



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0137927
(43) 공개일자 2022년10월12일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/00 (2006.01) C08K 3/16 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08L 77/00 (2013.01)
C08K 3/16 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7030018</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2021년02월03일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2022년08월30일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/003889</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2021/157605
국제공개일자 2021년08월12일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2020-017635 2020년02월05일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
유비이 가부시킴가이샤
일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반지
노 96</p> <p>(72) 발명자
이토, 도루
일본 7558633 야마구치켄 우베시 오아자 고구시
1978반지노 96 우베 고산 가부시킴가이샤 내</p> <p>후쿠이, 야스하루
일본 7558633 야마구치켄 우베시 오아자 고구시
1978반지노 96 우베 고산 가부시킴가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
장수길, 오현식, 이석재</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 성형품에 있어서 낮은 수소 가스 투과 계수를 갖고, 또한, 저온(-40℃)에서의 인장 파괴 공칭 변형이 양호한 폴리아미드 수지 조성물을 제공하고, 폴리아미드 수지(A), 내충격재(B) 및 무기 화합물(C)을 포함하는 폴리아미드 수지 조성물이며, 폴리아미드 수지(A)가 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)를 포함하고, 내충격재(B)의 100중량부에 대한, 무기 화합물(C)의 함유량이 1.60 내지 3.00중량부인 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/34 (2013.01)

C08L 2205/025 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아미드 수지(A), 내충격재(B) 및 무기 화합물(C)을 포함하는 폴리아미드 수지 조성물이며,
 폴리아미드 수지(A)가 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)를 포함하고,
 내충격재(B)의 100중량부에 대한, 무기 화합물(C)의 함유량이, 1.60 내지 3.00중량부인
 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 합계 100중량부에 대한 지방족 공
 중합 폴리아미드 수지(A-2)의 함유량이, 5.00 내지 40.00중량부인 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
 무기 화합물(C)이 할로겐화 금속(C-1)과 할로겐화 금속 이외의 무기 화합물(C-2)의 조합이며, 무기 화합물(C)의
 100중량부에 대한 할로겐화 금속(C-1)의 함유량이, 10 내지 90중량부인 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 무기 화합물(C)이 할로겐화 금속과 탈크를 포함하는 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
 JIS K 6920에 준하여, 96% 황산 중 농도 1중량%, 25℃에서 측정된 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)의 상대
 점도가 1.8 내지 5.0인 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
 JIS K 6920에 준하여, 96% 황산 중 농도 1중량%, 25℃에서 측정된 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 상
 대 점도가 1.8 내지 5.0인 폴리아미드 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리아미드 수지는, 가스 배리어성이 우수한 수지로서 알려져 있고, 각종 용도로서 가스 배리어성을 갖는 폴리
 아미드 수지 조성물이 요구되고 있다. 특허문헌 1에는, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/66 및 내충격재(무수 말레
 산 변성 EBR)를 포함하는 폴리아미드 수지 조성물이, 가스 배리어성이 우수하고, 저온에서의 내충격성이 우수한
 것이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는, 지방족 폴리아미드, 3종 이상의 모노머를 포함하는 지방족 공중합
 폴리아미드, 내충격재 및 산화 방지제를 포함하는 폴리아미드 수지가, 블로우 성형성이 우수한 용융 점도·기계
 물성·열용착성을 발현하는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2009-191871호 공보
(특허문헌 0002) 국제 공개 제2017/135215호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 그러나, 특허문헌 1 및 2에 개시되어 있는 바와 같은 폴리아미드 수지 조성물은, 성형품에 있어서, 수소 가스에 대한 가스 배리어성과 저온(-40℃)에서의 인장 파괴 공칭 변형을 양립시키는 것은, 곤란한 경우가 있었다. 따라서, 본 발명의 과제는, 성형품에 있어서 낮은 수소 가스 투과 계수를 갖고, 또한, 저온(-40℃)에서의 인장 파괴 공칭 변형이 양호한 폴리아미드 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명은 이하의 [1] 내지 [6]에 관한 것이다.
- [0006] [1] 폴리아미드 수지(A), 내충격재(B) 및 무기 화합물(C)을 포함하는 폴리아미드 수지 조성물이며,
- [0007] 폴리아미드 수지(A)가 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)를 포함하고,
- [0008] 내충격재(B)의 100중량부에 대한, 무기 화합물(C)의 함유량이, 1.60 내지 3.00중량부인,
- [0009] 폴리아미드 수지 조성물.
- [0010] [2] 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 합계 100중량부에 대한 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 함유량이, 5.00 내지 40.00중량부인, [1]의 폴리아미드 수지 조성물.
- [0011] [3] 무기 화합물(C)이 할로겐화 금속(C-1)과 할로겐화 금속 이외의 무기 화합물(C-2)의 조합이며, 무기 화합물(C)의 100중량부에 대한 할로겐화 금속(C-1)의 함유량이 10 내지 90중량부인, [1] 또는 [2]의 폴리아미드 수지 조성물.
- [0012] [4] 무기 화합물(C)이 할로겐화 금속과 탈크를 포함하는, [1] 내지 [3] 중 어느 것의 폴리아미드 수지 조성물.
- [0013] [5] JIS K 6920에 준하여, 96% 황산 중 농도 1중량%, 25℃에서 측정된 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)의 상대 점도가 1.8 내지 5.0인, [1] 내지 [4] 중 어느 것의 폴리아미드 수지 조성물.
- [0014] [6] JIS K 6920에 준하여, 96% 황산 중 농도 1중량%, 25℃에서 측정된 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 상대 점도가 1.8 내지 5.0인, [1] 내지 [5] 중 어느 것의 폴리아미드 수지 조성물.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따르면, 성형품에 있어서 낮은 수소 가스 투과 계수를 갖고, 또한, 저온(-40℃)에서의 인장 파괴 공칭 변형이 양호한 폴리아미드 수지 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 명세서에 있어서 조성물 중의 각 성분의 함유량은, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우, 특별히 언급하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다.
- [0017] [폴리아미드 수지 조성물]
- [0018] 폴리아미드 수지 조성물은, 폴리아미드 수지(A), 내충격재(B) 및 무기 화합물(C)을 포함하고, 폴리아미드 수지(A)가 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)를 포함하고, 내충격재(B)의 100중량부에 대한, 무기 화합물(C)의 함유량이, 1.60 내지 3.00중량부이다. 내충격재와 무기 화합물(탈크나 무기 내열제 등)을 특정한 중량비로 함으로써, 낮은 수소 가스 투과 계수 및 저온에서의 양호한 인장 파괴 공칭

