



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119173583 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 20

(21) 申请号 202280096007.0

(22) 申请日 2022.11.16

(30) 优先权数据

2022-079651 2022.05.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/042505 2022.11.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/218686 JA 2023.11.16

(71) 申请人 UBE株式会社

地址 日本

(72) 发明人 野崎菜摘 佐佐木亮辅 楠本孝明

罗泽·赫雷罗·庞斯

阿尔穆德纳·冈萨雷斯·萨努多

(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 77/00 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/435 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

F16L 11/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

单层中空成型体用聚酰胺树脂组合物

(57) 摘要

提供一种组合物,其是实质上不使用聚酰胺11和聚酰胺12而以聚酰胺6作为主成分的单层中空成型体用聚酰胺树脂组合物,具有与多层中空成型体同等的特性,中空成型体的挤出成型性优异,所得成型体的柔软性、耐冲击性和耐久性优异。一种聚酰胺树脂组合物,其为用于制造单层中空成型体的挤出成型用聚酰胺树脂组合物,包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),按照JIS K6920,使前述聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml,在25℃下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,在聚酰胺树脂组合物100质量%中包含前述聚酰胺6(a) 60~90质量%、前述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和前述增塑剂(c) 3~20质量%,前述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为4以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。

1. 一种聚酰胺树脂组合物, 其为用于制造单层中空成型体的挤出成型用聚酰胺树脂组合物, 包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),

按照JIS K 6920, 使所述聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml, 在25°C下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,

在聚酰胺树脂组合物100质量%中, 包含所述聚酰胺6(a) 60~90质量%、所述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和所述增塑剂(c) 3~20质量%,

所述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为4以上的 α -烯烃的共聚物, 其具有源自自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。

2. 一种聚酰胺树脂组合物, 其为用于制造单层中空成型体的挤出成型用聚酰胺树脂组合物, 包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),

按照JIS K 6920, 使所述聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml, 在25°C下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,

在聚酰胺树脂组合物100质量%中, 包含所述聚酰胺6(a) 66~89质量%、所述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和所述增塑剂(c) 3~20质量%,

所述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为3以上的 α -烯烃的共聚物, 其具有源自自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。

3. 一种聚酰胺树脂组合物, 其为用于制造单层中空成型体的挤出成型用聚酰胺树脂组合物, 包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c), 实质上不含乙烯-乙酸乙烯酯,

按照JIS K 6920, 使所述聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml, 在25°C下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,

在聚酰胺树脂组合物100质量%中, 包含所述聚酰胺6(a) 60~90质量%、所述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和所述增塑剂(c) 3~20质量%,

所述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为3以上的 α -烯烃的共聚物, 其具有源自自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺树脂组合物, 其中, 所述具有官能团的聚烯烃(b)为乙烯/1-丁烯共聚物, 其具有源自自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺树脂组合物, 其中, 所述增塑剂(c)为选自由苯磺酸烷基酰胺类、甲苯磺酸烷基酰胺类和羟基苯甲酸烷基酯类组成的组中的至少1种。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺树脂组合物, 其包含除所述聚酰胺6(a)和所述具有官能团的聚烯烃(b)之外的热塑性树脂(d)。

7. 根据权利要求6所述的聚酰胺树脂组合物, 其中, 所述热塑性树脂(d)为脂肪族共聚聚酰胺树脂。

8. 根据权利要求7所述的聚酰胺树脂组合物, 其中, 所述脂肪族共聚聚酰胺树脂为选自由聚酰胺6/12、聚酰胺6/66/12、聚酰胺6/11、聚酰胺6/66/11、聚酰胺6/610/12和聚酰胺6/612/12组成的组中的至少1种。

9. 根据权利要求7所述的聚酰胺树脂组合物, 其中, 在聚酰胺6(a)和脂肪族共聚聚酰胺树脂的合计100质量%中, 包含源自内酰胺和氨基己酸的单体单元60.0~99.5质量%。

10. 根据权利要求7所述的聚酰胺树脂组合物, 其中, 在聚酰胺6 (a) 和脂肪族共聚聚酰胺树脂的合计100质量%中, 包含源自月桂内酰胺、氨基十二烷酸、十一内酰胺和氨基十一烷酸的单体单元0.25~20.0质量%。

11. 根据权利要求7所述的聚酰胺树脂组合物, 其中, 在聚酰胺6 (a) 和脂肪族共聚聚酰胺树脂的合计100质量%中, 包含源自己二酸和六亚甲基二胺的单体单元0.25~20.0质量%。

12. 一种单层中空成型体, 其包含权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺树脂组合物。

13. 根据权利要求12所述的单层中空成型体, 其为选自由圆管、管道、软管和罐组成的组中的至少一种。

单层中空成型体用聚酰胺树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及单层中空成型体用聚酰胺树脂组合物和单层中空成型体。

背景技术

[0002] 在以面向一般产业用途的传动用液压管道和汽车用空气制动器用途等的气压管道为首的汽车配管用化学溶液和/或输气管道中,从轻量化和操作性(组装性)的观点出发,其主要原材料逐渐从金属替换成防锈性优异的轻量树脂。通常,作为化学溶液和/或输气管道的材料,使用强度、韧性、耐化学品性、柔软性、中空成型性等优异的聚酰胺11或聚酰胺12。

[0003] 然而,以聚酰胺11和聚酰胺12为代表的长链聚酰胺与聚酰胺6等短链聚酰胺相比制造商少,且成为原料的单体的制造商也受限,供给性不稳定。因此,寻求维持与包含聚酰胺11和/或聚酰胺12的组合物同等的性能且减少其用量的组合物。

[0004] 例如,专利文献1中公开了:通过使用聚酰胺6/12来代替聚酰胺12,并向其中添加特定量的增塑剂和改性聚烯烃,从而能够得到具有与聚酰胺12同等的柔软性等且成型性良好的聚酰胺树脂组合物。

[0005] 另外,也已知使用聚酰胺6等作为聚酰胺树脂而不使用聚酰胺11和聚酰胺12的聚酰胺树脂组合物。例如,专利文献2中公开了一种聚酰胺树脂组合物,其以规定的比例包含聚酰胺6等聚酰胺树脂、冲击增强材料、尼龙增塑剂等,并示出其能够应用于汽车的燃料管道系统。并且,在实施例中,针对注射成型品评价了物性和外观等。

[0006] 专利文献3中公开了至少由4层以上构成的层叠管道,(b)层包含聚酰胺6组合物(B1)等。聚酰胺6与聚酰胺12相比不适合于通过挤出成型来制造中空成型体,通常,不以单层的形式使用,而是像专利文献3那样,用于与树脂层组合而成的多层中空成型体,所述树脂层适合于通过挤出成型来制造中空成型体。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2013/058027号

[0010] 专利文献2:日本特开2001-172498号公报

[0011] 专利文献3:国际公开第2016/039445号

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 近年来,从生产率和经济性的观点出发,对于减少聚酰胺11和聚酰胺12的用量或者完全不使用其的单层中空成型体用聚酰胺树脂组合物的期待正在提高。

[0014] 专利文献1的聚酰胺6/12虽然不使用聚酰胺12,但寻求单体形式的月桂内酰胺或氨基十二烷酸的比例高、月桂内酰胺或氨基十二烷酸的比例更低或者为零的聚酰胺。专利文献2的包含聚酰胺6的组合物中,实施例的成型品通过适合于聚酰胺6的注射成型而进行

成型,没有基于挤出成型的中空成型品的实施例,能否通过挤出成型而成型出单层中空成型体尚不明确。专利文献3中只不过是公开了在至少由4层以上构成的层叠管道之中的一层使用包含聚酰胺6的组合物的层,完全没有启示出单层中空成型体的记载。

[0015] 本申请的课题在于,提供实质上不使用聚酰胺11和聚酰胺12而以聚酰胺6作为主成分的单层中空成型体用聚酰胺树脂组合物,该组合物具有与多层中空成型体同等的特性,中空成型体的挤出成型性优异,所得成型体的柔软性、耐冲击性和耐久性优异。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等为了解决前述课题而进行了深入研究,结果发现:包含规定的聚酰胺6、具有官能团的聚烯烃和增塑剂的聚酰胺树脂组合物即便在制成单层的情况下,中空成型体的挤出成型性也优异,所得成型体的柔软性、耐冲击性和耐久性优异,从而完成了本发明。

