(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119630742 A
(43)申请公布日 2025.03.14

(21)申请号 202380055593.9
(22)申请日 2023.06.19
(30)优先权数据
2022-117988 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/JP2023/022542 2023.06.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/024330 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)
C08J 5/04(2006.01)
C08K 7/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书18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,其相对于苯二甲胺系聚酰胺树脂100质量份以10～300质量份的比例包含增强纤维,前述苯二甲胺系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,且前述苯二甲胺系聚酰胺树脂的相对粘度为1.6～2.4。

CN 119630742 A

1.一种树脂组合物,其相对于苯二甲胺系聚酰胺树脂100质量份以10～300质量份的比例包含增强纤维,

所述苯二甲胺系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,且

所述苯二甲胺系聚酰胺树脂的相对粘度为1.6～2.4。

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,所述苯二甲胺系聚酰胺树脂的末端氨基浓度与末端羧基浓度之差,即|末端氨基浓度－末端羧基浓度|为10μmol/g以上。

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、刚性、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] 因而,出于为了改善树脂组合物的流动性等理由,在注射成型等中,有时使用低温模具进行成型。然而,如果使用低温模具进行成型,有时聚酰胺树脂的结晶不充分进行。为了解决上述问题,专利文献1中公开了一种树脂组合物,其相对于聚酰胺树脂100质量份,包含无机纤维80～150质量份、脂肪酸金属盐0.01～2质量份以及无机结晶成核剂0.1～10质量份,所述聚酰胺树脂由源自二胺的结构单元和源自二羧酸的结构单元构成,源自二胺的结构单元的70摩尔%以上源自苯二甲胺,源自二羧酸的结构单元的70摩尔%以上源自碳数9～18的脂肪族二羧酸。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2022-054099号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 上述专利文献1中记载的树脂组合物是较高地维持机械强度、并且即使使用了低温模具的成型也能够充分地结晶的树脂组合物。然而,专利文献1中,配混有脂肪酸金属盐和无机结晶成核剂。在聚酰胺树脂组合物的用途愈发扩大的过程中,需要不以脂肪酸金属盐和无机结晶成核剂作为必须成分的新型聚酰胺树脂组合物。

[0009] 此处,专利文献1的实施例6中公开了一种树脂组合物,其包含:由间/对苯二甲胺和十二烷二酸构成的聚酰胺树脂(MP12)、玻璃纤维以及滑石。如前述实施例6那样,如果使用MP12,则结晶速度得到促进,可以期待改善成型周期。然而,本发明人进一步进行了研究,结果可知:如果想要将前述实施例6中记载的包含MP12的树脂组合物成型,则有时成型品的外观差。特别是需要根据用途而成型周期快、成型品的外观优异者。

[0010] 本发明为了解决上述课题,其目的在于提供:能够提供成型周期快且外观优异的成型品的树脂组合物和成型品。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 基于上述课题,本发明人进行了研究,结果发现:由苯二甲胺和十二烷二酸构成的聚酰胺树脂等苯二甲胺系聚酰胺树脂中,通过调整其相对粘度,从而能解决上述课题。

[0013] 具体而言,通过下述方案解决了上述课题。

[0014] <1>一种树脂组合物,其相对于苯二甲胺系聚酰胺树脂100质量份以10～300质量份的比例包含增强纤维,

[0015] 前述苯二甲胺系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,且

[0016] 前述苯二甲胺系聚酰胺树脂的相对粘度为1.6～2.4。

[0017] <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。

[0018] <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。

[0019] <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。

[0020] <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,

[0021] 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。

[0022] <6>根据<1>～<5>中任一项所述的树脂组合物,其中,前述苯二甲胺系聚酰胺树脂的末端氨基浓度与末端羧基浓度之差(|末端氨基浓度－末端羧基浓度|)为10μmol/g以上。

[0023] <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。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明,可以提供:能够提供成型周期快且外观优异的成型品的树脂组合物和成型品。