변형의 양쪽을 발현할 수 있다. 여기서, 「저온에서의 양호한 인장 파괴 공칭 변형」이란, -40℃에서의 양호한 인장 파괴 공칭 변형을 의미한다. 또한, 폴리아미드 수지 조성물은, 성형품에 있어서 낮은 수소 가스 투과 계수를 가지므로, 폴리아미드 수지 조성물의 성형품은, 가스 배리어성이 우수하다.

- [0019] <<폴리아미드 수지(A)>>
- [0020] 폴리아미드 수지(A)는 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)를 포함한다. 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)를 조합함으로써, 성형품이 양호한 가스 배리어성과, 저온에서의 우수한 내충격성을 부여할 수 있다.
- [0021] <지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)>
- [0022] 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)는, 지방족 폴리아미드 수지를 구성하는 모노머 성분이, 1종인 폴리아미드 수지를 의미한다. 여기서, 지방족 폴리아미드 수지를 구성하는 모노머 성분으로서는, 지방족 디아민과 지방족 디카르복실산의 조합, 락탐 또는 아미노카르복실산을 들 수 있다. 또한, 지방족 폴리아미드 수지를 구성하는 모노머 성분이, 지방족 디아민 및 지방족 디카르복실산의 조합인 경우에는, 1종의 지방족 디아민과 1종의 지방족 디카르복실산의 조합으로 1종의 모노머 성분으로 간주하는 것으로 한다.
- [0023] 따라서, 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)로서는, 1종의 지방족 디아민과 1종의 지방족 디카르복실산의 조합을 포함하는 지방족 호모 폴리아미드 수지, 락탐을 포함하는 지방족 호모 폴리아미드 수지, 또는 아미노카르복실산을 포함하는 지방족 호모 폴리아미드 수지를 들 수 있다. 여기서, 지방족 디아민의 탄소 원자수는, 2 내지 20인 것이 바람직하고, 4 내지 12인 것이 특히 바람직하다. 지방족 디카르복실산의 탄소 원자수는, 2 내지 20인 것이 바람직하고, 6 내지 12인 것이 특히 바람직하다. 락탐의 탄소 원자수는, 6 내지 12인 것이 바람직하다. 아미노카르복실산의 탄소 원자수는, 6 내지 12인 것이 바람직하다.
- [0024] 지방족 디아민으로서는, 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 켈타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 트리데칸디아민, 테트라데칸디아민, 펜타데칸디아민, 헥사데칸디아민, 헵타데칸디아민, 옥타데칸디아민, 노나데칸디아민, 에이코산디아민 등을 들 수 있다. 또한 지방족 디카르복실산으로서는, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸디온산, 도데칸디온산, 트리데칸디온산, 테트라데칸디온산, 펜타데칸디온산, 헥사데칸디온산, 옥타데칸디온산, 에이코산디온산 등을 들 수 있다.
- [0025] 지방족 디아민과 지방족 디카르복실산의 조합으로서, 헥사메틸렌디아민과 아디프산의 조합, 헥사메틸렌디아민과 세바스산의 조합, 헥사메틸렌디아민과 도데칸디온산의 조합 등을 들 수 있고, 이들의 조합의 등몰염이 바람직하게 사용된다.
- [0026] 락탐으로서는, ε-카프로락탐, 에난트락탐, 운데칸락탐, 도데칸락탐, α-피롤리돈, α-피페리돈 등을 들 수 있다. 또한, 아미노카르복실산으로서는 6-아미노카프로산, 7-아미노헵탄산, 9-아미노노난산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산을 들 수 있다. 락탐은, 생산성의 관점에서, ε-카프로락탐, 운데칸락탐 또는 도데칸락탐인 것이 바람직하다.
- [0027] 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)의 구체예로서는, 폴리카프로락탐(폴리아미드 6), 폴리카프로락탐(폴리아미드 6), 폴리에난트락탐(폴리아미드 7), 폴리운데칸락탐(폴리아미드 11), 폴리카우틸락탐(폴리아미드 12), 폴리헥사메틸렌아디파미드(폴리아미드 66), 폴리테트라메틸렌드카미드(폴리아미드 412), 폴리펜타메틸렌아제라미드(폴리아미드 59), 폴리펜타메틸렌세바카미드(폴리아미드 510), 폴리펜타메틸렌데카미드(폴리아미드 512), 폴리헥사메틸렌아제라미드(폴리아미드 69), 폴리헥사메틸렌세바카미드(폴리아미드 610), 폴리헥사메틸렌데카미드(폴리아미드 612), 폴리노나메틸렌아디파미드(폴리아미드 96), 폴리노나메틸렌아제라미드(폴리아미드 99), 폴리노나메틸렌세바카미드(폴리아미드 910), 폴리노나메틸렌데카미드(폴리아미드 912), 폴리데카메틸렌아디파미드(폴리아미드 106), 폴리데카메틸렌아제라미드(폴리아미드 109), 폴리데카메틸렌데카미드(폴리아미드 1010), 폴리데카메틸렌데카미드(폴리아미드 1012), 폴리도데카메틸렌아디파미드(폴리아미드 126), 폴리도데카메틸렌아제라미드(폴리아미드 129), 폴리도데카메틸렌세바카미드(폴리아미드 1210), 폴리도데카메틸렌데카미드(폴리아미드 1212), 폴리도데카메틸렌옥사미드(폴리아미드 122) 등을 들 수 있다.
- [0028] 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)는, 생산성의 관점에서, 폴리아미드 6, 폴리아미드 66, 폴리아미드 610, 폴리아미드 612, 폴리아미드 11 및 폴리아미드 12로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 폴리아미드 6 및 / 또는 폴리아미드 66인 것이 특히 바람직하다.