[0018] 本发明涉及以下的[1]~[13]。

[0019] [1]一种聚酰胺树脂组合物,其为用于制造单层中空成型体的挤出成型用聚酰胺树脂组合物,包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),按照JIS K 6920,使前述聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml,在25℃下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,在聚酰胺树脂组合物100质量%中,包含前述聚酰胺6(a) 60~90质量%、前述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和前述增塑剂(c) 3~20质量%,前述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为4以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。

[0020] [2]一种聚酰胺树脂组合物,其为用于制造单层中空成型体的挤出成型用聚酰胺树脂组合物,包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),按照JIS K 6920,使前述聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml,在25℃下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,在聚酰胺树脂组合物100质量%中,包含前述聚酰胺6(a) 66~89质量%、前述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和前述增塑剂(c) 3~20质量%,前述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为3以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。

[0021] [3]一种聚酰胺树脂组合物,其为用于制造单层中空成型体的挤出成型用聚酰胺树脂组合物,包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),实质上不含乙烯-乙酸乙烯酯,按照JIS K 6920,使前述聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml,在25℃下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,在聚酰胺树脂组合物100质量%中,包含前述聚酰胺6(a) 60~90质量%、前述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和前述增塑剂(c) 3~20质量%,前述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为3以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。

[0022] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其中,前述具有官能团的聚烯烃(b)为乙烯/1-丁烯共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。

[0023] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其中,前述增塑剂(c)为选自由苯磺酸烷基酰胺类、甲苯磺酸烷基酰胺类和羟基苯甲酸烷基酯类组成的组中的至少1种。

[0024] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其包含除前述聚酰胺6(a)和前述具有官能团的聚烯烃(b)之外的热塑性树脂(d)。

[0025] [7]根据[6]所述的聚酰胺树脂组合物,其中,前述热塑性树脂(d)为脂肪族共聚聚酰胺树脂。

[0026] [8]根据[7]所述的聚酰胺树脂组合物,其中,前述脂肪族共聚聚酰胺树脂为选自由聚酰胺6/12、聚酰胺6/66/12、聚酰胺6/11、聚酰胺6/66/11、聚酰胺6/610/12和聚酰胺6/612/12组成的组中的至少1种。

[0027] [9]根据[7]或[8]所述的聚酰胺树脂组合物,其中,在聚酰胺6(a)和脂肪族共聚聚酰胺树脂的合计100质量%中,包含源自内酰胺和氨基己酸的单体单元60.0~99.5质量%。

[0028] [10]根据[7]~[9]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其中,在聚酰胺6(a)和脂肪族共聚聚酰胺树脂的合计100质量%中,包含源自月桂内酰胺、氨基十二烷酸、十一内酰胺和氨基十一烷酸的单体单元0.25~20.0质量%。

[0029] [11]根据[7]~[10]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其中,在聚酰胺6(a)和脂肪族共聚聚酰胺树脂的合计100质量%中,包含源自二酸和六亚甲基二胺的单体单元0.25~20.0质量%。

[0030] [12]一种单层中空成型体,其包含[1]~[11]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物。

[0031] [13]根据[12]所述的单层中空成型体,其为选自有圆管(pipe)、管道(tube)、软管和罐组成的组中的至少一种。

[0032] 发明的效果

[0033] 根据本发明,提供实质上不使用聚酰胺11和聚酰胺12而以聚酰胺6作为主成分的单层中空成型体用聚酰胺树脂组合物,该组合物即便不制成多层中空成型体也具有与多层中空成型体同等的特性,中空成型体的挤出成型性优异,所得成型体的柔软性、耐冲击性和耐久性优异。

具体实施方式

[0034] 本说明书中,聚酰胺树脂的称呼基于JIS K 6920-1。另外,关于各成分的含量,在组合物中存在多种符合各成分的物质时,只要没有特别记载就意味着该多种物质的总量。

[0035] 本说明书中,“实质上不使用”是指不主动用作原料。聚酰胺树脂组合物优选实质上不包含聚酰胺11和聚酰胺12。具体而言,“实质上不使用”和“实质上不包含”是指:聚酰胺树脂组合物100质量%中的聚酰胺11和聚酰胺12的总含有比例小于0.1质量%,是指优选小于0.05质量%、更优选小于0.01质量%。

[0036] 本说明书中,关于乙烯-乙酸乙烯酯而使用的“实质上不包含”是指:聚酰胺树脂组合物100质量%中的乙烯-乙酸乙烯酯的含有比例小于0.1质量%,是指优选小于0.05质量%、更优选小于0.01质量%。

[0037] 本发明的第一方式是一种聚酰胺树脂组合物,其为用于制造单层中空成型体的挤出成型用聚酰胺树脂组合物,包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),按照JIS K 6920,使前述聚酰胺6(a)1g溶解于96%硫酸100ml,在25℃下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,在聚酰胺树脂组合物100质量%中,包含前述聚酰胺6(a)60~90质

量%、前述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和前述增塑剂(c) 3~20质量%,前述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为4以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。

[0038] 通过将聚酰胺6(a)的相对粘度设为3.0~4.5,将其含量设为60~90质量%,且将(b)成分设为乙烯与碳原子数为4以上的 α -烯烃的共聚物,所述共聚物具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团,从而能够制成实质上不使用聚酰胺11和聚酰胺12,即便在制成单层的情况下,中空成型体的挤出成型性也优异,所得成型体的柔软性、耐冲击性和耐久性优异的聚酰胺树脂组合物。

[0039] 本发明的第二方式是一种聚酰胺树脂组合物,其为用于制造单层中空成型体的挤出成型用聚酰胺树脂组合物,包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),按照JIS K 6920,使前述聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml,在25℃下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,在聚酰胺树脂组合物100质量%中,包含前述聚酰胺6(a) 66~89质量%、前述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和前述增塑剂(c) 3~20质量%,前述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为3以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。

[0040] 通过将聚酰胺6(a)的相对粘度设为3.0~4.5,将其含量设为66~89质量%,且将(b)成分设为乙烯与碳原子数为3以上的 α -烯烃的共聚物,所述共聚物具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团,从而能够制成实质上不使用聚酰胺11和聚酰胺12,即便在制成单层的情况下,中空成型体的挤出成型性也优异,所得成型体的柔软性、耐冲击性和耐久性优异的聚酰胺树脂组合物。

[0041] 本发明的第三方式是一种聚酰胺树脂组合物,其为用于制造单层中空成型体的挤出成型用聚酰胺树脂组合物,包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),实质上不包含乙烯-乙酸乙烯酯,按照JIS K 6920,使前述聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml,在25℃下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,在聚酰胺树脂组合物100质量%中,包含前述聚酰胺6(a) 60~90质量%、前述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和前述增塑剂(c) 3~20质量%,前述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为3以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。

[0042] 通过将聚酰胺6(a)的相对粘度设为3.0~4.5,将其含量设为60~90质量%,且将(b)成分设为乙烯与碳原子数为3以上的 α -烯烃的共聚物,所述共聚物具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团,从而能够制成实质上不使用聚酰胺11和聚酰胺12,即便在制成单层的情况下,中空成型体的挤出成型性也优异,所得成型体的柔软性、耐冲击性和耐久性优异的聚酰胺树脂组合物。另外,聚酰胺树脂组合物即便实质上不包含乙烯-乙酸乙烯酯,也能够获得没有微细凸起、外观良好的中空成型体,通过实质上不包含乙烯-乙酸乙烯酯,从而能够得到耐热性良好的中空成型体。

[0043] 本发明还涉及一种单层中空成型体,其包含第一方式~第三方式的聚酰胺树脂组合物。包含第一方式的聚酰胺树脂组合物的单层中空成型体具体如下所示:一种单层中空成型体,其包含聚酰胺树脂组合物,所述聚酰胺树脂组合物包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),按照JIS K 6920,使前述聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml,在25℃下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,在聚酰胺树脂组合物100质量%中,包含

