(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0042785
(43) 공개일자 2025년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/06 (2006.01) *C08G 69/26* (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 77/06 (2013.01)
C08G 69/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7005603
(22) 출원일자(국제) 2023년06월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년02월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/022541
(87) 국제공개번호 WO 2024/024329
국제공개일자 2024년02월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-117987 2022년07월25일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 찌요다구 마루노우찌 2-쪼메 5-2
(72) 발명자
이시하라 토미타, 에리
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
시마다 나카무라, 진
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
오다, 타카후미
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스(유)

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물, 및, 성형품**

(57) 요 약

폴리아미드 수지 100질량부에 대하여, 산변성 폴리올레핀을 0.1~50질량부의 비율로 포함하고, 상기 폴리아미드 수지가, 디아민단위와 디카르본산단위를 포함하고, 상기 디아민단위가 자일릴렌디아민유래의 구성단위를 70몰% 이상 포함하고, 상기 디카르본산단위가 탄소수 11~20의 α,ω-직쇄지방족 디카르본산유래의 구성단위를 70몰% 이상 포함하는, 수지 조성물이다.

(52) CPC특허분류
C08L 51/06 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리아미드 수지 100질량부에 대하여, 산변성 폴리올레핀을 0.1~50질량부의 비율로 포함하고,

상기 폴리아미드 수지가, 디아민단위와 디카르본산단위를 포함하고, 상기 디아민단위가 자일릴렌디아민유래의 구성단위를 70몰% 이상 포함하고, 상기 디카르본산단위가 탄소수 11~20의 α,ω-직쇄지방족 디카르본산유래의 구성단위를 70몰% 이상 포함하는,

수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 디카르본산단위의 70몰% 이상이, 도데칸이산 및/또는 테트라데칸이산에서 유래하는, 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 디카르본산단위의 70몰% 이상이, 도데칸이산에서 유래하는, 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 디아민단위의 20~100몰%가 메타자일릴렌디아민에서 유래하고, 80~0몰%가 파라자일릴렌디아민에서 유래하는, 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 디카르본산단위의 70몰% 이상이, 도데칸이산 및/또는 테트라데칸이산에서 유래하고,

상기 디아민단위의 20~100몰%가 메타자일릴렌디아민에서 유래하고, 80~0몰%가 파라자일릴렌디아민에서 유래하는, 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산변성 폴리올레핀이, 무수말레산변성 폴리올레핀을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물로부터 형성된 성형품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 수지 조성물, 및, 성형품에 관한 것이다. 특히, 폴리아미드 수지를 주요성분으로 하는 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속제의 성형품의 경량화, 비용저감 등을 목적으로 하여, 수지제의 성형품이 이용되고 있다. 특히, 내열성, 내약품성, 강성, 내마모성, 성형성 등의 우수한 성질을 갖는 폴리아미드 수지는, 각종 용도에 이용되고 있다.

[0003] 그러나, 폴리아미드 수지의 성형품은, 용도에 따라서는, 유연성이나 내충격성에 과제가 있다. 이에, 폴리아미드 수지의 유연성, 내충격성을 개선하는 수법으로서, 폴리올레핀 등의 내충격개량재를 배합하는 경우가 있다(특허문헌 1 등).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본특허공개 H09-087475호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 폴리아미드 수지의 유연성이나 내충격성을 높이기 위해 폴리올레핀 등의 이종의 수지를 혼합하면 결정화속도가 느려지는 경향이 있다. 특히, 금형이 저온인 경우에도, 결정화속도를 높일 수 있으면 유익하다.

[0006] 본 발명은 이러한 과제를 목적으로 하는 것으로서, 유연성 및 내충격성이 우수하고, 또한, 비교적 저온이어도 결정화를 충분히 진행시키는 것이 가능한 폴리아미드 수지 조성물, 및, 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제하에, 본 발명자가 예의 검토를 행한 결과, 소정의 폴리아미드 수지 이산변성 폴리올레핀을 배합함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하였다. 구체적으로는, 하기 수단에 의해, 상기 과제는 해결되었다.

[0008] <1>폴리아미드 수지 100질량부에 대하여, 산변성 폴리올레핀을 0.1~50질량부의 비율로 포함하고,

[0009] 상기 폴리아미드 수지가, 디아민단위와 디카르본산단위를 포함하고, 상기 디아민단위가 자일릴렌디아민유래의 구성단위를 70몰% 이상 포함하고, 상기 디카르본산단위가 탄소수 11~20의 α,ω-직쇄지방족 디카르본산유래의 구성단위를 70몰% 이상 포함하는,

[0010] 수지 조성물.

[0011] <2>상기 디카르본산단위의 70몰% 이상이, 도데칸이산 및/또는 테트라데칸이산에서 유래하는, <1>에 기재된 수지 조성물.

[0012] <3>상기 디카르본산단위의 70몰% 이상이, 도데칸이산에서 유래하는, <1>에 기재된 수지 조성물.

[0013] <4>상기 디아민단위의 20~100몰%가 메타자일릴렌디아민에서 유래하고, 80~0몰%가 파라자일릴렌디아민에서 유래하는, <1>~<3> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0014] <5>상기 디카르본산단위의 70몰% 이상이, 도데칸이산 및/또는 테트라데칸이산에서 유래하고,

[0015] 상기 디아민단위의 20~100몰%가 메타자일릴렌디아민에서 유래하고, 80~0몰%가 파라자일릴렌디아민에서 유래하는, <1>에 기재된 수지 조성물.

[0016] <6>상기 산변성 폴리올레핀이, 무수말레산변성 폴리올레핀을 포함하는, <1>~<5> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0017] <7><1>~<6> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물로부터 형성된 성형품.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 의해, 유연성 및 내충격성이 우수하고, 또한, 비교적 저온이어도 결정화를 충분히 진행시키는 것이 가능한, 폴리아미드 수지 조성물, 및, 성형품을 제공가능하게 되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 간단히 「본 실시형태」라고 한다)에 대하여 상세히 설명한다. 한

편, 이하의 본 실시형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명은 본 실시형태만으로 한정되지 않는다.

[0020] 한편, 본 명세서에 있어서 「~」이란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0021] 본 명세서에 있어서, 각종 물성값 및 특성값은, 특별히 서술하지 않는 한, 23℃에 있어서의 것으로 한다.

[0022] 본 명세서에 있어서, 수평균 분자량은, 특별히 서술하지 않는 한, 일본특허공개 2018-165298호 공보의 단락 0047의 기재에 따라 측정할 수 있고, 이 내용은 본 명세서에 편입된다.

[0023] 본 명세서에 있어서, 융점(Tm)은, 특별히 서술하지 않는 한, 시차주사열량측정(DSC)에 따라서, ISO11357에 준거하여, 측정한 값으로 한다. 구체적으로는, 국제공개 제2016/084475호의 단락 0036의 기재에 따라서 측정할 수 있고, 이 내용은 본 명세서에 편입된다.