- [0029] 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)의 상대 점도는 특별히 제한되지 않지만, JIS K 6920에 준하여, 96% 황산 중 농도 1중량%의 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)에 대해서, 25℃에서 측정된 상대 점도가 1.8 내지 5.0인 것이 바람직하고, 1.8 내지 4.5인 것이 특히 바람직하다. 상대 점도의 측정은, 상기 내용에서 측정되는 것이 바람직하지만, 각각의 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)의 상대 점도와 그 혼합비가 판명되어 있는 경우, 각각의 상대 점도에 그 혼합비를 곱한 값을 합계하여 산출되는 평균값을, 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 전체의 상대 점도로 할 수 있다.
- [0030] 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)의 제조 장치로서는, 배치식 반응 솥, 1조식 내지 다조식의 연속 반응 장치, 관상 연속 반응 장치, 1축형 혼련 압출기, 2축형 혼련 압출기 등의 혼련 반응 압출기 등, 공지된 폴리아미드 제조 장치를 들 수 있다. 중합 방법으로서의 용융 중합, 용액 중합이나 고상 중합 등의 공지된 방법을 사용하고, 상압, 감압, 가압 조작을 반복하여 중합할 수 있다. 이들의 중합 방법은 단독으로, 혹은 적시, 조합하여 사용할 수 있다.
- [0031] 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)는, 1종 또는 2종 이상의 조합이어도 된다.
- [0032] <지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)>
- [0033] 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)는, 지방족 폴리아미드 수지를 구성하는 모노머 성분이, 2종 이상인 폴리아미드 수지를 의미한다. 따라서, 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)로서는, 지방족 디아민과 지방족 디카르복실산의 조합, 락탐 및 아미노카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 2종 이상의 모노머 공중합체인 지방족 공중합 폴리아미드 수지를 들 수 있다.
- [0034] 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)를 구성하는 모노머 성분으로서, 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)에 있어서 상기한 모노머 성분을 들 수 있다.
- [0035] 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 구체예로서는, 카프로락탐/헥사메틸렌디아미노아디프산 공중합체(폴리아미드 6/66), 카프로락탐/헥사메틸렌디아미노 아젤라산 공중합체(폴리아미드 6/69), 카프로락탐/헥사메틸렌디아미노세바스산 공중합체(폴리아미드 6/610), 카프로락탐/헥사메틸렌디아미노운데칸산 공중합체(폴리아미드 6/611), 카프로락탐/헥사메틸렌디아미노도데칸산 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), 헥사메틸렌디아미노아디프산/카프로락탐 공중합체(폴리아미드 66/6) 등을 들 수 있다.
- [0036] 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)는, 생산성의 관점에서, 폴리아미드 6/66, 폴리아미드 6/12 및 폴리아미드 6/66/12로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 폴리아미드 6/66인 것이 특히 바람직하다.
- [0037] 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 상대 점도는 특별히 제한되지 않지만, JIS K 6920에 준하여, 96% 황산 중 농도 1중량%의 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)에 대해서, 25℃에서 측정된 상대 점도가 1.8 내지 5.0인 것이 바람직하고, 2.0 내지 4.5인 것이 특히 바람직하다. 상대 점도의 측정은, 상기 내용에서 측정되는 것이 바람직하지만, 각각의 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 상대 점도와 그 혼합비가 판명되어 있는 경우, 각각의 상대 점도에 그 혼합비를 곱한 값을 합계하여 산출되는 평균값을, 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2) 전체의 상대 점도로 할 수 있다.
- [0038] 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 제조 장치 및 중합 방법으로서, 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)에 있어서 상기한 제조 장치 및 중합 방법을 들 수 있다.
- [0039] 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)는, 1종 또는 2종 이상의 조합이어도 된다.
- [0040] <그 밖의 폴리아미드 수지>
- [0041] 폴리아미드 수지(A)는, 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2) 이외의, 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)를 포함할 수 있다. 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)로서는, 지환족, 방향족 등의 관능기를 주쇄 또는 측쇄에 갖는 공중합체인 폴리아미드 수지를 들 수 있다. 여기서, 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)를 구성하는 모노머 성분으로서, 지방족 또는 방향족 디아민과 지방족 또는 방향족 디카르복실산의 조합하고, 락탐 또는 아미노카르복실산을 들 수 있다. 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)는, 모노머 성분으로서 방향족 디아민 또는 방향족 디카르복실산을 포함하는 공중합 폴리아미드 수지인 것이 바람직하다. 그 밖의 폴리아미드

수지(A-3)의 중합 방법은, 공지된 방법이어도 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다.