前述聚酰胺6(a) 60~90质量%、前述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和前述增塑剂(c) 3~20质量%,前述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为4以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。针对包含第二方式和第三方式的聚酰胺树脂组合物的单层中空成型体也同样。

[0044] 本发明还涉及一种单层中空成型体的制造方法,其包括将第一方式~第三方式的聚酰胺树脂组合物进行挤出成型的工序。第一方式的聚酰胺树脂组合物涉及的前述制造方法具体如下所示:一种单层中空成型体的制造方法,其包括将聚酰胺树脂组合物进行挤出成型的工序,聚酰胺树脂组合物包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),按照JIS K 6920,使前述聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml,在25℃下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,在聚酰胺树脂组合物100质量%中,包含前述聚酰胺6(a) 60~90质量%、前述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和前述增塑剂(c) 3~20质量%,前述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为4以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。针对第二方式和第三方式的聚酰胺树脂组合物涉及的单层中空成型体的制造方法也同样。

[0045] 本发明还涉及第一方式~第三方式的聚酰胺树脂组合物的用于通过挤出成型来制造单层中空成型体的用途和使用方法。第一方式的聚酰胺树脂组合物的用途和使用方法具体如下所示:聚酰胺树脂组合物的用于通过挤出成型来制造单层中空成型体的用途和使用方法,其中,聚酰胺树脂组合物包含聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),按照JIS K6920,使前述聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml,在25℃下测得的聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,在聚酰胺树脂组合物100质量%中,包含前述聚酰胺6(a) 60~90质量%、前述具有官能团的聚烯烃(b) 3~25质量%和前述增塑剂(c) 3~20质量%,前述具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为4以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。针对第二方式和第三方式的聚酰胺树脂组合物的用途和使用方法也同样。

[0046] [聚酰胺6(a)]

[0047] 聚酰胺6(a)为由选自由 ϵ -己内酰胺和 ϵ -氨基己酸组成的组中的结构单元形成的聚酰胺树脂。聚酰胺6(a)可以为1种或2种以上的组合。

[0048] 关于聚酰胺6(a),按照JIS K 6920,使聚酰胺6(a) 1g溶解于96%硫酸100ml,在25℃下测得的相对粘度为3.0~4.5。通过将相对粘度设为上述范围,从而能够使制成单层时的中空成型体的挤出成型性良好,能够提高所得成型体的刚性和耐久性。相对粘度小于3.0时,流动性高,中空成型体的挤出成型性差,超过4.5时,流动性低、中空成型体的挤出成型性差。在任意情况下均无法稳定成型,即便能够得到中空成型体,尺寸也不稳定,品质差。聚酰胺6(a)的相对粘度为3.0~4.5,优选为3.2~4.4,特别优选为3.4~4.2。

[0049] 聚酰胺6(a)包含相对粘度不同的2种以上的聚酰胺树脂时,聚酰胺6(a)的相对粘度优选通过上述方法进行测定,在各聚酰胺树脂成分的相对粘度及其混合比已知的情况下,可以将各个相对粘度乘以其混合比而得到的值进行合计而算出的平均值设为聚酰胺6(a)的相对粘度。

[0050] 聚酰胺6(a)通过利用熔融聚合、溶液聚合、固相聚合等公知方法将前述聚酰胺原料进行聚合或共聚来制造。在聚合时,可以使用胺类等催化剂。另外,在聚合后,可以将所得

树脂进行熔融混炼。催化剂可以在聚合时的任意阶段、或者聚合后、熔融混炼时的任意阶段进行添加,优选在聚合时的阶段进行添加。

[0051] 聚酰胺树脂组合物100质量%中的聚酰胺6(a)的含量为60~90质量%,优选为60~88质量%,更优选为65~85质量%,进一步优选为66~84质量%,特别优选为67~84质量%。通过将聚酰胺6(a)的含量设为上述范围,从而即便在制成单层的情况下,中空成型体的挤出成型性也优异,能够提高所得成型体的刚性、耐冲击性和耐热性。聚酰胺6(a)的含量小于60质量%时,刚性、耐冲击性和耐热性差,超过90质量%时,中空成型体的挤出成型性差。

[0052] 在第一方式和第三方式中,聚酰胺树脂组合物100质量%中的聚酰胺6(a)的含量为60~90质量%,优选为60~88质量%,更优选为65~85质量%,进一步优选为66~84质量%,特别优选为67~84质量%。另外,聚酰胺树脂组合物100质量%中的聚酰胺6(a)的含量也可以设为66~89质量%。

[0053] 在第二方式中,聚酰胺树脂组合物100质量%中的聚酰胺6(a)的含量为66~89质量%,优选为66~86质量%,进一步优选为66~84质量%,特别优选为67~84质量%。

[0054] [具有官能团的聚烯烃(b)]

[0055] 聚酰胺树脂组合物包含具有官能团的聚烯烃(b)。具有官能团的聚烯烃(b)是对所得成型体赋予柔软性和耐冲击性的成分。可推测:前述聚烯烃(b)在其分子中包含对于聚酰胺6(a)具有亲和性的官能团,因此,具备聚酰胺6的氨基与前述聚烯烃的官能团的反应性和键合性(例如氢键合),将聚酰胺树脂组合物制成成型品时的耐冲击性提高。具有官能团的聚烯烃(b)可以为1种或2种以上的组合。

[0056] 作为具有官能团的聚烯烃(b)的官能团,可列举出羧基、羧酸酐基、羧酸酯基、羧酸金属盐、羧酸酰亚胺基、羧酸酰胺基、环氧基等。可以认为:聚酰胺6(a)的氨基与这些官能团的至少一部分发生反应。其中,从耐冲击性提高的观点出发,优选为选自羧基、羧酸酯基和羧酸酐基组成的组中的至少1种,更优选为羧酸酐基。

[0057] 作为向聚烯烃中导入这些官能团的方法,可列举出:(i)在聚烯烃的聚合时,将具有官能团的共聚单体进行共聚的方法;(ii)利用聚合引发剂、链转移剂等,向聚烯烃的分子链或分子末端导入官能团的方法;(iii)使具有前述官能团和能够接枝化的官能团的化合物(接枝化合物)接枝于聚烯烃的方法等。这些导入方法可以单独使用或适当组合使用。

[0058] 作为这些具有官能团的共聚单体、前述接枝化合物等的例子,可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、中康酸、柠康酸、戊烯二酸、顺式-4-环己烯-1,2-二羧酸、endo-双环-[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸和这些羧酸的金属盐、马来酸单甲酯、衣康酸单甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸氨基乙酯、马来酸二甲酯、衣康酸二甲酯、马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、endo-双环-[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸酐、马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸缩水甘油酯、柠康酸缩水甘油酯等。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。这些之中,优选为马来酸酐、衣康酸酐或柠康酸酐,进一步优选为马来酸酐或衣康酸酐,特别优选为马来酸酐。

[0059] 从改良低温耐冲击性的效果和聚酰胺树脂组合物的流动性的观点出发,具有官能团的聚烯烃(b)中的官能团的含量以官能团的摩尔数(mmol)/(b)的质量(kg)计优选为25mmol/kg以上且小于200mmol/kg,更优选为35mmol/kg以上且小于150mmol/kg,特别优选为40mmol/kg以上且120mmol/kg以下。关于具有官能团的聚烯烃(b)的官能团的含量,在例如具有羧基、酸酐基或羧酸酯基的情况下,采用使用甲苯和乙醇而制备的试样溶液,以酚酞作为指示剂,通过基于0.1mol/L的KOH乙醇溶液的中和滴定来测定。

[0060] 从改良柔软性的效果的观点出发,作为具有官能团的聚烯烃(b)中的聚烯烃,优选为(乙烯和/或丙烯)/ α -烯烃系共聚物。具体而言,作为具有官能团的聚烯烃(b),可列举出具有前述官能团的(乙烯和/或丙烯)/ α -烯烃系共聚物、以及具有或不具有前述官能团的(乙烯和/或丙烯)/(α,β -不饱和羧酸和/或 α,β -不饱和羧酸酯)系共聚物,它们可以使用1种或2种以上。

