



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117916319 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 19

(21) 申请号 202280059052.9

(22) 申请日 2022.08.24

(30) 优先权数据

2021-142065 2021.09.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/031845 2022.08.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/032780 JA 2023.03.09

(71) 申请人 UBE株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 安井哲也 隣雅也 荒川诚一

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08L 77/06 (2006.01)

C08K 5/3477 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

聚酰胺树脂组合物

(57) 摘要

提供拉伸特性、弯曲特性和耐冲击性之类的机械特性良好、吸水率低的聚酰胺树脂组合物。本发明的聚酰胺树脂组合物在聚酰胺树脂组合物100质量%中包含：脂肪族聚酰胺树脂(A) 55~78质量%、玻璃纤维(B) 20~35质量%、交联剂(C) 1~9质量%、耐热剂(D) 0.1~1.5质量%、以及除玻璃纤维以外的无机填充材料(E) 0~6质量%，前述脂肪族聚酰胺树脂(A)的相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6。

1. 一种聚酰胺树脂组合物,其在聚酰胺树脂组合物100质量%中包含:脂肪族聚酰胺树脂(A) 55~78质量%、玻璃纤维(B) 20~35质量%、交联剂(C) 1~9质量%、耐热剂(D) 0.1~1.5质量%、以及除玻璃纤维以外的无机填充材料(E) 0~6质量%,

所述脂肪族聚酰胺树脂(A)的相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂组合物,其中,所述脂肪族聚酰胺树脂(A)按照ISO 11357-3测得的熔点为170~210℃。

3. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂组合物,其中,所述脂肪族聚酰胺树脂(A)为选自如下的均聚物和共聚物组成的组中的至少1种,所述均聚物为选自由聚十二烷二酰壬二胺(聚酰胺912)、聚癸二酰癸二胺(聚酰胺1010)、聚十二烷二酰癸二胺(聚酰胺1012)、聚十二烷二酰十二烷二胺(聚酰胺1212)、聚十一烷酰胺(聚酰胺11)和聚十二烷酰胺(聚酰胺12)组成的组中的至少1种均聚物,所述共聚物为选自由聚酰胺6/12共聚物和聚酰胺6/66/12共聚物组成的组中的至少1种共聚物。

4. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂组合物,其中,所述交联剂(C)为选自由氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三甲基烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基苯膦酸酯中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂组合物,其中,所述耐热剂(D)为无机系耐热剂。

6. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂组合物,其中,所述玻璃纤维(B)利用表面处理剂和/或粘结剂进行了表面处理。

7. 权利要求1~6中任一项所述的聚酰胺树脂组合物的成形体。

8. 一种聚酰胺树脂组合物交联体,其是对权利要求7所述的聚酰胺树脂组合物的成形体照射活性能量射线而得到的。

9. 根据权利要求8所述的聚酰胺树脂组合物交联体,其密度为1.20~1.28g/ml。

聚酰胺树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺树脂组合物。

背景技术

[0002] 聚酰胺树脂具有优异的机械特性、耐热性、耐化学药品性,因此作为工程塑料广泛用于汽车部件、机械部件、滑动部件、电气电子部件等。

[0003] 在用于这些用途时,为了提高滑动性、强度,已知在聚酰胺树脂中配混有交联剂的聚酰胺树脂组合物(例如参照专利文献1和专利文献2)。

[0004] 在专利文献1和2中,作为聚酰胺树脂,使用了聚酰胺46、聚酰胺66、聚酰胺6、聚酰胺9T、聚酰胺6/11等。

[0005] 另外,在专利文献1和专利文献2中,对聚酰胺树脂组合物照射活性能量射线而使交联剂交联,提高了上述滑动性、强度。

[0006] 另一方面,专利文献3中公开了一种聚酰胺树脂组合物,其包含交联剂,并且在不直接照射活性能量射线的情况下蠕变特性得到改善。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2015-209512号公报

[0010] 专利文献2:日本特许6283453号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2003-327634号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 专利文献1和2中,作为聚酰胺树脂使用的树脂的熔点高,因此在制作成形体时的成形加工性存在问题。

[0014] 专利文献3中,机械特性尚有提高的余地。

[0015] 因此,本发明的课题在于,提供拉伸特性、弯曲特性和耐冲击性之类的机械特性良好、吸水率低、密度不过高的聚酰胺树脂组合物。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明例如为以下的[1]~[8]。

[0018] [1]一种聚酰胺树脂组合物,其在聚酰胺树脂组合物100质量%中包含:脂肪族聚酰胺树脂(A)55~78质量%、玻璃纤维(B)20~35质量%、交联剂(C)1~9质量%、耐热剂(D)0.1~1.5质量%、以及除玻璃纤维以外的无机填充材料(E)0~6质量%,

[0019] 前述脂肪族聚酰胺树脂(A)的相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6。

[0020] [2]根据[1]所述的聚酰胺树脂组合物,其中,前述脂肪族聚酰胺树脂(A)按照ISO 11357-3测得的熔点为170~210℃。

[0021] [3]根据[1]或[2]所述的聚酰胺树脂组合物,其中,前述脂肪族聚酰胺树脂(A)为

选自如下的均聚物和共聚物组成的组中的至少1种,所述均聚物为选自由聚十二烷二酰壬二胺(聚酰胺912)、聚癸二酰癸二胺(聚酰胺1010)、聚十二烷二酰癸二胺(聚酰胺1012)、聚十二烷二酰十二烷二胺(聚酰胺1212)、聚十一烷酰胺(聚酰胺11)和聚十二烷酰胺(聚酰胺12)组成的组中的至少1种均聚物,所述共聚物为选自由聚酰胺6/12共聚物和聚酰胺6/66/12共聚物组成的组中的至少1种共聚物。