具体实施方式

[0026] 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。

[0027] 需要说明的是,本说明书中“～”以包含其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义使用。

[0028] 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。

[0029] 本说明书中只要没有特别说明,数均分子量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。

[0030] 本说明书中只要没有特别说明,熔点(Tm)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。

[0031] 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。

[0032] 本实施方式的树脂组合物的特征在于,其相对于苯二甲胺系聚酰胺树脂100质量份以10～300质量份的比例包含增强纤维,前述苯二甲胺系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,且前述苯二甲胺

系聚酰胺树脂的相对粘度为1.6～2.4。通过形成这样的构成,从而可以提供能够提供成型周期快且外观优异的成型品的树脂组合物。即,本实施方式中,为了加快成型周期,使用包含源自碳数11～20的α,ω-直链脂肪族二羧酸的结构单元的苯二甲胺系聚酰胺树脂作为聚酰胺树脂。然而已知的是,如果在这样的苯二甲胺系聚酰胺树脂中配混增强纤维,则苯二甲胺系聚酰胺树脂的相对粘度提高时,增强纤维的流动性差,成型品的外观差。因此推测:本实施方式中,通过使用相对粘度稍低的苯二甲胺系聚酰胺树脂,从而可以改善包含增强纤维的聚酰胺树脂组合物的流动性,可以改善得到的成型品的外观。

[0033] 进而,本实施方式的树脂组合物能提供弯曲模量和耐冲击性等机械强度优异的成型品。另外,本实施方式的树脂组合物能提供实现阻气性优异、溶出物量少、耐化学药品性优异、吸水率低和结晶速度快中的至少1者以上的成型品。这些通过使用规定的苯二甲胺系聚酰胺树脂来实现。

[0034] ＜苯二甲胺系聚酰胺树脂＞

[0035] 本实施方式的树脂组合物包含苯二甲胺系聚酰胺树脂(本说明书中,有时简称为“苯二甲胺系聚酰胺树脂”),所述苯二甲胺系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,其相对粘度为1.6～2.4。通过使用这样的苯二甲胺系聚酰胺树脂,从而能够得到能提供成型周期快且外观优异的成型品的树脂组合物。

[0036] 苯二甲胺系聚酰胺树脂的源自二胺的结构单元的更优选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)。

[0037] 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。通过将对苯二甲胺的比例设为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。

[0038] 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%。

[0039] 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。

[0040] 另一方面,本实施方式中使用的苯二甲胺系聚酰胺树脂的源自二羧酸的结构单元的优选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)。

[0041] 作为优选用作本实施方式中使用的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。

[0042] 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)。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 需要说明的是,本实施方式中使用的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。

[0046] 本实施方式中使用的苯二甲胺系聚酰胺树脂的相对粘度为1.6～2.4。通过设为前述下限值以上,从而有聚酰胺树脂的结晶速度变快的倾向。另外,通过设为前述上限值以下,从而可以改善树脂组合物中的增强纤维的流动性,可以改善成型品的外观。

[0047] 本实施方式中使用的苯二甲胺系聚酰胺树脂的相对粘度优选为1.7以上、更优选为1.8以上、进一步优选为1.9以上、进而优选为2.0以上。另外,苯二甲胺系聚酰胺树脂的相对粘度优选为2.3以下、更优选为2.2以下。

[0048] 作为降低苯二甲胺系聚酰胺树脂的相对粘度的方案,可以举出:合成苯二甲胺系聚酰胺树脂时稍过量地使用二羧酸或二胺而不是使原料二胺与原料二羧酸的摩尔比为1:1

的方案。

[0049] 苯二甲胺系聚酰胺树脂的相对粘度根据后述的实施例的记载而测定。

[0050] 另外,本实施方式中,优选将苯二甲胺系聚酰胺树脂的末端氨基浓度与末端羧基浓度之差(|末端氨基浓度－末端羧基浓度|)设为10μmol/g以上。前述|末端氨基浓度－末端羧基浓度|优选为20μmol/g以上、更优选为30μmol/g以上、进一步优选为40μmol/g以上,另外,优选为170μmol/g以下、更优选为80μmol/g以下、进一步优选为70μmol/g以下、进而优选为60μmol/g以下。