[0061] 前述(乙烯和/或丙烯)/ α -烯烃系共聚物可以是将乙烯与碳原子数为3以上的 α -烯烃进行共聚而得到的聚合物和/或将丙烯与碳原子数为4以上的 α -烯烃进行共聚而得到的聚合物。从所得成型体的柔软性和耐冲击性的观点出发, α -烯烃的碳原子数的上限优选为20,更优选为10。作为碳原子数为3以上的 α -烯烃,可列举出例如丙烯、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、12-乙基-1-十四碳烯。它们可以使用1种或2种以上。这些之中,从所得成型体的柔软性、耐冲击性和耐久性的观点出发,优选为乙烯/碳原子数为3以上的 α -烯烃系共聚物,更优选为乙烯/丙烯共聚物或乙烯/1-丁烯共聚物,特别优选为乙烯/1-丁烯共聚物。

[0062] (乙烯和/或丙烯)/ α -烯烃系共聚物可以共聚有1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-乙叉基-8-甲基-1,7-壬二烯、4,8-二甲基-1,4,8-癸三烯(DMDT)、二环戊二烯、环己二烯、环辛二烯、5-乙烯基降冰片烯、5-乙叉基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-异丙叉基-2-降冰片烯、6-氯甲基-5-异丙烯基-2-降冰片烯、2,3-二异丙叉基-5-降冰片烯、2-乙叉基-3-异丙叉基-5-降冰片烯、2-丙烯基-2,5-降冰片二烯等非共轭二烯的多烯。它们可以使用1种或2种以上。

[0063] 在前述乙烯/碳原子数为3以上的 α -烯烃系共聚物中,构成共聚物的乙烯单体和碳原子数为3以上的 α -烯烃单体的合计100摩尔%中的碳原子数为3以上的 α -烯烃单体的比例优选超过5摩尔%且为90摩尔%以下,更优选为7~87摩尔%,进一步优选为10~85摩尔%。

[0064] (乙烯和/或丙烯)/(α,β -不饱和羧酸和/或 α,β -不饱和羧酸酯)系共聚物是将乙烯和/或丙烯与 α,β -不饱和羧酸和/或 α,β -不饱和羧酸酯单体进行共聚而得到的聚合物。作为 α,β -不饱和羧酸单体,可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸等。作为 α,β -不饱和羧酸酯单体,可列举出例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸癸酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、

丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、马来酸单甲酯、衣康酸单甲酯、马来酸二甲酯、衣康酸二甲酯等。它们可以使用1种或2种以上。

[0065] 从改良耐冲击性的效果的观点出发,作为具有官能团的聚烯烃(b),更优选为乙烯与碳原子数为3以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团,进一步优选为具有源自马来酸酐的基团的乙烯/丙烯共聚物或乙烯/1-丁烯共聚物,特别优选为具有源自马来酸酐的基团的乙烯/1-丁烯共聚物。

[0066] 在第一方式中,具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为4以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团,优选是乙烯与碳原子数为4~20的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团,更优选为乙烯/1-丁烯共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团,特别优选为具有源自马来酸酐的基团的乙烯/1-丁烯共聚物。

[0067] 在第二方式和第三方式中,具有官能团的聚烯烃(b)是乙烯与碳原子数为3以上的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团,优选是乙烯与碳原子数为3~20的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团,更优选是乙烯与碳原子数为4~20的 α -烯烃的共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团。另外,具有官能团的聚烯烃(b)可以是乙烯/丙烯共聚物或乙烯/1-丁烯共聚物,其具有源自选自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团,在该情况下,更优选为具有源自马来酸酐的基团的乙烯/丙烯共聚物或乙烯/1-丁烯共聚物,尤其是更优选为具有源自马来酸酐的基团的乙烯/1-丁烯共聚物。

[0068] 具有官能团的聚烯烃(b)可以在不损害聚酰胺树脂组合物的功能/特性的范围内包含不具有官能团的聚烯烃。

[0069] 聚酰胺树脂组合物100质量%中的具有官能团的聚烯烃(b)的含量优选为3~25质量%,更优选为7~23质量%,进一步优选为10~20质量%,特别优选为10~15质量%。通过将具有官能团的聚烯烃(b)的含量设为上述范围,从而能够提高中空成型体的挤出成型性和所得成型体的耐冲击性。

[0070] [增塑剂(c)]

[0071] 聚酰胺树脂组合物含有增塑剂(c)。通过含有增塑剂(c),从而能够对所得成型体赋予柔软性。

[0072] 从柔软性的观点出发,作为增塑剂(c),优选为选自由苯磺酸烷基酰胺类、甲苯磺酸烷基酰胺类和羟基苯甲酸烷基酯类组成的组中的至少1种。

[0073] 作为苯磺酸烷基酰胺类,可列举出苯磺酸丙基酰胺、苯磺酸丁基酰胺、苯磺酸2-乙基己基酰胺等。作为甲苯磺酸烷基酰胺类,可列举出N-乙基邻甲苯磺酸丁基酰胺、N-乙基对甲苯磺酸丁基酰胺、N-乙基邻甲苯磺酸2-乙基己基酰胺、N-乙基对甲苯磺酸2-乙基己基酰胺等。作为羟基苯甲酸烷基酯类,可列举出邻羟基苯甲酸乙基己酯、对羟基苯甲酸乙基己酯、邻羟基苯甲酸己基癸酯、对羟基苯甲酸己基癸酯、邻羟基苯甲酸乙基癸酯、对羟基苯甲酸乙基癸酯、邻羟基苯甲酸辛基辛酯、对羟基苯甲酸辛基辛酯、邻羟基苯甲酸癸基十二烷基酯、对羟基苯甲酸癸基十二烷基酯、邻羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸甲酯、邻羟基苯甲酸

丁酯、对羟基苯甲酸丁酯、邻羟基苯甲酸己酯、对羟基苯甲酸己酯、邻羟基苯甲酸正辛酯、对羟基苯甲酸正辛酯、邻羟基苯甲酸癸酯、对羟基苯甲酸癸酯、邻羟基苯甲酸十二烷基酯、对羟基苯甲酸十二烷基酯等。它们可以使用1种或2种以上。

[0074] 这些之中,优选为苯磺酸丁基酰胺、苯磺酸2-乙基己基酰胺等苯磺酸烷基酰胺类;N-乙基对甲苯磺酸丁基酰胺、N-乙基对甲苯磺酸2-乙基己基酰胺等甲苯磺酸烷基酰胺类;以及对羟基苯甲酸乙基己酯、对羟基苯甲酸己基癸酯、对羟基苯甲酸乙基癸酯等羟基苯甲酸烷基酯类,更优选为苯磺酸丁基酰胺、对羟基苯甲酸乙基己酯和对羟基苯甲酸己基癸酯。

[0075] 聚酰胺树脂组合物100质量%中的增塑剂(c)的含量优选为3~20质量%,更优选为7~14质量%,特别优选为8~13质量%。通过将增塑剂(c)的含量设为上述范围,从而能够提高中空成型体的挤出成型性和所得成型体的柔软性。

[0076] [热塑性树脂(d)]

[0077] 从中空成型体的挤出成型性和成型体的柔软性的观点出发,聚酰胺树脂组合物优选还包含除聚酰胺6(a)和具有官能团的聚烯烃(b)之外的热塑性树脂(d)。聚酰胺树脂组合物100质量%中的热塑性树脂(d)的含量优选为20质量%以下,更优选为5~15质量%,进一步优选为7~13质量%。

[0078] 聚酰胺树脂组合物包含热塑性树脂(d)时,聚酰胺树脂组合物100质量%中的聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c)的总含量优选为80~98质量%,更优选为85~95质量%,进一步优选为87~93质量%。

[0079] 在该情况下,聚酰胺树脂组合物100质量%中的聚酰胺6(a)的含量优选为60~85质量%,更优选为60~80质量%,进一步优选为60~75质量%。聚酰胺树脂组合物100质量%中的具有官能团的聚烯烃(b)的含量优选为3~25质量%,更优选为7~23质量%,进一步优选为10~15质量%。聚酰胺树脂组合物100质量%中的增塑剂(c)的含量优选为3~20质量%,更优选为7~14质量%,进一步优选为8~13质量%。

