



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월09일

(11) 등록번호 10-1500824

(24) 등록일자 2015년03월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $C08G\ 69/26$ (2006.01) $C08L\ 77/06$ (2006.01)
 $C08K\ 3/00$ (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7030993
- (22) 출원일자(국제) 2011년06월10일
 심사청구일자 2012년11월27일
- (85) 번역문제출일자 2012년11월27일
- (65) 공개번호 10-2013-0006701
- (43) 공개일자 2013년01월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/063345
- (87) 국제공개번호 WO 2011/155596
 국제공개일자 2011년12월15일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2010-134472 2010년06월11일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2010248402 A
 US20020151625 A1
 JP2000219808 A
 JP2006193727 A

- (73) 특허권자
 아사히 가세이 케미칼즈 가부시카가이샤
 일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
- (72) 발명자
 사사키 유키요시
 일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반치
 오야마다 히로시
 일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반치
 시카노 야스카즈
 일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반치
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 박지영

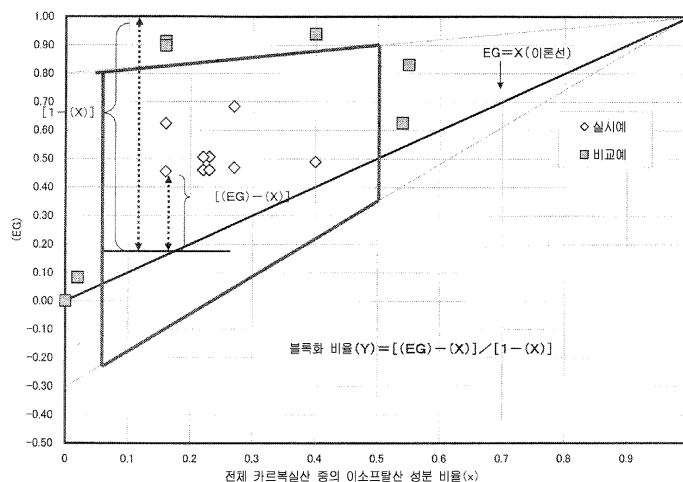
(54) 발명의 명칭 폴리아미드 및 폴리아미드 조성물

(57) 요약

[과제] 본 발명은, 가혹한 성형 조건하에서 성형한 경우에도, 성형체의 표면 외관의 안정성이 양호하고, 내충격 특성이 우수한 폴리아미드 및 폴리아미드 조성물을 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

[해결수단] 본 발명의 폴리아미드는 (a) 아디프산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위와, (b) 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위를 함유하는 (A) 폴리아미드로서, 당해 폴리아미드 중에 있어서의 전체 카르복실산 성분 중의 이소프탈산 성분 비율 (x) 이 $0.05 \leq (x) \leq 0.5$ 이고, 또한 블록화 비율 (Y) 의 범위가 $-0.3 \leq (Y) \leq 0.8$ 이다. 또, 본 발명의 폴리아미드 조성물은 상기 폴리아미드 30 ~ 95 질량% 와, (B) 무기 충전재 5 ~ 70 질량% 를 함유하고 있다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 아디프산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위와,
 (b) 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위
 를 함유하는 (A) 폴리아미드로서,

당해 폴리아미드 중에 있어서의 전체 카르복실산 성분 중의 이소프탈산 성분의 몰당량 비율 (x) 이 $0.05 \leq (x) \leq 0.5$ 이고,

또한, 하기 식 (1) 로 나타내는 (Y) 의 범위가 $-0.3 \leq (Y) \leq 0.8$ 인 폴리아미드.

$$(Y) = [(EG) - (x)]/[1 - (x)] \quad \dots (1)$$

상기 식 (1) 중, (EG) 는 폴리아미드 중에 함유되어 있는 전체 카르복실 말단기 중의 이소프탈산 말단기 비율을 나타내며, 하기 식 (2) 로 나타낸다.

$$(EG) = \text{이소프탈산 말단기량} / \text{전체 카르복실 말단기량} \quad \dots (2)$$

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식 (1) 로 나타내는 (Y) 의 범위가 $0.05 \leq (Y) \leq 0.8$ 인 폴리아미드.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 이소프탈산 성분의 몰당량 비율 (x), 상기 이소프탈산 말단기량, 및 상기 전체 카르복실 말단기량이 핵 자기 공명법 (NMR) 에 의해 구한 값인 폴리아미드.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 폴리아미드 30 ~ 95 질량% 와,

(B) 무기 충전재 5 ~ 70 질량%

를 함유하고 있는 폴리아미드 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리아미드 및 폴리아미드 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리아미드 수지는, 성형 가공성, 기계 물성, 내약품성이 우수하다는 점에서, 종래부터 의료용, 산업 자재용, 자동차, 전기·전자용 또는 공업용 등의 여러 부품 재료로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 최근, 폴리아미드 수지를 사용한 성형체는 생산성을 향상시키기 위해서, 성형 온도를 높게 하고, 금형 온도를 낮춰서 실시하는 하이 사이클 성형 조건에서 성형하는 경우가 있다.

[0004] 또, 폴리아미드 수지는 자동차 분야에서 널리 채용되고 있는데, 이와 같은 용도에서는 사용 환경이 열적, 역학적으로 엄격하고, 특히 도어 미러 등으로 대표되는 자동차 외장 부품에서는 충격 특성과 표면 외관성의 양방이 요구되는 경우가 많은 것이 현상황이다.

[0005] 한편으로는 고온 조건하에서 성형을 실시하면, 폴리아미드 수지의 분해가 발생하거나 유동성 변화가 생기거나

함으로써, 안정적으로 성형체를 얻을 수 없는 경우가 있다는 문제가 있다.

[0006] 따라서, 특히, 상기 서술한 바와 같은 하이 사이클 성형시의 성형품 표면 외관의 안정성, 나아가서는 내충격 특성을 향상시킨 가혹한 성형 조건하에서도 물성 변화가 적은 폴리아미드 수지가 요구되고 있다.

[0007] 이와 같은 요구에 부응하기 위해, 성형품의 표면 외관 및 기계 특성을 향상시킬 수 있는 재료로서, 이소프탈산 성분을 도입한 폴리아미드 66/6I 로 이루어지는 폴리아미드가 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 내지 4 참조). 또, 내충격성을 개량할 수 있는 재료로서, 테레프탈산 성분과 이소프탈산 성분을 도입한 폴리아미드 6T/6I 로 이루어지는 폴리아미드가 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 5 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평6-32976호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평6-32980호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평7-118522호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2000-219808호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2000-191771호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 상기 특허문헌 1 내지 4 에 개시된 기술로 제조된 폴리아미드는 폴리아미드 66/6I 중의 6I 단위가 폴리아미드 사슬 중에서 블록으로 공중합되어 있는 비율이 높기 때문에, 일반적인 성형 조건하에서의 성형품의 표면 외관성은 개량되지만, 하이 사이클 성형 조건과 같은 가혹한 성형 조건하에서는 성형 표면의 외관 저하, 및 안정성이 저하되어 버린다는 문제를 갖고 있다.

[0010] 또, 특허문헌 1 내지 4 에 개시된 기술로 제조된 폴리아미드는 탄성률 등의 기계 특성은 개량되지만, 상기한 바와 같이, 폴리아미드 66/6I 중의 6I 사슬 단위가 폴리아미드 사슬 중에서 블록으로 공중합되어 있는 비율이 높기 때문에, 그 폴리머 구조에서 기인함으로써, 내충격 특성이 저하되어 버리는 문제가 있다.

[0011] 또한, 상기 특허문헌 5 에 개시된 제조 기술로 제조된 폴리아미드는 내충격 특성은 개량되지만, 성형 표면 외관성이 저하되는 문제를 갖고 있다.

[0012] 상기 서술한 바와 같이, 종래 기술로 얻어지는 폴리아미드 66/6I 에서는, 폴리아미드 66/6I 중의 6I 사슬 단위가 이상적인 랜덤 공중합체에 비해 블록으로 공중합되어 있는 비율이 높기 때문에, 기계 특성의 밸런스를 유지하면서, 성형품 표면 외관의 안정성을 유지하고, 내충격 특성을 향상시키는 것이 곤란하여, 성형품 표면 외관의 안정성, 내충격 특성이 우수하고, 또한 가혹한 성형 조건하에서 성형한 경우에도 물성 변화가 적은 폴리아미드는 여전히 알려지지 않은 것이 실정이다.

[0013] 또, 폴리아미드의 특징인 기계 특성의 밸런스를 유지하면서, 성형품 표면 외관의 안정성을 유지하는 것이 곤란하여, 이와 같은 폴리아미드가 요망되고 있다.

