폴리우레탄 수지, 에폭시계 화합물, 이소시아네이트계 화합물, 콜로이드 실리카, 콜로이드 알루미늄, 지방산, 계면 활성제 등을 들 수 있다. 표면 처리제 및 결합제는 단독이어도, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0043] 표면 처리제 및 결합제는 미리 유리 섬유 (B)에 적용하고, 건조시켜서 표면 처리 혹은 집속 처리를 실시해 두거나, 또는 수지 조성물의 제조 시에, 유리 섬유 (B)와 동시에 첨가해도 된다.
- [0044] 원료의 유리 섬유로서는, 평균 섬유 직경 3 내지 23 μm 의 것을 사용할 수 있다. 조성물을 포함하는 성형체의 치수 안정성 및 기계적 특성의 점에서, 평균 섬유 직경은 6 내지 23 μm 가 바람직하고, 예를 들어 평균 섬유 직경 10 내지 23 μm 의 것을 사용할 수 있다.
- [0045] 유리 섬유는 단독이어도, 2종 이상을 병용해도 된다. 다른 평균 섬유 직경의 유리 섬유를 2종 이상 사용해도 된다. 유리 섬유 직경의 조합으로서는, 예를 들어 (B1) 평균 섬유 직경 6 내지 11 μm 의 유리 섬유와, (B2) 평균 섬유 직경 13 내지 25 μm 의 유리 섬유의 조합을 들 수 있다.
- [0046] 원료의 유리 섬유 길이(커트 길이)는 특별히 한정되지 않고, 1mm 내지 50mm의 커트된 촛드 스트랜드를 사용할 수 있고, 생산성의 관점에서 3mm 내지 10mm가 보다 바람직하다.
- [0047] 폴리아미드 수지 조성물 중의 유리 섬유의 평균 섬유 길이는, 특별히 한정되지 않고 50 μm 내지 1,000 μm 인 것이 바람직하고, 기계적 특성의 관점 및 유리 섬유를 충분히 해섬시켜 재료 중에 균일하게 분산시키는 점에서, 100 μm 내지 500 μm 가 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 200 μm 초과 400 μm 이하이다.
- [0048] 상술한 유리 섬유의 평균 섬유 직경이나 원료의 유리 섬유 길이(커트 길이)의 값은, 폴리아미드와 용융 혼련하기 전의 값이다. 폴리아미드 수지 조성물 중의 유리 섬유의 평균 섬유 길이의 값은, 폴리아미드와 함께 용융 혼련한 후의 값이다. 용융 혼련한 후의 값이란, 폴리아미드 조성물의 제조 공정에 있어서 원료의 용융 혼련 시에, 유리 섬유 적어도 일부가 깎여서 조성 중에 분산한 경우를 고려한 것이다.
- [0049] 원료의 유리 섬유 평균 섬유 직경이나 원료의 유리 섬유 길이(커트 길이)는, 광학 현미경을 사용하여 관찰을 할 수 있다. 원료의 유리 섬유 (B)의 평균 섬유 직경이나 원료의 유리 섬유 길이(커트 길이)는, 카탈로그 값이어도 된다.
- [0050] 폴리아미드 수지 조성물 중의 유리 섬유의 평균 섬유 길이는, 폴리아미드 수지 조성물 중에서, 용매를 사용하여 폴리아미드 수지를 용해시켜, 유리 섬유와 분리한 후, 광학 현미경으로 관찰할 수 있다. 관찰한 화상으로부터 화상 해석 소프트웨어를 사용하여, 임의로 선택한 약 1,000개의 유리 섬유 길이를 측정하고, 그의 평균값을 구하여, 평균 섬유 길이로 한다.
- [0051] 유리 섬유의 시판품으로서, 닛폰 덴키 가라스 가부시키가이샤의 제품명 ECS 03T-249, ECS 03T-249H, ECS 03T-275, ECS 03T-275H, ECS 03T-289, ECS 03T-289H, ECS 03T-289DE, ECS 03T-920EW, HP3610XM, 닛토 보세키 가부시키가이샤의 제품명 CS 3DE-456S, CSG 3J-820, CSG 3PA-820S, CS 3SH-223, CS 3PE-454 등을 들 수 있다.
- [0052] 폴리아미드 수지 조성물 100질량% 중, 유리 섬유 (B)는 20 내지 35질량%, 바람직하게는 25 내지 33질량% 포함된다. 유리 섬유 (B)의 배합량이 상기 범위보다 작으면, 기계적 특성이 떨어진다. 유리 섬유 (B)의 배합량이 상기 범위보다 많으면, 성형 가공성이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0053] <가교제 (C)>

