



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월24일
(11) 등록번호 10-2292160
(24) 등록일자 2021년08월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/02 (2006.01) B32B 1/02 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/34 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
F17C 1/16 (2006.01) F17C 13/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 77/02 (2013.01)
B32B 1/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7028836
- (22) 출원일자(국제) 2015년10월26일
심사청구일자 2020년05월08일
- (85) 번역문제출일자 2016년10월17일
- (65) 공개번호 10-2017-0122641
- (43) 공개일자 2017년11월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/080093
- (87) 국제공개번호 WO 2016/136025
국제공개일자 2016년09월01일
- (30) 우선권주장
JP-P-2015-037934 2015년02월27일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2003197085 A
JP2007204674 A*
JP2009191871 A*
JP2007162830 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1
- (72) 발명자
사토, 다이스케
일본 2990196 치바켄 이치하라시 치구사카이간 2-1 도레이 카부시키가이샤 치바 지교쥬 내
오치아이, 신이치로
일본 4558502 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쥬 9-1 도레이 카부시키가이샤 나고야 지교쥬 내
코바야시, 사다유키
일본 4558502 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쥬 9-1 도레이 카부시키가이샤 나고야 지교쥬 내
- (74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 9 항

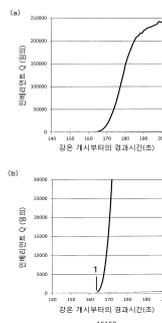
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 고압 수소에 접하는 성형품용 폴리아미드 수지 조성물 및 그것을 이용한 성형품

(57) 요약

폴리아미드 6수지(A), 및, DSC 측정에 의한 용점이 폴리아미드 6수지(A)의 용점+20 ℃ 이하이며, DSC 측정에 의한 강온 결정화 온도가 폴리아미드 6수지(A)의 강온 결정화 온도보다 높은 폴리아미드 수지(B)를 배합하여 이루어지는 폴리아미드 수지 조성물로, 폴리아미드 6수지(A) 100중량부에 대해서, 폴리아미드 수지(B)를 0.01~5중량 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



부 배합하여 이루어지는, 고압 수소에 접하는 성형품용 폴리아미드 수지 조성물. 고압 수소의 충전 및 방압을 반복해도 결함점의 발생이 억제되고, 웰드 특성이 우수한 성형품을 얻을 수 있는 폴리아미드 수지 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

B32B 27/08 (2021.01)

B32B 27/34 (2013.01)

C08L 23/26 (2013.01)

C08L 77/06 (2013.01)

F17C 1/16 (2013.01)

F17C 13/04 (2013.01)

F17C 2203/0604 (2013.01)

F17C 2203/066 (2013.01)

F17C 2203/0675 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아미드 6수지(A), 및, DSC 측정에 의한 용점이 폴리아미드 6수지(A)의 용점+20 ℃ 이하이며, DSC 측정에 의한 강은 결정화 온도가 폴리아미드 6수지(A)의 강은 결정화 온도보다 높은 폴리아미드 수지(B)를 배합하여 이루어지는 폴리아미드 수지 조성물로,

폴리아미드 6수지(A) 100중량부에 대해서, 폴리아미드 수지(B)를 0.01~5중량부 배합하여 이루어지고, 상기 폴리아미드 수지(B)는 폴리아미드 610수지인, 고압 수소에 접하는 성형품용 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

폴리아미드 6수지(A) 100중량부에 대해서, 내충격재(C)를 1~50중량부 더 배합하여 이루어지는, 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 내충격재(C)는 불포화카르복실산 및/또는 그 유도체로 변성된 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 포함하는, 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 5

제1항 및 제3항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

광산란 측정에서, 온도 250 ℃에서 20 ℃/분의 속도로 냉각해 측정했을 때의, 폴리아미드 수지 조성물의 인베리언트 Q의 오름 시간이, 폴리아미드 6수지(A)의 인베리언트 Q의 오름 시간보다 짧은, 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 6

제1항 및 제3항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

투과형 전자 현미경에 의해 관찰되는, 폴리아미드 6수지(A) 중에서의 폴리아미드 수지(B)의 평균분산 입자 지름이 500 nm 이하인, 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 7

제1항 및 제3항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드 수지 조성물을 성형하여 이루어지는, 고압 수소에 접하는 성형품.

청구항 8

제1항 및 제3항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드 수지 조성물로 이루어지는, 고압 수소용 탱크 라이너.

청구항 9

제1항 및 제3항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드 수지 조성물로 이루어지는 탱크 라이너의 표층에, 탄소 섬유 강화 수지 보강층이 적층되어 이루어지는, 고압 수소용 탱크.

청구항 10

제9항에 있어서,
 탱크 라이너에 밸브가 인서트 되어 이루어지는, 고압 수소용 탱크.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리아미드 6수지에 특정의 폴리아미드 수지를 특정량 배합하여 이루어지는, 고압 수소에 접하는 성형품용 폴리아미드 수지 조성물 및 그것을 성형하여 이루어지는 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 석유 연료의 고갈이나, 유해가스 배출량의 삭감의 요청에 대응하기 위해서, 수소와 공기 중의 산소를 전기 화학적으로 반응시켜 발전하는 연료전지를 자동차에 탑재해, 연료전지가 발전한 전기를 모터에 공급하여 구동력으로 하는 연료전지 전기 자동차가 주목되고 있다. 자동차 탑재용 고압 수소용 탱크로서, 수지 제(樹脂製)의 라이너의 외층을 탄소 섬유 강화 수지로 보강하여 이루어지는 수지제 탱크가 검토되고 있다. 그렇지만, 수소는 분자 사이즈가 작기 때문에, 비교적 분자 사이즈가 큰 천연가스 등에 비해 수지 층을 투과하기 쉬운 것, 및, 고압 수소는 상압의 수소에 비해, 수지 층에 축적되는 양이 많아지는 것 등에서, 지금까지의 수지제 탱크에서는, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복하면, 탱크의 변형이나 파괴가 일어나는 과제가 있었다.

[0003] 가스 배리어성이 우수하고, 저온에서도 우수한 내충격성을 가지는 수소 탱크 라이너용 재료로서 예를 들면, 폴리아미드 6, 공중합 폴리아미드, 및 내충격재를 포함하는 폴리아미드 수지 조성물로 이루어지는 수소 탱크 라이너용 재료가 검토되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

[0004] 또한, 연료 탱크나 연료 딜리버리 파이프 등에 적합하게 사용되는, 블로우 성형성 및 저온 인성이 우수한 블로우 중공 성형에 적합한 폴리아미드 수지 조성물로서 예를 들면, 폴리아미드 6수지, 폴리아미드 610수지, 에틸렌계 아이오노머 수지 및 에틸렌계 공중합 엘라스토머 수지로 이루어지는 폴리아미드 수지 조성물이 검토되고 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조).

[0005] 또한, 가스 배리어성이 우수한 가스 저장 탱크용 라이너로서 예를 들면, 폴리아미드, 성핵제 및 내충격성 개량제를 포함하는 폴리머 조성물을 함유하는 가스 저장 탱크용 라이너가 검토되고 있다(예를 들면, 특허문헌 3 참조).