[0014] 그래서, 본 발명에 있어서는 상기 사정을 감안하여, 가혹한 성형 조건하에서 성형한 경우에도, 성형체의 표면 외관의 안정성이 양호하고, 내충격 특성이 우수한 폴리아미드를 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자들은 상기 폴리아미드 66/6I 특유의 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 실시한 결과, (a) 아디프산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위와, (b) 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위를 함유하는 (A) 폴리아미드에 있어서, 폴리아미드 중에 있어서의 전체 카르복실산 성분 중의 이소프탈산 성분 비율 (x) 의 범위를 특정하고, 또한 (EG) = 이소프탈산 말단기량/전체 카르복실 말단기량으로 했을 때의 폴리아미드 66/6I 중의 6I 사슬 단위가 블록화된 지표인 (Y) $\{(Y) = [(EG) - (x)]/[1 - (x)]\}$ 의 값의 수치 범위를 특정함

으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0016] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0017] [1]
- [0018] (a) 아디프산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위와,
- [0019] (b) 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위
- [0020] 를 함유하는 (A) 폴리아미드로서,
- [0021] 당해 폴리아미드 중에 있어서의 전체 카르복실산 성분 중의 이소프탈산 성분 비율 (x) 이 $0.05 \leq (x) \leq 0.5$ 이고,
- [0022] 또한, 하기 식 (1) 로 나타내는 (Y) 의 범위가 $-0.3 \leq (Y) \leq 0.8$ 인 폴리아미드.
- [0023] $(Y) = [(EG) - (x)]/[1 - (x)] \cdots (1)$
- [0024] 상기 식 (1) 중, (EG) 는 폴리아미드 중에 함유되어 있는 전체 카르복실 말단기 중의 이소프탈산 말단기 비율을 나타내며, 하기 식 (2) 로 나타낸다.
- [0025] $(EG) = \text{이소프탈산 말단기량} / \text{전체 카르복실 말단기량} \cdots (2)$
- [0026] [2]
- [0027] 상기 식 (1) 로 나타내는 (Y) 의 범위가 $0.05 \leq (Y) \leq 0.8$ 인 상기 [1] 에 기재된 폴리아미드.
- [0028] [3]
- [0029] 상기 이소프탈산 성분 비율 (x), 상기 이소프탈산 말단기량, 및 상기 전체 카르복실 말단기량이 핵 자기 공명법 (NMR) 에 의해 구한 값인 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 폴리아미드.
- [0030] [4]
- [0031] 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 폴리아미드 30 ~ 95 질량% 와,
- [0032] (B) 무기 충전재 5 ~ 70 질량%
- [0033] 를 함유하고 있는 폴리아미드 조성물.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 의하면, 가혹한 성형 조건하에서 성형한 경우에도, 표면 외관이 안정되어 있으며, 또한 내충격 특성도 우수한 폴리아미드 성형체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1 은 블록화 비율 (Y) 과 폴리아미드 중에 있어서의 전체 카르복실산 성분 중의 이소프탈산 성분 비율 (x) 의 관계를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태 (이하, 「본 실시형태」 라고 한다) 에 대해 상세하게 설명한다.
- [0037] 또한, 본 발명은 이하의 실시형태에 제한되는 것이 아니고, 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.
- [0038] [폴리아미드]
- [0039] 본 실시형태의 폴리아미드는,
- [0040] (a) 아디프산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위와,
- [0041] (b) 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위
- [0042] 를 함유한다.

- [0043] 당해 폴리아미드 중에 있어서의 전체 카르복실산 성분 중의 이소프탈산 성분 비율 (x) 이 $0.05 \leq (x) \leq 0.5$ 이고, 바람직하게는 $0.05 \leq (x) \leq 0.4$ 이며, 더욱 바람직하게는 $0.05 \leq (x) \leq 0.3$ 이다.
- [0044] 폴리아미드 중에 있어서의 전체 카르복실산 성분 중의 이소프탈산 성분 비율 (x) 이란, 폴리아미드 중에 함유되는 (b) 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위의 비율을 나타낸다.
- [0045] 이소프탈산 성분 비율 (x) 이 0.05 이상이면, 폴리아미드의 용점, 고화 온도가 억제되어, 성형체 표면 외관성이 안정적인 것이 된다. 또, 이소프탈산 성분 비율 (x) 이 0.5 이하이면, 폴리아미드의 결정성의 저하를 억제할 수 있어, 성형체에 있어서 충분한 기계적 강도를 얻을 수 있다.
- [0046] 본 실시형태의 폴리아미드는 하기 식 (1) 로 나타내는 (Y) 의 범위가 $-0.3 \leq (Y) \leq 0.8$ 이다.
- [0047] $(Y) = [(EG) - (x)]/[1 - (x)] \cdots (1)$
- [0048] 식 (1) 중, (x) 는 폴리아미드 중에 있어서의 전체 카르복실산 성분 중의 이소프탈산 성분 비율이며, 폴리아미드 중에 있어서의 (b) 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위의 비율을 나타낸다.
- [0049] (EG) 는 전체 카르복실 말단기 중의 이소프탈산 말단기 비율을 나타내며, 하기 식 (2) 로 나타낸다.
- [0050] $(EG) = \text{이소프탈산 말단기량/전체 카르복실 말단기량} \cdots (2)$
- [0051] 상기 식 (1) 에 있어서, (Y) 는 전체 카르복실 말단기에 있어서 이소프탈산 말단기가 얼마나 선택적으로 존재하고 있는가를 나타내는 지표이다 (이하, 「블록화 비율 (Y)」 이라고도 표기한다).
- [0052] 폴리아미드 중에 있어서의 전체 카르복실산 성분 중의 이소프탈산 성분 비율 (x) 과, 폴리아미드 중에 함유되어 있는 전체 카르복실 말단기 중의 이소프탈산 말단기 비율 (EG) 에는 상관성이 있으며, 즉, 블록화 비율 (Y) 은, 폴리아미드 66/6I 중의 6I 단위 사슬이 이론치 ($X = EG$) 에 대해 얼마나 6I 단위 사슬이 블록화로 이행되고 있는가를 나타내는 지표이기도 하다.
- [0053] 따라서, 상기 식 (1) 의 분모 $[1 - (x)]$ 는 폴리아미드 중에 있어서의 전체 카르복실산 성분 중의 이소프탈산 말단기 이외의 말단기 비율이며, 상기 식 (1) 의 분자 $[(EG) - (x)]$ 는 이론상의 이소프탈산 말단기 비율 (= 이소프탈산 성분 비율) 과의 차분 (差分) 이소프탈산 말단기 비율이 되기 때문에, 상기 식 (1) 에 의해 블록화 비율의 지표인 (Y) 를 구할 수 있다.
- [0054] 후술하는 본 실시예에 기초하는 블록화 비율 (Y) 과 폴리아미드 중에 있어서의 전체 카르복실산 성분 중의 이소프탈산 성분 비율 (x) 의 관계를 나타내는 도면을 도 1 에 나타낸다.
- [0055] 블록화 비율 (Y) 은 $-0.3 \leq (Y) \leq 0.8$ 이고, 바람직하게는 $0.05 \leq (Y) \leq 0.8$, 보다 바람직하게는 $0.05 \leq (Y) \leq 0.7$, 더욱 바람직하게는 $0.1 \leq (Y) \leq 0.6$ 의 범위이다.
- [0056] 이소프탈산 성분 비율 (x) 을 상기 범위 내로 하고, 또한 상기 (Y) 의 범위를 $-0.3 \leq (Y) \leq 0.8$ 로 함으로써, 가혹한 성형 조건하에 있어서의 성형체 표면 외관의 안정성, 내충격 특성이 우수한 것이 된다.
- [0057] 본 실시형태의 폴리아미드 중의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기량, 및 전체 카르복실 말단기량의 정량 방법은 특별히 제한되지 않지만, 핵 자기 공명법 (NMR) 에 의해 구할 수 있다.
- [0058] 구체적으로는 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 구할 수 있다.
- [0059] (아디프산, 이소프탈산 이외의 공중합 성분)
- [0060] 본 실시형태의 폴리아미드에는 본 실시형태의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 아디프산, 이소프탈산 이외의 지방족 디카르복실산, 지환족 디카르복실산, 방향족 디카르복실산, 및 헥사메틸렌디아민 이외의 주사슬로부터 분기한 치환기를 갖는 디아민, 지방족 디아민, 방향족 디아민, 중축합 가능한 아미노산, 락탐 등을 공중합 성분으로서 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 지방족 디카르복실산으로는, 예를 들어 말론산, 디메틸말론산, 숙신산, 2,2-디메틸숙신산, 2,3-디메틸글루타르산, 2,2-디에틸숙신산, 2,3-디에틸글루타르산, 글루타르산, 2,2-디메틸글루타르산, 2-메틸아디프산, 트리메틸아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바크산, 도데칸이산, 테트라데칸이산, 헥사데칸이산, 옥타데칸이산, 에이코산이산, 및 디글리콜산 등의 탄소수 3 ~ 20 의 직사슬 또는 분기상 포화 지방족 디카르복실산 등을 들 수 있다.