[0022] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其中,上述交联剂(C)为选自由氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三甲基烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基苯膦酸酯(diallyl benzenephosphonate)中的至少一种。

[0023] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其中,前述耐热剂(D)为无机系耐热剂。

[0024] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其中,前述玻璃纤维(B)利用表面处理剂和/或粘结剂进行了表面处理。

[0025] [7][1]~[6]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物的成型体。

[0026] [8]一种聚酰胺树脂组合物交联体,其是对[7]的聚酰胺树脂组合物的成型体照射活性能量射线而得到的。

[0027] [9]根据[8]所述的聚酰胺树脂组合物交联体,其密度为1.20~1.28g/ml。

[0028] 发明的效果

[0029] 本发明的聚酰胺树脂组合物的拉伸特性、弯曲特性和耐冲击性之类的机械特性良好,吸水率低,密度不过高。

具体实施方式

[0030] 本发明的聚酰胺树脂组合物在聚酰胺树脂组合物100质量%中包含:脂肪族聚酰胺树脂(A)55~78质量%、玻璃纤维(B)20~35质量%、交联剂(C)1~9质量%、耐热剂(D)0.1~1.5质量%、以及除玻璃纤维以外的无机填充材料(E)0~6质量%,前述脂肪族聚酰胺树脂(A)的相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6。

[0031] 需要说明的是,上述含量是将记载值的后1位四舍五入而得到的值。

[0032] <脂肪族聚酰胺树脂(A)>

[0033] 聚酰胺树脂组合物包含脂肪族聚酰胺树脂(A)。脂肪族聚酰胺树脂(A)的相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6。

[0034] 作为脂肪族聚酰胺树脂,可列举出脂肪族均聚聚酰胺树脂和脂肪族共聚聚酰胺树脂。脂肪族均聚聚酰胺树脂为由源自脂肪族单体的1种结构单元形成的聚酰胺树脂。脂肪族均聚聚酰胺树脂可以由1种内酰胺和作为该内酰胺的水解物的氨基酸中的至少一者形成,也可以由1种二胺与1种二羧酸的组合来形成。脂肪族共聚聚酰胺树脂为由源自脂肪族单体的2种以上的结构单元形成的聚酰胺树脂。脂肪族共聚聚酰胺树脂为选自由二胺与二羧酸的组合、内酰胺和氨基酸组成的组中的2种以上的共聚物。此处,对于二胺与二羧酸的组合而言,以1种二胺与1种二羧酸的组合的形式视作1种单体。

[0035] 脂肪族聚酰胺树脂(A)具体而言,可优选列举出:相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6的脂肪族均聚聚酰胺;仅使用形成相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6的脂肪族聚酰胺的原料单体(结构重复单元)的脂肪族聚酰胺共聚物;将形成相对于1个酰胺基的

平均碳原子数大于6的脂肪族聚酰胺的原料单体(结构重复单元)作为至少一个成分,至少一个成分使用形成相对于1个酰胺基的平均碳原子数为6以下的脂肪族聚酰胺的原料单体(构成重复单元),聚酰胺树脂整体的相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6的脂肪族聚酰胺共聚物。

[0036] 关于相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6的脂肪族均聚酰胺树脂,在聚酰胺的结构单元源自内酰胺和氨基酸的情况下,是指结构单元中所含的全部碳原子数大于6。结构单元源自二胺与二羧酸的组合的情况下,是指二胺中所含的总碳原子数与二羧酸中所含的总碳原子数之和除以2所得的值大于6。即,平均碳原子数也包含酰胺基的碳原子数。

[0037] 相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6的脂肪族共聚聚酰胺树脂是指:如上那样地求出构成共聚物的各结构单元的相对于1个酰胺基的碳原子数,将共聚物中的各结构单元的摩尔浓度乘以各结构单元的相对于1个酰胺基的碳原子数而得到的值的共聚物中的平均碳原子数大于6。

[0038] 从成形加工性和机械特性的观点出发,脂肪族聚酰胺树脂(A)的相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6,优选为7~12,更优选为10~12。

[0039] 从成形加工性和机械特性的观点出发,脂肪族聚酰胺树脂(A)的熔点优选为170~210℃,更优选为175~200℃。

[0040] 关于熔点,按照ISO 11357-3,使用差示扫描量热测定装置,将试样加热至预想的熔点以上的温度,接着,将该试样以每分钟10℃的速度降温并冷却至30℃,保持该状态放置约1分钟后,以每分钟20℃的速度升温,将由此测定的溶解曲线的峰值的温度作为熔点。

[0041] 关于脂肪族聚酰胺树脂(A)的末端氨基浓度,以使其溶解于苯酚与甲醇的混合溶剂并通过中和滴定而求出的末端氨基浓度计,优选为20μmol/g以上的范围,更优选为20μmol/g以上且60μmol/g以下的范围,特别优选为25μmol/g以上且35μmol/g以下的范围。若为上述范围,则能够充分得到成形加工性、机械特性。