[0051] 本实施方式中使用的苯二甲胺系聚酰胺树脂的末端氨基浓度或末端羧基浓度中作为低浓度的末端基团的末端基团浓度优选为80μmol/g以下。通过设为这样的末端基团浓度,从而有结晶速度变快的倾向。苯二甲胺系聚酰胺树脂的作为低浓度的末端基团的末端基团浓度更优选为70μmol/g以下、进一步优选为60μmol/g以下、进而优选为50μmol/g以下、更进而优选为45μmol/g以下。另外,前述苯二甲胺系聚酰胺树脂的作为低浓度的末端基团的末端基团浓度的下限值优选为10μmol/g以上、更优选为15μmol/g以上、进一步优选为20μmol/g以上、进而优选为25μmol/g以上、更进而优选为30μmol/g以上。通过设为前述下限值以上,从而有得到的成型品的外观进一步改善的倾向。

[0052] 苯二甲胺系聚酰胺树脂的末端氨基或末端羧基中,作为末端基团浓度为低浓度的末端基团优选为末端氨基。

[0053] 苯二甲胺系聚酰胺树脂的末端基团浓度根据后述的实施例的记载而测定。

[0054] 本实施方式中使用的苯二甲胺系聚酰胺树脂的熔点优选为180℃以上、更优选为200℃以上,另外,优选为280℃以下、更优选为240℃以下。

[0055] 本实施方式中使用的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。

[0056] 本实施方式的树脂组合物中的本实施方式中使用的苯二甲胺系聚酰胺树脂的含量在树脂组合物中优选为40质量%以上、更优选为50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68质量%以上。通过设为前述下限值以上,从而有表面外观变得良好的倾向。另外,本实施方式的树脂组合物中的本实施方式中使用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,从而有结晶速度变快的倾向。

[0057] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种本实施方式中使用的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,优选总量为上述范围。

[0058] 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本实施方式中使用的苯二甲胺系聚酰胺树脂以外的其他聚酰胺树脂。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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,更优选以0.1～5质量%的比例包含。

[0063] 另外,本实施方式的树脂组合物中,本实施方式中使用的苯二甲胺系聚酰胺树脂与增强纤维的总计优选占树脂组合物的90质量%以上,更优选占92质量%以上,进一步优选占94质量%以上。

[0064] ＜增强纤维＞

[0065] 本实施方式的树脂组合物中,相对于本实施方式中使用的苯二甲胺系聚酰胺树脂100质量份以10～300质量份的比例包含增强纤维。通过包含增强纤维,从而可以改善得到的成型品的机械强度。

[0066] 作为增强纤维,例示碳纤维和玻璃纤维,优选包含玻璃纤维。

[0067] 本实施方式中的增强纤维是指,纤维状的无机材料,更具体而言,优选为集束1,000～10,000条增强纤维并切割成规定的长度的短切形状。

[0068] 本实施方式中的增强纤维优选数均纤维长度为0.5～10mm、更优选为1～5mm。通过使用这样的数均纤维长度的增强纤维,从而可以进一步改善机械强度。数均纤维长度以如下方式算出:对于在光学显微镜的观察下得到的图像,随机地抽出测定纤维长度的对象的增强纤维并测定其长边,由得到的测定值算出数均纤维长度。将观察的倍率设为20倍、将测定条数设为1000条以上而进行。大致相当于切断长度。

[0069] 另外,增强纤维的截面可以为圆形、椭圆形、长圆形、长方形、使半圆组合在长方形的两短边而得到的形状、茧型等任意形状,优选为圆形。此处的圆形的含义为,在数学意义上的圆形的基础上,还包括本实施方式的技术领域中通常被称为圆形者。