- [0062] 상기 지환족 디카르복실산으로는, 예를 들어 1,3-시클로헥산디카르복실산, 및 1,3-시클로펜탄디카르복실산 등의 지환 구조의 탄소수가 3 ~ 10 인 지환족 디카르복실산, 바람직하게는 탄소수가 5 ~ 10 인 지환족 디카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0063] 지환족 디카르복실산은 비치환이어도 되고, 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0064] 상기 방향족 디카르복실산으로는, 예를 들어 테레프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 및 5-나트륨술포이소프탈산 등의, 비치환 또는 여러 치환기로 치환된 탄소수 8 ~ 20 의 방향족 디카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0065] 여러 치환기로는, 예를 들어 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴알킬기, 클로로기 및 브로모기 등의 할로겐기, 탄소수 3 ~ 10 의 알킬실릴기, 그리고 술폰산기 및 나트륨염 등의 그 염인 기 등을 들 수 있다.
- [0066] 상기 헥사메틸렌디아민 이외의 주사슬로부터 분기한 치환기를 갖는 디아민으로는, 예를 들어 2-메틸펜타메틸렌디아민 (2-메틸-1,5-디아미노펜탄으로도 기재된다), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 2-메틸옥타메틸렌디아민, 및 2,4-디메틸옥타메틸렌디아민 등의 탄소수 3 ~ 20 의 분기상 포화 지방족 디아민 등을 들 수 있다.
- [0067] 상기 지방족 디아민으로는, 예를 들어 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 및 트리데카메틸렌디아민 등의 탄소수 2 ~ 20 의 직사슬 포화 지방족 디아민 등을 들 수 있다.
- [0068] 상기 방향족 디아민으로는, 예를 들어 메타자일렌디아민 등을 들 수 있다.
- [0069] 상기 중축합 가능한 아미노산으로는, 예를 들어 6-아미노카프로산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산, 파라아미노메틸벤조산 등을 들 수 있다.
- [0070] 상기 락탐으로는, 예를 들어 부틸락탐, 피발로락탐, 카프로락탐, 카프릴락탐, 에난토락탐, 운데카노락탐, 도데카노락탐 등을 들 수 있다.
- [0071] 상기 서술한 디카르복실산 성분, 디아민 성분, 아미노산 성분, 및 락탐 성분은 각각 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0072] (말단 밀봉제)
- [0073] 본 실시형태의 폴리아미드 및 그 밖의 공중합 성분을 중합시킨 폴리아미드 공중합체의 원료로서, 분자량 조절이나 내열수성 향상을 위해서, 말단 밀봉제를 추가로 첨가할 수 있다.
- [0074] 예를 들어, 본 실시형태의 폴리아미드, 또는 상기 서술한 폴리아미드 공중합체를 중합할 때, 공지된 말단 밀봉제를 추가로 첨가함으로써, 중합량을 제어할 수 있다.
- [0075] 상기 말단 밀봉제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 모노카르복실산, 모노아민, 무수 프탈산 등의 산무수물, 모노이소시아네이트, 모노산할로겐화물, 모노에스테르류, 및 모노알코올류 등을 들 수 있다.
- [0076] 이들 중에서도 모노카르복실산 및 모노아민이 바람직하다.
- [0077] 이들 말단 밀봉제는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0078] 상기 말단 밀봉제로서 사용되는 모노카르복실산으로는, 아미노기와의 반응성을 갖는 모노카르복실산이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 라우르산, 트리데실산, 미리스틸산, 팔미트산, 스테아르산, 피발산, 및 이소부틸산 등의 지방족 모노카르복실산 ; 시클로헥산카르복실산 등의 지환식 모노카르복실산 ; 벤조산, 툴루일산, α -나프탈렌카르복실산, β -나프탈렌카르복실산, 메틸나프탈렌카르복실산, 및 페닐아세트산 등의 방향족 모노카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0079] 이들 모노카르복실산은 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0080] 상기 말단 밀봉제로서 사용되는 모노아민으로는, 카르복실기와의 반응성을 갖는 모노아민이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 스테아릴아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민 및 디부틸아민 등의 지방족 모노아민 ; 시클로헥실아민 및 디시클로헥실아민 등의 지환식 모노아민 ; 아닐린, 툴루이딘, 디페닐아민 및 나프틸아민 등의 방향족 모노아민 등을 들 수

있다.

- [0081] 이들 모노아민은 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0082] [폴리아미드, 또는 폴리아미드 공중합체의 제조 방법]
- [0083] 본 실시형태의 폴리아미드 또는 상기 서술한 그 밖의 공중합 성분을 갖는 폴리아미드 공중합체의 제조 방법으로는, 특별히 한정은 없고, 상기 식 (1) 에 있어서의 블록화 비율의 지표인 (Y) 의 범위가 $-0.3 \leq (Y) \leq 0.8$, 바람직하게는 $0.05 \leq (Y) \leq 0.8$ 이 되는 것과 같은 폴리아미드 (또는 폴리아미드 공중합체) 를 얻을 수 있으면, 어느 쪽의 방법을 사용해도 된다.
- [0084] 예를 들어, 아디프산, 이소프탈산, 헥사메틸렌디아민, 및 필요에 따라 그 밖의 성분의 혼합물의 수용액, 또는 물의 현탁액을 가열하여, 용융 상태를 유지한 채로 중합시키는 방법 (열용융 중합법); 열용융 중합법으로 얻어진 폴리아미드를 용점 이하의 온도에서 고체 상태를 유지한 채로 중합도를 상승시키는 방법 (열용융 중합·고상 중합법); 아디프산, 이소프탈산, 헥사메틸렌디아민, 및 필요에 따라 그 밖의 성분의 혼합물의 수용액, 또는 물의 현탁액을 가열하여 석출된 프레폴리머를 추가로 니더 등의 압출기로 다시 용융시켜 중합도를 상승시키는 방법 (프레폴리머·압출 중합법); 아디프산, 이소프탈산, 헥사메틸렌디아민, 및 필요에 따라 그 밖의 성분의 혼합물, 고체염 또는 중축합물을 고체 상태를 유지한 채로 중합 (고상 중합법) 시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0085] 중합 형태로는 특별히 한정되지 않고, 배치식, 연속식 중 어느 것이어도 된다.
- [0086] 또, 중합 장치도 특별히 한정되지 않고, 공지된 장치, 예를 들어, 오토클레이브형 반응기, 텀블러형 반응기, 니더 등의 압출기형 반응기 등을 사용할 수 있다.
- [0087] 상기 서술한 제조 방법 중에서도 생산성의 관점에서 열용융 중합법이 바람직하다. 예를 들어, 배치식의 열용융 중합법을 들 수 있다.
- [0088] 배치식의 열용융 중합법의 일례에 대해 이하에 설명한다.
- [0089] 중합 온도 조건에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 100 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 120 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 170 ℃ 이상이다.
- [0090] 예를 들어, 아디프산, 이소프탈산, 및 헥사메틸렌디아민의 혼합물, 고체염 또는 수용액을 110 ~ 200 ℃ 의 온도하에서 교반하여, 약 60 ~ 90 % 까지 수증기를 서서히 빼서 가열 농축한다.
- [0091] 그 후, 내부 압력을 약 1.5 ~ 5.0 MPa (게이지압) 이 될 때까지 가열을 계속한다.
- [0092] 그 후, 물 및/또는 가스 성분을 제거하면서, 압력을 약 1.5 ~ 5.0 MPa (게이지압) 로 유지하고, 내부 온도가 바람직하게는 240 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 245 ℃ 이상에 도달한 시점에서 물 및/또는 가스 성분을 제거하면서 압력을 서서히 빼서, 최종 내부 온도가 바람직하게는 250 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 260 ℃ 이상이 되도록 상압에서 또는 감압하여 중축합을 실시하는 열용융 중합법을 사용할 수 있다.
- [0093] 나아가서는, 아디프산, 이소프탈산, 및 헥사메틸렌디아민의 혼합물, 고체염 또는 중축합물을 용점 이하의 온도에서 열중축합시키는 고상 중합법 등도 사용할 수 있다. 이들 방법은 필요에 따라 조합해도 된다.
- [0094] 니더 등의 압출형 반응기를 사용하는 경우, 압출 조건은 감압도는 0 ~ 0.07 MPa 정도가 바람직하다.
- [0095] 압출 온도는 JIS-K 7121 에 준한 시차 주사 열량 (DSC) 측정으로 구해지는 용점보다 1 ~ 100 ℃ 정도 높은 온도가 바람직하다.
- [0096] 전단 속도는 100 (sec⁻¹) 이상 정도인 것이 바람직하고, 평균 체류 시간은 0.1 ~ 15 분 정도가 바람직하다.
- [0097] 상기 압출 조건으로 함으로써, 착색이나 고분자량화할 수 없다는 등의 문제의 발생을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0098] 폴리아미드 (폴리아미드 공중합체를 포함한다, 이하 동일) 의 제조에 있어서는, 소정의 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0099] 촉매로는 폴리아미드에 사용되는 공지된 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 인산, 아인산, 하이포아인산, 오르토아인산, 피로아인산, 페닐포스핀산, 페닐포스폰산, 2-메톡시페닐포스폰산, 2-(2'-피리딜)에틸포스폰산, 및 그들의 금속염 등을 들 수 있다.