[0042] 作为相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6的脂肪族均聚聚酰胺树脂,可列举出聚庚内酰胺(聚酰胺7)、聚十一内酰胺(聚酰胺11)、聚月桂内酰胺(聚酰胺12)、聚十二烷二酰丁二胺(聚酰胺412)、聚己二酰戊二胺(聚酰胺56)、聚壬二酰戊二胺(聚酰胺59)、聚癸二酰戊二胺(聚酰胺510)、聚十二烷二酰戊二胺(聚酰胺512)、聚辛二酰己二胺(聚酰胺68)、聚壬二酰己二胺(聚酰胺69)、聚癸二酰己二胺(聚酰胺610)、聚十一烷二酰己二胺(聚酰胺611)、聚十二烷二酰己二胺(聚酰胺612)、聚十四烷二酰己二胺(聚酰胺614)、聚十六烷二酰己二胺(聚酰胺616)、聚十八烷二酰己二胺(聚酰胺618)、聚己二酰壬二胺(聚酰胺96)、聚辛二酰壬二胺(聚酰胺98)、聚壬二酰壬二胺(聚酰胺99)、聚癸二酰壬二胺(聚酰胺910)、聚十二烷二酰壬二胺(聚酰胺912)、聚己二酰癸二胺(聚酰胺106)、聚辛二酰癸二胺(聚酰胺108)、聚壬二酰癸二胺(聚酰胺109)、聚癸二酰癸二胺(聚酰胺1010)、聚十二烷二酰癸二胺(聚酰胺1012)、聚己二酰十二烷二胺(聚酰胺126)、聚辛二酰十二烷二胺(聚酰胺128)、聚壬二酰十二烷二胺(聚酰胺129)、聚癸二酰十二烷二胺(聚酰胺1210)、聚十二烷二酰十二烷二胺(聚酰胺1212)、聚酰胺122等。

[0043] 作为相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6的脂肪族共聚聚酰胺树脂,在使用多种形成相对于1个酰胺基的平均碳原子数大于6的脂肪族均聚聚酰胺树脂的原料单体得到的共聚物的基础上,可列举出己内酰胺/六亚甲基二氨基壬二酸共聚物(聚酰胺6/69)、己内

酰胺/六亚甲基二氨基癸二酸共聚物(聚酰胺6/610)、己内酰胺/六亚甲基二氨基十一烷二羧酸共聚物(聚酰胺6/611)、己内酰胺/六亚甲基二氨基十二烷二羧酸共聚物(聚酰胺6/612)、己内酰胺/氨基十一烷酸共聚物(聚酰胺6/11)、己内酰胺/月桂内酰胺共聚物(聚酰胺6/12)、己内酰胺/六亚甲基二氨基己二酸/月桂内酰胺共聚物(聚酰胺6/66/12)、己内酰胺/六亚甲基二氨基己二酸/六亚甲基二氨基癸二酸共聚物(聚酰胺6/66/610)、己内酰胺/六亚甲基二氨基己二酸/六亚甲基二氨基十二烷二羧酸共聚物(聚酰胺6/66/612)等。

[0044] 其中,从抑制吸水率的观点出发,脂肪族聚酰胺树脂(A)优选为选自如下的均聚物和共聚物组成的组中的至少1种,所述均聚物为选自由聚十二烷二酰壬二胺(聚酰胺912)、聚癸二酰癸二胺(聚酰胺1010)、聚十二烷二酰癸二胺(聚酰胺1012)、聚十二烷二酰十二烷二胺(聚酰胺1212)、聚十一烷酰胺(聚酰胺11)和聚十二烷酰胺(聚酰胺12)组成的组中的至少1种均聚物,所述共聚物为选自由聚酰胺6/12共聚物和聚酰胺6/66/12共聚物组成的组中的至少1种共聚物,更优选为聚十二烷酰胺(聚酰胺12)。

[0045] 在聚酰胺树脂组合物100质量%中以55~78质量%、优选为58~70质量%包含脂肪族聚酰胺树脂(A)。脂肪族聚酰胺树脂(A)的含有比例少于上述范围时,成形加工困难,多于上述范围时,无法充分发挥机械特性。

[0046] <玻璃纤维(B)>

[0047] 聚酰胺树脂组合物包含玻璃纤维(B)。

[0048] 纤维是指纤维长度为0.3mm以上且长径比(纤维长度/直径之比)为10以上的形状。聚酰胺树脂组合物中的玻璃纤维(B)如后所述,包含玻璃纤维(B)因熔融混炼而折断得到的玻璃纤维。因此,聚酰胺树脂组合物中的玻璃纤维(B)的含量也包括折断而结果不符合本说明书的“纤维”的定义的玻璃纤维。聚酰胺树脂组合物中的玻璃纤维(B)的含量与原料的玻璃纤维的配混量一致。

[0049] 玻璃纤维(B)可以利用表面处理剂和/或粘结剂进行表面处理。进而,为了提高作业性,也可以利用这些表面处理剂进行集束和/或颗粒化。作为表面处理剂、粘结剂,可列举出硅烷偶联剂、钛系偶联剂、铝系偶联剂、氧化锆系偶联剂等各种偶联剂;水玻璃、甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、淀粉、聚乙烯醇、丙烯酸系树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚乙酸乙烯酯、聚氨酯树脂、环氧系化合物、异氰酸酯系化合物、胶体二氧化硅、胶体氧化铝、脂肪酸、表面活性剂等。表面处理剂和粘结剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0050] 表面处理剂和粘结剂可以预先应用于玻璃纤维(B)并使其干燥而实施表面处理或集束处理,或者可以在制备树脂组合物时与玻璃纤维(B)同时添加。

[0051] 作为原料的玻璃纤维,可以使用平均纤维直径为3~23 μm 的玻璃纤维。从由组合物形成的成形体的尺寸稳定性和机械特性的观点出发,平均纤维直径优选为6~23 μm ,例如可以使用平均纤维直径为10~23 μm 的玻璃纤维。