[0024] 본 명세서에서 나타내는 규격으로 설명되는 측정방법 등이 연도에 따라 상이한 경우, 특별히 서술하지 않는 한, 2022년 1월 1일 시점에 있어서의 규격에 기초하는 것으로 한다.

[0025] 본 실시형태의 수지 조성물은, 폴리아미드 수지 100질량부에 대하여, 산변성 폴리올레핀을 0.1~50질량부의 비율로 포함하고, 상기 폴리아미드 수지가, 디아민단위와 디카르본산단위를 포함하고, 상기 디아민단위가 자일릴렌디아민유래의 구성단위를 70몰% 이상 포함하고, 상기 디카르본산단위가 탄소수 11~20의 α,ω-직쇄지방족 디카르본산유래의 구성단위를 70몰% 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 이러한 구성으로 함으로써, 유연성 및 내충격성이 우수하고, 또한, 비교적 저온이어도 결정화를 충분히 진행시키는 것이 가능한, 폴리아미드 수지 조성물이 얻어진다. 특히, 냉온에서의 내충격성이 우수한 수지 조성물이 얻어진다. 나아가, 성형성이 우수하고, 용출물량이 적으며, 내약품성이 우수한 성형품이 얻어지는 수지 조성물이 얻어진다.

[0027] 일반적으로, 폴리아미드 수지에, 폴리올레핀 등의 이종수지를 블렌드하면 결정화속도가 저하되는 경향이 있다. 그러나, 본 발명에서는, 놀랍게도, 소정의 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지에 산변성 폴리올레핀을 배합함으로써, 결정화속도가 향상된 것이다. 이 이유는, 산변성 폴리올레핀을 이용함으로써, 폴리올레핀이 갖는 산기가, 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지의 말단의 아미드기와 반응하는 것에 의한다고 추측되었다. 즉, 이 반응부위가 기점이 되어 결정화가 촉진되었다고 추측되었다. 또한, 본 실시형태에서 이용하는 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지는 지방족 쇄의 길이가, 폴리올레핀과의 상용화 등에 양호한 방향으로 작용했다고 추측되었다. 특히, 후술하는 실시예에서도 나타내는 바와 같이, 자일릴렌디아민과 세바스산(탄소수 10)으로부터 합성된 폴리아미드 수지에서는, 결정화속도가 열등한 점에서, 본 발명의 효과는 매우 놀랄 만한 것이다.

[0028] <자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지>

[0029] 본 실시형태의 수지 조성물은, 디아민단위와 디카르본산단위를 포함하고, 상기 디아민단위가 자일릴렌디아민유래의 구성단위를 70몰% 이상 포함하고, 상기 디카르본산단위가 탄소수 11~20의 α,ω-직쇄지방족 디카르본산유래의 구성단위를 70몰% 이상 포함하는 폴리아미드 수지(본 명세서에 있어서, 「자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지」라고 하는 경우가 있다)를 포함한다. 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지를 이용함으로써, 폴리올레핀을 배합해도, 결정화속도가 높은 수지 조성물이 얻어진다.

[0030] 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지의 디아민유래의 구성단위는, 보다 바람직하게는 75몰% 이상, 더욱 바람직하게는 80몰% 이상, 한층 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 한층 바람직하게는 95몰% 이상, 특히 한층 바람직하게는 99몰% 이상이, 자일릴렌디아민(바람직하게는 파라자일릴렌디아민 및/또는 메타자일릴렌디아민)에서 유래한다.

[0031] 자일릴렌디아민은, 보다 구체적으로는, 디아민유래의 구성단위의 20~100몰%가 메타자일릴렌디아민유래의 구성단위인 것이 바람직하고, 디아민유래의 구성단위의 50~100몰%가 메타자일릴렌디아민유래의 구성단위인 것이 바람직하고, 디아민유래의 구성단위의 55~80몰%가 메타자일릴렌디아민유래의 구성단위이며, 상기 디아민유래의 구성단위의 45~20몰%가 파라자일릴렌디아민유래의 구성단위인 것이 보다 바람직하다. 파라자일릴렌디아민의 비율을 20몰% 이상으로 함으로써, 결정화속도가 빨라지고, 얻어지는 성형품의 내충격성이 향상되는 경향이 있다. 또한, 메타자일릴렌디아민의 비율을 적게 함으로써, 성형품으로부터의 용출물량을 줄일 수 있다.

[0032] 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지는, 파라자일릴렌디아민유래의 구성단위와 메타자일릴렌디아민유래의 구성단위의 합계가, 디아민유래의 구성단위의 바람직하게는 80몰% 이상, 보다 바람직하게는 85몰% 이상, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상, 한층 바람직하게는 95몰% 이상, 보다 한층 바람직하게는 98몰% 이상, 더욱 한층 바람직하게는

99몰% 이상을 차지하는 것이 바람직하다. 상기 파라자일릴렌디아민유래의 구성단위와 메타자일릴렌디아민유래의 구성단위의 합계의 상한은 100몰%이다.

[0033] 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지의 원료 디아민성분으로서 이용할 수 있는 메타자일릴렌디아민 및 파라자일릴렌디아민 이외의 디아민으로는, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 2-메틸펜탄디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 2,2,4-트리메틸-헥사메틸렌디아민, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민 등의 지방족 디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,3-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 비스(아미노메틸)데칼린, 비스(아미노메틸)트리시클로데칸 등의 지환식 디아민, 비스(4-아미노페닐)에테르, 파라페닐렌디아민, 비스(아미노메틸)나프탈렌 등의 방향환을 갖는 디아민 등을 예시할 수 있고, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0034] 한편, 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지의 디카르본산유래의 구성단위는, 바람직하게는 75몰% 이상, 더욱 바람직하게는 80몰% 이상, 한층 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 한층 바람직하게는 95몰% 이상, 특히 한층 바람직하게는 99몰% 이상이, 탄소수가 11~20의 α,ω-직쇄지방족 디카르본산(바람직하게는, 탄소수 11~15의 α,ω-직쇄지방족 디카르본산, 보다 바람직하게는 탄소수 12~14의 α,ω-직쇄지방족 디카르본산)에서 유래한다.

[0035] 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지의 원료 디카르본산성분으로서 이용하기에 바람직한 탄소수 11~20의 α,ω-직쇄지방족 디카르본산으로는, 예를 들어, 운데칸이산, 도데칸이산, 트리데칸이산, 테트라데칸이산, 펜타데칸이산, 헥사데칸이산, 헵타데칸이산, 옥타데칸이산, 노나데칸이산, 이코산이산 등의 지방족 디카르본산을 예시할 수 있고, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있는데, 이들 중에서도 도데칸이산 및/또는 테트라데칸이산이 바람직하다.