- [0054] 폴리아미드 수지 조성물은, 가교제 (C)를 포함한다.
- [0055] 가교제 (C)로서는, 다관능 아크릴계 모노머, 다관능 알릴계 모노머 및 이들의 혼합 모노머 등을 들 수 있다. 더욱 구체예를 들면, 예를 들어 다관능 아크릴계 모노머로서는, 에틸렌옥시드 변성 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨모노히드록시펜타아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, EO 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, PO 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 트리스(메타크릴옥시에틸)이소시아누레이트 및 이들의 혼합물이 일반적이다. 특히 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트(트리스(2-히드록시에틸)이소시아누르산의 트리아크릴산에스테르)는 피부 자극성이 낮아 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0056] 또한, 다관능 알릴계 모노머로서는, 예를 들어 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리메탈릴이소시아누레이트, 디알릴프탈레이트, 디알릴벤젠포스포네이트 및 이들의 혼합물 등이 있다.
- [0057] 이들 중에서도, 전자선 조사에 의한 가교하기 용이함의 관점에서, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리메탈릴이소시아누레이트, 디알릴프탈레이트, 디알릴벤젠포스포네이트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종이 바람직하다.
- [0058] 가교제에는, 필요에 따라 개시제, 촉매, 안정제 등을 첨가할 수 있다. 이들의 개시제, 촉매, 안정제 등은 가교제에 첨가해도 되고, 폴리아미드 수지에 첨가해도 된다.
- [0059] 폴리아미드 수지 조성물 100질량% 중, 가교제 (C)는 1 내지 9질량%, 바람직하게는 2 내지 7질량%, 보다 바람직하게는 3 내지 6질량% 포함된다. 가교제 (C)의 배합량이 상기 범위보다 작으면, 가교 상태가 불충분하여 인장 강도나 인장 탄성률 등의 강도가 떨어진다. 가교제 (C)의 배합량이 상기 범위보다 많으면, 신장이나 충격 강도 등의 내충격성에 악영향을 미친다.
- [0060] <내열제 (D)>
- [0061] 폴리아미드 수지 조성물은, 내열제를 포함한다.
- [0062] 내열제로서는, 성형체의 내열성이나 내산화 방지성을 향상할 수 있는 것을 사용할 수 있고, 유기계, 무기계의 내열제를 그 목적에 따라 사용할 수 있지만, 무기계 내열제가 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.
- [0063] (1) 유기계 내열제
- [0064] 유기계 내열제로서는, 페놀계 화합물, 인계 화합물, 황계 화합물, 질소계 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.
- [0065] (페놀계 화합물)
- [0066] 페놀계 화합물로서는 힌더드 페놀계 화합물을 바람직하게 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 힌더드 페놀이란, 페놀의 수산기의 오르토 위치(이하, 「o 위치」라고도 함)에 치환기를 갖는 화합물을 말한다. o 위치의 치환기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 할로젠 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, i-부틸기, t-부틸기 등의 알킬기가 바람직하고, 부피가 큰 i-프로필기, sec-부틸기, i-부틸기, t-부틸기가 보다 바람직하고, t-부틸기가 가장 바람직하다. 또한, o 위치는, 페놀의 수산기에 대한 2개의 o 위치가 모두 치환기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0067] o 위치에 t-부틸기를 갖는 힌더드 페놀은, 구체적으로는 N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신남아미드), 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트, 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-tert-부틸-4-히드록시-m-톨릴)프로피오네이트], 3,9-비스 [2-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 2종 이상 조합하여 사용해도 된다. 이들의 내열제의 시판품으로서, 「Irganox(등록 상표) 1010」(BASF사), 「Sumilizer(등록 상표) GA-80」(스미토모 가가꾸사)를 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.
- [0068] (인계 화합물)