[0080] 作为热塑性树脂(d),可列举出高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、直链状低密度聚乙烯(LLDPE)、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、聚丙烯(PP)、聚丁烯(PB)、聚甲基戊烯(TPX)等聚烯烃系树脂;聚苯乙烯(PS)、间同立构聚苯乙烯(PPS)、甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物(MS)、甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯/丁二烯共聚物(MBS)等聚苯乙烯系树脂;聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚间苯二甲酸乙二醇酯(PEI)、聚(对苯二甲酸乙二醇酯/间苯二甲酸乙二醇酯)共聚物(PET/PEI)、聚对苯二甲酸1,3-丙二醇酯(PTT)、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯(PCT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)、聚芳酯(PAR)、液晶聚酯(LCP)、聚乳酸(PLA)、聚乙醇酸(PGA)等聚酯系树脂;聚缩醛(POM)、聚苯醚(PPO)等聚醚系树脂;聚砜(PSU)、聚醚砜(PESU)、聚苯基砜(PPSU)等聚砜系树脂;聚苯硫醚(PPS)、聚硫醚砜(PTES)等聚硫醚系树脂;聚酮(PK)、聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚醚醚醚酮(PEEEK)、聚醚醚酮酮(PEEKK)、聚醚酮酮酮(PEKKK)、聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)等聚酮系树脂;聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸腈、丙烯腈/苯乙烯共聚物(AS)、甲基丙烯酸腈/苯乙烯共聚物、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS)、丙烯腈/丁二烯共聚物(NBR)等聚腈系树脂;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)等聚甲基丙烯酸酯系树脂;聚乙烯醇(PVA)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚氯乙烯(PVC)、氯乙烯/偏二氯乙烯共聚物、偏二氯乙烯/丙烯酸甲酯共聚物等聚乙烯基系树

脂;乙酸纤维素、丁酸纤维素等纤维素系树脂;聚碳酸酯(PC)等聚碳酸酯系树脂;热塑性聚酰亚胺(TPI)、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚酯酰胺酰亚胺等聚酰亚胺系树脂;热塑性聚氨酯系树脂;聚酰胺弹性体、聚氨酯弹性体、聚酯弹性体、除聚酰胺6之外的聚酰胺树脂等,根据情况,可列举出聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚氯氟乙烯(PCTFE)、四氟乙烯/乙烯共聚物(ETFE)、乙烯/三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯共聚物(THV)、四氟乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物(PFA)、四氟乙烯/六氟丙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物、三氟氯乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)/四氟乙烯共聚物(CPT)等氟系树脂。它们可以使用1种或2种以上。需要说明的是,从耐热性的观点出发,热塑性树脂(d)优选不含乙烯-乙酸乙烯酯。

[0081] 从与聚酰胺6(a)的相容性和成型体的柔软性的观点出发,热塑性树脂(d)优选为除聚酰胺6之外的聚酰胺树脂。

[0082] 作为除聚酰胺6之外的聚酰胺树脂,可列举出除聚酰胺6之外的均聚聚酰胺树脂和共聚聚酰胺树脂。其中,从流动性和中空成型体的挤出成型性的观点出发,优选为除聚酰胺6之外的脂肪族均聚聚酰胺树脂和脂肪族共聚聚酰胺树脂,更优选为脂肪族共聚聚酰胺树脂。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0083] (脂肪族均聚聚酰胺树脂)

[0084] 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种内酰胺和该内酰胺的水解物即氨基酸中的至少一者形成,也可以由1种二胺与1种二羧酸的组合形成。此处,关于二胺与二羧酸的组合,将1种二胺与1种二羧酸的组合视作1种单体单元。

[0085] 作为内酰胺,可列举出例如庚内酰胺、 α -吡咯烷酮、 α -哌啶酮、 ω -辛内酰胺、 ω -壬内酰胺、 ω -癸内酰胺等。另外,作为氨基酸,可列举出7-氨基庚酸、9-氨基壬酸、10-氨基癸酸等。

[0086] 作为二胺,可列举出例如乙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、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、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、十三烷二胺、十四烷二胺、十五烷二胺、十六烷二胺、十七烷二胺、十八烷二胺、十九烷二胺、二十烷二胺、2-甲基-1,8-辛烷二胺、2,2,4,2,4,4-三甲基六亚甲基二胺等脂肪族二胺;1,3-/1,4-环己基二胺、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基环己基)丙烷、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷、(3-甲基-4-氨基环己基)丙烷、1,3-/1,4-双氨基甲基环己烷、5-氨基-2,2,4-三甲基-1-环戊烷甲基胺、5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲基胺、双(氨基丙基)哌嗪、双(氨基乙基)哌嗪、降冰片烷二亚甲基二胺等脂环式二胺等。

[0087] 作为二羧酸,可列举出例如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、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、十八烷二酸、二十烷二酸等脂肪族二羧酸;1,3-/1,4-环己烷二羧酸、二环己烷甲烷-4,4'-二羧酸、降冰片烷二羧酸等脂环式二羧酸。

[0088] 作为脂肪族均聚聚酰胺树脂,具体而言,可列举出聚酰胺4、聚酰胺7、聚酰胺9、聚酰胺10、聚酰胺44、聚酰胺45、聚酰胺46、聚酰胺48、聚酰胺49、聚酰胺54、聚酰胺55、聚酰胺56、聚酰胺66、聚酰胺410、聚酰胺412、聚酰胺58、聚酰胺59、聚酰胺510、聚酰胺512、聚酰胺

64、聚酰胺65、聚酰胺68、聚酰胺69、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺96、聚酰胺98、聚酰胺99、聚酰胺105、聚酰胺616、聚酰胺618、聚酰胺910、聚酰胺912、聚酰胺106、聚酰胺108、聚酰胺109、聚酰胺1010、聚酰胺1012、聚酰胺125、聚酰胺126、聚酰胺129、聚酰胺1210、聚酰胺1212、聚酰胺122等。这些脂肪族均聚聚酰胺树脂可以分别单独使用或者以2种以上的混合物的形式使用。这些之中,从获取容易度、经济性、所得成型体的耐冲击性、刚性、耐久性和耐热性的观点出发,优选为聚酰胺66。

[0089] (脂肪族共聚聚酰胺树脂)

[0090] 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的结构单元源自选自二胺与二羧酸的组合、内酰胺和氨基酸组成的组中的单体。此处,关于二胺与二羧酸的组合,将1种二胺与1种二羧酸的组合视作1种单体单元。

[0091] 作为二胺,可列举出与作为脂肪族均聚聚酰胺树脂的原料而例示出的二胺相同的二胺。

[0092] 作为二羧酸,可列举出与作为脂肪族均聚聚酰胺树脂的原料而例示出的二羧酸相同的二羧酸。

[0093] 作为内酰胺,可列举出与作为脂肪族均聚聚酰胺树脂的原料而例示出的内酰胺相同的内酰胺。进而,可以使用 ϵ -己内酰胺、 ω -十一内酰胺和十二内酰胺(ω -月桂内酰胺)。

[0094] 另外,作为氨基酸,可列举出与作为脂肪族均聚聚酰胺树脂的原料而例示出的氨基酸相同的氨基酸。进而,可以使用 ϵ -氨基己酸、11-氨基十一烷酸和12-氨基十二烷酸。

[0095] 这些二胺、二羧酸、内酰胺和氨基酸可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0096] 作为脂肪族共聚聚酰胺树脂,具体而言,可列举出将形成作为脂肪族均聚聚酰胺树脂而例示出的聚酰胺的单体组合2种以上而得到的共聚物,更具体而言,可列举出聚酰胺4/6、聚酰胺6/66、聚酰胺6/69、聚酰胺6/610、聚酰胺6/611、聚酰胺6/612、聚酰胺6/10、聚酰胺6/11、聚酰胺6/12、聚酰胺6/66/12、聚酰胺6/66/11、聚酰胺6/66/610、聚酰胺6/66/612、聚酰胺6/610/12、聚酰胺6/612/12等。这些脂肪族共聚聚酰胺树脂可以分别单独使用或者以2种以上的混合物的形式使用。

[0097] 其中,从中空成型体的挤出成型性和所得成型体的柔软性的观点出发,作为脂肪族共聚聚酰胺树脂,优选为选自聚酰胺6/12、聚酰胺6/66/12、聚酰胺6/11、聚酰胺6/66/11、聚酰胺6/610/12和聚酰胺6/612/12组成的组中的至少1种,更优选为选自聚酰胺6/12和聚酰胺6/66/12组成的组中的至少1种,特别优选为聚酰胺6/66/12。