[0036] 본 실시형태에 있어서의 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지의 바람직한 일실시형태로서 디카르본산유래의 구성단위의 70몰% 이상(바람직하게는 80몰% 이상, 보다 바람직하게는 90몰% 이상, 더욱 바람직하게는 95몰% 이상)이 도데칸이산 및/또는 테트라데칸이산(바람직하게는 도데칸이산)에서 유래하는 것이 예시된다. 도데칸이산 및 자일릴렌디아민은 생물유래의 원료(바이오매스원료)일 수도 있다.

[0037] 나아가, 상기 실시형태에 있어서, 상기 디아민단위의 20~100몰%가 메타자일릴렌디아민에서 유래하고, 80~0몰%가 파라자일릴렌디아민에서 유래하는 것이 바람직하고, 상기 디아민단위의 55~80몰%가 메타자일릴렌디아민에서 유래하고, 45~20몰%가 파라자일릴렌디아민에서 유래하는 것이 보다 바람직하다.

[0038] 상기 탄소수 11~20의 α,ω-직쇄지방족 디카르본산 이외의 디카르본산성분으로는, 이소프탈산, 테레프탈산, 오르토프탈산 등의 프탈산 화합물, 1,2-나프탈렌디카르본산, 1,3-나프탈렌디카르본산, 1,4-나프탈렌디카르본산, 1,5-나프탈렌디카르본산, 1,6-나프탈렌디카르본산, 1,7-나프탈렌디카르본산, 1,8-나프탈렌디카르본산, 2,3-나프탈렌디카르본산, 2,6-나프탈렌디카르본산, 2,7-나프탈렌디카르본산과 같은 나프탈렌디카르본산의 이성체 등을 예시할 수 있고, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0039] 한편, 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지는, 디아민유래의 구성단위와 디카르본산유래의 구성단위를 주성분으로서 구성되는데, 이들 이외의 구성단위를 완전히 배제하는 것은 아니고, ε-카프로락탐이나 라우로락탐 등의 락탐류, 아미노카프론산, 아미노운데칸산 등의 지방족 아미노카르본산류유래의 구성단위를 포함하고 있을 수도 있는 것은 말할 필요도 없다. 여기서 주성분이란, 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지를 구성하는 구성단위 중, 디아민유래의 구성단위와 디카르본산유래의 구성단위의 합계수가 전체구성단위 중 가장 많은 것을 말한다. 본 실시형태에서는, 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지에 있어서의, 디아민유래의 구성단위와 디카르본산유래의 구성단위의 합계는, 전체구성단위의 90질량% 이상을 차지하는 것이 바람직하고, 95질량% 이상을 차지하는 것이 보다 바람직하고, 97질량% 이상을 차지하는 것이 더욱 바람직하고, 99질량% 이상을 차지하는 것이 한층 바람직하다.

[0040] 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지의 융점은, 180℃ 이상인 것이 바람직하고, 190℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 195℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 200℃ 이상인 것이 한층 바람직하고, 201℃ 이상일 수도 있고, 또한, 280℃ 이하인 것이 바람직하고, 240℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0041] 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지는, 수평균 분자량(Mn)의 하한이, 6,000 이상인 것이 바람직하고, 8,000 이상인 것이 보다 바람직하고, 10,000 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또한, 35,000 이하가 바람직하고, 30,000 이하가 보다 바람직하고, 25,000 이하가 더욱 바람직하다. 이러한 범위이면, 내열성, 탄성률, 치수안정성, 성형가공성이 보다 양호해진다.

[0042] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지의 함유량은, 수지 조성물 중, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 55질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 64질량% 이상인 것이 한층 바람직하고, 70질량% 이상일 수도 있다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 성형성이 향상되는 경향이 있다. 또한, 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지의 함유량은, 수지 조성물 중, 95질량% 이하인 것이 바람직하고, 90질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 85질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 80질량% 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 내충격성이 향상됨과 함께, 결정화속도가 빨라지는 경향이 있다.

[0043] 본 실시형태의 수지 조성물은, 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0044] 본 실시형태의 수지 조성물은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지 이외의 다른 폴리아미드 수지를 포함하고 있을 수도 있다.

[0045] 다른 폴리아미드 수지로는, 특별히 정하는 것은 아니고, 공지의 폴리아미드 수지를 이용할 수 있다. 폴리아미드 수지는, 지방족 폴리아미드 수지일 수도, 반방향족 폴리아미드 수지일 수도 있다.

[0046] 지방족 폴리아미드 수지로는, 폴리아미드4, 폴리아미드46, 폴리아미드6, 폴리아미드66, 폴리아미드666, 폴리아미드610, 폴리아미드612, 폴리아미드11, 폴리아미드12 등이 예시된다.

[0047] 반방향족 폴리아미드 수지로는, 테레프탈산계 폴리아미드 수지(폴리아미드6T, 폴리아미드9T, 폴리아미드10T, 폴리아미드6I6T), 자일릴렌디아민과 탄소수 10 미만인 α,ω-직쇄지방족 디카르본산으로 구성되는 폴리아미드 수지(MXD6, MP6 등) 등이 예시된다.

[0048] 이들 다른 폴리아미드 수지는, 포함되는 경우, 수지 조성물의 0.1~10질량%의 비율로 포함되는 것이 바람직하다.

[0049] 또한, 본 실시형태의 수지 조성물은, 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지와 산변성 폴리올레핀의 합계가 수지 조성물의 90질량% 이상을 차지하는 것이 바람직하고, 95질량% 이상을 차지하는 것이 보다 바람직하고, 96질량% 이상을 차지하는 것이 더욱 바람직하고, 97질량% 이상을 차지하는 것이 한층 바람직하고, 98질량% 이상을 차지하는 것이 보다 한층 바람직하다.

[0050] <산변성 폴리올레핀>

[0051] 본 실시형태의 수지 조성물은, 폴리아미드 수지 100질량부에 대하여, 산변성 폴리올레핀을 0.1~50질량부의 비율로 포함한다. 산변성 폴리올레핀을 포함함으로써, 얻어지는 성형품의 유연성 및 내충격성을 향상시킬 수 있다.

[0052] 본 실시형태에서 이용하는 산변성 폴리올레핀은, 예를 들어, 폴리올레핀을 산변성하여 얻어지는 것이다. 산변성이란, 산 유도체를 폴리올레핀에 어떠한 형태로 반응시키는 것을 말한다. 구체적으로는, 본 실시형태에서 이용하는 산변성 폴리올레핀은, 산 유도체를, 폴리올레핀의 주쇄에 그래프트하거나, 폴리올레핀의 주쇄에 산 유도체를 편입시키거나 함으로써 얻어진다. 본 실시형태에서는, 폴리올레핀은, 폴리올레핀의 주쇄에 산 유도체가 그래프트한 그래프트 중합체인 것이 바람직하다.