[0070] 增强纤维的数均纤维直径的下限优选为4.0μm以上、更优选为4.5μm以上、进一步优选为5.0μm以上。增强纤维的数均纤维直径的上限优选为15.0μm以下、更优选为12.0μm以下。通过使用具有这样的范围的数均纤维直径的增强纤维,从而可得到即使湿热处理后镀覆性也更优异的树脂成型品。进而,即使长时间保存树脂成型品的情况下、历经长时间进行热处理的情况下,也可以维持高镀覆性。需要说明的是,增强纤维的数均纤维直径以如下方式算出:对于在电子显微镜的观察下得到的图像,随机地抽出测定纤维直径的对象的玻璃纤维,在接近中央部之处测定纤维直径,由得到的测定值算出。将观察的倍率设为1000倍、将测定条数设为1000条以上而进行。具有除圆形以外的截面的玻璃纤维的数均纤维直径记作换算成与截面的面积相同的圆时的数均纤维直径。

[0071] 接着,对本实施方式中优选使用的玻璃纤维进行说明。

[0072] 玻璃纤维使用的是,将通常供给的E玻璃(Electricalglass)、C玻璃(Chemical glass)、A玻璃(Alkali glass)、S玻璃(High strength glass)、D玻璃、R玻璃和耐碱玻璃等玻璃进行熔融纺丝而得到的纤维。

[0073] 本实施方式中使用的玻璃纤维例如优选用γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷等硅烷偶联剂等表面处理剂进行表面处理。表面处理剂的附着量优选为玻璃纤维的0.01～1质量%。进而根据需要

也可以使用由脂肪酸酰胺化合物、硅油等润滑剂、季铵盐等抗静电剂、环氧树脂、聚氨酯树脂等具有覆膜形成能力的树脂、具有覆膜形成能力的树脂与热稳定剂、阻燃剂等的混合物进行表面处理而成者。

[0074] 本实施方式的树脂组合物中的增强纤维(优选为玻璃纤维)的含量相对于苯二甲胺系聚酰胺树脂100质量份,为10质量份以上、优选为15质量份以上、更优选为20质量份以上、进一步优选为30质量份以上,进一步可以为40质量份以上。通过设为前述下限值以上,从而有得到的树脂成型品的机械强度进一步改善的倾向。另外,本实施方式的树脂组合物中的增强纤维(优选为玻璃纤维)的含量相对于苯二甲胺系聚酰胺树脂100质量份,为300质量份以下、优选为280质量份以下、更优选为250质量份以下、进一步优选为200质量份以下、进而优选为150质量份以下、更进而优选为100质量份以下,进一步可以为90质量份以下。

[0075] 另外,本实施方式的树脂组合物中的增强纤维(优选为玻璃纤维)的含量在树脂组合物中优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上,可以为25质量%以上。通过设为前述下限值以上,从而有得到的树脂成型品的机械强度进一步改善的倾向。另外,本实施方式的树脂组合物中的增强纤维(优选为玻璃纤维)的含量在树脂组合物中优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下,可以为35质量%以下。通过设为上述上限值以下,从而有得到的成型品的外观进一步改善的倾向。

[0076] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种增强纤维,也可以包含2种以上。包含2种以上的情况下,优选总量为上述范围。

[0077] <耐冲击性改性材料>

[0078] 本实施方式的树脂组合物也可以包含耐冲击性改性材料。

[0079] 耐冲击性改性材料可以广泛使用能配混在热塑性树脂中的耐冲击性改性材料。

[0080] 耐冲击性改性材料的另一例为聚烯烃,优选为酸改性聚烯烃。通过使用酸改性聚烯烃,从而可以提高结晶速度。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 上述将共聚物用酸衍生物进行改性的方法可以用公知的技术进行,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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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%。

[0091] 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。

[0092] 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/己烯共聚物、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。