[0098] 热塑性树脂(d)为除聚酰胺6之外的聚酰胺树脂时,从确保所得成型体的刚性和耐久性、以及将熔融时的粘度设为适当范围而确保成型体的期望挤出成型性的观点出发,针对该聚酰胺树脂,按照JIS K 6920,使树脂1g溶解于96%硫酸100ml,在25℃下测得的相对粘度优选为2.5以上且5.0以下,更优选为3.0以上且4.5以下。

[0099] 除聚酰胺6之外的聚酰胺树脂通过利用熔融聚合、溶液聚合、固相聚合等公知方法将前述聚酰胺原料进行聚合或共聚来制造。在聚合时,可以使用胺类等催化剂。另外,在聚合后,可以将所得树脂进行熔融混炼。催化剂可以在聚合时的任意阶段、或者聚合后、熔融

混炼时的任意阶段进行添加,优选在聚合时的阶段进行添加。

[0100] [其它成分]

[0101] 聚酰胺树脂组合物可以还包含导电性填料。

[0102] 导电性是指:在例如汽油之类的起火性流体连续接触树脂之类的绝缘体时,存在静电蓄积而起火的可能性,但具有该静电不会蓄积这一程度的电特性。由此,能够防止由在搬运燃料等流体时产生的静电导致的爆炸。

[0103] 导电性填料包括为了对树脂赋予导电性能而添加的全部填充剂,可列举出粒状、薄片状、纤维状填料等。

[0104] 作为粒状填料,可列举出炭黑、石墨等。作为薄片状填料,可列举出铝薄片、镍薄片、涂覆有镍的云母等。另外,作为纤维状填料,可列举出碳纤维、覆盖有碳的陶瓷纤维、碳晶须、碳纳米管、铝纤维、铜纤维、黄铜纤维、不锈钢纤维等金属纤维等。它们可以使用1种或2种以上。这些之中,优选为碳纳米管和炭黑。

[0105] 碳纳米管被称为中空碳原纤,该原纤本质上为圆柱状的原纤,其具有外侧区域和内部中空区域,所述外侧区域由规则排列的碳原子的本质上连续的多个层形成,各层与中空区域实质上同心配置在该原纤的圆柱轴的周围。进而,前述外侧区域的规则排列的碳原子为石墨状,前述中空区域的直径优选为2nm以上且20nm以下。从赋予在树脂中的充分分散性和所得树脂成型体的良好导电性的观点出发,碳纳米管的外径优选为3.5nm以上且70nm以下,更优选为4nm以上且60nm以下。碳纳米管的长径比(长度/外径之比)优选为5以上,更优选为100以上,进一步优选为500以上。通过满足该长径比,从而容易形成导电性网络,通过少量添加即可表现出优异的导电性。

[0106] 炭黑包括通常用于赋予导电性的全部炭黑,作为优选的炭黑,可列举出将乙炔气体进行不完全燃烧而得到的乙炔黑、以原油作为原料并通过炉式不完全燃烧而制造的科琴黑等炉黑、石油炭黑、萘黑、热炭黑、灯黑、槽法炭黑、辊黑、盘黑等,但不限于它们。它们可以使用1种或2种以上。这些之中,更优选为乙炔黑和炉黑。

[0107] 另外,炭黑由其粒径、表面积、DBP吸油量、灰分等特性不同的各种碳粉末制造。该炭黑的特性没有限定,优选具有良好的链状结构、聚集密度大。从耐冲击性的观点出发,不优选大量配混炭黑,从以更少量来获得优异电导率的观点出发,平均粒径优选为500nm以下,更优选为5nm以上且100nm以下,进一步优选为10nm以上且70nm以下。表面积(BET法)优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上。另外,DBP(邻苯二甲酸二丁酯)吸油量优选为50ml/100g以上,更优选为100ml/100g,进一步优选为150ml/100g以上。另外,灰分优选为0.5质量%以下,更优选为0.3质量%以下。此处提及的DBP吸油量是通过ASTM D-2414中规定的方法而测得的值。另外,炭黑的挥发成分含量优选小于1质量%。

[0108] 这些导电性填料可以利用钛酸盐系、铝系、硅烷系等表面处理剂实施了表面处理。进而,为了提高熔融混炼操作性,也可以使用经造粒的物质。

[0109] 导电性填料的含量因使用的导电性填料的种类而异,因此无法一概而论,从与导电性、流动性、机械强度等的平衡的观点出发,相对于聚酰胺树脂组合物100质量份,通常优选为3质量份以上且30质量份以下。

[0110] 在含有导电性填料的情况下,从获得充分抗静电性能的观点出发,熔融挤出物的表面固有电阻值优选为 $10^8\Omega/\text{square}$ 以下,更优选为 $10^6\Omega/\text{square}$ 以下。其中,前述导电性

填料的添加容易导致强度和流动性的恶化。因此,如果能够获得目标的导电水平,则期望前述导电性填料的含量尽可能少。

[0111] 进而,聚酰胺树脂组合物根据需要可以包含酚系、磷系等抗氧化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、添加剂的粘合剂(an adhesive agent for an additive)、润滑剂、无机填充剂、抗静电剂、阻燃剂、结晶促进剂、着色剂等。它们可分别使用1种或2种以上。需要说明的是,聚酰胺树脂组合物优选不含聚酰胺树脂的增稠剂。

[0112] <聚酰胺树脂组合物>

[0113] 从中空成型体的挤出成型性以及所得成型体的刚性和耐久性的观点出发,聚酰胺树脂组合物的通过基于ISO 1133的方法而测得的MFR(温度235℃和载荷2.16kg)优选为0.1g/10分钟以上且20g/10分钟以下,更优选为0.15g/10分钟以上且15g/10分钟以下,进一步优选为0.18g/10分钟以上且10g/10分钟以下,特别优选为0.5g/10分钟以上且10g/10分钟以下。

[0114] (聚酰胺树脂的单体单元的含量)

[0115] 从经济性以及所得成型体的刚性、耐久性和耐冲击性的观点出发,热塑性树脂(d)为脂肪族共聚聚酰胺树脂时,聚酰胺6(a)和脂肪族共聚聚酰胺树脂的合计100质量%中的源自己内酰胺和氨基己酸的单体单元(以下也称为单体单元X)的含量优选为60.0~99.5质量%,更优选为70.0~99.3质量%,进一步优选为80.0~99.0质量%,特别优选为96.0~98.0质量%。

[0116] 从中空成型体的挤出成型性的观点出发,热塑性树脂(d)为脂肪族共聚聚酰胺树脂时,聚酰胺6(a)和脂肪族共聚聚酰胺树脂的合计100质量%中的源自月桂内酰胺、氨基十二烷酸、十一内酰胺和氨基十一烷酸的单体单元(以下也称为单体单元Z)的含量优选为0.25~20.0质量%,更优选为0.35~15.0质量%,进一步优选为0.50~10.0质量%,特别优选为1.0~3.5质量%。

[0117] 从所得成型体的刚性、耐久性、耐冲击性和耐热性的观点出发,热塑性树脂(d)为脂肪族共聚聚酰胺树脂时,聚酰胺6(a)和脂肪族共聚聚酰胺树脂的合计100质量%中的源自己二酸和六亚甲基二胺的单体单元(以下也称为单体单元Y)的含量优选为0.25~20.0质量%,更优选为0.35~15.0质量%,进一步优选为0.50~10.0质量%,特别优选为1.0~3.5质量%。

[0118] 其中,从中空成型体的挤出成型性以及所得成型体的刚性、耐久性、耐冲击性和耐热性的观点出发,热塑性树脂(d)为脂肪族共聚聚酰胺树脂时,聚酰胺6(a)和脂肪族共聚聚酰胺树脂的合计100质量%中的单体单元X~Z的含量的比率(质量比)优选为60.0~99.5:0.25~20.0:0.25~20.0,更优选为70.0~99.3:0.35~17.5:0.35~17.5,进一步优选为80.0~99.0:0.50~15.0:0.50~15.0,特别优选为93.0~98.0:1.00~3.50:1.00~3.50。