- [0100] 금속염의 금속으로는, 칼륨, 나트륨, 마그네슘, 바나듐, 칼슘, 아연, 코발트, 망간, 주석, 텅스텐, 게르마늄, 티탄, 안티몬 등의 금속염이나 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0101] 또, 에틸에스테르, 이소프로필에스테르, 부틸에스테르, 헥실에스테르, 데실에스테르, 이소데실에스테르, 옥타데실에스테르, 스테아릴에스테르, 페닐에스테르 등의 인산에스테르류도 사용할 수 있다.
- [0102] [폴리아미드 또는 폴리아미드 공중합체의 물성]
- [0103] 본 실시형태의 폴리아미드는 포름산 용액 점도 (JIS K 6816) 가 바람직하게는 10 ~ 30 이다.
- [0104] 포름산 용액 점도가 10 이상이면, 실용상 충분한 기계적 특성을 갖는 성형체를 얻을 수 있고, 포름산 용액 점도가 30 이하이면, 성형시의 유동성이 양호한 것이 되어, 표면 외관성이 우수한 성형체를 얻을 수 있다.
- [0105] [폴리아미드 조성물]
- [0106] 본 실시형태의 폴리아미드 조성물은 상기 서술한 폴리아미드 (A) : 30 ~ 95 질량% 와, (B) 무기 충전제 : 5 ~ 70 질량% 를 함유하고 있다.
- [0107] (무기 충전제)
- [0108] (B) 무기 충전제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 유리 섬유, 탄소 섬유, 윌라스토나이트, 텔크, 마이카, 카올린, 황산바륨, 탄산칼슘, 아파타이트, 인산나트륨, 형석, 질화규소, 티탄산칼륨, 및 이황화몰리브덴 등을 들 수 있다.
- [0109] 이들 중에서도, 물성, 안전성 및 경제성의 관점에서, 유리 섬유, 탄소 섬유, 윌라스토나이트, 텔크, 마이카, 카올린, 질화붕소, 티탄산칼륨, 아파타이트가 바람직하게 사용된다.
- [0110] 상기 유리 섬유, 탄소 섬유로는 특별히 한정되는 것은 아니나, 장섬유 타입, 단섬유 타입, 이형 (異型) 단면 타입의 것까지 임의의 형상의 유리 섬유, 및 탄소 섬유가 사용 가능하다.
- [0111] 상기 유리 섬유나 탄소 섬유 중에서도 높은 특성을 발휘할 수 있는 관점에서, 수평균 섬유 직경은 3 ~ 30 μm 가 바람직하고, 중량 평균 섬유 길이는 100 ~ 750 μm 가 바람직하며, 중량 평균 섬유 길이 수와 평균 섬유 직경의 에스펙트비 (L/D) 가 10 ~ 100 인 것이 바람직하다.
- [0112] 특히, 수평균 섬유 직경이 3 ~ 30 μm , 중량 평균 섬유 길이가 100 ~ 750 μm , 중량 평균 섬유 길이와 평균 섬유 직경의 에스펙트비 (L/D) 가 10 ~ 100 인 것이 보다 바람직하다.
- [0113] 상기 윌라스토나이트는 높은 특성을 발휘할 수 있는 관점에서, 수평균 섬유 직경은 3 ~ 30 μm 가 바람직하고, 중량 평균 섬유 길이는 10 ~ 500 μm 가 바람직하며, 상기 에스펙트비 (L/D) 가 3 ~ 100 인 것이 바람직하다.
- [0114] 특히, 수평균 섬유 직경 (D) 이 3 ~ 30 μm , 중량 평균 섬유 길이 (L) 가 10 ~ 500 μm , 상기 에스펙트비 (L/D) 가 3 ~ 100 인 것이 보다 바람직하다.
- [0115] 상기 텔크, 마이카, 카올린, 질화규소, 티탄산칼륨으로는 높은 특성을 발휘할 수 있는 관점에서, 수평균 섬유 직경이 0.1 ~ 3 μm 인 것이 바람직하다.
- [0116] 상기 (B) 무기 충전제의 수평균 섬유 직경 및 중량 평균 섬유 직경은 현미경법에 의해 측정할 수 있다.
- [0117] 예를 들어, 펠릿상의 유리 섬유를 함유하는 폴리아미드 수지 조성물을, 그 폴리아미드 수지 조성물의 분해 온도 이상에서 가열하고, 남은 유리 섬유를 현미경을 사용하여 사진 촬영하여, 유리 섬유의 직경을 측정하는 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0118] 현미경법에 의해 얻어진 측정치로부터 수평균 섬유 직경 및 중량 평균 섬유 직경을 계산하는 방법으로는 하기 식 (I), 식 (II) 를 들 수 있다.
- [0119] 수평균 섬유 직경 = 유리 섬유 길이의 합계/유리 섬유의 수 ... (I)
- [0120] 중량 평균 섬유 직경 = 유리 섬유 길이의 2 제곱합/유리 섬유 길이의 합계 ... (II)
- [0121] (B) 무기 충전제는 기계 강도 향상의 관점에서 표면 처리된 것이 바람직하다.
- [0122] 표면 처리로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 커플링제나 필름 형성제를 사용할 수 있다.
- [0123] 상기 커플링제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 실란계 커플링제, 티탄계 커플링제 등을 들 수 있다.

- [0124] 상기 실란계 커플링제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 트리에톡시실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, β -(1,1-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필-트리스(2-메톡시-에톡시)실란, N-메틸- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-비닐벤질- γ -아미노프로필트리메톡시실란, 트리아미노프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-하이드로이미다졸프로필트리메톡시실란, 헥사메틸디실라잔, N,0-(비스트리메틸실릴)아미드, N,N-비스(트리메틸실릴)우레아 등을 들 수 있다.
- [0125] 이들 중에서도, γ -아미노프로필트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, β -(1,1-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 아미노실란 및 에폭시실란이 경제성이 우수하고, 취급이 용이하기 때문에, 바람직하게 사용된다.
- [0126] 상기 티탄계 커플링제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이소프로필트리이소스테아로일티타네이트, 이소프로필트리도데실벤젠술폰닐티타네이트, 이소프로필트리스(디옥틸파이로포스페이트)티타네이트, 테트라이소프로필비스(디옥틸포스파이트)티타네이트, 테트라옥틸비스(디트리데실포스파이트)티타네이트, 테트라(1,1-디알릴옥시메틸-1-부틸)비스(디트리데실)포스파이트티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)옥시아세테이트티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)에틸렌티타네이트, 이소프로필트리옥타노일티타네이트, 이소프로필디메타크릴이소스테아로일티타네이트, 이소프로필이소스테아로일디아크릴티타네이트, 이소프로필트리(디옥틸포스페이트)티타네이트이소프로필트리쿠밀페닐티타네이트, 이소프로필트리(N-아미드에틸, 아미노에틸)티타네이트, 디쿠밀페닐옥시아세테이트티타네이트, 디이소스테아로일에틸렌티타네이트 등을 들 수 있다.
- [0127] 상기 필름 형성제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 우레탄계 폴리머, 아크릴산계 폴리머, 무수 말레산과 에틸렌, 스티렌, α -메틸스티렌, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌, 2,3-디클로로부타디엔, 1,3-펜타디엔, 시클로옥타디엔 등의 불포화 단량체와의 코폴리머, 에폭시계 폴리머, 폴리에스테르계 폴리머, 아세트산비닐계 폴리머, 폴리에테르계 폴리머 등의 중합체를 들 수 있다.
- [0128] 이들 중에서도 경제성과 성능이 우수한 관점에서, 우레탄계 폴리머, 아크릴산계 폴리머, 부타디엔무수말레산코폴리머, 에틸렌무수말레산코폴리머, 스티렌무수말레산코폴리머, 및 이들의 혼합물이 바람직하다.
- [0129] 상기 서술한 바와 같은 커플링제 및 필름 형성제를 사용하여, (B) 무기 충전재의 표면 처리를 실시하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [0130] 예를 들어, 상기 커플링제 및 필름 형성제의 유기 용매 용액 또는 현탁액을 이른바 사이징제로서 표면에 도포하는 사이징 처리 ; 헨셀 믹서, 슈퍼 믹서, 레드게 믹서, V 형 블렌더 등을 사용하여 도포하는 건식 혼합 ; 스프레이에 의해 도포하는 스프레이법 ; 인테그랄 블렌드법 ; 드라이 콘센트레이트법 등을 들 수 있다.
- [0131] 또, 이들 방법을 조합한 방법 (예를 들어, 커플링제와 필름 형성제의 일부를 사이징 처리에 의해 도포한 후, 나머지의 필름 형성제를 스프레이 하는 방법 등) 도 들 수 있다.
- [0132] 이들 중에서도 경제성이 우수하다는 관점에서, 사이징 처리, 건식 혼합, 스프레이법 및 이들을 조합한 방법이 바람직하다.
- [0133] 본 실시형태의 폴리아미드 조성물에 있어서의 (B) 무기 충전재의 함유 비율은 5 ~ 70 질량% 이고, 바람직하게는 5 ~ 60 질량% 이며, 보다 바람직하게는 10 ~ 60 질량% 이다.
- [0134] 무기 충전재의 함유 비율을 상기 범위 내로 함으로써, 기계 특성이 우수하고, 또한 압출성 및 성형성에 지장을 초래하는 경향을 억제할 수 있다.
- [0135] 이들 무기 충전재는 1 종류로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0136] (열화 억제제)
- [0137] 본 실시형태의 폴리아미드 및 폴리아미드 조성물에는, 필요에 따라 본 실시형태의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 열열화, 열시의 변색 방지, 내열 에이징성, 및 내후성의 향상을 목적으로 열화 억제제를 첨가해도 된다.
- [0138] 열화 억제제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아세트산구리 및 요오드화구리 등의 구리 화합물, 힌더드 페놀 화합물 등의 페놀계 안정제, 포스파이트계 안정제, 힌더드아민계 안정제, 트리아진계 안정제, 및 유허계

안정제 등을 들 수 있다.