[0093] 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/己烯共聚物、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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 对于本实施方式的树脂组合物中的聚烯烃的含量,在包含聚烯烃的情况下,相对

于苯二甲胺系聚酰胺树脂100质量份,优选为0.1质量份以上、更优选为1质量份以上,另外,优选为15质量份以下、更进而优选为10质量份以下。

[0098] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种聚烯烃,也可以包含2种以上。包含2种以上的情况下,优选总量为上述范围。

[0099] ＜结晶促进助剂＞

[0100] 本实施方式的树脂组合物可以包含结晶促进助剂。通过包含结晶促进助剂,从而可以进一步改善树脂组合物的成型周期,另外,可以加快树脂组合物的结晶速度。

[0101] 结晶促进助剂的一例为成核剂。

[0102] 作为成核剂,可以为有机成核剂、无机成核剂中的任意一者,优选为无机成核剂。作为无机成核剂,例示石墨、二硫化钼、硫酸钡、滑石、云母、碳酸钙、磷酸钠、氮化硼和高岭土,优选包含选自滑石、云母、碳酸钙和氮化硼中的1种以上,更优选包含选自滑石和碳酸钙中的1种以上,进一步优选包含滑石。

[0103] 本实施方式的树脂组合物包含成核剂的情况下,其含量相对于苯二甲胺系聚酰胺树脂100质量份,优选为0.1质量份以上、更优选为0.2质量份以上,另外,优选为10质量份以下、更优选为5质量份以下、进一步优选为3质量份以下。

[0104] 结晶促进助剂的另一例为碳材料。作为碳材料,例示炭黑、碳纳米管等。

[0105] 本实施方式的树脂组合物包含碳材料的情况下,其含量相对于苯二甲胺系聚酰胺树脂100质量份,优选为0.1质量份以上、更优选为0.2质量份以上,另外,优选为10质量份以下、更优选为5质量份以下、进一步优选为3质量份以下。

[0106] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种结晶促进剂,也可以包含2种以上。

[0107] ＜其他成分＞

[0108] 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,可以举出增塑剂、脱模剂、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、增塑剂、分散剂、抗菌剂、阻燃剂、铜化合物等。

[0109] 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%的方式调整苯二甲胺系聚酰胺树脂、增强纤维和其他添加剂的含量等。

[0110] ＜树脂组合物的物性＞

[0111] 本实施方式的树脂组合物优选为弯曲模量高。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超过6.0GPa、更优选超过6.5GPa、进一步优选超过7.0GPa、进而优选超过7.5GPa。前述弯曲模量的上限值没有特别限定,10.0GPa以下是实际的。

[0112] 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100℃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。

[0113] 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。

[0114] ＜树脂组合物的制造方法＞

[0115] 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、增强纤维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。特别是增强纤维优选进行侧进料。

[0116] 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℃。

[0117] ＜用途＞

[0118] 本实施方式的成型品由本实施方式的树脂组合物形成。

[0119] 本实施方式的成型品可以作为挤出成型品、注射成型品广泛使用。

[0120] 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。特别是从强度高、耐冲击性高、耐化学药品性高、吸水率低、可以减少溶出物量的观点出发，适于连接器、罐、滑雪鞋、氢气罐等。另外，从能进行在低温下的模具内结晶的观点出发，还适于与聚乙烯等较低熔点的树脂的二色成型用途。

[0121] 实施例

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] 1.原料

[0125] 使用了以下的聚酰胺树脂。

[0126] ＜合成例1MP12(30)(相对粘度2.1)的合成＞

[0127] 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59.60mol，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60.00mol。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。

[0128] 得到的聚酰胺树脂(MP12(30))的熔点为206℃、相对粘度为2.1。

[0129] ＜合成例2MP12(40)的合成＞

[0130] 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59.60mol，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60.00mol。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。

[0131] 得到的聚酰胺树脂(MP12(40))的熔点为216℃、相对粘度为2.1。

[0132] ＜合成例3PXD12的合成＞

[0133] 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59.60mol,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60.00mol。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。