[0119] [聚酰胺树脂组合物的制造方法]

[0120] 聚酰胺树脂组合物的制造方法没有特别限定,例如可以应用如下的方法。

[0121] 将聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c)、以及任选的热塑性树脂(d)和其它成分进行混合的方法可列举出:使用转鼓和/或搅拌器,将聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和任选成分的粒料与增塑剂(c)等液体成分以呈现前述混合比例的方式均匀进行干混的方法;将聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)、增塑剂(c)和任选成分以成型时

使用的浓度预先进行干混,并进行熔融混炼的方法;在配混一部分成分后,进行熔融混炼,进一步配混剩余成分并进行熔融混炼的方法;或者,在配混一部分成分后,在熔融混炼中使用侧进料器来混合剩余成分的方法等。作为粒料,也可以使用将各成分与热塑性树脂(d)混合而得到的母料。熔融混炼可以使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、捏合机、班伯里密炼机等混炼机来进行。

[0122] [聚酰胺树脂组合物的用途]

[0123] 聚酰胺树脂组合物即便在制成单层的情况下,中空成型体的挤出成型性也优异,所得成型体的柔软性、耐冲击性和耐久性优异,因此,可适合地用于单层中空成型体用途。

[0124] [单层中空成型体的制造法]

[0125] 单层中空成型体可通过使用挤出成型机等将聚酰胺树脂组合物挤出成型为管道状、软管状及其它各种形状来制造。

[0126] 关于通过挤出成型由聚酰胺树脂组合物制造单层中空成型体的方法,没有特别限定,可以利用公知方法。一般而言,只要通过在使用通常的挤出成型机挤出熔融树脂后,将其通入模具来实施挤出成型即可。关于挤出成型时的优选树脂温度,优选在比聚酰胺树脂组合物的熔点高 $10^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行。

[0127] [单层中空成型体]

[0128] 单层中空成型体可以在不妨碍本发明目的的范围内在前述中空成型体的外表面、内表面等进行涂装、涂布等。

[0129] 作为单层中空成型体,可列举出罐、管道、圆管、软管、导管、外壳(housing)等。其中,优选为选自由圆管、管道、软管和罐组成的组中的至少一种。中空成型体实质上不使用聚酰胺11和聚酰胺12,具有与使用他们得到的多层中空成型体同等的特性,对于化学溶液和气体而言的阻隔性、拉伸强度等优异,且是单层,因此,经济性和生产稳定性优异。

[0130] [单层中空成型体的用途]

[0131] 作为单层中空成型体的用途,可列举出阻流板、进气管、共振器、燃料罐、气体罐、工作油罐、燃料填料管道、燃料运输圆管、其它各种软管/管道/罐类等汽车部件;以电动工具外壳、圆管类等机械部件为首的罐、管道、软管等电气/电子部件、家庭/办公用品、建材相关部件、家具用部件等。

[0132] 实施例

[0133] 以下,示出实施例和比较例,具体说明本发明,但本发明不限于此。

[0134] 另外,以下示出实施例和比较例中的分析和物性的测定方法、以及实施例和比较例中使用的原材料。

[0135] 聚酰胺树脂组合物和原材料的物性利用以下的方法进行测定。

[0136] [相对粘度]

[0137] 针对聚酰胺树脂,通过基于JIS K 6920的方法,使用使树脂1g溶解于96%硫酸100ml而得到的溶液,在 25°C 下测定相对粘度。

[0138] [流动性(MFR)]

[0139] 作为聚酰胺树脂组合物的流动性的指标,通过基于ISO 1133的方法,进行MFR(温度 235°C 和载荷2.16kg)的测定。如果MFR为 $0.1 \sim 20\text{g}/10\text{分钟}$,则判断为流动性良好。

[0140] [试验片的制作]

[0141] 针对聚酰胺树脂组合物,按照ISO 294-1,使用住友重机械工业公司制的注射成型机SE100D-C160S来制作试验片。

[0142] [柔软性(弯曲弹性模量)]

[0143] 使用所得试验片,通过基于ISO 178的方法来测定弯曲弹性模量。如果弯曲弹性模量为1,800MPa以下,则判断为柔软性良好,如果为1,500MPa以下,则判断为特别优异。

[0144] [耐冲击性(夏比冲击强度)]

[0145] 使用所得试验片,通过基于ISO 179/1eA的方法来测定夏比冲击强度。如果夏比冲击强度为40kJ/m²以上,则判断为具有充分的耐冲击性,如果为50kJ/m²以上,则判断为耐冲击性特别优异。

[0146] [相对于拉伸载荷而言的耐久性(拉伸断裂伸长率)]

[0147] 使用所得试验片,通过基于ISO 527-1、2的方法来测定拉伸断裂伸长率。如果拉伸断裂伸长率为150%以上,则判断为具有充分的耐久性,如果为170%以上,则判断为耐久性特别优异。

[0148] 中空成型体利用以下的方法来制作,测定其物性。

[0149] [中空成型体的制作]

[0150] 使用聚酰胺树脂组合物,利用PAL32(マイルファー公司制)单层管道挤出成型机,将挤出成型温度设定为220℃~260℃,将外径8mm和厚度1mm设为目标值,成型为管状体(也称为管道)。

[0151] [管道成型稳定性]

[0152] 针对通过挤出成型机的抽离而实现的管道的成型稳定性,按照以下的基准进行评价。

[0153] ○:能够连续成型,也不发生颤动,能够稳定成型。

[0154] △:能够连续成型,但发生颤动,管道尺寸不稳定。

[0155] ×:无法连续成型,也发生颤动。

[0156] [成型性(树脂压力)]

[0157] 测定进行管道的挤出成型时的挤出成型机的树脂压力。关于测定,对挤出成型机安装压力计并读取其数值。若压力低,则能够减轻对装置造成的负担,能够稳定地连续成型。如果树脂压力为150bar以下,则判断为成型性良好,如果为115bar以下,则判断为成型性特别优异。

[0158] [管道形状对于拉伸载荷而言的耐久性(拉伸断裂伸长率)]

[0159] 将所得管道裁切成200mm长,得到试验片。使用如此操作而得到的试验片,通过基于SAE J2260的方法,测定拉伸断裂伸长率。如果拉伸断裂伸长率为100%以上,则判断为具有充分的耐久性,如果为150%以上,则判断为耐久性特别优异。

[0160] [管道的外观]

[0161] 关于所得管道的外观,按照以下的基准进行评价。

[0162] ○:尺寸和表面没有紊乱,外观良好。

[0163] △:没有尺寸的紊乱和波动,但产生颤动擦痕,外观局部不良。

[0164] ×:发生尺寸的紊乱或波动,外观不良。

[0165] [微细凸起的有无]

[0166] 用肉眼判定所得管道有无微细凸起,按照以下的基准进行评价。

[0167] ○:没有能够用肉眼判定的微细凸起。

[0168] ×:产生能够用肉眼判定的微细凸起。

[0169] [实施例和比较例中使用的材料]

[0170] 聚酰胺6(a):UBE公司制、相对粘度为4.08

[0171] 具有官能团的聚烯烃(b):Tafmer(注册商标)MH5020(三井化学公司制、马来酸酐改性乙烯/1-丁烯共聚物、酐浓度:100mmol/kg)

[0172] 增塑剂(c):Proviplast(注册商标)024(proviron公司制、苯磺酸丁基酰胺)

[0173] 热塑性树脂(d-1):源自己内酰胺和氨基己酸的单体单元X、源自己二酸和六亚甲基二胺的单体单元Y、以及源自月桂内酰胺和氨基十二烷酸的单体单元Z的质量比(X:Y:Z)为X:Y:Z=78:11:11的聚酰胺6/66/12(UBE公司制、相对粘度为3.85)

[0174] 热塑性树脂(d-2):源自己内酰胺和氨基己酸的单体单元X、以及源自月桂内酰胺和氨基十二烷酸的单体单元Z的质量比(X:Z)为X:Z=80:20的聚酰胺6/12(UBE公司制、相对粘度为4.08)