- [0042] 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)를 구성하는 디카르복실산으로서는, 예를 들어, 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,4-페닐렌디옥시디아세트산, 1,3-페닐렌디옥시디아세트산, 디벤조산, 4,4'-옥시디벤조산, 디페닐메탄-4,4'-디카르복실산, 디페닐술폰-4,4'-디카르복실산, 4,4'-비페닐디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산; 1,3-시클로펜탄디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산 등의 지환식 디카르복실산을 들 수 있다.
- [0043] 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)를 구성하는 디아민으로서는, 예를 들어, 시클로헥산디아민, 메틸시클로헥산디아민, 이소포론디아민 등의 지환식 디아민; p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-크실렌디아민, m-크실렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐에테르 등의 방향족 디아민을 들 수 있다.
- [0044] 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)의 구체예로서는, 이소프탈산/테레프탈산/헥사메틸렌디아민/비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄의 중축합체, 테레프탈산/2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민/2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 중축합체, 이소프탈산/비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄/ ω -라우로락탐의 중축합체, 이소프탈산/테레프탈산/헥사메틸렌디아민의 중축합체(폴리아미드 6T/6I), 이소프탈산/2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민/2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 중축합체, 이소프탈산/테레프탈산/2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민/2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 중축합체, 이소프탈산/비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄/ ω -라우로락탐의 중축합체 등을 들 수 있다.
- [0045] 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)의 구체예로서는, 테레프탈산 성분 단위 40 내지 95몰% 및 이소프탈산 성분 단위 5 내지 60몰%와, 지방족 디아민을 포함하는 것이 바람직하다. 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)를 구성하는 모노머 성분이 바람직한 조합으로서는, 헥사메틸렌디아민과 테레프탈산의 등몰염과 헥사메틸렌디아민과 이소프탈산의 등몰염을 들 수 있다.
- [0046] 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)는, 지방족 디아민과 이소프탈산 및 테레프탈산을 포함하는 모노머 성분에서 유래되는 단위를 60 내지 99중량%로 포함하고, 지방족 폴리아미드 성분의 단위를 1 내지 40중량%로 포함하는 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0047] 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)의 상대 점도는, 특별히 제한되지 않지만, 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 또는 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)에 있어서, 상기한 값인 것이 바람직하다.
- [0048] 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)의 제조 장치 및 중합 방법으로서, 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)에 있어서 상기한 제조 장치 및 중합 방법을 들 수 있다.
- [0049] 그 밖의 폴리아미드 수지(A-3)는, 1종 또는 2종 이상의 조합이어도 된다.
- [0050] <바람직한 양태>
- [0051] 본 발명의 효과를 효율적으로 높일 수 있는 관점에서, 폴리아미드 수지(A)는, 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)만을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0052] <<내충격재(B)>>
- [0053] 폴리아미드 수지 조성물은, 내충격재(B)를 포함한다. 내충격재(B)로서는, 고무상 중합체를 들 수 있다. 내충격재(B)는 ASTM D-790에 준거하여 측정된 굽힘 탄성률이 500MPa 이하인 것이 바람직하다.
- [0054] 내충격재(B)로서는, (에틸렌 및 / 또는 프로필렌)/ α -올레핀계 공중합체, (에틸렌 및 / 또는 프로필렌)/(α , β -불포화카르복실산 및 / 또는 α , β -불포화카르복실산에스테르)계 공중합체 등을 들 수 있다. 내충격재(B)는, 에틸렌/ α -올레핀계 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0055] (에틸렌 및 / 또는 프로필렌)/ α -올레핀계 공중합체는, 에틸렌 및 / 또는 프로필렌과 탄소 원자수 3 이상의 α -올레핀을 공중합한 중합체이다.
- [0056] 탄소 원자수 3 이상의 α -올레핀으로서는, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4, 4-디메틸-1-헥센, 4, 4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 9-메틸-1-데센, 11-메틸-1-도데센, 12-에

틸-1-테트라데센 등을 들 수 있다.