- [0139] 이들 열화 억제제는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0140] (성형성 개량제)
- [0141] 본 실시형태의 폴리아미드 및 폴리아미드 조성물에는, 필요에 따라 본 실시형태의 목적을 저해하지 않는 범위에서 성형성 개량제를 첨가해도 된다.
- [0142] 성형성 개량제로는 특별히 한정되지 않지만, 고급 지방산, 고급 지방산 금속염, 고급 지방산 에스테르, 및 고급 지방산 아미드 등을 들 수 있다.
- [0143] 상기 고급 지방산으로는, 예를 들어, 스테아르산, 팔미트산, 베헨산, 에루크산, 올레산, 라우르산, 및 몬탄산 등의 탄소수 8 ~ 40 의 포화 또는 불포화의 직사슬 또는 분기상의 지방족 모노카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0144] 이들 중에서도 스테아르산 및 몬탄산이 바람직하다.
- [0145] 상기 고급 지방산 금속염이란, 상기 고급 지방산의 금속염이다.
- [0146] 금속염의 금속 원소로는, 원소 주기율표의 제 1, 2, 3 족 원소, 아연, 및 알루미늄 등이 바람직하고, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 및 마그네슘 등의 제 1, 2 족 원소, 그리고 알루미늄 등이 보다 바람직하다.
- [0147] 고급 지방산 금속염으로는, 예를 들어, 스테아르산칼슘, 스테아르산알루미늄, 스테아르산아연, 스테아르산마그네슘, 몬탄산칼슘, 및 몬탄산나트륨, 팔미트산 칼슘 등을 들 수 있다.
- [0148] 이들 중에서도 몬탄산의 금속염 및 스테아르산의 금속염이 바람직하다.
- [0149] 상기 고급 지방산에스테르란, 상기 고급 지방산과 알코올의 에스테르화물이다.
- [0150] 탄소수 8 ~ 40 의 지방족 카르복실산과 탄소수 8 ~ 40 의 지방족 알코올의 에스테르가 바람직하다.
- [0151] 지방족 알코올로는, 예를 들어 스테아릴알코올, 베헤닐알코올, 및 라우릴알코올 등을 들 수 있다.
- [0152] 고급 지방산에스테르로는, 예를 들어 스테아르산스테아릴, 베헨산베헤닐 등을 들 수 있다.
- [0153] 상기 고급 지방산 아미드란, 상기 고급 지방산의 아미드 화합물이다.
- [0154] 고급 지방산 아미드로는, 예를 들어, 스테아르산아미드, 올레산아미드, 에루크산아미드, 에틸렌비스스테아릴아미드, 에틸렌비스올레일아미드, N-스테아릴스테아릴아미드, N-스테아릴에루크산아미드 등을 들 수 있다.
- [0155] 고급 지방산 아미드로는, 바람직하게는 스테아르산아미드, 에루크산아미드, 에틸렌비스스테아릴아미드, 및 N-스테아릴에루크산아미드이며, 보다 바람직하게는 에틸렌비스스테아릴아미드 및 N-스테아릴에루크산아미드이다.
- [0156] 이들 고급 지방산, 고급 지방산 금속염, 고급 지방산 에스테르, 및 고급 지방산 아미드는 각각 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0157] (착색제)
- [0158] 본 실시형태의 폴리아미드 및 폴리아미드 조성물에는, 필요에 따라 본 실시형태의 목적을 저해하지 않는 범위에서 착색제를 첨가해도 된다.
- [0159] 착색제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 니그로신 등의 염료, 산화 티탄 및 카본 블랙 등의 안료, 알루미늄, 착색 알루미늄, 니켈, 주석, 구리, 금, 은, 백금, 산화철, 스테인리스, 및 티탄 등의 금속 입자, 마이카 제 (製) 필 안료, 컬러 그라파이트, 컬러 유리 섬유, 및 컬러 유리 플레이크 등의 메탈릭 안료 등을 들 수 있다.
- [0160] (그 밖의 수지)
- [0161] 본 실시형태의 폴리아미드 및 폴리아미드 조성물에는, 필요에 따라 본 실시형태의 목적을 저해하지 않는 범위에서 다른 수지를 첨가해도 된다.
- [0162] 이와 같은 수지로는 특별히 한정되는 것은 아니나, 후술하는 열가소성 수지나 고무 성분 등을 들 수 있다.
- [0163] 상기 열가소성 수지로는, 예를 들어 어택틱폴리스티렌, 아이소택틱폴리스티렌, 신디오택틱폴리스티렌, AS 수지, ABS 수지 등의 폴리스티렌계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계

수지, 나일론 6, 66, 612 등의 다른 폴리아미드 (본 실시형태의 폴리아미드 이외의 폴리아미드), 폴리카보네이트, 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰 등의 폴리에테르계 수지, 폴리페닐렌술폰, 폴리옥시메틸렌 등의 축합계 수지, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산에스테르, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴계 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴 등의 합할로겐 비닐 화합물계 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0164] 이들 열가소성 수지는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0165] 상기 고무 성분으로는, 예를 들어, 천연 고무, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌, 네오프렌, 폴리술폰, 티오폴 고무, 아크릴 고무, 우레탄고무, 실리콘 고무, 에피클로로하이드린 고무, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 (SBR), 수소 첨가 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 (SEB), 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체 (SBS), 수소 첨가 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체 (SEBS), 스티렌-이소프렌 블록 공중합체 (SIR), 수소 첨가 스티렌-이소프렌 블록 공중합체 (SEP), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 (SIS), 수소 첨가 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 (SEPS), 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체, 수소 첨가 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체, 스티렌-에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체, 스티렌-에틸렌-부틸렌 랜덤 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체 (EPR), 에틸렌-(1-부텐) 공중합체, 에틸렌-(1-헥센) 공중합체, 에틸렌-(1-옥텐) 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 (EPDM) 나, 부타디엔-아크릴로니트릴-스티렌-코어셀 고무 (ABS), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌-코어셀 고무 (MBS), 메틸메타크릴레이트-부틸아크릴레이트-스티렌-코어셀 고무 (MAS), 옥틸아크릴레이트-부타디엔-스티렌-코어셀 고무 (MABS), 알킬아크릴레이트-부타디엔-아크릴로니트릴-스티렌 코어셀 고무 (AABS), 부타디엔-스티렌-코어셀 고무 (SBR), 메틸메타크릴레이트-부틸아크릴레이트실록산을 비롯한 실록산 함유 코어셀 고무 등의 코어셀 타입 등을 들 수 있다.

[0166] 이들 고무 성분은 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0167] [폴리아미드 조성물의 제조 방법]

[0168] 본 실시형태의 폴리아미드 조성물은 폴리아미드에 상기 서술한 무기 충전재, 필요에 따라 열화 억제제, 성형성 개량제, 착색제, 다른 수지를 배합함으로써 제조할 수 있다.

[0169] 배합 방법으로는 공지된 압출 기술을 사용할 수 있다.

[0170] 예를 들어, 용융 혼련 온도는 수지 온도로 하여 250 ~ 350 ℃ 정도가 바람직하다. 용융 혼련 시간은 1 ~ 30 분 정도가 바람직하다.

[0171] 또, 강화 폴리아미드를 구성하는 성분을 용융 혼련기에 공급하는 방법은 모든 구성 성분을 동일한 공급구에 한번에 공급해도 되고, 구성 성분을 각각 상이한 공급구로부터 공급해도 된다.

[0172] 구체적으로는, 혼합 방법은, 예를 들어, 폴리아미드와 무기 충전재를 헨셀 믹서 등을 사용하여 혼합하고, 용융 혼련기에 공급하여 혼련하는 방법이나, 감압 장치를 구비한 단축 또는 2 축 압출기로 용융 상태로 한 폴리아미드에 사이드 피더로부터 무기 충전재를 배합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0173] [성형체]

[0174] 본 실시형태의 폴리아미드 또는 본 실시형태의 폴리아미드 조성물을 성형하여 성형체를 얻는 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 공지된 성형 방법을 사용할 수 있다.