- [0069] 인계 화합물로서는 힌더드 페놀의 아인산에스테르 화합물, 힌더드 페놀의 차아인산에스테르 화합물이 바람직하고, o 위치에 t-부틸기를 갖는 힌더드 페놀의 아인산에스테르 화합물, o 위치에 t-부틸기를 갖는 힌더드 페놀의 차아인산에스테르 화합물이 보다 바람직하고, o 위치에 t-부틸기를 갖는 힌더드 페놀의 아인산에스테르 화합물이 더욱 바람직하다. o 위치에 t-부틸기를 갖는 힌더드 페놀의 아인산에스테르 화합물은, 구체적으로는 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트를 들 수 있다. o 위치에 t-부틸기를 갖는 힌더드 페놀의 차아인산에스테르 화합물은, 구체적으로는 p,p,p',p'-테트라키스(2,4-디-tert-부틸페녹시)-4,4-비페닐디포스핀을 주성분으로 하는 비페닐, 삼염화인 및 2,4-디-tert-부틸페놀의 반응 생성물을 들 수 있다. 이들의 내열제의 시판품으로서, 「Irgafos(등록 상표) 168」(BASF사), 「Hostanox(등록 상표) P-EPQ」(클라리언트 케미컬즈사)를 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.
- [0070] (황계 화합물)
- [0071] 황계 화합물로서는, 디스테아릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트), 디도데실(3,3'-티오디프로피오네이트)를 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.
- [0072] (질소계 화합물)
- [0073] 질소계 화합물로서는, 멜라민, 멜라민시아누레이드, 벤구아나민, 디메틸올요소, 시아누르산을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.
- [0074] 유기계 내열제로서는, 재료의 착색 관점에서, 페놀계 화합물 및 인계 화합물이 바람직하고, 힌더드 페놀계 화합물이 보다 바람직하다.
- [0075] (2) 무기계 내열제
- [0076] 내열제의 무기계 내열제의 종류로서는, 구리 화합물이나 할로겐화칼륨이고, 구리 화합물로서는, 요오드화 제1 구리, 브롬화 제1 구리, 브롬화 제2 구리, 아세트산구리 등을 들 수 있다. 내열성과 금속 부식의 억제 관점에서 요오드화 제1 구리가 바람직하다. 할로겐화칼륨은, 요오드화칼륨, 브롬화칼륨, 염화칼륨 등을 들 수 있다. 내열성과 무기 내열제의 장기 안정성의 관점에서 요오드화칼륨 및/또는 브롬화칼륨이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다. 예를 들어, 요오드화 제1 구리와 요오드화칼륨 및/또는 브롬화칼륨의 조합을 바람직하게 들 수 있다.
- [0077] 또한, 멜라민, 멜라민시아누레이드, 벤구아나민, 디메틸올요소 또는 시아누르산 등의 질소 함유 화합물을 병용하면 보다 효과적이다.
- [0078] 폴리아미드 수지 조성물 100질량% 중, 내열제 (D)는 0.1 내지 1.5질량%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 1.3질량%, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 1.2질량% 포함된다. 내열제의 배합량이 상기 범위보다 작으면, 성형체의 열열화를 초래할 우려가 있고, 상기 범위보다 많으면, 성형체로부터 블리드 아웃될 개연성이 있다.
- [0079] <유리 섬유 이외의 무기 충전제 (E)>
- [0080] 폴리아미드 수지 조성물은, 임의 성분으로서, 유리 섬유 이외의 무기 충전제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0081] 무기 충전제로서는, 예를 들어 웰라스토나이트, 티타늄산칼륨 위스커, 산화아연 위스커, 탄소 섬유, 알루미늄 섬유, 탄화규소 섬유, 세라믹 섬유, 아스베스토 섬유, 석고 섬유, 금속 섬유 등, 세리사이트, 카올린, 마이카, 클레이, 벤토나이트, 아스베스토, 탈크, 알루미늄 실리케이트 등의 규산염, 몬모릴로나이트, 합성 운모 등의 팽윤성의 층상 규산염, 알루미늄, 산화규소, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 산화티타늄, 산화철 등의 금속 화합물, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 돌로마이트 등의 탄산염, 황산칼슘, 황산바륨 등의 황산염, 유리 플레이크, 유리·비즈, 세라믹 비즈, 질화붕소, 탄화규소, 인산칼슘 및 실리카를 들 수 있지만, 실리카, 탈크 및 유리 밀드 파이버로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로도, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.
- [0082] 탈크의 평균 입자경은, 1 내지 20 μm 가 바람직하고, 2 내지 15 μm 가 보다 바람직하다. 탈크의 평균 입자경은, 레이저 회절·산란법에 의한 입자경 분포 측정 방법에 의한 평균 입자경이다. 측정 장치로서는, 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제의 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치 SALD-7000을 들 수 있다. 탈크로서 시판품을 사용하는 경우에는, 탈크의 평균 입자경은, 시판품의 카탈로그 값을 채용한다.