- [0057] 또한 공중합체는, 비공액 디엔 등의 폴리엔을 공중합한 것이어도 된다. 비공액 디엔으로서는, 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,4-옥타디엔, 1,5-옥타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 2-메틸-1,5-헥사디엔, 6-메틸-1,5-헥타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 4-에틸리덴-8-메틸-1,7-노나디엔, 4,8-디메틸-1,4,8-데카트리엔 (DMDT), 디시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 시클로옥타디엔, 5-비닐노르보르넨, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 6-클로로메틸-5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 2,3-다이소프로필리덴-5-노르보르넨, 2-에틸리덴-3-이소프로필리덴-5-노르보르넨, 2-프로페닐-2,5-노르보르나디엔 등을 들 수 있다.
- [0058] (에틸렌 및 / 또는 프로필렌)/(α , β -불포화카르복실산 및 / 또는 α , β -불포화카르복실산에스테르)계 공중합체는, 에틸렌 및 / 또는 프로필렌과 α , β -불포화카르복실산 및 / 또는 α , β -불포화카르복실산에스테르 단량체를 공중합한 중합체이다. α , β -불포화카르복실산 단량체로서는, 아크릴산, 메타크릴산을 들 수 있다. α , β -불포화카르복실산에스테르 단량체로서는, α , β -불포화카르복실산의 메틸에스테르, 에틸에스테르, 프로필에스테르, 부틸에스테르, 펜틸에스테르, 헥실에스테르, 헵틸에스테르, 옥틸에스테르, 노닐에스테르, 데실에스테르 등을 들 수 있다.
- [0059] 내충격재(B)로서 사용되는 (에틸렌 및 / 또는 프로필렌)/ α -올레핀계 공중합체, 그리고 (에틸렌 및 / 또는 프로필렌)/(α , β -불포화카르복실산 및 / 또는 α , β -불포화카르복실산에스테르)계 공중합체는, 카르복실산 및 / 또는 그의 유도체로 변성되어 있어도 된다. 내충격재(B)는 불포화카르복실산 또는 그 산 무수물 등에 의해 산 변성된 (에틸렌 및 / 또는 프로필렌)/ α -올레핀계 공중합체, 그리고 (에틸렌 및 / 또는 프로필렌)/(α , β -불포화카르복실산 및 / 또는 α , β -불포화카르복실산에스테르)계 공중합체인 것이 바람직하다. 내충격재(B)가, 불포화카르복실산 또는 그 산 무수물 등에 의해 산 변성된 상기 공중합체인 경우, 폴리아미드 수지(A)에 대하여 친화성을 갖는 관능기를 그 분자 중에 포함하는 것이 된다.
- [0060] 폴리아미드 수지(A)에 대하여 친화성을 갖는 관능기로서는, 카르복시기, 산 무수물기, 카르복실산에스테르기, 카르복실산 금속염, 카르복실산 이미드기, 카르복실산 아미드기, 에폭시기 등을 들 수 있다.
- [0061] 폴리아미드 수지(A)에 대하여 친화성을 갖는 관능기를 포함하는 화합물, 즉 카르복실산 및 그의 유도체의 예로서, 아크릴산, 메타아크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 메사콘산, 시트라콘산, 글루타콘산, 시스-4-시클로헥센-1,2-디카르복실산, 엔도비시클로-[2.2.1]-5-헵텐-2,3-디카르복실산 및 이들 카르복실산의 금속염, 말레산모노메틸, 이타콘산모노메틸, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산히드록시에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산히드록시에틸, 메타크릴산아미노에틸, 말레산디메틸, 이타콘산디메틸, 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산, 엔도비시클로-[2.2.1]-5-헵텐-2,3-디카르복실산 무수물, 말레이미드, N-에틸말레이미드, N-부틸말레이미드, N-페닐말레이미드, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜, 에타크릴산글리시딜, 이타콘산글리시딜, 시트라콘산글리시딜 등을 들 수 있다. 폴리아미드 수지(A)에 대하여 친화성을 갖는 관능기를 포함하는 화합물은, 무수 말레산인 것이 바람직하다.
- [0062] 내충격재(B)에 있어서의 산 무수물기의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 25 μ mol/g 초과 200 μ mol/g 미만인 것이 바람직하고, 25 μ mol/g 초과 150 μ mol/g 미만인 것이 보다 바람직하고, 25 μ mol/g 초과 110 μ mol/g 미만인 것이 더욱 바람직하고, 25 μ mol/g 초과 100 μ mol/g 미만인 것이 특히 바람직하고, 35 μ mol/g 이상 95 μ mol/g 미만인 것이 특히 보다 바람직하고, 40 내지 90 μ mol/g인 것이 가장 바람직하다. 함유량이 25 μ mol/g 초과인 경우, 높은 용융 점도의 조성물을 얻을 수 있고, 블로우 성형에 있어서 목표의 두께 치수를 얻을 수 있다. 또한 함유량이 200 μ mol/g 미만인 경우, 용융 점도가 너무 높지 않아, 압출기에 부하를 억제하여 양호하게 성형 가공할 수 있다. 내충격재(B)가 갖는 산 무수물기의 함유량은, 톨루엔, 에탄올을 사용하여 조제한 시료 용액을 사용하여, 페놀프탈레인을 지시약으로 하고, 0.1 규정의 KOH 에탄올 용액에 의한 중화 적정으로 측정된다.
- [0063] 내충격재(B)로서, 산 무수물기의 함유량이 다른 2종 이상의 내충격재를 사용하는 경우, 내충격재(B)에 있어서의 산 무수물기의 함유량은, 톨루엔, 에탄올을 사용하여 조제한 시료 용액을 사용하여, 페놀프탈레인을 지시약으로 하고, 0.1 규정의 KOH 에탄올 용액에 의한 중화 적정으로 측정되는 것이 바람직하지만, 각각의 내충격재의 산 무수물기의 함유량과 그 혼합비가 판명되어 있는 경우, 각각의 산 무수물기의 함유량에 그 혼합비를 곱한 값을 합계하여 산출되는 평균값을, 내충격재(B)의 산 무수물량으로 해도 된다.
- [0064] 내충격재(B)는, ASTM D1238에 준거하여, 온도 230 $^{\circ}$ C, 하중 2160g으로 측정된 MFR이 0.1 내지 10.0g/10분인 것

이 바람직하다. 이 범위에 있음으로써, 압출 성형에 있어서의 블로우 성형 시에 페리슨의 형상이 불안정해지는 것이 억제되고, 성형체의 두께가 보다 균일해지는 경향이 있음과 함께, 페리슨의 드로우다운이 너무 커지지 않아, 양호한 블로우 성형성이 얻어지는 경향이 있다.