[0006] 한편, 고압 수소에 접하는 성형품의 제조 방법의 하나로서 사출 성형을 들 수 있다. 다점 게이트 방식이나 급속 인서트 방식에 의한 사출 성형품이나, 구조 리브나 개구부를 가지는 사출 성형품에 대해서는, 금형 내에서 용융 수지가 함유하는 부분에, 웰드(weld)로 불리는 취약 부분이 형성되기 쉽다. 웰드부에는, 밀착 불량에 기인하는 웰드 라인(weld line)이라 불리는 V자 홈이 형성되므로 외관 불량이 되는 경우가 있다. 또한, 응력 집중(노치 효과)에 의해 강도 및 인성이 저하되는 경우가 있다. 그 때문에, 성형품을 설계하는데 높은 웰드 특성이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 제2009-191871호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 제2007-204674호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공표 제2014-501818호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그렇지만, 특허문헌 1에 기재된 수소 탱크 라이너는, 수소가스의 투과나, 수소의 수지 중에의 용해가 생기기 쉽고, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복하면, 수소 탱크 라이너에 결함점이 생기는 과제가 있었다. 또한, 폴리아미드 수지의 상용성이 낮고, 웰드 특성에 과제가 있었다.
- [0009] 또한, 특허문헌 2에 기재된 수지 조성물은, 저온 인성이 우수하지만, 수소가스의 투과나, 수소의 수지 중에의 용해가 생기기 쉽고, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복하면, 수소 탱크 라이너에 결함점이 생기는 과제가 있었다. 또한, 폴리아미드 수지의 상용성이 낮고, 웰드 특성에 과제가 있었다.
- [0010] 또한, 특허문헌 3에 기재된 가스 저장 탱크용 라이너는, 헬륨가스 내 투과성에는 우수하지만, 수소가스의 투과나, 수소의 수지 중에의 용해가 생기기 쉽고, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복하면, 수소 탱크 라이너에 결함점이 생기는 과제가 있었다. 또한, 폴리아미드 중에의 성핵제(成核劑)의 분산성 및 폴리아미드와 성핵제의 밀착성이 낮고, 웰드 특성에 과제가 있었다.
- [0011] 본 발명은, 상기 종래 기술의 과제를 감안하여, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복해도 결함점의 발생이 억제되고, 웰드 특성이 우수한 성형품을 얻을 수 있는 폴리아미드 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 이하의 구성을 가지는 것이다.
- [0013] 폴리아미드 6수지(A), 및, DSC 측정에 의한 용점이 폴리아미드 6수지(A)의 용점+20 ℃ 이하이며, DSC 측정에 의한 강온 결정화 온도가 폴리아미드 6수지(A)의 강온 결정화 온도보다 높은 폴리아미드 수지(B)를 배합하여 이루어지는 폴리아미드 수지 조성물이며, 폴리아미드 6수지(A) 100중량부에 대해서, 폴리아미드 수지(B)를 0.01~5중량부 배합하여 이루어지는, 고압 수소에 접하는 성형품용 폴리아미드 수지 조성물.
- [0014] 본 발명은, 상기의 폴리아미드 수지 조성물을 성형하여 이루어지는, 고압 수소에 접하는 성형품을 포함한다.
- [0015] 본 발명은, 상기의 폴리아미드 수지 조성물로 이루어지는 고압 수소용 탱크 라이너를 포함한다.
- [0016] 본 발명은, 상기의 폴리아미드 수지 조성물로 이루어지는 탱크 라이너의 표층에, 탄소 함유 강화 수지 보강층이 적층되어 이루어지는, 고압 수소용 탱크를 포함한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 고압 수소에 접하는 성형품용 폴리아미드 수지 조성물은, 결정화 속도가 빠르고, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복해도 결함점의 발생이 억제되어 웰드 특성이 우수한 성형품을 제공할 수 있다. 본 발명의 성형품은, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복해도 결함점이 발생하기 어렵고, 웰드 특성이 우수한 특징을 살리고, 고압 수소에 접하는 용도로 이용되는 성형품으로서 유용하게 전개하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 실시예 4에 의해 얻어진 폴리아미드 수지 조성물의 인베리언트 Q(invariant Q)의 측정 결과의 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0020] 본 발명의 고압 수소에 접하는 성형품용 폴리아미드 수지 조성물(이하, 「폴리아미드 수지 조성물」이라고 기재하는 경우가 있음)은, 폴리아미드 6수지(A), 및, DSC 측정에 의한 용점이 폴리아미드 6수지(A)의 용점+20 ℃ 이하이며, DSC 측정에 의한 강온 결정화 온도가 폴리아미드 6수지(A)의 강온 결정화 온도보다 높은 폴리아미드 수지(B)를 배합하여 이루어지는 폴리아미드 수지 조성물이며, 폴리아미드 6수지(A) 100중량부에 대해서, 폴리아미드 수지(B)를 0.01~5중량부 배합해서 이루어진다. 성형성, 가스 배리어성, 강성 및 인성의 밸런스가 우수한 폴리아미드 6수지(A)에, 폴리아미드 수지(B)를 특정량 배합함으로써, 결정화 속도가 빨라져, 치밀하고 균일한 결정이 형성되므로, 수소가스의 투과나, 수소의 수지 중への 용해를 억제할 수 있기 때문에, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복해도 결합점이 발생하기 어렵다. 또한, 치밀하고 균일한 결정이 형성되므로, 웰드부에서의 용융 수지의 밀착성이 향상해, 웰드 강도나 웰드 인성 등의 웰드 특성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다. 한편, 폴리아미드 6수지(A)와, 폴리아미드(B) 이외의 유기핵체나 무기핵체와의 조합에서는, 결정화 속도는 빨라지지만, 폴리아미드 수지(B)에 비해 치밀하고 균일한 결정이 형성되지 않기 때문에, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복하면, 결합점이 발생하기 쉽고, 웰드 특성이 저하된다.
- [0021] 본 발명에 이용되는 폴리아미드 6수지(A)란, 6-아미노카프로산(6-aminocaproic acid) 및/또는 ε-카프로락탐을 주된 원료로 하는 폴리아미드 수지이다. 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서, 다른 단량체가 공중합 된 것이라도 좋다. 여기서, 「주된 원료로 하는」란, 폴리아미드 수지를 구성하는 단량체 단위의 합계 100몰% 중, 6-아미노카프로산 유래의 단위 또는 ε-카프로락탐 유래의 단위를 합계 50몰% 이상 포함하는 것을 의미한다. 6-아미노카프로산 유래의 단위 또는 ε-카프로락탐 유래의 단위를 70몰% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 90몰% 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0022] 공중합 되는 다른 단량체로서는, 예를 들면, 11-아미노 운데칸산, 12-아미노도데칸산, 파라아미노메틸 안식향산 등의 아미노산, ω-라우로락탐 등의 락탐; 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 2,2,4-/2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민 등의 지방족 디아민; 메타크실렌 디아민, 파라크실리렌 디아민 등의 방향족 디아민; 1,3-비스(아미노메틸) 시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸) 시클로헥산, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 비스(4-아미노 시클로헥실) 메탄, 비스(3-메틸-4-아미노 시클로헥실) 메탄, 2,2-비스(4-아미노 시클로헥실) 프로판, 비스(아미노프로필) 피페라진, 아미노에틸 피페라진 등의 지환족 디아민; 아디프산, 스페린산, 아젤라인산, 세바신산, 도데칸 이산 등의 지방족 디카르복실산; 테레프탈산, 이소프탈산, 2-클로로 테레프탈산, 2-메틸 테레프탈산, 5-메틸 이소프탈산, 5-나트륨 설포 이소프탈산, 헥사히드로 테레프탈산, 헥사히드로 이소프탈산 등의 방향족 디카르복실산; 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로펜탄디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 공중합 해도 좋다.
- [0023] 폴리아미드 6수지(A)의 중합도에는 특히 제한이 없지만, 수지 농도 0.01g/ml의 98% 농황산 용액 중, 25℃에서 측정된 상대 점도는 1.5~7.0의 범위인 것이 바람직하다. 상대 점도가 1.5 이상이면, 성형 시의 폴리아미드 수지 조성물의 용융 점도가 적당히 높아져, 성형 시의 공기의 말려듬을 억제해, 성형성을 보다 향상시킬 수 있다. 상대 점도는 1.8 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상대 점도가 7.0 이하이면, 폴리아미드 수지 조성물의 성형 시의 용융 점도가 적당히 낮아져, 성형성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0024] 폴리아미드 수지(A)의 아미노 말단기량에는 특히 제한이 없지만, 1.0~10.0×10⁻⁵ mol/g의 범위인 것이 바람직하다. 아미노 말단기량이 1.0~10.0×10⁻⁵ mol/g의 범위이면, 충분한 중합도를 얻을 수 있어 성형품의 기계 강도를 향상시킬 수 있다. 여기서, 폴리아미드 수지(A)의 아미노 말단기량은, 폴리아미드 수지(A)를, 페놀·에탄올 혼합 용매(83.5 : 16.5(체적비))로 용해해, 0.02 N 염산 수용액을 이용해 적정함으로써 구할 수 있다.
- [0025] 본 발명에 이용되는 폴리아미드 수지(B)는, DSC 측정에 의한 용점이 폴리아미드 6수지(A)의 용점+20 ℃ 이하이며, DSC 측정에 의한 강온 결정화 온도가 폴리아미드 6수지(A)의 강온 결정화 온도보다 높은 폴리아미드 수지이다.
- [0026] 여기서, 본 발명에서의 폴리아미드 6수지(A) 및 폴리아미드 수지(B)의 DSC 측정에 의한 용점 및 강온 결정화 온도는, 다음의 방법에 의해 구할 수 있다. 우선, 시차주사열량계(PerkinElmer Inc. 제품 DSC-7)를 이용해 2점

교정(인덱스, 납), 베이스 라인 보정을 실시한다. 샘플량을 8-10 mg로 하여, 승온 속도 20 °C/분의 조건으로 승온하여 얻을 수 있는 용해 곡선의 최대치를 나타내는 온도보다 15°C 높은 온도에서 1분간 보지한 후, 20 °C/분의 강온 속도로 30 °C까지 냉각한다. 이 냉각 공정에서 관측되는 결정화 발열 피크 온도를 강온 결정화 온도로 한다. 게다가 온도 30 °C에서 1분간 보지한 후, 20 °C/분의 속도로, 1회째의 승온 공정과 마찬가지로, 2번째의 승온 공정을 실시한다. 이 2번째의 승온 공정에서 관측되는 용해 흡열 피크 온도를 용점으로 한다.

[0027] 폴리아미드 수지(B)의 용점이, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+20 °C을 넘으면, 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물 중에서의 폴리아미드 수지(B)의 분산성이 저하되므로, 결정화 속도 향상 효과가 작아져, 고압의 수소의 충전 및 방압을 반복함으로써 결합점이 발생하기 쉬워진다. 폴리아미드 수지(B)의 용점은, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+15°C 이하가 바람직하고, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+12°C 이하가 보다 바람직하고, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+10 °C 이하가 더욱 바람직하다. 폴리아미드 수지(B)의 용점이, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+10 °C 이하이면, 폴리아미드 6수지(A)와 폴리아미드 수지(B)의 고액상 분리 상태의 온도 범위가 좁아짐으로써, 결정화 속도가 향상한다. 한편, 폴리아미드 수지(B)의 용점의 하한은, 특히 제한은 없지만, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+1°C 이상인 것이, 폴리아미드 수지(B)의 강온 결정화 온도를 후술의 바람직한 범위로 하기 쉬운 경향이 있으므로 바람직하다.

[0028] 또한, 폴리아미드 수지(B)의 강온 결정화 온도가 폴리아미드 6수지(A)의 강온 결정화 온도 이하이면, 폴리아미드 수지 조성물의 용융 상태로부터의 냉각 과정에서, 폴리아미드 6수지(A)의 결정화 속도가 폴리아미드 수지(B)의 결정화 속도보다 빨라지므로, 치밀하고 균일한 결정이 형성되지 않고, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복하면, 결합점이 발생하기 쉽고, 웰드 특성이 저하된다. 폴리아미드 수지(B)의 강온 결정화 온도는, 폴리아미드 6수지(A)의 강온 결정화 온도보다 1°C 이상 높은 것이 바람직하고, 3°C 이상 높은 것이 보다 바람직하고, 5°C 이상 높은 것이 더욱 바람직하다. 폴리아미드 수지(B)의 강온 결정화 온도는 폴리아미드 6수지(A)의 강온 결정화 온도보다 5°C 이상 높으면, 폴리아미드 6수지(A)와 폴리아미드 수지(B)의 용융 상태로부터의 냉각 과정에서, 폴리아미드 수지(B)의 결정화는 폴리아미드 6수지(A)의 결정화보다 현저하게 빨리 일어나기 때문에, 폴리아미드 수지(B)의 결정화 촉진제로서의 효과가 현저하게 발현해, 치밀하고 균일한 결정이 형성되기 쉬워짐과 동시에, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복해도, 결합점이 발생하기 어렵고, 웰드 특성도 향상한다. 한편, 폴리아미드 수지(B)의 강온 결정화 온도는, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+20 °C 이하가 바람직하고, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+15°C 이하가 보다 바람직하고, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+10 °C 이하가 더욱 바람직하다. 폴리아미드 수지(B)의 강온 결정화 온도는 폴리아미드 6수지(A)의 용점+20 °C 이하이면, 폴리아미드 수지 조성물을 제조할 때의 폴리아미드 6수지(A)의 용융 체류 안정성을 유지하면서, 본 발명의 효과를 나타낼 수 있다.