[0175] 예를 들어, 압출 성형, 사출 성형, 진공 성형, 블로우 성형, 사출 압축 성형, 가식 성형, 타재질 성형, 가스 어시스트 사출 성형, 발포 사출 성형, 저압 성형, 초박육 사출 성형 (초고속 사출 성형), 및 금형 내 복합 성형 (인서트 성형, 아웃서트 성형) 등의 성형 방법을 들 수 있다.

[0176] [용도]

[0177] 본 실시형태의 폴리아미드 성형체 및 본 실시형태의 폴리아미드 조성물의 성형체는 가혹한 성형 조건하에 있어서의 성형체의 표면 외관의 안정성, 내충격 특성이 우수하여, 여러 용도에 사용할 수 있다.

[0178] 예를 들어, 자동차 분야, 전기·전자 분야, 기계·공업 분야, 사무 기기 분야, 항공·우주 분야에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0179] 실시예

[0180] 이하, 구체적인 실시예와 비교예를 들어 본 발명에 대해 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에 한정

되는 것은 아니다.

- [0181] 먼저, 폴리아미드의 구성 요소, 물성의 측정 방법, 및 특성의 평가 방법을 하기에 나타낸다.
- [0182] [측정 방법]
- [0183] <폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율, 이소프탈산 말단기, 및 전체 카르복실 말단기의 정량>
- [0184] 폴리아미드 또는 성형품을 사용하여 ¹H-NMR 에 의해 구하였다.
- [0185] 용매로서 중황산을 사용하였다.
- [0186] 장치는 닷폰 전자 제조, 「ECA 400형」을 사용하였다.
- [0187] 반복 시간은 12 초, 적산 횟수는 64 회로 측정하였다.
- [0188] 각 성분의 특성 시그널의 적분값으로부터 이소프탈산 성분 비율, 이소프탈산 말단기, 및 그 밖의 카르복실 말단기 (예를 들어, 아디프산 말단기) 를 산출하였다.
- [0189] <포름산 용액 점도>
- [0190] 폴리아미드를 포름산에 용해하여 JIS K 6810 에 준하여 측정하였다.
- [0191] <외관 안정성의 평가>
- [0192] 장치는 닷세이 수지 (주) 제조, 「FN3000」을 사용하였다.
- [0193] 실린더 온도를 320 ℃, 금형 온도를 70 ℃ 로 설정하고, 사출 17 초, 냉각 20 초의 사출 성형 조건에서 폴리아미드 또는 폴리아미드 조성물을 사용하여 100 쇼트까지 성형을 실시하여, ISO 시험편을 얻었다.
- [0194] 얻어진 성형체 (ISO 시험편) 의 외관 안정성은 호리바 (주) 제조, 핸디 광택도계 「IG320」을 사용하여 글로스 값을 측정하여, 하기 방법에 의해 구하였다.
- [0195] 외관 안정성 = (20 ~ 30 쇼트 ISO 시험편의 글로스 평균값) - (90 ~ 100 쇼트 ISO 시험편의 글로스 평균값)
- [0196] 상기의 수치 차가 작을수록, 외관 안정성이 우수한 것으로 판단하였다.
- [0197] <충격 특성 샤르피 충격 강도의 측정>
- [0198] 상기 외관 안정성 시험에서 얻어진 20 ~ 25 쇼트 ISO 시험편을 사용하여, ISO 179 에 준하여 샤르피 충격 강도를 측정하였다.
- [0199] 측정값은 n = 6 의 평균값으로 하였다.
- [0200] 후술하는 폴리아미드 조성물을 제조할 때에 사용하는 (B) 무기 충전재로는, 하기의 재료를 사용하였다.
- [0201] [(B) 무기 충전재]
- [0202] 유리 섬유 (b1) Chongqiung Polycomp International Corporation 제조, 상품명 : ECS301HP 평균 섬유 직경 : 10 μm, 컷트 길이 : 3 mm
- [0203] 폴리아미드, 폴리아미드 조성물, 및 성형체를 제조하여, 상기 기재된 방법에 의해 측정 및 평가를 실시하였다.
- [0204] [실시예 1]
- [0205] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등물 염 1237 g, 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등물 염 263 g, 및 전체 등물 염 성분에 대해 0.5 몰% 과잉된 아디프산을 증류수 1500 g 에 용해시켜, 원료 모노머의 등물 50 질량% 균일 수용액을 제작하였다.
- [0206] 이 수용액을 내용적 5.4 ℓ 의 오토클레이브에 주입하고, 질소 치환하였다.
- [0207] 110 ~ 150 ℃ 의 온도하에서 상기 수용액을 교반하면서, 용액 농도 70 질량% 까지 수증기를 서서히 빼서 농축하였다.
- [0208] 그 후, 오토클레이브의 내부 온도를 220 ℃ 로 승온시켰다.
- [0209] 이 때, 오토클레이브는 1.8 MPa 까지 승압하였다.

- [0210] 그대로 1 시간, 오토클레이브의 내부 온도가 245 ℃ 로 될 때까지 가열하고, 수증기를 서서히 빼서 압력을 1.8 MPa 로 유지하면서 1 시간 반응시켰다.
- [0211] 다음으로, 1 시간에 걸쳐서 오토클레이브 내의 압력을 1 MPa 까지 낮추고, 그 후, 오토클레이브 내를 진공 장치로 650 torr 의 감압하에 10 분 유지하였다.
- [0212] 이 때, 중합의 최종 내부 온도는 265 ℃ 였다.
- [0213] 그 후, 오토클레이브 내를 질소로 가압하여 하부 방구(紡口)(노즐)로부터 얻어진 폴리머를 스트랜드상으로 배출하고, 수랭, 커팅을 실시하여 펠릿상으로 하여, 100 ℃, 질소 분위기하에서 12 시간 건조시켜, 폴리아미드를 얻었다.
- [0214] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0215] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0216] 또한, 표 1 및 2 중, 폴리아미드 종류의 약호 「66/6I」 는 아디프산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위 (66) 과, 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위 (6I) 을 함유하는 폴리아미드를 나타낸다. 또, 폴리아미드 종류의 약호 「66」 은 아디프산과 헥사메틸렌디아민으로 이루어지는 단위 (66) 을 함유하는 폴리아미드를 나타낸다.
- [0217] [실시에 2]
- [0218] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 1132 g, 및 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 368 g 을 사용하였다.
- [0219] 그 밖의 조건은 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 폴리아미드를 얻었다.
- [0220] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0221] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0222] [실시에 3]
- [0223] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 1044 g, 및 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 456 g 을 사용하였다.
- [0224] 그 밖의 조건은 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 폴리아미드를 얻었다.
- [0225] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0226] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0227] [실시에 4]
- [0228] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 816 g, 및 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 684 g 을 사용하였다.
- [0229] 그 밖의 조건은 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 폴리아미드를 얻었다.
- [0230] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0231] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0232] [실시에 5]

- [0233] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 1237 g, 및 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 263 g 을 사용하였다. 전체 등몰 염 성분에 대해 0.5 몰% 과잉된 아디프산을 첨가하지 않았다.
- [0234] 그 밖의 조건은 실시예 1 의 방법에 의해 폴리아미드를 얻었다.
- [0235] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0236] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0237] [실시예 6]
- [0238] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 1044 g, 및 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 456 g 을 사용하였다. 전체 등몰 염 성분에 대해 0.5 몰% 과잉된 아디프산을 첨가하지 않았다.
- [0239] 그 밖의 조건은 실시예 1 의 방법에 의해 폴리아미드를 얻었다.
- [0240] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0241] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0242] [실시예 7]
- [0243] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 1114 g, 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 386 g, 및 전체 등몰 염 성분에 대해 0.5 몰% 과잉된 아디프산을 증류수 1500 g 에 용해시켜, 원료 모노머의 등몰 50 질량% 균일 수용액을 제작하였다.
- [0244] 이 수용액을 내용적 5.4 ℓ 의 오토클레이브에 주입하고, 질소 치환하였다.
- [0245] 110 ~ 150 ℃ 의 온도하에서 상기 수용액을 교반하면서, 용액 농도 70 질량% 까지 수증기를 서서히 빼서 농축하였다.
- [0246] 그 후, 오토클레이브의 내부 온도를 220 ℃ 로 승온시켰다.
- [0247] 이 때, 오토클레이브는 1.8 MPa 까지 승압하였다.
- [0248] 그대로 1 시간, 오토클레이브의 내부 온도가 245 ℃ 가 될 때까지 가열하고, 수증기를 서서히 빼서 압력을 1.8 MPa 로 유지하면서 1 시간 반응시켰다.
- [0249] 다음으로, 1 시간에 걸쳐서 오토클레이브 내의 압력을 1 MPa 까지 낮추고, 그 후, 오토클레이브 내를 진공 장치로 400 torr 의 감압하에 10 분 유지하였다.
- [0250] 이 때, 중합의 최종 내부 온도는 265 ℃ 였다.
- [0251] 그 후, 오토클레이브 내를 질소로 가압하여 하부 방구 (노즐) 로부터 얻어진 폴리머를 스트랜드상으로 배출하고, 수랭, 커팅을 실시하여 펠릿상으로 하여, 100 ℃, 질소 분위기하에서 12 시간 건조시켜, 폴리아미드를 얻었다.
- [0252] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0253] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0254] [실시예 8]
- [0255] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 1114 g, 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 368 g, 및 전체 등몰 염 성분에 대해 0.5 몰% 과잉된 아디프산을 증류수 1500 g 에 용해시켜, 원료 모노머의 등몰 50 질량% 균일 수용액을 제작하였다.
- [0256] 이 수용액을 내용적 5.4 ℓ 의 오토클레이브에 주입하고, 질소 치환하였다.