[0053] 산 유도체로는, 산 또는 산 무수물인 것이 바람직하고, 불포화카르본산 또는 불포화카르본산의 무수물인 것이 보다 바람직하고, 불포화카르본산의 무수물인 것이 더욱 바람직하다. 불포화카르본산은, 불포화디카르본산인 것이 바람직하고, 불포화카르본산의 무수물도, 불포화디카르본산의 무수물인 것이 바람직하다.

[0054] 산 유도체로는, 말레산, 무수말레산, 이타콘산, 무수이타콘산, 5-노보넨-2,3-디카르본산, 5-노보넨-2,3-디카르본산 무수물, 엔딕산, 무수엔딕산, 시트라콘산, 무수시트라콘산, 1-부텐-3,4-디카르본산, 1-부텐-3,4-디카르본산 무수물이 더욱 바람직하고, 말레산 및 무수말레산이 한층 바람직하고, 무수말레산이 보다 한층 바람직하다.

[0055] 상기 공중합체를 산 유도체로 변성하는 방법은, 공지의 기술로 행할 수 있고, 특별히 제한은 없는데, 예를 들어, 산 유도체와 상기 공중합체의 원료인 단량체를 공중합하는 방법, 산 유도체를 상기 공중합체에 그래프트시키는 방법 등을 이용할 수 있다.

[0056] 한편, 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물에서는, 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지가 산변성 폴리올레핀과 결합하고 있는 경우도 있을 것이다.

[0057] 상기 산변성 폴리올레핀은, 에틸렌유래의 구성단위와 탄소수 3~20의 α-올레핀유래의 구성단위를 포함하는 공중합체를 산 유도체로 산변성하여 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 구성으로 함으로써, 내충격성이 보다 효

과적으로 향상된다.

[0058] 탄소수 3~20의 α-올레핀으로는, 탄소수 3~10의 α-올레핀이 바람직하고, 탄소수 3~8의 α-올레핀이 보다 바람직하고, 탄소수 3~5의 α-올레핀이 더욱 바람직하고, 탄소수 3 또는 4의 α-올레핀이 한층 바람직하다. 탄소수 3~20의 α-올레핀의 구체예로는, 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 및 12-에틸-1-테트라데센이 예시되고, 프로필렌 및 1-부텐이 바람직하다.

[0059] 상기 에틸렌유래의 구성단위와 탄소수 3~20의 α-올레핀유래의 구성단위를 포함하는 공중합체는, 탄소수 3~20의 α-올레핀유래의 반복단위를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다. 상기 공중합체는, 랜덤 중합체여도, 블록 중합체여도 된다.

[0060] 상기 공중합체는, 탄소수 3~20의 α-올레핀유래의 구성단위를 전체구성단위의 6~25몰%의 비율로 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8~22몰%, 더욱 바람직하게는 10~20몰%이다. 이러한 구성으로 함으로써, 내충격성이 보다 효과적으로 향상된다.

[0061] 또한, 상기 공중합체는, 에틸렌유래의 구성단위를, 전체구성단위의 94~75몰%의 비율로 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 92~78몰%, 더욱 바람직하게는, 90~80몰%이다.

[0062] 나아가, 상기 공중합체는, 에틸렌유래의 구성단위 및 탄소수 3~20의 α-올레핀유래의 구성단위 이외의 다른 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 본 실시형태에서 이용하는 산변성 폴리올레핀이, 다른 구성단위를 포함하는 경우, 상기 공중합체의 전체구성단위의 10몰% 이하의 범위인 것이 바람직하다.

[0063] 상기 공중합체의 구체예로는, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/프로필렌/디시클로펜타디엔 공중합체, 에틸렌/프로필렌/5-에틸리덴-2-노보넨 공중합체가 예시되고, 에틸렌/부텐 공중합체가 바람직하다.

[0064] 본 실시형태에서 이용하는 산변성 폴리올레핀의 일례는, 무수말레산변성 폴리올레핀이며, 무수말레산변성된, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/프로필렌/디시클로펜타디엔 공중합체, 또는, 에틸렌/프로필렌/5-에틸리덴-2-노보넨 공중합체인 것이 바람직하다.

[0065] 본 실시형태에서 이용하는 산변성 폴리올레핀은, 산변성률이 0.3질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.4질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.6질량% 이상이 한층 바람직하고, 0.8질량% 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 0.9질량% 이상인 것이 특히 한층 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써, 내충격성을 보다 효과적으로 향상시킬 수 있다. 한편, 상기 산변성률의 상한값으로는, 4.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 3.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3.0질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2.5질량% 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 산변성 폴리올레핀의 분산성이 향상되는 경향이 있다.

[0066] 한편, 본 실시형태에 있어서의 산 유도체에 의한 변성률(산변성률)은, 일본특허공개 2018-087319호 공보의 단락 0056의 기재에 따라서 측정된다.

[0067] 본 실시형태에서 이용하는 산변성 폴리올레핀의 시판품으로는, 미쯔이화학제 타프머(상품명, 그래프트 중합체), 듀폰제 후사본드(상품명), 다우제 Amplify(상품명) 등을 들 수 있다.

[0068] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 산변성 폴리올레핀의 함유량은, 폴리아미드 수지 100질량부에 대하여, 0.1질량부 이상이며, 1질량부 이상인 것이 바람직하고, 5질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 8질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 10질량부 이상인 것이 한층 바람직하고, 12질량부 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 14질량부 이상인 것이 한층 바람직하고, 더 나아가서는, 16질량부 이상, 22질량부 이상일 수도 있다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 성형품의 내충격성이나 유연성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또한, 상기 산변성 폴리올레핀의 함유량은, 폴리아미드 수지 100질량부에 대하여, 50질량부 이하이며, 45질량부 이하인 것이 바람직하고, 40질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 35질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 30질량부 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 성형성이 향상되는 경향이 있다.

[0069] 본 실시형태의 수지 조성물은, 산변성 폴리올레핀을 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0070] <가소제>

[0071] 본 실시형태의 수지 조성물은, 가소제를 포함하고 있을 수도 있다. 가소제를 포함함으로써, 유연성이 향상되는 경향이 있다.

[0072] 가소제로는, 아미드계 가소제, 에스테르계 가소제, 아미드에스테르계 가소제가 예시되고, 아미드계 가소제가 바람직하다.

[0073] 아미드계 가소제로는, 카르본산아미드계 가소제나 설폰아미드계 가소제를 들 수 있다. 카르본산아미드계 가소제로는, 안식향산, 프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산 및 이들의 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 산과, 알킬기의 탄소수가 2~8인 디알킬아민의 아미드를 들 수 있다. 또한 알킬기의 탄소수가 2~8인 디알킬아민으로는, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디헥실아민, 디2-에틸헥실아민, 디옥틸아민 등을 들 수 있다.