- [0083] 유리 밀드 파이버의 평균 섬유 길이는, 각 섬유를 분쇄 후에 측정되고, 10 내지 200 μ m가 바람직하고, 30 내지 150 μ m가 보다 바람직하다. 평균 섬유 길이는, 예를 들어 유리 섬유 길이 측정기에 의해 구할 수 있지만, 유리 밀드 파이버로서 시판품을 사용하는 경우에는, 시판품의 카탈로그 값으로 한다. 유리 밀드 파이버의 섬유 직경은 2 내지 30 μ m가 바람직하고, 5 내지 15 μ m가 보다 바람직하다. 유리 밀드 파이버의 섬유 직경은, 예를 들어 광학 현미경 관찰 등을 사용하여 화상 해석 장치에 의해 구할 수 있지만, 유리 밀드 파이버로서 시판품을 사용하는 경우에는, 시판품의 카탈로그 값으로 한다.
- [0084] 유리 섬유 이외의 무기 충전재 (E)는, 폴리아미드 수지 조성물 100질량% 중, 0 내지 6질량%, 바람직하게는 0.5 내지 5질량%, 보다 바람직하게는 1 내지 4질량% 포함된다. 유리 섬유 이외의 무기 충전재 (E)의 함유 비율이 상기 범위에 있으면 성형체의 기계적 특성이 양호해진다.
- [0085] 폴리아미드 수지 조성물은 목적 등에 따라, 임의 성분으로서, 염료, 안료, 입자상 보강물, 가소제, 산화 방지제, 발포제, 내후제, 결정 핵제, 결정화 촉진제, 활제, 대전 방지제, 난연제, 난연 보조제, 착색제 등의 기능성 부여제 등을 적절히 함유하고 있어도 된다. 이들 중에서 무기 충전재로서도 기능하는 것에 대해서는, 본 발명에서는, 무기 충전재에 포함시킨다. 내열제로서 기능하는 것에 대해서는, 내열제에 포함시킨다.
- [0086] 임의의 첨가제는, 폴리아미드 수지 조성물 100질량% 중, 바람직하게는 0.01 내지 1질량%, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.5질량% 포함되어 있어도 된다.
- [0087] 폴리아미드 수지 조성물은, 지방족 폴리아미드 수지 (A) 이외의 열가소성 수지를 포함하고 있어도 된다. 지방족 폴리아미드 수지 (A) 이외의 열가소성 수지는, 기계적 특성이나 성형 가공성의 관점에서, 폴리아미드 수지 조성물 100질량% 중, 2질량% 이하가 바람직하고, 0.1질량% 미만이 보다 바람직하고, 포함하지 않는 것이 더욱 바람직하다.
- [0088] <폴리아미드 수지 조성물의 제조 방법>
- [0089] 폴리아미드 수지 조성물의 제조 방법은 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 다음의 방법을 적용할 수 있다.
- [0090] 지방족 폴리아미드 수지 (A)와, 유리 섬유 (B)와, 가교제 (C)와, 내열제 (D)와, 그 밖의 임의 성분의 혼합에는, 단축, 2축의 압출기, 밴버리 믹서, 니더 및 믹싱 볼 등 통상 공지된 용융 혼련기가 사용된다. 예를 들어, 2축 압출기를 사용하여, 모든 원재료를 배합 후, 용융 혼련하는 방법, 일부의 원재료를 배합 후, 용융 혼련하고, 또한 나머지 원재료를 배합하여 용융 혼련하는 방법, 혹은 일부의 원재료를 배합 후, 용융 혼련 중에 사이드 피더를 사용하여 나머지 원재료를 혼합하는 방법 등, 어느 방법을 사용해도 된다.
- [0091] [폴리아미드 수지 조성물의 성형체 및 그의 용도]
- [0092] 폴리아미드 수지 조성물은, 사출 성형에 의한 사출 성형체, 압출 성형에 의한 압출 성형체, 블로우 성형에 의한 블로우 성형체, 회전 성형에 의한 회전 성형체의 제조에 적합하게 사용할 수 있다. 폴리아미드 수지 조성물은, 사출 성형성이 양호하므로, 사출 성형에 의한 사출 성형체에 보다 적합하게 사용할 수 있다.
- [0093] 폴리아미드 수지 조성물로부터 사출 성형에 의한 사출 성형체를 제조하는 방법에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어 ISO294-1에 준거한 방법이 참작된다.
- [0094] 폴리아미드 수지 조성물로부터 압출 성형에 의해 압출 성형체를 제조하는 방법에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 이용할 수 있다.
- [0095] 또한, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀이나 다른 열가소성 수지와 공압출한 후, 블로우 성형을 행하여, 다층 구조체를 얻는 것도 가능하다. 그 경우 폴리아미드 수지 조성물층과 폴리올레핀 등의 다른 열가소성 수지층 사이에 접착층을 마련하는 것도 가능하다. 다층 구조체의 경우, 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은 외층, 내층의 어느 것에도 사용할 수 있다.
- [0096] 폴리아미드 수지 조성물로부터 블로우 성형에 의해 블로우 성형체를 제조하는 방법에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 일반적으로, 통상의 블로우 성형기를 사용하여 패리슨을 형성한 후, 블로우 성형을 실시하면 된다. 패리슨 형성 시의 바람직한 수지 온도는, 폴리아미드 수지 조성물의 용점보다 10℃에서 70℃ 높은 온도 범위에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0097] 폴리아미드 수지 조성물로부터 회전 성형에 의한 회전 성형체를 제조하는 방법에 대해서는 특별히 제한되지 않고,

공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어 국제 공개 공보 2019/054109에 기재된 방법이 참작된다.