- [0065] 내충격재(B)는, 1종 또는 2종 이상의 조합이어도 된다.
- [0066] <바람직한 양태>
- [0067] 내충격재(B)가, 폴리아미드 수지(A)에 대하여 친화성을 갖는 관능기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0068] <<무기 화합물(C)>>
- [0069] 폴리아미드 수지 조성물은, 무기 화합물(C)을 포함한다. 무기 화합물(C)로서는, 할로겐화 금속(C-1) 및 할로겐화 금속 이외의 무기 화합물(C-2)을 들 수 있다.
- [0070] 할로겐화 금속(C-1)은 할로겐과 금속의 화합물이다. 할로겐으로서는, 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있다. 금속으로서는, 제1족 원소(알칼리 금속), 제2족 원소(알칼리 토류 금속), 제3족 원소 내지 제12족 원소(예를 들어, 전이 금속) 등을 들 수 있다. 할로겐화 금속에 있어서의 금속은, 제1족 원소(알칼리 금속), 제11족 원소(구리족)의 금속인 것이 바람직하다.
- [0071] 금속이 제1족 원소(알칼리 금속)인 경우의 할로겐화 금속으로서는, 요오드화 칼륨, 브롬화칼륨, 염화칼륨, 요오드화나트륨 또는 염화나트륨 등을 들 수 있다. 또한, 금속이 제11족 원소(구리족)인 경우의 할로겐화 금속로서는, 염화 제1 구리, 염화 제2 구리, 브롬화 제1 구리, 브롬화 제2 구리, 요오드화 제1 구리, 요오드화 제2 구리 등을 들 수 있다.
- [0072] 할로겐화 금속(C-1)은, 요오드화 제1 구리인 것이 특히 바람직하다.
- [0073] 할로겐화 금속 이외의 무기 화합물(C-2)로서는, 금속, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 질화물, 인산 금속염, 아인산 금속염, 탄산 금속염, 규산 금속염, 티타늄산 금속염, 붕산 금속염, 황산 금속염, 질산 금속염 등을 들 수 있다. 할로겐화 금속 이외의 무기 화합물(C-2)의 구체예로서는, 탈크, 마이카, 합성 마이카, 유리 플레이크, 비팽윤성 운모, 폴리렌, 카본 나노튜브, 카본 블랙, 그래파이트, 금속박, 세라믹 비즈, 클레이, 세리사이트, 제올라이트, 벤토나이트, 수산화알루미늄, 돌로마이트, 카올린, 실리카, 미분 규산, 장식분, 티타늄산 칼륨, 시라스 별분, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산바륨, 산화칼슘, 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화마그네슘, 규산알루미늄, 산화규소, 수산화마그네슘, 석고, 노바퀼라이트, 도소나이트, 백토, 유리 섬유, 탄소 섬유, 그래파이트 섬유, 금속 섬유, 티타늄산 칼륨 위스커, 붕산 알루미늄 위스커, 마그네슘계 위스커, 규소계 위스커, 윌라스토나이트, 세피올라이트, 슬래그 섬유, 조놀라이트, 엘라스타이트, 석고 섬유, 실리카 섬유, 실리카·알루미늄 섬유, 지르코니아 섬유, 질화 붕소 섬유, 질화 규소 섬유 및 붕소 섬유 등을 들 수 있다.
- [0074] 할로겐화 금속 이외의 무기 화합물(C-2)은, 가스 투과성이 보다 억제할 수 있는 관점에서, 탈크, 마이카, 합성 마이카, 유리 플레이크, 비팽윤성 운모인 것이 바람직하고, 탈크인 것이 특히 바람직하다.
- [0075] <무기 화합물(C)의 특성>
- [0076] 무기 화합물(C)이 할로겐화 금속(C-1)인 경우, 그 형상은 특별히 한정되지 않는다.
- [0077] 무기 화합물(C)이 할로겐화 금속 이외의 무기 화합물(C-2)인 경우, 그 평균 입자경은, 가스 배리어성에 의해 우수한 관점에서, 2 내지 18 μm 인 것이 바람직하고, 5 내지 16 μm 인 것이 보다 바람직하고, 10 내지 14 μm 인 것이 특히 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 평균 입자경은, 레이저 회절·산란법에 의한 입자경 분포 측정 방법에 의한 평균 입자경이다. 입자경 분포 측정 방법에 사용되는 측정 장치로서는, 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼 제의 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치 SALD-7000을 들 수 있다. 또한, 할로겐화 금속 이외의 무기 화합물이 시판품인 경우는, 무기 화합물의 평균 입자경은, 시판품의 카탈로그값을 채용한다.
- [0078] 무기 화합물(C)은, 각각, 1종 또는 2종 이상의 조합이어도 된다. 즉, 무기 화합물(C)은 1종 이상의 할로겐화 금속(C-1)과 1종 이상의 할로겐화 금속 이외의 무기 화합물(C-2)의 조합이어도 된다.
- [0079] <바람직한 양태>
- [0080] 폴리아미드 수지 조성물의 성형체에, 적당한 기계적 특성을 부여할 수 있는 관점에서, 무기 화합물(C)은 할로겐화 금속(C-1)과 할로겐화 금속 이외의 무기 화합물(C-2)의 조합인 것이 바람직하고, 할로겐화 금속과 탈크를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 할로겐화 금속과 탈크의 조합인 것이 특히 바람직하다.