[0029] 폴리아미드 수지(B)의 용점 및 강온 결정화 온도를 상기 범위로 하는 수단으로는, 예를 들면, 용점이나 강온 결정화 온도가 다른 폴리아미드 수지로부터 소망한 용점이나 강온 결정화 온도를 가지는 것을 선택하는 방법이나, 중합도나 공중합 비 등을 조정하는 방법 등을 들 수 있다.

[0030] 폴리아미드 수지(B)는, 용점 및 강온 결정화 온도가 상기의 조건을 만족하는 폴리아미드 수지이면, 특히 제한은 없지만, 일반적으로, 아미노산, 락탐 혹은 디아민과 디카르복실산을 주된 원료로서 얻을 수 있다. 그 원료의 대표예로서는, 예를 들면, 6-아미노카프로산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산, 파라아미노메틸 안식향산 등의 아미노산; ε-카프로락탐, ω-라우로락탐 등의 락탐; 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 2,2,4-/2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민 등의 지방족 디아민; 메타크실렌 디아민, 파라크실리렌 디아민 등의 방향족 디아민; 1,3-비스(아미노메틸) 시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸) 시클로헥산, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 비스(4-아미노 시클로헥실) 메탄, 비스(3-메틸-4-아미노 시클로헥실) 메탄, 2,2-비스(4-아미노 시클로헥실) 프로판, 비스(아미노프로필) 피페라진, 아미노 에틸 피페라진 등의 지환족 디아민; 아디프산, 스페린산, 아젤라인산, 세바신산, 도데칸 이산 등의 지방족 디카르복실산; 테레프탈산, 이소프탈산, 2-클로로 테레프탈산, 2-메틸 테레프탈산, 5-메틸 이소프탈산, 5-나트륨 설펜 이소프탈산, 헥사히드로 테레프탈산, 헥사히드로 이소프탈산 등의 방향족 디카르복실산; 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥탄디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산을 들 수 있다. 본 발명에서는, 이러한 원료로부터 유도되는 폴리아미드 호모폴리머 또는 코폴리머를 이용할 수 있다. 이러한 폴리아미드 수지를 2중 이상 배합해도 좋다.

[0031] 본 발명에서 바람직하게 이용되는 폴리아미드 수지(B)의 구체적인 예로서는, 폴리헥사메틸렌세바카미드(폴리아미드 610), 혹은, 폴리헥사메틸렌 아디프아미드(폴리아미드 66), 폴리펜타메틸렌 아디프아미드(폴리아미드 56), 폴리테트라메틸렌 아디프아미드(폴리아미드 46) 및 폴리테트라메틸렌세바카미드(폴리아미드 410)로부터 선택되

는 1종 이상과 폴리카프로아미드(폴리아미드 6), 폴리우테카미드(폴리아미드 11), 폴리도데칸 아미드(폴리아미드 12), 폴리헥사메틸렌세바카미드(폴리아미드 610), 폴리헥사메틸렌세바카미드(폴리아미드 510) 및 폴리헥사메틸렌도데카미드(폴리아미드 612)로부터 선택되는 1종 이상의 코폴리머를 들 수 있다. 그 중에서도, 웰드 특성이 보다 향상하므로, 폴리아미드 610수지가 보다 바람직하다.

[0032] 폴리아미드 수지(B)의 중합도에는 특히 제한이 없지만, 수지 농도 0.01g/ml의 98% 농황산 용액 중, 25 ℃에서 측정된 상대 점도는 1.5~7.0의 범위인 것이 바람직하다. 상대 점도가 1.5 이상이면, 성형 시의 폴리아미드 수지 조성물의 용융 점도가 적당히 높아져, 성형 시의 공기의 말려듬을 억제해, 성형성을 보다 향상시킬 수 있다. 상대 점도는 1.8 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상대 점도가 7.0 이하이면, 성형 시의 폴리아미드 수지 조성물의 용융 점도가 적당히 낮아져, 성형성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0033] 폴리아미드 수지(B)의 아미노 말단기량에는 특히 제한이 없지만, $1.0\sim 10.0\times 10^{-5}$ mol/g의 범위인 것이 바람직하다. 아미노 말단기량이 $1.0\sim 10.0\times 10^{-5}$ mol/g의 범위이면, 충분한 중합도를 얻을 수 있어 성형품의 기계 강도를 향상시킬 수 있다. 여기서, 폴리아미드 수지(B)의 아미노 말단기량은, 폴리아미드 수지(B)를, 페놀·에탄올 혼합 용매(83.5 : 16.5(체적비))로 용해해, 0.02 N 염산 수용액을 이용해 적정함으로써 구할 수 있다.

[0034] 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물에서의 폴리아미드 수지(B)의 배합량은, 폴리아미드 6수지(A) 100중량부에 대해서 0.01~5중량부이다. 폴리아미드 수지(B)의 배합량을 0.01중량부 미만으로 하면, 결정화 속도의 향상 효과가 충분하지 않고, 고압의 수소의 충전 및 방압을 반복함으로써 결합점이 발생하기 쉬워진다. 또한, 치밀하고 균일한 결정이 형성되기 어렵기 때문에, 웰드 특성이 저하된다. 폴리아미드 수지(B)의 배합량은 0.05중량부 이상이 바람직하고, 0.1중량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 폴리아미드 수지(B)의 배합량을 5중량부 초과하면, 수지 조성물의 용융 상태로부터의 냉각 과정에서의 폴리아미드 6수지(A)와 폴리아미드 수지(B)와의 상분리가 진행되기 쉬워지기 때문에, 결정화 속도의 향상 효과가 충분하지 않고, 고압의 수소의 충전 및 방압을 반복함으로써 결합점이 발생하기 쉬워진다. 또한, 치밀하고 균일한 결정이 형성되기 어렵기 때문에, 웰드 특성이 저하된다. 폴리아미드 수지(B)의 배합량은 4.5중량부 이하가 바람직하고, 4중량부 이하가 보다 바람직하다.

[0035] 폴리아미드 수지 조성물은, 내충격재(C)를 더 배합하여 이루어지는 것이 바람직하다. 내충격재(C)를 배합함으로써, 내충격성을 향상시킬 수 있다. 또한, 고압 수소에 접하는 용도로 이용되는 성형품은, 고압 수소의 충전 및 방압에 의해, -40 ℃ 이하에서 90 ℃ 이상에의 온도 변화(히트 사이클)를 반복하기 때문에, 예를 들면, 수지부와 금속부를 가지는 복합품의 경우, 수지부와 금속부의 결합부에서 분열이 발생하기 쉽다. 내충격재(C)를 배합함으로써, 이러한 히트 사이클의 반복에 의해 생기는 수지부와 금속부의 결합부에서의 분열을 억제할 수 있어 내히트 사이클성을 향상시킬 수 있다.

[0036] 내충격재(C)로서는, 예를 들면, 올레핀계 수지, 아크릴계 고무, 실리콘계 고무, 불소계 고무, 스티렌계 고무, 니트릴계 고무, 비닐계 고무, 우레탄계 고무, 폴리아미드 엘라스토머, 폴리에스테르 엘라스토머, 아이오노머 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 배합해도 좋다.

[0037] 그 중에서도, 폴리아미드 6수지(A) 및 폴리아미드 수지(B)와의 상용성이 우수하고, 내히트 사이클성 개량 효과가 높으므로, 올레핀계 수지가 바람직하게 이용된다. 올레핀계 수지는, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 이소프렌, 펜텐 등의 올레핀 단량체를 중합하여 얻을 수 있는 열가소성 수지이다. 2종 이상의 올레핀 단량체의 공중합체여도 좋고, 이러한 올레핀 단량체와 다른 단량체의 공중합체여도 좋다. 올레핀계 수지의 구체예로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리 1-부텐, 폴리 1-펜텐, 폴리메틸펜텐 등의 중합체 또는 이들의 공중합체; 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 에틸렌/ α, β -불포화카르복실산에스테르 공중합체, α -올레핀/ α, β -불포화카르복실산에스테르 공중합체, [(에틸렌 및/또는 프로필렌)과 비닐 알코올 에스테르의 공중합체]가 적어도 일부를 가수분해 하여 얻을 수 있는 폴리올레핀, (에틸렌 및/또는 프로필렌)과 (불포화카르복실산 및/또는 불포화카르복실산에스테르)의 공중합체, [(에틸렌 및/또는 프로필렌)과 (불포화카르복실산 및/또는 불포화카르복실산에스테르)의 공중합체]의 카르복시기 적어도 일부를 금속 염화하여 얻을 수 있는 폴리올레핀, 공역 디엔과 비닐 방향족 탄화수소의 블록 공중합체 또는 그 수소화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 에틸렌/ α, β -불포화카르복실산에스테르 공중합체가 보다 바람직하고, 에틸렌/ α -올레핀 공중합체가 더욱 바람직하다.

[0038] 또한, 상기 폴리올레핀계 수지는, 불포화카르복실산 및/또는 그 유도체로 변성되어 있어도 좋다. 여기서, 불포화카르복실산의 유도체란, 불포화카르복실산의 카르복시기의 히드록시기 부분을 다른 치환기로 치환한 화합물이

며, 불포화카르복실산의 금속염, 산할로겐화물, 에스테르, 산무수물, 아마이드 및 이미드 등이다. 이러한 변성 폴리올레핀계 수지를 이용함으로써, 폴리아미드 6수지(A) 및 폴리아미드 수지(B)와의 상용성이 한층 향상해, 내히트 사이클성을 보다 향상시킬 수 있다. 불포화카르복실산 또는 그 유도체로서는, 예를 들면, 아크릴산, 메타아크릴산, 말레산, 프말산, 이타콘산, 크로톤산, 메틸말레산, 메틸프말산, 메사콘산, 시트라콘산, 글루타코네이트 및 이들 카르복실산의 금속염; 말레산수소 메틸, 이타콘산 수소 메틸, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 부틸, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 히드록시에틸, 메틸메타아크릴레이트, 메타 아크릴산 2-에틸헥실, 메타 아크릴산 히드록시에틸, 메타 아크릴산 아미노 에틸, 말레산 디메틸, 이타콘산 디메틸 등의 불포화카르복실산에스테르; 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산, 엔도 비시클로-(2,2,1)-5-헵텐-2,3-디카르복실산, 엔도 비시클로-(2,2,1)-5-헵텐-2,3-디카르복실산무수물 등의 산무수물; 말레이미드, N-에틸말레이미드, N-부틸 말레이미드, N-페닐말레이미드, 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜, 에타크릴산글리시딜, 이타콘산글리시딜, 시트라콘산글리시딜, 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 불포화디카르복실산 및 그 산무수물이 바람직하고, 말레산 또는 무수 말레산이 특히 바람직하다.