- [0098] 사출 성형에 의한 사출 성형체, 압출 성형에 의한 압출 성형체, 블로우 성형에 의한 블로우 성형체 및 회전 성형에 의한 회전 성형체로서는, 특별히 한정되지 않지만, 스포일러, 에어 인테이크 덕트, 인테이크 매니폴드, 레조네이터, 연료 탱크, 가스 탱크, 작동유 탱크, 연료 필터 튜브, 연료 딜리버리 파이프, 그 밖의 각종 호스·튜브·탱크류 등의 자동차 부품, 전동 공구 하우징, 파이프류 등의 기계 부품을 비롯하여, 탱크, 튜브, 호스, 필름 등의 전기·전자 부품, 가정·사무용품, 건축재 관계 부품, 가구용 부품 등 각종 용도를 적합하게 들 수 있다.
- [0099] 또한, 내열성, 내한성 등, 온도 환경이 크게 변동하는 환경에서 사용되는 부품, 예를 들어 자동차 등의 차량 분야에 있어서의 기어, 벨트 등의 구동 부품 및 타이어의 사이드 월, 벨트 등의 미끄럼 이동 부품에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0100] 이들 중에서도, 자동차 부품, 미끄럼 이동 부품 또는 전기·전자 부품에 적합하게 사용된다.
- [0101] 또한, 폴리아미드 수지 조성물은, 가스 배리어성이 우수하기 때문에, 고압 가스와 접촉하는 성형체, 예를 들어 고압 가스에 접하는 탱크, 튜브, 호스, 필름 등에 적합하게 사용된다. 상기 가스의 종류로서는, 특별히 제한되지 않고, 수소, 질소, 산소, 헬륨, 메탄, 부탄, 프로판 등을 들 수 있고, 극성이 작은 가스가 바람직하고, 수소, 질소, 메탄이 특히 바람직하다.
- [0102] 또한, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀이나 다른 열가소성 수지와 공압출한 후, 블로우 성형을 행하여, 다층 구조체를 얻는 것도 가능하다. 그 경우 폴리아미드 수지 조성물층과 폴리올레핀 등의 다른 열가소성 수지층 사이에 접착층을 마련하는 것도 가능하다. 다층 구조체의 경우, 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은, 외층, 내층의 어느 것에도 사용할 수 있다.
- [0103] 폴리아미드 수지 조성물을 포함하는 성형체의 밀도는, 1.20 내지 1.28g/ml가 바람직하고, 1.22 내지 1.26g/ml가 보다 바람직하다.
- [0104] 밀도가 상기 범위에 있으면, 성형체의 기계적 특성이 양호하다.
- [0105] <폴리아미드 수지 조성물 가교체>
- [0106] 폴리아미드 수지 조성물은, 폴리아미드 수지 조성물을 포함하는 성형체에 활성 에너지선을 조사하여 폴리아미드 수지 조성물 가교체로서 사용하는 것도 바람직하다.
- [0107] 활성 에너지선으로서, 자외선, 전자선, α 선, β 선, 이온선, 입자선, X선, γ 선 등을 들 수 있고, 자외선, 전자선이 바람직하다.
- [0108] 자외선의 광원은, 크세논 램프, 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈 할라이드 램프, 카본 아크등, 텅스텐 램프 등을 사용할 수 있다. 조사 시간은, 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물의 종류, 광중합 개시제의 종류, 도막 두께, 자외선원 등의 조건에 따라 적절히 바꿀 수 있다. 작업성의 점에서, 1 내지 60초 조사하는 것이 바람직하다. 더욱 경화 반응을 완결시키는 목적으로, 자외선 조사 후 가열 처리할 수도 있다. 본 발명의 조성물을 경화시킬 때에 사용하는 자외선의 조사량으로서, 속경화성, 작업성의 관점에서, 300 내지 3,000mJ/cm²가 바람직하다.
- [0109] 활성 에너지선으로서 전자선 등을 사용할 수도 있다. 전자선에 의해 경화시킨 경우에는, 광중합 개시제는 첨가하지 않아도 되고, 100 내지 500eV의 에너지를 갖는 전자선 가속 장치를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0110] 폴리아미드 수지 조성물을 포함하는 성형체에, 전자선 조사 후의 폴리아미드 수지 조성물 가교체의 밀도는, 1.20 내지 1.28g/ml가 바람직하고, 1.22 내지 1.26g/ml가 보다 바람직하다.
- [0111] 밀도가 상기 범위에 있으면, 가교체의 기계적 특성이 양호하다.
- [0112] 폴리아미드 수지 조성물 가교체의 용도는, 상술한 폴리아미드 수지 조성물의 성형체 용도와 마찬가지로의 용도를 들 수 있다.
- [0113] **실시예**
- [0114] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