[0052] 玻璃纤维可以单独使用,也可以组合使用2种以上。也可以使用2种以上的平均纤维直径不同的玻璃纤维。作为玻璃纤维直径的组合,例如可列举出(B1)平均纤维直径6~11 μm 的玻璃纤维与(B2)平均纤维直径13~25 μm 的玻璃纤维的组合。

[0053] 原料的玻璃纤维长度(切割长度)没有特别限定,可以使用切割成1mm~50mm的短切纤维,从生产率的观点出发,更优选为3mm~10mm。

[0054] 聚酰胺树脂组合物中的玻璃纤维的平均纤维长度没有特别限定,优选为 $50\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$,从机械特性的观点和使玻璃纤维充分解纤并均匀地分散于材料中的方面出发,更优选为 $100\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$,进一步优选大于 $200\mu\text{m}$ 且为 $400\mu\text{m}$ 以下。

[0055] 上述玻璃纤维的平均纤维直径、原料的玻璃纤维长度(切割长度)的值是与聚酰胺熔融混炼前的值。聚酰胺树脂组合物中的玻璃纤维的平均纤维长度的值是与聚酰胺一起熔融混炼后的值。熔融混炼后的值是考虑到在聚酰胺组合物的制造工序中,在原料的熔融混炼时,玻璃纤维至少一部分折断而分散于组成中的情况下的值。

[0056] 原料的玻璃纤维的平均纤维直径、原料的玻璃纤维长度(切割长度)可以使用光学显微镜进行观察。原料的玻璃纤维(B)的平均纤维直径、原料的玻璃纤维长度(切割长度)可以为目录值。

[0057] 关于聚酰胺树脂组合物中的玻璃纤维的平均纤维长度,可以使用溶剂使聚酰胺树脂从聚酰胺树脂组合物中溶解并与玻璃纤维分离后,用光学显微镜观察。使用图像分析软件,从所观察的图像中测定任意选择的约1000根玻璃纤维长度,求出其平均值,作为平均纤维长度。

[0058] 作为玻璃纤维的市售品,可列举出日本电气硝子株式会社的制品名ECS 03T-249、ECS 03T-249H、ECS 03T-275、ECS 03T-275H、ECS 03T-289、ECS 03T-289H、ECS 03T-289DE、ECS 03T-920EW、HP3610 XM、日东纺绩株式会社的制品名CS 3DE-456S、CSG 3J-820、CSG 3PA-820S、CS 3SH-223、CS 3PE-454等。

[0059] 在聚酰胺树脂组合物100质量%中,以20~35质量%、优选为25~33质量%包含玻璃纤维(B)。若玻璃纤维(B)的配混量少于上述范围,则机械特性差。若玻璃纤维(B)的配混量多于上述范围,则有时成形加工性变得困难。

[0060] <交联剂(C)>

[0061] 聚酰胺树脂组合物包含交联剂(C)。

[0062] 作为交联剂(C),可举出多官能丙烯酸系单体、多官能烯丙基系单体、以及它们的混合单体等。若进一步列举具体例,则例如作为多官能丙烯酸系单体,通常为环氧乙烷改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、EO改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、PO改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、三(甲基丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯以及它们的混合物。特别是三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯(三(2-羟基乙基)异氰脲酸的三丙烯酸酯)的皮肤刺激性低,可以优选使用。

[0063] 另外,作为多官能烯丙基系单体,例如有氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三甲基烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基苯膦酸酯以及它们的混合物等。

[0064] 这些之中,从基于电子射线照射的交联容易度的观点出发,优选为选自由氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三甲基烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基苯膦酸酯中的至少一种。

[0065] 交联剂可以根据需要添加引发剂、催化剂、稳定剂等。这些引发剂、催化剂、稳定剂等可以添加到交联剂中,也可以添加到聚酰胺树脂中。

[0066] 在聚酰胺树脂组合物100质量%中,以1~9质量%、优选为2~7质量%、更优选为3~6质量%包含交联剂(C)。交联剂(C)的配混量少于上述范围时,交联状态不充分,拉伸强度、拉伸模量等强度差。交联剂(C)的配混量多于上述范围时,会对伸长率、冲击强度等耐冲击性造成不良影响。

[0067] <耐热剂(D)>

[0068] 聚酰胺树脂组合物包含耐热剂。

[0069] 作为耐热剂,可以使用能够提高成形体的耐热性、耐抗氧化性的物质,可以根据其目的而使用有机系、无机系的耐热剂,优选无机系耐热剂。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0070] (1) 有机系耐热剂

[0071] 作为有机系耐热剂,可列举出酚系化合物、磷系化合物、硫系化合物、氮系化合物等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0072] (酚系化合物)

[0073] 作为酚系化合物,可优选列举出受阻酚系化合物。本说明书中,受阻酚是指在酚的羟基的邻位(以下也称为“o位”)具有取代基的化合物。作为o位的取代基,没有特别限定,可列举出烷基、烷氧基、氨基、卤素等。这些之中,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基等烷基,更优选为大体积的异丙基、仲丁基、异丁基、叔丁基,最优选为叔丁基。此外,o位优选酚的相对于羟基的两个o位均具有取代基。

[0074] 在o位具有叔丁基的受阻酚具体而言,可列举出N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、亚乙基双(氧亚乙基)双[3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯]、3,9-双[2-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为这些耐热剂的市售品,可列举出“Irganox(注册商标)1010”(BASF公司)、“Sumilizer(注册商标)GA-80”(住友化学公司)。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0075] (磷系化合物)