[0039] 이러한 불포화카르복실산 또는 그 유도체를 폴리올레핀계 수지에 도입하는 방법으로서, 예를 들면, 올레핀 단량체와 불포화카르복실산 및/또는 그 유도체를 공중합 하는 방법, 라디칼 개시제를 이용하여 미변성 폴리올레핀계 수지에, 불포화카르복실산 및/또는 그 유도체를 그래프트 도입하는 방법 등을 들 수 있다.

[0040] 에틸렌/ α -올레핀 공중합체로서는, 에틸렌과 탄소원자수 3~20의 α -올레핀의 공중합체가 바람직하다. 탄소수 3~20의 α -올레핀으로서, 구체적으로는, 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. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다. 이들 α -올레핀 중에서도, 탄소수 3~12의 α -올레핀이 기계 강도의 향상의 관점에서 바람직하다. 게다가 1,4-헥사디엔, 디시클로펜타디엔, 2,5-노르보르나디엔, 5-에틸리텐 노르보르넨, 5-에틸-2,5-노르보르나디엔, 5-(1'-프로페닐)-2-노르보르넨 등의 비결합디엔이 적어도 1종이 공중합 되어 있어도 좋다. 불포화카르복실산 및/또는 그 유도체로 변성된 에틸렌과 탄소수 3~12의 α -올레핀의 공중합체는 폴리아미드 6수지(A) 및 폴리아미드 수지(B)와의 상용성을 한층 향상시켜, 내히트 사이클성을 보다 향상시킬 수 있으므로, 보다 바람직하다. 또한, 보다 고압의 수소로 충전 및 방압을 반복해도, 결합점의 발생을 억제할 수 있다. 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 중 α -올레핀 함유량은, 바람직하게는 1~30몰%, 보다 바람직하게는 2~25몰%, 더욱 바람직하게는 3~20몰%이다.

[0041] 내충격재(C)의 구조는, 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 고무로 이루어지는 적어도 1개의 층과 그것과는 이종의 중합체로 이루어지는 1개 이상의 층으로 이루어지는, 이른바 코어셀형으로 불리는 다층 구조체여도 좋다. 다층 구조체를 구성하는 층의 수는, 2층 이상이면 좋고, 3층 이상 또는 4층 이상여도 좋지만, 내부에 1층 이상의 고무층(코어층)을 가지는 것이 바람직하다. 다층 구조체의 고무층을 구성하는 고무의 종류는, 특히 한정되는 것이 아니고, 예를 들면, 아크릴 성분, 실리콘 성분, 스티렌 성분, 니트릴 성분, 공역디엔 성분, 우레탄 성분, 에틸렌 성분, 프로필렌 성분, 이소부텐 성분 등을 중합시켜 얻을 수 있는 고무를 들 수 있다. 다층 구조체의 고무층 이외의 층을 구성하는 이종의 중합체의 종류는, 열가소성을 가지는 중합체이면 특히 한정되는 것은 아니지만, 고무층보다 유리 전이 온도가 높은 중합체가 바람직하다. 열가소성을 가지는 중합체로서는, 예를 들면, 불포화카르복실산 알킬에스테르 단위, 불포화카르복실산 단위, 불포화 글리시딜기 함유 단위, 불포화디카르복실산 무수물 단위, 지방족 비닐 단위, 방향족 비닐 단위, 시안화 비닐 단위, 말레이미드 단위, 불포화디카르복실산 단위 및 그 외의 비닐 단위 등을 함유하는 중합체를 들 수 있다.

[0042] 폴리아미드 수지 조성물에서의 내충격재(C)의 배합량은, 폴리아미드 6수지(A) 100중량부에 대해서, 1~50중량부가 바람직하다. 내충격재(C)의 배합량을 1중량부 이상으로 함으로써, 내히트 사이클성을 보다 향상시킬 수 있다. 내충격재(C)의 배합량은, 5중량부 이상이 보다 바람직하고, 10중량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 내충격재(C)의 배합량을 50중량부 이하로 함으로써, 결정화 속도를 보다 향상시킬 수 있다. 내충격재(C)의 배합량은, 45중량부 이하가 보다 바람직하고, 40중량부 이하가 더욱 바람직하고, 35중량부 이하가 더욱 바람직하다.

[0043] 폴리아미드 수지 조성물에는, 그 특성을 해치지 않는 범위에서, 필요에 따라서, 상기 성분(A), (B) 및 (C) 이외의 그 외의 성분을 배합해도 상관없다. 그 외의 성분으로서, 예를 들면, 충전재, 상기 성분(A)~(C) 이외의

열가소성 수지류 및 각종 첨가제류를 들 수 있다.

- [0044] 예를 들면, 폴리아미드 수지 조성물에, 그 외의 성분으로서 충전재를 배합함으로써, 얻을 수 있는 성형품의 강도 및 치수안정성 등을 향상시킬 수 있다. 충전재의 형상은, 섬유상이어도 비섬유상이어도 좋고, 섬유상 충전재와 비섬유상 충전재를 조합해 이용해도 좋다. 섬유상 충전재로서는, 예를 들면, 유리 섬유, 유리 밀드 파이버, 탄소 섬유, 티탄산칼륨 위스커, 산화아연 위스커, 붕산 알루미늄 위스커, 아라미드 섬유, 알루미늄 섬유, 탄화규소 섬유, 세라믹 섬유, 석면 섬유, 석고 섬유, 금속 섬유 등을 들 수 있다. 비섬유상 충전재로서는, 예를 들면, 울러스터나이트, 지올라이트, 견운모, 카오린, 마이카, 클레이, 파이로피라이트, 벤토나이트, 석면, 탈크, 알루미늄 실리케이트 등의 규산염; 알루미늄, 산화 규소, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 산화티탄, 산화철 등의 금속 산화물; 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 드로마이트 등의 금속 탄산염; 황산칼슘, 황산바륨 등의 금속 황산염; 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화알루미늄 등의 금속 수산화물; 글래스 비즈, 세라믹 비즈, 질화붕소 및 탄화규소 등을 들 수 있다. 이들은 중공이어도 좋다. 또한, 이들 섬유상 및/또는 비섬유상 충전재를, 커플링제로 예비 처리해 사용하는 것은, 보다 우수한 기계 특성을 얻는 의미에 대해 바람직하다. 커플링제로서는, 예를 들면, 이소시아네이트계 화합물, 유기 실란계 화합물, 유기 티타네이트계 화합물, 유기 보란계 화합물, 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.
- [0045] 열가소성 수지류로서는, 예를 들면, 폴리에스테르 수지, 폴리페닐렌설파이드 수지, 폴리페닐렌옥시드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리젯산 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리설폰 수지, 4 불화 폴리에틸렌 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리에테르설폰 수지, 폴리에테르케톤 수지, 폴리티오에테르케톤 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리스티렌 수지나 ABS 수지 등의 스티렌계 수지, 폴리알킬렌 옥사이드 수지 등을 들 수 있다. 이러한 열가소성 수지 종류를 2종 이상 배합하는 것도 가능하다.
- [0046] 각종 첨가제류로서는, 예를 들면, 착색 방지제, 힌더드 페놀, 힌더드 아민 등의 산화방지제, 에틸렌비스 스테아릴 아미드나 고급 지방산 에스테르 등의 이형제, 가소제, 열안정제, 활제, 자외선방지제, 착색제, 난연제, 발포제 등을 들 수 있다.
- [0047] 폴리아미드 수지 조성물에는, 동 화합물을 배합하는 것이, 장기 내열성을 향상시킬 수 있으므로 바람직하다. 동 화합물로서는, 예를 들면, 염화 제1동, 염화 제2동, 부롬화 제1동, 부롬화 제2동, 요오드화 제1동, 요오드화 제2동, 황산 제2동, 질산 제2동, 인산 동, 아세트산 제1동, 아세트산 제2동, 살리실산 제2동, 스테아린산 제2동, 안식향산 제2동 및 상기 무기 할로겐화 동과 크실리렌 디아민, 2-메르캅토 벤즈이미다졸, 벤즈이미다졸 등의 착화합물 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 배합해도 좋다. 그 중에서도 1가의 동 화합물, 특히 1가의 할로겐화 동 화합물이 바람직하고, 아세트산 제1동, 요오드화 제1동 등이 바람직하다. 동 화합물의 배합량은, 폴리아미드 6수지(A) 100중량부에 대해서 0.01중량부 이상이 바람직하고, 0.015중량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, 성형 시의 금속 동의 유리에 기인하는 착색을 억제하는 관점에서, 동 화합물의 배합량은, 2중량부 이하가 바람직하고, 1중량부 이하가 보다 바람직하다.
- [0048] 또한, 동 화합물과 함께 할로겐화 알칼리를 배합해도 좋다. 할로겐화 알칼리 화합물로서는, 예를 들면, 염화리튬, 부롬화 리튬, 요오드화 리튬, 염화 칼륨, 브롬화 칼륨, 요오드화 칼륨, 부롬화 나트륨 및 요오드화 나트륨을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 배합해도 좋다. 요오드화 칼륨 또는 요오드화 나트륨이 특히 바람직하다.
- [0049] 폴리아미드 수지 조성물은, 광산란 측정에서, 온도 250℃에서 용융한 상태로부터 20 ℃/분의 속도로 냉각했을 때의 상기 폴리아미드 수지 조성물의 인베리언트 Q의 오름 시간(rising time)이, 같은 조건으로 측정된 폴리아미드 6수지(A)의 인베리언트 Q의 오름 시간보다 짧은 것이 바람직하다. 여기서, 인베리언트 Q란, 광산란 측정에서, 산란 강도 I(s)를 전역 공간에 걸쳐 적분한 것이라고 정의된다. 즉, 인베리언트 Q란, 시료의 전 산란 능력을 나타내는 값이다. 측정 개시시는 수지가 용융하고 있지만, 온도의 저하에 의해서 결정이 생성해, 빛을 산란하게 된다. 즉, 인베리언트 Q의 오름 시간이란, 측정 개시시부터, 시료의 결정화가 시작될 때까지의 시간을 나타내고 있다. 본 발명에서는, 인베리언트 Q의 오름 시간을 결정화의 진행(결정화 속도)의 지표로 한다. 광산란 측정에서, 온도 250 ℃에서 20 ℃/분의 속도로 냉각했을 때의 폴리아미드 수지 조성물의 인베리언트 Q의 오름 시간이 폴리아미드 6수지(A)의 인베리언트 Q의 오름 시간보다 짧은 것은, 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물의 강한 결정화 속도는 폴리아미드 6수지(A) 단독의 경우보다 큰 것을 의미한다. 바꾸어 말하면, 폴리아미드 6수지(A)에 폴리아미드 수지(B)를 배합함으로써, 폴리아미드 6수지(A) 단독의 경우와 비교하여, 강한 결정화 속도가 증대한 것을 의미한다. 따라서, 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은, 폴리아미드 6수지(A)와 비교하여, 보다 고압의 수소의 충전 및 방압을 반복해도, 결함점의 발생을 억제할 수 있다. 게다가 폴리아미드 6수지(A)