- [0257] 110 ~ 150 °C 의 온도하에서 상기 수용액을 교반하면서, 용액 농도 70 질량% 까지 수증기를 서서히 빼서 농축하였다.
- [0258] 그 후, 오토클레이브의 내부 온도를 220 °C 로 승온시켰다.
- [0259] 이 때, 오토클레이브는 1.8 MPa 까지 승압하였다.
- [0260] 그대로 1 시간, 오토클레이브의 내부 온도가 245 °C 로 될 때까지 가열하고, 수증기를 서서히 빼서 압력을 1.8 MPa 로 유지하면서 1 시간 반응시켰다.
- [0261] 다음으로, 1 시간에 걸쳐서 오토클레이브 내의 압력을 1 MPa 까지 낮추고, 그 후, 오토클레이브 내를 진공 장치로 650 torr 의 감압하에 20 분 유지하였다.
- [0262] 이 때, 중합의 최종 내부 온도는 270 °C 였다.
- [0263] 그 후, 오토클레이브 내를 질소로 가압하여 하부 방구 (노즐) 로부터 얻어진 폴리머를 스트랜드상으로 배출하고, 수랭, 커팅을 실시하여 펠릿상으로 하여, 100 °C, 질소 분위기하에서 12 시간 건조시켜, 폴리아미드를 얻었다.
- [0264] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0265] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0266] [실시예 9]
- [0267] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 1109 g, 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 368 g, ε 카프로락탐 5 g, 및 전체 등몰 염 성분에 대해 0.5 몰% 과잉된 아디프산을 증류수 1500 g 에 용해시켜, 원료 모노머의 등몰 50 질량% 균일 수용액을 제작하였다.
- [0268] 이 수용액을 내용적 5.4 ℓ 의 오토클레이브에 주입하고, 질소 치환하였다.
- [0269] 110 ~ 150 °C 의 온도하에서 상기 수용액을 교반하면서, 용액 농도 70 질량% 까지 수증기를 서서히 빼서 농축하였다.
- [0270] 그 후, 오토클레이브의 내부 온도를 220 °C 로 승온시켰다.
- [0271] 이 때, 오토클레이브는 1.8 MPa 까지 승압하였다.
- [0272] 그대로 1 시간, 오토클레이브의 내부 온도가 245 °C 로 될 때까지 가열하고, 수증기를 서서히 빼서 압력을 1.8 MPa 로 유지하면서 1 시간 반응시켰다.
- [0273] 다음으로, 1 시간에 걸쳐서 오토클레이브 내의 압력을 1 MPa 까지 낮추고, 그 후, 오토클레이브 내를 진공 장치로 650 torr 의 감압하에 10 분 유지하였다.
- [0274] 이 때, 중합의 최종 내부 온도는 265 °C 였다.
- [0275] 그 후, 오토클레이브 내를 질소로 가압하여 하부 방구 (노즐) 로부터 얻어진 폴리머를 스트랜드상으로 배출하고, 수랭, 커팅을 실시하여 펠릿상으로 하여, 100 °C, 질소 분위기하에서 12 시간 건조시켜, 폴리아미드를 얻었다.
- [0276] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0277] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- [0278] [실시예 10]
- [0279] 상기 [실시예 1] 에서 얻어진 폴리아미드를 토시바 기계사 제조, TEM 35 mm 2 축 압출기 (설정 온도 : 290 °C, 스크루 회전수 300 rpm) 에 피드 호퍼로부터 공급하였다.
- [0280] 또한, 사이드 피드구로부터 폴리아미드 67 질량% 에 대해, (B) 무기 충전재로서 유리 섬유 (b1) 를 33 질량%

의 비율로 공급하고, 용융 혼련을 실시하였다. 방구로부터 압출된 용융 혼련물을 스트랜드상으로 냉각시키고, 펠리타이즈하여 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 얻었다.

[0281] 또, 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.

[0282] [실시예 11]

[0283] 상기 [실시예 1] 에서 얻어진 폴리아미드를 토시바 기계사 제조, TEM 35 mm 2 축 압출기 (설정 온도 : 290 °C, 스크루 회전수 300 rpm) 에 피드 호퍼로부터 공급하였다.

[0284] 또한, 사이드 피드구로부터 폴리아미드 50 질량% 에 대해, (B) 무기 충전재로서 유리 섬유 (b1) 를 50 질량% 의 비율로 공급하고, 용융 혼련을 실시하였다. 방구로부터 압출된 용융 혼련물을 스트랜드상으로 냉각시키고, 펠리타이즈하여 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 얻었다.

[0285] 또, 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.

[0286] [비교예 1]

[0287] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 1500 g, 전체 등몰 염 성분 에 대해 0.5 몰% 과잉된 아디프산을 증류수 1500 g 에 용해시켜, 원료 모노머의 등몰 50 질량% 균일 수용액을 제작하였다.

[0288] 이 수용액을 내용적 5.4 ℓ 의 오토클레이브에 주입하고, 질소 치환하였다.

[0289] 110 ~ 150 °C 의 온도하에서 상기 수용액을 교반하면서, 용액 농도 70 질량% 까지 수증기를 서서히 빼서 농축하였다.

[0290] 그 후, 오토클레이브의 내부 온도를 220 °C 로 승온시켰다.

[0291] 이 때, 오토클레이브는 1.8 MPa 까지 승압하였다.

[0292] 그대로 1 시간, 오토클레이브의 내부 온도가 260 °C 가 될 때까지 가열하고, 수증기를 서서히 빼서 압력을 1.8 MPa 로 유지하면서 1 시간 반응시켰다.

[0293] 다음으로, 1 시간에 걸쳐서 오토클레이브 내의 압력을 1 MPa 까지 낮추고, 그 후, 오토클레이브 내를 진공 장치로 650 torr 의 감압하에 10 분 유지하였다.

[0294] 이 때, 중합의 최종 내부 온도는 290 °C 였다.

[0295] 그 후, 오토클레이브 내를 질소로 가압하여 하부 방구 (노즐) 로부터 얻어진 폴리머를 스트랜드상으로 배출하고, 수랭, 커팅을 실시하여 펠릿상으로 하여, 100 °C, 질소 분위기하에서 12 시간 건조시켜, 폴리아미드를 얻었다.

[0296] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0297] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[0298] [비교예 2]

[0299] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 1455 g, 및 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 45 g 을 사용하였다.

[0300] 그 밖의 조건은 비교예 1 과 동일한 방법에 의해 폴리아미드를 얻었다.

[0301] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[0302] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[0303] [비교예 3]

- [0304] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 1237 g, 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 263 g, 및 전체 등몰 염 성분에 대해 0.5 몰% 과잉된 아디프산을 증류수 1500 g 에 용해시켜, 원료 모노머의 등몰 50 질량% 균일 수용액을 제작하였다.
- [0305] 이 수용액을 내용적 5.4 ℓ 의 오토클레이브에 주입하고, 질소 치환하였다.
- [0306] 110 ~ 150 ℃ 의 온도하에서 상기 수용액을 교반하면서, 용액 농도 70 질량% 까지 수증기를 서서히 빼서 농축하였다.
- [0307] 그 후, 오토클레이브의 내부 온도를 220 ℃ 로 승온시켰다.
- [0308] 이 때, 오토클레이브는 1.8 MPa 까지 승압하였다.
- [0309] 그대로 1 시간, 오토클레이브의 내부 온도가 260 ℃ 가 될 때까지 가열하고, 수증기를 서서히 빼서 압력을 1.8 MPa 로 유지하면서 1 시간 반응시켰다.
- [0310] 다음으로 밸브를 폐쇄하고, 히터를 차단하여, 약 8 시간에 걸쳐서 오토클레이브의 내부 온도를 상온까지 냉각시켜, 포름산 용액 점도 7 의 폴리아미드를 얻었다.
- [0311] 얻어진 폴리아미드를 분쇄한 후, 내용적 10 ℓ 의 이베퍼레이터에 넣고, 질소 기류하, 200 ℃ 에서 10 시간 고상 중합하였다.
- [0312] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.
- [0313] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.
- [0314] [비교예 4]
- [0315] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 816 g, 및 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 684 g 을 사용하였다.
- [0316] 그 밖의 조건은 비교예 3 과 동일한 방법에 의해 폴리아미드를 얻었다.
- [0317] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.
- [0318] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.
- [0319] [비교예 5]
- [0320] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 1220 g, 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 280 g, 및 전체 등몰 염 성분에 대해 0.5 몰% 과잉된 아디프산을 증류수 1500 g 에 용해시켜, 원료 모노머의 등몰 50 질량% 균일 수용액을 제작하였다.
- [0321] 이 수용액을 내용적 5.4 ℓ 의 오토클레이브에 주입하고, 질소 치환하였다.
- [0322] 110 ~ 150 ℃ 의 온도하에서 상기 수용액을 교반하면서, 용액 농도 70 질량% 까지 수증기를 서서히 빼서 농축하였다.
- [0323] 그 후, 오토클레이브의 내부 온도를 220 ℃ 로 승온시켰다.
- [0324] 이 때, 오토클레이브는 1.8 MPa 까지 승압하였다.
- [0325] 그대로 2 시간, 오토클레이브의 내부 온도가 260 ℃ 가 될 때까지 가열하고, 수증기를 서서히 빼서 압력을 1.8 MPa 로 유지하면서 1 시간 반응시켰다.
- [0326] 다음으로, 1 시간에 걸쳐서 오토클레이브 내의 압력을 1 MPa 까지 낮추고, 다음으로 밸브를 폐쇄하고, 히터를 차단하여, 약 8 시간에 걸쳐서 오토클레이브의 내부 온도를 상온까지 냉각시켜, 폴리아미드를 얻었다. 얻어진 폴리아미드를 분쇄한 후, 100 ℃, 질소 분위기하에서 12 시간 건조시켜, 폴리아미드를 얻었다.
- [0327] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머