[0134] 得到的聚酰胺树脂(PXD12)的熔点为269℃、相对粘度为2.1。

[0135] ＜合成例4MXD12的合成＞

[0136] 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59.60mol,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60.00mol。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。

[0137] 得到的聚酰胺树脂(MXD12)的熔点为186℃、相对粘度为2.1。

[0138] ＜合成例5MP14(30)的合成＞

[0139] 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59.60mol,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60.00mol。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。

[0140] 得到的聚酰胺树脂(MP14(30))的熔点为200℃、相对粘度为2.1。

[0141] ＜合成例6MP12(30)(相对粘度1.8)的合成＞

[0142] 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58.50mol,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60.00mol。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。

[0143] 得到的聚酰胺树脂(MP12(30))的熔点为206℃、相对粘度为1.8。

[0144] ＜合成例7MP12(30)(相对粘度2.5)的合成＞

[0145] 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60.00mol,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60.00mol。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。

[0146] 得到的聚酰胺树脂(MP12(30))的熔点为206℃、相对粘度为2.5。

[0147] ＜合成例8MP10(30)(相对粘度2.5)的合成＞

[0148] 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60.00mol,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60.00mol。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。

[0149] 得到的聚酰胺树脂(MP10)的熔点为215℃、相对粘度为2.5。

[0150] ＜合成例9MP10(30)(相对粘度2.1)的合成＞

[0151] 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59.60mol,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60.00mol。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。

[0152] 得到的聚酰胺树脂(MP10(30))的熔点为215℃、相对粘度为2.1。

[0153] PA12:聚酰胺12、UBE公司制、产品编号:UBESTA3024U

[0154] PA6:聚酰胺6、UBE公司制、产品编号:UBE NYLON 1022B

[0155] ＜相对粘度的测定方法＞

[0156] 聚酰胺树脂的相对粘度依据JISK6933:2013(ISO 307:2007)而测定。

[0157] ＜末端氨基浓度(μmol/g)＞

[0158] (a)末端氨基浓度([NH_2]μmol/g)

[0159] 精确称量聚酰胺树脂0.2～0.5g,在搅拌下使聚酰胺溶解于苯酚/乙醇＝4/1容量溶液30mL中。聚酰胺完全溶解后,用N/100盐酸进行中和滴定,从而求出。

[0160] (b)末端羧基浓度([COOH]μmol/g)

[0161] 精确称量聚酰胺树脂0.2～0.5g,在氮气气流下、在160～180℃下、在搅拌下,使聚酰胺溶解于苄醇30mL中。聚酰胺完全溶解后,在氮气气流下冷却至80℃,边搅拌边加入甲醇10mL,用N/100氢氧化钠水溶液进行中和滴定,从而求出。

[0162] 增强纤维和聚烯烃使用以下的物质。

[0163] 增强纤维:T-275GH、日本电气硝子株式会社制、玻璃纤维

[0164] 耐冲击性改性材料: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％

[0165] 2.实施例1～11、比较例1～5

[0166] ＜复合物＞

[0167] 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。另外,对于玻璃纤维,使用振动式盒焊接式给料机(Vibrating Type cassette welding feeder)(KUBOTA Corporation制、CE-V-1B-MP),从挤出机的侧面投入到上述双螺杆挤出机中,与树脂成分等进行熔融混炼,得到树脂组合物粒料。双螺杆挤出机的温度设定设为240～280℃。

[0168] ＜成型周期＞

[0169] 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100℃的条件下,注射成型为三级板。

[0170] 成型周期短时,可以说结晶速度快。

[0171] 如以下所述进行评价。

[0172] 5:三级板的厚度1mmt的成型片中,进行模具内结晶时的成型周期为50秒以下

[0173] 1:三级板的厚度1mmt的成型片中,进行模具内结晶时的成型周期长于50秒

[0174] ＜外观＞

[0175] 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100℃、成型周期50秒的条件下,注射成型为三级板。将“3:厚度1mmt的成型片的外观良好”的基准作为实施例10,由5人专家进行判断,进行多数决定。