[0074] 본 실시형태에서 이용하는 가소제로는, N-부틸벤젠설폰아미드, N-(2-하이드록시프로필)벤젠설폰아미드, N-에틸-o-톨루엔설폰아미드, N-에틸-p-톨루엔설폰아미드, o-톨루엔설폰아미드, p-톨루엔설폰아미드가 바람직하고, N-부틸벤젠설폰아미드가 더욱 바람직하다.

[0075] 본 실시형태에 있어서는, 상기 외에, 일본특허공개 H07-011131호 공보의 단락 0039에 기재된 가소제도 이용할 수 있고, 이 내용은 본 명세서에 편입된다.

[0076] 본 실시형태의 수지 조성물이 가소제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물 100질량부에 대하여, 1질량부 이상인 것이 바람직하고, 2질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 5질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 7질량부 이상인 것이 한층 바람직하고, 9질량부 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 유연성이 향상되는 경향이 있다. 또한, 상기 가소제의 함유량의 상한값은, 수지 조성물 100질량부에 대하여, 30질량부 이하인 것이 바람직하고, 25질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 20질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 15질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 12질량부 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 표면외관이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0077] 본 실시형태의 수지 조성물은, 가소제를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0078] <다른 성분>

[0079] 본 실시형태의 수지 조성물은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 다른 성분을 포함하고 있을 수도 있다. 이러한 첨가제로는, 강화필러(유리섬유 등), 이형제, 핵제, 광안정제, 산화방지제, 자외선흡수제, 형광증백제, 적하방지제, 대전방지제, 방담제, 안티블로킹제, 유동성개량제, 분산제, 항균제, 난연제, 구리 화합물 등을 들 수 있다.

[0080] 한편, 본 실시형태의 수지 조성물은, 각 성분의 합계가 100질량%가 되도록, 폴리아미드 수지, 산변성 폴리올레핀, 및, 다른 첨가제의 함유량 등이 조정된다.

[0081] <수지 조성물의 물성>

[0082] 본 실시형태의 수지 조성물은, 유연성이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는, 본 실시형태의 수지 조성물을 ISO 다목적 덤벨시험편(4㎜ 두께)으로 성형하고, ISO178에 준거하여, 23℃의 온도에서 측정한 굽힘탄성률이 3GPa 이하인 것이 바람직하고, 2.5GPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 2GPa 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1.5GPa 이하인 것이 한층 바람직하다. 이러한 낮은 굽힘탄성률은, 산변성 폴리올레핀을 배합함으로써 달성된다. 상기 굽힘탄성률의 하한값은, 특별히 정하는 것은 아닌데, 0.1GPa 이상이 실제적이다.

[0083] 본 실시형태의 수지 조성물은, 결정화속도가 빠른 것이 바람직하다. 구체적으로는, 본 실시형태의 수지 조성물을, 금형온도 90℃에서 두께 1㎜t의 사출성형편을 성형하고, 결정화시킬 때에, 성형사이클타임이 50초 이하인 것이 바람직하다.

[0084] 본 실시형태의 수지 조성물은, 내냉온충격성이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는, 본 실시형태의 수지 조성물을 ISO 다목적 덤벨시험편(4㎜ 두께)으로 성형하고, ISO179규격에 따라서, -40℃의 온도에서 샤르피충격강도(노치 있음, 단위: kJ/m^2)가, $8kJ/m^2$ 이상인 것이 바람직하고, $10kJ/m^2$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $15kJ/m^2$ 이상인 것이 더욱 바람직하고, $20kJ/m^2$ 이상인 것이 한층 바람직하다. 상한은 특별히 정하는 것은 아닌데,

50kJ/m^2 이하가 실제적이다. 이러한 높은 내냉온충격성은, 소정의 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지를 이용하는 것, 산변성 폴리올레핀을 배합하는 것에 의해 달성된다.

[0085] 이들 물성의 측정방법의 상세는, 후술하는 실시예의 기재에 따른다.

[0086] <수지 조성물의 제조방법>

[0087] 본 실시형태의 수지 조성물의 제조방법은, 특별히 제한되지 않으나, 벤트입구로부터 탈휘(脫揮)할 수 있는 설비를 갖는 단축 또는 2축의 압출기를 혼련기로서 사용하는 방법이 바람직하다. 상기 자일릴렌디아민계 폴리아미드 수지, 산변성 폴리올레핀, 및, 필요에 따라 배합되는 다른 첨가제를, 혼련기에 일괄하여 공급해도 되고, 폴리아미드 수지성분을 공급한 후, 다른 배합성분을 순차 공급해도 된다. 또한, 각 성분으로부터 선택된 2종 이상의 성분을 미리 혼합, 혼련해 둘 수도 있다.

[0088] 본 실시형태의 수지 조성물을 이용한 성형품의 제조방법은, 특별히 제한되지 않고, 열가소성 수지에 대하여 일반적으로 사용되고 있는 성형방법, 즉, 사출성형, 중공성형, 압출성형, 프레스성형 등의 성형방법을 적용할 수 있다. 이 경우, 특히 바람직한 성형방법은, 유동성이 좋은 점에서, 사출성형이다. 사출성형에 있어서는, 수지 온도를 200~310℃로 컨트롤하는 것이 바람직하다.

[0089] <용도>

[0090] 본 실시형태의 성형품은, 본 실시형태의 수지 조성물로부터 형성된다.

[0091] 본 실시형태의 성형품은, 압출성형품, 사출성형품으로서 널리 이용할 수 있다.

[0092] 본 실시형태의 성형품은, 또한, 각종 보존용기, 전기·전자기기부품, 정밀기기부품, 오피스 오토메이트(OA)기기부품, 가전기기부품, 기계기구부품, 차량기구부품 등에 적용할 수 있다. 특히, 본 실시형태의 성형품은, 내냉온충격성이 우수한 것으로 할 수 있는 점에서, 한랭지에서의 용도에 적합하다. 구체적으로는, 스키신발이나 구두창 등에 적합하다. 또한, 유연성이 높고, 내약품성이 높으며, 용출물량을 적게 할 수 있는 점에서, 호스, 튜브, 수소탱크 등에도 적합하다.

[0093] 실시예

[0094] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리내용, 처리수순 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 적당히, 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예로 한정되는 것은 아니다.

[0095] 실시예에서 이용한 측정기기 등을 생산중단 등에 의해 입수곤란한 경우, 다른 동등한 성능을 갖는 기기를 이용하여 측정할 수 있다.

[0096] 1.원료

[0097] 이하의 폴리아미드 수지를 이용하였다.

