(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119604580 A
(43)申请公布日 2025.03.11

(21)申请号 202380055594.3
(22)申请日 2023.06.19
(30)优先权数据
2022-117987 2022.07.25 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.01.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/022541 2023.06.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/024329 JA 2024.02.01
(71)申请人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 石原富田惠里 岛田中村仁 小田尚史
(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 石腾飞
(51)Int.Cl.
C08L 77/06(2006.01)
C08G 69/26(2006.01)
C08L 23/26(2025.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

树脂组合物和成型品

(57)摘要

一种树脂组合物,其相对于聚酰胺树脂100质量份以0.1～50质量份的比例包含酸改性聚烯烃,前述聚酰胺树脂包含二胺单元和二羧酸单元,前述二胺单元包含源自苯二甲胺的结构单元70摩尔%以上,前述二羧酸单元包含源自碳数11～20的α,ω-直链脂肪族二羧酸的结构单元70摩尔%以上。

CN 119604580 A

1.一种树脂组合物,其相对于聚酰胺树脂100质量份以0.1～50质量份的比例包含酸改性聚烯烃,

所述聚酰胺树脂包含二胺单元和二羧酸单元,所述二胺单元包含源自苯二甲胺的结构单元70摩尔%以上,所述二羧酸单元包含源自碳数11～20的α,ω-直链脂肪族二羧酸的结构单元70摩尔%以上。

2.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述二羧酸单元的70摩尔%以上源自十二烷二酸和/或十四烷二酸。

3.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述二羧酸单元的70摩尔%以上源自十二烷二酸。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的树脂组合物,其中,所述二胺单元的20～100摩尔%源自间苯二甲胺、80～0摩尔%源自对苯二甲胺。

5.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述二羧酸单元的70摩尔%以上源自十二烷二酸和/或十四烷二酸,

所述二胺单元的20～100摩尔%源自间苯二甲胺、80～0摩尔%源自对苯二甲胺。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的树脂组合物,其中,所述酸改性聚烯烃包含马来酸酐改性聚烯烃。

7.一种成型品,其是由权利要求1～6中任一项所述的树脂组合物形成的。

树脂组合物和成型品

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物和成型品。特别是涉及以聚酰胺树脂为主要成分的树脂组合物。

背景技术

[0002] 出于金属制的成型品的轻量化、成本降低等目的,利用树脂制的成型品。特别是具有耐热性、耐化学药品性、刚度、耐磨耗性、成型性等优异的性质的聚酰胺树脂被用于各种用途。

[0003] 然而,聚酰胺树脂的成型品根据用途而在柔软性、耐冲击性上存在课题。因此,作为改善聚酰胺树脂的柔软性、耐冲击性的手法,有配混聚烯烃等耐冲击改良材料的方案(专利文献1等)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平09-087475号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 然而,若为了提高聚酰胺树脂的柔软性、耐冲击性而混合聚烯烃等不同种的树脂,有结晶速度变慢的倾向。特别是即使模具为低温的情况下,如果能提高结晶速度则也是有益的。

[0009] 本发明出于上述课题的目的,其目的在于,提供柔软性和耐冲击性优异且即使在较低温下也能使结晶充分进行的聚酰胺树脂组合物和成型品。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 基于上述课题,本发明人进行了深入研究,结果发现:通过配混规定的聚酰胺树脂酸改性聚烯烃,可以解决上述课题。具体而言,通过下述方案解决了上述课题。

[0012] <1>一种树脂组合物,其相对于聚酰胺树脂100质量份以0.1~50质量份的比例包含酸改性聚烯烃,

[0013] 前述聚酰胺树脂包含二胺单元和二羧酸单元,前述二胺单元包含源自苯二甲胺的结构单元70摩尔%以上,前述二羧酸单元包含源自碳数11~20的α,ω-直链脂肪族二羧酸的结构单元70摩尔%以上。

[0014] <2>根据<1>所述的树脂组合物,其中,前述二羧酸单元的70摩尔%以上源自十二烷二酸和/或十四烷二酸。

[0015] <3>根据<1>所述的树脂组合物,其中,前述二羧酸单元的70摩尔%以上源自十二烷二酸。

[0016] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的树脂组合物,其中,前述二胺单元的20~100摩尔%源自间苯二甲胺、80~0摩尔%源自对苯二甲胺。

[0017] <5>根据<1>所述的树脂组合物,其中,前述二羧酸单元的70摩尔%以上源自十二烷二酸和/或十四烷二酸,

[0018] 前述二胺单元的20～100摩尔%源自间苯二甲胺、80～0摩尔%源自对苯二甲胺。

[0019] <6>根据<1>～<5>中任一项所述的树脂组合物,其中,前述酸改性聚烯烃包含马来酸酐改性聚烯烃。

[0020] <7>一种成型品,其是由<1>～<6>中任一项所述的树脂组合物形成的。

[0021] 发明的效果

[0022] 根据本发明,可以提供柔软性和耐冲击性优异且即使在较低温下也能使结晶充分进行的聚酰胺树脂组合物和成型品。

具体实施方式

[0023] 以下,对用于实施本发明的方式(以下,简称为“本实施方式”)详细地进行说明。需要说明的是,以下的本实施方式是用于说明本发明的示例,本发明不仅限定于本实施方式。

