



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2021-0048486  
(43) 공개일자 2021년05월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 69/26 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)  
C08K 5/13 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)  
C08K 5/49 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)  
C08L 23/08 (2006.01) C08L 23/14 (2006.01)  
C08L 25/10 (2006.01) C08L 25/18 (2006.01)  
C08L 77/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08G 69/265 (2013.01)  
C08K 5/005 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7002484
- (22) 출원일자(국제) 2019년08월23일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2021년01월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/033003
- (87) 국제공개번호 WO 2020/040282  
국제공개일자 2020년02월27일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2018-157347 2018년08월24일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)

- (71) 출원인  
주식회사 쿠라레  
일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈1621
- (72) 발명자  
세키구치 겐지  
일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41반치  
주식회사 쿠라레 나이
- 난야 아츠시  
일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41반치  
주식회사 쿠라레 나이  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

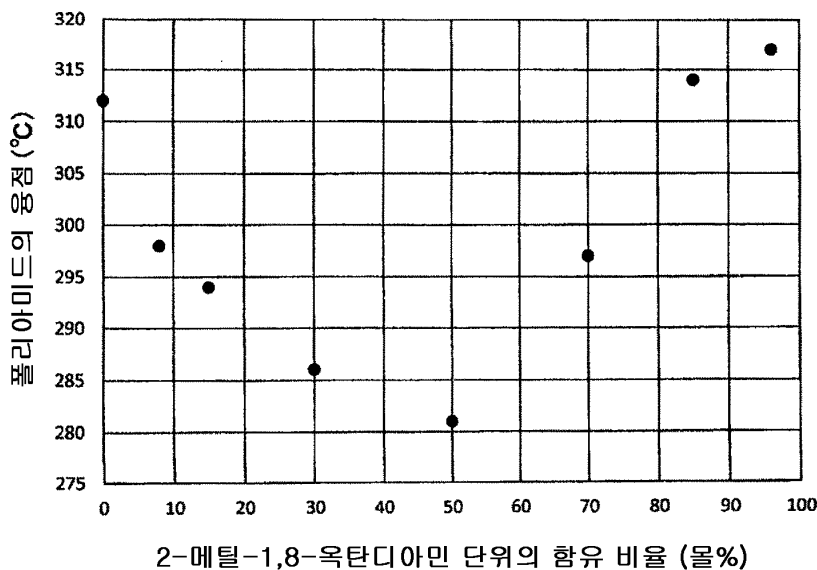
전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드 및 폴리아미드 조성물**

(57) 요약

디카르복실산 단위 및 디아민 단위를 갖는 폴리아미드이고, 그 디카르복실산 단위의 40 몰% 초과 100 몰% 이하가 나프탈렌디카르복실산 단위이고, 그 디아민 단위의 60 몰% 이상 100 몰% 이하가 분기형 지방족 디아민 단위 및 임의 구성 단위의 직사슬형 지방족 디아민 단위이며, 또한 그 분기형 지방족 디아민 단위와 그 직사슬형 지방족 디아민 단위의 합계 100 몰% 에 대한 그 분기형 지방족 디아민 단위의 비율이 60 몰% 이상인, 폴리아미드 및 그 폴리아미드를 함유하는 폴리아미드 조성물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08K 5/13* (2013.01)  
*C08K 5/17* (2013.01)  
*C08L 23/00* (2013.01)  
*C08L 23/0869* (2013.01)  
*C08L 23/0876* (2013.01)  
*C08L 23/14* (2013.01)  
*C08L 25/10* (2013.01)  
*C08L 25/18* (2013.01)  
*C08L 77/06* (2013.01)

(72) 발명자

**오야 노부히로**

일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41반치 주식회사 쿠라레 나이

**가나이 시몬**

일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41반치 주식회사 쿠라레 나이

**시게마츠 다카하루**

일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41반치 주식회사 쿠라레 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2018-157352 2018년08월24일 일본(JP)  
JP-P-2019-119068 2019년06월26일 일본(JP)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

디카르복실산 단위 및 디아민 단위를 갖는 폴리아미드 (A) 이고,  
 그 디카르복실산 단위의 40 몰% 초과 100 몰% 이하가 나프탈렌디카르복실산 단위이고,  
 그 디아민 단위의 60 몰% 이상 100 몰% 이하가 분기형 지방족 디아민 단위 및 임의 구성 단위의 직사슬형 지방족 디아민 단위이며, 또한 그 분기형 지방족 디아민 단위와 그 직사슬형 지방족 디아민 단위의 합계 100 몰%에 대한 그 분기형 지방족 디아민 단위의 비율이 60 몰% 이상인, 폴리아미드.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
 상기 분기형 지방족 디아민 단위와 상기 직사슬형 지방족 디아민 단위의 합계 100 몰%에 대한 상기 분기형 지방족 디아민 단위의 비율이 60 몰% 이상 99 몰% 이하인, 폴리아미드.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
 상기 분기형 지방족 디아민 단위와 상기 직사슬형 지방족 디아민 단위의 합계 100 몰%에 대한 상기 분기형 지방족 디아민 단위의 비율이 80 몰% 이상 99 몰% 이하인, 폴리아미드.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 분기형 지방족 디아민 단위의 탄소수가 4 이상 18 이하인, 폴리아미드.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 분기형 지방족 디아민 단위가, 분기 사슬로서 메틸기 및 에틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 디아민에서 유래하는 구성 단위인, 폴리아미드.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 분기형 지방족 디아민 단위가, 임의의 일방의 아미노기가 결합한 탄소 원자를 1 위치로 했을 때에, 2 위치의 탄소 원자 및 3 위치의 탄소 원자의 적어도 일방에 분기 사슬을 갖는 디아민에서 유래하는 구성 단위인, 폴리아미드.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 분기형 지방족 디아민 단위가, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 3-메틸-1,5-펜탄디아민, 2-메틸-1,8-옥탄디아민, 및 2-메틸-1,9-노난디아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 디아민에서 유래하는 구성 단위인, 폴리아미드.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 직사슬형 지방족 디아민 단위의 탄소수가 4 이상 18 이하인, 폴리아미드.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 직사슬형 지방족 디아민 단위가, 1,4-부탄디아민, 1,5-펜탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,7-헵탄디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 및 1,12-도데칸디아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 디아민에서 유래하는 구성 단위인, 폴리아미드.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드 (A) 를 함유하는 폴리아미드 조성물.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

폴리올레핀 (B1) 을 추가로 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

상기 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 폴리올레핀 (B1) 을 1 질량부 이상 100 질량부 이하 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 13**

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 폴리올레핀 (B1) 이, 하기 (b1-1) ~ (b1-5) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 폴리아미드 조성물.

(b1-1)  $\alpha$ -올레핀 공중합체

(b1-2) 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 이상의  $\alpha$ -올레핀으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산에스테르 및  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 공중합체

(b1-3) 상기 (b1-2) 의 아이오노머

(b1-4) 방향족 비닐 화합물과 공액 디엔 화합물의 공중합체

(b1-5) 상기 (b1-1) ~ (b1-4) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을, 카르복실기 및 산 무수물기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 불포화 화합물로 변성한 중합체

**청구항 14**

제 10 항에 있어서,

유기계 열안정제 (B2) 를 추가로 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서,

상기 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 유기계 열안정제 (B2) 를 0.05 질량부 이상 5 질량부 이하 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 16**

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 유기계 열안정제 (B2) 가, 페놀계 열안정제 (B2-1), 인계 열안정제 (B2-2), 황계 열안정제 (B2-3), 및 아

민계 열안정제 (B2-4) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 폴리아미드 조성물.

**청구항 17**

제 10 항에 있어서,

구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 을 추가로 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 18**

제 17 항에 있어서,

상기 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 구리 화합물 (B3) 을 0.01 질량부 이상 1 질량부 이하 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 19**

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

상기 구리 화합물 (B3) 이, 요오드화구리, 브롬화구리, 및 아세트산구리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 폴리아미드 조성물.

**청구항 20**

제 17 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 금속 할로겐화물 (B4) 을 0.05 질량부 이상 20 질량부 이하 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 21**

제 17 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 할로겐화물 (B4) 이, 요오드화칼륨 및 브롬화칼륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 폴리아미드 조성물.

**청구항 22**

제 10 항에 있어서,

할로겐계 난연제 (B5) 를 추가로 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서,

상기 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 할로겐계 난연제 (B5) 를 5 질량부 이상 100 질량부 이하 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 24**

제 22 항 또는 제 23 항에 있어서,

상기 할로겐계 난연제 (B5) 가, 브롬계 난연제 (B5-1) 인, 폴리아미드 조성물.

**청구항 25**

제 24 항에 있어서,

상기 브롬계 난연제 (B5-1) 가, 브롬화폴리스티렌인, 폴리아미드 조성물.

**청구항 26**

제 22 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

충전제 (C) 를 추가로 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 27**

제 26 항에 있어서,

상기 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 충전제 (C) 를 0.1 질량부 이상 200 질량부 이하 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 28**

제 22 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,

난연 보조제 (D) 를 추가로 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 29**

제 28 항에 있어서,

상기 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 난연 보조제 (D) 를 1 질량부 이상 30 질량부 이하 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 30**

제 28 항 또는 제 29 항에 있어서,

상기 난연 보조제 (D) 가, 삼산화이안티몬, 사산화이안티몬, 오산화이안티몬, 안티몬산나트륨, 오르토인산멜라민, 피로인산멜라민, 붕산멜라민, 폴리인산멜라민, 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 붕산아연, 및 주석산아연으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 폴리아미드 조성물.

**청구항 31**

제 10 항에 있어서,

할로겐 프리 난연제 (B6) 를 추가로 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 32**

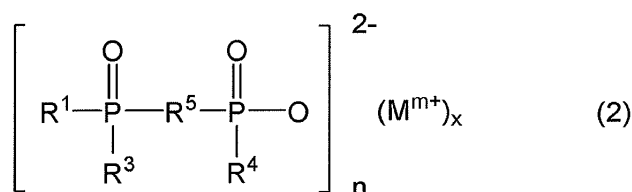
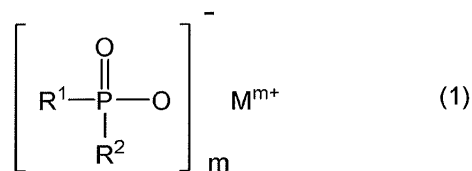
제 31 항에 있어서,

상기 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 할로겐 프리 난연제 (B6) 를 5 질량부 이상 100 질량부 이하 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 33**

제 31 항 또는 제 32 항에 있어서,

상기 할로겐 프리 난연제 (B6) 가, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 모노포스핀산염, 및 하기 일반식 (2) 로 나타내는 디포스핀산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 폴리아미드 조성물.



[상기 일반식 (1) 및 (2) 에 있어서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기 또는 탄소수 7 ~ 20 의 아릴알킬기를 나타낸다.  $R^5$  는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기, 탄소수 7 ~ 20 의 알킬아릴렌기 또는 탄소수 7 ~ 20 의 아릴알킬렌기를 나타낸다. M 은, 칼슘 (이온), 마그네슘 (이온), 알루미늄 (이온) 또는 아연 (이온) 을 나타낸다. m 은 2 또는 3 이고, n 은 1 또는 3 이고, x 는 1 또는 2 이다.]

**청구항 34**

제 31 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 있어서,  
충전제 (C) 를 추가로 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 35**

제 34 항에 있어서,  
상기 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 충전제 (C) 를 0.1 질량부 이상 200 질량부 이하 함유하는, 폴리아미드 조성물.

**청구항 36**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드로 이루어지는 성형품.

**청구항 37**

제 10 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드 조성물로 이루어지는 성형품.

**청구항 38**

제 36 항 또는 제 37 항에 있어서,  
필름인, 성형품.

**청구항 39**

제 36 항 또는 제 37 항에 있어서,  
전기 부품, 또는, 전자 부품인, 성형품.

**청구항 40**

제 39 항에 있어서,  
표면 실장 부품인, 성형품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 폴리아미드 및 폴리아미드 조성물 등에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 갖는 반방향족 폴리아미드 및 그 조성물 등에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 테레프탈산 등의 방향족 디카르복실산 및 지방족 디아민을 사용한 반방향족 폴리아미드나, 나일론 6, 나일론 66 등으로 대표되는 결정성 폴리아미드는, 그 우수한 특성과 용융 성형의 용이함으로부터, 의료 (衣料) 용이나 산업 자재용의 섬유, 범용의 엔지니어링 플라스틱 등으로서 널리 사용되고 있다. 한편으로, 이들 결정성 폴리아미드는, 내열성 부족, 흡수에 의한 치수 안정성 불량 등의 문제점도 지적되고 있다. 특히 최근, 자동차의 연비 향상을 목적으로 하여 엔진 룸 부품의 수지화가 활발히 검토되고 있고, 종래의 폴리아미드보다, 고온

강도, 내열성, 치수 안정성, 역학 특성, 물리적 화학적 특성이 우수한 폴리아미드가 요망되고 있다.

[0003] 내열성이 우수한 폴리아미드로는, 예를 들어 특허문헌 1 에 있어서, 2,6-나프탈렌디카르복실산과 탄소수 9 ~ 13 의 직사슬형 지방족 디아민으로부터 얻어지는 반방향족 폴리아미드가 개시되어 있다. 특허문헌 1 에는, 당해 반방향족 폴리아미드가, 내열성 외에, 내약품성, 기계 특성 등도 우수한 것이 기재되어 있다. 한편, 특허문헌 1 에는, 측사슬을 갖는 지방족 디아민을 사용하면, 얻어지는 폴리아미드의 결정성이 저하되거나 하여 바람직하지 않은 것이 기재되어 있다.

[0004] 특허문헌 2 에는, 디카르복실산 단위의 60 ~ 100 몰% 가 2,6-나프탈렌디카르복실산 단위로 이루어지고, 디아민 단위의 60 ~ 100 몰% 가 1,9-노난디아민 단위 및 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위로 이루어지며, 또한 1,9-노난디아민 단위와 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위의 몰비가 60 대 40 ~ 99 대 1 인 폴리아미드가 개시되어 있다. 특허문헌 2 에는, 당해 폴리아미드는, 내열성 외에, 역학 특성, 내열 분해성, 저흡수성, 내약품성 등이 우수한 것이 기재되어 있다.

[0005] 또한, 반방향족 폴리아미드를 포함하는 수지 조성물이나, 반방향족 폴리아미드의 용도 등에 대해서도 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 3 ~ 7).

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소50-67393호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평9-12715호
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2012/098840호
- (특허문헌 0004) 국제 공개 제2005/102681호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 평7-228771호
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2006-152256호
- (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2014-111761호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 상기와 같이 특허문헌 1 및 2 등의 종래의 폴리아미드는, 내열성, 역학 특성, 저흡수성, 및 내약품성 등의 물성을 갖지만, 이들 물성의 더 나은 향상이 요구되고 있다.

[0008] 특허문헌 2 에는, 지방족 디아민으로서 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민을 병용하는 기재는 있지만, 측사슬을 갖는 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 비율이 높은 영역의 폴리아미드에 대해서는 일절 언급되어 있지 않다.

[0009] 그래서 본 발명은, 내약품성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수한 폴리아미드 및 폴리아미드 조성물, 그리고 이것들로 이루어지는 성형품을 제공하는 것을 과제로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 분기형 지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 갖는 특정한 폴리아미드가 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내고, 당해 지견에 기초하여 더욱 검토를 거듭하여 본 발명을 완성시켰다.

[0011] 즉, 본 발명은 하기와 같다.

[0012] [1] 디카르복실산 단위 및 디아민 단위를 갖는 폴리아미드 (A) 이고,

[0013] 그 디카르복실산 단위의 40 몰% 초과 100 몰% 이하가 나프탈렌디카르복실산 단위이고,

[0014] 그 디아민 단위의 60 몰% 이상 100 몰% 이하가 분기형 지방족 디아민 단위 및 임의 구성 단위의 직사슬형 지

방족 디아민 단위이며, 또한 그 분기형 지방족 디아민 단위와 그 직사슬형 지방족 디아민 단위의 합계 100 몰%에 대한 그 분기형 지방족 디아민 단위의 비율이 60 몰% 이상인, 폴리아미드.

- [0015] [2] 상기 폴리아미드 (A) 를 함유하는 폴리아미드 조성물.
- [0016] [3] 폴리올레핀 (B1) 을 추가로 함유하는, 상기 폴리아미드 조성물.
- [0017] [4] 유기계 열안정제 (B2) 를 추가로 함유하는, 상기 폴리아미드 조성물.
- [0018] [5] 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 을 추가로 함유하는, 상기 폴리아미드 조성물.
- [0019] [6] 할로겐계 난연제 (B5) 를 추가로 함유하는, 상기 폴리아미드 조성물.
- [0020] [7] 할로겐 프리 난연제 (B6) 를 추가로 함유하는, 상기 폴리아미드 조성물.
- [0021] [8] 상기 폴리아미드 (A) 또는 상기 폴리아미드 조성물로 이루어지는 성형품.

**발명의 효과**

- [0022] 본 발명에 의하면, 내약품성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수한 폴리아미드 및 폴리아미드 조성물, 그리고 이것들로 이루어지는 성형품을 제공할 수 있다.
- [0023] 예를 들어, 폴리아미드 (A) 및 폴리올레핀 (B1) 을 함유하는 폴리아미드 조성물은, 내충격성, 내열성, 및 내약품성 등이 보다 우수하다.
- [0024] 또, 폴리아미드 (A) 및 유기계 열안정제 (B2) 를 함유하는 폴리아미드 조성물은, 고온 내열성 및 내약품성 등이 보다 우수하다.
- [0025] 또, 폴리아미드 (A), 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 을 함유하는 폴리아미드 조성물은, 고온 내열성 및 내약품성 등이 보다 우수하다.
- [0026] 또, 폴리아미드 (A) 및 할로겐계 난연제 (B5) 를 함유하는 폴리아미드 조성물은, 각종 물성이 보다 우수하고, 난연성이 우수하다.
- [0027] 또, 폴리아미드 (A) 및 할로겐 프리 난연제 (B6) 를 함유하는 폴리아미드 조성물은, 각종 물성이 보다 우수하고, 난연성이 우수하고, 환경 부하가 작다.

**도면의 간단한 설명**

- [0028] 도 1 은, 디카르복실산 단위가 2,6-나프탈렌디카르복실산 단위이고, 디아민 단위가 1,9-노난디아민 단위 및/또는 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위인 폴리아미드에 대하여, 디아민 단위에 있어서의 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위의 함유 비율 (몰%) 에 대한 폴리아미드의 용점 (°C) 을 플롯한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0029] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 본 명세서에 있어서, 바람직하다고 되어 있는 규정은 임의로 채용할 수 있고, 바람직한 것끼리의 조합은 보다 바람직하다고 할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 「XX ~ YY」라는 기재는, 「XX 이상 YY 이하」를 의미한다.
- [0030] <<폴리아미드 (A)>>
- [0031] 폴리아미드 (A) 는, 디카르복실산 단위 및 디아민 단위를 갖는다. 그리고, 그 디카르복실산 단위의 40 몰% 초과 100 몰% 이하가 나프탈렌디카르복실산 단위이다. 또, 그 디아민 단위의 60 몰% 이상 100 몰% 이하가 분기형 지방족 디아민 단위 및 임의 구성 단위의 직사슬형 지방족 디아민 단위이며, 또한 그 분기형 지방족 디아민 단위와 그 직사슬형 지방족 디아민 단위의 합계 100 몰% 에 대한 그 분기형 지방족 디아민 단위의 비율이 60 몰% 이상이다.
- [0032] 본 명세서에 있어서, 「~ 단위」 (여기서 「~」는 단량체를 나타낸다) 란 「~ 에서 유래하는 구성 단위」를 의미하고, 예를 들어 「디카르복실산 단위」란 「디카르복실산에서 유래하는 구성 단위」를 의미하고, 「디아민 단위」란 「디아민에서 유래하는 구성 단위」를 의미한다.
- [0033] 상기 폴리아미드 (A) 는, 상기와 같이, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 분기형

지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 가짐으로써, 내약품성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수한 것이 된다. 또한 당해 폴리아미드 (A) 를 함유하는 조성물도 상기 우수한 성질을 갖는 것이 된다. 또한 당해 폴리아미드 (A) 또는 당해 폴리아미드 조성물로부터 얻어지는 여러 가지 성형품은, 당해 폴리아미드 (A) 또는 당해 폴리아미드 조성물의 우수한 성질을 유지할 수 있다.

[0034] 일반적으로 폴리아미드가 가질 수 있는 고온 강도, 역학 특성, 내열성, 저흡수성, 및 내약품성 등의 물성은, 폴리아미드의 결정성이 높아질수록 우수한 경향이 있다. 또, 유사한 1 차 구조를 갖는 폴리아미드 사이에서는, 폴리아미드의 결정성이 높아짐에 따라, 폴리아미드의 용점도 높아지는 경향이 있다. 여기서, 폴리아미드의 용점에 대하여, 예를 들어, 디아민 단위가 1,9-노난디아민 단위 및/또는 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위이고, 디카르복실산 단위가 테레프탈산 단위인 폴리아미드를 예로 들면, 당해 폴리아미드의 용점 (세로축) 과 디아민 단위의 조성 (1,9-노난디아민 단위와 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위의 함유 비율) (가로축) 의 관계를 나타내는 그래프에는 극소 부분이 나타내진다. 그리고 그래프의 가로축 상의 양단의 용점, 즉 직사슬 구조의 1,9-노난디아민 단위가 100 몰% 일 때의 용점 A1 과, 분기 구조의 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위가 100 몰% 일 때의 용점 B1 을 비교한 경우, 디아민 단위의 분자 구조에 의거하여, 통상 용점 A1 쪽이 용점 B1 보다 높아진다.

[0035] 이에 대하여, 디아민 단위가 1,9-노난디아민 단위 및/또는 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위이고, 디카르복실산 단위가 2,6-나프탈렌디카르복실산 단위인 폴리아미드의 경우, 상기와 동일한 세로축과 가로축을 갖는 그래프에 있어서 극소 부분이 나타내지는 한편으로, 직사슬 구조의 1,9-노난디아민 단위가 100 몰% 일 때의 용점 A2 와, 분기 구조의 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위가 100 몰% 일 때의 용점 B2 를 비교한 경우, 의외로 용점 B2 쪽이 용점 A2 보다 높아지는 것을 알 수 있었다.

[0036] 구체적으로, 디카르복실산 단위가 2,6-나프탈렌디카르복실산 단위이고, 디아민 단위가 1,9-노난디아민 단위 및/또는 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위인 폴리아미드에 대하여, 디아민 단위에 있어서의 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위의 함유 비율 (몰%) 에 대한 폴리아미드의 용점 (°C) 을 플롯한 그래프를 도 1 에 나타낸다.

[0037] 도 1 에 의하면, 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위가 0 몰% (즉, 1,9-노난디아민 단위가 100 몰%) 인 폴리아미드의 용점에 대하여, 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위의 함유 비율이 증가함에 따라, 폴리아미드의 용점이 저하되어 가는 것을 알 수 있다. 한편, 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위의 함유 비율이 50 몰% 를 지나는 부근부터, 그 함유 비율이 증가함에 따라 폴리아미드의 용점이 대폭 상승하고 있는 것을 알 수 있다. 그리고, 도 1 의 가로축 상의 양단 부근의 용점을 비교하면, 분기 구조의 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위의 함유 비율이 100 몰% 부근일 때의 용점 쪽이, 직사슬 구조의 1,9-노난디아민 단위의 함유 비율이 100 몰% 일 때의 용점보다 높은 것을 알 수 있다. 가로축 상의 양단 부근 이외의 부분에 대해서도, 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위의 함유 비율이 50 몰% 인 부근을 경계로 하여 그 좌우의 영역의 용점을 비교하면, 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위의 함유 비율이 높은 우측의 영역에 있어서, 1,9-노난디아민 단위의 함유 비율이 높은 좌측의 영역보다 용점이 높아지는 경향이 있는 것을 알 수 있다.

[0038] 상기 서술한 바와 같이, 1,9-노난디아민 단위 및/또는 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 갖는 폴리아미드는, 조합하는 디카르복실산 단위에 따라 그 물성의 발현이 상이한 것을 알 수 있었다. 본 발명자들이 더욱 검토를 진행시킨 결과, 직사슬형 지방족 디아민 단위보다 분기형 지방족 디아민 단위의 함유 비율이 많은 경우에, 디카르복실산 단위로서 나프탈렌디카르복실산 단위를 채용함으로써, 내약품성을 비롯한 각종 물성이 보다 향상되는 것을 알아냈다. 이 이유는 반드시 분명하지는 않지만, 폴리아미드에 있어서의, 디아민 단위 중의 분기 구조의 적절한 존재 비율과, 디카르복실산 단위에 있어서의 나프탈렌 골격의 존재가 서로 관계하고 있는 것에 의한다고 추측된다.

[0039] (디카르복실산 단위)

[0040] 디카르복실산 단위는, 40 몰% 초과 100 몰% 이하가 나프탈렌디카르복실산 단위이다. 디카르복실산 단위에 있어서의 나프탈렌디카르복실산 단위의 함유량이 40 몰% 이하이면, 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 조성물에 있어서의 내약품성을 비롯한 각종 물성 향상 효과를 발현하는 것이 곤란해진다.

[0041] 역학 특성, 내열성, 및 내약품성 등의 관점에서, 디카르복실산 단위에 있어서의 나프탈렌디카르복실산 단위의 함유량은, 50 몰% 이상인 것이 바람직하고, 60 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80 몰% 이상인 것이 더욱더 바람직하고, 90 몰% 이상인 것이 더욱더 바람직하고, 100 몰% 인 것이 특히 바람직하다.