[0176] 如以下所述进行评价。

[0177] 5:厚度1mmt的成型片的外观非常良好

[0178] 3:厚度1mmt的成型片的外观良好

[0179] 1:厚度1mmt的成型片的外观差

[0180] ＜弯曲模量＞

[0181] 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)。

[0182] 依据ISO178,在23℃的温度下测定弯曲模量(单位:GPa)

[0183] 如以下所述进行评价。

[0184] 5:超过7.5GPa

[0185] 4:超过7.0GPa且为7.5GPa以下

[0186] 3:超过6.5GPa且为7.0GPa以下

[0187] 2:超过6.0GPa且为6.5GPa以下

[0188] 1:6.0GPa以下

[0189] ＜耐冲击性＞

[0190] 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)。

[0191] 依据ISO179标准,在23℃的温度下进行夏比冲击强度(无缺口、单位:kJ/m^2)的测定。

[0192] 如以下所述进行评价。

[0193] 5:超过$60kJ/m^2$

[0194] 4:超过$55kJ/m^2$且为$60kJ/m^2$以下

[0195] 3:超过$50kJ/m^2$且为$55kJ/m^2$以下

[0196] 2:超过$45kJ/m^2$且为$50kJ/m^2$以下

[0197] 1:超过$45kJ/m^2$

[0198] ＜阻气性＞

[0199] 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,注射成型为平板试验片(2mm厚)。

[0200] 在铝制的Φ38mm的杯子中,放入包含甲苯(45体积%)、异辛烷(45体积%)和乙醇(10体积%)的混合溶剂15cc,在密封件上放置平板试验片,安装密封件以及开设有与杯子的口部相同的尺寸的孔的铝制的盖子并拧紧。

[0201] 由在60℃的恒温槽中保管1000小时后的保管前后的重量变化算出气体透过系数(g·mm/m^2·day)。

[0202] 气体透过系数(g·mm/m^2·day)=[(保管前的质量-保管后的质量)×(试验片的厚度)]/[(铝制的杯子的口部的面积)×(保管天数)]

[0203] 如以下所述进行评价。

[0204] 5:2(g·mm/m^2·day)以下

[0205] 4:超过2(g·mm/m^2·day)且为4(g·mm/m^2·day)以下

[0206] 3:超过4(g·mm/m^2·day)且为6(g·mm/m^2·day)以下

[0207] 2:超过6(g·mm/m^2·day)且为10(g·mm/m^2·day)以下

[0208] 1:超过10(g·mm/m^2·day)

[0209] <溶出物量>

[0210] 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,注射成型为平板试验片(2mm厚)。

[0211] 在铝制的Φ38mm的杯子中,放入包含甲苯(45体积%)、异辛烷(45体积%)和乙醇(10体积%)的混合溶剂15cc,在密封件上放置平板试验片,安装密封件以及开设有与杯子的口部相同的尺寸的孔的铝制的盖子并拧紧。将在60℃的恒温槽中保管1000小时后的试验后的杯子内的内用液过滤(滤纸:PTFE、孔径50μm),测定得到的固体溶出物的质量。

[0212] 如以下所述进行评价。

[0213] 5:1mg以下

[0214] 4:超过1mg且为3mg以下

[0215] 3:超过3mg且为6mg以下

[0216] 2:超过6mg且为10mg以下

[0217] 1:超过10mg

[0218] <耐化学药品性>

[0219] 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)。

[0220] 依据ISO178,在23℃的温度下测定弯曲模量(单位:GPa)。

[0221] 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。

[0222] 如以下所述进行评价。

[0223] 5:超过80%

[0224] 4:70%以上且低于80%

[0225] 3:60%以上且低于70%

[0226] 2:50%以上且低于60%

[0227] 1:低于50%

[0228] ＜吸水率＞

[0229] 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)。

[0230] 浸渍于水中120天,将水浸渍后的质量与初始质量之差相对于初始质量的比例(%)作为吸水率。

[0231] 吸水率(%)＝[(水浸渍后的质量-初始质量)/初始质量]×100

[0232] 如以下所述进行评价。

[0233] 5:1%以下

[0234] 4:超过1%且为2%以下

[0235] 3:超过2%且为3%以下

[0236] 2:超过3%且为4%以下

[0237] 1:超过4%

[0238] [表1]