[0076] 作为磷系化合物,优选为受阻酚的亚磷酸酯化合物、受阻酚的次磷酸酯化合物,更优选为o位具有叔丁基的受阻酚的亚磷酸酯化合物、o位具有叔丁基的受阻酚的次磷酸酯化合物,进一步优选为o位具有叔丁基的受阻酚的亚磷酸酯化合物。o位具有叔丁基的受阻酚的亚磷酸酯化合物具体而言,可列举出三(2,4-二叔丁基苯基)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。o位具有叔丁基的受阻酚的次磷酸酯化合物具体而言,可列举出以p,p,p',p'-四(2,4-二叔丁基苯氧基)-4,4'-联苯二膦作为主成分的联苯、三氯化磷和2,4-二叔丁基苯酚的反应产物。作为这些耐热剂的市售品,可举出“Irgafos(注册商标)168”(BASF公司)、“Hostanox(注册商标)P-EPQ”(Clariant Chemicals公司)。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0077] (硫系化合物)

[0078] 作为硫系化合物,可列举出3,3'-硫代二丙酸二硬脂酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、双十二烷基(3,3'-硫代二丙酸酯)。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0079] (氮系化合物)

[0080] 作为氮系化合物,可列举出三聚氰胺、三聚氰胺氰脲酸酯、苯胍胺、二羟甲基脲、氰脲酸。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0081] 作为有机系耐热剂,从材料的着色的观点出发,优选为酚系化合物和磷系化合物,更优选为受阻酚系化合物。

[0082] (2) 无机系耐热剂

[0083] 作为耐热剂的无机系耐热剂的种类,为铜化合物、卤化钾,作为铜化合物,可列举出碘化亚铜、溴化亚铜、溴化铜、铜乙酸盐等。从耐热性和抑制金属腐蚀的观点出发,优选为碘化亚铜。卤化钾可列举出碘化钾、溴化钾、氯化钾等。从耐热性和无机耐热剂的长期稳定性的观点出发,优选为碘化钾和/或溴化钾。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。例如,可优选列举出碘化亚铜与碘化钾和/或溴化钾的组合。

[0084] 进而,若组合使用三聚氰胺、三聚氰胺氰脲酸酯、苯胍胺、二羟甲基脲或氰脲酸等含氮化合物,则更有效。

[0085] 在聚酰胺树脂组合物100质量%中,以0.1~1.5质量%、更优选为0.2~1.3质量%、进一步优选为0.3~1.2质量%包含耐热剂(D)。若耐热剂的配混量少于上述范围,则有导致成形体的热劣化的担心,若多于上述范围,则有可能从成形体渗出。

[0086] <除玻璃纤维以外的无机填充材料(E)>

[0087] 聚酰胺树脂组合物优选包含除玻璃纤维以外的无机填充材料作为任选成分。

[0088] 作为无机填充材料,例如可列举出硅灰石、钛酸钙晶须、氧化锌晶须、碳纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、陶瓷纤维、石棉纤维、石膏纤维、金属纤维等、绢云母、高岭土、云母、粘土、膨润土、石棉、滑石、硅酸铝等硅酸盐、蒙脱石、合成云母等膨润性的层状硅酸盐、氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化锆、氧化钛、氧化铁等金属化合物、碳酸钙、碳酸镁、白云石等碳酸盐、硫酸钙、硫酸钡等硫酸盐、玻璃鳞片、玻璃珠、陶瓷珠、氮化硼、碳化硅、磷酸钙和二氧化硅,优选为选自由二氧化硅、滑石和玻璃研磨纤维组成的组中的至少1种。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0089] 滑石的平均粒径优选为1~20 μm ,更优选为2~15 μm 。滑石的平均粒径是基于激光衍射/散射法的粒径分布测定方法的平均粒径。作为测定装置,可列举出株式会社岛津制作所制的激光衍射式粒度分布测定装置SALD-7000。使用市售品作为滑石的情况下,滑石的平均粒径采用市售品的目录值。

[0090] 玻璃研磨纤维的平均纤维长度在将各纤维粉碎后测定,优选为10~200 μm ,更优选为30~150 μm 。平均纤维长度例如可以通过玻璃纤维长度测定机求出,在使用市售品作为玻璃研磨纤维的情况下,采用市售品的目录值。玻璃研磨纤维的纤维直径优选为2~30 μm ,更优选为5~15 μm 。玻璃研磨纤维的纤维直径例如可以使用光学显微镜观察等,通过图像解析装置而求出,在使用市售品作为玻璃研磨纤维的情况下,采用市售品的目录值。

[0091] 在聚酰胺树脂组合物100质量%中,以0~6质量%、优选为0.5~5质量%、更优选为1~4质量%包含除玻璃纤维以外的无机填充材料(E)。除玻璃纤维以外的无机填充材料(E)的含有比例在上述范围内时,成形体的机械特性变得良好。

[0092] 聚酰胺树脂组合物可根据目的等而适当含有染料、颜料、颗粒状增强物、增塑剂、抗氧化剂、发泡剂、耐候剂、结晶成核剂、结晶促进剂、润滑剂、抗静电剂、阻燃剂、阻燃助剂、

着色剂等功能性赋予剂等作为任选成分。其中,对于也作为无机填充材料发挥功能的成分,在本发明中包含在无机填充材料中。对于作为耐热剂发挥功能的材料,包含在耐热剂中。

[0093] 在聚酰胺树脂组合物100质量%中,可以以优选为0.01~1质量%、更优选为0.05~0.5质量%包含任意的添加剂。

[0094] 聚酰胺树脂组合物可以包含除脂肪族聚酰胺树脂(A)以外的热塑性树脂。从机械特性、成形加工性的观点出发,在聚酰胺树脂组合物100质量%中,除脂肪族聚酰胺树脂(A)以外的热塑性树脂优选为2质量%以下,更优选低于0.1质量%,进一步优选不包含。