- [0042] 나프탈렌디카르복실산 단위로는, 예를 들어, 1,2-나프탈렌디카르복실산, 1,3-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산, 1,6-나프탈렌디카르복실산, 1,7-나프탈렌디카르복실산, 1,8-나프탈렌디카르복실산, 2,3-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산 등의 나프탈렌디카르복실산에서 유래하는 구성 단위를 들 수 있다. 이들 구성 단위는 1 종만 포함되어 있어도 되고, 2 종 이상 포함되어 있어도 된다. 상기 나프탈렌디카르복실산 중에서도, 내약품성을 비롯한 각종 물성의 발현 및 디아민과의 반응성 등의 관점에서, 2,6-나프탈렌디카르복실산이 바람직하다.
- [0043] 상기와 동일한 관점에서, 나프탈렌디카르복실산 단위 중, 2,6-나프탈렌디카르복실산에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, 90 몰% 이상인 것이 바람직하고, 95 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 100 몰% 에 가까울수록 (실질 100 몰%) 바람직하다.
- [0044] 디카르복실산 단위는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 나프탈렌디카르복실산 이외의 다른 디카르복실산에서 유래하는 구성 단위를 포함할 수 있다.
- [0045] 당해 다른 디카르복실산으로는, 예를 들어, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바크산, 운데칸디카르복실산, 도데칸디카르복실산, 디메틸말론산, 2,2-디에틸숙신산, 2,2-디메틸글루타르산, 2-메틸아디프산, 트리메틸아디프산 등의 지방족 디카르복실산 ; 1,3-시클로헥탄디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 시클로헥탄디카르복실산, 시클로옥탄디카르복실산, 시클로데칸디카르복실산 등의 지환식 디카르복실산 ; 테레프탈산, 이소프탈산, 디펜산, 4,4'-비페닐디카르복실산, 디페닐메탄-4,4'-디카르복실산, 디페닐술폰-4,4'-디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들 다른 디카르복실산에서 유래하는 구성 단위는 1 종만 포함되어 있어도 되고, 2 종 이상 포함되어 있어도 된다.
- [0046] 디카르복실산 단위에 있어서의 상기 다른 디카르복실산에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, 50 몰% 이하인 것이 바람직하고, 40 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 20 몰% 이하인 것이 더욱더 바람직하고, 10 몰% 이하인 것이 더욱더 바람직하다.
- [0047] (디아민 단위)
- [0048] 디아민 단위는, 60 몰% 이상 100 몰% 이하가 분기형 지방족 디아민 단위 및 임의 구성 단위의 직사슬형 지방족 디아민 단위이다. 즉, 디아민 단위는, 분기형 지방족 디아민 단위를 포함하고 직사슬형 지방족 디아민 단위를 포함하지 않거나, 또는 분기형 지방족 디아민 단위와 직사슬형 지방족 디아민 단위의 양방을 포함하고, 그리고, 디아민 단위에 있어서의 분기형 지방족 디아민 단위와, 임의 구성 단위인 직사슬형 지방족 디아민 단위의 합계 함유량이 60 몰% 이상 100 몰% 이하이다. 디아민 단위에 있어서의 분기형 지방족 디아민 단위 및 직사슬형 지방족 디아민 단위의 합계 함유량이 60 몰% 미만이면, 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 조성물에 있어서의 내약품성을 비롯한 각종 물성 향상 효과를 발현하는 것이 곤란해진다.
- [0049] 내약품성, 역학 특성, 및 내열성 등의 관점에서, 디아민 단위에 있어서의 분기형 지방족 디아민 단위 및 직사슬형 지방족 디아민 단위의 합계 함유량은, 70 몰% 이상인 것이 바람직하고, 80 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 100 몰% 인 것이 특히 바람직하다.
- [0050] 본 명세서에 있어서 분기형 지방족 디아민이란, 포함되는 2 개의 아미노기가 각각 결합하고 있는 탄소 원자를 양단의 탄소 원자로 하는 직사슬형의 지방족 사슬을 상징했을 때에, 당해 직사슬형의 지방족 사슬 (상정 지방족 사슬) 의 수소 원자의 1 개 이상이 분기 사슬에 의해 치환된 구조를 갖는 지방족 디아민을 의미한다. 즉, 예를 들어, 1,2-프로판디아민 ( $H_2N-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$ ) 은, 상정 지방족 사슬로서의 1,2-에틸렌기의 수소 원자의 1 개가 분기 사슬로서의 메틸기로 치환된 구조를 갖기 때문에, 본 명세서에 있어서의 분기형 지방족 디아민으로 분류된다.
- [0051] 디아민 단위에 있어서, 분기형 지방족 디아민 단위와 직사슬형 지방족 디아민 단위의 합계 100 몰% 에 대한 분기형 지방족 디아민 단위의 비율은 60 몰% 이상이다. 상기 분기형 지방족 디아민 단위의 비율이 60 몰% 미만이면, 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 조성물의 내약품성을 비롯한 각종 물성 향상 효과를 발현하는 것이 곤란해진다.
- [0052] 내약품성을 비롯한 각종 물성이 향상되기 쉽고, 폴리아미드 (A) 또는 폴리아미드 조성물의 성형성이 향상되는 등의 관점에서, 분기형 지방족 디아민 단위와 직사슬형 지방족 디아민 단위의 합계 100 몰% 에 대한 분기형 지방족 디아민 단위의 비율은, 65 몰% 이상인 것이 바람직하고, 70 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 72 몰%

이상인 것이 더욱 바람직하고, 77 몰% 이상인 것이 더욱더 바람직하고, 80 몰% 이상인 것이 더욱더 바람직하고, 90 몰% 이상이어도 된다. 당해 비율은 100 몰% 여도 되지만, 성형성이나 디아민의 입수성 등도 고려하면, 99 몰% 이하인 것이 바람직하고, 98 몰% 이하, 나아가서는 95 몰% 이하여도 된다.

[0053] 분기형 지방족 디아민 단위의 탄소수는, 4 이상인 것이 바람직하고, 6 이상인 것이 보다 바람직하고, 8 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또한 18 이하인 것이 바람직하고, 12 이하인 것이 보다 바람직하다. 분기형 지방족 디아민 단위의 탄소수가 상기 범위 내이면, 디카르복실산과 디아민의 중합 반응이 양호하게 진행되고, 폴리아미드 (A) 의 결정성도 양호해지고, 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 조성물의 물성이 보다 향상되기 쉽다. 분기형 지방족 디아민 단위의 탄소수의 바람직한 양태의 일례로서, 4 이상 18 이하여도 되고, 4 이상 12 이하여도 되고, 6 이상 18 이하여도 되고, 6 이상 12 이하여도 되고, 8 이상 18 이하여도 되고, 8 이상 12 이하여도 된다.

[0054] 분기형 지방족 디아민 단위에 있어서의 분기 사슬의 종류에 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 각종 지방족기로 할 수 있지만, 당해 분기형 지방족 디아민 단위는, 분기 사슬로서 메틸기 및 에틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 디아민에서 유래하는 구성 단위인 것이 바람직하다. 분기 사슬로서 메틸기 및 에틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 디아민을 사용하면, 디카르복실산과 디아민의 중합 반응이 양호하게 진행되고, 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 조성물의 내약품성이 보다 향상되기 쉽다. 당해 관점에서, 분기 사슬은 메틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0055] 분기형 지방족 디아민 단위를 형성하는 분기형 지방족 디아민이 갖는 분기 사슬의 수에 특별히 제한은 없지만, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 발휘되는 점 등으로부터, 3 개 이하인 것이 바람직하고, 2 개 이하인 것이 보다 바람직하고, 1 개인 것이 더욱 바람직하다.

[0056] 분기형 지방족 디아민 단위는, 임의의 일방의 아미노기가 결합한 탄소 원자를 1 위치로 했을 때에, 그것에 인접하는 2 위치의 탄소 원자 (상기 상정 지방족 사슬 상의 탄소 원자) 및 당해 2 위치의 탄소 원자에 인접하는 3 위치의 탄소 원자 (상기 상정 지방족 사슬 상의 탄소 원자) 의 적어도 일방에 분기 사슬 중의 적어도 1 개를 갖는 디아민에서 유래하는 구성 단위인 것이 바람직하고, 상기 2 위치의 탄소 원자에 분기 사슬 중의 적어도 1 개를 갖는 디아민에서 유래하는 구성 단위인 것이 보다 바람직하다. 이로써, 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 조성물의 내약품성이 보다 향상되기 쉽다.

[0057] 분기형 지방족 디아민 단위로는, 예를 들어, 1,2-프로판디아민, 1-부틸-1,2-에탄디아민, 1,1-디메틸-1,4-부탄디아민, 1-에틸-1,4-부탄디아민, 1,2-디메틸-1,4-부탄디아민, 1,3-디메틸-1,4-부탄디아민, 1,4-디메틸-1,4-부탄디아민, 2-메틸-1,3-프로판디아민, 2-메틸-1,4-부탄디아민, 2,3-디메틸-1,4-부탄디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 3-메틸-1,5-펜탄디아민, 2,5-디메틸-1,6-헥산디아민, 2,4-디메틸-1,6-헥산디아민, 3,3-디메틸-1,6-헥산디아민, 2,2-디메틸-1,6-헥산디아민, 2,4-디에틸-1,6-헥산디아민, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 2,4,4-트리메틸-1,6-헥산디아민, 2-에틸-1,7-헵탄디아민, 2-메틸-1,8-옥탄디아민, 3-메틸-1,8-옥탄디아민, 1,3-디메틸-1,8-옥탄디아민, 1,4-디메틸-1,8-옥탄디아민, 2,4-디메틸-1,8-옥탄디아민, 3,4-디메틸-1,8-옥탄디아민, 4,5-디메틸-1,8-옥탄디아민, 2,2-디메틸-1,8-옥탄디아민, 3,3-디메틸-1,8-옥탄디아민, 4,4-디메틸-1,8-옥탄디아민, 2-메틸-1,9-노난디아민, 5-메틸-1,9-노난디아민 등의 분기형 지방족 디아민에서 유래하는 구성 단위를 들 수 있다. 이들 구성 단위는 1 종만 포함되어 있어도 되고, 2 종 이상 포함되어 있어도 된다.

[0058] 상기 분기형 지방족 디아민 단위 중에서도, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 발휘됨과 함께 원료 입수성도 우수한 등의 관점에서, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 3-메틸-1,5-펜탄디아민, 2-메틸-1,8-옥탄디아민, 및 2-메틸-1,9-노난디아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 디아민에서 유래하는 구성 단위가 바람직하고, 2-메틸-1,8-옥탄디아민에서 유래하는 구성 단위가 보다 바람직하다.

[0059] 직사슬형 지방족 디아민 단위의 탄소수는, 4 이상인 것이 바람직하고, 6 이상인 것이 보다 바람직하고, 8 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또한 18 이하인 것이 바람직하고, 12 이하인 것이 보다 바람직하다. 직사슬형 지방족 디아민 단위의 탄소수가 상기 범위 내이면, 디카르복실산과 디아민의 중합 반응이 양호하게 진행되고, 폴리아미드 (A) 의 결정성도 양호해지고, 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 조성물의 물성이 향상되기 쉽다. 직사슬형 지방족 디아민 단위의 탄소수의 바람직한 양태의 일례로서, 4 이상 18 이하여도 되고, 4 이상 12 이하여도 되고, 6 이상 18 이하여도 되고, 6 이상 12 이하여도 되고, 8 이상 18 이하여도 되고, 8 이상 12 이하여도 된다.

[0060] 또한, 직사슬형 지방족 디아민 단위 및 상기한 분기형 지방족 디아민 단위의 탄소수는, 동일해도 되고 상이해도

되지만, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 발휘되는 점 등으로부터 동일한 것이 바람직하다.

- [0061] 직사슬형 지방족 디아민 단위로는, 예를 들어, 에틸렌디아민, 1,3-프로판디아민, 1,4-부탄디아민, 1,5-펜탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,7-헵탄디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 1,12-도데칸디아민, 1,13-트리데칸디아민, 1,14-테트라데칸디아민, 1,15-펜타데칸디아민, 1,16-헥사데칸디아민, 1,17-헵타데칸디아민, 1,18-옥타데칸디아민 등의 직사슬형 지방족 디아민에서 유래하는 구성 단위를 들 수 있다. 이들 구성 단위는 1 종만 포함되어 있어도 되고, 2 종 이상 포함되어 있어도 된다.
- [0062] 상기 직사슬형 지방족 디아민 단위 중에서도, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 발휘되고, 특히 얻어지는 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 조성물의 내열성이 향상되는 등의 관점에서, 1,4-부탄디아민, 1,5-펜탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,7-헵탄디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 및 1,12-도데칸디아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 디아민에서 유래하는 구성 단위가 바람직하고, 1,9-노난디아민에서 유래하는 구성 단위가 보다 바람직하다.
- [0063] 디아민 단위는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 분기형 지방족 디아민 및 직사슬형 지방족 디아민 이외의 다른 디아민에서 유래하는 구성 단위를 포함할 수 있다. 당해 다른 디아민으로는, 예를 들어, 지환식 디아민, 방향족 디아민 등을 들 수 있다.
- [0064] 지환식 디아민으로는, 예를 들어, 시클로헥산디아민, 메틸시클로헥산디아민, 이소포론디아민, 노르보르난디메틸아민, 트리시클로데칸디메틸디아민 등을 들 수 있다.
- [0065] 방향족 디아민으로는, 예를 들어, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-자일릴렌디아민, m-자일릴렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0066] 이들 다른 디아민에서 유래하는 구성 단위는 1 종만 포함되어 있어도 되고, 2 종 이상 포함되어 있어도 된다.
- [0067] 디아민 단위에 있어서의 상기 다른 디아민에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 20 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0068] (디카르복실산 단위 및 디아민 단위)
- [0069] 폴리아미드 (A) 에 있어서의 디카르복실산 단위와 디아민 단위의 몰비 [디카르복실산 단위/디아민 단위] 는, 45/55 ~ 55/45 인 것이 바람직하다. 디카르복실산 단위와 디아민 단위의 몰비가 상기 범위이면, 중합 반응이 양호하게 진행되고, 원하는 물성이 우수한 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 조성물이 얻어지기 쉽다.
- [0070] 또한, 디카르복실산 단위와 디아민 단위의 몰비는, 원료의 디카르복실산과 원료의 디아민의 배합비 (몰비) 에 따라 조정할 수 있다.
- [0071] 폴리아미드 (A) 에 있어서의 디카르복실산 단위 및 디아민 단위의 합계 비율 (폴리아미드 (A) 를 구성하는 전체 구성 단위의 몰수에 대한 디카르복실산 단위 및 디아민 단위의 합계 몰수가 차지하는 비율) 은, 70 몰% 이상인 것이 바람직하고, 80 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 95 몰% 이상, 나아가서는 100 몰% 여도 된다. 디카르복실산 단위 및 디아민 단위의 합계 비율이 상기 범위에 있음으로써, 원하는 물성이 보다 우수한 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 조성물이 된다.
- [0072] (아미노카르복실산 단위)
- [0073] 폴리아미드 (A) 는, 디카르복실산 단위 및 디아민 단위 외에, 아미노카르복실산 단위를 추가로 포함해도 된다.
- [0074] 아미노카르복실산 단위로는, 예를 들어, 카프로락탐, 라우릴락탐 등의 락탐 ; 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산 등의 아미노카르복실산 등으로부터 유도되는 구성 단위를 들 수 있다. 폴리아미드 (A) 에 있어서의 아미노카르복실산 단위의 함유량은, 폴리아미드 (A) 를 구성하는 디카르복실산 단위와 디아민 단위의 합계 100 몰% 에 대하여, 40 몰% 이하인 것이 바람직하고, 20 몰% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0075] (다가 카르복실산 단위)
- [0076] 폴리아미드 (A) 에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 트리멜리트산, 트리메스산, 피로멜리트산 등의 3 가 이상의 다가 카르복실산에서 유래하는 구성 단위를 용융 성형이 가능한 범위에서 포함시킬 수도 있다.
- [0077] (말단 봉지제 단위)
- [0078] 폴리아미드 (A) 는 말단 봉지제에서 유래하는 구성 단위 (말단 봉지제 단위) 를 포함해도 된다.

- [0079] 말단 봉지제 단위는, 디아민 단위 100 몰% 에 대하여, 1.0 몰% 이상인 것이 바람직하고, 1.2 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또한 10 몰% 이하인 것이 바람직하고, 7.5 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 6.5 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 말단 봉지제 단위의 함유량이 상기 범위에 있으면, 역학 강도와 유동성이 보다 우수한 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 조성물이 된다. 말단 봉지제 단위의 함유량은, 중합 원료를 주입할 때에 말단 봉지제의 양을 적절히 조정함으로써 상기 원하는 범위 내로 할 수 있다. 또한, 중합시에 단량체 성분이 휘발하는 것을 고려하여, 얻어지는 폴리아미드 (A) 에 소망량의 말단 봉지제 단위가 도입되도록 말단 봉지제의 주입량을 미조정하는 것이 바람직하다.
- [0080] 폴리아미드 (A) 중의 말단 봉지제 단위의 함유량을 구하는 방법으로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평7-228690호에 개시되어 있는 바와 같이, 용액 점도를 측정하고, 이것과 수 평균 분자량의 관계식으로부터 전체 말단기량을 산출하고, 이로부터 적정에 의해 구한 아미노기량과 카르복실기량을 빼는 방법이나, <sup>1</sup>H-NMR 을 사용하여, 디아민 단위와 말단 봉지제 단위의 각각에 대응하는 시그널의 적분치에 기초하여 구하는 방법 등을 들 수 있고, 후자가 바람직하다.
- [0081] 말단 봉지제로는, 말단 아미노기 또는 말단 카르복실기와 반응성을 갖는 단관능성의 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 모노카르복실산, 산 무수물, 모노이소시아네이트, 모노산할로겐화물, 모노에스테르류, 모노알코올류, 모노아민 등을 들 수 있다. 반응성 및 봉지 말단의 안정성 등의 관점에서, 말단 아미노기에 대한 말단 봉지제로는, 모노카르복실산이 바람직하고, 말단 카르복실기에 대한 말단 봉지제로는, 모노아민이 바람직하다. 취급의 용이함 등의 관점에서는, 말단 봉지제로는 모노카르복실산이 보다 바람직하다.
- [0082] 말단 봉지제로서 사용되는 모노카르복실산으로는, 아미노기와 반응성을 갖는 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 라우르산, 트리데칸산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 피발산, 이소부티르산 등의 지방족 모노카르복실산 ; 시클로헥탄카르복실산, 시클로헥산카르복실산 등의 지환식 모노카르복실산 ; 벤조산, 톨루산, α-나프탈렌카르복실산, β-나프탈렌카르복실산, 메틸나프탈렌카르복실산, 페닐아세트산 등의 방향족 모노카르복실산 ; 이들의 임의의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 반응성, 봉지 말단의 안정성, 가격 등의 면에서, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 라우르산, 트리데칸산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 및 벤조산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.
- [0083] 말단 봉지제로서 사용되는 모노아민으로는, 카르복실기와 반응성을 갖는 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 스테아릴아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민 등의 지방족 모노아민 ; 시클로헥실아민, 디시클로헥실아민 등의 지환식 모노아민 ; 아닐린, 톨루이딘, 디페닐아민, 나프틸아민 등의 방향족 모노아민 ; 이들의 임의의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 반응성, 고비점, 봉지 말단의 안정성 및 가격 등의 면에서, 부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 스테아릴아민, 시클로헥실아민, 및 아닐린으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.
- [0084] 폴리아미드 (A) 는, 농황산을 용매로 하고, 농도 0.2 g/dl, 온도 30 °C 에서 측정한 고유 점도 [ $n_{inh}$ ] 가 0.1 dl/g 이상인 것이 바람직하고, 0.4 dl/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.6 dl/g 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.8 dl/g 이상인 것이 특히 바람직하고, 또, 3.0 dl/g 이하인 것이 바람직하고, 2.0 dl/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.8 dl/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 폴리아미드 (A) 의 고유 점도 [ $n_{inh}$ ] 가 상기의 범위 내이면, 성형성 등의 여러 물성이 보다 향상된다. 고유 점도 [ $n_{inh}$ ] 는, 용매 (농황산) 의 유하 시간  $t_0$  (초), 시료 용액의 유하 시간  $t_1$  (초) 및 시료 용액에 있어서의 시료 농도  $c$  (g/dl) (즉, 0.2 g/dl) 로부터,  $n_{inh} = [\ln(t_1/t_0)]/c$  의 관계식에 의해 구할 수 있다.
- [0085] 폴리아미드 (A) 의 용점에 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 260 °C 이상, 270 °C 이상, 나아가서는 280 °C 이상으로 할 수 있지만, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 발휘되는 점 등으로부터, 290 °C 이상인 것이 바람직하고, 295 °C 이상인 것이 보다 바람직하고, 300 °C 이상인 것이 더욱 바람직하고, 305 °C 이상인 것이 더욱더 바람직하고, 310 °C 이상인 것이 더욱더 바람직하고, 315 °C 이상이어도 된다. 폴리아미드 (A) 의 용점의 상한에 특별히 제한은 없지만, 성형성 등도 고려하면, 330 °C 이하인 것이 바람직하고, 320 °C 이하인 것이 보다 바람직하고, 317 °C 이하인 것이 더욱 바람직하다. 폴리아미드 (A) 의 용점은, 시차 주사 열량 분석 (DSC) 장치를 사용하여, 10 °C/분의 속도로 승온했을 때에 나타나는 용해 피크의 피크 온도로서 구할 수 있고, 보다 구체

적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.

- [0086] 폴리아미드 (A) 의 유리 전이 온도에 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 100 ℃ 이상, 110 ℃ 이상, 나아가서는 120 ℃ 이상으로 할 수 있지만, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 발휘되는 점 등으로부터, 125 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 130 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 135 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 137 ℃ 이상인 것이 더욱더 바람직하고, 138 ℃ 이상인 것이 더욱더 바람직하고, 139 ℃ 이상이어도 된다. 폴리아미드 (A) 의 유리 전이 온도의 상한에 특별히 제한은 없지만, 성형성 등도 고려하면, 180 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 160 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 150 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 폴리아미드 (A) 의 유리 전이 온도는, 시차 주사 열량 분석 (DSC) 장치를 사용하여, 20 ℃/분의 속도로 승온했을 때에 나타나는 변곡점의 온도로서 구할 수 있고, 보다 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0087] (폴리아미드 (A) 의 제조 방법)
- [0088] 폴리아미드 (A) 는, 결정성 폴리아미드를 제조하는 방법으로서 알려져 있는 임의의 방법을 사용하여 제조할 수 있고, 예를 들어 디카르복실산과 디아민을 원료로 하는 용융 중합법, 고상 중합법, 용융 압출 중합법 등의 방법에 의해 제조할 수 있다. 이들 중에서도 폴리아미드 (A) 의 제조 방법은, 중합 중의 열 열화를 보다 양호하게 억제할 수 있는 등의 관점에서, 고상 중합법인 것이 바람직하다.
- [0089] 분기형 지방족 디아민 단위와 직사슬형 지방족 디아민 단위의 몰비를 상기 서술한 특정한 수치 범위로 하기 위해서는, 원료로서 사용하는 분기형 지방족 디아민과 직사슬형 지방족 디아민을, 원하는 상기 단위의 몰비가 되는 배합비로 사용하면 된다.
- [0090] 분기형 지방족 디아민 및 직사슬형 지방족 디아민으로서, 예를 들어 2-메틸-1,8-옥탄디아민 및 1,9-노난디아민을 각각 사용하는 경우, 이들은 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 공지된 방법으로는, 예를 들어, 디알데히드를 출발 원료로 하여 환원 아미노화 반응함으로써 얻어진 디아민 조 (粗) 반응액을 분류하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 2-메틸-1,8-옥탄디아민과 1,9-노난디아민은, 상기 디아민 조반응액을 분류하여 얻을 수 있다.
- [0091] 폴리아미드 (A) 는, 예를 들어, 처음에 디아민, 디카르복실산, 및 필요에 따라 촉매나 말단 봉지제를 일괄적으로 첨가하여 나일론염을 제조한 후, 200 ~ 250 ℃ 의 온도에서 가열 중합하여 프리폴리머로 하고, 추가로 고상 중합하거나, 혹은 용융 압출기를 사용하여 중합함으로써 제조할 수 있다. 중합의 최종 단계를 고상 중합에 의해 실시하는 경우, 감압하 또는 불활성 가스 유동하에 실시하는 것이 바람직하고, 중합 온도가 200 ~ 280 ℃ 의 범위 내이면, 중합 속도가 크고, 생산성이 우수하고, 착색이나 겔화를 유효하게 억제할 수 있다. 중합의 최종 단계를 용융 압출기에 의해 실시하는 경우의 중합 온도로는, 370 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 이러한 조건에서 중합하면, 분해가 거의 없고, 열화가 적은 폴리아미드 (A) 가 얻어진다.
- [0092] 폴리아미드 (A) 를 제조할 때에 사용할 수 있는 촉매로는, 예를 들어, 인산, 아인산, 하이포아인산, 또는 이들의 염 혹은 에스테르 등을 들 수 있다. 상기 염 또는 에스테르로는, 예를 들어, 인산, 아인산 또는 하이포아인산과, 칼륨, 나트륨, 마그네슘, 바나듐, 칼슘, 아연, 코발트, 망간, 주석, 텅스텐, 게르마늄, 티탄, 안티몬 등의 금속과의 염 ; 인산, 아인산 또는 하이포아인산의 암모늄염 ; 인산, 아인산 또는 하이포아인산의 에틸에스테르, 이소프로필에스테르, 부틸에스테르, 헥실에스테르, 이소데실에스테르, 옥타데실에스테르, 데실에스테르, 스테아릴에스테르, 페닐에스테르 등을 들 수 있다.
- [0093] 상기 촉매의 사용량은, 폴리아미드 (A) 의 원료의 총질량 100 질량% 에 대하여, 0.01 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.05 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 또한 1.0 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 촉매의 사용량이 상기 하한 이상이면 양호하게 중합이 진행된다. 상기 상한 이하이면 촉매 유래의 불순물이 잘 생기지 않게 되어, 예를 들어 폴리아미드 (A) 내지 그것을 함유하는 폴리아미드 조성물을 필름으로 한 경우에 상기 불순물에 의한 문제를 방지할 수 있다.
- [0094] <<폴리아미드 조성물>>
- [0095] 본 발명은 또한, 상기 서술한 폴리아미드 (A) 를 함유하는 폴리아미드 조성물을 제공한다.
- [0096] 상기 폴리아미드 조성물에 포함되는 폴리아미드 (A) 이외의 다른 성분으로는, 예를 들어, 무기 충전제, 유기 충전제, 결정 핵제, 산화 방지제, 착색제, 대전 방지제, 가소제, 활제, 분산제, 난연제, 난연 보조제 등을 들 수 있다. 이들은 1 종만 포함되어 있어도 되고, 2 종 이상 포함되어 있어도 된다.
- [0097] 폴리아미드 조성물에 있어서의 상기 다른 성분의 함유량에 특별히 제한은 없고, 당해 다른 성분의 종류나 폴리

아미드 조성물의 용도 등에 따라 적절히 조정할 수 있고, 예를 들어, 폴리아미드 조성물의 질량에 대하여, 80 질량% 이하, 50 질량% 이하, 30 질량% 이하, 15 질량% 이하, 5 질량% 이하, 1 질량% 이하 등으로 할 수 있다.