[0098] <합성예 1 MP12(30)>

[0099] 교반기, 분축기, 냉각기, 온도계, 적하조 및 질소가스도입관을 구비한 재킷부착 반응캔에, 정칭한 1,12-도데칸이산 60mol을 넣고, 충분히 질소치환하고, 다시 소량의 질소기류하에서 180℃까지 승온하고, 1,12-도데칸이산을 용해시켜 균일한 유동상태로 하였다. 이것에, 디아민성분의 30mol%를 파라자일릴렌디아민, 70mol%를 메타자일릴렌디아민으로 한 파라/메타자일릴렌디아민 60mol을 교반하에 160분을 요하여 적하하였다. 그 동안, 반응계 내압은 상압으로 하고, 내온을 연속적으로 240℃까지 승온시키고, 또한 파라/메타자일릴렌디아민의 적하와 함께 유출하는 물은 분축기 및 냉각기를 통과하여 계 외로 제거하였다. 파라/메타자일릴렌디아민 적하종료 후, 240℃의 액온을 유지하여 10분간 반응을 계속하였다. 그 후, 반응계 내압을 600Torr까지 10분간으로 연속적으로 감압하고, 그 후, 20분간 반응을 계속하였다. 그 동안, 반응온도를 250℃까지 연속적으로 승온시켰다. 반응종료 후, 반응캔 내를 질소가스로 0.3MPa의 압력을 가하여 폴리머를 중합조 하부의 노즐로부터 스트랜드로서 취출하고, 수랭 후 펠릿형상으로 절단하여, 용융중합품의 펠릿을 얻었다.

[0100] 얻어진 폴리아미드 수지(MP12(30))의 융점은 206℃였다.

[0101] <합성예 2 MP12(40)의 합성>

[0102] 교반기, 분축기, 냉각기, 온도계, 적하조 및 질소가스도입관을 구비한 재킷부착 반응캔에, 정칭한 1,12-도데칸

이산 60mol을 넣고, 충분히 질소치환하고, 다시 소량의 질소기류하에서 180℃까지 승온하고, 1,12-도데칸이산을 용해시켜 균일한 유동상태로 하였다. 이것에, 디아민성분의 40mol%를 파라자일릴렌디아민, 60mol%를 메타자일릴렌디아민으로 한 파라/메타자일릴렌디아민 60mol을 교반하에 160분을 요하여 적하하였다. 그 동안, 반응계 내압은 상압으로 하고, 내온을 연속적으로 250℃까지 승온시키고, 또한 파라/메타자일릴렌디아민의 적하와 함께 유출하는 물은 분축기 및 냉각기를 통과하여 계 외로 제거하였다. 파라/메타자일릴렌디아민 적하종료 후, 250℃의 액온을 유지하여 10분간 반응을 계속하였다. 그 후, 반응계 내압을 600Torr까지 10분간으로 연속적으로 감압하고, 그 후, 20분간 반응을 계속하였다. 그 동안, 반응온도를 260℃까지 연속적으로 승온시켰다. 반응종료 후, 반응캔 내를 질소가스로 0.3MPa의 압력을 가하여 폴리머를 중합조 하부의 노즐로부터 스트랜드로서 취출하고, 수랭 후 펠릿형상으로 절단하여, 용융중합품의 펠릿을 얻었다.

[0103] 얻어진 폴리아미드 수지(MP12(40))의 융점은 216℃였다.

[0104] <합성예 3 MP14(30)의 합성>

[0105] 교반기, 분축기, 냉각기, 온도계, 적하조 및 질소가스도입관을 구비한 재킷부착 반응캔에, 정칭한 1,14-테트라데칸이산 60mol을 넣고, 충분히 질소치환하고, 다시 소량의 질소기류하에서 180℃까지 승온하고, 1,14-테트라데칸이산을 용해시켜 균일한 유동상태로 하였다. 이것에, 디아민성분의 30mol%를 파라자일릴렌디아민, 70mol%를 메타자일릴렌디아민으로 한 파라/메타자일릴렌디아민 60mol을 교반하에 160분을 요하여 적하하였다. 그 동안, 반응계 내압은 상압으로 하고, 내온을 연속적으로 240℃까지 승온시키고, 또한 파라/메타자일릴렌디아민의 적하와 함께 유출하는 물은 분축기 및 냉각기를 통과하여 계 외로 제거하였다. 파라/메타자일릴렌디아민 적하종료 후, 240℃의 액온을 유지하여 10분간 반응을 계속하였다. 그 후, 반응계 내압을 600Torr까지 10분간으로 연속적으로 감압하고, 그 후, 20분간 반응을 계속하였다. 그 동안, 반응온도를 250℃까지 연속적으로 승온시켰다. 반응종료 후, 반응캔 내를 질소가스로 0.3MPa의 압력을 가하여 폴리머를 중합조 하부의 노즐로부터 스트랜드로서 취출하고, 수랭 후 펠릿형상으로 절단하여, 용융중합품의 펠릿을 얻었다.

[0106] 얻어진 폴리아미드 수지(MP14(30))의 융점은 200℃였다.

[0107] <합성예 4 MXD12의 합성>

[0108] 교반기, 분축기, 냉각기, 온도계, 적하조 및 질소가스도입관을 구비한 재킷부착 반응캔에, 정칭한 1,12-도데칸이산 60mol을 넣고, 충분히 질소치환하고, 다시 소량의 질소기류하에서 180℃까지 승온하고, 1,12-도데칸이산을 용해시켜 균일한 유동상태로 하였다. 이것에, 메타자일릴렌디아민 60mol을 교반하에 160분을 요하여 적하하였다. 그 동안, 반응계 내압은 상압으로 하고, 내온을 연속적으로 230℃까지 승온시키고, 또한 메타자일릴렌디아민의 적하와 함께 유출하는 물은 분축기 및 냉각기를 통과하여 계 외로 제거하였다. 메타자일릴렌디아민 적하종료 후, 230℃의 액온을 유지하여 10분간 반응을 계속하였다. 그 후, 반응계 내압을 600Torr까지 10분간으로 연속적으로 감압하고, 그 후, 20분간 반응을 계속하였다. 그 동안, 반응온도를 240℃까지 연속적으로 승온시켰다. 반응종료 후, 반응캔 내를 질소가스로 0.3MPa의 압력을 가하여 폴리머를 중합조 하부의 노즐로부터 스트랜드로서 취출하고, 수랭 후 펠릿형상으로 절단하여, 용융중합품의 펠릿을 얻었다.

[0109] 얻어진 폴리아미드 수지(MXD12)의 융점은 186℃였다.