- [0081] <<다른 성분>>
- [0082] 폴리아미드 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 다른 성분을 포함할 수 있다. 다른 성분으로서는, 가스제, 내열제, 발포제, 내후제, 유기 결정핵제, 유기 산화 방지제, 결정화 촉진제, 이형제, 활제, 대전 방지제, 난연제, 난연 보조제, 안료, 염료 등의 기능성 부여제 등을 들 수 있다. 또한, 다른 성분은, 폴리아미드 수지(A), 내충격제(B) 및 무기 화합물(C)이 아니다.
- [0083] <<함유량>>
- [0084] 폴리아미드 수지 조성물의 합계 100중량부에 대한, 폴리아미드 수지(A)의 함유량은, 양호한 가스 배리어성을 발현시키는 관점에서, 50중량부 이상 100중량부 미만인 것이 바람직하고, 55 내지 99중량부인 것이 바람직하고, 60 내지 98중량부인 것이 특히 바람직하다. 또한, 폴리아미드 수지(A)의 합계 100중량부에 대한, 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 합계의 함유량은, 양호한 가스 배리어성과 저온에서 우수한 내충격성을 발현시키는 관점에서, 60 내지 100중량부인 것이 바람직하고, 90 내지 100중량부인 것이 보다 바람직하고, 95 내지 100중량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0085] 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 합계 100중량부에 대한 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 함유량은, 5.00 내지 40.00중량부인 것이 바람직하고, 24.00 내지 24.70중량부인 것이 보다 바람직하고, 24.10중량부 이상 24.70중량부 미만인 것이 더욱 바람직하고, 24.20 내지 24.68중량부인 것이 특히 바람직하다. 이러한 범위인 경우, 저온에서 우수한 내충격성을 발현시킬 수 있어, 성형품의 가공성이 양호해진다. 또한, 폴리아미드 수지(A)가 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)만을 포함하는 경우는, 상기 함유량은, 폴리아미드 수지(A)의 합계 100중량부에 대한 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 함유량이다.
- [0086] 내충격제(B)의 100중량부에 대한, 무기 화합물(C)의 함유량은 1.60 내지 3.00중량부이다. 이러한 범위인 경우, 내충격제(B)에 의한 내충격성의 부여 효과를 발휘하고, 내충격제를 부여해도 폴리아미드 수지가 원래 갖고 있는 강도나 내열성 등의 특성을 유지할 수 있고, 또한, 무기 화합물(C)에 의한, 가스 배리어성의 부여 효과를 효율적으로 높일 수 있다. 또한, 내충격제(B)의 100중량부에 대한, 무기 화합물(C)의 함유량이 1.60중량부 미만인 경우, 내충격제(B)에 대한 무기 화합물(C)의 양이 너무 적어지므로, 가스 배리어성이 뒤떨어진다. 내충격제(B)의 100중량부에 대한, 무기 화합물(C)의 함유량은 1.65 내지 3.00중량부인 것이 바람직하고, 1.70 내지 3.00중량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0087] 폴리아미드 수지 조성물 중의, 내충격제(B) 및 무기 화합물(C)의 함유량은, 상기한 내충격제(B)의 100중량부에 대한, 무기 화합물(C)의 함유량을 충족하는 범위라면, 특별히 한정되지 않는다.
- [0088] 폴리아미드 수지 조성물의 합계 100중량부에 대한, 내충격제(B)의 함유량은, 가스 배리어성 및 저온에서의 양호한 인장 파괴 공칭 변형의 관점에서, 5 내지 30중량부인 것이 바람직하고, 5 내지 25중량부인 것이 보다 바람직하고, 7 내지 20중량부인 것이 특히 바람직하다. 폴리아미드 수지 조성물을 오토클레이브에 넣어, 염산을 사용하여 150℃에서 16시간 처리함으로써, 폴리아미드 성분을 가수 분해시킬 수 있고, 미분해물 성분을 내충격제(B) 성분으로서 추출할 수 있다.
- [0089] 폴리아미드 수지 조성물의 합계 100중량부에 대한, 무기 화합물(C)의 함유량은, 가스 배리어성 및 저온에서의 인장 파괴 공칭 변형이 보다 양호한 관점에서, 0.01 내지 0.5중량부인 것이 바람직하고, 0.01 내지 0.4중량부인 것이 보다 바람직하고, 0.02 내지 0.3중량부인 것이 특히 바람직하다. 또한, 무기 화합물(C)이 할로젠화 금속(C-1)과 할로젠화 금속 이외의 무기 화합물(C-2)의 조합인 경우, 무기 화합물(C)의 합계 100중량부에 대한 할로젠화 금속(C-1)의 함유량은, 가스 배리어성의 관점에서, 10 내지 90중량부인 것이 보다 바람직하고, 30 내지 85중량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0090] [폴리아미드 수지 조성물의 제조 방법]
- [0091] 폴리아미드 수지 조성물의 제조 방법은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 다음의 방법을 적용할 수 있다. 폴리아미드 수지(A), 내충격제(B) 및 무기 화합물(C)과, 그 밖의 성분의 혼합은, 단축, 2축의 압출기, 벤버리 믹서, 니더 및 믹싱 롤 등 통상 공지된 용융 혼련기를 사용할 수 있다. 한정되지 않는 혼합의 구체적인 방법으로서, 2축 압출기를 사용하고, 모든 원재료를 배합 후, 용융 혼련하는 방법; 일부의 원재료를 배합 후, 용융 혼련하고, 또한 나머지의 원재료를 배합하여 용융 혼련하는 방법; 또는, 일부의 원재료를 배합 후, 용융 혼련 중에 사이드 피더를 사용하여 나머지의 원재료를 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

- [0092] [폴리아미드 수지 조성물의 용도]
- [0093] 폴리아미드 수지 조성물은, 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 이용하는 성형품의 제조에 사용할 수 있다. 구체적으로는, 폴리아미드 수지 조성물은, 사출 성형에 의한 사출 성형품의 제조, 블로우 성형에 의한 블로우 성형품의 제조, 또는 압출 성형에 의한 압출 성형품의 제조에 사용할 수 있다. 그 중에서도 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은 블로우 성형에 의한 블로우 성형품의 제조, 압출 성형에 의한 압출 성형품의 제조에 적합하다. 폴리아미드 수지로부터 블로우 성형에 의해 블로우 성형품을 제조하는 방법은, 일반적으로는, 통상의 블로우 성형기를 사용하여, 페리슨을 형성한 후, 블로우 성형을 실시하는 것을 포함한다. 페리슨 형성 시의 수지 온도는, 폴리아미드 수지 조성물의 용점보다 10℃에서 70℃ 높은 온도 범위인 것이 바람직하다.
- [0094] 폴리아미드 수지로부터 압출 성형에 의해 압출 성형품을 제조하는 방법은, 일반적으로는, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀이나 다른 열가소성 수지와 공압출한 후, 블로우 성형을 행하고, 다층 구조체를 얻는 것을 포함한다. 여기서, 폴리아미드 수지 조성물층과 폴리올레핀 등의 다른 열가소성 수지층 사이에 접착층을 마련하는 것도 가능하다. 성형품이 다층 구조체인 경우, 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은 외층, 내층 중 어느 것에도 사용할 수 있다.
- [0095] 사출 성형에 의한 사출 성형품, 블로우 성형에 의한 블로우 성형품 또는 압출 성형에 의한 압출 성형품으로서, 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 비롯해, 탱크, 튜브, 호스, 필름 등의 전기·전자 부품, 가정·사무용품, 건축재 관계 부품, 가구용 부품 등 각종 용도가 적합하게 들 수 있다.
- [0096] 폴리아미드 수지 조성물은, 가스 배리어성이 우수하므로, 가스와 접촉하는 성형체, 예를 들어, 가스에 접하는 탱크, 튜브, 호스, 필름 등에 적합하게 사용된다.
- [0097] 상기 가스의 종류로서는, 특별히 제한되지 않지만, 수소, 질소, 산소, 헬륨, 메탄, 부탄, 프로판 등을 들 수 있고, 극성이 작은 가스가 바람직하고, 수소, 질소가 특히 바람직하다.
- [0098] **실시예**
- [0099] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 성분 및 성형품의 물성 평가 방법을 이하에 나타낸다.
- [0100] [수소 가스 투과 계수]
- [0101] 각종 시험편을 사출 성형으로 제작하여 기계 물성의 데이터 취득에 사용하였다.
- [0102] JIS K 7126-1에 따라, 두께 2mm의 시험편을 사용하고, 가스크로마토그래피법을 채용하고, 15℃ 또는 55℃, 1atm, 0% RH에 있어서, 수소 가스 투과 시험을 행하였다. 측정 장치는, GTR-30XAD(GTR 테크사 제조), G6800T·F(야나코 테크니컬 사이언스사 제조)를 사용하였다. 시험편은, 하기 용융 혼련 조건 및 하기 사출 성형 조건으로 제조하였다.
- [0103] [인장 파괴 공칭 변형]
- [0104] ISO 527-1, 2에 따라, 상온(23℃) 및 -40℃에서 두께 4.0mm의 ISO Type-A 시험편을 사용하여 시험을 행하였다.
- [0105] 이하에 따라서, 저온(-40℃)에서의 인장 파괴 공칭 변형을 평가하였다.
- [0106] ○: 항복 후, 충분히 연신하여 파단
- [0107] ×: 항복 후, 즉시 파단
- [0108] [사용한 성분]
- [0109] 1. 폴리아미드 수지(A)
- [0110] (1) 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1)
- [0111] PA6: 폴리아미드(6)(우베코산(주) 제조: 상대 점도=2.98)
- [0112] (2) 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)
- [0113] PA6/66: 폴리아미드 6/66(우베코산(주) 제조: 상대 점도=4.05)