[0098] 상기 폴리아미드 조성물은, 폴리아미드 (A) 를 포함함으로써 내약품성이 우수하다. 본 발명의 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형한 후, 이것을 부동액 (토요타 자동차 (주) 제조 「슈퍼 롱 라이프 쿨런트」 (펑크) 를 2 배 희석한 수용액) 중에 130 °C, 500 시간 침지한 후의 중량 증가율이, 침지 전의 시험편의 중량에 기초하여, 5 % 이하인 것이 바람직하고, 3 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.8 % 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2.6 % 이하, 2.5 % 이하, 나아가서는 2.4 % 이하여도 된다. 당해 중량 증가율은, 보다 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.

[0099] 상기 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형한 후, 이것을 부동액 (토요타 자동차 (주) 제조 「슈퍼 롱 라이프 쿨런트」 (펑크) 를 2 배 희석한 수용액) 중에 130 °C, 500 시간 침지한 후의 인장 파단 강도의 유지율이, 침지 전의 인장 파단 강도에 기초하여, 50 % 이상인 것이 바람직하고, 80 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 % 이상, 95 % 이상, 나아가서는 98 % 이상이어도 된다. 당해 인장 파단 강도의 유지율은, 보다 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.

[0100] 상기 폴리아미드 조성물은, 폴리아미드 (A) 를 포함함으로써 역학 특성이 우수하다. 상기 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형했을 때의 23 °C 에 있어서의 인장 파단 강도가, 70 MPa 이상인 것이 바람직하고, 80 MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 MPa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 100 MPa 이상이어도 된다. 또, 상기 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형했을 때의 23 °C 에 있어서의 굽힘 강도가, 110 MPa 이상인 것이 바람직하고, 120 MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 125 MPa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 130 MPa 이상이어도 된다. 이들 인장 파단 강도 및 굽힘 강도는, 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.

[0101] 상기 폴리아미드 조성물은, 폴리아미드 (A) 를 포함함으로써 내열성이 우수하다. 상기 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형했을 때의 열 변형 온도가, 120 °C 이상인 것이 바람직하고, 130 °C 이상인 것이 보다 바람직하고, 140 °C 이상인 것이 더욱 바람직하고, 145 °C 이상인 것이 더욱더 바람직하고, 148 °C 이상인 것이 특히 바람직하고, 150 °C 이상이어도 된다. 열 변형 온도는, 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.

[0102] 상기 폴리아미드 조성물은, 폴리아미드 (A) 를 포함함으로써 저흡수성이 우수하다. 상기 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형한 후, 이것을 수중에 23 °C, 168 시간 침지한 후의 흡수율이, 침지 전의 시험편의 중량에 기초하여, 0.5 % 이하인 것이 바람직하고, 0.3 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.28 % 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.27 % 이하, 나아가서는 0.26 % 이하여도 된다. 당해 흡수율은, 보다 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.

[0103] 상기 폴리아미드 조성물은, 두께 200 μm 의 필름으로 한 후의 23 °C 에 있어서의 저장 탄성률이, 2.5 GPa 이상인 것이 바람직하고, 3.0 GPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 3.2 GPa 이상, 3.4 GPa 이상, 나아가서는 3.5 GPa 이상이어도 된다. 또, 상기 폴리아미드 조성물은, 두께 200 μm 의 필름으로 한 후의 150 °C 에 있어서의 저장 탄성률이, 0.5 GPa 이상인 것이 바람직하고, 1.0 GPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.2 GPa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.5 GPa 이상인 것이 특히 바람직하고, 1.7 GPa 이상, 1.8 GPa 이상, 1.9 GPa 이상, 나아가서는 2.0 GPa 이상이어도 된다. 또한, 상기 폴리아미드 조성물은, 두께 200 μm 의 필름으로 한 후의 α 완화 온도 (손실 정점의 피크 온도) 가, 140 °C 이상인 것이 바람직하고, 150 °C 이상인 것이 보다 바람직하다. 이들 저장 탄성률 및 α 완화 온도는, 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.

[0104] 또한, 본 발명의 폴리아미드 조성물은 폴리아미드 (A) 및 특정한 성분을 함유하는 실시양태에 의해, 그 특정한 성분에 따라 더욱 우수한 물성을 갖는 폴리아미드 조성물로 할 수 있다. 구체적으로는, 이하에 바람직한 실시양태를 나타내지만, 본 발명은 이들 실시양태에 한정되는 것은 아니다.

[0105] <제 1 실시양태>

[0106] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 폴리아미드 (A) 및 폴리올레핀 (B1) 을 함유한다.

[0107] 폴리아미드 (A) 는, 전술한 바와 같이, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 분기형 지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 가짐으로써, 내약품성을 비롯한 각종 물성이 우수하고, 당해 폴리아미드 (A) 및 폴리올레핀 (B1) 을 함유하는 폴리아미드 조성물도 상기 우수한 성질이 유지되고, 게다가 우

수한 내충격성 및 내열성이 발현된다. 또한 당해 폴리아미드 조성물로부터 얻어지는 여러 가지 성형품은, 당해 폴리아미드 조성물의 우수한 성질을 유지할 수 있다.

- [0108] [폴리올레핀 (B1)]
- [0109] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물은 폴리올레핀 (B1) 을 함유한다. 폴리올레핀 (B1) 을 함유함으로써, 내충격성, 내열성, 및 내약품성이 우수한 폴리아미드 조성물이 된다.
- [0110] 상기 폴리올레핀 (B1) 은, 본 발명의 효과가 얻어지는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 하기 (b1-1) ~ (b1-5) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.
- [0111] (b1-1)  $\alpha$ -올레핀 공중합체
- [0112] (b1-2) 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 이상의  $\alpha$ -올레핀으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산에스테르 및  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 공중합체
- [0113] (b1-3) 상기 (b1-2) 의 아이오노머
- [0114] (b1-4) 방향족 비닐 화합물과 공액 디엔 화합물의 공중합체
- [0115] (b1-5) 상기 (b1-1) ~ (b1-4) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을, 카르복실기 및 산 무수물기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 불포화 화합물로 변성한 중합체
- [0116] · (b1-1)  $\alpha$ -올레핀 공중합체
- [0117]  $\alpha$ -올레핀 공중합체로는, 에틸렌과 탄소수 3 이상의  $\alpha$ -올레핀의 공중합체나, 프로필렌과 탄소수 4 이상의  $\alpha$ -올레핀의 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0118] 탄소수 3 이상의  $\alpha$ -올레핀으로는, 예를 들어, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 9-메틸-1-데센, 11-메틸-1-도데센, 12-에틸-1-테트라데센 등을 들 수 있다. 이들  $\alpha$ -올레핀은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0119] 또, (b1-1)  $\alpha$ -올레핀 공중합체는, 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,4-옥타디엔, 1,5-옥타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 2-메틸-1,5-헥사디엔, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 4-에틸리덴-8-메틸-1,7-노나디엔, 4,8-디메틸-1,4,8-데카트리엔 (DMDT), 디시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 시클로옥타디엔, 5-비닐노르보르넨, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 6-클로로메틸-5-이소프로페닐-2-노르보르넨, 2,3-디이소프로필리덴-5-노르보르넨, 2-에틸리덴-3-이소프로필리덴-5-노르보르넨, 2-프로페닐-2,5-노르보르나디엔 등의 비공액 폴리엔이 공중합된 것이어도 된다. 이들 비공액 폴리엔은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0120] · (b1-2) 공중합체
- [0121] (b1-2) 공중합체는, 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 이상의  $\alpha$ -올레핀으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산에스테르 및  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 공중합체이다.
- [0122] 상기  $\alpha$ -올레핀으로는, (b1-1)  $\alpha$ -올레핀 공중합체의 설명에 있어서 상기한 것 중 탄소수가 4 이상인 것으로 할 수 있다. 이들 탄소수 4 이상의  $\alpha$ -올레핀은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0123]  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산으로는, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있고, 이들  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0124]  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산에스테르로는, 상기  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산의 메틸에스테르, 에틸에스테르, 프로필에스테르, 부틸에스테르, 펜틸에스테르, 헥실에스테르, 헵틸에스테르, 옥틸에스테르, 노닐에스테르, 데실에스테르 등을 들 수 있고, 이들  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산에스테르는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

- [0125]  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 무수물로는, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등을 들 수 있고, 이들  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 무수물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0126] 상기  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산에스테르 및  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로는,  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 무수물이 바람직하고, 무수 말레산이 보다 바람직하다.
- [0127] · (b1-3) 아이오노머
- [0128] (b1-3) 아이오노머로는, 상기 (b1-2) 공중합체의 카르복실기의 적어도 일부가 금속 이온의 중화에 의해 이온화된 것을 들 수 있다. 금속 이온으로는, 예를 들어, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba 등의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 외에, Al, Sn, Sb, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd 등을 들 수 있다. 이들 금속 이온은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0129] · (b1-4) 공중합체
- [0130] (b1-4) 공중합체는, 방향족 비닐 화합물과 공액 디엔 화합물의 공중합체이고, 바람직하게는 블록 공중합체이다. 당해 블록 공중합체로는, 방향족 비닐 화합물 중합체 블록과 공액 디엔 화합물 중합체 블록으로 이루어지는 블록 공중합체 (방향족 비닐 화합물/공액 디엔 화합물 블록 공중합체) 를 들 수 있고, 방향족 비닐 화합물 중합체 블록을 적어도 1 개와, 공액 디엔 화합물 중합체 블록을 적어도 1 개 갖는 블록 공중합체가 바람직하다. 또, 상기의 블록 공중합체에서는, 공액 디엔 화합물 중합체 블록에 있어서의 불포화 결합의 일부 또는 전부가 수소 첨가되어 있어도 된다.
- [0131] 방향족 비닐 화합물 중합체 블록은, 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위로 주로 이루어지는 중합체 블록이다. 당해 방향족 비닐 화합물로는, 예를 들어, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌,  $o$ -메틸스티렌,  $m$ -메틸스티렌,  $p$ -메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센, 4-프로필스티렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-도데실스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 4-(페닐부틸)스티렌 등을 들 수 있고, 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0132] 또, 방향족 비닐 화합물 중합체 블록은, 경우에 따라 소량의 다른 불포화 단량체에서 유래하는 구성 단위를 가지고 있어도 된다.
- [0133] 공액 디엔 화합물 중합체 블록은, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구성 단위로 주로 이루어지는 중합체 블록이다. 당해 공액 디엔 화합물로는, 예를 들어, 1,3-부타디엔, 클로로프렌, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 등을 들 수 있고, 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0134] 수소 첨가된 방향족 비닐 화합물/공액 디엔 화합물 블록 공중합체에서는, 전형적으로는, 그 공액 디엔 화합물 중합체 블록에 있어서의 불포화 결합 부분의 일부 또는 전부가 수소 첨가에 의해 단결합으로 되어 있다.
- [0135] 방향족 비닐 화합물/공액 디엔 화합물 블록 공중합체 (수소 첨가물이어도 된다) 의 분자 구조는, 직사슬형, 분기형, 방사형, 이들의 임의의 조합의 어느 것이어도 된다. 이들 중에서도, 방향족 비닐 화합물/공액 디엔 화합물 블록 공중합체 (수소 첨가물이어도 된다) 로서, 1 개의 방향족 비닐 화합물 중합체 블록과 1 개의 공액 디엔 화합물 중합체 블록이 직사슬형으로 결합한 디 블록 공중합체, 방향족 비닐 화합물 중합체 블록-공액 디엔 화합물 중합체 블록-방향족 비닐 화합물 중합체 블록의 순으로 3 개의 중합체 블록이 직사슬형으로 결합하고 있는 트리 블록 공중합체 (모두 수소 첨가물이어도 된다) 중의 1 종 또는 2 종 이상이 바람직하게 사용된다.
- [0136] 방향족 비닐 화합물/공액 디엔 화합물 블록 공중합체 (수소 첨가물이어도 된다) 로서, 예를 들어, 미수소 첨가 또는 수소 첨가 스티렌/부타디엔 블록 공중합체, 미수소 첨가 또는 수소 첨가 스티렌/이소프렌 블록 공중합체, 미수소 첨가 또는 수소 첨가 스티렌/이소프렌/스티렌 블록 공중합체, 미수소 첨가 또는 수소 첨가 스티렌/부타디엔/스티렌 블록 공중합체, 미수소 첨가 또는 수소 첨가 스티렌/(이소프렌 및 부타디엔)/스티렌 블록 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0137] · (b1-5) 변성 중합체
- [0138] (b1-5) 변성 중합체는, 상기 (b1-1) ~ (b1-4) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을, 카르복실기 및 산 무수물기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 불포화 화합물로 변성한 중합체이다.
- [0139] 상기 카르복실기를 갖는 불포화 화합물로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등

의  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복실산 등을 들 수 있다. 또, 산 무수물기를 갖는 불포화 화합물로는, 예를 들어, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의  $\alpha, \beta$ -불포화 결합을 갖는 디카르복실산 무수물 등을 들 수 있다. 상기 카르복실기 및 산 무수물기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 불포화 화합물로는,  $\alpha, \beta$ -불포화 결합을 갖는 디카르복실산 무수물이 바람직하고, 무수 말레산이 보다 바람직하다.

- [0140] 상기 (b1-5) 변성 중합체에 있어서의, 카르복실기 및 산 무수물기의 합계 함유량은, 25 ~ 200  $\mu$ 몰/g 의 범위 내에 있는 것이 바람직하고, 50 ~ 100  $\mu$ 몰/g 의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하다. 상기 함유량이 25  $\mu$ 몰/g 이상이면, 기계적 특성의 개량 효과가 충분하고, 한편 200  $\mu$ 몰/g 이하이면, 폴리아미드 조성물의 성형성이 향상된다.
- [0141] 불포화 화합물에 의한 변성 방법으로는, 상기 (b1-1) ~ (b1-4) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 (이하 「베이스 수지」 라고도 한다) 을 부가 중합에 의해 제조할 때에, 상기 불포화 화합물과 공중합시키는 방법이나, 베이스 수지에 상기 불포화 화합물을 그래프트화 반응시키는 방법을 들 수 있고, 후자가 바람직하다.
- [0142] 폴리올레핀 (B1) 은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 본 발명의 효과를 얻는 관점에서는, 폴리올레핀 (B1) 은, (b1-5) 변성 중합체인 것이 바람직하고,  $\alpha$ -올레핀 공중합체를 카르복실기 및 산 무수물기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 불포화 화합물로 변성한 중합체인 것이 보다 바람직하고, 에틸렌-프로필렌 공중합체의 무수 말레산 변성체인 것이 더욱 바람직하다.
- [0143] 폴리올레핀 (B1) 으로서 (b1-5) 변성 중합체를 사용하면, 폴리아미드 (A) 가 갖는 말단 아미노기와, (b1-5) 변성 중합체가 갖는 카르복실기 및/또는 산 무수물기가 반응함으로써, (A) 상과 (B) 상의 계면의 친화성이 강해지고, 내충격성이나 신장 특성 등의 기계적 물성이 보다 향상된다.
- [0144] (b1-5) 변성 중합체로는 시판품을 사용할 수 있고, 예를 들어 미즈이 화학 (주) 제조 「타프마 (등록상표)」 등을 들 수 있다.
- [0145] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 폴리올레핀 (B1) 을 1 질량부 이상 100 질량부 이하 함유하는 것이 바람직하다. 또한 폴리올레핀 (B1) 의 함유량은 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 2 질량부 이상이 보다 바람직하고, 3 질량부 이상이 더욱 바람직하다. 또, 폴리올레핀 (B1) 의 함유량은 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 80 질량부 이하가 보다 바람직하고, 65 질량부 이하가 더욱 바람직하고, 50 질량부 이하가 더욱더 바람직하고, 30 질량부 이하, 20 질량부 이하, 10 질량부 이하로 할 수도 있다. 폴리올레핀 (B1) 의 상기 함유량이 1 질량부 이상이면, 내충격성 및 내열성을 폴리아미드 조성물에 발현시키기 쉬워지고, 폴리아미드 조성물을 성형한 성형품에 균열 등의 문제가 잘 생기지 않는다. 또, 폴리올레핀 (B1) 의 상기 함유량이 100 질량부 이하이면, 내충격성, 내열성, 및 내약품성이 보다 우수한 폴리아미드 조성물로 할 수 있다.
- [0146] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A) 및 폴리올레핀 (B1) 의 합계 함유량은, 85 질량% 이상이 바람직하고, 90 질량% 이상이 보다 바람직하고, 92 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95 질량% 이상, 97 질량% 이상이어도 된다. 또, 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A) 및 폴리올레핀 (B1) 의 합계 함유량은, 100 질량% 여도 되지만, 필요에 따라 첨가되는 후술하는 그 밖의 첨가제의 첨가량을 고려하여 100 질량% 미만인 바람직하고, 99.5 질량% 이하, 99 질량% 이하로 할 수도 있다.
- [0147] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A) 및 폴리올레핀 (B1) 의 합계 함유량이 상기 범위 내이면, 폴리아미드 조성물의 우수한 내충격성, 내열성, 및 내약품성 등의 물성이 발현되기 쉽다.
- [0148] [임의 성분]
- [0149] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 상기 폴리아미드 (A) 및 폴리올레핀 (B1) 이외에, 후술하는 유기계 열안정제 (B2) (예를 들어, 페놀계 열안정제, 인계 열안정제, 황계 열안정제, 아민계 열안정제), 구리 화합물 (B3), 금속 할로겐화물 (B4), 할로겐계 난연제 (B5) (예를 들어, 브롬화 폴리머), 할로겐 프리 난연제 (B6), 충전제 (C) (예를 들어, 유리 섬유, 탄소 섬유, 전방향족 폴리아미드 섬유 등의 무기 또는 유기 섬유상 충전제 ; 월라스토나이트, 실리카, 실리카알루미나, 알루미나, 이산화티탄, 티탄산칼륨, 수산화마그네슘, 이황화몰리브덴, 카본나노튜브, 그래핀, 폴리테트라플루오로에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌 등의 분말상 충전제 ; 하이드로탈사이트, 유리 플레이크, 마이카, 클레이, 몬모릴로나이트, 카올린 등의 플레이크상 충전제), 및 난연 보조제 (D) 를 필요에 따라 포함해도 된다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0150] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의, 이들 (B2), (B3), (B4), (B5), (B6), (C) 및 (D) 의 각 성분

의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에서 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 범위는 후술하는 바와 같다.

- [0151] (그 밖의 첨가제)
- [0152] 추가로, 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 그 밖의 첨가제를 필요에 따라 포함해도 된다.
- [0153] 그 밖의 첨가제로는, 예를 들어, 카본 블랙 등의 착색제 ; 자외선 흡수제 ; 광 안정화제 ; 대전 방지제 ; 결정 핵제 ; 가소제 ; 윤활제 ; 활제 ; 분산제 ; 산소 흡수제 ; 황화수소 흡착제 ; 고무 (폴리올레핀 (B1) 을 제외한다) 등의 충격 개질제 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0154] 또, 상기 그 밖의 첨가제의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에서 특별히 한정되지 않는다.
- [0155] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물의 바람직한 일 양태로서, 상기 (B2), (B3), (B4), (B5), (B6), (C) 및 (D) 의 각 성분 그리고 상기 그 밖의 첨가제의 합계 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 0.02 ~ 200 질량부가 바람직하고, 0.03 ~ 100 질량부가 보다 바람직하다.
- [0156] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형한 후, 이것을 부동액 (토요타 자동차 (주) 제조 「슈퍼 롱 라이프 쿨런트」 (핑크) 를 2 배 희석한 수용액) 중에 130 °C, 500 시간 침지한 후의 중량 증가율이, 침지 전의 시험편의 중량에 기초하여, 5 % 이하인 것이 바람직하고, 4 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 3.5 % 이하인 것이 더욱 바람직하다. 당해 중량 증가율은, 보다 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0157] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형한 후, 이것을 부동액 (토요타 자동차 (주) 제조 「슈퍼 롱 라이프 쿨런트」 (핑크) 를 2 배 희석한 수용액) 중에 130 °C, 500 시간 침지한 후의 인장 파단 강도의 유지율이, 침지 전의 인장 파단 강도에 기초하여, 60 % 이상인 것이 바람직하고, 70 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 73 % 이상인 것이 더욱 바람직하다. 당해 인장 파단 강도의 유지율은, 보다 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0158] 제 1 실시양태의 일 양태의 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형한 후, 노치 형성 시험편으로 절삭했을 때의, 실온에서의 샤르피 충격값이, 5 kJ/m<sup>2</sup> 이상인 것이 바람직하고, 6 kJ/m<sup>2</sup> 이상인 것이 보다 바람직하고, 7 kJ/m<sup>2</sup> 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, -40 °C 에서의 샤르피 충격값이, 3 kJ/m<sup>2</sup> 인 것이 바람직하고, 4 kJ/m<sup>2</sup> 인 것이 보다 바람직하고, 4.5 kJ/m<sup>2</sup> 인 것이 더욱 바람직하다. 당해 충격값은, 보다 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0159] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형했을 때의 열 변형 온도가, 130 °C 이상인 것이 바람직하고, 140 °C 이상인 것이 보다 바람직하고, 144 °C 이상인 것이 더욱 바람직하다. 당해 열 변형 온도는, 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0160] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형했을 때의 인장 파단 강도가, 50 MPa 이상인 것이 바람직하고, 55 MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 MPa 이상이어도 된다. 또, 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형했을 때의 인장 파단 변형이, 10 % 이상인 것이 바람직하고, 14 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 % 이상이어도 된다. 당해 인장 파단 강도 및 인장 파단 변형은, 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0161] 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형한 후, 이것을 수중에 23 °C, 168 시간 침지한 후의 흡수율이, 침지 전의 시험편의 중량에 기초하여, 0.5 % 이하인 것이 바람직하고, 0.4 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3 % 이하인 것이 더욱 바람직하다. 당해 흡수율은, 보다 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0162] <제 2 실시양태>
- [0163] 제 2 실시양태인 폴리아미드 조성물은, 폴리아미드 (A) 및 유기계 열안정제 (B2) 를 함유한다.
- [0164] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물에 포함되는 폴리아미드 (A) 의 함유량은, 내약품성의 관점에서, 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 60 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 더욱더 바람직하고, 90 질량% 이상인 것이 더욱더 바람직하고, 95 질량% 이상인 것이 특히 바람직하고, 또한 역학 특성 및 내열성 등의 관점에서 99.9 질량% 이하인 것이 바람직하고, 99.8 질량% 이

하인 것이 보다 바람직하다.

- [0165] 폴리아미드 (A) 는, 전술한 바와 같이, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 분기형 지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 가짐으로써, 내약품성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수하고, 당해 폴리아미드 (A) 및 유기계 열안정제 (B2) 를 함유하는 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물도 상기 우수한 성질이 유지되고, 게다가 우수한 고온 내열성이 발현된다. 또한 당해 폴리아미드 조성물로부터 얻어지는 여러 가지 성형품은, 당해 폴리아미드 조성물의 우수한 성질을 유지할 수 있다.
- [0166] [유기계 열안정제 (B2)]
- [0167] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물에 포함되는 유기계 열안정제 (B2) 로는, 공지된 화합물을 사용할 수 있지만, 페놀계 열안정제 (B2-1), 인계 열안정제 (B2-2), 황계 열안정제 (B2-3), 및 아민계 열안정제 (B2-4) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.
- [0168] · 페놀계 열안정제 (B2-1)
- [0169] 페놀계 열안정제 (B2-1) 로는, 예를 들어 힌더드페놀 화합물을 들 수 있다. 힌더드페놀 화합물은, 폴리아미드 등의 수지에 내열성이나 내광성을 부여하는 성질을 갖는다.
- [0170] 힌더드페놀 화합물로는, 예를 들어 2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], N,N'-헥산-1,6-디일비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오나미드], 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오나미드, 트리에틸렌글리콜비스(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 헥사메틸렌비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트), 3,9-비스{2-[3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트-디에틸에스테르, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 1,3,5-트리스(4-tert-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누르산 등을 들 수 있다.
- [0171] 페놀계 열안정제 (B2-1) 는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 특히, 내열성 향상의 관점에서, 3,9-비스{2-[3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸이 바람직하다.
- [0172] 페놀계 열안정제 (B2-1) 를 사용하는 경우, 그 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 ~ 2 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 1 질량부이다. 상기의 범위 내인 경우, 내열성을 한층 더 향상시킬 수 있다.
- [0173] · 인계 열안정제 (B2-2)
- [0174] 인계 열안정제 (B2-2) 로는, 예를 들어 인산일나트륨, 인산이나트륨, 인산삼나트륨, 아인산나트륨, 아인산칼슘, 아인산마그네슘, 아인산망간, 펜타에리트리톨형 포스파이트 화합물, 트리옥틸포스파이트, 트리라우틸포스파이트, 옥틸디페닐포스파이트, 트리스이소데실포스파이트, 페닐디이소데실포스파이트, 페닐디(트리데실)포스파이트, 디페닐이소옥틸포스파이트, 디페닐이소데실포스파이트, 디페닐(트리데실)포스파이트, 트리페닐포스파이트, 트리옥타데실포스파이트, 트리데실포스파이트, 트리(노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸-5-메틸페닐)포스파이트, 트리스(부톡시에틸)포스파이트, 4,4'-부틸리텐-비스(3-메틸-6-tert-부틸페닐-테트라트리데실)디포스파이트, 테트라(C12 ~ C15 혼합 알킬)-4,4'-이소프로필리덴디페닐디포스파이트, 4,4'-이소프로필리덴비스(2-tert-부틸페닐)·디(노닐페닐)포스파이트, 트리스(비페닐)포스파이트, 테트라(트리데실)-1,1,3-트리스(2-메틸-5-tert-부틸-4-하이드록시페닐)부탄디포스파이트, 테트라(트리데실)-4,4'-부틸리텐비스(3-메틸-6-tert-부틸페닐)디포스파이트, 테트라(C1 ~ C15 혼합 알킬)-4,4'-이소프로필리덴디페닐디포스파이트, 트리스(모노, 디 혼합 노닐페닐)포스파이트, 4,4'-이소프로필리덴비스(2-tert-부틸페닐)·디(노닐페닐)포스파이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)포스파이트, 수소화-4,4'-이소프로필리덴디페닐폴리포스파이트, 비스(옥틸페닐)·비스(4,4'-부틸리텐비스(3-메틸-6-tert-부틸페닐))·1,6-헥산올디포스파이트, 헥사트리데실-1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)디포스파이트, 트리스(4,4'-이소프로필리텐비스(2-tert-부틸페닐))포스파이트, 트리스(1,3-스테아로일옥시이소프로필)포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트, 2,2-메틸렌비스(3-메틸-4,6-디-tert-부틸페닐)-2-에틸헥실포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸-5-메틸페닐)-4,4'-비페닐렌디포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌디포스파이트

이트, 6-[3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]-디옥사포스페핀 등을 들 수 있다.