[0024] 需要说明的是,本说明书中“～”以包含其前后中记载的数值作为下限值和上限值的含义使用。

[0025] 本说明书中,各种物性值和特性值只要没有特别说明就设为在23℃下的值。

[0026] 本说明书中数均分子量只要没有特别说明就可以根据日本特开2018-165298号公报的段落0047的记载而测定,将其内容组入本说明书中。

[0027] 本说明书中,熔点(Tm)只要没有特别说明就记作根据差示扫描量热测定(DSC)、依据ISO11357而测得的值。具体而言,可以根据国际公开第2016/084475号的段落0036的记载而测定,将其内容组入本说明书中。

[0028] 本说明书所示的规格中说明的测定方法等由于年度而不同的情况下,只要没有特别说明就基于2022年1月1日时的规格。

[0029] 本实施方式的树脂组合物的特征在于,相对于聚酰胺树脂100质量份以0.1～50质量份的比例包含酸改性聚烯烃,前述聚酰胺树脂包含二胺单元和二羧酸单元,前述二胺单元包含源自苯二甲胺的结构单元70摩尔%以上,前述二羧酸单元包含源自碳数11～20的α,ω-直链脂肪族二羧酸的结构单元70摩尔%以上。

[0030] 通过形成这样的构成,从而能够得到柔软性和耐冲击性优异、且即使在较低温下也能使结晶充分进行的聚酰胺树脂组合物。特别是能够得到在冷热下的耐冲击性优异的树脂组合物。进而,能够得到获得成型性优异、溶出物量少、耐化学药品性优异的成型品的树脂组合物。

[0031] 通常,若聚酰胺树脂中共混聚烯烃等不同种树脂,有结晶速度降低的倾向。然而,本发明中,令人惊奇的是,通过在规定的苯二甲胺系聚酰胺树脂中配混酸改性聚烯烃,结晶速度得到改善。推测其理由是由于,通过使用酸改性聚烯烃,聚烯烃所具有的酸基与苯二甲胺系聚酰胺树脂的末端的酰胺基发生反应。即,推测该反应部位成为起点,结晶得到促进。另外推测,本实施方式中使用的苯二甲胺系聚酰胺树脂的脂肪族链的长度对与聚烯烃的相容等向良好的方向起作用。特别是,还如后述的实施例中所示,由苯二甲胺和癸二酸(碳数10)合成的聚酰胺树脂中,结晶速度差,因此,本发明的效果应极其令人吃惊。

[0032] ＜苯二甲胺系聚酰胺树脂＞

[0033] 本实施方式的树脂组合物包含聚酰胺树脂(本说明书中,有时称为“苯二甲胺系聚酰胺树脂”),所述聚酰胺树脂包含二胺单元和二羧酸单元,前述二胺单元包含源自苯二甲胺的结构单元70摩尔%以上,前述二羧酸单元包含源自碳数11～20的α,ω-直链脂肪族二羧酸的结构单元70摩尔%以上。通过使用苯二甲胺系聚酰胺树脂,即使配混聚烯烃也能够得到结晶速度高的树脂组合物。

[0034] 苯二甲胺系聚酰胺树脂的源自二胺的结构单元中更优选75摩尔%以上、进一步优选80摩尔%以上、进而优选90摩尔%以上、更进而优选95摩尔%以上、特别是进而优选99摩尔%以上源自苯二甲胺(优选为对苯二甲胺和/或间苯二甲胺)。

[0035] 苯二甲胺中,更具体而言,优选源自二胺的结构单元的20～100摩尔%为源自间苯二甲胺的结构单元,优选源自二胺的结构单元的50～100摩尔%为源自间苯二甲胺的结构单元,更优选源自二胺的结构单元的55～80摩尔%为源自间苯二甲胺的结构单元、前述源自二胺的结构单元的45～20摩尔%为源自对苯二甲胺的结构单元。通过使对苯二甲胺的比例为20摩尔%以上,从而结晶速度变快,有得到的成型品的耐冲击性改善的倾向。另外,通过减少间苯二甲胺的比例,从而可以减少来自于成型品的溶出物量。

[0036] 苯二甲胺系聚酰胺树脂中,源自对苯二甲胺的结构单元与源自间苯二甲胺的结构单元的总计优选占源自二胺的结构单元的优选80摩尔%以上、更优选85摩尔%以上、进一步优选90摩尔%以上、进而优选95摩尔%以上、更进而优选98摩尔%以上、进一步进而优选99摩尔%以上。前述源自对苯二甲胺的结构单元与源自间苯二甲胺的结构单元的总计的上限为100摩尔%。

[0037] 作为能用作苯二甲胺系聚酰胺树脂的原料二胺成分的除间苯二甲胺和对苯二甲胺以外的二胺,可以例示四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、2-甲基戊二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺等脂肪族二胺、1,3-双(氨甲基)环己烷、1,4-双(氨甲基)环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、双(氨甲基)萘烷、双(氨甲基)三环癸烷等脂环式二胺、双(4-氨基苯基)醚、对苯二胺、双(氨甲基)萘等具有芳香环的二胺等,可以使用1种或混合2种以上而使用。

[0038] 另一方面,苯二甲胺系聚酰胺树脂的源自二羧酸的结构单元中优选75摩尔%以上、进一步优选80摩尔%以上、进而优选90摩尔%以上、更进而优选95摩尔%以上、特别是进而优选99摩尔%以上源自碳数为11～20的α,ω-直链脂肪族二羧酸(优选为碳数11～15的α,ω-直链脂肪族二羧酸、更优选为碳数12～14的α,ω-直链脂肪族二羧酸)。

[0039] 作为优选用作苯二甲胺系聚酰胺树脂的原料二羧酸成分的碳数11～20的α,ω-直链脂肪族二羧酸,例如可以例示十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸等脂肪族二羧酸,可以使用1种或混合2种以上而使用,这些之中,优选为十二烷二酸和/或十四烷二酸。