와 비교하여 강은 결정화 속도가 크므로, 결정핵이 균일하게 형성되어, 보다 치밀하고 균일한 결정을 형성시키는 것이 가능하고, 웰드 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

- [0050] 여기서, 본 발명에서, 폴리아미드 수지 조성물 및 폴리아미드 6수지(A)의 인베리언트 Q의 오름 시간은, 다음의 방법에 의해 구할 수 있다. 우선, 샘플 8~10 mg를 커버 글래스에 끼워, Linkam Scientific Instruments Ltd. 제품의 「CSS-450 W」에 제공해, 온도 250 °C에서 30초 보지해 샘플을 용융시킨다. 그 후, 20°C/분의 속도로 180 °C까지 강온시킨다. 그 때, Otsuka Electronics Co., Ltd. 제품의 고분자 필름 다이내믹스 해석 장치 「DYNA-3000」을 사용해, 모드: 1차원 스캔(1×512), X방향: 중앙부 4 소자분을 적산해 1 데이터로서 카운트, ND 필터: 5%, 측정 간격: 1초, 노광시간: 500밀리초, 고니오 각도(goniometer angle): 20도의 조건으로, 강온 개시 시점을 0으로 했을 때의, 인베리언트 Q의 오름 시간을 측정한다. 여기서, 인베리언트 Q의 오름 시간은, 강온 개시시의 인베리언트 Q의 값을 0으로 하고, 인베리언트 Q가 증가하기 시작한 시점을 가리킨다.
- [0051] 도 1에, 후술의 실시예 4에 의해 얻어진 폴리아미드 수지 조성물의 인베리언트 Q의 측정 결과의 그래프를 나타낸다. 횡축은 강온 개시부터의 경과 시간을 나타내고, 종축은 인베리언트 Q의 값을 나타낸다. 도 1(b)은, 도 1(a)의 확대도이다. 도 1(b)에서, 부호 1은 인베리언트 Q의 오름 시간을 나타낸다.
- [0052] 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물에서, 상기 조건으로 측정되는 인베리언트 Q의 오름 시간은 170초 이하가 바람직하고, 168초 이하가 보다 바람직하고, 165초 이하가 더욱 바람직하다. 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물에서, 인베리언트 Q의 오름 시간을 상기 바람직한 범위 내로 하는 수단으로서, 예를 들면, 폴리아미드 수지 조성물의 강온 결정화 온도를 후술의 바람직한 범위로 하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0053] 폴리아미드 수지 조성물에서, 투과형 전자 현미경에 의해 관찰되는, 폴리아미드 6수지(A) 중에서의 폴리아미드 수지(B)의 평균분산 입자 지름은 500 nm 이하가 바람직하고, 400 nm 이하가 보다 바람직하고, 300 nm 이하가 더욱 바람직하다. 폴리아미드 6수지(A) 중에서의 폴리아미드 수지(B)의 평균분산 입자 지름이 500 nm 이하이면, 폴리아미드 수지(B)의 결정화 촉진제로서의 효과가 현저하게 발현해, 치밀하고 균일한 결정이 형성되기 쉬워짐과 동시에, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복해도, 결합점이 발생하기 어렵고, 웰드 특성도 향상한다.
- [0054] 폴리아미드 수지(B)의 평균분산 입자 지름의 하한으로 특히 제한은 없지만, 1 nm 이상이 바람직하고, 5 nm 이상이 보다 바람직하고, 10 nm 이상이 더욱 바람직하다.
- [0055] 폴리아미드 수지(B)의 평균분산 입자 지름은, 예를 들면, 폴리아미드 수지 조성물의 압출 성형품이나 사출 성형품으로부터, 울트라 마이크로톰을 이용해 초박 절편을 잘라, 그 초박 절편에 대해서, 인 텅스텐산이나 4산가 루테튬 등으로의 염색을 실시해, Hitachi, Ltd. 제품의 H-7100형 투과형 전자 현미경을 이용하여 관찰하여, 화상 해석으로 산출할 수 있다. 화상 해석의 방법으로서, Scion Corporation 제품의 화상 해석 소프트웨어 「Scion Image」를 사용하여, 전자현미경사진 중에 존재하는 폴리아미드 수지(B)의 입자 길이 및 단경의 평균치를 산출해, 입자길이와 단경의 평균치로서 평균분산 입자 지름을 산출할 수 있다.
- [0056] 폴리아미드 수지(B)의 평균분산 입자 지름을 500 nm 이하로 하는 수법으로서, 폴리아미드 6수지(A) 및 폴리아미드 수지(B)의 용점 이상의 온도에서 용융 혼련하는 것이 바람직하다. 폴리아미드 6수지(A) 및 폴리아미드 수지(B)가 모두 용융하고 있는 상태로 혼련함으로써, 폴리아미드 6수지(A) 중에, 폴리아미드 수지(B)를, 500 nm 이하의 평균분산 입자 지름으로, 균일하게 분산시킬 수 있다. 폴리아미드 수지(B)가 폴리아미드 610 수지인 경우, 용융 혼련 온도로서는, 230 °C 이상이 바람직하고, 235 °C 이상이 보다 바람직하고, 240 °C 이상이 가장 바람직하다. 또, 용융 혼련 온도의 상한은, 300 °C 이하가 바람직하고, 290 °C 이하가 보다 바람직하고, 280 °C 이하가 가장 바람직하다.
- [0057] 폴리아미드 수지 조성물 중에서의 폴리아미드 수지의 용점은, 폴리아미드 6수지(A)의 용점 이상인 것이 바람직하고, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+1 °C 이상이 보다 바람직하고, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+3 °C 이상이 더욱 바람직하다. 여기서, 폴리아미드 수지 조성물 중에서의 폴리아미드 수지의 용점이란, 폴리아미드 수지 조성물의 용점을 측정했을 때에 관측되는, 폴리아미드 수지 유래의 용점이다. 폴리아미드 수지 조성물 중에서의 폴리아미드 수지의 용점이, 폴리아미드 6수지(A) 단독의 경우의 용점 이상인 것은, 폴리아미드 수지(B)가 폴리아미드 6수지(A) 중에 균일하게 분산하고 있는 것을 의미한다. 이에 따라, 결정화 속도를 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 폴리아미드 수지 조성물의 용점은, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+20 °C 이하가 바람직하고, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+15 °C 이하가 보다 바람직하고, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+10 °C 이하가 더욱 바람직하다. 폴리아미드 수지 조성물의 용점이 폴리아미드 6수지(A)의 용점+20 °C 이하이면, 폴리아미드 수지 조성물을 제조할 때의 폴리아미드 수지 조성물의 용융 체류 안정성을 유지하면서, 본 발명의 효과를 나타낼 수

있다.

[0058] 여기서, 폴리아미드 수지 조성물 중에서의 폴리아미드 수지의 용점은, 폴리아미드 6수지(A) 및 폴리아미드 수지(B)의 DSC 측정에 의한 용점과 마찬가지로 측정할 수 있다. 우선, 시차주사열량계(PerkinElmer Inc. 제품 DSC-7)를 이용해 2점 교정(인듐, 납), 베이스 라인 보정을 실시한다. 샘플량을 8~10 mg로 하여, 승온 속도 20℃/분의 조건으로 승온하여 얻을 수 있는 용해 곡선의 최대치를 나타내는 온도보다 15 ℃ 높은 온도에서 1분간 보지한 후, 20℃/분의 강온 속도로 30까지 냉각해, 게다가 30 ℃에서 1분간 보지한 후, 20℃/분의 속도로 2번째의 승온 공정을 실시한다. 이 2번째의 승온 공정에서 관측되는 폴리아미드 수지의 용해 흡열 피크 온도를 폴리아미드 수지의 용점으로 한다. 다만, 피크가 2 이상 관측되는 경우에는, 용해 흡열 피크의 큰 쪽에 대응하는 온도를, 폴리아미드 수지 조성물 중에서의 폴리아미드 수지의 용점으로 한다.

[0059] 또한, 폴리아미드 수지 조성물의 강온 결정화 온도는, 폴리아미드 6수지(A)의 강온 결정화 온도보다 1 ℃ 이상 높은 것이 바람직하고, 3 ℃ 이상 높은 것이 보다 바람직하고, 5 ℃ 이상 높은 것이 더욱 바람직하다. 폴리아미드 수지 조성물의 강온 결정화 온도가 폴리아미드 6수지(A)의 강온 결정화 온도보다 1 ℃ 이상 높으면, 폴리아미드 수지 조성물의 용융 상태로부터의 냉각 과정에서, 폴리아미드 6수지(A)의 결정화 속도보다 폴리아미드 수지 조성물의 결정화 속도가 빨라짐으로써, 치밀하고 균일한 결정이 형성되기 쉬워진다. 폴리아미드 수지 조성물의 강온 결정화 온도는, 180 ℃ 이상이 바람직하고, 183 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 185 ℃ 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 폴리아미드 수지 조성물의 강온 결정화 온도는, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+15 ℃ 이하가 바람직하고, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+12 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 폴리아미드 6수지(A)의 용점+10 ℃ 이하가 더욱 바람직하다. 폴리아미드 수지 조성물의 강온 결정화 온도는 폴리아미드 6수지(A)의 용점+15 ℃ 이하이면, 폴리아미드 수지 조성물을 제조할 때의 폴리아미드 수지 조성물의 용융 체류 안정성을 유지하면서, 본 발명의 효과를 나타낼 수 있다.