[0175] 인계 열안정제 (B2-2) 는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 인계 열안정제 (B2-2) 로는, 내열성의 더 나은 향상의 관점에서, 펜타에리트리톨형 포스파이트 화합물, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트가 바람직하다.

[0176] 상기 펜타에리트리톨형 포스파이트 화합물로는, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·페닐·펜타에리트리톨 디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·메틸·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·2-에틸헥실·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·이소데실·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·라우릴·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·이소트리데실·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·스테아릴·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·시클로헥실·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·벤질·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·에틸셀로솔브·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·부틸카르비톨·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·옥틸페닐·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·노닐페닐·펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·2,6-디-tert-부틸페닐·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·2,4-디-tert-부틸페닐·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·2,4-디-tert-옥틸페닐·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐·2-시클로헥실페닐·펜타에리트리톨디포스파이트, 2,6-디-tert-아밀-4-메틸페닐·페닐·펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-아밀-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-옥틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0177] 그 중에서도, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트 리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-아밀-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-옥틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트가 바람직하고, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트가 보다 바람직하다.

[0178] 인계 열안정제 (B2-2) 를 사용하는 경우, 그 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 ~ 2 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 1 질량부이다. 상기의 범위 내인 경우, 내열성을 한층 더 향상시킬 수 있다.

[0179] · 황계 열안정제 (B2-3)

[0180] 황계 열안정제 (B2-3) 로는, 예를 들어 디스테아릴3,3'-티오디프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트), 2-메르캅토벤즈이미다졸, 디도데실3,3'-티오디프로피오네이트, 디트리데실3,4'-티오 디프로피오네이트, 2,2-비스[[3-(도데실티오)-1-옥소프로폭시]메틸]-1,3-프로판디일에스테르 등을 들 수 있다.

[0181] 황계 열안정제 (B2-3) 는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0182] 황계 열안정제 (B2-3) 를 사용하는 경우, 그 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.02 ~ 4 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 2 질량부이다. 상기의 범위 내인 경우, 내열성을 한층 더 향상시킬 수 있다.

[0183] · 아민계 열안정제 (B2-4)

[0184] 아민계 열안정제 (B2-4) 로는, 예를 들어 4,4'-비스(α, α-디메틸벤질)디페닐아민 (오우치 신흥 화학 공업 주식 회사 제조 「노크락 CD」 등), N,N'-디-2-나프틸-p-페닐렌디아민 (오우치 신흥 화학 공업 주식회사 제조 「노크 락 White」 등), N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민 (오우치 신흥 화학 공업 주식회사 제조 「노크락 DP」 등), N-페닐-1-나프틸아민 (오우치 신흥 화학 공업 주식회사 제조 「노크락 PA」 등), N-페닐-N'-이소프로필-p-페닐렌디아민 (오우치 신흥 화학 공업 주식회사 제조 「노크락 810-NA」 등), N-페닐-N'-(1,3-디메틸부틸)-p-페닐렌디아민 (오우치 신흥 화학 공업 주식회사 제조 「노크락 6C」 등), N-페닐-N'-(3-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로 필)-p-페닐렌디아민 (오우치 신흥 화학 공업 주식회사 제조 「노크락 G-1」 등), 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라 메틸피페리딘, 4-스테아로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(페닐아세톡시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-메톡시-

2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-벤질옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-페녹시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(에틸카르바모일옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(시클로헥실카르바모일옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(페닐카르바모일옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)카보네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)옥살레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)말로네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아디페이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)테레프탈레이트, 1,2-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜옥시)에탄,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜옥시)-p-자일렌, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)톨릴렌-2,4-디카르바메이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌-1,6-디카르바메이트, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)벤젠-1,3,4-트리카르복실레이트, 1-[2-{3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시}부틸]-4-[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시]2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산과 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘올과  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -테트라메틸-3,9-[2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸]디에탄올의 축합물 등을 들 수 있다.

- [0185] 아민계 열안정제 (B2-4) 는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0186] 아민계 열안정제 (B2-4) 를 사용하는 경우, 그 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 ~ 2 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 1 질량부이다. 상기의 범위 내인 경우, 내열성을 한층 더 향상시킬 수 있다.
- [0187] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 서술한 유기계 열안정제 (B2) 를 0.05 질량부 이상 5 질량부 이하 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 유기계 열안정제 (B2) 의 함유량은 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상이 보다 바람직하고, 또한 3 질량부 이하가 보다 바람직하고, 2 질량부 이하, 1 질량부 이하로 할 수도 있다.
- [0188] 유기계 열안정제 (B2) 의 함유량이 상기 범위 내에 있으면, 폴리아미드 조성물의 내열성을 보다 향상시킬 수 있다. 복수 종의 유기계 열안정제 (B2) 를 사용하는 경우에는, 그들의 합계량이 상기 범위에 들어가면 된다.
- [0189] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A) 및 유기계 열안정제 (B2) 의 합계 함유량은, 50 질량% 이상이 바람직하고, 55 질량% 이상이 보다 바람직하고, 60 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 90 질량% 이상, 95 질량% 이상이어도 된다. 또, 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A) 및 유기계 열안정제 (B2) 의 합계 함유량은, 100 질량% 여도 되지만, 필요에 따라 첨가되는 후술하는 그 밖의 첨가제의 첨가량을 고려하여 100 질량% 미만인 바람직하고, 99.5 질량% 이하, 99 질량% 이하로 할 수도 있다.
- [0190] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A) 및 유기계 열안정제 (B2) 의 합계 함유량이 상기 범위 내이면, 폴리아미드 조성물의 우수한 고온 내열성 및 내약품성 등의 물성이 발현되기 쉽다.
- [0191] [임의 성분]
- [0192] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 상기 폴리아미드 (A) 및 유기계 열안정제 (B2) 이외에, 전술한 폴리올레핀 (B1), 후술하는 구리 화합물 (B3), 금속 할로겐화물 (B4), 할로겐계 난연제 (B5) (예를 들어, 브롬화 폴리머), 할로겐 프리 난연제 (B6), 충전제 (C) (예를 들어, 유리 섬유, 탄소 섬유, 전방향족 폴리아미드 섬유 등의 무기 또는 유기 섬유상 충전제 ; 윌라스토나이트, 실리카, 실리카알루미나, 알루미나, 이산화티탄, 티탄산 칼륨, 수산화마그네슘, 이황화몰리브덴, 카본나노튜브, 그래핀, 폴리테트라플루오로에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌 등의 분말상 충전제 ; 하이드로탈사이트, 유리 플레이크, 마이카, 클레이, 몬모릴로나이트, 카울린 등의 플레이크상 충전제), 난연 보조제 (D) 를 필요에 따라 포함해도 된다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0193] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의, 이들 (B1), (B3), (B4), (B5), (B6), (C) 및 (D) 의 각 성분의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에서 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 범위는 전술 또는 후술하는 바와 같다.
- [0194] (그 밖의 첨가제)
- [0195] 추가로, 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 그 밖의 첨가제를 필요에 따라 포함해도 된다. 그 밖의 첨가제로는, 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물의 설명에 있어서의 「그 밖의 첨가제」와 동일한 예시를 들 수

있다.

- [0196] 또, 상기 그 밖의 첨가제의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에서 특별히 한정되지 않는다.
- [0197] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물의 바람직한 일 양태로서, 상기 (B1), (B3), (B4), (B5), (B6), (C) 및 (D)의 각 성분 그리고 상기 그 밖의 첨가제의 합계 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 0.02 ~ 200 질량부가 바람직하고, 0.03 ~ 100 질량부가 보다 바람직하다.
- [0198] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형했을 때의 23 °C 에 있어서의 인장 파단 강도가, 70 MPa 이상인 것이 바람직하고, 80 MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 MPa 이상인 것이 더욱 바람직하고, 100 MPa 이상이어도 된다. 당해 인장 파단 강도는, 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0199] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형했을 때의 열 변형 온도가, 130 °C 이상인 것이 바람직하고, 140 °C 이상인 것이 보다 바람직하고, 145 °C 이상인 것이 더욱 바람직하고, 150 °C 이상이어도 된다. 열 변형 온도는, 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0200] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형한 후, 이것을 수중에 23 °C, 168 시간 침지한 후의 흡수율이, 침지 전의 시험편의 중량에 기초하여, 0.4 % 이하인 것이 바람직하고, 0.3 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.28 % 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.27 % 이하, 나아가서는 0.26 % 이하여도 된다. 당해 흡수율은, 보다 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0201] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 4 mm 두께의 시험편으로 사출 성형한 후, 이것을 부동액 (토요타 자동차 (주) 제조 「슈퍼 롱 라이프 쿨런트」 (핑크) 를 2 배 희석한 수용액) 중에 130 °C, 500 시간 침지한 후의 인장 파단 강도의 유지율이, 침지 전의 인장 파단 강도에 기초하여, 50 % 이상인 것이 바람직하고, 80 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 % 이상, 95 % 이상, 나아가서는 98 % 이상이어도 된다. 당해 인장 파단 강도의 유지율은, 보다 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0202] 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 2 mm 두께의 시험편으로 사출 성형한 후, 120 °C 의 건조기 내에 500 시간 정지한 후의 인장 파단 강도의 유지율이, 정지 전의 인장 파단 강도에 기초하여, 80 % 이상인 것이 바람직하고, 90 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 95 % 이상, 98 % 이상, 나아가서는 100 % 여도 된다. 당해 인장 파단 강도의 유지율은, 보다 구체적으로는 실시예에 기재한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0203] <제 3 실시양태>
- [0204] 제 3 실시양태인 폴리아미드 조성물은, 폴리아미드 (A), 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로젠화물 (B4) 을 함유한다.
- [0205] 폴리아미드 (A) 는, 전술한 바와 같이, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 분기형 지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 가짐으로써, 내약품성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수하고, 당해 폴리아미드 (A), 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로젠화물 (B4) 을 함유하는 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물도 상기 우수한 성질이 유지되고, 게다가 우수한 고온 내열성이 발현된다. 또한 당해 폴리아미드 조성물로부터 얻어지는 여러 가지 성형품은, 당해 폴리아미드 조성물의 우수한 성질을 유지할 수 있다.
- [0206] [구리 화합물 (B3) 및 금속 할로젠화물 (B4)]
- [0207] 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로젠화물 (B4) 을 함유함으로써, 내약품성, 저흡수성, 인장 물성 등의 역학 특성, 유동성이 우수한 폴리아미드 (A) 의 성질을 저해하지 않고, 또한 고온 내열성, 구체적으로는 150 °C 이상의 고온에서의 우수한 내열 노화성 및 내열성을 갖는 폴리아미드 조성물을 얻을 수 있다. 이하, 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로젠화물 (B4) 에 대하여 더욱 설명한다.
- [0208] · 구리 화합물 (B3)
- [0209] 구리 화합물 (B3) 로는, 예를 들어 할로젠화구리, 아세트산구리, 프로피온산구리, 벤조산구리, 아디프산구리, 테레프탈산구리, 이소프탈산구리, 살리실산구리, 니코틴산구리, 스테아르산구리, 에틸렌디아민 및 에틸렌디아민 사아세트산 등의 킬레이트체에 배위한 구리 착염 등을 들 수 있다. 상기 할로젠화구리로는, 예를 들어, 요오드화구리 ; 브롬화제 1 구리, 브롬화제 2 구리 등의 브롬화구리 ; 염화제 1 구리 등의 염화구리 등을 들 수 있다. 이들 구리 화합물 중에서도, 내열 노화성이 우수하고, 압출시의 스크루나 실린더부의 금속 부식을 억제할 수 있는 관점에서, 할로젠화구리 및 아세트산구리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하

고, 요오드화구리, 브롬화구리, 염화구리, 및 아세트산구리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하고, 요오드화구리, 브롬화구리, 및 아세트산구리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 더욱 바람직하다. 구리 화합물 (B3) 은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0210] 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물 중의 구리 화합물 (B3) 의 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 0.01 질량부 이상 1 질량부 이하가 바람직하고, 0.02 질량부 이상 0.5 질량부 이하가 보다 바람직하고, 0.06 질량부 이상 0.4 질량부 이하가 더욱 바람직하다. 구리 화합물 (B3) 의 함유량을 상기 범위 내로 함으로써, 얻어지는 폴리아미드 조성물의 인장 물성의 저하를 억제하면서, 내열 노화성 등의 고온 내열성을 향상시키고, 또한 성형시의 구리 석출이나 금속 부식도 억제할 수 있다.

[0211] · 금속 할로겐화물 (B4)

[0212] 금속 할로겐화물 (B4) 로는, 구리 화합물 (B3) 에 해당하지 않는 금속 할로겐화물을 사용할 수 있고, 원소 주기율표의 1 족 또는 2 족 금속 원소와 할로겐의 염이 바람직하다. 예를 들어 요오드화칼륨, 브롬화칼륨, 염화칼륨, 요오드화나트륨, 염화나트륨 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 얻어지는 폴리아미드 조성물이 내열 노화성 등의 고온 내열성이 우수하고, 금속 부식을 억제할 수 있는 관점 등으로부터, 요오드화칼륨 및 브롬화칼륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하고, 요오드화칼륨이 보다 바람직하다. 금속 할로겐화물 (B4) 은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0213] 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물 중의 금속 할로겐화물 (B4) 의 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 0.05 질량부 이상 20 질량부 이하가 바람직하고, 0.2 질량부 이상 10 질량부 이하가 보다 바람직하고, 0.5 질량부 이상 9 질량부 이하가 더욱 바람직하다. 금속 할로겐화물 (B4) 의 함유량을 상기 범위 내로 함으로써, 얻어지는 폴리아미드 조성물의 인장 물성의 저하를 억제하면서, 내열 노화성 등의 고온 내열성을 향상시키고, 또한 성형시의 구리 석출이나 금속 부식도 억제할 수 있다.

[0214] 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물 중의 구리 화합물 (B3) 과 금속 할로겐화물 (B4) 의 비율에 대하여, 할로겐의 총몰량과 구리의 총몰량의 비 (할로겐/구리) 가 2/1 ~ 50/1 이 되도록, 폴리아미드 조성물에 구리 화합물 (B3) 과 금속 할로겐화물 (B4) 을 함유시키는 것이 바람직하다. 상기 비 (할로겐/구리) 는, 바람직하게는 3/1 이상, 보다 바람직하게는 4/1 이상, 더욱 바람직하게는 5/1 이상이고, 또한 바람직하게는 45/1 이하, 보다 바람직하게는 40/1 이하, 더욱 바람직하게는 30/1 이하이다. 비 (할로겐/구리) 가 상기 하한 이상인 경우에는, 성형시의 구리 석출 및 금속 부식을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 비 (할로겐/구리) 가 상기 상한 이하인 경우에는, 얻어지는 폴리아미드 조성물의 인장 물성 등의 기계 물성을 저해하지 않고, 성형기의 스크루 등의 부식을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.

[0215] 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 은, 얻어지는 폴리아미드 조성물이 내열 노화성 등의 고온 내열성이 우수한 관점에서 병용한다. 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대한, 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 의 합계 함유량은, 바람직하게는 0.06 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 질량부 이상, 더욱더 바람직하게는 0.5 질량부 이상이다. 또, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대한, 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 의 합계 함유량은, 바람직하게는 21 질량부 이하, 보다 바람직하게는 10 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량부 이하이고, 3 질량부 이하, 2 질량부 이하로 할 수도 있다.

[0216] 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 의 합계 함유량이 상기 범위에 있으면, 폴리아미드 조성물의 금속 부식 등의 문제를 보다 효과적으로 억제하면서, 내열 노화성 등의 고온 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0217] 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A), 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 의 합계 함유량은, 90 질량% 이상이 보다 바람직하고, 92 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95 질량% 이상, 97 질량% 이상이어도 된다. 또, 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A), 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 의 합계 함유량은, 100 질량% 여도 되지만, 필요에 따라 첨가되는 후술하는 그 밖의 첨가제의 첨가량을 고려하여 100 질량% 미만인 바람직하고, 99.5 질량% 이하, 99 질량% 이하로 할 수도 있다.

[0218] 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A), 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 의 합계 함유량이 상기 범위 내이면, 폴리아미드 조성물의 우수한 고온 내열성 및 내약품성 등의 물성이 발휘되 쉽다.

[0219] [임의 성분]

- [0220] 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 상기 폴리아미드 (A), 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 이외에, 전술한 폴리올레핀 (B1) 및 유기계 열안정제 (B2) (예를 들어, 페놀계 열안정제, 인계 열안정제, 황계 열안정제, 아민계 열안정제), 후술하는 할로젠계 난연제 (B5) (예를 들어, 브롬화 폴리머), 할로젠 프리 난연제 (B6), 충전제 (C) (예를 들어, 유리 섬유, 탄소 섬유, 전방향축 폴리아미드 섬유 등의 무기 또는 유기 섬유상 충전제 ; 윌라스토나이트, 실리카, 실리카알루미나, 알루미나, 이산화티탄, 티탄산칼륨, 수산화마그네슘, 이황화몰리브덴, 카본나노튜브, 그래핀, 폴리테트라플루오로에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌 등의 분말상 충전제 ; 하이드로탈사이트, 유리 플레이크, 마이카, 클레이, 몬모릴로나이트, 카올린 등의 플레이크상 충전제), 난연 보조제 (D) 를 필요에 따라 포함해도 된다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0221] 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의, 이들 (B1), (B2), (B5), (B6), (C) 및 (D) 의 각 성분의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에서 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 범위는 전술 또는 후술하는 바와 같다.
- [0222] (그 밖의 첨가제)
- [0223] 추가로, 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 그 밖의 첨가제를 필요에 따라 포함해도 된다. 그 밖의 첨가제로는, 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물의 설명에 있어서의 「그 밖의 첨가제」와 동일한 예시를 들 수 있다.
- [0224] 또, 상기 그 밖의 첨가제의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에서 특별히 한정되지 않는다.
- [0225] 특히 그 밖의 첨가제로서 사용되는 분산제는, 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 을 폴리아미드 (A) 중에 분산시킬 수 있는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 당해 분산제로는, 예를 들어, 라우르산 등의 고급 지방산 ; 고급 지방산과 알루미늄 등의 금속으로 이루어지는 고급 지방산 금속염 ; 에틸렌비스스테아릴아미드 등의 고급 지방산 아미드 ; 폴리에틸렌왁스 등의 왁스류 ; 적어도 1 개의 아미드기를 갖는 유기 화합물 등을 들 수 있다.
- [0226] 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물의 바람직한 일 양태로서, 상기 (B1), (B2), (B5), (B6), (C) 및 (D) 의 각 성분 그리고 상기 그 밖의 첨가제의 합계 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 0.02 ~ 200 질량부가 바람직하고, 0.03 ~ 100 질량부가 보다 바람직하다.
- [0227] <제 4 실시양태>
- [0228] 제 4 실시양태인 폴리아미드 조성물은, 폴리아미드 (A) 및 할로젠계 난연제 (B5) 를 함유한다.
- [0229] 폴리아미드 (A) 는, 상기와 같이, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 분기형 지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 가짐으로써, 내약품성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수하고, 당해 폴리아미드 (A) 및 할로젠계 난연제 (B5) 를 함유하는 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물도 상기 우수한 성질이 유지되고, 게다가 난연성이 우수한 것이 된다. 또한 당해 폴리아미드 조성물로부터 얻어지는 여러 가지 성형품은, 당해 폴리아미드 조성물의 우수한 성질을 유지할 수 있다.
- [0230] [할로젠계 난연제 (B5)]
- [0231] 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물에 포함되는 할로젠계 난연제 (B5) 에 특별히 제한은 없고, 할로젠 원소를 포함하는 난연제로서 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 할로젠계 난연제 (B5) 는, 예를 들어, 브롬계 난연제 (B5-1), 염소계 난연제 (B5-2) 등을 들 수 있고, 브롬계 난연제 (B5-1) 가 바람직하다. 이들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0232] (브롬계 난연제 (B5-1))
- [0233] 브롬계 난연제로는, 예를 들어, 헥사브로모시클로데칸, 데카브로모디페닐옥사이드, 옥타브로모디페닐옥사이드, 테트라브로모비스페놀 A, 비스(트리브로모페녹시)에탄, 비스(펜타브로모페녹시)에탄, 테트라브로모비스페놀 A 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀 A 카보네이트, 에틸렌(비스테트라브로모프탈)이미드, 에틸렌비스펜타브로모디페닐, 트리스(트리브로모페녹시)트리아진, 비스(디브로모프로필)테트라브로모비스페놀 A, 비스(디브로모프로필)테트라브로모비스페놀 S, 브롬화폴리페닐렌에테르 (폴리(디)브로모페닐렌에테르 등을 포함한다), 브롬화폴리스티렌 (폴리디브로모스티렌, 폴리트리브로모스티렌, 가교 브롬화폴리스티렌 등을 포함한다. 에폭시아크릴레이트 등을 부가한 변성 브롬화폴리스티렌이어도

된다), 브롬화 가교 방향족 중합체, 브롬화에폭시 수지, 브롬화페녹시 수지, 브롬화스티렌-무수 말레산 중합체, 테트라브로모비스페놀 S, 트리스(트리브로모네오펜틸)포스페이트, 폴리브로모트리메틸페닐인단, 트리스(디브로모프로필)-이소시아누레이트 등을 들 수 있다.

[0234] 브롬계 난연제 (B5-1) 로는, 압출이나 성형 등의 용융 가공시의 부식성 가스의 발생량을 저하시키고, 전기 부품 또는 전자 부품의 난연성이나 기계적 물성을 향상시키는 관점에서, 브롬화폴리페닐렌에테르, 브롬화폴리스티렌이 바람직하고, 브롬화폴리스티렌이 보다 바람직하다.

[0235] 브롬화폴리스티렌은, 예를 들어 스티렌 단량체를 중합하여 폴리스티렌을 제조한 후, 폴리스티렌의 벤젠 고리를 브롬화하는 방법이나, 브롬화스티렌 단량체 (브로모스티렌, 디브로모스티렌, 트리브로모스티렌 등) 를 중합하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0236] 브롬화폴리스티렌 중의 브롬 함유량은 55 ~ 75 질량% 가 바람직하다. 브롬 함유량을 55 질량% 이상으로 함으로써, 적은 브롬화폴리스티렌의 함유량으로 난연화에 필요한 브롬량을 만족시킬 수 있고, 폴리아미드 (A) 의 기계적 물성의 저하도 억제되고, 기계적 물성 및 내열성이 우수한 폴리아미드 조성물을 얻을 수 있다. 또, 브롬 함유량을 75 질량% 이하로 함으로써, 압출이나 성형 등의 용융 가공시에 있어서 열 분해를 잘 일으키지 않고, 가스 발생 등을 억제할 수 있고, 내열 변색성이 우수한 폴리아미드 조성물을 얻을 수 있다.

[0237] (염소계 난연제 (B5-2))

[0238] 염소계 난연제로는, 예를 들어 염소화과라핀, 염소화폴리에틸렌, 도데카클로로펜타시클로옥타데카-7,15-디엔 (옥시덴탈 케미컬사 제조 「데칼로란 플러스 25」), 무수 헥트산 등을 들 수 있다.

[0239] (할로겐계 난연제의 함유량 등)

[0240] 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 상기 서술한 할로겐계 난연제 (B5) 를, 5 질량부 이상 100 질량부 이하 함유하는 것이 바람직하다. 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대한 할로겐계 난연제 (B5) 의 함유량은, 10 질량부 이상이 보다 바람직하고, 30 질량부 이상이 더욱 바람직하다. 또, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대한 할로겐계 난연제 (B5) 의 함유량은, 75 질량부 이하가 보다 바람직하고, 70 질량부 이하가 더욱 바람직하고, 60 질량부 이하로 할 수도 있다.

[0241] 할로겐계 난연제 (B5) 의 함유량을 5 질량부 이상으로 함으로써, 난연성이 우수한 폴리아미드 조성물을 얻을 수 있다. 또한 할로겐계 난연제 (B5) 의 함유량을 100 질량부 이하로 함으로써, 용융 혼련시의 분해 가스의 발생, 성형 가공시의 유동성 (특히, 박육 유동성) 의 저하나 성형 금형에 대한 오염성 물질의 부착을 억제할 수 있고, 또한, 기계적 물성이나 성형품 외관의 저하도 억제할 수 있다. 복수 종의 할로겐계 난연제 (B5) 를 사용하는 경우에는, 그들의 합계량이 상기 범위에 들어가면 된다.

[0242] 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A) 및 할로겐계 난연제 (B5) 의 합계 함유량은, 50 질량% 이상이 보다 바람직하고, 55 질량% 이상이 더욱 바람직하다. 또, 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A) 및 할로겐계 난연제 (B5) 의 합계 함유량은, 100 질량% 여도 되지만, 필요에 따라 첨가되는 후술하는 충전제 (C), 난연 보조제 (D) 및 그 밖의 첨가제의 첨가량을 고려하여 100 질량% 미만인 바람직하고, 90 질량% 이하, 80 질량% 이하, 70 질량% 이하로 할 수도 있다.