- [0114] 실시예에서 사용한 지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 상대 점도는, JIS K 6920에 준하여, 96% 황산 중 농도 1중량%, 25℃에서 측정된 값이다.
- [0115] 2. 내충격재(B)
- [0116] (1) Tafmer MH5020: 무수 말레산 변성 에틸렌·부틸렌 공중합체(미쓰이 가가쿠(주)제 타프머(등록 상표) MH5020: 밀도 $\rho=0.86$)
- [0117] 3. 무기 화합물(C)
- [0118] (1) 할로겐화 금속(C-1)
- [0119] CuI, KI 혼합물(중량비 1:6)
- [0120] CuI: 요오드화 제1 구리(이세 케미칼 가부시키키가이샤 제조)
- [0121] KI: 분말 요오드화 칼륨(미즈이 파인 가부시키키가이샤)
- [0122] (2) 할로겐화 금속 이외의 무기 화합물(C-2)
- [0123] 탈크: KHP-400(하야시 가세이 가부시키키가이샤 제조, 평균 입자경 $11\mu\text{m}$ (카탈로그값))
- [0124] [실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 2]
- [0125] 표 1에 기재한 각 성분을, 하기 용융 혼련 조건으로 용융 혼련하고, 목적으로 하는 폴리아미드 수지 조성물 펠릿을 제작하였다. 다음에 얻어진 펠릿을 사용하여 각종 시험편을 제조하고, 각종 물성을 평가하였다.
- [0126] <용융 혼련 조건>
- [0127] TEX-44 2축 압출기를 사용
- [0128] 실린더 직경: 44mm
- [0129] L/D: 35
- [0130] 스크루 회전수: 120rpm
- [0131] <사출 성형 조건>
- [0132] 실린더 온도: 270℃
- [0133] 금형 온도: 80℃
- [0134] 금형 내 평균 사출 속도: 50mm/초
- [0135] 냉각 시간: 5초
- [0136] 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

				실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
폴리아미드 수지 (A)	(A-1)	PA6	중량%	62.20	67.70	63.00	60.70	79.00
	(A-2)	PA6/66	중량%	20.00	22.00	20.60	20.00	20.70
내충격재(B)	(B)	Tafmer MH5020	중량%	17.50	10.00	16.00	19.00	0.00
무기 화합물(C)	(C-1)	CuI, KI 혼합물	중량%	0.25	0.25	0.30	0.25	0.25
	(C-2)	탈크	중량%	0.05	0.05	0.10	0.05	0.05
			합계	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
내충격재(B)의 100중량부에 대한 무기 화합물(C)의 함유량			중량부	1.71	3.00	2.50	1.58	-
지방족 호모 폴리아미드 수지(A-1) 및 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 합계 100중량부에 대한 지방족 공중합 폴리아미드 수지(A-2)의 함유량			중량부	24.33	24.53	24.64	24.78	20.76
수소 가스 투과 계수	$\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$		15°C, 1atm	6.02E-11	4.61E-11	5.59E-11	6.79E-11	2.68E-11
			55°C, 1atm	3.13E-10	2.39E-10	3.03E-10	3.50E-10	1.44E-10
인장 파괴 공칭 변형			-40°C	○	○	○	○	×

[0137]

[0138]

표 1의 결과로부터 명백해진 바와 같이, 실시예의 폴리아미드 수지 조성물은, 수소 가스 투과성이 낮고, 또한, 인장 파괴 공칭 변형이 우수한 성형품이 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0139]

비교예 1의 수지 조성물은, 내충격재(B)의 100중량부에 대한, 무기 화합물(C)의 함유량이 1.60중량부 미만이므로, 수소 가스 투과 계수가 높았다.

[0140]

비교예 2의 수지 조성물은, 내충격재(B)를 포함하지 않으므로, 저온에서의 인장 파괴 공칭 변형이 뒤떨어졌다.