[0060] 또한, 본 발명에서, 폴리아미드 수지 조성물의 강온 결정화 온도는, 폴리아미드 6수지(A) 및 폴리아미드 수지(B)의 DSC 측정에 의한 강온 결정화 온도와 마찬가지로 측정할 수 있다. 우선, 시차주사열량계(PerkinElmer Inc. 제품 DSC-7)를 이용해 2점 교정(인듐, 납), 베이스 라인 보정을 실시한다. 샘플량을 8~10 mg로 하여, 승온 속도 20 ℃/분의 조건으로 승온하여 얻을 수 있는 용해 곡선의 최대치를 나타내는 온도보다 15 ℃ 높은 온도에서 1분간 보지한 후, 20 ℃/분의 강온 속도로 30 ℃까지 냉각했을 때에 관측되는 결정화 발열 피크 온도를 강온 결정화 온도로 한다. 다만, 피크가 2 이상 관측되는 경우에는, 결정화 발열 피크의 큰 쪽에 대응하는 온도를, 폴리아미드 수지 조성물의 강온 결정화 온도로 한다.

[0061] 폴리아미드 수지 조성물의 강온 결정화 온도를 상기 범위로 하는 수단으로서, 예를 들면, 상술한 바람직한 폴리아미드 수지 조성물을 이용하는 방법 등을 들 수 있다.

[0062] 다음으로, 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물의 제조 방법에 대해 설명한다. 본 발명의 열가소성 폴리아미드 수지 조성물의 제조 방법으로서, 특히 제한은 없고, 예를 들면, 폴리아미드 6수지(A)와 폴리아미드 수지(B) 및 필요에 따라서 내충격재(C)나 그 외 성분을 일괄 혼련하는 방법, 폴리아미드 6수지(A)를 용융한 후에 폴리아미드 수지(B) 및 필요에 따라서 내충격재(C)나 그 외 성분을 혼련하는 방법, 폴리아미드 6수지(A)와 폴리아미드 수지(B)를 용융하고 나서 필요에 따라서 내충격재(C)나 그 외 성분을 혼련하는 방법 등을 들 수 있다. 혼련 장치로서는, 예를 들면, 팬버리 믹서, 롤, 압출기 등의 공지의 혼련 장치를 채용할 수 있다. 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물에 내충격재(C) 및 각종 첨가제류 등의 그 외 성분을 배합하는 경우, 이들을 임의의 단계에서 배합할 수 있다. 예를 들면, 2축 압출기에 의해 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물을 제조하는 경우, 폴리아미드 6수지(A)와 폴리아미드 수지(B)를 배합할 때에 내충격재(C), 그 외의 성분을 동시에 배합하는 방법이나, 폴리아미드 6수지(A)와 폴리아미드 수지(B)를 용융 혼련 중에 사이드 피드 등의 수법에 의해 내충격재(C) 및 그 외의 성분을 배합하는 방법이나, 미리 폴리아미드 6수지(A)와 폴리아미드 수지(B)를 용융 혼련한 후에 내충격재(C) 및 그 외의 성분을 배합하는 방법이나, 미리, 폴리아미드 6수지(A)에 내충격재(C) 및 그 외의 성분을 배합해 용융 혼련 후, 폴리아미드 수지(B)를 배합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0063] 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은, 임의의 방법에 의해 성형해 성형품을 얻는 것이 가능하다. 성형 방법으로서, 예를 들면, 압출 성형, 사출 성형, 중공 성형, 캘린더 성형, 압축 성형, 진공 성형, 발포 성형, 블로우 성형, 회전 성형 등을 들 수 있다. 성형 형상으로서, 예를 들면, 펠릿상, 판상, 섬유상, 스트랜드 상, 필름 또는 시트상, 파이프상, 중공상, 상자상 등의 형상을 들 수 있다.

[0064] 본 발명의 성형품은, 고압 수소의 충전 및 방압을 반복해도 결합점의 발생이 억제되는 우수한 특징을 살리고, 고압 수소에 접하는 성형품에 이용된다. 여기서 말하는 고압 수소에 접하는 성형품이란, 상압 이상의 압력의

수소에 접하는 성형품이다. 고압 수소의 충전 및 방압을 반복했을 때의 결합점의 발생을 억제하는 효과를 나타내므로, 압력 20 MPa 이상의 수소에 접하는 성형품 용도에 바람직하게 이용되고, 30 MPa 이상의 수소에 접하는 성형품 용도에 의해 바람직하게 이용된다. 한편, 압력 200 MPa 이하의 수소에 접하는 성형품 용도에 바람직하게 이용되고, 150 MPa 이하의 수소에 접하는 성형품 용도에 의해 바람직하게 이용되고, 100 MPa 이하의 수소에 접하는 성형품 용도에 더욱 바람직하게 이용된다. 고압 수소에 접하는 성형품으로서, 예를 들면, 고압 수소용 개폐 밸브, 고압 수소용 역지 밸브, 고압 수소용 감압 밸브, 고압 수소용 압력 조정 밸브, 고압 수소용 실, 고압 수소용 호스, 고압 수소용 탱크, 고압 수소용 탱크 라이너, 고압 수소용 파이프, 고압 수소용 패킹, 고압 수소용 압력 센서, 고압 수소용 펌프, 고압 수소용 튜브, 고압 수소용 레귤레이터, 고압 수소용 필름, 고압 수소용 시트, 고압 수소용 섬유, 고압 수소용 이음새 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 고압 수소용 개폐 밸브, 고압 수소용역지 밸브, 고압 수소용 감압 밸브, 고압 수소용 압력 조정 밸브, 고압 수소용 탱크, 고압 수소용 탱크 라이너, 고압 수소용 패킹, 고압 수소용 압력 센서, 고압 수소용 펌프, 고압 수소용 레귤레이터, 고압 수소용 이음새 등의 고압 수소용기 및 그 주변 부품에 바람직하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 고압 수소용 탱크에 특히 바람직하게 이용할 수 있다.

[0065] 특히 바람직한 양태는, 수지계 라이너의 외측을 탄소 섬유 강화 수지로 보강하여 이루어지는 고압 수소용 탱크의 수지계 라이너로서, 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물로 이루어지는 탱크 라이너를 사용하는 양태이다. 즉, 본 발명의 고압 수소용 탱크는, 본 발명의 폴리이미드 수지 조성물로 이루어지는 탱크 라이너의 표층에, 탄소 섬유 강화 수지(CFRP) 보강층이 적층되어 이루어지는, 고압 수소용 탱크이다.

[0066] 탱크 라이너의 표층에, CFRP 보강층을 적층하고 있으므로, 고압에 견딜 만한 강도나 탄성율을 발현시킬 수 있으므로 바람직하다. CFRP 보강층은, 탄소 섬유와 매트릭스 수지에 의해 구성된다. 탄소 섬유로서는, 휨 특성 및 강도의 관점에서, 탄소 섬유 단체(單體)의 인장 탄성율이 50~700 GPa의 것이 바람직하고, 비강성의 관점도 고려하면, 200~700 GPa의 것이 보다 바람직하고, 코스트 퍼포먼스의 관점도 고려하면 200~450 GPa의 것이 가장 바람직하다. 또한, 탄소 섬유 단체의 인장력은, 1500~7000 MPa가 바람직하고, 비강도의 관점에서 3000~7000 MPa가 바람직하다. 또한, 탄소 섬유의 밀도는 1.60~3.00이 바람직하고, 경량화의 관점에서 1.70~2.00이 보다 바람직하고, 코스트 퍼포먼스의 면에서 1.70~1.90이 가장 바람직하다. 게다가 탄소 섬유의 섬유 길이는, 일체 당 5~30 μm 가 바람직하고, 취급성의 관점에서 5~20 μm 보다 바람직하고, 한층 더 경량화의 관점에서 5~10 μm 가장 바람직하다. 탄소 섬유를 단체로 이용해도 좋고, 탄소 섬유 이외의 강화 섬유를 조합해 이용해도 좋다. 탄소 섬유 이외의 강화 섬유로서는, 유리 섬유나 아라미드 섬유 등을 들 수 있다. 또한, 탄소 섬유와 매트릭스 수지의 비율을 탄소 섬유 강화 수지층 재료 중의 탄소 섬유의 체적분율 Vf로 규정하면, 강성의 관점에서 Vf는 20~90%가 바람직하고, 생산성이나 요구 강성의 관점에서 Vf가 40~80%인 것이 바람직하다.

[0067] CFRP 보강층을 구성하는 매트릭스 수지로서는, 열경화성 수지여도 열가소성 수지여도 좋다. 매트릭스 수지가 열경화성 수지의 경우, 그 주재는, 에폭시 수지, 불포화폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 페놀 수지, 폴리우레탄 수지, 실리콘수지 등을 예시할 수 있다. 이들의 1 종류만을 사용해도, 2 종류 이상을 혼합해 사용해도 좋다. 에폭시 수지가 특히 바람직하다. 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 이소시아네이트 변성 비스페놀 A형 에폭시 수지 등을 들 수가 있다. 열경화성 수지를 매트릭스 수지에 채용하는 경우, 열경화성 수지 성분에 적절한 경화제나 반응 촉진제를 첨가하는 것이 가능하다.

[0068] 매트릭스 수지가 열가소성 수지의 경우, 그 주재는, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리염화비닐 수지, ABS 수지, 폴리스티렌 수지, AS 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리카보네이트 수지, 열가소성 폴리에스테르 수지, PPS 수지, 불소 수지, 폴리테트라미드 수지, 폴리테트라 케톤 수지, 폴리이미드 수지 등을 예시할 수 있다. 이들 열가소성 수지는, 단독으로도, 2 종류 이상의 혼합물에서도, 공중합체이어도 좋다. 혼합물의 경우에는 상용화제를 병용해도 좋다. 또한, 난연제로서 취소계 난연제, 실리콘계 난연제, 적인 등을 더해 도 좋다.