[0243] 본 발명자들의 검토에 의하면, 폴리아미드 조성물을 구성하는 폴리아미드에 관하여, 폴리아미드를 구성하는 디카르복실산 단위의 40 몰% 초과가 나프탈렌디카르복실산 단위인 경우, 폴리아미드를 구성하는 디카르복실산 단위의 40 몰% 초과가 테레프탈산 단위인 경우에 비교하여, 할로겐계 난연제와 폴리아미드의 조합에 의해, 난연성이 보다 향상되는 경향을 나타내는 것이 판명되었다. 이 경향은, 폴리아미드를 구성하는 디아민 단위에 있어서의, 직사슬 지방족 디아민 단위와 분기 지방족 디아민 단위의 비율에 관계없이 나타나는 것도 판명되었다. 따라서, 예를 들어, 반방향족 폴리아미드의 특정한 물성의 중요성만이 요구되는 용도를 상정하여, 디아민 단위에 있어서의, 분기형 지방족 디아민 단위의 비율이, 직사슬형 지방족 디아민 단위의 비율보다 큰 폴리아미드와, 할로겐계 난연제를 사용하여 폴리아미드 조성물을 제조한 경우, 상기 특정한 물성과 난연성을 양립한 폴리아미드 조성물로 할 수 있을 가능성이 있다.

[0244] [충전제 (C)]

[0245] 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물은 충전제 (C) 를 함유해도 된다. 충전제 (C) 를 사용함으로써, 박육에서의 난연성, 내열성, 성형성, 및 기계적 강도가 우수한 폴리아미드 조성물을 얻을 수 있다.

- [0246] 충전제 (C) 로는, 섬유상, 평판상, 침상, 분말상, 클로스상 등의 각종 형태를 갖는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 유리 섬유, 탄소 섬유, 전방향축 폴리아미드 섬유 (아라미드 섬유), 액정 폴리머 (LCP) 섬유, 석고 섬유, 황동 섬유, 세라믹스 섬유, 보론 위스커 섬유 등의 무기 또는 유기 섬유상 충전제 (C1) ; 유리 플레이트, 마이카, 탭크 등의 평판상 충전제 ; 티탄산칼륨 위스커, 봉산알루미늄 위스커, 탄산칼슘 위스커, 황산마그네슘 위스커, 윌라스토나이트, 세피올라이트, 조노틀라이트, 산화아연 위스커 등의 침상 충전제 (C2) ; 실리카, 실리카알루미나, 알루미나, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 질화알루미늄, 질화붕소, 티탄산칼륨, 산화티탄, 수산화마그네슘, 규산알루미늄 (카올린, 클레이, 파이프라이트, 벤토나이트), 규산칼슘, 규산마그네슘 (아타폴라이트), 봉산알루미늄, 황산칼슘, 황산바륨, 황산마그네슘, 아스베스토, 유리 비드, 카본 블랙, 그래핀, 그라파이트, 카본나노튜브, 탄화규소, 세리사이트, 하이드로탈사이트, 몬모틸로나이트, 이황화몰리브덴, 초고분자량 폴리에틸렌 입자, 페놀 수지 입자, 가교 스티렌계 수지 입자, 가교 아크릴계 수지 입자 등의 분말상 충전제 ; 유리 클로스 등의 클로스상 충전제 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0247] 충전제 (C) 의 표면은, 폴리아미드 (A) 중에 대한 분산성이나 접착성을 높이는 목적으로, 실란 커플링제, 티탄 커플링제, 아크릴 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지 등의 고분자 화합물, 또는 그 밖의 저분자 화합물에 의해 표면 처리되어 있어도 된다.
- [0248] 충전제 (C) 중에서도, 저비용이고, 기계적 강도가 높은 성형품이 얻어지는 점에서, 섬유상 충전제 (C1) 및 침상 충전제 (C2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다. 고강도, 저비용의 관점에서는 섬유상 충전제 (C1) 가 바람직하고, 유리 섬유 혹은 탄소 섬유가 보다 바람직하다. 표면 평활성이 높은 성형품이 얻어지는 관점에서는 침상 충전제 (C2) 가 바람직하다.
- [0249] 섬유상 충전제 (C1) 및 침상 충전제 (C2) 로는, 유리 섬유, 탄소 섬유, 윌라스토나이트, 티탄산칼륨 위스커, 탄산칼슘 위스커, 및 봉산알루미늄 위스커로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하고, 유리 섬유, 탄소 섬유 및 윌라스토나이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하고, 유리 섬유 및 탄소 섬유로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 더욱 바람직하다.
- [0250] 섬유상 충전제 (C1) 의 평균 섬유 길이는, 통상 0.1 ~ 10 mm 정도이지만, 폴리아미드 조성물의 고온 강도, 내열성, 및 기계적 강도의 관점에서, 0.5 ~ 6 mm 가 바람직하고, 1 ~ 6 mm 가 보다 바람직하다. 또, 섬유상 충전제 (C1) 의 평균 섬유 직경은, 통상 0.5 ~ 250  $\mu\text{m}$  정도이지만, 폴리아미드 (A) 와의 접촉 면적이 양호해지고, 성형품의 기계적 강도의 관점에서, 3 ~ 100  $\mu\text{m}$  가 바람직하고, 3 ~ 30  $\mu\text{m}$  가 보다 바람직하다.
- [0251] 섬유상 충전제 (C1) 의 평균 섬유 길이 및 평균 섬유 직경은, 전자 현미경을 사용한 화상 해석에 의해, 임의로 선택한 400 개의 섬유상 충전제 (C1) 의 각각 섬유 길이 및 섬유 직경을 측정하고, 각각의 질량 평균치를 산출함으로써 구할 수 있다.
- [0252] 또, 폴리아미드 조성물 중, 또는 그 폴리아미드 조성물을 성형하여 이루어지는 성형품 중에 있어서의, 섬유상 충전제 (C1) 의 평균 섬유 길이 및 평균 섬유 직경은, 예를 들어 유기 용매 중에서 폴리아미드 조성물 또는 성형품을 용해시키고, 섬유상 충전제 (C1) 를 추출하고, 상기와 동일하게 전자 현미경을 사용한 화상 해석에 의해 구할 수 있다.
- [0253] 섬유상 충전제 (C1) 및 침상 충전제 (C2) 의 단면 형상으로는, 예를 들어 장방형, 장방형에 가까운 장원형, 타원형, 누에고치형, 길이 방향의 중앙부가 잘록해진 누에고치형 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 섬유상 충전제 (C1) 및 침상 충전제 (C2) 의 단면 형상이, 장방형, 장방형에 가까운 장원형, 타원형, 또는 누에고치형인 것이 바람직하다.
- [0254] 상기의 섬유상 충전제 (C1) 는, 필요에 따라, 실란 커플링제나 티타네이트계 커플링제 등에 의해 표면 처리가 실시되어 있어도 된다. 상기 실란 커플링제로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, N- $\beta$ -(아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란 등의 아미노실란계 커플링제 ;  $\gamma$ -메르캅토프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리에톡시실란 등의 메르캅토프로필트리에톡시실란계 커플링제 ; 에폭시실란계 커플링제 ; 비닐실란계 커플링제 등을 들 수 있다. 이들 실란 커플링제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 상기 실란 커플링제 중에서도, 아미노실란계 커플링제가 바람직하다.
- [0255] 섬유상 충전제 (C1) 는, 필요에 따라, 집속제에 의한 처리가 실시되어 있어도 된다. 집속제로는, 예를 들어 카르복실산 무수물 함유 불포화 비닐 단량체 단위와 그 카르복실산 무수물 함유 불포화 비닐 단량체를 제외한

불포화 비닐 단량체 단위를 구성 단위로서 포함하는 공중합체, 에폭시 화합물, 폴리우레탄 수지, 아크릴산의 호모폴리머, 아크릴산과 그 밖의 공중합성 모노머의 코폴리머, 이들의 제 1 급, 제 2 급 또는 제 3 급 아민과의 염 등을 들 수 있다. 이들 집속제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0256] 섬유상 충전제 (C1) 가 유리 섬유일 때, 구체적인 조성으로서, E 유리 조성, C 유리 조성, S 유리 조성, 내알칼리 유리 조성 등을 들 수 있다. 또, 유리 섬유의 인장 강도는, 임의이지만, 통상 290 kg/mm<sup>2</sup> 이상이다. 그 중에서도 E 유리가, 입수가 용이한 관점에서 바람직하다. 이들 유리 섬유는, 상기 서술한 바와 같이 표면 처리되어 있는 것이 바람직하고, 그 부착량은 유리 섬유 질량 (유리 섬유와 표면 처리제의 합계량) 에 대하여, 통상 0.01 질량% 이상이다.

[0257] 충전제 (C) 의 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 200 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 1 질량부 이상 180 질량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 5 질량부 이상 150 질량부 이하이다. 충전제 (C) 의 함유량을 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상으로 함으로써, 폴리아미드 조성물의 인성, 기계적 강도 등이 향상되고, 또, 함유량을 200 질량부 이하로 함으로써, 성형성이 우수한 폴리아미드 조성물이 얻어진다.

[0258] [난연 보조제 (D)]

[0259] 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물은 난연 보조제 (D) 를 함유해도 된다. 난연 보조제 (D) 를 할로겐계 난연제 (B5) 와 병용함으로써, 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물, 및 그것으로 이루어지는 성형품은 한층 더 우수한 난연성을 발휘할 수 있다.

[0260] 난연 보조제 (D) 로는, 예를 들어 삼산화이안티몬, 사산화이안티몬, 오산화이안티몬 등의 산화안티몬, 및 안티몬산나트륨 등 안티몬산염과 같은 안티몬계 화합물 ; 오르토인산멜라민, 피로인산멜라민, 붕산멜라민, 폴리인산멜라민 등의 멜라민계 화합물 ; 일산화주석, 이산화주석 등의 산화주석 ; 산화제 2 철, γ 산화철 등의 산화철 ; 산화알루미늄, 산화규소 (실리카), 산화티탄, 산화지르코늄, 산화망간, 산화몰리브덴, 산화코발트, 산화비스무트, 산화크롬, 산화주석, 산화니켈, 산화구리, 산화텅스텐 등의 금속 산화물 ; 수산화알루미늄 등의 금속 수산화물 ; 알루미늄, 철, 티탄, 망간, 아연, 몰리브덴, 코발트, 비스무트, 크롬, 주석, 안티몬, 니켈, 구리, 텅스텐 등의 금속 분말 ; 탄산아연, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산바륨 등의 금속 탄산염 ; 붕산아연, 붕산칼슘, 붕산알루미늄 등의 금속 붕산염 ; 삼산화주석아연 등의 주석산아연 ; 실리콘 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0261] 상기 중에서도, 안티몬계 화합물, 멜라민계 화합물, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 붕산염, 및 주석산아연으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하고, 삼산화이안티몬, 사산화이안티몬, 오산화이안티몬, 안티몬산나트륨, 오르토인산멜라민, 피로인산멜라민, 붕산멜라민, 폴리인산멜라민, 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 붕산아연, 및 주석산아연으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하다.

[0262] 난연 보조제 (D) 는, 분체상으로서 폴리아미드 조성물에 함유시키는 것이 바람직하다. 그 평균 입경의 상한은, 30 μm 가 바람직하고, 15 μm 가 보다 바람직하고, 10 μm 가 더욱 바람직하고, 7 μm 가 가장 바람직하다. 한편, 난연 보조제 (D) 의 평균 입경의 하한은, 0.01 μm 가 바람직하다. 평균 입경이 0.01 ~ 30 μm 인 경우, 얻어지는 폴리아미드 조성물의 난연성이 향상된다.

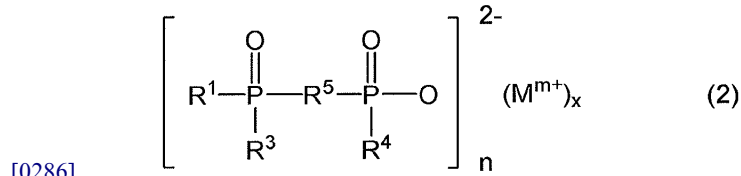
[0263] 난연 보조제 (D) 를 함유하는 경우, 그 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 1 질량부 이상 30 질량부 이하가 바람직하고, 1 질량부 이상 25 질량부 이하가 보다 바람직하고, 3 질량부 이상 20 질량부 이하가 더욱 바람직하다.

[0264] 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A), 할로겐계 난연제 (B5), 충전제 (C) 및 난연 보조제 (D) 의 합계 함유량은, 90 질량% 이상이 바람직하고, 92 질량% 이상이 보다 바람직하고, 95 질량% 이상, 97 질량% 이상이어도 된다. 또, 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A), 할로겐계 난연제 (B5), 충전제 (C) 및 난연 보조제 (D) 의 합계 함유량은, 100 질량% 여도 되지만, 필요에 따라 첨가되는 후술하는 그 밖의 첨가제의 첨가량을 고려하여 100 질량% 미만인 바람직하고, 99.5 질량% 이하, 99 질량% 이하로 할 수도 있다.

[0265] 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A), 할로겐계 난연제 (B5), 충전제 (C) 및 난연 보조제 (D) 의 합계 함유량이 상기 범위 내이면, 폴리아미드 조성물의 우수한 난연성 등의 물성이 발현되기 쉽다.

- [0266] [임의 성분]
- [0267] 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 상기 폴리아미드 (A), 할로겐계 난연제 (B5), 그리고 필요에 따라 사용되는 충전제 (C) 및 난연 보조제 (D) 이외에, 전술한 폴리올레핀 (B1), 유기계 열안정제 (B2) (예를 들어, 페놀계 열안정제, 인계 열안정제, 황계 열안정제, 아민계 열안정제), 구리 화합물 (B3), 및 금속 할로겐화물 (B4) 을 필요에 따라 포함해도 된다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0268] 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의, 이들 (B1), (B2), (B3) 및 (B4) 의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에서 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 범위는 전술한 바와 같다.
- [0269] (그 밖의 첨가제)
- [0270] 추가로, 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 그 밖의 첨가제를 필요에 따라 포함해도 된다. 그 밖의 첨가제로는, 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물의 설명에 있어서의 「그 밖의 첨가제」와 동일한 예시를 들 수 있다.
- [0271] 또, 상기 그 밖의 첨가제의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에서 특별히 한정되지 않는다.
- [0272] 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물의 바람직한 일 양태로서, 상기 (B1), (B2), (B3), (B4) 및 상기 그 밖의 첨가제의 합계 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 0.02 ~ 200 질량부가 바람직하고, 0.03 ~ 100 질량부가 보다 바람직하다.
- [0273] <제 5 실시양태>
- [0274] 제 5 실시양태인 폴리아미드 조성물은, 폴리아미드 (A) 및 할로겐 프리 난연제 (B6) 를 함유한다.
- [0275] 폴리아미드 (A) 는, 전술한 바와 같이, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 분기형 지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 가짐으로써, 내약품성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수하고, 당해 폴리아미드 (A) 및 할로겐 프리 난연제 (B6) 를 함유하는 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물도 상기 우수한 성질이 유지되고, 게다가 난연성이 우수한 것이 된다. 또한 당해 폴리아미드 조성물은 환경 부하가 작은 것이 된다. 또한 당해 폴리아미드 조성물로부터 얻어지는 여러 가지 성형품은, 당해 폴리아미드 조성물의 우수한 성질을 유지할 수 있다.
- [0276] [할로겐 프리 난연제 (B6)]
- [0277] 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 할로겐 프리 난연제 (B6) 를 포함한다. 할로겐 프리 난연제 (B6) 를 포함함으로써, 환경 부하를 저감하면서, 폴리아미드 조성물의 난연성을 향상시킬 수 있다.
- [0278] 당해 할로겐 프리 난연제 (B6) 에 특별히 제한은 없고, 할로겐 원소를 포함하지 않는 난연제로서 공지된 화합물을 사용할 수 있다. 할로겐 프리 난연제 (B6) 로는, 인 원소를 포함하는 인계 난연제를 바람직하게 사용할 수 있고, 보다 구체적으로는, 적린계 난연제, 인산에스테르계 난연제, 인산아미드계 난연제, (폴리)인산염계 난연제, 포스파젠계 난연제, 포스핀계 난연제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 포스핀계 난연제가 바람직하다.
- [0279] 포스핀계 난연제로는, 예를 들어, 모노포스핀산염, 디포스핀산염을 들 수 있다 (이하, 양자를 총칭하여 「포스핀산염」이라고 약칭하는 경우가 있다).
- [0280] 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0281] 모노포스핀산염으로는, 예를 들어, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.
- [0282] [화학식 1]
- $$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1 - \text{P} - \text{O} \\ | \\ \text{R}^2 \end{array} \right]^{-} \text{M}^{m+} \quad (1)$$
- [0283]
- [0284] 디포스핀산염으로는, 예를 들어, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0285] [화학식 2]



[0286]

[0287] 일반식 (1) 및 (2) 에 있어서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기 또는 탄소수 7 ~ 20 의 아릴알킬기를 나타낸다. R<sup>5</sup> 는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기, 탄소수 7 ~ 20 의 알킬아릴렌기 또는 탄소수 7 ~ 20 의 아릴알킬렌기를 나타낸다. M 은, 칼슘 (이온), 마그네슘 (이온), 알루미늄 (이온) 또는 아연 (이온) 을 나타낸다. m 은 2 또는 3 이고, n 은 1 또는 3 이고, x 는 1 또는 2 이다.

[0288] 상기의 알킬기로는, 직사슬 또는 분기형의 포화 지방족기를 들 수 있다. 상기의 아릴기는, 무치환 또는 여러 가지 치환기로 치환되어 있어도 되고, 예를 들어 페닐기, 벤질기, o-톨루일기, 2,3-자일릴기 등을 들 수 있다.

[0289] 상기의 포스핀산염은, 유럽 특허출원공개 제699708호나 일본 공개특허공보 평8-73720호 등에 기재되어 있는 바와 같이, 포스핀산과 금속 탄산염, 금속 수산화물, 금속 산화물 등의 금속 성분을 사용하여, 수용액 중에서 제조할 수 있다. 이들은 통상은 모노머성 화합물이지만, 반응 조건에 의존하여, 환경에 따라서는 축합도가 1 ~ 3 인 폴리머성 포스핀산염이 포함되는 경우도 있다.

[0290] 포스핀산염을 구성하는 모노포스핀산 및 디포스핀산으로는, 예를 들어 디메틸포스핀산, 에틸메틸포스핀산, 디에틸포스핀산, 메틸-n-프로필포스핀산, 메탄디(메틸포스핀산), 벤젠-1,4-디(메틸포스핀산), 메틸페닐포스핀산, 디페닐포스핀산 등을 들 수 있다.

[0291] 포스핀산염을 구성하는 금속 성분으로는, 예를 들어 칼슘 이온, 마그네슘 이온, 알루미늄 이온, 아연 이온 등을 들 수 있다.

[0292] 구체적인 포스핀산염으로는, 예를 들어, 디메틸포스핀산칼슘, 디메틸포스핀산마그네슘, 디메틸포스핀산알루미늄, 디메틸포스핀산아연, 에틸메틸포스핀산칼슘, 에틸메틸포스핀산마그네슘, 에틸메틸포스핀산알루미늄, 에틸메틸포스핀산아연, 디에틸포스핀산칼슘, 디에틸포스핀산마그네슘, 디에틸포스핀산알루미늄, 디에틸포스핀산아연, 메틸-n-프로필포스핀산칼슘, 메틸-n-프로필포스핀산마그네슘, 메틸-n-프로필포스핀산알루미늄, 메틸-n-프로필포스핀산아연, 메틸렌비스(메틸포스핀산)칼슘, 메틸렌비스(메틸포스핀산)마그네슘, 메틸렌비스(메틸포스핀산)알루미늄, 메틸렌비스(메틸포스핀산)아연, 페닐렌-1,4-비스(메틸포스핀산)칼슘, 페닐렌-1,4-비스(메틸포스핀산)마그네슘, 페닐렌-1,4-비스(메틸포스핀산)알루미늄, 페닐렌-1,4-비스(메틸포스핀산)아연, 메틸페닐포스핀산칼슘, 메틸페닐포스핀산마그네슘, 메틸페닐포스핀산알루미늄, 메틸페닐포스핀산아연, 디페닐포스핀산칼슘, 디페닐포스핀산마그네슘, 디페닐포스핀산알루미늄, 디페닐포스핀산아연 등을 들 수 있다.

[0293] 그 중에서도, 얻어지는 폴리아미드 조성물의 난연성, 전기 특성이나, 포스핀산염의 입수 용이성의 관점에서, 디메틸포스핀산칼슘, 디메틸포스핀산알루미늄, 디메틸포스핀산아연, 에틸메틸포스핀산칼슘, 에틸메틸포스핀산알루미늄, 에틸메틸포스핀산아연, 디에틸포스핀산칼슘, 디에틸포스핀산알루미늄, 디에틸포스핀산아연이 바람직하다. 이들 포스핀산염은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0294] 포스핀산염으로는, 폴리아미드 조성물 및 그것으로 이루어지는 성형품의 기계적 물성 (인성 및 강성 등), 그리고 성형품 외관의 면에서, 포스핀산염의 평균 입경이 100 μm 이하가 되도록 분쇄된 분말을 사용하는 것이 바람직하고, 50 μm 이하가 되도록 분쇄된 분말을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 평균 입경이 예를 들어 0.5 ~ 20 μm 정도의 분말상의 포스핀산염을 사용하면, 난연성이 우수한 폴리아미드 조성물을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 성형품의 강성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0295] 또한, 본 명세서에 있어서, 평균 입경이란, 레이저 회절식 입도 분포 장치로 측정된 값이다.

[0296] 포스핀산염은, 반드시 완전하게 순수할 필요는 없고, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 미반응물 혹은 부생성물을 함유하고 있어도 된다.

[0297] 할로겐 프리 난연제 (B6) 의 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 5 질량부 이상인 것이

바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 25 질량부 이상인 것이 더욱더 바람직하다. 또, 할로겐 프리 난연제 (B6) 의 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 100 질량부 이하인 것이 바람직하고, 75 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 70 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50 질량부 이하인 것이 더욱더 바람직하고, 30 질량부 이하인 것이 더욱더 바람직하다.

[0298] 할로겐 프리 난연제 (B6) 의 함유량이 상기 하한 이상임으로써, 난연성이 우수한 폴리아미드 조성물을 얻을 수 있다. 또, 할로겐 프리 난연제 (B6) 의 함유량이 상기 상한 이하임으로써, 용융 혼련시의 분해 가스의 발생, 성형 가공시의 유동성 (특히, 박육 유동성) 의 저하나 성형 금형에 대한 오염성 물질의 부착을 억제할 수 있고, 또한, 기계적 물성이나 성형품 외관의 저하도 억제할 수 있다. 복수 종의 할로겐 프리 난연제 (B6) 를 사용하는 경우에는, 그들의 합계량이 상기 범위에 들어가면 된다.

[0299] 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A) 및 할로겐 프리 난연제 (B6) 의 합계 함유량은, 50 질량% 이상이 보다 바람직하고, 55 질량% 이상이 더욱 바람직하다. 또, 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A) 및 할로겐 프리 난연제 (B6) 의 합계 함유량은, 100 질량% 여도 되지만, 필요에 따라 첨가되는 후술하는 충전제 (C) 및 그 밖의 첨가제의 첨가량을 고려하여 100 질량% 미만이 바람직하고, 90 질량% 이하, 80 질량% 이하로 할 수도 있다.

[0300] 본 발명자들의 검토에 의하면, 폴리아미드 조성물을 구성하는 폴리아미드에 관하여, 폴리아미드를 구성하는 디카르복실산 단위의 40 몰% 초과가 나프탈렌디카르복실산 단위인 경우, 폴리아미드를 구성하는 디카르복실산 단위의 40 몰% 초과가 테레프탈산 단위인 경우에 비교하여, 할로겐 프리 난연제와 폴리아미드의 조합에 의해, 난연성이 보다 향상되는 경향을 나타내는 것이 판명되었다. 이 경향은, 폴리아미드를 구성하는 디아민 단위에 있어서의, 직사슬 지방족 디아민 단위와 분기 지방족 디아민 단위의 비율에 관계없이 나타나는 것도 판명되었다. 따라서, 예를 들어, 반방향족 폴리아미드의 특정한 물성의 중요성만이 요구되는 용도를 상정하여, 디아민 단위에 있어서의, 분기형 지방족 디아민 단위의 비율이, 직사슬형 지방족 디아민 단위의 비율보다 큰 폴리아미드와, 할로겐 프리 난연제를 사용하여 폴리아미드 조성물을 제조한 경우, 상기 특정한 물성과 난연성을 양립한 폴리아미드 조성물로 할 수 있을 가능성이 있다.

[0301] [충전제 (C)]

[0302] 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물은 충전제 (C) 를 함유해도 된다. 충전제 (C) 를 사용함으로써, 박육에서의 난연성, 내열성, 성형성, 및 기계적 강도가 우수한 폴리아미드 조성물을 얻을 수 있다.

[0303] 충전제 (C) 로는, 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서 설명한 충전제 (C) 와 동일한 의미이다. 또, 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 충전제 (C) 의 바람직한 양태 및 그 함유량에 대해서도, 제 4 실시양태의 폴리아미드 조성물과 동일하다.

[0304] 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A), 할로겐 프리 난연제 (B6) 및 충전제 (C) 의 합계 함유량은, 90 질량% 이상이 바람직하고, 92 질량% 이상이 보다 바람직하고, 95 질량% 이상, 97 질량% 이상이어도 된다. 또, 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A), 할로겐 프리 난연제 (B6) 및 충전제 (C) 의 합계 함유량은, 100 질량% 여도 되지만, 필요에 따라 첨가되는 후술하는 그 밖의 첨가제의 첨가량을 고려하여 100 질량% 미만이 바람직하고, 99.5 질량% 이하, 99 질량% 이하로 할 수도 있다.