[0095] <聚酰胺树脂组合物的制造方法>

[0096] 聚酰胺树脂组合物的制造方法没有特别限定,例如可以应用以下的方法。

[0097] 脂肪族聚酰胺树脂(A)、玻璃纤维(B)、交联剂(C)、耐热剂(D)和其他任选成分的混合可使用单螺杆、双螺杆的挤出机、班伯里密炼机、捏合机和混合辊等通常公知的熔融混炼机。例如可以使用如下的任一种方法:使用双螺杆挤出机将全部的原材料配混后进行熔融混炼的方法;将一部分原材料配混后进行熔融混炼,进而配混剩余的原材料并进行熔融混炼的方法;或者,将一部分原材料配混后,在熔融混炼中使用侧给料机来混合剩余的原材料的方法等。

[0098] [聚酰胺树脂组合物的成型体及其用途]

[0099] 聚酰胺树脂组合物可以适宜地用于基于注射成形的注射成型体、基于挤出成形的挤出成型体、基于吹塑成形的吹塑成型体、基于旋转成形的旋转成型体的制造。聚酰胺树脂组合物的注射成形性良好,因此能够更适宜地用于基于注射成形的注射成型体。

[0100] 对于由聚酰胺树脂组合物制造基于注射成形的注射成型体的方法,没有特别限定,可以利用公知的方法。例如可参考按照ISO294-1的方法。

[0101] 对于通过挤出成形由聚酰胺树脂组合物制造挤出成型体的方法,没有特别限定,可以利用公知的方法。

[0102] 另外,也可以与聚乙烯等聚烯烃、其他热塑性树脂共挤出之后进行吹塑成形,得到多层结构体。此时,也可以在聚酰胺树脂组合物层与聚烯烃等其他热塑性树脂层之间设置粘接层。在多层结构体的情况下,本发明的聚酰胺树脂组合物可以用于外层、内层的任一者。

[0103] 对于通过吹塑成形由聚酰胺树脂组合物制造吹塑成型体的方法,没有特别限定,可以利用公知的方法。一般而言,使用通常的吹塑成形机来形成型坯后,实施吹塑成形即可。关于型坯形成时的优选树脂温度,优选在比聚酰胺树脂组合物的熔点高10℃~高70℃的温度范围内进行。

[0104] 对于由聚酰胺树脂组合物制造基于旋转成形的旋转成型体的方法,没有特别限定,可以利用公知的方法。例如可参考国际公开公报2019/054109中记载的方法。

[0105] 作为基于注射成形的注射成型体、基于挤出成形的挤出成型体、基于吹塑成形的吹塑成型体和基于旋转成形的旋转成型体,没有特别限定,以阻流板、进气管、进气歧管、谐振器、燃料罐、气罐、工作油罐、燃料填料管、燃料运输管道、其它各种软管/管/罐类等汽车构件、电动工具壳体、管道类等机械构件为首,可适宜地列举出罐、管、软管、薄膜等电气/电子构件、家庭/办公用品、建材相关构件、家具用构件等各种用途。

[0106] 另外,能够适宜地用于耐热性、耐寒性等温度环境大幅变动的环境中的使用的部

件,例如汽车等车辆领域中的齿轮、带等驱动部件、以及轮胎的胎侧、带束层等滑动部件。

[0107] 这些之中,可适宜地用于汽车部件、滑动部件或电气/电子部件。

[0108] 另外,聚酰胺树脂组合物的阻气性优异,因此可适宜地用于与高压气体接触的成形体,例如与高压气体接触的罐、管、软管、薄膜等。作为前述气体的种类,没有特别限定,可列举出氢气、氮气、氧气、氦气、甲烷、丁烷、丙烷等,优选为极性小的气体,特别优选为氢气、氮气、甲烷。

[0109] 另外,也可以与聚乙烯等聚烯烃、其他热塑性树脂共挤出之后进行吹塑成形,得到多层结构体。此时,也可以在聚酰胺树脂组合物层与聚烯烃等其它热塑性树脂层之间设置粘接层。在多层结构体的情况下,本发明的聚酰胺树脂组合物可以用于外层、内层的任一者。

[0110] 由聚酰胺树脂组合物形成的成形体的密度优选为1.20~1.28g/ml,更优选为1.22~1.26g/ml。

[0111] 密度处于上述范围时,成形体的机械特性良好。

[0112] <聚酰胺树脂组合物交联体>

[0113] 聚酰胺树脂组合物也优选对由聚酰胺树脂组合物形成的成形体照射活性能量射线,从而以聚酰胺树脂组合物交联体的形式使用。

[0114] 作为活性能量射线,可举出紫外线、电子射线、 α 射线、 β 射线、离子射线、粒子束、X射线、 γ 射线等,优选为紫外线、电子射线。

[0115] 紫外线的光源可以使用氙灯、低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、碳弧灯、钨灯等。照射时间可以根据具有聚合性不饱和键的化合物的种类、光聚合引发剂的种类、涂膜厚度、紫外线源等条件而适当改变。从操作性的观点出发,优选照射1~60秒。进而,为了结束固化反应,也可以在紫外线照射后进行加热处理。作为使本发明的组合物固化时使用的紫外线的照射量,从快速固化性、操作性的观点出发,优选为300~3000mJ/cm²。