[0069] CFRP 보강층을 고압 수소용 탱크 라이너의 표층에 적층하는 방법으로서, 공지의 필라멘트 와인딩(이하 FW)법, 테이프 와인딩(이하 TW)법, 시트 와인딩(이하 SW)법, 핸드 레이업법, RTM법 등을 예시할 수 있다. 이들 성형법 중, 단일의 방법만으로 성형해도 좋고, 2 종류 이상의 성형법을 조합하여 성형해도 좋다. 특성의 발현성이나 생산성 및 성형성의 관점에서, FW법, TW법 및 SW법으로부터 선택된 방법이 바람직하다. 이들 FW법, SW법 및 TW법은, 기본적으로는, 스트랜드상의 탄소 섬유에 매트릭스 수지를 부여해 라이너에 적층한다고 하는 관점에서는, 동일한 성형법이며, 탄소 섬유를 라이너에 대해서, 필라멘트(실) 형태, 테이프(실을 어느 정도 묶은 테이프 상태) 형태 및 시트(테이프를 어느 정도 묶은 시트상) 형태 중 어느 형태로 감는지에 따라서 명칭이 다

르다. 여기에서는, 가장 기본적인 FW법에 관해서 상세를 설명하지만, TW법이나 SW법에도 적용할 수 있는 내용이다.

- [0070] FW법에서, 매트릭스 수지가 열경화성 수지의 경우, 미리 수지를 도포한 상태(미경화)의 탄소 섬유를 직접 라이너에 감는 것도 가능하고, 라이너에 감기 직전에 탄소 섬유에 수지를 도포하는 것도 가능하다. 이러한 경우, 라이너에 탄소 섬유 및 미경화의 매트릭스 수지를 감은 후, 수지를 경화시키기 때문에 배치로(오븐)나 연속 경화로 등에서 사용 수지에 적절한 조건에서의 수지 경화 처리를 실시할 필요가 있다.
- [0071] FW법에서, 매트릭스 수지가 열가소성 수지의 경우, 미리 수지가 도포(함침)된 탄소 섬유를 직접 라이너에 감아 고압 수소용 탱크 형상으로 하는 것이 가능하다. 이 경우, 라이너에 감기 직전에, 수지가 도포된 탄소 섬유를, 열가소성 수지의 용점 이상으로 승온하는 것이 필요하다. 또한, 라이너에 감기 직전에, 탄소 섬유에 용융시킨 열가소성 수지를 도포하는 것도 가능하다. 이 경우, 열경화성 수지에 적용한 것 같은 수지 경화 공정은 불필요하다.
- [0072] 상기 FW법, TW법, SW법 등에서 본 발명의 고압 수소용 탱크를 얻는 경우, 가장 중요한 것은, 탄소 섬유의 섬유 배향 설계이다. FW법, TW법 및 SW법에서는, 탄소 섬유 스트랜드(연속 섬유)나 미리 탄소 섬유 스트랜드에 수지를 함침시킨 프리프레그 등을, 라이너에 감아 성형한다. 설계 시에는 라이너 동부에서의 연속 섬유 방향과 적층 두께를 설계 팩터로서 요구 특성을 만족하는 강성 및 강도를 만족하도록 설계하는 것이 바람직하다.
- [0073] 또한, 고압 수소용 탱크로서는, 밸브가 인서트 성형에 의해 탱크 라이너에 인서트 되어 있는 것이 바람직하다. 인서트 성형에 의해 밸브를 탱크 라이너와 일체화함으로써, 고압 수소의 기밀성이 높아지므로 바람직하다. 여기서 밸브는, 고압 수소의 충전구나 방출구의 역할을 이룬다. 밸브로서 사용되는 금속 부품의 재질로서는, 탄소 강(鋼), 망간 강, 크롬 몰리브데늄 강, 스텐레스 강, 알루미늄 합금 등을 예시할 수 있다. 탄소 강으로서 압력 배관용 탄소 강 강관(鋼管), 고압 배관용 탄소 강 강관, 저온 배관용 강관, 기계 구조용 탄소강 강재를 예시할 수 있다. 망간 강으로는, 고압가스 용기용 이음매 없는 강관, 기계 구조용 망간 강 강재, 망간 크롬강 강재를 예시할 수 있다. 크롬 몰리브데늄 강이나 저합금 스틸로는, 고압가스 용기용 이음매 없는 강관, 기계 구조용 합금강 강관, 니켈 크롬 몰리브데늄 강 강재, 크롬 몰리브데늄 강재를 예시할 수 있다. 스텐레스 강으로는, 압력용 스텐레스 강 단강품(鍛鋼品), 배관용 스텐레스 강관, 스텐레스 강봉, 열간압연 스텐레스 강관 및 강대, 냉간압연 스텐레스 강관 및 강대를 예시할 수 있다. 알루미늄 합금으로는, 알루미늄 및 알루미늄 합금의 관, 조(條), 봉, 선, 이음매 없는 관, 단조품(鍛造品)을 예시할 수 있다. 또한, 탄소 강에 대해서는, 어닐링, 노말라이즈되고(normalized), 망간 강에 대해서는, 노말라이즈, 퀴칭(quenched) 및 템퍼링되고(tempered), 크롬 몰리브데늄 강이나 저합금 강에 대해서는, 퀴칭 및 템퍼링되고, 스텐레스 강에 대해서는 용액화 처리, 알루미늄 합금에 대해서는, 퀴칭 및 템퍼링을 실시한 재료를 적용해도 좋다. 게다가 알루미늄 합금에 대해서는, 용체화 처리 및 T6 시효 처리를 실시한 것을 적용해도 좋다.
- [0074] 본 발명의 고압 수소용 탱크의 가장 바람직한 양태는, 본 발명의 폴리아미드 수지 조성물로 이루어지는 탱크 라이너의 표층에, CFRP 보강층이 적층되어 이루어지고, 상기 탱크 라이너에 밸브가 인서트 되어 이루어지는 고압 수소용 탱크이다.
- [0075] (실시예)
- [0076] 이하, 실시예를 들어 본 발명의 효과를 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다. 각 실시예 및 비교예에서의 평가는, 다음의 방법으로 실시했다.
- [0077] (1) 고압 수소의 충전 및 방압 반복 특성
- [0078] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 펠렛으로부터, Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 제품의 사출성형기 「SU75DUZ-C250」를 이용하여, 실린더 온도: 240 ℃, 금형 온도: 80 ℃, 사출 속도 10 mm/초, 보압 15 MPa, 보압 시간 15초, 냉각 시간 15초의 성형 조건으로, 직경 29 mm, 높이 12.6 mm의 원주상 시험편을 사출 성형했다.
- [0079] 얻어진 시험편에 대해서, Yamato Scientific Co., Ltd. 제품의 「TDM1000-IS」를 이용해 X선 CT 해석을 실시해, 결함점의 유무를 관찰했다. 결함점이 없는 시험편을 오토클레이브에 넣은 후, 오토클레이브 중에 수소 가스를 압력 30 MPa까지 3분간 걸쳐 주입해, 2시간 보지한 후, 1분간 걸쳐 상압이 될 때까지 감압했다. 이것을 1사이클로서 700사이클 반복했다. 700사이클 반복 후의 시험편에 대해서, Yamato Scientific Co., Ltd. 제품의 「TDM1000-IS」를 이용해 X선 CT 해석을 실시해, 10 μm 이상의 결함점의 유무를 관찰했다.
- [0080] (2) 용점 및 강온 결정화 온도