[0175] 抗氧化剂:三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯](BASF JAPAN公司制、IRGANOX(注册商标)245)和三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(BASF JAPAN公司制、IRGAFOS(注册商标)168)的9:1的混合物

[0176] 实施例1

[0177] 聚酰胺树脂组合物(A-1)的制造

[0178] 向聚酰胺6(a)中预先混合具有官能团的聚烯烃(b)和抗氧化剂,并供给至双轴熔融混炼机(Coperion公司制、型号:ZSK)中,另一方面,从该双轴熔融混炼机的机筒的中途,自定量泵注入增塑剂(c),在机筒温度为230℃~250℃的条件下进行熔融混炼,将熔融树脂挤出成股线状。将所得挤出物直接导入至水槽中,进行冷却、切割、真空干燥,得到由聚酰胺6(a)/具有官能团的聚烯烃(b)/增塑剂(c)/抗氧化剂=77.0/12.0/10.0/1.0(质量比)形成的聚酰胺树脂组合物(A-1)的粒料。

[0179] 实施例3~7和比较例1~2

[0180] 如表1中记载的那样,变更各成分的配混量,除此之外,与实施例1同样操作,得到聚酰胺树脂组合物(A-3)~(A-7)、(A-9)和(A-10)的粒料。

[0181] 实施例2

[0182] 聚酰胺树脂组合物(A-2)的制造

[0183] 向聚酰胺6(a)中预先混合具有官能团的聚烯烃(b)、热塑性树脂(d-1)和抗氧化剂,并供给至双轴熔融混炼机(Coperion公司制、型号:ZSK)中,另一方面,从该双轴熔融混炼机的机筒的中途,自定量泵注入增塑剂(c),在机筒温度为230℃~250℃的条件下进行熔融混炼,将熔融树脂挤出成股线状。将所得挤出物直接导入至水槽中,进行冷却、切割、真空干燥,得到由聚酰胺6(a)/具有官能团的聚烯烃(b)/增塑剂(c)/热塑性树脂(d-1)/抗氧化剂=67.0/12.0/10.0/10.0/1.0(质量比)形成的聚酰胺树脂组合物(A-2)的粒料。

[0184] 在聚酰胺树脂组合物(A-2)中,在聚酰胺6(a)和热塑性树脂(d-1)的合计100质量%中,源自己内酰胺和氨基己酸的单体单元X为97.14质量%,源自己二酸和六亚甲基二胺的单体单元Y为1.43质量%,以及源自月桂内酰胺和氨基十二烷酸的单体单元Z为1.43质

量%。

[0185] 实施例8

[0186] 聚酰胺树脂组合物(A-8)的制造

[0187] 在聚酰胺树脂组合物(A-2)的制造中,将热塑性树脂(d-1)变更为热塑性树脂(d-2),除此之外,利用相同的方法,得到由聚酰胺6(a)/具有官能团的聚烯烃(b)/增塑剂(c)/热塑性树脂(d-2)/抗氧化剂=67.0/12.0/10.0/10.0/1.0(质量比)形成的聚酰胺树脂组合物(A-8)的粒料。

[0188] 在聚酰胺树脂组合物(A-8)中,在聚酰胺6(a)和热塑性树脂(d-2)的合计100质量%中,源自己内酰胺和氨基己酸的单体单元X为97.40质量%,以及源自月桂内酰胺和氨基十二烷酸的单体单元Z为2.60质量%。

[0189] 比较例3

[0190] 聚酰胺树脂组合物(A-11)的制造

[0191] 在聚酰胺树脂组合物(A-2)的制造中,不使用增塑剂(c),变更聚酰胺6(a)的量,除此之外,利用相同的方法,得到由聚酰胺6(a)/具有官能团的聚烯烃(b)/热塑性树脂(d-1)/抗氧化剂=77.0/12.0/10.0/1.0(质量比)形成的聚酰胺树脂组合物(A-11)的粒料。

[0192] 在聚酰胺树脂组合物(A-11)中,在聚酰胺6(a)和热塑性树脂(d-1)的合计100质量%中,源自己内酰胺和氨基己酸的单体单元X为97.48质量%,源自己二酸和六亚甲基二胺的单体单元Y为1.26质量%,以及源自月桂内酰胺和氨基十二烷酸的单体单元Z为1.26质量%。

[0193] 表1中示出实施例1~8和比较例1~3的配比、以及这些粒料和由该粒料得到的成型品的评价结果。需要说明的是,比较例1由于管道的成型稳定性差,无法成型出管道,因此,无法进行管道的拉伸断裂伸长率、外观和有无微细凸起的评价。

[0194] [表1]

[0195]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1	比较例2	比较例3
组成	聚酰胺树脂组合物	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11
	聚酰胺 6 (a)	77.0	67.0	74.0	69.0	72.0	84.0	82.0	67.0	100.0	89.0	77.0
	具有官能团的聚烯烃 (b)	12.0	12.0	15.0	20.0	12.0	5.0	12.0	12.0	-	-	12.0
	增塑剂 (c)	10.0	10.0	10.0	10.0	15.0	10.0	5.0	10.0	-	10.0	-
	热塑性树脂 (d-1)	-	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
	热塑性树脂 (d-2)	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-
	抗氧化剂	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0
聚酰胺 6 (a) 和脂肪族共聚 聚酰胺树脂的 合计100质量% 中的各单体单 元的含有率	合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	源自己内酰胺和氨基己酸的单体单元	100.0	97.14	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	97.4	100.0	100.0	97.48
	源自月桂内酰胺、氨基十二烷酸、十一内酰胺和氨基十一烷酸的单体单元	0.0	1.43	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	0.0	0.0	1.26
	源自己二酸和六亚甲基二胺的单体单元	0.0	1.43	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.26
物性	MFR	1.2	0.2	1.4	0.8	3.2	2.8	0.9	1.4	2.6	3.6	<0.1
	弯曲弹性模量	1,010	1,280	770	590	480	804	1,796	840	2,700	1,900	2,032
	夏比冲击强度	117	136	116	143	56	121	77	125	8	11	128
	拉伸断裂伸长率	224	195	220	185	270	228	155	230	157	130	130
成型性	管道成型稳定性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○
	树脂压力	105	104	106	115	87	89	83	87	>150	62	86
管道	拉伸断裂伸长率	105	189	122	120	128	130	100	134	-	101	173
	外观	△	○	○	○	○	△	○	△	-	×	○
	有无微细凸起	○	○	○	○	○	○	○	○	-	×	○

[0196] 根据表1可知:实施例1~8的组合物在通过挤出成型法而制成单层中空成型体时,树脂压力低,管道成型稳定性和外观优异,成型品的柔软性、耐冲击性和耐久性优异,所述

组合物包含相对粘度为3.0~4.5的聚酰胺6(a)、具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c),在聚酰胺树脂组合物100质量%中,包含前述聚酰胺6(a)60~90质量%、前述具有官能团的聚烯烃(b)3~25质量%和前述增塑剂(c)3~20质量%。尤其是,实施例2的组合物在制成单层中空成型体时的拉伸断裂伸长率极高,耐久性优异,所述实施例2的组合物在包含(a)~(c)成分的基础上,作为热塑性树脂(d),还配混有聚酰胺6/66/12(在聚酰胺6(a)和热塑性树脂(d)的合计100质量%中,源自内酰胺和氨基己酸的单体单元X为97.14质量%,源自己二酸和六亚甲基二胺的单体单元Y为1.43质量%,以及源自月桂内酰胺和氨基十二烷酸的单体单元Z为1.43质量%)。

[0197] 虽然使用聚酰胺6(a)但不含具有官能团的聚烯烃(b)和增塑剂(c)的比较例1的组合物在管道成型时的树脂压力高,管道成型稳定性差,另外,成型品的柔软性和耐冲击性差。虽然包含聚酰胺6(a)和增塑剂(c)但不含具有官能团的聚烯烃(b)的比较例2的组合物在管道成型稳定性差,管道的外观也差,成型品的柔软性、耐冲击性和耐久性差。配混热塑性树脂(d-1)来代替增塑剂(c)的比较例3的组合物在组合物流动性以及成型品的柔软性和耐久性差。

[0198] 产业上的可利用性

[0199] 本发明的聚酰胺树脂组合物可适合地用于制造单层中空成型体。