[0305] 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 폴리아미드 (A), 할로겐 프리 난연제 (B6) 및 충전제 (C) 의 합계 함유량이 상기 범위 내이면, 폴리아미드 조성물의 우수한 난연성 등의 물성이 발휘되기 쉽다.

[0306] [임의 성분]

[0307] 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 상기 폴리아미드 (A), 할로겐 프리 난연제 (B6), 및 필요에 따라 사용되는 충전제 (C) 이외에, 전술한 폴리올레핀 (B1), 유기계 열안정제 (B2) (예를 들어, 페놀계 열안정제, 인계 열안정제, 황계 열안정제, 아민계 열안정제), 구리 화합물 (B3) 및 난연 보조제 (D) 를 필요에 따라 포함해도 된다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0308] 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물에 있어서의, 이들 (B1), (B2), (B3) 및 (D) 의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에서 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 범위는 전술한 바와 같다. 또한, 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물에는, 우수한 난연성 및 낮은 환경 부하를 저해하지 않는 한에서, 금속 할로겐화물 (B4) 이 포함되어 있어도 된다.

[0309] 추가로, 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 그 밖의 첨가제를 필요에 따라 포함해도 된다. 그 밖의 첨

가제로는, 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물의 설명에 있어서의 「그 밖의 첨가제」와 동일한 예시를 들 수 있다. 또, 드립 방지제로서의 불소계 수지를 제외하고, 그 밖의 첨가제는 할로겐을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

- [0310] 상기 그 밖의 첨가제의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에서 특별히 한정되지 않는다.
- [0311] 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물의 바람직한 일 양태로서, 상기 (B1), (B2), (B3), (B4), (D) 및 상기 그 밖의 첨가제의 합계 함유량은, 폴리아미드 (A) 100 질량부에 대하여, 0.02 ~ 200 질량부가 바람직하고, 0.03 ~ 100 질량부가 보다 바람직하다.
- [0312] <폴리아미드 조성물의 제조 방법>
- [0313] 폴리아미드 조성물의 제조 방법에 특별히 제한은 없고, 폴리아미드 및 상기 각 성분을 균일하게 혼합할 수 있는 방법을 바람직하게 채용할 수 있다. 혼합은, 통상, 단축 압출기, 2 축 압출기, 니더, 벤버리 믹서 등을 사용하여 용융 혼련하는 방법이 바람직하게 채용된다. 용융 혼련 조건은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 폴리아미드의 용점보다 10 ~ 50 °C 정도 높은 온도 범위에서, 약 1 ~ 30 분간 용융 혼련하는 방법을 들 수 있다.
- [0314] 또, 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물을 제조하는 경우, 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 을 폴리아미드 (A) 에 함유시키는 방법으로는, 폴리아미드 (A) 의 중합 공정 중에 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 을 각각 단독으로 또는 혼합물로서 첨가하는 방법 (이하, 「제법 1」 이라고 약칭하는 경우가 있다) 이나, 용융 혼련시에 폴리아미드 (A) 와, 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 을 각각 단독으로 또는 혼합물로서 첨가하는 방법 (이하, 「제법 2」 라고 약칭하는 경우가 있다) 등을 들 수 있다.
- [0315] 구리 화합물 (B3) 및 금속 할로겐화물 (B4) 을 첨가하는 경우, 고체인 채로 첨가해도 되고, 수용액의 상태로 첨가해도 된다. 그 밖의 첨가제에 대해서도, 제법 1 또는 제법 2 와 동일한 첨가 방법을 채용할 수 있다. 제법 1 에 있어서의 「폴리아미드 (A) 의 중합 공정 중」 이란, 원료 모노머로부터 폴리아미드 (A) 의 중합 완료까지 중 어느 공정으로서, 어느 단계여도 된다. 제법 2 의 「용융 혼련」 을 실시하는 경우의 혼합은, 상기의 통상 실시되는 용융 혼련을 채용하면 된다.
- [0316] [성형품]
- [0317] (성형 방법)
- [0318] 본 발명의 폴리아미드 (A) 또는 폴리아미드 조성물로 이루어지는 성형품은, 폴리아미드 (A) 또는 폴리아미드 조성물을 사용하여, 사출 성형법, 블로우 성형법, 압출 성형법, 압축 성형법, 연신 성형법, 진공 성형법, 발포 성형법, 회전 성형법, 함침법, 레이저 소결법, 열 용해 적층법 등의 각종 성형 방법으로 성형함으로써 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리아미드 (A) 또는 폴리아미드 조성물과 다른 폴리머 등을 복합 성형하여 성형품을 얻을 수도 있다.
- [0319] (용도)
- [0320] 상기 성형품으로는, 예를 들어, 필름, 시트, 튜브, 파이프, 기어, 캠, 각종 하우징, 롤러, 임펠러, 베어링 리테이너, 스프링 홀더, 클러치 파츠, 체인 텐서너, 탱크, 휠, 커넥터, 스위치, 센서, 소켓, 콘덴서, 하드 디스크 부품, 잭, 퓨즈 홀더, 릴레이, 코일 보빈, 저항기, IC 하우징, LED 리플렉터 등을 들 수 있다.
- [0321] 특히, 본 발명의 폴리아미드 (A) 또는 폴리아미드 조성물은, 고온 특성, 내약품성이 요구되는 사출 성형 부재, 내열 필름, 각종 약제/약액 수송용 튜브, 인테이크 파이프, 블로우 바이 튜브, 3D 프린터용 기재 등으로서 바람직하고, 또, 높은 내열성·내약품성이 요구되는 자동차 용도의 성형품, 예를 들어, 자동차의 내외장 부품, 엔진 룸 내의 부품, 냉각계 부품, 슬라이딩 부품, 전장 부품 등에 바람직하게 사용할 수 있다. 게다가, 본 발명의 폴리아미드 (A) 또는 폴리아미드 조성물은, 전기 부품·전자 부품이나, 표면 실장 공정에 대응하는 내열성이 요구되는 성형품으로 할 수 있다. 이와 같은 성형품은, 전기 부품·전자 부품이나, 표면 실장형의 커넥터, 소켓, 카메라 모듈, 전원 부품, 스위치, 센서, 콘덴서 좌판, 하드 디스크 부품, 릴레이, 저항기, 퓨즈 홀더, 코일 보빈, IC 하우징 등의 표면 실장 부품 등에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0322] 실시예
- [0323] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

- [0324] 실시예 및 비교예에 있어서의 각 평가는, 이하에 나타내는 방법에 따라서 실시하였다.
- [0325] · 고유 점도
- [0326] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 4 에서 얻어진 폴리아미드 (시료) 에 대하여, 농황산을 용매로 하고, 농도 0.2 g/dl, 온도 30 ℃ 에서의 고유 점도 (dl/g) 를 하기 관계식으로부터 구하였다.
- [0327]  $n_{inh} = [\ln(t_1/t_0)]/c$
- [0328] 상기 관계식 중,  $n_{inh}$  는 고유 점도 (dl/g) 를 나타내고,  $t_0$  은 용매 (농황산) 의 유하 시간 (초) 을 나타내고,  $t_1$  은 시료 용액의 유하 시간 (초) 을 나타내고,  $c$  는 시료 용액 중의 시료의 농도 (g/dl) (즉, 0.2 g/dl) 를 나타낸다.
- [0329] · 용점 및 유리 전이 온도
- [0330] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 4 에서 얻어진 폴리아미드의 용점 및 유리 전이 온도는, (주) 히타치 하이테크 사이언스 제조의 시차 주사 열량 분석 장치 「DSC7020」 을 사용하여 측정하였다.
- [0331] 용점은, ISO11357-3 (2011년 제 2 판) 에 준거하여 측정을 실시하였다. 구체적으로는, 질소 분위기하에서, 30 ℃ 로부터 340 ℃ 로 10 ℃/분의 속도로 시료 (폴리아미드) 를 가열하고, 340 ℃ 에서 5 분간 유지하여 시료를 완전하게 용해시킨 후, 10 ℃/분의 속도로 50 ℃ 까지 냉각하고 50 ℃ 에서 5 분간 유지하였다. 다시 10 ℃/분의 속도로 340 ℃ 까지 승온했을 때에 나타나는 용해 피크의 피크 온도를 용점 (℃) 으로 하고, 용해 피크가 복수 있는 경우에는 가장 고온측의 용해 피크의 피크 온도를 용점 (℃) 으로 하였다.
- [0332] 유리 전이 온도 (℃) 는, ISO11357-2 (2013년 제 2 판) 에 준거하여 측정을 실시하였다. 구체적으로는, 질소 분위기하에서, 30 ℃ 로부터 340 ℃ 로 20 ℃/분의 속도로 시료 (폴리아미드) 를 가열하고, 340 ℃ 에서 5 분간 유지하여 시료를 완전하게 용해시킨 후, 20 ℃/분의 속도로 50 ℃ 까지 냉각하고 50 ℃ 에서 5 분간 유지하였다. 다시 20 ℃/분의 속도로 200 ℃ 까지 승온했을 때에 나타나는 변곡점의 온도를 유리 전이 온도 (℃) 로 하였다.
- [0333] 《시험편의 제작》
- [0334] 스미토모 중기계 공업 (주) 제조의 사출 성형기 (형체력 : 100 톤, 스크루 직경 :  $\phi 32$  mm) 를 사용하고, 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 4 에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 ℃ 높은 실린더 온도로 하고, 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1, 2 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 160 ℃ 의 조건하에서, 비교예 3 및 4 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 140 ℃ 의 조건하에서, T 러너 금형을 사용하여 폴리아미드 조성물을 성형하고, 다목적 시험편 타입 A1 (JIS K7139 에 기재된 덤벨형의 시험편 ; 4 mm 두께, 전체 길이 170 mm, 평행부 길이 80 mm, 평행부 폭 10 mm) 을 제작하였다.
- [0335] · 부동액 침지 후의 중량 증가율
- [0336] 상기의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 칭량하고, 이어서 부동액 (토요타 자동차 (주) 제조 「슈퍼 롱 라이프 쿨런트」 (핑크) 를 2 배 희석한 수용액) 중에 침지하고, 130 ℃, 500 시간 침지 처리한 후, 다시 칭량함으로써 중량 증가량을 구하고, 이것을 침지 전의 중량으로 나눔으로써, 부동액 침지 후의 중량 증가율 (%) 을 구하였다.
- [0337] · 인장 강도 유지율
- [0338] 상기의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, ISO527-1 (2012년 제 2 판) 에 따라서 23 ℃ 에서 인장 시험을 실시하고, 이하의 식 (1) 로부터 인장 파단 강도를 산출하였다. 이 값을 초기의 인장 파단 강도 (a) 로 하였다.
- [0339] 인장 파단 강도 (MPa) = 파단점 응력 (N)/시험편 단면적 (mm<sup>2</sup>) (1)
- [0340] 상기의 방법으로 제작한 시험편을, 내압 용기 중에서 부동액 (토요타 자동차 (주) 제조 「슈퍼 롱 라이프 쿨런트」 (핑크) 를 2 배 희석한 수용액) 중에 침지하고, 그 내압 용기를 130 ℃ 로 설정한 항온조 (미타 산업 (주) 제조 「DE-303」) 중에 500 시간 정치하였다. 500 시간 후, 항온조로부터 꺼낸 시험편에 대하여 상기와 동일한 방법으로 인장 시험을 실시하고, 가열 후의 시험편의 인장 파단 강도 (b) 를 측정하였다.

- [0341] 이하의 식 (2) 로부터 인장 강도 유지율을 구하고, 장기 내열·내약품성을 평가하였다.
- [0342] 인장 강도 유지율 (%) =  $\{(b)/(a)\} \times 100$  (2)
- [0343] · 인장 파단 강도 및 굽힘 강도
- [0344] 상기의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하고, 인장 파단 강도에 대해서는 ISO527-1 (2012년 제 2 판) 에 준거하고, 또, 굽힘 강도에 대해서는 ISO178 (2001년 제 4 판) 에 준거하여, 오토그래프 ((주) 시마즈 제작소 제조) 를 사용하여, 23 °C 에 있어서의 인장 파단 강도 (MPa) 및 굽힘 강도 (MPa) 를 각각 측정하였다.
- [0345] · 열 변형 온도
- [0346] 상기의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 로부터 절삭하여 시험편 (4 mm 두께, 전체 길이 80 mm, 폭 10 mm) 을 제작하고, (주) 도요 정기 제작소 제조의 HDT 테스터 「S-3M」 을 사용하여, ISO75 (2013년 제 3 판) 에 준거하여 열 변형 온도 (°C) 를 측정하였다.
- [0347] · 흡수율
- [0348] 상기의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 칭량하였다. 이어서 수중에 침지하고, 23 °C, 168 시간 침지 처리한 후, 다시 칭량함으로써 중량 증가량을 구하고, 이것을 침지 전의 중량으로 나눔으로써, 흡수율 (%) 을 구하였다.
- [0349] 《필름의 제작》
- [0350] (주) 도요 정기 제작소 제조의 라보 플라스틱밀 (φ20 mm, L/D = 25, 폴 플라이트 스크루) 을 사용하고, 실시 예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 4 에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도 및 다이 온도에서, T 다이 (폭 150 mm, 립 폭 0.4 mm) 를 사용하여 두께 200 μm ± 20 μm 의 필름을 제작하였다.
- [0351] · 저장 탄성률 및 손실 정점 (α 완화 온도)
- [0352] 상기의 방법으로 제작한 필름으로부터 MD 방향을 길이축으로 하여, 길이 40 mm, 폭 10 mm 의 단축상 시험편을 잘라내고, (주) 히타치 하이테크 사이언스 제조 「EXSTAR DMS6100」 을 사용하여, ISO6721 : 1994 에 준거하여, 인장 모드, 질소 기류하, 3 °C/분의 승온 속도, 10.0 Hz 로 측정하고, 23 °C 및 150 °C 에 있어서의 저장 탄성률 (GPa) 을 구하였다. 또, 손실 정점의 피크 온도 (°C) 를 α 완화 온도 (°C) 로서 구하였다.
- [0353] [실시예 1]
- [0354] (1) 반방향족 폴리아미드 (PA9N-1) 의 제조
- [0355] 2,6-나프탈렌디카르복실산 9110.2 g (42.14 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 4/96 (몰비)] 6853.7 g (43.30 몰), 벤조산 210.0 g (1.72 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.2 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 및 증류수 8.3 리터를 내용적 40 리터의 오토클레이브에 넣고, 질소 치환하였다. 100 °C 에서 30 분간 교반하고, 2 시간에 걸쳐 오토클레이브 내부의 온도를 220 °C 로 승온하였다. 이 때, 오토클레이브 내부의 압력은 2 MPa 까지 승압하였다. 그대로 5 시간, 압력을 2 MPa 로 유지하면서 가열을 계속하고, 수증기를 서서히 빼내고 반응시켰다. 다음으로, 30 분에 걸쳐 압력을 1.3 MPa 까지 낮추고, 추가로 1 시간 반응시켜, 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머를, 100 °C, 감압하에서 12 시간 건조시키고, 2 mm 이하의 입경까지 분쇄하였다. 이것을 230 °C, 13 Pa (0.1 mmHg) 로 10 시간 고상 중합하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N-1」 이라고 약칭한다.
- [0356] (2) 폴리아미드 조성물의 제조
- [0357] 상기 PA9N-1 과, 하기에 나타내는 다른 성분 (산화 방지제, 활제, 및 결정 핵제) 을 사용하여, 표 1 에 나타내는 비율로 미리 혼합하고, 2 축 압출기 (토시바 기계 (주) 제조 「TEM-26SS」) 의 상류부 공급구에 일괄 투입하였다. 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도에서 용융 혼련하여 압출하고, 냉각 및 절단하여 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 제조하였다.
- [0358] [실시예 2]
- [0359] (1) 반방향족 폴리아미드 (PA9N-2) 의 제조

- [0360] 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 비율이 [전자/후자 = 15/85 (몰비)] 인 혼합물을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N-2」 라고 약칭한다.
- [0361] (2) 폴리아미드 조성물의 제조
- [0362] 폴리아미드로서 상기 PA9N-2 를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 제조하였다.
- [0363] [실시예 3]
- [0364] (1) 반방향족 폴리아미드 (PA9N-3) 의 제조
- [0365] 원료로서 2,6-나프탈렌디카르복실산 5296.7 g (24.50 몰), 1,6-헥산디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 20/80 (몰비)] 3772.8 g (25.18 몰), 벤조산 122.1 g (1.00 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 9.2 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 및 증류수 4.1 리터를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N-3」 이라고 약칭한다.
- [0366] (2) 폴리아미드 조성물의 제조
- [0367] 폴리아미드로서 상기 PA9N-3 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 제조하였다.
- [0368] [비교예 1]
- [0369] (1) 반방향족 폴리아미드 (PA9N-4) 의 제조
- [0370] 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 비율이 [전자/후자 = 50/50 (몰비)] 인 혼합물을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N-4」 라고 약칭한다.
- [0371] (2) 폴리아미드 조성물의 제조
- [0372] 폴리아미드로서 상기 PA9N-4 를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 제조하였다.
- [0373] [비교예 2]
- [0374] (1) 반방향족 폴리아미드 (PA9N-5) 의 제조
- [0375] 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 비율이 [전자/후자 = 85/15 (몰비)] 인 혼합물을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N-5」 라고 약칭한다.
- [0376] (2) 폴리아미드 조성물의 제조
- [0377] 폴리아미드로서 상기 PA9N-5 를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 제조하였다.
- [0378] [비교예 3]
- [0379] (1) 반방향족 폴리아미드 (PA9T-1) 의 제조
- [0380] 테레프탈산 8190.7 g (49.30 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 4/96 (몰비)] 7969.4 g (50.35 몰), 벤조산 171.0 g (1.40 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.3 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 및 증류수 5.5 리터를 내용적 40 리터의 오토클레이브에 넣고, 이후는 실시예 1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9T-1」 이라고 약칭한다.
- [0381] (2) 폴리아미드 조성물의 제조
- [0382] 폴리아미드로서 상기 PA9T-1 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 제조하였다.
- [0383] [비교예 4]
- [0384] (1) 반방향족 폴리아미드 (PA9T-2) 의 제조
- [0385] 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 비율이 [전자/후자 = 80/20 (몰비)] 인 혼합물을 사용한 것 이외에

는 비교예 3 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9T-2」 라고 약칭한다.

[0386]

(2) 폴리아미드 조성물의 제조

[0387]

폴리아미드로서 상기 PA9T-2 를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 제조하였다.

[0388]

《다른 성분》

[0389]

· 산화 방지제

[0390]

「SUMILIZER GA-80」, 스미토모 화학 (주) 제조

[0391]

· 활제

[0392]

「LICOWAX OP」, 클라리안트 케미컬즈 제조

[0393]

· 결정 핵제

[0394]

「TALC ML112」, 후지 탭크 (주) 제조

**표 1**

	단위	분율
폴리아미드	질량부	100
산화 방지제 SUMILIZER GA-80	질량부	0.2
활제 LICOWAX OP	질량부	0.2
결정 핵제 TALC ML112	질량부	0.1

[0395]

[0396]

상기 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 4 에 있어서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하여, 전술한 각종 물성 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0397]

또한, 표 2 중, C9DA 는 1,9-노난디아민 단위를 나타내고, MC8DA 는 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위를 나타낸다.

표 2

단위	실시에			비교예				
	1	2	3	1	2	3	4	
폴리아미드 조성물	사용 폴리아미드	PA9N-1	PA9N-2	PA9N-3	PA9N-4	PA9N-5	PA9T-1	
	디아민 성분	C9DA/MC8DA (4/96)	C9DA/MC8DA (15/85)	C6DA/MC8DA (20/80)	C9DA/MC8DA (60/90)	C9DA/MC8DA (85/15)	C9DA/MC8DA (4/96)	C9DA/MC8DA (80/20)
폴리아미드 조성물	말단 분자량 함유량 (디아민에 대하여)	3.8	3.6	3.8	3.7	3.8	2.7	
	고유 점도	0.90	0.91	0.94	0.91	0.83	1.00	
	응점	317	314	297	281	294	283	
	유리 전이 온도	140	140	140	136	136	123	
성형물 특성	내약품성 (중량 증가율) (130°C, 500시간)	2.31	2.49	3.37	2.87	2.87	4.54	
	내약품성 (인장 강도 유지율) (130°C, 500시간)	99	82	84	75	45	41	
	인장 파단 강도	93	112	90	105	71	87	
	굽힘 강도	128	131	142	121	119	136	
성형물 특성	열 변형 온도	153	148	144	147	139	125	
	흡수율 (23°C, 168시간)	0.25	0.27	0.29	0.29	0.33	0.37	
	저장 탄성률	23°C	3.0	3.7	3.3	2.9	2.8	3.1
		150°C	1.8	2.1	1.9	1.4	1.4	1.0
α 완화 온도	166	160	162	160	160	148	143	

[0398]

[0399]

표 2로부터, 실시예 1 ~ 3의 폴리아미드 조성물은, 비교예 1 ~ 4에 비교하여, 부동액 침지 후의 중량 증가율이 낮고, 또한 부동액 침지 후의 인장 강도 유지율도 우수한 것을 알 수 있다. 이러한 점에서, 본 발명의 폴리아미드 및 그것을 함유하는 폴리아미드 조성물은 내약품성 (특히 장기 내열·내약품성)이 우수한 것을 알 수 있다.

[0400]

또, 실시예 1 ~ 3의 폴리아미드 조성물은, 인장 파단 강도, 굽힘 강도, 열 변형 온도, 흡수율, 및 저장 탄성률의 각 평가 결과가 모두 우수하고, 고온 강도, 역화 특성, 내열성, 저흡수성이 우수하고, 이들의 종합적인 밸런스 면에서 비교예 1 ~ 4보다 우수한 것을 알 수 있다.

[0401]

특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, 측사슬을 갖는 지방족 디아민을 사용하면, 얻어지는 폴리아미드의 결정성이 저하되는 것이 알려져 있고, 내열성, 내약품성 등의 면에서 바람직하지 않다. 이에 대하여 본 발명의 폴리아미드는, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 분기형 지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 갖는 특정한 구성을 가짐으로써, 내약품성이 더욱 향상되고, 게다가 고온 강도,

역학 특성, 내열성, 저흡수성도 향상되어, 내약품성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수한 것이 된다.

- [0402] [실시예 4 및 비교예 5 ~ 7]
- [0403] 디카르복실산으로서 2,6-나프탈렌디카르복실산을 사용하고, 디아민으로서 1,9-노난디아민 및 2-메틸-1,8-옥탄디아민을 표 3 에 나타내는 몰비가 되도록 사용하여 제조한 폴리아미드의 융점 및 유리 전이 온도를, 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2 에서 얻어진 폴리아미드의 융점 및 유리 전이 온도와 함께 표 3 에 나타낸다.
- [0404] 또, 도 1 로서, 디아민 단위에 있어서의 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위의 함유 비율 (몰%) 에 대한 폴리아미드의 융점 (°C) 을 플롯한 그래프를 작성하였다.
- [0405] 또한, 실시예 4 및 비교예 5 ~ 7 의 폴리아미드의 제조 방법은, 실시예 1 과 동일하게 실시하고, 융점 및 유리 전이 온도의 측정도 상기와 동일하게 하였다.
- [0406] 표 3 중, 2,6-NDA 는 2,6-나프탈렌디카르복실산 단위를 나타내고, C9DA 는 1,9-노난디아민 단위를 나타내고, MC8DA 는 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위를 나타낸다.

표 3

	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 4	비교예 1	비교예 5	비교예 2	비교예 6	비교예 7
디카르복실산 단위	-	2.6-NDA C9DA/MC8DA (4/96)	2.6-NDA C9DA/MC8DA (15/85)	2.6-NDA C9DA/MC8DA (30/70)	2.6-NDA C9DA/MC8DA (50/50)	2.6-NDA C9DA/MC8DA (70/30)	2.6-NDA C9DA/MC8DA (85/15)	2.6-NDA C9DA/MC8DA (92/8)	2.6-NDA C9DA/MC8DA (100/0)
디아민 단위 (몰비)		317	314	297	281	286	294	298	312
융점	°C	140	140	138	136	137	136	136	136
유리 전이 온도	°C								

[0407]

[0408] [제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물]

[0409] 다음으로, 제 1 실시양태의 폴리아미드 조성물을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 폴리아미드 조성물은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0410] 제조예, 실시예, 및 비교예에 있어서의 각 평가는, 이하에 나타내는 방법에 따라서 실시하였다.

[0411] · 고유 점도

[0412] 제조예 1-1 ~ 1-5 에서 얻어진 폴리아미드 (시료) 의 고유 점도는, 전술한 산출 방법과 동일하게 구하였다.

[0413] · 융점 및 유리 전이 온도

[0414] 제조예 1-1 ~ 1-5 에서 얻어진 폴리아미드의 융점 및 유리 전이 온도는, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.