[0116] 作为活性能量射线,也可以使用电子射线等。在通过电子射线进行固化的情况下,也可以不添加光聚合引发剂,优选使用具有100~500eV的能量的电子射线加速装置。

[0117] 对由聚酰胺树脂组合物形成的成形体照射电子射线后的聚酰胺树脂组合物交联体的密度优选为1.20~1.28g/ml,更优选为1.22~1.26g/ml。

[0118] 密度处于上述范围时,交联体的机械特性良好。

[0119] 关于聚酰胺树脂组合物交联体的用途,可列举出与上述聚酰胺树脂组合物的成形体的用途同样的用途。

[0120] 实施例

[0121] 以下,通过实施例和比较例更详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0122] 实施例、比较例和原料的数值通过以下方法测定。

[0123] <相对粘度>

[0124] 按照JIS K6920-2,使聚酰胺树脂1g溶解于96%的浓硫酸100ml,在25℃下测得的值。

[0125] <末端氨基浓度>

[0126] 使聚酰胺树脂溶解于苯酚与甲醇的混合溶剂中,利用中和滴定来求出。

[0127] <熔点>

[0128] 按照ISO 11357-3,使用差示扫描量热测定装置,将试样加热至预想的熔点以上的温度,接着,将该试样以每分钟10℃的速度降温并冷却至30℃,直接放置约1分钟后,以每分钟20℃的速度升温,将由此测定的熔解曲线的峰值的温度作为熔点。电子射线照射前的值低于200℃为合格,电子射线照射后的值低于200℃为合格。

[0129] <密度>

[0130] 按照ISO1183-3 (气体比重瓶法),使用对聚酰胺树脂组合物进行注射成形而得到的ISO TYPE-B型试验片进行测定,电子射线照射前的值低于1.28g/cm³为合格,电子射线照射后的值低于1.28g/cm³为合格。

[0131] <吸水率>

[0132] 将对聚酰胺树脂组合物进行注射成形而得到的ISO TYPE-A试验片在80℃的水中浸渍24小时,根据浸渍前后的试验片的质量差算出吸水率。电子射线照射前的值低于1.0%为合格,电子射线照射后的值低于1.0%为合格。

[0133] <机械特性>

[0134] 使用对聚酰胺树脂组合物和照射电子射线而得到的聚酰胺树脂组合物分别进行注射成形而得到的ISO TYPE-A型试验片和ISO TYPE-B型试验片,测定以下的机械特性。

[0135] (1) 拉伸强度和拉伸破坏应变

[0136] 按照ISO527,使用Instron制拉伸试验机型号5567在23℃下进行测定。

[0137] 关于拉伸强度,电子射线照射前的值大于120MPa为合格,电子射线照射后的值为125MPa以上为合格。

[0138] 关于拉伸破坏应变,电子射线照射前的值为8%以下为合格,电子射线照射后的值为6%以下为合格。

[0139] (2) 弯曲强度和弯曲模量

[0140] 通过按照ISO178的方法,使用Instron制拉伸试验机型号5567在23℃下进行测定。

[0141] 关于弯曲强度,电子射线照射前的值大于180MPa为合格,电子射线照射后的值大于185MPa为合格。

[0142] 关于弯曲模量,电子射线照射前的值大于6300MPa为合格,电子射线照射后的值大于6500MPa为合格。

[0143] (3) 夏比冲击强度

[0144] 按照ISO527-2/1A/50,使用Instron制拉伸试验机型号5567在23℃下进行测定。

[0145] 电子射线照射前的值为18kJ/m²以上为合格,电子射线照射后的值为17kJ/m²以上为合格。

[0146] (4) 洛氏硬度 (M标尺)

[0147] 按照ISO 6508-1,使用株式会社明石制作所制的电动数字洛氏硬度计型号ARD-P,在23℃下进行测定。

[0148] 电子射线照射前的值为55以上为合格,电子射线照射后的值为63以上为合格。

[0149] 根据以上的测定值,按照以下的基准进行综合评价。

[0150] ○:满足上述各测定值的全部合格基准

[0151] ×:在上述各测定值的合格基准中不满足1种以上。

[0152] [实施例1~4、比较例1~5]

[0153] 将表1中记载的各成分以双螺杆混炼机ZSK32-Mc、机筒直径32mm L/D47、机筒温度220℃、螺杆转速220rpm、排出量40kg/小时进行熔融混炼,制作目标聚酰胺树脂组合物粒料。通过上述方法,由得到的聚酰胺树脂组合物粒料制作试验片,用于电子射线照射前的评价。

[0154] 对电子射线照射前的评价中使用的试验片以电子射线100kGy、电子射线能量4.8MeV进行照射,用于电子射线照射后的评价。

[0155] 将结果示于表1。

[0156] 需要说明的是,表中的组成的单位为质量%,将树脂组合物整体设为100质量%。

[0157] 表1中记载的成分使用以下物质。

[0158] PA12(1):聚酰胺12、相对粘度2.2、熔点179℃、末端氨基浓度33 $\mu\text{mol/g}$ 、宇部兴产株式会社制

[0159] PA12(2):聚酰胺12、相对粘度2.2、熔点179℃、末端氨基浓度22 $\mu\text{mol/g}$ 、宇部兴产株式会社制

[0160] PA12(3):聚酰胺12、相对粘度2.5、熔点178℃、末端氨基浓度23 $\mu\text{mol/g}$ 、宇部兴产株式会社制

[0161] PA12(4):聚酰胺12、相对粘度1.9、熔点179℃、末端氨基浓度27 $\mu\text{mol/g}$ 、宇部兴产株式会社制

[0162] PA6:聚酰胺6、相对粘度2.6、熔点220℃、末端氨基浓度36 $\mu\text{mol/g}$ 、宇部兴产株式会社制

[0163] 玻璃纤维(1):CSG 3J-820、E-玻璃、切割长度3mm、截面形状:扁平形短径5 μm ×长径20 μm (目录值)、粘结剂成分:聚氨酯(日东纺绩株式会社制)