[0110] <합성예 5 PXD12의 합성>

[0111] 교반기, 분축기, 냉각기, 온도계, 적하조 및 질소가스도입관을 구비한 재킷부착 반응캔에, 정칭한 1,12-도데칸이산 60mol을 넣고, 충분히 질소치환하고, 다시 소량의 질소기류하에서 180℃까지 승온하고, 1,12-도데칸이산을 용해시켜 균일한 유동상태로 하였다. 이것에, 파라자일릴렌디아민 60mol을 교반하에 160분을 요하여 적하하였다. 그 동안, 반응계 내압은 상압으로 하고, 내온을 연속적으로 290℃까지 승온시키고, 또한 파라자일릴렌디아민의 적하와 함께 유출하는 물은 분축기 및 냉각기를 통과하여 계 외로 제거하였다. 파라자일릴렌디아민 적하종료 후, 290℃의 액온을 유지하여 10분간 반응을 계속하였다. 그 후, 반응계 내압을 600Torr까지 10분간으로 연속적으로 감압하고, 그 후, 20분간 반응을 계속하였다. 그 동안, 반응온도를 300℃까지 연속적으로 승온시켰다. 반응종료 후, 반응캔 내를 질소가스로 0.3MPa의 압력을 가하여 폴리머를 중합조 하부의 노즐로부터 스트랜드로서 취출하고, 수랭 후 펠릿형상으로 절단하여, 용융중합품의 펠릿을 얻었다.

[0112] 얻어진 폴리아미드 수지(PXD12)의 융점은 269℃였다.

[0113] <합성예 7 MP10(30)의 합성>

[0114] 교반기, 분축기, 냉각기, 온도계, 적하조 및 질소가스도입관을 구비한 재킷부착 반응캔에, 정칭한 세바스산

60mol을 넣고, 충분히 질소치환하고, 다시 소량의 질소기류하에서 180℃까지 승온하고, 세바스산을 용해시켜 균일한 유동상태로 하였다. 이것에, 디아민성분의 30mol%를 파라자일릴렌디아민, 70mol%를 메타자일릴렌디아민으로 한 파라/메타자일릴렌디아민 60mol을 교반하에 160분을 요하여 적하하였다. 그 동안, 반응계 내압은 상압으로 하고, 내온을 연속적으로 250℃까지 승온시키고, 또한 파라/메타자일릴렌디아민의 적하와 함께 유출하는 물은 분축기 및 냉각기를 통과하여 계 외로 제거하였다. 파라/메타자일릴렌디아민 적하종료 후, 250℃의 액온을 유지하여 10분간 반응을 계속하였다. 그 후, 반응계 내압을 600Torr까지 10분간으로 연속적으로 감압하고, 그 후, 20분간 반응을 계속하였다. 그 동안, 반응온도를 260℃까지 연속적으로 승온시켰다. 반응종료 후, 반응캔 내를 질소가스로 0.3MPa의 압력을 가하여 폴리머를 중합조 하부의 노즐로부터 스트랜드로서 취출하고, 수랭 후 펠릿형상으로 절단하여, 용융중합품의 펠릿을 얻었다.

[0115] 얻어진 폴리아미드 수지(MP10)의 융점은 215℃였다.

[0116] <합성예 8 MXD10의 합성>

[0117] 교반기, 분축기, 냉각기, 온도계, 적하조 및 질소가스도입관을 구비한 재킷부착 반응캔에, 정칭한 세바스산 60mol을 넣고, 충분히 질소치환하고, 다시 소량의 질소기류하에서 180℃까지 승온하고, 세바스산을 용해시켜 균일한 유동상태로 하였다. 이것에, 메타자일릴렌디아민 60mol을 교반하에 160분을 요하여 적하하였다. 그 동안, 반응계 내압은 상압으로 하고, 내온을 연속적으로 240℃까지 승온시키고, 또한 메타자일릴렌디아민의 적하와 함께 유출하는 물은 분축기 및 냉각기를 통과하여 계 외로 제거하였다. 메타자일릴렌디아민 적하종료 후, 240℃의 액온을 유지하여 10분간 반응을 계속하였다. 그 후, 반응계 내압을 600Torr까지 10분간으로 연속적으로 감압하고, 그 후, 20분간 반응을 계속하였다. 그 동안, 반응온도를 250℃까지 연속적으로 승온시켰다. 반응종료 후, 반응캔 내를 질소가스로 0.3MPa의 압력을 가하여 폴리머를 중합조 하부의 노즐로부터 스트랜드로서 취출하고, 수랭 후 펠릿형상으로 절단하여, 용융중합품의 펠릿을 얻었다.

[0118] 얻어진 폴리아미드 수지(MXD10)의 융점은 190℃였다.

[0119] PA6: 폴리아미드6, UBE사제, 품번: UBE나일론1022B

[0120] PA12: 폴리아미드12, UBE사제, 품번: UBESTA3024U

[0121] 폴리올레핀 및 가소제는 이하의 것을 이용하였다.

[0122] MH5020: 타프머 MH5020, 무수말레산변성 에틸렌-부텐 공중합체, 미쯔이화학사제, 무수말레산변성률 1.0질량%

[0123] MH5040: 타프머 MH5040, 무수말레산변성 에틸렌-부텐 공중합체, 미쯔이화학사제, 무수말레산변성률 2.0질량%

[0124] 가소제: N-부틸벤젠설폰아미드(BBSA), 다이하치(第八)화학사제

[0125] 2. 실시예 1~11, 비교예 1~4

[0126] <컴파운드>

[0127] 후술하는 표 1~3에 나타내는 조성이 되도록, 각 성분을 각각 칭량하고, 각 성분을 텀블러로 블렌드하고, 이축압출기(시바우라기계사제, TEM26SS)의 근원으로부터 투입하여, 용융한, 펠릿을 제작하였다. 이축압출기의 온도설정은, 240~280℃로 하였다.

[0128] <성형성>

[0129] 이축압출기(시바우라기계사제, TEM26SS)로 펠릿을 제작할 때에, 압출성형할 수 있는지 여부를 평가하였다. 예를 들어, 압출성형할 수 없는 경우로는, 예를 들어, 다이로부터 압출된 수지가 냉각하기 전에 찢어지는 경우 등을 들 수 있다.

[0130] 이하와 같이 평가하였다.

[0131] 5: 압출성형할 수 있었다.

[0132] 1: 압출성형할 수 없었다.

[0133] <유연성>

[0134] 상기의 제조방법으로 얻어진 펠릿을 120℃에서 4시간 건조시킨 후, 사출성형기(닛세이수지공업사제, 「NEX140III」)로, 실린더온도 200~300℃, 금형온도 130℃, 성형사이클 50초의 조건으로, ISO 다목적 덤벨시험편

(4mm 두께)을 사출성형하였다.

[0135] ISO178에 준거하여, 23℃의 온도에서 굽힘탄성률(단위: GPa)을 측정하였다.