[0040] 作为本实施方式中的苯二甲胺系聚酰胺树脂的优选一实施方式,例示源自二羧酸的结构单元的70摩尔%以上(优选为80摩尔%以上、更优选为90摩尔%以上、进一步优选为95摩尔%以上)源自十二烷二酸和/或十四烷二酸(优选为十二烷二酸)。十二烷二酸和苯二甲胺也可以为源自生物的原料(生物质原料)。

[0041] 进而,上述实施方式中,优选前述二胺单元的20～100摩尔%源自间苯二甲胺、80～0摩尔%源自对苯二甲胺,更优选前述二胺单元的55～80摩尔%源自间苯二甲胺、45～20摩尔%源自对苯二甲胺。

[0042] 作为除上述碳数11～20的α,ω-直链脂肪族二羧酸以外的二羧酸成分,可以例示间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸等苯二甲酸化合物、1,2-萘二羧酸、1,3-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、1,6-萘二羧酸、1,7-萘二羧酸、1,8-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸之类的萘二羧酸的异构体等,可以使用1种或混合2种以上而使用。

[0043] 需要说明的是,苯二甲胺系聚酰胺树脂是以源自二胺的结构单元和源自二羧酸的结构单元为主成分而构成的,但不完全排除这些以外的结构单元,当然也可以包含源自ε-己内酰胺、月桂内酰胺等内酰胺类、氨基己酸、氨基十一烷酸等脂肪族氨基羧酸类的结构单元。此处主成分是指,构成苯二甲胺系聚酰胺树脂的结构单元中,源自二胺的结构单元与源自二羧酸的结构单元的总计数在全部结构单元中最多。本实施方式中,苯二甲胺系聚酰胺树脂中的源自二胺的结构单元与源自二羧酸的结构单元的总计优选占全部结构单元的90质量%以上,更优选占95质量%以上,进一步优选占97质量%以上,进而优选占99质量%以上。

[0044] 苯二甲胺系聚酰胺树脂的熔点优选为180℃以上、更优选为190℃以上、进一步优选为195℃以上、进而优选为200℃以上,可以为201℃以上,另外,优选为280℃以下、更优选为240℃以下。

[0045] 苯二甲胺系聚酰胺树脂的数均分子量(Mn)的下限优选为6,000以上、更优选为8,000以上、进一步优选为10,000以上,另外,优选为35,000以下、更优选为30,000以下、进一步优选为25,000以下。如果为这样的范围,则耐热性、弹性模量、尺寸稳定性、成型加工性变得更良好。

[0046] 本实施方式的树脂组合物中的苯二甲胺系聚酰胺树脂的含量在树脂组合物中优选为50质量%以上、更优选为55质量%以上、进一步优选为60质量%以上、进而优选为64质量%以上,可以为70质量%以上。通过设为前述下限值以上,从而有成型性改善的倾向。另外,本实施方式的树脂组合物中的苯二甲胺系聚酰胺树脂的含量在树脂组合物中优选为95质量%以下、更优选为90质量%以下、进一步优选为85质量%以下、进而优选为80质量%以下。通过设为前述上限值以下,从而有耐冲击性改善、且结晶速度变快的倾向。

[0047] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种苯二甲胺系聚酰胺树脂,也可以包含2种以上。包含2种以上的情况下,优选总量成为上述范围。

[0048] 本实施方式的树脂组合物在不脱离本发明的主旨的范围内也可以包含除苯二甲胺系聚酰胺树脂以外的其他聚酰胺树脂。

[0049] 作为其他聚酰胺树脂,没有特别限定,可以使用公知的聚酰胺树脂。聚酰胺树脂可以为脂肪族聚酰胺树脂,也可以为半芳香族聚酰胺树脂。

[0050] 作为脂肪族聚酰胺树脂,例示聚酰胺4、聚酰胺46、聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺666、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺11、聚酰胺12等。

[0051] 作为半芳香族聚酰胺树脂,例示对苯二甲酸系聚酰胺树脂(聚酰胺6T、聚酰胺9T、聚酰胺10T、聚酰胺6I6T)、由苯二甲胺和碳数小于10的α,ω-直链脂肪族二羧酸构成的聚酰

胺树脂(MXD6、MP6等)等。

[0052] 包含这些其他聚酰胺树脂的情况下,优选以树脂组合物的0.1～10质量%的比例包含。

[0053] 另外,本实施方式的树脂组合物中,苯二甲胺系聚酰胺树脂与酸改性聚烯烃的总计优选占树脂组合物的90质量%以上,更优选占95质量%以上,进一步优选占96质量%以上,进而优选占97质量%以上,更进而优选占98质量%以上。

[0054] ＜酸改性聚烯烃＞

[0055] 本实施方式的树脂组合物相对于聚酰胺树脂100质量份,以0.1～50质量份的比例包含酸改性聚烯烃。通过包含酸改性聚烯烃,从而可以改善得到的成型品的柔软性和耐冲击性。

[0056] 本实施方式中使用的酸改性聚烯烃例如是将聚烯烃进行酸改性而得到的。酸改性是指,使酸衍生物以任意形式与聚烯烃反应。具体而言,本实施方式中使用的酸改性聚烯烃通过将酸衍生物接枝在聚烯烃的主链上或将酸衍生物组入聚烯烃的主链中而得到。本实施方式中,聚烯烃优选为在聚烯烃的主链上接枝有酸衍生物的接枝聚合物。