- [0115] 실시예, 비교예 및 원료의 수치는, 이하의 방법에 의해 측정하였다.
- [0116] <상대 점도>
- [0117] JIS K6920-2에 준거하여, 폴리아미드 수지 1g을 96% 농황산 100ml에 용해시켜, 25℃에서 측정한 값이다.
- [0118] <말단 아미노기 농도>
- [0119] 폴리아미드 수지를 페놀과 메탄올의 혼합 용매에 용해시켜 중화 적정으로 구하였다.
- [0120] <용점>
- [0121] ISO 11357-3에 준거하여, 시차 주사 열량 측정 장치를 사용하여, 시료를 예상되는 용점 이상의 온도로 가열하고, 이어서 이 시료를 1분당 10℃의 속도로 강온하고, 30℃까지 냉각, 그대로 약 1분간 방치한 뒤, 1분당 20℃의 속도로 승온함으로써 측정되는 용해 곡선의 피크값의 온도를 용점으로 하였다. 전자선 조사 전의 값은, 200℃ 미만을 합격으로 하고, 전자선 조사 후의 값은, 200℃ 미만을 합격으로 하였다.
- [0122] <밀도>
- [0123] ISO1183-3(가스 피크노미터법)에 준거하여, 폴리아미드 수지 조성물을 사출 성형하여 얻어진 ISO TYPE-B형 시험편을 사용하여 측정되고, 전자선 조사 전의 값은 1.28g/cm³ 미만을 합격으로 하고, 전자선 조사 후의 값은 1.28g/cm³ 미만을 합격으로 하였다.
- [0124] <흡수율>
- [0125] 폴리아미드 수지 조성물을 사출 성형하여 얻어진 ISO TYPE-A 시험편을 80℃의 물에 24시간 침지시켜, 침지 전후의 시험편의 질량차로부터 흡수율을 산출하였다. 전자선 조사 전의 값은 1.0% 미만을 합격으로 하고, 전자선 조사 후의 값은, 1.0% 미만을 합격으로 하였다.
- [0126] <기계적 특성>
- [0127] 폴리아미드 수지 조성물 및 전자 조사선을 조사하여 얻어진 폴리아미드 수지 조성물을 각각 사출 성형하여 얻어진 ISO TYPE-A형 시험편 및 ISO TYPE-B형 시험편을 사용하여 이하의 기계적 특성을 측정하였다.
- [0128] (1) 인장 강도 및 인장 파괴 변형
- [0129] ISO527에 준하여, 인스트론제 인장 시험기 형식 5567을 사용하여 23℃에서 측정하였다.
- [0130] 인장 강도에 대해서는, 전자선 조사 전의 값은 120MPa 초과를 합격으로 하고, 전자선 조사 후의 값은 125MPa 이상을 합격으로 하였다.
- [0131] 인장 파괴 변형에 대해서는, 전자선 조사 전의 값은 8% 이하를 합격으로 하고, 전자선 조사 후의 값은 6% 이하를 합격으로 하였다.
- [0132] (2) 굽힘 강도 및 굽힘 탄성률
- [0133] ISO178에 준거한 방법으로 인스트론제 인장 시험기 형식 5567을 사용하여 23℃에서 측정하였다.
- [0134] 굽힘 강도에 대해서는, 전자선 조사 전의 값은 180MPa 초과를 합격으로 하고, 전자선 조사 후의 값은 185MPa 초과를 합격으로 하였다.
- [0135] 굽힘 탄성률에 대해서는, 전자선 조사 전의 값은 6,300MPa 초과를 합격으로 하고, 전자선 조사 후의 값은 6,500MPa 초과를 합격으로 하였다.
- [0136] (3) 샤르피 충격 강도
- [0137] ISO527-2/1A/50에 준하여, 인스트론제 인장 시험기 형식 5567을 사용하여 23℃에서 측정하였다.
- [0138] 전자선 조사 전의 값은 18kJ/m² 이상을 합격으로 하고, 전자선 조사 후의 값은 17kJ/m² 이상을 합격으로 하였다.
- [0139] (4) 로크웰 경도(M 스케일)
- [0140] ISO 6508-1에 준하여, 가부시키가이샤 아카시 세이사쿠쇼제의 전동 디지털 로크웰 경도계 형식 ARD-P를 사용하여, 23℃에서 측정하였다.