[0136] 이하와 같이 평가하였다.

[0137] 5: 1.5GPa 이하

[0138] 4: 1.5GPa 초과 2.0GPa 이하

[0139] 3: 2.0GPa 초과 2.5GPa 이하

[0140] 2: 2.5GPa 초과 3.0GPa 이하

[0141] 1: 3.0GPa 초과

[0142] <결정화속도>

[0143] 상기의 제조방법으로 얻어진 펠릿을 120℃에서 4시간 건조시킨 후, 사출성형기(닛세이수지공업사제, 「NEX140III」)로, 실린더온도 200~300℃, 금형온도 90℃의 조건으로, 3단 플레이트를 사출성형하였다.

[0144] 이하와 같이 평가하였다.

[0145] 5: 3단 플레이트의 두께 1mmt의 성형편에 있어서, 금형 내 결정화시키는 경우의 성형사이클타임이 50초 이하

[0146] 1: 3단 플레이트의 두께 1mmt의 성형편에 있어서, 금형 내 결정화시키는 경우의 성형사이클타임이 50초보다 길다

[0147] <용출물량>

[0148] 필름성형기로, 실린더온도 200~300℃의 조건으로 100㎛의 필름을 성형하였다.

[0149] 100㎛ 두께의 필름을 1.5cm×20cm로 잘라내고, 필름 30매의 질량을 측정하고, 합해서 110mL 샘플병에 넣었다. 그 후, 톨루엔(45체적%), 이소옥탄(45체적%), 및, 에탄올(10체적%)로 이루어지는 혼합용매(15mL)를 첨가하여 캡을 하고, 40℃에서 200h 보관 후, 용액을 비커에 옮겨 1일 정치하였다. 정치 후에 흡인여과(여지: PTFE, 구멍직경 0.2㎛)를 실시하고, 얻어진 고체용출물의 질량을 측정하였다. 고체용출물의 질량÷필름의 질량(mg/g)을 용출물량으로 하였다.

[0150] 5: 0.1mg/g 이하

[0151] 4: 0.1mg/g 초과 0.2mg/g 이하

[0152] 3: 0.2mg/g 초과 0.3mg/g 이하

[0153] 2: 0.3mg/g 초과 0.4mg/g 이하

[0154] 1: 0.4mg/g 초과

[0155] <내약품성>

[0156] 상기의 제조방법으로 얻어진 펠릿을 120℃에서 4시간 건조시킨 후, 사출성형기(닛세이수지공업사제, 「NEX140III」)로, 실린더온도 200~300℃, 금형온도 130℃, 성형사이클 50초의 조건으로, ISO 다목적 덤벨시험편(4mm 두께)을 사출성형하였다.

[0157] ISO178에 준거하여, 23℃의 온도에서 굽힘탄성률(단위: GPa)을 측정하였다.

[0158] 10질량%의 염산에 7일간 침지하고, 재차, 굽힘탄성률을 측정하였다. 초기굽힘탄성률에 대한, 염산침지 후의 굽힘탄성률의 비율(%)을 굽힘탄성률 유지율로 하였다.

[0159] 이하와 같이 평가하였다.

[0160] 5: 80% 이상

[0161] 4: 70% 이상 80% 미만

[0162] 3: 60% 이상 70% 미만

[0163] 2: 50% 이상 60% 미만

[0164] 1: 50% 미만

[0165] <내냉온충격성>

[0166] 상기의 제조방법으로 얻어진 펠릿을 120℃에서 4시간 건조시킨 후, 사출성형기(닛세이수지공업사제, 「NEX140III」)로, 실린더온도 200~300℃, 금형온도 130℃, 성형사이클 50초의 조건으로, ISO 다목적 덤벨시험편(4㎜ 두께)을 사출성형하였다.

[0167] ISO179규격에 따라서, -40℃의 온도에서 샤르피충격강도(노치 있음, 단위: kJ/m^2)의 측정을 행하였다.

[0168] 이하와 같이 평가하였다.

[0169] 5: $20kJ/m^2$ 이상

[0170] 4: $15kJ/m^2$ 이상 $20kJ/m^2$ 미만

[0171] 3: $10kJ/m^2$ 이상 $15kJ/m^2$ 미만

[0172] 2: $8kJ/m^2$ 이상 $10kJ/m^2$ 미만

[0173] 1: $8kJ/m^2$ 미만

[0174] [표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
폴리아미드 수지의 종류	MP12(30)	MP12(30)	MP12(30)	MP12(30)	MP12(30)
폴리올레핀의 종류	MH5020	MH5020	MH5020	MH5020	MH5020
폴리올레핀의 함유량 (질량%)	10	13.5	15	20	25
가소제의 함유량(질량부)	0	0	0	0	0
성형성	5	5	5	5	5
유연성	4	4	4	5	5
결정화속도	5	5	5	5	5
용출물량	5	5	5	5	5
내약품성	5	5	5	5	5
내냉온충격성	3	3	4	4	5

[0175]

[0176] [표 2]

	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
폴리아미드 수지의 종류	MP12(40)	MP14(30)	MXD12	PXD12	MP12(30)
폴리올레핀의 종류	MH5020	MH5020	MH5020	MH5020	MH5040
폴리올레핀의 함유량 (질량%)	13.5	13.5	13.5	13.5	20
가소제의 함유량(질량부)	0	0	0	0	0
성형성	5	5	5	5	5
유연성	4	5	4	5	5
결정화속도	5	5	5	5	5
용출물량	5	5	5	5	5
내약품성	5	5	5	5	5
내냉온충격성	4	3	3	5	4

[0177]

[0178] [표 3]

	실시예 11	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
폴리아미드 수지의 종류	MP12(30)	MP10(30)	MXD10	PA6	PA12
폴리올레핀의 종류	MH5020	MH5020	MH5020	-	-
폴리올레핀의 함유량 (질량%)	25	15	15	0	0
가소제의 함유량(질량부)	10	0	0	0	0
성형성	5	5	5	5	5
유연성	5	4	4	2	5
결정화속도	5	1	1	5	5
용출물량	5	4	3	4	1
내약품성	5	5	5	1	5
내냉온충격성	4	1	1	1	1

[0179]

[0180] 상기 표 1~3에 있어서, 폴리올레핀의 함유량은, 수지 조성물의 총량을 100질량%로 했을 때의, 폴리올레핀의 함유량(질량%)이다. 가소제의 함유량은, 수지 조성물의 총량을 100질량부로 했을 때의, 가소제의 함유량(질량부)이다.

[0181] 본 실시형태의 수지 조성물은, 금형온도가 90℃인 경우에도, 성형품의 결정화가 확인되었다(실시예 1~11). 나아가, 유연성, 내냉온충격성, 가스배리어성 등이 우수한 성형품이 얻어졌다.