[0057] 作为酸衍生物,优选为酸或酸酐,更优选为不饱和羧酸或不饱和羧酸的酸酐,进一步优选为不饱和羧酸的酸酐。不饱和羧酸优选为不饱和二羧酸,不饱和羧酸的酸酐也优选为不饱和二羧酸的酸酐。

[0058] 作为酸衍生物,进一步优选为马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、降冰片烯二羧酸、降冰片烯二酸酐(Endic anhydride)、柠康酸、柠康酸酐、1-丁烯-3,4-二羧酸、1-丁烯-3,4-二羧酸酐,进而优选为马来酸和马来酸酐,更进而优选为马来酸酐。

[0059] 上述将共聚物用酸衍生物进行改性的方法可以以公知的技术进行,没有特别限制,例如可以利用如下方法:使酸衍生物与作为上述共聚物的原料的单体进行共聚的方法、使酸衍生物接枝在上述共聚物上的方法等。

[0060] 需要说明的是,本实施方式中的树脂组合物中,也有苯二甲胺系聚酰胺树脂与酸改性聚烯烃键合的情况。

[0061] 上述酸改性聚烯烃优选将包含源自乙烯的结构单元和源自碳数3～20的α-烯烃的结构单元的共聚物用酸衍生物进行酸改性而成。通过形成这样的结构,从而更有效地改善耐冲击性。

[0062] 作为碳数3～20的α-烯烃,优选为碳数3～10的α-烯烃,更优选为碳数3～8的α-烯烃,进一步优选为碳数3～5的α-烯烃,进而优选为碳数3或4的α-烯烃。作为碳数3～20的α-烯烃的具体例,例示丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、9-甲基-1-癸烯、11-甲基-1-十二碳烯和12-乙基-1-十四碳烯,优选为丙烯和1-丁烯。

[0063] 上述包含源自乙烯的结构单元和源自碳数3～20的α-烯烃的结构单元的共聚物可以仅包含1种源自碳数3～20的α-烯烃的重复单元,也可以包含2种以上。上述共聚物可以为

无规聚合物,也可以为嵌段聚合物。

[0064] 上述共聚物优选以全部结构单元的6～25摩尔%的比例包含源自碳数3～20的α-烯烃的结构单元,更优选为8～22摩尔%、进一步优选为10～20摩尔%。通过形成这样的结构,从而更有效地改善耐冲击性。

[0065] 另外,上述共聚物优选以全部结构单元的94～75摩尔%的比例包含源自乙烯的结构单元,更优选为92～78摩尔%、进一步优选为90～80摩尔%。

[0066] 进而,上述共聚物也可以包含除源自乙烯的结构单元和源自碳数3～20的α-烯烃的结构单元以外的其他结构单元。本实施方式中使用的酸改性聚烯烃包含其他结构单元的情况下,优选为上述共聚物的全部结构单元的10摩尔%以下的范围。

[0067] 作为上述共聚物的具体例,例示乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/已烯共聚物、乙烯/丙烯/二环戊二烯共聚物、乙烯/丙烯/5-乙叉基-2-降冰片烯共聚物,优选为乙烯/丁烯共聚物。

[0068] 本实施方式中使用的酸改性聚烯烃的一例为马来酸酐改性聚烯烃,优选为经马来酸酐改性的乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/已烯共聚物、乙烯/丙烯/二环戊二烯共聚物或乙烯/丙烯/5-乙叉基-2-降冰片烯共聚物。

[0069] 本实施方式中使用的酸改性聚烯烃的酸改性率优选为0.3质量%以上、更优选为0.4质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上、进而优选为0.6质量%以上、更进而优选为0.8质量%以上、特别是进而优选为0.9质量%以上。通过设为这样的范围,从而可以更有效地改善耐冲击性。另一方面,作为前述酸改性率的上限值,优选为4.0质量%以下、更优选为3.5质量%以下、进一步优选为3.0质量%以下、进而优选为2.5质量%以下。通过设为前述上限值以下,从而有酸改性聚烯烃的分散性改善的倾向。

[0070] 需要说明的是,本实施方式中的基于酸衍生物的改性率(酸改性率)根据日本特开2018-087319号公报的段落0056的记载而测定。

[0071] 作为本实施方式中使用的酸改性聚烯烃的市售品,可以举出三井化学制TAFMER(商品名、接枝聚合物)、DuPont制FUSABOND(商品名)、TAU制Amplify(商品名)等。

[0072] 本实施方式的树脂组合物中的酸改性聚烯烃的含量相对于聚酰胺树脂100质量份,为0.1质量份以上,优选为1质量份以上、更优选为5质量份以上、进一步优选为8质量份以上、进而优选为10质量份以上、更进而优选为12质量份以上、进而优选为14质量份以上,还可以为16质量份以上、22质量份以上。通过设为前述下限值以上,从而有得到的成型品的耐冲击性、柔软性进一步改善的倾向。另外,前述酸改性聚烯烃的含量相对于聚酰胺树脂100质量份,为50质量份以下、优选为45质量份以下、更优选为40质量份以下、进一步优选为35质量份以下、进而优选为30质量份以下。通过设为前述上限值以下,从而有成型性改善的倾向。

[0073] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种酸改性聚烯烃,也可以包含2种以上。包含2种以上的情况下,优选总量成为上述范围。