- [0081] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 펠렛에 대해서, 시차주사열량계(PerkinElmer Inc. 제품 DSC-7)를 이용해 2 점 교정(인듐, 납), 베이스 라인 보정을 실시한 후, 샘플량을 8~10 mg로 하여, 승온 속도 20 °C/분의 조건으로 승온하여 얻을 수 있는 용해 곡선의 최대치를 나타내는 온도보다 15 °C 높은 온도에서 1분간 보지한 후, 강온 속도 20 °C/분의 조건으로 30 °C까지 냉각했다. 이 냉각 공정에서 관측된 결정화 발열 피크 온도를 강온 결정화 온도로 했다. 게다가 30 °C에서 1분간 보지한 후, 20 °C/분의 속도로 2번째의 승온 공정을 실시했다. 이 2 번째의 승온 공정에서, 관측된 용해 흡열 피크 온도를 용점으로 했다. 또한, 각 실시예 및 비교예에서 배합한 폴리아미드 6수지(A) 및 폴리아미드 수지(B)에 대해서도, 마찬가지로 하여 강온 결정화 온도 및 용점을 측정했다.
- [0082] (3) 광산란 측정에서의 인베리언트 Q의 오름 시간
- [0083] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 펠렛에 대해서, 8~10 mg를 커버 글래스에 끼워, Linkam Scientific Instruments Ltd. 제품의 「CSS-450 W」에 제공해, 온도 250 °C에서 30초 보지해, 샘플을 용융시켰다. 그 후, 20 °C/분의 속도로, 180 °C까지 강온시켰다. 그 때, Otsuka Electronics Co., Ltd. 제품의 고분자 필름 다이 나믹스 해석 장치 「DYNA-3000」을 사용해, 모드:1차원 스캔(1×512), X방향:중앙부 4 소자분을 적산해 1 데이터로서 카운트, ND 필터:5%, 측정 간격:1초, 노광시간:500밀리초, 고니오 각도:20도의 조건으로, 강온 개시 시점을 0으로 했을 때의, 인베리언트 Q의 오름 시간을 계측했다.
- [0084] (4) 내히트 사이클성
- [0085] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 펠렛을, Nissei Plastic Industrial Co., Ltd. 제품의 사출성형기 「NEX1000」를 이용하여 실린더 온도:240 °C, 금형 온도:80 °C, 사출 속도 100 mm/초, 냉각 시간 20초의 성형 조건으로, 47 mm×47mm×27 mm의 금속 코어에 두께 1.5 mm로 오버 몰드했다.
- [0086] 얻어진 금속/수지 복합 성형품 3개를, 온도 -60 °C에서 1시간 침강한 후, 90 °C에서 1시간 침강시켜, 복합 성형품을 목시 관찰해 분열의 유무를 판단했다. 이 조작을 반복해, 3개의 복합 성형품이 모두 갈라지는 사이클 수가 500회 이상의 것을 A, 200회~499회의 것을 B, 199회 이하의 것을 C로 했다.
- [0087] (5) 웰드 특성
- [0088] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 펠렛으로부터, Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 제품의 사출성형기 「SE75DUZ-C250」를 이용하여, 실린더 온도:240 °C, 금형 온도:80 °C, 사출 속도:40mm/초, 보압:20 MPa, 냉각 시간:20초의 성형 조건으로, 더블 게이트의 ASTM1호 웰드 단벨 성형편(165 mm×19mm×3.2 mm)을 사출 성형했다.
- [0089] 얻어진 웰드 덤벨(weld dumbbell) 성형편 5개에 대해서, 10 mm/분의 속도로 인장시험을 실시하여, 모재 파괴한, 즉 웰드 이외의 부분에서 파괴한 개수를 계수 했다. 모재 파괴한 개수가 많을수록, 웰드 인장 특성이 우수한 것을 의미한다.
- [0090] (6) 폴리아미드 6수지(A) 중에서의 결정화 촉진제의 평균분산 입자 지름
- [0091] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 펠렛으로부터, 울트라 마이크로톰을 이용해 초박 절편을 잘라, 그 초박 절편에 대해서, 인 텅스텐 산으로의 염색을 실시한 후, Hitachi, Ltd. 제품의 H-7100형 투과형 전자 현미경을 이용하여, 3만 5천배로 확대해 관찰을 실시했다. 결정화 촉진제의 평균분산 입자 지름에 대해서는 화상 해석에서 산출했다. 화상 해석의 방법으로서, Scion Corporation 제품의 화상 해석 소프트웨어 「Scion Image」를 사용하여 전자현미경사진 중에 존재하는 결정화 촉진제의 장경 및 단경의 평균치를 산출해, 장경과 단경의 평균치로서 평균분산 입자 지름을 산출했다. 또한, 결정화 촉진제란, 실시예에서는, 폴리아미드 수지(B)를 의미하고, 비교예 2에서는 PA66, 비교예 3, 4에서는 유기핵제, 비교예 5, 6, 12에서는 무기핵제, 비교예 7, 8, 10에서는 PA610, 비교예 9에서는 PA6/66 공중합체, 비교예 11에서는 PA46를 의미한다.
- [0092] 각 실시예 및 비교예에 이용한 원료와 약호를 이하에 나타낸다.
- [0093] PA6: 폴리아미드 6수지(용점 223 °C, 강온 결정화 온도 175 °C, 수지 농도 0.01g/ml의 98% 농황산 용액중 25 °C에서의 상대 점도 2.70, 인베리언트 Q의 오름 시간 175초)
- [0094] PA66: 폴리아미드 66수지(용점 263 °C, 강온 결정화 온도 225 °C, 수지 농도 0.01g/ml의 98% 농황산 용액중 25 °C에서의 상대 점도 2.70)
- [0095] PA610: 폴리아미드 610수지(용점 226 °C, 강온 결정화 온도 187 °C, 수지 농도 0.01g/ml의 98% 농황산 용액중

25 ℃에서의 상대 점도 3.50)

- [0096] PA46 : 폴리아미드 46수지(융점 290 ℃, 강온 결정화 온도 257 ℃, 수지 농도 0.01g/ml의 98% 농황산 용액중 25 ℃에서의 상대 점도 3.20)
- [0097] PA6/PA410 공중합체 : 폴리아미드 6/폴리아미드 410공중합체(융점 232 ℃, 강온 결정화 온도 : 194 ℃, 수지 농도 0.01g/ml의 98% 농황산 용액중 25 ℃에서의 상대 점도 3.50)
- [0098] PA6/PA66 공중합체 : 폴리아미드 6/폴리아미드 66공중합체(융점 190 ℃, 강온 결정화 온도 : 122 ℃, 수지 농도 0.01g/ml의 98% 농황산 용액중 25 ℃에서의 상대 점도 4.20)
- [0099] 유기핵제 : N,N',N"-트리스(2-메틸시클로hex산-1-일) 프로판-1-2-3 트리일카르복사미드 「"RiKACLEAR"(등록상표) PC-1」(New Japan Chemical Co., Ltd. 제품)
- [0100] 무기핵제 1 : 탈크 「"MicroAce"(등록상표) P-6」(Nippon Talc Co., Ltd. 제품, 메디안 사이즈(D50) 4.0 μm)
- [0101] 무기핵제 2 : 마이크로 탈크 「"NanoAce"(등록상표) D-600」(Nippon Talc Co., Ltd. 제품, 메디안 사이즈(D50) 0.5 μm)
- [0102] 내충격재 1 : 무수 말레산 변성 에틸렌/1-부텐 공중합체 「"TAFMER"(등록상표) MH7020」(Mitsui Chemicals, Inc. 제품)
- [0103] 내충격재 2 : 글리시딜메타크릴레이트 변성 폴리에틸렌 공중합체 「"BONDFAST"(등록상표) 7 L」(Sumitomo Chemical Co., Ltd. 제품)
- [0104] 내충격재 3 : 아이오노머 「"Himiran"(등록상표) 1706」(Dupont 제품).
- [0105] [실시예 1~9, 비교예 1~12]
- [0106] 표 1 및 표 2 기재의 각 원료를, 실린더 온도를 240 ℃로 설정해, 니딩 존을 1개 마련한 스크류 어레이지로 하여, 스크류 회전수를 150 rpm로 한 2축 스크류 압출기(JSW 사제 TEX30 α-35BW-7 V)(L/D=45(또한, 여기서의 L은 원료 공급구로부터 토출구까지의 길이임))에 공급해 용융 혼련했다. 20kg/h의 속도로 다이로부터 토출된 가트를, 10 ℃로 온조한 물을 채운 냉각 베스 중을 10초간 걸쳐 통과시킴으로써 급냉한 후, 스트랜드 커터로 펠레타이즈 하여, 펠렛을 얻었다. 얻어진 펠렛을 진공 건조기로, 온도 80 ℃, 12시간 진공 건조해, 건조 후 펠렛을 이용하여, 상술한 방법에 의해 평가한 결과를 표 1 및 표 2에 기재했다. 또한, 실시예 4의 광산란 측정에서의 인베리언트 Q의 오름 시간 측정 결과를 도 1에 나타냈다.

표 1

(표 1)

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
조성	중량부	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	중량부	0.01	0.1	1	3	-	5	3	3	3
	중량부	-	-	-	-	3	-	-	-	-
	중량부	-	-	-	-	-	-	11	-	-
	중량부	-	-	-	-	-	-	-	11	-
	중량부	-	-	-	-	-	-	-	-	11
평가결과	결합점	무	무	무	무	무	무	무	무	무
	폴리아미드 수지 조성물의 용점	225	226	227	229	230	226	228	227	226
	폴리아미드 수지 조성물의 강온 경정화 온도	180	182	184	187	185	181	185	184	183
	인베리언트 Q 의 과도 증강 시간	170	169	168	163	167	170	164	166	166
	내 히트 사이클성	C	C	C	C	C	C	A	B	B
	헤드 덤벨 성형편의 인장특성	3/5	4/5	4/5	5/5	4/5	3/5	5/5	4/5	4/5
결정화 촉진제의 평균 분산 입자 지름	nm	165	172	187	225	264	340	206	210	212

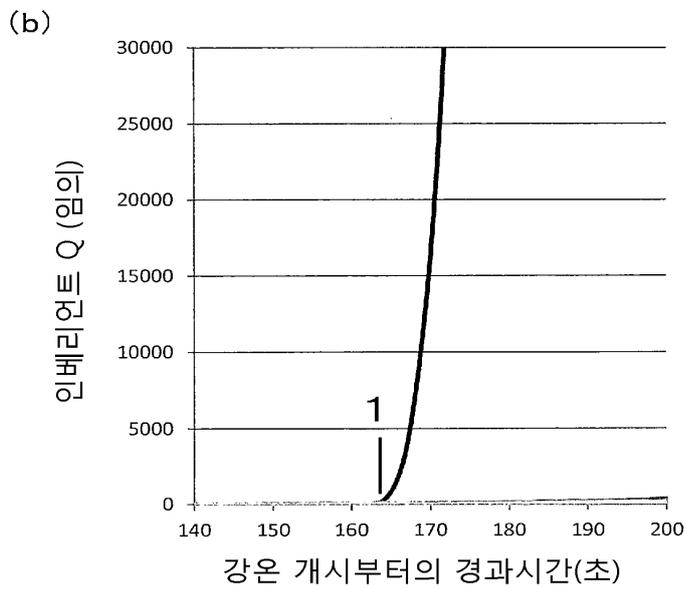
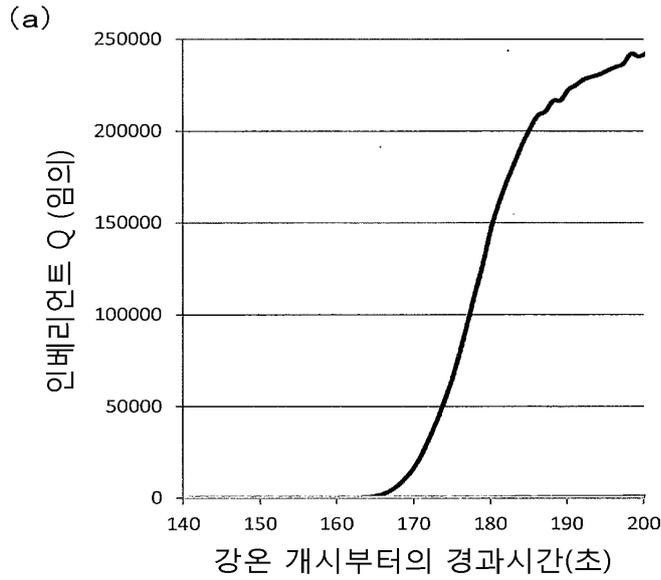
용할 수 있다.

부호의 설명

1 인베리언트 Q의 오름 시간

도면

도면1



15150