- [0141] 전자선 조사 전의 값은 55 이상을 합격으로 하고, 전자선 조사 후의 값으로, 63 이상을 합격으로 하였다.
- [0142] 이상의 측정값으로부터, 이하의 기준으로 종합 평가를 행하였다.
- [0143] ○: 상기 각 측정값의 모든 합격 기준을 만족시킨다
- [0144] ×: 상기 각 측정값의 합격 기준 중에서 1 이상을 만족시키지 않는다.
- [0145] [실시에 1 내지 4, 비교예 1 내지 5]
- [0146] 표 1에 기재한 각 성분을 2축 혼련기 ZSK32-Mc, 실린더 직경 32mm L/D47이고, 실린더 온도 220℃, 스크루 회전 220rpm, 토출량 40kg/hrs로 용융 혼련하여, 목적으로 하는 폴리아미드 수지 조성물 펠릿을 제작하였다. 얻어진 폴리아미드 수지 조성물 펠릿으로부터 상기 방법으로 시험편을 제작하고, 전자선 조사 전의 평가에 사용하였다.
- [0147] 전자선 조사 전의 평가에서 사용한 시험편에 전자선 100kGy, 전자선 에너지 4.8MeV 조사하고, 전자선 조사 후의 평가에 사용하였다.
- [0148] 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0149] 또한, 표 중의 조성의 단위는 질량%이고, 수지 조성물 전체를 100질량%로 한다.
- [0150] 표 1에 기재된 성분은, 이하의 것을 사용하였다.
- [0151] PA12 (1): 폴리아미드 12, 상대 점도 2.2, 용점 179℃, 말단 아미노기 농도 33 μ mol/g, 우베코산 가부시킴가이샤 제
- [0152] PA12 (2): 폴리아미드 12, 상대 점도 2.2, 용점 179℃, 말단 아미노기 농도 22 μ mol/g, 우베코산 가부시킴가이샤 제
- [0153] PA12 (3): 폴리아미드 12, 상대 점도 2.5, 용점 178℃, 말단 아미노기 농도 23 μ mol/g, 우베코산 가부시킴가이샤 제
- [0154] PA12 (4): 폴리아미드 12, 상대 점도 1.9, 용점 179℃, 말단 아미노기 농도 27 μ mol/g, 우베코산 가부시킴가이샤 제
- [0155] PA6: 폴리아미드 6, 상대 점도 2.6, 용점 220℃, 말단 아미노기 농도 36 μ mol/g, 우베코산 가부시킴가이샤 제
- [0156] 유리 섬유 (1): CSG 3J-820, E-유리, 커트 길이 3mm, 단면 형상:편평형 짧은 직경 5 μ m×긴 직경 20 μ m(카탈로그 값), 결합제 성분: 우레탄(닛토 보세키사제)
- [0157] 유리 섬유 (2): ECS 03T-920EW, E-유리, 커트 길이 3mm, 단면 형상:편평형 짧은 직경 7 μ m×긴 직경 28 μ m(카탈로그 값), 결합제 성분: 우레탄+산 공중합물(닛폰 덴키 가라스사제)
- [0158] 유리 섬유 (3): HP3610XM, R-유리, 커트 길이 3mm, 단면 형상:원형 평균 섬유 직경 10 μ m(카탈로그 값), 결합제 성분: 우레탄 및 산 공중합물(닛폰 덴키 가라스사제)
- [0159] 가교제 및 무기 충전제: WH-60(등록 상표)(미쓰비시 케미컬사제) 본 제품 중에 가교제인 트리알릴이소시아누레이트릴 중량비 60%를 포함하고, 나머지 중량비 40%는 무기 충전제이다.
- [0160] 내열제: 요오드화 제1 구리, 요오드화칼륨의 1:6 혼합물
- [0161] 결정화 촉진제(무기 충전제): 마이크로에이스(등록 상표) L-1, 평균 입형 D50: 5 μ m(닛폰 탈크사제)