[0074] ＜增塑剂＞

[0075] 本实施方式的树脂组合物也可以包含增塑剂。通过包含增塑剂,从而有柔软性改善的倾向。

[0076] 作为增塑剂,例示酰胺系增塑剂、酯系增塑剂、酰胺酯系增塑剂,优选为酰胺系增

塑剂。

[0077] 作为酰胺系增塑剂,可以举出羧酸酰胺系增塑剂、磺酰胺系增塑剂。作为羧酸酰胺系增塑剂,可以举出选自由苯甲酸、苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸和它们的酸酐组成的组中的1种以上的酸与烷基的碳数为2～8的二烷胺的酰胺。另外,作为烷基的碳数为2～8的二烷胺,可以举出二乙胺、二丙胺、二丁胺、二己胺、二(2-乙基己基)胺、二辛胺等。

[0078] 作为本实施方式中使用的增塑剂,优选为N-丁基苯磺酰胺、N-(2-羟丙基)苯磺酰胺、N-乙基邻甲苯磺酰胺、N-乙基对甲苯磺酰胺、邻甲苯磺酰胺、对甲苯磺酰胺,进一步优选为N-丁基苯磺酰胺。

[0079] 本实施方式中,除上述之外,还可以使用日本特开平07-011131号公报的段落0039中记载的增塑剂,将其内容组入本说明书中。

[0080] 本实施方式的树脂组合物包含增塑剂的情况下,其含量相对于树脂组合物100质量份,优选为1质量份以上、更优选为2质量份以上、进一步优选为5质量份以上、进而优选为7质量份以上、更进而优选为9质量份以上。通过设为前述下限值以上,从而有柔软性改善的倾向。另外,前述增塑剂的含量的上限值相对于树脂组合物100质量份,优选为30质量份以下、更优选为25质量份以下、进一步优选为20质量份以下、进而优选为15质量份以下、更进而优选为12质量份以下。通过设为前述上限值以下,从而有表面外观进一步改善的倾向。

[0081] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种增塑剂,也可以包含2种以上。包含2种以上的情况下,优选总量成为上述范围。

[0082] ＜其他成分＞

[0083] 本实施方式的树脂组合物在不脱离本发明的主旨的范围内也可以包含其他成分。作为这样的添加剂,可以举出增强填料(玻璃纤维等)、脱模剂、成核剂、光稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、荧光增白剂、防滴落剂、抗静电剂、防雾剂、防粘连剂、流动性改良剂、分散剂、抗菌剂、阻燃剂、铜化合物等。

[0084] 需要说明的是,本实施方式的树脂组合物以各成分的总计成为100质量%的方式调整聚酰胺树脂、酸改性聚烯烃和其他添加剂的含量等。

[0085] ＜树脂组合物的物性＞

[0086] 本实施方式的树脂组合物优选为柔软性优异。具体而言,将本实施方式的树脂组合物成型为ISO多目的哑铃试验片(4mm厚),依据ISO178在23℃的温度下测得的弯曲模量优选为3GPa以下、更优选为2.5GPa以下、进一步优选为2GPa以下、进而优选为1.5GPa以下。这样的低弯曲模量通过配混酸改性聚烯烃来实现。前述弯曲模量的下限值没有特别限定,0.1GPa以上是实际的。

[0087] 本实施方式的树脂组合物优选为结晶速度快。具体而言,将本实施方式的树脂组合物在模具温度90℃下成型为厚度1mmt的注射成型片并结晶时,优选成型周期为50秒以下。

[0088] 本实施方式的树脂组合物优选为耐冷热冲击性优异。具体而言,将本实施方式的树脂组合物成型为ISO多目的哑铃试验片(4mm厚),依据ISO179标准,在-40℃的温度下,夏比冲击强度(有缺口、单位:kJ/m^2)优选为$8kJ/m^2$以上、更优选为$10kJ/m^2$以上、进一步优选为$15kJ/m^2$以上、进而优选为$20kJ/m^2$以上。上限没有特别限定,$50kJ/m^2$以下是实际的。这样的高耐冷热冲击性通过使用规定的苯二甲胺系聚酰胺树脂、配混酸改性聚烯烃来实现。

[0089] 这些物性的测定方法的详细情况依据后述的实施例的记载。

[0090] ＜树脂组合物的制造方法＞

[0091] 本实施方式的树脂组合物的制造方法没有特别限制,优选为使用具有能从排气口脱挥的设备的单螺杆或双螺杆挤出机作为混炼机的方法。可以将上述苯二甲胺系聚酰胺树脂、酸改性聚烯烃和根据需要配混的其他添加剂一起供给至混炼机,也可以在供给聚酰胺树脂成分后依次供给其他配混成分。另外,也可以预先混合选自各成分中的2种以上的成分并混炼。

[0092] 使用了本实施方式的树脂组合物的成型品的制造方法没有特别限制,可以应用对于热塑性树脂通常使用的成型方法,即注射成型、中空成型、挤出成型、压制成型等成型方法。该情况下,从流动性良好的观点出发,特别优选的成型方法为注射成型。注射成型时,优选将树脂温度控制为200～310℃。

[0093] ＜用途＞

[0094] 本实施方式的成型品由本实施方式的树脂组合物形成。

[0095] 本实施方式的成型品可以广泛作为挤出成型品、注射成型品使用。

[0096] 本实施方式的成型品还可以应用于各种保存容器、电气/电子设备部件、精密设备部件、办公自动化(OA)设备部件、家电设备部件、机械机构部件、车辆机构部件等。从可以制成耐冷热冲击性优异物品的观点出发,本实施方式的成型品特别适于在寒冷地区的用途。具体而言,适于滑雪鞋、鞋底等。另外,从柔软性高、耐化学药品性高、可以减少溶出物量的观点出发,还适于软管(hose)、导管(tube)、氢气罐等。