- [0415] 《시험편의 제작 2》
- [0416] 스미토모 증기계 공업 (주) 제조의 사출 성형기 (형체력 : 100 톤, 스크루 직경 :  $\phi 32$  mm) 를 사용하고, 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도로 하고, 실시예 5 ~ 8 및 비교예 8, 9 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 160 °C 의 조건하에서, 비교예 10, 11 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 140 °C 의 조건하에서, T 러너 금형을 사용하여 폴리아미드 조성물을 성형하고, 다목적 시험편 타입 A1 (JIS K7139 에 기재된 덤벨형의 시험편 ; 4 mm 두께, 전체 길이 170 mm, 평행부 길이 80 mm, 평행부 폭 10 mm) 을 제작하였다.
- [0417] · 내약품성 (부동액 침지 후의 중량 증가율)
- [0418] 상기 시험편의 제작 2 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법 (130 °C, 500 시간 침지 처리) 과 동일하게 구하였다.
- [0419] · 내약품성 (인장 강도 유지율)
- [0420] 상기 시험편의 제작 2 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법 (130 °C, 500 시간 침지 처리) 과 동일하게 구하였다.
- [0421] · 내충격성
- [0422] 상기 시험편의 제작 2 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 로부터 절삭하여 시험편 (4 mm 두께, 전체 길이 80 mm, 폭 10 mm, 노치 형성) 을 제작하고, ISO179-1 (2010년 제 2 판) 에 준하여, 샤르피 충격 시험기 ((주) 도요 정기 제작소 제조) 를 사용하여, 23 °C 및 -40 °C 에 있어서의 노치 형성 샤르피 충격값을 측정하고 내충격성 (kJ/m<sup>2</sup>) 을 평가하였다.
- [0423] · 열 변형 온도
- [0424] 상기 시험편의 제작 2 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법 과 동일하게 구하였다.
- [0425] · 인장 파단 강도
- [0426] 상기 시험편의 제작 2 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법 과 동일하게 구하였다.
- [0427] · 인장 파단 변형
- [0428] 상기 시험편의 제작 2 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, ISO527-1 (2012년 제 2 판) 에 따라서, 23 °C 에 있어서의 인장 파단 변형 (%) 을 측정하였다.
- [0429] · 흡수율
- [0430] 상기 시험편의 제작 2 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법 과 동일하게 구하였다.
- [0431] 실시예 및 비교예에 있어서의 폴리아미드 조성물을 조제하기 위해 사용한 각 성분을 나타낸다.
- [0432] 《폴리아미드》
- [0433] [제조예 1-1]
- [0434] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N1-1) 의 제조
- [0435] 2,6-나프탈렌디카르복실산 9611.8 g (44.46 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 4/96 (몰비)] 7158.2 g (45.23 몰), 벤조산 131.9 g (1.08 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.9 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 및 증류수 7.3 리터를 내용적 40 리터의 오토클레이브에 넣고, 질소 치환하였다. 100 °C 에서 30 분간 교반하고, 2 시간에 걸쳐 오토클레이브 내부의 온도를 220 °C 로 승온하였다. 이 때, 오토클레이브 내부의 압력은 2 MPa 까지 승압하였다. 그대로 5 시간, 압력을 2 MPa 로 유지하면서 가열을 계속하고, 수증기를 서서히 빼내고 반응시켰다. 다음으로, 30 분에 걸쳐 압력을 1.3 MPa 까지 낮추고, 추가로 1 시간 반응시켜, 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머를, 100 °C, 감압하에서 12 시간 건조시키고, 2 mm 이하의 입경까지 분쇄하였다. 이것을 230 °C, 13 Pa (0.1 mmHg) 로 10 시간 고상 중합하여 폴리

아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N1-1」이라고 약칭한다.

- [0436] [제조예 1-2]
- [0437] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N1-1B) 의 제조
- [0438] 원료로서 2,6-나프탈렌디카르복실산 9175.3 g (42.44 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 4/96 (몰비)] 6853.7 g (43.30 몰), 벤조산 136.5 g (1.12 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.2 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 을 사용한 것 이외에는 제조예 1-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N1-1B」라고 약칭한다.
- [0439] [제조예 1-3]
- [0440] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N1-2) 의 제조
- [0441] 원료로서 2,6-나프탈렌디카르복실산 9110.2 g (42.14 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 15/85 (몰비)] 6853.7 g (43.30 몰), 벤조산 210.0 g (1.72 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.2 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 을 사용한 것 이외에는 제조예 1-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N1-2」라고 약칭한다.
- [0442] [제조예 1-4]
- [0443] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N1-3) 의 제조
- [0444] 원료로서 2,6-나프탈렌디카르복실산 9379.2 g (43.38 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 85/15 (몰비)] 6999.1 g (44.22 몰), 벤조산 150.5 g (1.23 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.5 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 을 사용한 것 이외에는 제조예 1-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N1-3」이라고 약칭한다.
- [0445] [제조예 1-5]
- [0446] · 반방향족 폴리아미드 (PA9T1-1) 의 제조
- [0447] 원료로서 테레프탈산 8190.7 g (49.30 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 80/20 (몰비)] 7969.4 g (50.35 몰), 벤조산 171.0 g (1.40 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.3 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 을 사용한 것 이외에는 제조예 1-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9T1-1」이라고 약칭한다.
- [0448] 《폴리올레핀》
- [0449] · 변성 중합체 (EPR)
- [0450] 「타프마 MP0620」, 미즈이 화학 (주) 제조, 에틸렌-프로필렌 공중합체를 무수 말레산으로 변성한 변성 중합체
- [0451] · 변성 중합체 (SEBS)
- [0452] 「타프텍 M1943」, 아사히 화성 (주) 제조, 스티렌-에틸렌-부틸렌 공중합체를 무수 말레산으로 변성한 변성 중합체
- [0453] 《그 밖의 첨가제》
- [0454] · 산화 방지제 (1)
- [0455] 「KG HS01-P」, PolyAd Services 제조
- [0456] · 산화 방지제 (2)
- [0457] 「SUMILIZER GA-80」, 스미토모 화학 (주) 제조
- [0458] · 활제
- [0459] 「LICOWAX OP」, 클라리안트 케미컬즈 제조
- [0460] · 결정 핵제
- [0461] 「TALC ML112」, 후지 텔크 (주) 제조

- [0462] · 착색제
- [0463] 카본 블랙 「#980B」, 미즈비시 케미컬 (주) 제조
- [0464] [실시예 5 ~ 8 및 비교예 8 ~ 11]
- [0465] 각 성분을 표 4 에 나타내는 비율로 미리 혼합하고, 2 축 압출기 (토시바 기계 (주) 제조 「TEM-26SS」) 의 상류부 공급구에 일괄 투입하였다. 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도에서 용융 혼련하여 압출하고, 냉각 및 절단하여 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 제조하였다.
- [0466] 상기 실시예 5 ~ 8 및 비교예 8 ~ 11 에 있어서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하여, 전술한 각종 물성 평가 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0467] 또한, 표 4 중, C9DA 는 1,9-노난디아민 단위를 나타내고, MC8DA 는 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위를 나타낸다.

표 4

	단위	실시예					비교예					
		5	6	7	8	8	9	10	11			
폴리아미드 조성물	PA9N1-1 (C9DA/MC8DA =4/96)	100	100									
	PA9N1-1B (C9DA/MC8DA =4/96)			100		100						
	PA9N1-2 (C9DA/MC8DA =15/85)						100					
	PA9N1-3 (C9DA/MC8DA =85/15)							100				
	PA9T1-1 (C9DA/MC8DA =80/20)								100			
	변성 중합체 (EPR)	5.3	25.0		5.3					100	100	100
	변성 중합체 (SEBS)			5.3						5.3	5.3	25.0
	산화 방지제 (1)	0.8	0.8	0.8	0.8					0.8	0.8	0.8
	산화 방지제 (2)								0.2			
	활제	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
폴리아미드 조성물의 물성 평가	결정 핵제	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	착색제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	용점	°C	317	317	317	314	317	294	300	300	300	300
	유리 전이 온도	°C	140	140	140	140	140	140	140	140	120	120
	고유 점도	dl/g	1.13	1.13	1.23	1.05	1.23	1.22	1.2	1.2	1.2	1.2
	내약품성 (중량 증가율) (130°C, 500시간)	%	2.8	3.4	3.0	2.9	2.7	3.3	5.1	5.2	5.2	5.2
	내약품성 (인장 강도 유지율) (130°C, 500시간)	%	76	80	81	73	88	73	67	60	60	60
	내충격성 (23°C)	kJ/m <sup>2</sup>	9.3	47.9	10.2	7.9	3.4	10.5	9.0	65.0	65.0	65.0
	내충격성 (-40°C)	kJ/m <sup>2</sup>	5.7	16.3	7.9	4.8	3.7	7.6	8.0	17.0	17.0	17.0
	열 변형 온도	°C	151	144	144	145	156	140	120	110	110	110
인장 파단 강도	MPa	95	59	95	94	99	96	82	50	50	50	
인장 파단 변형	%	17	41	18	14	8	24	12	20	20	20	
흡수율 (23°C, 168 시간)	%	0.26	0.29	0.26	0.27	0.27	0.31	0.35	0.36	0.36	0.36	

[0468]

- [0469] 표 4 로부터, 실시예 5 ~ 8 의 폴리아미드 조성물은, 우수한 내충격성, 내열성, 및 내약품성을 겸비함과 함께, 역학 특성 및 저흡수성도 우수한 것을 알 수 있다.
- [0470] 특허문헌 1 에 기재되어 있는 바와 같이, 측사슬을 갖는 지방족 디아민을 사용하면, 얻어지는 폴리아미드의 결정성이 저하되는 것이 알려져 있고, 내열성, 내약품성 등의 면에서 바람직하지 않다. 이에 대하여 제 1 실시형태의 폴리아미드 조성물은, 그것에 포함되는 폴리아미드 (A) 가, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 분기형 지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 갖는 특정한 구성을 가짐으로써, 내약품성이 더욱 향상되고, 게다가 내충격성, 내열성, 역학 특성, 저흡수성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수한 것이 된다.
- [0471] [제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물]
- [0472] 다음으로, 제 2 실시양태의 폴리아미드 조성물을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 폴리아미드 조성물은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0473] 제조예, 실시예, 및 비교예에 있어서의 각 평가는, 이하에 나타내는 방법에 따라서 실시하였다.
- [0474] · 고유 점도
- [0475] 제조예 2-1 ~ 2-6 에서 얻어진 폴리아미드 (시료) 의 고유 점도는, 전술한 산출 방법과 동일하게 구하였다.
- [0476] · 용점 및 유리 전이 온도
- [0477] 제조예 2-1 ~ 2-6 에서 얻어진 폴리아미드의 용점 및 유리 전이 온도는, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0478] 《시험편의 제작 3》
- [0479] 스미토모 중기계 공업 (주) 제조의 사출 성형기 (형체력 : 100 톤, 스크루 직경 :  $\phi 32$  mm) 를 사용하고, 실시예 9 ~ 13 및 비교예 12 ~ 16 에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도로 하고, 실시예 9 ~ 13 및 비교예 12, 16 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 160 °C 의 조건하에서, 비교예 13 ~ 15 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 140 °C 의 조건하에서, T 러너 금형을 사용하여 폴리아미드 조성물을 성형하고, 다목적 시험편 타입 A1 (JIS K7139 에 기재된 덤벨형의 시험편 ; 4 mm 두께, 전체 길이 170 mm, 평행부 길이 80 mm, 평행부 폭 10 mm) 을 제작하였다.
- [0480] · 인장 파단 강도
- [0481] 상기 시험편의 제작 3 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0482] · 내약품성 (인장 강도 유지율)
- [0483] 상기 시험편의 제작 3 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법 (130 °C, 500 시간 침지 처리) 과 동일하게 구하였다.
- [0484] · 열 변형 온도
- [0485] 상기 시험편의 제작 3 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0486] · 흡수율
- [0487] 상기 시험편의 제작 3 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0488] · 내열 노화성
- [0489] Xplore Instruments 사 제조의 소형 혼련기·사출 성형기 (「Xplore MC15」) 를 사용하고, 실시예 9 ~ 13 및 비교예 12 ~ 16 에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도로 하고, 금형 온도 170 °C 의 조건하에서, T 러너 금형을 사용하여 폴리아미드 조성물을 성형하고, 소형 시험편 타입 1BA (2 mm 두께, 전체 길이 75 mm, 평행부 길이 30 mm, 평행부 폭 5 mm) 를 제작하였다. 이 소형 시험편 타입 1BA (2 mm 두께) 를 120 °C 의 건조기 내에 500 시간 정치한 후의 인장 강도를 ISO527-1 (2012

년 제 2 판) 에 따라서 측정하고, 건조기에 정치하기 전의 시험편의 인장 강도에 대한 비율 (%) 을 산출함으로써, 내열 노화성의 지표로 하였다.

- [0490] 실시예 및 비교예에 있어서의 폴리아미드 조성물을 조제하기 위해 사용한 각 성분을 나타낸다.
- [0491] 《폴리아미드》
- [0492] [제조예 2-1]
- [0493] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N2-1) 의 제조
- [0494] 2,6-나프탈렌디카르복실산 9110.2 g (42.14 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 4/96 (몰비)] 6853.7 g (43.30 몰), 벤조산 210.0 g (1.72 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.2 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 및 증류수 8.3 리터를 내용적 40 리터의 오토클레이브에 넣고, 질소 치환하였다. 100 °C 에서 30 분간 교반하고, 2 시간에 걸쳐 오토클레이브 내부의 온도를 220 °C 로 승온하였다. 이 때, 오토클레이브 내부의 압력은 2 MPa 까지 승압하였다. 그대로 5 시간, 압력을 2 MPa 로 유지하면서 가열을 계속하고, 수증기를 서서히 빼내고 반응시켰다. 다음으로, 30 분에 걸쳐 압력을 1.3 MPa 까지 낮추고, 추가로 1 시간 반응시켜, 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머를, 100 °C, 감압하에서 12 시간 건조시키고, 2 mm 이하의 입경까지 분쇄하였다. 이것을 230 °C, 13 Pa (0.1 mmHg) 로 10 시간 고상 중합하여, 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N2-1」 이라고 약칭한다.
- [0495] [제조예 2-2]
- [0496] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N2-1B) 의 제조
- [0497] 원료의 주입량을 2,6-나프탈렌디카르복실산 9175.3 g (42.44 몰), 벤조산 136.5 g (1.12 몰) 으로 한 것 이외에는 제조예 2-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N2-1B」 라고 약칭한다.
- [0498] [제조예 2-3]
- [0499] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N2-2) 의 제조
- [0500] 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 비율이 [전자/후자 = 15/85 (몰비)] 인 혼합물을 사용한 것 이외에는 제조예 2-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N2-2」 라고 약칭한다.
- [0501] [제조예 2-4]
- [0502] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N2-3) 의 제조
- [0503] 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 비율이 [전자/후자 = 85/15 (몰비)] 인 혼합물을 사용한 것 이외에는 제조예 2-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N2-3」 이라고 약칭한다.
- [0504] [제조예 2-5]
- [0505] · 반방향족 폴리아미드 (PA9T2-1) 의 제조
- [0506] 원료로서 테레프탈산 8190.7 g (49.30 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 4/96 (몰비)] 7969.4 g (50.35 몰), 벤조산 171.0 g (1.40 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.3 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 및 증류수 5.5 리터를 사용한 것 이외에는 제조예 2-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9T-1」 이라고 약칭한다.
- [0507] [제조예 2-6]
- [0508] · 반방향족 폴리아미드 (PA9T2-2) 의 제조
- [0509] 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 비율이 [전자/후자 = 80/20 (몰비)] 인 혼합물을 사용한 것 이외에는 제조예 2-4 와 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9T2-2」 라고 약칭한다.
- [0510] 《유기계 열안정제》
- [0511] 「SUMILIZER GA-80」, 스미토모 화학 (주) 제조
- [0512] 「NAUGARD 445」, ADDIVANT 사 제조

- [0513] 《그 밖의 첨가제》
- [0514] · 유리 섬유
- [0515] 「CS03JA-FT2A」, 오웬스 코닝 재팬 합동회사 제조
- [0516] (평균 섬유 직경 : 10.5  $\mu\text{m}$ , 평균 섬유 길이 : 3 mm, 단면 형상 : 원형)
- [0517] · 활제
- [0518] 「LICOWAX OP」, 클라리안트 케미컬즈 제조
- [0519] · 결정 핵제
- [0520] 「TALC ML112」, 후지 텔크 (주) 제조
- [0521] · 착색제
- [0522] 카본 블랙 「#980B」, 미즈비시 케미컬 (주) 제조
- [0523] [실시예 9 ~ 13 및 비교예 12 ~ 16]
- [0524] 유리 섬유 이외의 각 성분을 표 5 에 나타내는 비율로 미리 혼합하고, 2 축 압출기 (토시바 기계 (주) 제조 「TEM-26SS」) 의 상류부 호퍼로부터 피드함과 함께, 유리 섬유를 사용하는 경우에는, 압출기 하류측의 사이드 피드구로부터 표 5 에 나타내는 비율이 되도록 피드하였다. 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30  $^{\circ}\text{C}$  높은 실린더 온도에서 용융 혼련하여 압출하고, 냉각 및 절단하여 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 제조하였다.
- [0525] 상기 실시예 9 ~ 13 및 비교예 12 ~ 16 에 있어서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하여, 전술한 각종 물성 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0526] 또한, 표 5 중, C9DA 는 1,9-노난디아민 단위를 나타내고, MC8DA 는 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위를 나타낸다.



가짐으로써, 내약품성이 더욱 향상되고, 게다가 역학 특성, 고온 내열성을 포함한 내열성, 저흡수성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수한 것이 된다.

- [0531] [제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물]
- [0532] 다음으로, 제 3 실시양태의 폴리아미드 조성물을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 폴리아미드 조성물은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0533] 제조예, 실시예, 및 비교예에 있어서의 각 평가는, 이하에 나타내는 방법에 따라서 실시하였다.
- [0534] · 고유 점도
- [0535] 제조예 3-1 ~ 3-5 에서 얻어진 폴리아미드 (시료) 의 고유 점도는, 전술한 산출 방법과 동일하게 구하였다.
- [0536] · 용점 및 유리 전이 온도
- [0537] 제조예 3-1 ~ 3-5 에서 얻어진 폴리아미드의 용점 및 유리 전이 온도는, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0538] 《시험편의 제작 4》
- [0539] 스미토모 중기계 공업 (주) 제조의 사출 성형기 (형체력 : 100 톤, 스크루 직경 :  $\phi 32$  mm) 를 사용하고, 실시예 14, 15 및 비교예 17 ~ 21 에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도로 하고, 실시예 14, 15 및 비교예 17, 21 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 160 °C 의 조건하에서, 비교예 18 ~ 20 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 140 °C 의 조건하에서, T 러너 금형을 사용하여 폴리아미드 조성물을 성형하고, 다목적 시험편 타입 A1 (JIS K7139 에 기재된 덤벨형의 시험편 ; 4 mm 두께, 전체 길이 170 mm, 평행부 길이 80 mm, 평행부 폭 10 mm) 을 제작하였다.
- [0540] · 인장 과단 강도
- [0541] 상기 시험편의 제작 4 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0542] · 내약품성 (인장 강도 유지율)
- [0543] 상기 시험편의 제작 4 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법 (130 °C, 500 시간 침지 처리) 과 동일하게 구하였다.
- [0544] · 열 변형 온도
- [0545] 상기 시험편의 제작 4 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0546] · 흡수율
- [0547] 상기 시험편의 제작 4 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0548] · 내열 노화성
- [0549] Xplore Instruments 사 제조의 소형 혼련기·사출 성형기 (「Xplore MC15」) 를 사용하고, 실시예 14, 15 및 비교예 17 ~ 21 에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도로 하고, 금형 온도 170 °C 의 조건하에서, T 러너 금형을 사용하여 폴리아미드 조성물을 성형하고, 소형 시험편 타입 1BA (2 mm 두께, 전체 길이 75 mm, 평행부 길이 30 mm, 평행부 폭 5 mm) 를 제작하였다. 이 소형 시험편 타입 1BA (2 mm 두께) 를 170 °C 의 건조기 내에 250 시간 정치한 후의 인장 강도를 ISO527-1 (2012 년 제 2 판) 에 따라서 측정하고, 건조기에 정치하기 전의 시험편의 인장 강도에 대한 비율 (%) 을 산출함으로써, 내열 노화성의 지표로 하였다.
- [0550] 실시예 및 비교예에 있어서의 폴리아미드 조성물을 조제하기 위해 사용한 각 성분을 나타낸다.
- [0551] 《폴리아미드》
- [0552] [제조예 3-1]

- [0553] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N3-1) 의 제조
- [0554] 2,6-나프탈렌디카르복실산 9110.2 g (42.14 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 4/96 (몰비)] 6853.7 g (43.30 몰), 벤조산 210.0 g (1.72 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.2 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 및 증류수 8.3 리터를 내용적 40 리터의 오토클레이브에 넣고, 질소 치환하였다. 100 °C 에서 30 분간 교반하고, 2 시간에 걸쳐 오토클레이브 내부의 온도를 220 °C 로 승온하였다. 이 때, 오토클레이브 내부의 압력은 2 MPa 까지 승압하였다. 그대로 5 시간, 압력을 2 MPa 로 유지하면서 가열을 계속하고, 수증기를 서서히 빼내고 반응시켰다. 다음으로, 30 분에 걸쳐 압력을 1.3 MPa 까지 낮추고, 추가로 1 시간 반응시켜, 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머를, 100 °C, 감압하에서 12 시간 건조시키고, 2 mm 이하의 입경까지 분쇄하였다. 이것을 230 °C, 13 Pa (0.1 mmHg) 로 10 시간 고상 중합하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N3-1」 이라고 약칭한다.
- [0555] [제조예 3-2]
- [0556] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N3-2) 의 제조
- [0557] 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 비율이 [전자/후자 = 15/85 (몰비)] 인 혼합물을 사용한 것 이외에는 제조예 3-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N3-2」 라고 약칭한다.
- [0558] [제조예 3-3]
- [0559] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N3-3) 의 제조
- [0560] 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 비율이 [전자/후자 = 85/15 (몰비)] 인 혼합물을 사용한 것 이외에는 제조예 3-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N3-3」 이라고 약칭한다.
- [0561] [제조예 3-4]
- [0562] · 반방향족 폴리아미드 (PA9T3-1) 의 제조
- [0563] 테레프탈산 8190.7 g (49.30 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 4/96 (몰비)] 7969.4 g (50.35 몰), 벤조산 171.0 g (1.40 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.3 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 및 증류수 5.5 리터를 내용적 40 리터의 오토클레이브에 넣고, 이후는 제조예 3-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9T3-1」 이라고 약칭한다.
- [0564] [제조예 3-5]
- [0565] · 반방향족 폴리아미드 (PA9T3-2) 의 제조
- [0566] 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 비율이 [전자/후자 = 80/20 (몰비)] 인 혼합물을 사용한 것 이외에는 제조예 3-4 와 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9T3-2」 라고 약칭한다.
- [0567] 《구리 화합물 및 금속 할로겐화물》
- [0568] 「KG HS01-P」 (몰비 : CuI/KI = 10/1), PolyAd Services 제조
- [0569] 《그 밖의 첨가제》
- [0570] · 유리 섬유
- [0571] 「CS03JA-FT2A」, 오웬스 코닝 재팬 합동회사 제조
- [0572] (평균 섬유 직경 : 10.5 μm, 평균 섬유 길이 : 3 mm, 단면 형상 : 원형)
- [0573] · 활제
- [0574] 「LICOWAX OP」, 클라리안트 케미컬즈 제조
- [0575] · 결정 핵제
- [0576] 「TALC ML112」, 후지 탠크 (주) 제조
- [0577] · 착색제
- [0578] 카본 블랙 「#980B」, 미즈비시 케미컬 (주) 제조

[0579] [실시에 14, 15 및 비교예 17 ~ 21]

[0580] 각 성분을 표 6 에 나타내는 비율로 미리 혼합하고, 2 축 압출기 (토시바 기계 (주) 제조 「TEM-26SS」) 의 상류부 공급구에 일괄 투입하였다. 유리 섬유를 사용하는 경우에는, 압출기 하류측의 사이드 피드구로부터 표 6 에 나타내는 비율이 되도록 피드하였다. 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도에서 용융 혼련하여 압출하고, 냉각 및 절단하여 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 제조하였다.

[0581] 상기 실시예 14, 15 및 비교예 17 ~ 21 에 있어서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하여, 전술한 각종 물성 평가를 실시하였다. 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0582] 또한, 표 6 중, C9DA 는 1,9-노난디아민 단위를 나타내고, MC8DA 는 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위를 나타낸다.

표 6

	단위	실시에		비교예				
		14	15	17	18	19	20	21
폴리아미드 조성물	PA9N3-1 (C9DA/MC8DA = 4/96)	질량부						
	PA9N3-2 (C9DA/MC8DA = 15/85)	질량부	100					100
	PA9N3-3 (C9DA/MC8DA = 85/15)	질량부		100				
	PA9T3-1 (C9DA/MC8DA = 4/96)	질량부			100			
	PA9T3-2 (C9DA/MC8DA = 80/20)	질량부				100		
구리 화합물 금속 할로겐화물	CuI/KI	질량부	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	유리 섬유	질량부						54
	활제	질량부	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	결정 한제	질량부	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	착색제	질량부						0.2
폴리아미드의 물성 평가	용점	°C	317	314	294	283	300	317
	유리 전이 온도	°C	140	140	136	123	120	140
	고유 점도	dl/g	0.90	0.91	0.83	1.00	1.21	0.90
	인장 파단 강도	MPa	93	112	71	87	81	210
	열 변형 온도	°C	153	148	139	125	127	269
폴리아미드 조성물의 물성 평가	흡수율 (23°C, 168시간)	%	0.25	0.27	0.33	0.37	0.38	0.25
	내약품성 (인장 강도 유지율) (130°C, 500시간)	%	99	82	45	41	78	99
	내열 노화성 (170°C, 250시간)	%	95	91	98	98	90	15

[0583]

[0584] 표 6 으로부터, 실시예 14 및 15 의 폴리아미드 조성물은, 비교예 17 ~ 20 에 비교하여, 부동액 침지 후의 인장 강도 유지율이 높고 내약품성이 더욱 향상되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 실시예 14 및 15 의 폴리아

미드 조성물은, 비교예 21 에 비교하여, 내열 노화성이 우수하기 때문에, 우수한 고온 내열성을 갖는 것을 알 수 있다.