표 1

				실시에 1	실시에2	실시에3	실시에4	비교예1	비교예 2	비교예3	비교예4	비교예 5	
조성	폴리아미드 수지	PA12 (1)	질량 %	59.9	59.9	59.9	-	-	-	-	-	-	
		PA12 (2)		-	-	-	66.0	52.5	-	69.5	-	-	
		PA12 (3)		-	-	-	-	-	59.5	-	-	-	
		PA12 (4)		-	-	-	-	-	-	-	-	96.8	
	유리 섬유	PA6		-	-	-	-	-	-	-	69.5	-	
		유리 섬유 (1)		30.0	-	-	30.0	40.0	40.0	30.0	30.0	0.0	
		유리 섬유 (2)		-	30.0	-	-	-	-	-	-	-	
	무기 충전제	유리 섬유 (3)		-	-	30.0	-	-	-	-	-	-	
		가교제		3.6	3.6	3.6	1.4	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2
	가교제	트리알릴이소시아누레이트		5.3	5.3	5.3	2.1	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0
	내열제			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-
결정화 촉진제		0.7	0.7	0.7	-	-	-	-	-	-	-		
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
전자선 조사 전	융점	℃	179	179	179	179	179	179	178	179	220	179	
	밀도	g/cm³	1.24	1.24	1.24	1.24	1.34	1.34	1.34	1.24	1.36	1.02	
	인장 강도	MPa	123	122	131	122	138	144	120	184	45		
	인장 파괴 변형	%	7	6	8	7	6	7	8	3	>100		
	굽힘 강도	MPa	187	189	198	181	206	209	180	270	60		
	굽힘 탄성률	MPa	7,250	7,280	8,050	6,370	9,040	8,500	5,800	8,600	1,500		
	사르피 충격 강도	kJ/m²	19	21	24	23	25	28	26	16	3		
	로크웰 경도(M 스케일)	-	61	60	60	58	78	73	60	93	-		
	흡수율	%	0.71	0.76	0.88	0.70	0.60	0.60	0.90	4.70	1.30		
전자선 조사 후	융점	℃	179	179	179	179	179	179	179	179	220	179	
	밀도	g/cm³	1.26	1.26	1.26	1.25	1.36	1.35	1.24	-	1.02		
	인장 강도	MPa	134	131	139	125	145	144	122	-	50		
	인장 파괴 변형	%	5	5	6	6	5	6	7	-	>100		
	굽힘 강도	MPa	207	203	215	189	213	210	182	-	65		
	굽힘 탄성률	MPa	8,160	8,110	8,470	6,720	9,810	8,610	5,930	-	1,600		
	사르피 충격 강도	kJ/m²	17	18	21	21	24	26	25	-	3		
	로크웰 경도(M 스케일)	-	74	73	71	64	80	74	62	-	-		
	흡수율	%	0.68	0.73	0.85	0.68	0.58	0.60	0.90	-	1.30		
총합 평가			○	○	○	○	×	×	×	×	×		

[0162]

[0163]

실시에 1 내지 5와 비교예 1을 비교하면, 본 발명의 범위보다 폴리아미드 수지의 양이 적고, 유리 섬유의 양이 많으면, 전자선 조사의 전에도 후에도, 밀도가 높아지는 것을 알 수 있다.

[0164]

실시에 1 내지 5와 비교예 2를 비교하면, 가교제를 포함하지 않고, 본 발명의 범위보다 유리 섬유의 양이 많으면, 전자선 조사의 전에도 후에도, 밀도가 높아지는 것을 알 수 있다.

[0165]

실시에 1 내지 5와 비교예 3을 비교하면, 가교제를 포함하지 않으면, 전자선 조사의 전에도 후에도, 굽힘 강도 및 굽힘 탄성률의 값이 낮아지는 것을 알 수 있다.

[0166]

실시에 1 내지 5와 비교예 4를 비교하면, 폴리아미드 수지로서 폴리아미드 6을 사용하면, 전자선 조사 전의 밀도가 높음과 함께, 흡수율이 높아지는 것을 알 수 있다.

[0167]

실시에 1 내지 5와 비교예 5를 비교하면, 유리 섬유를 포함하지 않으면, 전자선 조사의 전에도 후에도, 굽힘 강도 및 굽힘 탄성률의 값이 낮아짐과 함께, 흡수율이 높아지는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0168]

폴리아미드 수지 조성물은, 사출 성형에 의한 사출 성형체, 압출 성형에 의한 압출 성형체, 블로우 성형에 의한 블로우 성형체, 회전 성형에 의한 회전 성형체로서 사용할 수 있다. 이들의 성형체 및 그의 가교체는, 특히 자동차 부품, 미끄럼 이동 부품 또는 전기·전자 부품에 적합하게 사용된다.