[0239]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
聚酰胺树脂的种类	MP12(30)	MP12(30)	MP12(40)	PXD12	MXD12	MP14(30)
聚酰胺树脂的相对粘度	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
末端氨基浓度（μmol／g）	30	30	30	30	30	30
末端羧基浓度（μmol／g）	80	80	80	80	80	80
增强纤维的比例（质量%）	30	30	30	30	30	30
耐冲击性改性材料的种类	-	MH5020	-	-	-	-
耐冲击性改性材料的比例（质量%）	-	5	-	-	-	-
成型周期	5	5	5	5	5	5
外观	5	5	5	5	5	5
弯曲模量	5	4	5	5	5	4
耐冲击性	4	5	4	4	3	3
阻气性	5	5	5	5	5	3
溶出物量	5	5	5	5	5	5
耐化学药品性	5	5	5	5	5	5
吸水率	5	5	5	5	5	5

[0240] [表2]

[0241]

	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
聚酰胺树脂的种类	MP12(30)	MP12(30)	MP12(30)	MP12(30)	MP12(30)
聚酰胺树脂的相对粘度	1.8	2.1	2.1	2.1	2.1
末端氨基浓度（μmol／g）	10	80	30	30	30
末端羧基浓度（μmol／g）	180	30	80	80	80
增强纤维的比例（质量%）	30	30	20	50	60
耐冲击性改性材料的种类	-	-	-	-	-
耐冲击性改性材料的比例（质量%）	-	-	-	-	-
成型周期	5	5	5	5	5
外观	5	5	5	5	3
弯曲模量	4	5	4	5	5
耐冲击性	3	4	5	5	4
阻气性	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
吸水率	5	5	5	5	5

[0242] [表3]

[0243]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
聚酰胺树脂的种类	MP12(30)	MP10(30)	MP10(30)	PA12	PA6
聚酰胺树脂的相对粘度	2.5	2.5	2.1		
末端氨基浓度（μmol／g）	10	10	30	30	30
末端羧基浓度（μmol／g）	12	12	80	80	80
增强纤维的比例（质量%）	30	30	30	30	30
耐冲击性改性材料的种类	-	-	-	-	-
耐冲击性改性材料的比例（质量%）	-	-	-	-	-
成型周期	5	1	1	5	5
外观	1	1	1	1	1
弯曲模量	5	5	5	1	5
耐冲击性	4	3	3	5	1
阻气性	5	5	5	1	5
溶出物量	5	5	5	1	5
耐化学药品性	5	5	5	5	1
吸水率	5	4	4	5	1

[0244] 上述表1～3中,增强纤维和耐冲击性改性材料的含量分别是将树脂组合物的总量设为100质量%时的增强纤维、耐冲击性改性材料的含量(质量%)。

[0245] 由上述结果表明:本发明的树脂组合物形成成型品时,成型周期快、且得到的成型品的外观也优异(实施例1～10)。

[0246] 于此相对,聚酰胺树脂的相对粘度高的情况(比较例1)下,得到的成型品的外观差。另外,使用除规定的苯二甲胺系聚酰胺树脂以外的苯二甲胺系聚酰胺树脂(MP10)作为聚酰胺树脂的情况(比较例2、3)下,与相对粘度无关,成型周期差。

[0247] 另外,使用了脂肪族聚酰胺树脂的情况(比较例4、5)下,得到的成型品的外观差。