[0097] 实施例

[0098] 以下,列举实施例对本发明进一步具体地进行说明。以下的实施例中所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等只要不脱离本发明的主旨就可以适当变更。因此,本发明的范围不限定于以下所示的具体例。

[0099] 实施例中使用的测定设备等由于停产等而难以获得的情况下,可以使用其他具有同等性能的设备来测定。

[0100] 1.原料

[0101] 使用了以下的聚酰胺树脂。

[0102] ＜合成例1MP12(30)＞

[0103] 在具备搅拌机、分凝器、冷凝器、温度计、滴加槽和氮气导入管的带夹套的反应釜中,放入精确称量的1,12-十二烷二酸60mol,充分进行氮气置换,进而在少量的氮气气流下升温至180℃,使1,12-十二烷二酸溶解形成均匀的流动状态。在搅拌下,用160分钟向其中滴加二胺成分的30mol％为对苯二甲胺、70mol％为间苯二甲胺的对/间苯二甲胺60mol。在此期间,将反应体系内压设为常压,使内温连续地升温至240℃,另外,对/间苯二甲胺的滴加的同时馏出的水通过分凝器和冷凝器排出至体系外。对/间苯二甲胺滴加结束后,保持240℃的液温并继续反应10分钟。之后,将反应体系内压在10分钟内连续地减压至600Torr,之后,继续反应20分钟。在此期间,使反应温度连续地升温至250℃。反应结束后,对反应釜内在氮气下施加0.3MPa的压力,将聚合物从聚合槽下部的喷嘴以线料的形式取出,水冷后切成粒料形状,得到熔融聚合品的粒料。

[0104] 得到的聚酰胺树脂(MP12(30))的熔点为206℃。

[0105] ＜合成例2MP12(40)的合成＞

[0106] 在具备搅拌机、分凝器、冷凝器、温度计、滴加槽和氮气导入管的带夹套的反应釜中,放入精确称量的1,12-十二烷二酸60mol,充分进行氮气置换,进而在少量的氮气气流下升温至180℃,使1,12-十二烷二酸溶解形成均匀的流动状态。在搅拌下,用160分钟向其中滴加二胺成分的40mol％为对苯二甲胺、60mol％为间苯二甲胺的对/间苯二甲胺60mol。在此期间,将反应体系内压设为常压,使内温连续地升温至250℃,另外,对/间苯二甲胺的滴加的同时馏出的水通过分凝器和冷凝器排出至体系外。对/间苯二甲胺滴加结束后,保持250℃的液温并继续反应10分钟。之后,将反应体系内压在10分钟内连续地减压至600Torr,之后,继续反应20分钟。在此期间,使反应温度连续地升温至260℃。反应结束后,对反应釜内在氮气下施加0.3MPa的压力,将聚合物从聚合槽下部的喷嘴以线料的形式取出,水冷后切成粒料形状,得到熔融聚合品的粒料。

[0107] 得到的聚酰胺树脂(MP12(40))的熔点为216℃。

[0108] ＜合成例3MP14(30)的合成＞

[0109] 在具备搅拌机、分凝器、冷凝器、温度计、滴加槽和氮气导入管的带夹套的反应釜中,放入精确称量的1,14-十四烷二酸60mol,充分进行氮气置换,进而在少量的氮气气流下升温至180℃,使1,14-十四烷二酸溶解形成均匀的流动状态。在搅拌下,用160分钟向其中滴加二胺成分的30mol％为对苯二甲胺、70mol％为间苯二甲胺的对/间苯二甲胺60mol。在此期间,将反应体系内压设为常压,使内温连续地升温至240℃,另外,对/间苯二甲胺的滴加的同时馏出的水通过分凝器和冷凝器排出至体系外。对/间苯二甲胺滴加结束后,保持240℃的液温并继续反应10分钟。之后,将反应体系内压在10分钟内连续地减压至600Torr,之后,继续反应20分钟。在此期间,使反应温度连续地升温至250℃。反应结束后,对反应釜内在氮气下施加0.3MPa的压力,将聚合物从聚合槽下部的喷嘴以线料的形式取出,水冷后切成粒料形状,得到熔融聚合品的粒料。

[0110] 得到的聚酰胺树脂(MP14(30))的熔点为200℃。

[0111] ＜合成例4MXD12的合成＞

[0112] 在具备搅拌机、分凝器、冷凝器、温度计、滴加槽和氮气导入管的带夹套的反应釜中,放入精确称量的1,12-十二烷二酸60mol,充分进行氮气置换,进而在少量的氮气气流下升温至180℃,使1,12-十二烷二酸溶解形成均匀的流动状态。在搅拌下,用160分钟向其中滴加间苯二甲胺60mol。在此期间,将反应体系内压设为常压,使内温连续地升温至230℃,另外,间苯二甲胺的滴加的同时馏出的水通过分凝器和冷凝器排出至体系外。间苯二甲胺滴加结束后,保持230℃的液温并继续反应10分钟。之后,将反应体系内压在10分钟内连续地减压至600Torr,之后,继续反应20分钟。在此期间,使反应温度连续地升温至240℃。反应结束后,对反应釜内在氮气下施加0.3MPa的压力,将聚合物从聚合槽下部的喷嘴以线料的形式取出,水冷后切成粒料形状,得到熔融聚合品的粒料。

[0113] 得到的聚酰胺树脂(MXD12)的熔点为186℃。

[0114] ＜合成例5PXD12的合成＞

[0115] 在具备搅拌机、分凝器、冷凝器、温度计、滴加槽和氮气导入管的带夹套的反应釜中,放入精确称量的1,12-十二烷二酸60mol,充分进行氮气置换,进而在少量的氮气气流下升温至180℃,使1,12-十二烷二酸溶解形成均匀的流动状态。在搅拌下,用160分钟向其中