- [0585] 또한 실시예 14 및 15 의 폴리아미드 조성물은, 비교예 17 ~ 21 과 비교하여, 인장 파단 강도, 열 변형 온도, 및 흡수율의 평가가, 동등 혹은 그 이상으로 우수하고, 제 3 실시형태의 폴리아미드 조성물은 역학 특성, 내열성, 저흡수성도 우수한 것을 알 수 있다.
- [0586] 특허문헌 1 에 기재되어 있는 바와 같이, 측사슬을 갖는 지방족 디아민을 사용하면, 얻어지는 폴리아미드의 결정성이 저하되는 것이 알려져 있고, 내열성, 내약품성 등의 면에서 바람직하지 않다. 이에 대하여 제 3 실시형태의 폴리아미드 조성물은, 그것에 포함되는 폴리아미드 (A) 가, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 분기형 지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 갖는 특정한 구성을 가짐으로써, 내약품성이 더욱 향상되고, 게다가 역학 특성, 고온 내열성을 포함한 내열성, 저흡수성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수한 것이 된다.
- [0587] [제 4 실시형태의 폴리아미드 조성물]
- [0588] 다음으로, 제 4 실시형태의 폴리아미드 조성물을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 폴리아미드 조성물은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0589] 제조예, 실시예, 및 비교예에 있어서의 각 평가는, 이하에 나타내는 방법에 따라서 실시하였다.
- [0590] · 고유 점도
- [0591] 제조예 4-1 ~ 4-2 에서 얻어진 폴리아미드 (시료) 의 고유 점도는, 전술한 산출 방법과 동일하게 구하였다.
- [0592] · 용점 및 유리 전이 온도
- [0593] 제조예 4-1 ~ 4-2 에서 얻어진 폴리아미드의 용점 및 유리 전이 온도는, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0594] · 난연성
- [0595] UL-94 규격의 규정에 준하여 난연성의 평가를 실시하였다.
- [0596] 닛세이 수지 공업 (주) 제조의 사출 성형기 (형체력 : 80 톤, 스크루 직경 :  $\phi 26$  mm) 를 사용하고, 실시예 16 및 비교예 22 ~ 24 에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도로 하고, 실시예 16 및 비교예 22 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 160 °C 의 조건하에서, 비교예 23 및 24 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 140 °C 의 조건하에서, T 러너 금형을 사용하여 폴리아미드 조성물을 성형하고, 두께 0.75 mm, 폭 13 mm, 길이 125 mm 의 시험편을 얻었다.
- [0597] 이어서, 얻어진 시험편의 상단을 클램프로 고정시켜 시험편을 수직으로 고정시키고, 하단에 높이 20 ± 1 mm 의 파란 소정의 불꽃을 10 초간 대었다가 폐고, 시험편의 연소 시간 (1 회째) 을 측정하였다. 소화됐다면 즉시 다시 하단에 불꽃을 대었다가 폐고, 시험편의 연소 시간 (2 회째) 을 측정하였다. 5 편에 대하여 동일한 측정을 반복하고, 1 회째의 연소 시간의 데이터 5 개와, 2 회째의 연소 시간의 데이터 5 개의, 합계 10 개의 데이터를 얻었다. 10 개의 데이터의 합계를 T, 10 개의 데이터 중 최대치를 M 으로 하고, 하기 평가 기준에 따라서 평가하였다.
- [0598] 또, 불꽃 접촉 중의 드립의 유무를 육안으로 확인하였다.
- [0599] [평가 기준]
- [0600] V-0 : T 가 50 초 이하 또한 M 이 10 초 이하이고, 클램프까지 타오르지 않고, 불꽃이 붙은 용융물이 떨어져도 12 인치 아래의 면에 착화하지 않았음.
- [0601] V-1 : T 가 250 초 이하 또한 M 이 30 초 이하이고, 클램프까지 타오르지 않고, 불꽃이 붙은 용융물이 떨어져도 12 인치 아래의 면에 착화하지 않았음.
- [0602] V-2 : T 가 250 초 이하 또한 M 이 30 초 이하이고, 클램프까지 타오르지 않고, 불꽃이 붙은 용융물이 떨어져 12 인치 아래의 면에 착화하였음.
- [0603] × : 상기 UL94 의 어느 평가 기준도 만족하지 않는 경우.

- [0604] · 내블리스터성
- [0605] 스미토모 중기계 공업 (주) 제조의 사출 성형기 (형체력 : 18 톤, 스크루 직경 :  $\phi 18$  mm) 를 사용하고, 실시예 16 및 비교예 22 ~ 24 에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도로 하고, 실시예 16 및 비교예 22 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 160 °C 의 조건하에서, 비교예 23 및 24 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 140 °C 의 조건하에서, T 러너 금형을 사용하여 폴리아미드 조성물을 성형 (사출 성형) 하고, 길이 30 mm, 폭 10 mm, 두께 1 mm 의 시험편 (시트) 을 제작하였다.
- [0606] 얻어진 시험편을 온도 85 °C, 상대 습도 85 % 의 조건에서 168 시간 정치하였다. 그 후, 적외선 가열로 (산요 정공 주식회사 제조, SMT 스크프) 를 사용하여, 시험편에 대하여 리플로 시험을 실시하였다. 리플로 시험에서는 25 °C 로부터 60 초를 들여 150 °C 까지 승온하고, 그 후 90 초를 들여 180 °C 까지 승온하고, 추가로 60 초를 들여 피크 온도까지 승온하고 피크 온도에서 20 초간 유지하였다. 리플로 시험은, 피크 온도를 250 °C 로부터 270 °C 까지 10 °C 간격으로 변화시켜 실시하였다. 리플로 시험 종료 후, 시험편의 외관을 육안으로 관찰하였다. 시험편이 용융하지 않으며, 또한, 블리스터가 발생하지 않는 한계의 온도를 내블리스터 온도로 하고, 내블리스터 온도가 260 °C 를 초과하는 경우를 「○」, 내블리스터 온도가 250 °C 이상 260 °C 이하인 경우를 「△」, 내블리스터 온도가 250 °C 미만인 경우를 「×」로 함으로써, 내블리스터성의 지표로 하였다. 「○」, 「△」이면 실용상 지장없는 레벨이다.
- [0607] 《시험편의 제작 5》
- [0608] 스미토모 중기계 공업 (주) 제조의 사출 성형기 (형체력 : 100 톤, 스크루 직경 :  $\phi 32$  mm) 를 사용하고, 실시예 16 및 비교예 22 ~ 24 에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도로 하고, 실시예 16 및 비교예 22 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 160 °C 의 조건하에서, 비교예 23 및 24 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 140 °C 의 조건하에서, T 러너 금형을 사용하여 폴리아미드 조성물을 성형하고, 다목적 시험편 타입 A1 (JIS K7139 에 기재된 덤벨형의 시험편 ; 4 mm 두께, 전체 길이 170 mm, 평행부 길이 80 mm, 평행부 폭 10 mm) 을 제작하였다.
- [0609] · 인장 파단 강도
- [0610] 상기 시험편의 제작 5 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0611] · 열 변형 온도
- [0612] 상기 시험편의 제작 5 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0613] · 흡수율
- [0614] 상기 시험편의 제작 5 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0615] 실시예 및 비교예에 있어서의 폴리아미드 조성물을 조제하기 위해 사용한 각 성분을 나타낸다.
- [0616] 《폴리아미드》
- [0617] [제조예 4-1]
- [0618] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N4-1) 의 제조
- [0619] 2,6-나프탈렌디카르복실산 9110.2 g (42.14 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 4/96 (몰비)] 6853.7 g (43.30 몰), 벤조산 210.0 g (1.72 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.2 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 및 증류수 8.3 리터를 내용적 40 리터의 오토클레이브에 넣고, 질소 치환하였다. 100 °C 에서 30 분간 교반하고, 2 시간에 걸쳐 오토클레이브 내부의 온도를 220 °C 로 승온하였다. 이 때, 오토클레이브 내부의 압력은 2 MPa 까지 승압하였다. 그대로 5 시간, 압력을 2 MPa 로 유지하면서 가열을 계속하고, 수증기를 서서히 빼내고 반응시켰다. 다음으로, 30 분에 걸쳐 압력을 1.3 MPa 까지 낮추고, 추가로 1 시간 반응시켜, 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머를, 100 °C, 감압하에서 12 시간 건조시키고, 2 mm 이하의 입경까지 분쇄하였다. 이것을 230 °C, 13 Pa (0.1 mmHg) 로 10 시간 고상 중합하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N4-1」이라고 약칭한다.

- [0620] [제조예 4-2]
- [0621] · 반방향족 폴리아미드 (PA9T4-1) 의 제조
- [0622] 테레프탈산 8190.7 g (49.30 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 85/15 (몰비)] 7969.4 g (50.35 몰), 벤조산 171.0 g (1.40 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.3 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 및 증류수 5.5 리터를 내용적 40 리터의 오토클레이브에 넣고, 이후는 제조예 4-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9T4-1」 이라고 약칭한다.
- [0623] 《할로젠계 난연제》
- [0624] 글리시딜메타크릴레이트 변성 폴리브롬화스티렌 (Chemtura 사 제조 「Firemaster CP-44HF」, 브롬 함유량 64%)
- [0625] 《충전제》
- [0626] 유리 섬유 (닛토 방직 (주) 제조 「CS-3G 225S」)
- [0627] (평균 섬유 직경 : 9.5  $\mu\text{m}$ , 평균 섬유 길이 : 3 mm, 단면 형상 : 원형)
- [0628] 《난연 보조제》
- [0629] 삼산화주석아연 (William Blythe 사 제조 「Flamtard S」)
- [0630] (평균 입경 : 1.4 ~ 2.2  $\mu\text{m}$ )
- [0631] 《그 밖의 첨가제》
- [0632] · 열안정제
- [0633] 페놀계 열안정제 (스미토모 화학 (주) 제조 「SUMILIZER GA-80」)
- [0634] · 활제
- [0635] 저분자량 폴리올레핀 활제 (미즈이 화학 (주) 제조 「HiWAX 200P」)
- [0636] · 결정 핵제
- [0637] 툠틀크 (후지 툠틀크 공업 (주) 제조 「TALC #5000S」)
- [0638] · 드립 방지제
- [0639] 불소 수지 분말 (미즈이 · 케마즈 플루오로프로덕츠 (주) 제조 「테플론 (등록상표) 640J」)
- [0640] [실시에 16 및 비교예 22 ~ 24]
- [0641] 충전제 이외의 각 성분을 표 7 에 나타내는 비율로 미리 혼합하고, 2 축 압출기 ((주) 플라스틱 공학 연구소 제조 「BTN-32」) 의 상류부 호퍼로부터 피드함과 함께, 압출기 하류측의 사이드 피드구로부터 표 7 에 나타내는 비율이 되도록 충전제를 피드하였다. 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30  $^{\circ}\text{C}$  높은 실린더 온도에서 용융 혼련하여 압출하고, 냉각 및 절단하여 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 제조하였다.
- [0642] 상기 실시에 16 및 비교예 22 ~ 24 에 있어서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하여, 전술한 각종 물성 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0643] 또한, 표 7 중, C9DA 는 1,9-노난디아민 단위를 나타내고, MC8DA 는 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위를 나타낸다.

표 7

	단위	실시에	비교예			
			22	23	24	
폴리아미드 조성물	폴리아미드	질량부	16	—	—	
	할로겐계 난연제	질량부	100	—	—	
	총진제	질량부	—	100	100	
	난연 보조제	질량부	49	49	—	
	그 밖의 성분	클리탈메타크릴레이트 변성 폴리브롬화스티렌	질량부	78	78	—
		상산화주석아연	질량부	7	7	—
		염안정제	질량부	0.5	0.5	0.2
		활제	질량부	0.7	0.7	0.2
		결정 핵제	질량부	0.2	0.2	0.1
	폴리아미드의 물성 평가	드립 방지제	질량부	1.2	—	—
용점		°C	317	306	306	
유리 전이 온도		°C	140	120	120	
고유 점도		dl/g	0.90	0.80	0.80	
인장 파단 강도		MPa	192	183	85	
폴리아미드 조성물의 물성 평가	열 변형 온도	°C	284	280	125	
	흡수율 (23°C, 168시간)	%	0.13	0.17	0.38	
	난연성	—	V-0	V-2	x	
내블리스터성		—	△	△	○	

[0644]

[0645]

표 7 로부터, 실시예 16 의 폴리아미드 조성물은, 비교예 22 ~ 24 와 비교하여, 난연성이 우수하고, 실용에 적절한 레벨의 내블리스터성을 구비하고 있는 것을 알 수 있다.

[0646]

실시예 16 의 폴리아미드 조성물은, 비교예 22 ~ 24 와 비교하여, 인장 파단 강도, 열 변형 온도, 및 흡수율의 평가가, 동등 혹은 그 이상으로 우수하고, 제 4 실시형태의 폴리아미드 조성물은 역학 특성, 내열성, 저흡수성도 우수한 것을 알 수 있다.

[0647]

특허문헌 1 에 기재되어 있는 바와 같이, 측사슬을 갖는 지방족 디아민을 사용하면, 얻어지는 폴리아미드의 결정성이 저하되는 것이 알려져 있고, 내열성, 내약품성 등의 면에서 바람직하지 않다. 이에 대하여 제 4 실시형태의 폴리아미드 조성물은, 그것에 포함되는 폴리아미드 (A) 가, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 분기형 지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 갖는 특정한 구성을 가짐으로써, 내약품성이 더욱 향상되고, 게다가 역학 특성, 내열성, 저흡수성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수한 것이 된다.

[0648]

[제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물]

[0649]

다음으로, 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 폴리아미드

조성물은 이들에 한정되는 것은 아니다.

- [0650] 제조예, 실시예, 및 비교예에 있어서의 각 평가는, 이하에 나타내는 방법에 따라서 실시하였다.
- [0651] · 고유 점도
- [0652] 제조예 5-1 ~ 5-2 에서 얻어진 폴리아미드 (시료) 의 고유 점도는, 전술한 산출 방법과 동일하게 구하였다.
- [0653] · 용점 및 유리 전이 온도
- [0654] 제조예 5-1 ~ 5-2 에서 얻어진 폴리아미드의 용점 및 유리 전이 온도는, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.
- [0655] · 난연성
- [0656] UL-94 규격의 규정에 준하여 난연성의 평가를 실시하였다.
- [0657] 닛세이 수지 공업 (주) 제조의 사출 성형기 (형체력 : 80 톤, 스크루 직경 :  $\phi 26$  mm) 를 사용하고, 실시예 17 및 비교예 25 ~ 27 에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도로 하고, 실시예 17 및 비교예 25 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 160 °C 의 조건하에서, 비교예 26 및 27 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 140 °C 의 조건하에서, T 러너 금형을 사용하여 폴리아미드 조성물을 성형하고, 두께 0.4 mm, 폭 13 mm, 길이 125 mm 의 시험편을 얻었다.
- [0658] 이어서, 얻어진 시험편의 상단을 클램프로 고정시켜 시험편을 수직으로 고정시키고, 하단에 높이  $20 \pm 1$  mm 의 파란 소정의 불꽃을 10 초간 대었다가 떼고, 시험편의 연소 시간 (1 회째) 을 측정하였다. 소화됐다면 즉시 다시 하단에 불꽃을 대었다가 떼고, 시험편의 연소 시간 (2 회째) 을 측정한다. 5 편에 대하여 동일한 측정을 반복하고, 1 회째의 연소 시간의 데이터 5 개와, 2 회째의 연소 시간의 데이터 5 개의, 합계 10 개의 데이터를 얻었다. 10 개의 데이터의 합계를 T, 10 개의 데이터 중 최대치를 M 으로 하고, 하기 평가 기준에 따라서 평가하였다.
- [0659] 또, 불꽃 접촉 중의 드립의 유무를 육안으로 확인하였다.
- [0660] [평가 기준]
- [0661] V-0 : T 가 50 초 이하 또한 M 이 10 초 이하이고, 클램프까지 타오르지 않고, 불꽃이 붙은 용융물이 떨어져도 12 인치 아래의 면에 착화하지 않았음.
- [0662] V-1 : T 가 250 초 이하 또한 M 이 30 초 이하이고, 클램프까지 타오르지 않고, 불꽃이 붙은 용융물이 떨어져도 12 인치 아래의 면에 착화하지 않았음.
- [0663] V-2 : T 가 250 초 이하 또한 M 이 30 초 이하이고, 클램프까지 타오르지 않고, 불꽃이 붙은 용융물이 떨어져 12 인치 아래의 면에 착화하였음.
- [0664] × : 상기 UL94 의 어느 평가 기준도 만족하지 않는 경우.
- [0665] · 내블리스터성
- [0666] 스미토모 중기계 공업 (주) 제조의 사출 성형기 (형체력 : 18 톤, 스크루 직경 :  $\phi 18$  mm) 를 사용하고, 실시예 17 및 비교예 25 ~ 27 에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도로 하고, 실시예 17 및 비교예 25 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 160 °C 의 조건하에서, 비교예 26 및 27 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 140 °C 의 조건하에서, T 러너 금형을 사용하여 폴리아미드 조성물을 성형 (사출 성형) 하고, 길이 30 mm, 폭 10 mm, 두께 1 mm 의 시험편 (시트) 을 제작하였다.
- [0667] 얻어진 시험편을 온도 85 °C, 상대 습도 85 % 의 조건에서 168 시간 정치하였다. 그 후, 적외선 가열로 (산요 정공 주식회사 제조, SMT 스크프) 를 사용하여, 시험편에 대하여 리플로 시험을 실시하였다. 리플로 시험에서는 25 °C 로부터 60 초를 들여 150 °C 까지 승온하고, 그 후 90 초를 들여 180 °C 까지 승온하고, 추가로 60 초를 들여 피크 온도까지 승온하고 피크 온도에서 20 초간 유지하였다. 리플로 시험은, 피크 온도를 250 °C 로부터 270 °C 까지 10 °C 간격으로 변화시켜 실시하였다. 리플로 시험 종료 후, 시험편의 외관을 육안으로 관찰하였다. 시험편이 용융하지 않으며, 또한, 블리스터가 발생하지 않는 한계의 온도를 내블리스터 온도로 하고, 내블리스터 온도가 260 °C 를 초과하는 경우를 「○」, 내블리스터 온도가 250 °C 이상 260 °C 이하인 경우를 「△」, 내블리스터 온도가 250 °C 미만인 경우를 「×」로 함으로써, 내블리스터성의 지표로 하

였다. 「○」, 「△」 이면 실용상 지장없는 레벨이다.

[0668] 《시험편의 제작 6》

[0669] 스미토모 증기계 공업 (주) 제조의 사출 성형기 (형체력 : 100 톤, 스크루 직경 :  $\phi 32$  mm) 를 사용하고, 실시예 17 및 비교예 25 ~ 27 에서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하고, 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30 °C 높은 실린더 온도로 하고, 실시예 17 및 비교예 25 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 160 °C 의 조건하에서, 비교예 26 및 27 의 폴리아미드 조성물은 금형 온도 140 °C 의 조건하에서, T 러너 금형을 사용하여 폴리아미드 조성물을 성형하고, 다목적 시험편 타입 A1 (JIS K7139 에 기재된 덤벨형의 시험편 ; 4 mm 두께, 전체 길이 170 mm, 평행부 길이 80 mm, 평행부 폭 10 mm) 을 제작하였다.

[0670] · 인장 파단 강도

[0671] 상기 시험편의 제작 6 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.

[0672] · 열 변형 온도

[0673] 상기 시험편의 제작 6 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.

[0674] · 흡수율

[0675] 상기 시험편의 제작 6 의 방법으로 제작한 다목적 시험편 타입 A1 (4 mm 두께) 을 사용하여, 전술한 측정 방법과 동일하게 구하였다.

[0676] 실시예 및 비교예에 있어서의 폴리아미드 조성물을 조제하기 위해 사용한 각 성분을 나타낸다.

[0677] 《폴리아미드》

[0678] [제조예 5-1]

[0679] · 반방향족 폴리아미드 (PA9N5-1) 의 제조

[0680] 2,6-나프탈렌디카르복실산 9110.2 g (42.14 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 4/96 (몰비)] 6853.7 g (43.30 몰), 벤조산 210.0 g (1.72 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.2 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 및 증류수 8.3 리터를 내용적 40 리터의 오토클레이브에 넣고, 질소 치환하였다. 100 °C 에서 30 분간 교반하고, 2 시간에 걸쳐 오토클레이브 내부의 온도를 220 °C 로 승온하였다. 이 때, 오토클레이브 내부의 압력은 2 MPa 까지 승압하였다. 그대로 5 시간, 압력을 2 MPa 로 유지하면서 가열을 계속하고, 증기를 서서히 빼내고 반응시켰다. 다음으로, 30 분에 걸쳐 압력을 1.3 MPa 까지 낮추고, 추가로 1 시간 반응시켜, 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머를, 100 °C, 감압하에서 12 시간 건조시키고, 2 mm 이하의 입경까지 분쇄하였다. 이것을 230 °C, 13 Pa (0.1 mmHg) 로 10 시간 고상 중합하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9N5-1」 이라고 약칭한다.

[0681] [제조예 5-2]

[0682] · 반방향족 폴리아미드 (PA9T5-1) 의 제조

[0683] 테레프탈산 8190.7 g (49.30 몰), 1,9-노난디아민과 2-메틸-1,8-옥탄디아민의 혼합물 [전자/후자 = 85/15 (몰비)] 7969.4 g (50.35 몰), 벤조산 171.0 g (1.40 몰), 하이포아인산나트륨 1 수화물 16.3 g (원료의 총질량에 대하여 0.1 질량%) 및 증류수 5.5 리터를 내용적 40 리터의 오토클레이브에 넣고, 이후는 제조예 5-1 과 동일하게 하여 폴리아미드를 얻었다. 이 폴리아미드를 「PA9T5-1」 이라고 약칭한다.

[0684] 《할로겐 프리 난연제》

[0685] 할로겐 프리의 포스핀산 금속염계 난연제 (클라리안트 케미컬즈사 제조 「Exolit OP1230」)

[0686] 《충전제》

[0687] · 유리 섬유 (1)

[0688] 유리 섬유 (닛토 방직 (주) 제조 「CS-3J256S」)

- [0689] (평균 섬유 직경 : 11  $\mu\text{m}$ , 평균 섬유 길이 : 3 mm, 단면 형상 : 원형)
- [0690] · 유리 섬유 (2)
- [0691] 유리 섬유 (닛토 방직 (주) 제조 「CSH3PA870S」)
- [0692] (3 mm 흡드 스트랜드, 단면 형상 : 누에고치형)
- [0693] 《그 밖의 첨가제》
- [0694] · 열안정제 (1)
- [0695] 인계 열안정제 (BASF 사 제조 「Irgafos 168」)
- [0696] · 열안정제 (2)
- [0697] 힌더드페놀계 열안정제 (BASF 사 제조 「Irganox 1098」)
- [0698] · 열안정제 (3)
- [0699] 페놀계 내열안정제 (스미토모 화학 (주) 제조 「SUMILIZER GA-80」)
- [0700] · 활제
- [0701] 저분자량 폴리올레핀 활제 (미즈이 화학 (주) 제조 「HiWAX 200P」)
- [0702] · 결정 핵제
- [0703] 툐크 (후지 툐크 공업 (주) 제조 「TALC #5000S」)
- [0704] [실시에 17 및 비교예 25 ~ 27]
- [0705] 충전제 이외의 각 성분을 표 8 에 나타내는 비율로 미리 혼합하고, 2 축 압출기 ((주) 플라스틱 공학 연구소 제조 「BTN-32」) 의 상류부 호퍼로부터 피드함과 함께, 압출기 하류측의 사이드 피드구로부터 표 8 에 나타내는 비율이 되도록 충전제를 피드하였다. 폴리아미드의 용점보다 20 ~ 30  $^{\circ}\text{C}$  높은 실린더 온도에서 용융 혼련하여 압출하고, 냉각 및 절단하여 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 제조하였다.
- [0706] 상기 실시예 17 및 비교예 25 ~ 27 에 있어서 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하여, 전술한 각종 물성 평가를 실시하였다. 결과를 표 8 에 나타낸다.
- [0707] 또한, 표 8 중, C9DA 는 1,9-노난디아민 단위를 나타내고, MC8DA 는 2-메틸-1,8-옥탄디아민 단위를 나타낸다.

표 8

	단위	실시에	비교예			
			25	26	27	
폴리아미드 조성물	폴리아미드	PA9N5-1 (C9DA/MC8DA = 4/96)	질량부	100	—	—
	할로겐 프리 난연제	PA9T5-1 (C9DA/MC8DA = 85/15)	질량부	—	100	100
	황전제	포스핀산 금속염계 난연제	질량부	28	—	28
		유리 섬유 (1)	질량부	22	—	22
	그 밖의 성분	유리 섬유 (2)	질량부	33	—	33
		열안정제 (1)	질량부	0.2	—	0.2
		열안정제 (2)	질량부	0.2	—	0.2
		열안정제 (3)	질량부	—	0.2	—
		활제	질량부	0.6	0.2	0.6
	폴리아미드의 물성 평가	결정 함제	질량부	0.1	0.1	0.1
융점		°C	317	317	306	
유리 전이 온도		°C	140	140	120	
고유 점도		dl/g	0.90	0.90	0.80	
인장 파단 강도		MPa	155	93	148	
폴리아미드 조성물의 물성 평가	열 변형 온도	°C	284	153	269	
	흡수율 (23°C, 168시간)	%	0.14	0.25	0.38	
	난연성	—	—	x	V-1	
	내블리스터성	—	—	○	△	

[0708]

[0709] 표 8 로부터, 실시예 17 의 폴리아미드 조성물은, 비교예 25 ~ 27 과 비교하여, 난연성이 우수하고, 연소 시험에 대한 변형량도 작은 것이고, 또한, 내블리스터성도 동등 이상인 것을 알 수 있다. 또, 난연제 자체가 할로겐 프리이기 때문에, 환경 부하를 작게 한 채로, 폴리아미드 조성물의 난연성을 향상시킬 수 있다.

[0710] 실시예 17 의 폴리아미드 조성물은, 비교예 25 ~ 27 과 비교하여, 인장 파단 강도, 열 변형 온도, 및 흡수율의 평가가, 동등 혹은 그 이상으로 우수하고, 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물은 역학 특성, 내열성, 저흡수성도 우수한 것을 알 수 있다.

[0711] 특허문헌 1 에 기재되어 있는 바와 같이, 측사슬을 갖는 지방족 디아민을 사용하면, 얻어지는 폴리아미드의 결정성이 저하되는 것이 알려져 있고, 내열성, 내약품성 등의 면에서 바람직하지 않다. 이에 대하여 제 5 실시양태의 폴리아미드 조성물은, 그것에 포함되는 폴리아미드 (A) 가, 나프탈렌디카르복실산 단위를 주체로 하는 디카르복실산 단위와, 분기형 지방족 디아민 단위를 주체로 하는 디아민 단위를 갖는 특정한 구성을 가짐으로써, 내약품성이 더욱 향상되고, 게다가 역학 특성, 내열성, 저흡수성을 비롯한 각종 물성이 보다 우수한 것이 된다.

도면

도면1