특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[0328] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[0329] [비교예 6]

[0330] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 570 g, 및 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 930 g 을 사용하였다.

[0331] 그 밖의 조건은 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 폴리아미드를 얻었다.

[0332] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[0333] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[0334] [비교예 7]

[0335] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 570 g, 및 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 930 g 을 사용하였다.

[0336] 전체 등몰 염 성분에 대해 0.5 몰% 과잉된 아디프산을 첨가하지 않았다.

[0337] 그 밖의 조건은 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 폴리아미드를 얻었다.

[0338] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[0339] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[0340] [비교예 8]

[0341] 아디프산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 1237 g, 이소프탈산과 헥사메틸렌디아민의 등몰 염 263 g, 및 전체 등몰 염 성분에 대해 0.5 몰% 과잉된 아디프산을 증류수 1500 g 에 용해시켜, 원료 모노머의 등몰 50 질량% 균일 수용액을 제작하였다.

[0342] 이 수용액을 내용적 5.4 ℓ 의 오토클레이브에 주입하고, 질소 치환하였다.

[0343] 110 ~ 150 ℃ 의 온도하에서 상기 수용액을 교반하면서, 용액 농도 70 질량% 까지 수증기를 서서히 빼서 농축하였다.

[0344] 그 후, 오토클레이브의 내부 온도를 220 ℃ 로 승온시켰다.

[0345] 이 때, 오토클레이브는 1.8 MPa 까지 승압하였다.

[0346] 그대로 1 시간, 오토클레이브의 내부 온도가 260 ℃ 가 될 때까지 가열하고, 수증기를 서서히 빼서 압력을 1.8 MPa 로 유지하면서 1 시간 반응시켰다.

[0347] 다음으로 밸브를 폐쇄하고, 히터를 차단하여, 약 8 시간에 걸쳐서 오토클레이브의 내부 온도를 상온까지 냉각시켜, 포름산 용액 점도 7 의 폴리아미드를 얻었다.

[0348] 얻어진 폴리아미드의 이소프탈산 성분 비율 (x), 이소프탈산 말단기 비율 (EG), 포름산 용액 점도 등의 폴리머 특성을 상기 기재된 방법에 의해 측정하였다. 그 측정 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[0349] 또, 얻어진 폴리아미드를 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

[0350] [비교예 9]

[0351] 비교예 3 에서 얻어진 폴리아미드를 토시바 기계사 제조, TEM 35 mm 2 축 압출기 (설정 온도 : 290 ℃, 스크루 회전수 300 rpm) 에 피드 호퍼로부터 공급하였다.

[0352]

또한, 사이드 피드구로부터 폴리아미드 67 질량% 에 대해, (B) 무기 충전재로서 유리 섬유 (b1) 를 33 질량% 의 비율로 공급하고, 용융 혼련을 실시하였다. 방구로부터 압출된 용융 혼련물을 스트랜드상으로 냉각시키고, 펠리타이즈하여 펠릿상의 폴리아미드 조성물을 얻었다.

[0353]

또, 얻어진 폴리아미드 조성물을 사용하여 상기 기재된 방법에 의해 성형체를 제조하여, 외관 안정성, 충격 특성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

표 1

폴리머의 특성	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11
	중류 비율	66/61	66/61	66/61	66/61	66/61	66/61	66/61	66/61	66/61/6	66/61
폴리아미드 중류와 배합 비율 질량%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	67	50
전체 카르복실산 중의 이소프탈산 성분비율 (x)	0.16	0.22	0.27	0.4	0.16	0.27	0.23	0.22	0.23	0.16	0.16
페라미터(Y)	0.35	0.31	0.27	0.15	0.55	0.57	0.36	0.37	0.30	0.35	0.35
이소프탈산 말단기 비율 (EG)	0.45	0.46	0.47	0.49	0.62	0.68	0.51	0.51	0.46	0.45	0.45
이소프탈산 말단기량 (meq/kg)	55	56	58	63	63	67	92	49	56	55	55
아디프산 말단기량 (meq/kg)	66	66	66	66	38	31	90	48	66	66	66
카르복실 말단기량 (meq/kg)	121	122	124	129	101	98	182	97	122	121	121
포름산 용액 점도	27	26	28	28	27	26	16	33	26	27	27
무기 충전재와 그 배합 비율 중류 비율	—	—	—	—	—	—	—	—	—	b1	b1
폴리머의 물성	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33	50
하이사이클 성형시 20소트	90	90	85	82	85	80	89	85	75	88	85
(고온 성형, 저온 금형) 의 100소트	89	87	83	79	80	75	85	79	68	86	83
외관 안정성/클로스라 20-100스	1	3	2	3	5	5	4	6	7	2	2
사트피 충격 강도 (kJ/m ²)	9.4	8.8	8.7	8.5	9.3	8.5	8.5	8.6	7.2	10.9	17.2

[0354]

표 2

폴리머의 특성	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9
	중류 질량 %	66	66/61	66/61	66/61	66/61	66/61	66/61	66/61
폴리아미드 종류와 배합 비율	100	100	100	100	100	100	100	100	100
진체 카르복실산 중의 이소프탈산 성분 비율 (x)	0	0.02	0.16	0.4	0.16	0.54	0.55	0.16	0.16
파라미터(Y)	0	0.06	0.90	0.90	0.88	0.18	0.62	0.86	0.90
이소프탈산 말단기 비율 (EG)	0	0.08	0.91	0.94	0.90	0.63	0.83	0.88	0.91
이소프탈산 말단기량 (meq/kg)	0	10	115	123	114	75	83	265	115
아디프산 말단기량 (meq/kg)	122	110	11	8	13	45	17	36	11
카르복실 말단기량 (meq/kg)	122	120	126	131	127	120	100	301	126
포름산 용해 정도	27	27	28	28	27	27	27	7	28
무기 충전제와 그 배합 비율	—	—	—	—	—	—	—	—	b1
중류 질량 %	—	—	—	—	—	—	—	—	33
폴리머의 물성									
하이시이클 형성시 (고온 성형, 저온 금형) 의 외관 안정성/클로스값	20소트	30	85	78	84	74	75	이행 불량 때문에 연속 성형은 할 수 없다.	82
	8	17	74	67	74	63	63		71
	12	13	11	11	10	11	12		11
사르피 충격 강도 (kJ/m ²)	9.6	9.0	5.3	5.1	5.1	5.4	5.3		7.2

[0355]

[0356]

상기 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 11 의 폴리아미드 성형체는 모두 매우 우수한 외관 안정성, 충격 특성을 갖는 것이 확인되었다.

[0357]

한편, (Y) 가 $-0.3 \leq (Y) \leq 0.8$ 의 범위 외인 비교예 3, 4, 5, 8, 9 의 폴리아미드 성형체, 및 (x) 가 $0.05 \leq (x) \leq 0.5$ 의 범위 외인 비교예 1, 2, 6, 7 의 폴리아미드 성형체는 표면 외관의 안정성, 충격 특성이 크게 저하된 것이 확인되었다.

[0358]

본 출원은 2010년 6월 11일 출원한 일본 특허 출원 (특허출원 2010-134472호) 에 기초하는 것으로서, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

[0359]

산업상의 이용가능성

[0360]

본 발명의 폴리아미드는 자동차 분야, 전기·전자 분야, 기계·공업 분야, 사무 기기 분야, 항공·우주 분야 등에 있어서 산업상의 이용 가능성이 있다.

도면

도면1