滴加对苯二甲胺60mol。在此期间,将反应体系内压设为常压,使内温连续地升温至290℃,另外,对苯二甲胺的滴加的同时馏出的水通过分凝器和冷凝器排出至体系外。对苯二甲胺滴加结束后,保持290℃的液温并继续反应10分钟。之后,将反应体系内压在10分钟内连续地减压至600Torr,之后,继续反应20分钟。在此期间,使反应温度连续地升温至300℃。反应结束后,对反应釜内在氮气下施加0.3MPa的压力,将聚合物从聚合槽下部的喷嘴以线料的形式取出,水冷后切成粒料形状,得到熔融聚合品的粒料。

[0116] 得到的聚酰胺树脂(PXD12)的熔点为269℃。

[0117] <合成例7MP10(30)的合成>

[0118] 在具备搅拌机、分凝器、冷凝器、温度计、滴加槽和氮气导入管的带夹套的反应釜中,放入精确称量的癸二酸60mol,充分进行氮气置换,进而在少量的氮气气流下升温至180℃,使癸二酸溶解形成均匀的流动状态。在搅拌下,用160分钟向其中滴加二胺成分的30mol%为对苯二甲胺、70mol%为间苯二甲胺的对/间苯二甲胺60mol。在此期间,将反应体系内压设为常压,使内温连续地升温至250℃,另外,对/间苯二甲胺的滴加的同时馏出的水通过分凝器和冷凝器排出至体系外。对/间苯二甲胺滴加结束后,保持250℃的液温并继续反应10分钟。之后,将反应体系内压在10分钟内连续地减压至600Torr,之后,继续反应20分钟。在此期间,使反应温度连续地升温至260℃。反应结束后,对反应釜内在氮气下施加0.3MPa的压力,将聚合物从聚合槽下部的喷嘴以线料的形式取出,水冷后切成粒料形状,得到熔融聚合品的粒料。

[0119] 得到的聚酰胺树脂(MP10)的熔点为215℃。

[0120] <合成例8MXD10的合成>

[0121] 在具备搅拌机、分凝器、冷凝器、温度计、滴加槽和氮气导入管的带夹套的反应釜中,放入精确称量的癸二酸60mol,充分进行氮气置换,进而在少量的氮气气流下升温至180℃,使癸二酸溶解形成均匀的流动状态。在搅拌下,用160分钟向其中滴加间苯二甲胺60mol。在此期间,将反应体系内压设为常压,使内温连续地升温至240℃,另外,间苯二甲胺的滴加的同时馏出的水通过分凝器和冷凝器排出至体系外。间苯二甲胺滴加结束后,保持240℃的液温并继续反应10分钟。之后,将反应体系内压在10分钟内连续地减压至600Torr,之后,继续反应20分钟。在此期间,使反应温度连续地升温至250℃。反应结束后,对反应釜内在氮气下施加0.3MPa的压力,将聚合物从聚合槽下部的喷嘴以线料的形式取出,水冷后切成粒料形状,得到熔融聚合品的粒料。

[0122] 得到的聚酰胺树脂(MXD10)的熔点为190℃。

[0123] PA6:聚酰胺6、UBE公司制、产品编号:UBE NYLON 1022B

[0124] PA12:聚酰胺12、UBE公司制、产品编号:UBESTA3024U

[0125] 聚烯烃和增塑剂使用以下的物质。

[0126] MH5020:TAFMER MH5020、马来酸酐改性乙烯-丁烯共聚物、三井化学株式会社制、马来酸酐改性率1.0质量%

[0127] MH5040:TAFMER MH5040、马来酸酐改性乙烯-丁烯共聚物、三井化学株式会社制、马来酸酐改性率2.0质量%

[0128] 增塑剂:N-丁基苯磺酰胺(BBSA)、大八化学工业株式会社制

[0129] 2.实施例1~11、比较例1~4

[0130] ＜复合物＞

[0131] 以成为后述的表1～3所示的组成的方式分别称量各成分,将各成分在滚筒中进行共混,从双螺杆挤出机(芝浦机械株式会社制、TEM26SS)的下部投入并熔融,制作粒料。双螺杆挤出机的温度设定设为240～280℃。

[0132] ＜成型性＞

[0133] 在双螺杆挤出机(芝浦机械株式会社制、TEM26SS)中制作粒料时,评价是否能挤出成型。例如,作为无法挤出成型的情况,例如可以举出从模头挤出的树脂在冷却前破碎的情况等。

[0134] 如以下所述进行评价。

[0135] 5:能挤出成型。

[0136] 1:无法挤出成型。

[0137] ＜柔软性＞

[0138] 使以上述的制造方法得到的粒料在120℃下干燥4小时后,在注射成型机(日精树脂工业株式会社制、“NEX140III”)中,在料筒温度200～300℃、模具温度130℃、成型周期50秒的条件下,注射成型为ISO多目的哑铃试验片(4mm厚)。

[0139] 依据ISO178,在23℃的温度下测定弯曲模量(单位:GPa)。

[0140] 如以下所述进行评价。

[0141] 5:1.5GPa以下

[0142] 4:超过1.5GPa且为2.0GPa以下

[0143] 3:超过2.0GPa且为2.5GPa以下

[0144] 2:超过2.5GPa且为3.0GPa以下

[0145] 1:超过3.0GPa

[0146] ＜结晶速度＞

[0147] 使以上述的制造方法得到的粒料在120℃下干燥4小时后,在注射成型机(日精树脂工业株式会社制、“NEX140III”)中,在料筒温度200～300℃、模具温度90℃的条件下,注射成型为三级板。