[0164] 玻璃纤维(2):ECS 03T-920EW、E-玻璃、切割长度3mm、截面形状:扁平形短径7 μm ×长径28 μm (目录值)、粘结剂成分:氨基甲酸酯+酸共聚物(日本电气硝子株式会社制造)

[0165] 玻璃纤维(3):HP3610XM、R-玻璃、切割长度3mm、截面形状:圆形平均纤维直径10 μm (目录值)、粘结剂成分:氨基甲酸酯和酸共聚物(日本电气硝子株式会社制造)

[0166] 交联剂和无机填充材料:WH-60(注册商标)(三菱化学公司制),在该产品中含有重量比60%的作为交联剂的异氰脲酸三烯丙酯,剩余的重量比40%为无机填充剂。

[0167] 耐热剂:碘化亚铜、碘化钾的1:6混合物

[0168] 结晶促进剂(无机填充材料):Microace(注册商标)L-1、平均粒形D50:5 μm (日本滑石公司制)

[0169] [表1]

[0170]

				实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	
组成	聚酰胺树脂	PA12 (1)	质量 %	59.9	59.9	59.9	-	-	-	-	-	-	
		PA12 (2)		-	-	-	66.0	52.5	-	69.5	-	-	
		PA12 (3)		-	-	-	-	-	59.5	-	-	-	
		PA12 (4)		-	-	-	-	-	-	-	-	96.8	
		PA6		-	-	-	-	-	-	-	69.5	-	
	玻璃纤维	玻璃纤维(1)		30.0	-	-	30.0	40.0	40.0	30.0	30.0	0.0	
		玻璃纤维(2)		-	30.0	-	-	-	-	-	-	-	
		玻璃纤维(3)		-	-	30.0	-	-	-	-	-	-	
	无机填充材料			3.6	3.6	3.6	1.4	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2
	交联剂	异氰脲酸三烯丙酯		5.3	5.3	5.3	2.1	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0
	耐热剂			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
	结晶促进剂			0.7	0.7	0.7	-	-	-	-	-	-	-
	合计			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
电子射线照射前	熔点		℃	179	179	179	179	179	178	179	220	179	
	密度		g/cm ³	1.24	1.24	1.24	1.24	1.34	1.34	1.24	1.36	1.02	
	拉伸强度		MPa	123	122	131	122	138	144	120	184	45	
	拉伸破坏应变		%	7	6	8	7	6	7	8	3	>100	
	弯曲强度		MPa	187	189	198	181	206	209	180	270	60	
	弯曲模量		MPa	7,250	7,280	8,050	6,370	9,040	8,500	5,800	8,600	1,500	
	夏比冲击强度		kJ/m ²	19	21	24	23	25	28	26	16	3	
	洛氏硬度 (M标尺)		-	61	60	60	58	78	73	60	93	-	
	吸水率		%	0.71	0.76	0.88	0.70	0.60	0.60	0.90	4.70	1.30	
	电子射线照射后	熔点		℃	179	179	179	179	179	179	179	220	179
密度		g/cm ³	1.26	1.26	1.26	1.25	1.36	1.35	1.24	-	1.02		
拉伸强度		MPa	134	131	139	125	145	144	122	-	50		
拉伸破坏应变		%	5	5	6	6	5	6	7	-	>100		
弯曲强度		MPa	207	203	215	189	213	210	182	-	65		
弯曲模量		MPa	8,160	8,110	8,470	6,720	9,810	8,610	5,930	-	1,600		
夏比冲击强度		kJ/m ²	17	18	21	21	24	26	25	-	3		
洛氏硬度 (M标尺)		-	74	73	71	64	80	74	62	-	-		
吸水率		%	0.68	0.73	0.85	0.68	0.58	0.60	0.90	-	1.30		
综合评价			○	○	○	○	×	×	×	×	×		

[0171] 对比实施例1～实施例5与比较例1可知,若聚酰胺树脂的量比本发明的范围少、玻璃纤维的量比本发明的范围多,则在电子射线照射之前和之后,密度均变高。

[0172] 对比实施例1～实施例5与比较例2可知,若不含交联剂、且玻璃纤维的量比本发明的范围多,则在电子射线照射之前和之后,密度均变高。

[0173] 对比实施例1～实施例5与比较例3可知,若不含交联剂,则在电子射线照射之前和之后,弯曲强度和弯曲模量的值均变低。

[0174] 对比实施例1～实施例5与比较例4可知,若使用聚酰胺6作为聚酰胺树脂,则电子射线照射前的密度高,并且吸水率变高。

[0175] 对比实施例1～实施例5与比较例5可知,若不包含玻璃纤维,则在电子射线照射之前和之后,弯曲强度和弯曲模量的值均变低,并且吸水率变高。

[0176] 产业上的可利用性

[0177] 聚酰胺树脂组合物可以用作基于注射成形的注射成型体、基于挤出成形的挤出成型体、基于吹塑成形的吹塑成型体、基于旋转成形的旋转成型体。这些成型体及其交联体特别适宜用于汽车部件、滑动部件或电气/电子部件。