[0148] 如以下所述进行评价。

[0149] 5:三级板的厚度1mmt的成型片中,模具内结晶时的成型周期为50秒以下

[0150] 1:三级板的厚度1mmt的成型片中,模具内结晶时的成型周期长于50秒

[0151] ＜溶出物量＞

[0152] 在薄膜成型机中,在料筒温度200～300℃的条件下,成型为100μm的薄膜。

[0153] 将100μm厚度的薄膜切成1.5cm×20cm,测定薄膜30张的质量,一起放入至110mL样品瓶中。之后,加入包含甲苯(45体积%)、异辛烷(45体积%)和乙醇(10体积%)的混合溶剂(15mL),盖上盖子,在40℃下保管200小时后,将溶液转移至烧杯中,静置1天。静置后实施抽滤(滤纸:PTFE,孔径0.2μm),测定得到的固体溶出物的质量。将固体溶出物的质量÷薄膜的质量(mg/g)作为溶出物量。

[0154] 5:0.1mg/g以下

[0155] 4:超过0.1mg/g且为0.2mg/g以下

[0156] 3:超过0.2mg/g且为0.3mg/g以下

[0157] 2:超过0.3mg/g且为0.4mg/g以下

[0158] 1:超过0.4mg/g

[0159] ＜耐化学药品性＞

[0160] 使以上述的制造方法得到的粒料在120℃下干燥4小时后,在注射成型机(日精树脂工业株式会社制、“NEX140III”)中,在料筒温度200～300℃、模具温度130℃、成型周期50秒的条件下,注射成型为ISO多目的哑铃试验片(4mm厚)。

[0161] 依据ISO178,在23℃的温度下测定弯曲模量(单位:GPa)。

[0162] 浸渍于10质量％的盐酸中7天,再次测定弯曲模量。将浸渍盐酸后的弯曲模量相对于初始弯曲模量的比例(％)作为弯曲模量保持率。

[0163] 如以下所述进行评价。

[0164] 5:80％以上

[0165] 4:70％以上且低于80％

[0166] 3:60％以上且低于70％

[0167] 2:50％以上且低于60％

[0168] 1:低于50％

[0169] ＜耐冷热冲击性＞

[0170] 使以上述的制造方法得到的粒料在120℃下干燥4小时后,在注射成型机(日精树脂工业株式会社制、“NEX140III”)中,在料筒温度200～300℃、模具温度130℃、成型周期50秒的条件下,注射成型为ISO多目的哑铃试验片(4mm厚)。

[0171] 依据ISO179标准,在-40℃的温度下进行夏比冲击强度(有缺口、单位:kJ/m^2)的测定。

[0172] 如以下所述进行评价。

[0173] 5:20kJ/m^2以上

[0174] 4:15kJ/m^2以上且低于20kJ/m^2

[0175] 3:10kJ/m^2以上且低于15kJ/m^2

[0176] 2:8kJ/m^2以上且低于10kJ/m^2

[0177] 1:低于8kJ/m^2

[0178] [表1]

[0179]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
聚酰胺树脂的种类	MP12(30)	MP12(30)	MP12(30)	MP12(30)	MP12(30)
聚烯烃的种类	MH5020	MH5020	MH5020	MH5020	MH5020
聚烯烃的含量（质量%）	10	13.5	15	20	25
增塑剂的含量（质量份）	0	0	0	0	0
成型性	5	5	5	5	5
柔软性	4	4	4	5	5
结晶速度	5	5	5	5	5
溶出物量	5	5	5	5	5
耐化学药品性	5	5	5	5	5
耐冷热冲击性	3	3	4	4	5

[0180] [表2]

[0181]

	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
聚酰胺树脂的种类	MP12(40)	MP14(30)	MXD12	PXD12	MP12(30)
聚烯烃的种类	MH5020	MH5020	MH5020	MH5020	MH5040
聚烯烃的含量（质量%）	13.5	13.5	13.5	13.5	20
增塑剂的含量（质量份）	0	0	0	0	0
成型性	5	5	5	5	5
柔软性	4	5	4	5	5
结晶速度	5	5	5	5	5
溶出物量	5	5	5	5	5
耐化学药品性	5	5	5	5	5
耐冷热冲击性	4	3	3	5	4

[0182] [表3]

[0183]

	实施例11	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
聚酰胺树脂的种类	MP12(30)	MP10(30)	MXD10	PA6	PA12
聚烯烃的种类	MH5020	MH5020	MH5020	-	-
聚烯烃的含量（质量%）	25	15	15	0	0
增塑剂的含量（质量份）	10	0	0	0	0
成型性	5	5	5	5	5
柔软性	5	4	4	2	5
结晶速度	5	1	1	5	5
溶出物量	5	4	3	4	1
耐化学药品性	5	5	5	1	5
耐冷热冲击性	4	1	1	1	1

[0184] 上述表1～3中，聚烯烃的含量是将树脂组合物的总量设为100质量%时的聚烯烃的含量(质量%)。增塑剂的含量是将树脂组合物的总量设为100质量份时的增塑剂的含量(质量份)。

[0185] 本实施方式的树脂组合物中，即使在模具温度为90℃的情况下，也确认到成型品的结晶(实施例1～11)。进而，得到了柔软性、耐冷热冲击性、阻气性等优异的成型品。